

高強度Ni合金補強Bi-2223超電導線材

Ni Alloy Laminated High-Strength Bi-2223 Wire

長部 吾郎*
Goro Osabe

山崎 浩平
Kohei Yamazaki

中島 隆芳
Takayoshi Nakashima

門谷 琢郎
Takuro Kadoya

小林 慎一
Shinichi Kobayashi

加藤 武志
Takeshi Kato

1988年に発見されたビスマス系 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223) 超電導体は、線材の高性能化・長尺化の研究が進み、現在では200Aをkmレベルで製造できるまでに開発が進んだ。Bi-2223系超電導線材を使用した実証ケーブル試験やコイル応用したモータ開発等、様々な試験が活発に実施されてきた。しかし、NMRや核融合炉・加速器などの超電導応用機器用途では、より強磁場なマグネットが要求されている。このような背景を踏まえ、Ni合金補強した高強度Bi-2223線材 (Type HT-NX) を開発、Ni合金の比抵抗が高いことに起因した線材接続部分での発熱問題も、新しい線材接続方法により解決した。本稿では、Bi-2223線材の高強度化とType HT-NX線材の低抵抗接続方法に関して紹介する。

Sumitomo Electric Industries, Ltd. has developed and commercialized a high-strength DI-BSCCO Type HT-NX wire. This wire is reinforced with Ni alloy tapes and undergoes residual axial compression after lamination. The wire withstands a critical tensile stress of 400 MPa at 77K. The newly developed wire structure successfully reduced the splice resistance without sacrificing the mechanical properties. This wire is highly useful for nuclear magnetic resonance and other high field magnetic applications.

キーワード：ビスマス系超電導体、機械強度、半田集合、スプライス、超電導マグネット

1. 緒 言

ビスマス系超電導線材が発見されて以降、当社では、高臨界電流密度化^{*1}・長尺化・高強度化など数多くの開発が進められ、Bi-2223超電導線材 (DI-BSCCO (Dynamically-Innovative BSCCO)) として商品化しており⁽¹⁾、コスト・品質向上など事業化に向け尽力している。

超電導線材として、臨界電流 I_c が高いことも重要であるが、超電導応用機器に使用する場合、高機械強度であることが要求される。これまでBi-2223線材の機械特性向上のため様々な開発が行われてきた。図1にBi-2223線材の横断面写真を示す。Bi-2223線材は、Agマトリックス中に多数のBi-2223フィラメントが細線化された構造となっている。2004年に開発された加圧焼結技術⁽²⁾により、これらBi-2223フィラメントの空壁やクラックが排除され、フィラメントが高密度化し、フィラメント自身の強度が飛躍的に向上した。また、Agシーシの強度を上げるために、Agの合金化が進められ、機械特性が向上した。さらに、銀比^{*2}やフィラメント芯数の最適化による特性向上が図られた。Bi-2223超電導線材のような複合線材の機械強度は複合則で考えるため、線材の構成要素の面積比が機械強度や電気特性に大きく影響する。銀比を上げると線材の I_c は低下するが、機械特性に関しては脆いセラミックス部分が減り、より金属的になることで強化される。また、フィラメントを多芯化することでセラミックスであるBi-2223が細線化され、可撓性が増し機械特性が向上する。線材の I_c に関し

ても、超電導電流はフィラメントと銀の界面のみで流れていると考えられており、芯数を上げると有効界面が増えるので、 I_c 向上に効果がある。しかし、フィラメントの芯数を上げすぎると、伸線加工時に均一性が乱れ、フィラメント同士が結合することでブリッジングが発生し、 I_c が低下してしまう。このように、機械特性向上と I_c 特性向上は、線材設計上両立しない場合が多く、設計変更による特性向上にも限界があった。そこで、さらなる高強度化のため、後述する補強材料を半田で集合する半田集合技術が開発され、線材の高強度化が図られた。

Bi-2223線材を使用した実証ケーブル試験やコイル応用のモータ開発等、様々な試験やPJが活発に実施され、成果を挙げた^{(3)~(5)}。しかし、NMR (核磁気共鳴装置) や核融合炉・加速器などの用途では、より強磁場なマグネットが要求され、そのような高磁場下で線材を通電した場合には、ローレンツ力が作用するため、線材に強い引張応力 (フープストレス) が印加される。NMR内層マグネット等へ適用するためには、引張強度として400MPaを有する線材が必要とされ、DI-BSCCO線材のさらなる高強度化が課題となっている。

こういった背景も踏まえ、さらに強度が飛躍的に向上する線材の開発を進め、Ni合金を補強材として半田集合することで、目標であった77Kの許容引張応力400MPaを達成し、DI-BSCCO Type HT-NX線材として2015年4月から販売開始した。これにより強磁場マグネットなどの分野

で、DI-BSCCO Type HT-NX線材を採用したプロジェクトなども報告され始めており^{(6),(7)}、Bi-2223線材のプレゼンがより高まっている。一方、高強度化に成功したが、Ni合金の比抵抗が高いため、超電導線材を接続する場合に接続抵抗が高くなるという課題があった。

本稿では、高強度Type HT-NX線材の開発と線材の低抵抗接続方法に関して報告する。

2. Bi-2223線材の機械特性向上

2-1 半田集合によるBi-2223線材の高強度化

加圧焼結及びAgシースの合金化という高強度化技術の開発により、Bi-2223線材の機械特性は改善された。 I_c の設計との両立を図った結果、液体窒素温度77Kにおける許容引張応力は130MPaまで向上した。

しかし、銀の機械強度にも限界があるため、半田集合技術が開発された。半田集合とは、Bi-2223線材と2枚の補強材の計3枚を半田溶解槽の中で集合して一体化させて製造する、線材の補強加工技術である(図1)。補強材料として、ステンレス(SUS:SS)とブロンズ系銅合金(Cu-alloy:CA)を採用した。補強材料であるSSとCAを比較した場合、SSの方が強度的には優れているが、CAはSSに対して比抵抗が小さいため、線材を接続して使用する場合、接続抵抗を小さくできるという利点があり、線材使用用途に応じて選択される。

表1に商品化しているDI-BSCCO線材の補強線ラインナップを示す。加圧焼結法で作製した線材をType H

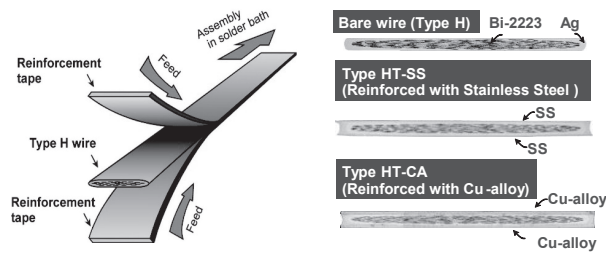


図1 半田集合のイメージ図と線材の横断面写真

表1 DI-BSCCO Type HT線材の仕様

Type	Ag sheath Bi-2223 DI-BSCCO			
	H	HT-SS	HT-CA	HT-NX
Lamination				
Material	-	Stainless steel	Cu alloy	Ni alloy
Thickness (μm)	-	20	50	30
Critical Current I_c @sf (A)	180-200	180-200	180-200	180-200
Size				
Width (mm)	4.3 ± 0.2	4.5 ± 0.1	4.5 ± 0.1	4.5 ± 0.2
Thickness (mm)	0.23 ± 0.01	0.29 ± 0.02	0.34 ± 0.02	0.31 ± 0.03
Mechanical Properties				
Critical Wire Tension@RT (N) *	80	230	280	410
Critical Tensile Strength@77K (MPa) *	130	270	250	400
Critical Tensile Strain@77K (%) *	0.2	0.4	0.3	0.5
Critical Double Bending Diameter@RT (mm) *	80	60	60	40

* 95% I_c retention, typical value

(Bare Wire) として、Type Hに20μm厚のSS補強材で半田集合したものをType HT-SSと呼び、50μm厚のCA補強材で半田集合したものをType HT-CAと呼ぶ。Type HT-SS線材の77Kにおける許容引張応力が270MPaであるのに対し、Type HT-CA線材は250MPaで設計され、それぞれType H線材と比較して倍近い許容引張応力を達成している。

2-2 半田集合技術

Type HT線材のさらなる機械特性向上のためには、半田集合時、Type H線材へ高い残留圧縮応力を印加すること、どのような補強材を使用するかが重要となる⁽⁸⁾。Type H線材へ印加される残留圧縮応力は、半田集合時、補強材に予め超電導線材より強い歪み(余歪み)を与えておき、半田集合後、その外力が取り除かれた状態で各構成要素に余歪み分の応力が再分配された時に、圧縮側の応力として印加される(図2左)。また残留圧縮応力は、Type H線材と補強材との熱膨張率の差によっても印加される(図2右)。補強材の熱膨張率がType H線材より大きいと、半田集合する温度から冷却する温度変化において、Type H線材に圧縮応力が印加される。よって、補強材の選定は特に重要となる。Type H線材へいかに残留圧縮応力を印加できるかが重要となるため、補強材の特性として高い耐力・ヤング率・熱膨張率が要求される。また応用機器として、非磁性であることや比抵抗の低さも重要である。さらに、工業製品として考えるならば、低コストで一般に市販されていることなども重要となる。

これらのことを考慮し、補強材としてステンステープより高い耐力(1800MPa)と高いヤング率(200GPa)を持ち、且つType H線材より高い熱膨張率であるNi合金を補強材として選定した。また、最近の研究では、Type H線材に印加できる圧縮応力には限界があり、圧縮側の特性を評価する研究は今も続けられている。

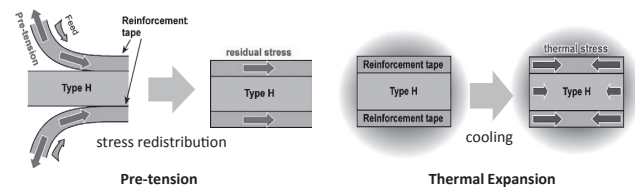


図2 Type H線材に印加される残留圧縮応力

3. Type HT-NX線材の機械特性

補強材の厚みが厚くなれば、Type HT線材の強度も向上するが、線材が厚くなることでコイル形状に巻線した時のコイル径が大きくなる。そのため、線材の厚みが薄く、単位断面積当たりには流れる超電導電流の値が大きいことが重

要となるため、30 μ m厚のNi合金を採用、厚み0.20mmで設計されたType H線材で試作した。図3に試作されたType HT-NX線材と各種Type HT線材の77Kにおける応力-歪み曲線を示す。臨界電流の歪み依存性において、フィラメント破断による劣化が始まる指標として、引張試験後の臨界電流値が引張試験前と比べて95%を維持する応力と歪みを許容引張応力、許容引張歪みとしてそれぞれ定義している。一般的にこの値は、応力-歪み曲線における可逆限界応力 R_y と可逆限界歪み A_y に対応していると考えられており、応力-歪み曲線における変曲点に対応している。図3からNi合金テープ (NX) を補強して作製された線材の可逆限界応力 R_y と可逆限界歪み A_y は、それぞれ460MPa、0.55%に達している。20 μ m厚のSUSテープ補強線と50 μ m厚の銅合金補強線をそれぞれ半田集合した線材と比較し、特性が大きく向上している。またNX線材は、77Kにおける線材の破断応力と破断歪みが700MPa、1.6%程度まで達しているのも特徴といえる。

臨界電流の77Kにおける応力依存性引張試験の結果を図4に示す。許容引張応力は、Ni合金テープで補強加工された補強線材 (Type HT-NX) で443MPa、許容引張歪みは0.53%に達し、特性は飛躍的に向上した。応力-歪み曲線における可逆限界応力と可逆限界歪みは、近い値を示し、

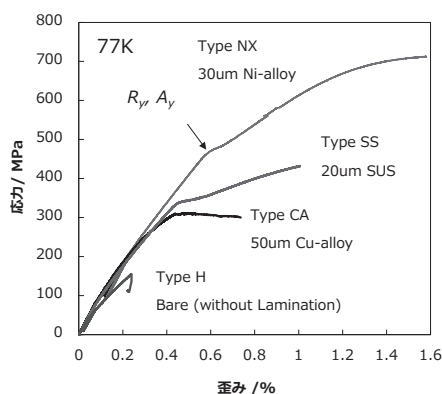


図3 DI-BSCCO線材の応力-歪み曲線

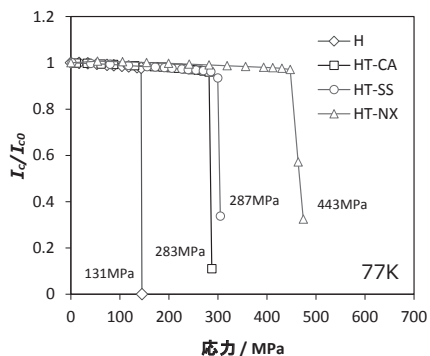


図4 DI-BSCCO線材の引張応力と臨界電流値の維持率

可逆領域を超えると巨視的にフィラメントの破断が進行し、臨界電流の不可逆な低下が起こることを示している。

図5は、室温における両曲げ試験の結果である。線材を曲げ治具に対して所定の曲げ径で曲げる際に、線材の中立軸に対し外側で引張歪みが、内側で圧縮歪みが印加される。両曲げ試験では、線材を再度裏返して所定の曲げ径で曲げるにより、引張歪みが印加された側面にも圧縮歪みが印可される試験方法である。線材にとっては、より厳しい試験となる。許容両曲げ直径は、臨界電流値が95%以上維持する直径で定義されるが、Type HT-NX線材は、許容両曲げ直径が35mmと特性が向上している。

量産の製造技術との兼ね合いで、厚みが0.23mm設計のType H線材を用いたType HT-NX線材を商品化しており、77Kでの許容引張応力は400MPaで設計している。

図6は厚みが0.23mmで設計されたType HT-NX線材の77Kにおける疲労試験の結果を示している。各荷重で繰り返し試験を実施し、線材に荷重を印加した状態で I_c を測定、試験前の I_c 値 (I_{c0}) と比較して維持率 (I_c/I_{c0}) を測定した。Type HT-NX線材の仕様値400MPaに対して、93%に相当する370MPaまで 10^5 回 (100,000回) の繰り返し試験で I_c 維持率95%以上を保っている。

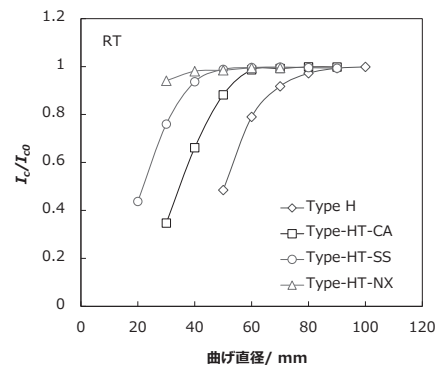


図5 室温における両曲げ直径と臨界電流値の維持率

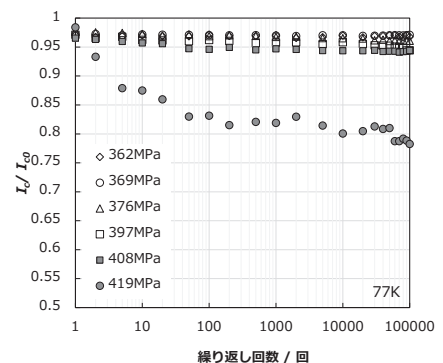


図6 77KにおけるType HT-NX線材の疲労試験の結果

4. Bi-2223線材の接続

超電導応用製品では、線材の接続（スプライス）が必要になる場合がある。接続は2枚の超電導線をオーバーラップして半田で接続する方法が一般的である。接続部分では、電流は補強材2層分と半田の常伝導部分を通過するため、抵抗による発熱が生じる。超電導ケーブル用途では、補強材として銅合金を使用したType HT-CA線材が使用されるため、銅合金の比抵抗が小さいことから、接続抵抗は問題とならなかった。一方、強磁場マグネット用途に開発されたType HT-NX線材は、Ni合金の比抵抗が高いため、接続部分での抵抗が大きく、その部分で発生するジュール熱も比例して大きくなるため、発熱量を低減することが課題となっていた。

図7に各種スプライス線材の接続抵抗とラップ長の関係を示す。接続抵抗は、構成材料の比抵抗と厚みに影響される。最も接続抵抗が低いのは、Type H同士の接続であり、CA、SS、NXの順に高くなる。また、接続抵抗はラップ長の長さに反比例する。Type HT-NX線材のラップ長を長くすれば、接続抵抗が高いという問題は解決しそうだが、実際は図8に示すように、ラップ長が長くなると接続部分の剛性の違いにより接続部分のエッジで曲率が小さくなり、線材の曲げ特性が劣化すると考えられている。そこで、スプ

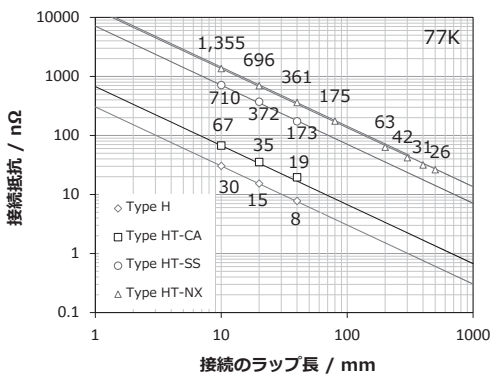


図7 各種線材の接続抵抗のラップ長依存性

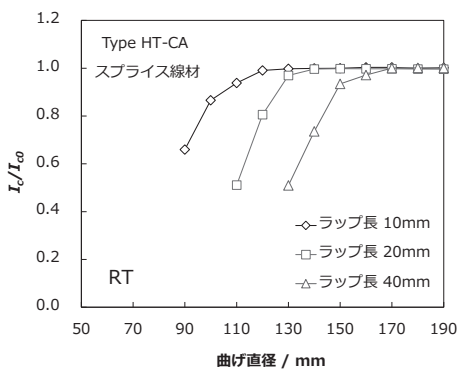


図8 ラップ長を変えたスプライス線材の両曲げ特性 (RT)

ライス線材の機械特性を維持しながら、接続抵抗の低い接続方法の開発が必要となった。

4-1 低抵抗接続法の開発

図9Aに、通常の超電導線材をオーバーラップさせて作製するスプライス線材の縦断面を示す。Ni合金2枚と半田を電流が通過しなくてはならないため、接続抵抗は高くなる。そこで図9Bに示すように、半田集合された補強材を剥がして接続ができれば、接続抵抗は確実に低減されることが期待できる。ところが、この構造では機械特性はかなり悪くなる。そこで、図9Cに示すように、引き剥がした端部を補強線上に設置し、できた隙間部分に補強材とほぼ同じ厚さの銅テープを配置することで、電流通過部分のNi合金が除去された構造となり、低接続抵抗が期待できる。余歪みが印加された補強線材部分が長手方向線材上下で途切れないので、機械強度も維持される。図9Cの構造のスプライス線 (低抵抗スプライス線材) の作製を試みた。

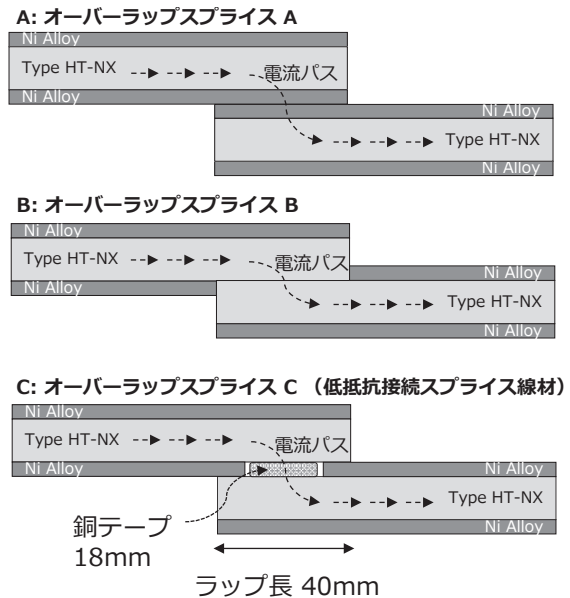


図9 スプライス部縦断面模式図 (オーバーラップ法)

4-2 補強材のピーリング

上記図9Cの構造で機械強度を保ったまま接続するためには、Type HT-NX線材の補強材を片面だけ剥いで (ピーリング)、なお且つ剥いだ部分と反対側の補強線部分の余歪みは残っていないなければならない。補強材をきれいに剥がすには、半田を溶かす必要がある。両側の半田が完全に溶けてしまうと余歪みが開放され、機械強度が弱くなってしまいうため、片面の半田だけを上手く溶かし、線材から補強材だけを剥がすことが必要となる。また、たとえきれいに剥がせたとしても、補強材は強い余歪みのかかった状態に

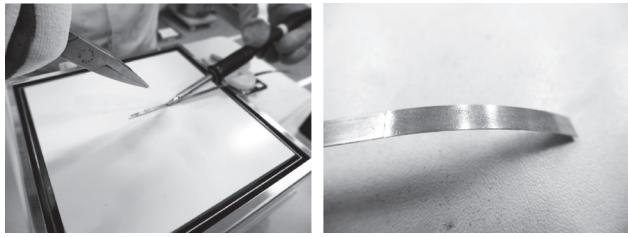


写真1 補強線のピーリングとピーリング後の線材

なり、Type HT-NX線の補強材片面を剥がすと大きく反ってしまうため、ある程度の長さしか引き剥がせない。

ピーリングは、線材をホットプレート上に置き、半田集合で使用している半田の融点よりやや低い温度に線材を温め、半田ゴテで熱を加えながらペンチで補強材を引っ張るときれいに引き剥がせる(写真1左)。ピーリング後の線材を写真1右に示す。線材は、片面の補強材の余歪みを残した状態で補強材を引き剥がしたため反っているが、引き剥がす長さが30mmまでなら接続後の特性に影響がなかった。試作の結果、ラップ長40mm、引き剥がし長さ30mm、中間の隙間長さ20mm(18mmの銅テープを入れる)になる設計を採用した(図9C)。

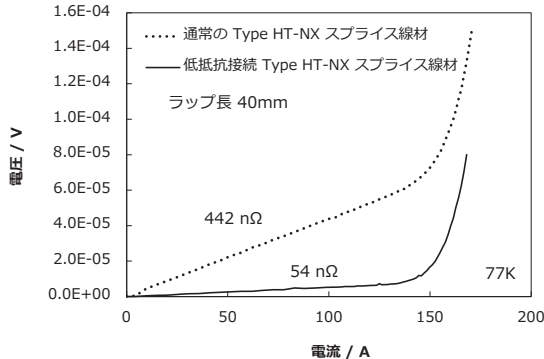


図10 低抵抗接続Type HT-NXスプライス線の接続抵抗

低抵抗接続は、Ni合金の厚み25μm、線材幅4.0mm、厚み0.24mmのType HT-NX線材で試作し、各種試験を実施した。図10にピーリングしたType HT-NX線材同士を図9Cの構造で接続したスプライス線材と、図9Aの構造で接続したスプライス線材(ラップ長40mm)の77Kにおける電流-電圧特性を示す。グラフの傾きから計算される接続抵抗の値は、低抵抗接続法(図9C)で接続した場合54nΩとなり、従来の接続方法(図9A)で接続した場合のスプライス線材の接続抵抗442nΩと比較して88%低減した。

図11に77Kにおける引張試験の結果を示す。低抵抗接続スプライス線材の許容引張応力は、416MPaとType HT-NX線材の引張応力423MPaと同等の特性を維持している。図12に曲げ試験の結果を示す。許容両曲げ直径はType HT-NX線材で30mmであるが、厚みが接続部分で線材2枚分となることから、低抵抗接続スプライス線材では70mmとなった。また、図8からラップ長40mmにおけるType HT-CAスプライス線材の最小曲げ特性が160mmであったことから、既存のスプライス線材の曲げ特性と比較して大幅に曲げ特性が向上している。

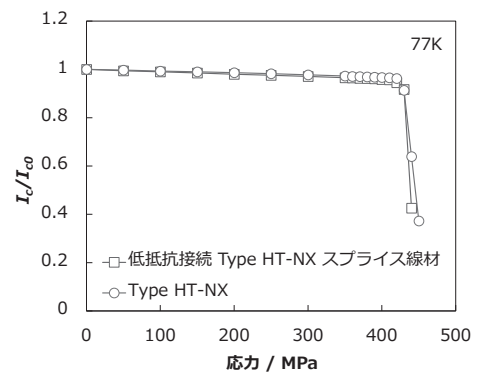


図11 低抵抗接続Type HT-NXスプライス線の引張特性

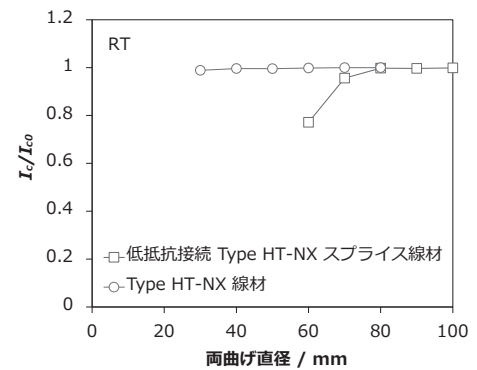


図12 低抵抗接続Type HT-NXスプライス線の曲げ特性

5. 結 言

高強度Type HT-NX線材を開発、77K許容引張強度で400MPaを達成した。線材を接続する際に課題となっていた接続抵抗の問題は、補強材をピーリングする手法と新たな接続構造により、機械強度を低下させることなく88%の低減に成功した。

本手法は、既に高磁場NMR開発用線材に採用され始めており、今後Type HT-NX線材が高強度マグネット用途で使用されることが期待される。

用語集

※1 臨界電流密度

超電導状態を保ちつつ流すことができる電流密度の最大値。通常、 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ の電圧が発生した電流値を臨界電流 I_c と定義し、 I_c をフィラメントの総面積で割った値を指す。

※2 銀比

線材の横断面において、銀面積をBi-2223フィラメント総面積で除した値で定義される。

・DI-BSCCO は、住友電気工業(株)の登録商標です。

参考文献

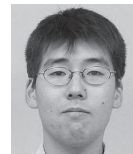
- (1) K. Sato, S. Kobayashi and T. Nakashima, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 010006
- (2) S. Kobayashi, K. Yamazaki, T. Kato, K. Ohkura, E. Ueno, K. Fujino, J. Fujikami, N. Ayai, M. Kikuchi, K. Hayashi, K. Sato and R. Hata, Phys. C 426-431 (2005) 1132
- (3) T. Kiyoshi, A. Otsuka, S. Choi, S. Matsumoto, S. Zaitzu, T. Hase, M. Hamada, M. Hosono, M. Takahashi, T. Yamazaki and H. Maeda, IEEE Trans. Appl. Superconduct. 18 (2008) 860
- (4) M. Ohya, Y. Ashibe, M. Watanabe, H. Yumura, T. Nakanishi, H. Hirota, T. Masuda, R. Ono, M. Shimoda, N. Nakamura, T. Komagome, H. Yaguchi, M. Ikeuchi, H. Ichikawa, T. Mimura, S. Honjo and T. Hara, Physics Procedia, vol. 45 (2013) 273-276
- (5) E. Ueno, T. Kato and K. Hayashi, Physica C, vol. 504 (2014) 111-114
- (6) S. Awaji, T. Oguro, K. Watanabe, H. Miyazaki, T. Tosaka, S. Hanai, S. Ioka, Abstract of CSSJ conference, 92 (2015) 174
- (7) S. Hanai, T. Tsuchihashi, S. Ioka, K. Watanabe, S. Awaji, T. Oguro, Abstract of CSSJ conference, 92 (2015) 175
- (8) K. Yamazaki, T. Kagiya, M. Kikuchi, S. Yamade, T. Nakashima, S. Kobayashi, G. Osabe, J. Fujikami, K. Hayashi and K. Sato, Supercond. Sci. Technol., vol. 25 (2012) p. 054015

執筆者

長部 吾郎* : 超電導製品開発部 主席
Ph. D



山崎 浩平 : 超電導製品開発部 主査



中島 隆芳 : 超電導製品開発部 主査
工学博士



門谷 琢郎 : 超電導製品開発部



小林 慎一 : 超電導製品開発部 グループ長



加藤 武志 : 超電導製品開発部 部長



*主執筆者