

イットリウム系超電導線材の開発

Development of Y System Superconducting Coated Conductors

広長隆介 中村達徳 高橋保夫
Ryusuke HIRONAGA Tatsunori NAKAMURA Yasuo TAKAHASHI

小泉 勉 長谷川隆代
Tsutomu KOIZUMI Takayo HASEGAWA

高温超電導線材を用いた電力ケーブルや変圧器、限流器、モーター等の応用機器の実用化に向けた研究開発が様々な機関にて行われている。我々は、三相交流 35 kV-70 MW 高温超電導ケーブル用線材として、有機酸塩塗布熱分解法（TFA-MOD 法）を用いた Y 系超電導線材の量産を行った。本報では、原料溶液に用いる材料及び本焼条件の最適化を行い、線材特性及び歩留り向上について検討した結果を報告する。120 m 長線材において、均一な I_c 値をもつものが得られた。

Various authorities performed with research and development for the practical use of the applied equipment such as an electrical power cable, transformer, a fault current limiter, and a motor using the high temperature superconductor. We fabricated trifluoroacetate metal organic deposition (TFA-MOD) process by the production of the REBaCuO (RE: Rare Earth elements) coated conductors (CCs) to use for the AC 35 kV-70 MW coaxial superconducting cable. In this study, we improved characteristics of the REBaCuO CCs of optimizing raw material solutions and the conditions of crystallization. In addition, we investigated performance and yield of the REBaCuO CCs. In 120 m-class CCs, we could obtained uniformity I_c value.

1. はじめに

我が国は、エネルギー資源の大半を海外に依存しているため、世界のエネルギー需給動向に大きく影響を受ける。そのため、より効率的なエネルギー活用の方策が求められている。中でも電力に関しては、生活・社会基盤エネルギーであるため、より安定で且つ効率的な系統を構築する必要がある。国内の送変電システムは世界トップレベルの高効率を有しており、送変電時の損失は総発電電力量の約 5% で飽和状態にある。つまり、更なる損失低減には、超電導技術等の革新的技術の適用が必要とされる。

現在、様々な機関にて高温超電導線材を用いた電力ケーブルや変圧器、限流器、モーター等の応用機器の実用化に向けた研究開発が行われている。高温超電導線材の中で RE (RE: 希土類元素) 系超電導線材は、Bi 系超電導線材に比べ、液体窒素温度において磁場中での臨界電流密度が高いことや材料に用いられる貴金属が少量であり低コストでの作製が可能とされることから、実用線材として期待されている。我々は数ある RE 系超電導線材の作製方法の中

で、低コストでの線材作製が可能である有機酸塩塗布熱分解法（TFA-MOD 法）を用い、本焼工程にバッチ式プロセスを適用した線材開発を行ってきた¹⁾。今回、超電導応用機器への実用化を目指し、臨界電流、長尺安定性及び製造歩留りの向上を課題とし、量産技術の確立を行った。

本報では当社における、100 m 長の三相交流 35 kV-70 MW の高温超電導ケーブル実証試験²⁾に向けた導体用線材の作製状況について報告する。



図 1 三相交流 35 kV-70 MW 高温超電導ケーブル

2. 線材作製方法

線材作製方法は以下の通りである。RE 及び Ba 金属元素はトリフルオロ酢酸塩 (RE-TFA, Ba-TFA)，銅金属元素はナフテン酸塩 (Cu-Naph) あるいはオクチル酸塩 (Cu-Oct) を用い，金属元素組成比が所定量になるように原料溶液を調製した。調製した原料溶液を，Ni 基合金 / Al₂O₃ / LaMnO₃ / MgO / LaMnO₃ / CeO₂ で構成される高配向中間層付金属基板上に，Reel-to-reel (RTR) 式の塗布・仮焼装置にて複数回塗布・仮焼を繰り返して，所定の膜厚の超電導前駆体膜 (仮焼膜) を形成した。そのテープ状の仮焼膜をバッチ式焼成炉にて，水蒸気を含む減圧低酸素雰囲気中で本焼成を行った³⁾。その後，銀安定化層を形成し，酸素雰囲気中においてポストアニールを行った。更に銅安定化層を電気めっきにて形成し，RE 系超電導線材を得た。図 2 に RE 系超電導線材の線材構造模式図を示す。今回作製した線材には，YBa₂Cu₃O_y (YBCO) 超電導体を用いた。

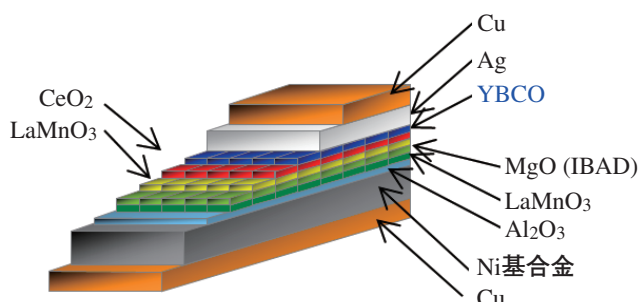


図 2 RE 系超電導線材の線材構造模式図

3. 原料溶液の最適化

これまで，Y-TFA，Ba-TFA 及び Cu-Naph を用いた原料溶液を調製し，線材を作製していたが，臨界電流 (I_c) 値の均一性及び I_c 値向上のための超電導層の厚膜化に課題があった。図 3 (a) に示すように，Cu-Naph を用いた場合，各層間にうねり及び空隙が数多く確認され，上述の課題を改善するためには，うねり及び空隙の低減が必要となる。各層間に存在するうねり及び空隙は，環状構造を持つ Cu-Naph 及びその遊離酸が仮焼工程内で不均一な分解を起こし，炭素成分が残ることが原因と考えられた。また，その後の本焼工程にて改善を試みたが，うねり及び空隙は改善されることはなく，線材の臨界電流 (I_c) 値の向上には至らなかった。そこで，その対策として，原料溶液に用いられていた Cu-Naph を低級炭素化合物に変更し改善を図った。低級炭素化合物を含む塩として Cu-Oct を選択した。Cu-Oct は，Cu-Naph に比べ炭素数が少なく，炭素が直鎖構造であるため，低温で熱分解し炭素の残渣が減少する。加えて Cu-Oct は，人工塩のため原料溶液としても安定化を図ることが可能となる。図 3 (b) に示すように，原料溶液に Cu-Oct を用いた場合，仮焼膜の各層に存在していたうねり及び空隙が改善していることがわかる。

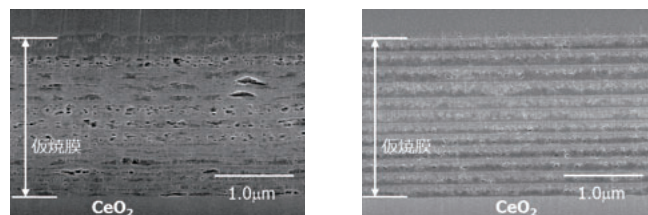


図 3 原料溶液の違いによる仮焼膜横断面 SEM 観察結果

上記結果より，原料溶液に用いる銅塩を Cu-Naph から Cu-Oct に変更することとした。

4. 本焼条件検討

前項で作製した Cu-Oct を用いた仮焼膜について，本焼条件の適正化を行った。条件検討には，短尺試料 (幅 5 mm，長さ 50 mm) を用いた。本焼プロファイルを図 4 に示す。図のように本焼は昇温，結晶化処理，冷却の単純なプロファイルであり，本焼条件を表 1 に示す。

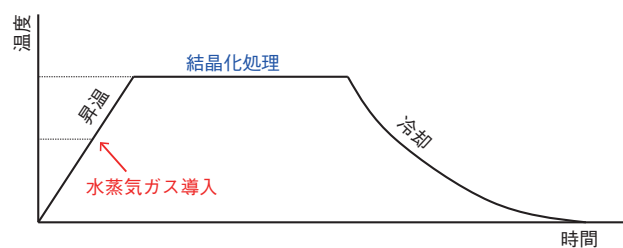


図 4 本焼プロファイル

表 1 本焼条件

結晶化温度 (T_{max})	740 ~ 760°C
結晶化温度保持時間	5 時間
炉内圧力	50 torr

結晶化処理温度 (T_{max}) について適正化を図った。試料の幅は 5 mm とした。図 5 に臨界電流結晶化処理温度依存性を示す。なお，臨界電流 (I_c) の測定は直流四端子法にて電圧端子間距離 1 cm で液体窒素 (77 K) に浸漬させて行った。図からわかるように， $T_{max}=750^{\circ}\text{C}$ の試料において I_c 値の最大値が得られた。

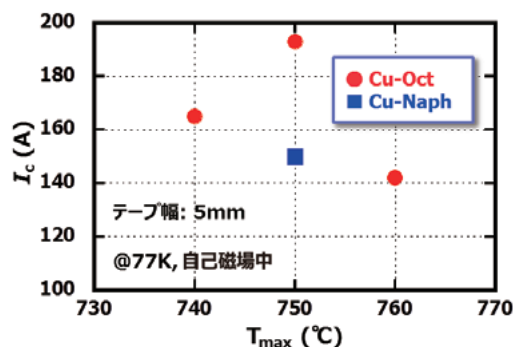


図 5 臨界電流結晶化処理温度依存性

これまでの結果から、本焼条件が同条件にも関わらず I_c 値が向上した要因について調査するため、Cu-Naph 及び Cu-Oct 試料について断面組織観察を行った。図 6 に各々の本焼後の横断面 SEM 写真を示す。

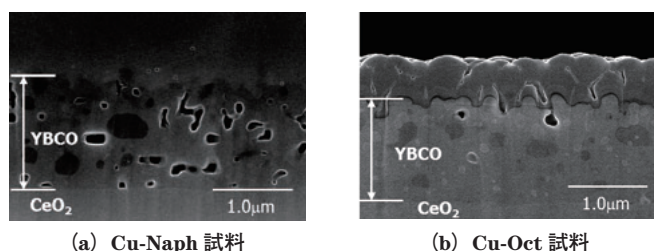


図 6 本焼後の横断面 SEM 写真

図から、Cu-Oct を用いた試料について、超電導層内に存在する空隙が減少し改善されていることがわかる。このことから、図 3 に示した仮焼膜の改善に伴い、本焼後の超電導層の組織が改善され、結果として I_c 値が向上したと考えられる。

更なる I_c 向上を図るため、Cu-Oct を用いた試料について、厚膜化を試みたところ、Cu-Naph 試料では超電導膜厚 1.5 μm が限界であったのに対し、Cu-Oct 試料では超電導膜厚 2.0 μm まで作製可能であり、図 7 に示すように厚膜化による I_c 向上が可能であることが確認された。上記結果より、量産技術確立のため、Cu-Oct を用いた溶液を用いて開発を進めることとした。

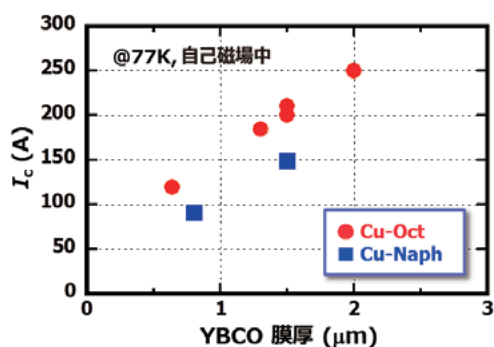


図 7 異なる原料溶液による臨界電流膜厚依存性

5. 長尺線材の作製

前項の検討によって得られた結果をもとに、バッチ式焼成炉を用いた長尺線材の本焼条件について最適化を行った。最適化を行う際、図 8 に示すような、長尺線材を模擬した模擬線材を用いた。模擬線材は 120 m 長とし、0 m, 30 m, 60 m, 90 m, 120 m 位置に 150 mm 長の Cu-Oct 溶液を用いた仮焼テープを入れ、その他には本焼条件を模擬可能なダミーテープを配した。本焼条件は、前項で得られた条件を用いた。また、本試験においては、本焼後の超電導層厚を 2.0 μm、線材幅を 5 mm とした。

図 8 に試験結果を示す。本試験は再現性を確認するため

2 度にわたり実施した。図から、模擬線材 120 m 長全域において、77 K、自己磁場中での I_c 値は 173 ~ 207 A であった。また、再現性についても確認することができた。

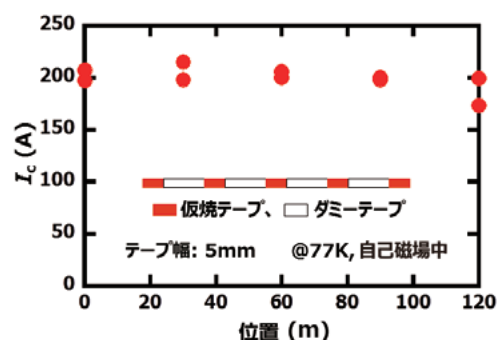


図 8 模擬線材を用いた長尺試験結果

これらの結果を踏まえ、120 m 長線材の本焼を行った。図 9 に本焼結果を示す。本結果は、ホール素子法を用いて測定した結果で、ホール素子法は磁性を用いることで非接触での測定を可能とし、 I_c 値及び均一性を確認するためには有効な方法である。図より、長尺線材においても模擬線材試験と同様、均一な I_c 値が得られたことがわかる。Cu-Oct 溶液への変更は、長尺線材にも有効であることが確認された。

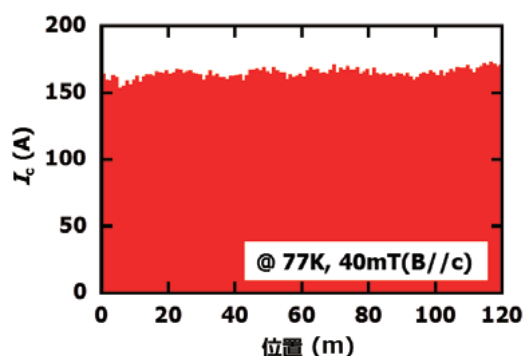


図 9 120 m 長線材の本焼結果

6. 量産化と製造歩留り

これまでに得られた線材作製法を用いて、三相交流 35 kV-70 MW 高温超電導ケーブル用超電導線材を含む量産試作を行った。量産試作を行った線材長は総長 11,000 m となった。図 10 に各線材ロットの I_c 値を示す。

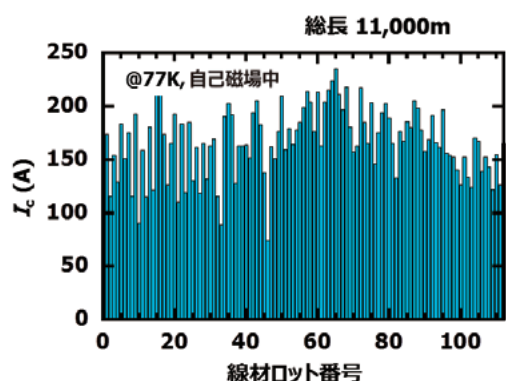


図 10 各線材ロットの I_c 値

今回の量産試作において、有効となる I_c 値を 100, 130, 150 A とした歩留り (有効ロット数 / 作製ロット数) は各々 97, 84, 76% であった。

7. ま と め

今回、三相交流 35 kV-70 MW 高温超電導ケーブル用超電導線材の量産試作を行った。仮焼工程の改善として、原料を Cu-Naph から Cu-Oct に変更を行ったことにより、仮焼膜組織の改善及び I_c 値の向上が確認された。

120 m 長線材において、均一な I_c 値を有するものが得られ、三相交流 35 kV-70 MW の高温超電導ケーブル用としての I_c 値 (>100 A) を有効とした製造歩留りは、90% 以上であった。

今後、REBCO 線材の実用化に向け、さらなる線材 I_c の向上ならびに低コスト化が必須となる。そのために、より高 I_c 側での歩留り向上に加え、ロット間の特性均一性向上について開発を進める。

参 考 文 献

- 1) 小泉 勉, 他: 昭和電線レビュー, vol.57, No.1, p45 (2007)
- 2) 足立和久, 他: 昭和電線レビュー, vol.61, p15 (2015)
- 3) 青木裕治, 他: 昭和電線レビュー, vol.56, No.1, p47 (2006)

昭和電線ケーブルシステム(株)
 広長 隆介 (ひろなが りゅうすけ)
 超電導テクノロジーセンター
 線材開発グループ
 高温超電導線材の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
 中村 達徳 (なかむら たつのり)
 博士 (工学)
 電力システムユニット
 品質保証部 品質保証 2 課
 高温超電導線材の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
 高橋 保夫 (たかはし やすお)
 超電導テクノロジーセンター
 線材開発グループ 主査
 高温超電導線材の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
 小泉 勉 (こいずみ つとむ)
 超電導テクノロジーセンター
 線材開発グループ長
 高温超電導線材の研究・開発に従事

昭和電線ホールディングス(株)
 長谷川 隆代 (はせがわ たかよ)
 工学博士
 取締役 技術企画室長
 兼 昭和電線ケーブルシステム(株)
 超電導テクノロジーセンター長