

Bi-2223 超電導テープの工学的臨界電流密度に及ぼす圧延加工の影響

○出水 純平,野地 英樹,赤木 洋二,濱田 次男
(都城高専・機械電気工学専攻)

1. はじめに

1.1 研究背景及び目的

生活の利便性の向上に伴うエネルギー需要の増加により,大都市における電力供給不足が予想され,また火力発電などによる CO₂ 排出による地球温暖化も問題となっている.そこで,従来の送電用ケーブルよりも送電損失を大幅に低減することが可能である超電導電力ケーブルの早期実現が求められている^[1].超電導ケーブルは,省スペースで大容量の送電が可能のため,超電導ケーブルを従来の電力ケーブル用管路で使用することで経済的に電力供給不足を解消することができる.また,発電した電力を無駄なく送電することで CO₂ 排出量の削減にも貢献できる^[1].

現在注目されている超電導体の一つとして Bi 系超電導体がある. Bi 系超電導体には Bi₂Sr₂CuO_{6+δ}(Bi-2201), Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}(Bi-2212), Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}(Bi-2223) の3つがあるが, Bi-2201 は臨界温度 T_c が 20 K 程度と低いために応用研究はほとんどされていない.現在線材化の研究開発が行なわれているのは Bi-2212 と Bi-2223 である. T_c はいずれも酸素量でかなり変化するが, Bi-2212 相が 90 K 程度, Bi-2223 相が 110 K 程度である.したがって液体窒素温度(77K)など的高温応用では,主に Bi-2223 を使った研究が進められている^[2].

本研究では,超電導線材の工学的臨界電流密度 J_c の向上を目標とし, Bi-2223 多芯テープの作製と J_c の評価を行なっている.作製方法として Powder in Tube(PIT)法を採用し,圧延加工が J_c に及ぼす影響を調査した.それにより,最適なテープの作製方法を確立する.

1.2 PIT 法

Bi 系超電導体の結晶粒は, Cu-O 面に広がった平板構造をしており,超電導電流はこの面に対して平行にしか流れないという特性を持っている.このため,作製において結晶方向を揃える必要があり,この工程を「配向」という.

Bi 系超電導体では,この配向を機械的加工によってすることができるため, PIT 法を選択した. PIT 法とは,母体となる金属パイプ(Bi 系超電導体の場合は銀パイプ)の中に超電導体の材料となる粉末を充填し,伸線,圧延等の機械加工により,目的の線材を作製する方法である.以下に PIT 法のプロセスを簡単に示す.

- ① 銀パイプに Bi-2223 粉末を充填する.
- ② 溝ロール圧延加工,丸ダイス線引き加工等により伸線する.

この際,銀パイプが硬くなり加工しにくくなるため,「中間軟化」という熱処理を施して加工しやすくする.

本研究では,2011 年度まで本研究室で行なっていた中間軟化の回数よりも回数を減らした.これは,超電導粉末のビッカース硬さ(工業材料の硬さを表す

尺度の一つ)が硬いほど臨界電流値 I_c が高くなるという報告があるためである^[3]. I_c については後述する.

- ③ 線材を 7 等分し,別の銀パイプに詰める.(多芯化)
- ④ 再び②と同様の加工を施して伸線する.
- ⑤ ロール圧延加工によりテープ状に圧延し(一次圧延),その後一次焼結を行なう.
- ⑥ 再び圧延を施し(二次圧延),その後二次焼結を行なう.

本研究では,圧延加工に着目して幅 2 mm の超電導テープの作製を行なっている.

1.3 完全導電性

超電導体は,超電導状態になると抵抗がゼロになるという性質を持つ.ゼロになると,損失ゼロで電流を流すことができるようになる.この性質を完全導電性という^[4].しかし,どんなに大きな電流でも流せるわけではない.ある値よりも大きな電流になると超電導状態が壊れ,電気抵抗が発生する.このときの電流値を臨界電流値 I_c という.高温超電導線材の場合,電圧の発生が 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ となる電流値を臨界電流とすることが多い^[5].単位面積当たりの I_c を臨界電流密度 J_c という^[5].通常,臨界電流値は J_c で比較することが多い.しかし,超電導線材の実際の使用条件においては,銅や銀,絶縁層といった超電導体ではない部分が含まれる.そのため工学的には線材断面積全体での臨界電流密度(工学的臨界電流密度 J_c)で比較する場合がある^[5].

本研究では,実際の応用状況を想定し, J_c によって線材の評価を行なった.

2. 作製方法と研究結果(工程 I)

2.1 工程 I について(ローラー圧延,圧下率依存性)

工程 I では圧延する際の圧下率に着目して試料の作製を行なった.圧下率とは,テープ圧延を始める時の線材の厚さ h_2 から最終的な厚さ h_1 になるまで圧延する割合のことをいい,式(1)で表すことができる.

$$\text{圧下率} = \frac{h_2 - h_1}{h_2} \times 100 [\%] \quad (1)$$

表 1 に,一次圧延圧下率と二次圧延圧下率の組み合わせを示す.

表 1. 圧下率の組み合わせ

試料	圧下率 [%]	
	一次圧延	二次圧延
A	81.5	10
B	76.2	30
C	66.2	50

2.2 評価方法(工程 I)

一次焼結後と二次焼結後に直流 V-I 特性を測定する。測定は LabVIEW により行ない、直流安定化電源、デジタルナノボルトメータを用いる。

LabVIEW により表示されたグラフから I_c を求め、 J_e を計算によって求める。1.3 節でも述べたように、 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ の電流が I_c となる。本研究では、端子間距離を 2cm としている。よって電圧が $2 \mu\text{V}$ 時の電流値を I_c とした。

2.3 研究結果及び考察(工程 I)

2.3.1 J_e について

一次圧延圧下率と幅、厚さの特性を図 1 に示す。

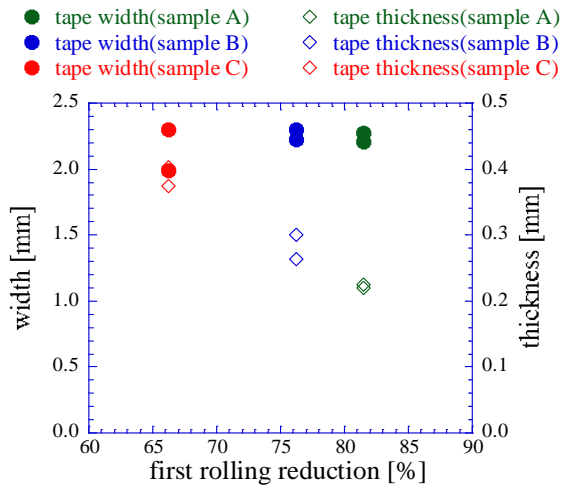


図 1. 一次圧延圧下率に対する幅と厚さの特性

図 1 より、同じ材料を用いて作製しているのものにも関わらず、圧下率が異なるだけで、厚さが大きく異なることが分かる。

厚さが異なると、 I_c が同じであれば、超電導状態を維持したまま流せる電流密度が変化する。よって、 I_c だけでは特性の良し悪しを比較することができない。そのため、テープ断面積あたりの I_c を表す J_e で比較している。

一次圧延圧下率と J_e の関係を図 2 に示す。

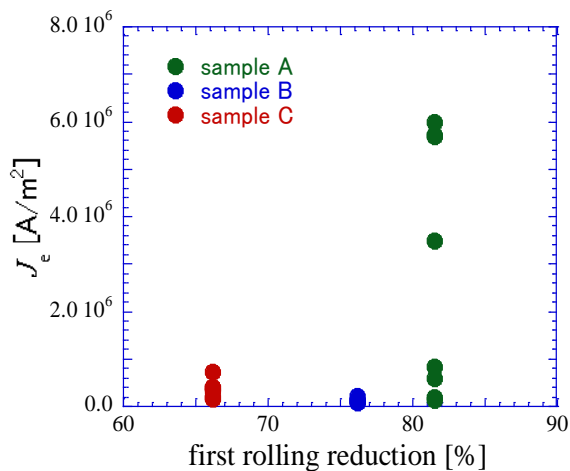


図 2. 一次圧延圧下率に対する J_e 依存性

一次焼結後における最大の I_c と J_e は試料 A で得られ(表 1 参照)、それぞれ $I_c=3.1 \text{ A}$ 、 $J_e=5.99 \times 10^6 \text{ A}/\text{m}^2$ を示した。 I_c においては、一次焼結後の段階で過去最高の I_c であった(本研究室での最大値)。これより、一次圧延圧下率

が高い方が、 J_e が高くなることが分かった。

次に、二次圧延圧下率と J_e の関係を図 3 に示す。

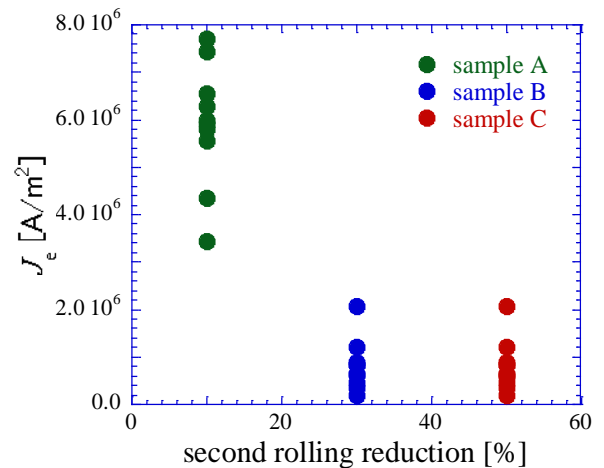


図 3. 二次圧延圧下率に対する J_e 依存性

一次焼結後と同様に、試料 A で最大 I_c と J_e が得られ、それぞれ $I_c=3.5 \text{ A}$ 、 $J_e=7.7 \times 10^6 \text{ A}/\text{m}^2$ であった。このことより、二次圧延圧下率が低い方が、 J_e が高くなると思われる。しかし、図 2 と比較すると、 J_e はそれほど向上できていない。これより、一次圧延と二次圧延の圧下率には最適な組み合わせがあると考えられる。

2.3.2 ソーセージング現象について

工程 I と、本研究室における最高値 $I_c=6.1 \text{ A}$ が得られた時のデータ(2011 年度)を比較したものを表 2 に示す。

表 2. 工程 I と 2011 年度データの比較^[6]

作製した試料	最大 I_c [A]		最大 J_e [A/m ²]	
	一次焼結	二次焼結	一次焼結	二次焼結
2011 年度	1.9	6.1	2.06×10^6	1.16×10^7
本研究(工程 I)	3.1	3.5	5.99×10^6	7.70×10^6

表 2 から、一次焼結から二次焼結にかけて I_c と J_e が共に向上できていないことが分かる。この原因として考えられることを以下に示す。

工程 I ではローラーを用いることによって圧延を行った。本来、フィラメントの形状として、銀パイプに沿って平行な超電導体があるのが理想である。しかし、ローラーを回すことによって圧延するため、実際にはロール間の上下に対して波打ってしまう。これをソーセージング現象という^[7]。この現象によって、超電導体に狭い部分 w_A と広い部分 w_B が出来てしまう。 w_A 、 w_B それぞれの I_c を I_{cA} 、 I_{cB} とすると、 $I_{cA} < I_{cB}$ となる。最終的には、小さい I_{cA} が線材の I_c を決定してしまう。

2.3.3 作製方法の改善

I_c や J_e に悪影響を及ぼすソーセージング現象を回避するために、線材を一気に圧延することのできるプレス機を使用すればよいのではないかと考えた。このプレス機を用いて線材を作製した工程を「工程 II」とする。

しかし、プレス機によって圧延を行なうと、一気に圧延されるため、テープは全方向に伸びてしまう。実用化を考えると、実際には長尺テープを作る必要があるため、一方方向に伸ばす必要がある。つまり、プレス機を用いた作製方

法は、実用化としては不向きということになる。

そのため、プレス機によって圧延を行なった際の結果を参考にし、ローラーによる圧延方法を見直した。この作製方法を「工程Ⅲ」とする。工程Ⅲの詳細については3.3.4節で述べる。

3. 作製方法と研究結果(工程Ⅱ)

3.1 工程Ⅱについて(プレス圧延,プレス圧依存性)

工程Ⅱでは、線材をプレスする際の力(プレス圧)をパラメーターとして試料の作製を行なった。

3.2 評価方法(工程Ⅱ)

工程Ⅰと同様に J_e によって評価した。更に、断面の違いと J_e の関係を調べるため、断面観察による評価も行なった。

3.3 研究結果及び考察(工程Ⅱ)

3.3.1 J_e について

プレス圧(一次圧延時)と J_e の関係を図4に示す。

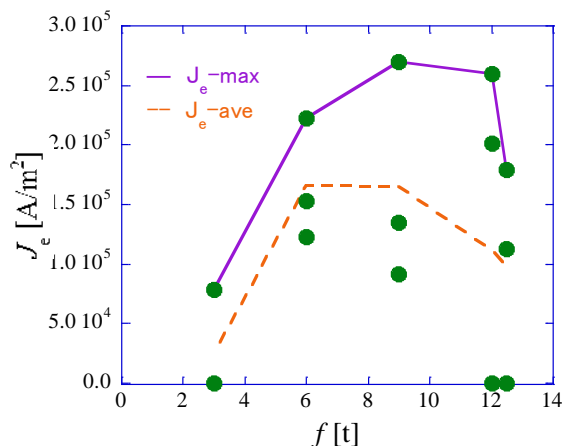


図4. プレス圧に対する J_e 依存性

図4から、プレス圧が3tと低いときには J_e も低いことが分かる。そして、12t付近まで高くなると値のばらつきが大きくなり、0の値を示す試料もある。最大 I_e と J_e はプレス圧9tの試料で得られ、それぞれ $I_e=1.5$ A、 $J_e=2.69 \times 10^5$ A/m²であった。

これらのことより、3tから12tの間に、 J_e に対するプレス圧の最適値が存在していると考えられる。

3.3.2 断面観察について

断面観察を行なった際の写真を図5に示す。図6に示した理想的なフィラメントと比較して評価する。最小のプレス圧である3tの試料(図5(a)),最大 J_e を示した9tの試料(図5(b)),最大のプレス圧である12.5tの試料(図5(c)),計3試料において断面観察を行なった。各試料について以下に述べる。

図5(a)では、テープの厚さは大きく、フィラメントは明確に構成されている。しかし、図6に示した理想のフィラメントと比較すると、テープ面に平行で厚さの薄いフィラメントは形成されていない。

図5(b)は、図5(a)と比較するとフィラメントの構成は不明確である。フィラメントの形状平面は、テープ面に対して歪んでいる。

図5(c)では、フィラメントの構成は不明確であり、歪み

も大きくなっている。

これらのことより、理想的なフィラメントを形成することができれば、 J_e を向上できる可能性があることが分かった。

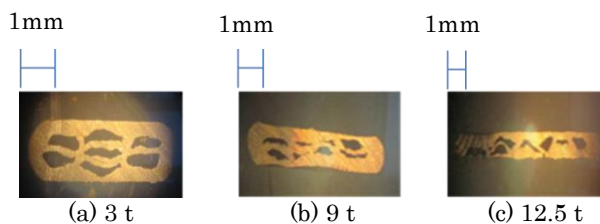


図5. 断面観察結果(工程Ⅱ)



図6. 理想的なフィラメントの様子

3.3.3 テープ幅について

プレス後のテープ幅は、3.67 mm~7.77 mmと大きく変動し、テープ幅の目標値である2 mmに近づけることが出来なかった。よって、プレス機ではテープ幅を制御できないということが分かった。

3.3.4 作製方法の改善2

工程Ⅰでは、ローラーによって圧延を行なう際、20回に分けて徐々に圧延を行なっていた。しかし、この方法では小さいギャップの変化で圧延を行なっているため、小さい圧力しかかかっていないと考えられる。そこで、ローラーに通す回数(パス回数)を少なくすることによってテープにかかる圧力が大きくなり、 J_e を改善できるのではないかと考えた。このパス回数を変化させて圧延を行なった工程を「工程Ⅲ」とする。

4. 作製方法と研究結果(工程Ⅲ)

4.1 工程Ⅲについて(ローラー圧延,パス回数依存性)

3.3.4節でも述べた通り、ローラー圧延におけるパス回数を変化させて試料を作製した。

4.2 評価方法(工程Ⅲ)

工程Ⅱと同様に、 J_e 及び断面観察で評価を行なった。

4.3 研究結果及び考察(工程Ⅲ)

4.3.1 J_e について

パス回数と J_e の関係を図7に示す。

工程Ⅲにおける最大 I_e と J_e はパス回数20回の試料で得られ、それぞれ $I_e=0.06$ A、 $J_e=9.50 \times 10^4$ A/m²であった。3.3.4節でも述べたように、パス回数を少なくするとテープにかかる圧力が大きくなる。そのため、測定前はパス回数が少なくなるほど J_e が向上すると予想していた。しかし、実際に調査した結果、予想に反してパス回数が多くなるほど J_e が向上する傾向が見られた(図7参照)。これは、パス回数を少なくすることによってテープにかかる圧力が大きくなり、その圧力に耐え切れずにテープに亀裂が入ってしまったことが原因だと考えられる。詳細について4.3.3節に示す。

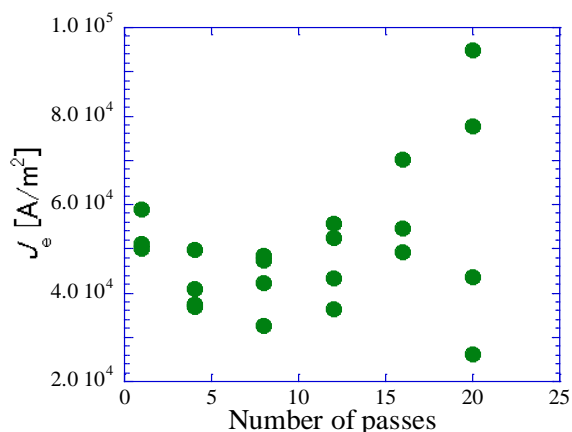


図 7. パス回数に対する J_c 依存性(一次圧延)

4.3.2 超電導体の占める割合について

パス回数と超電導体の占める割合の関係を調べた。超電導体の占める割合は、超電導体の面積を超電導テープの断面積で割ることによって求めた。

調査した結果、パス回数が増えるにつれて超電導体の占める割合も増えていることが分かった。このことより、パス回数を増やすことによってテープにかかる圧力が小さくなり破損しにくくなるということが分かった。よって、パス回数が多いほど超電導体の面積が多くなり、 J_c が改善される可能性が高いといえる。

また、 J_c に関しては全試料においてほぼ 0 A であった。これは、一次焼結の際に生じた Bi 系超電導体粉末の染み出しが原因だと考えられる。

4.3.1 節でも述べたように、テープが圧延時の力に耐え切れず、亀裂が発生してしまった。この亀裂から焼結時に染み出しが発生してしまい、 J_c と J_e が向上することができなかったと考えられる。

4.3.3 断面観察について

断面観察をしたところ、ほぼ全試料において断面が破損しており、パス回数が少なくなるにつれて破損が著しくなっていることが分かった。フィラメントにおける垂直方向の歪みも工程 II と同様に見られ、パス回数が少なくなるにつれて大きくなっていった。これは、4.3.1 節でも述べたように、パス回数が少なくなるほどテープにかかる圧力が大きくなっていることが原因だと考えられる。また、パス回数が多いほど薄くて平行なフィラメントが形成されていた。これは、徐々に圧延を行なうことによってテープにかかる力が小さくなり、歪みにくなっていることが原因としてあげられる。

これらの断面観察結果からも、パス回数が多いほど理想的なフィラメント(図 6)が形成され、 J_c の向上が望めるということが分かった。

4.3.4 テープ幅について

テープ幅は、2.32 mm~2.72 mm という測定結果となった。工程 II と工程 III、それぞれのテープ幅を比較したものを表 3 に示す。

表 3. 工程 II と工程 III におけるテープ幅

工程	テープ幅 [mm]	
	最小値	最大値
II(プレス機による圧延)	3.67	7.77
III(ローラーによる圧延)	2.32	2.72

表 3 より、ローラーによる圧延の方が、テープ幅の制御に適していることが分かった。

5. おわりに

5.1 結果のまとめ

3つの工程を行なって分かったことを以下に示す。

- ① 一次圧延圧下率と二次圧延圧下率には最適な組み合わせがある。(工程 I より)
- ② プレス機によって圧延を行なっても J_c は改善されなかった。このことより、ソーセージング現象は J_c 低下の原因にはなっていない可能性がある。(工程 II より)
- ③ 3 t~9 t の中に J_c に対するプレス圧の最適値が存在する。(工程 II より)
- ④ プレス機による圧延では、テープ幅を制御するのは困難である。(工程 II より)
- ⑤ パス回数が少なくなるにつれて、断面の破損が著しくなる傾向がある。(工程 III より)
- ⑥ パス回数は 20 回以上が好ましいと推測される。(工程 III より)
- ⑦ パス回数が少なくなるにつれて、超電導体の面積の割合が減る傾向がある。(工程 III より)

5.2 今後の対策

1.2 節で述べたように、全ての工程において、2011 年度までの工程よりも中間軟化の回数を減らして試料の作製を行なった。しかし、中間軟化の回数を減らしたことによってフィラメントが硬くなり、加工しにくくなった。その結果、染み出しが発生してしまい、 J_c と J_e を向上させることができなかった。このことから、企業の作製方法をそのまま本研究室に適用できないということが分かった。

この対策として、中間軟化の回数を 2011 年度で用いていた 27 回に戻し、加工性を上げて染み出しを発生しにくくすることが挙げられる。

最後に、パス回数を 20 回よりも増やし、理想的なフィラメントの形状に近づけ、 J_c の改善を図ることが対策として挙げられる。

6. 参考文献

- [1] 「電力系統における超電導電力機器特性」, 電気学会技術報告第 1088 号 (2007)
- [2] <http://nippon.zaidan.info/seikabutsu/2003/00390/contents/0006.htm>
- [3] 河野杏奈・出水純平, 「多芯超電導テープの作製と評価」, 都城高専電気情報工学科. 卒業研究報告書 (2012)
- [4] 「超電導工学」, 電気学会 (1988)
- [5] <http://www.istec.or.jp/description/glossary.html>
- [6] 近藤高紘, 「高温超電導テープの臨界電流値の改善」, 都城高専電気情報工学科. 卒業研究報告書 (2011)
- [7] http://aquarius10.cse.kyutech.ac.jp/Japanese_EUC/resercher/2004/miyamoto.pdf