



Title	PLD法によるケーブル用Y系超電導線材の開発
Author(s)	大松, 一也; 山口, 高史; 新海, 優樹 他
Citation	電気材料技術雑誌. 2011, 20(1), p. 5-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/76859
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

PLD 法によるケーブル用 Y 系超電導線材の開発

大松一也 ・ 山口高史 ・ 新海優樹 ・ 小西昌也

住友電気工業株式会社パワーシステム研究所次世代超電導開発室 〒554-0024 大阪市此花区島屋 1-1-3

高温超電導線材を用いた電力ケーブルやモータなどの電力・産業機器は、コンパクトな形状で大容量送電や大出力を可能にし、既存の電力ケーブルや産業機器に比べて交流損失を低減することが可能であることから、省エネルギー、地球温暖化対策に貢献できることが期待されている。当社では、高電流密度・低損失などの特性を有し、コンパクトで更なる大容量送電を可能とするイットリウム系薄膜高温超電導線材およびそれを用いた超電導電力ケーブルの研究開発を実施している。これまでに、大電流・低交流損失ケーブルに適用するための低磁性クラッドタイプの配向基板と PLD 法を用いた Y 系線材の製造技術開発を実施した。ケーブル化に必要な性能および製造速度等を満足する要素技術を基に、高 I_c かつ長手方向に均一な特性を有する配向基板-PLD 法による長尺線材の安定製造プロセスを確立した。さらに、機械式スリット加工法による細線化技術や Cu メッキ技術、更には種々の実用特性を把握した。本論文では、これらの電力ケーブルに適用する目的で開発を実施している配向金属基板と PLD 法を用いた Y 系薄膜超電導線材の開発成果を報告する。

キーワード：高温超電導体、薄膜線材、電力ケーブル、交流損失

Development of YBCO coated conductors by PLD process for HTS power cables

Kazuya Ohmatsu, Takashi Yamaguchi, Yuki Shingai, Masaya Konishi

Advanced Superconductor Department, Power System R&D Laboratories, Sumitomo Electric Industries, Ltd.
1-1-3, Shimaya, Konohana-ku, Osaka 554-0024 Japan

R & D efforts have been made for various applications of high temperature superconducting (HTS) conductors such as power cables, high field magnets and transformers. In Japan, a national project to develop materials and power applications using coated conductors was started in 2008. Since then we have been fabricating pulsed laser deposition (PLD)-GdBCO tapes for the development of a 5 kA, 66 kV class 3-in-One HTS model cable system as a part of this project.

In order to construct the HTS cable, stable production of GdBCO tapes with high I_c is required. For this purpose, the deposition process of buffer and superconducting layers on the clad-type substrate are key technologies. We have newly installed a 300 W high power excimer laser to our PLD equipment to obtain a thick GdBCO layer. In addition, we have improved the buffer layers to enhance the critical current density. Moreover, we used a wide tape of 30 mm to obtain large production throughput, and successfully obtained uniform superconducting characteristics across the tape width. As the I_c performance of over 300 A/cm was confirmed for 100 m length, metal-clad GdBCO tapes have become promising for AC applications, especially for HTS cables aimed at lowering AC losses.

In this study, we investigated the I_c values and stable manufacturing process of PLD-GdBCO tapes. Differences in characteristics were also discussed according to the length of the tape.

Keywords: High Temperature Superconductor, Coated Conductor, Power Cable, AC Loss

1. はじめに

高温超電導線材を用いた電力ケーブルやモータなどの電力・産業機器は、コンパクトな形状で大容量送電や大出力を可能にし、既存の電力ケーブルや産業機器に比べて交流損失を低減することが可能であることから、省エネルギー、地球温暖化対策への貢献が期待されている。

当社は、高電流密度・低損失などの特性を有し、コンパクトで更なる大容量送電を可能とするイットリウム系薄膜高温超電導線材（以下Y系線材）の性能向上と超電導電力ケーブルに適用する長尺線材の安定製造技術開発を新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）を通じて、「イットリウム系超電導電力機器技術開発」プロジェクト（以下Y系PJ）で実施している^[1]。

本論文では、プロジェクトにおいて開発を実施している配向金属基板とPLD法を用いたY系薄膜超電導線材の開発成果を報告する。

2. 開発の概要

2-1 Y系PJにおける線材開発の概要

Y系PJでは、当社は66 kV/5 kA級大電流ケーブルの開発とそれに適用するY系線材の開発を行っている。線材開発では、Y系線材の高性能化や安定製造技術など実用化に重要な要素技術の研究開発を行うと共に、ケーブルシステム検証に必要な長尺線材の製造を行う。さらに三相66kV、5kAの電流を通電可能とする終端接続部を有する三心一括型超電導ケーブル開発及び15 m長ケーブルシステムにて検証試験を行う。

表1にY系PJで開発する大電流ケーブルの開発目標を示す。4年間で1cm幅換算で総長10km以上の線材を開発・製造し、最終的には300A/cm以上の臨界電流(I_c)特性を有す単長20m以上のY系線材の安定製造技術を確立する。ケーブル総損失は2.1 W/m-相@5 kA以下、ケーブル外径は既存のケーブル用管路に収納可能なサイズを想定して直径150 mm以下、系統事故に対して耐え得る構造とし、31.5 kAの過電流を2秒間通電しケーブルに損傷の無いことを確認する。

2-2 Y系線材とケーブルの構造

大電流ケーブルに使用するY系線材およびケーブルの構造を図1に示す。Y系線材は、配向金属基板、中間層、超電導層、Ag保護層、Cu安定化層

から構成される。配向金属基板には、機械強度向上および交流損失低減のため、従来用いていたNi合金基板と比べ機械強度が強く低磁性の基板として、高強度の非磁性金属の表面を薄い配向性金属で覆ったクラッドタイプの配向金属基板を用いている。中間層は、30 mm幅で厚さ100 μ m程度のクラッドタイプ配向金属基板上にRFスパッタリング法、もしくは電子ビーム蒸着（EB）法で $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ の3層構造の中間層を成膜する。この中間層上に、パルスレーザ蒸着（PLD）法で超電導層 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ を成膜し、安定化層AgをDCスパッタリング法で成膜する。保護層まで作製した後、酸素アニールを行ない、30 mm幅から4 mm幅6本または2 mm幅12本に切断し、電気めっき法により厚さ20 μ mの銅安定化層を周囲に形成する^[2]。

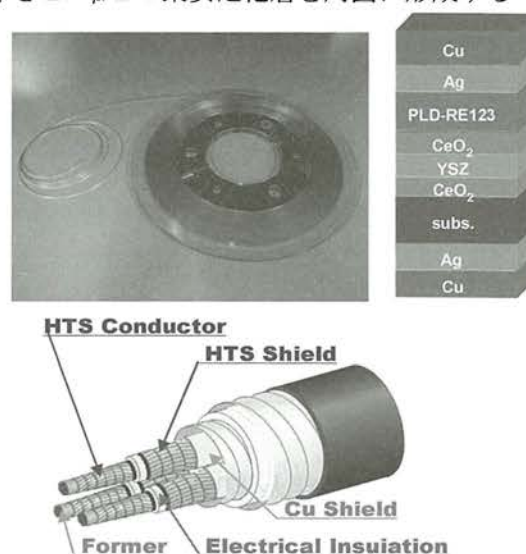


図1 Y系線材と大電流ケーブルの構造

Fig. 1 Structure of coated conductor and HTS cable

表1 大電流ケーブルの開発目標

Table. 1 Target of a HTS large current cable system

線材	特性	$I_c > 300\text{A/cm}$ 、単長 20m
	製作量	総長 10km 以上（1cm 幅換算）
ケーブル	容量	5 kA-66 kV、3 相
	損失	2.1 W/phase/m@5 kA 以下
	サイズ	150 mm Φ 管路に収納可能

ケーブル構造は、ケーブルの中心に銅より線のフォーマを用いる。フォーマの周りにY系線材をスパイラル状に配置し超電導体層を形成する。その外側に電気的な絶縁材料、さらにその外側にY系線材と銅によるシールド層で1相分のケーブルコアを形成する。このコアを3本より合わせた

後、三心一括として真空の二重構造となったコルゲートステンレス製の断熱管に収納する。液体窒素は、ケーブルとステンレス管の隙間を循環し冷却する^{[3][4]}。

3. 要素技術開発

3-1 線材開発の進め方

大電流ケーブルシステムへの適用を目指して、表2に示すように配向金属基板とPLD法を用いたY系線材を安定に作製可能な技術確立を目指した。この目標値を満たすために、まず高 I_c 線材作製技術開発を行い、その後に3cm幅基板の長尺線材作製プロセス開発によるスループットの向上を行うことにより高 I_c 線材を大量に製造する技術開発を行い、大電流ケーブル用線材を安定的に製造するプロセスの確立を行った。さらにPLD装置に用いるレーザー発振装置を大型化し、超電導層の歩留りを向上させ、製造能力の向上を図った。

表2 配向基板-PLD線材の諸元と要求特性
Table.2 Specifications of YBCO coated conductor by PLD process on textured metal substrate

構成	材料	プロセス	諸元
配向基板	クラッド基板	クラッド加工	厚さ 120 ミクロン、幅 30mm
中間層	CeO ₂	RF スパッタ	膜厚 100nm
	YSZ	タ、電子ビーム蒸着	膜厚 200nm
	CeO ₂		膜厚 70nm
超電導層	GdBCO	PLD 法	膜厚 2~3 ミクロン
保護層	Ag	DC スパッタ法	膜厚 2~8 ミクロン
細径加工	—	スリット加工	30mm 幅→2mm/4mm 幅
安定化層	Cu	メッキ法	20 ミクロン
要求 I_c 特性例 (77K, 自己磁界)		I_{c4} (4mm 幅線材の I_c 値) =120A 以上	

3-2 中間層

配向基板 - PLD線材に関する均一性の向上には、中間層の平坦性、均一性の向上、その形成条件の安定化が求められる。中間層はRFスパッタで成膜し、CeO₂/YSZ/CeO₂の三層構造を有しており、中間

層形成条件の安定化は成膜時のプラズマ、雰囲気、温度等の最適化と長時間成膜プロセスの安定性向上により行った。この結果、30mm幅の配向クラッド基板上に成膜したCeO₂やYSZ層のピーク強度比 $I(200)/[I(200)+I(111)]$ の評価から、線材幅30mm、約80mの全長に亘って95%以上の強度比を維持し、均一な結晶性と配向度を確認した(図2)^[5]。

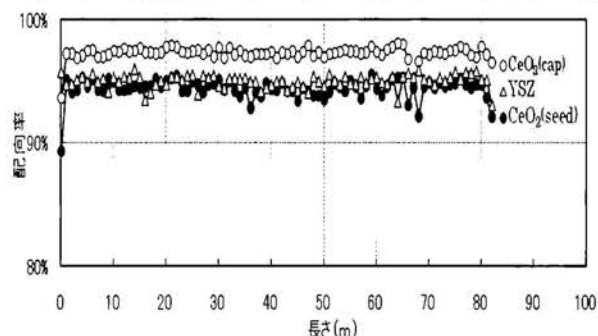
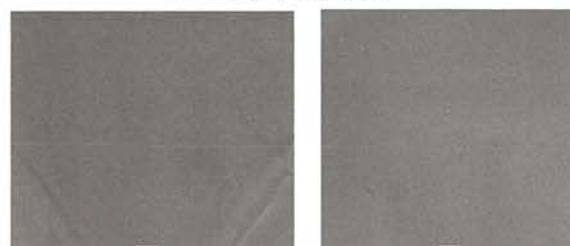


図2 中間層 CeO₂/YSZ/CeO₂の長手方向結晶配向
Fig.2 Longitudinal characteristics of FWHM for CeO₂/YSZ/CeO₂ buffer layer

さらに中間層の表面形態が超電導特性の向上に大きく影響することを、電子ビーム蒸着法による成膜で把握した。図3にRFスパッタ法と電子ビーム蒸着法で成膜したCeO₂種層およびCeO₂キャップ層の表面SEM写真を比較して示す。電子ビーム蒸着法による種膜の平滑化が中間層の平坦化改善やクラックフリー化を可能とし、結果として高 I_c 化に寄与することを明らかにした。



(a) RF スパッタ法による種層 (左) とキャップ層 (右)



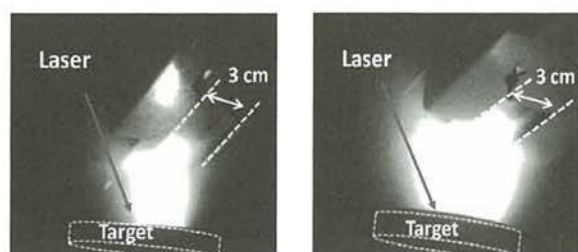
(b) 電子ビーム蒸着による種層 (左) とキャップ層 (右)

図3 中間層の表面形態の改善

Fig. 3 Surface morphology of buffer layers

3-3 超電導層

PLD 法による超電導層形成に関しては、中間層と同様に温度や雰囲気等の成膜条件の安定性向上を図ることで均一化を達成すると共に、従来の1.5倍(200 W → 300 W)の高出力を有する PLD 用エキシマレーザの導入により I_c 特性の向上を図った。図4に示すように、レーザ出力向上によるプラズマサイズ増大により、超電導層の単位膜厚当たりの成膜速度が2倍程度に向上し、より短い成膜時間で線材全体の I_c が向上する結果が得られた。



(a) 200W レーザ

(b) 300W レーザ

図4 レーザ大型化によるプラズマサイズ比較
Fig.4 Comparison of plasma plume for 200W and 300W lasers

図5に旧レーザ(200W)から新レーザ(300W)を使用して成膜した30mm幅線材の幅方向 I_c 分布の開発経緯を示す。レーザ出力とプラズマサイズが増大したことで一層成膜当たりの膜厚が増加し、同時に進めてきた中間層の平滑化やクラックフリー化の成果を盛り込んだ結果、線材全体の I_c が飛躍的に向上した。また、新レーザによるレーザエネルギーの安定性向上とヒータ周辺の温度分布の改善により幅方向 I_c 分布も改善され、30mm線材の全領域で250 A/cm以上の I_c 、中央部で最大500A/cm級の I_c を得た。

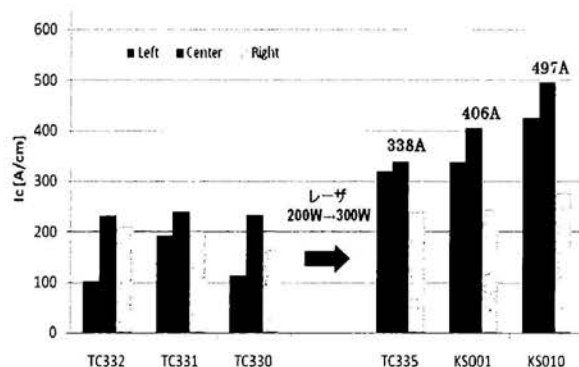


図5 30mm幅線材の I_c 分布の向上推移
Fig.5 History of I_c for 30mm width YBCO tape

3-4 長尺化

超電導層製作工程の3cm幅化プロセスを確立した後、3cm幅中間層上に $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ を作製し、その幅方向 I_c を評価したところ、図5に示す短尺線材の特性を受けて50m~100m級の長尺線材では基板の中央2cmで300~350A/cmの I_c 値が得られた。これにより超電導層製作工程のスループットが向上したことを確認した。次に更なるスループット向上を行うために、幅方向端部の低 I_c 原因の調査・解決を試みた。調査の結果、幅方向端部は成膜時の温度が低いいため、 I_c が低下していることが判明した。そこで、PLDの成膜ヒータを3cm幅全域に渡り、均熱が得られるヒータに更新した。狙い通り幅方向端部の I_c が改善していることが確認できた。

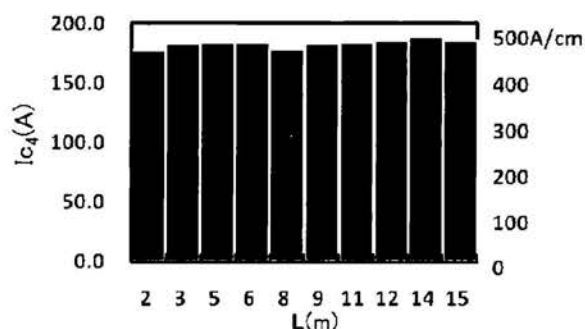


図6 4mm幅線材の I_c 分布

Fig.6 I_c distribution for 4mm width YBCO tape

図6に300Wレーザで製作した30mm幅線材を4mm幅にスリットした場合の15m長線材の I_c 分布の典型例を示す。15m長の4mm幅線材では最大178A~190A ($I_c=445\sim475\text{A/cm}$) の I_c 特性が得られた。一方、2mm幅線材においても300A/cm以上(2mm幅線材の $I_c=60\text{A}$ 以上)の特性が数10m長線材で得られた。2mm幅線材では機械式スリット加工における細線加工で最大8%程度 I_c が低下することが判明しているため、300Wレーザで製作した高 I_c 特性を有す30mm幅線材をスリット加工することで、ケーブルシステムに適用する長尺線材の300A/cmを超える I_c 目標値達成の目途を得た。

4. 安定製造技術開発と実用特性

4-1 長尺線材の安定製造

成膜速度が向上したことにより、基板が受ける熱履歴が低下し、さらに、新レーザによるレーザエネルギーの安定性向上と、ヒータ周辺の温度分布の改善により、幅方向の I_c 分布も改善され、図

5に示したように線材の左側と中央部で400 A/cm以上の I_c を得た。このように、膜厚増加による I_c 向上と線材幅方向の I_c 分布改善により、ケーブル開発用線材として提供できる線材量の増加が見込める結果が得られ、超電導線材の月当たりの製造量は3 cm幅化により1 cm幅線材換算で1 kmを超える製造能力に向上した。

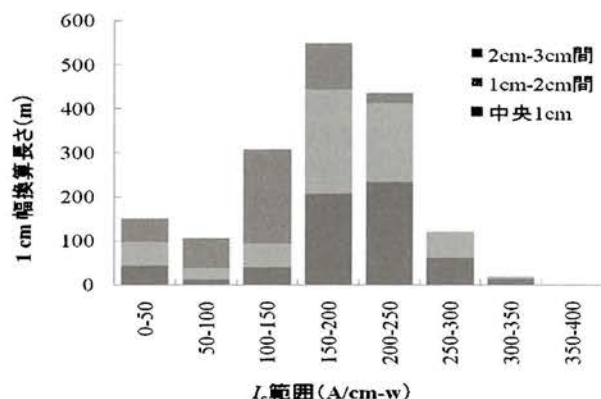


図7 超電導線材の I_c 度数分布

Fig.7 I_c distribution among several YBCO tapes

これら均一線材作製技術開発においては、中間層およびPLD超電導層の成膜プロセス条件とXRDによる結晶性評価およびSEM・AFM観察から得られる各層の最表面組織の関係を調べ、成膜プロセスへ反映したことも開発加速の要因である。本技術開発結果を基に、1 cm幅あたり約3 kmの超電導線材を3 cm幅プロセスにて製造した。本工程において作製した4 mm幅線材の I_c 度数分布を図7に示す。 $I_c=200\text{ A/cm-w}$ 以上の超電導線材の歩留りは、約40%程度と算出され、ケーブルシステム構築用に適用可能な特性と長さを有す線材を安定に製造できるプロセスの基礎を確立した。

4-2 線材の熱サイクル

試験は室温と液体窒素温度の間を多数回の熱サイクル履歴を印加させながら I_c の変化を調査した。試験結果を図8に示す。30回までの熱サイクル試験では、 I_c の大きな変化は無く、また安定化Cuの有無に対する影響も無かった。運転開始時以降は、室温から液体窒素温度までの熱サイクルはケーブルメンテナンス時の昇温に対応するが、ケーブル敷設後の運転開始以降の熱サイクルは30回より少ないと考えられることから、本試験結果により配向基板-PLD線材の基本的な熱サイクル耐性が確認された。

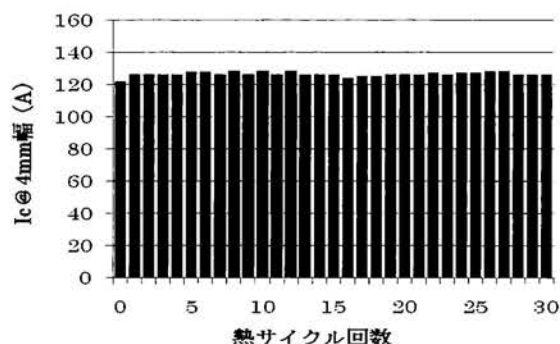


図8 I_c の熱サイクル特性
(室温～液体窒素温度)

Fig.8 I_c characteristics with heat cycle for 30 times

4-3 機械的特性

I_c の歪依存性は複数の評価法により実施した。まず基本的な線材の I_c —機械的特性は、室温で線材に単純曲げ、引っ張り張力およびスパイラル歪を印加し、その後 I_c を測定する手順で、これらの歪および張力を増加させ I_c が低下する領域まで試験を実施した(図9、図10)。

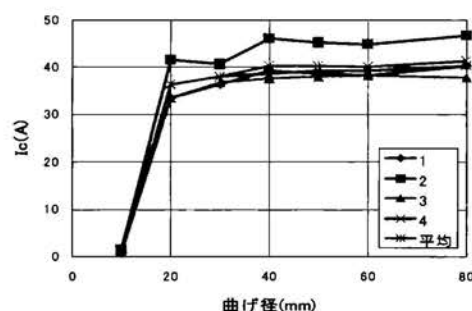


図9 I_c の単純曲げ歪特性

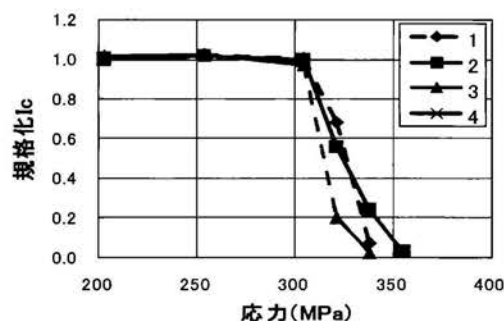


図10 I_c の単純引っ張り特性

Fig. 10 Mechanical properties of I_c

これらより曲げ強度限界は20 mmφ、引っ張り強度限界は300 MPaであることを把握すると共に、実際のケーブル製造条件に比較して線材単体としては十分な裕度を有していることが確認された。一

方、スパイラル曲げ歪特性については、大電流ケーブル構造を模擬したフォーマ径 (16mmφ) を用いて I_c が低下し始める最少スパイラルピッチが 100mm であることを把握した。ケーブル製造ではこれら限界値レベルで製造することは考えられず、一定の裕度を維持することで経時経年変化に備える必要がある。

5. まとめ

大電流・低交流損失ケーブルに適用するための低磁性クラッドタイプの配向基板と PLD 法を用いた Y 系線材の製造技術開発を実施した。ケーブル化に必要な性能および製造速度等を満足する要素技術を基に、高 I_c かつ長手方向に均一な特性を有する配向基板-PLD 法による長尺線材の安定製造プロセスを確立した。同時に、機械式スリット加工法による細線化技術や Cu メッキ技術、更には種々の実用特性を把握した。今後は 100m~200m 級の長尺プロセスの確立を図ると共に、 I_c 向上の要因となる中間層の結晶性や平滑性の改善と、PLD プロセスにおける超電導膜の組成コントロール等により J_c の向上と幅方向の均一化を図っていく。

謝 辞

本研究の一部は、経済産業省の「イットリウム系超電導電力機器技術開発」プロジェクトの一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの受託により実施したものである。

参考文献

- [1] N. Fujiwara, H. Hayashi, S. Nagaya, Y. Shiohara, "Development of YBCO power devices in Japan", Physica C 470 (2010) 980-985
- [2] T. Nagaishi, Y. Shingai, M. Konishi, T. Taneda, H. Ota, G. Honda, T. Kato, K. Ohmatsu, "Development of REBCO coated conductors on textured metallic substrates", Physica C 469 (2009) 1311-1315
- [3] Ohya Masayoshi, Yumura Hiroyasu, Masuda Takato, "Development of 66kV/5kA class "3-in-One" HTS Cable with RE123 Wires", Abstracts of CSJ Conference 83(2010)3C-a07 (in Japanese)
- [4] 大屋正義、湯村洋康、増田孝人:「66kV/5kA 級三心一括型薄膜高温超電導ケーブルの開発」、第 83 回 2010 年秋季低温工学・超電導学会講演概要集 3C-a07

- [5] T. Yamaguchi, H. Ota, K. Ohki, M. Konishi, K. Ohmatsu, "Development of buffer layers on 30 mm wide textured metal substrates for REBCO coated conductors", Physica C 470 (2010) 1271-1274

(2011 年 7 月 10 日受理)



大松一也

1983 年筑波大学理工学研究科修了。同年より住友電気工業株式会社勤務。金属系超電導体および高温超電導線材の開発と応用製品開発に従事。電気学会会員。低温工学協会会員。



山口高史

2008 年大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻前期課程修了。同年より住友電気工業株式会社勤務。薄膜高温超電導線材の開発に従事。応用物理学会会員。低温工学協会会員。



新海優樹

2007 年九州大学大学院工学府材料物性工学専攻修了。同年より住友電気工業株式会社勤務。薄膜高温超電導線材の開発に従事。応用物理学会会員。低温工学協会会員。博士 (工学)。



小西昌也

1984 年大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻前期過程修了。同年より住友電気工業株式会社勤務 (超電導工学研究所出向を含む)。半導体材料、薄膜超電導材料の開発に従事。低温工学協会会員。

(本論文は平成 22 年度電気材料技術優秀論文賞の受賞内容をまとめたものである)