

令和4年度学内公募研究（萌芽型）  
〔研究論文〕

## 液体窒素温度で使用可能な高温超伝導マグネットを目指した 超伝導接続の研究

新井 敏一<sup>1)</sup>, 山田 進太郎<sup>1)</sup>, 柳生 穂高<sup>2)</sup>, 鈴木 勝彦<sup>3)</sup>

Study of superconducting joint for high temperature superconducting magnets  
usable at liquid nitrogen temperature

Toshikazu Arail<sup>1)</sup>, Shintaro Yamada<sup>1)</sup>, Hotaka Yagyu<sup>2)</sup>, Katsuhiko Suzuki<sup>3)</sup>

### Abstract

In order to enable a superconducting magnet made of rare-earth copper oxide high-Tc superconducting wire (REBCO wire) to operate in the persistent current mode at liquid nitrogen temperature, we developed a new simple method of making a superconducting joint of two REBCO wires. We just put some superconducting powder between two REBCO wires and pressed it. All heat treatments after the fabrication were done in air. Although the critical current of our sample did not reach 1 A at 77 K, it was confirmed that a superconducting current flowed across the joint. SEM observation of the cross section revealed some points to improve the critical current of the joint.

### 1 はじめに

超伝導マグネットは、電気抵抗ゼロの超伝導線をコイルにした電磁石で、電流を流しても発熱しないことから、強磁場発生装置として広く使われている。リニアモーターカーやMRI装置はその例である。超伝導線の材料としては、ニオブを含む合金や化合物が一般的で、これらを超伝導状態にするには液体ヘリウム（温度 4.2 K）による冷却が必要である。近年、世界的にヘリウムの供給が需要に追い付かず、供給量不足や価格の高騰がおきている。この影響で、MRI装置の稼働が停止に追い込まれた病院もあるという。液体ヘリウムを必要としない超伝導マグネットの開発が望まれる。そのための方法のひとつとして、高温超伝導線材を使って超伝導マグネットを製作し、これを液体窒素（温度 77 K）で冷

---

1) 東北工業大学大学院工学研究科電子工学専攻

Faculty of Electronic Engineering, Tohoku Institute of Technology

2) 仙台高等専門学校総合工学科

Department of General Engineering, National Institute of Technology Sendai College

3) (株) 光エンジニアリングサービス

Hikari Engineering Service Co., Ltd.

却して稼働させることが考えられる。高温超伝導線材は、超伝導物質として希土類系銅酸化物 (REBCO) が使われている線材で、容易に市販品が入手できるようになった。転移温度は約 90 K なので、液体窒素を寒剤として利用することができる。液体窒素は液体ヘリウムと比較して、資源が枯渇する心配がなく、安定に供給できる安価な寒剤である。

超伝導マグネットに電流を流した状態でコイルの両端を接続すると、抵抗がゼロの閉回路ができるので、電流がコイルを永久に流れる。これを永久電流モードという。超伝導マグネットを永久電流モードにすると、電源を切り離しても減衰しない安定した強磁場を発生させることができる。現実には有限の抵抗が残ってしまい、磁場の減衰は避けられない。たとえば NMR 用のマグネットに要求される 0.01 ppm/h の磁場安定度を満足するには、マグネットの自己インダクタンスを 1 H 程度とすれば接続抵抗は  $10^{-12} \Omega$  以下が必要である。永久電流モードは、液体ヘリウムで冷却する従来型の超伝導マグネットでは、この要求を満たす超伝導接続の技術が確立している。一方、液体窒素温度の高温超伝導マグネットを永久電流モードにするのはとても難しく、世界で挑戦が続けられている [1]。高温超伝導マグネットの永久電流モードがなかなか実現しないのは、高温超伝導線材をゼロ抵抗で接続することがきわめて困難だからである。REBCO のコヒーレンス長は 1 nm 程度と短く、結晶の単位格子程度の大きさしかない。超伝導のコヒーレンス長は、秩序パラメタが空間変化するときの特徴的な長さで、コヒーレンス長と比較して接続界面の壁の厚さが小さければ近接効果で超伝導を壊すことなく接続することができる。REBCO のコヒーレンス長が単位格子程度しかないということは、原子スケールでなめらかに 2 つの線材を接続することが要求される。このことから、REBCO 線材の超伝導接続は不可能であるとも言われていた。この困難を打ち破って REBCO 線材の超伝導接続を達成した Park らの成功は衝撃的であった [2]。彼らは、液体窒素温度で接続抵抗  $10^{-17} \Omega$ 、臨界電流 84 A の超伝導接続を作成することができた。Park らは、超伝導層を露出させたテープ状の REBCO 線材を向かい合わせ、圧力をかけて密着させながら真空中 850°C で REBCO を加熱・融着した。REBCO は約 550°C 以上に加熱すると酸素が離脱してしまうので、500°C 程度の温度で酸素を再導入する熱処理が必要である。Park らは、この酸素導入処理に 350 h もの時間を要した。接続に長時間の熱処理が必要なことは実用化のためには改善が求められるが、REBCO 線材を超伝導接続できたことは大きなブレイクスルーとなった。この成功が報告されてから、より短時間で接続できる技術を求めて REBCO 線材の超伝導接続に関する研究が活発になった [3-7]。

Jin らは、Gd (ガドリニウム) 系高温超伝導 (GdBCO) 線材を、これよりもわずかに融点の低い Y (イットリウム) 系高温超伝導 (YBCO) 物質バルク体を介して接続し、液体窒素温度における接続抵抗  $10^{-13} \Omega$ 、臨界電流 10 A を達成した [8]。この接続方法は CJMB 法 (Crystalline Joint of Melted Bulk) と呼ばれる。Jin らの CJMB 法では、YBCO バルク体を電気炉に入れて大気中で加熱し、表面が溶融したところで超伝導層を露出させた GdBCO 線材をのせて徐冷した。この過程において、GdBCO 側は融解しないで固相が保たれたまま YBCO バルク体にはりついた。その後、酸素雰囲気中で 100 h の酸素再導入処理が必要であった。マグネットに実装する際、接続部分に大きなバルク体があるのは使いづらい。この点を改善するために Kanazawa らは、YBCO バルク体を薄くけずってシート状にし、これを GdBCO 線材にはさみこんで接続した [9]。これにより、接続部分を小さくすることができ、さらに融着の熱処理に要する時間を大幅に短縮することができた。

実用的な高温超伝導マグネットを一つ製作するには、永久電流ループの接続部分 1 か所

だけではなく、たくさんの超伝導接続を行わなくてはならない。現在市販されている REBCO 線材は、長いものでも 1 本数百メートルしかないため、何本もつなぎ合わせて長尺化する必要がある。そのため、簡便で短時間でできる接続方法が求められる。私たちは、CJMB 法を発展させて、YBCO のパウダーを REBCO 線材にはさみ、YBCO だけを溶融してこれらを接続した。その際、真空あるいは酸素雰囲気中での熱処理が不要で、熱処理はすべて空気中で行えることを目標とした。また、市販の YBCO パウダーを利用することで、バルクやシートを用意する手間からも解放される。本稿では、パウダーを使った CJMB 法で超伝導接続ができたので報告する。

## 2 高温超伝導接続試料の作製

試料の作製過程を図 1 に示す。私たちが使った REBCO 線材 (SuperOX Japan, 現 Faraday Factory Japan 社製) は、幅 4 mm のハステロイ基板の上に厚さ  $1 \mu\text{m}$  の REBCO 高温超伝導膜をコートしたもので、さらにその上を銀の安定化層と銅の保護層が覆っている。REBCO 層はイットリウムを多く含む酸化物超伝導体である。REBCO 線材をはさみで 30mm に切断したものを 2 本用意し、銅の保護層をエッチングで完全に取り除いた。エッチング液には過酸化水素水と硝酸の混合溶液を水で希釈したものをを用いた。銅はあとの工程で大気中の熱処理を行う際に酸化されてしまうので最初から取り除いた。続いて 2

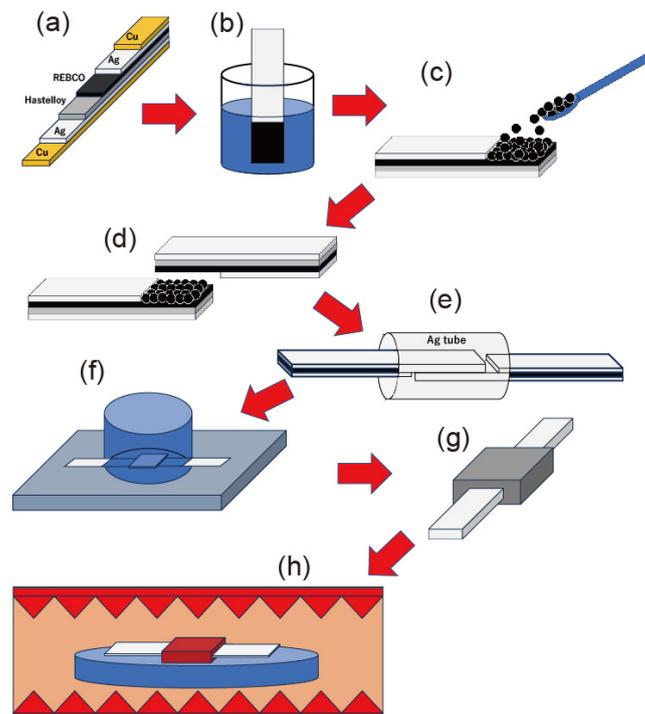


図 1 試料の作製過程 (a) 本研究で使用した REBCO 線材。(b) エッチングで銅の保護層と銀の安定化層を取り除き、REBCO 層を露出させる。(c) 露出した REBCO 表面に YBCO パウダーをのせる。(d) 超伝導層を露出させたもう一方の線材を YBCO パウダーの上ののせる。(e) 接続部分に銀パイプまたはニッケルシートをかぶせる。(f) 油圧プレスで接合部分をつぶして圧着する。(g) 圧着でつないだ試料。(h) 試料を電気炉で熱処理する。

本とも銀の安定化層を先端から5 mmの長さをエッチングで取り除き、REBCO層を露出させた。エッチング液には、過酸化水素水とアンモニア水の混合溶液を水で希釈したものをを用いた。1本の線材の露出したREBCO層の上にYBCO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) パウダーをのせ、もう1本の線材のREBCO層が重なるようにのせた。YBCOパウダーには、あらかじめモル比がY:Ba:Cu=1:2:3となるように調合済みの市販品（島津理化社製）を使うことで作業工程を減らすことができた。YBCOパウダーは、使用前に電気炉を使って空气中930℃で10時間焼成し、乳鉢で細かくしてから使用した。YBCOパウダーをはさんで重ねた線材の接続部分に銀のパイプをかぶせ、油圧プレスで10～20kNの力で圧着した。銀パイプには安価な「950銀」を使用した。950銀は銀以外の不純物を5%含んでいる。不純物の大部分は銅である。この後の熱処理で不純物がREBCO層に入り込んで悪影響を及ぼすことを防ぐため、銀パイプの内側にはあらかじめ銀ペーストを塗布したのち乾燥させておいた。同様の手順で、銀パイプのかわりに銀ペーストを塗布したニッケルシートを巻き付けてプレスした試料も作成した。次に、設定温度930℃に熱しておいた管状電気炉に大気中で試料を挿入し、10～60秒加熱した。この段階で試料を液体窒素に浸して永久磁石を近づけると、どの試料もマイスナー効果がほぼ完全に消えていた。これは、REBCO層の中で超伝導電子を供給する役割をする酸素が高温にさらされて脱離してしまったため、試料の超伝導状態が失われたことを意味する。試料に酸素を再導入するため、設定温度500℃の電気炉に大気中で試料を挿入して1h保持し、その後試料を取り出した。ここでもういちど試料を液体窒素に浸して永久磁石を近づけると、こんどはマイスナー効果による反応が見られ、超伝導状態が回復したことが確かめられた。

### 3 接続抵抗・臨界電流の評価

マイスナー効果が確認された接続試料の電気的特性を4端子法で測定した。電流端子は、試料の両端を銀保護層の上から2枚の銅板ではさんで密着させた。接続部分の両側に銀保護層の上から銀ペーストでマンガン線を接続して電圧リードにした。これを液体窒素に浸し、電流－電圧特性を測定した（図2）。電圧リードにマンガン線を使用したのは、室温からの熱流入を防ぐためである。

測定された電流－電圧特性の例を図3に示す。この測定に使用した試料は、YBCOパウダーをはさんだ線材にニッケルシートを巻いて圧着したものである。融着のため930℃で10秒、酸素再導入のため500℃で1時間、いずれも大気中で加熱処理した。ここでは図3の黒丸で表示されたデータに注目する。電流が1 Aを超えたあたりから急激な電圧の

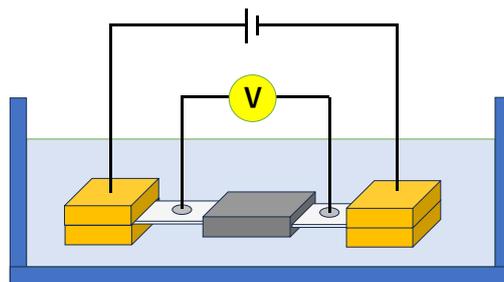


図2 4端子法による接続試料の電気的特性の評価。測定は試料を液体窒素に浸して行った。

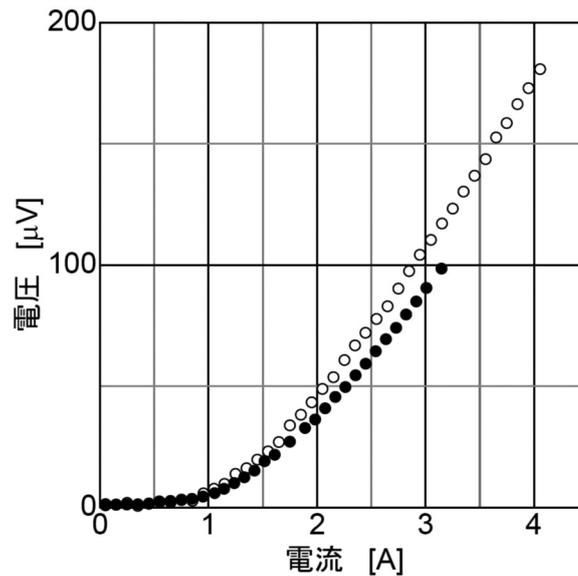


図3 超伝導接続した試料の電流－電圧特性。測定は試料を液体窒素に浸した状態で行った。黒丸(●)と白丸(○)は同一試料の測定結果で、黒丸のあとおよそ2か月後に白丸の測定を行った。

増加が認められる。これと類似のふるまいは、多くの超伝導試料が臨界電流付近で超伝導状態がこわれて常伝導状態にもどろうとしているところでよく観察される。転移点近傍のゆらぎの中で、超伝導の中に微小な常伝導の領域が生まれるとそこで抵抗が発生し、電流が大きくなるにつれ発熱が大きくなって常伝導の領域が拡大し、ついには全体が常伝導になってしまうクエンチとよばれる現象である。私たちの試料でクエンチが起きるときのような電流－電圧特性が観測されたということは、電流が1 Aよりも小さい領域ではREBCO層を接続した部分に超伝導電流が流れていることを意味している。超伝導で接続した部分を通る電流がまったく存在しなければ、電流は保護層の銀と巻き付けたニッケル部分だけを通るので、電流－電圧特性のグラフはオームの法則にしたがう原点を通る直線になる。図3のデータはこれとは明らかに異なっている。電流0から0.5 Aくらいまでは測定精度の範囲内で有意な電圧の上昇は認められない。電圧の測定精度が $1 \mu\text{V}$ だったので、この範囲の電流値においては試料の接続抵抗は少なくとも $10^{-6} \Omega$ 以下にはなっていると言える。これよりも小さな抵抗を測定するには別の手法が必要となるの。この試料はまだ臨界電流が1 Aにも満たないとはいえ、先行研究と比べて大幅に短い時間でしかも熱処理はすべて大気中で行ってREBCO層の接続部分に超伝導電流を流すことに成功したということは、簡便な方法での超伝導接続技術への道を開くものである。

#### 4 接続断面のSEM観察

超伝導線材を接続した試料の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。今後の試料作製において改善すべき点を明らかにするために、ここでは超伝導電流が認められなかった試料の観察結果を紹介する。その画像が図4(a)である。上下に線材の Hastelloy 層・REBCO層があり、これらの対向するREBCO層の間に幅約 $40 \mu\text{m}$ の隙間が見える。隙間の黒い部分はほとんど何も入っていない空間になってしまっていることがわかる。試

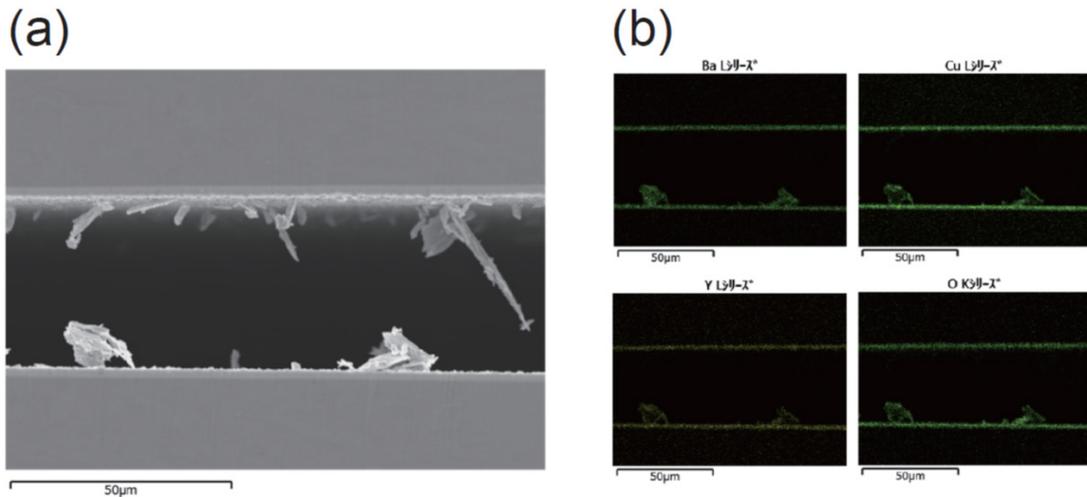


図4 REBCO 接続断面のSEM画像 (a) とSEM-EDX像 (b)。

料作成時には、この隙間にびっしりとYBCOのパウダーが詰まって圧着されることを期待していたが、作業中に試料が傾いたり振動したりすることでパウダーが偏ってしまったのかもしれない。パウダーの分布を均一に圧着できるように試料作成方法を改善する必要がある。SEM画像では、上のREBCO層の面から針状の突起が出ている様子が見える。これはYBCOの針状結晶である。このような結晶があることから、熱処理の過程において、YBCOパウダーがいちど熔融して結晶成長を始めたことがわかる。一方で線材のREBCO層は一様な厚さで広がっているのだからこちらは熔融せずに固相の状態を保っているとわかる。融点の低いYBCOパウダーだけを熔融させて接続する計画なので、熱処理の温度は適切だったことが確かめられた。下のREBCO層の上には2つの粒状のものが見える。これらは図4 (b)のエネルギー分散型X線分光法 (SEM-EDX) によってバリウム、銅、イットリウム、酸素が含まれていることがわかるので、YBCOの結晶である。画像の中で、右のYBCO粒は線材のREBCO層と面でなめらかに接触している。このような接触面では線材の超伝導層とYBCOのあいだで超伝導電子がたがいに侵入することができると思われる。接触面積が大きくなるほど超伝導接続部分に大きな超伝導電流を流すことができるようになることを期待できる。この画像で示した試料では、中間のYBCO結晶で上下の線材がつながっている部分が認められない。このことがこの試料で超伝導電流が流れなかった理由であろう。YBCOが上下の線材をつなぐように結晶成長すれば、超伝導電流が流れる。また、そういった構造が形成されている部分の面積が大きいほど大電流を流せる超伝導接続になる。以上より、今後の試料作成では、線材間に隙間ができないようにYBCOを詰め、熱処理によってYBCOを線材の超伝導層となめらかに面で接触させると同時に2本の線材をつなぐようにYBCOを結晶成長させることが求められるとわかった。

## 5 実用化に向けて

超伝導接続が時間の経過に対して電気的特性を維持できるのか調べた。図3の黒丸と白丸は、黒丸が最初に測定したデータで、そのあと2か月ほど経過してから同一の試料で同

じ条件で測定したデータが白丸で表示されている。その間、試料は空気中で保存されていた。試料に流す電流が1 Aよりも小さい領域では両者の違いはほとんど認められないが、電流値が大きくなると、後から測定した試料の電圧は先に測定したものよりも大きい。これは保存している間に試料の劣化が始まっていることを示唆している。一般に高温超伝導物質は、空気中の湿気などの影響で徐々に劣化することが知られている。今後、本研究の超伝導接続技術を実用化レベルまで発展させるには、劣化を防ぐため接続部分を保護する方法について検討する必要があるだろう。

実用化に向けては、接続部分の力学的強度が強いことも要求される。超伝導マグネットの線材および接続部分には、自身の発生する強力な磁場が電流に対してローレンツ力をおよぼす。ローレンツ力によって動いたり破損したりすることのないような構造にしなければならない。力学的強度を試すため、私たちの作成した試料の両端をプライヤーでつかみ、手で引っ張ってみた。銀パイプをかぶせてプレスした試料は力強く引っ張ると、パイプの中で接続部分がはずれて抜けてしまうものがいくつかあった。一方、ニッケルシートを巻いてプレスした試料は接続部分が強く圧着されているようで、強く引っ張ると接続部分がはずれて抜けるよりも先に、プライヤーでつかんでいる根元部分で線材が切れた。ニッケルシートの方が銀パイプと比較して、プレス機からはずしたあとも変形せずに密着した状態を保っているようである。今後、専用の装置を使って精密な引張強度試験を行うことを計画している。

## 謝辞

試料の作成過程において、宮城県産業技術センターのスタッフに指導していただきながら装置を使わせてもらいました。東北工業大学技術支援センターのみなさんには、金属工場および大型プレス機の利用に関してたいへん親切に対応していただきました。本研究の一部は、東北工業大学令和4年度学内公募研究の助成を受けて進めました。ご協力いただいたすべての方々に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] David A. Cardwell, David C. Larbalestier, Aleksander I. Braginski, "Persistent Mode Joints" in David A. Cardwell, David C. Larbalestier, Aleksander I. Braginski Eds. *Handbook of Superconductivity Processing and Cryogenics*, Volume Two, CRC Press LLC (2022)
- [2] Yeonjoo Park, Myungwhon Lee, Heesung Ann, Yoon Hyuck Choi, and Haigun Lee, "A superconducting joint for GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>-coated conductors", *NPG Asia Materials* Vol.6, 98 (2014)
- [3] Hyung-Seop Shin and Marlon Dedicataria, "Review of progress in electromechanical properties of REBCO coated conductors for electric device applications", *Progress in Superconductivity and Cryogenics*, Vol.16, No.4, (2014), pp.7~16
- [4] K. Ohki, T. Nagaishi, T. Kato, D. Yokoe, T. Hirayama, Y. Ikuhara, T. Ueno, K. Yamagishi, T. Takao, R. Piao, H. Maeda, and Y. Yanagisawa, "Fabrication, microstructure and persistent current measurement of an intermediate grown superconducting (iGS) joint between REBCO-coated conductors", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol.30 (2017) 115017
- [5] Shinichi Mukoyama, Akinobu Nakai, Hisaki Sakamoto, Shinji Matsumoto, Gen Nishijima, Mamoru Hamada, Kazuyoshi Saito, and Yasuyuki Miyoshi, "Superconducting joint of REBCO wires for MRI magnet", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1054, (2018) 012038
- [6] J.B. Song, Y.H. Choi, D.G. Yang, Y.G. Kim, K.L. Ki, H.G. Lee, Review of core technologies for development of 2G HTS NMR/MRI magnet: A status report of progress in Korea University, *Results in Physics* Vol.7 (2017) 3264-3276

- [7] A. Kirchner, K. Nielsch, R. Hühne, "Towards a reliable bridge joint between REBCO coated Conductors", *Journal of Physics: Conference Series* Vol.1559 (2020) 012033
- [8] Xinzhe Jin, Yoshinori Yanagisawa, Hideaki Maeda, and Yoshiki Takano, "Development of a superconducting joint between a  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -coated conductor and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bulk: towards a superconducting joint between RE (Rare Earth)  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -coated conductors", *Supercond. Sci. Technol.* Vol. 28 075010 (2015)
- [9] Shintetsu Kanazawa, and Yoshinori Yanagisawa, "Tensile strength for high-temperature superconducting joints fabricated with incongruent melting", *Cryogenics*, Vol. 110 (2020) 103130