研究論文

VAMAS 第2回国際ラウンドロビンテスト結果とその解析 —臨界電流測定法の標準化に向けて—

伊藤喜久男, 和田 仁, 太刀川恭治*

VAMAS-TWP Office 金属材料技術研究所 つくば市千現 1-2-1

* VAMAS-TWP Chair 東海大学工学部 平塚市北金目 1117

(1994年5月13日受理)

Toward Standardization of Critical Current Measurement Method: VAMAS Interlaboratory Comparison (2)

Kikuo ITOH, Hitoshi WADA and Kyoji TACHIKAWA*

National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305

* Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka 259-12

(Received May 13, 1994)

Synopsis :

This paper summarizes the results of the second critical current measurement intercomparison of Nb_3Sn wire sample implemented in the framework of VAMAS (Versailles Project on Materials and Standards) and discusses the origins of data scatters reported by the participants. In the second intercomparison, measurement conditions were strictly specified, particularly in terms of sample strain. Sample B used in the first intercomparison was used as a single sample for the second intercomparison. Variation coefficient of critical current at 12 T was greatly reduced from 8.0 % in the first intercomparison to 2.2 %, probably because sample strains were well minimized among laboratories within the variation of 0.03 %. Based on the results of critical current measurements on the NbTi sample as well as those of complementary measurements, it was found that, in addition to the sample strain, uncertainty in magnetic field determination and sample homogeneity substantially contributed to the variation coefficients of the critical current in the second intercomparison.

Keywords : VAMAS, Nb_3Sn superconductor, critical current, measurement method, interlaboratory comparison

1. はじめに

前報¹⁾では, 第1回 VAMAS 臨界電流ラウンドロビンテスト (RRT) の結果を解析し, Nb_3Sn 極細多芯線の臨界電流は, 試料と試料ホルダーの熱収縮差に基づく試料歪に極めて敏感であることを明らかにした。VAMAS では引続き, 試料歪に関連した事項を中心に, 測定条件をより厳密に設定した第2回 RRT を実施し, 臨界電流の推奨測定方法を提案するための基礎資料を得ることとした。

本稿では, 第2回 RRT の概略を述べるとともにテ

スト結果を解析し, 臨界電流測定値の研究所間変動の原因とそれぞれの影響の大きさを評価した。

2. 第2回 RRT の概略

第1回 RRT では, 測定ホルダーの材料として繊維強化プラスチック (FRP) やアルミナのような絶縁材料またはステンレス鋼や真鍮のような金属材料が用いられた。金属材料の場合, 試料との熱収縮率の不適合による臨界電流の劣化や電流の分流による n 値の減少がみられ, ホルダー材料として問題であることが判明した¹⁾。また, 絶縁材料のアルミナの場合は臨界電

Fig. 1 Schematic illustration of G-10 CR measurement mandrel before spiral-grooving. The normal direction is designated as a direction perpendicular to the fabric planes, while the warp and fill directions are parallel to them. The number of threads per unit length of fabric is lower in the warp direction than in the fill direction.

流が増加する傾向がみられたが、これはアルミナの熱収縮率が測定試料より小さいために、4.2 K への冷却時に試料に引張歪が加わったためと考えられる¹⁾。

第2回 RRT では、測定ホルダーの材料をガラス繊維強化エポキシ樹脂 G-10 CR に統一した。その理由は、G-10 CR の熱収縮率は Nb_3Sn 線材のそれに近く、また、熱収縮率の個体差が小さいからである²⁾。G-10 CR にはロール状の積層構造をもつ丸棒材と平面状の積層構造をもつ板材があるが、第2回 RRT では後者を使用することとした。これは第1回 RRT で明らかにされたように、丸棒材の場合、測定ホルダーの肉厚によって熱収縮率に大きな違いがみられたためである³⁾。第2回 RRT では、Fig. 1 に示すように、ガラ

Table 1 List of participating laboratories.

Japan
Electrotechnical Laboratory
Hitachi, Ltd.
I. M. R., Tohoku University
Kobe Steel, Ltd.
National Research Institute for Metals
Europe
Atominstytut der Oester. Univ. (Austria)
E. N. E. A., Centro di Frascati (Italy)
Kernforschungszentrum Karlsruhe (F. R. G.)
S. N. C. I., C. N. R. S. (France)
Technische Universitaet, Wien (Austria)
Vacuumschmelze, GmbH (F. R. G.)
U. S. A.
National Institute of Standards and Technology
Teledyne Wah Chang Albany

ス布の積層方向が測定ホルダーの中心軸になるように切出して測定ホルダーとした。ホルダーの外径は 25 mm、長さは 30 mm に統一し、表面に試料固定のためのらせん溝（コイルピッチ 3 mm、V字型溝）を設けた。

測定試料は、第1回 RRT で使用した試料 B であり、中核研究所（金属材料技術研究所）において一括して熱処理し、参加研究所（日、米、欧合計 13 研究所、Table 1 参照）に 2 本ずつ配布した。試料の仕様を Table 2 に示す。熱処理ホルダーは測定ホルダーと同径で、表面に試料固定のためのらせん溝（コイルピッチ 3 mm、V字型溝）を設けたステンレス鋼管（SUS 304）であった。熱処理時における試料との反

Table 2 Specifications of the Nb_3Sn test sample and the NbTi reference sample.

	Nb_3Sn sample	NbTi sample
Structure	core : Nb matrix : Cu-13.2% Sn-0.3% Ti stabilizer : Cu	core : NbTi matrix/stabilizer : Cu
Wire diameter	1.0 mm	0.51 mm
Cu to non-Cu ratio	1.68	1.8
Bronze to core ratio	2.5	—
Filament diameter	4.5 μm	23 μm
Number of filaments	5,047	180
Twist pitch	10 mm	13 mm
Insulation	none	resin

Fig. 2 Schematic illustration of (a) reaction mandrel and (b) measurement mandrel on which the Nb₃Sn sample is mounted.

応を防ぐために、あらかじめ表面を酸化処理して用いた。熱処理条件は $670^{\circ}\text{C} \times 200\text{ h}$ 、熱処理温度の均一性は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ また、雰囲気は $4 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ の真空であった。

参加研究所は、受け取った試料を熱処理ホルダーから測定ホルダーに指定された方法で注意深く移し換え、らせん溝にゆるみなくはめ込み、両端をリング状の銅電極にハンダ付けした (Fig. 2 参照)。試料長は約 940 mm (12 ターン)、ハンダ付け部の長さは各々約 78 mm (1 ターン分) であった。電圧タップは、磁場の空間分布やタップ間距離の影響を見るために、試料の中央付近に 2 対設けた。タップ間距離は約 157 mm (2 ターン) および約 471 mm (6 ターン) であった。試料固定のために、らせん溝に薄くグリース (真空用シリコングリース) を塗布した。

室温から測定温度までの冷却は、測定ホルダーの熱伝導率が小さいことやグリースの固化温度を考慮して、5 min 以上の時間をかけて徐々に行った。測定温度は $4.21 \pm 0.05\text{ K}$ とし、測定の前後でクライオスタット内のヘリウムの蒸気圧を監視してチェックした。測定磁場は 8, 9, 10, 11, 12 T を含むこととし、低い磁場から順に測定を行い、最後にまた最初の磁場で測定した。磁場の要求精度は $\pm 0.05\text{ T}$ 以下であった。試料電流は、Lorentz 力が内向き (試料ホルダーに押しつける方向) となる方向に流した。臨界電流の判定基

準は $10\text{ }\mu\text{V/m}$ および $100\text{ }\mu\text{V/m}$ であり、また、 n 値は電圧-電流曲線上の 4 点以上のデータを用いて最小二乗法で決定した。

第 2 回 RRT では、Nb₃Sn 測定試料の他に、比較試料として NbTi 極細多芯線 (NIST 製, SRM 1457)⁴⁾ を用意し、Nb₃Sn 測定試料と同じ測定条件で臨界電流を測定することとした。これは NbTi の臨界電流は試料歪にほとんど依存しないことを利用して、Nb₃Sn の測定結果から試料歪に起因する誤差分を抽出するためである。NbTi 試料の仕様を Table 2 に示す。NbTi 試料は、Nb₃Sn 試料の場合と同材質、同形状の測定ホルダーに巻き、同じ手順でハンダ付けやグリースの塗布を行い、5 min 以上の時間をかけて室温から測定温度まで徐々に冷却した。測定温度は $4.21 \pm 0.05\text{ K}$ 、測定磁場は 6, 7, 8, 9 T であった。

また、第 2 回 RRT では RRT と平行して補完試験を分担実施し、臨界電流の温度、引張歪依存性の測定や、臨界電流に及ぼす測定ホルダーの材質や寸法、試料固定法の影響を調査した。

以上述べたように第 1 回 RRT が測定法に関する条件指定を必要最小限とし、測定法や測定条件の相互比較および測定法における問題点の抽出を図るものであったのに対し、第 2 回 RRT は、特に試料歪に関連する条件を中心に測定条件を統一するものであった。両 RRT における諸条件の比較を Table 3 に示した。

Table 3. Comparison between conditions of the first and second intercomparisons.

	First intercomparison	Second intercomparison
Sample conductor	3 Nb ₃ Sn wires (sample A, sample B and sample C)	1 Nb ₃ Sn wire (sample B)
Heat treatment site	3 central labs and each participant lab	1 central lab (NIM)
Reference material	none	NbTi wire
Sample configuration	arbitrary	spiral (25 mm in diam., 3 mm in pitch, 12 turns)
Voltage tap location on sample	arbitrary	specified
Mandrel material	arbitrary	FRP (G-10 CR)
Sample mounting	arbitrary	silicon grease
Sample temperature	not monitored	monitored
Applied field	not calibrated	calibrated
Complemental measurements	I_c homogeneity stress-strain effect	stress-strain effect mandrel materials mandrel dimensions mounting methods temperature dependence

Fig. 3 I_c ($10 \mu\text{V/m}$) vs. magnetic field curves for the Nb₃Sn sample. Fig. 4 n value vs. magnetic field curves for the Nb₃Sn sample.

3. 測定結果

電圧タップ間が2ターンの場合と6ターンの場合の臨界電流は1%以内、 n 値は10%以内で互いに一致しており、どの研究所の測定でも両者にほとんど差はなかった。したがって、磁場の空間分布やタップ間距離の影響は小さかったとみてよいであろう。以下では2ターンの場合のみを取り上げ、測定値の研究所間比較を行う。

Nb₃Sn 試料に対する $10 \mu\text{V/m}$ 基準での臨界電流の磁場特性測定結果を Fig. 3 に、 n 値の測定結果を Fig. 4 に示す。 $100 \mu\text{V/m}$ 基準での臨界電流の磁場特性は $10 \mu\text{V/m}$ 基準でのそれとほとんど同様であるので省略した。Table 4 には、 $10 \mu\text{V/m}$ 、 $100 \mu\text{V/m}$ 基準の臨界電流および n 値の研究所間平均および研究所間の変動（標準偏差／平均値）をまとめて示した。12 T での $10 \mu\text{V/m}$ 、 $100 \mu\text{V/m}$ 基準の臨界電流および n 値の研究所間平均は、それぞれ 165.7 A, 177.4

Table 4 Interlaboratory averages, standard deviations (S. D.) and variation coefficients (V. C.) of I_c ($10 \mu\text{V/m}$) for the Nb_3Sn sample.

	Magnetic field	Number of data	Average	S. D.	V. C.
I_c ($10 \mu\text{V/m}$)	8 T	14	322.21 A	7.13 A	2.2 %
	10 T	14	233.17 A	4.23 A	1.8 %
	12 T	19	165.68 A	3.58 A	2.2 %
	14 T	15	114.56 A	3.69 A	3.2 %
I_c ($100 \mu\text{V/m}$)	8 T	13	343.60 A	6.83 A	2.0 %
	10 T	14	248.16 A	5.54 A	2.2 %
	12 T	20	177.37 A	4.52 A	2.6 %
	14 T	15	123.81 A	4.07 A	3.3 %
n	8 T	13	36.43	3.20	8.8 %
	10 T	14	34.01	2.21	6.5 %
	12 T	20	31.67	2.25	7.1 %
	14 T	15	29.16	2.00	6.9 %

Fig. 5 I_c ($10 \mu\text{V/m}$) vs. magnetic field curves for the NbTi sample.

Fig. 6 n value vs. magnetic field curves for the NbTi sample.

A, 31.7 であり、第 1 回 RRT での研究所間平均 162.2 A, 174.1 A, 29.5 と比べるとわずかに高めであった。一方研究所間の変動は、2.2%, 2.5%, 7.1% であり、第 1 回 RRT での 8.0%, 8.1%, 20.6%¹⁾ に比べると大幅に減少した。また、変動は高磁場ほど大きくなる傾向にあった。変動の原因については後に議論する。

NbTi 試料に対する $10 \mu\text{V/m}$ 基準での臨界電流の磁場特性測定結果を Fig. 5 に示す。臨界電流の研究所間平均は、6 T で 122.9 A, 8 T で 68.3 A, また、研究所間の変動は 6 T で 1.1%, 8 T で 2.1% であった。変動は Nb_3Sn 試料と同様に高磁場ほど大きな

る傾向にあったが、変動の大きさは相対磁場 (= 磁場 / 上部臨界磁場) で比較する限りにおいて NbTi 試料の方が小さかった。8 T での臨界電流平均値 68.3 A は、NIST の保証値である $68.08 \pm 1.34 \text{ A}$ ⁴⁾ にほとんど一致しており、第 2 回 RRT で採用した測定方法は NbTi 線材の臨界電流測定でも有効であることが判明した。一方、 n 値の測定結果を Fig. 6 に示すが、研究所間平均は、6 T で 54.3 (研究所間の変動は 16.8%), 8 T で 40.1 (同 8.4%) であった。6 T での変動が大きいのは、この磁場での n 値が大きいため測定系の追従性の悪さや発熱による試料温度の上昇などが原

Table 5 Measurement variables and their contributions to the variation coefficient of I_c (10 μ V/m) at 12 T for the NbTi sample.

Measurement variable	Mean square error (%)	Error in I_c at 6 T (%)	Error in I_c at 8 T (%)
Temperature	0.45	0.8	1.3
Magnetic field	0.64	0.8	2.1
Sample current	0.3	0.3	0.3
Sample voltage	4	0.08	0.1
Strain	0.03	0.09	0.1
Homogeneity	—	0.35	0.31

因として考えられる。

いくつかの研究所では、最初と最後を同磁場にして測定し、臨界電流の再現性を調べた。両者の臨界電流測定値の差は1%以内であり、再現性は良好であった。

Nb₃Sn 試料の臨界電流の温度依存性はウィーン工科大学と NIST で測定され、臨界電流の温度勾配として、8, 10, 12 T の磁場中でそれぞれ約 31.5, 27, 22.5 A/K の値が得られた。引張歪依存性は NIST で測定され、臨界電流が最大となる歪として $0.25 \pm 0.02\%$ 、不可逆歪として $0.92 \pm 0.04\%$ の値が得られた。また、測定された 12~22 T の磁場において E_{kin} の歪 scaling 則⁹⁾がよく成り立つことがわかった。

ウィーン工科大学ではグリースの代わりに固定力の強いスタイクキャスト (2850 FT) を用いて試料を固定し臨界電流を測定したが、グリースを用いた場合とほとんど同じ臨界電流値が得られた。これは試料ホルダーに用いた G-10 CR 材の熱収縮率が Nb₃Sn 試料のそれに極めて近いために、固定力の強弱の効果が臨界電流値に影響を与えなかったためと考えられる。

神戸製鋼所では試料コイルの直径やピッチを変えて臨界電流を測定した。その結果試料コイルの直径を 35 mm、また、ピッチを 5 mm (外部磁場と試料のなす角度 79°) まで変えても測定値への影響は見られなかった。

4. 考 察

超電導線材の臨界電流 (I_c) は一般に測定温度 (T)、磁場 (B) (外部磁場の強さの他、外部磁場の空間分布や試料との角度、自己磁場などを含む)、電流 (I)、電圧 (V)、試料歪 (ϵ) を変数とする関数である。これらの変数が互いに独立ならば、臨界電流値の研究所間変動 (標準偏差/平均値) σ は、誤差の伝播の法則により次のように表すことができる。

$$\sigma^2 = (\alpha_T \sigma_T)^2 + (\alpha_B \sigma_B)^2 + (\alpha_I \sigma_I)^2 + (\alpha_V \sigma_V)^2 + (\alpha_\epsilon \sigma_\epsilon)^2 + \beta^2 \quad (1)$$

ここに $\alpha_T = (T/I_c) \cdot (\partial I_c / \partial T)$, $\alpha_B = (B/I_c) \cdot (\partial I_c / \partial B)$, $\alpha_I = \partial I_c / \partial I = 1$, $\alpha_V = (V/I_c) \cdot (\partial I_c / \partial V) = 1/n$, $\alpha_\epsilon = (1/I_c) \cdot (\partial I_c / \partial \epsilon)$ であり、また、 β は線材の臨界電流値の不均一性である。 σ_T , σ_B , σ_I , σ_V はそれぞれ温度、磁場、電流、電圧の測定誤差 (相対誤差) であるが、RRT のように複数の研究所が個々の装置によって同じ量を測定する場合には、個々の研究所における測定誤差の二乗平均とみなしてよい。また、 σ_ϵ は、試料歪の二乗平均である。

ここでは (1) 式を用いて、まず、NbTi 試料での臨界電流測定値の研究所間変動の原因について考察し、その結果に基づいて Nb₃Sn 試料での研究所間変動の原因について検討する。

4.1 NbTi 試料での研究所間変動の原因

NbTi 試料の α_T , α_B , α_V , α_ϵ は、温度依存性などの測定結果⁶⁾からそれぞれ 6 T で ~ 1.6 , ~ 1.3 , ~ 0.019 , ~ 2.9 、また、8 T で ~ 2.8 , ~ 3.2 , ~ 0.025 , ~ 3.8 である。なお α_ϵ はこの場合試料ホルダーへ巻込む際に、曲げ歪が最大となる線材外周点での歪量に対する係数であり、一軸歪効果の測定結果⁶⁾から求めた。さらに、NbTi 試料の均一性の試験結果⁶⁾から、6 T で $\beta = 0.0035$, 8 T で $\beta = 0.0031$ である。

温度、電流、電圧の測定誤差は、各研究所申告値の二乗平均値 $\sigma_T = 0.0045$, $\sigma_I = 0.003$, $\sigma_V = 0.04$ をそのまま採用する。磁場の場合、校正誤差や空間不均一性を過大に見積もる傾向があるために各研究所の申告値を信頼できない。そこで、NbTi 試料の臨界電流—磁場曲線を臨界電流ゼロに外挿して得られる磁場 B_{c2}^* に注目し、 B_{c2}^* の研究所間変動 $\sigma_B = 0.0064$ をもって磁場の測定誤差に代える。試料歪については実測値がないので、後述する Nb₃Sn 試料での推定値 $\sigma_\epsilon =$

Fig. 7 I_c ($10 \mu\text{V/m}$) as a function of corrected magnetic field for the Nb_3Sn sample; correction was made for 12 T data. Broken line is interlaboratory averaged critical current, $I_{c,r}$ vs. magnetic field curve.

0.0003 を採用する。

以上の数値を (1) 式に代入すると σ として 6 T で 1.2%, 8 T で 2.4% の値が得られる。これらの値は、 NbTi 試料の研究所間変動 (6 T で 1.1%, 8 T で 2.1%) にほぼ一致することから、(1) 式は臨界電流値の研究所間変動の解析に有効であることがわかる。

NbTi 試料における臨界電流測定値の変動要因とその大きさについて Table 5 にまとめた。変動要因として最も大きいのは磁場の測定誤差であり、ついで温度、電流の測定誤差、試料の不均一性であることがわかる。

4.2 Nb_3Sn 試料での研究所間変動の原因

補完測定として実施した臨界電流の温度依存性から、12 T での Nb_3Sn 試料の dI_c/dT は $\sim 22.5 \text{ A/K}$, よって $\alpha_T \sim 0.07$, 臨界電流の磁場依存性から、 $\alpha_B \sim 2.2$, また、 $\alpha_r (=1/n) \sim 0.032$, さらに、臨界電流の歪依存性から $\alpha_\epsilon \sim 46$ である。 NbTi 試料の場合と比べると α_T は小さく、 α_ϵ は大きい、すなわち、 Nb_3Sn 試料の臨界電流は、測定温度の変化に対して鈍感であるが、試料歪に対して極めて敏感であることがわかる。 Nb_3Sn 試料の均一性は第 1 回 RRT において評価しており¹⁾, $\beta = 0.01$ である。

温度、電流、電圧の測定誤差は、 NbTi 試料の場合と同様に、各研究所申告値の二乗平均値 $\sigma_T = 0.0064$, $\sigma_I = 0.004$, $\sigma_V = 0.05$ を採用する。また、磁場の測定誤差は NbTi 試料の場合と同じ値 $\sigma_B = 0.0064$ とす

Table 6 Measurement variables and their contributions to the variation coefficient of I_c ($10 \mu\text{V/m}$) at 12 T for the Nb_3Sn sample.

Measurement variable	Mean square error (%)	Error in I_c at 12 T (%)
Temperature	0.64	0.4
Magnetic field	0.64	1.4
Sample current	0.4	0.4
Sample voltage	5	0.2
Strain	0.03	1.3
Homogeneity	—	1.0

る。Fig. 7 は、 NbTi 試料の B_{c2}^* に基づいて補正した磁場に対して、12 T での Nb_3Sn 試料の臨界電流をプロットした図である。測定値は平均的な臨界電流—磁場曲線に沿うように分布することから、磁場の測定誤差は測定値の変動に大きな影響を与えていることがわかる。

Nb_3Sn 試料の臨界電流測定値の研究所間変動 $\sigma = 0.022$ と上に求めた σ_T , σ_B , σ_I , σ_V および β の値を (1) 式に代入すると試料歪の二乗平均 $\sigma_\epsilon \sim 0.0003$ が求められる。これは測定ホルダー材質の統一等によって試料に加わる歪が $\pm 0.03\%$ 程度まで減少したことを意味する。

Nb_3Sn 試料における臨界電流測定値の変動要因とその大きさについて Table 6 にまとめた。磁場の測定誤差、試料歪、試料の不均一性が同程度に変動の原因となっていることがわかる。

5. 結 論

第 2 回 RRT では、とくに試料歪に関連する条件を考慮して測定条件を統一して実施した。12 T の磁場中で得られた臨界電流測定値の研究所間変動は第 1 回 RRT での 8% から 2.2% へと大幅に減少した。減少した理由は、(1) 材質の変動 (熱収縮率の変動) の小さい 1 枚の G-10 CR 板材から測定ホルダーを作製し、(2) 試料の固定剤としてシリコングリースを使用し、また、(3) 4.2 K への試料の冷却時間を規定した結果、冷却時に生じる試料歪の研究所間変動を極めて小さく (0.03% 以内) できたためであると考えられる。

同時に行われた臨界電流の温度依存性等の補完測定の結果や NbTi 線材の臨界電流の測定結果から、試料歪の他に磁場の測定誤差、試料の不均一性が同程度

に臨界電流測定値の研究所間変動の原因となっていることがわかった。

VAMAS の TWP (Technical Working Party) では、第1回、第2回 RRT での結果に基づいて、ブロンズ法および内部拡散法 Nb_3Sn 極細多芯線 (臨界電流 1,000 A 以下) を対象とする臨界電流の推奨測定法を提出した。この推奨された測定法は、現在、IEC (International Electrotechnical Commission) において、 Nb_3Sn 極細多芯線を対象とする臨界電流測定法の国際標準案作成のための基礎資料として活用されている。

本 RRT に参加し、また結果について討議していただいた国内外の多くの研究者に深く感謝する。なお、この国際共同研究の主要部分は科学技術振興調整費に

より実施された。

参 考 文 献

- 1) 伊藤喜久男他：低温工学 **29** (1994) 462
- 2) L. F. Goodrich : manuscript prepared for the TWP office and presented at the 5th TWP meeting in Los Angeles (July, 1989)
- 3) L. F. Goodrich, et al. : Adv. Cryog. Engin. Mater. **36** (1990) 117
- 4) Certificate of Standard Reference Material 1457, Office of Standard Reference Material, NIST (February, 1984)
- 5) J. W. Ekin : Cryogenics **20** (1980) 611
- 6) L. F. Goodrich, et al. : NBS special publication **260-91** (1984)