技術資料

新素材の接合シリーズ

超電導材料の接合プロセスと継手の性能評価*

渋谷 純 市**, 水 溜 守 洋**
中 西 一 夫***

Joining Process and its Feature of Superconducting Materials*

by Junichi Shibuya**, Morihiro Mizutame** and Kazuo Nakanishi***

キーワード：超電導線、接合法、固相接合法、接合特性

1. ま え が き

1911年、オランダの物理学者カメリング・オネスは水銀の電気抵抗が約 4[K]^{*1)} で突然零になることを発見し、この状態を超電導状態（超伝導状態とも称する；Superconducting State）と呼んだ。その後約半世紀間超電導現象は物理学の中で大きな未解決の問題であったが、1957年に、Bardeen-Cooper-Schreiffer によって超電導現象の本質的な性格は量子力学の面から解明され、その後超電導の研究は飛躍的な発展を遂げた。今日では24種の元素と数 1000 種の化合物が超電導状態になることが知られている。これらの物質が超電導状態になる温度を臨界温度 (T_c)、磁界を臨界磁界 (B_c)、電流密度を臨界電流密度 (J_c) と呼び、各々の臨界点以下でのみ超電導状態が出現する。超電導状態にある物質の示すいくつかの特徴的な性質は；

- (1) 直流抵抗の消失
- (2) 比熱の急増
- (3) あらゆる熱電効果の消失
- (4) 熱伝導率の温度依存性の変化

である¹⁾。

このうち直流抵抗の消失という性質を利用することにより、超電導線材で作られたマグネット、すなわち超電導マグネットは常電導マグネットでは得られないような高い磁界^{*2)} (1 ~ 17[T]) を極めて少ない電力消費量で

効率よく発生できる。また特殊な熱スイッチを使った永久電流モードで運転できるシステムを組むことにより、一度励磁を行えば、その後は電源を必要とせずに、安定な磁界（一時当りの磁界変化率が 0.0001[%] 以下）を半永久的に保持できる。現在では、核融合装置、高エネルギー物理実験装置（例えば加速器、粒子検出器）、磁気浮上列車、MHD 発電装置、医療用機器（核磁気共鳴診断装置；Magnetic Resonance Imaging を略して MRI と呼ばれる）等への応用研究が世界各国で進められている。特に超電導 MRI は、X 線 CT の次世代をなう診断装置として実用化され、量産されつつある。さらに近年では回転機、変圧器等のエネルギー機器への超電導応用が検討されており、今後超電導機器は身近な存在となることが予想される。

2. 超 電 導 線 材

現在実用化されている超電導線材の中でも使用頻度が高く、工業的規模で製造されている材料とその製品の一部を紹介する。

2.1 NbTi 合金超電導線

超電導材料の中では最も機械的強度が高く、応力・歪に対して特性劣化が非常に少なく信頼性が高い点と、比較的低磁界（～10[T] まで）では高い臨界電流密度が得られる点などから、NbTi 合金超電導線は現在最も広く使われている代表的な超電導線である。

表 1 に合金超電導材料の T_c と B_{c2} （実用上の臨界磁界に相当する）を示す。

^{*1)} 絶対温度 0[K] = -273.15[°C], 4[K] は -269.15[°C] である。

^{*2)} 常電導マグネットと超電導マグネットを組み合わせたハイブリッド方式では 31.1[T] が達成されている。
1[T] = 10,000 [ガウス]

*原稿受付 昭和62年1月23日

**正 員 (株)東芝重電技術研究所 Member
Toshiba Corporation Heavy
Apparatus Laboratory
*** (株)東芝重電技術研究所 Toshiba
Corporation Heavy Apparatus
Laboratory

表 1 主な合金超電導材料の遷移温度(T_c)と 4.2[K]での上部臨界磁束密度(B_{c2})

超電導材料	T_c [K]	B_{c2} [T]
Bi-Pb	8.8	1.5
Cr-Ti-V	5.6	8.44
Hf-Nb	10	11
Hf-Ta	6	—
Hf-Nb-Ti	9.5	11.5
In-Pb	7	0.4
Mo-Re	11.1	~ 2.1
Mo-Ti	4.18	—
Nb-Ta-Ti	10	12.5
Nb-Ti	10	12
Nb-Zr	11	10.5
Tc-V	11.3	—
Tc-W	~ 8	~ 4.4
Ta-Ti	8.8	—
Ti-V	8	8
Ti-V-Ta	8	9.5
Pb-Te	6.5	0.28

図 1²⁾、図 2³⁾ はいずれも NbTi 超電導線の断面写真である。NbTi 線の代表的な製造プロセスを述べつつ、構造上の特徴を説明する。 β 相の NbTi 棒を銅管に入れた複合体を押し出し、引抜加工などで単心線とする。単心線を束ねて再び銅管に入れて真空封じ切りしたビレットを押し出し、引抜加工を繰り返すことにより、銅の母材の中にサブ [μ m]~数 10 [μ m] 径の NbTi フィラメン

図 1 NbTi 超電導線の断面写真
 導体寸法 5.6 [mm]×2.8 [mm]
 NbTi フィラメント 24 [μ m]×9438 本

図 2 NbTi 超電導線の断面写真
 左; 12 [μ m] 径 NbTi フィラメント
 中; 直径 0.84 [mm] のストランド線
 12 [μ m]×1,700 本の NbTi フィラメントが
 埋め込まれている。
 右; ストランド 24 本をくさび形に圧縮成形し
 た超電導線

トが数 10~10,000 本埋め込まれた極細多芯線を得る。

これに 300~500[°C] の熱処理を行なうことにより α 相を発生させ、NbTi の金属格子内に欠陥をつくっておくことが重要である。これによって、5 [T] の磁界中で 2000[A/mm²]、8 [T] の磁界中で 1000[A/mm²] という高い J_c を得ることができる。また、通電時に線材内部で発生する損失を低減し、安定性を向上させるため、一般的には多芯線の線径の 10 倍程度のピッチでツイスト (ねじり) 加工をする。

さらに商用周波数で運転される特殊な線材では、銅に発生するうず電流損失を低減するため高抵抗バリアー層を配した 3 層構造で、NbTi の磁化履歴損失を低減するために NbTi フィラメントの径を 1 [μ m] 以下にした例もある*³⁾。

2.2 Nb₃Sn 化合物超電導線

化合物超電導線は合金超電導線に比べて、高磁界 (10 [T] 以上) で高い超電導特性を示し、 T_c も高いため高磁界発生用超電導マグネットに利用されている。

しかし、化合物であるため機械的に脆弱でありマグネットの設計製作に際しては特殊な配慮が必要である。

Nb₃Sn 超電導線は化合物超電導線の中で最もよく研究され、安定した高い超電導特性が得られる線材である。

Nb₃Sn 超電導線の一例として、ブロンズ法で製作された丸線の断面写真を図 3³⁾ に示す。

Nb₃Sn 超電導線の製造方法には、表面拡散法、ブロンズ法、内部拡散法、外部拡散法、Nb チューブ法、ジェリーロール法等いろいろな方法が発明されているが、い

表 2 主な化合物材料の T_c と H_{c2}

結晶構造	材 料 名	T_c (K)	4.2 K の H_{c2} (T)
A-15	Nb ₃ Sn	18.3	21.5
	V ₃ Ga	15.4	22
	Nb ₃ Ge	23	37
	Nb ₃ (Al, Ge)	21	40
	Nb ₃ Al	18.9	30
	Nb ₃ Ga	20.3	32
	V ₃ Si	17.1	21.5
B-1 (NaCl 型)	NbN	16	23
	NbC	11.7	—
	NbNC	17.9	26
C-15 (Laves 型)	V ₂ (Hf, Zr)	10.1	23
	(V, Ta) ₂ Hf	10.3	26
Chevrel 型	Gd _{0.2} PbMo ₆ S ₈	14	53
	PbMo ₆ S ₈	12.6	46
	LaMo ₆ Se ₈	10.9	38
	SnMo ₆ S ₈	11.8	28

*³⁾交流応用の超電導線は現在開発段階にあり、工業的規模では生産されていない。

図3 Nb₃Sn 超電導線の断面写真
Nb₃Sn フィラメント数 3,700 本

図4 冷間圧接部の断面写真

ずれも原理は Nb と CuSn または Cu および Sn 単体を多層化したビレットを細線化した複合体に（テープ形状のものは除く）高い温度で長時間熱処理を施し、Sn を Nb 中に拡散し、Nb₃Sn を形成する。Cu は熱処理中は Sn の拡散を促進し、かつ電磁力や巻線時の応力・歪から Nb₃Sn を保護する役割を担う。

3. 接合プロセスの種類とその特長

超電導線を用いて超電導マグネットなどを製作する上での超電導線（以下線材と略す）の接続方法（あるいは接合方法）とその特徴について述べる。

3.1 はんだ付

はんだ付は、線材の接続方法として最も簡便であるために、巾広く採用されている。その方法は、線材を重ね合わせて行なう方法と、線材を突合せた後、補強材を用いてバックアップする方法がある。はんだ付の接続長さは、数メートルに及ぶこともある。

3.2 固相接合

3.2.1 かしめ・圧接

線材のフィラメントをむき出しにして、銅のスリーブなどのかしめる方法⁴⁾と、線材同志を突合せて冷間または加熱圧接する方法がある。図4に冷間圧接部の断面写真を示す。かしめ、圧接ともに簡便であるが、図5⁴⁾に示すようにかしめによる接続の方が電氣的に優れる特性を呈する。

3.2.2 超音波接合

超音波接合は、数十キロヘルツの周波数の振動で接合表面の酸化皮膜などを除去し、清浄な面に圧力を加えて接合させる方法である。本方法の特長は、線材の形状を損わず、かつ短時間（数秒間）に接合できることである。しかし、その実用例は少ない。

図5 接合方法と抵抗値の関係

3.2.3 拡散接合

拡散接合は、比較的高い温度（600～900[℃]）で、線材の相互拡散を利用して接合させる方法であり、接合後に成形加工、時効処理を施すことで、母材並の超電導特性を得ることが出来る⁵⁾。本方法は、線材の製造方法とくに長尺コイルを製造する上で、半成品の接続方法として注目されている。

3.2.4 変形拘束二方向加圧方式による固相接合⁶⁾

変形拘束二方向加圧方式による固相接合は、拡散接合よりも低い温度（500[℃]以下）と高い加圧力を加えて接合面の密着を図り、接合させる方法である。本方法の特長は、接合温度が低いために線材の超電導特性を損わずに接合できること、接合部の継手強度が素材同等であることである。

3.4 スポット溶接

スポット溶接は、図6に示すように線材のフィラメントをむき出しにして、フィラメント同志を撚り合せてス

図 6 スポット溶接の手順

ポット溶接を行ない、その後、さらに接続部の機械的強度を高めるためにステンレス箔を巻きつけて、スポット溶接を行なう方法である⁸⁾。本方法の特長は、簡便でかつ短時間に接続できることである。

以上述べた中で、変形拘束二方向加圧方式による固相接合法について、その方法と特性を紹介する。

変形拘束二方向加圧方式による固相接合法は⁶⁾、図 7 に示すように線材の端面を任意の角度に加工した後、変形拘束治具内に装着し、真空中で軸方向と垂直方向に加圧、保持して接合させる方法である。本接合法の継手強度及び超電導特性は、フィラメントの接合本数や接合性に支配される。その接合性は銅のエッチング深さによって影響され、図 8 に示すような関係を呈する。なお、エッチング深さとは、接合前処理として接合面のフィラメントを突出させるために接合面を研磨後、硝酸溶液でエッチングした時のフィラメントの突出し長さである。その接合特性は図 8 に示すように、エッチング深さを長くすると母材破断が支配的となる。また、固相接合法は真空中で行なうのが一般的であるが、図 9 に示すように不活

図 8 銅のエッチング深さが接合強度におよぼす影響

図 9 接合雰囲気の影響

性ガスのアルゴン雰囲気あるいは大気中においても接合可能である。その場合、垂直加圧力などの接合条件を検討する必要がある。

4. 機械的特性

超電導線の接続部の機械的特性としては、一般に母材と同等の機械的強度が望まれる。しかし、接続部がコイルのどの部分に位置するかにより、要求される機械的強度は異なる。一般的には高い接合強度を必要としないコイルの終端部に接続部を配することが多い。さらに高い接合強度を必要とする場合は、接続部に補強材をはんだ

図 7 変形拘束二方向加圧方式

付で固定しバックアップすることもある。

5. 電気的特性の評価

超電導線の接統部（あるいは接合部）に要求される電気的特性は磁界中で線材の臨界電流以下の電流値における直流抵抗が低いことである。接統部分を含めた超電導マグネット全体は液体ヘリウム温度である 4.2[K] 以下に冷却される。この時接統部で直流抵抗損が発生し、その熱的擾乱が液体ヘリウムの冷却能力を上まわると、接統部分の温度が上昇し、超電導線が常電導状態に転移する原因となる。核融合装置用超電導マグネットの場合、接統部の冷却温度にもよるが、1,000 [A] の通電電流による電圧降下は、接統部 1 箇所当り $2[\mu\text{V}]$ 以下という結果が報告されている⁴⁾。この程度の抵抗値即ち $2 \times 10^{-9} [\Omega]$ を達成するには、はんだ付の場合数 [m] の重ね合わせ部分を必要とする。

また、特殊な用途として永久電流モードで運転され、高い磁界安定性を要求される MRI 用超電導マグネットにおいては、永久電流の減衰が問題となる。永久電流の減衰はマグネットに蓄積された磁気エネルギーを直流抵抗損として熱に変換することにより生ずるから、その減衰時定数 $\tau = L/R$ （；マグネットのインダクタンス、 R ；抵抗）で表わされる。この関係式から MRI 用超電導マグネットに要求される磁界安定性（1 時間当りの磁界変化率が 0.0001[%] 以下）を達成するために接統部の抵抗値は $10^{-12} [\Omega]$ 程度（正確にはマグネットの L にも依る）に抑えられねばならない。はんだ付によって $10^{-12} [\Omega]$ の抵抗値を達成することは困難なため、このような接統部にはスポット溶接やかしめ、変形拘束二方向加圧方式の固相接合などにより、超電導フィラメント同志を直接接合する方法が採用されている。

接統部の電気的特性の評価方法は接統部に要求される特性によって異なり、一般的に行なわれている 2 種類の評価方法を以下に紹介する。

5.1 四端子法

接統部を有する超電導線の短尺試料（長さ 5[cm]～50[cm]）を液体ヘリウムで冷却し、磁界中で線材の臨界電流以下の電流を通電し、接統部の両端の電位差を $1[\mu\text{V}]$ 程度の精度で測定する。抵抗値は $10^{-8} [\Omega]$ から $10^{-9} [\Omega]$ の精度で得られる。はんだ付による接統部の抵抗値はこの四端子法で測定される。

5.2 磁界減衰測定法

$10^{-10} [\Omega]$ 以下の抵抗値は四端子法では測定が困難なため、永久電流の発生磁界を磁界測定素子等で長時間連続測定し、測定により得られた磁界の減衰時定数 τ と試料の有する自己インダクタンス L から抵抗値を計算により求める方法が用いられる⁷⁾。スポット溶接やかしめ、圧着などの固相接合等で、NbTi フィラメント同志を接合した試料では $10^{-14} \sim 10^{-17} [\Omega]$ の抵抗値が測定されている⁷⁻⁹⁾。

6. ま と め

超電導線の接合プロセスと性能評価について述べたがその接合プロセスには、超電導線材の種類や形状あるいは電気的な設計仕様値等の違いにより、いくつもの方法がある。本報にて主に解説した NbTi 合金線材では製品の設計要求値をクリアする接合技術レベルに達している。しかし、Nb₃Sn 化合物系の線材については、はんだ付に頼らざるを得ないのが現状である。今後、さらに高い設計値に対応するためには、化合物系の特徴である脆弱で加工性が悪い点等を考慮した新接合法の開発が急務である。

また、超電導線は極細多芯線の特殊形状であることや、性能評価が特殊環境下となる点から、接合においても再現性の高い方法と装置を考慮することが重要である。

参 考 文 献

- 1) A. W. B. Tayler, 田中節子訳, 超伝導, 共立出版(株)
- 2) H. Hillman and H. Krauth, ICMC CAMBRIDGE 1985
- 3) H. Krauth, ICFA Workshop on Superconducting Magnets and Cryogenics, May 12-16, 1986
- 4) H. Kita et. al. FUSION TECHNOLOGY Vol.8, JULY 1985
- 5) 三木基一, 岡田東一: "超電導 Nb-Ti 板材の拡散接合" 低温工学, Vol.13, No.6, 1978
- 6) 牧野光男, 渋谷純市; "複合材料の固相接合" 溶接学会全国大会講演概要, 第37集, 106,
- 7) Y. Iwasa; Cryogenics 16, p 217, 1976
- 8) 守田正夫, 松田哲也, 山田忠利, 山本俊二, 武智盛明; "NbTi 多芯超電導々体の超電導接統" 電気学会静止器研究会, SA-83-66, 1983
- 9) J. Chaussy et. al, ICEC 10, 1984