

# 世界の高温超電導線材の現状

小方 正文\* 水野 克俊\*

## Status of High-temperature Superconducting Wires in the World

Masafumi OGATA Katsutoshi MIZUNO

The history of superconductivity commenced in 1911 with the discovery of phenomenon in which the resistance of mercury becomes zero suddenly at 4.2 K. After that, the field of superconducting materials progressed to an alloy and a compound of metal system. In addition, when high-temperature superconductivity of copper oxide material was discovered in 1986, the development of the bismuth wire and rare-earth wire with the critical temperature that is higher than liquid nitrogen temperature of 77 K, advanced rapidly. Even in this century, the discovery of new high-temperature superconductors such as  $MgB_2$  and iron-based materials continues. This paper reports the summary concerning main superconducting materials, and the domestic and foreign present state about the development of high-temperature superconducting wire, rare-earth wire particularly.

キーワード：高温超電導，線材，ピスマス，希土類，rare-earth，RE

### 1. はじめに

超電導の歴史は、今からちょうど100年前の1911年、オランダの物理学者オンネスによってHg(水銀)の電気抵抗が4.2 K(およそ-269°C)で突然ゼロになる現象が発見されたことに始まる<sup>1)</sup>。その後、超電導材料の研究対象は、金属系の合金、化合物へと発展し、同時に線材化技術が向上した。その結果、Nb-Ti(ニオブチタン)線材やNb<sub>3</sub>Sn(ニオブ3スズ)線材が超電導線材として実用化され、超電導コイル等へ応用されるようになった。そして、1986年に高温超電導材料が発見されると<sup>2)</sup>、液体窒素温度の77 K(-196°C)よりも高い臨界温度(超電導状態になる温度)を持つ銅酸化物系のピスマス系線材、希土類系線材の開発が急速に進み、現在ではそれぞれ市販線材が供給されるようになった。また今世紀以降も、MgB<sub>2</sub>(2ホウ化マグネシウム)<sup>3)</sup>や鉄系材料<sup>4)</sup>の発見が続き、超電導材料の対象は現在も拡がり続けている。

本報告では、これまでに見つかった主要な超電導材料についてまとめた後、高温超電導線材、特に現在急速に開発が進んでいるピスマス系線材、希土類系線材について、国内および海外における開発の状況を報告する。

### 2. 超電導材料

超電導は、材料固有の3つの臨界条件(臨界温度、臨界磁場、臨界電流)を満たす範囲で発生する現象である<sup>5)</sup>。

したがって、今日までの超電導材料開発の過程は、長い年月に及ぶこれら臨界条件の改善の歴史に等しい。中でも、冷却コスト低減効果が大きい臨界温度の向上は、超電導材料に最も要求される改善項目である。

図1は、これまでの臨界温度の推移を、主な超電導材料毎に示したものである。金属元素を始まりとして、合金、化合物と開発が進むにつれ、徐々に臨界温度の上昇がみられた金属系材料も、1973年に発見されたNb<sub>3</sub>Geの23K以降、臨界温度の上昇が停滞していた。

このような中、これまでの金属系材料を上回る温度で超電導となる銅酸化物系材料が発見された。高温超電導の始まりである。この新材料は、発見から数年で臨界温度が100 K(-173°C)を超える非常に優れた特性を示した

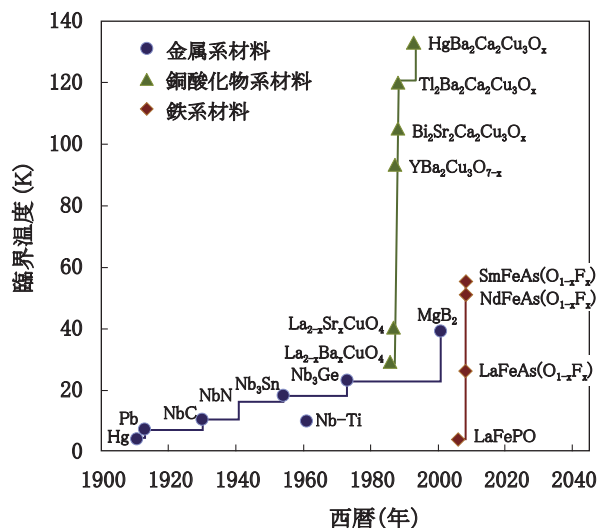


図1 超電導臨界温度の推移

\* 浮上式鉄道技術研究部(低温システム)

表1 主要な超電導材料の臨界温度<sup>6)</sup>

大分類	小分類	化学式	臨界温度 (K)
金属系	元素	Nb	9.2
	合金	Nb-Ti	9.9
	化合物	Nb <sub>3</sub> Sn	18
		MgB <sub>2</sub>	39
銅酸化物系	ビスマス系	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Bi2212)	90
		Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (Bi2223)	110
	希土類系	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (YBCO)	92
鉄系	-	SmFeAs (O <sub>x</sub> F <sub>y</sub> )	55

ため、超電導を液体窒素温度で容易に実現することのできる材料として社会的にも大きな注目を浴びた。次章で述べるビスマス系線材、希土類系線材は、1986年以降続けられた本材料の世界的な研究開発競争の成果である。

そして最近の10年間でも新たな展開があった。2001年に臨界温度が39 K (-234℃)のMgB<sub>2</sub>が発見され、ついに金属系材料においても高温超電導が現実のものとなった。また、2008年には臨界温度が26 K (-247℃)の全く新しい高温超電導材料系統である鉄系材料が発見された。本材料の臨界温度は55 K (-218℃)に到達しており、現在のところ銅酸化物系材料に次いで高い臨界温度を有する超電導材料である。表1に主要な超電導材料の臨界温度をまとめる<sup>6)</sup>。

### 3. 高温超電導線材

超電導材料も、ワイヤ状の細長い形状に加工するための線材化技術が確立されて初めて、超電導コイル等へ応用可能な線材として用いることができる。また、臨界温度は使用する超電導材料固有の値であるので、その他の臨界条件(臨界電流, 臨界磁場)をどれだけ向上させられるかが、機械的強度の確保と並んで線材化技術に求められる課題となる。なお高温超電導とは、一般的に約25 K (-248℃)以上の臨界温度を持つ超電導体のことを指すが<sup>7)</sup>、本章では、臨界温度が高く冷却が容易なことから、機器への応用の期待が大きい銅酸化物系材料のビスマス系線材と希土類系線材に絞って述べる。

#### 3.1 ビスマス系線材

ビスマス系線材には、表1に示すように材料の元素比率の違いによりBi2212線材とBi2223線材の2つのタイプが存在するが、ここでは、比較的高温側における通電特性に優れ、また線材化技術の改良が進むBi2223線材について述べる。

図2に示すように、Bi2223線材は、原料粉末を銀パイプに充填し、伸線、多芯化、再伸線した後、圧延と焼結

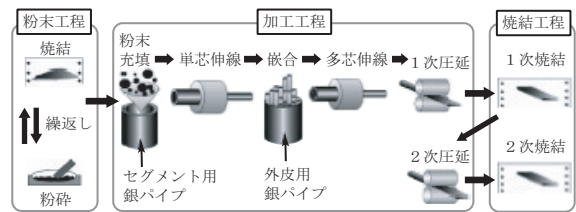


図2 Bi2223線材の製造プロセス (PIT法)<sup>8)</sup>

を繰り返して線材化するPIT (Powder In Tube) 法を用いて製造される<sup>8)</sup>。焼結工程で超電導結晶粒を成長させ、圧延工程でそれらの方位を揃えると同時に粒間結合を促進することで、通電特性の良い線材を得ることができる。圧延工程を経ることで線材は薄いテープ状となるため、その形状からテープ線材とも呼ばれる。

Bi2223線材の仕様例(住友電工製DI-BSCCO Type H)を表2に、断面写真を図3に示す<sup>9)</sup>。最新の報告によると、焼結過程を約300気圧の高圧下で行う加圧焼成法の改良により、短尺線材ながら臨界電流が250 Aまで向上しており<sup>10)</sup>、今後も性能向上が期待される。現在、本線材については、国内では住友電気工業、海外ではドイツのBruker HTS<sup>11)</sup>等が代表的な供給メーカーとなっている。

表2 Bi2223線材仕様例(住友電工製DI-BSCCO Type H)<sup>9)</sup>

線材幅	4.3 mm
線材厚さ	0.23 mm
臨界電流 (77 K, 自己磁場)	180 A
許容引張強度	130 MPa
許容曲げ直径	70 mm



図3 Bi2223線材断面(住友電工製DI-BSCCO Type H)<sup>9)</sup>

#### 3.2 希土類系線材

希土類系線材は、ビスマス系線材の次代を担う線材という意味で次世代線材とも言われ、表1に示す材料の頭文字からYBCO線材、あるいは簡単にY系線材とも呼ばれる。また、イットリウム(Y)は他の希土類(Rare-Earth)元素と置き換え可能なので、一般的にRE系線材と呼ぶこともある。さらに、図4は希土類系線材の基本断面構

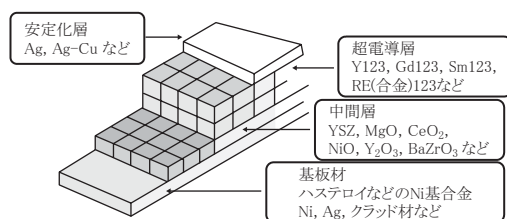


図4 希土類系線材の基本構造模式図<sup>12)</sup>

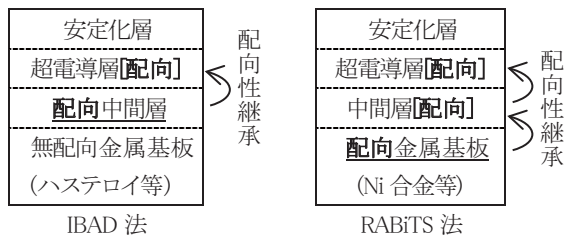


図5 超電導層結晶配向のための二つのアプローチ

造を示した模式図であるが、このように複数の層に覆われた構造から、コーテッドコンダクタ (Coated Conductor) と呼ぶこともある。

希土類系線材の構造は、線材の機械的強度を受け持つ基板材、基板材と超電導層との反応を抑制するための中間層、超電導電流を担う超電導層、そして超電導層を保護するための安定化層からなる層状構造であり、多くの成膜工程を経て製造される。電通特性は、超電導層の結晶方位を二次元的にどれだけ揃えて (配向させて) 形成できるかに依存し<sup>12)</sup>、その超電導層を配向させるためのアプローチには、図5に示す二つの方法がある。ハステロイ等の無配向金属基板の上に配向中間層を成膜することで、超電導層に結晶配向を引き継ぐ方法 (IBAD法) と、Ni-W合金等の配向金属基板を用いることで、中間層、超電導層と結晶配向を引き継いで成膜していく方法 (RABiTS法) である。また中間層や超電導層の成膜方法も、高性能化や低コスト化等の目的に応じた多くの手法が考案されている。これらについては次章で述べる。

希土類系線材の仕様例 (米国 SuperPower 製 SCS4050) を表3に、断面写真を図6に示す<sup>13)</sup>。希土類系線材も、その外観的特徴によりテープ線材のひとつである。同じ銅酸化物系材料のテープ線材である Bi2223 線材と比較すると、線材厚さが小さいこと、大きな許容引張強度と小さな許容曲げ直径を持ち機械的特性が良好であること、臨界電流を超電導層の断面積で割った値である臨界電流密度が大きく、本質的に線材のコンパクト化に適していること、銀パイプを使用しないため材料コストが低いこと等が特長である。また図7は、Bi2223 線材と希土類系線材の磁場中における通電特性の比較であり<sup>14)</sup>、高温、高磁場中における希土類系線材の優れた通電特性を

表3 希土類系線材仕様例 (SuperPower 製 SCS4050)<sup>13)</sup>

線材幅	4 mm
線材厚さ	0.1 mm
臨界電流 (77 K, 自己磁場)	80 - 110 A
許容引張強度	550 MPa
許容曲げ直径	11 mm



図6 希土類系線材断面 (SuperPower 製 SCS4050)<sup>13)</sup>

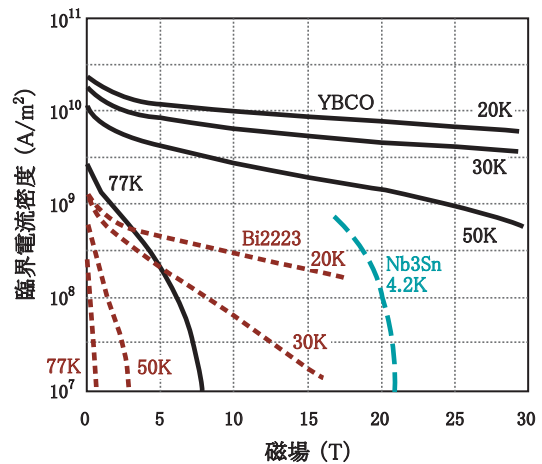


図7 Bi2223 線材と希土類系 (YBCO) 線材の磁場中通電特性の比較<sup>14)</sup>

確認することができる。この特性に着目した機器応用研究も進んでおり<sup>15)</sup>、希土類系線材の一層の性能向上に対する期待は大きい。

現在、希土類系線材を市販しているメーカーは、国内ではフジクラ<sup>16)</sup>、海外ではアメリカの SuperPower<sup>13)</sup> と AMSC (American Superconductor)<sup>17)</sup>、ドイツの Bruker HTS<sup>11)</sup> がある。

#### 4. 希土類系線材開発の状況

近年、希土類系線材の開発は世界的規模で活発に行われるようになった。その結果、超電導層に高度な結晶配向を得るための IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法<sup>12)</sup>、RABiTS (Rolling Assisted Bi-axially Textured Substrate) 法<sup>12)</sup> とともに基板材料や成膜技術の改良が急速に進んでいる。表4に、現在開発が進行中の希土類系線材製造プロセス (金属基板種、中間層と超電導層の成膜方法) を、国内外の主要線材メーカー、研究機関毎に示す<sup>18)</sup>。

我が国においては、NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構) からの委託を受ける形で、超電導工学研究所 (ISTEC) や各線材メーカーが中心となり、大学や研究機関、電力会社とも連携した開発プロジェクトが進行している。

最新の報告によれば、高性能プロセス (IBAD/PLD) 線材では、フジクラが線材長さと同界電流の積が世界最高となる 375 kAm (615 m × 609 A (1 cm 幅)) の記録を達成し、SuperPower (米国) の記録を更新している<sup>19)</sup>。低コストプロセス (TFA-MOD) 線材では、AMSC (米国) が 252 kAm (540 m × 466 A (1 cm 幅)) を記録し、昭和電線ケーブルシステムの 150 kAm を上回っている<sup>19)</sup>。また最近急速に成果をあげている SuNAM (韓国) は、500 m × 310 A (1 cm 幅) の線材製造に成功し、日米欧の熾烈な開発競争に参入して来た<sup>19)</sup>。線材の価格に関し

表4 希土類系線材製造プロセス<sup>18)</sup>

配向方法	地域	メーカー・機関	金属基板	成膜方法	
				中間層	超電導層
IBAD	国内	フジクラ	ハステロイ	IBAD*2	PLD*3
		昭和電線ケーブルシステム	ハステロイ	IBAD	TFA-MOD*4
		古河電気工業	ハステロイ	IBAD	MOCVD*5
		中部電力	ハステロイ	IBAD	MOCVD
		ISTEC SRL*1	ハステロイ	IBAD	PLD
	海外	SuperPower (米)	ハステロイ	IBAD	MOCVD
		Bruker HTS (独)	ハステロイ	IBAD	PLD
SuNAM (韓国)		ハステロイ	IBAD	EDDC*6	
RABITS	国内	住友電気工業	Ni合金	—	PLD
	海外	AMSC (米)	Ni合金	—	TFA-MOD

\*1 国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所

\*2 Ion Beam Assisted Deposition

\*3 Pulsed Laser Deposition

\*4 Trifluoroacetate Metal Organic Deposition

\*5 Metal Organic Chemical Vapor Deposition

\*6 Evaporation using Drum in Dual Chambers

ては、2015年に、フジクラは¥6,000/kAm, SuperPowerは\$50/kAm, SuNAMは\$80/kAmで供給する計画であることを表明している<sup>19)</sup>。

## 5. おわりに

以上、これまでに見つかった主要な超電導材料についてまとめた後、高温超電導線材の国内外における開発の現状を述べた。

今後は、来るべき機器応用のための更なる高性能化、低コスト化の推進や、信頼性の改善が主な課題になるものと考えられる。高性能化については、単なる臨界電流の向上ではなく、コイル応用を指向した磁場中における通電特性の改善、電力ケーブル応用を指向した低交流損失化改良等がある。低コスト化については、ビスマス系線材は線材断面積の最適化による銀使用量の低減、希土類系線材は成膜プロセスの高速化や簡素化による設備コストの低減等がある。信頼性の改善については、引張強度や曲げ直径の許容値の向上や線材全長に渡る通電特性の均質化等がある。なお、希土類系線材を用いた超電導コイルの通電特性劣化現象が、最近報告されている<sup>20)</sup>。劣化の無いコイル製作技術の確立も重要であるが、希土類系線材そのものの信頼性に対する関心もこれまで以上に高まっている。

限りある資源であるヘリウムは、徐々に枯渇していくと予測されている<sup>21)</sup>。将来の超電導技術を支えるのは、液体ヘリウム冷却が不要な高温超電導技術であり、その主役は高温超電導線材である。より一層の発展が期待されている。

## 文献

- 1) 恒藤敏彦: 超伝導の探究, 岩波書店, pp.2-6, 1995
- 2) Bednorz, J. G. and Müller, K. A., "Possible High Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System," Zeitschrift für Physik B Condensed matter 64, pp.189-193, 1986.
- 3) Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y. and Akimitsu, J., "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride," Nature, 410, pp.63-64, 2001.
- 4) Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. and Hosono, H., "Iron-Based Layered Superconductor La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs (x = 0.05-0.12) with Tc=26 K," Journal of the American Chemical Society, 130, pp.3296-3297, 2008.
- 5) 低温工学協会編: 超電導・低温工学ハンドブック, オーム社, p417, 1993
- 6) 国立天文台編: 理科年表平成23年(机上版), 丸善, p415, 2010
- 7) 日本工業規格協会: JIS H 7005 超電導関連用語, p9, 2005
- 8) 菊地昌志他: 新製品 DI-BSCCO<sup>®</sup>の開発, SEI テクニカルレビュー, 第172号, pp.71-77, 2008
- 9) 住友電気工業ホームページ: [http://www.sei.co.jp/super/hts/type\\_h.html](http://www.sei.co.jp/super/hts/type_h.html)
- 10) 菊地昌志他: DI-BSCCO<sup>®</sup>線材のI<sub>c</sub>改善状況, 第83回低温工学・超電導学会講演概要集, p.144, 2010
- 11) Bruker HTSホームページ: <http://www.bruker-est.com/hts-dir.html>
- 12) 塩原融: 次世代高温超電導線材の特徴と研究開発動向, 電気学会誌, Vol.126, No.5, pp.268-271, 2006
- 13) SuperPower ホームページ: <http://www.superpower-inc.com/content/products>
- 14) Ohsaki, H., "Impact of High-Temperature Superconductors on the Superconducting Maglev," presented at the 20th International conference on Magnetically Levitated Systems and Linear Drives, San Diego, USA, December 15-18, 2008, paper 92.
- 15) 小方正文他: 希土類系高温超電導線材の浮上式鉄道用磁石への適用性評価, 鉄道総研報告, Vol.24, No.1, pp.5-10, 2008, 等
- 16) フジクラホームページ: [http://www.fujikura.co.jp/rd/odyssey/vol\\_05/index.html](http://www.fujikura.co.jp/rd/odyssey/vol_05/index.html)
- 17) AMSC ホームページ: <http://www.amsc.com/products/amperiumwire/index.html>
- 18) 未踏科学技術協会 超伝導科学技術研究会: 第75回ワークショップ 超伝導線材オールスターズ 講演資料集, 2010
- 19) 会議報告: 23rd International Symposium on Superconductivity, 低温工学, Vol.45, No.12, pp523-524, 2010.
- 20) 竹松卓也他: エポキシ含浸によるYBCOダブルパンケーキコイルの特性劣化, 第83回低温工学・超電導学会講演概要集, p.246, 2010
- 21) physics world ホームページ: "Helium sell-off risks future supply," <http://physicsworld.com/cws/article/news/41528>