

# 高温超電導材の基本特性向上を目指した製造技術と評価

富田 優\* 鈴木 賢次\* 福本 祐介\*  
石原 篤\* 赤坂 友幸\* 小林 祐介\*

## Processing and Evaluation for Improvement of Characteristics of High Temperature Superconductor

Masaru TOMITA Kenji SUZUKI Yusuke FUKUMOTO  
Atsushi ISHIHARA Tomoyuki AKASAKA Yusuke KOBAYASHI

High superconducting material is classified into bulk material and wire material according to its shape and its application, and the research and development are advanced actively for the practical use. In this paper, we introduce the technology of the processing of the high temperature superconducting material, and the evaluation of the technology as well. In order to improve the magnetical properties of the superconducting bulk, impurities were added and grain-size control was performed. It was found out that this technology is effective in the application area.

キーワード：高温超電導材，バルク磁石，捕捉磁場，製作技術，微細組織，樹脂含浸

### 1. 緒言

超電導材料は、形状、使用法の違いから図1に示すように、バルク材と線材に分けられ、その実用化に向けて活発に研究開発が進められている。超電導バルク材は、イットリウム (Y) やガドリニウム (Gd) 等のレアアース (RE：希土類元素) やバリウム (Ba), 銅 (Cu) の酸化物からなる RE 系バルクと、マグネシウム (Mg) とホウ素 (B) からなる  $MgB_2$  バルク<sup>1)</sup> があり、いずれもかたまり状の材料で主に磁場応用として開発されている。一般的な永久磁石が 1T (テスラ) 以下の磁力であるのに対し、これまでに開発された超電導バルク材の発生磁場は 17T にも達し<sup>2)</sup>、これは 1 平方センチメートルあたり重さ 1 トンの鉄をも持ち上げることができる力に相当する。この超電導バルク材は、分析器の磁場発生源や薬剤の磁気搬送<sup>3)</sup>、電流リード、磁気軸受部等に应用することによる各種機器の大幅な性能向上が期待されている。

一方、高温超電導線材はビスマス (Bi) 系<sup>4)</sup> と RE 系<sup>5)</sup> を中心に研究開発が進められている。冷却することで、いずれも一般の銅線と同じように使用できる。電気抵抗がゼロとなるため、送電線に利用できれば送電距離による損失がなく電気を運べることから、冷却を考慮してもメリットが活かせる電流値の高い大都市圏等の直流電化線区への活用<sup>6) 7)</sup> および回転機器や磁場発生装置の巻線への応用が期待されている。

現在、鉄道総研では、これら高温超電導材料の製作から各種応用へ向けた一貫した研究開発に取り組み、超電導材の標準品を応用機器に使用する限りでなく、各種機

器に適応した形状や性能に合わせ、超電導材料の製作や改良を行うことにより、超電導機器の高性能化の実現を目指している。本稿では、高温超電導材料の製造に関する技術と、その評価について紹介する。



図1 超電導材料の種類とその応用

\* 材料技術研究部 超電導応用研究室

特集：材料技術

2. 高温超電導バルク材の開発

超電導バルク材は、それ自身が超電導材料の結晶であるため、①高磁場中でも高電流密度で電流を流せる、②制御不要で安定した磁気浮上が可能である、③コンパクトで強い磁場を発生できるといった特徴がある。様々な磁石の位置づけを図2に示すが、超電導磁石は、超電導コイルマグネットよりもサイズやコストがコンパクトであり、永久磁石や電磁石よりも強磁場を発生することができる。また、RE系超電導バルク材においては、実用上使用可能な低温とされている液体窒素温度（77.3K）においても高い電流密度を有するため、超電導バルク材の持つ特徴を、冷凍機を使わない液体窒素による冷却でも十分に活かすことが可能である。

一方、MgB<sub>2</sub>バルク磁石は、RE系バルク磁石と比べ磁場値が低く、さらに液体窒素温度では超電導状態にならないため、冷凍機や液体水素等で冷却する必要があるが、コストが安価という長所がある。以下では主にRE系超電導バルク材について紹介する。

2.1 RE系超電導バルク材の作製

RE系超電導材料は、セラミックス材料であるため、図3のように原料粉を混合、成型、焼成して作られる。バルク材と線材の違いは、一部、成型過程が異なるだけであり、作製における過程は基本的に同等といえる。バルク材では、成型機に原料粉を詰め、一軸プレスで円盤状に成型する。作製する際に、粉末の混合する割合や、電気炉で焼成する際の温度条件を制御することにより、超電導特性の改善が可能である。

一般に、RE系超電導バルク材は熔融凝固過程を経た結晶育成により電気炉内で作製され、極めて精密な温度制御が要求される。図4に超電導バルク材の結晶育成の概略を示す。まず多結晶体であるRE123 (REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)とRE211 (RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>)を混合し、RE123の包晶温度まで電気炉の温度を上げ、RE123を溶解させる。その後、時間をかけて徐冷をすることで、結晶方位の揃ったRE123結晶体が作製できる。

磁場特性の改善を図るため、結晶育成時の炉内温度や徐冷速度を操作することで、結晶凝固速度を精密に制御し、超電導バルク材の作製を行った。図5に示すように、

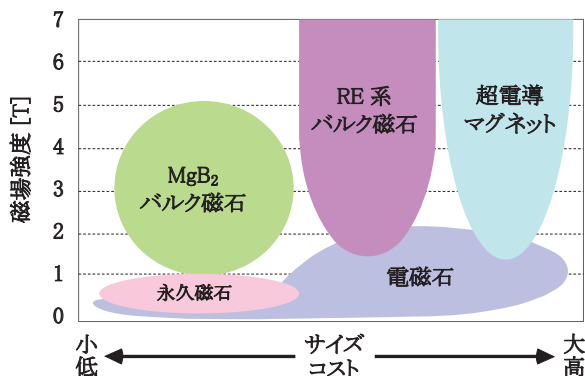


図2 超電導バルク材の位置づけ

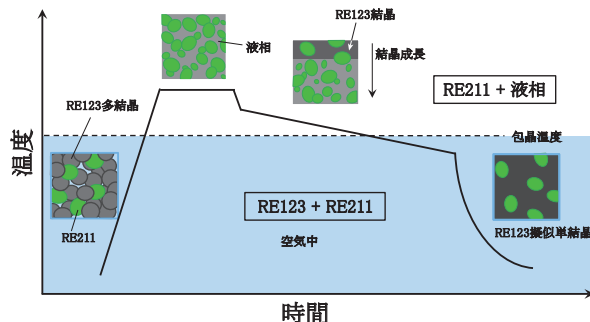


図4 超電導バルク材の結晶育成方法

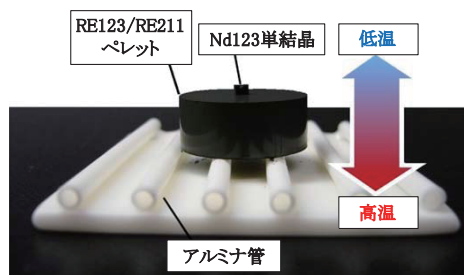


図5 超電導バルク材の作製時の外観



図3 RE系超電導バルク材の作製方法

ペレット試料上部から結晶を凝固させるため、電気炉のヒーターを底面のみにし、試料の上下で約8度の温度差がつくように制御した。また結晶凝固の核となるネオジム(Nd)種結晶をペレット試料上部に配置し、結晶凝固の起点を導入した。

図6は、作製した直径45mmのGd系超電導バルク材である。バルク材表面に結晶粒界が見られ、問題なく結晶成長していることを確認した。また表面に、銀色の粒子が顕在しているが、これは機械強度の改善のために、酸化銀を添加しているためである。

作製したGd系超電導バルク材の磁場特性を評価するため、超電導コイルマグネットを用い、5Tの磁場中で液体窒素下において着磁を行った。バルク材に磁場を着磁させた後、超電導コイルマグネットの外部磁場を取り除き、バルク材に捕捉された磁場をホール素子により測定した。Gd系超電導バルク材の捕捉磁場分布を図7に示すが、表面中心部で1.3Tを超える捕捉磁場を確認した。

超電導バルク材の磁場特性は、超電導バルク材の臨界電流密度特性と直径に依存する。臨界電流密度特性は、バルク材への不純物の添加や、RE粉末の粒径を微細にすることで改善することができる。一方、バルク材の直径については、作製において結晶育成過程を経るため、大型化が困難という特徴がある。現段階では、バルク材のさらなる大型化を図り、焼成温度を精密に制御することで、図8に示した直径66mmの大型Gd系超電導バルク材の作製に成功している。



図6 作製したGd系超電導バルク材(φ45mm)の外観

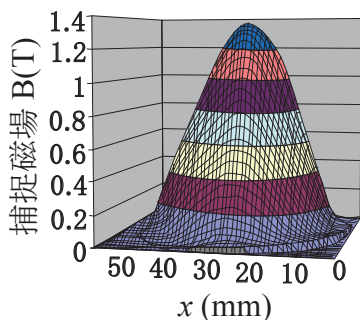


図7 Gd系超電導バルク材(φ45mm)の磁場分布

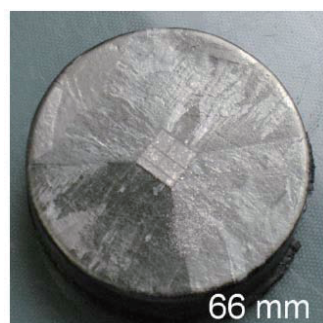


図8 作製したGd系超電導バルク材(φ66mm)の外観

## 2.2 バッチ方式による高温超電導バルク材の作製

RE系超電導バルク材には、作製費や材料費などのコストが高いという課題がある。通常、一つの電気炉内で一つのRE系超電導バルク材が作製されるが、作製コスト低減のため、一つの電気炉内で5個以上の複数の超電導バルク材を作製するバッチ方式を提案した<sup>8)</sup>。さらに材料費の低減を目指して、通常はメーカから購入するRE系超電導バルク材の原料粉末(RE123超電導粉末、RE211常電導粉末)を図9の作製方法で自製することにより、さらなるコストの低減を図った。

バッチ方式を用いた溶融凝固法により最大で直径45mmまでのGd系超電導バルク材の試作を行った。作製したバルクの外観を図10に示す。バッチ方式により作製したいずれの試料においても、超電導バルク材の表面に4本の結晶粒界が確認できる。また、図11に作製



図9 RE系原料粉末の作製パターン

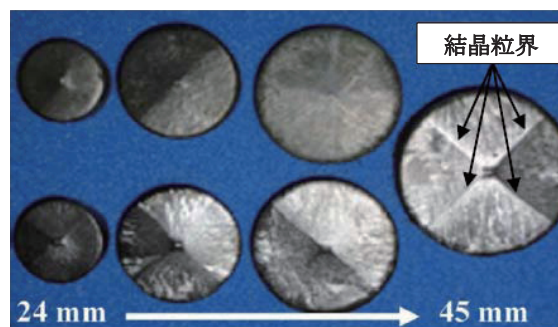


図10 バッチ方式により作製したGd系超電導バルク材の外観

特集：材料技術

したバルク材の上面と底面の X 線回折解析結果を示すが、(00c) 面のピークのみが顕著に確認でき、特定の方向 (c 軸) に結晶方位が揃っていることが分かるため、単一結晶化した試料を得られていることが確認できる。また、バッチ方式により作製した超電導バルク材の捕捉磁場特性を評価した結果、直径 45mm の超電導バルク材で 1T 以上の捕捉磁場を有し、バッチ方式を用いず 1 個ずつ作製した試料と遜色ない捕捉磁場特性を持つことを確認した。

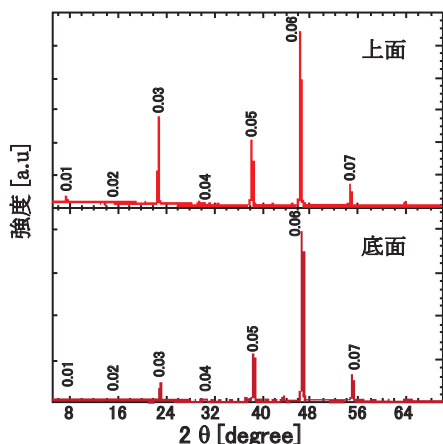


図 11 バッチ方式により作製した Gd 系超電導バルク体の X 線回折パターン

2.3 高温超電導バルク材の不純物導入効果

RE123 においては、その発見直後より数多くの元素による部分元素置換が可能であることが知られている。RE123 の構成元素である、RE, Ba, Cu の位置にそれぞれ多種のイオンが置換可能であり、これらの置換領域は弱超電導相の生成や格子のひずみといった効果を生じて、磁束のピンニングセンターとして働く。Cu の位置に関しては、置換物質として亜鉛 (Zn)、炭素 (C)、アルミニウム (Al)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ガリウム (Ga) などが存在し、置換量を数 % 程度とすることで磁場中での臨界電流特性を向上させることができる<sup>9)</sup>。本実験では Zn 元素に着目し、捕捉磁場の改善を図るため、超電導バルク材に酸化亜鉛 (ZnO) の添加を行った。

ZnO を 0.04 ~ 0.1wt% 添加して作製した Y 系超電導バルク材の外観を図 12 に示す。いずれの添加量においても、バルク表面に結晶粒界が確認でき、不純物添加に

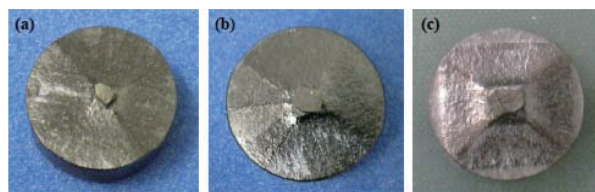


図 12 ZnO を添加した Y 系超電導バルク材 (φ 24mm) ZnO 添加量 (a):0.04wt%, (b):0.08wt%, (c):0.1wt%

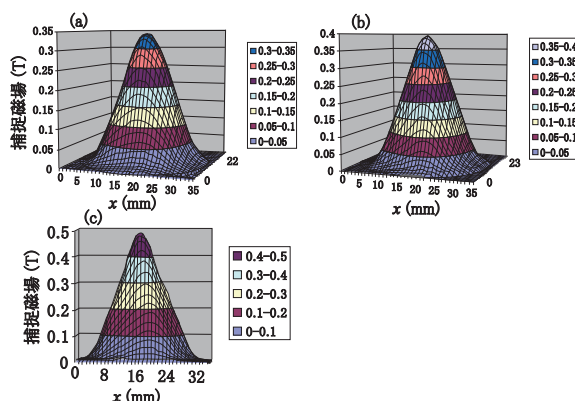


図 13 ZnO 添加 超電導バルク材の捕捉磁場特性 ZnO 添加量 (a):0.04wt%, (b):0.06wt%, (c):0.08wt%

よる結晶育成の阻害等は見られなかった。ZnO を添加して作製した Y 系超電導バルク材の表面での捕捉磁場特性を図 13 に示す。ZnO の添加量の増加に伴い捕捉場値が向上していることが分かる。これは、Zn 元素が Cu の位置を置換することで、置換部分の超電導が弱くなり、磁束の通り道として働いたためであると考えられる。

2.4 高温超電導バルク材の粒径制御

超電導バルク材は、図 9 のように、RE123 超電導粉末と RE211 常電導粉末を混合して作製する。このとき、RE123 は超電導を担う役割を果たし、一方で RE211 は常電導状態であり、磁束線の通り道となるピンニングセンターの役割を果たす。RE 系超電導バルク材の磁場強度を向上させるには、このピンニングセンターの密度を最適に制御しなければならない。また、RE211 常電導粉末の作製時のサイズは数 μm ~ 数 10μm 程度であり、最適なピンニングセンターのサイズは nm オーダーであるため、粒径の微細化を図ることで磁場特性が改善すると考えられる。

RE211 粒子の微細化を狙い、ボールミルを行った (図 14)。ボールミルの粉碎ボールには、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) ボールを用いた。0.3, 1h のボールミルを行った Gd211 粉末を用いて作製した Gd 系超電導バルク材の外観を図 15 に示す。いずれも結晶成長が問題なく進行しており、マクロには変化がないことが分かる。



図 14 ボールミルによる RE211 粒子の微細化

ボールミルを施した Gd 系超電導バルク材の表面での捕捉磁場特性を図 16 に示すが、ボールミルの時間が長いほど、表面での最大捕捉磁場が向上していることが確認できる。

ボールミルを施した Gd 系超電導バルク材の切断面における二次電子像を図 17 に示す。図の黒い部分が RE123 超電導領域、白く析出している粒子が RE211 常電導粒子（磁束のピンニングセンターとしてはたらく）である。図 17 から白い粒子には、針状の粒子と球状の粒子の 2 種類が混在していることが確認できる。針状の粒子は、RE123 の熔融過程において生成された 2 次粒子であり、球状の粒子は、始めに粉末として混合した初期粒子である。図 17 の拡大図を見ると、通常の数  $\mu\text{m}$  サイズの RE211 粒子のほかにも、300nm 以下の RE211 粒子の存在が確認できる。これは、ボールミルにより初期粒子が機械的に粉碎されたためであると考えられる。この粒子の存在により、磁束のピンニング力が強まり、捕捉磁場が向上したと考えられる。

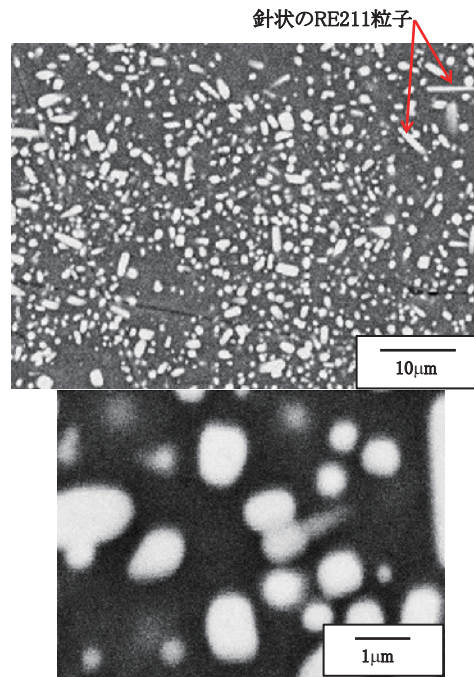


図 17 ボールミル（1h）を施した Gd 系超電導バルク材の二次電子像（下図は拡大図）

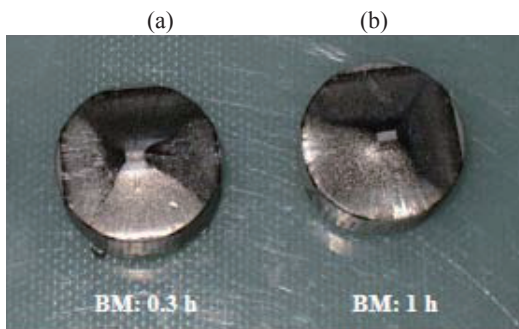


図 15 ボールミルを施した Gd 系超電導バルク材（ $\phi$  16mm）  
ボールミル時間 (a) : 0.3h, (b) : 1h

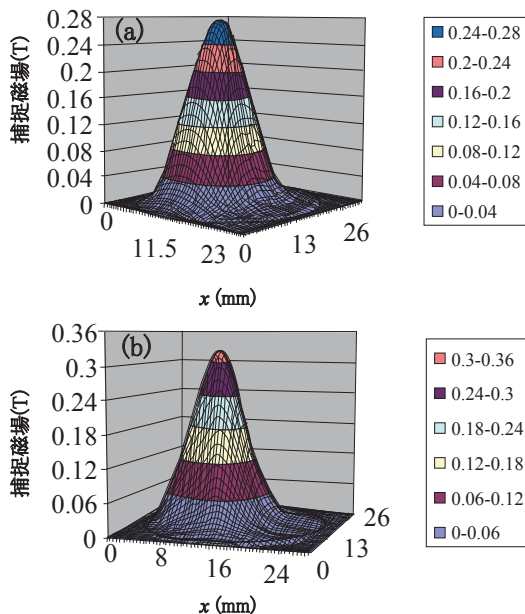


図 16 ボールミル時間による Gd 系超電導バルク材の捕捉磁場の変化  
ボールミル時間 (a) : 0.3h, (b) : 1h

## 2.5 高温超電導バルク材の機械強度補強技術

超電導バルク材はセラミックス材料であり、製造過程で一方向に強度の異なる面（へき開面）が生じ、金属に比べて機械的特性が劣るという問題がある。近年の材料研究で超電導バルク材の発生磁場値はより大きくなっていくが、それに伴い超電導材料が受ける電磁力も増大し、材料強度の負担が大きくなる。機械強度が不十分であると、磁場をかけたときの電磁力で、バルク体が破壊されるが、その対策として、含浸処理法があげられる。図 18 のように、エポキシ系樹脂を真空中でバルク体中含浸することで、バルク全面にわたり完全に樹脂で覆うことができ、機械強度の向上が望める。樹脂含浸強化との相乗効果によって、超電導バルク材は、非常に大きな磁場をかけても破壊されず、高い磁場捕捉が実現できる。超電導バルク材の樹脂含浸と金属含浸技術は、発生磁場の向上を図る上で、合理的な強化・低温安定化法である。

これまで、樹脂による含浸では熱硬化性の樹脂を用いていたが、近年は、室温硬化樹脂を用いて RE 系超電導バルク材に含浸を行いその効果を検討している（図 19）。図 19 の上部表面の緑色の箇所が含浸させた樹脂であり、また、熱伝導を良くするため金属リングにはめ込んでいる。RE 系超電導体では、熱により内部の結晶組織が変化しやすいという特徴があるため、焼きつけの不要な室温硬化樹脂による含浸法が望まれる。

また、RE 系超電導体は水との反応により劣化を起すため<sup>10)</sup>、樹脂含浸を行うことで、機械的強度の改善だけでなく、空気中の水分による経年劣化を防ぐことがで

特集：材料技術

きる。実応用を考える上では、樹脂による含浸は必要技術であり、超電導バルク材の電流リードやフライホイールへの応用の他、小型の材料分析機器、磁気分離装置、永久電流スイッチ素子や超電導モーター等への応用、将来の鉄道への応用にもつながる幅広い技術分野に活用できると期待される（図 20）。

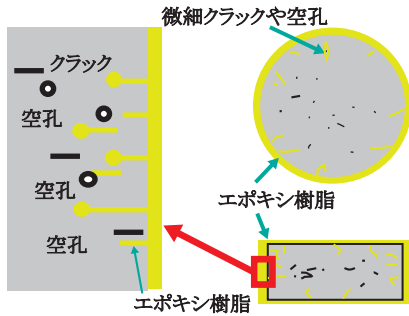


図 18 超電導バルク材への樹脂含浸技術

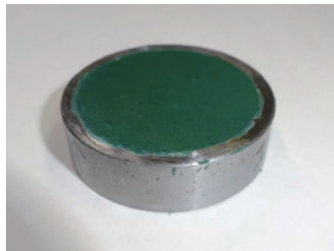


図 19 室温硬化樹脂により含浸を施した超電導バルク磁石（φ 30mm）

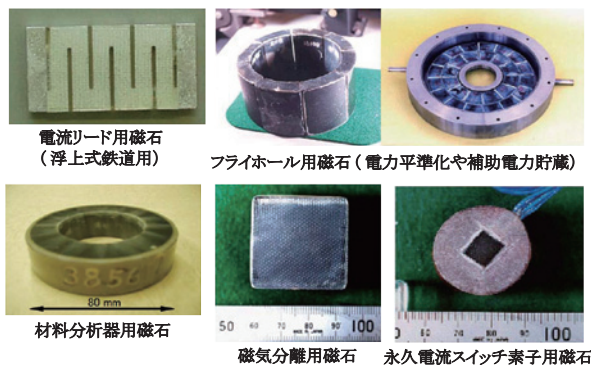


図 20 樹脂含浸を施した超電導バルク磁石の応用例

3. 結言

超電導材料の基本特性向上を目指し、製造技術に関して以下の知見を得た。

(1) 超電導バルク材の生産性向上とコスト削減のため、原料粉を自製し、複数の超電導バルク材を同時に作製するバッチ方式を検討した。バッチ方式で作製し

た超電導バルク材は高い材質の均一性をもつことがわかり、また、従来の作製方法と比べても遜色ない磁場特性を確認した。

- (2) 超電導バルク材の磁場特性の改善を目指し、Y系超電導バルク材に不純物としてZn元素を添加をした。Znの添加量の増加に伴い捕捉磁場値の向上を確認した。
- (3) ボールミルにより粒径を微細化したRE211原料粉末を用い、Gd系超電導バルク材を作製した。通常は数μmサイズの粒子をボールミルにより300nm以下のサイズに微細化でき、それに伴う磁場特性の改善を確認した。
- (4) 機械強度の改善と水による劣化を防ぐため、樹脂含浸によるバルク材の補強を行った。樹脂含浸技術は応用面において重要な技術であり、様々な強磁場応用に必要な技術であると考えられる。

文 献

- 1) 富田優 ほか, : MgB2 超電導バルク磁石の開発と応用検討, 低温工学・超電導学会概要集, Vol.89, p.176, 2014
- 2) M. Tomita, M. Murakami., "High temperature superconductor bulk magnets that can trap 17.24T at 29K, *Nature*, 421, 517-520, 2003.
- 3) 入澤 寛, 村垣 善浩, 伊関 洋, 富田 優, 西嶋 茂宏 : バルク高温超電導磁石を用いた磁気誘導ドラッグデリバリシステムの集積制御の可能性検討, 東京女子医科大学雑誌, 82 (4) : 208-215, 2012
- 4) 加藤武志 ほか, : 革新的ビスマス系高温超電導線の開発, SEI テクニカルレビュー・第168号 (2006)
- 5) S. Jin, et al.; Stress and field dependence of critical current in Ba2YCu3O7-d superconductors, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 855-857, 1987.
- 6) 富田 優 ほか, : 鉄道き電線用の超電導ケーブルの試作, 低温工学・超電導学会概要集, Vol.80, p.181, 2009
- 7) 富田 優 ほか, : 鉄道用超電導き電ケーブルシステムの開発, 低温工学・超電導学会概要集, Vol.90, p.25, 2014
- 8) M. Muralidhar, K. Suzuki, Y. Fukumoto, A. Ishihara, M. Tomita, "Recent progress on batch processed large size LRE-123 bulk superconductors using a novel thin film Nd-123 seed", *Physica C* vol. 484, pp. 108-111, 2013.
- 9) Y. Ishii et al., "Enhanced flux pinning properties of YBa2Cu3Oy by dilute impurity doping for CuO chain", *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 202514.
- 10) S. Nariki et al., "Reactivity of RE-a-Cu-O superconductors with water", *Physica C* 378-381, 769-773, 2002.