

# 最近の超電導材料の開発状況

藤本 浩之

材料技術研究部(主任研究員)



ふじもと ひろゆき

## はじめに

1911年にオランダのカマリン・オンネスにより超電導状態が、1950年代に金属系実用超電導体(ニオブチタン(NbTi)やニオブ錫(Nb<sub>3</sub>Sn))が、そして1986年の後半になり酸化物高温超電導体が発見され、いわゆる高温超電導はその発見後20周年を迎え、これまでの研究開発の経緯・成果・意義と今後の見通しに関する議論が再び活発に行われています。

超電導体は、「電気抵抗がゼロ」で損失なく電流が流れ、「強い磁界」を発生し、「磁界を排除する」物質で、いわゆる高温超電導体では、この超電導になる温度が金属系低温超電導体に比べ大幅に高く、実用に際し、より有利になります。

希土類あるいはY(イットリウム)系、Bi(ビスマス)系銅酸化物(日本人が1988年に発見)が実用化につながる物質とされ、酸化物ではない転移温度の高い金属系超電導物質であるMgB<sub>2</sub>(二ホウ化マグネシウム、日本人が2001年に発見)の研究開発も進んでいます。しかし、これらの材料を超電導状態にするには、極低温に冷却する必要があります。そこで、更に転移温度の高い高温超電導材の可能性が注目され始めたところです。

酸化物超電導体は、硬い、脆い、加工しにくい、線材化しにくい、結晶に異方性がある(二次元的)、空孔を含むなどの課題がありましたが、研究開発がどんどん進み、応用機器が試作される段階に至るまで、それぞれの課題が克服されつつあります。

## 超電導バルク体

金属系低温超電導体では実現できなかった酸化物超電導バルク体は、希土類系溶融体やビスマス系焼結体が開発され、超電導特性が着実に向上してきました。現在までの主な課題は、電流密度の向上の他、大型化、均質化、高強度化です。試料サイズでは、種結晶を用いた溶融法の研究

をベースに、接合方法の改良や複数の種結晶の適用も含め、直径10cm以上の大型化が進み、また、組成、熱処理制御技術の向上で試料の均質化が図られています。バルク体表面での発生磁界の目標は3~5T(テスラ)で、低温での小型バルクではそれに近い値が得られています。現在、Y系から後年開発され、より超電導特性の優れたSm(サマリウム)系やGd(ガドリニウム)系、Dy(ディスプロシウム)系希土類元素によるバルク体の研究にシフトしています。

最新の成果として、財団法人国際超電導産業技術研究センター(ISTEC)らでは世界最大級となる直径140mm超の大型Gd系バルク超電導体の試作に成功しました。65Kで3.7T、77Kで2.3Tの良好な捕捉磁場(4Tの磁場中で冷却)が得られており、バルク体が発生する磁場は、表面からの距離が離れるにつれて小さくなりますが、大型のバルク体ではその減衰が小さいことが特長です。そのため、バルク体を冷凍機内部に入れた場合でも、冷凍機表面で強力な磁力が得られるなど、実用上、非常に大きなメリットがあります。(図1)

大型化の可能性を示す最近の成果(鉄道総研、芝浦工大、ISTEC)では、溶融法での熱処理時に使用する支持基板を工夫することで、より均質なバルク体を得られることがわかりました。つまり、バルク成形体と基板の間に支持材と



図1 大型バルク体 直径140mm 厚さ20mm(左)  
従来のバルク体 直径46mm(右)  
(出典 ISTEC)

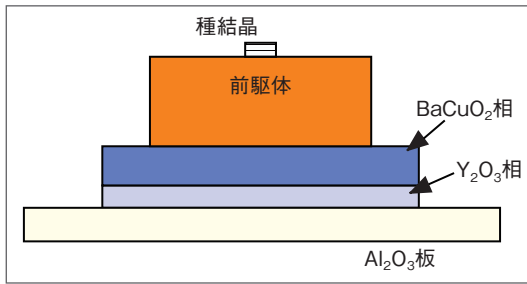


図2 熱処理時のバルク前駆体と基板の構成  
(鉄道総研ら)

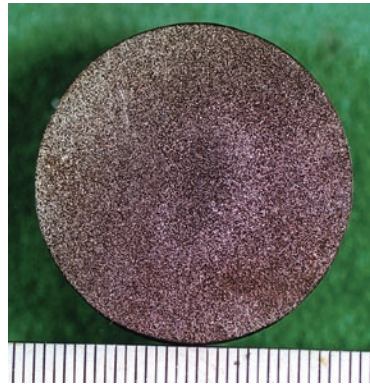


図3 超電導バルク体底面の外観  
(鉄道総研ら)

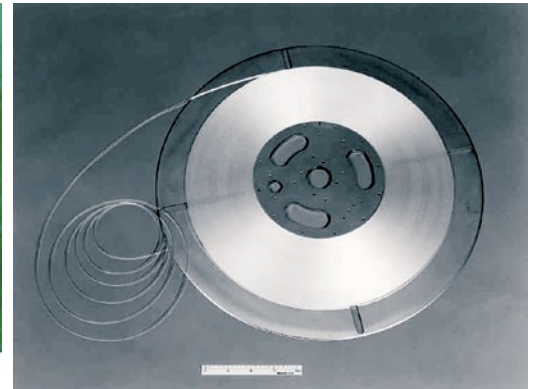


図4 1500mのビスマス高温超電導線  
(加圧焼成技術により2006年2月に201Aを達成)  
(出典 住友電工ホームページ)

してBaCuO<sub>2</sub>粉末、その下にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を敷いて結晶成長させると、バルク体底部で支持材基板との反応が大幅に抑制され、マクロクラックの導入を大幅に抑制でき、バルク超電導体の底面でも対称性の高い捕捉磁界分布が得られました。(図2, 3)

応用機器では、バルク体の強度、熱伝導率や熱膨張率が重要になります。バルク体は脆いので、高磁界中や振動下で使用するには、補強が必要になり、例えば、熱処理前の組成で銀添加する方法、熱処理後に金属リングや樹脂による補強を加える方法が開発されてきています。今後の実用化を見据えると、材料の組織改善をして信頼性の向上、コスト低減を図り、欠陥(ボイドやクラック)のできるだけ少ない、材料本来の特性を向上させる必要があります。

### ビスマス系線材

1988年、日本人が発見したビスマス系超電導体は、線材応用の代表格であり、より高い110K前後の超電導転移温度を有し、使用温度が20K程度の低温から液体窒素温度77Kでの応用が期待できる材料です。

この物質はBi, Sr, Ca, Cu, Oという、5つの元素が複雑な構造をなし、化学的に安定する条件に限られた合成の難しい材料で、結晶の二次元性が高く、結晶相互の結合が強く、電流が流れやすい材料です。Y系に比べると、高温、高磁界中での臨界電流密度が小さく、77K程度の高温・高磁界での応用が制限されますが、温度や磁界の条件によっては十分応用を満たす特性を持っています。長尺線材の代表はBi, Sr, Ca, Cuの比が、2:2:2:3 (Bi2223)、または2:2:1:2 (Bi2212)の銀シース線材です。電流密度の向上の他には、長尺化、均質化、高強度化などの課題があります。

Bi2223系の典型的な作り方はパウダー・イン・チューブ法といい、所定の比に混合した原料粉の入った銀や銀合金のパイプを繰り返し引き延ばし、固相法による熱処理を経ることで、幅4mm、厚さ0.3mm、長さ1kmを越える線材が開発されています。そこでは、超電導体を非常に細いフィラメントにし、銀の中に多数埋め込んだ多芯構造を

採用しています。発見当初は、純度は低く、異なる物質が含まれ、密度も改善の余地がありましたが、その後、添加物や粉末原料の工夫、熱処理条件の最適化で、材料組織が大幅に改善されました。形状は丸や角でなく、テープ形状であることが特徴で、線材の臨界電流は77Kで100Aを越え、200A前後に到達しています。(図4)一方、Bi2212系ではより高い臨界電流を持つ数百メートルの線材が試作されており、極低温・高磁界用途では適用されつつあります。

実用上重要な特性を挙げると、まず超電導線材に力が加わると、臨界電流密度などの諸特性が劣化しますので、機械的強度の高い線材が望まれます。銀合金シース線材の開発で、100MPa以上の引張り応力が加わっても、臨界電流密度が低下しない線材が得られ、その結果、PVF(ポリビニルフォルマール)で絶縁被覆する技術が可能となってきています。

交流応用機器の場合、交流損失が要求仕様の重要項目となります。この損失は交流応用では避けられないもので、ヒステリシス損失、結合損失、母材の渦電流損失からなり、多芯化、素線への絶縁バリア材の導入や母材の高抵抗化、さらにテープ幅を狭くするなどによる損失低減が示されていますが、実際には線材や素線の不均質により、予測されるよりも交流損失が大きくなっており、低損失化線材の開発が続いています。

コストは、価格/性能比「円/kAm」で表現され、米国エネルギー省の目標は10USドル/kAmであり、この値に少しでも近づけることが課題です。

### 次世代線材

現在、長尺化、高性能化の両面から世界的に研究開発が精力的に行われているのが次世代線材(リチウム系が主体)で、今後の応用機器開発が期待され、低コスト、磁場中高特性、高強度、低交流損失などの多くの特徴が示されています。

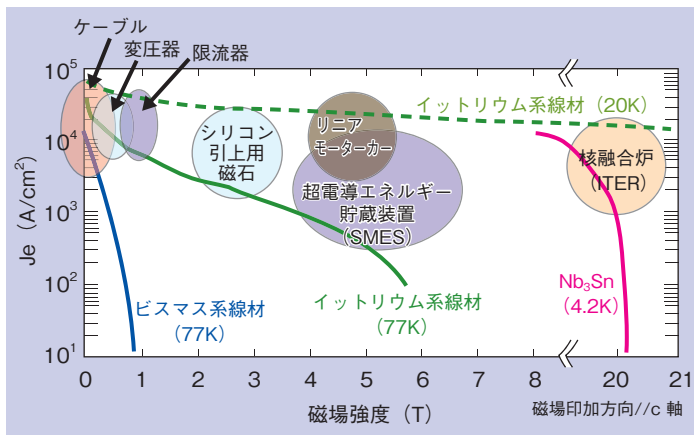


図5 機器応用に向けたYBCO線材とBi系線材の磁場特性の比較  
(出典 ISTECホームページ)

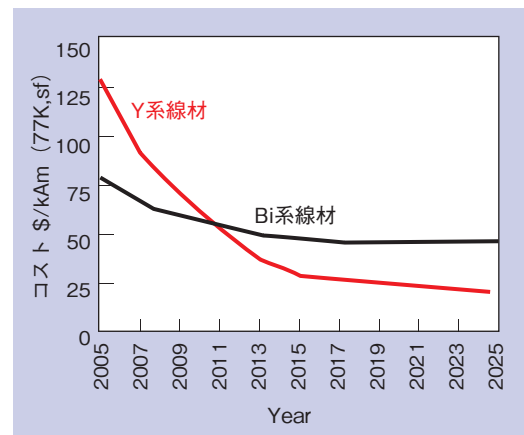


図6 米国エネルギー省の資料に基づく  
Y系線材とBi系線材のコスト予測  
(出典 ISTECホームページ)

これは、厚さの薄いテープ状の材料で、Y系は高温・高磁界での特性が高いですが、粒界の結合が弱く、結晶の配向制御が必要で、金属テープ層、中間層、Y系結晶層の3層以上での構成が提案されています。製法には大きく分けて二つあり、Ni、Agなどの圧延集合組織を利用する基材配向型やSUS、ハステロイなどの耐熱性合金を使う中間層配向型があります。そして、超電導層は、物理的・化学的蒸着による気相からの成膜や溶液塗布法で形成します。また、液相法も試みられています。次世代線材には、高臨界電流(密度)化、長尺化、低コスト化が求められています。77Kおよび磁界中で $10^6 \text{ A/cm}^2$ 以上の臨界電流密度を有する線材もあり、製造速度の向上も進んでいます。原材料コストが比較的安いこともあり、銀を使用しているBi系を越える線材に育つ可能性があり、関係者はこの材料を「次世代線材」と呼んでいます。(図5、6)

NEDOのプロジェクト(「超電導応用基盤技術研究開発」平成15年度～平成19年度)では最近、長尺・高臨界電流のイットリウム系線材の開発に成功し、超電導機器に応用する際の目安である線材開発指標(臨界電流(Ic)と線材の長さ(L)を掛け合わせた値)において、従来の世界記録を大幅に更新する、 $51,940 \text{ A}\cdot\text{m}$ を、さらに、 $112,166 \text{ A}\cdot\text{m}$ (長さ368m、臨界電流304.8A)を達成しました。また、米国でも、これらと拮抗する特性( $102,935 \text{ A}\cdot\text{m}$ )の線材が開発されています。Y系線材の磁場特性が従来のBi系超電導線より格段に優れ、機器応用からY系線材が求められていることがわかります。また、2010年付近でコストが逆転し、Y系線材が安価になると予測されてもいます。また、最新の成果として、イットリウム系超電導コイルの交流損失低減技術を開発・実証したという報道がありました。

### まとめ：高温超電導の将来へ向けて

経済産業省では、2020年から2030年までを見越した技

術開発ロードマップと社会像を24分野からまとめました。技術戦略マップは、新産業を創造していくために必要な技術目標や製品・サービスの需要を創造するための方策を示したもので、今後、研究開発マネジメントに活用するとともに、幅広く産学官に提供し、我が国の研究開発の推進と、異分野・異業種の連携、技術の融合を促進するべく活用するとしています。超電導技術分野もその一つです。

そこでは、「京都市定書発効に伴う温暖化緩和策の一環としての省エネルギー技術の開発・導入等も喫緊の課題となっており、超電導技術を早期に実用化することによって、環境負荷の低減と資源の有効な利用という2つの目的を効率的かつ実効的に達成し、多様な分野におけるエネルギーの効率的利用に資すること等が期待され」、また「21世紀における良好な環境の維持と我が国経済の持続的成長とを両立」するとしています。

近い将来において超電導技術を適用した機器の実現が期待される分野は、①エネルギー・電力分野(電力ケーブル、限流器、変圧器、発電機、フライホイール、SMES(超電導電力貯蔵装置)等)、②産業・輸送分野(船用モータ、磁気浮上式鉄道用マグネット、半導体引上装置、磁気分離装置等)、③診断・医療分野(MRI、NMR、MCG(心磁計)、MEG(脳磁計)、質量分析器等)、④情報・通信分野(ルータ・スイッチ、SFQコンピュータ、バンドパスフィルタ、ADコンバータ等)の4分野に大きく分けられます。鉄道関連である産業・輸送応用のメリットは、新機能の創出、装置の小型軽量化、高速化、高信頼性化、高度生産性、CO<sub>2</sub>削減などです。

このように、超電導技術は省エネルギー化が可能な重要技術の一つであり、その基盤となる材料の研究開発が今後とも重要であることはいうまでもなく、長期的な技術戦略の策定と社会との合意の上に、着実に発展していくことを望みます。[RRR]