

# 先進超伝導線材の開発と展望

熊倉 浩 明\*

## 1. はじめに

先の東日本大震災においては東京電力福島原子力発電所の事故により、東京電力管内の電力供給不足が深刻となった。他電力会社からの電力支援にも限界があり、管内の多くの地域において節電を強いられるなど、日本の電力供給システムは意外な脆さを内包していることが明らかとなった。そこで、もし外国から電力の供給を受けることが可能になると、このような電力需給問題も大幅に緩和されることが期待される。国を越えて電力を供給しようとする計画としては、元三洋電機社長の桑野幸徳氏の提唱した GENESIS (Global Energy Network Equipped with Solar Cells and International Superconducting Grids) 計画があり<sup>(1)</sup>、最近では、日本学術会議が提唱しているサハラソーラーブリーダー計画がある<sup>(2)</sup>。これはサハラ砂漠のゴミの少ない砂(二酸化ケイ素)を高純度シリコンに変え、これで太陽電池をつくり、ここで得られる電力を使ってさらにシリコンを生産して太陽電池を製造し、太陽光発電を増殖させようとするものである。得られた豊富な電力は直流超伝導送電によって遠方の電力需要の大きな地域に運ばれる。この計画に対しては、夢物語に近いととらえる向きも多いと思われるが、科学的には十分な可能性があると考えられている。

このような超伝導送電を実現させる重要なカギの一つが高性能な超伝導線材の開発である。超伝導送電に用いる超伝導材料としては、液体窒素で冷却が可能な高温酸化物超伝導体が第一に考えられる。 $T_c$ が77 K(一気圧における液体窒素の沸点)を超える一連の高温酸化物超伝導体については、発見以来数多くの研究者が線材化に取り組んできたが、最近になってようやく高性能な長尺線材が得られるようになり、実用化が真剣に議論されるようになってきた。実用化の観点から有望な高温酸化物超伝導体は、ビスマス系酸化物とイットリウム系酸化物である。一方2001年に日本で発見された $MgB_2$ は、金属系の超伝導材料であるにも関わらず $T_c$ が約

40 Kと金属系超伝導材料としては非常に高いので、線材化の研究が盛んになされている。 $MgB_2$ は20 K近傍の温度で使用可能と考えられており、沸点が20 Kの液体水素を冷媒とした送電ケーブルの提案もなされている<sup>(3)(4)</sup>。

このような送電ケーブルの他にも、各種モータや発電機、変圧器など、電力分野に貢献できる超伝導機器は決して少なくないと考えられる。本稿では以上の観点に立ち、ビスマス系超伝導体、イットリウム系超伝導体、 $MgB_2$ 超伝導体の三つの超伝導体の最近の線材化研究について概観し、今後の課題を考察してみたい。

## 2. ビスマス系超伝導線材

高温酸化物超伝導体においては、結晶の方位がランダムな多結晶体では結晶粒同士の結合が弱いという、いわゆる弱結合の問題があり、これを避けるためには、結晶粒の方位を揃えてやること(配向化)が必要となる。この配向化によって結晶粒間の結合性が大幅に改善され、大きな超伝導電流を流せるようになる。ビスマス系酸化物超伝導体には $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (Bi-2212)と $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (Bi-2223)とがあり、線材化法としては、図1に示したように、どちらも原料粉末を金属管に充填して加工・熱処理を行うパウダー・イン・チューブ(PIT)法が最も一般的である。金属管としては銀が用いられているが、これは酸素が銀を通過できること、ならびに銀とビスマス系酸化物がほとんど反応しないためである。

ビスマス系酸化物超伝導体は異方性(二次元性)が強く、板状に結晶成長するために、結晶粒の配向化(c軸配向化)が比較的容易である。しかしながら配向化の手法はBi-2212とBi-2223では異なっており、Bi-2212線材においては、熱処理時において温度をBi-2212の融点の少し上まで上げ、その後ゆっくりと冷却をする、いわゆる部分熔融—徐冷熱処理が適用される<sup>(5)</sup>。一方のBi-2223では部分熔融—徐冷熱処理が適用できず、圧延加工と熱処理を組み合わせることにより配向させている<sup>(6)</sup>。通常は、図1に示すように最初の熱処理

\* 独立行政法人 物質・材料研究機構強磁場ステーション；ステーション長(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) Development and Prospect of Advanced Superconducting Tapes and Wires; Hiroaki Kumakura (High Magnetic Field Station, National Institute for Materials Science, Tsukuba)  
Keywords: powder-in-tube (PIT) method, ion beam assisted deposition, microstructure, grain orientation, transition temperature, upper critical field, critical current density, power cable  
2011年11月28日受理

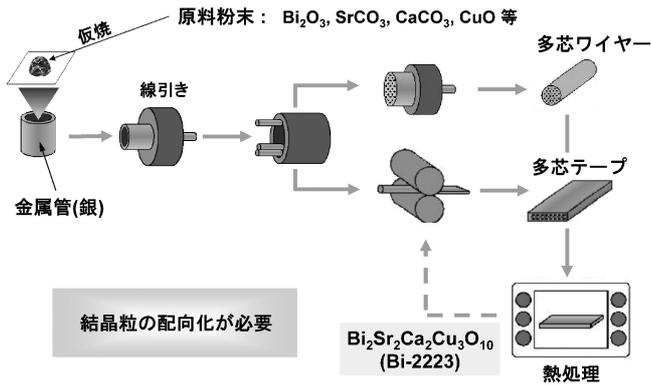


図1 ビスマス系酸化物超伝導体の線材化法．パウダー・イン・チューブ(PIT)法と呼ばれる．

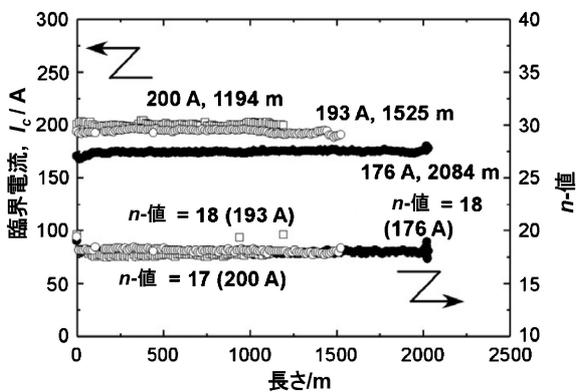


図2 km級Bi-2223線材の超伝導電流分布<sup>(7)</sup>．図には電流-電圧曲線を  $V=kI^n$  と近似した場合の  $n$  ( $n$  値) も示す．

の後、さらに圧延を行って二次熱処理を行っている。このようにBi-2223線材では溶融法が適用できないために、Bi-2223線材における超伝導体の充填率はBi-2212線材に比べてかなり低かったが、その後加圧熱処理法が開発されてほぼ100%の充填率が得られるようになり、優れた臨界電流特性を有する線材が得られるようになった<sup>(7)</sup>。

このようにして、最近ではBi-2223, Bi-2212共に1 kmを越える線材が作製されるようになっており、これらの線材を使った様々な機器への応用研究も開始されている。図2には、1 kmを越えるBi-2223テープの77 K、自己磁界中における $I_c$ ならびに、電流-電圧曲線を  $V=kI^n$  と近似した場合の  $n$  ( $n$  値) の分布を示す<sup>(8)</sup>。 $I_c$ ならびに  $n$  値はほぼ一定であり、均一性の優れたテープが作製されていることがわかる。このようにして作製したビスマス系線材は、 $\sim 20$  K以下の低温ではその高い上部臨界磁界  $H_{c2}$  (あるいは不可逆臨界  $H_{irr}$ ) を反映して、30 T以上の極めて高い磁界まで  $J_c$  の低下がほとんどなく、金属系の線材を大幅に凌ぐ優れた特性を示す。

一方さらに温度が上がると、ビスマス系線材では磁界中の  $J_c$  が急激に低下するという難点がある。これはビスマス系酸化物の強い異方性と関係している。しかしながら磁界が十分に低い場合は、液体窒素温度(77 K)でも相当大きな超伝導

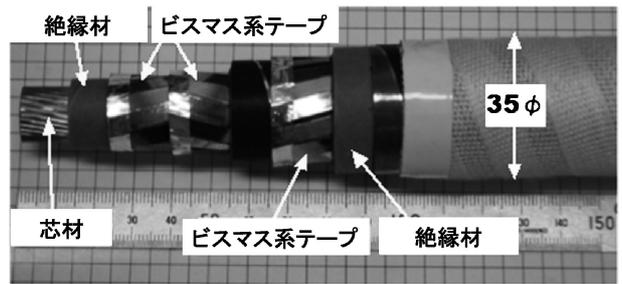


図3 Bi-2223線材を用いた200 m級直流超伝導ケーブルの構造<sup>(10)</sup>。(中部大学 山口作太郎氏の厚意による)

電流が流れるために、磁界の影響の少ない送電ケーブルなどの応用が有望と考えられ、すでにプロトタイプが試作されて送電試験が行われている。このような超伝導送電においては、通常の交流送電では送電におけるエネルギーロスが従来の送電の1/4、直流の送電ではエネルギーロスが約1/40に低減させることができると試算されている<sup>(9)</sup>。また、送電電力も従来の同一直径の銅ケーブルに比べて5倍から10倍の送電が可能になる。このように、特に直流送電においてエネルギーロスを大幅に低減できるので、長距離超伝導送電においては直流送電が有望であると考えられている。図3には中部大学がBi-2223線材を用いて開発した200 m級の直流送電ケーブルのカットモデルを示した<sup>(10)</sup>。またBi-2223線材を使用した交流超伝導ケーブルは、米国、エネルギー省のオルバニー市の超伝導送電プロジェクトに使用され、実際の電力システムに組み入れて長期の運転に成功している。その他、Bi-2223線材を使ったモーターや変圧器などのプロトタイプが試作され、試験が行われている。一方、Bi-2212線材は4.2 Kなどの低温ではBi-2223線材よりも高い  $J_c$  を示すので、強磁界マグネットなどへの応用が考えられている。

### 3. イットリウム系超伝導線材

イットリウム系酸化物超伝導体  $REBa_2Cu_3O_y$  (RE-123, REは希土類元素)では、ビスマス系よりも二次元性がはるかに小さく、77 Kでの磁界中の  $J_c$  特性は、Bi-系酸化物よりも大幅に優れるという利点がある。しかしながら結晶粒間の大きな超伝導電流を得るためには、一軸配向(c軸配向)だけでは不十分であって二軸配向化が必要である<sup>(11)</sup>。このため、主に気相法を適用して金属基板テープ上にRE-123の厚膜を形成させる研究が進められており、これらは通常コーテッドコンダクタ(Coated Conductor)と呼ばれている。

RE-123を二軸配向化させる方法には二つあり、そのひとつはIBAD(Ion Beam Assisted Deposition)法と呼ばれる方法である<sup>(12)</sup>。この方法は、図4に示すようにハステロイなどの無配向金属基板テープ上に、 $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO)などの中間層を二軸配向させた状態で成膜させるのがポイントであり、二軸配向RE-123膜は、この配向した中間層の上にPulsed Laser Deposition(PLD)法などによってエピタキシ

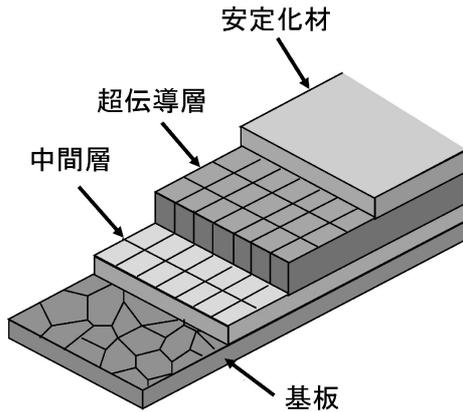


図4 IBAD法によるRE-123テープ(コーテッドコンダクタ)の基本構造。

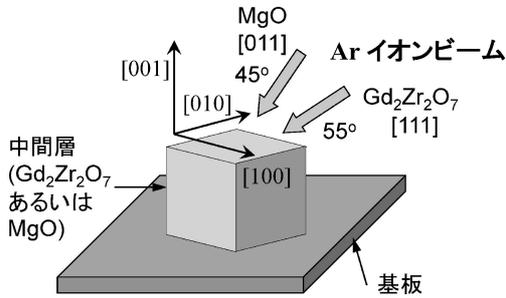


図5 IBAD法における中間層の二軸配向化のメカニズム。(アシスト Ar イオンビームと中間層の方位関係)

ャル成長させて得られる。もう一つの方法は金属の圧延集合組織を利用するもので、Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate (RABiTS)法と呼ばれる<sup>(13)</sup>。NiやNi合金などのテープを圧延して適当に熱処理すると二軸配向した結晶組織が得られる。この二軸配向基板上に中間層をエピタキシャル成長させ、さらにその上にIBAD法と同様にRE-123層を蒸着法で形成させる。以下では主にIBAD法について述べる。

図5にIBAD法における中間層の作製法を示す。無配向金属基板上にGZOやMgOをスパッタ法で蒸着させるが、その際にArアシストイオンビームを基板に対してGZOの場合は55度、MgOの場合は45度の角度で照射すると、GZOの[111]方向あるいはMgOの[011]方向がイオンビームに平行、[100]方向が基板に平行となる状態で蒸着され、GZOやMgOの二軸配向化が達成される。最近ではMgOを使う場合が多いが、これはGZOでは配向化組織を得るためには膜厚が1 $\mu\text{m}$ 必要なのに対して、MgOでは1nm程度の厚さで十分であり、その結果MgO中間層の形成速度がGZOに比べて100倍程度早くなるためである。

このIBAD-PLD法では、これまで中間層ならびにRE-123層の生成速度が遅いという難点があったが、最近では大出力レーザーの適用や、図6に示すような、中間層、RE-123層ともにReel-to-Reel方式を採用して繰り返して蒸着

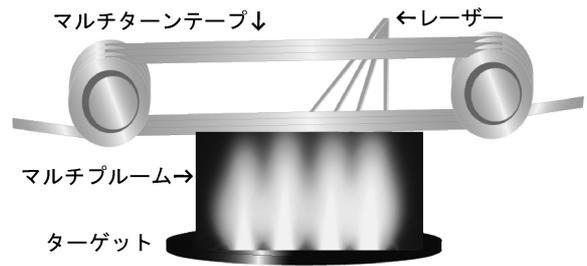


図6 Reel-to-Reel法による中間層ならびにRE-123超伝導層の生成<sup>(14)</sup>。(超電導工学研究所の厚意による)

を行う方法<sup>(14)</sup>によって成膜速度が向上してきており、長尺テープも試作されつつある。ごく最近では、IBAD-PLD法で800m級のGd-123長尺テープが作製されており、臨界電流 $I_c$ も570Aと高い値が得られている<sup>(15)</sup>。また、このIBAD法による中間層の上に、更に $\text{CeO}_2$ 膜をPLD法で蒸着すると(キャップ層)、中間層の配向度よりもさらに配向性の優れた $\text{CeO}_2$ 層が得られ(自己配向化)、この $\text{CeO}_2$ 層の上にRE-123層を形成すると高い配向性を持ったRE-123膜が得られて $J_c$ も向上することがわかっている<sup>(16)</sup>。

上述のPLD法では、大型の真空装置や大出力レーザーなどを使用するために、製造コストが高くなりがちである点は否めない。このPLD法によってRE-123層を形成させる方法に対して、より簡便な塗布法を適用する方法も研究されている。この方法は真空チャンバーが不用なため、大型化、工業化が容易でより安価に線材作製が可能である点に特長がある。具体的には、IBAD法などで中間層を形成させたハステロイ基板テープ上に、原料金属のトリフルオロ酢酸塩(Trifluoro Acetates (TFA 塩))などの金属有機酸塩を塗布し、熱処理を行うものである<sup>(17)</sup>。この方法はMetal Organic Deposition法(MOD法)と呼ばれている。最近ではこの方法によっても高い臨界電流特性を有する長尺テープが得られるようになってきている<sup>(18)</sup>。

コーテッドコンダクタの電力機器への応用研究もすでに始まっており、コーテッドコンダクタを用いた交流超伝導送電ケーブルが試作され、ビスマス系のところで述べたオルバニー市の超伝導送電プロジェクトに使用されて試験が行われた。

#### 4. $\text{MgB}_2$ 線材

$\text{MgB}_2$ は従来の金属系超伝導体に比べて $T_c$ が高いにも関わらず、高温酸化物超伝導体で問題となる結晶粒間の弱結合が存在しないと考えられ、このために簡便な線材化法が適用できて実用上有利である。また、原料の価格が低いことや比較的簡便な線材作製法が適用できるため、低コスト化が可能なこと、なども $\text{MgB}_2$ の利点である。 $\text{MgB}_2$ の線材化法に関しては、最近では上のビスマス系線材のところで述べたPIT法が主流である<sup>(19)</sup>。PIT法による $\text{MgB}_2$ 線材作製法には、大きく分けて二つの方法がある。その一つは、MgとB

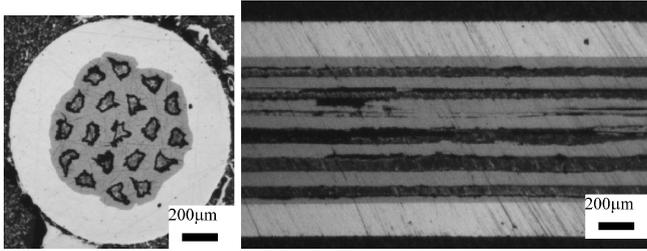


図7 Mg拡散法による19芯 MgB<sub>2</sub>線材<sup>(20)</sup>。(熱処理前の断面構造)

の混合粉末を金属管に詰めてテープやワイヤーに加工し、熱処理によって MgB<sub>2</sub> を生成する方法であり、これは *in-situ* 法と呼ばれる。もう一つは *ex-situ* 法と呼ばれるもので、直接 MgB<sub>2</sub> の化合物粉末を金属管に詰めて加工するものである。金属管としては、熱処理温度において、Mg や B と反応しない金属でなければならない。

また、Mg 粉末の代わりに金属管の中心に Mg 棒を配置し、Mg 棒と金属管との隙間に B 粉末を充填して線材に加工後、熱処理をする Mg 拡散法も試みられている<sup>(20)</sup>。図7には、この Mg 拡散法による熱処理前の19芯線材の断面を示す。Mg は六方晶で加工が難しいことが知られているが、図7のように Mg 芯が B 粉末で囲まれていると、Mg は破碎されることなく均一にフィラメント状に加工される。この線材を熱処理すると、Mg が B 層に拡散して B と反応し、MgB<sub>2</sub> が生成される。このようにして得られた MgB<sub>2</sub> 層は PIT 法よりも充填率が高いために、後に示すように PIT 法に比べてはるかに高い  $J_c$  が得られる。ただし、拡散法では熱処理後に Mg コアに大きなポイド(カーケンドールポイド)が形成される、という難点もある。

PIT 法や Mg 拡散法においては、様々な不純物添加が試みられている。最もよく知られた不純物は SiC であり、SiC 添加によって MgB<sub>2</sub> の B サイトの C 置換が起こって  $H_{c2}$  が向上するので、これによって高磁界での  $J_c$  特性も上昇する<sup>(21)</sup>。同様な効果は炭化水素や炭水化物、カーボンナノチューブやフラーレンなどの炭素の添加によっても得られている。図8には、代表的な PIT 法 MgB<sub>2</sub> 線材の、4.2 K ならびに 20 K における  $J_c$ - $H$  特性を、Nb-Ti および Nb<sub>3</sub>Sn 実用線材、メカニカルアロイング法による PIT 線材<sup>(22)</sup>、拡散法による線材<sup>(20)</sup>、ならびに PLD 法による MgB<sub>2</sub> 薄膜<sup>(23)</sup> の特性と比較して示す。PIT 法テープにおいては、20 K において 2 T の磁界中で実用レベルの目安とされる  $10^5$  A/cm<sup>2</sup> が得られており、比較的低い磁界での応用は現状の  $J_c$  レベルでも可能であると考えられるが、 $J_c$  は磁界と共に急激に低下する。一方 4.2 K では、10 T で  $3 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> 程度であり、実用レベルよりもまだかなり低い。

PIT 法による線材の  $J_c$  が低い原因の一つは、MgB<sub>2</sub> コアの充填率が50%程度とかなり低く、MgB<sub>2</sub> 結晶粒のつながり(電流を流すための有効断面積, connectivity)が十分ではないことが挙げられる。Connectivity は MgB<sub>2</sub> の充填率に大き

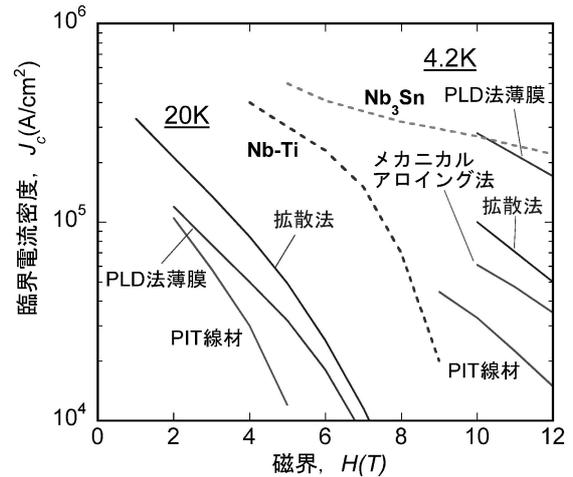


図8 各種の MgB<sub>2</sub> 線材の 4.2 K ならびに 20 K における  $J_c$ - $H$  特性。比較のために、Nb-Ti ならびに Nb<sub>3</sub>Sn 実用線材、PLD 法 MgB<sub>2</sub> 薄膜のデータも示す。

く依存するが、線材における MgB<sub>2</sub> の充填率を向上させる方法として、前述したボロン粉末層に層の外から Mg を拡散によって供給する Mg 拡散法があり、図8に示したように PIT 法に比べてはるかに高い  $J_c$  が得られる。一方、PLD 法薄膜では高い充填率によって拡散法線材以上の  $J_c$  が得られ、またメカニカルアロイング法を適用すると微細な MgB<sub>2</sub> 組織が得られて通常の PIT 法線材よりもかなり高い  $J_c$  が得られている。

MgB<sub>2</sub> 線材の電力分野への応用としては、液体水素冷却の送電ケーブルが考えられる<sup>(3)(4)</sup>。液体水素を冷却に使う送電ケーブルでは、電力と液体水素の両方を同時に送れるという利点がある。また 20 K における MgB<sub>2</sub> 線材の  $H_{c2}$  (20 K) は  $\sim 11$  T であり、これは現在最も広く使用されている Nb-Ti 実用線材の 4.2 K における  $H_{c2}$  に匹敵する値である。このことは、現在 4.2 K で実用されている Nb-Ti 線材を MgB<sub>2</sub> 線材で置き換え、20 K で運転できる可能性があることを示している<sup>(19)</sup>。その一つが冷凍機冷却による MRI システムであり、すでにプロトタイプの実験もおこなわれている。

## 5. 今後の課題

以上三つの有望な超伝導線材について概観してきたが、現状ではまだ課題も多い。ビスマス系酸化物線材では  $J_c$  特性の向上が最も重要である。現在得られている線材の超伝導ファイラメントを評価すると、局所的には現在の  $J_c$  の約10倍の値が得られており、ビスマス系酸化物の潜在能力は十分に高いことがわかる。検討課題としては、結晶粒の配向性の改善や不純物(非超伝導相)の低減、磁束線ピン止めセンターの導入、などがあげられる。また、一般に酸化物線材は作製プロセスが複雑でコストが高くなりがちであり、コストの低減が非常に重要である。このためには、線材製造工程の合理化な

