高温超電導材料 IV

—希土類系酸化物高温超電導線材—

和泉 輝郎^{*,†}, 吉積 正晃^{*}

High-temperature Superconducting Materials IV

—Coated Conductors—

Teruo IZUMI^{*,†} and Masateru YOSHIZUMI^{*}

Synopsis: As the 4th lecture of the series on high-temperature superconducting materials, this article provides an overview of REBa₂Cu₃O_x (RE: Y and rare earth) wires (so-called coated conductors) from the fabrication process to future prospects. Development of coated conductors has progressed rapidly in the last decade and the properties of coated conductors are approaching the market requirements for practical superconducting devices such as power cables, transformers, SMES and rotating machinery. Several vendors have started to sell coated conductors. The fabrication processes of coated conductors and their properties are briefly reviewed so that non-specialists can understand coated conductors during their use in designing HTSC devices. The future prospects of coated conductors for practical applications are discussed as well.

Keywords: coated conductor, processing, pinning, AC loss reduction, application

1. はじめに

超電導体の応用形態はバルク、ウェハー、線材と様々あるが、線材応用は間口の広さ、産業及び社会に与えるインパクトの大きさから実用化への期待は大きく、YBa₂Cu₃O_x (YBCO) に代表される希土類系酸化物高温超電導体を用いた線材 (以下、Y 系線材) の実用化に向けた開発にも多くの努力が注がれてきた。YBCO の発見自体は Bi 系材料に先んじたものの、従来線材技術に類似の PIT (Powder in Tube) 法により線材化に成功した Bi 系とは異なり、YBCO 系材料は結晶粒の三次元配向を必要とするため、実用レベルの線材化への技術課題克服には多くの時間と努力を必要とした。Y 系線材は、大別して金属基板 (50~100 μm 厚)、中間層 (0.3~数 μm 厚)、超電導層 (数 μm 厚)、安定化層 (数~数十 μm 厚) から成る多層構造のテープ線材であり、この層構造に由来して coated conductor、または Bi 系線材の次の世代の線材として second generation (2G) 線材とも呼ばれる。このため、材

料自体の特徴に加えてその構造にも起因する、次に挙げる4つのメリットが開発の主なモチベーションとなり、困難な技術課題にも関わらず開発が進められてきた。

- i) 銀の使用量が少なく、臨界電流が高いことから、単位臨界電流・単位長さ (A・m) 当たりのコストの大幅な低減が見込める。
- ii) 磁場中臨界電流密度が高いことから、高磁場応用が高温 (50~77 K) で可能である。
- iii) 金属基板の選択により、高機械強度が期待できる。
- iv) 線材作製後の細線化加工により交流損失の低減が可能である。

Y 系線材は現在、世界中で開発が進められており、研究機関毎に異なるプロセス及び材料が用いられているため、多様な構造・特徴を有する。激しい開発競争が続けられた結果、近年の開発の進展は著しく、複数の線材メーカーから Y 系線材が販売されるに至った。Y 系線材に関しては世界基準が確立されておらず (現在 TC90 にて標準化の作業中)、現状ではそれぞれ異なる規格の Y 系線材が販売されている。本稿では、このような現状を踏まえて Y 系線材の主な作製プロセスとそれらにより作製された線材の特性、特徴、今後の線材開発の見通しについて概説する。Y 系線材開発への指針を与えると共に、Y 系線材を用いた応用を考える際等に、使用する線材の特徴を理解する一助となれば幸いである。

Received July 13, 2012

^{*} (公財) 国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所
〒135-0062 東京都江東区東雲 1-10-13
Superconductivity Research Laboratory, International
Superconductivity Technology Center, 10-13, Shinonome 1-chome,
Koto-ku, Tokyo 135-0062, Japan
[†] E-mail: izumi@istec.or.jp

2. 線材作製プロセス

Y 系線材は層状構造を採っており、研究機関により、各層の材料とその成膜プロセスも様々である。全てを紹介することはできないので、ここでは、長尺 (>100 m)・高特性 (臨界電流 >100 A/cm 幅@77 K、自己磁場) 線材が作製されるに至っている代表的なプロセスのみを取り上げ、線材の特性・特徴に大きな影響を及ぼす結晶粒の高配向化技術、超電導層の成膜プロセスの2つの分類で作製プロセスを解説する。

2.1 結晶粒高配向化

YBCO は臨界電流密度 (J_c) の結晶粒界面角度依存性が大きく、僅かな粒界面角度のズレでも J_c が大きく低下する¹⁾。このため、高特性化のためには高度の全軸結晶粒配向を必要とする。超電導層に全軸結晶粒配向を与える起源として金属基板を用いる方法と中間層を用いる方法とがある。

金属基板を用いる方法は、Ni、Cu、Ag 等の金属基板を冷間圧延して歪みを与え、高温熱処理により歪みが解放される際に全軸配向結晶粒が晶出することを利用する RABiTS™ (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) 法に代表される²⁾。この方法は大量生産が容易であるため低コストではあるものの、低機械強度・基板の磁性に伴う大きな交流損失・粗大結晶粒という課題がある。このため、この手法を用いて作製された Y 系線材は、電力ケーブルや電流リードなどの高機械強度を必要としない応用への適用を指向している。一方で、合金化、貼り合わせなどによる磁性抑制・強度向上にも取り組み、風力発電用発電機への展開も検討されている。

一方、中間層として全軸配向結晶粒を成膜する代表的な手法は IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) であり、材料により決まった角度から成膜面にイオンビームを照射しながら成膜を行う、特殊な気相法成膜プロセスである³⁾。この時、特定の方位を有する粒子以外はイオンビームによりスパッタリング、除去され、残った結晶が高結晶粒配向膜となる。この方法は従来用いられていた YSZ、 $Gd_2Zr_2O_7$ などの材料では、高結晶粒配向に必要な膜厚が 1~2 μm と厚く、数時間の成膜時間を必要としていたが、数 nm 厚、1~2 分の成膜で高配向組織が得られる MgO などの材料が見出されて高速化し⁴⁾、広く利用されるようになった。

上記の手法を用いて得られる結晶粒面内配向度は配向層の $\Delta\phi$ で 5~8 度程度であり、高い超電導特性を得るにはより高い結晶粒配向が望ましい。そこで、更に結晶粒配向度を改善するため、自己配向現象が利用されている。これは、IBAD 層の上部に気相法により成膜された MgO 、 CeO_2 などの材料で見られる現象で、膜厚の増加に伴い結晶粒配向が改善されるというものである⁵⁾。Fig. 1 は自己配向現象を示した CeO_2 膜の断面 TEM 像である。主配向軸に対し、ズレ角が小さい粒子が膜上部に行くに従い大き

Fig. 1 Cross-sectional TEM image of the $CeO_2/Gd_2Zr_2O_7$ buffered substrate.

く成長し、ズレ角が大きい粒子が小さくなって消えていく様子を示している。結果として、YBCO が成長する直下の面 (中間層の最上層) は配向度が向上した粒子により占められる。この技術はズレ角の大きい粒子を徐々に小さくして消していくため、結晶粒の小さい IBAD 法を用いた膜の場合にのみ有効であり、配向層の時点で既に粗大な結晶粒である RABiTS™ 法由来の膜では効果が無い。従って、RABiTS™ 法由来の Y 系線材に比べて IBAD 法由来の線材は高い特性が得られやすい特徴を有している。

2.2 超電導層成膜プロセス

前項で紹介した技術を用いて結晶粒配向を制御した層に、金属基板などからの元素拡散を防止する層、超電導層との格子ミスマッチを調整する層などを必要に応じて適宜、適切な場所に挿入してでき上がった中間層の上に、超電導層が成膜される。超電導層成膜プロセスには、真空中で気化させた材料を基板上に堆積、超電導体として結晶成長させる気相法と、液体原料を塗布・焼成して結晶成長させる化学液相法とがある。

気相法には、原料を気化させる方法により多数のプロセスがあるが、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、RCE (Reactive Co-evaporation) 法を用いたプロセスが高特性長尺線材の作製に成功している。PLD 法はレーザー、特にエキシマレーザーをターゲットに照射し、気化させた原材料を対向する基板上に堆積、結晶成長させる方法であり、超電導材料のみならず、高品質薄膜の作製に広く用いられている。YBCO 系超電導材料においても、高特性が得られることから、YBCO 線材開発の主要プロセスであったが、エキシマレーザーが高価であること、成膜速度=製造速度が後述する他の気相法プロセスに比べて遅いことから、高コストとなる。線材作製の指標となる、臨界電流 (I_c) × 線材単長 (L) 値において最高記録を有しているのは PLD 法により作製された線材であり⁶⁾、高特性線材の作製に利点がある一方、コストの削減と更なる特性向上によるコストパフォーマンスの向上が課題である。次に、CVD 法は、液

体あるいは固体の金属有機酸塩原料を加熱して気化、加熱された基板直上で噴霧し、化学反応を経由して YBCO 超電導層を形成させる手法である⁷⁾。原料供給速度を上げることが容易で、プロセスの高速化に利点がある一方、原料が高価であることと、化学反応の均一制御による厚膜化・高特性化が課題である。RCE 法は、上記 2つのプロセスとは異なり、Y、Ba、Cu のそれぞれを独立したソースから基板へと供給する。原料ターゲットには酸化物ではなく金属を用い、基板上に所定の組成になるよう堆積させた後、酸化させることで高密度前駆体薄膜を形成、最後に YBCO 結晶成長させて YBCO 薄膜を得る。この 1~2 年で韓国のグループにより急速に開発が進んだプロセスであり、高速・低コストでの線材作製が可能で、PLD に近い高特性、長尺線材の報告もあるものの⁸⁾、携わる研究機関が少ないため、結晶成長メカニズムなどの基礎研究が遅れており、安定して長尺線材を作るには解明すべき点も多い。

化学液相法においては、TFA-MOD (Trifluoro Acetate-Metal Organic Deposition) 法を用いて長尺線材の開発が進められている⁹⁾。この方法では、TFA 金属塩を溶かした原料溶液を基板に塗布し、熱分解により有機分を除去して弗化物と酸化物から成る前駆体を形成する。次に水蒸気を含む雰囲気中で高温熱処理することにより弗化物が水蒸気と反応して HF ガスを排出、酸化物となると共に YBCO を形成する。気相法と比べると、高真空装置を必要とせず、材料収率も高いことから、低コストプロセスである一方、特性の面では気相法に利点がある。弗化物・酸化物の混合体である不均一前駆体から均一な YBCO 超電導体を形成させるプロセスであるため、テープの長手・幅及び膜の厚み方向での均一な反応制御が特性向上への課題である。

3. Y 系線材の超電導特性

高 I_c (= 高 $J_c \times$ 厚膜) 特性の実現には、下地のみならず、超電導層成膜時においても nm レベルの高度な微細組織制御が必要である。本節では、電流パスを阻害する異方粒子の抑制と、磁場中特性向上のための磁束ピン止め点の導入などの微細組織制御による超電導特性の向上技術について紹介する。

3.1 臨界電流特性向上

結晶粒の配向度を向上させることにより高 J_c 膜が得られるが、厚膜化に伴い、電流パスを阻害する異方粒子（主に a 軸配向 YBCO 粒子）が発生、成長して J_c 特性は低下する。気相法、特に成膜と YBCO 結晶成長が同時に起こる in-situ プロセス (PLD、CVD) においては成膜に伴う表面形状の変化が結晶成長表面の温度変化を引き起こし、異方粒子発生の原因となる。このため、膜厚が増すに従い成膜条件を調整するなどの対策が採られている。RCE、MOD などの成膜と YBCO 結晶成長が別々に行われる ex-situ プロセスにおいては、結晶成長界面遠方に存在する前

駆体からの核発生が厚膜化に伴う結晶成長プロセスの長時間化により起こりやすくなる。気相法成膜では、YBCO 層は Y:Ba:Cu=1:2:3 に近い組成の原料を利用しているが、MOD 法では、Y/Ba>1/2 の組成原料を用いる方が高い J_c 特性が得られる¹⁰⁾。MOD 法によっても、得られる超電導相粒子の組成は Y:Ba:Cu=1:2:3 であるため、成長速度が遅い場合には膜上部に余剰成分粒子が寄せ集められ、低特性化を引き起こす。

Fig. 2 に製造方法毎の $I_c \times L$ 記録の変遷を Bi 系線材のそれと共に示す。本稿で紹介できなかったものも含め、様々な I_c 向上技術、安定化技術を利用して長尺化が進められた結果、近年 $I_c \times L$ 値が急速に向上してきたことが見てとれる。現在では Bi 系線材を超える 40 万 Am に達する値が得られている⁹⁾。超電導機器の開発から導入、普及という実用化の段階を考えた時、導入レベルの超電導機器に使用可能な線材レベルに到達したと言える。今後は普及レベルを目指して、後述するコスト削減や更なる特性向上に注力していくことになる。

3.2 磁束ピン止め点の導入

モーター、マグネットなど、多くの超電導機器は磁場中で利用されるため、Y 系線材の磁場中特性の向上は重要である。Y 系線材は強い異方性を有し、磁場印加角度によって大きく I_c 、 J_c 特性が変化する。通常の Y 系線材は磁場が YBCO の ab 面に平行な場合 ($B//ab$) に I_c 、 J_c のピークを持ち、90° 回転した時、即ち YBCO の c 軸に平行な場合 ($B//c$) で min ($B//ab$ の数分の 1) をとる。実用上の制限値となる I_c (min) の向上が磁場特性改善の目的であり、磁束のピン止め点の導入が効果的な手法として知られている。これまで、非超電導相粒子の導入、イオン照射による超電導破壊により、人工ピン止め点の導入が試みられて来た。非超電導相粒子の導入は、PLD 法の場合はターゲット、MOD、CVD の場合は原料溶液に非超電導相粒子の原

Fig. 2 Improvement of $I_c \times L$ values of BSCCO wires fabricated using the PIT process and of YBCO wires derived from different processes (PLD, CVD, RCE, MOD).

材料を混ぜて成膜する手法が一般的に利用されている。超電導相への汚染が少なく、ピン止め効果の高い材料の探索が行われ、現在最も広く用いられている材料が BaZrO_3 (BZO) である。Fig. 3 に PLD 法 (Fig. 3a)、MOD 法 (Fig. 3b) により作製された BZO 導入 Y 系線材の断面 TEM 像を示す。BZO は in-situ 法により導入される場合は、Fig. 3a に見られるように直径 5 nm 程度の微細な棒状のナノロッドを形成するのに対し¹¹⁾、ex-situ 法により作製される場合は Fig. 3b の EDS マッピング (Zr) に見られるように直径 20~30 nm 程度の球状のナノドットを形成する¹²⁾。In-situ 成膜においては、YBCO と BZO が同時に成長するため、界面エネルギーを下げるべく、成長する BZO 微小粒子は既に存在する BZO の上に配列される結果、YBCO の c 軸方向に沿うナノロッドとなる。Ex-situ 成長では、BZO の原料が前駆体内に均一に分布しており、均一核発生、成長して YBCO に取り込まれるため、球状となる。これらのピン止め点により、磁場中特性は格段に向上し、77 K においてピン無しのものに比べて数倍のピン力 ($F_p = J_c \times B$) が得られている。ナノロッドは通常、YBCO の c 軸に平行に配列するため (Fig. 4a)、ピン止め効果にも $B//c$ に強い指向性を持つ。これによりナノロッド導入 Y 系線材は、 J_c の磁場印加角度依存性において YBCO が本来持っている $B//ab$ におけるピークと、ナノロッドによる $B//c$ の 2つのピークを持つ。一方で、ナノドットの場合は等方的なピンとして作用するため、磁場印加角度依存性を小さくする。

In-situ 法での成膜によっても、ナノドットを形成する RE_2O_3 添加、ターゲット構造の最適化や成膜条件制御によりナノロッドを短くするなどの手法で磁場印加角度依存性の抑制が図られている。また、超電導相の少なくとも一部に $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ などの RE-Ba 置換が発生する材料を用いることで、低 T_c 相である RE-Ba 高置換量領域を球状の磁場誘起型ピン止め点として利用する手法も開発されている。

最近のトピックとしては、 BaHfO_3 (BHO) が BZO 以上に有効なピン止め点として見出され、液体窒素温度での超

電導回転機実用化を見通す $I_c(\text{min}) > 200 \text{ A/cm 幅@65 K, 5 T}$ が達成された¹³⁾。また、BZO は低温ほど人工ピン止め点を導入してない膜に対する優位性を失うが、BHO は低温でも優位性を保持している。プロセスの種類及びその成膜条件によるピン形状、分布の制御や、新規ピン材料の探索が続いている。

4. 交流損失低減技術

送電ケーブルや変圧器など交流で超電導線材を使用する際には、線材にかかる磁場の向きが変動するため、線材内部に磁束が入り出すことに因る損失 (交流損失) が発生する。交流損失の抑制は、冷凍機負荷の低減に伴う超電導機器の効率向上とコスト削減につながるため、Y 系線材実用化の重要な課題の一つである。超電導機器の交流損失低減は、機器設計と線材開発の両方で進められており、本節では、交流損失の低減に繋がる線材作製プロセス技術開発動向について、後加工、岩熊効果の 2つを解説する。線材特性の向上による負荷率の低減によっても交流特性を低減することができるが、ここでは割愛させて頂く。

4.1 後加工

Y 系線材はテープ状の薄膜であるため、 $B//ab$ の磁束の移動距離に比べて $B//c$ の移動距離が圧倒的に大きく、交流損失は $B//c$ 成分が支配的となる。この場合、 $B//c$ の磁束の移動距離を下げる、即ち、線材幅を小さくすることで交流損失を抑制できる。線材幅と交流損失は正比例の関係にあり、線材幅を 1/5 にすれば交流損失も 1/5 になる。そこで、Y 系線材の層状構造を活かして線材をフィラメント状に分割する手法が試みられている。各フィラメント同士は互いに電氣的に絶縁でなければならないが、Y 系線材の場合、中間層が絶縁材料であることを利用し、線材に溝を掘るように加工して (スクライビング) いる。様々な方法でスクライビング加工が試みられているが、レーザー加工にエッチングを組み合わせた手法により、50 m 長線材を 5 mm 幅 5 分割 (フィラメント幅 = 800~900 μm) に加工し、線材の交流損失に相当する磁化損失を 1/5 に低減させることに成功している。一方で、低損失線材を用いても、コイル形状においては自動的に低損失が得られる訳ではない。このため、特殊な巻線技術が開発され、線材の分割数に相当する損失低減を確認している¹⁴⁾。実用上は、10~20 分割が求められているため、溝幅の削減 (加工により失われる超電導層部分を減らす)、線材均一性の向上が大きな課題となっている。フィラメント幅の減少により、より小さな欠陥でもフィラメント幅に占める欠陥サイズ比が大きくなるため、 I_c 特性や剥離強度に及ぼす影響が大きくなる。短尺では 5 mm 幅 20 分割の加工も成功しているものの¹⁴⁾、長尺線材ではまだ実現されていない。

マルチフィラメント構造による交流損失低減は、後加工によるものが主流ではあるが、超電導層の成膜時にマルチ

Fig. 3 Cross-sectional TEM images of (a) PLD derived YBCO+BZO and (b) MOD derived YGdBCO+BZO.

フィラメント構造を形成する技術の開発も行われている。MOD 法を用いた成膜時、インクジェットプリントにより原料溶液をマルチフィラメント状に塗布することで望みの形状を得る手法である¹⁵⁾。この方法は材料収率が高く、加工のコストも無いため、低コストでマルチフィラメント構造の実現が可能であるが、形成されたフィラメントの断面が矩形ではなく、丸まってしまうために膜厚分布が大きく、フィラメントあたりの超電導電流が大きく取れない問題がある。

4.2 岩熊効果

従来、交流損失の低減には、上述の通り線材サイズを後加工により変更するしかないと考えられてきたが、最近になって、交流損失を大幅に低減させる現象が発見された。この現象は発見者の名前を取って岩熊効果と呼ばれる、Y 系線材特有の現象であり、低温・高磁場で Fig. 4 のように磁化ヒステリシスループが大きく潰れる現象である¹⁶⁾。この現象は発見されて日が浅く、発生メカニズムなど詳細は明らかになってはいないが、印加された磁束がある角度範囲の中では、超電導体の中を ab 面に平行に貫き、超電導状態を破壊することなく自由に移動できるようになるため、磁化が大きく減少するモデルが提案されている。従来、特性の高い材料は同時に大きな磁化ヒステリシスループを描くため、大きな損失を有することが一般的であったが、本現象の発生領域では高い特性でありながらロスが大幅に低減されるため、制御することができれば抜本的な交流損失低減が可能になると期待されている。YBCO の結晶性が良い程、岩熊効果の発生領域が広がるため、高結晶粒配向化、高特性化と方向が一致しており、今後の線材開発の進展が期待される。

Fig. 4 Magnetization loops of the GdBCO tapes with BZO artificial pinning centers at 35 K in the DC bias magnetic fields of 2 T (broken lines), 3 T (solid lines) and 4 T (chained lines). The thin and thick lines correspond to the cases of 45 and 15 degrees for the applied magnetic field angle with respect to the tape face.

5. 機械特性

Y 系線材は、使用する金属基板の自由度から高強度化が可能であるため、応力負荷が高い環境でも使用できるメリットがある。実用時に Y 系線材にかけられる負荷の要因としては、冷却・加熱に伴う熱的負荷、回転・機器敷設などによる機械的負荷がある。Y 系線材は多層構造の複合材であるため、それぞれの層を構成する材料及びそれらを成膜するプロセスによっても欠陥の入りやすさなどが異なるため、線材の強度も変化する。線材構造・製造プロセスの改善が日々進んでいる現在、Y 系線材の強度を一般論として議論することはできないが、ここでは、これまでに行われた線材強度の評価結果と、得られた知見とを纏めて紹介する。

線材強度の評価は、線材にかかる応力の方向などにより、線材と平行方向の引張、曲げ、捻り、線材と垂直方向の剥離、など様々な試験が実施されてきた。

単純引張試験においては、応力下の I_c 特性と共に、破壊的な I_c 変化を引き起こす限界歪みが調べられた。線材作製プロセスにも依存するが、YBCO の歪みが 0.5~0.7% になると、 I_c の可逆性が失われる¹⁷⁾。Y 系線材の大部分は基材金属基板であるため、ハステロイなどの高強度基板を用いた場合には I_c の可逆限界応力を 1 GPa 程度にできる。これは、Bi 系高温超電導線材のみならず、現在広く用いられている Nb-Ti などの金属超電導線材と比べても有意に高い応力であり、高強度が求められる高磁場マグネットなどの応用に Y 系線材が適していることを示す。曲げ歪みによる試験では、超電導層が線材の中心線から外れていることから、曲げる方向により引張応力、圧縮応力の両方に対する依存性を評価できる。超電導層直下のキャップ層との格子ミスマッチにより、超電導層には通常引張方向に歪みが導入されているため、圧縮応力印加時には I_c 特性が向上する¹⁷⁾。

実際に高磁場応用を行う際には、電磁力により線材に強い応力（フープストレス）が発生し、線材を破壊する原因となる。フープストレス評価の結果、PLD 法により作製された GdBCO 線材では、4.2 K、11 T でのフープストレスに耐えることが分かった¹⁸⁾。線材としてではなく、コイルでの強度向上のため、樹脂含浸が行われる場合もあるが、冷却の際、収縮率の違いにより線材に剥離を引き起こす要因となり得る。対策として、線材にできるだけ近い収縮率の樹脂を用いることや、線材が破壊される前に樹脂部分が壊れて応力を逃がすことなどが検討されている。

高特性・長尺線材が作製されるようになり、その実用化が近くなってきた現在は、線材のトップデータではなく、保証値としての最低特性が重要になってきた。特に、 I_c 特性の変化が不可逆である種類の欠陥評価に対する要求が大きく、統計処理を行うことも念頭に、剥離強度評価などが

実施されている¹⁹⁾。剥離などの線材破壊を引き起こす欠陥については原因究明と線材作製プロセスへのフィードバックも進み、最近では、欠陥制御により 40 MPa 以上の剥離強度が得られるようになっている¹⁹⁾。

6. 応用への展望

これまで見てきたように、Y 系線材の特性向上は様々な面で進んでおり、超電導機器への実用化が視野に入りつつある。本節では、応用への展望として、各超電導機器から線材に求められる仕様と現状との比較、今後の Y 系線材における技術開発動向を議論する。

主な Y 系線材の応用分野としては、ケーブル、変圧器、超電導電力貯蔵システム (SMES) などの電力応用、モーター、発電機の回転機応用、加速器や NMR などの強磁場マグネット応用が挙げられる。

全ての応用において求められているのは安い線材であり、コスト削減が Y 系線材実用化の可否を決める最大要因である。超電導線材のコストパフォーマンスは、流せる電流 (A)・長さ (m) あたり値段で示され、コスト削減には、製造速度の向上などの m あたり単価を下げる努力と、特性向上による A あたり単価を下げる努力の 2 つの方向がある。現時点での線材価格は、一概に出すのは難しいが、10~20 円/Am とされている。これは、市場が小さく規模のメリットが発揮されていないこと、また、求める線材仕様 (I_c 、長さなど) によっても歩留まりが大きく変化することなどに因る。今後は、Y 系線材を用いた超電導機器開発が進んで Y 系線材市場が成長することで規模のメリットが発揮されるようになると期待される。歩留まり向上や特性向上などの技術開発が進むことによる影響も併せて、線材価格が下がっていくと見られている。超電導機器の普及段階では、線材価格で 2 円/Am 以下とすることが求められており、早期に到達できるよう、線材メーカー各社による努力が続けられている。

電力ケーブルにおいては、交流損失を低減する高 I_c 及び 2 mm 幅程度への線材切断、切断線材の幅方向の均一特性と電流密度を確保するための高工業的臨界電流密度 (J_c) が求められる。最低限の仕様を満たす線材が作製できるようになっているが、負荷率の低減のための高 I_c 化と、線材切断の歩留まり向上と特性の均一性向上が必要である。

変圧器では、0.2 T 程度の低磁場における I_c 特性 (>400 A/cm 幅)、5 mm 幅 10 分割線材化が必要である。線材分割数の増加、長尺化の両立は欠陥抑制技術の更なる進展を必要とすると共に、冷却負荷低減に貢献するため、特性向上による運転温度の上昇も有効である。

SMES では、強度 (>数百 MPa) と 10 T 程度の高磁場特性が必要である。運転温度の向上によるコストメリット増のため、高特性化が必要である。

回転機では、数 T の磁場で数百 A の電流、電機子の超電

導化では更に分割線材が要求される。現在、短尺では液体窒素温度での運転が可能な線材の作製に成功しており、長尺線材での実現により、液体窒素を冷媒とする回転機が実用段階に入るものと期待される。

マグネット (加速器、研究用高磁場マグネットなど) には、高磁場特性と均一線材、高強度が必要とされるが、コストと性能とのバランスが大事である。均一性については、特に加速器用マグネットにおいて上述応用にはなかった空間的かつ時間的磁場の均一性が求められる。具体的には、磁場の変化 $dB/B < 10^{-4}$ を可能とする高いレベルを要求されるため、今後の線材開発において、均一かつ高特性の線材を高い再現性と共に実現するプロセス開発が重要となる。

Y 系線材は様々な機器応用に対して、その有効性を実証するレベルには達しているものの、実機として、一般に普及させるレベルには十分とは言えない。超電導を利用した、エネルギー効率の高い社会、スマート社会実現のためには、競合機器に対して圧倒的な優位性が必要であり、これを得るためには更に高い仕様で低コストな線材いわゆる第三世代線材の実現が必要である。

本稿で引用した研究成果は、新エネルギー産業技術総合開発機構 (NEDO) からの委託を受け、実施したものを含みます。

参 考 文 献

- 1) R.Held, C. W. Schneider, J. Mannhart, L. F. Allard, K. L. More and A. Goyal: "Low-angle grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ with high critical current densities," *Physical Review B* **79** (2009) 014515 (7pp)
- 2) Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield and V. K. Sikka: "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $YBa_2Cu_3O_x$ thick films on biaxially textured metals," *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1795-1797
- 3) Y. Iijima, K. Onabe, N. Futaki, N. Tanabe, N. Sadakata, O. Kohno and Y. Ikeno: "In-plane texturing control of Y-Ba-Cu-O thin films on polycrystalline substrates by ion-beam-modified intermediate buffer layers," *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3** (1993) 1510-1515
- 4) P. N. Arendt and S. R. Foltyn: "Biaxially textured IBAD-MgO templates for YBCO-coated conductors," *MRS bulletin* **29** (2004) 543-550
- 5) T. Muroga, H. Iwai, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saito, T. Kato, Y. Sugawara and T. Hirayama: "Pulsed laser deposition method-CeO₂ buffer layer for YBCO coated conductor," *Physica C* **392-396** (2003) 796-800
- 6) K. Kakimoto, M. Igarashi, S. Hanyu, R. Kikutake, Y. Sutoh, K. Morita, N. Nakamura, R. Suzuki, H. Fuji, H. Kutami, Y. Iijima and T. Saitoh: "Improved quality of long RE123 coated conductors by IBAD/PLD approach," *Abstracts of CSJ Conference* **84** (2011) 185

柿本一臣, 五十嵐光則, 羽生 智, 菊竹 亮, 須藤泰範, 森田克洋, 中村直識, 鈴木龍次, 富士 広, 朽網 寛, 飯島康裕, 齋藤 隆: 「IBAD/PLD 法で作製する RE123 長尺線材の品質向上」, 第 84 回 2011 年度春季低温工学・超電導学会講演概要集 (2011) 185

- 7) V. Selvamanikam, Yimin Chen, Xuming Xiong, Y. Y. Xie, M. Martchevski, A. Rar, Yunfei Qiao, R. M. Schmidt, A. Knoll, K. P. Lenseth and C. S. Weber: "High Performance 2G Wires: From R&D to Pilot-Scale Manufacturing," IEEE Trans. Appl. Supercond. **19** (2009) 3225-3230
- 8) G. Kim, W. Jo and W. Moon: "Quality assurance through structural and optical investigation on superconducting 2G wires with 330,000 Am performance," Abstracts of ICEC24-ICMC2012 Conference (2012) 55
- 9) M. W. Rupich, X. Li, S. Sathyamurthy, C. Thieme and S. Fleshler: "Advanced development of TFA-MOD coated conductors," Physica C **471** (2011) 919-923
- 10) K. Nakaoka, J. Matsuda, Y. Kitoh, T. Goto, Y. Yamada, T. Izumi and Y. Shiohara: "Influence of starting solution composition on superconducting properties of YBCO coated conductors by advanced TFA-MOD process," Physica C **463-465** (2007) 519-522
- 11) T. Kato, H. Sasaki, Y. Gotoh, Y. Sasaki, T. Hirayama, K. Takahashi, M. Konishi, H. Kobayashi, A. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, Y. Yamada, T. Izumi and Y. Shiohara: "Nanostructural characterization of Y123 and Gd123 with BaZrO₃ rods fabricated by pulsed-laser deposition," Physica C **445-448** (2006) 628-632
- 12) M. Miura, T. Kato, Y. Takagi, M. Yoshizumi, T. Izumi and Y. Shiohara: "Mechanism of thickness dependence of the critical current density in nanoengineered REBCO coated conductors with strong pinning nanoparticles," submitted to J. Appl. Phys.
- 13) H. Tobita, K. Notoh, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Kato, T. Hirayama, M. Yoshizumi, T. Izumi and Y. Shiohara: "Fabrication of BaHfO₃ doped Gd₁Ba₂Cu₃O_{7-δ} coated conductors with the high I_c of 85 A/cm-w under 3 T at liquid nitrogen temperature (77 K)," Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 062002 (4pp)
- 14) M. Iwakuma, H. Hayashi, H. Okamoto, A. Tomioka, M. Konno, T. Saito, Y. Iijima, Y. Suzuki, S. Yoshida, Y. Yamada, T. Izumi and Y. Shiohara: "Development of REBCO superconducting power transformers in Japan," Physica C **469** (2009) 1726-1732
- 15) J. Feys, P. Vermeir, P. Lommens, S. C. Hopkins, X. Granados, B. A. Glowacki, M. Baecker, E. Reich, S. Ricard, B. Holzapfel, P. Van Der Voort and I. Van Driessche: "Ink-jet printing of YBa₂Cu₃O₇ superconducting coatings and patterns from aqueous solutions," J. Mater. Chem. **22** (2012) 3717-3726

- 16) M. Iwakuma, A. Ibi, T. Izumi and Y. Shiohara: "Unique behaviour of RE₁Ba₂Cu₃O_{7-δ} superconducting tapes producing drastic reduction of pinning loss," Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 075009 (12pp)
- 17) K. Osamura, H. Wada, S. Ochiai, M. Hojo, T. Matsushita, S. Akita, M. Sugano, S. Machiya, D. Larbalestier, A. Nyilas, W. Prusseit, A. Otto and D. Hampshire: "Progress of evaluation techniques for electromagnetic and mechanical properties of high temperature composite superconductors," TEION KOGAKU **44** (2009) 146-158 (in Japanese)
長村光造, 和田 仁, 落合庄治郎, 北條正樹, 松下照男, 秋田 調, 管野未知央, 町屋修太郎, D. Larbalestier, A. Nyilas, W. Prusseit, A. Otto, D. Hampshire: 「高温超電導材料の電気的・機械的特性の評価」, 低温工学 **44** (2009) 146-158
- 18) G. Nishijima, S. Awaji, K. Watanabe, K. Shikimachi, N. Hirano, S. Nagaya, A. Ibi, T. Izumi, Y. Shiohara: "Mechanical and transport characteristic exploration for coated conductors by hoop stress tests," Physica C **471** (2011) 1062-1066
- 19) R. Suzuki, N. Nakamura, Y. Iijima, M. Itoh and T. Saitoh: "C-axis tensile strength test of RE123 wires," Abstracts of CSSJ Conference **85** (2011) 168
鈴木龍次, 中村直識, 飯島康裕, 伊藤雅彦, 齋藤 隆: 「RE123 系線材の剥離強度評価」, 第 85 回 2011 年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集 (2011) 168

和 泉 輝 郎 1963 年 9 月生。1987 年東北大学工学部応用物理学科卒業。1987 年より住友金属工業(株)勤務。1998 年より(財)国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所勤務。2009 年から同所線材研究開発部長。酸化物、シリコン等の熔融凝固、結晶成長プロセス開発を行い、1998 年からは、イットリウム系超電導線材開発に従事。低温工学・超電導学会、日本応用物理学会、日本金属学会会員。工学博士。

吉 積 正 晃 1973 年 8 月生、2001 年東京大学大学院材料工学科博士課程修了、同年渡米、マサチューセッツ工科大学にてポストドクター、Research Associate。2006 年より(財)国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所主任研究員。東京大学大学院より一貫して超電導材料、線材研究開発に従事。低温工学・超電導学会会員。工学博士。