V-4. 酸化物超電導線材

佐藤 謙 一

住友電気工業㈱ 大阪市此花区島屋 1-1-3

(1994年 5月 30日受理)

Oxide Superconducting Wire

Ken-ichi SATO

Sumitomo Electric Ind., Ltd., 1-1-3 Shimaya, Konohana-ku, Osaka 554

(Received May 30, 1994)

Synopsis :

Since oxide high- T_c superconductors were discovered in 1986, there were reports of Y-Ba-Cu-O superconductor with T_c in the 90-K class, followed by a 110-K class Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor and a 125-K class Tl-Ba-Ca-Cu-O superconductor. There have been many efforts towards developing superconducting wires using these oxide superconductors. Many processing technologies including solid reaction process, liquid process and film process have been investigated. To make the application of oxide superconducting wires practical, they should be long ($\sim 1,000$ m), carry a high critical current density, of at least $10,000$ A/cm² at the minimum value under a relevant magnetic field, and not be strain-sensitive so that they can withstand the winding process, which is inevitable in practical applications. At present, a 1,080 m-long wire has been achieved using bismuth-based compounds with silver-sheathing processing technology. Critical current density of oxide superconducting wires has been improved through the understanding of how microstructures are related to J_c and can be controlled. In addition, multifilamentary wires proved to have good strain-resistant properties. Prototypes for practical applications have been fabricated using oxide superconducting wires. Among these applications, two categories proved to be promising. The first one is large current conductor application, such as current leads for magnets, bus bars and power transmission cables. The second one is magnet applications. Since oxide superconductors have a wide critical surface, we expect that these magnets can be used under a variety of cooling conditions with different coolants.

Keywords : oxide superconductor, critical current, cable, magnet, wire

1. はじめに

1986年, 従来の超電導材料より臨界温度が高いランタン系 (La-Ba-Cu-O) 酸化物高温超電導材料の発見に端を発し, 1987年, 長年の夢であった液体窒素温度 (77 K) を越える臨界温度がイットリウム系 (Y-Ba-Cu-O) 酸化物超電導材料で得られて以来, 応用を目指し種々の開発が進められている。電力ケーブルやマグネットなどの, エネルギー分野での応用を目指す場合のキーテクノロジーである線材化では, 実に多様な製

法を用いて酸化物超電導材料の線材化の研究開発が行われてきた。その結果, 1 km を越える長尺酸化物超電導線が開発され, 応用製品のプロトタイプが試作されて必要特性を評価するところまで進展してきた¹⁻¹²⁾。

これらの開発の過程では, 超電導線として重要な指標である臨界電流密度がなかなか向上できなかったり, 長尺線が本当に可能なのだろうか, また酸化物の超電導線はフレキシブルなものになるのだろうか, といった実際に使用する場合に避けて通れない問題に突き当たってきた。これらの問題点を一つ一つ解決しな

Fig. 1 Processing technologies for oxide superconducting wires.

がら、応用へ向けて着実な前進が図られようとしている。

2. 線材化における主要課題

酸化物超電導材料の線材化の主要課題を考えてみよう。超電導線としては第1に、銅などの常電導金属に比べ、単位断面積当たりの電流密度が一桁は高くなければいけないだろう。酸化物超電導線の応用分野として期待される電力ケーブルやマグネットとして使用されることを考えると、それぞれの使用環境での磁場も考慮して電流密度を確保しないとイケないし、長尺に加工できることも必要である。例えば、電力ケーブル応用では0.1テスラ、マグネット応用では、0.2テスラ程度から数テスラの磁場のもとの臨界電流密度の向上が必要であり、超電導としての特徴を出すためには、最低でも $10,000 \text{ A/cm}^2$ の臨界電流密度が要求される。これに加えて、電力ケーブルのような製造工程中に何度も曲げが加わる場合は、歪特性の優れた線材が必要である。また電力ケーブルの導体では臨界電流そのものも大きくするため、線材は集合できるものでないといけないし、マグネットを考えると巻線に耐え、絶縁材料の選択の広さから有機系の材料が使用できるリアクト&ワインド法で巻線できることが必要である。この点からも線材は歪特性に優れ、可とう性を必要とする。

Fig. 2 Solid reaction process for oxide superconducting wires.

酸化物超電導材料を線材化する場合、その結晶構造が問題となる。現在、線材化を目指して開発が進められている代表的な酸化物超電導材料であるイットリウム系（臨界温度 = 93 K, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ）、ビスマス系（臨界温度 = 110 K, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ）、タリウム系（臨界温度 = 125 K, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ）のいずれの材料の場合でも、超電導電子を担う部分が結晶構造の a - b 面を構成する Cu-O 面であり、 c 軸方向の超電導電流は小さいことから、線材化する場合、長手方向に超電導電流の流れる部分を連続させる必要があり、酸化物超電導材料を数百 m から数 km にわたって配向化させる必要がある。

3. 線材化の手法と具体例

このような要求特性を満足する酸化物超電導線のプロセスを目指して、Fig. 1 に示す様々な方法が並行して開発されてきた。固相法（代表例：粉末を金属パイプに充填して、塑性加工を用いて線材化する方法）、液相法（代表例：融液の状態から出発して、紡糸する方法）、気相法（代表例：薄膜を基板に連続的に成膜する方法）の三つの方法である。それぞれの線材化手法では、長手方向に配向させる原理が異なっており、固相法では機械的応力により、液相法では凝固時の結晶成長により、気相法では基板に沿った薄膜成長により Cu-O 面が連続するように配向させている。

線材化手法の具体例として、長尺化に優れた固相法によるプロセスと高温相ビスマス系超電導材料を用いた酸化物超電導線の製作プロセスを Fig. 2 に示す。こ

Fig. 3 Critical current density of oxide superconducting films and wires.

ここで被覆に銀を用いる理由は、高温での焼結工程を経ても銅酸化物である超電導材料から酸素を奪うことなく超電導特性を発揮させ、酸素透過性が良く、線材化の際に必要な塑性加工性に優れ、比抵抗が低く超電導が破れた場合の安定化材として機能することができ、また資源的、コスト的にも工業用材料として使用可能な材料であるからである。

長尺化という観点からは、多結晶でも高い臨界電流密度が得られることが必要であり、結晶粒の配向性の向上と結晶粒界の性状が問題となる。配向性の点からは、ビスマス系酸化物超電導材料は、Bi-O 面がファンデルワールス的な結合を持ち、その分子間結合力が弱いことを利用し、圧延などの機械的な応力により、この面で配向させることができる。臨界電流密度の向上のためには、さらに各々の結晶粒界での結合を、弱結合の原因となる非超電導相を存在させず、強固にすることが必要である。電子顕微鏡による微細組織の観察結果から、低臨界電流密度の線材は、非超電導相が結晶粒界に存在し、粒界弱結合が認められる。このような粒界弱結合が存在すると、臨界電流密度が低いのみならず、百ガウス程度の弱い外部磁場により臨界電流密度が大きく低下し、使用に耐えない超電導線となってしまう。高臨界電流密度の線材は、粒界に非超電導相が認められず、粒界結合が強いことがわかり、臨

Fig. 4 Critical current density of oxide superconducting wires at 4.2 K and 20 K.

界電流密度改善の方向が確認された。以下、臨界電流密度の磁場特性、長尺化、歪み特性について紹介する。

4. 臨界電流密度の磁場特性

酸化物超電導薄膜および具体例で紹介した銀被覆ビスマス系酸化物超電導線の臨界電流密度、およびその磁場特性の向上の様子を Fig. 3 に示す。薄膜では、イットリウム系、ビスマス系、タリウム系で金属系超電導線に匹敵する臨界電流密度が液体窒素温度で確認されており、材料としてのポテンシャルが確認された。線材の形状に加工されたものでは、電力ケーブルなどの大電流応用を考えたときの磁場では J_c (77 K, 0.1 T) = 42,300 A/cm²、マグネット応用を考えたときの磁場では J_c (77 K, 1 T) = 12,000~14,500 A/cm² が得られている^{13,14)}。

微細組織の観察結果から、ビスマス系酸化物材料は、薄片状の結晶が緻密に強く配向しており、しかも結晶粒界が強く結合していることがわかる。また非超電導相として存在する、Ca-Cu-O, (Ca, Sr)-Pb-O などの相が微細に分散しており、これらの微細分散相や点欠陥がピンニングセンターとして協力的に作用している可能性があるが、更に強いピンニングセンター導入が、特に、液体窒素温度における高磁場特性の点から必要である。

Fig.5 Critical surface of NbTi and oxide superconducting wire.

酸化物超電導線の臨界電流密度は、液体窒素温度のみならず、液体ヘリウム温度、液体水素温度における磁場特性についても、調べられた。ビスマス系酸化物超電導線の例を Fig. 4 に示す。液体ヘリウム温度において、従来の金属系超電導線 (NbTi, Nb₃Sn) に比べ、15 テスラ以上の超高磁場においても、充分高い臨界電流密度を保持しており、また異方性も小さい。高周波 NMR (1 GHz の場合 23.5 T) のような超高磁場を必要とするマグネットへの応用が考えられる。

また、Fig. 4 から、従来の金属超電導線では超電導として使用できなかった温度領域である、液体水素や冷凍機を用いた 20 K 近傍における高磁場応用においても、ビスマス系酸化物材料を用いた超電導線が応用可能であることがわかる。代表的な金属系超電導線である NbTi 超電導線と代表的な酸化物超電導線の銀被覆ビスマス系超電導線の臨界局面比較を Fig. 5 に示す。酸化物超電導線の場合は、温度、磁場とも幅広い領域で超電導状態で使用できるのが特徴である。

5. 長尺化と歪特性

酸化物超電導線の実用化のためには、長尺化、可とう性、大電流化など克服すべき問題があった。この中

Fig. 6 1,080 m-long oxide superconducting wire.

Fig.7 Bending strain (ϵ) characteristics of multifilamentary oxide superconducting wire.

では、高性能長尺線の開発が最も重要である。

酸化物超電導線の応用分野であるブスバーや電力ケーブルでは導体単長として数百 m から 1,000 m が必要であり、マグネットを考えると、作り方にもよるが 100 m から 1,000 m 程度が必要である。したがって長尺線としては、1,000 m がターゲットとなる。この長さを目指し、長尺線の開発が実施されているが、代表例である 1,080 m 長尺線の例を Fig.6 に示す。このようにして現状では、長さとして 100 m ~ 1,080 m¹⁵⁾ という長尺線が試作され、1,080 m 長尺線全長で $J_c(77\text{ K}) = 4,020\text{ A/cm}^2$ 、114 m 級長尺線で $J_c(77\text{ K}) = 27,800\text{ A/cm}^2$ の臨界電流密度が確認されている。短い線材では、50,000 ~ 70,000 A/cm² の臨界電流密度が液体窒素温度で確認されており、今後、長尺線の臨界電流密度の向上が必要である。

酸化物超電導材料がセラミックスであることから、歪特性については、当初悲観的な見方が多かった。しかしながら金属系超電導線と同じく、酸化物超電導線も嵌合法により多芯化でき、多芯化するほど曲げ歪み特性が改善できることが判明した。曲げ歪みとしては、0.3% まで臨界電流密度の劣化がなく、曲げ加工が可能である。また、多芯化により Fig.7 に示すように、繰り返し曲げにも耐えられる酸化物超電導線が得られることがわかり、セラミックスである酸化物超電導線でも焼結後種々の加工、たとえば巻き線加工が可能であり、応用の範囲が広がった。金属系超電導線では、液体ヘリウム温度での比熱が小さいことから電

	MERIT	PROTOTYPE
CURRENT LEAD	<ul style="list-style-type: none"> • COMPACT • LOW COST 	
BUSBAR	<ul style="list-style-type: none"> • COMPACT • LARGE CURRENT 	
POWER CABLE	<ul style="list-style-type: none"> • INCREASE CAPACITY • COMPACT 	
77K MAGNET	<ul style="list-style-type: none"> • COMPACT • EASY OPERATION 	
20~30K MAGNET	<ul style="list-style-type: none"> • COMPACT • EASY OPERATION (42K → 20~30K) 	
SUPER HIGH FIELD MAGNET	<ul style="list-style-type: none"> • COMPACT • EASY OPERATION (1.8K → 42K) 	

Fig.8 Application of oxide superconducting wire.

磁気的不安定性を解消するために、極細多芯化しなければならなかったが、酸化物超電導線では、液体ヘリウム温度の NbTi に比べ、液体窒素温度での比熱が数百倍と大きいので、電磁気的不安定性を解消するための極細多芯化は不要であり、耐歪み特性の面からの多芯化が必要である。

6. 高温超電導線の応用

高温超電導線の応用については、試作を通じてその可能性が探索されており、大きく分けて、大電流導体応用およびマグネット応用のふたつが考えられている。それらをまとめて Fig.8 に示す。

6.1 大電流導体応用

大電流導体の応用は、一つは、金属系超電導線を用いた超電導マグネットへの電流供給線である電流リード¹⁰⁾への応用であり、もう一つは、液体窒素温度において、超電導状態で大電流をおく分野、すなわちブスバー¹¹⁾や電力ケーブル¹²⁾がこの応用に相当する。電流リードは、酸化物超電導材料は熱伝導率が低いので伝導に起因する侵入熱を低減でき、酸化物超電導材料

Fig.9 Refrigerator-cooled oxide superconducting magnet.

が超電導状態で使用できる温度範囲の液体ヘリウム温度から液体窒素温度の間で使用されるため通電発熱に起因する侵入熱の低減も可能で、また長さも1 m程度であり、酸化物超電導線の早期実用化が期待できるものである。電力ケーブルやブスバーは、液体窒素を冷媒として使用できる酸化物超電導線の応用として期待されているものである。これらの応用を目指したプロトタイプとして、液体ヘリウムの蒸発量を銅製の電流リードの1/3~1/4に低減した500~2,500 A電流リード¹⁰⁾、10 kAを往復通電できるブスバー導体¹¹⁾、フレキシブルな多芯線を用いた5 m/3 kAケーブル導体¹²⁾などが発表されている。電力ケーブル応用は、交流特性の検討が必要であるが、最近の検討によると酸化物超電導線の場合、常電導転移が緩やかで、直流の臨界電流以上の交流電圧が可能という特徴があり、また交流損失の定量的な評価もされるようになった^{16~18)}。

6.2 マグネット応用

酸化物超電導線の種々の温度における臨界電流密度の温度特性から明らかなように、非常に幅広い温度でマグネット応用が可能である。液体ヘリウム(4.2 K)、液体水素(20 K)、液体ネオン(27 K)、液体窒素(77 K)とさまざまな冷媒が使用可能である。酸化物超電導線の臨界電流密度の磁場特性からは、液体窒素温度

では、現状では1テスラ以下での磁場応用が考えられるが、液体窒素が大きな熱流束を持っていること、酸化物超電導線が臨界電流以上の通電に対しても急激な常電導転移を起こさないことを考えると、交流応用にも期待することができる。液体ヘリウム温度では、15テスラ以上でも臨界電流密度が優れていることから、従来の金属系超電導線では実現できなかった超高磁場、例えば23テスラ以上のマグネットが可能と考えられる。

また、酸化物超電導線を用い実用化が期待できるものとして、冷凍機による伝導冷却型のマグネットがある。これは、最近進歩が著しい2段冷凍機を利用して、冷媒を用いず熱伝導だけで冷却することにより、20 K前後の温度で運転でき、スイッチを入れただけで使える簡便なマグネットを目指すものである^{19,20)}。

冷凍機を用いて伝導冷却し、2.1テスラを発生することができる酸化物超電導マグネットを、Fig.9に示す¹⁹⁾。このマグネットは、1,200 mの酸化物多芯超電導線を用いて試作され、リアクト&ワインド法により製作された17個のダブルパンケーキコイルから成っている。リアクト&ワインド法を採用したことにより、ボビンとして銅を使用でき、冷却し易い構造を可能とし、また電気絶縁にポリイミドテープ、FRPを用い、コイル電流密度を大きくすることができている。冷凍機により、15 Kに冷却された。諸元は、内径：40 mm、外径：108 mm、高さ：113 mm、ターン数：1,565ターン、運転電流：166 A (259,790 A・T)である。臨界電流密度は、37,000 A/cm²である。

この様な冷凍機を用い熱伝導で冷却するマグネットの特徴を以下にまとめる。

- ①20 K 近傍では、酸化物超電導線の臨界電流密度が金属系超電導線に比べ同等以上であり、
- ②液体ヘリウムの様な冷媒がいっさい不要であり、
- ③20 K では冷凍機効率が4.2 Kと較べ格段に良くなり、冷凍機コストの低下、入力電力の低下が可能であり、
- ④コイル断熱容器の構造が簡略化でき、
- ⑤20 K で動作することがコイルの比熱を大きくするので、4.2 Kの金属系超電導マグネットに較べクエンチが生じ難くなるため、安定性、信頼性が上がるメリットもある。

酸化物超電導線を用いたマグネットは、上述したように、比熱が大きく熱擾乱に対して強いことが特徴で

あるが、反面、一度常電導転移が起きると、その伝播が遅く²¹⁾、保護など今後検討すべき課題である。

7. おわりに

酸化物超電導線の臨界電流密度や長尺化などその特性は着実に向上しており、この線材を用いて大電流導体応用やマグネット応用を目指したプロトタイプが試作されて評価できるところまで進展してきた。大電流導体応用としては、液体窒素温度で、10 kA を流すことのできる大電流導体の試作が、また冷凍機で伝導冷却する 2.1 テスラマグネットが試作されてきたことを述べた。

また、多芯線の開発により可とう性に優れた大電流導体やリアクト&ワインドコイルの実現および超電導電力機器の巻線として適用できる可能性もあることも実証されている。大電流導体やマグネット分野での実用化を目指し、更に開発が加速されることを期待したい。

参 考 文 献

- 1) R. Flukiger et al. : IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 1258
- 2) K. Heine et al. : Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2441
- 3) H. Kumakura et al. : IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 1250
- 4) T. Hikata et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **28**(1989) L 82
- 5) K. Sato et al. : J. Appl. Phys. **70** (1991) 6484
- 6) K. Sato et al. : Cryogenics **33** (1993) 243
- 7) K. Sato et al. : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1928
- 8) L. D. Woolf et al. : Appl. Phys. Lett. **58**(1991) 534
- 9) H. Mukai et al. : *Advances in Superconductivity V*, Springer-Verlag, Tokyo (1993) 679
- 10) T. Kato et al. : *Advances in Superconductivity VI*, Springer-Verlag, Tokyo(1994)1273
- 11) T. Kato et al. : *Advances in Superconductivity VI*, Springer-Verlag, Tokyo(1994)1301
- 12) J. Fujikami et al. : *Advances in Superconductivity VI*, Springer-Verlag, Tokyo(1994)1257
- 13) M. Ueyama et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L 1384
- 14) M. Satou et al. : Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 640
- 15) T. Hikata et al. : Proc. of 1994 International Workshop of Superconductivity, Japan (1994) 69
- 16) J. Orehotsky et al. : Appl. Phys. Lett. **60** (1991) 252
- 17) J. Fujikami et al. : Appl. Supercond. **2** (1994) 181
- 18) 佐藤謙一：コンパクト高温超電導ケーブル，低温工学・超電導応用研究会 (1994. 7. 12)
- 19) 佐藤謙一ら：電気学会超電導応用電力機器・回転機合同研究会資料，ASC-94-9/RM-94-9 (1994)
- 20) 下畑賢司ら：低温工学 **29** (1994) 23
- 21) R. H. Bellis et al. : Cryogenics **34** (1994) 129