高温超電導線材開発の現状と展望*

和 泉 輝 郎** 塩 原 融**

1. 緒言

1990年にドイツの科学者であるベドノルツとミュラーによってそれまでの常識を破る高温で超電導特性を発現する酸化物が発見されて¹⁾以来、次々に新しい酸化物超電導体が見つけれ、ついに臨界温度が一つの目安であった液体窒素の沸点(77K)を超えるに至った(図1)。金属系超電導材料で冷媒に用いられている液体ヘリウムは地球上での埋蔵量が限られており、非常に高価であるのに対して窒素は空气中に多量に存在し、これを液化するだけで冷媒として使用できることから安価であり、実応用を考慮した際に非常に有利である。従って、上述高温超電導セラミックスの発見により、超電導応用への期待が一気に高まり、超電導フィーバーと呼ばれる現象が起きた。これらの超

電導セラミックスは多くの科学者の努力の結果、応用を想定できるレベルにまで材料開発が進み、一部は実用化につながったものもある。

超電導の代表的な応用形態の一つである線材に関して、セラミックスである酸化物超電導材料は銅等の可塑性に富んだ金属と同様の手法でそれ自体を線材化することは困難であり、金属のガイドを用いる必要がある。最も開発が進み第一世代酸化物超電導線材と呼ばれている、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Bi2223) 相を用いた線材開発においては、超電導材料を銀のパイプにつめて圧延・焼成する手法で線材を作製している。一方、磁場中特性に優れ、最近研究が急激に進んでいる Y 系超電導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$; Y123) の線材では、金属テープ上に超電導相を形成する手法により線材開発が行われている。これらの、線材は電力を輸送する送電ケーブルの応用にだけではなく、線を巻き、コイル化することにより広い応用が期待されている。この中には、磁石としてのリニアモーターカーや電磁推進船、各種産業用高磁場マグネットへの応用や、電力貯蔵、変圧器等多くの分野での応用の可能性を秘めており、一部では既に検討が始まっている。本稿では、上述の高Tc酸化物超電導線材の中で代表的なBi2223銀シース線材とY123系次世代線材のプロセス開発の現状と展望を総括する。

2. Bi系2223銀シース線材

Bi2223超電導体はTcが110Kと高く、液体窒素温度での使用が見込める有望な材料である。事実、Bi2223を用いた線材開発は、超電導セラミックスとしては最も応用に近いレベルまで研究レベルが到達している分野である。Bi2223の線材プロセスでは、Bi-Oダブルレイヤー間が有効なすべり面として作用する事を利用して、銀パイプに充填した

図1 臨界温度の変遷

* 原稿受付 平成14年3月11日

** 超電導工学研究所 (江東区東雲1-10-13)

材料を圧延加工することにより配向化，緻密化を図る手法を用いている．図2には，一般的なBi2223銀シース線材プロセスのフローを示す．高い特性を得るためには，材料部(黒い部分)での超電導Bi2223相比率を向上させ，緻密で配向した組織を得ることが必要となる．これらの必要条件に対して，第一段の熱処理である程度，相変態を進行させ，超電導相であるBi2223相を得，次に中間圧延工程で緻密化，配向化を促進し，第二段熱処理により相変態を進め結晶間の結合を強化する方法で高特性線材を作製することができている．Bi2223超電導相は，構成元素の酸化物原料からBi2201及びBi2212を経て，固相反応により合成されるわけだが，この相変態の途中で，仕込み組成(ほぼBi2223)と中間生成物であるBi2201やBi2212組成とのずれとして，Sr-Ca-Cu-OやCuOが共存する．固相反応で相変態が進行することより，これ

らの異相の分散状況が最終的なBi2223比率に大きな影響をあたえることになる．また，有効に緻密化，配向化するための加工条件も重要な因子となる．超電導セラミックスは酸化物であり材料特性としては脆性であることより，線材化する際にはフレキシビリティを得ることが，電気特性向上とともに重要な開発項目となる．これは，マグネット応用におけるコイル化に限らず，線材を作製するプロセス中でドラムへの巻き取りが不可欠であること，また交流ケーブル用撚り線構造を得るためにも，必ず必要になる材料特性である．この課題に対して，Bi2223系銀シース線材では，多芯化²⁾により大きな成果を挙げている(図3)．多芯化とは，Bi2223材料を充填した銀パイプを線引きし，細線化したものを束ねて嵌合する方法であり，フレキシビリティが得られるだけでなく，特性向上にも寄与している．それは，上述したすべり

図2 Bi2223銀シース線材作製方法(住友電気工業(株)提供)

図3 Bi2223銀シース線材断面写真(白；銀シース，黒；超電導コア)(住友電気工業(株)提供)

面を利用した配向化がパイプとの界面近傍で特に有効に効くことから、ここでの特性が高く、この界面を多く取り込める多芯線で高特性が得られるのである。これらの、開発努力により、短尺(例えば1 cm)の試料では液体窒素温度(77 K)で5～8 万A/cm²のJcが得られ³⁾、実用化試験に寄与できる長尺線材では、特性はやや落ちるもののJcが3 万A/cm²レベルで単長で1000m長の線材ができるまでに至っている²⁾(図4)。現在は、さらなる特性向上と共に長尺線材での均一性を改善して長尺特

性の向上を目指した研究がなされているところである。Jc向上に対するアプローチとしては、図3で示した断面組織において素線の形状が端部と中央部で必ずしも均一ではない事に起因する特性分布の均一化がある。形状のばらつきに対応して、端部でのJcが中央部のそれに比して低くなる傾向がみられることより、素線の配置や加工条件の適正化などにより、これらを均一化し、全体のJcは向上させる手法が試みられている。

一方、1000m級の線材作製が可能になったこと

を受けて、この線材を用いた応用研究も始まっている。図5に、東京電力と住友電工の共同研究で試験が行われている送電ケーブル試験設備の外観写真である⁴⁾。多芯化したBi系テープ線材をさらに撚り合わせケーブルにしたものを三芯一括型構造(図6)とし、100m長のテストシステムが作られている。容量としては114MVA(66kV, 1kA)で、

図4 長尺Bi2223銀シース線材の特性分布(住友電気工業(株)提供)

図5 100mケーブル(66kV/114MVA三相一括型)実用性試験概念図(東京電力(株), 住友電気工業(株)提供)

図6 100m実用性試験ケーブル構造写真
(66kV/114MVA三相一括型)(東京電力
(株), 住友電気工業(株)提供)

電力中央研究所において実用性検証試験が始められたところである。ここでは、約一年間に渡り、定格通電試験、負荷変動試験、過負荷試験が行われ、長期安定性、冷却性能等を実証する計画になっている。一方、マグネット開発に関しては、株式会社東芝、信越半導体株式会社、住友電気工業株式会社の共同開発により、大型単結晶シリコン引き上げ用マグネットが試作(図7)され、実機サイズでの評価が行われた⁵⁾。ここでは、総長100kmにも及ぶBi2223線材を用いてコイルが作られた。同マグネットは、冷凍機により冷却され、20Kで運転される。ここで、20K運転になるのは、Bi2223超電導線材は T_c は高いものの、前述した通り、高温では磁場に対する特性劣化が激しいため、磁場が関与するマグネットなどでは20Kまでの冷却が必要になるのである。しかしながら、この場合でも、液体ヘリウム冷却に比べれば、消費電力は1/3(3.3kW)になり、従来のマグネットに比べ10倍にも及ぶ1.1MJの蓄積エネルギーを有した、世

図7 シリコン単結晶引上用マグネット(東芝
(株), 信越半導体(株), 住友電気工業
(株)提供)

界最大の高温超電導マグネットの作製に成功したことになる。この結果は、産業応用開発へ大きなインパクトを与え、他の産業用マグネット開発が促進されつつある。

3. Y系次世代テープ線材

前項で紹介したBi系線材は、線材として1000m級の長さを実現しており、実際に実用化研究も行われていることからわかるように高温超電導線材として先行して開発が進められ、第一世代の酸化物超電導線材と呼ばれている。しかしながら、Bi系線材はその材料特性により液体窒素温度程度の高温における磁場中での特性に限界がある。磁場を1T程度印加するだけで J_c が一桁下がってしまうため、磁場中での応用は20K等の低温にする必要がある。これに対して、Y123に代表されるRE123系超電導材料は、本質的に磁場中での特性に優れた材料であることから、もし線材化が可能になれば、Bi系での課題を克服し、液体窒素温度(64~77K)での磁場中応用も可能になり、さらに低コスト化になり得ると考えられている。前述の通り、セラミックスである高温超電導材料において線材を作るためには金属テープもしくはパイプの使用が必要になる。RE系超電導材料はBi2223相と同様のすべり面を利用した配向化は、碧開面での滑り特性の違いから容易ではない。また、材料の特徴として特性の異方性が大きくc軸が揃ってい

でも、面内での粒界で結晶方位が数度ずれるだけで特性が著しく低下する傾向があるため、RE系超電導セラミックスにおいて高特性を得るためには、三次元的に結晶を揃える必要がある。そこで、RE系超電導セラミックス線材としては図10に示す基本構造が考えられている⁶⁾。ここで、金属テープ上の中間層は、超電導相と金属との反応を抑制するため、及び配向組織を得るため役割を担っている。金属テープに銀を用いる場合にはこの層は不要となるが、この中間層を用いることにより安価で高強度テープ材の使用が可能になる利点がある。また、日本で開発された後述する特殊な成膜法で高配向組織が得られていることもこの構造を用いる一因になっている。さて、上述の三次元配向を図8に示す構造で実現するには大きく分けて二つの方法がある。一つは、基板である金属テープを配向させる手法、もう一方は特殊な成膜方法により無配向金属テープ上に配向中間層を形成する手法である。前者では、NiやAgなどに対して強加工を施し、その後に適切な再結晶化熱処理を与えることで配向組織を得る方法である。Agに関しては中間層を必要としないが、Niでは反応抑制のために中間層が必要となる。日本では、配向Niの表面を配向組織を維持する条件で酸化し、NiOの中間層を形成する技術(SOE; Surface Oxidization Epitaxy)をSRLと古河電気工業が共同開発している。いずれの配向基板系においても基板テープとしては数十m級の配向テープが得られ、特性もJcで10万A/cm²を得ている。この分野での、最近の開発は弱磁性化及び高強度化を目的としたクラッド材料の開発である。いずれの材料でも、それぞれコア材にNiにはNi-Cr(古河電気工業)やAgにはAg-Ni

図8 Y123系テープ線材の基本構造

(東芝)を用いて複合配向テープの作製に成功している^{7~9)}。次に、中間層を配向させる方法としては、いずれも日本独自に開発した基板傾斜法(ISD; Inclined Substrate Deposition)と複合照射法(IBAD; Ion Beam Assisted Deposition)を用いた線材開発が進んでいる^{10,11)}。ISD法は、通常の蒸着法において、テープ基板をある角度に傾けるだけで三次元的な配向が得られる手法である(図9)。住友電気工業は、YSZ(イットリア安定化ジルコニア)を中間層材料として、この手法を用いて大型レーザー導入した蒸着プロセスで長尺化に取り組み、Jcで10万A/cm²を有する10m級Y系線材の作製に成功している。最近では、高速成長に適した材料としてCeO₂を用いて、60mの配向中間層テープを得ている¹²⁾。この手法の特徴は、比較的簡便な構造で高速成膜が可能な点である。しかしながら、結晶軸が傾いている事により、この方向での通電特性が低くなる欠点がある。最近、これを解決すべく、ISD蒸着を2回行い、その際に傾斜方向を逆転させる事により傾角を小さくするRISD法の開発が始められている。一方、IBAD法は、スパッター法などの成膜中に基板に対してある特定の角度からイオンビームを照射することにより配向組織を得る手法で、非常に高い配向組織が得られ、さらに結晶粒が非常に細かくなるという長尺化に適した特性を示す手法である(図10)。フジクラは、当初YSZ材料での開発に取り組み、短尺ながら100

図9 ISD法の原理概念図

図10 IBAD法の原理概念図

万A/cm²を越えるJcを得ている。ここでも、長尺化、高速化を目指して大型装置を導入し、更にIBAD法に適した新しい材料としてZr₂Gd₂O₇を発見して10m級のY123線材の作製に成功している(図11)。同線材は、短尺に比べてやや特性は劣るものの、40万A/cm²のJcを得ている¹³⁾。いずれも、さらなる長尺化、高特性化、高速化に取り組んでおり、近い将来100mを越える実用化検討に耐えうる線材がでてくると期待することができる。これまで、紹介してきた線材に関しては、配向化に主眼を置き、超電導層に関しては実績のあるレーザー蒸着法により超電導層を形成している。一方、更

に高い特性や製造速度、また低コスト化を考えた革新的な超電導層形成技術の開発も行われている。ここでは、化学液相法(MOD; Metal Organic Deposition)と液相エピタキシャル法(LPE; Liquid Phase Epitaxy)を紹介する。MOD法は、有機金属塩を適当な溶媒に溶解して基板上へ塗布し、焼成する事により超電導相を形成する手法であり、真空容器を必要としないことから低コストが期待できるプロセスである。特に原料にトリフルオロ酢酸塩を用いたプロセスでは、中間生成物にフッ化物が形成されこれに高温で水蒸気を与え、分解しHFを排出しながらY123相を形成する方法で、水蒸気とHFガスの出入りに関連して、基板からの配向組織が得られ易く、高特性が期待できるプロセスである。実際、単結晶基板上では、800万A/cm²のJcを示し、金属基板上においても、上述IBAD中間層上で250万A/cm²を得ている¹⁴⁾。これらの試料に関しては、磁場中での特性も確認されており、数Tの高磁場下においても10万A/cm²の高いJcを維持しており、最近では、膜厚を増加させることによる臨界電流(Ic)増加が試みられている。気相法においても膜厚の増加に伴ってJcが低下し、有効にIcを向上させることが困難であり、MOD法でも大きな課題の一つとなっていた。これを、マルチコート法と呼ばれる複数回塗布と仮焼を繰り返した後にY123形成の熱処理を加える方法において熱処理条件の適正化を行うことによりJcを低下さ

図11 IBAD法による配向中間層を用いた10m長Y123系テープ線材の外観写真及び特性分布((株)フジクラ提供)

せることなく厚膜化に成功している(図12)¹⁵⁾。この方法は、米国でも注力されているプロセスで、基本的には同様のアプローチではあるが中間層迄の構造で日本での取り組みとの差異がある。米国では、配向Ni基板上に $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ 層を気相法で形成し、その上にYBCOを成膜する構造である。一方、日本では独自技術であるIBAD法による配向中間層テープ上に CeO_2 を成膜し、その上に超電導層を形成している。各々、短所長所があるが共通して気相法を使用している点で今後の低コスト化への課題を含んでいる。今後は、長尺プロセスの開発が期待されているところである。次に、LPE法は高温で溶融している溶液からRE123相を成長させる方法で、熱平衡に近い状態での成長であることから高速で高い結晶性を有した超電導層の形成が可能であるプロセスである。従って、上述した膜厚増加に伴う J_c 低下が気相法に比べて少なく、高 J_c プロセスとして期待されている。しかしながら、成長温度が 1000°C 近傍で高いことと溶液と金属基板との反応性が高いことにより、これを防ぐ機構の開発が課題とされていた。この課題に対して、最近、いくつかの手法により有効にこの反応を回避できる手法が開発されつつある。一つは、溶液に非常に安定である BaZrO_3 を中間層に

用いる方法である¹⁶⁾。もう一つは、中間層に前述したSOE法で作製したNiOを用いる場合等に溶液にNiOをあらかじめ十分添加して飽和状態を作り、NiOと溶液の反応を抑制した状態でLPE成長を行い、特性を得るためにこの上にNiOを含まない溶液からRE123相をLPE成長させる方法である¹⁷⁾。いずれも、配向組織を得る事に成功し、 T_c が 90K を示すことまでは確認できており、今後臨界電流の向上が期待されるところである。

4. まとめ

本稿では、高 T_c 超電導セラミックを用いた線材開発の現状と展望を概説した。超電導セラミックの特徴は、なんといっても T_c が高いことにある。この特徴を最大限生かすためにプロセス開発が行われ、着実に進展がみられ、一部では実用化に結びつきつつあるものもある。本稿では、特に、Bi系及びY系に関して最近の開発動向をまとめた。Bi系銀シース線材においては、開発が先行し 1000m 級の長尺線材の作製が可能で、ケーブル、マグネットでプロトタイプ作製が行われ、実用化の姿が見えつつある状況にある。また、このBi系の課題克服の切り札ともいえるRE系超電導材料

図12 TFA原料を用いたMOD法での厚膜高特性化の結果。臨界電流の厚さ依存性と線材構造の日米比較

の開発も急速に進展しつつあり、10m級線材の作製に至っている開発速度は驚きに値するところであり、今後、コストまで含めた世界中での開発競争とともに図13にまとめたような実用機器の出現が待たれるところである。

5. 謝辞

本稿執筆にあたり、研究成果に関する資料の提供をして頂いた東京電力、中部電力、住友電気工業、古河電気工業、フジクラ、昭和電線電纜、東芝、信越半導体の各社の皆様方に感謝致します。尚、本稿の内容の一部は、超電導応用基盤技術研究体の研究として、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施したものである。

参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B64 (1986) 189
- 2) K. Hayashi, T. Hikata, T. Kaneko, M. Ueyama, A. Mikumo, N. Ayai, S. Kobayashi, H. Takei and K. Sato, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 11 (2001) 3281
- 3) A. P. Malozemoff, W. Carter, S. Flesher, L. Fritzemeier, Q. Li, L. Masur, P. Miles, D. Parler, R. Parrella, E. Podburg, G. Riley, M. Rupich, J. Scudiere and W. Zhang, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 9, (1999) 3281
- 4) T. Masuda, T. Kato, H. Yumura, M. Watanabe, Y. Ashibe, K. Ohkura, C. Suzawa, M. Hirose, S. Isojima, K. Matsuo, S. Honjo, T. Mimura, T. Kuramochi, Y. Takahashi, H. Suzuki T. Okamoto submitted to ISS 2001
- 5) M. Ono, K. Tasaki, Y. Ohotani, T. Kuriyama, Y. Sumiyoshi, S. Nomura, M. Kyoto, T. Simonosono, S. Hanai, M. Shoujuu, N. Ayai, T. Kaneko, S. Kobayashi, K. Hayashi, H. Takei, K. Sato, T. Mizuishi, M. Kimura and T. Masui, , 17TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNET TECHNOLOGY, 2001
- 6) M. Kai, T. Izumi and Y. Shiohaea, 応用物理71 (2002)29
- 7) H. Yoshino, M. Yamasaki and T.D.Thanh, Ext. Abst. Int. Workshop Superconductivity, Honolulu, (2001) 32
- 8) T. Watanabe, K. Matsumoto, T. Maeda, T. Tanigawa and I Hirabayashi, Proc. 13th Int. Symp. Superconductivity, Tokyo, (2000) 47
- 9) T. Watanabe, Y. Ohashi, M. Ozaki, K. Yamamoto, T. Maeda, K. Wada and I. Hirabayashi, Ext. Abst. Int.

図13 システム化可能となる材料技術の開発時期予測

- Workshop Superconductivity, Honolulu, (2001) 21
- 10) Y. Iijima, M. Hosaka, N. Tanabe, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno and J. Yoshitomo, Advances in Superconductivity XIII, (1996) 659
- 11) K. Fujino, K. Hasegawa, H. Mukai, K. Sato, T. Hara, T. Ohkuma, H. Ishii and S. Honj, Advances in Superconductivity XIII, (1996) 675
- 12) K. Fujino, K. Muranaka, T. Taneda, K. Ohmatsu, H. Takei, Y. Sato, K. Matsuo and Y. Takahashi, Ext. Abst. Int. Workshop Superconductivity, Honolulu, (2001) 61
- 13) Y. Iijima, K. Kakimoto, K. Takeda and T. Saitoh, Ext. Abst. Int. Workshop Superconductivity, Honolulu, (2001) 47
- 14) Y. Yanada, T. Araki, H. Kurosaki, S. B. Kim, T. Yuasa, Y. Shiohara and I. Hirabayashi, Ext. Abst. Int. Workshop Superconductivity, Honolulu, (2001) 229
- 15) H. Fuji, T. Honjo, Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara, R. Teranishi, M. Yoshimura, Y. Iijima, T. Saitoh, submitted to ISS2001
- 16) T. Izumi, X. Yao, N. Hobara, K. Hasegawa, M. Kai, S. Asada, Y. Nakamura, T. Izumi, T. Watanabe, Y. Shiohara, submitted to ISS2001
- 17) T. Izumi, N. Hobara, K. Kakimoto, T. Izumi, K. Hasegawa, M. Kai, T. Honjo, X. Yao, H. Fuji, Y. Nakamura and Y. Shiohara, Physica C 357-360 (2001) 1027