

1986年に発見されて学会および産業界に大きな話題を呼んだ高温超電導は、今年で11年が経過した。当社はいち早く実用化に取り組み、銀シース線材法、鉛添加Bi系原料の開発など、現時点からみても基本的で重要な技術の開発を行ってきた。特に、臨界電流の向上についての理論的材料科学的な検討結果、およびコイルの開発結果について述べる。

Over 11 years since the discovery in 1986, high-temperature superconductor has been under intensive development in both academic and industrial societies. Toshiba triggered the industrial application by developing techniques for the Ag sheath method and Bi-Pb-based material.

In this paper, we describe the present status of high-temperature superconducting wire and coils and the future prospects for these technologies.

1 まえがき

高温超電導は86年に発見された新しい材料である。従来のNbTi、Nb₃Snといった金属系の超電導体に比べ、超電導になる臨界温度T_cが高く、発見直後から世界中の科学者間に開発のブームを巻き起こした。そのため、次々に新しい材料が開発・発見され、現在、T_cは150 K (-123°C)にも達している。超電導現象すなわち電気抵抗ゼロが高温で得られれば、冷却も簡単になり、電力機器をはじめ、世の中のインフラに革命をもたらすと喧(けん)伝された。発見された高温超電導体は数十種以上に上るが、現在、実用に近いものはBi系(特に、(Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x、(Bi, Pb)2223と呼ぶ)とY系(YBa₂Cu₃O_x)の2種類である。

発見から10年以上が経過した現在、この2種類を中心とした線材開発および応用への検討が行われている。Bi系は長尺の線材化が容易、Y系は磁場中での臨界電流密度J_cが高いという特長をもっている。当社では、本誌の別稿で述べているような電力・産業用超電導機器を目標に、理論的な検討と材料物性的な検討を重ねて線材化とその特性向上のための研究・開発を行っている。

2 Bi系((Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x)線材

Bi系高温超電導体は88年に科学技術庁 金属材料研究所(以下、金材研と略記)により発見され、臨界温度が110 Kとそれまで最高のものに比べて20 Kも高いので注目を浴びた。一方、Bi系をはじめとして高温超電導体はセラミックであるため、単独ではもろくて延伸性がない。このため、エネルギー応用に使えるいわゆる線材にすることは、高温

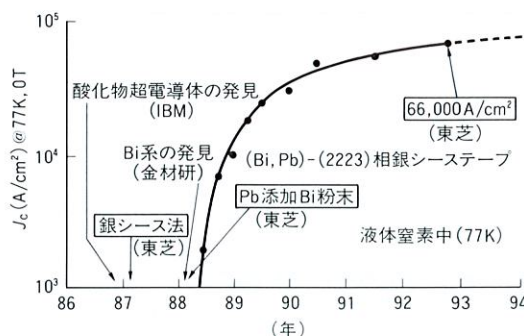


図1. 銀シース法による(Bi, Pb)系2223線材の基本技術の開発とJ_c向上の進展 高温超電導体の発見直後から当社は基本技術の開発に注力している。

Progress in critical current density J_c of Ag-sheathed (Bi, Pb) 2223 conductor

超電導体の発見当初から大きな課題であった。

これに対して、当社は87年にこの問題を解決する銀シース法を開発した⁽¹⁾。線材化するためには金属のシースが必要であり、従来のNbTi、Nb₃Sn線では銅シースを使っていたが、高温超電導体は酸化物であるため、銅は酸素を吸収して超電導体を絶縁体に変えてしまう。われわれは、銀が酸化しにくかつ酸素透過性が良い点に着目して、世界で初めて銀シース線を作製した。当社では、さらに内部に入れる高温超電導材料も検討し、Pbを添加したBi系2223を開発し⁽²⁾、上述の銀シース法により線材化を行った。

図1にこうした銀シース法による(Bi, Pb)系2223線材のJ_c向上の動きを、図2に代表的な線材の断面を示す。銀のチューブにBi-Pb系の酸化物超電導体原料を入れ、線引き、圧延、熱処理により作製する。図1に示したように、

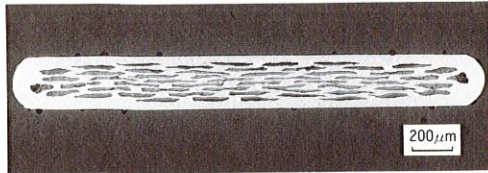


図2. 銀シース法で製作した (Bi, Pb) 系線材の断面 銀シース法による導体製作技術は、現在世界中で主流になっている。白い所が銀、黒い所が (Bi, Pb) 系高温超電導体。

Cross section of typical Ag-sheathed (Bi, Pb) 2223 conductor

この線材の短尺試料の J_c は年々の向上しているが、当社では、内部の高温超電導体を高密度に加工する方法で世界でも最高レベルの J_c 特性を得ることに成功した。この研究では、銀シースと酸化物界面に超電導電流が集中して流れ、そのために界面の平滑度が重要であることを明らかにした。この線材は、現在、線材会社各社で実用に向け長尺化への努力がなされており、長さ 1~2 km の長尺線で、 J_c が 10,000~20,000 A/cm² の特性が得られており、小コイルなどで機器応用に向けた検討がなされている。

3 Y 系 (YBa₂Cu₃O_x) 線材

Bi 系は、前述のように Ag シース法により比較的簡単に長尺の線材を作製することができるが、磁場中で J_c が低い。一方、Y 系は材料的には磁場に強いものの、機械加工を用いた Ag シース法では結晶方位をそろえるのが困難である。そのため、金属テープ上に気相成長法や液相成長法を用いて成膜する方法が研究されている。将来長尺線材化が達成できれば、マグネットなど強磁場を発生する各種機器への応用が図れるため大きなインパクトが期待される。

当社は、通商産業省 工業技術院ニューサンシャイン計画“超電導電力応用技術開発”の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの受託により超電導発電関連機器・材料技術研究組合 (Super-GM) の研究テーマとして Y 系超電導線材の特性向上研究を行っている。

超電導線材を実際に応用するためには、クエンチ (常電導転移) した際の局部加熱を防止するため金属と電氣的に一体化した構造が必要である。そこで、当社は Ag テープ上に直接成膜する方法を用い、Y 系超電導線材の J_c の向上研究を進めてきた。 J_c を向上させるポイントはいかにして超電導膜の結晶粒の方位を単結晶的にそろえるかという点にある。Ag テープ上での Y 系超電導膜の成長メカニズムを研究した結果、Ag の結晶面を圧延加工により (110) にそろえると Y 系超電導膜が三次元的にそろえるという現象を見出した。また、成膜初期の Ag 基板との反応を抑制するには Cu を少量加えることが効果的であることを見出した。これらの知見を基に、エキシマレーザーアブレーション法で作製した Y 系

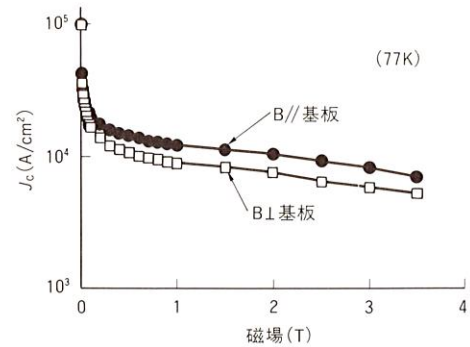


図3. Y 系線材の J_c の特性 磁場中でも J_c が高いのが特長。 Dependence of critical current density J_c on magnetic field

超電導線材の磁場特性を図3に示す (線幅 1 mm)。ゼロ磁場で 1×10^5 A/cm² と Ag テープ上に直接成膜した線材の中でこれまでに報告されている値としては最高の J_c 値を示している。

4 第一原理に基づく理論的検討：磁束のピン止め理論

第一原理とは、電子の運動論レベルまでさかのぼって物性の予測をする理論である。当社ではこの手法を用いた J_c 向上の可能性を検討している。

超電導体の応用範囲を広げるためには、磁場印加時の超電導体の J_c を向上させることが必要である。超電導体中では、磁束は離散的な渦糸状の磁束線という特別な形をして存在している。 J_c を向上させるには、この磁束線が動かないよう、より強くピン止めする必要がある。ピン止め中心としては、超電導体に埋め込んだ絶縁体または常電導体が有効である。

当社では、第一原理解析によって、ピン止め中心の材料設計やピン止め中心の低磁場での最適サイズを理論的に調べてきた。ピン止め材料に関しては、電子の運動の基礎方程式であるシュレーディンガー方程式を解くことにより材料設計を行う。例えば、銅系酸化物高温超電導体では、酸素をフッ素などで、銅を亜鉛などで置換すると有効であることがわかった。実際、フッ素を添加すると、高い磁場で J_c が向上するとの実験報告もある。

ピン止め中心のサイズによっても J_c は大きく変化する。すなわち、同一ピンにおいても最適なサイズ、分布がある。このため、超電導の基礎方程式であるギンズブルク-ランダウ方程式を有限要素法を用いて解く方法を開発し解析を行っている。従来は、最適サイズは、超電導コヒーレンス長 (超電導電子が同一の性質をもつ領域。銅酸化物では約 10^{-9} m) 程度と考えられていた。しかし、低磁場では磁場侵入長 (銅酸化物では約 10^{-7} m) 程度であることが、図4に示すように理論的に得られた。

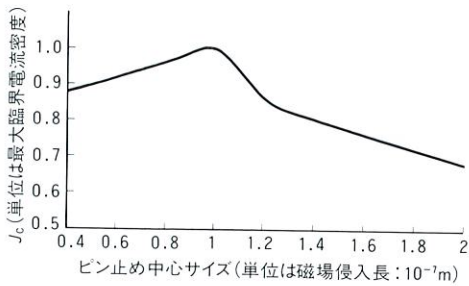


図4. J_c のピン止め中心サイズ依存性 J_c が最大となる最適なサイズのピン止め中心がある。

Dependence of critical current density J_c on pinning center size

5 高温超電導コイル

最近では、銀シース法 Bi 系線材の長尺化の進展が進み、1~2 km の線材が利用可能になってきた。このため、高温超電導コイルの開発が、ここ 2、3 年で活発になってきた。当社は、96 年に応用範囲の広い永久電流モードコイルを作製した。永久電流モードでは外部からの電源による電流の補給なしに磁石に電流が流れ続け、一定磁場を長時間安定に発生できる。低温超電導では、すでに MRI (Magnetic Resonance Imaging) や磁気浮上リニアモーターカーに利用されている。

図 5 に、開発した高温超電導永久電流モードコイルを示す。このコイルを 10 K に冷却し励磁試験を行ったところ、数十時間にわたり一定の磁場を保持することができた。

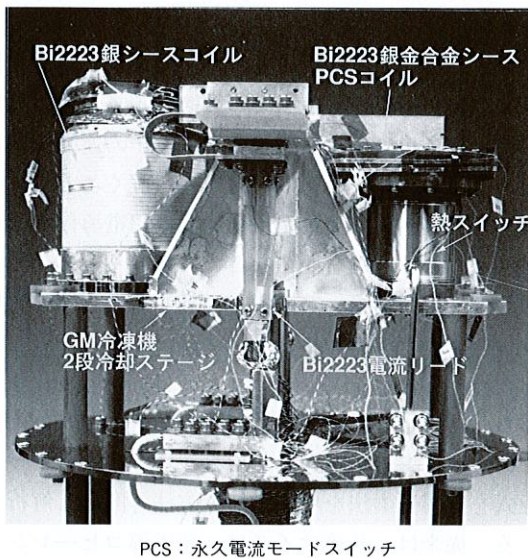


図5. 高温超電導永久電流モードコイル 10 K に冷却して励磁試験を行ったところ、数十時間にわたって一定の磁場が保持できた。

Persistent-current-mode high-temperature superconducting coil

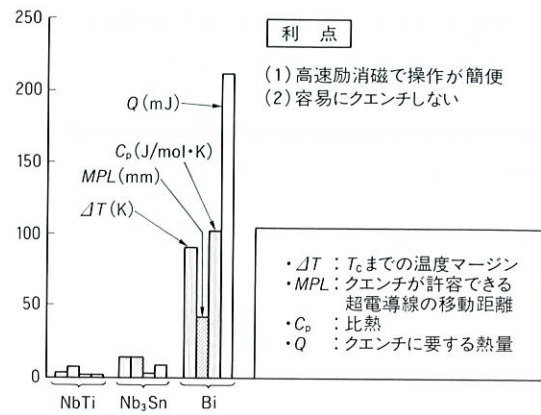


図6. 高温超電導コイルの利点 高温超電導コイルは、 T_c までの温度マージンが大きく、かつ比熱も大きいいためクエンチしにくく高速励磁消磁ができる。

Merits of high-temperature superconducting coil

6 あとがき

高温超電導の魅力は、なんとといっても T_c が高く、冷却が簡便になることである。図 6 に示すように、高温超電導コイルは操作が簡便で高速運転が可能で、また常電導への転移(クエンチ)も起こりにくく、従来の超電導機器にはない魅力がある。

抵抗ゼロの超電導現象は、一部の特殊機器にかぎられていたが、今後、広い市場に超電導が広まるかは高温超電導次第であり、われわれはその改良、実用化にいつそう努力していく所存である。

文 献

- (1) 日本経済新聞, 1987年4月2日, 4月24日。
- (2) 山田, 村瀬, 米国特許 US005145831 (1992), US005317007A (1994)



山田 穰 Yutaka Yamada, D.Eng.

研究開発センター 機械・エネルギー研究所 主任研究員, 工博。
超電導線の研究開発に従事。低温工学・超電導学会会員。
Energy & Mechanical Research Labs.



芳野 久士 Hisashi Yoshino, D.Eng.

研究開発センター 基礎研究所研究主幹, 工博。
高温超電導体の研究に従事。低温工学・超電導学会, 応用物理学会, 金属学会会員。
Advanced Research Lab.



福島 公親 Kimichika Fukushima, D.Eng.

研究開発センター 機械・エネルギー研究所 主任研究員, 工博。超電導の理論的研究を含むエネルギー材料の計算科学の研究開発に従事。物理学会会員。
Energy & Mechanical Research Labs.