

酸化物超電導材料の開発

—最近の材料・応用技術の進展—

Development of Oxide Superconductor —Recent Progress in Materials and Applied Technologies—

手 嶋 英 一^{*(1)}
Hidekazu TESHIMA

澤 村 充^{*(2)}
Mitsuru SAWAMURA

森 田 充^{*(1)}
Mitsuru MORITA

平 野 芳 生^{*(2)}
Hosei HIRANO

抄 録

REBa₂Cu₃O_x (RE: Y又は希土類元素)系酸化物超電導バルク材(QMG)の市場開拓を加速するため材料開発と応用開発を並行して進めている。材料開発では、RE=Y系での100mmφ材開発に引き続き、新成分系であるRE=Sm系で良質な結晶成長を可能とする低酸素雰囲気安定度が高いプロセス開発に成功し、65mmφ材まで作製可能になった。一方、応用開発では、定格電流値1kA、限流動作が開始する電流値2kAという実機レベルの特性を有するkA級のミアンダ形状超電導限流素子の開発に成功した。更に、高温超電導軸受で0.2MPa超の高い浮上力と高速回転領域での安定な浮上回転を実証した。また、電流リードや超強力磁石としての応用も注目され始めた。

Abstract

The authors are developing a new bulk oxide superconductor of the REBa₂Cu₃O_x (RE: Y or a rare earth element) system (trade name QMG) and, in parallel, its application technologies for accelerating its market creation. In this paper, several topics concerning the material development and its applications are reported. In the material development, following a 100-mmφ crystal of the RE = Y system, a new process has been developed for a new composition material, the RE = Sm system. This new process ensures the stability of a low oxygen concentration during the whole process time and consequently leads to the fabrication of an excellent crystal up to a diameter of 65 mm even in the RE = Sm system. In the application technology development, a kA class meander-shaped superconducting current limiting device was developed, which is expected to have a rated current of 1 kA and a current-limiting current of 2 kA when commercially applied. High temperature superconducting bearings made of the new material showed a high levitation force exceeding 0.2 MPa and stable levitation at high rotation speeds. Its applications to current leads and ultra strong magnets are also attracting attention.

1. 緒 言

酸化物高温超電導材料が発見されたのは1986年のことである¹⁾。その2年後に新日本製鐵は、超電導相(REBa₂Cu₃O_x: RE=Y又は希土類元素)に非超電導相(RE₂BaCuO_x)が微細分散した独自のバルク材料開発に成功した。しかしながら当時の材料は、大きさが数mm、重量で数g程度のもので、高温超電導フィーバーの中で次々に提案される応用機器に対して、とても適用できる状態にはなかった。そこで新日本製鐵では、期待される応用技術に対して適用可能な特性、サイズの材料を安定製造するため、製法の改良を重ねて、種付け法、結晶化時の温度勾配及び組成勾配の付与した製法等、次々と技術を確立してきた²⁾。この努力により現在では、直径が100mm、重量で1kgを超える均質な単結晶状の高温超電導バルク材が製造可能となった。

高温超電導フィーバーは沈静化したものの、環境やエネルギー問題への関心は日々高まっており、超電導技術への期待は大きい。しかしながら、超電導の“バルク材”としての応用は、“線材”や“薄膜”応用に比べて、十分に検討されているとはいえない。その理由として、バルク材としての応用形態が高温超電導体が発見され初めて可能になったものであり歴史が浅いということもあるが、これまで高性能なバルク材が製造できなかったため潜在的なユーザーがその使い方や特性を十分把握していないということが考えられる。そこで著者らは現在、実用化に資する材料が開発されたことを自ら証明し、市場開拓を行う目的で、応用開発へも踏み込んだ研究開発を進めている。もちろん、より高機能の材料提供が可能となるように、材料開発も並行して継続しており、これまでRE=イットリウム系(Y系)中心に進めてきた材料開発に、他のRE成分に置換した材料

^{*(1)} 先端技術研究所 新材料研究部 主任研究員 工博
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎(0439)80-2713

^{*(2)} 先端技術研究所 新材料研究部 主任研究員

も加えて取り組みを行っている。

本稿では、最近の材料開発および応用開発について、研究開発状況を幅広く報告する。

2. 材料開発—Sm系材料の開発—

新日本製鐵の高温超電導バルク材(商標: QMG)は、90K級の臨界温度(T_c)を有するRE-Ba-Cu-O系酸化超電導材料である。材料開発においては、これまで主にRE=Y系を中心に進めてきたが、最近ではREサイトをY以外の他の希土類元素に置換した材料も加えて取り組みを行い、機能、サイズ等の点で幅広い材料提供が可能となった。本章では、RE=Sm系を中心に最近の材料開発成果について述べる。

まず最初に、新日本製鐵製QMG材料の特徴について簡単に説明する。本材料は優れた超電導特性を得るために大きく分けて2つの特徴を有している。1つは種結晶を用いて試料全体を単結晶状に配向させて、超電導電流の大幅な低下を招く大傾角粒界を排除した点である。もう1つは材料の組織制御であり、超電導相であるREBa₂Cu₃O_x内に、非超電導相であるRE₂BaCuO₆がほぼ均一に微細分散した組織を有している点である。これら非超電導相の導入により、磁束線のピン止め力は向上し、液体窒素温度77K、磁場1Tの条件で10⁸A/m²以上の高い臨界電流密度(J_c)を実現した。また、大型化の開発当初には、大傾角粒界等による試料内の不均一が問題となったが、結晶成長温度の最適化を図るなどで、RE=Y系では100mmφ超サイズの高温超電導バルク材の作製が可能となり³⁾、図1の捕捉磁束密度分布図が同心円状をしていることから分かるように、均一な超電導特性を有する試料を得ることに成功した。

このようにRE=Y系で大型で高性能な試料が作製可能になったが、高磁界を利用した応用分野等においては、より高機能な材料が求められている。REサイトをY以外の他の希土類元素に置換した材料はY系にない超電導特性を有する。特にSm等の軽希土類元素に置換した材料は、Y系に比べて T_c が高く、高磁界での J_c が優れる材料であることが知られているため、大型で高性能なバルク材へのニーズは高い。しかしながら、Sm系にはY系と同じ大気雰囲気中で作製すると T_c が低下するという問題があり、 T_c 低下を抑制するために低酸素分圧下で作製する必要がある。そのため、Sm系ではY系に比べて作製プロセスが複雑になり、大型で高性能なバルク材の

入手が困難な状況であった。そこで、著者らは大型で高性能なSm系バルク材の開発に着手した。

Sm系バルク材作製においてもY系バルク材開発で培った様々なプロセス要素技術を適用できるものの、低酸素分圧下での作製という制約及びSm系とY系材料の物性値の差異から、新たなプロセス要素技術の開発が必要であった。例えば、種付け法に関しては、基本技術はほぼ同じであるが、Sm系はY系よりも熔融温度が60K程度高いため、Y系プロセスで用いている種結晶をそのまま適用することができない。そこで、低酸素分圧下で作製されるSm系に適した新しい種結晶を選定し、更に種付けする温度の最適化を行った。Y系では種結晶と前駆体の熔融温度の差が60K程度であったが、Sm系ではその温度差が20K以下と非常に狭くなるため、種付け温度をより精度よく制御する必要がある。また、結晶成長時の温度設定に関しても基本技術はほぼ同じであるが、Y系プロセスで用いている熱処理パターンをそのまま適用すると多結晶化しやすい。そこで、Sm系において過冷却温度と結晶成長速度との関係を再検討し、適切な過冷却温度を見出した。Sm系ではY系に比べて良好に結晶成長できる温度範囲が狭く、より安定した結晶成長温度の制御を行う必要がある。このように、Sm系バルク材の作製プロセスは、種付け温度、結晶成長温度、過冷却温度など結晶成長の安定度に影響を与える因子においてY系とは大きく異なる。

しかしながら、Sm系バルク材において、結晶成長の安定度に影響を与える最も重要な因子は低酸素雰囲気中の安定度であり、これにかかわるプロセス要素技術が非常に重要となる。結晶成長開始温度は酸素分圧によって変化するため、結晶成長時には温度だけでなく雰囲気も精度よく制御する必要がある。この雰囲気制御においては、酸素分圧を電気炉内で均一にするという空間的な制御と酸素分圧を結晶成長工程時に一定に保つという時間的な制御の両方が求められる。しかも実用化を考えると、できるだけ簡便な方法で低酸素雰囲気の安定度を保つ必要がある。

Sm系バルク材作製時の雰囲気制御方法に関する検討の結果、雰囲気制御方法として、Y系材料作製の電気炉の一部改良し、炉の内部に雰囲気制御用の小ボックスを配置して、その小ボックスに制御した低酸素ガスを流入する仕組みが最も効果的かつ簡便な方法であることを見出した。更に、小ボックス内に配置した前駆体に対する種付け技術も確立した。この電気炉内小ボックス雰囲気制御方式の採用により、高価な設備導入することなく良好な試料の作製が可能となった。しかも、本方式は、複数個試料を同時に結晶成長させることにも対応可能なものとなっている。図2に、本方式を用いて作製したSm系バルク材の捕捉磁束密度分布図を示す。捕捉磁束密度分布図の山の傾斜は各磁界での J_c の大きさを反映しており、図2では低磁界よりも高磁界での傾斜が高いことから、Sm系材料で高磁界中の J_c が高いことがみとれる。またサイズに関しては、現在Sm系で最大65mmφまでの作製が可能となった。

Sm系材料は捕捉磁束密度分布のピーク値で2T以上の潜在的能力があるといわれており、今後はその安定製造技術の確立を目指す。サイズに関しては、熱処理条件等の最適化によりY系同様100mmφ超サイズまで大型化可能と考えている。更に、Sm系バルク材の材料開発で確立した技術は、RE=Sm以外の軽希土類元素RE=Gd, Euなどの置換材料にも適応可能であり、各応用分野に適した材料開発を検討していきたい。

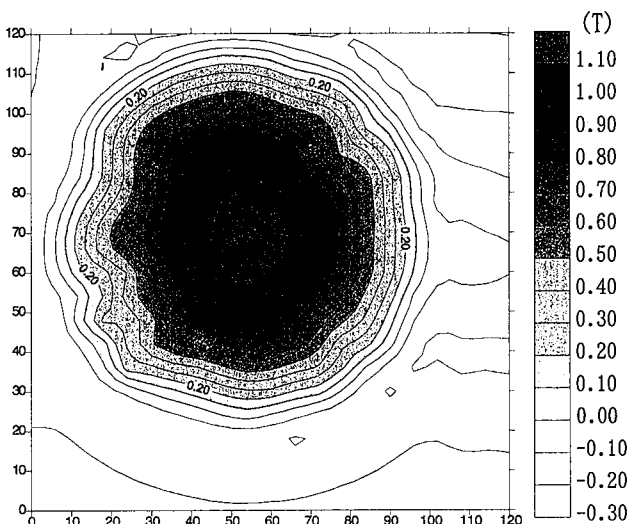


図1 RE=Y系100mmφ材の捕捉磁束密度分布の測定例

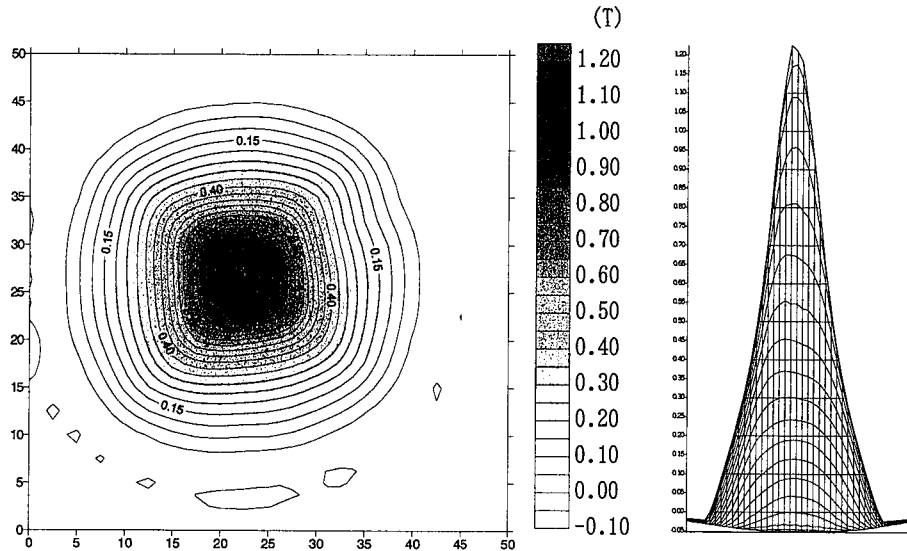


図2 RE=Sm系の捕捉磁束密度分布の測定例

3. 応用開発

大型で高 J_c の高温超電導バルク材は、大電流通電可能であるだけでなく、安定した磁気浮上や強力な磁界発生源として機能することから、限流器や電流リード等の通電応用、磁気軸受やフライホイール電力貯蔵等の浮上応用、磁気分離やバルク磁石等の磁石応用など様々な応用が検討されている。新日本製鐵における応用開発は、機器開発ではなく、高温超電導バルク材を各応用に適用した場合の基本的特性を把握し、その可能性を実証することにより、応用開発、市場開拓を加速することに主眼を置いている。本章では、代表的な応用開発例について紹介する。

3.1 限流器への応用

限流器とは短絡事故時の過電流を抑制(限流)する電力系統保護機器であり、電力機器の電流耐量を顕著に低減するものとして大きな期待が寄せられている。限流器に求められる条件として、①応答性が速い(1ms以下)、②正常通電時の抵抗が極めて低い、③事故時には高抵抗化して電流を低減(限流)させる、等があり、これらの点で超電導状態から常電導状態への急激な変化(クエンチ)を利用した限流器は理想的なものと考えられ、超電導限流器の開発は盛んに行われている。しかし、金属超電導線材を用いた限流器は液体ヘリウム(4K)の使用という制約から実用化に至っていない。また、液体窒素温度(77K)で動作可能な酸化物高温超電導体を用いた限流器としては薄膜タイプの開発が先行しているが、大電流通電が難しいという問題がある。

高温超電導バルク材を用いれば、液体窒素温度で動作可能で、かつ大電流通電可能な限流器の実現の可能性は大きい。新日本製鐵の高温超電導バルク材(QMG)の液体窒素温度77Kでの J_c は 10^8A/m^2 以上と高く、数 mm^2 の断面積でkA級の通電容量が得られるため、通常の電力系統で使用されている電流容量(1~2kA)が容易に得られる。

しかしながら、細い棒状試験片を用いた簡単な通電実験による検討の結果、高温超電導バルク材を限流器として用いるためには、クエンチ特性均一化や限流動作の高速化などが不可欠であることが明らかになり、そのための要素技術の開発が必要であった。例えば、初期クエンチは局所的に起こり発熱で焼損するおそれがあるため、

素子全体をできるだけ均一にクエンチさせる必要がある。そこで、初期クエンチ部の発熱を速やかに素子全体に伝播させるよう、更に電流のバイパス回路となるように、素子全体に銀コーティングを施すことにした。この銀コーティング層によるクエンチ均一化技術においては、コーティング層の厚さ及び超電導体部との接触抵抗の設計が重要となる。

また、超電導限流器はクエンチという物理現象を利用しているため原理的に応答性が速いが、クエンチを強制的に起こさせることで応答性を更に高速化させる必要がある。そこで、異常電流検出直後に磁場を印加し素子全体の J_c の値が低下するように、磁場印加機構(磁場アシスト)を設けた。この磁場アシストによる限流動作高速化技術においては、印加磁場の強度及び印加磁場の方向の設計が重要となる。このような銀コーティング層によるクエンチ均一化や磁場アシストによる限流動作高速化によって、高温超電導バルク材においても基本的な限流動作を確認できた。

しかしながら、超電導線材と比べて、高温超電導バルク材を用いた限流器の要素技術の中で最も大きく異なるのは、素子の長尺化技術の重要性である。十分な限流動作を得るためには数 Ω 程度は必要であり、QMG材料の常電導状態での比抵抗は $1.5 \times 10^{-6}\Omega\text{m}$ 程度であるので、断面積が数 mm^2 の場合、有効長1~数m程度まで長尺化しなければならない。この長尺化技術として、①ミアンダ形状に加工したユニット部材の開発と②ユニット部材の連結技術の開発の2段階で開発を進めることにした。

図3に、ユニット部材としてのミアンダ形状QMG限流素子を示す。本素子は、円柱形状の高温超電導バルク材を厚さ0.5mmにスライス切断した後、端部の切断および切れ込み加工により製造したもので、素子全体に $1\mu\text{m}$ 程度の銀コーティングが施されており、断面積 $0.5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ で、有効長170mmを有する。図4に、予備実験として液体アルゴン(87K)中に本素子を浸漬させて行った限流実験結果を示す。限流素子がない場合、点線で示すように800Aの電流が流れるのに対し、限流素子がある場合は、電流値500A付近で抵抗が現れ、通電開始1ms後には400A程度に限流している。本実験では磁場アシストを行っており、十分に速い動作速度が得られている⁴⁾。更に、本素子を用いて繰り返し通電試験を行ったが、

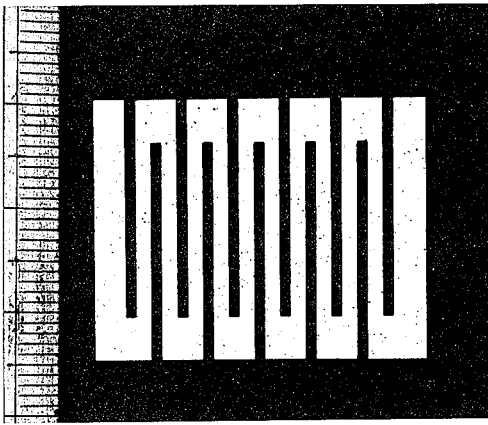


図3 ミアンダ形状を有するQMG超電導限流素子(87K用)
(全体:25mm×32mm, 1本の断面幅:1.5mm×0.5mm厚)

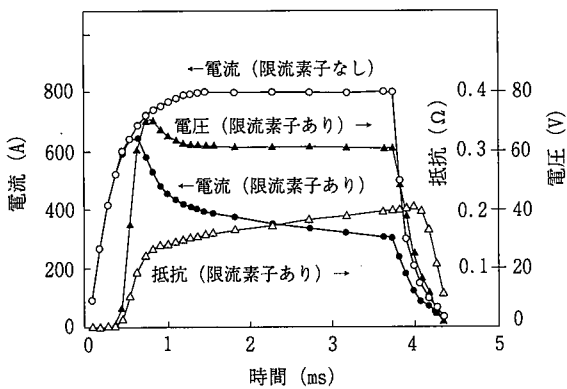


図4 ミアンダ形状を有するQMG超電導限流素子の測定例
(測定温度:液体アルゴン温度87K)

再現性よく限流することも確認できた。

次に、実機の通電容量である数kAの通電試験での衝撃に耐えられるように、樹脂とガラス繊維強化プラスチックで補強した素子を作製した。図5に、その外観写真を示す。本素子は、断面積0.8mm×2.2mm, 有効長さ180mmであり、銀コーティングが施されている。通電試験は本素子を液体窒素(77K)に浸漬させ、数kAの通電が可能なLC共振回路を有する電源を用いて行い、半波の正弦波電流に対して限流効果を確認できた。更に、磁場アシスト用

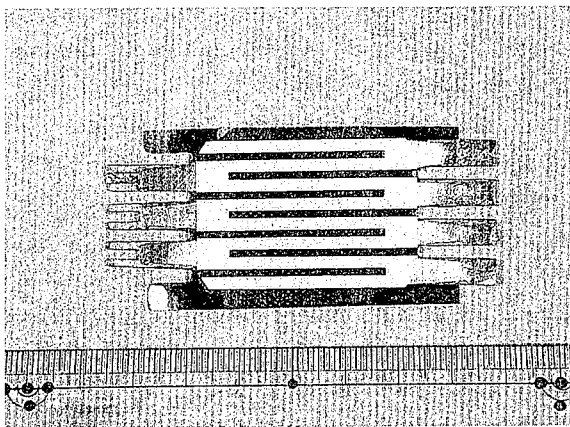


図5 kA級の通電容量を有するQMG超電導限流素子
(ミアンダ形状加工, 銀コーティング後に樹脂とガラス繊維強化プラスチックで補強)

コイルの改良とバイパス抵抗の適正化により素子の耐熱衝撃性を増すことができ、定格電流が約1kA, 限流動作開始電流が約2kAのkA級素子の開発に成功した⁵⁾。

今後は実用化を目標に、素子の直列接続及びクエンチ特性均一化に取り組み、素子連結技術の確立を目指す。また、限流器が使用される電力系統は高電圧(6.6kV以上)であるので、素子としての耐電圧向上にも取り組む予定である。

3.2 高温超電導軸受

高温超電導軸受とは、高温超電導バルク材と永久磁石の間に働くピン止め効果による空間固定力を利用した新しいタイプの非接触軸受のことである。軸受損失を大幅に低減できる可能性があることから、高温超電導軸受を適用した電力貯蔵フライホイールの開発が盛んに行われており、更に高速回転用軸受、低温用軸受、真空用軸受、宇宙用軸受、クリーン環境用軸受など様々な分野での適用も検討されている。しかし、軸受として実用化するためには、①浮上力が高い、②回転安定性が高いという基本性能を有していなければならない。

浮上力は高温超電導軸受の最も基本的な特性であり、浮上力向上は、重量物の支持を可能にするだけでなく、軸受のコンパクト化や低コスト化にも繋がるため、実用化にとって重要な課題である。浮上力は J_c の大きさと超電導電流が流れる領域の大きさに比例して大きくなるため、材料の高 J_c 化と試料の大型化に取り組み、先述したようにY系で100mmφの材料開発に成功した。図6に、異なる試料サイズに対する浮上力の測定例を示す。浮上力測定は、直径90mmのNd-Fe-B磁石を用いて、直径100mm材×1個, 直径46mm材×3個, 直径33mm材×7個の3条件に対して行った。超電導体-永久磁石間距離0mmでの浮上力の値は、それぞれ1676N, 711N, 519Nである。また、超電導体の単位面積当たりの浮上力、すなわち浮上力密度は、それぞれ0.21MPa, 0.14MPa, 0.09MPaになる。このように試料の大型化によって浮上力の改善ができた。

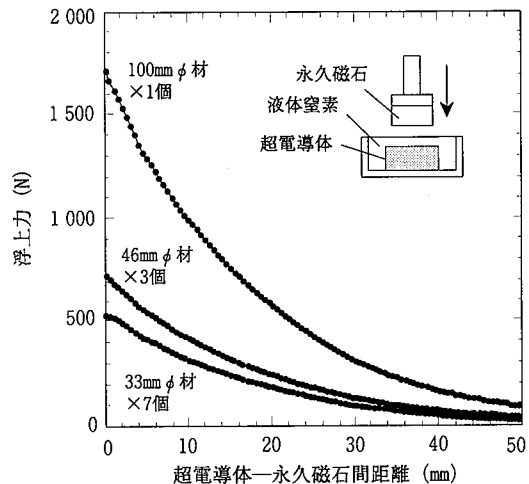


図6 異なる試料サイズに対する浮上力の測定例
(測定温度:液体窒素温度77K, 永久磁石:90mmφNd-Fe-B)

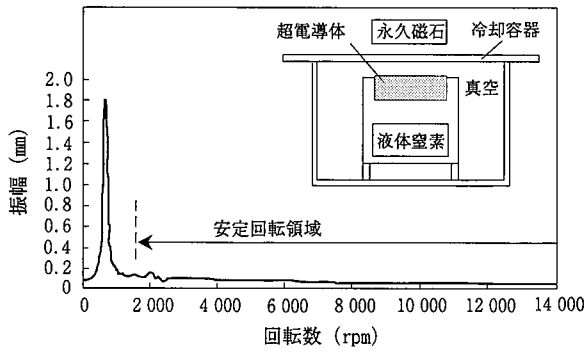


図7 高温超電導軸受の回転振動の測定例

しかしながら、軸受としての浮上力に影響を及ぼす要因には、超電導体の J_c や試料サイズ以外にも様々な要因が考えられる。そこで、高温超電導軸受の軸受方式として提案されているアキシアル軸受及びラジアル軸受の両方式に対して、浮上力に対する結晶方位、試料厚さ、形状、試料分割等の影響に関して調べ、軸受設計に必要な基礎的データを蓄積した。

高浮上力化とともに高温超電導軸受の実用化にとって重要な課題に、回転安定化技術の確立がある。高温超電導軸受の最大の特長は安定浮上であるが、現実の回転体にはアンバランス(重心と軸受中心の不一致)が存在し様々な振動モードが励起される。この点を考慮して軸受を設計しないと安定な浮上回転はできない。本課題を解決するため浮上回転に関するモデリングを行い、更に小型軸受を用いた実験結果で検証を行った。この結果、高い回転安定性を保つには回転軸を傾けるような振動モードの抑制が重要であり、その具体的な対策の1つとして回転体を短軸構造(リング状や円盤状)にすることが有効であることを明らかにした。

図7に、高温超電導軸受の回転振動の測定例を示す。振幅測定は、レーザ変位計を用いて、直径60mmの試料上に浮上回転させた短軸構造の永久磁石(直径60mm、高さ16mm)に対して行った。図7では、700rpm付近で水平振動モードの共振による振幅の異常増大が観測されるが、共振点以上では重心回りに回転するため安定回転している。更に、高温超電導軸受でも回転体の動バランス調整により振動振幅を低減できることを確認した。従って、共振点での振幅値あるいは安定回転領域での振幅値が設計上問題となる場合には、動バランス調整を行うことによって振幅値を許容クリアランス以下に低減することは可能であると考えている。

高温超電導軸受を設計するには、超電導体と永久磁石の配置、形状を考慮し、軸受用途ごとに浮上力や回転安定性に影響を与える各要因を総合的に検討する必要がある。今後は更に、浮上回転に関するモデリングの一般化を進め、各種用途に応じた材料及び構造の設計指針を提示できるようにしたい。

3.3 その他応用技術動向

高温超電導体の応用の中で既に実用化しているものに電流リードがある。電流リードとは超電導マグネット等の極低温機器に電流を供給するための導体のことで、外部からの熱侵入量と通電によるジュール発熱量をできるだけ低減することが要求される。従来は銅製のものが使用されていたが、銅は電気の良い導体であるだけでなく熱の良い導体でもあるので、熱侵入量の低減には限界があった。高温超電導体は酸化物なので銅と比較して熱伝導率が小さく、電気抵抗がゼロであるためジュール発熱も抑制できる。電流リードとしてはBi系超電導体が先行しているが、Bi系の J_c は磁場中で急激に低下するという問題があるため、電流リード部に大きな磁場がかからない構造に設計することで問題を回避している。しかし、装置全体のコンパクト化のためには電流リード部をマグネット部に近付ける必要があり、最近、磁場中での J_c 低下が小さいY系電流リードへの期待が高まっている。

高温超電導バルク材の別の応用に、永久磁石としての用途がある。ピン止め効果を利用すると、従来の永久磁石では実現できない超強力な磁石が可能となる。従来の永久磁石の表面磁束密度が0.5T程度であるのに比べて、バルク材を用いた磁石は液体窒素温度で2~3T程度の潜在能力を有し、冷凍機と組合せて更に低温にすることで10Tを超えることも可能である。磁場強度が高まれば、磁気分離、モータなど磁気応用分野において高効率化、コンパクト化が実現でき、更にコンパクトで強力な磁場が簡便に利用できるようになれば新しい磁石応用も期待される。

4. 結 言

超電導には優れた特長があり様々な応用開発が進んでいるが、現状では超電導性を発現させるために冷却が必要となる。従って、超電導の実用化は、超電導が不可欠な要素技術である応用から、あるいは冷却の負担の小さい応用から実現していくものと予測される。事実、高温超電導応用で既に実用化されている電流リードは、極低温機器で使用されるため新たな冷却設備を必要とせず、更に液体ヘリウムフリー型超電導マグネットに不可欠な部材である。

今後は、電流リードに引き続き、限流器、高温超電導軸受、バルク磁石、磁気分離、モータなど高温超電導バルク材の様々な応用が実用化していくものと期待される。

参考文献

- 1) Bednorz, J. G., Muller, K. A.: Z. Phys. B64, 189 (1986)
- 2) 森田 充 ほか: 新日鐵技報. (349), 16 (1993)
- 3) 藤本辰雄, 森田充, 正橋直哉: 低温工学誌. 34(11), 569 (1999)
- 4) Morita, M., Miura, O., Ito, D.: Supercond. Sci. Technol. 13, 896 (2000)
- 5) 森田 充, 三浦大介, 伊藤大佐: 第63回秋季低温工学・超電導学会. 熊本, 2000-10