

酸化物超電導材料の進展

- 超電導バルク材料(QMG)とそのマグネット応用 -

Development of Oxide Superconductors

- High- T_c Bulk Superconductor (QMG) and Its Magnetic Applications -

森 田 充^{*(1)} 手 嶋 英 一^{*(1)} 平 野 芳 生^{*(2)}
 Mitsuru MORITA Hidekazu TESHIMA Hosei HIRANO

抄 録

新日本製鐵が独自に開発したバルク超電導材料(QMG)に関して、最近の材料製造技術および応用技術について述べた。RE(希土類元素)系の酸化物超電導物質を主成分とするQMGは、RE置換効果を用いた種々の改良技術により、現在、大型の高特性材料の製造が可能になっている。これにより、永久磁石の約5倍強力な磁石として機能するバルクマグネットをはじめとして、種々の応用開発が行われている。また、単結晶材料であるQMGを精密に加工できる技術を見出したことで、QMGを電磁石として応用できる道が開かれつつある。

Abstract

Recent progress in processing and applications has been reported for the oxide bulk superconductor (QMG) developed by NSC. QMG comprising an RE (rear earth element) based oxide superconducting phase with high performance can be enlarged by processing modification using the RE substitution effect. With the developments in processing, the number of applications has increased, for instance bulk magnets, which can generate a five times stronger magnetic field in comparison with conventional permanent magnets. Small and strong electromagnets made of QMG are also underdevelopment now by the investing the precision fabrication method of QMG.

1. 緒 言

電気抵抗がゼロになる超電導現象は、1911年にカメリンオネスらによって発見された¹⁾。極低温の液体ヘリウム(4.2K)を冷媒として用い、Hgの抵抗測定実験中での出来事であった。それ以来、ゼロ抵抗という魅力的な性質を生かした応用開発や、より高温で超電導になる物質の研究が、約百年間持続的に営まれてきた。これらの研究開発により、超電導材料を線にしコイルに巻いた磁石(超電導マグネット)を用いたMRK(核磁気共鳴画像診断装置)を代表として、現在では、超電導が身近な技術として社会へ浸透しつつある。一方、より高温で超電導になる物質の探索に関しては、液体窒素(77K)で超電導を示す酸化物超電導物質が、1986年にペドノルツとミュラーらの発見を切っ掛けに、その後2~3年の間に次々に発見され、“超電導フィーバー”と呼ばれる研究開発ブームが起きた^{2,3)}。

新日本製鐵では、超電導フィーバーの約2年前から超電導に関する研究を開始し、フィーバーの際には、超電導材料の応用上最も重要なパラメーターの一つである臨界電流密度(J_c : 超電導状態を保ったままで通電できる電流の最大値)特性が格段に優れたバルク(塊)状の超電導材料(QMG)の開発に初めて成功した^{4,5)}。このバルク材料は、約90Kの臨界温度(超電導状態になる温度(T_c))特性を有し、Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Ybなどの希土類元素(RE)、バリウ

ム(Ba)、銅(Cu)から成る複合酸化物であり、 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ で表される超電導物質を主成分としている。

QMGの微細組織の特徴は、図1に示すように、単結晶状の $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123)相中に1 μ m程度の RE_2BaCuO_5 (211)で表される絶縁体粒子が分散している点にある。また、バルク全体は、図2に示すように、種結晶から成長した123相がバルク全体に成長した単結晶体である。結晶成長したままのQMG表面には、通常、c軸と法線とが同一方向になるように種結晶を接触させ成長させるため、種

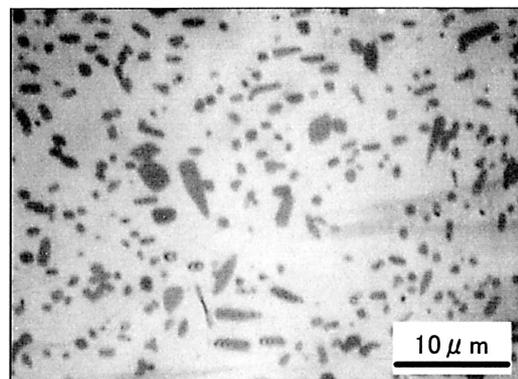


図1 QMGの微細組織
Microstructure of QMG

*⁽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 TEL:(0439)80-2079

*⁽²⁾ 先端技術研究所 新材料研究部 主任研究員

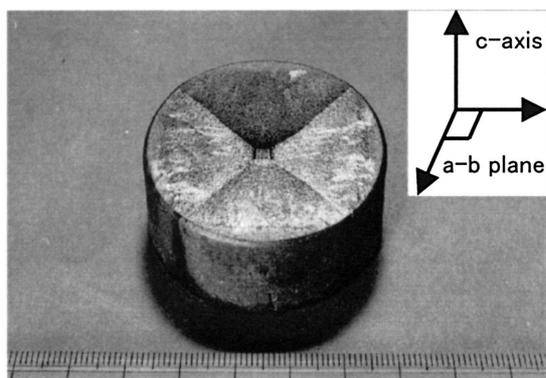


図2 結晶成長後のQMG
Appearance of QMG bulk

結晶からのびる4回対称の晶癖線が見られる。

このようにQMGは、超電導電流の流れを妨げる結晶粒界がない単結晶材料というマクロ組織上の特徴と、 J_c を飛躍的に向上させる磁束ピンニング機能を担う211粒子の微細分散というミクロ組織上の特徴を有する。図3は77K(液体窒素の沸点)、63K(液体窒素の融点)および4.2K(ヘリウム沸点)におけるQMGの J_c の磁場依存性を示しており、77K、1Tでも 1×10^2 A/mm²を超える実用レベルの特性を有している。従来のバルク材料であった焼結体の J_c は、77K、0Tで10 A/mm²程度であったことから、QMGは格段に優れた J_c 特性を有する材料であることが分かる。

通常、円柱状のQMGの結晶方位は図2中に示す結晶方位を有しており、c軸方向に磁場が印加され、a-b面内に超電導電流を流すように用いられることが多い。図3にはc軸方向の印加磁場に対するa-b面内の J_c の温度依存性を示す。また、これらの特徴を有するQMGは、Quench and Melt Growth法と呼ばれる製造方法により初めて製造されたことからQMGと名づけられた⁵⁾。その後、種結晶を用いる改良型QMG法により基本的な製造方法が確立した⁶⁾。

比較的最近では、Agを10wt%程度添加し、数百ミクロンの銀粒子を分散させることにより機械的的特性の向上を図った材料や、比較的大きなイオン半径を有する軽希土類元素(La, Nd, Sm, Eu, Gd)系において、低酸素分圧中で結晶成長を行うことにより T_c および J_c 特性を改善する製造方法(OCMG法)などが開発され、これらの改良により、材料の超電導特性および多様性が増してきている^{7,8)}。そして、

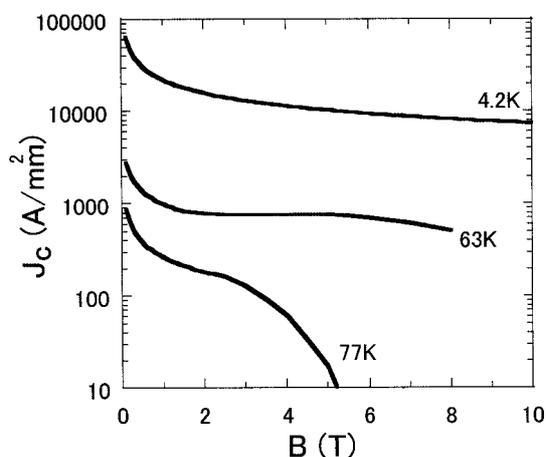


図3 各温度における臨界電流密度の磁場依存性
Field dependence of J_c at each temperature

現在、このような超電導バルク材料を用いた多岐にわたる応用開発が進められている。

QMGの応用は、次のように3つの分野に大別される。

- 1) 浮上応用: QMGは永久磁石との組み合わせにより安定な磁気浮上が可能となることから電力貯蔵フライホイール用の非接触軸受けや非接触搬送装置等への応用が検討されている^{9,10)}。
- 2) バルクマグネット応用: QMGは、磁場中で超電導状態に冷却した後、外部磁場をゼロにすることにより、QMG内に永久電流を流し、磁束を捕捉することで永久磁石として機能する。このようなバルクマグネットは、磁気分離装置、モーター、スパッタ装置等への応用が検討されている¹¹⁻¹³⁾。
- 3) 通電応用: QMGに電流導入端子を接続し、外部電源から通電する応用であり、電流リード、コイルマグネット、限流器等の応用が検討されている¹⁴⁻¹⁶⁾。

本稿では、直径85mmの大型材料開発およびこれらを用いたバルクマグネット開発、さらには、最近の精密加工技術の向上により、バルク材料から均質性の高いコイルが製造可能になっており、液体窒素温度で機能する超電導コイルマグネット実現の可能性が高まってきた。次にこれらの開発について述べる。

2. 大型材料の開発

QMGは単結晶材料であることから、種結晶からのみ結晶を成長させ、試料全体を単結晶化させる必要がある。したがって、材料の径が大きくなるにつれて、種結晶以外から不要な核生成が起きる確率が高くなるため、単結晶化歩留りは加速度的に低下することになる。しかしながら、QMGは種々のRE元素系で製造できるため、123相のREサイトの置換による成長温度の変化を利用したRE組成勾配法を用いることで単結晶化歩留りを向上させることができる。表1に大気中での各RE系における結晶成長温度を示す。Sm系からYb系まで約150 程度の違いがある。この性質を利用して、種結晶にはSm系QMGが用いられている。さらに、2種類以上のRE混合系においては、結晶成長温度は各RE元素の成長温度のモル平均になることが知られている⁶⁾。また、Agを添加した場合および雰囲気酸素分圧を1%程度にした場合、表1の値に対し約30% 低下することが知られている^{7,8)}。

図4に三層構造のRE組成勾配を用いた材料の例を示す。中心部をGd100%とし、一層毎にDyを10%ずつ添加することにより、結晶成長温度が約2% ずつ低下することになる。このようなRE組成勾配を有する前駆体の中心部に種結晶を接触させた後、徐冷することによって、多結晶化しやすい過冷領域を最小限にしながら大型材の単結晶化が可能となる。図5にRE組成勾配法により作製した外径85mm材の結晶成長後の様子を示す。中心の種結晶から外周部に伸びる四回対称の晶癖線が見られ、試料全体が単結晶化していることが分かる。このように単結晶化した大型QMGの品質は、着磁してバルクマグネットにすることで評価できる。どれだけ大きな超電導

表1 各RE系QMGの結晶成長温度
Formation temperature of each RE based QMG

	Large ← Ionic radius → Small					
RE element	Sm	Gd	Dy	Y	Ho	Yb
Formation temperature (°C)	1060	1030	1010	1000	990	900

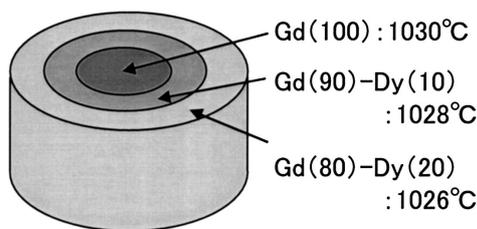


図4 RE組成勾配の例
 The example of RE compositional gradient

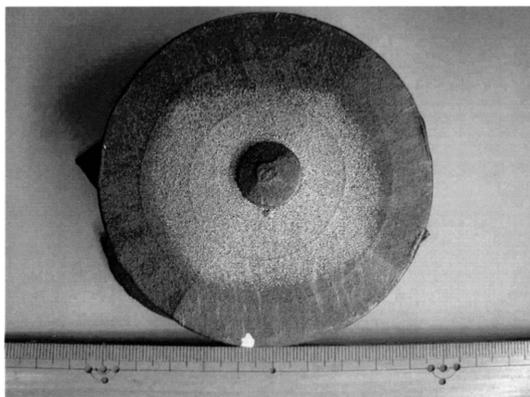


図5 85mm径材の外観
 Appearance of 85mmφ QMG bulk

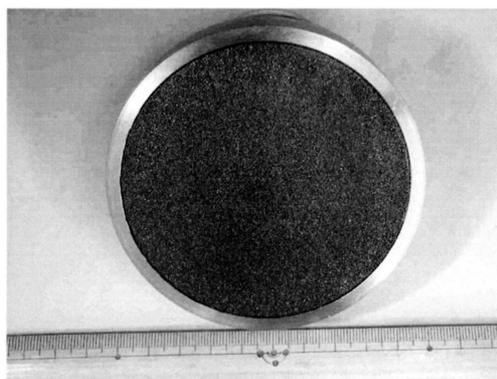


図6 ステンレス鋼リングにより補強されたQMG
 QMG reinforced by stainless steel ring

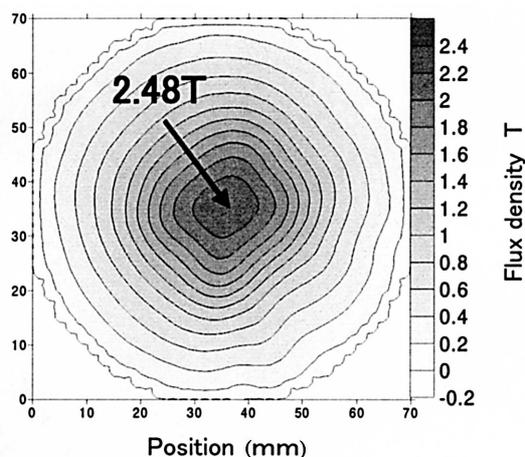


図7 捕捉磁束密度分布
 Distribution of trapped field

電流を均一に流せるか、すなわち、どれだけ強力なマグネットになるかが評価基準となる。

次に図5の85mm径材を用いたバルクマグネットの開発について述べる。

3. バルクマグネットの開発

はじめに、バルクマグネットは、QMGの応用として、QMG開発の初期段階に考案された¹⁷⁾。その後、材料の開発と共に強磁場化が進んでおり、最近では、77Kで3T、29Kで17Tなどが報告されている¹⁸⁻²⁰⁾。

85mm径材の上下両端を切断し、さらに外周を83mmに精密に加工した後、ステンレス鋼製の肉厚5mmのリングを嵌め込み樹脂で固定した。図6にステンレス鋼補強した材料を示す。ステンレス鋼の熱膨張率はQMGのそれに比べ大きいので、77Kへの冷却によって、QMGはステンレス鋼から内向きの圧縮応力を受けることになる。また、着磁後、QMGは数Tの強磁場を発生するため大きな外向きの力を磁場から受ける。QMGの材料強度は約70MPaと比較的低いことから、ステンレス鋼リングなどによる補強が必要となる。補強された試料は、3.5Tの外部印加磁場中に置かれ、液体窒素によって冷却され、その後、外部印加磁場をゼロにすることで着磁した。

図7にバルクマグネットの捕捉磁束密度分布を示す。中心部で約2.5Tの磁束密度を示し、また、同心円状の分布を示しており、試料の特性がほぼ均一であることが分かる。図8から分かるように中心付近で勾配が急になっている。これは、より強い磁場中で J_c が高くなることを意味しており、通常の超電導体ではほとんど見られない現象であり、ピーク効果と呼ばれている。

このようにQMGバルクマグネットは、永久磁石の5倍程度も強力な磁束密度を発生させることができるようになった。小型で強力なマグネットは、モーターや発電機を小型化、高効率化するための

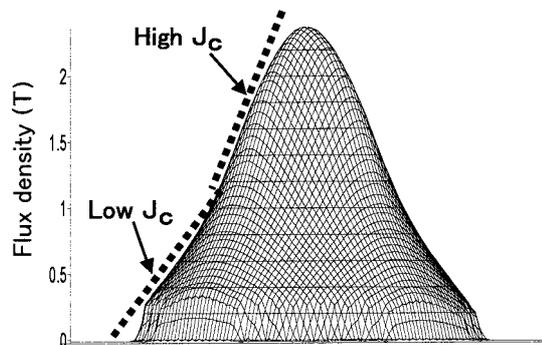


図8 磁束密度分布の勾配
 Gradient of field distribution

要素技術として、現在、応用開発が行われている。また、磁性薄膜を高効率で製膜するスパッタ装置のマグネットとしても開発が進んでいる。

バルクマグネットは、一度着磁してしまえば温度上昇させない限り半永久的にマグネットとして機能させることができるが、磁場中冷却又はパルス着磁等により着磁するため、他に磁場発生源を必要とする。磁場を使う各種応用には、外部電源からの通電により励磁するマグネット応用が多い。

次に通電により励磁可能なコイルマグネットの開発について述べる。

4. コイルマグネットの開発

QMGは、バルク状の単結晶体であることから、現在、多く使用されているNbTi超導線材のように線引きしコイルに巻いたマグネットに加工することは困難と思われていた。しかしながら、最近の機械加工技術の発達により、QMGを1mm以下にスライス切断し、さらに蚊取線香状に加工することが可能になった。そこで、このようなコイルを常伝導接続し積層することで、通電により励磁できるマグネットを試作した^{15,21)}。

4.1 実験方法

改良型QMG法により直径約60mm、厚さ20mmの銀添加Gd系円柱状試料を作製した。これを厚さ1.0mmにスライス切断した後、外径55mm、7ターンの渦巻き形状(線幅約2.3mm、線間隔0.5mm)に加工した。約2 μ mのAgを両面にスパッタした後、酸素アニールを行った。得られたコイル試料を図9に示す。各コイルは、渦巻き方向をそれぞれ交互に逆にした状態で6枚積層し端部を直列接続した。また、超導体内および接続部での電圧発生を測定できるように電圧端子を取り付けた。図10のように積層されたコイルを補強用NiCrリング内に配置し、銅電極に接続した後、スタイヤキャストおよびGFRPを用い図11のようにモールドした。さらに、発生磁場を測定するため、コイル中心にホール素子を配置した。液体窒素中で77Kに冷却後、定電流電源を用い通電し、各部の電圧を記録した。また、液体窒素を密封容器中で94.6 Torrまで減圧し、三重点(63K)での測定を行った。

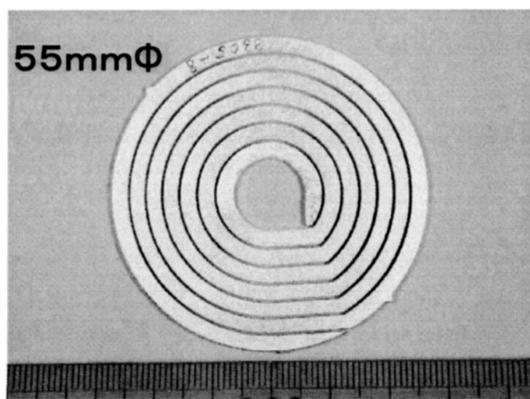


図9 ϕ 55mm 7ターンコイルの形状
Appearance of 7 turn coil with 55mm in outside diameter

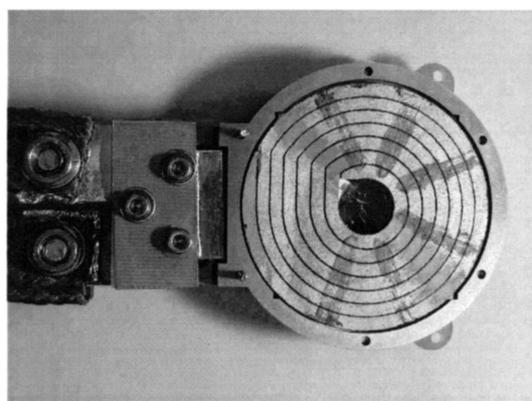


図10 銅電極 NiCrリング中に配置した6層コイル
The six layer coil with Cu electrode and NiCr ring

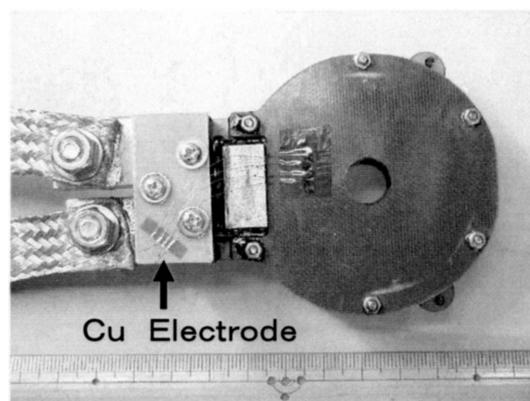


図11 樹脂埋め処理されたQMGコイルマグネット
QMG coil magnet embedded by resin

4.2 実験結果と考察

図12に77Kにおける各コイル内での電圧発生の様子を示す。6層目のコイル中で275A付近から急激にフラックスフロー電圧が検出されたため340Aまでの通電に留めた。また、このときのコイル中心部の磁場は0.55Tであった。一方、1層目のコイルからは、200A付近から徐々に電圧が増加しているが、340A通電時には比較的低い値にとどまっている。これらの電圧発生の違いは、QMG内のサブグレーション構造の違いまたは、サブグレーションと通電電流との交差角度の違いが考えられる。

また、マグネット内の抵抗(銅電極とコイル間および各コイル間の接続抵抗の和)は、 $3.18\mu\Omega$ であった。

次に三重重点室中で同様の測定を行い、700A通電し1.18Tの磁場発生を確認した。図13に沸点(77K)および三重重点(63K)での通電電流に対する発生磁場の関係を示す。発生磁場は、100A以下の低電流領域では比例して見えるが、電流の増加とともにずれが大きくなる。これは、臨界状態モデル($J_c(B) = C$)を用い図14に示すモデルで説明できる。初期励磁過程において、コイル導体内では、からに示す磁束の浸入に伴い、導体の内側から+電流(I^+)の領域が広がり、また外側から-電流(I^-)の領域が広がるが、全領域が臨界状態になった後は、からに示すように、境界面が外側に移動すると考えられる。これは、通電電流が実効的に外側を流れることになり、発生磁場がその分低下することになる。

超導導体の断面が、コイルの内径にオーダー的に近い場合は特

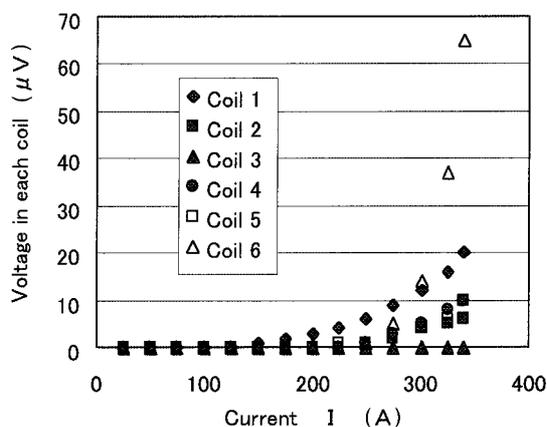


図12 通電電流に対する各コイル内での発生電圧
Voltage - current properties in each coil

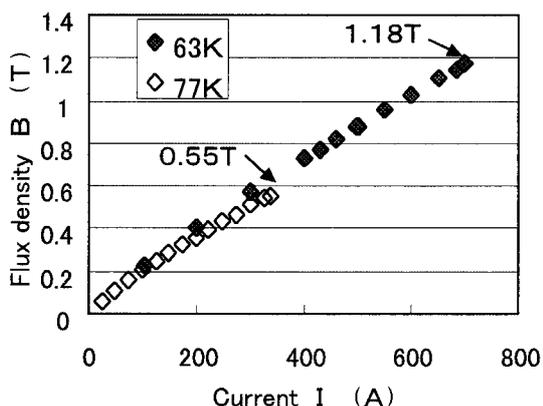


図13 各温度における電流-磁束密度特性
Flux density - current properties at 77K and 63K

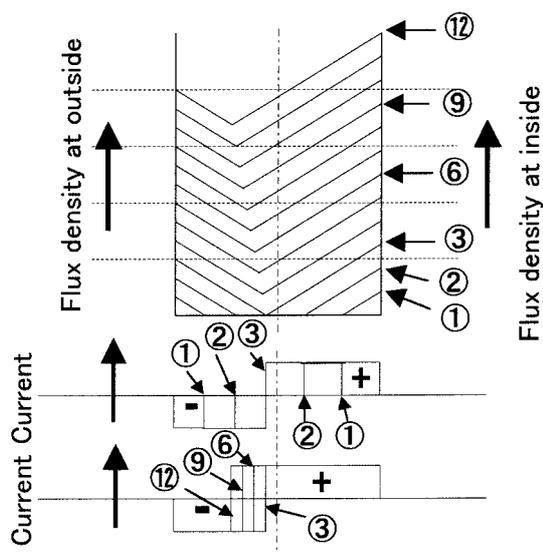


図14 コイル導体内の磁束および電流分布モデル
The model of current and flux distribution in the coil element

に、導体内電流分布変化の発生磁場に及ぼす影響が大きくなるものと考えられる。また、77Kと63Kでは、特性が僅かにずれている。この特性の違いは、温度の違いにより J_c が異なるため、超電導体中の電流分布に違いが生じることによるものと考えられる。また、63Kにおけるコイル内の抵抗は、 $2.73 \mu\Omega$ であり、接続抵抗は63Kに冷却することにより77Kの約85%に低減していた。これは、低温化による半田抵抗の低下によるものと思われる。

以上のように、液体窒素冷却により、1T級の磁場発生が可能である新規な超電導マグネットを作製した。また、液体窒素の沸点から三重点到冷媒の温度を低下させることにより、発生磁場が2倍程度に向上することが確かめられた。QMG材の63Kにおける $J_c(B)$ 特性は、10T程度の磁場に対してもほとんど低下しないことから、今後、QMGコイルマグネットを大型化し、高磁場発生用マグネットとして利用する場合、77K以下の窒素を冷媒として用いることは、応用上、重要な冷却方法になると考えられる。

これらの結果から、高精度の機械加工により、均質性の高い蚊取り線香状のQMGコイルが作製でき、良好な通電特性を有することが分かった。今後、積層数および内外径を増加し、より大型のコイルマグネットを試作する予定であり、具体的な応用が広がるものと期待される。

5. 結 言

大型QMGの開発および磁場発生源としての応用であるバルクマグネットおよびコイルマグネットについて開発状況を述べた。バルクマグネットは、材料研究の初期段階から開発が進められ着実に高特性化されてきている。簡便な着磁技術の開発が今後の実用化に向けての課題と思われる。コイルマグネットについては、新しい応用形態であり、今後、簡便なシステムでどの程度の磁場発生が可能かが実用化に向けての第一関門となるものと思われる。その際、バルク素材の均質性の高さおよび組み立て製造技術が重要な要素となると思われる。

参考文献

- 1) Kamerlingh Onnes, H.: Akad. van Wetenschappen. 14, 818 (1911)
- 2) Bednorz, J. G., Muller, K. A.: Z.Phys. B-Condensed Matter. 64, 189 (1986)
- 3) Wu, M. K., et al.: Phys. Rev. Letters. 58(9), 908 (1987)
- 4) Morita, M. et al.: United States Patent, Patent Number 5, 278, 137, Priority Date: Jun.6, 1988
- 5) Morita, M., Matsuda, S.: Fabrication and Superconducting Properties of Melt Processed Y Based Superconductors. New Superconducting Materials Forum News. (10), 15 (1988) (in Japanese)
森田充 松田昭一: 溶融法による高臨界電流密度Y系バルク超伝導材料作製とその特性 未踏科学技術協会 新超伝導材料研究会 New Superconducting Materials Forum News. (10), 15 (1988)
- 6) Morita, M., Sawamura, M., Takebayashi, S., Kimura, K., Teshima, H., Tanaka, M., Miyamoto, K., Hashimoto, M.: Processing and Properties of QMG. Physica C. 235-240, 209-212 (1994)
- 7) Ikuta, H., et al.: Supercond. Sci. Technol. 11, 1345 (1998)
- 8) Yoo, I.S., Sakai, N., Takaich, H., Higuchi, T., Murakami, M.: Appl. Phys Lett.. 65, 633 (1994)
- 9) Kamen, H., Miyagawa, Y., Takahata, R., Ueyama, H.: Rotation Loss Characteristics of Superconducting Bearings. Cryogenic Engineering. 34, 678-686 (1999) (in Japanese)
亀野浩徳 宮川裕豊 高畑良一 上山拓知: 超電導磁気軸受けの回転損失特性 低温工学 34, 678-686 (1999)
- 10) Miyamoto, K., Tanaka, M., Hashimoto, M., Sato, S., Sato, K.: Applied Superconductivity, 2, 487 (1995)
- 11) 横山和哉 阿徹雄 阿田秀彦 藤根陽介 千葉晶彦 能登宏七: 対向型バルク磁石による磁気分離 低温工学 37(11) 111 (2002)
- 12) 坪井雄一 大崎博之: 高温超伝体を回転子に用いたヒステリシスモータの過渡運転特性 低温工学 37(11) 118 (2002)
- 13) Matsuda, T., Kashimoto, S., Imai, A., Yanagi, Y., Itoh, Y., Ikuta, H., Mizutani, U., Sakurai, K., Hazama, H.: Application of 60mm Superconducting Bulk Magnet to Magnetron Sputtering. Physica C. 392-396, 696-703 (2003)
- 14) Teshima, H., Sawamura, M., Hirano, H.: Properties of a Few Hundred A Class Y-B-C-O Bulk Current Lead Usable in Magnetic Fields. Physica C. (to be published)
- 15) Morita, M., Sawamura, M.: Proceedings of the 7th U.S.-Japan Workshop on High T_c Superconductor. Tukuba, October 24-25, 1995, p.128
- 16) 森田充 平野芳生 林秀美 寺園完一 柁川一弘 船木和夫 浜島高太郎: ミアング構成限流素子の通電試験結果 電気学会部門大会
- 17) 森田充 宮本勝良 澤野清 松田昭一 村上雅人: 溶融法により作製した超伝導体の磁束トラップ 第41回春季低温工学超伝導学会予稿集 .1989 p.14
- 18) Ikuta, H., Mase, A., Yanagi, Y., Yoshikawa, M., Itoh, Y., Oka, T., Mizutani, U.: Supercond. Sci. Technol. 11, 1345 (1998)
- 19) 成木伸也 坂井直道 村上雅人: 第67回2002年度秋季低温工学超伝導学会予稿集 . 2002 p.238
- 20) Krabbes, G., Fuch, G., Verges, P., Diko, P., Stover, G., Gruss, S.: Physica C. 378-381, 636 (2002)
- 21) 森田充 手嶋英一 平野芳生: 平成17年電気学会全国大会予稿集 第5分冊 2005, p.62