

## アジア太平洋の各国における超伝導技術の現状

### Research and Development of Superconducting Technologies in Asia and Pacific Area

三浦 正志\*  
Masashi Miura

#### Abstract

Twenty seven years ago, the family of ceramic cuprate materials namely  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (REBCO, RE: rare earth) exhibited superconductivity at above liquid nitrogen temperature, which opens the hope for a lot of exciting applications such as low-loss cables, generator, magnetic resonance imaging (MRI) and superconducting magnetic energy storage (SMES). However, before reaching the required performance, there are many scientific and technological hurdles should be overcome. The brittle ceramics are not easily formed into flexible conductors; high current levels require near-perfect crystallinity; and superconducting performance drops rapidly in a magnetic field. Recently, despite these obstacles, thousands of kilometres of REBCO wire have now been manufactured for demonstrations of medical and electrical power components especially in Asia and Pacific Area. The task for materials scientists is how to squeeze as much performance as possible from these wonderful and difficult materials.

In this work, we study the status of Research and Development of REBCO wire in Asia and Pacific Area. Moreover, based on the result, we create a new nanoengineered REBCO wire to enhancement of superconducting properties for required levels of practical magnet applications derived by Metal-Organic deposition (MOD).

---

\* 成蹊大学理工学部 准教授、Associate Professor, Faculty of Science and Engineering, Seikei University  
Email: masashi-m@st.seikei.ac.jp

## I. はじめに\*\*

超伝導技術は、表1に示すように低炭素・安心・安全社会に向けたエネルギー・電力分野、産業・輸送分野、診断・医療分野等の幅広い分野において従来技術では果たし得なかった機器の実現や従来機器の大幅な性能向上を可能にする革新的技術として期待されている。超伝導材料は、電気抵抗がゼロであり、大電流を流せるため、それを線材化し、コイルを作ることで他の材料には作れない強磁場を発生させることができ、高性能磁気共鳴画像診断（MRI）装置、超伝導電力貯蔵装置（SMES）などが実用化されている。図1にこれまで発見されてきた超伝導材料とその超伝導となる温度（臨界温度； $T_c$ ）を示す。現在、応用に用いられている超伝導材料は、NbTi、Nb3Snなどの金属系超伝導体であり、高価な液体ヘリウム温度（4.2 K）下で使用されている。一方、1987年以降に無尽蔵資源かつ安価である液体窒素温度（65 K～77 K）下でも超伝導状態を示すREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>（RE；希土類，REBCO）材料が発見された。REBCO超伝導材料は、高温超伝導体の中でも、高い $T_c$ 、臨界電流密度（ $J_c$ ）、磁場特性を示す。そのため、応用に向け、近年、図2に示すように日米韓などのアジア太平洋地域を中心に高特性を有するREBCO線材の技術開発競争が行われている。

REBCO超伝導体は、77 Kにおいて高い $J_c$ を示す材料であるが、長尺線材を作製する上で固有の電子状態ゆえに結晶配向性がREBCO線材の結晶粒界 $J_c$ に大きな影響を与える。そのため、REBCO線材は図3に示すように金属基板上に超伝導薄膜を積層した構造となっている。このとき、超伝導層は $c$ 軸方向だけでなく、面内方向（ $a$ ,  $b$ 軸方向）を揃えた2軸配向構造でなければ $J_c$ が低下する。このため、高品質な超伝導層を作製する技術が必要となる。

表1 REBCO線材を用いた技術

分野	技術大分類	技術中分類	社会貢献内容	使用磁場
エネルギー・ 電力分野	エネルギー貯蔵	SMES	電力品質維持	～10 T
		電力ケーブル	CO <sub>2</sub> 低減・ 省エネルギー	-
	送変配電	電力用変圧器	CO <sub>2</sub> 低減・ 省エネルギー	0.5 T
		風力用発電機	CO <sub>2</sub> 低減・ 省エネルギー	～3 T
	発電	核融合用マグネット	非化石燃料 エネルギー	～20 T
産業・輸送分野	輸送用機器	船用・車載用モータ	小型化・軽量化・ CO <sub>2</sub> 低減	～3 T
	磁場応用	磁気浮上式鉄道用 マグネット	小型化・軽量化・ CO <sub>2</sub> 低減	～3 T
診断・医療分野	マグネット応用	MRI	高度診断・創薬	～10 T
		NMR	高度診断・創薬	～45 T

\*\* 本稿の研究は、アジア太平洋研究センターのパイロットプロジェクトによる助成を受けて行われたものである。ここに謝意を表する。

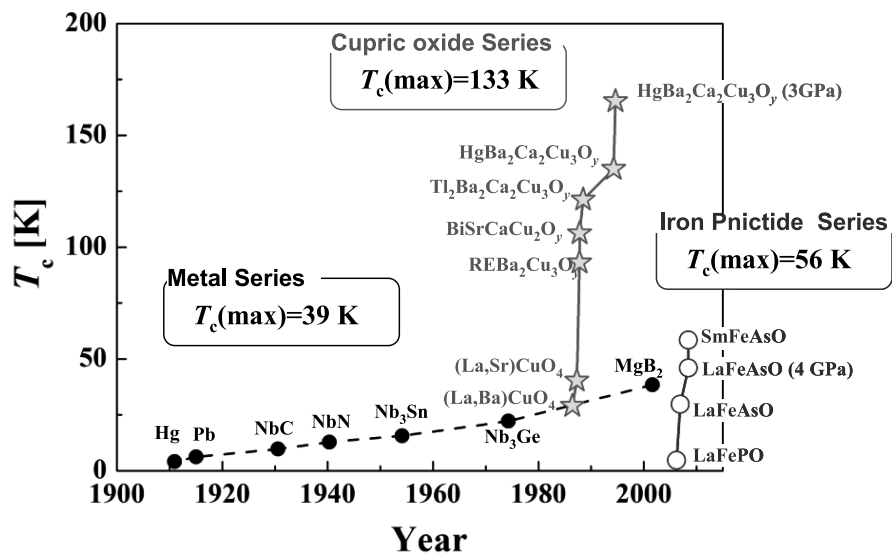


図1 各種超伝導材料とその $T_c$

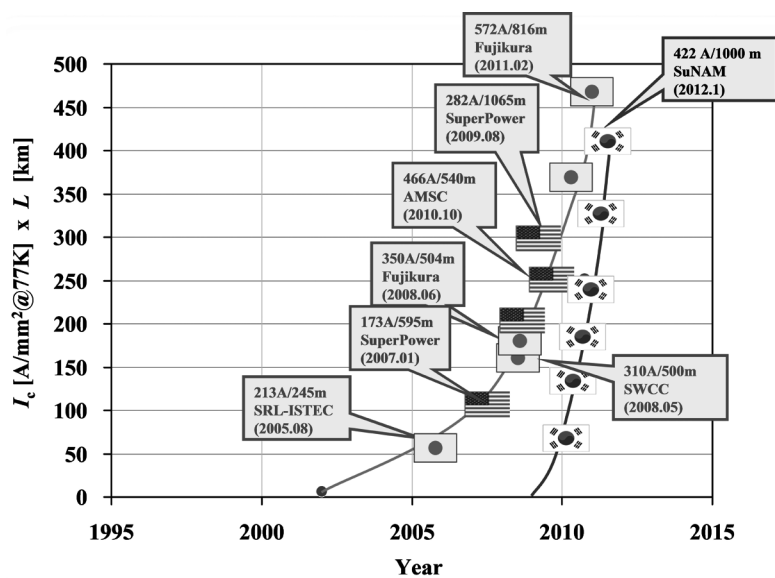


図2 アジア太平洋地域のREBCO長尺線材の研究開発状況

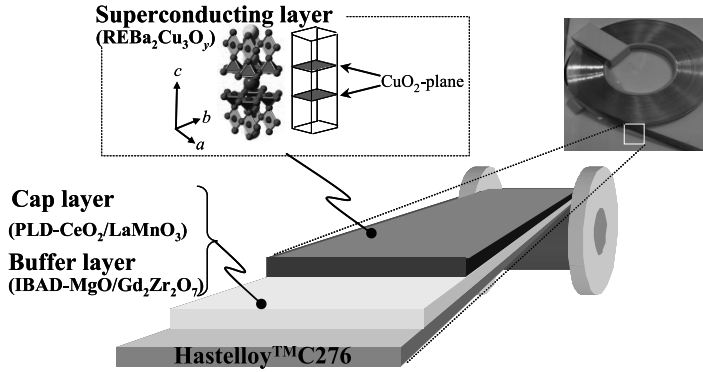
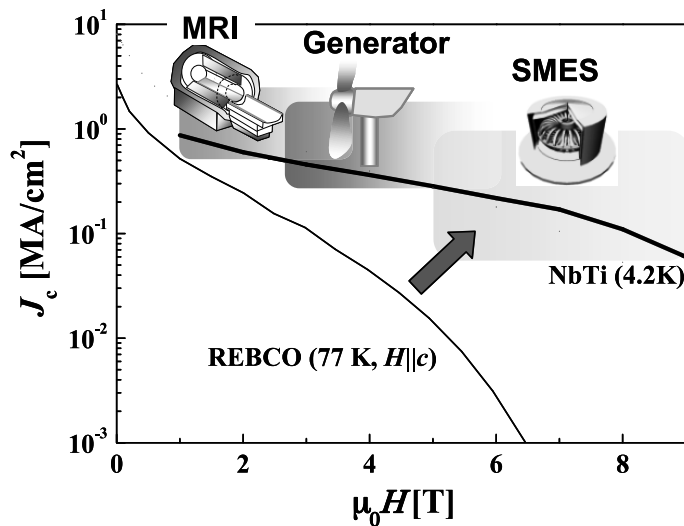


図3 REBCO線材の概略図

高品質なREBCO線材を磁場応用（表1参照）に用いるためには、磁場下において高い $J_c$ 特性が求められる。しかし、REBCO超伝導線材は、図4に示すように自己磁場下で高い $J_c$ を示すことが、磁場下では磁場の増加にしたがって $J_c$ が低下することが知られている。この原因は、図5(b)に示すように磁場下では超伝導体内にナノサイズの量子化磁束（直径10 nm程度）が超伝導内にナノ間隔に侵入し、これらがローレンツ力を受け運動し、超伝導状態が壊れるためである。そこで、金属系超伝導体では、ローレンツ力による磁束の運動を抑制するために磁束と同程度のナノサイズの人工欠陥を導入することにより、磁場中においても高い $J_c$ を得ることに成功している。金属系超伝導体の実例をもとに、近年、日米を中心にREBCO線材の磁場応用を目的に人工欠陥を導入し、磁場中 $J_c$ 特性を実用線材のNbTi(4.2 K)以上まで向上させる研究が盛んに行われている。

そこで本研究では、アジア太平洋地域における人工欠陥導入REBCO線材の開発状況を調査するとともに、独自の手法による人工欠陥導入REBCO線材の創製とその磁場中 $J_c$ 特性向上を目指した。

図4 REBCO線材の磁場中 $J_c$ 特性

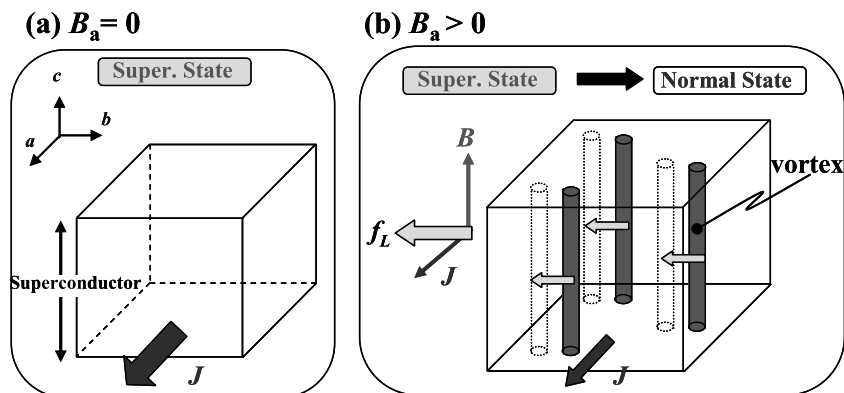


図5 磁場に対するREBCO超伝導体の状態

## II. 実験方法

REBCO線材作製法には、気相法であるパルスレーザー蒸着（PLD）法、有機金属気相成長（MOCVD）法や化学溶液堆積法である金属有機化合物分解（MOD）法がある。本研究では、REBCO線材作製方法として真空装置を必要としないため装置コストが他の手法に比べて低く、原料高収率であるために低コスト化が期待される Trifluoroacetates-Metal Organic Deposition (TFA-MOD) 法を用いる。TFA-MOD法は、図6に示すように塗布・仮焼成・本焼成を行うことでREBCO薄膜を結晶化させる方法である。この作製法を用いてAmerican Superconductor (AMSC) 社や昭和電線ケーブルシステム (SWCC) 社は、高特性を有する500 m長のREBCO線材作製に成功している（図2参照）。しかし、本研究の課題である磁場中 $J_c$ 特性はまだ、磁場应用到求められる特性に達していない。図7に磁場中 $J_c$ 向上のキーである人工欠陥を次元性別に示す。1次元人工欠陥としてREBCO線材を作製する際に自然に導入される刃状転位がある。また、2次元人工欠陥として双晶欠陥、3次元人工欠陥として異相などの粒子状欠陥がある。本研究では、TFA-MOD法を用いて磁束の運動抑制のために3次元人工欠陥であるナノ粒子のREBCO線材への導入を試みる。

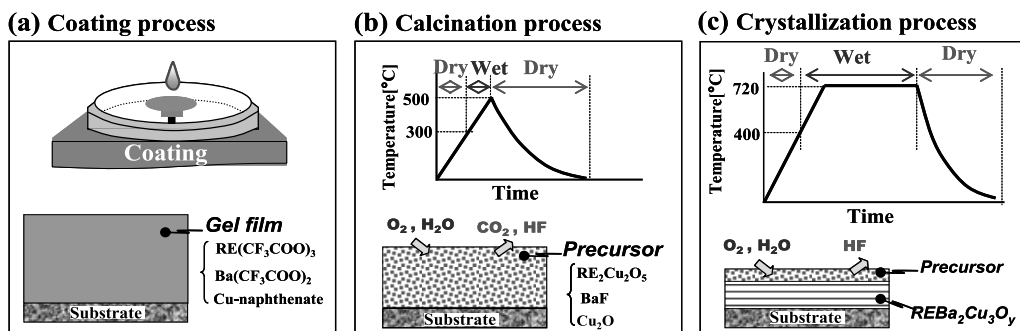


図6 TFA-MOD法を用いたREBCO超伝導線材の結晶化プロセス

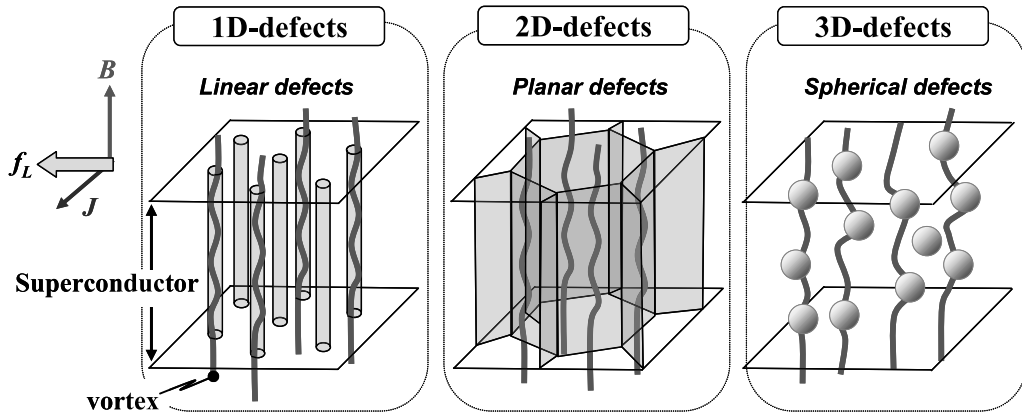


図7 異なる次元性を持つ人工欠陥の模式図

本研究では、REBCO超伝導材料として独自に開発した $Y : Gd : Ba : Cu = 0.77 : 0.23 : 1.5 : 3$ 比で混合した $Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba_2Cu_3O_y$  ( $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO$ ) 溶液を中間層付金属基板に塗布し、有機分を取り除くための仮焼成、結晶化するための本焼成を行い  $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO$  を結晶化させた。また、3次元人工欠陥として $BaZrO_3$  (BZO) ナノ粒子を導入するために  $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO$  溶液にZr塩の添加量を制御し導入した。

作製したYGdBCO線材の結晶構造をX線回折(XRD)法を用いて評価した。 $J_c$ は四端子法を用いて評価した。薄膜微細構造評価を透過型電子顕微鏡(TEM)、組成をTEM装置に付随したエネルギー分散型XRD分光法(EDX)を用いて評価した。

### III. 実験結果及び考察

#### 1. 成長環境制御による高品質 $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO$ 線材の作製

図3に示したようにREBCO線材は、中間層を蒸着した金属基板上に超伝導薄膜を作製するため、作製する成長環境が $J_c$ 特性に影響を及ぼす。そこで、本研究ではTFA-MOD法を用い  $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO$  線材の本焼成における酸素分圧( $PO_2$ )、成膜温度( $T_h$ )を制御した。その結果、低 $T_h$ 、高 $PO_2$ では、XRD結果より電流の流れを阻害する $a$ 軸配向相が生成されることが確認された。さらに高 $T_h$ 、低 $PO_2$ では、超伝導相が分解していることが確認された。一方、 $T_h=720\sim 780^\circ\text{C}$ 、 $PO_2=10^{-4}\sim 10^{-1}$  atmの領域では、良好な2軸配向  $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO$  線材が得られ、 $J_c > 4$  MA/cm (77 K, 0 T) と高い超伝導特性を得た。

#### 2. $BaZrO_3$ ナノ粒子導入 $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO$ 線材の作製

高品質な2軸配向  $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO$  線材を得た成長環境を用いて、人工欠陥としてBZOナノ粒子の導入を試みた。図8(a)に2wt.%BZOナノ粒子を導入した  $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO$  線材 ( $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO+BZO$ ) の断面TEM像を示す。図より超伝導層内部にナノ粒子が膜面方向だけでなく膜圧方向にも均一に存在することが確認される。図8(b)に示すようにナノ粒子を導入しても超伝導層は、高品質な層状構造を有していることから結晶性が低下していないことが分かる。また、BZOナノ粒子は、図8(b)に示すように超伝導相とは異なる結晶構造を有しており、その密度は、7.1

$\times 10^{21} \text{m}^{-3}$  であり 3 T における量子化磁束の間隔と同等であることが確認された。また、BZO ナノ粒子の平均サイズは、23 nm であり、77 K における量子化磁束のサイズと同程度であった。

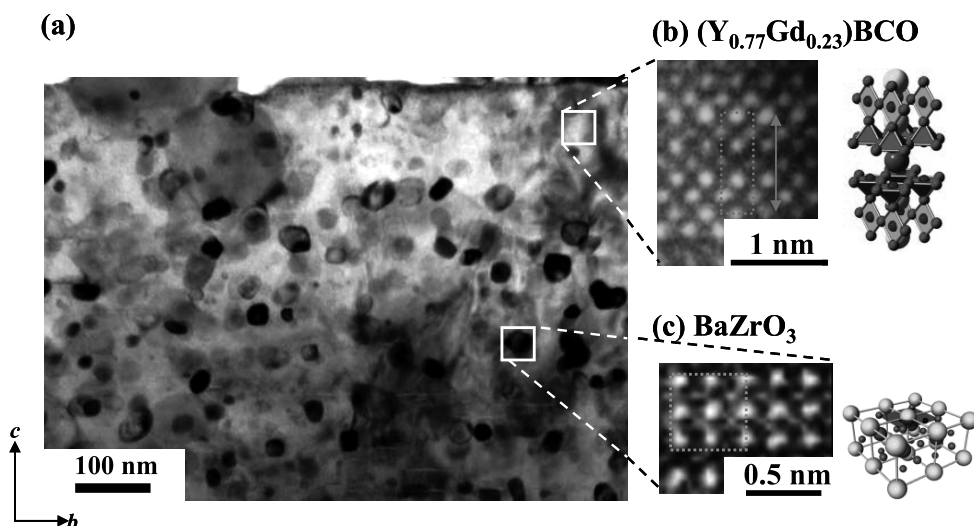


図8  $(\text{Y}_{0.77}\text{Gd}_{0.23})\text{BCO}+\text{BZO}$  線材の断面TEM像

### 3. $\text{BaZrO}_3$ ナノ粒子導入 $(\text{Y}_{0.77}\text{Gd}_{0.23})\text{BCO}$ 線材の磁場中超伝導特性

ナノ組織制御により超伝導層の結晶性を低下させることなく、BZO ナノ粒子の密度、サイズを制御に成功した  $(\text{Y}_{0.77}\text{Gd}_{0.23})\text{BCO}+\text{BZO}$  線材の液体窒素温度下における  $J_c$  の磁場依存性を評価した。図9に示すように  $(\text{Y}_{0.77}\text{Gd}_{0.23})\text{BCO}+\text{BZO}$  線材は、通常のYBCO線材より高い磁場中  $J_c$  特性を示し、BZO 導入により特性向上が確認された。また、1 T までは 4.2 K における NbTi に匹敵する世界最高級の特性を得ることに成功した。これは、人工的に導入した BZO ナノ粒子が磁束の運動を効率的に抑制したためと考えられる。

現在、本研究で得られた基礎研究成果をもとに（公財）超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所、昭和電線ケーブルシステム（株）超電導テクノロジーセンターと共同で長尺線材の開発を行っており、表2に示すように TFA-MOD 法では成果最高の臨界電流を得ることに成功している。また、その長尺線材を用いて超電導電流リード線の製造、販売にも成功した。

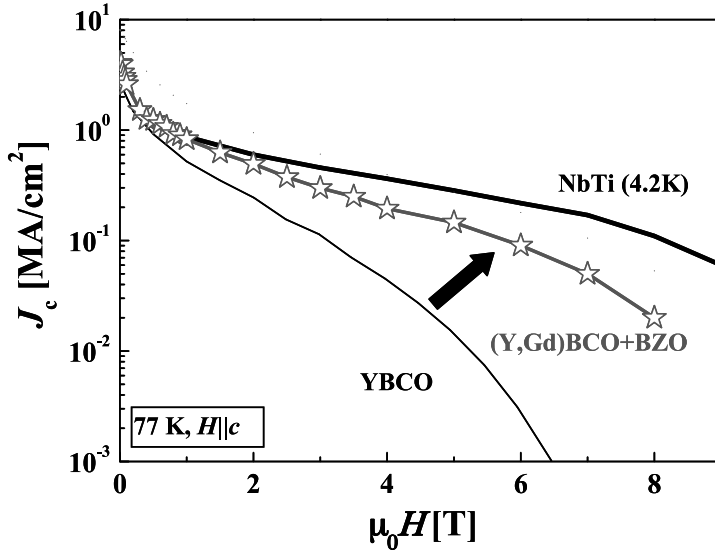


図9  $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO+BZO$  線材の 77 K における磁場中  $J_c$  特性

表2 世界の人工欠陥導入REBCO線材の特性比較 (77 K, 3 T)

製造法	線材長さ [m]	臨界電流値 [A] (1cm幅あたり)	機関
TFA-MOD 法	短尺	56	成蹊大, ISTECSRL (日本)
	124	50	昭和電線, ISTECSRL (日本)
	短尺	10	AMSC (米国)
PLD 法	200	54	ISTECSRL (日本)
	50	14	SuperPower (米国)
	短尺	107	ISTECSRL (日本)
	短尺	86	SuperPower (米国)
	短尺	30	SuNAM (韓国)

#### IV. まとめ

本研究では、液体窒素温度下で高い超伝導特性を有するREBCO材料に着目し、アジア太平洋地域におけるREBCO線材開発状況を調査した。調査結果をもとに磁場応用への課題である磁場中臨界電流特性向上を目的に独自の  $(Y_{0.77}Gd_{0.23})BCO+BZO$  線材開発し、TFA-MOD法により作製した線材としては世界最高の特性を得ることに成功した。また、本成果を活かし産学官連携により電流リード線の製造、販売に成功した。今後は、さらなるナノ組織制御により磁場中超伝導特性を向上させ、磁場応用機器作製に貢献したいと考えている。



## V. 謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託によって行われた「イットリウム系超電導電力機器技術研究開発」及び経済産業省の委託によって行われた「高温超電導コイル基盤技術開発プロジェクト」の一環として実施されたものである。また、一部は、（公財）東電記念財団 基礎研究「縦磁界効果が超電導ケーブル用線材の臨界電流特性に及ぼす影響」の一環として実施された。ここに心より感謝申し上げる。

## 参考文献

- Kitazawa, K. 2012. “Superconductivity: 100th Anniversary of Its Discovery and Its Future” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, p.010001
- Shiohara, Y., Taneda, T., and Yoshizumi, M. 2012. “Overview of Materials and Power Applications of Coated Conductors Project” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, p.010007
- Miura, M., Maiorov, B., Kato, T., et al., 2013. “Strongly enhanced flux pinning in one-step deposition of  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.66}\text{P}_{0.33})_2$  superconductor films with uniformly dispersed  $\text{BaZrO}_3$  nanoparticles” *Nature Communications*, 4, p. 2499
- Miura, M., Maiorov, B., Willis, J. O., et al., 2013. “The effects of density and size of  $\text{BaMO}_3$  (M=Zr, Nb, Sn) nanoparticles on the vortex glassy and liquid phase in  $(\text{Y,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  coated conductors” *Supercond. Sci. Technol.* 26, p.035008
- Miura, M., Kato, T., Yoshizumi, M. et al., 2009. “Rare Earth Substitution Effects and Magnetic Field Dependence of Critical Current in  $\text{Y}_{1-x}\text{RE}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Coated Conductors with Nanoparticles (RE=Sm, Gd)” *Applied Physics Express*, 2, p.023002