

4. 超伝導線材の研究開発

国立研究開発法人物質・材料研究機構

菊池章弘

目 次

超伝導線材の研究開発

| | | |
|-----|-------------------------|------|
| 1 | はじめに | 4-1 |
| 2 | 合金系線材(Nb-Ti) | 4-1 |
| 3 | A15型化合物系線材 | 4-3 |
| 3.1 | Nb ₃ Sn線材 | 4-3 |
| 3.2 | Nb ₃ Al線材 | 4-6 |
| 4 | 銅酸化物系線材 | 4-9 |
| 4.1 | Bi系線材(Bi-2212及びBi-2223) | 4-9 |
| 4.2 | 希土類系線材(RE-123) | 4-11 |
| 5 | MgB ₂ 線材 | 4-12 |
| 6 | 鉄系線材 | 4-15 |
| | 参考文献 | 4-15 |

超伝導線材の研究開発

1. はじめに

今日、MRI や NMR、高エネルギー粒子加速器などに実装されている実用超伝導線材の大部分は合金系の Nb-Ti 線材であり、その優れた展延性とハンドリングの良さに由来する。高磁場 NMR の内層コイルなど、Nb-Ti 線材で補えない高磁場用には A15 型化合物超伝導体である Nb₃Sn 線材が実用に供されている。Nb₃Sn 線材の製法は様々あるが、それぞれ長所と短所があり、現在も短所を補うような研究開発が行われている。その他の A15 型化合物、耐ひずみ特性に優れる Nb₃Al の線材開発が地道に進められている。1980 年代後半から世界的なフィーバーが巻き起こり、続々と臨界温度 (T_c) が更新されてきた銅酸化物系超伝導体の線材開発は、現在は概ね Bi 系と希土類系の 2 種類に集約されている。国家プロジェクト等により一部の線材が応用機器に適用されているが、大きく市場が拓けるには至っていない。2001 年に我が国で見出された MgB₂ 超伝導体は、シンプルな化学組成から早期の実用化が期待されてきた。既に米国や韓国、イタリアなどから線材が市販され、オープン型 MRI や電力供給ケーブルのデモンストレーションも行われている。最近は、液体水素の冷熱を利用した交流用応用機器への展開も期待が高まっている。2008 年に同じく我が国で発見された鉄系超伝導体は、磁性を示す元素を含んだ超伝導が比較的高い T_c を示すため、基礎物性や理論物理分野から強い興味を集めた。多くの関連物質が見出されているが、多くは鉄とともに毒性のあるヒ素を含むため、世界的に見ると線材開発は消極的である。しかし、原料が比較的安価であること、低温での上部臨界磁場 (B_{c2}) が高いこと、金属系と同じく s 波超伝導であるため銅酸化物系ほど結晶配向に敏感でないことなどの利点により、中国で比較的活発に線材開発が進められている。

このように、現在の超伝導線材の研究開発は、①合金系、②A15 型化合物系、③銅酸化物系、④

MgB₂、⑤鉄系の 5 つに大別される。本講義の前半 (I) では、実用線材として現在の超伝導応用を担いつつも地道な研究開発が進められている①合金系 (Nb-Ti) 及び②A15 型化合物系 (Nb₃Sn、Nb₃Al) 線材について、後半 (II) では高い T_c や B_{c2} を持ち実用化が期待される③銅酸化物系 (RE-123、Bi-2212 及び Bi-2223)、④MgB₂ 及び⑤鉄系線材について、それぞれの材料学的特徴と超伝導特性、様々な線材化プロセスとそれらの長所や短所、今後の開発課題や展望などを世界の動向と最新トピックスを交えながらわかりやすく解説する。

2. 合金系線材 (Nb-Ti)

単体元素の超伝導体では、金属的性質を示すが磁場に弱い第 1 種超伝導体であることが多い。合金化することで第 2 種超伝導体となり臨界磁場が増加するため、強い磁場発生を念頭にした電磁石用線材として展延性に優れた合金系超伝導体が研究開発の対象となった。周期律表の IV 族と V 族の組み合わせで高い T_c と B_{c2} が得られる場合が多く、1961 年頃にそれら合金系超伝導に関する論文が発表されている。我が国においては、1962 年に旧科学技術庁金属材料技術研究所 (現物質・材料研究機構 (NIMS)) の太刀川恭治が Nb-Zr 線材の研究に着手したと報告されている^[1]。現在では、Nb-Zr よりも B_{c2} が高く且つ加工性に優れる Nb-Ti 線材が実用線材の主役となっている。

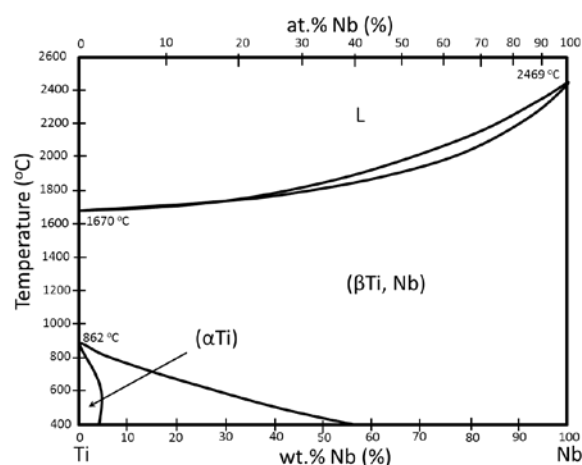


図 1. Nb-Ti 平衡状態図。

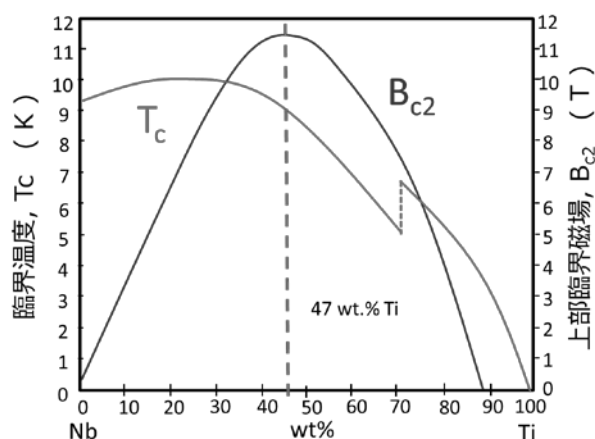


図 2. Nb-Ti 組成と T_c 及び B_{c2} の関係。

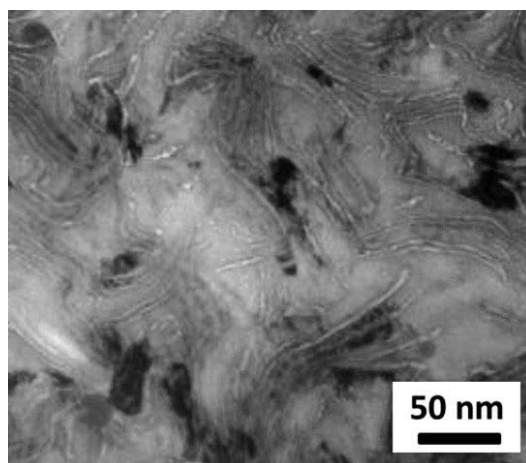


図 3. Nb-Ti (β 相) 中に析出した α -Ti^[4]。

図 1 は Nb-Ti 平衡状態図である。全率固溶系であるが、Nb 側では体心立方格子 (bcc) の β 相で、Ti 側になると室温では六方最密格子 (hcp) の α 相が析出する。bcc は hcp に比べてすべり系が多く加工性に優れている。図 2 は、Nb-Ti 組成と T_c 及び B_{c2} の関係である。約 22wt%Ti 組成で最高値となる 10.1K の T_c を示すが、 B_{c2} は約 47wt%Ti 組成で最も高くなり、 T_c も 9.0K 程度を維持しているために、実用線材には 45-50wt%Ti 組成を用いることが多い。また超伝導線材には、極低温でのゆらぎを受けた常伝導の伝播を防ぐため、電気抵抗が小さい高純度の銅が複合されている。1965 年に Z. J. J. Stekley らにより提唱された銅による安定化である^[2]。純銅は常伝導が超伝導に回復する間の迂回路となる。また、超伝導部を一つの大きな塊とせず小さく分割すると、全体は同じ体積でも磁場が変動した場合の磁束の侵入が緩やかになるため超伝導状態が安定化する。従って、実用超伝導線材の内部は、たくさんの細い超伝導フィラメントからなる多芯構造となっている。さらに、多芯構造としても常伝導の線材母材を介して遮蔽電流が誘起され、これが超伝導の安定化を阻害する。電流のループを小さくするために、線材は右回り (s 方向) あるいは左回り (z 方向) にツイストされた (ねじられた) 構造となっている。さらに、高磁場下で大電流を通電するには磁束をピン止めするピンニングセンターが必要となる。ピンニングセンターはコヒーレンス長程度の大きさ (Nb-Ti であれば 5nm 程度) の常伝導部が有

効に働くが、J. B. Vetrano と R. W. Boom は 400°C 程度の時効熱処理で図 3 に示すような微細な α -Ti 粒子を析出させる手法を見出し、高磁場下での臨界電流密度 (J_c) の向上に成功した^[3]。図 3 は透過電子顕微鏡で撮影した Nb-Ti 線材の断面写真である^[4]。白いリボン状の組織が α -Ti である。

具体的な線材製造は以下の工程で行われる。まず、アーク溶解あるいは電子ビーム溶解で所望の組成の Nb-Ti インゴットが溶製される。大きいものでは直径 300mm 程度になる。このインゴットを均質化熱処理、鍛造、容体化熱処理を実施し、均質な Nb-Ti 合金ロッドを作製する。このロッドを安定化材となる無酸素銅管 (交流用線材ではキュプロニッケル管を使う場合もある) に挿入してフタをして電子ビーム溶接し、静水圧プレスで隙間をなくした後に、熱間押出加工を行う。その後大型ドローベンチや伸線機で冷間引抜加工を実施して、六角形の複合線を作製する。この複合線を何本も束ねて再び無酸素銅管に挿入し、電子ビーム溶接、熱間押出、冷間引抜加工が行われる。仕様に応じてこの工程を数回繰り返して、所定の本数と外径の Nb-Ti フィラメントが複合された極細多芯線材が作製される。初期の Nb-Ti インゴットから最終的な極細多芯線材に至るまで、Nb-Ti 合金は断面減少率として $10^8 \sim 10^{10}$ にまでおよぶ強加工が加わる。このような強加工に耐える優れた塑性加工性が Nb-Ti には備わっている。さらに伸線加工途中では、前述した α -Ti を析出させるための時効熱処理が施される。 α -Ti のサイズや粒子

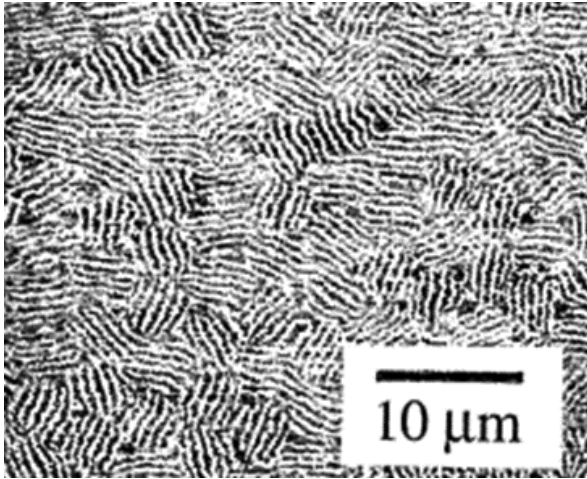


図 4. 純 Nb の人工ピン（白色層）が層状に導入された Nb-Ti フィラメント^[6]。

間隔、形状などは強く磁束のピン止めに影響し、その状態は加工条件により変化する。従って、応用する磁場領域で高い J_c を得るために、加工条件を最適化する必要があり、詳細は線材メーカー各社のノウハウとして非公開とされている。その他、交流用多芯線材では Nb-Ti フィラメントがサブミクロン径まで細くなるため、 α -Ti 粒子を析出させる時効熱処理を行うと、Nb-Ti フィラメントと母材の銅との間の界面反応で脆い CuTi 化合物が生成して線材加工に支障を与える。従って、時効熱処理を行うことができないために純 Nb 等をナノスケールで複合加工する人工ピン導入の研究開発が行われた^[5, 6]。

3. A15 型化合物系線材

3.1. Nb₃Sn 線材

1953 年、米国シカゴ大学の Hardy と Hulm は、種々の化合物（ホウ化物、窒化物、酸化物、ケイ化物、ゲルマニウム化合物など）が超伝導体であることを報告した^[7]。当時に報告された様々な超伝導化合物の内、図 5 に示す結晶構造の β -タングステン型化合物の V₃Si で 17.1K と最も高い Tc が得られることを見出した。同結晶は伝統的な結晶構造分類法（Strukturbericht Designation）では A15 型とよばれ、A₃B の組成比で A 原子は互いに垂直な鎖状の配列を組んでいる。その後の研究で A 原子の鎖状の配列が高い Tc が得られる因子であると考えられている^[8]。翌年の 1954 年、

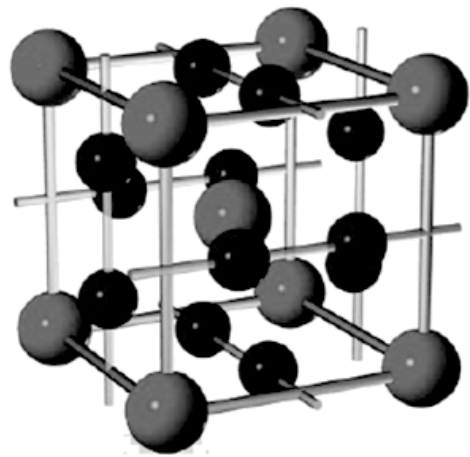


図 5. β -W 型（A15 型）結晶構造。A₃B 組成で黒色が A 原子、灰色が B 原子。

A15 型金属間化合物に注目した米国ベル研究所の Matthias らが Nb₃Sn を見出し、Tc が 18.05K と報告した^[9]。さらに 4 年後の 1958 年、同じく Matthias のグループが引き続き Nb₃Al を見出し、17.5K の Tc と報告した^[10]。奇しくも Nb₃Sn と Nb₃Al は同じ研究グループにより見出された超伝導体で、結晶構造も同じ A15 型に分類される兄弟と言える。Nb₃Sn の線材化及びその高磁場特性の最初の検討は、発見者の Matthias の勧めで同僚の Kunzler らにより行われた^[11]。金属間化合物である Nb₃Sn は機械的に脆く、線材化は容易でないことは Kunzler も論文の中でも述べている。そこで、延性のある金属管に Nb₃Sn 粉末を充填して伸線加工する、いわゆる PIT (Power-In-Tube) 法による線材化が試みられた。PIT 法は同じく脆い酸化物高温超伝導体や二ホウ化マグネシウムの線材化プロセスとして現在も用いられている。その後、1965~1970 年頃は図 6 に示すような純ニオブの下地テープの表面に熔融 Sn を連続的に

図 6. 純 Nb テープに熔融 Sn がメッキされた Nb₃Sn テープ^[12]。

被覆する拡散テープ^[12]や、ハステロイなどの耐熱合金テープの表面に気相還元法で Nb₃Sn を析出成膜するテープ導体^[13]の開発が進められ、15T 級超伝導マグネットが開発された。Nb₃Sn テープ導体は、結晶配向制御は不要なもの、現在の次世代高温超伝導線材として期待されている希土類系コーテッドコンダクターと類似の構造である。この Nb₃Sn テープ導体は、Nb₃Sn の単相を得るために 1000℃ 程度の高温熱処理が行われ、Kunzler らの PIT 線材も同様であった。高温熱処理では Nb₃Sn の粒成長が著しく、磁束のピン止めには有効な結晶粒界密度が少なくなる。このため、どちらの線材も化合物あたりの臨界電流密度 (Jc) は高くない。また、極細多芯線構造ではないために交流損失が大きく、マグネットの磁場の掃引速度は非常にゆっくりだった。加えてテープ導体では誘起される遮蔽電流の影響で定格磁場の発生にも問題があった。この点は現在のコーテッドコンダクターの重要課題となっており、レーザーで幅細く切り込みを入れるスクライビング加工等の検討が進められている^[14]。Nb₃Sn においては、後にブロンズ法が発表されて速い磁界変化に対しても安定な極細多芯構造の線材製造が可能となり、Nb₃Sn テープ導体の開発は幕を閉じた。

ブロンズ法は、我が国における超伝導線材開発の先駆けである太刀川恭治らによる 1960 年代後半の V₃Ga の研究^[15]が源流となる。太刀川らは、V テープの表面に Ga を被覆して両者の間の拡散

反応を研究していた。V₃Ga も Nb₃Sn と同じく A15 型化合物に分類され、その単相を得るには高温熱処理が必要である。ところが、被覆した Ga の表面に Cu をメッキしてから熱処理すると、650～750℃ 程度の比較的低温熱処理で V₃Ga 拡散層が厚く生成されることが太刀川らにより見出された^[14]。この Cu による拡散反応の促進は Nb₃Sn でも同様にその効果が確認された。その後、展延性のあるブロンズ (Cu-Sn) 合金と Nb を複合加工してその界面に Nb₃Sn 相を生成させる手法に変遷していったことから、後に「ブロンズ法」と呼ばれるようになった。図 7 はその反応原理のイラストである。米国ブルックヘブン国立研究所の末永正樹らが、ブロンズ母材に 7 本の Nb 芯を挿入した多芯構造の Nb₃Sn 線材を先駆けて報告したのは 1972 年のことである^[16]。この複合加工法を用いて、さらに芯数が多く且つ芯径が細い極細多芯線材の開発が世界的に取り組まれて Nb₃Sn 線材の実用化が一気に進んだ。冷間で延性のあるブロンズ合金は面心立方晶 (fcc) の α 相で、Cu 中に固溶される Sn 濃度が増えれば Nb と拡散反応後に生成される Nb₃Sn が増加して臨界電流が向上する。このため、原料ブロンズ中の Sn 濃度の増加が検討され、14.0mass%、15.0mass%、16.0mass% とブロンズ原料の Sn 濃度が高められ、それらを使った Nb₃Sn 線材が開発されてきた。NIMS における高磁場 NMR 開発では、その最内挿コイルに 16mass% の高 Sn 濃度ブロンズを母材とした Nb₃Sn 多芯線材が使用された (図 8)^[17]。さらに仏国のカダラッシュで建設中の国際熱核融合実験炉 (ITER) や 2020 年に装置組立

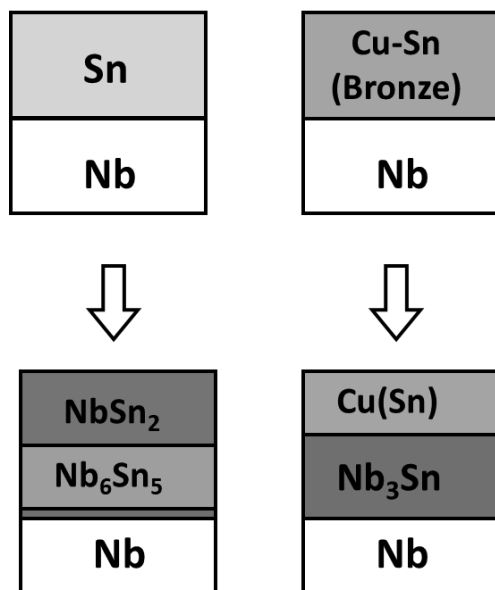


図 7. Nb₃Sn の低温熱処理における拡散生成に対する銅の効果。

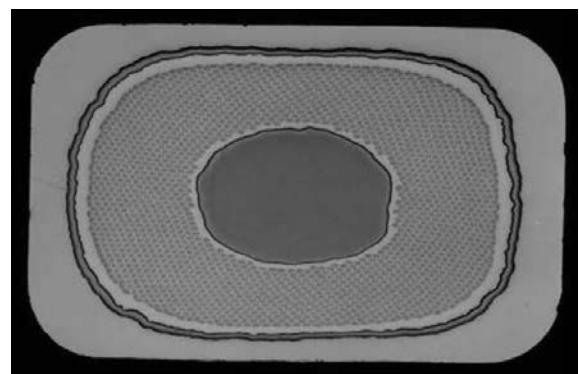


図 8. 高 Sn 濃度 (16mass%) ブロンズを母材とした Nb₃Sn 極細多芯線 (平角線)。外周部は安定化のための無酸素銅。Nb 芯は 35,910 本。中央部は補強のための Ta^[17]。

JT-60SA でも同様な 16mass%の Sn 濃度のブロンズ法 Nb₃Sn 多芯線材が大量に供された^[18]。このように、ブロンズ法 Nb₃Sn 多芯線材は NbTi 合金線材では補えない高磁場用の超伝導線材として大きな成功を収めた。ただし、ブロンズ合金中の Sn 濃度が 16mass% (正確には 15.8mass%) を超えると、機械的に脆弱な δ 相 (Cu₄₁Sn₁₁) が析出して伸線加工がほぼ不可能となる^[19]。従って、ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の更なる特性向上は望めないと考えられ、限界との認識が広まりつつあった。しかし原料ブロンズのメーカーである大阪合金工業所では、16mass%をはるかに上回る超高 Sn 濃度ブロンズ合金の開発が地道に進められ、最近、18.5mass%もの超高 Sn 濃度ブロンズを母材とした極細多芯線の試作に成功したことを報告した^[20]。図 9 はその多芯線の断面写真である。Nb 芯の周囲にあるブロンズ母材に無数の微細な析出物が分散している。この微細な析出物は Sn を多く含んだ CuSnTi 化合物で、これを追加の Sn 供給元に利用した組織制御が行われている。今後、さらにどこまで Sn 濃度の増加ができて特性向上が図られるか期待が高まる。また、将

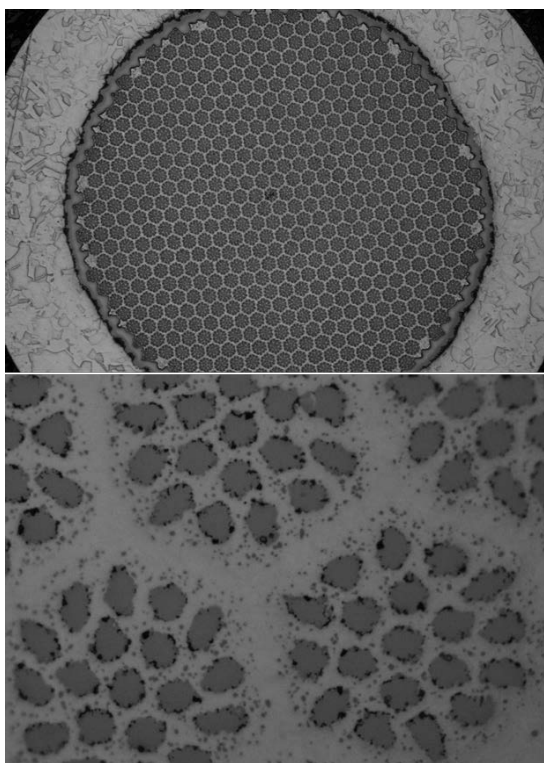


図 9. 世界最高 Sn 濃度 (18.5mass%) のブロンズ合金を母材とした Nb₃Sn 極細多芯線の断面写真。下図はフィラメント部の拡大写真。ブロンズ母材に無数の Sn 基析出粒子が分散。

来の核融合実証炉への応用を目指して、ブロンズ母材に Zn や In を多量に含有させて、熱処理後に意図的にそれらの元素を母材に残留させて線材の高強度化を図ろうというユニークな取り組みも行われている^[21]。超伝導マグネットの高磁場化や大型化とともに、超伝導線材にかかる電磁力 (フープ力) は大きくなるため高強度化は重要な課題である。これまで、線材内部に高強度 Ta を配置したり、安定化のための無酸素銅を Cu-Nb 合金やアルミナ分散銅に置き換えたりなどの手法がとられてきたが、強度の増加の代わりに Jc や安定性が一部トレードオフとなってきた。線材の高強度化と超伝導特性の両立を目標としており今後の展開を見守りたい。

一方、ブロンズ合金を線材の出発原料とせず、Cu と Sn と Nb の 3 種類の金属に分けてそれらを複合加工する製法を内部 Sn 拡散法と呼んでいる。比較的容易に線材全体における Sn 濃度を高めることができるが、ブロンズ法と比較して超伝導フィラメント径を小さくしにくいことや線材の長手方向の均一性がやや劣る指摘がある。低融点の純 Sn が含まれるために、ブロンズ法と異なって中間焼鈍が不要という特徴がある。これは、線材製造の工期短縮には大きな利点であるが、一方で大型ビレットによる熱間押出の適用が難しい点は量産上の不利となる可能性がある。出発時は Cu と Sn で分かれているものの、熱処理初期にまずは Cu と Sn が反応してブロンズが形成され、その後に Nb と反応して Nb₃Sn が生成されるため、反応経路はブロンズ法も内部 Sn 拡散法も同じと考えられる。但し、内部 Sn 拡散法では Sn が大幅に多いために均質な化学量論組成比の Nb₃Sn 結晶や、微細な等軸晶の結晶粒が得られやすく、高磁場下でブロンズ法より格段に大きな Jc が得られやすい。また、純 Nb 管の内側に Sn ベースの化合物粉末を充填する製法も提案されている。充填粉末には、NbSn₂、Ta₆Sn₅、Cu₅Sn₄、Ti₂Sn₃ などを使用する様々な報告がある^{[22]-[25]}。粉末を使用するため一般的に PIT 法と呼ばれるが、先の Kunzler らの PIT 線材と異なって Nb 管と粉末の拡散反応で界面に厚い Nb₃Sn 層を生成させるため、大きくは内部 Sn 拡散法に類似する。この製法でも、Nb 管と粉末の間に Cu 管を挿入したり、粉末内部に少量の Cu 粉末を混ぜたりなど、Cu の効果が利用されている。

内部 Sn 拡散法は、複合する原料の形状や分量、配置の違いによって細分類され、Nb 管の内側に

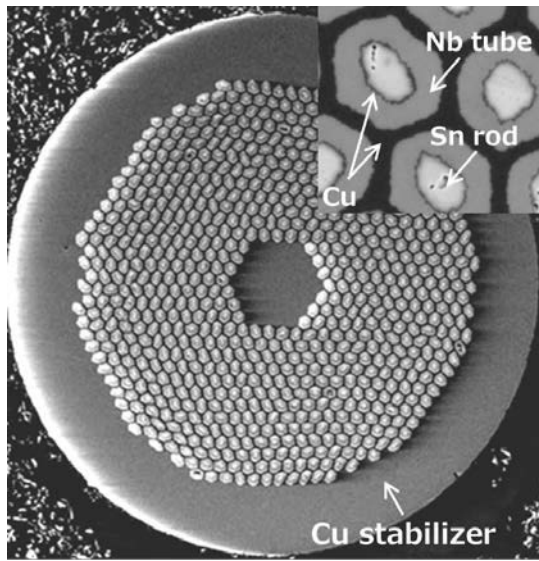


図 10. チューブ法 Nb₃Sn 多芯線材の断面^[26]。

薄肉の Cu で覆われた純 Sn 棒あるいは少量の Ti が添加された Sn 棒を挿入するとチューブ法と呼ばれている。我が国では昭和電線で開発されて、NIMS が保有するハイブリッドマグネットの大口径超伝導マグネット (16T) にも応用された。その後同社は Nb₃Sn 線材の製造から撤退し、現在は小規模ではあるが米国 HyperTech Research 社などで低コスト高 Jc 線材の候補として研究開発が継続され、図 10 に示すようなフィラメント径が比較的細い多芯線材も試作している^[26]。また、Cu 母材に複数の Nb 芯が埋め込まれた六角形モジュールを、同じく六角形の Cu 被覆 Sn モジュールを取り囲むように配置・組み上げる製法を DT (Distributed Tin) 法と呼び、三菱電機や旧日立電線、神戸製鋼 (及びそのグループ会社の JASTEC) などで研究開発が進められた。現在は神戸製鋼グループで引き続き開発が進められている^[27]。また、薄い Cu で被覆した Nb 棒をたくさん束ね、その中央に純 Sn 棒を配置して外周を Nb バリアで覆ったモジュールを作成し、これを複数本束ねる製法を RRP (Restack-Rod Process) 法と呼び、米国 OST 社 (現 Bruker-OST 社) から提案された^[28]。図 11 に示すように、Nb バリアで覆われたモジュールが 1 つの超伝導フィラメントになり、小さなたくさんの Nb 芯は熱処理で Nb₃Sn となってすべてがつながる。超伝導フィラメント径が 50-100 ミクロンと大きくなるが、4.2K、15-16T で極めて高い Jc (非銅部) が得られることから、欧州原子核研究機構 (CERN) が保有する LHC 加速器のアップグレードのための高

図 11. RRP 法 Nb₃Sn 多芯線材 (熱処理前) のフィラメント部の拡大写真^[28]。

磁場マグネット用導体として適用された。さらに CERN からは、数年前に LHC 加速器の次世代構想として周長 100km の超巨大円形加速器 (FCC) の建設計画が発表された^[29]。FCC における超伝導マグネットでは、LHC の倍の大きさとなる 16 T の磁場運転を目標としており、そこに使われる超伝導線材には 1,500 A/mm² (4.2K, 6T) もの極めて大きな Jc が必要とされている^[30]。現在、この条件を満たす長尺超伝導線材はなく、今のところ、RRP 法を代表とした内部 Sn 拡散法線材が有力候補として改良が進められている。例えば、線材中の Nb 芯に Zr を微量添加し、同時に線材内部に SnO₂ を含有させることで大幅な Jc 向上が得られるという報告がある^[31]。この線材を熱処理すると、Nb 芯中の Zr が優先酸化されて微細な ZrO₂ が形成され、それが Nb₃Sn 結晶の粒成長を抑制して Nb₃Sn の微細化に寄与するとともに、微細な ZrO₂ そのものが磁束のピン止めとして作用すると説明している。また、線材の内部に Gd₂O₃ 等の極低温での比熱に大きなピークをもつ物質を含ませて、線材全体の温度上昇を防いで安定性を改善する試みも報告されている^[32]。このように、主に高磁場 NMR マグネットや、核融合炉や高エネルギー粒子加速器などの巨大な国際プロジェクトを駆動力として、現在も高性能 Nb₃Sn 線材の研究開発が繰り返されている。

3.2. Nb₃Al 線材

1958 年のベル研での発見当初、Nb₃Al の Tc は 17.5K と報告されて Nb₃Sn よりも低いと見なされていた。ところが 1969 年、同じくベル研の Willens 等は、Nb と Al を混合して圧縮粉体を作

製して高周波で 1,700°C の高温加熱を行い、次いで 700°C の低温で均質化熱処理を行うと、18.8 K という高い T_c が得られることを報告した^[33]。化学量論組成比の Nb_3Al 相が高温のみで安定相であることに由来する。翌年 1970 年には、米国マサチューセッツ工科大学の Foner 等が 4.2 K での B_{c2} が約 30 T であることを確認し^[34]、 Nb_3Al の優れた高磁場特性が示された。さらに 1980 年代になって、米国標準技術研究所 (NIST) の Ekin から Nb_3Al の優れた耐ひずみ特性が示されて^[35]、電磁力が高まる高磁場大型マグネット応用に向けて Nb_3Al への期待が大きく膨らみ、その実用線材の登場が待ち望まれた。 V_3Ga や Nb_3Sn では、二元系の相互拡散から Cu を加えた三元系の反応経路 (ブロンズルート) に置き換えることで A15 型化合物の単相を得ることができたが、 Nb_3Al にこの前例は通用しなかった。 Nb と Al の二元系の拡散反応では、 Al の拡散速度が遅いため、 Nb_2Al や $NbAl_3$ 等の非超伝導相が優先的に生成される、さらに Cu を加えた三元系でもその反応経路には三元系の μ 相や C14 相 (ラーベス相) が介在して Nb_3Al の生成が阻まれた^[36]。図 12 に Nb_3Al 相に至る拡散経路途中に存在する各種の中間相をまとめた。

そこで、 Nb と Al の二元系において、強制的に拡散距離を短して Nb_3Al 相の生成を狙った線材化プロセスが進められた。1975 年、イタリアの Ceresara らからは、 Nb と Al の薄い箔を細い Cu 棒に重ね巻きし、それを Cu 管に挿入して加工する方法を提案した^[37]。伸線加工後に Al 箔の厚みは 200 nm まで薄くなり、850°C 程度の低温熱処

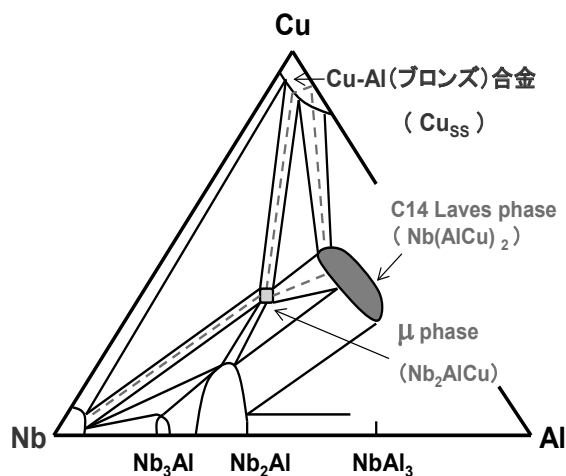


図 12. Nb_3Al 相に至る拡散経路途中に存在する各種の中間相。

理でも比較的多くの Nb_3Al 相が生成されることを見出した。生成した Nb_3Al 相は、低温拡散反応で化学量論組成比からずれているため 15.6 K 程度の T_c ではあったが、10 T 以上の高磁場下で 1,000 A/mm² 以上の高い J_c を得ることができた。この複合加工法は、後にジェリーロール法と呼ばれている。その後の 1980 年に日本大学の秋浜良三らが PIT 法^[38]、1988 年に金属材料技術研究所 (現 NIMS) の井上廉らが RIT (Rod-In-Tube) 法^[39]を 1989 年に東北大学の斎藤栄らが CCE (Clad-Chip-Extrusion) 法^[40]を提案し、 Nb と Al の拡散距離を短くして低温拡散反応させるための複合加工法が続々と検討された。いずれの手法も拡散距離を短くするほど J_c は向上した。これらの複合加工法の内、量産まで進んだのは唯一ジェリーロール法で、我が国では住友電工が図 13 に示す条長 16 km の Nb_3Al 多芯線材が開発され、当時、総長 230 km (重量で 1 ton) の量産が行われた^[41]。この量産線材の開発は、日本原子力研究所 (現 QST) とともに ITER への応用を目指して実施されていたが、最終的にその実現は叶わず、当時の Nb_3Al 多芯線材の開発は急速にフェードアウトしていった。

また Nb_3Al には、これまでに述べてきた A15 相が拡散反応で得られにくい他に、高い T_c が得られる化学量論組成比をもつ A15 相は 1980°C の高温でのみ安定であるという特徴があった。NIMS の研究グループでは、先の拡散法 Nb_3Al 線材とは別の独自のアプローチで線材開発が進められてきた。特性のよい A15 相を得るために高温

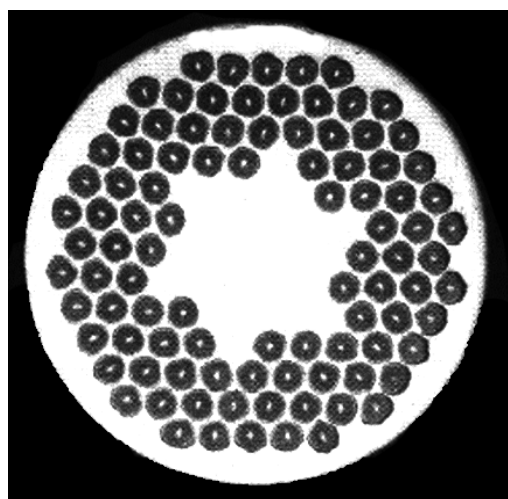


図 13. Nb 箔と Al 箔を重ね巻きするジェリーロール法で作成された Nb_3Al 多芯線材の断面写真^[41]。黒色の部分が Nb_3Al となるジェリーロールフィラメントで母材は安定化銅。

図 14. 急熱急冷処理装置の外観写真^[45]。右上ボビンから左上ボビンに NbAl 前駆体線材を高速で巻き替える。その途中の右下の純銅製ガイドプリーと箱形 Ga 浴の間 (約 150mm) で通電加熱と急冷処理を連続的に行う。

熱処理の制御を狙ったプロセス開発が繰り返された。1985 年頃には戸叶一正らにより、高温の NbAl 融体を高速移動する加熱された Cu テープの表面に連続的に吹き付けて急冷する手法^[42]が検討され、また 1987 年頃には熊倉浩明らにより Nb と Al の前駆体線材を電子やレーザー等の高エネルギービームで照射して高温短時間の熱処理を連続的に行う手法^[43]が検討された。いずれも長尺処理が難しい問題があった。1990 年代になって、井上廉らにより通電加熱と液体金属の Ga 浴急冷を組み合わせた「急熱急冷法」が提案された^[44]。長尺の NbAl 前駆体線を供給リールから巻取リールに巻き替えながら、その途中で直流通電して 2,000°C 近傍に自己加熱させ、引き続き室温近傍の Ga 浴に導いて急冷する連続処理装置が開発された。図 6 は急熱急冷装置の外観写真である^[45]。この急熱急冷処理では、体心立方晶 (bcc) の Nb に Al が過飽和に固溶した合金相が生成される。この過飽和固溶体は Nb と Al が A15 相の化学量論組成となっており、室温では擬安定相である。そこで 800°C 程度の追加熱処理を行うと、bcc 相から A15 相に相変態する。このため、「急熱急冷法」は「急熱急冷・変態法」とも呼ばれる。相変態後の Nb₃Al は、全体的には化学量論比に近い組成が維持されている。しかし微視的にみると、結晶粒内には無数の Al 濃度に富んだ積層欠陥が形成され、さらに大傾角の粒界とともに小傾角の亜粒界も多く認められた (図 15)^[46]。これま

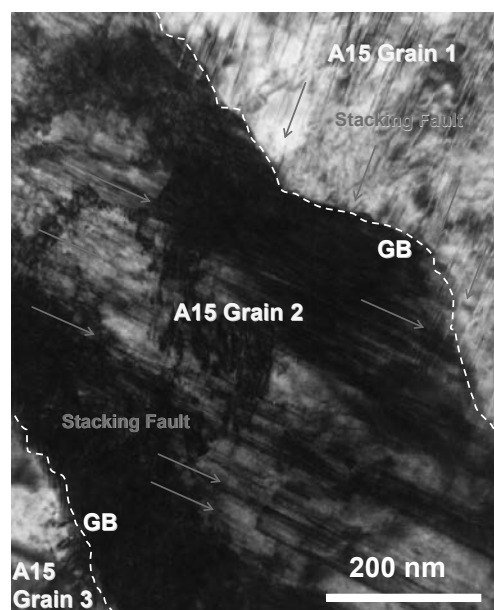


図 15. 急熱急冷法 Nb₃Al 線材の相変態後の Nb₃Al 相に観察される複雑な格子欠陥^[47]。

での拡散生成する A15 型超伝導体に確認される格子欠陥は結晶粒界が主なものであった。このような複雑且つ階層的な格子欠陥構造が有効なピン止め点として作用しているためか、これまでの拡散法 Nb₃Al 線材やブロンズ法 Nb₃Sn 線材より格段に高い J_c が得られた。その実用化が待望され、安定化のための Cu の複合技術も開発されて、高磁場 NMR の内挿コイルや高磁場加速器用マグネットのためのプロトタイプも開発されたが、最終的には実用化の日の目を見ることはなかった^[45]。特性は優れるが、非常に高度な制御が必要な熱処理や安定化銅を付与するために特殊な処理を必要とする。この複雑且つ煩雑なプロセス自身が急熱急冷法 Nb₃Al 線材の実用化の大きな壁となった。

最近、NIMS の菊池章弘らにより髪の毛よりも細いジェリーロール法 Nb₃Al 極細線材の開発が開始され世界的に注目を集めている (図 16)^[47]。一般的に Nb₃Al や Nb₃Sn 等の化合物系超伝導線材は、伸線加工した後に熱処理を行って超伝導相を生成させるため、熱処理後の線材は脆く簡単に折れる。そのため、コイル化は伸線加工後にまず巻き線し、その後に熱処理を行う Wind & React 法が広く適用されている。この方法においては、熱処理に耐えるガラスやセラミックス製の高価な絶縁材を使わなければならない、また熱処理時に線材の熱膨張及び収縮によってコイルの巻き緩みや電氣的な短絡が発生するなど、数多くの問題

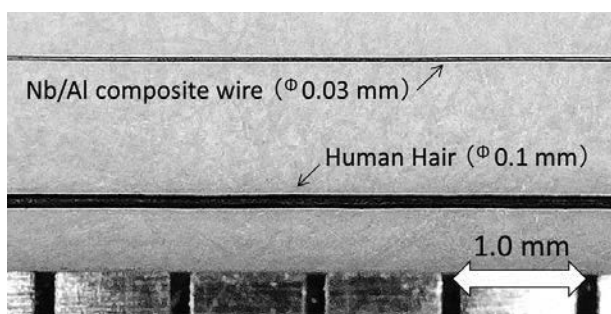


図 16. 外径が 30 ミクロンのジェリーロール法 Nb₃Al 極細線材と外径が 100 ミクロンの髪の毛を比較した外観写真^[47].

点が指摘されている。現在普及している MRI や建設が進められているリニアモーターカーの超伝導磁石には Nb-Ti 合金線材が使われているが、Nb-Ti 合金は伸線加工後の状態で超伝導線材として取り扱いでき、且つ冷間で自在に塑性変形することも可能である。巻き線後の熱処理は不要なために安価な有機絶縁材が使えて、巻き緩みが発生することもない。これにより、高い磁場精度をもった超伝導マグネットが安価に製造されている。もし、Nb-Ti 合金より高性能な化合物系超伝導が Nb-Ti 合金線材と同等のハンドリングで取り扱うことができれば、その実用化は一気に加速されるだろう。化合物系超伝導線材をフレキシブルにするには、光通信で使われるガラスファイバーのように線径を極めて細くすればいい。耐ひずみ特性に優れる Nb₃Al は機械的な曲げに強い。また、細

図 17. 外径 17 ミクロンのジェリーロール法 Nb₃Al 超伝導線材の断面写真。灰色の母材は安定化銅^[48]。

径となることで 1 本あたりの通電容量が低下する問題があるが、極細線を束ねて撚ることで電流量を簡単に増加でき、また束ねても素線間はくっついていないので可とう性が劣ることもない。従来のモノリス型多芯線材よりもツイストピッチを短くすることができ、また束ねた際の素線間の結合も小さくすることが容易となって交流損失の大幅な低減という効果も期待される。図 17 は、昨年 (2021 年) に菊池から国際磁石技術会議 (MT27) で発表された絹糸 (外径 20 ミクロン) よりも細い外径が 17 ミクロンの超極細 Nb₃Al 超伝導線材の断面写真である^[48]。安定化に寄与する無酸素銅管の内部に、同じく無酸素銅ロッドの周囲に Nb 箔と Al 箔を重ね巻きした積層体が格納されている。おそらく世界で最も細い異種金属の複合加工線材である。引き続き更なる極細化と長尺化、そして高 Jc 化の取り組みが行われている。

4. 銅酸化物系線材

4.1. Bi 系線材 (Bi-2212 及び Bi-2223)

1986 年、スイス IBM チューリッヒの Bednorz と Müller による Tc が約 30K の銅酸化物超伝導体の発見は^[49]、世界的なフィーバーを巻き起こして、より Tc の高い新物質を求めた宝探しが活発に行われた。翌年の 1987 年には、米国ヒューストン大学の C. W. Chu らの研究グループが液体窒素温度 (77K) を超える Tc を示す Y-Ba-Cu-O を発見し^[50]、この翌年の 1988 年には金属材料技術研究所 (現 NIMS) の前田弘らが、初めて 100K を超える Tc を示す Bi-Sr-Ca-Cu-O を発見した^[51]。発見当初の論文では二段階の超伝導転移曲線が発表され、後に Tc が約 110K の Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi-2223) 相^[52]と、約 85K の Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x (Bi-2212) 相^[53]であることが判明する。その他にも Bi₂Sr₂Cu₁O_x (Bi-2201) 相^[54, 55]も Bi 系として分類されるが、Tc は約 20K と低い。これら 3 種類の Bi 系超伝導体では、Tc の高い Bi-2223 と Bi-2212 の線材化が世界的に進められた。いずれも金属管に粉末を充填する PIT 法が一般的な線化プロセスとして適用されている。金属管に純 Ag あるいは Ag 合金が用いられる。高価にも関わらず Ag が用いられるのは、充填した酸化物粉末とは反応せず、且つ、大気中 (あるいは酸素を含む

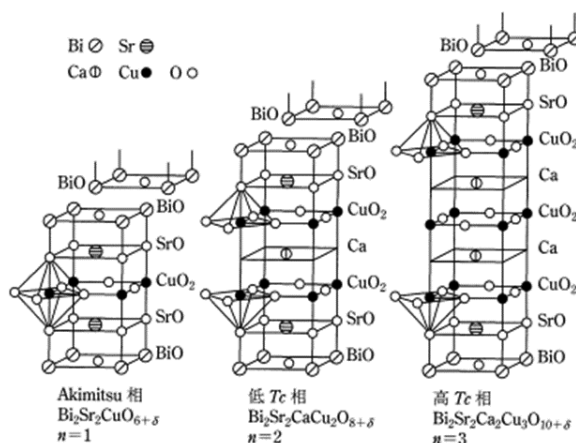


図 18. Bi 系超伝導体の結晶構造^[56].

雰囲気中) で熱処理しても金属自身は酸化してポロポロにならずに酸素を通過させて充填粉末に酸素を供給できることが主な理由である。また、銅酸化物超伝導体は CuO_2 面が絶縁層に挟まれた層状の結晶構造を持ち (図 18) ^[56]、超伝導電流は CuO_2 面に平行 (c 軸に垂直方向) に流れやすい。結晶成長も異方的で板状結晶が c 軸に垂直な方向に成長しやすい。従って、金属管の内部でそれぞれの結晶がランダムな方向に成長すると、板状結晶の間で十分な結合面が得られず、また多数の大きい空隙もできやすくなって粉末充填部あたりの J_c が小さくなる。従って、高い J_c を得るには板状結晶の向きをそろえて配向させる組織制御が必要となる。但し、結晶配向性が高まるほど、超伝導特性の異方性も強くなり、 c 軸に平行な磁場が印加されると J_c は小さくなるので注意が必要である。結晶配向させる手法は Bi-2212 と Bi-2223 とで少し異なる。Bi-2212 では、部分熔融させて冷却過程で銀シースとの界面に沿って結晶が成長する。従って、多芯線材とすることで粉末充填部が狭くなれば、結晶は線材の長手方向に向かってある程度は揃って成長する^[57]。Bi-2212 線材及び Bi-2223 線材のいずれも多芯構造で製造されているが、熱処理後は図 19 に示すように結晶成長により超伝導フィラメントは結合する状態となるので^[58]、本来の電磁気的な損失低減を目的としたものではない。また、Bi-2223 は Bi-2212 を前駆体とした包晶反応で結晶成長が進むため、

図 19. Ag シース Bi-2212 多芯線材の熱処理後の超伝導フィラメント^[58]。

反応後の結晶組織はさらに複雑になる。従って、結晶成長と圧延を交互に繰り返して機械的に結晶方位を矯正する手法がとられ、線材は平薄のテープ形状となる。しかし、この熱処理と圧延の組み合わせだけでは大気中で熱処理すると、板状結晶はランダムに成長して空隙の多い組織となる。そこで、約 300 気圧のガス圧で加圧焼成することで大幅に空隙を無くすことができ、 J_c が大幅に向上した (図 20) ^[59]。さらに線材製造の歩留まりも向上できたことで、Bi-2223 線材の工業製品としての距離が一気に縮まった。Bi-2223 線材はテープ導体として住友電工で製造販売ならびに開発が進められている。基材が柔らかい銀であることから、強度を高めるために薄い Ni 合金や Cu 合金テープを両面に張り付けて補強されている^[60]。これら高強度 Bi-2223 テープ線材は、NIMS の 1020 MHz-NMR 用マグネット^[59]や東北大学の

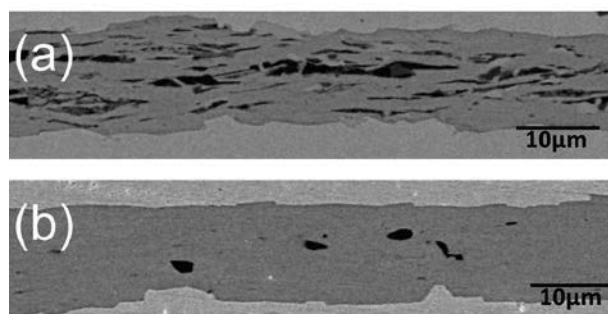


図 20. Bi-2223 テープ線材の加圧焼成の効果(a) 大気焼成, (b) 加圧焼成^[58]。

無冷媒の 25T 超伝導マグネットの最内層コイル^[61]など、既にいくつかの応用事例もある。

一方、Bi-2212 線材は Bi-2223 線材より T_c が低い、極低温での B_{c2} が高いことから、液体ヘリウム冷却の高磁場マグネットへの応用が期待されている。Bi-2212 においても加圧焼成法は J_c を高めるために極めて有効である^[62]。また最近ではナノスプレー法による原料粉末の超微細化が図られて、超伝導相あたりの J_c が 4.2K 及び 15T では 6,640A/mm²、30T では 4,670A/mm² と非常に高い値が報告されている^[63]。銅酸化物系超伝導線材の中では唯一に丸線材として検討が進んでいるため、高エネルギー物理の分野からは次世代の高磁場加速器用磁石用ラザフォードケーブルの試作や研究がローレンスバークレー研究所や米国フェルミ国立加速器研究所で進められている^[64, 65]。我が国では昭和電線で Bi-2212 線材の試作と開発が行われていたが、現在は残念ながら事実上中止されている状況である。米国では旧 OST 社（現 Bruker-OST 社）で引き続き製造販売が維持されている。

4.2. 希土系線材 (RE-123)

初めて液体窒素温度 (77K) を超える約 90K の T_c をもつ Y 系超伝導体 (YBa₂Cu₃O_x) はヒューストン大学らの研究グループにより発見された^[66]。この超伝導体は、Y サイトを Nd から Lu まですべての希土類元素に置き換えることができ、一部を除いて同じ構造 (RE-123) で 85~95K の

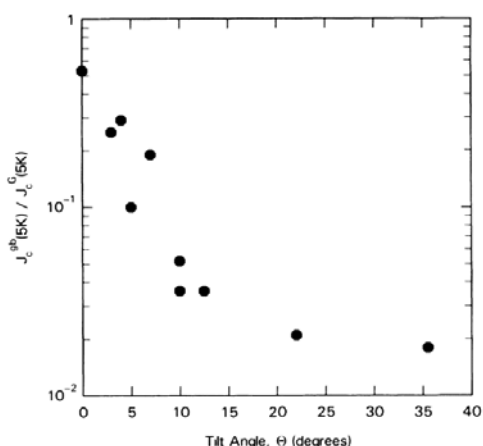


図 21. Y-123 結晶薄膜の結晶粒界の傾角と J_c の関係^[68]。

T_c が得られる^[67]。当初、Bi 系と同様に Ag 管を用いた PIT 法による線材化に取り組みました。銅酸化物系特有の層状の結晶構造で超伝導特性に異方性はあるが、Bi 系とは異なり粒状結晶であることから結晶成長を利用したり機械的圧延を利用したりして結晶配向させることができず、低い J_c しか得られなかった。さらに、超伝導電流を担う CuO₂ 面を線材の長手方向に揃えるだけでなく、面内の傾角も揃えて二次元 (三次元) に配向させる必要がある。図 21 に示すように、面内の傾角が 5 度ずれると J_c はおよそ一桁減少してしまう^[68]。そのため、従来の一般的な線材化技術である引抜き加工法の適用が難しく、単結晶基板上にエピタキシャル成長させるような成膜プロセスによる線材化が進められた^[69]。ハステロイなどの金属テープの上に拡散障壁となるバッファー層を結晶配向させて成膜し、その表面に超伝導膜をエピタキシャル成長させる。2 段階の成膜処理が連続的に行われ、1 段目のバッファー層の成膜は IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法と呼ばれている。結晶の <111> 方向に対して斜め 55 度の <111> 方向から Ar イオンビームを照射しながら YSZ (ZrO₂:Y₂O₃=92:8) をスパッタ蒸着すると、ランダム配向の基材上に特定方向の YSZ 結晶粒が選択的に堆積した結晶配向膜が形成される。その理由として、イオンチャネリングでエッチングレートに差が生まれ、チャネリング方位の結晶粒が残留するという考え方がある^[70]。最近では YSZ より高速成膜が可能な MgO がバッファー層として用いられている^[71]。その後の 2 段目の RE-123 層は PLD (Pulsed Laser Deposition) 法^[72]や TFA-MOD (Trifluoro Acetates-Metal Organic

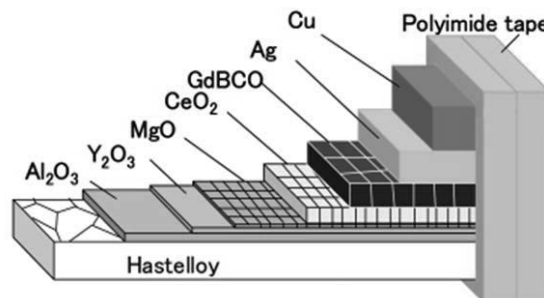


図 22. RE-123 テープ線材の構造^[71]。

Deposition) 法^[73]、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法^[74]などで連続成膜されている。図 20 は最近の RE-123 テープ線材の構造である。実際には金属基材の上にはバッファ層と RE-123 層の 2 種類ではなく、複数の酸化物層や安定化のための Ag 層や Cu も複合されて複雑な構造を呈している^[71]。このような RE-123 テープ線材は、77K で高い J_c が得られるとともに、液体ヘリウム温度などの極低温且つ高磁場で最も高い J_c が得られる超伝導線材である。最近では人工ピンの導入にも成功し、 J_c の向上と異方性が若干低減されている。このような RE-123 テープ線材は 2G conductor と呼ばれ、我が国では Fujikura、住友電工、昭和電線、Super OX 社、米国では古河電工資本の SuperPower 社、独国では Bruker 社や THEVA 社、中国では上海超伝導社、韓国では SuNAM 社など、世界的に複数のメーカーで開発が行われ市販もされている^[75]。Bi 系の様に Ag を基材に使わないことから安価であることが期待されているが、キロメートル級の長尺で均一な性能を得るのは依然として難しく、また電力機器などの交流応用や高い磁場均一度を必要とする高磁場マグネットには、幅広のテープ形状のために超伝導層に誘導される遮蔽電流ループによる不整磁場の影響が問題となっている。遮蔽電流や交流損失の低減のためにスクライビング技術による細分化が試みられているが^[76]、切断部近傍の超伝導膜はダメージを受けやすく、また超伝導膜が基材から剥離しやすくなるなど、まだまだ課題は多い。一方で応用側からの期待は大きく、液体窒素中で大電流が通電できるので、米国、ドイツ、韓国、ロシアなど各国では、複数の RE-123 テープ線材をらせん状に巻き付けたケーブルを送電ケーブルとして応用することが検討されている^[77]。また、昨年 (2021 年) にマイクロソフト社などから総額で 18 億ドル (約 2,040 億円) の巨額な民間資金を調達して話題になっているが、マサチューセッツ工科大学発のベンチャーである Commonwealth Fusion Systems 社は、SPARC と呼ばれる小型核融合炉の実現に取り組んでいる^[78]。この SPARC は、プラズマを閉じ込

めるための超伝導磁石に RE-123 テープ線材を積層した大容量ケーブルによるパンケーキ型コイルを検討しており、昨年 の国際磁石技術会議 (MT27) では 20K で 20T の磁場発生に成功したことが報告されている^[79]。

5. MgB_2 線材

MgB_2 は 2001 年に青山学院大学の永松純らにより T_c が 39K の超伝導体であることが見いだされた^[80]。銅酸化物系と異なって 2 元系のシンプルな化学組成であるが、結晶構造は図 23 に示す六方晶で他の金属間化合物系超伝導体と同様に展延性はない。従って、 Nb_3Sn 線材で最初に Kunzler らにより試みられた PIT 法が線材化プロセスとして主流となっている。 MgB_2 そのものの粉末を金属管に充填する *Ex-situ* 法^[81]と、Mg 粉末と B 粉末を充填する *In-situ* 法^[82]がある。*Ex-situ* 法の場合、当初は金属管に粉末を充填しただけで超伝導電流を流すことができたため、熱処理不要が期待された。さらに充填粉末の密度を高めるほど J_c が向上し、シーす材として硬いステンレスなどが開発初期には用いられていた。しかし、ステンレスは極低温での残留抵抗が大きく熱伝導も悪いため、最近では Fe や Ni、あるいは Ni-Cu 合金のモネルやキュプロニッケルなどがシーす材として使われ、さらに粒間の結合を強化する

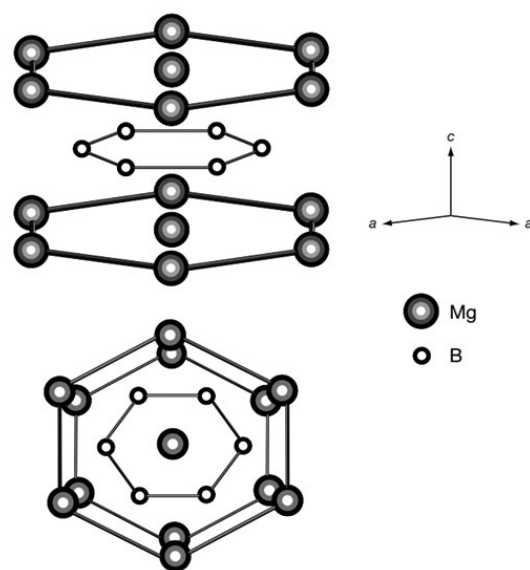


図 23. MgB_2 超伝導体の結晶構造^[80]。



図 24. PVZ 社で製造販売されるナノサイズの非晶質 B 粉末^[83]。

ために熱処理が施されている。*Ex-situ* 法では充填する MgB_2 粉末の品質やサイズが大きく性能に影響する。一方、*In-situ* 法では金属管に Mg 粉末と B 粉末を充填して伸線加工を行った後に拡散反応させる。充填分粉末は細かいほど好ましいが、Mg は酸化しやすいために微粉末の製造は無理がある。平均粒径が 50 ミクロン程度の粉末が一般的に市販されている。B 粉末は結晶化した粉末より非晶質の粉末の方が Mg との反応性が高く、非晶質 B を原料として使用する場合が一般的である。B はトルコで多く産出され、同国の Pavezyum (PVZ) 社で数十 nm とナノサイズの非常に細かい非晶質 B 粉末が製造・販売されている (図 24) ^[83]。Mg 粉末と B 粉末の粒径の格差は大きく、両者が均質に混ざるといよりも、大きな Mg 粉末に細かい B 粉末がまとわりつくような状態であると思われる。 MgB_2 を生成するための反応温度は $650^{\circ}C$ 程度で保持時間も 30 分～数時間と短い。さらに MgB_2 に C (炭素) を添加すると、Tc は 35K 程度まで低下するが、Bc2 (4.2 K) が 30T 近くまで向上し高磁場下の J_c も向上する。C 添加の効果は SiC 添加がよく知られている^[84]。SiC 添加の場合、副生成物として微細な Mg_2Si 化合物が生成される。この微細な Mg_2Si は MgB_2 の結晶粒の微細化に効果があると考えられるが、Mg を余計に消費してしまう。Si を含まないコロネン ($C_{24}H_{12}$) やアントラセン ($C_{14}H_{10}$) などの炭化水素やリンゴ酸 ($C_4H_6O_5$) などによる C 添加でも高磁場下の J_c が向上する効果が認められているが、反応の詳細は明らかではない^[85]。また、Mg 粉末の代わりに Mg 棒を原材料に用いる IMD

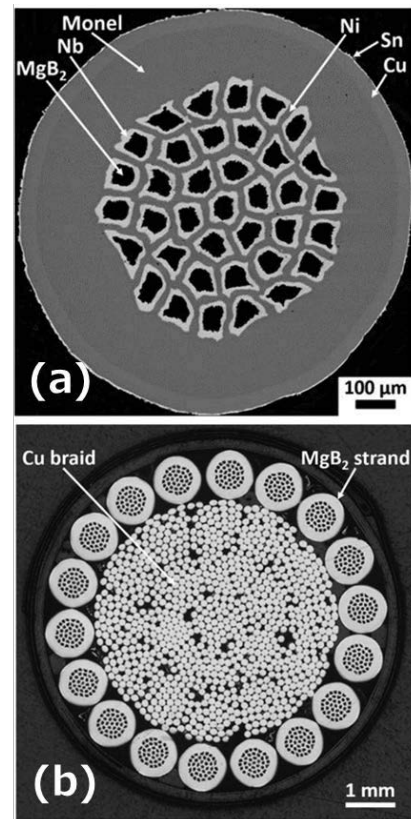


図 25. HL-LHC 超伝導リンクに採用された (a) AGS 社製 *Ex-situ* 法 MgB_2 素線及び (b) その集合化ケーブル ^[88]。

(Internal Magnesium Diffusion) 法と呼ばれる製法での線材開発も NIMS で進められている。微細な B 粉末のみがコンパクトに充填された領域に、線材中央に配置された Mg 棒から Mg が拡散するため緻密な組織の MgB_2 が得られやすく、 MgB_2 化合物あたりの J_c は高い値が得られている。但し、Mg 棒があった線材中央部には、熱処理後に大きなボイドができてしまう^[85]。

現在、市販されている MgB_2 線材は PIT 法線材のみである。イタリアの ASG 社からは、*Ex-situ* 法 MgB_2 線材が製造・販売されている。既にオープン型 MRI に応用された実績がある^[86]。また、CERN の LHC 加速器の高輝度アップグレード磁石にリンクさせる総計 100kA を超える送電ケーブルとして採用され、2020 年に 60m の 58.8kA プロトタイプケーブルがデモンストレーションされている。図 25 (a) は AGS 社製 *Ex-situ* 法 MgB_2 素線の断面写真、(b) は集合化ケーブルの断面写真である^[87]。

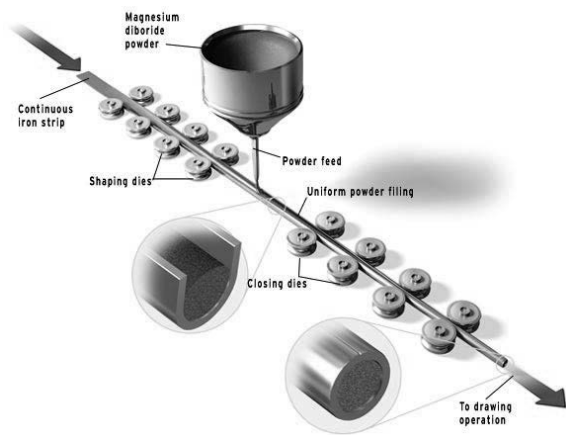


図 26. 米国 HyperTech Research 社が *In-situ* 法 MgB_2 線材の製造の加工法として採用している CTFF 法 [89]。

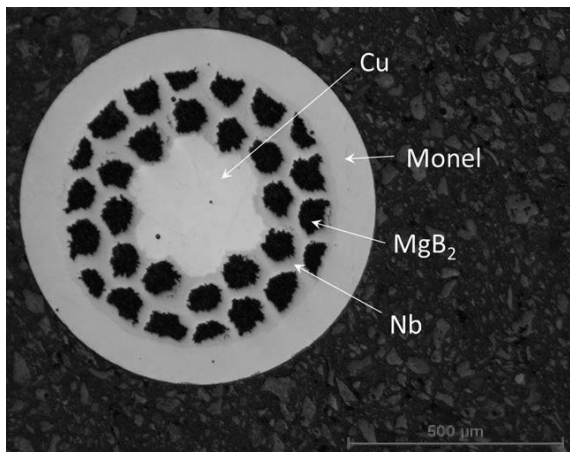


図 27. 米国 HyperTech Research 社製の *In-situ* 法 MgB_2 線材の断面の一例。

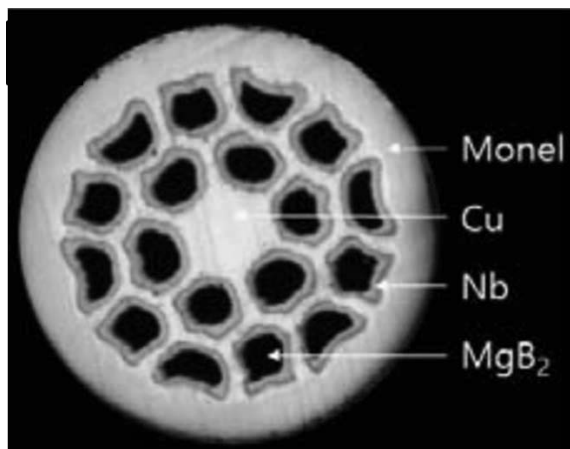


図 28. 韓国 Sam Dong 社製の *In-situ* 法 MgB_2 線材の断面の一例。

In-situ 法 MgB_2 線材は、米国の HyperTech Research 社がオハイオ州立大学の研究グループと連携し、持続的に活発な線材開発に取り組んでいる。同社では、図 26 に示すような金属テープをチューブ状に連続的に成形しながら粉末を充填する CTFF (Continuous Tube Forming and Filling) 法を適用している特徴がある[88]。図 27 は同社の MgB_2 線材の一例であるが、チューブフォーミング後の Nb バリアは溶接しているようであるが[89]、ケーブル加工における圧縮などを受けると簡単に Nb バリアの溶接部は破損して亀裂が生じるため、充填した Mg 粉末は熱処理中にバリア外に漏れて、Cu と著しく反応して性能が低下することが指摘されている[90]。また、HyperTech Research 社の線材とよく似た断面の MgB_2 線材が韓国の Sam Dong 社で製造・販売されている(図 28)。超伝導特性もほぼ同等である[91]。但し、同社は一般的な PIT 法で Nb 管を原材料に用いているため、HyperTech Research 社と比較するとバリアは破損しにくい。我が国においては、現段階では日立製作所で *In-situ* 法線材の開発が進められており、CERN と KEK との共同開発としてクライオストロン用ソレノイド磁石やオープン型 MRI のコイルの試作が報告されている[92]。図 29 はそれら試作に用いられた MgB_2 線材の断面である[93]。線材の外側に Cu-Ni 合金 (Monel) を使うところは HyperTech Research 社や Sam Dong 社と類似しているが、バリア材は Nb ではなく Fe が用いられている。その他にも、詳しい内容は明らかではないが、韓国の Kiswire 社や中国の WST 社でも *In-situ* 法 MgB_2 線材研究開発が進められている報告がある[93, 94]。

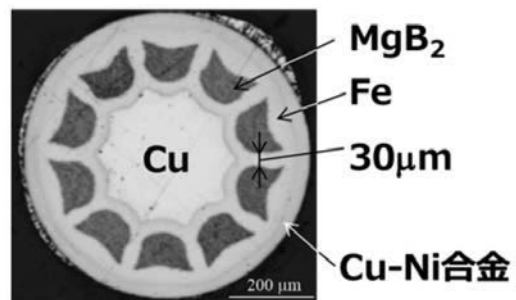


図 29. 日立製作所製の *In-situ* 法 MgB_2 線材の断面の一例[93]。

MgB₂ は酸化物系線材と異なって粒界の弱結合がないこと、軽量であること、比較的原材料が安価であること、従来の引抜き加工で丸線の製造が可能であることなど複数の利点が認められる。カーボンニュートラルなどの持続可能な社会の実現に向けて、今後、液体水素とタイアップした新しい応用への展開が大きく期待される。

6. 鉄系線材

鉄系超伝導体は 2008 年に東京工業大学の細野秀雄らの研究グループより発見された^[95]。図 30 に示すような超伝導を担う FeAs 面が絶縁層で挟まれた層状の結晶構造を持ち^[96]、この点は銅酸化物系超伝導体と類似している。鉄系で超伝導を示す結晶構造群には、1111 型 (LaFeAsO_{1-x}F_x や SmFeAsO_{1-x}F_x など)、111 型 (LiFeAs など)、11 型 (FeSe や FeTe など)、122 型 (BaFe₂As₂ など) の 4 種類が報告されている^[97]。磁性を示す元素を含んだ物質が比較的高い T_c を示すため、基礎理論や物性物理の分野から強い興味を集めた。金属系と同じくクーパ対の対称性が s 波であるため d 波である銅酸化物系ほど結晶配向に敏感でないことや、極低温での Bc2 が 50T 以上と A15 型化合物系より格段に高い特徴がある。原料が比較的安価であることも実用線材候補として有利と期待され、線材化の取り組みは我が国においてもいくつかラボスケールの報告がある^[98,99]。隣国の中

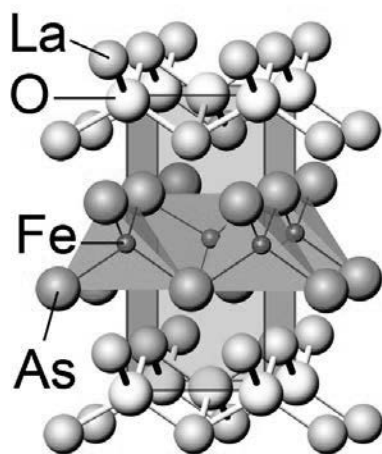


図 30. 鉄を含む新型超伝導体 LaFeAsO_{1-x}F_x (1111 型) の結晶構造^[96]。

国では線材開発の国家プロジェクトも立ち上げられ、比較的活発に PIT 法による線材開発が進められている^[100]。但し、鉄系超伝導体は発見されて十数年しか経過しておらず、まだまだ物質として未知な部分がある。加えて、今のところ T_c の高い組成は鉄とともに毒性のあるヒ素を含むため、世界的に見ると線材開発は消極的であることは否めない。

参考文献

- [1] K. Tachikawa: TEION KOGAKU, 44 (2009) 456.
- [2] A. R. Kantrowitz and Z. J. J. Stekly: Appl. Phys. Lett., 6 (1965) 56.
- [3] J. B. Vetrano and R. M. Boom: J. Appl. Phys., 36 (1965) 1179.
- [4] R. W. Heussner: Ph. D thesis, University Wisconsin-Madison, (1998)
- [5] O. Miura, I. Inoue, T. Suzuki, K. Matsumoto, Y. Tanaka, K. Yamafuji, K. Funaki, M. Iwakuma and T. Matsushita: TEION KOGAKU, 29 (1994) 624.
- [6] K. Matsumoto, H. Takewaki, Y. Tanaka, O. Miura, K. Funaki, M. Iwakuma, K. Yamafuji and T. Matsushita: Appl. Phys. Lett. Vol. 64 (1994) 115.
- [7] G. Hardy and J. K. Hulm: Phys. Rev. 89 (1953) 884.
- [8] M. Weges: Rev. Mod. Phys., 36 (1964) 175.
- [9] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit: Phys. Rev. 95 (1954) 1435.
- [10] E. A. Wood, V. B. Compton, B. T. Matthias and E. Corenzwit: Acta Cryst. 11 (1958) 604.
- [11] J. E. Kunzler, E. Buehler, F. S. Hsu and J. H. Wernick: Phys. Rev. Lett., 6 (1961) 89.
- [12] M. G. Benz: IEEE Trans. Mag., Mag-2 (1965) 760.
- [13] J. J. Hanak, K. Strater, and G.W. Cullen: RCA Review, 25 (1964) 342.
- [14] M. Iwakuma, K. Nabekura, K. Yun, K. Yoshida, S. Sato, A. Tomioka, M. Konno: IEEE Trans. Appl. Supercond., 27 (2017) 4700806.
- [15] K. Tachikawa and Y. Tanaka: Japan J. Appl. Phys. 6 (1967) 782.
- [16] M. Suenaga and W. B. Sampson: Appl. Phys. Lett., 20 (1972) 443.
- [17] T. Miyazaki, T. Miyatake, H. Kato, K. Zaitzu, Y. Murakami, T. Hase and M. Hamada: Cryogenics, 48 (2008) 341.
- [18] N. Mitchell, M. Breschi and V. Tronzal: Supercond. Sci. Technol., 33 (2020) 054007.

- [19] H. Taniguchi and A. Kikuchi: TEION KOGAKU 47 (2012) 526.
- [20] H. Taniguchi and A. Kikuchi: IEEE Trans. Appl. Supercond., 32 (2022) 6001205.
- [21] Y. Hishinuma, H. Oguro, H. Taniguchi, S. Awaji, A. Kikuchi: IEEE Trans. Appl. Supercond., 32 (2022) 6000404.
- [22] J.D. Elen, C.A.M. van Beijnen and C.A.M. van der Klein: IEEE Trans. Mag., MAG-13 (1977) 470.
- [23] K. Tachikawa, R. Kato, M. Aodai, H. Izawa and T. Takeuchi: IEEE Trans. Appl. Supercond., 13 (2003) 3438.
- [24] L. R. Motowidlo and G. M. Ozeryansky: Adv. Cryo. Eng., 54 (2007) 269.
- [25] A. Kikuchi, H. Taniguchi, Y. Yoshida, M. Tomonaga and T. Takeuchi: IEEE Trans. Appl. Supercond., 19 (2009) 2556.
- [26] E. Gregory, M. Tomsic, X. Peng, R. Dhaka and M. D. Sumption: AIP Conf. Proc., 986 (2008) 252.
- [27] S. Kawashima, T. Kawarada, H. Kato, Y. Murakami, M. Sugano, H. Oguro and S. Awaji: IEEE Trans. Appl. Supercond., 30 (2020) 6000105.
- [28] J. A. Parrell, Y. Zhang, M. B. Field, P. Cisek and S. Hong: IEEE Trans. Appl. Supercond., 13 (2003) 3470.
- [29] M. Benedikt and F. Zimmermann: Nature Reviews Physics, 1 (2019) 238.
- [30] A. Moros, M. Ortino, S. Löffler, M. Alekseev, A. Tsapleva, P. Lukyanov, I. M. Abdyukhanov, V. Pantsyrny, S. C. Hopkins, M. Eisterer, M. Stöger-Pollach and J. Bernardi: IEEE Trans. Appl. Supercond., 31 (2021) 6000405.
- [31] X. Xu, X. Peng, J. Rochester, M. D. Sumption, J. Lee, G. A. C. Ortiz and J. Hwang: J. Alloy. Compd., 857 (2021) 158270.
- [32] E. Barzi, F. Berritta, D. Turrioni and A. V. Zlobin: Instruments 4 (2022) doi:10.3390/instruments4040028.
- [33] R.H. Willens, T.H. Geballe, A.C. Gossard, J.P. Maita, A. Menth, G.W. Hull, Jr. and R.R. Soden: Solid State Commun., 7 (1969) 837.
- [34] S. Foner, E. J. McNiff Jr., B. T. Matthias, R. H. Willens and E. Corenzwit: Phys. Lett., 31A (1970) 349.
- [35] J. W. Ekin: Adv. Cryo. Eng. 30 (1984) 823.
- [36] D. Dew-Hughes and T. S. Luhman: J. Mater. Sci., 13 (1978) 1868.
- [37] S. Ceresara, M. V. Ricci, N. Sacchetti and G. Sacerdoti: IEEE Trans. Mag. MAG-11 (1975) 263.
- [38] R. Akihama, R. J. Murphy and S. Foner: Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 1107.
- [39] K. Inoue, Y. Iijima and T. Takeuchi: Appl. Phys. Lett., 52 (1988) 1724.
- [40] S. Saito, S. Ikeda, K. Ikeda and S. Hanada: J. Japan. Inst. Metals, 53 (1989) 458.
- [41] K. Hayashi, Y. Yamada, N. Ayai, M. Mikumo, K. Sato, N. Koizumi, K. Matsui, T. Ando, M. Sugimoto, Y. Takahashi and H. Tsuji: TEION KOGAKU, 33 (1998) 629.
- [42] K. Togano, H. Kumakura, Y. Yoshida and K. Tachikawa: IEEE Trans. Mag., MAG-21 (1985) 463.
- [43] H. Kumakura, K. Togano, K. Tachikawa, Y. Yoshida, S. Murase, M. Sasaki and E. Nakamura: IEEE Trans. Mag., MAG-23 (1987) 952.
- [44] Y. Iijima, M. Kosuge, T. Takeuchi and K. Inoue: Adv. Cryo. Eng. Matr., 40 (1994) 899.
- [45] A. Kikuchi: TEION KOGAKU, 53 (2018) 629.
- [46] A. Kikuchi, Y. Iijima, K. Inoue: IEEE Trans. Appl. Supercond., 11 (2001) 3615.
- [47] A. Kikuchi, Y. Iijima, M. Yamamoto, M. Kawano and M. Otsubo: IEEE Trans. Appl. Supercond., 32 (2022) 6000104.
- [48] A. Kikuchi: Presented at 27th International Conference on Magnet Technology, Fukuoka, Japan, Nov. 15-19, 2021, (Oral, THU-OR5-601-03).
- [49] J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B 64, (1986) 189.
- [50] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.
- [51] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209.
- [52] T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Jikihara, J. Machida and H. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1652.
- [53] J. Kase, N. Irisawa, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda: Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 970.
- [54] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau: Z. Phys. B, 68 (1987) 421.
- [55] J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki: Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L2080.
- [56] H. Maeda: Materia Japan, 40 (2001) 947.
- [57] A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, Y. Hikichi, T. Nakatsu and T. Hasegawa: J. Japan Inst. Metals, 74 (2010) 404.

- [58] H. Miao, M. Meinesz, B. Czabaj, J. Parrell, and S. Hong: AIP Conference Proceedings, 986 (2008) 423.
- [59] S. Kobayashi, T. Nakashima, K. Yamazaki and K. Sato: TEION KOGAKU, 47 (2012) 422.
- [60] K. Hashi, S. Ohki, S. Matsumoto, G. Nishijima, A. Goto, K. Deguchi, K. Yamada, T. Noguchi, S. Sakai, M. Takahashi, Y. Yanagisawa, S. Iguchi, T. Yamazaki, H. Maeda, R. Tanaka, T. Nemoto, H. Suematsu, T. Miki, K. Saito and T. Shimizu: J. Magn. Reson., 256 (2015) 30.
- [61] K. Watanabe: TEION KOGAKU, 54 (2019) 291.
- [62] J. L. Reeves, M. Polak, W. Zhang, E. E. Hellstrom, S. E. Babcock, D. C. Larbalestier, N. Inoue and M. Okada: IEEE Trans. Appl. Supercond., 7 (1997) 1541.
- [63] J. Jiang, G. Bradford, S. I. Hossain, M. D. Brown, J. Cooper, E. Miller, Y. Huang, H. Miao, J. A. Parrell, M. White, A. Hunt, S. Sengupta, R. Revur, T. Shen, F. Kametani, U. P. Trociewitz, E. E. Hellstrom and D. C. Larbalestier: IEEE Trans. Appl. Supercond., 29 (2019) 6400405.
- [64] D. R. Dietderich, R. M. Scanlan, T. Hasegawa, Y. Aoki, R. S. Sokolowski and L. R. Motowidlo: IEEE Trans. Appl. Supercond., 11 (2001) 3577.
- [65] A. V. Zlobin, I. Novitski, E. Barzi and D. Turrioni: IEEE Trans. Appl. Supercond., 32 (2022) 4003605.
- [66] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 908.
- [67] Iwata, M. Hikita, K. Semba and S. Tsurumi: Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L856.
- [68] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, and F. K. LeGoues: Phys. Rev. Lett., 61 (1988) 219.
- [69] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: Appl. Phys. Lett. 60(1992) 769.
- [70] R. M. Bradley, J. M. E. Harper and D. A. Smith: J. Appl. Phys. 60 (1986) 4160.
- [71] S. Fujita, M. Daibo, T. Takeuchi, N. Nakamura, R. Suzuki, Y. Iijima, M. Itoh and T. Saitoh: TEION KOGAKU, 48 (2013) 172.
- [72] Y. Iijima, K. Kakimoto, T. Saitoh, T. Katoh and T. Hirayama: J. Japan Inst. Metals, 66 (2002) 528.
- [73] T. Izumi, M. Yoshizumi, J. Matsuda, K. Nakaoka, Y. Sutoh, T. Nakanishi, A. Nakai, M. Miura, Y. Yamada, T. Koizumi, Y. Aoki, A. Yajima and Y. Shiohara: J. Japan Inst. Metals, 71 (2007) 1017.
- [74] Y. Chen, V. Selvamanickam, Y. Zhang, Y. Zuev, C. Cantoni, E. Specht, M. P. Paranthaman, T. Aytug, A. Goyal and D. Lee: Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 062513.
- [75] A. Ichinose, K. Tsuchiya, A. Kikuchi and H. Oguro: J. Japan Inst. Met. Mater. 83 (2019) 327.
- [76] T. Machi, J. Liu, A. Ibi, M. Iwakuma and T. Izumi: TEION KOGAKU, 50 (2015) 476.
- [77] H. Ohsaki: KINZOKU Mat. Sci. Tech., 92 (2022) 687.
- [78] <https://cfs.energy/>
- [79] Z. Hartwig: Presented at 27th International Conference on Magnet Technology, Fukuoka, Japan, Nov. 15-19, 2021, (Oral, THU-OR4-202-01).
- [80] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, Y. Zenitani and J. Akimitsu: Nature, 410(2001) 63.
- [81] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fujii, H. Kitaguchi and K. Togano: Appl. Phys. Lett. 79(2001) 2435.
- [82] H. Fujii, K. Togano and H. Kumakura: IEEE Trans. Appl. Supercond. 13(2003) 3217.
- [83] <https://pavtec.com.tr/boron/>
- [84] S. X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, S. H. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu, P. Munroe and M. Tomsic: Appl. Phys. Lett., 81(2002) 3419.
- [85] H. Kumakura, A. Matsumoto, G. Nishijima, K. Higashikawa and T. Kiss: TEION KOGAKU, 56 (2021) 317.
- [86] <https://www.asgsuperconductors.com/news/asg-launches-mropen-evo-mgb2-mri-scanner>
- [87] K. Konstantopoulou, J. Hurte and A. Ballarino: Supercond. Sci. Technol. 32 (2019) 085003.
- [88] M. Tomsic: Private Communication.
- [89] D. Doll, M. Rindfleisch, M. Tomsic, J. Yue, C. Thong and X. Peng: Presented at CEC/ICMC 2013, Anchorage, USA, June 17-21, 2013, (Oral, 3M OrD1).
- [90] T. Yagai, M. Takahashi, T. Takao, T. Shintomi, Y. Makida, T. Komagome, N. Hirano, T. Hamajima, A. Kikuchi, G. Nishijima and A. Matsumoto: TEION KOGAKU, 56 (2021) 269.
- [91] J. H. Choi and D. G. Lee: TEION KOGAKU, 56 (2021) 335.
- [92] H. Tanaka and M. Kodama: TEION KOGAKU, 56 (2021) 327.
- [93] J. Liu: Presented at FCC Conductor Development Workshop 2018, CERN, CH, Mar. 5-6, 2018 (https://indico.cern.ch/event/698917/contributions/2898596/attachments/1614047/2564257/1130_WST_Shi.pdf)

- [94] Y. S. Oh, H. W. Lee, K. C. Chung, D. Y. Hwang, S. H. Kang, J. W. Yoon: *Metals and Materials International*, 28 (2022) 1697.
- [95] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 10012.
- [96] <https://www2.kek.jp/ja/newskek/2008/novdec/LaFeAsO.html>
- [97] H. Hosono and K. Kuroki: *Physica*, C514 (2015) 399.
- [98] H. Kumakura, Z. Gao, A. Matsumoto, A. Kikuchi and K. Togano: *TEION KOGAKU*, 52 (2017) 405.
- [99] Y. Kamihara: *TEION KOGAKU*, 52 (2017) 415.
- [100] Y. Ma: *Supercond. Sci. Technol.*, 25 (2012) 113001.