

## 【隔月連載記事】

### バルク超電導磁石の誕生（その1）

SRL/ISTEC

第1・3 研究部長 村上雅人

#### 1. はじめに

本稿は、バルク超電導磁石 (bulk superconducting magnet) がどのような経緯で誕生したかという歴史的な背景と、その特徴や応用開発の現状について紹介する6回の連載の第1回目である。その誕生を知るには、高温超電導開発の歴史や、その材料プロセスとピンニング効果の理解が不可欠である。そこで最初に、バルク超電導体が歴史の表舞台に登場するまでの背景を今回は紹介する。ある程度基礎的な話を中心になるが、ご容赦願いたい。

超電導が有するゼロ抵抗 (zero resistivity) という特徴と、その本質であるマクロ量子効果 (macroscopic quantum effect) は、電力、エレクトロニクス、医療、交通など数多くの分野に革新的な技術を提供する。この超電導が持つ魅力は多くの人々が認識していたが、残念ながら、超電導現象が生じる温度は、1986年までは絶対温度23度(23K)が最高であった。そのため、超電導応用には、必ず極低温技術が必要となり、これがネックとなって超電導応用が進展しなかったのである。よって、超電導研究者は何とか高温で超電導になる物質を探そうとやっきになっていたのである。

それが、1986年にLa-Ba-Cu-Oが30Kで超電導になることが発見されてから、続々と高臨界温度超電導体が出現し、Y-Ba-Cu-Oでいっきに液体窒素温度77Kを超えるに至って、物理と超電導工学の両分野で大フィーバーとなった。予想を超える臨界温度のなぞの解明と、それがもたらす新産業革命への期待の大きさが、研究者のみならず、経済界をも巻き込んだ大騒動へと発展していったのである。

#### 2. 臨界電流問題の勃発

超電導フィーバーは、燎原の火のごとく世界中に広がったが、時をそれほど待たずして、その将来性に対する危惧の念が各方面から寄せられるようになった。その主張のひとつに、超電導応用にとって重要な臨界電流 (critical current) が高温超電導体では本質的に低いという指摘があった。

1988年にScience やPhysics Todayに高温超電導体は本質的に永久電流 (persistent current) 状態ではないという特集記事が寄せられた。寄稿した物理学者がいずれも世界的に著名な面々であったために、高温超電導体の応用はすでに魅力のないものという印象を多方面に与えた。しかもScienceのタイトルが "Superconductivity: Is the party over?" という衝撃的なものであり、内容はすべて "Yes, the party is over." という否定的な内容であった。この特集を受けて、New York Timesや朝日新聞にも？マークつきではあったが、「高温超電導応用は困難か」という記事が載ったのを記憶している。

超電導応用にとっては、抵抗ゼロでいかに大電流を流すことができるかが重要となる。いくら臨界温度が高くとも、ゼロ抵抗で流せる電流が1Aしかないのでは使いものにならない。この電流の最大値を臨界電流 (critical current) と呼んでいる。これが極端に小さいというのが多くの研究者の主張であった。

超電導電流は別名、永久電流 (persistent current) と呼ばれている。これは、電気抵抗がゼロの状態では、一度流した電流が永久に流れ続けるからである。これに対し、高温超電導体では永久電流状態が得られないというのがScience誌を中心とする否定派の主張である。ところが、その考えの基礎となっている実験の解釈に実は問題があったのである。

彼等の主張は、高温超電導体の単結晶 (single crystal) を磁場中で測ると電気抵抗が発生するという実験結果に基づいていた。これには伏線がある。当初、高温超電導体は焼結法 (sintering method) という手法で作製されていたが、この手法で作られた超電導体は多結晶 (polycrystalline materials) となり、結晶粒界 (grain boundary) が存在する。さらに、高温超電導体の結晶には異方性 (anisotropy) があるため、その両方の効果で臨界電流密度が極端に低かったのである。このため、単結晶を使った実験が必須と考えられていた。ところが、苦労して作った単結晶でも臨界電流密度が低いという悲観的な結果が得られたのである。

単結晶でさえ駄目なのだから、工業的に生産される高温超電導体は使い物にならないと判断するのが自然の成り行きであった。しかし、磁場中で測定すれば、電気抵抗が生じるのは超電導体ではむしろ当たり前のことなのである。それを説明しよう。

### 3. 第一種と第二種超電導体

超電導体は、その磁場に対する振る舞いによって2種類に分類される (図1参照)。ひとは第一種超電導体 (type I superconductor) と呼ばれるものである。第一種超電導体は、外部磁場を完全に排除するマイスナー効果 (Meissner effect) あるいは完全反磁性効果 (perfect diamagnetism) を示す。これは、本質的に磁場と超電導状態の相性が悪いことに起因している。

ところが、磁場を排除するためには余分な仕事が必要となる。よって、外部磁場の上昇とともに超電導状態の自由エネルギー (free energy) が大きくなり、ある限界で超電導から常電導に転移する。この磁場を臨界磁場 ( $H_c$ : critical field) と呼んでいる。残念ながら、 $H_c$ は低く、大きいものでも0.1T程度であった。これでは使い物にならない。超電導現象を発見したカマリンオンネス (Kamerlingh-Onnes) は、超電導磁石応用を夢見ていたが、この低い $H_c$ のために、その夢を断念せざるを得なかったのである。

このオンネスの夢をつないだのが、第二種超電導体 (type II superconductor) の発見である。実は、この種の超電導体は磁場と共存することが可能なのである。低磁場領域では、第一種超電導体と同様にマイスナー効果を示すが、下部臨界磁場 ( $H_{c1}$ : lower critical field) と呼ばれる磁場を境に、外部磁

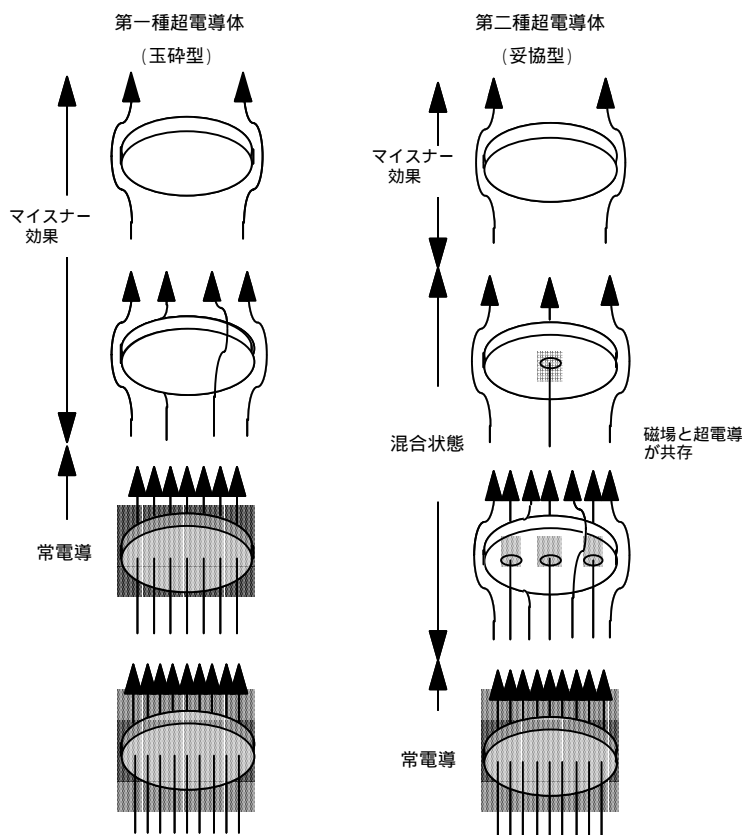


図1 第一種超電導体と第二種超電導体の外部磁場に対する応答の違い

場が超電導体内に侵入する。このおかげで、外部磁場（external field）を排除するためのエネルギーが緩和され、強磁場中でも超電導状態が生き残ることになる。この時、侵入した磁場は量子化（quantization）され、1本1本数えることができる。これを量子化磁束（quantized fluxoid）あるいは渦糸（vortex）と呼んでいる。また、磁束が侵入した領域では超電導が壊れ常電導状態となっているが、残りの部分は超電導状態のままである。つまり超電導と常電導が共存できるのである。この状態を混合状態（mixed state）と呼んでいる。外部磁場が増えれば、それだけ磁束の本数が増え、やがて超電導体がすべて磁束で埋め尽くされたところで常電導に転移する。この磁場を上部臨界磁場（ $H_{c2}$ : upper critical field）と呼んでいるが、 $H_{c2}$ は数10Tにも達する。

しかしながら、オンネスの夢は再び危機を迎えることになる。それは、混合状態で電流を流すと、電気抵抗がゼロにはならないという事実である。混合状態では、電流は電気抵抗のない超電導領域を流れるのであるが、磁場と電流が共存するとローレンツ（Lorentz）力が発生する。そして、混合状態では量子化磁束にローレンツ力が働き、磁束が運動するのである（図2 参照）。磁束の内部には常電導状態の電子があるから、その運動はまさつを生じ、結果的に電気抵抗が発生する。しかし、電気抵抗が発生したからと言って、超電導状態が壊れているのではない。あくまでも磁束が運動することが原因で電気抵抗が発生しているのである。このため、この電気抵抗を磁束流抵抗（flux flow resistivity）と呼んでいる。

ここで、高温超電導体の話題に一時戻ろう。高温超電導体は第二種超電導体に属している。よって、混合状態では磁束流抵抗が生じることになる。つまり、高温超電導体の単結晶を使って、磁場中で電気抵抗を測定したら抵抗が発生するのはごくごく当たり前の話なのである。

このように、混合状態では超電導状態が生き残っていても、電気抵抗が発生する。とすれば、オンネスの夢は適わぬ夢として潰れてしまうのであろうか。実は、これにはピンニング効果（pinning effect）という救世主が存在したのである。この続きは次回にゆずる。

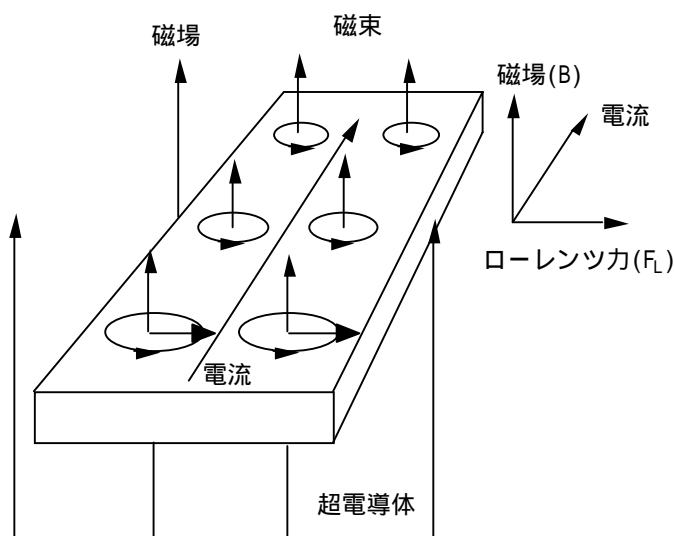


図2 混合状態にある第二種超電導体に電流を流すと、超電導領域を流れるが、磁場との相互作用で磁束にローレンツ力が作用する。この影響で磁束が運動してしまい、電気抵抗が発生する。

【隔月連載記事】

バルク超電導磁石の誕生 (その2)

SRL/ISTEC

第1・3研究部長 村上雅人

1. はじめに

超電導磁石をつくりたいというオンネスの夢は、第2種超電導体の登場で現実のものになるかと思われたが、思わぬ伏兵がいた。それは、混合状態で電流を流すと、電気抵抗がゼロにはならないという事実である。

ただし、電気抵抗が発生したからと言って、超電導状態が壊れているのではない。あくまでも磁束が運動することが原因で電気抵抗が発生しているのである。このため、この電気抵抗を磁束流抵抗と呼んでいる。

とは言っても、混合状態で電気抵抗がゼロにならないのでは、オンネスの夢である超電導磁石をつくることはできない。これは、低温超電導や高温超電導に関係なく、第2種超電導体に一般にあてはまる現象である。やはりオンネスの夢はかなわぬ夢なのであろうか。前号の最後に紹介したように、これにはピンニング効果 (pinning effect) という救世主が存在したのである。

2. ピンニング効果

混合状態で電流を流すと、量子化された磁束が動いてしまい、その結果磁束流抵抗と呼ばれる電気抵抗が発生する。ここで重要な点は、流れている電流そのものは、電気抵抗ゼロの超電導電流であり、電気抵抗はあくまでも磁束が運動することで発生しているという事実である。

つまり、何らかの方法で磁束の運動を阻止することができれば、混合状態においても電気抵抗ゼロの電流を流すことができる。この働きをするのがピンニング効果である。

ここで、第2種超電導体の混合状態を思い出して欲しい。本来、超電導は磁場を嫌う性質を持っている。このため、マイスナー効果と呼ばれる超電導体が磁場を完全に排除する現象が観察される。しかし、磁場を排除するためには余分なエネルギーが必要になる。このエネルギーは外部磁場が大きいほど大きくなる。よって、第2種超電導体では、このエネルギーを緩和するために、ある限界の磁場 (下部臨界磁場) 以上では、超電導体内部への磁場の侵入を許すのである。この状態が混

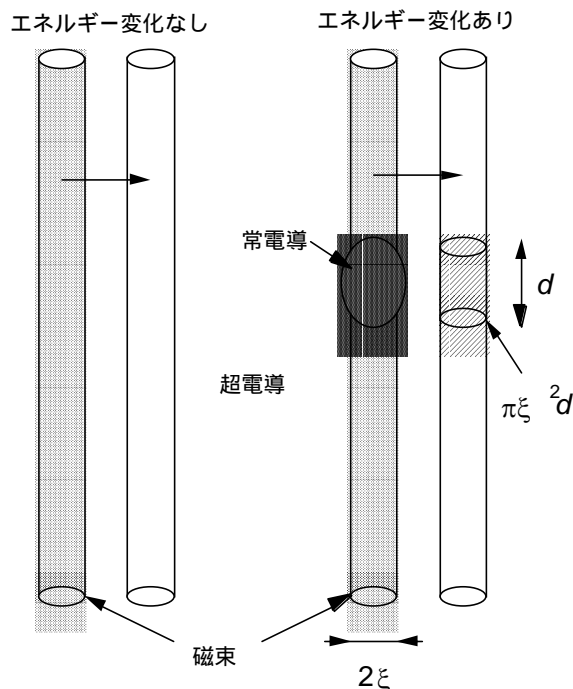


図1 ピン止め効果を示す模式図。純粋な超電導体内部では磁束は自由に動くことができる。これに対し、超電導体内に常電導部が存在すると、磁束はその位置ではペナルティを払わなくて済む。これがピン止め効果が生じる原因である。

合状態である。

この時、超電導体内に磁場が侵入した領域では超電導が破れて常電導状態となっている。しかし、本来は超電導状態の方が安定な温度域であるので、この部分では局所的にエネルギーの高い状態となっている。つまり、混合状態では一部の超電導の犠牲を払って、トータルの自由エネルギーが低い状態をつくり出しているのである。この局所的に損しているエネルギーのことをペナルティエネルギー (penalty energy) と呼んでいる。

ここで、図 1 のように超電導体内に常電導の部分が存在する場合を想定してみよう。すると、量子化磁束がこの部分に居ても、もともとが常電導であるから、ペナルティエネルギーを払う必要がない。一方、この磁束を、この位置から移動させようとする、新たに超電導を壊す必要がある。つまりペナルティを払うことになる。このため、磁束はできるだけ、常電導部分に位置しようとする。これを、ピンで止めるというアナロジーから、ピン止め効果あるいはピンニング効果と呼んでいる。そして、このような常電導部分をピン止めセンター (pinning center) と呼んでいる。つまり、第 2 種超電導体の内部にピン止めセンターと呼ばれる常電導相が分散していれば、磁束の運動を止めることができるのである。

もちろん、ピンニング効果は、超電導体の内部にピン止めセンターがどのように分散しているかに依存する。そして、電流を流して発生するローレンツ力よりも、ピン止め効果 (ピン止め力と呼んでいる) が強い間は、磁束線は動かずに、電気抵抗がゼロの超電導電流を流すことができるのである。ローレンツ力は

$$\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B}$$

のように、電流ベクトルと磁場ベクトルの外積となるが、磁場が強いほど、また流す電流が大きいほど大きくなる。よって、磁場が一定の時に流すことのできる電流の大きさは、ピン止め力 (pinning force) の大きさを  $F_p$  とすると

$$\vec{F}_p = \vec{J}_c \times \vec{B}$$

で与えられることになる。この電流ベクトルの大きさ  $J_c$  を臨界電流密度 (critical current density) と呼んでいる。当然のことながら、この  $J_c$  は物質固有のパラメータではなく、組織敏感な値 (structure sensitive value) である。

つまり、ピン止め力の大きい超電導体をいかにつくるかが、臨界電流密度向上、ひいては超電導磁石を実現するための鍵となる。そのためには、ピン止めセンターが分散した組織をいかにつくるかが最重要課題となる。事ここに及んで、オネスの超電導磁石実現の夢は、純粋物理の世界から工学プロセスの世界へとパトンを渡すことになる。

### 3. ピン止めセンターの導入

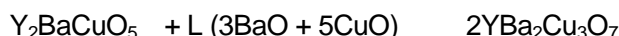
ここで、再び、高温超電導を否定する記事を読んだ Science や Physics Today の議論を考えてみよう。以上のように、第 2 種超電導体の宿命として、混合状態において電気抵抗が発生するのは当たり前のお話である。よって、高温超電導体の臨界電流密度が本質的に低いという結論は間違いで、高温超電導体においてもピン止めセンターを導入すれば、高い臨界電流密度を達成できるはずである。

それでは、どうすればピン止めセンターを導入することができるのであろうか。高温超電導体であっても組織制御さえ行えば、臨界電流密度を高くできると豪語しても、それを実際に達成できなければ話にならない。

実は、ピンニング効果には研究者を悩ます問題が存在する。それは、ピンニング効果は中途半端という事実である。実用材料をつくるためには、組織制御によって積極的にピン止めセンターを導入し、臨界電流を高める必要がある。これが非常に難しい。一方、本来の物理的性質を調べるためには、徹底的に欠陥を減らす必要がある。つまり、ピン止めセンターとなる欠陥を除去しなければならない。これも非常に難しい。このため、実用材料に供することもできず、かといって、物性研究にも役立たない中途半端な超電導材料が世の中には数多く存在することになる。

これは、低温超電導体にも言えることであり、数有る低温超電導体の中でピン止めセンターをうまく導入して実用レベルの臨界電流を達成できた材料が、現在実用化されている Nb-Ti 合金と Nb<sub>3</sub>Sn 化合物のたった 2 種類だけなのである。低温超電導体では、たまたま運が良かったから、少ないながらも 2 種類も見つかり、そのおかげでオネスの夢であった、超電導マグネットを実現できることになる。そして、現在では 5T 以上の磁場を発生する超電導マグネットが医療用の磁気断層撮影装置をはじめとして、数多くの分野で活躍している。オネスの夢である超電導磁石を高温超電導で実現することが可能なのであろうか。

しかし、これを実現するためには、低温超電導でさえ大変であったピン止めセンターの導入を、酸化物の高温超電導で行わなければならない。実は、これを意図的に実現できたのが、Y-Ba-Cu-O バルク超電導体である。この系では



という包晶反応によって、半熔融状態から超電導相である YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Y-123) が生成する。L は液相 (liquid phase) を示しており、かっこ内はその組成である。この化学組成ならば、原理的には Y-123 の超電導相しか生成しない。

この時、常電導相である Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Y-211) 濃度が高い側に、あらかじめ初期組成をずらすと、Y-123 超電導相の中に常電導相である Y-211 相が分散した組織をつくることのできる。すると、写真 1 に示すように、超電導相の内部に常電導相が微細に分散した組織をつくることのできる。われわれが、望んでいた組織が、この系ではうまくつくることができる。これこそ天恵であろう。

しかし、本当に使い物になる超電導体に育て上げるには、ピン止めセンターがあるというだけでは不十分である。それを有効に作用させるように、微細に分散させる必要がある。写真でみてわかるように、Y-211 粒子の大きさは数 10μm 程度である。

これでは大きすぎる。その技術開発こそが重要なのである。組織制御については次回紹介する。

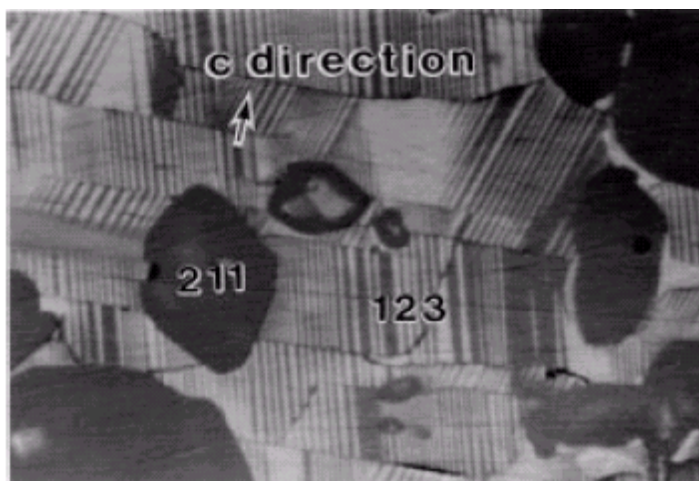


写真 1 図のマトリックスで、双晶の入った領域が Y-123 超電導相 (123 と表記) であり、その中に分散した黒い粒子が Y-211 相である。この写真のスケールは、1cm が 10μm に相当する。

## 【隔月連載記事】

### バルク超電導磁石の誕生（その3）

SRL/ISTEC 第1・3研究部長 村上雅人

#### 1. はじめに

超電導磁石をつくるためには、高磁場中でも大きな超電導電流を流さなければならない。ところが、純粋な超電導体では混合状態で電流を流すと量子化磁束が動き回り、電気抵抗がゼロにはならないのである。そこで、磁束の運動を阻止するピン止めセンターと呼ばれる、非超電導相を微細に分散した組織をつくる必要がある。こうすれば、磁束の運動が阻止され、大きな電流をゼロ抵抗で流すことができる。

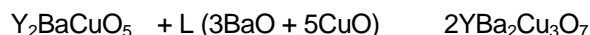
ところで、量子化磁束の大きさは高温超電導体では数 nm である。よって、磁束をうまくピン止めするためには、この程度の大きさの常電導相を超電導マトリックス内に分散する必要がある（と考えられていた）。まさに、いまはやりのナノテクノロジーであるが、こんな組織制御など、よほどの幸運に恵まれなにかぎり、できようはずがない。とすれば、高温超電導体においてピン止め効果を得ることなどあきらめざるを得ない。

ここで、ピン止め効果について再び考えてみよう。この効果は、超電導と常電導のエネルギー差を利用して得られるものである。よって、何も常電導のサイズが磁束と同じ大きさでなくともよいのである。

この事実を確認するためには、いくら数式を使って説明しても効果はない。やはり、実験結果で証明するのがいちばんである。ここで登場するのが、超電導バルク磁石の原料となる溶融法で作製した Y-Ba-Cu-O である。

#### 2. Y-Ba-Cu-O におけるピン止めセンター

前号で紹介したように、Y-Ba-Cu-O 系では



という包晶反応によって、半溶融状態から超電導相である  $YBa_2Cu_3O_7$  (Y123) が生成する。L は液相 (liquid phase) を示しており、かっこ内はその組成である。この化学組成ならば、原理的には Y123 の超電導相しか生成しない。

この時、常電導相である  $Y_2BaCuO_5$  (Y211) 濃度が高い側に、あらかじめ初期組成をずらすと、Y123 超電導相の中に常電導相である Y211 相が分散した組織をつくることができるのである。望んでいた組織が、この系ではうまくつくることができる。これこそ天恵であろう。

しかし、Y211 粒子の大きさは数 10  $\mu\text{m}$  程度である。これでは大きすぎる。この粒子を微細化してはじめてピン止め効果が得られるが、そのプロセス開発こそが重要な鍵を握っているのである。幸いにも、その微細化の方法は、偶然に見つかったのである。

高温超電導体をつくる元素、特に Ba は反応性が高い。どなるつぼ材料を使っても反応してしまう。その中で、材料にあまり悪影響を与えないつぼが白金 (Pt) であった。そこで、開発初期の頃は、少々高価ではあるものの、Pt りつぼを使って溶融成長させていたのである。このため、融液の中に Pt がわずかに溶出してしまっていたのである。

実は、この Pt に Y211 相を微細にする働きがあったのである。この結果、図 1 に示すように、Y211 の平均粒直径を 0.1 - 1 μm 程度まで微細化することに成功したのである。Pt が効果的であるという事実は、他のつぼ材料を使うと、Y211 粒子の大きいものしかできないという実験結果から次第に明らかになってきたのである。

それでは、Pt はどうして Y211 の微細化に効果があるのであろうか。この理由

については、Pt が Y211 の核生成サイトになるという説と、Y211/Y123 界面の界面エネルギーを下げるという説があるが、これらが相乗的な効果をもたらしているものと、現在では考えられている。その後 CeO<sub>2</sub> など他の添加物によっても Y211 の微細化が図られることが明らかとなっている。また、最近では、添加する Y211 粒子の初期粒径を小さくすることでも、最終組織の Y211 粒径を微細化できることも明らかになっている。

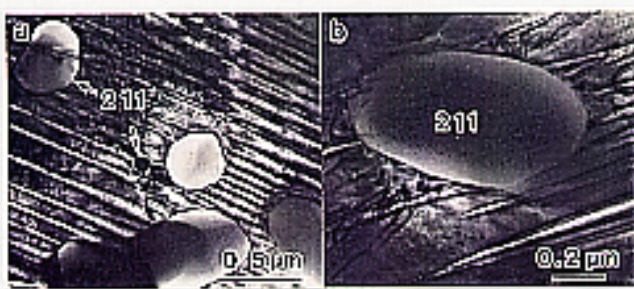


図1 溶融法で作製した Y-Ba-Cu-O (Y123 + 40% Y211) の透過電子顕微鏡写真。すじ状の模様 (双晶) が入っているのが Y123 超電導マトリックスであり、その内部に分散している黒い粒子が Y211 である。

### 3. 超電導磁石への道

このような努力の結果、液体窒素温度で実用化の目安といわれている 10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup> 程度の臨界電流密度を達成することができたのである。しかし、前にも話したが、いくらピン止め効果が得られたと言っても、目に見えるかたちで示さないと信じてもらえない。そこで、行ったのが図 2 に示した浮上実験である。

この浮上実験では、まずバルク Y-Ba-Cu-O 超電導体を液体窒素で冷やす。つぎに、超電導状態になったバルク体に永久磁石を近づける。すると、電磁誘導によって超電導体に電流が誘起される。この誘導電流は、レンツの法則にしたがって、永久磁石の磁場に反発する向きの磁場を発生させるので、浮上するのである。もし、大電流が抵抗ゼロで流れなければ、すぐに浮上は終わってしまう。当時は、5 時間以上も浮上し続けることを確認した。これは、ピン止め効果のおかげで抵抗ゼロの電流がバルク体に流



図2 Y211 の微細化によってピン止め効果を引き出したバルク Y-Ba-Cu-O 体による浮上実験。



れていることを示している。

さて、このようにピン止め効果が強いのであれば、電磁誘導を利用してバルク体を磁石にすることができるのではないだろうか。しかも、超電導状態であれば、大電流を流すことができるので、超強力磁石をつくることができるはずである。そこで、浮上実験につかったバルク体を磁化してみることにした。この場合、バルク体を液体窒素で冷やす前に磁場を加えておく。この状態でバルク体を冷却するのである。この操作を専門的には磁場中冷却と呼んでいる。そして、バルク体が十分冷えた後で、外部の磁場を取り除く。こうすれば、ピン止め効果によってバルク体に磁場が捕捉された超電導体になるはずである。

ところが、この実験を行うと、磁場の分布が均一ではなく、ところどころにピークの見える分布となり、ピークの高さは2000 - 4000 G (0.2 - 0.4 T) 程度であった。表面磁場が5000Gの永久磁石を使った予備実験であったので、その後超電導マグネットを使って2Tの磁場を加えて同様の実験を行ったところ、結果はほとんど同じものであった。これでは、磁石としては使い物にならない。

それでは、なぜ捕捉磁場は小さかったのであろうか。この理由としては、バルクが多結晶体で、しかも結晶方位がそろっていないことが挙げられる。つまり、磁石として機能させるためには、結晶方位のそろったバルク体、できれば単結晶状の試料合成が必要となるのである。

すこし聞いただけでは無理な気がするが、このようなバルク材料合成を可能にするプロセスが開発されたのである。これが超電導バルク磁石誕生への大きな一歩となったが、それについては次回紹介する。

[超電導 Web21 トップページ](#)

【隔月連載記事】

バルク超電導磁石の誕生 (その4)

SRL/ISTEC 第1・3 研究部長  
村上雅人

1. はじめに

前回までに、超電導磁石開発に必要なピン止めセンターの導入がバルク超電導体で可能であるという説明をした。しかし、高温超電導体には大きな異方性があるうえ、結晶粒界が弱結合になってしまう。つまり、高性能磁石をつくるためには、結晶方位のそろった大きなバルク体をつくる必要がある。しかも、超電導電流が、その結晶の ab 軸方向に優先的に流れることを考えると、大きな磁場を発生するためには、磁場を発生したい方向に、結晶の c 軸が配向した構成とする必要がある。ここで、発生できる磁場を磁化  $M$  とすると、バルク超電導体では

$$M = AJ_c r$$

という関係が成立する。ただし、 $A$  は形状効果を含んだ定数であり、 $J_c$  は臨界電流密度、 $r$  は超電導ループの流れる大きさである。 $J_c$  はピン止め効果と結晶方位に依存し、 $r$  は弱結合のない大型試料をいかに作製するかにかかっている。

2. 温度勾配法

方位のそろったバルク体の製造方法として試みられたのが、温度勾配を制御する方法である。結晶成長の際に温度勾配を利用すると、結晶は温度の低い位置から徐々に成長していく。このとき、温度勾配をうまく制御することで、結晶方位まで制御できる可能性がある。

しかし、この方法では結晶が成長する方向は、ある程度制御できるものの、結晶方位を完全に制御するまでには至らなかったのである。

3. 種結晶法

一般の結晶成長においては、適当な種結晶を用いることで単結晶育成が試みられている。例えば、半導体用のシリコン単結晶は種結晶を利用した引き上げ法により作製されている。

高温超電導体においても同様の手法が使えるのではないかという観点から、種結晶を利用したバルク体製造法が数多く試みられた。種としては、バルク超電導体と反応せずに、エピタキシャル成長するものが望ましい。

まず、試みられたのが、超電導相の  $YBa_2Cu_3O_7$  と同じ構成元素からなり融点の高い  $Y_2BaCuO_5$  相を種として用いる方法である。この場合、種から結晶成長が始まるものの、結晶方位の制御ができないことが分かった。

つぎに、試みられたのが、高温超電導体の薄膜成長において利用される基板材料である。中でも  $MgO$  単結晶は、高温に加熱しても  $YBa_2Cu_3O_7$  と反応しないうえ、超電導相がエピタキシャル成長するため、大きな成功を収めた。ただし、 $MgO$  単結晶の格子定数と、超電導結晶の ab 軸との整合性が良くないため、完全に c 軸配向した結晶が得られないという欠点を有している。これに対し、ドイツのグループは、その詳細を明らかにしていないが、 $MgO$  単結晶を用いた場合でも、自由に配向制御ができると主張している。

種結晶として、もっとも大きな成功を収めたのが、 $YBa_2Cu_3O_7$  と同じ結晶構造を有しながら、融

点の高い  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  や  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  結晶である。これら結晶を使うと、成長する  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  はその方位を受け継ぐため、配向制御が可能となる。

最近では、 $\text{MgO}$  単結晶基板上に蒸着した  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  薄膜 (RE: 希土類元素) を種として用いる手法も考案されている。この場合、薄膜であるにもかかわらず、 $\text{MgO}$  で拘束されているため、高温に加熱しても膜が分解しないことが指摘されている。

写真 1 は、溶融法で作製した  $\text{Nd-Ba-Cu-O}$  バルク体を種として結晶成長させた  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  バルク体である。このように種結晶を用いることで、完全に  $c$  軸配向した結晶を製造することが可能になった。

このようなバルク体を磁場中で冷却すると、量子化磁束がバルク体内のピン止めセンターに捕捉される。その後、外部磁場を取り除いても、磁束はそのままバルク体に残留し、永久磁石と同様の機能を果たすことになる。図 1 は種結晶を用いて温度勾配下で成長させたバルク  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  に液体窒素温度で磁場を捕捉させた場合の捕捉磁場の分布である。ピークで 1T の磁場を捕捉している。この捕捉磁場は、温度低下とともにピン止め力 (臨界電流) が飛躍的に向上するため、かなり大きなものとなり、50K 程度では 5T 以上となる。

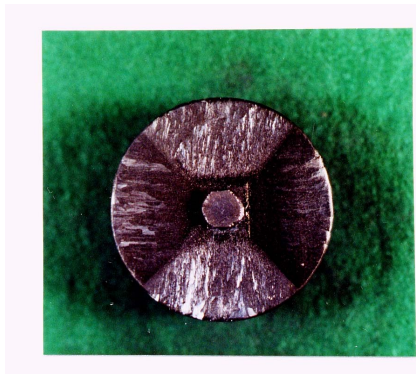


写真 1  $\text{Nd-Ba-Cu-O}$  種結晶を用いて作製した  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  の外観写真。中心にあるのが種結晶である。ほぼ全面にわたって結晶成長が進んでいる。直径は 4.5cm である。

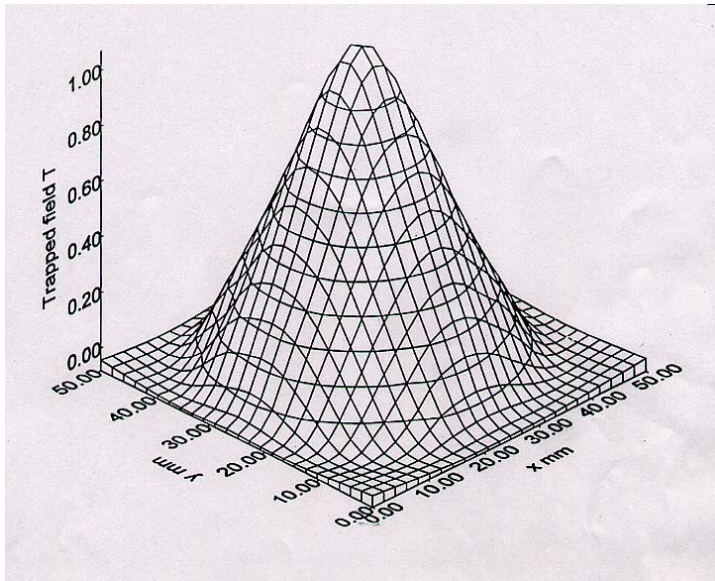


図 1  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  (4.5cm 直径) の液体窒素温度における捕捉磁場分布。中心で 1T を超えている。

#### 4. 希土類系の登場

このように  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  系を中心としてバルク超電導磁石の開発は着々と進められていったが、残念ながら  $\text{Y}$  系では液体窒素温度 (77K) での捕捉磁場に限界があり、1T 前後であるということが分かってきた。これは、この系の材料の臨界電流特性に依存している。もちろん、低温まで冷却することで捕捉磁場を大きくすることは可能であるが、磁場応用を考えると、77K での捕捉磁場をできるだけ高めたい。

ここで、思わぬ伏兵が登場したのである。 $\text{Y}$  系と同様に多くの  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (RE: 希土類元素) が同じ 123 構造を有し、90K 近傍で超電導を示すことが知られている。ところが原子半径の大きい  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$  系では、 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  型の固溶体が形成される。RE の  $\text{Ba}$  置換量が増大すると、

キャリア濃度が低下し、臨界温度 ( $T_c$ ) が低下するのである。これら材料を大気中で合成すると、この置換が進みバルク体の特性が劣化してしまう。このため、バルク超電導体の中では、どちらかと言うと劣等生のレッテルを貼られていたのである。ただし、Y系よりも融点が高いという性質から、種結晶の材料としては注目されていた。

しかし、これら  $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$  系材料を低酸素分圧下で合成すると、これら固溶が抑制され、Y系よりも  $T_c$  が高い 95K 近傍の値が得られることが明らかとなった。しかも、臨界電流特性も Y系よりもはるかに高い値が得られるのである。これら系の  $J_c$ -B(臨界電流密度-磁場) 曲線を見ると、大きなピーク効果が観察される。組織観察の結果、 $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$  系材料を低酸素分圧下で合成すると、マトリックスはほぼ 123 の化学量論組成に近い  $REBa_2Cu_3O_7$  という化学式を有するのに対し、その内部に大きさが数 10nm 程度の  $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$  クラスタが分散していることが分かったのである。

これらクラスタは、超電導を示すが、マトリックスよりも特性が低いために、磁場を印加した場合に常電導となってピン止めセンターとして作用する。いわば磁場誘起型のピン止めセンターとして作用することが分かったのである。これが大きなピーク効果の原因である。

このように、臨界電流特性に優れた  $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$  系材料の合成方法は、酸素分圧を制御する必要はあるが、基本的には Y系と同様である。大型の Nd系、Sm系、Gd系バルク超電導体が作製され、Y系よりも優れた捕捉磁場特性が報告されている。特に、Gd系バルク超電導磁石においては 77K において 3T を超える値が報告されている。

以上のように、バルク超電導磁石開発は順調に進んでいるかに思えたが、思わぬ伏兵に足をすくわれることになる。それについては次回紹介する。

[超電導 Web21 トップページ](#)

## 【隔月連載記事】

### バルク超電導磁石の誕生（その5）

SRL/ISTEC 第1・3研究部長  
村上雅人

#### 1. バルク超電導磁石の機械特性

高性能の単ドメイン高性能バルク超電導材料が合成できる種結晶法溶融プロセス技術が開発され、また、Y系よりも臨界電流密度の高いRE系が発見されたことで、超電導バルク磁石の捕捉磁場は飛躍的に向上した。

ところが、超電導バルク磁石を応用に供しようとする、いくつかの問題点があることが判明してきた。まず、バルク磁石はREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>系からなるが、この系では超電導化するために酸素富化処理が必要となる。この際、正方晶から斜方晶への変態が生じるが、この変化にともない、c軸が長くなるが、その応力緩和機構がなくc軸に垂直な方向にクラックが形成される。これらミクロクラックが均一かつ微細に分散していれば機械特性という観点では、その向上につながるが、実際には不均一に分布し、マクロクラックも生成してしまう。このようなバルク体を液体窒素などで直接冷却すると、クラックが進展し、場合によっては破壊してしまう。目に見えるクラック進展がない場合でも、冷却や励磁を繰り返すと、次第に捕捉磁場が低下していく現象が観察される。これは、冷却や昇温時に熱応力が発生することに一因がある。バルク超電導体の熱伝導率は低いため、冷昇温時の表面と内部には大きな温度差が発生し、大型のバルク超電導体では、それにとまなう熱衝撃は100MPaを超えてしまう。この値は、バルク体の引張強度よりも大きい。

また、捕捉磁場が大きいほど、つまり超電導特性にすぐれたバルク磁石ほど、励磁の際に発生する電磁力が大きくなる。特に、磁場中冷却を行う際には、大きな外部磁場が存在する条件下で、誘導電流が発生するため、バルク体に大きな電磁力が働き、その結果バルク体が破壊されるのである。

#### 2. バルク超電導磁石の劣化

高温超電導体の特徴として、温度を低下させると、臨界電流密度が急激に上昇することが知られている。その結果、捕捉磁場が飛躍的に向上することから、世界各地で捕捉磁場の記録が競われるようになった。その値として10Tを超えるものも報告されたが、残念ながら、高い捕捉磁場をねらった実験では測定中にバルク体が破壊され、その後の測定ができなくなってしまうのである。しかも、高い捕捉磁場を記録しても、簡単に割れてしまうのでは、使いものにならない。バルク磁石の超電導特性から換算すると、その磁石性能は非常に高いが、低い機械特性のために、その性能を十分生かすことができないのである。

さらに、バルク超電導体を使った永久磁石の浮上デモが、各所の科学博物館で行われているが、その担当者から、使っているうちにバルク体がぼろぼろになってしまうという苦情が寄せられるようになった。実は、バルク体は水と反応してしまうのである。バルク超電導体にはわずかではあるが、未反応のBa-Cu-Oが残存している。特にクラックが発生している箇所には、このような未反応物質が存在する。これが水と反応して水酸化バリウム、炭酸バリウムへと反応が進んでしまうのである。

よって、機械特性の向上と耐食性の向上が実現されない限り、バルク超電導体の本格的な応用は難しいということが判明したのである。耐食性に関しては、なんらかのコーティングを行うことで対処できるが、機械強度は本質的な問題である。このため、バルク応用開発研究の課題は、超電導

特性向上ではなく、いかに機械特性を向上させるかに移行したのである。

### 3. バルク超電導磁石の機械特性向上

まず、超電導体そのものの機械特性向上には銀添加が有効であることが分かった。しかし、これだけでは不十分であるため、金属製のリングでバルク体のまわりを囲い、熱膨張係数の差を利用して、圧縮力がバルク体に加わるような処理を施す技術が開発された。しかし、この方法は円柱状の試料には有効であるが、四角形や六角形ものには適用できない。

ここで、画期的な技術が誕生した。樹脂含浸技術である。セラミックス材料では、表面欠陥の存在が、その機械特性の劣化につながるということが知られている。さらに、熔融バルク体には残留ガスや酸素の発生で空孔が形成される。この空孔の存在もバルク体の機械特性低下につながっている。

樹脂含浸技術は、低温超電導コイルにおいて電磁力による素線の動きによるクエンチを防ぐために開発された技術である。しかし、コイルではないバルク体に、どの程度の効果があるかは疑問であった。ところが、エポキシ樹脂を 100 前後に加熱して溶かした中にバルク体を浸し、外気を真空引きし、常圧にもどすと、図 1 に示すように、表面クラックを通じて樹脂がバルク体内に浸透することが分かったのである。しかも、クラックにつながっている空孔にも樹脂が浸透し、このおかげで機械特性が飛躍的に向上することが明らかになった。

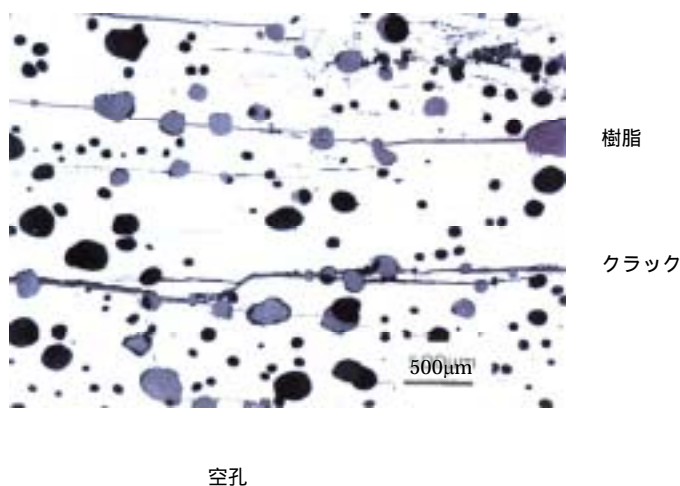


図 1 エポキシ樹脂含浸処理を施した熔融 Y-Ba-Cu-O バルク超電導体の断面図。バルク超電導体には、図に示すようなクラックや空孔が内在する。バルク超電導体を熔融したエポキシ樹脂に浸し、脱気すると、表面クラックを通して、樹脂がバルク体内に浸透する。写真において、グレーの領域が樹脂の浸透した部分である。クラックを通して、内部の空孔まで樹脂が浸透し、充填している様子が見える。

さらに、樹脂含浸には、さらに大きな効果があった。まず、樹脂が表面を覆うことで耐食性が飛躍的に向上したのである。完全にバルク体と外気の接触が遮断されるため、腐食性雰囲気においても、まったく問題がなくなったのである。さらに、樹脂の熱伝導率が低いため、バルク体を急激な熱変化にさらしても、バルク体に働く熱応力が大幅に緩和されることも分かった。よって、たとえ、液体窒素中にバルク体を直接浸しても、劣化するという心配がない。素人のデモにも耐えることができる。もちろん、冷却には時間を要するが、その分、冷却装置が止まっても、すぐに温度が上がらずに、超電導状態をしばらく保つことができる。さらに、樹脂含浸は金属リング強化と一緒に施すこともできる。この技術の開発で、バルク体をいろいろな環境下で自由に使いこなせるようになった。

#### 4. 磁気分離装置

樹脂含浸バルク磁石の応用の第1号は、水浄化用の磁気分離技術である。この装置の原理を図2に示している。この磁気分離では、バルク磁石の強い磁場と磁気勾配を利用して、汚水からフィルターによって濾された汚濁物質(磁性粒子と結合させフロックとしたもの)を分離するものである。この装置には四角形状のバルク磁石が使われているが、超電導コイルを利用して3T程度まで励磁している。この装置開発の成功は、バルク磁石が温度変化、励消磁という条件に耐える機械特性を有することを証明した。さらに、実際の磁気分離は実地で行われるため、耐環境性が要求されるが、この装置開発によって、バルク超電導磁石は、いろいろな環境下で自由に使えることが明らかになったのである。

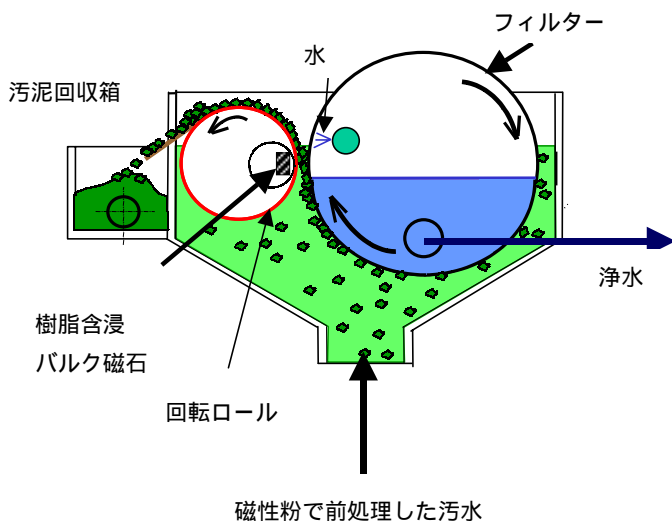


図2 日立製作所が開発した水浄化用の磁気分離装置。フィルターで濾した汚濁物質(磁性フロック)を樹脂含浸処理を施したバルク超電導磁石の強力な磁力でフィルターから引き離して回収する。フィルターの洗浄が不要となるので、連続運転が可能となる。

しかし、樹脂含浸技術でも解決できない新たな問題が生じた。それは熱伝導率が低いがために、バルク体内で一度熱が発生すると温度が上昇してしまうという問題である。このため、磁場変化で磁束が運動して発熱すると、バルク磁石の温度が上昇し、常電導になってしまうのである。当然、大型になればなるほど、この問題は深刻である。なんと発熱の問題があるためにバルク超電導磁石は使いものにならないという論文を発表するグループまで出る始末である。この問題への対処方法は次回最終章で紹介する。

[超電導 Web21 トップページ](#)

【隔月連載記事】

バルク超電導磁石の誕生（その6 最終回）

SRL/ISTEC 第1・3 研究部長

村上雅人

1. はじめに

材料開発の歴史を振り返ると、材料そのものの特性が十分であっても、周辺技術が整わずに、実用化には至らなかったという例がやまのようにある。超電導バルク磁石も、その磁場特性は永久磁石をはるかに凌駕するものの、機械特性が脆弱であるために、その本格的な実用化が危惧されたのである。

RE123系材料（実際にはRE123マトリックス中にRE211相が微細に分散した複合材料）は、高温でのピン止め特性にすぐれ、能力的には77Kにおいても3Tという永久磁石よりもはるかに高い磁場を捕捉することが可能である。ピン止め効果は温度低下にともなって飛躍的に向上するため、50K程度まで冷却すれば10T程度という非常に高い磁場を捕捉することも可能となる。これだけ、高い磁場を発生できるということは応用上の魅力はつきないが、一方で、この磁場を有効に利用できないという問題が生じた。

それは、励磁の際に、バルク超電導磁石が破壊することである。また、励磁だけではなく、液体窒素冷却を何度か繰り返すうちに、捕捉磁場性能がだいに低下していく疲労現象も観察されるようになった。これは、温度サイクル時の熱ひずみと、励磁の際の電磁力の組み合わせによるものである。

いずれにしても、機械特性に不安があったのでは、超電導バルク磁石の強磁場応用は難しい。

2. 超電導バルク磁石の機械特性の向上

この問題は、はやくから多くの研究者によって認識されており、その対策もいくつか講じられてきている。例えば、銀添加はバルク超電導体そのものの機械特性を向上させるのに有効であり、一般に市販されているものには銀が10%程度添加されている。しかし、銀を均一分散させるのが難しいため、破壊の起点そのものを完全に抑制することは難しい。

そこで、バルク超電導体のまわりを金属製のリングで囲う方法が考案された。いわば一種の焼きばめによる強化方法である。この場合、金属の熱膨張係数がバルク体よりも大きいので、低温に冷却すると金属がより縮もうとし、バルク超電導体に圧縮応力が予荷重として加えられる。実は、電磁力によって発生する力はフープ力、すなわちバルク体の外側に向かう力であるため、あらかじめ圧縮応力がバルク体に加わっていると、耐フープ力性が大幅に向上するのである。この処理により、超電導バルク磁石の捕捉磁場能力や、機械強度に対する信頼性は大幅に向上することになった。



しかし、この手法は間接な強化法であり、バルク超電導体そのものの機械特性を改善するものではない。ここで、思わぬ手法が効果を発揮することになる。低温超電導コイルにおいても強磁場を発生すると、大きな電磁力が働く。特に励磁の際には電流を変化させるため、その影響で超電導線が動くと、コイルがクエンチしてしまう。これを防ぐために低温用のエポキシ樹脂でコイルを線ごとしっかりと固定する方法がとられる。

この樹脂含浸法を超電導バルク体に適用すると、予想外の効果が得られたのである。バルク体は溶融法でつくられるため、見た目では高密度のセラミックス体であるが、複合組織に由来するクラックや、溶融時に発生する酸素ガスなどの影響で内部に空孔が存在する。

これら欠陥が割れの原因になることが知られている。特にセラミックスの場合、表面きずが破壊の起点になる。実は、溶液状のエポキシ樹脂にバルク体を浸し、外気を脱気すると、図1に示したように、バルク体表面のクラックを通して超電導体内部に樹脂が浸透することが分かったのである。しかも、このクラックを通して浸透した樹脂は図にみられるように、空孔をも充填する。この結果、飛躍的に機械強度が向上するのである。

樹脂とバルク体の熱膨張係数の違いによるクラックの進展なども懸念されたが、樹脂の熱収縮率が高いうえ、樹脂とバルク体との結合力が非常に強いので、結果としてバルク体の機械特性を高める方向に機能することがわかった。

ただし、表面に付着している樹脂は熱サイクル時のひずみによってひびが入る。しかし、この問題も、樹脂にガラス繊維を添加したり、あるいは、炭素繊維でバルク体を覆ったうえで樹脂含浸することで、バルク超電導体との樹脂層の熱膨張係数の差を小さくすることで回避することが可能となった。このような樹脂含浸処理したバルク超電導体の機械特性は飛躍的に向上する。

もちろん、バルク体の内奥部まで樹脂が浸透できるわけではなく、その深さは5mm程度である。このため、大型のバルク体では、内部の機械特性がほとんど改善されないという問題が残った。しかし、これにも解決策が見つかった。要は、バルク体の中央付近に人工的な穴を設けて、そのうえで樹脂含浸処理を施すのである。すると、この穴を通して樹脂がバルク体内部に浸透し、さらに穴に通じているクラックを通して、内部の空孔を樹脂で充填することも可能となる。この簡単な手法により、バルク体の周辺部だけではなく、バルク体内部の機械強度を高めることが可能となったのである。

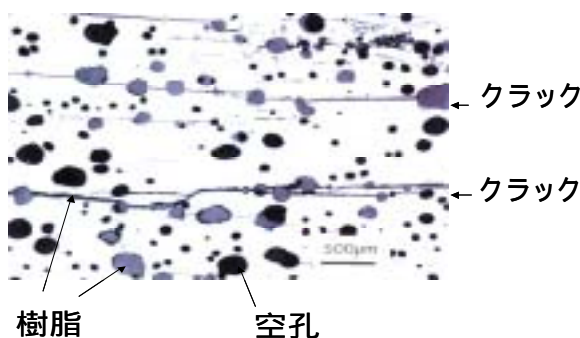


図1 エポキシ樹脂含浸処理したバルク Y-Ba-Cu-O の断面写真。クラックに沿って樹脂が浸透し、内部の空孔を充填している様子が分かる。

### 3. 超電導バルク磁石の捕捉磁場特性

このようなエポキシ樹脂含浸処理した超電導バルク磁石の機械特性は飛躍的に向上する。このため、繰り返し励消磁を行っても、捕捉磁場特性が劣化しない。また、機械特性が向上するので、低温における捕捉磁場特性が大きく改善され、図2に示すように、約2.5cm直径の小さなバルク Y-Ba-Cu-O 磁石が 30K では約15T という驚異的な磁場を捕捉することも可能となった。このような大きな磁場は、他の磁性材料では発生不可能な強磁場である。

また、樹脂含浸処理は機械特性の向上という利点だけではなく、耐食性をも大きく向上させるという副次的な効果ももたらした。これによって、強磁石をいろいろな環境で利用することが可能となったのである。この磁石を利用した水浄化用磁気分離装置もすでに開発され商品化されている。何よりも、10T を超える磁場を発生する磁石を開発できたということは、従来にない新しい応用の道が開けたことを意味している。

超電導バルク磁石の誕生は、超電導の歴史において、まったく新しい超電導の機能が見つかったといっても過言ではない。今後、この分野が大きく発展することを期待して、この物語を終わりたいと思う。

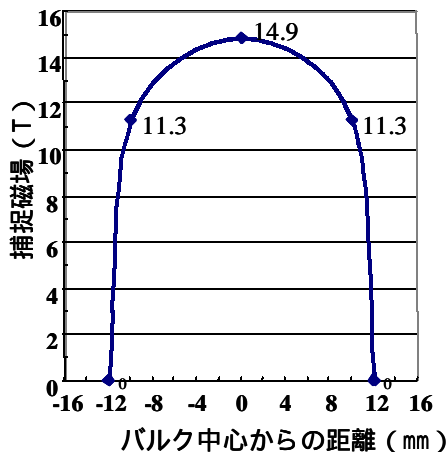


図2 直径2.6cmのY-Ba-Cu-Oバルク超電導磁石を30Kまで冷却し、18T超電導コイルを使った励磁した場合の捕捉磁場分布。中心で約15Tの磁場が捕捉されている。

[超電導 Web21 トップページ](#)