

高温超電導体の研究開発

— 現状と今後の展開 —

現在国の内外において、金属酸化物高温超電導体が注目を集めている。従来、超電導の研究は金属系が中心であり、多くの研究者によって研究されてきたが、抵抗がゼロになる、いわゆる超電導状態になる温度（臨界温度 T_c ）は最高23K程度であった。しかしこのたび、高い T_c を持つ金属酸化物が見いだされ超電導研究の事情が一変したように思われる。最近、約90Kで抵抗がゼロになるイットリウム(Y)－バリウム(Ba)－銅(Cu)－酸素(O)系酸化物超電導体に関する基礎研究と実用化研究がさかんになっている。もちろんこの酸化物よりもさらに高い T_c を示す物質の探索も並行して行われているが、 T_c が液体窒素温度(77K)を超えたものが見いだされた現時点では、その実用化が緊急の目標の一つとなっていることは当然ともいえよう。

表には、これまで新聞に報道された金属酸化物高温超電導体の研究開発の経緯を示している。事の始まりは、1986年の夏にIBMチューリッヒ研究所のBednorz博士とMüller博士がバリウム(Ba)－ランタン(La)－銅(Cu)－酸素(O)系酸化物で30K以上の高温超電導体の可能性があるデータを発表したことである。高温超電導の世界的な開発競争が始まったのは、同年11月に東大工学部の田中昭二教授のグループが、Ba-La-Cu-O系酸化物で T_c が30Kのものがあることを確認し、発表してからである。その開発競争がフィーバ化したのは、

1987年2月16日にアラバマ大のWu博士、ヒューストン大のChu博士らにより T_c が77K以上の酸化物超電導体発見のニュースが伝えられ、また2月26日に中国科学院で T_c が100KのY-Ba-Cu-O系酸化物が発表されてからである。我が国においては当研究所が、3月1日77K以上で抵抗がゼロになるY-Ba-Cu-O系酸化物の合成に最初に成功し、翌日には同じ系で超電導現象が123Kから始まり、93Kで抵抗がゼロになる酸化物の合成に成功し、その組成を発表した。この系で組成を発表したのはこれが初めてであり、これは多くの研究機関の研究の手助けになったと思われる。

最近の新超電導物質合成の動き(新聞報道より)

年月日	発見者	性能* (T_c)	物質名
61. 夏	IBM研究所 (スイス)		La-Ba-Cu-O 酸化物
61.11.	東京大学	30 K	La-Ba-Cu-O 酸化物
61.12.	ヒューストン大学及び ATTベル研究所 (米国)	高压下で 52 K	未発表**
61.12.	中国科学院物理研究所 (中国)	48.6 K	Sr系化合物
61.12.23	東京大学	37 K	La-Sr-Cu-O 酸化物
62.1.13	東北大学金属材料研究所 及び岡崎国立共同研究機構	43 K	La-Sr-Cu-O 酸化物
62.1.	東京大学物性研究所	高压下で 51 K	未発表
62.1.17	電子技術総合研究所	46 K	La-Sr-Cu-O 酸化物
62.2.16	ヒューストン大学及びア ラバマ大学 (米国)	98 K	未発表
62.2.24	東京大学	85 K	未発表
62.2.26	中国科学院物理研究所 (中国)	100 K	Y-Ba-Cu-O 酸化物
62.3.2	金属材料技術研究所	100 K	Y-Ba-Cu-O 酸化物
62.3.3	金属材料技術研究所	123 K	Y-Ba-Cu-O 酸化物

*超電導開始温度 **新聞報道の時点で未公開

Y-Ba-Cu-O系酸化物超電導体

現在、Y-Ba-Cu-O系酸化物超電導体の最も良いと思われている組成は、当研究所の研究によれば $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ である。その一般的な製造方法は、秤量した Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO の粉末をよく混ぜ、大気中および酸素中において $900-1000^\circ C$ で焼成した後ペレット状にプレスし、再び空気中において約 $900^\circ C$ で焼結する方法である。酸素の量は熱処理条件により変化する。金属元素の組成比は同じであっても酸素の量が異なれば超電導特性は著しく異なる。当研究所では、熱処理中の重量測定から、酸化物中の酸素量の変化を調べた。その結果、酸化物中の酸素は $600^\circ C$ から増加し始め、 $900^\circ C$ を過ぎると逆に減少する。 $950^\circ C$ での酸素量は加熱前よりも減少しており、これを急冷して得られる酸化物(正方晶)は、炉冷して得られるもの(斜方晶)に比べて酸素が少ない。このようにして得られた酸化物の抵抗の温度変化を図に示す。炉冷して得られた酸化物は超電導を示しており、その組成は $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ であったが、急冷したものは半導体的であり、その組成は $YBa_2Cu_3O_6$ であった。

これらを含め、各国で行われてきたこれまでの基礎研究で結晶構造、酸素量、欠損となる酸素の位置、その他の物性などがかなり明らかとなってきたので、近い将来酸化物超電導体の超電導の発現機構が明らかにされ、さらに高温のTcを示す超電導体が設計できるようになるであろう。現時点において詳しいことは明らかにされてはいないが、Y-Ba-Cu-O系酸化物中の酸素原子をフッ素原子で置換するとかなり高いTcを示したということが報道され話題になっている。いずれにしても研究者達は90KのTcではもはや満足していない。

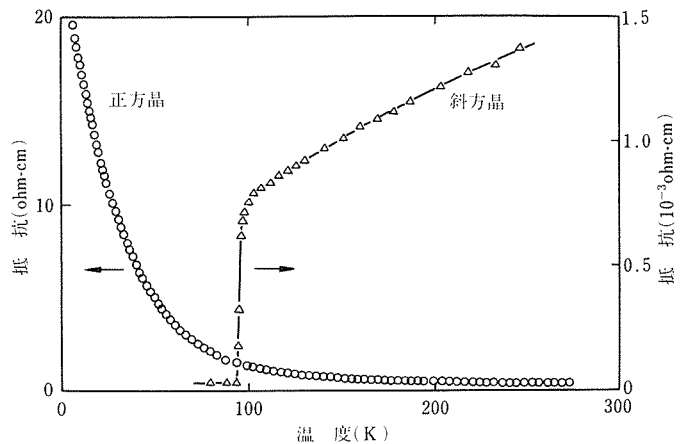


図 斜方晶(炉冷)と正方晶(急冷)のY-Ba-Cu-O系酸化物の温度—抵抗曲線

酸化物超電導体の実用化研究の現状

酸化物超電導体の実用化研究としては、その線材化、テープ化および薄膜化が試みられている。各国の研究機関におけるそれらの研究の進捗状況が連日のように新聞で報道されており、恐ろしい速度で実用化へ向けての研究が推進されているのがわかる。

当研究所においては、従来から硬くて脆い金属

間化合物超電導体の線材化およびテープ化のための技術開発を進めてきており、多くの成果をあげてきているが、その技術を生かしてすでに酸化物超電導体についても線材化およびテープ化に成功している。写真1および写真2には、当研究所が作成した、Y-Ba-Cu-O系酸化物線材とLa-Sr-Cu-O系酸化物のテープを示している。これらは、

あらかじめ反応生成させた上記酸化物粉末を、Cu-Ni合金パイプ中に封入してから加工することにより得られた。これらの線材は高い臨界磁界(Hc)を示す。例えば、Y-Ba-Cu-O系酸化物のHcは77Kにおいて15テスラ以上である。この値は、現在実用線材として最も多く使われているニオブ(Nb)-チタン(Ti)合金の液体ヘリウム温度(4.2K)における値を上回っている。しかしながら、なお解決しなければならない大きな問題がある。それは、現在得られている線材の臨界電流(Jc)が、Y-Ba-Cu-O系酸化物線材でも77Kで100Aを若干超える程度でしかないため、実用にはこれを2桁以上あげなければならないということである。その可能性は、組織制御した酸化物薄膜超電導体を用いたIBMにより示されている。IBMの研究者は酸化物超電導体単結晶薄膜の作成に成功し、その77KにおけるJcは100000A/cm²であったと発表している。一方、我が国でもY-Ba-Cu-O系酸化物多結晶薄膜において、基盤上に結晶軸をそろえて成長させることにより、77KにおけるJcとして32000A/cm²のものが得られたという報告がある。このように現在高温超電導体の実用化研究においては、77KにおけるJcを大きくすることに努力が払われている。

高いJcを持った高温超電導体の線材および薄膜が容易に作成できるようになれば、その科学技術

の発展に与えるインパクトは計り知れないほど大きい。それらは強力で経済的な電磁石、送電線、蓄電設備、超電導量子干渉装置(SQUID)、ジョセフソン素子などにすぐさま応用されるであろう。いずれにしても、超電導状態になるまで冷却するのに高価な液体ヘリウムに代わって安価な液体窒素が使えることの利益は実用面にとって計り知れないほど大きい。

この大きな可能性を秘めた酸化物高温超電導体については、産・学・官の研究者あるいはいろいろな分野の専門家がそれぞれの特徴を生かし、かつ協力しながらその研究開発に挑むことが不可欠と考えられる。当研究所はこの新物質を人類共通の財産とするため、基礎・応用開発の両面から研究を推進するとともに、材料研究の中核機関としての役割りを果たすべく、あらゆる努力を傾けている。このような立場から、当研究所ではすでに所内に超電導材料研究のあり方を論ずる委員会を設置し、当研究所における研究について議論を進めている。具体的には昭和62年度より酸化物高温超電導体に関する総合研究を開始し、さらにこれを拡大強化していくことを目指すほか、産・学の関係機関と理論から応用に至る広い範囲でお互いの技術レベル、特徴を生かした総合的な共同研究を推進する計画で、すでに数機関と研究内容の検討に入っている。

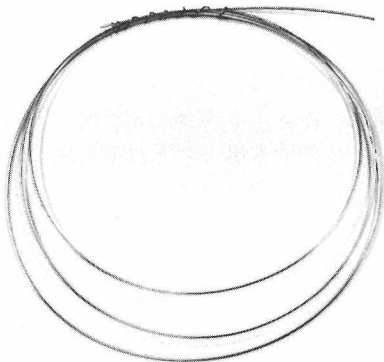


写真1 試作したY-Ba-Cu-O酸化物超電導線材

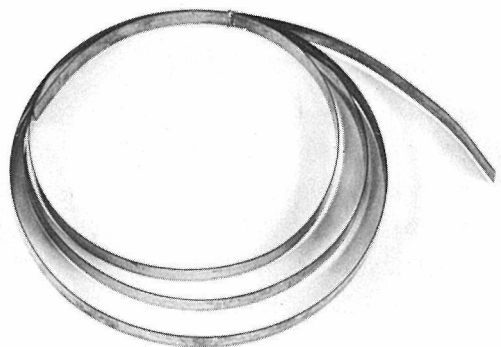


写真2 La-Sr-Cu-O酸化物超電導テープ

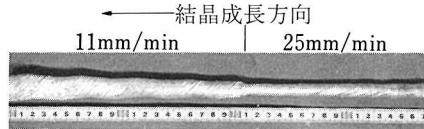
テーパー付き素材材の連続鋳造法

無鋳型引き上げ連続鋳造法を応用して、テーパー付きアルミニウム棒を作ることに成功した。無鋳型引き上げ連続鋳造法では、溶湯温度、引き上げ速度、冷却速度を制御して目的の形状をもつ素材材を製造するわけであるが、**写真**は、溶湯温度と冷却速度を一定とし、引き上げ速度

を変化させてアルミニウム棒のテーパーを制御した例である。

連続鋳造法は工程の省略、歩留りの向上、エネルギーの節約などを目指したものであるが、表面状態および材料組織の制御などの品質向上の問題も含めてこの方法が完成すれば、さらに製品形状に近いものを直接製造することができるという大きな利点がある。

写真 製造したテーパー付きアルミニウム丸棒

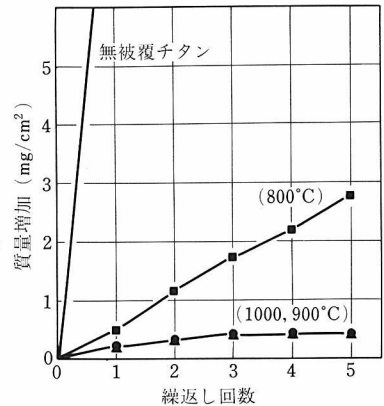


プラステーパー(先太)|マイナステーパー(先細)

チタンの耐酸化性が著しく向上

チタン合金は軽く、強くまた耐食性に優れているため、今まで航空宇宙材料を中心に開発されてきた。しかし、高温での耐酸化性が著しく劣り、使用最高温度は600℃程度である。そこで、チタン合金の耐用温度を上昇させ、使用環境を広げる目的で、アルミニウムの拡散浸透処理を試みた。

ング試料は、著しく質量増加が少なく、耐酸化性の向上を示している。とくに高温で処理した試料が優れていた。



図は、処理温度の異なった3種類の被覆試料と無被覆試料の、900℃での高温酸化試験の結果である。無被覆チタンに対してアルミナイジ

図 各種試料の900℃での高温酸化における質量増加。()内は処理温度

ボイドスエリングにおよぼすHe注入モードの影響

核融合炉の第一壁材料は、高速中性子の照射によって空孔が形成されて体積膨張するボイドスエリングにより材料が変形する。耐スエリング性に優れた合金を開発するためには、中性子照射実験に代わる加速実験としてイオン照射を行い、ボイド形成の機構を解析する方法が各国でとられているが、ボイドの形成は、中性子照射による核反応で多量に生成するHeの影響を考慮しなければならない。

Cr 3 元合金について、4 MeV のNi イオン照射実験を行い、Heを(1)注入しない場合、(2)イオン照射と同時に注入する場合、(3)予備注入後イオン照射下で時効する場合のそれぞれについて、ボイドスエリングにおよぼすHeの影響を調べた。

その結果、Heの注入モードによってボイドスエリングに著しい差異を生じることが明らかになったので、イオン照射によるシミュレーション試験には、中性子照射の条件に近い(2)の同時注入の方法が必要であることがわかった。

そこで組成の異なる6種類の高純度Fe-Ni-

新長期計画

—質の高い知識の蓄積と研究ポテンシャルの結集—

当研究所は、我が国の材料科学技術の進展およびそれを取り巻く情勢の変化に対応して、新しい理念に基づいた長期計画を策定中（金材技研ニュース1986年No.10参照）で、そこに盛り込まれた理念を実現するために、昭和63年度を起点とする具体策を検討している。そのおもな点を紹介すると次のとおりである。

(1) 機構の全面的改正

これまでの11研究部、2研究グループ、2試験部という組織を、10研究部と5研究グループに編成し直す。研究部は、材料科学技術の基盤を10に区分し、その中で高度に専門的な基礎的・先導的研究を行い、質の高い知識・技術の蓄積とそこから革新的シーズの発掘を意図している。一方、研究グループではこのようにして育成された研究ポテンシャルを結集して、発掘されたシーズの育成、国家ニーズへの対応などの研究を総合的に行

うこととしている。これら研究グループで取り上げる総合研究の候補課題としては、新超電導材料、核融合炉等新型原子炉材料、遷移金属とAl、Siの金属間化合物、特殊な粉体とその結合体、基幹材料の寿命予測技術などが、現在考えられている。

(2) 筑波への全面移転

上記のような研究を新しい組織で進めていくためには、組織間の人の交流や研究テーマ間の緊密な関係がこれまで以上に必要になる。さらに、高度な施設設備の整備も必要となるので、長期計画の理念に従う新しい構想をもって、筑波への全面移転について調査を進めている。

(3) 開かれた研究所への施策

当研究所の超電導材料研究の実績の上に立って、超電導材料の研究を総合的に推進するため、共同利用施設設備の整備等について検討を進めている。

好評だった当研究所の科学技術週間行事

当研究所では科学技術週間行事の一環として、4月16日(木)に一般公開(本所および筑波支所)、4月18日(土)に「中学生のための金属教室」(本所)を開催した。

一般公開では本所220名、支所650名の来訪者があり、当研究所の代表的な研究内容について、パネルによる説明やデモンストレーションが行われ、来訪者が研究者の説明に興味深げに聞き入っている姿が各コーナーでみられた。また、本所においては、技術相談コーナーが設けられ来訪者からの専門的な質問に応じた。

「中学生のための金属教室」(写真)には目黒区、品川区などから中学生90名が参加した。「金属と色」、「金属を溶かしたり、伸ばしたり」、「金属の体重別強さコンテスト」の3テーマについての実験および研究内容の紹介や科学技術映画の上映が行われ、例年にも増して好評であった。



[特許出願速報]

出願日	出願番号	発明の名称	出願日	出願番号	発明の名称
61. 10. 6	61-237523	磁気記録媒体 (日立金属(株)および新技術開発事業団との共同出願)	62. 2. 13	62-029819	鋳型を使用しない引上げ連鋳法およびその装置
61. 9. 24	61-223710	セラミックス基板への被覆体およびその製造法	62. 2. 13	62-029820	モリブデンまたはその合金とジルコニアの複合成形体およびその製造法
61. 10. 30	61-256941	Siを添加した金属間化合物TiAl基耐熱合金	62. 3. 2	62-045130	超塑性鍛造用耐熱Ni基合金およびその製造方法
61. 11. 6	61-262634	Ni基単結晶耐熱合金	62. 3. 2	62-047090	化合物の製造方法 (共立窯業原料(株)との共同出願)
61. 11. 6	61-262635	イットリヤ粒子分散型 γ' 相析出強化ニッケル基耐熱合金	62. 3. 6	62-050342	アルミニウムまたはアルミナセラミックスの拡散接合法
62. 1. 8	62-001102	金属硼化物の超微粉の製造法			

◆短 信◆

●受 賞

腐食防食協会進歩賞

疲れ試験部 升田 博之

「引かき電極法による鋼の腐食疲労き裂伝ば特性の評価」

科学技術庁表彰(業績表彰)

構造制御研究部 小川 恵一

非晶質化および積層化技術による高特性超電導物質の創製を行い、我が国の超電導材料開発に新たな分野を開拓し、その発展に貢献した。

製錬研究部 中村 博昭

センサー用固体電解質の高純度物質の精製・合成技術を確認し、硫酸化物用新型高性能センサーの開発を行い、高機能材料製造技術の発展に貢献した。

機能材料研究部 中谷 功

金属超微粒子化技術による金属磁性流体の製造方法を開発し、さらに物質における磁気機構の解明等材料物性研究の発展に貢献した。

金属加工研究部 菅 広雄

遠心噴霧技術により、融点特性等に影響を受けない粒度性状の優れた金属粒子の製造法を開発し、材料の高度化に貢献した。

●外国人研究員の招へい

○所 属 西ドイツ カールスルーエ原子核研究センター物理技術研究所

氏 名 René Louis Flükiger

テーマ 第3世代超電導材料に関する研究

期 間 昭和62年5月17日～昭和62年6月15日

●海外出張

小川 恵一 構造制御研究部長

日米セミナーに参加し超電導積層薄膜に関する論文発表のため5月4日から5月10日までアメリカへ出張した。

青木 愛子 製錬研究部主任研究官

1987年度研究会に参加し酸化溶解過程におけるパイライト粒子の熱電導率変化の論文発表のため5月9日から5月23日までオーストラリアへ出張した。

新居 和嘉 科学研究官

ベルサイユ・サミットに基づく科学技術協力「新材料と標準」(VAMAS)第7回運営委員会出席のため5月11日から5月17日までイタリアへ出張した。

通巻 第342号

編集兼発行人 木村 良
印刷 株式会社 三興印刷
東京都新宿区信濃町12
電話 東京(03)359-3841(代表)

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
電話 東京(03)719-2271(代表)
郵便番号 153