

(解説)

超電導製品の開発と将来展望

Developments in Superconducting Wires and Magnets



濱田 衛*(工博)
Dr. Mamoru Hamada



宮武孝之*(工博)
Dr. Takayuki Miyatake



林 征治***(理博)
Dr. Seiji Hayashi



広瀬量一***
Ryoichi Hirose

Over the past 40 years, superconducting wires and superconducting magnets have been developed. Kobe Steel decided to concentrate on the NMR field in the early 1990's. Japan Superconductor Technology Inc., established in 2002, has successfully applied Kobe Steel's R&D results to the production of superconducting wires and magnets. This report describes developments in superconducting wires and magnets, focusing primarily on recent developments.

まえがき = 当社での超電導技術開発の歴史は 40 年を超えた。当初の基盤的研究開発での技術集積を経て、約 15 年前に主に NMR (核磁気共鳴: Nuclear Magnetic Resonance) 分野に注力することを決め、多数の開発成果を創出してきた。それらをベースに、日本唯一の超電導専業メーカーであるジャパンスーパーコンダクタテクノロジー(株) (JASTEC) を 2002 年に設立した。プロジェクト指向が強く事業の柱を持ってない国内他社の超電導関係者から一様に注目されている。また NMR 用線材においては世界のトップクラスのメーカーとなっている。

本稿では、超電導技術開発の変遷を紹介し、近年の開発成果を概説するとともに、今後超電導技術開発が目指す方向を示し、ニッチビジネスではあるが、当社の次の 100 年に少しでも貢献する端緒としたい。

1. 超電導技術開発の変遷

当社での超電導技術開発の開始は 40 年以上前にさかのぼる。1964 年に浅田基礎研究所が設立され、“超”を冠とするキーワードの分野の研究開発が着手された。超電導、超高压、超純度鉄、超純水などである。超電導の分野では、1961 年に世界で初めてマサチューセッツ工科大学 (MIT) で 6T の強磁場を発生する超電導マグネットが開発された技術的背景があった。以後、合金系超電導材料の探索、極低温生成技術の確立、極低温計測技術の確立、極低温構造材料の開発に取り組んだ。

1978 年には NbTi 系線材の製作に成功し、初めて外販を行った。ついで神戸商船大学 (現神戸大学) と川崎重工業(株)との三者でスクリュ無しで航行できる電磁推進船の共同開発を開始し、1979 年には超電導マグネットを製作¹⁾し、その翌年電磁推進船の航行実験に成功した。また、1979 年には門司工場に線材の製造体制を整備し、現在の線材事業の基礎が確立された。

1980 年ごろには主に 10T 以上の高磁場で用いられる Nb₃Sn 線材の開発を開始した。1983 年には蓄積エネルギー 1MJ で励磁速度 5T/3 秒のパルスマグネットの開発に成功した²⁾。1MJ は超電導マグネット製造者として認知されるレベルであった。このころ Cu-Nb 粉末を利用した Nb₃Sn 線材の共同研究を九州大学とスタートさせた³⁾。この成果をもとに、1988 年より超電導発電関連機器・材料技術研究組合にて、同線材の交流用導体化に取り組んだ⁴⁾。この成果は後述の粉末法線材の開発に結びつく。

一方極低温生成技術を当時の機械事業部と共に開発を重ね、1979 年には液体ヘリウムの再凝縮装置を備えた極低温疲労試験装置、1984 年には多連式極低温疲労試験装置、さらに 1989 年には電磁推進船用ヘリウム液化機を開発した。

1986 年に線材とマグネットの応用開発を新材料事業化センターに分離し、基礎研究を技術開発本部で継続した。以後、同センター (後に新事業本部および新分野事業部) で物性用マグネット、動物用 MRI (磁気共鳴映像法: Magnetic Resonance Imaging) マグネット、人体用 MRI マグネットを少数開発しながら出口分野の探索を行い、動物用 MRI マグネット分野に進出することを決定した。1989 年に大塚電子(株)と英国 MAGNEX 社とともに、マグネット専業メーカーとしてジャパンマグネットテクノロジー(株) (JMT) を設立し、マグネット製造技術を MAGNEX 社から導入して事業を開始した。1991 年に事業のターゲットを、動物用 MRI から分析用 NMR マグネット分野に方向転換した。1991 年には冷却したままマグネットを出荷・納入するコールドシップ技術を開発⁵⁾、1995 年には日本電子(株)向けに NMR マグネットの多量生産を開始し、現在の事業の一つの柱が形成された。溶液用 NMR では、強磁場化するほど、信号の S/N は改善 (磁場強度の 3/2 乗に比例) され高分解能になるため、

*技術開発本部 電子技術研究所 **ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー(株) マグネット事業部 ***ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー(株) マグネット事業部 技術開発部

分析できる分子量が増加し、希薄溶液も分析可能となる。当社は超電導マグネットの高磁場化の開発に注力することを方向付けた。

当時世界最高磁場の600MHz (14.1T)⁵⁾を上回る750MHz (17.6T)の超電導マグネットの開発に、MITと共同で取組んだ。それまでの超電導マグネットでは超電導線材として丸線が用いられていたが、マグネットサイズを小型化するために、巻線密度を高めることが可能な平角線を採用した。平角加工すると超電導特性が劣化するのが一般的であるが、製造時の加工条件を最適化し、特性を維持しつつ平角形状に加工する技術を開発した結果、1993年に750MHzの開発に成功した⁶⁾。MITと共同でクエンチシミュレーション技術を開発したことも成功の大きな要因である。1998年には800MHzの開発にも成功した。

1986年に酸化物超電導材料が発見され「超電導ファイバ」が発生した。(財)国際超電導産業技術研究センターに参画するとともに、1989年には超電導低温技術センターが設立され、酸化物系だけでなく、金属系線材・マグネット開発体制の再構築がなされた。酸化物超電導材料は電気抵抗が0であり、かつ熱伝導率も低いという性質を利用して、これを電流リードに用いれば発熱しない状態で大電流通電ができ、かつ外部からの熱侵入を遮断することができる。この酸化物リードとGifford McMahon冷凍サイクルを採用した4K小型GM冷凍機を併用することにより、1995年には液体ヘリウムや液体窒素という冷媒を全く用いない無冷媒マグネットを完成した。冷媒を全く用いないで手軽に強磁場を得ることができるため、幅広い用途分野での採用が拡がり、事業メニューの第二の柱となった。

一方、線材事業では、1994年に世界有数のNMRマグネットメーカーへの継続的供給を開始し、事業の骨格を形成した。2002年に超電導線材を製造していた電子材料部とJMTを一体化してJASTECを設立し、現在に至っている。

2. 実用超電導線材の開発

当社が提供しているNb₃Sn線材製品は、ブロンズ法で製造している。ブロンズ法は、Cu-Sn合金(ブロンズ)母相中にNb棒を多数配置した複合体を、細線加工後に熱処理することによってNbフィラメントの表面層にNb₃Snを生成させる方法である。以下では、NMR用途に用いられる実用超電導線材の開発状況を紹介する。

NMRマグネットは永久電流モードで運転される。永久電流モードで運転する超電導マグネットが磁場減衰する原因は、線材自身で発生する抵抗と線材間の接続箇所の抵抗である。前者は、超電導線材に通電したときに発生する電界Eを通じて、線材の特性と以下のように結びつけられる。

$$E = E_c (J/J_c)^n \dots \dots \dots (1)$$

ここで、JおよびJ_cは、それぞれ線材に流れる電流密度、臨界電流密度、E_cはJ_cを定義する基準電界であり、指数がn値である。抵抗はEに比例する。

よって、J_cとn値はNMR用線材にはきわめて重要な指標である。さらに、マグネット保護の観点から、線材の強度の重要性にも着目した。当社では、NMR用Nb₃Sn線材の重要課題として、これら3指標の改善に注力してきた。

2.1 高臨界電流密度化

ブロンズ法によるNb₃Sn線材では、ブロンズ中のSn濃度を高くするほどNb₃Sn生成量が増大し、かつ生成したNb₃Snの結晶粒径の微細化と、Nb₃Sn粒組成の化学量論値への改善も果たされる。その結果、J_cが向上することが知られている。しかし、ブロンズ中のSnの固溶限界は15.8mass%であり、Sn濃度がこの値に近づくほど、加工に不都合な析出物が発生しやすくなり、線材加工が困難になる。そのため、一般には13mass%程度のSn濃度のブロンズが使われ、J_cも限定的にならざるをえなかった。

当社は10年間にわたり、高Sn濃度ブロンズ合金の利用技術の確立に挑戦してきた。すなわち、ブロンズ合金供給メーカーとの共同で、組織・組成の均一性に優れた高Sn濃度ブロンズ合金の開発を行い、さらにこれを用いた線材加工技術の開発に取り組んできた。これが実を結び、製品として提供できるNb₃Sn線材のブロンズ中のSn濃度を13mass%から16mass%まで高めることに成功した。

図1にCu-Sn合金中のSn濃度をパラメータにした、ブロンズ法Nb₃Sn線材の非銅部臨界電流密度J_cの磁場依存性^{7),8)}を示す。Sn濃度増加とともにJ_cが著しく改善されていることがわかる。高Sn化により特性改善されたNb₃Sn線材は、930MHz (21.9T) NMRマグネット開発など、超電導マグネットの高磁場化に大きく貢献した。

2.2 高n値化

n値を決める要因として、線材中の局所的な臨界電流

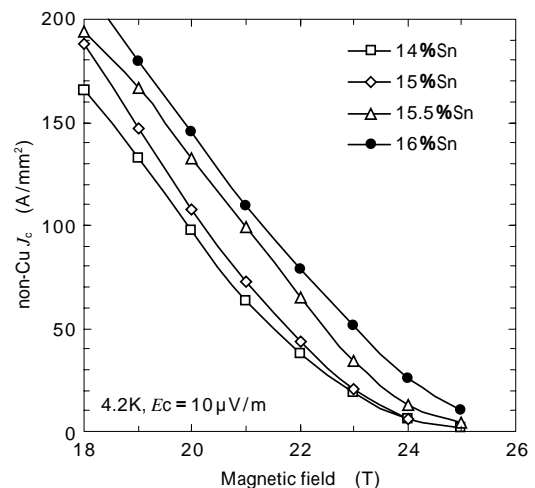


図1 種々のSn濃度をもつブロンズ法Nb₃Sn線材のJ_cの磁場依存性
Fig. 1 Magnetic field dependence of non-Cu critical current density for bronze processed Nb₃Sn superconductors with different Sn content

脚注)

NMRでは共鳴周波数が磁場に比例するため、一般にマグネットおよび装置を発生磁場に相当する水素の共鳴周波数で呼称している。23.5Tで1000MHzに相当する。

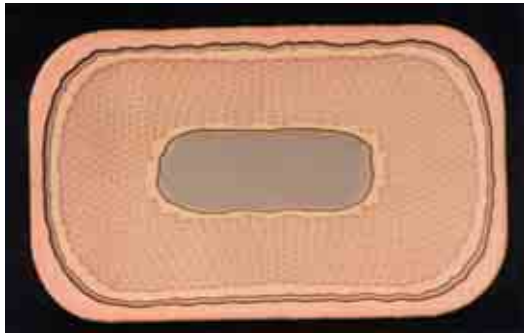


写真1 Ta補強 Nb₃Sn 線材の断面
Photo 1 Cross-section of Ta reinforced Nb₃Sn superconductor

I_c の分布が指摘されている。超電導フィラメント径が均一で各フィラメントの I_c の分布が小さければ、電流 I - 電圧 V 曲線における超電導遷移幅が小さくなり、高い n 値が得られ、超電導フィラメント径が長手方向にわたり不均一で、各フィラメントで I_c に広い分布がある場合には遷移幅が大きくなり、 n 値が小さくなるとの指摘である。

当社は、線材全長にわたって均一なフィラメントを得るべく、伸線加工条件、焼鈍条件を適正化してきた。現状での当社の Nb₃Sn 線材製品の平均的な n 値は、線材の形状や断面構成などにより若干幅をもつが、12T 域で 50~70 程度、15T で 40~60 程度、18T で 30~50 程度の値が得られている。

2.3 高強度化

マグネットの大型化にともない、クエンチ時に線材にかかる電磁応力は著しく大きくなる。1GHz 級マグネットでは、12T 近傍の磁場領域で使われる線材に最も大きな電磁応力がかかり、その値は 300MPa に及ぶと見積もられた。一般の Nb₃Sn 線材の 0.2% 耐力は 150~170MPa 程度であり、このままでは 1GHz 級の大型マグネットの実現は困難であった。

当社は、補強部材として Ta が「冷間加工性に優れている」、「bcc 構造を有し、極低温での強度が高い」、「融点 (3263K) が高く、Nb₃Sn 生成熱処理を実施しても強度を維持できる」などの特徴を有することに着目し、Ta を線材補強部材とした高強度 Nb₃Sn 線材 (写真1) を開発した⁹⁾。

本線材では、11%の体積分率の Ta を導入することで、4.2K での 0.2% 耐力は従来線材の約 2 倍の 305MPa を示した。この線材の実用化により、万クエンチが発生した場合にも性能を損なう心配のない、1GHz 級の大型マグネットが開発できた。本線材は、今や超高磁場 NMR マグネットでは不可欠な線材になっている。

3. 超電導マグネットに関わる近年の成果

3.1 超高磁場 NMR マグネット

1995 年に独立行政法人物質・材料研究機構強磁場研究センター (以下 NIMS/TML) の委託を受け 1GHz 級 NMR マグネットの開発を開始した¹⁰⁾。前述の線材開発に加えて以下の開発を実施した。マグネットの蓄積エネルギーは約 33MJ であり、それまでの NMR マグネットの最高エネルギーの 4 倍以上であった。マグネットの超電導状態が破れてそのエネルギーが放出された際でも、マグネットの安

全性を確保する保護回路を設計するため、クエンチシミュレーション技術を確立した。また超電導線材のポテンシャルを最大限に引出すため超電導マグネットの運転温度を 4.2K から 1.6K 以下とすべく、極低温生成・制御技術の開発にも取り組んだ。これらの成果を集約して、1999 年には世界で初めて 900MHz (21.1T) の永久電流モードの磁場発生に成功した。同マグネットは一部改造を施された後翌年秋には 900MHz を再現、さらに 2001 年 4 月には 920MHz (21.6T) を発生した。その後 NIMS/TML に運搬・再組立・励磁^{11)~13)}され、タンパク 3000 関連の溶液用 NMR 測定に供せられている^{14),15)}。2004 年 3 月には 16mass%Sn ブロンズ線材を用いて 930MHz (21.9T) の磁場発生に成功した¹⁶⁾。これは NMR 用マグネットの最高磁場であるだけでなく、室温ポアを有する永久電流モードの超電導マグネットの発生する最高磁場でもある。写真2にマグネット外観、図2に磁場発生の変遷^{17),18)}を示す。

3.2 高磁場 NMR マグネット

高磁場化に伴いマグネット周辺の漏れ磁場の増加に対



写真2 930MHz NMR 用超電導マグネットの外観
Photo 2 Outside view of 930MHz NMR superconducting magnet

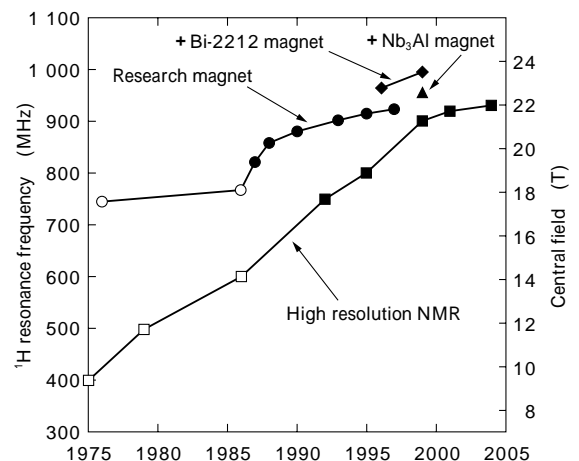


図2 超電導マグネットの磁場変遷
Fig. 2 Advances of magnetic field generated by superconducting magnet

する対策が課題となってきた。そこで漏れ磁場の低減に注力し、2003年に自己シールド型でボア径89mmの700MHzマグネット、2004年に自己シールド型でボア径54mmの800MHzマグネットを開発した。共にシールドのない場合に比べて5 Gauss領域の体積は約70%削減されており、設置条件が大きく緩和されている。後者は、前述の高Snブロンズ法 Nb_3Sn 線材を最内層コイルに採用することにより、世界で初めて4.2Kで動作することを実現した自己シールド型溶液用800MHz超電導マグネットである。

3.3 横型マグネット

2003年独立行政法人放射線医学研究所の委託を受け、自己シールド型で中心磁場7T、ボア径400mmの動物MRI用マグネット開発に着手した。冷却重量が約7トンあるが、強靱ながらも熱伝導率の低いサポート構造を開発した結果、コールドシップを実現した。さらに液体ヘリウムの蒸発ガスを冷凍機で再液化することでゼロボイルオフを達成、また、自己シールド型により設置面積を約70%削減した。写真3に外観を示す。高磁場化によるS/Nの改善効果が顕著であり、動物の脳の機能解明実験に供せられている。

FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) 法は、強磁場中でのイオンのサイクロトロン運動に着目した質量分析法であり、極めて高分解能な分子量計測が、極微量成分に対しても可能である。スペクトル分解能は磁場に比例するが、測定空間でのイオンの損失やイオンの結合の程度が磁場の約2乗に反比例するため、計測システムの総合的な性能(代表的な指標はS/N)は磁場の約2乗に比例する。そこで、強力な磁場を発生できる超電導マグネットの開発が望まれていた。NMRマグネットより大きな空間での均一磁場が要求され、マグネットの近傍にはサンプルのイオン化装置が設置されるが、機器が正常に動作するためには、その場所での漏れ磁場が弱いことが要求される。冷却変形予測プログラムの開発と細径二重懸架方式低温容器の開発を実施し、さ



写真3 7T/400SS型動物MRI用超電導マグネットの外観
Photo 3 Outside view of 7T/400SS superconducting magnet for animal MRI

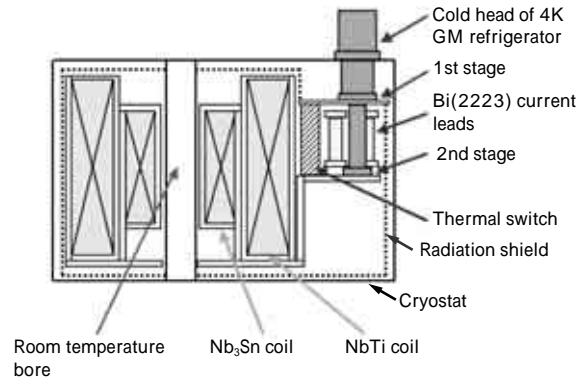


図3 無冷媒マグネットの断面図

Fig. 3 Schematic cross section of cryogen free superconducting magnet

らにNMRマグネットの設計製造技術を転活用することにより、客先要求仕様を全て満足するマグネットを完成し、その後継続納入している。

3.4 無冷媒マグネット

構成の概要を図3に示す。冷凍機のコールドヘッドは二段あり、1stステージは外部からの熱輻射を遮蔽する熱シールドを冷却し、2ndステージは超電導マグネットに連結されてこれを冷却する構造である。冷媒を全く使用しないため、(1)ハンドリングが容易である、(2)自由に磁場軸を回転できる、(3)クリーンルーム内での運転も容易である、(4)磁場中心へのアクセスが容易であるなどの特長を生かし、光物性測定、電気化学反応、半導体デバイス開発、配向制御、物性測定、磁気共鳴、ジャイロトロン、磁気分離、構造解析など様々の分野で採用されている。写真4には各種無冷媒マグネットを用途と共に示す。伝熱冷却経路の最適化によりマグネット本体温度の低下を実現したことにより、マグネットのコンパクト化が進みコスト競争力が高まった。さらに強磁場マグネットも実現できるようになった。2005年2月には、無冷媒マグネットの磁場発生記録を塗り替える15.5T発生に成功し、さらに15T/170の世界最高マグネットも完成した。

4. 超電導技術開発の今後

4.1 次世代線材の開発

これまで、金属系超電導線材のみで1GHz級マグネットを製作することは到底不可能と考えられていた。しかし、近年、 Nb_3Sn 線材もブロンズ法だけでなく、新しいプロセスが提案され、特性改善が進んできた。当社も、太刀川らが開発したTa-Sn化合物粉末¹⁹⁾を利用した粉末法 Nb_3Sn 線材を科学技術振興機構からの支援のもと、実用化開発してきた^{20)~22)}。

写真5は粉末法 Nb_3Sn 多芯線材の断面である²¹⁾。本線材は、外周にCuを配置したNb-Ta合金パイプにTa-Sn化合物粉末を充填した単芯材を54多芯化した構造を有する。これまでに実用プロセスにより試作した粉末法線材において、21Tでブロンズ法の約1.5倍の非銅部 J_c ($170A/mm^2@4.2K$)が確認されている²²⁾。900MHz超電導マグネットの運転温度が1.8K以下であることを考慮すると、この値は1GHz相当磁場での J_c にあたり、 Nb_3Sn



写真4 各種無冷媒マグネットの外観
Photo 4 Several types of cryogen free superconducting magnet



写真5 Ta-Sn 粉末法 Nb₃Sn 線材の断面
Photo 5 Cross-section of Ta-Sn powder-in-tube processed Nb₃Sn superconductor

による 1GHz マグネットの実現に期待を膨らませるものである。

スコープを 1GHz 超マグネットまで広げると、Nb₃Sn では実現不可能であり、他の物質による超電導線材が必要となる。これまで公表された種々のデータによれば、1.1GHz (25.8T) までであれば Nb₃Al 系の金属間化合物、それ以上の磁場では酸化物高温超電導体による線材が 1GHz 超マグネットの実現を可能とする J_c 値をもつ。しかし、新しい線材の NMR マグネットへの適用は、 J_c 値

だけでなく超電導接続技術など、マグネット周辺技術の確立にはありえない。当社は、このような周辺技術の実現性も加味しながら、今後の線材開発に取組む所存である。

4.2 超電導マグネット開発の今後

2003 年 4 月に、国際ヒトゲノムコンソーシアムによってヒトゲノム解読完了宣言が発表されたが、今後の開発の焦点は遺伝子の機能解明とその応用に向かっている。テラメイド医療、創薬、再生医療、遺伝子治療である。NMR 分析技術の重要性はますます増加し、分析効率改善のために、さらなる高磁場機種の開発に対する要請が高まっている²³⁾。

一方、固体 NMR 解析の分野でも高磁場機種の開発の成果が着実に現れ、酸素、アルミニウム、チタンを始めとする四極子核を含む材料の構造解析が精力的に行われている²⁴⁾。当該分野でもさらなる高磁場マグネット開発への要請が高い。

これらの要望を受け、高磁場でさらに特性の高い超電導線材を開発することにより、930MHz を越える超電導マグネットの開発を目指している。これらの線材は中低磁場領域においても従来材の特性を凌駕することが予想

され、中低磁場機種に活用することで、それらのマグネットの競争力強化に役立てる予定である。

横型マグネットの各分野でも、高磁場化・コンパクト化・低漏洩磁場化の要望が強く、それらを取込んだ新ラインアップを開発してゆくことで、ユーザフレンドリな超電導專業メーカーを目指している。

物性用マグネットでも要求事項は同じであるが、磁場中熱処理装置、磁気分離装置など近い将来に市場拡大を見込める分野へ注力するとともに、個々のユーザニーズにフィットする特長ある製品の開発に取り組んでいく。

むすび = 超電導関連技術は、代替技術が無いが、それにはるかに勝る特色豊かな技術分野に属している。また、今後の拡がりが大いに期待できる。乗越えるべき技術課題は多々有ろうと考えられるが、今後とも顧客第一を目指した開発を進め、超電導分野の発展に貢献していく所存である。

参 考 文 献

- 1) 堀内健文ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.32, No.1(1982) p.56.
- 2) 堀内健文ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.34, No.3(1984) p.96.
- 3) 岩熊成卓ほか：低温工学, Vol.22, No.3(1987) p.186.
- 4) 忝倉功和ほか：日本金属学会誌, Vol.61, No.9(1997) p.807.
- 5) 西田和彦ほか：第46回低温工学研究会(1991) D3-12~D3-14.
- 6) 広瀬量一ほか：応用物理, Vol.66(1997) p.20.
- 7) 宮崎隆好ほか：物質・材料研究機構強磁場研究センター 2002年度報告書, p.77.

- 8) T. Miyazaki et al. : IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.14, No.2 (2004) p.975.
- 9) 宮崎隆好ほか：低温工学, Vol.35, No.3(2000) p.126.
- 10) H. Wada et al. : IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.12(2002) p.715.
- 11) M. Hamada et al. : 43th ENC Conf., Monterey(2002).
- 12) T. Kiyoshi et al. : IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.13(2003) p.1391.
- 13) M. Yoshikawa et al. : 44th ENC Conf., Savannah(2003).
- 14) T. Kiyoshi et al. : 20th ICMRBS Conf., Toronto(2002).
- 15) T. Kiyoshi et al. : 2nd Intl. Conf. on Struc. Geno., Berlin(2002).
- 16) 吉川正敏ほか：低温工学, Vol.39, No.12(2004) p.625.
- 17) 木吉司：低温工学, Vol.37(2002) p.10.
- 18) A. Varney : The Future of Solid State NMR in Biology, Leiden(2000).
- 19) K. Tachikawa et al. : IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.9, No.2(1999) p.2500.
- 20) H. Kato et al. : IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.14, No.2(2004) p.987.
- 21) T. Miyazaki et al. : IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.15, (2004) to be published.
- 22) 宮崎隆好ほか：第70回2004年度春季低温工学・超電導学会講演概要集, (2004) p.256.
- 23) 前田秀明ほか：低温工学, Vol.37(2002) p.2.
- 24) T. Shimizu et al. : Chemistry Letters, Vol.33, No.11(2002) p.1502.