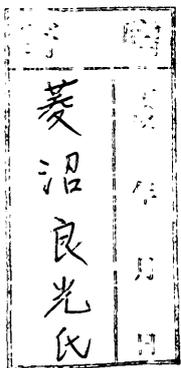


DA  
2100  
1998  
HG

# Bi-2212 酸化物高温超伝導体の新しい 加工プロセスとその特性

1999 年 3 月

筑波大学大学院博士課程  
工学研究科物質工学専攻



菱沼良光

99012347

# Bi-2212 酸化物高温超伝導体の新しい加工プロセスとその特性

## —目次—

### 第1章 序論

1-1	超伝導体実用化に伴うの社会や産業界への波及効果	P.1
1-1-1	超伝導体の発見とその実用における必要性	P.1
1-1-2	超伝導体の種類	P.2
1-1-3	超伝導体の基本的な特性	P.3
1-2	銅酸化物系高温超伝導体	P.6
1-2-1	銅酸化物系高温超伝導体の特異な性質	P.9
1-2-2	結晶粒界の弱結合	P.10
1-2-3	結晶構造の異方性	P.11
1-2-4	磁束のピン止めと不可逆磁界	P.11
1-3	銅酸化物系高温超伝導線材の開発の動向	P.13
1-3-1	Y 系高温超伝導線材	P.13
1-3-2	Bi 系高温超伝導線材	P.14
1-3-3	Tl 系高温超伝導線材	P.17
1-3-4	Hg 系高温超伝導線材	P.18
1-4	本研究の目的と構成	P.18
1-5	Reference	P.21

### 第2章 酸化物高温超伝導体の実用化に向けて新プロセスの開発 〔拡散法を Bi 系酸化物超伝導体に適用〕

2-1	緒言	P. 36
2-2	実験方法	P. 36
2-3	実験結果と考察	P. 37
2-4	小括	P. 40
2-5	Reference	P. 41

### 第3章 酸化物高温超伝導体の実用化に向けて新プロセスの応用 [平板拡散から円柱拡散へ]

3-1	緒言	P. 57
3-2	実験方法	P. 58
3-3	実験結果と考察	P. 59
3-4	小括	P. 63
3-5	Reference	P. 63

### 第4章 Dip-coat 法による Bi 系酸化物高温超伝導線材の検討 [組成と $J_c$ 分布の検討]

#### 第1節 組成の影響

4-1-1	緒言	P. 84
4-1-2	実験方法	P. 84
4-1-3	実験結果と考察	P. 86
4-1-4	小括	P. 89
4-1-5	Reference	P. 89

#### 第2節 線材中における臨界電流密度( $J_c$ )の分布状態

4-2-1	緒言	P. 102
4-2-2	実験方法	P. 102
4-2-3	実験結果と考察	P. 103
4-2-4	小括	P. 107
4-2-5	Reference	P. 107

第4章全体の小括	P. 114
----------	--------

### 第5章 PAIR 法による Bi 系酸化物高温超伝導線材の検討 [線材としての膜厚依存性と最適加工条件]

5-1	緒言	P. 115
5-2	実験方法	P. 115
5-3	実験結果と考察	P. 117
5-4	小括	P. 122

5-5	Reference	P. 122
-----	-----------	--------

## 第6章 無接触溶融凝固による高濃度 Pb-dope の検討 〔“非晶質”からの“結晶化”〕

6-1	緒言	P. 141
6-2	実験方法	P. 141
6-3	実験結果と考察	P. 142
6-4	小括	P. 146
6-5	Reference	P. 146

第7章	総括	P. 158
-----	----	--------

公表論文題目	P. 162
--------	--------

謝辞	P. 164
----	--------

\*\*\*\*\*

# 第 1 章

## 序論

\*\*\*\*\*

# 第1章 序論

## 1-1 超伝導体実用化に伴うの社会や産業界への波及効果

時速 500Km のリニアモーターが東京-大阪間を 1 時間で結ぶ。高温プラズマの中で核融合反応を起こし、半永久的にクリーンなエネルギーが供給される。そのエネルギーは地下のフライホイールに貯蔵され、いつでも電力ロスを出すことなく送電される。

また、排気ガスを出さない自動車が街中を走り、海上には高速推進船が往航する。このような夢のような社会は超伝導が実現するといつて過言ではない。

ここに挙げた産業機器は、決して夢物語ではなく、超伝導材料研究の帰結的目標として、その実現に向けて確実な進歩を続けている。また、年々、自然環境に対する社会的要求がグローバルに強まっており、省エネルギー、クリーンエネルギーを求める意識が高まっている。一例として現在、都心のビルの中に設置された変圧器は、オイルによって絶縁されて安全が保たれているが、火災などの非常事態における安全性に疑問視されている。液体窒素で動作する超伝導コイルによる発電機や変圧器は省エネルギーに大きく貢献するとともに、液体窒素が絶縁性に優れているため、絶縁用オイルは不要である。万が一の非常事態でも液体窒素は大気中に帰るだけである。

このように超伝導材料の研究開発は社会的要求に対して極めて重要な位置にあり、確実な進歩と大きな飛躍が期待されている。

### 1-1-1 超伝導体の発見とその実用における必要性

超伝導材料 (Superconducting Materials) の研究開発は 1911 年オランダのライデン大学 (Leiden University) のカメリン・オンネス教授 (H.K.Onnes) らのグループによってヘリウム (He) の液化の成功による極低温での水銀 (Hg) の電気抵抗測定<sup>1)</sup>から始まっている。Fig.1-1 に H.K.Onnes と当時の He の液化装置を示す。その後、続々と新しい超伝導体が発見され、1986 年にスイスの IBM チューリッヒ研究所の J. G. Bednorz と K. A. Muller によって約 30K で超伝導に遷移する  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$  (LBCO)<sup>2)</sup> の発見によって、銅酸化物系高温超伝導体の歴史の幕が開けられた。現在では 1993 年にスイス連邦工科大学の A. Schilling 教授らに発見された  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  (Hg-1223)<sup>3)</sup> が最も高い温度で電気抵抗がゼロになる銅酸化物系高温超伝導体であり、その臨界温度 ( $T_c$ ) は 134K である。また、この超伝導体の  $T_c$  は 23.5GPa という高圧下で 157K まで上昇することが示されている<sup>4)</sup>。

現在、超伝導はエネルギー、医療、交通等の非常に幅の広い分野での応用が考えられて

いるが、いずれも 4.2K での動作が基本的な考え方である。銅酸化物系高温超伝導体の実用が望まれる最大の理由は高い臨界温度にあり、これまでにその実現に向けて活発な研究や開発が行われてきた。超伝導の動作温度が冷却の容易な液体窒素温度 (77K) に上昇することは幅の広い分野における技術革新に拍車がかかることに間違いなく、その波及効果の大きさは計り知れない。

## 1-1-2 超伝導体の種類

超伝導体は超伝導体内への磁束侵入の仕方によって超伝導体は第 1 種超伝導体と第 2 種超伝導体の 2 種類に分類される。実用化が有望視される超伝導体は後者の第 2 種超伝導体であり、本研究における Bi 系酸化物高温超伝導体もこれに属する。

### (a) 第 1 種超伝導体

Hg、Pb 等の大部分の純金属が第 1 種超伝導体に属する。この超伝導体内への磁束の侵入は不連続に行われる。Fig.1-2 (a) の等温磁化曲線において、外部磁界 (H) が臨界磁界 ( $H_c$  : Critical Magnetic Field) 以下では完全反磁性により磁化 ( $-4\pi M$ ) は H に比例して増加するが、 $H=H_c$  のところで突然磁束が超伝導体内に侵入し超伝導状態が破壊される。このことは GL (Ginzburg-Landau) のコヒーレンス長 ( $\xi_{GL}$  : クーパー・ペアの相関距離) が、London の磁界侵入長 ( $\lambda_L$  : 常電導領域から超伝導領域へ磁界が浸透する距離) よりも十分小さいことに基づく。 $H_c$  の大きさは高々 300~800G 程度なので、大電流・高磁界での利用は不可能に近い。

### (b) 第 2 種超伝導体

Nb-Ti 等の合金、 $Nb_3Sn$  等の金属間化合物、 $Li_{1-x}Ti_xO_4$  や  $YPt_2B_2C$  等の無機物、 $(TMTSF)Cl_4$  等の有機物、そして  $YBa_2Cu_3O_{9-\alpha}$  等の銅酸化物が第 2 種超伝導体に属する。また、Nb 及び V は単体で第 2 種超伝導体である。この超伝導体は超伝導体内に磁束の侵入が連続的に行われるのが特徴である。Fig.1-2 (b) の等温磁化曲線において、下部臨界磁界 ( $H_{c1}$  : lower critical magnetic field) から磁束の侵入が始まり、上部臨界磁界 ( $H_{c2}$  : upper critical magnetic field) で完了し、超伝導状態は破壊される。このことは、コヒーレンス長が磁界侵入長よりも十分大きいことに基づく。 $H_{c1}$  から  $H_{c2}$  の間は量子化された磁束 (fluxoid) すなわち磁束量子が閉じこめられた常電導領域と完全反磁性の領域が共存しており、混合状態 (mixed state) と呼ばれる。混合状態における磁束量子は基本的には三角格子を組んで規則配列し、動くことなく固まっている。こ

れをアブリコソフ格子 (Abrikosov Lattice) と呼ぶ。固まっている磁束量子の周りには取り巻くように超伝導電流 (shielding current) が渦巻いて流れているので、磁束量子を渦糸 (vortex) とも呼ぶことがある。1 つの磁束量子の大きさ (磁束量子が閉じ込められた常電導領域の大きさ) は直径 $\sim 20\text{nm}$  程度の細い糸状になっており、1T の磁界下にある超伝導体内には  $5 \times 10^{10}$  本/cm<sup>2</sup> の磁束量子が詰まっている。磁束量子が閉じこめられた常電導領域をピン止め点もしくはピンニングセンター (pinning center) と呼ばれ、非常に小さなコヒーレンス長程度の大きさの不純物や析出物あるいは欠陥が考えられている。

混合状態における磁束量子は  $H_{c2}$  まで印可磁界が増加しても動かないことが前提にあるが、比較的高磁界になるとピン止め点から磁束量子が一時的に外れて次のピン止め点に移ることがある。これをフラックス・ジャンプ (flux jump) と呼ぶ。また、長時間一定磁界下に超伝導体が保持されたとき、ピン止め点のエネルギー状態の程度により、比較的高いエネルギー状態にあるピン止め点では、磁束量子が少しずつ外れて、ゆっくり移動してしまう。これをフラックス・クリープ (flux creep) と呼ぶ。いずれの場合も、磁束量子全体が雪崩のように動くことではないので、 $H_{c2}$  まで超伝導状態は維持されている。従って、 $H_{c2}$  の大きさが大電流高磁界下での応用において最も重要なパラメータとなっていて、高性能の超伝導線材への材料としての目安となっている。

### 1-1-3 超伝導体の基本的な特性

超伝導現象は極めて特異な物理現象である。その現象は臨界温度 ( $T_c$ )、臨界磁界 ( $H_c$ )、臨界電流密度 ( $J_c$ ) の 3 つの臨界値で制約されている。このことから、超伝導現象を利用した科学技術への応用は Fig.1-3 に示す  $T_c$ - $H_c$ - $J_c$  の三次元的な臨界面の内側のみで考えられる。

#### (a) 臨界温度 : $T_c$

一般に、物質に電気を流すと抵抗が発生して電力が消費される。金属の場合、自由電子が活発に振動している陽イオンや結晶中の不純物や欠陥に衝突することでエネルギーが散乱され、電気抵抗として現れる。この金属の電気抵抗は温度の低下とともに減少するが、これは陽イオンの熱振動が低温になるに連れて弱まり、自由電子の陽イオンへの衝突確率の減少に基づいている。しかし、陽イオンの振動がほとんどないとされる絶対零度 (0K : -273°C) においても、自由電子は結晶中の不純物や欠陥にその移動を妨げられ、電気抵抗は残ってしまい、試料温度に依存しない残留抵抗として存在してしまう。極めて純度の高い金属でも絶対零度において電気抵抗は小さくなるが、それに至る電気抵抗の減少は連続的

でオーミックに振る舞う。

しかし、超伝導体の場合では上記のような現象は見られず、ある特定の温度まで金属的な電気抵抗の減少を示すが、ある特定の温度で突然に電気抵抗が完全にゼロになってしまう。電気抵抗が完全にゼロになる特定の温度を臨界温度 ( $T_c$  : Critical Temperature) と呼んでいる。この現象は超伝導体においてのみ見られるもので、1957年構築されたBCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理論<sup>9)</sup>により説明された。その内容で特に重要な点は、電子がペアを組むことであり、その電子のペアをクーパー・ペア (cooper-pairs) と呼ぶ。ペアを組んだ二つの電子は陽イオン格子 (phonon) と相互作用 (electron-phonon-electron interaction) を行っている。つまり、一方の電子が陽イオンに衝突して散乱されたエネルギーを陽イオン格子の偏極によって、もう一方の電子が完全に受け取ることでエネルギーの散逸を見かけ上ゼロにして電気抵抗ゼロを実現している。このBCS理論によると、超伝導体の  $T_c$  は次式で表され、

$$T_c = 1.13 \omega_D \exp(-1/V) \dots\dots (1)$$

(1) 式から分かるように  $\omega_D$  (デバイ温度：フォノンが電子に与えるエネルギー) と  $V$  (クーパー・ペアの電子間引力) が大きくなれば、 $T_c$  は大きくなると考えられが、その限界は30~40Kまでとされてきた。しかし、1986年に発見された  $La_{2-x}Ba_xCuO_{4+y}$  ( $T_c$  : ~30K) を契機に、BCS理論から予想される臨界値を遙かに上回る高い  $T_c$  を示す銅酸化物系高温超伝導体が相次いで発見された。BCS理論だけでは説明できない高温 (40K~) での超伝導の発現機構を説明しうる新しい理論が必要とされているが、未だに確立されていないのが現状である。しかし、新しい理論に向けた研究が全く進んでいないわけではなく、酸化物系高温超伝導体においても、従来の超伝導体と同様に電子がペアを組むことが確認されており<sup>6),7),8)</sup>、その電子がペアを組むための機構が何から与えられるのかを明らかにすることが新理論を確立するためのポイントとなる。

## (b) 臨界磁界： $H_{c2}$

第二種超伝導体における実用上の臨界磁界である上部臨界磁界  $H_{c2}$  が高性能の超伝導線材の開発において、重要なパラメーターであることは先述してある。従って、超伝導体の磁界特性を向上させるためには  $H_{c2}$  を向上させることが最も重要な課題である。

$H_{c2}$  は GLAG (Ginzburg-Landau-Abrikosov-Gorkov) 理論<sup>9)</sup>から次式<sup>10)</sup>が導かれ、

$$H_{c2} \sim 3.71 \times \rho_n \gamma T_c \dots\dots (2)$$

$T_C$  と  $\rho_n$  ( $T_C$  直上の比抵抗)、 $\gamma$  (電子比熱温度係数) が大きくなれば  $H_{C2}$  は向上する。  
しかし、パウリ常磁性効果から次式<sup>14)</sup>、

$$H_{C2} = 1.84 \times T_C \dots\dots (3)$$

によって、 $H_{C2}$  の上限が制限される。また、組織の微細化や第三元素を添加することで、 $\rho_n$  を増加させ、 $H_{C2}$  を向上させることが可能である。

また、ピン止め点を導入させる際、その大きさや形状が有効性を大きく影響させるので、適切なピン止め点を導入する事が重要になる。金属 (化合物) 系超伝導体はコヒーレンス長が十分に長く、また磁界侵入長は十分に短いために、サブミクロン程度の大きさの不純物相や結晶粒界がピン止め点になりうると考えられる。従って、微細な不純物相の添加や析出は金属 (化合物) 系超伝導体の場合、ピン止め力を向上させる手段として有効である。ところが、本研究における銅酸化物系高温超伝導体のコヒーレンス長は、金属 (化合物) 系超伝導体に比べて一桁以上小さく、しかも異方的と考えられている。金属 (化合物) 系超伝導体で有効なピン止め点は銅酸化物系高温超伝導体においては通電電流の障害となってしまう。銅酸化物系高温超伝導体のピン止め力の向上は容易なものではなく、また銅酸化物系高温超伝導体に見られる特異な性質がさらに難しくしている。

### (c) 臨界電流密度 : $J_C$

超伝導線材で作製した閉回路のコイルに超伝導状態において電流を流した場合、電気抵抗がゼロのために電流は減衰することなく、永久に流れ続けることになる。これを永久電流現象と呼ぶ。臨界温度以下での超伝導体では、電子の移動を妨げる障害がないので、無尽蔵に電流が流せるはずである。しかし、実際には電流を通電する際には磁界の発生 (自己磁界) が伴うので、磁束量子の振る舞いが通電可能な電流を制限してしまう。また、実用上取り扱われる超伝導材料は大抵多結晶体であるために、不純物相 (impurity phase) やボイド (void) 等の比較的大きな欠陥や結晶粒界、格子欠陥等の小さな欠陥が多数存在し、電子の移動が阻害されている。従って、上限の電流値を臨界電流 ( $I_C$  : Critical Current) といひ、超伝導体の断面積で除した値を臨界電流密度 ( $J_C$  : Critical Current Density) という。

従来の金属 (化合物) 系超伝導体においては、小さな不純物や結晶粒界等の欠陥がピン止め点になると考えられるため、少なくともコヒーレンス長よりも大きな不純物やボイド等を低減させることが超伝導状態で大電流を流すためには必要である。均質な組織とピン止め点の導入は相反関係にあり、銅酸化物系高温超伝導体の場合、さらに複雑になっている。高性能の超伝導材料の開発に着手する際には、それらを十分に考慮しなくてはならない。

## 1-2 銅酸化物系高温超伝導体

1911 年以来の臨界温度の変遷を Fig.1-4 に示す。超伝導体の臨界温度は銅酸化物系高温超伝導体が発見されるまで、3、4 年にわずかな上昇に過ぎず、BCS 理論に基づく臨界温度が目標であった。この上昇ムードを変えたのが、1986 年の Bednolz と Muller の発見であった<sup>9)</sup>。これは 30K 近傍から電気抵抗の急激な低下が見られたというものであったが、この発見によって臨界温度の高い超伝導体の探索の速度が早まり、1986 年の 90K の臨界温度を持つ Y-Ba-Cu-O 系<sup>12)</sup>、1988 年 100K 以上の臨界温度を持つ Bi-Sr-Ca-Cu-O 系<sup>13)</sup>、同様に 120K 以上の臨界温度を持つ Tl-Ba-Ca-Cu-O 系<sup>14)</sup>の探索に成功した。また、現在では高圧下という特殊な合成条件ではあるが、Hg-Ba-Ca-Cu-O 系の 150K 以上の臨界温度が報告されている。これらの超伝導体に共通なものは、結晶構造が基本的にペロブスカイト構造 (Perovskite structure) であり、積層された形を取っていて、酸素と結合した他の元素からなる絶縁層 (ブロック層 : Blocking layer) が Cu-O 面を挟んでいることである。この Cu-O 面が導電面つまり超伝導を担っている面であるとされている。また、従来の金属 (化合物) 系超伝導体よりも臨界温度  $T_c$  が高いことからこれら上記に示した酸化物系超伝導体は銅系酸化物高温超伝導体と呼ばれている。また、それと平行に超伝導発現メカニズムの研究のために、Y-Ni-B-C 系に代表される様な非銅系の超伝導体の研究も盛んに行われている。以下に、工学的に 응용が期待されている代表的な銅系酸化物高温超伝導体の概要を記す。

### (1) Y-Ba-Cu-O 系

Y-Ba-Cu-O 系超伝導体は 1987 年にアメリカのヒューストン大学の C.W.Chu 教授のグループによって発見された<sup>12)</sup>もので、初めて液体窒素 (77K) の沸点を越えた 90K という臨界温度を持つ超伝導体として世間に超伝導フィーバーを起こさせた物質である。この系では Fig.1-5 に示すように  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ 、 $Y_1Ba_2Cu_4O_7$  を主として 2 種類の構造が有名である。これらの物質は一般的に Y と Ba と Cu の組成比を取っており、それぞれ 123 相、124 相と呼ばれている。123 相は  $ABO_3$  と書かれるペロブスカイト構造が 3 層重なった形が基本構造であり、A サイトが 3 層目ごとに Y で占められた結晶構造をとる。この層では酸素が全く欠損しており、Y 原子のみで占められている。構造中の酸素数は作製条件等によって異なり、酸素量によって連続的に異なった構造を取る。このうち、酸素量が最も少ない構造では Ba-Ba に隣接した Cu 原子を中心として八面体の配置をしている酸素の頂点酸素 (apical-oxygen) のみが残る。この構造では酸素原子の欠損により Ba-Ba 間の距離が伸びるとともに、a 軸、b 軸のいずれに対しても等価となることから、構造は正方晶となる。これに対して構造中に酸素が取り込まれると、Ba-Ba に隣接した Cu 原子サイトの面内に酸

素が配位し、結晶構造は斜方晶系となる。このとき、酸素の配位の仕方に 2 通りあり、このことから 2 タイプの斜方晶系を取る。1 つは酸素が無秩序配位した場合であり、 $a=3.856 \text{ \AA}$ 、 $b=3.870 \text{ \AA}$ 、 $c=11.67 \text{ \AA}$ となる。他方は酸素が秩序配位しており、 $a=3.823 \text{ \AA}$ 、 $b=3.886 \text{ \AA}$ 、 $c=11.68 \text{ \AA}$ となり、この構造を取るときに最も良い超伝導特性を示すと言われており、90K 以上の臨界温度を持つ。

また、この系では、温度の変化によって起こる相転移が知られている。これは温度の上昇に伴って、斜方晶系から正方晶系へと転移する。通常の焼結体では、酸素気流中で焼成あるいは斜方晶系-正方晶系の相転移温度 (500~600°C) 近辺での酸素アニールによって斜方晶系をとり、超伝導特性を得ることができる。ところが、焼結密度が低い場合、一旦構造中に入るが、結合した酸素が徐々に脱離して超伝導特性の劣化 (特に  $T_c$  の低下) を引き起こす。また、構成元素中の Ba が空気中の水分と反応して  $\text{Ba(OH)}_2$  となり、これに  $\text{CO}_2$  が反応して  $\text{BaCO}_3$  を形成する事もこの系での問題点となっている。

しかし、これらの問題は QMG (Quench-Melt-Growth) 法<sup>15)</sup>、あるいは MPMG (Melt-Powder-Melt-Growth) 法<sup>16)</sup>等の熔融-凝固プロセスを用いる事によって、結晶粒を大きくし、単結晶に近い密度を取ることによって改善され、ある程度のバルク体が得られるようになってきている。また、この方法では非超伝導相である  $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$  (211) 結晶の微細粒を均一分散させ、これをピン止め点とすることによって、磁場中でも良好な超伝導特性を維持することが知られている。

この 123 相に対して、従来から高温高圧酸素雰囲気下で安定に生成する化合物として知られている 124 化合物 ( $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ) は 800°C 程度まで安定に存在し、酸素の脱離による特性の劣化がないということが報告されている<sup>17)</sup>。この構造では酸素の出入りのある Ba-Ba に隣接した Cu 原子サイトにあたる Cu-O 層が 2 重層となっており、秩序配位した酸素を固定している。この 124 化合物は臨界温度が 70K 程度であり、液体窒素中での応用が困難である。しかし、Ca を Ba の一部に置換することによって臨界温度を 80K 以上に上げることが可能になり<sup>18)</sup>、この化合物の実用材料としての可能性を開いた。

## (2) Bi-Sr-Ca-Cu-O 系

この系の超伝導体は科学技術庁金属材料技術研究所の前田 弘博士 (現東北大金属材料研究所 教授) らによって 1988 年に発見されたもの<sup>19)</sup>であり、臨界温度が 100K を初めて越える物質である。発見当初、オンセットは 110K 程度で現れたものの、複数の相の混相であった。その後の研究により、Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体は基本的に Fig.1-6 に示すように 3 つの結晶相に分類された。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_y$  (2201) 相、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  (2212) 相、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (2223) 相の 3 種類であり、それぞれの臨界温度は 20K、80K、110K である。この中で、Cu-O 面は 3 種類の配位をとり、2201 相では八面体構造、2212 相ではピラ

ミット構造、2223 相では平面及びピラミット構造をとっている。

微細構造では、例えば 2212 相に見られるような長周期の  $b$  軸の長さが短期の整数倍でないという Fig.1-7 に示す不整合構造となっていることが特徴になっている<sup>19)</sup>。この変調構造の起源はまだ明確にはされていないが、Bi の価数が 3 価と 5 価のいずれも取り得ることから、 $(\text{BiO})_2$  層での酸素濃度が部分的に変化することによって起こる<sup>20)</sup>という説、また Cu-O の結合距離が変わると、この面と  $(\text{BiO})_2$  面の不整合性を解消しようとするために変調構造が発生する<sup>21)</sup>という説等がある。この 2212 相においては酸素量をアニールやクエンチによって変え、ホール濃度をコントロールすること、あるいは組成の変化で、点欠陥を導入することによって、変調周期が変化するだけでなく、臨界温度やピンニング力、不可逆磁界も変化することが知られており、Cu の酸素配位の問題との関連において研究の対象となっている。

2223 相は発見当初、2212 相を前駆体とし、これに Ca、Cu が拡散することによって生成される相であり、2212 相の部分熔融温度領域の非常に狭い温度範囲でしか生成しないため、単一相の合成 (単相化) が困難であるとされてきた。しかし、Bi の一部を Pb で置換することによって、部分熔融温度領域が広がるだけでなく、2212 相で見られた変調構造が消失するという現象が見られた。これによって合成が容易になったばかりでなく、変調による構造の不安定さも解消したため、2223 相の安定性も向上した<sup>22)</sup>。

実用化に関しては、導体応用特に線材への応用が有望であり、特に Bi-2212 相は金属基板 (主に Ag) の上で部分熔融温度まで昇温し固相と液相に分解させた後、2212 相の凝固温度まで徐冷を行うことにより、基板に対して  $c$  軸が垂直になるように配向した膜を作製する技術が確立されている<sup>23)</sup>。このようにして作製された 2212 相厚膜は優れた臨界電流密度を持つだけでなく、30K 以下での低温では、優れた磁場特性を持つことが知られている。しかし、この熱処理過程の部分熔融後から凝固までの反応及び相変化、2212 相の凝固メカニズム、配向組織形成のメカニズムに関しては不明の点が多いのが現状である。さらに、この作製プロセスでは Ag 基板上で最も優れた特性を示す膜を得ることができることから、Ag 基板と部分熔融-徐冷凝固プロセスとの関連性についても興味のもたれるところである。

実用的には、Fig.1-8 に示す様に、臨界電流密度の磁場依存性の挙動が温度によって大きく異なっていることが特徴として挙げられる。すなわち、20K から 30K 以下の低温では優れた臨界電流密度の磁場依存性を持つが、これ以上の温度では測定温度の上昇とともに低下する<sup>24)</sup>。特に液体窒素温度 (77K) 中では、1T 程度の磁場の印加によって、急激に臨界電流密度が低下し、1/100 程度となってしまう。この低下は臨界温度が高い 2223 相の方が 2212 相に比べて小さいが、どちらにしても 77K で外部から磁場のかかる環境では使用条件が Y 系に比べて、かなり厳しい状況にある。この問題は Y 系での 211 相の均一分散の様な有効に作用するピンニングサイトが未だに発見されていないことに起因している。これに対して、照射欠陥の導入、Cu に対して異元素 (例えば、Ti) を置換することによる線

欠陥あるいはアモルファス相の導入<sup>28)</sup>、カーボンナノチューブの分散<sup>29)</sup>等によるピンニングセンターの導入の試みが行われている。

### (3) Tl-Ba-Ca-Cu-O 系

この系の超伝導体は基本的に Bi 系超伝導体と同じ構造を持ち、 $(\text{TlO})_2$  層が Bi 系における  $(\text{BiO})_2$  層の位置にくる。この場合も、Bi 系と同様に  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$  (2201) 相、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  (2212) 相、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (2223) 相という 3 つの相が存在し、それぞれ、75K、110K、123K の臨界温度を持つ。これらの構造を Fig.1-9 に示す。この系は 1988 年にアメリカのアーカンソー大学の Harmann 教授によって発見された<sup>14)</sup>。しかし、この系においても Bi 系と同様に  $(\text{TlO})_2$  層が構造的に絶縁層となっているため、液体窒素温度付近での磁場特性が悪いことが問題点となっていた。これに対して、 $(\text{TlO})_2$  -1 層系の 1223 相の合成が可能になったことは、Tl 系超伝導体の磁場特性を格段に向上させた。Fig.1-10 にこれまで述べてきた銅系酸化物高温超伝導体における不可逆磁界の温度依存性を示す。Tl 系の 1223 相は Y 系に近い特性を示している。さらに、臨界温度が Y 系に比べて 30K 程高いことから液体窒素温度領域での応用に期待を持てる物質である。しかし、この物質は Y 系と同様に粒界の接合性が悪いことが難点であり、実際に電流を流す線材等への応用に関しては、さらに検討が必要となっている。

さらに、この化合物中に含まれる Tl の毒性が指摘されており、実験および製造に特別な装置が必要であることから、日本でこの化合物に対する研究例が少なく、これも特性改善の研究の足かせとなっているのが現状である。

#### 1-2-1 銅酸化物系高温超伝導体の特異な性質

77K を越す  $T_c$  を有する  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Y-123) が発見され<sup>12)</sup>、液体窒素中で動作可能な超伝導材料がすぐに実現されると予想されていた。A15 型化合物系超伝導体と類似し、硬くて脆いという機械的性質から金属管に超伝導粉末を充填して加工する粉末充填法いわゆる PIT 法 (Powder-In-Tube method) が用いられ、銅酸化物系超伝導体の線材化が図られた。この手法は化合物系超伝導線材の開発経過からフィードバックされたことは言うまでもなく、現在でも最も実用に近い Bi 系酸化物高温超伝導線材の作製プロセスの主流となっている。特に銅酸化物系高温超伝導体の場合、金属管として超伝導相と反応しにくい Ag や Ag 合金を用いるため Ag シース法とも呼ばれる。しかし、その実用への道のりは予想よりも遙かに険しく困難を極めている。その最大の原因は 77K において磁界の印可により  $J_c$  が 2 段階に渡って低下してしまうことにあり、Fig.1-11<sup>27)</sup> に代表的な Y 系、Bi 系、Tl 系酸化物高温超伝導体における振る舞いを示した。

0.1T 以下の弱磁界下において一桁近く急激に  $J_c$  が低下する。これは、各種多結晶の銅酸化物系高温超伝導体に共通してみられており、結晶粒界の超伝導特性に起因すると思われる。さらに、磁界を印可すると、再び  $J_c$  が急激に低下する。この振る舞いも各種銅酸化物系高温超伝導体に共通して見られる現象であるが、その低下し始める地点での磁界の大きさは個々の超伝導体により異なっている。ここでの  $J_c$  の低下は結晶粒内の磁束線の挙動に起因すると考えられる。

銅酸化物系高温超伝導体には、従来の金属系第二種超伝導体では見られなかった特異な性質があり、それに基づく特性の劣化は現状では完全に克服されているとは言えない。多結晶銅酸化物系高温超伝導体における結晶粒界と結晶粒内の超伝導現象を十分理解する必要があり、そこから得られる基礎的な知見は高性能の銅酸化物系高温超伝導線材の開発に大きく貢献すると思われる。

## 1-2-2 結晶粒界の弱結合

Fig.1-11 に示した多結晶銅酸化物系高温超伝導体の  $J_c$ -B 曲線での 0.1T 以下という弱磁界下での  $J_c$  の急激な低下は、結晶粒界における電流の弱結合 (weak link) によるものとして広く理解されている。多結晶銅酸化物系高温超伝導体における弱結合の基本的なコンセプトは結晶粒界における超伝導電流パスの結合の弱さと言うことである。二つの超伝導体の間で起こる現象という点では、超伝導体の S-N-S ジョセフソン結合あるいは Josephson micro bridge として、銅酸化物系高温超伝導体が発見される以前から理解されており<sup>28)</sup>、これと同意する。

結晶粒界における結晶格子の構造は結晶粒内と比較すると格段に乱れており、さらに銅酸化物系高温超伝導体において重要な酸素が欠損していると考えられている<sup>29)</sup>。クーパー・ペアの相関は一定温度においてコヒーレンス長を越えることができないから結晶粒界における乱れた領域がコヒーレンス長以上の範囲であれば、電流の阻害になるしかない。結晶粒間の電流の橋渡しである粒界においてクーパー・ペアの相関がある部分が制限されれば、少ない領域に電流が流れ込むしかない。このような結晶粒界は Josephson micro bridge とほぼ同じに考えられる。ミクロの観点から結晶粒界と結晶粒内の  $J_c$  がほぼ等しいならば、結晶粒界の方が先に超伝導が破れることになる。乱れた領域がコヒーレンス長以下の範囲、つまりきれいな結晶粒界を形成する事が重要と考えられる。現状では酸素中でのアニーリング<sup>29),30)</sup>や超伝導結晶粒の配向化<sup>31)</sup>等により粒界の組織制御がなされている。しかし、多結晶銅酸化物系高温超伝導体の結晶粒界における物理的現象の理解が十分に得られているとは現時点では言えないが、Magneto-Optical Imaging<sup>32)</sup>等の超伝導体内に流れる電流を直接観察する技術が進歩してきており、今後結晶粒界の特性改善に対する開発指針が確立されるであろう。

### 1-2-3 結晶構造の異方性

77K を遙かに越える臨界温度を持つ銅酸化物系高温超伝導体の結晶構造は共通して層状の酸素欠損型ペロブスカイト構造である。つまり、従来の金属系第二種超伝導体の結晶構造は、大部分で  $a$  軸= $b$  軸= $c$  軸の立方晶であったが、銅酸化物系高温超伝導体では、 $a$  軸= $b$  軸 $\neq c$  軸の正方晶あるいは  $a$  軸 $\neq b$  軸 $\neq c$  軸の斜方晶であり、特に  $c$  軸が長く、結晶構造に異方性が存在する。その中で、局所的に  $\text{Cu-O}$  面がクーパー・ペアの主な伝導面と考えられており、従来の第二種超伝導体と大きく異なっている。すなわち 1 つの単位結晶格子を考えた場合、 $\text{Cu-O}$  面が超伝導を担っており、 $c$  軸を横切るような方向に主に電流が流れることになる。銅酸化物系高温超伝導体はミクロな観点から電流の流れにおいても結晶構造上の異方性があると言える。電流の流れには磁界の発生が伴うので、フレミングの法則に従えば  $c$  軸に平行な方向に優先的に磁界がかかる。磁界の大きさは超伝導特性に影響を及ぼすために銅酸化物系高温超伝導体の磁界特性においても結晶構造上の異方性があると言える。このように、酸素欠損型ペロブスカイト構造である銅酸化物系高温超伝導体には、結晶構造に基づいて少なくとも電流特性及び磁界特性に対する 2 つの異方性があると言える。77K で応用しうる高性能の銅酸化物系高温超伝導線材を開発する際には、特に  $c$  軸に平行な方向の超伝導特性について理解し、それを改善あるいは向上させることが極めて重要になってくる。

### 1-2-4 磁束のピン止めと不可逆磁界

第二種超伝導体の混合状態においては、量子化された磁束がピン止め点にトラップされている。そのために超伝導体内の磁束密度に濃度勾配が生じ、磁化率-温度曲線において履歴が観測される。磁束量子がピン止めされている限り超伝導状態は保たれているから、ゼロ抵抗で電流を流すことが可能である。従って、磁化履歴の幅である磁化率 ( $\Delta M$ ) が大きくなれば  $J_c$  が増加する。磁化率からの  $J_c$  は Bean Model<sup>30</sup>等の臨界状態モデル (Critical State Model) により導かれ、静磁界や変動磁界等の磁界の種類によりそれぞれ区別されている。

銅酸化物系高温超伝導体の磁化率と温度の関係を示す曲線 (磁化曲線) において、Fig.1-12 に示すように  $T_c$  近傍の高温領域で磁化の幅がゼロの領域 (可逆領域) が観察される。この特異な現象は LSCO が発見されて間もない頃から指摘されていた<sup>34</sup>。超伝導体内の磁束密度が均質に分布していることを示しており、磁束量子がピン止めされていないと言える。すなわち、この領域においては上記の臨界モデルにより " $J_c=0$ " と定義できるが、反磁性が依然保たれていることから超伝導状態であると考えられる。この可逆領域が始まる温度は印可する磁界の大きさにより低温側へと徐々にシフトしていく。つまり、各温度におい

て磁化曲線の不可逆領域を制限する特異な磁界が定義され、それを不可逆磁界 (Irreversibility field) と呼び、またそれらをまとめた不可逆磁界-温度曲線を不可逆曲線 (Irreversibility line) と呼ばれている。つまり、超伝導体の温度と磁界の相図において Fig.1-13 に示すような  $H_{c2}$  ラインよりも低温側に 1 本の“境界線”が現れることになる。

また、銅酸化物系高温超伝導体は 2 次元的な結晶構造に基づくいくつかの異方性が存在することはすでに述べた。Cu-O 面間に挿入されたブロック層は超伝導性がないことから、この部分での磁束線は量子化されていない磁束密度の高い空間であることが考えられる。従って、c 軸に平行に突き抜かれた 1 本の磁束量子はブロック層ごとにとぎれとぎれになっていることが考えられる。このような不安定な磁束量子は、熱揺らぎの大きさが小さくてもその影響を受けやすいと想像できる。また、熱揺らぎの影響が十分に小さいと考えられる極低温でも、c 軸方向の相関性が弱い磁束量子は磁界が大きくなるにつれて Cu-O 面内における磁束間相互作用が強まり、磁束量子が動き始めるとも考えられる。これらのような磁束線概念を磁束のパンケーキ (pancake vortex) モデルといい、1991 年、アメリカの Ames 研究所の J.R.Clem によって提唱された<sup>39)</sup>。

しかし、1 本の磁束量子については上記のような概念により理解できるが、磁束線全体、すなわち磁束系が動くことには疑問が残る。従って、磁束系全体が動くことを説明する概念が必要になる。歴史的には磁束のパンケーキモデルの出現以前から、すでに混合状態における磁束系の相転移が主張され<sup>36),37),38),39),40)</sup>、現在では磁束系の固体-液体相転移 (vortex glass-liquid phase transition) の概念が広く受け入れられている。この概念は磁界下における超伝導体の電界 (E) と電流密度 (J) の関係式で説明されている。

この説明は一定磁界下においては超伝導体の電流-電圧曲線が、ある温度ではべき乗則に従うというのがポイントである<sup>41),42)</sup>。すなわち、一定磁界下の  $\log E$ - $\log J$  曲線は低温領域では上に凸の曲率をもち、高温領域では下に凸の曲率をもつ。低温領域を固体 (solid) 相あるいはガラス (glass) 相と呼び、その上に凸の曲率から分かるように、超伝導体が真のゼロ抵抗を示し、逆に高温領域を液体 (liquid) 相と呼び、超伝導体に有限の抵抗が残ることを示唆している。その後、各種銅酸化物系高温超伝導体において、形態を問わず同様な測定が行われ、磁束系の相転移が見られることが数多く報告されている。従って、銅酸化物系高温超伝導体でよく見られる高磁界側での  $J_c$  の急激な低減は磁束線の熱揺らぎにより集団で動くフラックス・フロー (flux flow) によるもので、その原因は銅酸化物系高温超伝導体特有の熱揺らぎを受けやすい異方的な結晶構造に起因すると言える。また、銅酸化物系高温超伝導体の  $H_{c2}$  は従来の第二種超伝導体のように相転移を示す境界でなく、常伝導相から超伝導相への連続的な変化 (cross over) として理解されている。これも銅酸化物系高温超伝導体の異方性の強い結晶構造に起因しており、磁界下での  $T_c$  が明瞭に決定できないことに基づいている。

銅酸化物系高温超伝導線材の研究開発は個々の超伝導体によって異なる不可逆磁界を考

慮して進められる。その性能向上は磁界と温度の相図において不可逆曲線を高温側にシフトさせるということに視点が集まる。高い温度領域で応用を考える限り、熱揺らぎの影響はさけることができないから、銅酸化物系高温超伝導体のピン止め力そのものを向上させなければならない。

### 1-3 銅酸化物系高温超伝導線材の開発の動向

銅酸化物系高温超伝導線材の開発の指針は基本的には既に実用化された金属(化合物)系超伝導線材の開発において培われた技術に基づいている。しかしながら、すでに挙げた銅酸化物系高温超伝導体の特異な性質のためにそのまま適用するのは困難である。また、その特異な性質は個々の銅酸化物系高温超伝導体によって大きく異なるので、個々の性質を十分理解する必要がある。銅酸化物系高温超伝導線材の特性改善に対する考え方を Table.1-1 に示す。現在の銅酸化物系高温超伝導線材の研究開発現状を Table.1-2 に示す。実用導体として必要な  $J_c$  はこれらの複雑な因子によって敏感に左右される。

そして、長尺化への課題は線材全体における組織の均質性が最も重要な因子であるが、やはり銅酸化物系高温超伝導体の本質的な結晶粒界と結晶粒内の特異な性質がその根底にある。つまり、銅酸化物系高温超伝導線材の開発はミクロ的な観点とマクロ的な観点を視野に入れながら進めていかなければならない。

#### 1-3-1 Y系高温超伝導線材

研究当初では複合加工法(シース法)が用いられていたが、かなり低い  $J_c$  しか得られておらず、困難を極めていた<sup>45)</sup>。一方向凝固法を用いて、組織の均質化と緻密化を図り、さらに結晶粒を一方向に揃える試みが成されたが<sup>46)</sup>、これも十分な  $J_c$  特に磁界下での特性が急激に低下してしまう。その理由としては、これまで述べてきた結晶粒界が主に制限している為である。従ってこの系の場合、結晶粒界を揃えることが重要になる。結晶粒界を揃える手法としては圧延などの機械加工があるが、それによる十分な配向組織が得られないため、現在では薄膜技術を生かした組織制御が行われており、ここでは代表的なものである2例を紹介する。

##### (a) IBAD (Ion-Beam Assisted Deposition) 法

このプロセスは、ハステロイ (Haste-alloy) の多結晶テープの表面にイットリア安定化ジルコニア (Yttria-Stabilized-Zirconia : YSZ) をイオンビームスパッタ法により成膜し、さらにその YSZ の表面に YBCO 超伝導薄膜を成膜させている<sup>45),46)</sup>。YSZ を成膜する際、

蒸着しながらハステロイ基板そのものに向けて約 55 度の角度からイオンビームを入射すると、2 軸に配向した YSZ バッファ層が形成される。立方晶である YSZ の原子充填密度の高い [111] 方向から  $\text{Ar}^+$  イオンビームが入射すれば、原子充填密度の低い部分がスパッタされると考えられている。この 2 軸配向した YSZ の表面で YBCO 薄膜をエピタキシャル成長させ、2 軸配向という高度な組織制御を実現している。

さらに、この手法の改善が成されており、YSZ 及び YBCO の成膜の際に、ハステロイ基板への  $\text{Ar}^+$  イオンビームとともに、YSZ および YBCO のターゲットへの熱源としてエキシマレーザーを使う方法で、イオンビームスパッタ法よりも成膜速度が速い利点がある。最近では、YSZ の上で  $\text{CeO}_2$  薄膜をエピタキシャル成長させ、その上に YBCO を比較的厚く成膜し、通電電流の増加が試みられている。 $\text{CeO}_2$  の格子定数は YSZ に比べて YBCO との整合性が良いことから YSZ 上に成膜された YBCO よりも配向性が高いと報告され、 $I_c$  で 198A、 $10^6 \text{A/cm}^2$  という高い水準の  $J_c$  が得られている。

また、科学技術庁金属材料技術研究所 (NRIM) の Fukutomi らのグループでは、ハステロイ基板にバイアス磁界をかけることで、イオンビームの入射無しで 2 軸配向した YSZ バッファ層を成膜している<sup>47)</sup>。バイアス磁界により、RF プラズマ中の  $\text{Ar}^+$  イオンが引き寄せられ、ハステロイ基板上の YSZ をスパッタしているので原理的には同じである。

## (b) RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) 法

この方法は IBAD 法の基本原理と異なる手法で YSZ を 2 軸配向させている<sup>48),49)</sup>。さらに基板を多結晶テープから集合組織を形成した金属テープを用いているのが特徴的である。圧延加工と再結晶熱処理によって集合組織を形成した Ni テープ (面心立方格子) を作製し、その上に  $\text{CeO}_2$ 、さらに YSZ をエピタキシャル成長させて 2 軸配向を実現している。その際、Ni テープの表面に Ni 酸化物が生成すると  $\text{CeO}_2$  のエピタキシャル成長が阻害されるので、あらかじめ Ni テープの表面に Pd や Ag 等を蒸着するか、水素気流中の還元雰囲気中で  $\text{CeO}_2$  を成膜している。

このように、Y 系酸化物高温超伝導線材は 2 軸配向という特殊な手法によって高  $J_c$  化されている。しかし、特殊な手法な為に長尺化が大きな課題となっている。

### 1-3-2 Bi 系高温超伝導線材

Bi 系酸化物高温超伝導線材の開発は日本国内外で最も活発・重点的に研究されており、その特性は年々向上している。この系の線材は実用化に一番近い銅酸化物高温超伝導線材であり、それは細長くアスペクト比の大きい板状結晶が容易に得られ、弱結合の改善や配向化が可能な点にある。Bi 系には先述したように 3 種類の相が存在し、実用に成り得るの

は  $T_c$  が約 85K の Bi-2212 相と約 105K の Bi-2223 相である。両者ともに低温領域における電流・磁界特性に優れているが、77K における不可逆磁界がかなり低いことから  $T_c$  の低い Bi-2212 線材は低温・高磁界での応用、 $T_c$  の高い Bi-2223 線材は高温・低磁界での応用が考えられている。

Bi-2212 線材は、熔融凝固といった比較的簡単なプロセスで結晶配向が可能であり、銅酸化物高温超伝導体特有の弱結合による臨界電流特性の劣化という問題点を十分とではないが、容易に改善できる点と低温では非常に高い不可逆磁界を有する点に優位性があると思われる。これらの特徴から現存する金属系超伝導マグネットへのインサート・マグネットとして使用して従来発生不可能であった 20T 以上の高い磁界発生や約 20K で作動する磁気分離システムを念頭に置いた冷凍機冷却型マグネットへの線材応用が検討されている<sup>50)</sup>。また、線材コストを考えた場合、熱処理が比較的シンプルなプロセスで、30K 以下の低温での  $J_c$  は実用に近い値が得られているので実用に近い線材であると思われる。しかし、実用線材として用いる場合には線材の強度向上におけるシース、基板の検討、長尺線材の均一性の向上等解決すべき問題が多いのが現状である。

また、Bi-2212 線材の作製プロセスは現状において塗布法が主流であり、塗布法の 1 つであるディップコート法により作製された Bi-2212 線材は高磁界下において金属間化合物 (A15) 系超伝導線材を上回る高い  $J_c$  ( $\sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ , 4.2K, 30T) が得られている<sup>51), 52)</sup>。Bi-2212 相の材料的な面からは中高温領域でのピンニング特性の向上が今後の大きな課題となっている。最近、Pb 置換や Pb ドープ効果が中高温領域での磁界特性が向上するという報告があり<sup>53), 54)</sup>、線材応用プロセスに適用できれば、Bi-2212 線材の応用範囲が広げることになるであろう。

次に、Bi-2223 線材は純粋な Bi-2223 相の生成が困難であることから、通常 Bi の一部を Pb で置換した粉末を用いて作製される。この粉末の組成や粒径、均質度などにより、特性及び最適な作製条件が大きく左右されるので粉末の作製にあたっては、均質で微細な粉末が得られる共沈法やゾルゲル法などの化学的手法が取られている。Bi-2223 線材の作製プロセスの主流は Ag シース法である。Bi-2212 相のように部分熔融により結晶配向が制御出来ないため、熱処理の中間加工としてプレス等の機械加工処理によって配向組織を得られている。また、同時にこのプレスの効果が出るように多芯化や多層化によって超伝導コアを薄くする手法も取られている。このように適切な加工・熱処理によって、ほぼ c 軸配向組織が得られることができ、77K、自己磁界下で、約  $6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  の  $J_c$  が得られている<sup>55)</sup>。ここで、Bi 系線材作製の主流となっている PIT 法と塗布法について述べる。

#### (a) PIT 法 (Powder-In-Tube Method)

この方法は Fig.1-14 に示すように Ag パイプに酸化物高温超伝導体を充填して、その後

伸線加工で縮径し、圧延加工によりテープ状（平角線）に加工する方法である。Bi 系線材の作製には良く Ag が用いられているので Ag シース法とも呼ばれている。加工後の最終形状は研究対象によって異なるが、大概幅 2~4mm、厚さ 0.3~0.1mm ぐらいが適当である。この方法は従来の加工設備が応用できること、特に Bi 系酸化物高温超伝導体においては圧延加工により結晶粒が容易に配向するという特徴を有していることから広範囲で研究が行われている。また、この方法で Ag が採用されているのは耐酸化性に優れており、しかも酸化物高温超伝導体に必要な酸素を透過する特性があるからである。しかし、この方法は粉末である酸化物高温超伝導体と金属シースとの複合材料であるために、硬さの異なる複合体を圧延加工するので複合体界面でのうねりやソーセージングと言われる不均一な加工による酸化物高温超伝導体の偏り等が生じてしまう<sup>56)</sup>。この現象は断面積のバラツキをもたらすばかりでなく、最も臨界電流が流れるとされる Ag/超伝導体界面における組織を乱すことになって結果的に超伝導特性をも乱す原因となる。従って、長尺にわたって均一な特性を保つことは極めて難しく、この解決がこの手法での課題の 1 つとされている。

また、実用を考慮すると、金属シースとして Ag は強度が弱く、曲げ歪み特性の改善等、線材特性を劣化させずに線材の強度の向上が問題とされている。これらの問題には数十  $\mu$  m のフィラメント化された酸化物高温超伝導線を 50~60 本束ねて Ag シースに挿入して作製する多芯化や Ag シースの母材の中に少量の元素、例えば Mg や Cu を添加して強化型 Ag シースによって解決しようとする研究が進行中である<sup>57)</sup>。また、最近では日立製作所の岡田氏らのグループによって Ag シース法を改善した丸線材が開発された。それは、ROSAT (Rotation-Symmetric Arranged Tape-in-tube wire, 回転対称テープインチューブ線) と呼ばれているもので、丸線あるいは平角線の断面形状を有している。この開発された線材のポイントは、一度、PIT 法で多芯テープ状線材を作製した後、これを再び、銀パイプの中に組み込み、再び線引き加工して線材とする方法を確立したことにある。さらに、加工による断面形状の乱れを抑止するため、フィラメントの配置を工夫したところにも特長があり、断面内で 3 回の回転対称性を持つようにテープ状のフィラメントが配置されている。これにより、加工による断面形状の乱れはほとんどなくなったという。この様に、丸線の中に多数の均質なテープ状のフィラメントを埋め込む技術ができたことで、フィラメント内部の酸化物結晶の配向性を向上でき、従来のテープ形状の線材と比較して遜色ない、1000A 級の電流容量、2500A/mm<sup>2</sup> (4.2K、0T) の臨界電流密度を初めて実現できたという<sup>58)</sup>。Fig.1-15 に ROSAT 線材の断面写真を示す。

## (b) 塗布法

この方法の基本的な原理は有機溶媒、分散剤、バインダー等に酸化物超伝導粉末を混合し、スラリー状にしたペーストを金属基板の上にコーティングして線材を作製することで

ある。この方法の長所としては連続的に塗布またはコーティングが可能であり、スラリーの粘性や金属基板の移動速度を制御すれば、自在に膜の厚さの調節が可能などところにある。つまり、均一な長尺化が容易である。塗布法の中には、Doctor-Blade 法や Dip-Coat 法等があり、実際に科学技術庁金属材料技術研究所において、Bi-2212 線材の作製に上記のような方法を用いて特性の高い線材の開発に成功している<sup>69,60</sup>。また、Dip-coat 法を用いて作製された線材によるコイル作製も行われており、そのプロトタイプのコイルの外観写真を Fig.1-16 に示す<sup>61</sup>。しかし、この方法においても線材の強度は Ag 基板によって制限されているためにフープ力 ( $F=J_c \cdot B \cdot R$  ;  $J_c$ : 臨界電流密度、 $B$ : 印可磁界、 $R$ : ボア半径) が大きくなると思われる高磁界発生用マグネット用の線材として使用するためには線材自体の強度を向上させる必要があり、強化された Ag 基板を用いることが検討されている<sup>62,63</sup>。

損失ゼロの高磁界発生マグネットや損失ゼロの大容量送電線は Bi 系高温超伝導線材の性能を最大限に生かした例である。しかしながら、現状では電流容量や強度特性等、それらの応用における条件を十分に満たしているとは言えず、今後の更なる特性向上が望まれる。

### 1-3-3 Tl 系高温超伝導線材

1989 年に Tl-2223 ( $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ ) 相は約 120K という高い  $T_c$  を持つということで液体窒素温度 (77K) に対して大きい温度マージンが取れることから 77K の応用が期待されている。また、前述したように、磁界特性の良い Tl-1223 ( $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ ) 相が存在するために有望視されたが、線材化開発は活発に行われてこなかった。その理由として、Tl の毒性に対する懸念が挙げられる。研究の当初は Tl-2223 相で Ag シース法や Ag クラッド法などで始められたが<sup>64</sup>、現在では磁界特性の良い Tl-1223 線材の研究が主流である。しかし、この系の線材は液体窒素温度 (77K) で高い  $J_c$  が得られたが、銅酸化物系高温超伝導体特有の弱磁界での  $J_c$  の低下が大きく、1 桁以上の低下が確認された。最近、日立製作所日立研の Doi らのグループによって 2 軸配向させた Ag テープ (Cute-Ag) 上に Tl-1223 相を成膜することが試みられ、部分的に 2 軸配向した Tl-1223 薄膜が作製されている<sup>65</sup>。基本的に面心立方晶の金属が集合組織を形成する性質を利用している点では Y 系における RABiTS と同じコンセプトであるが、Ag と Tl-1223 相は反応しないことからバッファ層の必要性がないことに特徴がある。このようにして作製された Tl-1223 線材の特性は 77K、自己磁界下で約  $10^4 A/cm^2$  の  $J_c$  が得られているが、膜厚が  $1 \mu m$  以下で通電電流が小さいことが問題点となっている。

Tl-1223 超伝導体は結晶構造の異方性が小さいことから、線材化には Y 系超伝導線材における 2 軸配向を実現できるプロセスが取り入れられようとしている。しかし、圧延加工での組織制御の可能性が全くないわけではなく、今後、様々なプロセス開発によって更なる特性向上が期待できる線材である。

### 1-3-4 Hg 系高温超伝導線材

常圧で 134K という最も高い  $T_c$  を持つが、発見されて間もないことから線材としての研究は全くといって報告されていないのが現状である。発見された頃は、Ba-Ca-Cu-O のような Hg-free の前駆体における水分等に対する不安定さから環境対策が必要になる。しかし、Re 添加によってその不安定さは解消され、しかも添加した Re は結晶格子中に取り込まれ、不可逆磁界が向上するという報告があった<sup>69</sup>。Tl-1223 と同様に Cu-O 面間に挿入された絶縁層は Hg-O 層 1 枚だけであり、結晶構造の異方性が小さいことから 77K での応用可能な超伝導線材の候補と考えられている。

## 1-4 本研究の目的と構成

現在、実用化されている超伝導体は A15 型化合物系超伝導体であり、主に高磁界発生用超伝導マグネットの線材として使用されている。実用化に至った要因の 1 つにブロンズ法という加工プロセスが確立された為である。しかし、銅酸化物系高温超伝導体の実用化は発見されて 10 年経過しても未だに実用化にはほど遠い状況にある。そこで、本研究では銅酸化物系高温超伝導体の中で最も実用化に近いとされている Bi 系に注目し、特に Bi-2212 系の導体化応用に向けて、加工プロセスを中心に新しい試みを含めて基礎的な知見を得る目的で研究を行った。それと平行して、将来的な研究ではあるが、最近 Bi-2212 単結晶への高濃度 Pb-dope に成功し、中高温度領域での不可逆磁界が向上しているが、多結晶体への高濃度 Pb-dope は困難を極めているので、多結晶 Bi-2212 への高濃度 Pb-dope を非晶質からの結晶化という新しい方法で試みて、その特性等について研究して今後への基礎的な知見を得る目的で行った。

本論文は全 7 章にて構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は序論である。超伝導材料の研究や開発の経緯や動向を示し、銅酸化物系高温超伝導体の実用化に対する問題点について触れながら、本研究の背景や目的について述べた。

第 2 章は A15 型化合物系超伝導線材の作製に利用されているブロンズ法の基本原理である拡散法を Bi-2212 酸化物高温超伝導体の合成に適用し、拡散法による Bi-2212 酸化物高温超伝導体の作製方法や条件、作製した試料の組織と超伝導特性について述べた。

その結果、拡散法によって均質で緻密な組織の Bi-2212 酸化物高温超伝導体の合成に成功し、超伝導特性においても良好な結果が得られた。拡散法でも Bi-2212 酸化物高温超伝導体の合成が可能であり、通常用いられている固相焼結法と比べて同等もしくはそれ以上

の特性があるといった知見が得られた。

第3章は第2章の結果を踏まえて、拡散法によって作製されたBi-2212 酸化物高温超伝導体をより導体に近い形状、つまり平板から円柱に変化させた場合の作製方法や条件、作製した試料の組織と超伝導特性について述べた。

その結果、形状を変化させても、均質で緻密なBi-2212 酸化物高温超伝導体の合成が可能であった。また、円柱試料での臨界電流 ( $J_c$ ) が非常に大きく、電流リードへの応用に重要な因子である臨界電流 ( $J_c$ ) -温度 (T) -磁界 (B) の相関関係も良好であった。そして、導体としての特性も非常に良好であり、特に接触抵抗や熱侵入においてはほぼ実用レベルに達していた。以上のことから今後、高磁界化され行くと思われる冷凍機冷却型超伝導マグネットの電流リード部分への応用が期待できる知見が得られた。

第4章はBi系線材が最も応用への期待が大きい。特にBi-2212 線材は溶融-凝固法という比較的容易に配向化が可能であるので高  $J_c$  が期待できる。しかし、その特性は十分でないのが現状である。そこで、ディップコート (Dip-coat) 法を用いてBi-2212/Ag 超伝導線材を作製して組成の検討、特にCu成分の変化させて高  $J_c$  化の阻害とされている不純物の生成について述べた。(第1節)

その結果、Cu成分をBi成分に対してpoorにするとBi-free(11)相の生成が抑制されるといった知見が得られた。逆にCu成分をBi成分に対してrichにするとCu-free相の生成が抑制されるといった知見が得られ、組成の変化で不純物の制御が可能であった。

また、不純物の大きさから考えて  $J_c$  に多大に影響を及ぼすと推測できるのはBi-free相である。Bi-free相生成抑制効果があるCu-poor組成で高  $J_c$  が期待できる。しかし、その効果ほど  $J_c$  の向上が見られず、Bi-2212/Ag 線材の高  $J_c$  化は別の要因があるという知見が得られた。

さらに、最近PAIR法 (Pre-Annealing and Intermediate Rolling) を適用したBi-2212/Ag シーステープで、大幅な  $J_c$  向上が報告された。そこで、PAIR法を施したBi-2212 ディップコート線材中の  $J_c$  分布を調べれば、更なる高  $J_c$  化の基礎的な知見が得られると思われるのでPAIR法を施した試料 (以後、PAIR試料)、施していない試料 (以後、No-PAIR試料) それぞれのBi-2212膜の  $J_c$  分布について述べた。(第2節)

その結果、PAIR試料、No-PAIR試料ともに、膜中での  $J_c$  分布は明瞭に見られ、Ag基板からの領域に応じて  $J_c$  の変化が確認された。特に、Ag基板から2~5  $\mu\text{m}$  の領域でかなり高い  $J_c$  が見られた。このことから、臨界電流 ( $J_c$ ) の大部分はAg基板から2~5  $\mu\text{m}$  の領域に流れていて、基板から離れている部分では  $J_c$  特性にはあまり寄与していないことが分かった。また、PAIR法による  $J_c$  の大幅な向上は  $J_c$  の高い領域が増加することで成されていた。第1節、第2節から、 $J_c$  特性に大きく向上する要素は不純物

相の生成を抑制することも必要であるが、Ag 基板付近の組織改善が最も有効的であるという知見が得られた。

第 5 章では導体応用を考えると導体構成が非常に重要になってくるので、第 4 章を踏まえて、Ag/酸化物界面を増加した線材を作製し、PAIR 法による線材の  $J_c$  膜厚依存性について述べた。用意した試料は酸化物層を 1 層、2 層、3 層とした 3 種類である。

その結果、PAIR 法を施しても  $J_c$  の膜厚依存性が明瞭に見られた。また、膜厚に関係なく全体的に PAIR 試料の方が  $J_c$  は高くなったが、PAIR 法の効果としては膜厚が薄い方が大きい効果が見られた。以上のことから、 $J_c$  の大きい領域の増加量は膜厚を変えても一定であることが考えられる。

さらに、圧延におけるロール荷重を変化させることで加工率 (ここでは減面率) を変化させたところ、1 層と 3 層とでは異なる  $J_c$  の向上を示し、PAIR 法には最適な加工率が存在した。以上のことから、膜厚に応じて最適な減面率が存在する知見が得られた。

第 6 章は将来的な展望として“非晶質から結晶化”という概念で多結晶 Bi-2212 への高濃度 Pb-dope について検討し、それらの作製方法や条件、作製した試料の組織と超伝導特性について述べた。

その結果、ほぼ真球状でアモルファス状態の粒子が得られ、その粒径は約  $100 \mu\text{m}$  程度であった。得られた粒子を焼鈍するとほぼ単相化に結晶化が行われ、さらに Pb-dope 量の増加に伴って  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  という不純物の生成が明瞭に確認された。結晶化された粒子の特性を調べたところ、50K ならびに 70K という中高温度領域で Pb-dope 粒子の不可逆磁界が向上していた。また、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて微細構造の観察から Pb-dope 粒子の結晶は Bi-2212 相の ab 面で見られる変調構造の規則的な周期が乱れて、規則的な変調構造の周期の消失が確認できた。以上のことから、“非晶質から結晶化”という概念でも多結晶 Bi-2212 への高濃度 Pb-dope が可能であり、それによる中高温度領域での不可逆磁界の向上を見出した。得られた結果は今後、中高温度領域での Bi-2212 の応用へ期待が持てる知見が得られた。

第 7 章は、第 2 章から第 6 章までを総括する。

## 1-5 Reference

- 1) C. J. Gorter : Rev. Mod. Phys., 36 (1964)
- 2) J. G. Bednorz and K. A. Muller : Z. Phys., B64 (1986) 189
- 3) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott : NATURE, 363 (1993) 56
- 4) M. Nunez-Regueiro, J. L. Tholence, E. V. Antipov, J. J. Capponi and M. Marezio : SCIENCE , 262 (1993) 97
- 5) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer : Phys. Rev. 108 (1957) 1175
- 6) C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell and S. Sutton : NATURE, 326 (1987) 855
- 7) T. Yamashita, A. Kawakami, T. Nishihara, Y. Hirotsu and M. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L635; T. Yamashita, A. Kawakami, T. Nishihara, M. Tanaka and K. Kishio : Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L671
- 8) H. F. C. Hoevers, P. J. M. Van Benyum, L. E. C. Van De Leemput, A. J. G. Schellingerhout and D. Van Der Marel : Physica C 152 (1988) 105
- 9) L. P. Gorkov : Sov. Phys. -JETP, 36 (1959) 1364 ; 37 (1960) 988
- 10) T. P. Orlando, E. J. McNiff Jr, S. Forner and M. R. Beasley : Phys. Rev., B19 (1979) 4545
- 11) Clogston : Phys. Rev. Lett., 9 (1962) 266
- 12) M. K. Wu, J. R. Asburn, C. J. Trong, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Guo, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and W. Chu : Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 908
- 13) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1998) L209
- 14) A. M. Harman, Z. Z. Shang, A. El. Ali, C. Almsan, J. Estrada and T. Datta : Phys. Rev. Lett., 60 (1987) 937
- 15) M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto : Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L 1189
- 16) M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, S. Gotoh, K. Yamaguchi, T. Tanaka, Y. Shiohara, N. Koshizuka and S. Tanaka : Proc. of ISS, 89 Springer Verlag (1990) 11
- 17) D. E. Monis, J. H. Nickel, Y. T. Wei, N. G. Asmar, J. S. Scott, U. M. Scheven, C. T. Hultgran and A. G. Markeig : Phys. Rev., B, 39 (1989) 3747
- 18) T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka : Nature, 341 (6237) (1989) 7347

- 19) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann : *Nature* 332 (1988) 55
- 20) J. M. Tarascon, P. F. Miceli, P. Borboux, D. M. Hwang, G. W. Hull, M. Griroud and L. H. Greene : *Phys. Rev. B* 39 (16) (1989) 11587
- 21) 神戸、大嶋、奥山 : 1994 春期応用物理学会連合講演会予稿集 (1994) 112
- 22) M. Takano, J. Takeda, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L1041
- 23) J. Kase, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich, N. Irisawa, T. Morimoto and H. Maeda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 (1990) L10
- 24) T. Hasegawa, T. Kitamura and Y. Kamisada : *Proc. of US-Japan Workshop for High T<sub>c</sub> Superconductors* (1993)
- 25) T. W. Li and P. H. Kes : *Proc. for The 1995 International Workshop on Superconductivity* (1995) 91
- 26) K. Fossheim, T. Webbesen and J. Schwartz : *The 1995 International Workshop on Superconductivity* (1995)
- 27) J. W. Ekin, T. M. Larson, A. M. Haermann, Z. Z. Sheng, K. Togano and K. Kumakura : *Physica, C* 160 (1989) 489
- 28) L. R. Waldram, A. B. Pippard and J. Clarke : *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, A268 (1970) 265
- 29) M. Dlaumling and D. C. Larbalestier : *Phys. Rev.*, B40 (1989) 9350
- 30) D. C. Larbalestier, S. E. Bobcock, X. Y. Cai, M. B. Field, Y. Gao, N. F. Heining, D. L. Kaiser, K. Merkle, L. K. Williams and N. Zhang : *Physica, C* 185-189 (1991) 315
- 31) S. Nomura, H. Fuke, H. Yoshino and K. Ando : *Supercond. Sci. Technol.*, 6 (1993) 858
- 32) U. Welp, D. O. Gunter, G. W. Crabtree, W. Zhong, U. Balachandran, P. Haldar, R. S. Sokolowski, V. K. Vlasko-Vlasov and V. I. Nikitenko : *Nature*, 376 (1995) 44
- 33) C. P. Bean : *rev. Mod. Phys.*, 36 (1964) 31
- 34) K. A. Mueller, M. Takashige and J. G. Bednorz : *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 1143
- 35) J. R. Clem : *Phys. Rev.*, B 43 (1991) 7837
- 36) B. A. Huberman et al. : *Phys. Rev. Lett.*, 24 ((1979) 950
- 37) D. S. Fisher : *Phys. Rev.*, B 22 (1980) 1190
- 38) D. R. Nelson : *Phys. Rev. Lett.*, 60 (1988) 1973
- 39) A. Houghton, H. A. Pelcovits and A. Sudbo : *Phys. Rev.*, B40 (1989) 6763

- 40) Y. Kato and N. Nagaosa : *Phys. Rev.*, B 47 (1993) 2932
- 41) D. S. Fisher, M. P. A. Fisher and D. A. Huse : *Phys. Rev.*, B 43 (1991) 130
- 42) D. A. Huse, M. P. A. Fisher and D. S. Fisher : *Nature*, 358 (1992) 553
- 43) M. Okada, A. Okayama, T. Morimoto, T. Matsumoto, K. Aihara and S. Matsuda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L185
- 44) Y.-L. Wang, H. J. Wiesmann, C. F. Liu, Y. Zhu, R. L. Sabatini and M. Suenaga : *J. Appl. Phys.*, 27 (1998) L185
- 45) Y. Iijima, N. Watanabe, O. Kohno and Y. Ikeno : *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 769
- 46) Y. Iijima, K. Onabe, N. Futaki, N. Tanabe, N. Sadakata, O. Kohno and Y. Ikeno : *J. Appl. Phys.*, 74 (1993) 1905
- 47) M. Fukutomi, S. Aoki, K. Komori, Y. Tanaka, T. Asano and H. Maeda : *Physica C* 231 (1994) 113. ; *Thin Films*, 239 (1994) 123
- 48) A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield and V. K. Sikka : *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 1795
- 49) D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee B. C. Sales and F. A. List : *Science*, 274 (1996) 755
- 50) M. Okada, K. Tanaka, K. Fukushima, J. Sato, H. Kitaguchi, H. Kumakura, T. Kiyoshi, K. Inoue and K. Togano : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 (1996) L623
- 51) M. Okada, K. Tanaka, N. Inoue, J. Sato, H. Kitaguchi, H. Kumakura, T. Kiyoshi, K. Inoue and K. Togano : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (1995) L981
- 52) H. Kumakura : *Proc. of 4<sup>th</sup> Int. Symp. on Supercond.*, (Springer-Verlag Tokyo, 1992) 547
- 53) I. Chong, Z. Hiroi, M. Izumi, J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kishio, T. Terashima, Y. Bando and M. Takano : *Science.*, 276 (1997) 770.
- 54) J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong and M. Takano : *Physica.*, C 281 (1997) 69.
- 55) G. J. Yurek : *Superconductivity for Electric Power Application-Progress and Outlook* : 新超伝導材料研究会 第 23 回シンポジウム資料, Tokyo, April 16, 1997) 14
- 56) Y. Yamada, M. Satoh, T. Masegi, S. Nomura, S. Murase, T. Koizumi and Y. Kamisada : in *Critical Currents in Superconductors* (H. W. Weber. eds) , World Scientific Publishing, Singapore, (1994) 76-81

- 57) Y. Yamada, H. Onoda, M. Satoh, K. Yamamoto, O. Horigami, N. Fabre and T. Hasegawa : Proc. 9<sup>th</sup> US-Japan Workshop on High-Field Superconducting Materials (K. Osamura, K. Yamafuji, H. Wada and M. Suenaga eds), (1995) 139-142
- 58) SUPER COM. Vol 7. No.4. August. 1998
- 59) J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda : IEEE Trans. Magn. Mag., 27 (1991) 1254
- 60) J. Shimoyama, K. Kadowaki, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, N. Nomura and M. Seido : Appl. Supercond., 1 (1993) 43
- 61) 科学技術庁金属材料技術研究所パンフレット
- 62) K. Nomura, J. Sato, S. Kuma, H. Kumakura, K. Togano and N. Tomita : Appl. Phys. Lett., 64 (1992) 112
- 63) K. Nomura, T. Sasaoka, K. Kato, S. Kuma, H. Kumakura, K. Togano and N. Tomita : Adv. Supercond. VI (1994) 715
- 64) M. Okada, R. Nishiwaki, T. Kamo, T. Matsumoto, K. Aihara, S. Matsuda and M. Seido : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L2345
- 65) T. J. Doi, N. Sugiyama, T. Yuasa, T. Ozawa, K. Higashiyama, S. Kikuchi and K. Osamura : Adv. in Supercond., VIII (H. Hayakawa and Y. Enomoto eds, Spriger-Verlag Tokyo) (1996) 903
- 66) J. Shimoyama et al : Adv. in Supercond., VII (K. Yamafuji and T. Morishita eds, Spriger-Verlag Tokyo) (1995) 287

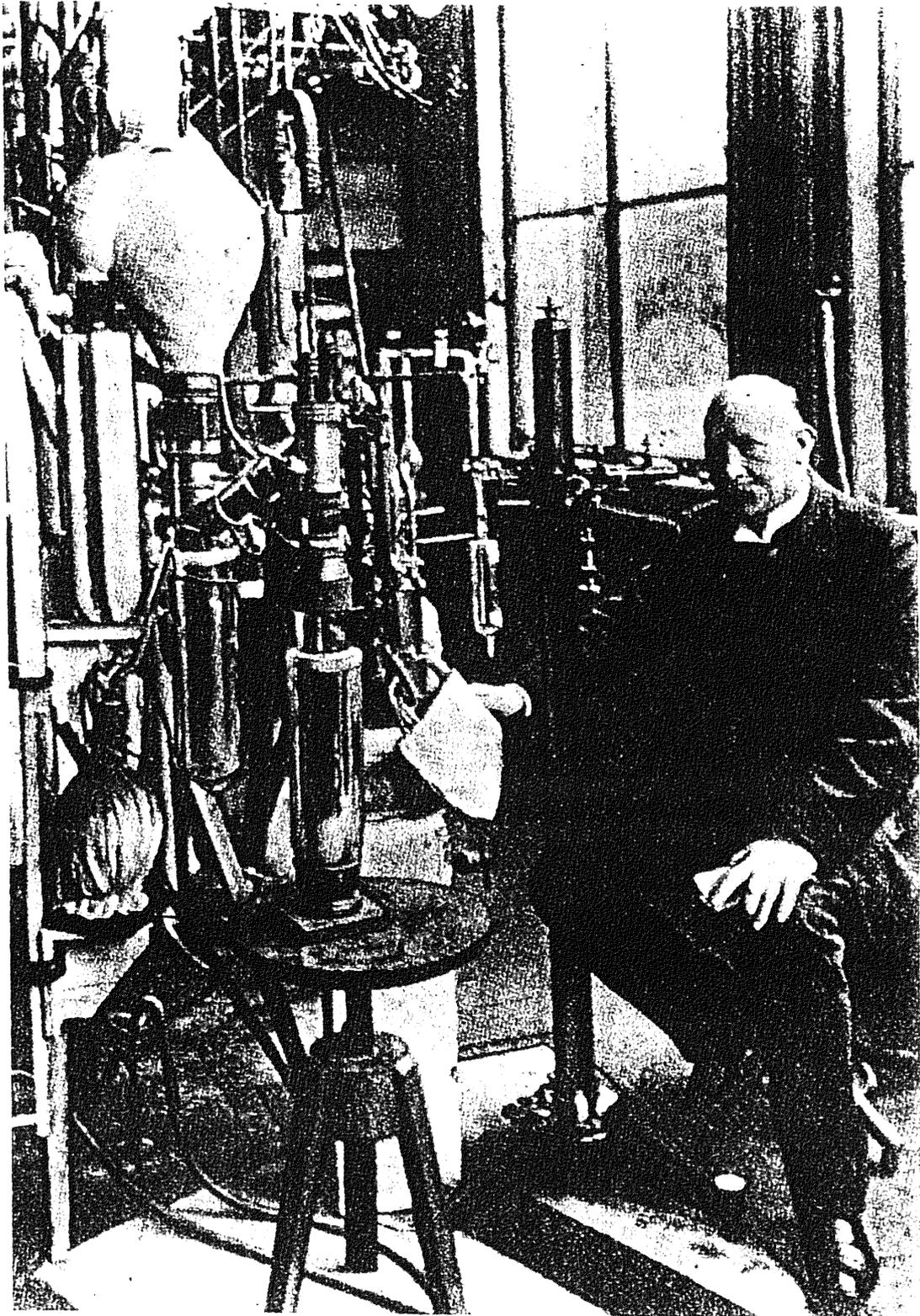


Fig.1-1 H.K.Onnes と当時の He の液化装置

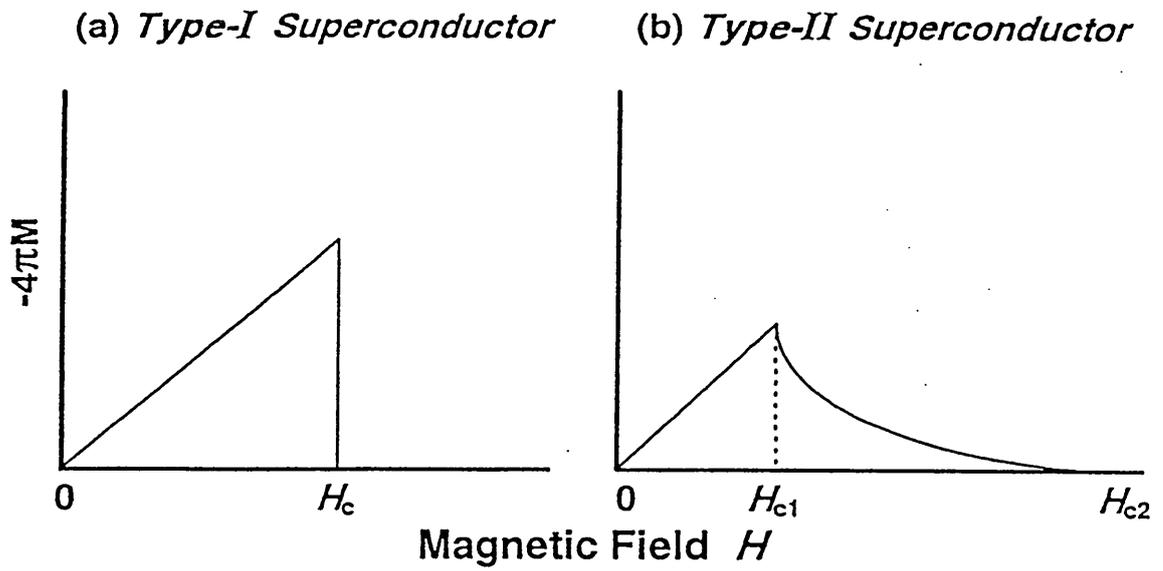


Fig.1-2 (a) 第1種超伝導体における等温磁化曲線      (b) 第2種超伝導体における等温磁化曲線

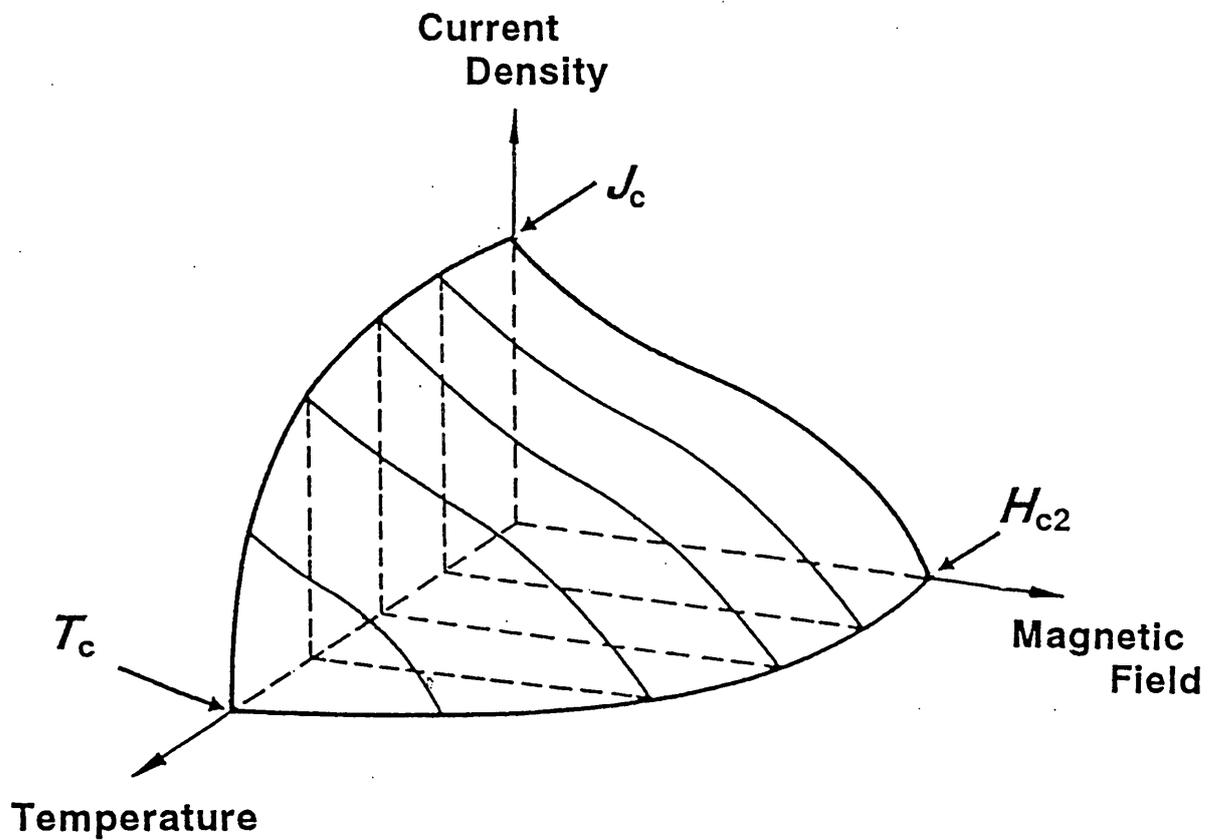


Fig.1-3  $T_c$ - $H_c$ - $J_c$ の三次元的な臨界面  
(面内:超伝導、面外:常伝導)

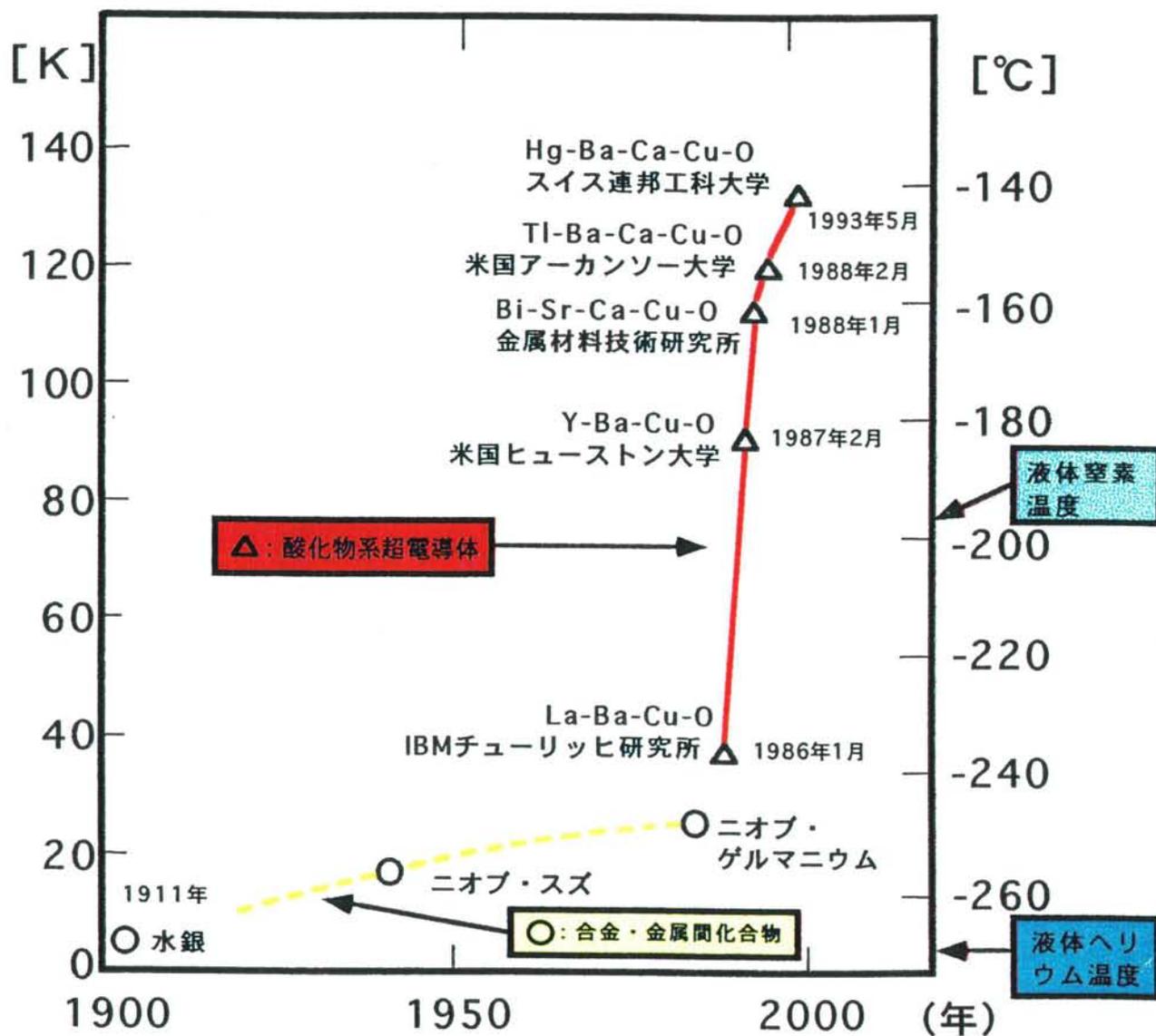


Fig.1-4 1911年以来の臨界温度の変遷

[1-2-3型]

[1-2-4型]

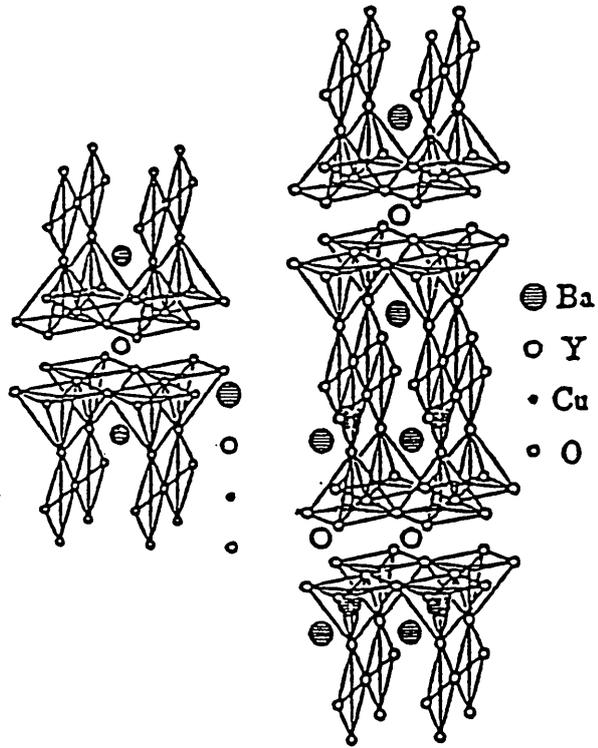


Fig.1-5 Y系における代表的な結晶構造

( $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ ,  $Y_1Ba_2Cu_4O_7$ )

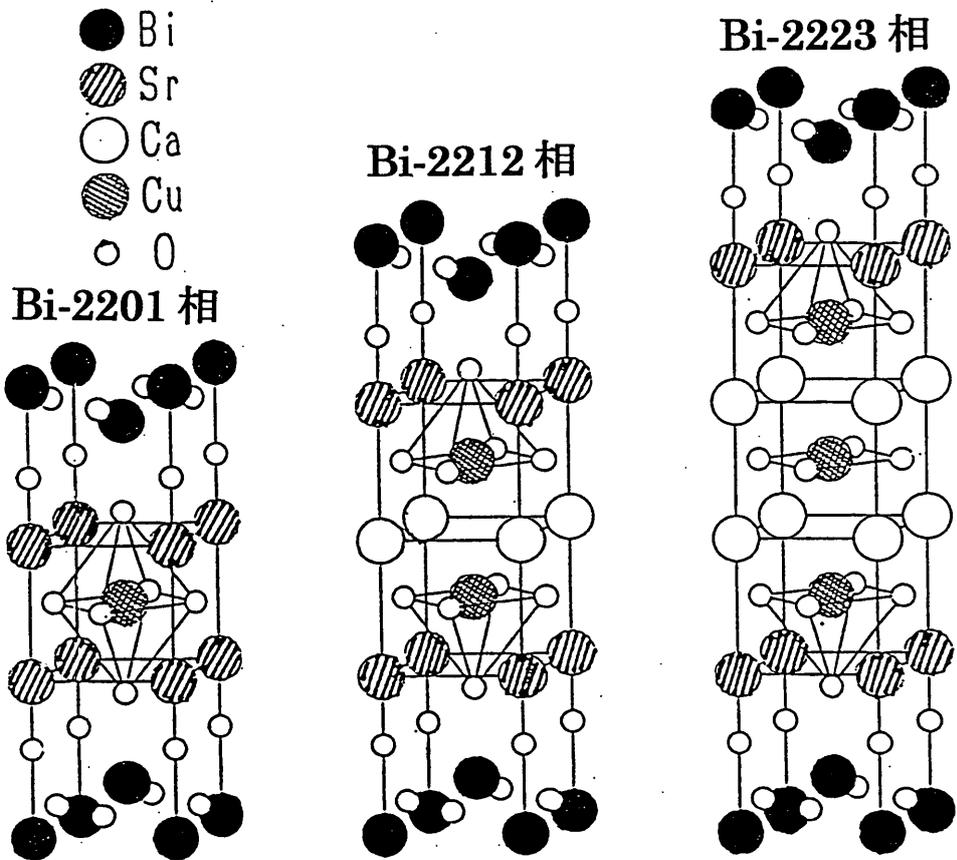


Fig.1-6 Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体の基本的結晶構造

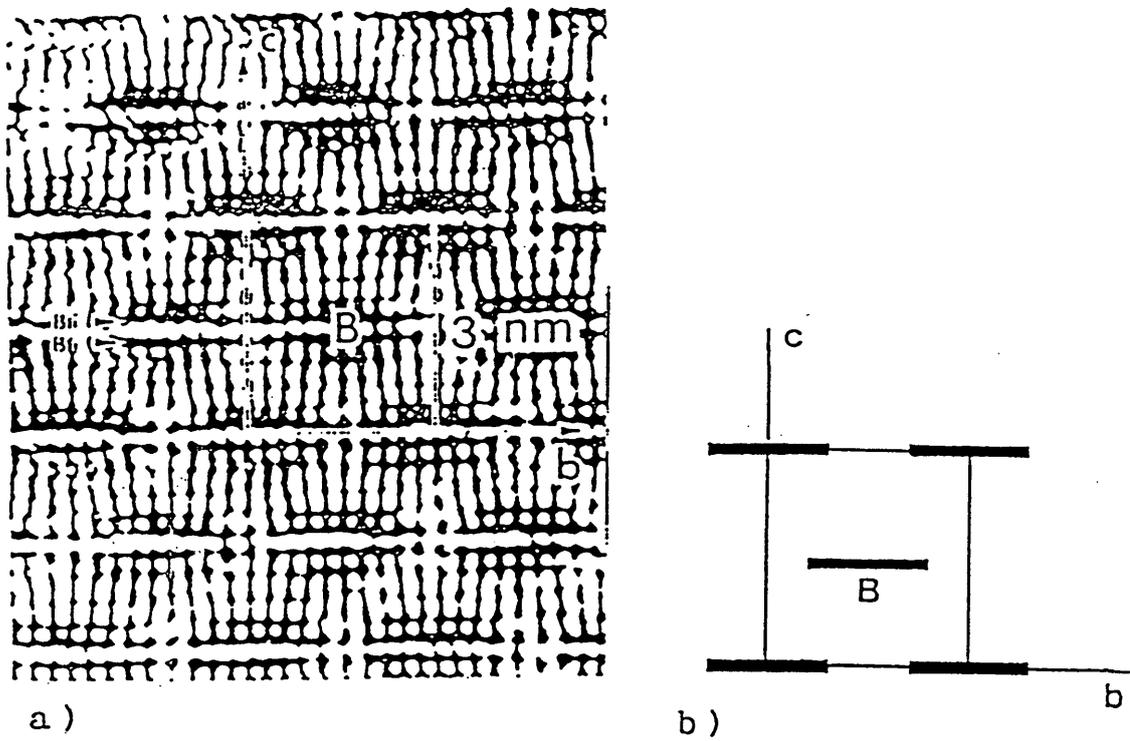


Fig.1-7 Bi-2212相に見られる不整合構造

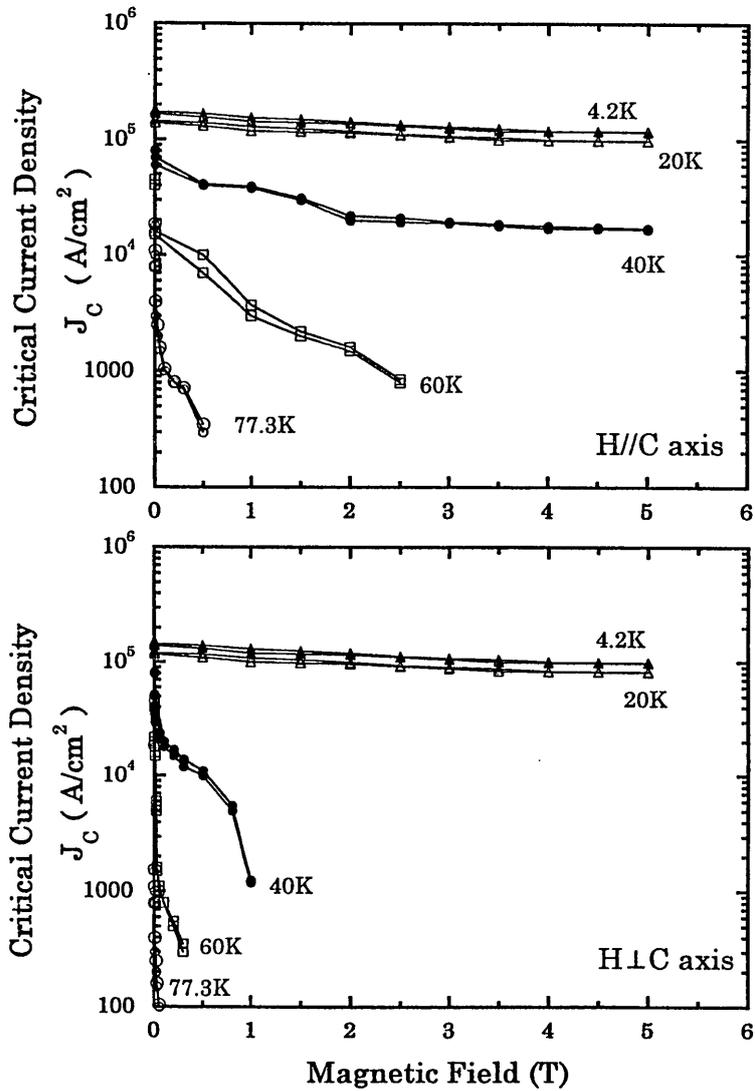


Fig.1-8 臨界電流密度の磁場依存性

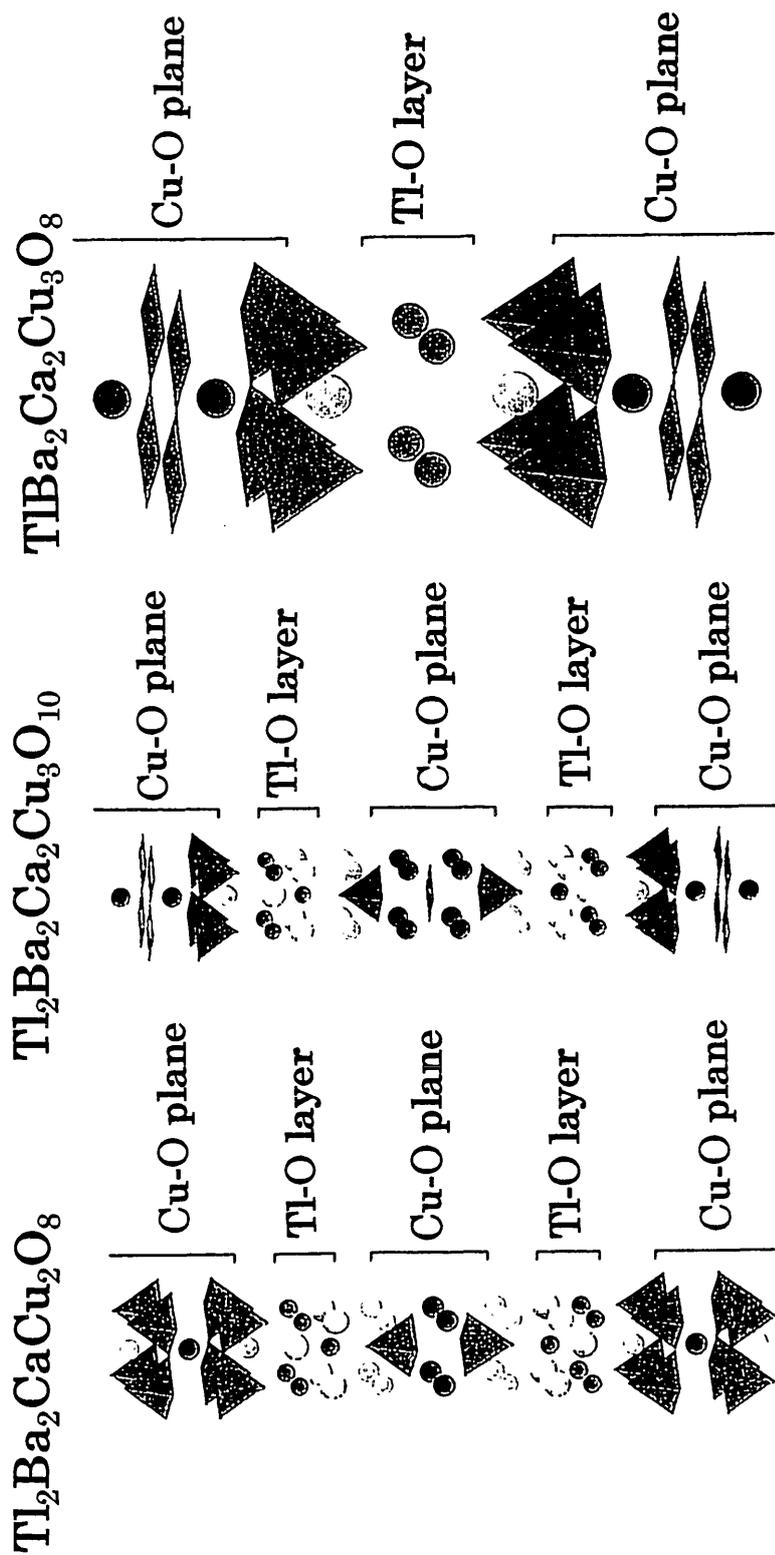


Fig.1-9 Tl-Ba-Ca-Cu-O 系超伝導体の基本的結晶構造

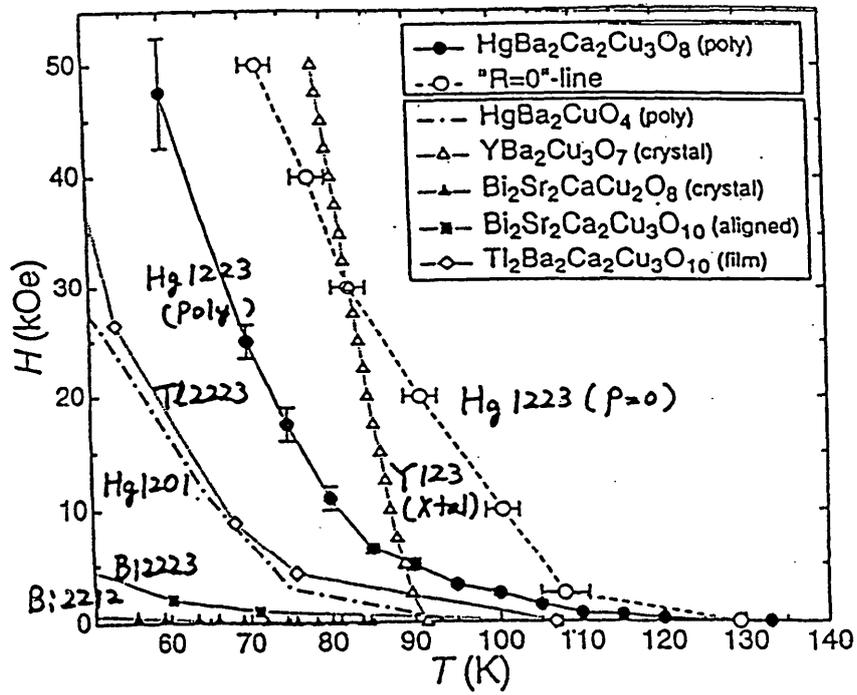


Fig.1-10 銅系酸化物高温超伝導体の不可逆磁界温度依存性

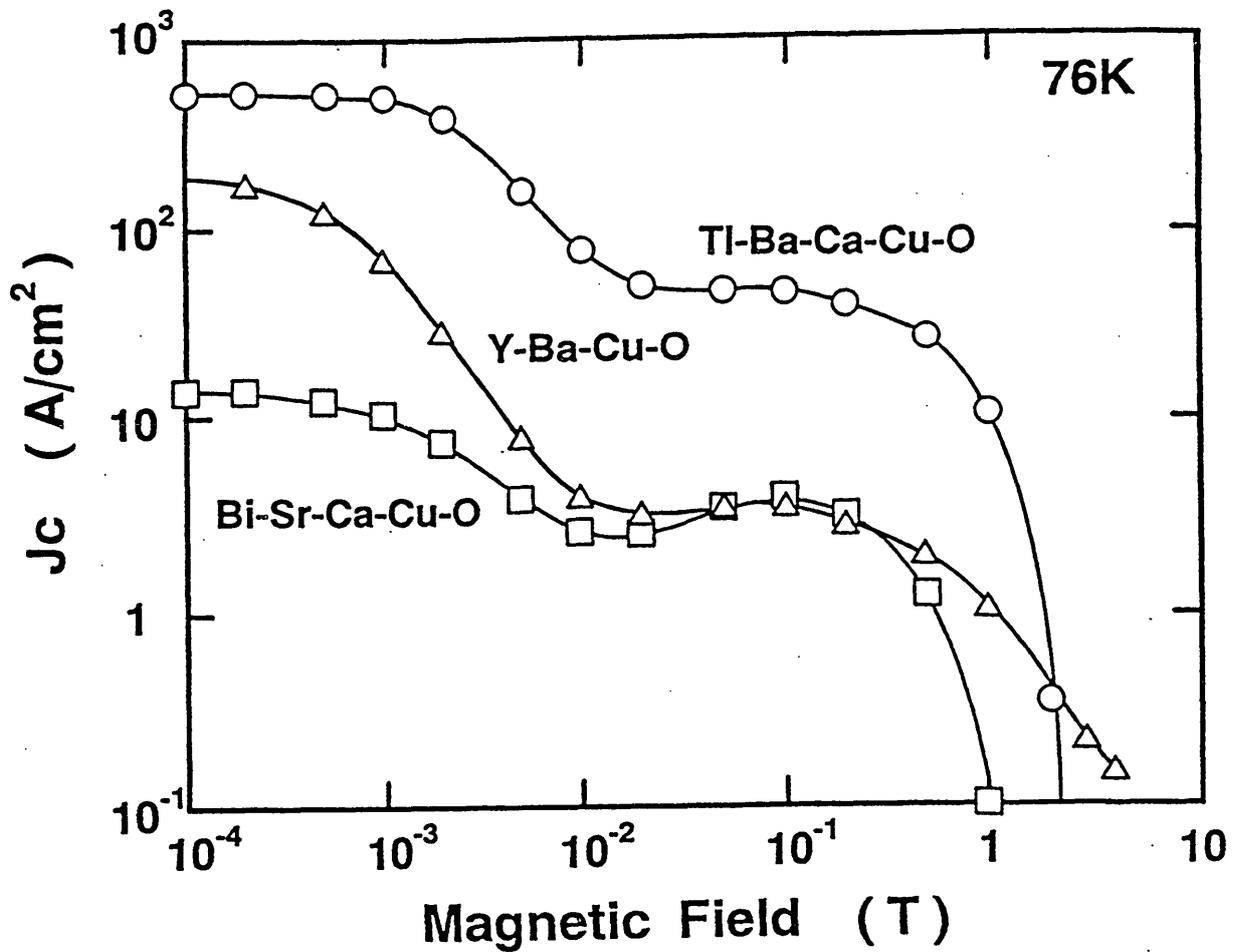


Fig.1-11 多結晶銅酸化物系高温超伝導体の  $J_c$ -B 曲線

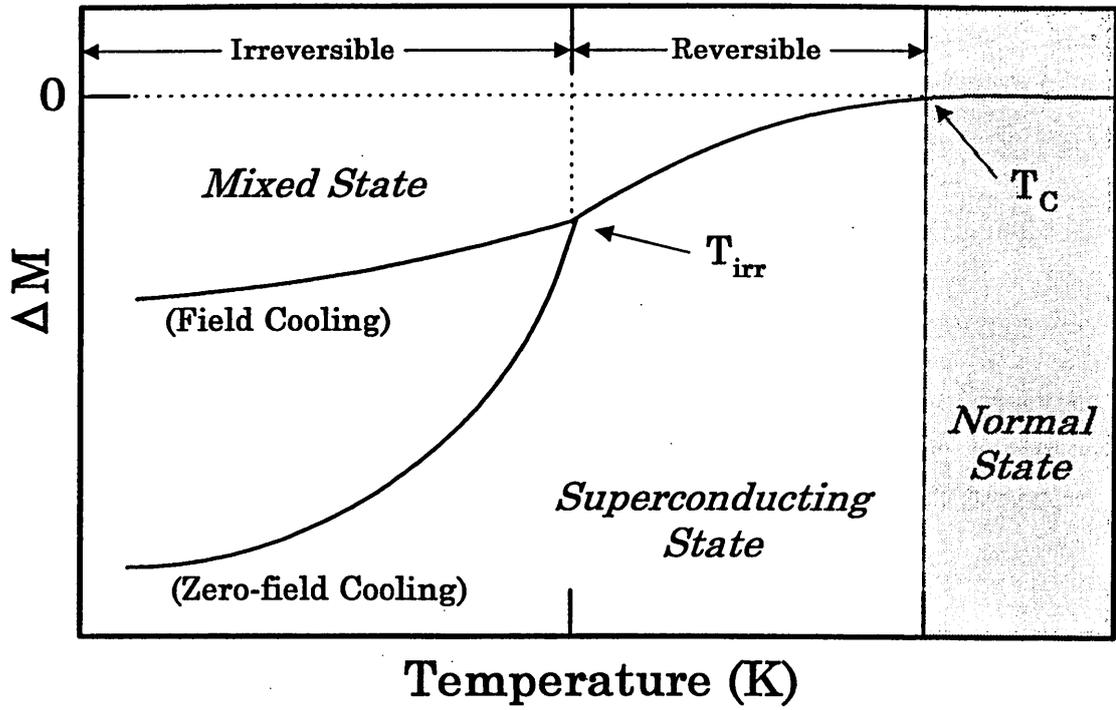


Fig.1-12 銅酸化物系高温超伝導体の磁化率と温度の関係

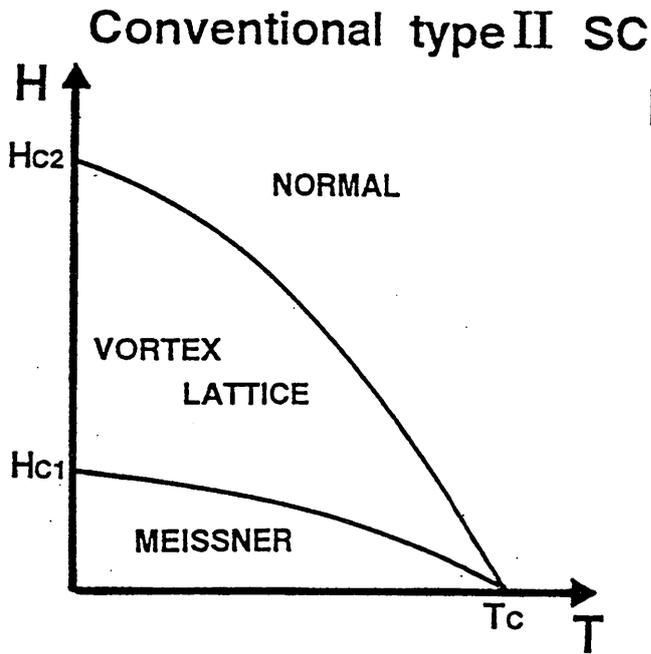


Fig.1-13 (a) 第2種超伝導体の磁束と温度の相図

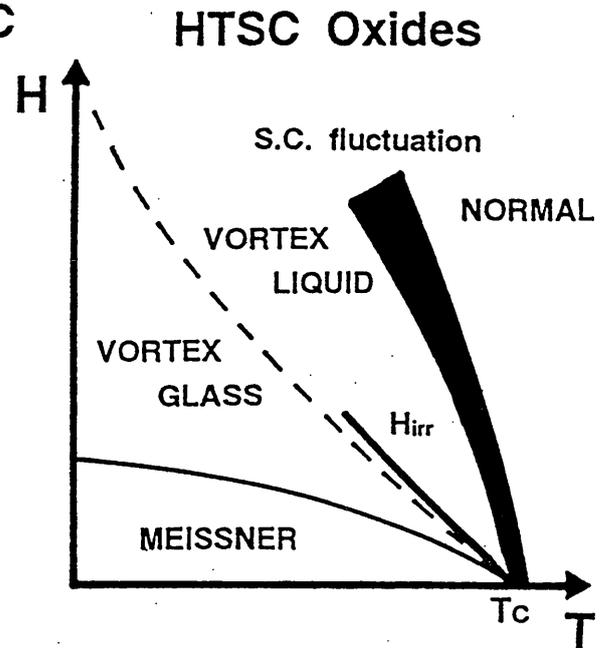


Fig.1-13 (b) 銅酸化物系高温超伝導体の磁束と温度の相図

Table.1-1 銅酸化物系高温超伝導線材の特性改善に対する考え方

*Microscopic*

Crystal Structure Anisotropy  
Vortex Dynamics  
Fine Pinning Centers

*Macroscopic*

High density of Structure  
Homogeneity of Structure  
Grain Alignment  
Grain Boundary Linkage

Table.1-2 現在の銅酸化物系高温超伝導線材の研究開発現状

<i>Compound</i>	<i>Process</i>	<i>Substrate</i>	$J_c$ (A/cm <sup>2</sup> )	<i>Institute</i>
Bi-2212	Powder in Tube	Ag-sheath	$4.7 \times 10^5$ (4.2 K)	Hitachi
Bi-2212	Dip Coating	Ag	$10^5 \sim 10^6$ (4.2 K)	Showa
Bi-2223	Powder in Tube	Ag-sheath	$6.0 \times 10^4$ (77 K)	ASC
Y-123	<i>IBAD</i> (Dual Ion-Beam)	YSZ / Hastelloy	$1.1 \times 10^6$ (77 K)	Fujikura
Y-123	<i>IBAD</i> (Pulsed Laser)	CeO <sub>2</sub> / YSZ / Hastelloy	$1.0 \times 10^6$ (75 K)	LANL
Y-123	<i>RABITs</i> (Pulsed Laser)	YSZ / CeO <sub>2</sub> / Ni ( <i>RABITs</i> )	$7.1 \times 10^5$ (77 K)	ORNL
Y-123	Pulsed Laser Deposition	YSZ / Hastelloy	$4.3 \times 10^5$ (77 K)	Sumitomo
Tl-2223	Powder in Tube	Ag-sheath	$1.0 \times 10^4$ (77 K)	Hitachi
Tl-1223	Powder in Tube	Ag-sheath	$2.0 \times 10^4$ (77 K)	IGC
Tl-1223	Tl-vapor Reaction	Ag ( <i>Biaxially Aligned</i> )	$9.0 \times 10^4$ (77 K)	Hitachi
Hg-1223	Hg-vapor Reaction	Cr / Ni	$2.5 \times 10^4$ (77 K)	TCSUH

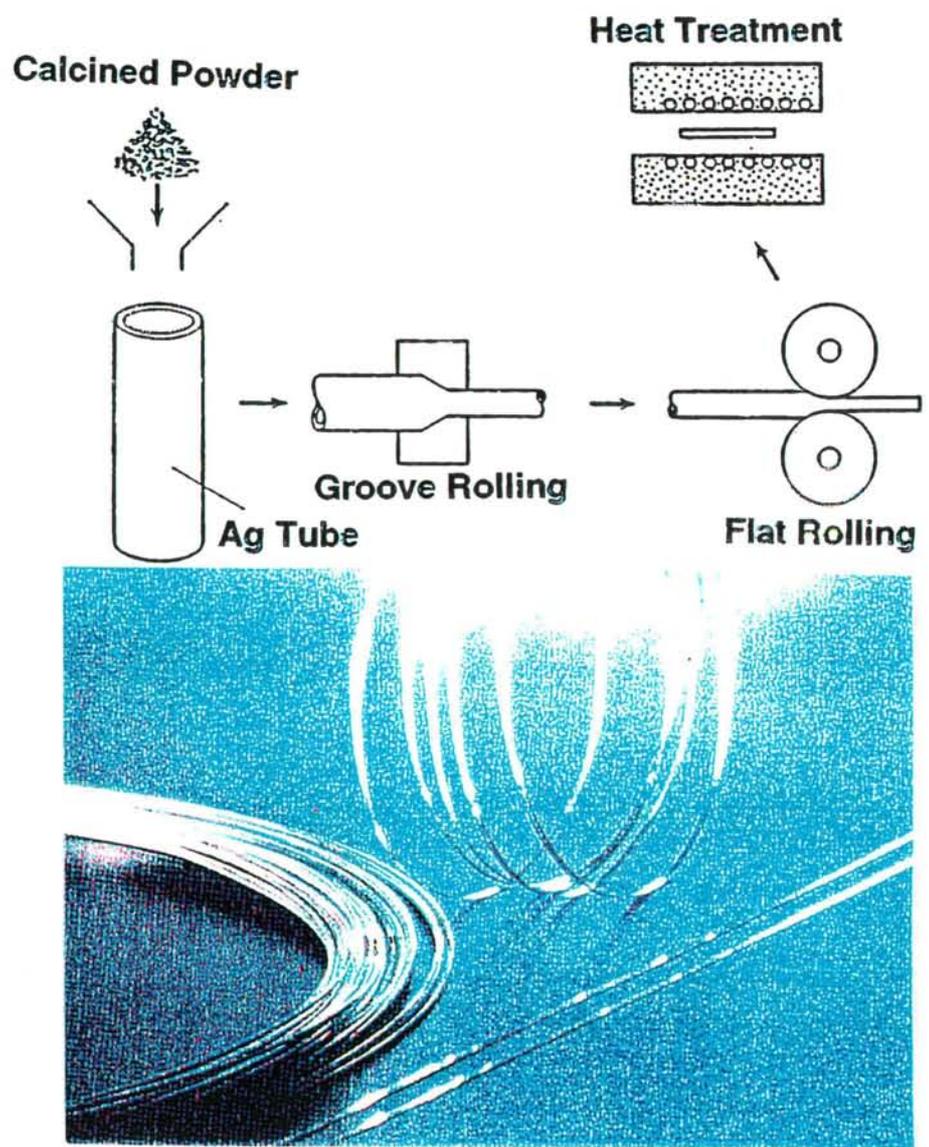


Fig.1-14 PIT法 (Powder-In-Tube Method ; Ag シース法)

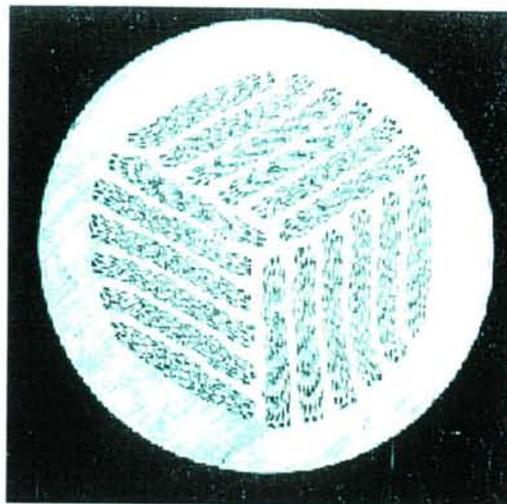


Fig.1-15 ROSAT 線材の断面写真

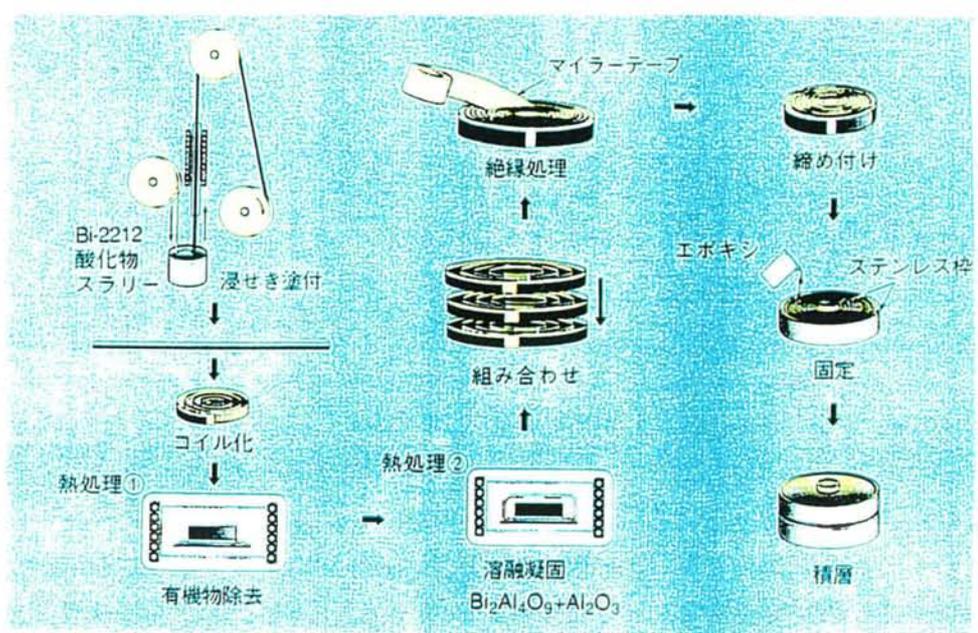


Fig.1-16 Dip-coat 法を用いた線材によって作製されたコイルの外観写真

\*\*\*\*\*

## 第 2 章

# 酸化物高温超伝導体の実用化に向けての 新プロセスの開発

[拡散法を Bi 系酸化物高温超伝導体に適用]

\*\*\*\*\*

## 第2章 酸化物高温超伝導体の実用化に向けての新プロセスの開発

### 〔拡散法を Bi 系酸化物超伝導体に適用〕

#### 【2-1】 緒言

酸化物系高温超伝導体を線材等に加工する上で従来の金属（化合物）系超伝導体で成功した手法を参考にすることが考えられる。例えば、 $Nb_3Sn$ 、 $V_3Ga$  等の A15 型化合物系超伝導体も酸化物系高温超伝導体と同様に硬くて脆いといった性質から均質な超伝導相を得ることが困難であった。この問題点を克服できる新しいプロセスが科学技術庁金属材料技術研究所の太刀川恭治博士（著者の修士課程における研究指導者、現東海大学教授）により発見された。そのプロセスは拡散法 (Diffusion process) を利用したもので、 $Nb_3Sn$  を合成するには、マトリックスにブロンズ (Cu-Sn 合金) を用いてブロンズ中に Nb を挿入して Nb と Sn の相互拡散を利用する為にブロンズ法と呼ばれ、その手法の有利な点は、大電流・高磁界下で安定した超伝導状態を維持する多芯線材を容易に作製することができる<sup>1)</sup> ことである。そのため、このプロセスは超伝導線材の作製に対して大きな波及効果を与え、『タチカワ・メソッド』と呼ばれ、世界的に大きな反響をもたらした。この手法を酸化物系高温超伝導体に適用すれば、均質な超伝導相を得られるのではないかと十分に考えられる。酸化物系高温超伝導体における拡散法の基本原理は高融点と低融点を持つそれぞれの前駆体 (precursor) を複合体にして両者の拡散反応により超伝導相を得るもので、高融点の前駆体の表面に低融点の前駆体を被覆し、拡散熱処理させた場合、得られる拡散相が目的の超伝導相となる。以前、Y 系酸化物高温超伝導体において、この手法を元に高融点の  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  (211) の基板の上に低融点の  $Ba_3Cu_5O_8$  (035) 粉末を被覆し、拡散熱処理させて、緻密な組織をもった  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  (Y-123) 超伝導相の生成に成功している<sup>2), 3)</sup>。さらに、日本鋼管との共同研究により、金属の上に、Y-123 の厚膜を Low Pressure Plasma Spray 法により被覆させた磁気シールド管が作製されている<sup>4)</sup>。

そこで、この拡散法を Bi 系酸化物高温超伝導体に適用して、新しい Bi 系酸化物超伝導体の作製プロセスの開発を試みた。

#### 【2-2】 実験方法

出発原料粉としては、純度 99.9% の  $Bi_2O_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $CuO$  (いずれも同和鉍

業株式会社製)を使用した。高融点基板は Bi:Sr:Ca:Cu の原子比で 0:2:1:2 となるように先ほどの原料粉を秤量し、メノー乳鉢の自動混練機で 1 時間十分に混練し、電気炉にて 900°C-6h の仮焼を行い、粉碎混練後 1000°C-12h の再仮焼して Bi-free の  $\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_5$  (以後 0212) 粉末を得た。これを金型にセットし、長さ 22mm, 厚さ 1mm, 幅 5mm の小型の短冊状に成型して、電気炉にて 1000°C-18h の熱処理をして高融点の 0212 基板を得た。また、低融点粉末は、Bi:Sr:Ca:Cu の原子比で 2:0:0:1 となるように先ほどの原料粉を秤量し、メノー乳鉢の自動混練機で 1 時間混練し、その後、不純物を除去する目的で、電気炉にて 650°C-8h の仮焼をし、Bi-base の  $\text{Bi}_2\text{Cu}_1\text{O}_4$  (以後 2001) 粉末を得た。また、Ag を添加する目的で、純度 99.9% の  $\text{Ag}_2\text{O}$  (同和鉱業株式会社製) を低融点成分に対して、10~90wt% 添加した。なお、Ag 添加は低融点粉末の仮焼前に行った。この得られた低融点成分粉末をエチルアルコールで懸濁したスラリーを高融点成分の基板の表面に塗布して、十分乾燥させた後、一次熱処理 (高融点成分と低融点成分両者の密着性を良くする目的の熱処理)、二次熱処理 (超伝導相を生成する目的の熱処理)を行って試料を作製した。一次熱処理は 700°C-10h、二次熱処理は 820~860°C で種々の熱処理時間で行った。以上、拡散原理を Fig.2-1 に、試料作製フローチャートを Fig.2-2 に示す。

得られた試料の超伝導特性評価は、直流四端子法による臨界温度 ( $T_c$ )、試料振動型磁力計 (VSM) による磁化履歴曲線を測定した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) により組織を観察し、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) により拡散相の断面の組成分布を調査し、さらに X 線回折法 (XRD) により生成相の同定を行った。なお、使用した主な測定機器や分析装置の概略図や外観写真は Fig.2-3~Fig.2-8 に示す。Fig.2-3 は臨界温度 ( $T_c$ ) 測定装置の概略図、Fig.2-4 は  $T_c$  測定装置の外観写真 Fig.2-5 は試料振動型磁力計 (VSM) の概略図、Fig.2-6 は VSM の外観写真 Fig.2-7 は電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) の概略図、Fig.2-8 は EPMA の外観写真をそれぞれ示す。

### 【2-3】 実験結果と考察

Fig.2-9 に 2001/0212 (低融点成分/高融点成分) における 850°C-80h の熱処理を行った拡散相断面の EPMA による元素分布状況を示す。Bi, Sr, Ca, Cu の各元素は均一に拡散相に分布している状況が分かる。生成された拡散相の厚さは約 150  $\mu\text{m}$  であり、拡散相の基板側では厚さ約 30  $\mu\text{m}$  程度の Cu が主成分である相が形成されており、同様に表面側でも Cu の集積が見られた。また、生成した拡散相の組成比は各元素の分布状況からほぼ Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2 となり、拡散相は Bi-2212 相であると推定できる。

Fig.2-10 に同試料の破断面の SEM 組織を示す。拡散相は板状結晶が柱状的に発達し、拡散方向に結晶成長していることが分かる。また、基板側では非常に緻密であり、従来の焼結法で得られている組織と比べても緻密になっているように見える。逆に表面側では基板側の組織とは違い、若干ではあるが少しランダムな組織であるように観察された。このように基板側と表面で組織の違いが見られた。Fig.2-11 に同試料の電気抵抗 ( $R$ ) と交流帯磁率 ( $\chi'$ ) の温度依存性の変化を示す。得られた offset  $T_c$  は約 80K であり、また、交流帯磁率遷移も同じ温度付近から遷移している為、この試料は完全ゼロ抵抗とマイスナー効果を示していることから得られた拡散相は超伝導体であると認められ、その臨界温度 ( $T_c$ ) は約 80K となった。上記の特性から生成した拡散相は Bi-2212 相であると考えている。Fig.2-12 に Bi-2212 相の粉末と 2001/0212 拡散試料の拡散相内部における X 線回折図形を示す。X 線回折図形から同定できる主な相は Bi-2212 超伝導相であり、Bi-2212 粉末の図形と比較すると a 軸のピークが強く出ていた。このことから、生成した結晶は a 軸配向の組織を呈していることになる。つまり、生成した結晶の成長方向は基板に対して垂直方向になっていた。このように、特性や組織観察の結果から生成した拡散相は Bi-2212 超伝導相であり、拡散法を利用して十分に Bi-2212 相を生成できることが確認できた。

次に低融点成分に Ag を添加した効果について述べる。Fig.2-13 に 2001 という低融点成分に対して 30wt%の  $Ag_2O$  を添加した試料の拡散相断面の EPMA による元素分布状況を示す。Fig.2-9 と同様に Ag 添加しても Bi, Sr, Ca, Cu の各元素は均一に分布している状況が分かる。また、生成された拡散相の厚さは約  $150\mu m$  程度であり、拡散相の基板側では厚さ約  $30\mu m$  程度の Cu が主成分である相が形成されていた。しかし、添加した Ag は拡散相内部には存在せず、拡散相表面に押し出されて、集積していた。この Ag は金属 Ag であり、低融点成分に添加した  $Ag_2O$  が拡散熱処理中に Ag と  $O_2$  に解離したために金属 Ag として存在していると考えられる。また、2001/0212 の組み合わせで拡散処理して Bi-2212 相を生成すると Cu が 1 原子分余分である為、Bi-2212 を生成する上で余分になった Cu は拡散相から除外され、表面もしくは拡散相と高融点基板の界面に集積していた。この Cu の挙動は  $Nb_3Sn$  等の実用金属系超伝導線材作製法のブロンズ法における母材 (マトリックス: matrix) 中の Cu の挙動によく類似していると思われる。Fig.2-14 に 30wt% $Ag_2O$  を添加した試料の拡散相内部の XRD 図形を示す。ここでの内部とは表面から約  $100\mu m$  程の領域である。 $Ag_2O$  添加したもの、無添加ものともに a 軸が非常に強く出ているピークであった。このことから生成する結晶の配向性は  $Ag_2O$  添加、無添加に関係なく変化せずに結晶が成長する方向、つまり拡散方向に強く支配されていると考えられる。また、従来、結晶配向させるにはプレスなどの中間加工が必要であったが、拡散法を利用すればプレスなどの中間加工を必要としなくても配向可能と言うことで、従来のプロセスに比べて作製行程において簡便で

あり、配向性についても優位性があると考えられる。Fig.2-15 に 30wt%Ag<sub>2</sub>O 添加した試料の熱処理時間変化による拡散相内部の XRD 図形を示す。10 時間熱処理のものより 20 時間熱処理の方がより a 軸配向を示すピークが高くなった。これは熱処理時間の延長によって、拡散反応が促進され、十分に拡散反応が行われた為と考えられる。Fig.2-16 に 30wt%Ag<sub>2</sub>O 添加した試料の熱処理時間変化による拡散相内部の SEM 像の変化を示す。Fig.2-15 の結果を裏付けるように、熱処理時間の延長にともなって拡散相は、拡散方向に成長し緻密になっていく傾向が見られた。Fig.2-17 に表面からの距離における拡散相内部の XRD ピーク比の変化を示す。対象となるピークは 3 つで、a 軸配向の指数を(200)、c 軸配向の指数を(0010)そしてランダム組織の指数を(115)とそれぞれ代表している。表面からの距離の測定は拡散相表面つまり自由表面から始めて、エメリー紙で拡散相を削り、削った領域をマイクロメーターで測定し、換算した。なお、図中の  $I_p$  は粉末試料におけるピーク比を示している。粉末試料におけるピーク比を基準に本測定の結果を検討したところ、拡散相の表面では c 軸配向を示し、中間部分ではランダム、そして高融点基板近傍では a 軸配向を示していた。このように拡散相内部での配向性が部分的に変化するのは大変興味深い。また、この図の 100  $\mu$ m 程度のピーク比から考えると、Fig.2-14 の XRD 図形の示すようなピーク比の結果が得られ、Fig.2-14 の結果を裏付けられることも分かった。

以上のことから、拡散法は低融点成分と高融点成分の融点の違いを利用する拡散現象で、いわば、自動的に超伝導相を生成し、余分な成分は拡散相内部に取り込まないという興味深い相生成行程を持っていた。低融点成分と高融点成分の組み合わせは無限大に存在するので、この方法の可能性は大きいと思われる。また、今回の組み合わせでは Bi-2212 相が生成し、組織的には板状結晶であり、普通の焼結体よりも緻密であった。そして、結晶の成長方向は主に拡散方向に支配されており、拡散方向が結晶配向を誘発しているものと考えられ、さらに拡散相内部で配向性の変化が見られた。

次にこれら拡散法によって生成した試料の超伝導特性を調べた結果を示す。Fig.2-18 に Ag<sub>2</sub>O の添加量と offset  $T_c$  の関係を示すが、約 30wt%で  $T_c$  の最大値が得られ、最適な添加量であることが分かる。これは前述したように Ag を Ag<sub>2</sub>O で添加しており Ag<sub>2</sub>O が熱処理中に Ag と O<sub>2</sub> に解離して、解離した O<sub>2</sub> によって Bi-2212 結晶中にキャリアドーピングされたために  $T_c$  が向上したと考えられる。一般に銅酸化物系高温超伝導体において、酸素がキャリア濃度のパラメーターとなり、 $T_c$  を変化させることは知られており、今回の結果と良く一致している。つまり、30wt%以下の添加量ではアンダードーピング状態であり、逆に 30wt%以上ではオーバードーピング状態であることと考えられる。以上のことから、拡散法によって生成される Bi-2212 相の最適なキャリアドーピング量は 30wt%の添加であると考えられる。Fig.2-19 に無添加、Ag 添加試料における熱処理時間と offset  $T_c$  の関係であるが、20 時間以上の熱処理であると  $T_c$  の向上が見られず、

飽和する傾向にあった。また、30wt%の添加、20時間の熱処理で約82Kの $T_c$ が得られた。また、 $Ag_2O$ 添加によって無添加の試料より最適熱処理温度が低下し且つ熱処理時間も短縮されている。このように $Ag_2O$ 添加は拡散相中にキャリアをドーピングするだけでなく、拡散処理を促進する傾向があると考えられる。Fig.2-20にVSMによって測定した30wt% $Ag_2O$ 添加の磁化履歴曲線を示す。測定温度は4.2Kである。磁化率から求められる臨界電流密度 (Magnetization  $J_c : J_{cm}$ ) は臨界状態モデルの1つである Bean Model から算出された値である。この図から4.2Kにおいて1Tの磁界中でも磁化履歴曲線に膨らみがあり、超伝導状態にあることを示していた。また、得られた0Tにおける $J_{cm}$ は10時間熱処理で $2.7 \times 10^5 A/cm^2$ 、20時間処理で $6.7 \times 10^5 A/cm^2$ であった。熱処理時間の延長とともに $J_{cm}$ は向上したが、20時間熱処理以上のサンプルでは $J_{cm}$ の向上も見られなかった。これはFig.2-19からも分かるように20時間処理以降は $T_c$ の向上が見られなかったので $J_{cm}$ の向上も見られなかったと考えられる。このように $T_c$ の結果と $J_{cm}$ の結果は良く一致する相関性があり、最適熱処理時間は $T_c$ と $J_c$ の特性から20時間であると思われる。また、 $J_{cm}$ は結晶粒自体が持つポテンシャルつまり粒内の臨界電流密度であるから、ある意味ではその結晶性が持つ $J_c$ である。しかし、実際の臨界電流密度は第1章で述べた結晶粒間の弱結合等の影響により著しく $J_{cm}$ より低下するが、拡散法で作製された試料は、従来の焼結体に比べて緻密で均質な相であるので高い臨界電流特性が期待できると考えられる。

## 【2-4】 小括

- 1、金属系超伝導体の線材化で成功した拡散法をBi系酸化物超伝導体の生成に応用し、厚さ150 $\mu m$ 程度の均質で緻密なBi-2212相が十分に生成可能であった。
- 2、結晶組織は拡散方向に成長し、基材側ではa軸配向、中間部分ではランダム、表面側ではc軸配向といった拡散相の違いが見られ、中間加工を施さなくても熱処理のみで配向する傾向が得られた。
- 3、拡散法は熱処理を行うだけで、いわば自動的に超伝導相を生成し、余分な成分は拡散相内部に取り込まないという興味深い生成行程を持っていた。
- 4、 $Ag_2O$ 添加により臨界温度( $T_c$ )の向上が見られ、最適な添加量である30wt%で最高の $T_c$ である82Kが得られた。また $Ag_2O$ 添加による熱処理温度の低下や熱処理時間の短縮といった拡散の促進が見られた。
- 5、今回得られた拡散法によるBi-2212超伝導体の $J_{cm}$ は非常に高く、得られた結晶粒のポテンシャルが高いことが分かった。今後、導体化への応用が期待される。

## **【2-5】 Reference**

- 1) K. Tachikawa and Y. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys., 6 (1967) 782
- 2) K. Tachikawa : Filamentary A15 Superconductors eds. M. Suenaga and A. F. Clark (Plenum Press, New York,1980) P1
- 3) K. Tachikawa, N. Sadakata, M. Sugimoto and O. Kohno : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1501
- 4) N. Sadakata, M. Sugimoto, O. Kohno and K. Tachikawa : IEEE Trans. Magn., 25 (1989) 2180
- 5) Y. Shimbo, K. Niki, M. Kabasawa and K. Tachikawa : Advances in Cryogenic Engineering/Materials Vol.40 (1994)

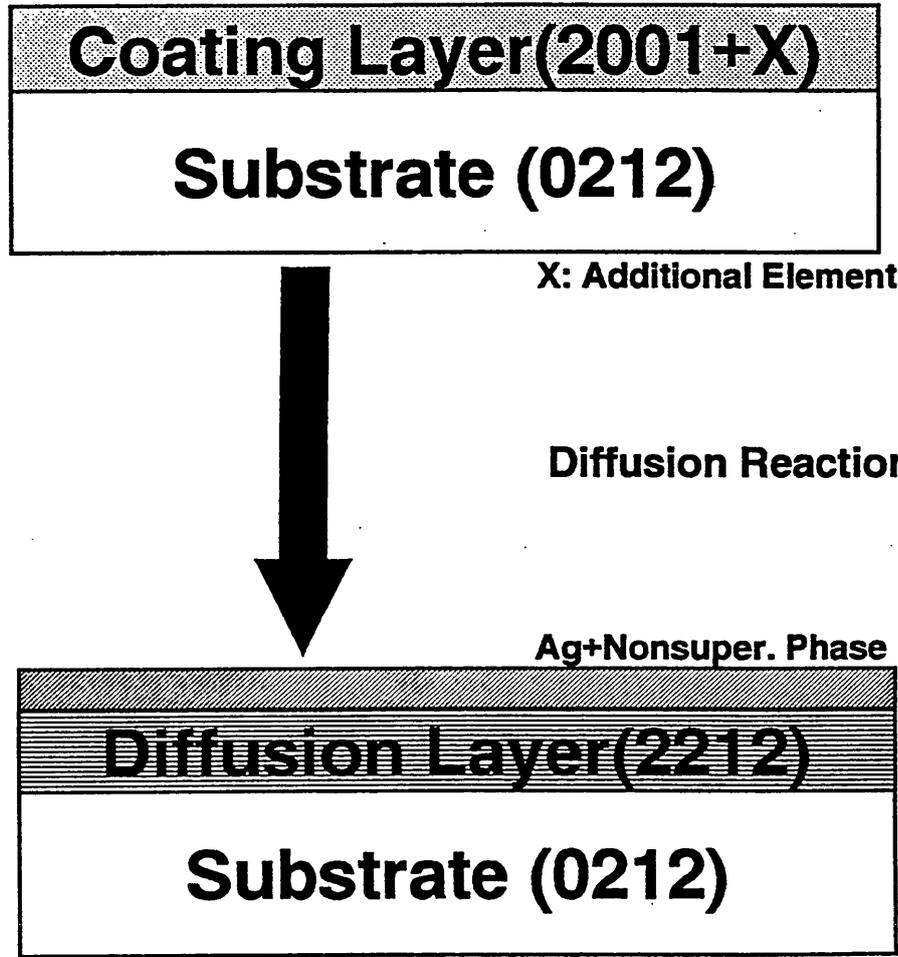


Fig.2-1 拡散法の原理 (平板拡散)

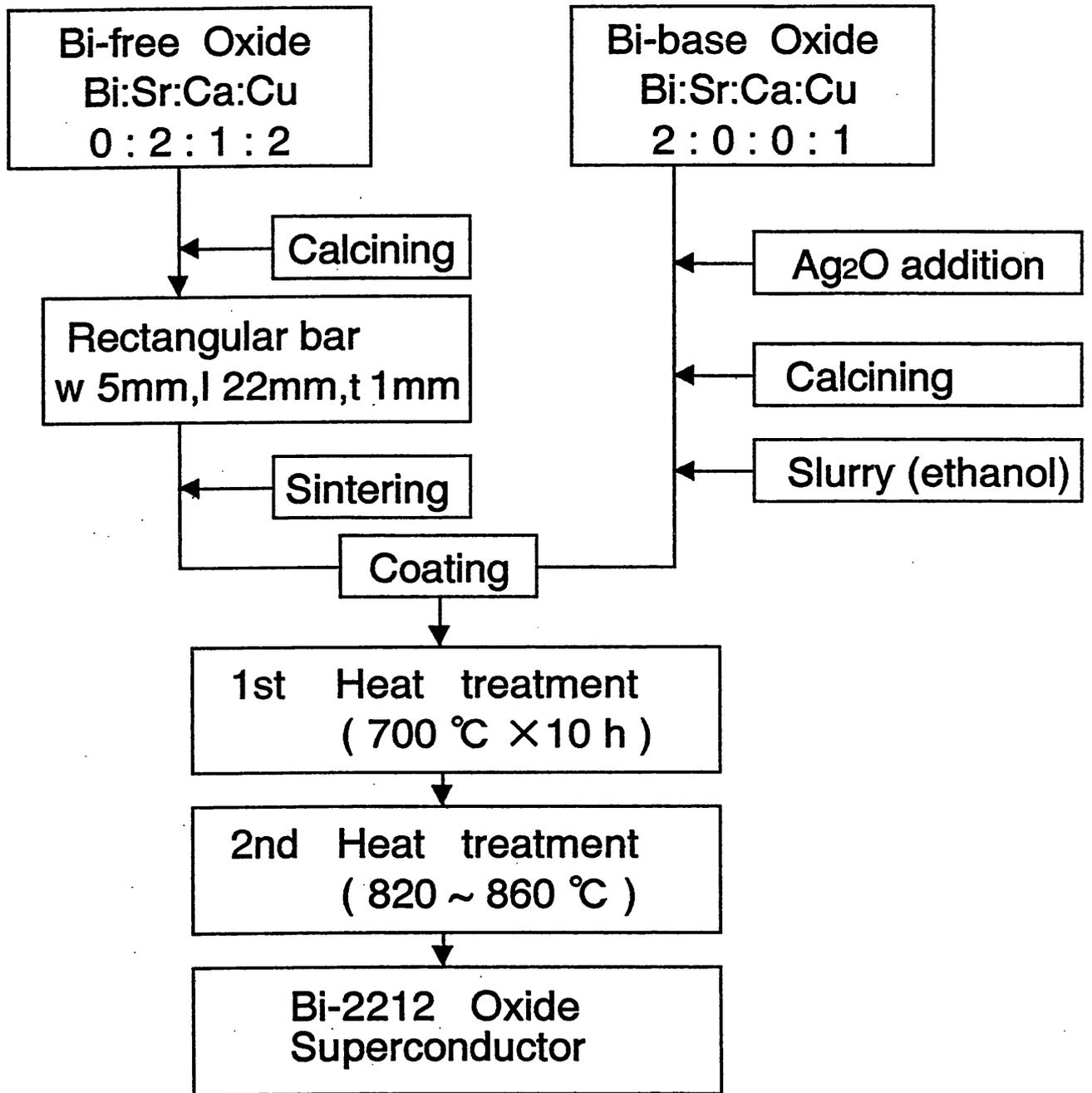


Fig.2-2 試料作製フローチャート (平板拡散)

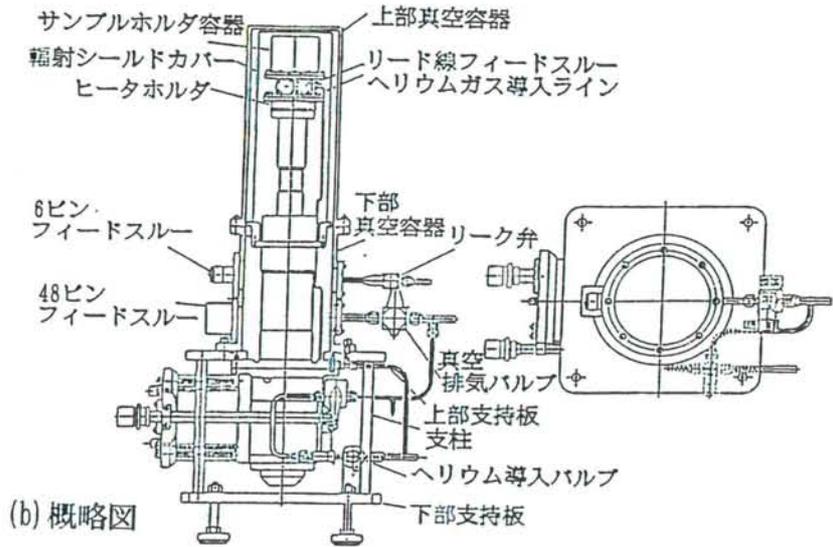
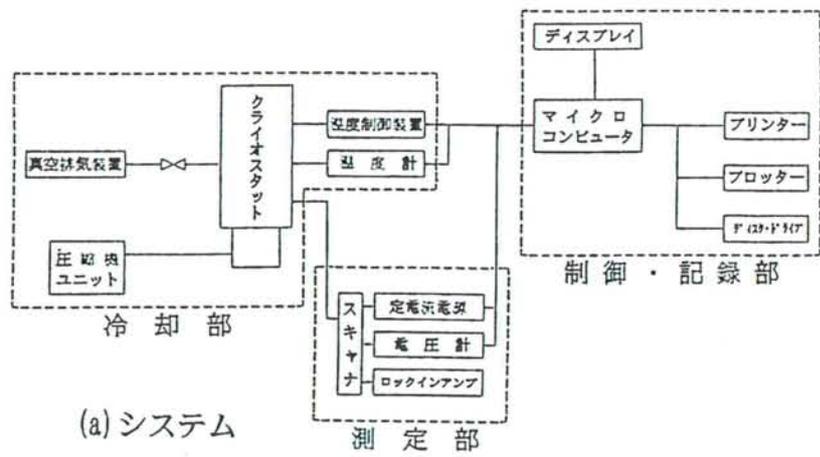


Fig.2-3 臨界温度( $T_c$ )測定装置の概略図



Fig.2-4 臨界温度( $T_c$ )測定装置の外観写真

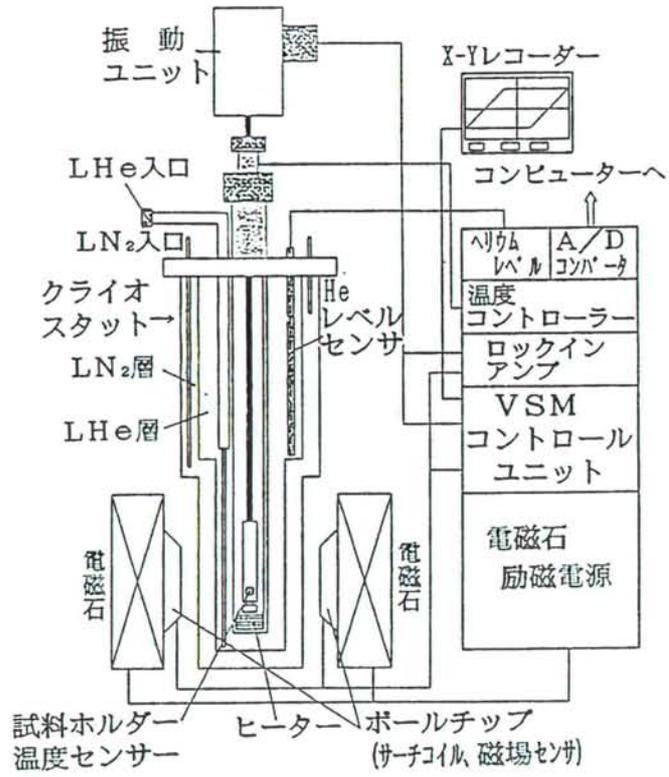


Fig.2-5 試料振動型磁力計 (VSM) の概略図

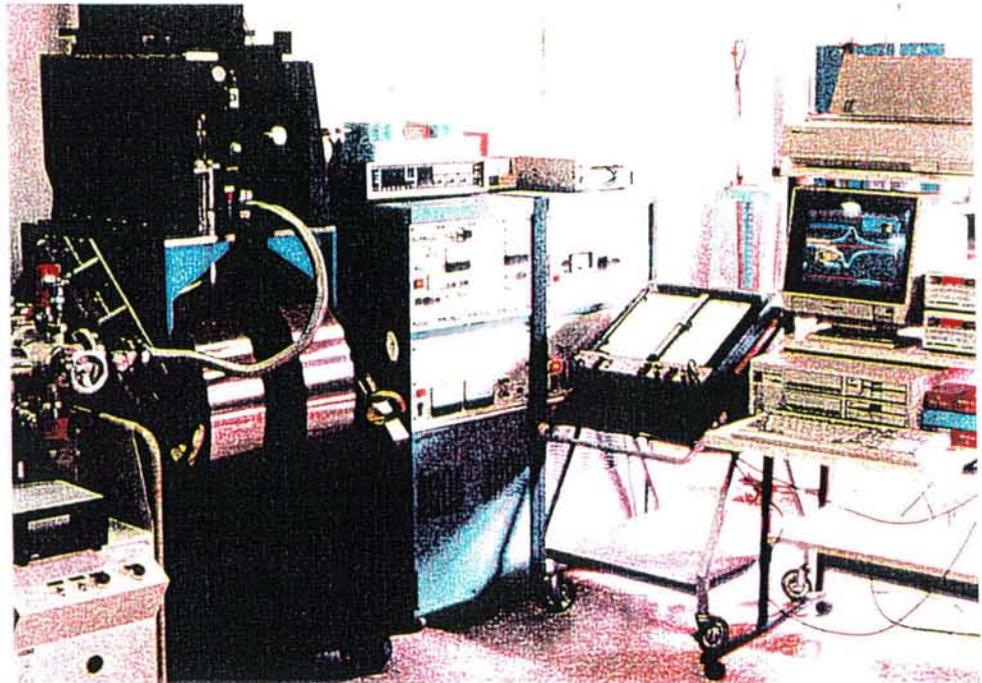


Fig.2-6 試料振動型磁力計 (VSM) の外観写真

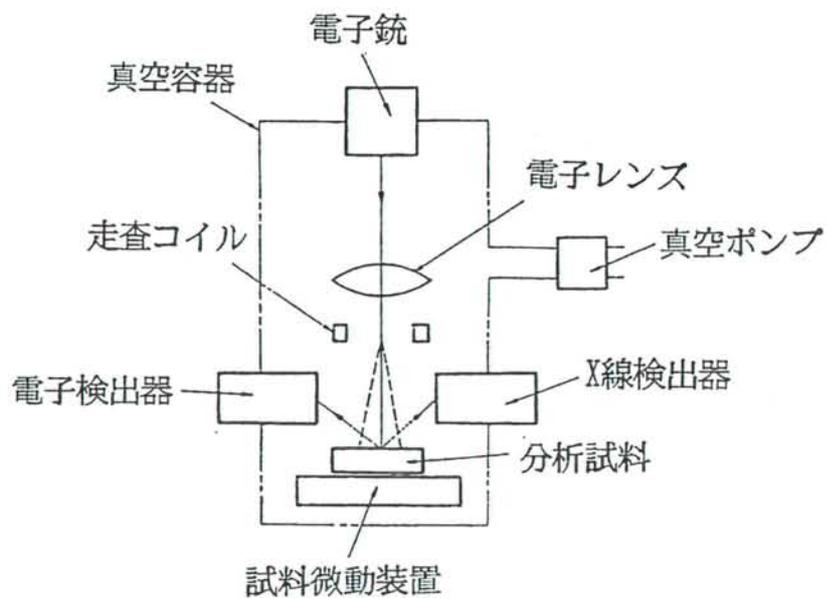


Fig.2-7 電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA)の概略図



Fig.2-8 電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA)の外観写真

850 °C × 80h

2001 / 0212

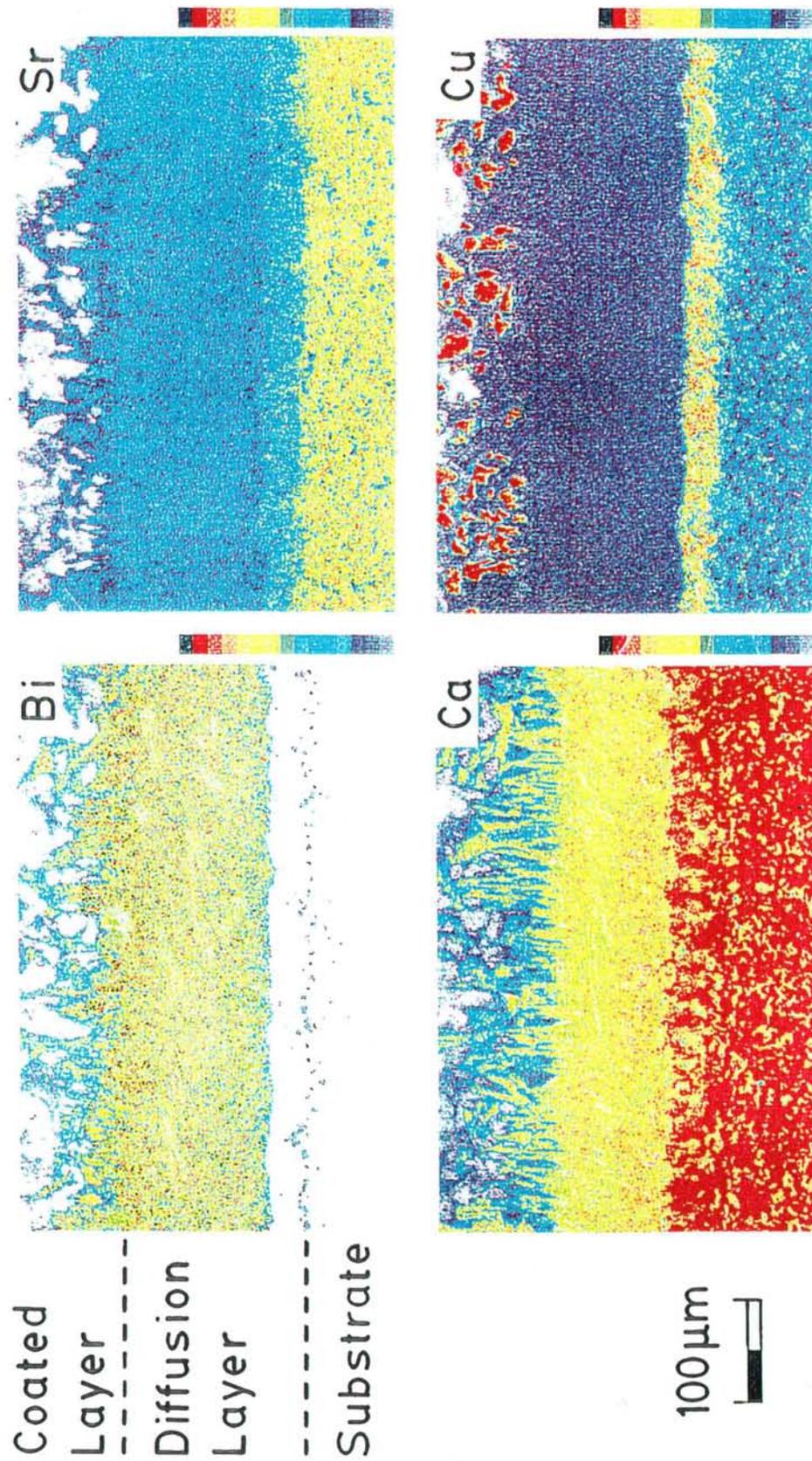


Fig.2-9 850°C-80h の熱処理を行った拡散断面のEPMA による元素分布状況

2001/0212 850°C × 80hr

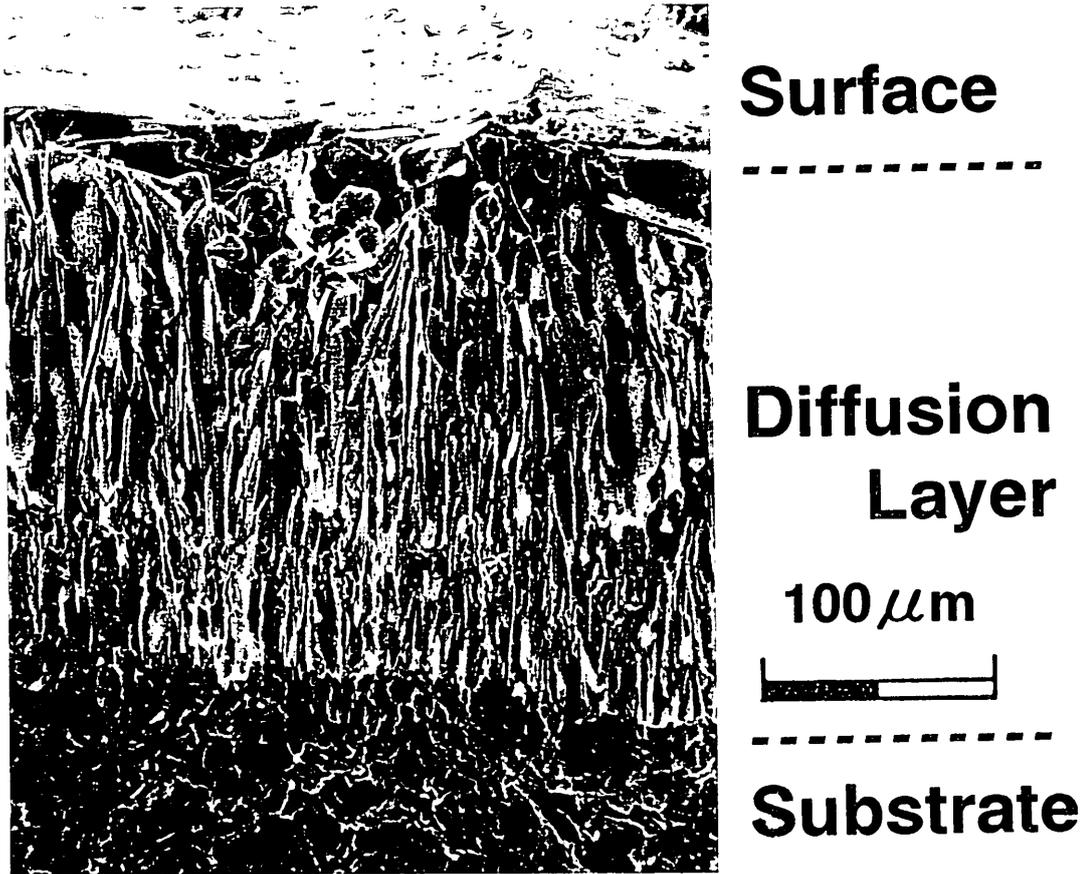


Fig.2-10 850°C-80h の熱処理を行った拡散相断面の破断面のSEM組織

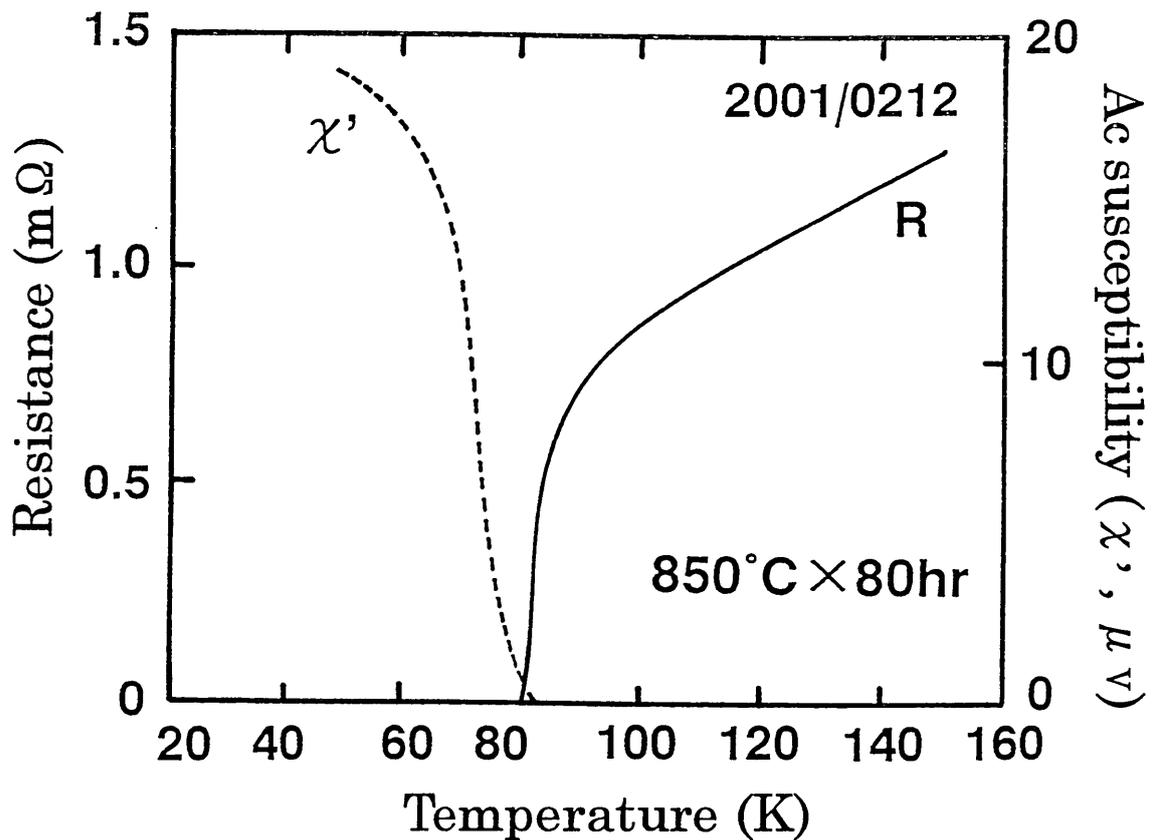


Fig.2-11 850°C-80h の熱処理を行った拡散相の電気抵抗 (R) と交流帯磁率 ( $\chi'$ ) の温度依存性の変化

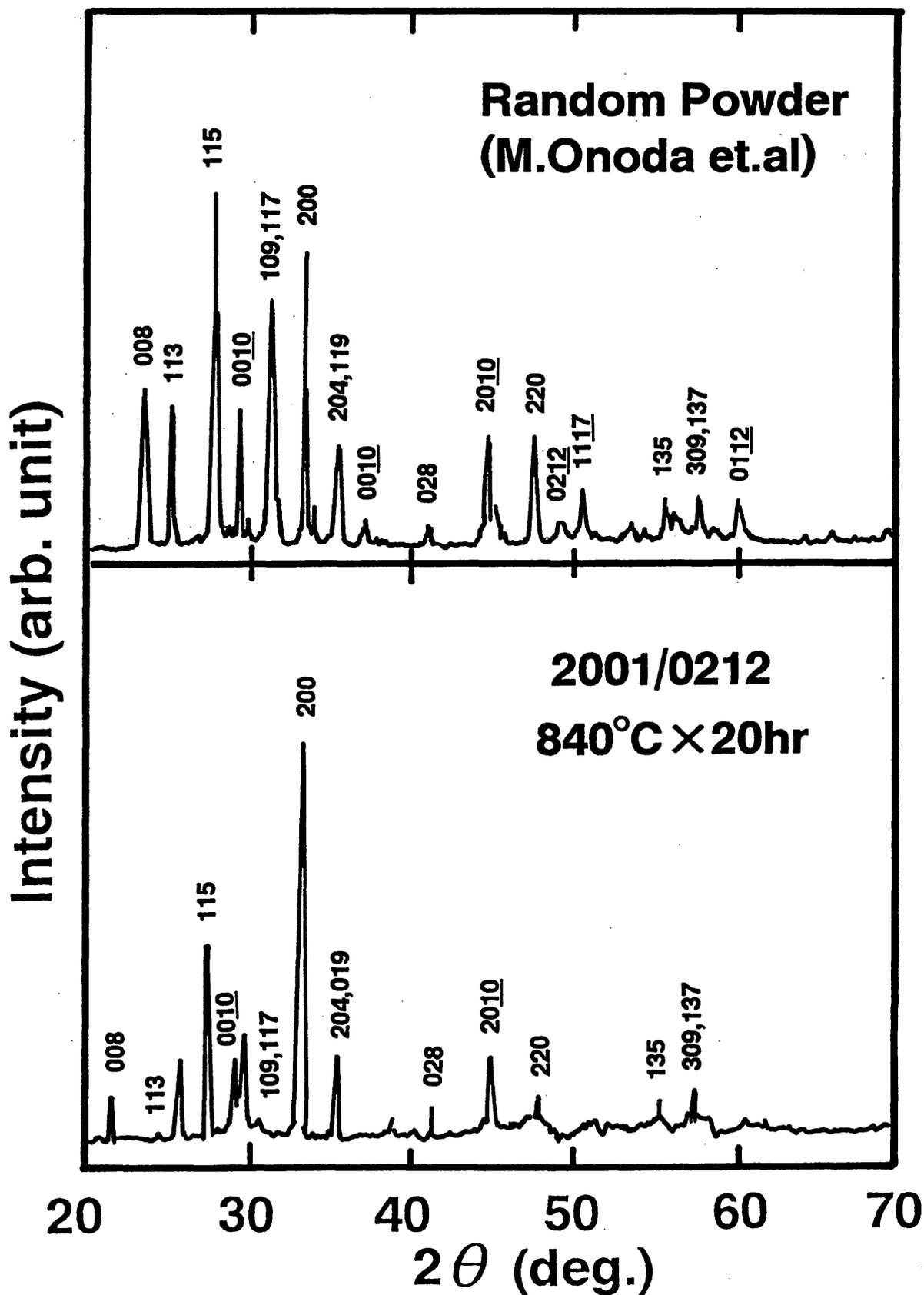


Fig.2-12 Bi-2212 相粉末と 2001/0212 拡散試料の拡散相内部における X 線回折図形

2001+30wt%Ag/0212

830°C×20h

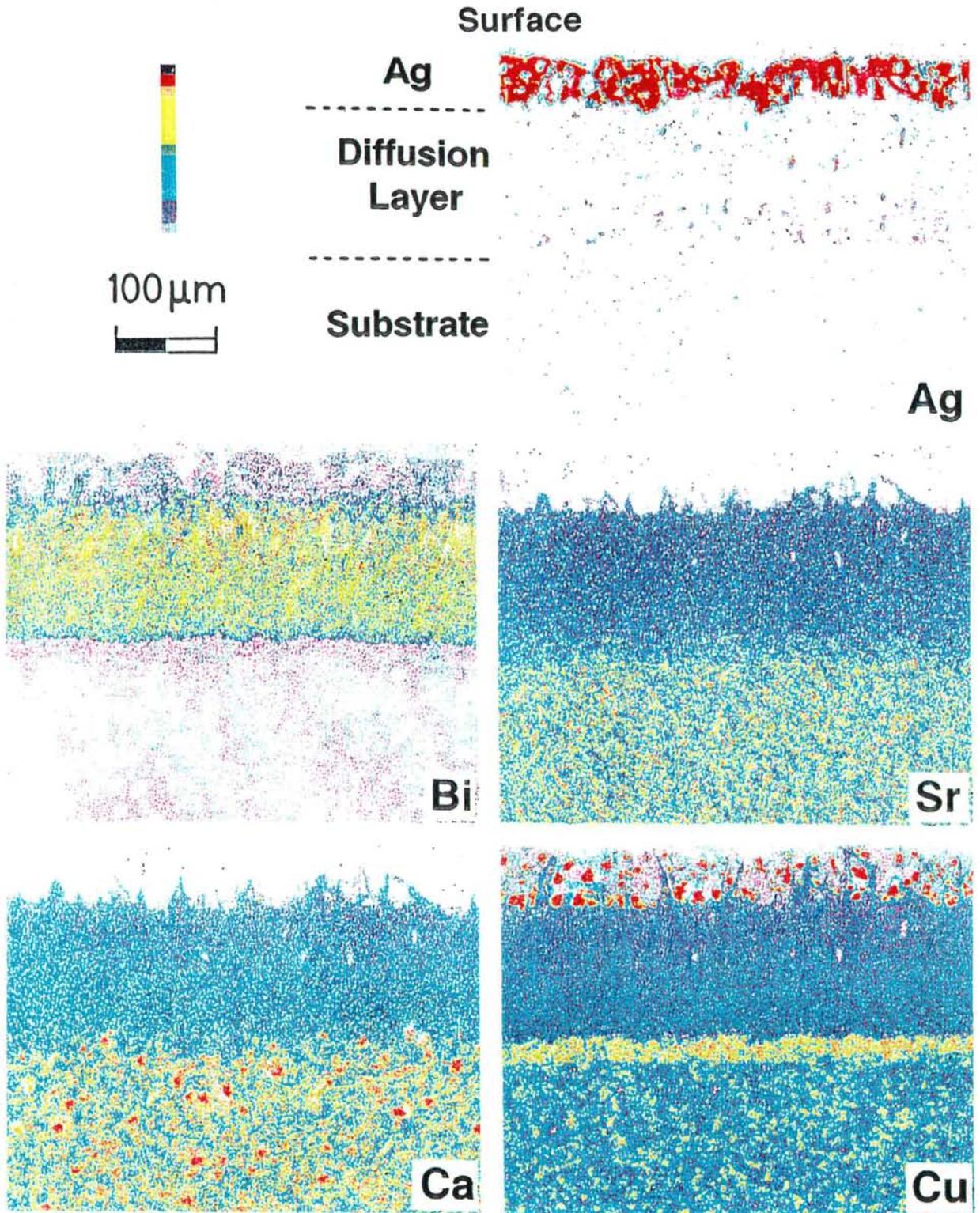


Fig.2-13 30wt%のAg<sub>2</sub>Oを添加した試料の拡散相断面のEPMAによる元素分布状況

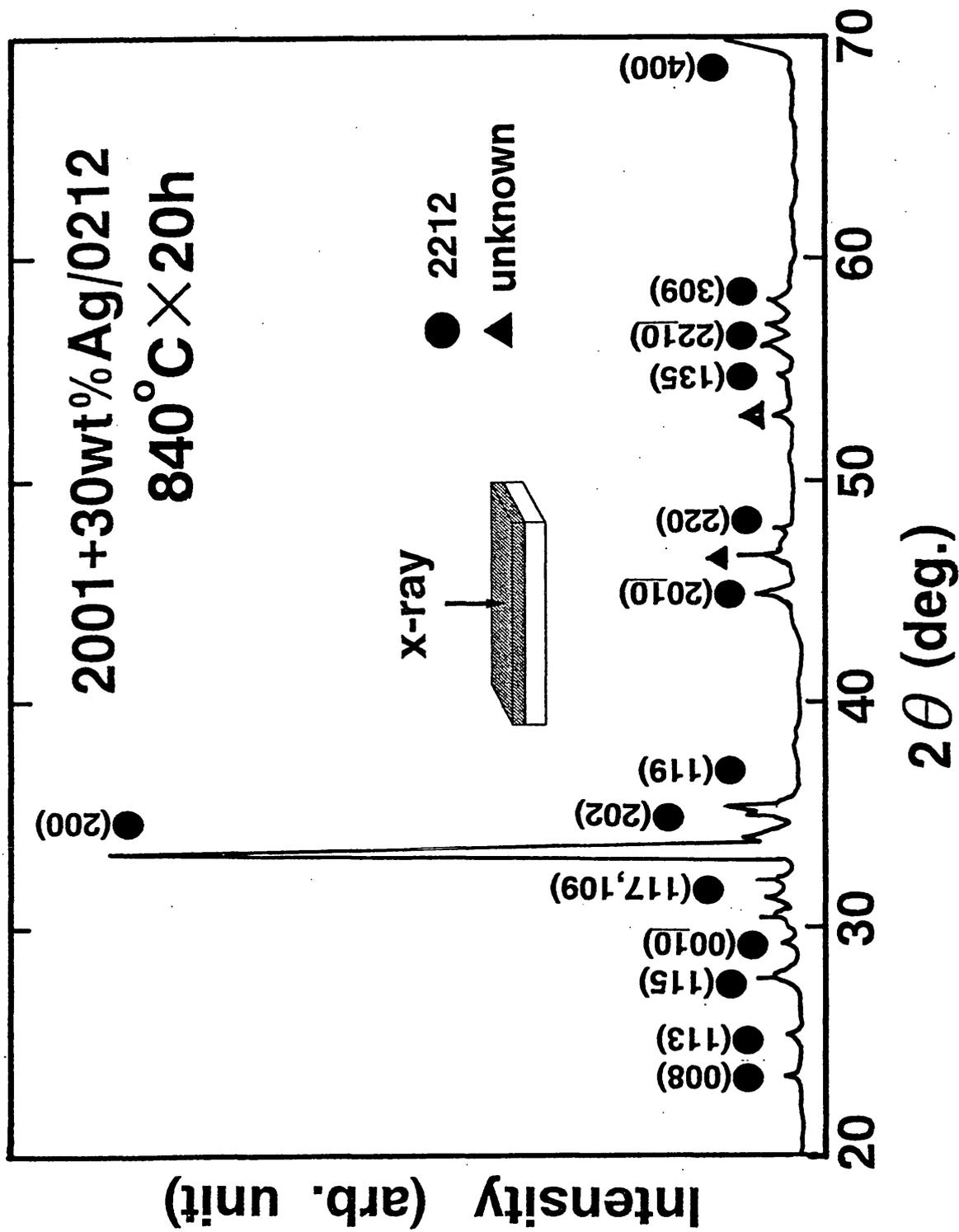


Fig.2-14 30wt%Ag<sub>2</sub>O を添加した試料の拡散相内部のXRD 図形

Intensity (arb. unit)

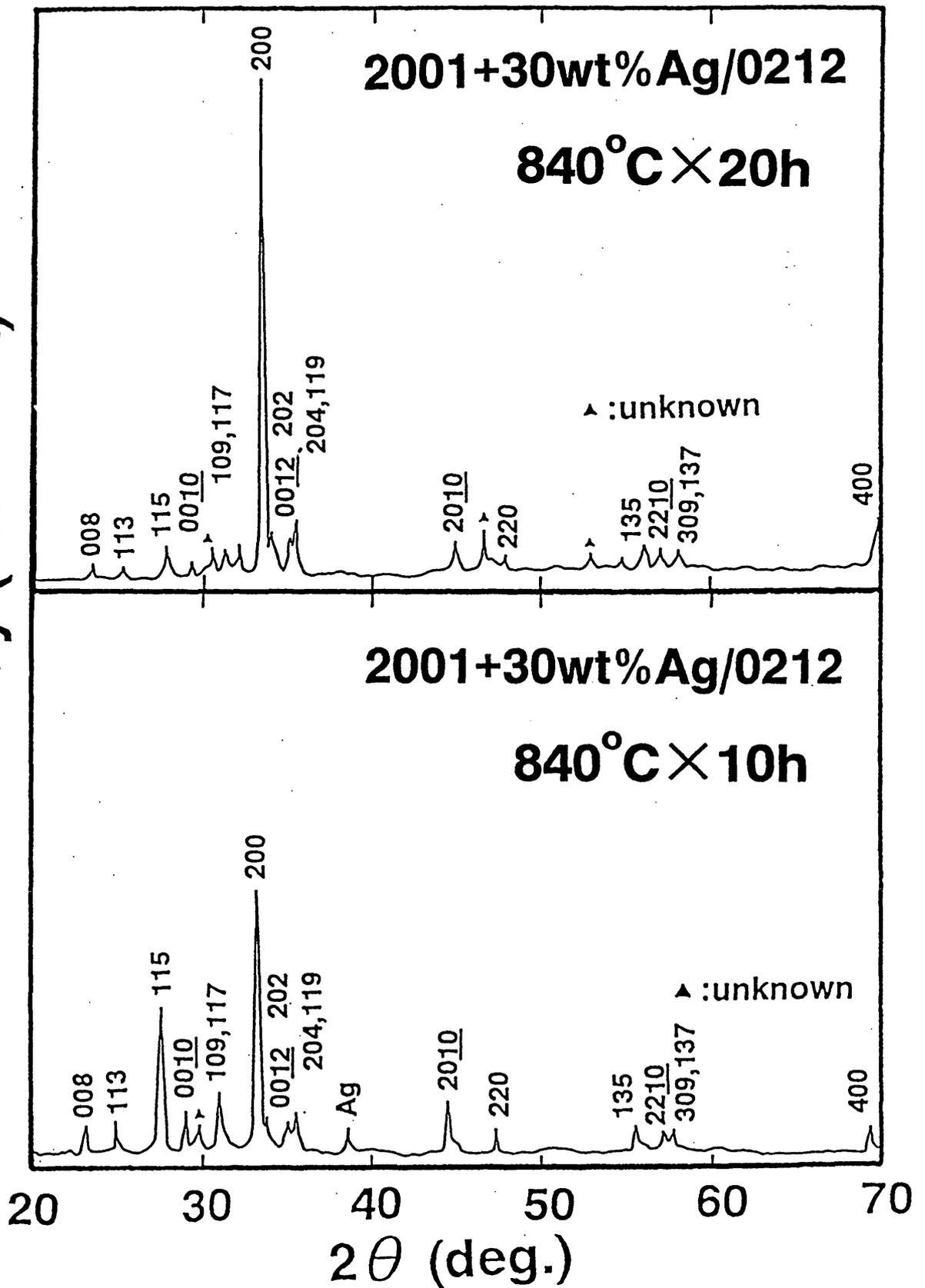


Fig.2-15 30wt%Ag<sub>2</sub>O 添加した試料の熱処理時間変化による拡散相内部の XRD 図形

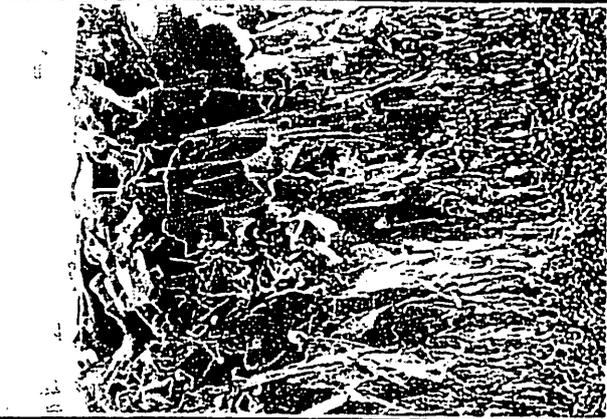
Surface			
Diffusion layer			
Substrate			
Reaction time	5 h	10 h	20 h
	50 μm	50 μm	50 μm

Fig.2-16 30wt%Ag<sub>2</sub>O 添加した試料の熱処理時間変化による拡散相内部の SEM 像

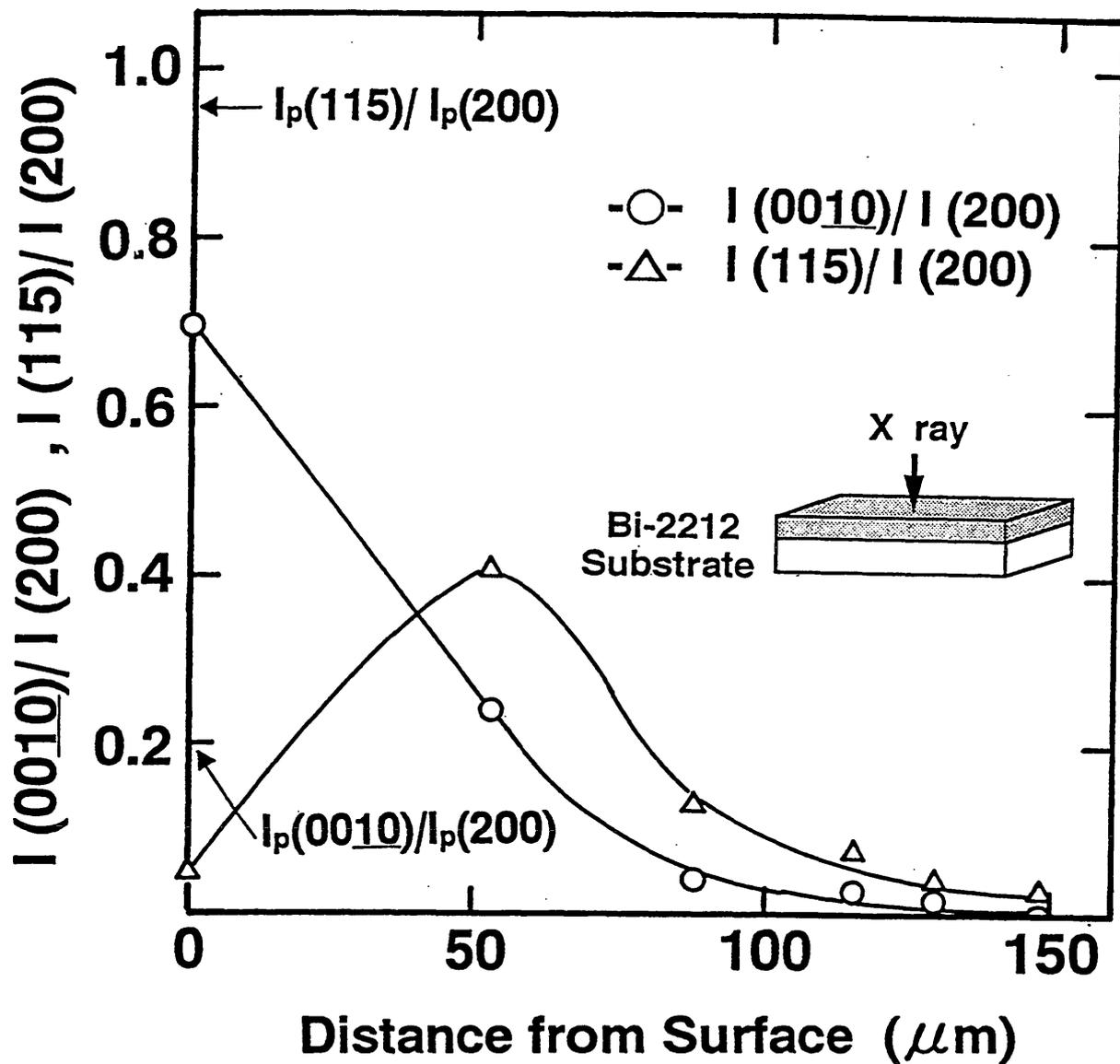


Fig.2-17 拡散相表面からの距離による拡散相内部における XRD 図形のピーク比の変化

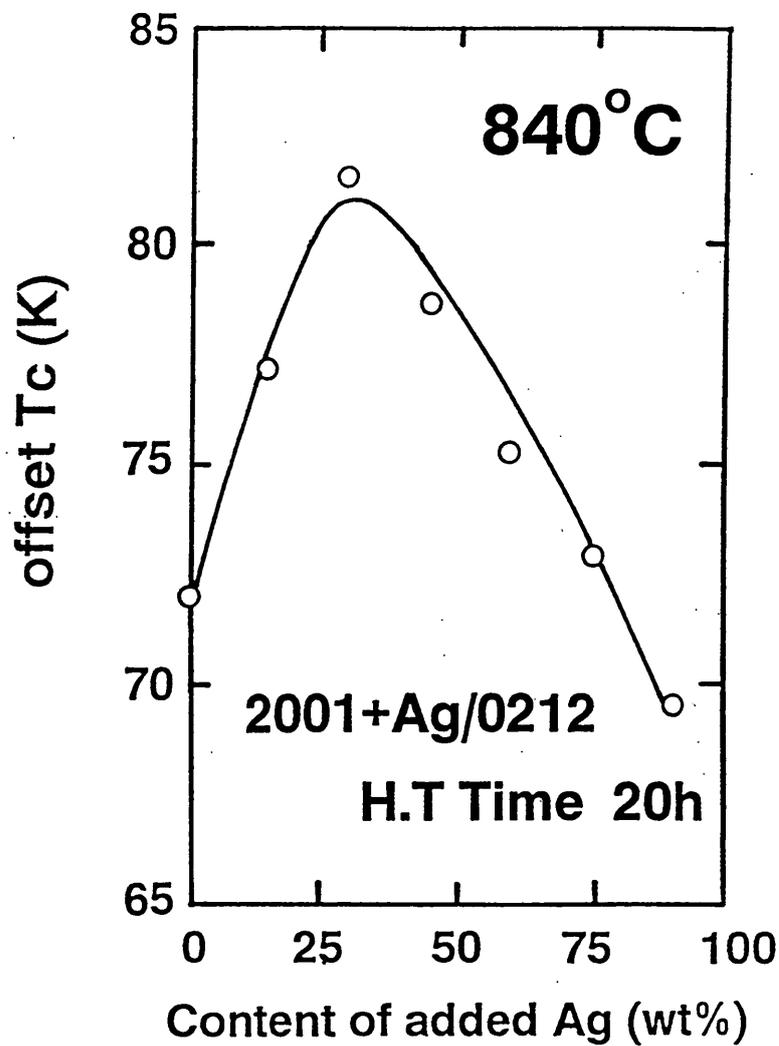


Fig.2-18 Ag<sub>2</sub>Oの添加量と offset T<sub>c</sub>の関係

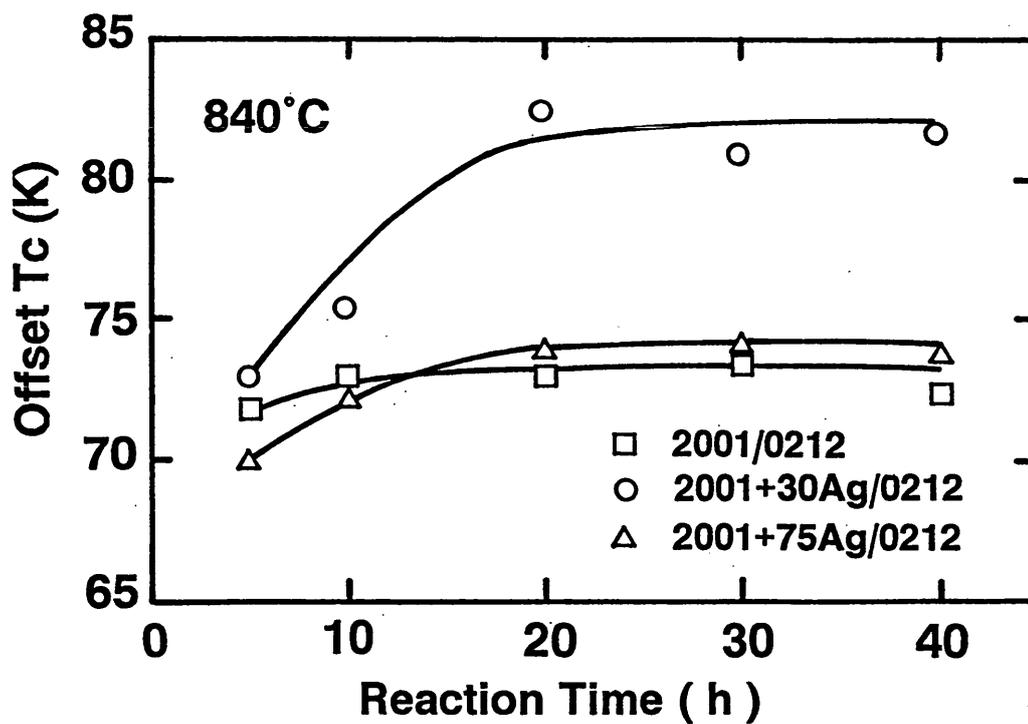


Fig.2-19 無添加、Ag添加試料における offset T<sub>c</sub>の熱処理時間依存性

# 2001+30wt%Ag/0212

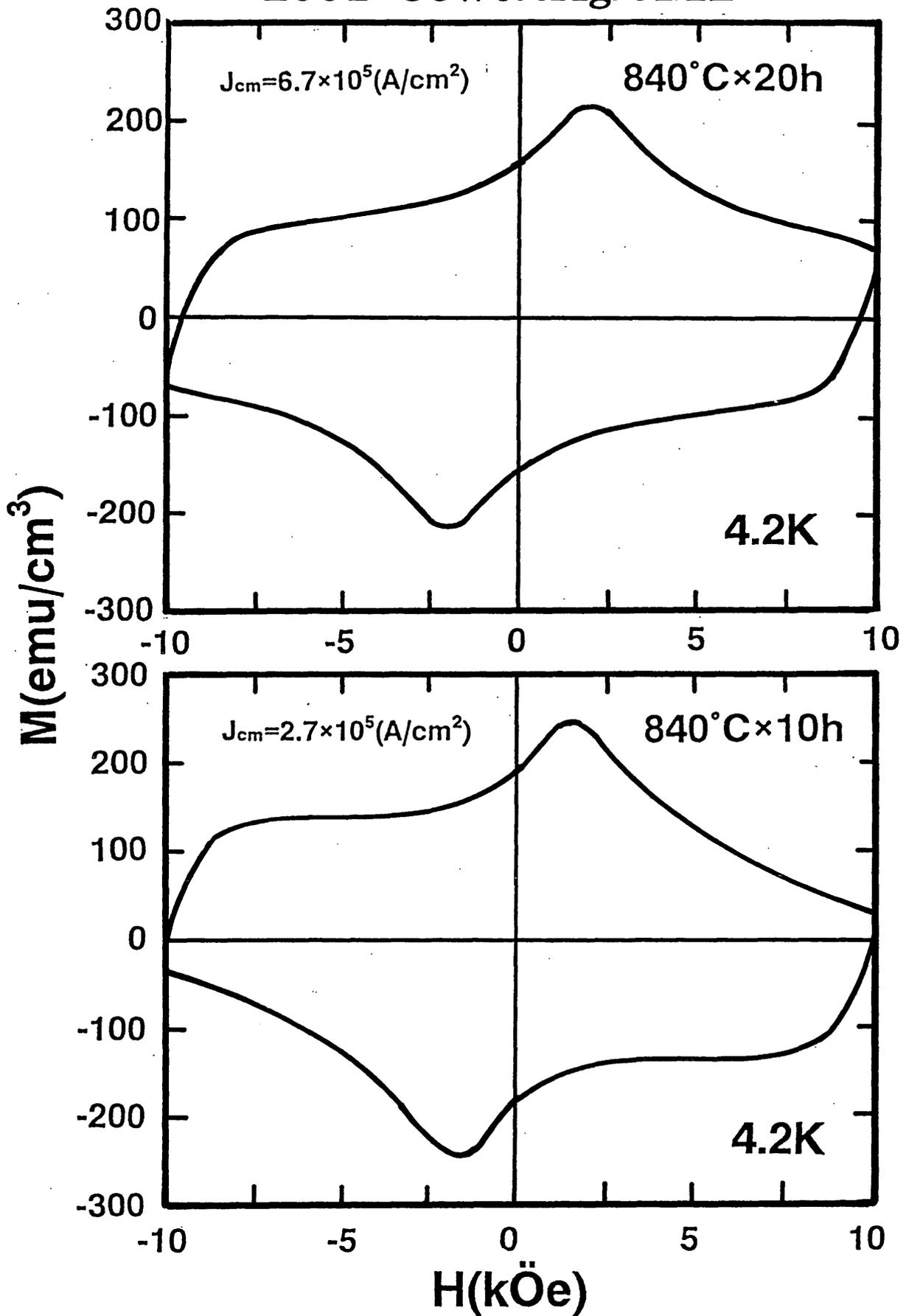


Fig.2-20 30wt%Ag 添加の磁化履歴曲線

\*\*\*\*\*

## 第 3 章

# 酸化物高温超伝導体の実用化に向けての 新プロセスの応用

〔平板拡散から円柱拡散へ〕

\*\*\*\*\*

## 第3章 酸化物高温超伝導体の実用化に向けて新プロセスの応用

### [平板拡散から円柱拡散へ]

#### [3-1] 緒言

第2章において金属(化合物)系超伝導体の線材化に成功を収めた拡散法をBi系酸化物高温超伝導体への適用に成功したことを示したが、拡散法で得られたYBCO系で磁気シルードが作製されているので<sup>1)</sup>、今回、拡散法で得られたBi系酸化物高温超伝導体をより具体的な製品化へのアプローチとして、電流リードへの応用に着目した。実際、酸化物系超伝導体を電流リードへの応用は早期から考えられ、数多くの研究が試みられている。従来の固相焼結法であると酸化物高温超伝導体特有のポーラスな組織になってしまい、実用に足りる特性が得られなかった。しかし、住友重機械工業株式会社のYamada(現東海大学教授)らのグループによってBi-2223粉末を純水を圧力媒体とする冷間等方静水圧加工(Cooling-Isostatic-Press : CIP)を用いて円筒状に加工した後、焼結することで非常に組織が緻密なBi-2223相の焼結体を得られ、その結果として実用化に足りる臨界電流特性の優れたBi-2223超伝導電流リードの作製に成功したという報告があった<sup>2)</sup>。成功を収めた要因として一番に挙げられるのはBi-2223結晶粒がCIP成形によって結晶粒間が密接な距離になり、非常に緻密な組織が得られた為である。また、その緻密な組織は弱磁界中での臨界電流の急激な低下をも妨げる効果があり、結果として超伝導電流のパスが良くなり、結晶粒界の弱結合(weak link)も解消されたとしている。その後、このBi-2223バルク電流リードは、高価な液体ヘリウムを冷媒として不要なGM冷凍機(Gifford-McMahon refrigerator)で冷却するヘリウムフリー超伝導マグネットの電流供給部分に使用されることで実用化が成された<sup>3), 4)</sup>。Fig.3-1にヘリウムフリー超伝導マグネットと酸化物超伝導電流リードの外観写真を示す。このように、従来のプロセスに工夫を加えることで、実用化されたことは興味深い。

そこで、第2章において拡散法で生成したBi系酸化物超伝導体の組織は非常に緻密であることから、CIP成形されたBi-2223相のように電流リード等の導体への応用が十分に考えられる。第2章の結果を踏まえて、導体応用を念頭に、高融点成分の基材を平板状から円柱状に変化させた場合の組織や臨界電流特性への影響について研究した。

## 【3-2】 実験方法

出発原料粉としては、純度 99.9%の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$  (いずれも同和鉱業株式会社製) を使用した。高融点基材は  $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$  の原子比で 0:2:1:2 となるように先ほどの原料粉を秤量し、メノー乳鉢の自動混練機で 1 時間十分に混練した後、電気炉にて  $900^\circ\text{C}$ -6h の仮焼して、粉碎・混練後  $1000^\circ\text{C}$ -12h の再仮焼して Bi-free である  $\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_5$  (以後 0212) 粉末を得た。得られた粉末を外径 6mm、内径 4mm のシリコンチューブに充填し、シリコンチューブの両端をアルミのキャップで栓をした後、冷間等方静水圧加圧装置 (CIP 装置) にて 2000 気圧の圧力をかけて、直径 3mm、長さ 100mm の円柱状の 0212 基材に成型した。なお、CIP 装置の主な仕様と外観写真を Fig.3-2 に示す。成型後、電気炉にて  $1000^\circ\text{C}$ -18h の熱処理をして高融点円柱基材を得た。最終的に得られた円柱状基材の外観写真を Fig.3-3 に示す。また、拡散法のもう一对である低融点成分粉末は、 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$  の原子比で 2:0:0:1 となるように、先ほどの原料粉を秤量し、メノー乳鉢の自動混練機で 1 時間混練し、その後、不純物を除去する目的で、電気炉にて  $650^\circ\text{C}$ -8h の仮焼を行って Bi-base である  $\text{Bi}_2\text{Cu}_1\text{O}_4$  (以後 2001) 粉末を得た。また、得られた 2001 粉末に Ag を添加する目的で、純度 99.9%の  $\text{Ag}_2\text{O}$  (同和鉱業株式会社製) を 30wt%添加した。添加は低融点粉末の仮焼前に行い、30wt%添加の根拠は第 2 章の結果で最適なドーパ量であると判断される為である。得られた低融点成分粉末をエチルアルコールで懸濁したスラリーを高融点成分の円柱状基材の表面全周渡り、塗布して、十分乾燥させた後、一次熱処理 (高融点成分と低融点成分両者の密着性を良くする目的の熱処理)、二次熱処理 (超伝導相を生成する目的の熱処理) を行って試料を作製した。一次熱処理は  $700^\circ\text{C}$ -10h、二次熱処理は  $820\sim 860^\circ\text{C}$  で種々の熱処理時間で行った。以上、円柱拡散における原理図を Fig.3-4 に、試料作製フローチャートを Fig.3-5 に示す。

得られた試料の超伝導特性評価は、直流四端子法による臨界温度 ( $T_c$ )、同方法による無磁界または磁界下での臨界電流 ( $I_c$ )、特に磁界下での臨界電流測定は古河電工製の 13T 超伝導マグネットにて 4.2K、0T から 8T の磁界で行った。13T 超伝導マグネットの外観写真を Fig.3-6 に示す。同様に温度 (T) - 磁界 (B) - 臨界電流 ( $I_c$ ) の相関性の測定はヘリウムフリー超伝導マグネットに温度可変装置を挿入することで行った。装置の外観写真を Fig.3-7~Fig.3-8、その概略図を Fig.3-9 に示す。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) により組織を観察し、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) により拡散相の断面の組成分布を調査し、さらにマイクロビーム微小領域 X 線回折装置を用いて、X 線回折法 (XRD) により生成相の同定を行った。なお、EPMA については Fig.2-7 と Fig.2-8 を参照されたい。

さらに、導体応用を考えると、作製した試料の超伝導特性の他に物理的な特性も考

慮しなければならない。そこで、熱伝導率や熱伝導度等を含めた材料としての熱的測定と同時に金属導体と本試料の接触抵抗等の電気的測定し、電気的、熱的な特性も評価した。熱伝導率や熱伝導度等の熱的測定は岩手大学の能登教授の研究グループに依頼して、定常熱流法を用いて測定した。また、金属導体と本試料の接触抵抗は直流三端子法を用いて測定した。

### 【3-3】 実験結果と考察

Fig.3-10 に 850°C-20h の拡散生成後における円柱試料の全体 EPMA 写真を示す。図中の赤い領域が生成した拡散相である。この図から円柱基材の円周方向全体に均一に拡散相が生成していることが分かる。また、低融点成分に添加した Ag も拡散相の表面に円周方向に渡ってほぼ全域に均一に析出している様子が分かる。基材を変形させても十分に平板拡散試料と同様な拡散が行われることが分かった。Fig.3-11 に拡散相断面の代表的な部分を各元素別に線分析した結果と Bi 原子の分布を示す。線分析の結果、拡散相中に含まれる元素は Bi、Sr、Ca、Cu であり、拡散相中の元素の組成比から生成相は Bi-2212 相であることも確認された。そして、拡散相表面には平板拡散と同様に、添加した Ag と余分になった Cu も確認され、さらに基材と拡散相の界面付近に Ca と Cu の析出が確認できた。Fig.3-12 に熱処理後の拡散相断面 SEM 写真を示す。上面、側面、下面いずれも板状の結晶が緻密に成長しており、その成長方向は基材の曲率の法線方向に向いている傾向が分かる。さらに、上面、側面、下面いずれの場所においても組織の違いがないというように重力方向等に全く関係ない組織を持っていることが興味深かった。さらに、拡散相の詳しい元素分布を EPMA で調べることにする。Fig.3-13 に 850°C-10h の熱処理をした円柱拡散試料の拡散相断面の代表的な元素分布状況を示す。平板拡散と同様に得られた拡散相の厚さは約 150 μm であり、Bi、Sr、Ag は均一に拡散していた。しかし、先程の線分析の結果を裏付けするように Ca と Cu は違う挙動を示した。2001/0212 で Bi-2212 相を生成すると平板拡散と同様に Cu が 1 原子分、余分になっている。余分な Cu は拡散相の表面には押し出されずに、拡散相の内部で Ca と結合し、柱状晶的に発達していた。このように、平板拡散と円柱拡散とでは少し違う組織を呈していた。この違いが生じるのは高融点成分の形状の変化によるものではなく、後ほど述べるが、円柱拡散試料の最適熱処理温度が平板拡散試料よりも約 20°C 程高いことに起因していると思われる。さらに、Fig.3-14 に 850°C-5h の熱処理をした円柱拡散試料、Fig.3-15 に 850°C-40h の熱処理をした円柱拡散試料における拡散相断面の元素分布状況をそれぞれ示す。前者と後者とでは全然違う組織であり、5 時間熱処理では十分に拡散相は生成しておらず、熱処理時間の延長の必要性であることが分かった。ま

た、40 時間熱処理で拡散相の厚さが若干増していたが、熱処理時間の延長による元素分布の違いは見られなかった。Fig.3-16 に微小領域 X 線回折装置による円柱拡散試料の表面の X 線回折図 (XRD)を示す。(00l)といったピークがシャープに得られ、c 軸配向を示し、添加した Ag のピークも見られた。Fig.3-17 に微小領域 X 線回折装置による円柱拡散試料の断面の X 線回折図 (XRD)を示す。拡散相表面が c 軸配向であれば、面の向きを考慮すると断面は a 軸配向を示すと思われる。そこで、断面を同様に X 線回折した結果、回折図でも a 軸配向もしくは a 軸配向に近いピークが見られた。また、EPMA 分析の結果において Cu もしくは Ca-Cu の化合物が多々見られたが、それらを示すピークも検出でき、基材付近における不純物相の生成が確認できた。このように、平板拡散と円柱拡散とでは若干ではあるが、組織的に違いを呈していた。

次に円柱拡散試料における超伝導特性について述べる。Fig.3-18 に熱処理時間を 10 時間としての熱処理温度と臨界温度 ( $T_c$ ) の関係を示す。なお、図中のバーは onset  $T_c$ 、offset  $T_c$  を示し、臨界温度は両者の中間を採用した。最大の臨界温度が得られる温度は  $850^{\circ}\text{C}$  であり、約 74K であった。Fig.3-19 に最適熱処理温度  $850^{\circ}\text{C}$  での熱処理時間と臨界温度の関係である。こちらも同様に図中のバーは onset  $T_c$ 、offset  $T_c$  を示し、臨界温度は両者の中間を採用した。5 時間熱処理であると、他の熱処理時間に比べ  $T_c$  は非常に低かった。これは前述した EPMA の結果に呼応しており、十分に拡散相が生成していない為と考えられる。しかし、10 時間処理以降の熱処理を行うと、拡散相が熱処理時間の延長によって十分に生成されて、それに伴って  $T_c$  は向上していた。さらに、20 時間以上の熱処理時間では  $T_c$  の顕著な向上は見られず、飽和する傾向にあった。このように、 $T_c$  と拡散相の生成の間は密接な関係があると考えられる。さらに、Fig.3-20 に熱処理時間別における電気抵抗曲線と交流帯磁率曲線を示す。5 時間処理の電気抵抗曲線と帯磁率曲線の遷移がブロードとなり、生成している相が不十分であることを示していた。しかし、10 時間処理以降、時間延長に伴って遷移がシャープとなり、熱処理時間の延長により、それが改善されたことを意味していた。これらの結果から拡散相の生成は熱処理温度と時間に敏感で、 $850^{\circ}\text{C}$ 、10~20 時間が最適ではないかと考えられる。一方、導体応用を考えると臨界電流特性が重要になるので、臨界電流特性について測定を行った。Fig.3-21 に 4.2K 中における熱処理温度と臨界電流の関係を示す。なお、本研究による無磁界、磁界中関係なく臨界電流測定は試料プローブや電源の容量の都合で 300A までとした。また、臨界電流 ( $I_c$ ) の 300A という値は、得られた拡散相の厚さから算出した断面積で臨界電流密度 ( $J_c$ ) に換算すると  $3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  という値に相当する。大気中の熱処理で  $840^{\circ}\text{C}$  と  $850^{\circ}\text{C}$  で 300A 以上の値が得られており、酸素中の熱処理では大気中に比べ、約  $10^{\circ}\text{C}$  ほど高い温度で 300A 以上の値が得られ、最適熱処理温度が高温側にシフトすることが分かった。これは、Bi-2212 の融点は  $100\% \text{ O}_2$  雰囲気によって上昇することが知られており、それに準じてシフトしたと考えられる。また、

臨界電流特性は熱処理温度にかなり依存しており、最適熱処理温度から外れた温度で熱処理すると、全く特性が出ない傾向にあった。これは前述の通り、拡散相の生成は熱処理温度と時間に敏感である為であると考えられる。Fig.3-22 に熱処理時間による臨界電流の磁界依存性を示す。5 時間処理であるとまだ拡散相の生成が十分でないために、磁界の大きさに依らず、全体的に臨界電流値は低かった。また、酸化物超伝導体特有の磁界の印可による臨界電流の低下が顕著に見られた。これは、拡散相の生成が不十分であることと結晶粒の弱結合によるものと考えられる。しかし、10 時間以降の熱処理においては、臨界電流が 300A 以上の値が 8T の高磁界まで低下が見られなかった。これは 10 時間以上の熱処理した試料において、特別 Bi-2212 拡散相の磁界特性が良くなっているのではなく、従来のように磁界と共に臨界電流の低下はあると思われ、元々各測定磁界での臨界電流が 300A 以上の値であるので磁界の印可による低下がグラフ上に現れなかっただけであると考えられる。さらに、臨界電流特性の測定温度依存性について測定した。Fig.3-23 に 840°C-10h で熱処理した試料の測定温度 (T)–磁界 (B)–臨界電流 ( $I_c$ ) の相関図、同様に Fig.3-24 に 850°C-10h で熱処理した試料の測定温度 (T)–磁界 (B)–臨界電流 ( $I_c$ ) の相関図を示す。840°C は最適熱処理温度より低温側に低い温度である。このために 850°C で熱処理した試料よりも全体的に臨界電流が低く、また、各測定温度において磁界と共に臨界電流の低下が顕著に見られた。これは前述の通り熱処理温度が低い為に、拡散相の生成が不十分であった為と考えられる。しかし、Fig.3-24 で示すように最適熱処理温度である 850°C で熱処理したものであると、840°C で熱処理したものより全体的に臨界電流の向上が見られ、さらに各測定温度での臨界電流の磁界特性が改善されていることが分かった。このように、臨界電流の磁界特性は熱処理温度に敏感でかなりの影響を及ぼしていると考えられる。電流リードとしての応用を考えると、一般的に 1T の特性が重要視されている。今回作製した円柱試料は 35K, 1T の条件下で臨界電流が 100A であった。以上のことから本研究の円柱拡散試料は比較的、従来のバルク試料に比べて臨界電流が高いので電流リード等への応用が十分に有望視できるのではないかと考えている。

しかし、電流リードへの応用は臨界電流特性だけでなく、もっと物理的な特性の検討が必要である。そこで、熱伝導率と接触抵抗について検討した。Fig.3-25 に拡散生成後の試料断面の光学顕微鏡写真を示す。写真に示されるように低融点成分に添加した  $Ag_2O$  は熱処理後には Ag と  $O_2$  に分離し、Ag 原子は金属 Ag となって試料表面に析出する。この析出した金属 Ag は電極の形成に非常に優位であると考えられる。そこで、各印可磁界における測定温度と接触抵抗の関係を Fig.3-26 に示す。低温から高温まで磁界を変化させても良好な  $10^8$  オーダーの抵抗値であった。このように、添加した  $Ag_2O$  は前述した様に拡散を促進する効果だけでなく金属導体と超伝導相との接触抵抗を減少させる効果もあり、拡散法における Ag 添加は非常に有効であると考えられる。Fig.3-

27 に 850°C で形成した電極の熱サイクルによる接触抵抗の変化を示す。300 回の熱サイクルを受けた後でも  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  オーダーの接触抵抗であった。これは Ag 電極内のボイドが熱サイクル時に生じる電極バルク間の応力を緩和した為であり、Bi-2212 と Ag との剥離等の問題がないと考えられる。

次に、電流リードとして一番重要な特性である熱伝導率について考えてみることにする。Fig.3-28 に高融点円柱基材の熱伝導率及びその積分値と温度の関係を示す。超伝導体は超伝導状態であれば、基本的に熱侵入はゼロであるので非超伝導物質である高融点基材の熱伝導率が今回の円柱拡散試料の熱伝導率に相当すると考えられる。また、一般的に熱侵入量や熱伝導率は次式によって計算可能である。

$$Q = S/L \cdot \int_{T_1}^{T_2} \lambda(t) dt \cdots (1)$$

ここで、 $Q$ :熱侵入量、 $T_1, T_2$ :バルクの低温端と高温端の温度 (K)、 $S$ :バルクの断面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $L$ :バルクの長さ (cm)、 $\lambda$ :熱伝導率 ( $\text{W/cm} \cdot \text{K}$ ) である。

0212 高融点基材の熱伝導率は定常熱流法による測定によれば、30K で約  $40 \text{mW/cm} \cdot \text{K}$  である。測定結果と上式を用いて計算された 4K-40K 間の熱伝導率の積分値は  $1.1 \text{W/cm}$  となり、直径 3mm、長さ 100mm というスペックを持つ本導体の 4K-40K 間の熱侵入量は、およそ  $8 \text{mW}$  と計算される。これを電流リードとして使用する場合、次のような具体例が挙げられる。使用温度範囲を低温端 4K、高温端 40K とし、0.5T の漏れ磁界下で 300A の通電電流とすると、直径 9mm、長さ 150mm の本導体一对の熱侵入量は、約  $100 \text{mW}$  である。最近の磁性蓄冷材を用いた冷凍機の 4K における冷却能力は、1W に達するので、本導体は冷凍機冷却型超伝導マグネットの電流リードとして、電氣的、熱的に十分な特性を備えており、従来使用されている電気銅や無酸素銅に比べ格段に良い特性が得られていることになる。(1)式を見ても分かるように熱侵入量は長さに反比例しており、また基材の成型方法が比較的簡便であるのでスパイラル状にする等といった基材長の延長による更なる熱力学的特性の向上が見込める。

このように、臨界電流特性、導体としての抵抗特に接触抵抗特性、さらに導体としての熱伝導特性等これらの特性を総合的に検討しても、近い将来に高磁界化され行くと思われる液体ヘリウム強制冷却型や冷凍機冷却型の超伝導マグネットにおける電流供給部分の導体としてかなりの期待が持てるバルクの作製に成功したと思われる。

### 【3-4】 小括

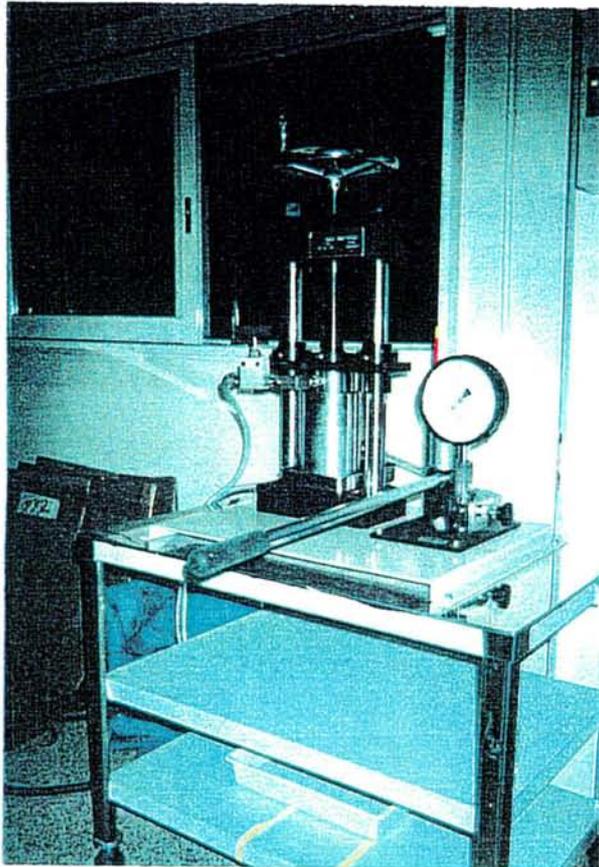
- 1、 高融点成分の基材を CIP 成形によって円柱状に成型し、基材の全周の渡り、ほぼ均質且つ均一な Bi-2212 相の拡散相を生成することができた。
- 2、 円柱拡散反応により得られた Bi-2212 相は顕著な c 軸配向を示し、平板拡散反応により得られるものとはマクロ組織に相違が見られた。
- 3、 4.2K、8T での臨界電流 ( $I_c$ ) が 300A 以上の値が得られ、拡散相の厚さから、臨界電流密度 ( $J_c$ ) に換算すると  $3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  以上の値となる。また、 $T_c$  や  $I_c$  の磁界特性等は熱処理温度や熱処理時間に顕著に依存しており、これらが拡散処理における重要なパラメーターとなっていた。
- 4、 添加した Ag は拡散を促進するだけでなく、導体としての接触抵抗を低減する効果が見られた。また、高融点円柱基材の熱伝導率は従来使用されている銅に比べて格段に良い特性が得られた。
- 5、 今回得られた円柱拡散試料は、試料の形状、作製プロセス、臨界電流とその磁界特性から電流リード等への応用が有望視できる。

### 【3-5】 Reference

- 1) K. Tachikawa, N. Sadakata, M. Sugimoto and O. Kohno :  
Jpn.J.Appl.Phys., 27 (1988) L1501
- 2) Y. Yamada, T. Yanagiya, T. Hasebe, K. Jikihara, M. Ishizuka, S. Yasuhara  
and M. Ishihara : IEEE Trans. Appl. Supercond., 3 (1993) 923
- 3) K. Watanabe, Y. Yamada, J. Sakuraba, F. Hata, C. K. Chong, T. Hasebe  
and M. Ishihara : Jpn.J.Appl.Phys., Vol.32 (1993) pp.L488
- 4) Y. Yamada, J. Sakuraba, T. Hasebe, F. Hata, C. K. Chong, M. Ishihara  
and K. Watanabe : Adv.Cryo.Eng., Vol.40 (1994) 281



Fig.3-1 ヘリウムフリー超伝導マグネットと酸化物超伝導電流リードの外観写真



最高 圧力	容器内寸法		昇圧方式	流体
	内径 (mm)	内長 (mm)		
2000	35	100	手動式	水

Fig.3-2 等方静水圧加圧装置の主な仕様と外観図

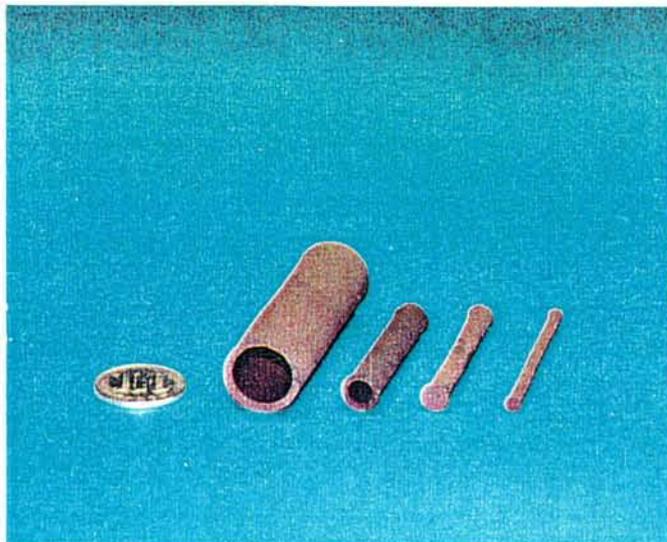
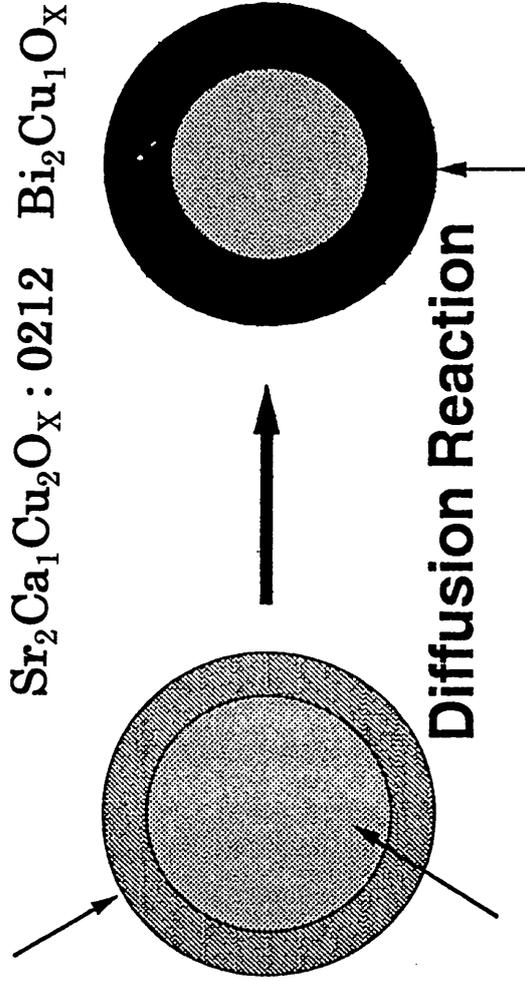


Fig.3-3 最終焼結後の円柱状基材の外観写真

**Coating Layer (2001+Ag)**



**Diffusion Reaction**

**Substrate (0212)**

**Diffusion Layer (Bi-2212)**

Fig.3-4 拡散法の原理図 (円柱拡散)

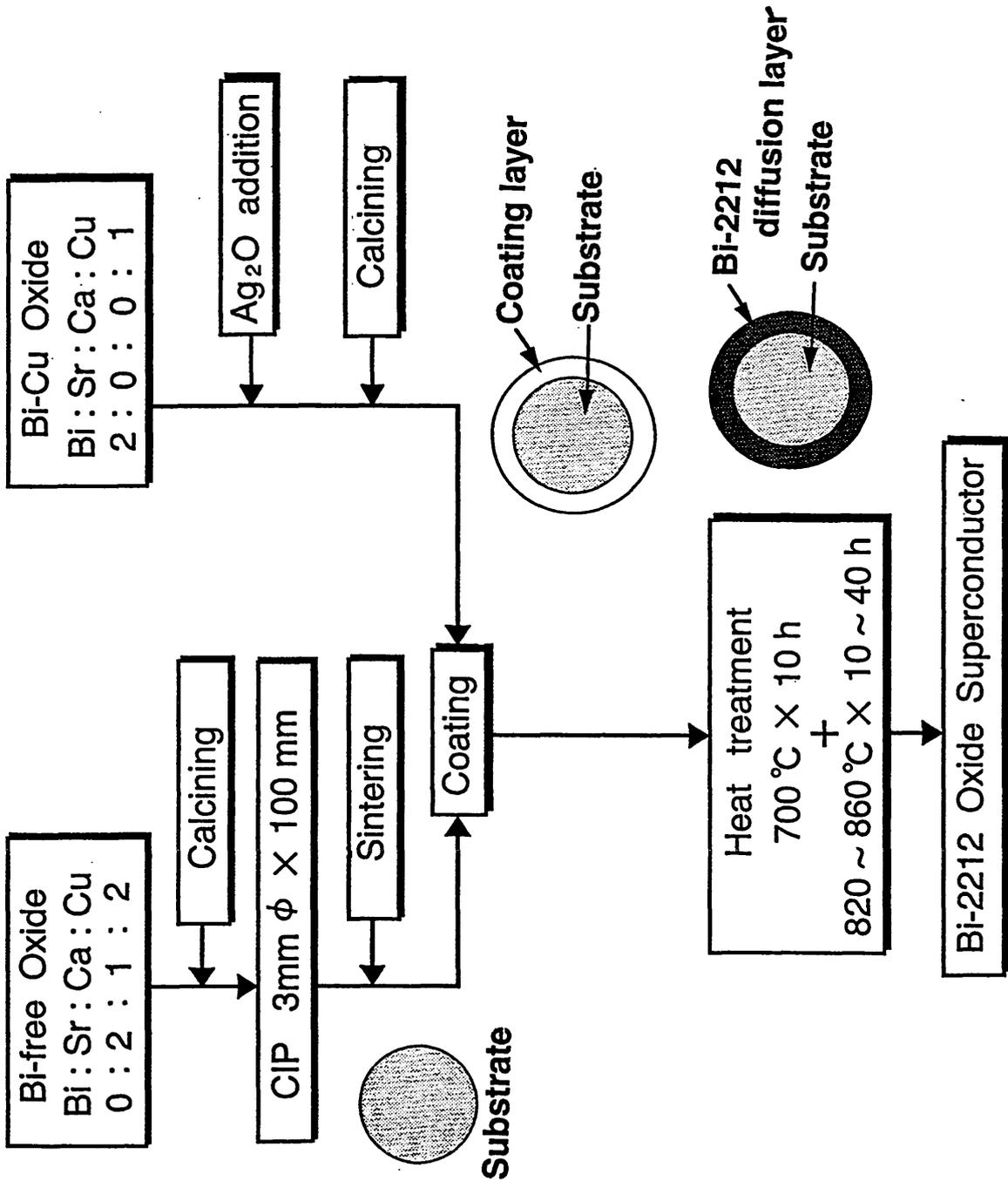


Fig.3-5 試料作製フローチャート (円柱広散)

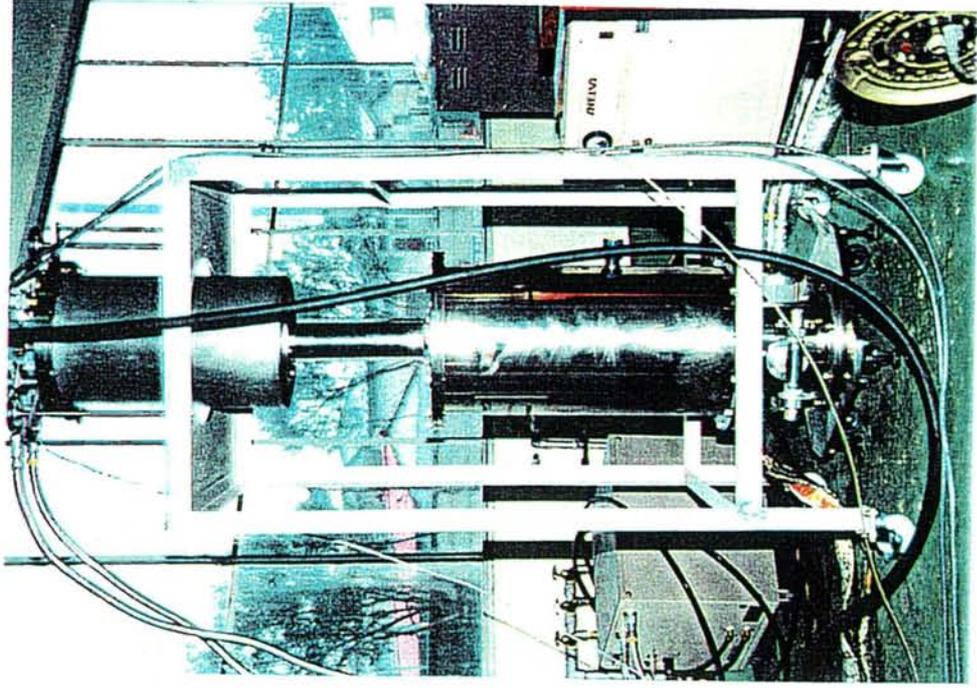


Fig.3-7 温度可変装置 (正面)

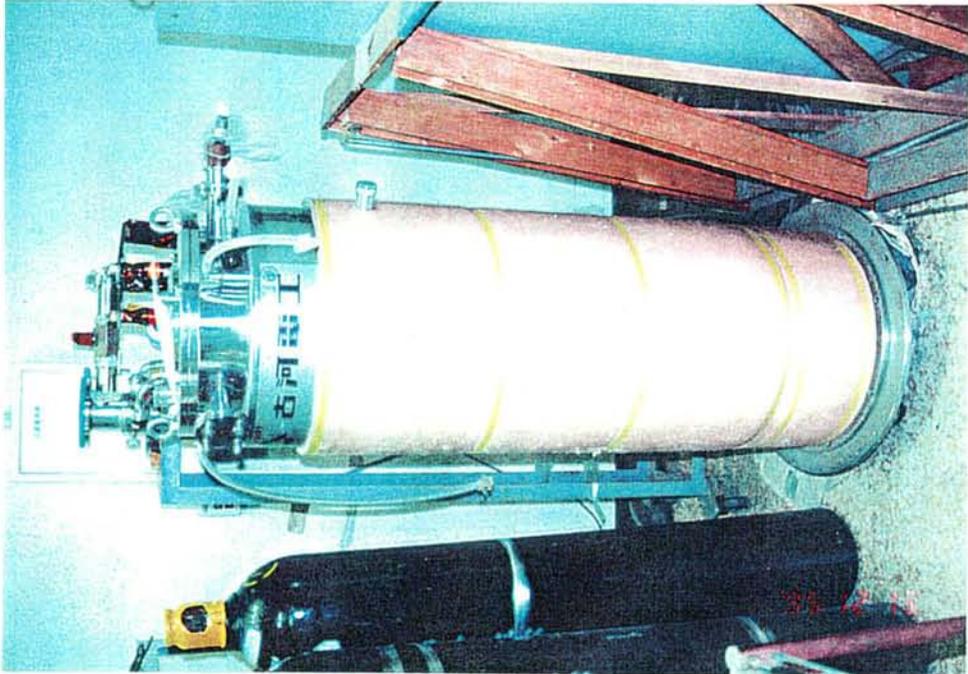


Fig.3-6 13T超伝導マグネットの外観写真

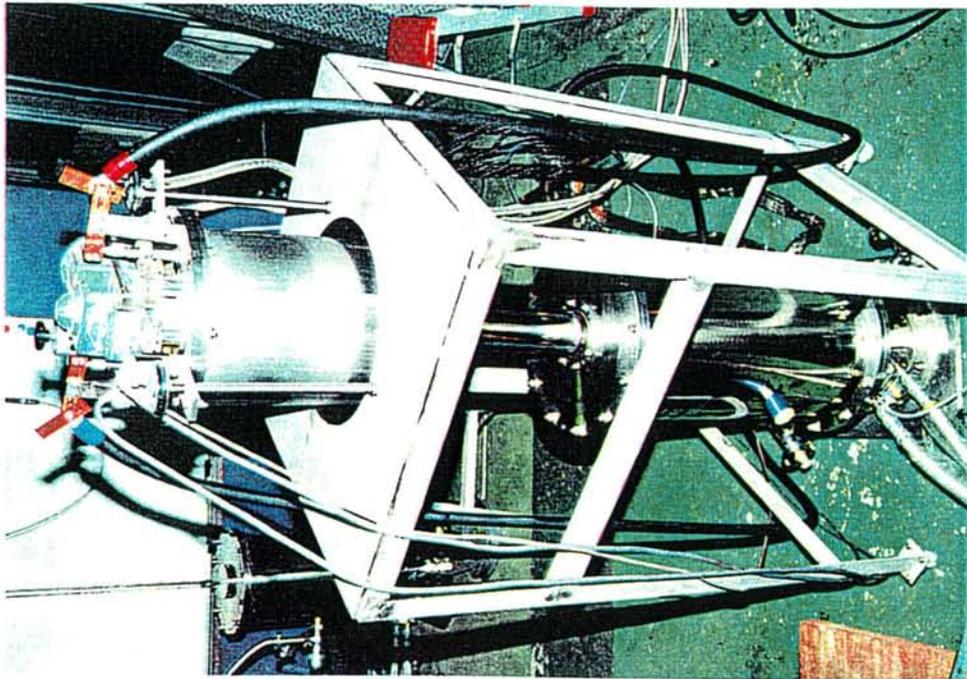


Fig.3-8 温度可変装置 (斜め上)

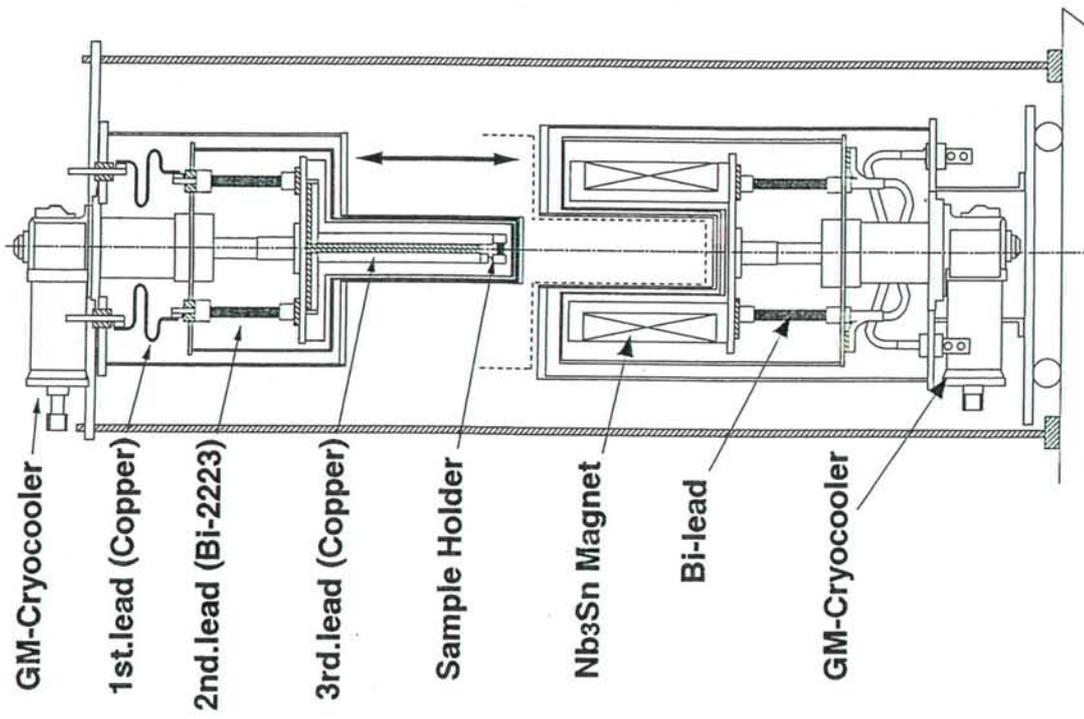


Fig.3-9 温度-磁界-臨界電流測定装置の概略図

**2001+30wt%Ag / 0212**

**850°C × 20h**

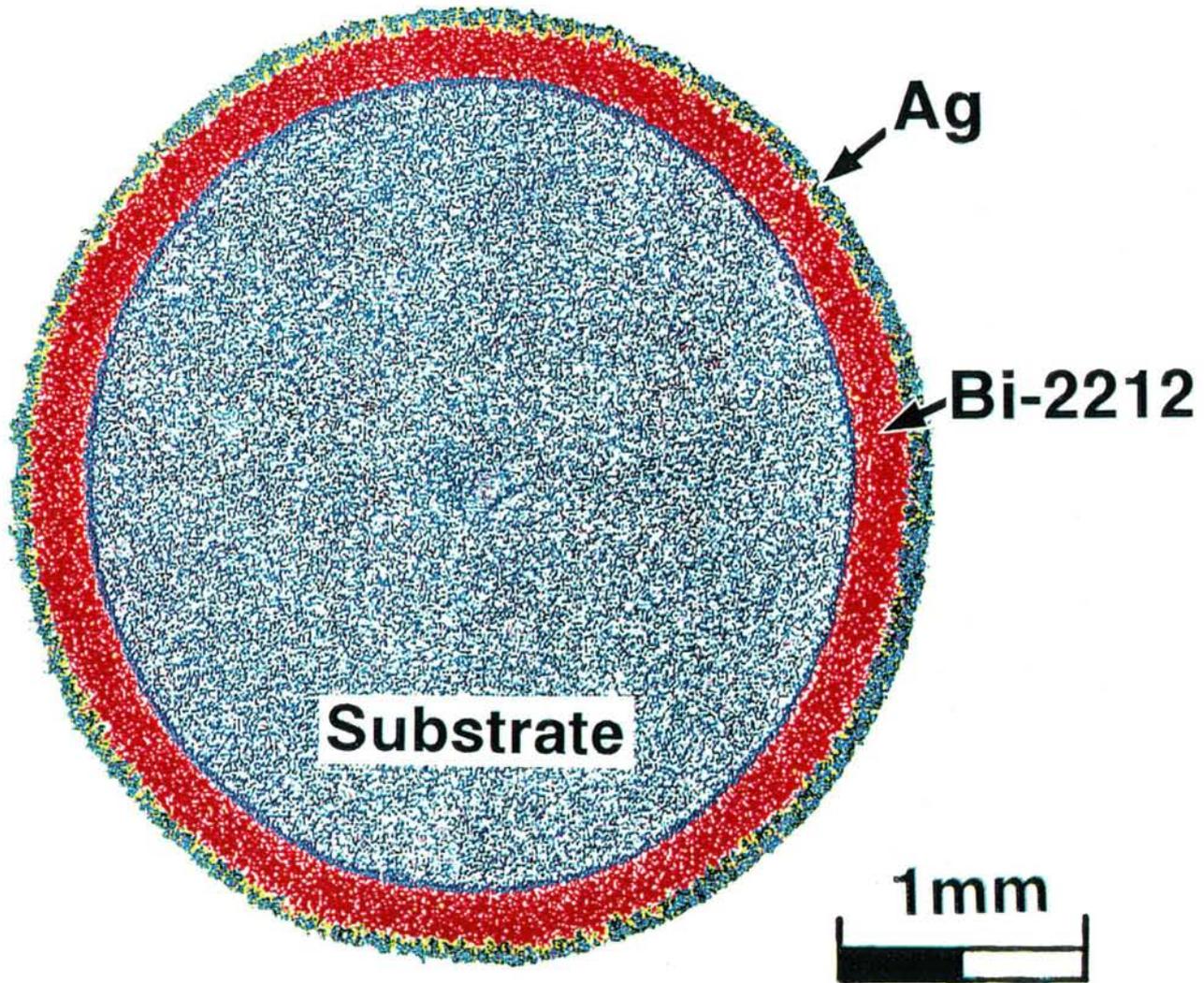


Fig.3-10 850°C-20h の拡散生成後における円柱試料の全体 EPMA 写真

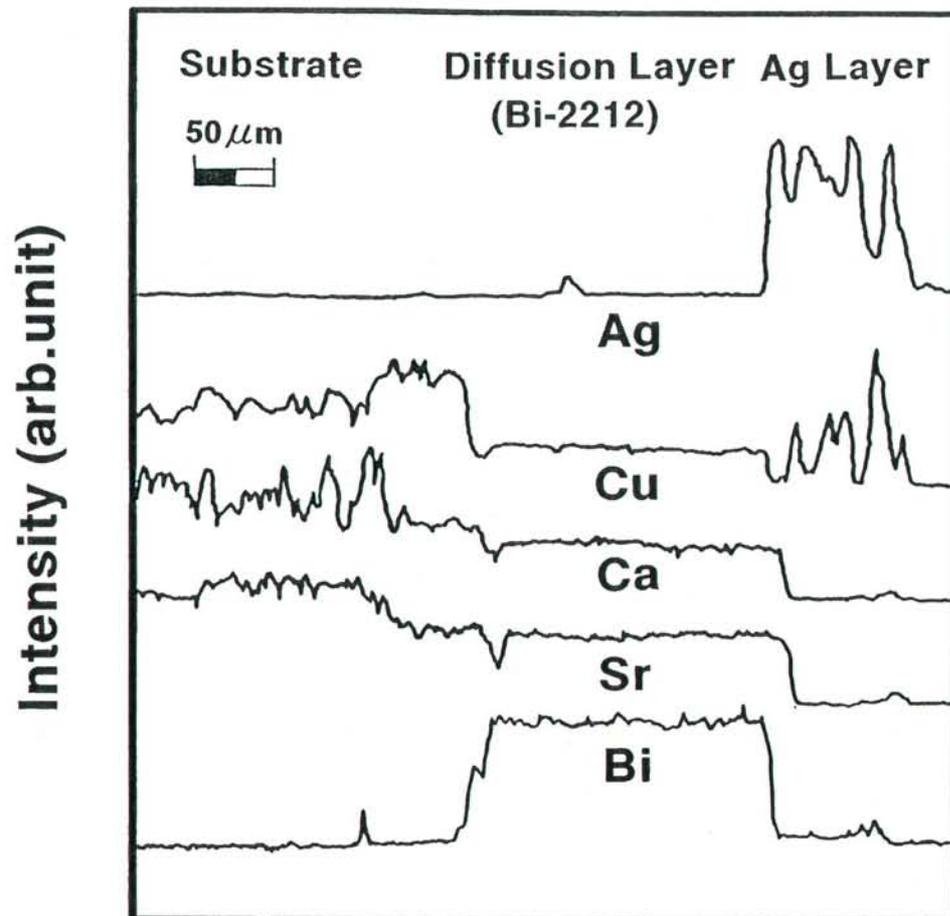
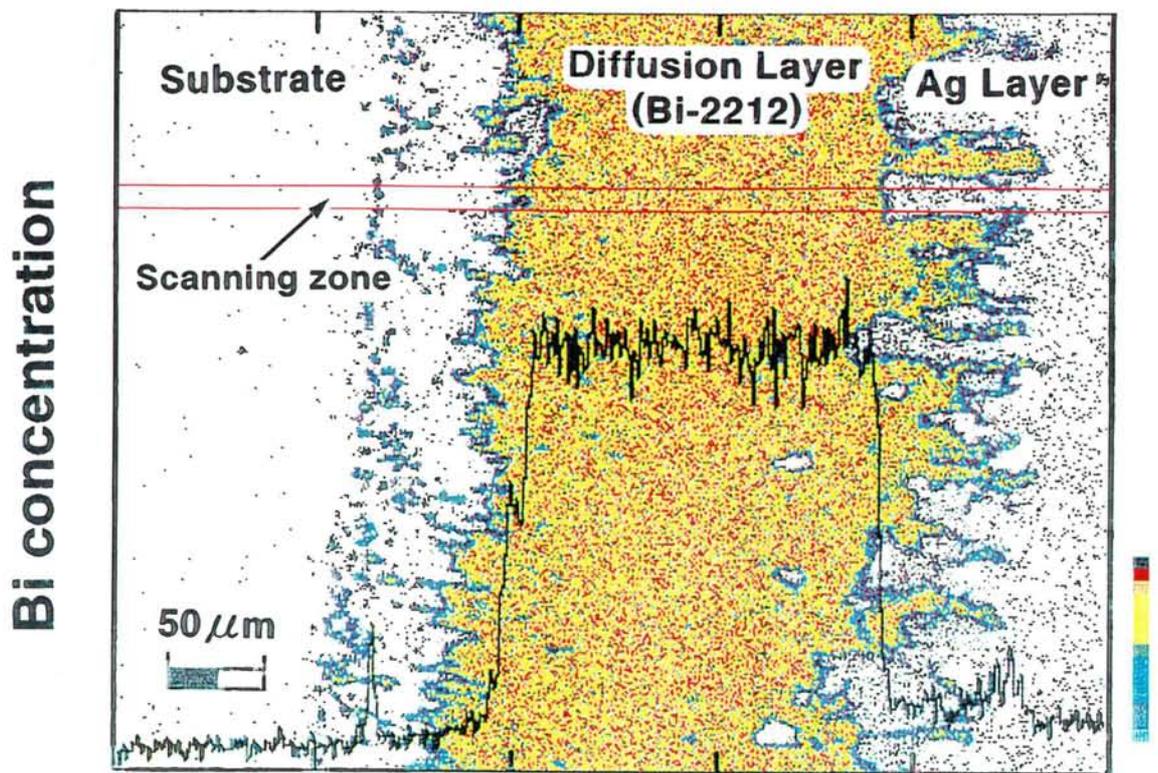


Fig.3-11 円柱拡散相断面の一部を線分析した結果と Bi 原子の分布

# 2001+30wt%Ag/0212

## 840°C × 10h

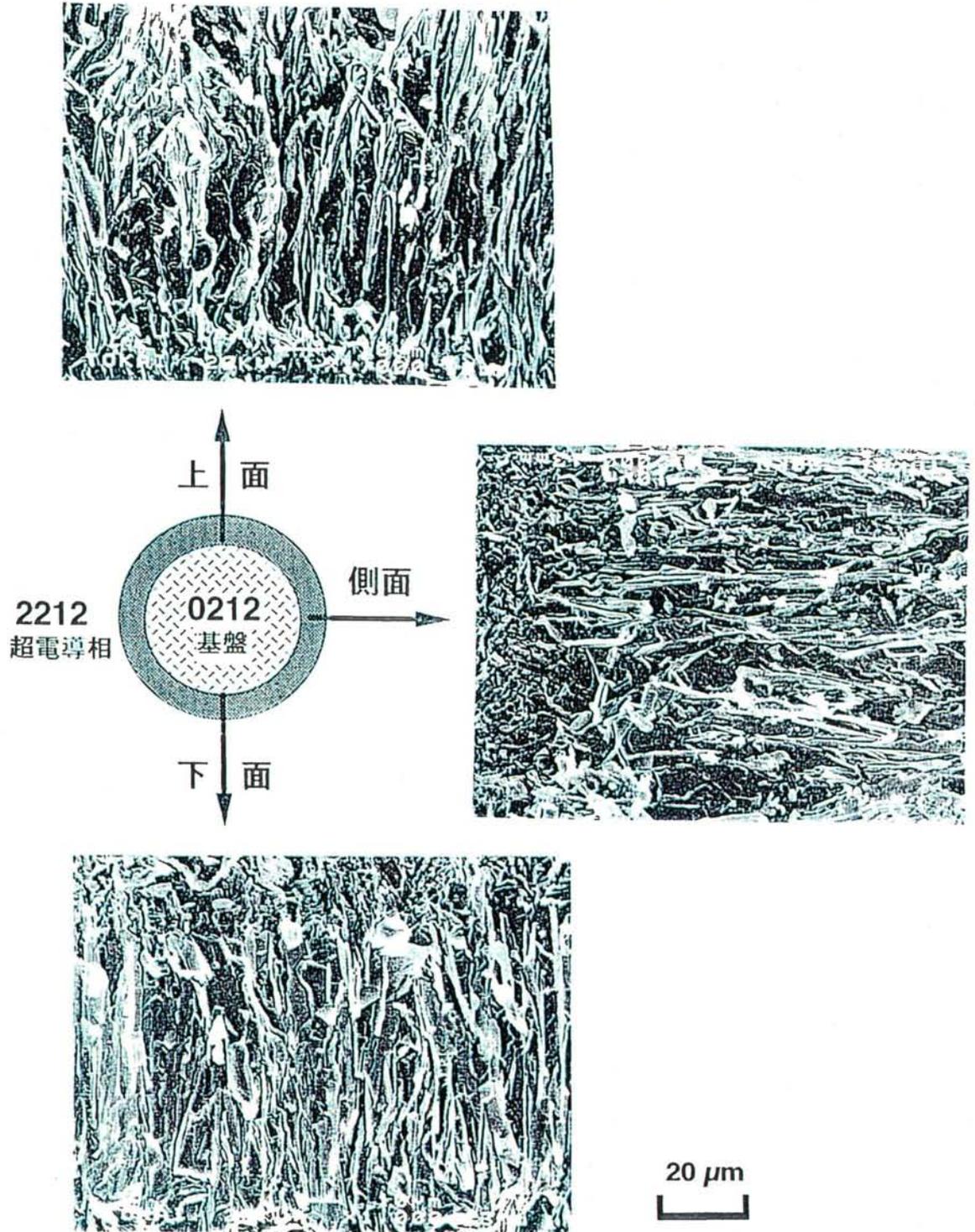


Fig.3-12 拡散熱処理後の円柱拡散相断面SEM写真

# 2001+30wt%Ag/0212 850°C×10h

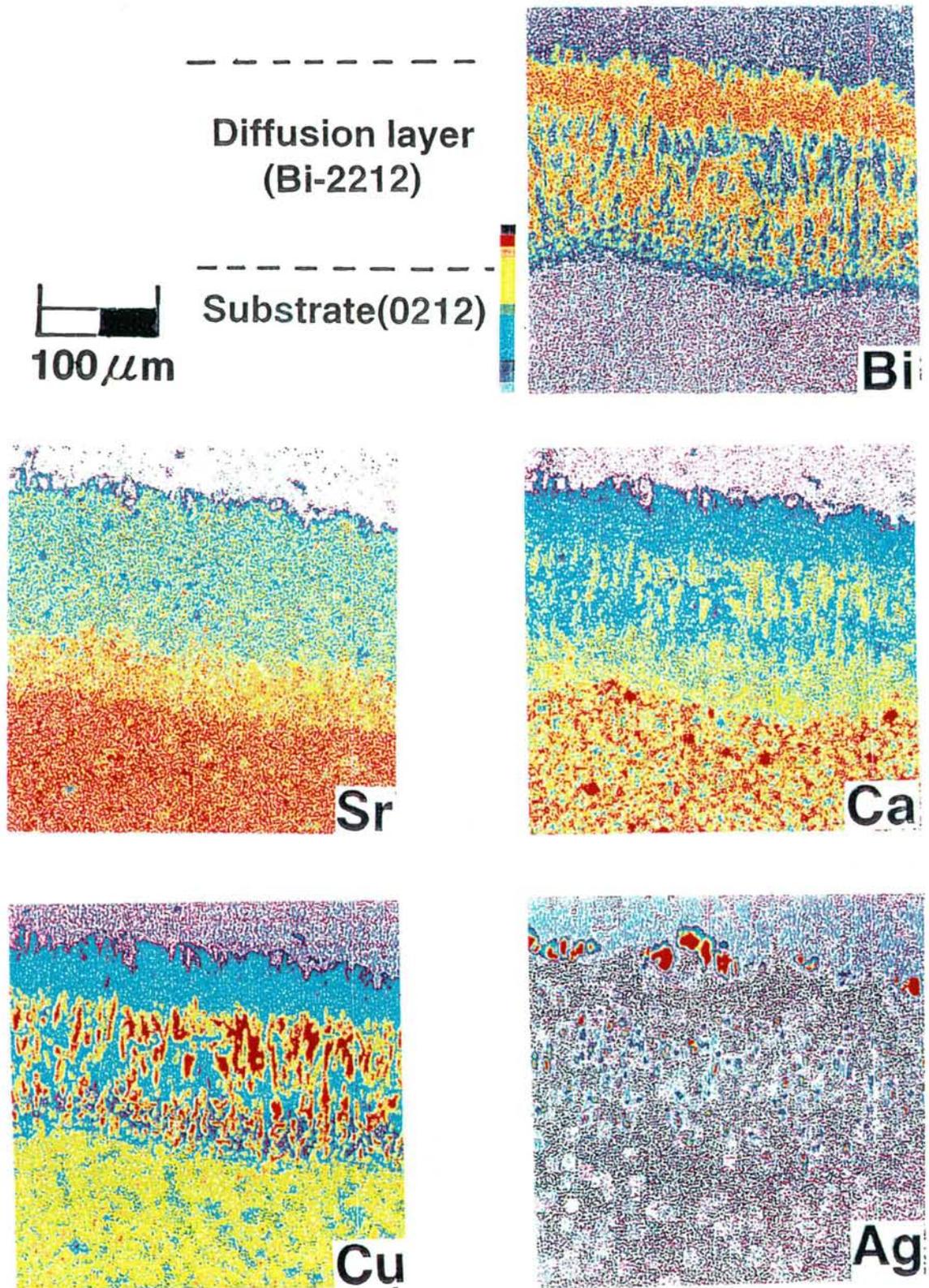


Fig.3-13 850°C-10h の熱処理をした円柱拡散試料の拡散相断面の元素分布状況

2001+30wt%Ag/0212 850°C×5h

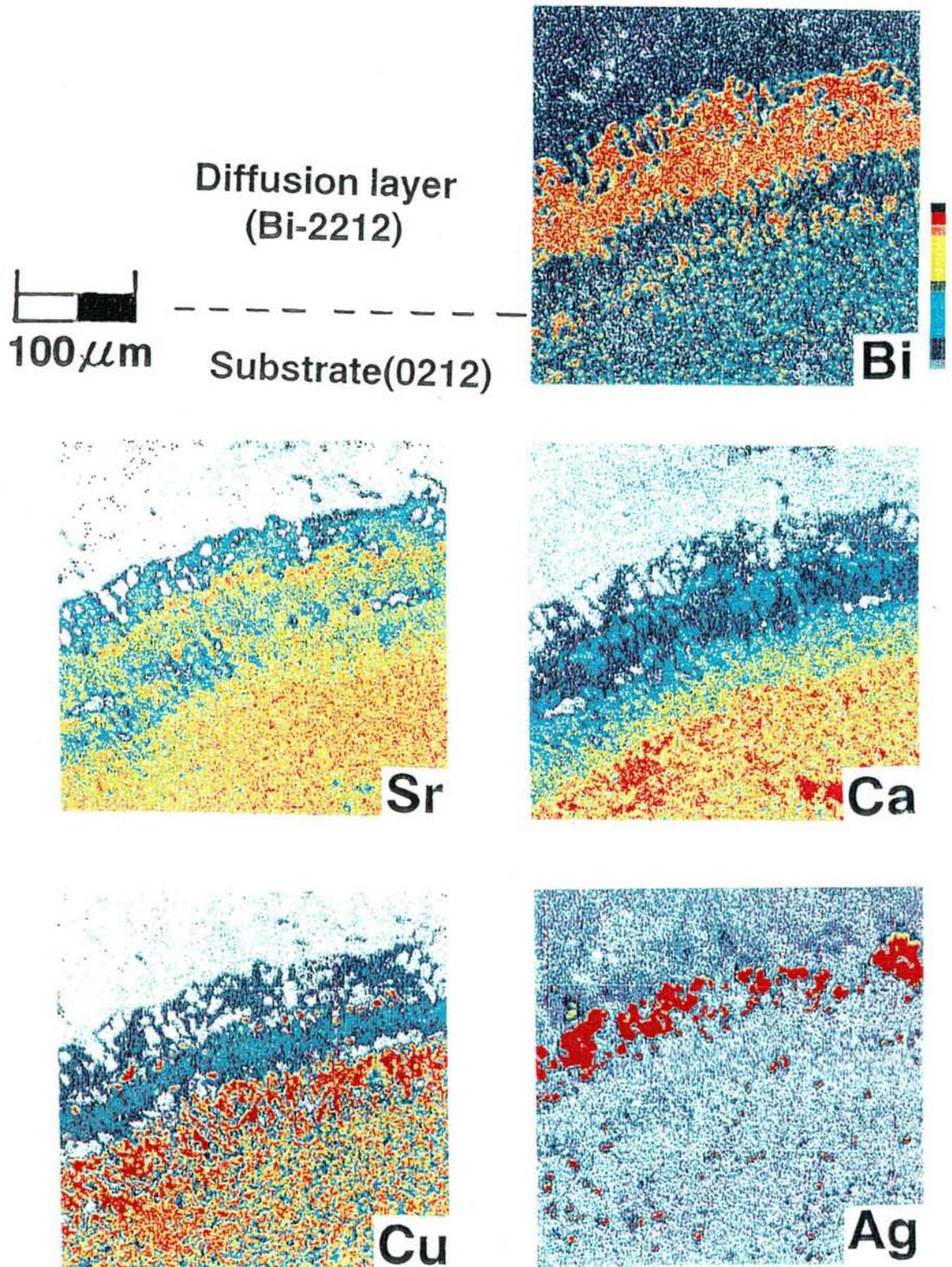


Fig.3-14 850°C-5h の熱処理をした円柱拡散試料の拡散相断面の元素分布状況

2001+30wt%Ag/0212

850°C×40h

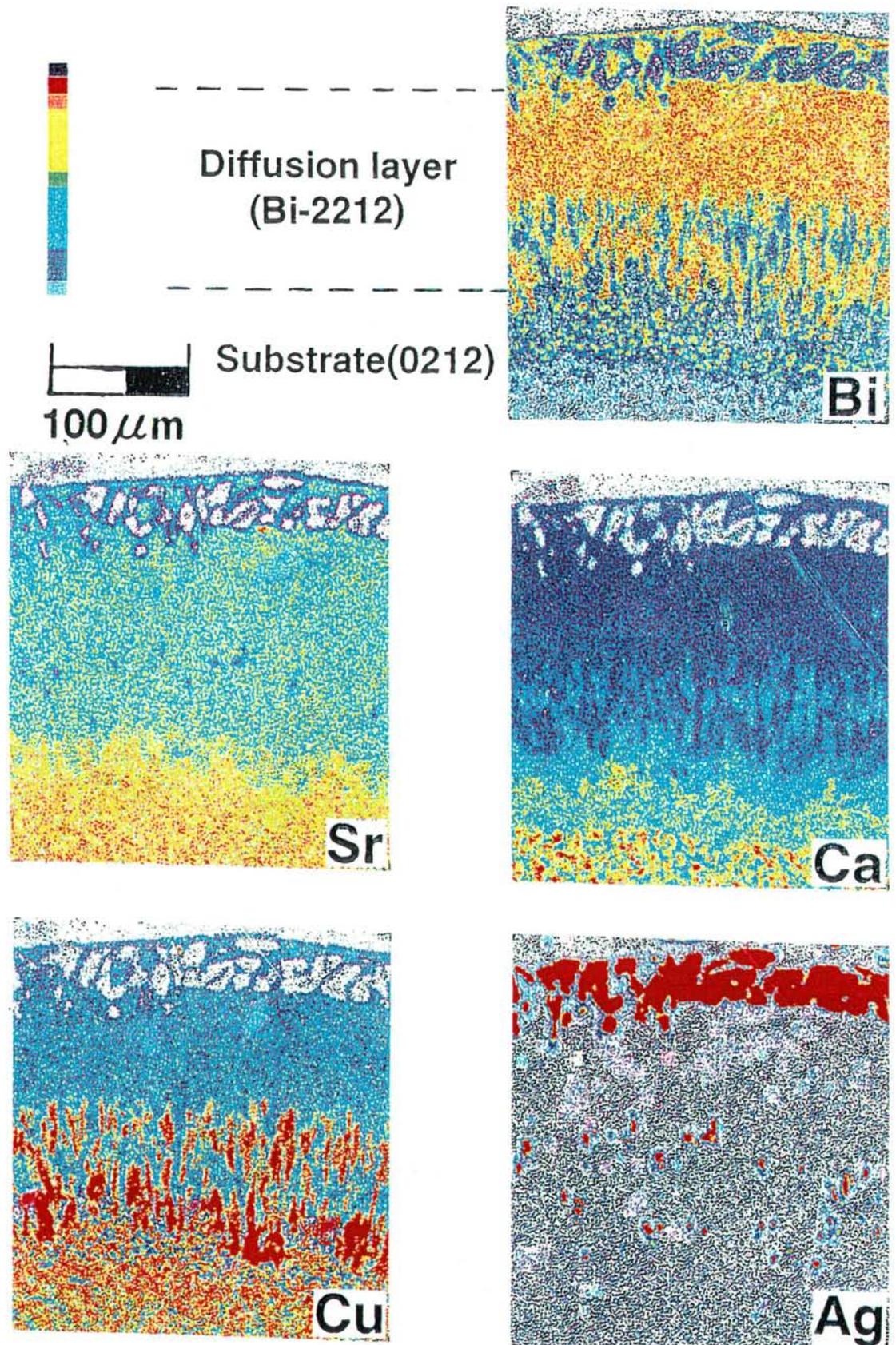


Fig.3-15 850°C-40h の熱処理をした円柱拡散試料の拡散相断面の元素分布状況

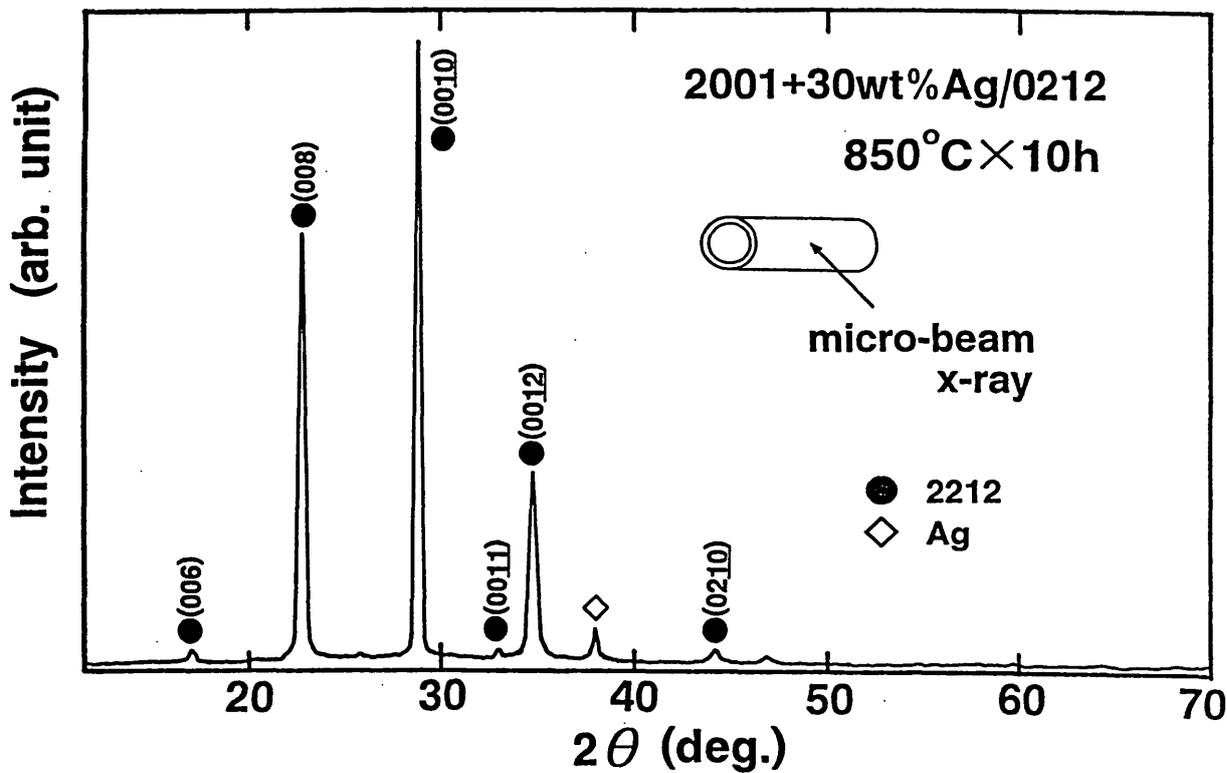


Fig.3-16 微小領域X線回折装置による円柱拡散試料の表面のX線回折図(XRD)

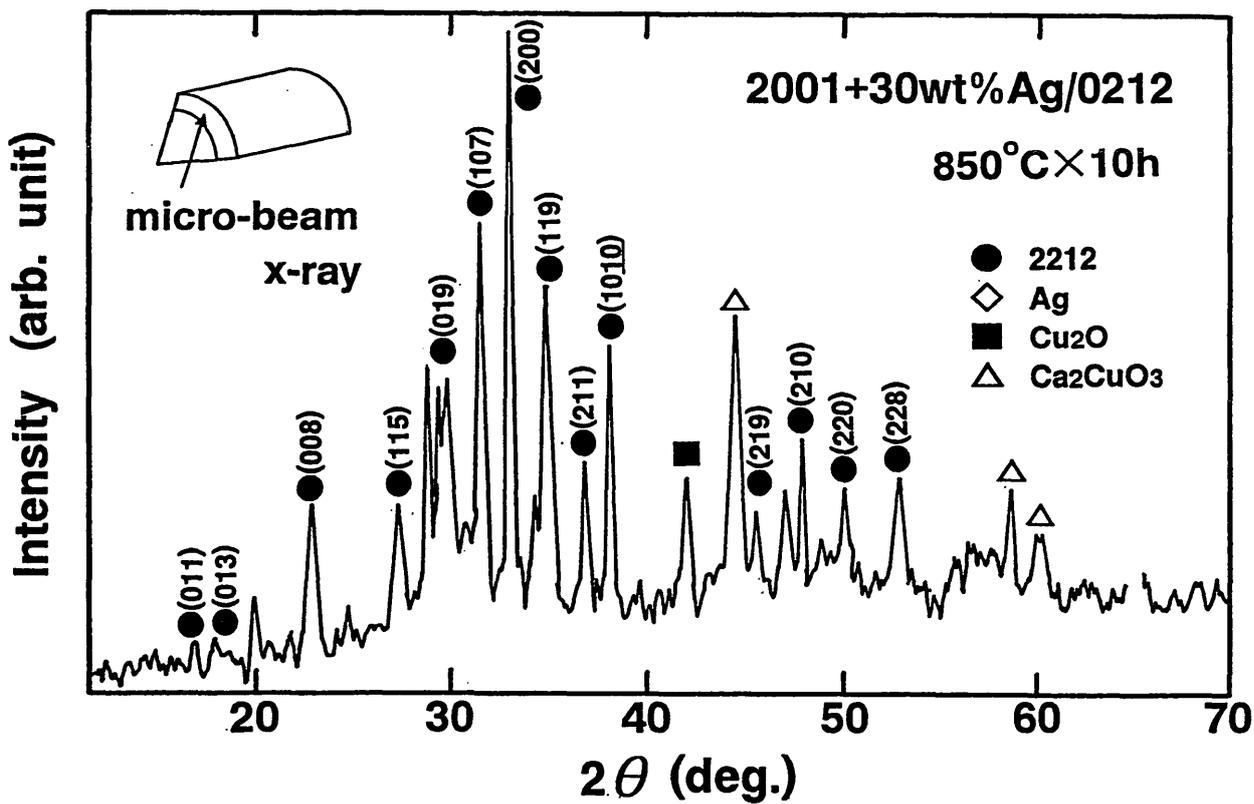


Fig.3-17 微小領域X線回折装置による円柱拡散試料の断面のX線回折図(XRD)

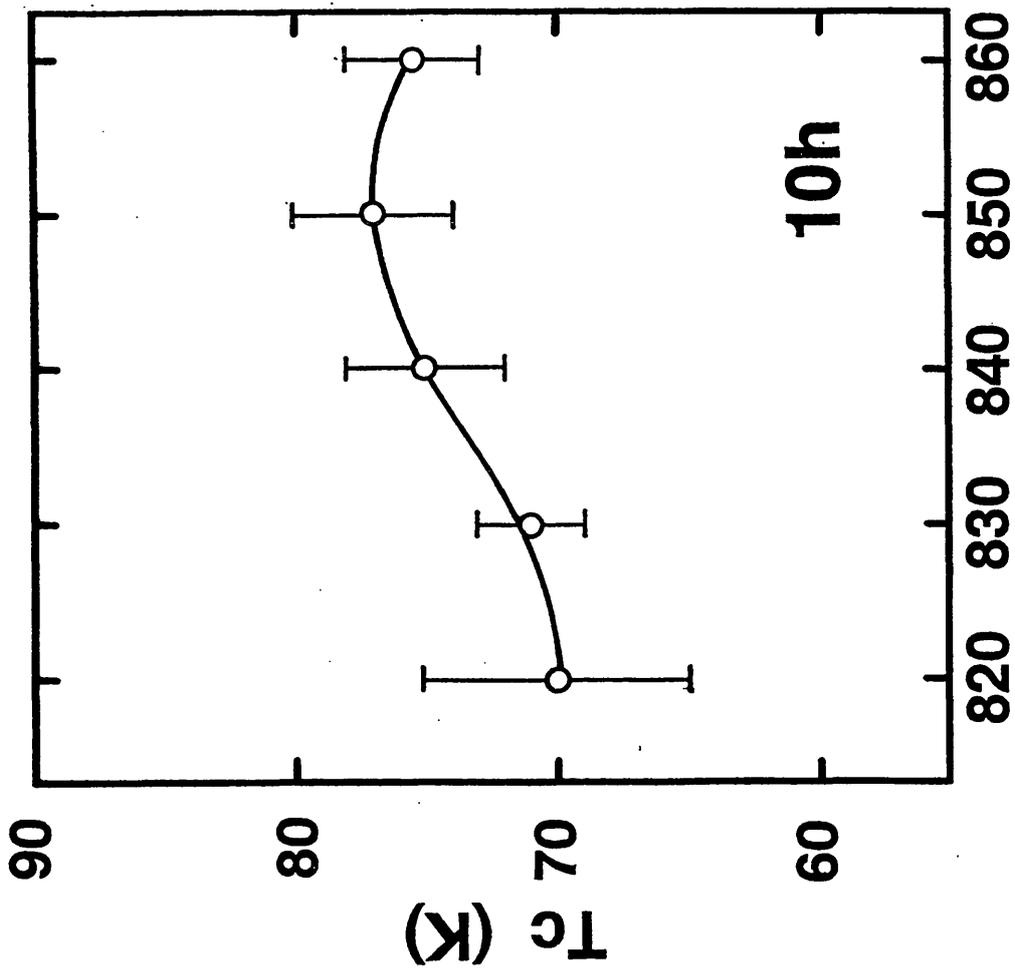


Fig. 3-18 熱処理温度と臨界温度( $T_c$ )の関係

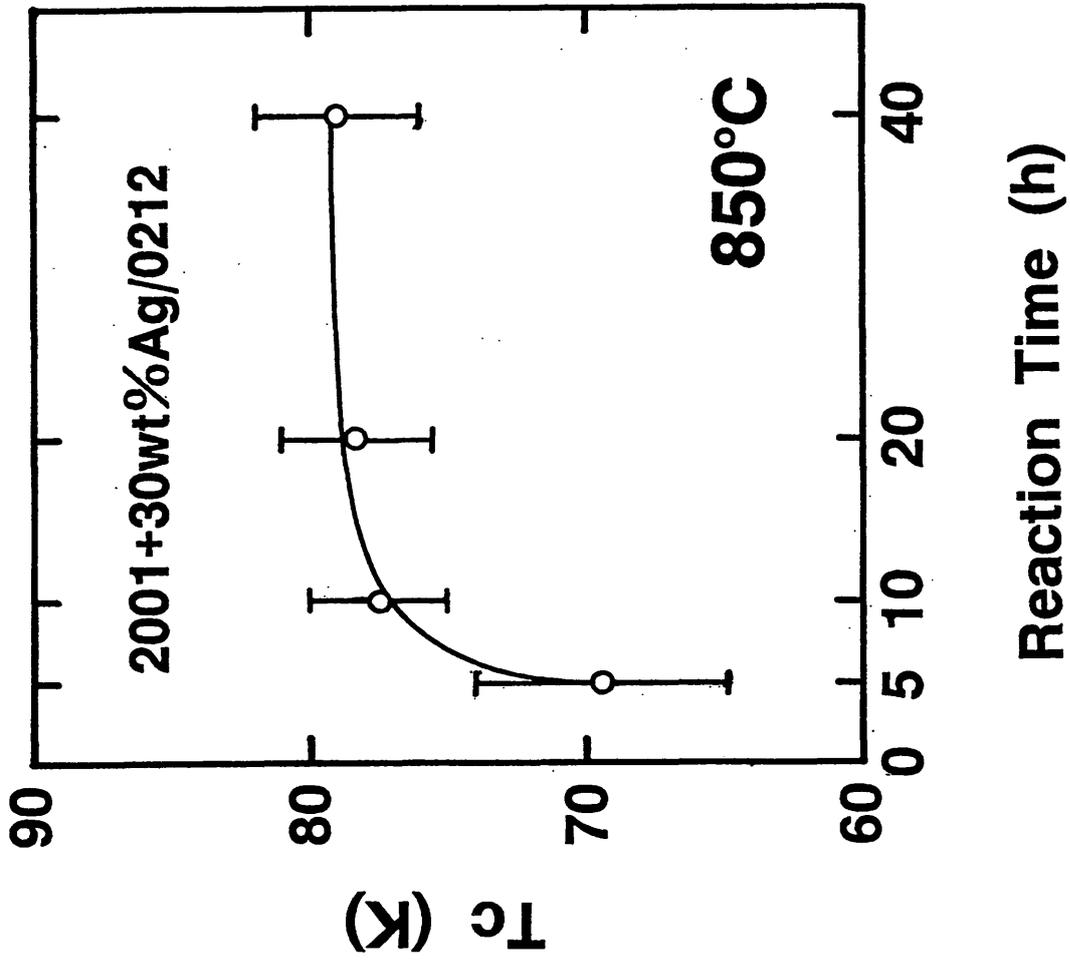


Fig. 3-19 最適熱処理温度 850°Cでの熱処理時間と臨界温度( $T_c$ )の関係

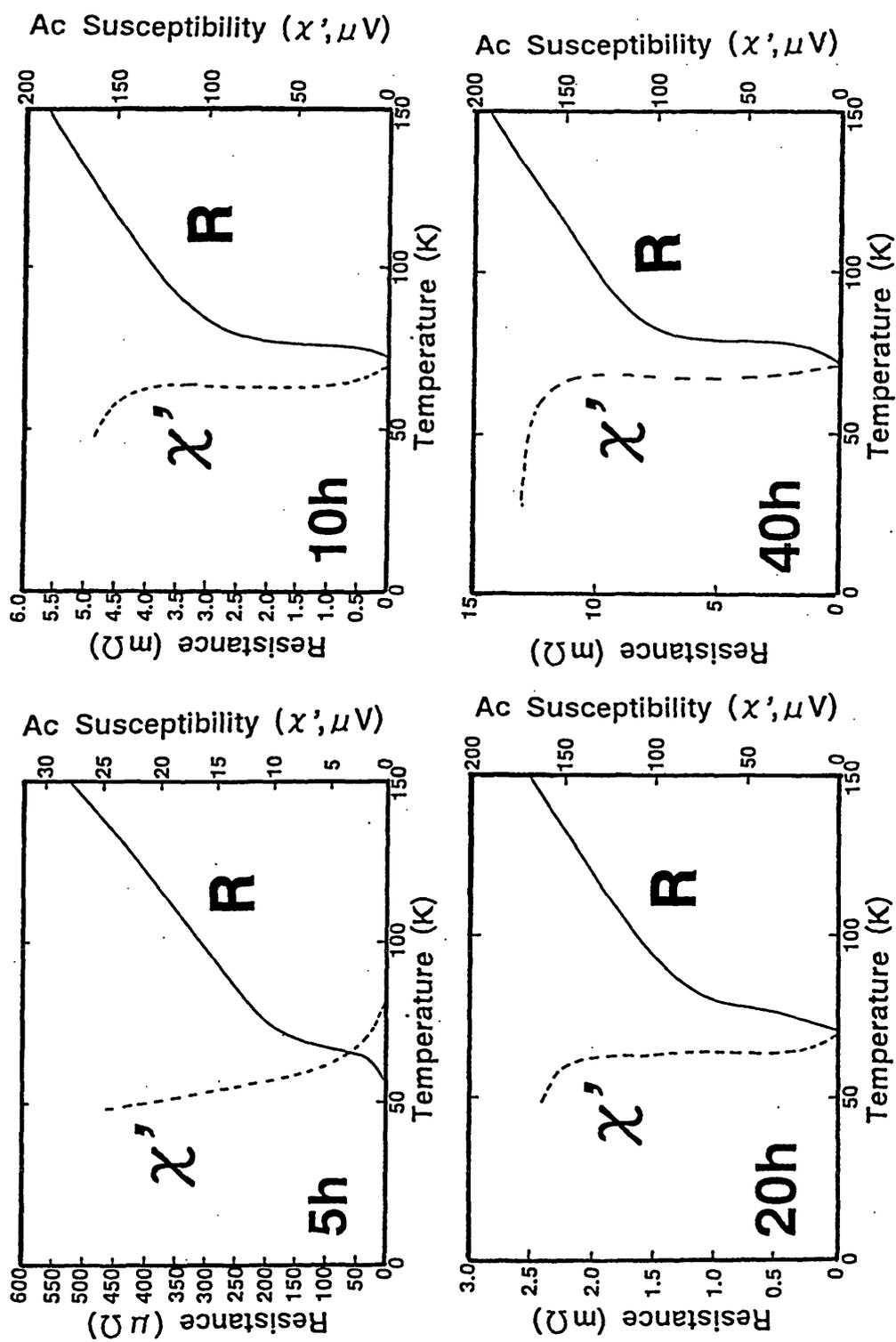


Fig.3-20 最適熱処理温度 850°Cとした時の熱処理時間別の電気抵抗曲線と交流帯磁率曲線

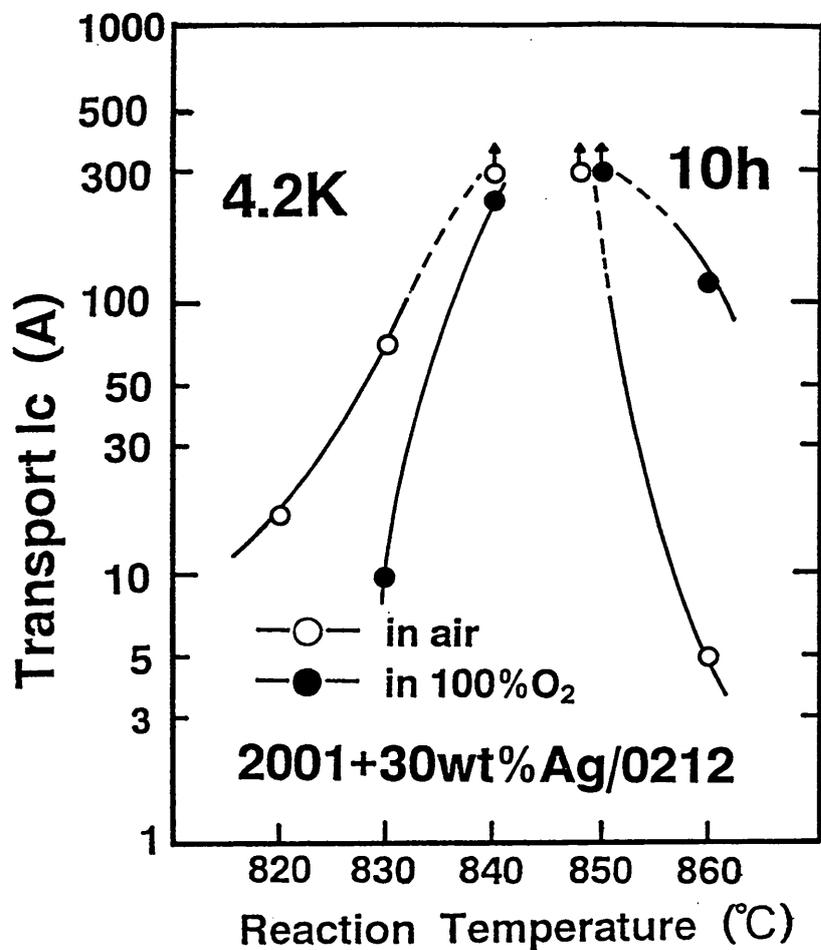


Fig.3-21 4.2K 中における熱処理温度と臨界電流(I<sub>c</sub>)の関係

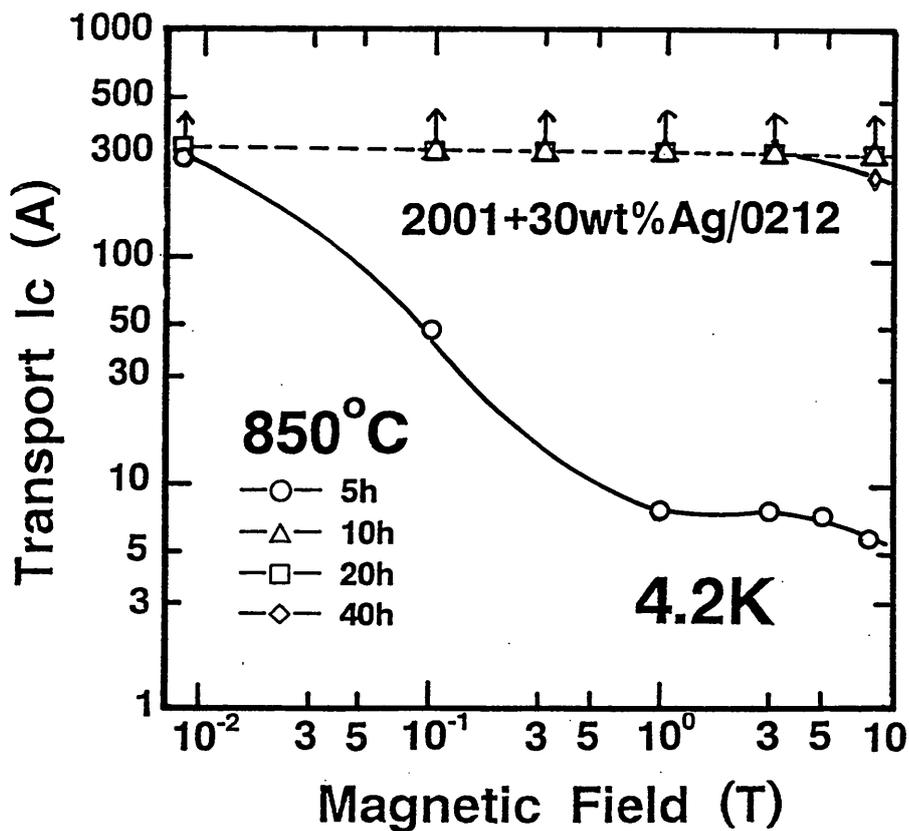


Fig.3-22 熱処理時間による臨界電流(I<sub>c</sub>)の磁界依存性

2001+30wt%Ag/ 0212 840°C×10h

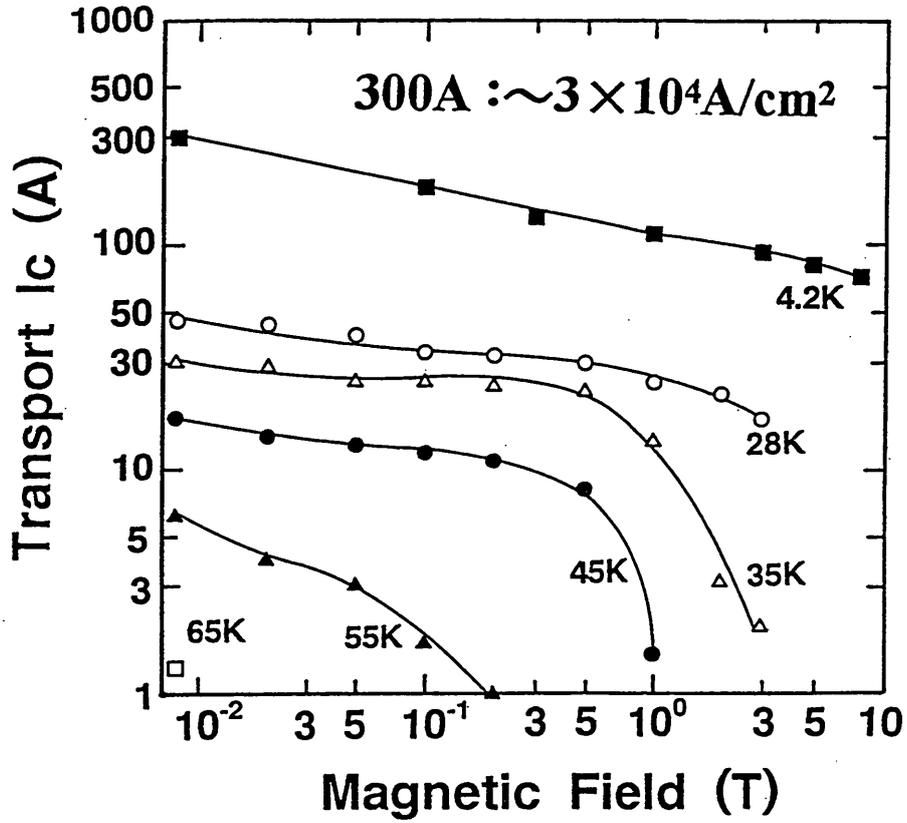


Fig.3-23 840°C-10hで熱処理した試料の測定温度(T)－磁界(B)－臨界電流(I<sub>c</sub>)の相関図

2001+30wt%Ag/0212 850°C×10h

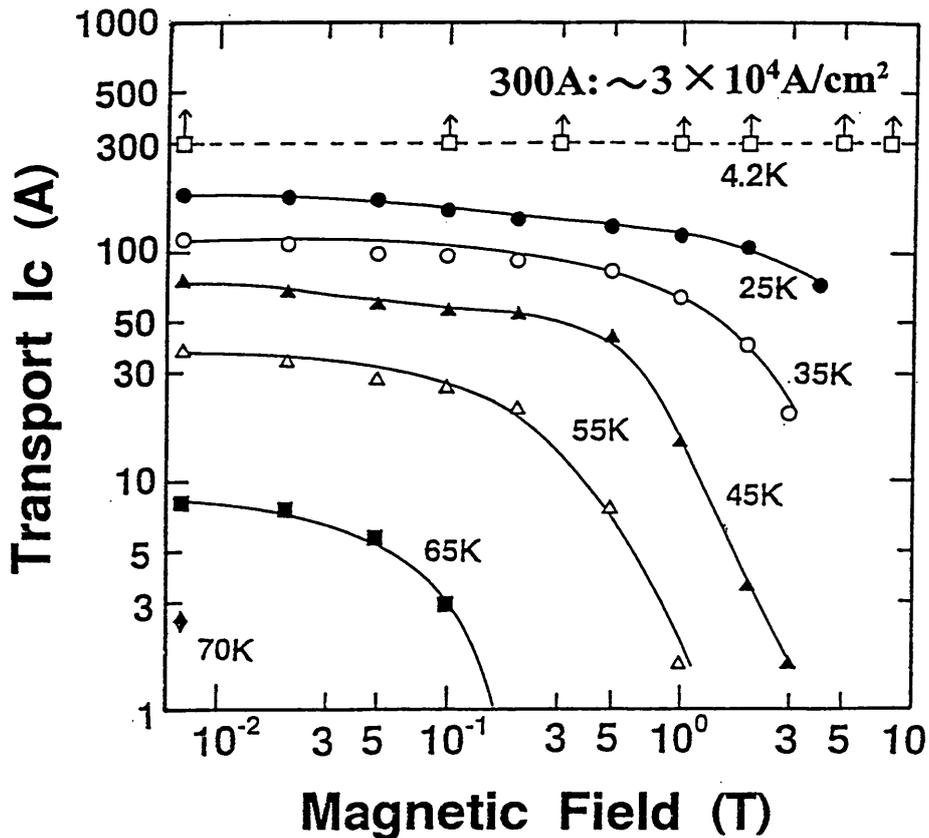


Fig.3-24 850°C-10hで熱処理した試料の測定温度(T)－磁界(B)－臨界電流(I<sub>c</sub>)の相関図

# Cross-section

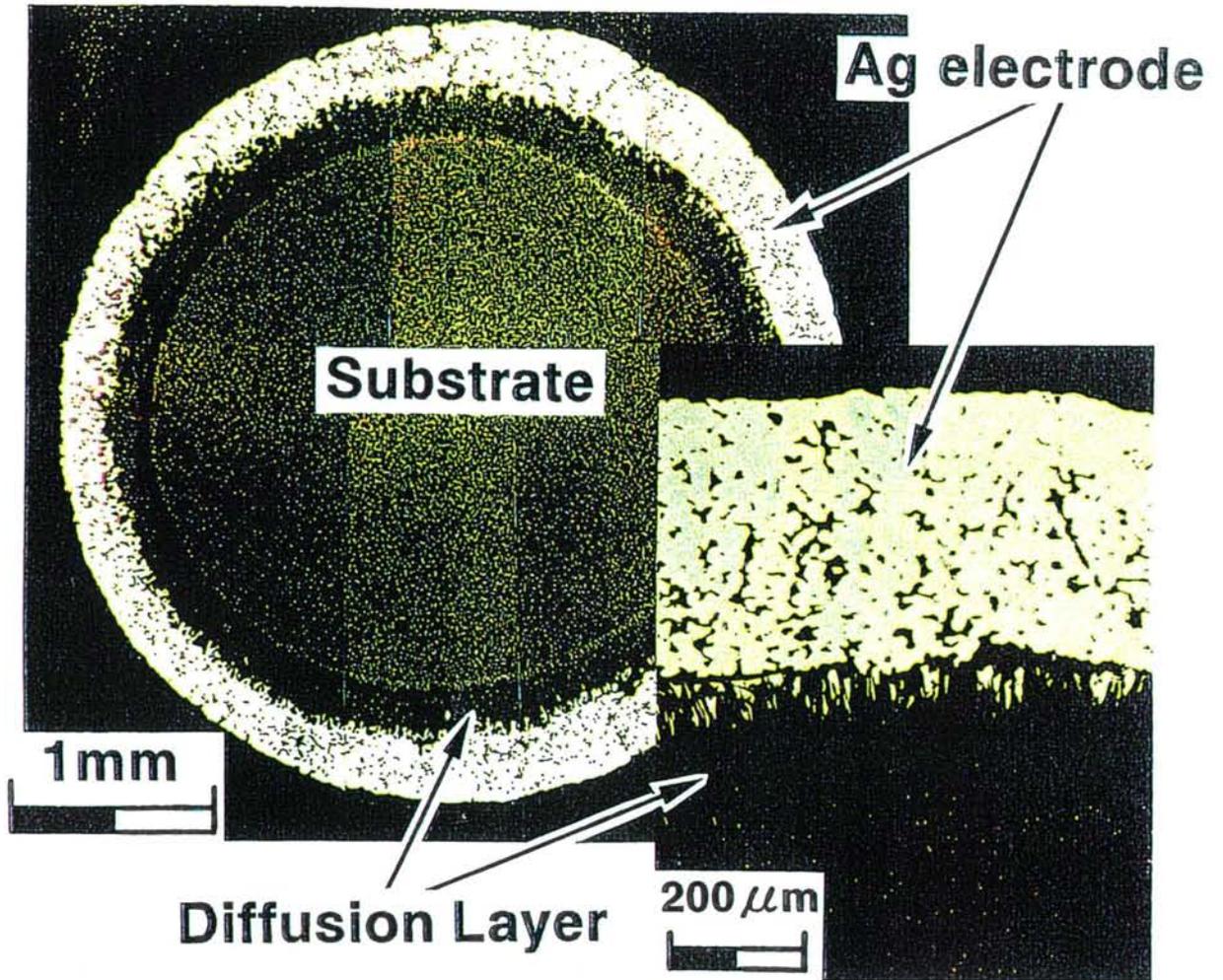


Fig.3-25 円柱拡散生成後の試料断面の光学顕微鏡写真

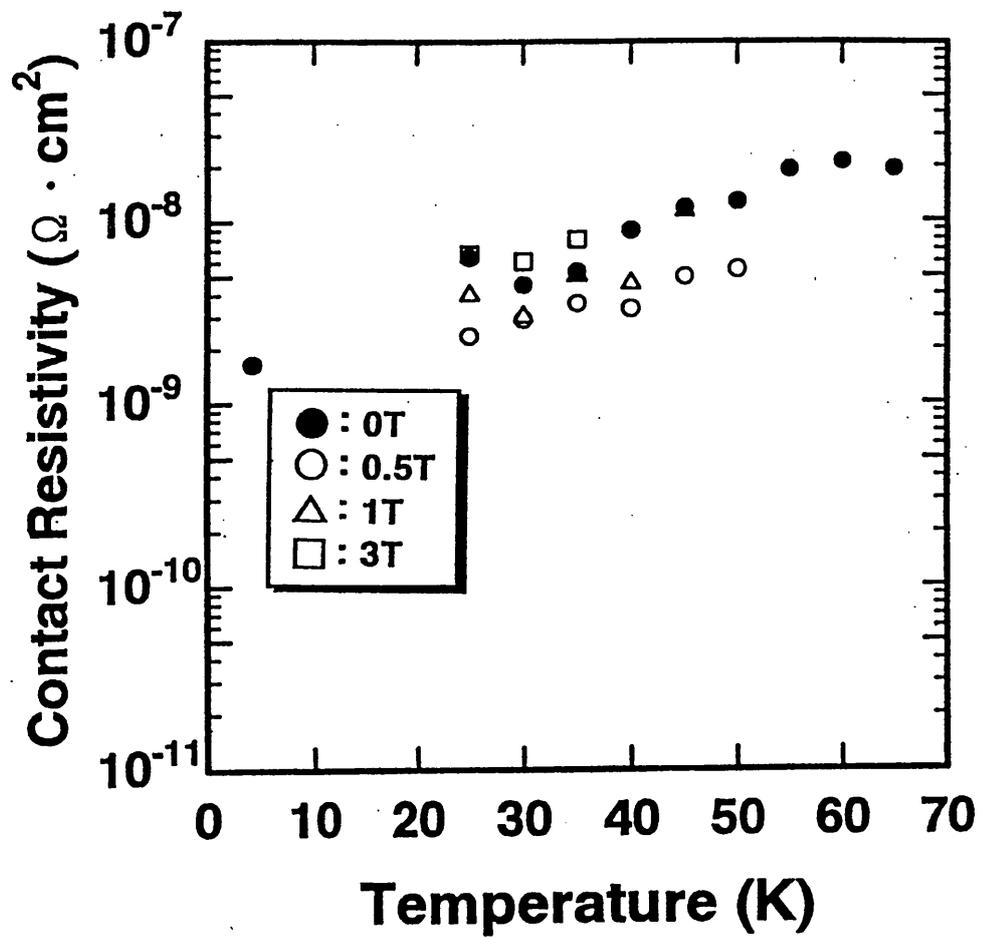


Fig.3-26 各印可磁界における測定温度と接触抵抗の関係

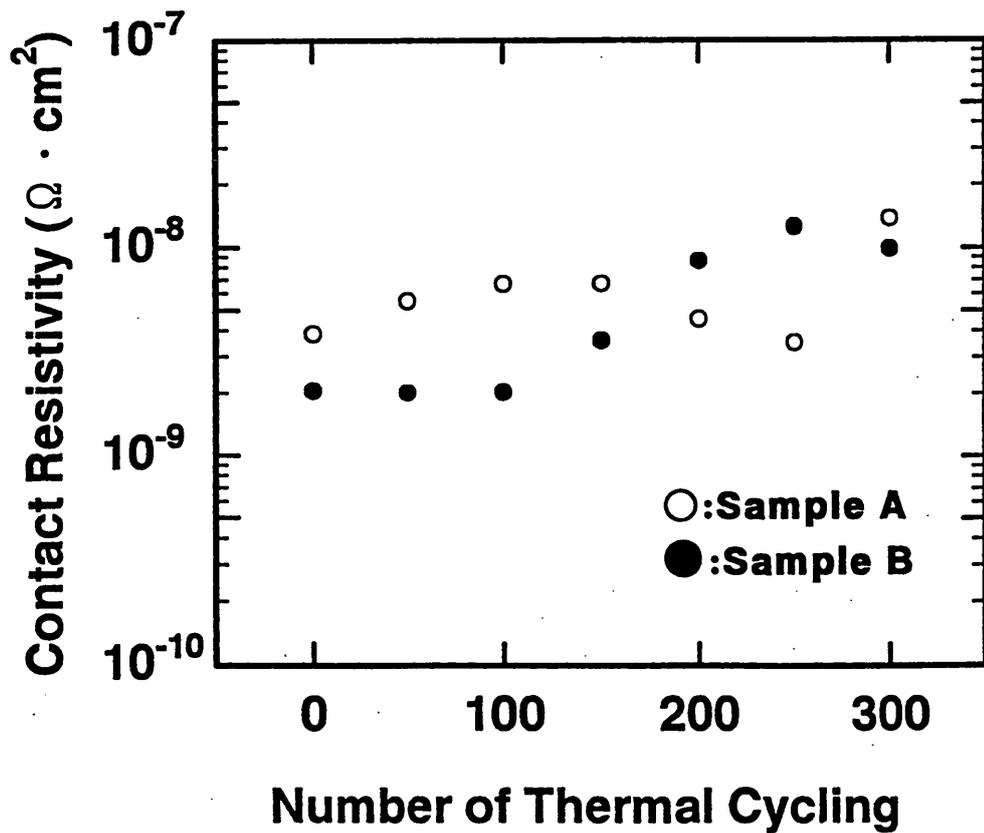


Fig.3-27 850°Cで形成した電極の熱サイクルによる接触抵抗の変化

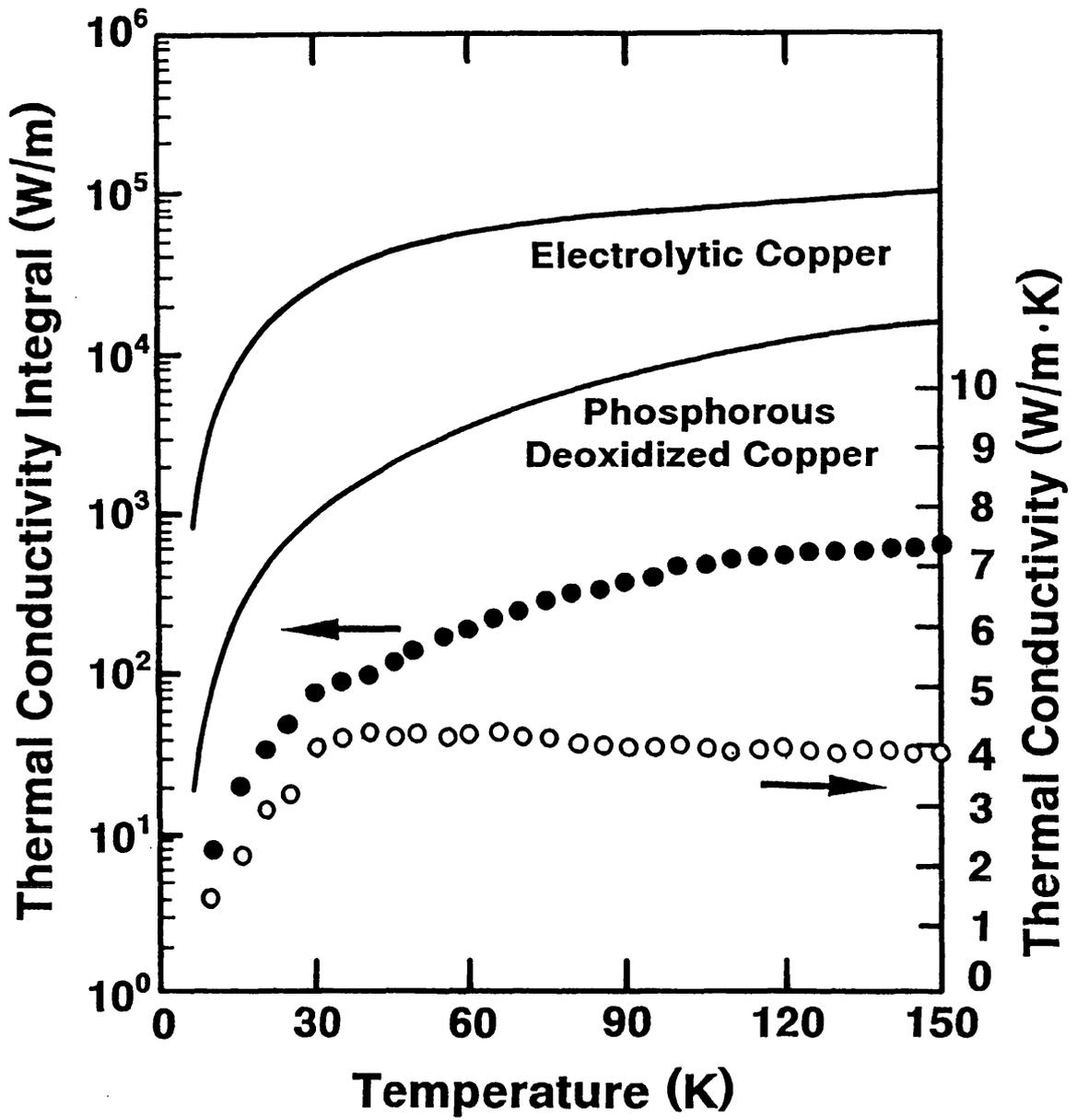


Fig.3-28 高融点円柱基材の熱伝導率及びその積分値と温度の関係

\*\*\*\*\*

## 第 4 章

# Dip-coat 法による Bi 系酸化物高温 超伝導線材の検討

[組成と  $J_c$  分布の検討]

\*\*\*\*\*

## 第4章 Dip-coat 法による Bi 系酸化物高温超伝導線材の検討

### 第1節 組成の影響

#### 【4-1-1】 緒言

Bi 系酸化物高温超伝導線材は他の系に比べて、実用化が近いとされている。そのことについては第 1 章の序論で述べている。実用化が近いとされている要因として特に強調したいのは他の系に比べて格段に組織制御、特に配向化と長尺線材の作製が容易であることである。例えば、Bi-2212 系であれば、融点より高い温度まで昇温して熔融し、その後徐冷しながら凝固するといった熔融凝固プロセスによって、また Bi-2223 系であれば、熱処理の中間にプレスやロール等の機械的なプロセスを加えること等で容易に配向化が可能であるからである<sup>12)</sup>。また、長尺化は PIT 法や塗布法を基本としたドクターブレード法やディップコート法等がある程度確立されている<sup>13),14)</sup>。実際、これらの方法を用いた Bi-2212/Ag テープは熔融凝固プロセスとの組み合わせで既に 4.2K, 25T という環境下で  $10^5 \text{A/cm}^2$  という高い臨界電流密度( $J_c$ )が得られている<sup>5)</sup>。これは従来の A15 型化合物系超伝導線材にない特性であり、高磁界応用に期待の持てる線材の 1 つである<sup>6)</sup>。しかし、良いことばかりではないのが現状であり、通常 Bi-2212 系線材は熔融凝固プロセスを用いて高配向組織を得ることで高い  $J_c$  を実現しているが、熔融凝固プロセスには非常に繊細な要素が沢山ある。例として、部分熔融温度や徐冷速度は当然のことながら、熱処理雰囲気や酸化物層の厚さや線材基板の材料等多種多様に存在する<sup>7)</sup>。ここで、さらに上記のような要素に加え、熔融凝固時に生成する Bi-free 相や Cu-free 相等の不純物相の存在も重要な要素であると思える。この不純物相の生成にも関連して、Bi-2212 を構成する元素の組成比の最適化が重要な要素であると思われる。しかし、Bi-2212 系線材において、組成の最適化についての研究が活発に行われていないのが現状である。

そこで、本研究では Cu 成分の仕込み組成を変化させて作製した Bi-2212/Ag ディップコート線材を用いて、線材応用の上で重要である  $J_c$  特性等の超伝導特性や不純物相を含めた組織の変化について研究した。

#### 【4-1-2】 実験方法

出発原料は純度 99.9%の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$  (いずれもレアメタリック

社製)を使用した。目的の組成として  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{O}_y$  を基本とし、 $X=0.2$  (以後 Cu1.8)、 $X=0.0$  (以後 Cu2.0)、 $X=0.2$  (以後 Cu2.2) の計3種類を想定して秤量を行った。これら目的の組成に秤量された原料粉末を通常用いられている固相反応を用いて、仮焼粉末を作製した。仮焼は全部で2回行った。1回目の仮焼は  $800^\circ\text{C}$ -6h、これは原料粉に含まれている炭酸基 ( $\text{CO}_2$ ) や水分を除去する目的で、2回目は  $820^\circ\text{C}$ -12h、この熱処理で Bi-2212 相を生成する目的で行った。以上のようにして作製された仮焼粉末を十分にメノウ乳鉢で粉砕・混練して、有機バインダーや分散剤等特別に調合された有機溶媒中に混入し、約半日間ボールミル機で十分に回して混合した。以上の行程を踏んで Cu 組成を変化させた Bi-2212 スラリーの完成である。

次に線材作製である。線材は塗布法の一つであるディップコート法 (Dip-coat method) を用いて作製した。ディップコート法の略図を Fig.4-1-1 に示す。片面にマスクした約  $50\mu\text{m}$  程度の厚さを持つ Ag 基板を十分に混合したスラリー中に連続的に導入し、約  $60\mu\text{m}$  の厚さの Bi-2212 膜を塗布した。その後、十分に空気中で乾燥して片面のマスクを取って、膜厚の均一な Bi-2212/Ag 長尺線材を作製し、その一部を切り取って試料とした。試料の熱処理は部分溶融-徐冷凝固 (Partial melt-Slow cooling Solidification) 熱処理を施した。熱処理パターンを Fig.4-1-2 に示す。その際、熱処理の雰囲気は  $\text{O}_2$  ガスと Ar ガスで調節して、 $100\%\text{O}_2$  (1atm、 $\text{O}_2:\text{Ar}=200:0$  SCCM) と  $20\%\text{O}_2$  (0.2atm、 $\text{O}_2:\text{Ar}=40:160$  SCCM) の2種類用意した。また、雰囲気を調整するガスは熱処理の始まる5時間前から流し、十分ガス置換を行って熱処理を始め、試料を取り出す時まで流し続けた。また、徐冷凝固の徐冷速度は Bi-2212 の配向組織を大きく作用するとされているので一番ポピュラーな値である  $5^\circ\text{C}/\text{hr}$  を採用した。さらに、熱処理の因子として温度があるので、本研究では Bi-2212 を部分溶融させる時に到達する最高温度を熱処理温度とし、 $T_{\text{max}}$  と示す。溶融-徐冷凝固熱処理の行程から徐冷はこの  $T_{\text{max}}$  から始まることになる。上記のような部分溶融-徐冷凝固熱処理を経て作製された最終的な Bi-2212/Ag テープの Bi-2212 膜厚は  $18\mu\text{m}\sim 23\mu\text{m}$  程度であった。

以上のようにして作製された Cu 組成を変化させた Bi-2212/Ag テープの超伝導特性の評価を直流四端子法を用いて、 $4.2\text{K}$ 、 $10\text{T}$  という環境での臨界電流 ( $I_c$ ) 測定と相互誘導法を用いた交流帯磁率 ( $\chi'$ ) 測定による臨界温度 ( $T_c$ ) をそれぞれ測定して行った。 $I_c$  におけるクライテリオン (criterion) を  $1\mu\text{V}/\text{cm}$  の電圧が発生した時とする。また、 $J_c$  は  $I_c$  値を Bi-2212 の断面積で除した値である。さらに、 $I_c$  測定における磁界はテープ面に平行に印可した。さらに、Cu 組成を変化させたことによる組織の変化の観察も行った。組織観察の評価は X 線回折 (XRD) による生成相の同定と走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った。Fig.4-1-3 に  $13\text{T}$  超伝導マグネットの外観写真を示し、Fig.4-1-4 に相互誘導法を用いた交流帯磁率測定装置の外観写真を示し、さらに Fig.4-1-5 に生成相の同定に使用した X 線回折装置の外観写真を示す。同様に Fig.4-1-6 に走査型電

子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) の外観写真を示す。

### 【4-1-3】 実験結果と考察

Fig.4-1-7 に X 線回折による Bi-free(11)相と Bi-2212 相のピーク比と熱処理温度 ( $T_{max}$ ) の関係を示す。Bi-2212 相のピークは Bi-2212 相の (0010) のピークを採り、それは Bi-2212 厚膜のメインピークである。なお、図中のプロットは複数個測定した結果の平均値である。この図でのピーク比の値が大きいほど、Bi-free(11)相の生成が抑制されていることに相当し、その最大値が得られる温度こそ Bi-free(11)相の生成抑制に効果のある温度となる。この図から分かることは Bi-free(11)相の生成抑制に効果のある温度は熱処理雰囲気や組成によって多少異なっていることである。100% $O_2$  熱処理では Cu1.8 と Cu2.0 で 887°C、Cu2.2 で 890°C となり、続いて 20% $O_2$  熱処理では Cu1.8 と Cu2.0 で 885°C、Cu2.2 で 887°C であった。このように 100% $O_2$  と 20% $O_2$  という熱処理雰囲気の違いで最適熱処理温度が変化しているのは熱処理雰囲気によって Bi-2212 相の融点に変化することに起因していると考えられる。さらに、Cu1.8 組成は Cu2.2 組成よりも全ての  $T_{max}$  において Bi-free(11)相と Bi-2212 相のピーク比の値が大きくなっており、同時に  $T_{max}=887^\circ\text{C}$  において全ての組成と比べてもその値は大きくなっていった。これは Bi-free(11)相の生成を抑制するには組成を変化させることが非常に有効であることを示唆しており、Cu-poor な組成が Bi-free 相の生成抑制に有効であることが分かった。そして、20% $O_2$  中でも、同様な傾向があるが、100% $O_2$  よりも  $T_{max}$  に依存せず、全体的に Bi-free(11)相の生成が抑制されているような結果が得られた。雰囲気によっても多少不純物の生成が抑制可能であることを示唆していた。

Fig.4-1-8 に X 線回折による Cu-free 相と Bi-2212 相のピーク比と熱処理温度 ( $T_{max}$ ) の関係を示す。Fig.4-1-7 と同様に Bi-2212 相のピークは Fig.4-1-7 と同様に Bi-2212 相の(0010)を採用し、ピーク比の値が大きいほど、Cu-free 相の生成が抑制されていることに相当する。つまり、その最大値が得られる温度こそ Cu-free 相の生成抑制に効果のある温度となる。なお、図中のプロットは複数個測定した結果の平均値である。熱処理雰囲気や熱処理温度に関係なく、Cu2.2 組成において Cu-free 相の生成抑制が見られた。Bi-free(11)相の生成抑制効果のあった Cu1.8 組成では Cu-free 相の生成抑制については Cu2.2 組成程の効果が見られなかった。同様に、20% $O_2$  熱処理でも Cu2.2 組成の方が Cu-free 相の生成抑制に効果的であることが分かった。

これは組成の変化つまり組成の“バランス”から起因するものであると考えられる。Bi の仕込み組成中の組成比は 2.0 に調節してあり、Cu1.8 組成では Bi の当量に対して poor、Cu2.2 組成では rich に相当する。さらに、融点つまり Bi-2212 の分解溶融温度

以上まで温度を上げて熱処理するのであるから、Bi は蒸気圧の高い元素であるために熱処理中に蒸発する可能性が十分に考えられる。つまり、部分熔融時における Bi-2212 融液中の Bi の当量は 2.0 から小さいなると考えられ、徐冷時に Bi-2212 が凝固する際、Cu1.8 組成は Bi の当量に対して良好な当量に相当すると推測できる。逆に Cu-free 相生成抑制に効果的であった Cu2.2 は仕込み組成から Cu-rich な組成であるために、部分熔融時における Cu 成分は過剰に存在すると考えられ、当然 Cu-free 相の析出が押さえられる。このように考えられることから、Cu-poor な組成と Cu-rich な組成とでは不純物生成に対して表裏一体な効果を持ち、Cu-poor 組成は Bi-free 相に、Cu-rich 組成は Cu-free 相にそれぞれ生成抑制があると考えられる。さらに、熱処理雰囲気によっても不純物の生成抑制が可能であるといったような結果も得られた。しかし、後程触れることとするが、20%O<sub>2</sub> 雰囲気では熱処理すると Bi-2212 結晶粒界の超伝導特性が悪くなるという弊害があることが知られており、超伝導特性の低下が予想できるので、不純物の生成抑制は組成を変化させることで行うことが望ましいと思われる。

Fig.4-1-9 に X 線回折による Bi-2212 における(0010)と(115)のピーク比と熱処理温度( $T_{max}$ ) の関係を示す。(0010)と(115)のピーク比はその熱処理温度における配向度を示している。なお、図中のプロットは複数個測定した結果の平均値である。この図の傾向を見ると、良く Fig.4-1-7 の傾向と類似していると思われる。100%O<sub>2</sub>、 $T_{max}=887^{\circ}\text{C}$ において、Cu1.8 組成が配向度が他の組成に比べ格段に向上していた。また、それぞれの組成の場合の配向度における最適温度は Bi-free 相の生成抑制に効果がある温度と同じであった。20%O<sub>2</sub> の場合も同様に Bi-free 相の生成抑制に効果がある温度で配向度が向上していた。このことから、Bi-free 相の生成と Bi-2212 の配向度には密接な関係が存在すると思われる。ここで、不純物について考えてみることにする。Bi-2212 相の融点つまり分解熔融温度以上まで昇温すると、Bi-2212 の融液と残りの固相の共存状態になる。その中で、主な固相は Bi-free 相である。この相は高温で安定に存在する相であり、 $(\text{Sr,Ca})_2\text{Cu}_1\text{O}_x$  という組成を組んでおり、組成比から (21) 相と呼ばれている。この結晶は非常に細かい針状である。その後、徐冷凝固の段階で大きく成長したブロック状の  $(\text{Sr,Ca})_1\text{Cu}_1\text{O}_x$  という組成を組む物質に変化する。これも (21) 相と同様に組成比から (11) 相と呼ばれている。このように Bi-free 相の特徴は徐冷凝固に伴って、細かい針状からブロック状の結晶に変化し、粒サイズが非常に大きくなることが挙げられる。(11) 相になると、100 $\sim\mu\text{m}$  オーダーにもなる。それに対して、Cu-free 相の粒サイズは Bi-free 相に比べても格段に小さく、球状の結晶である。このことから、Bi-2212 膜の配向度は Cu-free 相よりも Bi-free 相の方が格段に影響が大きくなると思われる。つまり、Cu-poor な組成は Fig.4-1-9 の結果に見られるように Bi-free 相の生成抑制が部分熔融凝固後の Bi-2212 膜の配向度に良好な影響を与えたと考えられる。

次に組成の変化に対する不純物の生成について SEM を用いて観察してみた。Fig.4-

1-10 に Cu1.8 組成と Cu2.2 組成における最適熱処理温度で処理した試料の代表的な表面 SEM 写真を示す。Fig.4-1-7 や Fig.4-1-8 の XRD 回折の結果を良く反映しており、ブロック状の Bi-free(11)相や球状の Cu-free 相が良く観察できた。Cu1.8 組成の膜では目立った Bi-free 相が確認できないと同時に膜表面に細かく分散した Cu-free 相が確認できた。それに対して、Cu2.2 組成であると Cu1.8 組成とは反対に Bi-free(11)相の析出が顕著に確認でき、若干の Cu-free 相の析出も同時に確認できた。さらに、Fig.4-1-11 に Cu1.8、Cu2.2 における最適熱処理温度以上で処理した場合の代表的な表面 SEM 写真を示す。両者ともに最適熱処理温度から高い温度で熱処理を行うので Bi-free(11)相や Cu-free 相の析出が目立つようになる。これは先程も述べたように Bi-2212 相の考えられる不純物は高温で安定に存在してしまうためであると考えられる。このように、不純物の析出に関しては、組成の最適化も必要であるが、同時に部分熔融温度の厳密な管理が必要であると考えられる。

上記の組織観察の結果を踏まえて、Cu 組成を変化させた Bi-2212/Ag テープの超伝導特性について検討してみた。Fig.4-1-12 に臨界温度 ( $T_c$ ) と熱処理温度 ( $T_{max}$ ) の関係、Fig.4-1-13 に 4.2K, 10T 中における臨界電流密度 ( $J_c$ ) と熱処理温度 ( $T_{max}$ ) の関係をそれぞれ示す。また、臨界温度は交流帯磁率-温度曲線から求めた。そして、これらの図中のプロットは複数個測定した結果の平均値である。 $T_c$  は全体的に 100%O<sub>2</sub> 熱処理の方が低くなっていた。これは 100%O<sub>2</sub> 処理によって酸素が Bi-2212 結晶中にドーブされ、オーバードープ状態になった為であり、組成の変化による影響とは考えにくい。

一方、 $J_c$  測定結果について述べることにする。Fig.4-1-9 に示されている様に、100%O<sub>2</sub> 雰囲気より 20%O<sub>2</sub> 雰囲気の方が配向性は良好であった結果と反対に  $J_c$  測定の結果は 100%O<sub>2</sub> 処理の方が全体的に高い値が得られた。これは 100%O<sub>2</sub> 熱処理によって Bi-2212 結晶粒界、特に結晶粒同士の弱結合が改善されたとの報告もある<sup>9)</sup>ことから、100%O<sub>2</sub> 熱処理によって Bi-2212 結晶粒界、特に結晶粒同士の弱結合 (weak link) が改善したためと考えられ、交流帯磁率の振幅依存性の測定からも上記のような結果を示唆する結果が得られている。したがって、ここで議論している不純物生成による  $J_c$  の変化に相当しないと思われる。改めて、図を検討することとする。熱処理雰囲気に関係なく、それぞれの組成における最適熱処理温度で Cu1.8 組成の  $J_c$  が他の組成より比較的高い値を示していた。これは上述したように Cu1.8 組成にすることによる Bi-free(11)相の生成抑制効果とそれによる配向性の向上から生ずる結果であると思われる。しかし、Cu1.8 組成にすることによる不純物抑制効果ほど  $J_c$  の大きな特性向上が見られなかった。また、XRD や SEM 観察から、組成に関係なくそれぞれの組成における最適熱処理温度以上で熱処理を行うと、不純物の生成が目立つようになり、それと呼応するように  $J_c$  も低下していた。 $J_c$  特性向上には不純物の生成抑制も必要であるが、もっと有効な改善方法があるのかもしれない。

#### 【4-1-4】 小括

- 1、 Bi-2212 系の構成元素である Cu の組成を変化させた結果、仕込み組成において Cu-poor にすると、Bi-free(11)相の生成が抑制される傾向が見られた。
- 2、 逆に仕込み組成において Cu-rich な組成にすると Cu-free 相の生成が抑制される傾向が見られた。
- 3、  $J_c$  測定の結果と XRD や SEM 観察の結果はある程度呼応してはいるが、Cu-poor な組成にすることによる Bi-free(11)相の生成抑制やそれによる配向性の向上ほど、 $J_c$  は向上しなかった。
- 4、 上記のことから、 $J_c$  を向上させるには不純物の生成抑制も必要であるが、もっと効果的に向上させる要素があるのかもしれない。

#### 【4-1-5】 Reference

- 1) J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, K. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda : IEEE Trans. Magn., 27 (1991) 1254
- 2) G. Grasso, A. Perin, B. Hensel and R. Flukiger : Physica., C 217 (1993) 335
- 3) K. Kumakura, K. Togano, D. R. Dietderich, H. Maeda, J. Kase and T. Morimoto: IEEE Trans. Magn., 27 (1991) 1250
- 4) K. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, H. Maeda, J. Shimoyama, T. Morimoto, K. Nomura and M. Seido : Advances in Superconductivity IV (1992) 547
- 5) K. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, J. Kase and T. Morimoto : Appl. Phys. Lett., 58 (1991) 2830
- 6) N. Tomita, M. Arai, E. Yanagisawa, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, T. Kiyoshi, K. Inoue, H. Maeda, K. Nomura and J. C. Vallier : IEEE Trans. Appl. Supercond., 5 (1995) 520
- 7) J. Shimoyama, N. Tomita, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, K. Nomura and M. Seido : Jpn.J.Appl. Phys., 31 (1992) L1328
- 8) K. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano and N. Sugiyama : J.Appl.Phys., 80 (1996) (9)

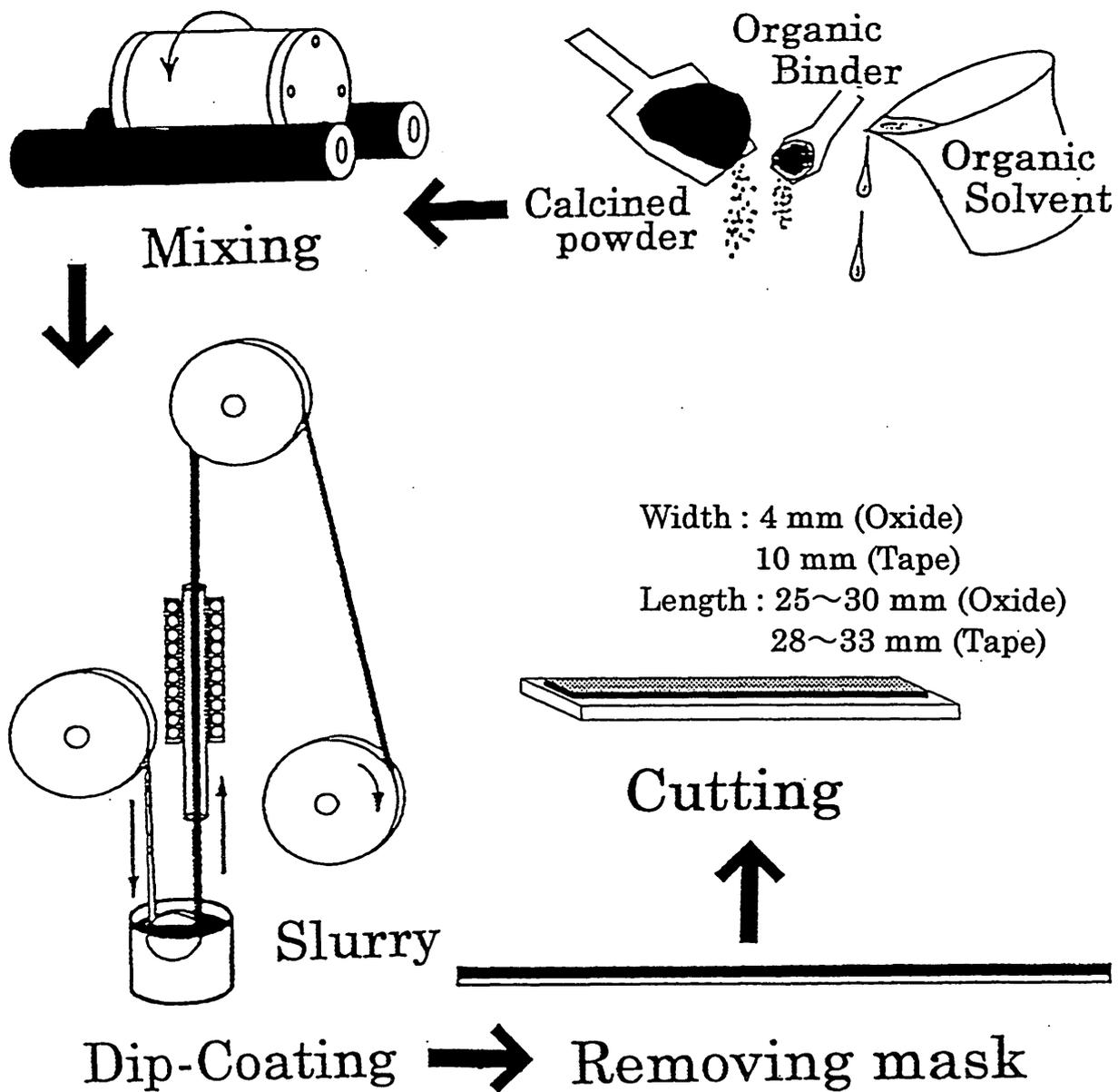


Fig.4-1-1 デイップコート法の概略図

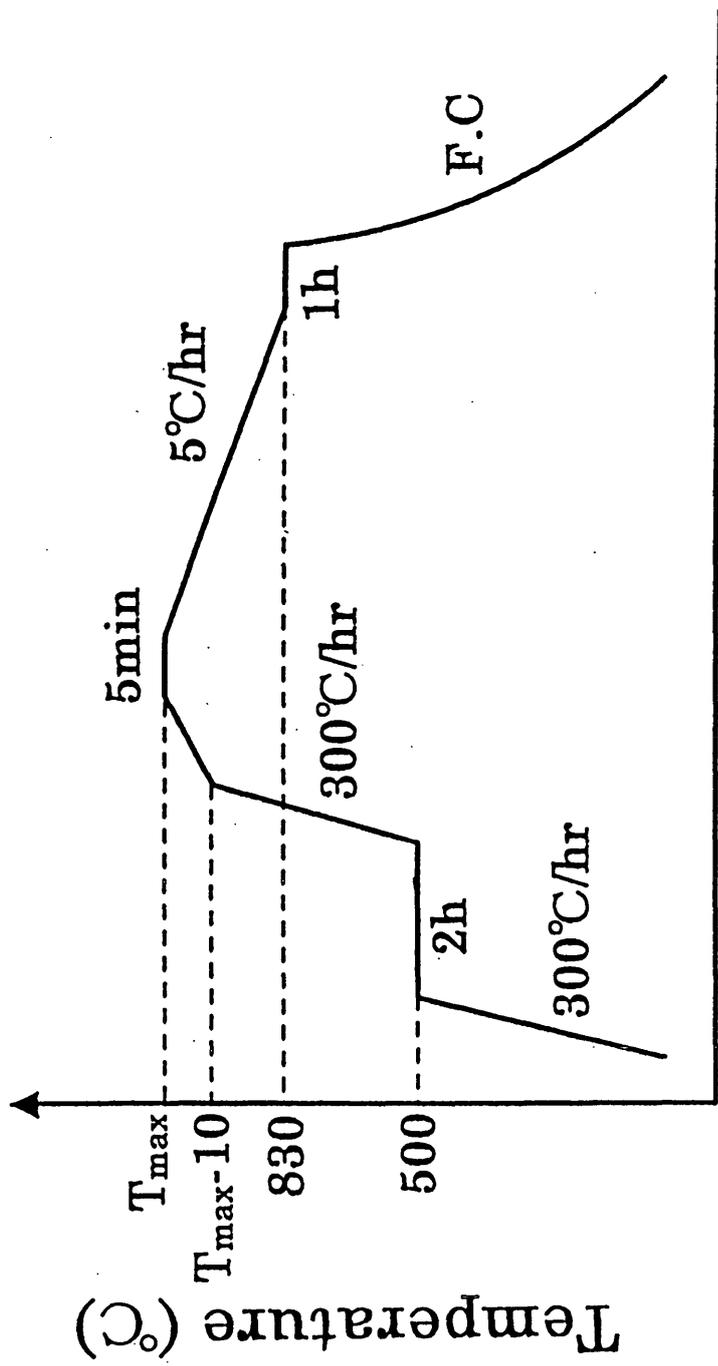


Fig.4-1-2 部分熔融-徐冷熱処理(Partial melt-Solidification)パターン

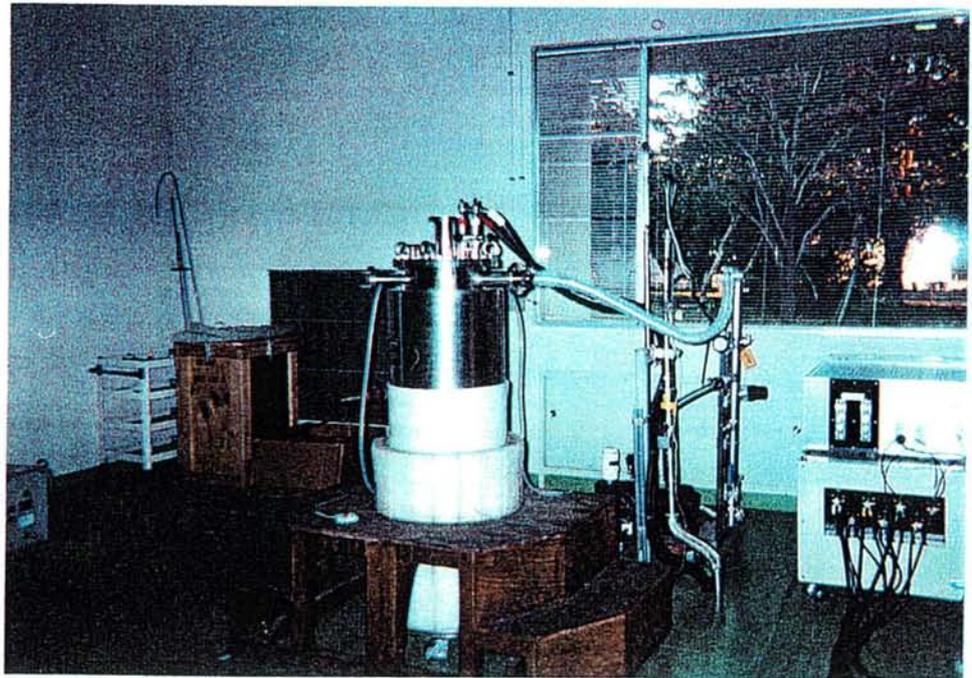


Fig.4-1-3 13T超伝導マグネットのシステムの外観写真



Fig.4-1-4 交流帯磁率測定装置ユニットの外観写真

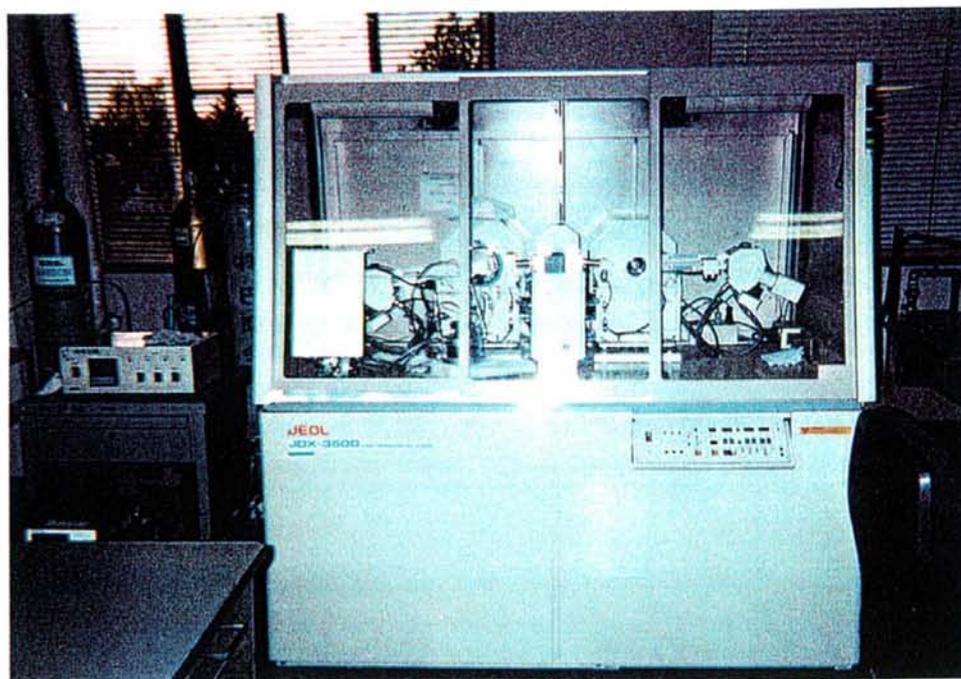


Fig.4-1-5 X線回折装置の外観写真

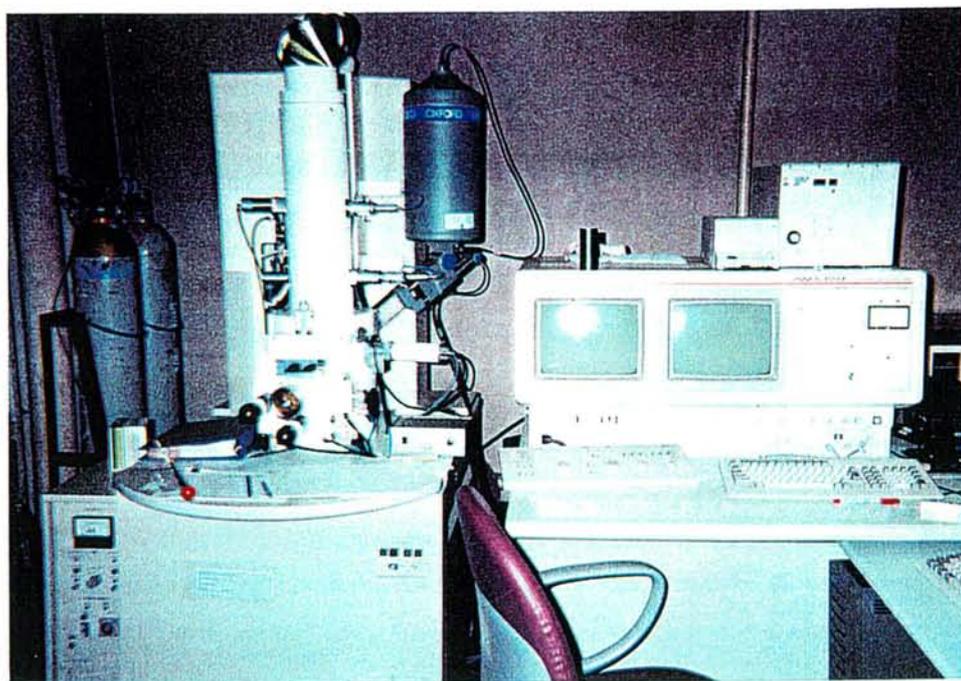


Fig.4-1-6 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)の外観写真

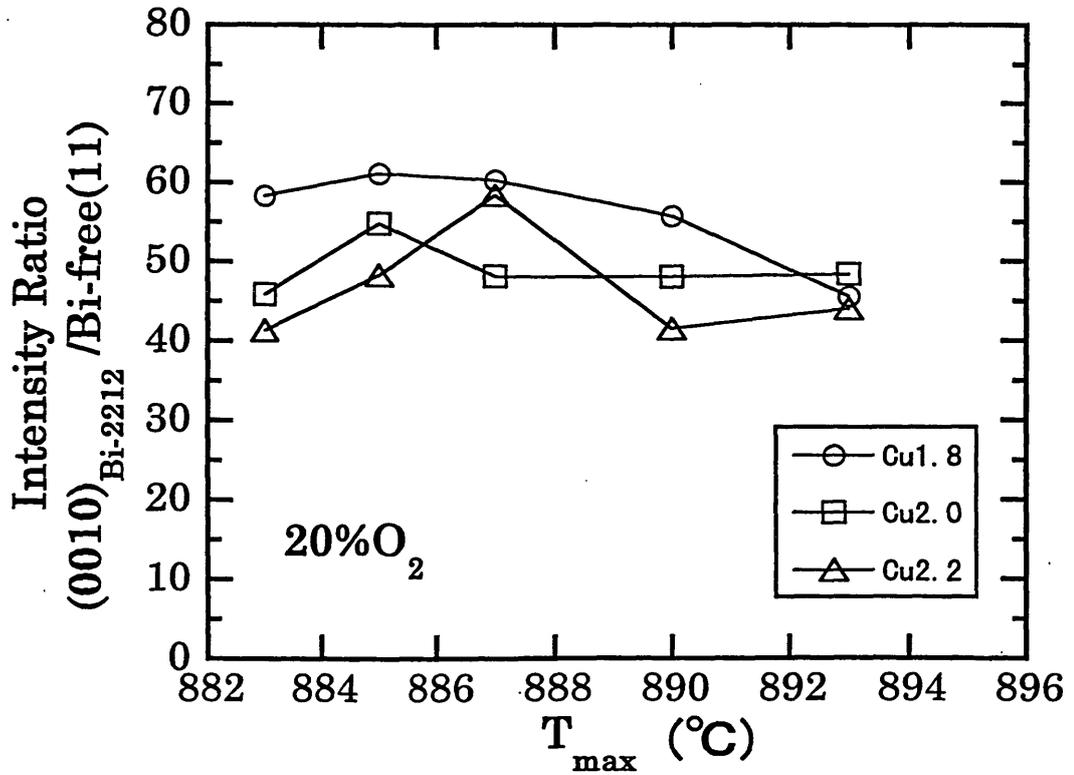
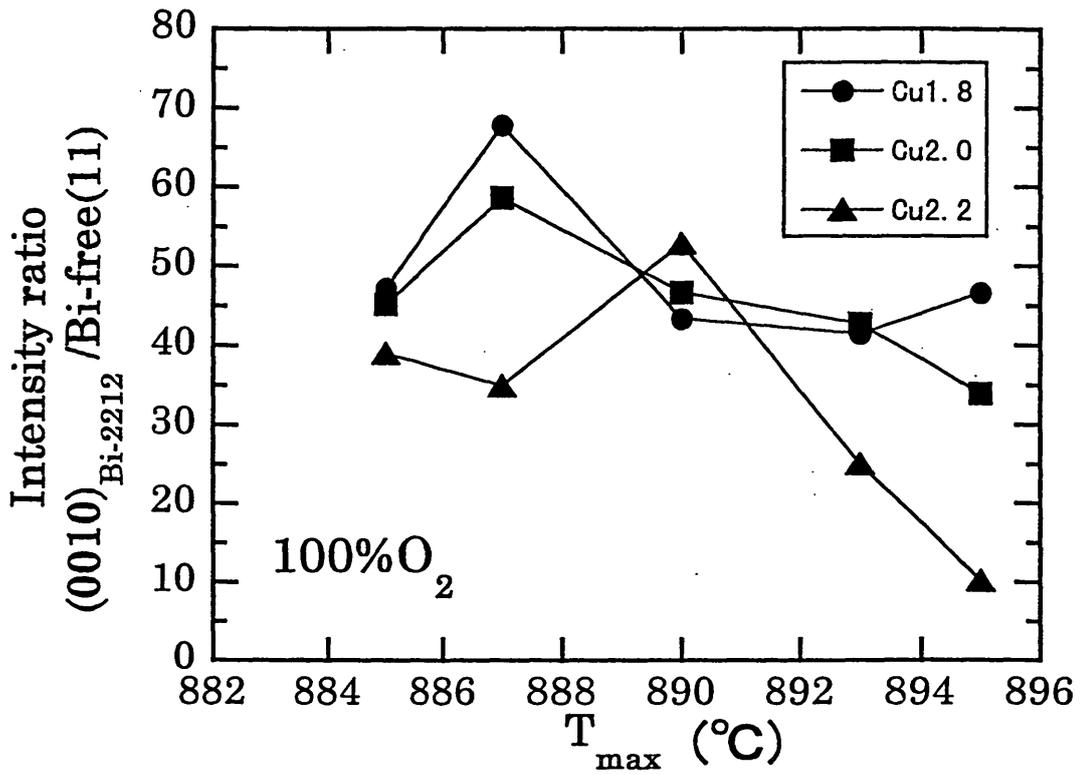


Fig.4-1-7 Bi-free(11)相と Bi-2212 のピーク比と熱処理温度(T<sub>max</sub>)の関係

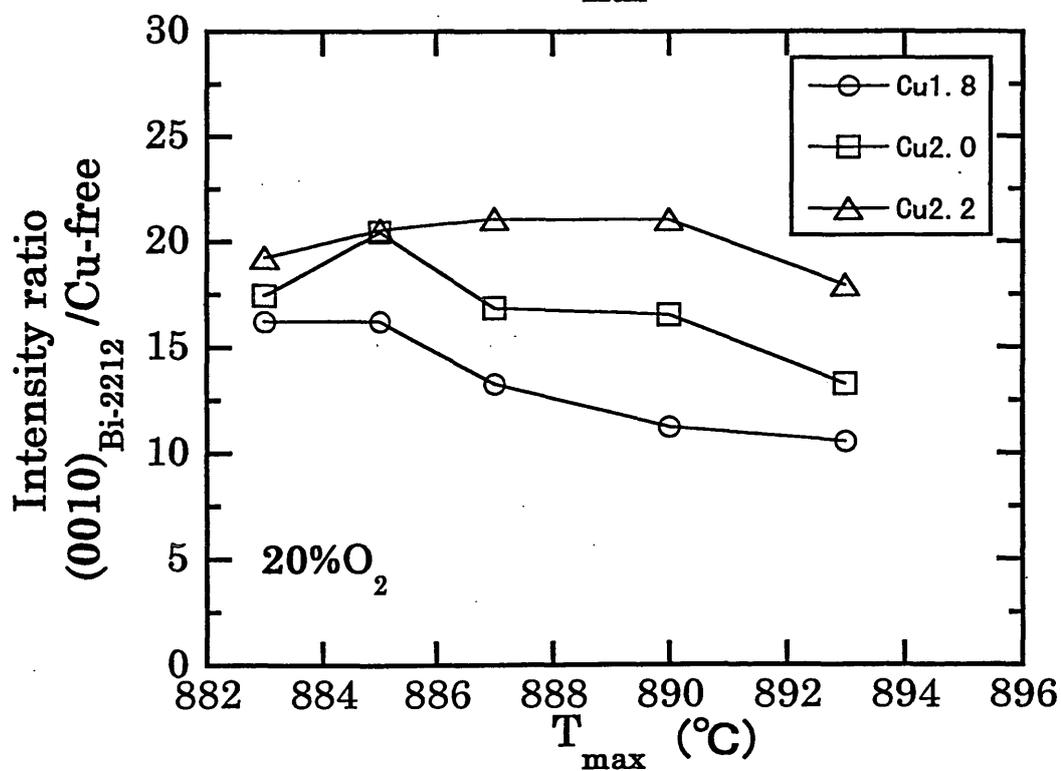
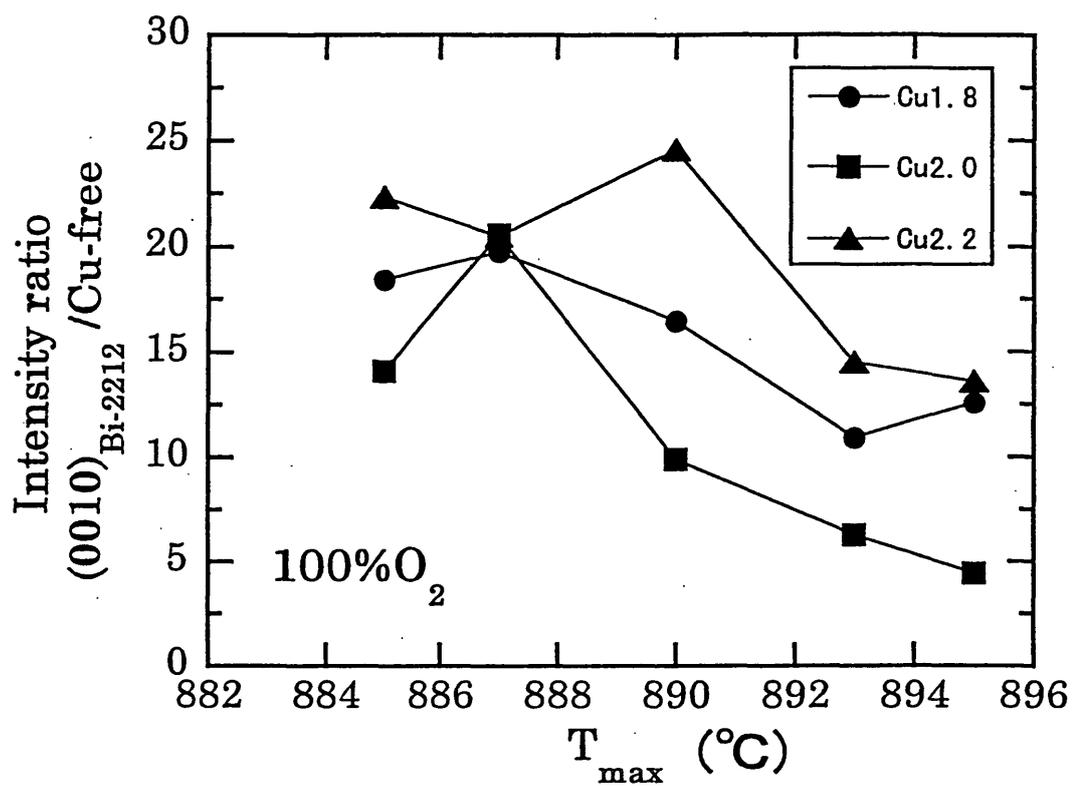


Fig.4-1-8 Cu-free 相と Bi-2212 のピーク比と熱処理温度( $T_{max}$ )の関係

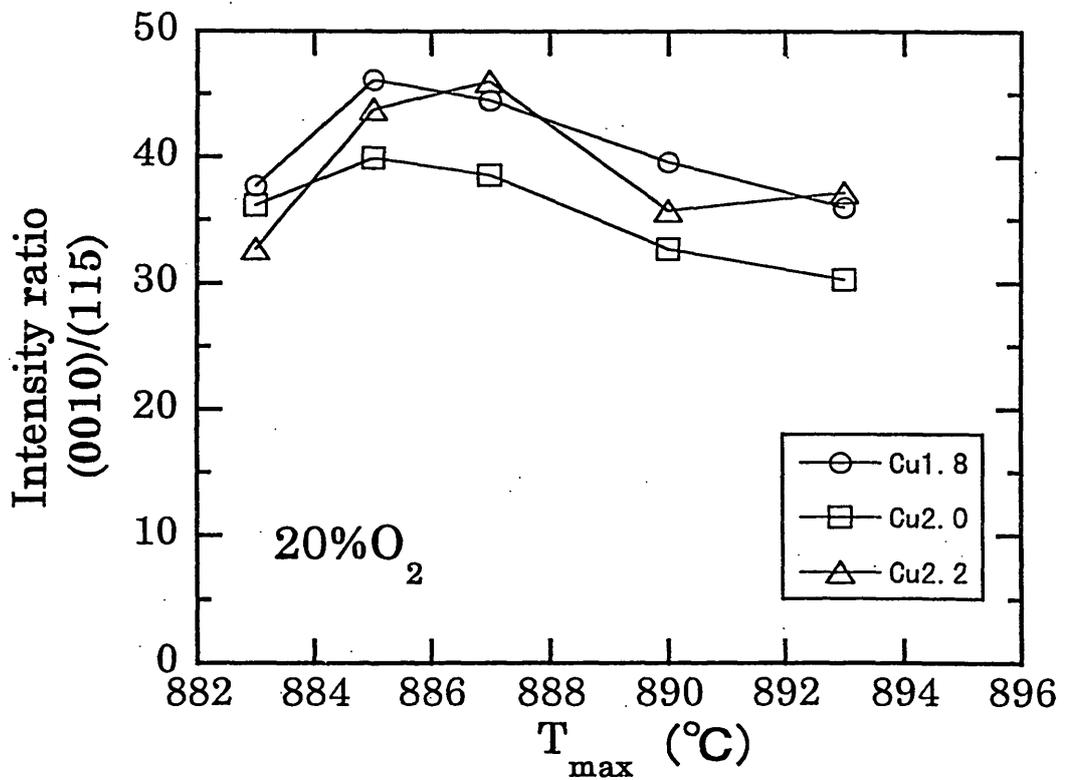
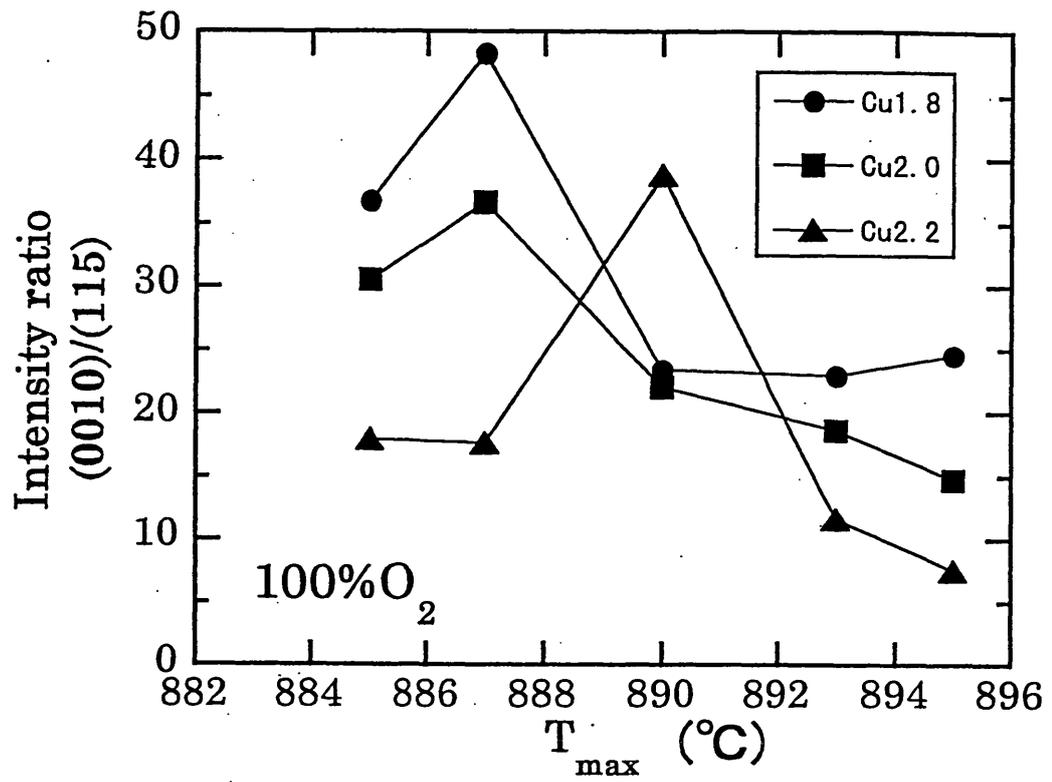


Fig.4-1-9 Bi-2212 における(0010)と(115)のピーク比と熱処理温度(T<sub>max</sub>)の関係

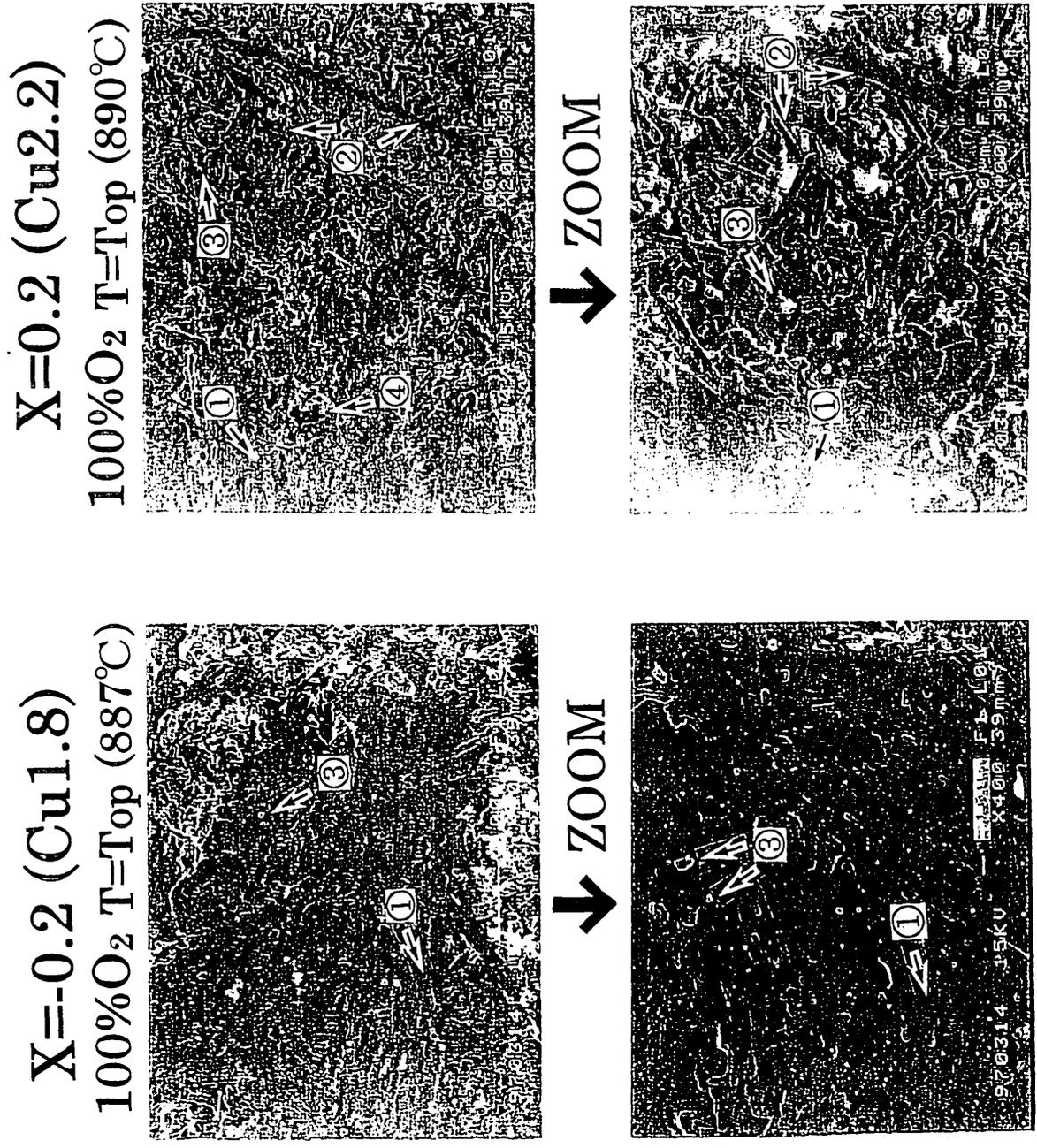


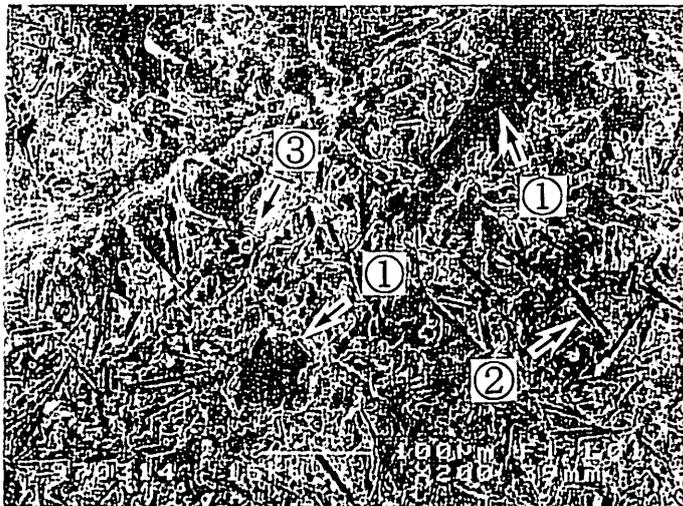
Fig.4-1-10 Cu1.8 と Cu2.2 における最適熱処理温度で処理した試料の表面SEM 写真



$X = -0.2$  (Cu1.8)

100%O<sub>2</sub>

$T > T_{\text{Top}}$  (887°C)



$X = 0.2$  (Cu2.2)

100%O<sub>2</sub>

$T > T_{\text{Top}}$  (890°C)

① Bi-2212

② Bi-free

③ Cu-free

④ Void

Fig.4-1-11 Cu1.8、Cu2.2における最適熱処理温度以上で処理した場合の表面SEM写真

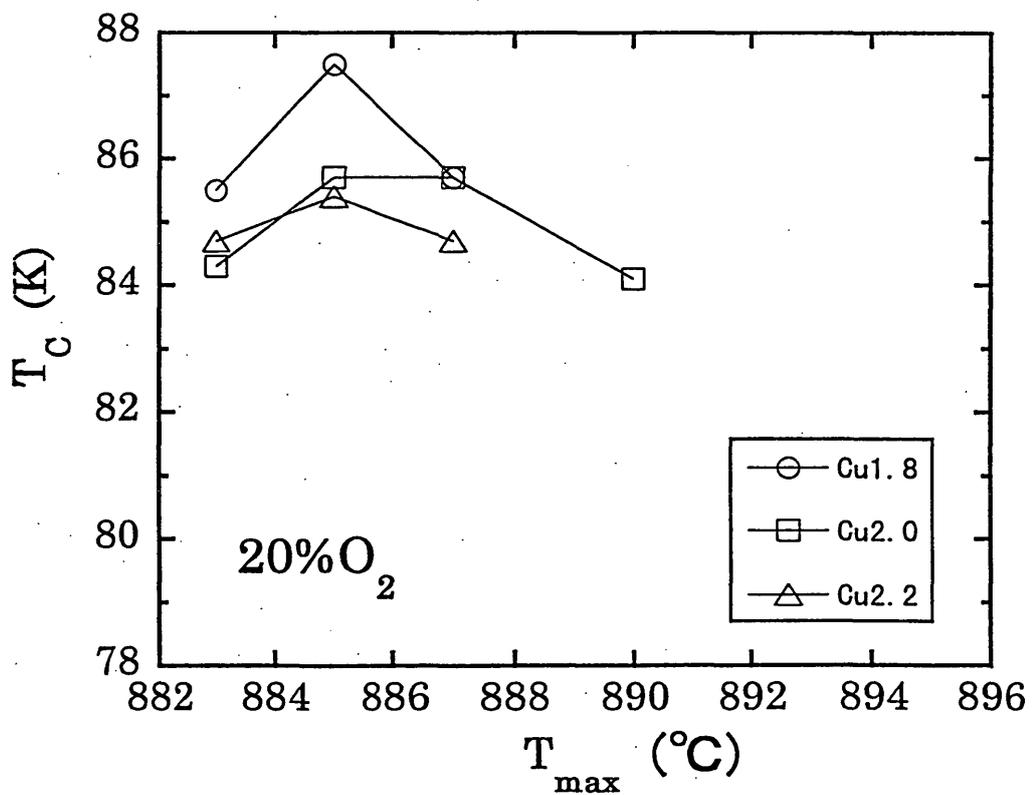
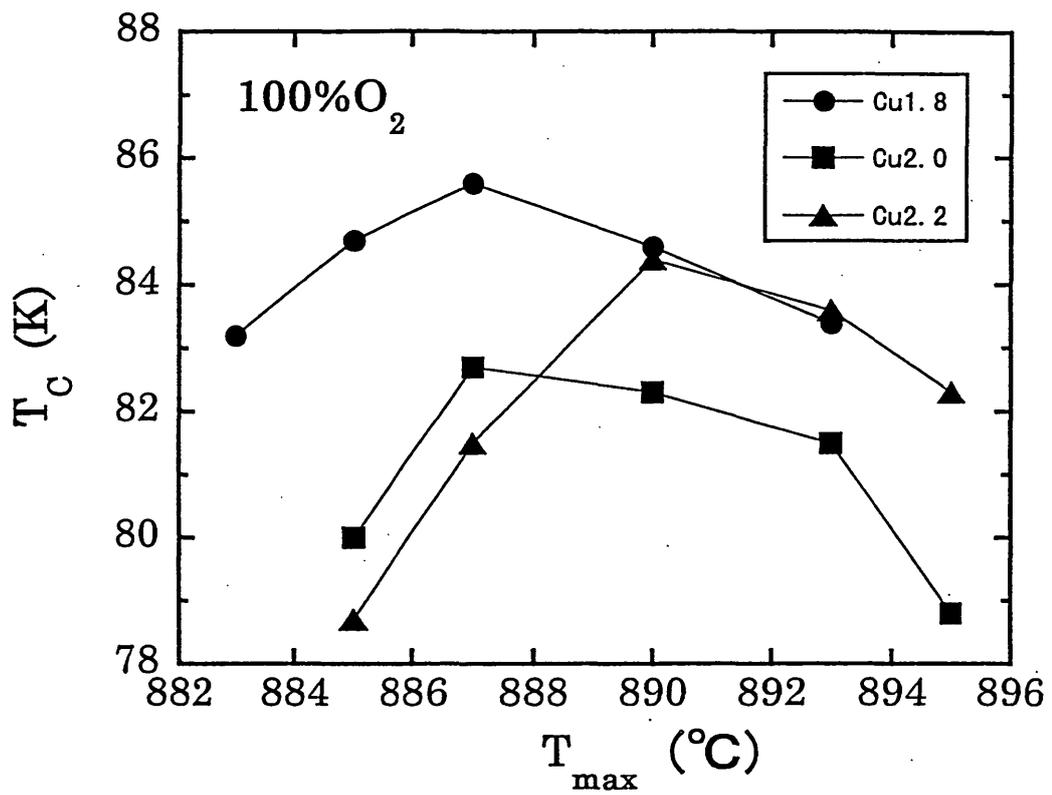


Fig.4-1-12 臨界温度( $T_c$ )と熱処理温度( $T_{max}$ )の関係

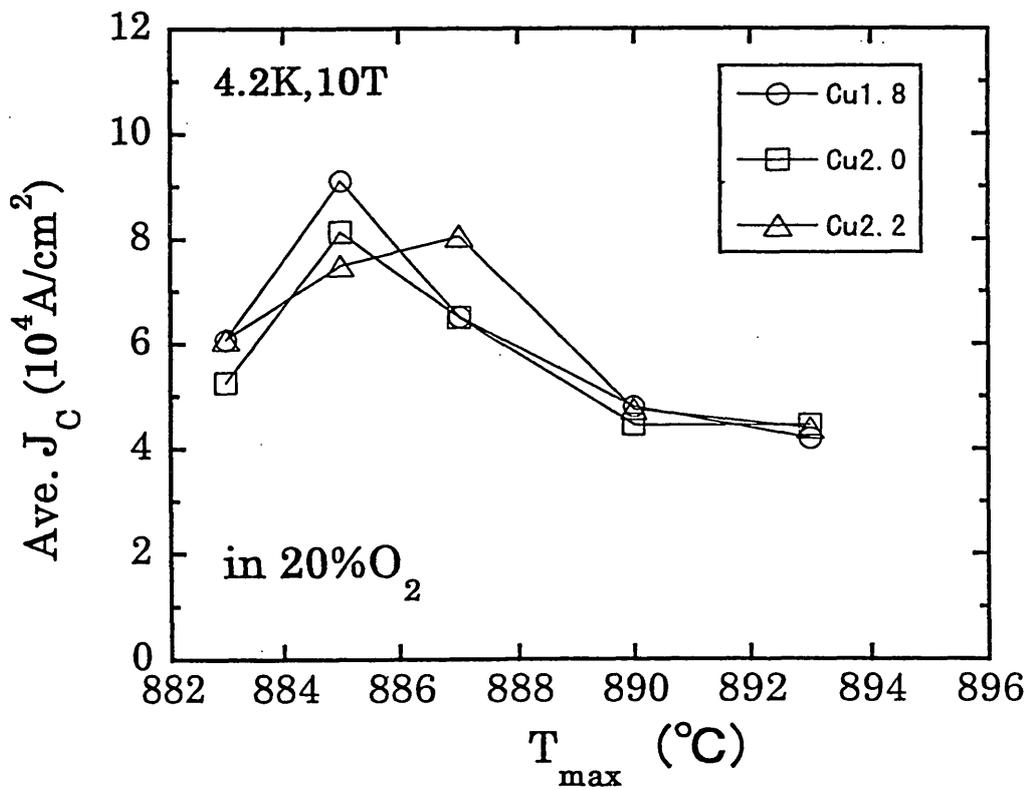
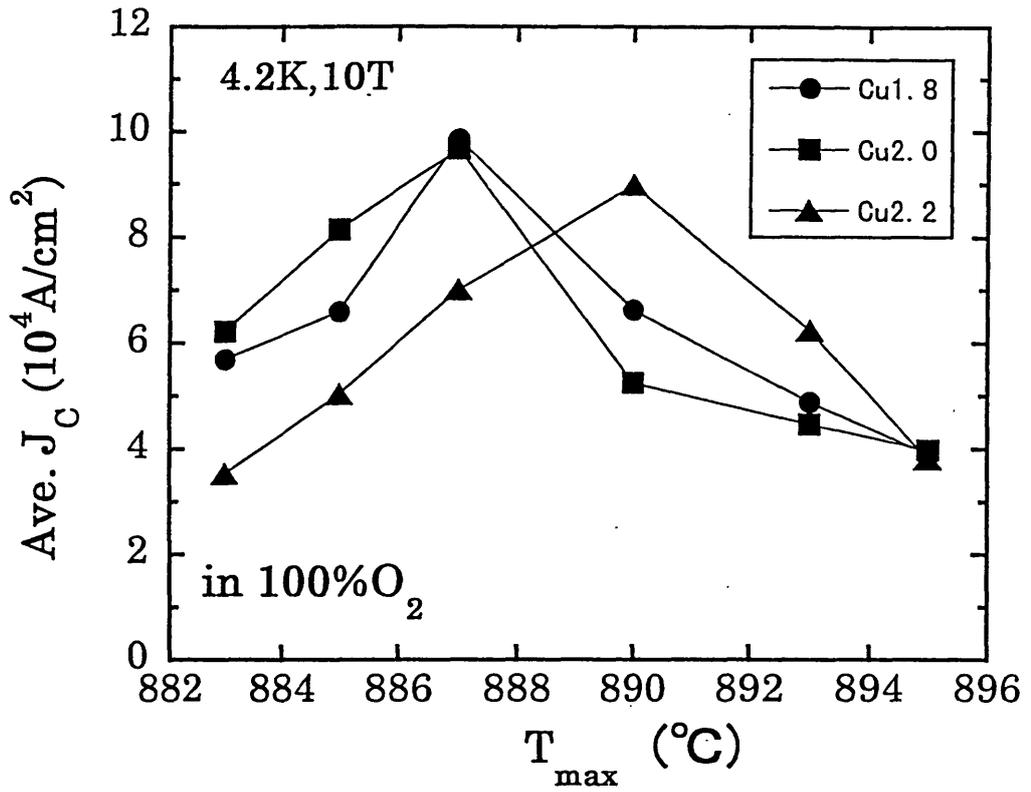


Fig.4-1-13 4.2K, 10T 中における臨界電流密度( $J_c$ )と熱処理温度( $T_{max}$ )の関係

## 第2節 線材中における臨界電流密度 ( $J_c$ ) の分布状態

### 【4-2-1】 緒言

Bi-2212/Ag テープにおける  $J_c$  特性の向上は溶融-凝固時の不純物生成抑制が大きな要因であるという説が有力であったが、第1節だけの結果だけでは不十分であるけれども組成の最適化による不純物生成抑制は期待できる  $J_c$  特性の向上に限界があると考えられる。しかし、最近 Miao らのグループによって、Bi-2212/Ag テープに大きな展開が成された。それは PAIR (Pre-Annealing and Intermediate Rolling) 法が考案され、そのプロセスを適用することで、従来にない大幅な  $J_c$  特性の向上が成されるといった報告があった<sup>1),2),9)</sup>。この PAIR 法による  $J_c$  特性向上の理由や説明は今後の Bi-2212/Ag テープにおける  $J_c$  特性改善のための研究に非常に有益であり、且つ研究の方向性を定める点で重要であると思える。

そこで、Miao らによって報告された PAIR 法をディップコート法にて作製された Bi-2212/Ag テープに適用して、線材中の臨界電流密度 ( $J_c$ ) 分布をもとに線材の  $J_c$  特性改善における方向性を検討してみた。

### 【4-2-2】 実験方法

出発原料は純度 99.9%の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$  (いずれもレアメタリック社製) を使用した。Bi-2212 仮焼粉末の作製については Miao らによって報告されている方法に準じて行った。目的の組成としてはノーマルな  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  を基本とし、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$  (Bi-2201) とサブミクロンの  $\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{O}_2$  との分けてそれぞれ秤量した。これら目的の組成に秤量された原料粉末を通常用いられている固相反応を用いて、それぞれの仮焼粉末を作製した。このようにして作製された仮焼粉末を十分にメノー乳鉢で粉碎・混練して、有機バインダーや、分散剤等特別に調合された有機溶媒中に混入し、約半日間ボールミル機で回して、十分に混合して Bi-2212 スラリーの完成である。

線材はディップコート法 (Fig.4-1-1 参照) を用いて作製した。片面をマスクした約  $50\ \mu\text{m}$  程度の厚さの Ag テープを十分に混合したスラリー中に連続的に導入し、約  $50\ \mu\text{m}$  程度の厚さの Bi-2212 膜を Ag テープの片面のみに付けて、その後十分乾燥して片面のマスクを取って均一な Bi-2212/Ag 長尺線材を作製し、その一部を切り取って試料とした。また、試料準備・作製については、報告された PAIR 法 (予備焼成 (Pre-Annealing) を  $840^\circ\text{C}$  で  $100\%\text{O}_2$  (1atm) 中に行って、その後の冷間中間圧延

(Intermediate Rolling) を 1 回のロール加工で約 25%の減面率で行う) を導入した。PAIR 法の行程略図を Fig.4-2-1 に、冷間中間圧延に使用した平ロール機の外觀図を Fig.4-2-2 にそれぞれ示す。そして、比較のために PAIR 法を行っていない試料も同時に作製した。以後、PAIR 法を行った試料を PAIR 試料、行っていない試料を No-PAIR 試料と呼ぶこととする。準備できた試料の熱処理は部分溶融-徐冷熱処理 (Fig.4-1-2 参照) を施した。その際、熱処理中の雰囲気は酸素ガスを用いて 100%O<sub>2</sub> (1atm、O<sub>2</sub>=200SCCM) とした。また、雰囲気を調整するガスは熱処理の始まる 5 時間前から流し、十分ガス置換を行って熱処理を始め、試料を取り出す時まで流し続けた。また、熱処理の因子を温度にし、本研究では Bi-2212 を部分溶融させる時に到達する最高温度を熱処理温度とした。そして、PAIR 試料、No-PAIR 試料関係なく作製した全ての試料を同一の温度で且つ同一の熱処理パターンを行うことで、熱処理による因子を消した。上記のようにして作製された最終的な Bi-2212/Ag テープの Bi-2212 膜厚は 20 μm~25 μm 程度であった。その後、作製された Bi-2212/Ag テープの酸化物層を機械的に切削 (#600 のエメリー紙を用いた) して、2 μm~20 μm の間で様々な酸化物層を持つテープを作製した。その際、機械的切削による組織の破壊や乱れがないように黄銅 (Brass) のシャント (補強材) に張り付けて、注意深く酸化物層の深さ方向への切削を行った。また同時に、作製された試料は SEM 観察によって組織の破壊や乱れがないことを確認された。以上のような行程を経て、様々な酸化物層を持つテープの完成である。Fig.4-2-3 に作製された試料の概略図を示す。

このようにして得られた Bi-2212/Ag テープの超伝導特性評価を直流四端子法を用いて、4.2K、10T という環境での臨界電流 ( $I_c$ ) 測定を行った。 $I_c$  におけるクライテリオン (criterion) を 1 μV/cm の電圧が発生した時とする。そして、磁界はテープ面に対して平行に印可した。 $I_c$  測定後に走査型電子顕微鏡 (SEM) で正確な酸化物層の厚さと組織観察を行って評価した。臨界電流密度 ( $J_c$ ) は  $I_c$  と酸化物層の厚さと幅によって算出した。測定や組織観察に用いた装置は第 4 章の第 1 節とほぼ同じで、Fig.4-1-3 (13T 超伝導マグネット)、Fig.4-1-6 (SEM) を参照されたい。

### 【4-2-3】 実験結果と考察

Fig.4-2-4 に PAIR 試料と No-PAIR 試料における  $J_c$  の酸化物層厚依存性を示す。図中の series は PAIR 試料であり、複数個を同じ条件で熱処理したものである。PAIR 試料、No-PAIR 試料関係なく測定した全ての試料で、 $I_c$  値は酸化物層厚の減少するに連れて、小さくなる傾向が見られた。また、PAIR 試料のうち、機械的切削を行っていない試料 (熱処理直後の試料) の  $J_c$  は  $1.6 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  前後であった。これは Miao らによ

って PAIR 法が報告された時の  $J_c$  値とほぼ同じ水準であり、さらに図中の曲線で全体的に PAIR 試料の方が No-PAIR 試料よりも  $J_c$  値が高くなっていることから、PAIR 試料は PAIR 法による効果が現れているものと考えられる。一方、No-PAIR 試料では、機械的切削を行っていない試料 (熱処理直後の試料) の  $J_c$  値は  $1.1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  前後であった。このことから PAIR 法は何らかの  $J_c$  向上の要因に影響を及ぼしていると十分に考えられる。

さらに、詳細に図を検討することとする。PAIR 試料、No-PAIR 試料関係なく  $J_c$  値の層厚依存性は傾向として顕著に見ることができ、層厚が厚くなるに連れて  $J_c$  値の低下が見られた。また、部分的な層厚における  $J_c$  の具体的変化としては No-PAIR 試料で  $1.1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  ( $25 \sim 15 \mu\text{ m}$  付近)、 $2.0 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  ( $10 \mu\text{ m}$  付近)、 $3.8 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  ( $2 \mu\text{ m}$  付近) となっていた。それに対して、PAIR 試料では  $1.6 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  ( $25 \mu\text{ m}$  付近)、 $2.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  ( $10 \mu\text{ m}$  付近)、 $4.0 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  ( $2 \mu\text{ m}$  付近) となっていた。以上のことから、PAIR 試料、No-PAIR 試料関係なく共通して層厚が薄いほど  $J_c$  が高くなっていた。本研究における層厚の値は Ag 基板 (テープ) からの距離なので、線材中の臨界電流分布は Ag 基板付近に大部分集中していると予想できる。

次に、 $I_c$  と膜厚の関係はさらに展開すると膜中における部分的な  $J_c$  を定義してくれる。そこで、Fig.4-2-5 に PAIR 試料と No-PAIR 試料について  $I_c$  と膜厚の関係をフィッティングカーブ (Fitting curve) を用いて表現してみた。フィッティングカーブはコンピュータソフトのスムージング機能 (smoothing function) を用いて計算した結果である。なお、図中の実線は PAIR 試料、破線は No-PAIR 試料である。この図で重要なのは線の傾きである。この傾きこそが  $J_c$  分布を示していると考えられるからである。線の傾きという観点から考察すると、PAIR 試料、No-PAIR 試料関係なく共通して、線の傾きは3つに分けられ、それらは  $1 \mu\text{ m} \sim 10 \mu\text{ m}$  の部分 (Area 1)、 $10 \mu\text{ m} \sim 20 \mu\text{ m}$  の部分 (Area 2) そして  $20 \mu\text{ m} \sim 25 \mu\text{ m}$  の部分 (Area 3) であると考えられる。さらに、これらの線の傾きには特徴があって、その特徴は Area 1 と Area 3 で急であり、Area 2 で緩やかになっていることである。つまり、 $J_c$  分布の高い領域は Ag 基板付近と自由表面付近であることが考えられる。さらに、フィッティングカーブ全体の挙動を見てみると、PAIR 法の効果のためか PAIR 試料と No-PAIR 試料それぞれに違いが  $3 \mu\text{ m} \sim 10 \mu\text{ m}$  の付近で見られた。しかし、 $3 \mu\text{ m}$  以下では両者の違いが見られなかった。このことから、PAIR 法を用いることで  $3 \mu\text{ m} \sim 10 \mu\text{ m}$  の付近の組織に影響を及ぼしたと推測できる。

上記のことをさらに深く検証することとする。一般的に Bi-2212/Ag テープの  $J_c$  値は  $I_c$  と酸化物層の断面積を用いることで算出している。つまり、一般的に用いられている  $J_c$  値は overall の  $J_c$  値である。そこで、Bi-2212 膜中における部分的な臨界電流密度 (local  $J_c$ ) を考えてみる。local  $J_c$  は次式のように、酸化物/Ag 界面からの距離の

関数として表わすことができる。

$$I_c(t) = \int_0^t J_c \text{local}(t) dt \cdots \cdots (1)$$

ここで、 $W$  : 酸化物の幅、 $I_c(t)$  : 厚さ  $t$  における臨界電流

$$J_c \text{local}(t) = \frac{d I_c(t)}{W dt} \cdots \cdots (2)$$

ここで、 $J_c \text{local}$  : Bi-2212 膜中における部分的な臨界電流密度 (local  $J_c$ )

これら(1)、(2)式と Fig.4-2-5 に表わされたフィティングカーブを用いて、Bi-2212 膜中における部分的な  $J_c$  つまり local  $J_c$  は表されることになる。

上記の式に準じて算出された Bi-2212 膜中の local  $J_c$  の膜厚依存性と代表的な組織写真を PAIR 試料については Fig.4-2-6 に、No-PAIR 試料については Fig.4-2-7 にそれぞれ示す。両者の図から、local  $J_c$  の挙動と組織に興味深い結果を見ることができる。それは組織と local  $J_c$  との密接な関係である。PAIR 試料において、 $2 \mu\text{m}$  以下の領域では  $3.8 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  以上を示し、 $5 \mu\text{m}$  付近の領域では  $2.4 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ 、 $10 \mu\text{m}$  付近の領域では  $1.0 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  となっていたように Ag 基板からの距離が遠くなるに従って  $J_c$  が低下し、さらに Ag 基板からの距離が  $10 \mu\text{m}$  と  $20 \mu\text{m}$  の間の領域では  $0.8 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  となっていた。また No-PAIR 試料についても同様で、 $2 \mu\text{m}$  以下の領域では PAIR 試料とほぼ同じ local  $J_c$  を示していたが、 $5 \mu\text{m}$  付近の領域では  $1.9 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ 、 $10 \mu\text{m}$  付近の領域では  $0.45 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  となった。No-PAIR 試料についても Ag 基板からの距離が遠くなるに従って local  $J_c$  の値が低下する傾向は PAIR 試料と共通して見られた。ただ、local  $J_c$  の点における PAIR 試料と No-PAIR 試料の違いは全体的に PAIR 試料の方が大きい値を示していたことが挙げられる。一方、両者の組織写真から分かるように PAIR 法を施すことによって酸化物層が非常に緻密に且つ酸化物層の中心まで良く配向した組織を呈していることが分かった。PAIR 法は溶融-凝固後の Bi-2212 結晶組織に影響を与え、特に酸化物層中の中心部分に大きな影響を与えていると考えられる。おそらく、ロール加工の影響と考えている。

さらに展開して、local  $J_c$  と組織の関連について考えてみる。No-PAIR 試料、PAIR 試料共通して、local  $J_c$  の高い領域 (Ag/酸化物層界面付近) では非常に良く配向した Bi-2212 結晶組織が見ることができ、逆に local  $J_c$  の低い領域 (酸化物層の中心付近) では

配向が乱れていたり、不純物の存在等が見られた。このような現象が No-PAIR 試料、PAIR 試料共通して見られることから、PAIR 法に関係なく全ての Bi-2212/Ag 線材の中に流れている超伝導電流は非常に良く配向した組織の領域つまり Ag/酸化物界面付近に大部分流れていると考えられ、Bi-2212/Ag 線材の overall の  $J_c$  は Ag/酸化物界面付近に支配されていると考えられる。

次に、PAIR 法を用いることで  $J_c$  特性が向上する要因について local  $J_c$  を中心に考えてみる。Fig.4-2-6 と Fig.4-2-7 を基にして No-PAIR 試料、PAIR 試料における local  $J_c$  分布の比較を Fig.4-2-8 に示す。この図の曲線は 2 次関数的な挙動を示し、local  $J_c$  値が極小値になる Ag 基板からの距離は PAIR 試料では  $15\mu\text{m}$  付近、No-PAIR 試料では  $12\mu\text{m}$  付近であった。また、図中の赤色で占められた Ag 基板からの距離が  $2\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$  の領域で PAIR 試料の local  $J_c$  値が No-PAIR 試料に比べて圧倒的に向上していた。

このように local  $J_c$  値が極小値になる領域が PAIR 法を施すことで Ag 基板から遠い距離までシフトしたと同時に Ag 基板からの距離が  $2\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$  の領域で local  $J_c$  が向上したことによって、線材としての overall  $J_c$  が向上したと考えられる。以上のことから、PAIR 法による  $J_c$  特性向上の本質的な説明としては PAIR 法によって Ag 基板から  $2\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$  の領域での圧倒的な  $J_c$  特性向上を見せたことと、local  $J_c$  値の極小値が得られる膜厚が Ag 基板から遠い距離にシフトしたことが合わせ持った結果であると考えられる。

以上の結果と考察から、一般的に線材中の  $J_c$  分布は線材中を 3 つのパートに分けることができ、それらの中でも特に Ag/酸化物界面付近に大部分集中していると考えられ、さらに Bi-2212 膜の中間領域は線材としての overall  $J_c$  に寄与していないことが分かった。また、PAIR 法による  $J_c$  特性の大幅な改善は酸化物層中の組織改善によって成され、特に  $J_c$  に全く寄与していない領域つまり Bi-2212 膜の中間領域に対する改善が大きな要因として考えられる。このように、Bi-2212/Ag 線材における  $J_c$  特性の改善の方向性としては Ag/酸化物層界面付近のような組織を酸化物層全体に広げていくことが最も効果的であると考えられる。

#### 【4-2-4】 小括

- 1、PAIR 試料、No-PAIR 試料共通して  $J_c$  の層厚依存性は明瞭に観察でき、層厚が厚くなるに連れて、 $J_c$  の低下が見られた。
- 2、線材の酸化物層の local  $J_c$  分布は 3 つの部分に分けられると考えられ、臨界電流は均等に流れていなかった。
- 3、線材中の  $J_c$  分布は Ag 基板付近に大部分集中し、若干自由表面でも大きい分布を見せた。さらに、膜中の中間領域は  $J_c$  特性に寄与していなかった。
- 4、PAIR 法による  $J_c$  特性の改善は主に組織改善から成されていると考えられる。
- 5、 $J_c$  特性の改善の方向性としては Ag/酸化物界面付近のような大きい local  $J_c$  分布を持つ領域を増加していくことが最も効果的であると考えられる。

#### 【4-2-5】 Reference

- 1) H. Miao, H. Kitaguchi, H. Kumakura and K. Togano : Cryogenics., 38 (1998) 257
- 2) H. Miao, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano and T. Hasegawa : Physica., C 301 (1998) 116
- 3) H. Miao, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, T. Hasegawa and T. Koizumi : Physica., C 303 (1998) in Press

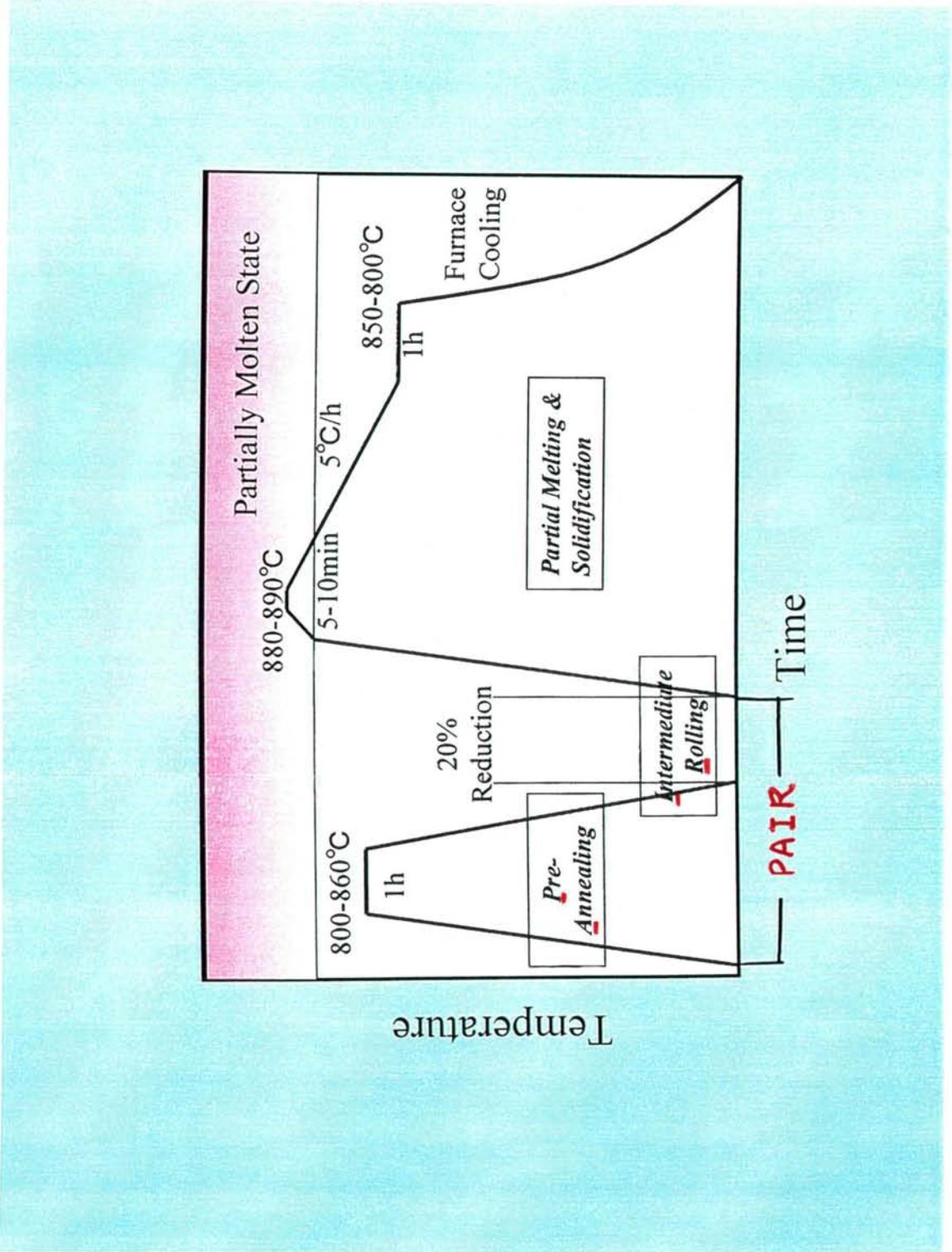


Fig.4-2-1 PAIRプロセスの概略図

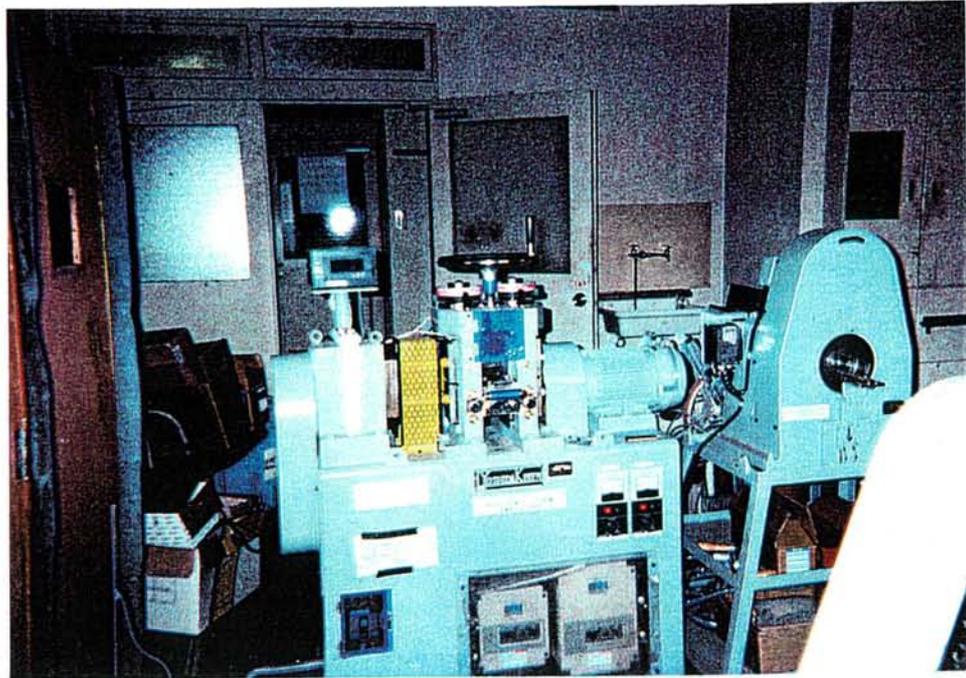


Fig.4-2-2 冷間中間圧延に使用した平ロール機の外観写真

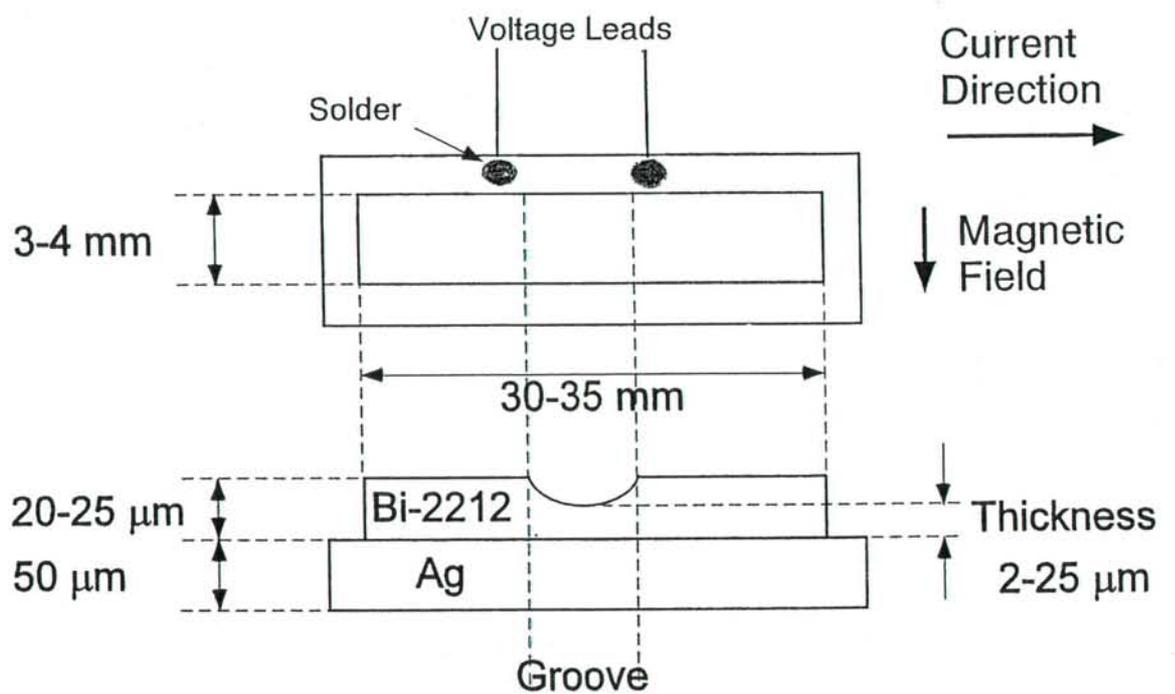


Fig.4-2-3 作製された試料の概略図

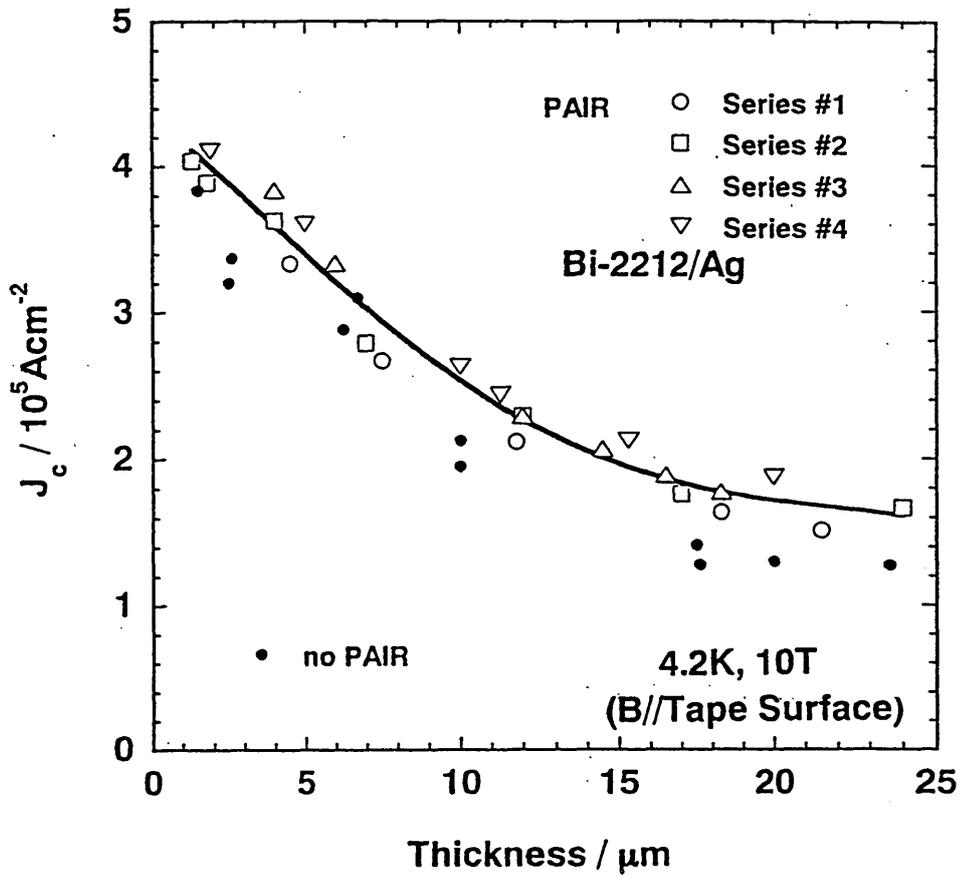


Fig.4-2-4 PAIR 試料と No-PAIR 試料における臨界電流密度( $J_c$ )の酸化層厚依存性

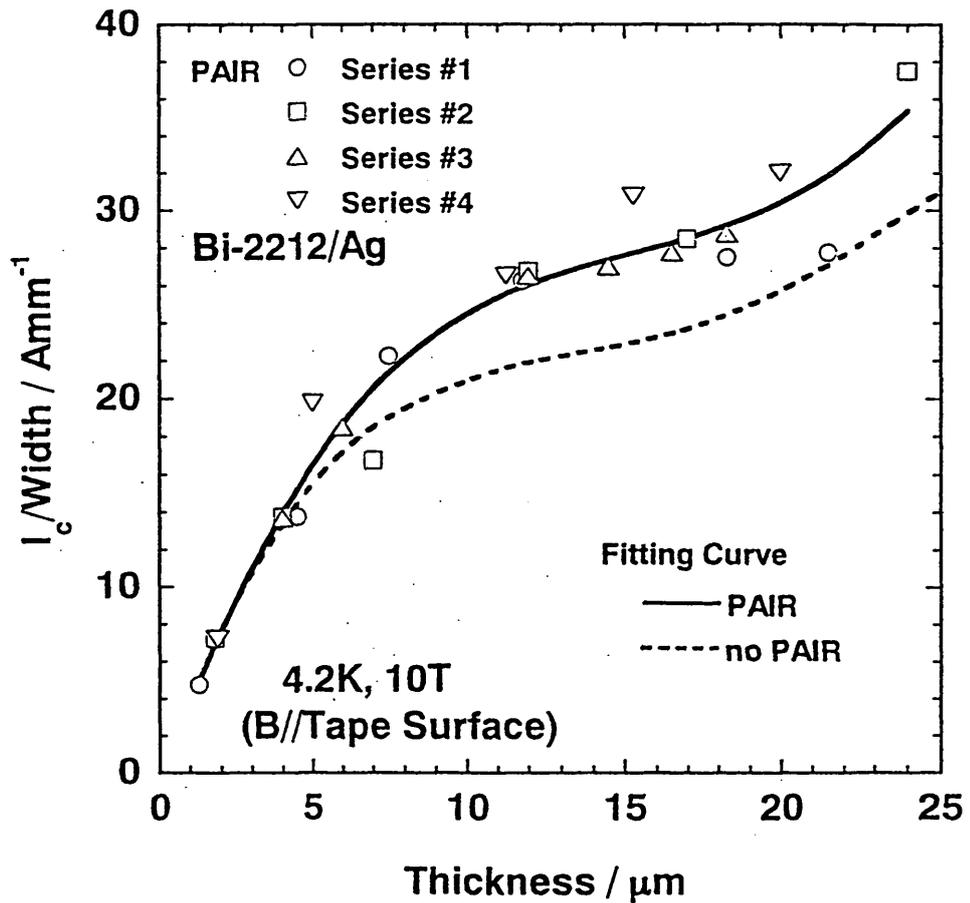
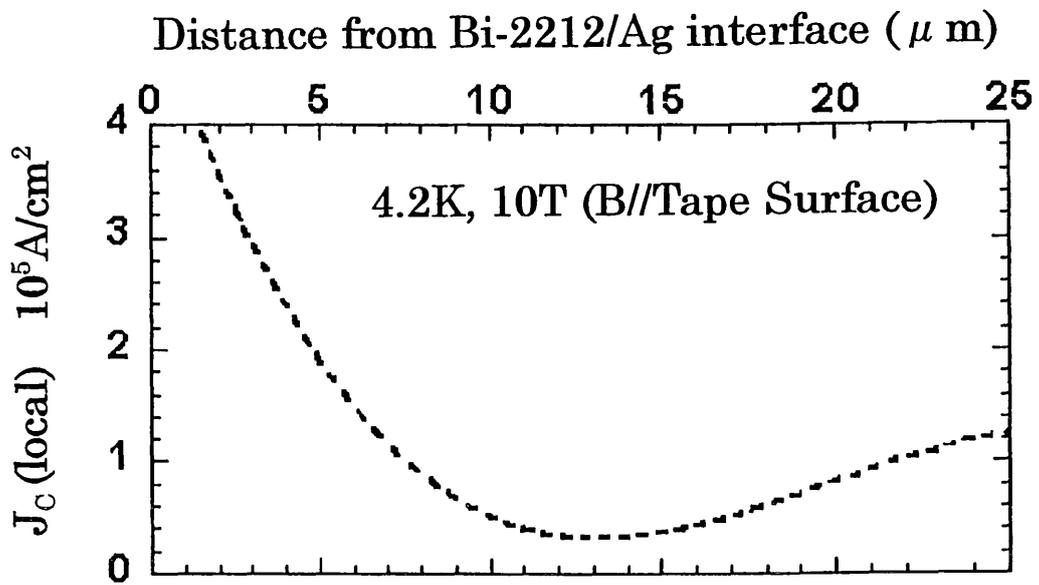


Fig.4-2-5 PAIR 試料と No-PAIR 試料について  $I_c$  と膜厚の関係

No-PAIR Bi-2212/Ag



Ag



Interface

Bi-2212



Free Surface

Fig.4-2-6 No-PAIR 試料における Local  $J_c$  の分布 と SEM 写真

PAIR Bi-2212/Ag

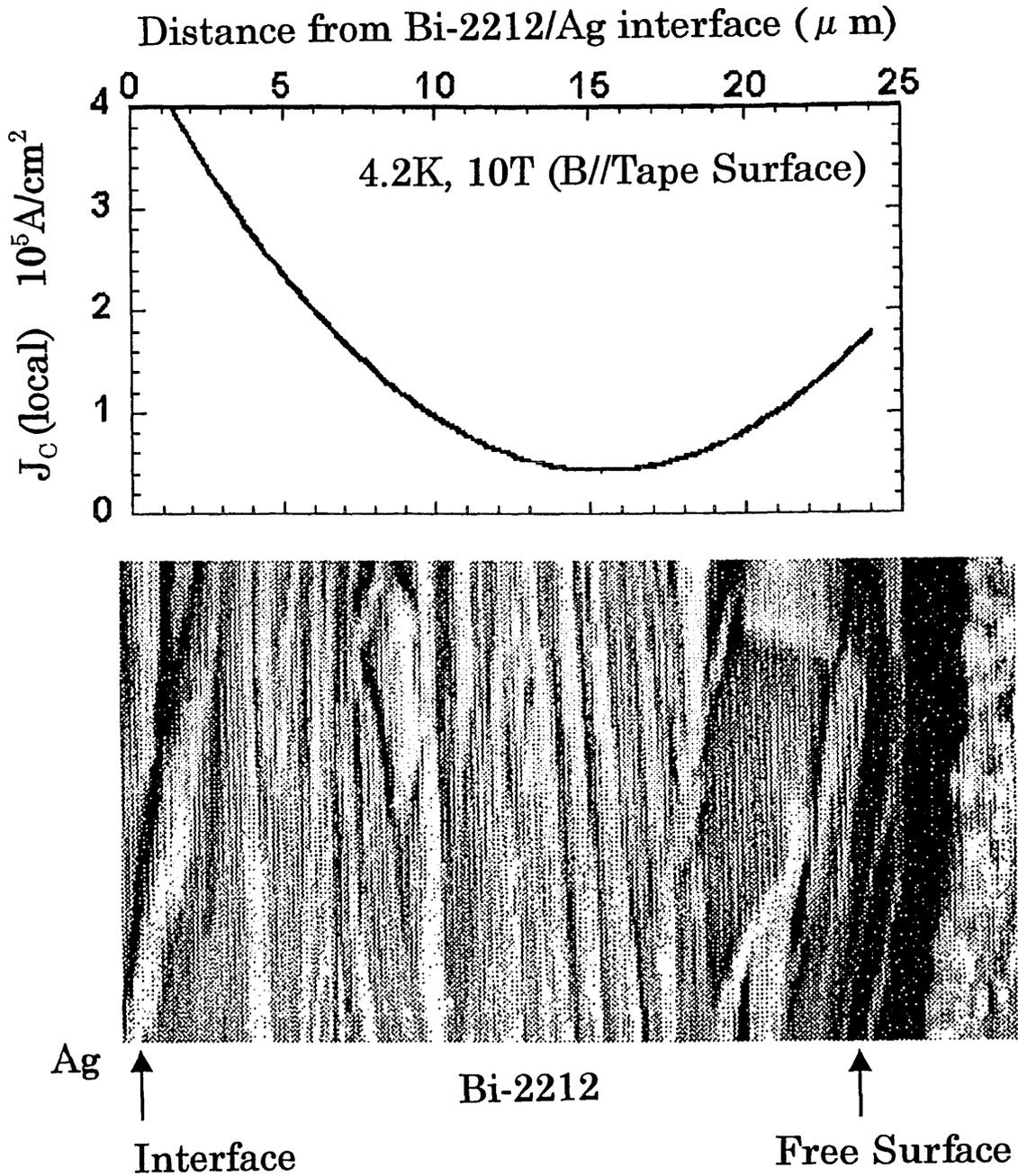


Fig.4-2-7 PAIR 試料における Local  $J_C$  の分布 と SEM 写真

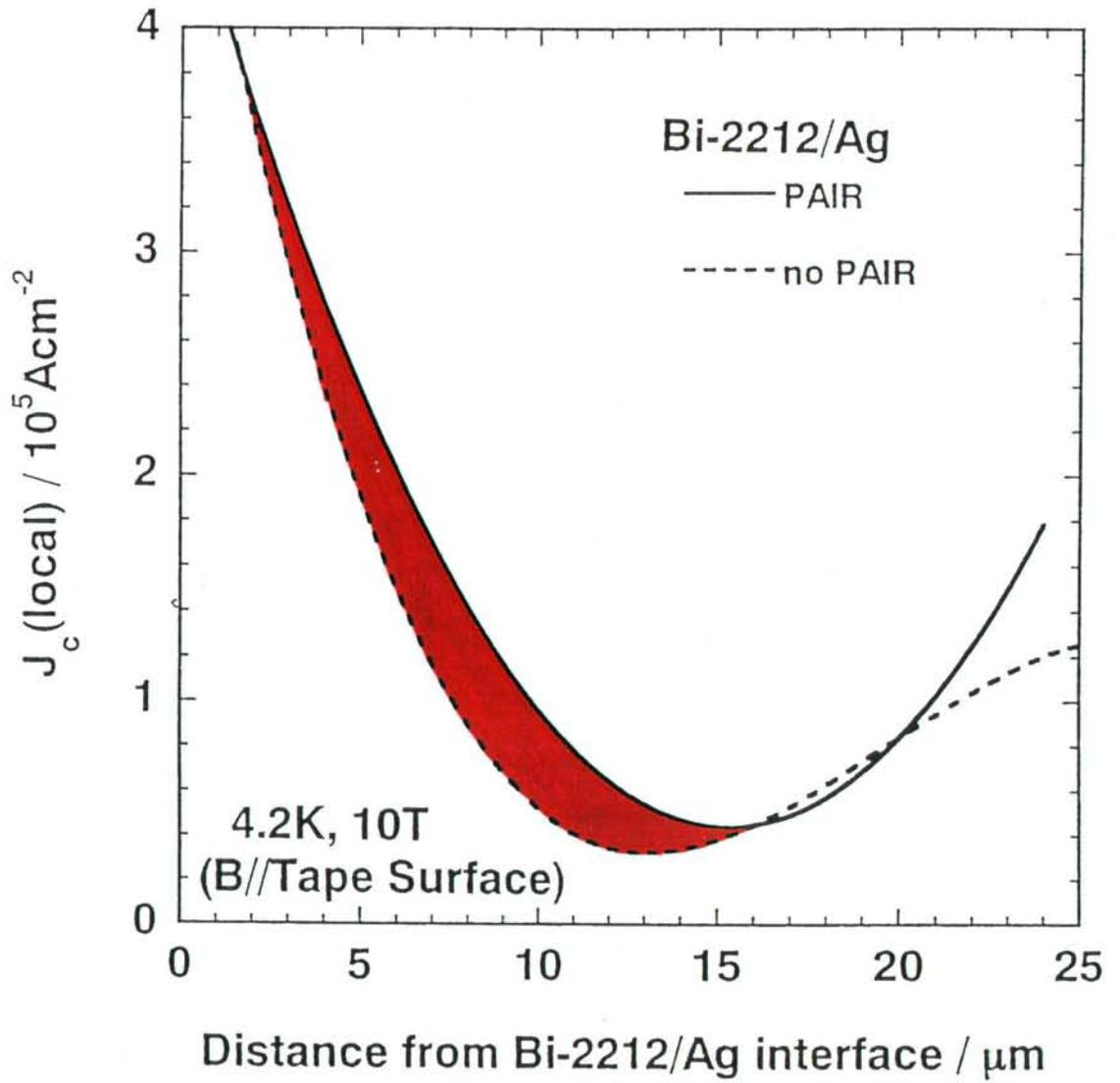


Fig.4-2-8 Local  $J_c$ の分布 における No-PAIR 試料と PAIR 試料の比較

### 【4-3】 第4章の全体の小括

第1節では“組成の影響による不純物相の生成”について、第2節では“線材中の臨界電流密度  $J_c$  分布”について考えてみた。

実験結果から、 $J_c$  特性改善の方向性は Ag/酸化物層付近のような組織を酸化物層全体に拡げていくことが最も効果的であると考えられる。そして、組成の最適化はおそらく  $J_c$  向上における補助的な役割を担っていると考えられる。つまり、この両者がお互いの長所を上手に融合できれば、更なる  $J_c$  特性の改善が見込めると考えられる。

\*\*\*\*\*

## 第 5 章

# PAIR 法による Bi 系酸化物高温 超伝導線材の検討

〔線材としての膜厚依存性と最適加工条件の検討〕

\*\*\*\*\*

## 第5章 PAIR 法による Bi 系酸化物高温 超伝導線材の検討

### 〔線材としての膜厚依存性と最適加工条件〕

#### 【5-1】 緒言

ディップコート法による Bi-2212/Ag 線材の作製は長尺化に対して他のプロセスに比べて非常に優位である。何故ならば、金属基板を連続的にスラリーに挿入するだけで均一に塗布することができ、そのまま線材として熱処理することが可能であるからである。実際、IGC 社等によって数百メートルのオーダーで均一に塗布し、長尺導体として良好な特性を示している<sup>1)</sup>。しかし、このプロセスであると酸化物が表面に露出している状況であり、引張りや圧縮等の機械的な応力や、低温から高温または高温から低温といった熱履歴に対して非常に弱く、特性の劣化が問題となっている。そういった観点からは PIT 法等の金属被覆された線材が良いが、こちらも一長一短で加工が非常に難しいのが現状である。しかし、塗布法をさらに発展させた方法で線材が試作され研究されている<sup>2)</sup>。その方法であると、問題視されていた機械的な応力や熱履歴に対して良好な結果が得られている<sup>2),3),4)</sup>。

また、一方で線材研究の重要なものの 1 つにマトリックス (母材) と酸化物層の関係がある。これは導体構成を考える上で非常に大切な知見であり、以前ディップコート法により作製させた線材の膜厚について研究されている<sup>5)</sup>。しかし、PAIR 法が開発されて以来、PAIR 法を適用した場合の膜厚と臨界電流特性の関係については研究されていないのが現状である。

そこで、ディップコート法をさらに発展させて作製した Ag-Fold テープを作製し、PAIR 法を適用した場合の膜厚依存性と超伝導特性に及ぼす効果と PAIR 法における最適な加工条件について検討した。

#### 【5-2】 実験方法

出発原料は純度 99.9%の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$  (いずれも同和鉱業株式会社製) を使用した。目的の組成としては  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.96}\text{Cu}_2\text{O}_y$  となるように秤量した。目的の組成になるように秤量されたそれぞれの原料粉末を通常用いられている固相反応を用いて Bi-2212 仮焼粉末を作製した。このようにして作製された仮焼粉末を十分にメノ

一乳鉢で粉碎・混練して、有機バインダーや分散剤など特別に調合された有機溶媒と混合し、約半日間回転機で十分に回して目的の組成を持つスラリーを作製した。

線材はディップコート法 (Fig.4-1-1 参照) を用いて作製した。約  $50\mu\text{m}$  の厚さである Ag 基板 (Ag の両面に Bi-2212 を付着させない様に Ag の片面にはマスク処理をしてある) を十分に混合したスラリー中に連続的に導入し、約  $50\sim 60\mu\text{m}$  の厚さの Bi-2212 厚膜を付けた後、十分乾燥して片面のマスクを取って均一な Bi-2212/Ag 長尺線材を作製し、その膜厚が均一な部分をテープの塗布方向に沿って切り取って試料とした。そして、切り取った試料の中心付近で折り返すことで Ag-Fold テープを作製した。今回用意したサンプルは酸化物層を 1 層、2 層、3 層とした 3 種類である。1 層テープ作製は Ag 基板の両面をマスクし、塗布される部分とされない部分を連続させ、その境界で折り返すことで行った。2 層テープは折り返し部分の膜だけを除去し、その部分で折り返した。3 層テープは 2 層テープを作製する要領と同じで折り返し時に酸化物 1 層分の酸化物を挿入して作製した。このように、酸化物層はだいたい整数倍になる様に作製した。試料作製図を Fig.5-1 に示す。以後、1 層テープを Core1、2 層テープを Core2、3 層テープを Core3 と呼ぶこととする。また、部分溶融-凝固後の膜厚はそれぞれ約  $20\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$  であり、部分溶融-凝固後も酸化物層はだいたい整数倍になっていた。PAIR 法を施した Ag-Fold 試料 (以後、PAIR 試料) における予備焼成 (Pre-Annealing) の条件は  $860^\circ\text{C}$  で  $100\%\text{O}_2$  (1atm) 中で 1 時間、冷間中間圧延 (Intermediate Rolling) はロール荷重を 50Kg と 100Kg とした。冷間中間圧延加工による減面率はそれぞれ約 20%、30%以上に相当する。PAIR 法の略図は Fig.4-2-1 を、中間圧延に利用した平ロール機の外観図については Fig.4-2-2 を参照されたい。比較の為に、PAIR 法を用いていない Ag-Fold テープ (以後 No-PAIR 試料) も作製した。準備できた試料の熱処理は部分溶融-徐冷熱処理 (Fig.4-1-2 参照) を施した。その際、熱処理中の雰囲気は酸素ガスで  $100\%\text{O}_2$  (1atm、 $\text{O}_2=200\text{SCCM}$ ) とした。また、雰囲気を調整するガスは熱処理の始まる 5 時間前から流し、十分ガス置換を行って熱処理を始め、試料を取り出す時まで流し続けた。また、熱処理の因子として温度があるが、本研究では Bi-2212 を部分溶融させる時に到達する最高温度を熱処理温度とし、 $T_{\text{max}}$  と呼ぶこととする。以上をもって 1 層、2 層、3 層と変化させた酸化物層を持つテープの完成である。

このようにして作製された Bi-2212/Ag-Fold テープの超伝導特性評価を直流四端子法を用いて、4.2K、10T という環境での臨界電流 ( $I_c$ ) 測定と交流帯磁率による臨界温度 ( $T_c$ ) 測定を行った。 $I_c$  におけるクライテリオンを  $1\mu\text{v/cm}$  の電圧が発生した時とする。そして、 $I_c$  測定や  $T_c$  測定における磁界は全てテープ試料面に対して平行に印可した。臨界電流密度 ( $J_c$ ) は  $I_c$  と酸化物層の厚さと幅によって算出された酸化物層の断面積を用いて計算した。 $I_c$  測定後に走査型電子顕微鏡 (SEM) で正確な酸化物層の厚さと

微細組織観察を行って評価した。また、酸化物層の配向度や生成相の同定するのに X 線回折装置を使い、酸化物層の機械的な劣化を避けるために Hg アマルガム法を用いて Ag を除去し酸化物層だけの半価幅 (FWHM : Full Width at Half Maximum) で評価した。測定や組織観察に用いた装置は第 4 章の第 1 節とほぼ同じで、Fig.4-1-3 (13T 超伝導マグネット)、Fig.4-1-4 (交流帯磁率測定装置)、Fig.4-1-5 (X 線回折装置)、Fig.4-1-6 (SEM) を参照されたい。

### 【5-3】 実験結果と考察

Fig.5-2 に PAIR 試料と No-PAIR 試料における溶融-凝固前の X 線回折図形 (XRD) を示す。(a)は No-PAIR 試料、(b)は PAIR 試料でも予備焼成のみ、(c)は完全な PAIR 試料である。これら施した行程による XRD の変化は明瞭であった。PAIR 試料は No-PAIR 試料に比べて予備焼成を行うことで膜中の有機溶媒等が抜けて、そして 860°C という高温で熱処理するので、Bi-2212 結晶組織は random になり、Bi-2212 膜中は非常にポーラスな状況になる。そしてその後、冷間圧延加工することで random 化されたポーラスな組織を半ば強制的に配向させている状況が推測できる。つまり、PAIR 試料は強制 c 軸配向状態、それに対して No-PAIR 試料は random で有機溶媒と混合した組織といったように溶融-凝固を行う前から組織的に全く違う状況であることが分かる。

次に、PAIR 法における冷間圧延加工にロール荷重という因子で冷間圧延加工を考えてみることにする。Fig.5-3 に Core1 におけるロール荷重の変化に対する溶融-凝固処理前の X 線回折図形を示す。(a)はロール荷重が 50Kg、(b)はロール荷重が 100Kg である。XRD の結果では溶融-凝固熱処理前におけるロール荷重の大小による Bi-2212 の結晶配向性には変化がなかった。しかし、常識的に考えれば、ロール荷重の大きい方がポーラスになった組織をより緻密な状態にしていることは十分に予想できる。以上のことから、PAIR 法を適用すると従来のプロセスと比べて溶融-凝固熱処理前の段階において組織的に全く違う状況にあり、その違いが  $J_c$  向上の大きな要因の 1 つになっていると考えられる。

次に、これら作製した試料の超伝導特性について臨界電流特性を中心に考えることとする。まず最初に、熱処理温度の因子を消すために各層における最適熱処理温度を決めた。Fig.5-4 に No-PAIR 試料における各層別の熱処理温度 ( $T_{max}$ ) と臨界電流密度 ( $J_c$ ) の関係を示す。(a)は Core1、(b)は Core2、(c)は Core3 である。また、測定環境は 4.2K、10T であり、磁界はテープ面に対して平行に印可した。以後、様々な試料について磁界を印可して臨界電流を測定したが、全て測定環境は 4.2K、10T であり、磁界はテープ面に対して平行に印可して行った。この測定は各層における最適熱処理温度を決定す

るものである。なお、各条件で複数個用意して測定し、図中のプロットはその平均値である。この図から、Core1、Core2、Core3 全ての層に関係なく熱処理温度 ( $T_{max}$ ) が 888°C で一番  $J_c$  が高くなっていた。これは酸化物層数等の条件の変化に対して最適熱処理温度は依存しないことを示しており、同様の実験を PAIR 試料についても行ったが No-PAIR 試料と同様な結果が得られた。酸化物の層数や PAIR 試料、No-PAIR 試料等の条件に依存しないことから、今後全ての熱処理温度は 888°C とした。さらに図を検討すると、Core1 が断然的に大きい  $J_c$  を示し、酸化物の層数が増大するに伴って全体的に  $J_c$  が減少した。これは酸化物層が露出している Bi-2212/Ag 線材の開発当時より指摘されている膜厚依存性という現象であり、本研究で作製した Ag で被覆された Bi-2212/Ag ディップコート線材においても膜厚依存性が見られたことは興味深い。そこで、Ag で被覆された Bi-2212/Ag ディップコート線材における膜厚依存性を調べるために研究を行った。

Fig.5-5 に No-PAIR 試料のみ、Fig.5-6 に No-PAIR 試料と PAIR 試料 (ロール荷重 50kg)、Fig.5-7 に No-PAIR 試料と PAIR 試料 (ロール荷重 100kg) それぞれの  $T_{max}=888^\circ\text{C}$  における  $J_c$  の酸化物層数依存性を示す。これらの図を詳細に検討し膜厚依存性について考えてみる。Fig.5-5 では膜厚の増加に伴って全体的に  $J_c$  が低下しており、明瞭に膜厚依存性が見られた。また、Core1 での多少のバラツキはあるとしてもこの傾向は従来報告されているような内容とほぼ一致する。具体的な数値として Core1 では  $1.5 \pm 0.3 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ 、Core2 では  $1.0 \pm 0.3 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ 、Core3 では  $0.7 \pm 0.3 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  であった。いずれの層厚で従来報告されている値よりも若干大きい値になっていた。これは Ag を被覆している効果で現れており、Ag で被覆することによって酸化物に余計な外力が架からなかったことと同時に Ag/酸化物層界面が一様に 2 倍になって臨界電流密度の高い領域が増加した為であると考えている。同様に Fig.5-6、Fig.5-7 についてであるが、ここでも PAIR 試料、No-PAIR 試料に関係なく膜厚依存性が明瞭に見られ、いずれ膜厚でも PAIR 法の効果によるものと思われる  $J_c$  の向上が見られた。ここで注目したいのはロール荷重の大小による  $J_c$  の向上度または向上の割合である。ロール荷重が 50Kg であると、Core1 において  $1.5 \pm 0.3 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  から  $2.7 \pm 0.2 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  へと 2 倍近い急激な向上が見られるが、Core3 においては  $0.8 \pm 0.3 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  から  $1.0 \pm 0.3 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  へと若干の向上しか見られない。またロール荷重が 100Kg であると逆の傾向を示し、Core1 において  $1.5 \pm 0.3 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  から  $1.7 \pm 0.3 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  へと若干な向上しか見られず、Core3 においては  $0.8 \pm 0.3 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  から  $1.6 \pm 0.3 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  へと数値として 2 倍近い向上が見られた。このように、PAIR 法でも対象となる線材の酸化物層厚によって  $J_c$  の上昇率が違うことが分かった。上記のような関係を 1 つにまとめた図が Fig.5-8 である。この図の限りでは Core1 での最適なロール荷重は 50Kg であり、Core2 でのロール荷重は若干 100Kg の方が良く、Core3 では 100Kg が断然に

良い効果をもたらしているのが明瞭に見られる。さらに Fig.5-9 にロール荷重と  $J_c$  の関係を示す。ロール荷重が 0Kg のところのプロットは No-PAIR 試料である。本研究でロール荷重を 3 点しか用意していなく、はっきりとした傾向が得られていないが、前述したように Core1 では 50Kg のところで  $J_c$  の極大点が得られた。しかし、Core2 では 50Kg と 100Kg の間に、Core3 では 100Kg 以上の荷重で  $J_c$  の極大点が得られる様な傾向が得られた。これは、酸化物層厚と減面率の関係から説明できると思う。Core1 の場合、酸化物層が薄いために大きい減面率であると Ag/酸化物界面の組織を壊してしまう可能性が考えられる。また逆に、Core3 の様に酸化物層厚が厚いと小さい減面率では酸化物層厚全体にロール圧延加工の効果が現れてこないと考えられる。以上のことから、PAIR 法による  $J_c$  特性の向上には酸化物層厚によってロール荷重つまり冷間圧延における減面率の最適化が必要であるという知見が得られた。

また、一般に  $J_c$  特性と結晶の配向性は密接な関係があるとされている。そして、本学位論文における第 4 章の第 2 節の結果からも分かるように、Ag/酸化物界面付近の組織が重要になることがすでに知見として得られている。そこで、酸化物を被覆している Ag を Hg アマルガム法を用いて除去し、Ag/酸化物界面付近の (0010) の半価幅を測定して Ag/酸化物界面付近の組織の状況を調べることにした。Fig.5-10 に Core1、Fig.5-11 に Core3 における Ag 基板付近の (0010) の半価幅と PAIR 法の行程に含まれるロール荷重との関係を示す。荷重 0Kg のプロットは No-PAIR 試料である。No-PAIR 試料の半価幅は従来報告されているような  $7\sim 8^\circ$  程度の値を示していた。それに対して PAIR 法を施すと半価幅は小さくなる傾向を示し、 $J_c$  特性の向上に一番効果的であると考えられるロール荷重で  $3\sim 4^\circ$  程度の値を示していた。つまり、PAIR 法を施すことで Ag 基板付近の Bi-2212 の配向性が向上し、特に Core1 ではロール荷重が 50Kg、Core3 では 100Kg といったように大きい  $J_c$  の上昇率が得られるロール荷重と半価幅の変化は一致することが分かった。以上の結果から、PAIR 法を施すことによる効果としてはどの様な酸化物層厚でも一様に Ag 基板付近の結晶配向性を向上させることが可能で、さらに酸化物層厚に最適な PAIR 法を施すことで更なる  $J_c$  特性の向上が可能であることが挙げられる。なお、本研究では述べている“最適な PAIR 法”とは予備焼成については一定条件で行っているため、中間圧延行程の中の加工条件が最適化された PAIR 法としている。

次に、“最適な PAIR 法を施すと従来見られた  $J_c$  の膜厚依存性は解消されるのか”という疑問について考えてみる。Fig.5-10 にロール荷重 50Kg、Fig.5-11 にロール荷重 100Kg と冷間圧延加工条件を限定した場合の  $J_c$  の膜厚依存性を示す。いずれの場合も明瞭な膜厚依存傾向を示し、膜厚が増加するに伴って  $J_c$  は低下した。これらの図が意味するのは対象となる線材の膜厚に対して最適な PAIR 法を施しても、本質的に  $J_c$  の膜厚依存性は存在することである。結果を検証するために、SEM を用いて組織観察を

行った。以下に示す SEM 写真はそれぞれの試料における代表的なものである。Fig.5-12 に各酸化物層における No-PAIR 試料の SEM 写真、さらに Fig.5-13 に各酸化物層における PAIR 試料 (ロール荷重 50Kg) の SEM 写真、Fig.5-14 に各酸化物層における PAIR 試料 (ロール荷重 100Kg) の SEM 写真をそれぞれ示す。SEM 観察の結果、酸化物層厚はほぼ整数倍になっており、No-PAIR 試料では従来報告されているようなある程度の c 軸配向組織を呈していた。しかし、PAIR 法を施しても酸化物層はほぼ整数倍となっていたが、それぞれの酸化物層でロール荷重による特徴的な組織を呈していた。また、それらの組織は  $J_c$  の測定結果と照らし合わせると良く対応していることが分かった。Core1 ではロール荷重 50Kg によって非常に緻密性や酸化物層全体の配向性が向上しているように見える。そして、ロール荷重が 100Kg では 50Kg のロール荷重の組織とは違って、全体的に緻密になっているが、酸化物層全体の配向性が若干 50Kg に比べて悪くなっているように見える。それに対して、Core3 ではロール荷重が 50Kg であると緻密性や酸化物層全体の配向性に作用していないように見える。そして、ロール荷重が 100Kg であると、50Kg のロール荷重の組織とは違って、酸化物層全体に緻密性が向上し、Ag 基板付近の配向性が若干 50Kg に比べて向上しているように見える。さらに、Fig.5-15 に PAIR 法を施した Core1 における Ag 基板付近の SEM 写真、Fig.5-16 に最適ロール荷重である 50Kg での PAIR 法を施した Core1 における Ag 基板付近の拡大 SEM 写真を示す。同様に、Fig.5-17 に PAIR 法を施した Core2 における Ag 基板付近の SEM 写真、Fig.5-18 に PAIR 法を施した Core3 における Ag 基板付近の SEM 写真をそれぞれ示す。Core1 では Fig.5-15 と Fig.5-16 から分かるように最適ロール荷重による PAIR 法によって Ag 基板から約 5~8  $\mu$ m 付近の領域で非常に良く Ag 基板に沿って配向しているように見える。この現象は Core1 だけでなく、Fig.5-16 と Fig.5-17 からも分かるように Core2、Core3 でも同様に見ることができた。しかし、最適ロール荷重でない PAIR 法でも多少の配向性の向上は見られたが、最適ロール荷重ほどの向上は見られなかった。また一方、No-PAIR 試料についても同様な観察を行った結果では Ag 基板から約 2~4  $\mu$ m 程度の領域しか非常に Ag 基板に沿った配向組織が見られなかった。つまり、最適な PAIR 法を施すことによる組織の改善は酸化物層の厚さに関係なく Ag 基板付近から限られた領域でのみ行われると考えられる。Fig.5-10 と Fig.5-11 で見られたような  $J_c$  の膜厚依存性は PAIR 法によって酸化物層内全部の組織を改善されるのではなく、限られた領域でしか組織改善が成されていないことで説明できると考えている。さらに、Fig.5-19 にその説明を模式的表現した。大前提として PAIR 法によって組織改善される領域は膜厚に関係なく一定である。従って、酸化物層が薄いと PAIR 法によって組織改善される領域が酸化物層全体に対して  $J_c$  の高い領域が増加し、 $J_c$  の低い領域が少なくなる。逆に酸化物層が厚いと PAIR 法によって組織改善される領域は変化しないのだから酸化物層の薄いものに比べて必然的に  $J_c$  の低い

領域が多くなってしまふ。このことが最適な PAIR 法を用いても  $J_c$  の膜厚依存性が必ず存在してしまう理由として考えられる。

次に、これらの試料を交流帯磁率で臨界温度 ( $T_c$ ) を測定した。Fig.5-20 に Core1、Fig.5-21 に Core2、Fig.5-22 に Core3 それぞれの交流帯磁率における磁場振幅依存性を示す。それぞれの試料における熱処理温度は最適熱処理温度と思われる  $888^\circ\text{C}$  である。また、印可磁場は 0.002 ガウス、0.02 ガウス、0.2 ガウス、2 ガウスの 4 種類とし、テープ面に対して平行に印可した。これらの図を検討すると PAIR 試料、No-PAIR 試料関係なく  $T_c$  の変化は認められなかった。同様に、酸化物の層数の変化に対しても  $T_c$  の依存性は認められなかった。この測定における因子の違いは PAIR 法を施すか否かという試料作製のプロセスである。従って、PAIR 法を用いても  $T_c$  が変化しないのだから、PAIR 法は Bi-2212 結晶性自体の特性向上をしていないことが推測できる。しかし、磁場振幅依存性の変化については明瞭に傾向として観察でき、No-PAIR 試料に比べて PAIR 試料のロール荷重に関係なく磁場振幅依存性は小さくなっていた。最適なロール荷重になると、さらに磁場振幅依存性は小さくなっていた。この磁場振幅依存性の減少は結晶粒界の弱結合 (weak link) の改善を示していると考えられる。磁場振幅依存性の減少は XRD の結果 (Fig.5-2、Fig.5-3 参照) を見ても理解できるように、PAIR 法の冷間圧延が大きな役割を果たしていると考えている。それは予備焼成によって脱媒され、非常にポーラスな酸化物層内を強制的に緻密にすることで余分な空間を酸化物層中に形成させないことある。そして、圧延加工の前後で酸化物層内の Bi-2212 の質量は変化しないので、余分な空間がないことは熔融し再び凝固された Bi-2212 結晶は緻密になり、酸化物層中における Bi-2212 結晶の見かけ上の充填密度が向上するのが自然である。組織が緻密になって充填密度が向上するのだから、必然的に Bi-2212 結晶の接合性が向上すると考えている。つまり、PAIR 法は Bi-2212 の結晶自体の特性が向上させるのではなく、従来試料に比べて熔融-凝固前の段階から組織を空間的に緻密にさせ、熔融-徐冷凝固処理過程で酸化物層に無駄な空間の除去ができ、結果的に組織が緻密になって充填密度が向上して Bi-2212 結晶粒間の接合性が良好な状態になったと考えられる。

上記で述べてきたことをまとめると、PAIR 法における膜厚依存性は酸化物層内における  $J_c$  の高い領域の増加量が膜厚に依存せず一定であるためと考えられ、さらに PAIR 法における圧延加工条件には膜厚によって最適な減面率が存在することが分かった。また、PAIR 法の利点としては Bi-2212 の結晶自体の特性が向上させるのではなく、No-PAIR 試料に比べて熔融-凝固前から組織を緻密にさせ、余分な空間をなくし、再凝固の際に結晶粒間の接合性を良好なものすると同時に  $J_c$  の高い領域を増加させることであると言える。

#### 【5-4】 小括

- 1、PAIR 法は予備焼成で Bi-2212 膜中の有機溶媒が抜けて、ポーラスでランダムな組織なり、その後冷間圧延することでランダム化されたポーラスな組織を強制的に配向させていると考えられる。
- 2、Ag で被覆した線材においても PAIR 試料、No-PAIR 試料に関係なく膜厚依存性が明瞭に見え、どんな膜厚でも PAIR 法によって  $J_c$  の向上が見られた。
- 3、PAIR 法でも対象となる線材の膜厚によって  $J_c$  の上昇率が違うことが分かり、その因子はロール荷重であった。
- 4、最適加工を施した PAIR 法は Ag/酸化物界面付近の結晶配向性を向上させ、それが  $J_c$  特性向上の要因の 1 つと考えられる。
- 5、PAIR 法での膜厚依存性は膜厚に関係なく組織的に改善される領域が一定であるために起こると考えられる。
- 6、PAIR 法の利点は Bi-2212 の結晶自体の特性が向上させるのではなく、従来試料に比べて溶融-凝固前から組織を緻密にさせ、結晶粒間の接合性を良好にするとともに酸化物層内の  $J_c$  が高い領域を増加させるものと考えられる。

#### 【5-5】 Reference

- 1) Michael S. Walker, Drew W. Hazelton, Michael T. Gardner, Joseph A. Rice, Douglas G. Walker, Chandra M. Trautwein, Noah J. Ternullo, Xin Shi, John M. Weloth, Robert S. Sokolowski and Frederick A. List : Proc. Applied Superconductivity Conference 96
- 2) Y. Yamada, H. Onoda, M. Satoh, K. Yamamoto, O. Horigami, N. Fabre and T. Hasegawa : Proc. 9<sup>th</sup> US-Japan Workshop on High-Field Superconducting Materials (K. Osamura, K. Yamafuji, H. Wada and M. Suenaga eds), (1995) 139-142
- 3) K. Nomura, J. Sato, S. Kuma, H. Kumakura, K. Togano and N. Tomita : Appl. Phys. Lett., 64 (1992) 112
- 4) K. Nomura, T. Sasaoka, K. Kato, S. Kuma, H. Kumakura, K. Togano and N. Tomita : Adv. Supercond. VI (1994) 715
- 5) J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda : IEEE Trans. Magn., 27 (1991) 1254.

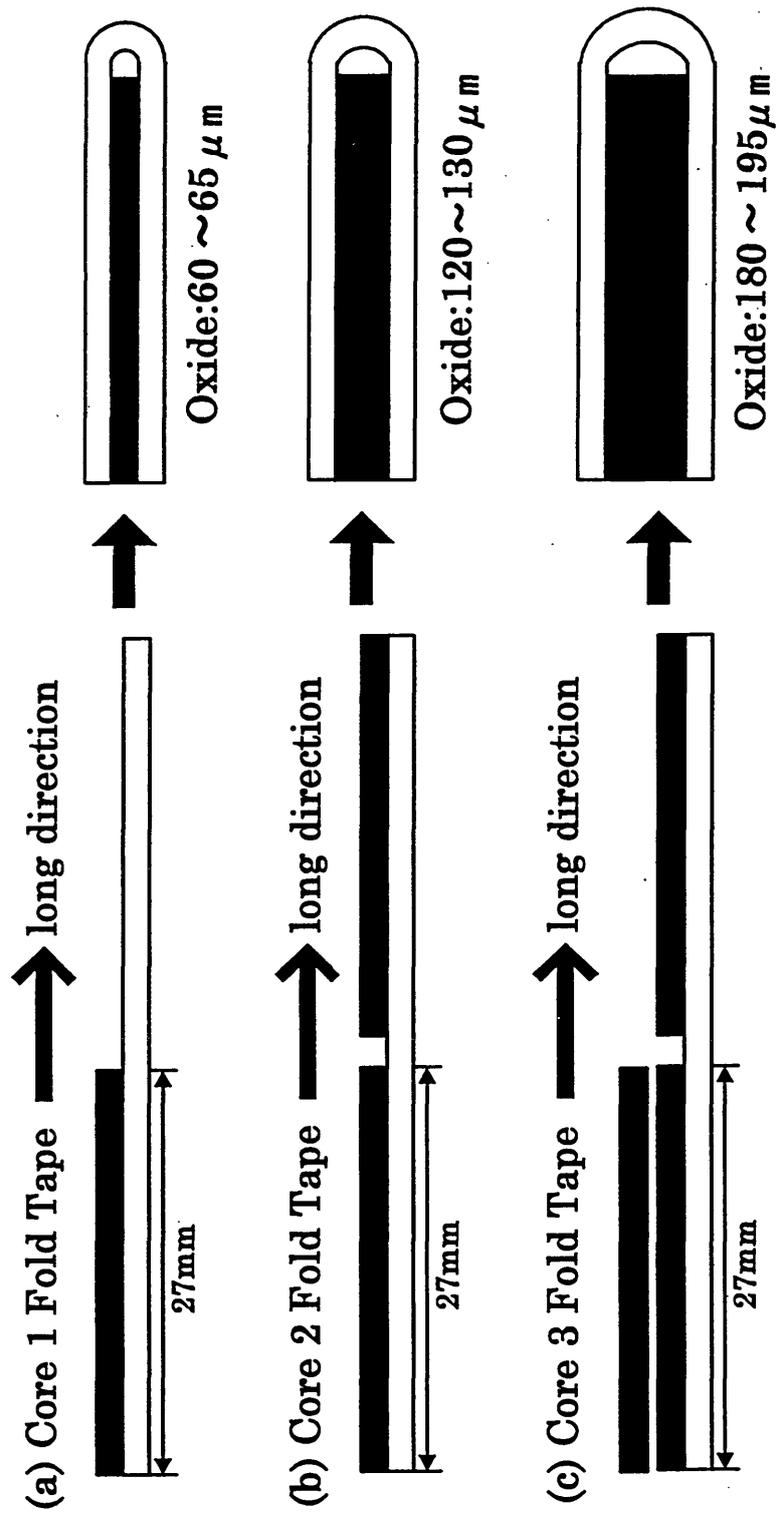


Fig.5-1 Ag-Fold テープ試料作製図

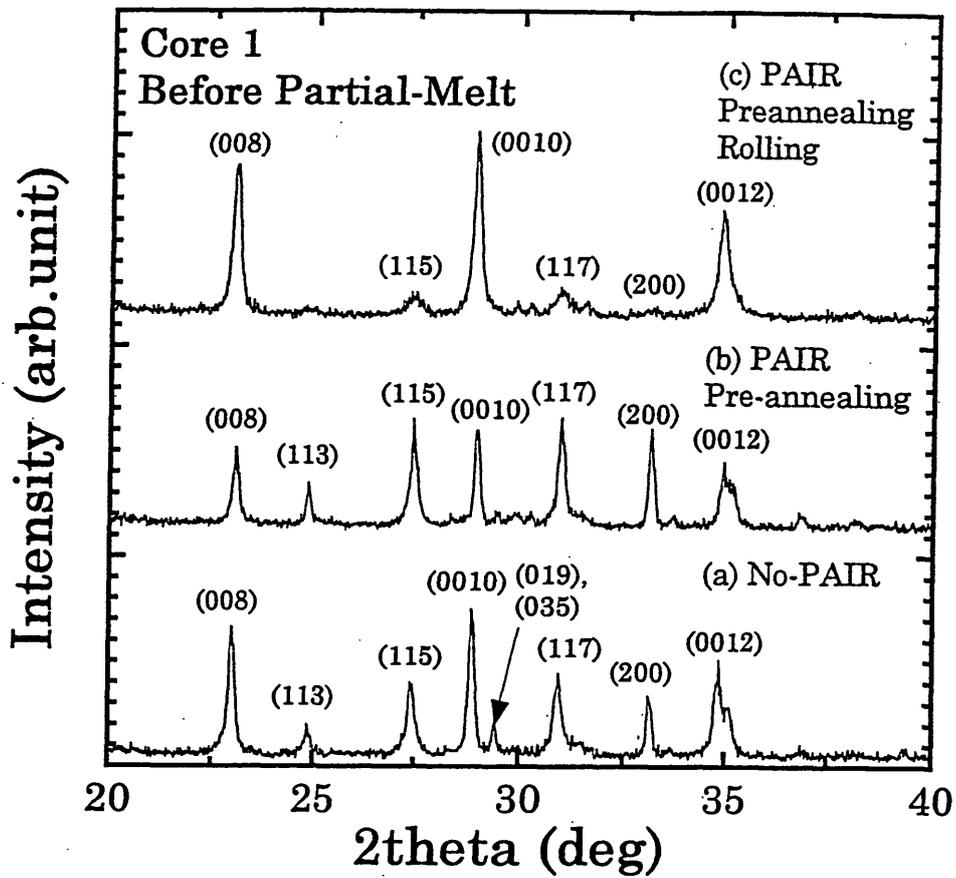


Fig.5-2 PAIR 試料と No-PAIR 試料における溶融-凝固前の X 線回折図形(XRD)

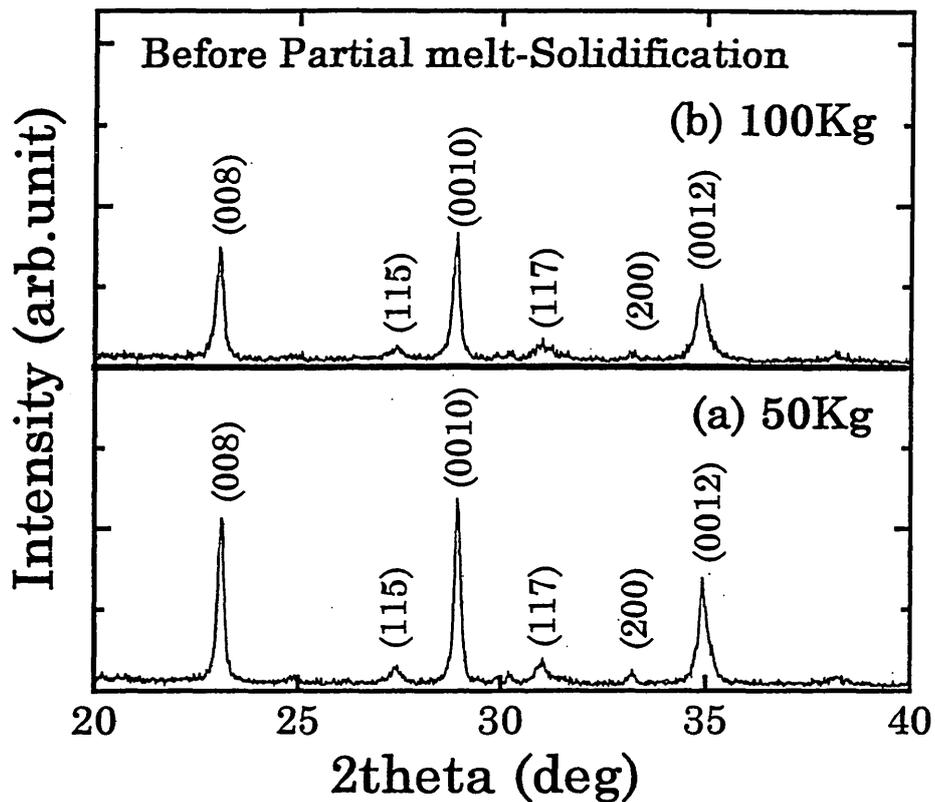


Fig.5-3 Core1におけるロール荷重の変化に対する溶融-凝固処理前の X 線回折図形(XRD)

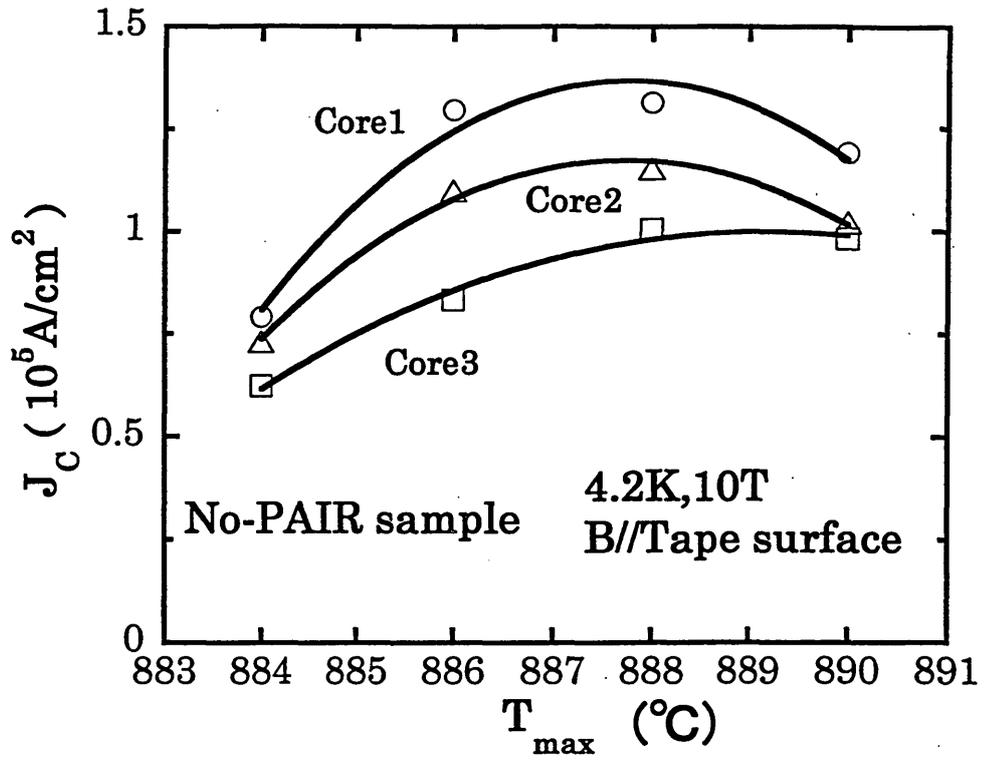


Fig.5-4 No-PAIR 試料における各層別の熱処理温度( $T_{max}$ )と臨界電流密度( $J_c$ )の関係

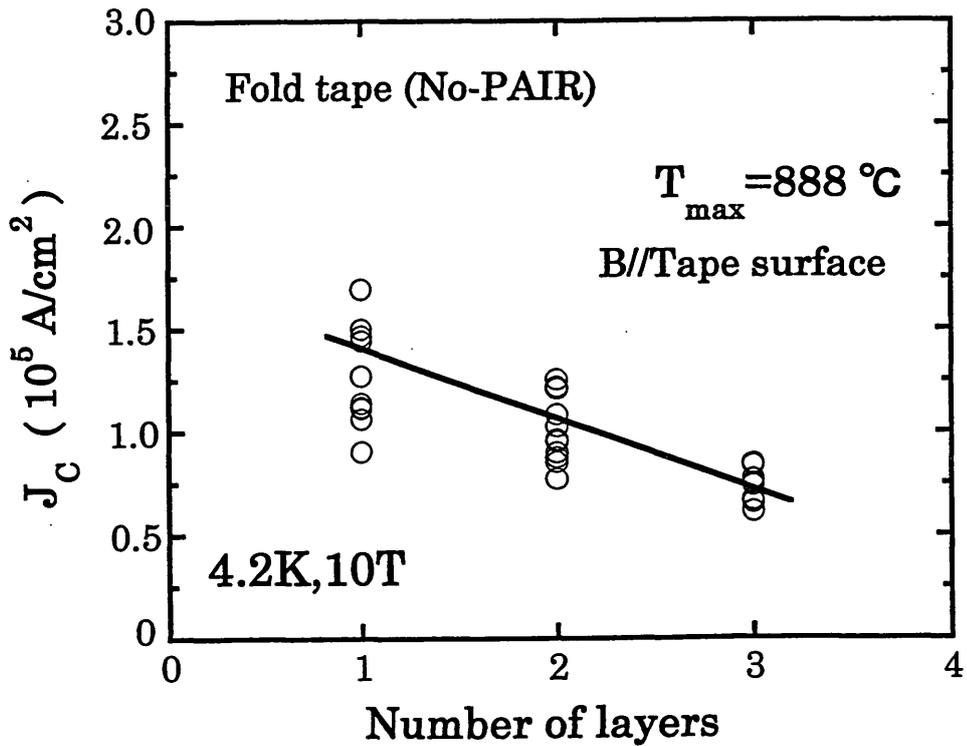


Fig.5-5 No-PAIR 試料での  $T_{max} = 888^\circ\text{C}$  における  $J_c$  の酸化物層数依存性

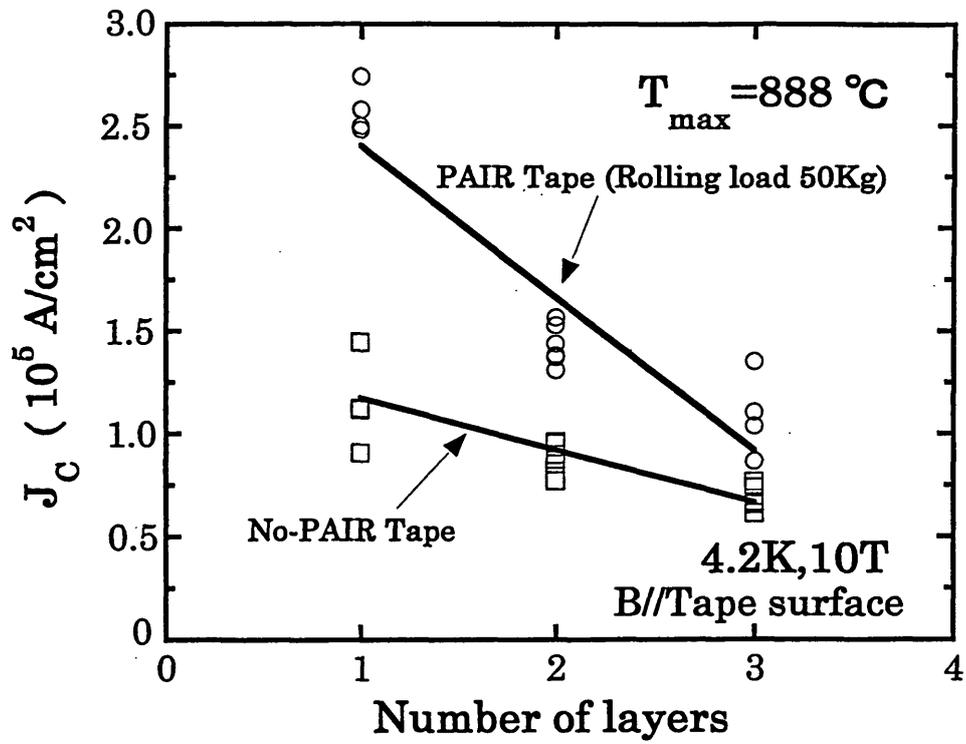


Fig.5-6 No-PAIR 試料と PAIR 試料(ロール荷重 50kg)での  $T_{max}=888^{\circ}\text{C}$ における  $J_c$ の酸化物層数依存性

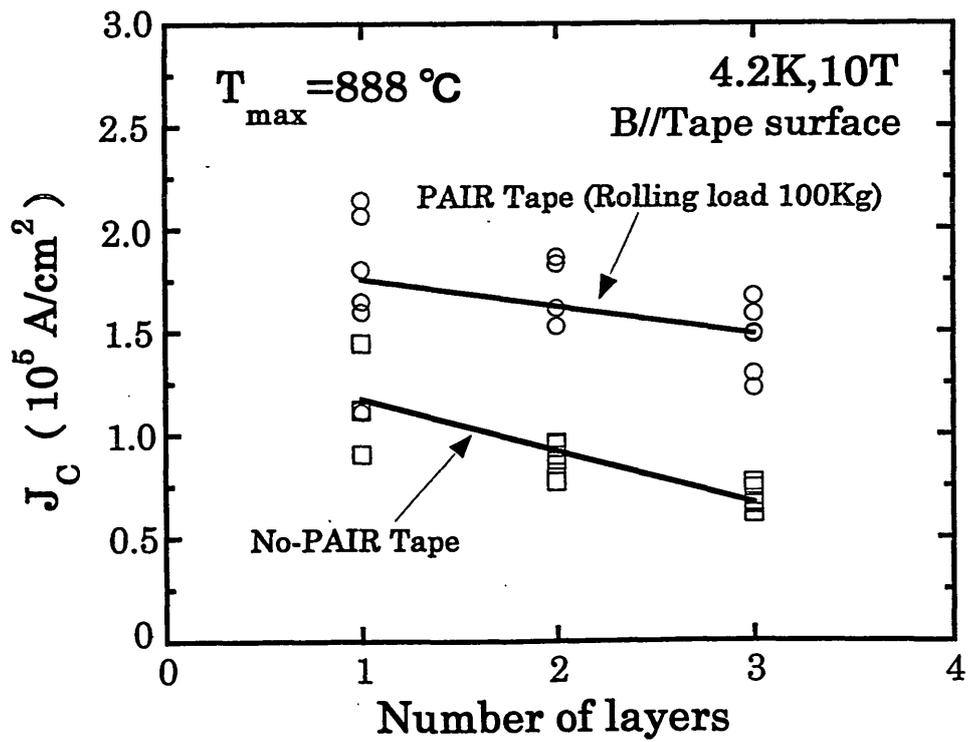


Fig.5-7 No-PAIR 試料と PAIR 試料(ロール荷重 100kg)での  $T_{max}=888^{\circ}\text{C}$ における  $J_c$ の酸化物層数依存性

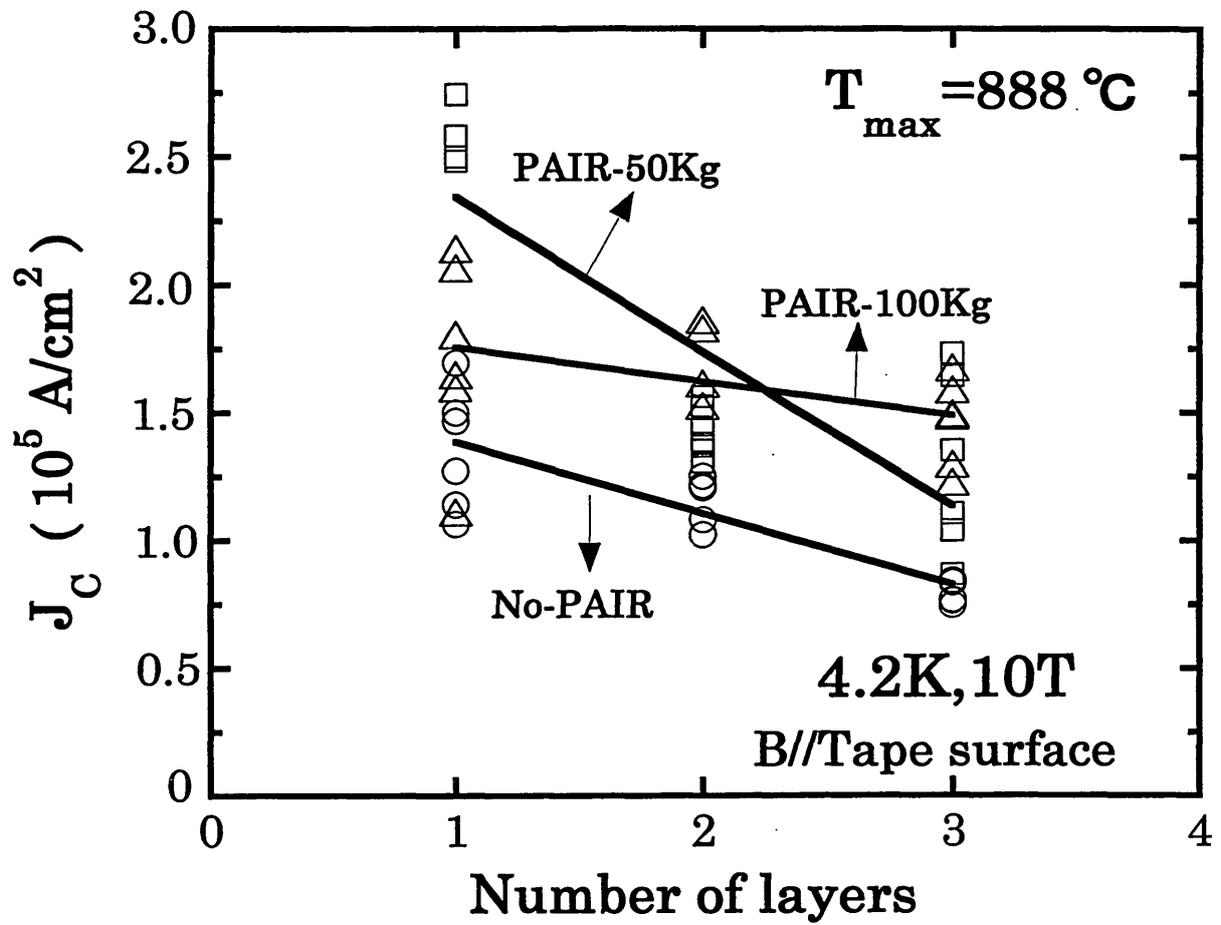


Fig.5-8 Fig.5-5, Fig.5-6, Fig.5-7 をまとめた場合の  $T_{\text{max}} = 888^\circ\text{C}$  における  $J_c$  の酸化物層数依存性

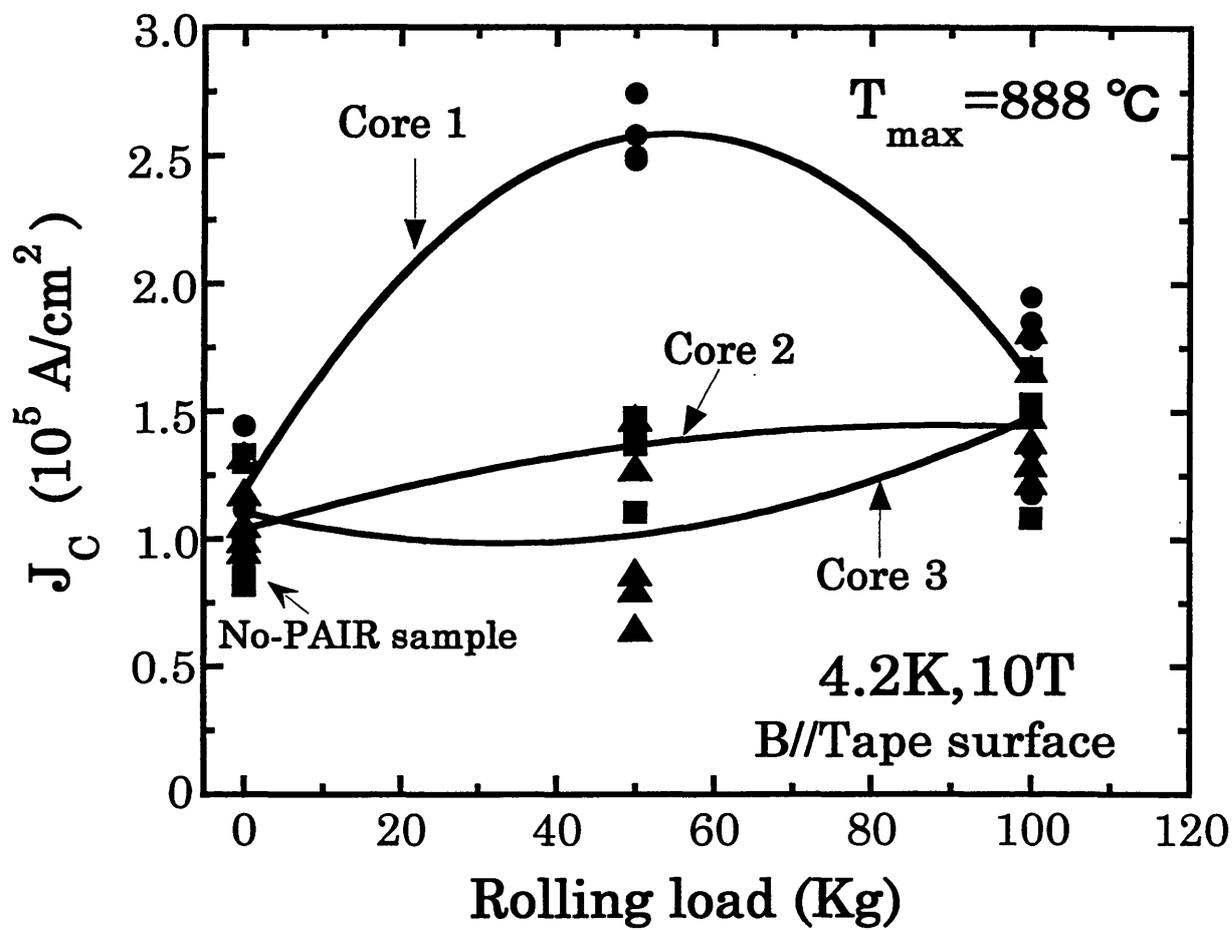


Fig.5-9 ロール荷重と  $J_c$  の関係

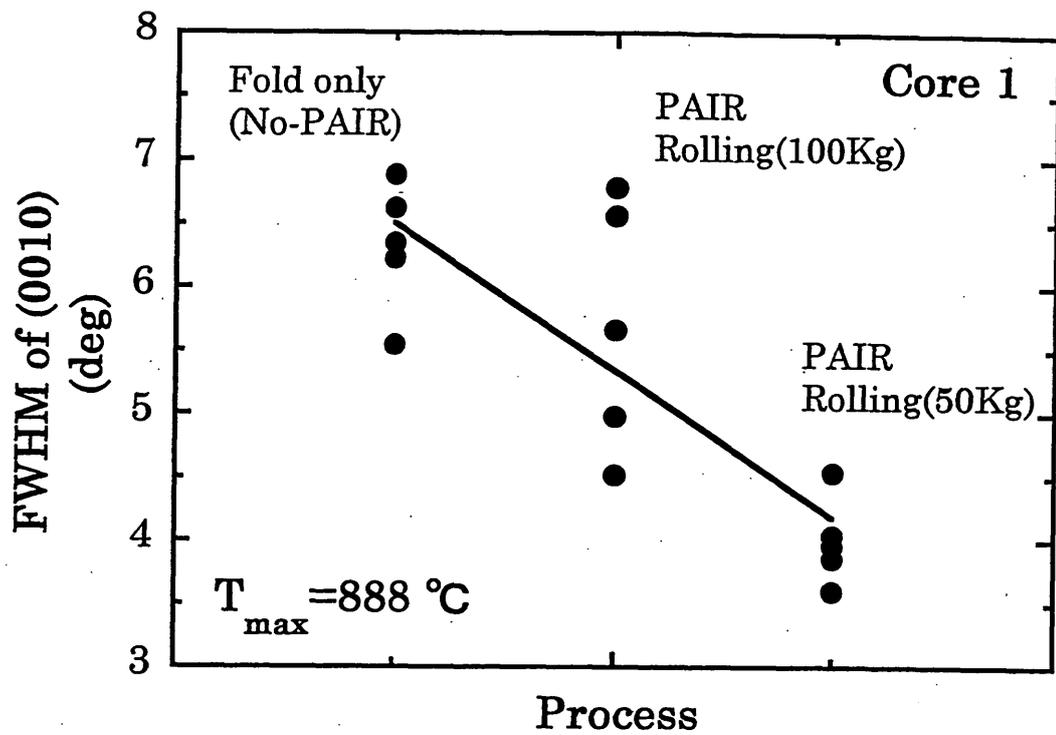


Fig.5-10 Core1における(0010)の半価幅と PAIR プロセスの内容との関係

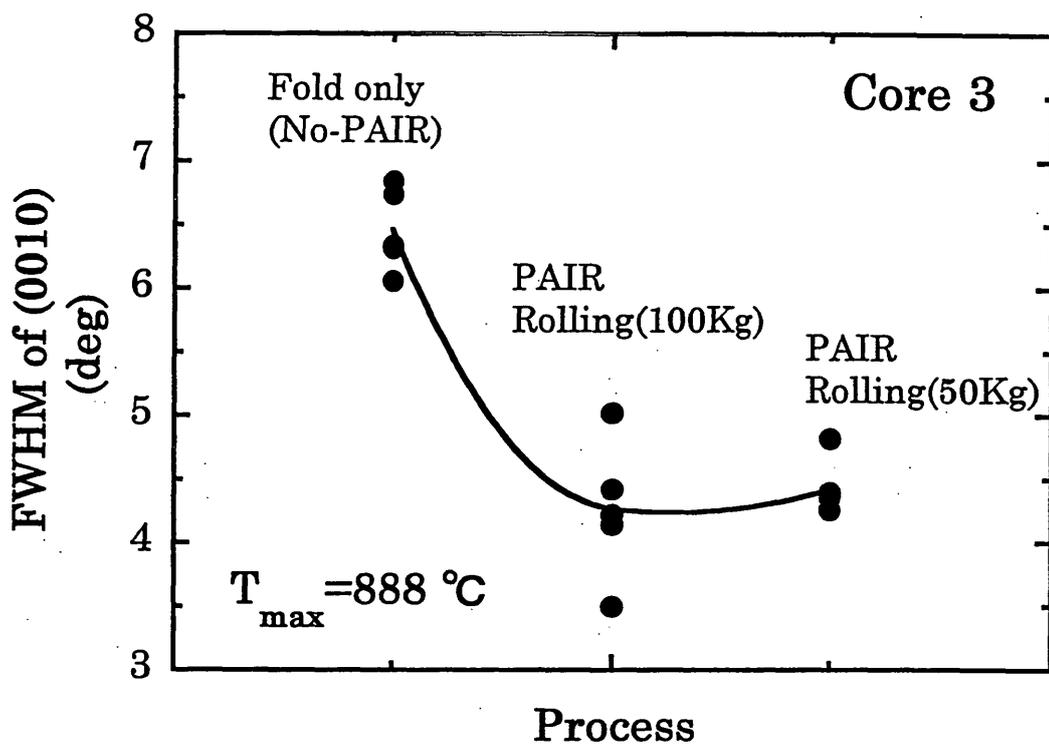
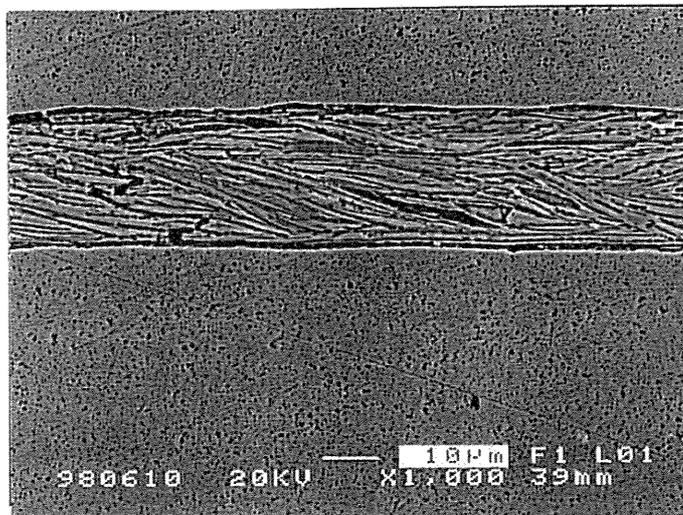
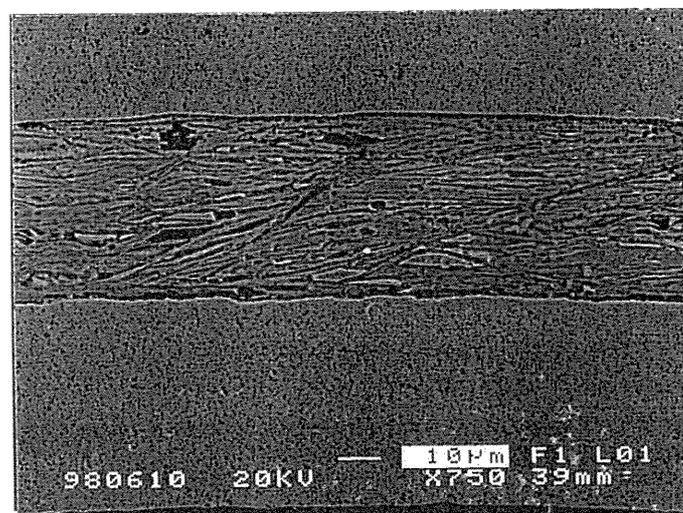


Fig.5-11 Core3における(0010)の半価幅と PAIR プロセスの内容との関係

Core 1 sample  
No-PAIR Process  
(Longitudinal)



Core 2 sample  
No-PAIR Process  
(Longitudinal)



Core 3 sample  
No-PAIR Process  
(Longitudinal)

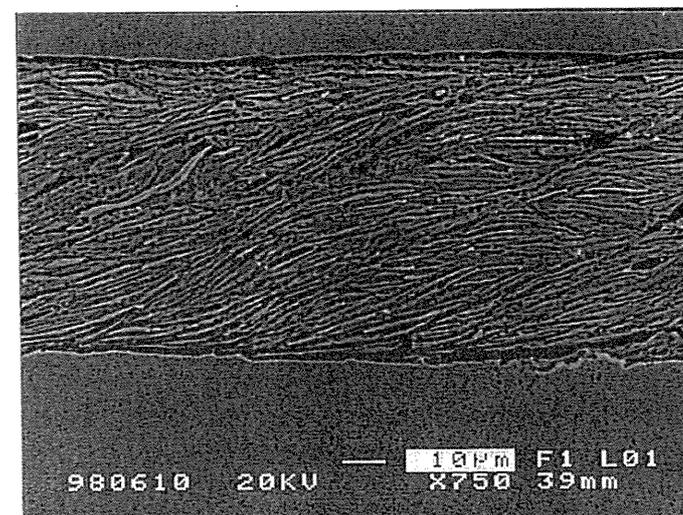
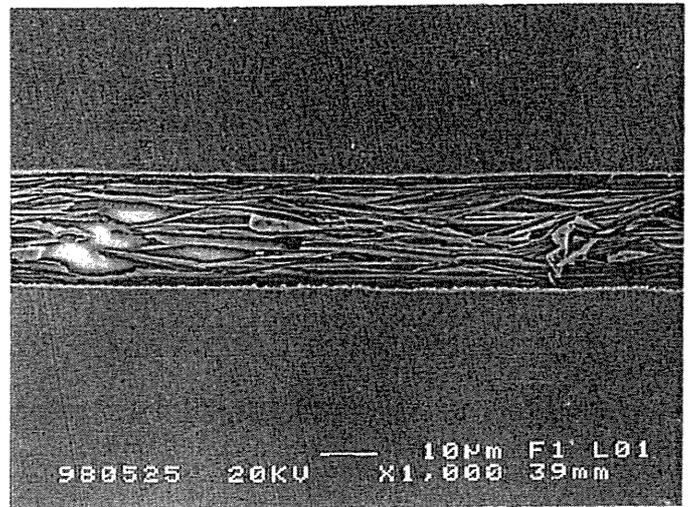
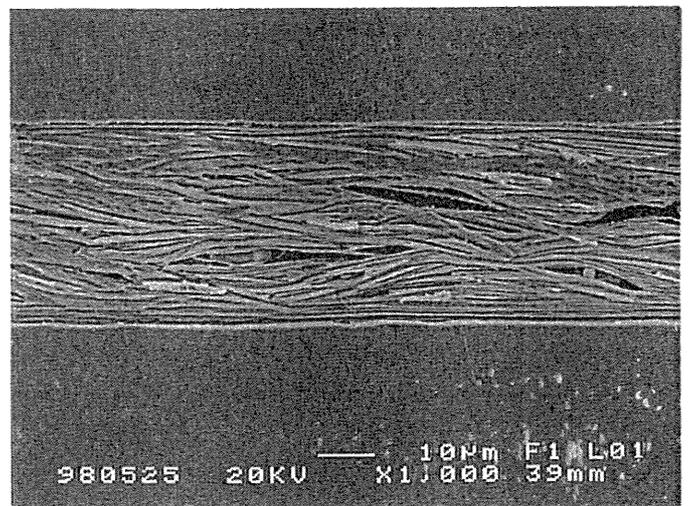


Fig.5-12 各酸化物層におけるNo-PAIR試料のSEM写真

Core 1 sample  
PAIR Process  
Rolling load  
50Kg  
(Longitudinal)



Core 2 sample  
PAIR Process  
Rolling load  
50Kg  
(Longitudinal)



Core 3 sample  
PAIR Process  
Rolling load  
50Kg  
(Longitudinal)

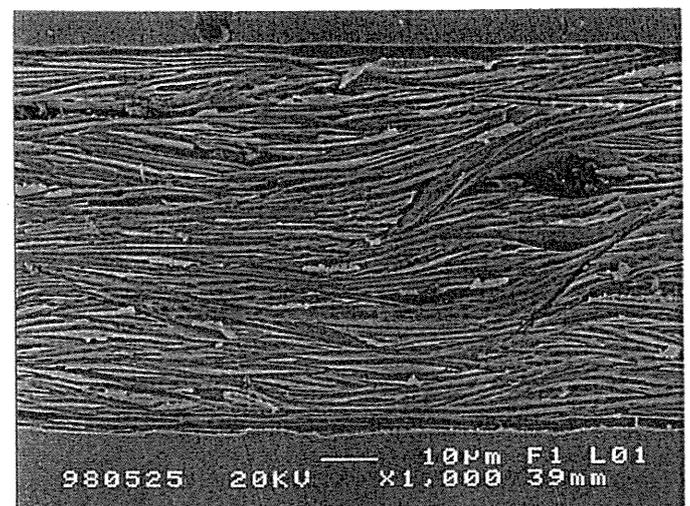
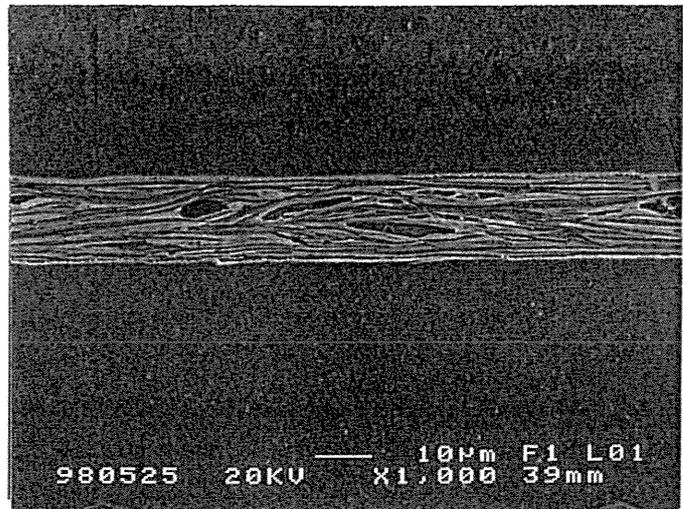
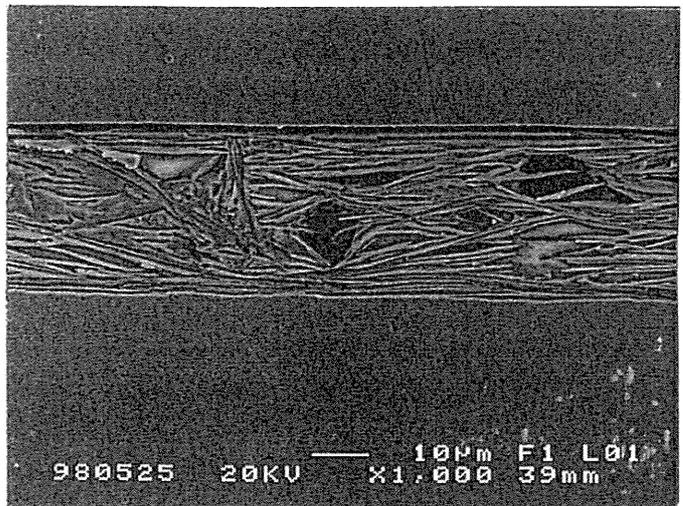


Fig.5-13 各酸化物層における PAIR 試料(ロール荷重 50Kg)の SEM 写真

Core 1 sample  
PAIR Process  
Rolling load  
100Kg  
(Longitudinal)



Core 2 sample  
PAIR Process  
Rolling load  
100Kg  
(Longitudinal)



Core 3 sample  
PAIR Process  
Rolling load  
100Kg  
(Longitudinal)

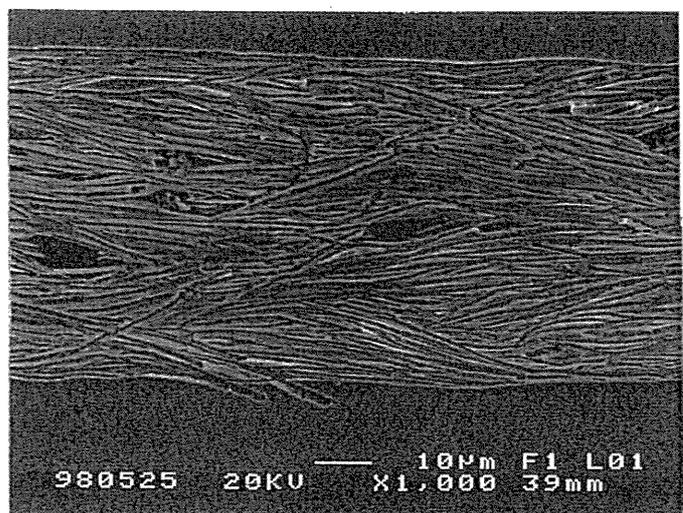
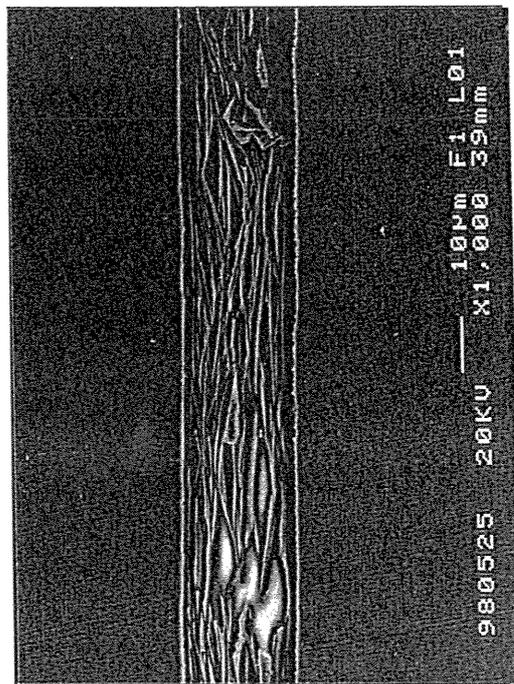
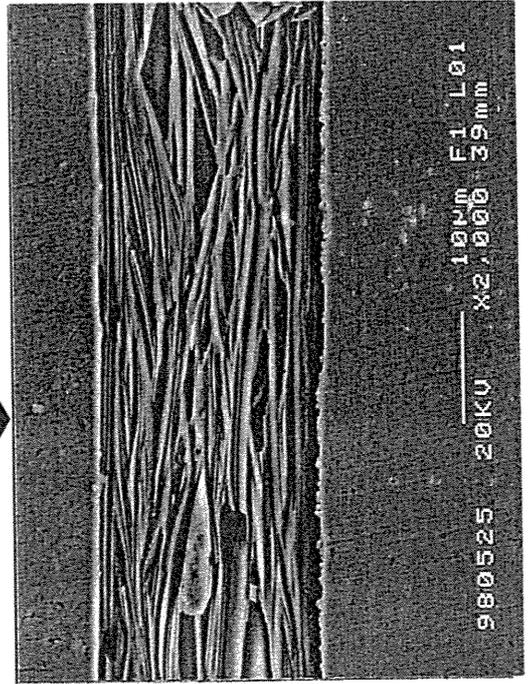


Fig.5-14 各酸化物層における PAIR 試料(ロール荷重 100Kg)の SEM 写真

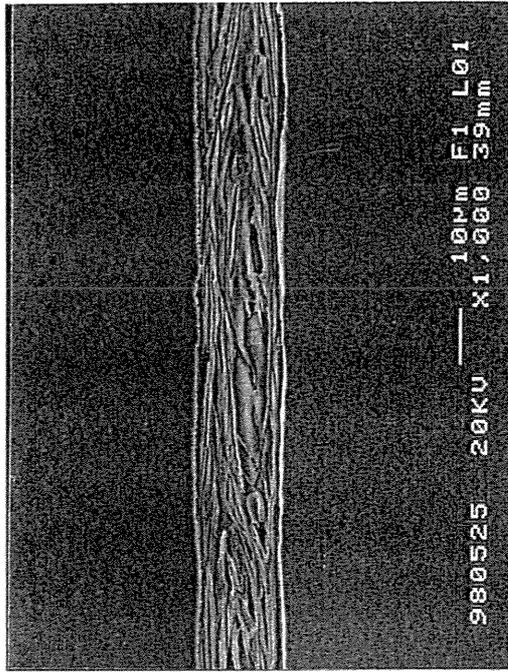
Core 1 sample  
PAIR-Rolling load 50Kg  
(Longitudinal)



Zoom up



Core 1 sample  
PAIR-Rolling load 100Kg  
(Longitudinal)



Zoom up

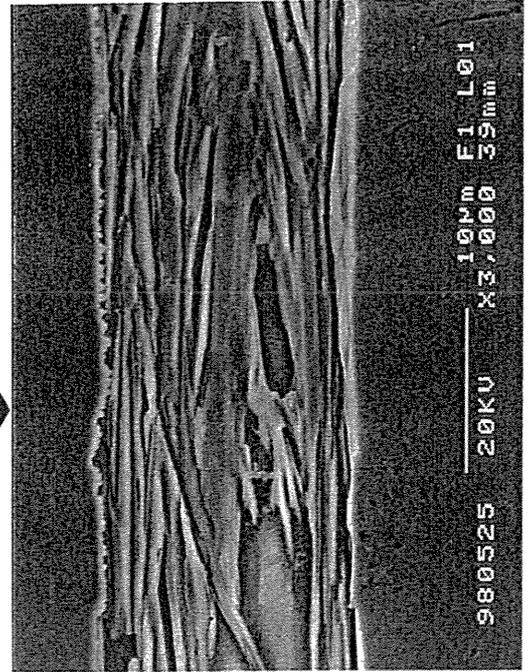


Fig.5-15 PAIR プロセスを施した Core1 における Ag 基板付近の SEM 写真

Core 1 sample  
PAIR-Rolling load 50Kg  
After Partial Melt- Solidification  
(Longitudinal)

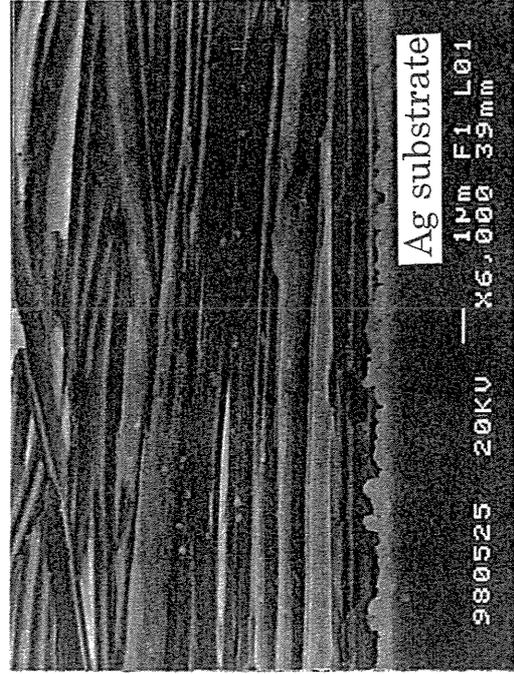
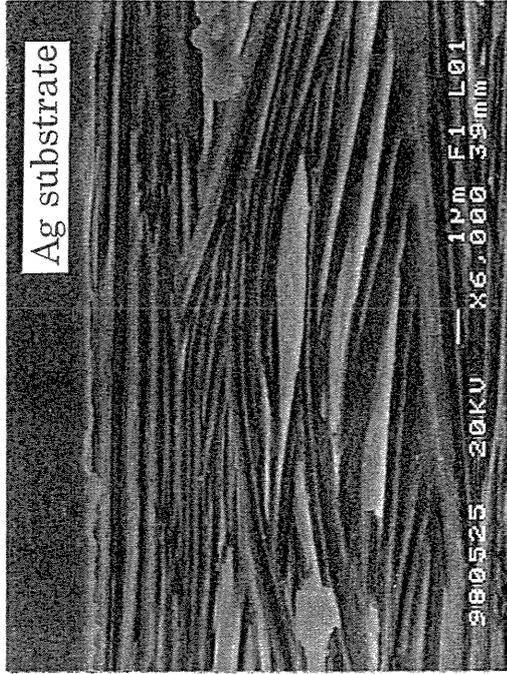
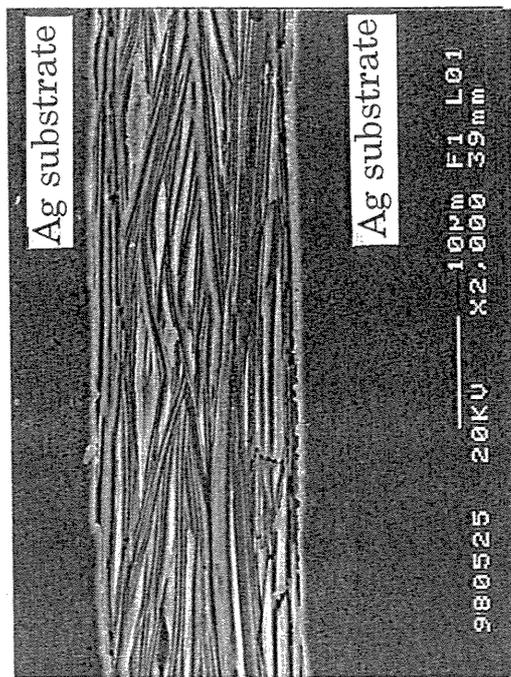
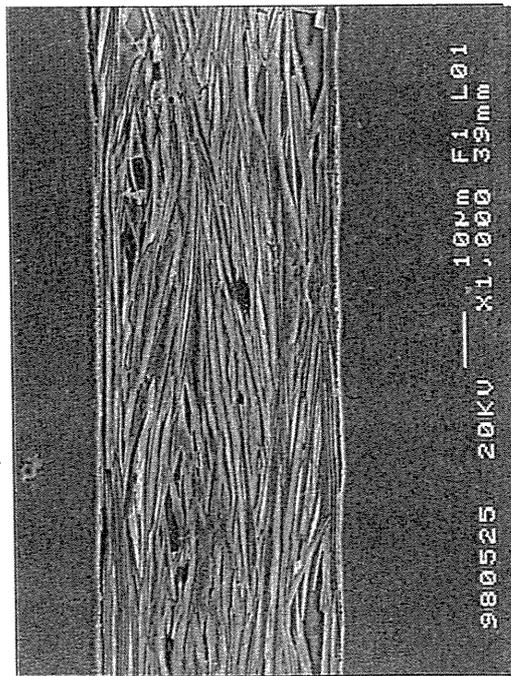


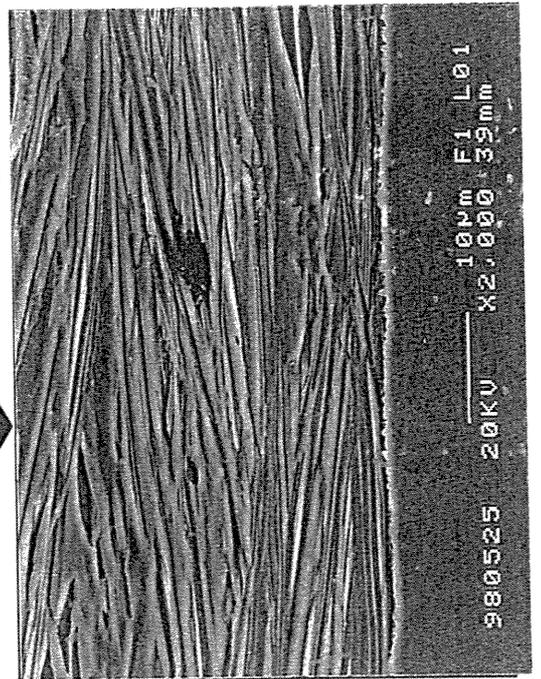
Fig.5-16 最適ロール荷重である50KgでのPAIRプロセスを施した

Core1におけるAg基板付近の拡大SEM写真

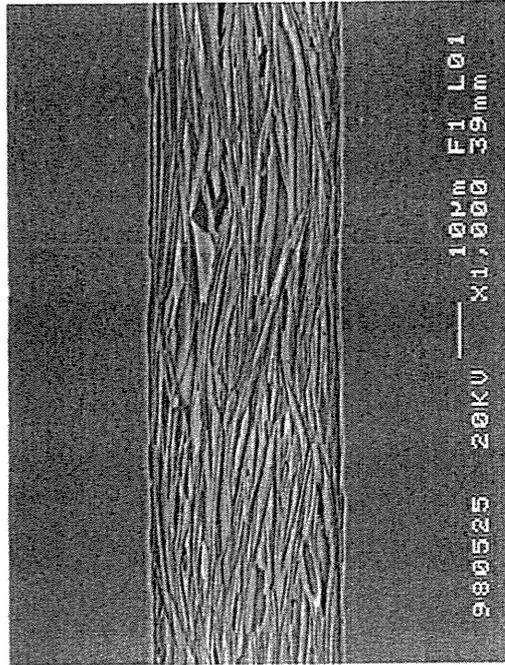
Core 2 sample  
PAIR-Rolling load 50Kg  
(Longitudinal)



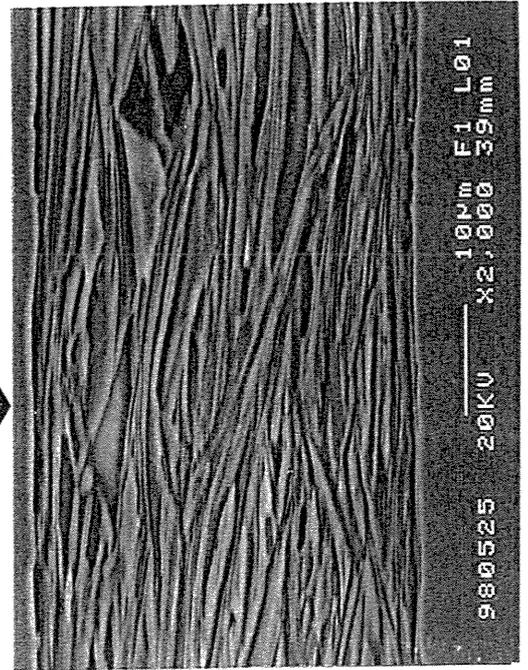
Zoom up



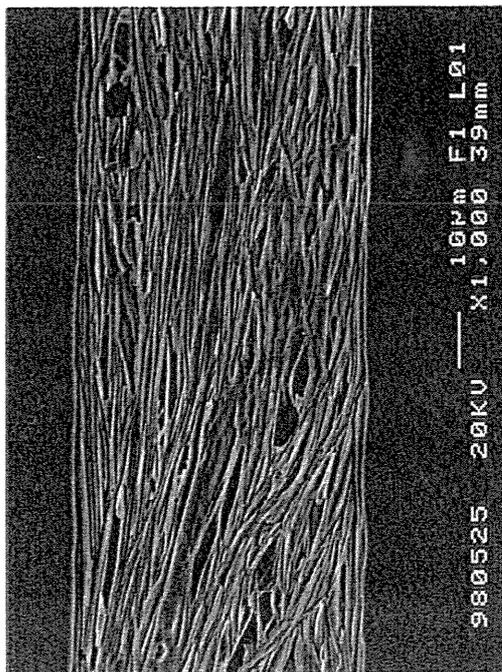
Core 2 sample  
PAIR-Rolling load 100Kg  
(Longitudinal)



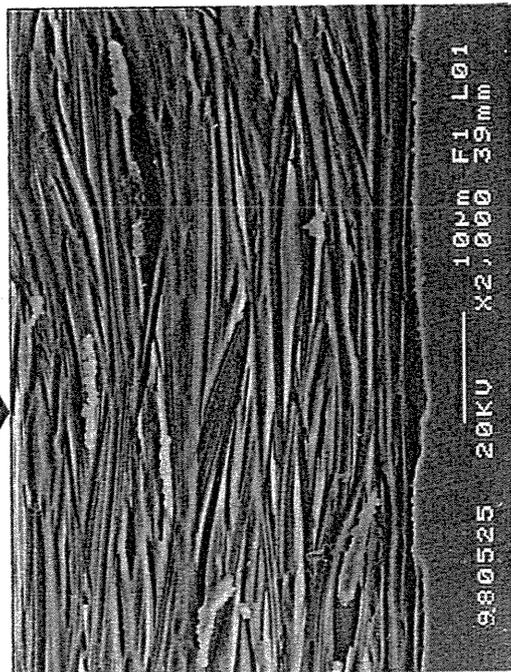
Zoom up



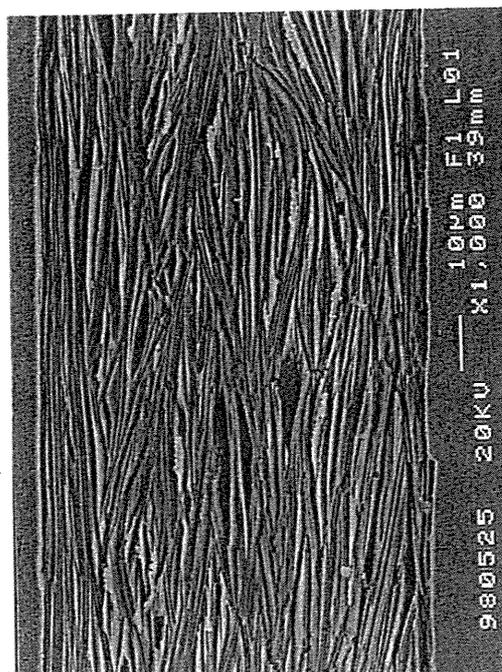
Core 3 sample  
PAIR-Rolling load 100Kg  
(Longitudinal)



Zoom up



Core 3 sample  
PAIR-Rolling load 50Kg  
(Longitudinal)



Zoom up

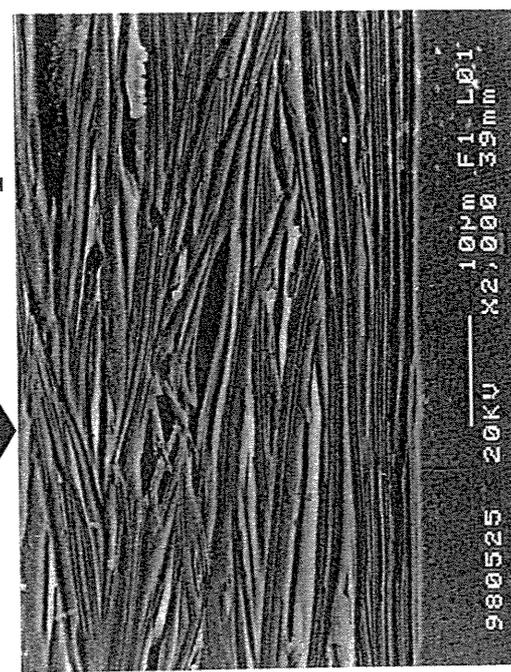


Fig.5-18 PAIR プロセスを施した Core3 における Ag 基板付近の SEM 写真

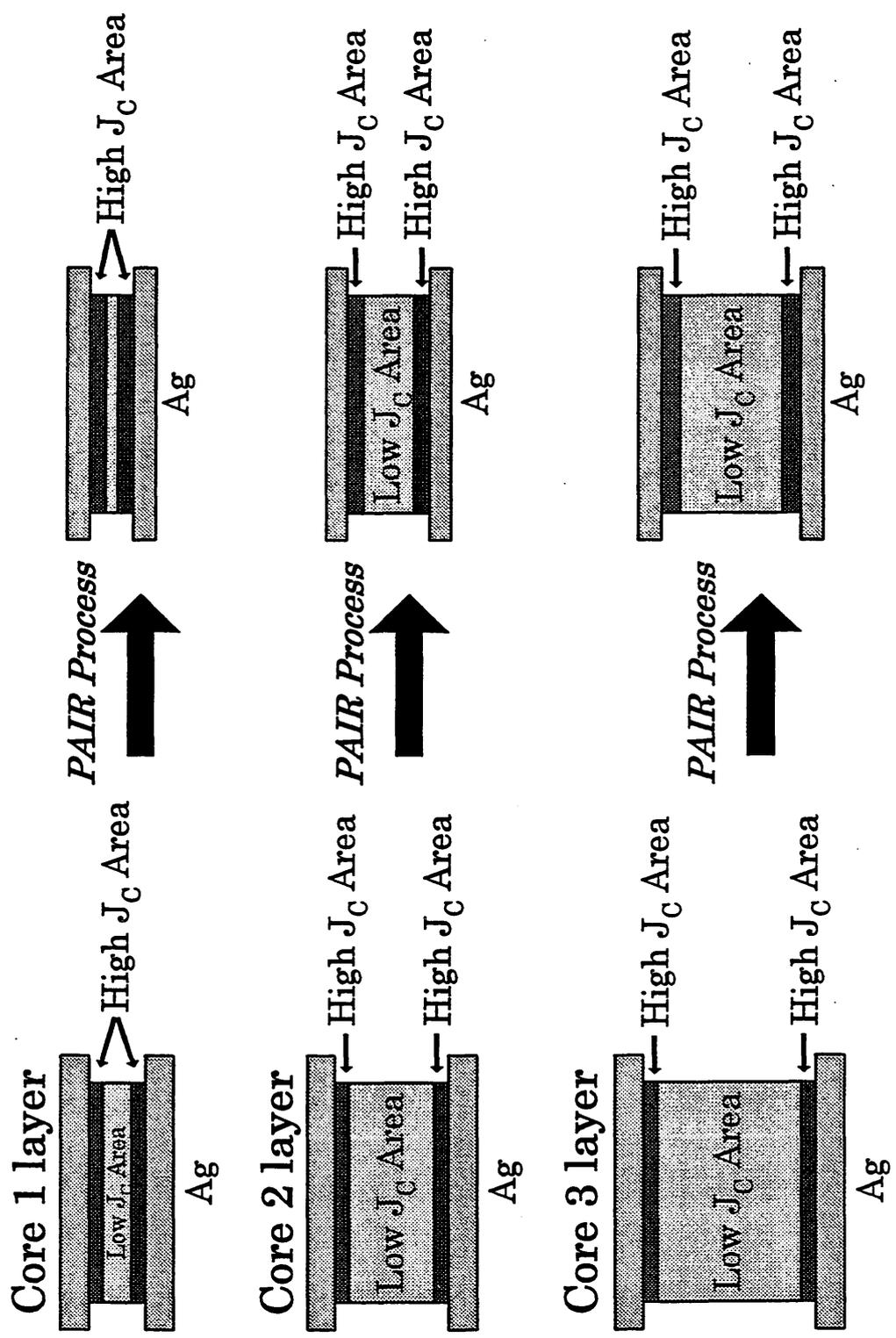


Fig.5-19 PAIR プロセスの膜厚依存性発生の模式的表現

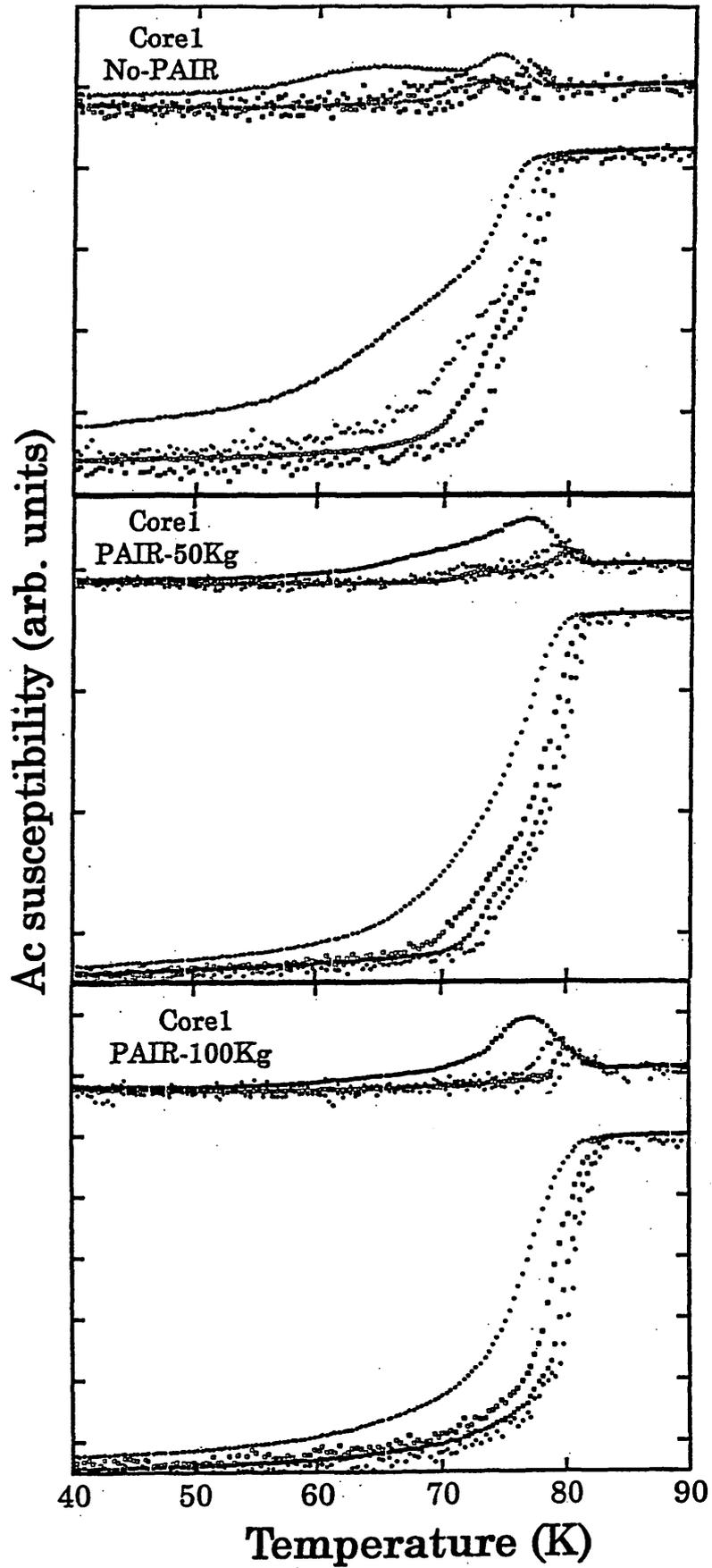


Fig.5-20 Core1 の交流帯磁率における磁場振幅依存性

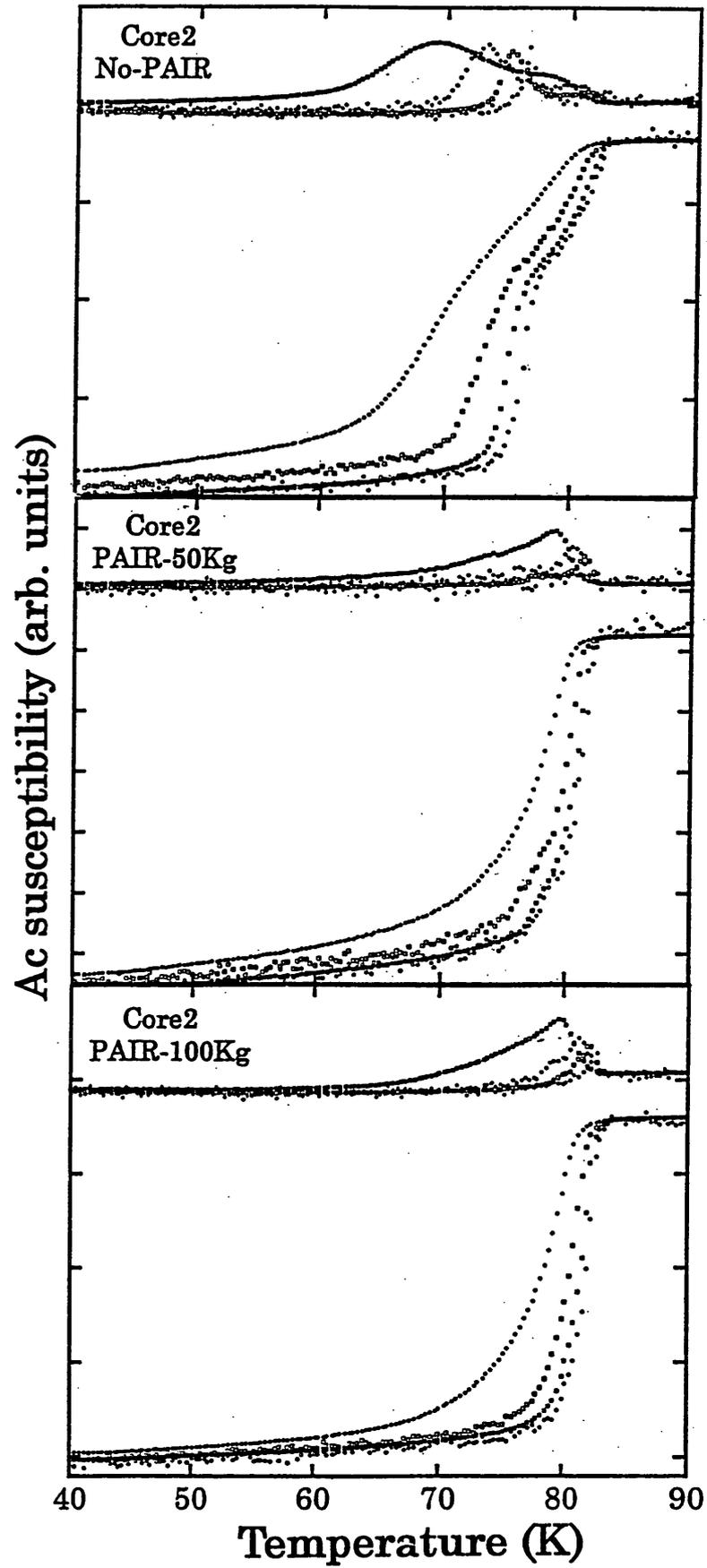


Fig.5-21 Core2の交流帯磁率における磁場振幅依存性

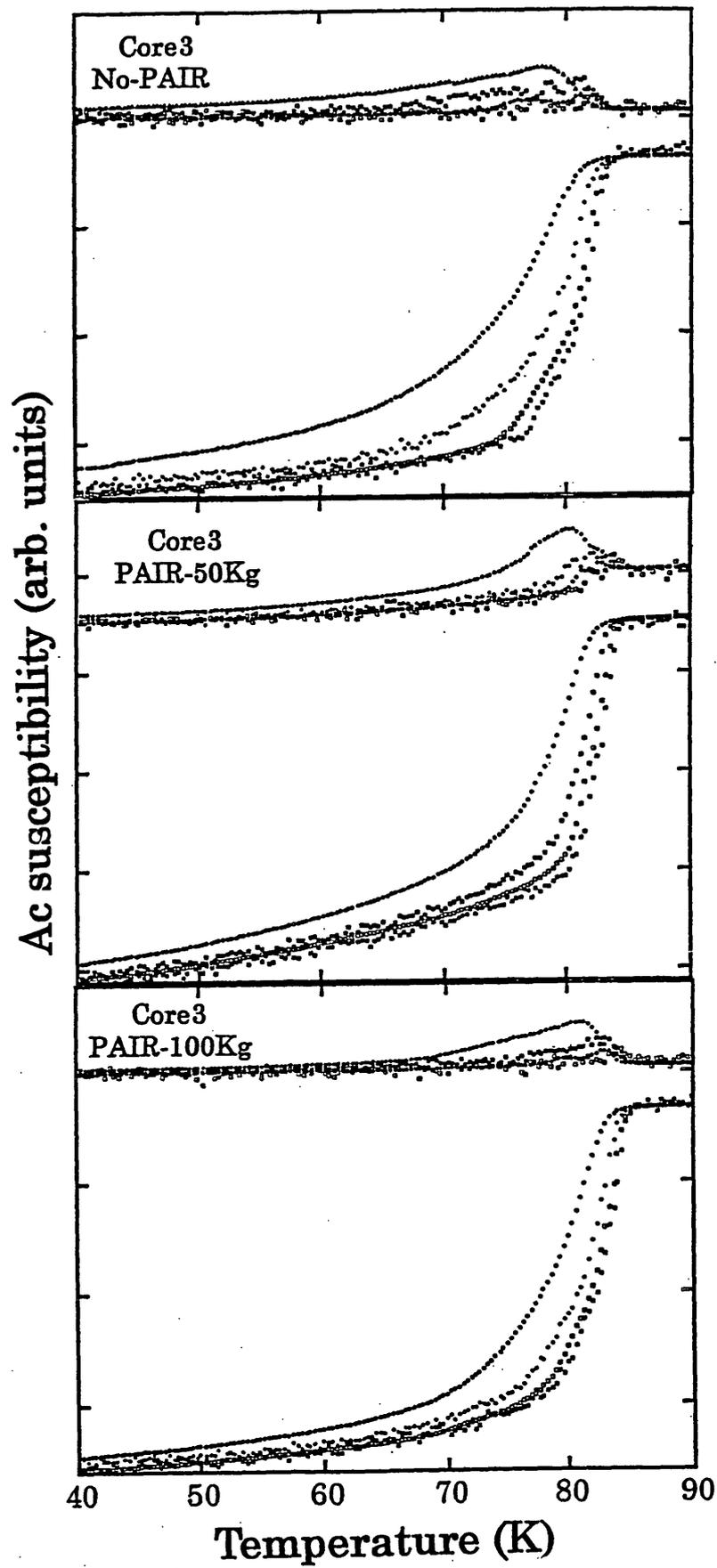


Fig.5-22 Core3の交流帯磁率における磁場振幅依存性

\*\*\*\*\*

## 第 6 章

無接触溶融凝固による高濃度

Pb-dope の検討

〔“非晶質” からの “結晶化”〕

\*\*\*\*\*

## 第6章 無接触溶融凝固による高濃度 Pb-dope の検討

### [ “非晶質” からの “結晶化” ]

#### 【6-1】 緒言

前章までに Bi-2212 酸化物系高温超伝導線材について研究してきたが、Bi-2212 系線材の長所は比較的簡便なプロセスで、低温・高磁界下で  $10^5 \text{ A/cm}^2$  という高い臨界電流密度 ( $J_c$ ) が得られることである<sup>1)</sup>。逆に、短所としては中高温度領域において結晶構造の 2 次元性から生ずる異方性や不可逆磁界の制限等で低温・高磁界下並みの特性が得られないところにある<sup>2a)</sup>。つまり、中高温度領域における不可逆磁界の向上が今後の Bi-2212 線材の注目点であり、その応用範囲が広げる可能性に期待ができる。

最近、京大-東大の共同研究グループによって高濃度 Pb-dope した Bi-2212 単結晶が作製され、中高温度領域で不可逆磁界が向上したとの報告があった<sup>4b)</sup>。報告の中で彼らは中高温度領域で不可逆磁界が向上の要因として Pb-dope によって Bi-2212 特有の変調構造の周期が乱れていることを透過電子顕微鏡による高分解能観察で確認し、その乱れが中高温度領域で有効に作用するピンニングセンターになっているとしていた。

また、一方で初めに Bi を Pb 置換した組成にて溶融-凝固プロセスで線材を作製し、多結晶への Pb-dope を試み、その特性についての報告があった<sup>9)</sup>。その中で、作製された線材の 77K 付近の高温領域での磁場特性は確かに向上したが、全体的に  $J_c$  が著しく低いことが問題となっている。以上のことから、既存のプロセスでは Bi-2212 多結晶への高濃度 Pb-dope は困難な状況であると思われる。高濃度 Pb-dope を Bi-2212 多結晶へ行うのには画期的な新しいプロセスの開発が望まれているのが現状である。

そこで、本章では Bi-2212 への高濃度 Pb-dope を行うのに“非晶質からの結晶化”をコンセプトとして無接触溶融凝固法を用いて高濃度 Pb-dope 試み、新しいプロセスの開発における知見とそれによる超伝導特性の変化を見出すことを目的とする。

#### 【6-2】 実験方法

出発原料は純度 99.9%の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{PbO}$  (いずれもレアメタリック社製) を使用した。用意した組成は  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $x=0,0.2,0.4,0.6$ ) の計 4 種類である。 $x=0.0$  は Pb を dope していない化学量論組成をもつ Bi-2212 ある。これは Pb-dope を行った試料との比較のためである。以後、Pb をドーブした試料を Pb-dope

試料と呼び、同様に Pb をドーピングしていない試料を non-Pb-dope 試料と呼ぶこととする。上記のような基本組成に準じて先ほどの原料粉を秤量し、メノー乳鉢で十分に混練し、電気炉にて、700°C-12h の仮焼を行った。その後、粉碎・混練を十分に行った後、800°C-24h の再仮焼、そして最後に仮焼を 2 回行って得られた粉末を金型に充填後、円盤状にプレス成形し 840°C-24h の本焼を行って、Bi-2212 または Pb-doped Bi-2212 の円盤状のバルクを得た。これらのバルクを粉碎後に、それらを無接触溶融凝固法という新しい方法を用いて試料を得た。Fig.6-1 に無接触溶融凝固の原理図を示す。無接触溶融凝固法は都市ガスまたは水素-酸素の火炎中に粉碎後の粉末を降りかけ、その火炎中で瞬間的に溶融し、火炎の勢いを利用して約 $\sim 45^\circ$  の角度で空気中に放出して、融液は放物線軌道を辿りながら瞬間的に凝固するプロセスである。このプロセスは瞬間的に急熱-急冷で凝固するプロセスであり、非常に大きな過冷却が期待できる。このプロセスによって、Pb-dope 試料、non-Pb-dope 試料ともに約  $100\ \mu\text{m}$  程度の粒径を持つ真球状の粒子とそうでない粒子が得られ、本研究における試料は真球状の粒子とした。振り分けには光学顕微鏡を用いた。真球状とそうでないものに振り分けた結果、5g の粉末から約 2~3g 程度の真球状の粒子を得られている。

得られた真球状の試料を種々の温度で熱処理し、X 線回折 (XRD) 装置によって生成相の同定し、また走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて組織観察を行い、さらに詳しく微細組織の観察をするのに高分解能透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた。また、これら真球状粒子の熱処理後における超伝導特性は超伝導量子干渉デバイス (SQUID) 装置によって、精密な磁化率や臨界温度 ( $T_c$ ) の測定を行って調べた。Fig.6-2 に TEM の外観写真を、Fig.6-3 に SQUID の外観写真を、Fig.6-4 に無接触溶融凝固後の粒子を振り分けるのに使用した光学顕微鏡の外観写真をそれぞれ示す。X 線回折装置は Fig.4-1-5、走査型電子顕微鏡は Fig.4-1-6 をそれぞれ参照されたい。

### 【6-3】 実験結果と考察

Fig.6-5 に Bi-2212 (non Pb-dope) 粉末を円盤状にプレス成形し 840°C-24h の最終焼結を行ったのバルクの磁化率の温度依存性を示す。同様に磁場振幅依存性も調べた。磁化率の温度や磁場振幅の変化から最終焼結後の生成相は Bi-2212 相であると考えられる。しかし、磁場振幅依存が大きく見ることができる。これはバルク焼結によるものであると考えており、遷移曲線を見る限りでは Bi-2212 相は完全な相として生成していると思われる。Fig.6-6 に最終焼結を行った non Pb-dope 粉末の XRD 図形を示す。なお、図中の黒丸は Bi-2212 相のピークを示す。X 線回折パターンから、主なピークは Bi-2212 相を示しており、X 線回折と磁化率の変化から最終焼結を行ったバルクは

ほぼ Bi-2212 相で構成されていることが分かる。

これら得られたバルクを乳鉢で粉末にして無接触溶融凝固法を施した。その際、Pb-dope 試料と non-Pb-dope 試料について行った。Fig.6-7 に無接触溶融凝固によって生成した粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真と光学顕微鏡 (OM) 写真を示す。無接触溶融凝固法によって得られた粒子はほぼ真球状を呈していた。それらの粒径はだいたい揃っており、数百  $\mu\text{m}$  程度であった。また、形状や粒径に関して Pb-dope 試料と non-Pb-dope 試料における差異は見られなかった。得られた粒子を X 線回折にかけてみた。Fig.6-8 に non-Pb-dope 粉末の無接触溶融凝固後の XRD 図形を示す。得られた回折パターンから無接触溶融凝固後に生成した粒子はアモルファス状態になっていることが分かる。また、Pb-dope 粉末も同様に無接触溶融凝固後は非晶質 (アモルファス) 状態であることが確認された。このことから、無接触溶融凝固法というプロセスの中で、急熱-急冷過程で大きな過冷却が得られ、その大きな過冷却によってこれらの粉末はアモルファス状態になったと考えている。

次に、“非晶質からの結晶化” の概念の非晶質が成功したので、結晶化について考えてみることにする。Fig.6-9 に non Pb-dope 粉末の無接触溶融凝固法によって得られた粒子を種々の温度で熱処理した場合の XRD 図形を示す。Fig.6-6 と同様に、図中の黒丸は Bi-2212 相のピークを示す。この図から無接触溶融凝固によって生成した粒子は約  $600^{\circ}\text{C}$  付近から結晶化が行われ、約  $800^{\circ}\text{C}$  付近では完全に結晶化されていることが分かる。しかも、ほぼ Bi-2212 相の単相に結晶化されていることが分かる。以上の結果から、無接触溶融凝固法を用いると“非晶質からの結晶化” が十分に可能であるという知見が得られた。同様に Pb-dope 試料についても結晶化を行った。Fig.6-10 に Pb-dope 試料における  $820^{\circ}\text{C}$ -1h の熱処理した場合の XRD 回折図形を示す。Pb-dope 粒子は Pb-dope 量に関係なく  $820^{\circ}\text{C}$ 、1 時間の熱処理で完全に結晶化が行われていることが分かる。しかし、Pb-dope 量の増加に従って約  $17^{\circ}$  付近に現れるピークが見られた。このピークは Bi-2223 相生成の際、頻繁に見られる  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  という化合物のピークであると思われる。この結果から、Pb-dope は目的の組成通りに結晶中に取り込まれなく、ドーパ量としては目的の組成よりも若干少ない Pb-dope が行われたと考えられる。反対に  $X=0.2$  の dope 量であると、 $17^{\circ}$  付近のピークは現れなかったので、目的通りの組成で Pb-dope が行われたと考えられる。以上のことから、無接触溶融凝固法によるアモルファス状態からでも、従来の固相法を用いた方法と同様に十分に結晶化が可能であることを示唆しており、さらに Bi-2212 多結晶への Pb-dope が可能であると考えられる。しかし、Pb-dope に関してはどの程度のドーパが可能であるかは定かではなく、今回の実験結果から推測できるドーパ量は  $X=0.2\sim 0.3$  ないし  $0.4$  程度が限界であると考えられる。

次に、結晶化された粒子の超伝導特性について調べてみた。Fig.6-11 に臨界温度 ( $T_c$ )

における Pb-dope 量の依存性を示す。X=0.0 (non Pb-dope) 試料で  $T_c$  は約 92K を示し、Pb-dope 量の増加に従って、 $T_c$  が 87K、84K、84K と低下していた。一般に Bi-2212 において、構成元素以外の元素を dope または置換すると  $T_c$  が低下することが知られており、この低下は Pb-dope された結果から起因していると考えられる。また、X=0.6 の dope であると、他の dope 量に比べ遷移曲線がブロードになっていた。これらの遷移曲線は結晶中の組織の状態を反映していると考えられ、この結果は X=0.6 のドーブ量であると他のドーブ量に比べて高濃度になるために組織的に大きな変化が生じていると考えられる。Fig.6-10 と Fig.6-11 の結果から、X=0.6 のドーブ量であると  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  が粒子の中に多く析出していると推測できる。一方、Fig.6-5 の X=0.0 (non Pb-dope) における最終焼結後のバルクと無接触溶融凝固を経由して結晶化した試料を比べると、格段に遷移曲線がシャープになっていた。これは無接触溶融凝固法を用いて結晶化すると、単相化を促進させることを示唆していると思われる。次に、これらの試料を温度を変化させながら磁化履歴を調べてみた。Fig.6-12 に代表的な X=0.4 における種々の温度による磁化履歴の変化を示す。測定温度の上昇に伴って、磁化履歴曲線の履歴幅が消失する磁場が低下している。磁化履歴曲線の履歴幅 ( $\Delta M$ ) は超伝導特性を保持していることを意味している。従って、X=0.4 のドーブ量でも従来 Bi-2212 で言われている中高温領域での特性が低温に比べて、劣っていると考えられる。続いて Fig.6-13 に示したのは種々の粒子の測定温度 70K における磁化履歴である。X=0.0 (non-dope) では、0.05T の弱磁界ですでに磁化履歴曲線の履歴幅 ( $\Delta M$ ) の消失が観察できる。しかし、X=0.2、0.4 とドーブ量を増加させると 0.05T 以上の磁場で明瞭に磁化履歴曲線の履歴幅が確認できた。つまり、高濃度 Pb-dope によって 70K という高温領域で磁界特性が改善されたことを示唆している。さらに Fig.6-14 に種々の粒子の測定温度 50K における臨界電流密度 ( $J_c$ ) の磁界依存性を示す。この  $J_c$  は通常用いられる通電電流量から算出されるものではなくて、磁化履歴から算出される  $J_c$  である。このことから、この  $J_c$  は magnetization  $J_c$  と呼ばれ、一般的に  $J_c$  を算出する際、磁化履歴曲線の履歴幅 ( $\Delta M$ ) と臨界状態モデルである Bean-Model を用いられる。この  $J_c$  の示す値はその結晶の所有している潜在的なポテンシャルを意味しているとされている。この図からドーブ量の増加に従って、 $J_c$  は向上する傾向が見られたが、一番高濃度である X=0.6 のドーブ量であると non-dope とほとんど変わらない  $J_c$  となっていた。つまり、最適なドーブ量が今回用意した組成の中にあることを示唆しており、それは X=0.2~0.4 に存在すると考えられる。 $J_c$  に続いて不可逆磁界について検討してみた。不可逆磁界の温度特性は先述の通り、重要な特性である。Fig.6-15 に種々の粒子における不可逆磁界の温度依存性を示す。不可逆磁界を決定する際、磁化から算出する臨界電流密度 ( $J_{cm}$ ) と同様に磁化履歴曲線の履歴幅 ( $\Delta M$ ) と臨界状態モデルである Bean-Model を用いて  $J_c$  を計算して、クライテリオンを  $200\text{A}/\text{cm}^2$  とした。また、Bean-Model の因子として存

在する結晶粒サイズを  $10\mu\text{m}$  とした。なお、図中の  $T_c$  は Fig.6-11 の結果をプロットしている。Fig.6-13 の結果と考察が裏付けるように、70K の高温領域において、Pb-dope によって不可逆磁界が明瞭に改善されていた。また、 $X=0.2$  の dope 量が最も高い不可逆磁界を示していた。しかし、50K の中温度領域では 70K の高温領域ほどの違いが見られなかったが、若干の特性改善が見られた。つまり、Pb-dope によるピンニングは 50K 以上の中高温領域で有効に作用するものと考えられる。

超伝導特性の変化から、Pb-dope は間違いなく行われたことが分かったので Pb-dope を行うことによる組織変化について実験した。Fig.6-16 に  $X=0.0$  (non Pb-dope) 粒子の結晶化後の粒子断面 SEM 写真を示す。SEM 観察によっても、アモルファス化された Bi-2212 は熱処理によって十分に結晶化がされていることが確認できた。また、結晶化された Bi-2212 の結晶粒サイズは  $10\mu\text{m}$  程度であった。さらに、結晶化された試料の微細構造を検証した。Fig.6-17 に代表的な  $X=0.0$  試料と  $X=0.4$  試料における透過電子顕微鏡による高分解能像 (HREM) 写真とサテライトパターンを示す。(a)は  $X=0.0$  試料、(b)は  $X=0.4$  試料である。(a)の写真から分かるように、b 軸に沿って Bi-2212 相で頻繁に見られる  $4.8b$  という規則的な変調構造の周期が見られた。同様なことがサテライトパターンでも十分に確認できる。しかし、(b)の写真は(a)の写真と比べると全く違う様子を見せていた。それは規則的な変調構造の周期が消滅して、周期の間隔は大きくそして乱れた様子が観察できた。また、サテライトパターンからも、(a)のサテライトスポットの間隔に比べて短くなっていることから理解できる。これらのことから、 $X=0.0$  試料と  $X=0.4$  試料とでは微細構造において大きな変化が見られ、京大・東大の共同研究グループによって報告された結果と良く一致していた<sup>40)</sup>。従って、組織観察の結果からも Pb-dope が Bi-2212 多結晶へ行われ、さらにこの微細構造組織の違いが中高温領域で有効に作用するピンニングセンターに相当して不可逆磁界を向上させたと結論される。

これまでのことをまとめると、“非晶質からの結晶化”という概念の反応経路でも十分に結晶の単相化が可能であった。さらに、Pb-dope をこの方法で行った結果、超伝導特性や組織観察から考えると多結晶 Bi-2212 への Pb-dope は十分に行われたと結論され、中高温領域での不可逆磁界の向上を見出した。この結果は中高温領域での Bi-2212 の応用へ期待と同時に新しい生成プロセスの確立に期待が持てる知見が得られた。

## 【6-4】 小括

- 1、無接触溶融凝固法を経由して得られた Bi-2212 粒子は、ほぼ真球状の粒子を呈しており、それはアモルファス状態であった。
- 2、アモルファス状態であった粒子は 600°C 付近から結晶化が行われ、800°C 付近で単相に結晶化が可能であることを見出した。
- 3、無接触溶融凝固法によって多結晶 Bi-2212 への Pb-dope が可能であり、新しいプロセスの開発に期待できる結果が得られた。
- 4、無接触溶融凝固法による高濃度 Pb-dope 粒子の超伝導特性は 70K という高温領域で大きな向上が見られ、単結晶における特性と同じ挙動を示した。
- 5、透過電子顕微鏡による高分解能像 (HREM) 観察した結果、non-Pb-dope 粒子で規則的な変調構造の周期の確認、Pb-dope 粒子では規則的な変調構造の周期の消失という微細組織に大きな違いが確認できた。
- 6、微細構造組織の違いが中高温度領域で有効にピン止め点として作用していると考えられる。

## 【6-5】 Reference

- 1) J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda : IEEE Trans. Magn., 27 (1991) 1254.
- 2) H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, J. Kase and T. Morimoto : Appl. Phys. Lett., 58 (1991) 2830.
- 3) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Kimura, Y. Kotaka, K. Kitazawa, K. Yamafuji, Q. Li and M. Suenaga : Physica., C 235-240 (1994) 2775.
- 4) I. Chong, Z. Hiroi, M. Izumi, J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kishio, T. Terashima, Y. Bando and M. Takano : Science., 276 (1997) 770.
- 5) J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong and M. Takano : Physica., C 281 (1997) 69.
- 6) R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, H. Ishikawa, K. Mizuno and N. Ohno : Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 1715.

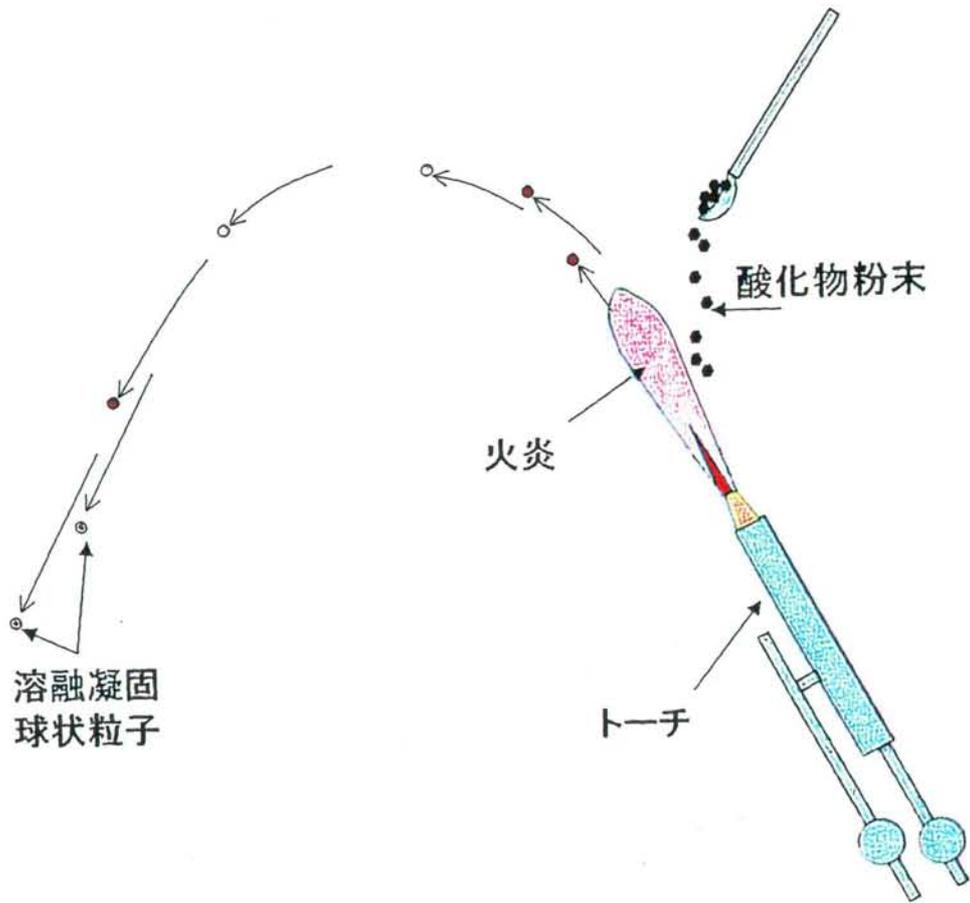


Fig.6-1 無接触溶融凝固法の原理図

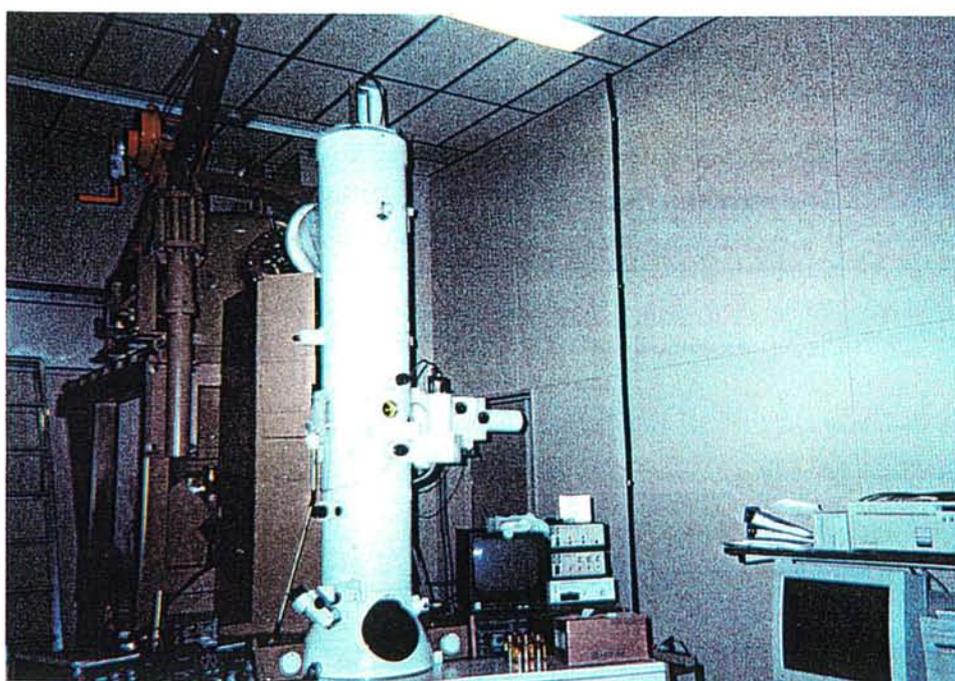
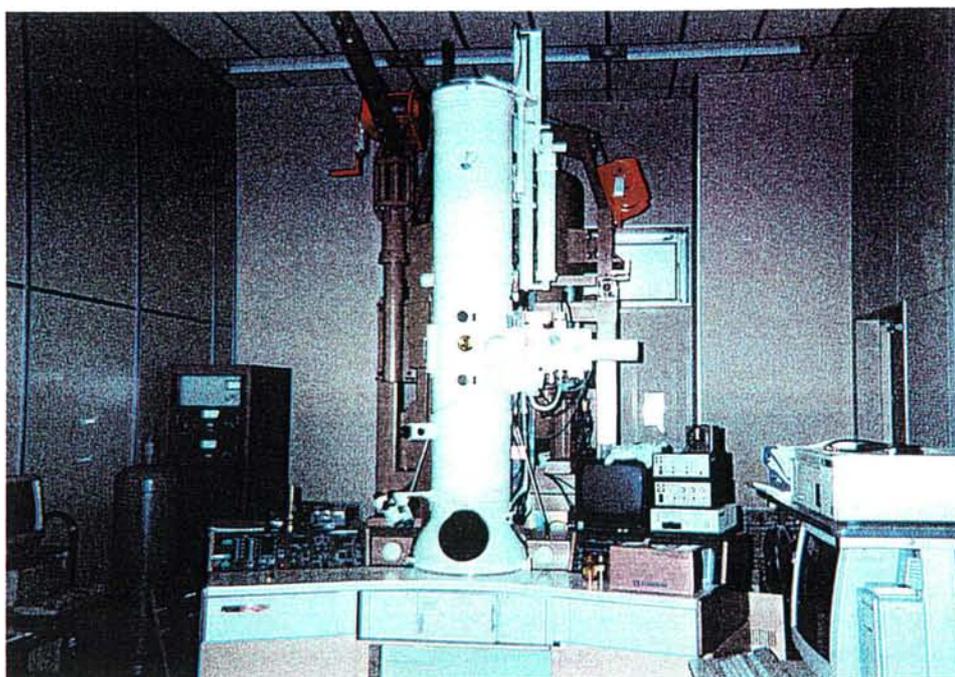


Fig.6-2 透過電子顕微鏡(TEM)の外観写真

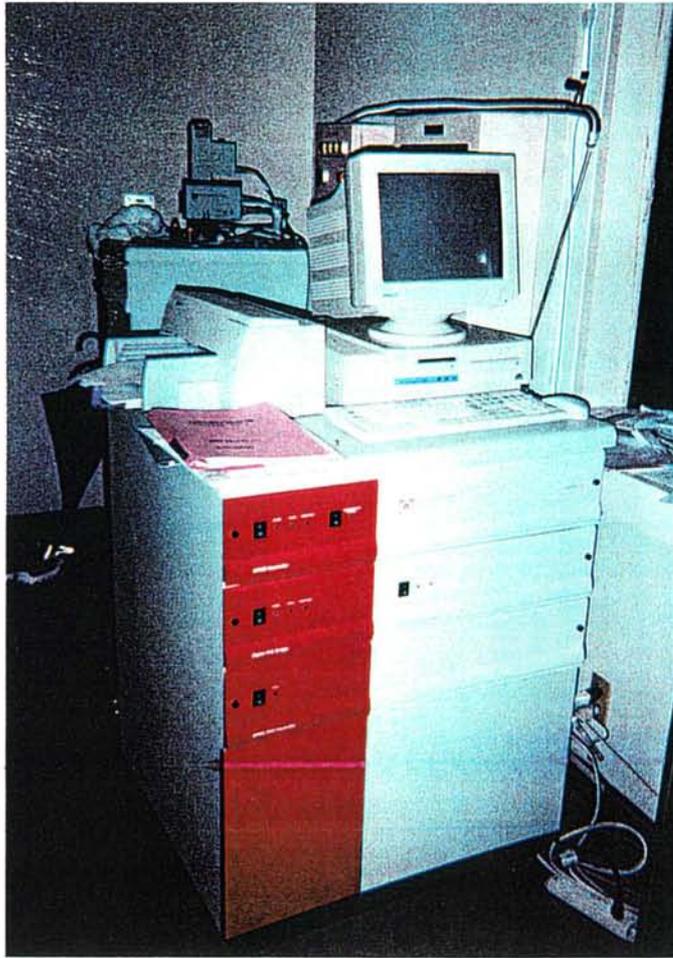


Fig.6-3 超伝導干渉量子素子(SQUID)装置の外観写真

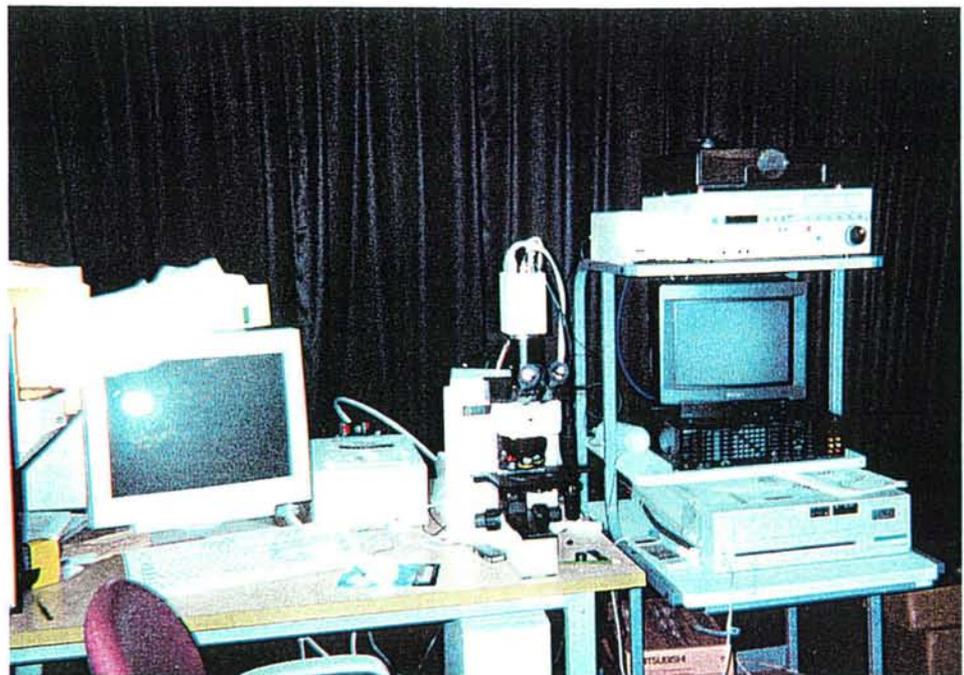


Fig.6-4 光学顕微鏡の外観写真

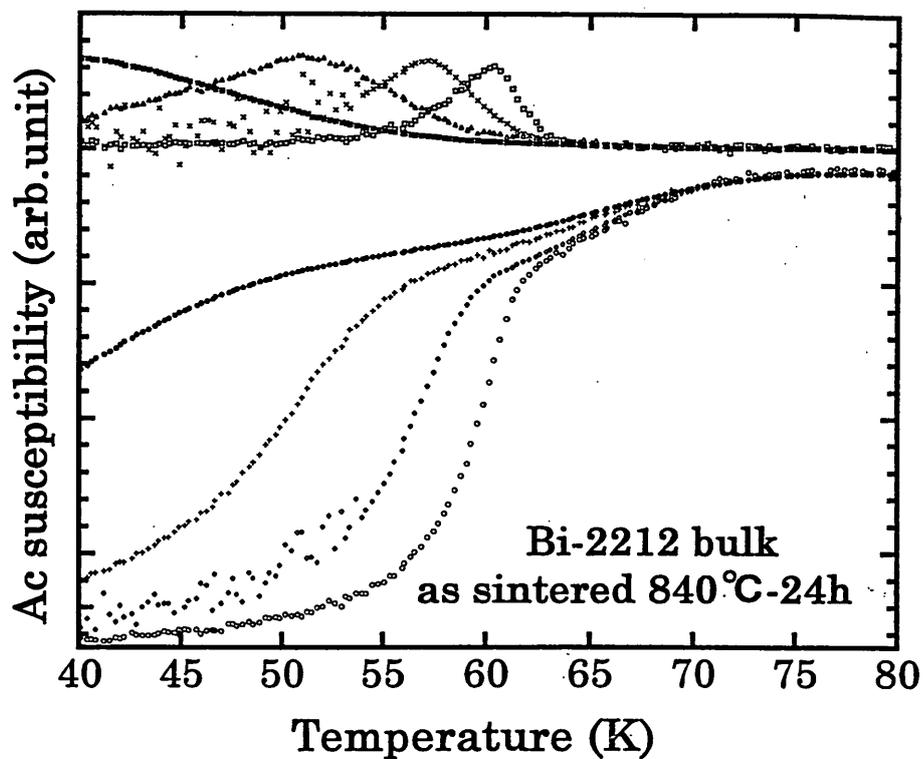


Fig.6-5 無接触溶融凝固をする前の最終焼結を行ったBi-2212バルクの磁化率の温度依存性

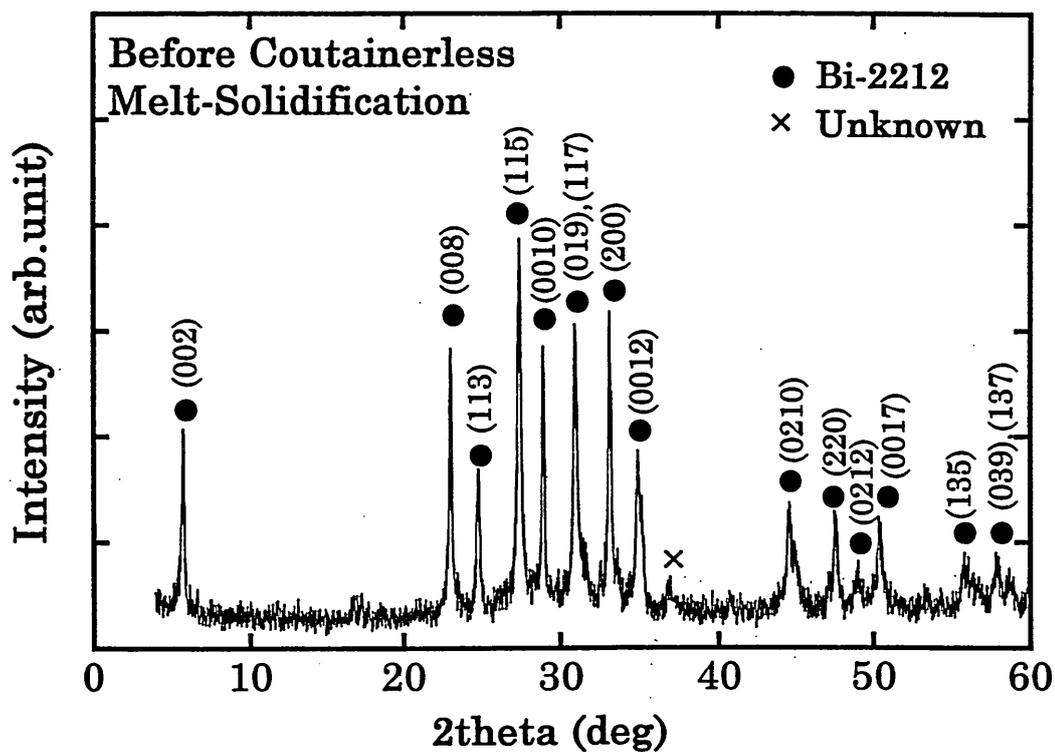


Fig.6-6 最終焼結を行ったBi-2212(non Pb-dope)粉末のXRD 図形

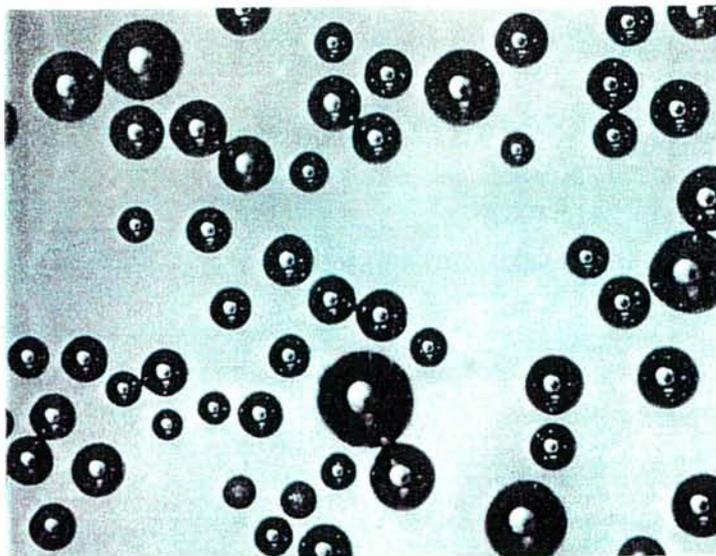
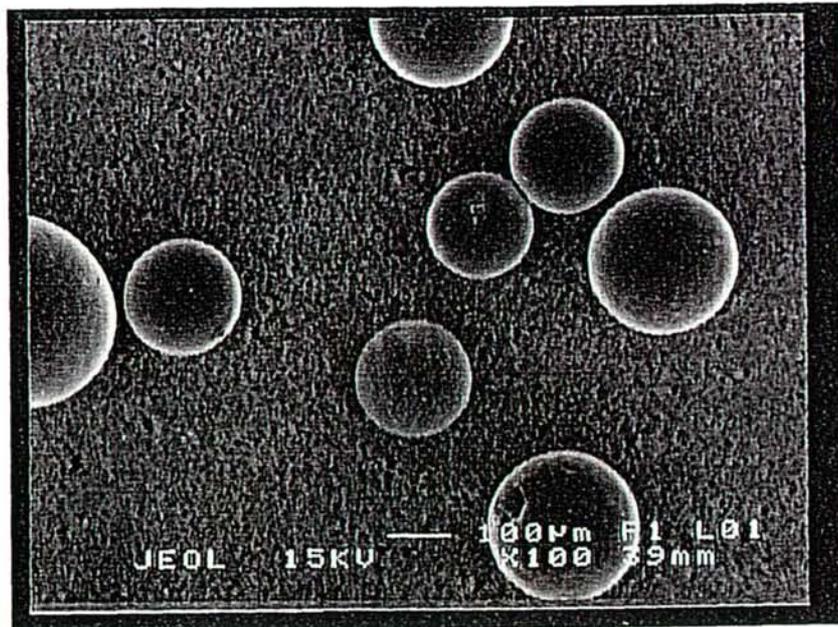


Fig.6-7 無接触溶解凝固によって生成した粒子のSEM写真と光学顕微鏡(OM)写真

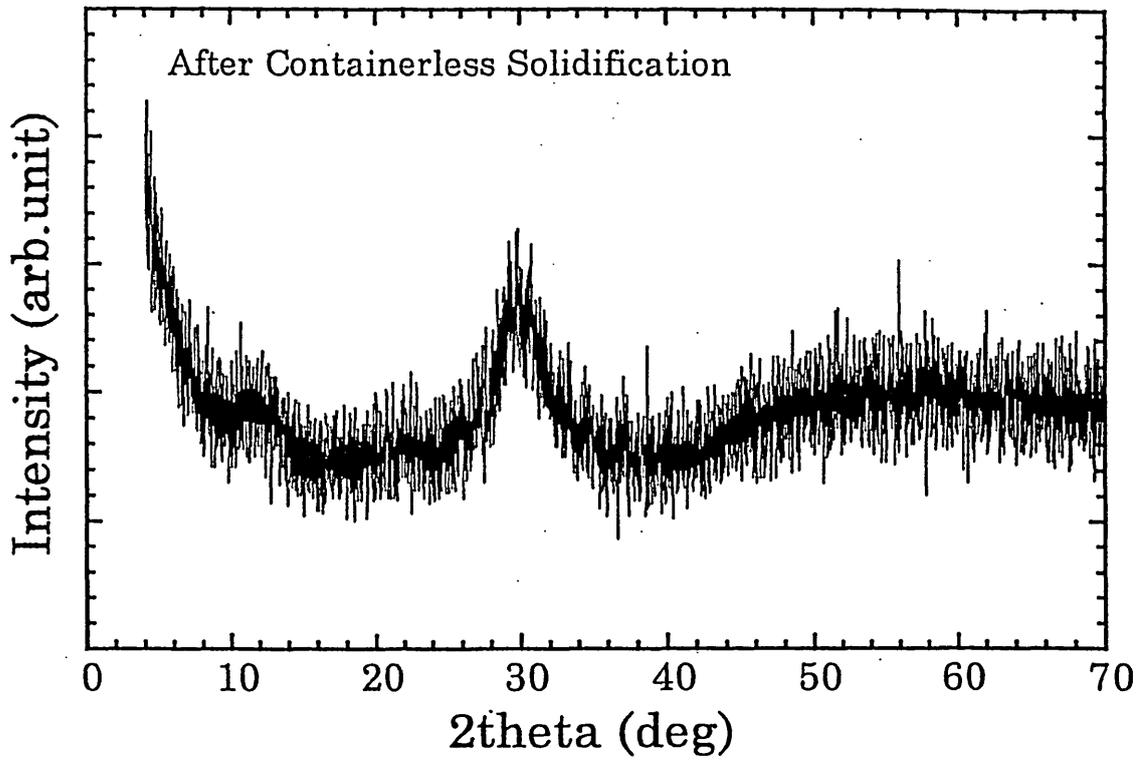


Fig.6-8 non Pb-dope 粉末の無接触溶融凝固後の XRD 図形

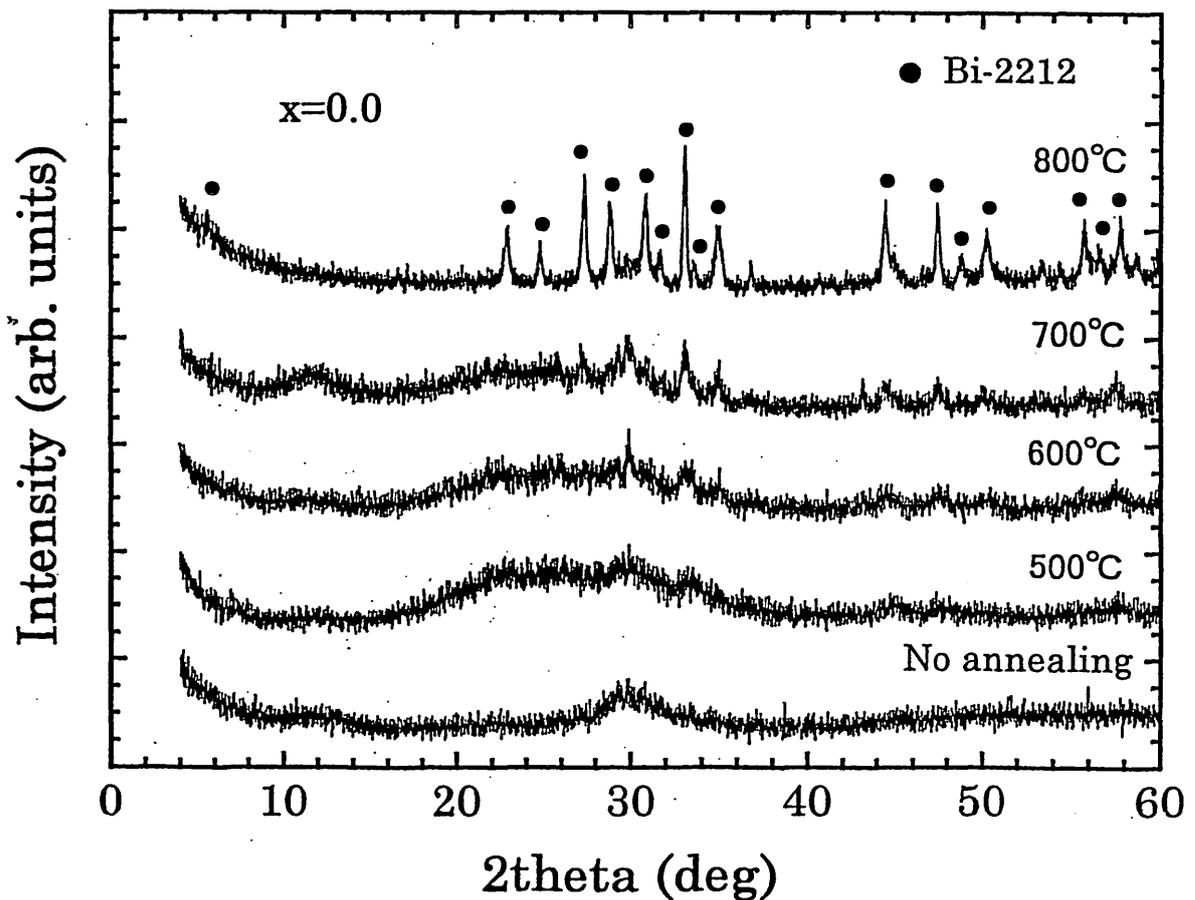


Fig.6-9 non-dope 粉末の無接触溶融凝固によって得られた粒子を  
種々の温度で熱処理した場合の XRD 図形

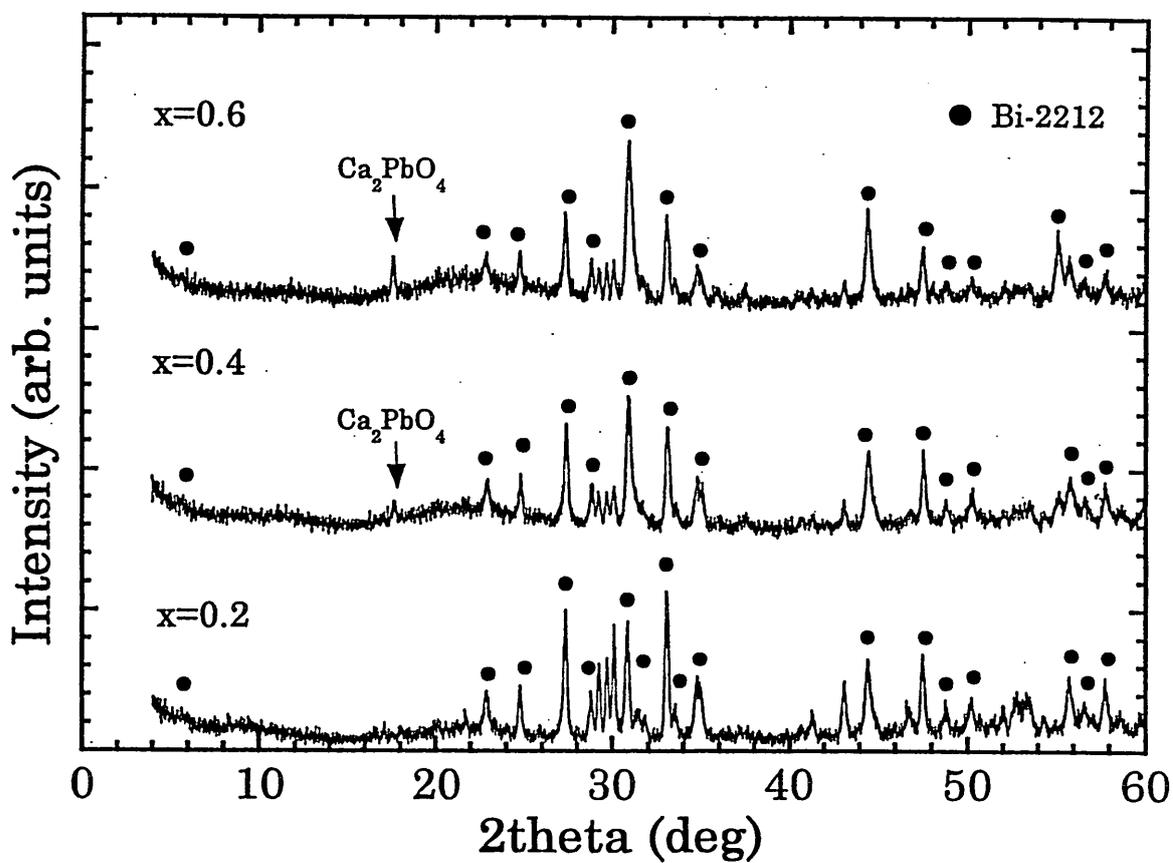


Fig.6-10 Pb-dope 試料における 820°C-1h の熱処理した場合の XRD 図形

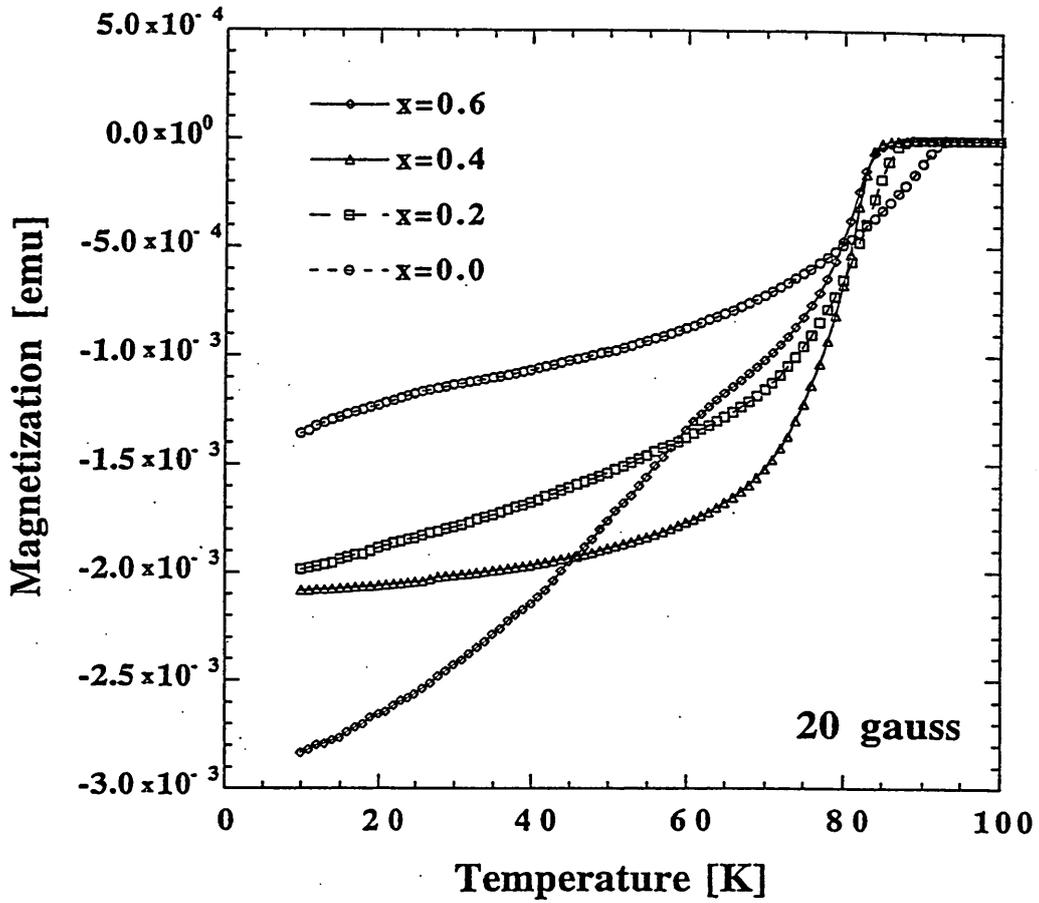


Fig.6-11 臨界温度( $T_c$ )における Pb-dope 量の依存性

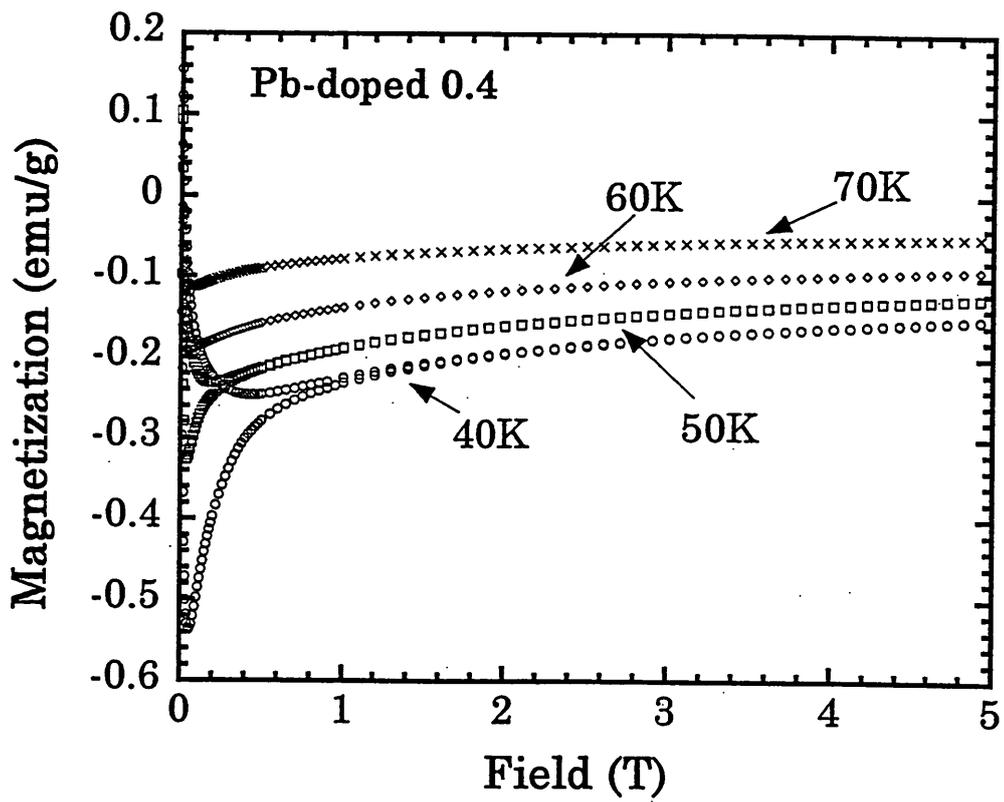


Fig.6-12  $X=0.4$ における種々の温度による磁化履歴の変化

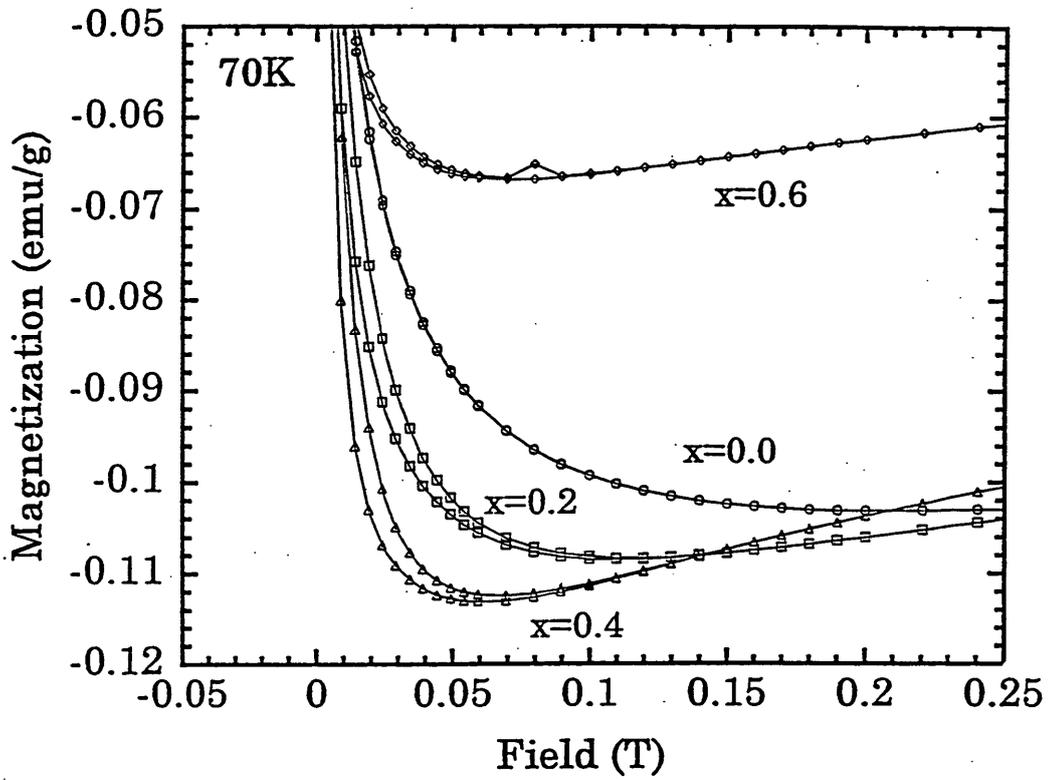


Fig.6-13 各dope量別の粒子の測定温度70Kにおける磁化履歴曲線

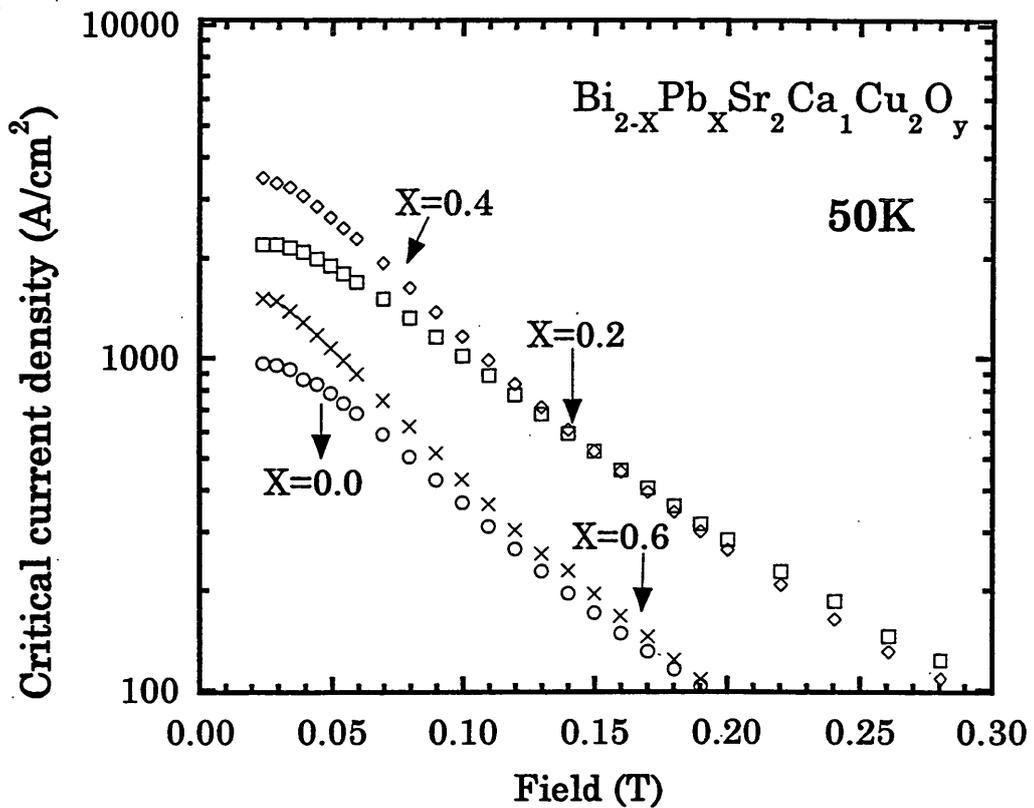


Fig.6-14 種々の粒子の測定温度50Kにおける磁化履歴から求めた臨界電流密度( $J_c$ )の磁界依存性

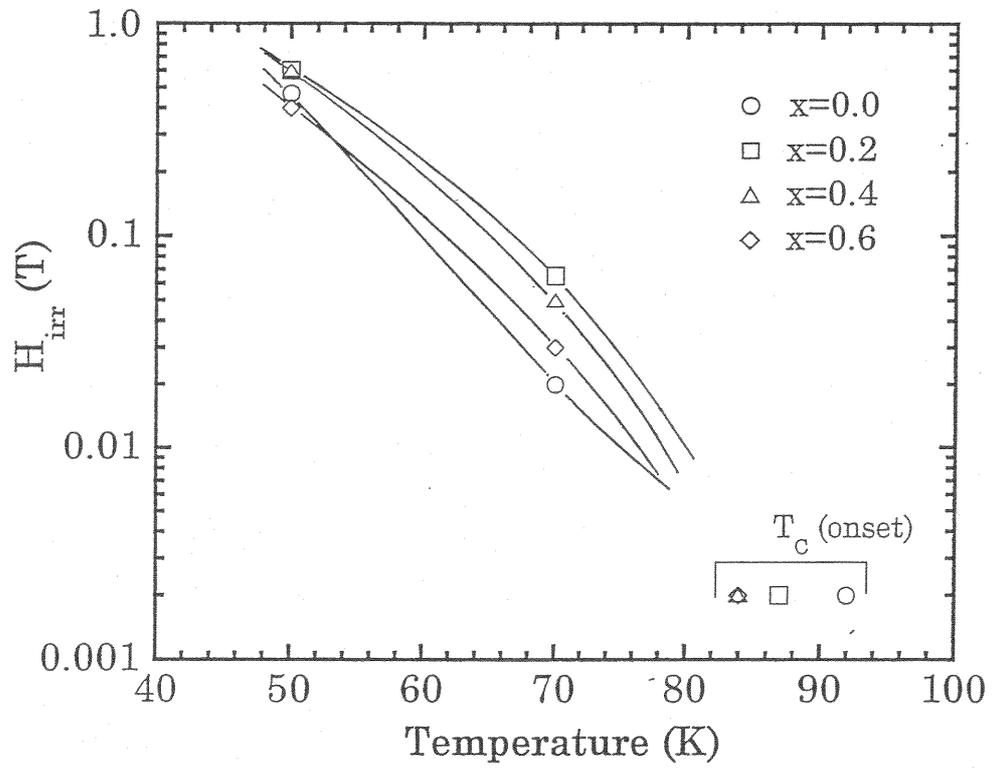


Fig.6-15 種々の粒子における不可逆磁界の温度依存性

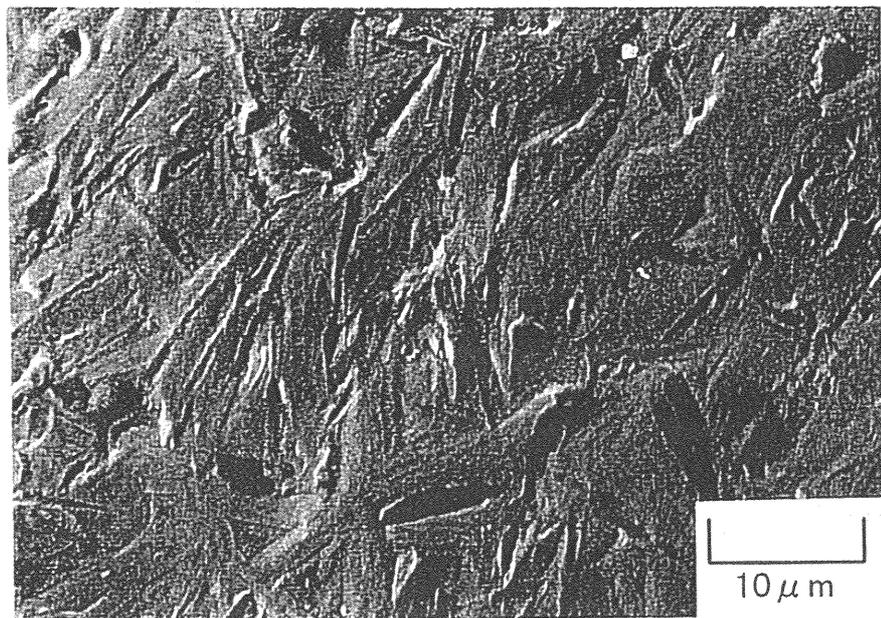
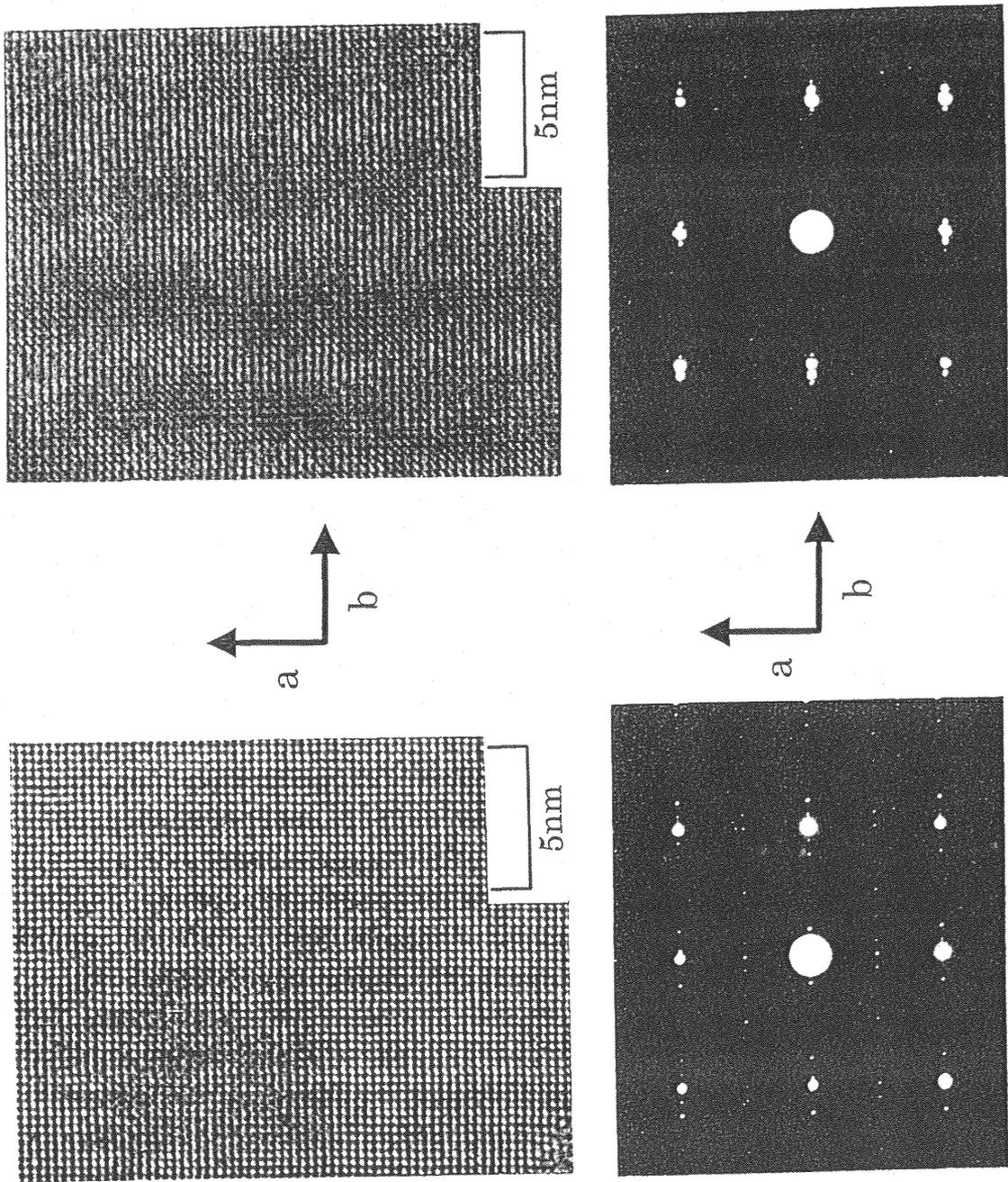


Fig.6-16 X=0.0(non Pb-dope)粒子の結晶化後の粒子断面 SEM 写真



(a)

(b)

Fig.6-17 X=0.0 と X=0.4 における透過電子顕微鏡写真とサテライトパターン

(a) X=0.0 (b) X=0.4

\*\*\*\*\*

# 第7章

## 総括

\*\*\*\*\*

## 第7章 総括

本研究では銅酸化物系高温超伝導体のうち、Bi 系酸化物高温超伝導体、特に低温高磁界下での応用が期待できる Bi-2212 系の実用化を目指して加工プロセスを中心に新しい試みや基礎的な知見を得る目的で研究を行った。また、将来的な研究として Bi-2212 の応用範囲を広げる可能性のある Bi-2212 への高濃度 Pb-dope について別の方法にて多結晶への Pb-dope を試み、その特性等を研究した。研究の成果及び得られた知見は以下に記す。

A15 型化合物超伝導線材の作製に利用されているブロンズ法の基本原理である拡散法を Bi-2212 系酸化物高温超伝導体の合成に適用し、拡散法による Bi-2212 酸化物高温超伝導体の作製方法や条件、作製した試料の組織と超伝導特性について研究した結果、拡散法によって Bi-2212 酸化物高温超伝導体の合成に成功した。そして、生成された超伝導相は約  $150\ \mu\text{m}$  程度の厚さであり、非常に均質で且つ緻密であった。生成した拡散相の組織は a 軸配向を示しており、高融点基材側では強い a 軸配向で、中間部分ではランダム、自由表面側では c 軸配向傾向といった拡散相内部での配向性の違いが見られた。さらに、 $\text{Ag}_2\text{O}$  の添加を試みた結果、最適熱処理温度が低下し、熱処理時間においても短縮するといった拡散の促進という効果も見られた。拡散法によって生成した Bi-2212 の超伝導特性においても、通常の焼結法で得られている特性と比べて同等もしくはそれ以上であり、 $T_c=82\text{K}$ 、 $J_{cm}=6.7\times 10^5\text{A/cm}^2(4.2\text{K})$  といった値が得られた。

このように、通常の焼結法に比べて簡便なプロセスである拡散法によっても Bi-2212 酸化物超伝導体の合成が十分に可能であり、通常用いられている固相焼結法と同等、もしくはそれ以上の特性があるといった知見が得られた。

続いて導体応用が可能な形状、平板から円柱に変化させた場合の作製方法や条件、作製した試料の組織と超伝導特性について研究した結果、高融点基材の形状を平板から円柱に変化させても、平板と同様に基材の円周全域に均質で緻密な Bi-2212 酸化物超伝導体の合成が可能であった。、上面、側面、下面いずれも板状の結晶が緻密に成長しており、いずれの場所においても組織の違いが見られないといったように重力方向に全く依存しない組織を持っていた。次に超伝導特性について述べる。様々な熱処理の結果、最適熱処理条件は  $850^\circ\text{C}$ 、熱処理時間は 10 時間程度であることが分かり、 $T_c$  として 80K 級の値が得られた。そして、臨界電流特性であるが、4.2K、自己磁場下で 300A 以上の値が得られており、その値は熱処理温度にかなり依存する傾向があった。さらに、電流リードへの応用のステップとして測定温度(T)–磁界(B)–臨界電流( $I_c$ )の相関関係を調べた結果、各測定温度での臨界電流の磁界特性は優れており、35K,1T の条件での臨界電流が 100A という値が得られ、電流リードへの応用は十分期待できる知見が得られた。そこで、熱伝導率と接触抵抗

について検討した結果、低融点成分に添加した  $\text{Ag}_2\text{O}$  は熱処理後には金属  $\text{Ag}$  となり、試料表面に析出しており、それによって低温から高温まで磁界を変化させても良好な接触抵抗値が得られた。さらに、熱伝導率という観点から高融点円柱基材の熱伝導率及びその積分值について調べた結果、従来使用されている電気銅や無酸素銅に比べ格段に電氣的、熱的に良い特性が得られた。本研究によって作製された円柱拡散バルクは今後高磁界化され行くと思われる冷凍機冷却型超伝導マグネットの電流供給部分の導体としてかなりの期待が持てると思われる。

導体応用の観点から  $\text{Bi}$  系酸化物高温超伝導体で最も応用への期待が高いのは線材応用であるので、ディップコート法(Dip-coat method)を用いて  $\text{Bi-2212}$  超伝導線材を作製して組成の検討、特に  $\text{Cu}$  成分の変化に伴う高  $J_c$  化の阻害とされている不純物の生成について研究した結果、 $\text{Cu}$  成分を  $\text{Bi}$  成分に対して  $\text{poor}$  にすると  $\text{Bi-free}(11)$  相の析出が抑制され、同時に  $\text{Cu-free}$  相の析出が多くなった。逆に  $\text{Cu}$  成分を  $\text{Bi}$  成分に対して  $\text{rich}$  にすると  $\text{Bi-free}$  相の析出が多くなると同時に  $\text{Cu-free}$  相の析出が抑制されるといった知見が得られた。このように組成を変化させると、存在する元素のバランスを保ちながら  $\text{Bi-2212}$  を析出させる傾向にあった。この傾向は最適熱処理温度付近で目立っていたので、熱処理温度の管理は重要である。さらに、 $J_c$  特性に影響を及ぼすと思われる  $\text{Bi-free}$  相の析出が  $\text{Cu}$  成分を  $\text{poor}$  にすることによって抑制できたが、その効果に相当するほど  $J_c$  特性の向上が見られなかった。 $\text{Bi-2212}$  線材の高  $J_c$  化は別の要因が大きいのではと考えられる。

次に、PAIR 法 (Pre-Annealing and Intermediate Rolling) を適用した  $\text{Bi-2212/Ag}$  シーステープで、大幅な  $J_c$  特性の向上が報告されているので、PAIR 法を施した  $\text{Bi-2212}$  ディップコート線材中の  $J_c$  分布について調べ、 $\text{Bi-2212/Ag}$  テープの高  $J_c$  化の基礎的な知見を得る目的で、 $J_c$  分布について検討した結果、 $\text{Ag}$  基板からの領域に応じて明瞭な  $J_c$  の分布が確認された。特に、 $\text{Ag}$  基板から  $2\sim 5\mu\text{m}$  の領域でかなり高い  $J_c$  が見られ、 $5\sim 15\mu\text{m}$  の領域、 $15\sim 25\mu\text{m}$  の領域の順で  $J_c$  の低下が見られた。また、膜中における部分的な  $J_c$  を定義して表現してみた結果、3つの部分に分けられ、それらは  $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$  の部分 (Area 1)、 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$  の部分 (Area 2) そして  $20\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$  の部分 (Area 3) である。その中でも  $I_c$  の大部分は  $\text{Ag}$  基板から  $2\sim 5\mu\text{m}$  の領域 (Area 1) に集中しており、基板から離れている部分では  $J_c$  特性にはあまり寄与していないと考えられる。さらに、 $2\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$  の領域で圧倒的に PAIR 試料の  $J_c$  が良化していた。これが PAIR 法による  $J_c$  特性向上の要因の1つであると考えられる。

以上のことから、線材中の  $J_c$  分布としては線材中を3つの部分に分けることができ、 $\text{Ag}$  基板付近に大部分集中し、逆に  $\text{Bi-2212}$  膜の中間領域では  $J_c$  に全く寄与していな

いことが分かった。さらに、PAIR 法による  $J_c$  特性の向上は Ag 基板付近から膜の中間領域にかけての組織改善によって成されているの思われ、大きい  $J_c$  分布を持つ領域の組織の増加が最も有効的であるという知見が得られた。

その得られた知見から Ag-Fold テープを作製し、PAIR 法による効果ならびに  $J_c$  の膜厚依存性について検討した結果、酸化物層の厚さが 1 層の時に断然に大きい  $J_c$  を示し、酸化物の層数が増加するに伴って全体的に  $J_c$  が減少する膜厚依存性が見られた。また、PAIR 法における冷間圧延で注目したいのはロール荷重の大小による  $J_c$  の改善度という改善の割合であった。ロール荷重が 50Kg であると、1 層において 2 倍近い急激な  $J_c$  の改善が見られるが、3 層においては若干の改善しか見られない。逆にロール荷重が 100Kg であると 1 層において若干な改善しか見られず、3 層においては 2 倍近い改善が見られた。このように、同じ PAIR 法でも対象となる線材の膜厚によって  $J_c$  の上昇率が違うことが分かった。さらに、測定した試料の Ag を除去し、Ag 基板付近の(0010)の半価幅を測定したところ、最適な PAIR 法を施すことによって Ag 基板付近の結晶配向性が大きく向上し、その結果  $J_c$  を向上させるとも考えられる。そして、対象となる膜厚に対して最適な PAIR 法を施しても本質的に  $J_c$  の膜厚依存性は存在していた原因としては PAIR 法による組織の改善は酸化物層の厚さに関係なく Ag 基板付近から限られた領域でのみ行われると考えられる。

以上のことから PAIR 法の効果としては Bi-2212 の結晶自体の特性が向上させるのではなく、No-PAIR 試料に比べ溶融-凝固前から組織を緻密にさせ、結晶粒の接合性を良好なものにし、且つ  $J_c$  の高い領域を増加させるものと考えられ、その中で膜厚に応じて必要且つ最適な減面率が存在し、さらにその領域は膜厚によって依存せず一定領域のために PAIR 法を用いても膜厚依存性が見られると結論づけられる。

さらに、将来的な知見を得るために無接触溶融凝固法という新しいプロセスを用いて、多結晶 Bi-2212 への高濃度 Pb-dope について検討し、無接触溶融凝固法による Pb-dope Bi-2212 酸化物高温超伝導体の作製方法や条件、作製した試料の組織と超伝導特性について研究した結果、無接触溶融凝固処理を行うと、真球状粒子が生成されてそれらはアモルファス状態になっていることが分かった。これらの粒子を種々の温度で熱処理した場合、約 600°C 付近から結晶化が行われ、約 800°C 付近では完全に結晶化されていることが分かった。その中で、Pb-dope 試料においては Pb-dope 量に関係なく 820°C、1 時間の熱処理で完全に結晶化が行われ、Pb-dope 量の増加に従って Bi-2223 相の生成時に頻繁に見られる  $Ca_2PbO_4$  とと思われる化合物が生成していたが、Pb-dope も同時に行われたと考えられる。無接触溶融凝固を経て結晶化された粒子の超伝導特性であるが、 $T_c$  は Pb-dope していない粒子で最高の約 92K を示し、Pb-dope 量の増加に従い、 $T_c$

が低下していた。この低下は Pb-dope された結果から起因していると考えられる。さらに不可逆磁界を測定したところ、Pb-dope によって中高温領域で向上した結果が得られた。さらに、透過電子顕微鏡による高分解能像(HREM)観察の結果、Pb-dope をしていない粒子では規則的な変調構造の周期が見られたが、Pb-dope 粒子では規則的な変調構造の周期は消失し、乱れた様子が見られた。この乱れが中高温領域で有効に作用するピンニングセンターになっていると考えられる。

以上のことから、多結晶 Bi-2212 への Pb-dope を無接触溶融凝固を経て結晶化の経路で成功し、中高温領域での不可逆磁界の向上を見出した。この結果は中高温領域での Bi-2212 の応用へ期待と同時に新しい生成プロセスの確立に期待が持てる知見が得られた。

\*\*\*\*\*

# 公表論文題目

\*\*\*\*\*

## 公表論文目録

- 1) K. Tachikawa, Y. Yamada, M. Satoh and Y. Hishinuma; “*Structure and Superconducting Properties of Oriented Bi-2212 Oxide layer Synthesized by a Diffusion Process*”; in Proceedings of 1994 Topical International Cryogenic Materials Conference (October 1994, Honolulu), World Scientific, (1995) PP.307-308
- 2) Y. Yamada, Y. Hishinuma, F. Yamashita, K. Wada and K. Tachikawa; “*Superconducting Properties and Structure in Bi-2212 Oxide Synthesized by a Diffusion Process*”; in Proceedings of the 16th International Cryogenic Engineering Conference/International Cryogenic Materials Conference, (May 1996, Kitakyusyu), Part 3, Elsevier Science, PP.1427-1430
- 3) K. Tachikawa, Y. Yamada, Y. Hishinuma and F. Yamashita; “*Studies on Several Factors in the critical Current Measurement of HTS Tapes Relating to the VAMAS Intercomparison*”; IEEE Trans. on Appl. Superconductivity. Vol.7 (1997) pp. 1327-1330
- 4) Y. Yamada, Y. Hishinuma, F. Yamashita, K. Wada and K. Tachikawa; “*Critical current and Structure of Bi-based Bulk Oxides Prepared by a Diffusion Process*”; IEEE Trans. on Appl. Superconductivity. Vol.7 (1997). pp. 1715-1718
- 5) K. Tachikawa, M. Satoh and Y. Hishinuma; “*Diffusion Reaction in Bi-based Oxides*”, Bismuth-Based High-Temperature Superconductors Edited by H. Maeda and K. Togano, Marcel dekker. Inc, (1997) PP.239-251
- 6) Y. Hishinuma, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano; “*Effect of Cu Concentration on the Microstructure and Superconducting Properties of Bi-2212/Ag Tapes*”; Advance in Superconductivity X, Springer-Verlag Tokyo, Inc, pp.849-852

- 7) Y. Hishinuma, H. Fujii, A. Matsumoto, K. Hirata, H. Takeya, H. Kumakura and K. Togano; “*Superconducting Properties and Microstructure of Pb-doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  Spherical Particles Prepared by Containerless Solidification and Annealing*”; Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) pp. L859-L862
- 8) Y. Hishinuma, H. Kitaguchi, H. Miao, H. Kumakura, K. Itoh and K. Togano; “*Critical Current Density Distribution in Superconducting Oxide Layer of PAIR Processed  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$  Composite Tapes*”; Supercond. Sci. Technol., Vol 11 (1998) pp.1237-1240
- 9) Y. Hishinuma, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Itoh, K. Togano, H. Miao and B.Cheneveir; “*Local  $J_c$  Distribution in Superconducting Oxide Layer of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$  Tapes*” accepted for the publication in IEEE Trans. Applied Superconductivity
- 10) H. Maeda, W. P. Chen, K. Kakimoto, T. Masaki, M. Kikuchi, K. Watanabe, M. Motokawa, Y. Hishinuma, H. Kumakura and K. Itoh; “*Microstructures and Properties of Pb-doped Bi-2212 Tapes and Bulks Grown in High Magnetic Fields*”; in Proceedings of the 11th International Symposium on Superconductivity, (November 1998, Fukuoka, Japan)
- 11) K. Togano, H. Kumakura, H. Kitaguchi, H. Fujii, H. Miao, Y. Hishinuma, Y. Nemoto, M. Okada, J. Sato and T. Hasegawa; “*Microstructure Controls and Their Effects on the Properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  Superconductors*” accepted for the publication in Bulletin of Materials Science

\*\*\*\*\*

# 謝辭

\*\*\*\*\*

## 謝辞

本学位論文「Bi-2212 酸化物高温超伝導体の新しい加工プロセスとその特性」は著者が修士課程時には東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻博士課程前期に、博士課程時には筑波大学連携大学院工学研究科物質工学専攻に在籍しながら科学技術庁金属材料技術研究所に滞在してまとめたものである。直接御指導、御鞭撻を賜りました東海大学工学部金属材料工学科教授 太刀川恭治博士と筑波大学物質工学系教授兼科学技術庁金属材料技術研究所総合研究官 戸叶一正博士に心より厚く御礼申し上げます。太刀川教授と戸叶教授から頂いた御恩は一生忘れられないものであります。

また、戸叶教授にはこの論文の主査を務めて頂いており、心より感謝を申し上げるとともに、戸叶教授の御指導、御意見、御討論そして温かい御心遣いによって本学位論文の完成が見られたと思っております。

貴重な御意見、御討論を頂いた本論文の副査であります筑波大学物質工学系 浅野肇教授、滝田宏樹教授、筑波大学物理工学系 吉崎亮造教授そして東北大学金属材料研究所 前田弘教授に厚く御礼申し上げます。

博士課程後期生時に科学技術庁金属材料技術研究所に滞在しながら研究を行えたことは今後の自分にとって大変有意義なことであり、特に、本論文をまとめる上での実験に対して直接御指導、御意見、御討論そして温かい御心遣いを頂いた第 1 研究グループ第 2 サブグループリーダー 熊倉浩明博士、同グループ同サブグループ主任研究官北口仁博士に厚く御礼申し上げます。

両博士の研究に対しての考え方には深く感銘を受けたものであり、今後の人生において有益なことに間違いのないことであると思えます。そして、実験装置等の使用や所内での御心遣いをして下さった同グループ同サブグループ 藤井宏樹氏、松本明善博士、同グループ 1 サブグループ 茂筑高士博士そして第 1 研究グループを含めた科学技術庁金属材料技術研究所の全研究者と全職員の皆様方に厚く御礼申し上げます。

また、本論文は上記の皆様方の他に多数の協力のもと完成したとも言えて、東海大学工学部金属材料工学科教授 山田豊博士をはじめとする東海大学工学部金属材料工学科教授方や菊池章弘博士 (現科学技術庁金属材料技術研究所第 4 研究グループ)、佐藤雅信氏、山下史祥氏 (現古河テクノマテリアル株式会社)、和田勝二氏 (現太平金属工業株式会社)をはじめとする東海大学工学部金属材料工学科太刀川・山田研究室の関係者、また所内で面識を持たせていただいた株式会社ミツバ研究部の斉藤正和氏、日立電線株式会社 ARC の室賀岳海氏そして橋本剛宏氏(現株式会社フジクラ電子デバイス研究所)には公私にわたり貴重な御意見や御討論を頂き、厚く御礼を申し上げます。

最後になりましたが、本論文が完成するにあたり、多数の皆様方の協力があったてはありますが、ここまで自分をいろいろな面で支えてくれた両親を含めた家族に厚く御礼を申し上げたいとともに感謝してやみません。有り難うございました。

この論文は両親と家族の温かい理解と協力のもとに完成したものである。

1999年 3月 菱沼良光