

## 2. ディップコート法 Bi2212 線材の作製方法及び評価法

### 2-1. 作製法

#### ①ディップコート法（スラリー、キャリアシートの作製法）

Bi2212 粉末をバインダーと分散剤の混合液と混合して、ボールミルで1日以上混ぜる。できたスラリーの中を一定の速度でキャリアシートを通過させ、キャリアシートの上に約  $60\ \mu\text{m}$  のグリーンシートを形成する。そのグリーンシートをキャリアシートから剥がした後短冊状に加工し基板の上ののせた後、部分熔融除冷熱処理をする。

ここでスラリーの調合とグリーンシートを作製する際のキャリアシートのスラリー中を通過させる速度がポイントになる。グリーンシートは一定の厚みになることがポイントである。

#### ②基板

純銀、銀合金(Mg、Zr、Sb 等)。基本的に最も臨界電流密度特性の良い線材を作製するためには純銀が良い。

#### ③熱処理方法、熱処理中の酸素分圧

$500^\circ\text{C}$  で 2 時間保持して、有機物を蒸発させる。その後 1 時間で最高到達温度( $T_{\text{max}}$ ) から  $10^\circ\text{C}$  低い温度まで昇温した後、 $T_{\text{max}}$  まで 10 分で昇温する。 $T_{\text{max}}$  で 5~10 分保持した後  $840\sim 830^\circ\text{C}$  まで  $5^\circ\text{C}/\text{h}$  で除冷する。そこで 1 時間保持した後、急冷又は炉冷する。

ここで特性の良い線材を作製するための主なポイントは  $T_{\text{max}}$  と  $T_{\text{max}}-50^\circ\text{C}$  までの除冷速度である。 $T_{\text{max}}$  は部分熔融状態においてどのような相が存在するかに影響し、凝固させる際の除冷速度は結晶の配向度、結晶粒同士の化学的、電気的結合の強さに影響する。

熱処理中の酸素分圧は高い程よく、一般に  $100\%\text{O}_2$  中で行うが、 $1\text{atm.}$  以上の状態で行えば、特性が更に良くなる可能性もある。

#### ④ PAIR 法 (Pre-Annealing and Intermediate Rolling Method)

有機物を除去した後、部分熔融除冷熱処理をする前に平ロール又はプレス等で焼結粉を圧延すると焼結粉が部分熔融状態になった時の融液の密度が高まり融液中の気泡等の隙間が少なくなる。そうするとその後の除冷の際の結晶ができる時に膜の内部の結晶粒の核生成が抑えられたり、表面、界面からの結晶成長が均一に起こり、膜全体が  $c$  軸配向する。これにより  $J_c$  が 2~3 倍に向上する。

## 2-2. 評価法

### ⑤ Ic 測定

線材の  $J_c$  の測り方は主に 4 端子法による直接通電か、SQUID か VSM による磁化を測定することによって行う。 $J_c$  は線材に電気抵抗ゼロで流れる電流を酸化物の断面積で割ったものだが、線材に流れる電気抵抗ゼロで流れる電流値を臨界電流  $I_c$  という。 $I_c$  は 4 端子法で評価する際、 $1 \mu V/cm$  の電圧が発生する電流値を表記することが多い。一般に結晶粒内部の電流の影響が大きい磁化の測定法による  $J_c$  の方が高くなる。4 端子法による直接通電の場合の  $J_c$  は結晶粒界間をどれだけ超伝導電流が流れるかによって制限される。

### ⑥ ACS(交流帯磁率)

例えば  $0.001 \sim 0.10e$  の間で磁場振幅を変えて交流帯磁率を測定する。それにより磁場を強くしても反磁性電流による磁化が小さくならない程超伝導体全体が均一な特性を持っていることを示す。線材の結晶組織のように多結晶体の場合、結晶粒間の超伝導電流が最も低いので、交流帯磁率の磁場振幅依存性は結晶粒同士の結合の強さを反映する。すなわち磁場振幅依存性が小さいほど結合が強い。

### ⑦ SEM/EDX

線材の結晶組織の評価は主に走査型電子顕微鏡によって行われている。また結晶組織内の相の同定は EDX によって行う。 $Bi2212$  を部分熔融除冷熱処理した際に現れる相を表に示す。ここで基本的に  $Bi2212$  以外の相は小さく少ない方がよい。

### ⑧ XRD

線材表面等の結晶の配向度、相を評価する。

### ⑨ HT-XRD (高温 X-Ray Diffraction)

### ⑩ HT-OM (高温光学顕微鏡)

熱処理中の結晶組織の変化を調べるために行う。

### ⑪ 機械的強度

引っ張り強度等を評価する。機械的強度が高いことが必要なのは電磁石を作製した際にローレンツ力が線材にかかり、線材は引き伸ばされる力を受ける。この時超伝導体にダメージがあると臨界電流密度等が低下するだけでなく、超伝導マグネットのクエンチ(超伝導マグネット全体が常伝導状態になって発熱することで液体ヘリウムの急激な沸騰が起こり、そのまま超伝導状態に戻らなくなる現象)の原因になるので重要である。

### ⑫ 曲げ歪み依存性

線材を作製した後、線材を電磁石にするためにソレノイド状に巻かなければならない。この時、線材は曲がった状態になる。このような状態では基本的に線材の超伝導特性が劣

化する。銅酸化物超伝導体の線材の場合、酸化物は脆いのでこのような歪みによってクラック等が発生するので特に特製劣化が大きい。したがってこのような状態になった時の特性を評価する必要がある。

## 2 - 3. Bi2212 の部分熔融状態

1、7.5、21、50、100%O<sub>2</sub>における Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 組成の Bi2212/Ag テープを部分熔融状態にした後、オイル・クエンチを行うことで部分熔融状態における液相と固相の各相を調べた結果を表 3 に示す。

1%O<sub>2</sub>

T(°C)	2212	liq.	11BF	21BF	23CF	10BF
890		●				●
880		●○				●○
870		●○				●○
860		●○		●	●	●○
850		●○		●○	●○	●○
840	●	○	●○	●○	○	●○
830	●○		●○	●○	○	

21%O<sub>2</sub>

T(°C)	2212	liq.	11BF	21BF	24CF	10BF	14,24BF
920		●				●	
915		●○		●		●○	
910		●○	●	●		●○	
905		●○	●	●		●○	
900		●○	●○	●	●	●○	
895		●○	●○	●	●	●	
890		●○	●○	●	●	●	
885		●○	●○	●	●	●	
880		●○	●○	●○	●	●	
878		●○	●	○	●	●	
875		●○	●	○	●	●	
870	○	●○	●	○	●	●	○
869	○	●○	●	○	●	●	○
863	●○	●○	●	○		●	●○
860	●○	●○		○		●	●○
855	●○	●○		○		●	●○

100%O<sub>2</sub>

T(°C)	2212	liq.	21BF	24CF	10BF	14,24BF
925		●	●			
920		●	●			●
910		●		●		●○
900		●○		●○	●	●○
890		●○		●○	●	●○
880	●	●○		○	●	●○
870	●	○		○	●	●○
860	●○	○		○		●○
850	●○	○		○		●○
840	●○	○		○		●○

● : 昇温時に存在する相、 ○ : 降温時に存在する相

2212 : Bi2212 固相、 liq. : Bi2212 液相、 11BF : 11Bi-free 相、 21BF : 21Bi-free 相、 10BF : 10Bi-free 相、 14,24BF : 14,24Bi-free 相、 23CF : 23Cu-free 相、 24CF : 24Cu-free 相

表 3