

3. アモルファス粉を使った Bi-2212 線材の臨界電流密度特性

3-1. HT-OM でみた Bi2212 焼結粉と Bi2212 アモルファス粉の部分熔融状態の組織の違い

線材作製の際の熱処理とほぼ同じ熱処理パターンで実験を行った。まず液相の量が異なり、そのため液相と対になって現れる固相の現れるタイミングと形態が異なる。アモルファス粉を粉砕したものは液相が少なく、溶けないで残っている微細な固相が見えるだけで Bi2212 が部分熔融状態になった際に現れる Bi-free 相や Cu-free 相はみられない。しかし熱処理時間の進行とともに Bi-free 相が現れる。今回調べたのは 100%O₂ 中でのみなので大きい Bi-free 相や Cu-free 相はみられない。またどちらの場合も Cu-free 相は確認できなかった。Cu-free 相は Bi2212 と色が似ているので HT-OM のあまり良くないコンディションでは見分けがつかなかったが HT-XRD では検出されている。

3-2. HT-XRD でみた Bi2212 焼結粉と Bi2212 アモルファス粉の部分熔融状態における相の違い

線材作製の際の熱処理とほぼ同じ熱処理パターンで実験を行った。T_{max} からの除冷速度は線材作成時には 5 度/h だが、ここでは 10 度/h で行っている。アモルファス粉は粉砕した段階で色が黒からやや薄くなっており少し結晶化していることを示唆する。しかし温度が低い段階における XRD パターンは強度が非常に弱く、また特定の化合物ができていないわけではない。アモルファス粉は温度の上昇とともに結晶化するが、まず Bi2201 が現れ、830 度位から Bi2212 が現れ、部分熔融状態になる前の相はほぼ Bi2212 である。しかしその X 線強度は焼結粉を HT-XRD にかけての場合に比べて非常に弱い。結論を先に述べると T_{max} に到達してから後の相の違いは見られない。Bi-free 相と Cu-free 相が見られるのは両社共通である。T_{max} に到達する前に少し違いが見られる。Bi-free 相と Cu-free 相には幾つか種類があるが、アモルファス粉を用いた場合には Cu-free 相が 2 種類現れるのに対して、焼結粉を用いた場合には 1 種類しか現れない。しかしアモルファス粉にのみ現れたある Cu-free 相は T_{max} に到達した段階で分解する。従って T_{max} 以降には特に違いは見られない。ただ、部分熔融状態における相の種類は同じだが、やがて Bi2212 が現れ、それが Bi2201 に分解する温度が異なる。本研究においては 10 度おきに XRD 測定を行っているが、その精度では Bi2212 になる温度は同じだが、Bi2201 が現れる温度はアモルファス粉を用いた場合の方が 20 度高い。ここでは実際の線材作製時の除冷速度よりも速く冷却しているので、Bi2201 が現れやすいということはあるが、この Bi2201 は線材作成時の除冷時に下げる温度よりも高い温度で現れている。従ってもし線材作成時にもこのように Bi2201 が混入するとすれば最終的な臨界電流密度特性はむしろアモルファス粉の方が悪くなると思われるが、実際にディップコート法で作製したテープの表面を XRD で調べたところ Bi2201 はほとんど見られないし、Bi2212 のパターンも半値幅が小さく配向性がいい事を示している。これは HT-XRD の除冷速度が線材作製時よりも速いことに起因する

ことだと思われる。

3-3. アモルファス粉を用いてディップコート法で作製した Bi2212/Ag 線材の臨界電流密度と組織

図に臨界電流密度の T_{max} による最適化のグラフを示す。ここで最適 T_{max} はアモルファス粉の方が 5 度低かった。そして最適 T_{max} における J_c を見るとアモルファス粉を用いたテープの方が約 25% J_c が高かった。それぞれのテープの断面を SEM で観察したが、見られる相や配向性には特に違いは見られなかった。

3-4. 結論

原料粉の組成は全く同一だが部分熔融状態に入る前の段階における結晶の状態が異なるために部分熔融状態における液相の量が異なり、そのため液相と対になって現れる固相の現れるタイミングと形態が異なる。結果的にはできたテープの表面を XRD で分析するとアモルファス粉を用いたテープの方が焼結粉を用いたテープよりも結晶性が優れ、 J_c も高い。

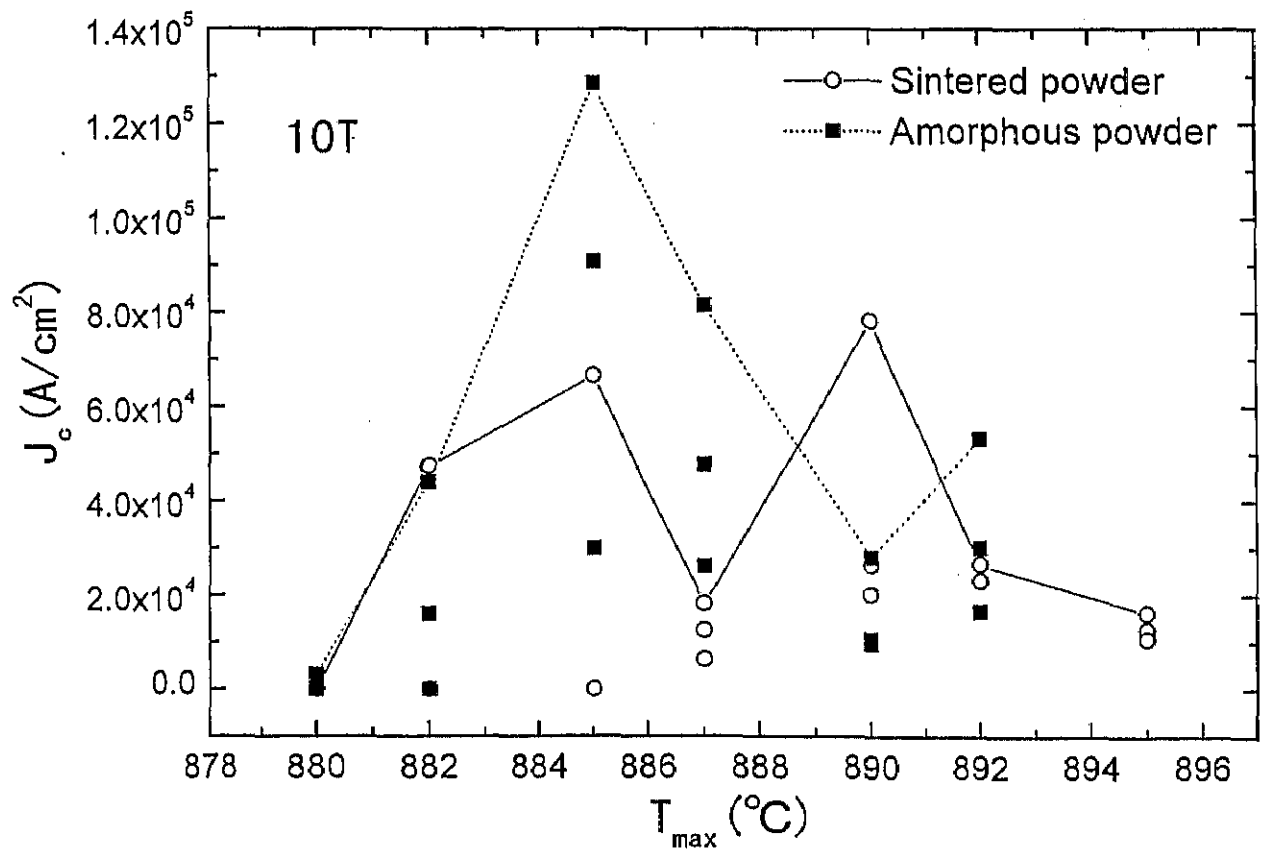
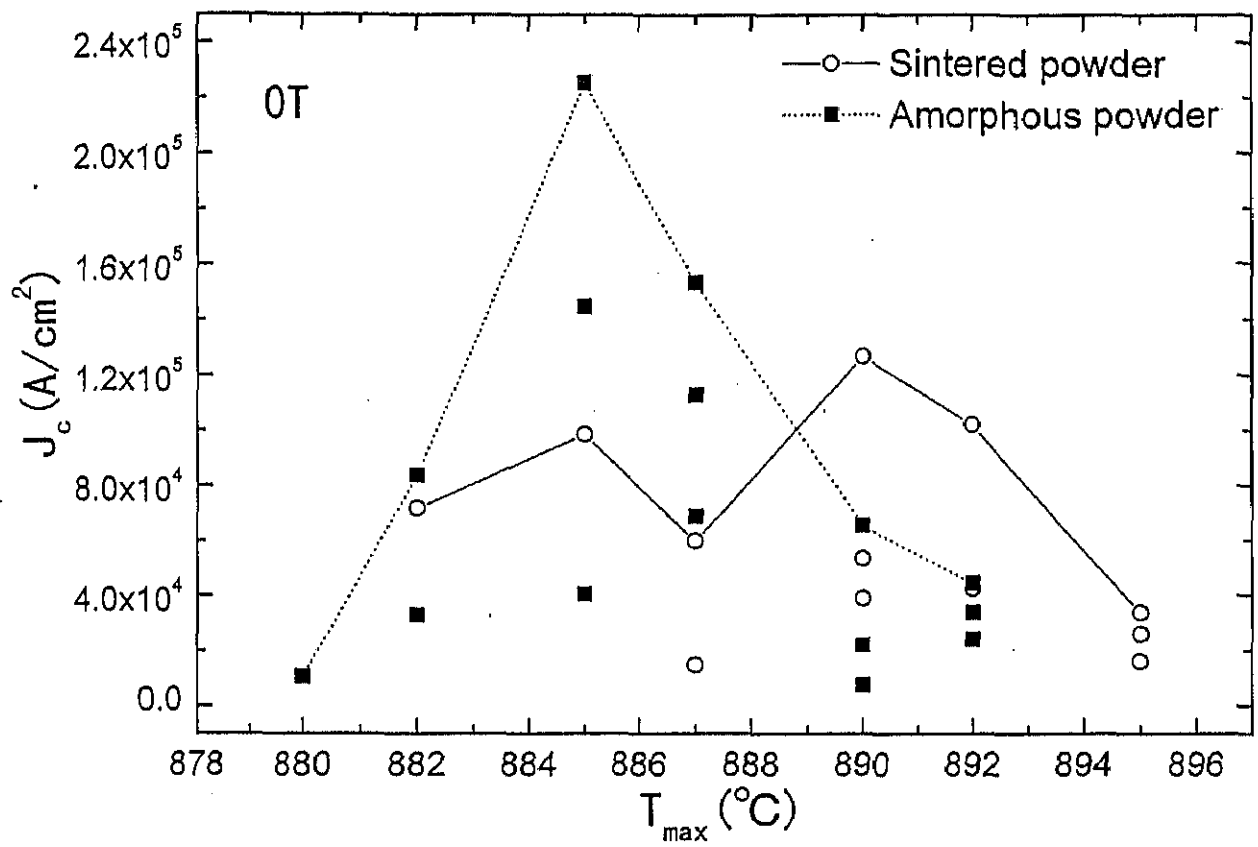


图 19

4. BiPb1212 の合成と超伝導特性

4-1. 1、21、100%O₂ の各酸素分圧中で合成した焼結粉の XRD で評価した BiPb1212 と BiPb2212 の割合と SQUID で検出された超伝導シグナルの大きさ

まず大気中で途中まで仮焼した 1212+2212 を 1、21、100%O₂ 中で焼成したところ、Pb が Bi よりも多い場合は 1%のみ 1212 が減少し、2212 が増えた。21%と 100%は最終焼成前よりも 1212 が増え 2212 が減少したが、2212 の減少の割合は 100%の方が大きかった。ただ 21%と 100%において 1212 のシグナル強度は同じだった。Bi が Pb よりも多い場合には 21%のみ 1212 ができたが、1、100%では 1212 は分解した。この違いは 1212 中にはいつている状態での Bi と Pb のイオン価が Bi は低酸素分圧側で、Pb は高酸素分圧側で実現するためであると思われる。ただ Bi はブロッキングレイヤーが 2 相の構造が極めて安定であるため 1212 構造を作る力が弱く、Pb のイオン価が好ましくない場合には Bi がよくても 1212 構造ができないためであると思われる。

Pb が Bi よりも多い仕込み組成で 21%と 100%で作製した焼結粉の超伝導特性を SQUID で測定した。その結果 T_c はほぼ同じだが、体積分率が 21%O₂ の方が高かった。XRD では 100%O₂ の方が 1212 の割合が高いのである。

4-2. 各仮焼段階における BiPb1212 と BiPb2212 の割合の変化と超伝導シグナルの変化

酸素分圧を変えて作製した場合にはホール濃度が異なるので体積分率以上にシグナルが大きく見えたり小さく見えることがあるかもしれない。では同じ粉の各仮焼段階の特性の変化を見てみた。仮焼の段階が進むに従って 1212 は増えていくが SQUID でみた超伝導特性は増えない。

4-3. 各 Bi/Pb 比で仕込んだ BiPb1212 粉の中の BiPb1212 と BiPb2212 の割合と超伝導シグナルの大きさ

21%O₂ 中で仕込みの Bi/Pb 比を変えて作製した。Pb の割合が高くなるにつれて 1212 の割合が高くなり、Bi がゼロの時 2212 は全く見られなくなった。SQUID で測定した超伝導体積分率は 2212 の減少とともに低下し、2212 が消えると超伝導にならなくなった。

4-4. BiPb1212 と BiPb2212 の DTA 曲線の違い

1212 は部分熔融状態になり始めた段階における液相の割合が低く液相の割合は温度ともに増えてゆく。DTA 曲線でいうとその溶け始めにおいてシグナルが小さく遷移が明確ではない。シグナルは温度と共に徐々に上昇していく。また凝固時も 2212 のようにはっきりした遷移を示さない。この事はペレットの端を点で支えて融点よりやや高い温度で溶かした時に確認できる。2212 などなら変形して下に落ちてしまうが 1212 はほぼ原形をとめている。

4-5. 様々な基板上での部分溶融させて作製した BiPb1212 の組織 (Ag, Au, Pt, 多結晶 Al₂O₃, 単/多結晶 MgO)

1212 の融点は Ca/Y 比が 0.3/0.7 の時で 1% で約 940 度、3% で約 960 度、21% で約 1000 度、100% で約 1040 度であるが、液相は温度が高いほど増えるので結晶粒を大きくするには温度を高くするのがいいが高すぎるとその後除冷しても 1212 は生成しない。その場合 2201、2212 と Bi、Pb を含まない相に分離する。それは SQUID でみた ZFC の磁化の温度依存性に現れており、組成によるがまず 70~80K で最初の遷移が現れ始めたあと 10~15K で 2 番目の遷移が始まる。これは恐らく最初の遷移は 2212 で 2 番目の遷移は 2201 によるものだろう。

Ag 上で溶かすには 1% 以下で行わないと Ag の融点の 960 度を超過してしまう。しかし 1% で溶融凝固させても 1212 は生成せず 2212 が生成する。では 1% で部分溶融させたあと酸素分圧を徐々に上げて結晶化させる Isothermal Partial Melting Method をおこなうと Ag の厚みが 1mm 程度あっても Ag に穴があいてしまう。これは 1063 度の融点を持つ Au を用いて普通の溶融凝固させた場合にも起こるが、Pb1212 の Pb サイトはいろんな元素が置換したものが得られることが報告されており、2212 などのように液相状態でのみわずかに固溶するというのではなく、かなりの量取り込まれるので基板がそれなりに厚くても穴があいてしまう。Pt は 1770 度と融点がかかなり高いこともあり、Au の場合と同様の熱処理条件では穴があくということはない。ただし酸化物の近くでは基板がやや変色しており基板と酸化物が反応していない訳ではないことが分かる。また XRD で調べたが 1212 ができていなかった。

DTA で融点などを調べる際には Al₂O₃ のるつぼを用いたが、分析後、酸化物の入ったるつぼの断面を SEM/EDX で観察した。1212 の融点の少し上で部分溶融させた場合になるかは分からないが 1070 度まで上げた場合にはるつぼと酸化物の間にかかなり厚く Al の化合物ができていた。

多結晶 MgO の上で Au、Pt と同じ条件で熱処理したところ MgO 基板表面全体に塗れ広がっていた。単結晶 MgO では唯一 c 軸配向した 1212 が生成した。再現性があまりよくないが 001 の内 003 と 006 だけが異常な程強く(約 2 桁高く)あらわれた。この XRD の結果と組織の関係は確認できていないが 3 層おきの特殊な構造ができているのか a 軸配向している部分があってそれが検出されているのか(オーダー的には a 軸の長さといえないわけではない)わからない。この 003 と 006 だけその他の 001 と少し d が異なるのだが、長周期の特殊な構造のためにずれたのか a 軸を見ているからずれているのかわからない。もし a 軸を見ているのであればこの a 軸に起因すると思われるピークと異なるところに 003 と 006 のピークが現れていいはずだがそれは見られない。

4-6. 結論

これまで BiPb1212 が超伝導性を示すと発表しているのは Zoller らだけだが Zoller らの調べた組成では BiPb2212 の混入が避けられない。また Zoller らの報告している熱処理条件の最適化の過程における熱処理時間の短縮は決して BiPb1212 の割合を高めることに

は貢献しておらず、BiPb2212の割合が低くない。私が調べたBi/Pb比を変えてBiPb1212の割合を高めるにつれてマイスナー体積分率が減少していくこと、BiPb1212単相の場合に体積分率がゼロになること、ZollerらのBiPb1212とBiPb2212の電氣的異方性が全く等しいという報告から結論づけられることはZollerらのみている超伝導特性は分離できていないBiPb2212のものであり、BiPb1212は報告された方法で作製しても超伝導性を示さないということである。

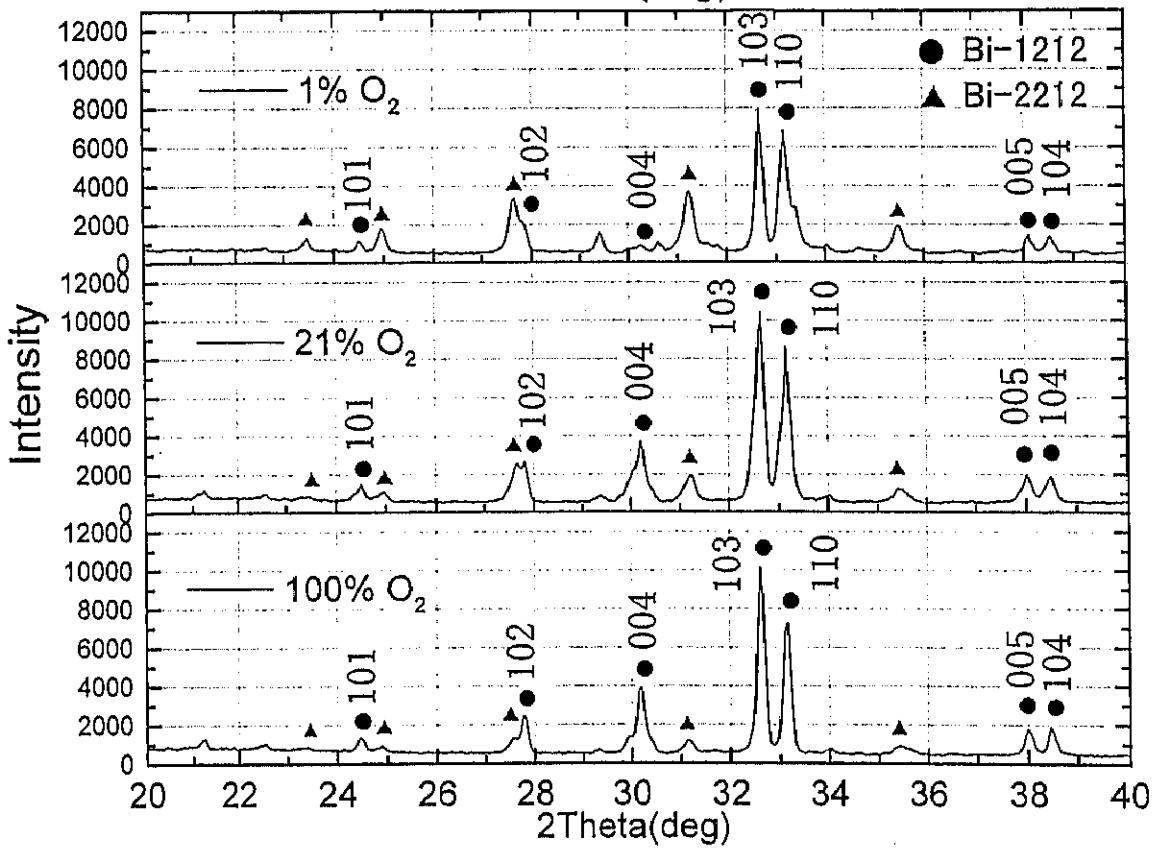
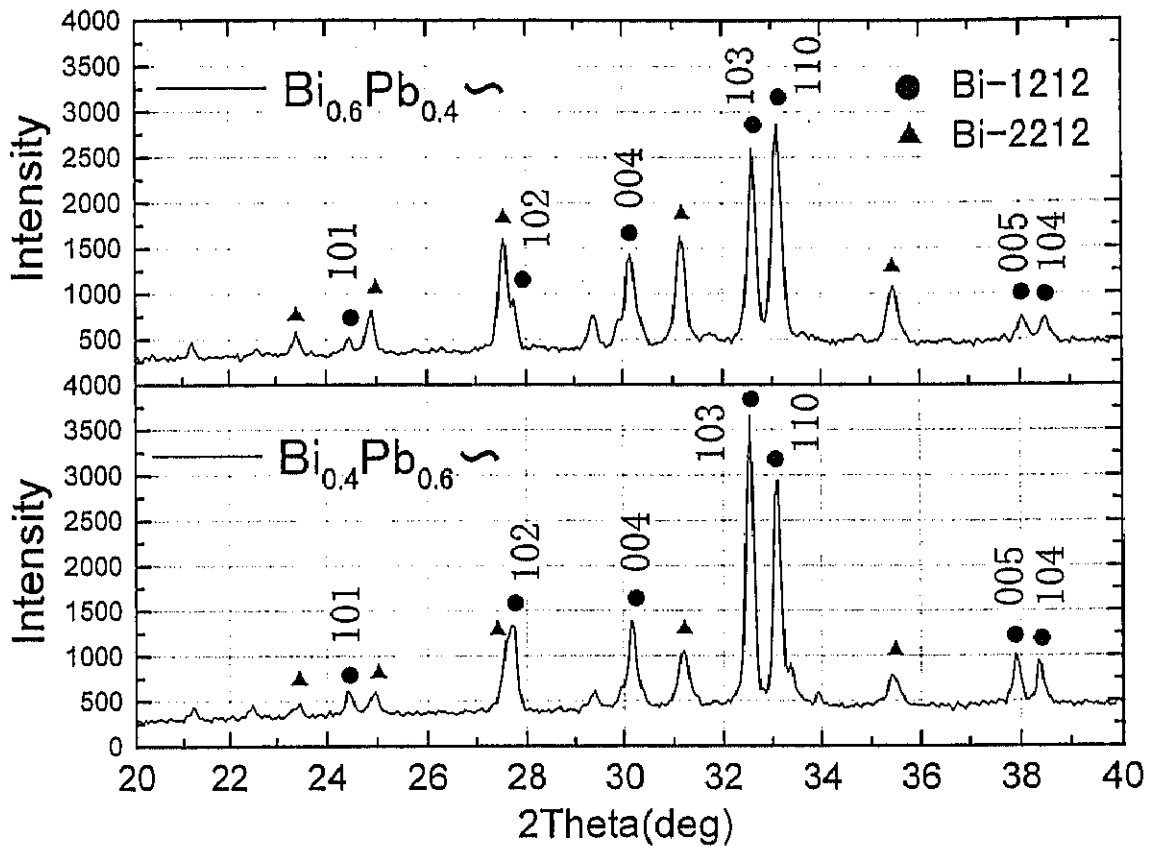


图 20

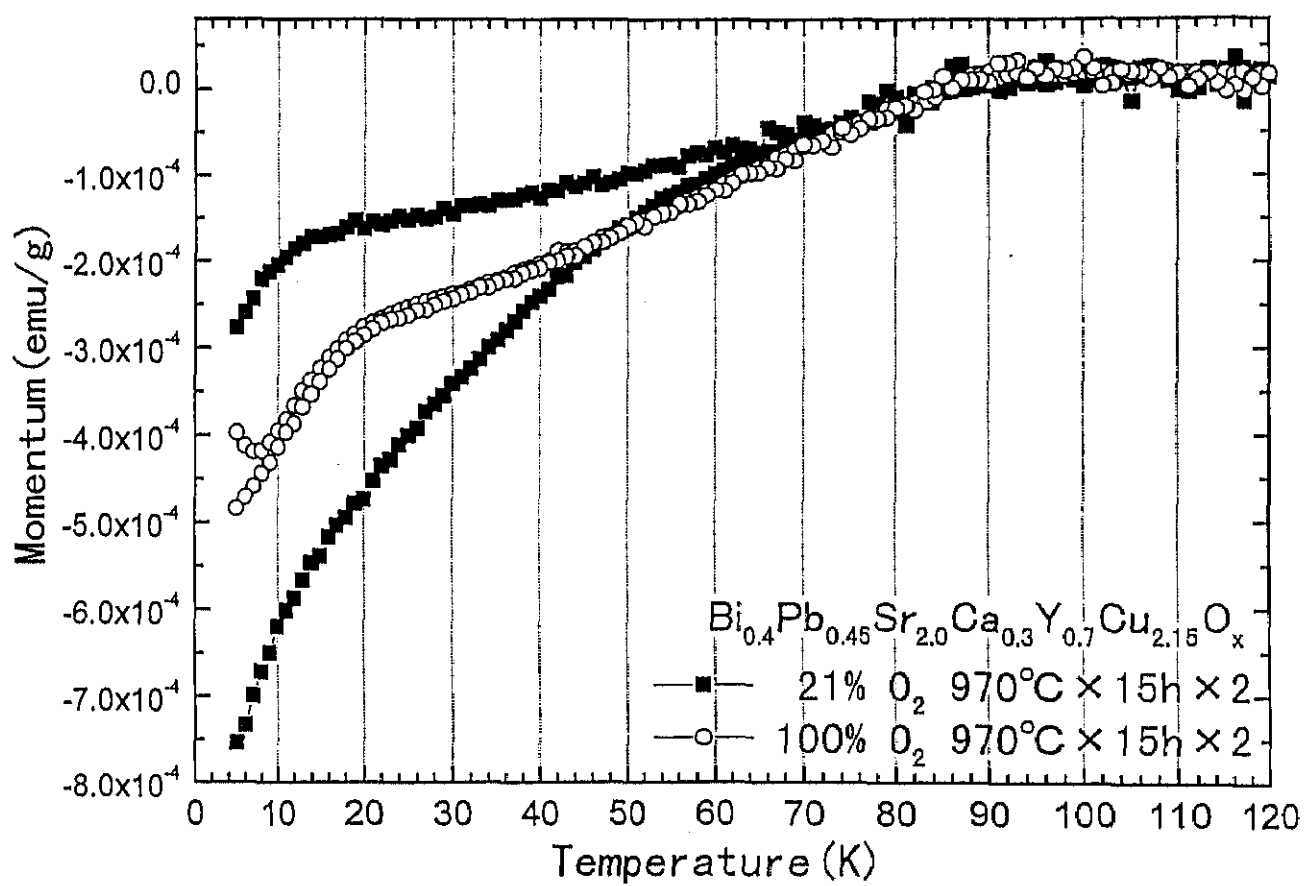


图 21

5. Bi2212/Ag/Ni 線材の作製

5-1. はじめに

超伝導線材は超伝導状態において電気抵抗がゼロであることとその電気抵抗がゼロの状態に極めて高い電流密度まで流せること(臨界電流密度)を利用して主に強力な磁場を発生させる電磁石用の線材として開発されてNbTiやNb₃Snといった過去に発見された超伝導材料についてはそのポテンシャルをほぼ出し切る所まで開発が進んでいる。ここで1986年に発見され始めた銅酸化物高温超伝導体はそれまでの超伝導体に比べて酸化物であるということなど多くの点で作製が困難であったが、年々銅酸化物に関する知識が蓄積されるようになって少なくとも線材に関しては一応それまでの金属系の超伝導線材と同等か、条件によっては大きく特性が改善されるまで開発が進んだ。

現在実用化を目標に開発が進められているのは大きくは2つの銅酸化物超伝導体である。一つはBi系と呼ばれる銅酸化物超伝導体、もう一つはYBCOなどの123系と呼ばれる銅酸化物超伝導体である。線材としての実用化に近いのはBi系である。Bi系は更にBi2223とBi2212に分けられる。両者の違いは銅酸化物超伝導体の結晶内部で超伝導状態になるCuO₂層がそれぞれ3層と2層である点であり、それに伴いT_cはBi2223が約120K、Bi2212が約90Kである。したがって材料本来のポテンシャルはBi2223の方が優れている。しかしBi2223は液相からは生成せず、液相からも生成するBi2212の方が約10K以下では線材としての特性が優れる。これは多結晶体である銅酸化物超伝導線材の結晶粒界における超伝導結合が液相から生成させられるBi2212の方が強いためである。従って液体窒素で冷やして送電ケーブルに応用しようという場合にはBi2223の線材が検討されているが、液体ヘリウムで冷やして、金属系の超伝導線材では発生できないような磁場を発生させようという応用にはBi2212線材が検討されている。そのような応用の一例としてHの共鳴周波数が1GHz以上の高分解能NMRがあり、金属材料技術研究所を中心に研究が行われている。

本研究では主に1GHz以上の磁場を発生させるための超伝導磁石の最内層に組み込む超伝導磁石の線材として検討されている

Bi2212/Ag 線材に関して研究を行った。この線材の開発に関する研究課題は

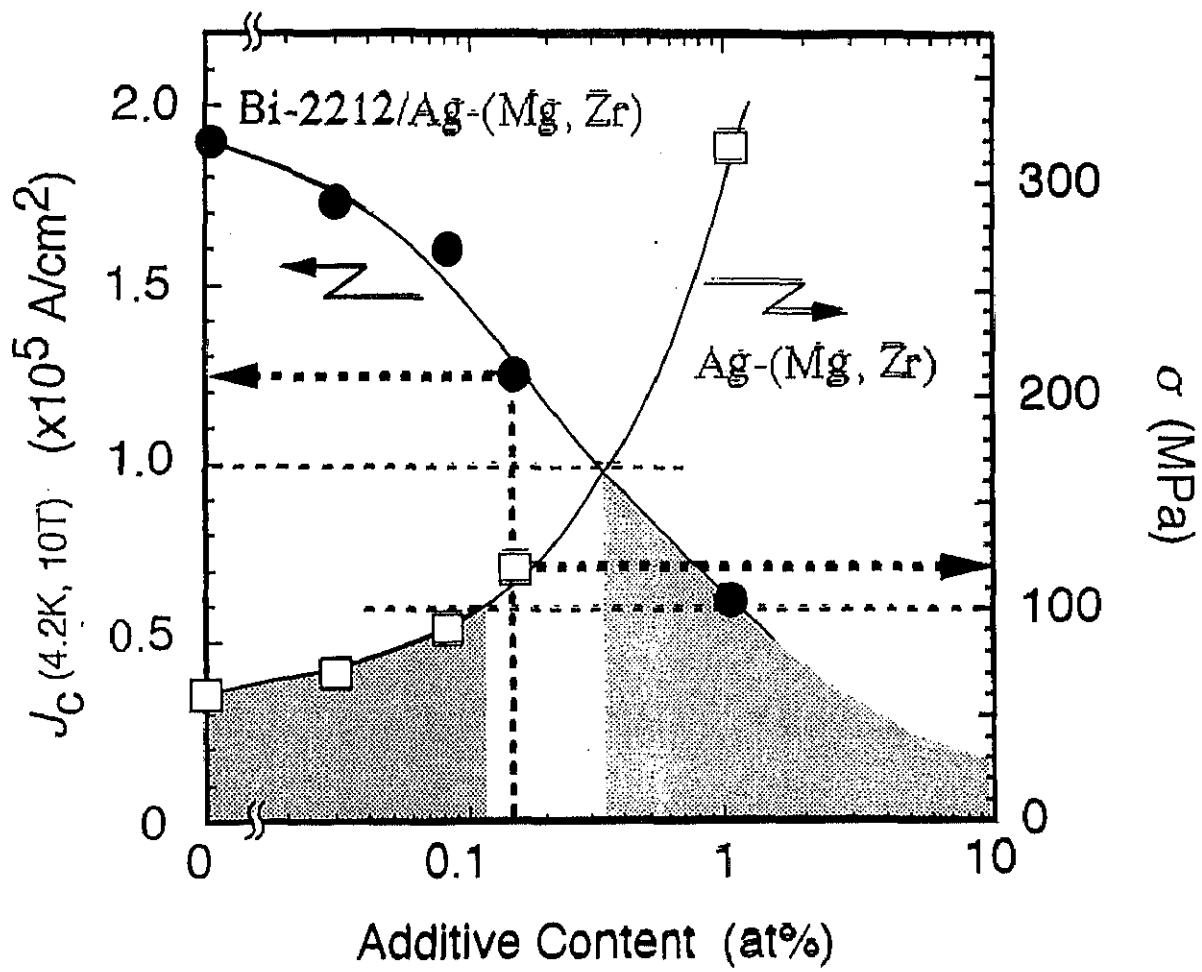
- ①更に高い臨界電流密度を持つ線材とする
- ②永久電流モードで流せる臨界電流値を高める
- ③機械的強度を上げる

などがある。ここで、これを満たすからといって極端に高コストな解決策を取ることあまり考えられていない。そして例えば③の一番の原因は線材の基材として純銀を用いていることであるが、これを解決するために純銀の合金化などが検討されたが、これを行うと①②で問題としている臨界電流密度が低下してしまう。(図 22) 図中、基板の強度は合金の添加量が増えるに従って上昇しているが、十分な強度が得られるほど添加すると J_c が大幅に低下する。図 23 は線材の断面を SEM で観察したものだが、純銀基板を用いた場合の組織と添加量の少ない合金基板を用いた場合はほぼ同等の組織が得られているが、添加量の多い合金基板を用いた場合結晶の配向性が乱れるなど組織が悪くなっていることが分かる。ここで銀が基材として用いられているのは、金属基板の中で銀だけが銅酸化物超伝導体の特性を低下させないからである。そして Bi2212 と関連することをいえば、銀を基材にすると、MgO などの単結晶酸化物などを基盤とするよりもむしろ特性が良い線材が得られる。

そこで銀と Bi2212 の相性の良さを活かしつつ、銀の合金化ではない銀基材の高強度化をはかった。まず Ag と Ni のクラッド材を作製しそれを冷間圧延してテープ材とした上で塗布法によって Bi2212/Ag/Ni 線材とした。ここで Ni は Ag の約 3 倍の強度を持ち、Ag とは基本的にほとんど固溶しない。したがって上記のように Ni と Bi2212 の間に Ag があれば、強度は約 3 倍になると同時に Ag が Ni の拡散バリアとなって Ni と Bi2212 の反応を防ぐことが期待出来る。同様の観点からヒューストン大の Meng、東芝の山田らによって図 24 のような基板を用いる線材が検討されている。Meng らの提案する基板は Ni 基板上に Cr と AgPd を蒸着するしてバッファ層を形成して、Ni と Bi2212 の反応を防ぐというものであるが、ここで蒸着というプロセスを含むので、長尺化する際にはこのプロセスが問題になる。また山田らの提案する基板は Ni の表面を酸化させて NiO を形成して、NiO と Bi2212 の反応性が比較的低いこと

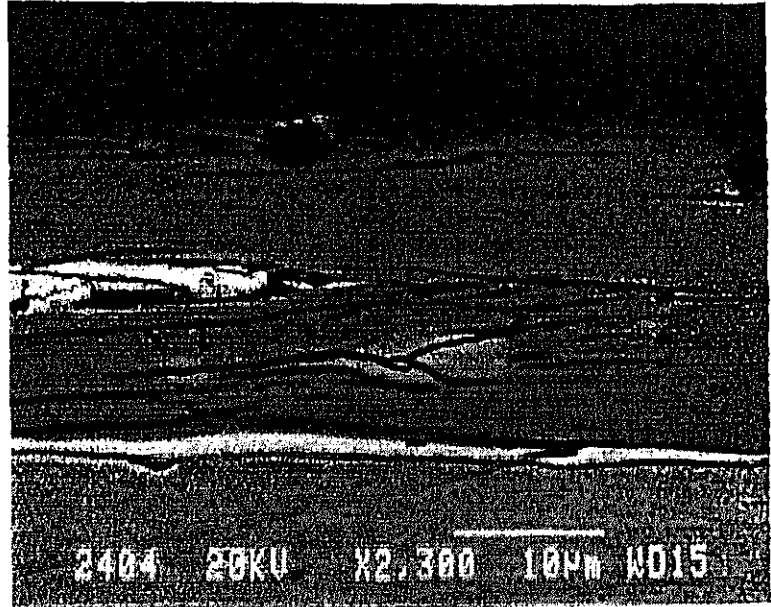
を利用するものだが、NiO と Bi2212 の反応が完全には抑えられないという問題がある。またどちらも電氣的な安定化材を後付けする必要があるという問題もある。これに対して本研究で用いた基板は長尺化という問題と Ni との反応を抑えなければならないという問題を解決すると同時に、バリア材がそのまま安定化材になるという特徴がある。

このような Bi2212/Ag/Ni 線材の最適作製条件を決めるために 4. 2K での臨界電流値の測定を中心に行い、臨界電流密度と組織の関連について調べると同時に、基材のクラッド化に伴う引っ張り強度、曲げ歪み特性などの機械的特性の変化の評価を行った。

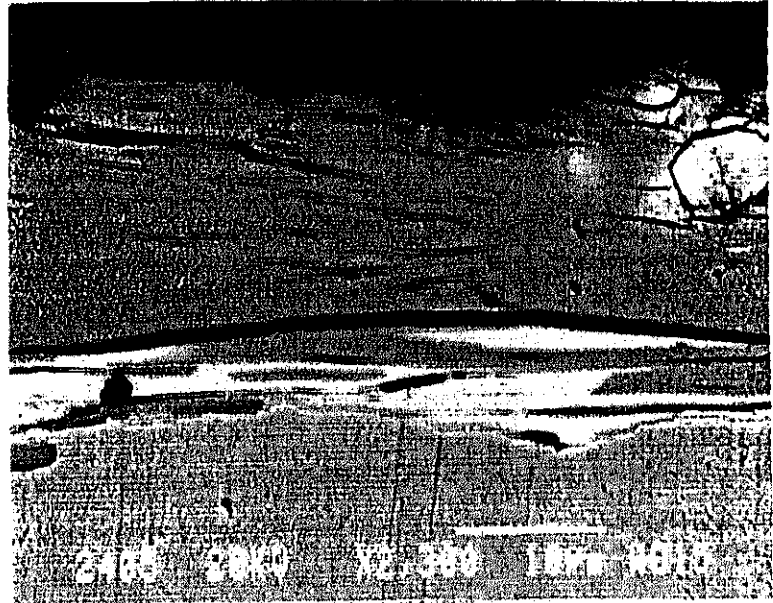


$P_{O_2}=0.21\text{atm}$ fully-processed

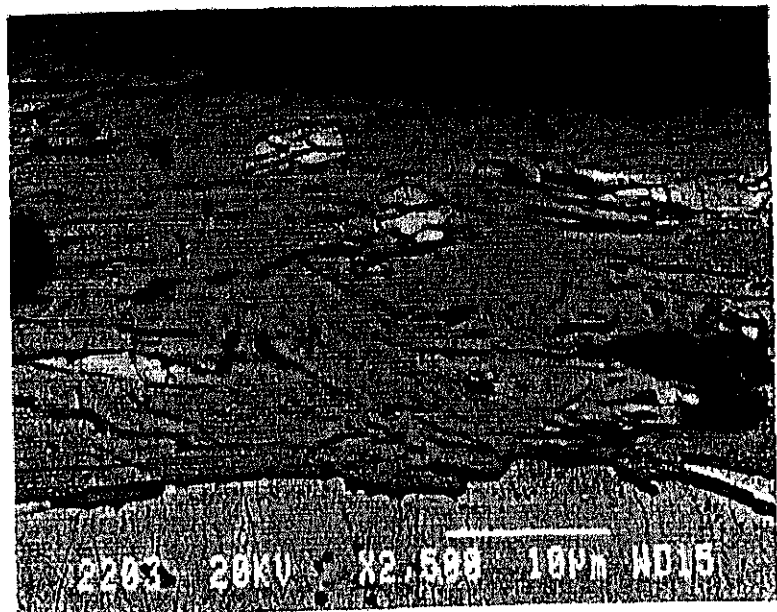
Ag
($J_c=2\times 10^5\text{A/cm}^2$)



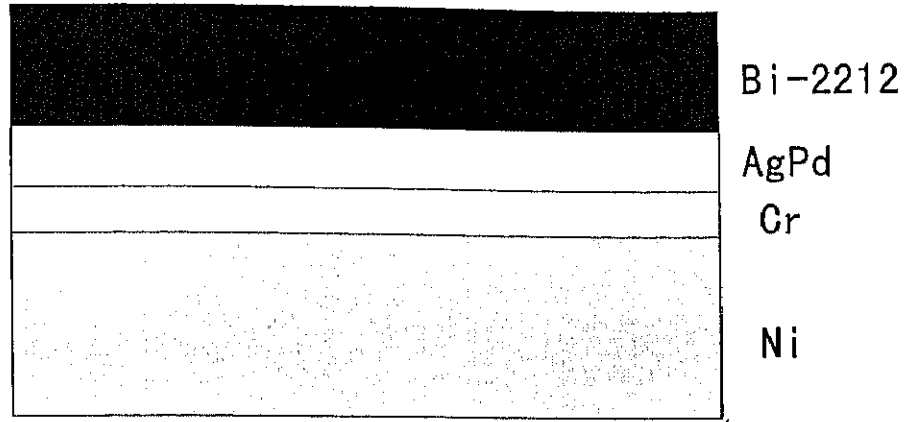
Ag-0.067at%Mg-
0.019at%Zr
($J_c=1.5\times 10^5\text{A/cm}^2$)



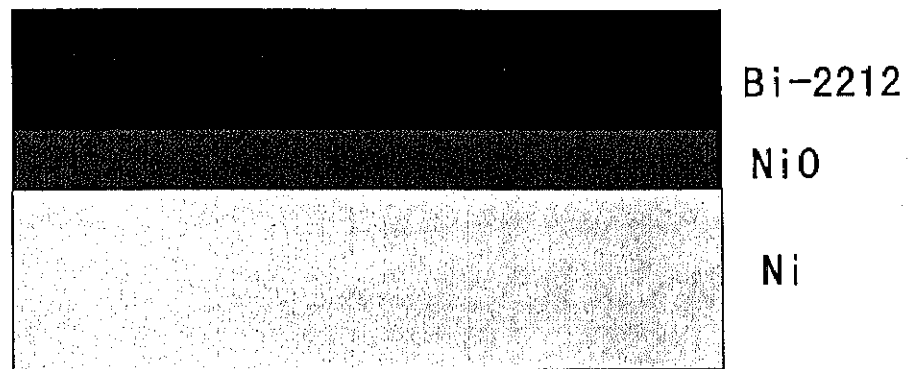
Ag-0.88at%Mg-
0.19at%Zr
($J_c=0.5\times 10^5\text{A/cm}^2$)



1. Meng et al. (Univ. Houston)

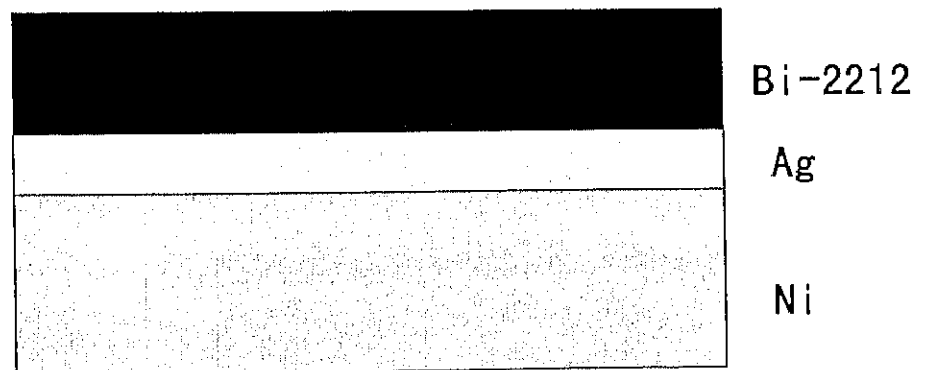


2. Yamada et al. (Toshiba)

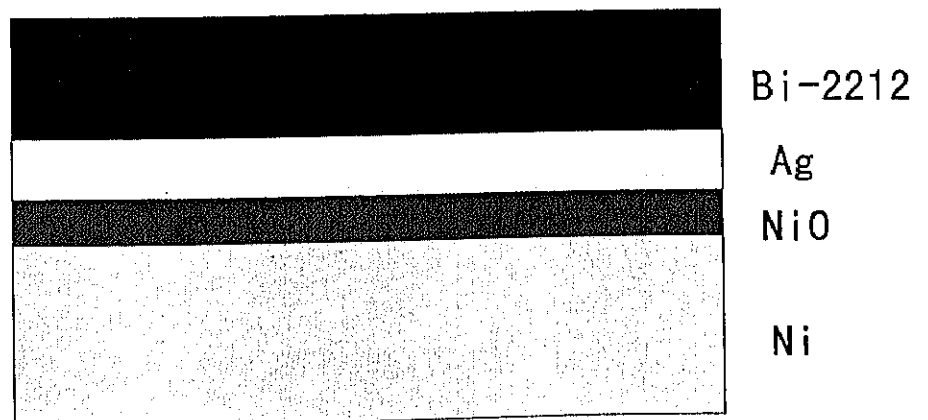


3. 本研究

熱処理前



熱処理後



5-2. Ag/Ni のクラッド材を基板とした Bi2212 線材

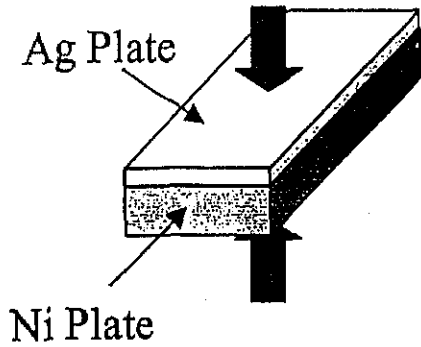
5-2-1. クラッド材及び Bi2212 線材の製法

まず純銀と純ニッケルのバルクを真空中で拡散接合した後、冷間圧延と中間焼鈍を繰り返しつつテープ状に加工して Ag/Ni クラッドテープを作製する(図 25)。図 26 に作製した 3 種類の基板の断面写真を示す。銀とニッケルの界面は平坦で、銀とニッケルを均一に接合できていることが分かる。またこのようにして作製したテープの銀とニッケルは非常に強固に接合していて大きな R で曲げてても剥離しなかった(図 27)。また比較のために同じ方法によって Ag/SUS のクラッドテープも作製した。Ag/SUS クラッドテープも密着性は良好であった。

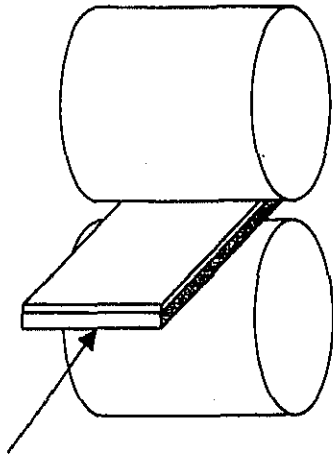
それらのテープの上に Bi2212 のグリーンシートを載せる。Bi2212 のグリーンシートは Bi2212 焼結粉を粉砕したものをバインダーの中に分散させて作製したスラリーの中を一定の速度でキャリアシートを通過させてキャリアシート表面に膜を作製する。これを乾燥させた後、剥がして適当な大きさに切った後 Ag/Ni クラッドテープの上に載せて部分熔融除冷熱処理を行う。(図 28)

まず 500 度まで 1 時間で昇温し、2 時間保持する。これは有機溶媒を除去するために行う。そして最高到達温度 T_{max} (881 度～897 度)まで 1 時間 22 分で昇温し、10 分間保持する。次に 835 度まで 10 時間で降温する。835 度で 1 時間保持した後炉冷した。熱処理は 1、21、100% O_2 中で行った。(図 28)

Preparation of Ag/Ni Clad Tape



Diffusion Joining
(Hot Pressing in
Vacuum)



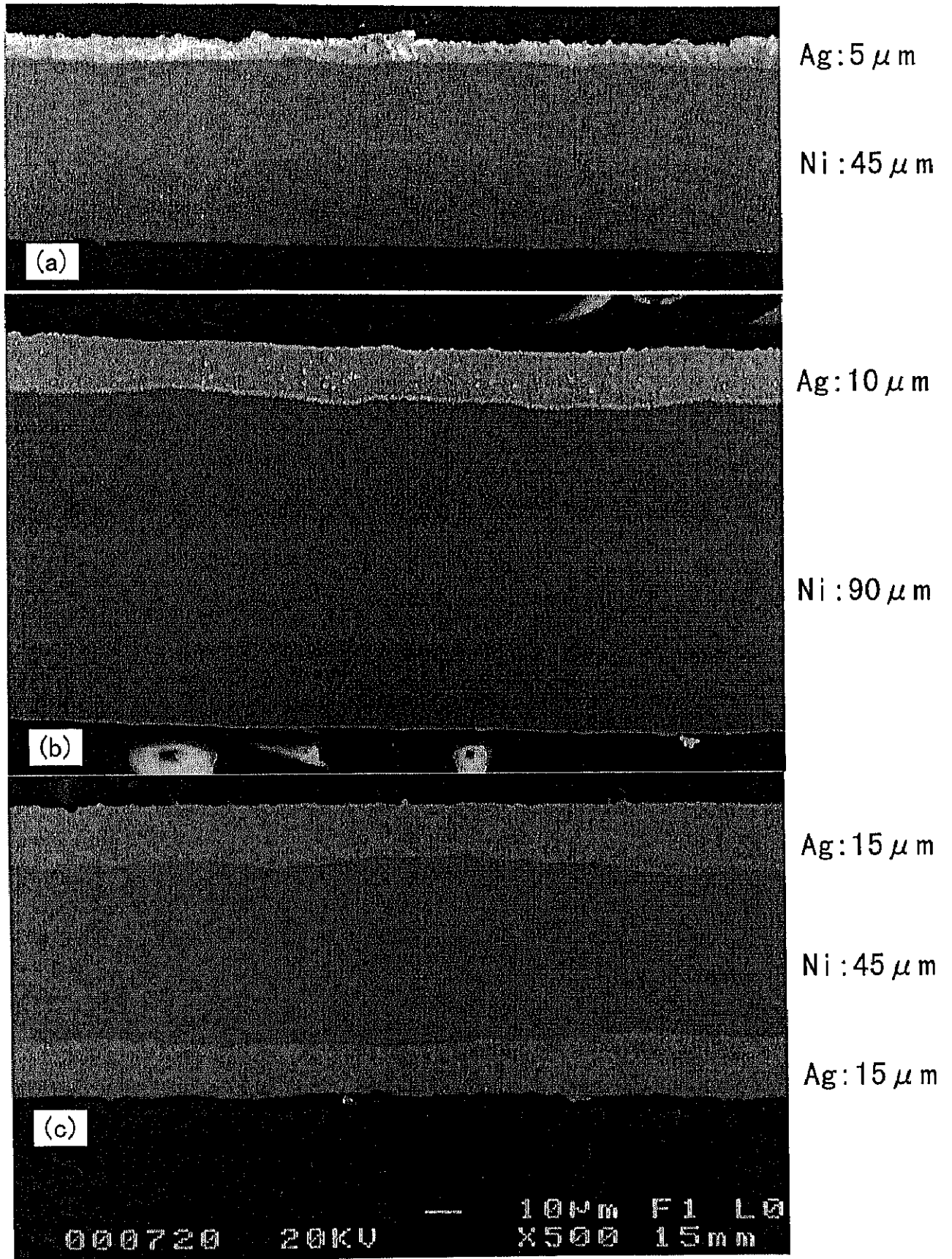
Cold Rolling with
Intermediate Annealings



Cleaning



Slitting



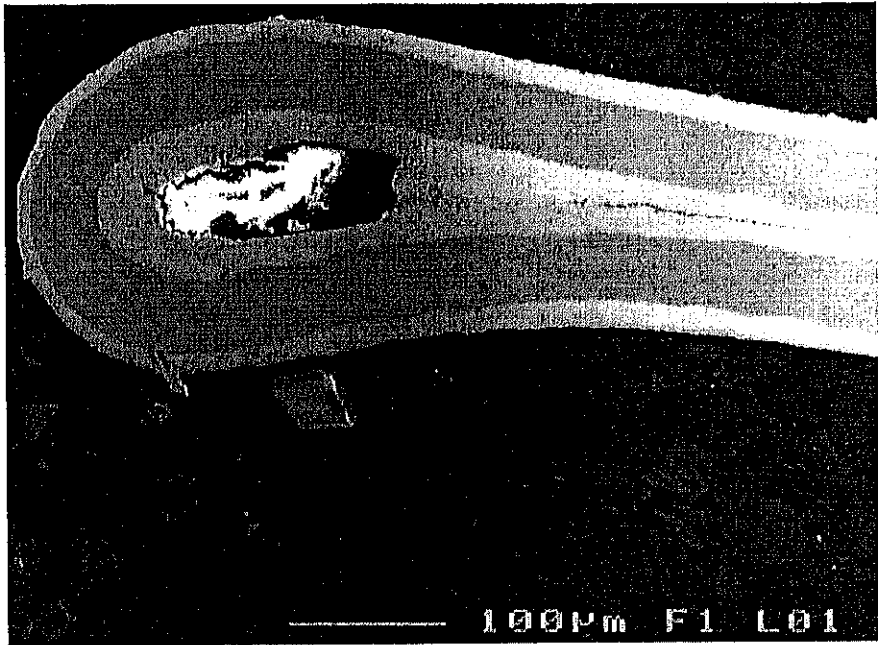


图 27

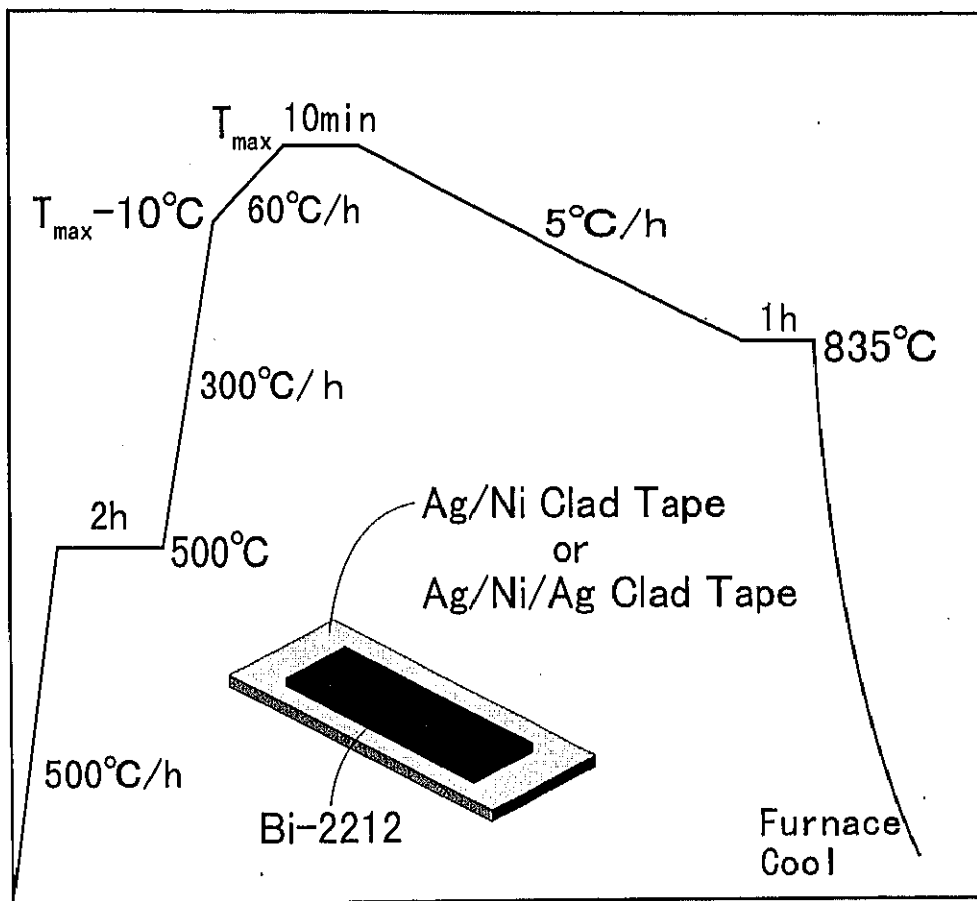


图 28

5-2-2. クラッド基材の影響 (Ag/Ni と Ag/SUS の比較)

まず Ag/Ni と Ag/SUS クラッド材の比較を行った。使用したクラッド材の厚みは Ag/SUS(10/90 μm) と Ag/Ni(10/90 μm) で同じである。Ag/Ni を基板とした場合は後に詳しく述べるように純銀を基板とした場合とほぼ同等の組織の線材が得られる(図 29)。これに対して Ag/SUS を基板とした場合、SUS と Bi2212 が反応する。すなわち Ag は Ni との反応を抑止することは出来ても SUS との反応は抑止できていない。

Ag/SUS を基板として用いた場合は Bi2212 の全ての元素が SUS に引き寄せられる様に反応する。高温光学顕微鏡を用いてこの様子を観察した。100%O₂ 中約 400 度/h で昇温した際、約 860 度で 2212 が融解し、886 度に到達するまでに Bi2212 のほぼ全てが Ag の下に拡散する。(図 30)(図 31) 銀が一部溶けているようにもみえたが基本的に銀を残したまま粒界などに出来た穴が拡大しながら、その穴に吸い込まれるようになくなる。管状炉で溶融凝固させたサンプルは Ag 表面に大きな穴が幾つもあり、その穴と穴の間には基本的に小さな穴はない。融液が吸い込まれるのは液体が安定な化合物を形成する方向に移動するということによると考えられる。

この Ni と SUS の違いは Ni と SUS の成分の高温における蒸気圧の差による粒界の移動のし易さの違いによると考えられる。ここで Ni と SUS の各構成元素の Ag との平衡状態図によれば全ての元素が Ag 中に全く固溶しない。従って Ag の結晶欠陥を通じて以外にこれらの元素が移動すると考えられない。但し、その移動のし易さは蒸気圧の高い元素ほど移動し易いと考えられる。SUS の構成元素の内 Cr が最も移動し易いと考えられる。従って SUS を基板とした場合にはまず Cr が粒界を移動して Bi2212 と反応して液相を作り、一度液相ができると粒界がその液相によって拡大して、後は雪崩式にその他の元素とも反応しながら液体になった Bi2212 の元素が Ag の下に流れ込んだと考えられる。

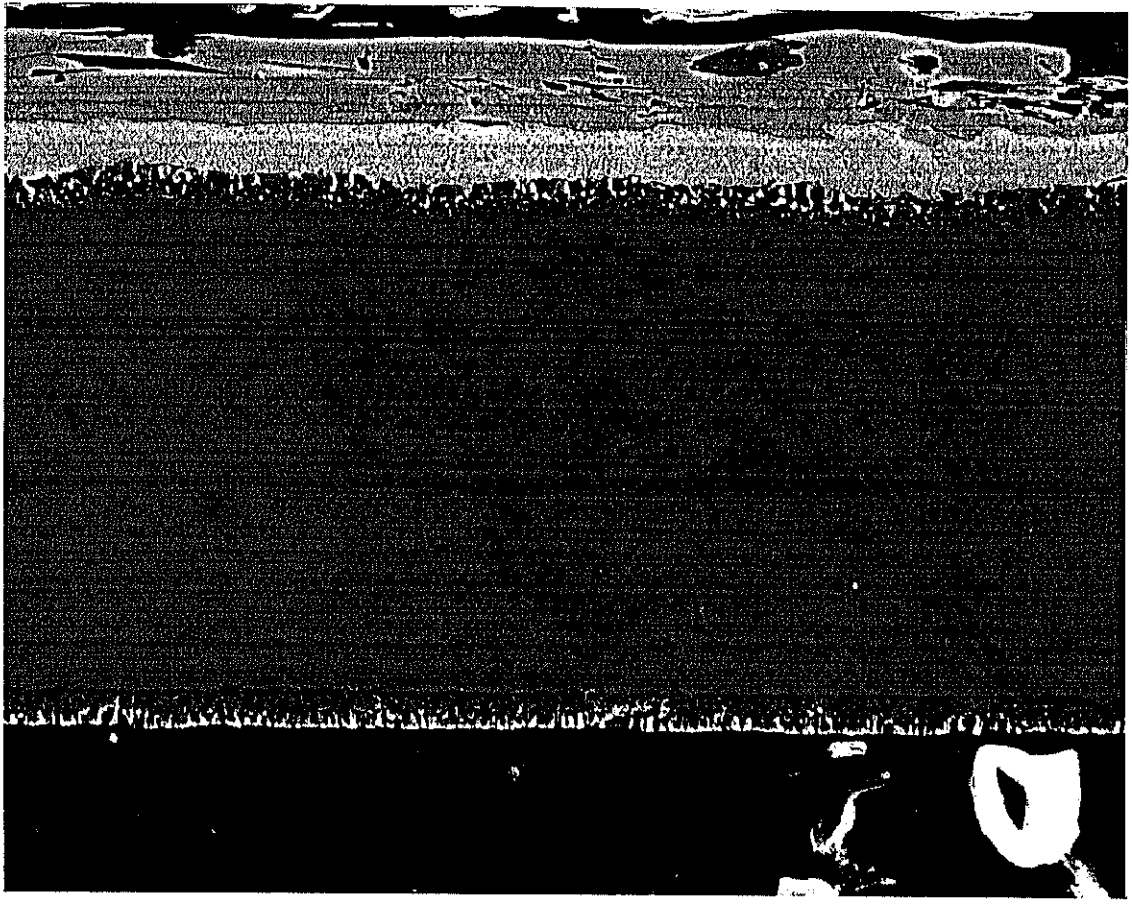


图 29