

## 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で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 Nb<sub>3</sub>Sn 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。

現在実用化を目指し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が近いのは 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 CuO<sub>2</sub> 層がそれぞれ 3 層と 2 層である点が異なり、それに伴い T<sub>c</sub> 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は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ー層を形成して、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。またどちらも電気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。

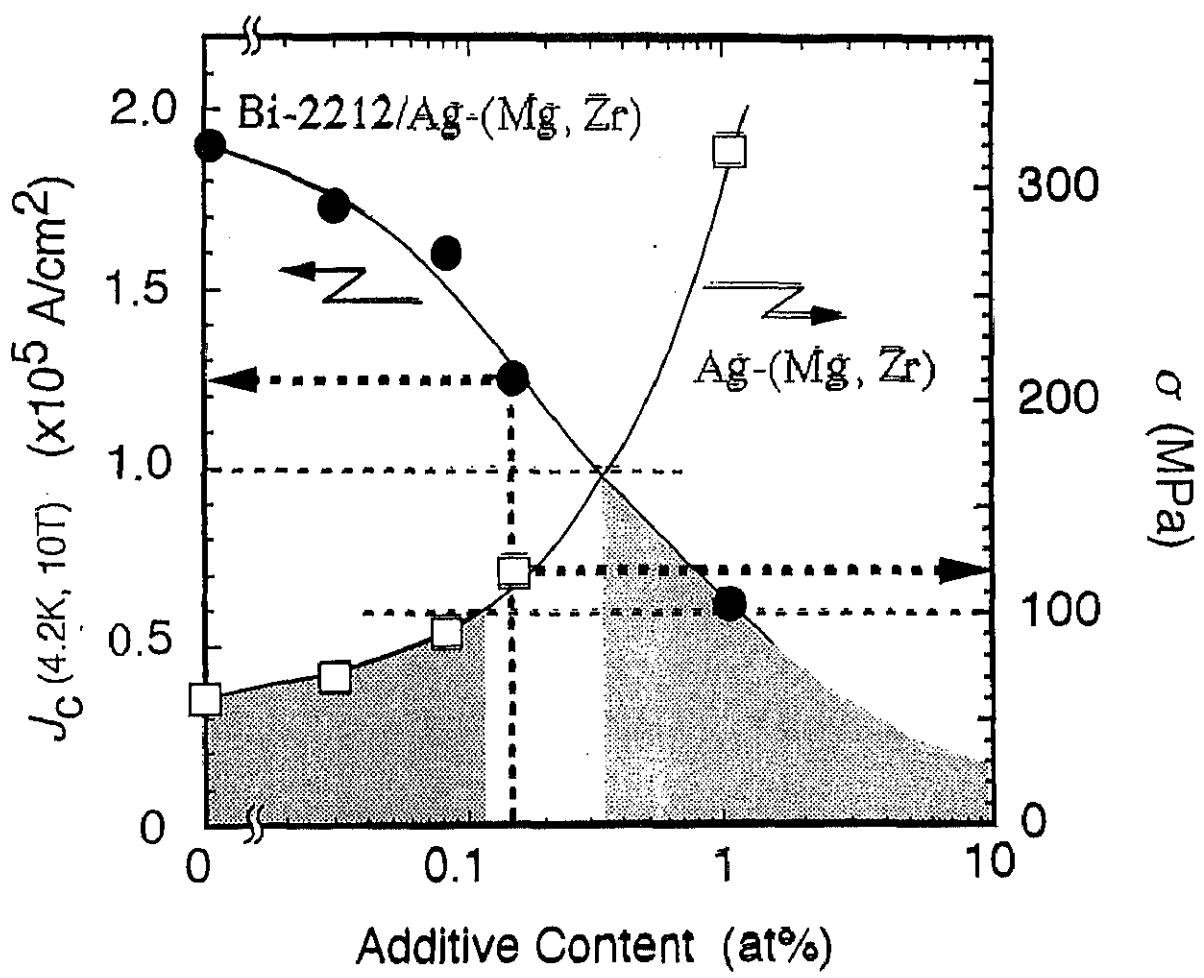
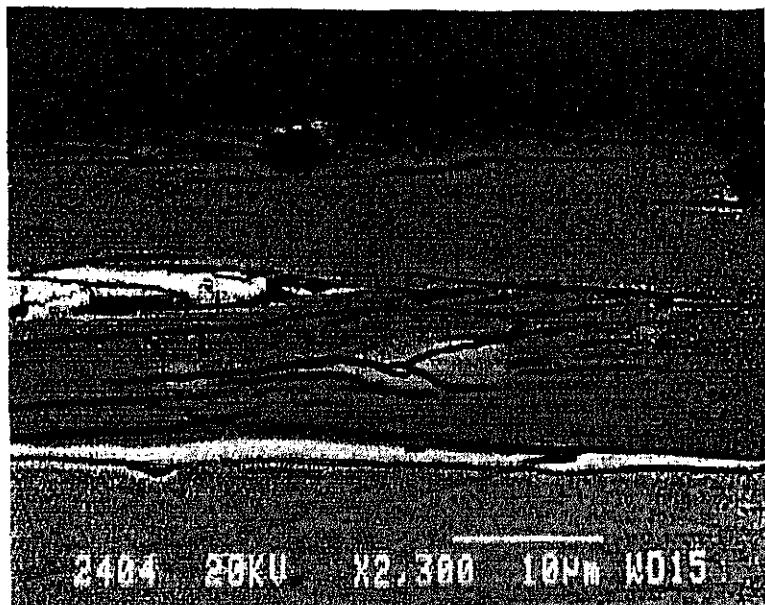


図 22

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

Ag  
( $J_c=2\times10^5\text{A/cm}^2$ )



Ag-0.067at% Mg-  
0.019at% Zr  
( $J_c=1.5\times10^5\text{A/cm}^2$ )



Ag-0.88at% Mg-  
0.19at% Zr  
( $J_c=0.5\times10^5\text{A/cm}^2$ )

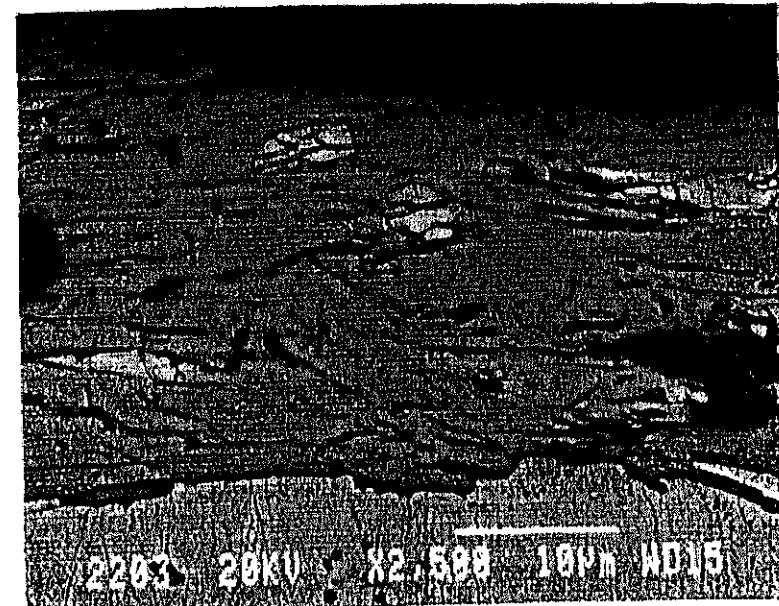
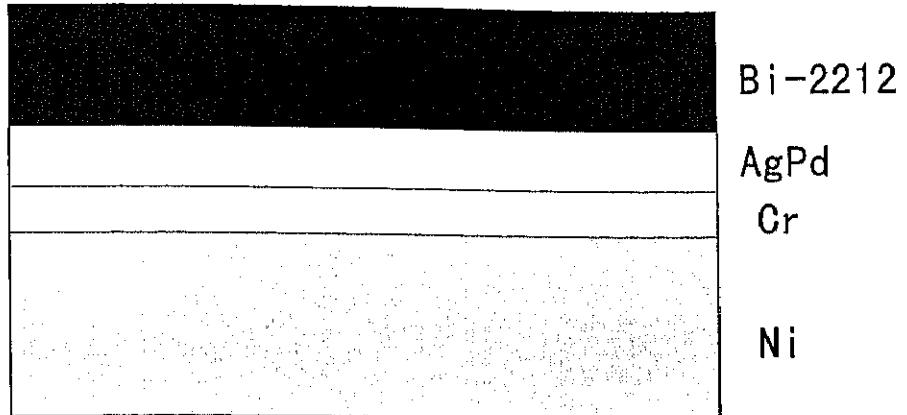
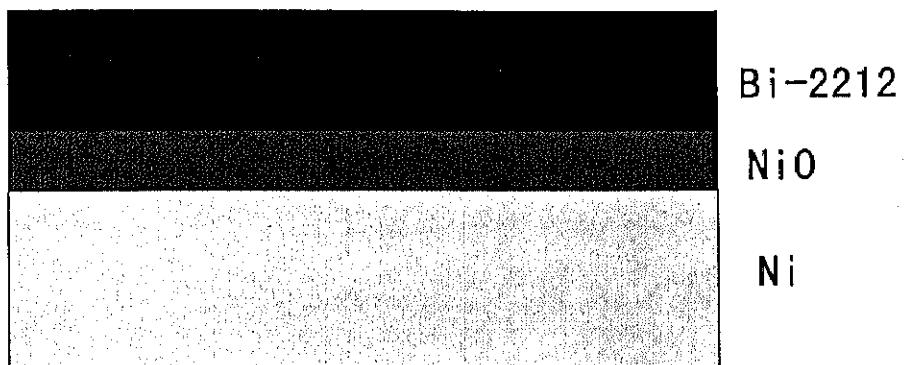


図 23

## 1. Meng et al. (Univ. Houston)

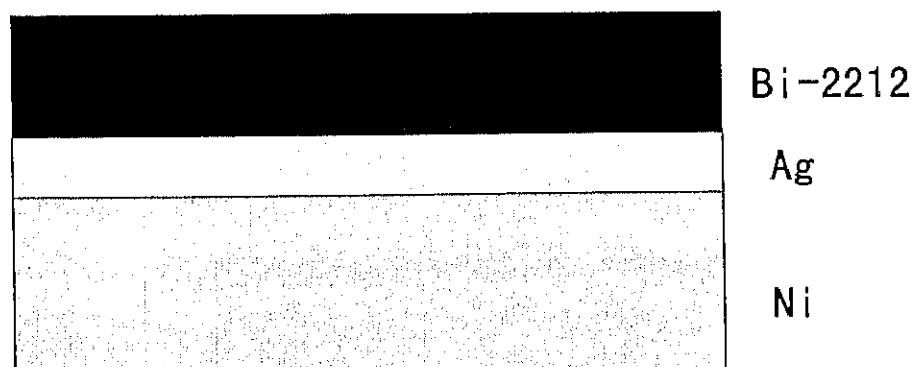


## 2. Yamada et al. (Toshiba)



## 3. 本研究

熱処理前



熱処理後

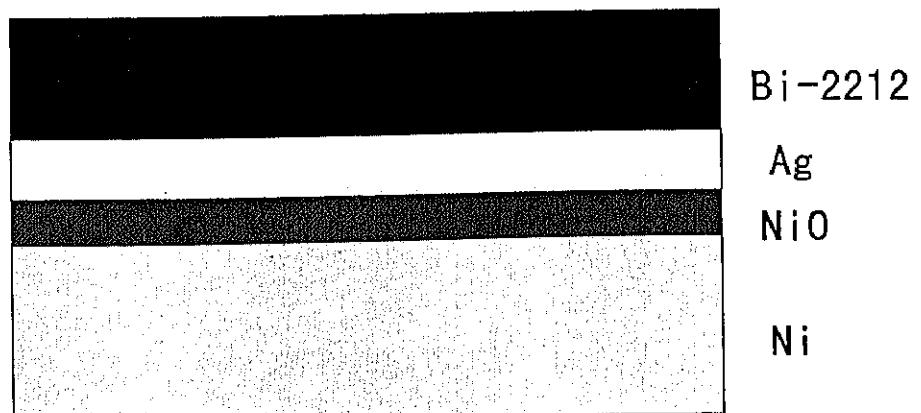


図 24

## 5-2. Ag/Ni のクラッド材を基板とした Bi2212 線材

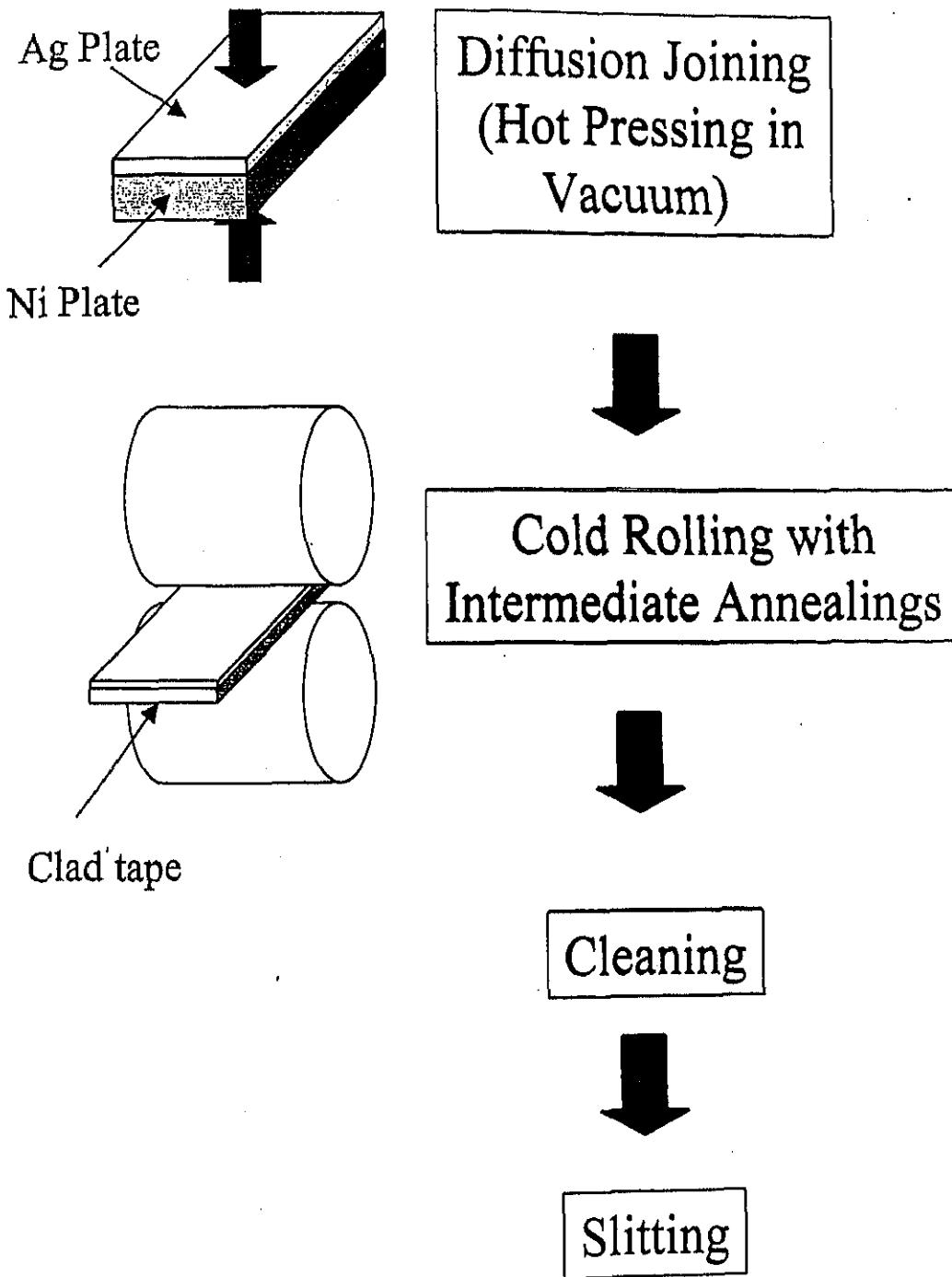
### 5-2-1. クラッド材及び Bi2212 線材の製法

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 焼結粉を粉碎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溶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



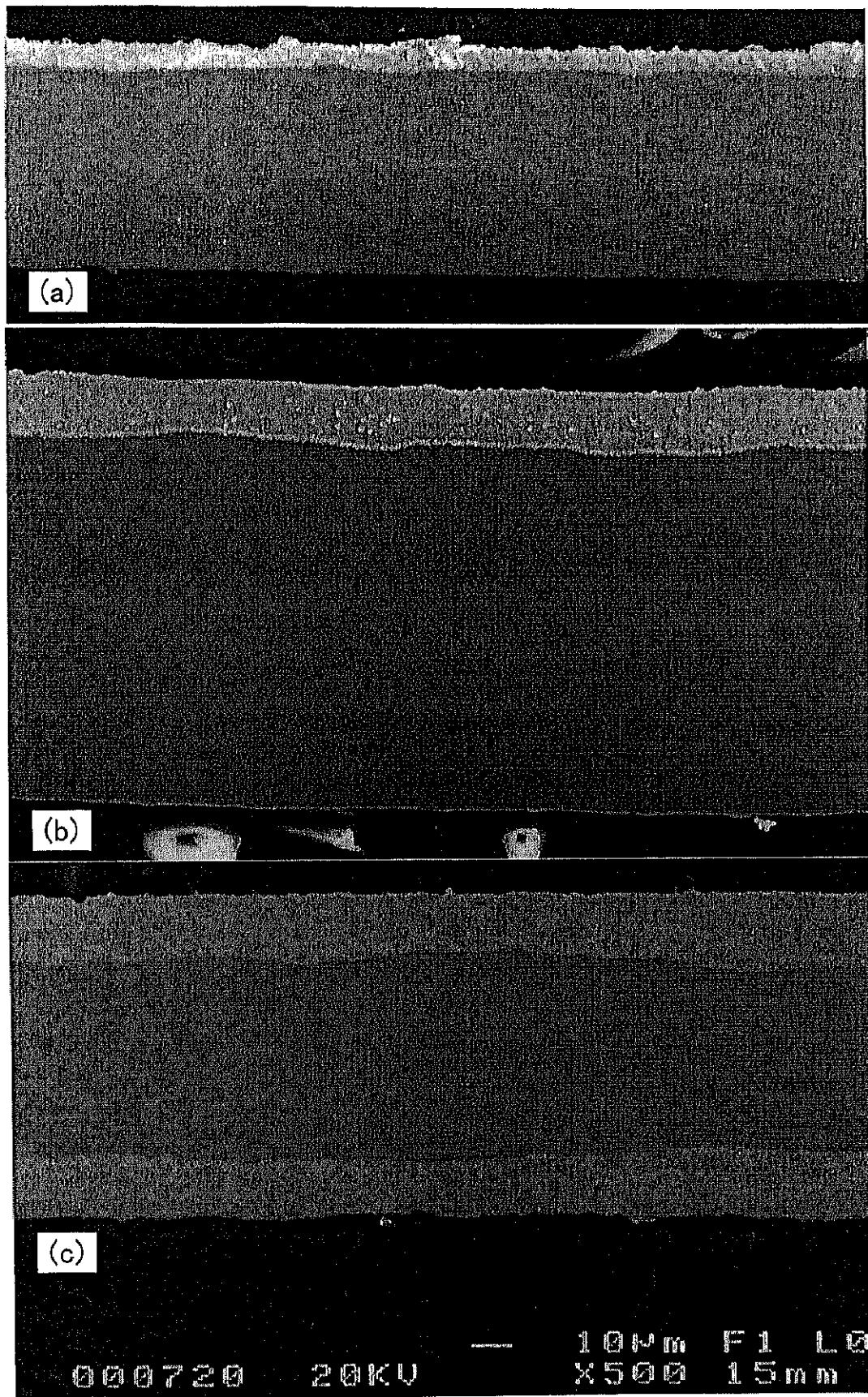


図 26

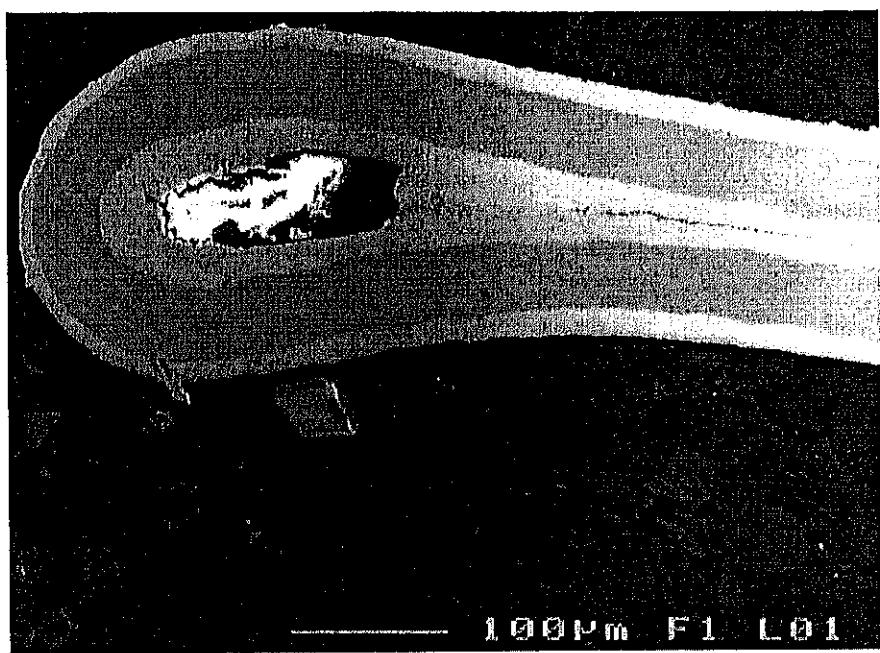


図 27

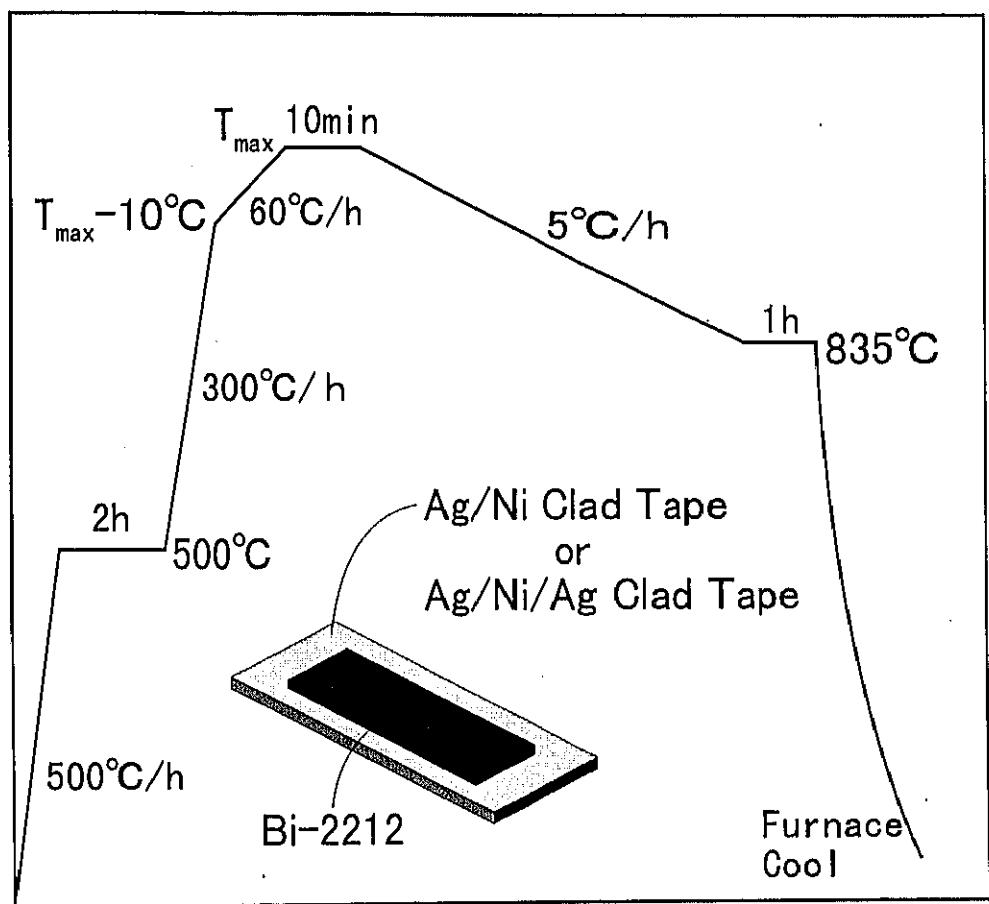


図 28

### 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%O<sub>2</sub> 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っていた。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。

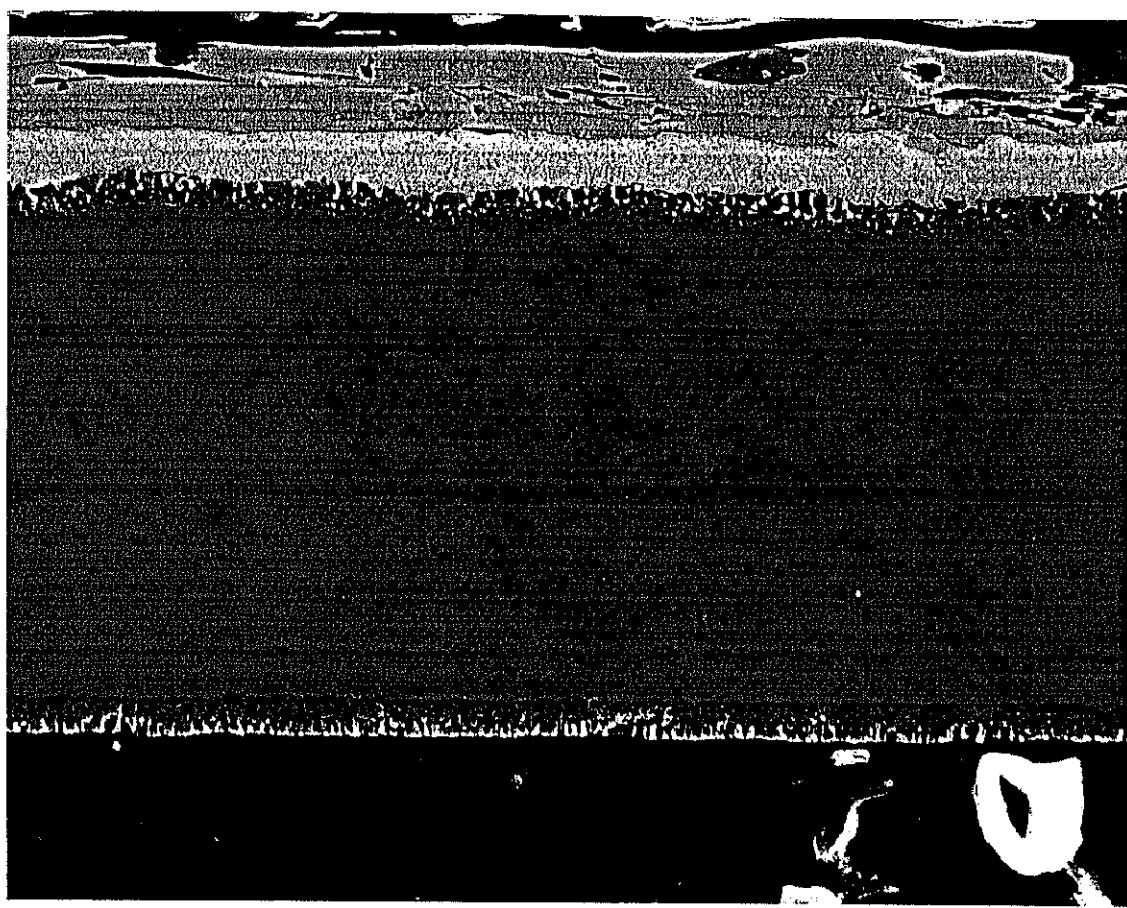


図 29



図 30

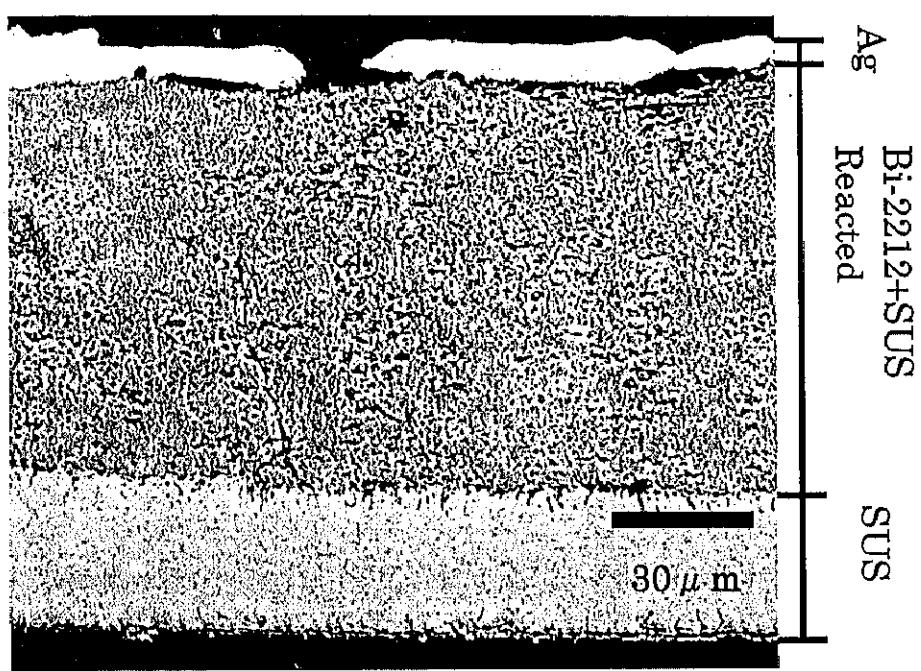
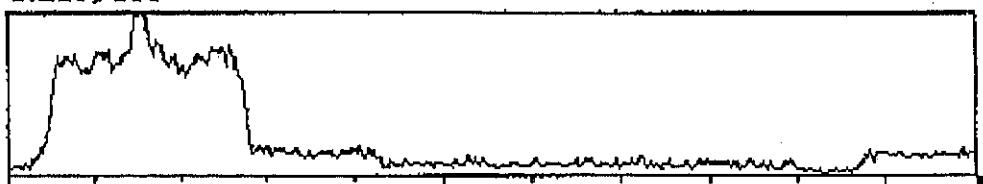


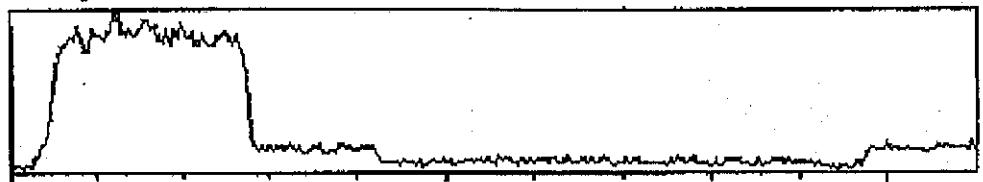
図 31

ここで Ag/Ni 基板においても全く問題が無い訳ではなく、Bi<sub>2</sub>2212 の元素の内 Cu が少量 Ni 側に拡散するという現象が起こる(図 32)。これは Cu と Ni の反応し易さによると考えられるが、この結果、Bi<sub>2</sub>2212 層の中には Cu-free 相が生成する。Cu-free 相とは Cu が無い相という相だが、本来 Bi<sub>2</sub>2212 層にある量の Cu が Ni 側に拡散したために Cu が足りなくなつて現れたと考えられる。このような Cu の移動は部分溶融除冷熱処理前に基板をあらかじめ酸化熱処理を行い、NiO を生成させておくだけでなく、その生成を飽和させた後で部分溶融除冷熱処理を行つた場合でも、NiO の酸化熱処理を行わずに部分溶融除冷熱処理だけを行つた場合と比べても、Cu の移動の量に変化は見られない。他の銅酸化物の線材では NiO/Ni を基板として用いてもそれなりの特性の超伝導線材が得られるという報告があるが、そのためのポイントになるのが Ni を酸化させて NiO とすれば反応性が激減するということだが、少なくとも本研究では Ni が NiO になつていても Cu との反応は抑止できなかつた。ここで図 26において Ni 基板側に拡散しているのは Cu だけである。Bi、Sr、Ca も Ag の所にステップが見られるが、これは EDX 分析を行う際のバックグラウンドによるものであるが、Cu だけが明らかに NiO の所でピークが見られる。

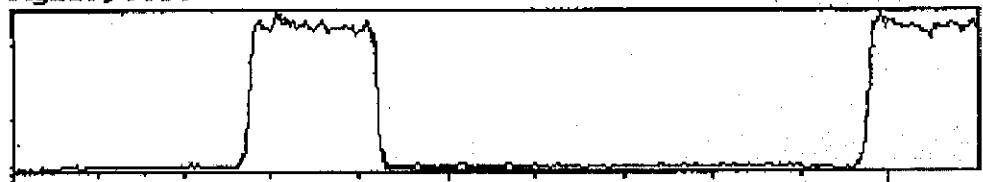
SrLa1, 353



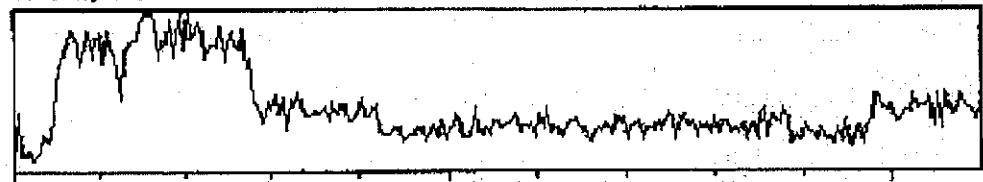
BiMb, 517



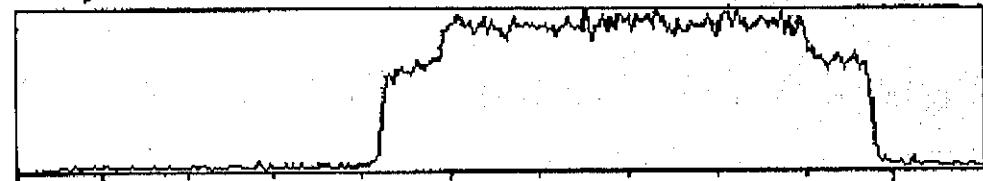
AgLa1, 1164



CaKa, 120



NiKa, 727



CuKa, 128

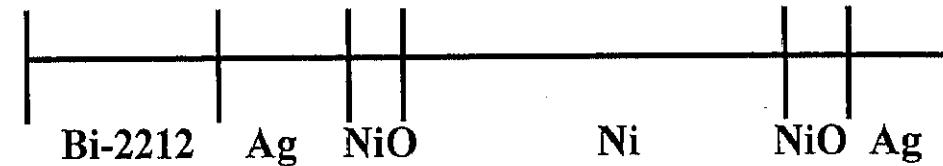
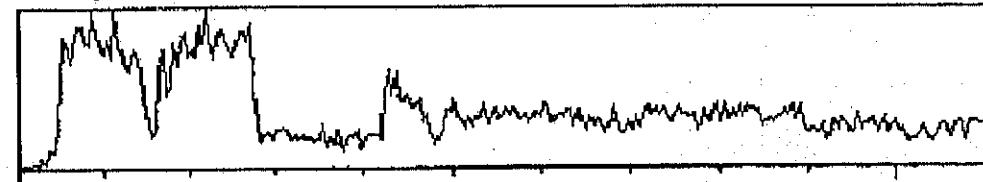


図 32

### 5-2-3. Ag/Ni クラッド基材の形状と厚みの影響

#### ① Ag/Ni (10/90 μm) 基板を用いた場合

最適  $T_{max}$  が純銀基板を用いた場合よりも高くなる以外は基本的に純銀を用いた場合と同様の感覚で作製してほぼ同等の組織の線材が得られる。(図 33) 交流帶磁率の磁場振幅依存性を図 34 に示す。完全反磁性である超伝導体が反磁性を示し始めるところ、すなわち帶磁率が負の振幅が大きくなる所が超伝導転移温度である。この負の帶磁率は超伝導体内を流れる反磁性電流によるが、結晶粒内を流れる反磁性電流と結晶粒間を流れる反磁性電流の寄与がある。ここで超伝導転移点近傍の磁場振幅依存性を見ると主に結晶粒間の超伝導結合の強さを評価することが出来る。それは超伝導転移温度近傍では超伝導特性が全体的に低い訳だが、それに加えて超伝導オーダーパラメーターは結晶粒界などの結晶欠陥部分で主に減衰するので、このような温度域において結晶粒界では超伝導特性が非常に低くなっているので、交流帶磁率の磁場振幅依存性のような非常に弱い磁場でも超伝導特性は更に低下し、そのような微妙な磁場振幅依存性でも磁場による超伝導特性の変化が大きく現れる。すなわち磁場振幅依存性が小さい程結晶粒界における超伝導結合が強いことがわかる。図 34 の磁場振幅依存性は純銀基板を用いて作製した Bi2212 線材とほぼ同等の磁場新婦行く依存性を示している。これは Ag/Ni クラッド基板を用いても純銀を用いた場合と同等の結晶組織を持つ線材が得られていることを示していると思われるが、図 35 に結晶粒界の強さともっとも関係のある結晶粒の c 軸配向度を示す、線材表面組織の XRD パターンを示す。 $(0\ 0\ 2n)$  のピークが強く出ており、結晶粒は非常に良く c 軸配向していることが分かる。銅酸化物超伝導体において結晶粒間の結合が強くなるためには結晶の配向性は非常に重要で、それは超伝導コヒーレンス長やオーダーパラメーターの対称性との関連によるものであるが、Bi 系銅酸化物超伝導体においては最低 c 軸が配向していると温度にもよるが金属系の超伝導線以上の電流を流すことが出来る。これらの結果は Ag/Ni クラッド基板を用いても純銀を用いた場合と同等の超伝導特性と結晶組織を持つ線材が得られていることを示しているが、それは臨界電流密度にも反映し、純銀を用いた場合と同等の臨界電流密度特性が得られている。図 36 は 4 端子法による臨界電流の測定か

ら求めた臨界電流密度特性である。

ここで予め Ni を NiO に酸化させておくということを行うとかえって Ni と Bi2212 が反応するということが起こって特性は低下する。それは予備酸化のプロセス中に銀が再結晶化する際に結晶粒界が拡大してしまうため、Ni の拡散バリアとしての機能が弱くなるためなのか、或いは予備酸化の時点で既に Ni が Ag 表面近くまで拡散しているためなのか明らかではないが、とにかく結果的に臨界電流密度は低下してしまう。

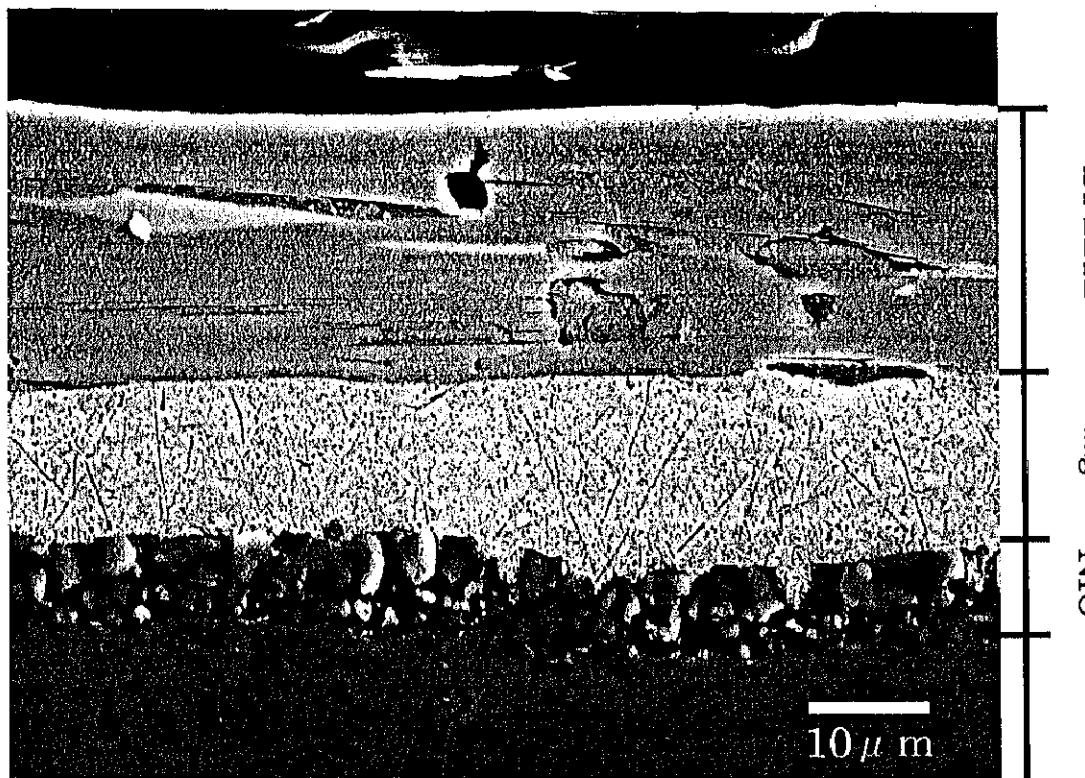
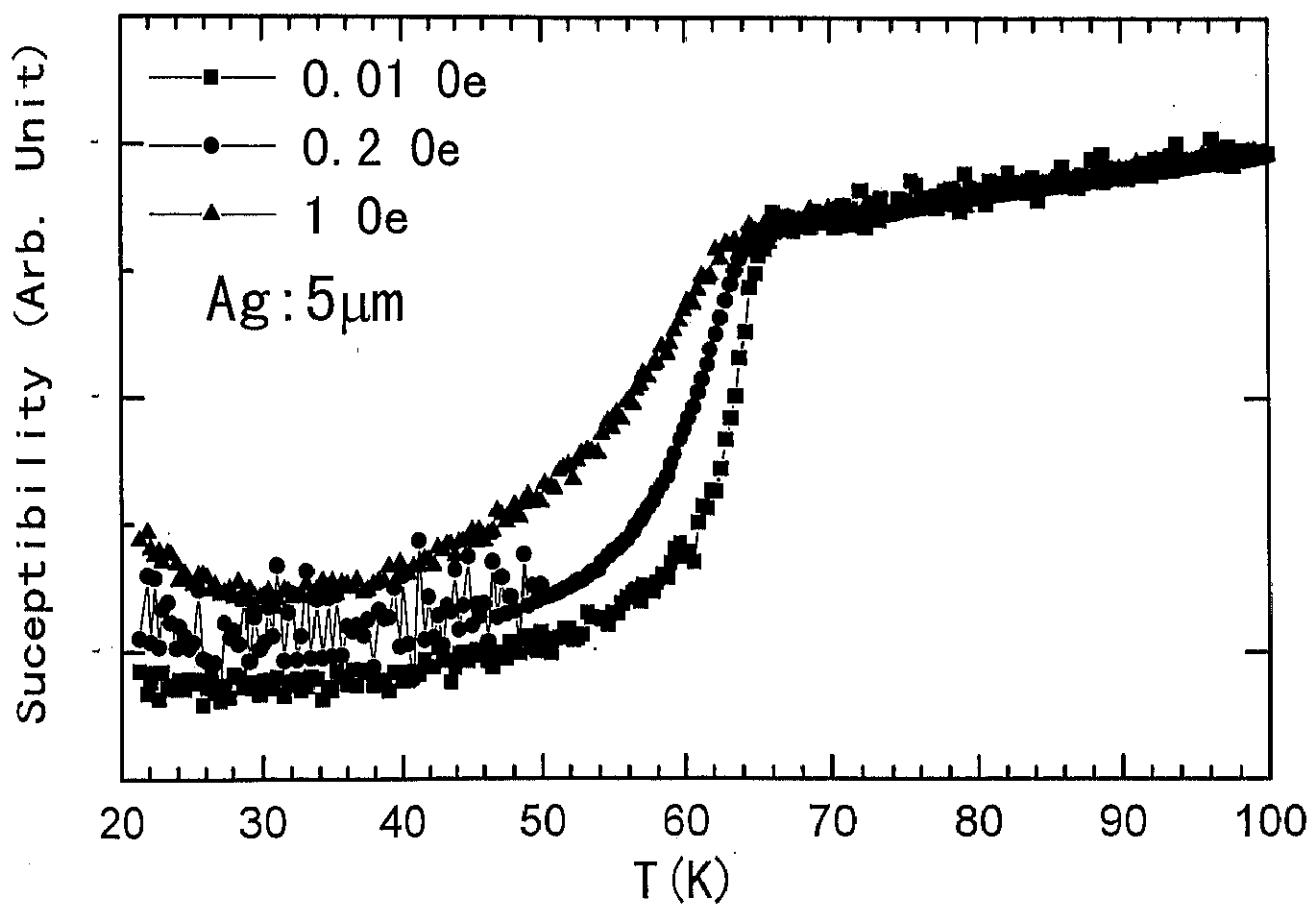
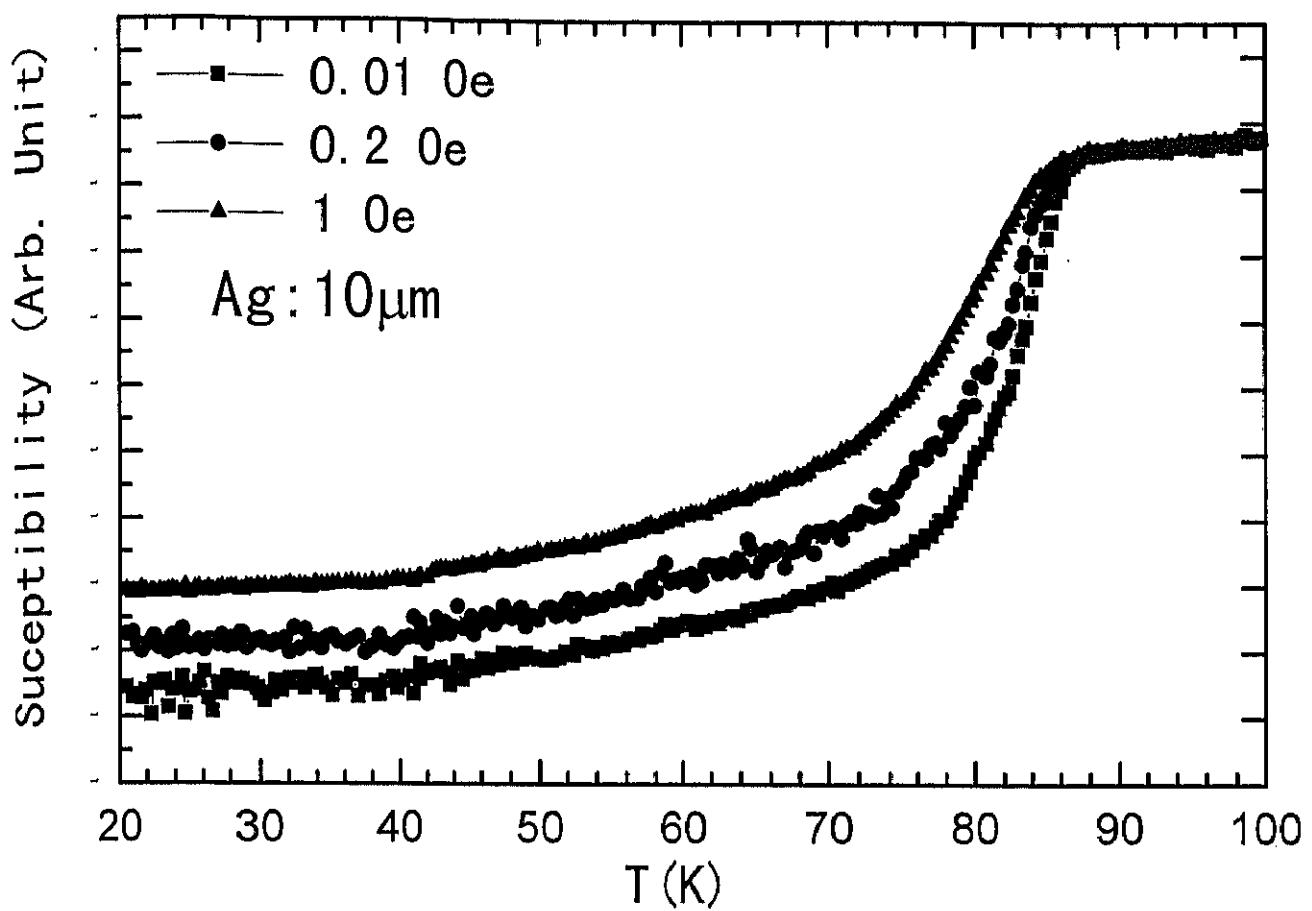


図 33



AC susceptibility of Bi-2212/Ag/Ni tape  
(Ag: 5, 10 $\mu$ m )

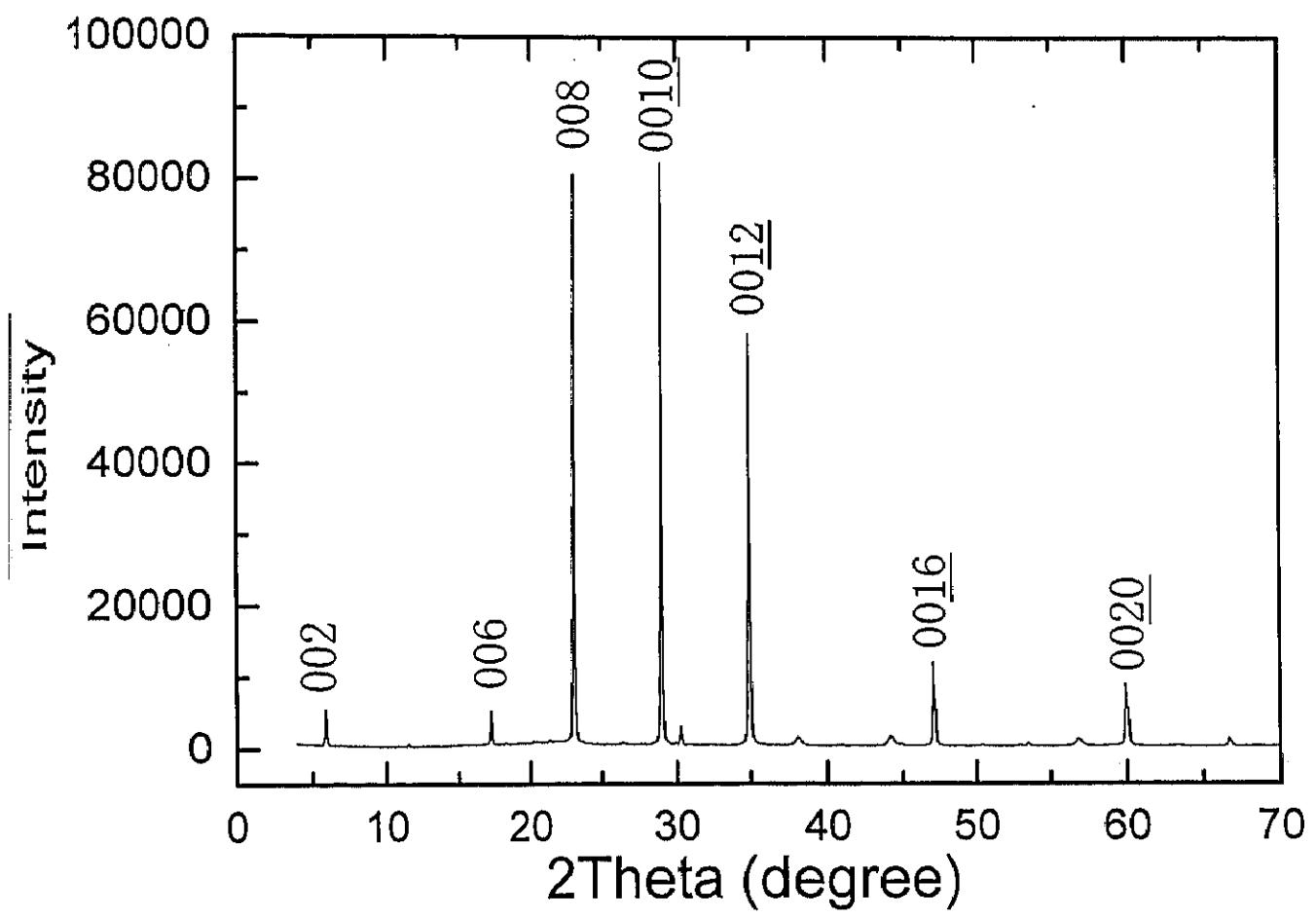


Fig. 7 XRD pattern of surface of Bi<sub>2</sub>212/Ag/Ni tape

図 35

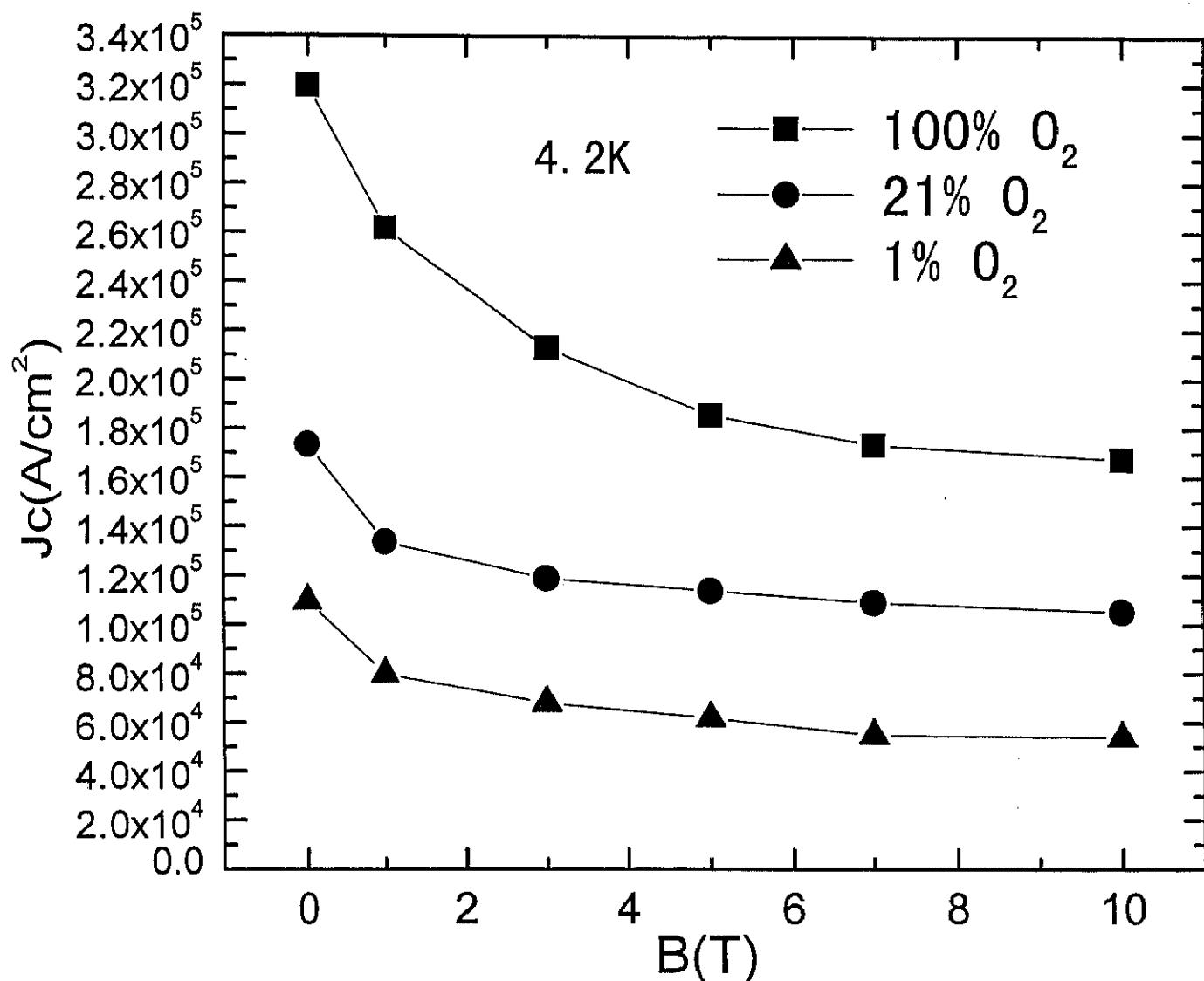
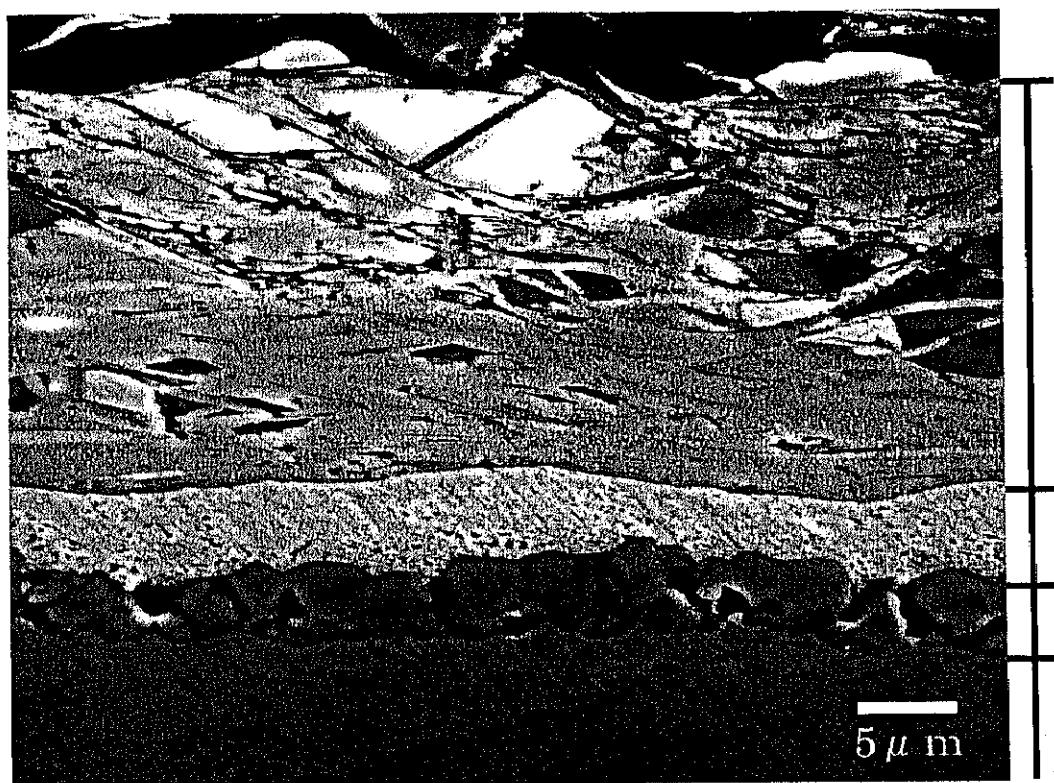


Fig. 8  $J_c$ - $B$  curve of Bi2212/Ag/Ni tape (Ag:10 $\mu m$ ) which were prepared in various partial oxygen pressure

## ②Ag/Ni(5/45 μm)基板を用いた場合

純銀基板や Ag が 10 μm ある Ag/Ni 基板の場合にはほとんど生成しないチャージアップする Cu-free 相が沢山生成する。(図 37) また Bi-free 相も多い。このため結晶組織は良いとはいえず、臨界電流密度も非常に低い(図 38)。またこの Cu-free 相の量と Bi2212 中に拡散した Ni の量はあらかじめ Ni を酸化させた場合とさせない場合でほとんど変わらない。従って Cu や Ni の移動は熱処理前の NiO の有無とは関係ない。単に Ag の厚みによっていて、薄いほど移動する。ただし同じ厚みで NiO の生成の飽和しているかどうかが  $J_c$  に違いがあるのは Ni の酸化が飽和している場合には酸素の Ni による吸収が起こらないためであり、熱処理中に 2212 が経験する酸素量が異なるために組織に変化が現れたためである。つまり実効的な酸素分圧が高いほど配向性の向上、粒間の結合の強化などが起ったと考えられる。



Bi-2212  
Ag NiO Ni

図 37

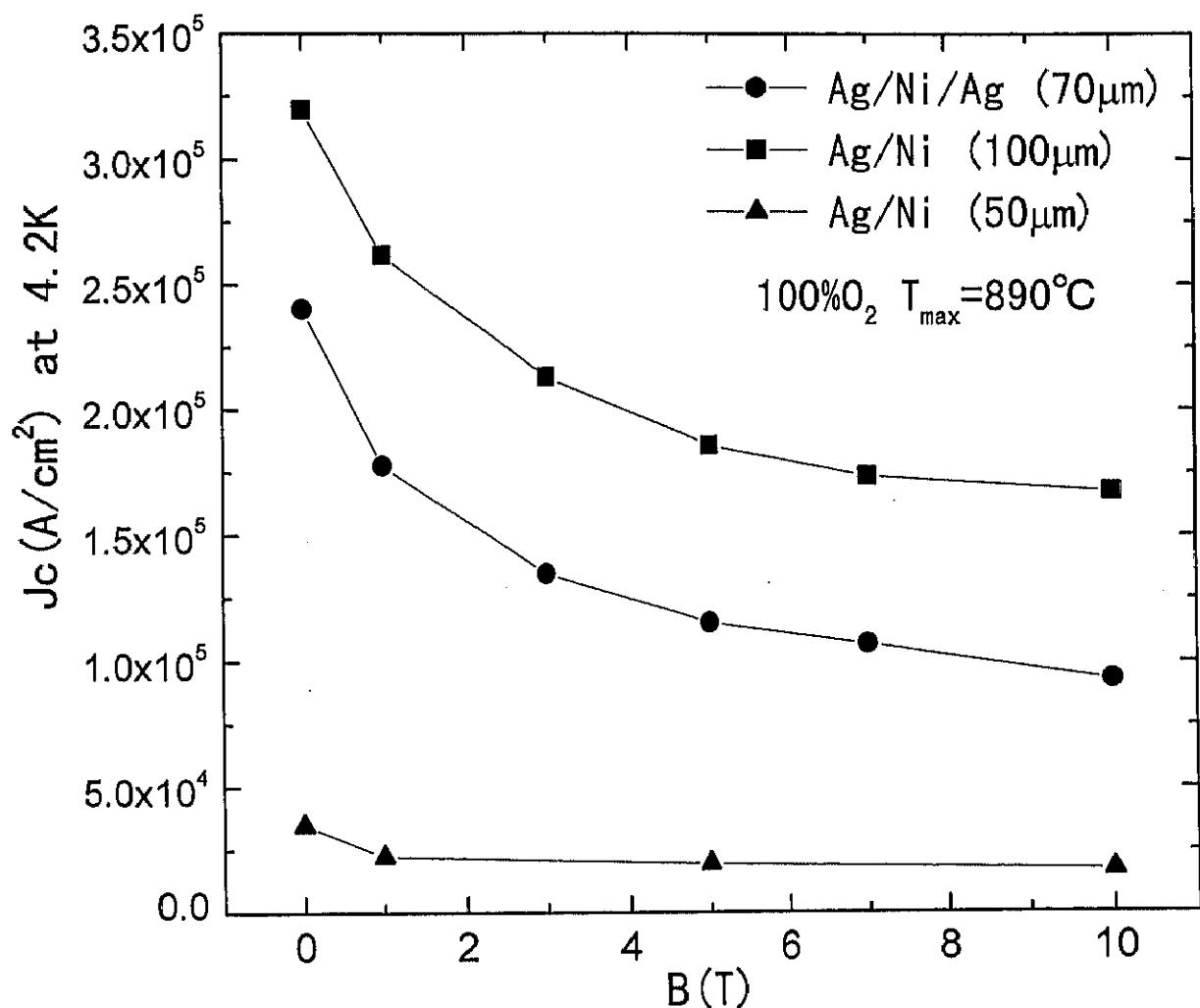


Fig. 9  $J_c$ -B curve of various thickness of Ag/Ni clad tape

図 39 にこれらの問題を解決するために新たに導入した熱処理パターンを示す。これは基板のみを予め酸素雰囲気中で熱処理することによって NiO の生成を飽和させておくという手法である。これにより図 40 に示すような改善された結晶組織の線材が得られた。ここで EDX による線分析の結果を図 41 に示すが、改良された熱処理パターンによって結晶組織は改善されたが、2212 中の銅が Ni 基板側に移動することは抑制されていないことが分かる。したがって結晶組織改善効果は別な要因によると考えられるが、それは 2212 が経験する熱処理中の酸素量に変化を与えていると考えられる。すなわち NiO の生成が飽和していることによって、Bi2212 生成の熱処理中に Ni が吸収する酸素量が減少しないことによると考えられる。

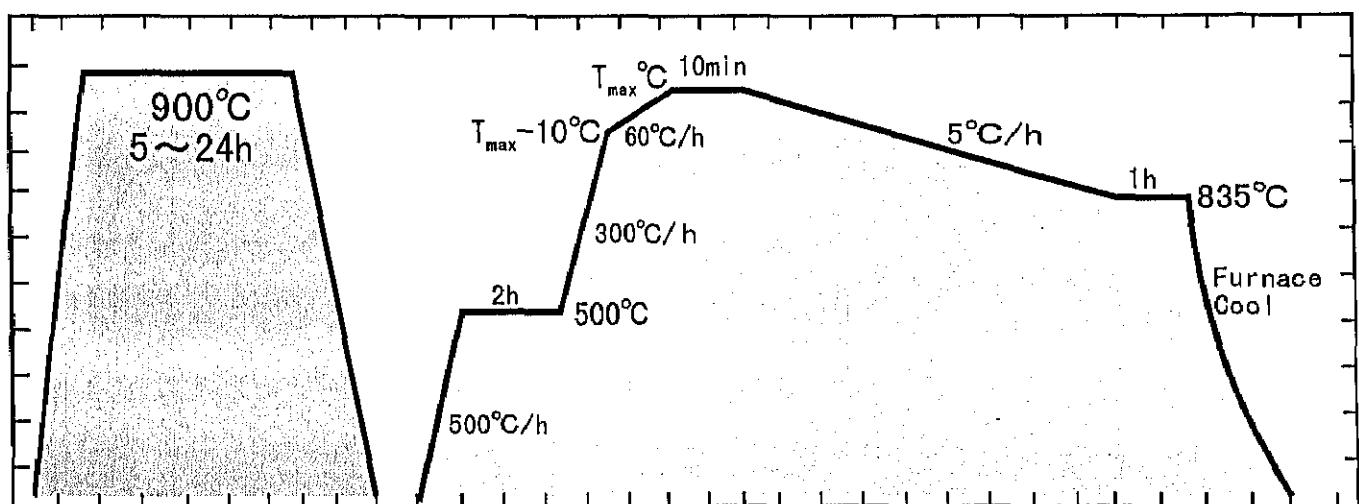
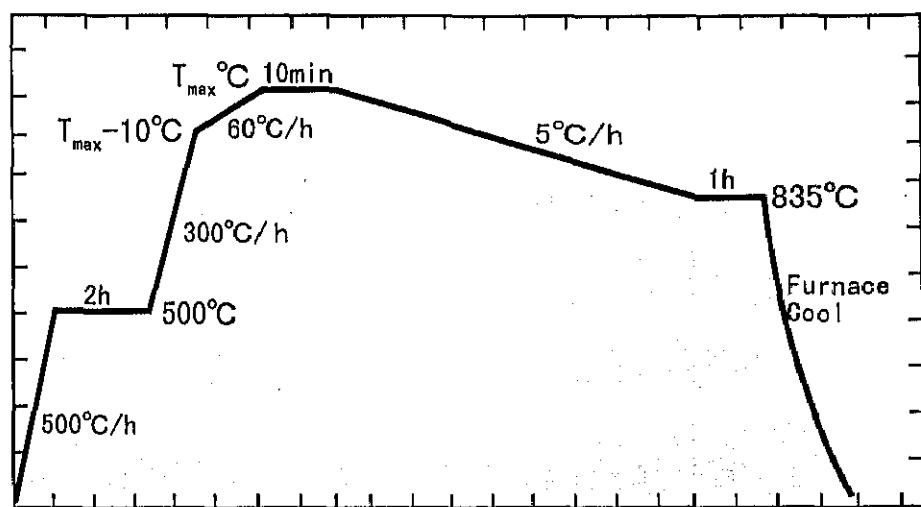


図 39

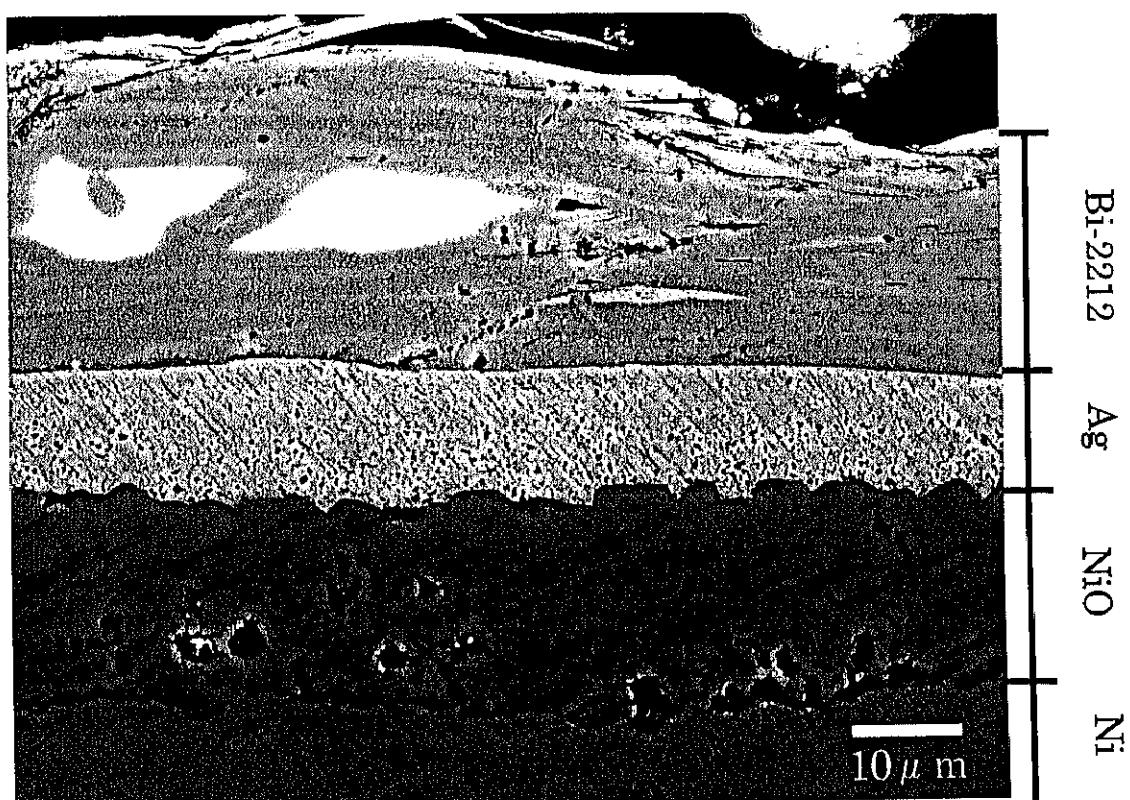


図 40

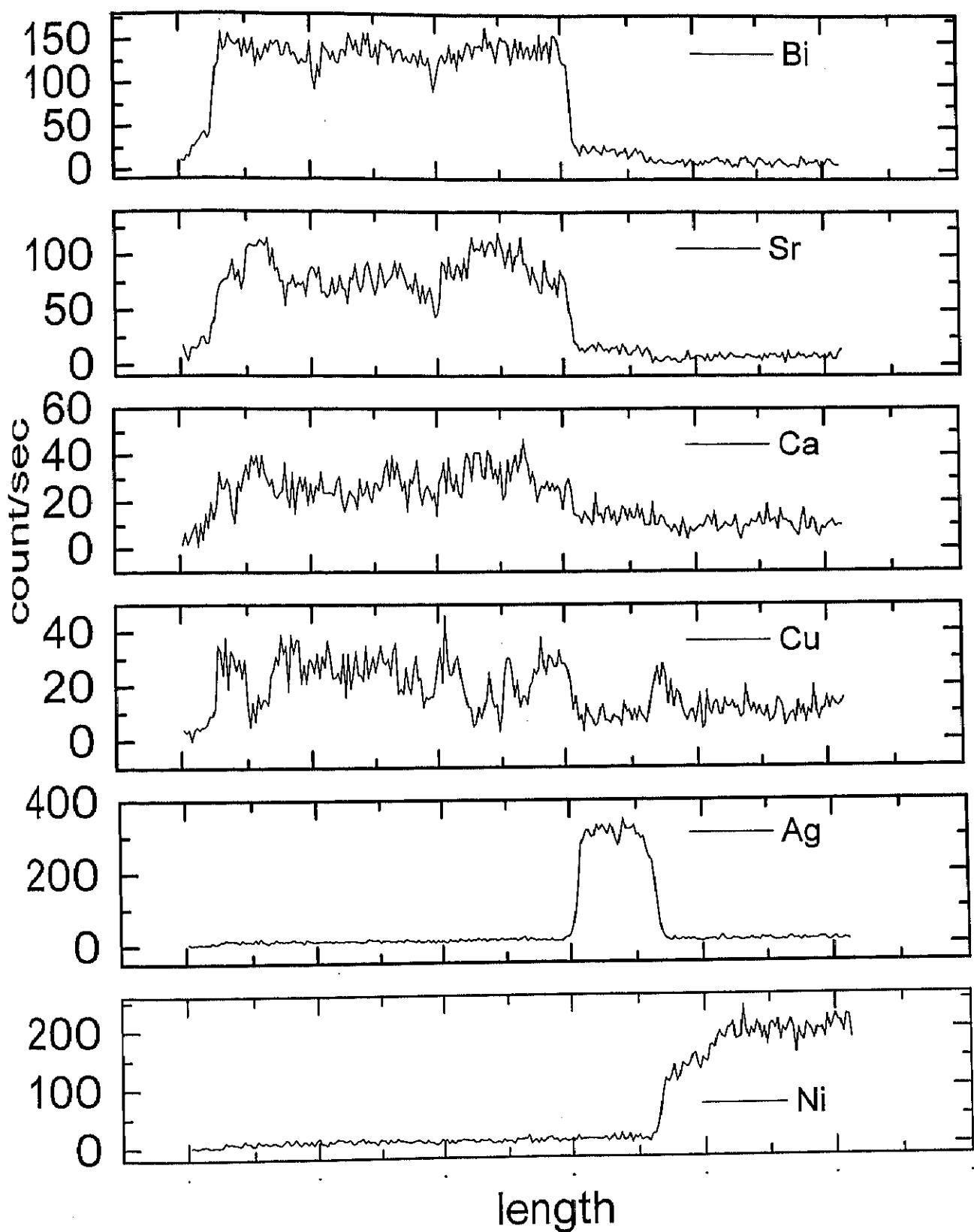


Fig. 5 EDX analysis of Bi<sub>2212</sub>/Ag/Ni tape

### ③ Ag/Ni/Ag (15/40/15 $\mu$ m) 基板を用いた場合

上記のことを調べる過程で Ag/Ni クラッド材を用いた場合も純銀を基材として用いる場合同様、100%O<sub>2</sub> 中で熱処理を行うことが良いと分かったので、クラッド材を用いた場合にどれ位の臨界電流密度が得られるのかを調べた。100%O<sub>2</sub> 中で最高温度を 881 度から 897 度まで変えて熱処理を行い。最適最高到達温度を調べた。その結果、890 度まで温度を上げてから除冷することで 4.2K、10T 中で約 10 万 A/cm<sup>2</sup> の臨界電流密度が得られた (図 38)。ここで基板の Ag の厚みが厚くなるに連れてそれを用いた線材の臨界電流密度が上がつて(5→10  $\mu$ m)その後下がる(10→15  $\mu$ m)。これは Ag の厚みが厚くなると熱処理中の Ni と超伝導体の化学反応が減ると同時に、熱処理中に出来る Ag の膨らみが大きくなるためであり、Ni との化学反応が減ることによって臨界電流密度は向上するが、膨らみが大きくなると超伝導体結晶の配向が乱れるので臨界電流密度が高い有効断面積が減少するので、それらがバランスする Ag が 10  $\mu$ m の時が最も臨界電流密度が高くなる。従って結晶組織は 10  $\mu$ m の場合と同等である。(図 42)

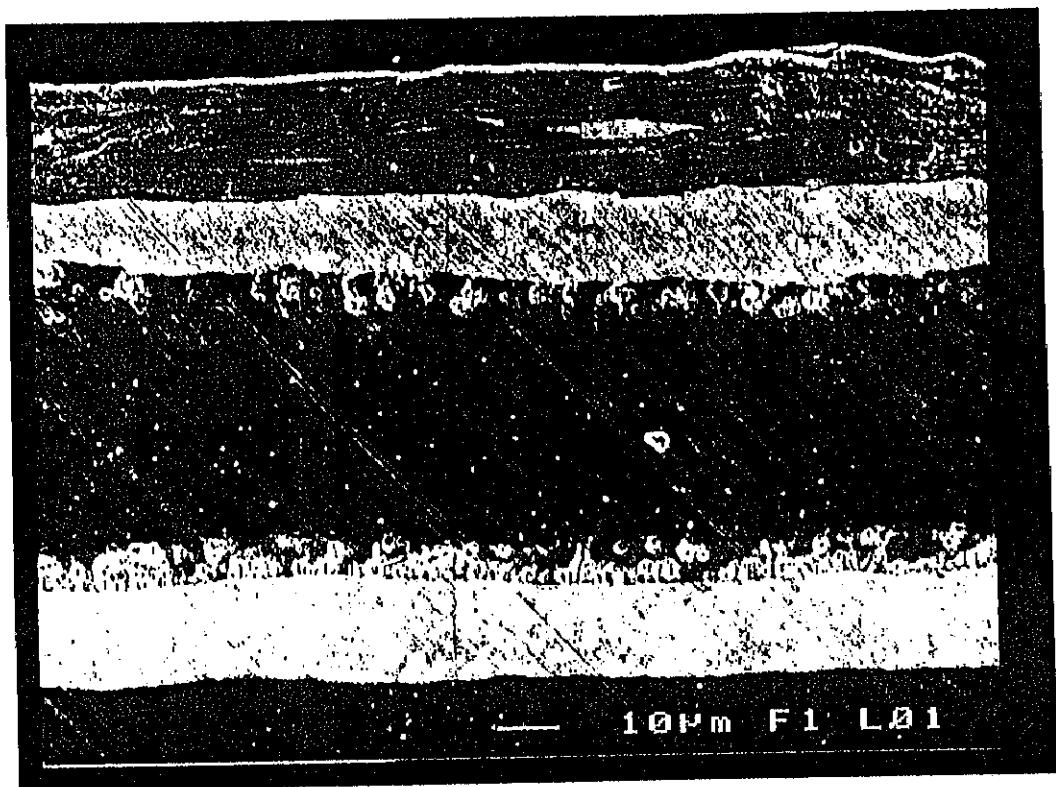


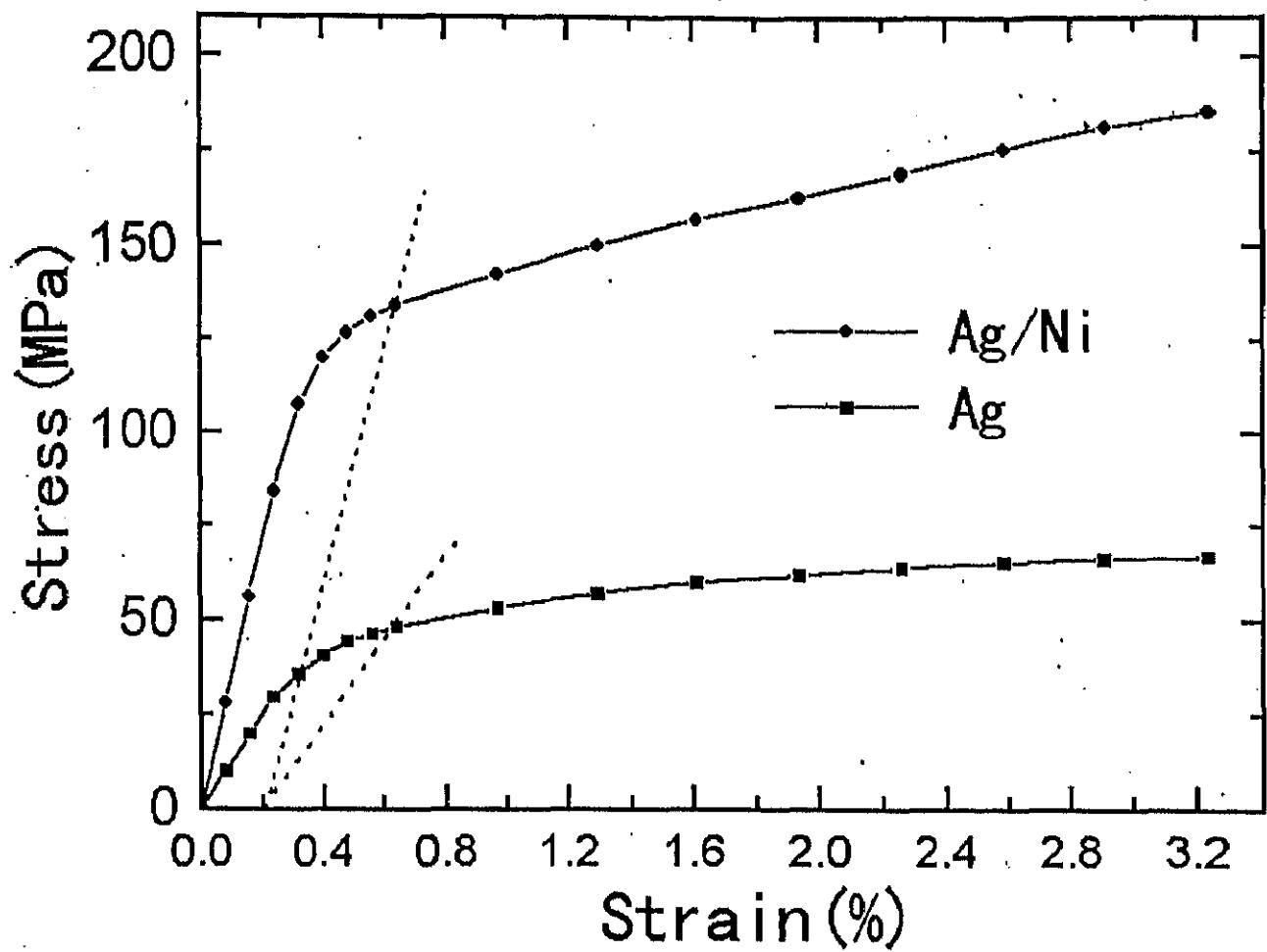
図 42

#### 5-2-4. 機械特性：引っ張り強度、 $I_c$ の曲げ歪み依存性

Ag/Ni テープと Ag テープを基板のみを線材作製の際の部分溶融除冷熱処理と同様の条件の熱処理を行い、その後、引っ張り強度を測定した。その結果、Ag/Ni クラッド基板は純銀基板の約 3 倍の強度(約 132Mpa)を持つことが分かった(図 43)。

Ag/Ni 基板を用いた Bi2212 線材の曲げ歪み依存性を調べたが、純銀基板を用いた 2212 線材とほぼ同等の曲げ歪み率  $\varepsilon = 0.2\%$  で臨界電流密度が低下し始めた(図 44)。ここで  $\varepsilon = t / d$ 、 $t$  : 酸化物超伝導体の厚み + 基板の厚み(約  $120 \mu m$ )、 $d$  : 線材を押しつけた円柱の直径( $4cm \sim 40cm$ )。(図 45) 曲げ歪みを加える際に超伝導線を円柱に押し付けると、基板上にのっている酸化物には引っ張り応力が加わる。したがって引っ張ったのと同様の歪みを加えることが出来る。このような時、銅酸化物超伝導体はセラミックスなので脆いため、主にクラックが結晶内に発生し、それによる臨界電流密度特性の低下が主な特性劣化のメカニズムである。

基板の強度が上がれば基板に支えられる分、弱い基板が同じ力で引っ張られた場合と同じだけ基板が変形するまで超伝導体も変形しないので、同じ値の臨界電流を流せる。従って超伝導線材の曲げ歪み特性が同じならば、線材の引っ張り強度特性の約 3 倍の向上は約 3 倍の応力まで同等の臨界電流密度を維持することを示している。図 46 に図 43 と 44 を元にした  $I_c$  の応力依存性を示す。



0.2% Plastic Elongation

Ag (10  $\mu$ )Ni(90  $\mu$ ) Tape = 132 MPa

Pure Ag Tape = 48 MPa

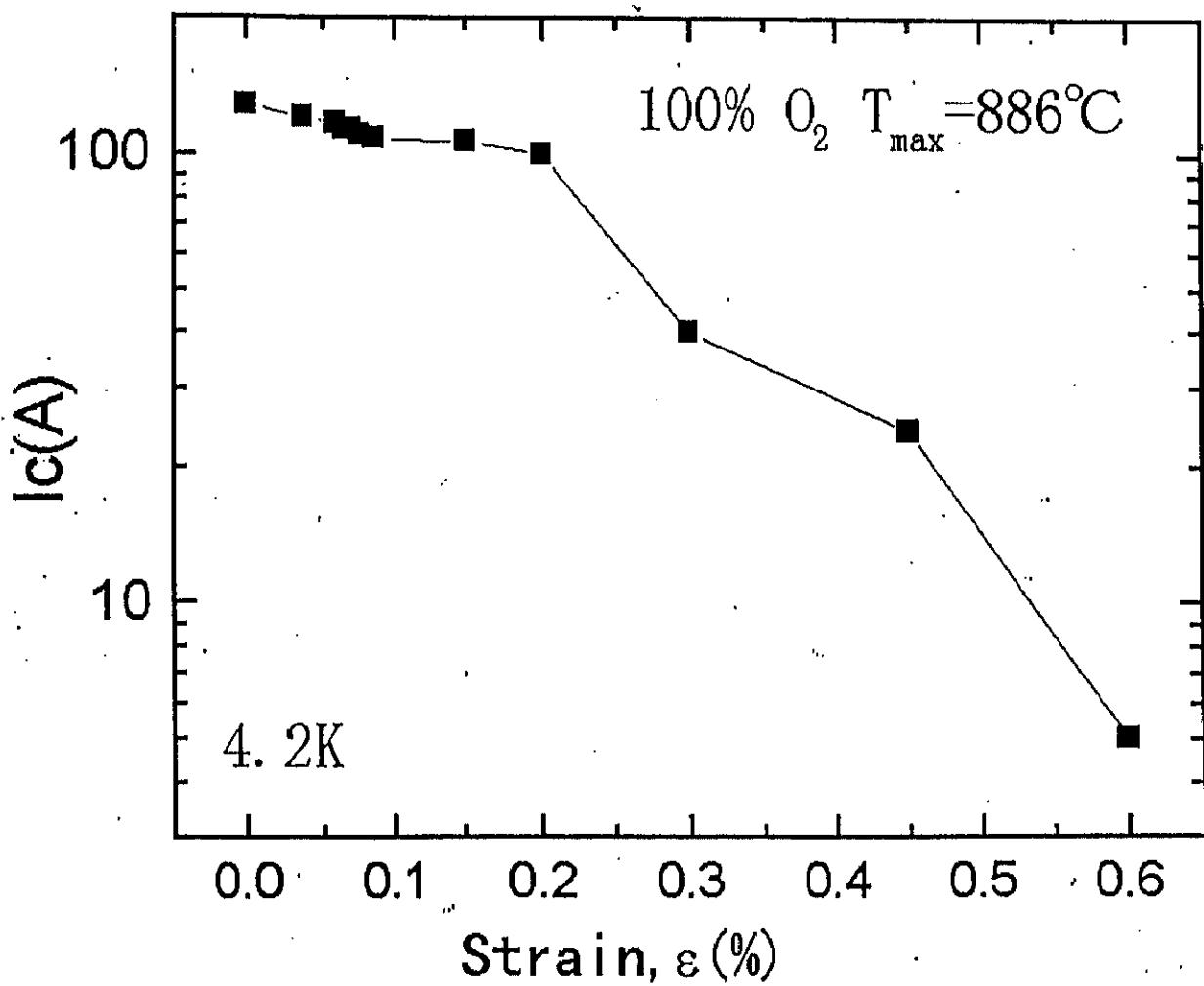
図 43

$\varepsilon_d = 0.2\text{-}0.3\%$



$\sigma_d = 65\text{-}118 \text{ MPa}$

larger stress tolerance



2212/Ag/Ni ( $d=120 \mu\text{m}$ )

$D=\text{bending diameter}$

$$\varepsilon = d/D$$

図 44

$$\varepsilon = \frac{t}{d}$$

曲げひずみ率:  $\varepsilon$   
Bi-2212+基板: t  
円柱の直径: d

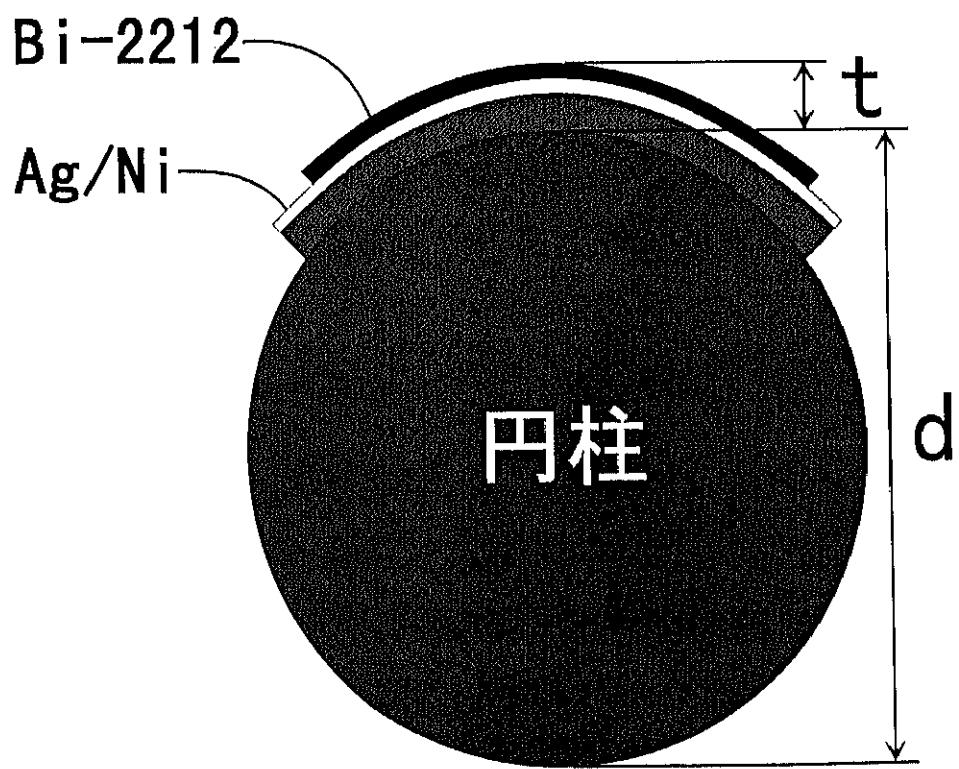


図 45

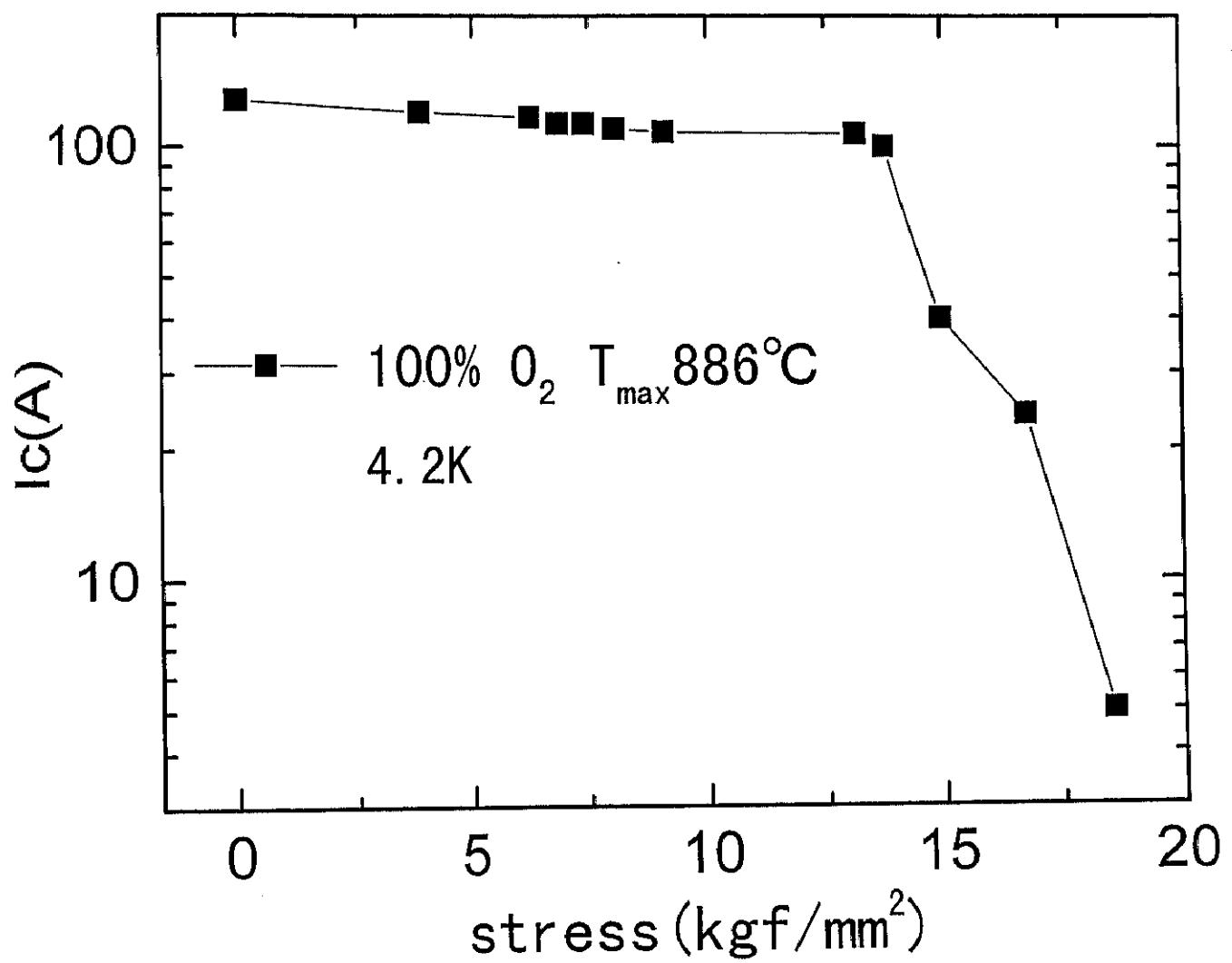


図 46

### 5-2-5. NiO/Ni 基板の試み

通常の銀を基板に用いる場合と比べて融点が約20度ほど高くなり、それに伴い線材の最適最高熱処理温度も高くなるが、一応純銀を用いた場合と似たような組織のテープが得られた。しかし臨界電流を測定しようとしたが電気抵抗が高すぎて定電流電源がオーバーロードになってしまい、測定できなかった。NiO/Ni 基板は気相法で作る YBCO 線材でも酸化物と超伝導体が反応することが問題となっているので、Bi2212 を溶融凝固させる際に、Bi2212 と Ni が反応してしまい電気抵抗が極めて高くなってしまったと考えられる。従って NiO/Ni 基板を用いて線材を作製する場合、基板との反応をもっと抑制するような熱処理方法(部分溶融状態での熱処理時間を短縮するために、除冷速度を上げるなど)を考える必要がある。

## 5-2-6. Ag/Ni クラッド材を用いた場合の問題点と対策

### ①Cu、Ni の拡散

Bi2212 の中の Cu は Ni 側に、Ni は Bi2212 側に拡散する。これにより Bi2212 の組成がずれたり、磁性不純物の影響で超伝導特性が低下する。実際この元素の拡散が顕著な Ag が 5 μm の基板を用いたテープは臨界温度が低く臨界電流密度も低い。

### ②Ni の酸素の吸収

また Ag が 5 μm の基板を用いたテープにおいて酸素を予め飽和させた場合と飽和させない場合で結晶組織に違いが見られた。飽和させないと酸素分圧が低い場合のように配向性が乱れた。しかし同様に Ag が 10 μm の基板を用いたテープにおいても基板を飽和させた場合とさせない場合を比較したが、基板表面の銀が再結晶化して粒界が拡大するためか Ni の拡散が起こってしまい特性がかえって低下してしまう。Ag が 5 μm の基板を用いたテープにおいては特性が向上したのは銀の再結晶化があっても無くとも Ni がある程度拡散していたためであると思われる。しかし Ag が 10 μm の基板を用いたテープにおいては予め酸化熱処理をしなければ Ni が拡散しないので、予備酸化が  $J_c$  が低下させるという結果になった。ここで Ni の拡散を抑えつつ NiO の生成を飽和させて置くことができれば臨界電流密度は更に高くなると考えられる。

### ③Ag と Ni 剥離と Ag の膨らみ

Ni と Ag の結合よりも NiO と Ag の結合が弱いため NiO ができると Ag と NiO/Ni 基板が剥離し易くなり、ここに熱膨張係数の差による歪みが加わると Ag に絨毯のしわができるような膨らみが生じ、Bi2212 層にもこの膨らみによる配向の乱れが生じる。これは Ag が伸びる昇温時におきる。これは低酸素分圧下での昇温、低い昇温速度での昇温などに依ってかなり小さくさせることができるが、これによって①の Cu、Ni の拡散の問題が起こってしまうので、単に酸素分圧と昇温速度を調節するだけでは問題は解決しない。ここでこの対策のために①の問題が起きるのは NiO ができるよりも早く Ni が拡散してしまうからである。

#### ④Ag にできる穴

膨らみは Ag が伸びる昇温時におきるが、逆に縮む降温時には Ag だけが縮んでしまって Ag に穴があく。この対策は③と逆にゆっくり降温すれば良い。

#### ⑤対策

- (i) 銀の厚みを  $10 \mu\text{m}$  にする。 $(10 \mu\text{m}$  以上にも、 $10 \mu\text{m}$  未満にもしない)
- (ii) 予備酸化はしない。 $(\text{銀が厚い場合、Ni に吸われる酸素の量は } 5 \mu\text{m} \text{ 厚の場合よりも少ないと思われる所以、有効酸素分圧が多少低下するのは我慢するか、熱処理中のガスの総圧を高めるなどの工夫をする})$

### 5-3. まとめ

Ag/Ni クラッド基板を用いて Bi-2212 線材を作製した。この基板を用いた線材の主な特徴は

- ① Ag の 20 分の 1 の価格の Ni とのクラッド基板である。
- ② Ag/Ni クラッド基板は Ag 基板よりも強度が約 3 倍強かった。
- ③ 主な超伝導特性（臨界温度、臨界電流密度、臨界電流密度の曲げ歪み率依存性）はほぼ同等の値を示した。

の 3 点である。つまりコストダウンを図りながら、3 倍の強度を持つ Bi2212 線材を作製することが出来た。ここで基板に用いる Ag の厚みによって臨界電流密度は大きく変化するが、基本的に  $10 \mu\text{m}$  以上必要だが厚すぎると強度が落ちるだけでなく臨界電流密度も低下する。これは Ag と Ni の熱膨張係数の差によって Ag の部分に生じる膨らみが原因であり、Ag の膨らみによって Bi2212 の配向が乱れるが、Ag が厚いとこの膨らみが大きくなる傾向がある。したがって Ag が厚すぎると Bi2212 の配向の乱れが大きくなり臨界電流密度が低下する。したがって Ag が  $10 \mu\text{m}$  厚の基板が最も特性が良い。このとき  $4.2\text{K}$ 、 $10\text{T}$  で  $15$  万  $\text{A}/\text{cm}^2$  以上の臨界電流密度を持つ線材を作製できる。