

酸化物系銀被覆超伝導体の線材化とその強磁場コイル応用に関する研究

岡田, 道哉

<https://doi.org/10.11501/3119183>

出版情報 : 九州大学, 1996, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

酸化物系銀被覆超伝導体の線材化とその
強磁場コイル応用に関する研究

岡 田 道 哉

①

酸化物系銀被覆超伝導体の線材化とその強磁場コイル応用に関する研究

岡田 道哉

1996年

目次

第1章 緒論	1
1.1 緒言	1
1.2 従来の研究	7
1.3 研究の目的	9
1.4 使用した記号	11
第2章 酸化物超伝導テープ状線材の開発	12
2.1 緒言	12
2.2 酸化物超伝導線材の製造方法に関する基礎検討	13
2.2.1 シース材	13
2.2.2 超伝導粉末の合成方法	13
2.2.3 加工方法	14
2.2.4 熱処理及び評価方法	15
2.2.5 線引き-圧延加工法	15
2.3 結晶配向性の評価	21
2.3.1 実験方法	21
2.3.2 中性子線回折の原理と特長	22
2.3.3 Agシーステープ状線材における結晶配向性評価	24
2.3.4 実験結果及び考察	25
2.4 プレス加工法の検討	28
2.4.1 実験方法	28
2.4.2 実験結果及び考察	29
2.5 結言	35
第3章 酸化物超伝導テープ状線材の諸特性と高磁場コイル用線材の選定	36
3.1 緒言	36
3.2 臨界電流密度の温度依存性と磁場依存性	37
3.2.1 SIS接合における J_c の温度依存性	37
3.2.2 SNS接合における J_c の温度依存性	41
3.2.3 臨界電流密度の磁場依存性	43
3.3 実験方法	46
3.3.1 試料	46
3.3.2 評価方法	46
3.4 実験結果及び考察	47
3.4.1 臨界電流密度の温度依存性	48
3.4.2 臨界電流密度の磁場依存性	50
3.4.3 結晶粒界接合と2次元電導特性	55
3.5 結言	58

第4章 多芯長尺線材化に関する検討	59
4.1 緒言	59
4.2 銀被覆Bi-2212多芯線材の製造条件	60
4.2.1 Bi-2212超伝導線材開発の現状と高 J_c 化の指針	60
4.2.2 多芯線材作製プロセスの概要と実験方法	62
4.2.3 脱ガス処理と膨れの抑制	64
4.3 拡幅圧延法による高 J_c 化	67
4.3.1 拡幅圧延によるソーセージングの抑制	67
4.3.2 ソーセージングを取り除いた線材の臨界電流	70
4.3.3 低酸素アニールの効果	72
4.3.4 微細組織の観察	74
4.4 結言	77
第5章 コイル化技術に関する検討	78
5.1 緒言	78
5.2 コイル化技術の基礎検討	79
5.2.1 線材の曲げ歪特性と許容応力	79
5.2.2 絶縁材料	83
5.2.3 シングルパンケーキコイルの試作と評価	87
5.2.4 試作結果のまとめ	93
5.3 積層ダブルパンケーキコイル	94
5.3.1 ダブルパンケーキ巻コイル	94
5.3.2 積層コイルの設計と製作	97
5.3.3 バックアップ磁場なしでの通電特性	98
5.3.4 バックアップ磁場中での通電特性	100
5.4 高均一磁場ソレノイドコイル	104
5.4.1 ソレノイドコイルの開発	104
5.4.2 ソレノイドコイルの設計と製作	104
5.4.3 通電特性	107
5.5 永久電流スイッチシステム	111
5.5.1 酸化物超伝導永久電流スイッチ	111
5.5.2 永久電流スイッチの設計と製作	111
5.5.3 通電特性	116
5.6 結言	121
第6章 結論	122
謝辞	124
参考文献	125

第1章 緒論

1.1 緒言

1911年オランダLeiden大学のKamerlingh Onnesは、極低温において水銀の電気抵抗が突然に消失する現象を発見し、超伝導現象(Superconductivity)と名付けた。¹⁾ この現象はその後、他の多くの純金属や合金についても見い出され、その物理的な性質の違いから第1種と第2種の2つの超伝導体に分類された。¹⁻³⁾ これらの物質の超伝導発現機構については、その発見当初から、多くの理論家たちの興味を引いていたが、1957年に Bardeen、Cooper、Schrieffer (BCS)らによって、量子力学を用いた微視的側面からのアプローチにより理論的に解明された。^{3,4)}

工学的な側面から超伝導の応用分野を概観すると、電力機器等のいわゆる強電応用の分野では、超伝導特有の”電気抵抗による損失のない電流輸送特性”を利用した大容量導体、またそれらを用いた強磁場超伝導マグネット等が知られている。^{5,6)} 現在では超伝導マグネットを用いた磁気共鳴断層撮影装置(Magnetic Resonative Imaging: MRI)は医療・分析用機器として一般に普及しており、また、核融合装置や加速器、超伝導電力貯蔵技術(Superconducting Magnetic Energy Storage: SME S)、磁気浮上列車、電磁推進船等、21世紀に実用化が期待されている様々な研究開発分野において、必須の技術として注目されている。^{7,8)} 歴史的には、これらの強電分野での応用開発は、上部臨界磁場 H_{c2} が比較的高いNbTi(約10T)やNb₃Sn(約20T)等の第2種超伝導体の発見とその長尺線材化技術の確立によって初めて実現可能になった。

一方、エレクトロニクス分野においては、超伝導状態の”量子力学的性質”を利用したジョセフソン素子やそれを応用したSQUID磁束計(Superconducting Quantum Interference Devices)等の機能素子が知られている。とくにSQUIDは物質の磁氣的性質を一磁束量子単位という高い感度で計測できる現在唯一の手段である。⁷⁾

さて、以上簡単に超伝導の応用分野について述べたが、発見から80年余りが経過した現在、超伝導技術はその優れた特性にも係わらず、その工学上の応用範囲は依然として必ずしも広くはない。普及を妨げている第一の理由は、取扱いが複雑でかつ資源的にも希少で高価な液体ヘリウムを用いる極低温技術そのものである。しかしながら、先に触れたBCS理論によれば、超伝導体の臨界温度 T_c は(フォノンを媒介とした電子-電子間相互作用によってクーパーペアが形成されるとき)30K程度が限界であると見積もられており、応用に際しては液体ヘリウムを用いた極低温技術を利用せざるを得ないと考えられてきた。また、実際、実用的な金属系超伝導材料のうち最高の T_c を持つNb₃Snの臨界温度が23Kであることを考え合わせても、超伝導技術は特殊な冷却技術を必要とすると一般に考えられたのは当然である。⁷⁾

しかしながら、1986年にIBMチューリッヒ研究所の J.G.Bednorz と K.A.Muller によって La-Ba-Ca-Cu系酸化物超伝導体が発見され状況は一変した。^{9,10)} それまでの金属系超伝導体の最高の臨界温度を越え、かつBCS理論の予測をも越える40 K近い臨界温度 T_c をもつ材料が現われたのである。この発見以降、世界中の物理及び材料研究者がこの新しい超伝導体の基礎及び応用に関する研究に着手したことは言うまでもない。発見から、僅か3年の内に臨界温度 T_c は120 Kを越えるまでに至った。¹¹⁻¹³⁾ これは、冷媒として液体窒素を用いることを可能にするに十分なものであって、超伝導技術を広く理科学分野・工業分野に普及させる可能性のある画期的な新材料が出現したと言える。また、この高温超伝導体のもう一つの特徴として、上部臨界磁場 H_{c2} が金属系超伝導体より遥かに高いことがあげられる。この性質を利用できれば、従来の金属系超伝導線材では不可能であった25 T以上の磁場発生が超伝導によって実現できる可能性がある。⁶⁾

20 Tを越える領域の定常磁場は、これまで、超伝導マグネットと水冷銅マグネットの組み合わせによるハイブリッドマグネットによって得られるのが一般的であった。⁶⁾ しかし、この方法では超伝導マグネットと比較して磁場の均一度や安定度が劣るほか、運転に際して大規模な電力設備と冷却装置を必要とするなどの問題があった。もし、超伝導で20 Tを大きく越える磁場を実現できれば、物性研究等に用いられる強磁場が、比較的手軽に利用可能になるばかりでなく、遺伝子構造の解明などに用いられる高周波NMR装置などの分解能向上に貢献できると期待される。

現在、液体窒素温度以上の臨界温度 T_c を有し、工業的に利用しやすいと考えられている酸化物系高温超伝導体は大別してY系、Bi系及びTl系の3つに分類できる。このほかにも T_c が130 Kを越えるHg系なども知られているが、¹⁴⁾ 単一相の合成が困難なため工業的にはあまり利用されていない。これらは、基本的にはいずれもペロブスカイト型の結晶構造を有し、かつ2次元的な銅酸化物の導電面を含む複合酸化物であるという共通点がある。また、結晶構造及び物理的性質にも類似性がある。しかし、材料プロセスからこれらの超伝導体を分類する場合には、その合成条件、相図、熔融温度、機械加工性及び配向性等は大きく異なり材料ごとの最適プロセスの選定が重要となってくる。材料問題を議論するには、酸化物系固有の問題と、個別の材料問題とを区別して考える必要がある。材料学的観点から、各系の特徴を簡単にまとめると以下のようなものである。

(1) Y系

Y系においては $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c = 90$ K: 以下Y-123相と略す)の結晶構造があるが、酸素欠損が超伝導特性に大きく影響するという特徴がある。Fig.1.1 にその結晶構造を示す。本系は、M.K.Wuらにより1987年初めに発見された。¹¹⁾ 酸素欠陥はCu-Oの一次元の

チェーン上酸素の欠損に依って起こり、同一の結晶構造を有しながら、酸素量の違いによって低い T_c を示すことが知られている。これは、超伝導体のキャリア濃度（この場合はホール濃度）が変化するため、高い T_c を得るには最適なキャリア濃度の調整が必要であることが、酸化物超伝導体共通の性質として知られている。薄膜試料及び熔融バルク体の液体窒素温度における臨界電流密度 J_c は磁場中で $100\text{A}/\text{mm}^2$ 以上と実用上十分な値であるが、¹⁵⁻²⁰⁾ 液体窒素温度で線材として用いるには T_c からの温度マージンがやや小さいという問題がある。²¹⁾

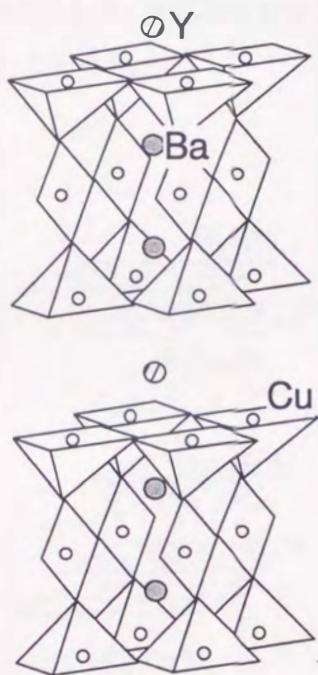


Fig. 1.1 Crystal Structure of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

(2) Bi系

Bi系では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($T_c = 105\text{ K}$: 以下Bi-2223相と略す)相と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ ($T_c = 85\text{ K}$: 以下Bi-2212相と略す)相が知られている。Fig.1.2に結晶構造を示した。Bi系では2212相は比較的合成が容易であるが、2223相は発見当初、単一相の合成は容易ではなかった。その後、単相試料を得るにはBiサイトを一部Pbで置換し、かつ低酸素分圧下で合成すればよいことが明らかになり研究は加速された。²²⁾ 本系は、金属材料技術研究所の前田らにより、1988年に日本で発見されたものであり、¹²⁾ 国内における酸化物系高温超伝導材料研究の主流をなしている。結晶の性質は著しい二次元性を持ち、機械加工で極めて配向し易い特徴があるが、液体窒素温度では結晶のc軸方向に印加される磁場に対して著しく低い不可逆磁場 H^* を示す。^{23,24)}

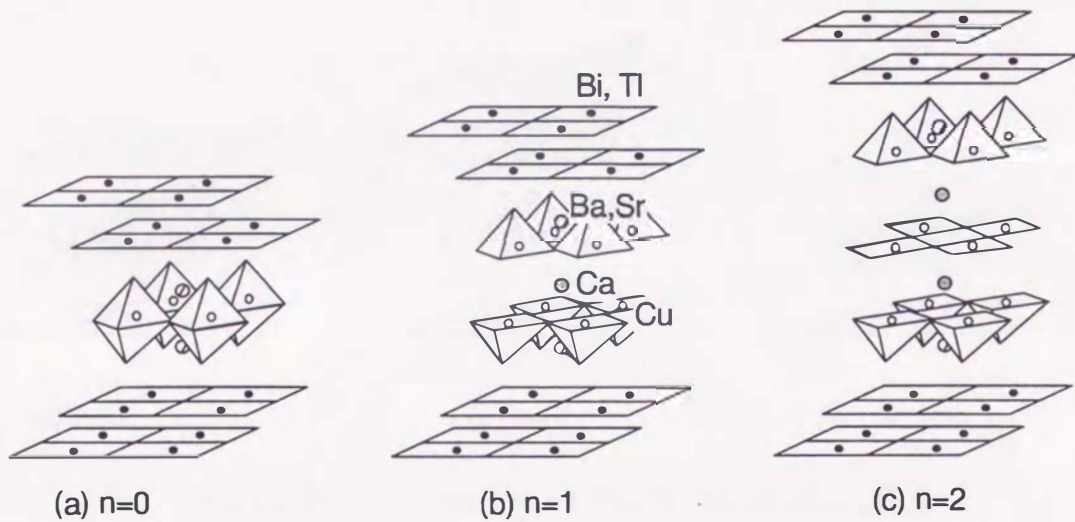


Fig.1.2 Crystal structure of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{2n-1}\text{O}_{2n+4}$ and $\text{Tl}_2(\text{Ba,Sr})_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{2n-1}\text{O}_{2n+4}$.

(3) Tl系

Tl系では、 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ ($T_c = 122\text{ K}$:以下Tl-2223相と略す) $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_x$ ($T_c = 100\text{ K}$:以下Tl-2212相と略す)、及び $(Tl,Pb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ ($T_c = 122\text{ K}$:以下Tl-1223相と略す)と $(Tl,Pb)_1Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ ($T_c = 100\text{ K}$:Tl-1212相と略す)相がBi系の発見に前後して、相次いで見いだされた。¹³⁾ これらの結晶構造をFig.1.2及び3に示す。Tl系は、Bi系に類似の結晶構造でありながら、その性質は大きく異なる。Tl-O層が2層と1層の2種類が存在すること、強い毒性があること、Tl酸化物の蒸気圧が高いがその合成は極めて容易であること等である。²⁵⁾

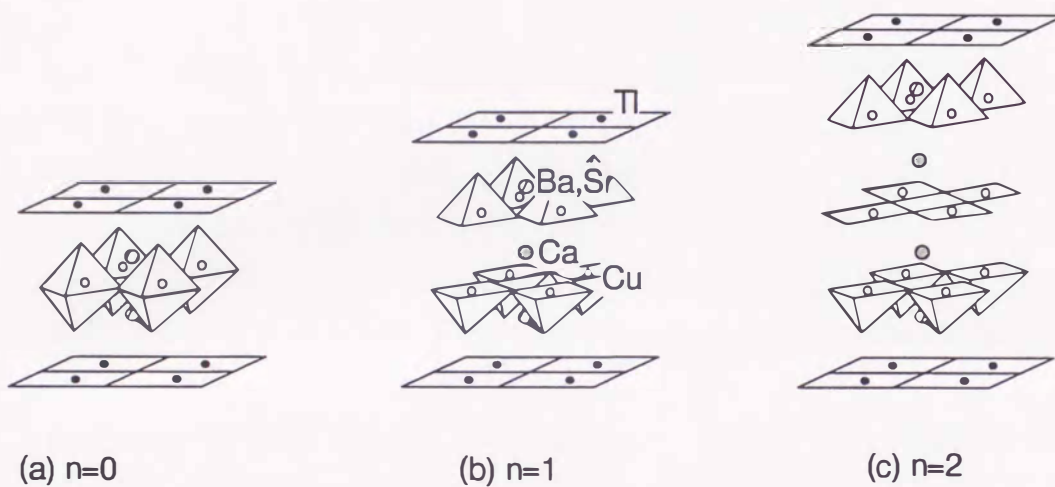


Fig.1.3 Crystal structure of $(Tl,Pb)_1(Ba,Sr)_2Ca_nCu_{2n-1}O_{2n+3}$.

以上述べた組成はいずれも代表的組成の組み合わせであって、 T_c の値をあまり変化させずに、たとえばYサイトを他の希土類元素で置換したり、BiやTlサイトをPbで置換したりする操作が可能で、種々の化学組成のバリエーションが存在する。実際、これらの組み合わせを変化させることによりその融点や再結晶化温度を操作することが可能で、また、特性向上のため意図的に異相や欠陥構造を導入する等の組織制御も不可能ではない。

酸化物系高温超伝導体の超伝導発現機構については、理論家の間でも未だ議論が続いており、その一方で、応用に関する研究も理論の確立を待たずに同時平行的に進められている。本研究は、強電分野への応用を念頭においた超伝導線の開発とその大容量導体、またそれらを用いた強磁場超伝導マグネット等への適応を目的としたものである。

1. 2 従来の研究

これまで報告された酸化物超伝導体の加工プロセスには、バルク材を処理する手法として粉末を金属シースに挿入して加工する方法 (Powder-in-Tube法: 以下PIT法と略す)、溶融凝固法、溶射法、ドクターブレード法等が、また薄膜プロセスを利用したスパッタ法、CVD法、スプレーパイロリシス法等がある。²⁶⁾ なかでも、PIT及び溶融凝固法は現時点で工業的に最も有望なバルク材料の作製法と思われる。後者は、Jinらにより提案され、¹⁵⁾ その後、MurakamiらによってQMG (Quench and Melt Growth)法として発展したものであり、^{18,19)} 液体窒素中において $100\text{A}/\text{mm}^2$ を越える高い臨界電流密度 J_c が報告されている。この材料の応用としてはバルクマグネットが提案されているが、本研究の目的とする長尺の線状試料の作製は困難という欠点がある。一方、PIT法は本研究で用いた方法であって、酸化物超伝導体を金属シースに充填後、線引き・スウェージ等の機械加工により線材加工を行う手法であって、従来の金属系超伝導線の作製技術の延長上にあり、工業的な観点から、長尺の線材作製に最も適した手法と思われる。しかしながら、従来の金属材料では経験しなかった新たな材料問題も発生している。たとえば、セラミックスであるため塑性加工が困難であること、また、結晶粒子間の電氣的接合性を機械加工のみで確保することが容易ではないこと、そのため、粉末の状態加工を行った後、適切な温度・雰囲気 (通常は 1173K 、酸素又は大気中) で焼結反応を行わせる必要があることなどである。

強磁場で利用可能な線材に要求される性質としては、長尺線材の形状で、超伝導部分の断面積あたり $1000\text{A}/\text{mm}^2$ 程度以上、絶縁や補強材料を含めたコイル全断面積で $100\text{A}/\text{mm}^2$ 以上とする必要がある。そのほかに、上部臨界磁場 H_{c2} が十分に高く、強磁場発生コイルとしての応用が可能なこと、超伝導状態を安定化し得る断面構成であること、コイル化が可能なこと、極細多芯線構造を取り得ること等である。線材化技術の開発にあたっては、これ等の条件を十分に満足できる手法を選択する必要がある。

酸化物超伝導体の線材化は、その発見直後から精力的に試みられてきた。最初の報告は、Yamadaらによるもので、 $\text{Y}-123$ 酸化物の粉末を銅パイプに充填し、これを線引き加工したのち、シース材である銅を酸で除去し、酸素中で熱処理して線状の焼結体を得るという方法である。²¹⁾ この方法で、液体窒素温度 (77K) 外部磁場なしの条件で $7\text{A}/\text{mm}^2$ の J_c が報告されたが、 J_c が低いレベルであること、及びシース材を除去する必要があるという点で問題があった。特に、シース材である銅は、除去しないと、熱処理中 ($1173\sim 1223\text{K}$ 、酸素雰囲気) に完全に酸化され、シース材料として機能しなくなる。耐酸化性のステンレス鋼や Hastelloy 等の超合金をシース材として用いることは、シース材が単に機械的支持体である場合には可能である。しかし、大電流導体としての応用においては、シース材は機械的補強材としての役割だけでは

なく、超伝導体への電流導入とその超伝導電流を導体内で均一に分散させるのを助ける役目があり、更に、冷却安定性の観点からも高い熱伝導性が要求される。従って、一般には、超伝導線に用いられるシース材には高い熱伝導性と低い電気抵抗を兼ね備えた材料が選定される。しかし、上述したような耐熱合金等を用いたときは、熱処理途中で金属内表面に電気絶縁性の酸化皮膜が形成され、これが超伝導体とシース材の間の電流の伝搬を妨げるため、導体応用として問題が生じる。また、合金の電気抵抗は一般に純金属と比較して高く、熱伝導性が低いことも問題である。この様なシース材の問題は、Jinらによって貴金属シース材、特に銀の利用によって解決できることが最初に示された。²⁷⁾ 銀は、酸素中における融点が約1200Kであって、融点直下の酸素雰囲気中においても酸化されることはなく、機械加工性にも富んでいる。さらに、高温でも超伝導相と反応せず、酸素透過性があり、超伝導体の合成に必要な酸素を金属シースを介して供給することができる。更に、銀自身が熱伝導性にすぐれた低抵抗の導体であるため、シース材に必要とされる諸性質は機械強度の点を除き概ね克服できる。しかし、強磁場での応用を検討する場合には、純銀を単体でシースとして用いることは不可能と予想される。この点は、銀を基材として他の材料との複合化や合金化により解決する手法が妥当と思われる。本研究においては、酸化物超伝導線の高電流密度化とコイル化に関する基本的な技術の確立を研究課題とした。本研究の範囲内ではコイル規模も小さく、電磁力の影響はあまり問題とならないと考えられる。そこで、以下では、材料特性に研究の重心をおくこととし、シース材料としては銀を用いることとした。

さて、PIT法で作製された線材においては、筆者らの研究により、線引き加工法と圧延加工法を組み合わせることにより作製された薄いテープ形状の線材において、実用に近い水準の J_c 値を得ることができていることが見い出され、²⁸⁾ この方法は現在、酸化物超伝導線の線材化の主流技術となっている。同方法により77K、零磁場中の J_c 値が、Y系超伝導体では $33\text{A}/\text{mm}^2$ 、²⁸⁾ T1系では $159\text{A}/\text{mm}^2$ 、²⁹⁾ Bi系では $690\text{A}/\text{mm}^2$ ³⁰⁾の値が報告されている。その一方で、液体窒素温度においては、0.1T以下の弱い磁場の印加によって、 J_c 値は零磁場中の値に対し1/20~1/100と著しく低下することが知られている。弱磁場領域での J_c の低下は、多結晶試料特有の現象であって、単結晶やエピタキシャル成長した薄膜では観察されていない。EkinはY-123焼結体試料におけるこの現象は、結晶粒界における結晶粒子間の超伝導弱接合に起因すると結論している。³¹⁾ また、Dimosらは、種々の結晶方位で接合したバイクリスタル薄膜を作製し、その弱接合特性から配向していない結晶粒界そのものが弱接合となることを結論している。³²⁻³⁴⁾ このように、結晶粒界における弱接合は酸化物超伝導線の実用化に重大な障害となっており、その解決策を具体的に検討する必要がある。その一方で、T1系やBi系の多結晶体では、弱接合はY系ほどは顕著ではなく、Dimosらの結論がY系以外の他の系の超伝導体に適応可能かどうかは不明である。結晶粒界の弱接合を克服するには緻密化、異相の排除及び配向化等が有効な手段と考えら

れる。しかしながら、これらの点について線材化プロセスと微細組織の観点から十分に検討した報告はこれまでほとんどない。また、磁場中での J_c は、弱接合のほかに、第二の問題として、結晶の c 軸方向の磁場に関する不可逆磁場 H^* が低いという問題がある。³⁵⁻³⁷⁾ この問題は、殆どの酸化物高温超伝導材料において観察されている。このメカニズムについては、Kes、³⁸⁾ Clem ³⁹⁾ によって提案された2次元Vortexモデル、⁴⁰⁾ またThinkham等によるPhase Slip Modelなどが提案されている。⁴¹⁾ 酸化物超伝導体においては、従来の金属系超伝導体において観察された磁束量子、即ちボルテックス（渦糸）は、擬2次元的なパンケーキ状になってしまうため、熱揺動によって容易に H^* が低下すると考えられている。⁴²⁾ いずれにしろ、 H^* の問題は、プロセス要素や材料学的因子より、むしろ材料自身の結晶構造や固有の物理的性質に強く関係していると思われる。そこで本論文ではこの問題についての深い議論は避け、工学的視点から J_c を高める手法について検討する。具体的には、線材化に適した最良の酸化物材料及び組成の選定、及び線材の熱処理条件との関連に議論をとどめる。

1. 3 本研究の目的

本研究では、酸化物超伝導体を強磁場用導体として利用可能にすることを目的とする。そのためには、酸化物超伝導体の長尺線材化技術の確立と高電流密度化が必要である。線引き一圧延加工法は、これまで報告されている線材化方法の中でも最も有望な線材化法と考えられるが、プロセス過程での微細組織変化や組織に及ぼす機械加工の影響などは十分に検討されていない。また、これらと超伝導特性、弱接合特性に及ぼす影響についても系統的に検討されていない。更に、低い H^* の問題を克服し、かつ弱接合を低減可能な材料及びプロセス選定も十分になされていない。しかるに、酸化物超伝導体を強磁場マグネット用の線材として工業的に利用する場合の基本的要件は、十分に体系化されていない現状にあるといえる。そこで、本研究では、酸化物超伝導体を強磁場マグネット用導体として利用することを目的に、超伝導材料の選定、線材化プロセス、並びにコイル製造プロセス技術について検討を行い、強磁場マグネット用の線材として工業的に利用する場合の基本的要件と課題について明らかにすることを目的とした。

以下、本論文の構成をまとめると次のようである。

論文は6章からなり、第1章は緒論で、本研究の位置づけとして高温超伝導体とその性質について概説し、本研究の目的及び本論文の構成について述べている。

第2章では粉末法を用いた長尺線材の加工方法及び各種熱処理による結晶組織の変化、結晶の配向性化処理方法に関する工学的問題点について検討した結果についてY-123及びT1-2223系材料を例に述べる。

第3章では、種々の線材の弱接合性について、数学的モデルに基づいて検討し、臨界電流密度 J_c を支配する材料学的諸因子について検討し、強磁場用線材に適する材料を選定する。

第4章では、Bi-2212系を例に取り、長尺線材化に必須な多芯線材化について検討した結果について述べ、とくに高磁場中での臨界電流密度特性について議論する。

第5章では、第4章で開発した多芯線材を用いた超伝導マグネットの試作を行った結果について述べる。

第6章は本研究の結論である。

1. 4 使用した記号及び略号

本研究で使用した物理量に関する主な記号は以下の通りである。

B : 磁束密度 [T]

$\mu_0 H$: 磁場の強さ [T]

(SI単位系では磁場の強さ H の単位として[A/m]が用いられる。しかし、超電導材料の研究では、一般に磁場を[T]で表記することが多い。^{1,8)}本論文中でも磁場を[T]で表すが、SI単位との整合性を保つため $\mu_0 H$ と表記する。)

$\mu_0 H_{c2}$: 上部臨界磁場 [T]

$\mu_0 H^*$: 不可逆磁場 [T]

I : 電流 [A]

I_c : 臨界電流 [A]

J_c : 臨界電流密度 [A/mm²]

T : 温度 [K]

T_c : 臨界温度 [K]

μ_0 : 真空中の透磁率 [H/m]

略号については以下の通りである。

Y-123 : $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_x$

Tl-2223 : $Tl_2 Ba_2 Ca_2 Cu_3 O_x$

Tl-1223 : $Tl_1 Sr_2 Ca_2 Cu_3 O_x$

Tl-2223 : $Tl_2 Ba_2 Ca_1 Cu_2 O_x$

Tl-1223 : $Tl_1 Sr_2 Ca_1 Cu_2 O_x$

Bi-2223 : $Bi_2 Sr_2 Ca_2 Cu_3 O_x$

Bi-2212 : $Bi_2 Sr_2 Ca_1 Cu_2 O_x$

PIT : Powder in tube

PCS : Persistent current switch

SEM : Scanning Electron Microscope

TEM : Transmission Electron Microscope

EDX : Energy Dispersion X-ray Spectroscopy

第2章 酸化物超伝導テープ状線材の開発

2.1 緒言

強磁場マグネットに適用される超伝導線は、使用される環境下（磁場・温度）で 1000 A/mm^2 程度の臨界電流密度 J_c が必要とされる。多くの酸化物超伝導体は、単結晶や高品質の薄膜ではこの値を容易に超えることができるが、バルクの多結晶体や線材においてこの値を超えた例は、現在でもあまりない。この原因は、結晶内部の超伝導性が維持されていても、結晶粒界が弱い超伝導接合（粒界弱接合）を形成し、僅かの外部磁場によって結晶粒界部分の超伝導が破壊されることが主因であると考えられる。³¹⁾ また、液体窒素温度等の T_c に近い領域においては超伝導状態で量子化された磁束（フロックス）の運動が活発で、ピン止め点が有効に作用しにくく、このため生ずるフラックスクリープによって高い臨界電流密度が得られにくいことが懸念される。³⁷⁾ したがって、高磁場用線材の実用化のためには、粒界での弱結合とフラックスクリープの両者を同時に克服する必要があると考えられる。

先に述べたように、線引き加工と圧延加工の組み合わせで製作されるテープ状線材は、銀被覆酸化物超伝導線材の最も一般的な製造方法として広く用いられるようになった。このようにして作られた酸化物超伝導線材は、液体窒素温度付近では電流リードや送電ケーブルなどの比較的低磁場環境下での応用で、また、液体ヘリウム温度では2.5 T以上の高磁場発生用の線材として注目されつつある。⁴³⁾ しかしながら、液体窒素温度での臨界電流密度 J_c は、外部磁場の無い条件で 100 A/mm^2 オーダーと実用に近い水準にあるものの、磁場中では1/100以下に低下するという問題が依然として解決されていない。粒界での弱結合を改善し、かつ線材の高 J_c 化を図るには、酸化物セラミックス結晶粒の粒子間の接合状態を改善する必要があり、それには配向化と緻密化を同時に達成することが最も有効と考えられる。⁴³⁾

本章では、PIT法による銀被覆酸化物超伝導テープ状線材の基本的な製造条件について検討し、 J_c 、加工プロセス、線材の密度及び配向性の関係について検討することとした。

2. 2 酸化物超伝導線材の製造方法に関する基礎検討

2. 2. 1 シース材

酸化物超伝導体のシース材として要求される性質には次のようなものがある。

- (A) 酸化物超伝導体の熱処理過程において、酸化物超伝導体を劣化させない
- (B) シース材と酸化物超伝導体の界面抵抗が十分に低い
- (C) 電気電導性に優れること
- (D) 熱伝導性に優れること
- (E) 加工性に富むこと
- (F) 酸素の透過性があること
- (G) 機械的強度が実用上十分に高いこと

などである。これらすべてを満足する材料は現在までに見いだされてないが、(A) から (F) までを満足できる材料として銀もしくは銀合金が使われる。銀は貴金属であり、コスト増が懸念されるが、その価格水準は超伝導の分野で広く応用に供されているニオブの約2倍程度であって、実用に際して障害となる水準ではないと考えられる。現在は銀をベースに酸化物分散強化法や合金化法によって強度の向上を試みる努力も続けられている。⁴³⁾本研究では、シース材として特に明記した場合を除いて銀を使用した。

2. 2. 2 超伝導粉末の合成方法

(A) Y系

Y系粉末の合成は以下の手順によった。まず、純度99.9%以上の Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO の粉末を $Y : Ba : Cu$ の比が1:2:3となるように秤量した。この粉末をらいかい機で1.8ks混合後、アルミナ坩堝を用い1173Kで72ks大気中で仮焼し、炉冷した。この粉末をらいかい機で1.8ks粉碎した後、1173Kで7.2ks大気中で仮焼し、炉冷する操作を繰り返した。このあと、粉末を直径30mm厚さ2mmのペレット状に成型後1223Kで72ks、酸素気流中で焼成したのち、電気炉から取り出して室温まで急冷した。このペレットをらいかい機で1.8ks粉碎し実験に供した。

(B) Tl系

Tl系粉末の合成は以下の手順によった。まず、純度99.9%以上の Tl_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 CuO の粉末を $Tl : Ba : Sr : Ca : Cu$ の比が2:1.6:0.4:2:3となるように秤量した。この粉末をらいかい機で1.8ks間混合後、アルミナ坩堝を用い1073Kで72ks大気中で仮焼し、炉冷した。この粉末をらいかい機で1.8ks粉碎した後、1073Kで72ks大気中で仮焼し、炉冷する操作を繰り返

返した。このあと、粉末を直径30mm厚さ2mmのペレット状に成型後1133Kで36ks、大気中で焼成したのち炉冷した。このペレットをらいかい機で1.8ks粉砕し実験に供した。

2. 2. 3 加工方法

前節で述べた方法で得た粉末を外径6mm肉厚0.5mm、長さ400~800mmの銀パイプに充填密度 $2.7\text{Mg}/\text{m}^3$ で充填後、ドローベンチで外径2.8mmまで線引き加工を行い、その後、圧延加工して厚さ0.1~0.5mm、幅5mmのテープ状とした。Fig. 2.1に線材化プロセスの概略を図示した。なお、線引き及び圧延加工に際しては、加工途中でのシース材の耳割れや断線を防止するために、断面減少率で約25%毎に、673Kで3.6ksの焼鈍を施した。

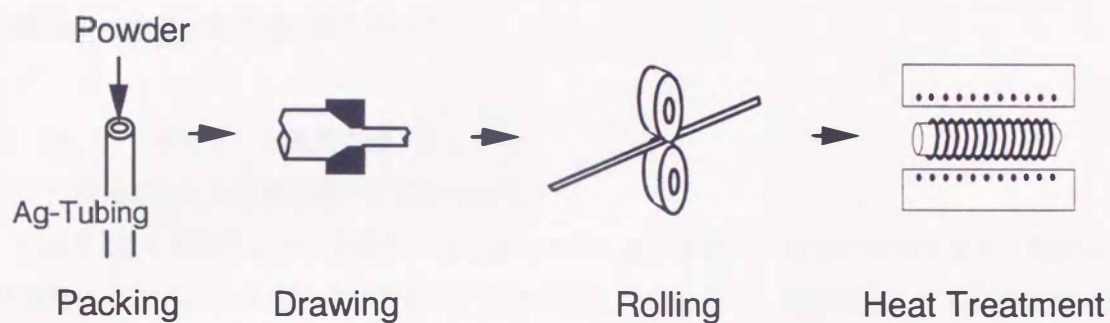


Fig. 2.1 A schematic drawing for fabrication process of a HTS tape shaped wire.

2. 2. 4 熱処理及び評価方法

以上の方法で得た線材を長さ40mmに切断後、Y系試料の場合には1183Kで72ksの熱処理を酸素気流中で施し、炉冷して実験に供した。また、T1系試料においては、1073~1173Kで7.2~72ksの熱処理を酸素気流中で施し、炉冷して実験に供した。

線材の臨界電流密度 J_c の測定は直流4端子法を用い、この際、電流及び電圧端子間距離は10mmとし、電圧端子間に1 μ V発生した時の電流値を J_c と定義した。また、結晶組織は、熱処理後の試料の一部分をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、機械研磨して観察を行った。試料の微細組織の評価は、断面組織の偏光顕微鏡観察ならびに走査型顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: 以下 SEMと略す)、および付属のエネルギー分散型X線分析計 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: 以下 EDXと略す)、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: 以下 TEMと略す) にておこなった。また、臨界温度 (以下 T_c と略す) の測定には直流4端子抵抗法を用いた。

2. 2. 5 線引き-圧延加工法

(1) 機械加工による酸化物コア密度の変化

Fig.2.2にY系線材における線引き加工後の線径と超伝導体コア密度の関係を示す。密度は水中置換によるアルキメデス法で求めた。図から明らかなように、減面加工とともに酸化物超伝導体コアの密度は増加してゆくが、限界があり、理論密度 ρ_0 ($\rho_0 \approx 6.3 \text{ Mg/m}^3$) に対する比で約0.7程度で飽和した。これは、塑性変形が容易な銀が引張り変形によって伸び、一方、酸化物超伝導体はセラミックスであるため変形せず、線引き加工法で減面加工率を高めても緻密化が進行しない領域が存在するためと推察される。密度は加工後に熱処理を施すことによっても若干向上するが、最高でも理論密度比で約0.85である。このため、線引き加工材の臨界電流密度 J_c はプレス成形したバルク材と同等程度の数A/mm²程度の値しか得られない。臨界電流密度 J_c の向上には超伝導部の更なる緻密化が必要であり、後に示すようなプレスや圧延加工などの線引き加工よりも圧縮変形要素の大きな他の加工法の併用が必須であると思われる。

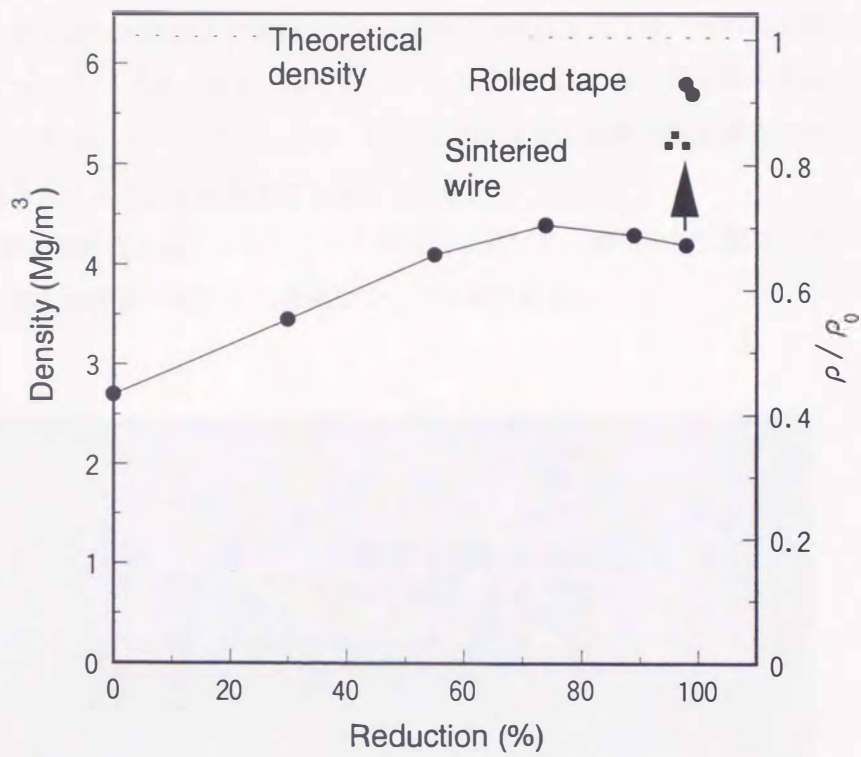


Fig. 2.2 Relationship between reduction ratio and density for silver sheathed Y-123 PIT wire.

(2) 圧延テープの臨界電流密度と微細組織

次に、線引き加工後の圧延加工を検討した。Fig.2.3に圧延加工後の線材の外観を示す。図に示すように、薄いテープ状に加工することで、セラミックスである超伝導体を容易にコイル形状に曲げたりできることが分かる。また、加工自体も従来の金属系超伝導体で用いられてきた加工技術の延長上にあり、長尺導体化も容易である。

Fig.2.4に線材の横断面組織の一例を示す。断面内において、酸化物超伝導体は均一に加工されており、銀と酸化物界面の乱れは比較的少ないことが分かる。

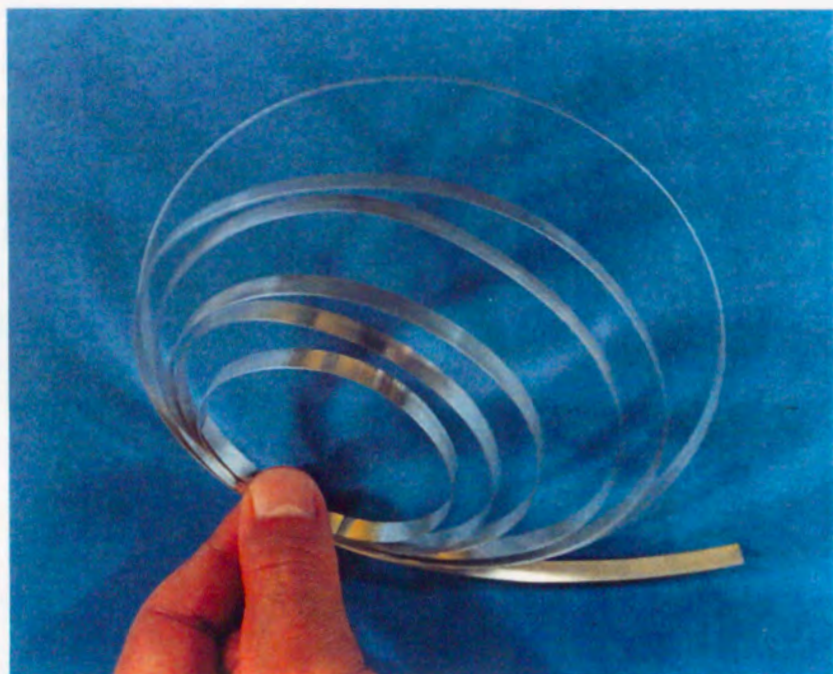


Fig.2.3 A photograph of a silver sheathed tape shaped wire.



Fig.2.4 A cross sectional view of a Y-123/Ag tape shaped wire.

Fig.2.5に臨界電流密度とテープ厚みの関係を示す。図から明らかなようにテープ厚みが0.2mm以下において顕著な J_c の向上効果が認められ、その効果はY系とTl系ではほぼ同等であることが分かる。両者の間には J_c の絶対値に約3倍の開きがあるが、これは主に T_c の違いによるものと思われる。いずれの試料においても、0.2mm以上の厚みでは線引き加工で得られる J_c の1~2倍程度であるのに対し、0.1mm近傍ではおおむね約一桁高い J_c が実現し、減面加工による J_c 向上効果が顕著に認められることが分かる。テープ厚さ0.1mmの場合の超伝導体の密度を調べた結果、理論密度比で0.92であり、線引き加工材に比べて明らかな密度の向上が認められた。(Fig.2.2参照)

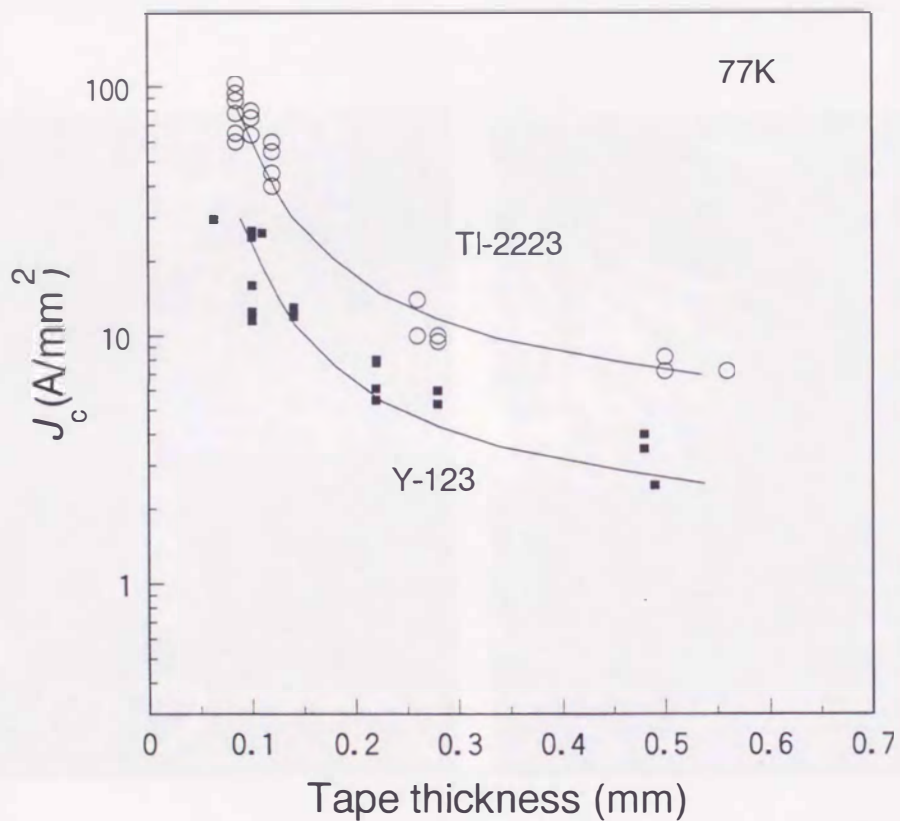


Fig. 2.5 J_c vs. tape thickness for Y-123/Ag and Tl-2223/Au-Pd tape shaped wires.

Fig.2.6に厚さ0.5mm及び0.07mmにおけるY-123線材のテープ面に沿った破面組織の観察結果（テープ状線材のテープ面に沿って銀被覆を機械的に除去した表面）を示す。両者の比較から、圧延テープ材においては加工度が高いほど緻密な酸化物コアが得られていることが分かる。圧延加工は、塑性変形する金属の場合には加工集合組織による配向化が期待できるが、酸化物のようなセラミックスでは変形による組織の集合化を期待することは困難と思われる。しかし、断面観察から、0.07mm厚さの場合に板状結晶が多数観察されることが分かる。0.07mm近傍の厚さにおける高い J_c は、酸化物超伝導体の緻密化による電流パスの増大の外に、配向化の効果によって得られたものと推察される。

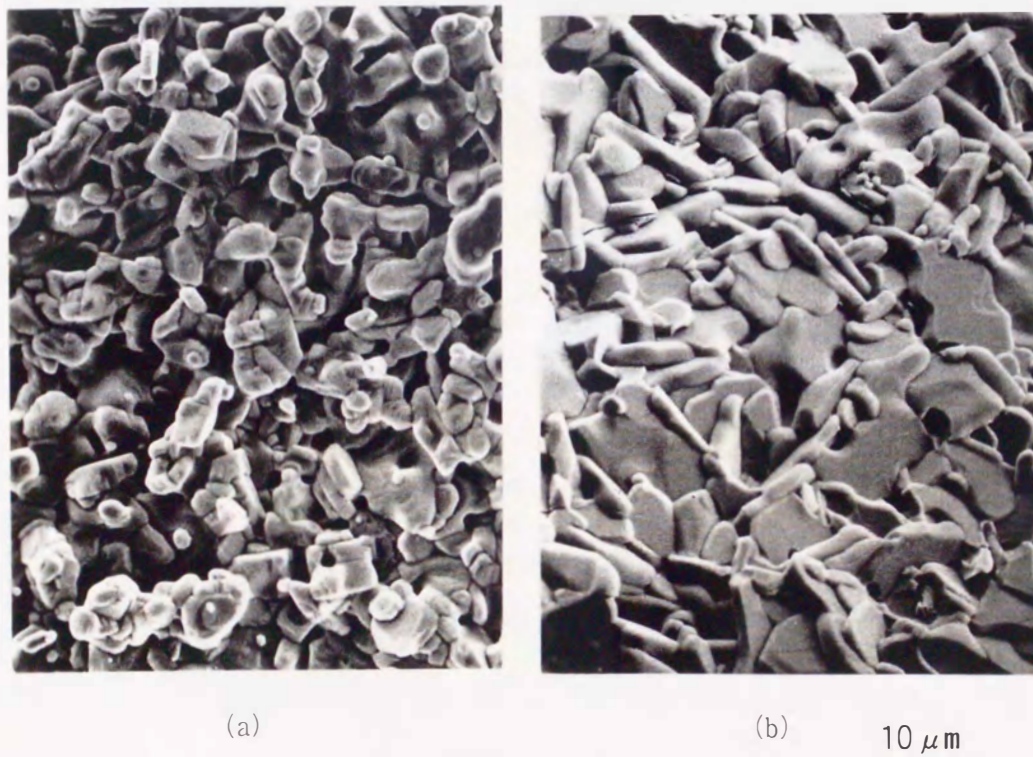


Fig.2.6 SEM images of Y-123 core fractured surface parallel to rolled face.

(a) Thickness 0.5mm (b) Thickness 0.07mm

Fig. 2.7にTl-2223系線材に関する同様の観察結果を示す。Y-123の場合と同様に厚さ0.07mmの試料ではテープ面に平行に平板状の組織が多数観察される。

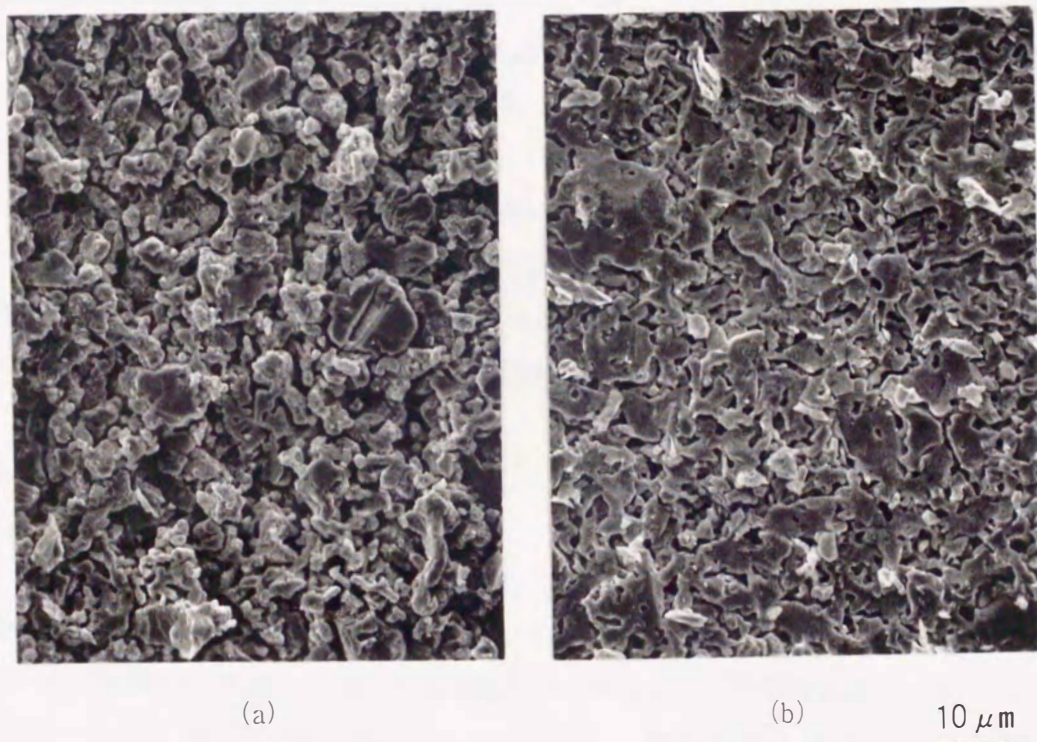


Fig.2.7 SEM images of Tl-2223 core fractured surfaces parallel to a rolled face. (a) Thickness 0.5mm (b) Thickness 0.07mm

本圧延テープ材の結晶配向性と磁場中における特性については次章において、改めて詳しく検討する。

2.3 結晶配向性の評価

前節で述べたように、圧延加工によって J_c が向上する効果は、主に圧密化と配向化によると考えられる。高分解能SEM観察結果によると、 J_c の高いテープ状線材では、圧延面と平行に成長したY-123結晶が随所に認められ、結晶配向度と J_c の間に相関性がある可能性を前節で述べた。単結晶薄膜の測定結果では、 H_{c2} はc面に平行に磁場を印加した方が、垂直の場合よりも5倍以上大きく、また J_c も電流をc面に平行に流した場合 $1,800\text{A}/\text{mm}^2$ であるのに対し、垂直の場合は $100\text{A}/\text{mm}^2$ にも満たないことが示されている。¹⁶⁾ J_c の異方性は、層状の結晶構造に起因する現象であり、酸化物系超伝導体に共通した特徴である。したがって、多結晶で構成される線材の場合、全体の特性は、電流の方向とc面の方向が平行でない結晶粒によって制約される。

以上の様に、銀被覆テープ状線材の結晶配向性の問題は、今後の線材化研究を進めて行く上で重要な課題の一つと考えられる。しかしながら、銀によって被覆された酸化物超伝導線の配向度を知るには通常のX線回折では困難である。本節では、中性子線解析法を用い、銀被覆されたY-123線材のシース内部での結晶配向度を評価する。

2.3.1 実験方法

(1) Y-123粉末の合成

実験に用いたY-123粉末の合成方法を以下に示す。まず、 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO (いずれも純度99.9%以上)を出発原料とし、YとBaとCuのモル比が1:2:3となるように秤量後、らいかい機で1.8ks混合し、さらに湿式遠心ボールミルで1時間粉碎混合した。この粉末を1223Kで5時間、酸素気流中で仮焼成し、タンゲステン乳鉢で粉碎・混合後、プレス圧力46MPaで、外径30mm、厚さ2mmの円板状のペレットに成型した。このあと、1223Kで18ksの本焼成を酸素気流中で行い、液体窒素中に急冷した。更に、このペレットを 1.3×10^{-2} Pa以下の真空中で、1073K/7.2ks.焼鈍した。ヨード滴定法により $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の酸素量xを定量分析したところ、 $x = 6.01$ であり、粉末X線回折法によりほぼ単相のY-123 (Tetragonal相)であることを確認した。

(2) テープ状線材の作製

前節の方法によって得た粉末を外径0.5mm、肉厚0.5mm、長さ400mmの銀パイプ中に、充填密度 $2.7\text{kg}/\text{m}^3$ で充填し、ドローベンチで外径2.8mmまで線引加工した。その後、冷間圧延加工により板厚0.1~0.5、幅5mmのテープ状線材とした。その後、Y-123結晶の焼結のため、1183Kで72ks酸素気流中で熱処理後、炉冷して超伝導線材とした。なお、圧延加工には、ロール径110mmの4段冷間圧延機を用いた。また、圧延加工によるシース材の割れを防止するため、線引き加工直後と板厚1、0.6及び0.15mmの各点に於いて、623Kで0.9ksの中間焼鈍を大気中で行った。

2. 3. 2 中性子回折法の原理と特長

本研究の中性子回折法を述べる前に、まず、中性子線回折法が、結晶構造解析に一般に用いられる X 線回折や電子線回折とどのような違いがあるかを簡単にまとめておく。

一般に中性子ビームは、連鎖反応原子炉の壁に小さな穴をあけることによって得られる。このような中性子ビームは、かなり広い範囲の運動エネルギーを持っている。単色ビーム、すなわち 1 種類の波長のみを持つ中性子から成るビームは、単結晶による回折によって得られ、この回折ビームが中性子回折の研究に用いられる。E を中性子の運動エネルギーとするならば、

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu \quad (2.1)$$

ここで、m は中性子の質量 ($1.68 \times 10^{-27} \text{kg}$)、v はその速度、h はプランク定数、 ν は振動数である。したがって、中性子ビームの波長 λ は、p を運動量とすると

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.2)$$

$$p = mv = \sqrt{2mE} \quad (2.3)$$

の関係から、次式で与えられる。

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (2.4)$$

原子炉から出てくる中性子の運動エネルギーの分布は、熱平衡状態にある気体の分子の運動エネルギーの分布と同様であり、Maxwell の分配の法則に従う。したがって、これらのいわゆる熱中性子の大部分は kT に等しい運動エネルギーを持っている。k は Boltzman 定数、T は絶対温度である。単色ビームのみを取り出す結晶を用いた場合には、式 (2.4) に $E = kT$ を代入して、次式を得る。

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} \quad (2.5)$$

T は 300 ~ 400 K 程度なので、 λ は 0.1 ~ 0.2 nm、すなわち X 線の波長と類似している。回折の実験は中性子ディフラクトメータで行われ、試料による回折ビームの強度は、BF₃ の入った比例計数管で測定される。

中性子回折の特長を以下に要約する。

(1) 中性子ビームは非常に透過性に優れている。厚さ1cmの鉄板は電子ビームには不透明、波長0.15nmのX線にも不透明、しかし波長0.15nmの中性子ビームは35%が透過する。後に詳しく述べるが、この中性子ビームの透過性を利用すれば、Agシース中のY-123の配向性を評価できる。

(2) 中性子は、試料が磁気モーメントを持っていると相互作用し、散乱が変化する。原子の磁気モーメントが規則的に配列しているような物質（反強磁性、フェリ磁性、及びフェロ磁性）では、中性子回折により磁気モーメントの大きさと方向が示される。このような情報が得られるのは中性子回折だけであり、物質の磁気構造の解明に応用されている。

(3) 中性子の散乱強度は散乱する原子の原子番号Zとは殆ど無関係に変化する。中性子の散乱に主に寄与するのは、物質を構成する原子核である。原子核による中性子の散乱は、ポテンシャル散乱と共鳴散乱とからなり、その散乱断面積

$$\sigma_s = 4\pi|b|^2 \quad (2.6)$$

(b を散乱径という)の理論的表現は、核反応統計理論を基にして与えられる。しかし、原子核の内部構造がはっきりしないため、各原子核に対する断面積は実測によって求められる。一般には、Zがほぼ等しい元素でも極めて異なる中性子散乱能を持っており、Zが甚だしく異なる元素でも中性子を同じ程度散乱する。したがって、この性質をうまく利用して、X線や電子回折では不可能か、非常に難しい場合等に、中性子回折が利用される。Y-123の結晶構造の解析において、格子中の酸素の位置が中性子回折により明らかにされたことはよく知られている。

以上、簡単に中性子回折法の原理と特長についてまとめた。本研究では、特に中性子線の透過性を利用して、Agシースを被覆したままの状態、シース中のY-123の結晶配向性を評価する。次節では、この方法の詳細を述べる。

2. 3. 3 Agシーステープ状線材における結晶配向性評価

本研究の中性子回折実験は、全て、日本原子力研究所、固体物理第3研究室の協力を得、試験研究用原子炉JRR-2内の、3軸中性子線回折装置を用いて行った。用いた中性子線の波長 λ は0.1413nmである。実験は、入射ビームと回折ビームのなす角度（回折角 2θ ）をY-123の(001)面の値、即ち $2\theta = 6.95^\circ$ に設定し、試料の圧延方向を軸として回転させることによって配向性を調査する方法とした。なお、中性子回折には、最低 10^3mm^3 程度の体積が必要であることから、テープ状線材を長さ10mmに切断した後に、高さが10mmとなる様に積ね合わせて実験に供した。この様子をFig.2.8に模式的に示す。測定は、図に示すように、 $0\sim 180^\circ$ まで、 0.2° きざみで試料を回転させながら、各角度における100sのカウント数の値を記録する方法とした。中性子ビームの大部分はAgシースに吸収、或いは散乱されるものの、一部はY-123の結晶により散乱される。したがって、テープ面の方向（回転角）とY-123の方位（(001)面の回折強度）を定量的に把握することができる。

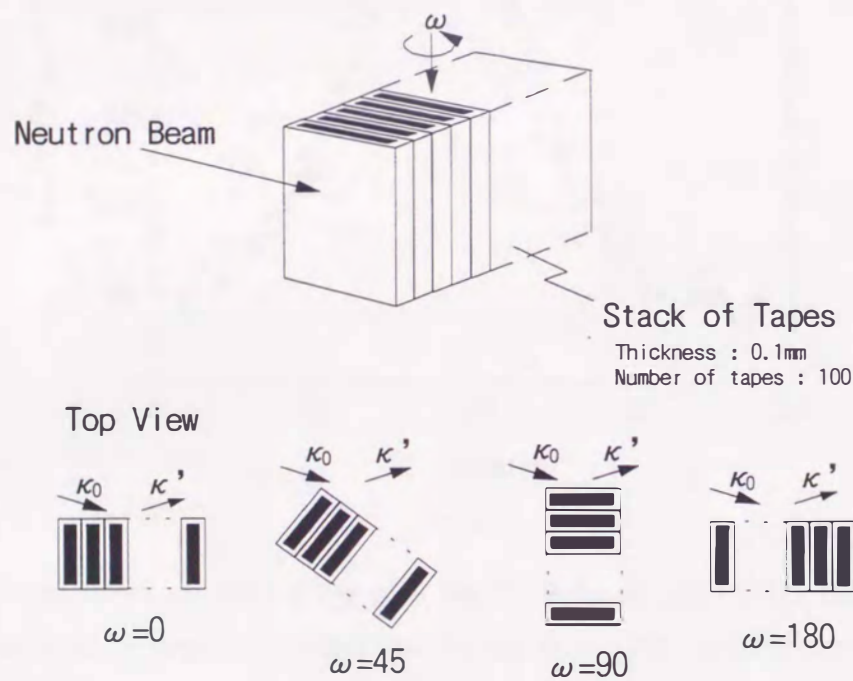


Fig.2.8 Schematic pictures of the neutron diffraction measurement of crystalline orientation in the Ag-sheathed Y-123 tape.

2. 3. 4 実験結果及び考察

(1) テープ状線材の配向性

Fig.2.9に、厚さ0.1mmの銀被覆Y-123線材に関する測定結果の一例を示す。測定は、圧延加工後に熱処理した後に行った。なお、同様の熱処理を行った線材の J_c は $25\text{A}/\text{mm}^2$ であった。図から明らかなように、回折強度には明瞭な角度依存性が認められ、分布はほぼ正規分布に近いことが分かる。回転角度と回折強度の関係から、標準偏差 σ を求めたところ、 $\sigma=26.73$ 度を得た。これは、68%の結晶の c 軸が 26.73 度以内に優先配向していることを意味する。

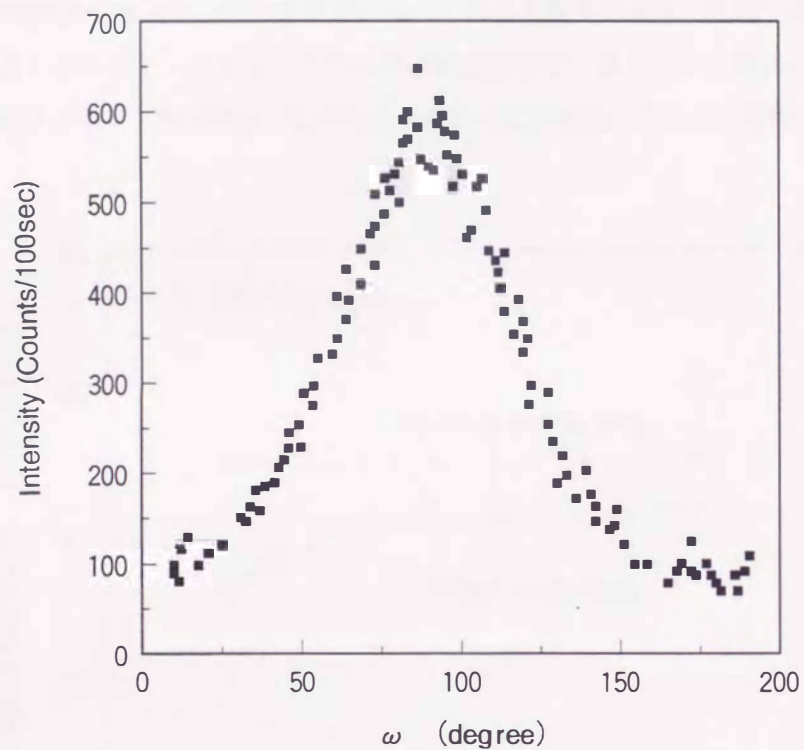


Fig.2.9 Distribution of (001) plane of 0.1mm thick Ag-sheathed Y-123 tapes measured by neutron diffraction. Intensity of (001) diffraction is plotted against turning angle ω illustrated in Fig.2.8.

同様の方法でテープ厚さの異なる線材について、熱処理前後の配向度とテープ厚さの関係を求めた。その結果をFig.2.10にまとめて示す。図から線引-圧延加工後に熱処理を行う前の状態でも、Y-123コアにある程度の配向性が観察されていることが分かる。即ち、圧延ままの状態では、配向度は板厚に依存せず、ほぼ一定で、 $\sigma \sim 35^\circ$ である。この値そのものは、使用した原料粉末の形状異方性、へき開性、粘度等に依存すると共に、シース材の機械的強度や加工条件等によっても大きく変化すると考えられる。注目すべきことに、圧延加工後の熱処理は、テープ状線材の配向性の向上に効果があり、特に、テープ厚さが薄いほど効果が大きいことが分かる。これは、Fig.2.6及び2.7に示したように、テープ厚さの薄い線材でテープ面に平行な板状の結晶が多数観察される事実とよく一致する。これは、AgシースとY-123の界面で、c面が優先的にAgシースの圧延面に沿って結晶成長する現象に起因すると思われる。テープ厚さが薄くなるとY-123コアの全体の体積の中で、銀シースと接触している結晶の割合が増し、結果として、熱処理後に配向化した結晶の比が増加したものと推察される。

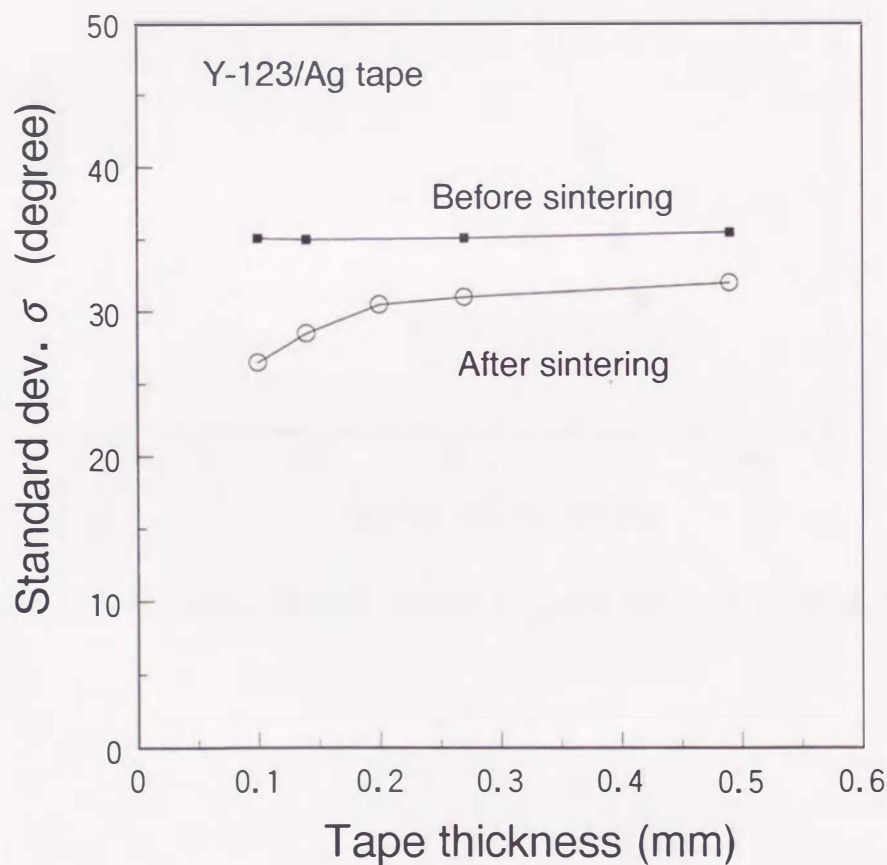


Fig.2.10 Effect of heat treatment on crystal alignment of silver sheathed Y-123 tapes with various thickness.

(2) テープ状線材の J_c と板厚の関係の相関性

Fig. 2.10における各試料の配向度(std. dev)と J_c の関係をFig. 2.11に示す。試料の厚さが異なると、密度等の、 J_c に影響を及ぼす他の因子も変化すると考えられ、定量的な結論には単純には結びつかないと考えられる。しかし、定性的には、 J_c と配向性に図に示すような相関関係が存在すると結論できる。経験則ではあるが、 J_c の対数と配向度の間には直線関係が認められた。今後は、配向度(st. dev)の物理的な意味を検討し、 J_c との関係を一理論的に解明して行く必要があると思われる。

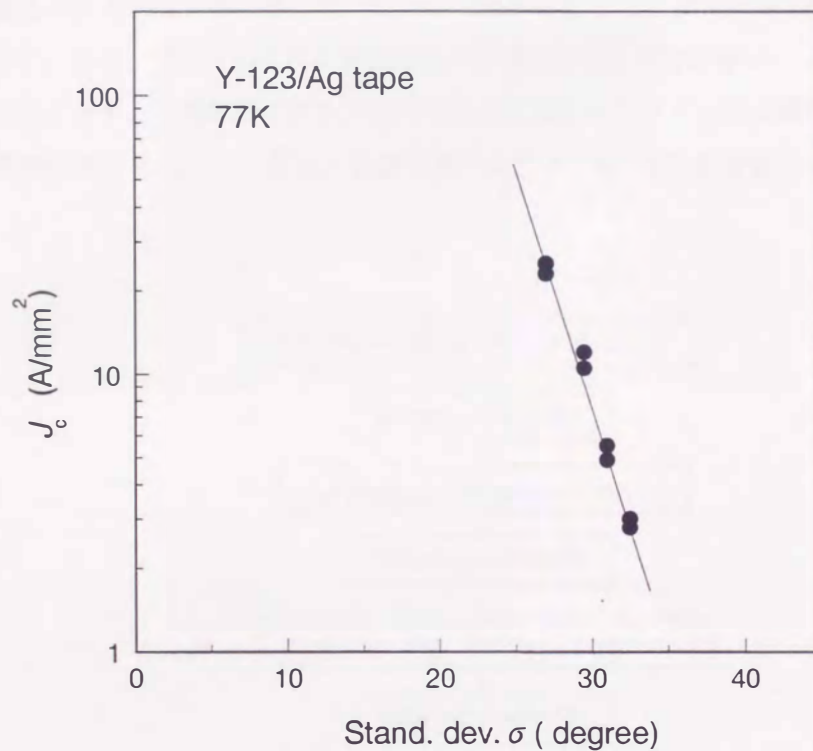


Fig. 2.11 Relationship between crystal alignment and J_c of Y-123/Ag tapes.

2. 4 プレス加工法の検討

前節までに明らかにしたように、圧延加工はテープ状線材の高電流密度化に大きく寄与し、その効果は主として超伝導体コアの配向化と緻密化の相乗効果によるものと推察できた。そこで、以下では J_c の高い Tl-2223 系線材を対象として、圧延加工後に更にプレス加工を加える事で緻密化と配向化を促進させることを試み、プレス加工が臨界電流密度 J_c に及ぼす影響について検討した。

2. 4. 1 実験方法

2.2.3 節で述べた方法で、Tl-2223 テープ状線材を製作し、これを長さ 40mm の短冊状に切断し、以後熱処理とプレス加工を繰り返して、0.1~0.2mm 厚さとした。プレス加工条件を Fig. 2.12 にまとめて示す。なお、プレス加工には直径 50mm の超硬合金製の金型を用い、プレス荷重は 100~500MPa とした。なお、予備実験でプレス加工によって銀シースとタリウム酸化物の反応が促進される現象が認められたので、反応の影響を避けるため、Au-5%Pd 合金をシース材として用いた。

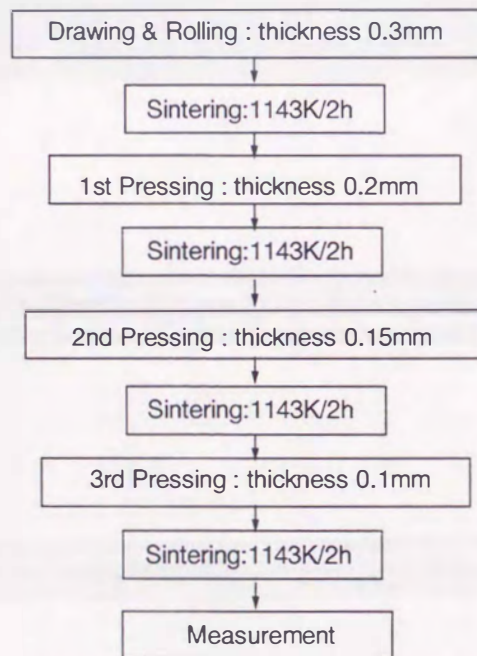


Fig. 2.12 Experimental procedures of pressing and sintering for a Tl-2223/Au-Pd tape shaped wire.

2. 4. 2 実験結果及び考察

(1) プレス加工による断面組織の変化と臨界電流密度

Fig.2.13にプレス加工に伴う線材の横断面組織の変化を示す。図からプレス加工と熱処理の繰り返しによって線材が幅方向へ変形していく様子が分かる。また、プレスによって超伝導体とシースの界面が不均質になり、横断面内において不均質変形、いわゆるソーセージング現象が生じていることが観察される。このようなソーセージングは圧延加工の場合には通常、長さ方向に現れる。

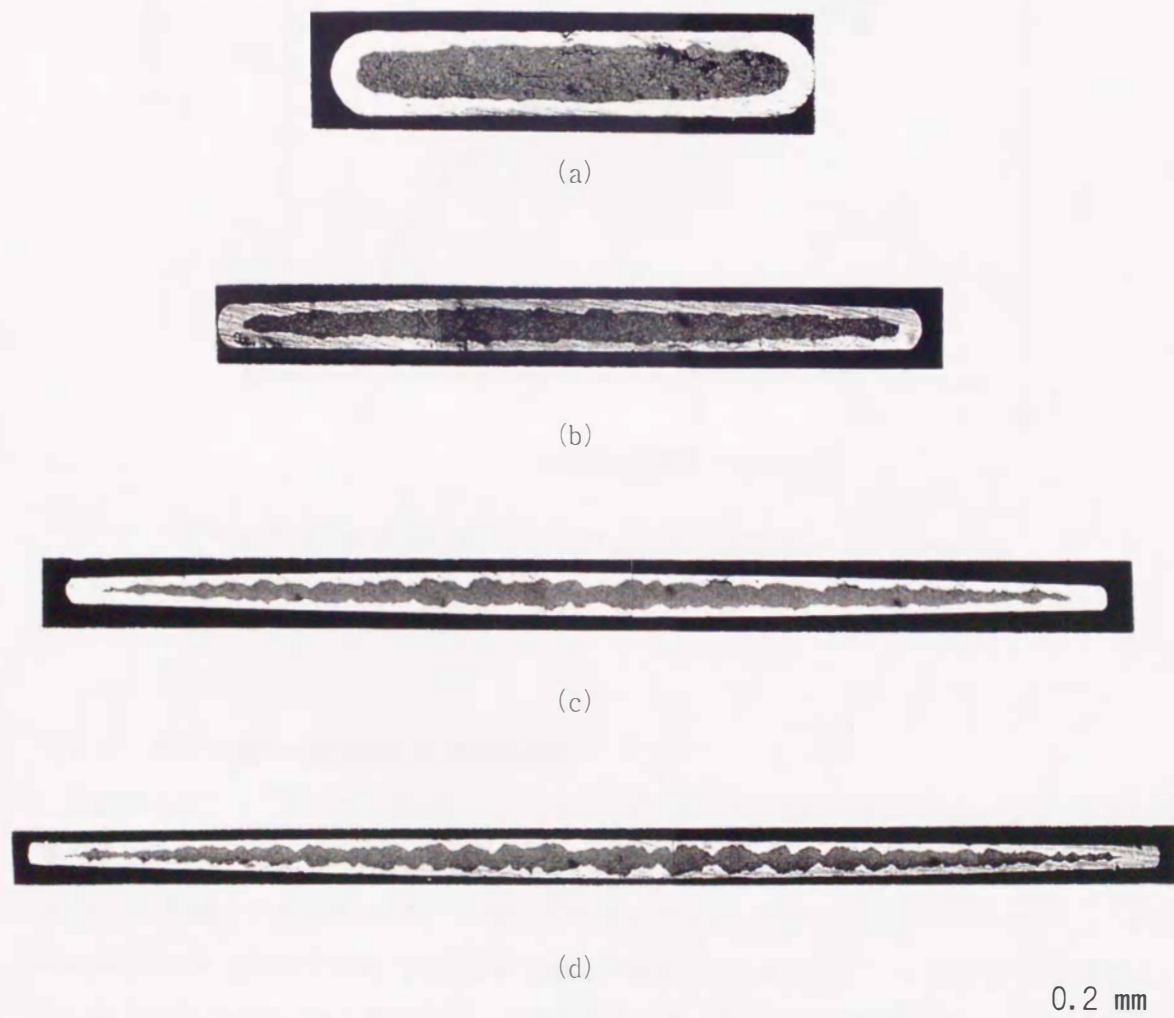


Fig.2.13 Cross sectional views of Tl-2223/Au-Pd tape-shaped wires.

(a)before Pressing, (b)1st pressing, (c)2nd pressing
(d)3rd pressing.

Fig.2.14にプレス回数と J_c の関係を示す。線材の J_c はプレス加工の進行とともに単調に増加している。これは、プレスと熱処理の繰り返しによって線材コアの緻密化が進んだことを反映した結果と推察される。最高の J_c 値は3回目のプレス後で $153\text{A}/\text{mm}^2$ に達した。

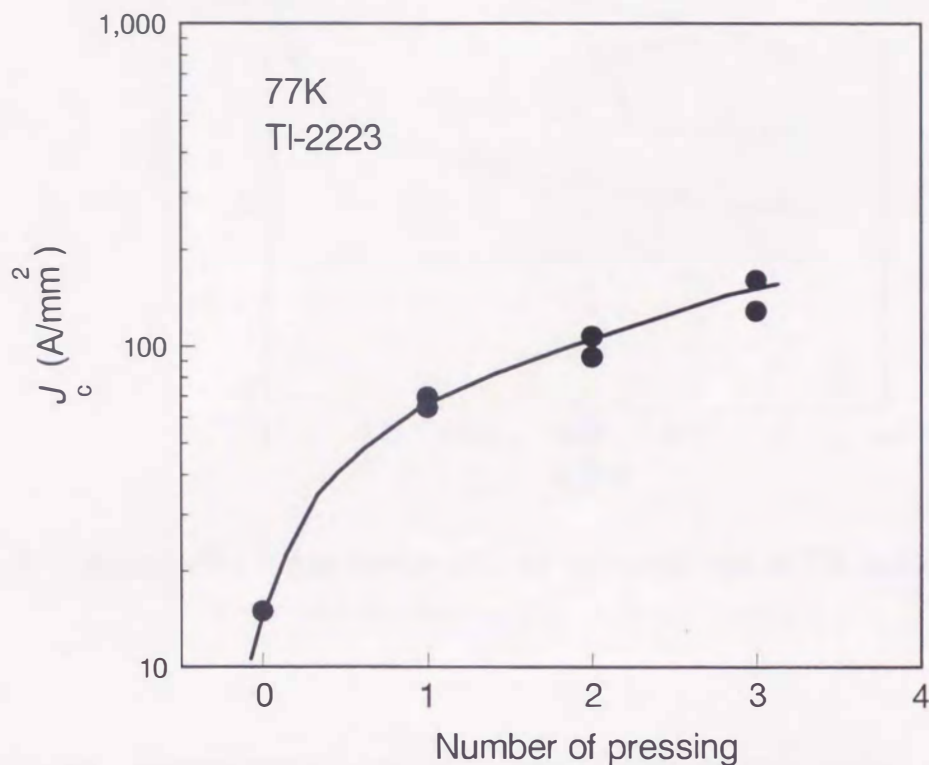


Fig.2.14 Relationship between J_c and the number of pressing.

(2) プレス線材の微細組織と超伝導特性

Fig.2.15にプレス加工で0.1mm厚さとしたテープ状線材の77Kおよび20Kにおける J_c の磁場依存性を圧延でテープ状に加工した線材と比較して示す。図から、プレス加工した線材の磁場中の J_c は圧延加工で得た線材に比べて著しく向上している。さらに注目すべきことは、 J_c の磁場依存性がプレス加工の有無で大きく異なる点である。プレス加工によって電流パスが増加し、その他の物性に変化がない場合には、 J_c の絶対値が高くなっても磁場依存性には変化は現れないはずである。しかし、Fig.2.14に認められるように、プレス加工した線材は J_c が高いばかりでなく、磁場依存性も改善されている。従って、プレス加工した線材は、粒界の接合性、または結晶粒内の磁束ピンニング特性が改善されていると推察される。

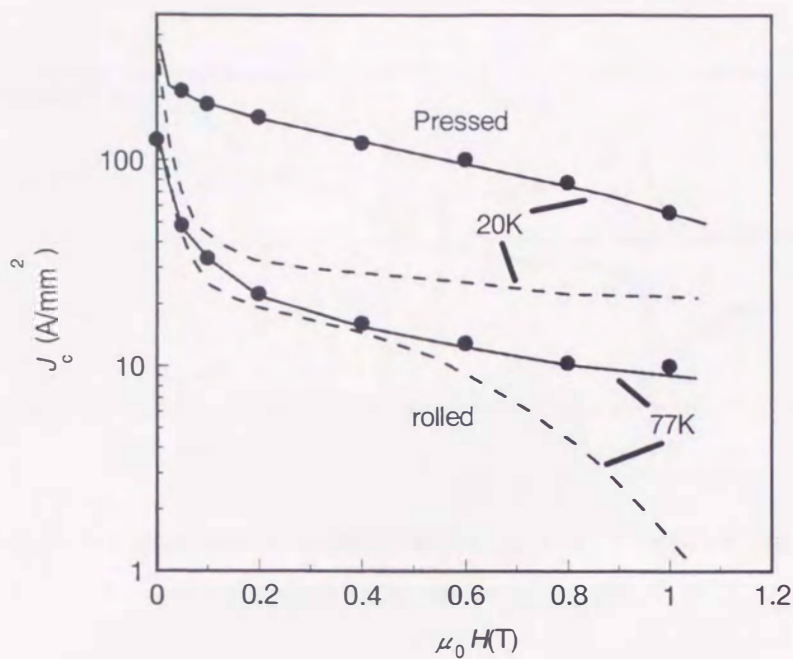


Fig.2.15 Magnetic field dependences of J_c of s pressed tape at 77K and 20K. Broken lines indicate the results of a rolled tape.

Fig.2.16に、振動試料型磁力計 (VSM) で測定した20Kにおける磁化曲線を、プレス加工法で作製した線材および圧延加工法で作製した線材について比較して示す。磁場はテープ面に垂直に印加した。図から明かなように、プレス加工した線材の磁化曲線は、明らかに圧延のみの線材に比べてヒステリシスが大きく、とくに、零磁場近傍での増大が著しい。ヒステリシスの増加は、電流ループの径が大きくなったか、もしくは、 J_c が向上したかのいずれかであると推察される。高磁場側の磁化は両者共、同程度であるので、低磁場側に認められるヒステリシスの増加は、主として結晶粒界部での弱接合の改善、または、欠陥導入による磁束ピンニングの増大を反映した結果と考えられる。この結果は、Fig.2.14で観察された J_c の磁場依存性に関する結果と定性的に一致する。

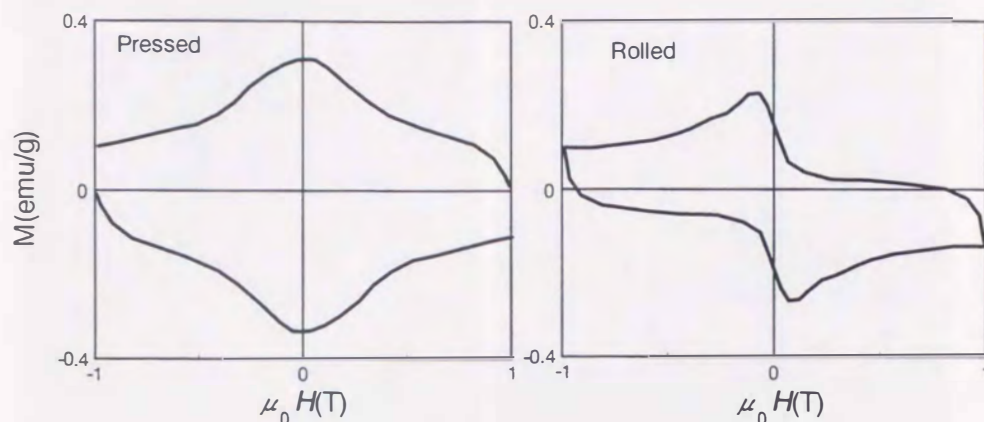


Fig.2.16 Comparison of magnetization curve of a pressed tape with a rolled tape, measured at 20K.

Fig.2.17にプレス加工した線材の横断面のSEM像を圧延のみの場合と比較して示す。図から、プレス加工した線材は圧延加工した線材に比べて、著しく緻密度が向上していることがわかる。プレス加工した線材の結晶粒界部分を更に詳細に観察した結果を Fig.2.18に示す。破面観察を行ったにもかかわらず、粒界が明瞭に観察されないのが特徴的である。また、結晶粒界に微小なポアが多数観察され、その大きさは $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 程度であった。Fig.2.19にプレス加工した線材のTEM観察結果を示す。SEMで観察されたポアのほかに結晶粒内に無数の積層欠陥が観察された。以上の組織的特徴を総合すると、プレス加工した線材が高い J_c を有する原因としては、主に結晶粒間の接合性が改善されたことによる粒界弱接合の軽減と思われるが、粒界および粒内に観察されるように、プレス加工で導入された無数の欠陥が磁束のピン止め点として寄与している可能性もある。また、結晶配向性については、断面観察から顕著なソーセージングが観察されていることから、圧延線材よりもむしろ低下していると推察される。

以上、述べてきたようにプレス加工は線材の高 J_c 化に著しい効果があるが、反面、長尺の線材を作製する場合には適用しにくいという欠点がある。また、断面内に観察されたソーセージングの抑制も、今後線材の多芯化や配向化の障害となると考えられる。

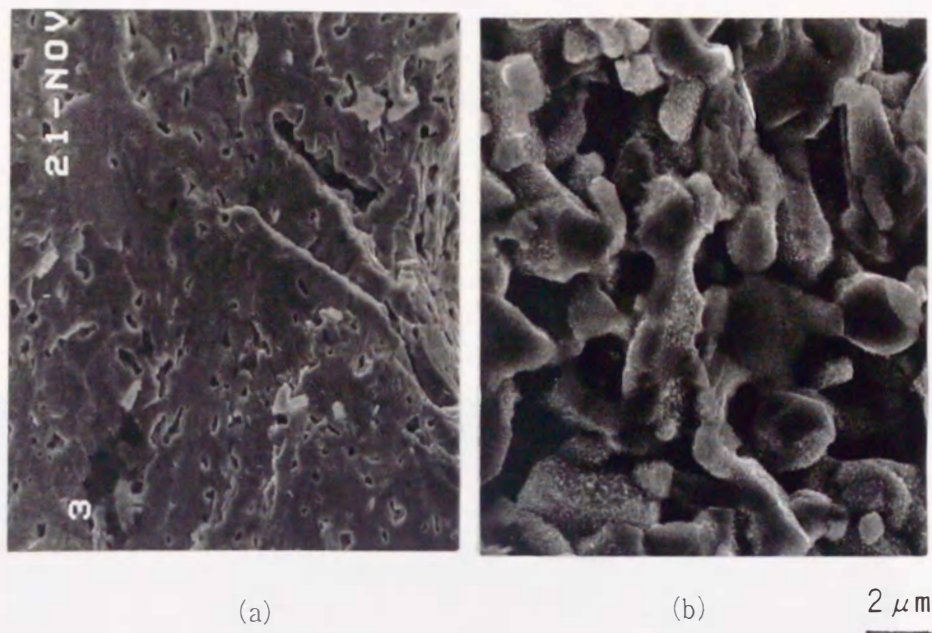


Fig.2.17 Comparison of SEM image of cross section for a Tl-2223/Au-Pd tapes before and after pressing; (a)before pressing and (b)after pressing

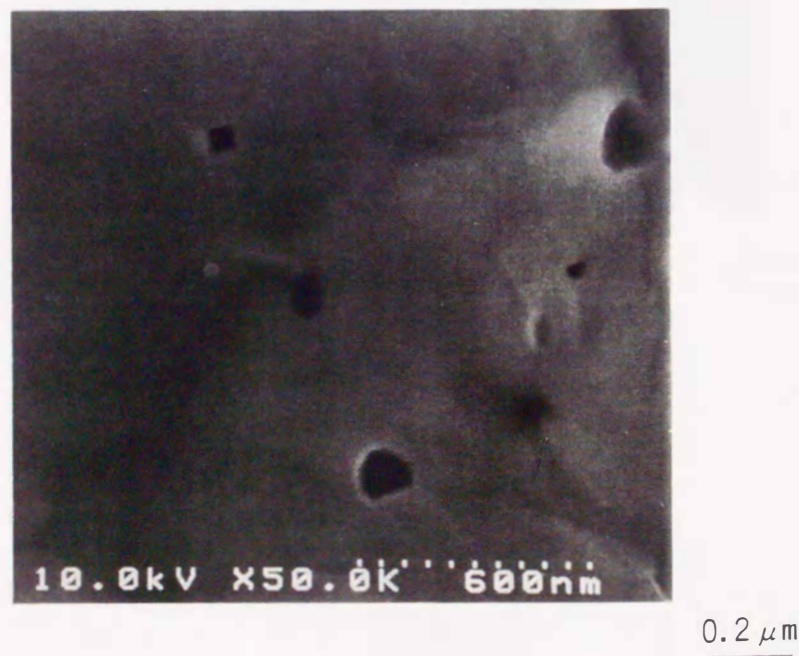


Fig. 2.18 High resolution SEM image for grainboundary of a Tl-2223/Au-Pd pressed tape.



0.2 μm

Fig.2.19 TEM image of Tl-2223 core of pressed tape.

2. 5 結論

線引き加工後に圧延やプレス加工を行って作製したテープ状線材の組織と特性について検討した。その結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 線引き加工後に圧延加工することで、酸化物超伝導体コアの密度を向上することができる。
- (2) 線材の J_c はテープ厚みが薄いほど高く、0.1mmでは線引き加工のみの場合に比較して一桁近く高い。
- (3) 中性子線回折法により、Agシース中のY-123結晶の配向性を定量的に明らかにした。線引き-圧延加工法によって作製したテープ状線材は、機械加工後の状態でも、配向度 (std.dev. σ) 35° とある程度配向し、その後、熱処理によって、更に配向化が進む。また、熱処理の効果は、テープ厚さが薄いほど大きい。
- (4) $J_c = 25A/mm^2$ 級の線材の配向度 σ は 26.7° である。即ち、圧延面から ± 26.7 度以内に約70%の結晶がc軸配向している。
- (5) 圧延加工後に更にプレス加工を行うことにより、線材の零磁場中の J_c が高くなり、磁場依存性も改善される。
- (6) プレス加工した線材に認められる高 J_c 化の要因は、高密度化による粒界弱結合の改善と、微細欠陥の導入による磁束のピン止め力向上の相乗効果と推察される。
- (7) プレス加工は横断面内に著しいソーセージングを生じる欠点があり、長尺線材への適用には何らかの改善策が必要である。

第3章 酸化物超電導テープ状線材の諸特性と高磁場コイル用線材の選定

3.1 緒言

強磁場用超伝導線材の実用化には、磁場中で $1000\text{A}/\text{mm}^2$ 以上の J_c が必要とされることを既に述べたが、PIT法で作製した線材においてこの値を越えた報告はあまりない。⁴³⁾その理由は、結晶粒界の弱接合及び結晶粒内の弱ピンニングの2つの問題が主因と考えられ、これら2つの問題を同時に解決する方法を模索している段階にある。このうち弱ピンニングの問題については、酸化物系超伝導体特有の2次元性に起因したものとして、概ね解釈することが可能であって、結晶のc軸方向に存在するブロッキングレイヤーの厚みを調節したり、導電性やキャリア濃度を調整することで、ピン止め力を向上可能なことが、実験及び理論の双方から明らかになりつつある。²⁶⁾一方、弱接合についてはその解釈が未だ確立されておらず、実験及び理論両面からの検討が必要である。本章では、PIT法で作製したY系、Bi系及びTl系線材の弱接合特性を比較検討し、超伝導マグネット応用に最適な材料選定を行うことを目的とした。

3. 2 臨界電流密度の温度依存性と磁場依存性

本章では、まず、粒界接合の性質を解明するために、従来の金属系超伝導体で成立する弱接合理論を用い、ゼロ磁場中における臨界電流密度の温度依存性を基に評価する方法について述べ、次に、低磁場中での J_c の磁場依存性を解析し、接合部の厚みを定量的に評価する方法について検討する。

超伝導接合の性質は、臨界電流密度 J_c の温度依存性から評価することができる。接合は、薄い絶縁膜を介した超伝導-絶縁体-超伝導 (SIS) 接合と金属層を介した超伝導-金属-超伝導 (SNS) 接合に大別できる。これ以外の接合として、超伝導-点接触-超伝導 (SS'S) や超伝導-金属-絶縁体-超伝導 (SNIS) など理論的に解析可能であり、これらは SIS と SNS の中間的な振る舞いをする事が知られているが、^{14, 15)} 理想的な接合であっても極めて複雑な解析を必要とする。現実の線材は、多結晶体であって、複数種の接合が多数集合し、複雑な挙動をすると考えられる。本報告では、最も代表的な SIS 及び SNS 接合を仮定し、以下の解析を行った。

3. 2. 1 SIS接合における J_c の温度依存性

SIS接合については以下の2つの代表的な理論に基づいて解析する。

(A) AB理論

本理論は Ambegaokar と Baratoff (以下 AB と略す) による。⁴²⁾ ここではその概略を述べるにとどめ、詳細は原著を参照されたい。

AB理論によれば、接合を流れる電流 I_0 は次式で与えられる。

$$I_0(T) = \frac{\pi \Delta(T)}{2eR_n} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right) \quad (3.1)$$

ここで $\Delta(T)$ は、温度 T におけるギャップパラメタである。また、 J_c は、

$$J_c = \frac{I_0}{A} \quad (3.2)$$

ここで、 $A = a_0^2$: 接合の断面積

R_n : 接合がノーマル状態のときのトンネル抵抗

$T \sim T_c$ のとき $2k_B T \sim 2k_B T_c$; $\tanh(x) \sim x$ であるから

$$I_0(T) = \frac{\pi \Delta^2(T)}{4eR_n k_B T_c} \quad (3.3)$$

を得る。式(3.3)は $I_0(T)$ がギャップパラメタ Δ の2乗に比例することを表す。従って、 $\Delta(T)$ をBCS理論から求めると、式(3.2)から J_c の温度依存性を求めることができる。

(B) Clem理論

AB理論で無視した”通電電流によるギャップパラメタの減少”を考慮したものである。⁴³⁾ AB理論と同様に概略のみ述べる。

ギンツブルク・ランダウのGL理論から、電流密度 J で超伝導電流が流れるときの接合一つあたりの自由エネルギー変化 ΔG は、 T_c 近傍では

$$\Delta G = \left(\frac{H_c^2}{4\pi}\right)V(-f^2 + \frac{f^4}{2}) + \left(\frac{\hbar}{2e}\right)I_0 f^2 (1 - \cos \phi) - \left(\frac{\hbar}{2e}\right)I\phi \quad (3.4)$$

である。ここで、第1項は凝集エネルギー項、第2項は粒間のカップリングエネルギーである。また、 ϕ は位相差、 H_c は熱力学的臨界磁場、 V は結晶粒の体積であり、電流 I は次式で与えられる

$$I = I_0 f^2 \sin \phi \quad (3.5)$$

ここで、 f はギャップパラメタの減少率である。

また、 ΔG の最小値は

$$f^2 = 1 - \epsilon(1 - \cos \phi) \quad (3.6)$$

で与えられる。

ここで、凝集エネルギーとジョセフソンカップリングエネルギーの比は、次式で与えられ

$$\epsilon = \frac{\epsilon_J}{2\epsilon_S} \quad (3.7)$$

$$\epsilon_J = \frac{\hbar}{2e} I_0 \quad (3.8)$$

$$\epsilon_s = \frac{H_c^2}{8\pi} V \quad (3.9)$$

式 (3. 6) を式 (3. 5) に代入して次式を得る。

$$\cos \phi_m = \frac{(1 - 2\epsilon + 9\epsilon^2)^{\frac{1}{2}} - 1 + \epsilon}{4\epsilon} \quad (3.10)$$

ここで、添え字 m は、平均値であることを表す。また、 J_c は

$$J_c(T) = J_0(T)g(\epsilon) \quad (3.11)$$

$$g = f_m^2 \sin \phi_m \quad (3.12)$$

となり、BCS の関係から

$$\frac{H_c^2(0)}{4\pi} = N(0)\Delta^2(0) \quad (3.13)$$

$$\gamma = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^2 N(0)k_B^2 \quad (3.14)$$

$$2\Delta(0) = 3.53k_B \quad (3.15)$$

を得る。従って、

$$\epsilon(T) = \epsilon_0 \frac{\left[\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)}\right] \tanh\left[\frac{\Delta(T)}{2k_B T_c}\right]}{\left[\frac{H_c(T)}{H_c(0)}\right]} \quad (3.16)$$

を得る。本式は ϵ_0 の値が分かれば、B. Muhlshlegel の数表⁴⁴⁾ の助けをかりて解析可能である。本式において、 $\epsilon \gg 1$ においては、凝集エネルギーはカップリングエネルギーより充分小さくなり、電流によるギャップの減少項が顕著に効いてくる。酸化物系では J_c は $100\text{A}/\text{mm}^2$ 程度であるから、同程度の J_c を持つ NbN 膜における値を参考に、本報では $\epsilon_0 \sim 0.16$ と一定にして検討する。

さて、以上述べた AB 及び Clem 理論等の SIS 接合の温度依存性に関する理論式は、単一の接合であること、ギャップパラメタの温度依存性は BCS 的であることが仮定されている。したがって、

解析の際には、対象が多結晶体であって複数の接合の集合であること、及び、酸化物系材料ではBCSによる仮定が必ずしも成立しないことを考慮しておく必要がある。厳密には式(3.3)及び(3.16)は T_c 近傍でのみ成立するが、経験的に低温度まで良い近似として成り立つことが知られている。Fig.3.1に計算結果の一例を示す。

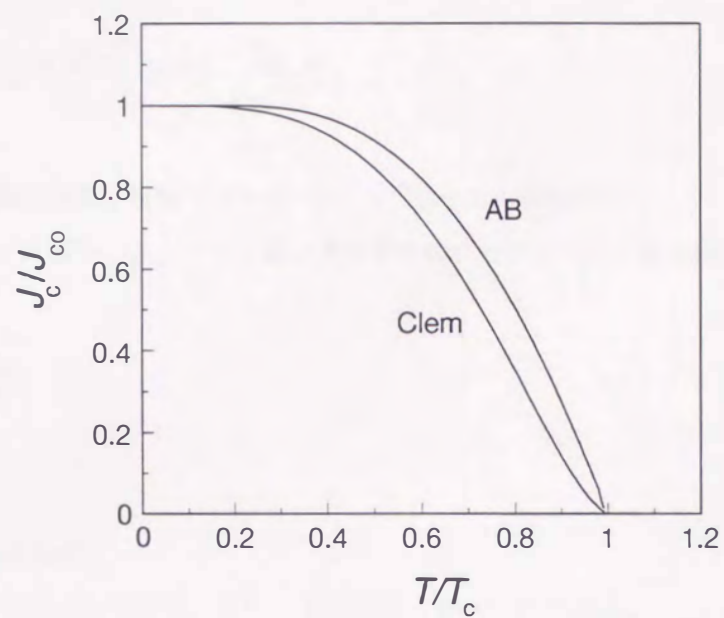


Fig.3.1 Theoretical temperature dependence of J_c for SIS junction model.

3. 2. 2 SNS接合における J_c の温度依存性

SNS接合に関する理論はde Gennesが確立したが⁴⁵⁾、そのままでは、極めて複雑で実験的な解析には適さない。本研究では以下に述べるようなClarkeモデル⁴⁶⁾及びそれを改良したde Vries⁴⁷⁾の解析法を用いた。

SNS接合を通して流れる電流は次式で与えられる

$$I_0(T) \propto |F_0(T)|^2 \left[\frac{\xi_N(T)}{\xi_{GL}^2(T)} \right] \exp\left[-\frac{2a}{\xi_N(T)}\right] \quad (3.17)$$

ここで、 $F_0(T)$:超伝導電子密度 (バルク)、 a :ノーマル層の厚み
 ξ_{GL} :GLコヒーレンス長さ、 ξ_N :ノーマルメタル中へのクーパペアの侵入深さ、

$$\xi_N \sim \sqrt{\frac{h v_{FN} l_N}{6 \pi k_B T}} \quad (3.18)$$

であり、ここで、

l_N : mean free path

v_{FN} : Fermi Velocityである。また、 T は温度、 $t = T/T_c$ である。

T_c 近傍では

$$F_0(t) \propto (1-t)^{\frac{1}{2}} \quad (3.19)$$

$$\xi_{GL}(t) = (1-t)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.20)$$

が成立するので、

$$I_0 \propto (1-t)^2 \exp\left\{-\frac{a}{\xi_N(T)}\right\} = (1-t)^2 \exp\left\{-\frac{a}{\xi_N(T_c)} \sqrt{t}\right\} \quad (3.21)$$

を得る。このときSIS接合の場合と同様に $\epsilon = hI_0 / eH_c^2 v$, $I = I_0 f^2 \sin \phi$ の関係から電流による超電導ギャップの減少を考慮した厳密解を計算できる。Fig.3.2 に計算結果の一例を示す。本法では de Vriesらが計算に用いた典型的な値 $\epsilon_0 = 1$ 、 $a/\xi_N = 0.1$ の条件で測定データとの比較を行った。

SISとSNSの違いは、SISでは低温($T \ll T_c$)で J_c が飽和するのに対し、SNSでは逆に J_c が指数関数的に増大することである。 T_c 近傍での近似解 SNS: $J_c \sim (1 - T/T_c)^2$ 、SIS: $J_c \sim (1 - T/T_c)$ と実験値を比較して議論することも可能であるが、Mullerが指摘しているようにギャップパラメタや低キャリア濃度等が影響し、金属系で成立したこれらの関係をそのまま適応できない。⁴⁸⁾従って、酸化物系材料において、両者の違いを判定するには、むしろ充分な低温側における温度依存性を検討すべきである。

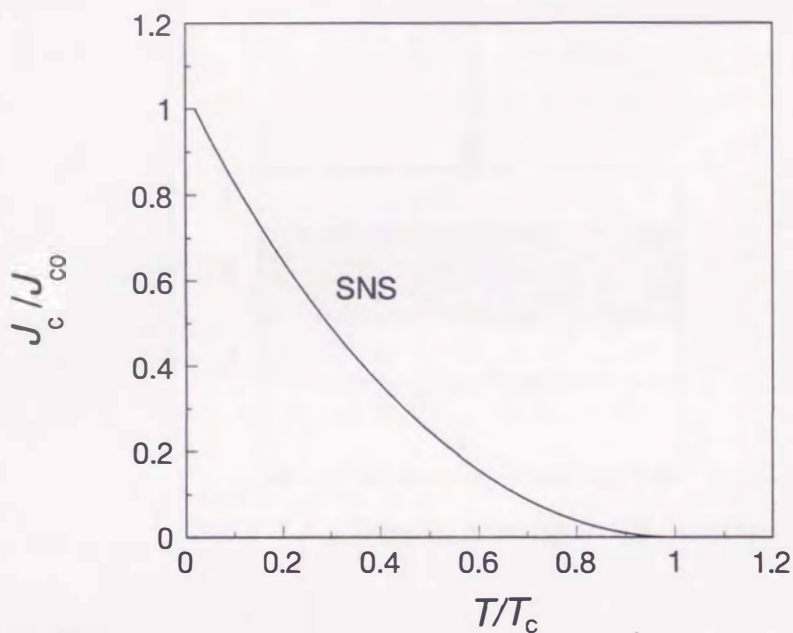


Fig.3.2 Theoretical magnetic field dependence of J_c for SNS junction model.

3. 2. 3 臨界電流密度の磁場依存性

本節では、磁場依存性から接合の厚みの定量的評価を行う方法について述べる。この方法は、EkinらにY-123のバルク体の接合特性を評価する際に用いた手法である。³⁸⁾

SIS接合において、接合の厚み d と J_c の磁場依存性には相関関係がある。一つの弱接合部に磁場が印加されると、接合部の J_c は2つのスリットを通した光の干渉と同じくFraunhoferパターン的に振動しながら減衰する。Fig.3.3 に接合のモデル図を示す。多結晶体の結晶粒界が弱接合であるとき、接合の幅・形状・厚みによって決まる種々の異なる磁場で減衰し、それらの重ね合わせで J_c が減衰してゆく。

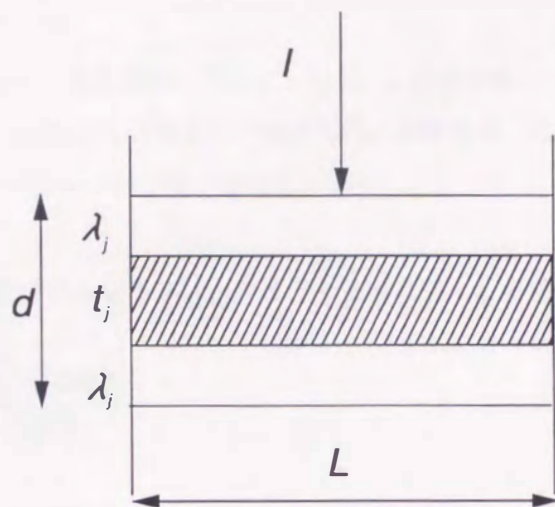


Fig.3.3 A schematic drawing of SIS junction

(A) Fraunhofer型

L を接合の長さとする、

$$J_c(H) = J_c(0) \left| \frac{\sin(\pi H/H_0)}{\pi H/H_0} \right| \quad (3.22)$$

ここで、

$$H_0 = \frac{\phi}{\mu d L} \quad (3.23)$$

$$d = 2 \lambda_j + t_j \quad (3.24)$$

また、 λ_j : ロンドンの侵入深さ、 t_j : バリア層の厚みである。

Y-123系では $d \sim 400 \text{ nm}$ 、 $i_j \sim 18 \mu \text{ m}$ 程度であり、 L を平均化処理すると

$$\frac{J_c(H)}{J_c(0)} = \frac{L_m}{\pi/2 - \Theta} \int_0^\infty dx p(x) \int_0^{\pi/2} d\theta \left| \frac{\sin(yx \sin \theta)}{yx \sin \theta} \right| \quad (3.25)$$

$$x = L/L_m ; y = H/H_0$$

ここで、 $p(x)$ は多結晶体における接合長さの分布関数であり、三角波 (skewed triangler distribution) を用いて近似した。 L_m は、 L の平均値である。本法では、 L を以下の分布であると仮定した。

L の最小値： $L_s=1$ ，最大度数となる L ： $L_p=7$ ， L の最大値： $L_1=22 \mu \text{ m}$

また、 Θ ：cutoff angle = 50度として解析した。これらは、EkinらがY-123系でバルク試料の解析に用いたパラメータと同一である。

(B)接合の形状が楕円であるときはAiryタイプを基本波形として解析できる⁵³⁾

$$I_c(H) = J_c A \left| \frac{J_1(\pi H/H_0)}{\pi H/H_0} \right| \quad (3.26)$$

ここで、 A ：バリアの断面積

J_1 ：一次のBessel関数

以下同様の取扱いで解析できる。

Fig. 3.4に計算結果の一例を示す。図から明らかなようにFraunhofer型とAiry型の差は僅かであり、本報では、式(3.25)において、接合の厚み d をパラメータとして実験値と整合する d を求めることにした。

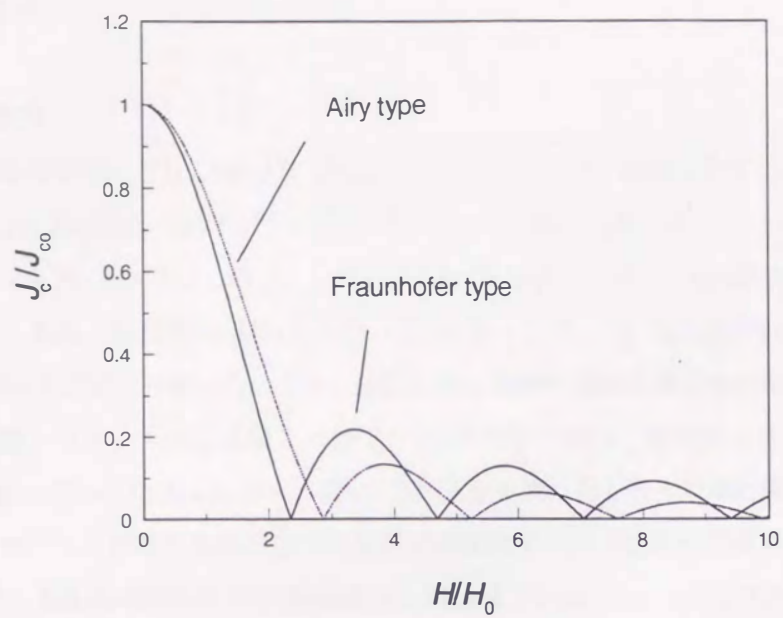


Fig. 3.4 Magnetic field dependences of J_c for a SIS junction model.

3. 3 実験方法

3. 3. 1 試料





実験に用いた線材は、 $(\text{Tl}_{0.5}, \text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (以下、Tl-1223と略す) の外、比較材として、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (以下、Tl-2223と略す)、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (以下、Y-123と略す)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (以下、Bi-2212と略す)、 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (以下、Bi-2223と略す) の粉末を原料とした。また、Y-123, Bi-2212及びBi-2223は銀シース、Tl-2223及びTl-1223はAu-5%Pd合金シースを用いPIT法で作製した。なお、実験に供した酸化物超伝導体粉末は全て、所定量の酸化物を混合後、ペレット状に成型し、1073~1173Kで18~36ks、固相反応法によって作製した。線材加工後、プレス加工と1123~1173Kでの熱処理を繰り返し行って緻密度を向上させた。個々の線材についての詳細な熱処理条件は本報では省略する。(巻末の参考文献を参照されたい。)¹⁾ 緻密化処理後の試料形状は幅4mm厚さ0.14mm長さ30mmとし、20K以下の低温での J_c は何れも10A/mm²以上の高い値であり十分な電流路が形成されていることを確認した。

3. 3. 2 評価方法

臨界電流密度の温度依存性及び磁場依存性の測定は、直流4端子法を用いて行い、磁場はテープ面に垂直にかつ電流の向きに垂直に印加した。磁場発生には、鉄心付き水冷銅コイル(最大1 T)を用いたが、残留磁場により 10^{-2} T以下の微小磁場の制御性及び精度に問題があった。そこで、ヘルムホルツコイルを試料近傍に配置し、 10^{-4} T以下の精度での測定を可能にした。測定終了後の試料は横断面を研磨後、偏光顕微鏡及び走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて組織観察に供した。

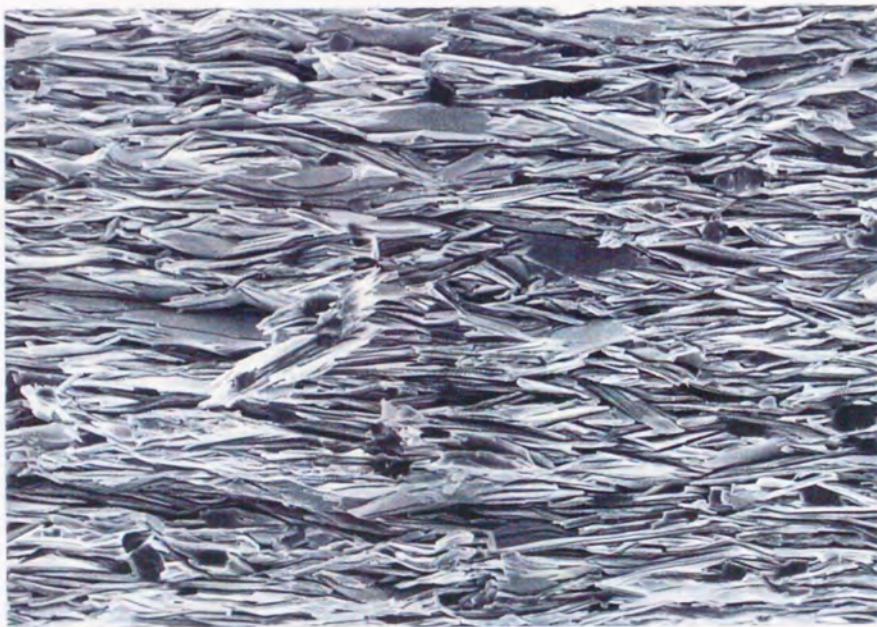
3. 4 実験結果及び考察

Fig. 3.5に実験に用いた線材の横断面組織の観察結果を示す。結晶の粒径はTl-1223, Tl-2223及びY-123は何れも5~15 μm 程度の粒状であり、Bi-2212は厚さ5 μm 長さ300 μm の著しい板状であった。また、全ての試料において結晶の顕著な配向は認められなかった。なお、Bi-2223については光学顕微鏡観察では明瞭な組織を得ることができなかった。Fig. 3.6にこの試料の横断面SEM観察結果を示す。Bi-2212系と同様にテープ面と平行に板状の結晶成長が認められる。

	Cross Section
Y-123	
Tl-1223	
Tl-2223	
Bi-2212	

50 μm

Fig.3.5 Cross sectional views of tape shaped wires used in this experiment.



5 μm

Fig.3.6 A Cross sectional SEM image of a Bi-2223 fractured surface.

3. 4. 1 臨界電流密度の温度依存性

各種テープ状線材の J_c の温度依存性の測定結果を Fig. 3.7 にまとめて示す。 J_c は 4 K の値で規格化し、温度は T_c で規格化して図示した。また、図中の 3 つの曲線は SIS 及び SNS 接合理論からの計算値である。図から、Bi-2212 については SNS 接合理論によく一致し、低温で J_c が指数関数的に増加する傾向を示していることが分かる。一方、他の線材はいずれも今回計算に用いた SIS 及び SNS モデル双方に一致しない。接合の性質を判断するにはこの結果のほか、磁場依存性の結果も含めて判断する必要があるが、Bi 系以外で中間的な挙動を示している理由としては、これらの線材の結晶粒界では SIS と SNS が共存し単純化したモデルに合わなくなっていると推察されること、加えてフラックスクリープが測定値に影響しているためと考えられる。

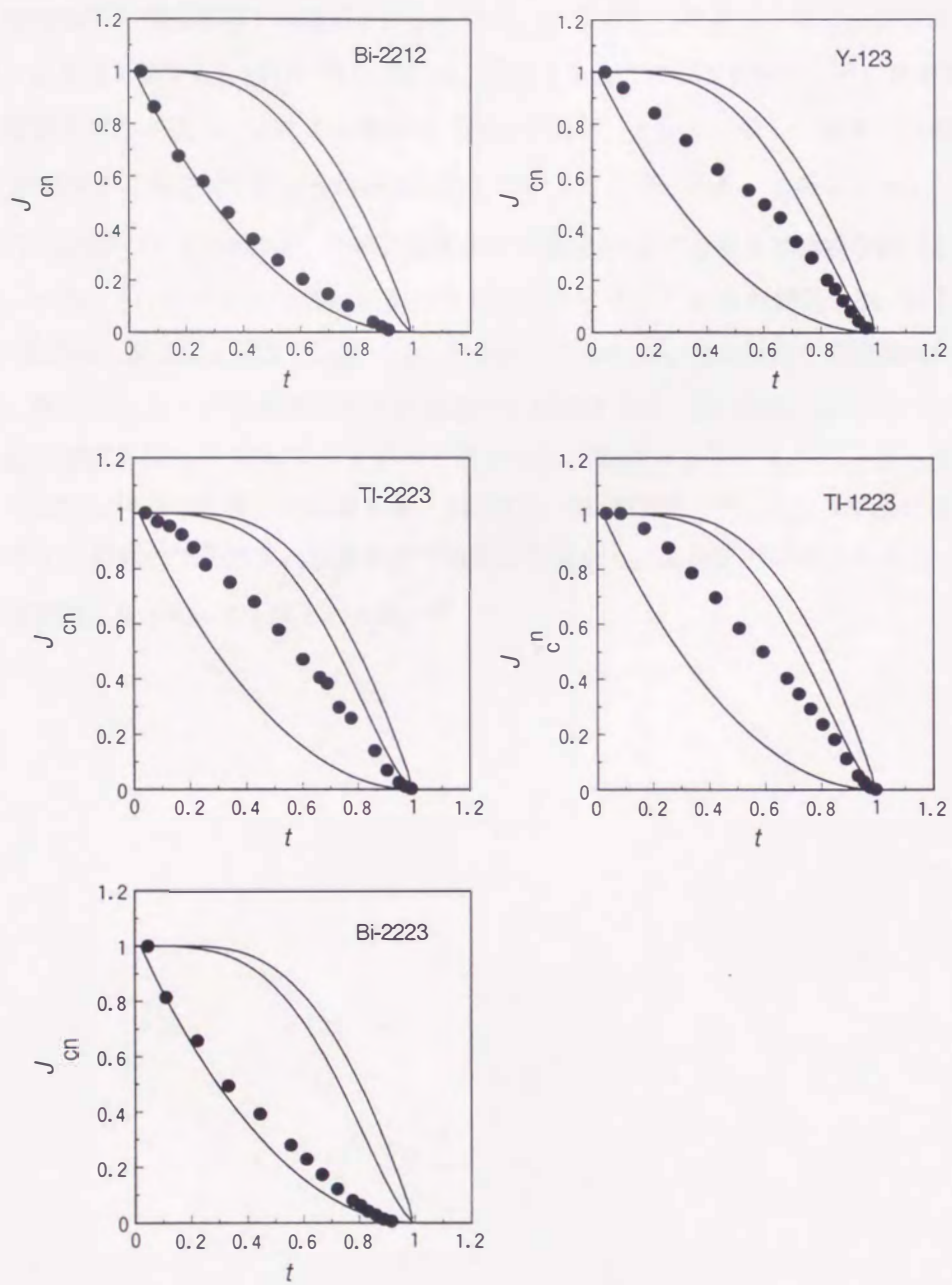


Fig. 3.7 Temperature $t(=T/T_c)$ vs J_{cn} for the various HTS tapes.
 (Lines indicate theoretical predictions for granular SIS
 or SNS superconductors.)

3.4.2 臨界電流密度の磁場依存性

種々の温度における臨界電流密度 J_c の磁場依存性を Fig. 3.8 にまとめて示す。また、これらの測定結果と理論曲線との関係を Fig. 3.9, 3.10 及び 3.11 に示す。液体窒素温度で比較的高いピン止め力を有する Y-123 及び Tl-1223 は、両者とも全ての温度領域で、その弱磁場領域での J_c の磁場依存性が式 (3.25) による理論値 (図中の実線) とよく一致し、僅かの外部磁場の印加で J_c が急減する典型的な弱接合的挙動を示していることが分かる。このことから、本研究で用いた Tl-1223 及び Y-123 線材は、その結晶粒界の大部分が SIS 的な接合で構成されていると推察される。一方、Fig. 3.10 から明らかなように、 T_c 近傍でピン止め力が低い Bi-2212, B-2223 及び Tl-2223 は、低温ほど弱接合理論 (図中の実線) から外れ、逆に良好な電流輸送特性を示している。先に示した J_c の温度依存性の測定結果と総合すると、 $T \ll T_c$ においても弱接合的な粒界が支配的な Y-123 や Tl-1223 とは明らかに異なる。Bi-2212, Bi-2223 及び Tl-2223 の高温領域 ($T \approx T_c$) における J_c の磁場依存性は、結晶粒界の弱接合ではなく、結晶粒内におけるフラックスクリープが支配的になっていると考えられる。⁴⁰⁾

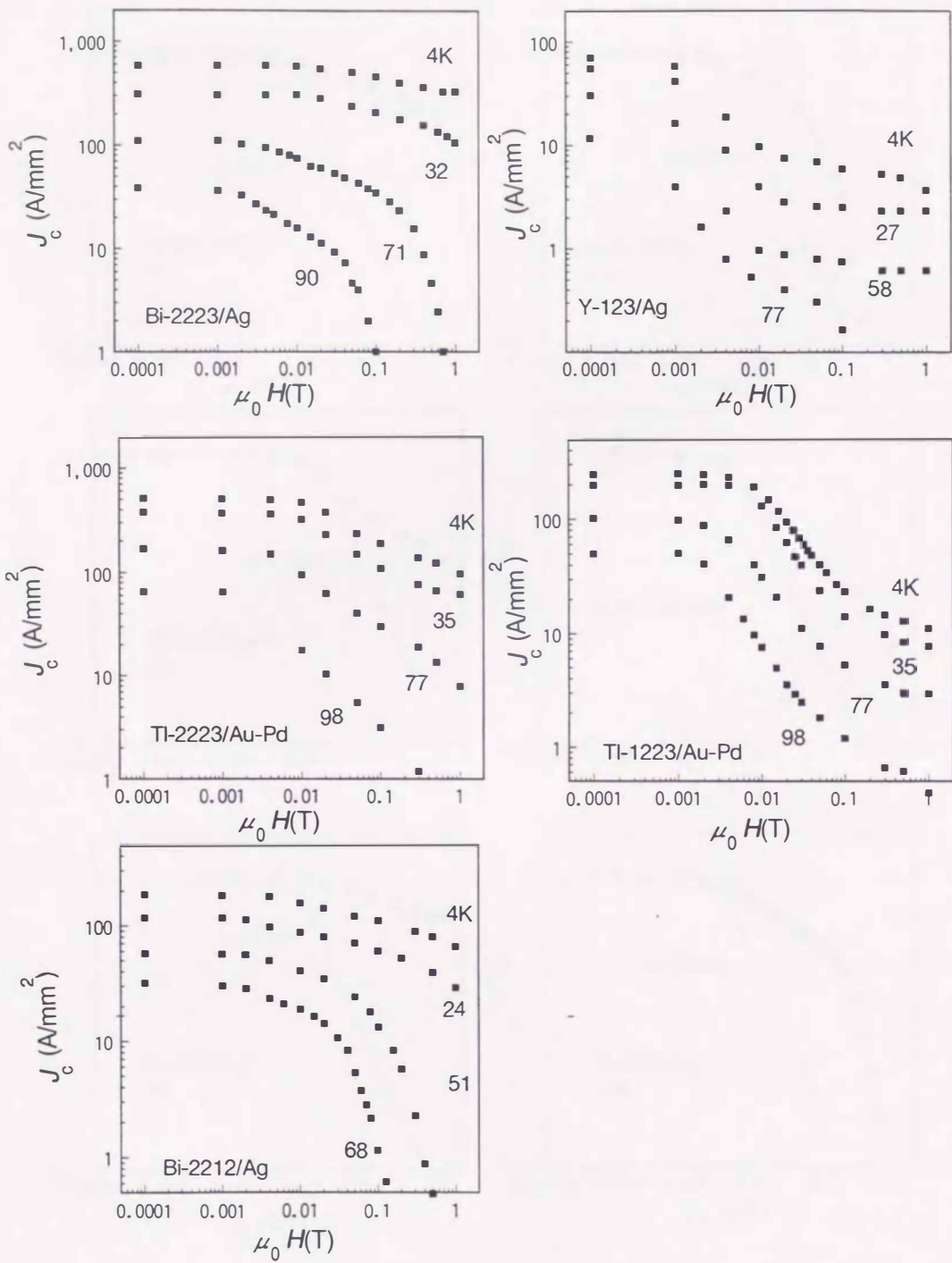


Fig. 3.8 Magnetic field dependences of critical current I_c for the various HTS tape-shaped wires.

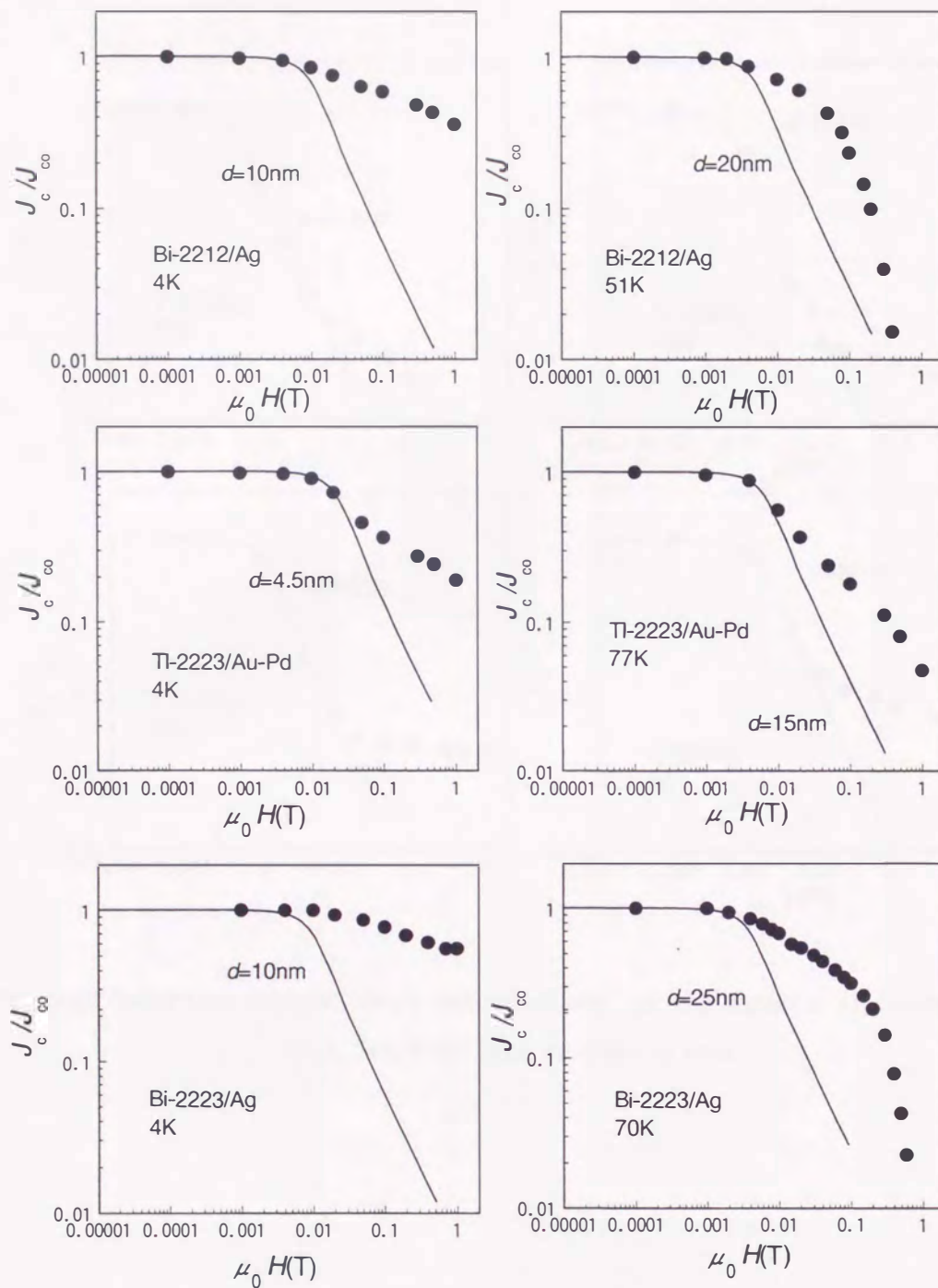


Fig.3.9 Comparison between theory and experiment for the magnetic field dependence of J_c at 4K and $t=0.64$ for Bi-2212, Tl-2223 and Bi-2223 tape shaped wires.

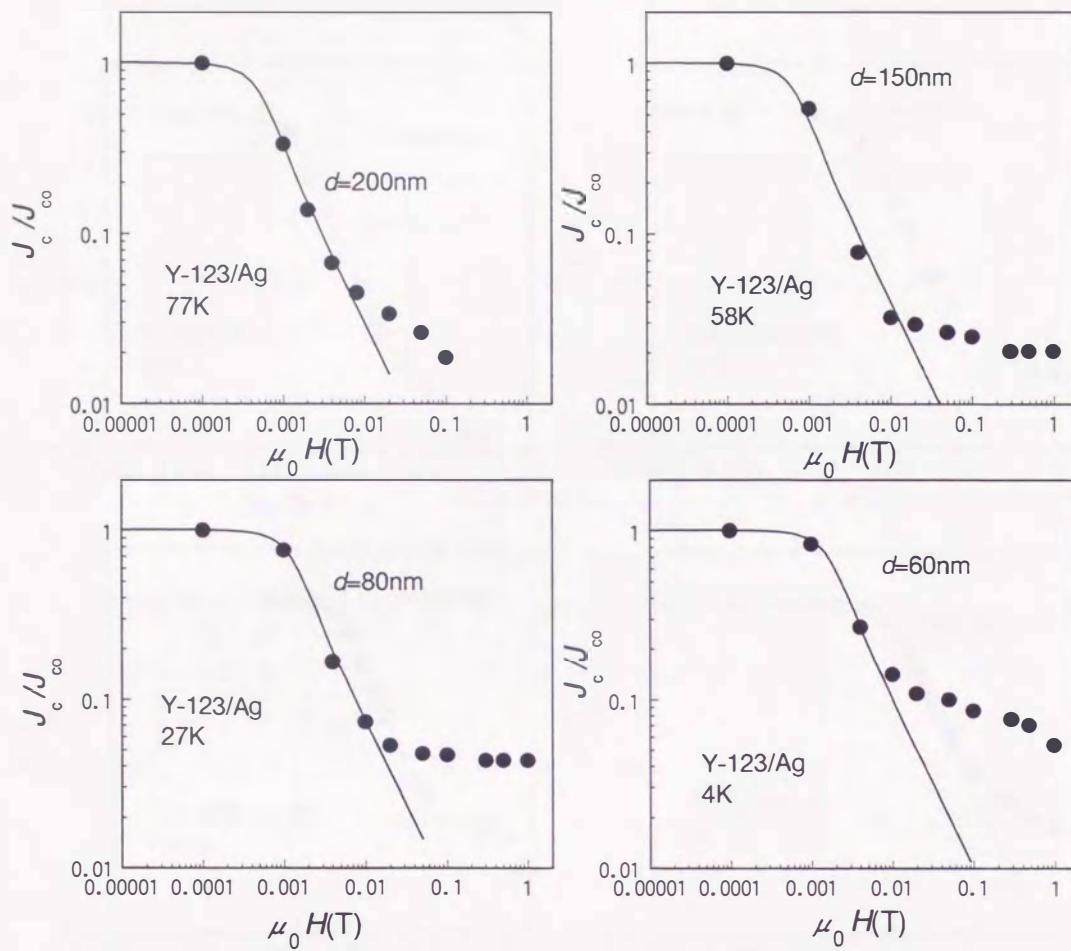


Fig.3.10 Comparison between theory and experiment for the magnetic field dependence of J_c for Y-123 tape on temperatures.

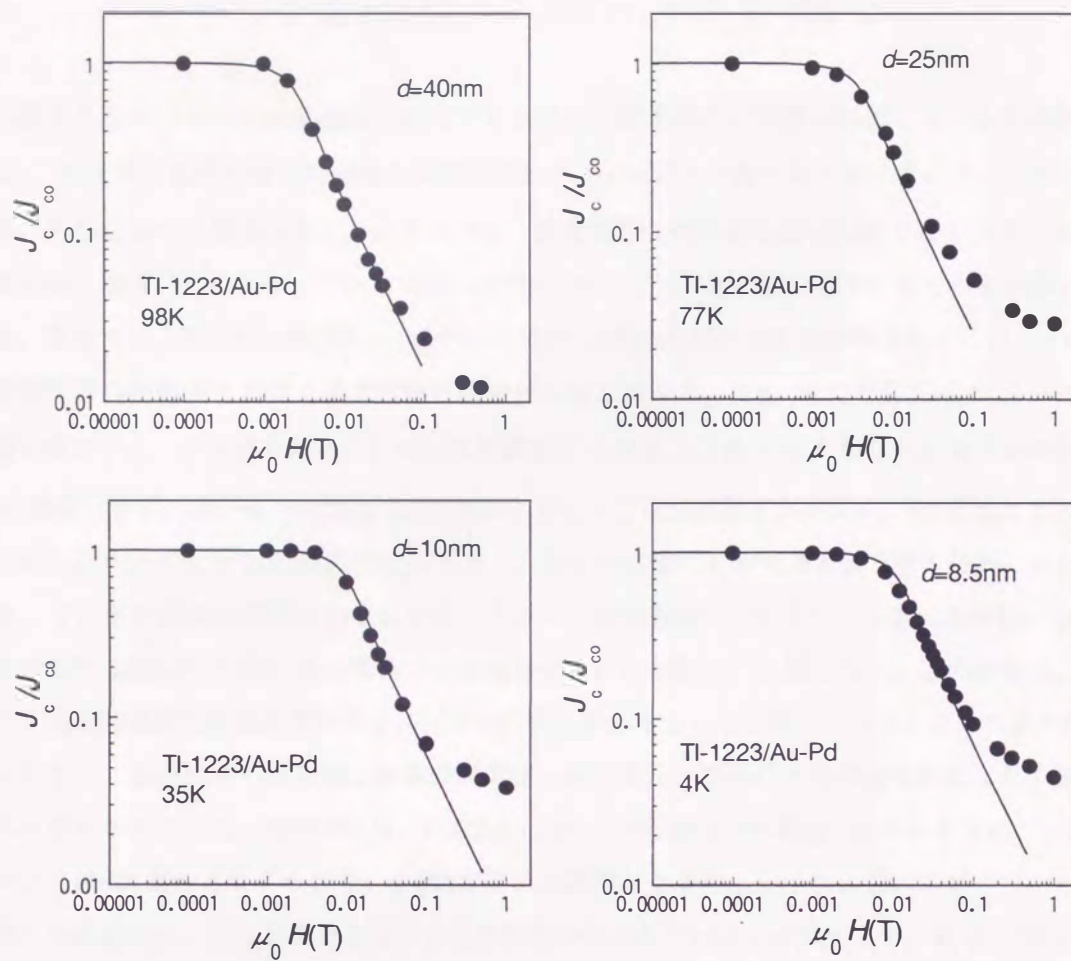


Fig.3.11 Comparison between theory and experiment for the magnetic field dependence of J_c for TI-1223 tape on temperatures.

3. 4. 3 粒界弱接合と2次元電導特性

今回実験に供した酸化物超伝導体のピン止め力の強さを比較すると⁴⁰⁾

$$Y-123 > Tl-1223 > Tl-2223 > Bi-2212, Bi-2223$$

の順序となり、これは結晶構造に起因する2次元電導特性の問題と関連していると推察される。つまり、超伝導酸化物結晶の導電面であるCu-O面間を分離するブロッキングレイヤーの厚み、即ちCu-O面間距離 d_i が大きいほど、導電面間の電氣的な結合は弱くなり2次元性が強くなる。このとき、ボルトクスはパンケーキ状になってピン止め力を低下させていると考えられる。従って、2次元性の強いTl-2223やBi-2212では有効なピン止め力が得られにくい。いま、結晶粒界の諸性質を同様に2次元性の観点から論じてみる。Fig. 3.12に $T/T_c=0.64$ における各種材料のCu-O面間距離 d_i と不可逆臨界磁場 H^* の関係及び線材の J_c が1/10に低下する磁場 H_w の関係を示す。図から、定性的ではあるが、Cu-O面間距離 d_i が小さく、 H^* が高く比較的強いピン止め力の大きな材料ほど H_w が小さく、僅かの磁場で J_c が大きく低下する傾向にある。一方、ピン止めに多少問題はあるものの、Cu-O面間距離 d_i が大きく、2次元性が強いと考えられるBi-2212やTl-2223系の材料では弱接合はそれほど顕著には現れない。この結果は、結晶の2次元性性質と結晶粒界弱接合に何らかの関連があることを示唆しているように思われる。これまで、結晶粒界の接合性は結晶の配向度、緻密度及び粒界の欠陥構造等が主として原因すると考えられてきた。代表的には、Y-123系についてのDimosらの報告³³⁾にあるように、Y-123においてはc軸配向では不十分で、a-b軸方向にも配向した単結晶かそれに近いエピタキシャル成長した膜以外は、全て弱接合となることが明らかにされている。その一方で、Bi-2212系については配向しないバルク線材でも弱接合は顕著には観察されないという報告があり⁵⁴⁾ 従来から両者の矛盾があった。²⁶⁾ 本報告の結果から、粒界接合性は

$$Y-123 < Tl-1223 < Tl-2223 < Bi-2223, Bi-2212$$

と序列され、この傾向は上述したピン止め性能と正反対で、結晶の2次元性性質と関連している可能性が高い。もちろん、粒界の接合面積、異相等も弱接合に影響するが、2次元性が強くなるほど接合性が高いと推察できる。この原因としては、電流経路自体がBrick Wall Model⁵⁵⁾ や Railway Switch Model⁵⁶⁾ 等で説明されるように、結晶粒界構造が変化して、構造的に弱接合が克服されたためと推察できる。結晶粒界弱接合は結晶粒界の厚みと消衰長の関係で定義することができる。弱接合の顕著なY-123及びTl-1223の両者において、見かけの接合の厚みを比較すれば、明らかな差を生じるはずである。磁場依存性の解析から得られた両者の接合の厚

みと零磁場における J_c との関係で整理するとFig.3.13のようになる。図から、Tl-1223はY-123と比較して、見かけの接合の厚み（粒界の厚み）が約1/10程小さく見積もられる。物理的な結晶粒界の厚みは同程度と考えられるから、両者の差は粒界接合性の違いと解釈できる。

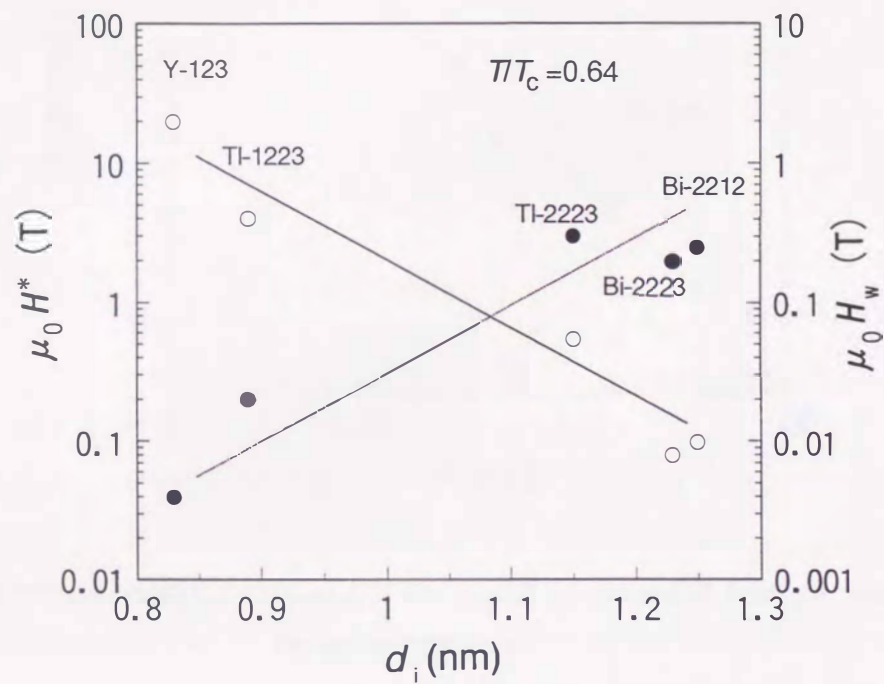


Fig.3.12 Comparison of the dependence of H^* with H_w (magnetic field : $J_c/J_{c0}=0.1$) on Cu-O interlayer spacing d_i for the various HTS tapes.

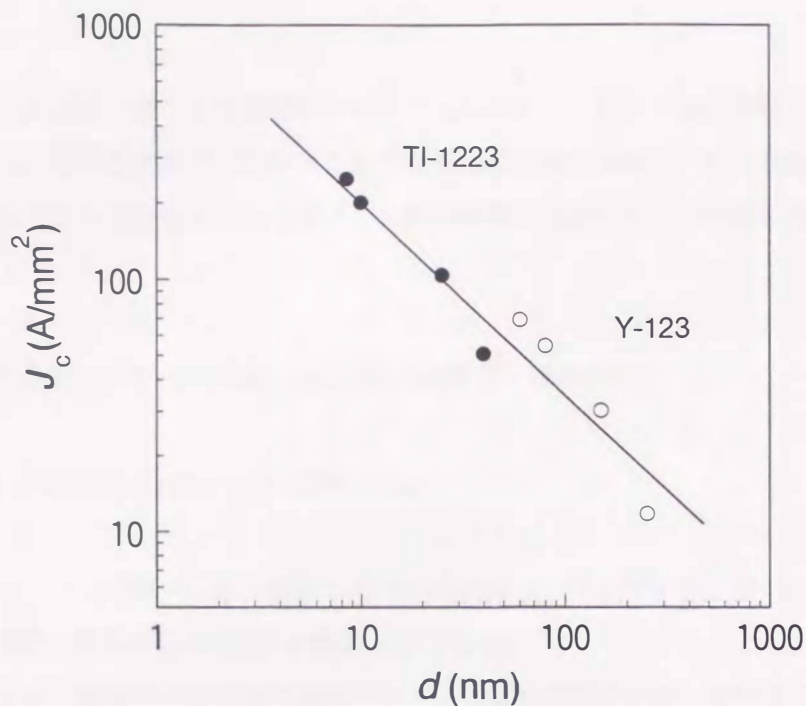


Fig.3.13 Effective junction thickness d vs. J_c . (d is estimated from the theory of Perterson and Ekin⁵¹⁾)

ところで、Y-123やTI-1223に観察されるような粒界弱接合は温度を下げても解決されないのに対して、Bi系超電導体に観察される弱ピンニングの問題は低温ではほぼ無視できる点に注意しておく必要がある。これは、弱接合は、結晶の配向や粒界の構造に起因するのに対して、フラックスクリープは磁束線の熱揺動に起因しており、4 K程度の極低温度においては熱揺動は小さくなって、フラックスクリープの問題はほぼ解消されるためである。⁵⁷⁾ 一方、Y-123系やTI-1223系において結晶粒界の弱接合を克服するためには、多結晶体の3軸配向化プロセスを導入する必要がある、そのためには本研究で取り上げたPIT法以外の手法、たとえば成膜プロセスなどを導入する必要がある。¹⁷⁾ しかし、PIT法で作製された線材の中で、ビスマス系超伝導線は、唯一、極低温度において弱ピンニングと弱接合を同時に克服することが可能であり、高磁場発生用の線材として利用可能であると考えられる。

以上の理由から、以下ではPIT法を用いたビスマス系超伝導テープによる強磁場コイル用線材の開発とそのコイル化について検討することとする。

3. 5 結言

高磁場マグネット用材料に適する材料選定を行うことを目的に、種々の酸化物超伝導線材の結晶粒界接合特性を、臨界電流密度の温度依存性及び磁場依存性から検討した。測定結果は、S I S接合モデル及びS N S接合モデルに基づいて理論曲線と比較しながら考察を行い、以下の結論を得た。

(a) P I T法で作製したテープ状線材における結晶粒界の接合性は

Bi-2212, Bi-2223>Tl-2223>Tl-1223>Y-123

の序列であり、この傾向は従来報告されている高温 (T_c 近傍) でのピン止め力の強さとCu-O面間距離 (結晶の2次元性) の関係と逆である。

(b) 粒界弱接合は、結晶の2次元性と関係があり、2次的性質が強い材料ほど結晶粒が幾何学的に平板状となり、結晶粒同士の接合面積が増すなどして粒界接合性に有利に働くと考えられる。

(c) ビスマス系超伝導体は、P I T法で線材を製作したときに、Y系やTl系で生じるような弱接合的な挙動を示さない。また、極低温では、ピン止め力も十分確保されるため、強磁場マグネット用線材として好適であると考えられる。