

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 :

第4章 多芯長尺線材化に関する検討

4.1 緒言

これまでの議論から、PIT法によって線材の作製を行う場合に最も適した材料系はBi系超伝導体であることが分かった。Bi系酸化物超伝導線の応用範囲は、液体窒素温度付近では弱ピンニングの問題があって、用途自体が低磁場の条件下であるもの、例えば超伝導送電用ケーブル、電流リード等に限定されるものの、20K以下の低温度領域では、強磁場中での応用も可能であって、たとえばMRIシステムなどに有望な冷凍機冷却型超伝導マグネット、限流器及び変圧器、また液体ヘリウム温度で20T以上の高磁場用マグネットの内層コイルなどが考えられる。Bi系材料による液体窒素温度における高磁場応用の実現性に関しては現状では見通しが得られていないが、20K以下の低温度領域では、高温超伝導の特性を生かした数多くのシステムの開発が期待できる。たとえば、超伝導電流リードの出現によって、初めて熱的に安定な冷凍機冷却の小型金属系超伝導マグネットの設計が可能となるなど、従来の超伝導マグネットシステム概念そのものを変革しつつある。⁵⁸⁾ 今後、当面はこの様な従来の超伝導システムとの組み合わせを模索しながら、酸化物超伝導体を応用した新たな概念の超伝導マグネットシステムが提案されてゆくものと考えられる。

このような応用システムの中で、高磁場マグネット用内層コイルは、酸化物超伝導体の新たな応用分野として最も期待できるものの一つと考えられる。これは、現存の金属系超伝導マグネット⁵⁹⁾のバックアップ磁場の下で、金属系超伝導体の上部臨界磁場を越える高磁場を発生する超伝導マグネットを酸化物超伝導マグネットで実現しようとするものである。このような技術は金属系超伝導技術との複合化技術として位置付けておくべきものである。将来的には酸化物超伝導マグネット単体での運転もあり得ると思われるが、現状の酸化物超伝導体のプロセス技術レベルを考慮すると、当面は内層コイル等の比較的小規模のマグネット応用が中心となるものと思われる。

このような高磁場マグネット用材料に好適なBi系超伝導材料としては、Bi-2212系材料が知られている。⁶⁰⁻⁶³⁾ この材料については既に、ディップコート法を用いて作製した3m長の厚膜で0.7T (20.8Tのバックアップ磁場中)のコイルを作製し、21.5Tの磁場発生に成功したという報告がなされている。⁶²⁾ しかしながら、この方法は長尺線材の作製が容易ではないため、コイルの大型化を進めることが難しいと考えられる。一方、長尺化やコイル化が比較的容易で大型コイルの作製が比較的容易な銀被覆線材では、熔融凝固プロセス条件の制御が難しいため、 J_c はディップコート法で作製された線材に比較して1/5程度であった。⁶⁴⁾ そこで、本研究では、銀被覆線材を用い、Bi-2212線材の作製プロセスを改良することにより、ディップコート線材と同等以上の J_c 、即ち磁場中で $1000\text{A}/\text{mm}^2$ 級の線材を開発することを目的とした。

4. 2 銀被覆Bi-2212多芯線材の製造条件

4. 2. 1 Bi-2212超伝導線材開発の現状と高 J_c 化の指針

Bi-2212超伝導体を用いた銀被覆線が液体ヘリウム温度において、金属系超伝導体と比較して遥かに高い臨界磁場を有することは早くから知られていたが、通電電流として実際に磁場中で高い臨界電流密度を有することを示したのは Heineらが最初であった。¹⁷⁾ 1989年に彼らはBi-2212の銀被覆線をスウェーデンとドローベンチによって細線化し、これを部分熔融処理することで4.2K, 5Tの条件で150A/mm²と実用水準に近い J_c を達成した。組織的には無配向であつて、かつ、気泡を数多く含むポーラスな断面構成でありながら、このように高い J_c を磁場中で実現したことは、この材料の潜在的なポテンシャルを予見させるに十分であった。その後、1990年には熔融配向化と緻密化を意図したドクターブレード法（厚膜成膜法の一つ）が考案された。⁶⁰⁾ この方法は銀上に配置したBi-2212のグリーンシートを部分熔融することで、緻密で配向した組織を得ることに成功したものである。開発初期には4.2K, 20Tの磁場中で170A/mm²という値が報告されている。その後、彼らはプロセス条件の改良により J_c を向上させ、25T中で1400A/mm²と、実用水準の J_c が得られたことを報告している。⁶¹⁾ この方法では、マグネシアの基板上に薄い銀層を設け、この上にBi-2212結晶を熔融配向させて高 J_c を得ている。従つて、原理的に長尺化は困難な手法である。そこで、この欠点を克服するため、ディップコート法が提案された。⁶²⁾ この方法は、銀テープ基板上にBi系超伝導体のスラリーをディッピングにより連続的に塗布し、これを基板上で部分熔融配向してテープ状の線材とするものである。現在では、3~5m程度の線材がこの方法で作製され、コイルが試作されている段階にある。しかしながら、この方法においても、長尺線の製造には限界があり、数km級の線材を必要とするような将来の長尺線を念頭においた場合、疑問の多いプロセスと言わざるを得ない。また、 J_c もドクターブレード法に比較して短尺線で1/3~1/5、長尺線で1/5~1/10程度であり、成膜法のメリットが十分に活かされているとは言い難い。

一方、酸化物超伝導線の各種製造プロセスの中で、長尺線の製造が最も容易なPIT法は、部分熔融時に発生するガスによる線材の膨れの問題^{66,67)}や熔融配向化の点で問題があり、 J_c は高々数A/mm²と低いレベルに留まっていた。線引き圧延加工によってドクターブレード法並みの高 J_c 化が実現すれば、工業的に極めてインパクトのある成果となると考えられる。

本研究では、以下の2つの理由から、テープ状線材の多芯化を試みた結果について報告する。その第一は、長尺線材における J_c の均質性の確保であり、第二は銀/酸化物界面積を増加させることによる配向化の促進による高 J_c 化である。線材は多芯化によって、単一のフィラメント内において、気泡や異相・クラック等の部分的な欠陥箇所があつても、電流が他のフィラメン

トへ分流することが可能となり、同一断面内において局所的で不均質な抵抗発生部をなくす効果が期待でき、結果として、長尺線における高 J_c 化が期待できる。また、銀と超伝導体の界面を増加させることで、界面に沿って配向した組織が得られ、結果として電流パスが増大し、 J_c の向上が期待できるためである。Bi系においてはBi-2223系で過去に多芯テープ線材が開発された例があるが、⁶⁸⁾ Bi-2212系ではこれまであまり報告がない。⁶⁹⁾それは、部分熔融時におけるガス発生による膨れの問題を克服できなかったためである。本報告では、最初に膨れの原因となるガス種を特定し、膨れの防止策について検討した結果について述べ、次に、短尺線材での J_c の向上と長尺線における高 J_c 化を目的とした多芯線材の製造プロセスを検討した結果について報告する。

4. 2. 2 多芯線材作製プロセスの概要と実験方法

Fig.4.1 に本研究で用いた線材作製プロセスを模式的に示した。Bi-2212 粉末は、平均結晶粒径が1~3ミクロンで化学量論組成の粉末を用いた。X線分析により単一結晶相であることを確認後、973~1073Kで3.6~18ksの脱ガス処理を施した後、外径6mm内径5mmの銀パイプ中に充填密度 2.8Mg/m^3 で充填した。この脱ガス処理の意味については、再度後述する。

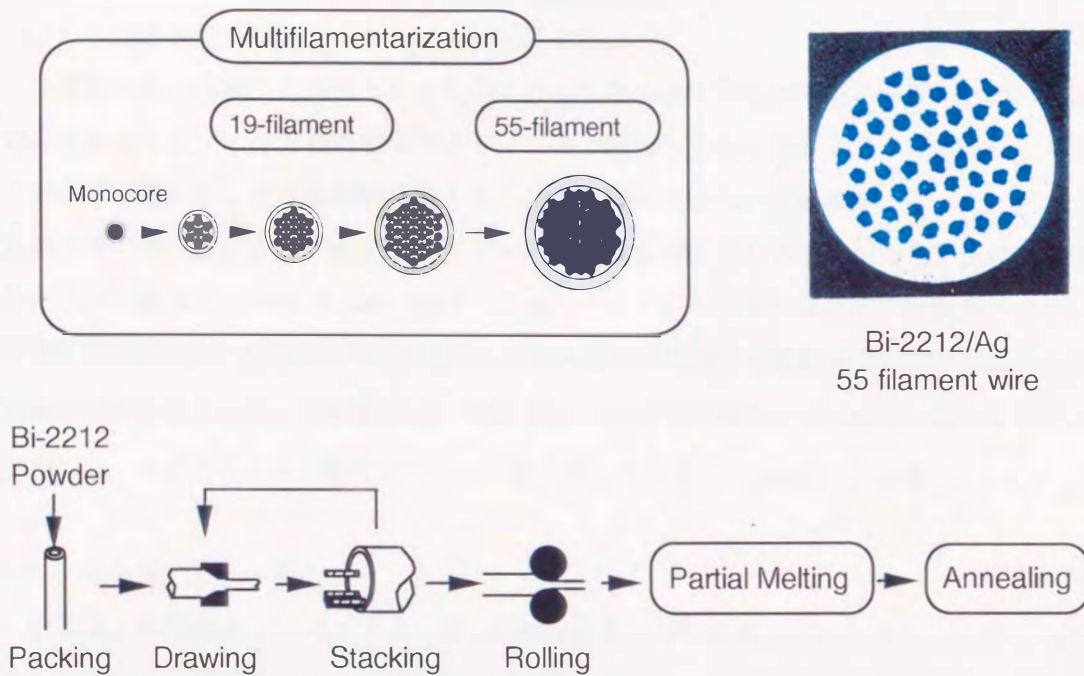


Fig.4.1 Schematic drawing of the fabrication process for a Bi-2212/Ag multifilamentary tape.

(1) 単芯線材の加工

素管外径 6mmの銀パイプに粉末を充填して作製した線材を外径 3.8mmまで、直径で 0.2mmづつ線引により減面加工し、473~673K/0.36ksの焼鈍後、再び外径 2.0mmまで、直径で 0.1mmづつ、線引により減面加工した。以下、1パス毎の減面加工率を約10~15%として外径 1.03mmとした。この後、外径 1.00~0.9mmまで直径で 0.05mmづつ縮径加工した。

(2) 19芯線材の加工

この様にして得た単芯線を19本用意し、同図中に示すような断面配置で外径6内径 5.2mmの銀パイプに組み込んだ後、以下、単芯線材と同様の加工手順に従って線引、外径 1.62mmで脱ガス処理を施した後、外径1.52mmまで更に線引き加工した。

(3) 5 5 芯線材の加工

1 9 芯線材と同様の丸断面線材を用いると6 1 芯の線材作製が可能となる。しかしながら、組み込み後に生ずる線材間の隙間が大きいため、組み込み後の加工によって内部のフィラメントの配置が崩れてしまう問題が発生することが予備実験において明らかとなった。そこで、単芯線を得た後、更に6角ダイスで長径 0.96mmの6角断面形状の単芯線材を得、これを同図中に示すような構成で、外径 8.2mm、内径 7.1mmのパイプに5 5 本組み込んだ断面構成とし、更に外径0.5mmの銀線を6本最外周に組み込んで組み込み時の隙間を埋めることで、加工による断面組織の乱れを防止した。この線材は、外径 8mm~6mmまでは外径で 0.5mmづつ線引きによって減面加工し、その後、1 9 芯線材と同様の手順に従って外径 1.52mmの丸線を得た。

(4) 圧延加工とテープ化

多芯線材の圧延加工プロセスは、基本的には単芯線材の場合と同様である。注意しなければならないのは、単芯線に比較してテープの側面(両端)に割れが発生しやすいことである。これを防止するため、外径 1.52mmから厚さ 0.5mmまで精密圧延加工機によって加工度25%以下でテープ加工を行い、その後、テープ線材の圧延加工時の幅方向の広がりを促進し長さ方向の伸びを抑制した、拡幅圧延^{70,71)}を施して緻密化しながら減面加工し、最終的に厚さ 0.12~0.14mm、幅 5mm、長さ 10~30mのテープ状に加工した。この拡幅圧延については、後節で改めて述べる。

(5) テープ状線材の加工と熱処理

本研究では Fig.4.1に示したように加工後に2回の熱処理を行った。線材は多芯テープを得た後に、Bi-2212相の部分熔融温度(1150~1160K)で600sの熱処理を酸素気流中で行った後、

炉冷後、雰囲気ガスを $N_2-5\%O_2$ に切り替えて、再び昇温し、1073Kで 72ksの低酸素アニールを施した後、炉冷した。この低酸素アニールの効果については後述する。

(6) 超伝導特性の評価

臨界温度 T_c 、臨界電流密度 J_c は共に、直流4端子抵抗法で測定した。なお、磁場中における J_c は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターのハイブリットマグネットシステム⁶⁾を用い、4.2Kで最大30Tまでの測定を行った。

4. 2. 3 脱ガス処理と膨れの抑制

Bi-2212系における熱処理時の線材の膨れの問題は、銀シース法にとって重要な課題であり、高い J_c が期待できるにもかかわらず、テープ断面形状の線材がこれまで開発されてこなかった理由のひとつはここにある。これまで、丸断面線材の部分熔融時に高圧酸素雰囲気を利用することで発生ガスによる気泡を微細に分散し、長尺の線材における均質性を確保するアイデアも検討されたが、気泡そのものの発生を食い止めるには至らず、テープ線材へ適用することはできていない。⁶⁷⁾

このような膨れについては、線材内部から熱処理時に放出されるガス種及びその温度が特定できれば、有効な防止策を提示できるはずである。そこで、本研究では線材から放出されるガスの種類と量を、GC-MS分析装置（ガスクロマトグラフ質量分析装置）によって分析した。この際、試料には予め973~1073Kから急冷処理した単芯の銀被覆線及び比較のために用意した徐冷しない試料とを用い、温度を室温から昇温しながら分析を行った。

Fig. 4.2 に分析結果の一例と定量分析結果をまとめて示す。分析結果から、放出ガスは水、炭酸ガス及び酸素であって、このうち水は約800~900K、また炭酸ガスについては1000~1100Kの熱処理によってほぼ除去できることが明らかとなった。この結果は、Hellstromらの報告と良く一致する。^{72, 73)} また、酸素ガスについては結晶内部の酸素欠損に関係しているため、融点近くにまで昇温しなければガスを取り除くことは困難である。しかし、大部分の放出ガスである水及び炭酸ガスは、酸化物粉末を1100K程度にまで昇温した後に急冷する操作を行うことで除去できる事を確認できた。

Table Gaseous composition released from a tape

	Composition ($\mu\text{g/g}$)		
	H_2O	CO_2	O_2
Before degassing	4.21	0.23	2.23
After degassing	0.48	0.08	1.63

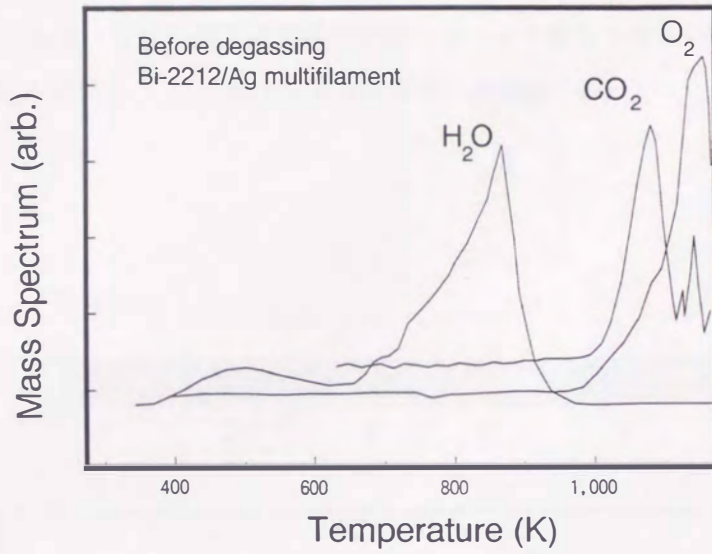


Fig.4.2 Quantitative mass spectroscopy of released gases from a Bi-2212/Ag multifilamentary tape with increasing temperatures.

Fig. 4.3に線材の横断面内におけるヌープ硬さを脱ガス処理の有無で比較した結果を示す。ヌープ硬さ測定は線材の横断面を図に示すように5つの領域に分割し、(図中の番号1~5)各々の領域における測定値の平均値で比較した。図から明らかなように、部分溶融熱処理において、線材コアの硬さは低下するが、脱ガス処理の有無によって熱処理後の硬さの分布に差が生じていることが分かる。脱ガス処理を施した線材の方が硬く、また、硬さの分布も端部より中央の方が硬い傾向にある。一方、脱ガスを行わず、膨れを生じた線材はコアの中央部で硬さが低くなる傾向にある。コアの硬さは密度を反映していると考えられるので、脱ガス処理を施すことで、緻密化も進行し、 J_c の向上にも有利に働くと推察する。

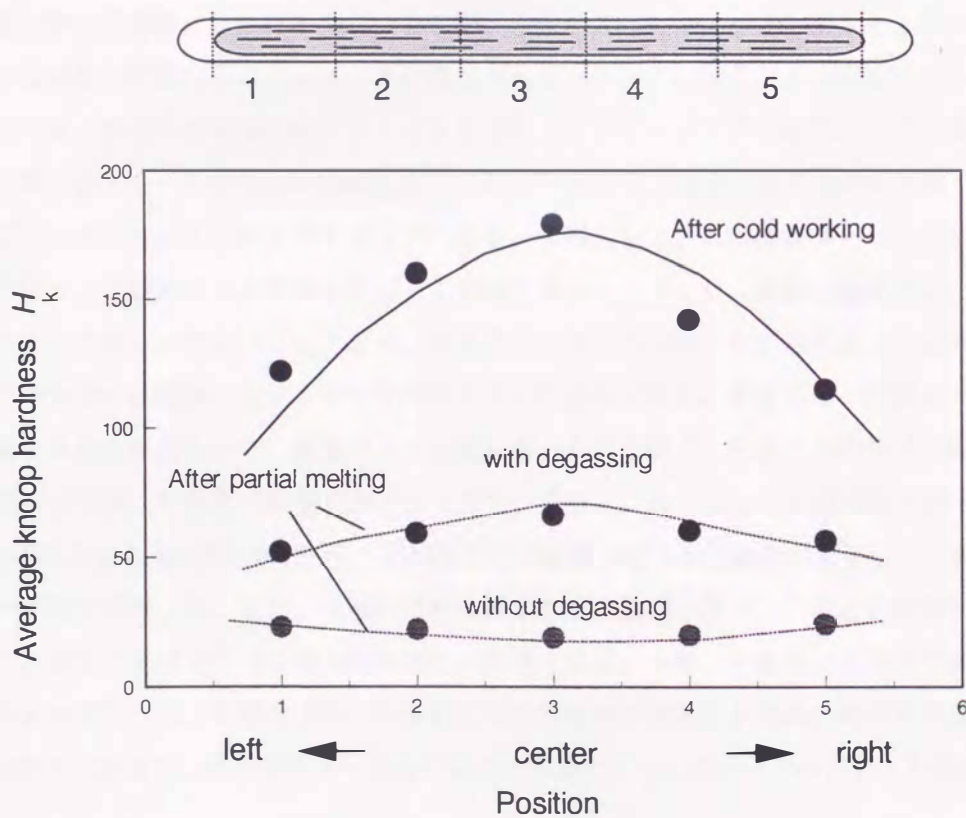


Fig.4.3 Effect of degassing on the cross sectional distribution of knoop harness H_k for Bi-2212 multifilamentary tapes.

4. 3. 拡幅圧延法による高 J_c 化

4. 3. 1 拡幅圧延によるソーセージング抑制

ソーセージングは金属とセラミックス粉体の界面において、加工時に受ける銀の伸びと変形速度が大きく、粉体の変形が追従できない場合に生ずる。この様なソーセージングは、金属の伸び方向に発生することが知られている。たとえば、プレス加工においてはテープ幅方向へ、また圧延ではテープ長さ方向へ伸びを生ずるため、それぞれ、幅、長さ方向に顕著なソーセージングが観察される。これは、線材が加工治具との摩擦が最小となる方向に変形するときに酸化物粉体の変形が追従できないときに起こる。Willenらは酸化物超電導線材にソーセージングが生ずるメカニズムとして、次のようなメカニズムを提案している。⁷⁴⁾ 銀と酸化物の複合体である超電導線は、加工の進行によって酸化物の密度が高くなってある臨界値に達すると、酸化物粒子が銀の変形に追従できなくなってしまう。一方、銀は変形を続けるので、動けなくなった酸化物の圧粉体には割れを生じ、この割れに銀が流れ込むことで生ずるとしている。また、彼らは通常の圧延加工によって、この様なソーセージングを防ぐことは困難であることを指摘している。同様の研究はHuskによってもなされ、ソーセージングの原因として、線材コアに生ずる微小なクラックの存在が指摘されている。⁷⁵⁾ 従って、粉体に生ずる割れを防ぐことができればソーセージングを防止できるはずである。宇都宮らは、この様なソーセージングを抑制する手段として遊星ロール圧延を利用した拡幅圧延法を提案した。拡幅圧延法では、線材の幅方向と長さ方向の変形をバランスさせ、長さ方向と幅方向に均一な変形を行うことで、高密度化した酸化物の圧粉体に生ずる割れを抑制できる可能性がある。筆者らは、圧延ロール径と圧延加重を最適化することで、遊星ロール圧延を用いることなく、長さ方向の伸びと幅方向の伸び（幅広がり量）を任意に調整できることを見だし、これによって拡幅圧延を行った。⁷⁰⁾ その結果をFig. 4.4にまとめて示す。図は加工前の線径と厚さ0.12mmまで加工したときの加工後のテープ幅で整理した。また、比較のために通常の圧延及び一軸プレスによる変形をあわせて示した。通常の圧延加工では幅方向の伸びは無視できる。一方、一軸プレス加工では長さ方向の伸びを無視できる。本研究で用いた拡幅圧延法では幅方向と長さ方向の伸びを圧延とプレスのほぼ中間に制御し、その比を2～5倍の範囲に制御することでソーセージングを抑制した。

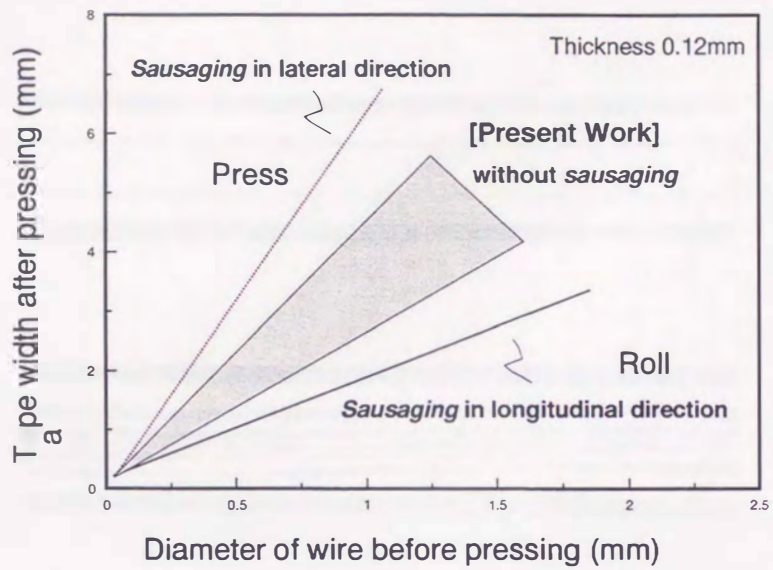


Fig. 4.4 Relationship between tape widening and sausageing with various pressing conditions.

Fig.4.5に拡幅圧延によるソーセージング抑制効果を示す。図から明らかなように、拡幅圧延した線材における酸化物と銀との界面は比較的平滑であり、ソーセージングの抑制効果が顕著であることが分かる。また、Fig.4.6 に示すように、横断面組織においても、19芯、55芯線材共に酸化物コアに均質な加工がなされていることが分かる。これらの結果から、拡幅圧延は圧延加工途中で酸化物粉体に生ずるクラックの発生を防ぐ効果があり、これによってソーセージングが抑制されたものと推察される。

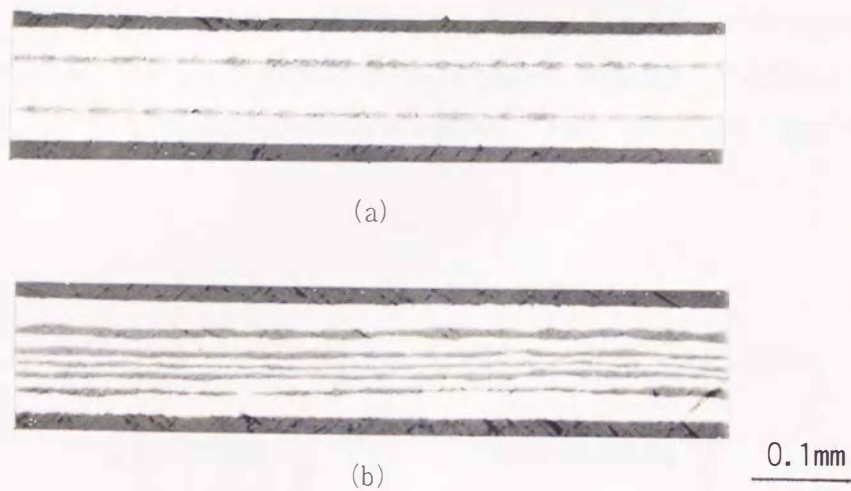


Fig.4.5 Longitudinal cross section for a Bi-2212/Ag tape with 19 filaments.
(a) rolling (b)spread rolling

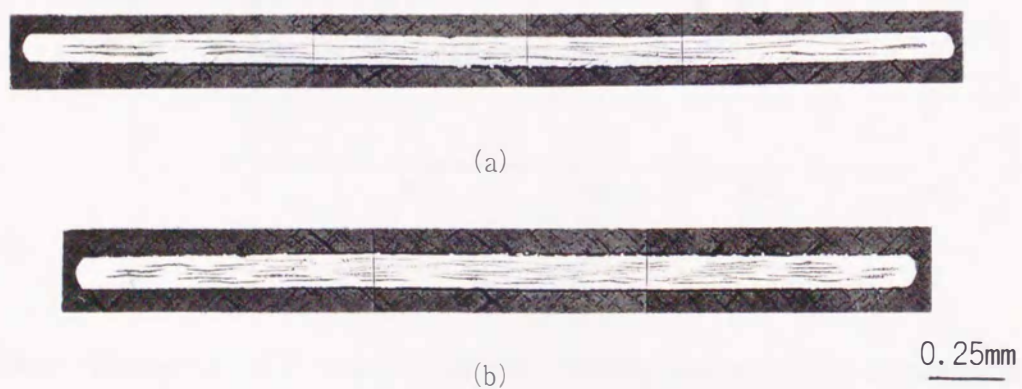


Fig.4.6 Cross-sectional view of a Bi-2212/Ag multifilamentary tape.
(a)19 filaments (b)55 filaments

4. 3. 2 ソーセージングを取り除いた線材の臨界電流

Fig.4.7 に拡幅圧延後に部分溶融処理した線材の4端子抵抗法によるV-I特性を示す。比較のために通常の圧延に関する結果を合わせて示す。図から明らかなように、拡幅圧延によって顕著な臨界電流の向上効果が認められた。臨界電流は最高で550A、 J_c 値で4900A/mm²と最高水準の値である。(4.2K, 零磁場での測定値) Fig.4.8に J_c の磁場依存性を示す。多芯線材の J_c は単芯線材と比較して2倍近くの値が磁場中で得られ、ドクターブレード法で作製されたテープとはほぼ同等の水準が得られた。テープ面に平行な場合の J_c は30Tで1710A/mm²である。Fig.4.9にテープ面に垂直な場合の J_c の磁場依存性を示した。 J_c は23T中で1100A/mm²であった。Fig.4.10に J_c の角度依存性を測定した結果を示す。ここで、角度はテープ面と磁場のなす角度である。図から明らかなように、角度依存性はあるものの、半値幅が20度程度と比較的大きい。この原因については、微細組織観察の結果と合わせて次節において改めて検討する。

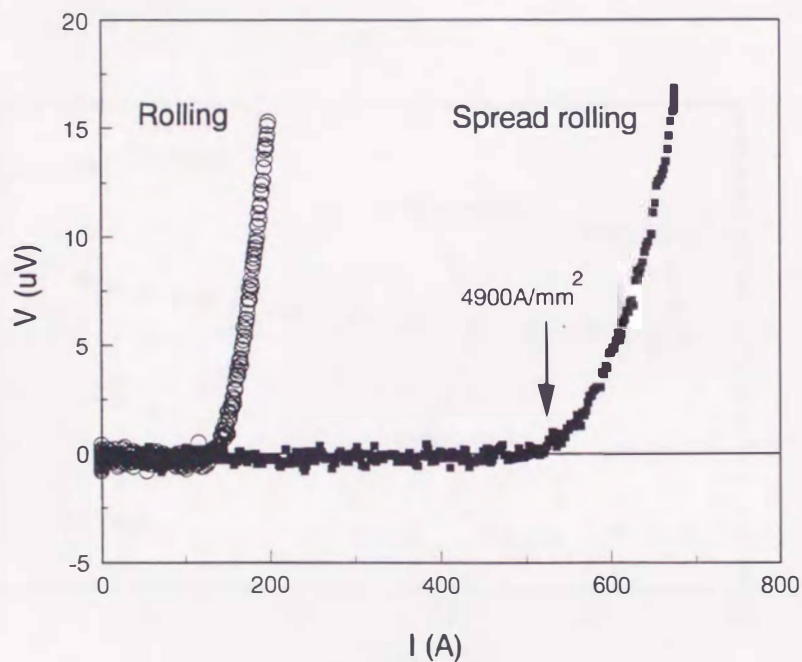


Fig.4.7 Comparison of V-I curves for a Bi-2212/Ag tape processed by spread rolling and conventional rolling.

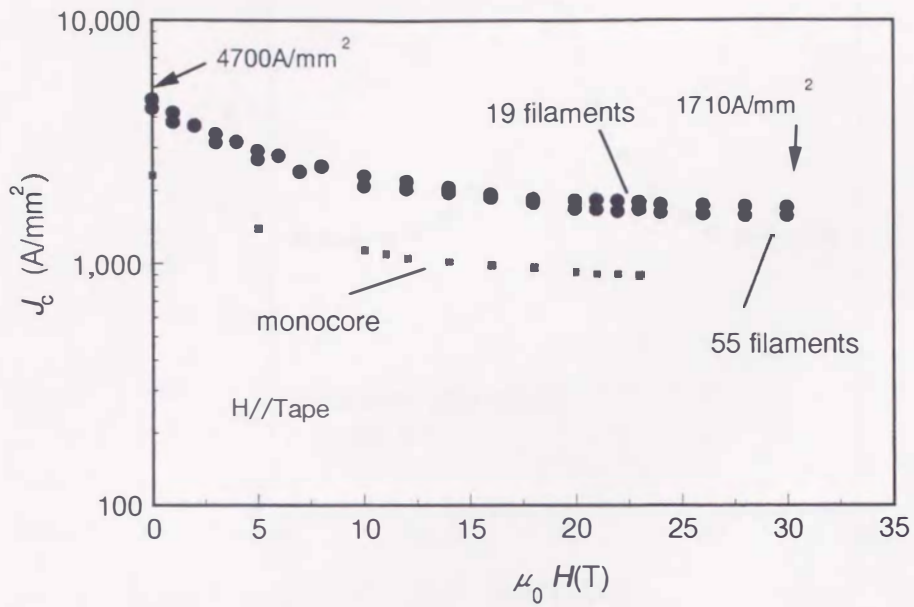


Fig.4.8 Magnetic field dependence of J_c for a Bi-2212/Ag multifilamentary tape.
($H//tape$ face)

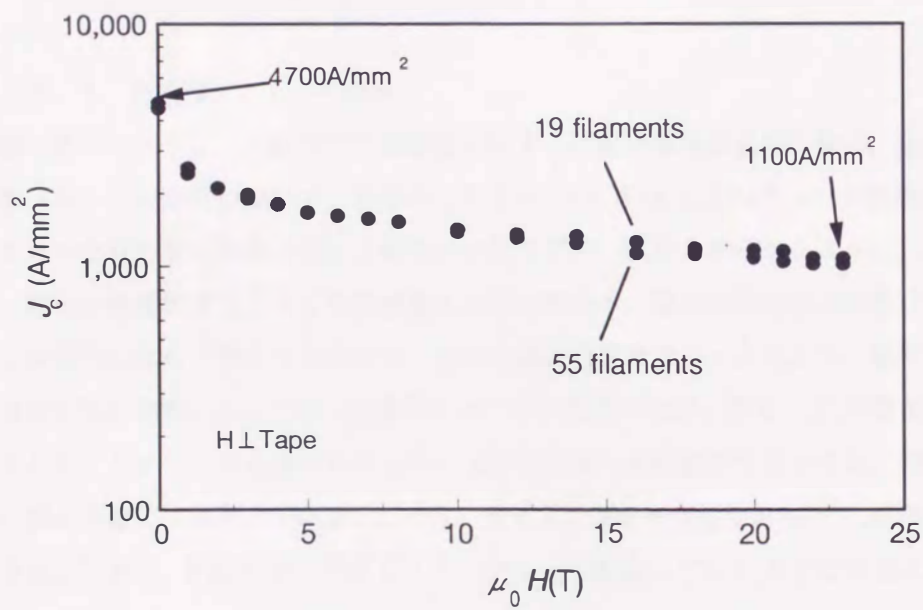


Fig.4.9 Magnetic field dependence of J_c for a Bi-2212/Ag multifilamentary tape.
($H \perp$ tape face)

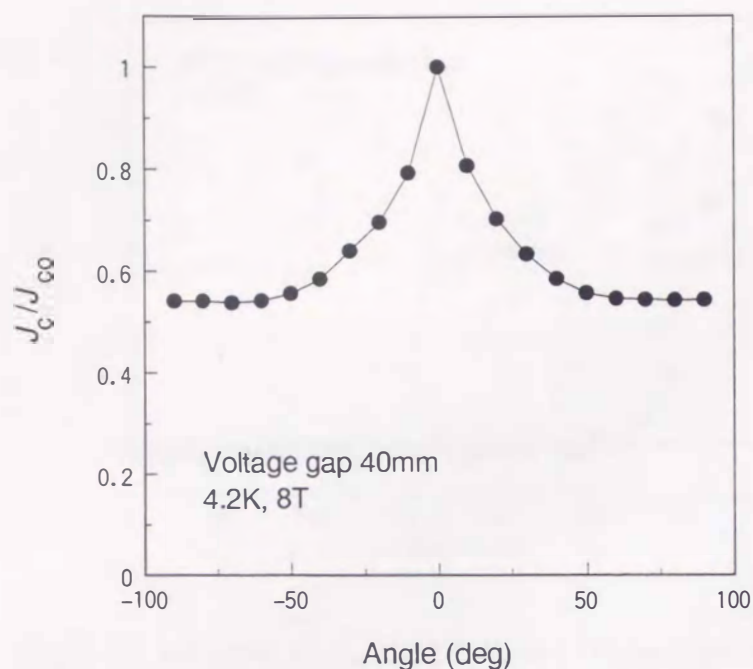


Fig.4.10 Angular dependence of J_c for a Bi-2212/Ag multifilamentary tape.

4. 3. 3 低酸素アニールの効果

先に述べたように、本研究では高酸素分圧下での部分熔融熱処理の後に、低酸素分圧熱処理を行った。この効果について、若干ふれておきたい。Fig.4.11にアニール処理を施した試料とアニールを行わない試料の $V-I$ 特性の一例を示す。図から明らかなように、低酸素アニールは、線材の臨界電流を1~2割程度高める効果がある。結晶の配向性は低温での低酸素アニールでは変化しないと考えられるので、この効果は低酸素アニールにより、粒界における異相の分布が変化したか、もしくは、結晶中のキャリア濃度の変化、即ち、 T_c の変化によるものと推察される。しかし、これまでのところアニール前後の組織観察を行っても、組織上の違いを明確に認めるまでには至っていない。一方、キャリア濃度に変化があれば T_c に変化が現れるはずである。しかし、Fig.4.12に示すように、アニールを施しても T_c に大きな変化も認められていない。

低酸素アニールを施した試料は、外観上僅かに液相が形成した痕跡が認められている。低温での液相の生成によって結晶粒界の異相の分布状態が僅かに変化し、粒界の電流パスを妨げている異相を排出し、 J_c の向上に寄与しているものと推察する。

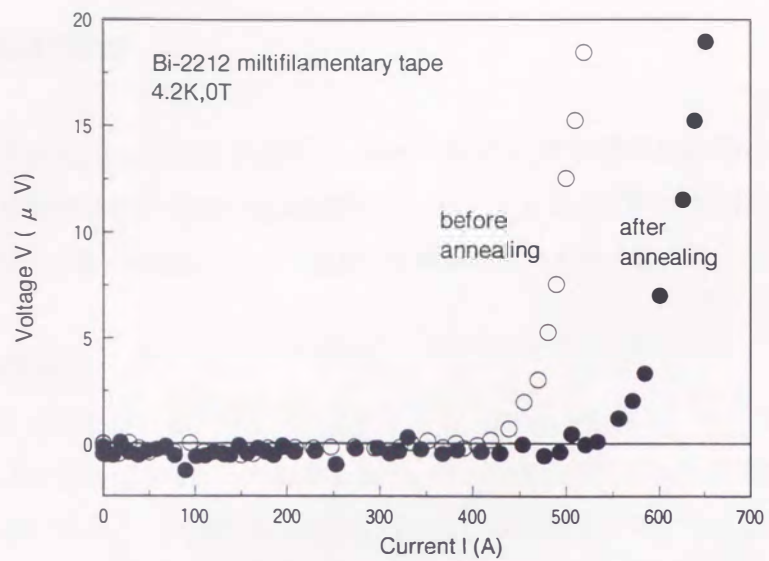


Fig.4.11 V - I curve for a Bi-2212/Ag multifilamentary tape before and after annealing.

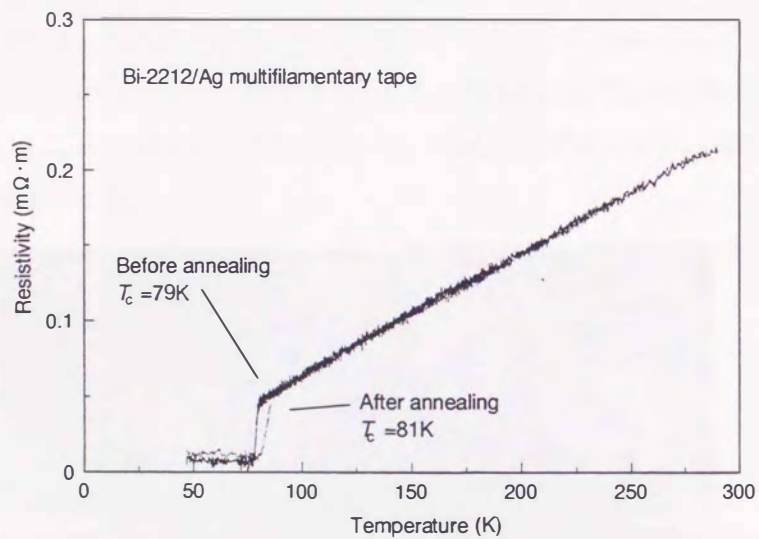


Fig.4.12 Temperature vs R for a Bi-2212/Ag multifilamentary tape before and after annealing.

4. 3. 4 微細組織の観察

以上述べてきたように、Bi-2212多芯線材は、極めて高い J_c を実現できる線材であることが分かる。そこで、本節ではそのSEM及びTEM観察から、フィラメントの配向性と銀シースとの界面について観察を行い、高 J_c の要因について検討した結果について述べる。

(1) SEMによる破面観察

Fig. 4. 13にテープ面に平行な面の超伝導コアの破面を示す。また、Fig. 4. 14にテープ面に垂直な面における酸化物コアの破面観察を行った結果を示す。酸化物超伝導体の結晶は導電面である c 面が平板状に結晶成長することが知られている。従って、破面観察から明らかのように、結晶の c 面はテープ面にはほぼ平行に配置されていることが分かる。また、図から異相はほとんど観察されない。結晶粒界についても明確ではない。ビスマス系超伝導体では弱接合が生じにくく、その理由として、れんが積みモデル (Brick-wall model⁵¹⁾) やポイント切替モデル (Railway Switch model⁵²⁾) などが提案されている。前者のモデルでは電流パスとして大面積の平板状の結晶面 (c 面) を考え、後者では、低角度で交差した結晶の交点を考えている。本観察からこれらのモデルのいずれが該当するのかを特定することは困難であるが、断面組織からはポイント切替モデルに近いのではないかとと思われる。また、観察された結晶は概ね配向しているものの、断面写真を詳細にみると局所的には乱れが大きい。このことが、Fig. 4. 10で観察された比較的ブロードな角度依存性の一因と考えられる。

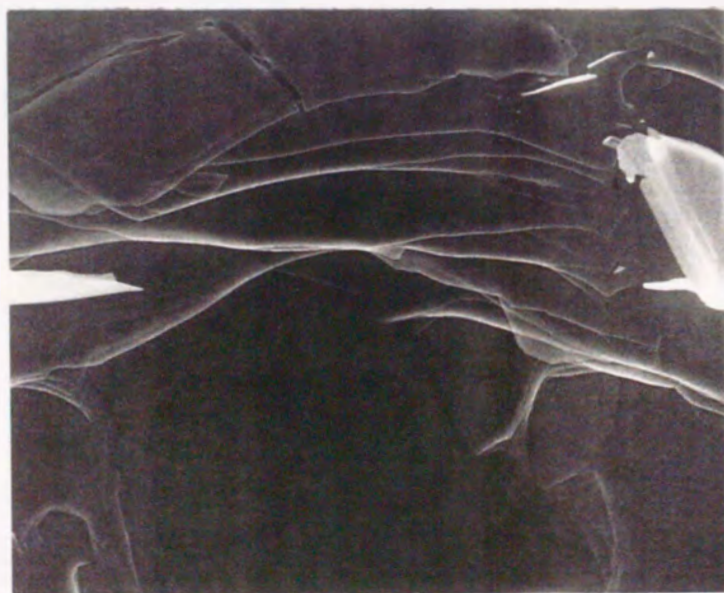


Fig. 4. 13 SEM image for a fractured core surface of a Bi-2212/Ag multifilamentary tape parallel to tape face.



2 μ m

Fig.4.14 Cross sectional SEM image for a fractured core surface of a Bi-2212/Ag multifilamentary tape.

(2) TEM観察

本線材の銀シースと超伝導相との界面をTEMにより観察した。試料は、 J_c 測定後、機械研磨した後、イオンシニングを施してTEM用試料とした。Fig.4.15に典型的な界面の状況を示す。図から明らかなように、ビスマス結晶と銀の界面には異相は全く存在せず、極めて正常な表面が維持されていることが分かる。従って、銀から超伝導相への電流の転移は極めて低抵抗であることが予想され、実験事実をよく説明する結果であると考えられる。

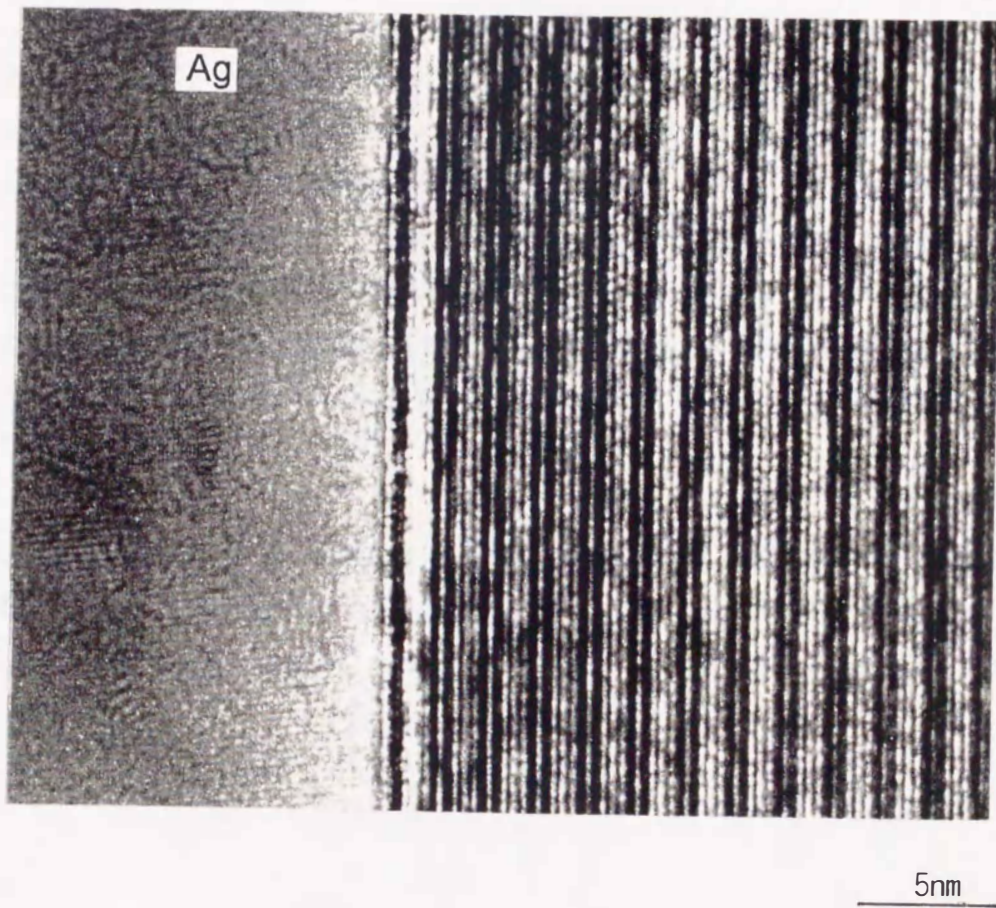


Fig 4.15 TEM image of a interface between Bi-2212 and silver sheath.

4. 4 結言

強磁場コイルへの応用を目的として、Bi-2212銀被覆多芯線材の製造技術について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 線材の臨界電流密度 J_c の向上には、酸化物超電導体のソーセージングの抑制と、粉末の脱ガス熱処理による膨れの防止が効果的である。
- (2) ソーセージングの抑制には、線材の長さ方向の伸びと、幅方向の伸び量を制御可能な拡張幅圧延が効果的である。
- (3) 線材の膨れを生じさせているガス種は、水、炭酸ガス及び酸素であり、脱ガス熱処理として、充填する粉末を事前に高温（1023K）から急冷する操作を行うことで、部分熔融熱処理工程で生じる膨れの問題を除くことができる。
- (4) 部分熔融熱処理後に、低酸素分圧下でアニール処理をすると、臨界電流密度を約2割向上できる。これは、低酸素分圧下で熱処理することにより、キャリア濃度が最適値に近づいた効果と、低酸素分圧下で生成する微量の低融点液層が結晶粒界に存在する非超伝導相の分布を改善した結果と考えられる。
- (5) 上述した方法で製作した銀被覆19芯線材及び55芯線材において、世界最高の臨界電流密度 $1710\text{A}/\text{mm}^2$ (30T)を達成し、強磁場マグネットシステムの実現に必要な素線の製造技術をほぼ確立できた。

以上の結果によって、線材のトランスポート特性は実用上全く問題のない水準に達した。線材断面内部でのミクロな電流パスやピンニングメカニズムなど依然として未解決な部分もあるが、それらは今後の研究に委ねることとし、以下、次章では本線材をコイルに適用した結果について報告する。

第5章 酸化物超伝導コイルの開発

5.1 緒言

本章では、酸化物超伝導体を用いた強磁場発生用の内層コイル^{76,77)}を例として、Bi-2212多芯テープ状線材の応用について検討した結果について述べる。前章で述べたように、本研究で得たBi-2212系多芯線材は、次世代の強磁場発生用コイルに極めて適した特性を有している。しかしながら、実用上有用なコイルの開発のためには、更に、絶縁材や機械的補強法、クエンチ保護方法等の周辺技術開発が必要となる。これらの課題は、コイルを製作する場合に、熱処理後に巻き線加工する、リアクト・アンド・ワインド (R & W) 法と巻き線加工後に熱処理をするワインド・アンド・リアクト (W & R) 法のいずれを選択するのによって大きく異なる。酸化物超伝導体は、きわめて脆いセラミックスであって、巻き線加工や冷却時及び電磁力などによる機械的・熱的な歪に対して著しく弱い。一方、焼結熱処理は1000K以上の高温であり、使用する絶縁材などと化学反応し易いという性質がある。従って、W & RとR & Wのいずれが最も適した手法であるかを現時点で直ぐに結論することは困難であろう。しかし、一般的に言って、小規模のコイルであって、絶縁材との反応を逃れる工夫ができるのであれば、W & Rタイプのコイルの方が製作は容易と思われる。

本章では、まず、Bi-2212多芯テープ状線材の機械的特性を把握し、許容歪と応力について検討する。次に、絶縁材料について検討し、その後、小コイルを予備試作し、コイル化に伴う問題点を把握する。その後に、強磁場マグネット用の内層コイルとして、積層パンケーキコイル、ソレノイドコイル、永久電流スイッチの3つを試作し、通電試験を行った結果について述べる。

5. 2 コイル化技術の基礎検討

5. 2. 1 線材の曲げ歪特性と許容応力

(1) 許容曲げ歪

第4章で述べた方法で、Bi-2212銀被覆19芯線材を作成し、厚さ0.15mm、長さ30mmの短尺試料で曲げ歪特性を評価した。なお、線材の曲げ歪 ϵ は次式によって定義した。

$$\epsilon = \frac{t_a}{2r} \times 100 \quad (\%) \quad (5.1)$$

ここで、 r は曲げ半径、 t_a は試料の全厚さである。

曲げ歪は、1%以下の範囲で熱処理前後に加え、両者を比較した。 J_c の評価は4.2Kバックアップ磁場なしの条件で行った。なお、試料の作製方法と J_c の定義は前章までに述べたものと同じとした。

Fig.5.1に曲げ歪 ϵ と臨界電流 J_c/J_{c0} の関係を示す。図から、熱処理後に曲げ歪を加えた場合、約1.5%までの曲げ歪においても殆ど劣化が認められない。また、R & Wの条件では $\epsilon=0.3\%$ 程度まで J_c の劣化は認められないことが分かる。この結果はBi-2223系の多芯線材に関するMukaiらの結果⁶⁸⁾とほぼ一致している。また、R & Wによる J_c の劣化は見かけ上1%歪のところで飽和しているように見える。これは、歪による断線によって電流パスが遮断された部分で、銀への電流の分流が生じ、見かけ上 J_c の劣化がないように観察されているためと思われる。

J_c の値は1 μ Vの電圧が電圧端子間に発生した点で定義している。よって、銀への分流が生じても、その電圧が1 μ V以下の微小な電圧であるとき、見かけ上劣化は観察されないのである。

しかし、このような劣化は、 n 値を観察することで区別ができると思われる。ここで、 n 値とは電圧発生を指数則によって定義するもので、一般には

$$V = \alpha I^n \quad (5.2)$$

と定義される。Fig.5.2に両対数表記した $V-I$ 特性の一例を示す。

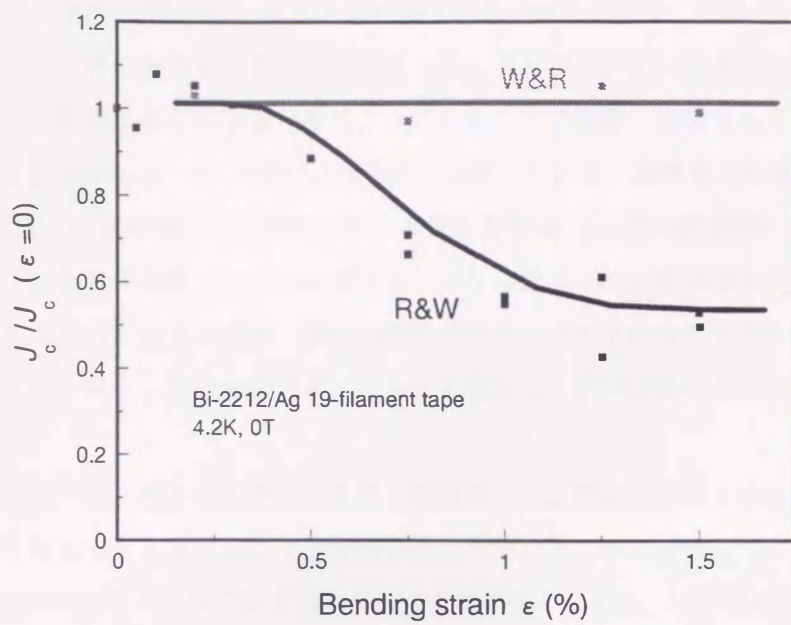


Fig.5.1 Effect of bending on critical current density for a Bi-2212/Ag multifilamentary tape.

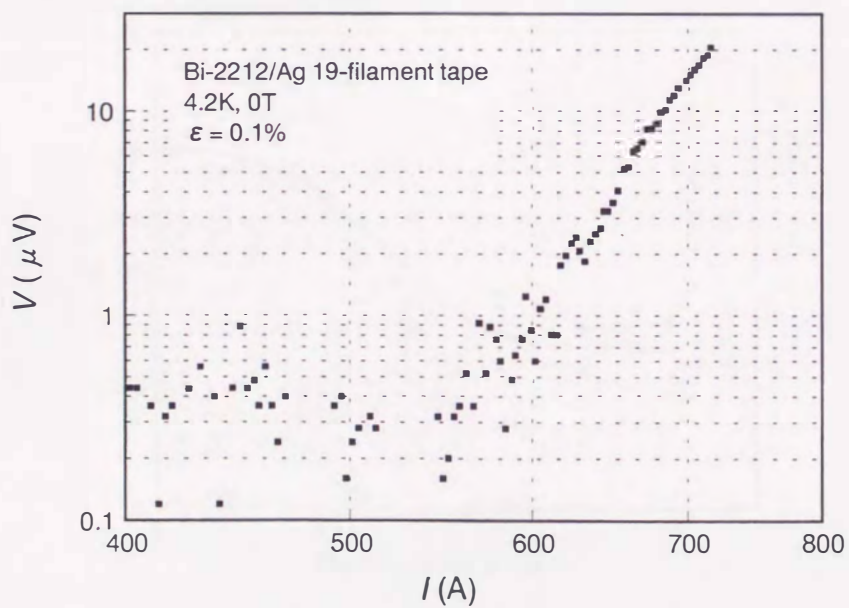


Fig.5.2 The voltage V vs current I characteristics for a Bi-2212/Ag multifilamentary tape with 0.1% bending strain.

Fig.5.2の直線的な勾配から、 n 値を求め曲げ歪との関係を整理した結果をFig.5.3に示す。この結果から、 n 値の低下から見た許容歪量 ϵ は、R & W法においては0.2%以下であり、曲げ歪による劣化は極めて小さな歪量から始まっていることが明瞭に観察される。 n 値の曲げ歪依存性に関する測定結果は、 J_c の曲げ歪依存性と比較して非常に感度良く計測されていることが分かる。4.2K、外部磁場なしの条件では、良質な試料の I_c は500A程度で、 n 値は10~20程度であったが、0.4%歪の試料における n 値は約1/2に低下した。このような微小電圧は、電圧端子間距離を長くとした場合、即ち、長尺の線材を利用したコイルなどでは無視できない問題と思われる。また、将来、超伝導マグネットを永久電流モードで運転する場合に障害にもなることも予想される。

このような曲げ歪に関する問題は、コイル巻線のほか、電磁力やコイル冷却時の熱応力などを受けることによっても生ずることが指摘されている。⁷⁸⁾この対策として、コイルに付与される予歪 (Prestrain)をできるだけ減らしておく必要があると考え、以下ではW & R法を選択し、コイル化を進めることとした。

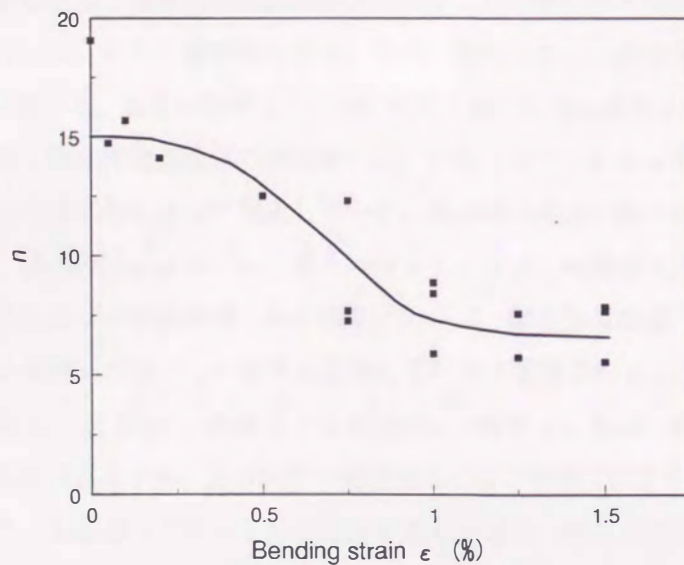


Fig.5.3 Bending strain vs n for a Bi-2212/Ag multifilamentary tape.

(2) 機械的強度

熱処理後のテープ線材について引張試験を行った結果をTable 5.1 にまとめて示す。

Table 5.1 Mechanical properties of Bi-2212/Ag tapes

	Yield Stress (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Ag ratio
Monocore	39	53	16	2.0
19-Filament	55	68	19	2.8
55-filament	62	71	24	2.9
Silver	20	120	10	-

比較のために、単芯、19芯、55芯線材及び純銀テープに関する結果をまとめて示した。ヤング率に関する測定結果は、被測定物の断面積が小さく、かつ薄いテープ形状であり、正確な測定が困難であることなどから、参考値とする。なお、降伏応力と引張強さについては正確な測定ができていないと考える。表中の数字は、三つの試料に関する測定結果を平均値で示している。銀比（銀の断面積と酸化物超伝導体の断面積の比）が高くなっているにもかかわらず線材全体としての降伏応力は多芯化によって向上している。銀は降伏応力の向上には殆ど寄与しないと考えられるので、多芯線材においては、個々のフィラメントの機械強度が単芯線材に比べ向上していると考えられる。この結果は、多芯線材において、酸化物超伝導フィラメントの密度と配向性が単芯線と比較して向上した結果を反映していると推察される。また、多芯線材の J_c が単芯材に比べて向上した Fig4.11の結果とも定性的に一致する。なお、線材の許容歪は前節の結果から約0.2%程度であるから、この線材の許容応力としては降伏応力と同程度の50~60MPa程度と見積もられる。強磁場マグネットへの応用を考えた場合、線材に加わる電磁力は、実用コイルサイズにおいて、200MPa程度になると見積もられる。⁷⁶⁾ 従って、将来的には、線材の高強度化は避けて通れない課題と考える。しかし、少なくとも当面は実験室的に小規模のマグネットを試作しながらコイル化プロセスを開発して行く段階にあり、この範囲においては現状の線材構成で十分な機械強度を持っていると考えて良い。

5. 2. 2 絶縁材料

W & R 法でコイルを製作する場合には絶縁材料の選定が重要である。絶縁材料は、高温（約1100K）の酸素中の熱処理に耐え、かつ、酸化物超伝導体と化学反応しない性質を持つ必要がある。また、熱膨張率や熱伝導度等の熱物性も考慮して選定する必要がある。更に、コイル断面内での超伝導線の占積率を下げないようにするため、超伝導テープと同程度の十分な薄さ（0.1mm程度）が要求される。このような性質を満足する材料としては、アルミナペーパー（セラミックペーパー）が知られている。しかしながら、酸化物超伝導体との反応性については、これまで十分に明らかにされていない。そこで、まず、市販のアルミナペーパーを用い、Bi-2212相との化学反応性を調べ、問題点を抽出することにした。

長さ1m、厚さ0.25mm、幅5mmの19芯 Bi-2212/Agテープ状線材を厚さ0.1mmのセラミックペーパーと共巻きして小コイル状とした。この試料を、短尺線材と同様の熱処理を施した後に、液体ヘリウム温度で J_c を評価した。Fig. 5.4にアルミナペーパーで絶縁した試料の熱処理後の外観写真を示す。図から、熱処理後の線材表面は緑色に変色し、ガラス状に熔融している様子が分かる。SEMに付属するEDX分析を行った結果、 Al_2O_3 , SiO_2 等のセラミックペーパーの主成分のほか、CaO, SrO等の超伝導体を構成するアルカリ土類元素が絶縁体表面で観察された。これらの元素は加工によってシース表面に生じたピンホールなどの欠陥を介して、セラミックペーパーの主成分とBi-2212相が反応した結果生じたものと思われる。また、シース内の酸化物が物質移動して銀シース表面上に拡散してきていることも見逃せない。このような拡散反応は、酸化物超伝導相とセラミックペーパーの間で化学ポテンシャルの差が生じた結果と考えられる。また、この様にして製作した試料の J_c は、線材本来のもつ J_c より二桁以上小さく、市販のアルミナペーパーを絶縁材として利用するには問題があり、改良が必要であることが分かった。



Fig. 5.4 Surface morphology for a Bi-2212/Ag tape insulated by a ceramic paper after partial melting.

これまで、アルミナはビスマス系材料に対しては比較的安定な化学物質と考えられ、単結晶合成時の坩堝や薄膜の基板などに利用され、特に問題となっていないという実績がある。したがって、問題はアルミナではなく、むしろ、紙化する際に利用されているその他の繊維成分にあると考える。用いたアルミナペーパーの成分を、Table 5.2に示す。セラミック繊維は、 Al_2O_3 : 60%、 SiO_2 : 40%、パルプ及び樹脂で構成される。このうちパルプと樹脂は熱処理温度において、大部分 CO_2 として気化し熱処理後には観察されない。一部は線材内部に固溶し、結晶粒界に残留することも予想されるが、超伝導相の物質移動を引き起こすような激しい反応を生ずるとは考えにくい。一方、 SiO_2 はガラス成分であり、超伝導体の成分元素である Bi_2O_3 や PbO と極めて反応しやすいと思われる。従って、 SiO_2 がガラス化して低融点の酸化物を Bi_2O_3 と PbO との間で形成し、分解反応が起こると共に、 CaO や SrO 等の塩基性酸化物が溶融して複雑な反応生成物を生じていると推察される。このことを確認するため、Bi-2212のペレットと SiO_2 及び Al_2O_3 粉末、また比較のために TiO 、 ZrO 、 MgO 、 SrO 、 CaO 等の粉末をペレット状に成型した後に、直接接触させ、電気炉内でBi-2212の最適な部分溶融条件で熱処理した。その後、接触させた断面を研磨し、反応相の厚みをSEM及び光学顕微鏡で観察した。

Table 5.2 Content of a commercial ceramic paper

	Ceramic fiber		Pulp	Resin
	Al_2O_3	SiO_2		
wt (%)	60		35	5
Ratio	60	40		

Fig.5.5に反応層の厚みと各酸化物の構成元素に関する酸素イオン強度比の関係を示す。PbOやBi₂O₃等のガラス成分がSiO₂と反応して熔融スラグ状の融体を形成し、これによってBi-2212相の分解反応が促進されているのであれば、反応生成物層の厚みと酸素イオン強度比⁷⁹⁾に相関関係が認められるはずである。図から明らかのように、Bi-2212とAl₂O₃の反応はほぼ無視できるのに対し、SiO₂とは著しく反応することが分かる。また、その他の元素においても概ね酸素イオン強度比の大小によって反応性を説明できることが分かる。なお、PbOとBi₂O₃については、酸化物の融点が高いため、高温での反応性に関する実験はできなかったが、酸素イオン強度比はBi₂O₃:0.94, PbO:1.52とMgOやZrO₂に近く、これらと同様の性質と予想される。以上から、酸素イオン強度比の低い酸化物同士の組み合わせにおいては、反応性は小さく無視できる事が分かる。残念ながら、工業的に容易に繊維が入手でき、かつセラミックペーパーとして形成可能なものは、これら一連の元素の中でAl₂O₃のみである。そこで、Al₂O₃の純度を高めた繊維を用いて同様のセラミックペーパーを作製し、コイル巻きして熱処理することにした。

Table 5.3に改良後のセラミックペーパーの成分を示す。また、Fig.5.6に試作したアルミナペーパーの外観写真を示す。

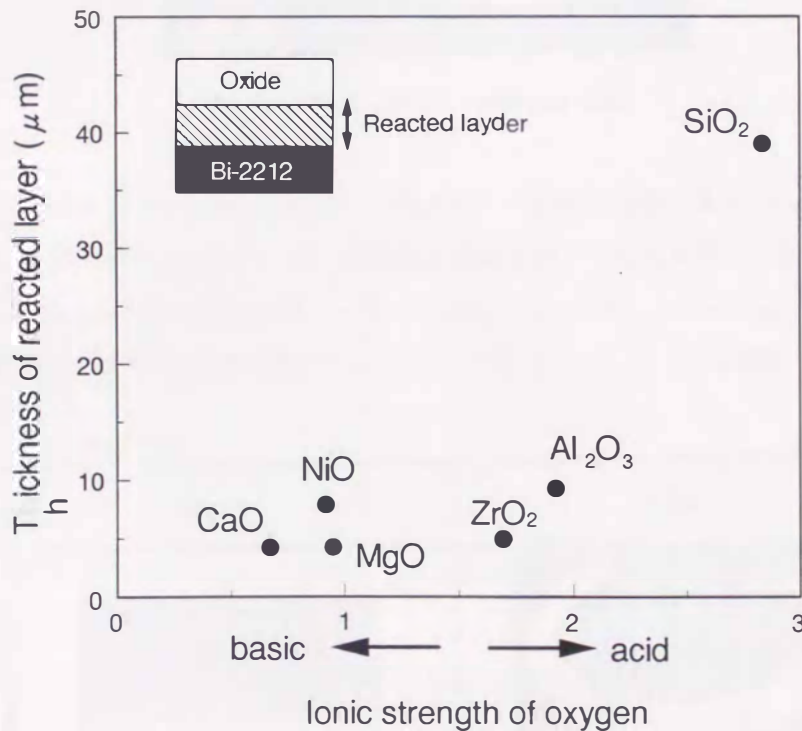


Fig.5.5 Relationship between ionic strength of oxygen and thickness of reacted layer after partial melting for various oxides.

Table 5.3 Content of a high purity alumina paper

	Ceramic fiber		Pulp	Resin
	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
wt (%)	70		25	5
Ratio	99	1		

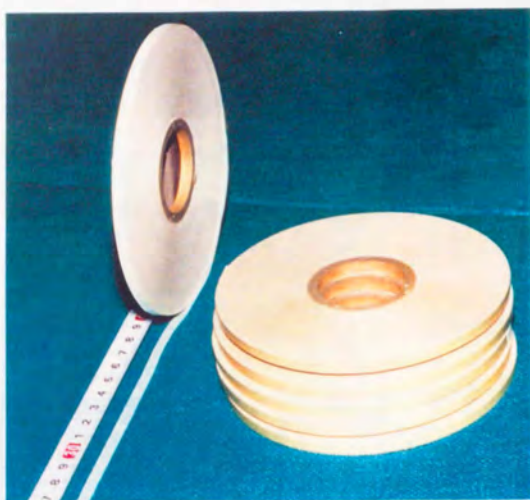


Fig.5.6 High purity alumina paper

高純度アルミナペーパーを用いて同様の実験を行った試料の外観写真を Fig.5.7に示す。熱処理後においても、セラミックペーパーは原型を留めており、変色も認められない。従来のセラミックペーパーを用いた場合と比較して著しく改善されていることが分かる。

以上の結果から、以下では本高純度アルミナペーパーを使用し、コイルを製作した。

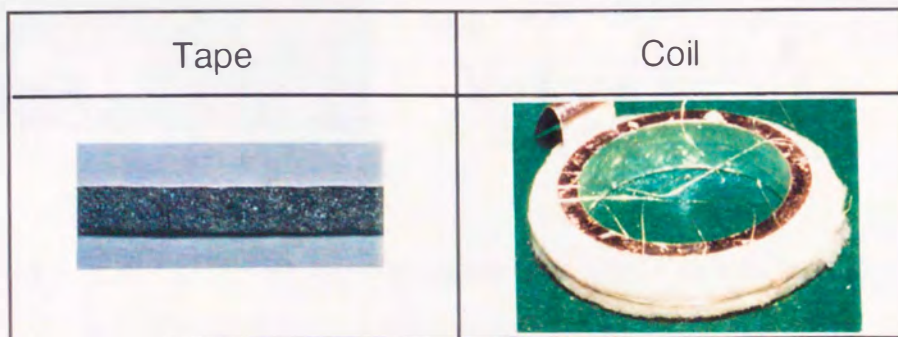


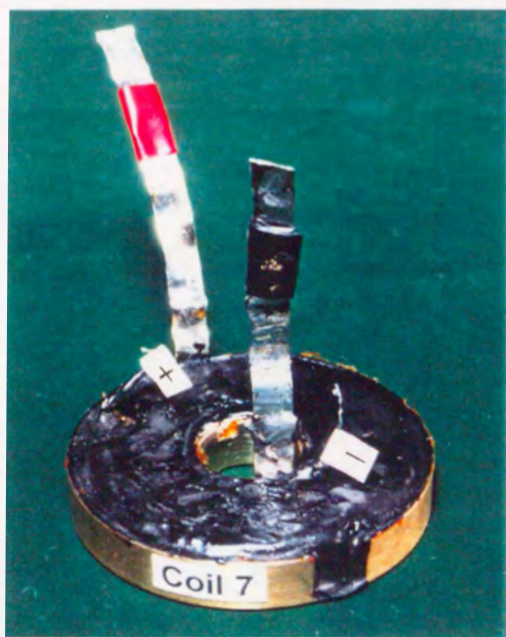
Fig.5.7 Surface morphology for a Bi-2212/Ag tape insulated by a high purity alumina paper after partial melting.

5. 2. 3 シングルパンケーキコイルの試作と評価

(1) コイルの製作

前節で得た高純度アルミナペーパーを絶縁紙として用い、長さ3.5m、厚さ0.25mm、幅5mmの銀被覆Bi-2212テープ状線材を巻き線して小コイル（外径45mm、内径15mm、高さ6mm）状とした。このあと、部分熔融熱処理及び低酸素分圧アニールを施した。熱処理後の試料は、両端に電流端子を半田接続し電極としたのち、ターン間にワックスを含浸し、真鍮製の型に入れ隙間をエポキシ樹脂で含浸固定した。

Fig. 5.8に作製したコイルの外観と、断面構造の模式図及び諸元を示す。製作したコイルの臨界電流 I_c は751A、絶縁材を含めたコイルのオーバーオール J_c (J_{coil}) は400A/mm²、発生磁場はコイル中心で1.3T（実測）、最大で1.9T（計算）であった。



Specifications

Tape	Width 5mm Thickness 0.25mm Length 3.5m
Coil	Inner dia. 15mm Outer dia. 45mm
Insulator	Alumina paper
I_c	751A(10 ⁻¹³ Ωm)
J_{coil}	400A/mm ²
$\mu_0 H_{center}$	1.3T
$\mu_0 H_m$	1.9T

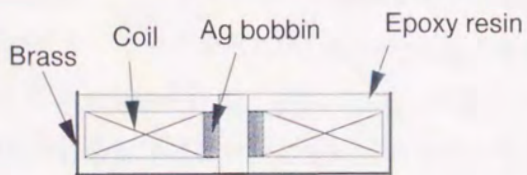


Fig.5.8 Specification and photograph of a single pancake coil.

Fig.5.9 にコイルロードラインと J_{coil} 及びコイルの発生磁場の関係を示す。酸化物超伝導マグネットを単独で励磁する場合、コイル中心における最大発生磁場は、コイル断面内において、テープ面に直交する磁場が最大となる位置における線材の J_c で決定される。ここが従来の金属系線材と最も異なる点である。(金属系超伝導体では J_c に異方性がないことから、コイル中心で発生できる最大磁場は、コイル断面内において線材に印加される最高磁場で決まる。)今回作製したパンケーキコイルの電流輸送特性は、コイル断面内における最大直交磁場成分で J_c が制限されるという仮定において、短尺線材の J_c の約90%であることが分かった。

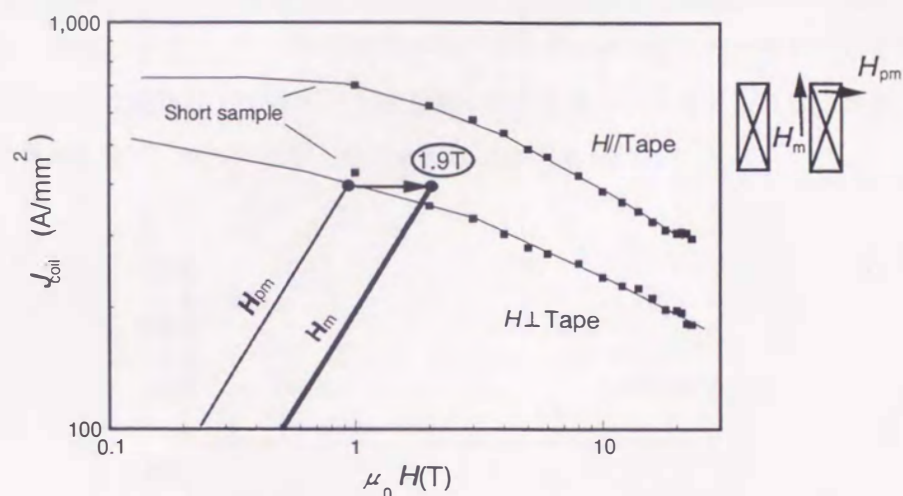


Fig.5.9 Relationship between coil load line and J_{coil} for Bi-2212/Ag single pancake coil.

以上の結果を基に、まず、通常の超伝導マグネットを利用して、12Tまでの外部磁場を印加して予備評価を行った。(一般に、大型の超伝導マグネットを用いた実験では、一週間程かけてマグネットシステム全体を冷却する必要がある。その人的あるいは経済的負担を考慮し、予備実験を行って、試料の不具合などを調査しておくことが必要である。)その結果、12Tまでの磁場の範囲内においては磁場を往復させても特に臨界電流に変化は認められなかった。従って、Fig.5.8に示した断面構成により強磁場中での評価を行うこととした。

(2) 20Tまでのバックアップ磁場中での特性

以下の実験は、科学技術庁金属材料技術研究所つくば強磁場ステーションの20T級大口径超伝導マグネットを用いて行った。強磁場発生装置の詳細については5.3.4節で改めて述べる。測定に際してはバックアップ磁場を零磁場から徐々に20Tまで上げてゆき、その後、徐々に磁場を低

下させてゆく手順とした。なお、測定は強磁場ステーションの電源設備の制約から、500A以下の電流値で通電試験を行った。Fig.5.10に磁場中におけるV-I曲線を示す。また、Fig.5.11に J_c と外部磁場の関係をまとめて示す。図から明らかなように、15T以下の磁場中では、V-I特性には問題は認められないが、20Tでは明らかに、試料の劣化によると思われる電圧発生が認められた。図中で、電流値約120AからV-I曲線の勾配が変化し、徐々に電圧が出始めている。そして、 $I=240A$ 程度で電磁力によって損傷を受けたと推察される。コイルの臨界電流密度（比抵抗が $10^{-13} \Omega m$ の時： $I=182A$ ）の時のフープ力を見積もると約35MPaである。実験に用いた線材の降伏応力は、Table 5.1に示すように55MPaであるから、電磁力による歪は、概ね弾性限界内であって、許容歪の範囲内であると考えられる。従って、今回の測定で問題となった電磁力によるトランスポート特性の劣化は、コイル全体にかかるフープ力が許容応力を越えたためではなく、樹脂含浸が不十分な箇所などで局所的な応力集中が生じたためと考えられる。なお、コイル中心における最高磁場はバックアップ磁場とあわせて20.29Tであった。

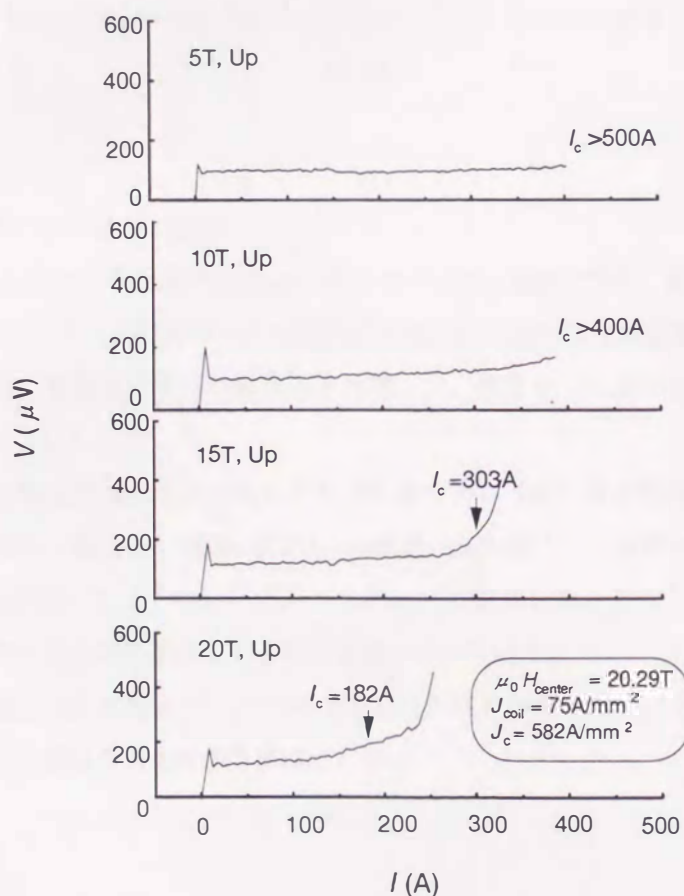


Fig.5.10 V-I curves for a Bi-2212/Ag single pancake coil with increasing backup magnetic fields.

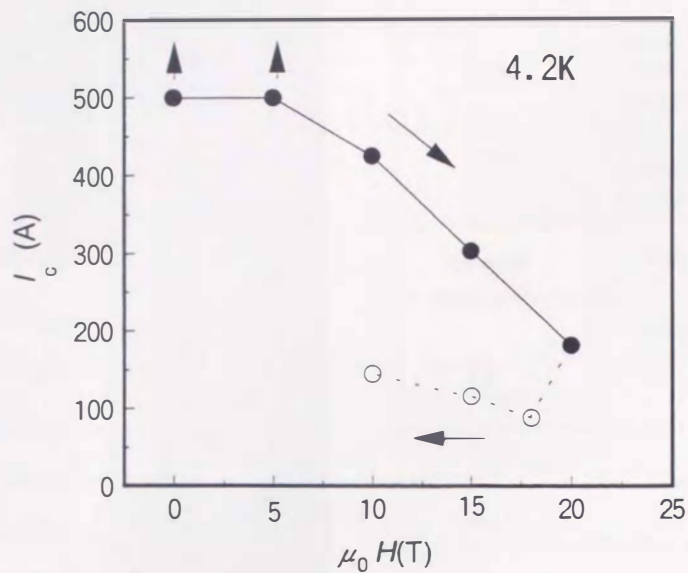


Fig.5.11 Backup magnetic field vs I_c for Bi-2212/Ag single pancake coil at 4K.

(3) 積層パンケーキコイルの試作

前節で述べたように、今回製作したパンケーキコイルの設計では、電磁力対策が不十分であって、20Tのバックアップ磁場中でその性能を完全に引き出すことは困難であることが分かった。そこで、まず、零磁場中での性能評価を実施して、積層コイル製作上の工学的な問題点を明らかにすることにした。

前節で述べた方法と同様の方法でシングルパンケーキコイルを6個製作した。これらのパンケーキコイル2個を一組とし、幅5mm厚さ0.1mm長さ10mmの銀テープ2枚を用いて、銀ボビンの内側でPb-Sn半田を用いて上下のシングルパンケーキを接合した。こうして得た3組のダブルパンケーキの外側を更に半田接合して6段の積層コイルを得た。

Fig.5.12に作製した6段積層パンケーキコイルの外観と諸元を示す。コイル中心にはホール素子を配置して発生磁場を実測可能な構成とした。



Specifications

Tape	Width 5mm Thickness 0.25mm Length 3.5m
Coil	Inner dia. 15mm Outer dia. 45mm Height 45mm
Insulator	Alumina paper
I	550A ($10^{-13} \Omega \cdot m$)
J_{coil}	210A/mm ²
$\mu_0 H_{\text{center}}$	3.1T
$\mu_0 H_m$	3.3T

Fig.5.12 Specifications and a photograph of the Bi-2212/Ag stacked pancake coils.

Fig. 5.13に作製したコイルの $V-I$ 特性を各コイル毎にまとめて示す。図から明らかなように、製作した6個のパンケーキコイルのうち、電圧が発生したのは2個のみで他の4つはいずれも最大電流のときも超伝導電流を保持していることが分かる。なお、通電電流が小さい領域で電圧の急激な立ち上がりが認められるが、これはコイルのインダクタンスによるものである。電流-電圧特性の測定において、550Aまでコイルに通電した時に突然通電が不可能になった。この時のコイル中心における最高磁場は3.1Tであった。測定終了後、試料を調べたところ、コイル4と5の間の内側の接続リードの半田接続部分が溶断したことが分かった。コイルの両端電圧から見積もった各接続抵抗の平均値は $1 \sim 3 \mu\Omega$ と比較的大きい。従って、半田接続部の抵抗値が大きく、その発熱が原因して溶断したと推察される。Fig. 5.14に J_{coil} と磁場及びコイルロードラインの関係を示す。図から明らかなように、試作したコイルの臨界電流密度は短尺線材の特性に対して約55%に留まっていることが分かる。このことは、接続抵抗を低減することによってコイルが発生できる最高磁場を更に高められる余地を残していることを意味している。

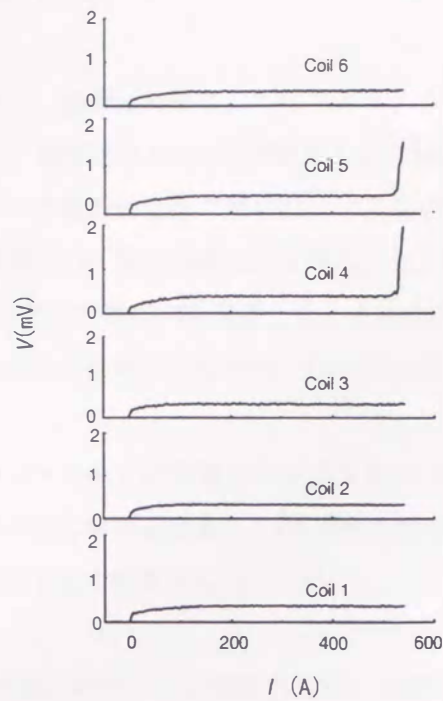


Fig.5.13 V - I curves for Bi-2212/Ag pancake coils without backup magnetic fields at 4.2K.

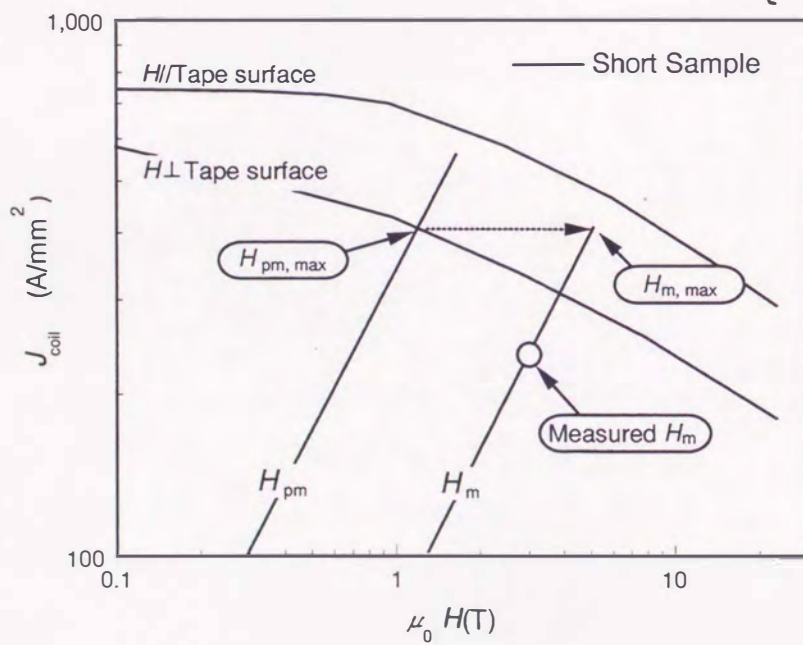


Fig.5.14 Relationship between coil loadline and J_{coil} for Bi-2212/Ag stacked pancake coils at 4K without backup magnetic field. H_m : maximum magnetic field, H_{pm} : maximum magnetic field perpendicular to tape faces.

5. 2. 4 試作結果のまとめ

以上述べてきたように、絶縁用材料としてセラミックペーパーを用いることでW&Rコイルを作製できる。しかし、絶縁材は Al_2O_3 を主成分とし、 SiO_2 を極力低減する必要がある。この高純度アルミナペーパーを絶縁材として用いたシングルパンケーキコイルは、バックアップ磁場なしの条件で臨界電流751A、発生磁場1.3Tを得た。しかし、試作したシングルパンケーキコイルは15Tまでのバックアップ磁場では電磁力による劣化が認められなかったが、20T中での測定途中で損傷した。しかし、劣化してもなお、 $I_c=182\text{A}$ 、コイル中心における最高磁場20.29Tを実現できた。

シングルパンケーキコイルを6段積層したコイルをバックアップなしの条件で評価すると、通電電流550A、コイル中心における磁場3.1Tを達成したが、コイル性能は、パンケーキコイル間の接続部の抵抗発熱によって制限された。

以下では、以上の結果に基づいて、電磁力対策と接続抵抗の低減に配慮し、コイル試作を行った結果についてまとめる。

5. 3. 積層ダブルパンケーキコイル

5. 3. 1 ダブルパンケーキ巻コイル

本研究におけるパンケーキコイルの試作目的は、酸化物超伝導コイルによる高磁場マグネット実現の可能性の実証にある。

前節で述べたパンケーキコイルは幅5mm、厚さ0.25mm、長さ3.5mのテープ状線材を、厚さ0.1mmの高純度アルミナ絶縁紙を絶縁材として用い、シングルパンケーキ巻きした後に熱処理して製作した。また、熱処理は、このシングルパンケーキコイルを一個ずつ行い、一つ一つの性能を確認した上で積層化していく方法で製作した。更に、積層コイル間は銀テープを半田接合することで形成した。このため、積層コイルに通電可能な電流は超伝導部分の J_c ではなく、接合部（の接続抵抗値）によって制限され、特に、接合面積が十分にとれないコイル最内側において、接合抵抗値は一ヶ所あたり1~3 $\mu\Omega$ に達し、500A級を越える大きな超伝導電流を安定に通電することが不可能であった。また、この部分は、構造的に冷却が最も悪い部分でもある。

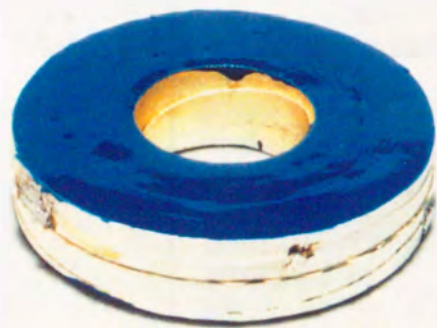
以上の知見を基に、本研究では、内側の接合の問題を解決するため、コイル構造をシングルパンケーキ巻からダブルパンケーキ巻へと変更することにした。ダブルパンケーキ巻とすることによって、コイルの内側の接合そのものをなくすることができる。反面、線材長さは2倍になり、また、最内側の巻き返し部分に機械的・熱的な歪が集中しやすく、特性劣化を引き起こす心配がある。特に、熱処理や冷却時の熱歪が最も懸念される。これを避けるため、本研究では、巻線後にボビンを取り払うことにした。ボビンを取り去ることでこのような歪の影響は緩和されるはずである。

試作したダブルパンケーキコイルの外観写真と諸元をまとめてFig.5.15に示す。上下のパンケーキ間及びテープ間の絶縁には高純度アルミナ系の絶縁布を用い、巻き線後に熱処理するW&R法により作製した。熱処理後の試料は補強のため粘性の低いエポキシ系樹脂（スタイクストW-67）で含浸した。

Fig.5.16にこのコイルの $V-I$ 特性を示す。臨界電流 I_c は664Aに達し、従来のシングルパンケーキコイルとほぼ同等の性能が得られていることが分かる。また、最大発生磁場は4.2K、外部磁場なしの条件で、ダブルパンケーキコイル単独で1.76Tに達した。また、このコイルは664Aの通電中に熱的に不安定となって焼損した。これは電流リードの発熱の影響によるものと思われる。

以上の結果をもとに、合計で14個のパンケーキコイルを試作した。Table 5.4 に製作したコイルに室温において2Aを通電したときの発生磁場と4Kでの臨界電流値をまとめて示す。このうちDP007、8、12の三つのコイルについては熱処理の失敗と考えられる。DP007は外観観察から、特に溶融がひどく、しみ出した液相によってテープ間が短絡してしまったと考えられる。

また、DP008及び12については、熱処理後の外観及び J_c 特性から、DP007とは逆に部分溶融が不十分で低い特性に留まってしまったと考えられる。全てのコイルにおいて同一電気炉で同一の熱処理プロファイルを経験させているにもかかわらず、なおこのような問題が発生した。この原因については、使用した粉末自体の微妙な組成ゆらぎによる溶融温度条件の変動、並びに、巻き線前のプリアニール条件のばらつきなどが原因していると考えられる。



Specifications

Tape	Width	5 mm
	Thickness	0.25 mm
	Length	6.8 m
Coil	Inner dia.	16.5 mm
	Outer dia.	44.5 mm
	Height	12 mm
Turns	72	
Insulator	Alumina paper	
I_c	664 A	

Fig.5.15 Specification and photograph of a Bi-2212/Ag double pancake coil.

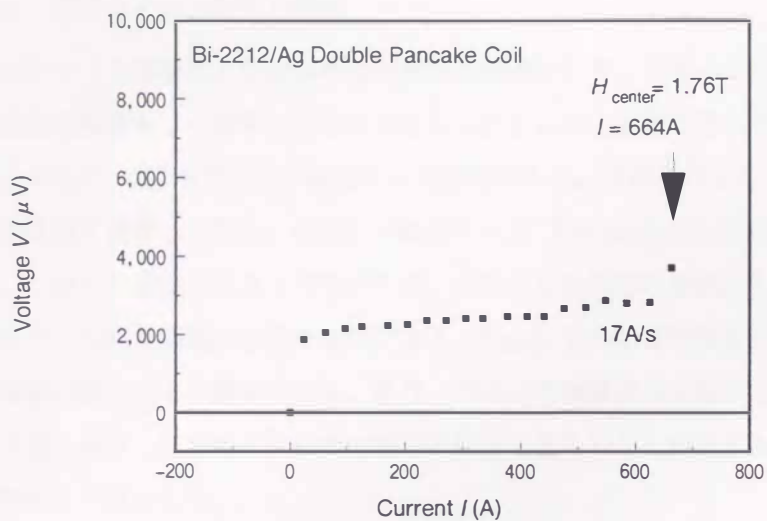


Fig. 5.16 V-I curve for Bi-2212/Ag double pancake coil at 4K and self field.

Table 5.4 Summary of the test before stacking

	H_{center} at RT	I_c at 4K	Check
<DP001>	53 ($\times 10^{-4}\text{T}$)	>300 (A)	Passed
<DP002>	50	>300	Passed
<DP003>	53	>300	Passed
DP004	43	420	Not bad
<DP005>	53	>300	Passed
DP006*	51	>500	Passed
DP007	12	50	Failed
DP008	55	20	Failed
DP009*	50	>450	Passed
DP010*	45	>450	Not bad
DP011*	50	>450	Passed
DP012	55	20	Failed
DP013	55	380	Not good
DP014	53	650	Damaged

DP007 : too much melted
 DP008&012 : poor Melting
 DP014 : Damaged during measurement
 ◇ : Magnet A
 * : Magnet B

5. 3. 2 積層コイルの設計と製作

Fig.5.17にコイル積層数と発生磁場の計算値の関係を示す。目標は21Tのバックアップ磁場中で1T以上の磁場をコイル中心に発生させることとした。前節で述べたようにシングルパンケーキコイルでは、20T中で182Aの通電をした実績がある。今回製作したコイルは従来と比較して樹脂の含浸性を改善したほか、外側から樹脂テープ (Kapton) によるはちまき補強を加えることにした。これらの補強がうまく作用すれば、少なくとも線材の降伏応力：約55MPa、電流値で210A程度まで、安定な通電が可能ならばである。Fig.5.17の計算結果から、200A通電時のコイルの発生磁場は約1.2Tと見積もられる。また、コイルの積層数は4段以上 (シングルパンケーキ換算で8個) 積層してもあまり磁場の増加は期待できないことが分かる。従って、本研究では、積層個数を4個とした。

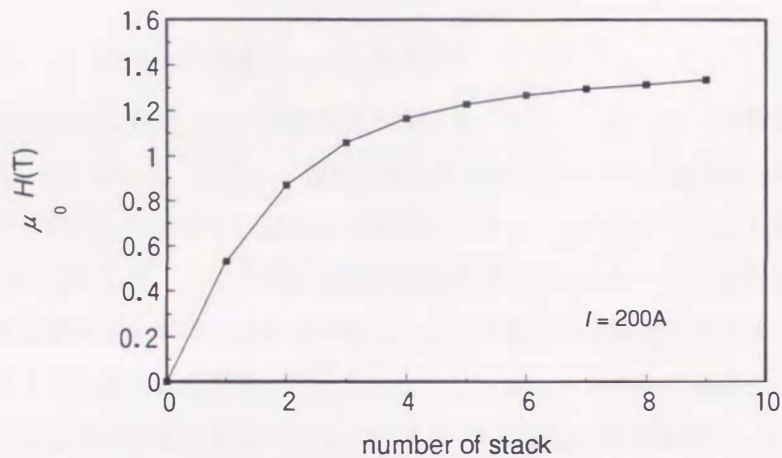


Fig. 5.17 Relationship between number of stack and generated field for Bi-2212/Ag double pancake coils.

コイル間の接続はコイル本体に用いたものと同じ線材を2枚張り合わせて接続リードのユニットとし、これを5ユニット並列で用いた。各接続リードとパンケーキとの間は通常の半田接合とし、コイル外周で接合した。この方法によってパンケーキ間の接続抵抗は60 nΩと従来の約1/20に低減できた。また、電流リードにも同様に酸化物超伝導テープ線を用い、リード部分からの発熱を無視できる構成とした。

4段積層パンケーキコイルはTable 5.4で示した8個のコイルを選定し、合計で2個作製した。使用したコイルは以下の通り。

マグネット A DP001, 002, 003, 005 (以下、A1, A2, A3, A4とする)

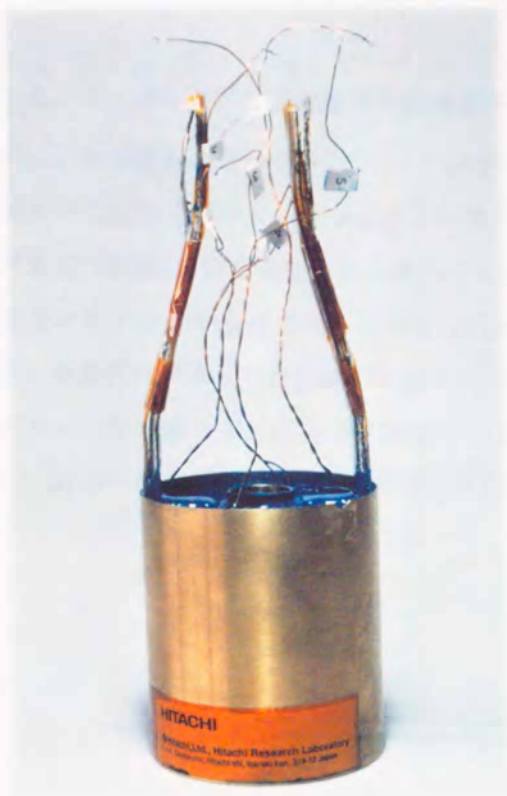
マグネット B DP006, 009, 010, 011 (以下、B1, B2, B3, B4とする)

各コイルを、番号の若い順に下から積層し、半田接合した後に、樹脂テープではちまき補強した。また、コイルの最外面には冷却性を考慮して真鍮円筒を配置し、コイル本体との隙間には熱伝導性と機械特性に優れたエポキシ樹脂(スタイキャスト 2850FT)を充填した。電圧端子は各ダブルパンケーキ毎に最外周のターンで取り付けると共に、電流リード両端にも取り付け、オーバーオールが発生電圧を併せてモニタできる構成とした。

5. 3. 3 バックアップ磁場なしでの通電特性

Fig. 5.18に試作したコイルの外観写真と諸元を、また、Fig. 5.19に積層コイルのV-I特性をまとめて示す。マグネット A, B共に、優れた特性を示した。いずれの試料においても、電流リード両端の電圧で評価したときに、通電した範囲内ではインダクタンスによる電圧を除き、殆ど電圧が計測されておらず、コイル間に良好な低抵抗接続が得られたことが分かる。電流リード両端の電圧を比較するとマグネットAの方がBよりも若干電圧の立ち上がりが早い。各ダブルパンケーキコイルの性能には有意差が認められないことから、この差は電流リード又は接続リードで発生している電圧の差と考えられる。マグネット Bでは480Aまで通電し、コイル中心で3.1Tの磁場発生を確認した。また、マグネット Aは400A通電時で2.5Tの磁場発生を確認し、コイル定数はいずれの試料においてもほぼ設計値通りの $0.625\text{T}/100\text{A}$ であることを確認した。また電圧発生は積層コイルの上端及び下端に配置されたダブルパンケーキコイルから生じており、テープ面に垂直な磁場成分の影響によるものと考えられる。

以上の結果から、製作したコイルは当初の狙い通りのものに仕上がったと考えられる。以下では、これら二つのコイルをバックアップ磁場中で通電試験を行った結果について述べる。



Specifications

Coil	Inner dia. 12.5 mm Outer dia. 49 mm Height 55 mm Double pancake x 4
Turns	288 (72 X 4)
Insulator	Alumina cloth
Mechanical support	Epoxy resin
Coil constant	6.25mT/A

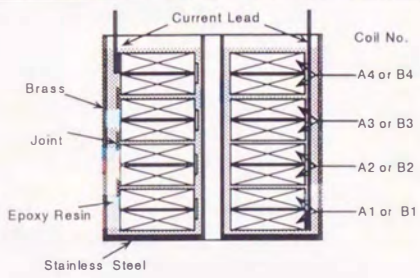
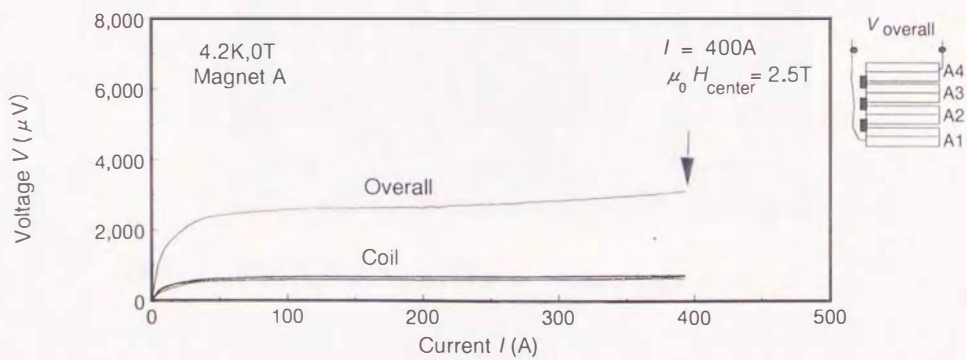
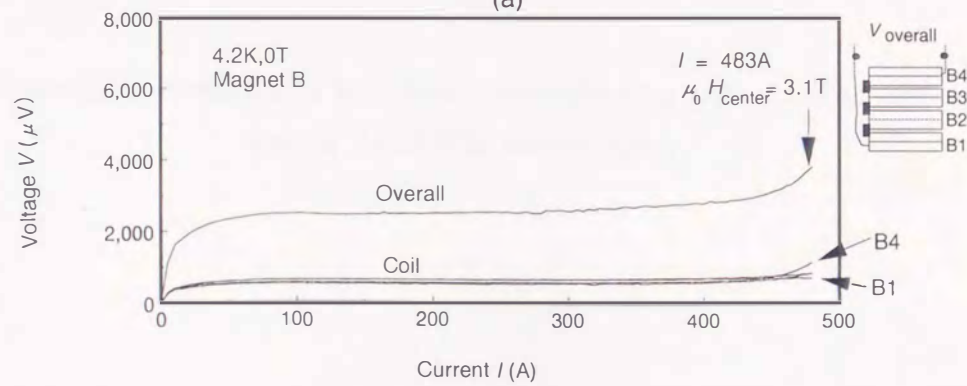


Fig.5.18 Specification and a photograph of Bi-2212/Ag insert magnet.



(a)



(b)

Fig.5.19 V-I curves for a Bi-2212/Ag insert magnet at 4.2K without backup magnetic field. (a)Magnet A (b)Magnet B.

5. 3. 4 バックアップ磁場中での通電特性

Fig.5.20に測定に用いた21Tバックアップマグネットの概要を示す。このマグネットは金属材料技術研究所つくばマグネットセンター内に設置されており、超伝導マグネットとしては現在世界最高の磁場21.5Tを発生できる唯一のマグネットである。マグネットは図のように4種類の金属系マグネットで構成され、最内層に61mmの有効ボアをもつ(Nb,Ti)₃Snコイルが配置されている。金属系マグネットは1.8Kに冷却されて運転され、中心で21Tを定常的に発生できる。このマグネットの内層コイルのさらに内側に、図のように有効内径50mmのインサートデュワーを挿入し、液体ヘリウムを充填して試料温度を4.2Kに保って測定を行った。

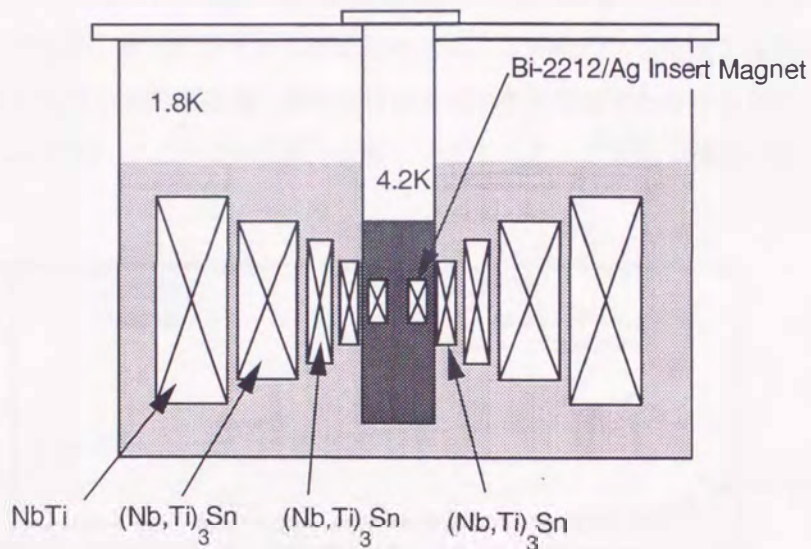


Fig.5.20 Schematic drawing of a 21T class superconducting magnet system used for the test of Bi-2212/Ag insert magnet.

Fig.5.21にマグネット A及びBの21TにおけるV-I曲線を示す。図から、両者とも250A以上の臨界電流特性を示しており、マグネット Aは281A、マグネット Bは264Aに達した。特に、マグネット Aの値は、線材コアの臨界電流密度に換算すると、約 $951\text{A}/\text{mm}^2$ (21T) にも達するものであり、絶縁材と補強を含めたコイル全体の電流密度 (J_{coil}) で $128\text{A}/\text{mm}^2$ (21T) であった。また、21Tにおいては、コイル中心での発生磁場は1.76Tであり、バックアップ磁場と合わせて約22.8Tの磁場を発生した。これは、超伝導マグネットの発生磁場として、世界で初めて22Tを超えるものである。なお、両マグネットとも、21T中で最も大きな電圧が発生したのはコイル中心に配置されたパンケーキコイルであって、高磁場中でのマグネット性能はバックアップ磁場のない場合と異なり、磁場中心付近の最大磁場で決まることを確認できた。また、線材に加わった電磁力は最大で21T中、281A通電時に60MPaに達した。これは前節の結果の約2倍の値で、線材の降伏応力とほぼ等しい。

マグネット A, B共に、21T中での試験の後に、バックアップ磁場を徐々に低下させながらV-I特性を評価した。その結果、従来のコイルで認められたような電磁力による劣化現象は殆ど観察されず、今回試験したコイルの耐電磁力構造はほぼ満足できる性能であることがわかった。なお、マグネット Aについては、21T中での試験中に著しいトレーニング効果を観察した。その結果をFig.5.22に示す。

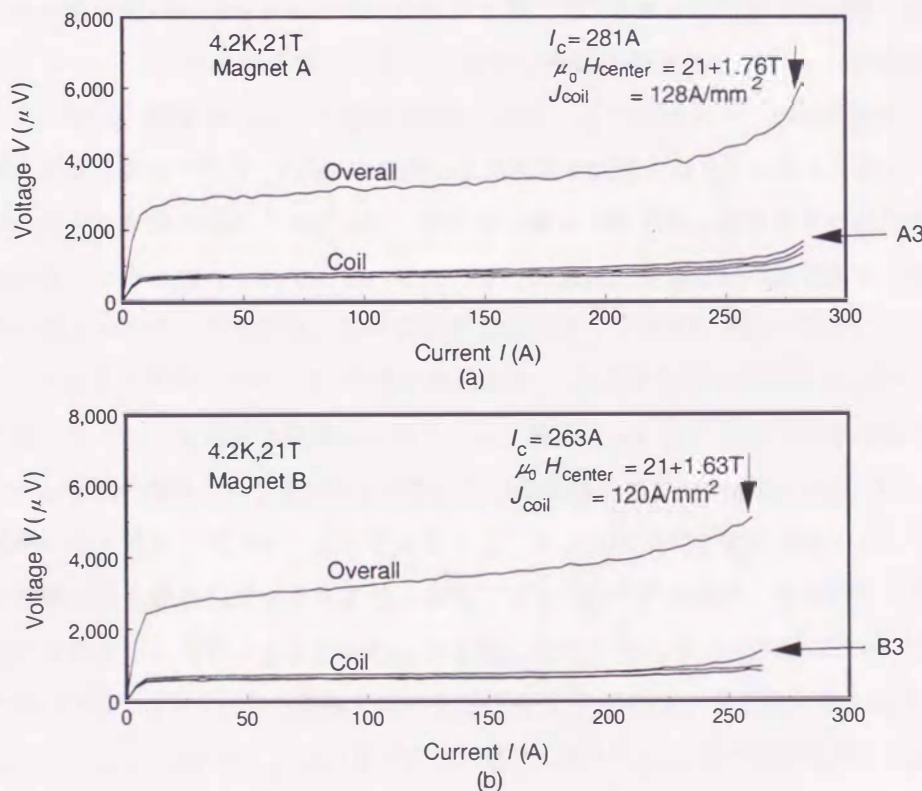


Fig.5.21 V-I curves for a Bi-2212/Ag insert magnet at 4.2K with a backup magnetic field of 21T. (a)Magnet A (b)Magnet B.

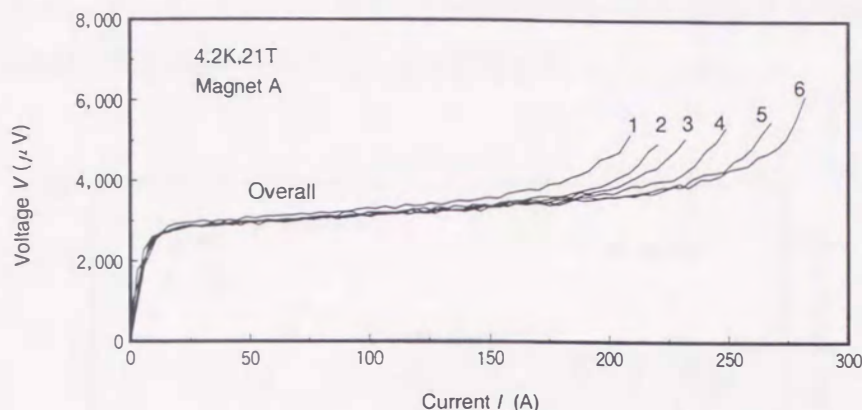


Fig.5.22 Training effect observed for Bi-2212/Ag insert magnet at 4.2K and 21T backup magnetic field.

Fig.5.22において臨界電流は、最初の通電時は170A程度であったが、通電を繰り返す度に向上し、6回目の通電で281Aに達した。マグネット Bの測定の時にはこの様な効果があるとは気づいていなかったため（マグネット Bを先に測定した）、トレーニング効果を確認する試験を行っていない。（従って、マグネット Bをトレーニングすると更に高い特性が得られる可能性がある。）観察されたトレーニング効果は異常に大きい。通常の金属系超伝導マグネットでは観察されるトレーニング効果は、電磁力によって線材が微かに動き、そのエネルギーが熱に変わって、線材がクエンチする（金属系の T_c が低いため微小な熱擾乱が問題となる）と考えられている。従って、トレーニングを繰り返すことにより、線材は次第に固定され、動きやすい部分がなくなって、現象はなくなると考えられている。また、その効果は、通常2割程度である。従って、今回観察されたトレーニング効果は、効果自体が2倍に近く、異常に大きいこと、また、線材の運動で生じる熱エネルギーでは、 T_c の高い酸化物の J_c を低下させるとは考えにくい。従って、観察されたトレーニング効果を従来のメカニズムで解釈するには、かなり無理があるといわざるを得ない。今回の結果は、21Tという従来にない強磁場中で得られたものであり、 J_c そのものも、従来になく異常に大きいことを考慮すると、単なる機械的な線材の動きというより、全く新しい物理現象を観察している可能性も否定できない。⁸⁰⁾この点は、今後詳しく検討する必要がある。なお、短尺特性から予想される輸送電流特性は500~600A程度であるので、今回測定された281Aという I_c は、この磁場で線材自身の持つ J_c の約1/2程度と思われる。また、マグネット Aについては、20T中で、200A及び220Aの各点において5分間の連続通電を実施したが、特に異常は認められず、安定に通電可能であることを確認した。なお、線材コアの臨界電流密度 J_c と中心磁場の関係をまとめて Fig.5.23に示す。図中で、20T以上の磁場ではトレーニン

ゲ効果により J_c 値が大きく変化している。測定された J_c の磁場依存性は、単尺テープの磁場依存性とほぼ一致している。また、 J_c 値もコイル形状で測定された結果としては非常に高い値であり、酸化物超伝導体を実用的なコイルとして応用する上で十分な値である。

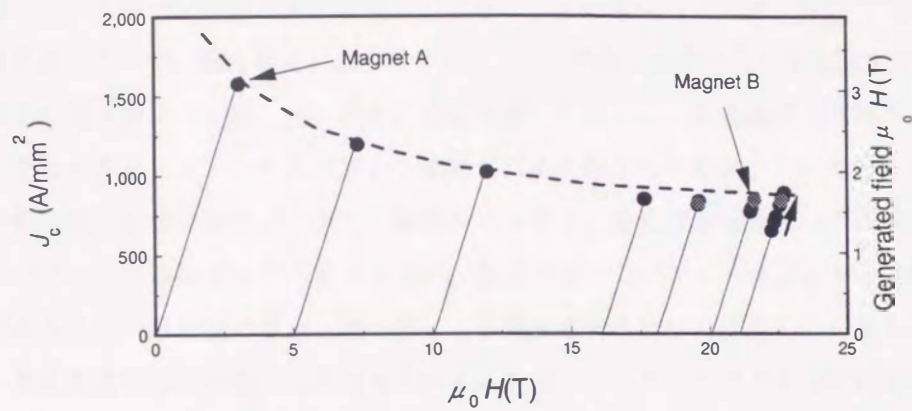


Fig.5.23 Dependence of J_c and the generated magnetic fields on the backup magnetic fields for the Bi-2212/Ag insert magnet. The solid lines are the load lines of the insert magnet. The broken line is the guide for the eye.

5. 4 高均一磁場ソレノイドコイル

5. 4. 1 ソレノイドコイルの開発

ソレノイドコイルの試作目的は、NMRやMRI等に酸化物超伝導マグネットを応用する際に必要とされる均一な磁場を発生することにある。本研究においては、試作目的を、ビスマス系銀被覆多芯テープ状線材でソレノイドマグネットを構成可能かどうかを確認することとした。酸化物超伝導マグネットは、近い将来、高磁場特性を生かして高周波NMR等の高均一磁場を必要とするマグネットシステムにおいて使用されると考えられるが、その実現にはソレノイド化技術の開発が必須である。しかし、筆者の知る限り、酸化物超伝導テープ状線材を用いたソレノイドコイルの開発例はこれまでにない。前節で述べたパンケーキコイルは機械的な補強が容易であることや冷却性の点から超伝導による最強磁場の発生には適しているものの、高い磁場均一度を要求される用途には不向きである。また、パンケーキコイルは原理的に多数の接合部が存在するため、永久電流の通電が困難という欠点がある。これに対して、ソレノイドコイルは構造的に均一磁場の発生が容易であるほか、内部に接合部を全く含まない。しかし、導体の単位長が長くなること及び、マグネット全体を一度に部分溶融熱処理する必要があること、薄く長いテープ線材をソレノイド状に巻線する技術の開発など、プロセス技術上の新たな問題も生じる。しかし、ソレノイド化技術が実現できれば、永久電流スイッチと組み合わせることによって、空間的及び時間的に均一で安定な磁場を得ることができる。この永久電流スイッチについては次節で詳しく述べることとし、以下では、以上述べたような背景の下で製作したソレノイドコイルの試作結果について述べる。

5. 4. 2 ソレノイドコイルの設計と製作

薄いテープ状線材は、断面形状のアスペクト比が高いため、ソレノイド状に巻く作業には大きな困難を伴う。本研究では、テープを複数本束ね巻きすることでアスペクト比を低くし、巻線作業を容易にすることにした。一般にはソレノイド巻きする際の線材の断面形状は、薄いテープ状よりも平角や丸線のほうが容易である。しかし、酸化物超伝導体で高い臨界電流密度を得ようとする場合には、第4章で述べたように、導体の形状は必然的に薄いテープ状に限定される。これは酸化物超伝導体で高 J_c 化を実現するためには、超伝導体コアの緻密化と配向化を同時に実現する必要があり、そのためには圧延やプレスなどの機械加工と、銀と超伝導体界面での結晶の沿面成長の双方を組み合わせる必要があるためである。

ソレノイドコイルを製作するにあたって、まず第一に課題となるのがソレノイド端部の巻返し部分での歪の集中と、巻き線の乱れである。これを避けるには線材のアスペクト比を小さくすればよい。従来、前節で述べたパンケーキコイルなどで標準的に用いている線材のサイズは

幅5mm、厚さ0.13mmである。前節で述べたように、バックアップ磁場を発生する21T級超伝導マグネットの測定空間を考慮すると、ソレノイドコイルの外径は49mm以下に制限される。試作するコイルの内径を18mm、高さ80mmとして巻線の予備検討を行った結果、この巻き径とテープ幅の組み合わせでは巻き返し作業は著しく困難であることが分かった。そこで、線材幅を現状の標準的な規格の約半分の2.3mmとしたところ巻き線作業には特に問題がなくなることが分かった。この線幅における線材の臨界電流は、短尺試料を評価した結果、200~250 A (4.2K、零磁場)の値が得られ、 J_c に換算すると 3000~4000A/mm²と、従来の5mm幅の線材と遜色のない性能が得られた。本研究では、アスペクト比を小さくするため、2.3mm幅の線材を4枚積層する構成とした。この場合のテープ厚みは約0.48mmとなり、断面積換算では、前節で述べたパンケーキコイルとほぼ同等水準の臨界電流値が得られるはずである。

ソレノイドコイルへの電流の出し入れは厚さ2mm、幅10mmの銀板を電極として用いた。銀電極と線材とはコイル最上部の最内ターンと最外ターンを利用し、約一ターンの接続長で、部分溶融熱処理時に熱処理で接続する構造とした。なお、絶縁材には高純度アルミナ長繊維テープを合わせ巻きして用いた。絶縁テープのサイズは幅 7mm厚さ0.2mmである。絶縁材の幅がテープ幅の3倍近くとなっているが、これはテープ面だけでなくテープ側面の絶縁も兼ねさせているためである。具体的には、絶縁テープは、巻いている超伝導テープの下面 (2.3mm)、側面 (0.9mm) 及び一つ前のターンのテープ上面 (2.3mm) に配置し、超伝導テープ4枚と共に連続的に巻きつける構成とした。従って、絶縁テープの幅は少なくとも6.5mm必要である。巻きつけの乱れ、テープ幅の寸法公差を考慮し約 7mm程度のテープ幅とした。Fig. 5.24にソレノイド巻線の様子を示す。

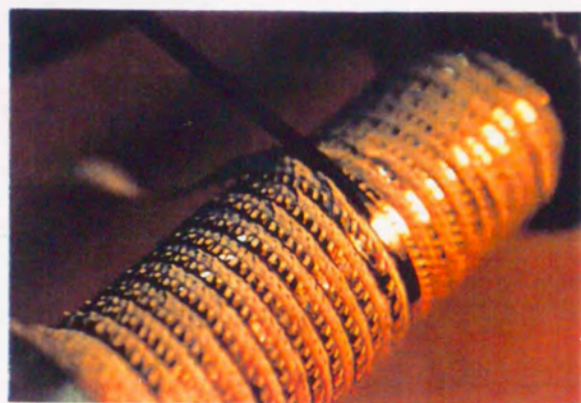


Fig.5.24 A photograph of solenoidal winding using a Bi-2212/Ag multifilamentary tape with alumina tape insulation.

試作したソレノイドコイルのサイズは、内径19mm外径46.5mm高さ86mmとし、24ターン x 14層で合計336ターン、線材サイズは幅2.3mm、厚さ0.12mm、長さ約35m x 4枚とした。また、電圧端子はソレノイドコイルの両端に一对配置した。コイルは巻線後に熱処理を施した後、流動性のよいエポキシ系樹脂（スタイキャスト W-67）で含浸後、パンケーキコイルの場合と同様にコイル最外面に真鍮製の円筒を配置し、コイル本体との隙間を再度、熱伝導性と機械特性に優れた樹脂（スタイキャスト 2850FT）で含浸した。Fig.5.25に製作したソレノイドコイルの外観と諸元をまとめて示す。



Specifications

Tape	Width	2.3 mm
	Thickness	0.12 x 4 mm
	Length	35 m
Coil	Inner dia.	12.5 mm
	Outer dia.	49 mm
	Height	100 mm
Turn	336 (24 x 14)	
Insulator	Alumina cloth tape	
Coil constant	5.4mT/A	

Fig.5.25 Specification and photograph of Bi-2212/Ag solenoidal coil

5.4.3 通電特性

Fig.5.26に4.2K、バックアップ磁場なしの条件でのソレノイドコイルのV-I特性を示す。図から明らかなように、ソレノイドコイルのV-I特性において、コイルのインダクタンスによる電圧を除き、約150Aまで、ほとんど電圧の発生が認められないことが分かる。なお、比抵抗換算値で $10^{-13} \Omega m$ を I_c と定義すると $I_c=264A$ となり、このときのコイル中心における発生磁場は、1.42Tであった。この値はほぼ設計値通りの $0.54 T/100 A$ である。以上の結果から、製作したコイルは当初の設計通りのものに仕上がったと考えられる。

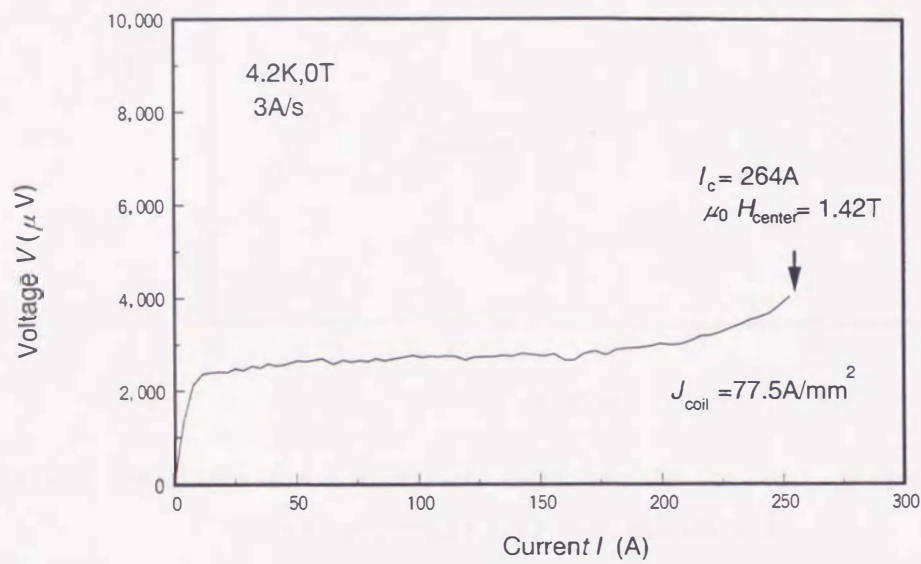


Fig.5.26 V-I curve for a Bi-2212/Ag solenoidal coil at 4K.

Fig.5.27にソレノイドコイルの磁場分布をパンケーキコイルと比較して示す。図から、ソレノイドの磁場分布は非常に均質であるが、一方、パンケーキコイルは、コイルの積層方向（コイル軸方向）において発生磁場が正確には一定でない（コイル中心に対して非対称）ことがわかる。これは、パンケーキを積層する際にわずかにずれを生じたためと推察する。

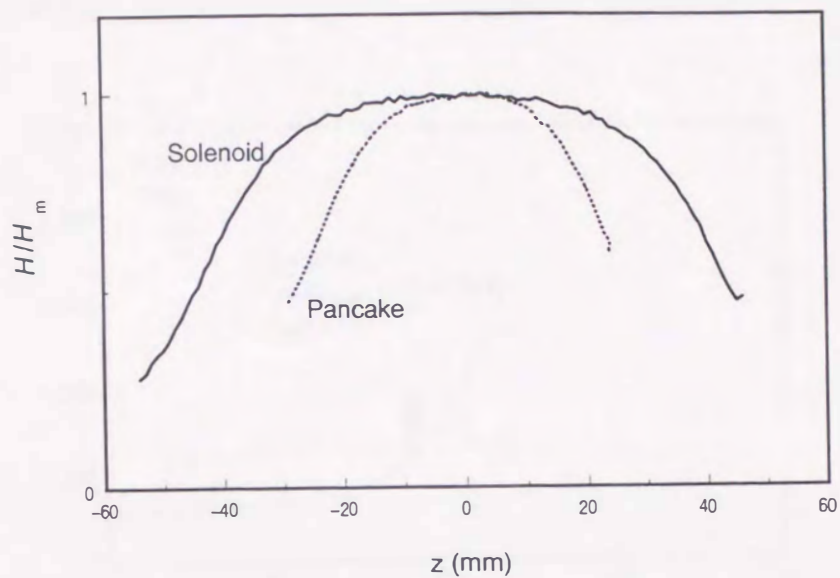


Fig.5.27 Comparison of magnetic field dependence on the position in z-axis for Bi-2212 solenoidal coil with pancake coil.

Fig.5.28にこのソレノイドコイルの21T中でのV-I特性を示す。図から、 I_c は92A、コイルの発生磁場は0.5Tであることが分かる。これは、線材のもつ性能に対して約1/4程度の値である。線材本来の高い性能が十分に引き出せていない理由としては、一度に熱処理するコイルの大きさがパンケーキコイルと比較して大きいこと、線材の長さが40mとパンケーキと比較して10倍長いことなどが考えられる。今後、熱処理条件を工夫するなどして、性能向上を行ってゆく必要があると考える。

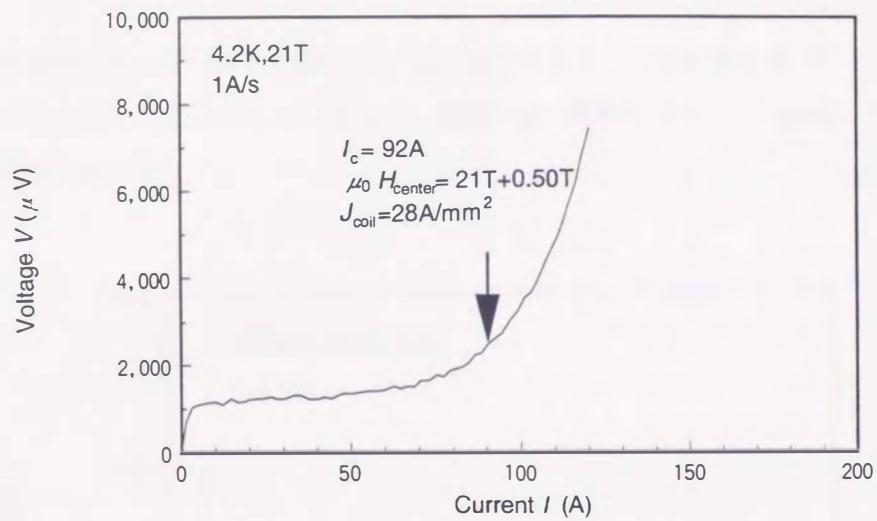


Fig.5.28 V-I curve for a Bi-2212/Ag multifilamentary tape at 4.2K in a backup magnetic field of 21T.

Fig. 5.29にソレノイドコイルの線材の J_c と外部磁場の関係をまとめて示す。観察された J_c の磁場依存性は短尺線材における J_c の磁場依存性とほぼ一致するが、高磁場側でやや低下が大きい傾向にある。この原因としては、ソレノイドコイルの巻線時に、コイルの軸方向に対してテープ線材が若干角度を持っている部分があり、そのため、テープ面に対して垂直方向に加わる磁場が大きくなって、磁場中での特性が低下していると考えている。今後、巻き線の方法を改善することで、テープ面に垂直な強い磁場成分の影響をなくし、磁場中での J_c を向上できると考えられる。

以上の試作によって、W&R法によってBi-2212多芯テープ状線材を用いたソレノイドコイルを製作できることを実証できた。今後は、巻線方法の改善やコイルの大型化に必要な熱処理技術の開発が必要と考える。

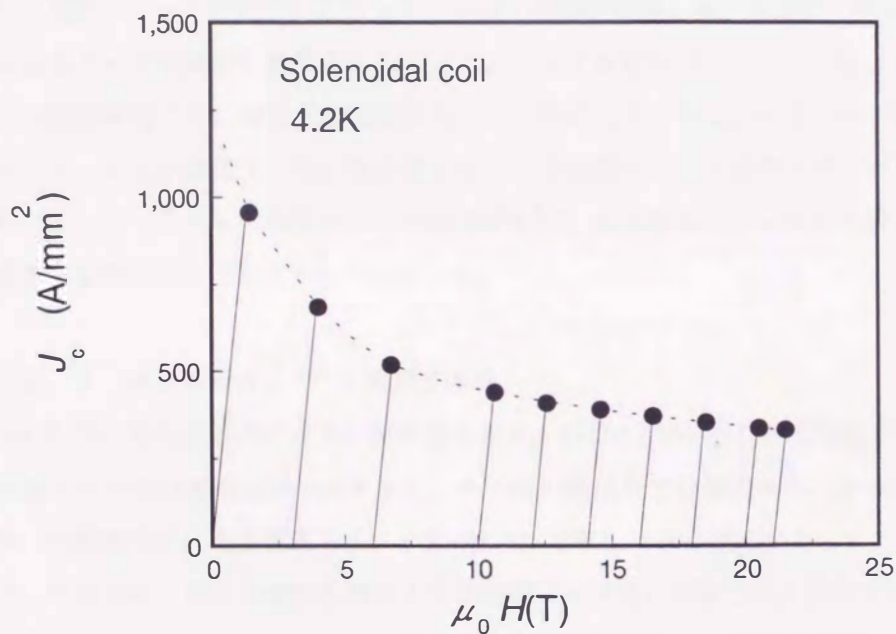


Fig. 5.29 Dependence of J_c and the generated magnetic fields on the backup magnetic fields for the Bi-2212/Ag solenoidal coil. The solid lines are the load lines of the insert magnet. The broken line is the guide for the eye.

5. 5 永久電流スイッチシステム

5. 5. 1 酸化物超伝導永久電流スイッチ

永久電流スイッチ (persistent current switch : 以下PCSと略す) は、ソレノイドコイル化技術と同様に、酸化物超伝導マグネットをNMRやMRIなどに応用する際に必須の構成要素である。また、酸化物超伝導体による永久電流スイッチが実現できれば、金属系超伝導体の永久電流スイッチとの比較において、 T_c が遥かに高く温度マージンを十分確保できるため、熱的に安定な動作が期待でき、磁気浮上列車など、既存システムの中で特に信頼性を要求される超伝導機器への適用も期待される。

前節では、PCS作製の前提となるソレノイド化技術の可能性について検討し、小規模のコイルサイズでは実現可能な見通しを得た。本節では、以上の結果を踏まえ、酸化物超伝導体を用いたPCSシステムの試作と動作原理の確認を実施することとした。

永久電流スイッチの設計にあたって、すべての構成要素には、本研究で開発したBi-2212酸化物超伝導テープ状線材を使用することとした。コイル部分はソレノイド巻、永久電流スイッチ部分は無誘導巻とし、両者を超伝導接合させ、熱式スイッチによるオンオフ動作を行うように構成した。以上の構成は、既に実用化されている金属系の永久電流スイッチと基本的に同じである。従って、これらの開発すべてが成功すれば、永久電流スイッチに必要な要素技術は、その基本的な部分がほぼ完成することになる。

5. 5. 2 永久電流スイッチの設計と製作

Fig. 5.30に永久電流スイッチの模式図を示す。線材にはBi-2212多芯線材を用いているが、通常の銀シースでは比抵抗が小さすぎて、オフ時の抵抗を十分確保することが困難である。そのため、本研究では、永久電流スイッチ部分にAg-10%Au合金を使用することとした。このシース材は、従来から、低熱伝導性を要求される電流リード用に開発されたものであり、⁸¹⁾ 熱伝導度が純銀より約二桁小さいという特長のほか、電気抵抗が銀シース線と比較して二桁ほど大きいという特徴がある。Fig. 5.31にAg及びAg-10%Au合金に関する電気抵抗の磁場依存性を示す。Agは比較的大きな磁気抵抗効果をもち、磁場が印加された状態ではAgとAg-Au合金の抵抗の差が失われることが懸念されるが、図に示すように、強磁場中においても比抵抗で二桁近くの差があり、問題のない水準にあると考える。PCSに用いられるシース材は、熱式永久電流スイッチを構成する際に、オフ時の抵抗を確保することのほか、永久電流スイッチからコイル側への熱の移動を防止できることが必要である。特に酸化物超伝導体を用いたPCSにおいては、PCSをオフ動作させるために80K程度にまで昇温する必要があり、このとき、マグネット部分との温度

差は最大で70 K近くに達する。このため、PCSにAg-Au合金のように熱伝導度の低い材料を使用することは重要であり、これによって熱的な側面から、システム設計を容易にできる。

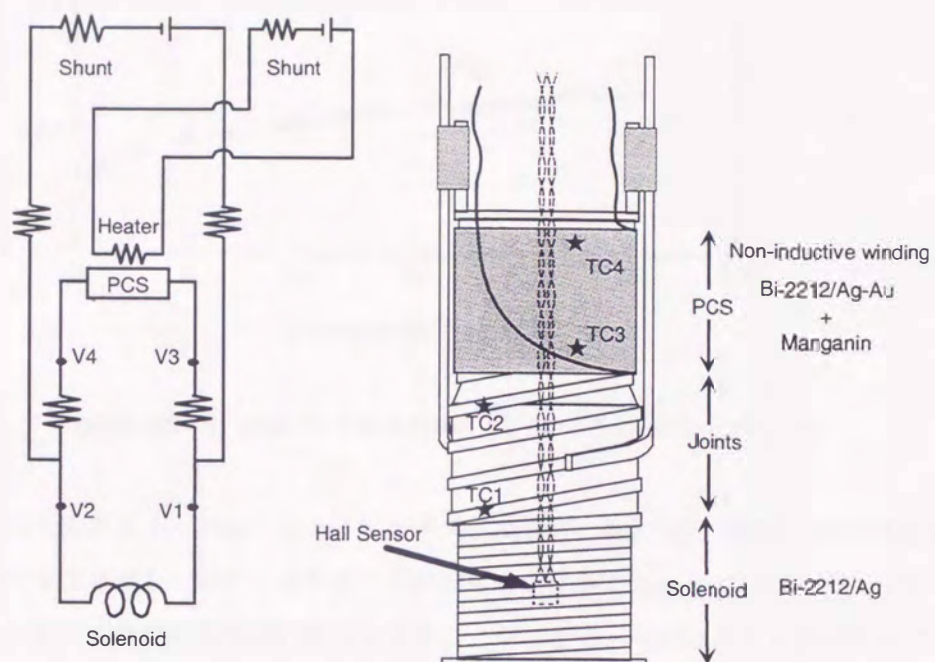


Fig.5.30 Schematic drawing of the Bi-2212/Ag solenoidal coil with a persistent current switch.

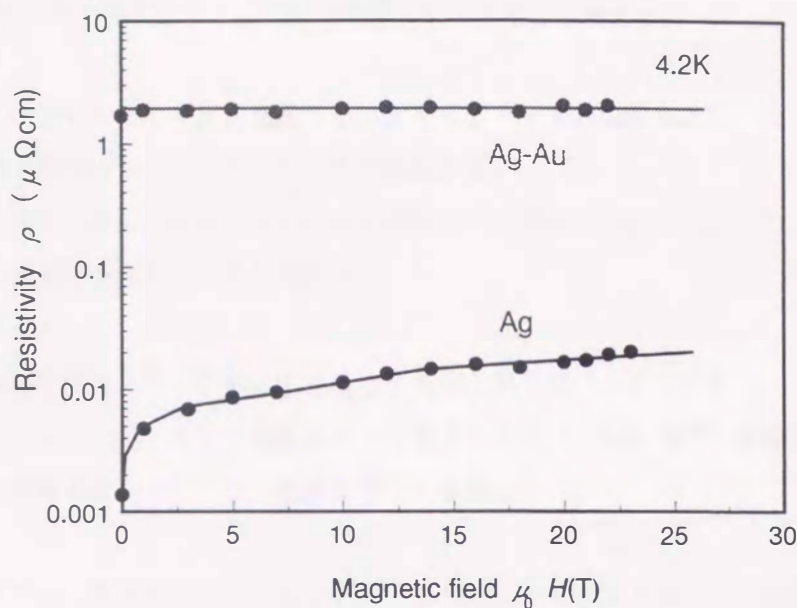


Fig.5.31 Comparison of magnetoresistance of Ag-10%Au alloy with Ag.

今回製作した永久電流スイッチはソレノイドコイルと同様に、幅2.3mm、厚さ0.1mmの線材を4枚重ねて使用することとし、中央で巻き返して無誘導巻きすることにした。この構成において、長さ1.2mのとき、オフ時の抵抗は0.05Ωとすることができる。組み合わせて使用するソレノイドを内径18mm外径46mm高さ45mm、144ターンとすると、コイル側のインダクタンスは約0.2mHとなる。励磁速度が数A/s程度であれば、系統的に成立する（PCSオフ時に、ソレノイドコイルを励磁できる）計算になる。ソレノイドコイルと永久電流スイッチコイル間は、テープ面に銀ペーストを塗布した後、コイル全体を部分熔融させて接続した。接続長は0.15m程度とし、抵抗値は100nΩ以下と見込まれ、緩和時間は少なくとも数千秒程度を確保できることが見込まれる。もちろん、部分熔融条件で接合を形成するので、超伝導接合となる可能性も残されており、この場合にはより長時間の緩和過程が期待できる。

予備実験から、Agシース線材とAg-Au合金シース線材は、線材の最適な熱処理温度が数Kずれていることが判明し（Ag-Au合金の方が高い）、同時に熱処理すると必ずしも最高の通電電流特性が得られないことが分かった。しかし、試作目的は、低抵抗接続技術の実証と、永久電流スイッチ動作の原理確認にあることから、導体長の長いソレノイドコイル側の最適熱処理条件を優先した。なお、永久電流スイッチの加熱にはマンガン線を用いた。マンガン線は、コイルを熱処理後、樹脂含浸した後に外側から巻き付けた。

試作した熱式永久電流スイッチの動作手順は以下の通りである。

・オン動作

- (A) ヒータを加熱して永久電流スイッチをオフにする。
- (B) 外部電源からソレノイドを徐々に励磁する。
- (C) ヒータのスイッチを切って、永久電流スイッチをオンにする。
- (D) 外部電源を切る。(永久電流モード)

・オフ動作

- (E) 外部電源を入れ、循環している永久電流と同じ値にセットする。
- (F) ヒータを加熱して永久電流スイッチをオフにして、永久電流を遮断する。
- (G) 外部電源を徐々に下げ、電流をゼロにする。

(D) の操作で永久電流モードに入ることができれば、ソレノイドコイルに磁場が捕捉される。捕捉磁場の強さを測定すればソレノイドのコイル係数から、循環電流(永久電流)の大きさを知ることができる。用いたソレノイドコイルのコイル係数は0.33mT/A、また、緩和時間 τ は、接続抵抗を R 、コイルのインダクタンスを L とすると

$$\tau = \frac{L}{R} \quad (5.3)$$

$$\frac{H}{H_0} = \exp\left(-\frac{t_r}{\tau}\right) \quad (5.4)$$

となる。ここで H_0 は時間 $t_r=0$ の時の捕捉磁場である。 $L=0.2\text{mH}$ であるから、上式から、接続抵抗 R を求めることができる。製作した永久電流スイッチ付きコイル及び諸元を Fig. 5.32に示す。



Specifications

Solenoid	Tape	Bi-2212/Ag Width 2.3mm Thickness 0.12x4 mm Length 20m
	Coil	Inner dia. 16 mm Outer dia. 42 mm Height 42 mm Turn 144(12x12) Coil Constant 3.3mT/A Inductance 0.2mH $I_c > 100$ A
PCS	Tape	Bi-2212/Ag-Au alloy Width 2.3mm Thickness 0.48 Length 1.2m
	Coil	Non-inductive winding Off-Resistance 0.05 Ω I_c 30A
Heater	Manganin	

Fig.5.32 Specifications and a photograph of the Bi-2212/Ag persistent coil system

5. 5. 3 通電特性

(1) 永久電流スイッチ動作

まずはじめに、永久電流スイッチの完全な動作を確認するための実験を行った。手順は上述の通りである。この様子を Fig.5.33に示す。

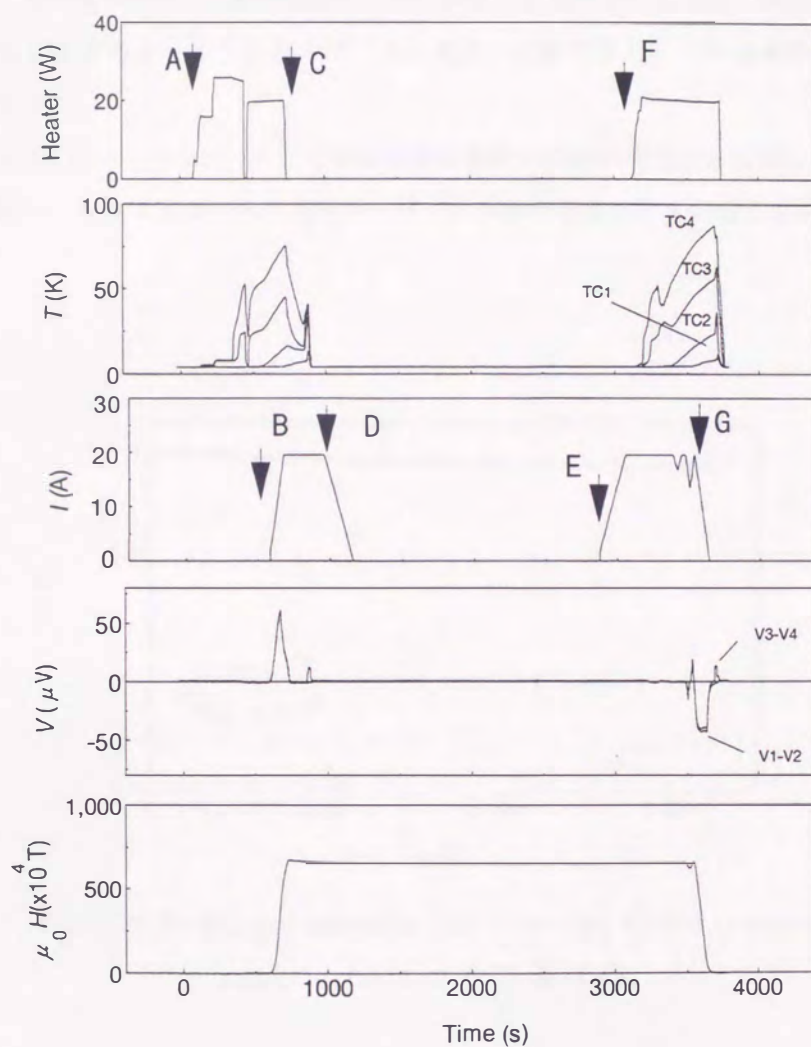


Fig.5.33 Operating sequences for the persistent current switch, demonstrating heater power, temperature of the PCS, applied current, voltage V1-V2 and V3-V4 in Fig.5.30, and trapped field in the solenoidal coil.

図から、熱式永久電流スイッチの基本動作がほぼ完全であることが分かる。これは、以下の点から我々の予想以上の結果であった。

- (1) 減衰時間が非常に長いこと
- (2) Ag-Au合金シースによる熱式永久電流スイッチが、設計通り動作していること
- (3) 永久電流スイッチ部を80Kに加熱してもコイル部分は熱的に安定に保持できることを実証できたこと

などである。電流値が20Aで、捕捉磁場は0.066T程度とまだ小さいものの、酸化物超伝導体のみで構成した永久電流スイッチシステムで、永久電流を制御できた。これは筆者の知る限り世界で初めてである。

捕捉磁場を 0.1T ($I_0=30A$) とした場合の緩和時間の測定結果をFig.5.32に示す。図から、この磁場においてもほぼ完全に永久電流モードでの運転が達成されていることが分かる。

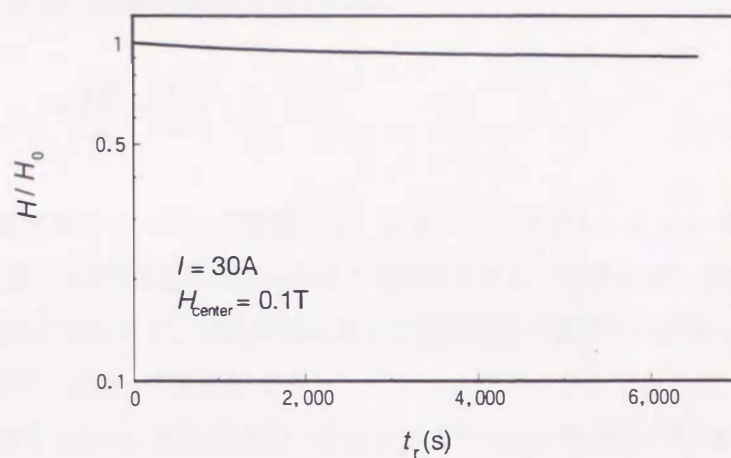


Fig.5.34 Normalized magnetic field vs time with a trapped magnetic field of 0.1T at 4.2K.

残念ながら、今回製作したPCSシステムは、PCS部の I_c が約30Aであったためこれ以上大きな磁場の捕捉はできなかった。Fig. 5.35に捕捉磁場を0.066T ($I=20A$)とした場合の緩和時間を200ks測定した結果について示す。この結果から、

$$\tau = 8 \times 10^5 \text{ s (推定値)}$$

$$R = 2 \times 10^{-10} \quad \Omega$$

を得た。また、磁場減衰率は0.4%/hであった。なお、Fig. 5.35(a)は縦軸を対数プロットしてある。また、(b)は時間に対して対数プロットしている。なお、両者とも図中の縦軸は規格化して表示してある。捕捉磁場の減衰が回路の抵抗によって支配されるならば、減衰は式(5.4)で記述され、Fig. 5.35(a)のようなプロットをすると直線で表されるはずである。しかし、減衰は時間と共に小さくなる傾向にあり、理論とデータが必ずしも一致しない。また、回路内の抵抗による減衰と考えた場合、測定された抵抗値はやや小さすぎる。従って、測定された捕捉磁場の減衰は抵抗ではなく、フラックスクリープである可能性も考えられる。フラックスクリープが支配的な場合の磁場の減衰は次式で与えられる。⁸²⁻⁸⁴⁾

$$\frac{H}{H_0} = 1 - \frac{kT}{U_0} \ln\left(\frac{t_r}{\tau_0}\right) \quad (5.5)$$

ここで τ_0 は磁束線のホッピング時間、 U_0 はピンニングポテンシャルである。フラックスクリープが支配的であればFig. 5.35(b)のように時間に対して対数をとれば直線関係が得られるはずである。図に示すように、30ks以降において直線関係が認められ、得られた結果はフラックスクリープモデルによっても説明できる。ピンニングポテンシャル U_0 は、長時間側の勾配から $U_0=6\text{meV}$ と見積もられた。単結晶試料で報告されている U_0 は概ね50~100meVであり、^{83, 85)}測定された U_0 は単結晶と比較して一桁近く低めの値になっている。試料は多結晶であり、結晶粒界などのピン止め力が弱い部分の影響を考慮すると妥当な結果とも考えられる。また、試料は長尺の多芯線材であることを考慮すると、測定された減衰は、フラックスクリープと、抵抗による減衰が合成されたものと解釈すべきであろう。

フラックスクリープは、酸化物超伝導マグネットを高磁場で運転する場合に問題となることが予想される。今回測定に用いた試料は、通電電流値で20A、臨界電流密度で換算すると、酸化物超伝導体の断面積あたり80A/mm²である。これは、実用に供する場合と比較して一桁近く低い状況での観察結果である。従って、今後はPCSの大容量化を図ると共に、バックアップ磁場中で減衰特性を評価していく必要があると考える。

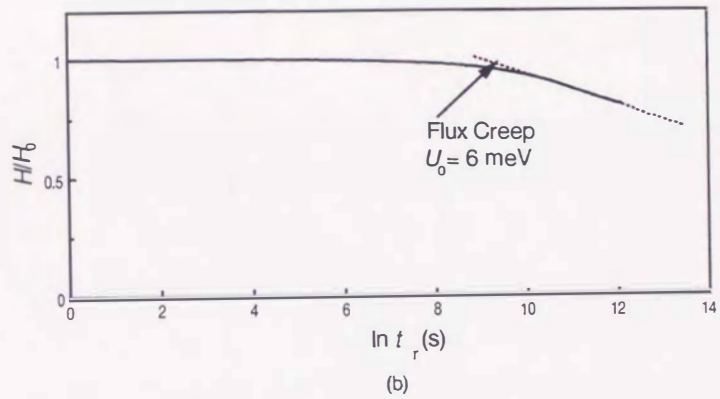
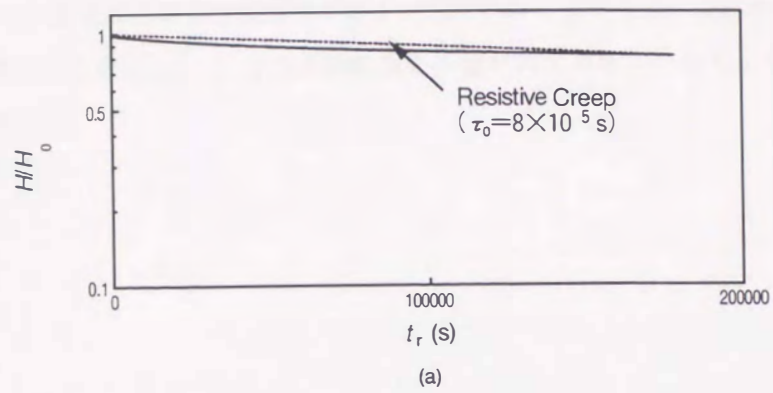


Fig.5.35 Normalized magnetic field vs time with a trapped magnetic field of 0.066T at 4.2K, (a) linear time scale, (b) logarithmic time scale.

以上述べてきたように、銀被覆酸化物超伝導テープ状線材を用いたPCSは、少なくとも、製作技術上、基本的な構成を得ることが可能なことを実証した。酸化物超伝導体のPCSが完成すれば、NMR装置などの応用で酸化物超伝導マグネットを永久電流モードで運転することが可能となるばかりでなく、従来の金属系超伝導マグネットシステムにおいても、従来の金属系PCSを酸化物PCSに置き換えることによって、PCSの熱的な安定性を向上でき、システムの信頼性向上に寄与できると思われる。

5. 6 結言

Bi-2212/Ag多芯線材の強磁場コイル応用を目的として、巻線加工後に熱処理するワインド・アンド・リアクト法によるコイル製作に関する基本技術について検討し、積層ダブルパンケーキコイル、ソレノイドコイル及び永久電流スイッチ付きコイルの3種類の小コイルを試作した。その結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 高純度アルミナペーパーを絶縁紙として使用することで、テープ線材を巻線加工後に熱処理するワインド・アンド・リアクト技術を確立した。
- (2) 接続抵抗を低減できるダブルパンケーキコイルを開発すると共に、コイルターン間を樹脂により補強し、外部磁場21T中で60MPaの電磁力に耐え、通電電流281A、1.8Tの磁場発生に成功した。バックアップ磁場との合計では22.8Tと超伝導による世界最高磁場を達成した。
- (3) 酸化物超伝導テープ状線材を利用したソレノイドコイル化技術を確立した。試作したコイルは、バックアップ磁場のない条件で1.43T、21Tのバックアップ磁場中で0.5Tを発生した。
- (4) 永久電流スイッチ付きソレノイドコイルを製作し、世界で初めて高温超伝導体のみで構成された永久電流スイッチシステムの動作を確認した。緩和時間から見積もった接続抵抗は0.2 nΩ以下、磁場減衰率0.4%/hである。長時間側の減衰をフラックスクリープモデルで解析して求めたピンニングポテンシャルは $U_0=6\text{meV}$ であり、単結晶と比較して一桁近く小さい。結晶粒界などのピン止め力の弱い部分の影響及び抵抗成分による減衰の両者の可能性が示唆された。

第6章 結論

酸化物超伝導体の発見から、はや約10年を経ようとしている。しかしながら、その本格的な応用はまだ緒についたばかりであり、ようやく線材化技術に一応の見通しがついて来たという段階である。本格的な応用に供するためには、大型化、耐電磁力化、永久電流スイッチ及び超伝導接続技術の開発等、克服すべき課題がなお数多く残されている。更に、実際の応用に際しては低コスト化も避けて通れない課題である。この様な背景の下、本研究では、酸化物超伝導体の強磁場発生コイルの実現に必要な要素技術の開発に関して検討を行い、以下に要約する結論を得た。

本論文の第2章ではPowder-in-tube (PIT)法による線材化プロセスについて検討を行った。PIT法は現在試みられている様々な線材化プロセスの中で、工業的な観点から、最も有望なプロセスであると考えられる。金属とセラミックスの複合体である超伝導線は、加工と熱処理を繰り返すプロセスの取り方によって密度や結晶配向性が大きく変わり、最終的な超伝導特性に大きな差を生じる。圧延やプレス加工といった緻密化と配向化が同時に促進される加工法が線材の高電流密度化に有効であること、熱処理によって配向性が向上することなどを中性子線回折や組織観察などから明らかにした。

第3章では、5種類の超伝導物質をPIT法によって線材化し、 J_c の温度依存性及び磁場依存性に関する測定結果を数学的モデルから解析することによって、多結晶体の集合である酸化物超伝導線の結晶粒界の性質を明らかにした。この結果を基に、高磁場用超伝導線材に適した材料がBi系超伝導体であることを結論した。

第4章では、Bi-2212線材の高 J_c 化を図るため、多芯線材化技術の開発を行った結果を述べた。多芯化においては、線材の膨れ防止、フィラメントのソーセージングの抑止などが重要であり、膨れを誘起するガスを特定し、前処理によって除去可能であることを示した。更に、ソーセージングの抑制のため、加工時の線材の幅方向と長さ方向の変形量を制御することでソーセージングが抑制可能であることを示した。これらの方法によって、臨界電流密度は4.2 K、30 T中で $1710\text{A}/\text{mm}^2$ に達し、実用レベルの J_c を得た。

第5章では、第4章で得た線材を用いた超伝導コイルについて検討した。コイル化には絶縁材料の選定が重要であり、高純度のアルミナペーパーを用いることで、コイルの製作が可能であることを示した。また、コイルについてもダブルパンケーキ巻きコイル及びソレノイドコイ

ルの開発に見通しをつけた。特に、ダブルパンケーキコイルを4個積層したコイルでは、21 Tのバックアップ磁場中で1.8 Tを発生し、従来の超伝導マグネットの発生磁場の世界記録を1 T更新する成果を得た。更に、世界で初めて酸化物超伝導永久電流スイッチの試作にも成功し、最大0.1 Tの磁場を捕捉すると共に、200 ksにわたる緩和時間の評価から回路抵抗値が $0.2 \mu\Omega$ 以下であることを示した。

以上述べてきたように、本研究により、PIT法を用いた強磁場コイル用導体及びそのコイル化に明るい見通しが得られた。本研究で開発したビスマス系多芯超伝導線材は強磁場応用の外、20 K程度で運転する液体ヘリウムを使用しない冷凍機冷却超伝導マグネット用材料としても期待され、今後3～5年以内に国内外で小規模の試験研究設備として開発が進んで行くと思われる。特に、本研究で取り上げた強磁場発生用内層コイルは、金属系超伝導体の臨界磁場を遥かに越え、従来のマグネットでは実現不可能な磁場を実現できる新たな可能性を切り開いたものとして位置付けられる。

20 Tを越える強磁場マグネットへの酸化物超伝導体の応用は、1 GHz級高周波NMR装置、物性評価用マグネットなどが提案されている。^{76,77)} NMRにおいては高度な磁場の安定性と均一性を両立させる必要があり、永久電流モードで運転される超伝導マグネットが必須である。また、1 GHzのNMRを実現するには23.5 Tの発生磁場が必要であり、これらの条件を克服できるのは酸化物超伝導マグネット以外にはない。また、従来の超伝導マグネットと水冷マグネットとの組み合わせで構成されるハイブリットマグネットシステムにおいても、膨大な液体ヘリウムを消費する超伝導マグネットを冷凍機運転酸化物超伝導マグネットに置き換えることや、膨大な電力を消費する水冷マグネットを酸化物超伝導マグネットに置き換えて行くことなどが検討されている。このような応用に供するには、強大な電磁力に抗しうる導体構造やマグネット構造を開発して行くことが必要である。⁸⁶⁾ しかし、電磁力の問題さえ解決できれば、40～50 T級の磁場を実現することも夢ではない。

酸化物超伝導マグネットの本格的な開発はまだ緒についたばかりである。本格的な実用化が進むまでには、まだ乗り越えなくてはならない数多くの課題が山積しており、広く実用化するまでには多くの歳月を必要とするであろう。本稿が、その一助となり、酸化物超伝導材料が世の中に受け入れられ、国内外の産業応用に役立つ日が来ることを祈念して結言とする。

謝辞

本論文をまとめるにあたり主査としての労をおとり頂いた九州大学教授林 安德先生、本論文の査読にあたり有益なご助言を頂き、論文の不備な点をご指摘いただいた九州大学教授竹尾正勝先生、大城桂作先生、小野寺龍太先生に深甚なる感謝の意を表します。また、本研究の遂行にあたり多大の協力を頂いた(株)日立製作所日立研究所、田中和英氏、福島敬二氏、杉山直美氏、岡山 明氏、森本忠興氏、東山和寿博士、加茂友一氏、松本俊美博士、松田臣平博士、線材作製プロセスに関し有益なご助言を頂いた日立電線(株)、佐藤淳一氏、清藤雅宏博士、隈 彰二博士、中性子線回折実験にご協力いただいた(株)日立製作所エネルギー研究所、小沢国男博士、日本原子力研究所、森井幸夫博士、船橋 達博士、強磁場中における線材の臨界電流密度の測定に関し、有益な助言を賜った東北大学金属材料研究所助手、淡路 智先生、同助教授、渡邊和雄先生、高純度アルミナ絶縁紙の開発にご協力頂いた本州製紙株式会社開発研究所、豊島節夫氏、高口真一郎氏、岡崎俊樹氏、酸化物超伝導マグネットの製作と評価に関し、有益なご助言とご助力を頂いた科学技術庁金属材料技術研究所極限場センター、強磁場ステーション、木吉 司博士、井上 廉博士、同研究所第一研究グループ、北口 仁博士、熊倉浩明博士、戸叶一正博士に感謝致します。なお、本論文中に、科学技術庁金属材料技術研究所が進めている”1 GHz NMR 開発プロジェクト”の結果の一部を使用した。これを許可された金属材料技術研究所に謝意を表します。

参考文献

- 1) C. Kittel : *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Inc., 1986).
- 2) M. Tinkham : *Introduction of Superconductivity* (McGraw-Hill, Inc. , 1975).
- 3) A.A. Abrikosov : *Fundamentals of the theory of Metals* (Elsevier Science Publishers BB.V. ,1988).
- 4) P.G. de Gennes: *Superconductivity of Metals and Alloys* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc. , 1989).
- 5) M.N. Willson : *Superconducting Magnets* (Oxford University Press, New York, 1983).
- 6) Y. Iwasa : *Case Studies in Superconducting Magnets* (Plenum Press, New York , 1994).
- 7) 物理学会編 : 超電導 (丸善 ,1979).
- 8) 電気学会編 : 超電導工学 (オーム社 , 1994).
- 9) J.G. Bednorz and K.A. Muller : *Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system* : Z.Phys. B **64**(1986) 189.
- 10) S.Uchida, H.Takagi, K.Kitazawa and S.Tanaka : *High T_c superconductivity of La-Ba-(Sr)-Cu Oxides* : Jpn. J. Appl. Phys. : 26 (1987)L196.
- 11) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Trong, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Z.Wang and C.W.Chu : *Superconductivity at 93K in a new mixed phase Y-Ba-Cu-O Compound system at ambient pressure* : Phys.Rev.Lett. **58**(1987)908.
- 12) H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, and T.Asano : *A new high- T_c oxide superconductor without rare earth element* : Jpn. J. Appl. Phys. **27**(1988)L209.
- 13) Z.Z.Sheng, A.M.Herman, A.El Ali, C.Almasan, J.Estrada and T.Datta : *Bulk superconductivity at 120K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system* : Phys. Rev. Lett. **60**(1988)937.
- 14) K.Kishio and J.Shimoyama : *Chemical control and flux pinning in Hg-based superconductors* : *Advances in Superconductivity VIII, (Proc. 8th Int. Symp. on Superconductivity, Oct. 30-Nov.2, 1995, Hamamatsu)*, (Springer-Verlag Tokyo) , in press.
- 15) K.Watanabe, N.Kobayashi, H.Yamane, H.Kurosawa, T.Hirai, H.Kawabe and Y.Muto : *Critical current criterion in high- T_c superconducting films* : Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L1417.

- 16) Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki, and K. Moriwaki : *Largely anisotropic superconducting critical current in epitaxially grown $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$* : Jpn. J. Appl. Phys. **26**(1987)L1248.
- 17) Y. Iijima, M. Hosaka, N. Tanabe, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno and J. Yoshitomi : *Fabrication of high- J_c YBCO tapes using continuously deposited YSZ buffer layers by IBAD method : Advances in Superconductivity VIII, (Proc. 8th Int. Symp. on Superconductivity, Oct.30-Nov.2, 1995, Hamamatsu), (Springer-Verlag Tokyo), (1996) .*
- 18) S. Jin, R.C. Sherwood, E.M. Gyorgy, T.H. Tiefel, R.B. van Dover, S. Nakahara, L.F. Schneemeyer, N.E. Davis : *Large magnetic hysteresis in a melt-textured Y-Ba-Cu-O superconductor* : Appl. Phys. Lett. **54**(1988)584.
- 19) M. Murakami, M. Morita and N. Koyama : *Magnetization of a $YBa_2Cu_3O_7$ crystal prepared by the Quench and Melt Growth Process* : Jpn. J. Appl. Phys. **28**(1989)L1125.
- 20) M. Murakami, S. Matsuda, K. Sawano, K. Miyamoto, A. Hayashi, M. Morita, K. Doi, H. Teshima, M. Sugiyama, M. Kimura, M. Fujinami, M. Saga, M. Matsuo, and H. Hamada : *Microstructure and transport properties of oxide superconductors : Advances in Superconductivity (Proc. 1st Int. Symp. on Superconductivity, August 23-31, 1988, Nagoya), (Springer-Verlag, Tokyo, 1989), p247.*
- 21) Y. Yamada, N. Fukushima, S. Nakayama, H. Yoshino, and S. Murase : *Critical current density of wire type Y-Ba-Cu oxide superconductor* : Jpn. J. Appl. Phys. **26**(1987)L865.
- 22) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki : *High- T_c phase promoted and stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O system* : Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988)L1041.
- 23) T.T.M. Palstra, B. Batlogg, R.B. van Dover, L.F. Schneemeyer, and J.V. Waszczak : *Thermally activated dissipation in $Bi_{2.2}Sr_2Ca_{0.8}Cu_2O_{8+\delta}$* : Phys. Rev. Lett. **61**(1988)1662.
- 24) T.T.M. Palstra, B. Batlogg, R.B. van Dover, L.F. Schneemeyer, and J.V. Waszczak : *Dispassive flux motion in high-temperature superconductors* : Phys. Rev B **41**(1990)6621.
- 25) S. Matsuda : *Chemical aspects of high temperature superconductors* : Rep. Int. Adv. Mat. Study. **4**(1990)189.
- 26) 熊倉浩明、前田弘 : *高温超伝導体の線材化の現状* : 応用物理、**62**(1993)455.
- 27) S. Jin, R.C. Sherwood, R.B. van Dover, T.H. Tiefel and D.W. Johnson, Jr. : *High- T_c superconductors -*

- composite wire fabrication* : Appl. Phys. Lett. **51**(1987)203.
- 28)M.Okada, A.Okayama, T.Morimoto, T.Matsumoto, K.Aihara and S.Matsuda : *Fabrication of Ag-sheathed Ba-Y-Cu oxide superconductor tape* : Jpn.J.Appl.Phys. **27**(1988)L185.
- 29)M.Okada, T.Yuasa, T.Matsumoto, T.Kamo, K.Aihara, M.Seido and S.Matsuda : *Development of Tl-(Ba/Sr)-Cu-O Tape-shaped wire prepared by the drawing-rolling-pressing method* : *Teion-Kogaku* [Journal of Cryogenics Society of Japan] **25**(1990) 184.
- 30)Q.Li, K.Brodersen, H.A.Hjuler and T.Freltoft : *Critical current density enhancement in Ag-sheathed Bi-2223 superconducting tapes* : Physica C **217**(1993)360.
- 31)J.W.Ekin, A.I.Braginski, A.J.Panson, M.A.Janocko, D.W.Capone II, N.J.Zaluzec, B.Flandermeier, O.F. de Lima, M.Hong, J.Kwo and S.H.Liou : *Evidence for weak link and anisotropy limitations on the transport critical current in bulk polycrystalline $Y_1Ba_2Cu_3O_x$* : J.Appl.Phys. **62**(1987)4821.
- 32)P.Chaudhari, J.Mannhart, D.Dimos, C.C.Tsuei, J.Chi, M.M.Oprysko and M.Scheuermann : *Direct measurement of the superconducting properties of single grain boundaries in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$* :Phys Rev. Lett. **60** (1988) 1653.
- 33)D.Dimos, P.Chaudhari, J.Mannhart and F.K.LeGoues : *Orientation dependence of grain boundary critical currents in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ bicrystals* : Phys. Rev.Lett. **61**(1988)219.
- 34)D.Dimos, P.Chaudhari and J.Manhart : *Superconducting transport properties of grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_7$ bicrystals* : Phys Rev B **41**(1990)4038.
- 35)Y.Iye, S.Nakamura and T.Takegami: *Absence of current direction dependence of the resistive state of high temperature superconductors in magnetic fields* : Physica C**159**(1990)4335.
- 36)S.Kambe, M.Naito, K.Kitazawa, I.Tanaka and H.Kojima : *Broadening of the fluctuation region under magnetic fields in $(La,Sr)_2CuO_4$ single crystal* : Physica C**160**(1989)243.
- 37)Y.Yeshurun and A.P.Mlozemoff : *Giant flux creep and irreversibility in an Y-Ba-Cu-O crystal: an alternative to the superconducting-glass model* : Phys. Rev. Lett, **60** (1988) 2202.
- 38)P.H.Kes, J.Aarts, V.M.Vinokur and C.J.van der Beek : *Dissipation in highly anisotropic superconductors* : Phys. Rev. Lett. **64** (1990)1063.
- 39)J.R.Clem : *Two-dimensional vortices in a stack of thin superconducting films : a model for*

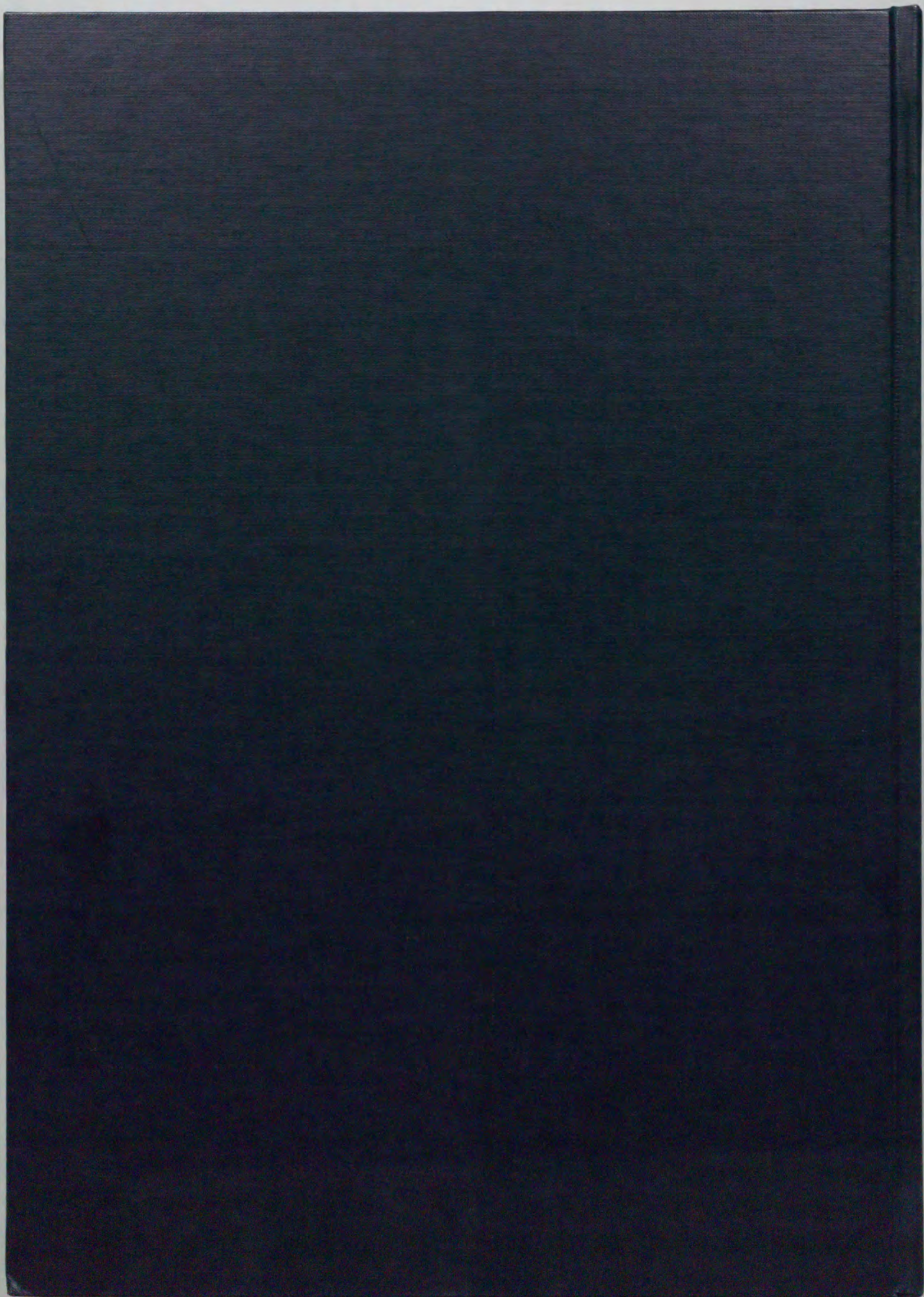
- high-temperature superconducting multilayers* : Phys. Rev. B **43**(1991)7837.
- 40)D.H.Kim, K.E.Gray, R.T.Kampwirth, J.C.Smith, D.S.Richeson, T.J.Marks and M.Eddy : *Effect of Cu-O layer spacing on the magnetic field induced resistive broadening of high-temperature superconductors* : Physica C **177**(1991)431.
- 41)M.Tinkham : *Resistive transition of high-temperature superconductors* : Phys. Rev. Lett. **61**(1988)1658.
- 42)K.Yamafuji, T.Kisu, B. Ni : *Flux pinning phenomena in high- T_c cuprate superconductors* : Oyo Buturi **65**(1996)350.
- 43)K.Togano : *Recent development of high- T_c oxide superconducting wires* : Oyo Buturi **65**(1996)356.
- 44)V.Ambegaokar and A.Baratoff : *Tunneling between superconductors* : Phys. Rev. Lett. **10**(1963)486; **11**(1963)104(Errotum)
- 45)J.R.Clem, B.Bumble, S.I.Radier, W.J.Gallagher and Y.C.Shigh : *Ambegaokar-Baratoff-Ginzburg-Landau crossover effects on the critical current density of granular superconductors* : Phys. Rev. B **35** (1987) 6637.
- 46)B.Muhlshelgel : *Die thermodynamischen funktionen des supraleiters* : Z. Phys. **155** (1959)313.
- 47)P.G.de Gennes : *Boundary effects in superconductors* : Rev. Mod. Phys , **36** (1964) 255.
- 48)J. Clarke : *Supercurrents in lead-copper-lead sandwiches* : Proc R. Soc. **A308**(1969)447
- 49)J.W.C de Vries, G.M.Stollman and M.A.M.Gijs : *Analysis of the critical current density in high- T_c superconducting films* : Physica C **157**(1989)406.
- 50)G.Deutscher and K.A.Muller : *Origin of superconductive glassy state and extrinsic critical currents in high- T_c oxides* : Phys. Rev. Lett, **59** (1987)1745.
- 51)R.L.Peterson and J.W.Ekin : *Josephson-junction model of critical current in granular $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors* : Phys Rev. B**37**(1988)9848.
- 52)R.L.Peterson and J.W.Ekin : *Critical current diffraction patterns of grain boundary Josephson weak links* : Phys. Rev. B **42**(1990)8014.
- 53)R.L.Peterson and J.W.Ekin : *Airy pattern, weak-link modeling of critical currents in high- T_c superconductors* : Physica C **157**(1989)325.

- 54) K. Heine, J. Tenbrink, M. Thoner : *High-field critical current densities in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}/\text{Ag}$ wires* : Appl. Phys. Lett. **55**(1989)2441.
- 55) L.N. Bulaevskii, J.R. Clem, L.I. Glazman and A.P. Malozemoff : *Model for the low temperature transport of Bi-based high-temperature superconducting tapes* : Phys. Rev. B **45** (1992)2545.
- 56) B. Hensel, J.C. Grivel, A. Jeremie, A. Perin, A. Pollini and R. Flukiger : *A model for the critical current in $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ silver-sheathed tapes* : Physica C **205**(1993)329.
- 57) Y. Xu, M. Suenaga, Y. Gao, J.E. Crow, N.D. Spencer : *Irreversibility temperatures in c-axis-oriented powders of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$* : Phys. Rev. B **42**(1990) 8756.
- 58) K. Watanabe, Y. Yamada, J. Sakuraba, F. Hata, C.K. Chong, T. Hasebe and M. Ishihara : *$(\text{Nb,Ti})_3\text{Sn}$ superconducting magnet operated at 11K in vacuum using high-Tc $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ current leads* : Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L488.
- 59) T. Kiyoshi, K. Inoue, K. Itoh, T. Takeuchi, H. Wada, H. Maeda, K. Kuroishi, T. Takizawa, F. Suzuki, and N. Tada : *Development of a 20T large bore superconducting magnet (I) -design for coils-* : *Teion-Kogaku* [Journal of Cryogenics Society of Japan] **28**(1993) 253.
- 60) J. Kase, N. Irisawa, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D.R. Dietderich, and H. Maeda : *Improvement in critical current density of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ tapes synthesized by doctor-blade casting and melt growth* : Appl. Phys. Lett. **56**(1990)970.
- 61) J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D.R. Dietderich, H. Maeda : *Preparation of the Bi-based oxide tapes by partial melting process* : IEEE Trans. Magn. **27**(1991) 1254.
- 62) N. Tomita, M. Arai, E. Yanagisawa, T. Morimoto, H. Fujii, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Inoue, K. Togano, H. Maeda, and K. Nomura : *Generation of 21.5T by a superconducting magnet system using a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ coil as an insert magnet* : Appl. Phys. Lett. **65**(1994)898.
- 63) T. Hasegawa, Y. Hikichi, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano : *Fabrication and characterization of Bi-2212 multilayer tape by continuous heat treatment technique* : *Advances in Superconductivity VIII (Proc. 8th Int. Symp. on Superconductivity, Oct. 30-Nov.2, 1995, Hamamatsu)*, (Springer-Verlag, Tokyo) in press.

- 64) J. Shimoyama, K. Kadowaki, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, K. Nomura : *Processing and fabrication of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ tapes and small scale coils* : Applied Superconductivity 1 (1993) 43.
- 65) K. Shibutani, T. Egi, S. Hayashi, R. Ogawa and Y. Kawate : *Investigation of heat-treating conditions for silver-sheathed Bi2212 superconducting coils* : Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991) p3371.
- 66) T. Kanai, N. Inoue and T. Kamo : *Effect of partial pressure and melting temperature on Ag sheathed Bi-2212 wires* : J. Mater. Res. 9 (1994) 1363.
- 67) T. Kanai and N. Inoue : *Development of gas pressure melting (GPM) method for Ag-sheathed Bi-2212 wires* : J. Mater. Sci. 30 (1995) 3200.
- 68) H. Mukai, K. Ohkura, N. Shibuta, T. Hikata, M. Ueyama, T. Kato, J. Fujikami, K. Muranaka, and K. Sato : *Bi-based silver-sheathed high- T_c superconducting wire and application* : Advances in Superconductivity V, (Proc. 5th Int. Symp. on Superconductivity, Nov. 16-19, 1992, Kobe), (Springer-Verlag Tokyo, 1993), p679.
- 69) L.R. Motowidlo, G. Galinski, G. Ozeryansky, W. Zhang and E.E. Hellstrom : *Dependence of critical current density on filament diameter in round multifilament Ag-sheathed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ wires processed in O_2* : Appl. Phys. Lett. 65(1994) 2731.
- 70) 岡田道哉、田中和英、福島敬二 : 酸化物超電導線材及びその製造方法 : 特願平7-101886号.
- 71) H. Utsunomiya, T. Sasaki, Y. Saito, K. Higaki, T. Hikata and K. Sato : *Influence of spread rolling on properties of bismuth based oxide superconducting tapes sheathed in silver* : J. Japan. Inst. Metals, 58(1994) 691.
- 72) W. Zhang and E.E. Hellstrom : *The influence of carbon on melt processing Ag sheathed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ tape* : Physica C 234(1994) 137.
- 73) E.E. Hellstrom and W. Zhang : *Formation and prevention of bubbles when melt processing Ag-sheathed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212) conductors* : Supercond. Sci. Technol. 8 (1995) 317.
- 74) D.W.A. Willen, C. Breau, W. Zhu, D. Asselin, R. Nadi and J.R. Cave : *Effects of deformation radius during rolling on the properties of Bi2223/Ag superconductor tapes* : Applied Superconductivity 1995 (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 148), (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia 1996), p451.

- 75) I. Husk, P. Kovac and W. Pachla : *Microhardness profiles in BSCCO/Ag composites made by various technological steps* : Supercond. Sci. Technol. **8**(1995)617.
- 76) T. Kiyoshi, K. Inoue, M. Kosuge, K. Itoh, M. Yuyama and H. Maeda : *NRIM R&D on HTS coils for 1GHz NMR spectrometer* : Proc. 16th Int. Cryo. Eng. Conf. / Int. Cryo. Mater. Conf. (ICMC16/ICMC), May 20-24, 1996, Kitakyushu.
- 77) Y. S. Hascicek, H. W. Weijers, S. W. van Sciver, D. W. Hazelton, L. Motowidlo : *HTS insert coil development for the NFMHL 1.1GHz NMR magnet* : Proc. 16th Int. Cryo. Eng. Conf. / Int. Cryo. Mater. Conf. (ICMC16/ICMC), May 20-24, 1996, Kitakyushu.
- 78) M. Umeda : *Design studies of a superconducting magnet using BiAg oxide superconductor* : T. IEE Jpn. **155-A**(1995)138.
- 79) 鉄鋼精錬、日本金属学会編、1979, p29.
- 80) H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, N. Tomita and J. C. Vallier : *Anomaly in J_c -B Hysteresis for Bi-2212/Ag tape around 19T* : Advances in Superconductivity VII (Proc. 7th Int. Symp. on Superconductivity, Nov. 8-11, 1994, Kitakyushu), (Springer-Verlag, Tokyo, 1995), p765.
- 81) T. Sasaoka, K. Nomura, J. Sato, M. Seido, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, J. Shimoyama, H. Fujishiro, M. Ikebe and S. Noto : *Bi-system oxide superconducting tapes based on silver-alloy for power current leads* : Advances in Superconductivity V (Proc. 5th Int. Symp. on Superconductivity, Nov. 16-19, 1992, Kobe), (Springer-Verlag, Tokyo, 1993), p729.
- 82) D. Shi and M. Xu : *Nonlinear logarithmic time decay of magnetization in a single crystal of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$* : Phys. Rev. B **44**(1991) 4548.
- 83) D. Shi, H. E. Kourous, M. Xu and D. H. Kim : *Thermally activated dissipation in a long-term-annealed single crystal of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$* : Phys. Rev. B **43**(1991)514.
- 84) M. R. Beasley, R. Labusch, and W. W. Webb : *Flux creep in type-II superconductors* : Phys. Rev. B **181**(1969)682.
- 85) R. Funahashi, I. Matsubara, H. Yamashita, T. Kawai : *Effect of elongation of the c-cell dimension on intrinsic pinning in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ single crystals* : Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 646.

86)H.Kitaguchi, H.Kumakura, K.Togano : *Mechanical and superconducting properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag-Mg-Zr}$ alloy composite tapes* : Proc.4th Japan International SAMPE Symposium, Sep.25-28, 1995, p495.



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19



© Kodak, 2007 TM: Kodak