中間 CIP 法による高温超伝導体の磁気シールド特性の向上

石井 守・塚本恵三・下嶋浩正・山岸千丈・高田雅介*・山下 努**

日本セメント(株)中央研究所, 135 東京都江東区清澄 1-2-23

*長岡技術科学大学電気系, 940-21 長岡市上富岡町 1603

**東北大学電気通信研究所, 980 仙台市青葉区片平 2-1-1

Improvement of Magnetic Shielding Property of High- T_c Superconducting Tubes by Intermediate Cold Isostatic Pressing

Mamoru ISHII, Keizou TSUKAMOTO, Hiromasa SHIMOJIMA, Chitake YAMAGISHI, Masasuke TAKATA* and Tsutomu YAMASHITA**

Central Research Laboratory, Nihon Cement Co., Ltd., 1-2-23, Kiyosumi, Koutou-ku, Tokyo 135

*Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi 940-21

**Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi 980

[Received April 27, 1995; Accepted September 14, 1995]

Remarkable improvement in the magnetic shielding property of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting tubes, which were prepared by sintering rolled Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O green sheets, has been achieved by applying intermediate cold isostatic pressing between the sintering treatments. The magnetic shielding property was increased from 4.0 to 7.0 mT by this modified process. Furthermore, the time dependence of the trapped magnetic flux density was changed and the relaxation rate decreased also.

Key-words: Magnetic shielding property, High- T_c superconducting tube, Intermediate cold isostatic pressing, Flux creep, Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O, Green sheet

1. 緒 言

高温超伝導体応用の一つとして磁気シールドが提案され、CIP 法、溶融法や印刷法を用いて作製された管状超伝導体の研究が進められている^{1)~5)}。また、実用化の観点だけでなく、臨界電流密度の向上など、高温超伝導体の基礎的な物性把握のためにもシールド特性に関する研究は必要とされる。

従来、著者らは、テープキャスト法を用いて高温超伝導体の厚膜化を進めてきた^{6),7)}。また、高温超伝導体からなるグリーンシートをロール状に巻き取ることによる新しい管状超伝導体の作製方法を提案した⁸⁾。この管状超伝導体の作製方法は、大面積のグリーンシートを用いることで、大型化が容易に実施できるという特長がある。

本報告では、高温超伝導体からなるグリーンシートを用いて作製した管状超伝導体の磁気シールド特性向上のために、適切な温度で焼成した管状超伝導体に CIP 処理を施し、再度、焼成する中間 CIP 法 (intermediate cold isostatic pressing)⁹⁾の適用を試みた。また中間 CIP 法が管状超伝導体の磁束クリープへ与える影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 管状超伝導体の作製方法

図 1 にテープキャスト法により作製した Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 系高温超伝導体グリーンシートによる管状超伝導体の作製方法を示す。

(1) Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.8 : 0.3 : 1.9 : 2.0 : 3.0 の組成物を混合後、か焼することで粉末を作製した。得られたか焼粉末は、高温相 (100 K 相) であり、数 μm の板状粒子から構成されていた。

(2) 得られたか焼粉末に、有機バインダー、可塑剤、分散剤、溶剤を混合してスラリーを作製した。このスラリーをテープキャスト装置を用いてキャリアシート上に均一に塗工した後、乾燥させ、厚さ 100~200 μm の高温超伝導体グリーンシートを作製した。

(3) 高温超伝導体グリーンシートをロール状に巻いた後、CIP 処理により高温超伝導体グリーンシートを接着して管状成形体を 2 個作製した。

(4) 一方の管状成形体は脱脂した後、850°C で 150h 焼成して、管状超伝導体とした (NON-CIP 試料)。

(5) また、他方の管状成形体は、850°C で 100h 焼成した後、150 MPa の圧力で CIP 処理し、再度、850°C で

Fig. 1. Preparation flow chart of superconducting tubes.

Fig. 2. Superconducting tube.

Fig. 3. Schematic diagram of the measuring system for the magnetic shielding property of the tube.

50h 焼成した (中間 CIP 試料)。

得られた管状超伝導体を加工して、外径24 mm、内径8 mm、長さ36 mm の形状とした。図2に作製した管状超伝導体を示す。

2.2 磁気シールド特性の測定方法

図3に管状超伝導体の磁気シールド特性の測定方法を示す。管状超伝導体を零磁界中で冷却した後 (77.3 K)、管状試料の軸方向より直流外部磁界をヘルムホルツコイルにより印加し、そのときの管状試料中央の磁束密度を極低温用ホール素子 (Bell Model BHT-921) により測定した。外部磁界は、0.0 mT から15.0 mT まで増加した後、0.0 mT まで減少させた (掃引速度0.01 mT/s)。

また、管状超伝導体の磁束クリープは、外部磁界を15.0 mT まで増加してから、0.0 mT まで減少させた後、管状試料中央に保存された残留磁束密度の時間依存性を測定することで求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 管状超伝導体の特性

表1に管状超伝導体の特性をまとめた。中間 CIP 試料の臨界電流密度は、NON-CIP 試料に対して大幅に向上し

Table 1. Property of Superconducting Tubes

Tube	Density/ 10^3 kg/m^3	T_c/K	J_c/Acm^{-2} (at 77.3 K)
NON-CIP	3.4	100	133
INTERMEDIATE-CIP	4.0	101	223

た。これは、管状試料の密度が中間 CIP 法を適用することで、 $3.4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ から $4.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ と増加したことによると考えられる。

3.2 磁気シールド特性

図4に管状超伝導体の磁気シールド特性を示す。NON-CIP 試料の場合、外部磁界4.0 mT まで、磁束をシールドし、更に外部磁界を増加させると、管状試料中央に磁束の侵入が始まり、外部磁界の増加とともに内部磁束密度も増加した。また、外部磁界を減少した場合、管状試料内部に磁束が保存され、外部磁界0.0 mT において、残留磁束密度4.0 mT が認められた。

一方、中間 CIP 試料の場合、磁気シールド特性は大幅に増加し、外部磁界7.0 mT まで磁束をシールドした。磁気シールド特性の向上は、中間 CIP 法により臨界電流密度が増加したためと考えられる。

そこで、臨界状態モデル^{10),11)}を用いて管状試料の磁気シールド特性をシミュレートした^{12)~16)}。磁気シールド特性は、測定より求めた臨界電流密度の磁界依存性を用いて管状試料内部の臨界電流密度分布を算出し、得られた臨界電流密度分布を臨界状態モデルに導入することにより求めた (1)式参照)。

$$B_{in} = B_{ex} - \frac{4\pi}{10} \int_0^W J_c(r) dr \quad (1)$$

B_{in} : 管状超伝導体中央の磁束密度

B_{ex} : 外部磁界 (外部磁束密度)

J_c : 臨界電流密度

W : 管状超伝導体の厚さ

臨界状態モデルより算出された NON-CIP 試料及び中間 CIP 試料の中央に磁束が侵入し始める外部磁界の値は、それぞれ4.2 mT, 6.6 mT であった。この値は測定より得

Fig. 4. External magnetic flux density dependences of the internal magnetic flux density of (a) the NON-CIP tube and (b) the INTERMEDIATE-CIP tube.

られた結果と良く一致しており、磁気シールド特性の向上は、中間 CIP 法による臨界電流密度の増加により説明できる。

3.3 磁束クリープ特性

図 5 に管状超伝導体の磁束クリープ（残留磁束密度の時間依存性）を示す。NON-CIP 試料の残留磁束密度は、時間の対数に対して一次関数的に減少した。これは、一般的な第 II 種超伝導体の磁束クリープモデルにより説明でき、熱活性化した磁束線の運動のためと考えられる^{17),18)}。

一方、中間 CIP 試料の残留磁束密度は、時間の対数に対して一次関数的に減少するのではなく、指数関数的に変化した。更に、0 s から 10^4 s までの残留磁束密度の緩和速度も NON-CIP 試料に比較して減少した。磁束クリープについては、Symko ら¹⁹⁾が、外部磁界を増加させることにより、管状超伝導体中央の磁束密度の時間変化が、時間の対数に対して指数関数的から一次関数的に移行したと報告しており、これは磁束線が格子に近いガラス状態から、アモルファスに近いガラス状態へと変化したためと説明している。

中間 CIP 試料において、残留磁束密度が時間の対数に対して指数関数的に変化するのは、中間 CIP 法の適用により、高温超伝導体のピン止め力が向上し、格子に近いガラス状態の磁束クリープが観測されたものと考えられる。

以上の結果から、Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 系高温超伝導体

グリーンシートにより作製した管状超伝導体に中間 CIP 法を適用することにより、磁気シールド特性は大幅に向上した。更に、残留磁束密度の時間依存性（磁束クリープ）も、時間の対数に対して一次関数的な変化から指数関数的な変化に移行するとともに、残留磁束密度の緩和速度も減少した。

4. 結 論

Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 系高温超伝導体グリーンシートにより作製した管状超伝導体に、中間 CIP 法を適用することにより、磁気シールド特性は大幅に向上した。更に、残留磁束密度の時間依存性（磁束クリープ）も、時間の対数に対して一次関数的な変化から指数関数的な変化に移行するとともに、残留磁束密度の緩和速度も減少した。

文 献

- 1) K. Hoshino, H. Ohta, E. Sudoh, K. Katoh, S. Yamazaki, H. Takahara and M. Aono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1435-38 (1987).
- 2) H. Matsuba, "Advances in Superconductivity N", Springer-Verlag (1992) pp. 1055-60.
- 3) Y. Ishikawa, S. Yoshizawa, K. Tenya and H. Miyajima, "Advances in Superconductivity N", Springer-Verlag (1992) pp. 1073-76.
- 4) T. Sasaki, M. Tanaka, M. Morita, K. Miyamoto and M. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1026-32 (1992).
- 5) 阿部良弘, 中村光一, 犬飼英吉, 工業材料, **41**, 41-52 (1993).
- 6) M. Ishii, T. Maeda, M. Matsuda, M. Takata and T. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1959-60 (1987).
- 7) M. Ishii, M. Matsuda, M. Takata, T. Yamashita and K. Tsukamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1420-21 (1988).
- 8) 塚本恵三, 石井 守, 下嶋浩正, 山岸千丈, 高田雅介, 山下 努, 粉体および粉末冶金, **38**, 259-62 (1991).
- 9) M. Ishii, K. Tsukamoto, H. Shimojima, C. Yamagishi, M. Takata and T. Yamashita, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 1614-15 (1992).
- 10) C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 250-53 (1920).
- 11) Y. B. Kim, C. F. Hempstead and A. R. Strand, *Phys. Rev.*, **129**, 528-32 (1963).
- 12) K. Tsukamoto, M. Ishii, H. Shimojima, C. Yamagishi, M. Takata and T. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L464-66 (1992).
- 13) M. Ishii, K. Tsukamoto, H. Shimojima, C. Yamagishi, M. Takata and T. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1310-12 (1992).
- 14) 塚本恵三, 石井 守, 下嶋浩正, 山岸千丈, 高田雅介, 山下 努, 粉体および粉末冶金, **38**, 1075-78 (1991).
- 15) 石井 守, 塚本恵三, 下嶋浩正, 山岸千丈, 高田雅介, 山下 努, 粉体および粉末冶金, **40**, 1077-80 (1993).
- 16) 石井 守, 塚本恵三, 下嶋浩正, 山岸千丈, 高田雅介, 山下 努, 粉体および粉末冶金, **41**, 1510-15 (1994).
- 17) P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 309-14 (1962).
- 18) 塚本恵三, 石井 守, 下嶋浩正, 山岸千丈, 高田雅介, 弘津慎彦, 山下 努, 粉体および粉末冶金, **37**, 692-95 (1990).
- 19) O. G. Symko, W. J. Yeh and D. J. Zheng, *J. Appl. Phys.*, **65**, 2142-44 (1989).

Fig. 5. Time dependences of the trapped magnetic flux density of (a) the NON-CIP tube and (b) the INTERMEDIATE-CIP tube at 77.3 K.