配向組織をもつ Bi 系酸化物テープの臨界電流特性

熊倉 浩明, 戸叶 一正, 前田 弘
加瀬 準一郎, 森本 剛

金属材料技術研究所筑波支所 つくば市千現 1-2-1

(1990 年 2 月 13 日 受理)

Critical Current Densities in Textured Bi-based Oxide Superconducting Tapes

Hiroaki KUMAKURA, Kazumasa TOGANO, Hiroshi MAEDA,
Jun-ichiro KASE and Takeshi MORIMOTO

Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305

(Received February 13, 1990)

Synopsis:

Superconducting properties were discussed in connection with microstructure for the grain oriented Bi-based high- and low- T_c tapes prepared by both Ag sheath method and doctor blade method. For the high- T_c tapes, grain oriented microstructure was obtained by applying the combination of cold rolling and sintering. For the low- T_c tapes, on the other hand, grain orientation was attained by the partial melting method. Critical current density J_c was significantly improved by the grain orientation for both high- and low- T_c tapes. Especially, the low- T_c tapes show excellent coupling properties of grains, leading to the large J_c above 10^4 A/cm² at 77 K and zero magnetic field. However, at 77 K, magnetic field dependence of J_c was very large both for high- and low- T_c tapes. At 4.2 K, on the other hand, J_c was much less sensitive to magnetic field. Maximum J_c at 4.2 K was 9×10^4 A/cm² at 10 T and 6.8×10^4 A/cm² at 23 T for low- T_c tapes prepared by the doctor blade method. The results indicate that grain oriented Bi-based oxide superconductor is very promising for the high field superconducting magnet.

1. はじめに

酸化物超電導体は、従来の A 15 型化合物などと同様に、きわめて脆いので、その線材化には特別な工夫が必要である。これまでに、種々の線材化法が発表されてきたが、これらの中では、銀管を用いた被覆加工法¹⁾とドクターブレード法²⁾が最も長尺線材の作製に適すると考えられる。しかしながら、一般に多結晶の酸化物超電導体では、いわゆる結晶粒の weak coupling のために、77 K においては、たとえゼロ磁界であって大きな臨界電流密度 J_c が得られていない。最近、熱処理の間に中間加工を導入することによって、とくに Bi 系酸化物においては、結晶粒の方位をよく揃えることができ、また J_c がかなり改善されることが報告されているが³⁾、まだ実用レベルにまでは到達していない。

酸化物超電導体のもう一つの問題点は、フラックスクリープが大きいことである。このフラックスクリープによって、電流方向に電圧が発生し、77 K などの比較的高い温度では、 J_c が非常に小さくなってしまいう可能性が指摘されている。

一方、酸化物超電導体の有利な点として、 T_c が高いということのほかに、温度を 4.2 K にまで下げれば、 B_{c2} が格段に高くなることが挙げられる。したがって高磁界で大電流の流れる線材が開発されれば、これまで金属系の超電導線材では不可能であった、20 T 以上の超電導マグネットも実現可能となる。その場合、Bi 系においては、低 T_c 相のほうが高 T_c 相よりも熱力学的に安定で合成しやすいので、低 T_c 相も候補に挙げることができる。

本論文においては、Ag 被覆加工法およびドクターブレード法により作製した、Bi-系の高 T_c 相および

低 T_c 相からなるテープについて、微細組織を始めとして、77 K および 4.2 K での臨界電流特性や磁気的特性を測定し、実用化の可能性を検討した。

2. 実験方法

配向組織をもつ Bi 系の高 T_c 相テープは、中間加工を取り入れたドクターブレード法（以下 DB 法と略記）、または銀被覆加工法により作製した。出発原料となる Bi-系酸化物超電導体は通常の粉末焼結法で作製した。その仕込みの組成は $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_{1.8}\text{O}_x$ である。

この高 T_c 焼結体を粉碎し、これに溶剤、結合剤、分散剤などの有機物を混合してスラリーとした後、DB 法によって厚さ約 100 μm 、幅 100 mm のシート状に成型した。DB 法によるシート作製の詳細については、すでに発表した²⁾。このシートから幅 3 mm の短尺テープを切り出し、まず 500 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間加熱をして有機物を除去した（脱媒熱処理）。次にこのテープをステンレスの板の間にはさみ、冷間でロール加工をした後、845 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間の熱処理をした。冷間ロール加工と熱処理は数回にわたって繰り返し、 c 軸配向組織を得た。

また、銀被覆テープでは、高 T_c 相の Bi 系酸化物粉末を銀管に詰め込み、冷間加工でテープにした後、熱処理した。ドクターブレード法の場合と同様に、冷間のロール加工と熱処理を数回繰り返すことにより、 c 軸配向組織が得られた。Ag 被覆加工法によるテープ作製法の詳細はすでに発表済である³⁾。

一方、Bi 系の低 T_c 相については、上述したような冷間加工と熱処理の組み合わせでは、配向組織を得ることは困難であった⁴⁾。最近著者らは、この低 T_c 相については、部分熔融状態からの結晶成長により、やはり c 軸配向した組織が得られることを見いだした⁵⁾。本研究では DB 法に、この熔融法を組み合わせ得たテープについて、微細組織および超電導特性を調べた。スラリー、および熱処理前のシートの作製法は高 T_c 相の場合と同様である。ただし、仕込みの組成は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ とした。この短尺テープを銀基板上に置き、熱処理した。超電導特性は、この熱処理条件に大きく依存するが、4.2 K での J_c を最大にする条件は以下のようである。すなわち、まず 500 $^{\circ}\text{C}$ で脱媒熱処理をした後、890 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱して半熔融状態にする。次に、これを 10 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 前後の速度で 870 $^{\circ}\text{C}$ まで徐冷してしばらく保持した後、室温まで徐冷または

急冷する。なお、熱処理法の詳細については別に発表する⁶⁾。

得られたテープ線材の微細組織は、X 線回折や走査電子顕微鏡 (SEM) により調べた。 T_c および J_c は通常の四端子抵抗法で測定した。臨界電流 I_c は、77 K および 4.2 K において、23 T までの磁界中で測定した。磁界はテープ面に平行または垂直（電流方向には常に垂直）に印加した。 E_c は 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ の電圧発生で定義し、 J_c は I_c を酸化物超電導層の断面積で除した値で定義した。12~23 T での J_c 測定は、東北大学金属材料研究所・超電導材料開発施設にて行った。

D.C. 磁化を、77 K において試料振動型磁力計により測定した。磁化曲線のヒステリシスからビーソモデルを用いて J_c を評価し、これを抵抗法による J_c と比較した。磁化曲線から J_c を計算する場合、試料サイズとしては、磁界がテープ面に垂直な場合はテープの幅を、平行の場合はテープの厚さを採用した。また、A.C. 複素帯磁率を相互誘導法により、温度の関数として測定した。周波数 110 Hz で、A.C. 磁界の振幅を変化させて測定し、実数成分および虚数成分の振幅依存性を調べた。

両測定ともに、磁界はテープ面に平行あるいは垂直に印加したが、試料が薄いテープのため、磁界がテープ面に垂直の場合は反磁場効果が非常に大きくなる。そこでできるだけ反磁場効果を小さくするために、テープから小さな矩形の試料を切り出し、これを多数積み重ねて測定用の試料とした。

3. 結果と考察

3.1 高 T_c 相 (2223 相) テープ

銀被覆加工法、DB 法ともにテープの組織は、冷間加工および熱処理の条件に非常に敏感であるが、ロール加工と熱処理を繰り返した試料では、いずれも薄い板状の結晶粒が、テープ面にはほぼ平行に、密に詰まった集合組織が得られる。

Fig. 1 に、ロール加工と熱処理の回数 n が 1 および 10 の場合の、DB テープ表面の X 線回折パターンを示す。テープ表面からの X 線回折ピークは、ほとんどが高 T_c 相の (00 l) ピークと同定でき、これより高 T_c 相の結晶粒が c 軸をテープ面に垂直にして配向していることがわかる。ただしテープには、低 T_c 相に対応した、いくつかの小さなピークも認められる。また、加工と熱処理の回数が増えると、(111) ピークの変化からわかるように高 T_c 相の c 軸配向性が向上するだ

Fig. 1 X-ray diffraction patterns from the surface of Bi-based oxide tape after one time ($n=1$) and ten times ($n=10$) combination of rolling and heat treatment.

けでなく、また低 T_c 相の試料中に占める割合が低下して高 T_c 相の割合の増大することがわかり、これは以下に述べるように J_c の増大をもたらす。

DB テープの場合、ゼロ抵抗で定義した T_c は、脱媒処理後のロール加工を施さないで熱処理した場合は 100 K 以下であったが、ロール加工をとり入れることにより T_c は上昇して、最高で 107 K が得られた。ロール加工を施さないで熱処理をした場合 T_c が低いのは、酸化物層の充填率がきわめて低く、結晶粒間の結合がゆるやかなためと考えられる。一方、被覆加工法の場合、 T_c は中間ロール加工にあまり依存せず、ほぼ 103 K 前後の値が得られた。

J_c は微細組織と同様に、加工および熱処理条件に大幅に依存し、加工および熱処理の回数とともに上昇することが認められた。本実験で得られた、77 K ゼロ磁界における最高の J_c は、DB 法によるテープで 2,040 A/cm²、銀被覆加工法によるテープでは 8,000 A/cm² であった。これらの値は、いずれも通常の Bi 系のバルク焼結体と比較してはるかに高い値である。このように、 J_c が上昇した理由として、加工と熱処理により酸化物の充填率が上昇し、結晶粒間の接触面積が増大することの他に、上述した c 軸配向組織が、結晶粒間の結合を強めていることが考えられる。

Fig. 2 に、銀被覆加工テープおよび DB テープの、77 K における J_c - B 曲線の例を示した。ただし、磁界はテープ面に平行 (c 軸に垂直) に印加している。

Fig. 2 J_c - B curves for grain oriented high- T_c tapes prepared by both the Ag sheath method and the doctor blade (DB) method. Data of conventionally sintered high- T_c bulk sample is shown for comparison.

ここでは、磁界を段階的に上昇させた場合、および減少させた場合の双方で J_c を測定した。比較のために、図には通常の焼結法で作製した Bi 系バルクの値も示した。これよりわかるように、配向したテープでは J_c 値が全体的に上昇するとともに、磁界依存性も向上している。バルク焼結体では、 J_c - B 曲線にステップが見られ、また磁界上昇時と下降時とでヒステリシスが現われるが、これらの現象は、いわゆる結晶粒間の weak coupling が原因と考えられている。一方、配向したテープでは、これらの現象は焼結体ほど顕著ではない。また、配向性が向上するとともに、これらの現象が目立たなくなっていくのが観察された。

以上の結果は、配向させることによって、結晶粒間の結合が、より強固になっていることを示している。

しかしながら、Bi 系酸化物の場合、配向したテープにおいても、77 K での J_c の磁界依存性は Y 系などと比較してはるかに大きい。これはとくに、磁界をテープ面に垂直に印加した場合に顕著に認められる。この大きな J_c の異方性は、磁界を平行にかけた場合と垂直にかけた場合とで、磁束線のピン止め力が非常に異なることを意味している。磁界が平行の場合のピン止めセンターとしては、テープ面に平行な結晶粒界や、わずかに存在する低 T_c 相と高 T_c 相との界面などが候補に挙げられる。また、酸化物超電導体の結晶がもっている、 c 軸に垂直(テープ面に平行)な層状構

造自体が、磁界が c 軸に垂直の場合のピン止めセンサーになっているとの見方もある⁷⁾。

3.2 低 T_c 相 (2212 相) テープ

高 T_c 相のテープと同様に、低 T_c 相 DB テープの組織や J_c 特性も、熱処理条件に非常に敏感に依存する。熱処理条件と、組織や特性との関係の詳細については別に発表する⁸⁾。実験方法の項で述べた条件で熱処理すると、部分熔融状態を経由して配向した組織が得られるとともに、酸化物超電導体が銀基板に密着した状態の複合テープが得られる。Fig. 3 にこのようにして得られた酸化物超電導体層の破断面の SEM 写真を示す。部分熔融することにより、酸化物層の厚みが熔融前の $50\ \mu\text{m}$ から $15\ \mu\text{m}$ に減少し、これにともなって酸化物層の充填率が大幅に上昇する。薄い板状の結晶粒が、テープ面に平行に結晶成長しており、機械的に配向させた Bi 系高 T_c 相の場合とほぼ同様な組織が得られる。テープ表面の X 線回折パターンから、Bi 系低 T_c 相が c 軸をテープ面に垂直にして配列しているのがわかる。酸化物相はほとんど低 T_c 相からなるが、わずかに Ca の存在しない相 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_7$) も存在している。

870 °C から急冷したテープの、ゼロ抵抗で定義した T_c は 89 K であった。この値は急冷しない場合の値である 78 K よりもかなり高い。このように急冷による T_c の上昇は、通常の焼結体バルクにおいても報告されている⁹⁾。

Fig. 4 に、部分熔融法により配向させた低 T_c 相 DB テープについて、抵抗法および D.C. 磁化曲線のヒステリシスから求めた、77 K における J_c の磁界依

Fig. 3 Scanning electron micrograph of the fractured surface of the low- T_c tape prepared by the combination of doctor blade method and partial melting method.

Fig. 4 J_c - B curves at 77 K for the low- T_c tape. J_c values were obtained by both the resistive method and D.C. magnetization method. Resistive J_c values of the high- T_c tape is shown for comparison.

存性を示す。比較のために、Fig. 2 に示した、機械的に配向させた DB 法による高 T_c 相テープの値も示した。低 T_c 相テープでは、高 T_c 相テープとは異なって、抵抗法による J_c には、磁界上昇時と下降時とで履歴が全く認められなかった。これは溶融法による低 T_c 相では、結晶粒の結合特性が高 T_c 相以上に改善されていることを示している。また、磁界がテープ面に平行および垂直の場合ともに、低磁界では、抵抗法による J_c と、磁化曲線から計算した J_c が大体において一致しており、これは超電導電流が試料内でほぼ均一に流れていることを示している。磁界が高くなるにしたがって、この両者のくい違いが大きくなるのは、抵抗法では J_c のクライテリオンとして $1\ \mu\text{V}/\text{cm}$ を採用しており、磁界が上昇して J_c が低下してくると、 J_c を過大評価してしまうためと考えられる。とくに本試料は銀との複合体のため、 J_c 以上では電流が銀に分流して電圧発生が抑制され、 J_c を大幅に過大評価することになる。

870 °C から急冷した低 T_c 相テープは、 T_c が高 T_c 相と比べてかなり低いにもかかわらず、ゼロ磁界での J_c は $1.3 \times 10^4\ \text{A}/\text{cm}^2$ と、むしろ高 T_c 相よりも高い値を示すが、これも溶融法で作製した低 T_c 相においては、結晶粒の結合が強いことを示している。また J_c は、磁界の方向によって高 T_c 相と類似の、大きな異方性を示し、これは磁束線のピン止めのメカニズムに関しては、低 T_c 相と高 T_c とで差がないことを

示唆している。ただし、 J_c の磁界依存性は、低 T_c 相のほうがはるかに大きい。

一般に、焼結体など weak coupling が存在する試料について、A.C. 帯磁率の温度変化を測定すると、結晶粒内の超電導、粒間の超電導に対応して実数部分には二段の遷移が現われ、虚数部分には二つのピークが現われる⁹⁾。低温側の遷移、あるいはピークが結晶粒間の超電導に対応し、これらは A.C. 振幅依存性が大きい。部分溶融法で配向させた低 T_c 相 DB テープでは、実数成分に二段遷移は認められず、虚数成分にはピークが一つしか現われない。また、この遷移幅およびピーク温度の振幅依存性は非常に小さい。虚数成分のピークはヒステリシス損失による。テープ面に垂直に A.C. 磁界を印加し、ビーンモデルを仮定すると、振幅を一定にして温度を変化させた場合に、この損失が最大になるのは、試料の両側から侵入した A.C. 磁界が試料中心でちょうど出会う時である。したがってピーク温度における結晶粒間に流れる J_c (A/cm^2) を、次式で求めることができる。

$$J_c = \frac{5 H_0}{\pi d} \quad (1)$$

ただし、 H_0 は A.C. 振幅 (エルステッド)、 d はテープの幅 (cm) である。

Fig. 5 Intergrain J_c at temperatures near T_c for the doctor blade processed high- and low- T_c tapes and sintered high- T_c bulk sample. Intergrain J_c values were obtained from the A.C. susceptibility measurement.

Fig. 6 J_c - B curves at 4.2 K for low- T_c tapes. (a) Grain oriented by the furnace cooling from 890 °C, (b) Grain oriented by the heat treatment 890 °C × 3 h⁵⁾.

Fig. 5 に、(1) 式から求めた、 T_c 近傍の結晶粒間に流れる J_c を比較して示した。これからわかるように、低 T_c 相テープでは、機械的に配向させたテープ (高 T_c 相) などと比べて、粒間に流れる J_c は温度が低下するにしたがって急激に増大し、結晶粒間に大きな電流の流れていることがわかる。

以上を総合すると、部分溶融法により配向させた Bi 系の低 T_c テープでは、結晶粒間の結合が大幅に改善されることがわかり、weak coupling はほとんど存在しないと考えられる。

このように、結晶粒間の結合特性が改善されたことから、4.2 K における磁界中の臨界電流特性も大幅に向上した。Fig. 6 に、部分溶融法で配向させた低 T_c 相テープの、4.2 K における J_c - B 特性を示す。4.2 K においては、Bi 系酸化物の高い B_{c2} を反映して、 J_c の磁界依存性が金属系超電導体と比較してはるかに小さくなっており、高磁界でも高い J_c 値が得られる。部分溶融状態となる 890 °C まで加熱後、すぐに徐冷を開始した試料 (a) は、部分溶融状態で 3 時間保持した後、比較的速く冷却した試料 (b)⁵⁾ よりも、より配向性が高いことから優れた特性を示し、10 T で $9 \times 10^4 A/cm^2$ 、23 T では $6.8 \times 10^4 A/cm^2$ の J_c が得られた。ただし、配向組織を有することから、77 K の場合と同様に J_c には異方性があり、磁界をテープ面に垂直にかけた場合の J_c は、平行にかけた場合の J_c の 3 割程度に低下する。

このように DB 法で作製した配向組織をもつ Bi 系超電導テープは、4.2 K で使用すれば、実用レベルの

高い J_c を示し、とくに 20 T 以上では、従来の金属系超電導体の J_c を大幅に上回る特性が得られた。

4. 結 論

Bi 系酸化物超電導体においては、高 T_c 相、低 T_c 相ともに c 軸配向した組織をもつテープ線材が得られ、その臨界電流密度も焼結体などと比較してはるかに高い値を示す。とくに、部分熔融法で配向させた低 T_c 相のテープでは、結晶粒間の結合が非常に強固となり、機械的に配向させた高 T_c 相よりも、むしろ高い J_c を示すことがわかった。しかしながら 77 K では、いずれのテープも、 J_c 値は実用レベルに達せず、とくに J_c の磁界依存性が非常に大きい点が問題である。Bi 系酸化物を 77 K で使用するには、強いピン止め点を導入するなどして、この磁界中での J_c 特性を改善することが必須と考えられる。

一方、4.2 K においては、実用レベルの高い J_c を示すことがわかった。 J_c の磁界依存性が小さいために、とくに高磁界でも優れた値を示し、従来の実用線材では不可能であった、20 T 以上の磁界を発生する超電導マグネットの巻線材として、非常に有望であると結論づけることができる。

本研究にあたり、御協力いただいた旭硝子の柳沢栄治氏および古河電工の三村正直氏に感謝いたします。また、ハイブリッドマグネットの使用を御許可いただいた、東北大学金属材料研究所・超電導材料開発施設の武藤芳雄教授および渡辺和雄助教授に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) M. Mimura et al., Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1582
- 2) K. Togano et al., Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L95
- 3) T. Asano et al., Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1652
- 4) H. Kumakura et al., J. Appl. Phys., 投稿中
- 5) J. Kase et al., Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 970
- 6) J. Kase et al., 準備中
- 7) M. Tachiki and S. Takahashi, Solid State Comm. 70 (1989) 291
- 8) J.L. Tallon et al., Nature 333 (1988) 153
- 9) H. Kumakura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L2059