プレス加工法によるタリウム系テープ状 線材の高電流密度化

岡田 道哉, 湯浅 豊隆, 松本 俊美, 加茂 友一
相原 勝蔵, 清藤 雅宏*, 松田 臣平

(株)日立製作所日立研究所 日立市久慈町 4026

*日立電線(株)金属研究所 土浦市木田余町 3550

(1990年3月7日受理)

Development of Tl-(Ba/Sr)-Ca-Cu-O Tape-Shaped Wire
Prepared by the Drawing-Rolling-Pressing Method

Michiya OKADA, Toyotaka YUASA, Toshimi MATSUMOTO, Tomoichi KAMO,
Katsuzo AIHARA, Masahiro SEIDO* and Shinpei MATSUDA

Hitachi Research Laboratory of Hitachi Ltd., Hitachi, Ibaraki 319-12

*Metal Research Laboratory of Hitachi Cable Ltd., Tsuchiura, Ibaraki 300

(Received March 7, 1990)

Synopsis:

Metal-sheathed tapes with Tl-(Ba/Sr)-Ca-Cu-O (TBSCCO) system were fabricated using the drawing-rolling method combined with a pressing process in order to improve the weak link properties. The T_c 's of the tapes were measured to be 115 ± 2 K. The J_c was measured at various temperatures and in the presence of external magnetic fields. At 77 K the J_c was $15,900 \text{ A/cm}^2$ in the absence of magnetic field and slightly above $1,000 \text{ A/cm}^2$ at 1 T. The effect of magnetic field becomes much smaller at the lower temperature, for example at 20 K the J_c was $8,000 \text{ A/cm}^2$ at 1 T. A tape fabricated by the drawing-rolling method without the post-pressing process gave the J_c of about $2,000 \text{ A/cm}^2$ at 20 K and 1 T. An effect of the pressing is thought to be the densification of TBSCCO core. Another effect which could be thought is the orientation of TBSCCO crystals through the pressing process, although the orientation is not clear in the SEM observation. The relatively higher J_c is thought to be caused by an improved junction between grain boundaries and by an introduction of pinning center from various defects and unknown crystal phases. We believe that there exists flux pinning center in the TBSCCO system which is not yet identified.

1. 緒 言

酸化物系高温超電導体の発見以来^{1~3)}, 液体窒素温度で動作する超電導応用機器の開発を目的として, エレクトロニクス・デバイスを指向した薄膜化, および強電応用を目的とした線材化技術の開発が, 各方面で精力的に進められてきた。現在, 線材化技術のなかでは, その高電流密度化が最大の課題となっている⁴⁾。

酸化物超電導体の液体窒素温度における臨界電流密度 J_c は, 応用に供するためには, 磁場中で少なくとも $10^4 \sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ が必要である。単結晶や配向した薄膜ではこの値を超えているものがあるが^{5,6)}, パル

クの多結晶体や線材においてこの値を超えた例はこれまでにない。この原因は, 高温超電導体の結晶粒界が超電導の弱い結合状態にあって, 僅かの外部磁場によって粒界部分の超電導が破壊されることが主因であると考えられている⁷⁾。また, 液体窒素温度においては超電導状態で量子化された磁束線(フラクソイド)がピン止めされにくく, 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磁場中では得られにくい⁸⁾。したがって, 高温超電導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。

われわれは, 高温超電導体の発見以来, 一貫して粉

末法による線材化技術の開発を行ってきた^{9~19)}。線材の高電流密度化に関しては、いち早く線引き-圧延法を提案し⁹⁾、現在ではこの線引き-圧延加工法は、線材の高電流密度化の最も一般的な方法として広く用いられるようになった。酸化物超電導線材は、最近では、液体窒素温度では比較的低磁場用で、また、液体ヘリウム温度では20 T以上の高磁場用の線材として注目されつつある。その一方で、臨界電流密度は零磁場で 10^4 A/cm²程度であるものの磁場中では 10^2 A/cm²程度ときわめて低いという問題がある。粒界での弱結合を改善し、高電流密度化を図るには、結晶粒と結晶粒間の結合状態を改善する必要がある、それには配向化と緻密化を同時に達成することが有効と考えられる。酸化物超電導体の配向化方法は方向性凝固法^{17,19)}、磁場中振動法¹⁵⁾に大別される。このうち、方向性凝固法による線材作製の試みについては前報で報告した¹⁹⁾。そこで、本研究ではタリウム系テープ状線材にプレス加工法を適用し、緻密化による結晶粒界弱結合の改善効果を検討した。

2. 実験方法

本研究では、タリウム系超電導粉末を充填した合金パイプを線引き-圧延加工法によってテープ形状とした後、プレス加工と熱処理を繰返し行い、加工熱処理条件と超電導特性の関係を調査した。まず、用いた粉末について述べる。

2.1 超電導粉末の合成

本研究では、超電導粉末として $Tl_2(Ba_{0.8}, Sr_{0.2})_{2-x}Ca_2Cu_3O_{10}$ を用い、これに重量で2%の銀を添加して用いた。銀は酸化物超電導体の焼結を促進するとともに、共晶反応を介して高臨界温度相である2223相の生成を促進する効果がある¹⁸⁾。粉末合成方法の詳細については、すでに報告されているので省略する²⁰⁾。

2.2 線材試料の加工方法

テープ状線材の加工方法を Fig. 1 に示す。金属被覆材には、Au-5Pd 合金パイプ（外径6，内径5，長さ400 mm）を用い、上記超電導体を初期密度）2.7

Fig. 1 Fabrication process of tape-shaped wire.

Fig. 2 Experimental procedure of pressing.

g/cm²で充填し、これをドローベンチにて外径1.0 mmまで線引き加工後、ロール径110 mmの冷間圧延機にて圧延し、厚さ0.3 mm、幅2 mm、長さ2 mのテープ状に加工した。このテープ状線材を長さ40 mmの短冊状に切断し、以後熱処理とプレス加工を繰返して、最終的に0.1~0.2 mm厚さとした。プレス加工条件を Fig. 2 にまとめて示す。なお、プレス用には直径50 mmの超硬合金製の金型を用いた。

2.3 評価方法

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電子顕微鏡（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 Microscopy: 以下 TEM と略す）にて行った。また、臨界温度（以下 T_c と略す）および臨界電流密度（以下 J_c と略す）の測定には4端子抵抗法を用いた。

また、 J_c 測定後、試料の磁化特性を振動試料型磁力計（Vibrating Sample Magnetometer: 以下 VSM と略す）で評価した。

3. 結果と考察

3.1 プレス加工の効果

Fig. 3 にプレス加工に伴う線材の横断面組織変化を示す。図からプレス加工の繰返しによって線材の高電流密度化が進行していく様子がわかる。また、プレスによって超電導体/シース界面が不均質になっている。

Fig. 4 は熱処理条件870°C/2hにおけるプレス回数と J_c の関係を示す。プレス線材の J_c はプレス加工

Fig. 3 Cross-sectional view of tape-shaped wire.

Fig. 4 Relationship between J_c and the number of pressing.

の進行とともに増加する。これは、プレスと熱処理の繰返しによって線材コアの高密度化が進んだことを反映した結果と思われる。最高の J_c 値は3回プレス時で $15,300 \text{ A/cm}^2$ に達した。以上から、プレス加工はテープ状線材の高電流密度化に有効な手法であることがわかった。ミクロ組織と J_c の関係については3.3節で再度検討する。

3.2 熱処理条件の検討

前節で述べたようにプレス加工の有効性が明らかとなったので、次に、プレス線材の熱処理に伴う組織変化と J_c の関係について検討した。

Fig. 5 はプレス加工後の熱処理時間を2時間と一定にし、熱処理温度を変化させたときの J_c と熱処理温度の関係を示す。 J_c は熱処理温度 $830 \sim 880^\circ\text{C}$ 付近に極大値をもち、 900°C 以上および 800°C 以下では低下する傾向にある。 J_c の最高値は $15,900 \text{ A/cm}^2$ (840°C /2h 処理) であった。この傾向は圧延テープの熱処理条件について報告した前報の結果¹⁴⁾ とほぼ同じであ

Fig. 5 Relationship between J_c and sintering temperature.

る。Fig. 6 に熱処理温度と光学顕微鏡組織の関係を示す。 840°C では結晶成長はほとんど認められず(粒径は $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度)、結晶粒界も不明確である。したがって、これ以下の温度では焼結不十分のため、低い J_c に留まっていると考えられる。結晶成長は、焼成温度の上昇につれて進行し、 910°C では $5 \mu\text{m}$ 前後の板状の成長粒子が明瞭に観察できる。一方、この板状結晶の成長に伴って J_c 値は低下する傾向にある。いうまでもなく、高温熱処理による J_c 低下の要因としてはタリウムの蒸発が主因と考えられるが、結晶成長時にプレス加工で導入されたピン止め点が減少したと考えることもできる。ピン止め点の減少とタリウムの蒸発のいずれが支配的要因となって J_c を低下させているのか、今後検討を進めていく必要がある。

Fig. 7 に熱処理温度 870°C および 890°C における熱処理時間と J_c の関係を示す。図から、熱処理時間の経過とともに J_c は徐々に減少し、とくに 890°C では4時間以上で、また 870°C では16時間以上で著しく

Fig. 6 Optical micrographs of tape-shaped wire with various heat-treatment conditions (cross-sectional view).

Fig. 7 Relationship between J_c and sintering duration.

低下する。Fig. 8 に熱処理過程における線材の横断面組織変化を示す。図から 890 °C では 4 時間以上で、また、870 °C では 16 時間以上で明瞭に板状結晶の成長が認められ、同時に J_c も低下し始める。また、890 °C/32 時間処理では、超電導体/シース界面に超電導体の分解生成物と思われる異相の析出が観察された。

Fig. 8 Optical micrographs of tape-shaped wire with various heat-treatment conditions (cross-sectional view).

Fig. 9 Relationship between sintering duration and Tl/Cu ratio.

以上の事実から、板状結晶は超電導相が（部分）溶融し、その液相を介して成長したと考えられる。Fig. 9 に EDX 分析による超電導体コア部の Tl/Cu 比と熱処理時間の関係を示す。図から、熱処理時間の経過とともに線材中のタリウムが減少して行くことがわかるが、タリウムの蒸発量は熱処理時間に強く依存しており、一方、温度の影響は比較的小さい。したがって、Fig. 8 に示した J_c と熱処理時間の関係は、タリウムの蒸発による特性劣化の影響のみでなく、Fig. 9 に示した結晶の成長過程と何らかの関係があると推察される。この事実は先に熱処理温度について検討した前項

Fig. 10 Magnetic field dependence of J_c with various processing. Broken lines indicate previous work for rolled tape with a thickness of 0.1 mm.

の結果ともよく一致する。

3.3 プレス線材の微細組織と超電導特性

3.1および3.2節で述べたようにプレス加工した線材を適切な熱処理条件で処理すれば液体窒素温度において 10^4 A/cm² オーダーの高い電流密度を安定して得ることが可能である。そこで、以下では、熱処理条件を 870℃/2 h と一定にしたときの微細組織と超電導特性の関係を詳細に検討した。

Fig. 10 はプレス線材と Fig. 2 におけるプレス前の圧延テープ線材（厚さ 0.3 mm）の 77 K および 20 K における J_c の磁場依存性を示す。比較のために 0.1 mm まで圧延した従来の線材の値を破線で記した¹⁴⁾。図から、プレス線材の磁場中の J_c はプレス前の圧延線材に比べて著しく向上し、従来の線材よりも優れてい

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。このことは、プレス加工による高密度化が、たんに電流パスを増加させるばかりでなく、粒界接合性の向上、あるいはピンニングに寄与することを示唆していると解釈できる。

Fig. 11 にプレス線材および圧延テープ線材の 20 K における磁化曲線を示す。図中の数字はテープ面と印加磁場とのなす角度である。図から明らかなように、プレス線材の磁化曲線は、明らかにプレス前の圧延線材に比べてヒステリシスが增大している。とくに、零磁場近傍での増大が著しい。高磁場側の磁化は両者同程度であるから、プレス線材の低磁場側にみられる大きなヒステリシスの増加は、おもに結晶粒界部での弱接合の改善、または、欠陥による磁束ピンニングを反映した結果と考えられる。また、ヒステリシス曲線は、磁場方向によってその形が変化している。この結果は、結晶粒間を流れる電流ループの異方性を反映した結果と思われる。すなわち、結晶粒間の結合の強い

Fig. 11 Comparison of magnetization curves of pressed tape with non-pressed tape.

Fig. 12 SEM images of fractured core surfaces of tape-shaped wire.
(a) non-pressed, (b) pressed.

Fig. 13 SEM image of fractured core surface of tape-shaped wire (pressed).

プレス線材は、テープ面に沿って、見かけ上大きな電流ループを形成するため、磁場方向の影響を受けやすいと推察される。詳細については、今後さらに検討して行きたい。

Fig. 12 に 870 °C/2 h 焼成後のプレス線材および圧延線材の横断面 SEM 像を示す。図から、プレス線材は圧延線材に比べて、著しく緻密度が向上していることがわかる。プレス線材の結晶粒界部分を詳細に観察した結果を Fig. 13 に示す。破面観察を行ったにもかかわらず、明瞭な粒界が明らかでないのが特徴的である。また、結晶粒界に微小なポアが観察され、その大きさは 0.1~0.3 μm 程度であった。Fig. 14 に本線材の 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、プレス圧延加工した線材が高い J_c を有する原因は、主として結晶粒間の接合性が改善されたことによる粒界弱結合の軽減と思われるが、粒界および粒内に観察される無数の欠陥構造も磁束のピン止め点として寄与している可能性がある。

Fig. 14 TEM images of TI-2223 core of tape-shaped wire (pressed).

4. 結 論

タリウム系テープ状線材にプレス加工を試み、高密度化・結晶粒界接合の改善による高電流密度化を検討した。その結果、以下の結論を得た。

a) プレス加工した線材で、 $J_c=15,900 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 0 T), $1,100 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 1 T) を得た。

b) プレス線材は圧延線材に比較して、零磁場中の J_c が高いばかりでなく、磁場依存性も改善されている。

c) プレス線材の高 J_c 化の原因は、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の相乗効果と推察される。

参 考 文 献

- 1) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Trong, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Hung, Y.Z. Wang and C.W. Chu: Phys. Rev. Lett. 58 (1957) 908
- 2) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209
- 3) Z.Z. Sheng, A.M. Herman, A. El Ali, C. Almasan, J. Estrada and T. Datta: Phys. Rev. Lett. 60 (1987) 937
- 4) 戸叶一正: 日本金属学会報 26 (1987) 980
- 5) K. Watanabe, N. Kobayashi, H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, H. Kawabe and Y. Muto: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1417
- 6) S. Jin, R.C. Sherwood, R.B. Van Dover, T. H. Tiefel and D.W. Joranson, Jr.: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 203
- 7) D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannart and F. K. Le Goues: Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 219
- 8) 北沢宏一: 応用物理 58 (1989) 690
- 9) 岡田道哉ら: 超電導物質化学シンポジウム講演要旨集, 日本化学会 (1987) 52
- 10) S. Matsuda, M. Okada, T. Morimoto, T. Matsumoto and K. Aihara: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 99 (1988) 695
- 11) M. Okada, A. Okayama, T. Morimoto, T. Matsumoto, K. Aihara and S. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L185
- 12) T. Matsumoto, M. Okada, A. Okayama, T. Morimoto, K. Aihara and S. Matsuda: World Congress on Superconductivity, World Scientific, Singapore (1988) 321
- 13) M. Okada, A. Okayama, T. Matsumoto, K. Aihara, S. Matsuda, K. Ozawa, Y. Morii and S. Funahashi: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1715

- 14) M. Okada, R. Nishiwaki, T. Kamo, T. Matsumoto, K. Aihara, S. Matsuda and M. Seido: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L 2345
- 15) Y. Morii, S. Funahashi, K. Ozawa, M. Okada, T. Matsumoto, K. Aihara and S. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L 618
- 16) T. Matsumoto, M. Okada, R. Nishiwaki, T. Kamo, K. Aihara, S. Matsuda, M. Seido, K. Ozawa, Y. Morii and S. Funahashi: ISTEC Workshop on Superconductivity Oiso ISTEC (1989) 111
- 17) M. Okada, T. Yuasa, T. Matsumoto, K. Aihara, M. Seido and S. Matsuda: Proc. 2nd Int. Symp. on Superconductivity, ISTEC, to be published
- 18) P.E.D. Morgan, M. Okada, T. Matsumoto and A. Soeta: Proc. 2nd Int. Symp. on Superconductivity, ISTEC, to be published
- 19) M. Okada, T. Yuasa, T. Matsumoto, K. Aihara, M. Seido and S. Matsuda: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., to be published
- 20) A. Soeta, T. Suzuki, S. Takeuchi, T. Kamo, K. Usami and S. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L 1186