直径 78 mm のボアを有する Bi-2212 超電導 ソレノイドコイルの試作

長谷 隆司, 渋谷 和幸, 林 征 治
嶋田 雅生, 小川 陸郎, 川手 剛雄

神戸製鋼所電子技術研究所 神戸市西区高塚台 1-5-5

(1996 年 6 月 1 日受理)

Fabrication of Bi-2212 Superconducting Solenoid Coil
with Bore of 78 mm Diameter

Takashi HASE, Kazuyuki SHIBUTANI, Seiji HAYASHI,
Masao SHIMADA, Rikuo OGAWA and Yoshio KAWATE

Electronics Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe 651-22

(Received June 1, 1996)

Synopsis :

A Bi-2212 superconducting solenoid coil with a practical size (78 mm in diameter) of bore has been fabricated, employing 300 m long Ag-sheathed Bi-2212 rectangular wire. A new heat treatment process, controlling an oxygen partial pressure of 2.4 atm, has been developed for crystallization of Bi-2212 in the rectangular wire. The coil has been proven to have high homogeneity in critical current density along the longitudinal direction at the outermost layer, however, the critical current density is lower at the innermost layer. In spite of this drawback, the resulting solenoid coil has stably generated maximum magnetic fields up to 0.40 T at 4.2 K by transporting current densities up to 1.7×10^4 A/cm².

Keywords : Bi-2212, Ag-sheathed rectangular wire, superconducting solenoid coil, critical current density, n -value

1. はじめに

酸化物超電導線材の研究開発は、これまで主に、高い臨界電流密度が得られるテープ形状を有する線材に対して行われてきた。そのため、酸化物超電導コイルの研究開発は、テープ線材を用いたパンケーキコイルに関して、主に行われている。しかし、線材を巻線する際の容易さ、コイル内に発生する磁場の均一度を考慮すると、単一の線材から構成されるソレノイドコイルが有利である。

例えば簡単な計算では、核磁気共鳴(NMR)用の超電導マグネットに要求される磁場均一度を満足するためには、パンケーキコイルの場合、数 10 μ m オーダーの組立て精度を要求される。実用サイズのコイルを

考えた時、パンケーキコイルの場合、数 10 のコイルを積み重ねる必要があると考えられる。この場合、各コイルの組立てを数 10 μ m の精度で制御することは、容易なことではないと思われる。しかし、単一線材のソレノイドコイルの場合には、巻線の粗密の分布が小さいため、一般に高い磁場均一度が得られる。実際に、高精度の磁場均一度を有する NMR 用超電導マグネットは、例外なくソレノイド形状のコイルを用いて製作されている。

また、パンケーキコイルの場合、もし永久電流モードで運転を行う場合には、各コイル間を超電導接続しなければならない。著者らは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (以下 Bi-2212 と記す) Ag シーステープ線材を用いて、超電導接続を試み、良好な接続特性が得られることを既

に報告している¹⁾。しかしながら、超電導接続箇所が多ければ、高い再現性を要求され、製作工程が複雑化し、製作に多大の時間を要することが予想される。一方、単一線材から成るソレノイドコイルの場合は、永久電流スイッチ部分を別にすると、超電導接続部分を必要としないため、製作工程に係わる制約も大幅に緩和される。

以上の点を考慮すると、単一線材で構成されるソレノイド型の酸化物超電導コイルの研究開発は、重要な意味を有している。しかしこれまでは、ソレノイドコイルの巻線に適した低アスペクト比の酸化物超電導線材の場合、臨界電流密度が低く、試作に耐えられる線材の開発が困難であった。そこで、今回、従来よりも高い酸素分圧下で熱処理を行う新しいプロセスを用いて、単一の酸化物超電導線材から成り実用サイズのボアを有するソレノイド型の超電導コイルの試作を初めて試みた。本報では、試作したソレノイドコイルの磁場発生特性および製作に用いた Ag シース Bi-2212 平角線材の超電導特性について報告する。

2. 実験方法

2.1 Ag シース Bi-2212 平角線材の作製

巻き乱れの少ないソレノイドコイルを製作するためには、幅と厚みの比であるアスペクト比が5程度以下である平角線材や、丸形状の断面を有する丸線材を製作する必要がある。また、巻線時には線材位置の微調整を行うことを考えると、そのような取扱いに便利な断面サイズを有する線材を用意することが望ましい。このような理由から、本研究では、厚み 0.5 mm 幅 2 mm の Ag シース Bi-2212 平角線材を作製した。

作製の方法は、以下の通りである。まず、外径 20 mm 内径 13 mm の純 Ag パイプに、既に報告しているプロセス²⁾によって作製した Bi-2212 仮焼粉末を充填した。その後、外径 1.4 mm まで溝ロール圧延加工を施し、次に反復クロス圧延機を用いて上記の平角形状に圧延加工した。得られた線材は、Ag シースの厚みが約 160 μm である単芯の平角線材である。この Ag シース Bi-2212 平角線材を Al_2O_3 製スリーブの中に通し、被覆絶縁化した。

従来から研究開発が行われている Bi-2212 超電導線材は、そのほとんどが 200 μm 程度の厚みを有するテープ線材であり、Ag シースの厚みは数 10 μm であることが多い。この場合、1 atm の純酸素雰囲気中で熱処理を行うことにより、非超電導酸化物の生成を抑制

した良好な Bi-2212 の結晶化および配向化が実現されている。しかし、酸素分圧が 1 atm から離れて小さ過ぎて、あるいは大き過ぎて、非超電導酸化物相の成長を促してしまう³⁾。すなわち、酸素不足の条件下では主に Bi-free 相の結晶成長を許し、酸素過剰の条件下では、Bi-2212 が分解して Cu-free 相や CuO 等を生成する⁴⁾。

ところで、Ag は O_2 をよく透過するため、線材が熱平衡に達した状態、すなわち線材の内外部の酸素分圧が等しい条件で、熱処理が行われていると一般に信じられている。しかし、ある温度において、単位面積当たりの Ag シースを単位時間当たりに透過する O_2 の量は、その Ag シースの厚みに反比例し、雰囲気中の酸素分圧の 1/2 乗に比例することが報告されている^{5,6)}。今回作製した平角線材は、上記のテープ線材に比較して、2 倍以上程度の Ag シース厚みを有する。従って、従来と同じ酸素 1 atm の雰囲気中では、部分熔融中に酸素を線材外部に放出した後、Bi-2212 が酸素を吸収しながら結晶化する冷却の初期過程において、線材内部への酸素の吸入量が不足することが懸念される。

また冷却開始後、十分に時間が経過し準熱平衡状態に達した時に、雰囲気中の酸素分圧が高過ぎた場合、非超電導酸化物が成長し、超電導特性の低下をもたらすことが予想される。これらのことから、今回作製した平角線材の場合には、酸素分圧が従来の 1 atm よりもある程度高い値において最適な作製条件が存在し、より高い超電導特性が得られることが期待される。

以上のことを考慮し、本研究ではまず最初に、Ag シース Bi-2212 平角線材の短尺試料の臨界電流密度 (J_c) と熱処理中の酸素分圧 ($p\text{O}_2$) および部分熔融温度 (T_{pm}) との関係について調査した。具体的には、先に作製した Ag シース Bi-2212 平角線材から、長さ 40 mm の試料を切り出し、加圧可能な熱処理炉を用いて、それらを異なる酸素分圧下 ($p\text{O}_2=1.0, 2.4, 3.6, 4.8 \text{ atm}$) で熱処理した。熱処理は、 $p\text{O}_2=1 \text{ atm}$ の場合は純酸素雰囲気中で行い、それ以外の場合は、酸素ガスと窒素ガスを混合し、両者の流量比を制御することにより、酸素分圧を調整して行った。その際、全圧は 6.0 atm の一定条件で行った。これは、テープ線材でしばしば問題となる膨れ⁷⁾ や丸線材内部で発生するボイド⁸⁾ を、線材外部の圧力を高く維持することにより抑制することを意図したためである。

熱処理パターンは、部分熔融温度 (T_{pm}) を変化させ

たことを除いて、基本的には既報²⁾で報告したパターンと同じである。部分熔融後に、50℃/hという比較的速い速度で冷却した後で、2℃/hで徐冷した。熱処理後、作製したAgシースBi-2212平角線材の4.2K外部磁場ゼロ中で臨界電流を、0.5μV/cmの基準を用いて直流四端子法により測定した。そして、得られた値をBi-2212芯の断面積である $2.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ で除することにより、臨界電流密度(J_c)を求めた。

2.2 Bi-2212 ソレノイドコイルの製作

先に述べた方法により、 Al_2O_3 スリーブで被覆絶縁したAgシースBi-2212平角線材を、全長で300m作製した。その線材を厚み3mmのセラミックス製の巻枠にソレノイド状に巻き付け、熱処理を施した。また、炉内の温度分布や線材そのものに起因する臨界電流密度のばらつきを評価するために、熱処理の際、本コイルの側面と上面に短尺の試料を配して、同時に熱処理した。その後含浸し、コイル最外層の異なるターン部分に7個、コイル上面の異なる層部分に4個の電圧端子を取り付けた。

製作したBi-2212ソレノイドコイルの諸元をTable

Table 1 Specification of Bi-2212 superconducting solenoid coil.

Inner diameter	78 mm
Outer diameter	128 mm
Length	90 mm
Number of turns	900
Insulator	Al_2O_3 sleeve

Fig. 1 Photograph of Bi-2212 superconducting solenoid coil with a practical bore size.

1に示す。本コイルは、直径が78mmのボアを有している。本コイルの熱処理後の写真をFig.1に示す。AgシースBi-2212テープ線材の場合、変形加工中にBi-2212仮焼粉末が硬化することによりAgシース部分に直径数10μm程度のピットを生じ、熱処理中にその部分から液相酸化物が漏出するという問題が発生する⁹⁾。しかし、Fig.1から明らかなように、今回のAgシースBi-2212平角線材を用いたソレノイドコイルでは、液相酸化物の漏出した痕跡もほとんど認められず、良好に熱処理が行われた。これは、今回の平角線材の場合は、従来のテープ線材と異なりAgシースが厚く、Bi-2212仮焼粉末硬化による前述のようなピットの形成を抑制できるためと推測される。

製作したBi-2212ソレノイドコイルを4.2Kに冷却し、通電を行って、各電圧端子に発生する電圧を測定した。そして、1μV/cmの基準を用いて、各電圧端子間に相当する線材部分の臨界電流密度を求めた。また、ボア内部に発生する磁場の最大値(B_{max})をホール素子を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 AgシースBi-2212平角線材の J_c の酸素分圧依存性

Fig.2に、異なる酸素分圧($p\text{O}_2$)中で熱処理したAgシースBi-2212平角線材短尺試料の4.2Kにおける臨界電流密度(J_c)と部分熔融温度(T_{pm})との関係を調べた結果を示す。AgシースBi-2212テープ線材

Fig. 2 Critical current density of Ag-sheathed Bi-2212 rectangular wires heat-treated in several oxygen partial pressures, plotted against partial melting temperature.

を作製する際に最適な条件であった $pO_2=1.0$ atm の場合⁹⁾ には、今回の平角線材の場合もテープ線材と同様に、 $T_{pm}=890^\circ\text{C}$ で最大の臨界電流密度が得られている。しかし、その値は最大でも 5×10^4 A/cm² を下回っており、しかも T_{pm} が $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 変化すると半分程度かそれ以下に劣化している。

これに対し、 $pO_2=2.4$ atm の場合には、 $890^\circ\text{C} \leq T_{pm} \leq 902^\circ\text{C}$ の範囲で、 5.4×10^4 A/cm² 以上の臨界電流密度が得られている。また、 $T_{pm}=900^\circ\text{C}$ の時最大値として、 7.3×10^4 A/cm² が得られた。Bi-2212 仮焼粉末の部分熔融温度は、雰囲気中の酸素分圧と共に上昇することが知られている¹⁰⁾。 pO_2 が 1.0 atm から 2.4 atm に増加することにより、部分熔融温度が上昇し、そのために、最大の臨界電流密度を得るための部分熔融温度が両者の場合で 10°C 異なると考えられる。

$pO_2=3.6$ atm の場合には、 $pO_2=2.4$ atm の場合に比較して臨界電流密度の値は低下した。これは、前者の酸素分圧では、部分熔融後の冷却過程で酸素過剰になり、非超電導酸化物の生成が進んだものと推測される。 $pO_2=4.8$ atm になると、Bi-2212 仮焼粉末の部分熔融温度は 910°C 程度に達すると推測されるが、この酸素分圧の場合には、 $T_{pm}=910^\circ\text{C}$ の時に作製した短尺試料で Ag シースが融け、超電導転移を示さなかった。これは、この酸素分圧下では Ag の融点が 910°C 以下に低下し、Bi-2212 の結晶化が進行しなかったためと考えられる。

以上の結果から、熱処理の酸素分圧として、 $pO_2=2.4$ atm が最適であると判断し、後で巻線した Bi-2212 ソレノイドコイルは、 $pO_2=2.4$ atm、 $T_{pm}=900^\circ\text{C}$ の条件で熱処理した。

3.2 Bi-2212 ソレノイドコイルの磁場発生特性

本コイル側面の最外層に取り付けた 7 個の電圧端子のうち、隣り合う端子間における臨界電流密度を測定し、その値と電圧端子の位置の関係を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。各プロットのバーの長さは、コイル中心軸方向の電圧端子間距離を意味する。Fig. 3 から明らかなように、コイル最外層では、ほぼ均一に 2×10^4 A/cm² 以上の臨界電流密度 (J_c) が得られている。このことは、コイルの中心軸に平行な長さ方向では、熱処理炉内の温度分布が均一であったことを反映していると考えられる。Fig. 3 では、コイル端部付近で J_c 値がやや低下していることが認められる。このような傾向は、テープ線材を用いて製作されたパンケ

Fig. 3 Distribution of critical current density at the outermost layer of Bi-2212 solenoid coil along the longitudinal direction.

Fig. 4 Load lines for the outermost and the innermost layers of Bi-2212 superconducting solenoid coil.

ーキコイルにおいても認められている¹¹⁾。これは、平角線材の長手方向と幅方向で形成される平面に垂直な磁場成分、すなわち Bi-2212 の c 軸に平行な磁場成分が、コイル端部付近で増加するためと考えられる。

Fig. 4 には、本コイルと同時に熱処理した短尺試料の臨界電流密度の磁場 (B) 依存性と、本コイルの最外層および最内層のコイル長さ中心位置におけるロードラインの計算結果を示す。また、コイル全体における臨界電流密度と通電保持可能な最大電流密度 (J_q)

も同時に記した。Fig. 4 の帯状に示した部分は、短尺試料が有している臨界電流密度磁場依存性の分布の幅を表わしている。Fig. 3 にも示した通り、最外層の臨界電流密度は $2.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ であり、この時の最外層の磁場はコイル長さ 中心位置で 0.29 T と見積られる。この磁場における上記の J_c 値は、短尺試料の値近くに達しており、コイル最外層では短尺と同等レベルの特性が得られていることが明らかになった。またこの時ボア内部では、 $B_{\max} = 0.52 \text{ T}$ の磁場を発生した。この値は、最内層のコイル長さ中心位置におけるロードライン上に有る。このことは、今回製作したコイルが短絡回路を形成せずに、設計通りの磁場を発生することを意味している。

本コイルの最内層の臨界電流密度は、 $2.1 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ と最外層に比較して 1 桁低下した。そのために、コイル全体の臨界電流密度は $1.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ であった。コイル最内層では、最外層に比較して印加される磁場が高いため、最内層の臨界電流密度は最外層のそれに比較して低下することが予想される。しかし、Fig. 4 の短尺試料の測定結果から明らかなように、その低下分は高々 20% 程度であり、最内層における臨界電流密度の劣化を印加磁場の差に起因すると考えることは困難である。従って、何らかの理由によりコイル最内層の線材中の Bi-2212 結晶化が阻害されたと考えられる。この原因については、現段階では未だ不明である。短尺の臨界電流密度の分布が、Fig. 4 に示すような範囲に留まることから、熱処理炉内のコイル半径方向の定常状態における温度分布が、コイル内層部分の結晶化不良の原因になっているとは考えにくい。しかし、熱処理中の部分熔融後に、 50°C/h という比較的速度で冷却した時点において、熱伝導率の低いセラミック巻棒に接触しているコイル内層部分の温度が設定温度の変化に追従できず、コイル内部に温度分布が生じた可能性はある。また今回の熱処理では、コイルへの酸素供給は主にコイル外層部分の側面から行ったため、コイル内層部分への酸素供給量の不足も懸念される。

内層部分において、このように Bi-2212 の結晶化不良という問題が生じたものの、本コイルによって、最高 $B_{\max} = 0.40 \text{ T}$ までの磁場を連続して直径 78 mm のボア内に発生した。この時の Bi-2212 芯の電流密度は $1.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ であり、長さ 300 m のソレノイドコイル用 Ag シース Bi-2212 平角線材で、 $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 以上の電流密度で連続通電が可能であることが明

Fig. 5 Electric field-current density characteristics for various wire lengths at the outermost layer of Bi-2212 superconducting solenoid coil.

らになった。

3.3 Ag シース Bi-2212 平角線材の電圧 - 電流特性とコイル内線材位置との関係

比較的均一に臨界電流密度が得られていると考えられるコイル最外層部分の発生電圧 - 電流特性を各電圧端子間で測定した。その結果を Fig. 5 に示す。測定結果は、その特性曲線の重なり具合から、電圧端子間距離が cm オーダーであるグループと、m オーダーの比較的長いグループの二つに大別できる。Fig. 5 に示す通り、前者の曲線は負の曲率を有するのに対し、後者の曲線は高電場領域では負の曲率を有するが、0.2~

Fig. 6 Wire length dependence of n -value for the outermost layer of Bi-2212 superconducting solenoid coil.

$0.3 \mu\text{V}/\text{cm}$ 以下の低電場領域では折れ曲がり有し、直線的な電圧-電流特性が得られている。

電圧端子間距離が m オーダーである場合の特性曲線は、その大部分が cm オーダーの場合の特性曲線よりも高電流側に位置している。従って、臨界電流密度に致命的な影響を与えるマクロなクラック等が線材に入っているとは考えられない。そこで、低電場領域での折れ曲がりの原因については、Ag シース部分への分流、または結晶粒界やミクロなクラック等によって弱結合した部分への通電¹²⁾が考えられる。しかし、低電場領域の直線の傾きはおよそ 2.5 であって、常電導抵抗の傾き (=1) よりも大きな値となっている。従って、電圧端子間距離が長くなった時に見られた特性曲線の折れ曲がりの原因は、後者である可能性が高い。

Fig. 5 の特性曲線を $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{V}/\text{cm}$ の範囲で直線近似して求めた n 値を、電圧端子間距離の関数としてプロットした結果を Fig. 6 に示す。電圧端子間距離が 10 cm 以下の場合には、21 以上の高い n 値が得られており、短距離の範囲では良好な線材が作製できていることが明らかになった。しかし、電圧端子間距離が 40 cm 以上になると n 値は大きく低下した。このことは、本コイルの製作に用いた Ag シース Bi-2212 平角線材の特性が、まだ十分に均一なものでないことを意味しており、この点はこれからの課題である。

4. 結 論

Ag シース Bi-2212 平角線材を用いて、実用サイズのパオを有する酸化物超電導ソレノイドコイルを初めて製作し、その発生磁場特性を評価した。本研究の結果を以下に記す。

1) 酸素分圧を 2.4 atm に制御することにより、 $5.4 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ 以上の臨界電流密度 (4.2 K, 0 T) を有する短尺のソレノイドコイル用平角線材を作製した。

2) 直径 78 mm のボア内に、最高 $B_{\text{max}} = 0.40 \text{ T}$ までの磁場を連続して発生した。この時の電流密度は $1.7 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ であり、長さ 300 m の平角線材で、1

$\times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度で連続通電が可能であることが明らかになった。

3) 作製した平角線材は、cm オーダーの短距離範囲では 21 以上の n 値が得られるなどの良好な特性を示したが、m オーダーの範囲では不均一性を反映して、特性が低下した。

本研究では、工程上の便宜さから単芯の平角線材を用いた。しかし、特性の均一性という点では多芯線材の方が有望であることが明らかになってきている。次報では、多芯線材を用いて製作したソレノイドコイルの評価結果について報告したい。

参 考 文 献

- 1) 長谷隆司, 渋谷和幸, 林 征治, 嶋田雅生, 小川陸郎: 低温工学 **30** (1995) 224
- 2) 長谷隆司, 渋谷和幸, 林 征治, 小川陸郎, 川手剛雄: 低温工学 **30** (1995) 122
- 3) D. H. Chmielewski and K. H. Sandhage: J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) 2504
- 4) 長谷隆司, 渋谷和幸, 林 征治, 嶋田雅生, 小川陸郎, 川手剛雄: 低温工学 (投稿中)
- 5) F. M. G. Johnson and P. Larose: J. Am. Chem. Soc. **46** (1924) 1377
- 6) F. M. G. Johnson and P. Larose: J. Am. Chem. Soc. **49** (1927) 312
- 7) 松本文明, 田中吉秋, 柳谷知之, 石塚正之, 浅野稔久, 前田 弘: 日本金属学会誌 **59** (1995) 339
- 8) 井上直美, 金井恒行: 低温工学 **30** (1995) 63
- 9) T. Haugan, S. Chen, S. Patel, F. Wong, P. Bush and D. T. Shaw: Cryogenics **35** (1995) 853
- 10) K. Shibutani, T. Hase, Y. Fukumoto, S. Hayashi, Y. Inoue, R. Ogawa and Y. Kawate: IEEE Trans. Appl. Supercond. **5** (1995) 1849
- 11) 下畑賢司, 横山彰一, 稲口 隆, 藤田重人, 中村史朗, 宮下章志, 樋熊弘子, 梅村敏夫, 江川邦彦, 内川英興: 低温工学 **29** (1994) 65
- 12) Y. Fukumoto, Q. Li, Y. L. Wang and M. Suenaga: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 1827