プラズマ溶射法で作製した Bi2223 酸化物円筒の 超伝導磁気シールド特性

吉田 勇二, 井上 廉, 亀川 豊*, 中山 清*,
星野 和友**, 小池 淳**, 須藤 英一**

金属材料技術研究所 つくば市千現 1-2-1

* 日本計器製作所(株)技術開発研究所 茨城県北相馬郡守谷町御所ヶ丘 4-3-5

** 三井金属(株)総合研究所 上尾市原市 1333-2

(1997 年 8 月 4 日受理)

Magnetic Shielding Properties of Bi2223 Superconducting Hollow Cylinder Made through Plasma Spraying Process

Yuji YOSHIDA, Kiyoshi INOUE, Yutaka KAMEKAWA,* Kiyoshi NAKAYAMA,*
Kazutomo HOSHINO,** Atushi KOIKE** and Eiichi SUDOU**

National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047

* Research and Development Center, Nippon Keiki Works, Ltd.,

4-3-5 Goshogaoka, Moriya-machi, Kitasoma-gun, Ibaraki 302-0119

** Corporate Research and Development Center, Mitsui Mining & Smelting, Co., Ltd.,
1333-2 Haraichi, Ageo 362-0021

(Received August 4, 1997)

Synopsis:

We fabricated a large Bi2223 hollow cylinder as a superconducting magnetic shield through plasma spraying in order to obtain a very low and calm magnetic-field environment where we can measure the weak pulsed magnetic fields caused by human brain activity. As a substrate, we used a pure-nickel hollow cylinder (323.2 mm in O.D., 320 mm in I.D. and 660 mm in length), the outside of which was coated with a Ag buffer layer, as a diffusion barrier, and then a Bi-system oxide layer about 730 μm thick, applied through plasma spraying. However the as-sprayed Bi-system oxide layer showed unclear broad X-ray diffraction patterns of amorphous-like crystal structure and no superconducting properties at 4.2 K. Therefore, the sprayed Bi-system oxide hollow cylinder was heat treated at 838°C $\times$ 100 h to form a superconducting phase (Bi2223 phase) through solid-state diffusion reaction. The superconducting Bi2223 hollow cylinder showed a shielding factor of 10^3 at $Z/D=0.98$ at 79 K in a dc field of 4×10^{-4} T, where Z and D are the distance from the edge of the cylinder to the measuring position at the center line of the cylinder, and the inner diameter of the Bi2223 cylinder, respectively. The same shielding factor, of about 10^3 , was obtained in ac fields of 3×10^{-5} T with frequencies below 10 Hz.

Keywords: plasma spraying, Bi2223 phase, superconducting magnetic shield

1. 緒 言

生体磁気, 特に, 脳活動から発する磁気は極めて微弱で, $10^{-12}\sim 10^{-14}$ T の強さで 10 Hz 以下の低周波パルスである。この極微弱な磁気計測には環境磁場, す

なわち, 地球磁場の変動や都市ノイズ (電気製品や自動車の走行から発する磁気変動等) を効率良く除去する必要がある, そのために優れた磁気シールドが求められている。従来のパーマロイ等の強磁性合金とアルミによって構成される 2 重ないし 3 重の壁体をもつ磁

気シールド体はシールド能力の周波数依存性が強く、10 Hz 以下でのシールド特性が著しく低下する傾向がある¹⁾。また、金属系超伝導材料のシールド体は臨界温度 T_c が低いので冷却に液体ヘリウムを必要とするため運転コストが高価で経済性に欠けている。77 K 以上の T_c を持つ酸化物系超伝導材料の発見は、超伝導磁気シールドの液体窒素温度での運転による運転コストの大幅引き下げを可能とし、現実的な開発研究が推進されるきっかけとなった。

酸化物系超伝導磁気シールドとしては、すでに Bi2212 酸化物を用いた大型磁気シールドが塗布法²⁻⁴⁾、プラズマ溶射法⁵⁾等で作られ、優れたシールド特性を持つことが報告されている。我々は将来、磁気シールドを電力低消費型の小型冷凍機で冷却することを想定し、温度分布や冷却効率を考えると、Bi2212 酸化物の $T_c=83\sim90$ K では不十分で 100 K 以上の T_c を持つ酸化物を使った磁気シールドを実現することが好ましいと考えた。100 K 以上の T_c を持つ酸化物は数多く知られているが、ほとんどの場合、合成に高压が必要だったり、環境への影響が問題となる毒性の強い構成元素を含んでいたたりするので、大型化実用化研究に不向きであり、唯一 Bi2223 酸化物が有望な磁気シールド材である。

1992 年に、Bi2223 酸化物焼結体を用いて超伝導磁気シールド容器が作製され、液体窒素温度上で脳磁気計測に用いられた⁶⁾。だが、Bi2223 酸化物焼結体は脆く、それ自体の強度が小さく、そのため作製できる超伝導磁気シールド容器の寸法に限度があり、現在まで最大で内径 320 mm、高さ 600 mm のものが作られているが、これがほぼ限界である⁷⁾。

超伝導磁気シールド容器をさらに大型化するには、補強材上に Bi2223 酸化物皮膜を形成する方法が有望で、塗布法あるいはプラズマ溶射法による製造が考えられる。

Bi2223 酸化物の塗布法による大型磁気シールドに関しては文献による製法の詳細な報告がないので、不明な点が多いが、次のような工程上の難点が想定できる。①塗布法の基板として有望なのは銀もしくはセラミックスだけである。まず、銀または銀を被覆した基板を使った場合、銀と Bi2223 酸化物間の接着強度(銀と Bi2212 酸化物の場合、接着強度の問題はない)に問題があり、はげ落ち防止のため、特殊な処理をする必要がある。セラミックス (MgO 等) またはセラミックスを被覆した基板を使った場合、接着強度の間

題はなくなるが、セラミックス基板は脆いので、大型化、可搬性等に問題が生じる。また、セラミックスを基板に被覆するには、プラズマ溶射法が最も一般的であるが、全然、別の工程が必要となりコスト高となるであろう。

塗布法のもう 1 つの想定される欠点は、② Bi2223 酸化物を含んだスラリーを焼いてバインダーを取り除くと、充填率 40% 以下のポーラス状となり、このままでは特性が良くない。この対策として、HIP 処理、または CIP 処理+熱処理を行う必要があるが、やはり別の工程が加わりコスト高となり、また大型化にも問題が残る。なお、Bi2212 酸化物の場合、半溶融熱処理が使えるので、このポーラスになる問題は発生しない。

プラズマ溶射法を用いて超伝導磁気シールド容器を作製する利点は、①幅広く均一で充填率の高い Bi2223 酸化物の厚膜を短時間で形成できる、②種々の形状に適應できる、③大型化が容易にできる等で^{8,9)}、このような優位性があるにもかかわらず (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ (Bi2223) 皮膜による大型超伝導磁気シールドの作製は報告されていない。本研究は、プラズマ溶射法の利点を活用し、100 K 以上の臨界温度を持つ Bi2223 皮膜による超伝導磁気シールド容器の作製を試みたもので、この作製した容器の磁気シールド特性についても報告する。

2. 超伝導磁気シールド円筒の作製

超伝導磁気シールド円筒の作製工程は、①溶射用 Bi 系酸化物粒子の作製、②プラズマ溶射法による Bi 系酸化物皮膜の形成、③溶射皮膜の再結晶化熱処理の 3 工程に分けることができる。

2.1 Bi 系酸化物粒子の製法

溶射用 Bi 系酸化物粒子は Fig. 1 に示す固体拡散法で作製した。この工程は Bi₂O₃、PbO、SrCO₃、CaCO₃ および CuO の各原料粉を Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.5 : 0.5 : 1.9 : 1.9 : 2.8 の組成比になるよう秤量し、混合し、大気中で、750°C×12 h、800°C×12 h、840°C×12 h の仮焼を順次行った。均一な元素の分散状態を確保するため、それぞれの仮焼後に焼結体の粉碎、混合を行った。3 回の仮焼後、粉末粒子を 1,000 kg/cm² の冷間等方圧加圧によってペレット状に固め、大気中で本焼き 850°C×80 h を行った。最後に、このペレットを粉碎し、分級することによってプラズマ溶射に適した 50~100 μm の大きさの溶射用

Fig. 1 Process for preparing the Bi-system oxide powders.

Bi 系酸化粒子を作製した。

2.2 Bi 系酸化物皮膜の作製

プラズマ溶射は、種々の素材粒子を高温、高速のプラズマジェットによって瞬時に熔融し、この熔融粒子を基材上に吹き付け、積層する皮膜形成法である。Fig. 2 に本研究に使用したプラズマ溶射トーチの構造を示す。このトーチの特徴は、①溶射粒子の投入位置を変えることができる、②常温のプラズマセパレーションガスをプラズマジェットに吹き付け、その流量によってプラズマジエットの温度制御ができる。従って、投入位置とプラズマセパレーションガス流量を調整することで、Bi 系酸化物のような熔融温度の低い相を含む粒子も溶射に用いることができる。また、③

Fig. 2 Structure of plasma spray torch.

トーチ内の広い空間をプラズマジェットが通過する構造なので、トーチ内壁面への溶射粒子の付着の影響が少なく、長時間連続運転が容易である。

Bi 系酸化物皮膜の形成手順は、Ni 円筒基材（外径 323.2 mm，内径 320 mm，長さ 660 mm）の外周面をシリカ粒子の吹き付けにより表面を粗くした後，その上に約 70 μm 厚さの Ag 皮膜を溶射により形成した。この皮膜は Bi 系酸化物皮膜と Ni 円筒基材との拡散反応を抑制する。次にその上に約 730 μm 厚さの Bi 系酸化物皮膜を溶射により形成した。Table 1 に Bi 系酸化物皮膜および Ag 皮膜の形成におけるプラズマ溶射条件を示した。Bi 系酸化物皮膜と Ag 皮膜では熔融温度や熱伝導特性が異なるので，出力，粒子投入位置およびプラズマセパレーションガス流量を変えて予備実験を行い最適化した条件を溶射条件として選んだ。なお，プラズマガスとして Ar ガスを，プラズマセパレーションガスとして空気をを用いた。

Ni 円筒基材は中心軸を垂直になるように設置し、

Table 1 Plasma spray conditions for fabricating Bi-system oxide and Ag layers.

	Bi-system oxide layer	Ag layer
Electric power(kW)	10.6	14.3
Plasma gas flow rate (Ar l/min)	2.4	2.3
Plasma separation gas flow rate (air l/min)	25	45
Substrate distance(mm)*	115	115
Powder feed distance(mm)*	90	50
Powder feed rate(g/mm)	5.8	5.3
Powder size(μm)	50-100	50-100
Surface velocity of cylinder rotation (mm/s)	620	670
Longitudinal shift per 1 rotation (mm/rotation)	8.4	10.4

* The distances are measured from the center of the anode block.

Fig. 3 Photograph of plasma spray process for fabricating Bi-system oxide film.

この円筒を回転させながら上下に移動し、Bi系酸化物粒子をプラズマ溶射した。この工程の写真をFig. 3に示した。なお、Niを基材に選んだ理由は大気中での高温熱処理に耐えられる金属の中で比較的安価であり、また、大型化に必要な溶接性、塑性加工性に富んでいることにある。

2.3 再結晶化熱処理

5,000°C以上の高温であるプラズマジェット中に融点が1,000°C以下のBi系酸化物粒子を投入すると瞬時に溶融し、基材上で急冷される。その結果、結晶構造が崩れ、溶射したままの皮膜は非晶質を基調とする微細構造となり、超伝導特性が消失する。大気中で838°C×100 hの再結晶化熱処理を行うと、超伝導特性が回復し、超伝導磁気シールド円筒となる。

Fig. 4にBi2223皮膜作製のそれぞれの工程でのBi系酸化物の粉末X線回折(XRD)図形を示した。この図形からそれぞれの工程での相変化と結晶構造変化を読みとることができる。Fig. 4(a)は溶射前のBi系酸化物粒子のXRD図形であり、超伝導相としてはBi2223相とBi2212相が混在しており、Bi2223相($2\theta=26.2^\circ$)のメイン回折強度がBi2212相($2\theta=27.5^\circ$)のメイン回折強度に比べて大きく、Bi2223相が相対的に多く生成していることが分かる。非超伝導相としては $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4$ 相($2\theta=17.8^\circ$)が認められた。Fig. 4(b)は(a)の粒子をプラズマ溶射した皮膜のXRD図形で、溶射したままでは非晶質を基調とす

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Bi-system oxide, at several stages in the plasma spray process. (a) Bi-system oxide powders used for plasma spraying. (b) As-sprayed Bi-system oxide film. (c) After final heat treatment at 838°C for 100 h.

る微細結晶構造を示しており、超伝導特性は消失する。Fig. 4(c)は(b)の状態の皮膜を再結晶化熱処理(838°C×100 h)した皮膜で元のFig. 4(a)のXRD図形にほぼ回復した。しかし、Bi2223相のメイン回折強度がBi2212相のメイン回折強度に比べてほぼ同等の強度で、Fig. 4(a)のBi2223相の回折強度には回復していない。元の回折強度に回復するには400 h以上の長時間熱処理を必要とする。ただし、超伝導特性には100 hと400 hでは大きな違いはなかったので、実際のシールド円筒の熱処理では経済性も考え838°C×100 hの熱処理を採用した。なお、この再結晶化熱処理過程で、新たな非超伝導相である $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ 相($2\theta=36.0^\circ$)が出現した。

3. 超伝導磁気シールド円筒のシールド特性

超伝導磁気シールド円筒の作製時、モニター用試料も同時に同じ条件で作製し、そのモニター用試料の臨界温度 T_c と臨界電流密度 J_c を4端子法で測定した。ゼロ抵抗で定義した T_c 値として101 Kが得られ、1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ の電界を示した値を基準とした J_c 値(77 K, $H=0$)として130 A/cm²を得た。このように、Bi2223皮膜を形成した超伝導磁気シールド円筒は液体

窒素温度で超伝導状態を示すことが判明したので、磁気シールド特性を測定した。

Fig. 5 に示すように超伝導磁気シールド円筒を、数 mm の大きさの空洞アルミナセラミックスパウダーを詰めた銅の容器内に入れ、その外側から液体窒素によって間接的にゆっくりと、79 K になるまで冷却を行った。なお、この冷却過程で、シールド円筒内にトラップされる磁束密度が 10^{-7} T 以下になるように外部磁場を制御した。次に、内径 940 mm のヘルムホルツコイル（コイル間距離 500 mm）によって、シールド円筒の軸方向に均一な磁場を加え、このシールド円筒内の磁場をフラックスゲート磁束計およびマグノメータ付 rf-SQUID 磁束計を用いて測定した¹⁰⁾。なお、このシールド特性の測定はすべてアルミ製の電磁シールド室で行った。

シールド率 S は (1) 式のように外部印加磁場 (H_{EXT}) に対するシールド円筒の内部磁場 (H_{INT}) との比で定義した。

$$H_{EXT}/H_{INT}=S \quad (1)$$

S は Fig. 6 に示すようにシールド円筒内部の中心軸上を円筒の上部開口端からの距離 Z (mm) を関数として測定した。ヘルムホルツコイルにより発生した定常磁束密度の大きさは 4×10^{-4} T であり、軸方向に平行にかけた。磁束密度分布（直流分）はフラックスゲート磁束計を用いて測定した。シールド円筒の中心軸上、 $Z/D=0.98$ で、約 10^3 の直流分の磁場シールド率が得られた。 S の理論式は (2) 式で表示され¹¹⁾、実線で示すように、測定値と比較的良好一致すること

が認められた。

$$S = \frac{1}{\exp[-7.6 \times Z/D] + \exp[-7.6 \times (L-Z/D)]} \quad (2)$$

L は円筒外周に被覆した Bi2223 皮膜の長さ 660 mm、 Z は開口端からの測定位置、 D は Bi2223 円筒の開口端の内径で約 323 mm である。なお、(2) 式は外部磁場が H_{c1} より低い場合に、マイスナー状態と $L=\infty$ 、 $2Z \gg D$ を仮定して導かれた近似式である。 $2Z \gg D$ はかならずしも、この実験で成立しているとは言えないが、実験結果は (2) 式と比較的良好一致を示した。

Fig. 6 に示すように、 S の測定値の対称性が悪かった。これは Fig. 5 を見てわかるようにシールド円筒の長さがヘルムホルツコイルのコイル間距離より 160 mm も長く、シールド円筒開口端のもう一方が均一磁場域からはずれていることによる。すなわち、図に示す上部開口端での磁気強度は 4×10^{-4} T であるが、もう一方の下部開口端では、上部の磁気強度 4×10^{-4} T より小さく、シールド円筒内への磁束漏れ侵入が小さくなり、そのために非対称形状になったと考えられる。なお、ニッケルは強磁性体なので、ある程度の直流磁気シールド効果が期待できる。しかし、Bi2223 皮膜がないニッケルシールド円筒だけで定常磁場中で磁気シールド効果を測定すると、 S は 1 となった。これはニッケルの厚みがシールド空間に比べ薄く、磁場が軸方向に平行に加えられているためにニッケルの強磁性効果による直流磁気シールド効果が非常に小さくなったと考えられる。

Fig. 5 Measurement apparatus for shielding effect of Bi2223 hollow cylinder.

Fig. 6 Dependency of shielding factor (S) on the distance (Z) from the edge of the cylinder to the center line.

Fig. 7 The frequency dependence of shielding factor S for Bi2223 hollow cylinder.

Fig. 7 はシールド円筒の中心軸上、 $Z/D=0.98$ で、 $3 \times 10^{-5} \text{ T}$ の交流外部磁界を軸方向に加えて、rf-SQUID 磁束計によって周波数を変化させながら円筒内のシールド率 S を求めた結果である。図に示すように 10 Hz 以下の S はほぼ一定の値を示すが、周波数が増すに従い S が大きくなる傾向が見られた。

4. 検 討

プラズマ溶射法は $5,000^\circ\text{C}$ 以上の高温、高速のプラズマジェットを利用する皮膜作製法であるが、Bi 系酸化物の融点が $1,000^\circ\text{C}$ 以下と低く、また、構成元素に融点や沸点が低い Bi や Pb を含むことから、予備実験により ① Bi 系酸化物粒子の初期組成比の選択および ② プラズマ溶射条件の選択を検討し、また、③ 形成した Bi 系酸化物皮膜の微細組織から ④ シールド特性を決定する諸因子についても検討した。

4.1 Bi 系酸化物粒子の組成比の検討

プラズマ溶射用 Bi 系酸化物粒子は溶射皮膜中の元素の分布がローカルに 2223 の比率に近くなるような組織にすることが望まれる。その実現には $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ を多くを含む粒子を作製することが簡便である。一方、粒子製造と皮膜製造の両工程において非超伝導相の $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$ が Bi2223 相生成に以下に述べるように決定的役割をはたしている。従ってこの相の適正な生成量を考慮しなくてはならない。

Bi 系酸化物粒子製造工程の粒子を構成している各相の結晶構造と相組成を X 線回折 (XRD) およびエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) で調べた。この EDS による相組成分析は、加速電圧 25 kV で、 BiL_α 、 PbL_α 、 SrK_α 、 CaK_α および CuK_α の特性 X 線を用い、点分析で決定した。Fig. 1 に示すように、仮焼、本焼きを行うと Bi2223 相を含む酸化物相が生成するが、 $840^\circ\text{C} \times 12 \text{ h}$ の仮焼段階において、Bi2212 相と $(\text{Ca},$

$\text{Sr})_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 相が主に生成し、 $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$ 相および $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$ 相が微量生成する。この粉末をペレット状に固め、 850°C の本焼き熱処理を行うと、熱処理時間の経過とともに Bi2212 相、 $(\text{Ca,Sr})_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 相、 $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$ および $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$ 相との 4 つの相の間で、拡散反応が進行し、Bi2223 相が成長する。この拡散反応では $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$ 相の溶融温度が他の相に比べて相対的に低く、 850°C の本焼き熱処理時において $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$ 相が部分溶融することによって Bi2212 相、 $(\text{Ca,Sr})_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 相および $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$ 相をこの液相中に溶かし込む。液相中では容易に構成元素が移動することから、Bi2223 相の成長が促進するようである¹²⁾。このような分解成長反応過程で Bi2223 相は生成するが、最終的段階でも Bi2212 相、 $(\text{Ca,Sr})_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 相、 $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$ 相および $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$ 相が残留しており、この残留量は初期混合組成比、仮焼や本焼き焼成温度および時間に依存するものと考えられる。なお、この反応過程で $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$ 相は Bi2223 相の生成に寄与した量だけ消失し、Pb 元素は酸化物内への拡散と蒸発で消失すると考えられる。

次に Bi 系酸化物皮膜を XRD および EDS を用いて調べた。Bi 系酸化物粒子をプラズマジェットによって加熱溶融すると、Fig. 4 (b) に示すように非晶質を基調とした微細結晶を持つ皮膜が形成する。再結晶化熱処理を行うと、同様に $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$ 相が部分溶融し、この溶液中に非晶質に近い微細結晶が溶け込むことで、Bi2223 相生成を促進しているように観察される。なお、この再結晶化熱処理では、Bi2223 相形成に伴って、新たに $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$ 相が生成する。この $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$ 相は熱処理温度の上昇とともに生成量が増加する傾向にある。 842°C 以上の温度になると、特に顕著に生成し、逆に Bi2223 相の生成を阻害し皮膜の J_c 値を劣化させる。

通常、Bi2223 相を持つ Bi 系酸化物を作製する場合、一般的に、初期混合組成比は $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ に近くなるように選ぶことが多い¹³⁾。だが、プラズマ溶射法を用いて、Bi2223 皮膜を作製する場合、途中での蒸発等を考慮した初期組成を選ばなくてはならない。今回選んだ初期組成はプラズマ溶射法で作製した皮膜予備実験により決定した。①粒子製造と皮膜製造工程において、 $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$ 相が Bi2223 相の成長に 2 度の重要な働きを持つことから、Bi と Pb の量比を $1.5 : 0.5 (=0.75 : 0.25)$ とし、Pb の量比を相対的に多くすることで優れた超伝導皮膜を得ること

を目指した。② Bi 系酸化物では非超伝導相である $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 相や $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ 相の生成が容易であり, Ca, Sr や Cu がより多く存在すると一般的にこの非超伝導相の生成を促進する傾向がある。非超伝導相の生成を抑止するために Ca, Sr および Cu の初期組成比を抑えた方が優れた超伝導皮膜となった¹⁴⁾。また, このように初期混合組成をずらすことは蒸発し易い Bi や Pb をあらかじめ多めに配合することと等価であり, 蒸発対策ともなっている。以上のように種々の予備実験を行って初期混合組成比を最適化した。今回のシールド円筒作製では半経験的に求めたベストの初期混合組成比, Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.5 : 0.5 : 1.9 : 1.9 : 2.8 ($\div 2.11 \times 0.75 : 2.11 \times 0.25 : 2 : 2 : 3$) を使用した。

4.2 プラズマ溶射条件の選択

Table 1 に示したプラズマ溶射条件は Bi 系酸化物皮膜を形成する場合, 皮膜の超伝導特性が最適化するように半経験的に求めたものである。溶射時に, 第1に Bi 系酸化物粒子がプラズマジエットによって加熱溶融する温度が最適な状態であること。第2にいったん形成した Bi 系酸化物皮膜をプラズマジエットによ

って過剰に加熱しないことが大切である。溶射条件が不適切な場合, 形成した Bi 系酸化物皮膜の表面層は黒色から緑色へと経時変化を生じ, また, 溶射皮膜の XRD 図形 (Fig. 4 (b)) において, 回折線の数と強度が減じて, より完全な非晶質に近い図形を示す。このような皮膜状態では, 再結晶化熱処理を最適条件で行っても非超伝導である $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ 相が著しく細かく分散生成し, Bi2223 相の成長を妨げ, 皮膜の J_c を劣化させる。

4.3 Bi 系酸化物皮膜の微細組織

プラズマ溶射で形成したままの皮膜と再熱処理で再結晶化した皮膜の横断面構造の 2 次電子線像 (SEM) を Fig. 8 (a), (b) に示す。Fig. 8 (a) は溶射したままの皮膜横断面で, 上側が表面層, 下側が Ni 基材と Ag 皮膜層の側である。溶融したままの皮膜は細かい気泡を含む相と含まない相が多層に積み重って形成されている。また, 皮膜形成時に空気が閉じこめられて形成したと思われる大きな空孔も見られる。Fig. 8 (b) は $838^\circ\text{C} \times 100 \text{ h}$ の再熱処理で再結晶化した皮膜の横断面で, 板状に成長した ① Bi2223 相の他, ② Bi2212 相, ③ 薄い暗色の $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 相や ④ 濃い暗色の

Fig. 8 SEM photograph of cross-sectional views of sprayed films. Top side, surface; bottom side, Ag barrier. (a) Cross-sectional view of as-sprayed Bi-system oxide film. (b) Cross-sectional view of Bi2223 film heat-treated at 838°C for 100 h. ① Bi2223 phase, ② Bi2212 phase, ③ $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Cu}_5\text{O}_8$, ④ $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$, ⑤ $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4$.

(Ca,Sr)₂CuO₃相および⑤ほぼ球状で白っぽい (Ca, Sr)₂PbO₄相が観察され、最終的に生成した皮膜は多相の化合物から構成されている。なお、皮膜中の Bi2223 相結晶の成長方向は無秩序で配向性はなく、また、Bi2223 相の成長に伴い微細な空洞が形成し膨れが生じる。得られた J_c (77 K) は $\sim 10^2$ A/cm² 程度で Ag シース Bi2223 線材の J_c (77 K) $\sim 10^4$ A/cm² に比べて小さいのは、このような原因によるかもしれない。

4.4 シールド特性について

Bi2223 皮膜を持つ超伝導磁気シールド円筒が H_{c1} を越える強い外部磁場にさらされた場合、シールドできる外部磁束密度の限界値、 $B_s(T)$ は (3) 式で記述される¹⁵⁾。

$$B_s = 0.4 \times 10^{-4} \cdot \pi \cdot J_c \cdot t \cdot \cos \theta \quad (3)$$

ここで臨界電流密度 J_c は 130 A/cm²、 t は Bi2223 皮膜の厚みで 7.3×10^{-2} cm、 θ はその位置と円筒の端部を結んだ開口角度の 1/2 を示すので、 $\cos \theta = 1$ として (3) 式に代入すると、約 1.2×10^{-3} T となる。しかし、実測値は 5.2×10^{-4} T となり、計算値に比べ半分以下の値であった。その理由として以下のことが考えられる。Fig. 8 に示したように、Bi2223 皮膜横断面をミクロに観察すると、超伝導相である Bi2223 相の結晶は網目状に形成され、1 つ 1 つの結晶方位は無秩序で、それ故に結晶粒界ではジョセフソン接合でウィークリンク的に結合していると想定される。そのため、外部磁場が強くなるに従い、超伝導結合の弱い結晶粒界等から磁束侵入が容易に生じると考えられる。また、断面に占める Bi2223 相の比率は平均して約 65% であったが、部分的に超伝導相の少ない断面も認められた。このような J_c の低い部分を通っての磁界侵入も起こると考えられ、限界磁場の大きさは計算値より低下したものと考えられる。また、酸化物超伝導体では J_c 測定時における抵抗の立ち上がりの鋭さを示す n 値がかなり小さいことが報告されている¹⁶⁾。従って、厳密に定義をすると J_c 値が 130 A/cm² の 1/2 $\sim$ 1/3 になることも考えられる。この小さな n 値がこのくい違いの原因かもしれない。

5. ま と め

プラズマ溶射法を用いて、100 K 以上の T_c を持つ Bi2223 皮膜による内径 320 mm の大型超伝導磁気シールド円筒容器を作製し、そのシールド特性を測定した。プラズマ溶射法による初めての大型 Bi2223 酸化物磁気シールド体の作製である。シールド率 S とし

て 10^3 ($Z/D=0.98$) が液体窒素温度 (77 K) の運転で得られた。このシールドでは、10 Hz 以下の低周波領域でも、 S が劣化しなかった。なお、シールドできる最大の外部磁束密度として約 5.2×10^{-4} T が得られた。冷却コストの低い 100 K 以上の T_c を持つ酸化物で、このような大型で高性能の超伝導磁気シールドの作製に成功した。しかもこの製法はさらなる超大型化にも容易に対応できる。本研究の成功により、今後、冷却運転コストの小さい超大型磁気シールドを使った脳磁気計測等に明るい見通しが得られた。

参 考 文 献

- 1) K. Hoshino, H. Ohta, E. Sudoh, K. Katoh, S. Yamazaki, H. Takayama, H. Takahara and M. Aono: IEEE Trans. Magn. **27** (1990) 2202
- 2) 松葉博則: Fine Ceram. Rep. **13** (1995) 133
- 3) K. Hasegawa, H. Itozaki and H. Kado: *Advances in Superconductivity VIII*. Springer-Verlag, Tokyo (1995) 1357
- 4) S. Haseyama, M. Kojima, M. Satoh, S. Yoshizawa, S. Shibuya, G. Kajiwarra, N. Ishikawa and K. Morino: *Advances in Superconductivity IX*. Springer-Verlag, Tokyo (1996) 1447
- 5) 吉田勇二, 井上 廉, 前田 弘, 星野和友, 小高博文, 亀川 豊, 中山 清: New Supercond. Mater. Forum News No.43 (1994) 6
- 6) 小池 淳, 星野和友, 小高博文, 加藤和彦, 須藤英一, 太田 浩, 内川義則, 山田康晴: 第 7 回日本生体磁気学会大会論文集 **5** (1992) 280
- 7) 小高博文, 小池 淳, 沼田幸一, 星野和友, 加藤和彦, 須藤英一, 太田 浩: 第 46 回低温工学・超伝導学会講演概要集 (1991) 330
- 8) 原田良夫: 日本金属学会会報 **31** (1992) 413
- 9) 北原 繁: 表面技術 **41** (1990) 9
- 10) 星野和友: ISTEC ジャーナル **5** (1992) 32
- 11) B. Cabrera: Ph. D. Thesis of Stanford Univ. (1975)
- 12) T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura and Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L 2055
- 13) A. Oota, A. Kirihigashi, Y. Sasaki and K. Ohba: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L2289
- 14) Y. L. Chen and R. Stevens: J. Am. Ceram. Soc. **75** (1992) 1142
- 15) J. O. Willis, M. E. Mchenry, M. P. Maley and H. Sheinberg: IEEE Trans. Magn. **25** (1989) 2502
- 16) T. Kiyoshi, K. Inoue, M. Kosuge, H. Kitaguchi, H. Kumakura, H. Wada and H. Maeda: Proceedings of ICEC16/ICMC, Elsevier Science (1977) 1099