Ni 基板 Bi-2212 高温超電導線 — Ag を使わない低コスト高温超電導線 —

山田 穰[†], 服部 伴之, 前田 秀明, 河野 丈治*, 岡村 哲至*

(株) 東芝 電力・産業システム技術開発センター 川崎市川崎区浮島町 4-1

* 東京工業大学総合理工学部 横浜市緑区長津田 4259

[†] 現住所: (財) 超電導工学研究所 名古屋市熱田区六野 2 丁目 4-1

(2000 年 1 月 31 日受理)

Bi-2212 High- T_c Superconducting Wire Using Ni Substrate — A Cost-effective High-temperature Superconducting Wire without Ag —

Yutaka YAMADA,[†] Tomoyuki HATTORI, Hideaki MAEDA,
Jouji KAWANO* and Tetsuji OKAMURA*

Toshiba Corporation, Power and Industrial Systems R&D Center, Ukishima-cho 4-1, Kawasaki 210-0862

* Tokyo Institute of Technology, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502

[†] present address: Superconductivity Research Laboratory, 4-1, Mutsuno 2-chome, Atsuta-ku, Nagoya 456-8587

(Received January 31, 2000)

Synopsis: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) superconducting wires have been fabricated successfully without using Ag. Commercial Ni tapes were used for the substrate. After heat treatment in air to form a NiO layer on the Ni tape, Bi-2212 precursor was coated and heat-treated with a conventional slow cooling step. The Bi-2212 superconducting tape exhibited high critical current and critical current density: 184 A and $1.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ at 4.2 K and 10 T, respectively. Since Ni is much less expensive than noble metal of Ag and the whole process is simply carried out in air, the present method is promising in terms of cost.

Keywords: high-temperature superconductor, Bi-2212, Ni substrate, NiO, cost-effective

1. はじめに

現在, 長尺化の点で最も実用化が進んでいる Bi 系超電導体には粉末法による $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi-2223) 線¹⁾と塗布法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) 線²⁾がある。いずれも線材化において Ag シースあるいは Ag 基板を使っている。線材化のためには, 巻線が可能な加とう性と電氣的, 熱的に安定性を高めるために, 金属と一体化した構造が必要であるが, Ag 以外の金属では, 線材の熱処理中に酸化物高温超電導体から, 酸化により酸素が奪われ, 酸化物超電導体は超電導性を失う。すなわち, Ag は酸化し難く, かつ, 酸素透過性が良いので, 酸化物高温超電導体の線材化の材料として, 発見当初^{3, 4)}

から今日まで広く利用されてきた。筆者らは, この Ag シースによる線材化を 1987 年に Y 系超電導体を用いて初めて実証した^{5, 6)}が, 現在まで他の有望な材料はなく, Ag または, Ag 合金のシースあるいは基板による線材がほとんどである。

この Ag シース法は現在 Bi 系に適用され, 工業化が順調に進んでおり, 線材単長は 1~2 km にもおよぶようになってきた^{1, 7)}。しかしながら, こうした長尺線を用いて機器設計の検討が進むと, コストの問題が顕著になってきた。その主な原因は, 高価な Ag を使用していることである。たとえば, Grant らの試算⁸⁾によれば, 高温超電導線を用いた各種電力機器が現状品と等価格になるには, $\$ 10/\text{kA}\cdot\text{m}$ の線材価格が必要である。一方, 最近の報告によれば,

最も量産化を活発に進めている米国の American Superconductor 社でも、いまだにかなりの高価格である⁷⁾。線材の値段は、一層の量産化に伴いさらに下がっていくと思われるが、最後に残るのは材料費である。Grant ら⁸⁾によれば、現状の Ag シース線に占める Ag の割合から計算すると Ag だけで製品化目標値の倍の \$20/kA·m になってしまう。すなわち、工業化のためには特性向上と同時に貴金属である Ag を減らす、あるいは、Ag を使用せず低コスト化をはかることが望まれていた。

本研究では、工業化の際に最も重要な問題になるこの低コスト化に着目し、Ag を使用しない高温超電導線の開発を行った。すなわち、Ag の代わりに安価な Ni 基板を用いて Bi-2212 線を作製した。Ni は酸化物超電導体の T_c などの特性を著しく下げる事が知られているため、Ni 基板を空气中で熱処理して表面に緻密な NiO 酸化膜をバッファ層として形成した。その上に Bi-2212 プリカーサーの溶液を塗布し、再度空气中で熱処理して Bi-2212 超電導線を作製した。本方法は、Ag を一切使用せず、また、熱処理も簡単であるため、従来の高温超電導線に比べて大幅なコストダウンが可能である。

過去、Ag 系のシース、基板を用いない線材化の試みとしては、Bi 系では Meng ら⁹⁾による Ni/Cr/Ag 基板上に作製したもの、Y 系では Matsumoto らによる Ni 基板¹⁰⁾と Iijima らと Goyal らによるハステロイ基板上^{11, 12)}に作製したものがある。しかしながら、

Meng らの方法は、Cr, Ag を蒸着させるために基板作製の方法が複雑であり手間がかかる。文献 9, 10 の Y 系線材のいわゆる IBAD 法、Rabits 法は、ハステロイ上に高度に 2 軸配向させた YSZ などの酸化物の膜を作るため、イオンビームなどを持った大掛かりな真空蒸着装置が必要である。また、線材の作製速度も m/hr 程度であり、km の線材作製には長時間を要することが予想される。Y 系の NiO 基板では NiO 形成のために 1,100~1,300℃での高温の熱処理が 2 回（すなわち、1 回目は真空中で Ni の集合組織を得、2 回目の熱処理で、NiO の配向組織を形成させる）必要である。Y 系薄膜は基板の結晶性の影響を受けやすいため、高特性を得るには、基板上と YBCO 間の中間層（この場合は NiO）は、高度に制御された組織が必要である。このため、Ni 基板を高温で熱処理して十分 NiO の (200) 配向性を高めている。

一方、本方法では Bi 系に使うため、Y 系超電導体の場合と異なり、NiO の配向性に気を遣う必要がない。簡単な熱処理により高特性の Bi 系超電導線が得られる^{13, 14)}。良く知られているように YBCO 膜では良好な特性を得るのに、中間層の面内配向が必要であるが、Bi 系では、Ag シース線や塗布法の線で行われているように、超電導体の配向性は基板やシースの組織には鈍感であり、容易に高い配向性と高特性が得られる。これは、Bi 系超電導体が YBCO に比べて、結晶成長において基板組織の影響を受け難いこと、また、結晶粒界の結合性も基板や中間層の影響

Fig. 1 SEM photograph of longitudinal cross-section of Ni-BiSCO wire.

を受け難いことによる。

2. 実験方法

市販の幅 10 mm, 厚さ 150 μm の Ni テープを 100 mm 長に切り出して, これを空气中 500~1,100 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理した。これにより Ni テープの表面に厚さ数十 μm の NiO 層が形成される。この Ni/NiO テープ基板の上に Bi-2212 相を溶剤で溶かした溶液を塗布し, 空气中, 800~1,000 $^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理した。この際, 通常行われている Bi-2212 相の熱処理と同様に 1~10 $^{\circ}\text{C/hr}$ の速度の徐冷処理により Bi-2212 配向組織を得た。

得られた試料について, 4.2 K で臨界電流 I_c を 4 端子法で測定した。この時の I_c 基準は電圧端子間距離 1 cm 当たり 1 μV とした。直流磁化法による臨界温度 T_c の測定も行った。組織的な検討は, SEM, 光学

顕微鏡により行った。また, 基板の Ni, 中間層 NiO と Bi-2212 相の配向性の検討を X 線回折により行った。界面における各元素の反応を調べるために, EPMA により, 試料断面における元素分析を行った。

3. 実験結果と検討

Fig. 1 に得られた典型的な試料の長手方向断面の光学顕微鏡写真を示す。市販の純 Ni テープを空气中で熱処理して得た NiO 層は黒色で, Ni 基板との密着性も良く, かつ非常に緻密であった。Bi-2212 相は, この NiO 酸化膜の上に Bi-2212 のペーストを塗布して, 空气中で熱処理して作成した。Fig. 1 では, 15 μm 程度の厚みの NiO 層の上に厚さ 30~40 μm の Bi-2212 相が形成されている事がわかる。

Fig. 2 にこの断面の元素分析結果を示す。ここに

Fig. 2 EPMA analysis of Ni-BiSCO wire. Line profile of Ni, O and Ca along the center of the sample. The inter-diffusion between the BiSCO layer and Ni substrate is suppressed by the NiO layer.

Fig. 3 Weight and thickness variation during heat treatment to form a NiO layer on the Ni substrate. The formation of NiO is saturated at 20 hr.

はNi, O, Ca各元素についての結果を示す。図の明るい所が高濃度、暗い所が低濃度領域である。写真中央の縦のラインに沿った線分析の結果も示した。Niの拡散はNiO層で止まっており、また、逆に超電導体からのCaの拡散もNiO層の所で止まっていることがわかる。すなわち、Ni基板と超電導体層の相互拡散は中間のNiO層で抑制されている。酸素に関しても、NiOの層が有効に作用していると思われる。すなわち、酸素の分布は、Ni基板には見られない。これは、Bi系超電導体を塗布する前に、あらかじめ、Ni基板を酸化させているので、NiO層が酸素拡散バリアとして有効に作用し、Bi系超電導体から酸素が抜けることを防いでいるためと思われる。

Fig. 3は、Ni基板を空气中、885℃で熱処理した時の重量変化およびその値から求めたNiO層の厚みの時間変化である。本結果を見ると、この温度ではNiOの形成が20~30時間で飽和していることがわかる。すなわち、いったんある程度のNiO層が形成されると外部からの酸素とNi基板の反応は起こらない。このため、NiO形成後にBi系超電導体を塗布して熱処理しても、超電導体から酸素が奪われないと予想される。

NiO生成メカニズムとしては、酸素が結晶粒界を拡散し、NiはNiOの粒内を拡散して、NiO粒表面で結合して、成長するといわれている。しかし、NiO中のNiの拡散は非常に遅いとされており、830℃でNiの動く距離は2時間で1μmである¹³⁾。Fig. 3の結果はこれを示しており、十分な厚さのNiOがいったん得

Fig. 4 Magnetic field dependence of critical current density of Ni-BiSCO wire at 4.2 K.

きとその後の酸化の進行が極めて遅いことがわかる。本Bi-2212相の合成プロセスでは、700℃以上の高温にさらされるのは高々10時間程度であるので、事前に適度な長さの酸化処理を行っておけば、Bi-2212相から酸素が奪われ、特性が落ちることは少ないと思われる。

Fig. 4には、代表的な試料についての4.2 Kでの臨界電流密度 J_c の測定結果を示す。磁場は、試料の幅広面に平行な向きに印可した。4.2 K, 0 Tで290 Aの臨界電流 I_c が流れた。これは J_c に換算すると190,000 A/cm²である。他のBi-2212線の報告と同様、磁場による J_c の減少は少ない。10 Tでも184 Aの I_c が得られた。 J_c にして120,000 A/cm²になる。

過去、Agを使ったBi-2212線材では、4.2 K, 0 T, 10 Tで各々 5.4×10^5 A/cm², 1.8×10^5 A/cm²の J_c が報告されている²⁾。本研究の値はこれに比べると低いが、基本的にはBi-2212層の形成に差はないと思われるので、今後、熱処理条件および中間加工などの検討により、さらに高い特性を得ることができると考えている。

本製法で重要なことは、NiO形成の熱処理が極めて簡単なことである。すなわち、熱処理温度が低くて済み、かつ、広い範囲で適用できる。また、必要な熱処理時間も10~20時間程度の短時間で済む。Bi系超電導体の場合に比べ、Ni/NiOの基板を用いたYBCO膜の場合には、YBCOとの結晶格子の整合性、すなわち、エピタキシーを考慮して極めて配向度の高いNiO層を形成することが必要である。Niテープ

をまず Ar 中, 1,070°C で熱処理して Ni 結晶の配向性を高め, その後酸素中, 1,070°C で再度熱処理して配向した NiO を得ている. これに反して, 本方法では, NiO 層は Bi 系超電導体との相互反応を抑制すれば

十分であり, NiO の配向性を高める必要はない. よって, 熱処理も非常に簡単になる. 試料を比較的低温の空气中で熱処理するだけである.

Fig. 5 a, b は, 配向 NiO を形成し, その上に Bi-2212

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of a) Ni-BiSCO wire on a b) textured NiO/Ni substrate heat-treated at 1,070°C in a vacuum and then air.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of a) NiBiSCO wire on a b) non-textured NiO/Ni substrate heat-treated in air.

Fig. 7 SEM photograph of the interface area of Ni-BSCO wire. Bi-2212 is well-aligned especially near the NiO layer.

層を作製した試料のX線回折パターンである。まず、従来の報告同様、Ni基板を真空中1,070℃で熱処理しNiの(200)配向の圧延集合組織を得た。これをさらに1,070℃空气中で30分熱処理し、配向NiO層を作製した。その結果をFig. 5bに示す。NiOは(200)配向していることが良く分かる。この上に形成させたBi-2212層がFig. 5aである。(001)のa-b面が良く配向している。

これに対して、Ni基板を800~900℃空气中で数十時間熱処理したものがFig. 6 a, bの試料である。Fig. 6 bに基板の回折パターンを示す。各面のピークが現れており、特に(200)配向の様子は見られない。Fig. 6 aは、その上に形成したBi-2212層の回折パターンであるが、配向していないNiO層上であるにもかかわらずBi-2212相は明瞭なc軸配向を示している。Fig. 5 aの配向NiO基板を用いた場合と、ほとんど変わらない。両者の試料について、臨界電流を測定したが、この組織結果を反映して J_c 特性の大きな差はなかった。良く知られているようにBi系超電導体は配向させていないAg基板やシース界面でも高い臨界電流密度特性を示すが、これはBi系の結晶が多少の粗い界面でも配向性良く成長しやすいためである。本結果の場合も同様にNiO層が多少凸凹であるが、配向した組織が得られている。

Fig. 7にNiO/Bi-2212界面近傍の線材長手方向の組織を示す。これを見るとBi-2212の結晶は長さ数十 μm あり、NiOの多少の凸凹に関係なく結晶成長

Fig. 8 Temperature dependence of DC magnetic moment. The critical temperature of the Ni-BSCO wire is 70 K.

している様子が良く分かる。また、本組織を見ると結晶の配向度は自由表面よりも界面近傍の方が高いようである。すなわち、基板から10 μm 程度が配向度が高く、外側になるにつれ結晶成長はランダムになっている。今回得られた臨界電流密度 J_c の算出はBi-2212層全体の厚みで臨界電流 I_c を割っているが、もっと薄いBi-2212層を作ればこの見かけの臨界電流密度 J_c はさらに上がる可能性がある。

Fig. 8には、直流磁化法による臨界温度 T_c の測定値を示した。 T_c は70 Kと低い。その原因としては、以下のことが考えられる。

1) キャリア濃度の変化。空气中で熱処理しているため、導入された酸素量が多く、キャリア(この場合はホール)濃度が高くなり、 T_c が下がる。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の式の中で x は $8+d$ で表わされ、 d が小さいほど低ホール濃度になり、 T_c は高くなる。高温からの急冷あるいは還元雰囲気での熱処理が考えられる。また、Fig. 3を見ると、Ca, SrもわずかにNiO層に拡散している可能性がある。これも同様にキャリア濃度に影響を与え、 T_c を下けている可能性がある。

2) Niの拡散による T_c の低下。酸化物超電導体に遷移金属が入ると T_c が下がることは良く知られている。Fig. 3の分析結果を見ると、わずかであるがNiOを通してBi-2212層へのNiの拡散が見られる。Ln系を用いた過去の実験¹⁶⁾では、例えば2 at.%だけNiでCuが置換されると、 T_c は40 Kから半分の20 K

にまで下がってしまう。本系の場合にもNiの影響が考えられるが、これを防ぐには、もっと、NiOの拡散バリアを厚くする必要がある。

4. 結 論

Agは酸素透過性や酸化物超電導体と反応しない点で、シースあるいは基板材料として広く使われているが、高価であるという問題点があった。今回、Agのかわりに安価なNiテープを用いてBi-2212酸化物高温超電導線を作製した。Niテープ基板を空气中で熱処理してNiOバッファ層を形成し、その上にBi-2212を塗布後、再度空气中で熱処理して超電導線を作製した。得られたBi-2212層は配向性が良く、臨界電流密度は4.2 K, 10 Tで120,000 A/cm²の高い値であった。

NiOはBi-2212層を形成する上で有効な特性を持っている。Niの酸化過程では比較的早くNiOが形成され、かつ、一度形成されるとその後はあまり成長しない。すなわち、塗布したBi超電導相の酸素を奪うことが少ない。また、組織も緻密であり、塗布の容易さも利点である。

本方法によれば、埋蔵量も少なく、高価な貴金属であるAgを使わずに済む。また、単純に空气中で熱処理するだけでよく、高度な組織制御は必要ない。よって、今後高温超電導線の工業化を進める上で本製法は極めて有望と思われる。

参 考 文 献

- 1) K. Hayashi : *Advances in Superconductivity IX*, Edited by S. Nakajima and M. Murakami, Springer-Verlag Tokyo (1997) 819
- 2) H. Kitaguchi, H. Miao, H. Kumakura, K. Togano, T. Hasegawa and T. Koizumi : *Proceedings of ISS'98*, Nov. 17-19, 1998, Fukuoka, Japan, *Advances in Superconductivity XI*, (1999), to be published.
- 3) 芳野 久士, 村瀬 暁, 山田 穰 : 特許 第2735534号
- 4) Y. Yamada, H. Yoshino and S. Murase : 米国特許 第5935911号
- 5) Y. Yamada, N. Fukushima, S. Nakayama, H. Yoshino and S. Murase : *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L865
- 6) Y. Yamada, N. Fukushima, S. Nakayama, H. Niu, M. Takemura, M. Hayashi, H. Yoshino and S. Murase : *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** Supplement 26-3 (1987) 1205
- 7) L. Masur, E. Podtburg, D. Buczek, W. Carter, D. Daly, U. Kosasih, S.-J. Loong, K. Manwiller, D. Parker, P. Miles, M. Tanner and J. Scudiere : *Proceedings of International Cryogenic Materials Conference*, Montreal, Quebec, Canada, July 12-16, 1999
- 8) R. L. Meng, C. Garcia, Y. Q. Wang, W. N. Kang, I. Rusakova, and C. W. Chu : *Physica C* **306** (1998) 223
- 9) K. Matsumoto, Y. Niiori, I. Hirabayashi, N. Koshizuka, T. Watanabe, Y. Tanaka and M. Ikeda : *Advances in Superconductivity X*, Edited by K. Osamura and I. Hirabayashi, Springer-Verlag Tokyo (1997) 611
- 10) P. Grant : *Proceedings of NATO Advanced Study Institute: Applications of Superconductivity*, June 8-20, 1997, Loen, Norway
- 11) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, Y. Ikeno : *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 769
- 12) A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Safian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, V. K. Sikka : *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1795
- 13) Y. Yamada and T. Hattori : *Proceedings of the 9th Japan-US Workshop on High-T_c Superconductors*, Oct. 13-15, 1999, Yatsugatake Royal Hotel, Yamanashi, Japan. To be published in *Physica C*.
- 14) 山田 穰, 服部伴之, 河野丈治, 岡村哲至, 中込秀樹, 梶島成治 : 1999年秋季低温工学超電導学会講演概要集 (P114,158,159), 1999年11月10-12日八王子市南大沢文化会館
- 15) A. Ginsbach, R. Schneider, H. W. Grueninger, G. Grabe : *IEEE Trans. Magn.* **MAG-27** (1991) 1410.
- 16) G. Xiao, M. Z. Cieplak, J. Q. Xiao and C. L. Chien : *Phys. Rev.* **B42** (1990) 8752.