拡散法で作製した Bi2212 酸化物超伝導体電流リードの組織と通電特性の評価

山田 豊¹ 下廣拓哉^{1,*1} 大谷 武^{1,*2} 太刀川恭治¹
田村 仁² 三戸利行² 小方正文³ 岩松 勝³

¹東海大学工学部

²核融合科学研究所

³鉄道技術総合研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 11 (2007), pp. 972-976
Special Issue on Superconducting Materials-Frontiers of Research and Development
© 2007 The Japan Institute of Metals

Transport Performance and Structures of Bi2212 Oxide Superconductors Prepared by Diffusion Process

Yutaka Yamada¹, Takuya Shimohiro^{1,*1}, Takeshi Ohtani^{1,*2}, Kyoji Tachikawa¹,
Hitoshi Tamura², Toshiyuki Mito², Masafumi Ogata³ and Masaru Iwamatsu³

¹*School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292*

²*National Institute for Fusion Science, Toki 509-5292*

³*Railway Technical Research Institute, Tokyo 185-8540*

Bi2212 HTS conical tubular conductors have been prepared by diffusion process for current lead. The Bi2212 HTS layers are synthesized through the diffusion reaction between a Sr-Ca-Cu oxide substrate and a Bi-Cu oxide coating with Ag addition. The HTS diffusion layers about 150 μm in thickness are formed around both outside and inside of the conical tubes 34/29 mm in outside/inside diameter at the larger end, 24/19 mm in outside/inside diameter at the smaller end, and 100 mm in length. The Ag added to the coating enhances the diffusion reaction, and precipitates on the surface of the specimen decreasing its contact resistance. The transport current properties were evaluated by measuring system using two cryocoolers at Railway Technical Research Institute. The critical temperature of transport current of 1000 A at 0.5 T for the specimen is 57.4 K, which corresponds to the current density of 33 A/mm² for the Bi2212 layer. The transport current decreases with increasing temperature at the warm end of the conical specimen, and is about 800 A at 60.2 K and 600 A at 62.5 K. The joint voltage of 20 μV at cold end was generated at 50 K and 0.5 T with transport current of 1000 A, which corresponds to the small heat load of 20 mW resulted from the Joule heating. Present Bi2212 conical tubes seem to be promising as current leads with small heat loads for superconducting magnets.

(Received June 1, 2007; Accepted July 3, 2007)

Keywords: Bi2212 oxide superconductor, diffusion process, current lead, critical current, heat leakage, contact resistance

1. はじめに

酸化物高温超伝導体 (HTS) バルクの作製方法には焼結法や溶融法等種々の方法があるが、高融点酸化物基盤と低融点酸化物被覆材との相互拡散反応を利用する拡散法により比較的短時間で均一な組織を持つ超伝導体を得ることができる。ビスマス系酸化物超伝導体の場合、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ 酸化物 (Bi2212) は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$ 酸化物 (Bi2223) に比べ臨界温度 (T_c) はやや低いものの、比較的容易に合成できるとともに配向した結晶組織となるためバルクにおいても輸送電流として高い臨界電流 (I_c) および臨界電流密度 (J_c) が得られる特長がある^{1,2)}。

酸化物超伝導体バルクは、セラミックス特有の低い熱伝導率を有し、超伝導状態ではジュール発熱も無いことから極低温機器に電流を供給する電流リード用材料として種々の応用が試みられてきた³⁻⁵⁾。特に、小型冷凍機を用いて伝導により超伝導機器を冷却するシステムにおいては、従来の銅系金属を用いた場合に比べ熱侵入量を格段に低減できることから必要不可欠なキーコンポーネントとして実用化されるに至っている^{6,7)}。

本報では、中空円錐形状の Bi2212 バルク導体を拡散法により作製し、その組織的特徴を調べるとともに通電特性を評価した。特に、輸送電流としての通電特性については、冷凍機を用いた伝導冷却式の測定装置により $I_c(J_c)$ の温度依存性、通電電極部の抵抗およびバルク導体の温度分布等電流リードへの応用を想定した基本的な特性を調べた。なお、バルク導体形状を中空円錐状とした理由は、電流リードの高温

*1 東海大学大学院生 (Graduate Student, Tokai University)

*2 東海大学学生 (Undergraduate Student, Tokai University)

端側を太径とすることで I_c 値を大きく取り、低温端を細径とすることで低温機器側への熱伝導による熱侵入量を制限するためである。

2. 実験方法

2.1 Bi2212 バルク導体の作製方法と組織観察

Fig. 1 に、Bi2212 バルク導体の拡散法による作製方法を示す。高融点酸化物基盤は、 SrCO_3 、 CaCO_3 および CuO 粉末を出発原料とし、原子比で $\text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2 : 1 : 2$ とした仮焼粉末を冷間等方圧加圧法(CIP 法)により中空円錐状に成形後、焼結して拡散基盤とした。試料寸法は、太径側外径/内径 = 34/29 mm, 細径側外径/内径 = 24/19 mm, 長さ 100 mm である。一方、低融点酸化物被覆材は Bi_2O_3 と CuO を出発原料として、 $\text{Bi} : \text{Cu} = 2 : 1$ の酸化物粉末に 30 mass% の Ag_2O を添加して仮焼後、ペースト状にした。 Ag_2O の添加は Bi2212 層の生成を促進する効果があるためである¹⁾。次に、基盤試料をペースト浴に浸漬後引き上げるディップコーティング法により中空円錐状基盤の内外周にペーストを均一に塗布し、850°C、20 h 大気中で拡散熱処理して Bi2212 バルク導体を作製した。さらに、バルクの両端面に Ag 粉末を塗布後 800°C で 6 h 熱処理して通電電極を形成した。作製した Bi2212 バルク導体の外観を Fig. 2(a) に示す。同バルク導体は、Fig. 2(b) に見られるように両端の Ag 部 20 mm を銅電極に加工した溝に挿入し、Sn-Pb ハンダ付けして通電に供した。その際、電圧測定端子を 4 箇所(V1: 細径側 Cu 電極, V2, V3: HTS 部-間隔 40 mm, V4: 太径側 Cu 電極)取り付けした。また、セルノックス抵抗温度計を 5 箇所(T1: 細径側 Cu 電極, T2, T3, T4: HTS 部-間隔各 20 mm, T5: 太径側 Cu 電極)取り付けした。試料の組織は、光学顕微

鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)および X 線回折装置(XRD)を用いて調べた。

2.2 通電特性評価試験

通電電流評価装置および試料の取り付け状況を模式的に Fig. 3 に示す。真空容器中に小型 GM 冷凍機を 2 台設置して、Cu 製電流リードを 1 段式冷凍機により、中空円錐状試料の細径(低温端)側を 2 段式冷凍機により冷却した。これ

Fig. 2 Bi2212 conical tubular specimen. (a) as diffused, (b) connected to Cu end caps. Totally 4 voltage taps and 5 cernox resistance thermo sensors were attached on the surface of HTS and Cu caps.

Fig. 1 Preparation procedure of the conical tubular specimen by the diffusion process.

Fig. 3 Schematic illustration of measuring system for transport current using two cryocoolers.

による最低到達温度は、太径(高温端)側で約 40 K、低温端で約 10 K である。また、各冷凍機の冷却ステージおよび試料の両端付近にヒーターを取り付け、試料の温度制御を行った。最大通電電流は 1000 A で、電流に垂直に 0.5 T の磁場が永久磁石により常時印加されている。通電試験では、低温端側は冷凍機の冷却に任せ、高温端側の温度をヒーターにより 40 K より 70 K まで昇温して I_c の温度依存性ととも Cu 電極部の発生電圧や通電時の電圧変化およびバルク導体の温度分布等を測定した。通電試験は直流 4 端子法に従い、試料の電流密度は通電電流値を超伝導拡散層の面積で除して求めた。本報における電流密度は、全て太径(高温端)部における値である。通電試験は鉄道技術総合研究所で行った。本装置による他試料の試験の例は先に文献⁸⁾に報告されている。

3. 実験結果および考察

3.1 Bi2212 バルク導体の組織的特性

Fig. 4 にバルク導体横断面の光学顕微鏡写真を示す。中空試料の内外周には、Bi2212 拡散反応層が約 150–200 μm の厚さでほぼ均一に生成し、表面には数 10 μm の厚さで Ag が観察された。これは被覆材に添加した Ag が拡散反応後試料表面に析出したもので、この Ag は Bi2212 組織との接続が良好なため通電時の接続抵抗を低減する効果もあり、本拡散法で作製する導体試料の特長の一つである。

本試料の横破断面の SEM 像を Fig. 5 に示す。拡散反応により生成される Bi2212 超伝導体層は、薄い板状の結晶が基盤に対してほぼ垂直、すなわち拡散方向に成長した緻密で極めて異方性の大きい特徴ある組織を呈している。なお、表面に析出した Ag は、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ 混合溶液により除去した。また、基盤と Bi2212 層の間に Cu に富む薄い層が存在する。

Fig. 6 は、中空バルク試料内外周表面の X 線回折パターンである。拡散反応後の内外周表面には既述したように析出した Ag のピークが支配的に見られる。しかしながら、表面の Ag を除くと、粉末 X 線回折に比べ内外周面とも (200) 面の強度が極めて強く、 a 軸に高配向していることがわかる。本 X 線回折結果と前出の SEM 像の観察結果を考え合わせると、拡散法で作製した Bi2212 超伝導相は半径方向に a 軸配向した緻密な板状結晶から成り、輸送電流は各結晶粒の

ab 面上を試料導体の長さ方向(軸方向)に流れるものと推察される。なお、基盤/被覆材のトータルの組成が Cu に富むため、Ag を除いた試料表面には生成した CuO のピークが現れると思われる。

3.2 Bi2212 バルク導体の通電特性

Bi2212 バルク高温端における通電電流の 0.5 T における温度依存性を Fig. 7 に示す。通電は 20 A/s の掃引速度で行

Fig. 5 SEM micrograph taken on the fractured outside cross-section of the specimen after the heat treatment at 850°C for 20 h.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns taken on the outside and inside surfaces of the specimen.

Fig. 4 Optical micrographs taken on the cross-section of the tubular specimen.

い、図中矢印は試験装置の通電限界である 1000 A 以上であったことを示し、そのため 55 K 以下の特性は明らかではない。通電電流 1000 A の上限温度は 57.4 K で、この時超伝導拡散層の断面積より算出した高温端部の電流密度は約 30 A/mm² となる。800 A および 600 A の通電上限温度は、それぞれ 60.2 K および 62.5 K で、70 K では約 200 A であった。なお、本試料の T_c は 78 K である。60 K における電流密度 26 A/mm² は、同様に拡散法により作製し、さきに自己磁場下で測定した値 (40 A/mm²)⁹⁾ と比較すると、電流密度は 0.5 T の外部磁場により約 2/3 に低下した。これを Bi2212 銀シーステープ線材の J_c の温度および磁場依存性¹⁰⁾ と比較すると、同線材の J_c は、0.5 T の外部磁場がテープ面に平行に印加された時は 55 K で約 300 A/mm² と高いが、垂直磁場の時は 45 K で 30 A/mm² 以下に急減し、自己磁場下に比べ 1 桁以上の低下が報告されている。本バルク導体では、試料の長手方向に垂直に磁場が印加された場合においても、円筒形状の Bi2212 拡散層に対して磁場は平行から垂直まで印加されることになるためその影響は中間的なものとなり、磁場下における J_c の低下は垂直磁場のそれに比べ小さくなる。

Fig. 8 に 50 K, 0.5 T において HTS 部 (V2-V3 間) に電圧の発生がほとんど無い状態で 10 分間、安定して 1000 A 通電した時の試料両端電極部の電圧変化を示す。高温端部の電圧は、1000 A 到達時は約 280 μ V であったが、時間とともにやや増加し、10 分間後には 380 μ V になった。これは、高温端電極部のジュール発熱が冷凍機の冷凍能力を上回った

Fig. 7 Temperature dependence of transport current and current density at 0.5 T for the Bi2212 specimen.

Fig. 8 Transport current performance of 1000 A for the Bi2212 specimen at 50 K and 0.5 T.

ためと思われる。一方、低温端部の電圧は、1000 A 到達時は約 21 μ V, 10 分後には 34 μ V に増加したが、電極部のジュール発熱は 34 mW と低く 1000 A 通電時の熱負荷は小さい。これは、拡散反応後表面に析出する Ag と Bi2212 超伝導バルク間で良好な接続が得られているためと考えられ、冷却方法の改善により低温端側の電極部の発熱もさらに低減できるものと思われる。

次に高温端部を 40~60 K に設定した時の通電電流と高温端 (V3-V4 間) および低温端部 (V1-V2 間) の発生電圧との関係を Fig. 9 に示す。高温端部の電圧は通電電流値および電極温度の上昇とともに増加するが、電極温度が 40 K から 60 K に上がることで Cu の抵抗率が約 4 倍¹¹⁾ 上がるため、電圧の増加は通電電流に比べ温度上昇の影響が大きくなる。50 K 以上になると電圧-電流の関係は直線からずれ、電圧の増加割合が増すが、これはジュール発熱のため局所的な温度上昇によるものと推察される。一方、低温端では、図中括弧内に示した高温端温度の上昇にも関わらず約 2 K 程度の上昇に止まり、通電電流に対する発生電圧はほぼ直線性が保たれている。1000 A 通電時の電圧は約 20 μ V で、これによるジュール発熱はわずかに 20 mW で低温端における侵入熱は極めて小さい。

作製した Bi2212 中空円錐状導体の長さ方向の温度分布を Fig. 10 に示す。高温端の温度を 40 K より 65 K まで 25 K 上昇しても低温端の温度は 2 K 程度の上昇に止まり、熱伝導に関わる有効長さ 60 mm 間で 50 K 以上の温度差がつくことがわかる。これは作製した Bi2212 酸化物バルク導体の熱伝導率が低いためであるが、低温端における通電時のジュール発熱が極めて小さいことが大きく寄与しているものと

Fig. 9 Voltages of warm and cold ends versus transport current at warm end temperatures between 40 K and 60 K.

Fig. 10 Temperature distribution curves along the Bi2212 conical tubular specimen for the warm end temperatures of 40–65 K.

考えられる。本試料と同様に拡散法で作製したバルク導体を用い、片端(低温端)を液体ヘリウム中に浸漬した時の温度分布によれば¹²⁾、高温端と低温端の温度差は有効長さ 150 mm で約 50 K であった。これは蒸発したガスによる冷却のため単位長さ当りの温度勾配が 1/2.5 以下になったと推測され、バルク導体の熱侵入量の定量的評価には本実験で使用したような真空中で熱伝導のみが許される装置を用いて実験的に評価する必要性が電流リードへの応用に今後不可欠になるものと思われる。

導体の熱伝導量は断面積に比例するので、電流リードの熱侵入量の低減には通電電流に余裕のある低温側を細くすることが効果的である。本研究では拡散基盤形状を中空円錐状にすることで、円筒状に比べ熱伝導量は約 20% 低減するものと見積もられるが、精確には熱伝導率の温度依存性や拡散層部分を考慮する必要がある。従って、今後 Fig. 3 に示した測定装置に熱流束計を取り付け、定常熱流法により導体としての熱侵入量を実測する予定である。バルク導体を用いた電流リードは機械的強度やクエンチ対策等の問題点はあるが、金属シー線材を用いた電流リードに比べれば熱伝導率が格段に低いので、設計手法や動作環境を見直すことにより低温工学分野における魅力的なツールになり得ると思われる。拡散法で作製した本バルク導体は熱伝導率が低いだけではなく、他のバルク導体に比べて比較的短時間で作製でき、通電部の接続抵抗が小さく、形状の自由度が大きい等の特徴がある実用的な電流リード材料である。

4. 結 論

(1) 拡散法により作製した中空円錐状 Bi2212 酸化物超伝導バルク導体は、超伝導層が導体の内外周に約 150 μm の厚さで生成し、板状結晶が a 軸配向した特徴的な組織を呈している。

(2) 本バルク導体における通電電流 1000 A, 0.5 T の上限温度は 57.4 K で、この時電流密度は 33 A/mm² である。800 A および 600 A の通電上限温度は、それぞれ 60.2 K および 62.5 K であった。

(3) Cu 電極部の通電時の電圧は、高温端および低温端とも低く、特に低温端では 1000 A 通電で約 20 μV であった。これは、拡散反応後に試料表面に析出する Ag と Bi2212 バルク間の接続が良好なためと考えられ、低温端における侵入熱の低減に効果的である。

(4) 小型冷凍機を用いた本評価装置は、バルク導体の通電電流の温度依存性や温度分布の測定に極めて有用で、伝導冷却型の電流リードの諸特性の評価に今後重要な役割を果たすものと思われる。

本研究の一部は、平成 18 年度核融合科学研究所一般共同研究の一環として行われたことを記し、謝意を表します。

文 献

- 1) K. Tachikawa, Y. Yamada, M. Satoh and Y. Hishinuma: Proc. 1994 Topical Intn. Cryo. Materials Conf., World Scientific, (1995) 307.
- 2) Y. Yamada, F. Yamashita, K. Wada and K. Tachikawa: Adv. Cryo. Eng., (Materials) **44**(1998) 547.
- 3) Y. Yamada, J. Sakuraba, T. Hasebe, F. Hata, C. K. Chong, M. Ishihara and K. Watanabe: Adv. Cryo. Eng., (Materials) **40**(1994) 281.
- 4) A. Hobl, D. Krischel, M. Schillo and P. Schaefer: IEEE Trans. Appl. Supercond. **9**(1999) 495.
- 5) Ballarino: IEEE Trans. Appl. Supercond. **9**(1999) 523.
- 6) K. Watanabe, S. Awaji, T. Fukase, Y. Yamada, J. Sakuraba, F. Hata, C. K. Chong, T. Hasebe and M. Ishihara: Cryogenics **34**(1994) 639.
- 7) K. Watanabe, G. Nishijima, S. Awaji, K. Takahashi, K. Koyama, M. Motokawa, M. Ishizuka, T. Hasebe and J. Sakuraba: IEEE Trans. Appl. Supercond. **14**(2004) 388.
- 8) M. Ogata, K. Nagashima, M. Iwamatsu, A. Inoue and Y. Miyazaki: Abstracts of CSJ conference **74**(2006) 154.
- 9) Y. Yamada, M. Watanabe, J. Ohkubo, K. Tachikawa, H. Tamura, A. Iwamoto and T. Mito: IEEE Trans. Appl. Supercond. **16**(2006) 461.
- 10) H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano and H. Maeda: Science Report of the Research Institute, Tohoku University **37**(1992) 161.
- 11) A. F. Clark, G. E. Childs and G. H. Wallace: Cryogenics **10**(1970) 295.
- 12) J. Ohkubo, Y. Yamada, K. Tachikawa, H. Tamura and T. Mito: Fusion Engineering and Design **81**(2006) 2449.