研 究

圧縮成型試料を詰めた Bi-2223 テープの超電導特性

寺田 弘, 井戸 敏之, 後藤 英雄

中部大学工学部電気工学科, 〒487-0027 春日井市松本町 1200.

Superconducting Properties of Bi-2223 Tapes Prepared by Stuff with Compression Molding Samples

Hiroshi Terada, Toshiyuki Ido and Hideo Goto

Department of Electrical Engineering Technology, Chubu University, 1200 Matumotochou, Kasugai 487-0027.

Received March 1, 1999

SYNOPSIS

We prepared Ag-sheathed Bi system tape by the stuff with compression molding powder-in-tube method. Ag-sheathed tape of Bi system superconductors were studied for sample with nominal composition of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$. The critical current density of sample apparently depended on the thickness of the tape and increased markedly with decreasing tape thickness. The maximum value of the critical current density of sample $6.1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ at 6 K in zero magnetic field was achieved in a tape with 0.3 mm thickness and at 77K were $1.4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ in zero magnetic field.

KEY WORDS

Bi system Ag tape, superconductor, stuff, compression molding powder

1 緒 言

これまでに, Bi系超電導体の線材化における臨界電流密度の向上を目的とした研究が数多くなされている. 特に銀シース法により作成された Bi系高温相線材では, 液体窒素温度, 零磁界における臨界電流密度が $4.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ を越えることが報告されている¹⁻³⁾. Bi系低温相および高温相を用いた線材は, 極低温では高磁界中でも高い臨界電流密度を示すが, 液体窒素温度では磁界の増加とともに急激に低下することが知られている⁴⁾. これら磁界中での臨界電流密度の低下は磁束を固定するピン止め点の存在及び結晶粒子間の結合を強くして結晶粒を配向させることが有効であると報告されている⁵⁻⁸⁾. そこで本研究は仮焼成した Bi-2223系微粉末を円柱状に成型し, これを Agパイプに詰め, 加工と熱処理を繰り返す行うことにより結晶粒子間の結合が強く, 配向性のよいテープ線材の作成を試み, 臨界電流密度に及ぼす影響について調べた.

2 実験方法

試料作成工程を Fig.1 に示す. 出発原料に試薬特級の Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO を用い, 高温相単相組成である Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.8 : 0.4 : 2 : 2.2 : 3 になるように秤量混合し, 成

型してこれを 750°C で 12h 大気中で熱処理して仮焼成物を作成した. この仮焼成物を瑪瑙乳鉢で 100mesh 以下に粉碎した後, 組成の均一性を計るためにこの粉末試料を再び成型し, 800°C で 20h 大気中で熱処理を行った. この得られた仮焼成物を瑪瑙乳鉢を用いて粉碎し, 300mesh の篩を通した後, ジルコニア・ボールミルを用いて, メタノールを加え湿式法により 100h の粉碎を行い微粉末を得た. このようにして得た微粉末試料を乾燥した後, 5000kgf/cm^3 で直径 $4.8\text{mm}\phi$, 長さ約 10mm の円柱状試料に成型し, 外径 $6\text{mm}\phi$, 内径 $5\text{mm}\phi$, 長さ 50mm の銀パイプに数本挿入し, これをロール圧延機によって厚さ 1.0mm まで圧延しテープ状線材を得た. なお, 圧粉体の密度は 3.4g/cm^3 であった. これを長さ 30mm に切断し各種熱処理条件および圧延加工を加えて試料とした. すべての試料の熱処理温度は $830\sim 850^\circ\text{C}$ 大気中で行い, 圧延と熱処理を数回繰り返した. 1 回目は厚さ 1.0mm の試料を 880°C で 15min の部分溶融を行った後 2°C/h の温度勾配で所定の温度まで降温し, この温度を 50h 大気中で保持した後冷却した. 2 回目はこの試料を厚さ 0.7mm まで圧延し, 同温度で 50h の熱処理, 3 回目は 2 回目の試料を厚さ 0.5mm に圧延し, 同熱処理条件で, 4 回目は同試料を 0.3mm まで圧延し, 同熱処理条件に

よって試料を作成した。得られた試料の臨界電流密度および帯磁率の測定は振動試料型磁力計を用いて行い、電子顕微鏡による組織の観察、X線回折装置による結晶構造の観察を行った。

3 実験結果および考察

Fig.2は $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 組成を(a)800°Cで20hの仮焼成を行った試料およびこれを(b)830°Cで50h, (c)840°Cで50h, (d)850°Cで50hと、それぞれの温度で4回熱処理した試料から銀シースを剥がした超電導材料を粉碎して得た粉末のX線回折図形を示したものである。(a)の仮焼成試料では2223相, 2212相, 2201相の他に $2\theta = 36^\circ$ 付近にピークをもつ $(\text{Sr,Ca})_2\text{PbO}_4$ の不純物の生成および未反応材料であるCuOの生成が見られる。(b)の830°Cで熱処理した試料中には2223相の量が増加しているが, 2201相も認められるもののその量は減少している。(c)の840°Cおよび(d)の850°Cで熱処理した試料は, 2223相の割合がかなり増加しているが依然として2212相がまだ残っており, 必ずしも高Tc相単相にはなっていないことがわかる。Fig.3は実験に用いた仮焼成粉末の電子顕微鏡写真である。図より知られるように粉末同士が凝縮しているところがあるものの, 粉末の大きさは $2\sim 5\mu\text{m}$ 程度に分散しているのが確認される。つぎに試料の臨界温度を求めるためにZFCとFC直流帯磁率の温度依存性の測定を行った。それらの結果をFig.4に示す。試料は840°Cで50hの熱処理を4回繰り返し行ったもので, 各熱処理の間にロール圧延加工を加えて, 最終的には厚さを0.3mmとした。両測定は試料面に対して垂

直に50 Oeの外部磁界を加えて測定したもので, 測定結果からこのAgテープ線材の反磁界の現れはじめる温度は108Kであったことから試料の臨界温度は108Kであることが確認できた。Fig.5は $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 組成試料を840°Cで合計200h大気中で熱処理した試料のTG-DTA測定結果を示したものである。90°Cと134°C付近に分解によるTGの減量およびDTA

Fig.2 XRD patterns of (a) the sample calcined at 800°C for 20h, and sintered at (b) 830°C, (c)840°C and (d)850°C for 200h.

Fig.1 Block diagram of making specimens.

Fig.3 SEM photograph of calcined powder.

の吸熱が見られ、417°C付近に試料の燃焼によるTGの減量に伴ったDTAの発熱が見られる。その後、760°C付近にDTAの

Fig. 4 Temperature dependence of dc magnetization of the sample.

Fig. 5 TG-DTA curves of the same sample as in Fig. 4.

Fig. 6 Magnetic hysteresis curves with several temperatures.

Fig. 7 Magnetic field dependence of critical current density with various measurement temperatures.

Fig. 8 Magnetic field dependence of critical current density with various measurement temperatures.

Bi2223 Reference Method

[concentration]

element	line	k-ratio	weight [%]	2 σ [%]	atomic [%]
20 Ca	K	0.0479	5.44	0.19	14.52
29 Cu	K	0.1950	17.68	0.46	29.77
38 Sr	L	0.1739	23.04	0.61	28.14
82 Pb	M	0.0290	4.07	0.80	2.10
83 Bi	M	0.3655	49.76	0.77	25.47
		total	100.00	0.00	100.00

Fig.9 SEM image and qualitative analysis of sample dependence of SEM.

Fig.10 SEM photograph of the cross section of the sample tape in Fig.4.

吸熱, TGの減量が見られる. また 860°C, 880°C, 950°C付近に DTAの吸熱が見られる. Bi系超電導線材の応用を考えた場合

に, 高い臨界電流密度を得るには, 磁束線を固定するピン止め力を高めるとともに, 結晶粒子を配向させることである. そこで熱処理を4回繰り返す間に3回の圧延加工を行い, 結晶粒子の配向を試みた試料面に対して垂直に10 kOeまで磁界を加えて測定した 6K, 20K, 60Kにおける磁化ヒステリシス曲線をFig.6に示す. 測定温度が低くなるにしたがってヒステリシス曲線に囲まれる面積が大きくなる傾向が見られる. Fig.7は Fig.6のヒステリシス曲線において各磁界における磁化の大きさ ΔM から, Bean モデル⁹⁾を用いて算出した試料の, 印加磁界を試料表面に対して垂直に加えて各種温度で測定した場合の臨界電流密度の磁界依存性を示したものである. 6Kで測定した試料の 550 Oe の磁界中における臨界電流密度は 6.1×10^5 A/cm² の値を示し, 最大磁界 10 kOe の磁界中でも 2.2×10^5 A/cm² を示しており, 僅かに減少するものの極低温では高磁界中でも高い臨界電流密度を示すことがわかる. また 10K の温度で測定した場合でも 10 kOe の磁界を加えても 10^5 A/cm² のオーダーを保っていることが確認される. また 60K の温度で測定した場合には, 磁界が増加するにしたがい急激に減少し 2 kOe では 1.3×10^4 A/cm² を示しているものの, 10 kOe の印加磁界

では $2.5 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$ となり、測定温度の上昇に伴ってピン止め力が弱くなり臨界電流密度が低下することを示している。なお 77K での臨界電流密度は零磁界で $1.4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の値を示した。Fig.8 は外径 3mm ϕ 、内径 2mm ϕ 、長さ 50mm の銀パイプに前述と同様の仮焼成試料粉末を硬く詰めた状態で、840°C で同様の熱処理条件および圧延条件で作成した試料の各種測定温度の磁界依存性を示したもので、Fig.7 の作成方法による結果と比較するために示した。6K で測定した試料の臨界電流密度は 550 Oe の印加磁界中では $3.4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 、20K では 1 kOe で $4.8 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 、40K では零磁界で $2.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ と、仮焼成粉末を円柱状に成型して挿入した場合と比較すると、全ての測定温度において一桁臨界電流密度が低くなっていることが図より知られる。このことは成型して密度を高めた仮焼成粉末を挿入することによって結晶粒を緻密にし、さらに塑性加工によって結晶粒間の結合を強めた結果、結晶粒子の配向性が良くなったものと考えられる。Fig.9 は 840°C で 200h の熱処理を行った試料の電子顕微鏡による定性分析を行って結果を示すもので、この測定スペクトルから各元素の比を定量分析した結果を右上の表に示した。これから Ca の量が組成比より若干減少しているのが知られる。Fig.10 は Ag テープ線材の長手方向の破断面の電子顕微鏡写真を示したもので、図から明らかなように、板状の結晶が長手方向に数 10 μm 以上に生長した結晶粒子が配向しているのが観察される。

4 ま と め

Bi2223 を出発組成とした仮焼成粉末を円柱状に成型して、これを数本 Ag パイプに充填した後、ロール圧延と熱処理を数回繰り返して Ag テープ線材を作成し、次のような結果を得た。

仮焼成粉末を圧縮成型することによって green density が高められ、これを Ag パイプに充填し塑性加工、熱処理したことによって結晶粒子間の結合が強まり、輸送電流経路が広まって J_c が向上したものと考えられる。これは仮焼成粉末を Ag パイプに硬く詰め、同様の方法によって作成した Ag テープ線材と

比較したところ、全ての測定温度で J_c が一桁の違いが現れたことからいえる。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、多くのご協力を頂きました。本学総合工学研究所技師藤崎義廣氏および電気工学科土屋太輔氏に心より感謝いたします。

文 献

- 1) M.Ueyama, T.Hikata, T.Kato and K.Sato: "Microstructures and J_c -B Characteristics of Ag-Sheathed Bi-Based Superconducting Wires", J. J. A. P., 30(1991)L1384-L1386.
- 2) 戸叶一正: "高温超伝導材料の線材化", 応用物理, 60(1991)462-465.
- 3) J.Ahn, K.Ha, S.Lee, J.Ko, H.Kim and H.Chung: "Effect of Cu addition of Ag Sheath on Properties of Powder-in-Tube-Processed Bi-2223 Tapes", J. J. A. P., 33(1994)L1298-L1300.
- 4) J.Kase, K.Togano, H.Kumakura, N.Irisawa, D.R.Dietderich, T.Morimoto and H.Maeda: "Partial Melt Growth Process of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Textured Tapes on Silver", J. J. A. P., 29(1990)L1096-L1099.
- 5) 江木俊雄, 森 直元, 細谷勝宣, 難波徳郎, 高田 潤: "銀シース Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導テープ線材の超伝導特性", 粉体および粉末冶金, 39(1992)404-407.
- 6) 松崎邦夫, 井上 明, 増本 健: "Bi 系酸化物超伝導テープ材の 2223 相の生成における Ag シースの役割", 粉体および粉末冶金, 44(1997)158-161.
- 7) 熊谷浩明, 前田 弘: "高温超伝導体の線材化の現状", 応用物理, 62(1993)455-458.
- 8) 佐藤 守, 村田 篤, 小嶋正大, 長谷山秀悦, 吉澤秀二, 根岸照雄, 田中 功: "高臨界電流密度 Bi-2223 相焼結体の作成", 日本金属学会誌, 61(1997)900-905.
- 9) 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎: "高温超伝導体の物性", 培風館, (1995)280.