CRITICAL CURRENT DENSITY OF SILVER SHEATHED HIGH T_c OXIDE TAPES

銀シース酸化物高温超伝導テープ材の臨界電流密度

Kozo OSAMURA and Sang-Soo OH

Department of Metallurgy, Kyoto University

Sakyo-ku, Kyoto 606

TEL:075-753-7531 FAX:075-751-7844

(Received 25, December 1990)

(Accepted 30, January 1991)

In the technological point of view, the powder-in-tube method is very useful for preparing the superconducting composite. In order to achieve high critical current density (J_c), the thermomechanical treatment by which heat treatment and cold working are repeated several times, has been known to be effective. Here, the changes of J_c by different TMT techniques for Ag sheathed YBaCuO and BiPbSrCaCuO superconducting tapes have been mentioned and the metallurgical factors improving J_c were discussed. The J_c of YBCO tapes increased with decreasing oxide layer thickness. The specimen with $3,300 \text{ A/cm}^2$ at 77K consisted of the preferred oriented grain structure of 123 phase with low porosity. The J_c was greatly improved by SnO_2 addition. In the BPSCCO tapes, the optimum chemical composition was estimated. The annealing was performed in the temperature region between 1113 and 1118 K. The major superconducting phase 2223 phase was accompanied by minority 2212 and 2201 phases and several impurity phases of CuO, Ca_2PbO_4 and $(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$. The specimen with $19,000 \text{ A/cm}^2$ at 77K consisted of highly laminated grain structure. As BPSCCO tapes exhibited enough J_c for instance, exceed $5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ at 10 T at 4.2 K, the mechanical property is suggested to be the next research subject for practical applications.

Key words: powder-in-tube method, silver sheathed oxide tapes, YBaCuO superconductors, BiPbSrCaCuO, critical current density

1. はじめに

固相焼結法を基本としたプロセスに金属被覆法 (powder-in-tube法) が挙げられる。

工業的見地からみると金属被覆法にはいくつかの有利な点がある。それは量産性があり、従来の金属系超伝導多芯線材の製造技術を転用でき、安定化のための設計も容易であることなどである。そこで多くの研究機関で超伝導酸化物にこの金属被覆法を適用する試みが行われてきた。しかし超伝導酸化物の特性をまだ十分には発揮させることができないのが現状であろう。この方法もいくつ

かの工程の集積であり、そのひとつひとつのステップでの操作がどのように特性に影響するか調べてみなければならない。

ここでまず従来の結果と問題点をまとめておこう。①出発となる超伝導材料としてはかならずしも化学量論的組成でなくともよいが、できる限り均質で微細な粉末が必要となる。②被覆金属としては様々試みられているが経験的には銀およびその合金が唯一の材料である。③加工には初期の線引やスエーピング等による縮径加工段階があり、均一に細線を作製しなければならない。金属被覆

とセラミックス粉末の複合体の加工については、まだその機構は十分明らかになったとはいえない。

④組織制御のためのローリング、プレス等の調質加工と熱処理の繰り返しのプロセスはTMTと呼ばれる。高い臨界電流密度を得るため様々な試みが行なわれているが、Bi2223系の線材については、プレスと熱処理の繰り返しで高い電流密度が実現されているが、1)、ローリングと熱処理の組合せでも高い値が報告されている 2)。

おなじTMT処理によりBi2212系では配向度の高い試料が得られやすい 3)。最適熱処理温度は840から900℃付近にあり、TMT処理によりc軸の配向度が99%以上になると臨界電流密度は4.2K, 30Tの条件で21万A/cm²の値が得られるようになる。またドクターブレード法あるいは銀シース材で得られたテープ材を部分溶融させ徐冷すると a-b面がテープ面に平行になった配向性のよい試料が得られ、4.2Kでの臨界電流密度は高くなり、磁場依存性が改善されることが報告されている 4)。890-870℃の温度帯で徐冷し、酸化物層を 20 μm以下の厚さにするととくに組織が整列する。

Y123系についてはAgシース材では臨界電流密度が期待したほど高くないので最近の研究報告が少なくなっている。ひとつには特殊な配向性をもつ集合組織が形成され、それがJcの向上を妨げているように考えられている 5)。しかし粒界の弱結合の性質をよく調べ、根本的な解決をはかる可能性も残されている。臨界電流密度向上のため添加元素の影響に注意が向けられている。いずれの酸化物材料へも銀の作用に興味もたれている。部分溶融法では銀が超伝導相の配向に効果があり、また直接ピニングに寄与したり、じん性を向上させたりする効果が報告されている。Y123焼結体へのSi, Al, Zrの添加の効果が調べられ複合酸化

物Ba₂SiO₄相がピニングに寄与することが 6)、また様々な元素のなかでSn添加によりBaSnO₃が析出し、焼結性と臨界電流密度向上に最も効果あることが報告されている 7)。

さて以上のように金属被覆法による超伝導線材を中心に研究の現状をまとめてきたが、本報告ではYBaCuOとBiPbSrCaCuO系酸化物の超伝導線材について、臨界電流密度の向上を目指して行なった結果を報告し、微細組織と臨界電流密度の相関について考察する。

2. 実験方法

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu酸化物粉末を所定量を秤量、混合し1118Kで353 ks仮焼した。これを粉末にして銀パイプに充填した。試料組成を変化させ臨界電流密度が高くなる条件を調べたが、本研究ではBi_{0.8}Pb_{0.2}Sr_{0.8}CaCu_{1.4}O_y(これをBPSCCOとよぶことにする)が最適組成であった 8)。TMT処理の効果を調べるため、初期の縮径加工段階には線引(D)、スエーシング(S)、ローラーダイス(Dc)および交差圧延(Rc)を試みた。約1 mm径の線にしたのち線引およびプレス(P)加工と熱処理を繰り返しテープ状試料を作製した。YBa₂Cu₃O_{6+x}(YBCO)系超伝導テープの作製もほぼ同様な方法で行なった。

臨界電流密度(Jc)測定を77Kでは1 μV/cmの基準で、4.2Kでは0.1 μV/cmでおこなった。また4.2Kにおいて15Tまでの磁場中でJc測定を東北大学金属材料研究所の施設で行なった。テープ材の断面を観察し、酸化物層の厚さ(t_o)を決めた。また配向性を調べるためX線極点図を測定した。

3. 実験結果

3.1 YBCOテープ

図1に示す方法で作製した試料の77Kでの臨界

Fig. 1 Experimental procedure for preparing YBCO tapes by the powder-in-tube method.

Fig. 2 Change of critical current density at 77 K as a function of oxide layer thickness of the silver sheathed YBCO tapes.

電流密度の酸化層厚さ依存性を図2に示す。ここではプレスとローリングの結果が示されている。一般に酸化層厚さ t_o の減少により J_c は増加する。銀被覆YBCOテープ材の製作過程で冷間プレス、冷間線引き、冷間圧延の夫々を用いた結果を比較すると図中にも示されるように J_c の向上に冷間プレスが最も効果があった。酸化層厚の厚さが薄くなると J_c は単調に増加するが、プレスの限界である厚さ約 $10\text{ }\mu\text{m}$ で 3300 A/cm^2 の J_c 値が得られている。組織的には密度が高くなり、ほぼ板状のYBCO相の結晶粒がテープ面に平行になる特徴のある集合組織が形成されるようになる。つまり c 軸がテープ面にほぼ垂直になるが、しかし $10\sim 20$ 度の傾きをもつ9)。現在のところ、この傾きをゼロにするのは困難である。Dimos等の結果によれば双結晶の交角に依存して J_c は著しく減少する。もしテープ状試料で c 軸の傾きが5度以内になれば J_c は非常に高くなることが期待される10)。

4.2Kでの J_c の磁場依存性が図3に示されている。低磁場領域では磁場とともに J_c は急速に減少する。これは粒界での弱結合によるジョセフソン電流と関係すると考えられる。高磁場域でのゆっくりした J_c の減少はピンニング電流である。零磁場での J_c の温度依存性から77Kと4.2Kでの J_c の比はSNS型ジョセフソン接合の理論で説明できる。温度4.2Kでの3T以上の磁場での J_c は粒界付近で磁束線がピンニングされているとして理論的に説明可能である11)。

図4に4.2 Kにおける J_c の酸化層厚さ依存性が示されている。15Tでの J_c の厚さ依存性の解釈には二通りがある。ひとつは表面ピンニングの効果であり、そのときには J_c は t_o の逆数に比例するは

ずであるが、図に示すように t_o の $-2/3$ に比例することからこの考え方はあてはまらない。つまり多結晶材では粒界で J_c は決められるが、加工により配向性が向上し、粒界でのピンニングが改善されるため J_c は t_o の減少により結果として増加するものと考えられる。

YBCO焼結体へSnを添加すると結晶粒は微細化し、粒内の J_c が著しく向上する7)。テープ材でもTable 1に示すように、同一の作製方法で得た銀シーステープ材で SnO_2 を添加したものと、しないものとを比較すると、輸送電流は約2倍程度増加することが明らかとなった。Sn添加材では粒内 J_c が高くなることに影響され、また粒界の弱結合が改善されるために輸送電流が増加したものと思われる。

Fig. 4 Change of critical current density at 4.2 K as a function of oxide layer thickness of the silver sheathed YBCO tapes.

Fig. 3 Magnetic field dependence of critical current density at 4.2 K for the YBCO tapes with different thickness.

Table 1 Critical current density for the Ag sheathed tapes consisting of YBCO polycrystalline with or without SnO_2 .

SnO_2 added			not added		
Sample No.	$t_o / \mu\text{m}$	$J_c / \text{A/cm}^2$	Sample No.	$t_o / \mu\text{m}$	$J_c / \text{A/cm}^2$
SG1731	34	1700	NS1731	35	1300
SG3532	33	1980	NS3532	30	920
SG5033	32	1990	NS5033	24	1010
SG6034	30	1820	NS6034	32	670
SG0035	29	1580	NS0035	43	1010

3.2 BPSCCO テープ

TMT処理によりAgシース材を作製したが、加工法としてスエーピング、ロールダイス、交差圧延、プレス等が効果があった。図5に最終熱処理の温度による J_c の変化を示す。ここで試料は $SP_1H_{T1}P_2H_{T2}$ のようなTMT処理によって得られた。 J_c は1090 Kから1120 Kの非常に狭い温度範囲でのみ大きな値をもつ。1115 Kで J_c は最高となり、また $T_{c,off}$ も104 Kに達する。このとき組織観察によれば液相が存在していたことが確かめられ、2223を主相とし、ほかに2212相と不純物相である Ca_2PbO_4 、 $(Sr,Ca)_3Cu_5O_{12}$ 、 CuO などからなる多相組織となっていた。とくに不純物相の分散状態が J_c に影響するので、その制御が重要である。

プレスと焼鈍の繰り返しによりテープ厚さは減少し、 J_c は増加する。図6にTMTの繰り返しの J_c にたいする効果を示す。図に示されるように、 t_o の減少とともに J_c は増加するが、2回と3回の繰り返しでやや3回のほうが J_c は下がるがほぼ同様の傾向を示す。

図7にテープ材における2223相の(00・12)面にたいする極点図を示す。強度の最大は中央にあり、TMT処理することにより半値幅が狭くなり、配向度が高くなることがわかる。つまり冷間加工と熱処理の繰り返しにより集合組織が著しく形成され、2223相のc軸がテープ面にほぼ垂直になり、それに伴い J_c は大きく増加する。

4.2Kにおける J_c の磁場依存性が図8に示されているが、磁場を増加させて測定した値と減少させて測定した値と異なる、いわゆるヒステレシスが観測される。しかし J_c が大きくなるほどヒステレシスは小さくなる。15Tで $42,000 A/cm^2$ に達する J_c 値が得られている。ここで図3のYBCO系のデータと比較すると J_c が高くなるとヒステレシスは消える。このことはBPSCCO系でもさらに高い J_c の値まで到達できることを示唆している。

図9に J_c の磁場印加方向依存性を示す。 B が電流方向(I)に平行であるときと、 B がIに直角でかつテープ表面(TS)に平行なときの値がほぼ等しい。一方 B がTSに垂直なとき J_c は最も小さい。Sato等らによれば、テープ面に平行に電流を流すとき、巨視的にはテープ面に平行なa-b面を電流が流れるはずであるが、一つの結晶粒から隣の結晶粒に電流が移るときc軸を共通にしてa-b面がtwistしているふたつの結晶粒でc軸方向への電流の流れが起こると考えられている2)。

77K, ゼロ磁場(0T)での J_c と4.2K, 15Tでの J_c の関係が図10に示されているが、両者のあいだの直接的な関係は不明であるが、 J_c の増加は弱結合の

Fig. 5 Reaction temperature dependence of critical current density at 77 K for BPSCCO tapes.

Fig. 6 Change of critical current density at 77 K as a function of oxide layer thickness of the silver sheathed BPSCCO tapes.

Fig. 7 Pole figure of (00・12) reflection of 2223 phase for the BPSCCO tape prepared by TMT treatment.

減少に関連づけることができれば、この相関は理解できる。つまり粒界は弱結合を示す部分と特性は悪いが超伝導的に結合している部分に大きく分けられるとすれば、77K ゼロ磁場の J_c は増加は弱結合の割合が減り、超伝導的に結合した部分の特性が向上したことを反映している。このような変化は4.2K 15Tの強磁場下での J_c の増加につながる。しかし様々な加工法の組合せによる試料作製の結果をみると、カセットローラ加工は4.2Kでの J_c を高めるのに効果があるように思われる。このように温度依存性が加工法により異なることは、組織制御の観点から重要な因子となる。

3.3 機械的性質

ここで作製したAgシーステープ材はY系およびBi系いずれの場合でも引張り試験により多重破断を示した。これは応力負荷により酸化物層中の最も弱い部分が破断したとき、まわりの銀シース材が塑性変形により加工硬化し外部からの応力を支えることができるようになる。さらに荷重が増すと酸化物層中の次に弱い部分が破断するようになる。このときまわりの銀シース材が荷重を負担できれば変形は継続することになる。この繰り返しが多重破断現象として現れる。複合則を用いた応力解析により酸化物層が最初に破断するときの強度 σ_{10} を見積もることができる。図11に σ_{10} と同じ試料で前以て測定しておいた J_c の関係を示す。YBCOテープでは J_c が増加すると σ_{10} も増加し両者にはよい相関がある。SEM観察によれば破壊は結

晶粒界で起こっており、一方多結晶材の J_c は粒界で決められると考えられることから、粒界の力学的な強化が J_c を改質するような効果を生じさせていると考えられる。BPSCCOテープではある σ_{10} のあたりから J_c が急速に増加し、強度と J_c の間にはあまり明瞭な相関は見られない。では実用的な超伝導線材ではどの程度の強度が要求されるであろうか。Nb₃Sn多芯超伝導線材ではNb₃Sn層の強度は約1 GPa程度となっている(12)。図11にみられるようにAgシーステープ材ではまだ強度が100MPaの程度であり今後改良すべき研究課題である。

4. まとめ

TMT処理による J_c の改善の効果は今まで述べたように、高密度化と焼鈍集合組織の形成とである。組織観察からもわかるように微細でa-b面配向性が著しいほど J_c は高くなる。またBPSCCOでは不純物相が微細に分散するほど J_c は高くなる傾向があった。しかし J_c を極限まで大きくするには微細組織の制御が十分でない。それぞれの系で特有の問題があり、さらに一段と飛躍する革新的なプロセスの開発が必要であると考えられる。また今後は実用化にむけて機械的性質の改良や電磁気学的安定性を考慮するような研究が必要になると思われる。

Fig. 8 Magnetic field dependence of critical current density at 4.2 K for the BPSCCO tapes with different thickness.

Fig. 9 Change of critical current density as a function of magnetic field applied to different direction for the BPSCCO tapes, where the direction of magnetic field is indicated in the figure.

Fig. 10 Correlation of critical current densities measured at 77K without magnetic field and at 4.2 K in the field of 15 T for the BPSCCO tapes prepared by different TMT conditions; SD_cR_cP (○ and △), SP (● and ▲) SDP (⊕ and ⊙) and SDD_cP (⊗) where S;swaging, D;drawing, P;pressing, R_c;cross rolling and D_c;cassette roller dice.

Fig. 11 Correlation between the critical current density and the fracture stress of oxide layer for the Ag sheathed tapes prepared by TMT treatment.

References

1. S.-S. Oh et al., ISS'89 (Springer-Verlag, 1990), 389.
2. K.Sato et al., ISS'89 (Springer-Verlag, 1990), 335.
3. N.Enomoto et al., ISS'90 (Sendai, 1990).
4. K.Togano et al., ISS'90 (Sendai, 1990).
5. K.Osamura et al., Cryogenics 30(1990)430.
6. H.Masuda et al., Jap. J. Appl. Phys., 28(1989)L1226.
7. K.Osamura et al., Jap. J. Appl. Phys., 29(1990)L1621.
8. S.-S Oh et al., Physica C, 171(1990)265.
9. K.Osamura et al., Supercond. Sci. Technol., 2(1989)111.
10. D.Dimos et al., Phys. Rev. Lett., 61(1988)219.
11. K.Osamura et al., Appl. Phys. Lett., 55(1989)735.
12. S.Ochiai et al., J. Mater. Sci., 22(1987)2163.

This paper was presented in the Satellite Conference on Superconductors at Tokai University, Oct. 25, 1990.