



30.

講演題目： ピスマス系線材ならびにこれを用いたマグネットの開発
英文題目： Development of Bi-based superconducting tapes and magnets
講演者： 金属材料技術研究所 熊倉浩明 Hiroaki KUMAKURA, Naional Research Institute for Metals
講演要旨：  1. 緒言 一般に酸化物超伝導体は、 $T_c$ が高いことの他に、従来の金属系超伝導体に比べて、4.2Kなどの低温では非常に高い上部臨界磁界 $B_{c2}$ や不可逆磁界 $B_{irr}$ を有することが知られている。これより酸化物超伝導体は低温で使用すれば、高磁界超伝導マグネット用の材料として極めて有望であると考えられる。超伝導体を用いてマグネットを作製するためには、まず超伝導体をフレキシブルなテープやワイヤーに加工し、これをコイルに巻かなければならない。本稿では、当研究所で進めている Bi-2212/Ag 線材ならびにこれを用いたマグネット開発についての最近の成果について報告する。  2. Bi-2212/Ag 線材の開発 Bi-2212/Ag テープは、ディップコート法あるいは銀シース法と部分熔融-徐冷法とを組み合わせて作製している。ディップコート法によるテープ製法は以下の通りである。まず Bi-2212 粉末を通常の粉末焼結法で作製する。この Bi-2212 粉末に溶媒、バインダー、分散剤などの有機物を混ぜて塗布用の懸濁液（スラリー）とする。このスラリー中に、幅 10 ~ 30mm、厚さ 50 $\mu$ m の銀テープを連続的に浸してスラリーを塗布し、その後パイプヒーターを通過させて乾燥させ、リールに巻き取る。塗布したテープは適当な長さに切断して熱処理を行う。銀基板上的 Bi-2212 層の微細組織や臨界電流密度 $J_c$ は、この熱処理条件に大きく依存する。高い $J_c$ を得ることのできる熱処理パターンは次のようである。まずはじめに、酸化物/銀複合テープを 500 $^{\circ}$ C 前後で 2 時間程度加熱して有機物を取り除く。次に、温度を Bi-2212 の融点よりもわずかに高い 885 - 890 $^{\circ}$ C まで上昇させる。この温度では Bi-2212 は溶けて部分熔融状態となっている。この温度から 830 - 840 $^{\circ}$ C までゆっくり冷却し、最後に室温まで炉冷をする。Bi-2212 を熔融させることにより酸化物層の充填率は上昇し、熱処理後の酸化物層の厚さはグリーンートの厚さの 1/3 ~ 1/4 になる。さらに、徐冷をすることによって板状の Bi-2212 結晶は銀基板に平行に配列し、いわゆる c 軸配向組織が得られるために高い $J_c$ が達成される。また熱処理後においては、酸化物層は銀基板テープ上に強固に密着するために酸化物と銀との電氣的、熱的接触は良好あり、銀は酸化物超伝導体の安定化材と

して働くと期待できる。

このディップコート法による Bi-2212/Ag テープにおいては、優れた  $J_c$  - 磁界特性が得られるが、Bi-2212 層が大気に露出しているために機械的に脆弱で、コイル作製時など取り扱いに十分な注意が必要である。また実用的には、より大きな臨界電流を有するテープが望ましい。そこでこのディップコート法を改良し、3~4枚の Bi-2212 層を有し、Bi-2212 層が銀合金箔で覆われた多層テープを作製した。図 1 に Bi-2212/Ag 多層テープの作製法を示す。スラリーを塗布した銀テープを 3~4 枚重ね合わせて銀合金箔で包み、熱処理を行った。銀合金箔を用いるのは、機械的強度を高めるためである。熱処理は上述の部分熔融-徐冷法を適用した。最近、この多層テープにおいては、熔融熱処理前に予備熱処理 (Pre-Annealing) と中間圧延 (Intermediate Rolling) を加えると、Bi-2212 の組織がさらに改善されて  $J_c$  が大幅に向上することがわかった [1]。図 2 には、この PAIR 法を示す。

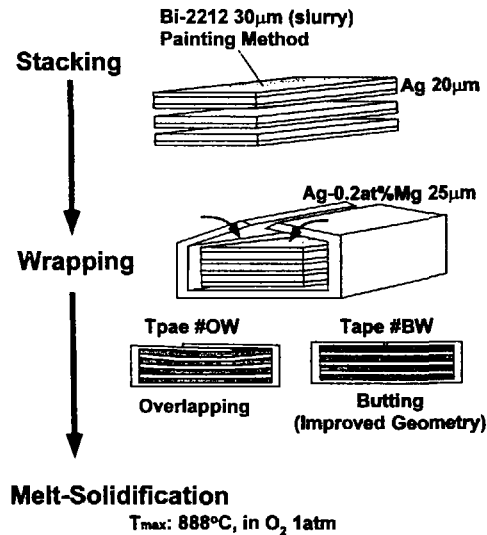


図 1 塗布法による多層テープ作製法

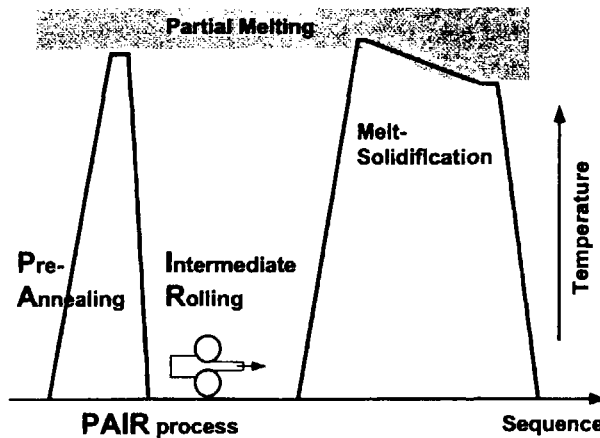


図 2 Pre-Annealing & Intermediate Rolling を用いたテープ作製法

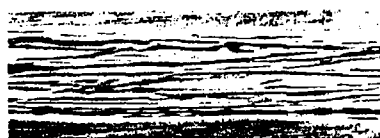
まず、800℃前後の温度で予備熱処理して完全に有機物を除去したあと、ロール圧延で酸化物層を圧縮する。その後、通常の部分熔融-徐冷熱処理をすると、Bi-2212相の充填密度が向上するとともに、図3に示したように通常の場合よりもc軸配向度が向上して高い $J_c$ が得られるようになる。PAIR法を施したBi-2212多層テープにおいては、4.2K、10Tの磁界中において50万A/cm<sup>2</sup>という、従来の $J_c$ 値の3~4倍の $J_c$ が達成された。微細組織を詳細に観察したところ、本方法による高 $J_c$ 化の理由は、およそ次のように考えられる。すなわち、通常の熱処理では、まず有機物が除去されて酸化物層内には多量の空隙が残るが、これは熔融させることによってかなり取り除くことができる。しかしながら熔融させても空隙は完全には除去されずに酸化物層内に残留するのでBi-2212の不均一核生成サイトになり易く、Bi-2212の配向化に少なからず悪影響を及ぼす。そこで有機物を除去した後、ロール圧延すると、酸化物層の充填率が高まるために熔融時の空隙は著しく減少し、Bi-2212の核生成は酸化物/銀界面だけに起こってc軸配向度が向上する。このようなPAIR法を適用して現在では長尺テープ(~100m)の開発を進めている。

一方、銀シース法でも優れた $J_c$ 特性を有する線材が得られつつある。銀シース法とは、Bi-2212粉末を銀管に入れて栓をし、加工によってテープやワイヤーにした後に熱処理をするものである。最近ではBi-2212粉末を詰めた銀管を加工して細い棒状にした後、これらを多数本束ねて再び銀管に挿入して加工する多芯線材が主流となっている。銀シース法の優れた点の一つは、断面形状が円形あるいは角形の、利用範囲の広い線材が容易にできることで、我々のグループでも会社との共同で丸線材あるいは角形線材の開発に取り組んでいる。図4は、最近得られた丸線材の断面で、多芯テープを多数枚三回対称になるように配列して作製したものである[2]。このような断面形状の線材では、個々のBi-2212フィラメン

#### 従来法 (Conventional)



#### PAIRプロセス



10 μm

図3 Bi-2212テープ断面組織

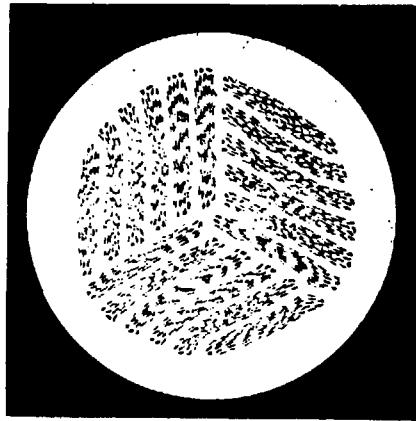


図 4 Bi-2212/Ag 丸線材の断面

トは銀シースとほぼ平面で接しているので Bi-2212 結晶粒の c 軸配向性が良く、丸線としては高い  $J_c$  が得られる。本線材では、28 テスラの高磁界中でもほぼ  $10 \text{ 万 A/cm}^2$  という、テープ状の線材と同レベルの値が得られている。現在はこの丸線材についても長尺化を進めている。

### 3. Bi-2212 マグネットの開発

銀シース法やディップコート法では長尺テープも容易に作製することができ、これらのテープを用いて、パンケーキタイプの Bi-2212 コイルを作製することができる。コイルは、線材を巻いてから熱処理をする、いわゆる Wind & React 法で作製している。これまでに外径が 50mm 前後の小型コイルを多数作製し、各種の励磁試験を行ってきた。まず、Bi-2212 パンケーキコイルを超伝導マグネットの中心に設置して内挿コイルとして使用し、従来の金属系超伝導マグネットだけでは発生できない高い磁界の発生を試みた。まず従来の金属系マグネットによって、金属系ではほぼ限界の 21 テスラを発生させておき、その状態で Bi-2212 コイルを励磁したこのときの Bi-2212 コイルの発生磁界は 1.8 テスラで、合計で 22.8T が達成された。この磁界は超伝導だけによる発生磁界としては世界最高の値であり、Bi-2212 を用いたテープ線材が高磁界 NMR マグネットなど、高磁界応用に極めて有望であることを示すものである。最近は、このコイルの大型化をめざし、内径 60mm という、実際に使えるマグネットを開発した [3]。以下ではこのマグネットについて簡単に紹介したい。

線材は銀シース法で作製した多芯（芯数：54 本）テープを使用している。このテープを強化銀テープ（Ag-0.5wt%Mg 合金）とともにパンケーキ状に巻き、酸素雰囲気中で 880℃ から部分熔融 - 徐冷熱処理をした。強化銀テープを共巻きにするのは、マグネットの励磁時においてテープにかかる強大な電磁力に対処するためである。絶縁材としてはアルミナ紙を用いている。熱処理後、エポキシ樹脂をコイルのテープ間に充填してコイルを固定した。このようにして得られたパンケーキコイルの外径は

158mm、テープの長さは50mである。このようなパンケーキ型のコイルを多数作製し、これらをそれぞれ液体ヘリウム中に浸して通電試験を行い、大きな超伝導電流の流れるコイルだけを選別した。選別したコイル20個を軸上に積層し、コイルの端子間をそれぞれ接続した。用いたテープ線材の全長は1,000mである。このマグネットを大きな内径を有する金属系超伝導マグネットの中心部に設置し、バイアス磁界18テスラ中で試験したところ、3テスラの磁界を連続的に発生させることに成功し、合計で21テスラの超伝導マグネットシステムが完成した。その後、本マグネットシステムは当研究所において超伝導線材の臨界電流の評価に用いられており、これまでのところ酸化物マグネットには何らの特性劣化等が現れていない。

以上はピスマス系マグネットの低温、高磁界での応用であるが、それ以外にも、もう少し高い温度である20K近傍で使うというやり方もある。最近では冷凍技術の進歩により、20K前後の温度は冷凍機を使用して比較的簡単に得られるようになってきており、液体ヘリウムが不要で簡便な冷凍機冷却による超伝導マグネットが可能になると考えられる。ピスマス系線材は20K前後の温度でも優れた $J_c$ -磁界特性を示すことから、この温度領域でも十分使用可能であると期待される。そこで、当グループにおいては、ピスマス系線材を用いた冷凍機冷却によるマグネットも開発中であり、現在はそのための長尺線材の作製を進めている。

#### 謝辞

本研究は、(株)日立製作所、日立電線(株)、ならびに昭和電線(株)との共同研究の成果である。関係各位にこの場を借りて謝意を表します。

#### 文献

- [1] H. Miao, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, T. Hasegawa and T. Koizumi, *Physica C*303(1998)81.
- [2] 田中和英、岡田道哉、大圃一実、佐藤淳一、北口 仁、熊倉浩明、戸叶一正、木吉 司、和田 仁、1998年度秋季低温工学講演概要集 25頁
- [3] 岡田道哉、和久田毅、田中和英、大圃一実、佐藤淳一、北口 仁、熊倉浩明、木吉 司、戸叶一正、和田 仁、1998年度秋季低温工学講演概要集 40頁