

NATIONAL INSTITUTE FOR FUSION SCIENCE

核融合科学研究所共同研究
核融合炉用先進超伝導導体
研究調査報告書 3 酸化物系超伝導導体

編集責任
太刀川恭治、三戸利行

(Received - Feb.18, 1998)

NIFS-MEMO-27

Mar. 1998

This report was prepared as a preprint of work performed as a collaboration research of the National Institute for Fusion Science (NIFS) of Japan. This document is intended for information only and for future publication in a journal after some rearrangements of its contents.

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to the Research Information Center, National Institute for Fusion Science, Oroshi-cho, Toki-shi, Gifu-ken 509-5292 Japan.

RESEARCH REPORT
NIFS-MEMO Series

核融合科学研究所共同研究
核融合炉用先進超伝導導体
研究調査報告書 3

酸化物系超伝導導体

平成 10 年 3 月

編集責任

核融合科学研究所

太刀川 恭治

三戸 利行

Studies on Advanced Superconductors for Fusion Device

Part 3

-High- T_C Oxide Superconductors-

Abstract

A series of reports on the present status of the development in Nb_3Sn and other advanced metallic superconductors has been published as NIFS-MEMO-20(March, 1996) and NIFS-MEMO-22(March, 1997). The third report of this series covers the recent development of different high- T_C oxide superconductors(HTS).

Bi-based HTS tapes have been fabricated by powder-in-tube and other processes for power transmission cables operating at 77 K, superconducting magnets operating at 20 K, and ultra high-field insert coils operating at 4.2 K. Coated conductors of Y- and Tl-based HTS with improved performance at higher temperatures and fields are being developed. The fabrication of Hg-based HTS with the highest T_C among HTS is also being studied. The ac performance and the mechanical tolerance of HTS, which are the key factors in the practical use, are described in this report. The international activities on the standardization of critical current measurement method in HTS tapes has been recently initiated.

The irradiation effects on HTS has gained much interests for enhancing flux pinning in HTS. Meanwhile, the melt processed Y- and RE-based HTS bulk materials are being developed as strong permanent magnets. The development of HTS current leads has realized refrigerator-cooled superconducting magnets convenient for broad applications. High performance magnetic shielding facilities have been developed using HTS thick films coated on metal substrates.

An appreciable progress in the performance of HTS may be expected through researches on the material science and processing technologies of HTS. The material aspects of HTS are described in detail in this report. Different HTS components, e.g. wires, current leads, magnetic shields, etc., may yield substantial contribution for the progress of fusion technologies in future.

Keywords: high- T_C superconductors, material aspects, Bi-based oxide tape, application, Y-based oxide tape, Tl- and Hg-based oxide tapes, ac properties, mechanical tolerance, irradiation effect, current lead, melt processed bulk, magnetic shield

March 1998

Editors: K. Tachikawa and T. Mito
National Institute for Fusion Science

はじめに

核融合科学研究所では、将来の核融合炉への応用を目指した各種先進超伝導体の総合的な評価を目的として、平成7年度より3カ年計画で、共同研究「核融合炉用先進超伝導体」（研究代表者：太刀川恭治）を行ってきた。本報告書はその最終年度として酸化物系高臨界温度超伝導体について最新の研究成果を調査研究しまとめたものである。酸化物系超伝導体の研究は、様々な分野への応用を目指して急速な展開を見せており、現段階での研究成果を全て網羅することは困難である。ここでは、将来の核融合炉等への応用上、関連が深いと考えられるテーマについて重点的に取り上げた。

第1章で本研究報告書の概要及び今後の研究展望について述べた後、第2章では、酸化物系超伝導体の導体化における材料科学的問題点について、酸化物系超伝導体に特有の結晶組織及び磁束線構造の観点から解説している。第3、4、5章には、応用が期待される代表的な高臨界温度超伝導体であるビスマス(Bi)系、イットリウム(Y)系、タリウム(Tl)系及び水銀(Hg)系酸化物の線材化法及びコイルへの応用について述べている。第6章では、酸化物系超伝導体の交流特性について、交流損失発生機構の理論的考察から交流損失の測定方法まで、従来の金属系超伝導体と対比しながら説明している。第7章では、強大な電磁力がコイルに加わる核融合炉への応用を考えた場合、特に重要な問題となる応力歪特性について述べると共に、酸化物系超伝導体にピン止め中心を導入し臨界電流の向上を図る目的で行われる粒子線照射効果について述べる。第8章では、最近開始されたBi系酸化物線材の臨界電流測定法の国際標準化研究について紹介している。第9章では、熱侵入低減のために有効な酸化物系超伝導体の電流リードへの応用について、材料特性、構造等の説明から実際の開発例までを紹介している。第10章では、Y系バルク体の溶融プロセスについて製法及び特性を紹介し、新しい希土類系バルク体にも言及している。また、溶融バルク体に磁束をトラップさせ、強磁場が発生可能な永久磁石としての応用について紹介している。第11章では、酸化物系超伝導体を用いた磁気シールドについて、その特徴、製作法、評価方法、生体磁気測定装置や限流器等への応用例について紹介している。

核融合研の大型ヘリカル装置(LHD)計画は、8年間に渡る建設を完了し、現在、プラズマ実験開始に向けて装置の試運転及びプラズマ加熱装置や計測装置等の準備が進められている。LHDは定常プラズマの閉じ込めを目指したヘリカル型の核融合プラズマ実験装置として、その実験開始に世界の研究者の関心が集まると共に、磁場閉じ込めのための磁石を全て超伝導化した初の核融合プラズマ実験装置であるため、核融合炉の実現に必要不可欠とされる超伝導技術の応用の観点からも、広く注目を集めている。超伝導の応用では、材料の研究開発から、導体の試作、コイルの開発、冷却システムや電源システムの開発等の段階を経て、ようやく超伝導

システムとして完成する。その間には長い研究開発が必要であり、LHD の場合には、既にその特性が十分に知られていた NbTi を超伝導線材として使用することにより、材料の研究開発をスキップする形で開発期間の短縮が図られた。しかし、将来の核融合炉への超伝導の応用を考える場合、基礎となる超伝導材料の研究開発は必要不可欠であり、本研究調査報告書シリーズはその出発点として非常に重要な意味を持っている。

最後に、先に出版された本報告書のシリーズ「核融合炉用先進超伝導導体・研究調査報告書 1 : Nb₃Sn 系超伝導導体」(NIFS-MEMO-20, 1996)、「同研究調査報告書 2 : 先進金属系超伝導導体」(NIFS-MEMO-22, 1997)及び今回出版される「同研究調査報告書 3 : 酸化物系超伝導導体」(本書)について、資料収集、調査研究並びに原稿の執筆と取り纏めにご協力いただいた多くの共同研究者の方々に深く感謝いたします。

研究調査概要

1. 調査研究の背景と目的

核融合科学研究所の大型ヘリカル装置（LHD）の超伝導コイルには NbTi 超伝導導体が用いられているが、今後の核融合研究において不可欠な、次世代の核融合炉用超伝導コイルの設計・製作の基盤となるよう、平成 7 年度より先進超伝導材料の調査研究を開始した。すでに Nb₃Sn 導体をはじめとする各種先進金属系超伝導導体の開発の歴史から現在の研究状況を調査し、その成果を NIFS より報告書として出版している。本年度は、最近小型コイルやプロトタイプのカابلなどが試作されている酸化物系超伝導導体を取り上げ、わが国内外の現在の研究開発状況を調査することとした。

2. 研究調査内容

各章の調査研究内容の概要は次のとおり、

第 1 章 緒言

本研究の目的、ならびに酸化物系超伝導導体の研究開発の歴史と現状を概観する。

第 2 章 導体化における材料科学的問題

金属系超伝導導体には見られない結晶異方性や弱結合などの酸化物系超伝導導体特有の問題点とその改善対策について述べる。

第 3 章 Bi 系線材とコイル応用

Bi-2212, 2223 線材の開発経緯、製法、特性等について述べるとともに、これらの線材を用いて試作されているコイルやケーブルへの応用例について紹介する。

第 4 章 Y 系および RE 系線材

Y 系および RE 系線材の開発経緯、製法、特性等について述べる。

第 5 章 Tl 系および Hg 系線材

Tl 系および Hg 系線材の開発経緯、製法、特性等について述べる。

第 6 章 交流特性

酸化物系超伝導導体の交流特性について、理論面と測定例の両面から現状を調査しまとめる。

第 7 章 応力-歪及び照射特性

酸化物系超伝導導体の応力-歪特性とその改善対策、ならびに照射による超伝導特性への効果について調査しまとめる。

第 8 章 線材特性測定標準化

酸化物系超伝導線材の超伝導特性測定方法の標準化について、現在進められている内容について調査し紹介する。

第 9 章 高温超伝導電流リード

酸化物超伝導体の製品化の例として電流リードを取り上げ、酸化物系超伝導電流リードの利点や、製法、諸特性、及び応用例について調査しまとめる。

第 10 章 熔融バルクとマグネット応用

酸化物超伝導体のバルクとしての開発の経緯と現状について述べるとともに、熔融バルク作製法やそれを用いた応用開発の現状について述べる。

第 11 章 高温超伝導体磁気シールド

酸化物系超伝導体を用いた磁気シールドの製法、種類、特性、及び応用例について調査しまとめる。

さらに、巻末に関連する研究機関を一覧表としてまとめた。

目 次

第1章 緒言	1
第2章 導体化における材料科学的問題	3
2.1 はじめに	3
2.2 結晶異方性	4
2.3 磁束ピン止めとクリープ	11
2.3.1 磁束格子と磁束のピン止め	11
2.3.2 磁束クリープ、不可逆磁界と磁束ピン止め力のスケール則	11
2.3.3 磁束格子溶融、磁束ガラス・液体転移と二次元－三次元のクロスオーバー	16
2.4 結晶粒界における弱結合	20
2.5 まとめ	25
第3章 Bi系線材とコイル応用	27
3.1 Bi-2212線材	27
3.1.1 製法	27
3.1.2 部分溶融－徐冷プロセスとそのコントロール	30
3.1.3 超伝導特性	30
3.1.4 まとめ	34
3.2 Bi-2223線材	36
3.2.1 製法	36
3.2.2 臨界電流特性	37
3.2.3 交流損失	39
3.2.4 海外におけるBi-2223線材の開発状況	39
3.3 ケーブルとコイル応用	43
3.3.1 Bi-2212線材を用いたマグネット	43
3.3.2 Bi-2223線材を用いたマグネット	46
3.3.3 Bi-2223線材を用いたケーブル導体	47
3.3.4 海外におけるBi-2223線材を用いた応用製品の開発状況	49
第4章 Y系およびRE系線材	52
4.1 気相法(蒸着法)によるテープ線材化研究	52
4.2 イオンビームアシスト蒸着法中間層による面内配向テープ線材化技術	53
4.3 配向金属基材による面内配向テープ線材化技術	59
4.4 溶融凝固法によるY系およびRE系線材化研究	61
4.5 今後の展望	61
第5章 Tl系およびHg系線材	64
5.1 Tl系線材	64
5.1.1 Tl系超伝導体の特徴と線材構成	64
5.1.2 Tl-1223膜状線材	65
5.1.3 その他の方法	77
5.2 Hg系線材	85
第6章 交流特性	89
6.1 超伝導体のE-J特性とピンニング損失(ヒステリシス損失)	89
6.1.1 臨界状態モデルとその一般化	89
6.1.2 変動横磁界中のヒステリシス損失(磁化損失)	90
6.1.3 輸送電流によるヒステリシス損失(通電損失)	92
6.2 多芯テープ線材や導体の損失特性	95
6.2.1 変動横磁界中の多芯テープ線材のヒステリシス損失と結合損失	95
6.2.2 輸送電流による多芯テープ線材のヒステリシス損失(通電損失)	97
6.2.3 導体(ケーブル)の交流損失	101
6.2.4 交流損失測定法	102
6.3 酸化物系線材・導体の安定性	102

第7章 応力歪及び照射特性	106
7.1 応力歪み特性	106
7.2 照射効果	113
7.2.1 照射による欠陥生成のプロセス	114
7.2.2 重イオン照射	116
7.2.3 プロトン照射	124
7.2.4 電子線照射	126
第8章 線材特性測定標準化	130
8.1 標準化研究の現状	130
8.2 Bi系銀シース短尺線材の臨界電流測定法の標準化	131
8.2.1 測定法における問題点	131
8.2.2 VAMASラウンドロビンテスト	136
8.2.3 ガイドライン	139
第9章 高温超伝導電流リード	143
9.1 高温超伝導体の熱伝導	143
9.2 高温超伝導電流リードにおけるバルク材と銀シース材の比較	145
9.3 高温超伝導電流リードの発展	146
9.3.1 冷却型銅電流リードとの併用	146
9.3.2 冷凍機冷却超伝導マグネットへの適用	147
9.3.3 高温強磁場用Y-123電流リード	148
9.3.4 大電流容量電流リードへの適用	150
第10章 溶融バルクとマグネット応用	155
10.1 緒言	155
10.2 バルク超伝導体の溶融法	155
10.2.1 Y-Ba-Cu-O系の状態図と溶融プロセス	155
10.2.2 Y-211相の微細化	157
10.2.3 種結晶による結晶配向	159
10.2.4 新しい希土類123系超伝導体	160
10.3 マグネットへの応用	162
10.3.1 マグネット特性	162
10.3.2 マグネットとしての応用	164
10.4 結言	164
第11章 高温超伝導体磁気シールド	166
11.1 酸化物系超伝導体磁気シールドの特徴	166
11.2 酸化物系超伝導体磁気シールドの作製法	167
11.3 磁気シールド特性の評価	168
11.4 酸化物系超伝導体と強磁性体との複合化	171
11.5 大型弱磁場シールド	173
11.6 弱磁場測定の実用例	177
11.7 限流器への応用	180
11.8 溶融体の強磁場シールドへの適用	181
添付付表:関係研究機関一覧表	
索引	
調査研究体制	

第1章 緒言

当研究所のLHDに用いられた導体をはじめ、現在最も一般的な超伝導導体はNb-Ti合金線材であるが、本報告書の第1部(NIFS-MEMO-20,March,1996)では、Nb-Tiより格段に高い磁界発生に実用しうるNb₃Sn導体について研究調査を行った。次に第2部(NIFS-MEMO-22,March,1997)では、Nb₃Sn以外に実用の可能性のある各種金属系先進超伝導材料、すなわち、Nb₃Al、V₃Ga等のA15型化合物、NbN等のB1型化合物、V₂(Hf,Zr)等のC15型化合物、PbMo₆S₈等のCheverel型化合物の導体化、さらには最近の交流用超伝導線材や金属系超伝導磁気シールド体の開発について幅広く研究調査を行った。このシリーズの第3部となる本研究調査報告書では、酸化物系高温超伝導材料の現状についてとりまとめた。

現在、高温超伝導体(HTS)の臨界温度 T_c は室温の1/2程度にまで高められたがHTSがその本来の優れた特性を現すためには、固溶酸素量の制御と安定化、粒界弱結合(結晶配向)の改善、2次元性異方性の軽減、第2相の減少などの諸問題の解決が必要となる。Y-123相は、2次元性が比較的小さくて高温域での磁束線ピンニング特性に優れ、単相も得られ易いが、粒界弱結合の克服が課題で、粉末法Agシース線材では十分な臨界電流密度 J_c が得られない。可撓性のある基板上に、c軸のみならずab面内も結晶配向した薄膜を連続的に蒸着するテープ材の作製が研究されている。

Bi系HTSは、Y系HTSに比べて配向し易く、粒界弱結合の問題が深刻でないためAgシース法で長尺テープが加工され市販も開始されている。ただし2次元性が強く、高温域では磁界下の J_c 特性に弱点がある。Bi-2212相は、Bi-2223相に比べて配向し易く、単相化も容易であるが、液体窒素温度に対するマージンが小さい。Bi系Agシーステープの実用上はその機械的特性が問題となるが、多芯化によるコアの厚さや幅の減少と、Agシースの合金化により特性の改善が得られる。しかし、現在のところ40K、1T以上での使用は困難である。この点に関連し、本研究調査報告書では、照射効果による磁束線のピン止め力の向上について述べられている。一方、Tl-1223相は T_c が高く、Y-123相同様2次元性が小さいため有望視されている。 T_c の最も高いHg-1223相についても、Re添加により化学的に安定化されたため、実用化を目指した研究開発が進められている。

Bi系HTSテープの応用は、1)金属系高磁界マグネットとのハイブリッド化による4.2Kでの高磁界発生(Bi-2212テープ)、2)~20K動作の冷凍機直冷型超伝導マグネット(Bi-2212および2223テープ)、3)77K、弱磁界における送電ケーブル(Bi-2223テープ)等がある。1)の分野では、超高磁界NMR分析装置の開発がターゲットとなる。2)の冷凍機直冷型マグネットでは、Bi-2223テープを用い、最近15K運転で直径50mmの室温空間に7Tの磁界が発生されており、磁気分離その他の用途に利用が図られている。液体窒素中あるいは、過冷却液体窒素中(66K)のAgシースBi-2223テープの応用では、大都市の既存の地中送電管路の超伝導化を目標に、電力会社と電

線メーカーで共同開発が進められている。その他、限流器、変圧器、エネルギー貯蔵装置等の電力機器にも Bi-2223 テープの利用が研究中である。本報告書では、これらの応用上大きい関心が持たれている、HTS テープの交流特性についても述べられている。また、Bi 系 HTS テープの実用化に対応し、その臨界電流測定法の国際標準化を目指した活動も開始されている。

HTS バルク材の応用としては、電流リード、永久磁石、磁気シールド等があげられる。HTS 電流リードは熱侵入が極めて小さく、冷凍機の熱負荷を著しく軽減できるため、冷凍機直冷型マグネットが実現した。また、核融合炉用などの液体ヘリウム蒸発量の減少にも有効である。高度に配向した結晶組織を持つ Y-123 バルク体を熔融法で作製すると、磁束線をピン止めして強力な磁石となる。このようなバルク体は、安定に移動する非接触搬送装置、磁気ベアリング、フライホイール、小型モータなどへの応用が図られている。最近では、Nd-123 バルク体の優れたピン止め特性も注目されている。さらに、Y 系 HTS や Bi 系 HTS について反磁性および磁束線のピンニングを利用した磁気シールドが開発された。HTS 磁気シールドは脳磁図などの計測に必要な極めて弱い磁界環境の生成、超伝導マグネットの漏れ磁界の遮蔽の他、限流器にも適用が図られている。大口径 HTS 磁気シールド体は、金属円筒上への厚膜被覆法で作製される。

本研究調査報告書シリーズでは、金属系から酸化物系と先進超伝導導体について研究調査を行ってきた。終りに超伝導材料開発の過去を振り返ると、1950 年代後半に見出された金属系高磁界超伝導体の開発は、1960 年代はいわば揺籃期であり、線材も初歩的なものであった。1970 年代に入ると発展期に移り、極細多芯線が実用化され、超伝導の応用も MRI、磁気浮上列車、大型加速器など当初予想しなかった分野に可能性が広がった。その発展の鍵となったのは、作り易く使い易い導体の開発であった。1980 年代はそれまでの地道な研究の結実期と言うことが出来、導体特性も改善され、応用技術の進歩により超伝導の利用が本格化した。そして 1980 年代後半に、酸化物超伝導体が見出された。現在、酸化物超伝導体も発見後 10 年を過ぎて、揺籃期から発展期へ移れるかどうかの正念場にさしかかり、ここ数年間の研究開発が重要な段階となっている。その本格的な利用には、例えば臨界電流特性や作製プロセスに材料面からもう一段のブレークスルーが必要であるが、充分その可能性を秘めていると思われる。また、かつて磁性材料が金属系からフェライト系さらに希土類系とステップアップしたように、より単純で高性能の新物質の出現も期待される。今後も一貫して超伝導導体の開発とその応用が大きく進展することを望みたい。

第2章 導体化における材料科学的問題

2.1 はじめに

酸化物系超伝導体 La-Ba-Cu-O 系は 1986 年 Bednorz と Müller(1)により発見され、1987 年の初頭までにはその構造も K_2NiF_4 構造と決定された。この構造はペロブスカイト構造 ABO_3 を基にした構造であった。1987 年に Wu と Chu ら(2)により発見された液体窒素の沸点 77K を越える約 90K の T_c を持つ Y 系酸化物超伝導体はすぐに構造解析がなされ、超伝導を示す $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の結晶構造は斜方晶であった。この結晶では超伝導を担う CuO_2 面は ab 面内にあり、 c 軸方向には超伝導に有効な CuO_2 面は存在しない。その後発見された Bi 系(3)、Tl 系(4)および Hg 系(5)酸化物超伝導体においても同様であった。Table 2.1-1 に、実用化が期待されているこれらの代表的酸化物超伝導体の一般的略称と T_c を示しておく。ただし、 T_c 値は試料作製条件によりそれぞれ若干の差異がある。このように、これまでの金属系超伝導体が主として立方晶であったのとは異なり、酸化物超伝導体は結晶異方性がきわめて大きい材料であることが明らかになった。この結晶異方性に基づき超伝導特性にも常伝導特性にも、また変形加工性、結晶成長などにも異方性が現れる。

このため、磁界を ab 面に平行に付加したときと c 軸方向に付加したときの磁束の動き易さが大きく異なるほか、これまでの金属系超伝導体が使用される温度の液体ヘリウム 4.2K よりきわめて高い液体窒素温度の 77K では熱揺動はきわめて大きく、これらを反映して磁束がきわめて動きやすく、また温度が高くなると磁束は三角格子を組んでいないことが明らかになってきた。さらに、結晶の異方性および超伝導特性の異方性に基づいて、 c 軸方向では磁束の連続性は消失していることも明らかになった。実用上重要な臨界電流密度を上げるためには、このような磁束の移動を止める必要がある。そこで結晶異方性の軽減と磁束ピンニングの問題が重要になる。

また、Y 系酸化物超伝導体が発見されるとすぐにこの物質がどのくらいの臨界電流密度を持っているか研究がなされた。通常のセラミックを製造するように、普通に粉末を焼結した材料では 77K、ゼロ磁界で数 $100A/cm^2$ 、高々 $1000 A/cm^2$ の電流密度しか得られないが、粉末あるいは焼結体の J_c を磁化率測定から見積もると 2~3 オーダーも高い J_c が得られ、結晶粒界が電流の流れを阻止していることが明らかになった。これは結晶粒界がジョセフソン結合の弱結合(weak link)であるためと考えられている。さらに、 c 軸方向に絶縁性の強い Bi 系酸化物超伝導体では、単結晶においてさえ c 軸方向の CuO_2 面の数にほぼ対応する固有の弱結合(intrinsic Josephson junction)が観察されている。

第2章では導体化における材料科学的問題として、結晶異方性、ピンニングおよび結晶粒界における弱結合を取り上げる。

Table 2.1-1 Abbreviation and T_c of some high T_c oxide superconductors.

composition	abbreviation	T_c (K)
$YBa_2Cu_3O_x$	Y-123	92
$NdBa_2Cu_3O_x$	Nd-123	95
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$	Bi-2212	80
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	Bi-2223	108
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$	Tl-1223	120
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	Tl-2223	125
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$	Hg-1223	138

< 2.1 参考文献 >

- (1) J.G.Bednorz and K.A.Müller, Z.Phys.B, 64(1986)189.
- (2) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, Phys.Rev.Lett.58(1987)908.
- (3) H.Maeda, Y.Tanaka, Y.Fukutomi and T.Asano, Jap.J.Appl.Phys.27(1988)L209.
- (4) Z.Z.Sheng and A.M.Hermann, Nature, 332(1988)55.
- (5) A.Schilling, M.Cantoni, J.D.Guo and H.R.Otto, Nature,, 363(1993)226.

2.2 結晶異方性

実用に供されている金属系超伝導体の NbTi 合金は bcc 構造、 Nb_3Sn や Nb_3Al は A15 型であり、共に立方体で結晶の等方性が高い材料であったので、結晶異方性に伴う超伝導および常伝導の異方性は小さかった。1986 年に発見された T_c が約 30K の $(La, Ba)_2CuO_4$ は ABO_3 のペロブスカイト構造を基本とした K_2NiF_4 構造の正方晶構造であることが明らかになった。Fig.2.2-1 に ABO_3 のペロブスカイト構造を、Fig.2.2-2 に $(La, Ba)_2CuO_4$ の結晶構造を示す。ペロブスカイト構造は立方晶で対称性は良く、A, B の 2 種類の陽イオンと陰イオン(酸素)よりなり、隅の陽イオンは +2 価、体心の陽イオンは +4 価で面心の酸素は -2 価である。体心元素の廻りに酸素原子は正 8 面体を造り、等方的である。 K_2NiF_4 構造の $(La, Ba)_2CuO_4$ はペロブスカイトに対応する $(La, Ba)CuO_3$ が中央に存在し、それを岩塩型の $(La, Ba)O$ で上下を挟み、さらに CuO_2 面で上下を挟んだ構造になっている。超伝導は CuO_2 面で生じているため、 CuO_2 面は ab 面では連続であるが、c 軸方向には連続にはならないため、超伝導特性に異方性が生ずる。

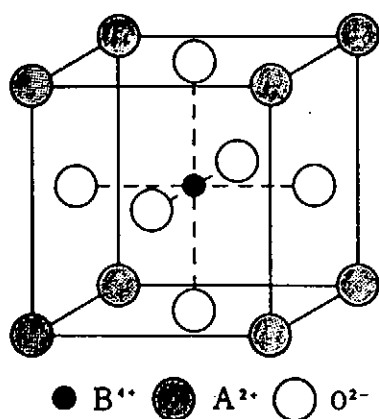


Fig.2.2-1 Structure of perovskite
ABX₃

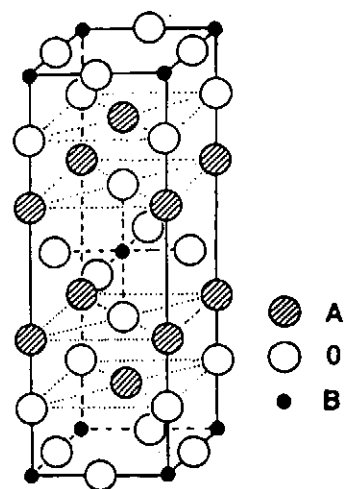


Fig.2.2-2 K₂NiF₄ structure of
(La,Ba)₂CuO₄
Superconductor

T_c が初めて液体窒素温度、77Kを越えた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($T_c=92\text{K}$)の酸化物超伝導体は、焼成時の高温では Fig.2.2-3(a)に示す正方晶($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$)であるが、冷却の途中で酸素を十分に吸収すると Fig.2.2-3(b)に示す斜方晶($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)になり超伝導を示すようになる。これらの構造の違いは、正方晶では上下の面ですべての酸素が抜けており、一方斜方晶では a 軸方向の酸素のみが抜け、 b 軸方向の酸素は存在していることである。超伝導を示すのは CuO_2 面であるので、Fig.2.2-3(b)に示した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ では、

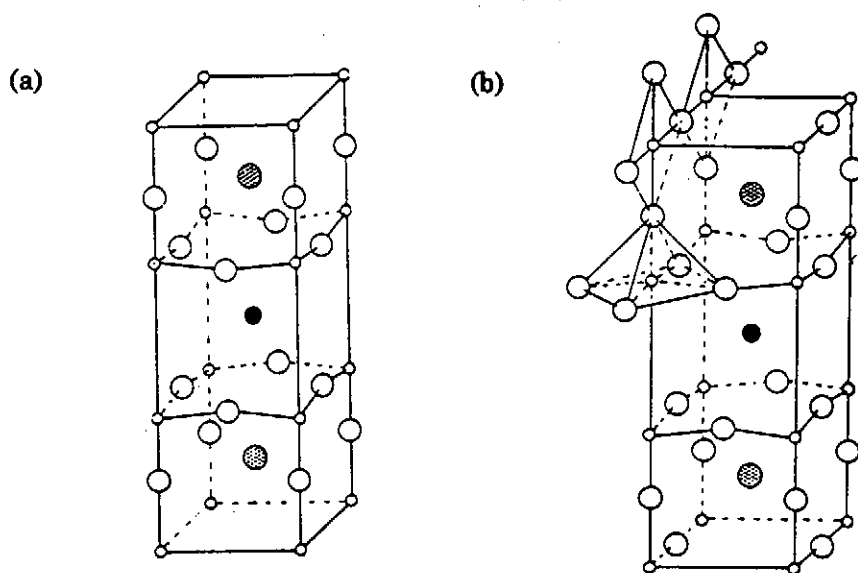


Fig.2.2-3 (a) Tetragonal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ insulator and
(b) Orthorhombic structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor

CuO_2 面は ab 面には平行には存在するが、 c 軸方向にはやはり中央に存在する Y 原子のところで途切れている。このため、 $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ 系超伝導体同様超伝導および常伝導特性に異方性が生じる。

その後、 Bi 系酸化物超伝導体として $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ($n=1,2,3$)、 Tl 系酸化物超伝導体として、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ($n=1,2,3,4$) および $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ($n=2,3,4,5$)、および Hg 系酸化物超伝導体(1)として、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ($n=1,2,3,4,5,6$) が発見されており、これらはすべて似た構造を示し、変数 n は 1 対の CuO_2 面と Ca 面を示し、 n が大きくなると CuO_2 と Ca 面の対の数が増えることを意味する。代表的結晶構造として Bi 系酸化物超伝導体で T_c が約 80K の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ の構造を Fig.2.2-4 に示すが、単位格子の上下面および中央面で Bi_2O_2 の 2 重層になっている。しかし、 Hg 系酸化物超伝導体では Fig.2.2-5 に示す T_c が高い $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ のように HgO の単層になっている。 Tl 系酸化物超伝導体では Tl_2O_2 の 2 重層のものと TlO の 1 層のものが存在し、それぞれ Bi 系酸化物超伝導体の Bi_2O_2 2 重層のところが Tl_2O_2 2 重層および TlO 1 層にかわり、 Sr 原子が Ba 原子に代ったものである。これらの酸化物超伝導体でそれぞれ最高の T_c を示すのは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が 108K、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が 125K、 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が 120K であり、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が 138K である。

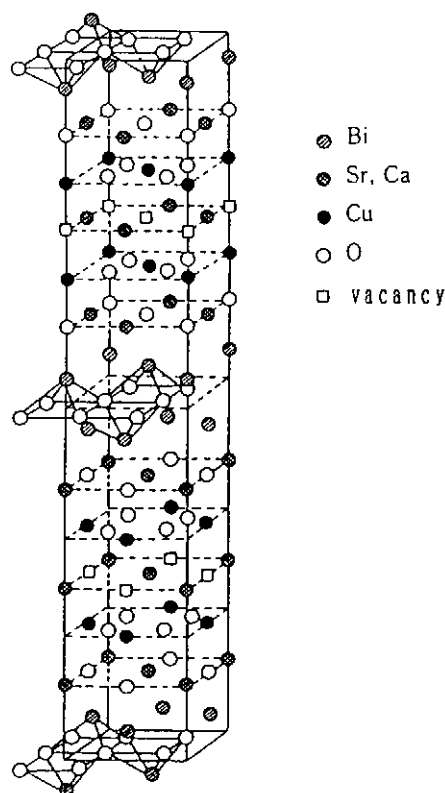


Fig.2.2-4 Pseudo tetragonal structure of low T_c phase($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$) of Bi-based oxide superconductors

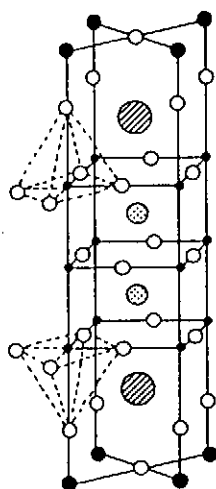


Fig.2.2-5 Tetragonal structure of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

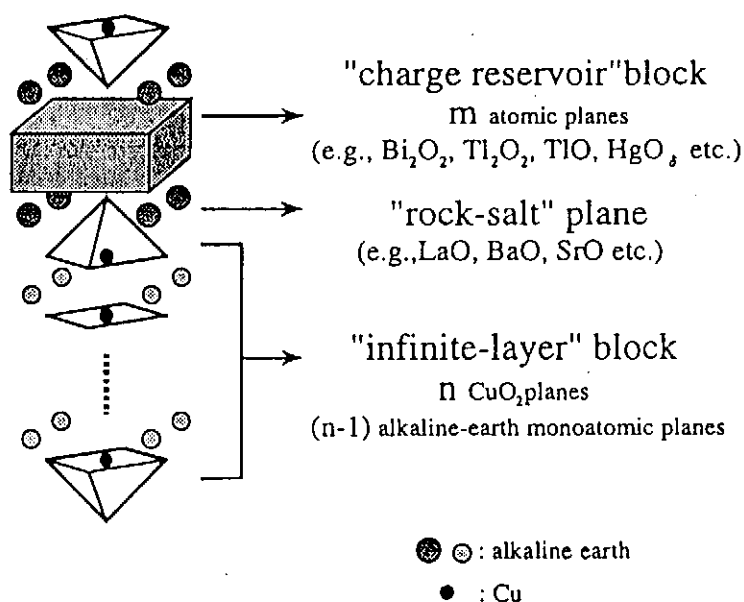


Fig.2.2-6 Schematic structure of layered cuprate phase, $m_2(n-1)n$

これらすべての酸化物超伝導体は Fig.2.2-6 に示すような層状の結晶構造になっている(2)。Bi 系、Tl 系および Hg 系酸化物超伝導体では n 枚の CuO_2 面と $(n-1)$ 枚のアルカリ土類の単原子面、岩塩構造の BaO や SrO 面、および電荷供給層ブロックの Bi_2O_2 、 Tl_2O_2 、 TlO および HgO などの積み重なりよりできていることが分かる。超伝導を担うのは CuO_2 面であり、その他の層は絶縁層であるので、超伝導は積み重なりの方、すなわち c 軸方向では良くないことが伺える。Y 系酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は Fig.2.2-3(b)に示したが、一見 Bi 系、Tl 系および Hg 系酸化物超伝導体と異なるように見えるが、電荷供給層ブロックは CuO のチェーン層と考えられ $\text{CuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7-x}$ と書けばこれらの構造と同一になることが分かる。

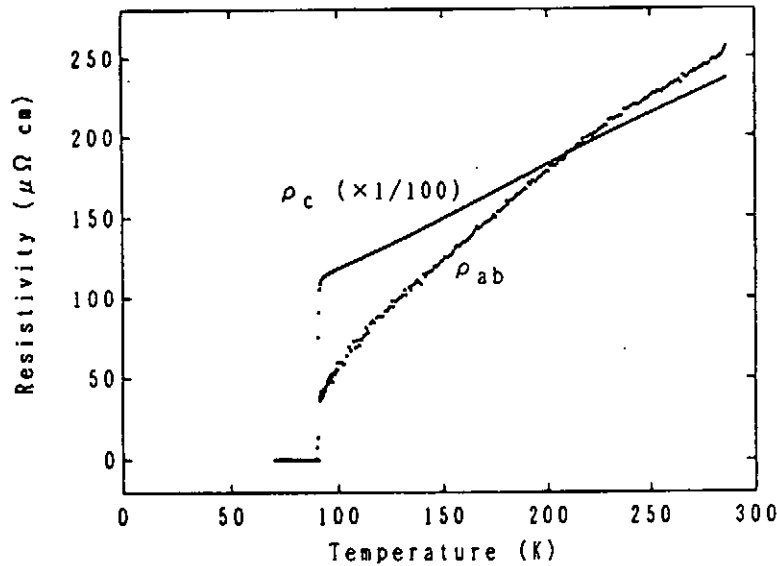


Fig.2.2-7 Temperature dependence of the resistivities ρ_{ab} and ρ_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystal

このように、超伝導層と絶縁層を積み重ねたものが高い T_c を持つ酸化物超伝導体の本質であるので、常伝導状態においてもまた超伝導状態においても ab 面内と c 軸方向で物性は大きく異なることが類推できる。Fig.2.2-7 は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の ab 面内および c 軸方向の比抵抗の温度変化である(3)。超伝導遷移直上の温度では c 軸方向の比抵抗は ab 面内の比抵抗の 100 倍以上の大きい値である。このような結晶の異方性は超伝導特性に大きく影響し、超伝導層が岩塩型面や電荷供給層ブロックに挟まれているため、これらの層の絶縁性の大きさにより c 軸方向での超伝導特性は大きく影響されている。最近ブロック層の絶縁性が高い Bi 系や Tl 系酸化物超伝導体において c 軸方向でイントリンシックジョセフソン結合(intrinsic Josephson junction)が単結晶や薄膜の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ や $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ などの薄い、サイズの小さい結晶(数 μm^2 サイズ)で観察されていて(4-8)、酸化物超伝導体は本質的に c 軸方向に流れる電流は制限されていると考えることができる。典型的の例として、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 単結晶の I - V 特性を Fig.2.2-8 に示す(8)。このサンプルの厚さは 7.5nm であり、Fig.2.2-8 では 7 つのイントリンシックジョセフソン結合が観察できる。

このような結晶異方性に基づく超伝導特性の異方性について、超伝導線材に期待できる酸化物超伝導体を含め、代表的な酸化物超伝導体の種々の特性についてまとめたものを Table 2.2-1 に示す(9,10)。酸化物超伝導体の結晶構造が層状で、超伝導は CuO_2 面で主に生じることに基づき、超伝導電子対が互いに相互作用する距離と考えられるコヒーレンス長は ab 面内では金属系超伝導体と比較してたいして小さくない数 nm であるが、 c 軸方向では極端に短い。 c 軸方向のコヒーレンス長は La 系や Y 系酸化物超

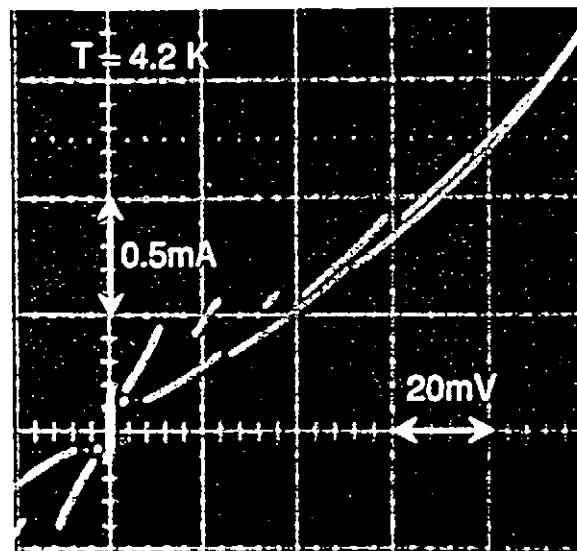


Fig.2.2-8 Enlarged current-voltage characteristics for an intrinsic Josephson junction stack of 7 junctions measured at 4.2K

Table 2.2-1 Comparison of various properties of some high T_c oxide superconductors

	La system (LaSr) _{1-x} CuO ₂	Y system YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	Bi system Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	Tl system Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	Hg system HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8-x}
crystal structure	tetragonal	orthorhombic	pseudo tetragonal	pseudo tetragonal	tetragonal
lattice constant (nm)	a=0.378 c=1.323	a=0.382 b=0.389 c=1.168	a=0.54 c=3.036	a=0.54 c=3.036	a=0.385 c=1.5808
T_c (K)	38	92	80	108	138
H_{c2} ($T=0K$) (T)	24(//c) 125(⊥c)	35(//c) 210(⊥c)	19(//c) 400(⊥c)	130	88(//c) 389(⊥c)
carrier density [Cu-O] (cm ⁻³)	2×10^{21}	5×10^{21}	3×10^{21}	—	—
coherence length (nm)	0.7(//c) 3.7(⊥c)	0.51(//c) 3.1(⊥c)	0.21(//c) 4(⊥c)	1.6	0.3(//c) 1.9(⊥c)
penetration depth ($T=0K$) (nm)	200	100	—	220($T=77K$)	160(⊥c)

//c : direction parallel to c-axis, ⊥c : direction normal to c-axis

伝導体では格子定数の約半分であるが、Bi 系酸化物超伝導体などでははるかに小さい 1~2 原子面程度の値になっており、c 軸方向への超伝導の広がりにはきわめて制限されている。

加工性の観点からは、異方性が大きく、荷電供給ブロックが Bi₂O₂ や Tl₂O₂ となっている Bi 系や Tl 系酸化物超伝導体ではこの層内での結合が弱いとめへき開破壊しや

すく、加工による結晶粒の配向化が容易となる。また、このように異方性の大きい Bi 系および Tl 系酸化物超伝導体では a 軸および b 軸方向への結晶成長は c 軸方向より早いため、熱処理と加工をうまく組み合わせると特定方向に結晶配向した多結晶体が作りやすく、高い J_c 特性が得られている。

< 2.2 参考文献 >

- (1) A.Schilling, M.Cantoni, J.D.Guo and H.R.Otto, *Nature*, 363(1993)226.
- (2) H.Yamauchi, T.Tamura, X.-Y.Wu, S.Adachi and S.Tanaka, *Jpn.J.Appl.Phys.* 34 (1995)L349.
- (3) H.Takei, H.Asaoka, Y.Iye and H.Takeya, *JJAP Series 7, Mechanisms of Superconductivity 1992*, p.71.
- (4) R.Kleiner, F.Steinmeyer, G.Kunkel and P.Muller, *Phys.Rev.Lett.* 68(1992) 2394.
- (5) K.Tanabe, Y.Hidaka, S.Karimoto and M.Suzuki, *Phys.Rev.B*, 53(1996)9348.
- (6) S.Karimoto, S.Kubo, M.Itoh and M.Suzuki, *Adv.in Superconductivity IX*, Nakajima・Murakami(Eds.) Springer(Tokyo), 1997, p.1151.
- (7) S.Yoshikawa, M.Nemoto, K.Shimaoka, I.Yoshida and Y.Yoshisato, *ibid.* p.1155.
- (8) M.Itoh, S.Karimoto, K.Namekawa and M.Suzuki, *ibid.* p. 1163.
- (9) 国際超電導産業技術センター編「超電導研究・開発ハンドブック」, オーム社, (1991)p.82.
- (10) ISTEK ジャーナル編集委員会編「超電導技術とその応用」, 丸善, (1996) p.141.

2.3 磁束ピン止めとクリープ

この節では、高温酸化物超伝導体の臨界電流密度 J_c を規定している磁束のピン止めとクリープ現象について述べる。実用的な線材においては、結晶粒界におけるウィークリンク（粒界弱結合）が輸送臨界電流密度 J_c を決める第一の要因となるが（次節参照）、ウィークリンクが問題にならないような場合、即ち、単結晶やエピタキシャル薄膜と言った試料やウィークリンクがすべて切れてしまっていて強い結合のみが残っているような場合（例えば、高磁界中の Bi 系銀シーステープ）には、結晶粒内の磁束ピンニング特性によって J_c 特性が決定される。

2.3.1 磁束格子と磁束のピン止め

ここでは、まず、Bitter 法によって Y 系酸化物・Bi 系酸化物における磁束の存在状態を直接観察した研究を紹介する。Gammel 等は、低温の磁界中で Ni の微粉末を YBCO 単結晶の表面に蒸着し、格子パターンの密度を測定することによって高温超伝導体においても従来の第 2 種超伝導体と同様に $h/2e = 2.07 \times 10^{-16} \text{ Wb}$ の磁束を有する量子化磁束が存在していることを示した(1)。Dolan 等は、YBCO 単結晶の内部の双晶面の存在しない部分で、磁束格子が明瞭な六方対称の三角格子を形成することを観測した(2)。また、双晶面の存在する部分では双晶面に沿って縦縞が観測され、双晶面によって磁束がピン止めされることを明らかにした。そして、低温においては外部磁界の変化に対して磁束の動きが少ないことから単結晶の内部に双晶面以外の高密度のピンニングセンター（酸素欠陥等の点欠陥）が存在することを示した。Murray 等は、Bi-2212 相の非常にきれいな単結晶において同様の Abrikosov 三角格子を観測した(3)。

このように、高温酸化物超伝導体においても、Nb-Ti 合金や Nb_3Sn 化合物といった従来型の低温超伝導体と同様に、高磁界中で磁界は量子化磁束として侵入し、磁界中の臨界電流密度は、磁束密度と電流の積であるローレンツ力によって動こうとする量子化磁束をピン止めする力（ピンニング力）によって決まる。高温超伝導体においても磁界中で抵抗のない電流を流すためには磁束のピン止めが必要であり、適当なピンニングセンターを導入することが高い臨界電流密度を得るための必要条件である。

2.3.2 磁束クリープ、不可逆磁界と磁束ピン止め力のスケール則

高温酸化物超伝導体はその臨界温度が高く、 $\sim 20 \text{ K}$ 以上の高温度での利用を考えるため、もっぱら 4.2 K 以下で利用されてきた低温超伝導体では大きな問題にはならなかった磁束クリープ（熱的に活性化された磁束運動）現象が重要であることがわかってきた。Yeshurun と Malozemoff は、高温度域を除けば YBCO 単結晶の磁化が時間とともに時間の対数に比例して減衰することを見い出し、磁化の減衰率から磁束クリープの活性化エネルギー U_0 を推定した(4)。推定された kT_c/U_0 の値は 0.05 程度であり、従来型の低温超伝導体における 10^{-3} のオーダーの値と比べて数十倍も大きか

った。しかしその後、この推定には問題のあることが指摘され(5)、YBCO 薄膜の電気抵抗の測定から、高温・高磁界でなければ U_0 は彼らの推定より 1 桁以上大きくなることがわかった(6)。また、Yeshurun らは Bi-2212 相の単結晶についても測定を行った。c 軸に平行な 0.1 T の磁界中で 20K という低温度でも 1 時間の間に磁化が 30% も減少することを見だし、Bi 系酸化物では磁束クリープ現象がより深刻であることを示した (Fig.2.3.2-1) (7)。

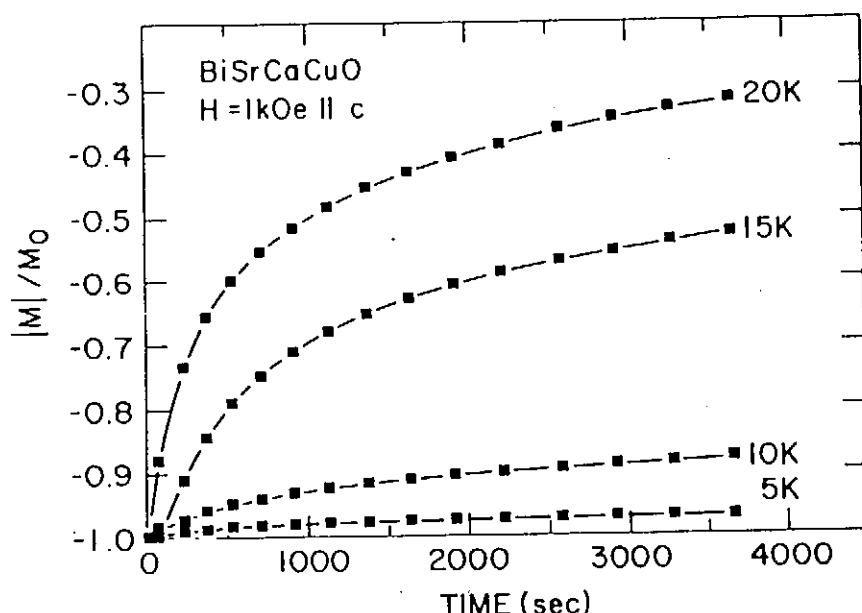


Fig. 2.3.2-1 Decay of the normalized magnetization as a function of time for a BiSrCaCuO crystal. The field $H = 1$ kOe, parallel to c, is applied after cooling the sample in zero field.

従来型の低温超伝導体においては、上部臨界磁界 B_{c2} より上の領域で常伝導、下の領域で超伝導であって、超伝導のほとんどの領域でゼロ抵抗の電流を流すことができる。これに対して、高温超伝導酸化物においては B_{c2} よりもはるか下の領域で有限の電気抵抗が観測される。これは、高温における熱的活性化のため磁束線が動いて散逸が生ずることがその原因である。高温超伝導酸化物におけるゼロ抵抗領域と有限電気抵抗領域とを分割する境界線が不可逆線であり、通常、直流磁化測定で可逆領域からヒステリシスが生ずる不可逆領域への境界の磁界として不可逆磁界 $B_{irr}(T)$ (温度の関数) を定義している。(La,Ba) $_2$ CuO $_4$ 化合物における高温超伝導の発見者である Müller 等が、初めてこの不可逆磁界・温度を観測した(8)。その後 Yeshurun と Malozemoff は、YBCO 単結晶の不可逆磁界が $B_{irr} \propto (1-T/T_c)^n$, $n \approx 1.5$ と表されることを見だし、不可逆磁界が熱的に活性化された磁束の動きに起因するとした(4)。また、中性子線や重イオンの照射によって人工的なピンニングセンターを導入すると不可逆線が高温・高磁界側に動くという実験結果がいくつか報告され(9-11)、不可逆線が熱的に活性化された磁束の動きに起因するという説の有力な証拠となっている。

Fig.2.3.2-2 に種々の酸化物の不可逆磁界の典型例を示す(12)。最高の T_c を有する水銀系酸化物がかなり高い不可逆磁界を示すが、1 T 以上の高磁界では YBCO の B_{irr} が最高となる。これは、YBCO の異方性が低い（3次元的である）ことと、双晶境界がピン止めに寄与することがその原因として考えられる。また、Bi 系酸化物の B_{irr} は非常に低いが、これは、その異方性が非常に大きく（2次元性が強く）、パンケーキ磁束が動きやすいことがその原因である。なお、Bi-2212 化合物の B_{irr} は、そのキャリアドーピング状態によって異方性が変化するとともに、大きく変化することが知られている（Fig.2.3.2-3）(13)。ここで注意しなければならないことは、不可逆磁界は、臨界電流密度 J_c と同じように、適当なクライテリオンによって決定される工学的な量であって、次節に記すような磁束格子溶融、磁束ガラス・液体転移といった物理的に意味のある相転移現象とは直接には関係がないことである。実際、 B_{irr} は（直流・交流磁化測定、通電測定等の）測定方法によって得られる値が異なり、さらに、同じ測定方法でも測定値は試料サイズの影響を受ける（14）。このため、 B_{irr} の測定値とともに、その測定方法を詳しく記述することが大切である。

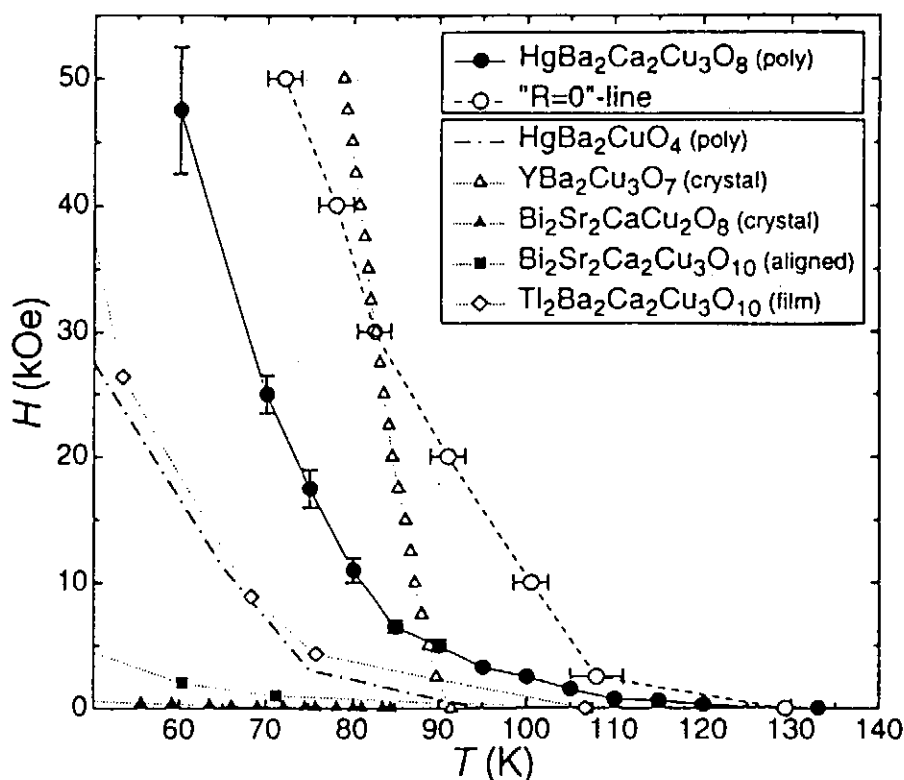


Fig. 2.3.2-2 Irreversibility boundaries for various copper-containing superconductors. The temperatures where $R(H, T)$ is zero within the accuracy of the measurement for a $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ polycrystalline sample are drawn for comparison.

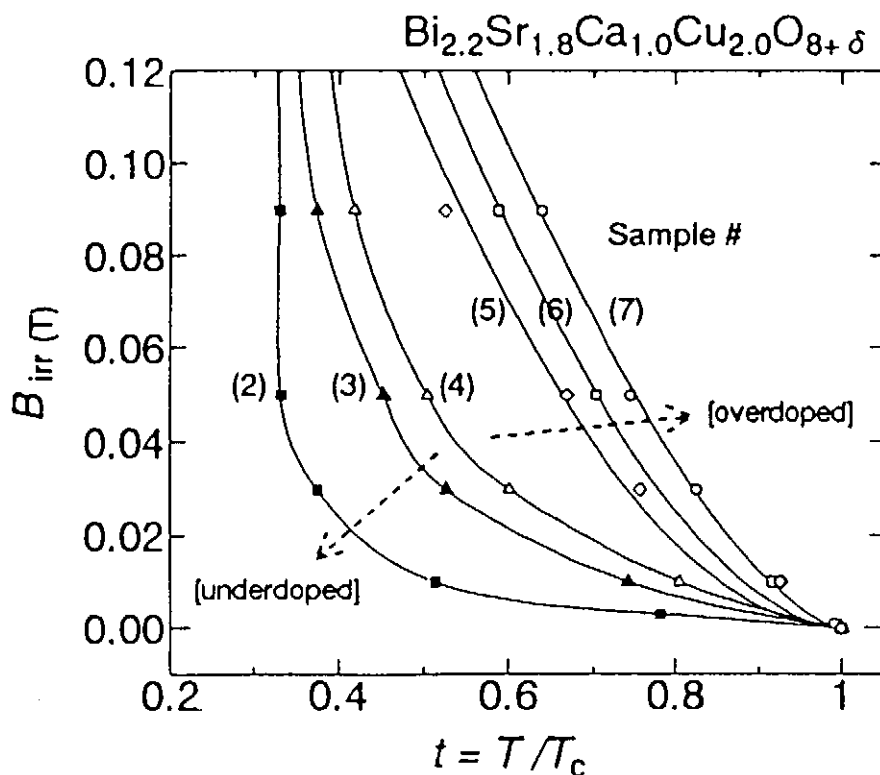


Fig. 2.3.2-3 Irreversibility field ($H \parallel c$) as a function of reduced temperature in Bi-2212 single crystals with various oxygen content.

Nb-Ti, Nb_3Sn といった従来型の低温超伝導体の磁束ピン止め機構を議論するために、しばしば磁束ピン力密度 $F_p = J_c B$ のスケール則が調べられている(15-17)。これと非常に類似した形のスケール則が YBCO 薄膜の J_c について観測されている(18-19)。しかし、低温超伝導体のスケール磁界が上部臨界磁界 B_{c2} であるのに対して YBCO の場合は不可逆磁界 B_{irr} であって、その内容は全く異なっている。Hettinger 等は、クリープ理論による式をもとにして YBCO でよく観測される関係 $U_0 \propto 1/B$ を仮定し、 B_{irr} に対して F_p がスケールすることを説明した(19)。その後山崎等は、Bi-2223 相のエピタキシャル薄膜について同様のスケール則を観測した (Fig.2.3.2-4) (20)。25-60 K という広い温度範囲において磁束ピン力密度 $F_p = J_c B$ が B_{irr} についてスケールするとともに、最大ピン力密度 F_{pmax} は B_{irr} に比例する。彼らは、 B_{irr} 以上の抵抗測定で実際に観測された関係 $U_0 \propto 1/\sqrt{B}$ が B_{irr} 以下でも一般に成り立つと仮定して磁束クリープ理論による説明を与えた (20)。なお、同様のスケール則は、実用的な Bi-2223 銀シーステープにおいても観測されている(21,22)。

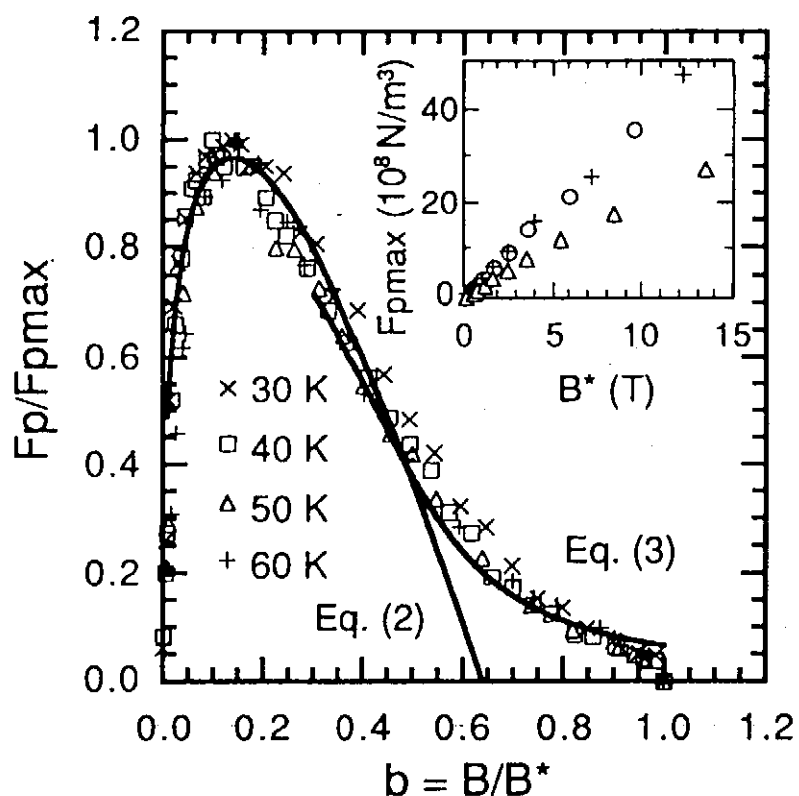


Fig. 2.3.2-4 Scaling of $F_p = J_c B$ measured with fields parallel to the c-axis.

Also shown are fitting curves by two equations based on a flux-creep theory. Inset: relationship between F_{pmax} and B_{irr} for three different film samples.

以上のような研究でも明らかなように、酸化物超伝導体の高温度の J_c は熱的に活性化された磁束運動によって決まっている。このため、臨界電流以上の電流を流しても、NbTi, Nb₃Sn といった低 T_c 超伝導体のように電圧が急激に立ち上がるわけではない。 $V \propto I^n$ で定義される n 値は、均一に作製された NbTi, Nb₃Sn 線材試料について 30 以上である（典型的には ~ 50 ）のに対して(23)、Bi 系銀シース線材では高温・高磁界ほど n 値は小さくなり、例えば 77 K, 0.01 T で $n = 10-20$ が観測されている(22,24)。逆に言えば、長尺線材の一部において臨界電流を越えてもすぐに機器全体がノーマルに転移するわけではなく、高温において材料の比熱が大きくなることと合わせて機器の安定度は非常に高い。このため、運転電流を臨界電流のかなり近くに設計できる可能性があり、超伝導マグネット・送電ケーブル等の大型機器を設計する際には考慮すべきポイントである。

2.3.3 磁束格子溶融、磁束ガラス・液体転移と二次元－三次元のクロスオーバー

高温酸化物超伝導体において、熱ゆらぎの効果は、磁束格子が動きにくい固体状態から、動きやすい液体状態となる一次の相転移（磁束格子溶融）をもたらす(25)。また、超伝導試料が多く欠陥（ピンニングセンター）を含んでいる場合には、一次の相転移ではなく、二次の相転移である磁束ガラス・液体転移が生ずる(26)。こういった、酸化物超伝導体の磁束の相転移現象はまず初めに YBCO 化合物で観測され(27,28)、磁束格子溶融については、比熱の測定から一次の相転移であることが確かめられている(29)。

Koch 等は、単結晶基板上に作製した YBCO 薄膜について高磁界中 ($H \parallel c$ 軸) で電流電圧特性を測定し、ある温度（磁束ガラス・液体転移温度 T_g ）を境にして、 $\log E$ vs. $\log J$ のプロットが下に凸（磁束液体）から上に凸（磁束ガラス）へと変化するのを見いだした (Fig.2.3.3-1) (28)。彼らは、Fischer, Fischer, Huse の臨界スケール理論(26)に基づいてこのデータを解析し、Fig.2.3.3-2 に示す明瞭なスケール則を観測した(28)。このスケール則については、その必然性まで含めて磁束クリープ理論で説明することは困難であるので、 T_g を境にして磁束ガラスから磁束液体への相転移が生じていると信じられている。しかし、相転移の詳細については未だ不明であり、YBCO の磁束ガラス状態がランダムなピンニングセンターによる磁束ガラスであるのか、双晶境界等の面状欠陥による Bose グラスであるのか、という論争がある (30,31)。

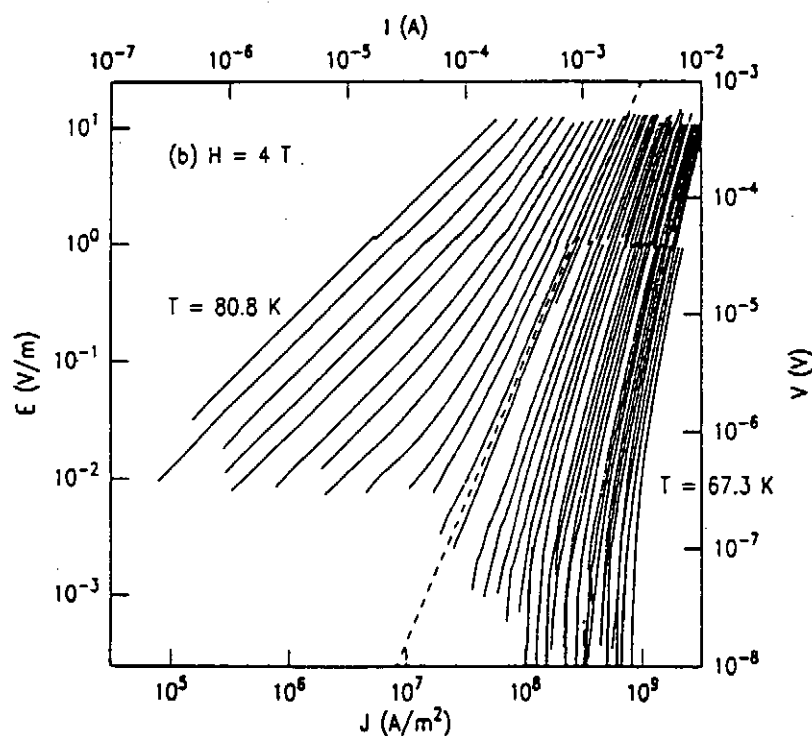


Fig. 2.3.3-1 Current-voltage (I-V) curves at constant temperatures for $H = 4T$.

The curves differ by temperature intervals of 0.1 and 0.3 K, respectively.

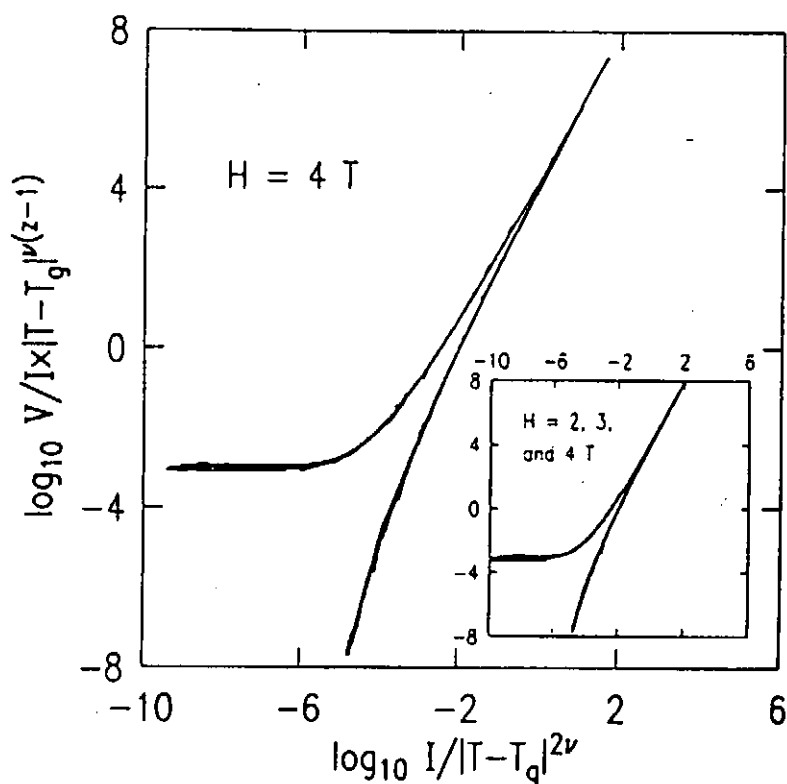


Fig. 2.3.3-2 Collapsed data plot of I-V curves of Fig.2.3.3-1.

Inset: Data superimposed with similarly collapsed I-V data at $H = 2$ and 3 T. In each case critical exponents $n = 1.7$ and $z = 4.8$.

Bi 系酸化物については、Bi-2212 単結晶について多くの実験が行われ、原田・外村等のローレンツ顕微鏡による磁束格子の直接観察(32)、Cubitt 等による中性子線回折を用いた磁束格子観察(33)などが、低磁界で三次元の磁束格子が融解することを示した。また、温度によらないクロスオーバー磁界 B_{2D} (~ 0.06 T) 以上で磁束格子の c 軸方向の長距離の相関が失われ、三次元から擬二次元の状態へと移って行くことも示唆された(31)。これらのことは、現在では既に認められた概念となっている。実用的な、欠陥を含んだ試料については、山崎等が、Bi-2223 相薄膜の電流密度 J ・電界 E 特性を精密に測定し、 $\log E$ vs $\log J$ プロットにおける明確な曲率の変化と相転移に関する臨界スケール挙動を観測して、Bi 系酸化物で初めて磁束ガラス・液体転移を観測した(34)。同様の現象は、実用的な銀シース Bi-2223 テープにおいても観測されている(22,35)。その後、Bi 系において臨界スケール則が観測される温度範囲が非常に大きい（例えば 4.2 - 80 K,(34)）ことなどから、これらの現象は相転移というよりは、ピン止めされた磁束のパールコレーション転移と解釈すべきではないかという提案がなされた(36)。この新解釈でも、 T_g 付近で何らかの転移現象が生じている、ということでは同様である。今後、転移温度に及ぼすピンニング力の影響等を調べることによって、さらに詳細が明らかになってくるものと考えられる。

<2.3 参考文献>

- (1) P. L. Gammel, D. J. Bishop, G. J. Dolan, J. R. Kwo, C. A. Murray, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak: Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 2592.
- (2) G. L. Dolan, G. V. Chandrashekar, T. R. Dinger, C. Field and F. Holtzberg: Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 827.
- (3) C. A. Murray, P. L. Gammel, D. J. Bishop, D. B. Mitzi and A. Kapitulnik: Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2312.
- (4) Y. Yeshurun and A. P. Malozemoff: Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2202.
- (5) Y. Xu, M. Suenaga, A. R. Moodenbaugh and D. O. Welch: Phys. Rev. B 40 (1989) 10882; D. O. Welch, M. Suenaga, Y. Xu and A. R. Ghosh: Advances in Superconductivity II, (Springer, Tokyo, 1990) p. 655.
- (6) S. Zhu, D. K. Christen, C. E. Klabunde, J. R. Thompson, E. C. Jones, R. Feenstra, D. H. Lowndes and D. P. Norton: Phys. Rev. B 46 (1992) 5576.
- (7) Y. Yeshurun, A. P. Malozemoff, T. K. Worthington, R. M. Yandrofski, L. Krusin-Elbaum, F. H. Holtzberg, T. R. Dinger and G. V. Chandrashekar: Cryogenics 29 (1989) 258.
- (8) K. A. Müller, M. Takashige and J. G. Bednorz: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1143.
- (9) W. Krietsch, F. M. Sauerzopf, H. W. Weber, G. W. Crabtree, Y. C. Chang and P. Z. Jiang: Europhys. Lett. 12 (1990) 179.
- (10) L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem and F. Holzberg: Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 648.
- (11) J. R. Thompson, Y. R. Sun, H. R. Kerchner, D. K. Christen, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, A. D. Marwick, L. Civale and J. O. Thomson: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2306.
- (12) A. Schilling, O. Jeandupeux, J. D. Guo and H. R. Ott: Physica C 216 (1993) 6.
- (13) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Kimura, Y. Kotaka, K. Kitazawa, K. Yamafuji, Q. Li and M. Suenaga: Physica C 235/240 (1994) 2775.
- (14) Qiang Li, M. Suenaga, Qi Li and T. Freltoft: Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 250.
- (15) E. J. Kramer: J. Appl. Phys. 44 (1973) 1360.
- (16) D. Dew-Hughes: Phil. Mag. B 55 (1987) 459.
- (17) C. Meingast and D. C. Larbalestier: J. Appl. Phys. 66 (1989) 5971.
- (18) J. S. Satchell, R. G. Humphreys, N. G. Chew, J. A. Edwards and M. J. Kane: Nature 334 (1988) 331.

- (19) J. D. Hettinger, A. G. Swanson, W. J. Skocpol, J. S. Brooks, J. M. Graybeal, P. M. Mankiewich, R. E. Howard, B. L. Straughn and E. G. Burkhardt: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2044.
- (20) H. Yamasaki, K. Endo, S. Kosaka, M. Umeda, S. Yoshida and K. Kajimura: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3331.
- (21) C. Takahashi, M. Komatsu, Y. Yaegashi, M. Nagano, H. Takahashi, K. Hamada and A. Nagata: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 3 (1993) 957.
- (22) Y. Mawatari, H. Yamasaki, S. Kosaka and M. Umeda: *Cryogenics* 35 (1995) 161.
- (23) 伊藤、和田、太刀川 : *低温工学* 29 (1994) 585.
- (24) K. Osamura, M. Kamo, S. S. Oh and S. Ochiai: *Cryogenics* 34 (1994) 303.
- (25) A. Houghton, R. A. Pelcovits and A. Sudbo: *Phys. Rev. B* 40 (1989) 6763.
- (26) M. P. A. Fisher: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 1415; D. S. Fisher, M. P. A. Fisher and D. A. Huse: *Phys. Rev. B* 43 (1991) 130.
- (27) H. Safar, P. L. Gammel, D. A. Huse, D. J. Bishop, J. P. Rice and D. M. Ginsberg: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 824; W. K. Kwok, S. Fleshler, U. Welp, V.M. Vinokur, J. Downey, G. W. Crabtree and M. M. Miller: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 3370.
- (28) R. H. Koch, V. Foglietti, W. J. Gallagher, G. Koren, A. Gupta and M. P. A. Fisher: *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 1511; *ibid.* 64 (1990) 2586.
- (29) A. Schilling, R. A. Fisher, N. E. Phillips, U. Welp, D. Dasgupta, W. K. Kwok and G. W. Crabtree: *Nature* 382 (1996) 791.
- (30) P. J. M. Wöltgens, C. Dekker, J. Swüste and H. W. de Wijn: *Phys. Rev. B* 48 (1993) 16826.
- (31) H. Safar, S. R. Foltyn, Q. X. Jia and M. P. Maley: *Phil. Mag. B* 74 (1996) 647.
- (32) K. Harada, T. Matsuda, H. Kasai, J. E. Bonevich, T. Yoshida, U. Kawabe and A. Tonomura: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 3371.
- (33) R. Cubitt, E. M. Forgan, G. Yang, S. L. Lee, D. McK. Paul, H. A. Mook, M. Yethiraj, P. H. Kes, T. W. Li, A. A. Menovsky, Z. Tarnawski, and K. Mortensen: *Nature* 365 (1993) 407.
- (34) H. Yamasaki, K. Endo, S. Kosaka, M. Umeda, S. Yoshida and K. Kajimura: *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12959; *Cryogenics*: 35 (1995) 263.
- (35) Q. Li, H. J. Wiesmann, M. Suenaga, L. Motowidlow and P. Haldar: *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4256.
- (36) K. Yamafuji and T. Kiss: *Physica C* 258 (1996) 197.

2.4 結晶粒界における弱結合

Y 系酸化物超伝導体が発見され、構造が決定され、実用化を目指して臨界電流密度がどの程度あるか研究がすぐに開始された。はじめ、焼結法によりサンプルが作製され、バルク状態で直流電流を流し 4 端子法で J_c 測定がなされたが、ゼロ磁界、77K での J_c は高々数 $100\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の値でしかなかった。しかし、これらのサンプルの磁化率を測定し、ビーンモデル(Bean model)を用いて磁氣的に J_c を決定すると抵抗法による J_c の 2~3 オーダー高い値が得られた。その典型的な例を Fig.2.4-1 に示す(1)。直流電流を流す抵抗法ではたとえ結晶粒内で電流が良く流れても結晶粒界での電流の流れが阻害されれば全体として電流は流れなくなる。一方、磁化率から求めた J_c はサンプルサイズに依存するが、粉末で測定すると 1 つ 1 つの結晶では電流は良く流れ、高い J_c であることが明かになった。このため、結晶粒界は電流の流れを阻害しているあるいは弱結合をしていると考えられるようになり、種々の実験が行われるようになった。一般に、セラミック材料では結晶粒界に不純物が集まり易いので、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡などで組織観察がなされ、結晶粒界に不純物相やアモルファス相などが現れているものも観察されたが、普通の大傾角の結晶粒界が多数観察された。前者は超伝導相と異なるのでそこを横切る電流の流れは阻害されるのは容易に理解できるが、後者の普通の結晶粒界がどのように電流の流れに影響しているかが検討された。

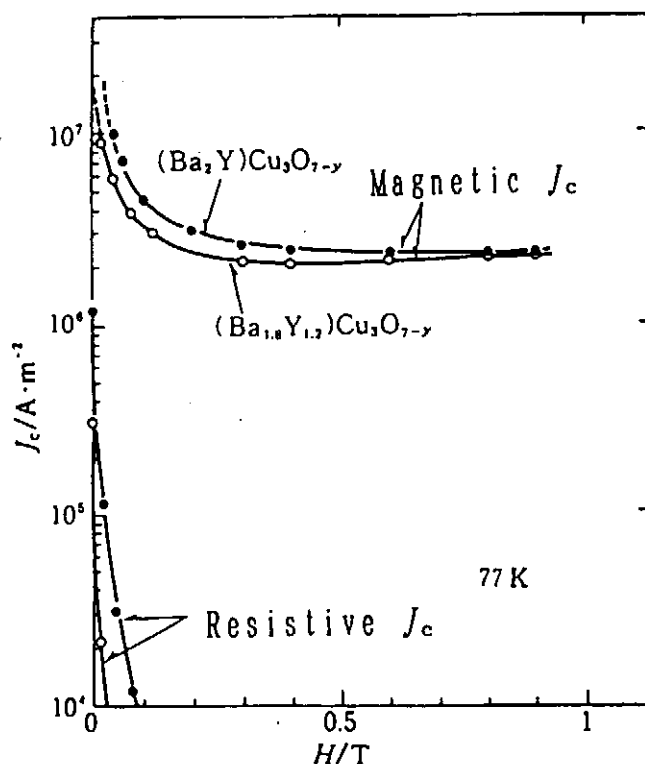


Fig.2.4-1 Comparison of critical current densities(J_c) determined by magnetic and resistive measurements for sintered Y-based oxide superconductors

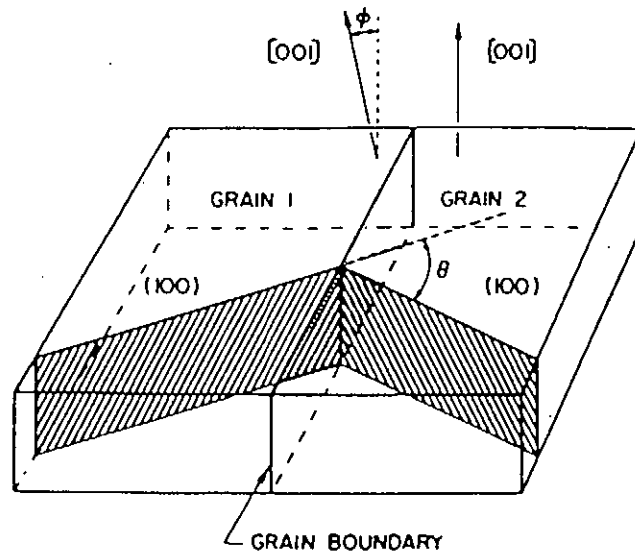


Fig.2.4-2 Schematic crystallography of SrTiO_3 bicrystals used as substrates for the thin-film $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

結晶粒界がジョセフソンジャンクション(Josephson junction)的であることは、始め Y 系酸化物超伝導体でマイクロエッチパターンニングして、数個の結晶を含む薄膜サンプルを作製し、I-V 特性の測定から結晶粒界はジョセフソン結合であることが明かにされている。現在、結晶粒界の弱結合を利用した SQUID 素子が市販されている。

一方、さらに結晶粒界の J_c への影響がはっきりと明かになったのは Dimos ら(2)による Y 系酸化物超伝導体双結晶薄膜の実験である。彼らは Fig.2.4-2 に示すほぼ c 軸配向した(110)面が θ 度角度を持つ SrTiO_3 双結晶基板を用いてその上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 双結晶薄膜を作製し、パターンニングでそれぞれの結晶および結晶粒界部分を約 $10\mu\text{m}$ の幅に加工し、それぞれの部分のゼロ磁界、4.2-5K で J_c 測定を行った。両 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 結晶間の角度 θ および c 軸間の角度の ϕ のときの、それぞれの結晶および結晶粒界での J_c の値を Table 2.4-1 に示す。それぞれの結晶で J_c のバラツキはあるが、結晶粒界では必ず J_c は低下し、結晶粒間の角度が大きくなるとその低下の程度は大きくなる。このことは Fig.2.4-3 に示す、結晶粒界の J_c を結晶粒内の J_c で規格化し、結晶粒間の角度 θ でプロットした結果からよりはっきりと分かる。結晶粒間の傾斜角度が約 10 度以上になると結晶粒界の電流密度は結晶粒内の 2~3%と極めて低くなることが明かになった。このように結晶粒界の角度が小さい小傾角粒界を横切っては電流は比較的良く流れるが、普通の粒界すなわち大傾角粒界を横切っては電流の流れは小さくなり、粒界はジョセフソンジャンクションとなり電流の流れは制限される。この結晶粒界がジョセフソンジャンクション的な弱結合をしているので、Fig.2.4-1 で示した焼結体で電気抵抗法で測定した J_c が 77K と比較的高い温度では弱磁界印加で急激に低下することは結晶粒界の弱結合から説明できる。

Table 2.4-1 Critical current density (10^3 A/cm^2) at 4.2-5K for grains and grain-boundaries for the thin-film $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ bicrystals

θ (ϕ)	Grain 1	Grain 2	Grain Boundary
0° (3°)	7140	8000	4000
3° (7°)	5900	5300	1400
4° (4°)	270	220	73
5° (9°)	6000	5700	560
7° (4°)	140	180	40
10° (4°)	7800	8000	410
10° (4°)	7000	6100	240
12.5° (2°)	3800	3400	160
22° (2°)	800	260	11
35.5° (4°)	1350	1400	25

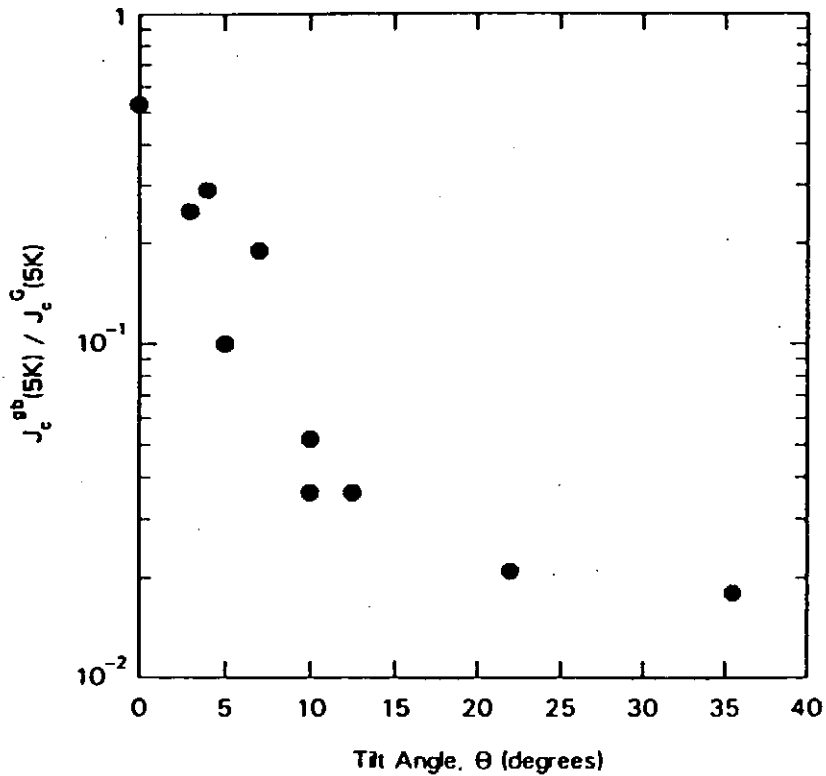


Fig.2.4-3 Plot of the ratio of the grain-boundary critical current density to the average value of the critical current density in the two grains at 4.2-5K vs the misorientation angle in the basal plane

このように薄膜結晶では c 軸配向した結晶粒でその傾斜角度が約 10 度を越えると電流は流れにくくなる。このような傾向はイオンビームアシスト蒸着(ion beam assisted deposition, IBAD)法で金属テープ上に配向性を持たせた YSZ をバフアー層として付け、その上にスパッタなどで生成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ テープでも観察されている(3)。すなわち、結晶粒の c 軸配向が揃っていない、結晶粒間の面内配向も揃えなくては J_c は高くない。

一方、銀シース法で作製した Bi 系酸化物超伝導体は、特に銀界面近くで超伝導相結晶粒の配向性は良く、Y 系酸化物超伝導体と比較して大きい電流密度約 10^5A/cm^2 (77K, 0T) が得られるようになってきた。Bi 系超伝導線材では結晶粒は ab 面には広がり、 c 軸方向には極めて薄く、このような薄片結晶では銀界面近傍で比較的配向性が良く重なっている。このような多結晶体で粒界を通して大きい電流がどのように流れるかについては、これらの組織を基にして、Bulaevskii ら(4)は Fig.2.4-4 に示す "brick wall model" (ブリックウォールモデル) を提案した。電流は 1 つの結晶内では ab 面内で流れるが、結晶を渡って流れるにはどこかで結晶粒界を横切らなければならない。Bi 系超伝導線材では結晶の c 軸配向が良いので、大きい面積で接触している ab 面で c 軸方向に電流は流れると考えている。

これに対して、Hensel ら(5)は Fig.2.4-5 に示す、"railway switch model" (レールスイッチモデル) を提案している。彼らは配向した多結晶 Bi 系超伝導線材の J_c の温度依存性を測定し、 c 軸配向した結晶粒界が電流の流れを制限している場合と異なる J_c の温度依存性、すなわち温度が低下すると J_c はリニアに増加することを見つけて、この "railway switch model" を提案している。ここでは、ほぼ c 軸配向した結晶粒が小さい角度で結合したところを通して電流は流れ、このような小傾角粒界は弱結合になっていないため、電流密度の温度依存性は直線関係になるものと考えられる。さらに

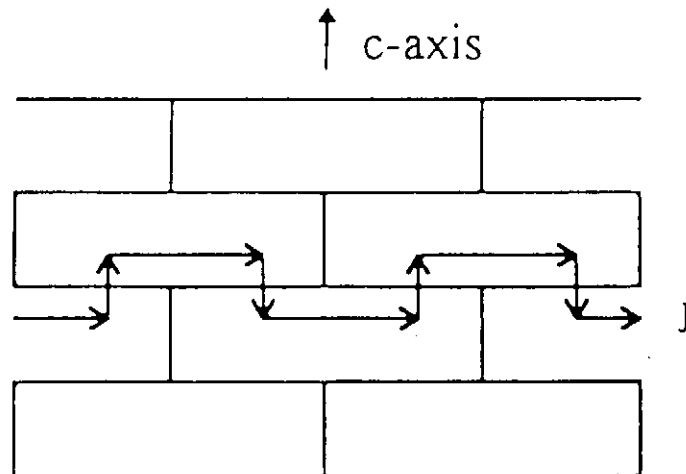


Fig.2.4-4 A diagram of the "brick wall model".

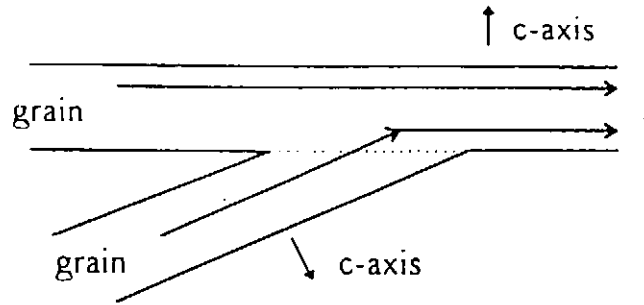


Fig.2.4-5 A diagram of the "railway switch model" with a low-angle c-axis grain boundary at the switch.

最近、Li ら(6)は透過電子顕微鏡観察により $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ テープでレールスイッチのところを多く観察して、改良したレールスイッチ(modified rail switch)モデルを提案している。

以上のように、Bi 系酸化物超伝導体で J_c の高い線材が、また Y 系酸化物超伝導体では IBAD 法などにより J_c の大きいテープが得られており、結晶粒界の弱結合の克服は結晶粒の配向性を整えることによりなされている。一般に、テープが厚くなると結晶の配向性は悪くなるので、薄いテープあるいは薄膜で高い J_c が得られている。

< 2.4 参考文献 >

- (1) 戸叶一正, 日本金属学会会報, 26(1987)980.
- (2) D.Dimos, P.Chaudhari, J.Mannhart and F.K.LeGoues, Phys.Rev.Lett.61(1988) 219.
- (3) Y.Iijima, K.Onabe, N.Futaki, N.Tanabe, N.Sadakata and O.Kohno, J.Appl.Phys. 74(1993)1905.
- (4) L.N.Bulaevskii, J.R.Clem, L.I.Glazman and A.P.Malozemoff, Phys.Rev.B 45(1992)2545.
- (5) B.Hensel, J.C.Grrivel, A.Jeremie, A.Perin, A.Pollini and R.Flukiger, Physica C 205(1993)329.
- (6) Y.H.Li, A.J.Kilner, M.Dhalle, A.D.Caplin, G.Grasso and R.Flukiger, Supercond.Sci.Technol.8(1995)764.

2.5 まとめ

高温酸化物超伝導体のうち線材化して実用化が期待される Y 系、Bi 系、Tl 系および Hg 系高温酸化物超伝導体における異方性、磁束線ピンニング、粒界弱結合および加工性についての相対的比較を Table 2.5-1 に示す。

Table 2.5-1 Comparison of some properties of high T_c
oxide superconductors

	Y-system	Bi-system	Tl-system	Hg-system
Anisotropy	○○	○○○○	○○○	○○
Flux pinning	○○○○	○	○○	○○○
G. B. weak link	○○○	○○○	○○○	○○○
Grain alignment	○	○○○○	○○○	○○
Cleavage fracture (Workability)	○	○○○○	○○○	○○

○ indicates relative intensity of properties.

高温酸化物超伝導体はこれまでの金属系超伝導体と異なり結晶構造の異方性が大きく、超伝導面である CuO_2 面が存在する ab 面内ではコヒーレンスの長さは長く、金属系超伝導体とほぼ同様な挙動をするが、 c 軸方向には超伝導と絶縁相（あるいは金属相）の積層となるため超伝導の広がり極めて小さくなっている。このため特に c 軸方向に入った磁束線は連続しておらず、超伝導面（ ab 面）にパンケーキ状に存在している。またこれらの酸化物超伝導体の使用が期待されている温度は金属系超伝導体と比べ高温になるので熱揺動も大きく磁束線は極めて動きやすいうえ、特に c 軸方向の磁束線は連続でないのでピン止めは難しくなり、大きい電流密度を得るためには特別の工夫が求められるようになる。しかし、Y 系および Bi 系超伝導体において薄膜では 77K, 0T で 10^6A/cm^2 を越える高臨界電流密度が得られているので、組織制御をうまく行なえば高臨界電流密度が得られる可能性は大である。

高温酸化物超伝導体を線材として使用するには多結晶体となることは避けられず、当初から問題であった結晶粒界での弱結合はすべての高温酸化物超伝導体で避けることはできない。この弱結合をできる限り軽減し、結晶粒間を流れる電流を大きくするためには結晶粒の配向化が重要になる。Y 系酸化物超伝導体は高温酸化物超伝導体のうちで異方性が小さいため結晶粒の配向した線材の製造は比較的困難であったが、近年は蒸着法などで c 軸配向した多結晶テープが造られるようになった。高電流密度を得るためには、さらに面内配向性もよくしなければならない。一方、異方性の大きい

Bi 系酸化物超伝導体では、Bi-2212 相は熔融法で、Bi-2223 相は銀シース法などの加工法で線材化され、高い臨界電流密度が得られている。Bi-2212 相と Bi-2223 相は共に c 軸方向には薄く、ab 面では広がりを持つ板状結晶に成長しやすく、配向性を持つテープ線材を造りやすい。しかし、配向性が良好な領域は薄く、自由表面や銀との界面付近の高々数 $10\mu\text{m}$ 厚に限られる。また、c 軸方向の磁界付加で、特に高温では臨界電流の劣化が大きいので、ピン止めセンターの導入が高臨界電流密度化の鍵となろう。

第3章 Bi系線材とコイル応用

3.1 Bi-2212 線材

3.1.1 製法

Bi系のうち一般的に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) で表される材料は、85K 近辺に臨界温度を持ち、実用線材に近い高温超伝導線材であるとして研究されている。この材料は、1990年に部分熔融-徐冷プロセスを用いた熱処理によって、容易に配向組織を作ることが発見されてから、その応用への試みが加速した。この方法によれば、Bi-2212と反応しない基板上であれば、Bi-2212の分解温度まで昇温し、凝固温度まで $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{h}$ の冷却速度まで徐冷を施すことによって、超伝導粒は基板に平行に配向する。また、超伝導体は液相を経て結晶成長するため、Bi-2223 超伝導体に比べて、粒界の接合性は非常に良く、粒も大きいという特徴を持つ。

線材の作製は、さまざまな方法が取られているが、一般的な銀シース法のみならず塗布法によっても特性の良い線材が作製できる。主な線材作製プロセスを下記に示す。

1) 銀シース法

本方法は、Bi系の材料を Fig.3.1-1 に示すように銀パイプに充填し、伸線加工を施した後、これを複数本束ね、再び銀パイプにかん合して伸線加工を施し、ロール圧延を行ってテープ形状とする。この後、部分熔融-徐冷プロセスによって熱処理を行う。この方法で、もっとも大きな問題となっているのは、熱処理中に超伝導粉末から発生するガスが銀シースを押し上げる“膨れ”の現象である。これは、超伝導粉末に吸着した N_2 、 H_2O 等のガスと超伝導体中に含まれる CO_2 、 O_2 が焼成中に放出されることによるものである。この問題は、充填する超伝導粉末の前処理(1)、焼成途中のガス抜き工程(2)、焼成中の加圧(3)等により改善が行われている。本方法で作製された線材は、主にワインド&リアクト法でコイル化が検討されており、 J_c は短尺レベルでは 4.2K、自己磁界中で $4.9\times 10^5\text{A}/\text{cm}^2$ 、23T 中で $1.8\times 10^5\text{A}/\text{cm}^2$ の値が報告されている(1)。最近、本方法でもリアクト&ワインドでのコイル化も検討されるようになってきており、75mクラスの19芯線で 4.2K 自己磁界中で $6\times 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ の J_c 値が報告されている(4)。

2) 塗布法

これは、銀あるいは銀合金基板に超伝導粉末を含んだスラリーを塗布し、脱媒させた後、部分熔融-徐冷を行う方法である。スラリーの塗布の仕方は、ディップコート、アPLICエーターコート等さまざまであるが、長尺の基板に塗布膜をつけることが容易であることから、これを用いて線材の作製が行われている。Fig.3.1-2 には、ディップコート法の概略を示した。Walker らは、ディップコート法を用いて 500m クラスの線

材を作製しており(5)、この線材は現在発表されているリアクト&ワインドで使用される Bi-2212 線材としては、もっとも長尺の線材である。このディップコート線材は、超伝導体が線材の表面に配置しており、ハンドリング、機械強度、安定性等問題点がある。Hasegawa らは、これらを解決するために、ディップコート線材を多数本重ね、銀合金の箔で覆った線材を開発した(6)。この作製プロセスを Fig.3.1-3 に示す。

塗布法で作製した線材の J_c は、超伝導体の膜厚のコントロールがしやすく、部分熔融-徐冷プロセスに適した膜厚を選択しやすいことから、先に述べた銀シース線材よりも高い値を示している。短尺のディップコート膜で 4.2K、21T 中で $4.7 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ の J_c が (7)、100m クラスから切り出した多層線材で 4.2K、21T 中で $1 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ の J_c が報告されている。

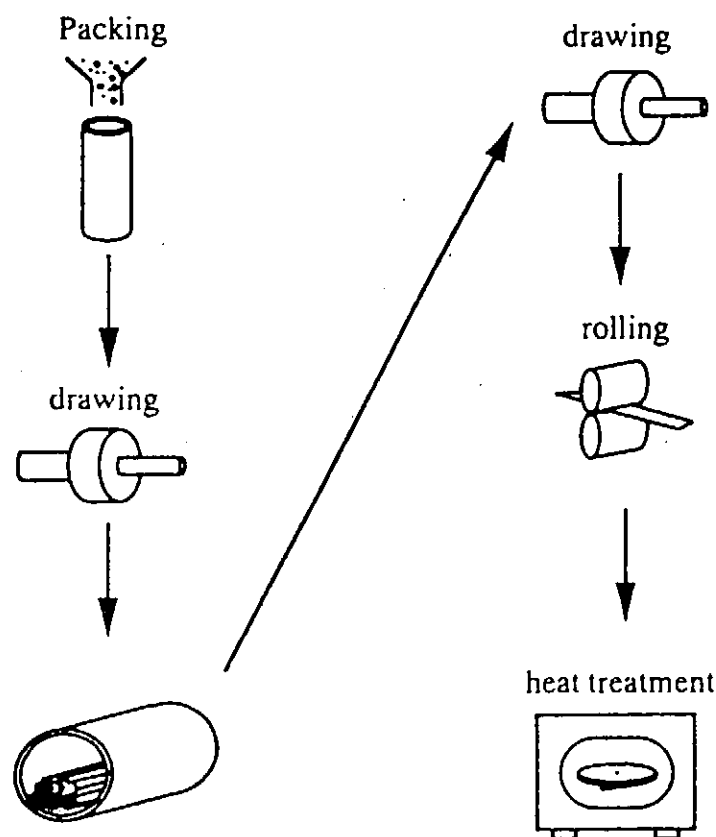


Fig.3.1-1 Preparation process for Ag sheathed tapes.

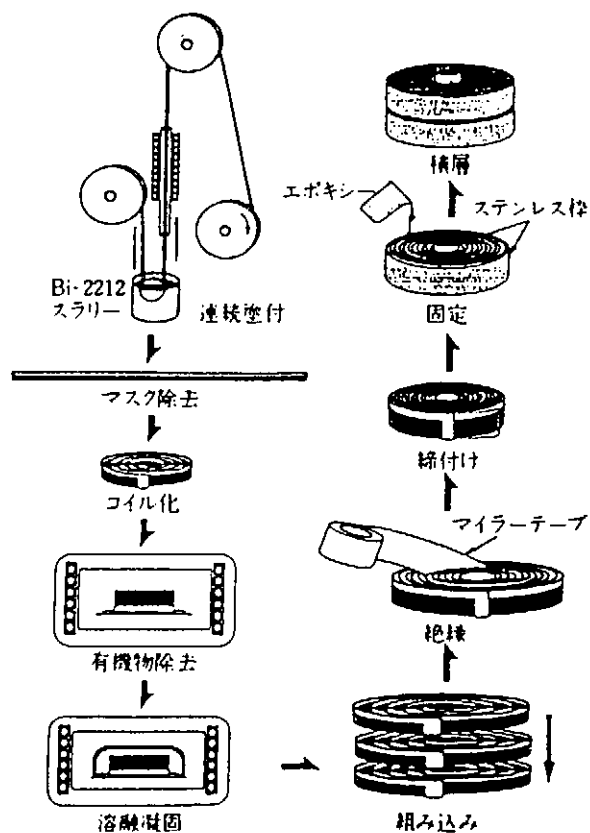


Fig.3.1-2 Preparation process for dip-coat tapes.

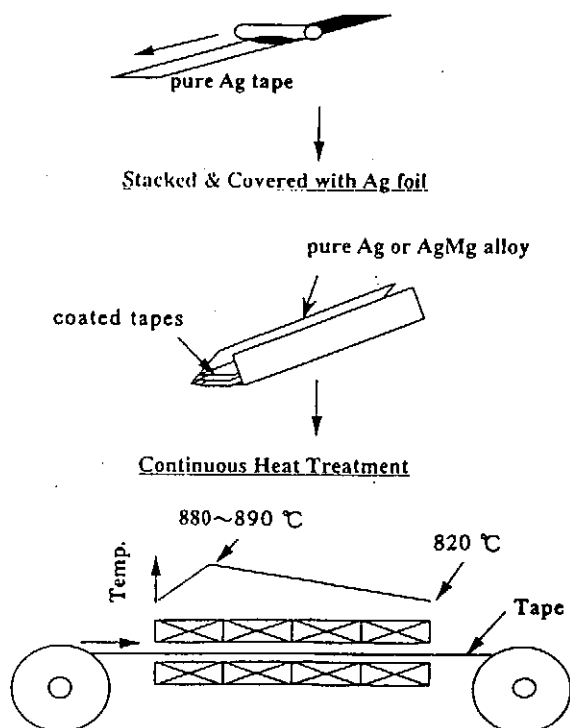


Fig.3.1-3 Preparation process for multilayer tapes.

3.1.2 部分熔融－徐冷プロセスとそのコントロール

先に述べたように、Bi-2212 線材は、部分熔融－徐冷プロセスによって作製される。したがって、線材の特性の向上にはこの熱処理過程を通して生成される組織のコントロールが不可欠である。このことから、以前よりこの反応については、多くの研究例が報告されており(8,9)、反応を制御する上で、きわめて重要な役割を果たしている。

Bi-2212 超伝導体は、880℃近辺に部分熔融点を持ち、高温では液相と Bi-(SrCa)-O 相 (Cu-free)、(SrCa)-Cu-O (Bi-free) 相が生成する。このうち、Cu-free 相は安定であるが、Bi-free 相は昇温とともに



と変化する。冷却時には、この反応が逆に起こって、Bi-2212 相の凝固に伴う液相組成の変化によって消失する。しかし、(SrCa)CuO₂ 相が冷却時に結晶成長することによって、この可逆反応が十分に起こらず、不純物となって超伝導層中に析出する。超伝導特性を改善するためには、これらの相の量を減らすことが重要であり下記に示すような方法が試みられている。

- a. 酸素雰囲気中での熱処理(10,11)
- b. 超伝導粉末組成の変更 (主に Ca 及び／あるいは Cu の減少) (12,13)
- c. 熱処理パターンの変更 (Bi-free 相結晶成長温度領域の急冷) (14)

この中では、a の方法が最も多く試みられている方法であり、先に述べた銀シース法でのデータはこの方法を用いたものである。最近、プロセスの簡略化等の理由から、b の方法も着目されている。

3.1.3 超伝導特性

Bi-2212 超伝導線材は、超伝導粒が基板に対して良く配向していることから、Bi-2223

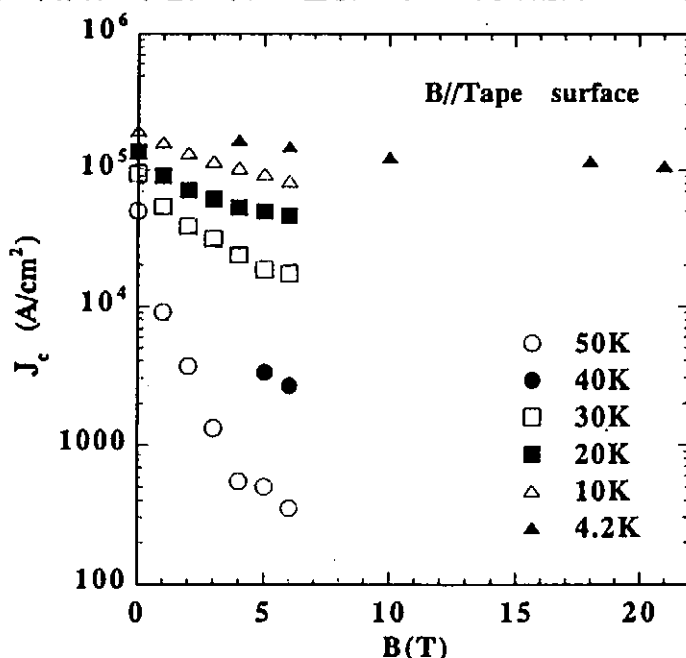


Fig.3.1-4 J_c-temperature characteristics of Bi-2212 multilayer tape.(8)

系に比べて大きな J_c 値が得られることが特徴である。しかし、Bi 系では高温で有効なピンニングセンターの導入方法が発見されておらず、特に二次元性の強い Bi-2212 においてはこの影響が用途を制約する大きな問題である。Bi-2212 線材においては、4.2K 中では上述の作製方法の項で述べたように、高磁界中でも 10^5 A/cm^2 以上の J_c が得られるなど、他の物質に見られない優れた特性を示す反面、Fig.3.1-4 に示すように、

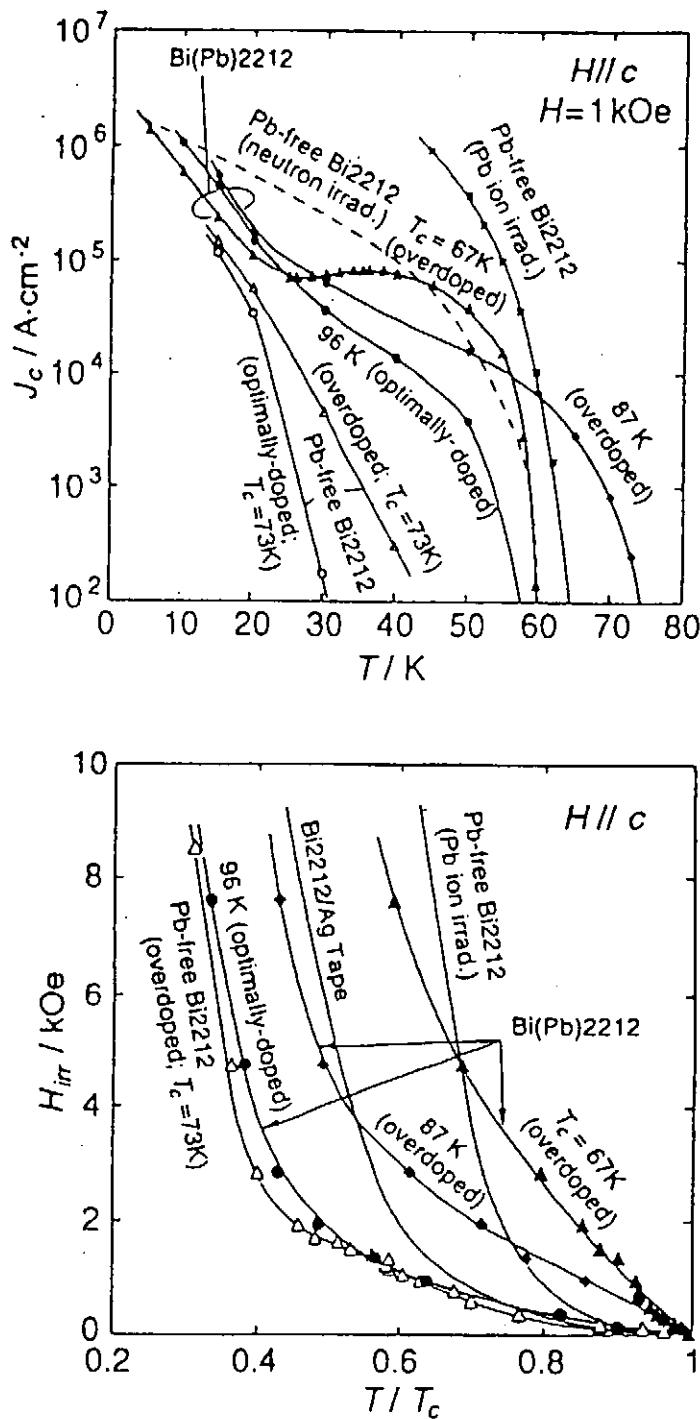


Fig.3.1-5 Improvement of Bi-2212 superconducting characteristics by Pb dope(19).

温度依存性が極めて大きい。特に、30K 以上の温度では、 J_c 値が低くなるのみならず、磁界特性が著しく低下する。

この問題を解決することを目的として、これまでさまざまな検討が行われてきた。下山らは、Bi-2212 超伝導体の酸素のドーピングレベルを変えることによって、不可逆磁界曲線が変化することを見出し、オーバードープ状態の方が不可逆磁界が高くなることを示した(15)。しかし、このような処理を行ったとしても Bi-2212 線材を 30K 以上の温度領域で使用することは難しく、更なるピンニングセンターの導入が検討されている。Ko らは、MgO が Bi-2212 超伝導体と反応しにくいことに着目し、MgO の微細粒子を分散させた超伝導粉末を用いて線材を作製した(16)。Schwartz らは、Ba を Bi-2212 に添加し、部分熔融-徐冷時にこれが Bi と反応して生成する化合物がピンニングセンターとなる可能性を示した(17)。

このような微細不純物を分散させる試みに対して、最近 Bi サイトに Ti(18)あるいは Pb(19)を置換することによって面欠陥を導入し、これがピンニングセンターとして働くことによって、特性が著しく向上したという報告がなされている。特に Pb の添加については、Bi : Pb = 1.4:0.6 というこれまで試みられてきた置換量よりもかなり多くの置換を行った領域では、透過電子顕微鏡観察を行うと、面欠陥が明らかに存在し、70K というこれまで Bi-2212 としては得られなかった高い温度での磁化特性の向上が認められたこと Kishio らによって報告された。Fig.3.1-5 にその抜粋を示す。

これまで報告された結果は単結晶に関するものであり、この手法がこのまま線材に適応できるかについてはこれからの研究結果を待つことになるが、既に線材への応用が始まっており、今後の展開に期待したい。

このほかに、Bi-2212 線材の超伝導特性で特徴的なことは、 J_c 値の磁界の方向依存性が大きいことである。これは、Bi-2212 超伝導体の配向性が極めて良いことに起因している。Fig.3.1-6 に Bi-2212 多層線材の J_c の角度依存性を示す。

この J_c の角度依存性から Hensel の式(20)を用いて Bi-2212 超伝導体粒の不整合角度を求めると約 4° となり、この値は圧延等の機械的手法で配向させる Bi-2223 線材に比べて $1/2 \sim 3$ の値となっている。この配向性の良さは、Bi-2212 線材を用いてコイルを作製する場合に大きな問題となる。すなわち、コイル上下の端部のように磁界のテープ面に対する垂直成分のある場合、 J_c の低下が大きくなり、コイル全体の特性を低下させることとなる。

この問題を回避する方法の一つとして、丸線の開発が試みられている。Motowidlo らは、Bi-2212 を用いた丸線の開発において、フィラメント径が特性を決める上での最も重要なファクターであるとしている(21)。フィラメント径と J_c の関係を Fig.3.1-7 に示す。

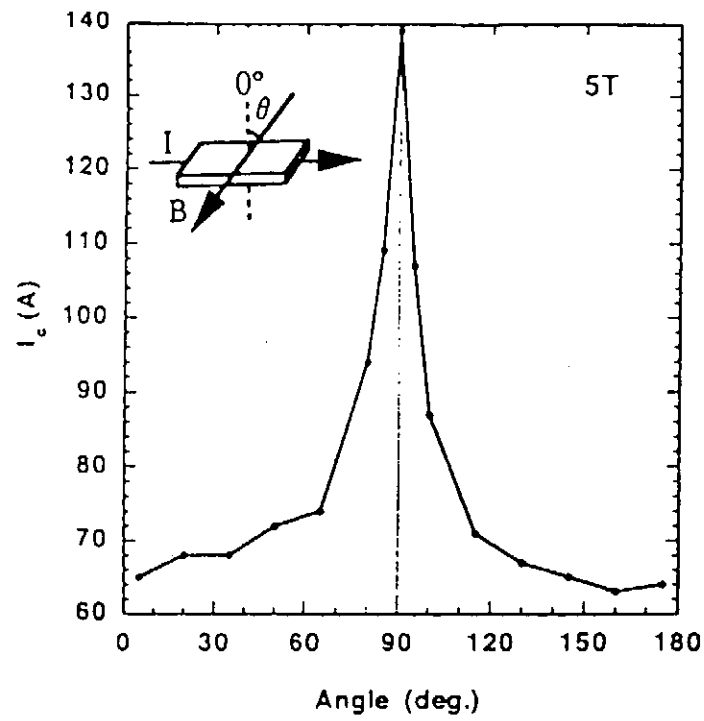


Fig.3.1-6 J_c – angular dependence of Bi-2212 multilayer tape.

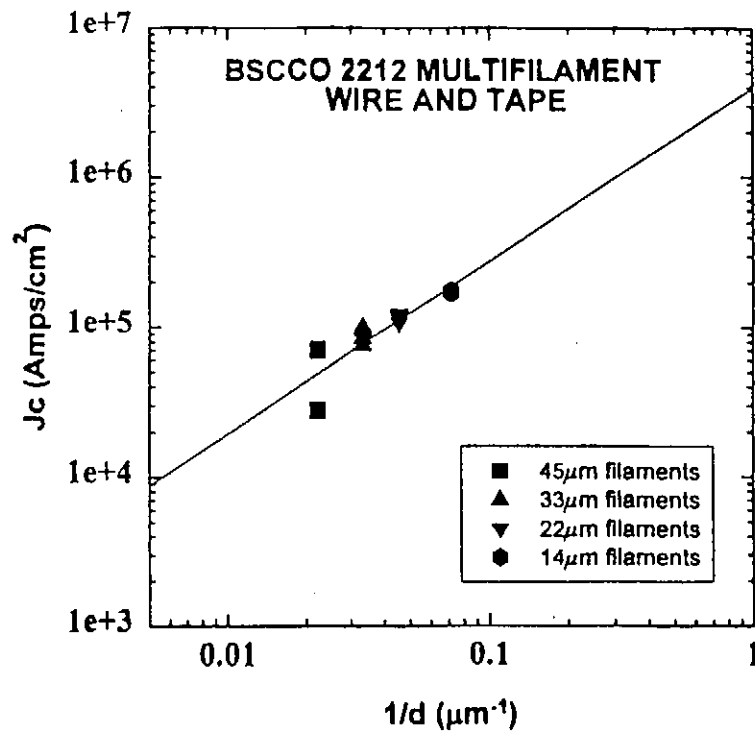


Fig.3.1-7 Relationship between J_c values and filament diameter of Bi-2212 round wire(20).

上記のような、基礎的な超伝導特性の改善に加えて、高磁界中での応用面から見た場合に必要となる機械的特性の改善の試みもなされている。この手法は、基材あるいはシース材となる銀を微量の第 2 元素、第 3 元素を含んだ銀合金に置き換えるものである。一般的にこの元素には、Mg、Mn、Zr、Sb、Ni 等が使われており、熱処理中に内部酸化する分散強化型の合金となる。添加する元素の量と銀合金の強度は比例関係にあり、高強度の線材を作製するためには高濃度の添加が望ましいが、Bi-2212 の場合、熱処理中に液相が多く生成することから、添加量は Bi-2223 の場合に比べて少量 (0.1~0.3at%) に限定される。この熱処理中の反応を防ぎ、高強度の線材を得るために Shibutani らは、超伝導体と接触する部分のシース材に純銀を用い、最外層のシース材のみを銀合金 (Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni) としたダブルシース構造の線材で 200Mpa 以上の引っ張り強度が得られたことを報告している(22)。

3.1.4 まとめ

Bi-2212 線材は、反応プロセスが良く研究されており、低温での高 J_c とそのコントロールが比較的行きやすい線材である。しかし、これまで述べたように、30K 以下の温度での応用にその用途が限られていたため、長尺線材の開発が Bi-2223 線材に比べて遅れている。Bi-2212 線材は加工プロセスが簡便であること、熱処理時間が短いことなどから、コスト的にはメリットがあるとされているため、今後実用線材としての長尺化の試みが行われて行くものと考えられる。また、更にピンニングセンターの導入による特性改善にも期待されるところである。

< 3.1 参考文献 >

- (1) M.Okada, K.Fukushima, K.Tanaka, H.kumakura, K.Togano, T.Kiyoshi and K.Inoue, Jpn. J. Appl. Phys.34 (1996) 627
- (2) 長谷隆司、渋谷和幸、林征二、嶋田雅生、小川陸朗、川手剛雄、日本金属学会誌 60(10)(1996)1020
- (3) B.Lehndorff, J.reeves, M.Hortig, H.Piel, E.Hellstrom and D.Larbalestier, to be published in Proceedings of International Cryogenic Materials Conference(1997).
- (4) W.Dai, K.Marken, L.Cowey, S. Hong, to be published in Proceedings of International Cryogenic Materials Conference(1997).
- (5) M.S.Walker, D.W.Hazelton, M.T. Gardner, J.A.Rice, D.G. Walker, C.M.Trautwein, N.J. Ternullo, X.Shi, J.M.Weloth, R.S. Sokolowski, F.A. List, IEEE Trans. on Appl. Supercond.7 (2) (1997)664
- (6) T.Hasegawa, Y.Hikichi, H.Kumakura, H.Kitaguchi, K.Togano, Jpn. J. Appl. Phys.34 (1995) 1638

- (7) N.Tomita, M.Arai, E.Yanagisawa, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, T.Kiyoshi, K. Inoue, H. Maeda, K. Nomura, J.C. Vallier, IEEE Trans. on Appl. Supercond. 5 (2) (1995) 520
- (8) W. Zhang, E.E. Hellstrom, Supercond. Sci. Technol. 8 (1995) 430
- (9) T.Hasegawa, H.Kobayashi, H.Kumakura, H.Kitaguchi, K.Togano, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 579
- (10)H.Kumakura, H.Kitaguchi, K.Togano, N.Sugiyama, Jpn. J. Appl. Phys.80 (1996) 5162
- (11)H.Fijii, H.Kumakura, H.Kitaguchi, K.Togano, W.Zhang, E.E. Hellstrom, IEEE Trans. on Appl. Supercond.7 (2) (1997)1707
- (12)T.Hasegawa, Y.Hikichi, H.Kumakura, H.Kitaguchi, K.Togano, to be published in Proceedings of International Cryogenic Materials Conference(1997).
- (13)菱沼、熊倉、北口、戸叶、第 56 回春季低温工学・超電導学会講演概要集(1997) 23
- (14)W.Zhang, O.V.Pupysheva, Y.Ma, M.Polak, E.E. Hellstrom, IEEE Trans. on Appl. Supercond.7 (2) (1997)1544
- (15)下山、綿打、生田、岸尾、第 54 回秋季低温工学・超電導学会講演概要集(1995) 227
- (16)J.W.Ko, H.D. Kim, B.T.Lee, S.M.Yoo, H. Chung, Advances on Superconductivity VIII, vol2 (1996) 839
- (17)J.Schwartz, B.Boutemy, P.V.P.S.S.Sastery, U.P. Trociewitz, W. Wei, Proceedings of 1997 International Workshop on Superconductivity (1997) 100
- (18)T.W.Li, P.H.Kes, Proceedings of 1995 International Workshop on Superconductivity (1995) 91
- (19)K.Kishio, J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kitazawa, Z.Hiroi, I.Chong, M.Takano, proceedings of 1997 International Workshop on Superconductivity (1997) 105
- (20)B.Hensel, B.Grivel, A. Jeremie, R.Flukiger, Physica C, 205 (1995) 309
- (21)L.Motowidlo, R.S.Sokolowski, Advances on Superconductivity XV, vol 2 (1997) 825
- (22) Shibutani, T. Hase, S. Hayashi, M. Shimada, R. Ogawa and Y. Kawate, Adv. Superconductivity VIII(1996)887.

3.2 Bi-2223 線材

3.2.1 製法

Bi-2223($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)は、同じ Bi 系の Bi-2212($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$)に比べて T_c が 20K 以上高い 106K を示すため、液体窒素温度 77.3K でも実用的な臨界電流密度が得られることが特長である。線材製作方法としては、Fig.3.2-1 に示す専らパウダー・イン・チューブ法が行われている。この製法では、まず原料粉末である Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO 等を混合する。各々の研究グループによって様々な配合組成が選ばれているが、Bi-Pb、Sr、Ca、Cu を化学量論組成の 2:2:2:3 よりも Bi-Pb を多くして、Sr を少なくしている例が多い。混合粉末を焼結したもの、再度粉砕することによって、Bi 系酸化物の粉末結晶を得る。これを銀パイプに充填して線引きして得た単芯線を、束ねて銀パイプに挿入することによって多芯構造とする。多芯線材を 1mm 程度の直径まで伸線し、圧延によりテープ形状とすることによって、板状結晶をテープ面にそって配向させ、次いで大気中で熱処理を行うことで、結晶粒の接合が行われる。この圧延と熱処理のプロセスを 2 回以上繰り返すことにより、臨界電流密度の改善が図られている。Bi 系酸化物はへき開性に富むので圧延などの塑性加工により容易に配向した組織が得られることがパウダー・イン・チューブ法が多く採用される理由になっている。線材を多芯構造としているのは、安定性の為よりむしろ、外部から加えられる歪みを緩和し、コイル巻き等が可能な可とう性を得ることを目的として行われている。

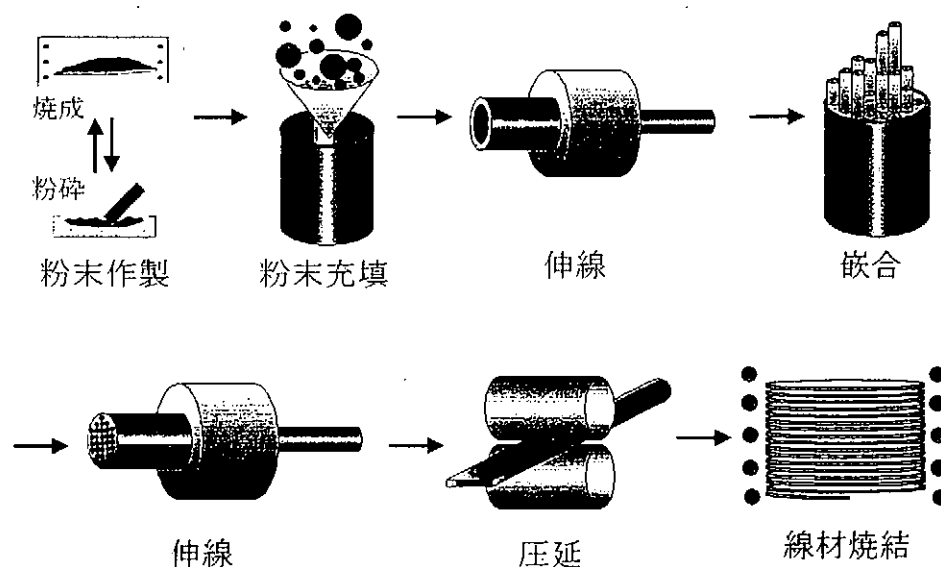


Fig.3.2-1 Fabrication process of Bi-2223 tape by powder-in-tube method.

線材の機械的特性の改善や、高抵抗化を目的に、母材の Ag に、Au、Pd、Mg、Mn 等を微量添加した合金シース線材の開発が行われている。一例を上げると、Mn を 0.1% 添加した母材では、 I_c の劣化が始まる引張応力が純銀母材線に比べてほぼ 5 倍にまで向上する(1)。超伝導特性を劣化させないで、機械的特性を向上させるため、単芯線材のシースに相当するフィラメントの周りは純銀、あるいは、Sb 等を微量添加した合金とし、フィラメントから離れた多芯線材の最外皮を添加量を多くした合金とする構造も試作されている。

3.2.2 臨界電流特性

Bi-2223 線材の 77K、自己磁場における J_c は、最も高いものでは 1 段目の焼結の後にプレスと再度焼結を繰り返した短尺単芯線で $6.6 \sim 6.9 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ が得られている(2),(3)。長尺線の製作が可能な圧延のみを行った多芯テープでは短尺の 81 芯テープで $5.8 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ が報告されている(4)。長尺線では、100m で $2.5 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ 以上、1000m でも $2 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ が得られるようになっている(5),(6)。Fig.3.2-2 に圧延加工のみによる典型的な 61 芯テープの J_c (77K、自己磁場) を示す。

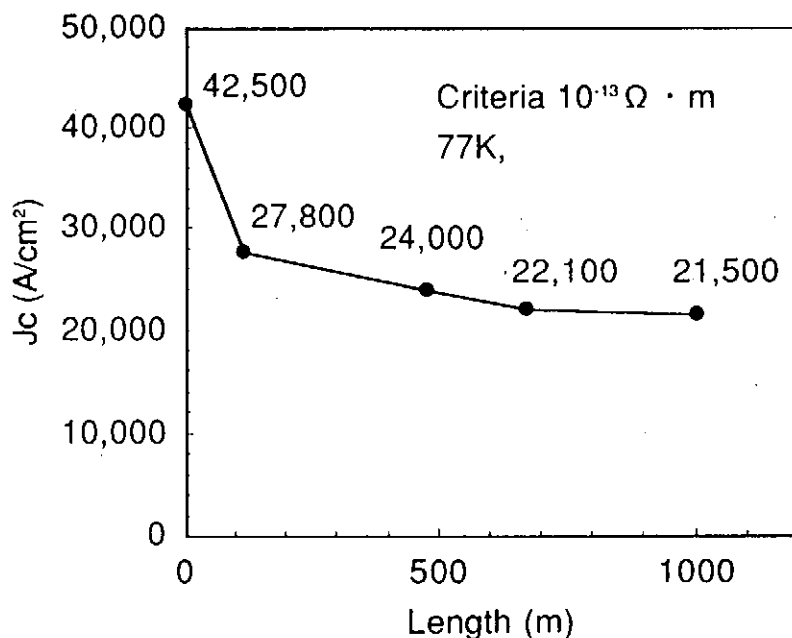


Fig.3.2-2 Relation between J_c and tape length of Bi-2223 tape.

Bi 系超伝導体の場合、結晶構造や物理量が 2 次元的異方性を強く示し、a、b 軸方向より c 軸方向の磁場に弱い。線材の場合もこの特徴に依存しており、Fig.3.2-3 に示すように外部磁場がテープ面に対して、平行方向のときと垂直方向のときで、臨界電流密度の挙動が大きく異なる。臨界電流密度の磁場角度依存と SEM 観察によって、a-b 面はテープ面から 8~12 度傾いており、臨界電流密度の磁場依存性は傾いた c 軸に

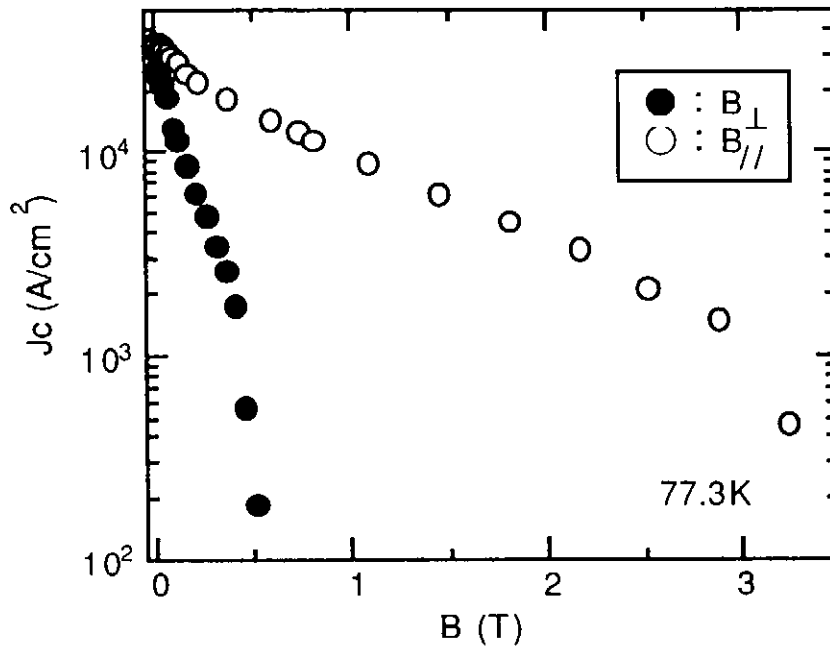


Fig.3.2-3 J_c -B properties of Bi-2223 tape.

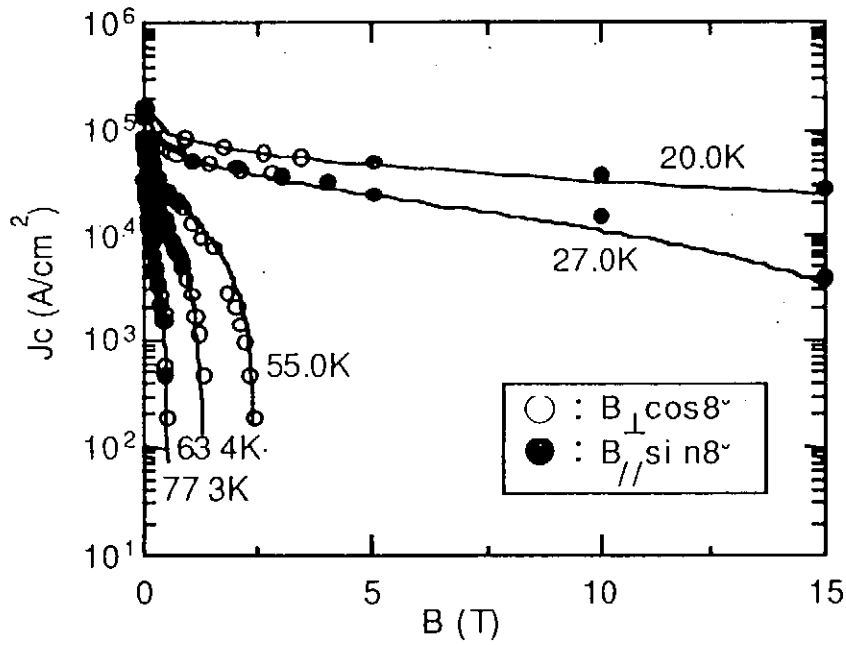


Fig.3.2-4 J_c -B properties of Bi-2223 tape for 20~77K.

Solid lines are calculated by formula (2.2.1).

平行な外部磁場成分 (B)、自己磁場 (B_{self})、および、不可逆磁場 (B_{irr}) を用いて式(3.2.1)で表されることが示されている(7)。

$$J_c = J_{c0} \cdot \log(B / B_{irr}) / \log(B_{self} / B_{irr}) \quad (3.2.1)$$

酸化物超伝導体の不可逆磁場は、一般的にべき乗則 $(1-T/T_c)^m$ の温度依存性を持ち、Bi-2223 線材では $T_c=108K$ 、 $m=3.6$ で測定値が再現される。この関係と(3.2.1)式によって予測される臨界電流密度は、Fig.3.2-4 に示すように幅広い温度、磁場領域で実測値と一致することが示されている。

3.2.3 交流損失

高磁場パルスコイル、或いはケーブル、変圧器等の電力機器への応用を考える上では、臨界電流と同様に交流損失が重要な特性に位置づけられる。交流損失の低減策の一つとしてツイストが考えられるが、Ohmatsu らは、三種類のツイストピッチ ($L_p=\infty$ 、20mm、5mm) を施した Bi-2223 テープ線材について、テープ面に平行な方向に交流磁場を印加したときの交流損失の周波数依存性を磁化法で評価している(8)。Fig.3.2-5 に示すように 4.2K、および 77K で、低周波から商用レベルの周波数まで、ツイストによって交流損失が低減されており、ツイスト線材が交流応用には有効であることが示されている。

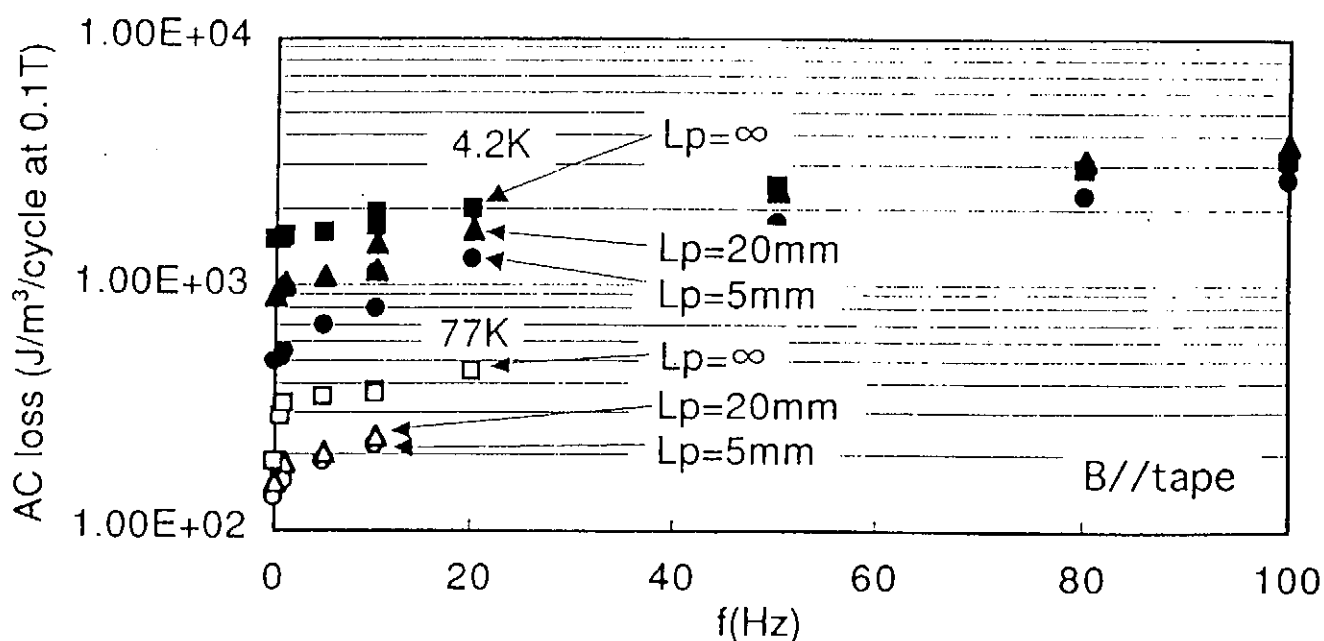


Fig.3.2-5 AC loss-frequency properties of Bi-2223 tape.

3.2.4 海外における Bi-2223 線材の開発状況

海外の研究グループでも、我が国で行われていると同様のパウダーインチューブ法が主流である。前述のヨーロッパの研究グループによる短尺単芯テープの $J_c(77K)$,

self-field)のチャンピオンデータである $6.9 \times 10^8 \text{A/m}^2$ (3) などの優れた成果が得られている。実用的な多芯長尺線材で高 J_c を得ているのは、少数の線材メーカーに限られる。主な海外メーカーの多芯 Bi-2223 線材の開発状況を Table 3.2-1 に示す。100m 級で $2 \times 10^8 \text{A/m}^2$ 、1000m 級で $1 \times 10^8 \text{A/m}^2$ が得られている。現在、Bi-2223 テープを市販している企業は、Table 3.2-1 に示した英国 BICC 社とデンマークの NST 社のほか、米国の EURUS テクノロジー社がある。

Table 3.2-1 R&D of multi-filament Bi-2223 tape by major foreign industries

Industry	長さ(m)	J_c (77K, self-field) $\times 10^8 \text{A/m}^2$
ASC ⁽⁴⁾	short	5.8
	70	1.78
	400	1.35
	1100	0.88
IGC ⁽⁹⁾	20	2.1
	164	2.4
	1260	1.2
Siemens ⁽¹⁰⁾	short	4.1
	400	2.2
BICC ⁽¹¹⁾	200	1.3
NST ⁽¹¹⁾	250	1.5
Vacuumschmelze ⁽¹¹⁾	500	2.2

開発状況の 2、3 の例について、さらに詳細に述べると、American Superconductor Corporation (ASC) でも我が国の線材メーカーと同様に Bi-2223 テープ線材の J_c 値は年とともに上昇してきており、現在のところ 85 芯の多芯テープ線材で酸化物あたりの J_c で $5.8 \times 10^8 \text{A/m}^2$ 、オーバーオール J_c でも $1.5 \times 10^8 \text{A/m}^2$ (いずれも 77K、ゼロ磁界の短尺テープの値) が得られている(12)。 J_c を支配する因子の一つに c 軸配向度があるが、この 85 芯テープについて c 軸配向のミスアライメントの平均値を見積もったところ、7～8 度となり、これまで報告されている単芯テープの値よりも小さくなっている。しかし c 軸配向度だけが結晶粒の結合特性を規定するものではなく、プロセスの改善により粒界がクリーンになったり粒界結合そのものが改善されたりして高い J_c が得られることもあるとしている。また、ゼロ磁界の J_c が高いほど J_c の磁界依存性が小さいわけではなく、結晶粒の弱結合とピン止め特性とは別個に制御可能としている。

一方 IGC では、アルゴンヌ国立研と共同で単芯および多芯の Bi-2223 線材の開発を進めている。ASC その他の機関の線材と同様に、 J_c は線材の長さが増大するとともに低下するが、長さが 1260m の 37 芯の銀シーステープにおいて、30A の I_c 、 $1.2 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ の J_c (いずれも 77K、ゼロ磁界の値) を得ており、送電ケーブルとしても有望であるとしている(13)。またこの線材を用いて 3.2T (4.2K) を発生するマグネットも試作している。さらにケンブリッジ大との共同研究でテープ線材の電圧-電流 (E-J) 特性を詳細に調べたところ、超伝導電流のパスの中には、結晶粒が弱結合的ではなく強結合的であって高い J_c を示すものがあること、またこれはテープ長手方向だけでなく横方向についても言えることを示した(14)。これは横方向においてフィラメント同士が部分的に結合していることを示唆し、交流損失に影響を及ぼすことが考えられる。

さらにアルゴンヌ国立研-IGC のグループは、銀管の中に銀線を分散させ、その周りに Bi-2223 を配置する改良型銀シース法で短尺テープを作製し、77K、ゼロ磁界で 10^9 A/m^2 以上の高い J_c を得ている(15)。高 J_c が得られた理由として、銀線の導入によって銀/Bi-2223 界面の面積が増加したこと、ならびに Bi-2223 層の厚さが減少して c 軸配向度が向上したことが考えられる。

上述したように銀シース法による Bi-2223 テープは比較的高い J_c を示すが、加工と熱処理を組み合わせるために断面のアスペクト比が 10 以上であり、応用機器によってはよりアスペクト比の小さい線材が望ましい。ジュネーブ大学のグループは、断面形状が四角形の単芯素線材を四角形のパイプに挿入したものを、2 組の 2 段ロールを互いに直角に配置した圧延機で加工することにより 34 芯の平角線材を作製した(16)。 J_c については、77K、ゼロ磁界で $2.5 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ と、通常のテープに比べて遜色のない値が得られている。

<3.2 参考文献>

- (1) K.Hayashi, N.Saga, K.Ohkura and K.Sato, Proceedings of 8th International Symposium on Superconductivity, 811, (1995)
- (2) Y.Yamada, M. Satou, S. Murase, T. Kitamura and Y.Kamisada, Proceedings of 5th International Symposium on Superconductivity, 717, (1993)
- (3) Q.Li, K.Brodersen, H.A. Hjuler and T. Freltoft, Physica C 217, 360 (1993)
- (4) Q. Li, G.N. Riley, Jr., R.D. Parrella, S. Fleshler, M.W. Rupich, A.P. Malozemoff, American Superconductor Corporation; T.G. Holesinger, X.Y. Cai, A.E. Polyanskii, D.C. Larbalestier, 1997 International Workshop on B. Superconductivity, Big Island, Hawaii, U.S.A., pp 175-178, June 15-18, (1997)

- (5) K.Hayashi, S.Hahakura, N.Saga, T.Kato, M.Ueyama, T.Kaneko, T.Hikata, K.Ohkura and K.Sato, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol.7, No.2, 2201 (1997)
- (6) K.Hayashi, K.Sato, K.Ohkura, N.Shibuta, K.Ohmatsu, T.Kaneko, T.Sashida, M.Ueyama, J.Fujikami, M.Ito, S.Kobayashi, N.Saga, S.Hahakura, Paper Submitted to CEC/ICMC97 (1997)
- (7) S.Kobayashi, T.Kaneko, T.Kato, J.Fujikami and K.Sato: Physica C 258, 336 (1996)
- (8) K.Ohmatsu, K.Ohkuts, M.Ueyama, T.Kato, K.Hayashi, K.Sato, Proceedings of the 10th US-Japan Workshop on High Field Superconducting Materials, Wireas and Conductors and Standard Procedures for Testing, 27 (1996)
- (9) U.Balachandran, A.N.Iyer, R.Jammy and P.Haldar, Proceedings of 8th International Symposium on Superconductivity, 793 (1995)
- (10) M.Leghissa, J.Rieger, J.Wiezoreck, H.P.Krämer, B.Roas, B.Fischer, K.Fischer And H.W.Neumüller, Paper presented at EUCAS 97, Eindhoven, Nederland (1997)
- (11) H.-W.Neumüller et al, Paper presented for 10th International Symposium on Superconductivity, (1997)
- (12) Q.Li, G.N. Riley, Jr., R.D. Parrella, S. Fleshler, M.W. Rupich, W.L. Carter, J.O. Willis, Y. Coulter, J.F. Bingert, V.K. Sikka, J.A. Parrell and D.C. Larbalestier, IEEE Trans. Appl. Supercond., 7(1997)2026.
- (13) U. Balanchandran, A.N. Iyer, R. Jammy, M. Chudzik, M. Lelovic, P. Krishnarai, N.G. Eror and P. Halder, IEEE Trans. Appl. Supercond., 7(1997)2207.
- (14) S.P. Ashworth, B.A. Glowacki, M. Ciszek, E.C.L. Chesneau and P. Halderet, IEEE Trans. Appl. Supercond., 7(1997)1662.
- (15) U. Balachandran, A.N. Iyer, M. Lelovic, T. Deis, N.G. Eror and P. Halder, Proc. CEC/ICMC 97(1997), to be published.
- (16) R. Grasso and R. Flükiger, Advances in Superconductivity VII(1996)835.

3.3 ケーブルとコイル応用

3.3.1 Bi-2212 線材を用いたマグネット

1) 永久電流マグネット

Bi-2212 線材を用いたコイルのうち、最も特徴的な用途は永久電流マグネットである。これは、Bi-2212 線材が部分熔融－徐冷という反応中に液相が多く生成するプロセスによって作製されることで、Bi-2223 線材に比べて超伝導接続が比較的容易に作製できることによる(1)。福島らは、この特徴を用いて Bi-2212 多芯線材を使った永久電流スイッチとソレノイドコイルを組み合わせたモデルコイルを発表している(2)。Fig.3.3.1-1 にモデルコイルの概略図と諸元を示す。

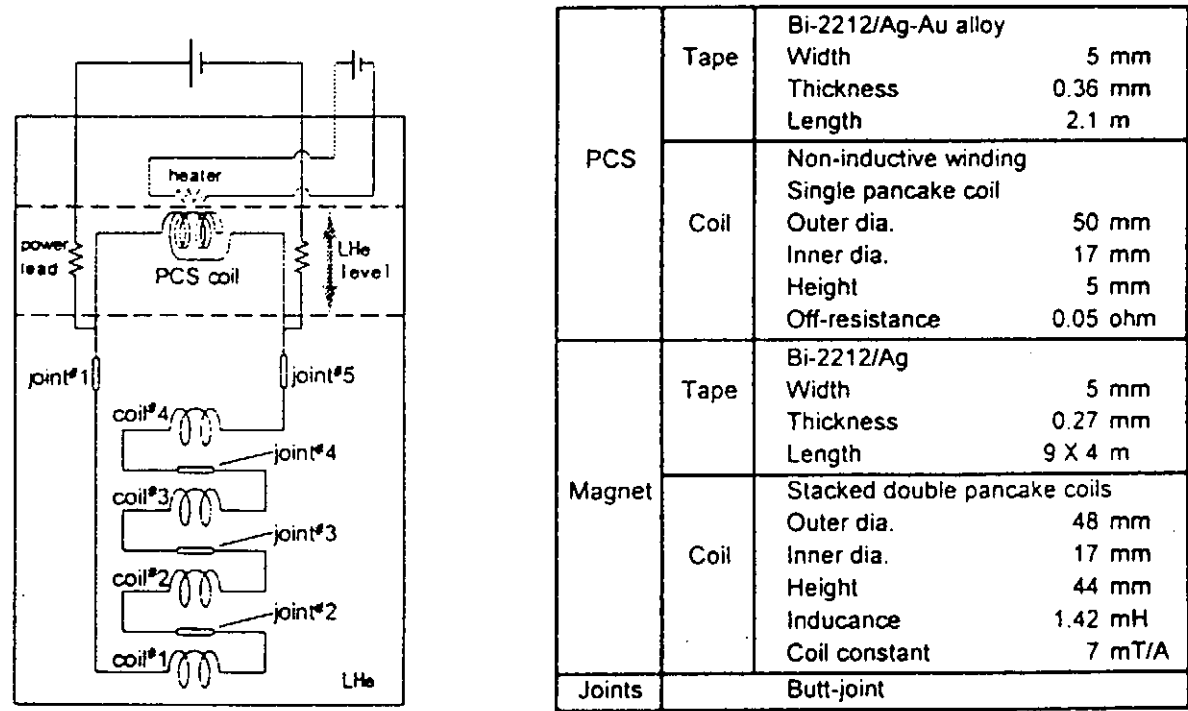


Fig.3.3.1-1 Schematic drawing and specifications of persistent current magnet.

このマグネットシステムにおける接続は、突き合わせ接続を用いており、その超伝導特性はテープ部分とほとんど同じであることが報告されている(3)。このコイルシステムは回路電流 134A で約 1T の磁界をトラップした。また、116h で減衰をしらべ、30A の回路電流から n 値 30、回路抵抗 $2 \times 10^{-10} \Omega$ を得た(4)。

2) 高磁界用インサートマグネット

Bi-2212 線材は、3.1 項で述べたとおり、20T を超える高磁界でも極めて高い J_c 値を保つことから、高磁界マグネット用インサートコイルとして早くから検討が行われている。Tomita らは、ディップコート線材を用いたワインド&リアクト&ワインド法で(5)で小コイルを作製し、20.9T 中のバックアップ磁界中で 0.9T の磁界を発生させることに成功している。岡田らは、19 芯の多芯銀シース線材を用い、ワインド&リアクト法により内径 15mm、外径 45mm、高さ 7.5mm のパンケーキコイルを作製した。このコイルは、21T のバックアップ磁界中で 182A の通電が可能であり、1.76T の磁界を発生させることができた(6)。 J_c の磁界依存性を考えると、Bi-2212 線材の用途としては、高磁界マグネットは一つの有望な用途となり得る。しかし、シース材料に Ag を用いていることから、その機械強度には限界があり、コイル構造の検討や高強度マトリックスの探索等が今後の課題として考えられる。また、NMR 等永久電流モードで使用する場合には、コイルの n 値が小さいことが問題となる。これまでの報告では、 n 値は 15 以下であり、実際の使用に当たっては I_c よりかなり低い動作電流での使用が必要となる。 n 値の向上も強度の向上と合わせて実用化に向けての課題となっている。

3) 冷凍機冷却マグネット

最近、冷凍機技術の発達により、低温が容易に得られるようになってきた。このことは、磁界特性のために液体窒素中での応用が難しい Bi-2212 線材に新たな用途を開いた。

長谷らは、Bi-2212 多芯銀シース線材を用いてワインド&リアクト法により内径 81mm のダブルパンケーキを 6 段重ねたマグネットを作製し、GM 冷凍機に搭載して 20K 中で励磁試験を行った。このコイルは、ピーク電流 150A (ピーク磁界 0.82T) の場合、最高 0.1Hz の繰り返し連続通電が可能であり、通電時の発生熱量は 3.2W であった。また、ピーク電流 120A の場合は 0.5Hz の連続運転が可能であった(6)。このコイルは、直流では 112A の通電が可能であり、0.62T の磁界発生を記録した(7)。

引地らは、Bi-2212 多層線材を用いてリアクト&ワインド法により小コイルを作製した。このコイルは、88m の線材を内径 60mm にダブルパンケーキ巻きしたもので、GM 冷凍機を用いて 20K 中で通電試験をおこない、通電電流 100A、磁界 0.8T を得た(8)。Kumakura らは、このコイルを用いて安定通電できる領域を調べており、20K においては 95A で 24 時間の通電が可能であった。温度と安定通電電流の関係を Fig.3.3.1-2 に示す。

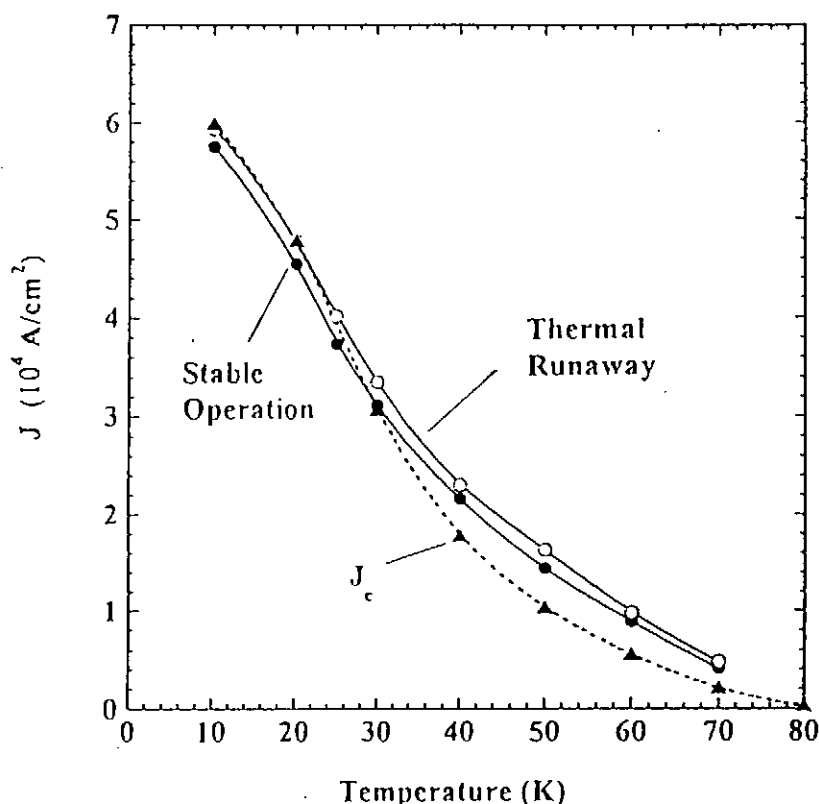


Fig.3.3.1-2 Stable operation area of the Bi-2212 coil.

<3.3.1 参考文献>

- (1) 岡田、福島、田中、第 55 回 1996 年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集 (1996) 91
- (2) 福島、田中、岡田、木吉、熊倉、戸叶、井上、和田、第 56 回 1997 年度春季低温工学・超電導学会講演概要集 (1997) 135
- (3) M.Okada, K.Fukushima, T.Hirao, J.Sato, H.Kumakura, T.Kiyoshi, K.Togano and H.Wada, to be published in proceedings of International Cryogenic Material Conference(1997).
- (4) K.Fukushima, M.Okada, J.Sato, T.Kiyoshi, H.Kumakura, K.Togano and H.Wada, submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- (5) 富田、荒井、柳沢、森本、北口、熊倉、戸叶、第 51 回 1994 年度春季低温工学・超電導学会講演概要集 (1994) 57
- (6) 長谷、渋谷、林、嶋田、小川、第 53 回 1995 年度春季低温工学・超電導学会講演概要集 (1995) 151
- (7) T.Hase, K.Shibutani, S.Hayashi, R.Ogawa, Y.Kawate, Cryogenics 35 (1995) 127
- (8) 引地、長谷川、熊倉、北口、戸叶、第 55 回 1996 年度春季低温工学・超電導学会講演概要集 (1996) 5

3.3.2 Bi-2223 線材を用いたマグネット

1) 液体窒素冷却マグネット

Bi-2223 線材を用いた液体窒素冷却コイルは、これまで NbTi や Nb₃Sn を用いて開発されてきた SMES、変圧器等の電力機器への適用が検討されている。

関西電力（株）と住友電気工業（株）は 10 個のダブルパンケーキを用いた SMES 用高温超伝導コイルを開発し、液体窒素冷却により 100J のエネルギー蓄積に成功している(1)。

九州大学のグループが製作した高温超伝導変圧器(2)は、液体窒素冷却で 500kVA の定格容量が確認されている。このコイルでは 66K の過冷却窒素中では 800kVA 相当の容量となり、効率も 77K の 99.1%から 99.3%に向上している。

2) 冷凍機冷却マグネット

液体ヘリウムや液体窒素などの寒剤を使用しないで、電源のみで高磁場が得られる冷凍機冷却コイルは、超伝導コイルの応用分野を拡大する方向として期待されている。Bi-2223 線材を用いた冷凍機冷却コイルには、以下のような利点がある。

- ・ 金属系超伝導コイルに用いられている 4K 冷凍機よりも効率が 5 倍高い 20K 冷凍機を使用できる。
- ・ Bi-2223 線材の臨界電流－磁場特性は、20K 以下の温度で大きく改善される。
- ・ 20K では、比熱は 4K の 100 倍であり、臨界温度に対しては十分なマージンがあるため、安定性が高い。

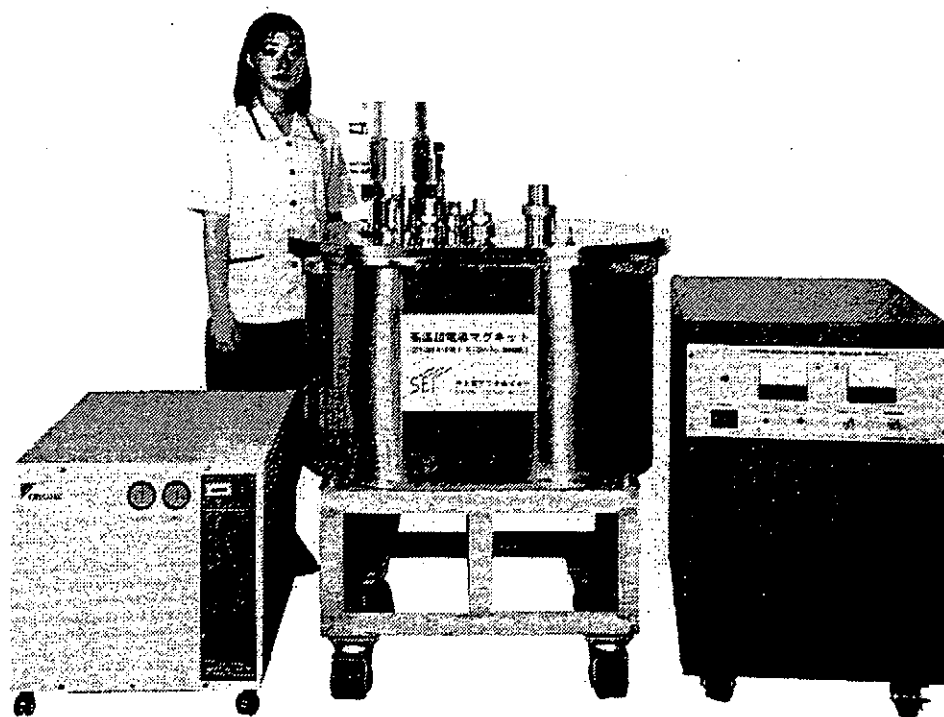


Fig.3.3.2-1 Refrigerator-cooled 7T magnet system

最近では、20K 冷凍機を用いて、Fig.3.3.2-1 に示す $\phi 50\text{mm}$ の室温ボアに 7T を発生するコイルシステムが製作されている(3)。このコイルでは 2T/分の速い励磁を行っても安定に動作することが確認されている。

3) 固体窒素冷却マグネット

固体窒素の比熱は金属よりも一桁大きいため、固体窒素冷却は交流損失による発熱やクライオスタットからの侵入熱に対して有効と考えられる。Ohkura らはこの方式で Bi-2223 線材を用いたコイルを評価している(4)。液体窒素に浸けられたコイルを GM 冷凍機によって伝導冷却することにより、64K でコイルの周りの窒素が凝固する。このとき、コイルは固体窒素によって 64K 以下まで冷却される。コイルの温度が下がると発生できる磁場は直線的に増加し、コイルは 20~64K まで安定運転が可能である。また 20K では冷凍機の運転を停止した状態で 0.7T の磁場が 8 時間、安定に得られている。

3.3.3 Bi-2223 線材を用いたケーブル導体

人口密集地である大都市部では、電力の送電は道路等の地下に設置された電力ケーブルによっている。都市部での電力需要は着実に増大していくことが予想される。洞道工事が大きなウェイトを占める地中送電設備工事費は年々増加しており、超伝導次世代ケーブルとして高温超伝導ケーブルが期待されている。高温超伝導ケーブルシステムでは、

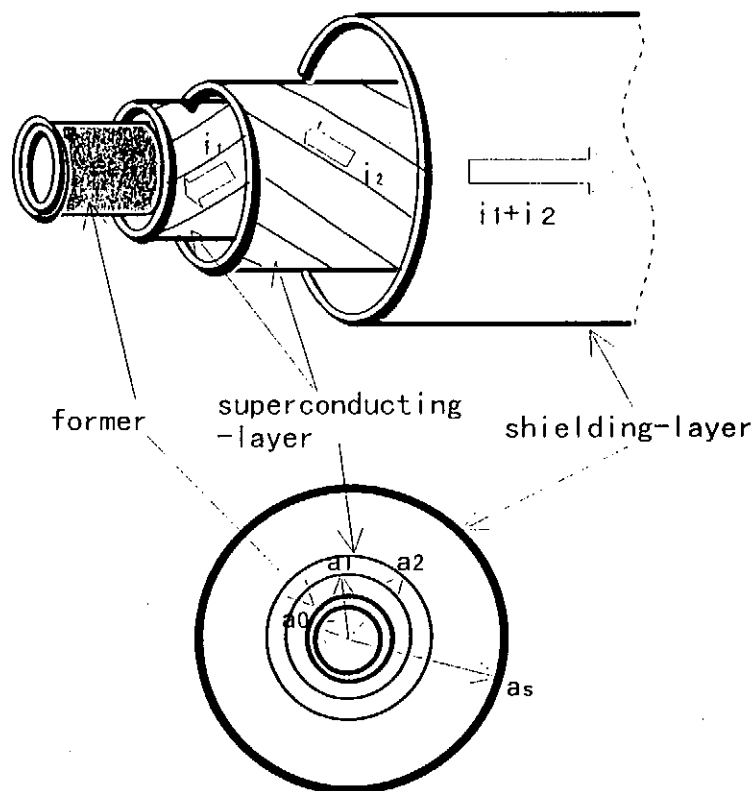


Fig.3.3.2-2 Multi-layer spiraled conductor

液体窒素を強制循環させ、冷凍機や圧縮ポンプを設けた閉鎖構成が検討されている。1GVA（66kV-9kA 級）の容量で、高温超伝導体の臨界電流密度が 10^9A/m^2 、1 相あたりの導体の交流損失が 1W/m のレベルであれば、最外径が 130mm 程度となって管路に収納可能となることが報告されている(5)。

これまで試作が行われてきた超伝導体は Fig.3.3.2-2 に示すようなフォーマ上に Bi-2223 線材をスパイラル状に巻き付け積層した多層スパイラル導体である。フォーマがフレキシブルであれば導体全体としてフィレキシブルにすることができ、ケーブル用ドラムのサイズに相当する半径 1.3m での繰り返し曲げで特性が低下しないことが確認されている(6)。これまで、電流容量で最大 12kA(7)、長さで最長 50m(8)（電流容量 2~3kA 級）が試作、評価されている。

導体交流損失については、1kA 級の導体で既に 1W/m 程度(9)もあり、電流容量を増やすと交流損失が増加し、目標の 1W/m を越えてしまう。多層スパイラル導体では、各層間に絶縁テープを挟むことにより層間の電流パスを切断し層間の結合損失を低減し、導体としての交流損失低減を図っている。しかしながら、各層のインピーダンスが異なるため、電流が外層に偏って流れることが確認されている(10)。この電流分布は表皮効果を伴う銅線のそれと酷似しており、テープ線材の交流損失よりも多層スパイラル導体の交流損失が大きくなっている原因と考えられる。

偏流をなくすには素線の転位が有効であり、そのためには素線の断面は丸形状であることが望ましい(11)。これまで、Bi-2223 の丸線材は圧延やプレスが行われたテープ線材よりも臨界電流密度が低かったが、最近の研究では短尺線で $1 \times 10^9 \text{A/m}^2$ を越える臨界電流密度が報告されている(12)。表面に絶縁を施した丸線材を用いた 6×4 本撚り線をフォーマの上に集合した転位型導体で、臨界状態モデルによる計算値の約 10 分の 1 の低損失が確認されている(13)。



Fig.3.3.2-3 Transposed conductor

2.3.4 海外における Bi-2223 線材を用いた応用製品の開発状況

海外でも様々な用途を目指した Bi-2223 線材の応用開発が進められているが、77K においてはケーブルと、変圧器等の電力機器用コイル、40K 以下では冷凍機冷却による高磁場コイルの開発が精力的に行われている。

これまでに製作された主な大容量ケーブルでは、米国 Pirelli が ASC 社の 100m 線材を用いて製作した 3.3kA-50m ケーブル(14)、ドイツ Siemens の 5.37kA-10m ケーブル(15)が報告されている。機器ではスイス ABB が開発した 630kVA 変圧器が注目される(16)。また、ASC 社の Bi-2223 テープを用いて、Reliance Elec.社では、27K 運転で最大出力 150kW (200 馬力) (定格 125 馬力)の小型シンクロナモーターを試作した(17)。

ASC 社はドイツの Gesellschaft für Innovative Energieumandlung und Speicherung (EUS) と共同で、マイクロ SMES 用マグネットを作製している(18)。Bi-2223 線材を用いたソレノイドコイルで、コイルの大きさは、内径 37cm、外径 44cm、高さ 10cm であり、一段の GM 冷凍機で冷却される。本マグネットの定格電流は 100A (蓄積エネルギー 5kJ) であるが、134A の運転電流に対し、マグネット温度は 31K (初期の温度は 22K) まで上昇したがそれ以後一定であり、134A でも安定な運転が可能であった。また本マグネットは 100A の定格電流まで 2 秒の高速励磁が可能であるとしている。

米国海軍研究所では、IGC と共同で単芯あるいは多芯の Bi-2223 テープを用いて、単極モーター／発電機の開発を進めている(19)。これまでに寸法が内径 19.37cm、外径 24.45cm、高さ 2.54cm までの種々のコイルが試作され、巻線、補強、絶縁、エポキシ含浸などの検討がなされた。その結果、臨界電流が 200A (4.2K、ゼロ磁界) 前後、30,000 ~ 40,000 アンペア・ターンのコイルが製作され、単極モーターとして液体ネオン中 (27K) で 84kW、液体ヘリウム中 (4.2K) で 125kW の出力を得て、300kW の出力達成を目標としている。

GE は IGC と共同で Bi-2223 線材を用いた発電機用レーストラックコイルを開発している(20)。補強のために銅箔でラミネートした Bi-2223 テープを用いて作製したもので、プロトタイプコイルの大きさは長径約 62cm、短径約 25cm、高さが 10cm で、2,000 メートルの Bi-2223 テープを用いて作製された。ヘリウムガスを用いた閉サイクル冷却システムを用いた特性試験の結果、運転電流 34A (~40,000 アンペア・ターン) においてコイルの温度が 25K となった時点で安定となり連続運転が可能であった。その他冷凍機冷却コイルの例としては、LANL-ASC による磁気分離用コイルが、Bi-2223 コイル単独で、40K で 2T を発生している(21)。しかし、これらの応用の進展には、線材特性のなお一層の向上やコストの低減が必要とされている。

< 3.3.2 参考文献 >

- (1) 金森康夫 NSMF NEWS, No.64,1 (1997)
- (2) K.Funaki, M.Iwakuma, K.Kajikawa, M.Takeo, J.Suehiro, M.Hara, K.Yamafuji, MoKonno, Y.Kasagawa, K.Okubo, Y.Yasukawa, S.Nose, M.Ueyama, K.Hayashi And K.Sato, to be submitted to Cryogenics
- (3) T.Kato, K.Ohkura, M.Ueyama, K.Ohmatsu, K.Hayashi and K.Sato, Proceedings of 15th International Conference on Magnet Technology (1997)
- (4) K.Ohkura, M.Ueyama, K.Hayashi and K.Sato, Proceedings of International Workshop on Superconductivity co-sponsored by ISTE and MRS (1997)
- (5) 石井英雄 低温工学会 1997 年度第 2 回超電導応用研究会シンポジウム
- (6) J.Fujikami et al, Advances in Superconductivity VI, 1257(1994)
- (7) J.Fujikami et al, Advances in Superconductivity VI, 1195(1995)
- (8) J.Fujikami et al, Proceedings of ICEC16/ICMC, 975 (1997)
- (9) 藤上純ほか, 第 53 回低温工学・超電導学会講演概要集、279 (1995)
- (10) N.Saga et al, Advances in Superconductivity IX, 1341 (1996)
- (11) 大松一也, 母倉修司, 嵯峨宣弘, 藤上純, 上山宗譜, 兼子哲幸, 林和彦, 佐藤謙一, 石井英雄, 本庄昇一, 岩田良浩, 第 57 回低温工学・超電導学会講演概要集、121 (1997)
- (12) 母倉修司, 嵯峨宣弘, 藤上純, 上山宗譜, 兼子哲幸, 大松一也, 林和彦, 佐藤謙一, 石井英雄, 本庄昇一, 岩田良浩, 第 57 回低温工学・超電導学会講演概要集、122 (1997)
- (13) 嵯峨宣弘; 母倉修司, 藤上純, 上山宗譜, 兼子哲幸, 大松一也, 林和彦, 佐藤謙一, 石井英雄, 本庄昇一, 岩田良浩, 第 57 回低温工学・超電導学会講演概要集、177 (1997)
- (14) A.Bolza, P.Metra, M.Nassi and M.M.Rahman, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol.7, No.2, 339 (1997)
- (15) H.-W.Neumüller et al, Paper presented for 10th International Symposium on Superconductivity, (1997)
- (16) W. Paul et al, Paper presented for 10th International Symposium on Superconductivity, (1997)
- (17) J.P.Voccio, B.B. Gamble, C.B. Prum and H.J. Picard, IEEE Trans. Appl. Supercond., 7(1997)519.
- (18) S.S. Kalsi, D. Aized, B. Connor, G. Snitchler, J. Campbell, R.E. Schwall, J. Kellers, Th. Stephanblome, A. Tromm and P. Winn, IEEE Trans. Appl. Supercond., 7(1997)971.

- (19) D.W. Harzelton, M.T. Gardner, J.A. Rice, M.S. Walker, C.M. Trautwein,
P. Halder, U. Gubser, M. Superczynski and D. Waltman, IEEE Trans. Appl.
Supercond. 7(1997)664.
- (20) K.G. Herd, L. Salasoo, E.T. Laskaris, R.A. Ranze, C.G. King, P. Halder and
J.G. Hoehn, IEEE Trans. Appl. Supercond. 7(1997)531.
- (21) M.A.Daugherty, J.Y.Coulter, W.L.Hults, D.E.Daney, D.D.Hill, D.E.McMurry,
M.C.Martinez, L.G.Phillips, J.O.Wiilis, H.J.Boenig, F.C.Prenger, A.J.Rodenbush
and S. Young, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol.7, No.2,
650 (1997)

第4章 Y系およびRE系線材

酸化物系超伝導材料は、結晶構造に起因する強い異方性を有し、結晶粒界での超伝導結合性が弱く(弱結合)、多結晶体の臨界電流密度(J_c)が低い。このため実用的な J_c を持つ酸化物系超伝導線材を得るプロセスには、結晶の異方性をコントロールし、線材の長手方向に超伝導体の個々の結晶粒の向きを電流密度の高い向きに揃える、いわゆる「結晶配向化」が必要となる。

Y系超伝導材料($YBa_2Cu_3O_{7-x}$)を単結晶基板上に合成すると $10^{10}A/m^2$ 台の高い J_c が液体窒素温度で得られ、また J_c 特性の磁界依存性も良好である。しかし、配向性の低い多結晶体において極端に J_c が低下することが線材実用化における大きな問題である。c軸配向したYBCOの多結晶体において結晶粒界を電流が通過する際、結晶粒のa軸(b軸)方向の結晶方位に角度のずれ(粒界傾角)が存在すると大幅な J_c の低下を生ずる。第2章2.4節に述べられているように、粒界傾角 θ を持つ粒界を通過するYBCOの臨界電流は θ に大きく依存し(1)、多結晶体において高い J_c を得るためには結晶が1軸配向(c軸配向)のみならずa軸(b軸)の傾角を極力小さくした3次元的な配向制御が必要であり、YBCOの線材化においては、結晶のa軸およびb軸も同時に配向制御する「面内配向制御」が高特性線材化プロセスとして不可欠である。

高度な配向制御を必要とするYBCO線材の製法として気相法による線材化が検討されており、最近では長尺テープ線材化をめざした面内配向制御により $10^{10}A/m^2$ 台の J_c が液体窒素温度で達成されている。これはハステロイ合金テープ表面に、高度に結晶面内配向したYSZ中間層をイオンビームアシスト蒸着法(IBAD法)により形成し、その上にパルスレーザー蒸着法(PLD法)や化学気相蒸着法(CVD法)等の気相法により、面内配向YBCO超伝導層を形成するものである。また銀やニッケルなどの多結晶金属基材自体の結晶粒を面内配向制御し、その上に超伝導層を気相法により合成することで超伝導体の面内配向制御を図る線材化プロセスも報告されている。いずれのプロセスにおいてもYBCO系超伝導材料の線材化に関する報告がほとんどで、Y系以外のRE-123系材料(RE: Gd, Sm, Nd等)は気相法による材料合成の検討段階であり、線材化に関する報告は稀である。以下に気相法Y系線材化プロセスの現状について述べる。

4.1 気相法(蒸着法)によるテープ線材化研究

金属テープ基材上にYBCO超伝導材料を合成する線材化研究はYBCO超伝導材料の発見直後から着手されている。しかしYBCOを金属基板上に直接合成すると、金属基板と反応を生じ良好な超伝導酸化物結晶相を得ることが難しいため、金属基板上にセラミクス中間層(バッファ層)を設け、その上に超伝導材料を合成する手法が初期段階から検討されてきた(2-4)。基材として用いられる金属材料は、耐酸化性に優れ、機械的強度が高く、可とう性に優れるニッケル合金が使用される。中間層には $SrTiO_3$ 、 MgO 、 ZrO_2 などが

検討されてきた。YBCO 層は、PLD 法や CVD 法等の気相法により蒸着されるが、通常の製法で得られる中間層を金属基板上に形成した後に気相法により YBCO 層を最適条件において合成しても YBCO は一軸配向(c 軸配向)にとどまるため、 J_c 値は 1×10^7 から $1 \times 10^8 \text{A/m}^2$ 程度にとどまり、磁界に対する J_c の低下も著しい。

これに対し、中間層を面内配向させる手法および金属基材を面内配向させる手法により YBCO 層を面内配向させることが可能となり、実用的な金属基材テープ上に、単結晶と同等レベルの高い J_c と優れた磁界依存性を備えた線材化研究が精力的に続けられている。

4.2 イオンビームアシスト蒸着法中間層による面内配向テープ線材化技術

中間層作製にイオンビーム蒸着法を用い、基板に対して斜め方向から他のイオンビームを同時に照射しながら中間層を合成する「イオンビームアシスト蒸着法(Ion Beam Assisted Deposition; IBAD)」によると、多結晶金属テープ上に三次元的な結晶配向制御成膜が可能となる。ハステロイ合金基板上に YSZ 中間層を IBAD 法によって面内配向制御し、さらに PLD 法で YBCO 層を積層した短尺テープにおいて $6 \times 10^8 \text{A/m}^2 (77\text{K}, 0\text{T})$ の高い J_c 値が報告された(5)。Fig.4.2-1 に気相法面内配向テープ線材の構造概念図を、

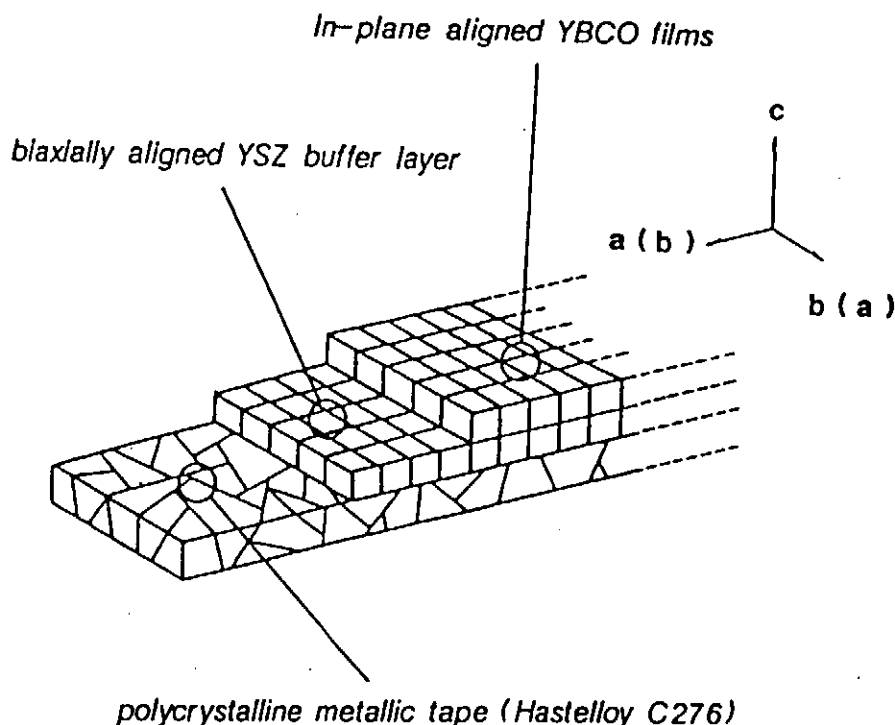


Fig.4.2-1 A schematic drawing of practical in-plane aligned YBCO superconducting tape (6).

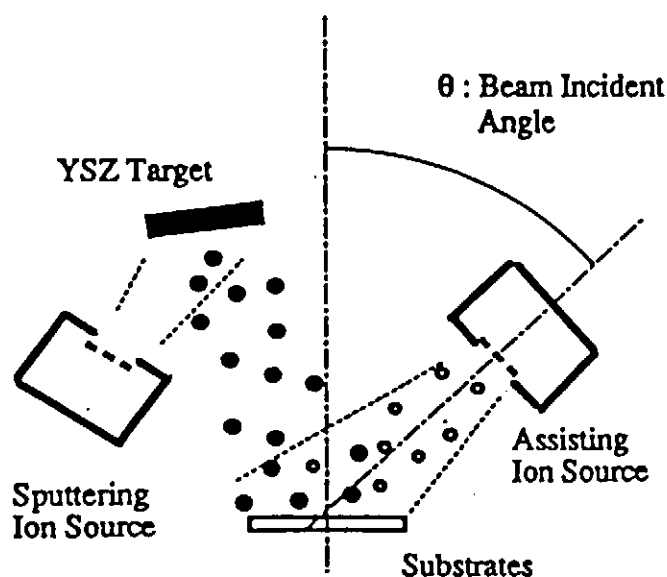


Fig.4.2-2 A schematic drawing of in-plane aligned YSZ buffer layer formation by Ion Beam Assisted Deposition (9).

また Fig.4.2-2 に IBAD 法の原理図を示す。この面内配向化技術により、低磁界域での J_c 値のみならず、磁界中の J_c 特性が飛躍的に改善され、Y 系超伝導材料の実用線材化の可能性が大きく進歩した(6-17)。

IBAD 法中間層を用いる面内配向 YBCO 線材化においては YSZ 層の面内配向性が YBCO の面内配向性、すなわち超伝導特性に大きく寄与する。Fig.4.2-3 に示すように、アシストイオンを 55 度の角度で照射した場合に YSZ 中間層の面内配向性が最も良好になる(8)。この中間層上に合成した YBCO 結晶粒の結晶傾角の分布を、X 線極点図および透過電子顕微鏡平面微細組織より解析した結果、ほぼ 50%の結晶粒界の傾角は ± 5 度以下であり、さらに約 90%の結晶粒界が ± 15 度以下に制御されていることが明らかとなった(9)。

IBAD 法による YSZ 中間層の面内配向機構については完全に解明されているわけではないが、照射イオンの角度と YSZ $\langle 111 \rangle$ がほぼ一致することから、イオンチャンネルング効果の可能性が提案されている(9)。また YSZ の面内配向性が合成時の基板温度により影響されることや、YSZ 層が厚くなるにつれ面内配向性が向上すること(14)などが明らかになりつつあるが、配向機構を完全に解釈するには至っておらず、今後の機構解明の進展による中間層の配向制御性の改善や高速合成化への展開が期待される。

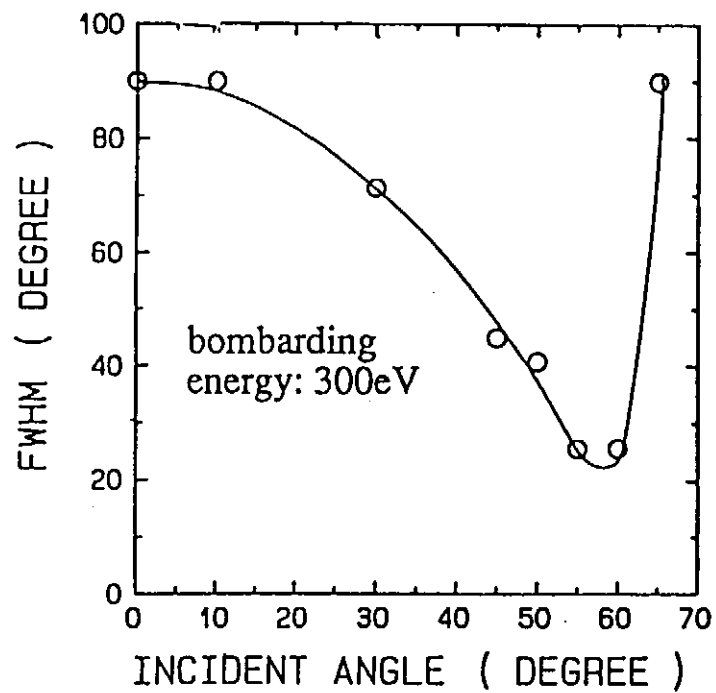


Fig.4.2-3 Incident angular dependence of in-plane alignment(FWHM) of YSZ(111) buffer layer produced by IBAD (8).

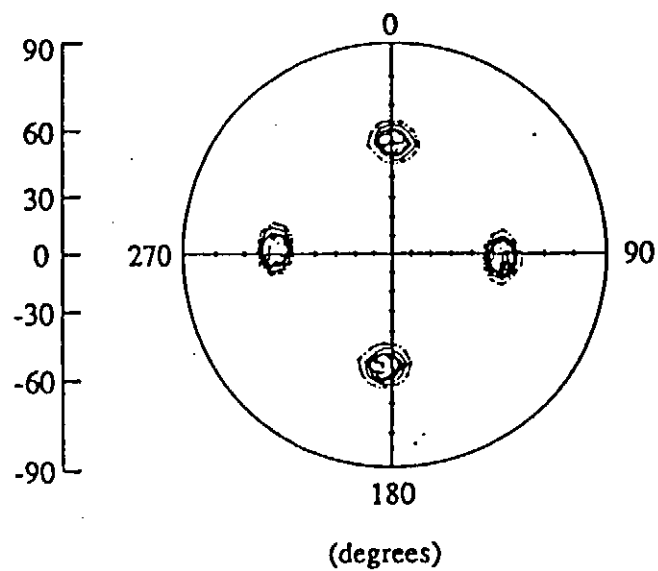


Fig.4.2-4 YSZ(111) pole-figure produced by IBAD for in-plane aligned YBCO tape.(16)

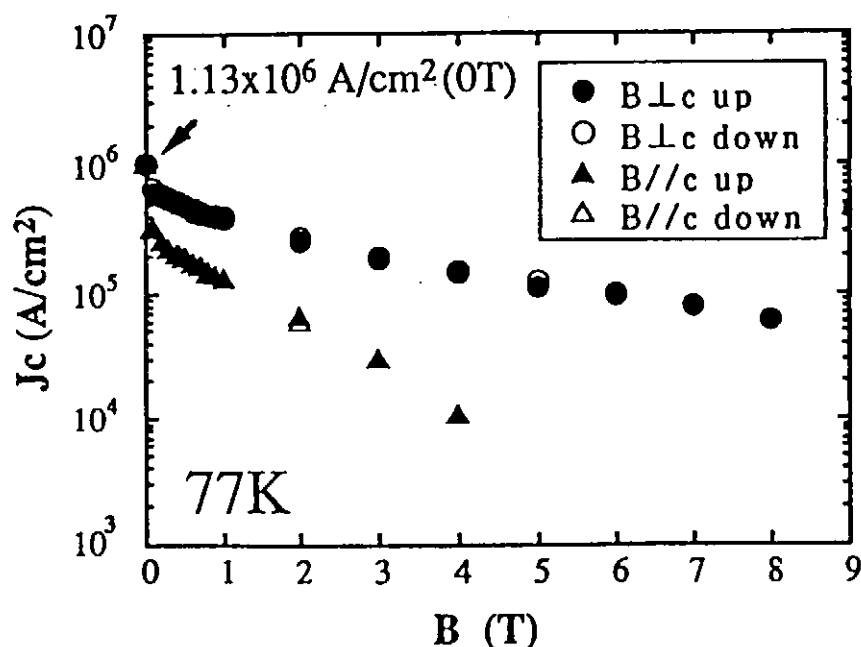


Fig.4.2-5 Magnetic field dependence of J_c of in-plane aligned YBCO tape produced by by IBAD-YSZ and PLD-YBCO (13).

中間層の高配向化や YBCO 合成条件の最適化を通じ、ハステロイトテープ基材上の IBAD 法面内配向 YSZ 中間層に、PLD 法により YBCO 層を合成した短尺テープにおいて、単結晶に匹敵する $1.13 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ (77K, 0T, 10mm 幅テープ、電圧端子距離 10mm) の J_c 値が実現されている。磁界による臨界電流の低下も極めて小さく、5T(77K)において $1.1 \times 10^5 \text{ A/m}^2$ の J_c を有する。Fig.4.2-4、Fig.4.2-5 に高度に面内配向した YSZ 中間層の極点図と、PLD 法により積層した YBCO 層の J_c の磁界依存性を示す。

気相法によるテープ線材で得られる面内配向 YBCO の厚さは現状では μm のオーダーであるが、高い J_c を有していることから実用レベルの臨界電流(I_c)値であり、10mm 幅短尺テープ線材 1 枚の J_c 最高値として 103A (77K, 0T) が報告されている(12)。また、面内配向制御 YBCO 線材の長尺化を目的とし、中間層および YBCO 層ともにテープ基材を移動させることで 1m 長級線材の連続合成が行われ、Fig.4.2-6 に示すように、 I_c 値 20.8A 、 J_c 値として $2.1 \times 10^5 \text{ A/m}^2$ (77K, 0T, 0.7m 測定長) の J_c 分布の小さい長尺化線材が報告されている。最近、米国においても IBAD 法 YSZ 中間層および PLD 法 YBCO 層をハステロイトテープ上に積層する面内配向線材の長尺化の検討が着手された(18)。

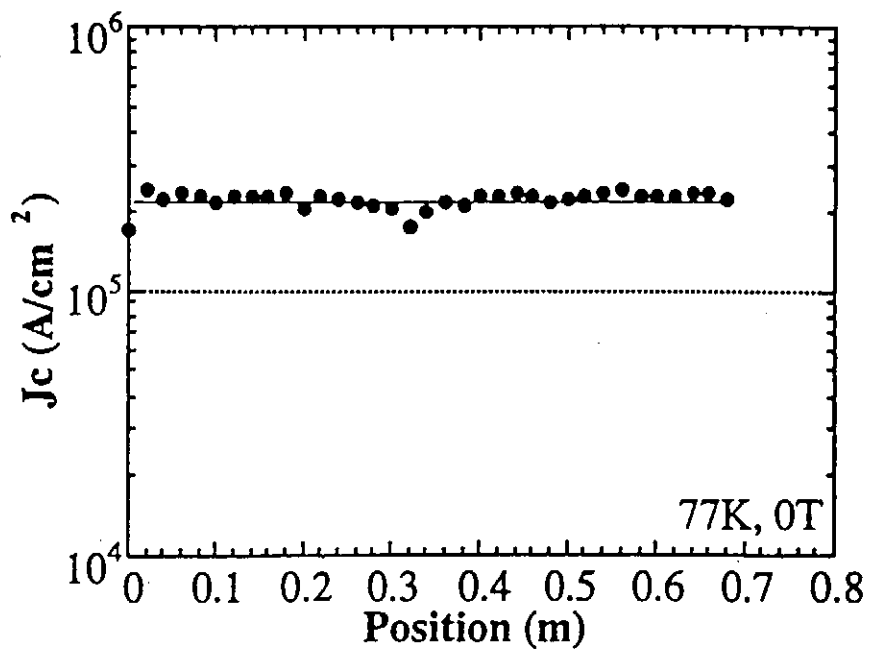


Fig.4.2-6 J_c distribution of in-plane aligned YBCO tape
produced by continuous IBAD-YSZ and PLD-YBCO (77K, 0T) (17).

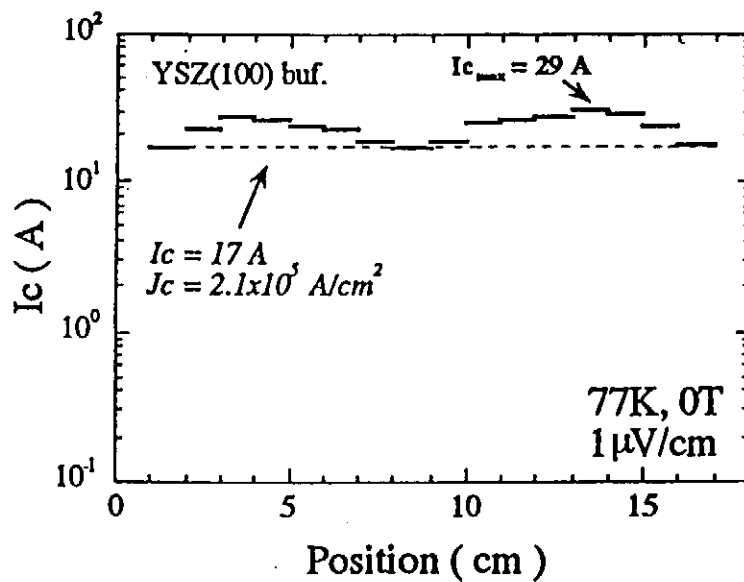


Fig.4.2-7 J_c distribution of in-plane aligned YBCO tape
produced by continuous IBAD-YSZ and CVD-YBCO (77K, 0T) (20).

IBAD 法で作製された面内配向 YSZ 中間層を有する金属テープ基材の上に、化学気相法(CVD 法)により YBCO を合成するテープ線材化の検討も報告されている(19-22)。CVD 法においては、大面積成膜や高速成膜が期待されており、YBCO の合成時の原料供給方法、反応リアクタ形状の検討、合成条件の最適化等により、面内配向した短尺テープ線材で $5.9 \times 10^9 \text{ A/m}^2 (7\text{K}, 0\text{T})$ の J_c が報告されている。Fig.4.2-7 に示すように 16cm 長の面内配向 YSZ 中間層基材テープ上に連続合成した面内配向 YBCO テープ線材では $2.1 \times 10^9 \text{ A/m}^2 (77.3\text{K}, 0\text{T})$ が得られている。磁界特性も良好で、0.5T(77K)までは 10^9 A/m^2 の J_c を維持している。長尺化についても検討が行われ、1.2m 長のハステロイテープに無配向 YSZ を形成し、さらに 1 軸配向 YBCO を連続合成した 1m 長の線材において $2.1 \times 10^7 \text{ A/m}^2 (77\text{K}, 0\text{T})$ の均一な J_c 分布が報告されていることから、長尺線材化プロセスとして今後の展開が期待される。

一方、面内配向中間層を形成する異なる製法が報告されている(23)。PLD 法による YSZ 中間層合成時に、テープ温度、雰囲気ガス圧力、蒸着速度を調整し、かつプラズマ(プルーム)とテープ基材の角度を調節することで YSZ 中間層の面内配向性が得られる。Fig.4.2-8 に概念図を示すが、IBAD 法と比較して高速で中間層を形成することができる。この方法により、鏡面研磨した 1m 長のハステロイテープを移動させ、YSZ 中間層および YBCO 層を PLD 法により合成し、 J_c 最高値として $4.3 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ 、1m 長で $1.5 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ (いずれも 77K, 0T) の値が報告されている。

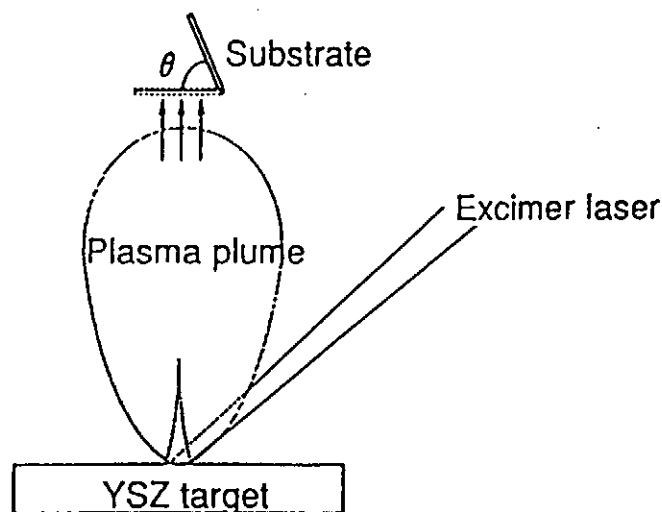


Fig.4.2-8 A schematic drawing of in-plane aligned YSZ buffer layer by Inclined Substrate deposition by pulsed laser deposition (23).

4.3 配向金属基材による面内配向テープ線材化技術

Ag および Ni の基材テープ製作時に金属テープ自体の結晶配向を制御し、面内配向テープ上に YBCO を積層蒸着する面内配向 YBCO 線材化が報告されている。圧延加工と熱処理により加工集合組織を得る際に、酸化物系超伝導体の面内配向制御に適するような加工条件が選択される。面内配向金属テープ上に YBCO 層を PLD 法等により蒸着を行うことで、高 J_c を有する面内配向 YBCO テープ線材化を図る手法である。Ag テープでは超伝導層を直接合成することが可能であるが、Ni テープでは IBAD 同様に YSZ 等の中間層を必要とし、金属基材の結晶配向性を維持させる必要が有る。

Ag テープは適切な加工と熱処理により面を(110)配向組織とすることが可能である。(110)配向した銀基材上に蒸着法(ICB 法)により YBCO を蒸着することで面内配向性が得られ、 J_c 値として $1.8 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ (77K, 0T) が報告されている (24)。

4N の Ni テープに 90% 以上の圧延加工を加え、熱処理を施すと高度に面内配向した Ni テープ基材が得られる(Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate)。Ni の結晶粒は $50 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒径で、95% 以上の粒界間の傾角は 10 度以下に抑えられており、Fig.4.3-1 に再結晶 Ni 板の Ni(111) の X 線極点図を示す。この面内配向した Ni テープ上に Ni/Pd/Ag/CeO₂、Ni/Pd/CeO₂/YSZ、Ni/CeO₂/YSZ の 3 種類の構成でバッファ層を形成し、その最表層に PLD 法により約 $1 \mu\text{m}$ 厚さの YBCO を積層し、最大 $7.3 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ (77K, 0T) の J_c が報告されている。Fig.4.3-2 に各種基板の構造模式図を、Fig.4.3-3 に各基板上に合成した YBCO の J_c の磁界依存性を示す(25, 26)。また、面内配向した Ni テープ上にバッファ層として NiO 層を自己酸化法により形成することで NiO が面内配向するため、線材化の検討が始められた(27)。

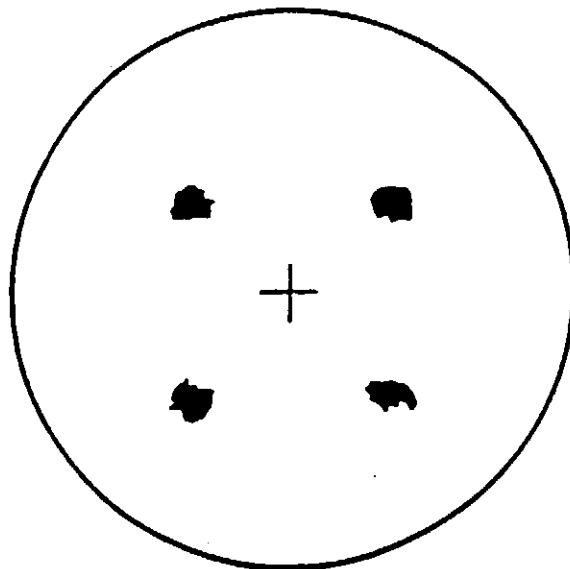


Fig.4.3-1 Pole figure of re-crystallized Ni tape surface
produced by Rolling Assisted Bi-axially Aligned Substrate (25).

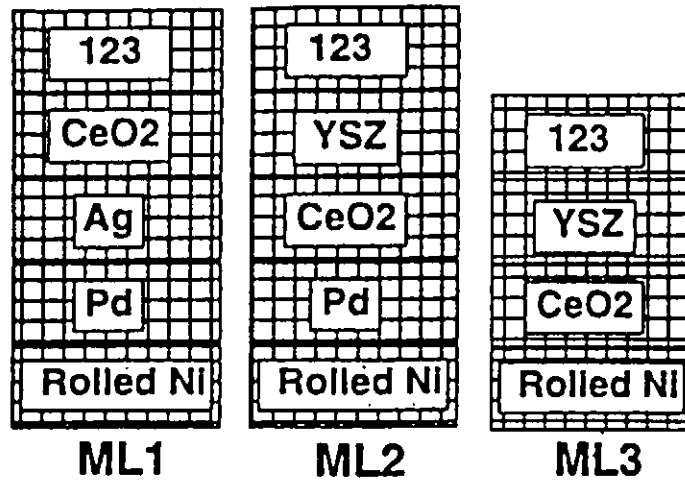


Fig.4.3-2 A schematic cross-sectional view of the buffer layers under YBCO layer on Rolling Assisted Bi-axially Aligned Ni tape (25).

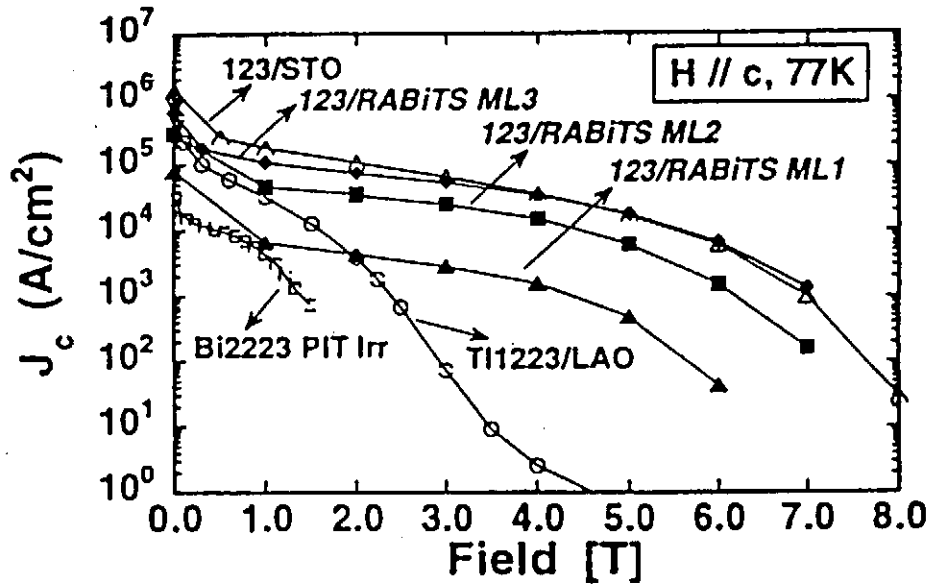


Fig.4.3-3 Magnetic field dependese of J_c of in-plane aligned YBCO tape by Rolling Assisted Bi-axially Aligned Ni tape (25).

4.4 熔融凝固法による Y 系および RE 系線材化研究

熔融凝固法による Y 系および RE 系線材化研究として、Liquid Phase Epitaxy 法 (LPE 法) が試みられている(28-29)。LPE 法は YBCO 層の合成速度が速く、また厚膜が比較的容易に形成可能なことから線材化手法として有利であり、研究が行われている。現状では作製温度が高いことから長尺線材化の点で制約があるが、合成温度の低温化研究が進んでおり今後の展開が期待される。

4.5 今後の展望

Y 系線材は、面内配向制御の特殊性から十分な長さの線材を製造する段階には至っていないが、IBAD 法による中間層面内配向化技術により、一気に実用レベルの短尺特性に到達した。現状の Bi 系線材では液体窒素冷却で高磁界を発生することは容易ではなく、このため Y 系線材や RE-123 系線材の早期実現が強く望まれている。気相蒸着法 YBCO テープ線材化は、基材テープ、面内配向中間層作製技術、面内配向超伝導層作製技術それぞれに今後検討してゆくべき課題がある。

そのひとつに、現在提案されている各種プロセスの面内配向現象の機構解明があげられる。機構解明を通じて得られた知見を中間層作製時の配向制御技術に生かすことで、YBCO 超伝導材料の結晶配向性の改善、高速化、線材特性の向上に結びつくものと期待される。また、長さ方向の配向性分布の均質化、連続合成時の製造パラメータの最適化、YBCO 層の J_c 改善、オーバーオール J_c の増大、大電流容量化、安定性の検討等を克服することが、高磁界用酸化物系線材実現のポイントである。

RE-123 系の線材化研究はこれから本格的化すると思われるが、例えば Nd-123 系材料は Y-123 系材料よりも高い J_c を持ち、高磁界領域での J_c -B 特性が優れていることから、実用線材としてのポテンシャルは極めて高く、Y 系を凌ぐ高特性線材の実現が強く望まれる。

<4 章 参考文献>

- (1) D.Dimos, P.Chaudhari, J.Manhart, F.K.Legoues : Phys. Rev. Lett. 61, (1988) 219.
- (2) Y.Iijima, H. Hayakawa, N.Sadakata, O.Kohno : Proceedings of the 11th International Conference on Magnet Technology (MT-11) held in Tsukuba, Japan in 1989, Elsevier Science Publishers Ltd.,(1990) 1442 .
- (3) N.Sadakata, K.Onabe, Y.Iijima, N.Futaki, O.Kohno, Y.Ikeno : Cryognics, Vol. 31, (1991) 676.
- (4) K.Onabe, Y.Iijima, N.Futaki, N.Sadakata, O.Kohno, Y.Ikeno : Advances in Superconductivity III, Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductivity (ISS '90), (1991) 905 .

- (5) Y.Iijima, N.Tanabe, O.Kohno, Y.Ikeno : Appl. Phys. Lett., Vol.60,(1992) 769.
- (6) Y.Iijima, K.Onabe, N.FUtaki, N.Tanaabe, N.Sadakata, O.Kohno, Y.Ikeno :
Advances in Superconductivity IV, Proceedings of the 4th International
Symposium on Superconductivity (ISS '91), (1992) 517.
- (7) Y.Iijima, K.Onabe, N.Futaki, N.Tanabe, N.Sadakata, O.Kohno, Y.Ikeno :
Advances in Superconductivity V, Proceedings of the 5th International Symposium
on Superconductivity (ISS'92), (1993) 661 .
- (8) Y.Iijima, K.Onabe, N.Futaki, N.Tanabe, N.Sadakata, O.Kohno, Y.Ikeno : IEEE
Trans. on Appl. Supercond., Vol.3, No.1, (1993) 1510 .
- (9) Y.Iijima, K.Onabe, N.Futaki, N.Tanabe, N.Sadakata, O.Kohno, Y.Ikeno : J.
Appl. Phys., Vol. 74,(1993) 1905 .
- (10) Y.Iijima, K.Onabe, N.Tanabe, N.Sadakata, O.Kohno, Y.Ikeno : Advances in
Superconductivity VI, Proceedings of the 6th International Symposium on
Superconductivity (ISS '93), (1994) 749 .
- (11) K.Onabe, Y.Iijima, N.Sadakata, Y.Ikeno, T.Saitoh, O.Kohno : Advances in
Superconductivity IV, Proceedings of the 6th International Symposium on
Superconductivity (ISS '93), (1994) 819 .
- (12) Y.Iijima, K.Onabe, N.Tanabe, N.Sadakata, T.Saitoh, O.Kohno, J.Yoshtomi :
Advances in Superconductivity VII, Proceedings of the 7th International
Symposium on Superconductivity (ISS'94), (1995) 613 .
- (13) Y.Iijima, M.Hosaka, N.Tanabe, N.Sadakata, T.Saitoh, O.Kohno, J.Yoshtomi :
Advances in Superconductivity VIII, Proceedings of the 8th International
Symposium on Superconductivity (ISS'95), (1996) 613 .
- (14) Y.Iijima, M.Hosaka, N.Tanabe, N.Sadakata, T.Saitoh, O.Kohno, J.Yoshtomi :
Advances in Superconductivity IX, Submitted to Proceedings of the 9th
International Symposium on Superconductivity(ISS '96), Sapporo, Japan, Nov,
(1996)741.
- (15) M.Hosaka, Y.Iijima, N.Sadakata, T.Saitoh, O.Kohno, J.Yoshtomi : Presented
at the 16th International Cryogenic Engineering Conference/International
Cryogenic Materials Conference, May, 1996, Kitakyusyu, Japan 1003.
- (16) Y.Iijima, M.Hosaka, N.Tanabe, N.Sadakata, T.Saitoh, O.Kohno, J.Yoshtomi :
Presented at the 8th International Workshop on Critical Current, May, 1996,
Kitakyusyu, Japan.
- (17) M.Hosaka, Y.Iijima, N.Sadakata, T.Saitoh, O.Kohno, J.Yoshtomi : Advances in
Superconductivity IX, Submitted to Proceedings of the 9th International
Symposium on Superconductivity (ISS '96), Sapporo, Japan, Nov, (1996)749.

- (18) S.R.Foltyn, P.N.Arendt, P.C.Dowden, J.R.Groves, J.Y.Coulter, E.J.Peterson :
Progra and Extended Abstract, The 1997 International Workshop on
Superconductivity,(1997) 68.
- (19) K.Onabe, S.Nagaya, N.Hirano, T.Yamaguchi, Y.Iijima, N.Sadakata, T.Saitoh,
O.Kohno : Advances in Superconductivity VII, Proceedings of the 7th
International Symposium on Superconductivity (ISS '94), (1995) 601 .
- (20) K.Onabe, S.Nagaya, T.Shimonosono, Y.Iijima, N.Sadakata, T.Saitoh : Advances
In Superconductivity VIII, Proceedings of the 8th International Symposium on
Superconductivity (ISS'95), (1996) 671 .
- (21) K.Onabe, S.Nagaya, T.Shimonosono, Y.Iijima, N.Sadakata, T.Saitoh, O.Kohno
: Presented at the 16th International Cryogenic Engineering Conference/
International Cryogenic Materials Conference, May, 1996, Kitakyusyu,
Japan, 1995.
- (22) K.Onabe, S.Nagaya, T.Shimonosono, Y.Iijima, N.Sadakata, T.Saitoh, O.Kohno
: Advances in Superconductivity IX, Submitted to Proceedings of the 9th
International Symposium on Superconductivity (ISS '96), Sapporo, Japan, Nov,
(1996)681.
- (23) K.Hasegawa, N.Yoshida, K.Fujino, H.Mukai, K.Hayashi, K.Sato, S.Honjo,
Y.Sato, T.Ohkuma, H.Ishii, Y.Iwata, T.Hara : Advances in Superconductivity IX,
Submitted to Proceedings of the 9th International Symposium on
Superconductivity (ISS '96), Sapporo, Japan, Nov, (1996)745.
- (24) M.Yamasaki, Y.Kudo, H.Yoshino, K.Ando, K.Inoue : Advances in
Superconductivity VIII, Proceedings of the 8th International Symposium on
Superconductivity (ISS '95),(1996) 759 .
- (25) A.Goyal, D.P.Norton, J.D.Budai, M.Paranthaman, E.D.Specht, D.M.Kroeger,
D.K.Christen, Q.He, B.Saffian, F.A.List, D.F.Lee, P.M.Martin, C.E.Klabunde,
E.Hartfield, K.Sikka : Appl. Phys. Lett.,(1996) 1795 .
- (26) A.Goyal, D.P.Norton, M.Paranthaman, J.D.Budai, E.D.Specht, D.K.Christen,
D.M.Kroeger, Q.He, B.Saffian, F.A.List, D.F.Lee, C.E.Klabunde, P.M.Martin :
Advances in Superconductivity IX, Submitted to Proceedings of the 9th
International Symposium on Superconductivity (ISS '96), Sapporo, Japan, Nov,
(1996)685.
- (27) K.Matsumoto, Y.Niiori, I.Koshizuka, T.Watanabe, Y.Tanaka and M.Ikeda:
Advances in Superconductivity X, Submitted to Proceedings of the 10th
International Symposium on Superconductivity (ISS '97), Gifu, Japan, Oct,(1997).
- (28)山田, 平林, 日本金属学会誌 第 61 卷 第 9 号 (1997)937.
- (29)菅原, 幾原, 北村, 平林, 日本金属学会誌 第 61 卷 第 9 号 (1997)942.

第5章 Tl系およびHg系線材

5.1 Tl系線材

5.1.1 Tl系超伝導体の特徴と線材構成

Tl系超伝導体には、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (以下 Tl-2223 と略す)に代表される Tl-O 層が 2 層の $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 群と、 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (以下 Tl-1223 と略す)に代表されるシングル Tl-O 層の $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ 群との 2 種類がある。高温超伝導線材で高い J_c を得るためには"高いピン止め力"と"強い結晶粒間の結合"が同時に達成されなければならない。2 層系の代表である Tl-2223 は、 T_c が 127K と Hg 系超伝導体に次いで高い値を示すものの 77K における不可逆磁場は 0.5T 程度と低く、高いピン止め力と言う点で 77K での超伝導線材用材料としては不十分である。そのため、線材開発の初期には Tl-2223 の線材化研究が行われていたが、現在ではほとんど行われていない。これに対して、Tl-1223 は 77K で Y-123 に次ぐ高いピン止め力を持つことから(1,2)、現在、Tl 系超伝導線材の材料といえば Tl-1223 が一般的である。そのため、ここでは Tl-1223 を中心に線材化の状況を説明する。Tl-1223 には、Tl サイトの一部を Pb で置換したもの、Ba サイトの一部及び全部を Sr で置換したもの、Ca サイトの一部を Y で置換したものなど様々なバリエーションがある。本章では、これらを総称して以下 Tl-1223 と呼ぶが、組成のバリエーションが特に重要な意味を持つ場合にはその組成を明記する。

Tl-1223 は 77K で比較的高いピン止め力を有する材料であるため、Tl-1223 超伝導体の線材化の主眼は、結晶粒界での強い超伝導結合性を実現する事に絞られる。Y-123 では非常に早い時期に、高い J_c (強い結晶粒間の結合)を得るためには、結晶の c 軸を揃えるだけでなく a 軸(あるいは b 軸)も一定方向に揃えた三次元的な結晶配向、いわゆる面内配向の必要が示されていた(3)。その後、Tl-1223 についても同様に面内配向が高 J_c 化にとって不可欠であることが確認された(4)。Fig.5.1-1 はその結果を示したもので、c 軸配向した Tl-1223 膜の[100]チルト粒界における J_c 値は、粒界傾角 θ が 10 度を越えると 1/10 以下に低下してしまっている。このことは、Tl-1223 線材で高い J_c を得るためには、結晶の a 軸の向きを $\pm 5^\circ$ の範囲に揃える必要がある事を意味している。ただ、 $\pm 2 \sim 3^\circ$ に揃えなければならない Y-123 線材に比べると条件が緩やかであると言う点が大きな特徴である。

Tl 系超伝導線材の開発初期は、その作製プロセスとして現行の Bi 系超伝導線材と同じパウダー・イン・チューブ(PIT)法が広く採用されていた。しかし、高 J_c 化には Fig.5.1-1 に示す超伝導結晶の高度な配向制御が必要なことから、現在では PIT 法に代わりテープ基板上に成膜を行うコーティング法が主流になっている。5.1.2 では、このコーティング法による Tl-1223 膜状線材の作製法とその開発状況を述べる。また、コーティング法以外については、「5.1.3 その他の方法」にまとめて示した。

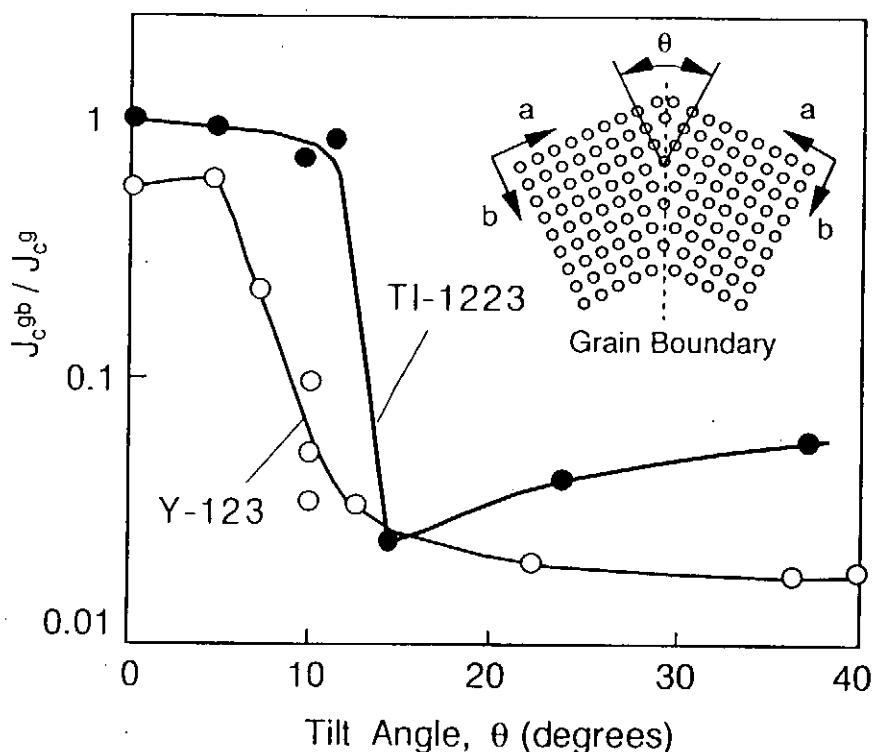


Fig.5.1-1 Critical current density ratio as a function of tilt angle.

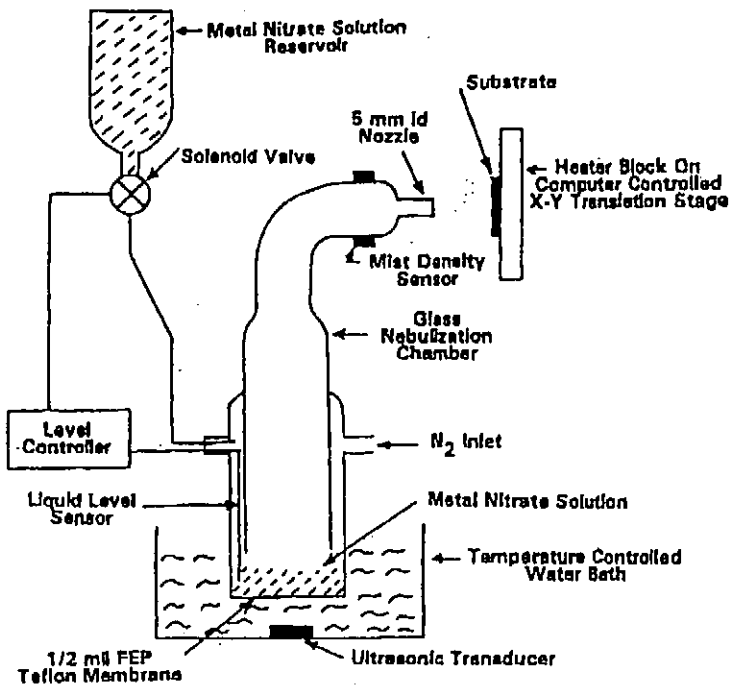
5.1.2 Tl-1223 膜状線材

1) Tl-1223 膜状線材の作製法における超伝導前駆体膜の形成工程

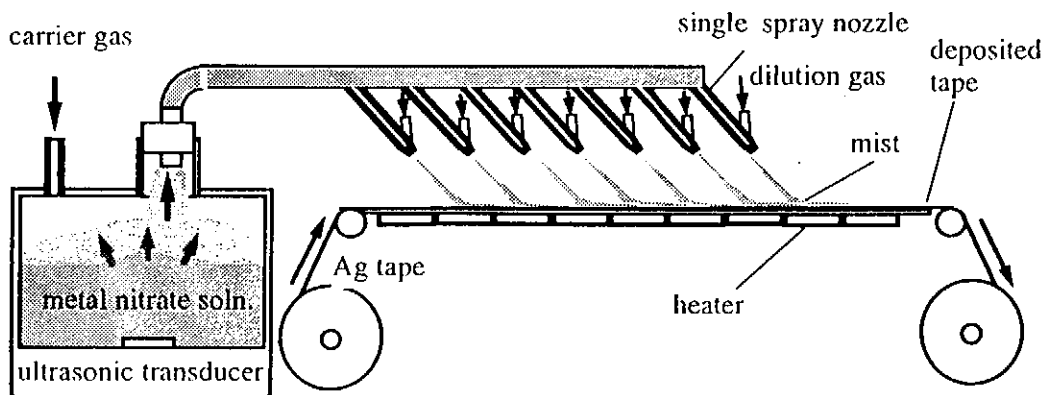
コーティング法による Tl-1223 線材の作製は、最初に(a) Tl、Ba、Ca、Cu あるいは Ba、Ca、Cu から成る超伝導前駆体膜を基板上に形成し、その後、(b) 前駆体膜を Tl_2O 蒸気中で加熱し超伝導膜を成長させる、という 2 段階の工程がとられる。作製法の名称は、一般に(a)の前駆体膜作製に用いる方法と呼ばれている。具体的には、スプレーパイロリシス法(5)、電析法(6)、スピンのコーティング法(7)、ディップコーティング法(8)、プラズマ溶射法(9)などがある。これらのコーティング法は、スパッタ法やパルスレーザー蒸着法などと異なり、いずれもその操作が常圧下で行えるため、量産性が求められる線材化プロセスへの適合性が高い。

Fig.5.1-2(a)にコーティング法の先駆けになったスプレーパイロリシス法の装置を示す(10)。各金属の硝酸塩水溶液を超音波振動子で霧化し、気流搬送によって加熱した基板上に吹き付けている。吹き付けられた原料ミストは瞬時に熱分解し、均質な微細粒子が堆積したアモルファス膜を形成する。最近では、Fig.5.1-2(b)に示す様な連続装置を用い、移動する銀テープ上に高速で前駆体膜を作製する方法も進められている(11)。スプレーパイロリシス法は、膜の作製速度が他の方法より多少遅いことが当初問題であったが、

その後スプレーノズルが改良され(12)、さらにノズルを多数本組み合わせることで速度はかなり向上している。現在、厚さ $2\mu\text{m}$ の Ba-Ca-Cu-O 前駆体膜を 1m/h の速度で移動する銀テープ上に連続的に形成することが可能になり、この速度で最長 30m の前駆体膜が試作されている(11)。



(a)



(b)

Fig.5.1-2 Schematic diagram of spray pyrolysis setup.

Fig.5.1-3 は、プラズマ溶射法の装置概略図である(9)。プラズマ溶射法では $\text{Ar} + \text{H}_2$ のプラズマ火炎中に Ba-Ca-Cu-O の原料粉末を気流搬送し、半熔融状態の粒子を銀テープ上に吹き付けることで成膜を行っている。プラズマ火炎の輻射熱により基板自体が加熱されるため、特に外部からの加熱は行われていない。銀テープは、耐熱ドラムにスパイラル状に設置され、ドラム両側部のそれぞれのリールから銀テープの供給と溶射後のテープの巻き取りが行える構造になっている。膜厚を均一にするため、銀テープを設置したドラムは回転させている。この装置により、100m の銀テープ上に平均膜厚 $75\mu\text{m}$ の前駆体膜が作製されている。プラズマ溶射法は、スプレーパイロリシス法に比べると比較的厚い膜を高速で作製することに適している。

Fig.5.1-4 は、電析法(13, 15)の装置構成を示したものである。この方法では、 Tl 、 Ba 、 Ca 、 Cu の各硝酸塩をジメチルスルフォキシド； DMSO に溶解した溶液中で、導電性の基板に定電位あるいはパルス電位をかけることで Tl-Ba-Ca-Cu-O の前駆体膜を析出させている。毒性の強い TlNO_3 ($\text{LD}_{50}=21\text{mg/kg}$) を使用していることと、また化学量論組成の膜を得るためには溶液組成を最適値に調整しなければならない点など操作上の課題はあるものの、膜の析出速度は $0.15\sim 0.5\mu\text{m/min}$ と速いのが魅力である。

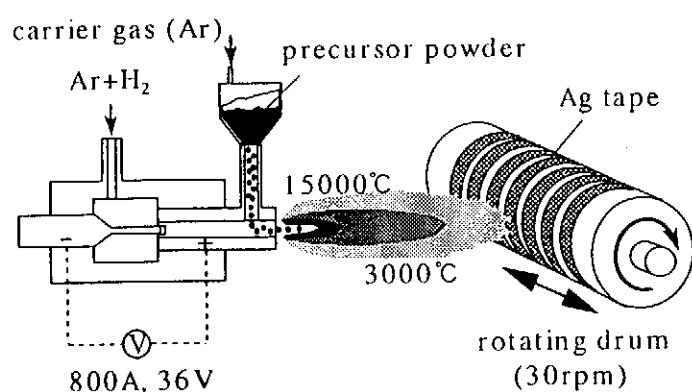


Fig.5.1-3 Schematic diagram of plasma spraying apparatus.

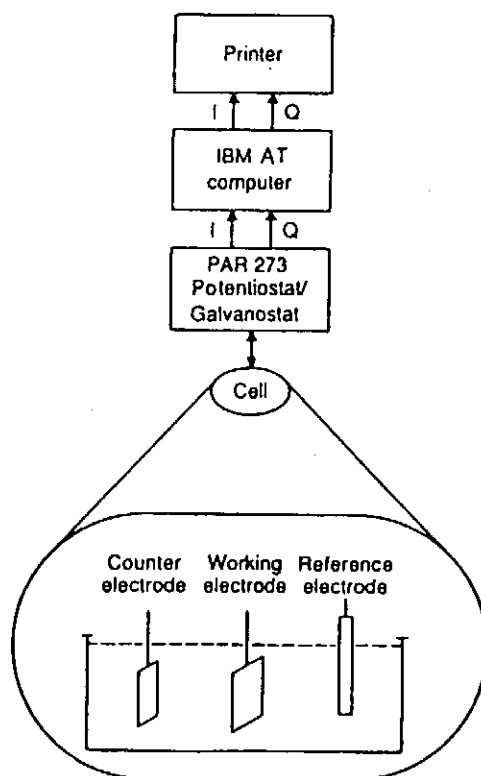


Fig.5.1-4 Electrodeposition setup.

2) Tl-1223 膜状線材の作製法における Tl_2O 蒸気中での熱処理工程

前述の方法で基板上に作製された前駆体膜は、 Tl_2O 蒸気中で熱処理されはじめて Tl-1223 超伝導膜になる。この Tl_2O 蒸気中での熱処理は Tl-1223 線材に特有の工程であるが、長尺線材を作製する上での考慮はこれまでほとんどなされていなかった。これまでバルク体や線材長が短い場合は、Fig.5.1-5 に示すような蓋つきのアルミナ容器に前駆体膜とタリウムソースを入れ加熱するという方法がとられていた。タリウムソースには、前駆体膜と同じ組成の仮焼粉末に Tl_2O_3 を混合したものが使用される。加熱によってタリウムソース中の Tl_2O_3 から発生した Tl_2O 蒸気が、前駆体膜と反応し Tl-1223 超伝導膜を生成する。この方法は非常に簡便ではあるが、長尺線材の作製に適用するには二つの大きな問題があった。

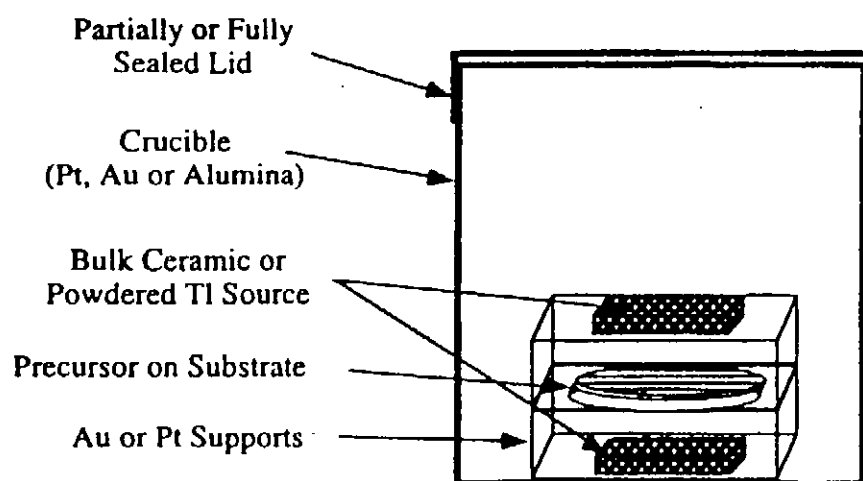


Fig.5.1-5 Typical process geometries for precursors with and without thallium, typically employing Pt or alumina crucibles.

一つは、単相の Tl-1223 膜を形成するのに 50 時間以上の長い時間を要するという点である。Fig.5.1-6 は、Ba-Ca-Cu-O 前駆体から Tl-1223 が安定に生成する酸素分圧と Tl_2O 蒸気圧を示したものである(15)。酸素分圧 1.0 atm で Tl-1223 が安定に存在する Tl_2O 蒸気圧は $2 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-8}$ atm (Tl_2O_3 加熱温度で約 $650 \sim 750^\circ\text{C}$ に相当(16))である。しかし、前駆体と Tl_2O 蒸気の反応には 850°C 以上の高い温度が必要なため、この方法では容器内は適性な Tl_2O 蒸気圧より大分高く設定される。時間の経過と共にタリウムソース自体が Tl_2O 蒸気圧の小さなタリウム化合物に変化するため、容器内の Tl_2O 蒸気圧は次第に低下してくる。その過程で前駆体膜はまず Tl-2212 を析出し、それが Tl-2223 を経て最終的に Tl-1223 となる。雰囲気中の Tl_2O 蒸気圧の低下とそれに伴う超伝導体の相変化を必要とする事が、長時間の熱処理の原因になっている。

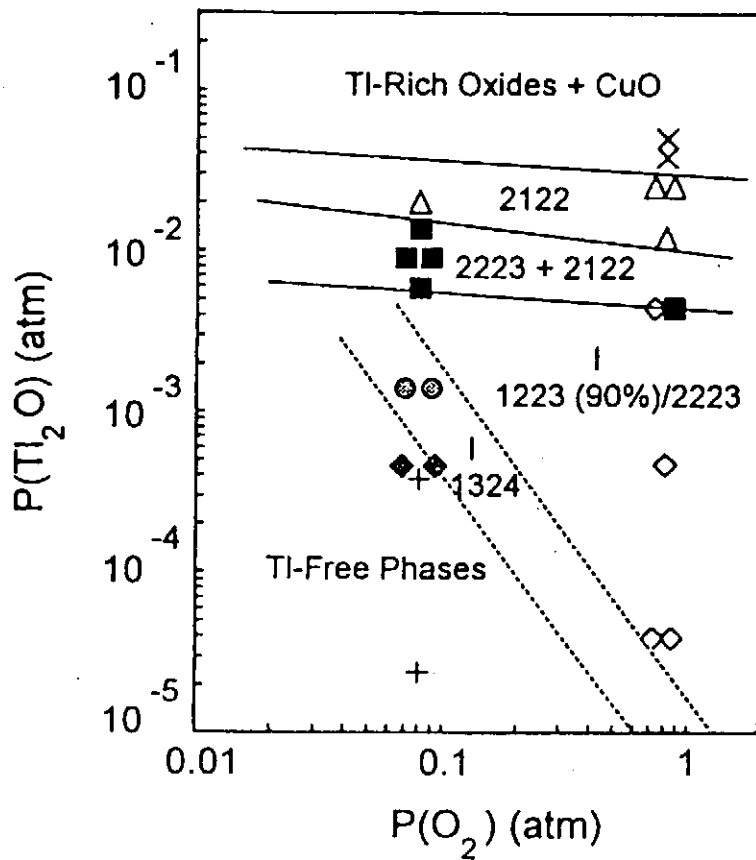


Fig.5.1-6 Phase equilibrium diagrams for Tl superconductors at temperatures just below melting.

もう一つの問題は、容器の材質の問題である。 Tl_2O 蒸気は SiO_2 と短時間で反応し低融点ガラスを形成するため、ガラスやシリカを含むセラミックスは一切使用できない。また、ステンレス鋼も長時間の使用には耐えない。 Tl_2O は毒性($\text{LD}_{50}=39\text{mg/kg}$)を有することでも知られており、安全性という観点から耐食性ととも気密性の高い材料が必要となる。

上に述べた二つの問題は、現在では 2 ゾーン炉を用いた熱処理によってほとんど解決されたと言ってよい。Fig.5.1-7(a)の 2 ゾーン炉(10)は、反応部とタリウムソースの位置を分離しそれぞれ独立に温度を制御するため、始めから Tl-1223 が安定に生成する Tl_2O 蒸気圧下で線材を熱処理することができる。ここではタリウムソースとして Tl_2O_3 がそのまま使用される。この装置は短尺試料をバッチで熱処理することに使用されていたが、Tl-1223 膜の生成時間は従来の 1/100 以下の 20~30 分にまで短縮されている。その後、前駆体膜の線材を連続的に炉内に供給する Fig.5.1-7(b)の装置に改良され(11)、長尺線材を実用的な速度で処理することが可能になっている。長い線材を外部から供給する方式にしたことで、線材と Tl_2O の反応に必要な空間も現実的な大きさに抑えることができ、反応容器には耐食性・気密性に問題のない緻密質高純度アルミナが使用されている。これまでに、1.0m/h の搬送速度で 30m の Tl-1223 線材が作製されている。

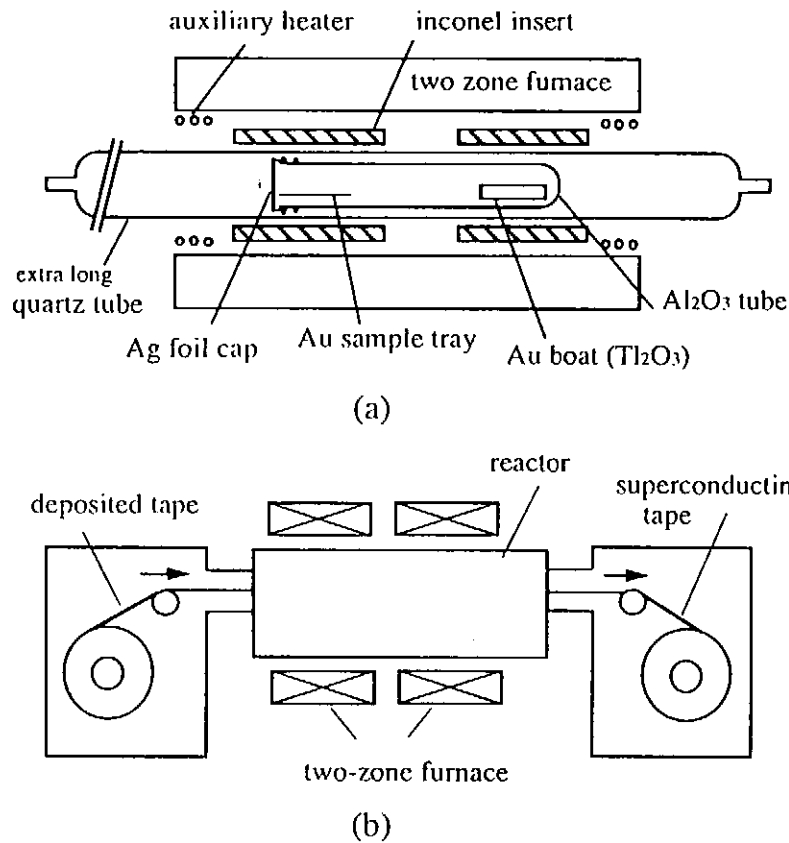


Fig.5.1-7 Two-zone thallium oxide vapor reactors.

3) 面内配向用基板

Tl-1223 線材では、それぞれの結晶の c 軸が膜面に垂直に揃うと同時に膜面内でもその a 軸が $\pm 5^\circ$ の範囲に揃わないと大きな J_c 値が得られない。そのため、Tl-1223 の長尺線材を実現するには、このような結晶の配向性を実現するための長尺基板がなければならない。現在、Y-123 線材を中心に種々の配向制御基板が開発されているが(17-19)、この基板を Tl-1223 についても試みた報告がある(20)。また最近、立方体集合組織を持つ銀テープを用いた面内配向の試みが行われている(21)。ここでは、Tl-1223 膜の結晶方位を一定に揃える(面内配向)ための基板について説明する。

従来、一部の FCC 金属に冷間圧延による強加工を加えた後、焼鈍すると立方体集合組織($\{100\}<001>$ 組織)と呼ばれる再結晶集合組織が得られることが知られている(22)。Table 5.1-1 に圧延と焼鈍により立方体集合組織を形成する代表的な金属を示す(22-23)。銀の場合、通常の冷間圧延と焼鈍では立方体集合組織は形成されないものの、圧延温度を 130°C に上げることで高い集積度の立方体集合組織が形成される(21)。この立方体集合組織では、多結晶体でありながら圧延面が全て(100)面で構成され、かつその $<001>$ 軸が圧延方向に揃っているため、ちょうど(100)単結晶と同様の原子配列がその圧延面に実現している。銀の格子定数は Tl-1223 の a 軸長と比較的近い(ミスフィット約 6%)ため、Y-123 基板の様に YSZ 中間層を形成することなく直接 Tl-1223 の面内配向膜が形成できる

Table 5.1-1 Recrystallization textures of pure-metals and alloys.

Material		Rolling temperature	Recrystallization texture
FCC	Al	cold	$\{100\}\langle 001\rangle$, $\{110\}\langle 112\rangle$ $\{7\ 12\ 22\}$, $\langle 845\rangle$
	Cu	cold	$\{100\}\langle 001\rangle$, $\{122\}\langle 212\rangle$
	Au, Ni	cold	$\{100\}\langle 001\rangle$
	Ag	cold	$\{110\}\langle 112\rangle$, $\{311\}\langle 112\rangle$
		130°C	$\{100\}\langle 001\rangle$
	Fe-Ni	cold	$\{100\}\langle 001\rangle$
	SUS304L	800°C	$\{100\}\langle 001\rangle$

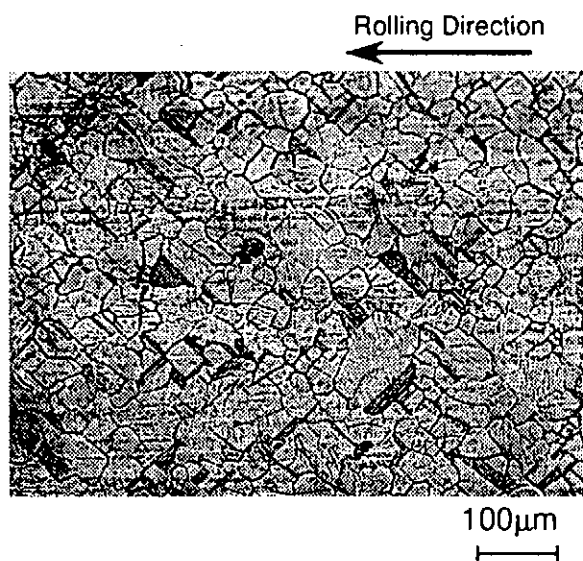


Fig.5.1-8 Surface of cube-textured silver tape.

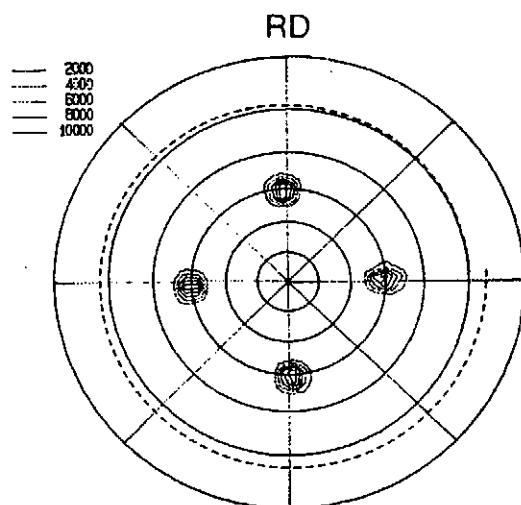


Fig.5.1-9 $\{110\}$ pole figure of cube-textured silver tape.

可能性がある。また、立方体集合組織は、圧延と熱処理だけで形成できるため長尺テープへの加工も容易にできると言う利点を有する。

Fig.5.1-8 に実際に作製された銀の立方体集合組織写真を示す(24)。平均粒径約 $50\ \mu\text{m}$ の銀の矩形粒子が、圧延方向に対してほぼ 45° の規則性を持って並んでいるのが認めら

れる。また、Fig.5.1-9 に示した同試料の{110}極点図には銀の{100}<001>方位にもとづく4つの回折のみが認められ、目的とする{100}<001>方位の集積度が高いことが分かる。一旦形成した立方体集合組織は極めて安定で、長時間・高温でのアニールを加えても集合組織の変化やミリサイズの粒成長はなく、また40m長の長尺テープの試作も既に行われている(24)。

Y-123 線材では、ハステロイ金属テープ上にYSZなどの面内配向中間層を形成した基板を用いてY-123膜の面内配向を達成している(17-19)。このY-123に使用されている基板をTl-1223線材にも適用しようという試み(20)が進められている。Fig.5.1-10にその線材の断面構成図を示す。Fig.5.1-11はCeO₂/YSZ/Metal substrate構成の基板上に作製したTl-1223膜のXRDパターンであるが、単相のTl-1223が得られておらずこの試みはまだ完全に成功していない。

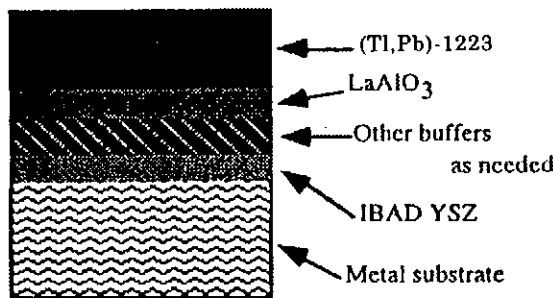


Fig.5.1-10 schematic of possible multi-layer bi-axially aligned tape.

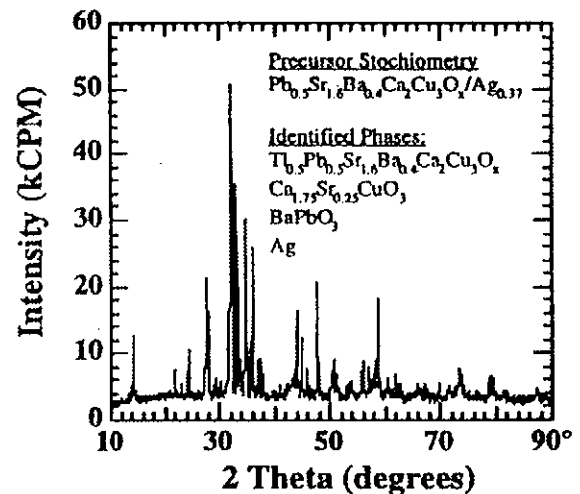


Fig.5.1-11 $\theta/2\theta$ XRD pattern for reacted precursor on CeO₂/YSZ

4) Tl-1223 膜状線材の超伝導特性

Table 5.1-2 にコーティング法で作製された代表的な Tl-1223 線材の J_c 値を示す。5.1.2 3) で説明した面内配向のための特別な基板を使用していない試料では、77K 零磁界での J_c は 20,000~90,000 A/cm² といずれも 10⁴A/cm² 台で、また 77K 1T(B//C 軸)では 10³A/cm² 台である。

これに対して、面内配向を目的に立方体集合組織の銀基板を使用した Tl-1223 線材の J_c は、77K 零磁界で 1.0x10⁵ A/cm²、1T(B//C 軸)でも 1.5x10⁴A/cm²に向上している(25)。Fig.5.1-12 にこの Tl-1223 膜の J_c の磁場依存性を示した。Fig.5.1-12 には市販銀テープ上に作製された面内配向していない c 軸配向膜と、SrTiO₃(100)単結晶基板上の面内配向度の高い膜(26)の結果もプロットした。いずれの膜も同じスプレーパイロリシス法で作製されている。市販銀テープと比較すると、立方体集合組織の銀基板を使用すること

Table 5.1-2 Summary of the critical current density of the Tl-1223 coated conductors.

Coating methods	Substrate	Sample size	Jc (A/cm ²) at 77K	
Spray pyrolysis	poly-YSZ	2.5 μm x ? x ?	60,000 (0T)	
	Ag	1 μm^{t} x 4 mm ^w x 20 mm ^l	90,000 (0T)	7,000 (1T)
	cube-textured Ag		100,000 (0T)	15,000 (1T)
Electrodeposition	Ag		70,000 (0T)	14,000 (0.4T)
Spin coating	Ag, 0.5 mm ^t	10 μm x 2 mm x ?	47,000 (0T)	1,500 (1T)
Ink spray pyrolysis	LaAlO ₃ (100)	5 μm x ? x ?	29,000 (0T)	6,000 (0.4T)

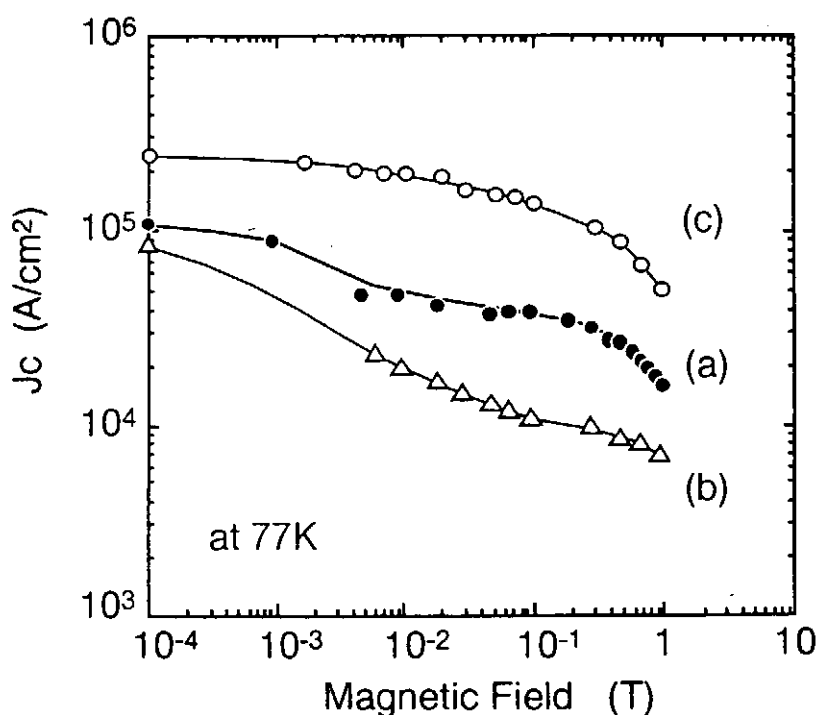


Fig.5.1-12 Magnetic field dependences of J_c for TlBa₂Ca₂Cu₃O_x films deposited (a) on the cube-textured silver tape and (b) on commercial silver tape, and (c) TlBa_{1.6}Ca_{0.4}Cu₃O_x film deposited on SrTiO₃(100) substrate with the field applied parallel to the c-axis.

で弱磁界中での J_c の低下が抑制され粒界の特性が改善されていることがわかる。しかし、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板上に作製した面内配向度の高い Tl-1223 にはまだ及ばない。これは、銀基板上の Tl-1223 膜の配向性がまだ充分でないためである。Fig.5.1-13 は、立方体集合組織銀上の Tl-1223 膜の(103)極点図である。90° ほどの強い回折は、Tl-1223 膜が銀の影響を受けて明らかに膜面内で配向していることを示している。しかし、その強度分布は、Fig.5.1-9 に示した銀基板の分布 $\pm 5^\circ$ より大きく広がってしまっている。 J_c 向上には、この分布を小さく抑えることが必要である。

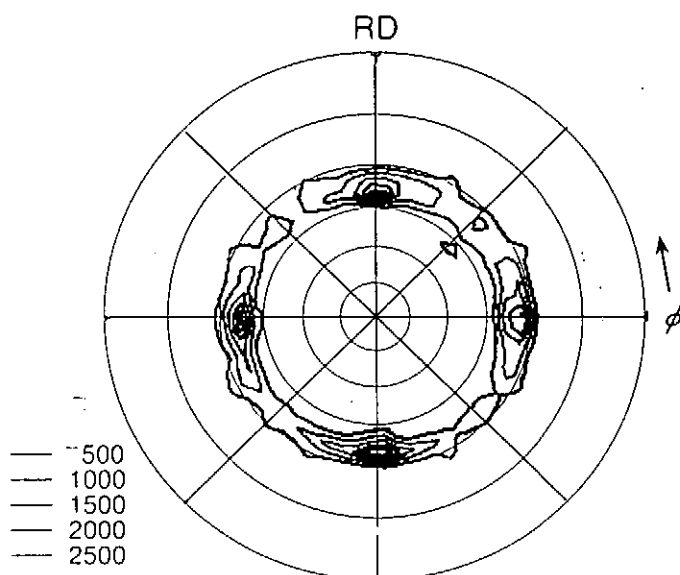


Fig.5.1-13 {103} pole figure of Tl-1223 film on the cube-textured silver tape

5) 膜状線材の集合化と機械的特性

Tl-1223 線材は、薄い銀テープ上に数 μm の超伝導膜が形成されただけのものである。そのため、実際の線材として使用するためには、集合化による電流容量の向上、機械強度の向上、化学的安定性の確保等を考慮した線材の構成にしなければならない。

Tl 系線材の集合化については、プラズマ溶射法による Tl-2223 線材で検討された一例があるのみである(9)。Fig.5.1-14 に積層線材の作製工程を示す。ここでは、Tl-2223 膜を銀テープの両面に形成した線材が使われている。プラズマ溶射法で作製した Tl-2223 線材を、間に銀テープを挟みながら 3~5 枚積層し、更にその外周を銀箔で被覆している。その後、これを加重下で加熱融着することによって一体化している。Fig.5.1-15 の線材断面が示すように各超伝導膜は Ag との積層構造になっており、線材外周部も全て銀で覆われている。Fig.5.1-16 に Tl-2223 線材の積層枚数と I_c の関係を示す。 I_c が約 10A の素線材を積層することで最高 54A の I_c が得られているが、現状、 I_c の増加は必ずしも積層枚数に比例していない。その後、この Tl-2223 線材の集合化は、連続操作による検討が試みられ 10m の被覆積層型線材が作製されている。

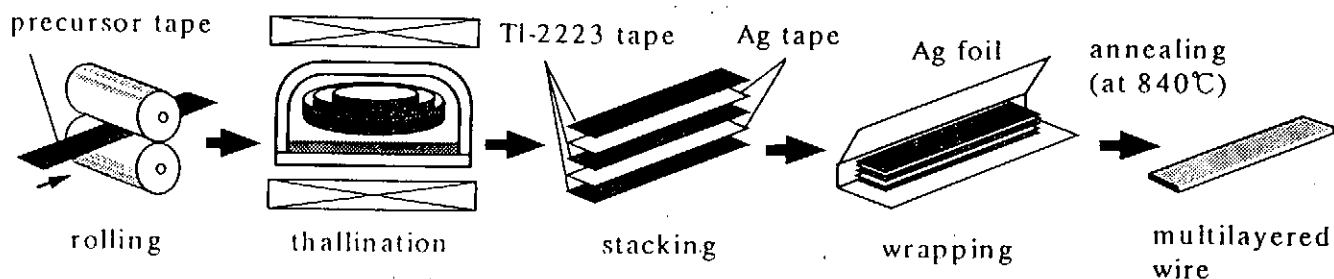


Fig.5.1-14 Schematic diagram of the fabrication procedure for multilayered Tl-1223 tapes.

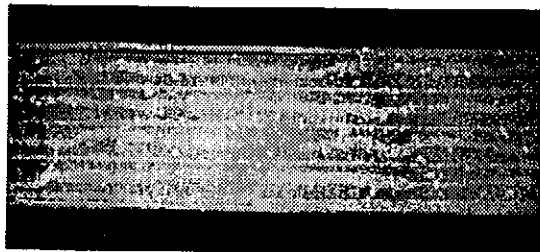


Fig.5.1-15 Cross sectional view of 4-layered stacked tape.

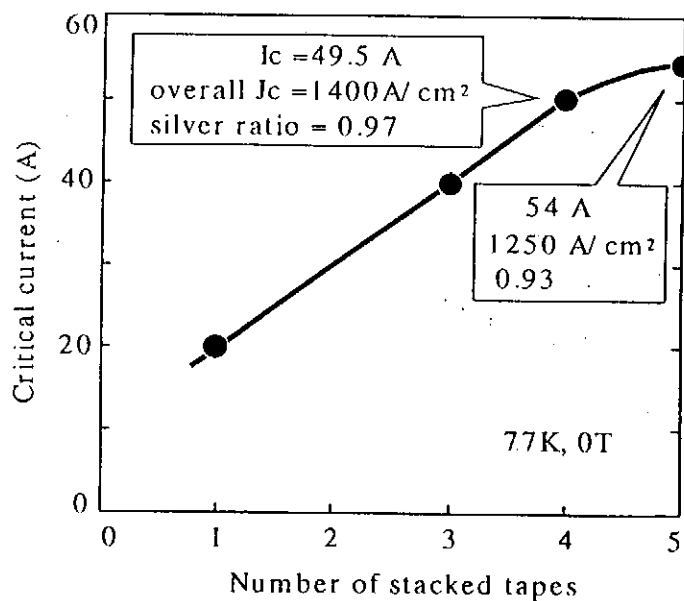


Fig.5.1-16 Critical current vs. number of stacked Tl-1223 tapes.

一方、耐曲げ歪み特性は上記の Tl-2223 線材と積層線材で測定されている。Fig.5.1-17 に示すように積層被覆を行っていない通常の Tl-2223 線材では、Bi 系の単芯銀シース線材と同様、曲げ歪みが 0.2%を越えたところで J_c の急激な低下が認められている。しかし、この線材を 4 枚積層し銀箔で被覆した線材では 0.8%の曲げ歪みでも初期 J_c の約 80%を維持しており、積層したことによる曲げ歪み特性の改善が確認された。

同じ Tl-2223 線材を用いヒートサイクルや水分付着による超伝導特性への影響も検討されている。Fig.5.1-18 によれば、通常の Tl-2223 線材では室温-77K 間のヒートサイクルを 20 回繰り返すことにより、 J_c は 30%程度低下することが認められた。この低下のほとんどは結露した水により超伝導体が分解したためとしている。一方、銀箔を被覆した積層線材ではこのような劣化はほぼ無視できる程度まで抑制されることが示された。例えば、100 回のヒートサイクルでも J_c の低下は 3%以下に抑えられ、また結露した線材を 3 週間以上放置しても J_c の低下はほとんど認められていない。

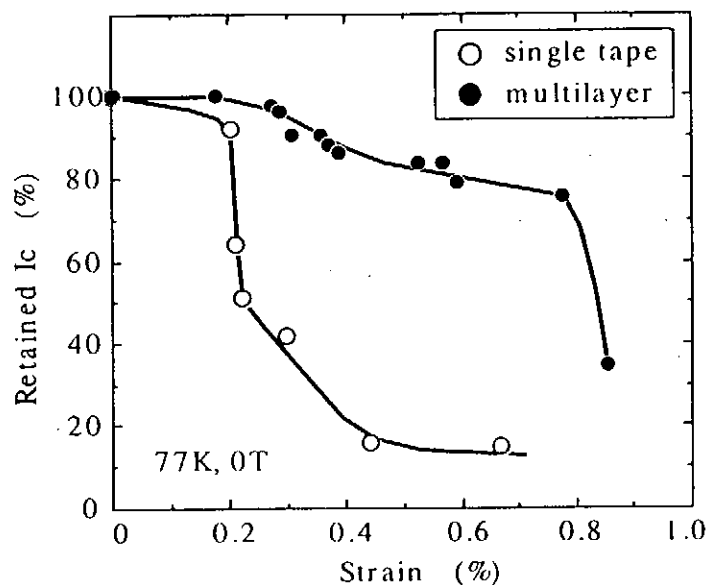


Fig.5.1-17 Normalized critical current vs. bending strain in single tape and 3-layer stacked tape at 77K.

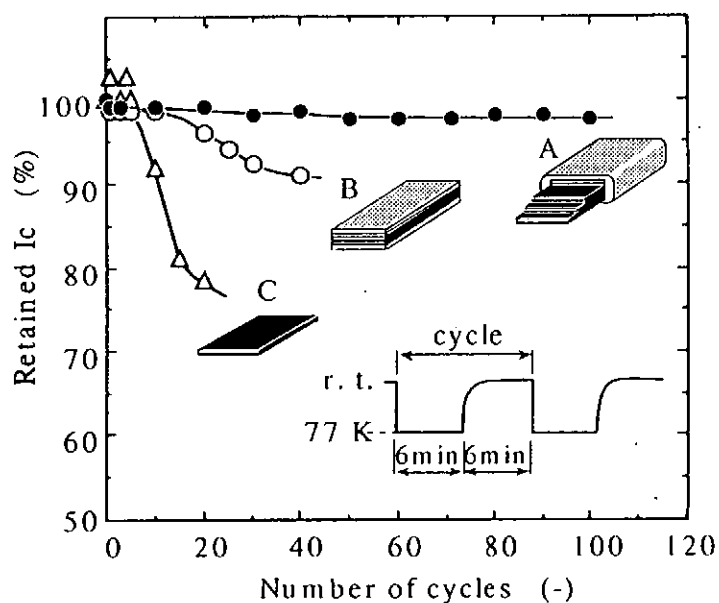


Fig.5.1-18 Heat-cycle characteristics of wires between room temperature and 77K.

5.1.3 その他の方法

1) パウダー・イン・チューブ法

パウダー・イン・チューブ法 (以下 PIT 法) は、Tl 系超伝導体の線材開発が始まった初期の頃に盛んに検討された。その主な研究課題は、(i) 超伝導コアの緻密化、(ii) 異相の低減、(iii) 配向性の向上にあった。当時は、粒界における弱結合の問題が充分認識されていなかったこともあり、(iii) の配向性向上は、もっぱら各超伝導結晶の c 軸をテープ面に垂直に配向させることに注力されていた。例えば、Fig.5.1-19 は 2 種類の方法で作製された Tl-1223 ((Tl/Pb)(Sr/Ba)₂Ca₂Cu₃O₉) 銀シース線材の磁場中 J_c である(27)。ここで、partial melt 法は Tl-1223 超伝導粉末を充填して作製した銀シーステープ線材を 900~950°C の部分熔融条件で熱処理したもの、また PCS(Phase change sintering)法は、Tl-1212 とそれ以外の成分からなる原料粉末でシース線材を作製し、その後の熱処理過程で Tl-1223 に相変化させたものである。 J_c はいずれもプレスを用いた短尺試料で測定されたものであるが、PCS 法では 77K 零磁界で 2.5×10^4 A/cm² と比較的高い値が得られている。これは、線材中で Tl-1212 が Tl-1223 に相変化する過程で、板状の大きな結晶がテープ面に平行に成長し c 軸配向性が向上したことによると説明されている。

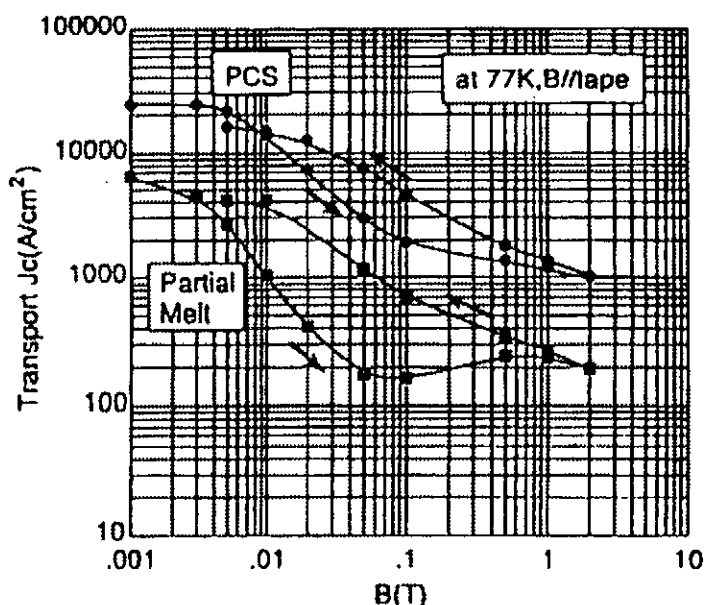


Fig.5.1-19 Transport J_c characteristics under magnetic fields of fabricated Tl-1223/Ag tapes.

Tl-1223 線材の作製プロセスの主流はコーティング法に移ってはいるものの、PIT 法の優れた量産性のため、現在でもその研究が進められている。その一例を Table 5.1-3 及び Fig.5.1-20 に示す(28)。これらの研究では、結晶配向性(ただし c 軸配向)を向上させるため melt texture 法が主に採用されている。Bi による Tl サイトの部分置換により成長する結晶粒径を増大させたり (29)、(Sr/Ba)組成比を上げさらに雰囲気中の O_2 分圧を下げる (28)ことで配向化への効果を検討している。

Table 5.1-3 Summary of current density of PIT Tl-1223 tapes at 77K.

	Length (m)	I_c (A)	Core J_c (A/cm ²)	Effective J_c (A/cm ²)
<i>Mono filament</i>				
Pressed	0.04	25	20000	4500
Rolled	0.14	8	8400	1600
Rolled	1.5	6	6300	1200
<i>Multifilament (19)</i>				
Pressed	0.04	16	11000	2500
Pressed (sequential)	0.14	12	12000	2400
Pressed (sequential)	1.3	9.2	9200	1800
Rolled	1.5	8	8000	1600
Rolled	7.2	6.2	6200	1300
<i>Multifilament (37)</i>				
Rolled	1.3	12	12000	2400

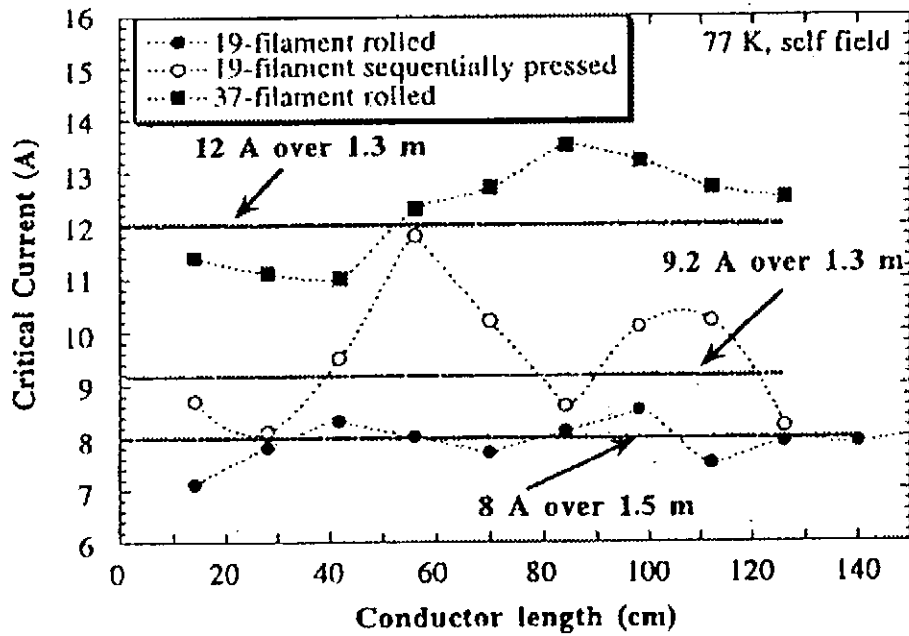


Fig.5.1-20 Variation in current density over meter-long PIT Tl-1223 tapes.

2) In-situ 成膜による Tl 系超伝導膜の作製法

コーティング法で Tl-1223 膜状線材を得るには、最終的に前駆体膜線材を Tl_2O 蒸気中で熱処理する必要がある。この Tl_2O 中での熱処理工程を経ずに、直接 Tl-1223 膜を in-situ 成膜しようとする試みも行われている。

Fig.5.1-21 にプラズマ中でのスプレーパイロリシス法(30, 31)の例を示す。この方法は、MPCVD(Mist microwave-plasma chemical vapor deposition)と呼ばれている。コーティング法でのスプレーパイロリシスと異なる点は、原料溶液に TlNO_3 が含まれていることと減圧プラズマ中で膜を形成している点である。原料溶液の組成比は $\text{Tl}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.7:0.3:2:2:3$ である。成膜速度は $0.15\mu\text{m/h}$ と遅いものの、Fig.5.1-22 に示すようにマイクロ波出力 300W、酸素モル比 $O_R=0.3$ の条件で $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板上に Tl-1223 の c 軸配向膜が得られている。 T_C は 100K であるが J_C は測定されていない。

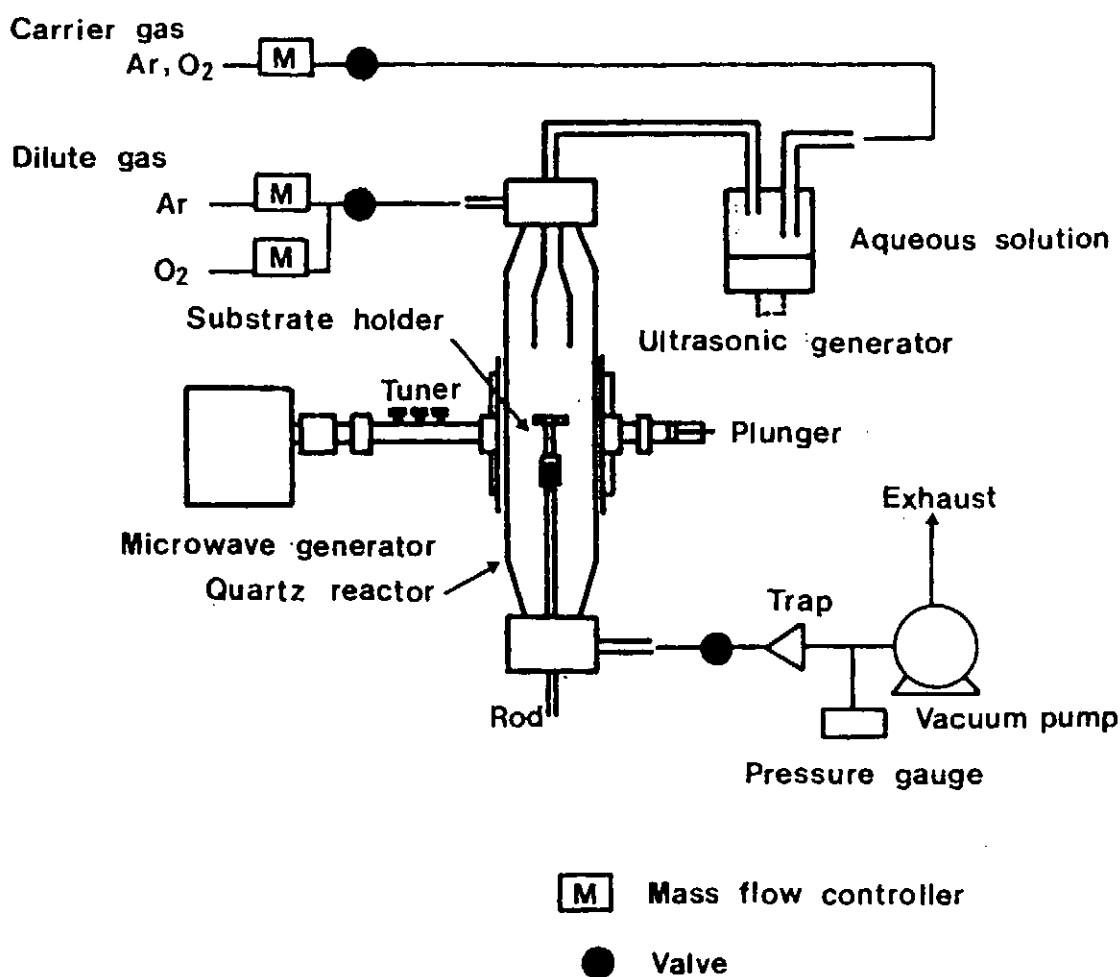


Fig.5.1-21 Schematic drawing of the mist microwave-plasma on chemical vapor deposition system.

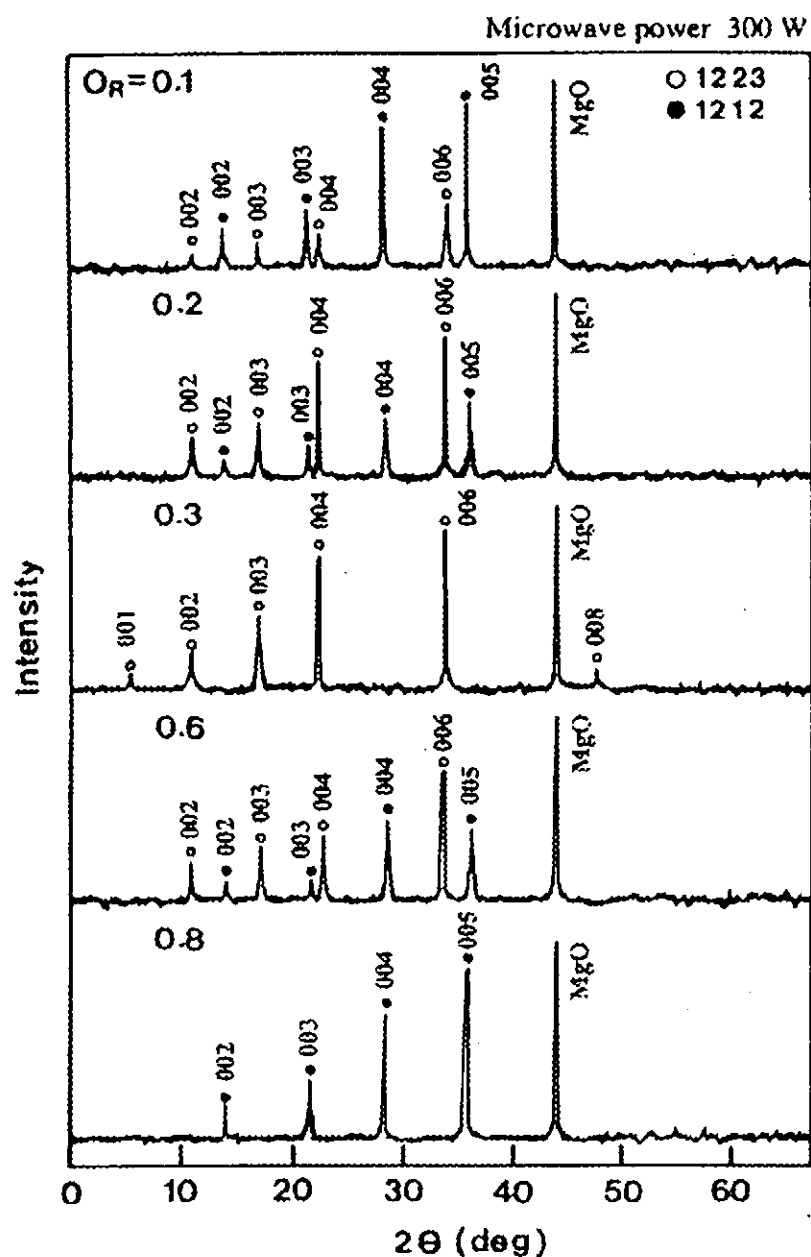


Fig.5.1-22 XRD patterns of films deposited MgO(100) substrates at various input molar ratios of oxygen.

また、off-axis rf マグネトロン・スパッタ法により Tl-1212 膜； $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{TlPb})\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ の成膜が行われている(32-34)。Fig.5.1-23 に装置構成(33)を示す。Tl を含まない $\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ターゲットのスパッタリングと同時に、基板に対向する位置から Tl_2O を蒸着している。基板として $\text{LaAlO}_3(100)$ を用いた場合の $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ (Tl-1212)膜の XRD パターンを Fig.5.1-24 に示す。異相のない c 軸配向膜が得られていることがわかる。また、面内の配向性も高いことが調べられている。しかし、 J_c 値についての記載はない。

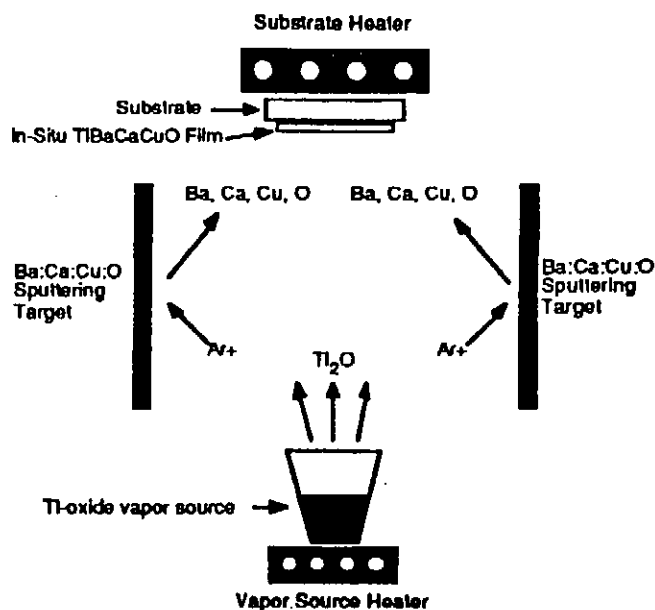


Fig.5.1-23 Schematic drawing of the in situ deposition process showing two $\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ sputtering targets, the Ti_2O vapor source, and the substrate heater.

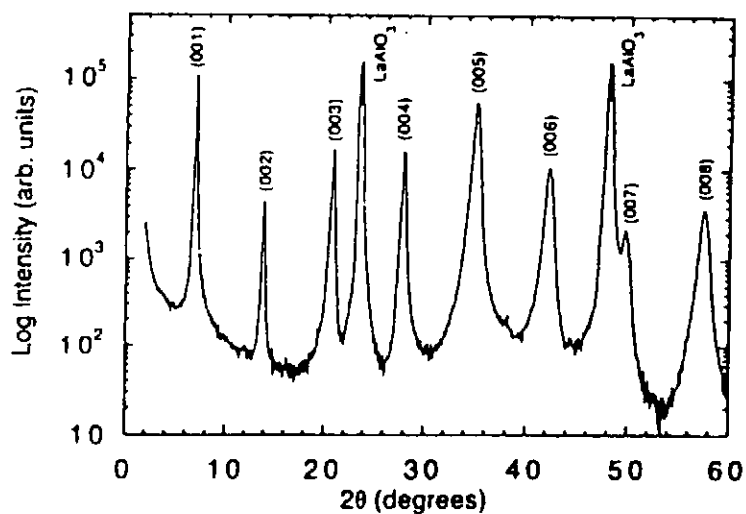


Fig.5.1-24 $\theta-2\theta$ X-ray diffraction scan (using $\text{CuK}\alpha$ radiation) of a "phase pure" in situ $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ film deposited on LaAlO_3 .

Tl系超伝導膜の in-situ growth は、膜を形成する際の減圧雰囲気下で Tl 蒸気圧を一定にコントロールすることが難しく、その結果、膜の Tl 濃度を調整することも難しい。さらに真空チャンバー内が Ti_2O 等で汚染されるという問題もある。このため、線材の作製に直接、本方法が適用された例は余り見あたらない。

3) 拡散法による Tl 系超伝導体の作製法

直接線材の作製を対象としたものではないが、 Tl_2O 中での熱処理を必要としない拡散法(35)と呼ばれるコーティング法がある。Fig.5.1-25 は、拡散法による Tl-1223 厚膜の作製工程を示したものである。この方法では、Tl を含まない Ba-Ca-Cu-O ($\text{Tl}:\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Cu}=0:1:2:2$) 基材の上に Tl を含む低融点粉末($\text{Tl}:\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:1:0:0$)のエチルアルコール・スラリーを塗布し、大気中で焼成する。塗布した低融点粉末は、熱処理中に溶解・拡散することにより基材と反応し Tl-1223 を形成する。低融点粉末の Tl_2O_3 の代わりに TlF を用いると、緻密で均質な Tl-1223 層が形成されることが報告されている。巾 5mm、厚さ 1.5mm の基材に形成された Tl-1223 膜は、77K 零磁界で $I_c=112\text{A}$ 、 $J_c=1.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の高い値を示している。また、低融点粉末に Tl_2O_3 と V_2O_5 の共晶組成を用いると、拡散が促進され、生成相は Tl-2223 であるものの、 $600\mu\text{m}$ の厚い反応相が形成されている。

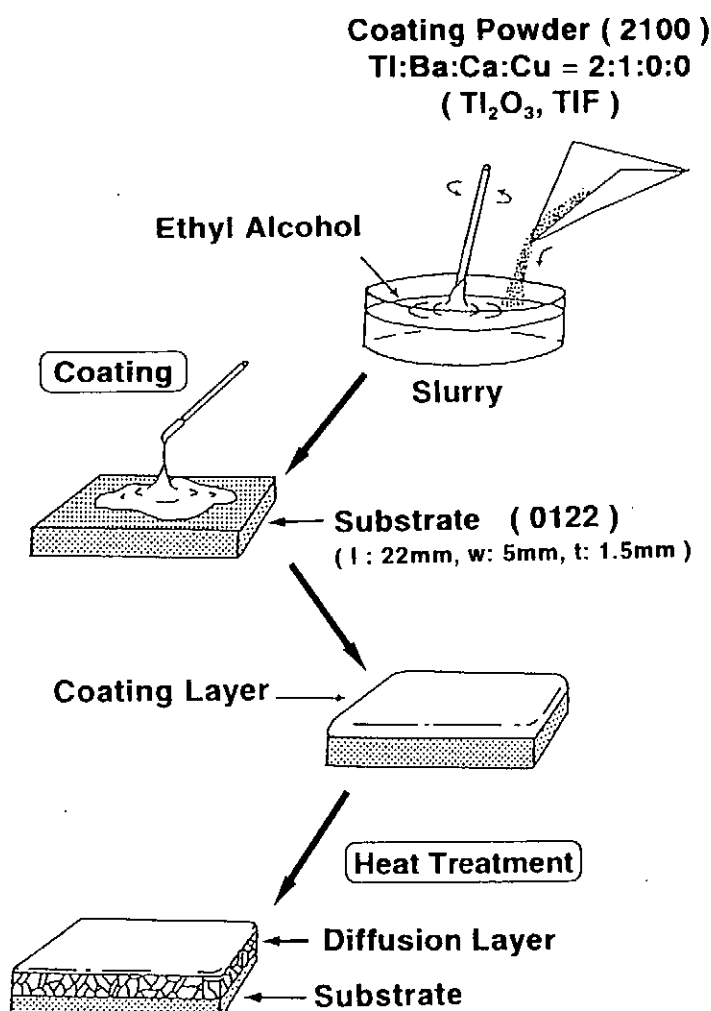


Fig.5.1-25 Schematic illustration of the diffusion process for Tl superconductor.

< 5.1 参考文献 >

- (1) T.Doi, et al.: Physica C 183 (1991) 67.
- (2) R.S.Riu et al: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1019.
- (3) D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart, Phys. Rev. B41 (1990) 4038.
- (4) T. Nabatame, S. Koike, O. B. Hyun and I. Hirabayashi, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 776.
- (5) J.E. Tkaczyk et al.: Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 610.
- (6) R.N.Bhattacharya et al.: Physica C 229 (1994) 145.
- (7) Q. He et al: Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 294.
- (8) M. Paranthaman et al.: J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 2551.
- (9) K.Higashiyama et al.: Proceedings of Int. Workshop on Superconductivity, Kyoto, Japan (1994) 65.
- (10) J.A.Deluca et al: J. Mater. Res. 6 (1991) 1415.
- (11) T.Yuasa et al.: Advances in Superconductivity IX, Springer-Verlag, Tokyo 印刷中.
- (12) T.Yuasa et al.: Advances in Superconductivity VIII, Springer-Verlag, Tokyo (1996) 911.
- (13) R.N.Bhattacharya et al.:Physica C 225 (1994) 269.
- (14) R.N.Bhattacharya et al.:Physica C 229 (1994) 244.
- (15) T.L.Aselage et al.: J. Appl. Phys. 75 (1994) 1023.
- (16) W.L.Holstein: J. Phys. Chem. 97 (1993) 4224.
- (17) Y.Iijima et al.: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 769.
- (18) K.Fujino et al.: Advances in Superconductivity VII, Springer-Verlag, Tokyo (1995) 629.
- (19) A.Goyal et al.:Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1795.
- (20) P.A.Parilla et al.: IEEE Transactions on Applied Superconductivity 7 (2) (1997) 1969.
- (21) T.J.Doi et al.: Advances in Superconductivity VIII, Springer-Verlag, Tokyo (1996) 903.
- (22) 例えば、長嶋晋一: 集合組織、丸善 (1984).
- (23) 須藤一他: 金属組織学、丸善 (昭和 47).
- (24) N. Sugiyama et al.: Advances in Superconductivity IX, Springer-Verlag, Tokyo, 印刷中.
- (25) 杉山尚美 他 : 金属学会誌 61 (1997) 印刷中.
- (26) T.J.Doi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5692.

- (27) M.Seido et al.: Proceedings of the Joint ISTEC/MRS Workshop, Hawaii, (1992) 236.
- (28) V.Selvamanickam et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond. 7 (1997) 1953.
- (29) J.C.Moore et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond. 7 (1997) 1961.
- (30) N.Takahashi et al.: Jpn.J.Appl.Phys. 32 (1993) L1648.
- (31) N.Takahashi et al.: Jpn.J.Appl.Phys. 33 (1993) L840.
- (32) D.W.Face et al.: Appl.Phys.Lett. 61 (1992) 1838.
- (33) D.W.Face et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond. 3 (1993) 1916.
- (34) K.E.Myers et al: Appl.Phys.Lett. 65 (1994) 490.
- (35) K.Tachikawa et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond. 7 (1997) 1957.

5.2 Hg 系線材

水銀系酸化物超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ ($n=14$) は、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (Hg-1212 相) で臨界温度 $T_c \approx 128 \text{ K}$ 、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223 相) で最高の $T_c \approx 135 \text{ K}$ を示し、物理と応用の両面から高い関心と呼んでいる(1-4)。これらの化合物の臨界温度が最高であることが見いだされてすぐ後に、IBM の研究グループでレーザーアブレーション法によって高品質の薄膜が作製され、110 K において 10^9 A/m^2 という高い J_c が観測された(5,6)。このように、水銀系酸化物が優れた超伝導特性を有していることが示されたため、線材化を目指した研究がこれまでにいくつか行われている。

線材化を図る上で大きな問題となっていたのは、これらの化合物が空気中の水分や二酸化炭素の影響を受けやすく、常圧では通常の雰囲気下で合成することが困難で、グローブボックスを用いた厳密な雰囲気コントロールが必要な点であった(1,3)。しかしその後、レニウム (Re) 添加によって超伝導相が化学的に安定になることが見い出され、試料合成に厳密な雰囲気コントロールを必要としなくなったので、応用の可能性が広がった(7,8)。さらに、Re 添加試料の不可逆磁界が無添加の試料よりも高くなることが示され、Re ドープによる新たなピンニングセンターの導入が示唆された(7,9)。しかし、水銀系酸化物粉末試料の磁化は主として表面バリアーによることが報告されており(10-12)、Re 添加試料でも同様であることが示されたため(13)、不可逆磁界の向上が（表面ではなくバルクの）ピン止め力の向上によるかどうかはさらに検証が必要である。また、Re 以外にも Pb の添加が単相試料の作製を容易にし(14,15)、Tl の添加で $T_c (R=0) = 138 \text{ K}$ と向上することが報告されている(16)。とはいえ、Hg の蒸気圧は Tl 系の超伝導酸化物と比較しても高いため封管中の熱処理が必要であること、高温で Hg の反応性が高く多くの金属と合金を形成することなど、他の系 (Bi、Y、Tl 系) と比較して線材化における困難度が高いことは間違いない。

これまでの線材化の試みとしては、銀シースを用いたパウダー・イン・チューブ法(17,18)、Ni テープ上に厚膜を作製する方法(19-21)がある。この他に、直接的な線材作製法ではないが、懸濁紡糸法によるファイバーの作製(22-24)や、スプレーパイロリシス法による薄膜の作製(25)などの研究が行われている。

Schwartz 等は、2ゾーン電気炉を用いて水銀の蒸気圧を調節することによって、 $\text{HgBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}$ (Hg-1201 相) の銀シーステープを作製し、バルク試料と同じ $T_c = 95 \text{ K}$ を得た(17)。Ag シースとの反応は、AgHg 合金（アマルガム）層が界面に薄く生成するだけで大きな障害にはならない、としているが、超伝導相の体積分率や臨界電流に関する記述はなく、今後の研究が待たれる。Peacock 等は、水銀過剰の組成 ($\text{Hg}_{1.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$) の未反応の混合粉末を用いてパウダー・イン・チューブ法で銀シース線材を作製し、繰り返し熱処理を行うことによって Hg-1201 相の体積分率が 90% 以上となることを示した(18)。しかし、結晶粒の配向はなく、輸送臨界電流はゼロであったため、結晶粒の結合を強化するためのさらなる研究が必要である。

Meng 等は、金属 Ni テープ上に拡散防止用の Cr バッファ層と融点低下を期待した Ag バッファ層を形成した後に Re を含んだプリカーサー層をスプレー蒸着とプレス処理によって付着させ、封管中で水銀化の熱処理を行うことによって Hg-1223 相の厚膜 ($>40 \mu\text{m}$) を作製した(19)。この際、水銀源を工夫することによって封管中の水銀の蒸気圧を制御する必要がある。得られた厚膜は c 軸が膜面に垂直に配向しており、77 K ゼロ磁界中で $2.5 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ というかなり高い J_c を示した(19)。さらに、Hg-1223 相が Hg-1212 相から生成するという考察から、プリカーサー層を短時間水銀化処理した後、再度プレス処理を行って生成した Hg-1212 層を配向させ、その後に最終水銀化処理を行うことによって、Hg-1223 層 ($\sim 10 \mu\text{m}$) の J_c を $7 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ まで向上させている (Fig.5.2-1) (20)。この値は、現在まで Bi-2223 線材で得られている最高の J_c レベルと同等であり、また、最近進展の著しい面内配向した金属基板を用いることによって J_c がさらに向上する期待がある。最近、藤井等は、MgO、ハステロイ C、Cr コート Ni の 3 つの異なる基板を用いて Re 添加の Hg-1223 相を作製し、Cr コート Ni の場合のみに緻密な厚膜が得られることから、Cr は、拡散を防止するのみならず、Hg-1223 相の生成を促進していることを見いだしている(21)。

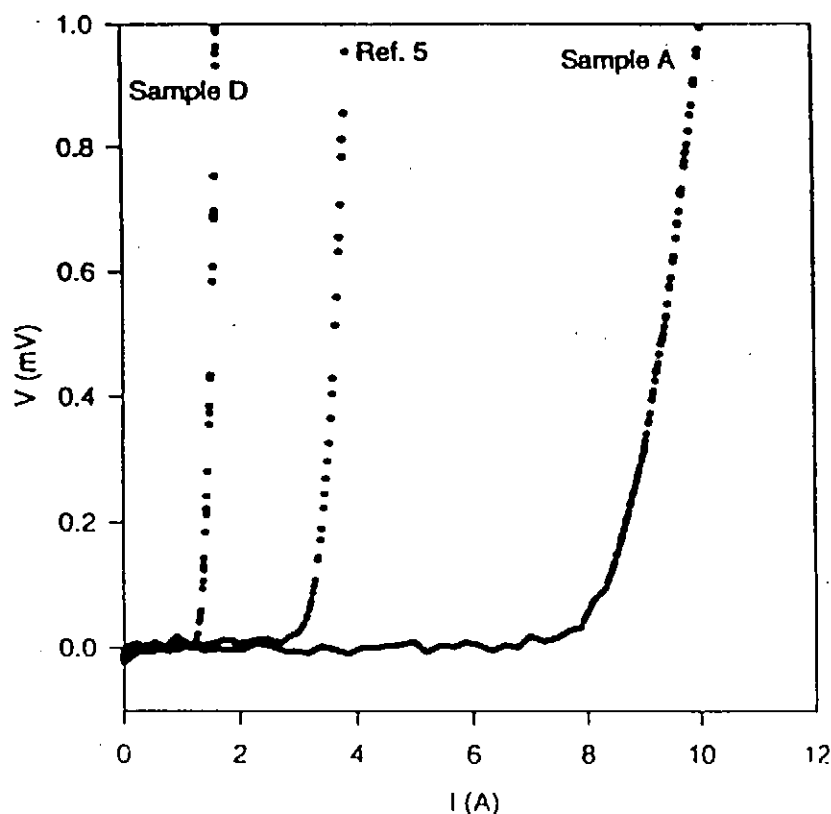


Fig. 5.2-1 The current-voltage characteristics of Hg-1223 tapes after the second press/heat-treatment.

"Ref. 5" means the present Ref. 19. The low J_c of Sample D is a result of cracks.

後藤等は、Re 添加のプリカーサーファイバー（直径 250-300 μm ）を懸濁紡糸法によって作製し、その後封管中で水銀化处理することによって、直径 75-100 μm の Hg-1212 フィラメント(22)、および、Hg-1223 フィラメントを得た(23)。最近、Re 添加に加えて、水銀化处理時に F を添加することによって、77 K, 0 T での J_c を $1.04 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ まで向上させている (24)。

森脇等は、 SrTiO_3 (100) 単結晶基板上に硝酸塩を原料に用いてスプレー蒸着法によってプリカーサー膜を作製し、その後封管中で水銀化处理を行うことによって厚さ 1-2 μm の Hg-1223 膜を作製した(25)。得られた膜は c 軸が膜面に垂直に配向しているのみならず面内にも配向しており、酸素アニール後の T_c ($R=0$) $\sim 130 \text{ K}$, $J_c \sim 4.4 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ (77 K, 0 T) という高い値を得ている(25)。これは、面内配向によって比較的厚く、かつ J_c の高い膜が得られることを示した点で、今後の線材開発を勇気付ける結果である。

<5.2 参考文献>

- (1) A. Schiling, A. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott: *Nature* 363 (1993) 56.
- (2) A. Schiling, O. Jeandupeux, J. D. Guo and H. R. Ott: *Physica C* 216 (1993) 6.
- (3) K. Isawa, A. Tokiwa-Yamamoto, M. Itoh, S. Adachi and H. Yamauchi: *Physica C* 222 (1994) 33.
- (4) C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng and Y. Y. Xue: *Nature* 365 (1993) 323.
- (5) C. C. Tsuei, A. Gupta, G. Trafas and D. Mitzi: *Science* 263 (1994) 1259.
- (6) L. Krusin-Elbaum, C. C. Tsuei and A. Gupta: *Nature* 373 (1995) 679.
- (7) J. Shimoyama, K. Kishio, S. Hahakura, K. Kitazawa, K. Yamaura, Z. Hiroi and M. Takano: *Advances in Superconductivity VII*, eds. K. Yamafuji and T. Morishita, (Springer, Tokyo, 1995) p. 287.
- (8) Ch. Wolters, K. M. Amm, Y. R. Sun and J. Schwartz: *Physica C* 267 (1996) 164.
- (9) K. Kishio, J. Shimoyama, K. Yamaura, Z. Hiroi and M. Takano: *Advances in Superconductivity VIII*, eds. H. Hayakawa and Y. Enomoto, (Springer, Tokyo, 1996) p. 279.
- (10) Y. R. Sun, J. R. Thompson, H. R. Kerchner, D. K. Christen, M. Paranthaman and J. Brynstad: *Phys. Rev. B* 50 (1994) 3330; Y. R. Sun, J. R. Thompson, J. Schwartz, D. K. Christen, Y. C. Kim and M. Paranthaman: *Phys. Rev. B* 51 (1995) 581.

- (11) Y. C. Kim, J. R. Thompson, J. G. Ossandon, D. K. Christen and M. Paranthaman:
Phys. Rev. B 51 (1995) 11767; Y. C. Kim, J. R. Thompson, D. K. Christen,
Y. R. Sun, M. Paranthaman and E. D. Specht: Phys. Rev. B 52 (1995) 4438.
- (12) J. A. Lewis, V. M. Vinokur, J. Wagner and D. Hinks: Phys. Rev. B 52 (1995)
R3852.
- (13) H. Yamasaki, Y. Nakagawa, Y. Mawatari and B. Cao: Physica C 274 (1997)
213; 山崎、中川、馬渡、曹：日本金属学会誌 61 (1997) 998.
- (14) K. Isawa, A. Tokiwa-Yamamoto, M. Itoh, S. Adachi and H. Yamauchi:
Physica C 217 (1993) 11.
- (15) H. M. Shao, C. C. Lam, P. C. W. Fung, X. S. Wu, J. H. Du, G. J. Shen,
J. C. L. Chow, S. L. Ho, K. C. Hung and X. X. Yao: Physica C 246 (1995) 207.
- (16) G. F. Sun, K. W. Wong, B. R. Xu, Y. Xin and D. F. Lu: Phys. Lett. A 192 (1994)
122.
- (17) J. Schwartz, K. M. Amm, Y. R. Sun and Ch. Wolters: Physica B 216 (1996)
261.
- (18) G. B. Peacock, I. Gameson, P. P. Edwards, M. Khaliq, G. Yang, T. C. Shields
and J. S. Abell: Physica C 273 (1997) 193.
- (19) R. L. Meng, B. Hickey, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, L. Gao, Y. Y. Xue and C. W. Chu:
Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 3177.
- (20) R. L. Meng, Y. Q. Wang, K. Lewis, C. Garcia, L. Gao, Y. Y. Xue and C. W. Chu:
Physica C 282-287 (1997) 2553.
- (21) 藤井宏樹、松本明善、熊倉浩明、戸叶一正：第 57 回 1997 年度秋季低温工学・超電
導学会講演概要集、低温工学協会、(1997) 207.
- (22) T. Goto: Physica C 247 (1995) 133.
- (23) T. Goto: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L555.
- (24) T. Goto: Physica C 282-287 (1997) 891.
- (25) Y. Moriwaki, T. Sugano, C. Gasser, A. Fukuoka, K. Nakanishi, S. Adachi and
K. Tanabe: Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3423.

第6章 交流特性

酸化物系超伝導体をコイル用線材、電流リード、送電ケーブルなどに応用するには、発生する交流損失や安定性など交流特性の評価を行っておく必要がある。本章では、これら交流特性について、従来の金属系超伝導体の場合と対比しながら、理論面と測定例の両面から研究の現状をまとめる。その際、超伝導体自体の本質的な特性のみでなく、それを線材化したり、あるいはもっと電流容量を大きくする為に導体化した場合の特性にまで言及する。

まず最初に、酸化物系超伝導体の交流特性を議論する上で重要な金属系超伝導体と異なる点を列記してみると、

- 1) 超伝導体自体の本質的なピンニング特性、とりわけ EJ 特性が違う。その結果として現われるピンニング損失、すなわちヒステリシス損失が違う。
- 2) また臨界電流密度が印加外部磁界方向に対して異方性を持つ。
- 3) バルク材のままでも応用される(1)。
- 4) 線材としては、主としてテープ状のものが使われる。
- 5) 外部磁界の低いあるいはほとんど無い条件下で輸送電流が印加される応用例が多い。

などである。以下では特にこれらの点に注意しながら、酸化物系超伝導体の交流損失特性をいくつかの項目ごとに議論する。

6.1 超伝導体の $E-J$ 特性とピンニング損失 (ヒステリシス損失)

6.1.1 臨界状態モデルとその一般化

Fig.6.1-1 に超伝導体の $E-J$ 曲線を討論する場合に有効でかつ典型的な3つの例が示してある(2)。一点鎖線は、 n 値モデルと呼ばれるもので、超伝導材料によらず一般性のあるモデルである。酸化物系超伝導体の n 値は金属系に比べると低い値となる。このことは、臨界電流密度 J_c の定義があいまいになることを意味しており、ヒステリシス損失特性の評価を困難にする。破線は、臨界状態モデルに対応しており、金属系超伝導線材のヒステリシス損失の計算のベースになっている。酸化物系超伝導体の場合、試料内に誘起される電界によって局所的な電流密度が臨界状態モデルによる臨界電流密度 J_c からはずれ、その結果、ヒステリシス損失が臨界状態モデルによって計算される値からはずれてくることが指摘されていた(3, 4)。これに対し、木須・山藤等(2, 5)は、同図実線によって示されているような $E-J$ 曲線を考えこれを拡張臨界状態モデルと名付けて酸化物系超伝導体特有のヒステリシス損失の計算式を与えている。このモデルは、 n 値モデル(3, 6, 7)と臨界状態モデルの両方共に含んだ一般的な形をしており、 $E-J$ 特性を近似的に

$$|E| = \begin{cases} 0 & ; 0 \leq |J| \leq J_{cm} \\ \tilde{\rho}_{PF} (|J| - J_{cm})^{\hat{n}} & ; |J| \geq J_{cm} \end{cases} \quad (6.1a)$$

$$(6.1b)$$

とする。ここで、 $\tilde{\rho}_{PF}$ 、 J_{cm} 、 $\hat{n}$ は実測された E - J 特性曲線にフィットするように決定するアジャスティングパラメータである。 $J_{cm} \rightarrow 0$ とすれば n 値モデルとなり、 $\tilde{\rho}_{PF} \rightarrow \rho_{FI}$ および $\hat{n} \rightarrow 1$ とすれば臨界状態モデル（ビーン・ロンドンモデル）となる(8)。

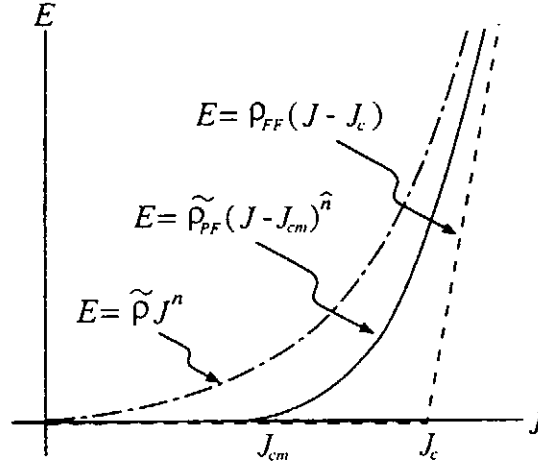


Fig. 6.1-1 Illustration of the E - J curve models. The chained, solid and broken lines represent the n -value mode, the generalized critical state model and the critical state model, respectively (2).

6.1.2 変動横磁界中のヒステリシス損失（磁化損失）

いま厚さ $2D$ の超伝導スラブに、磁界がその表面に平行に印加された場合を考える。文献(2)によると、磁界振幅 H_m が比較的小さい場合 ($0 \leq H_m \leq H_p$)、ヒステリシス損失 W_h は、

$$W_h = \frac{2}{3} \mu_0 \frac{H_m^3}{H_{pm}} \quad ; \quad H_{pm} = D J_c^{\text{eff}} \quad (6.2)$$

で与えられる。ここで J_c^{eff} は等価電流密度であり、

$$J_c^{\text{eff}} = J_{cm} + \frac{1}{2} \alpha(\hat{n}) \delta J_0(H_m, \omega) \quad ; \quad (6.3)$$

$$\alpha(\hat{n}) = \frac{\hat{n}}{1 + \hat{n}} \quad , \quad (6.4)$$

$$\delta J_0(H_m, \omega) = \left(\frac{\mu_0 H_m \omega D}{\tilde{\rho}_{PF}} \right)^{1/\hat{n}} \quad (6.5)$$

という形に書ける。また、

$$H_p = D[J_{cm} + \frac{1}{2}\alpha(\hat{n})\delta J_0(H_p, \omega)] \quad (6.6)$$

である。一方、 H_m が比較的大きい場合($H_p \leq H_m$)、 W_h は、

$$W_h = 2\mu_0\tilde{H}_{pm}(H_m - H_{pm}) + \frac{2}{3}\mu_0H_{pm}^2 \quad ; \quad \tilde{H}_{pm} = D\tilde{J}_c^{\text{eff}} \quad (6.7)$$

ここで $\tilde{J}_c^{\text{eff}}$ は、

$$\tilde{J}_c^{\text{eff}} = J_{cm} + \alpha(\hat{n})\delta J_0(H_m, \omega) \quad (6.8)$$

という形に書ける。

以上の式の意味する重要な点は、ヒステリシス損失が周波数依存性を持つということである。Fig. 6.1-2 は、このことが実験的にも理論的にも確かめられていることを示している(2)。

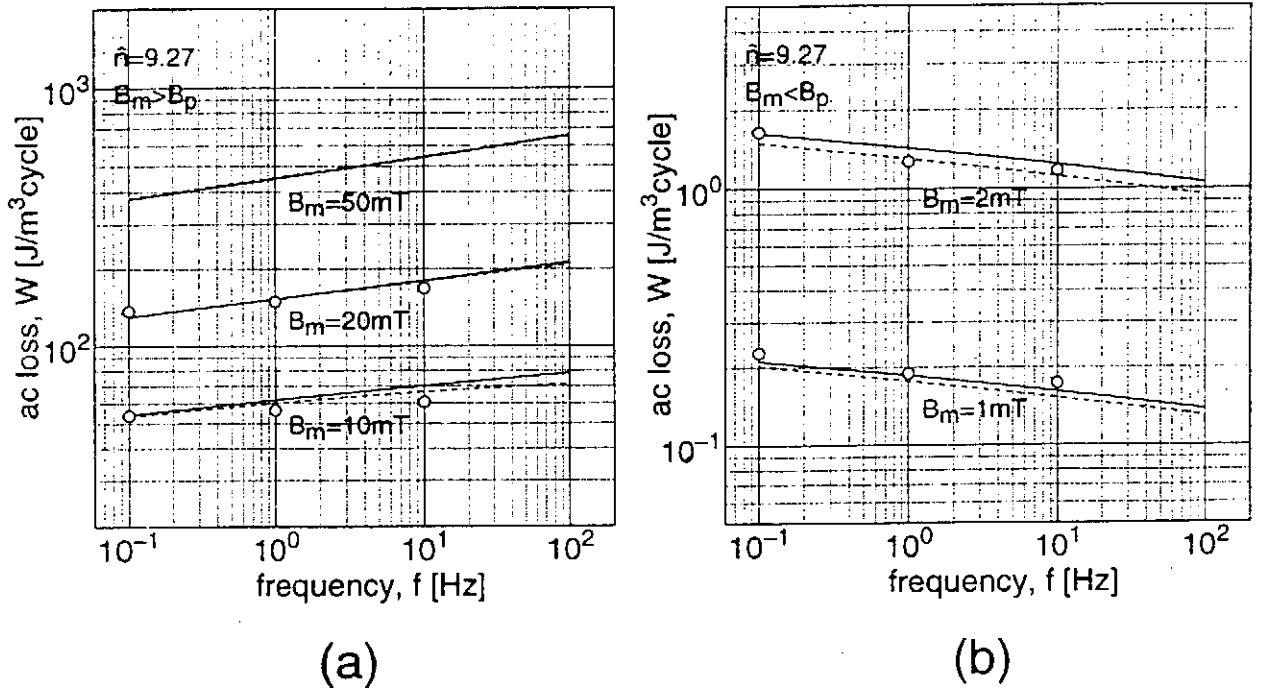


Fig. 6.1-2 Frequency dependencies of ac losses. Broken lines, open circles and solid lines represent the numerically calculated results, observed data and the analytically calculated ones from Equations (5.2) and (5.7), respectively (2). (a) Medium amplitude ($B_p < B_m < B_{dc}$). (b) Small amplitude ($0 < B_m < B_p$), where B_p is defined by Equation (5.6).

ところで、臨界状態モデルの成立する金属系超伝導体に対しては、 $\tilde{\rho}_{PF} \rightarrow \rho_{FI}$, $\hat{n} \rightarrow 1$, $J_{cm} \rightarrow J_c$, $\omega \rightarrow 1$ とすると、 $H_p = H_m = \tilde{H}_{pm} = H_c$ となり、(6.2)式と(6.7)式はそれぞれ

$$W_h = \frac{2}{3} \mu_0 \frac{H_m^3}{H_p} \quad (6.9)$$

$$W_h = 2 \mu_0 H_p H_m \left(1 - \frac{2}{3} \frac{H_m}{H_p}\right) \quad (6.10)$$

となる。

以上の議論は、外部磁界が超伝導スラブ表面に平行に印加された場合について行った。実際の酸化物系超伝導体の応用では、外部磁界がスラブ表面に垂直にあるいは斜めに印加される場合も多い。その様な場合、まず第1に、酸化物系超伝導体の磁化や臨界電流密度が変わる(9-12)。これについては、後の節で実測データを例示するが、それに伴ってヒステリシス損失が変わることは言うまでもない。第2に、超伝導体がアスペクト比の大きな矩形断面のテープ状であるとき、いわゆる反磁界係数に相当する形状効果が現われる。Fig.6.1-3 は、テープの幅広面に対し磁界が垂直に印加された場合について、ヒステリシス損失特性を決定づける中心到達磁界 $H_p (=B_p/\mu_0)$ が矩形のアスペクト比 b/a でどの様になるのかを示している(13)。同図より、形状係数 g はアスペクト比に大きく依存していることがわかる。

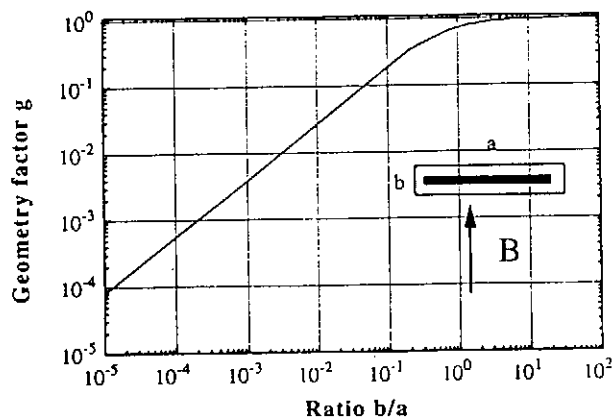


Fig. 6.1-3 Calculated geometry factor $g=f(b/a)$ for filament penetration field

$B_p = \mu_0 j_c (a/2) g(b/a)$, a being the filament width and b the filament thickness (13).

6.1.3 輸送電流によるヒステリシス損失（通電損失）

半径 R の円柱状超伝導バルクに輸送電流 $I (= J \pi R^2)$ のみが印加されしかもそれが変動している場合を考える。これは、酸化物系超伝導体の応用の際によく達成される外部印加条件である。前節でも議論したように、試料の内部や表面に現われる誘起電界までを考慮した損失計算が求められる。岩熊等によると(14)、周波数 f の交流通電を行ったときに発生する単位体積当りの交流損失パワー P_l [W/m³] の実測データは、Fig. 6.1-4(a) に示すように、金属系超伝導体ではよく合っていた従来の臨界状態モデルによ

る ($J_c \propto B^{-1}$ とした入江・山藤モデルを用いた) 理論値とは、合わない。この図において、3つの理論曲線は、 $\gamma=1$ (ビーン・ロンドンモデル)、 $\gamma=0.5$ それに $\gamma=0$ の場合に相当しているが、特に $\gamma=1$ の場合の理論値はよく知られている Hancox によって得られた式(15)、

$$W_1(=P_1f) = \mu_0 f R^2 h(i) \quad ; \quad (6.11)$$

$$h(i) = (1-i) \ln(1-i) + i \left(1 - \frac{i}{2}\right) \quad (6.12)$$

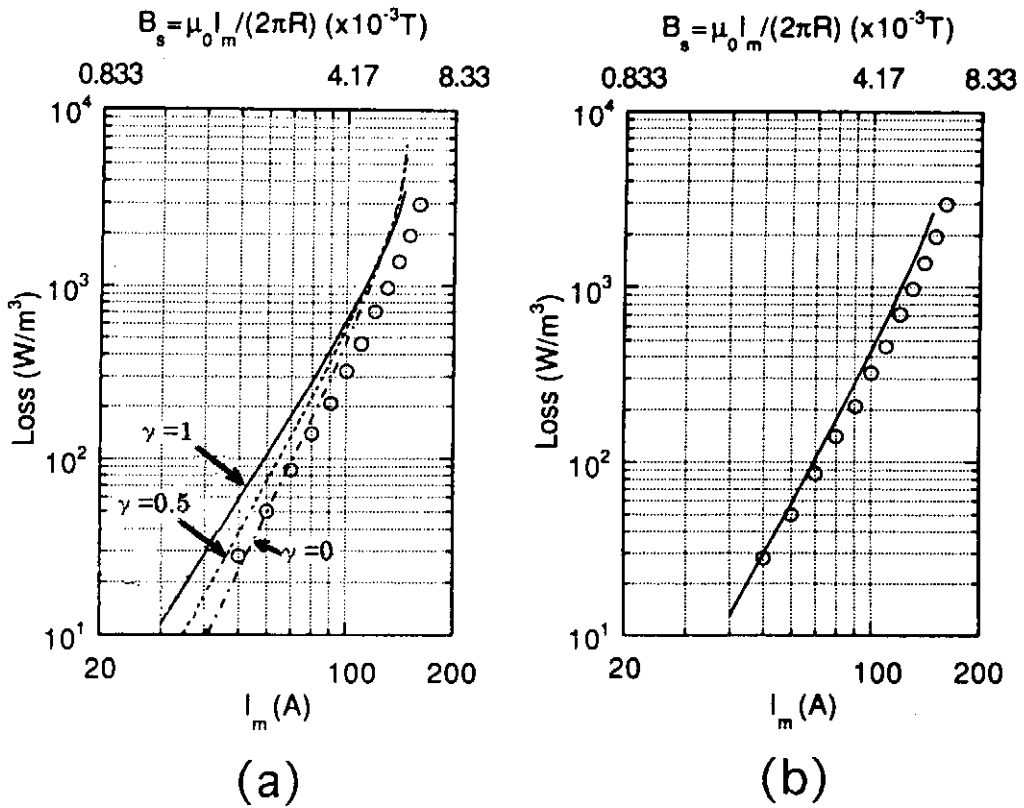


Fig. 6.1-4 (a) Ac loss versus peak value I_m of the ac current with a frequency of 60Hz (14). The solid, broken and chained lines represent the theoretical results from IrieYamafuji model for pin parameter $\gamma=1$, 0.5 and 0, respectively. The theoretical one for $\gamma=1$ is equal to that from Bean mode(8). The upper axis represents the peak value of the self-magnetic-field B_s at the surface of sample.

(b) Ac loss versus peak value I_m of the ac current with a frequency of 60Hz. Symbols represent the observed results and the solid line represents the numerically calculated results.

と同一である。ただしこの式中の i は、試料の臨界電流を $I_c (= J_c \pi R^2)$ として、 $i \equiv I/I_c$ である。

そこで J_c のクライテリオンを $0.1 \mu\text{V/cm}$ として、試料内の誘起電界 E を、 $E = 10^{-5} (I/J_c)^n$ という形に書き、すなわち n 値モデルを用いて数値計算をすると、Fig.6.1-4(b) のようにデータをよく説明できた。なおその際、 J_c は一定とせず J_c の B 依存性が実測データに合うような $J_c(B)$ の実験式を用いている。

彼らはさらにこの数値計算結果から、 n 値や試料サイズそれに J_c 値が交流損失に及ぼす影響についてもまとめている。Fig.6.1-5(a)と(b) より明かなように、(6.11)および(6.12)式で与えられる損失によって規格化された損失は fR^2J_c の関数となる。この規格化損失は、周波数 f 、半径 R 、それに臨界電流密度 J_c が大きくなるにつれて小さくなり、また n 値が大きくなるとほぼ 1 に等しくなる。

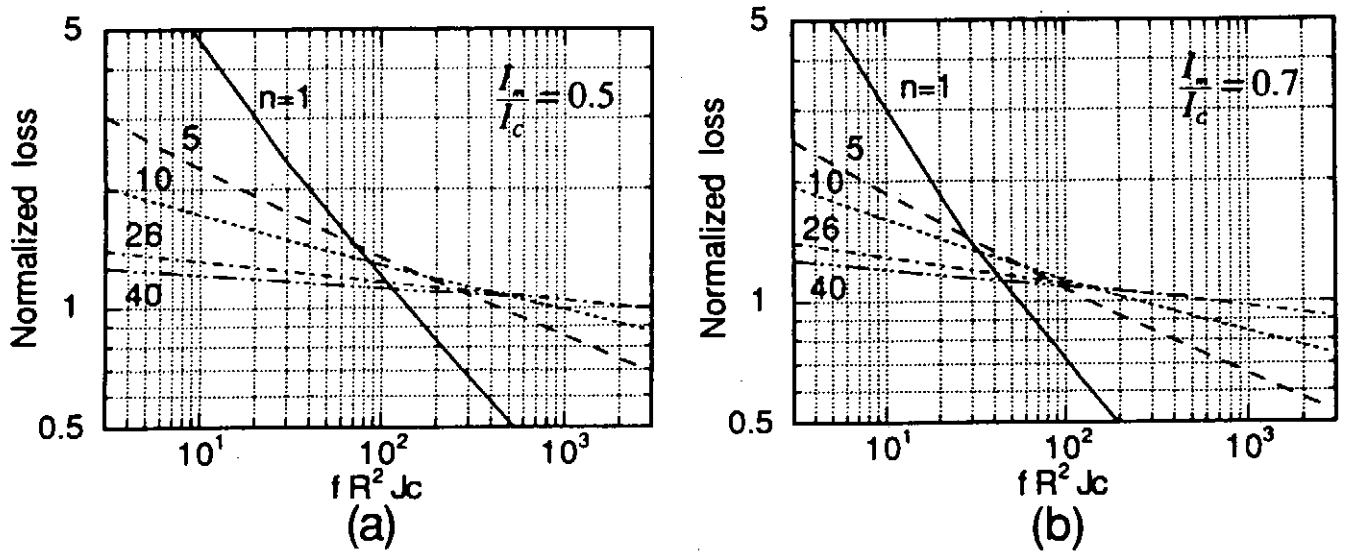


Fig. 6.1-5 Numerically calculated dependences of ac losses of the superconducting cylinders with a radius of R and a critical current density of J_c under carrying ac transport current with a frequency of f on fR^2J_c (A/s)(14). i =(a) 0.5, (b) 0.7. Criterion of the critical current density and pinning parameter γ assumed here are $0.1 \mu\text{V/cm}$ and, 1, respectively. The ac losses are normalized by the theoretical results from the Bean's type critical state model.

6.2 多芯テープ線材や導体の損失特性

6.2.1 変動横磁界中の多芯テープ線材のヒステリシス損失と結合損失

酸化物系超伝導体を線材化する際、金属系超伝導体の場合と同様に細線・多芯化しそれを常伝導金属マトリックス中に埋め込んだ形状にし、かつ線材の軸の周りにツイスト加工を施す。既に述べたように、金属系の線材が通常円断面であるのに対し、酸化物系の線材は通常アスペクト比の大きな矩形断面、いわゆるテープ状で使われる。外部より変動横磁界を印加した場合、金属系多芯線では、内部の細いフィラメント単体で発生する極めて低いレベルのヒステリシス損失値が得られる。すなわち、ツイスト加工によるヒステリシス損失低減の効果が顕著に現われている。しかしながら、Bi-2223 多芯テープ線材では、Fig.6.2-1 に示すように、最新の製造技術によって非常に短いピッチのツイスト加工が成功したにもかかわらず(16)、Fig.6.2-2(a)と(b)のように、ヒステリシス損失の低減化に関しては期待されるレベルまで到達できていない(16, 17)。その為、金属系多芯線ではむしろツイスト加工によって付加的に生じたフィラメント間の結合電流による損失、いわゆる結合損失についての議論が重要であるのに対し、酸化物系多芯テープ線材では、まだフィラメント間の結合損失の議論にまで至っていないのが実情である。これらの原因は、主として多芯テープ線材内のフィラメント間のブリッジングとされており、ブリッジングの起きない製造法の開発が望まれている。ツイストしていない数センチ長の短尺試料で測定した例も多い(18-21)。Fig.6.2-3 はその一例である(18)。なお、これらの損失の他にも銀シース材で渦電流損失が発生し、ヒステリシス損失に比べ無視できない位大きくなり得ることを付記する(19, 22)。

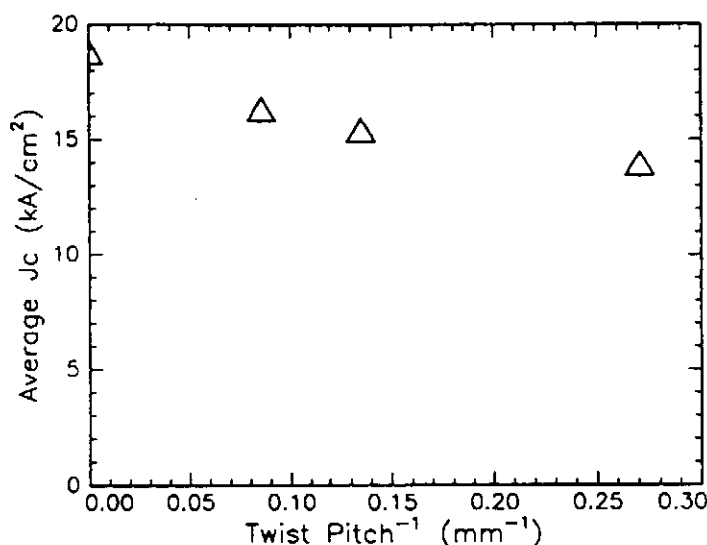


Fig. 6.2-1 Plot of the transport critical current density vs reciprocal twist pitch, or equivalently, the number of twists per mm, for rolled Bi-2223 tape conductors with a final thickness of 0.16mm (16).

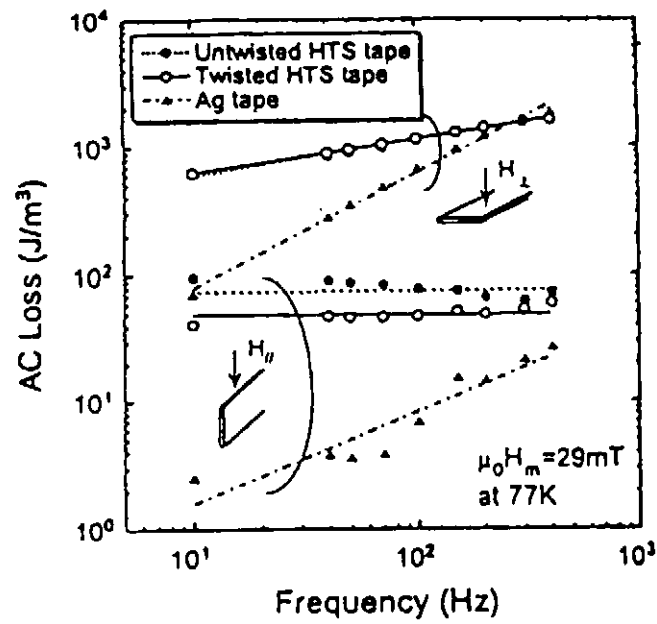


Fig. 6.2-2(a) Ac losses at 29mT as a function of frequency (17).

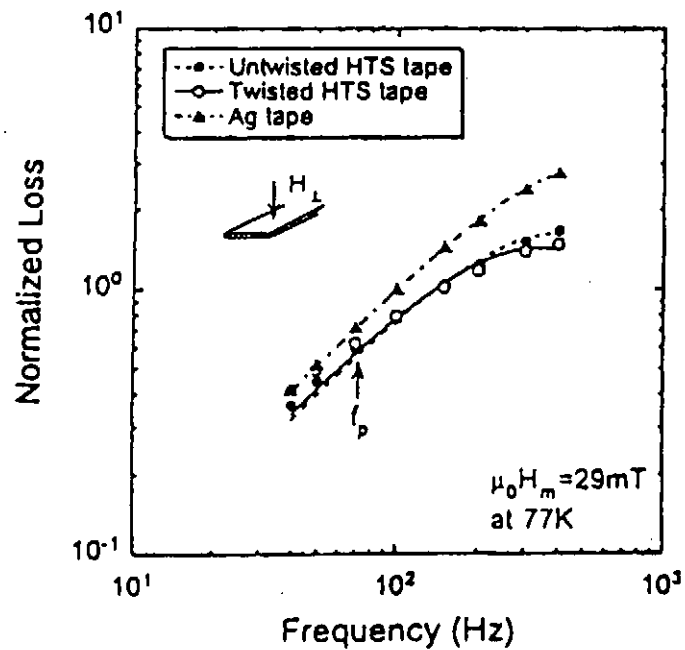


Fig. 6.2-2 (b) Normalized ac losses in perpendicular field as a function of frequency(17).

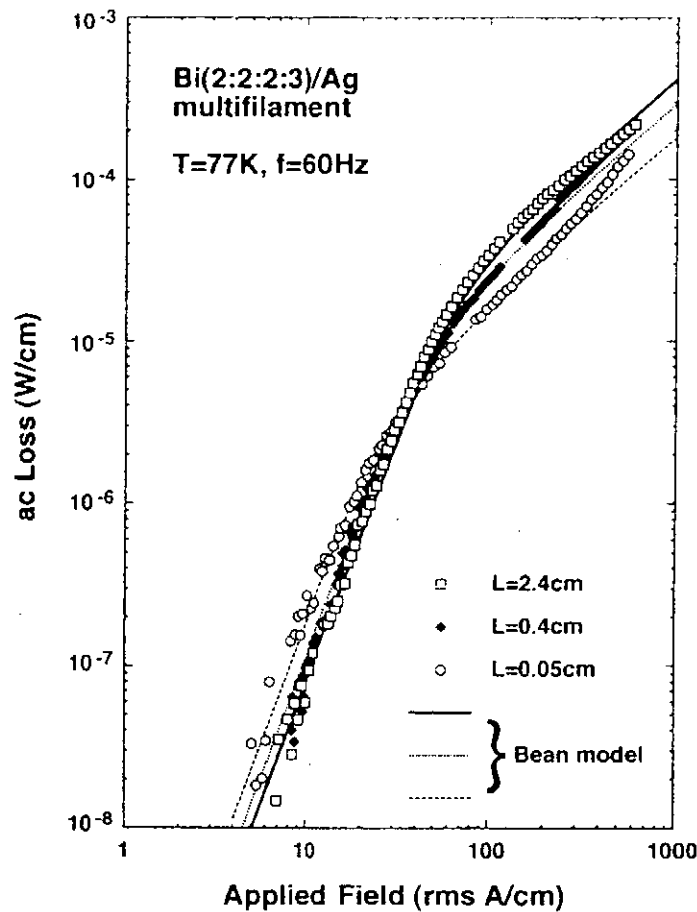


Fig. 6.2-3 Ac losses of a Bi(2:2:2:3)/Ag multicored tape (lot A) as a function of Applied ac field for different tape lengths at 77K and zero dc magnetic field (18).

Solid, broken, and dashed lines are calculated curves based on the Bean model for $H_{c^*}=42, 30$, and 18 rms A/cm, respectively.

Note $1 \text{ rms A/cm} = 4\pi \times 10^{-1} \text{ rms Oe}$.

6.2.2 輸送電流による多芯テープ線材のヒステリシス損失（通電損失）

外部変動横磁界が印加されない、あるいは印加されても非常に弱い場合において、多芯テープ線材に変動輸送電流を通電すると、大きな損失が発生する。これは、超伝導体が細線・多芯化されているに関わらず、輸送電流による自己磁界が大きいため、テープ線材内の全ての超伝導フィラメント（実際はこれも幅の狭い、非常に薄いテープ状をしている）が電氣的に結合し、テープ線材全体があたかも一つの大きな超伝導体のごとく振る舞うためである。これはツイスト加工しても改善されない(23)。

この現象のことを、金属系多芯線の場合、「自己磁界効果」と呼ぶ。また、そのときの損失（以下、ここでは「通電損失」と呼ぶ）は、ほとんどヒステリシス損失である。というのは、フィラメント間を流れる結合電流による結合損失も原理的には存在するが、一般に充分小さく無視できるからである。

このとき多芯テープ線材に流れる輸送電流は線材表面付近のフィラメントに局在して流れている。もし線材内で一様に流れる状況を作り出せたら、通電損失を小さくできることが期待されるが、現在までにその辺りの詳細かつ系統的な検討はなされていない。これに関連して、金属系多芯線の場合では、自己磁界に比べて比較的大きな横磁界を同時に印加することにより、「外部磁界効果」と呼ばれる現象によって電流分布の一様化が達成されることが知られている。この外部磁界効果があまり期待できない酸化物系特有の使用条件下では、多芯テープ線材内のフィラメントを転位させる方法しかないが、実際にそれを実現できる画期的な線材製造法は現われていない(20)。

ところで、酸化物系多芯テープ線材の数多くの通電損失のデータが、Norris の理論式(24)と比較的よく合うとされている(11, 20, 25-28)。その一例を Fig.6.2-4 に示す(25)。Norris によると、円または楕円断面の超伝導体の単位体積当りの通電損失は、前述の

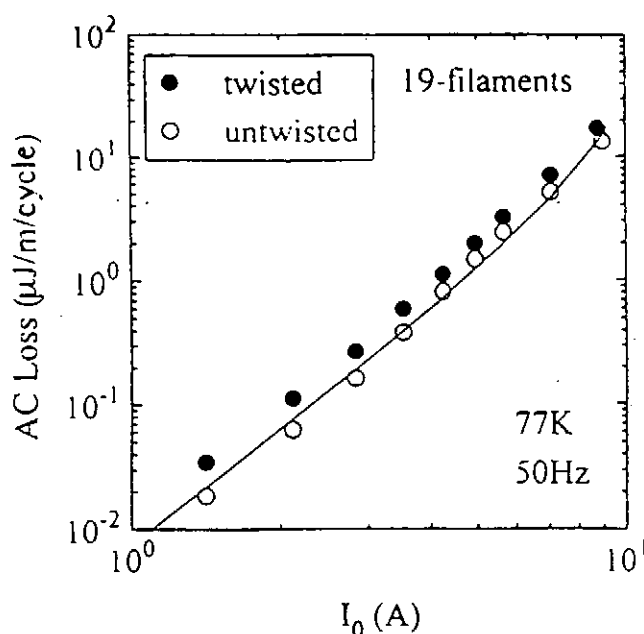


Fig. 6.2-4 A comparison of the current-amplitude dependence of the ac transport losses per cycle in unit length at $f=50$ Hz between the untwisted tape with $I_c=9.0$ A and the twisted tape with $I_c=8.8$ A (25). Also shown by a solid line is the theoretical curve from the theory of Norris with an elliptical superconductor with the same I_c value. Note that the theoretical curves for both samples agree in the figure because of nearly the same I_c values.

(6.11)式と (6.12)式によって与えられる。これらを実際によく使われる単位長当りの損失 W_1' の形に書き直すと(29)、

$$W_1' = \frac{\mu_0 I_c^2}{\pi} \left[(1-i) \ln(1-i) + i \left(1 - \frac{i}{2}\right) \right] \quad (6.13)$$

また薄いストリップの場合には、

$$W_1' = \frac{\mu_0 I_c^2}{\pi} \left[(1-i) \ln(1-i) + (1+i) \ln(1+i) - i^2 \right] \quad (6.14)$$

$i=1$ のときは、(6.13)式は $0.16 \mu_0 I_c^2$ 、(6.14)式は $0.12 \mu_0 I_c^2$ となり、違いはさほど大きくない。しかしながら、 $i \ll 1$ のときは、(6.13)式は $W_1' \cong (\mu_0/6\pi) I_c^2 i^3$ 、一方(6.14)式は $W_1' \cong (\mu_0/6\pi) I_c^2 i^4$ となり、大きく異なる。この違いは各断面における自己磁界の侵入のトポロジーの違いに起因している。得られた多くのデータは、(6.13)式とよく合っているとされているが(30)、(6.14)式の方は最近研究されている気相法 Y-123 薄膜導体の通電損失と比較的よく合っている(31-32)。

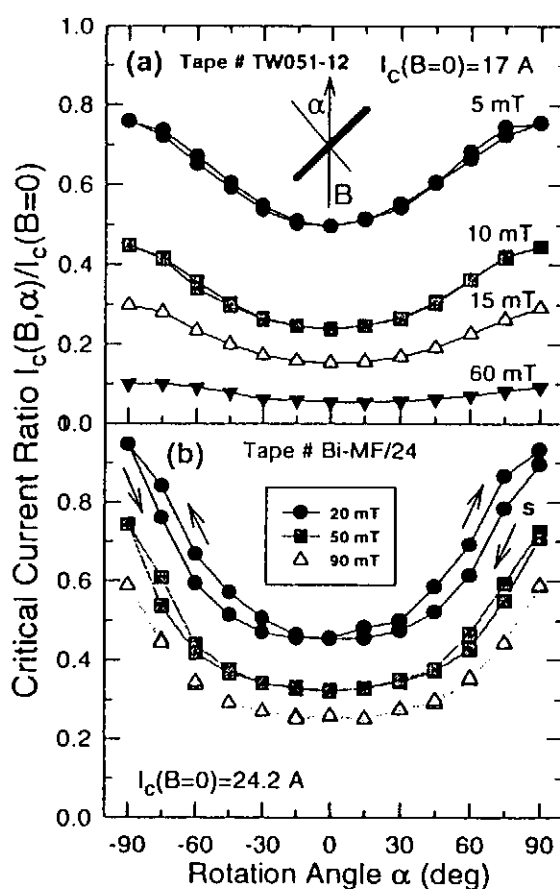


Fig. 6.2-5 The angular dependence of the critical current I_c (normalized to I_c at $B=0$ for various external magnetic fields (33): (a) for tape # BiMF/37 and (b) for tape # TW05112. Arrow "s" indicates the starting point of the measurement cycle. Angle $\alpha=0$ corresponds to perpendicular "field-tape's face" configuration.

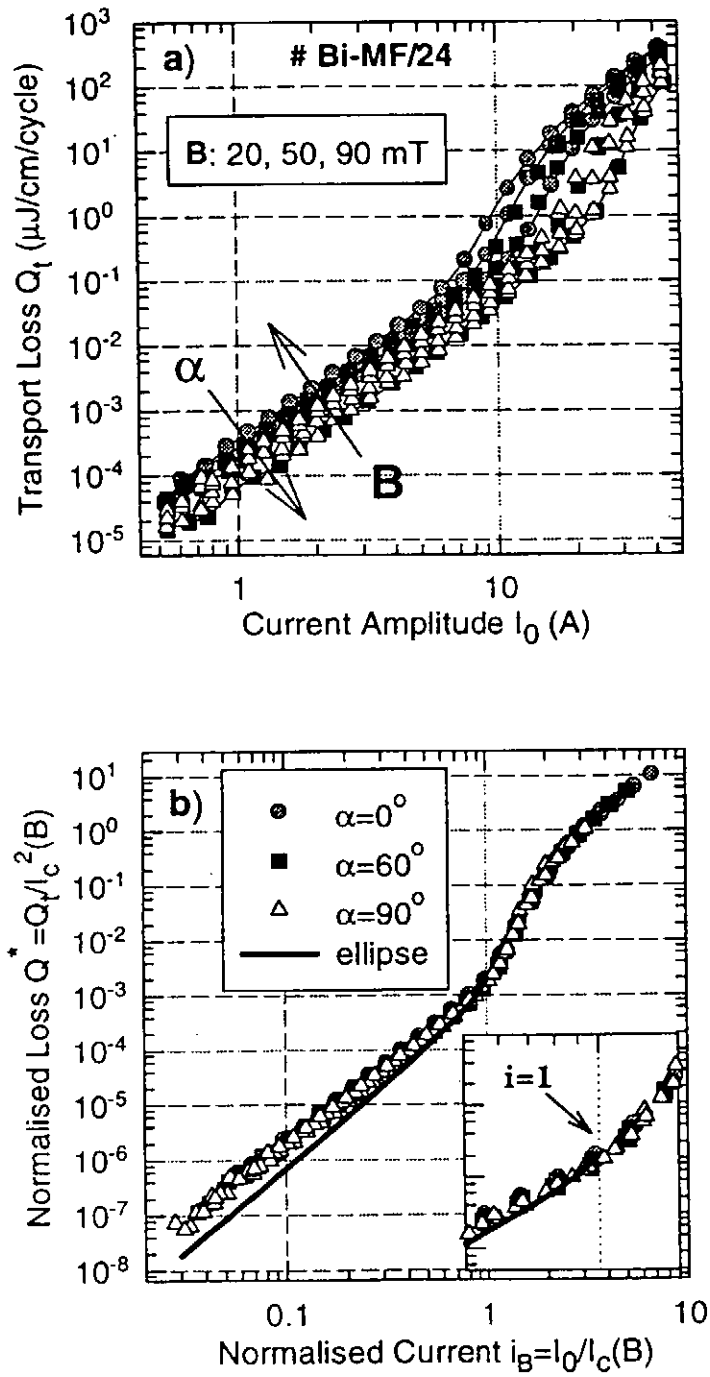


Fig. 6.2-6 a) Transport loss Q_t vs, current amplitude I_0 for sample # BiMF/37, for magnetic fields 0, 20, 50 and 90mT, directed with angle $\alpha=0, 60$ and 90 to the plane of the tape. b) reduced loss Q^* dependence on normalized transport current i_B (33). Solid line is the reduced Norris equation.

また、別の使用条件として、テープ状線材にテープ幅広面法線方向と角度 α だけずれた方向にバイアス磁界が印加された状態で、通電する場合がある。このとき臨界電流密度が α と共に変化するが、その結果として、バイアス磁界中における通電損失も α 依存性を持つことになる。Fig.6.2-5(a)と(b) は、テープ線材の臨界電流密度が α によって変化する様子を調べたものであるが、このデータを使うと、Fig.6.2-6(a)のような通電損失が α によって変わるデータを、同図(b)のように1つの曲線にスケールさせることができる(33)。

6.2.3 導体（ケーブル）の交流損失

酸化物系であれ金属系であれ、一般に線材の電流容量は小さく、実用のためにはそれを多数本アセンブルして導体形状に加工する必要がある。金属系の場合には、従来より応用目的に合わせて実に様々な形状の導体が設計・試作されてきた(29)。しかしながら酸化物系の導体化技術の開発研究は最近やっと始まったばかりである。

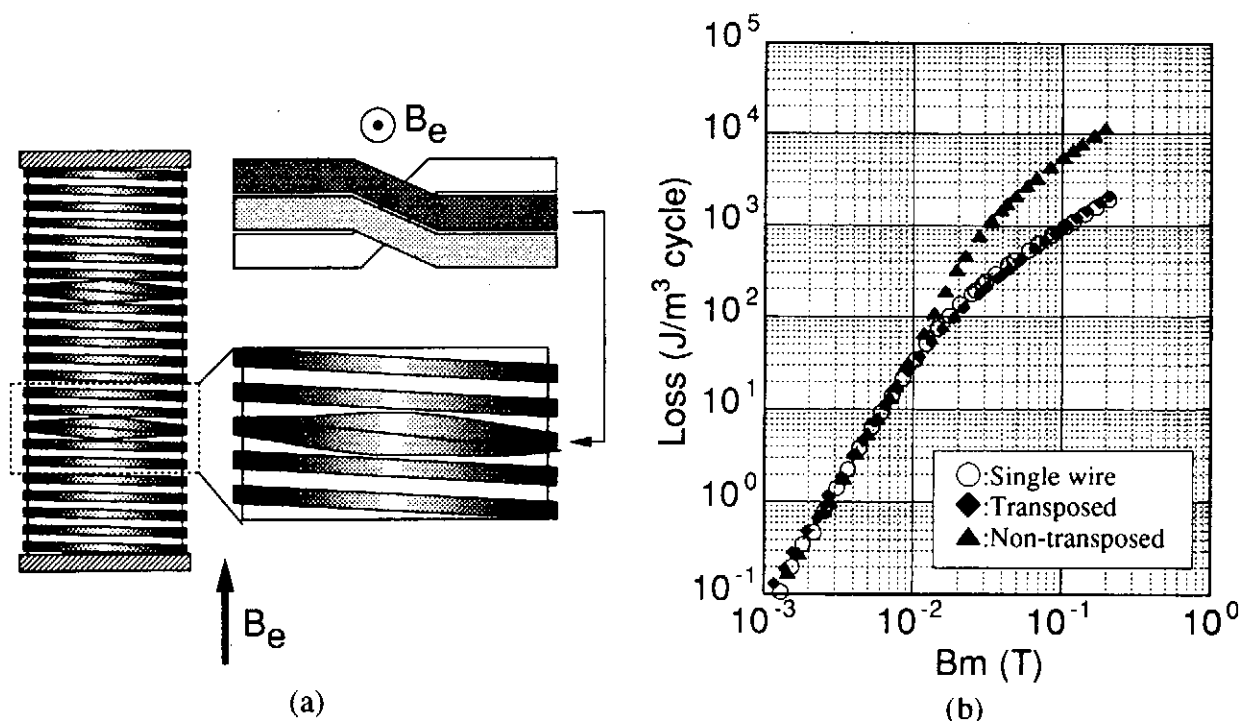


Fig. 6.2-7 (a) Sample coil and (b) ac loss vs field amplitude, B_m , in the Bi2223 single wire and 3 strand parallel conductors for 60Hz at 77.3K (36).

一般に、導体化することによって付加的な交流損失が発生する。金属系の導体では、線材間に誘起する遮へい起電力に駆動された、いわゆるストランド間結合損失と呼ばれるジュール損失が発生し、これが実用上最も深刻な問題になっている。現在でも、その評価と対策が実用上の大きな研究・開発課題である。一方、酸化物系線材を導体化した場合にまず問題になると考えられているのは、主として導体内に発生する自己磁界の増大に起因するヒステリシス損失の増大と通電電流の線材間不均一が緩和する過程で発生するジュール損失の増大である。これらを低く抑えるため、導体構造の最適化が有効であって、多重螺旋状ケーブル導体(35)や転位された並列導体(35-37)などが提案され、その目論見を達成しつつある。Fig.6.2-7に後者の例を示す。

6.2.4 交流損失測定法

以上述べてきたように、酸化物系超伝導テープ線材も応用の際に、輸送電流と磁界の様々な環境にさらされることになる。これらの場合における交流損失を実測することは非常に重要であり、従来よりいくつかの測定法が試みられている。

通電損失測定法としては、交流四端子法(29, 38)とスパイラル状電圧端子法(39)が報告されている。前者は通電損失測定法として最も簡便で多くの実績がある。試料テープ表面につける電圧端子の位置や形状により測定値が影響を受ける点に注意が必要である。後者は前者の測定法を改良したもので、その問題点を克服している。しかしながら、いずれも輸送電流と磁界の様々な環境下での交流損失測定法としては一般的でなく使用条件が限られている。これらに対して、無誘導巻法と呼ばれる測定法が提案されている。試料の形状に制限はあるが、さまざまな外部印加条件下の損失測定に有効である。また、ポインティングベクトル法という測定法が以上の全ての測定法の欠点を補う方法として提案されている。しかしながらこれも測定技術としての難しさが問題である。

6.3 酸化物系線材・導体の安定性

酸化物系超伝導線材や導体をどの温度領域で使用するかによって安定性の議論は変わる(40)。液体ヘリウム温度付近で使うと温度マージンが高くとれ、一方液体窒素温度付近で使うと材料の比熱が非常に大きくなって、その結果いずれも金属系超伝導体の場合に比べて磁気的不安定性（フラックスジャンプ）は起こりにくい(41)。テープ幅広面に平行な外部印加磁界に対しては、超伝導体の層を薄くすると断熱安定性を充分確保できる。一方、テープ幅広面に垂直な外部印加磁界に対しては、テープ幅が広いので、磁束侵入を抑える安定化材の配置や、テープ幅広面からの過渡冷却効果を積極的に利用する動的安定化の方法が有効である(42)。

次に冷却安定性について、酸化物系の超伝導線材や導体を液体窒素中で用いる場合と、金属系のそれらを液体ヘリウム中で用いる場合とを比較する。完全安定化の条件に関しては両者にほとんど差異がない。もっともこの条件は過度の安定化基準となっ

ている。そこで MPZ (Minimum Propagation Zone)を調べてみると、酸化物系は、金属系に比べて短い。これは主に安定化材の抵抗率が大きいためである。また MQE (Minimum Quench Energy)を比べてみると、MPZ は短いものの比熱が大きくなるので、場合によっては数桁も金属系に比べて大きい。

最後に常伝導領域の伝播と保護という観点から見てみる。液体窒素中で酸化物系超伝導線材や導体を用いる場合、常伝導領域の伝播速度は金属系に比べ数桁小さい。前述のように、比熱が大きくなった分安定性は格段に向上するが、もし何らかの原因で常伝導領域が生じると、その伝播速度は非常に遅く、クエンチ時の保護という観点からは金属系より扱いにくい。

<第6章 参考文献>

- (1) 船木和夫, 低温工学, 28 (1993) 183.
- (2) 和久田毅, 木須隆暢, 山藤馨, 超伝導科学研究センター報告書, 4 (1997) 21.
- (3) M.Iwakuma, H.Konomi, K.Funaki, M.Takeo, K.Kuroda, Y.Tanaka, M.Mimura, K.Takita, H.Hiue and K.Yamafuji, Cryogenics, 34, Supplement (1994) 793.
- (4) T.Wakuda, T.Nakano, M.Iwakuma, K.Funaki, M.Takeo, K.Yamafuji, Y.Yamada and S.Yasuhara, Cryogenics, 37 (1997) 381.
- (5) 山藤 馨, 低温工学, 32 (1997) 374.
- (6) Y. Yang, T. Hughes, C. Beduz, D.M. Spiller, Z. Yi and R.G. Scurlock, IEEE Trans. Appl. Supercond., 5 (1995) 701.
- (7) Y. Yang, T. Hughes, Z. Yi, C. Beduz, R.G. Scurlock and L. Jansak, Cryogenics, 34, ICEC Supplement (1994) 789.
- (8) C.P. Bean, Rev. Mod. Phys., 36 (1964) 31.
- (9) S.P. Ashworth and B.A. Glowacki, Physica C 226 (1994) 159.
- (10) 山田博之, 岡村哲至, 椎島成治, 田崎賢司, 野村俊自, 中込秀樹, 低温工学, 32 (1997) 110.
- (11) M. Cizek, B.A. Glowacki, S.P. Ashworth, A.M. Campbell, W.Y. Liang, R. Flüiger and R.E. Gladyshevskii, Physica C 260 (1996) 93.
- (12) M.D. Sumption, L.R. Motowidlo, G. Ozeryansky, G. Galinski and E.W. Collings, Appl. Supercond., 3 (1995) 521.
- (13) K. Kwasnitza and St. Clerc, Physica C, 233 (1994) 423.
- (14) 岩熊成卓, 川浪精一, 和久田毅, 武町浩二, 木稻博之, 船木和夫, 竹尾正勝, 山藤馨, 田中靖三, 三村他正直, 植田和雄, 樋上久彰, 低温工学, 29 (1994) 18.

- (15) R. Hancox, Proc. IEE, 113 (1966) 1221.
- (16) C.J. Christopherson and G.N. Riley, Jr. Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 2277.
- (17) M. Sugimoto, A. Kimura, M. Mimura, Y. Tanaka, H. Ishii, S. Honjo and T. Hara, Proc. ICEC16/ICMC (Kitakyushu, 1996)1605.
- (18) Y. Fukumoto, H.J. Wiesmann, M. Garber, M. Suenaga and P. Halder, Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 3180.
- (19) A. Oota, T. Fukunaga, T. Abe, S. Yuhya and M. Hiraoka, Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 1551.
- (20) H. Ishii, S. Hirano, T. Hara, J. Fujikami and K. Sato, Cryogenics, 36 (1996) 697.
- (21) T. Fukunaga, T. Abe and A. Oota, Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 2128.
- (22) Y. Fukumoto, H. J. Wiesmann, M. Garber and M. Suenaga, J. Appl. Phys., 78 (1995) 4584.
- (23) T. Fukunaga, T. Itou, A. Oota, J. Maeda and M. Hiraoka, IEEE Trans. Appl. Supercond., 7(1997)1666.
- (24) W.T. Norris, J. Phys. D, 3 (1970) 489.
- (25) A. Oota, T. Fukunaga and T. Ito, Physica C, Vol.270, (1996) 107.
- (26) M. Ciszek, M.P. James, B.A. Glowacki, S.P. Ashworth, A.M. Campbell, R. Garre and S. Conti, Appl. Superconductivity, 148 (1995) 599.
- (27) M. Ciszek, S.P. Ashworth, M.P. James, B.A. Glowacki, A.M. Campbell, R. Garr and S. Conti, Supercond. Sci. Technol., 9 (1996) 379.
- (28) M. Ciszek, S.P. Ashworth, B.A. Glowacki, A.M. Campbell and P. Halder, Physica C, 272 (1996) 319.
- (29) M. Ciszek, A. M. Campbell, S. P. Ashworth and B. A. Glowacki, Appl. Superconductivity, 3 (1995) 509.
- (30) Y. Yang, T. Hughes, D.M. Spiller, C. Beduz, M. Penny, R.G. Scurlock, P. Haldar and R.S. Sokolowski, Supercond. Sci. Technol., 9 (1996) 801.
- (31) H.R. Kerchner, D.P. Norton, A. Goyal, J.D. Budai, D.K. Christen, D.M. Kroeger, D. Specht, Q.He.M. Paranthaman, D.F. Lee, B.C. Sales, F.A. List and R. Feenstra, Appl. Phys. Lett., 71(1997)2029.
- (32) Y. Iijima, M. Hosaka, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno and K. Takeda, Appl. Phys. Lett., 71(1997)2695.
- (33) M. Ciszek, B.A. Glowacki, A.M. Campbell, S.P. Ashworth and W.Y. Liang, IEEE Trans. Appl. Supercond., 7(1997)314.
- (34) J. Fujikami, N. Shibuta, K. Sato, H. Ishii and T. Hara, Advances in Superconductivity VII, 2 (1995)1195 .

- (35) 篠原広信, 佐土原哲也, 境直史, 竹尾正勝, 船木和夫, 岩熊成卓, 山藤馨,
今野雅行, 能瀬眞一, 上山宗譜, 林和彦, 佐藤謙一, 超伝導科学研究センター
報告書, 4 (1997) 11.
- (36) M. Iwakuma, K. Funaki, K. Kanegae, H. Shinohara, T. Wakuda, M. Takeo,
K. Yamafuji, M. Konno, Y. Kasagawa, K. Okubo, I. Itoh, S. Nose, M. Ueyama,
K. Hayashi and K. Sato, Proc. of ICEC16/ICMC (1996) 1329.
- (37) M. Iwakuma, K. Funaki, K. Kanegae, H. Shinohara, T. Wakuda, M. Takeo,
K. Yamafuji, M. Konno, Y. Kasagawa, K. Okubo, I. Itoh, S. Nose, M. Ueyama,
K. Hayashi and K. Sato, IEEE Trans. Appl. Supercond., 7 (1997) 298.
- (38) M. Cizek, A.M. Campbell and B.A. Glowacki, Physica C 233 (1994) 203.
- (39) 鬼頭豊 他, 秋季低温工学・超電導学会講演概要集, (1996) 133.
- (40) 船木和夫, 住吉文夫, 多芯線と導体, 産業図書 (1995) 261.
- (41) 伊藤大佐, 低温工学, 23 (1987) 383.
- (42) 小笠原武, 低温工学, 23 (1988) 217.

第7章 応力歪及び照射特性

7.1 応力歪特性

応力歪特性に関しては、ビスマス系テープ線材 (Bi-2223 及び Bi-2212) を中心にして種々の研究が進められ、第3章でも若干ふれられている。

初めに超伝導体の体積率や多芯線材の芯数の影響について述べると、アメリカンスーパーコンダクター社のグループは、銀シース法による Bi-2223/Ag 多芯テープにおいて 77K における I_c の曲げ歪依存性を測定し、超伝導体の体積率と芯数の影響を調べた。ただし、曲げ歪 ϵ は $\epsilon = d/2R$ (d はテープ厚、 R は曲げ半径) で定義している。その結果、芯数が同じなら超伝導体の体積率が小さいほど、また体積率が同じなら芯数が多くなるほど I_c の歪依存性が小さくなるとしている(1)。Fig.7.1-1 に超伝導体の体積率が 28% の場合について I_c の曲げ歪依存性を示す。耐歪特性は芯数が増加するとともに改善され、芯数が 313 の場合では、 I_c が劣化し始めるテープ表面の曲げ歪で定義した臨界歪； ϵ_c

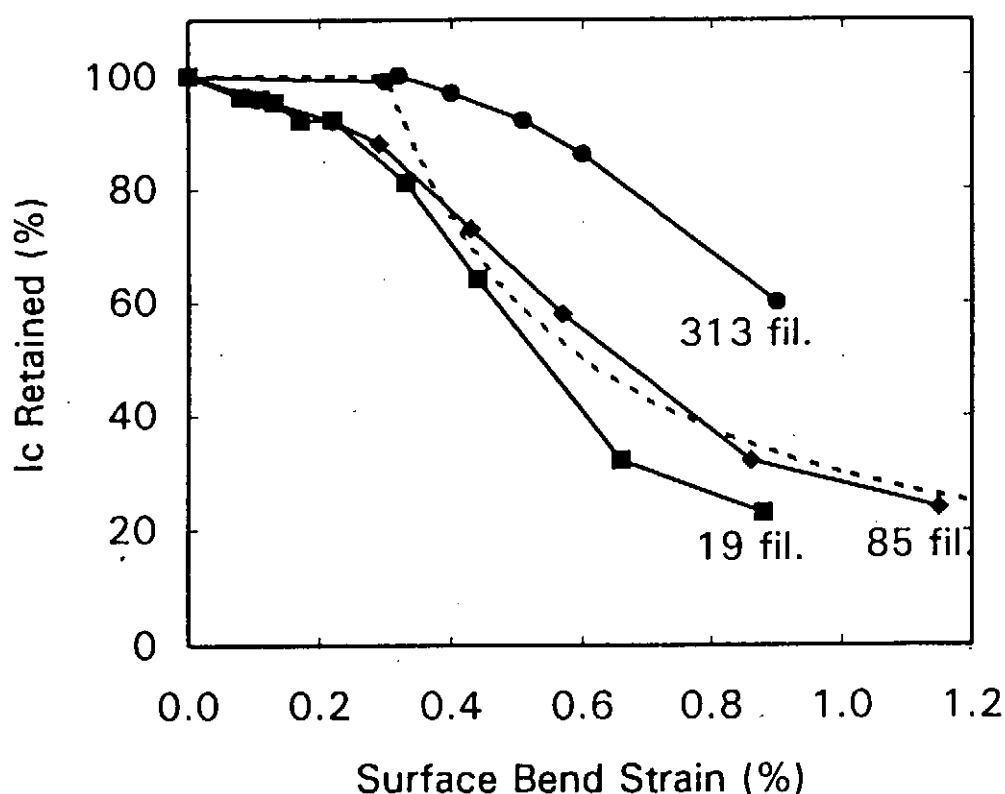


Fig.7.1-1 Performance of 28% fill factor Bi-2223 conductors with different numbers of filaments after forward and reverse bending.

The dashed line shows the prediction of the model.

は～0.3%であった。一方、三菱電線のグループは、芯数が 61 芯までの多芯 Bi-2223 テープを銀シース法で作製し、曲げ試験を行った(2)。芯数が増加するほど ϵ_c は増加し、61 芯テープの ϵ_c は約 0.4%であるとしている。またアルゴンヌ国立研のグループは、単芯及び 61 芯の Bi-2223 テープを銀シース法により作製し、引っ張り試験を行って I_c の劣化を比較した(3)。その結果、単芯テープでは、 I_c -歪曲線が不可逆になる歪； ϵ_{irr} が約 0.2%であるのに対して、多芯テープでは ϵ_{irr} は～1%と、はるかに大きくなっている。同様の結果は曲げ試験においても得られており、多芯化することによって大幅に耐歪み特性を向上させることができるとしている。さらに単芯の銀シース Bi-2223 テープを酸化物の充填率を変えて作製し、曲げ試験を行った。充填率が上昇するに従って J_c の曲げ歪み依存性が大きくなり、これは上述のアメリカンスーパーコンダクター社の結果と一致している。

豊橋技術科学大のグループは、スクリーン印刷法で作製したテープを重ねて作製した Bi-2223/Ag 多層テープにおいて、77K、ゼロ磁界で I_c の表面曲げ歪依存性を調べ、銀シース法による単芯 Bi-2223/Ag テープの特性と比較している(4)。銀シース単芯テープの ϵ_c が 0.2%であるのに対して、スクリーン印刷法による酸化物一層のテープでは ϵ_c が 2%となり、スクリーン印刷法によるテープの耐歪み特性は、銀シース法によるテープの耐歪特性と比較してはるかに優れているとしている。この原因については現在のところよくわかっていないが、1) 超伝導コアの厚さや幅の違い、2) 超伝導コアと銀との結合性の違い、3) 銀比の違い、4) アスペクト比や配向性の違い、等によるとしている。しかしながら Bi-2223 層の数が増えるとともに J_c の歪み依存性が大きくなるが、これは本質的なことではなく、サンドイッチプロセスにより形成された積層構造によるとしている。

現在研究が進められているビスマス系線材は、すべて銀を基材として使用しているために機械的強度の低い点が問題であり、銀の合金化による高強度化がいくつか試みられている。住友電工のグループは、Ag-0.5%Mn および Ag-0.3%Sb/Ag-0.5%Mn 合金を用いて銀シース法による 61 芯の Bi-2223 テープ線材を作製し、77K、ゼロ磁界における I_c の引っ張り応力依存性を測定した(5)。ここで Ag-0.3%Sb/Ag-0.5%Mn 合金の場合は、マンガンが超伝導酸化物と反応して特性を劣化させることを考慮して、Ag-0.3%Sb 合金はフィラメント近傍に、また Ag-0.5%Mn 合金はフィラメントから離れた部分に使用されている。これらのテープはいずれもほぼ同様の I_c を示す。得られた試験結果を Fig.7.1-2 に示す。純銀を用いたテープにおいては、～5kg/mm² の応力で I_c の劣化が始まるのに対して、合金を用いたテープにおいては、18～20kg/mm² において I_c の劣化が見られ、 I_c の耐応力特性が格段に向上しているのがわかる。また、合金シース材を用いたテープは、曲げ歪に対しても I_c の特性劣化が小さいとしている。

Bi-2212 についても銀基材の合金化の効果が調べられており、Twente 大のグループは、Ni-Mg を添加した銀シース Bi-2212 テープを作製し、4.2K において曲げ試験を行っている(6)。 I_c が 2%低下する曲げ歪は 0.3～0.4%で純銀シース、合金シースともに大きな差は

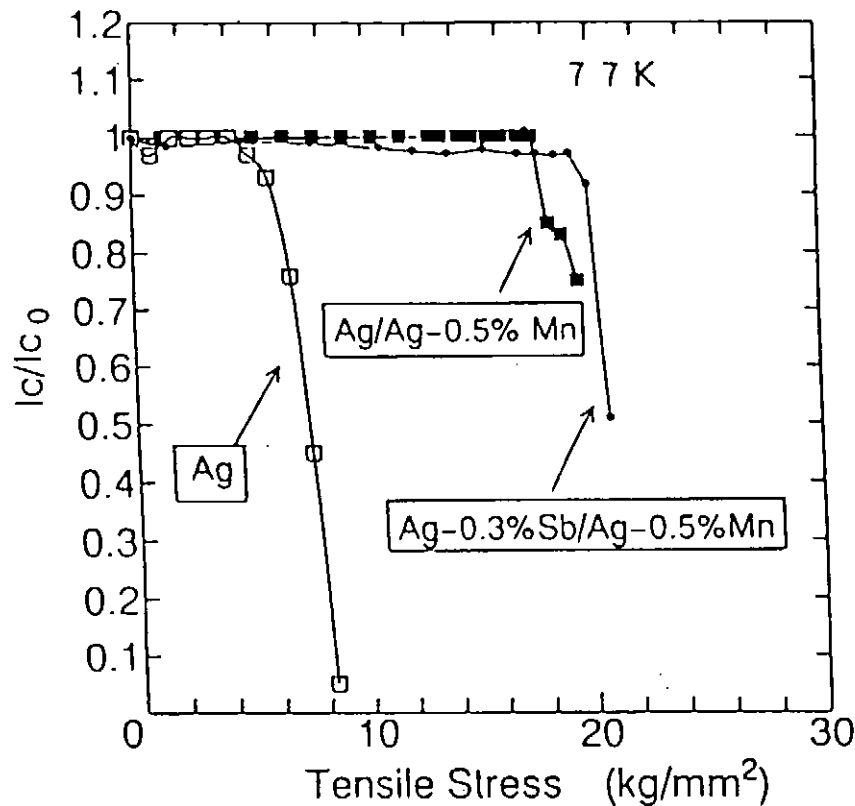


Fig.7.1-2 Critical current vs. tensile stress curves of silver alloy sheathed Bi-2223 tapes.

認められないが、歪がこの値を越えると純銀シースの場合は I_c が急激に劣化するのに対し、合金シースでは I_c の劣化がゆるやかであるとしている。また、0.2%の歪みを反復して印加し I_c の変化を調べている。 I_c は歪印加のサイクル数が増加するとともに劣化し、やがてほぼ一定値をとるようになるが、純銀シースの場合では～30 サイクルで I_c が初めの値の～85%となるのに対して合金シースでは、 I_c は 96%までしか低下せず、合金元素添加が耐歪特性の改善に有効であるとしている。

昭和電線のグループは、ラミネーション法で作製した Bi-2212 多層テープの応力効果を測定している(7)。まず多層テープに室温で曲げ歪を与えた後にこれを解放し 4.2K で I_c を測定した。その結果、歪みが～0.5%まで I_c の劣化は観測されずに良好な耐歪み特性を示した。また ϵ_c は印加磁界にほとんど依存しなかった。しかしながら曲げ歪を与えた状態で測定をした場合は、ゼロ磁界においては ϵ_c ～0.5%であるが、この値は磁界が上昇するとともに急激に低下し、5T 以上の磁界では ϵ_c はほぼゼロになってしまうとしている。

一方引っ張り歪みに対しては、低温で歪みを与えた後に解放し、4.2K、10T で I_c を測定している(8)。また銀に 0.2 原子%のマグネシウムを添加して機械的に強化したテープについても測定をしている。これらの結果を Fig.7.1-3 に示す。 J_c -歪曲線においては、いずれの場合も引っ張り歪みが 0.3%を越えると J_c の劣化が始まり、マグネシウム

添加の影響は見られない。一方 J_c -応力曲線の場合、純銀で被覆した場合は、引っ張り応力が $\sim 20\text{MPa}$ を越えた時に J_c の劣化が始まるのに対して、Ag-Mg 合金被覆した場合は、2倍以上の 50MPa から J_c の劣化が始まり、顕著な改善が得られたとしている。応力-歪み曲線の測定から、これらの応力はいずれもテープの塑性変形が始まる応力にほぼ等しく、塑性変形によって導入された歪みが J_c 劣化の原因であると考えられる。

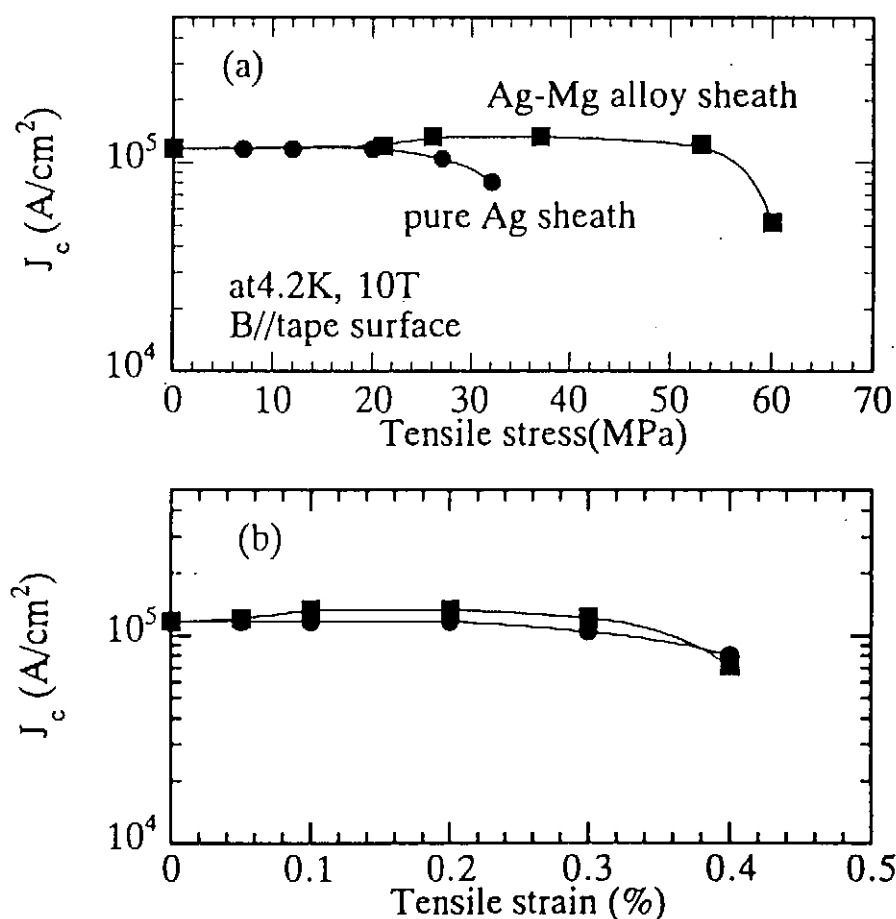


Fig.7.1-3 (a) critical current density vs. tensile stress and (b) critical current density vs. tensile strain curves at 4.2K and 10T for Bi-2212 multilayer tapes.

以上はすべてテープ状の線材についての結果であるが、神戸製鋼のグループは銀シース法による四角形の断面形状を有する 91 芯 Bi-2212 ワイヤーについて、室温において引っ張り試験を行っている(9)。その結果、純銀シースワイヤーでは熱処理後の 0.2%歪みに対する応力がわずか 20MPa 前後なのに対して Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni 合金シースを用いたワイヤーでは 200MPa を越え、大幅な強度の向上が得られたとしている。また、これらのワイヤーについて熱サイクル試験を行ったが J_c の劣化は観測されなかったと報告している。

このような線材における J_c の応力あるいは歪み依存性は、当然それを用いて作製したコイルの J_c にも影響を及ぼす。オーバーオール J_c が $10,000\text{A}/\text{cm}^2$ の線材を使用した場合、外径 100mm で 5T を発生するコイルにおいては、電磁力に起因する 50MPa のフープ力が働く。この値は純銀を用いた銀シース線材において、 J_c の劣化が始まる応力である $\sim 20\text{MPa}$ よりもかなり大きい。エポキシ樹脂含浸したコイルにおいては、エポキシ樹脂による補強が期待できるので、必ずしも線材自身の強度がフープ力を上回る必要はないが、より高磁界で使用するコイルにおいては、エポキシ含浸で補強したマグネットにおいても、フープ力による J_c の大幅な劣化が報告されている(10)。このような高磁界マグネットや大型マグネットにおいては、電磁力に対する補強のために銀合金シースを用いたり、あるいはステンレステープの共巻き等が必要と考えられる。

ウィスコンシン大のグループは、銀シース法による単芯の Bi-2212 および Bi-2223 テープを作製し、曲げによる I_c の劣化を測定するとともに、曲げにより導入された酸化物層中のクラック等を磁気光学効果により調べ、両者を比較している(11)。Fig.7.1-4 に Bi-2212 および Bi-2223 テープの、曲げ歪みによる I_c の劣化を示す。ただし、Bi-2212 は 4.2K 、ゼロ磁界、Bi-2223 は 77K 、ゼロ磁界での値である。また磁化測定から求めた

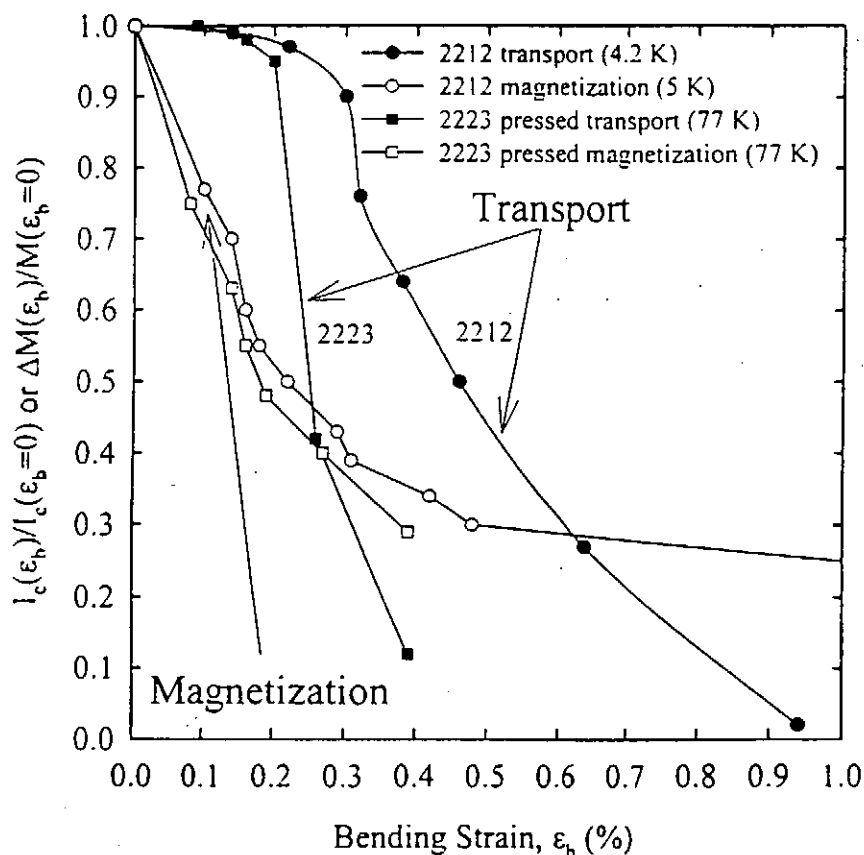


Fig.7.1-4 Normalized critical current or normalized width of magnetization loop as a function of bending strain for Bi-2212 and Bi-2223 tapes prepared by a powder-in-tube method

ヒステリシス ΔM の曲げ歪み依存性も測定している。Bi-2212 については、曲げ歪みが 0.15% までは I_c は本質的に変化しないが、この値を越えると I_c が劣化し始め、さらに曲げ歪みが大きくなって 0.3% を越えると I_c は急激に小さくなる。磁気光学効果の測定により、0.3% 歪みではクラックが Bi-2212 酸化物層を大きく横切っていることが観察され、 I_c の大幅な低下はこのようなクラックの導入によるとしている。一方 ΔM の歪み依存性は I_c の依存性よりもはるかに大きい。0.08% の曲げ歪みに対して 25% の ΔM の劣化が見られ、0.5% の歪みではゼロ歪みの 30% にまで低下する。また、 ΔM が歪みに依存しない領域はほとんど存在せず、 ΔM は歪みが増加するとともに急激に低下してしまう。一方、Bi-2223 の 77K における I_c は、4.2K における Bi-2212 の I_c よりも曲げ歪みに対してやや敏感であることがわかる。この原因として、測定温度の違いの他に、Bi-2212 においては大きな欠陥が少数存在しているのに対して Bi-2223 では小さな欠陥が多数存在しているためであるとしている。ただし、 ΔM の曲げ歪み依存性は Bi-2212 とほとんど同等である。これは超伝導電流が閉ループを形成している小さな領域が曲げによってダメージを受けるためであるとしている。Bi-2212、Bi-2223 共に I_c が曲げ歪みに対して非常に敏感であるのは大きな問題であるが、これについては、さらに詳しい調査が必要であろう。

一方 Y-123 テープ線材については、住友電工のグループが YSZ パッファー層を形成させたハステロイテープに、蒸着法で作製した二軸配向 Y-123 膜について、曲げ試験を 77K において行っている(12)。Y-123 層に圧縮歪がかかるように曲げた場合は、歪みが 0.67% を越えるまで J_c の変化は観測されなかったとしている。Y-123 層に引っ張り歪がかかるように曲げた場合は、より小さな歪で J_c の劣化が始まり、耐歪特性は J_c 値に依存して J_c が高いほど耐歪特性は向上するとしている。 $J_c = 1.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ の試料の場合、0.4% 歪を与えた場合の J_c は $9.6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ であった。

以上、現在作製されている酸化物線材の耐応力、歪み特性について述べた。最近では酸化物線材の機械的特性について多くの研究がなされ、理解も進んでいるが、耐応力、歪み特性を支配する因子など不明な点も多い。多芯化や多層化により、耐応力、歪み特性はかなり向上したが、依然として従来の Nb-Ti 合金線材の特性との比較はもちろん、 Nb_3Sn 等の金属間化合物線材の特性と比較しても劣っている。また銀シース等の合金化により強度は確実に上昇してきているが、これもまだ十分とは言えない。さらに繰り返し応力に対する耐性等も重要になるが、これらの特性もまだ十分には調べられていないのが現状である。今後は、耐応力、歪み特性やそれを支配する諸因子についてさらに詳細に調べるとともに、補強やフィラメントの配置等の工夫により更なる耐応力、歪み特性の改善が望まれる。

< 7.1 参考文献 >

- (1) W. Carter, G. Riley, Jr., A. Otto, D. Parker, C. Christopherson, L. Masur and D. Buczek, IEEE Trans. Appl. Supercond. 5(1995)1145.
- (2) S. Yuhya, M. Hiraoka, T. Fukunaga, T. Abe, M. Matsui and A. Oota, Adv. Superconductivity VII(1995)729.
- (3) U. Balachandran, A.N. Iyer, R. Jammy and P. Halder, Adv. Superconductivity VIII(1996)793.
- (4) A. Oota, K. Ogawa, K. Shibata, K. Kawano, T. Ban and H. Fujimoto, Adv. Superconductivity VIII(1996)827.
- (5) K. Hayashi, S. Hahakura, N. Saga, S. Kobayashi, T. Kato, M. Ueyama, T. Kaneko, T. Hikata, K. Ohkura and K. Sato, IEEE Trans. Supercond. 7(1997)2201.
- (6) B. Haken, H. H. J. Kate and J. Tenbrink, IEEE Trans. Appl. Supercond. 5(1995)1298.
- (7) T. Hasegawa, Y. Hikichi, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano, Adv. Superconductivity VIII (1996)895.
- (8) T. Hasegawa, Y. Hikichi, T. Koizumi, A. Imai, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano, Adv. Superconductivity IX (1997)871.
- (9) K. Shibutani, T. Hase, S. Hayashi, M. Shimada, R. Ogawa and Y. Kawate, adv. Superconductivity VIII (1996) 887
- (10) H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, H. Maeda, K. Kato and N. Inoue, Proceedings of the 9th US-Japan Workshop on High-field Superconducting Materials, Wires and Conductors, Edited by K. Osamura et al. 1995, p153.
- (11) A.A. Polyanskii, M. Polak, J.W. Anderson, W. Zhang, E.E. Hellstrom and D.C. Larbalestier, Advances in Cryogenic Engineering(Materials), to be published Vol.44.
- (12) K. Fujino, N. Yoshida, S. Okuda, T. Hara, T. Ohkuma and H. Ishii, Adv. Superconductivity VII(1995)629.

7.2 照射効果

酸化物超伝導体が発見された当初は次々と上がっていく超伝導転移温度が室温超伝導の夢を見させた。それとともに、強磁場を用いた様々な応用面で従来の液体ヘリウムの代わりに格段に安価な液体窒素を使えばより容易に超伝導を役立てることができるといったバラ色の未来が新聞等を賑わせていた。しかし、世の中そんなに甘くはなく、比較的初期の段階から酸化物超伝導体は液体窒素温度付近では磁場中での臨界電流密度 J_c が急激に減少することが分かり、液体窒素温度での応用に早くも暗雲がたちこめることになった。これは超伝導転移温度が高いことによる熱揺らぎの効果が大きいこと、酸化物超伝導体が物質固有の超伝導を特徴づけるパラメータ（コヒーレンス長 ξ が $\sim 1\text{nm}$ と短く、磁場侵入長 λ が $\sim 100\text{nm}$ と長いという） $\kappa = \lambda/\xi$ が極端に大きな第2種超伝導体であるということ、さらに超伝導を担う CuO_2 面を起源とする大きな異方性（電子系の強い2次元性）などに起因することであることは既に述べた。この特徴は磁束格子系の複雑な振る舞い、例えば磁束ガラス相の出現、磁束ガラス相から磁束液体相への磁束融解、磁束系の2次元から3次元へのクロスオーバー等々、の現象を発現させることとなり、それはそれで面白い物理を提供してくれるのではあるが、さて応用をと考えるとピン止め力が小さく少々困ったことになった。もちろん液体ヘリウム温度で使用する分には十分大きな臨界電流密度が得られるのではあるが、それでは折角の高い動作温度（すなわち安価な液体窒素）が利用できない。そこで何とか磁場中での J_c の向上を図るため、有効なピン止め点の導入を考える必要が出てきた。従来の金属系超伝導体においては、格子欠陥、ディスロケーション、析出物等がピン止め点として用いられてきた。熱処理などの化学反応で常伝導相や弱い超伝導相の析出を起こしピン止め中心を導入する方法があるが、酸化物超伝導体においてはY系の溶融法がこれにあたる。この他に試料に粒子線を照射することで格子欠陥を導入する方法がある。本節ではこうした酸化物超伝導体への粒子線の照射効果について、照射欠陥と磁束のピン止めという観点から述べる。まずはじめに照射がピン止めの研究にどのような役割を果たすかについて簡単に述べよう。

物質に対する粒子線の照射効果については、例えば原子炉や核融合炉などを作る際にその構造材料が高放射線環境下でどのような影響を受けるのかといった観点から古くから盛んに研究が行われている。その結果、どのような物質にどのような粒子線照射を行うと、どのような欠陥がどの程度生成されるかということが半定量的にわかっている。このことは、「照射により生成される欠陥の素性がはっきりしており、かつ欠陥の生成量を照射量によって制御できる」ことを意味している。超伝導体への粒子線照射とは、照射による磁束のピン止め中心の導入を、欠陥の種類、量を新たなパラメータとして（ある程度）コントロールした状態で行うことを意味し、欠陥生成を制御した状態での磁束系のピン止めについて研究する手段を与えてくれる。

ここで制御した欠陥の導入についてひとつの例を挙げよう。日立基礎研の外村グループはリソグラフの手法と照射を組み合わせることで欠陥の配置を制御した実験を行っている。通常、欠陥等のピン止め中心が存在しない場合、磁束系は自発的に三角格子を組むことは良く知られている。外村グループではイオンビームで正方格子の欠陥を導入し磁束のピン止めをさせたところ、磁束系は三角格子を組まず正方格子の欠陥上にピン止めされた(1)。さらに磁場を増やして磁束量子の数を欠陥より多くすると欠陥にピン止めされない余った磁束はピン止めされた正方格子状の磁束格子の間に入り込み準安定な格子を組むことがわかった。

この様に面白い物理を我々の目の前に見せてくれるのだが、照射による欠陥の導入は一方で系に複雑さを導入することになる。ただでさえ複雑な高温超伝導体にさらに複雑な要因を加えるのだから、下手をすると何が起きているのかわからなくなる。そこで通常は単結晶などの素性のよく分かった試料に（または焼結体などのバルク試料ではあらかじめ特性を調べておいた上で）照射を行い、照射前との変化を比較する方法をとる。そのため通常の2倍以上の時間がかかることになる。なお Bi 系超伝導体に関する照射効果については数又らによる記述が詳しいので参考としてもらいたい(2)。

7.2.1 照射による欠陥生成のプロセス

では、照射によってどのような欠陥が試料中に導入されるかを簡単にみておこう(3)。照射によって入射粒子は主に2つの経路を通じてそのエネルギーを失う。そのそれぞれの過程において欠陥が生成される。ひとつは入射粒子とターゲットの原子との弾性核衝突で、これは比較的低いエネルギーのイオンや中性子などの場合に支配的である。この場合弾性衝突によって弾き出された「一次弾き出し原子(primary knockon atom)」が更に周りの原子を弾き出すことで欠陥生成が成されるため、この一次弾き出し原子の持つエネルギーが重要となる。Fig.7.2-1 に銅をターゲットにして様々な粒子を照射した場合の一次弾き出し原子のエネルギー分布を示す(2,4)。例えば 0.8MeV の電子線照射で弾き出された原子の場合は 20eV 程度のエネルギーしか持っていない。この値は結晶中の原子の束縛エネルギーと同程度であるので、周りの原子をせいぜい1~2個弾き出すことができるだけである。この場合、欠陥は酸素欠損のような点状なものとなり、高分解能の電子顕微鏡を用いても欠陥の観測は難しい。一方、中性子照射を行った場合の一次弾き出し原子の持つエネルギーは~1 MeV 程度であるため周りの原子をさらに数万個弾き出すことができる。この場合欠陥はカスケード状になり、電子顕微鏡での観察が可能である。イオン照射では上の2つの中間のエネルギー分布であることから弾き出される原子は~数百個でクラスター状になる。ここではターゲットが銅であるが酸化物超伝導体の場合も定性的には同様である。

一方、入射粒子のエネルギーが高くなってくるとターゲットとの散乱断面積が小さくなっていくため核衝突によるエネルギー損失は減少してくる。代わってもう一つのエネルギー損失過程である電子励起によるものが支配的になる。Fig.7.2-2 に Bi2212

のターゲットに酸素イオンを照射した場合の核衝突による酸素イオンのエネルギーロスと電子励起によるエネルギーロスの様子をそれぞれ示した(2,5)。横軸は照射された酸素イオンのエネルギーを、縦軸はそのエネルギーを持った酸素イオンがターゲット中を $1\mu\text{m}$ 進む時にどの程度のエネルギーを核衝突と電子励起それぞれで失うかを表わしている。例えば 100MeV の酸素イオンを照射した場合を考えると、イオンがターゲットに入射した直後は、エネルギーロスはほとんど電子励起によるものであることがわかる。イオンは $1\mu\text{m}$ 進む毎に数 MeV のエネルギーを電子励起によって失っていく。このFig.7.2-2で見ると核衝突によるエネルギーロスは飛程距離が進んでイオンのエネルギーが小さくなると起こりにくいことがわかる。イオンはターゲット内で止まる寸前に多くの核衝突を起こし、欠陥を生成する。この場合は欠陥の分布は、イオンの飛程距離近傍に偏って存在する。一般に電子励起によるエネルギーロスは欠陥生成には寄与しないと考えられている。しかしながら酸化物超伝導体においては、電子励起によるエネルギー損失 $-(dE/dx)_e$ が 20keV/nm を超えると試料中に直径が数 nm の円柱状をしたアモルファス状の欠陥が生成され電子顕微鏡で観測することができる。しかしこの値以下の条件では円柱状の欠陥は観測されないと報告されている(6)。この閾値はターゲットやイオンによって変わりうるので(7)絶対的なものではなくあくまでひとつの目安に過ぎないが、概ねこの条件を満たすのは数 100MeV 以上のエネル

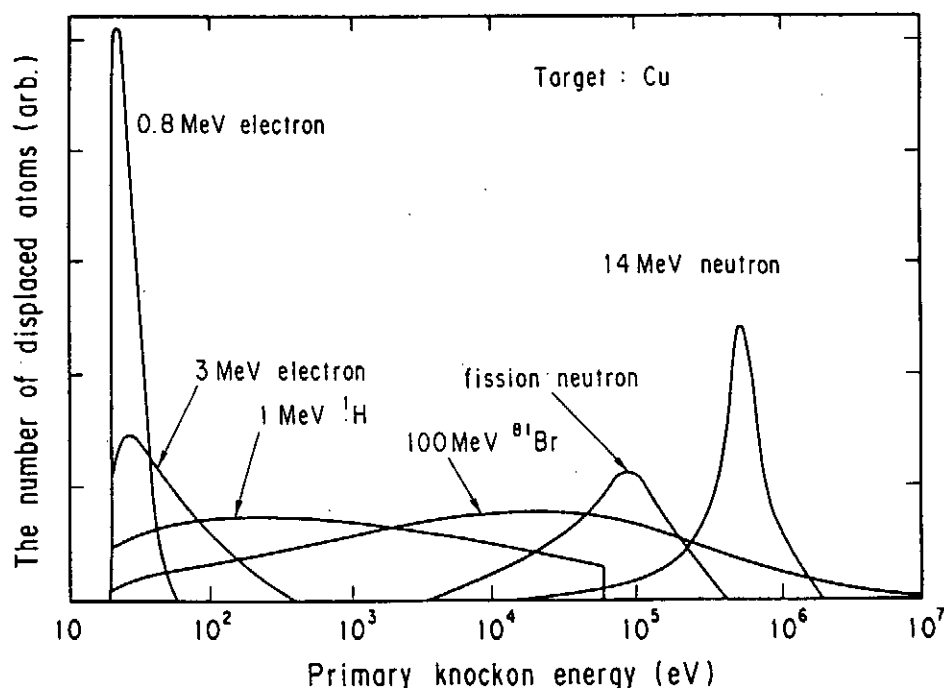


Fig.7.2-1 Energy spectrum of primary knockon atoms for Cu target irradiated by Various particles.(from Ref.4 fig.8.2)

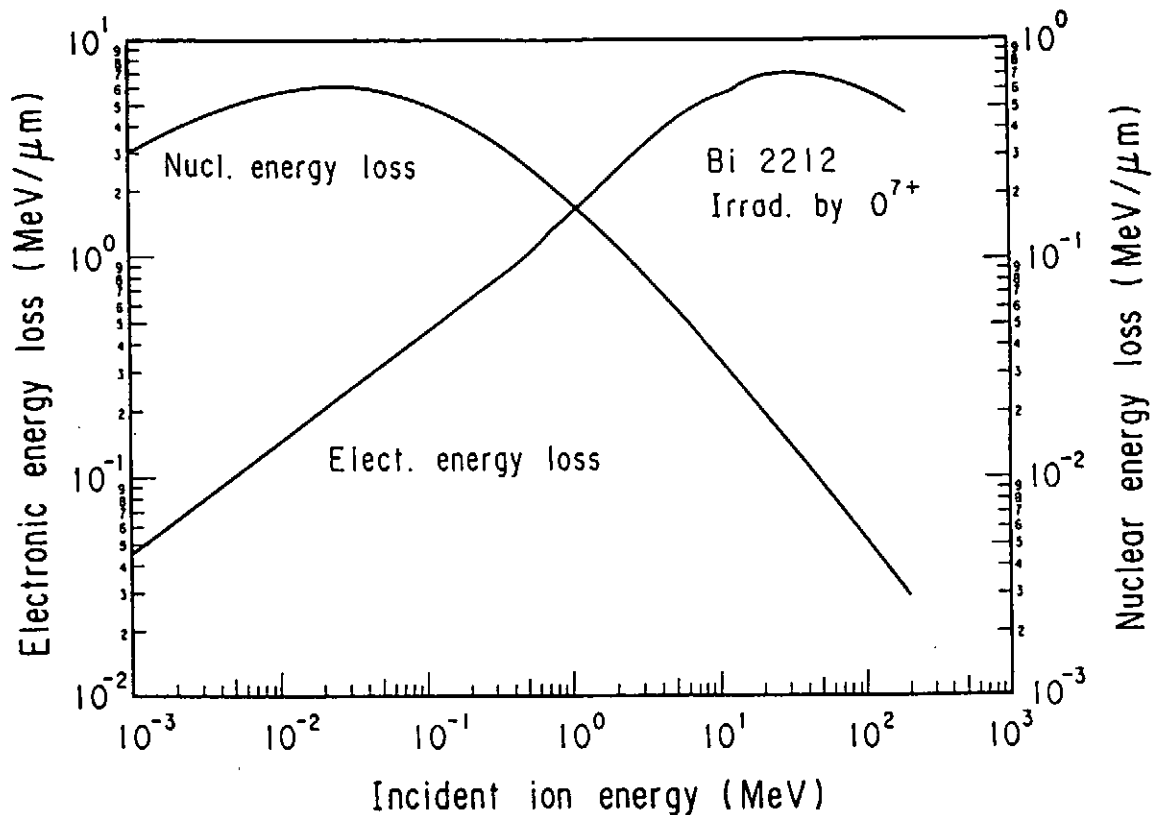


Fig.7.2-2 Energy dissipation by electronic and nuclear collisions for
a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) crystal irradiated by 120MeV O^{7+} ions;
y axis for energy dissipation by nuclear (right) and electronic (left)
processes, x axis for energy of incident oxygen ions.
(from Ref.4 fig.8.1 calculated using Ref.5)

ギーをもつ重イオン照射の場合である。したがって円柱状の欠陥を試料中に導入するためには電子線や中性子、軽イオンといった照射ではだめで高エネルギーの重イオン照射が必要となる。なお電子励起は欠陥生成に寄与しないと考えられていると前述したが、最近の石川らの研究によると 20keV/nm という閾値以下でも結晶のc軸方向の系統的な歪み(のび)が認められ、電子励起は円柱状欠陥生成こそ起こさないものの結晶の部分的な歪みを引き起こしているということである(8)。

7.2.2 重イオン照射

最初に、酸化物超伝導体に重イオン照射を行った例を紹介しよう。それまでは軽イオン(9,10)による臨界電流密度 J_c の改善といった報告がなされていた。しかしこうした照射では前述のとおり生成される欠陥はあまり大きなものではない。ピン止めのエ

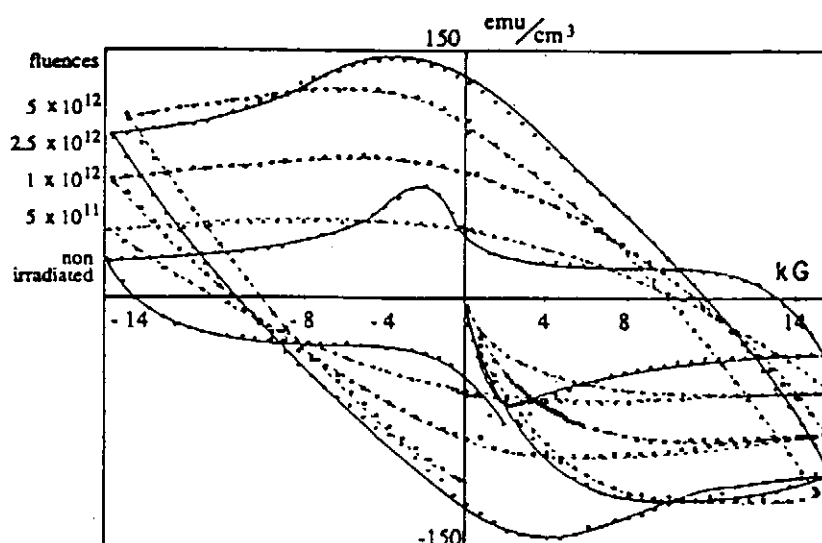


Fig.7.2-3 Magnetic moment vs. applied magnetic field at 5 K for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$
 Samples irradiated by 3.5-GeV xenon ions at 300 K for different
 fluences. (from Ref.11 fig.5)

エネルギーは簡略化して考えると $\sim V \cdot H_c^2 / 8\pi$ と表せるようにピン止め点の体積に比例する。酸化物超伝導体の場合は動作温度が高く熱揺らぎの効果が大きいので格子欠陥のような小さなものは高温ではあまり有効なピン止め点としては作用しない。重イオン照射の場合は磁束の形状にあわせた 1 次元的な欠陥を試料に導入し、磁束を効果的にピン止めできるという点が注目された。最初に重イオン照射の報告をしているのは Bourgal't らのグループで、YBCO のバルク試料に 3.5 GeV の Xe イオンを照射して臨界電流密度の著しい改善が見られたこと、またこの時にできる欠陥が特別な形をしていることを報告している (Fig.7.2-3) (11)。Civale ら IBM T.J. Watson と Thompson ら Oak Ridge National Lab. の共同研究チームは次のように考えた。「磁束量子は直径がおおよそ数 nm 程度の 1 次元の紐のような形状をしているのだから、そのような形状の欠陥がいれば磁束量子はその欠陥の中に安定して存在できてピン止め点として有効に働くのではないか。ところで半導体等の少数キャリア物質へ高エネルギー重イオン照射を行うと円柱状の欠陥が生成されることは古くから知られている。酸化物超伝導体もキャリア数は金属などからみれば少なく半導体のようなものである (事実キャリアドーピングしない母物質は半導体の特徴を示す)。ならば高エネルギーの重イオンを照射すれば試料中に円柱状の欠陥を導入できてピン止め力も良くなるのではないか。」そこで YBCO の単結晶に 580 MeV の Sn イオンを照射して試料中に直径おおよそ 5 nm の線状のダメージトラックを導入し (Fig.7.2-4)、この欠陥が特に磁束量

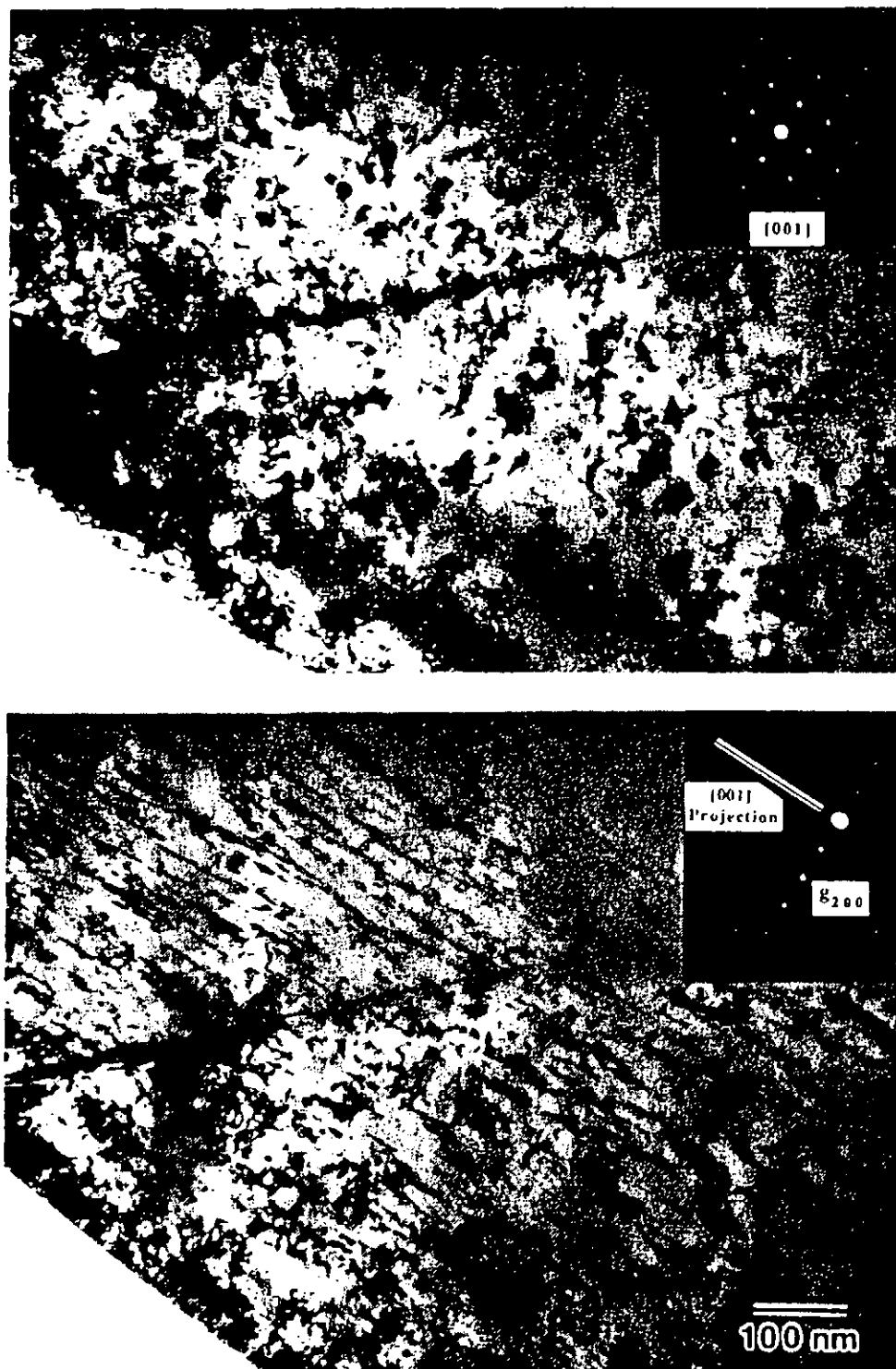


Fig.7.2-4 Electron micrographs of the same area of an irradiated crystal imaged in multiple-beam conditions at two tilts after thinning.

Upper: exact alignment with the c axis (001 pole), and showing the ion tracks end-on. Lower: tilted 27° in a (200) direction. The bar in the inset diffraction pattern shows the irradiation direction. The tracks are seen to consist of discontinuous columns of highly damaged or amorphous regions, each about $50\text{\AA}$ in diameter and $100\text{\AA}$ apart.

(from Ref.12 fig.1)

子のピン止めに有効であり、特に磁場をトラックに平行にかけた時に有効であることを示した (Fig.7.2-5) (12)。Bi 系のように 2 次元性の強い物質においては、重イオン照射は J_c の改善に加えて、不可逆曲線がピン止め力の増加とともに H-T 平面で上方へシフトし、著しい改善が見られ効果が大きいことがわかった (Fig.7.2-6) (注 7.2-1)。また磁場とトラックの方向は J_c の増加には関係がないことを示した (Fig.7.2-7) 。これは Bi 系が極端に 2 次元性が強いことを反映している(13)。

(注 7.2-1) 酸化物超伝導体では転移点以下でも熱揺らぎなどのため磁束格子または磁束ガラス融解が起こって臨界電流密度がゼロになってしまう領域が存在する。不可逆曲線とは、この臨界電流密度がゼロとノンゼロとをわける境界線であり、不可逆の領域をいかに広くするかが応用を考える際の課題となる。

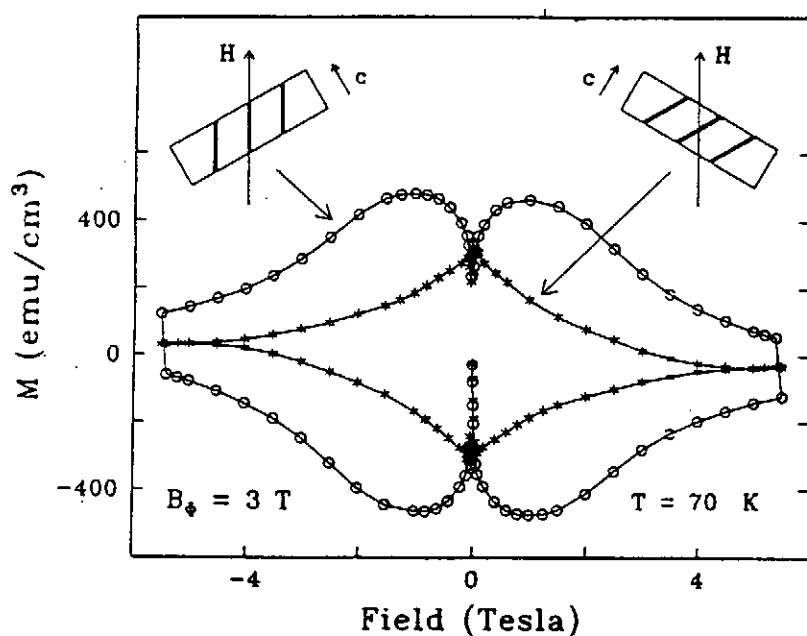


Fig.7.2-5 Hysteresis loops taken at 30 K for a crystal irradiated at 30° off the c axis. The hysteresis loops are shown with the applied field aligned $\pm 30^\circ$ with respect to the c axis. Inset: The relationship between the radiation and field directions.(from Ref.12 fig.3)

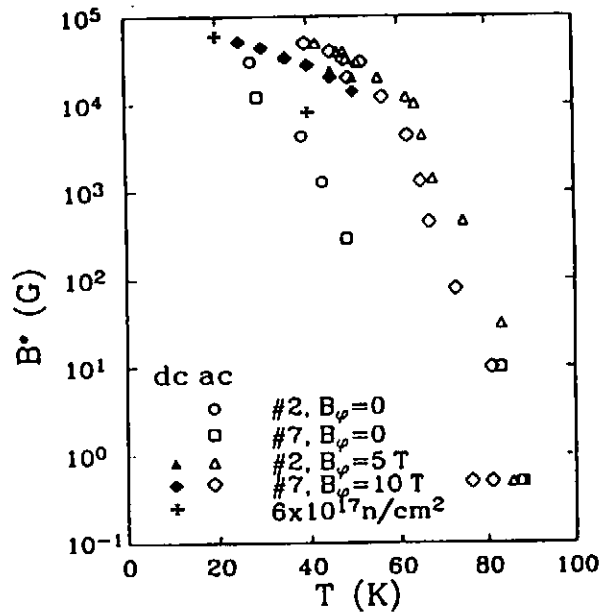


Fig.7.2-6 The irreversibility field B^* vs. T for the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystals before and after irradiation with heavy ions to the fluences shown. Results from ac studies (open symbols) and dc magnetization measurements (filled symbols) are shown; data from neutron damage investigation are included for comparison (crosses). (from Ref.13 fig.2)

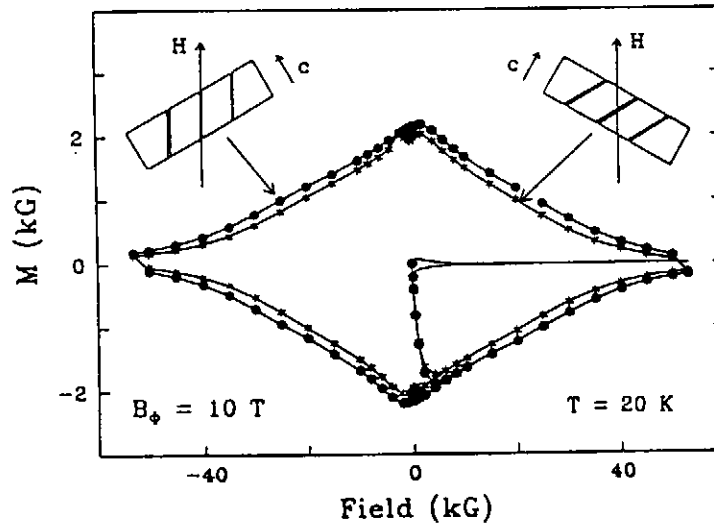


Fig.7.2-7 Magnetization M at 20 K vs applied field H , for crystal No.4 before irradiation (solid line near $M=0$) and irradiated with a 10 T ion dose at angle 30° from the c -axis (full loops). For the irradiated cases, the field was applied at 30° from the c -axis, either parallel to the damage tracks ($\bullet$) or symmetrically opposite the c -axis at an angle of 60° from the tracks ($*$). There was little angularly selective pinning for the parallel case.(from Ref.13 fig.3)

一般に乱れない理想的な超伝導体では磁束系がアブリコソフ格子を組んで結晶状態に秩序化する。しかしながらランダムなピン止め中心が存在する様な乱れのある超伝導体の時には、低温でこうした長距離秩序を持たずに磁束が凍結される。この様な状態はスピングラスと振る舞いが似ているため「磁束ガラス」と呼ばれる。高温では磁束は液体状態で有限なオーミック抵抗を持つが、温度が下がると高温側と同じように長距離秩序を持たない状態で磁束凍結が起こり、オーミック抵抗がゼロの真の超伝導状態になる。Fisher らはスケーリング理論を展開して、この液体ーガラス転移が2次の相転移であることを示した(14)。これによるとガラス転移温度 T_g を境として電流－電圧特性が $T > T_g$ ではオーミックであるのに対して、 $T < T_g$ では $E(J) \propto \exp(-(J_T/J)^n)$ という形で表わされ、2つの曲線にスケールされる (Fig.2.3.3-1、Fig.2.3.3-2) (15)。その後 Nelson と Vinokur が、円柱状欠陥にピン止めされた磁束系では（欠陥が磁束より多い場合）磁束融解の問題が、2次元のボーズ粒子系の局在の問題と同型であることを示し、この様な場合の磁束凍結は新しい磁気相（Bose Glass）を示すとの理論的予言を行ったため（ Fig.7.2-8）(16)、この新しい物理を求めてにわかに重イオン照射が世界的な流行となった。Bose Glass の実験的な結果に関しては例えば Krusin-Elbaum らの論文がある(17)。

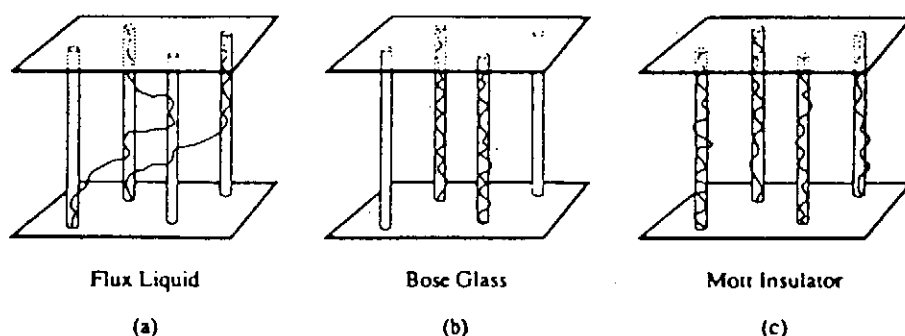


Fig.7.2-8 Schematic of flux lines attracted by columnar pins in the flux liquid, Bose glass, and Mott insulator phases.(from Ref.16 fig.1)

Bose Glass は、多数の円柱状の欠陥が平行に存在していて、そこにトラップされた磁束の凍結を扱ったものであった。Hwa らは円柱状欠陥をスプレー状に配置した場合には、欠陥が交差する付近で磁束の屈曲(entangle)が起こり、その結果磁束が欠陥に絡み付くような配置をとって凍結が起こり、臨界電流密度が Bose glass の場合より改善された Sprayed Glass が出現すると予言した(Fig.7.2-9)(18)。これを受けて Krusin-Elbaum らは 0.8GeV のプロトン を B-i2212 のテープ材に照射を行った(19)。これは Bi とプロトンとを核反応させて 80MeV の Xe と 100MeV の Kr に分裂させ、これらの娘核子が円柱状欠陥をスプレー状に作り出すというものであった。更に 1GeV の金イオ

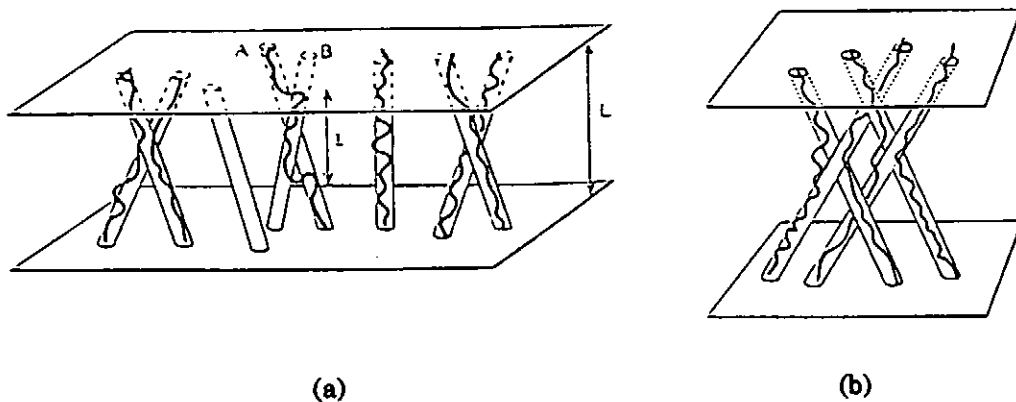


Fig.7.2-9 (a) Illustration of ground state configurations. Flux lines are localized on tilted pins on the right (a "direct" process), with an "exchange" process on the left. A double kink excitation between pins A and B is also shown.
(b) Entangled ground state resulting from exchange of many flux lines. (from Ref.18 fig.1 & 2)

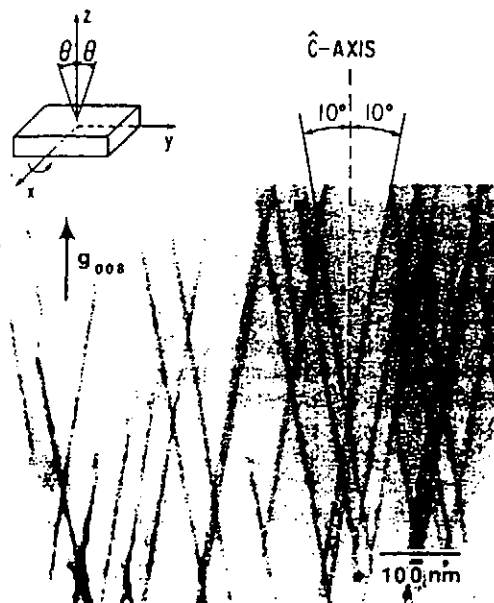


Fig.7.2-10 Cross-sectional TEM image of YBCO irradiated with 1.08 GeV Au taken from a region at $\sim 9 \mu\text{m}$ from the entry surface of a $\sim 19 \mu\text{m}$ thick crystal. This crystal was rocked around an axis $\perp c$ (upper left sketch) by an angle $\Theta = \pm 10^\circ$. The viewing direction is nearly along the axis of $\pm 10^\circ$ rotation (i.e. $\sim$ along $[010]$). (from Ref.20 fig.1)

ンを YBCO の単結晶に照射して、①c 軸に平行な円柱状欠陥、②c 軸に対して $\pm\Theta$ の角度をつけた planar splay、③試料前に $5\mu\text{m}$ のアルミのホイルを置きそこをイオンを通過させることで角度分布を持たせた Gaussian splay、の3種類のピン止めについて調べている(20)。Fig.7.2-10 に planar splay の TEM 写真を示す。planar splay では $\Theta=\pm 5^\circ$ の角度をつけたものが J_c が最大となる。またこの場合には c 軸に平行な場合よりも J_c が向上する (Fig.7.2-11) 。 Gaussian splay ではその分布のために広角の欠陥がかえって磁束の運動を許してしまうと結論している。重イオン照射による欠陥の形状に関する事柄は Zhu らの論文に詳しい(21)。

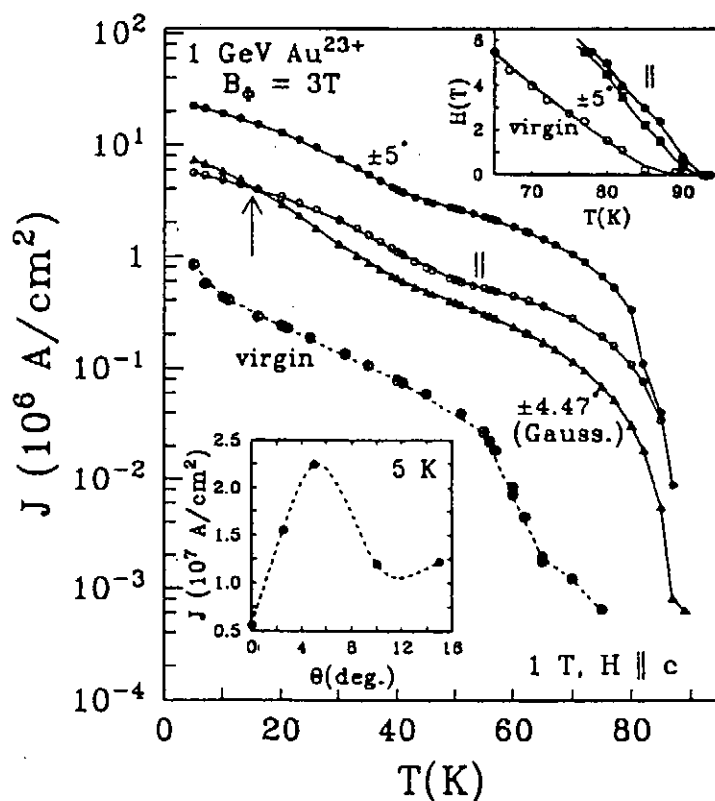


Fig.7.2-11 Persistent current density $J(T)$ for YBCO crystals with three splay configurations of columnar pins, each with $B_\phi = 3\text{ T}$: planar splay (solid dots) with $\Theta=\pm 5^\circ$, parallel tracks (open circles), and a Gaussian distribution (solid triangles) with the full width at half maximum of $\pm 4.47^\circ$. The best result is for the $\pm 5^\circ$ planar splay (also lower inset).

$J(T)$ for the same crystal before irradiation (encircled stars) is also shown. $H_{irr}(T)$ is shifted to higher temperatures after irradiation (upper inset). $J(T)$ for the Gaussian splay is smaller than for the // pins above $\sim 16\text{ K}$ (the arrow). (from Ref.20 fig.2)

7.2.3 プロトン照射

Civale らは YBCO の単結晶に 3MeV のプロトンを照射してフラックスピンギについて調べた(12)。臨界電流密度は増大するが、不可逆曲線はほとんど動かないという結果を得た (Fig.7.2-12)。

岡安らは QMG 法(Quenched and Melt Growth method)で作製した溶融 YBCO に 30MeV のプロトンを照射してピン止め特性の変化を調べた(22)。QMG 法で作製した試料には径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の常伝導の Y-211 相がランダムに分散しており、そのため元々ピン止めが強く臨界電流密度が非常に大きくなっている。試料には 30mol% の Y-211 相が含まれており、それに対して照射により直径 1 nm の欠陥を 20ppm やはりランダムに導入した。導入した欠陥の径が小さく量も少ないがそれでも臨界電流密度を比較すると、照射によりほぼ全ての動作温度において 1 テスラの磁場で J_c が増大している (Fig.7.2-13)。本来なら欠陥の大きさが小さく高温ではピン止めが効かないはずであるが、丁度コヒーレンス長程度の欠陥が生成されたため効率よくピン止めがなされているとの結論である。

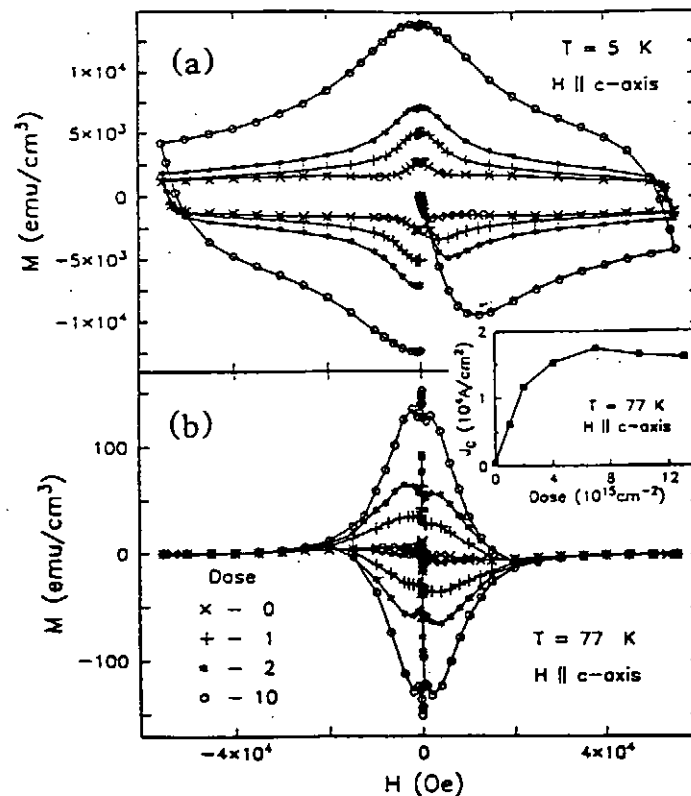


Fig.7.2-12 Magnetization $M(H)$ vs. magnetic field of Y-Ba-Cu-O crystal No.3 for different doses of 3-MeV proton irradiation, at (a) $T=5\text{ K}$ and (b) $T=77\text{ K}$. Inset: Dose dependence of the critical current at 77 K and 1 T. The doses are given in unit of $10^{15}\text{ protons/cm}^2$.(from Ref.12 fig.1)

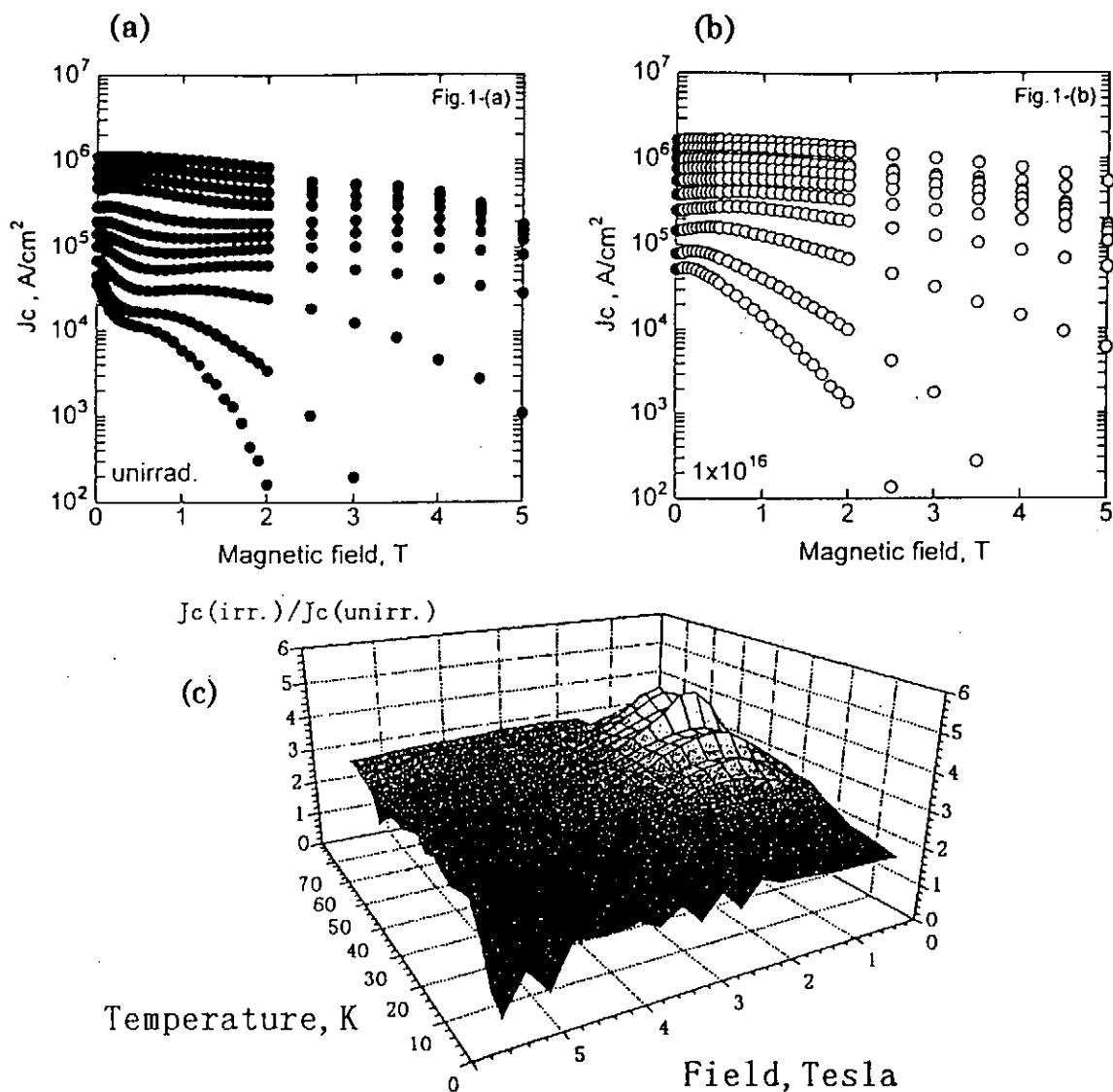


Fig.7.2-13 (a)Field dependence of J_c for the unirradiated sample at different temperatures. Measured temperatures are 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 77, and 80 K, respectively.
 (b)Field dependence of J_c for the proton-irradiated sample at different temperatures. Measured temperatures are the same with (a).
 (c)Comparison of J_c between unirradiated and proton-irradiated sample. A significant enhancement of J_c around 1 T is seen for all measured temperatures.(from Ref.22 fig.1)

7.2.4 電子線照射

酸化物超伝導体では、ランダムなピン止め中心が存在すると磁束のガラス-液体の相転移を起こすことは前に述べた。ところが欠陥のない極めてクリーンな試料ではこの相転移が1次になる。このことはシミュレーションによって理論的に予言されていて(23)、また実験的にも双晶を除いた YBCO の単結晶で確かめられている(24,25)。さらに Bi 系においても局所磁化の不連続な跳びとして確認されている (Fig.7.2-14) (26)。Khaykovich らは、この局所磁化の跳びで表わされる 1 次転移について、2.5MeV の電子線照射を行い point disorder の影響について調べた(27)。その結果 1 次転移のラインは電子線照射でも保たれるが、低温での 2 次転移 (2D-3D のクロスオーバー) のラインが点状欠陥で影響を受けることを指摘している (Fig.7.2-15, Fig.7.2-16)。

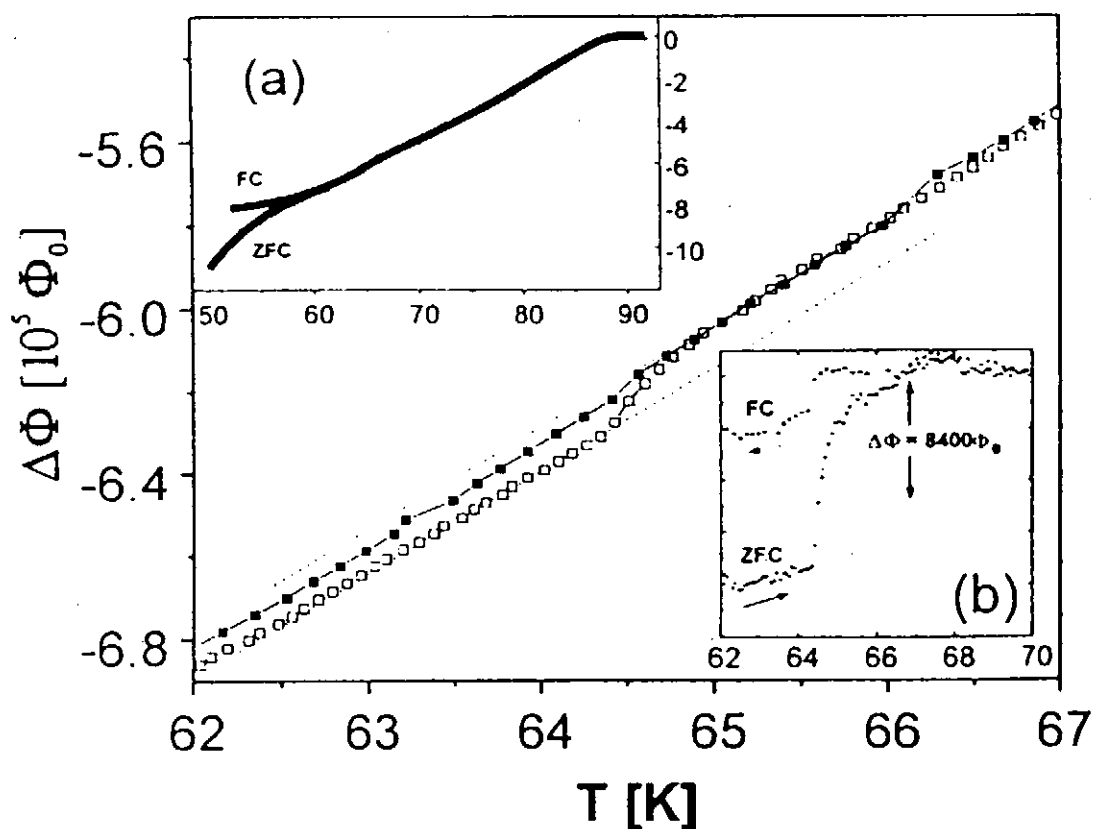


Fig.7.2-14 Expanded view of ZFC and FC flux expulsions in a region of temperatures close to the irreversibility line, for an applied field of 223 Oe. The lines corresponds to linear fitting of the data. Inset (a) shows the ZFC and FC magnetizations up to T_c . Inset (b) shows the difference between the data and the linear fit of the equilibrium magnetization close above T_l . $T_l(H)$ is a first order transition temperature. (from Ref. 26 fig.4)

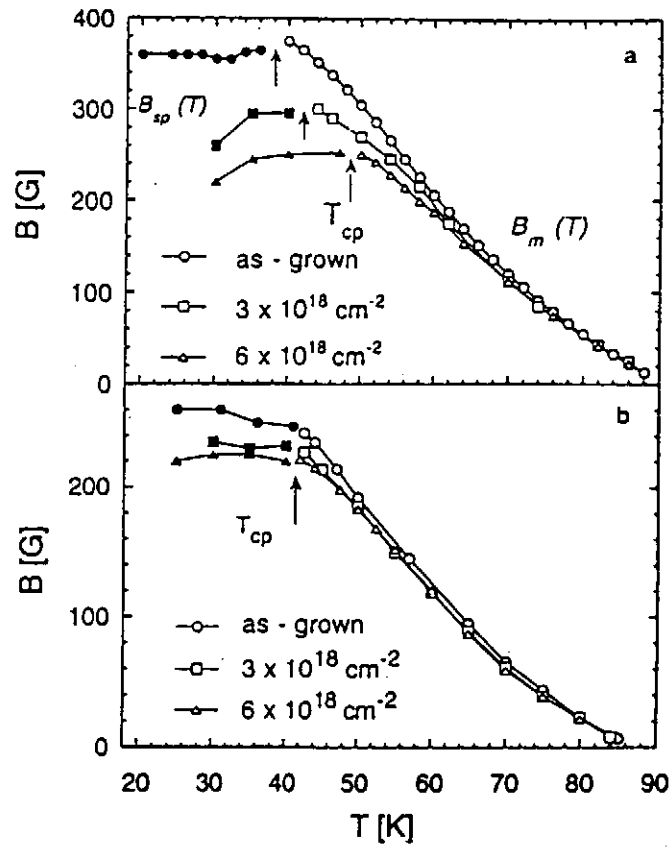


Fig.7.2-15 Mapping of the first-order transition lines $B_m(T)$ (empty symbols) together with the second-order transition $B_{sp}(T)$ (filled symbols) for BSCCO crystals for different doses of 2.5 MeV electron irradiation. (from Ref. 27 fig.3)

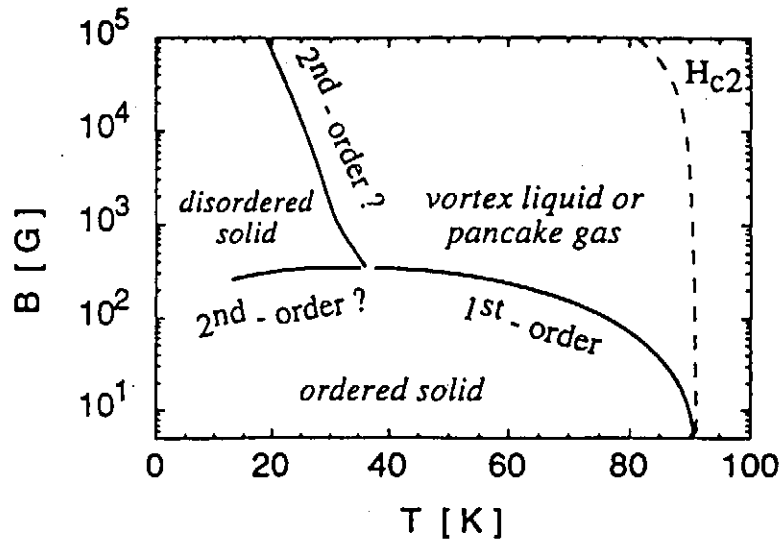


Fig.7.2-16 Schematic phase diagram of BSCCO in the mixed state. Solid lines show the phase transitions of the vortex-lattice. The critical point T_{cp} is where the first-order transition line splits into two possibly second order transitions.

< 7.2 参考文献 >

- (1) 外村彰：科学セミナー講演（日本物理学会 1996.7.19～21 学習院大），K. Harada, Science 274(1996)1167
- (2) Y. Kazumata, S. Okayasu and H. Kumakura, "Bismuth-based High-temperature superconductors; 8. Radiation Effects", edited by H. Maeda and K. Togano, Marcel Dekker Inc., 1996
- (3) 石野栞, 原子力工学シリーズ 8 照射損傷, 東京大学出版会, 1979
- (4) A. Iwase, private communication
- (5) T. Aruga, K. Nakata and S. Takamura, Nucl. Instrum. Methods B33(1988)748
- (6) B. Hensel, B. Roas, S. Henke, R. Hopfengarter, M. Lippert, J.P. Strobel, M. Vildic, G. Saemann-Ischenko and S. Klaumunzer, Phys. Rev. B42(1990)4135.
- (7) B. Chenevier, S. Ikeda, H. Kumakura, K. Togano, S. Okayasu and Y. Kazumata, Jpn. J. Appl. Phys., 31(1992)777.
- (8) N. Ishikawa, private communication, to be published elsewhere:
JAERI-review97-010, JAERI Tandem & V.D.G. annual report 1996 p.77.
- (9) B. Roas, B. Hensel, G. Saemann-Ischenko and L. Schultz, Appl. Phys. Lett., 54(1989)1051.
- (10) L. Civale, A. D. Marwick, M. W. McElfresh, T. K. Worthington, A. P. Malozemoff, F. H. Holtzberg, J. R. Thompson and M. A. Kirk, Phys. Rev. Lett., 65(1990)1164.
- (11) D. Bourgault, S. Buffard, M. Toulemonde, D. Groult, J. Provost, F. Studer, N. Nguyen and B. Raveau, Phys. Rev B39(1989)6549.
- (12) L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem and F. H. Holtzberg, Phys. Rev. Lett., 67(1991)648.
- (13) J. R. Thompson, Y. R. Sun, H.R. Kerchner, D. K. Christen, B. C. Sales, B.C. Chakoumakos, A. D. Maewick, L. Civale and J. O. Thomson, Appl. Phys. Lett., 60(1992),2306.
- (14) M. P. A. Fisher, Phys. Rev. Lett., 62(1989)1415; D. S. Fisher, M. P. A. Fisher and D. A. Huse, Phys. Rev. B43(1991)130.
- (15) R. H. Koch, V. Foglietti, W. J. Gallagher, G. Koren, A. Gupta and M. P. A. Fisher, Phys. Rev. Lett., 63(1989)1511; 64(1990)2586.
- (16) D. R. Nelson and V. M. Vinokur, Phys. Rev. Lett., 68(1992)2398; D. R. Nelson and V. M. Vinokur, Phys. Rev. B48(1993)13060; Phys. Rev. Lett., 64(1990)2586.
- (17) L. Krusin-Elbaum, L. Civale, G. Blatter, A. D. Marwick, F. Holtzberg and C. Field, Phys. Rev. Lett., 72(1994)1914.

- (18) T. Hwa, P. Le Doussal, D. R. Nelson and V. M. Vinokur, *Phys. Rev. Lett.*, 71(1993)3545.
- (19) L. Krusin-Elbaum, J. R. Thompson, R. Wheeler, A. D. Marwick, C. Li, S. Patel, D. T. Shaw, P. Lisowski and J. Ullmann, *Appl. Phys. Lett.*, 64(1994)3331.
- (20) L. Krusin-Elbaum, A. D. Marwick, R. Wheeler, C. Field, V. M. Vinokur, G. K. Leaf and M. Palumbo, *Phys. Rev. Lett.*, 76(1996)2563.
- (21) Y. Zhu, Z. X. Cai, R. C. Budhani, M. Suenaga and D. O. Welch, *Phys. Rev. B* 48(1993)6436.
- (22) S. Okayasu and Y. Kazumata, *Advances in Suprconductivity IX*(Springer), 507,(1997).
- (23) R. E. Hetzel, A. Sudbo and D. A. Huse, *Phys. Rev. Lett.* 69(1992)518.
- (24) D. E. Farrell, J. P. Rice and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.*, 67(1991)1165.
- (25) H. Safer, P. L. Gammel, D. A. Huse, D. J. Bishop, J. P. Rice and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.* 69(1992)824; W. K. Kwok, S. Fleshler, U. Welp, V. M. Vinokur, J. Downey, G. W. Crabtree and M. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.*, 69(1992)3370; E. Zeldov, D. Majer, M. Konczykowski, V. B. Geshkenbein, V. M. Vinokur and H. Shtrikman, *Nature*, 375(1995)373.
- (26) H. Pastoriza, M. F. Goffman, A. Arribere and F. de la Cruz, *Phys. Rev. Lett.*, 72(1994)2951.
- (27) B. Khaykovich, E. Zeldov, M. Konczykowski, R. A. Doyle, D. Majer, P. H. Kes and T. W. Li, *Czech. J. Phys.* 46(1996)3218.

第8章 線材特性測定標準化

8.1 標準化研究の現状

材料の特性さらには材料そのものを標準化することは、その材料の開発及び利用を促進するための基盤を整備するという意味で重要である。超伝導材料においても Nb-Ti や Nb₃Sn が線材として実用化され、科学技術、産業の広範な分野への応用が展開されつつあるなかで、臨界電流(I_c)や交流損失等の実用超伝導特性測定法の標準化への期待は大きい。

標準的な測定法とは、平易でありかつ一定以上の精度と再現性を確保する方法でなければならないだろう。そのためには測定値に影響を与える諸因子を解明し、その影響を定量的に把握する必要がある。さらに複数の試験機関の協力の下、共通の測定法に基づくラウンドロビンテストを実施することによって、国際的なコンセンサスを得ていく必要がある。このような目的で発足した国際共同研究プロジェクトに VAMAS (Versailles Project on Advanced Materials and Standards) がある。VAMAS とは 1982 年ヴェルサイユ先進国サミットで合意された先進材料の標準化を図る国際協力プロジェクトである。1986 年に発足した技術協力分野 TWA6 (Technical Working Area no.6) 「超電導・極低温構造材料」では、主に Nb₃Sn 極細多芯線の I_c 測定法や NbTi 線材の交流損失測定法に関してラウンドロビンテストなどを通じた研究が行われ、標準化に有用な多くの基礎データが得られた(1-5)ほか、Nb₃Sn 極細多芯線の I_c 測定法では推奨試験法が提案された(3)。本研究調査報告書-1 にもその概要が述べられている(6)。1993 年以降は、TWA16 に衣替えし、酸化物系超伝導材料を主体にした標準化研究が行われている。なかでも Bi 系銀シース線材の I_c 測定法では、ラウンドロビンテストを経て 1997 年 9 月には推奨試験法(ガイドライン)が提案されるに至った(7)。

酸化物系超伝導材料の標準化に関しては VAMAS のほかに日本ファインセラミックス協会 JFCA などの活動がある。JFCA では、バルク、膜、線材といった幅広い酸化物超伝導材料を対象に、諸特性(臨界温度、I_c、熱特性など)の測定法についての研究が行われ(8)、このうち I_c 測定法について得られた多くの成果は VAMAS の推奨試験法のなかに反映されている。

超伝導材料の標準規格は、1989 年に国際電気標準会議 IEC(International Electrotechnical Commission) に設置された超伝導部会 TC90(Technical Committee No.90)において審議され、国際規格化される。TC90 内には現在 8 つの国際ワーキンググループ(WG)があり、Table 8.1-1 に示す項目について標準化作業が進められている。作業の内容や進捗状況については文献(9)を参照されたい。酸化物系超伝導材料を取り扱う WG3 では、アンケート調査の結果などから要求の多かった線材(テープを含む)の I_c 測定法の標準化を優先的に図ることになった。I_c 測定法の標準化にあたっては、WG3 と協力関係にある VAMAS や JFCA から提案された推奨試験法をベースとした規格化が図られる

予定である。

酸化物系超伝導材料の測定法標準化はまだ始まったばかりであり、 I_c 測定法がガイドラインとしてやっと標準化の流れに乗ったにすぎない。今後、酸化物系超伝導材料の実用化が進展するなかで、線材では交流損失や長尺線での I_c など、薄膜材料では高周波損失特性など、また、バルク材では磁気反発力測定法などの主要特性が標準化の対象になると思われる。

Table 8.1-1 Subjects and working groups for standardization in IEC/TC90

WG1: Terms and definitions
WG2: Critical current measurement method of Cu/Nb-Ti composite superconductors
WG3: Critical current measurement method of oxide superconductors
WG4: Test method for residual resistivity ratio of Cu/Nb-Ti composite superconductors
WG5: Room temperature tensile test of Cu/Nb-Ti composite superconductors
WG6: Matrix composition ratio of Cu/Nb-Ti composite superconductors
WG7: Critical current measurement method of Nb_3Sn composite superconductors
WG8: Electronic characteristic measurements

8.2 Bi 系銀シース短尺線材の臨界電流測定法の標準化

本節では、酸化物系線材の諸特性のうち標準化研究の最も進んでいる I_c 測定法をとりあげ、その研究と標準化の現状についてやや詳しく報告する。

8.2.1 測定法における問題点

金属系超伝導材料では Cu/Nb-Ti 線材や Nb_3Sn 線材について I_c 測定技術はほぼ確立しており、標準化のプロセスが進行中である(9)。いずれの場合も数 10cm~2m の比較的長い線をコイル状に巻いて測定試料としている。一方酸化物系線材の場合、開発途上にある線材であり長尺で均一な特性の線が得にくいことや機械的に弱くコイル状にしにくいことから、標準化にあたっては当面数 cm 長さの短尺試料での測定法に限定せざるを得ない。短尺試料での測定は精度をうるさくいわなければ簡便な方法であり、金属系を含め、開発途上の線材のキャラクタリゼーションなどによく使われる測定法である。

酸化物系短尺線材の I_c 測定法を標準化する場合に問題となるのは大別して、酸化物系に特有な問題（機械的性質、I-V 特性等）と試料長さが短いことからくる問題があり（後者は金属系でもやはり問題となる）、試料のマウントの仕方、電圧や電流リードの取り付け方や冷却、加温速度等を注意深く決める必要がある。以下にいくつかの問題を採り

上げる。その他の測定条件の多くは金属系線材での方法を準用できる。例えば、磁界や温度の設定や計測法、試料電流の発生や電圧の計測法などがそうである。

1) 機械的性質

酸化物系線材はよく知られているように機械歪に敏感である。近年多芯線化やシース材料の強化により、例えば不可逆歪は開発初期の頃 0.05%程度であったものが、今日 0.3-0.4%になるなど機械的性質は向上してきている。しかし金属系では、歪に弱いとされる Nb_3Sn 線材でも不可逆歪は 0.7-0.8%あり、それに比べるとまだ小さい。機械的性質に劣るために、 I_c 測定においても特性劣化を起こしやすい。特に、試料をマウントする際のハンドリング、ハンダ付け、冷却加温時に生じる熱歪、測定時に加わる電磁力の影響については詳細に検討する必要がある。

まず冷却加温時に生じる熱歪の影響であるが、Tachikawa ら(10)は銀比を変えたいくつかの Bi-2223 テープについて冷却、 I_c 測定、加温を 1 サイクルとする温度サイクル試験を行い、銀比が大きいほど、また、超伝導芯径を小さいほど、また、単芯線よりも多

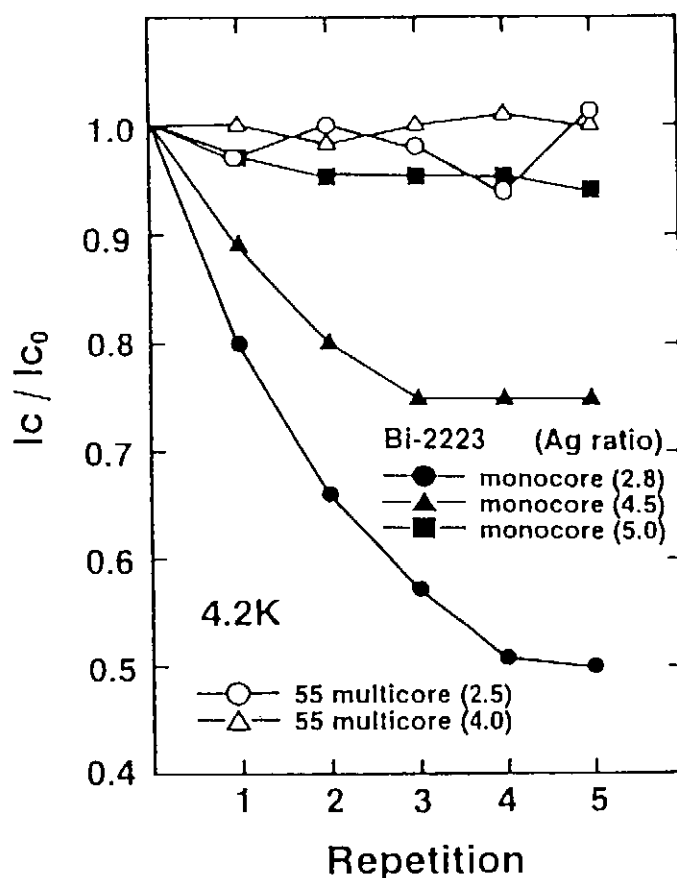


Fig.8.2-1 Effect of thermal cycle on critical current for Bi-2223 mono/multifilamentary tapes with different silver ratios(10).

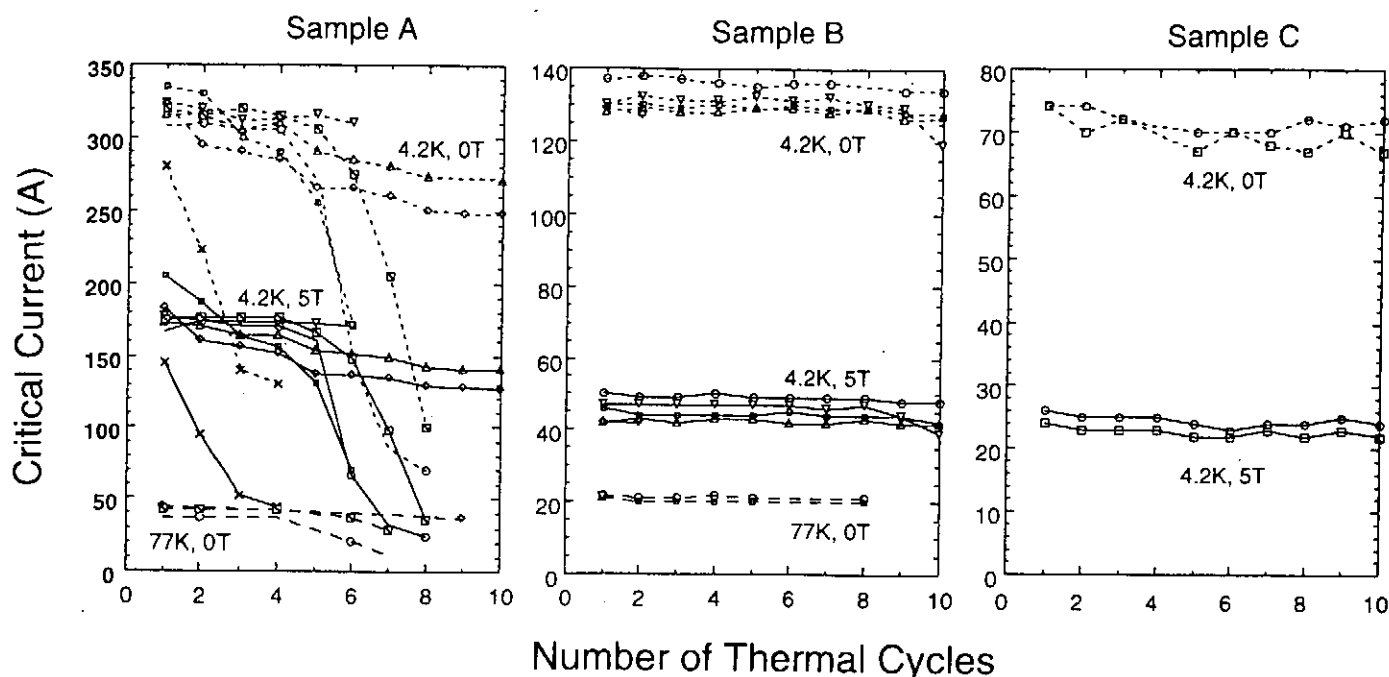


Fig.8.2-2 Effect of thermal cycle on critical current for VAMAS Japanese round robin samples. Sample A and B are Bi-2223 multifilamentary tapes and sample C is a Bi-2212 multifilamentary wire(11).

芯線の方が I_c 特性の劣化は小さいことを報告している (Fig.8.2-1)。VAMAS でも第2回国内 RRT において同様な温度サイクル試験を実施し(11)、同じ Bi-2223 銀シース多芯テープでも試料 A に比べ試料 B の I_c 劣化が小さいのは、銀が合金化（または熱処理時に周囲から汚染）され、機械的に強化されているため、また、試料 C (Bi-2212 銀シース多芯丸線) で劣化が小さいのは合金化による強化のほかに銀比が大きいためとされるなど、温度サイクルによる I_c 劣化はいずれも線材の構造や強度と深く関連している (Fig.8.2-2)。

急激な I_c 劣化を示す場合、しばしば試料の表面にバブルや波状の変形が観測される。バブルの発生原因はよく分かっていないが、加温時に生じることから、測定中に試料の端部もしくは表面より超伝導芯中に侵入した液体 He や液体 N_2 が、急激な加温で逃げ場を失い、試料内で揮発、膨張するためと考えられている(12)。冷媒の侵入を防ぐために試料表面を樹脂でコーティングするなどの対策が試みられているが必ずしも有効な結果は得られていないようだ。

試料の波状変形については、冷却、加温における熱歪の不可逆性によるものと考えられる。Yamada ら(13)によれば、Bi-2223 銀シース多芯線材は、銀シース材が Bi 相に比べ熱膨張率が大きく、また柔らかい（降伏応力が小さい）ために、初期の冷却時での熱収縮に比べ、加温時の熱膨張が大きく、その結果冷却前に比べ長さが少し（約 0.1%）伸

びるという (Fig.8.2-3)。 I_c 測定の場合両端を基板に固定している点が少し異なるが、室温に戻すとやはり同様に試料の長さが伸びると考えられる。この伸びを吸収できないと試料の中央部が基板から浮き上がる塑性変形 (波状変形) を引き起こすことになる。

バブルや波状の塑性変形を抑えるには、補強材を試料に添わせるとか、基板に直接試料を固定するなどの方法により、試料を強化することが効果的であると考えられる。どのような補強の仕方が有効であるかは、試料の強度や測定の目的に応じて、今後検討されるべき課題である。その他、冷却、加温速度、ハンダの選択なども線材の強度にからんで重要な事項であり、検討をすすめる必要がある。

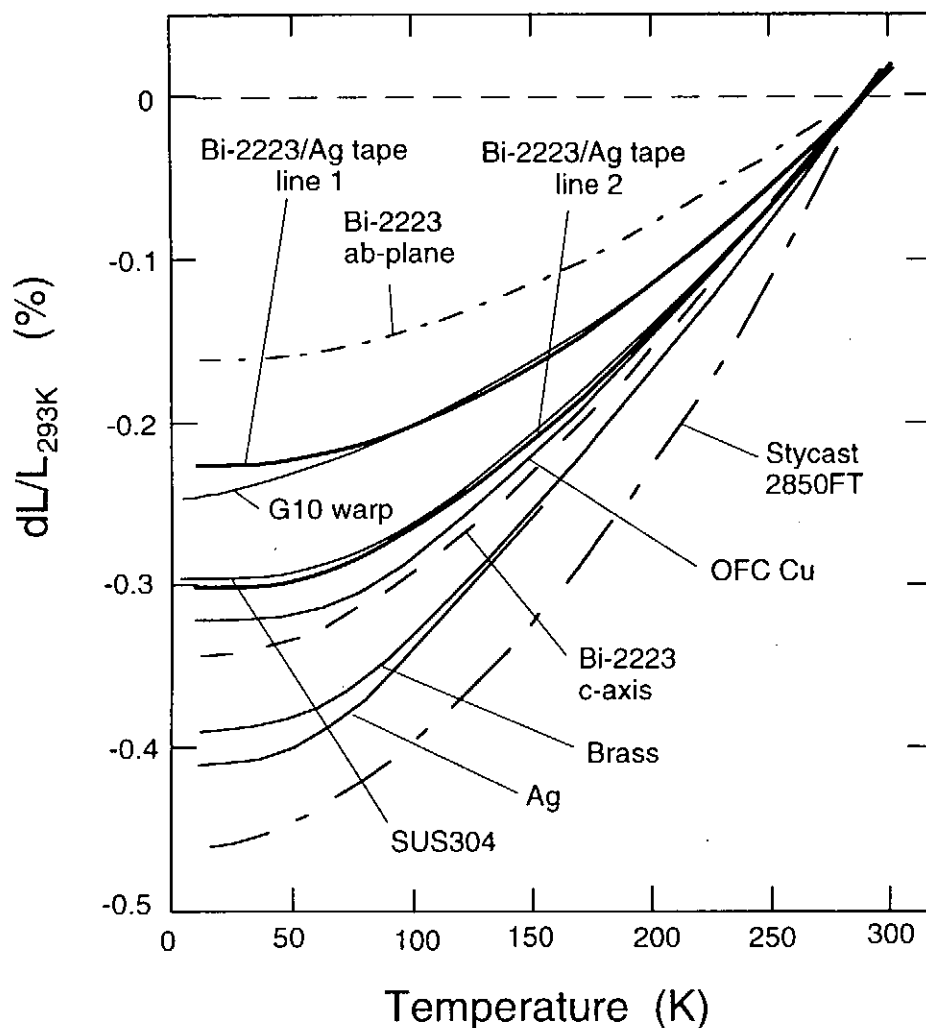


Fig.8.2-3 Thermal contractions of a Bi-2223 single crystal and Ag-sheathed tapes. Lines no.1 and no.2 are for virgin and subsequent cool downs, respectively. Thermal contractions of Cu, Ag and other materials are shown for comparison (13).

2) 電流－電圧特性と I_c の定義

I_c の測定に関連したもうひとつの重要な問題は、金属系にはない特徴的な I-V 特性を示すことである。一つは、同じ磁界でも磁界上昇時に比べ下降時で I_c が増加する現象（ヒストリー効果）がある。この現象は低温および低磁界ほど顕著であり(14) (Fig.8.2-4)、 I_c を規定する結晶粒界における有効磁界が、粒内での強い磁界遮蔽（または保持）効果を反映して、磁界の上昇時と下降時で異なるためと考えられている。ヒストリー効果に関連して、 I_c が経時的に変化する現象も報告されている(11)。また、角度依存性が大きいことも酸化物系の特徴である(15,16) (Fig.8.2-5)。特にテープ面に平行に磁界を加えて I_c 測定する場合、平行からの数度の角度のずれが測定値に大きく影響することを考慮する必要がある。

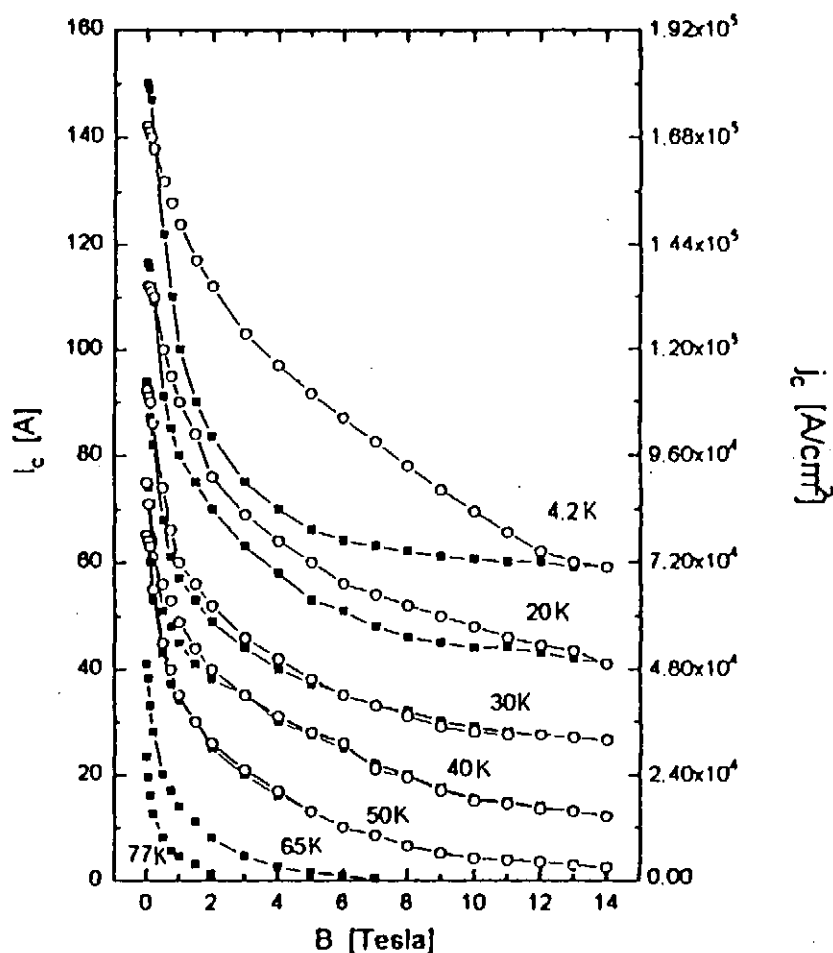


Fig.8.2-4 Critical current of a Bi-2223 monofilamentary tape for $B \perp c$ and temperatures between 4.2K and 77K. Full and open symbols are for increasing and decreasing fields, respectively(14).

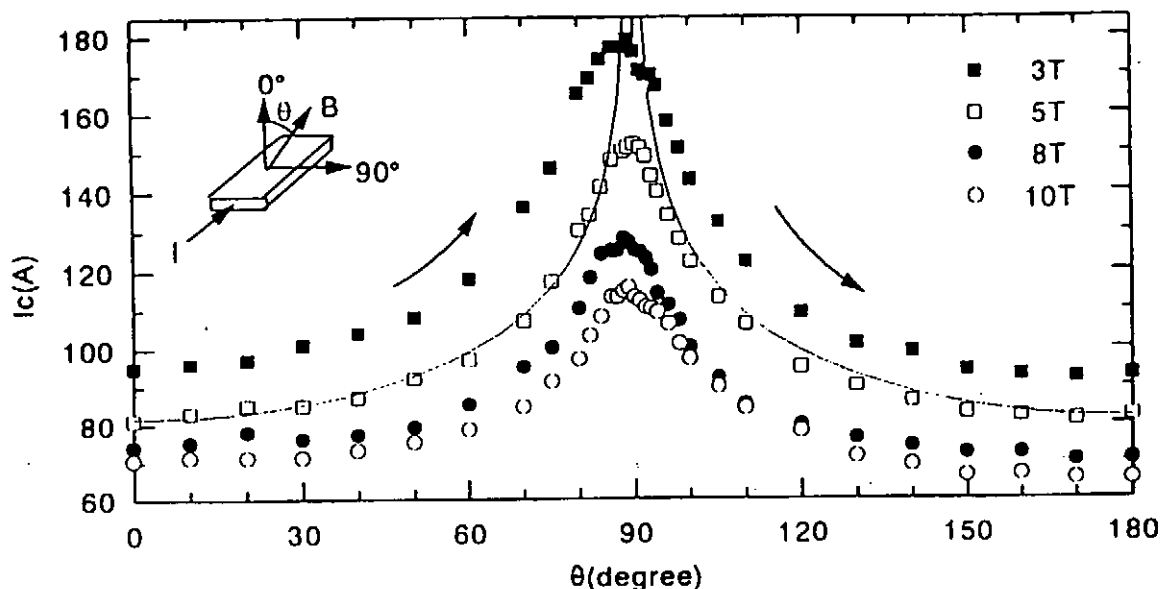


Fig.8.2-5 Field-angle dependence of critical current at 4.2K for a Bi-2212 monofilamentary tape(15).

I_c の判定基準には、電界基準、比抵抗基準、電力基準があるが、そのうち $1\mu\text{V}/\text{cm}$ の電界基準は、短尺試料での測定で容易に得られること、コイルの通電限界値に近いことからよく用いられている基準である。ただし、金属系と違って n 値が小さいために、判定基準の違いは得られる I_c 値に大きく影響することは注意する必要がある。判定基準は用途毎に吟味して決めるべきであろう。

3) 短尺であることに起因する問題

長尺試料では無視できた異種電圧（ドリフト、熱起電力、インダクティブな電圧、熱雑音、試料や試料ホルダーの動きによる電圧、電流トランスファーによる電圧など）の影響が大きくなり、高感度判定基準による測定が困難となる。それぞれの電圧発生原因を注意深く取り除く工夫が必要である。

8.2.2 VAMAS ラウンドロビンテスト

以上のような調査、基礎試験を踏まえて、VAMAS では Bi-2212/-2223 銀シース線材の短尺試料での I_c 測定法に関する RRT を欧州、米国、日本の各ブロックに分かれて実施した。その概要と主な結果を以下に述べる。

[欧州]

4 種類(B-2212/-2223)のテープ線材を測定試料とし、G10 基板上に電流、電圧端子とともに取り付けて共通試料とした。12 機関の参加のもと、直列ルート [中央機関→参加機関 1→参加機関 2→参加機関 3→・・・→中央機関] での測定(4.2K,77K)を実施。得ら

れた I_c 値は参加機関である程度ばらつくとともに試料特性の劣化も観測された。詳しいレポートはまだ出されていない。

[米国]

2種類（いずれも Bi-2223 多芯線）のテープ線材を用意し、G10（および真鍮）基板上に電流、電圧端子とともに取り付けて共通試料とした。5 機関の参加のもと並列ルート [中央機関→参加機関（1 機関）→中央機関] および直列ルートでの測定(4.2K, 77K)を実施。並列ルートでは 2、3 の試料を除き、試料特性の劣化の傾向はなく、測定値は±4% 以内で当初値に一致した (Fig.8.2-6)。直列ルートでの最終的な測定値劣化は 6%程度であった(17)。

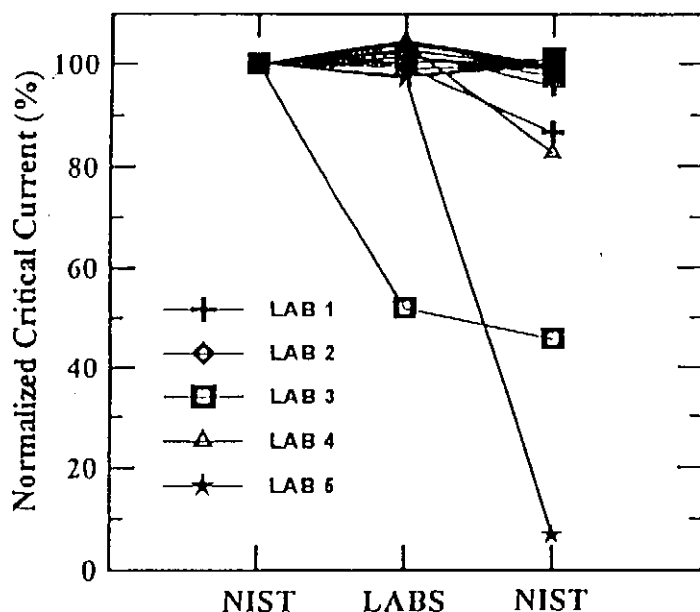


Fig.8.2-6 Normalized critical current vs. laboratory (VAMAS US I_c round robin test, parallel route)(17). Critical currents are measured at 77K and zero field for two Bi-2223 tapes.

[日本]

2回実施した。1回目(18)は、1種類（Bi-2212 単芯線）のテープ線材を用意し、G10 基板上に電流、電圧端子とともに取り付けて共通試料とした。8 機関の参加のもと並列ルートおよび直列ルートでの測定(4.2Kのみ)を実施。並列ルートでの各機関での測定値は、当初の値より例外なく低下（低下率 3-10%）しており、その後の再測定でも測定値はさらに 4-8%低下した。直列ルートでは、試料にバブルが発生したため各機関での測定値はどんどん劣化し、最終的には当初値の 15%となった。日本での測定値が毎回低下したのは、試料が単芯テープで性能劣化を引き起こしたためであった。2回目(11)は、3種類（Bi-2212/-2223 多芯線）の共通試料を Fig.8.2-7 のホルダーに取り付け、6 機関の

参加のもと並列ルートのみ実施した。4.2K、5Tでの測定結果（Fig.8.2-8）からいずれの試料も第1回国内RRTに比べると小さいが、測定毎に I_c が低下する傾向にあった。著しく低下した試料の殆どにはバブルが発生していた。 I_c の平均的な低下率およびバブ

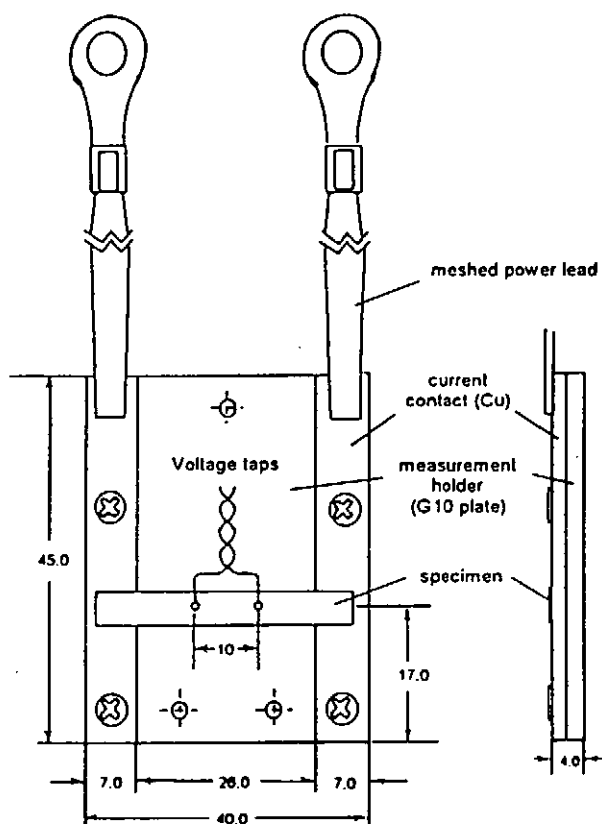


Fig.8.2-7 Illustration of a mounted and instrumented sample used for the VAMAS Japanese I_c round robin test(11).

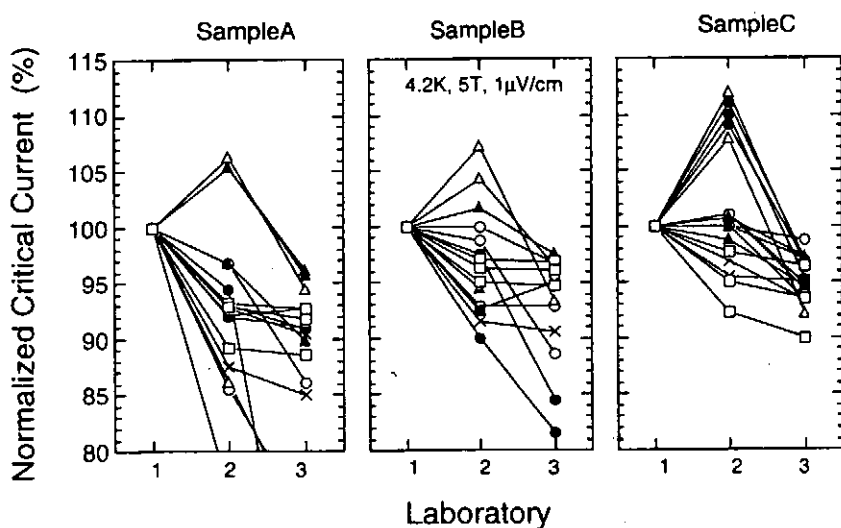


Fig.8.2-8 Normalized critical current vs. laboratory (VAMAS Japanese I_c round robin test, parallel route)(11). Measurements are done in the sequence 1 (NRIM), 2 (participants) and 3 (NRIM).

ルの発生率は温度サイクル試験の結果（Fig.8.2-2）よりかなり大きいことが分かるが、これは冷却や加温、測定仕方などにおける機関差、輸送時の損傷、経時変化（測定間隔が約1カ月と大きいことによる）など単なる温度サイクル試験では見られない要因が作用したためと考えられる。なお、Fig.8.2-8において試料Cの I_c のバラツキが大きいのは、試料Cのn値が他の2試料に比べて小さいためであろう。

以上の結果から、酸化物系線材の I_c 測定における最も重要な問題はいかに I_c 特性の劣化を防ぐかという点にあることがわかる。 I_c 劣化の著しかったのは日本であり、米国では2、3の試料を除き殆ど劣化がみられなかった。これはRRTで用いられた試料の歪感受性の差によるものもあろうが、試料の取り付け方法の違いも無視出来ない。すなわち米国や欧州では、基板に接着固定することにより試料を補強したのに対して日本では補強はしなかった。中国で実施したRRTでは試料を基板に接着固定することによって I_c 劣化を極めて小さくすることに成功しており(19)（Fig.8.2-9）、 I_c 劣化を防ぐのに試料の補強が有効であることがわかる。

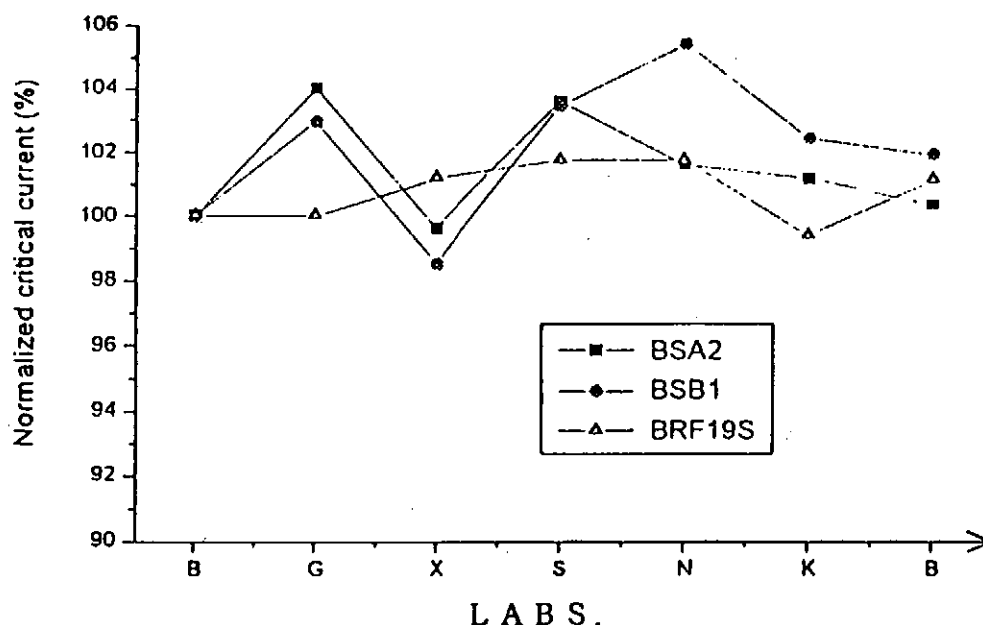


Fig.8.2-9 Normalized critical current vs. laboratory (Chinese I_c round robin test, series route) (19). Critical currents are measured at 77K and zero field for three Bi-2223 tapes.

8.2.3 ガイドライン

VAMAS は基礎試験やRRT結果、及びJFCAの結果に基づいてBi-2212/-2223銀シー線材の短尺試料における I_c の測定基準（ガイドライン）を作成し、IEC/TC90へ提案した。その要点をTable 8.2-1に示す。今後はIEC/TC90の場で世界各国の専門家の意見を容れて修正され、早期に国際標準（ガイドライン）化することが期待される。

Table 8.2-1 Summary of VAMAS guideline for dc critical current test method of Ag-sheathed B-2212 and -2223 oxide superconductors.

(1) test method: 4-probe resistive method

(2) scope: Bi-2212, Bi-2223 oxide composites

round, tape or rectangular cross section

critical current, I_c : less than 1kA

external field: parallel or perpendicular to tape surface in case for tape shaped composite

sample is immersed in liquid He or liquid N_2 .

(3) criterion : $1\mu V/cm$ and $5\mu V/cm$ (or resistivity criteria)

n-value(optional): mean value for $1 \sim 5\mu V/cm$

(4) target accuracy: $\pm 5\%$

(5) sample preparation

⟨heat treatment⟩: obey to manufacturer's specification

⟨sample length⟩: $L_1 = 2L_2 + 2L_4 + L_3 \geq 5W$

$$L_2, L_3, L_4 \geq W$$

where L_1 , L_2 , L_3 and L_4 are sample length, length of soldered part,

distance between voltage taps and distance from a contact to a voltage tap, respectively and W is sample width (or diameter)

⟨sample holder⟩

material: insulating material or conductive material that is either covered with an insulating layer (fiberglass epoxy plate is recommended)

⟨sample reinforcement⟩: bond to the holder with low temperature adhesive

⟨sample mounting⟩

angle between tape surface and external field within $\pm 3^\circ$ and $90 \pm 7^\circ$ degree in case for parallel field and perpendicular field measurements, respectively.

recommended solder: In, In alloy and Pb-(60-70)%Sn

voltage leads: twist before soldering to reduce extra voltages

(6) I_c measurement

⟨cooling⟩ : cool slowly in time period more than 5 min.

⟨measurement⟩ : Lorentz force toward the surface of holder

< 8 章 参考文献 >

- (1) 伊藤、和田、太刀川:低温工学 29 卷(1994) 462
- (2) 伊藤、和田、太刀川:低温工学 29 卷(1994) 585
- (3) Critical current measurement method for Nb₃Sn multifilamentary composite superconductors, Cryogenics, Vol.35, VAMAS Supplement, ed. by H. Wada, L.F.Goodrich, C.Walters and K.Tachikawa, Elsevier Science, UK, 1995
- (4) E.W.Collings, M.D.Sumption, K.Itoh, H.Wada and K.Tachikawa, Second VAMAS a.c. loss measurement intercomparison; magnetization measurement of low-frequency a.c. loss in Nb-Ti multifilamentary strands, Cryogenics, 35, 49 (1997)
- (5) C.Schmidt, K.Itoh and H.Wada, Second VAMAS a.c. loss measurement intercomparison; a.c. magnetization measurement of hysteresis and coupling losses in Nb-Ti multifilamentary strands, Cryogenics, 35, 77 (1997)
- (6) NIFS-MEMO-20 (March, 1996) p67
- (7) VAMAS guideline for dc critical current test method of Ag-sheathed Bi-2212 and Bi-2223 oxide superconductors, Cryogenics 誌の Supplement として刊行予定
- (8) 日本ファインセラミックス協会、「酸化物超電導材料標準化調査研究」報告書、昭和 64 年度～平成 9 年度
- (9) 長村、佐藤、古戸:低温工学 32 卷(1997)663
- (10) K.Tachikawa, Y.Yamada, Y.Hishinuma and F.Yamashita, Studies on several factors in the critical current measurement of HTS tapes relating to the VAMAS intercomparison, IEEE Trans. Appl. Supercond. 7 (1997) 1327
- (11) H.Kitaguchi, K.Itoh, H.Wada and K.Togano, Standardization of transport critical current measurement for HTSC; Study on reproducibility of the measurement, Adv. Cryog. Engin. Mater. 44 (1998) (印刷中)
- (12) L.O. El-Marazki, M.Polak and W.Zhang, Effect of bubbling on the current carrying capacity of small BSCCO coils, Adv. Cryo. Engin. Mater. 42 (1996) 969
- (13) N.Yamada and M.Okaji, Thermal expansion of silver-sheathed Bi2223 tapes at 10-310 K, Proc. of 17th Japan symposium on thermophysical properties (1996) 135
- (14) G.Grasso B.Hensel, A.Jeremie and R.Flükiger, Transport properties of long monofilamentary Bi(2223) tapes, IEEE Trans. Appl. Supercond. 5 (1995) 1255

- (15) Y.Murakami, K.Itoh, M.Yuyama and H.Wada, Field-angle dependence of critical current in Ag-sheathed Bi-2212 and Bi-2223 tapes, Adv. Cryog. Engin. Mater. 42 (1996) 529
- (16) Q.Li, G.N.Riley, Jr., R.D.Parrella, S.Fleshler, M.W.Rupich, W.L.Carter, J.O.Willis, J.Y.Coulter, J.F.Bingert, V.K.Sikka, J.A.Parrel and D.C.Larbalestier, Progress in superconducting performance of rolled multifilamentary Bi-2223 HTS composite conductors, IEEE Trans. Appl. Supercond. 7 (1997) 2026
- (17) L.F.Goodrich, J.A.Wiejaczka, A.N.Strivastava, T.V.Stauffer and L.T.Medina, First VAMAS USA intercomparison of high temperature superconductor critical current measurements, IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 5 (1995) 552
- (18) K.Itoh, M.Yuyama and H.Wada, VAMAS critical current round robin test on a 2212 BSCCO Ag-sheathed tape, IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 5 (1995) 544
- (19) C.Y. Hua, First critical current round robin test on the Ag-sheathed 2223 BSCCO tape at China, a preprint presented at Beijing meeting of IEC/TC90, 1996

超伝導マグネットを励磁するには外部の電源から電流を供給する必要がある。要求される電流容量はマグネットの大きさに依るが、一般的な運転電流値として数 10A から数 1000A である。核融合炉のためには数 10kA から数 100kA のような大電流通電(1)が考えられている。銅の通電時における抵抗発熱を小さくするためには、断面積を大きくして抵抗値を小さくする必要がある。室温から 4.2K までの温度領域を電流をよく通す良導体で接続するのであるから、ヴィーデマン-フランツ則に従う金属では熱もよく伝えることになる。したがって、電流容量が大きくなるにつれてクライオスタットに入る熱侵入は深刻な問題となり、電流リードはマグネット用のクライオスタットにおける中心的な熱設計課題として検討されてきた。1960 年代の中頃までには可能な限りの低熱侵入型ヘリウムガス冷却銅電流リード(2)が実用化され超伝導マグネットの電流リードとして定着して来たが、液体ヘリウムを蒸発させる大きな熱侵入源であることには変わりがなかった。

一方で、高温超伝導体は金属系の超伝導体と異なり伝導電子が少ないため熱伝導が非常に小さい。高温超伝導体は電気的には超伝導体であるから抵抗発熱がなく、熱的には絶縁体のように熱を伝えにくい。したがって、電流リードとしてまさに理想的な性質を合わせ持っていることになる。高温超伝導体の応用として、最も初期の段階から電流リードへの適用が考えられてきたのはそのためである。これまでに、従来のヘリウムガス冷却銅リードを高温超伝導電流リードで置き換える試みやそれらの組合せ、また高温超伝導電流リードの特長を発揮させた新しい応用などの実用化が行われている。

9.1 高温超伝導体の熱伝導

高温超伝導体の電流リードへの応用では、基本的な物性値として熱伝導率の温度変化が必要である。高温超伝導体は異方性が大きく熱伝導率は c 軸方向と ab 面方向とで異なる。電流リードとして用いられる高温超伝導体は、押出し法で作製された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y-123) (3)や焼結法で作製された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) (4)、熔融法で作製される Y-123(5)、一方向凝固法による Y-123(6)、レーザーペデスタル法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) (7)そして銀シース法による Bi-2223(8)や Bi-2212(9)が一般的である。焼結法によるものはバルクの幅広面や円柱、円筒方向が ab 面方向であるため、この方向が通電方向である。円柱や円筒の形状では c 軸方向は表面に垂直となる。これはレーザーペデスタル法も同様であり、c 軸方向は通電方向と垂直にぐると回っている。銀シース法によるものはテープ長方向が ab 面方向で、面に垂直に c 軸方向が立っており一定方向である。

Fig.9.1-1 に基本となる単結晶の ab 面方向の熱伝導率を示す(10,11)。高温超伝導体では熱伝導を担う電子の密度が金属に較べて 1 桁程少ないためフォノンが熱伝導の主役で

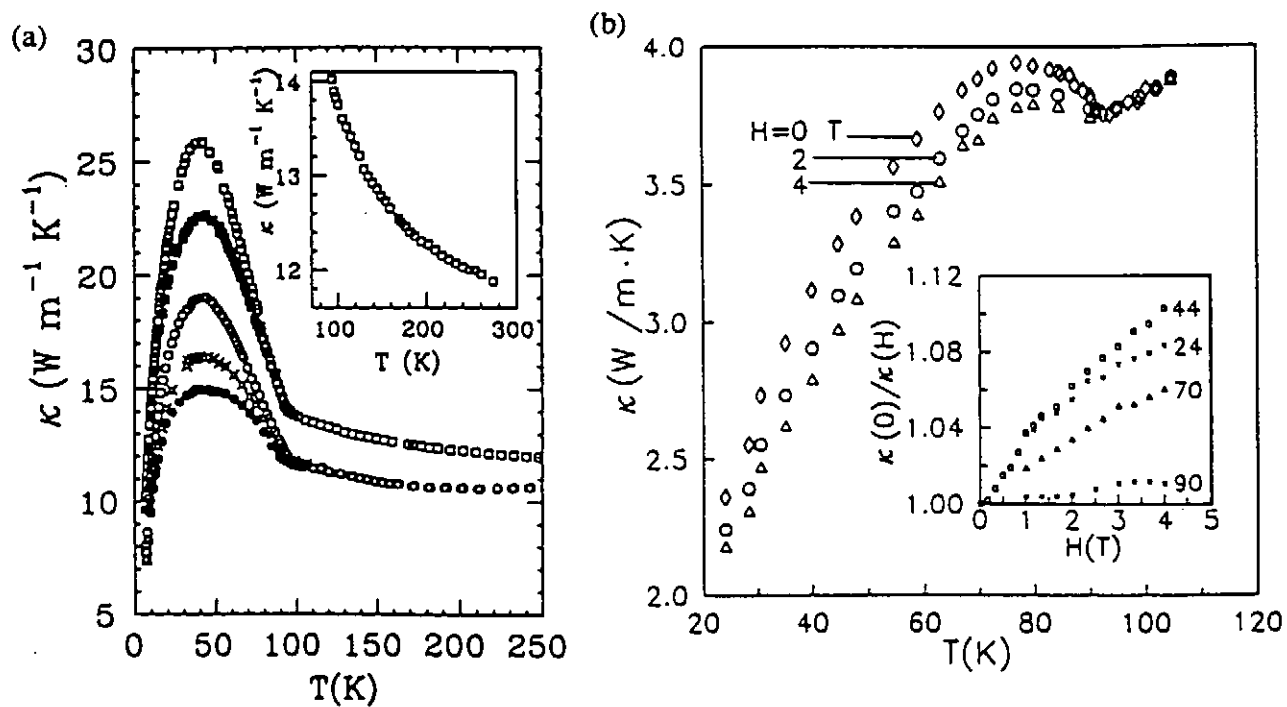


Fig.9.1-1 Thermal conductivity coefficient in the ab plane for single crystals of (a) Y-123(10) and (b) Bi-2212(11).

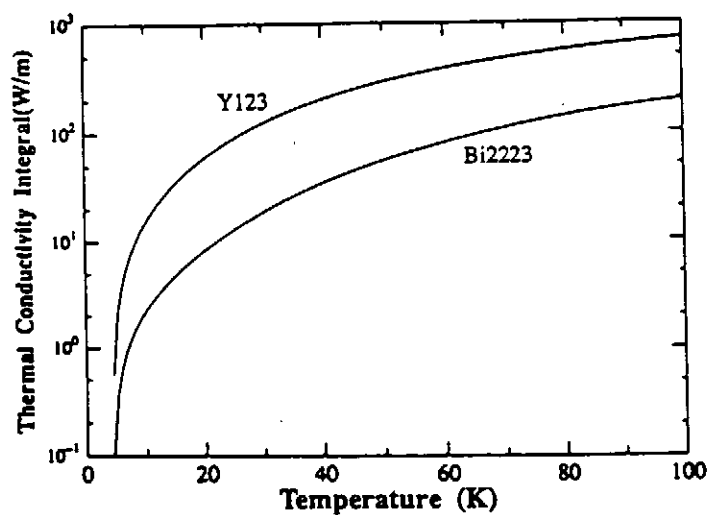


Fig.9.1-2 Comparison of thermal conductivity integral for a melt processed Y-123 rod and a powder sintering Bi-2223 tube.

ある。77K の温度では銅や黄銅はそれぞれ $480\text{W/m}\cdot\text{K}$ そして $65\text{W/m}\cdot\text{K}$ 程度であるが、Y-123 では $20\text{W/m}\cdot\text{K}$ 程度、また Bi-2212 では $4\text{W/m}\cdot\text{K}$ 程度である。

Fig.9.1-2 に電流リードとして用いられている焼結法 Bi-2223 バルクと溶融法の Y-123 バルクにおける ab 面方向の熱伝導積分値を示す。Bi-2223 バルクでは 77K から 4K までは 1W/cm であることから、銅に較べておよそ $1/500$ でありステンレススチールと較べてもその $1/3$ 程しかない(12)。高温超伝導体はこのように非常に小さな熱伝導積分値を持つことから、断面積を大きくして輸送電流を増やせることや短い長さにすることが可能となり、銅リードでは考えられなかった新しい超伝導電流リードの利用方法が生まれることになる。

9.2 高温超伝導電流リードにおけるバルク材と銀シース材の比較

Wesche と Fuchs(13)は超伝導電流リードとして、Bi 系の高温超伝導体のバルクと銀シーステープとの熱的比較を行った。バルク材は Bi-2212 の焼結試料と銀シース Bi-2223 テープとの比較である。1000A 通電容量の場合を考えており、熱負荷としてヘリウムガス冷却銅電流リードの一对あたり 2W を $1/10$ の 0.2W まで減らすための設計を行っている。その結果を Table 9.2-1 に示す。バルクではおよそ 77K で 2060A/cm^2 の臨界電流密度を持ち、断面積が 2cm^2 、長さが約 10cm で熱侵入が 0.2W 程度になる。これに対して、銀シーステープでは 33%の銀シース材を用いておよそ 77K で 17300A/cm^2 の臨界

Table 9.2-1 Characteristic parameters of Cu, Bi-2212 and Ag/ Bi-2223 current leads.

Copper leads		
Length (cm)	106	
j_{Cu} (A/cm^2)	1000	
Q_L/I (W/kA)	2	
H ($\text{W/cm}\cdot\text{K}$)	35	
m_{He} (g/s)	0.8	
	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	$\text{Ag/Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$
Length (cm)	9.6	122
j_{op} (A/cm^2)	515	8650
j_c at 76.4 k (A/cm^2)	2060	17300
f_{Ag} (%)	-	33
Q_0/I (W/kA)	0.2	0.2

電流密度を持ち、断面積が 0.12cm^2 (例えば $10\text{mm} \times 1.2\text{mm}$)、長さが約 120cm で熱侵入が 0.2W となる。 1000A 通電ではバルクと銀シーステープ材での臨界電流密度はそれぞれ $500\text{A}/\text{cm}^2$ と $8600\text{A}/\text{cm}^2$ 程度である。

すなわち、 1000A の高温超伝導電流リードとしてバルクを採用したときと銀シーステープを採用したときのそれぞれの特長は $1000\text{A}/\text{cm}^2$ の臨界電流密度で断面積が 1cm^2 、長さが 10cm のバルクに対して $10000\text{A}/\text{cm}^2$ の臨界電流密度で断面積が 0.1cm^2 、長さが 100cm の銀シーステープとなることが明らかにされている。

9.3 高温超伝導電流リードの発展

9.3.1 冷却型銅電流リードとの併用

従来型のヘリウムガス冷却銅電流リードの低温側、すなわち下側にシリーズに高温超伝導電流リードを入れて熱侵入を従来型の数分の一に減らすことがまず最初に考えられた。 1kA の電流容量の Bi-2212 電流リードがヘリウムガス冷却銅電流リードと併用されて試験されている(14)。高温超伝導電流リードにおいては、その高温端の温度が 77K の定点なのか、または高温端が温度変化してさらに温度上昇するのかが問題である。そのために Fig.9.3-1 のような高温端の温度を液体窒素に浸した 77K の定点とする報告が多い。この場合は銅リードの低温端を液体窒素冷却することになり冷却する箇所がまた一つ増えることになる。これまでにこの方法を用いて一方向凝固法による Y-123 バルクとの組合せで 7.5kA までの通電試験に成功している(15)。また、銅電流リードを 60K のヘリウムの強制冷却によって高温端の温度をさらに下げ 20kA 電流リードの設計が報告されている(16)。

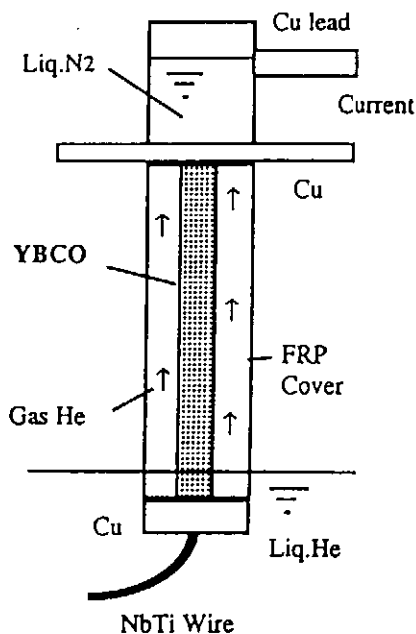


Fig.9.3-1 Schematic drawing of high temperature superconducting current leads using liquid nitrogen(15).

9.3.2 冷凍機冷却超伝導マグネットへの適用

真空中で用いられる高温超伝導電流リードが、コンパクトな超伝導マグネット装置を実現する手段として積極的に利用されて成功している。市販の小型冷凍機は最近急速に進展しているが冷凍能力はせいぜい 0.5W 程度である。この冷凍機を適用できる超伝導マグネットは従来の銅電流リードを用いた常識的な設計では成立しない。それに対して、高温超伝導電流リードを用いると、わずか 10cm の長さであっても 0.1W の熱侵入で済む。実際に小さな冷凍機を用いて、1992 年には 38mm の室温ボアに 400A で 4T を発生する液体ヘリウムを使わない真空中で動作する超伝導マグネットの実用化が初めて実現した(17)。従来の超伝導マグネット装置と比較して 1/3 程までのコンパクト化に成功している。用いられた高温超伝導電流リードは焼結法 Bi-2223 バルクであり、Fig.9.3-2 に示すような形状で外形 23mm、内径 20mm で電極間の長さが 100mm の中空円筒型である。77K での、臨界電流密度は磁場ゼロにおいて $1000\text{A}/\text{cm}^2$ 程度に過ぎないが断面積を 1cm^2 のように大きくとれるため 1000A の輸送電流が得られる。冷凍機冷却超伝導マグネットが最初に実用化されて以来、冷却時間は 25000 時間を越えた。この間に、円筒型の Bi-2223 電流リードは超伝導特性を損なうことなく電極の接触抵抗にも異常が見られない。このことは、高温超伝導電流リードに対して長期信頼性の確認ができたことを意味する。

これまでに冷凍機冷却超伝導マグネットは Fig.9.3-3 に例示するような 10T を越える強磁場化(18,19)、20cm の室温ボアを越える大口径化(20,21)、20K の高温運転を目指した高温超伝導マグネット(22)そして特殊な組合せである強磁場 X 線回折装置(23)などが開発され大発展の兆しが見えている。冷凍機冷却超伝導マグネットの実現には、バルクの高温超伝導電流リードが必要不可欠の要素技術となった。

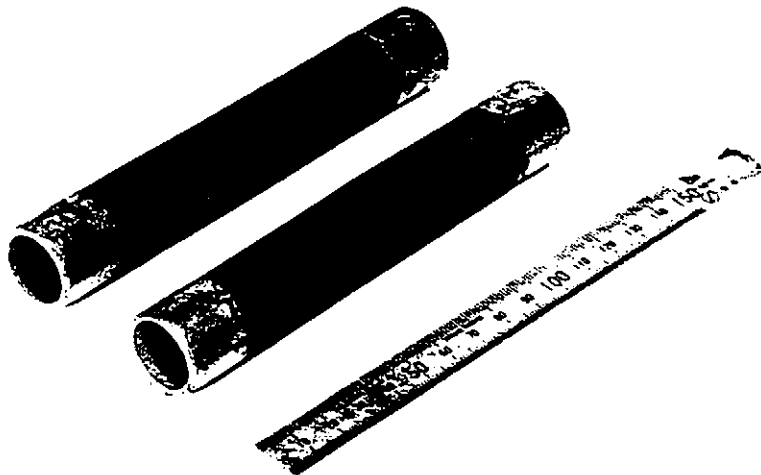


Fig.9.3-2 Powder sintering processed Bi-2223 current lead.

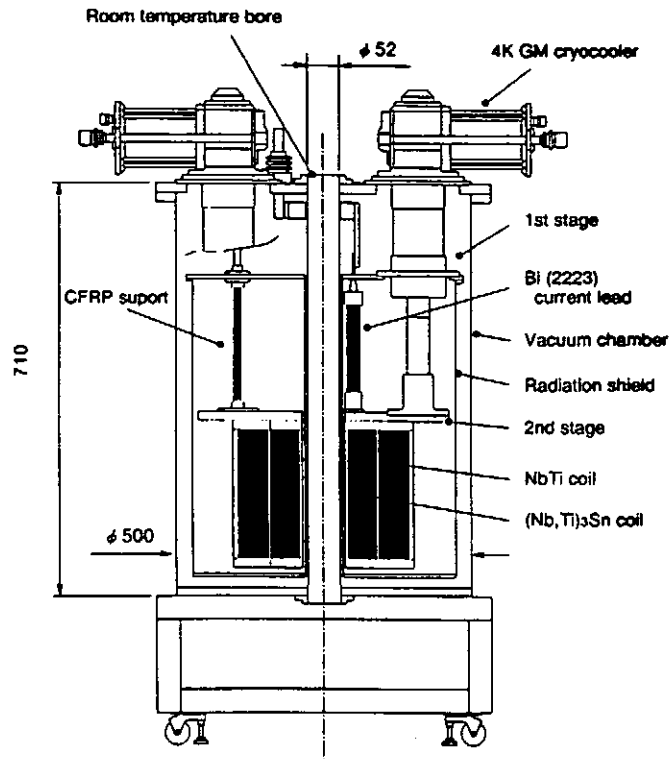


Fig.9.3-3 11T cryocooled superconducting magnet using Bi-2223 current leads.

9.3.3 高温強磁場用 Y-123 電流リード

水分による劣化が激しい Y-123 を電流リードに用いるために、酸化物超伝導体と同程度に熱伝導が低いステンレススチールのパイプに密封した Fig.9.3-4 のような構造が採用されている(24)。溶融法で作製した Y-123 リードの高温端は銅電極に直接接続されている。熱収縮による Y-123(7×7×70mm³)への応力を緩和させるために、Y-123 リードの低温端にフレキシブルな銀薄板が使われた。

Fig.9.3-5 は 77.3K における溶融法 Y-123 バルクの超伝導特性である。比較のために CVD 法で作製した Y-123 薄膜における臨界電流密度の異方性(25)も示されている。薄膜に比べるとバルクは臨界電流密度が低い、かなり薄膜に近い特性が得られている。電流リードとしては断面積で電流値を大きくできるため、作製した電流リードは $B \parallel c$ 方向においても 77.3K、5T で約 500A が可能であることが分かる。

粉末法で作製した Bi-2223 バルクの熱伝導積分値を比較すると、Y-123 バルクは Bi-2223 バルクより数倍大きい値を持つ。しかし、Y-123 バルクの臨界電流密度は Bi-2223 バルクよりかなり大きいので、Y-123 電流リードの断面積は数分の一にまで減らせる。したがって、熱侵入という観点では、Y-123 電流リードは Bi-2223 電流リードと同等であると考えられる。

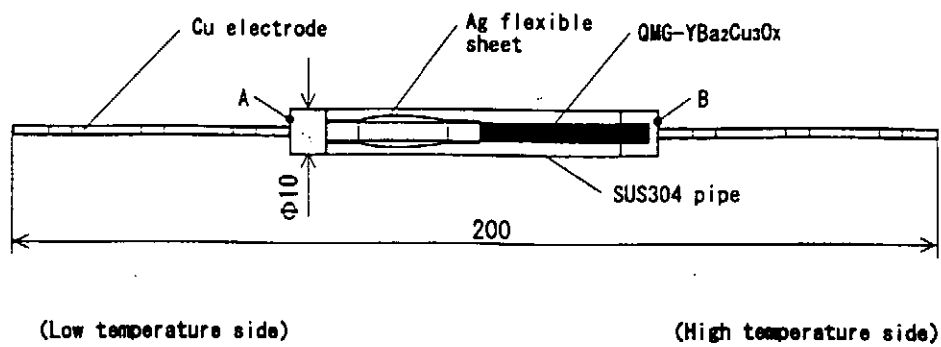


Fig.9.3-4 Structure of a melt processed Y-123 current lead.

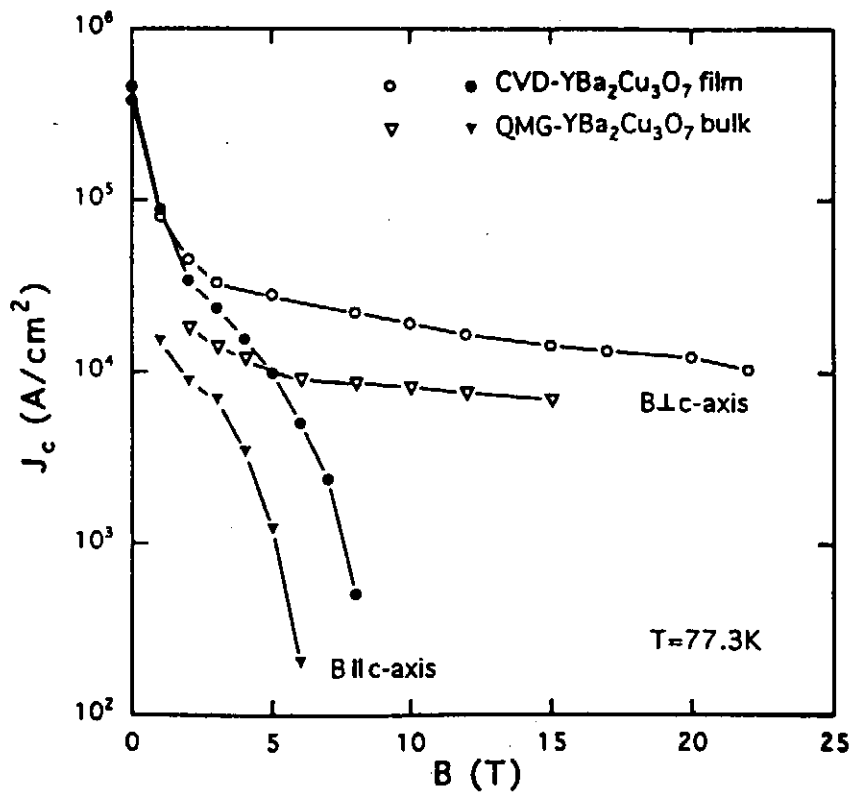


Fig.9.3-5 Comparison of anisotropic critical current densities in fields at 77.3 K for a melt processed Y-123 rod and a CVD processed Y-123 film.

Y-123 電流リードの高温端では約 4T の磁場が印加された状態で 1000A までの通電試験に成功している(26)。この温度と磁場の領域では Bi-2223 電流リードを用いた場合 500A の通電は困難であり、Y-123 電流リードの高温強磁場応用が実証されたことになる。この電流リードは臨界電流測定プローブとして Fig.9.3-6 に示すように東北大学金研の強磁場センターで実用化されている(27)。

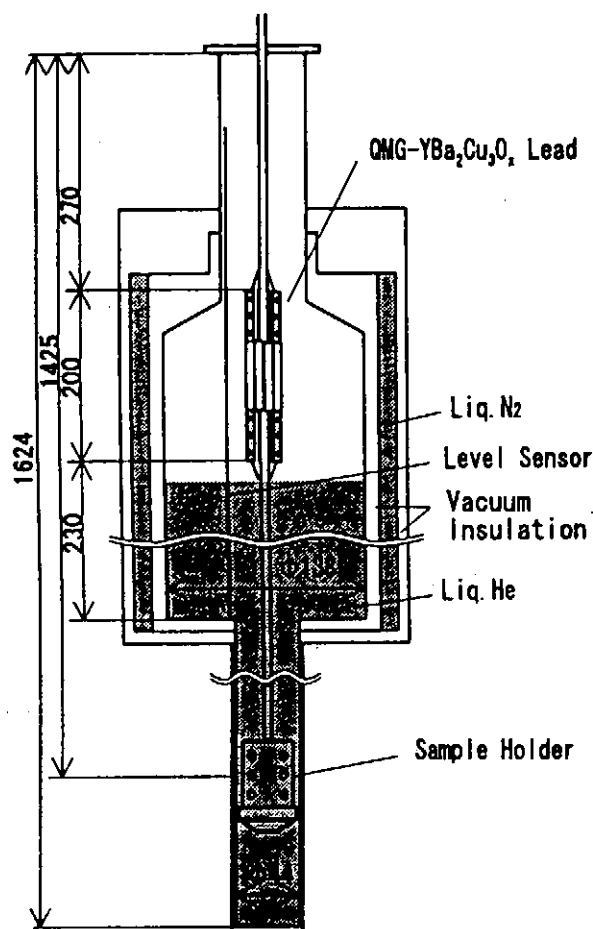


Fig.9.3-6 Overall view of a cryostat and a sample holder using melt processed Y-123 current leads.

9.3.4 大電流容量電流リードへの適用

核融合実験炉 ITER 計画や、加速器 LHC 計画、さらに SMES の計画において、大電流容量の高温超伝導電流リードが研究されている。Y-123 のロッド材、Bi-2212 チューブ材、Ag シース Bi-2223 テープなどが候補となっている。電流要量は 60kA を目指したものが最も大きい(28)。Bi 系の高温超伝導体は自己磁場に対しても注意を払う必要があり、自己磁場をそれぞれ打ち消す通電方法などが考えられている。Fig.9.3-7 に示すような 50kA 高温超伝導ブスバーの設計(29)などが行われている。

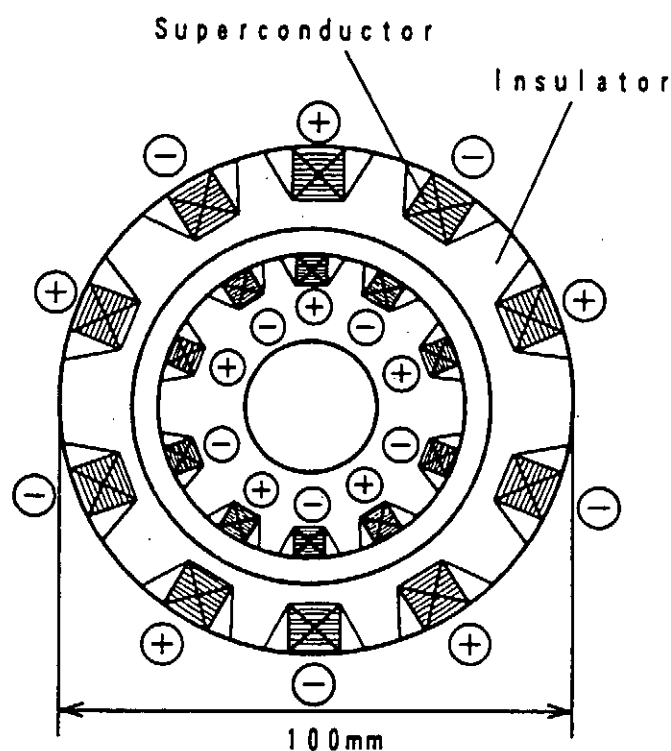


Fig.9.3-7 Cross section of a 50 kA Bi-2223 bus bar(29).

<9 章 参考文献>

- (1) T. Mito, K. Takahata, N. Yanaga, S. Yamada, A. Nishimura, M. Sakamoto, J. Yamamoto, T. Uede, K. Sakai, I. Itoh, Y. Yasukawa and K. Ueda, Development of 100 kA Current Leads for Superconductor Critical Current Measurement, Fusion Engr. and Design, 20 (1993) 217-222.
- (2) K.R. Efferson, Helium Vapor Cooled Current Leads Rev., Sci. Instru., 38 (1967) 1776-1774.
- (3) D. Ponnusamy, Z. Li and K. Ravi-Chandar, Large Current High Tc Superconducting Rods for Current Lead Applications, IEEE Trans. Appl. Supercond. 5 (1995) 769-772.
- (4) Y. Yamada, J. Sakuraba, T. Hasebe, F. Hata, C.K. Chong, M. Ishihara and K. Watanabe, High-Tc Oxide Current Leads and Superconducting Magnet Using No Liquid Helium, Adv. Cryo. Engr. 40 (1994) 281-287.
- (5) 木村圭一、森田 充、渡辺和雄、淡路 智、小林典男、「溶融配向法で作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ を用いた強磁場用電流リード」、低温工学 30 (1995) 577-582.

- (6) J. Kase, J. Shimoyama, E. Yanagisawa and T. Morimoto, Observations of Structure, Phase and composition on Unidirectional Solidified Y-Ba-Cu-O Samples, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 3424-3428.
- (7) O. Kasuu, N. Shibuta, K. Takahashi, K. Sato and H. Mukai, Experimental Study on kA-Class HTC Superconducting Current Lead, *Adv. Supercond.* VII (1995) 839-842.
- (8) 加藤武志、佐藤謙一、増田孝人、柴田俊和、磯嶋茂樹、岸田卓也、寺井晴一郎、小池達郎、原口英二、「銀被覆 Bi 系高温超電導線材を用いた電流リード」、*電学論 A* 115 (1995) 251-256.
- (9) T. Sasaoka, K. Nomura, J. Sato, S. Kuma, H. Fujishiro, M. Ikebe and K. Noto, Characteristics of Ag-Au Alloy Sheathed Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Tapes for Current Leads, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1304-1305.
- (10) S.D. Peacor, J.L. Cohn and C. Uher, Effect of Magnetic Field on Thermal Conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.4}$ Single Crystals, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 8721-8724.
- (11) N.V. Zavaritsky, A.V. Samoilov and A.A. Yorgens, Transport Coefficients and Flux Motion in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Single Crystals, *Physica C* 180 (1991) 417-425.
- (12) 山田 豊、渡辺和雄、櫻庭順二、石原 守、森 弘之 「Bi 系酸化物高温超電導電流リードとその応用」、*Trans. IEE Jpn.* 115-A (1995) 302-307.
- (13) R. Wesche and A.M. Fuchs, Design of Superconducting Current Leads, *Cryogenics*, 34 (1994) 145-154.
- (14) A.M. Fuchs, A. Anghel, B. Jakob, G. Pasztor, G. Vecsey and R. Wesche Development of Binary Superconducting Current Leads with a Gas Cooled Normal Part, *Cryogenics*, 34 (1994) 627-630.
- (15) Y. Yamada, T. Masegi, M. Satou, K. Yamamoto, S. Nomura, O. Horigami, H. Ogiwara, S. Kimura, T. Fujioka, T. Hasegawa and Y. Kamisada, High Critical Current Density of Ag Sheathed $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ tape and Y $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Bulk Current Lead, *Proc. Topical Inter. Cryo. Mat. Conf.*, (1995) 114-121.
- (16) R. Heller and J.R. Hull, Conceptual Design of a 20 kA Current Lead Using Forced-Flow Cooling and Ag-Alloy-Sheathed Bi-2223 High-Temperature Superconductors, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 5 (1995) 797-800.
- (17) K. Watanabe, Y. Yamada, J. Sakuraba, F. Hata, C.K. Chong, T. Hasebe and M. Ishihara, $(\text{Nb,Ti})_3\text{Sn}$ Superconducting Magnet Operated at 11 K in Vacuum Using High-Tc $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ Current Leads, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L488-L490.

- (18) K. Watanabe, S. Awaji, J. Sakuraba, K. Watazawa, T. Hasebe, K. Jikihara, Y. Yamada and M. Ishihara, 11 T Liquid Helium-Free Superconducting Magnet, *Cryogenics* 36 (1996) 1019-1025.
- (19) K. Koyanagi, M. Urata, Y. Ohtani, T. Kuriyama, K. Yamamoto, S. Nakayama, T. Yazawa, K. Tasaki, S. Nomura, Y. Yamada, H. Nakagome, S. Murase, H. Maeda and O. Horigami, A Cryocooler-Cooled 10 T Superconducting Magnet With 100 mm Room Temperature Bore, *IEEE Trans. Mag.* 32 (1996) 2558-2561.
- (20) K. Watanabe, T. Masumoto, S. Awaji, I. Mogi, M. Motokawa, K. Watazawa, J. Sakuraba, T. Hasebe, M. Ishihara and Y. Yamada, Cryocooler-Cooled Large Bore NbTi Superconducting Magnet Using High Temperature Superconducting Current Leads, *Proc. 16th International Cryogenic Eng. Conf. / Inter, Cryo. Materials Conf. (ICEC 16 / ICMC)*, Kitakyusyu, edited by T. Haruyama, T. Mitsui and K. Yamafuji, Elsevier Science, Tokyo (1997) 1121-1124.
- (21) K. Shibutani, S. Itoh, O. Ozaki, T. Takagi, T. Miyazaki, R. Hirose, S. Hayashi, M. Shimada, R. Ogawa, Y. Kawate, K. Matsumoto, N. Kimura and K. Takabatake, Development of Two Types of Cryogen Free Superconducting Magnet (5T-f300mm and 10T-f100mm), *Proc. CEC/ICMC Portland* (1997) .
- (22) K. Ohkura, H. Mukai, T. Hikata, M. Ueyama, T. Kato, J. Fujikami and K. Sato, High-Tc(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ Superconducting Magnet Operated Using 20 K Gifford-McMahon-Type Refrigerator, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1606-L1608.
- (23) 渡辺和雄、渡辺洋右、淡路 智、直原和哲、長谷部次教、三堀仁志、櫻庭順二、石原 守 「強磁場低温 X 線回折装置の開発とその応用」、*日本金属学会誌*、61 (1997) 1012.
- (24) K. Watanabe, S. Awaji, G.C. Han, N. Kobayashi, K. Kimura and M. Hashimoto, Superconducting Magnet System with YBa₂Cu₃O₇ Current Leads in High Fields, *Advances in Superconductivity VIII*, edited by H. Hayakawa and Y. Enomoto, Springer-Verlag, Tokyo (1996) 921-924.
- (25) K. Watanabe, N. Kobayashi, S. Awaji, H. Yamane, T. Hirai and Y. Muto, Anisotropy and dimensional Characteristics in CVD Route Y₁Ba₂Cu₃O_{7-d} *Advances in High-Tc Superconductors*, edited by J.J. Pouch, S.A. Slterovits and R.R. Romanofsky, Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, Switzerland (1993) 277-288.
- (26) K. Watanabe, S. Awaji, N. Kobayashi, K. Kimura and M. Morita, 1.5 kA Melt Textured YBa₂Cu₃O₇ Current Leads for High Temperature and High Field Applications, *Advances in Superconductivity IX*, edited by S. Nakajima and M. Murakami, Springer-Verlag, Tokyo (1997) 1421-1424.

- (27) K. Kimura, M. Sawamura, K. Miyamoto, M. Hashimoto, K. Watanabe, S. Awaji and N. Kobayashi, Current Leads Consisting of QMG- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, Advances in Superconductivity VII, edited by K. Yamafuji and T. Morishita, Springer-Verlag, Tokyo (1995) 851-854.
- (28) R. Heller, G. Friesinger, W. Goldacker, H. Kathol, B. Ullmann, A.M. Fuchs, B. Jakob, G. Pasztor, G. Vecsey and R. Wesche, Development Program of a 60 kA Current Lead Using High Temperature Superconductors, IEEE Trans. Appl. Supercond. 7 (1997) 692-695.
- (29) T. Ando, T. Isono, H. Tsuji, T. Kato, T. Hikata and K. Sato, Development of a 10 kA-Class High-Tc Superconducting Bus Bar, IEEE Trans. Appl. Supercond. 5 (1995) 817-820.

第10章 溶融バルクとマグネット応用

10.1 緒言

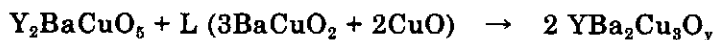
溶融法を用いて Y-Ba-Cu-O 系超伝導体を製造すると結晶方位のそろったバルク材料を合成することができ、大きな臨界電流を得ることが可能である。さらに、 Y_2BaCuO_5 (Y-211) などの第二相の分散制御によってピン止め効果が改善され、高温、高磁場においても臨界電流の高い材料が開発されている(1)。最近では、溶融成長時に種結晶を用いる手法によって、結晶方位のそろった(c軸配向した)バルク超伝導体が製造されるようになっている。このようなピン止め効果にすぐれ、よく配向したバルク超伝導体は、永久磁石よりも高い磁場を捕捉することが可能であり、新しいマグネット材料として大きな注目を集めている(1)。

この章では、まずバルク体の溶融プロセスについて紹介し、その後、マグネット応用について概説する。

10.2 バルク超伝導体の溶融法

10.2.1 Y-Ba-Cu-O 系の状態図と溶融プロセス

Fig.10.2-1 は Y-Ba-Cu-O 系の擬二元系状態図である(2)。図から分かるように、超伝導相である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y-123)相は、以下の包晶反応によって生成する。



ここで L は液相である。この半溶融状態から、温度勾配下で結晶成長させると配向した組織が得られる。さらに、この反応において、Y-211 相が残留するような初期組成で、半溶融状態から結晶を成長させると、Fig.10.2-2 に示したように、Y-123 相超伝導マトリックス中に Y-211 が分散した組織が得られる。低温超伝導体においては、このような非超伝導相はピン止めセンターとして作用することが知られている。この場合のピン止め効果は第二相の体積率 (V_f) および大きさ (d) に依存し、第二相が分散する条件下では V_f/d に比例することが知られている(3)。よって、体積率が一定の場合、可能なかぎり d を小さくする方がピン止め効果は向上することになる。

残留する Y-211 相のサイズを微細化するためには、上記の包晶反応が起こる際に液相中に分散する Y-211 相の粒径をできるだけ小さくしなければならない。ところが、包晶反応の生じる温度は 1000°C と高いため、普通に加熱したのでは、Y-211 相が粗大化してしまう。現在、Y-211 相の粗大化を防止するために次の手法が採られている。

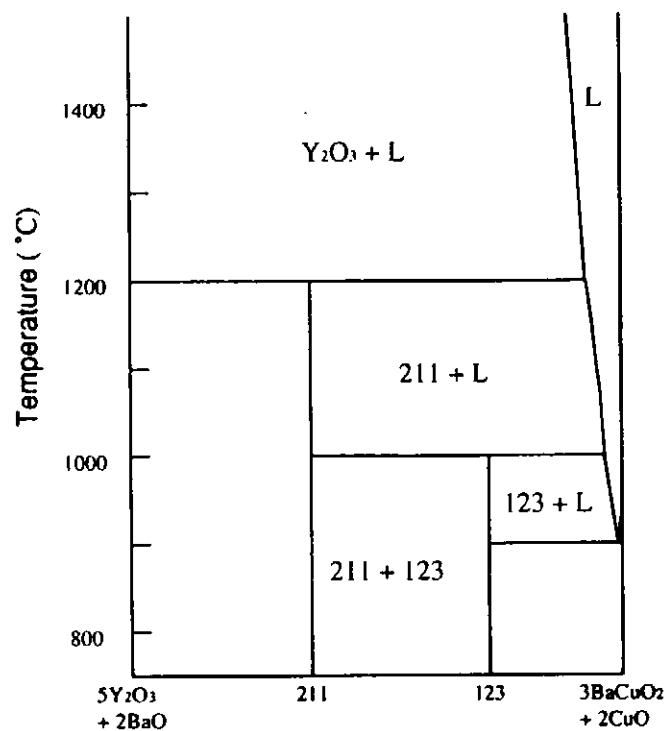


Fig.10.2-1 Pseudo-binary phase diagram of Y-Ba-Cu-O along the tie line of Y-211 and Y-123.

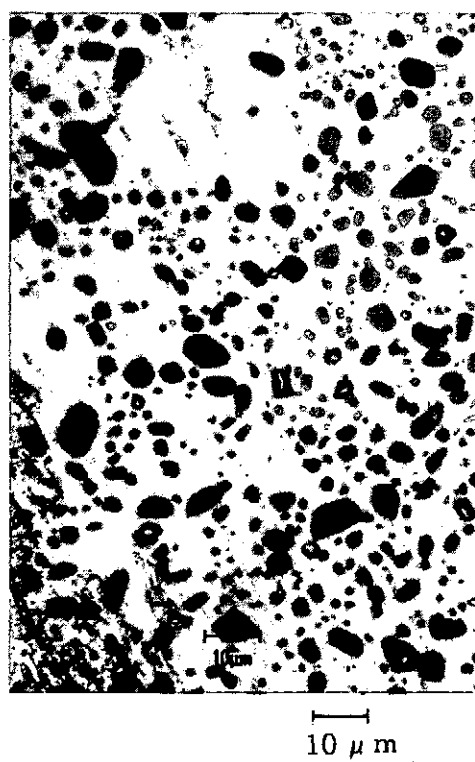


Fig.10.2-2 Optical micrograph of Y-Ba-Cu-O grown from the Y-211 + L region.

10.2.2 Y-211 相の微細化

Fig.10.2-1 の状態図の Y_2O_3 と液相 (L) の共存領域まで加熱した後急冷すると、 Y_2O_3 とアモルファスおよび $BaCu_2O_3$ 相などの混合組織となる。この状態から Y-211 相と液相の共存領域まで加熱すると、 Y_2O_3 が反応して Y-211 相が生成するが、この時の形状は針状となる。このような形状の Y-211 相は粗大化しにくいため、熔融法において Y-211 相を微細分散させる効果を有している。また、からみあった針状の Y-211 相間に液相が保持され、半熔融状態でも形状がくずれにくいという効果もある。

この手法で超伝導材料を作製すると Fig.10.2-3 に示すように、平均粒径が $1\mu m$ 以下の Y-211 相を分散させることが可能となる(4)。これにより、臨界電流が大きく向上し、機械的特性も改善されることが報告されている。



Fig.10.2-3 Transmission electron micrograph of Y-Ba-Cu-O fabricated by the melt process with melt-quenched precursors.

Note that Y-211 particles with diameter less than $1\mu m$ are dispersed in the Y-123 matrix.

また、メルトクエンチ後に粉碎混合する工程を加えると、 Y_2O_3 の微細化と、その均一分散がすすみ、Y-211 相の微細化がより効果的となる(5)。

メルトクエンチする際には、 $1300^{\circ}C$ 以上の高温に加熱するため、通常は白金るつぼ中で熔融される。この過程で、試料中に 0.3-0.5%の白金が溶け込むが、この白金に Y-211 相の成長を抑制する効果のあることが明らかとなった(6)。Fig.10.2-4 は白金の添加量と、Y-211 相の粒成長の時間変化を調べた結果である。白金添加量が増えると、Y-211 相の成長が抑制されることが分かる。

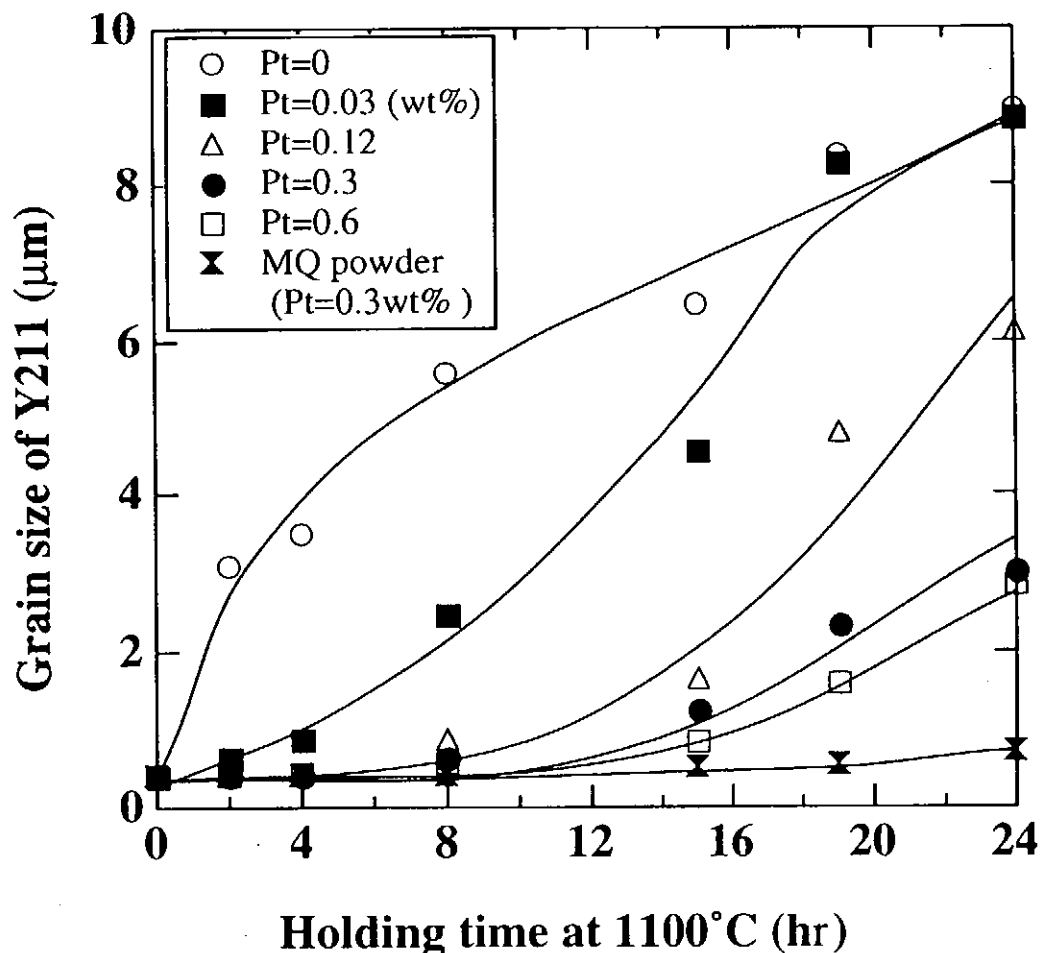


Fig.10.2-4 The relationship between the growth rate of Y-211 and the amount of Pt addition.

ただし、白金の効果については、Y-211 相の核生成サイトとなる説や、Y-211 相と液相の界面エネルギーを上げてオストワルド成長を抑制するという説などがあるが、現在も明らかとはなっていない。また、メルトクエンチの効果は白金の溶解込みのみで説明できるという考えもあるが、Fig.10.2-4 から分かるように、メルトクエンチ材と同量の白金添加材に比べ Y-211 相の粗大化に対する抑制効果は大きい。この原因は、Y-211 相の形状効果によるものと考えられる。すなわち、白金添加材の Y-211 相はメルトクエンチ材よりも、等方的な形状をしており、より粗大化が起こりやすいと考えられる。

Fig.10.2-5 は、超伝導体内に分散した Y-211 相の V/d (有効界面積に相当する) と J_c (77K, 1T, H//c 軸) の関係をプロットしたものである。このように、よい直線関係が得られており、Y-211 相がこの条件下においては、有効なピン止めセンターとして作用することを示している。また、この図から、さらに Y-211 相を分散、あるいは Y-211 相よりも微細な第二相を分散できれば J_c が向上できることを示唆している。

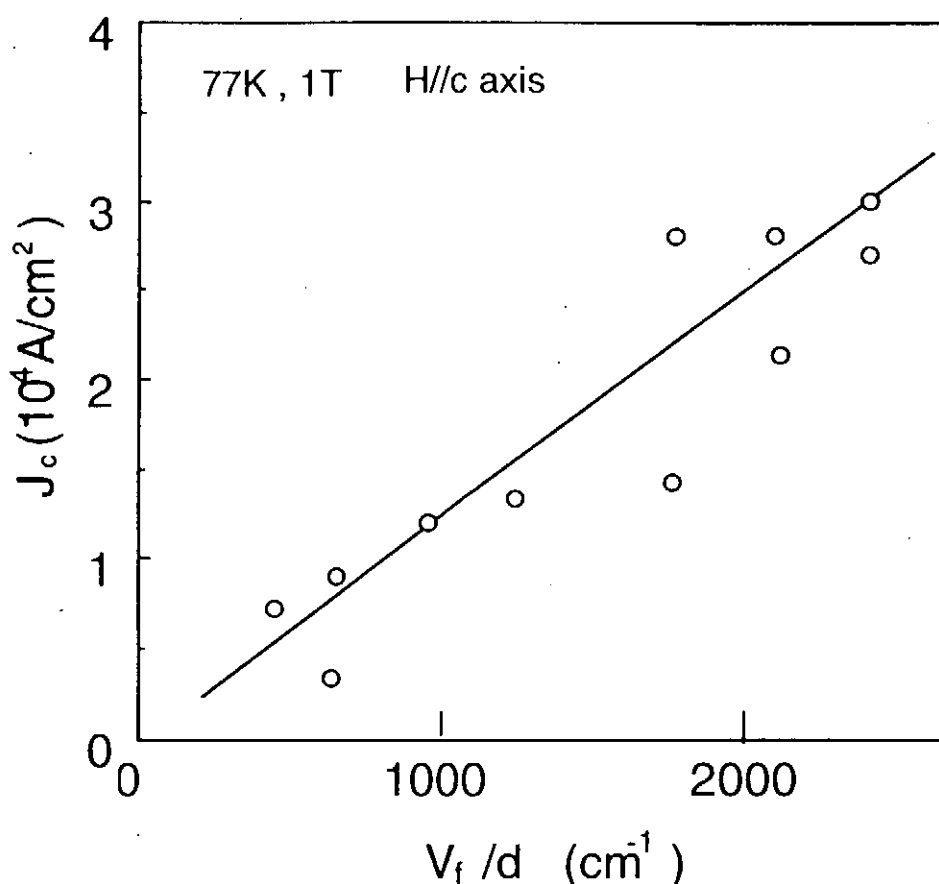


Fig.10.2-5 The relationship between J_c (77K, 1T, H//c axis) and V_f/d of Y-211 second phase particles.

10.2.3 種結晶による結晶配向

温度勾配下で結晶成長させることによって、結晶方位をそろえることが可能である。しかし、バルク材料においては、ab面に沿ってクラックや弱結合が生じやすいことから、マグネットとして利用するためには、磁場の捕捉される方向がc軸に平行であることが望ましい。このため、方位制御を厳密に行う必要がある。

Y-123系では、Yサイトを他の希土類元素で置換しても123構造を有する。このうち、Nd-123およびSm-123は分解温度がY-123超伝導体よりも30～50℃も高いため、この温度差を利用して、結晶配向のための種結晶として利用することが可能である(7)。

Fig.10.2-6は、Sm-123を種結晶として溶融成長させたY-123超伝導体である。Sm-123結晶のcがY-123プリカーサーに対して垂直となるように設置すると、完全にc軸配向した結晶を成長させることができる。このような超伝導体は捕捉磁場マグネットとして利用することが可能である。

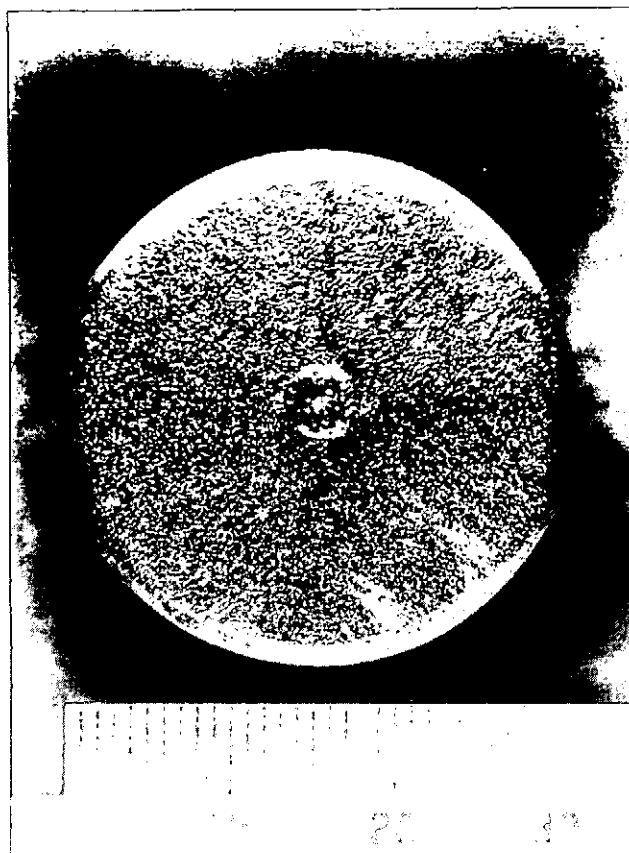


Fig.10.2-6 Optical micrograph of Y-123 bulk melt-processed with a Sm-123 seed crystal.

10.2.4 新しい希土類 123 系超伝導体

Y-123 系の Y サイトを他の希土類元素で置き換えても、90K 級の超伝導を示すことが知られている。しかし、イオン半径の大きい Nd, Sm, Eu 系では、熔融法で作製すると、これら元素が Ba サイトを置換し、臨界温度が大きく低下してしまう。最近、酸素分圧を低くした雰囲気ではこれら 123 超伝導体を作製すると、臨界温度が Y-123 系よりも優れた超伝導体が合成できることが明らかとなり、注目を集めている(8)。さらに、Fig.10.2-7 に示すように、成長過程で希土類元素の濃度が高い低 T_c 相が微細にマトリックス内に分散する。この分散相は図に示すような磁場誘起型のピン止めセンターとして作用し、いわゆるピーク効果が観察される。この効果により、Fig.10.2-8 に示すように Y-123 系超伝導体よりも、高磁場側において臨界電流が高く、不可逆磁場の高いバルク材料を得ることが可能となる。バルク超伝導体の最大捕捉磁場は、この不可逆磁場によって規制されるため、Nd 系超伝導体はマグネット用材料として優れていると考えられる。

Nd, Sm, Eu, Gd 系も Y 系と同様の種結晶を用いた熔融法によって結晶配向したバルク体を合成することが可能である。

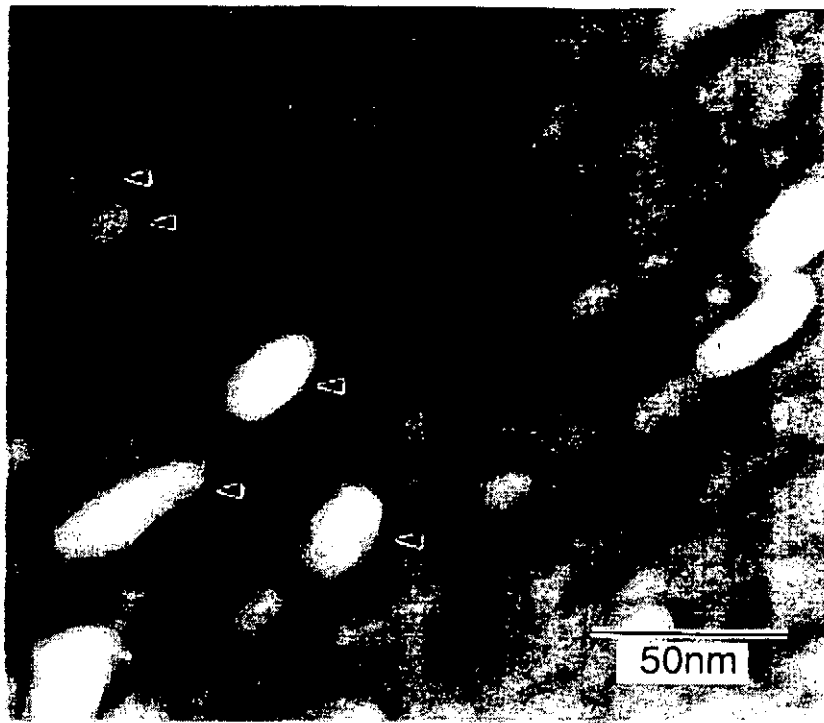


Fig.10.2-7 Scanning tunneling microscopic image for Nd-123 melt processed under low oxygen partial pressure. White contrasted regions are the regions in which Nd substitutes Ba site.

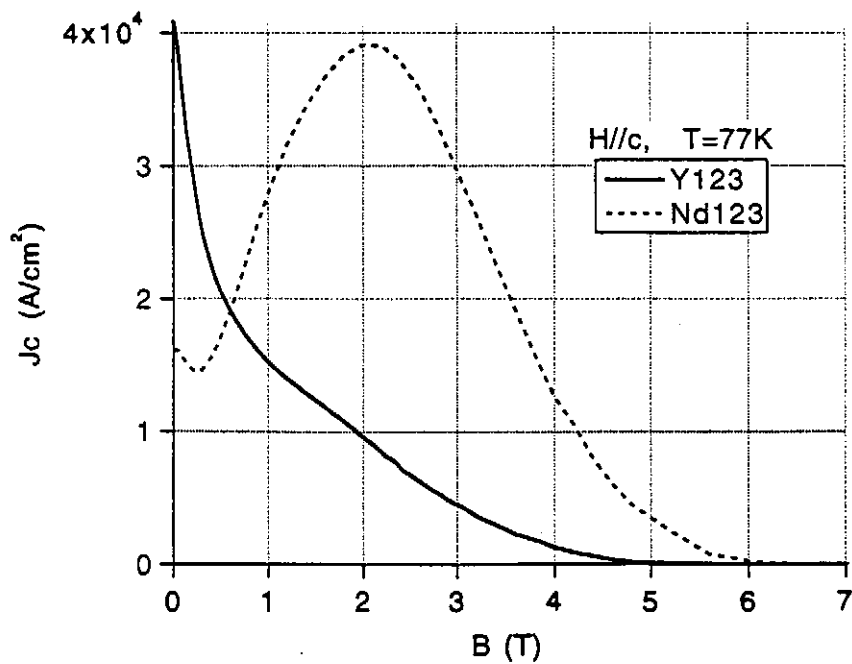


Fig.10.2-8 Magnetic field dependence of J_c for melt-processed Y-123 and Nd-123 (at 77K and H//c axis). Note that the secondary peak effect is observed in Nd-123.

10.3 マグネットへの応用

10.3.1 マグネット特性

ピン止め効果を有するバルク超伝導体は強磁性体のようにふるまうことが知られている。いったん、ピン止め点に捕えられた磁束は、ピン止め力よりも大きな力を受けなければ、逃げ出すことができない。よって、ピン止め力の大きな超伝導体では、大きな磁場を捕捉し、永久磁石型のマグネットとして利用することが可能となる。

超伝導体に臨界温度よりも高い温度、すなわち常伝導状態で磁場を加えると、磁場が超伝導体を貫通することができる。この状態で超伝導体を冷却すると、磁場は量子化磁束となって、ピン止め点に捕捉され、外部磁場を取り除いても、Fig.10.3-1 に示すように、磁場は超伝導体に固定（ピン止め）され、ちょうど永久磁石のようなふるまいをすることになる。

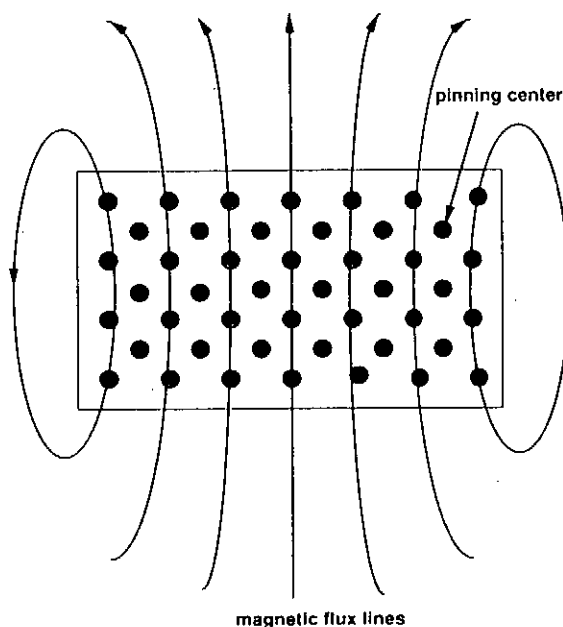


Fig.10.3-1 Schematic illustration of field trapping by pinned bulk superconductors.

Magnetic field is quantized in the superconductor.

Quantized flux is pinned by the pinning center, and trapped field is increased by increasing the bulk size.

ただし、永久磁石とは異なり、その磁場強度が超伝導体の大きさや磁化過程に依存して変化するため、多様な特性のマグネットを作ることができるという特徴を持っている。Fig.10.3-2 は、液体窒素温度における Y-Ba-Cu-O バルク超伝導体（直径 3cm、厚さ 2cm）の捕捉磁場の測定結果である。試料の中心部で 1T の磁場を捕捉できていることが分かる。ピン止め効果は温度依存性があるため、この捕捉磁場は温度によって大きく変化する。Fig.10.3-3 は、捕捉磁場の温度依存性を示している。60K 近傍まで冷却すれば 3T を

超える磁場を捕捉することが可能となる(10)。Weinstein ら(11)は、重イオン照射した直径 2cm の Y-Ba-Cu-O ペレットにおいて 50K で 10T の磁場を捕捉できたと報告している。今後の材料開発によっては、かなり大きな磁場を発生するマグネットの製造も可能になると考えられる。

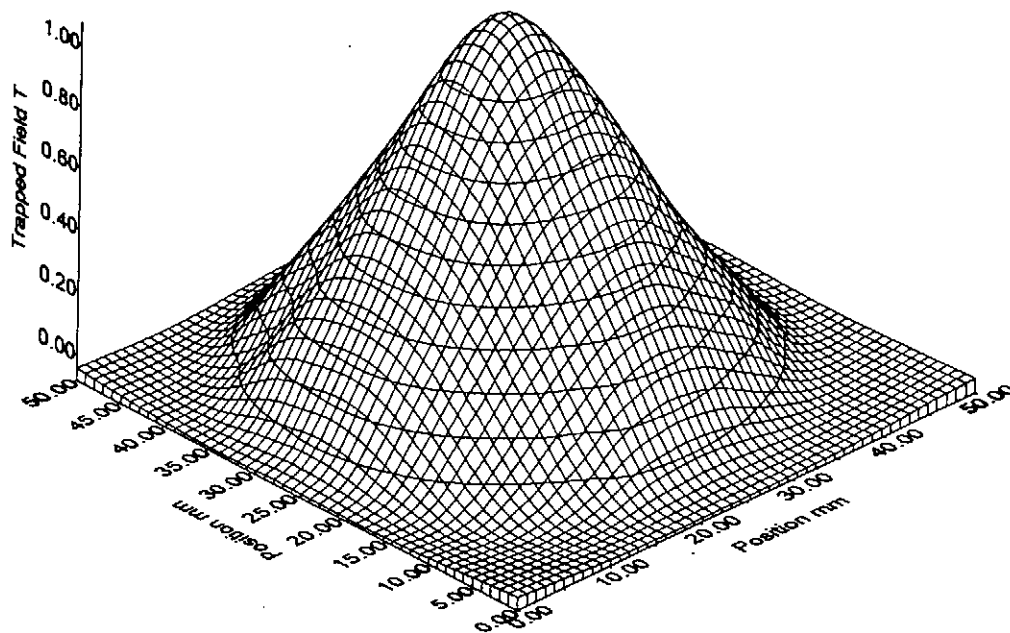


Fig.10.3-2 Field distribution trapped by Y-Ba-Cu-O 3.5cm in diameter at 77K.

Note that trapped field at the center of the sample exceeds 1T.

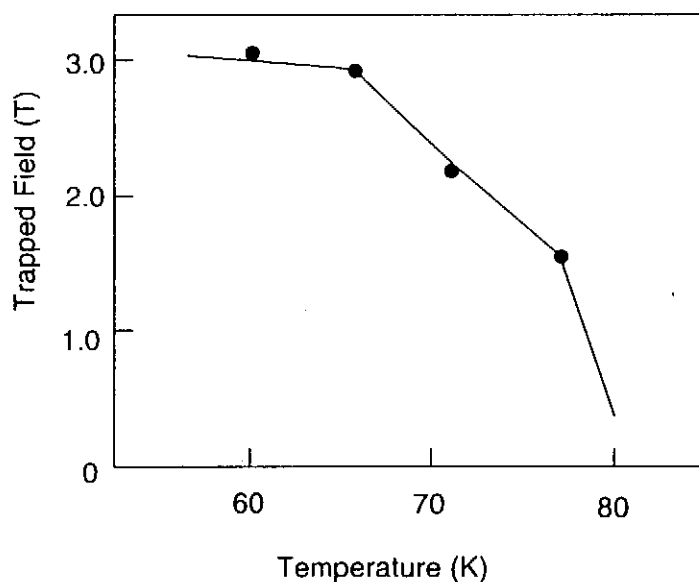


Fig.10.3-3 Temperature dependence of trapped field. The trapped field reaches 3T at 60K.

バルク材料に捕捉可能な磁場 (B) は、形状効果を見捨てる

$$B = \mu_0 J_c r$$

の係にある。ここで B は磁束密度 (T)、 μ_0 は真空の透磁率、 J_c は臨界電流密度 (A/m²)、 r はバルク体の半径 (m) である。よって、 J_c が一定ならば、大型のバルク体ほど発生磁場が大きくなることになる。

10.3.2 マグネットとしての応用

バルクマグネットは、現在、永久磁石が利用されている用途すべてに代替して利用される可能性がある。ただし、永久磁石よりも大きな磁場を発生できるが、冷却が必要になるため、冷却コストなどを考慮しても、より有利となる用途に限られる。

また、従来、超伝導コイルが利用されている分野でも、条件によっては用途が可能になると考えられる。

ただし、マグネットとして利用するためには励磁が必要となる。もっとも簡単な励磁方法は磁場中冷却である。適当な磁場発生装置 (例えば超伝導マグネット) 中にバルク材料を置き、常伝導状態で磁場を印加した状態で冷却し、外部磁場を除去すると、その温度の J_c バルク体の大きさで決まる磁場を捕捉することができる。

しかしながら、用途によってはバルクマグネットをあらかじめ決められた空間に収納する必要がある。例えば、従来のモーターの永久磁石部分にバルク超伝導体をマグネットとして利用することが提案されているが、この場合、外部から磁場を与えて励磁することはできない。よって、バルク体のまわりにコイルを巻いて、瞬間的に大電流 (あるいは高磁界) を与えて励磁するパルス法が考案されている。この手法によって、磁場中冷却ほど効率的ではないものの、1T を超える磁場を捕捉することに成功している (12)。

さらに、バルクマグネットでは 5T を超える磁場を捕捉できることから、磁気浮上列車用の車載マグネットとして利用することも検討されている。

検討の結果、原理的には、その利用が可能であることが明らかとなっているが、性能としては、使用温度において、臨界電流密度は 10⁵ A/cm²、直径が $d > 10$ cm、また強度として 100 MPa 要求される。現在のところ、材料としてこれら性能を満足するものは開発されておらず、今後は、これら仕様を満足する材料開発が必要となる。

10.4 結言

溶融法で作製したバルク超伝導体は弱結合が少なく、ピン止め特性にすぐれているため、強磁場マグネットとして作用する。ちょうど、永久磁石の形態ながら、永久磁石よりも、はるかに強い磁場を発生することが可能であるため、今後はいろいろな分野に利用されるものと期待されている。

< 10 章 参考文献 >

- (1) M. Murakami: Supercond. Sci. Technol., 5, (1992) 185.
- (2) M. Murakami et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 28, (1989) L399.
- (3) 松下照男ら : 低温工学, 20 (1985) 136 および 311.
- (4) M. Murakami et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 28, (1991) 1189.
- (5) H. Fujimoto et al.: Adv. Supercond., 2, (1990) 285.6.
- (6) N. Ogawa et al.: Physica C, 177, (1991) 101
- (7) Melt Processed High Temperature Superconductors
(World Scientific, Singapore, 1993, ed. M. Murakami)
- (8) S. I. Yoo et al.: Appl. Phys. Lett., 65, (1994) 633.
- (9) S. Gotoh et al.: Physica B 165&166 (1990) 1379.
- (10) M. Murakami: Progress in Materials Science, 38 (1994) 311
- (11) R. Weinstein: Extended Abstract, ISTEC Workshop, Kyoto (1994).
- (12) Y. Yanagi et al.: Advances in Superconductivity IX (1997) 733.

11.1 酸化物系超伝導体磁気シールドの特徴

酸化物系超伝導体を 0.数 mT 程度以下の環境磁場を遮蔽する弱磁場シールドとして用いるための研究や、比較的大きな外部磁場（数 mT 以上）を遮蔽する磁気シールド（本章では便宜的に強磁場シールドと呼ぶ）の研究が進んでいる。

例えば、脳の生理機能の研究や、脳や心臓疾患の診断のために人体から発生する微弱磁場を SQUID（超伝導量子干渉素子）により計測する方法が研究されている。Fig.11.1-1 に示すように、脳磁場はその強さは $10^{-13} \sim 10^{-12}$ T のため(1)、地磁気や電気機器による環境磁場（ 10^{-5} T）をシールドする必要がある。また地質探査として、ボーリングにより採取した岩石の微弱磁場をフラックスゲート磁力計により計測したり(2)(3)、SQUID を用いた非破壊検査により材料の探傷を行う研究(4)に、酸化物系超伝導体のシールドを用いる研究が行われている。従来は、シールド材として強磁性体のパーマロイを用いて

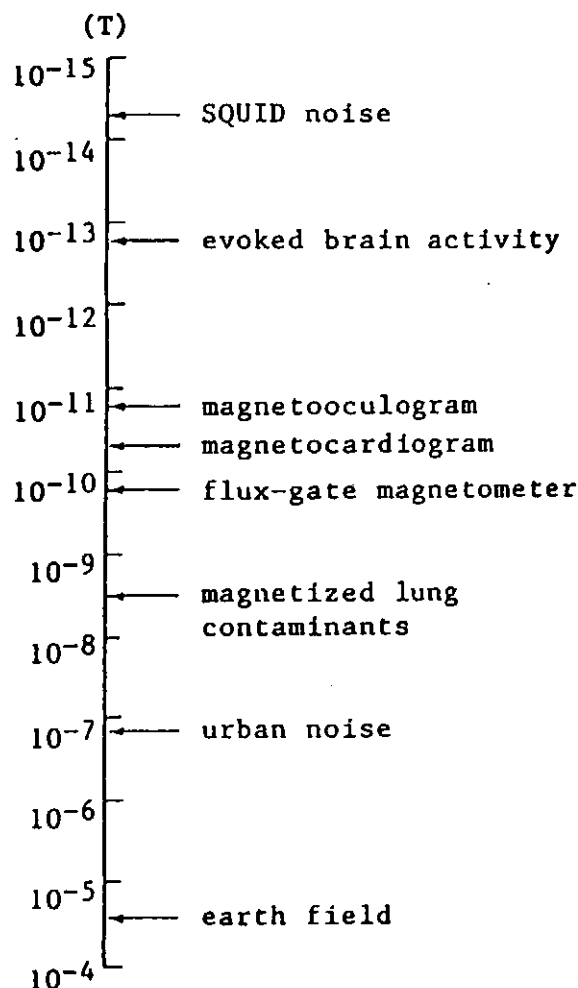


Fig.11.1-1 Typical amplitudes of the main biomagnetic fields.

いたが、シールド効果（透過磁場／外部磁場）が $10^{-3} \sim 10^{-2}$ のため微弱磁場の計測が非常に困難であった。酸化物系超伝導体を、マイスナー効果を利用した弱磁場シールドとして用いると(5)、パーマロイより数桁シールド能が向上し、また、酸化物系超伝導体ではシールド効率は外部磁場の周波数に依存せず、低周波領域でも安定した特性を有するため、今後の展開が期待されている。

一方、酸化物系超伝導体の高い臨界電流密度と磁束のピン止め効果を利用した、強磁場シールドとしての応用の可能性がある。強い磁場を発生する超伝導マグネットからの漏洩磁場を遮蔽し、周囲の人体や測定機器に与える影響を防止できるため、磁気浮上式鉄道の車両(6)(7)やMRIへの適用が考えられている。

11.2 酸化物系超伝導体磁気シールドの作製法

種々の超伝導体の作製方法が開発されている。代表的な方法は、厚さが数 mm から数 10mm の焼結バルク体や溶融バルク体を作製したり、基体の上に数十 μm から数百 μm の超伝導体厚膜を形成する方法がある。厚膜形成方法にはペースト塗布法、プラズマ溶射法、電着法が採用されている。

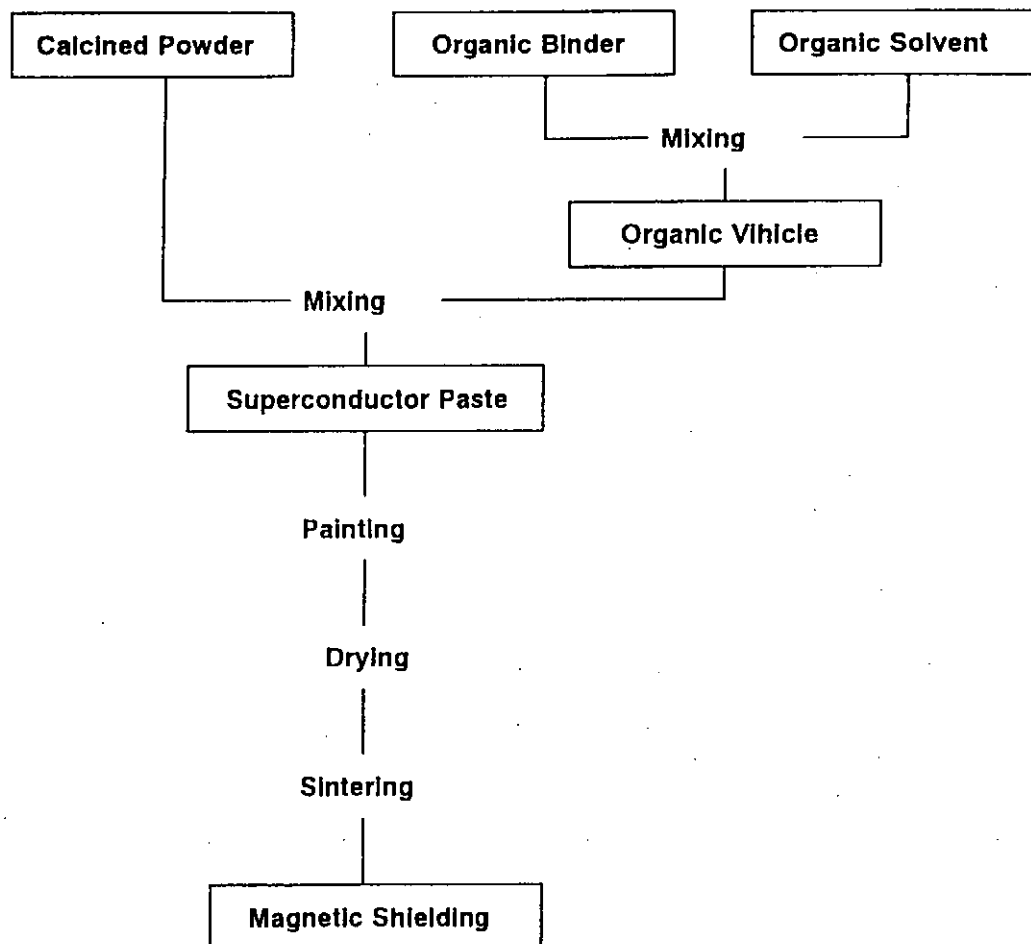


Fig.11.2-1 Painting process for superconducting magnetic shielding vessel.

バルク体焼結法は、板状や小型の円筒状のシールド体を作製するのに適している。熔融バルク体はc軸配向の疑似単結晶体として直径100 mmの円盤状試料が得られている。バルク体では超伝導体の厚さと特性に依存して、数 mT から数十 mT の印加磁場を数十分の一程度に遮蔽することが可能である。しかし、大型のシールド体を作製することは困難である。

厚膜形成法では、シールド体のサイズが電気炉の大きさにのみ依存するため、焼結に用いる電気炉内の温度の均一性が確保できれば、大型のシールド体の作成が可能である。一例として、Fig.11.2-1 にペースト塗布法の流れを示す。有機バインダーと有機溶媒を混ぜたビヒクルに超伝導仮焼粉を混合して、ペーストを作る。このペーストを、銀やニッケル等の金属の基体に、スプレーや刷毛により塗布し、乾燥後、焼結しシールドを作製する。

プラズマ溶射法は、超伝導体仮焼粉をアルゴンプラズマ中で一部分溶解し、基体に吹き付けた後、焼結するものである。SUS316L上に Y-123 系の超伝導体を成膜したり(8)、ニッケル上に Bi-2223 系を成膜した例が報告されている(9)。また、ステンレス鋼やニッケル基板上に、Y-123 系や Bi-2223 系厚膜を HVOF (high-velocity- oxygen-fuel) 法により形成した報告もある(10)。

電着法は、超伝導体の仮焼粉を分散させたアセトン中に基板をカソード、白金線をアノードとして作用させ、Y-123 系仮焼粉を泳動電着させた後、焼結するものである(11)。銀、セラミックス (ZrO_2 、 Al_2O_3)、ステンレス鋼 (SUS304)、78-パーマロイと基体を選ばず、数十秒の短い電着時間で数百 μm の厚さの超伝導体膜を得ることができる。

11.3 磁気シールド特性の評価

一般的な弱磁場シールド特性の測定方法を次に示す。無磁場中で液体窒素により冷却

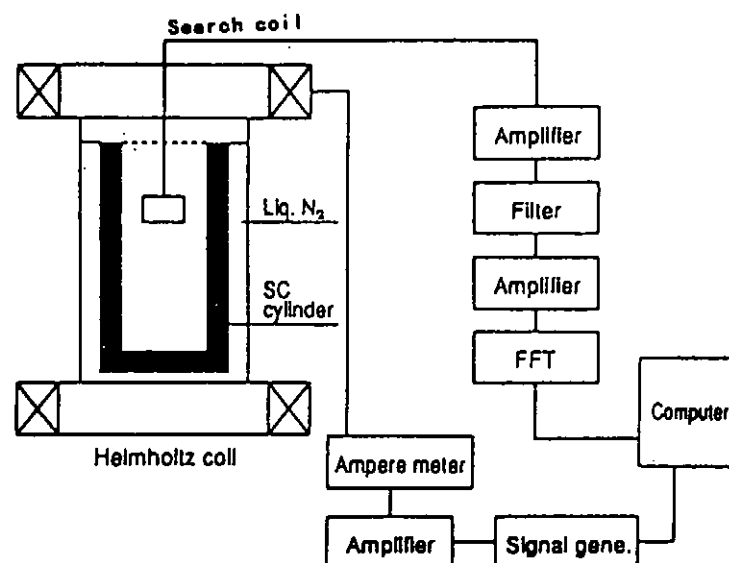


Fig.11.3-1 Measurement of magnetic shielding.

したシールド容器にヘルムホルツコイルで交流外部磁場 H_{ex} を印加し、容器の円筒軸上に固定したサーチコイルやフラックスゲート磁力計で透過磁場 H_{tr} を測定する。両磁場の比 ($H_{\text{tr}}/H_{\text{ex}}$) をシールド効果とする。この測定系の概略図を Fig.11.3-1 に示す。

シールド体には開口部が存在するため、そこから外部磁場が侵入する。Hamilton(12) と小笠原ら(7) によると、シールド効果は次式により表される。

$$H_{\text{tr}}/H_{\text{ex}} = \exp(-7.6z/D)$$

ここで z は開放端からの円筒軸方向の位置であり D は円筒の直径である。Fig.11.3-1 のような片端閉型のシールド体（直径 200 mm、長さ 450 mm）のシールド効果が評価された(13)。厚さ約 200 μm の Bi-2223 系超伝導体が MgO 基体上に形成されている。Fig.11.3-2 に示すように、実験値と理論値はよく一致し、開放端から底部に近づくに従って、シールド効果は向上し 10^{-6} の値がえられている。Fig.11.3-3 にはシールド体の底部から 100 mm 上の中心軸上の点での、シールド効果の印加磁場依存性を示す。0.3 mT 程度の低磁場領域では 10^{-5} 以上のシールド効果を得ている。

シールド円筒内の雑音スペクトルが、金属系超伝導体の SQUID (14) (15)や、酸化物系超伝導体の SQUID(16)を用いて調べられている。磁気雑音は、超伝導体に捕捉された磁場の振動や、フラックスクリープに起因するものであり、シールド体の防振や臨界電流密度の向上により対策が立てられている。

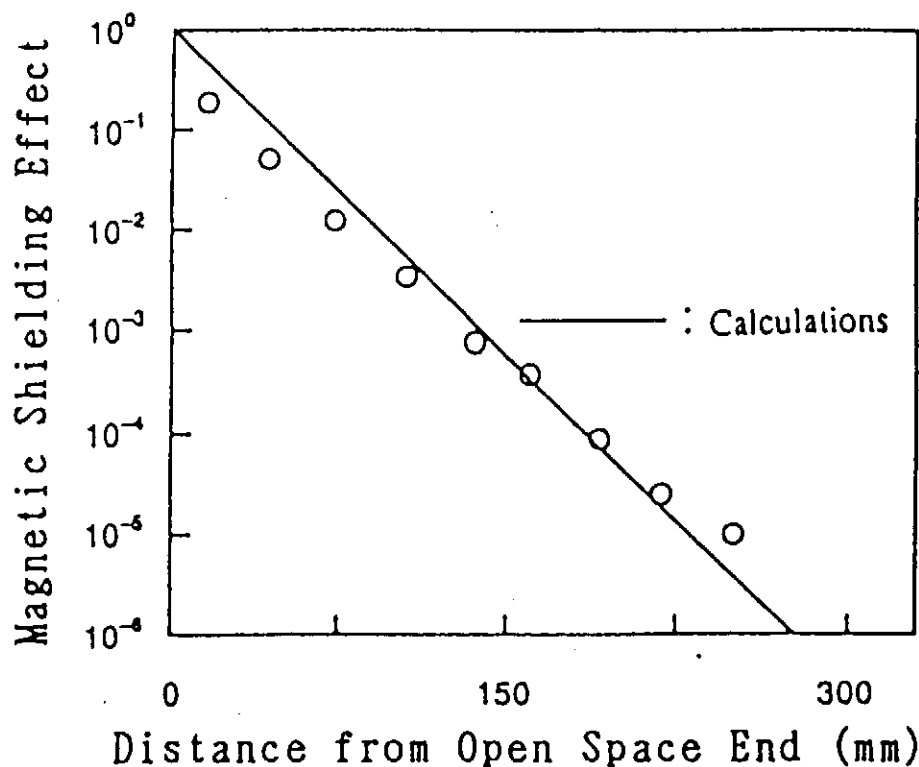


Fig.11.3-2 Relationship of magnetic shielding effect to distance from the open-end of the magnetic shielding cylinder.

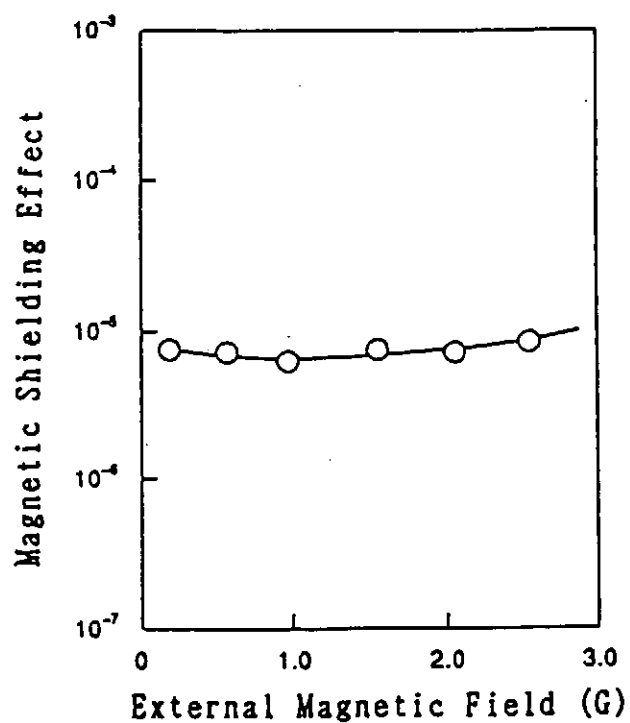


Fig.11.3-3 External Magnetic field dependence of the magnetic shielding effect in the magnetic shielding cylinder.

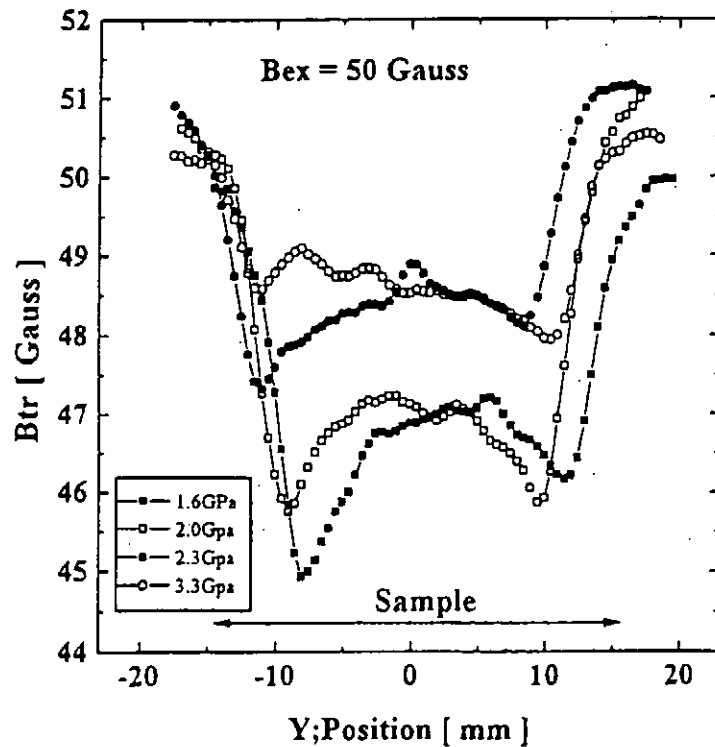


Fig.11.3-4 Distribution of flux density over surface of Bi-2223 thick film samples fabricated by several pressures.

強磁場シールド特性は、ヘルムホルツコイルにより直流磁場を試料の片面に印加し、裏面への透過磁場をホール素子により測定する。一例として、長さ 31mm、幅 11 mm の銀基板上に 200 μ m 程度の Bi-2223 系の厚膜を形成したテープ状シールドに、5mT の磁場を印加した場合の透過磁場のプロファイルを図.11.3-4 に示す(17)。

11.4 酸化物系超伝導体と強磁性体との複合化

酸化物系超伝導体によるシールドに強磁性体を組み合わせて、シールド効果を高める試みがなされている。

底付きのステンレス鋼円筒体(直径 140mm、長さ 280mm)上に、銀の中間層を約 50 μ m 形成し、さらにこの上に、Y-123 系厚膜を約 100 μ m 形成した超伝導シールド体が作製された(8)。このシールド体をパーマロイ製のシールドルーム内に置いて複合シールドとして評価した結果、図.11.4-1 に示すように、0.5 から 500Hz の領域において、ノイズレベルは SQUID センサーの分解能(10^{-13} T/ $\sqrt{\text{Hz}}$)以下であった。

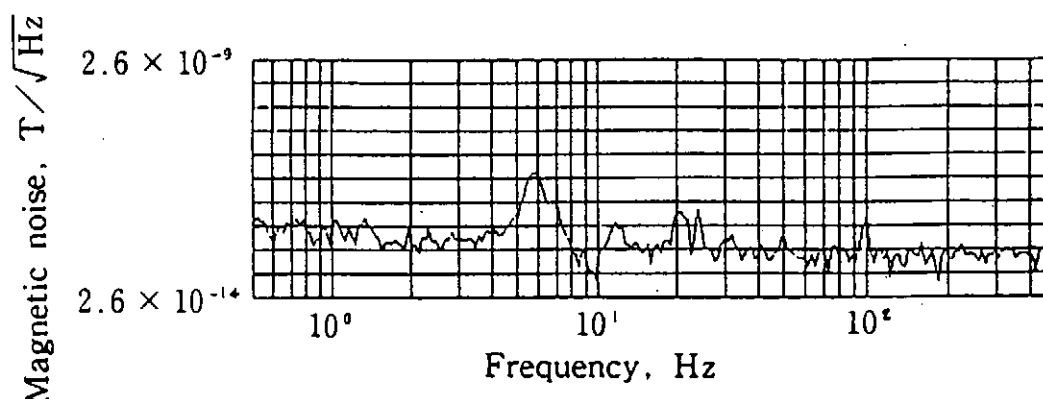


Fig.11.4-1 Magnetic noise at 140 mm below the center of the open end in the superconducting magnet shield.

銀基板上に 100 μ m の Bi-2212 系厚膜を形成した直径 60 mm、長さ 150 mm の円筒形シールドでは、図.11.4-2 のように(18)、軸方向と径方向に外部磁場を印加したときに、外側に高透磁率の円筒体を重ねることにより、超伝導体円筒と高透磁率体円筒が単独の場合よりシールド効果は向上した。図.11.5-5 で後述するように、円筒体開口部に同心円上に強磁性体を配列することにより、シールド効果を向上した例もある(23)。実験者と被験者が直接対話したり、被験者が圧迫感を持たずに、自由な姿勢で脳磁場計測ができることを想定した、大型シールドルームの 1/10 モデルが作製された(19)。図.11.4-3 に示すように、Bi-2223 系の厚膜を形成した直径 250 mm、長さが 350 mm の両端閉型円筒に、高さ 180 mm、幅 90 mm の出入り口を設けた内筒シールド体に、同様の出入り口を設けた両端開放型円筒の外筒シールド体を重ねる構造になっている。外筒を 180°

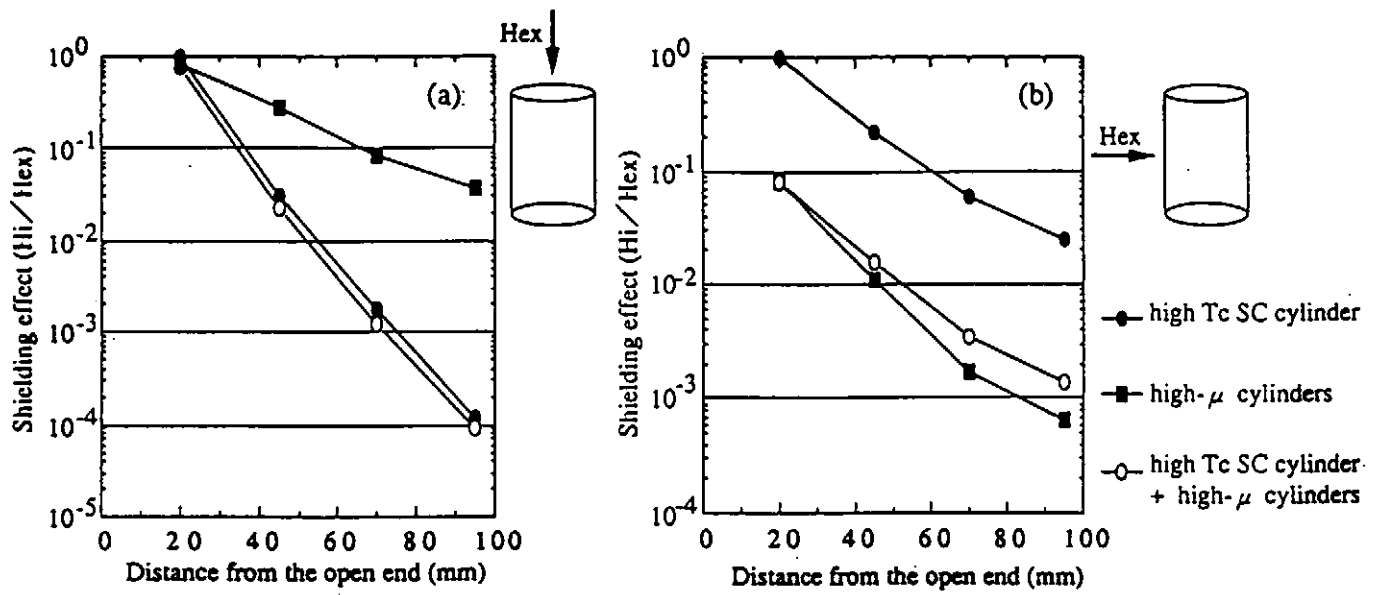


Fig.11.4-2 Shielding effect of high T_c superconducting cylinders and high-permeability cylinders.

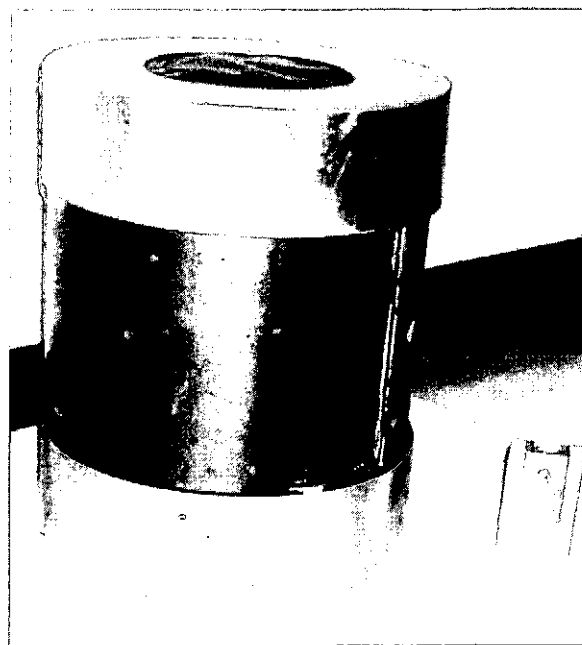


Fig.11.4-3 1/10 scaled model of double cylindrical superconductors with ferromagnetic metals.

回転し出入り口を閉じた状態で、上下にパーマロイを組み合わせることで、0.01 mT (13 Hz)の磁場を印加した時に、最大で 3×10^{-5} のシールド効果を得ている。

印加磁場が比較的に強い場合には、Bi-2223系の板状試料 (50 mm x 50 mm x 3 mm) に 8 mT の直流磁場を印加した時に、Fe-Ni 板を複合化することによりシールド効果は逆に低下した結果が得られている(20)。外径 5.5 mm、長さ 30.4 mm の Bi-2223 系焼結体円筒に種々の金属円筒を複合させたシールド体では、Fig.11.4-4 に示すように、シールド磁場最高 52 mT の値が得られている(21)。

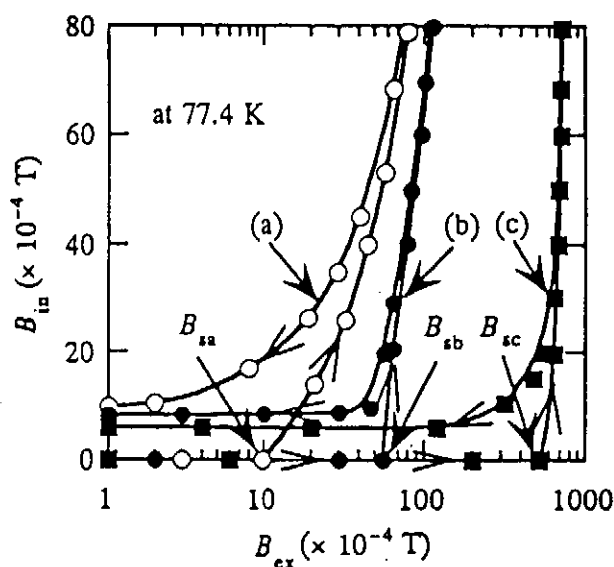


Fig.11.4-4 Typical characteristics of the magnetic shielding at the center of the innermost Bi-2223 cylinder at 77.4 K. Curves (a), (b) and (c) represent the results for the single-Bi-2223 cylinder, the double-permalloy Bi-2223 superimposed cylinder, and the hybrid Bi-2223 superimposed cylinder, respectively.

11.5 大型弱磁場シールド

Fig.11.5-1 のような冷却剤の流路を螺旋状に設けたプレートコイルと、酸化物超伝導体を一体化したシールド体が開発されている(22)。全体のサイズは直径が 330 mm、長さが 660 mm のプレートコイル一体型の両端開放の金属基体の内面に約 100 μ m の酸化物超伝導体の厚膜が形成されている。従来は、シールド体が液体窒素の中に設置され、更に、その外側と内側を真空断熱する複雑な構造になっていた。シールド体が大型になるに従って、設置場所の床の耐荷重の問題のため軽量化が望まれていたが、構造が複雑なため軽量化は困難であった。Fig.11.5-2 に示すように、プレートコイル一体型のシールドシステムでは、FRP (繊維強化型プラスチック) 製の容器の中にシールド体置く単純な構造になり、液体窒素の保持量も大幅に低減されるため、システム全体の重量が 2 分の一になった。また、液体窒素を流路内に密閉するため、従来は不可能であった

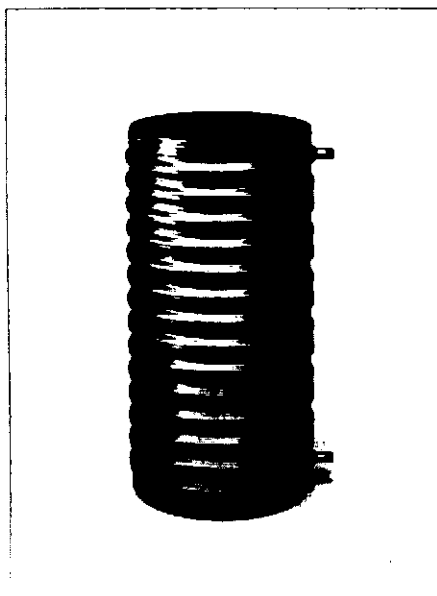


Fig.11.5-1 Large-size magnetic shielding cylinder with liquid nitrogen platecoil cooler.
330 mm in diameter and 660 mm in length.



Fig.11.5-2 Large-size magnetic shielding system equipped with FRP cryostat.

シールド体を傾けて使用することも可能になった。このことは、計測の自由度が増すことを意味している。Fig.11.5-3 のように、シールド効果は両端開放のシールドシステムの中心部分で 10^{-3} 程度になり、計算値とほぼ一致している。このシステムの冷却は液体窒素から発生させた低温窒素ガスを冷却材として用いた。Fig.11.5-4 に示すように、77 K までの冷却時間は 5 時間であり、約 35 kg の液体窒素を必要としている。77 K に到達後の液体窒素の消費量は 500 g/hr である。

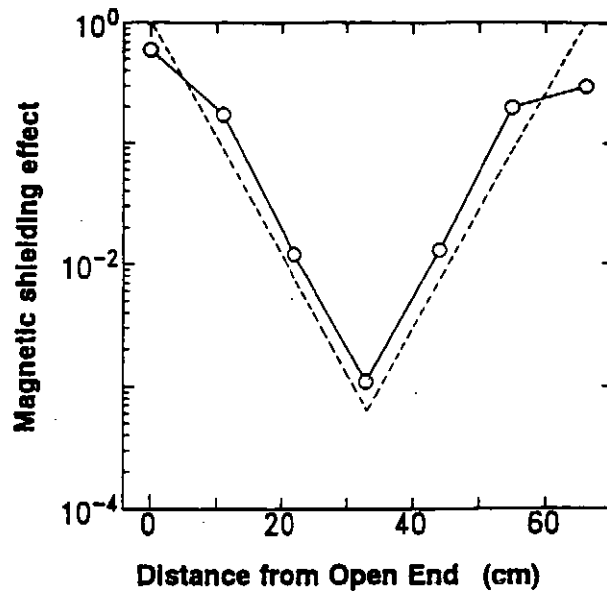


Fig.11.5-3 Magnetic shielding effect vs. distance from the open end of the shielding vessel. ○:experimental,-----:theoretical. External magnetic field : 0.01 mT, 13.5 Hz.

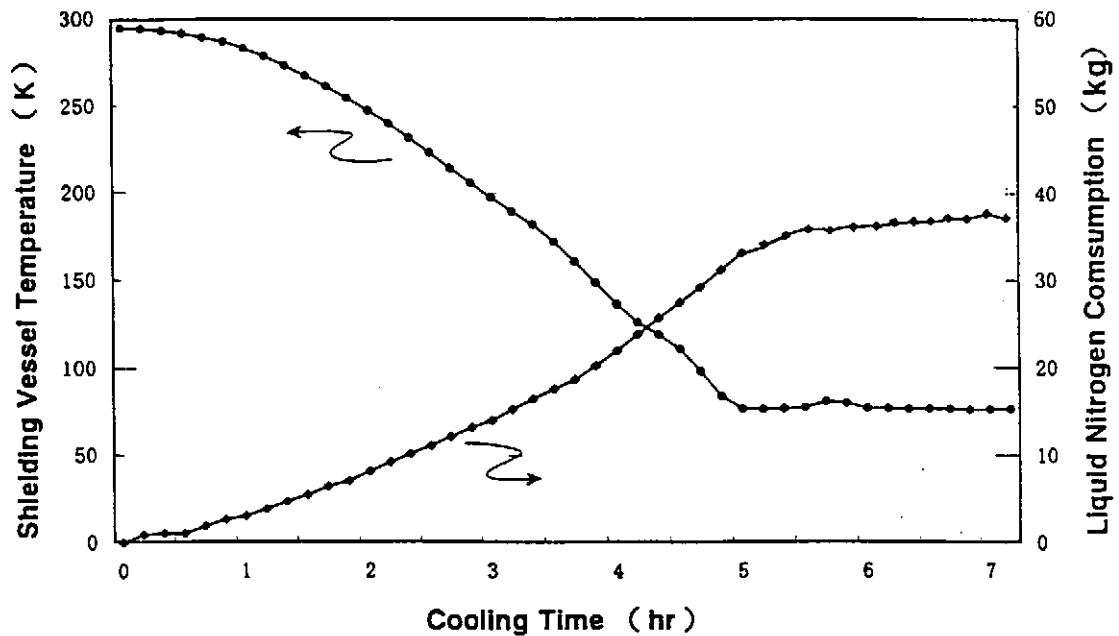


Fig.11.5-4 Change of temperature in the surface of the shielding vessel and liquid nitrogen consumption during cooling the cryostat shown in Fig11.5-2.

人体を測定する8桁の磁場減衰を有する生体磁気測定装置用超伝導シールドが実現している(23)。銀基体内面に Bi-2212 系厚膜を形成した、直径 900 mm、長さが 2,000 mm の片端閉型シールド円筒の開口部に、同心円上に強磁性体を配置した配列により、磁場

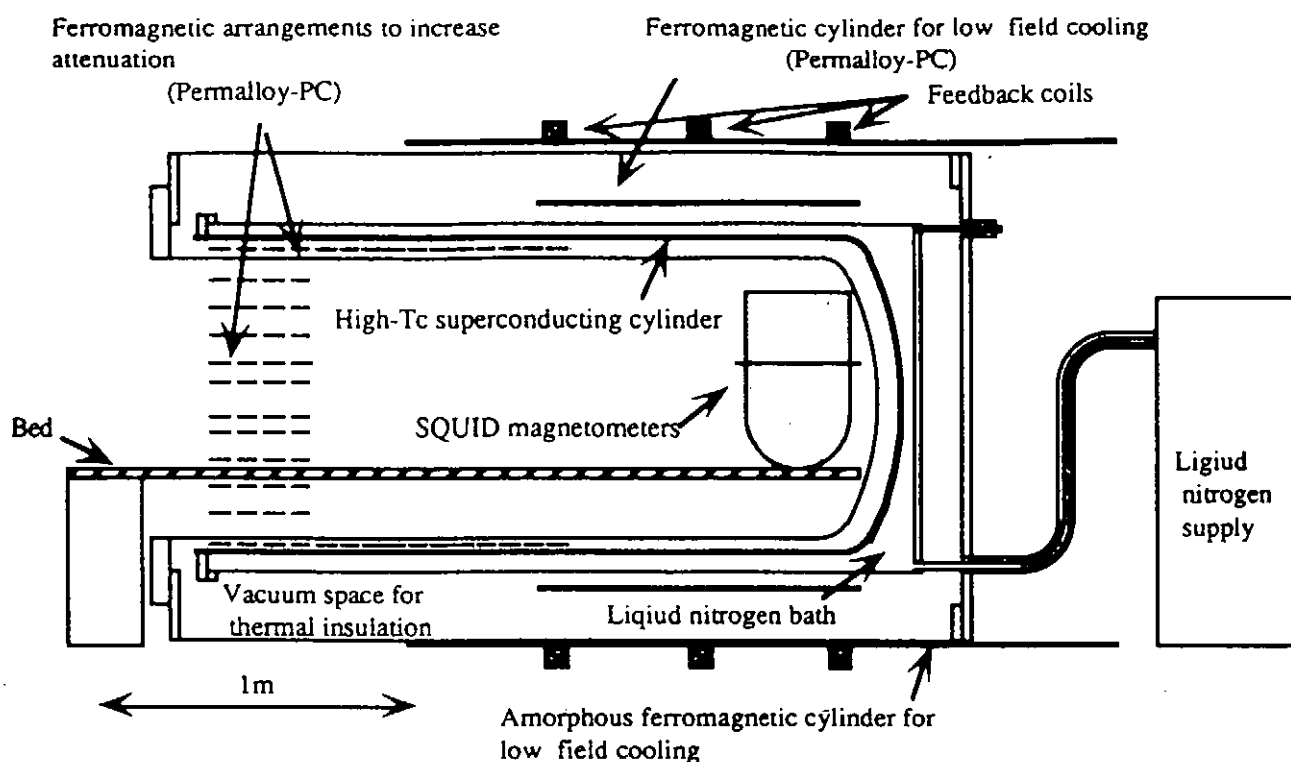


Fig.11.5-5 A cross-sectional schematic drawing of the structure of the superconducting shielding enclosure for MEG measurement system.

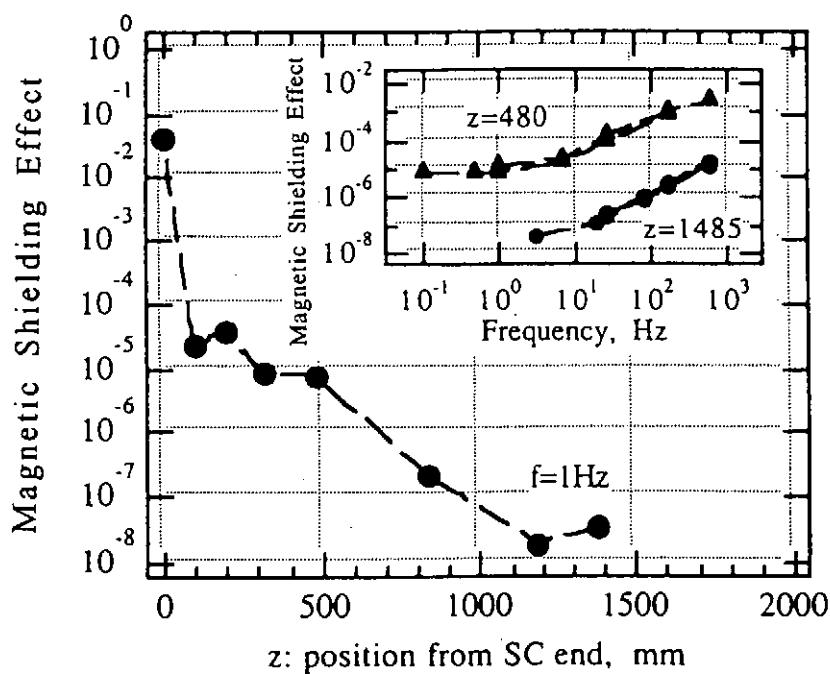


Fig.11.5-6 Shielding effect of the MEG model superconducting shield for a transverse field.

減衰は著しく大きくなり、シールド円筒の長さを半分以下にすることが可能になった。その構成例と遮蔽効果を Fig.11.5-5、Fig.11.5-6 に、その装置の写真を Fig.11.5-7 に示す。

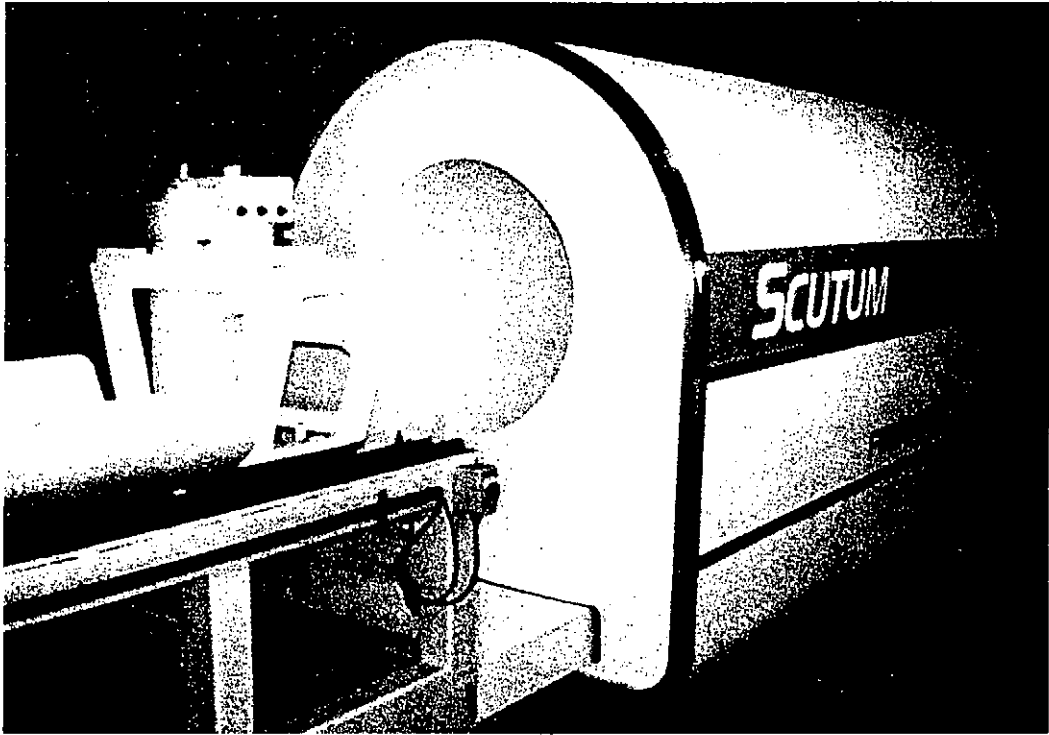


Fig.11.5-7 Superconducting shielded MEG.

11.6 弱磁場測定の実用例

酸化物系超伝導体シールド内で SQUID を用いて人の体性感覚誘発脳磁界 (SEF: somatosensory evoked field) が計測された(15)(24)。シールド体は直径 320 mm、長さ 600 mm の片端閉型 Bi-2223 系焼結バルク体であり、Fig.11.6-1 のようなシステムにより行った。被験者の右足首を電気刺激した時の、誘発脳磁場の測定部位と計測された加算平均後の磁気記録を Fig.11.6-2 に示す。頭頂部に現れた脳磁場信号の強度は約 100 fT である。

直径 500 mm、長さ 1,000 mm、厚さ 3 mm のニッケル製の片端閉円筒基体上に、Bi-2223 系厚膜をペースト法により形成したシールドが報告されている(25)。これに 10Hz の外部磁場 0.1 mT を印加したときに、底部で 10^{-4} 台のシールド効果が得られた。また、このシールドの底部にウサギを置いて DC-SQUID により心磁場を測定した結果を Fig.11.6-3 に示す。心拍 3 Hz で 15 pT のスペクトルが観察されている

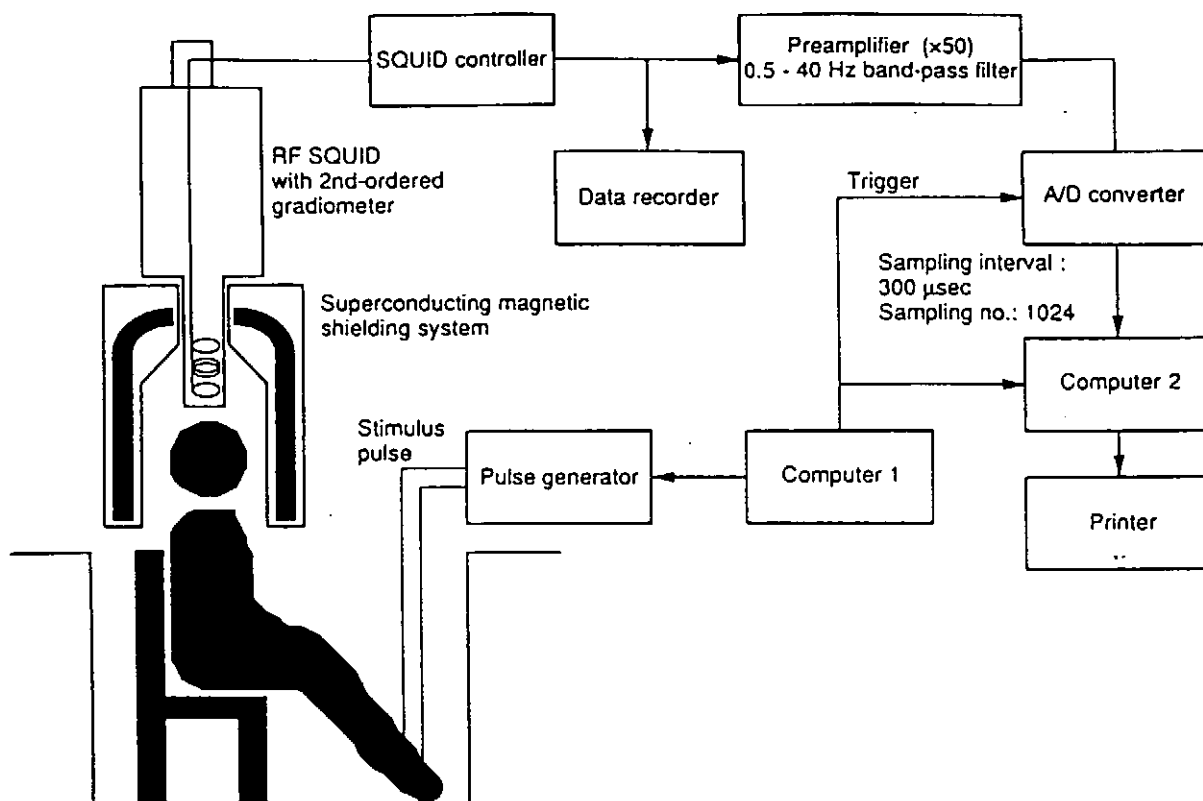


Fig.11.6-1 Block diagram for measurement of the brain's magnetic field.

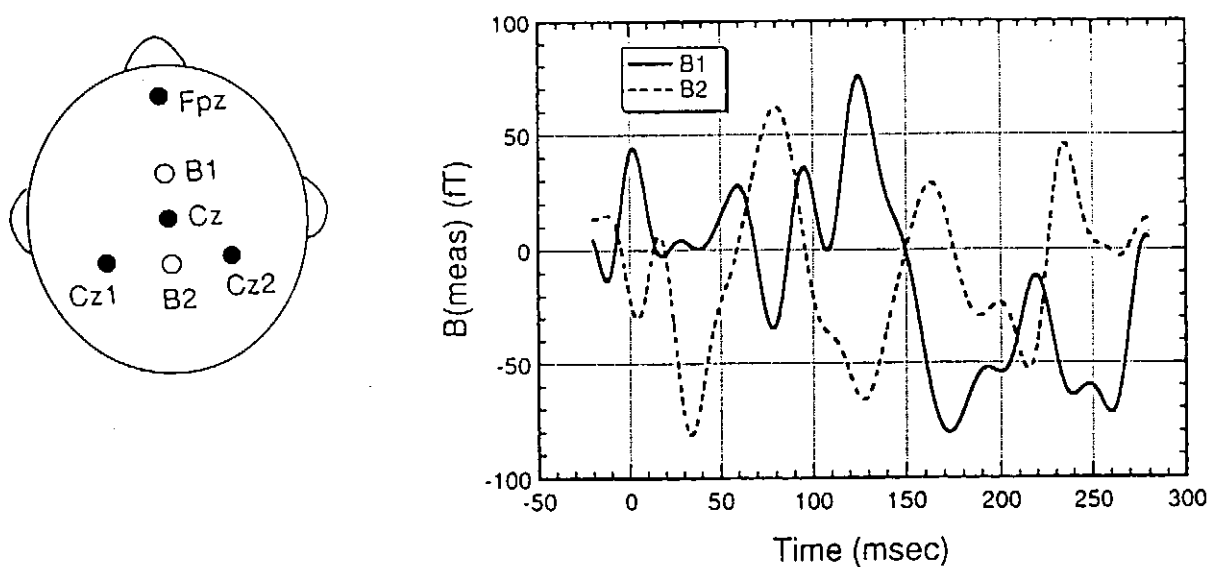


Fig.11.6-2 Measurement points on the surface of the head and average magnetic recording of the somatosensory evoked fields (SEFs).

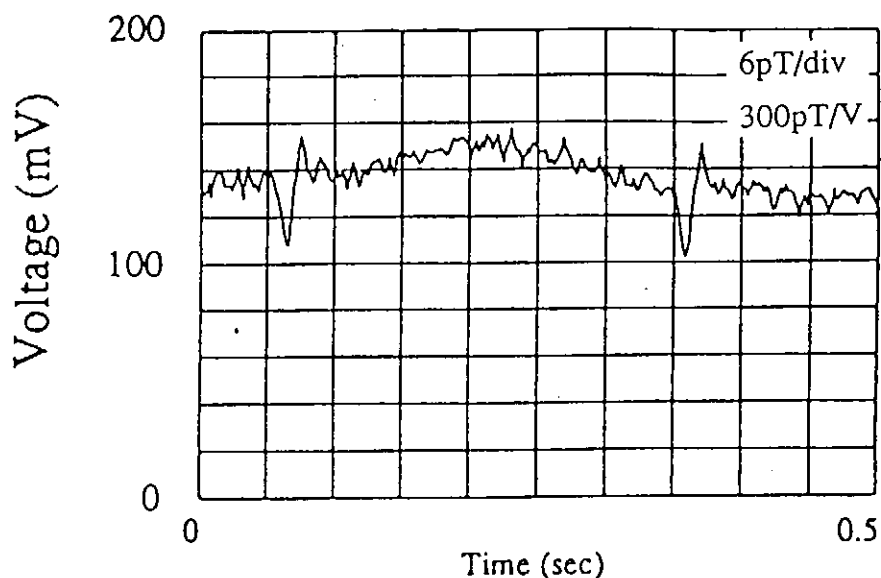


Fig.11.6-3 The MCG waveform from a rabbit in the Bi-2223 magnetic shielding vessel.

地下資源の探査において、ボーリングにより採取した地下岩石の微弱な残留磁気を計測することにより、磁方位を見積り岩石の生成年代を決定することができる。 Fig.11.6-4 に示すように、片端閉型の磁気シールドシステムを応用した岩石磁場評価装置が開発されている(2)(3)。シールド空間内に岩石コアを設置し、低速で回転させながらフラックス磁力計により測定する装置である。花崗閃緑岩（飯立）、玄武岩（丸森）、安山岩（玄武洞）、溶結凝灰岩（鳴子）の測定の中で花崗閃緑岩の残留磁気の強度が最も大きく、玄武岩の残留磁気の方法は東西に向いていることが明らかになった。

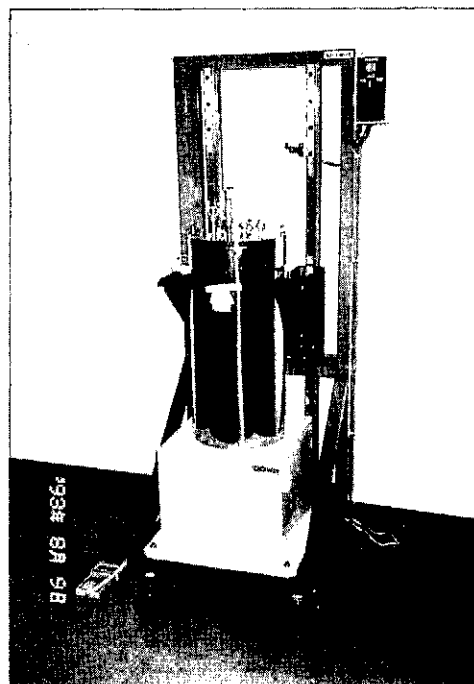
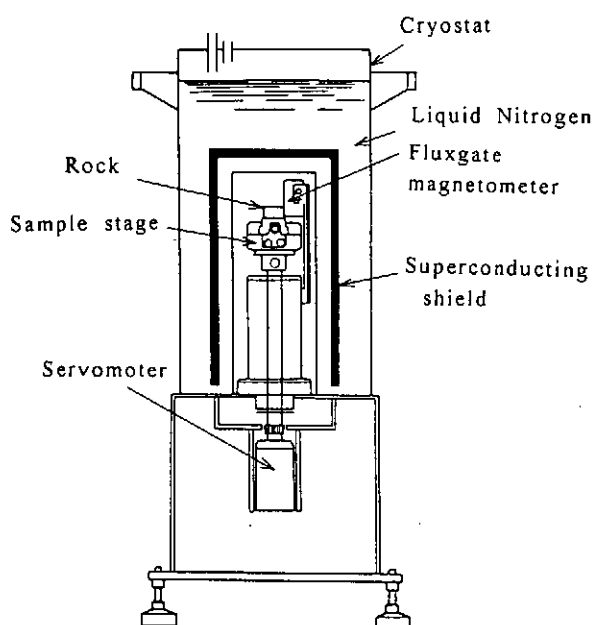


Fig.11.6-4 Superconducting magnetic shielded rock magnetometer.

11.7 限流器への応用

酸化物系超伝導円筒を誘導型限流器に応用する研究が進んでいる(26)(27)(28)。Fig.11.7-1に限流器の構成図を示す(29)。磁束を遮断する超伝導円筒と外側に巻かれた主コイルから構成されている。定常時には主コイルの電流が作る磁束を超伝導円筒表面に誘導される遮断電流により排除している。そのため、見かけ上主コイルのインピーダンスは非常に小さくなっている。しかしながら、短絡事故等により主コイルに過電流が流れると、主コイルに発生する磁場が超伝導円筒体の臨界電流で決まるシールド磁場より大きくなって円筒内部に磁場が侵入する。すると、鉄心の存在により大きな磁束変化が生ずるため超伝導体に誘導電流が流れてノーマル転移し、その結果、系のインピーダンスが増大して主コイルの電流が限流される。直径 50 mm、長さ 70 mm の MgO 基板上

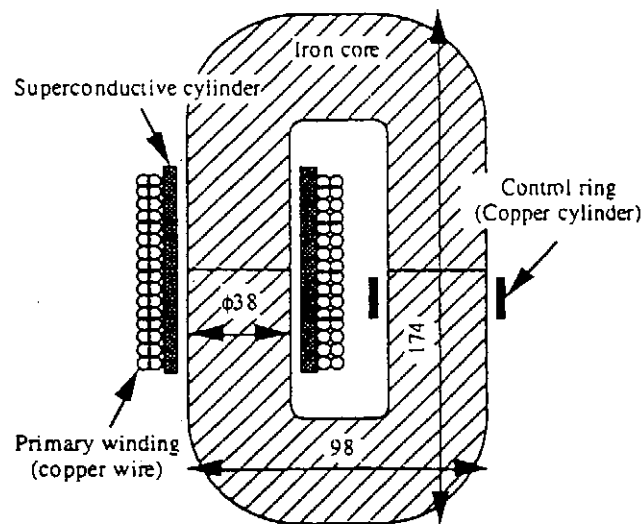


Fig.11.7-1 Schematic diagram of the superconducting fault current limiter.

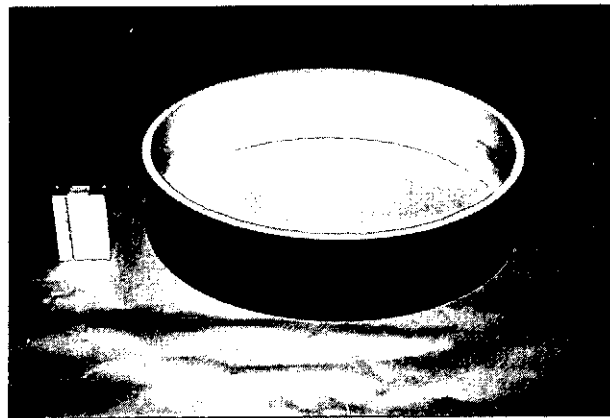


Fig.11.7-2 A component of superconducting cylinder.

に $200\text{ }\mu\text{m}$ の Bi-2212 系厚膜を形成したシールド体を用いて、 30 A を限流している。同様の基板と超伝導厚膜の構成を用いた、直径 450 mm 、厚さ 120 mm の超伝導円筒を Fig.11.7-2 に示す。この円筒を 9 個積み上げることで長さ $1,080\text{ mm}$ の大型限流器が開発された(30)。また、直径 100 mm 、高さ 80 mm の銀円筒内に厚さ 1.9 mm の Bi-2212 系バルク体を形成したシールド体を、4 個積み上げて長さ 350 mm の限流器が作製され、 8 kA ピークの短絡電流を 900 A に限流している(31)。

11.8 熔融体の強磁場シールドへの適用

数十 mT 以上の印加磁場を遮蔽するために、熔融バルク体を用いる研究が進んでいる。熔融法により、 c 軸の配向した数 cm から 10 cm の疑似単結晶体が得られており、 $10^4 \sim 10^5\text{ A/cm}^2$ の高い臨界電流が達成されている。また、非超伝導 Y-211 相をピン止め中心として超伝導 Y-123 相中に分散導入できるため、強い磁場の捕捉が可能になった。超伝導磁気浮上式鉄道(MAGLEV)の車両は、超伝導磁石が発生する磁場によって磁気的に推進浮上している。従って、Fig.11.8-1 に示すように、車両内の磁場を減少させる磁気シールドが必要であり、従来からの高透磁率材料と比較し、超伝導体では軽量化が可能である(7)。

Fig.11.8-2 には熔融バルク体($30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 1.9\text{ mm}$)に 88 mT の磁場を印加した時の、試料表面の透過磁場の二次元分布を示す(32)。中心部で表面磁場は最小になっている。直径 45 mm 、厚さ 14 mm の熔融バルク体に 100 mT の外部磁場を印加した時の透過磁場の分布を Fig.11.8-3 に示す。大型結晶が均一配向した熔融体では、中心部の透過磁場は 10 mT 程度にまで減衰した。一方、小型結晶が無配向の熔融体では試料の中心付近で、磁場の不均一が観察された。これは結晶粒界からの磁場の漏れによる。

試料の大型化が容易であるマルチゾーンの横形温度勾配炉を用いて、一軸温度勾配下で熔融バルク体が作製された(33)(34)。Fig.11.8-4 に示すようにほぼ均一に 30 mT の印加磁場を遮蔽している。

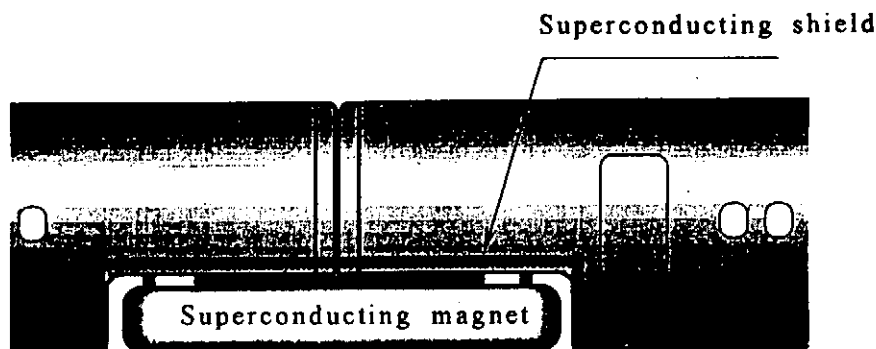


Fig.11.8-1 Concept of magnetic shielding in MAGLEV vehicle.

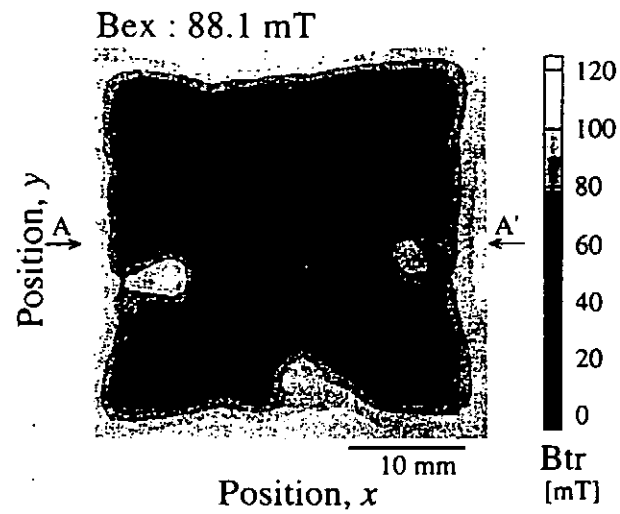


Fig.11.8-2 Two-dimensional distribution of flux density over the sample surface.
A magnetic field of 88.1 mT was applied perpendicular to the Y-123 shielding plate.

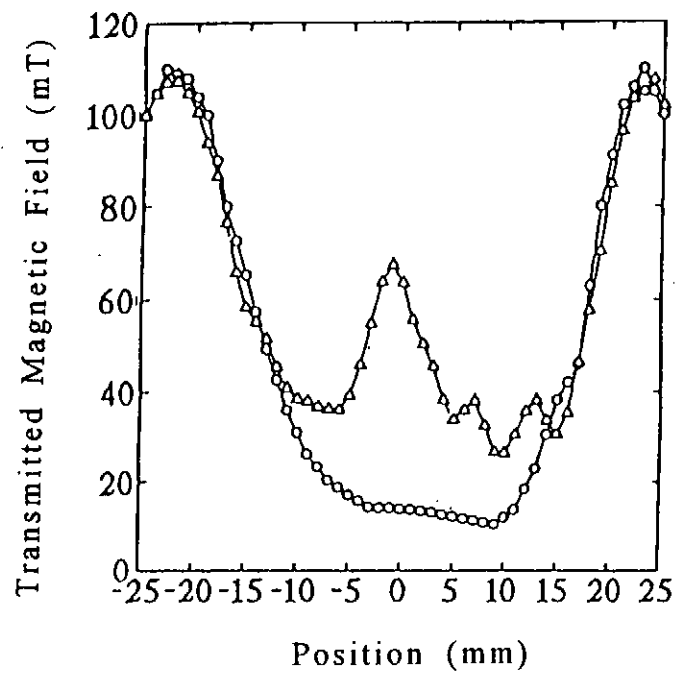


Fig.11.8-3 Magnetic flux density distribution.

○ : single domain sample, △ : polydomain sample.

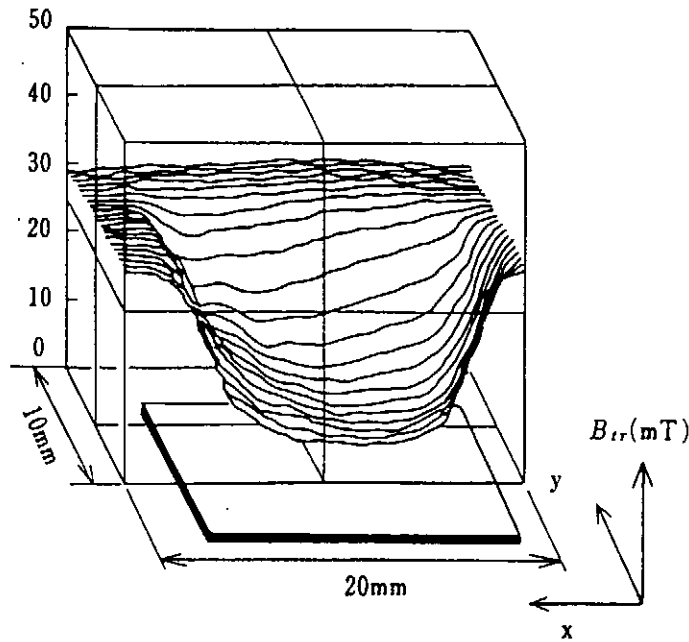


Fig.11.8-4 Three-dimensional distribution of flux density over the half sample surface.

<11 章 参考文献>

- (1) 内川、小谷、日本応用磁気学会誌、15, 759 (1991).
- (2) 小嶋ら、資源・素材学会平成7年度春季大会 (1995).
- (3) 石浦ら、日本地熱学会平成7年度学術講演会 (1995).
- (4) S.Nagaya, et al., Advances in Superconductivity VII (ISS'94), 1995, p.1279.
- (5) 小笠原、L.Boeston、日本物理学会誌、28, 1041 (1973).
- (6) H.Fujimoto, et al., Advances in Cryogenic Engineering, 40, 237 (1994).
- (7) 藤本ら、鉄道総研報告、9, No6, 53 (1995).
- (8) Y. Shimbo, et al., Advances in Cryogenic Engineering, 40, 243 (1994)
- (9) 吉田ら、第57回1997年度春季低温工学・超電導学会 (1997).
- (10) F.Pavese, et al., preprint of CEC/ICMC97, Portland, July 1997.
- (11) 小浦ら、日本セラミックス協会誌、104, 819 (1996).
- (12) W.O.Hamilton, Rev. Phys. Appl., 5, 41 (1970).
- (13) 吉澤、機能材料、17, 29 (1997).
- (14) 矢原ら、第9回日本生体磁気学会 (1994).
- (15) 星野ら、日本応用磁気学会、17, 569 (1993).
- (16) M.Itoh, et al., IEEE Trans. on Appl. Superconductivity, 7, 360 (1997).
- (17) K.Kawano, et al., Advances in Superconductivity IX (ISS'96), Nov., 1996, p.915.

- (18) K.Hasegawa, et al., *Advances in Superconductivity VII (ISS'94)*, 1995, p.1305.
- (19) S.Haseyama, et al., *Advances in Superconductivity VII (ISS'94)*, 1995, p.1301.
- (20) S.Ohshima, et al., *Advances in superconductivity VI (ISS'93)*, 1994, p.1325.
- (21) K.Mori, et al., *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, 7, 378 (1997).
- (22) S.Haseyama, et al., *Advances in Superconductivity IX (ISS'96)*, 1996, p.1447.
- (23) 松葉、低温工学、30, 2 (1995).
- (24) H.Ohta, et al., *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, 3, 1953 (1993).
- (25) N.Hayashi, et al., *Advances in Superconductivity V (ISS'92)*, 1993, p.1297.
- (26) J.R.Cave, et al., *Proc. of ICEC16/ICMC*, 1996, p.1021.
- (27) T.Onishi, et al., *Proc. of ICEC16/ICMC*, 1996, p.1025.
- (28) J.Gerhold, preprint of CEC/ICMC97, Portland, July 1997.
- (29) M.Ichikawa, et al., *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, 5, 1067 (1995).
- (30) H.Kado, et al., *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, 7, 993 (1997).
- (31) W.Paul, et al., *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, 5, 1059 (1995).
- (32) H.Fujimoto, et al., *Advances in Superconductivity VIII (ISS'95)*, 1996, p.451.
- (33) M.Kojima, et al., *Advances in Superconductivity VII (ISS'94)*, 1995, p.673.
- (34) H.Fujimoto, et al. *Advances in Superconductivity VIII (ISS'95)*, 1996, p.763.

関連研究機関一覧表

第2章 導体化における材料科学的問題

名称	専門分野
東北大学	結晶化学、弱結合、磁束ピン止め・ダイナミクス
東京大学	結晶化学、弱結合、磁束ピン止め・ダイナミクス
東京工業大学	結晶構造、弱結合
名古屋大学	弱結合
京都大学	結晶構造、弱結合
大阪大学	結晶構造、弱結合
広島大学	結晶構造、弱結合
九州大学	磁束ピン止め・ダイナミクス
九州工業大学	磁束ピン止め・ダイナミクス
青山学院大学	結晶化学
東京理科大学	結晶化学
金属材料技術研究所	結晶構造、弱結合
無機材料研究所	結晶構造
電子技術総合研究所	結晶化学、磁束ピン止め・ダイナミクス
電力中央研究所	磁束ピン止め・ダイナミクス
国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所	結晶化学
三洋電機株式会社研究センター	弱結合
NTT基礎研究所	弱結合
松下電器産業株式会社中央研究所	弱結合
日立製作所基礎研究所	磁束ピン止め・ダイナミクス
University of Wisconsin-Madison (米国)	弱結合
State University of New York at Buffalo (米国)	弱結合
State University of Iowa (米国)	磁束ピン止め・ダイナミクス
University of Stanford (米国)	磁束ピン止め・ダイナミクス
University of Purdue (米国)	磁束ピン止め・ダイナミクス
University of Houston (米国)	結晶構造
University of Colorado (米国)	結晶構造
Oak Ridge National Laboratory (米国)	弱結合、磁束ピン止め・ダイナミクス
Los Alamos National Laboratory (米国)	弱結合、磁束ピン止め・ダイナミクス
Brookhaven National Laboratory (米国)	弱結合、磁束ピン止め・ダイナミクス
Argonne National Laboratory (米国)	弱結合、磁束ピン止め・ダイナミクス
IBM T.J.Watson Research Laboratory (米国)	弱結合、磁束ピン止め・ダイナミクス
AT&T Bell Laboratory (米国)	弱結合、磁束ピン止め・ダイナミクス
University of Caen (フランス)	結晶化学
IBM Zurich Research Laboratory (スイス)	結晶化学
University of Geneva (スイス)	磁束ピン止め・ダイナミクス
ETH (スイス)	磁束ピン止め・ダイナミクス
University of Leiden 大学 (オランダ)	磁束ピン止め・ダイナミクス
University of Cambridge (イギリス)	磁束ピン止め・ダイナミクス
University of Birmingham (イギリス)	磁束ピン止め・ダイナミクス
Chinese Academy of Science (中国)	結晶構造
University of Bar-Iran (イスラエル)	磁束ピン止め・ダイナミクス
University of Weizmann (イスラエル)	磁束ピン止め・ダイナミクス

第3章 Bi系線材とコイル応用

名称	専門分野
秋田大学	Bi-2223線材評価
東北大学	Bi-2223線材評価
東京大学	Bi-2212の基礎特性
豊橋技術科学大学	Bi-2223線材組織と評価
京都大学	Bi-2212の相図、組織観察
金属材料技術研究所	Bi-2212超伝導体ドクターブレード法、ディップコート法テープ、 マグネットの作製・評価、組織観察 Bi-2223コイル評価
㈱日立製作所	Bi-2212銀シース線材、マグネットの作製・評価
(株)東芝	Bi-2223コイル評価
日立電線㈱	Bi-2212超伝導ディップコート法テープ、銀シース線材の作製・評価
古河電気工業㈱	Bi-2212超伝導ジェリーロール法線材の作製・評価 Bi-2223線材材料及び評価、Bi-2223コイル評価 Bi-2223ケーブル導体及びシステム評価
住友電気工業㈱	Bi-2212超伝導体銀シース線材の作製・評価 Bi-2223線材材料及び評価、Bi-2223コイル評価 Bi-2223ケーブル導体及びシステム評価
昭和電線電纜㈱	Bi-2212超伝導体ディップコート法テープ、多層線材、マグネットの 作製・評価、Bi-2223線材材料及び評価、Bi-2223コイル評価
(株)フジクラ	Bi-2223ケーブル導体及びシステム評価
神戸製鋼所㈱	Bi-2212超伝導体銀シース線材、マグネットの作製・評価
東京電力(株)	Bi-2223ケーブル導体評価
中部電力(株)	Bi-2223ケーブル導体評価
University of Wisconsin-Madison(米国)	Bi-2212の基礎特性、相図、組織観察 Bi-2223線材評価
State University of New York(米国)	Bi-2212超伝導体銀シース線材の作製・評価
National High Magnetic Field Laboratory(米国)	Bi-2212ディップコート法テープ、銀シース線材、マグネットの作製・評価
Brookhaven National Laboratory(米国)	Bi-2223線材評価
Argonne National Laboratory(米国)	Bi-2223線材評価
Los Alamos National Laboratory(米国)	Bi-2223線材評価、Bi-2223コイル評価、Bi-2223ケーブル導体評価
Oak Ridge National Laboratory(米国)	Bi-2223線材評価、Bi-2223ケーブル導体評価
American Superconductor Corporation(米国)	Bi-2223線材材料及び評価、Bi-2223コイル評価
Intermagnetic General Corporation(米国)	Bi-2212ディップコート法テープ、銀シース線材、マグネットの作製・評価 Bi-2223線材材料及び評価、Bi-2223コイル評価
Oxford Superconducting Technology(米国)	Bi-2212ディップコート法テープ、銀シース線材、マグネットの作製・評価
Southwire(米国)	Bi-2223ケーブル導体及びシステム評価
EURUS(米国)	Bi-2223線材及び評価
University of Geneva(スイス)	Bi-2223線材組織と評価
ETH(スイス)	Bi-2212の相図、組織観察
Siemens AG(ドイツ)	Bi-2223線材材料及び評価、Bi-2223ケーブル導体及びシステム評価
Vacuumschmelze(ドイツ)	Bi-2223線材材料及び評価
University of Twente(オランダ)	Bi-2223線材評価
Pirelli(イタリア)	Bi-2223ケーブル導体及びシステム評価
BICC(イギリス)	Bi-2223線材材料及び評価
NST(デンマーク)	Bi-2223線材材料及び評価
University of Wollongong(オーストラリア)	Bi-2223線材と組織

第4章 Y系およびRE系線材

名称	専門分野
金属材料技術研究所	Y系テープ線材化、改良スパッタ法面内配向中間層による作製
国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所	Y系テープ線材化、面内配向金属テープ基材作製
(財)電力中央研究所	面内配向中間層作製
(株)フジクラ	Y系テープ線材化、IBAD法面内配向中間層による作製
住友電気工業(株)	Y系テープ線材化、ISD法面内配向中間層による作製
(株)東芝	Y系テープ線材化、面内配向金属テープ基材作製
University of Stanford(米国)	IBAD法面内配向中間層による作製
Massachusetts Institute of Technology(米国)	IBAD法面内配向中間層による作製
University of Wisconsin(米国)	IBAD法面内配向テープ組織
Los Alamos National Laboratory(米国)	IBAD法面内配向中間層による作製
Oak Ridge National Laboratory(米国)	Y系テープ線材化、面内配向金属テープ基材作製
Intermagnetic General Corporation(米国)	IBAD法面内配向中間層による作製
Midwest Superconductivity, Inc.(米国)	RABiTS法面内配向中間層による作製
University of Cambridge(イギリス)	IBAD法面内配向中間層による作製
University of Göttingen(ドイツ)	IBAD法面内配向中間層による作製
Technology University of München(ドイツ)	IBAD法面内配向中間層による作製

第5章 TI系およびHg系線材

名称	専門分野
東京大学工学部	Hg系焼結試料・線材の作製
東京農工大応用化学	TI系薄膜線材の作製・評価
名古屋工業大学	懸濁紡糸法によるHg系フィラメントの作製
東海大学工学部	TI系厚膜線材の作製・評価
金属材料技術研究所	Hg系線材の作製
電子技術総合研究所	Hg系粉末・バルク試料の作成と評価
国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所	Hg系厚膜の作製
(株)日立製作所	TI系薄膜状線材・厚膜の作製・評価
日立電線(株)	TI系シース線材の作製・評価
University of Houston(米国)	Hg系焼結試料・線材の作製
University of Colorado(米国)	TI系バルク・薄膜材の作製と評価
University of Kansas(米国)	Hg系薄膜の作製と評価
Florida State University(米国)	Hg系焼結試料・線材の作製
Argonne National Laboratory(米国)	Hg系粉末試料の作成と評価
Oak Ridge National Laboratory(米国)	Hg系粉末試料の作成と評価
National Renewable Energy Laboratory(米国)	TI系厚膜の作製・評価
Sandia National Laboratory(米国)	TI系材料の評価
IBM T.J.Watson Research Laboratory(米国)	Hg系薄膜の作製と評価
Intermagnetic General Corporation(米国)	TI系シース線材・膜状線材の作製・評価
General Electric Corporate R&D(米国)	TI系厚膜の作製・評価
Du Pont(米国)	TI系薄膜の作製・評価
University of Cambridge(イギリス)	TI系線材と評価
University of Oxford(イギリス)	TI系シース線材の作製・評価
University of Geneva(スイス)	TI系シース線材の作製と評価
ETH(スイス)	Hg系焼結試料の作製と評価
King Fahd University(サウジアラビア)	TI系材料作製と評価

第6章 交流特性

名称	専門分野
東京都立大学工学部	交流特性評価
横浜国立大学	交流特性評価
豊橋技術科学大学	交流損失評価
九州大学工学部	ピンニング特性評価、交流特性評価
九州工業大学	ピンニング特性評価
鹿児島大学工学部	交流損失評価
(財)電力中央研究所	交流特性評価
東京電力(株)	交流特性評価
中部電力(株)	交流特性評価
住友電気工業(株)	交流特性評価
古河電気工業(株)	交流特性評価
(株)フジクラ	交流特性評価
三菱電機(株)	交流特性評価
Ohio State University(米国)	交流損失評価
Brookhaven National Laboratory(米国)	交流損失評価
Oak Ridge National Laboratory(米国)	交流損失評価
Los Alamos National Laboratory(米国)	交流損失評価
American Superconductor Corporation(米国)	交流損失評価
University of Cambridge(イギリス)	交流損失評価
Alcatel Alsthom Recherche(フランス)	交流損失評価
University of Twente(オランダ)	交流損失評価
Paul Scherrer Institute(スイス)	交流損失評価
Siemens(ドイツ)	交流損失評価
Pirelli(イタリア)	交流損失評価
CISE Spa(イタリア)	交流損失評価

第7章 応力－歪及び照射特性

名称	専門分野
岩手大学工学部	応力－歪特性
秋田大学鉱山学部	応力－歪特性
東北大学金属材料研究所	応力－歪特性
東京大学	照射効果
京都大学工学部	応力－歪特性
大阪大学産業科学研究所	応力－歪特性
九州大学工学部	応力－歪特性
金属材料技術研究所	応力－歪特性、照射効果
電子技術総合研究所	応力－歪特性
国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所	応力－歪特性、照射効果
日本原子力研究所物質科学部	照射効果
東京電力(株)	応力－歪特性
中部電力(株)	応力－歪特性
住友電気工業(株)	応力－歪特性
昭和電線電纜(株)	応力－歪特性
日立電線(株)	応力－歪特性
古河電気工業(株)	応力－歪特性
(株)フジクラ	応力－歪特性
神戸製鋼所(株)	応力－歪特性
(株)日立製作所	応力－歪特性
(株)東芝	応力－歪特性
University of Houston (米国)	照射効果
University of Wisconsin (米国)	応力－歪特性
National High Magnetic Field Laboratory (米国)	応力－歪特性
Los Alamos National Laboratory (米国)	照射効果
Argonne National Laboratory (米国)	応力－歪特性、照射効果及び理論
Brookhaven National Laboratory (米国)	応力－歪特性、照射効果
National Institute of Standards and Technology (米国)	応力－歪特性
Oak Ridge National Laboratory (米国)	応力－歪特性、照射効果
IBM T.J.Watson Research Laboratory (米国)	照射効果、理論
American Superconductor Corporation (米国)	応力－歪特性
Intermagnetic General Corporation (米国)	応力－歪特性
Oxford Instruments (イギリス)	応力－歪特性
Siemens (ドイツ)	応力－歪特性
University of Geneva (スイス)	応力－歪特性
Ecole Polytechnique (スイス)	照射効果
Atominst. Oster. University (オーストリア)	照射効果
University of Wollongong (オーストラリア)	応力－歪特性

第8章 線材特性測定標準化

名称	専門分野
岩手大学工学部	臨界電流特性評価
秋田大学鉱山学部	臨界電流特性評価
東北大学金属材料研究所	臨界電流特性評価
京都大学工学部	臨界電流特性評価
九州大学工学部	臨界電流特性評価
九州工業大学情報工学部	臨界電流特性評価
東海大学工学部	臨界電流特性評価
日本大学理工学部	臨界電流特性評価
金属材料技術研究所	臨界電流特性評価
電子技術総合研究所	臨界電流特性評価
計量研究所	臨界電流特性評価
University of Wisconsin (米国)	臨界電流特性評価
NHMFL, Florida State University (米国)	臨界電流特性評価
NIST (米国)	臨界電流特性評価
University of Oxford (イギリス)	臨界電流特性評価
University of Cambridge (イギリス)	臨界電流特性評価
High Field Magnet Laboratory, CNRS (フランス)	臨界電流特性評価
Atominst. Oster. University (オーストリア)	臨界電流特性評価
Technical University of Vienna (オーストリア)	臨界電流特性評価
Forschungszentrum Karlsruhe (ドイツ)	臨界電流特性評価
CISE Spa (イタリア)	臨界電流特性評価
University of Twente (オランダ)	臨界電流特性評価
Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals (中国)	臨界電流特性評価

第9章 高温超伝導電流リード

名称	専門分野
東北大学金属材料研究所	高温超伝導電流リードとマグネット応用
岩手大学工学部	高温超伝導電流リード
九州大学工学部	高温超伝導電流リード
日本原子力研究所	高温超伝導電流リード
核融合科学研究所	高温超伝導電流リード
高エネルギー加速器研究機構	高温超伝導電流リード
(財)鉄道総合技術研究所	高温超伝導電流リード
中部電力(株)	高温超伝導電流リード
(株)フジクラ	高温超伝導電流リード
富士電機(株)	高温超伝導電流リード
三菱電機(株)	高温超伝導電流リード
住友電気工業(株)	高温超伝導電流リードとマグネット応用
古河電気工業(株)	高温超伝導電流リード
(株)東芝	高温超伝導電流リードとマグネット応用
(株)日立製作所	高温超伝導電流リード
新日鉄(株)	高温超伝導電流リード
神戸製鋼所(株)	高温超伝導電流リードとマグネット応用
日立電線(株)	高温超伝導電流リード
昭和電線電纜(株)	高温超伝導電流リード
三菱電線(株)	高温超伝導電流リード
住友重機械工業(株)	高温超伝導電流リードとマグネット応用
同和鉱業(株)	高温超伝導電流リード
American Superconductor Corporation(米国)	高温超伝導電流リードとマグネット応用
EURUS(米国)	高温超伝導電流リード
Hoechst AG(ドイツ)	高温超伝導電流リード
Forschungszentrum Karlsruhe(ドイツ)	高温超伝導電流リードとマグネット応用
CERN(スイス)	高温超伝導電流リード
CAN Superconductors(チェコ)	高温超伝導電流リード

第10章 溶融バルクとマグネット応用

名称	専門分野
東京工業大学	フライホイール
名古屋大学	希土類123系超伝導体の材料製造技術
国際超伝導産業技術研究センター・超伝導工学研究所	YBCO系超伝導体・希土類123系超伝導体の材料合成及びバルク応用全般
(財)鉄道総合技術研究所	バルクマグネット
同和鉱業(株)	YBCO系超伝導体の材料製造技術
新日本製鉄(株)	YBCO系超伝導体の材料製造技術
日本精工(株)	ベアリング
光洋精工(株)	ベアリング
三菱重工業(株)	ベアリング
中部電力(株)	フライホイール
(株)四国総合研究所	フライホイール
イムラ材料開発研究所(株)	超伝導モータ
University of Houston(米国)	フライホイール
Ames Laboratory, Iowa State University(米国)	希土類123系超伝導体の材料製造技術
Argonne National Laboratory(米国)	フライホイール
Boeing Company(米国)	フライホイール
Superconductive Components, Inc.(米国)	YBCO系超伝導体の材料製造技術
University of Cambridge(イギリス)	フライホイール
Forschungszentrum Karlsruhe(ドイツ)	YBCO系超伝導体の材料製造技術、フライホイール
University of Gottingen(ドイツ)	希土類123系超伝導体の材料製造技術
Jena, IPHT(ドイツ)	希土類123系超伝導体の材料製造技術、超伝導モータ
University of Barcelona(スペイン)	希土類123系超伝導体の材料製造技術

第11章 高温超伝導体磁気シールド

名称	専門分野
北海道大学工学部	限流器評価
山形大学工学部	バルクシールド作製・評価
東北大学大学院工学研究科	岩石磁場評価
豊橋技術科学大学	厚膜シールド作製・評価
神戸大学自然科学部	円筒バルクシールド製作・評価
東京都立大学	限流器評価
東海大学工学部	円筒厚膜シールド作製・評価
東京理科大学理工学部	円筒厚膜シールド作製・評価
明星大学理工学部	評価
武蔵工業大学	シールド作製・評価
近畿大学理工学部	円筒バルクシールド製作・評価
理化学研究所	評価
国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所	溶融体バルクシールド作製・評価
(財)鉄道総合技術研究所	溶融体バルクシールド作製・評価
(財)電力中央研究所	限流器作製・評価
清水建設(株)	評価
住友重機械工業(株)	円筒バルクシールド製作・評価
住友電気工業(株)	円筒厚膜シールド作製・評価
同和鉱業(株)	溶融体バルクシールド作製・評価、円筒厚膜シールド作製・評価
古河電気工業(株)	円筒厚膜シールド作製・評価
三井金属(株)	円筒厚膜シールド作製・評価
ABB Corporate Research(スイス)	限流器評価
CAN Superconductors(チェコ)	円筒バルクシールド製作
CNR-Instituto di Metrologia(イタリア)	円筒厚膜シールド作製・評価
Hoechst(ドイツ)	円筒バルクシールド作製
Technical University Graz(オーストリア)	溶融体バルクシールド作製、限流器評価
VPIT-Hydro-Quebec(カナダ)	限流器評価

索引

項 目	ページ
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	27,36,143
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,36,143
Bi系銀シース線材	130,131,139
Bi系酸化物超伝導体	3,6,7,8,9,23,24,25,26
Boseグラス	16,121
brick wall model	23
CeO_2	59
CuO_2 面	3,4,5,6,7,8,25,113
E-J曲線	89,90
Hg系酸化物超伝導体	3,6,7,25,64
Hg系線材	85
I-V特性	8,21,131,135
IBAD法	23,24,52,53,54,56,58,59,61
IEC/TC90	130,139
$(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$	4,6,12
LPE法	61
Ni基板テープ	59
Ni基板上の厚膜テープ	85,86
n値モデル	89,94
PLD法	52,53,56,58,59
railway switch model	23,24
RE系超伝導線材	52
Re添加による安定化	1,85
Tl_2O 蒸気中での熱処理	65,68,79,82
Tl系超伝導線材	64
Tl系酸化物超伝導体	3,6,7,8,9,25,64,77,82
VAMAS	130,133,136,139
Y-123相	1,155,181
Y-211相	124,155,157,158,181
Y-211相の微細分散	157
Y-Ba-Cu-O系超伝導体	20,24,155
Y_2O_3	157
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	3,5,7,8,21,23,52,143,148
YSZ	23,52,53,54,56,58,59,70,72,111
Y系超伝導線材	52
イントリンシックジョセフソン結合	8
ジョセフソン結合	3,21
スプレー欠陥	121
スプレー蒸着法	86,87
ツイスト	39

ツイスト加工	95,97
ディップコート法	27,44,65,
パウダー・イン・チューブ法	36,39,64,77,85
バルクマグネット	164
パンケーキ磁束	13
ビーンモデル	20,90,93
ヒステリシス損失	89,90,91,92,95,97,98,102
ピンニング損失	89
ピン止め効果	155,162,167
フォーマー	48
フラックスジャンプ	102
ペロブスカイト構造	3,4
メルトクエンチ	157,158
ラウンドロビンテスト	130,133,136,138,139
厚膜磁気シールド	167,171,181
異方性	1,3,4,8,9,13,25,37,52,89,113,143
永久電流スイッチ	43
永久電流マグネット	43
円柱状欠陥 (columnar defects)	115,116,117,121,123
大型磁気シールド	173
応力歪特性	106,109
温度サイクル	132,133,139
拡散法	82
加工性	9,25
過冷却窒素	1,46
希土類123系超伝導体	160
機械的性質	1,34,37,74,131,132,111,157
気相法	52,53,56
強磁場シールド	166,167,171,181
銀シース法	23,26,27,30,41,106,107,109,110,143
銀比	107,132,133
結晶異方性	3,4,8,52
結晶配向制御	52,53
結晶粒界	3,11,20,21,23,24,25,52,54,64,135,181
懸濁紡糸法	85,87
限流器	2,180,181
固体窒素	47
交流損失	39,41,47,48,89,94,101,102,130
高磁界インサートマグネット	44
合金元素添加	34,37,107,108
最高の臨界温度	85
試料ホルダー	136,137
磁化損失	90

磁気シールド	2,166,181
磁束ガラス	13,16,113,119,121
磁束ガラス・液体転移	13,16,17,121,126
磁束ガラス相	113
磁束クリープ	11,12,16,169
磁束のピン止め	1,2,11,113,114
磁束ピン力密度のスケーリング	14
磁束液体	16,113
磁束格子溶融	13,16,17,113
弱磁場シールド	166,167,168
重イオン照射	12,116,117,119,121,123,163
照射効果	1,113,114
心磁場計測	177
生体磁気計測	175,177
多芯テープ線材	40,95,97,98
多芯線材	36,37,43,106,133
多層スパイラル導体	48
超伝導ブスバー	150
超伝導接続	43
超伝導前駆体膜	65
通電損失	92,97,98,99,101
転位型導体	48,102
電荷供給ブロック	7,8,9
電流リード	2,89,131,143,145,146,147,148,150
導体補強	49,110,111
二次元－三次元のクロスオーバー	16,113,126
熱伝導	143,148
脳磁場計測	2,166,171,177
白金添加	157,158
標準化	2,130,131
表面バリアーによる磁化	85
不可逆磁界	11,12,13,14,32,38,39,64,85,160
不可逆線	12,32,119,124
不可逆歪 ϵ_{irr}	107,132
部分溶融－徐冷プロセス	27,28,30,32,43
捕捉磁場	155,159,160,162,164,181
包晶反応	155
面内配向	23,25,52,53,54,56,58,59,61,64,70,72,74,80,86,87
面内配向金属テープ基材	59
面内配向中間層	58,61
溶融プロセス	155
溶融体磁気シールド	181
立方体集合組織を持つ銀基板	70,72,74

粒界弱結合	1,3,11,20,21,24,25,40,52,77,159,164
臨界スケーリング	16,17
臨界状態モデル	48,89,91,92
臨界電流	15,37,39,46,49,52,56,85,94,130,131,155,157,160,180
臨界歪 ε_C	106,107,108
冷凍機冷却マグネット	1,2,44,46,147

調査研究体制

核融合炉用先進超伝導導体研究調査（第3部）は、次の共同研究者により行われた。

（五十音順 敬称略）

伊藤 喜久男	（金属材料技術研究所 強磁場ステーション）
岡安 悟	（日本原子力研究所 東海研究所 材料研究部）
熊倉 浩明	（金属材料技術研究所）
定方 伸行	（(株)フジクラ 基盤材料研究所）
住吉 文夫	（鹿児島大学 工学部）
太刀川 恭治	（東海大学工学部、核融合科学研究所(客員教授)）
永田 明彦	（秋田大学 鉱山学部）
長谷川 隆代	（昭和電線電纜(株) 超電導研究部）
林 和彦	（住友電気工業(株) 大阪研究所）
東山 和寿	（(株)日立製作所 日立研究所 エネルギー第1研究部）
平野 直樹	（総合研究大学院大学 核融合科学専攻）
松永 晃治	（総合研究大学院大学 核融合科学専攻）
三戸 利行	（核融合科学研究所 装置技術研究系）
村上 雅人	（(財)国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 田町研究所 第7研究部）
山崎 裕文	（電子技術総合研究所 極限技術部）
吉澤 秀二	（明星大学 理工学部）
渡辺 和雄	（東北大学 金属材料研究所）

NIFS-MEMO シリーズ出版リスト
(Recent Issues of NIFS-MEMO Series)

- NIFS-MEMO-1 都築哲哉、東井和夫、松浦清剛、「パソコンによる JIPP T-IIU プラズマの平衡位置フィードバック制御」1991年 4月
T.Tsuzuki, K.Toi and K.Matsuura,
"Feedback Control of Plasma Equilibrium with Control System Aided by Personal Computer on the JIPP T-II Tokamak"; Apr.1991
(In Japanese)
- NIFS-MEMO-2 久保田雄輔、大林治夫、宮原 昭、大野和子、中村光一、堀井憲嗣、
「環境磁界の研究 (I) 三次元積分磁束計の開発」1991年 7月
Y.Kubota, H.Obayashi, A.Miyahara, K.Ohno, K.Nakamura and K.Horii,
"Development of Three-Dimensional Compact Magnetic Dosimeter for Environmental Magnetic Field Monitoring", July,1991
(In Japanese)
- NIFS-MEMO-3 「核融合科学研究所技術研究会; 1991年3月19,20日 土岐文化プラザ」1991年8月
"Proceedings of Symposium on Technology in Laboratories; Mar. 19, 20, 1991" Aug. 1991 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-4 「プラズマ中におけるカオス現象」1991年8月
"Chaotic Phenomena in Plasmas ", Aug. 1991 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-5 山崎耕造、「ファジー論理のトロイダルプラズマ制御への応用」
1992年2月 "Fuzzy Logic Application to Troidal Plasma Control ", Feb. 1992 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-6 平成 3 年度 核融合科学研究所 支援調査共同研究報告書 「大出力 マイクロ波源の開発に関する調査研究」1992年4月
"Development of High Power Microwave Source ", Apr. 1992 (In Japanese)
- NIFS-MEMO- 7 平成 3 年度 核融合科学研究所 共同研究 (調査支援研究) 研究成果 報告書
「プラズマにおけるカオス現象」1992年11月
"Chaotic Phenomena in Plasma, II", Nov. 1992 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-8 NIFS シンポジウム報告書「核融合炉材料照射用強力中性子源の設計と大学の役割」1993年1月
"Design of Intense Neutron Source for Fusion Material Study and the Role of Universities", Jan. 1993 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-9 平成 2、3、4 年度 核融合科学研究所共同研究研究会研究成果報告書
「開放磁場における電位と輸送機構」1993 年4月
(Ed.) K. Yatsu and T. Hatori "Potential Formation and Transport in Open Field Line Systems", Apr. 1993 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-10 伊藤公孝、「人口太陽は燃えるか ー核融合研究最前線ー原子力オープン・スクール講演」1993 年 5 月
K. Itoh,
Reports of NIFS Collaboration Workshop from 1990 to 1992 at National Institute for Fusion Science."At the Front of Fusion Research -
Introductory Lecture Open to Public-", May 1993 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-11 (Ed.) T. Kato
"Atomic Physics and Radiation in Divertor and/or Disruption Plasmas", Aug. 1993 (In English)
- NIFS-MEMO-12 平成 4 年度 核融合科学研究所 共同研究 (調査支援研究) 研究成果報告書
「プラズマのカオス現象 (まとめ)」1993年10月
"Chaotic Phenomena in Plasma, III", Oct. 1993(In Japanese)
- NIFS-MEMO-13 久保田雄輔、野田信明、相良明男、井上徳之、赤石憲也、本島修、
「プラズマ対向材料の開発・研究用高熱負荷試験装置ACT」1994年3月
"Electron Beam Irradiation Test Facility for Research and Development of Plasma Facing Components", Mar. 1994 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-14 「平成 5 年度核融合科学研究所技術研究会
日時: 1994年3月23日-24日 場所: セラトピア土岐、土岐商工会議所」1994年7月
"Proceedings of Symposium on Technology in Laboratories by Department of Engineering and Technical Services", July 1994
(In Japanese)
- NIFS-MEMO-15 S.-I. Itoh, K. Itoh, G. Soltwisch, K. H. Finken、
"Study on Sawtooth and Transport -- A Report of Japan-TEXTOR Collaboration --", Jan. 1995 (In English)
- NIFS-MEMO-16 久保田 雄輔、野田信明、相良明男、井上徳之、赤石憲也、山本純也、本島修
「LHD用ダイバート板の開発・研究各種カーボン・銅接合材の熱負荷試験」
Y. Kubota, N. Noda, A. Sagara, N. Inoue, K. Akaishi, J. Yamamoto, O. Motojima,
"Research and Development of Divertor Plates for LHD (High Heat Flux Tests of Various Kinds of Materials)", Apr. 1995 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-17 江尻 品、
「LHDにおける窓の熱設計」
A. Ejiri,
"Calculation of the Heat Transfer in the Windows of the Large Helical Device" Nov. 1995 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-18 田辺哲朗、森田健治 編集
核融合科学研究所共同研究
「プラズマと壁との相互作用に関する研究会」核融合科学研究所、平成 7 年 9 月 12 日・9 月 13 日
(Eds.) T. Tanabe and K. Morita
"Proceedings of the Symposium on Plasma-Materials Interaction" NIFS, Sep. 12-13, 1995; Dec. 1995 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-19 K. Itoh (ed.),
Study on Sawtooth and Transport in Part of Japan-TEXTOR Collaboration 1995; Feb. 1996
- NIFS-MEMO-20 編集責任、核融合科学研究所、太刀川恭治、山本純也、
「核融合科学研究所共同研究、核融合炉用先進超伝導導体、研究調査報告書 Nb₃Sn系超伝導導体」

Editors: K. Tachikawa and J. Yamamoto,

"Studies on Advanced Superconductors for Fusion Device" Part 1 - Present Status of Nb₃Sn Conductors -, Mar. 1996 (in Japanese)

NIFS-MEMO-21 飯吉厚夫、藤原正巳、岡本正雄、大藪修義、金子修、笹尾眞實子、須藤滋、菅野龍太郎、武藤敬、村上定義、竹入康彦、富田幸博、山崎耕造

「LHDにおけるD-³He核融合の検討」

A. Iiyoshi, M. Fujiwara, M. Okamoto, N. Ohyabu, O. Kaneko, M. Sasao, S. Sudo, R. Kanno, T. Mutoh, S. Murakami, Y. Takeiri, Y. Tomita and K. Yamazaki,

"Studies on D - ³He Fusion in LHD", Mar. 1996 (in Japanese)

NIFS-MEMO-22 編集責任、核融合科学研究所、太刀川恭治、山本純也、三戸利行

「核融合科学研究所共同研究、核融合炉用先進超伝導体、研究調査報告書 2 先進金属系超伝導体」

Editors: K. Tachikawa, J. Yamamoto and T. Mito,

"Studies on Advanced Superconductors for Fusion Device" Part 2 - Metallic Superconductors other than Nb₃Sn -, Mar. 1997 (in Japanese)

NIFS-MEMO-23 K. Itoh (ed.), S.-I. Itoh, U. Stroth, T. Iwasaki, M. Yagi and A. Fukuyama,

"Discussion Record of the Workshop on Nonlocal Transport" June 1997

NIFS-MEMO-24 Collapse, Terminating Eventsの物理

日本物理学会 シンポジウム 第52回年会 1997.3.29

"Physics of Collapse and Terminating Events" (in Japanese); July 1997

NIFS-MEMO-25 中村浩章、池田一昭、山口作太郎

「強磁場中でのネルンスト素子の輸送現象とエネルギー変換」

H. Nakamura, K. Ikeda, S. Yamaguchi,

"Transport Phenomena and Energy Conversion of the Nernst Element in a Strong Magnetic Field" (in Japanese); Nov. 1997

NIFS-MEMO-26 核融合科学研究所技術部

「平成9年度核融合科学研究所技術研究会

日時：1998年9月11日・12日 場所：セラトピア土岐」1998年3月

"Proceedings of Symposium on Technology in Laboratories by Department of Engineering and Technical Services" Mar. 1998 (In Japanese)

NIFS-MEMO-27 編集責任、核融合科学研究所、太刀川恭治、三戸利行

「核融合科学研究所共同研究、核融合炉用先進超伝導体、研究調査報告書 3 酸化物系超伝導体」

Editors: K. Tachikawa and T. Mito,

"Studies on Advanced Superconductors for Fusion Device, Part 3 - High-T_c Oxide Superconductors -, Mar. 1998 (in Japanese)