

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 酸化物超電導体の拡散接合用中間材*

大橋 修**, 吉岡 隆幸**, 山口 貢***, 杉淵 俊一****

Interlayer Materials for Diffusion Bonding of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Superconducting Wire

by Osamu OHASHI**, Takayuki YOSHIOKA**, Mitsugi YAMAGUCHI***
and Shunichi SUGIBUCHI****

There are few reports on the bonding process for Bi-2223 multifilament wires in Bi-family superconducting wires because of the difficulty of bonding them directly. Using diffusion bonding process with interlayer materials, Bi-2223 multifilament wires are expected to be bonded at no resistance of the joint.

The aim of this study is to develop the interlayer materials that have the better superconductivity characteristics. The superconducting powder with a cation ratio of Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.8 : 0.4 : 2 : 2 : 3 was mixed with various amounts of Ag_2O powder. Then the powder was cold-pressed with various pressures into disk-shaped pellets. The compounds were sintered at various temperatures in air for 100 h. The most suitable treatment conditions were investigated from the viewpoint of superconductivity, composition and structure.

The most suitable interlayer material was cold-pressed using the compounds with 2 mass% Ag_2O powder and heated under heating conditions of 847°C, 100 h in air subsequently. Critical current density increased with an increase in the ratio of 2223 Phase and the density of the interlayer materials. There was a suitable heating temperature to increase the ratio of 2223 Phase. The density of the interlayer materials was increased by the addition of Ag_2O filling up the voids of interlayer materials.

Key Words: superconductivity, Ag_2O , diffusion bonding, critical current density, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

1. 緒 言

Bi 系酸化物超電導体が発見されて以来、線材化及びこの実用化に向けて研究が活発である^{1,2)}。特に、臨界電流密度 J_c や臨界温度 T_c など超電導特性の向上に関する研究が活発で、それらの特性は格段に向上してきた³⁾。

しかし、これら Bi 系酸化物超電導体を実用化した例は少ない。その原因の1つとして、接合法がまだ確立していないことがある。現在の線材作製技術では1 km 級の長尺線材を作製することは難しく、実用上必要な長さを得るために接合は不可欠である⁴⁾。現在、接合法としてはんだ付での接続が主流であるが、NMR や MRI など永久電流ループを有する機器に適用するためには、接続抵抗のない接合法が必要である^{5,6)}。

特に、Bi 系酸化物超電導線材の中で Bi2223 多芯線材は、超電導体の芯材同士を接合することが困難であり、接合法の研究報告が少ない⁴⁻⁷⁾。

Bi2223 多芯線材同士の間に超電導特性を有する中間材を挟んで接合すると、Bi2223 多芯線材を接続抵抗なく接合できる可能性がある。この接合法では、中間材が接合部の超電導特性及び接合性に大きな影響を及ぼす。

本研究では、Bi2223 多芯線材の接合法研究の第一段階として、超電導特性が優れる最適な中間材組成と接合条件の指針を得ることを目的とした。中間材は超電導体の原料粉末に酸化銀 (Ag_2O) を添加し、加熱温度、酸化銀添加量、加圧力等の接合条件因子と超電導特性の関係を組織学的観点から考察した。

2. 実験方法

供試材は、金属組成比が Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.8 : 0.4 : 2 : 2 : 3 である超電導体の原料粉末を 800°C で仮焼結し、その後再び粉砕したものである。供試材は超電導相 2212 相が非常に多く、その他に非超電導相 (Ca, Sr)₂PbO₄, (Ca, Sr)₂CuO₃, (Ca, Sr)₃Cu₅O₈ がある。

この供試材に、酸化銀 (Ag_2O) を 0~50 mass% の割合で混合した。この際、めのう製乳鉢内で 15 min 以上混合した。

混合粉末をダイスに 1.5 g 詰め、95 MPa で加圧して圧粉

*原稿受付 平成11年9月20日 平成10年度秋季全国大会で発表

**正 員 新潟大学大学院自然科学研究科 Member, Niigata University, Graduate School of Science and Technology

*** 新潟大学大学院自然科学研究科 Niigata University, Graduate School of Science and Technology

****学 生 員 新潟大学大学院自然科学研究科(現: 柳東芝) Student Member, Niigata University, Graduate School of Science and Technology (present: Toshiba Ltd.)

体を作製した。圧粉体の形状は、直径20 mm、厚さ約1.2 mmの円盤型である。

その後、圧粉体をアルミナ容器に入れ、大気中で昇温時間2 h、保持時間100 h、炉冷の熱処理を加えて本焼きした。加熱温度は、835℃～865℃で変化させた。

臨界電流密度は、ダイヤモンドカッターで幅1 mmの試料を3つ切り出し、液体窒素中で4端子法で測定して、3つの平均値を測定値とした。なお、試料に流す電流を増加させ、1 cm 当り1 μ V 電圧を発生する電流値を臨界電流とし、その電流値を断面積で除した値を臨界電流密度とした。

本焼きした試料の結晶相の同定は、めのう製乳鉢で粉碎した粉末をXRD分析した。分析条件は、ターゲット：銅、管電圧：40 kV、管電流：30 mAとした。

また、本焼きした試料を常温硬化樹脂に埋め込み、エメリー研磨、アルミナ研磨をした後、SEM、EDS(日本電子(株)製 JSG-6400)分析で組織学的観察を行った。EDS分析は加速電圧25 kVで測定した。

3. 実験結果

初めに、加熱温度と酸化銀添加量の臨界電流密度への影響を調べた。Fig. 1に各種の酸化銀添加量での臨界電流密度と加熱温度の関係を示す。

酸化銀を添加しない試料では、臨界電流密度が加熱温度の上昇とともに増加する。856℃で最高値を示した後減少し、最適な加熱温度が存在する。酸化銀を添加した試料でも最適な加熱温度が存在し、その添加量に関わらず最適な加熱温度は847℃である。

次に、Fig. 1で示された最適な加熱温度において、臨界電流密度と酸化銀添加量の関係について整理した。その結果をFig. 2に示す。

臨界電流密度は酸化銀添加量2 mass%で最高値を示した後、添加量の増加とともに減少しており、臨界電流密度が最大となる最適な酸化銀添加量が存在する。

以上から、高い臨界電流密度を示す最適な加熱温度と酸化銀添加量があることがわかった。

次に、XRD分析で各種の熱処理材の結晶相の同定を行った。Fig. 3に酸化銀を添加しない試料で、加熱温度が856℃と838℃の試料のXRD分析結果を示す。2223相と2212相は重なるピークが多いが、2223相は25.98°のピーク、2212相は27.26°のピークが独立しているのので、このピークを判断の基準とした。

両ピークに着目すると、加熱温度が高い856℃の試料の方が2212相よりも2223相が多い。つまり、加熱過程で、2212相から2223相へ変化しており、加熱温度でその変化量が異なる。

ここで、2223相の変化量を定量化するため、25.98°での2223相のピーク高さと27.26°での2212相のピーク高さの比を取り、

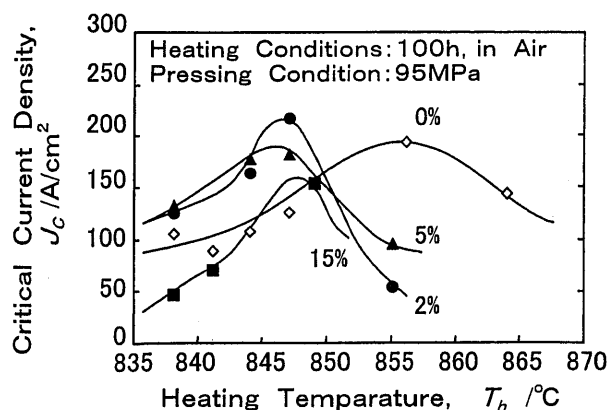


Fig. 1 Relationship between critical current density and heating temperature at various Ag_2O contents.

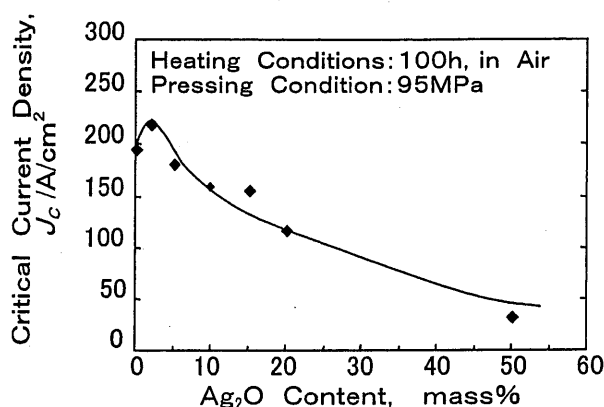


Fig. 2 Relationship between critical current density and Ag_2O content.

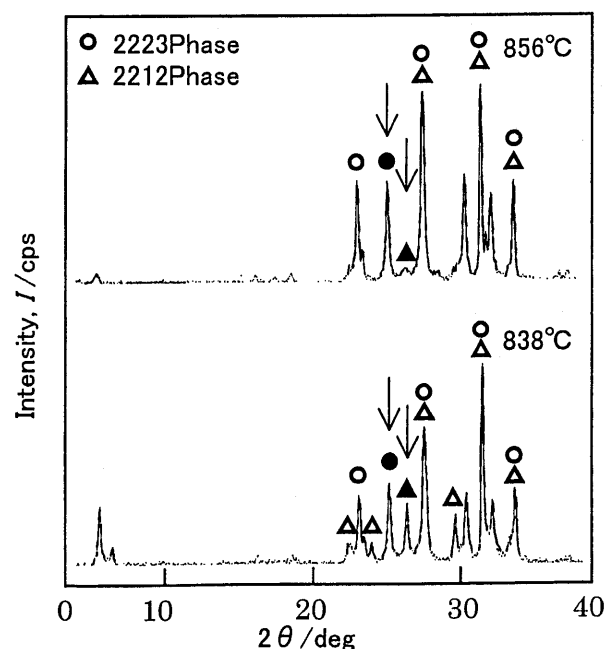


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of interlayer materials made under different heating temperatures.

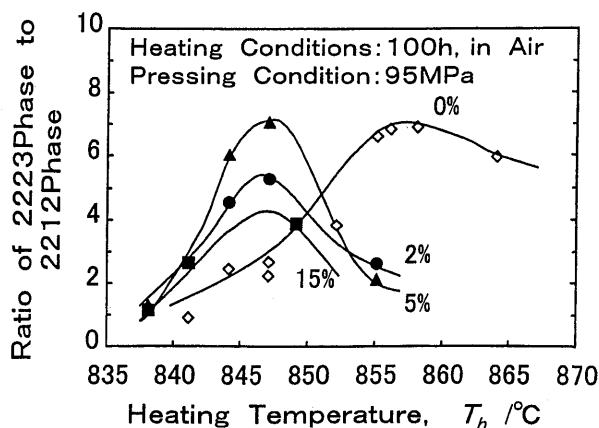


Fig. 4 Relationship between ratio of 2223 Phase to 2212 Phase and heating temperature at various Ag₂O contents.

$$\text{2223相割合} = \frac{\text{2223相のピーク高さ (cps)}}{\text{2212相のピーク高さ (cps)}}$$

と定義した。そして、加熱温度と2223相割合の関係について整理した結果を Fig. 4 に示す。

加熱温度の上昇に伴い2223相割合は増加し、最高値を示した後減少している。2223相割合が最高値を示す最適な加熱温度は、酸化銀を添加しない試料の856°Cに比べ、酸化銀を添加した試料では847°Cに低下している。この低下の原因として、酸化銀を添加した試料を855°Cで加熱すると、試料に溶融の痕跡が見られ、添加量10 mass%以上の試料では熱処理用アルミナ容器に付着していたことから、酸化銀の添加による融点の低下が考えられる。一般に2223相は融点近傍の温度範囲で生成されるため⁸⁾、融点の低下とともに最適な加熱温度が低下したと考えられる。また、示差熱重量分析から、酸化銀添加量の増加とともに、融点が864°Cから850°C前後に低下することが報告され、本結果は文献値に一致した⁸⁾。

また、2223相割合が最高値を示す加熱温度は、Fig. 1 で示した臨界電流密度が最高値を示す加熱温度に一致する。

このように、同じ酸化銀添加量の試料で比較すると、2223相割合の高い試料が臨界電流密度も高い値を示しており、2223相割合と臨界電流密度には密接な関係がある。

以上から、加熱温度の違いにより、熱処理で生じる2223相割合が異なるため、臨界電流密度に変化が生じることがわかった。

4. 考 察

高い臨界電流密度を示す最適な加熱温度や酸化銀添加量が存在する原因を組織学的観点から考察する。

最初に、各種試料のSEM観察を行った。その結果を Fig. 5 に示す。酸化銀を添加せず、加熱温度が低い841°Cの試料(A)では、①のような針状組織が観察される。高い臨界電流

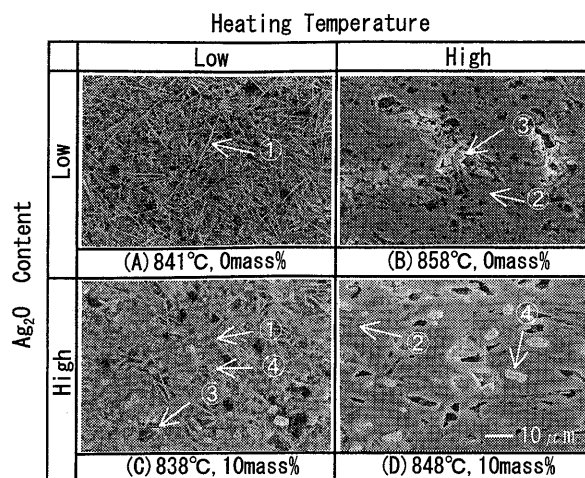


Fig. 5 SEM-photographs of interlayer materials made under different conditions.

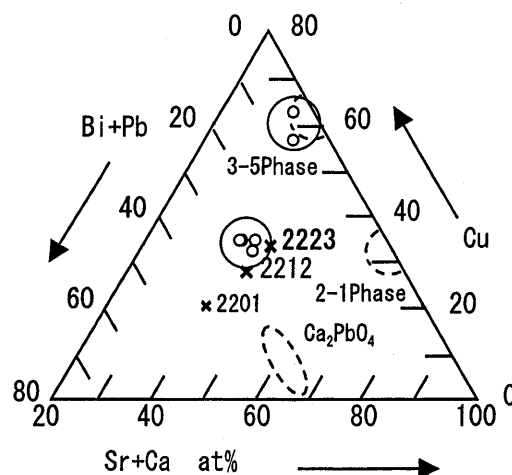


Fig. 6 Relationship among (Bi+Pb), (Sr+Ca) and Cu about interlayer materials analyzed by EDS.

密度を示す最適な加熱温度の858°Cの試料(B)では、②のような針状組織が板状に発達した組織が観察され、温度の上昇とともに粒の成長がみられる。

酸化銀を添加した試料でも、加熱温度の低い試料(C)より、最適な加熱温度の試料(D)の方が粒の成長が顕著である。また、酸化銀を添加すると、④のような粒状の組織が空隙を埋め、空隙量が減少する傾向がある。

次に、Fig. 5 の組織をEDSで点分析し組成測定した。測定値を(Sr+Ca) : (Bi+Pb) : Cu で整理した結果を Fig. 6 に示す。

針状組織①やそれが板状に成長した組織②は組成が類似しており、この組成は図中に×で示した2223相の理論組成にほぼ一致している。③の組織はへら状であり⁹⁾、非超電導相の(Ca, Sr)₃Cu₅O₈である。また、酸化銀を添加した試料で空隙を埋めている組織④は少量のCuを固溶した銀であることもわかった。

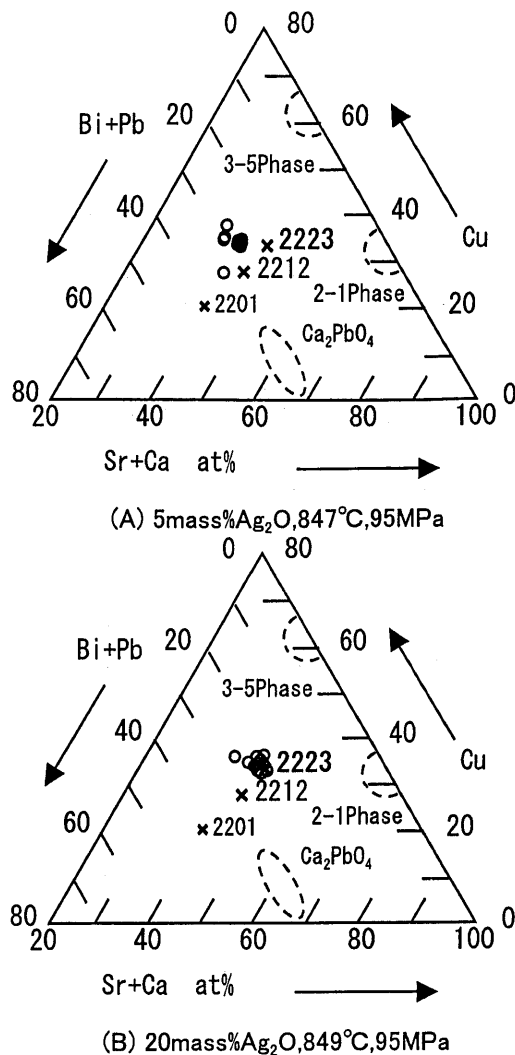


Fig. 7 Effect of Ag₂O content on composition of 2223 Phase.

この EDS 分析では、加熱温度や酸化銀添加量の違いによる 2212 相や非超電導相量の多少は明らかにならなかった。しかし、Fig. 7 に示すように、酸化銀添加量 5 mass% の試料(A)に比べて 20 mass% の試料(B)では、図中に○で示した超電導相の組成が×で示した 2223 相の理論組成上に多数重なる。このように、酸化銀の添加量が増加すると、超電導相は 2223 相の理論組成に集約する傾向がみられた。

SEM 観察と EDS 分析から、最適な温度で加熱すると 2223 相が成長すること、酸化銀を添加すると銀が空隙を埋め、さらに 2223 相の組成が理論組成に近づくことが明らかとなった。このように組織の変化で臨界電流密度が向上すると考えられる。

しかし、酸化銀添加量が多くなると、Fig. 2 に示したように臨界電流密度は減少する。Fig. 8 に示すように酸化銀添加量が最も多い 50 mass% の試料でも 2223 相割合はほとんど低下せず、添加量によらずすべての試料でほぼ一定の割合を示している。しかし、Fig. 9 のように 2223 相と 2212 相の

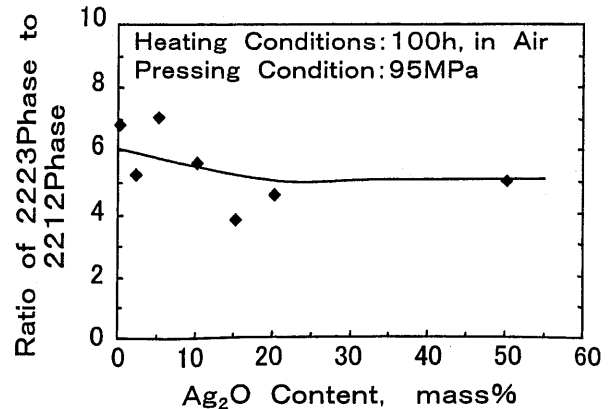


Fig. 8 Relationship between ratio of 2223 Phase to 2212 Phase and Ag₂O content.

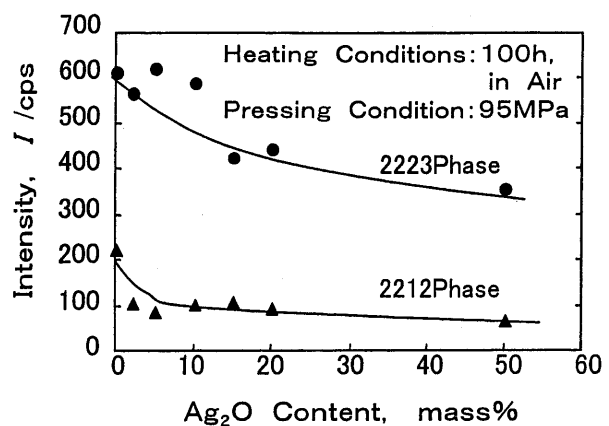


Fig. 9 Effect of Ag₂O content on X-ray intensities of 2223 Phase and 2212 Phase.

XRD ピーク高さは酸化銀添加量の増加とともに減少する。つまり、2212 相量、2223 相量は、添加量の増加につれて減少する。したがって、酸化銀添加量が多くなると、超電導相の全体量が少なくなるため臨界電流密度が減少すると考えられる。

酸化銀の添加で空隙が減少し密度が増加する。その結果、臨界電流密度の向上が期待される。そこで、加圧力がより大きい 287 MPa と 573 MPa で中間材を作製し、加圧力、密度及び臨界電流密度の相互関係について検討した。

密度の測定に際して、試料が空隙を持つ焼結体のためアルキメデス法が困難であり、また熱処理後に試料が反るため、形状から密度を算出することも困難であった。そこで、熱処理後の試料厚さを、密度の目安とした。

Fig. 10 に各種の加熱温度と酸化銀添加量の試料について、加圧力と試料厚さの関係を示す。加熱温度、酸化銀添加の有無によらず、加圧力の大きい試料ほど厚さが薄く、熱処理後、試料の密度が高くなっている。

次に、加圧の効果を組織観察から検討した。加圧力が 95 MPa と 573 MPa の試料断面について SEM 観察した結果

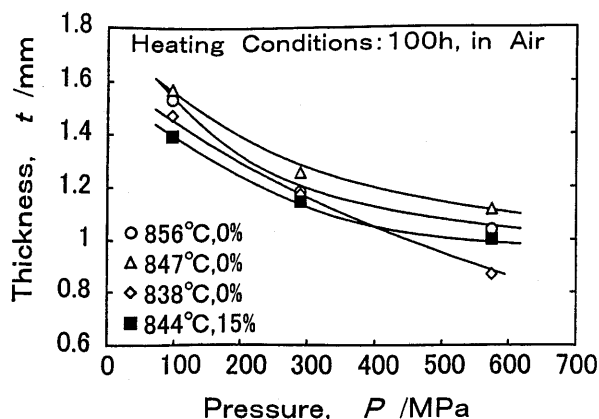


Fig. 10 Relationship between thickness of interlayer materials and pressure at cold pressing.

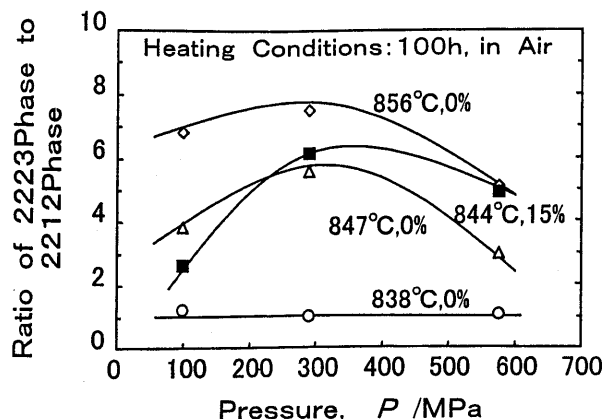
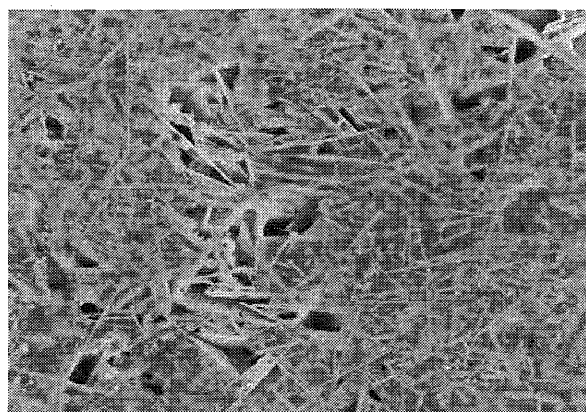
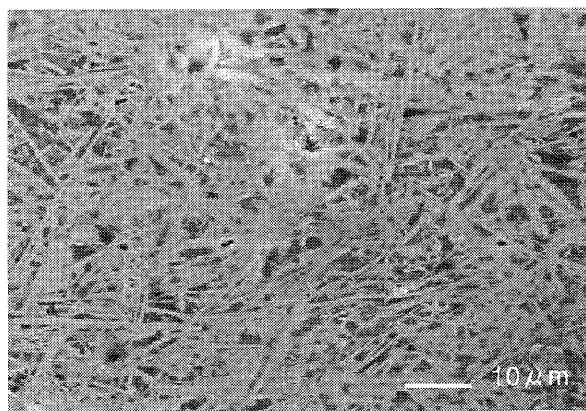


Fig. 12 Effect of pressure and heating temperature on ratio of 2223 Phase to 2212 Phase.



(A) 95 MPa, 838°C, 0 mass% Ag_2O



(B) 573 MPa, 838°C, 0 mass% Ag_2O

Fig. 11 SEM-photograph of interlayer materials made under different pressures.

を Fig. 11 に示す。加熱温度は 838°C、酸化銀添加量は 0 mass% である。加圧力 95 MPa の組織写真 (A) に比べ 573 MPa の組織写真 (B) では、明らかに空隙が少なく密度が高い。

つまり、圧粉体作製時の加圧力を大きくすると、熱処理後の試料の密度が増加する。

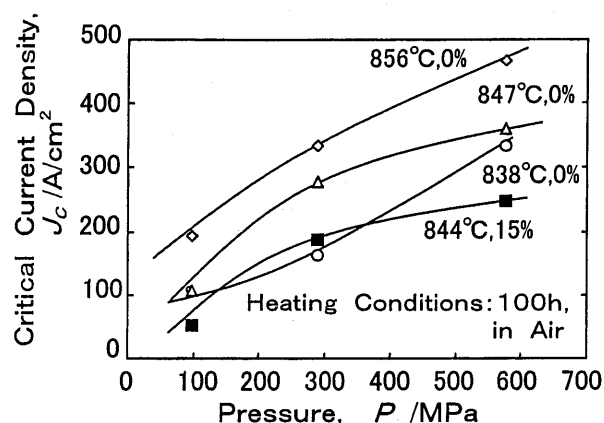


Fig. 13 Effect of pressure on critical current density.

次に、加圧力の 2223 相割合への影響について考察した。その結果を Fig. 12 に示す。温度が 838°C では 2223 相割合は変化しない。温度が 844°C、847°C、856°C では、287 MPa で 2223 相割合が最大となり、最適な加圧力が存在する。

さらに、加圧力と臨界電流密度の関係について整理した。その結果を Fig. 13 に示す。いずれの加熱温度、酸化銀添加量においても、加圧力が大きく密度の高い試料ほど臨界電流密度が高い。

以上の結果、酸化銀の添加による試料中の空隙の減少、また加圧力の増加による試料密度の増加が、臨界電流密度の向上に大きく寄与している。この結果は、小さな 2223 相の結晶体の集合体からなる試料の特性向上に、密度の向上が重要であることを示している。

$\text{Bi}2223$ 多芯線材の間に中間材を挟んだ接合についての予備的な研究を実施し、中間材への酸化銀添加量、加熱温度、加圧力の臨界電流密度への影響について検討した結果、Fig. 14 のように要約できる。

中間材に酸化銀を添加すると、銀が超電導体の空隙を埋め密度が増加し、かつ 2223 相の組成が理論組成に近づくため、臨界電流密度は増加する。しかし、酸化銀の添加量が

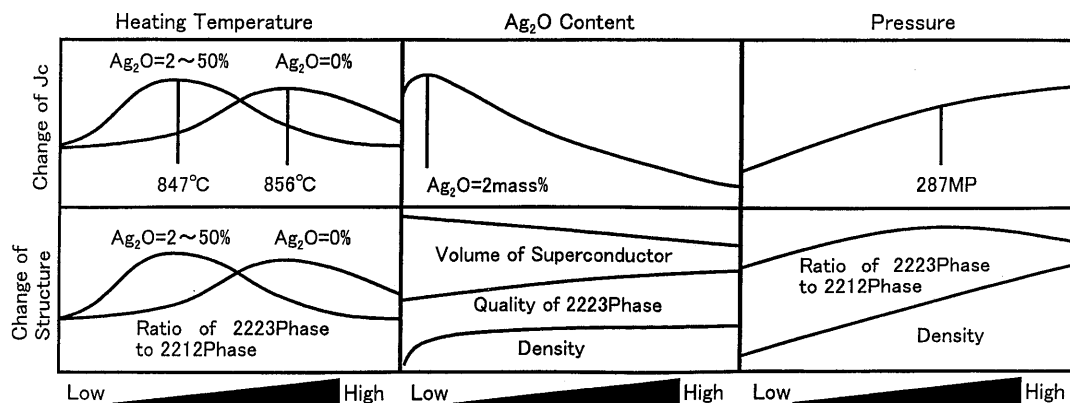


Fig. 14 Effect of heating temperature, Ag_2O content and pressure on critical current density and structure.

多くなると、超電導体の全体量が減少する。このため添加量 2 mass% で臨界電流密度は最大値を示し、添加量の増加とともに減少する。

中間材への加圧力の影響は、2223相割合は 287 MPa で最大となるが、加圧力が増加すると中間材中の空隙が減少し、密度が増加する。加圧力の増加による密度向上の効果が大きいので、加圧力の増加に伴い、臨界電流密度は増加する。

加熱温度は 2212 相から 2223 相への変化量に大きく影響する。最適加熱温度は酸化銀を添加しない試料で 856°C、添加した試料で 847°C であり、これらの温度で 2223 相が成長し、臨界電流密度は最大となる。

5. 結 言

Bi2223 多芯線材同士を中間材を挟んで接合する研究の第一段階として、中間材の作製条件を超電導特性と組織学的観点から検討し、以下のような結論を得た。

1. 接合用中間材組成として超電導粉末に酸化銀を 2 mass% 添加した粉末を用い、847°C で加熱すると、2223 相量が最大となり、臨界電流密度も最大となる。
2. 臨界電流密度を増加させるには、2223 相量を多く、この相を成長させ、さらに、中間材中の空隙を減少させ、密度を上げればよい。
3. 2223 相量を多く、この相を成長させるには、最適な加熱温度がある。酸化銀を添加しない中間材では 856°C、添加した中間材では 847°C である。
4. 密度を増加させるには、酸化銀を添加し、加圧力を増加すればよい。

謝 辞

供試材の超電導粉末は昭和電線電纜(株)から提供されたものであり、ここに厚く御礼申し上げる。

参 考 文 献

- 1) 大島重利, 菅野直史, 神戸士郎, 奥山克郎, 中島秀雄, 八田康裕, 藤沢 忠: “中間冷間プレスした Bi2223 バルク試料の臨界電流密度”, 低温工学, 27 (1992), No. 5, 430-434.
- 2) 小泉 勉, 引地康雄, 長谷川隆代, 三宅清市: “Bi 系銀シース多芯線材の超電導特性とコイル応用”, 昭和電線レビュー, 45 (1995), No. 2, 135-139.
- 3) T. Ashizawa, S. Shimoda, S. Yamana, K. Sumiya, M. Ishihara and H. Kuwajima: “Variation of Composition in a Ni(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Grain and the Influence of Mg and Ba Doping on Its Superconductivity”, Japanese Journal of Applied Physics, 28 (1989), No. 7, 1140-1143.
- 4) J. Yoo, H. Chung, J. Ko, H. Kim and J. Sha: “Fabrication of superconducting joint between PIT processed Bi-2223/Ag tapes by single and multiple press and reaction annealing”, Physica C, 267 (1996), 53-58.
- 5) P.V. Shoaff, Jr., Y.S. Hasciced, J. Schwartz and S.W.V. Sciver: “An Investigation of Characterization and Development of HTS Joints in BSCCO 2212/Ag Composites”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 7 (1997), 1695-1698.
- 6) T. Hase, K. Shibutani, S. Hayashi, M. Shimada and R. Ogawa: “Fabrication of superconductively jointed silver-sheathed Bi-2212 tape”, Cryogenics, 36 (1996), 21-25.
- 7) 鈴木暁男, 戴志 剛, 小川宏隆: “ Ag_2O 添加 YBCO 超伝導セラミックスの接合性と超伝導特性”, 溶接学会論文集, 15 (1997), No. 3, 547-552.
- 8) 本庄哲史, 三宅清市, 神定良昌: “高温超電導体を用いたパワーリードの開発”, 昭和電線レビュー, 44 (1994), No. 2, 108-112.
- 9) 吉田勇二: 金属材料技術研究所, 私信.