

論文の内容の要旨

論文題目 Bi2223 における粒間臨界電流特性制御と超伝導接合の創製

氏 名 武田 泰明

超伝導は電気抵抗ゼロという他にはない特徴を持つ。そのほとんどは、超伝導の電線である超伝導線材をコイルにした電磁石である超伝導磁石として応用されている。コイル末端の線材を超伝導材料でつなぐ「超伝導接合」技術の開拓により、外部電源を切り離しても減衰しない電流（永久電流）がコイルに流れることで、実質的な永久磁石として幅広い分野に利用されている。コイル電流に比例して磁場が高くなる超伝導磁石において、現行の金属系超伝導線材（臨界温度 $T_c < 20$ K）は、高温・磁場中でゼロ抵抗で流せる電流の最大値である臨界電流（ I_c ）が顕著に低下するという課題を抱えている。このため、使用温度は 4.2 K（液体 He の沸点）に限定され、発生磁場も 25 T が限界である。

一方、銅酸化物高温超伝導体は約 30 年前に発見され、 T_c が液体窒素の沸点 77 K を超えることから大きな注目を集めた。その 1 つである $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ （Bi2223, $x \sim 0.35$, $\delta \sim 0.2$ ）は高い $T_c \sim 110$ K を有し、多結晶材料として応用されている。特に Ag と複合化した多芯テープ線材（ ~ 4 mm^w × 0.25 mm^t, 最長 ~ 2 km）は I_c が高く、液体窒素冷却での電力輸送に応用されている。また 20 K 以上の比較的高い温度、さらに 4.2 K では高磁場（30 T 以上）でも高い I_c を示すため、25 T 以上の高磁場発生磁石への応用も進められている。しかし、Bi2223 線材間の実用的な超伝導接合技術は未開発であり、永久電流の超伝導磁石の開発は極めて困難であった。この接合技術の欠如が、応用展開へのボトルネックとなっている。

Bi2223 線材間の超伝導接合は、接合の中間層にバルク形状の Bi2223 多結晶を用いる

ことで実現できると期待される。しかし、その接合部を介して流れる臨界電流（接合 I_c ）は線材の I_c に比べ 1/10 以下と極端に低い値に留まっている。この主な要因は、粒間臨界電流特性で決まる接合中間層の I_c が低いことにある。接合 I_c を線材 I_c 程度に改善する接合技術を開発するには、バルク形状の多結晶にも適用できる粒間臨界電流特性の普遍的な制御指針を確立することが必須である。そこで本研究では、Bi2223 多結晶における粒界臨界電流特性の普遍的な制御指針を確立し、それを活用した開発により実用的な超伝導接合技術を創製することを目的とした。また、その接合機構の解明も目指した。

本論文は以下の 7 章で構成される。

第 1 章「序論」では、超伝導現象、銅酸化物高温超伝導体、Bi2223 の諸性質と線材の開発状況、超伝導磁石などについての基礎的な事項を背景としてまとめ、本論文の目的と方針を記述した。

第 2 章「実験方法」では、本論文の研究での実験で、各章に共通する実験方法として、試料作製および評価について述べた。

第 3-6 章では、本論文の研究の背景、実験方法、結果及び考察をまとめた。第 3 章においては超伝導接合の中間層にも適用できる粒間臨界電流特性の制御指針の確立を行った。第 4 章では第 3 章の結果を活用した線材間の超伝導接合技術の創製を試みた。第 5 章ではこの接合技術における接合機構の解明を行った。第 6 章では接合技術の高機能化にむけた取り組みをまとめた。

第 7 章「総括」では、第 3-6 章の結果と考察を総括、議論し、今後の展望をまとめた。

第 3 章「粒間臨界電流特性制御指針の確立」では、無配向焼結体、および高密度 c 軸配向厚膜を作製し、多結晶における粒間臨界電流特性の普遍的な制御指針を確立した。これまで Bi2223 の開発はほとんど線材において取り組まれてきた。線材では強い圧延加工によって制御された微細組織が形成しているが、こうした組織制御による粒間臨界電流特性の制御は強加工が難しい接合中間層には適用できない。そこで、線材で十分に最適化できていない粒界特性や不定比化学組成、キャリアドーピング状態の制御に注目した。

低温焼成による結晶粒の微細化、原料粉末への微量の Bi2223 粉末の混合によって優れた粒界特性が実現し、粒間臨界電流特性が改善することがわかった。ホールである超伝導キャリアの密度を上昇させることができる、3 価の Bi サイトへの 2 価の Pb イオンの高濃度置換、および過剰酸素量 δ を増加させる酸素アニールによっても特性が改善した。また、焼成後の Bi2223 は Bi 過剰、Sr 欠損の組成になりやすく、酸素分圧 1 kPa の還元雰囲気での $\sim 700^\circ\text{C}$ のアニールによりこの金属組成が定比に近づく効果が線材で報告されている。本研究のやや乱れた微細組織を有するバルク形状の多結晶でもこのアニールによって金属組成制御に伴って超伝導特性が改善することを見出した。以上のような普遍的な指針により、粒間臨界電流特性を大きく改善できることを明らかにした。

第4章「線材間の超伝導接合の創製」では、第3章の特性制御指針を活用した線材間の超伝導接合技術の開発を試みた。線材の表面 Ag 層を除去して超伝導相を露出させた上で、第3章と同様の方法で厚膜を接合中間層として導入することで超伝導接合が可能であることがわかった。ここで線材は 121 本の超伝導細線 (フィラメント) が Ag 母材に埋まった構造をしており、表面 Ag 層を除去するだけでは全体の一部のフィラメントしか接合できない。そこで線材を $<1^\circ$ の浅い傾斜面で研磨することによりほとんど全てのフィラメントを露出させる手法を考案した。この露出方法の工夫により、ほとんど全てのフィラメントを超伝導接合することに成功した。接合フィラメント本数の増加に伴って接合 I_c が向上した。超伝導磁石への実装に適した接合形状で、熱処理や工程などの接合条件を最適化することで、接合 I_c は 4.2 K, 1 T で > 300 A を達成した。またコイル端末の線材を接合して作製したループ形状の試料において $< 10^{-14}$ Ω の接合抵抗を実測した。これらの値は Bi2223 線材を超伝導接合したコイルを使った永久電流の超伝導磁石の接合への要求基準を満たしている。以上のように、第3章の特性制御指針を活用した厚膜中間層の導入によって、超伝導磁石への実装が期待される線材間の超伝導接合技術の創製に成功した。

第5章「超伝導接合における接合機構の解明」では、第4章で創製した超伝導接合技術の接合機構の解明を行った。接合機構の解明に向けては、微細組織観察や電磁気的特性の多角的な評価が必要である。そこで第4章と同様の手法により多結晶バルクを超伝導接合し、様々な物性評価を行った。

微細組織観察から、界面付近でも粒子どうしがよく接触した多結晶バルクと類似の微細構造が発達していたことがわかった。また、界面をまたいで成長した結晶粒子が多数観測された。従って、電氣的に観測された超伝導接合は、良好な粒子接触領域の形成と界面をまたいだ粒子成長という多結晶で特徴的な微細構造の界面での発達により達成されたことを見出した。さらに磁化特性の解析から接合界面の超伝導特性の評価も行い、接合中間層における粒間臨界電流特性の制御が接合の超伝導特性の改善にも有効であることを指摘した。

第6章「超伝導接合の高機能化にむけて」では、2つの研究を行った。1つは Bi2223 多結晶に対する高濃度 Pb 置換効果の解明であり、第3章の研究で行ったよりもさらに高濃度の Pb 置換が Bi2223 多結晶の粒間臨界電流特性を改善する可能性を示唆する結果を得た。

もう1つは高強度線材間の超伝導接合である。実際の超伝導磁石に用いられる Bi2223 線材は、Ag 上に補強合金テープがハンダで接着された高強度線材である。第4章の接合技術をこの線材に適用するためには、補強材料を適切に除去する必要がある。そこで、複数の技術の組み合わせによって補強合金テープおよびハンダを Bi2223 線材の I_c に影

響を与えずに除去する方法を考案した。補強材料除去後の線材の超伝導接合も可能であった。しかし、接合 I_c は補強材料がない線材に比べ低い値となり、高強度線材間の接合にむけては技術課題が存在することを示した。

本論文の研究で創製した超伝導接合技術を高強度線材間にも適切に応用することができれば、Bi2223 線材を使った永久電流の超伝導磁石が開発できると期待される。そこで今後の展望としては、超伝導接合した Bi2223 線材によって永久電流の超伝導磁石システムが開発でき、様々な分野に応用可能であることを実証する必要があると考えられる。

また、第4章の研究における接合 I_c は線材の I_c に比べ低い値である。第3章で作製した多結晶に比べ、接合界面における粒間臨界電流特性は1桁以上低い値しか達成できていないこともわかっており、改善の余地は大きい。第3章の特性制御指針を活用して接合 I_c を向上させることができれば、線材が高い I_c を示す $> 20 \text{ K}$, $5\text{--}10 \text{ T}$ や 4.2 K , $> 30 \text{ T}$ で使用できる接合技術が実現する。これは Bi2223 線材を使った様々な永久電流の超伝導磁石システムの開発を可能にする。こうした磁石システムは現行の金属系超伝導線材を使ったものに比べ本質的に優れている点が多く、幅広い分野での応用が期待される。銅酸化物高温超伝導体を使った超伝導磁石として初めての本格的な社会実装につながり、超伝導磁石応用の分野を大きく進展させることができる。これは様々な分野での技術革新をもたらし、科学技術社会の発展に大きく貢献する。