

トリアルユース課題実施報告書

実施課題番号 :2005A0373-NI-np-TU
実施課題名 :Bi 系酸化物超電導線材の焼結過程の in-situ X 線回折法の検討
実施責任者 :住友電気工業株式会社 飯原順次
使用ビームライン :BL19B2

Bi 系酸化物超電導線材の焼結過程の in-situ X 線回折法の検討
(住友電気工業株式会社 解析技術研究センター、電力・エネルギー研究所 超電導開発室)
飯原順次、山口浩司、松本純一、斎藤吉広、山崎浩平

【背景および目的】

酸化物超電導材料は、超電導特性を発現させるための冷媒として、安価な液体窒素を利用できることから、様々な分野への応用が検討されている。電気抵抗ゼロで大電流を流し得ることから、電力ケーブルや強磁場用電磁石などに用いられる線材への応用も大きく期待されている分野の一つである(資料 1)。このような線材応用については、銀シースの中に $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (以下、Bi-2223 と略す)超電導相から成る複数のフィラメントを配した構造を持つ、資料 2 に示したような線材が実用化に向けて各社で開発が行なわれている。

Bi 系超電導線材の実用化に対する最大の課題は、超電導状態を保ったまま流しうる最大の電流量(臨界電流値: I_c)をさらに向上させることである。このためには、Bi-2223 相以外の異相を減らし、異方性の強い Bi-2223 相を線材のフィラメント内で強く配向させ、さらに緻密に充填することが必須である。臨界電流値の低い線材の長手方向の断面組織を観察すると、資料 3 に示すように、Bi-2223 超電導フィラメント内に非超電導相の凝集した部位が見られることがある。このような非超電導相の凝集部は、フィラメント内を流れる超電導電流を妨げ、結果として線材の臨界電流値を下げると考えられる。したがって、臨界電流を向上させるには、このような組織が生じないようにプロセスを改善する必要がある。

今回着目したのは資料 4 に示す超電導線材の製造プロセスの中でも焼結工程である。この焼結工程では出発物質である $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (以下、Bi-2212 と略す)に Ca, Cu を固相反応させて、Bi-2223 を生成する。この際、Bi-2212 の反応残渣、凝集している非超電導相の成因を推定するため、焼結工程で起こっている反応を in-situ で解析する方法について検討を行った。

【実験手法】

反応の解析手法としては、雰囲気制御、加熱条件下での X 線回折法を選択した。生産時の焼結条件を再現するため、雰囲気制御可能であり、温度などの仕様も満たす BL02B1 の加熱炉を借用した。

○加熱炉の条件出し

SPring-8 での測定に先立ち、本炉を弊社に借用して、均熱性、長時間安定性、制御条件(PID)、雰囲気制御性、試料および熱電対の固定方法について検討を行い、生産条件を再現できる条件を決定した。検討にあたっては、実際の線材を焼結し、焼結後の線材について X 線回折、SEM による組織観察などを実施し、再現性を確認した。

○測定条件

X 線回折の測定条件としては、入射 X 線のエネルギーを 25keV とした。これは、線材の状態で測定することが不可欠であり、線材表面の銀シースを透過させるために、銀の K 吸収端直下のエネルギーを選択したためである。X 線サイズは $2\text{mm}^W \times 0.2\text{mm}^V$ とした。

測定は BL19B2 の回折装置で行い、加熱炉は試料位置に専用のアタッチメントで固定した。その他、加熱炉電源およびコントローラの配線、冷却水、雰囲気制御ガスの配管を実施した。これらセッティング全体をまとめた様子を資料 5 に示す。加熱炉を回折計に設置した様子を資料 6 に示す。

試料は Laue 配置とした。これは、Bragg 配置では X 線の通過パスが長くなり十分な信号強度を得ることが出来ないことが予想されたためである。加えて、試料は入射 X 線に対して 90 度の直入射から約 20 度の傾斜を持たせて設置した。(資料 7) これは、Bi-2212、Bi-2223 における結晶構造の大きな違いが c 軸長に有り、115 回折線に対して最適の条件とするためである。

実際に焼結炉に試料を設置した状態を資料 8 に示す。試料長は試料端部での酸素抜けの影響を避けるために 10cm 以上とし、折り曲げることで必要な長さを確保した。測定部位のすぐ横には熱電対を固定し、温度制御を行った。

回折線の測定は、カウンタ法、イメージングプレート(IP)法を比較検討した。検討試料には焼結済みの試料を使用し、測定時間は、昇温時の熱膨張によるピークシフト、温度分解能の低下を避けるために 10 分とした。

○解析条件

イメージングプレートで測定した結果は資料 9 に示すリング状のパターンを呈する。中心部以外では、炉内の断熱材の影響で影になっているため、中心付近の扇形の領域を周方向にデータを積算して数値化した。数値化に際しては、FIT2D を使用した[参考文献]。この際、カメラ長は線材の銀シースの回折線を用いて校正を行った。

【実験結果および考察】

○測定方法の検討

資料 10 にカウンタ法、IP 法での測定結果の一例を示す。カウンタ法においては、受光系の分解能、測定方法(ω - 2θ スキャン、 2θ スキャン)などの条件を種々検討したものの、満足に Bi-2223 のピークを検出することは出来なかった。一方、IP 法においては目的とした Bi-2223 の 115 回折線を明瞭に検出したほか、113 回折線などについても検出可能であった。この結果より、IP 法を採用することとした。

○in-situ 測定結果

資料 11 に焼結中の超電導相の X 線回折ピークの変化を示す。目的とした 115 回折線に加えて 113 回折線も観測できた。また、プロセスの進行に従って、Bi-2223 相のピークが成長している様子も明瞭に観測することが出来た。これにより、当初目的であった超電導線材の in-situ での反応評価方法を確立できたと考えている。

しかしながら、微小な反応相の評価を行うにはデータの S/N の向上が必要であり、ID ビームラインでの実施が必要であると思われる。

【謝辞】

今回の課題実施にあたっては、JASRI 産業利用推進室の古宮室長、広沢氏、佐藤氏には多大な協力をいただきました。特に佐藤氏には計画の立案から、機材の手配、実験時の技術的指導まで、様々な協力を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

[参考文献]

A P Hammersley, *ESRF Internal Report*, **ESRF97HA02T**, "FIT2D: An Introduction and Overview", (1997)

A P Hammersley, *ESRF Internal Report*, **ESRF98HA01T**, FIT2D V9.129 Reference Manual V3.1 (1998)

A P Hammersley, S O Svensson, and A Thompson, "Calibration and correction of spatial distortions in 2D detector systems", *Nucl. Instr. Meth.*, **A346**, 312-321, (1994)

A P Hammersley, S O Svensson, and A Thompson, H Graafsma, Å Kvik, and J P Moy, "Calibration and correction of distortions in 2D detector systems", *Rev. Sci. Instr.*, (SRI-94), **66**, 2729-2733 (1995)

A P Hammersley, S O Svensson, M Hanfland, A N Fitch, and D Häusermann, "Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan", *High Pressure Research*, **14**, pp235-248, (1996)

以上

Bi系高温超電導線の各種応用

資料1

高温超電導ケーブル

三心一括型世界最長100mのHTSケーブル
(66kV/114MVA)
(東京電力、住友電工)



シリコン単結晶引上用マグネット

世界最大のHTSマグネット(3心利用)
(東芝、信越半導体、住友電工)



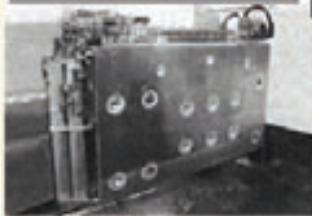
1MVA単相変圧器

世界最効の実系試運転機
(九電、九六、富士電機、住友電工)



リニア(マグネット)

永久電流運転(0.44%/day)
(JR東海、東芝)



モータ

実用レベル、液体窒素運転
(IHI、住友電工、太陽日酸、中島プロペラ、新潟厚鉄機、日立、福井大、富士電機)



磁気分離マグネット

環境系モニタリング除去、地熱発電水の磁素除去に活用
(物質・材料研究機構、住友電工)



低温工学:39(2004)651



Analysis Technology Research Center

Bi系高温超電導線材

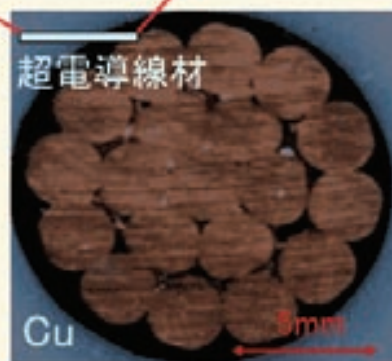
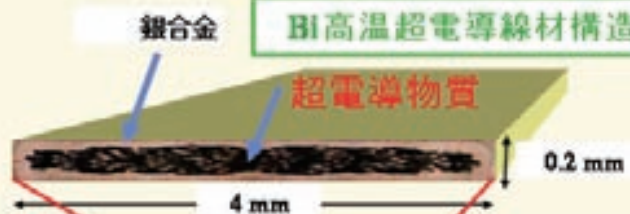
資料2



- コンパクト (銅の1/100)
- 低ロス
- 低コスト(液体窒素冷却)

電流100Aで比較

	Bi系超電導線	銅
断面積	1 mm ²	100 mm ²
損失	0W/m (77K)	1W/m (室温)



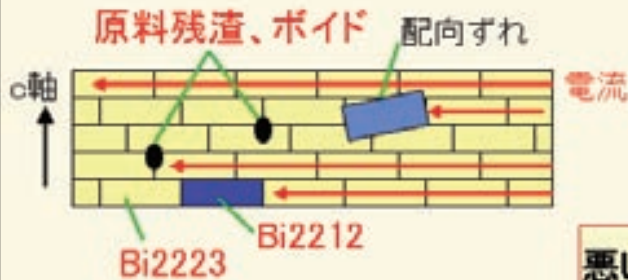
超電導線材
導体断面構造



Analysis Technology Research Center

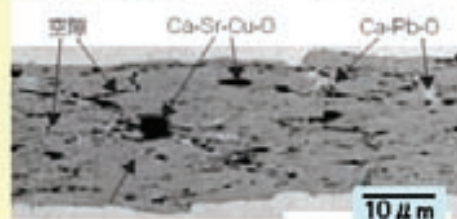
電流を阻害する要因

- ・組成: 組成ずれ(Bi2212残など)、原料残渣
- ・組織: ポイド、結晶性、配向性、結晶粒径



超電導相のマイクロ組織

悪い例



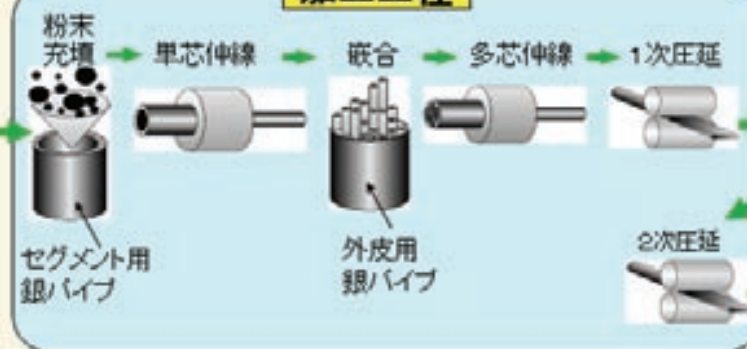
超電導線材の製造プロセス

粉末工程



Bi2212
Tc ~ 80K

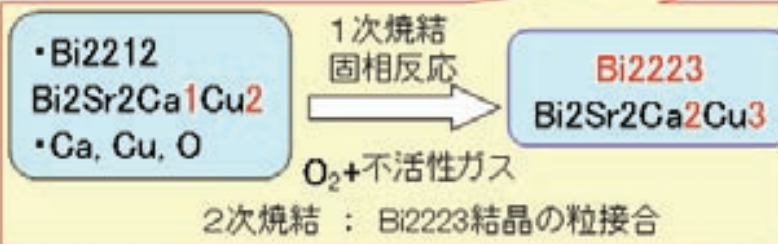
加工工程



焼結工程



Bi2223
Tc ~ 110K

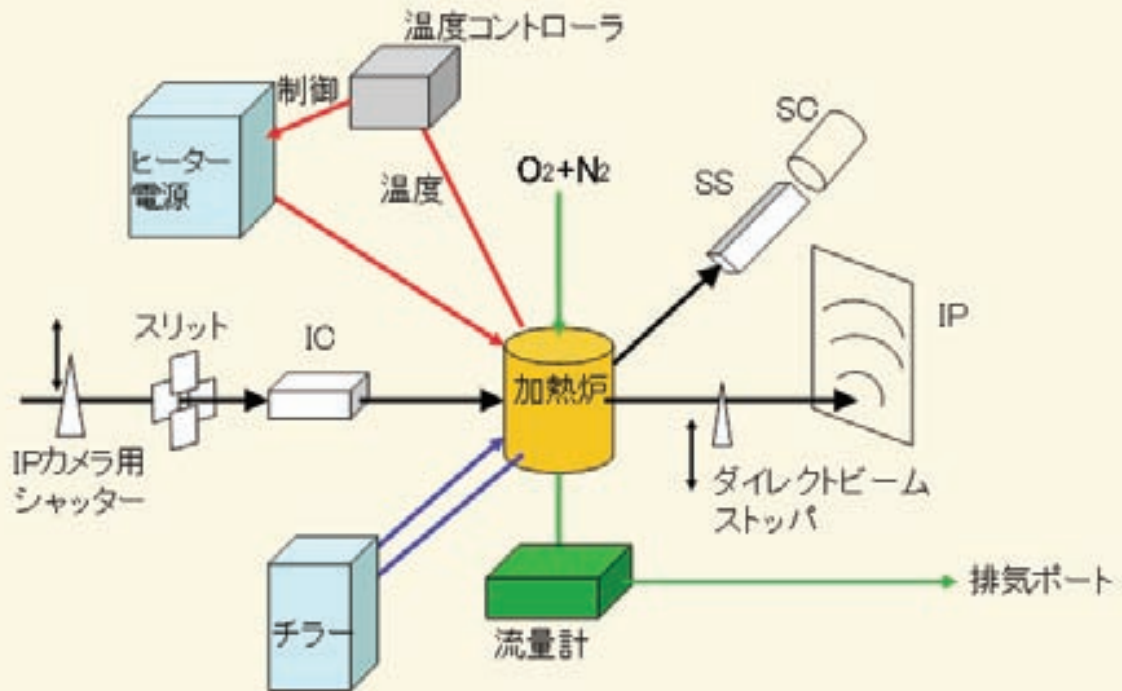


Tc: 臨界温度



実験時のセッティング

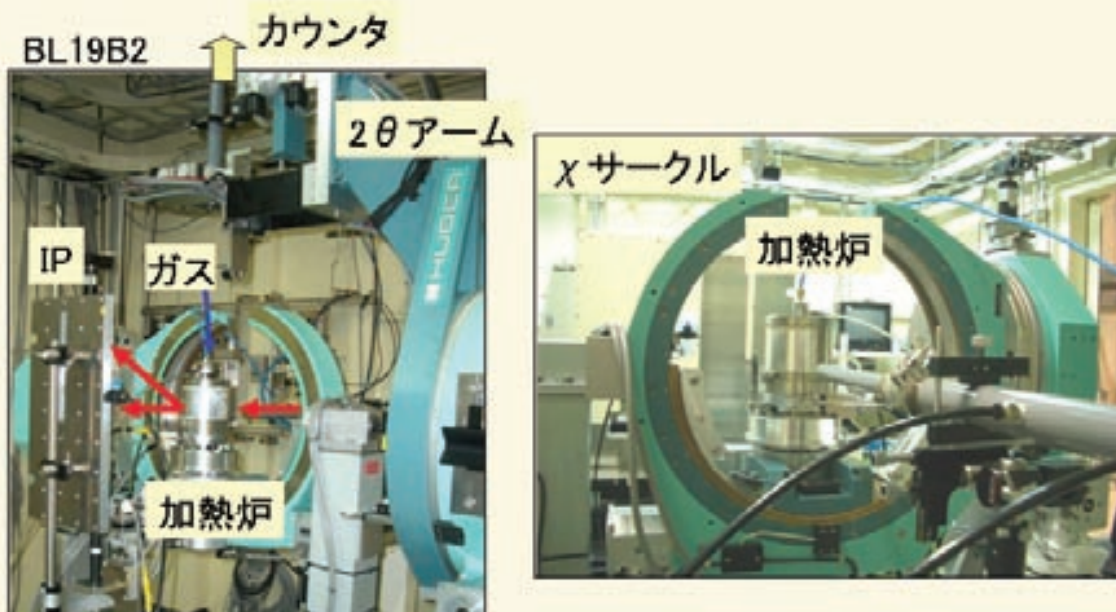
資料5



Analysis Technology Research Center

実験ハッチ内の測定レイアウト

資料6



回折計上に加熱炉を設置 カウンタ法、IP法を検討



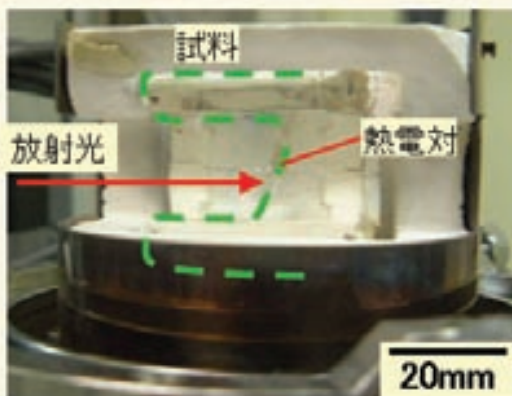
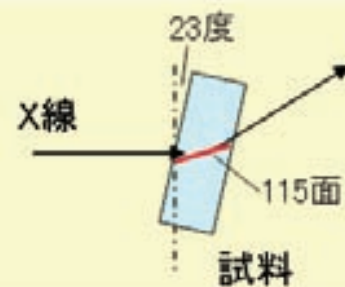
Analysis Technology Research Center

Bragg配置ではAgのパス長く回折線検出が不可

↓
Laue配置とする

- ・c軸配向材料
- ・Bi2212, Bi2223の大きな違いはc軸長

↓
115回折線の条件に近くなるよう試料傾斜
→ 113, 117についても測定可能

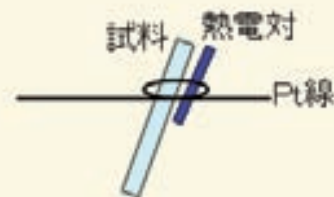


試料中心拡大



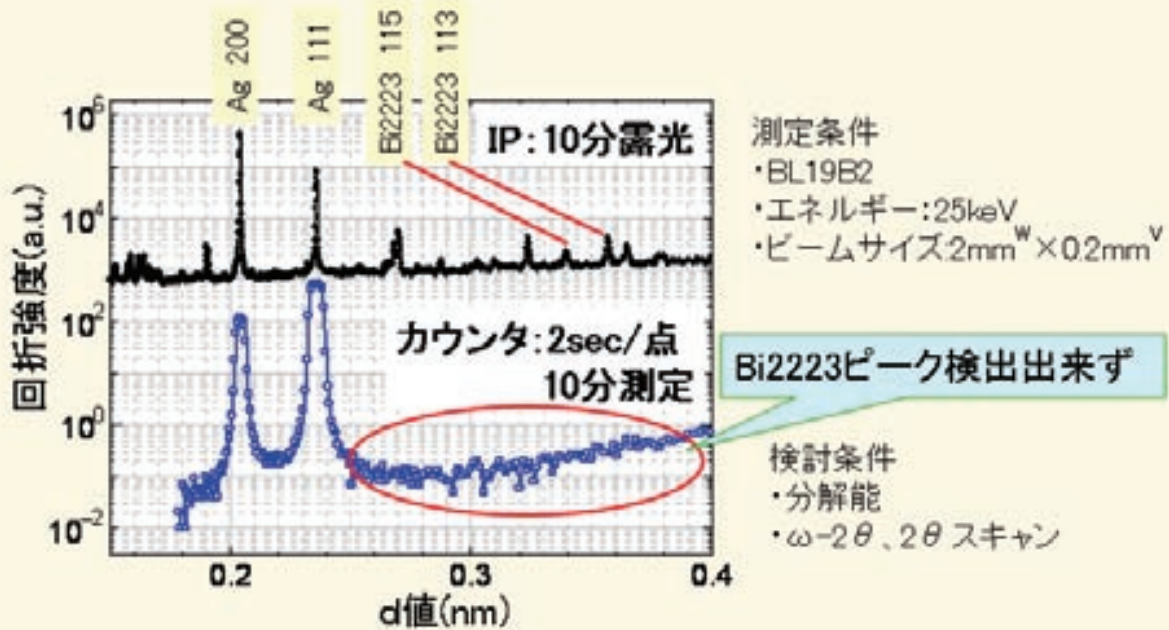
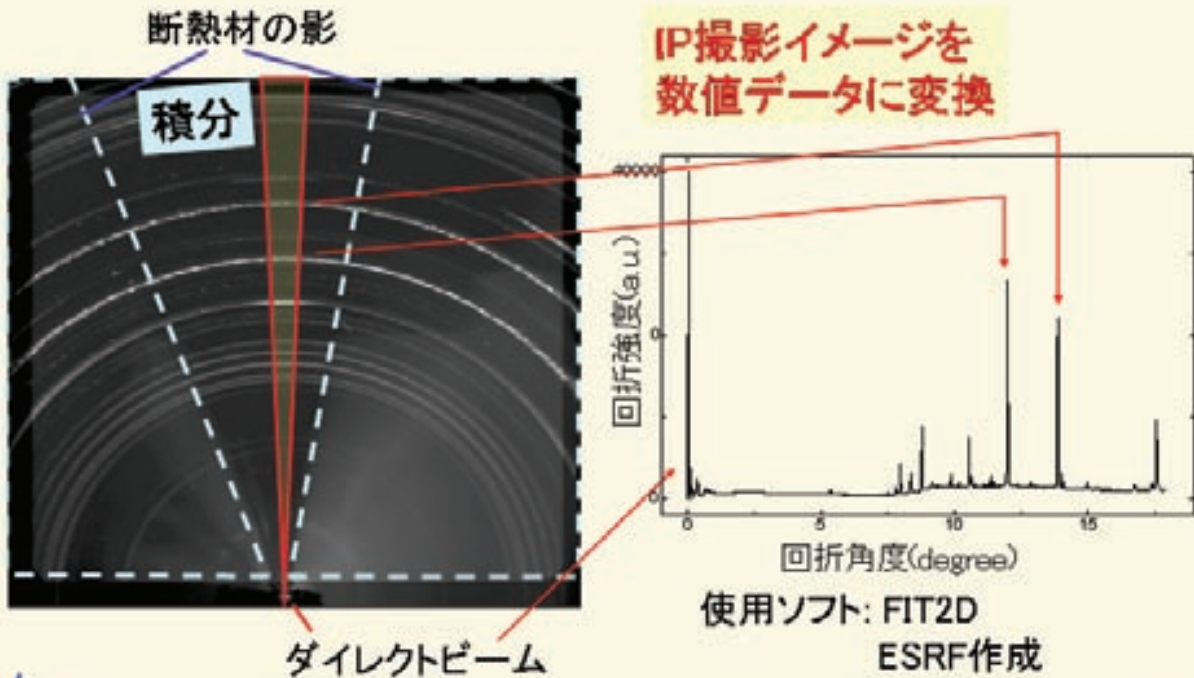
赤色光は試料位置調整用のレーザー光

長い試料を折り曲げ設置
(端部の影響を避けるため)



試料、熱電対はPt線にて固定





同一時間で有ればIP法の方が良好



測定条件

- BL19B2
- エネルギー: 25keV
- ミラー: 1.5mrad
- ビームサイズ: 2mm^W × 0.2mm^H
- IP露光時間: 10min

