



SPring-8 を利用した Bi 系超電導線材の焼成反応解析技術開発

飯原 順次*・山口 浩司・松本 純一
 齋藤 吉広・山崎 浩平・山出 哲
 加藤 武志・菊地 昌志・綾井 直樹
 佐藤 眞直

Development of Analysis Method Using SPring-8 for Sintering Reaction of Bi-Based Oxide Superconducting Wires — by Junji Iihara, Koji Yamaguchi, Junichi Matsumoto, Yoshihiro Saito, Kohei Yamazaki, Satoru Yamade, Takeshi Kato, Masashi Kikuchi, Naoki Ayai and Masugu Sato — Bi-based oxide superconducting wires that operate at temperatures higher than liquid nitrogen temperature are currently being studied to achieve the practical use as electric power transmission wires, electromagnets, and so on. In order to realize larger power transmission and smaller size, the increase of superconducting current is required. To achieve this goal, the authors are optimizing the sintering process for superconductors so that the formation of hetero-phases that block superconducting current can be suppressed. The authors have developed a system for observing the changes in crystal phases during the sintering process in order to fully understand the mechanism of reaction.

1. 緒言

Bi 系超電導線材（以下、線材）は冷媒として液体窒素を利用できる超電導線材として実用化がすすめられている。2006 年度には米国 Albany において実線路での送電線として、9 カ月間約 70,000 世帯への電力を供給する第 I フェーズを終了しているなど、今後の普及・発展が期待されている。臨界電流の向上により、送電線用途においては単位面積あたりの送電電流を増やすことが出来る、モーター等の電磁石用途においては機器の小型化が図れるなどのメリットがあるため、更なる臨界電流の向上が求められている。臨界電流の向上のためには異相と呼ばれる未反応相を少なくすることと配向性の向上が課題とされている。図 1 に線材の断面組織を示す。写真中の黒い領域が結晶粒間に存在する Sr-Ca-Cu-O や Sr-Ca-Pb-O などの異相と呼ばれる非超電導相である。これら異相が存在することにより、超電導電流を阻害し臨界電流を低下させていると考えている。線

材の製造プロセスを図 2 に示すが、1 次焼成プロセスにおいて Bi-2212 ($(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$) を主組成とする前駆体粉末から Bi-2223 ($(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) を生成する。本研究の目的はこの 1 次焼成過程において起こっている反応を明らかにし、異相を低減するプロセスに結びつけることである。これまでに線材の焼成反応解析には、in-situ 解析手法として粉末の高温 X 線回折測定、中性子回折測定などが行われている^{(1),(2)}。線材の焼成プロセスの特徴として、雰囲気ガスの銀シースを通じての拡散が重要なポイントとなる。そのため、粉末単体での高温 X 線回折測定では製造プロセスを再現することが出来ないことがわかっている。E. Giannini らによって中性子回折を用いた焼成過程の結晶相変化の測定事例が、H.F.Poulsen らによって X 線回折を用いた同様の事例が報告されているが、いずれも銀シース内部には前駆体粉末のみが封入されている単フィラメント構造の線材を対象としている。このようにこれまでは、内部

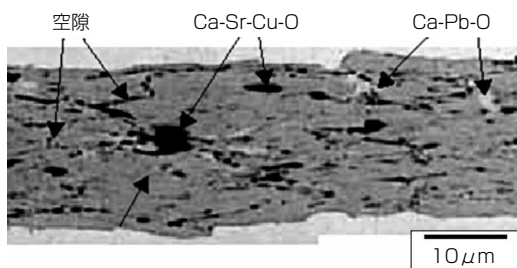


図 1 Bi 系超電導線材の断面組織像

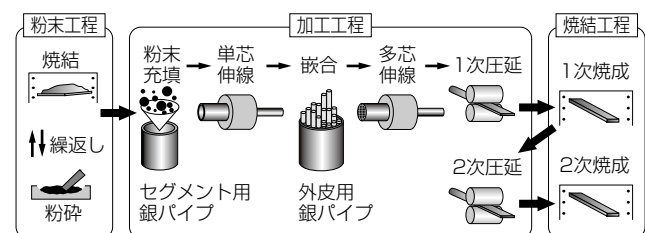


図 2 Bi 系超電導線材の製造プロセス

に複数のフィラメントが入っている実用化線材を対象とし、製品の製造条件を再現した焼成条件での解析事例は存在しない。そこで、われわれはSPring-8の高輝度放射光を利用し、線材の焼成プロセス中の相変化を追跡する手法を開発したので、その測定手法を中心に報告する。

2. 実験方法

2-1 加熱炉の選定 線材は前駆体粉末を銀パイプに充填した後、圧延、焼成を繰り返してテープ状の線材を製造する(図2)。今回着目したのは、Bi-2212相からBi-2223相を主に生成する1次焼成のプロセスである。本プロセスでは雰囲気制御下で、800℃以上の高温で焼成反応を行っている。従って、in-situで反応を追跡するためには、A.雰囲気制御が可能、B.800℃以上で±1℃精度での温度制御が可能、C.1,2の条件下でX線回折測定が可能で有ることが不可欠となる。これらの条件を満たす加熱炉として、SPring-8 BL02B1 所有の小型加熱炉を利用させていただいた。本炉は板状試料に対して最高1200℃、雰囲気制御下での測定が可能な設計となっている。(図3(a))。当初は、標準のヒータを利用するためにコの字型ヒータの開放部に断熱材を設置して、均熱性の確保を行った(図3(b))。しかしながら、試料設置角度の安定化、複数試料測定を実現するために図4に示す口の字型ヒータを作製した。

2-2 測定条件の設定 図5に線材の断面のイメージ図を示すが、超電導相は銀で覆われており、その厚さは

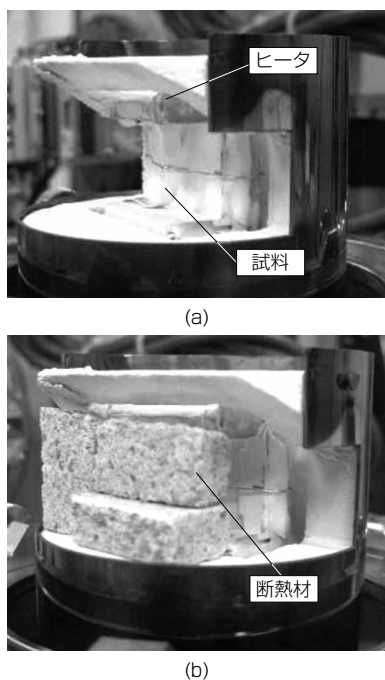


図3 SPring-8 BL02B2 所有の加熱炉内部
(a) 標準状態で試料をセットした状態
(b) 開口部に断熱材を設置した状態

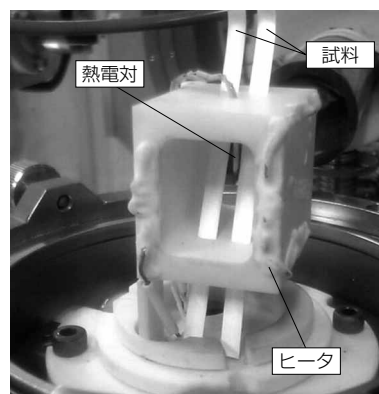


図4 新規に作製した口の字型ヒータに試料を設置した状態

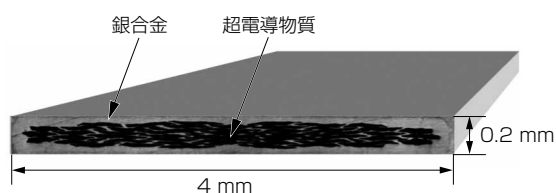


図5 Bi系超電導線材の断面模式図

約20μmである。このため、銀を十分に透過するX線で測定する必要がある。銀によるX線の吸収のエネルギー依存性を比較したところ、銀の1s吸収端直下の25keVと50keVがほぼ同等であった。従って、輝度が高い25keVで測定を行うこととした。

25keVのX線を用いる場合、予想される化合物のピークを検出するためには回折角として5度から20度の範囲を測定する必要がある。また、各ピークの面積から化合物の量を求めるためには、ピークあたり10点以上の測定点を取得することが必要であり、ピーク幅から判断して0.01度刻みで測定を行うこととした。

焼成過程の相変化の追跡は少なくとも30分間隔で実施する必要がある。そのため、1測定10分以内で実施出来る条件設定を検討した。回折X線の測定方法には検出器を走査するカウンタ法と、2次元の積分型検出器を用いる写真法に大別されるが、測定時間が短く、高S/Nが期待される写真法を採用した。X線検出用のデバイスとしては、大面積、ダイナミックレンジに優れるイメージングプレートを採用した。写真法の場合、分解能の低下が懸念される。そこで、試料とイメージングプレートの距離は、イメージングプレートの1画素(50μm²)が、回折角度に換算して0.01度以下となる距離とした。

試料の配置方法に関しては、Bragg配置では試料へのX線入射角度を5度以下とする必要がある。しかしながら、低角入射とすると表面の銀でのX線吸収が大きくなること、試料表面でのX線広がりによる分解能低下の2点が懸

念される。そこで、これら問題を避けるためにLaue配置とした。加えて、線材は幅4mm、厚さ0.2mmのテープ状(図5)であり、厚さ方向にc軸配向することがわかっている。このため、X線に対してテープ表面を90度とする直入射条件で試料を設置すると測定可能な回折線が少なくなることから、直入射条件から約20度傾斜させて試料を設置した。

2-3 焼成雰囲気制御 線材の焼成の際には上述の通り銀のシースを通じたガス雰囲気の制御を行うことが必要である。そこで、加熱炉内の雰囲気は、ポンベからあらかじめ成分を調整したガスを供給して制御した。ガスの供給は、加熱炉上部より行ない、下部から排気する構造を取っており、線材近傍の雰囲気が所望のものとなっている。ガスの供給量は炉より排気されるガスの流量をフローメータで測定し、雰囲気制御は排気されるガスの組成をモニタして確認した。また、短い線材を使用すると端部からのガス拡散により、生産炉と異なる反応を観察することとなる可能性がある。そのため、線材長を最低10cmとし、予備的に焼成実験を行って、生産炉と同等の焼成反応が進行していることを組織観察、社内のX線回折測定による化合物同定、超電導特性により確認した。

2-4 放射光測定 放射光を利用した測定は、SPring-8 BL19B2およびBL16XUにて実施した。図6の写真はBL16XUにて測定を実施したときの模様である。入射X線のサイズは、分解能の確保のために回折線の方向に0.1mm^v、平均組織を見るために1mm^wとした。高輝度のX線を利用するため、スリットなどでの散乱X線がイメージングプレートへの露光の際のバックグラウンド増大に繋がることから、鉛板を用いたバックグラウンド低減策を適宜施した。イメージングプレートへの露光は、一枚に2試料の回折図形を露光し、読み取りに要する時間を短縮した。

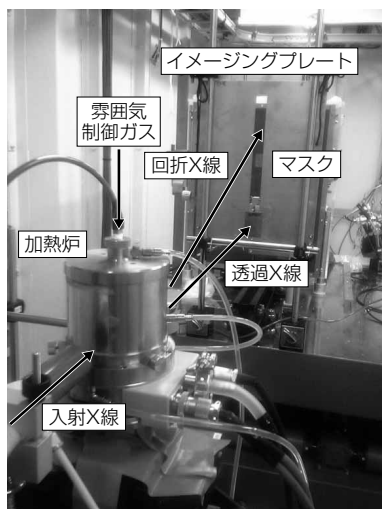


図6 BL16XUでの実験配置

2-5 解析 イメージングプレートに露光したX線回折図形は、富士フィルム社製BAS2500を用いて読み取りを行い電子データとした。回折図形から回折角度に対する強度への変換の際には、イメージングプレートの設置角度のずれ、試料からイメージングプレートまでの距離を補正する必要があるが、これには線材中の銀の回折線を内標準として用いた。これら一連のデータ変換にはFit2D^{(3)~(7)}を使用した。

3. 結果・考察

図7で得られたX線回折図形の一例を示す。各試料において化合物からの複数の回折線を明瞭に観察出来ていることがわかる。図8には、これらの図形から得られたX線回折パターンの例を示す。高強度の主相のピークの他に、微小なピークも数多く認められている。イメージングプレートでの測定品質を確認するために、Bi-2223相の115回折線

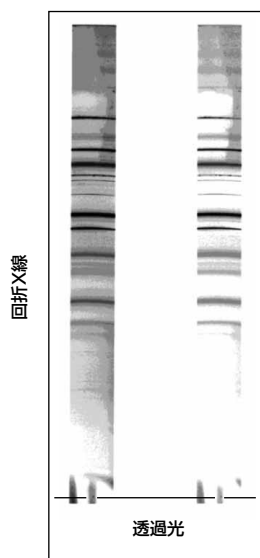


図7 Bi系超電導線材のX線回折図形

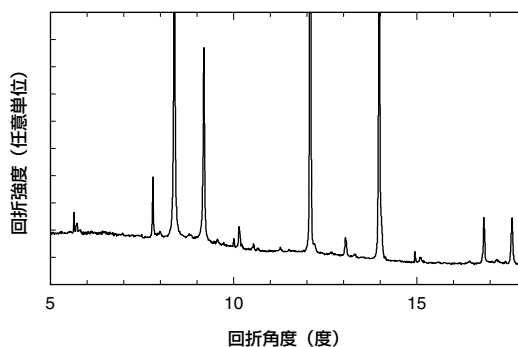


図8 X線回折図形からの変換により得られたX線回折パターン

を取り出し、カウンタ法での測定結果と比較した。カウンタ法での測定は、1mm²の入射X線を使用し、受光光学系は分解能0.02度のダブルスリット、検出器としてシンチレーション検出器（OKEN SP-10）を使用し、BL16XUにて1点1秒で測定した。結果を図9に示すが、○で示すカウンタ法での測定の方が、□で示すイメージングプレートでの測定値に比べてばらつきが大きいことがわかる。また、分解能に関してもカウンタ法での測定に対して遜色無く、イメージングプレートを用いることにより、短時間で良好な回折線の測定が可能であることを確認した。以上により、基本的な測定条件を決定した。

焼成プロセスを追跡した回折線の変化を図10に示す。下から上にかけてプロセス時間が経過したX線回折パターンである。□で示すピークが前駆体中のBi-2212相であり、

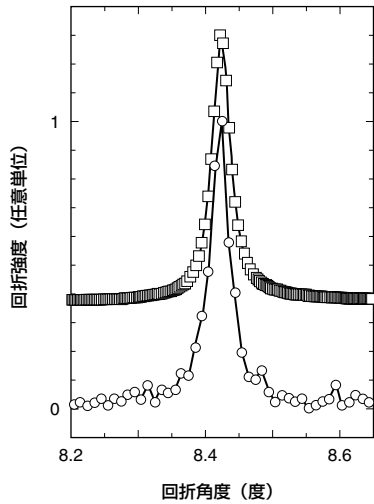


図9 カウンタ法と写真法による測定品質の比較（○カウンタ法、□写真法）

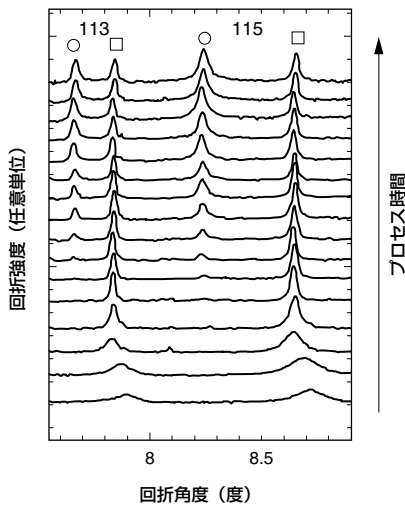


図10 焼成プロセス中のX線回折パターンの変化（○Bi2223、□Bi2212）

○で示すBi-2223相が時間経過に従って生成する模様が観察されている。代表的な変化の事例として、主相であるBi-2212、Bi-2223に着目してピーク面積を求めて定量的な解析を行った結果を図11に示す。焼成反応によるBi-2212からBi-2223への変化に着目しているため、Bi-2212とBi-2223の回折強度の合計を1とし、それぞれの回折強度の割合としてプロットした。横軸は冷却開始時を0Hとし、その前後の反応に着目した。本図は焼成反応が完全に終了する前に冷却を開始した事例であるが、この結果より、焼成時はBi-2223相の量が増大するが、冷却プロセスにおいては逆にBi-2223が減少し、Bi-2212が増大していることがわかる。これは、従来より可能性があると思われていた現象であるが、in-situ観察によって今回はじめて直接観測することに成功した。つまり、焼成反応を途中で停止し、抜き出した線材を解析したのでは得られない反応中の状態を解析出来るシステムを構築できたことを表している。

今後は、この手法をさらに改善していくとともに、種々の条件下での反応を解析し、プロセスの改善につなげていく。

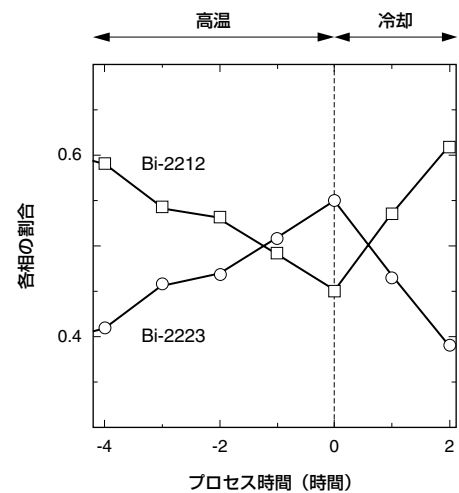


図11 冷却開始前後におけるBi-2212, Bi-2223の割合変化

4. 結 言

SPring-8の高輝度放射光を用いることで、Bi系超電導線材の焼成過程に起こっている結晶相変化を観測するシステムを構築した。これによって、焼成中にBi-2212相からBi-2223相へ変化する様子、冷却中に一部のBi-2223相がBi-2212相へ変化する様子を捕らえることに成功した。

5. 謝 辞

本研究の実施に際し、高輝度光科学研究センターの古宮コーディネータ、廣沢様にお世話になりました。また SPring-8 BL02B1 所有の加熱炉を借用させていただきました。本研究は、SPring-8 の課題番号 2005A0373-NI-np-TU, C05A16XU-3031-N, 2005B5031, 2006A5030 により実施させていただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。

参 考 文 献 -----

- (1) E. Giannini, E. Bellingeri, R. Passerini, R. Flükiger, Physica C, 315, 185 (1999)
- (2) H. F. Poulsen, N. H. Andersen, L. Gottschalck, U. Lienert, Physica C, 370, 141 (2002)
- (3) A P Hammersley, ESRF Internal Report, ESRF97HA02T, (1997)
- (4) A P Hammersley, ESRF Internal Report, ESRF98HA01T, (1998)
- (5) A P Hammersley, S O Svensson, and A Thompson, Nucl. Instr. Meth., A346, 312 (1994)
- (6) A P Hammersley, S O Svensson, and A Thompson, H Graafsma, Å Kwick, and J P Moy, Rev. Sci. Instr., 66, 2729 (1995)
- (7) A P Hammersley, S O Svensson, M Hanfland, A N Fitch, and D Häsermann, High Pressure Research, 14, 235 (1996)

----- 執 筆 者 -----

- 飯原 順次* : 材料技術研究開発本部 解析技術研究センター 主席
博士 (理学)
- 山口 浩司 : 材料技術研究開発本部 解析技術研究センター
グループ長 博士 (工学)
- 松本 純一 : 材料技術研究開発本部 解析技術研究センター 主席
- 斎藤 吉広 : 材料技術研究開発本部 解析技術研究センター 主席
博士 (工学)
- 山崎 浩平 : 超電導・エネルギー技術開発部
- 山出 哲 : 超電導・エネルギー技術開発部
- 加藤 武志 : 材料技術研究開発本部 電力・エネルギー研究所
グループ長
- 菊地 昌志 : 材料技術研究開発本部 電力・エネルギー研究所
- 綾井 直樹 : 材料技術研究開発本部 電力・エネルギー研究所
グループ長
- 佐藤 真直 : 財団法人 高輝度光科学研究センター 博士 (理学)

*主執筆者