

# 放射光X線回折実験による Bi系超電導線材の評価

上村重明、飯原順次、斎藤吉広、山口浩司、  
松本純一、山崎浩平、加藤武志、菊地昌志、  
中島隆芳、綾井直樹、小林慎一、林和彦、佐藤謙一  
住友電気工業(株)

## Abstract:

Bi系酸化物超電導線材は、ケーブル、電磁石または、変圧器などへの実用材料として最も有望な材料の一つである。これら製品の高性能化および低コスト化のためには、臨界電流( $I_c$ )の向上が必須である。超電導輸送電流は主相であるBi-2223結晶のCuO<sub>2</sub>面(ab面)を流れるため、c軸配向性が重要である。これまでの我々の評価より、 $I_c$ とc軸配向度には強い相関が見られることが分かっている。今回、我々は、高 $I_c$ 化を達成することを目的に、主相の生成状態、並びに配向位置依存性に着目し、以下の2種類の放射光X線回折実験を実施した。

線材の焼成過程を再現したその場X線回折実験を実施し、焼成中の反応解析を実施した。その結果、焼成を中断した場合、主相であるBi-2223結晶が減少することを確認した。これより、焼成過程把握にはその場実験が必須であることを明らかとした。

また、透過配値でのロッキングカーブ測定を実施し、線材幅方向の結晶配向性の位置依存性を評価した。これより、プロセス条件の最適化により配向位置分布が改善されることを明らかとした。

---

# 放射光X線回折実験による Bi系超電導線材の評価

上村重明、飯原順次、斎藤吉広、山口浩司、  
松本純一、山崎浩平、加藤武志、菊地昌志、  
中島隆芳、綾井直樹、小林慎一、林和彦、佐藤謙一

住友電気工業(株)

# 概要

---

## (1) 背景

- \* 住友電工における放射光分析事例
- \* *Bi2223* 高温超電導線材

## (2) *Bi2223*線材の技術的課題

- \* 臨界電流 ( $I_c$ )
- \*  $I_c$ を決める主要因は?

## (3) 放射光を用いた分析

- \* その場X線回折実験
- \* ロッキングカーブ測定実験

## (4) まとめ

# 住友電工における放射光分析事例

製品		分析対象・手法
超電導線材		焼成プロセス反応,配向 ( <i>diffraction</i> )
半導体デバイス (GaN緑色レーザ)		絶縁体-半導体、金属-半導体界面の 化学結合状態 ( <i>HAX-PES</i> )
光ファイバー		構造解析 ( <i>XAFS, X-ray scattering,</i> )
超硬工具		残留応力の深さプロファイル ( <i>diffraction</i> )
人工ダイヤモンド		結晶性, 電子状態 ( <i>diffraction, XAFS</i> )

# 超電導物質の発見

Year	Material	Critical temp. (Tc)	Authors
1911	Hg	4 K	Onnes
1986	LaBaCuO	40 K	Bednorz & Muller
1987	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	90 K	Tue
1988	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (Bi2223)	110 K	Maeda
1993	HgBaCaCuO	134 K	Putilin

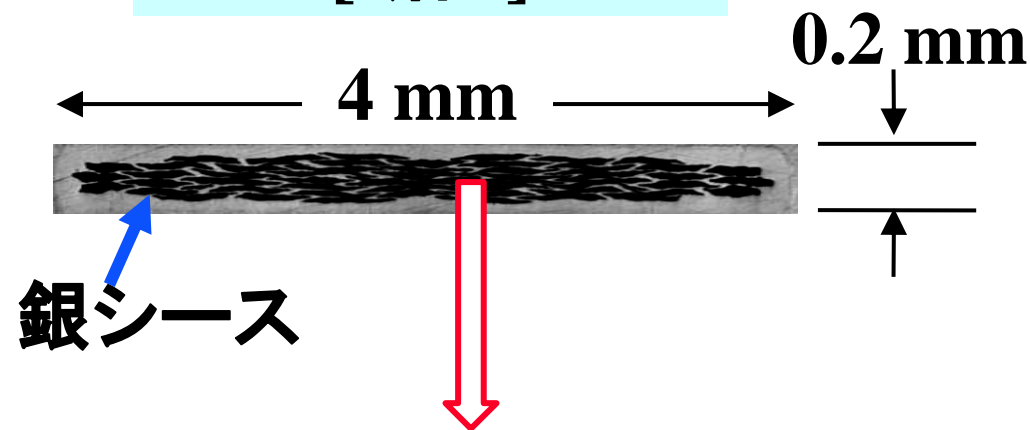
*High Tc oxides*

# Bi2223 超電導線材

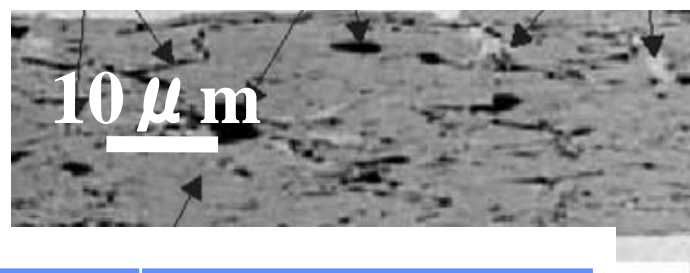
## [外観]



## [断面]



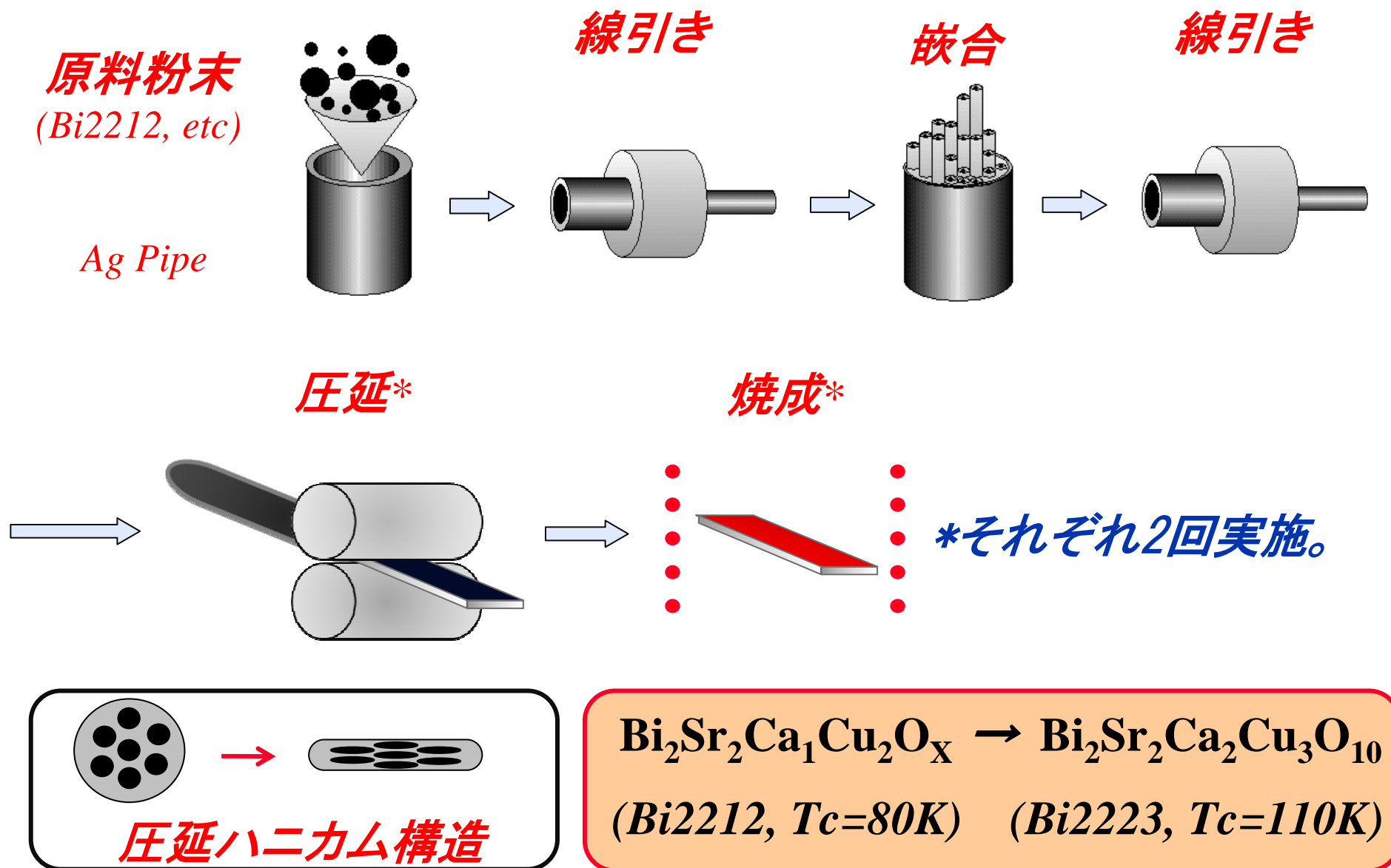
## [Bi2223 超電導物質]



## [性能]

	Bi2223	Cu
臨界電流密度比	200	1
電力ロス	0 W/m @77K	2 W/m @RT

# 製造工程



# 各種応用

品目	特徴・目的	共同開発者
高温超電導ケーブル	三心一括型ケーブル 66kV/114MVA	東京電力
シリコン引上用マグネット	マグネット	東芝, 信越半導体
AC 変圧器	1MVA, 単相	九州電力, 九州大学, 富士電機

高温超電導ケーブル



シリコン引上用マグネット



AC 変圧器





## 各種応用 (続き)

品目	特徴・目的	共同開発者
船舶用 モーター	小型化、 設置自由度大	IHI、太陽日酸、 中島プロペラ、 新潟原動機、日立、 福井大、富士電機
磁気分離 マグネット	環境ホルモン分離除去、 地熱発電水の 砒素除去に応用	物質・材料研究機構

船舶用モーター



磁気分離マグネット



# 概要

---

(1) 背景: 超電導線材

(2) Bi2223 線材の技術的課題

(3) 放射光を用いた分析

\*その場X線回折実験

\* ロッキングカーブ測定

(4) まとめ

# 技術的課題

高性能、低コストを目指して

機械強度の向上

交流損失の低減

**臨界電流 ( $I_c$ )の向上**

長尺化

テープジョイントの低抵抗化

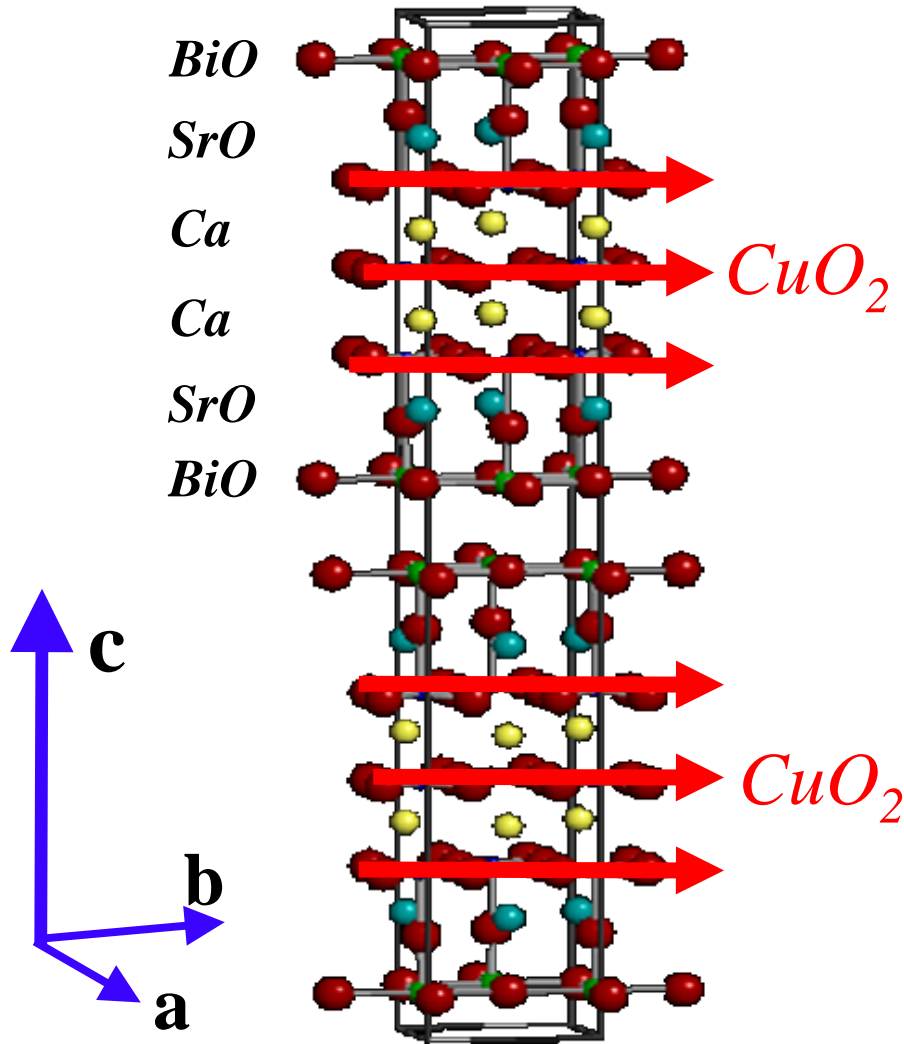
.....

**最重要**

機器の小型化  
冷却コスト減少

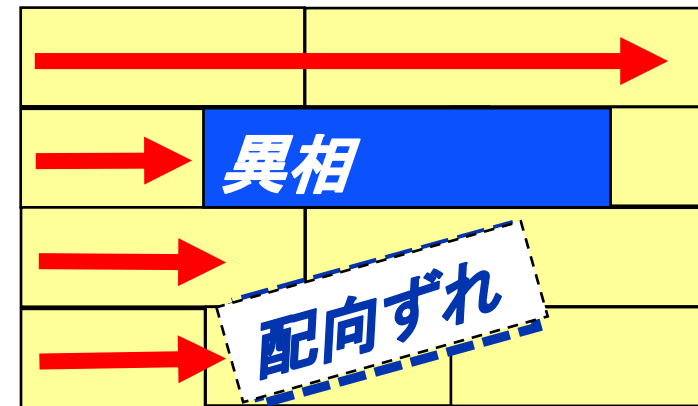
# I<sub>c</sub> を決める主要因は?

[Bi2223 crystal]



*CuO<sub>2</sub>面に超電導電流は  
流れる。*

**Bi2223 单相 } I<sub>c</sub> → High**  
**c-軸配向**

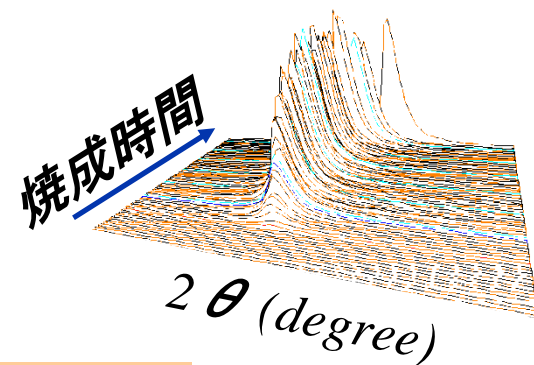


# 放射光を用いた分析



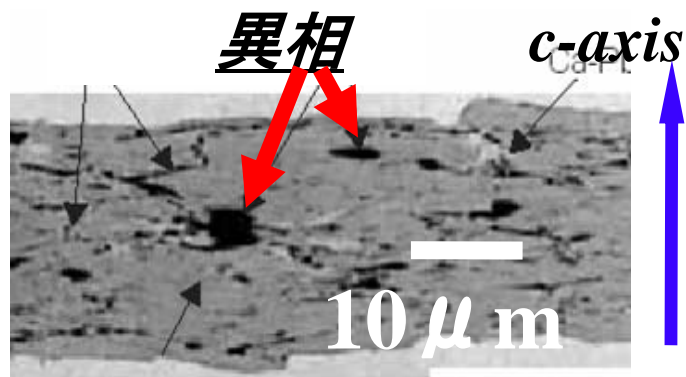
その場X線回折

一次焼成プロセス  
の反応解析を実施。

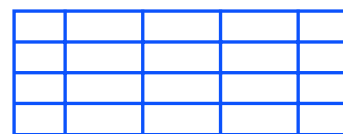


ロッキングカーブ

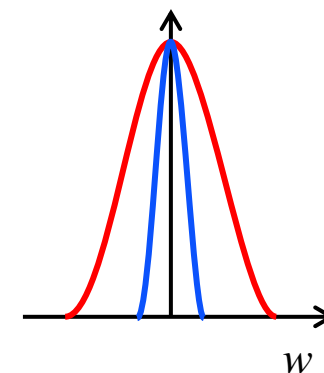
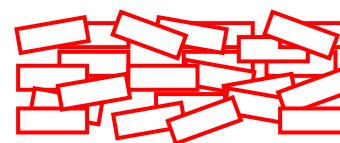
SEM 像 ( $I_c = \text{low}$ )



High



Low



放射光を用いた非破壊検査

# 概要

---

(1) 背景: 超電導線材

(2) Bi2223線材の技術的課題

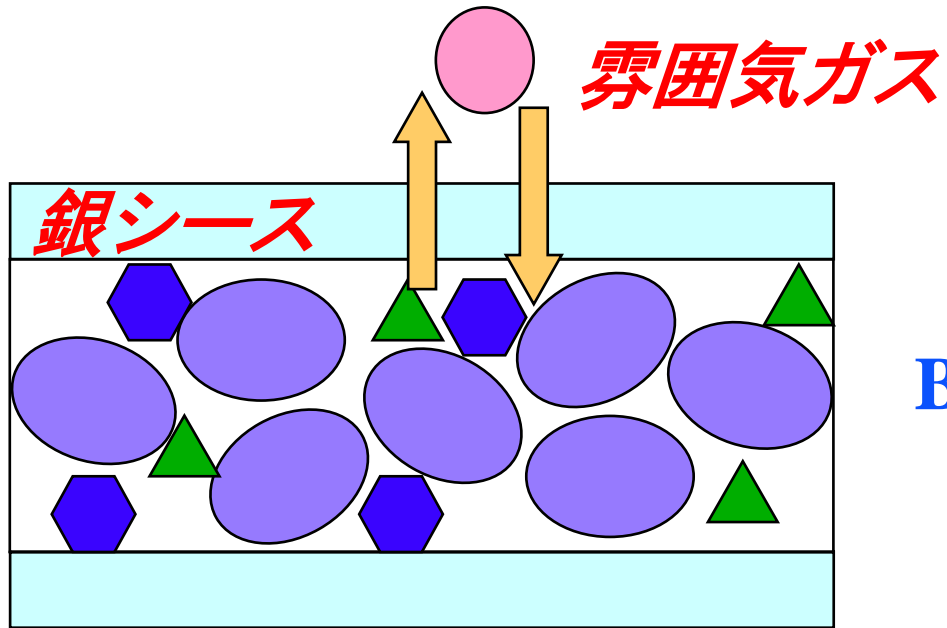
(3) 放射光を用いた分析

\* *その場X線回折実験*

\* *ロッキングカーブ測定*

(4) まとめ

# その場評価の必要性

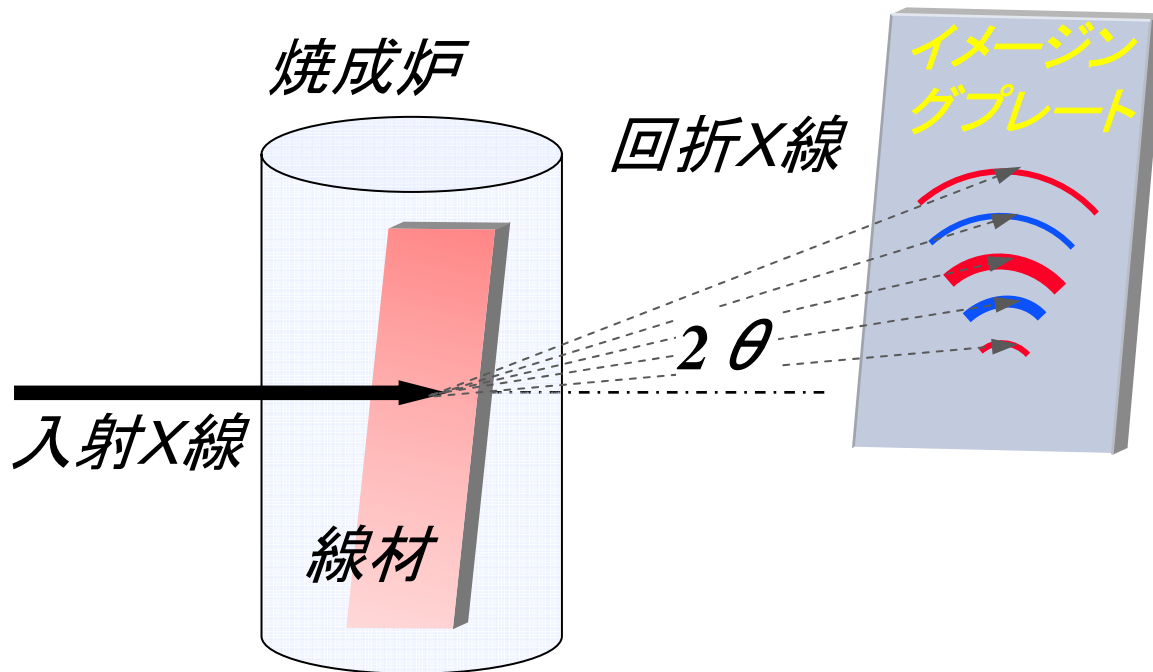


Bi2212 → Bi2223 (焼成)

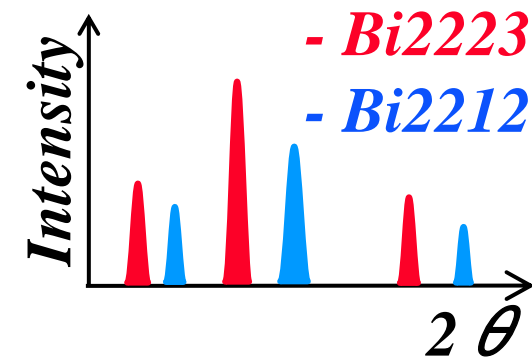
- ・その場X線回折実験
- 焼成条件を再現
- 真の反応機構の解明

# その場X線回折実験

## 実験レイアウト



## 回折プロファイル



\* Beam size (H × W) : 0.1 × 1mm

\*  $\omega$  : 20°, X-ray : 25 keV

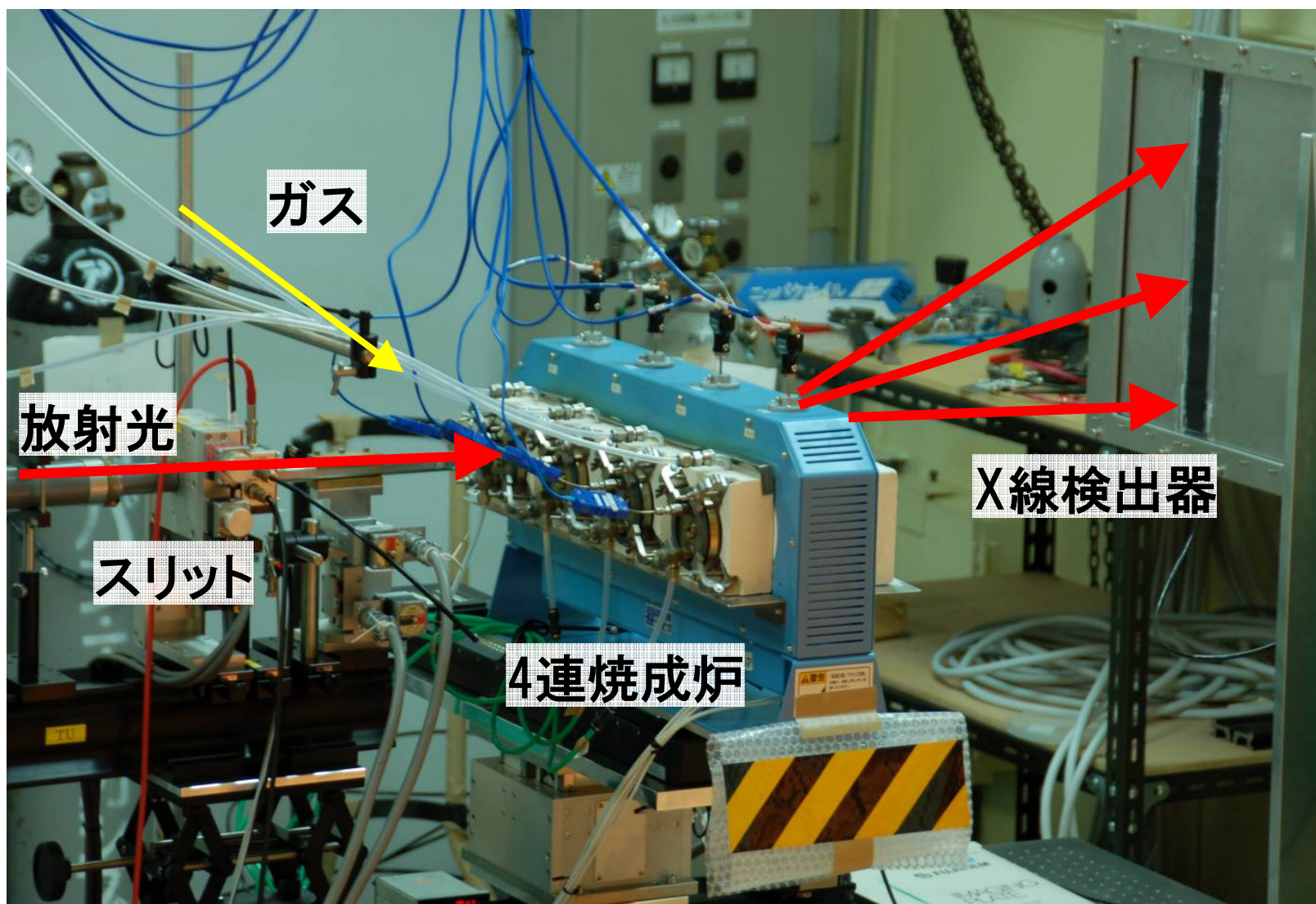
\* Temp. : RT ~ 900 °C

\* Atmosphere : controlled

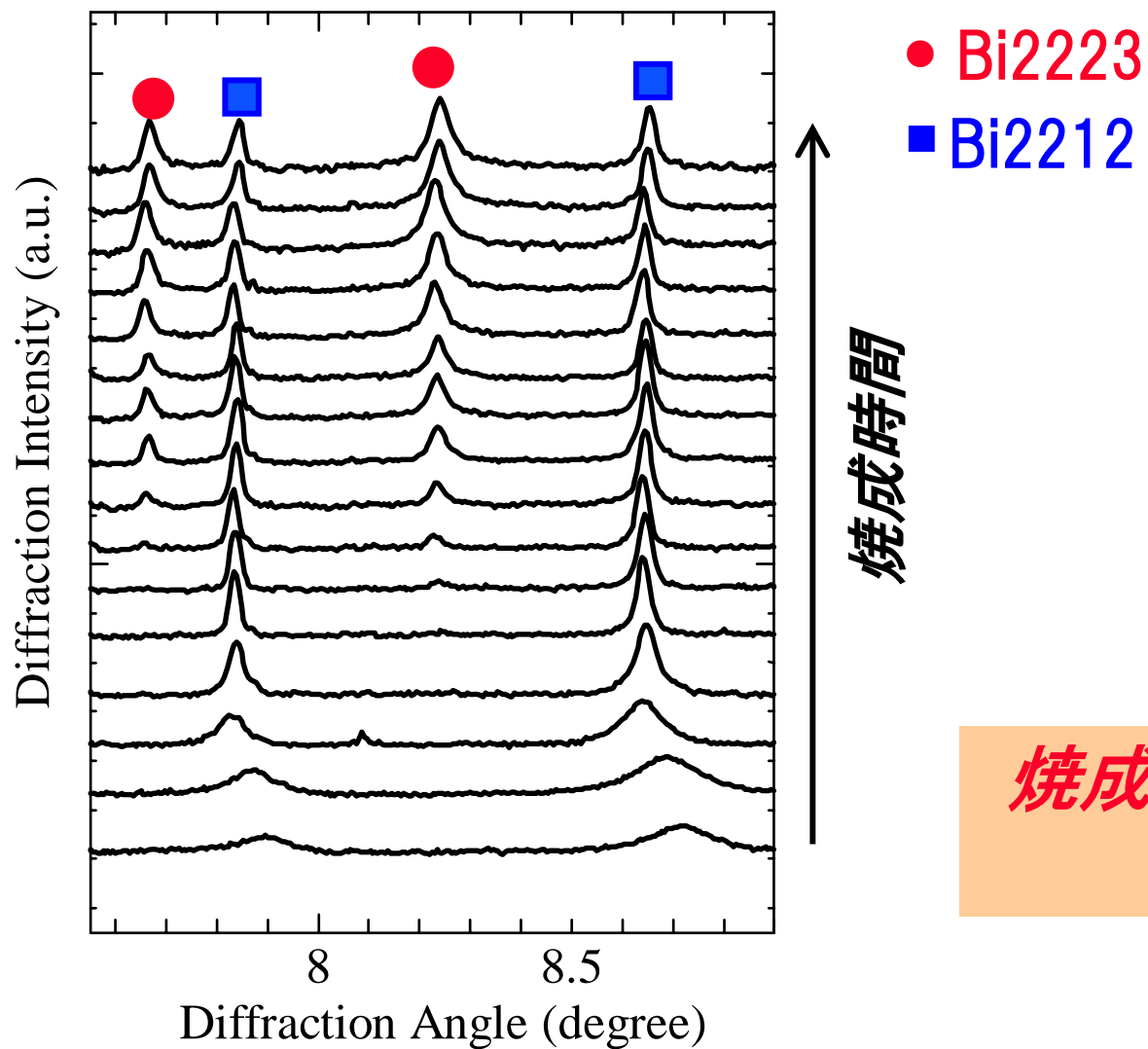


# 装置写真

自社開発

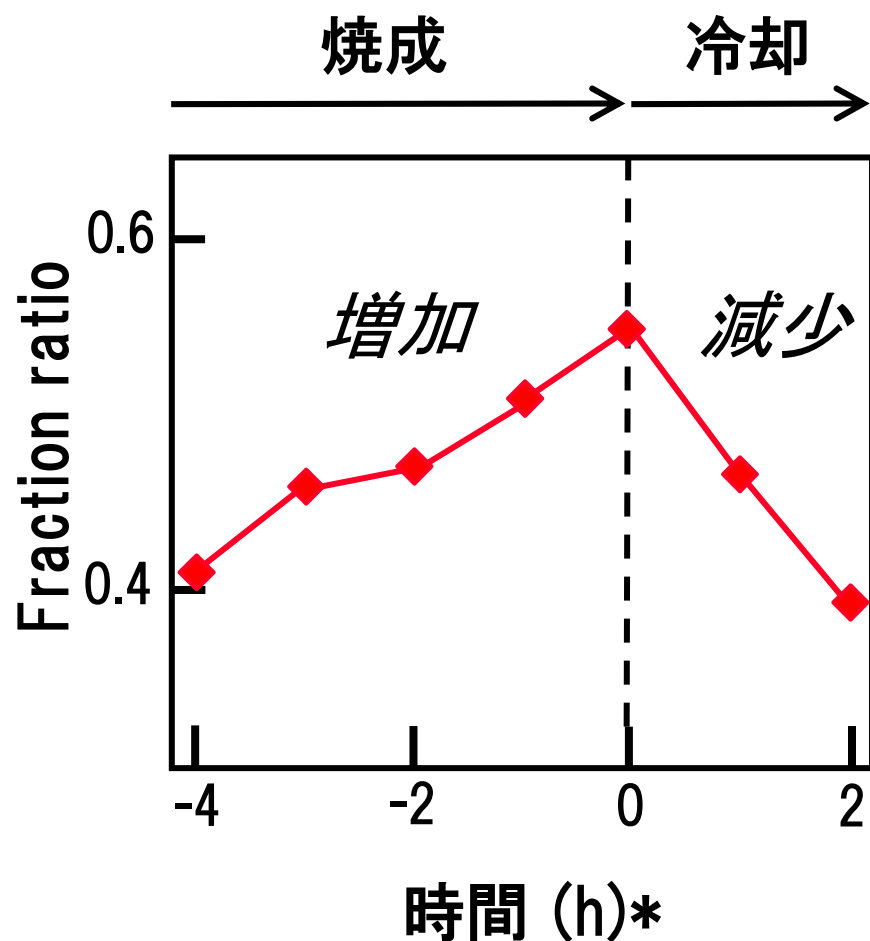


# 結果：回折パターンの変化



焼成によりBi2223 ピーク  
強度が増加

# 結果: Bi2223相の割合変化



\*) 焼成を中断した時間を0hと定義

$$\text{Fraction ratio} = \frac{\sum \text{Bi2223}}{\sum \text{Bi2223} + \sum \text{Bi2212}}$$

*Bi2223*

- 焼成中 増加,
- 冷却中 減少

→ 焼成途上の状態評価には  
その場回折実験が必須。

# 概要

---

(1) 背景: 超電導線材

(2) Bi2223線材の技術的課題

(3) 放射光を用いた分析

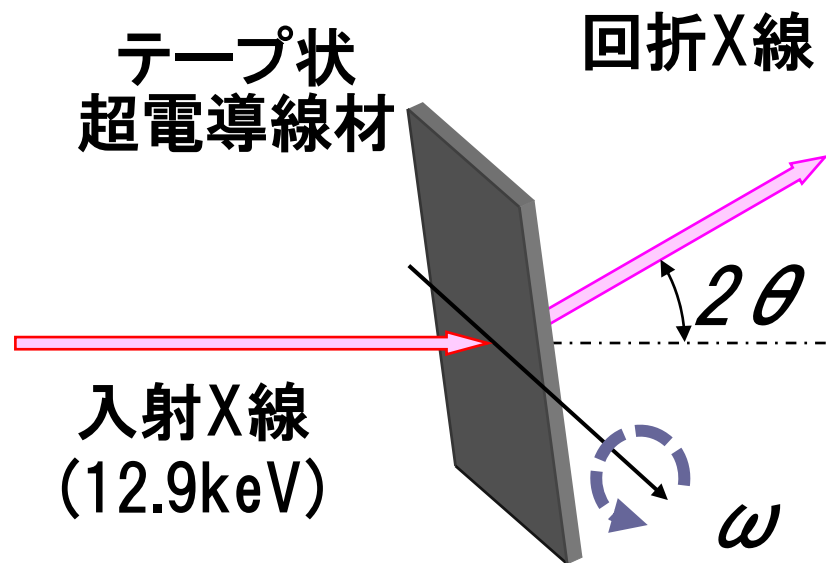
\* その場X線回折実験

\* ロッキングカーブ測定

(4) まとめ

# ロックンクカーブ測定による配向解析

## 実験レイアウト



\*ラウエ配値

\*  $\omega$  :  $-40 \sim +40^\circ$

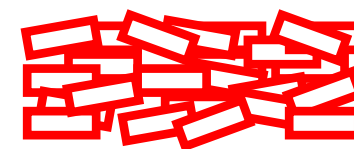
\*  $2\theta$  :  $20.48^\circ$  (020面)

## 配向

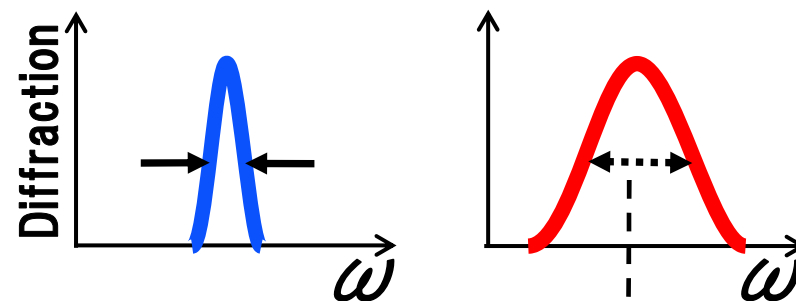
良



不良



## ロックンクカーブ



“FWHM”

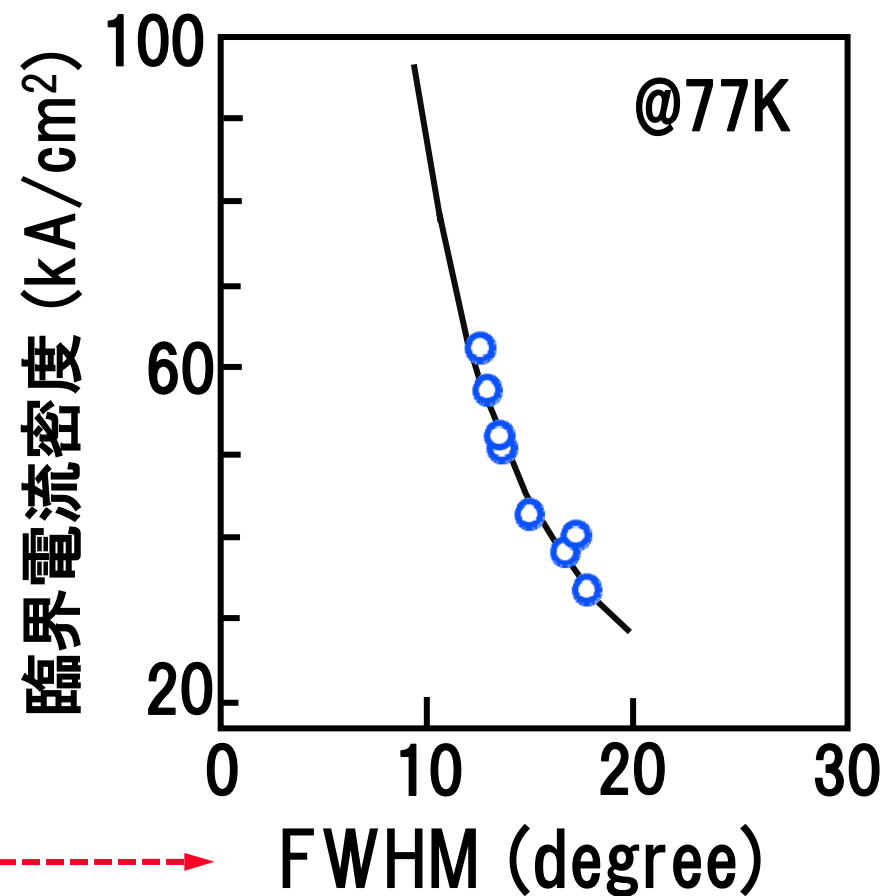
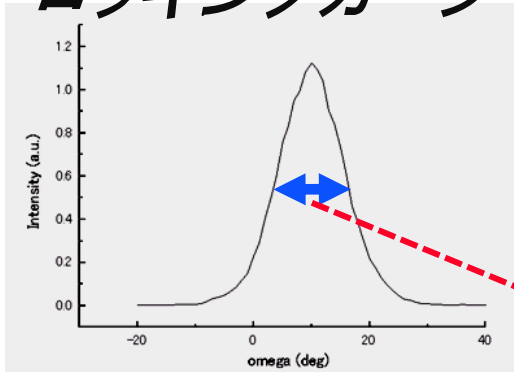
(\*Full Width at Half Maximum)

# 結果 (1) 臨界電流密度とFWHMの関係

BL 16XU in SPring-8

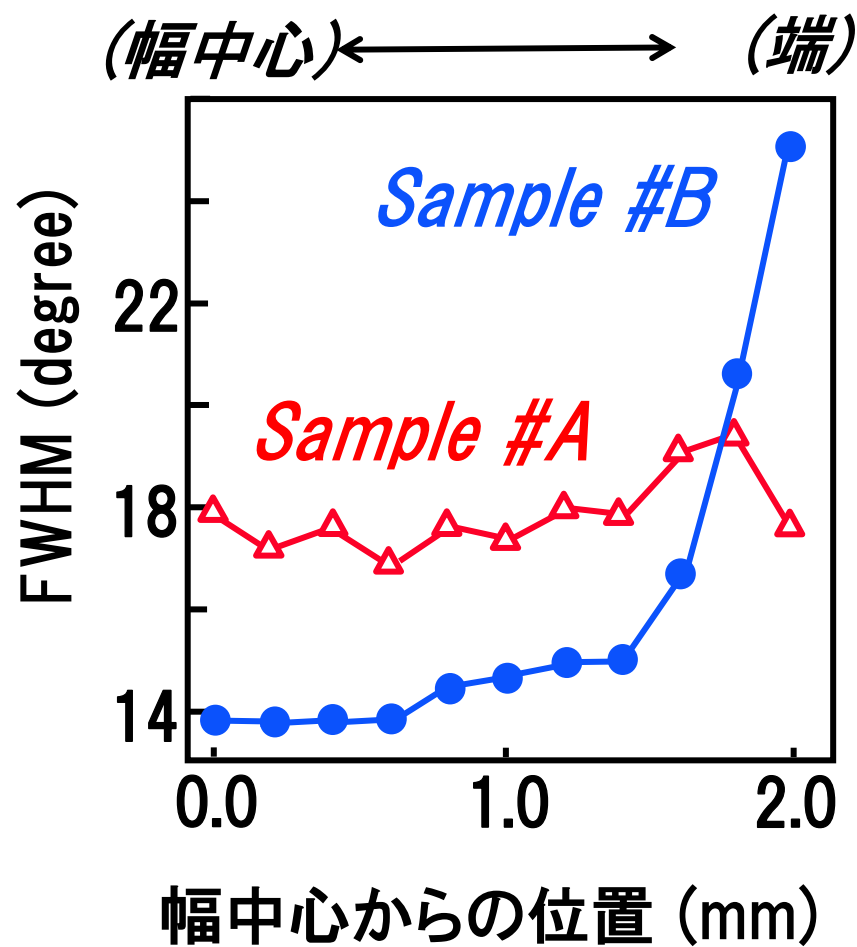
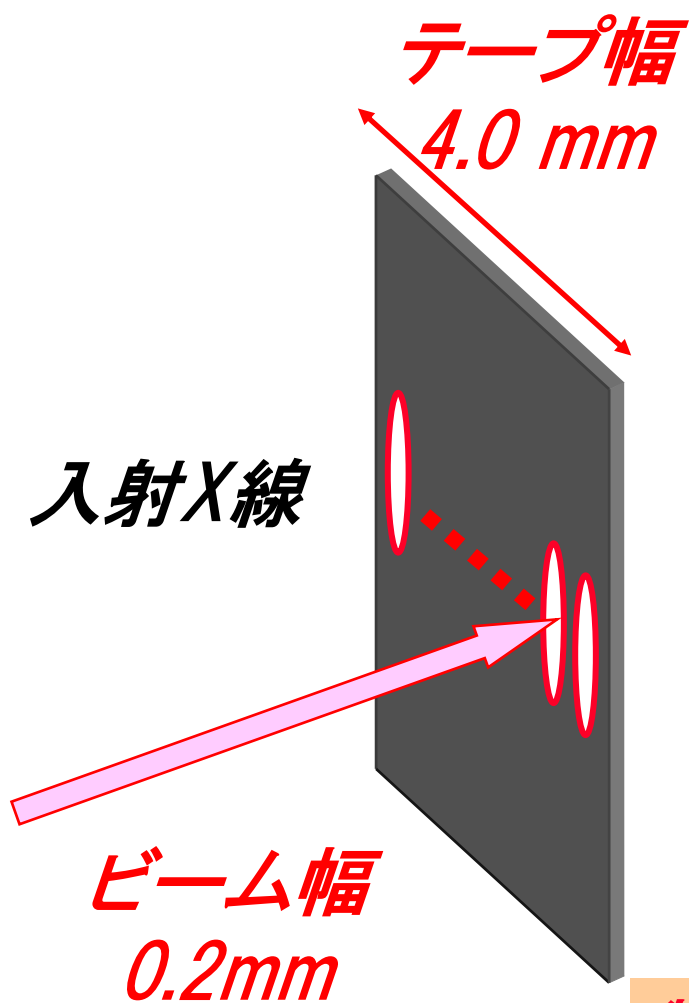


ロッキングカーブ (例)



臨界電流密度とFWHMの高い相関を見いだした。  
→ 配向のさらなる改善により、高 $J_c$ 化が見込まれる。

# 結果(2):プロセス条件による配向分布の変化



製造条件に依る配向分布変化を解析  
→ 製造条件にフィードバック

# まとめ

---

## (1) その場X線回折

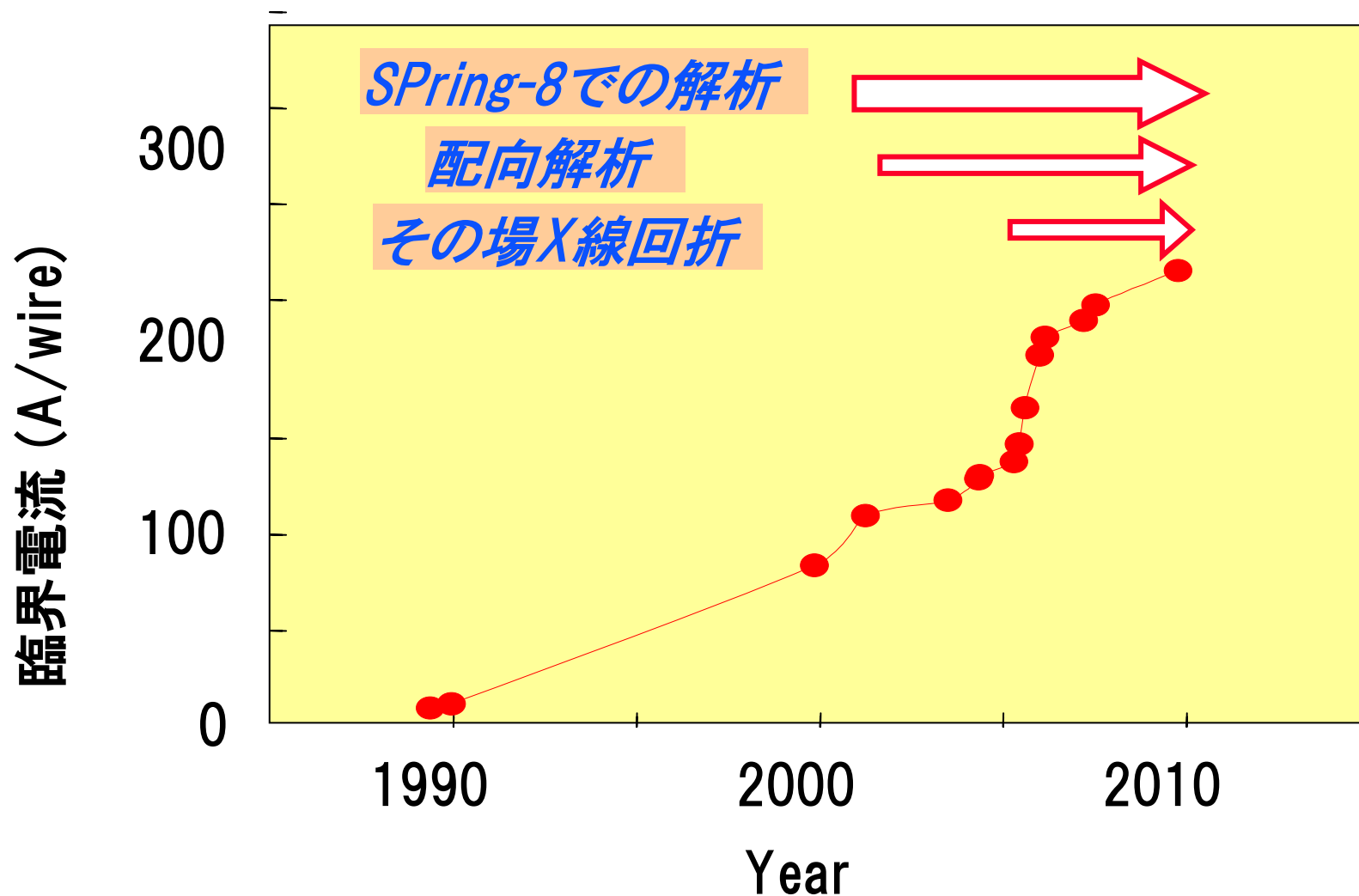
- ・その場X線回折手法の開発を行い、反応解析を可能とした。
- ・焼成反応を中断した試料では、正しい評価ができない事がわかった。

## (2) 配向性評価

- ・臨界電流密度とロッキングカーブ半値幅に相関を見いだした。
- ・製造条件による配向分布の変化を解析した
  - 製造条件へフィードバック



# SPring-8利用による線材特性の向上



**SPring-8 を用いた分析で線材開発を加速。**

# 謝辞

---

*Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)*

*Drs. M. Sato, K. Osaka, I. Hirosawa, A. Yamakawa, M. Nagata,*

*SPring-8 Service (SES)*

*Drs. S. Umemoto, N. Takao*

The synchrotron radiation experiments were performed at the BL16XU/B2, BL19B2 and BL46XU in the SPring-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Proposal No. C02B16XU-3018-N, C04A16XU-3030-N, C04B16XU-3031-N, 2005A0373-Ni-np-TU, C05A16XU-3031-N, 2005B0959, 2005B5031, 2006A5030, 2006A5331, 2006B5031, 2007A5031, 2007B1824, 2007B5030, 2008B2112, 2008B5030, 2009A5030, 2009B5030, 2010A5030).