

## 高温超電導体の試作開発

鎌田 公一\*、斎藤 貴\*、吉田 敏裕\*\*  
岩手県工業試験場 機械金属部

### Application and Processing of High-Temperature Superconductors

KAMADA Koichi\*, SAITOH Takashi\*, YOSHIDA Toshihiro\*\*

溶融法によるY系酸化物超電導体の製造技術の確立とその応用化を目的に、原料粉末の調整方法と成形条件の及ぼす焼結密度への影響と高温・多湿環境(30℃、90%)における特性の劣化について検討した。

その結果、原料粉末の粒度を調整することで成形密度は向上するものの、その後の半溶融処理では多量の液相が生成するため、焼結密度はほとんど差がなかった。また、劣化試験ではCIP圧力3000kg/cm<sup>2</sup>の条件が、 $J_c$ 値の低下が最も少なく、400h経過後でも試験前の84%の値を得た。それに対し4000kg/cm<sup>2</sup>の条件では400h経過時で試験前の34%と著しく劣化することがわかった。

キーワード：酸化物超電導体 イットリウム 臨界電流密度

#### 1. 緒言

高い臨界温度( $T_c$ )を有する高温酸化物超電導体の発見によって、液体窒素温度(77K)での超電導の利用が可能となっている。しかし、超電導体の応用においては $T_c$ だけでなく臨界電流密度( $J_c$ )も非常に重要である。酸化物超電導体はその発見当初、金属系超電導体に比べ $T_c$ は高いものの、 $J_c$ は低いレベルにあり実用化には多難を要するとの見方が強かった<sup>1)</sup>。酸化物超電導バルク材の作製方法は焼結法が一般的であるが、この方法では組織内の粒界や不均質部およびクラックなどが $J_c$ の低下をまねき、さらに原料粉末からの超電導相粉末の合成までに多くの工程を要する必要があった。

しかしながら近年、MTG法(Melt Textured Growth)<sup>2)</sup>やQMG法(Quench and Melt Growth)<sup>3)</sup>などの溶融法が開発され、組織制御によってバルク材においても高 $J_c$ を有する材料が得られることが明らかとなってきた。今回、本研究で用いるMPMG法<sup>4)</sup>も超電導工学研究所で開発された溶融法の1つである。

MPMG法により作製したY-Ba-Cu-O系超電導体は高密度であり、超電導相である $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ (123相)中にピン止めセンターとして有効な常電導介在物 $Y_2BaCuO_5$ (211相)を微細かつ均一に分散した組織を有し、高 $J_c$ の達成が報告されている<sup>5)</sup>。また、このプロセスでは高 $J_c$ のほかに123相生成の起点となる211相の形態が半溶融

状態の保形性に寄与することから、成形時の形状が最終形状に反映され、種々の形状のものが作製可能という利点も有している。

そこで、このように優れた特性を有するMPMG法によるY系超電導体について、その応用化のためのバルク材製造技術を確立するため、成形条件の密度への影響さらに高温・多湿雰囲気での特性の劣化挙動について検討した。

#### 2. 実験方法

Y-Ba-Cu-O系超電導体のMPMG法による製造フローチャートをFig. 1に示す。まず原料粉末の $Y_2O_3$ 、 $BaCO_3$ とCuOをモル比率でY:Ba:Cu=1.8:2.4:3.4になるように秤量し、乾式混合し900℃で12h仮焼後、1400℃に白金坩堝を使用し急熱溶融させた後、室温の銅製金型により急冷した。

次に急冷した試料を粉砕し $Ag_2O$ を10wt%添加後さらによく混合した。この際、粉砕粉末の最大粒径をそれぞれ-1mm、-100#、-200#とした3種類の粒度分布を有する粉砕粉末をふるいにより作成し、-1mmの粉末はMPMG法に準拠し4h乳鉢混合し、-100#と-200#の2種類の粉末については混合時の粒子の粉砕等による粒度分布の変化を極力避けるため、V型混合機により0.5h間混合した。これら粉末を冷間等方圧加圧法(CIP)により成形圧力2000~4000kg/cm<sup>2</sup>の範囲で直径30mm、厚さ

\* 岩手県工業技術センター 金属材料部 岩手県盛岡市飯岡新田 3-35-2

\*\* 岩手県工業技術センター 化学部 岩手県盛岡市飯岡新田 3-35-2



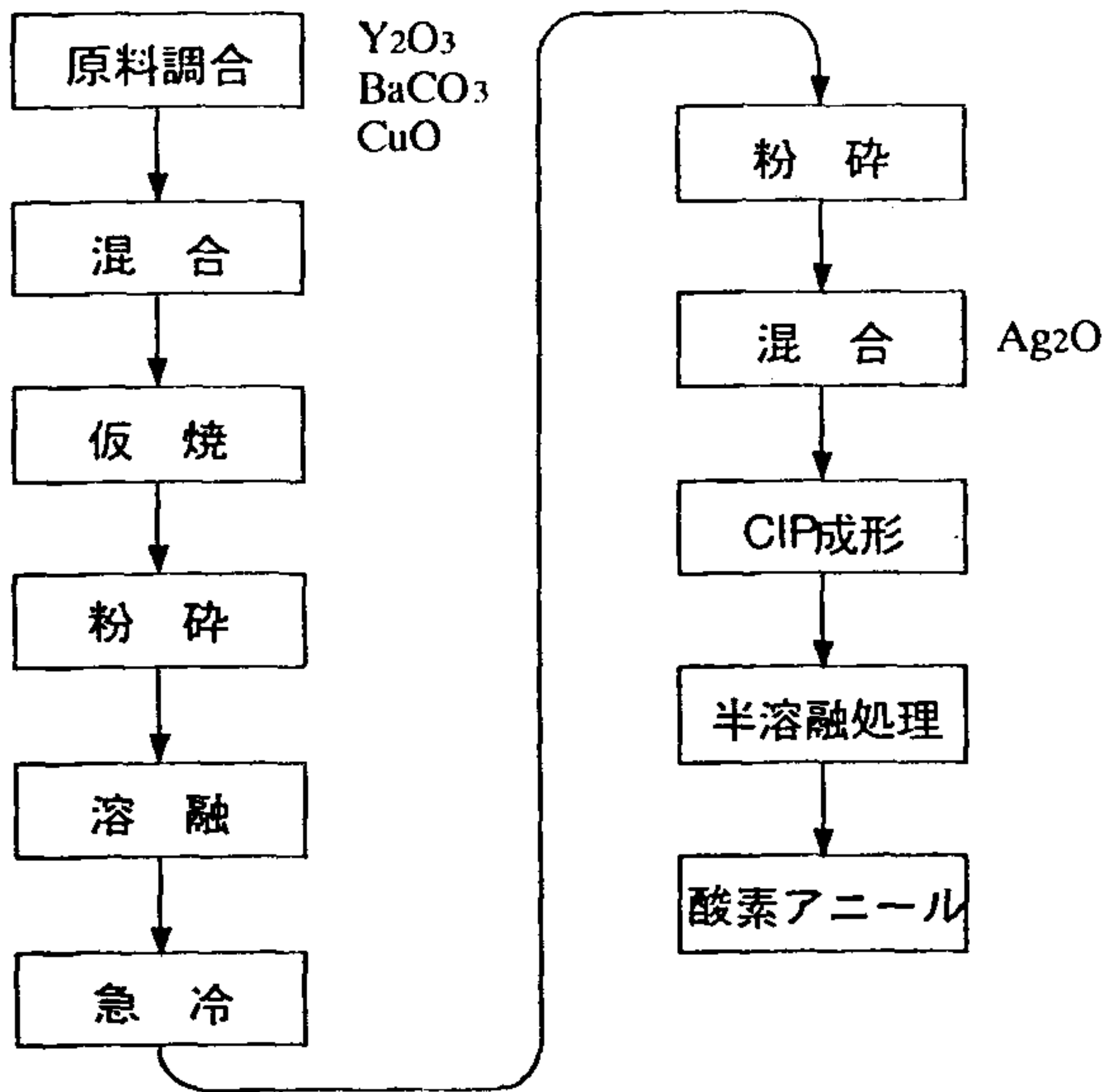


Fig. 1 MPMG法による製造フローチャート

は約15mmに成形し圧粉体とした。次に各圧粉体をFig. 2に示す条件で半熔融処理した。まず、1100℃に再加熱し0.5h間保持した後、大気中にて室温まで徐冷した。このとき1010℃から850℃までの温度域での徐冷は1℃/hとし、850℃以降は炉冷とした。その後、酸素雰囲気中400℃、50h保持で酸素アニールし超電導体とした。各条件で得られた超電導体は密度測定するとともに、振動試料型磁力計 (VSM) の $J_c$ 測定用に加工後、劣化試験に供した。劣化試験は恒温恒湿機により行い温度30℃、湿度90%の条件で、暴露時間を100, 200, 400hと変化した。

なお、粒度分布は沈降法により測定し、劣化試験の評価は $J_c$ 値の変化により行った。 $J_c$ は測定温度80.5K、ゼロ磁場中のものとし、振動試料型磁力計 (VSM) により行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 粒度および成形条件の密度への影響

Fig. 3に成形前の-100#粉末と-1mm粉末の粒度分布を示す。-100#粉末は粒径10 $\mu$ m未満が27.5%と最も多いものの粒径150 $\mu$ mまでの範囲で比較的均一な粒度分布を示している。一方、-1mm粉末はAg<sub>2</sub>Oの乳鉢による混合でかなり粉碎されるものの、粒径150 $\mu$ m以上が33.7%と粗粒が多いことがわかる。

Fig. 4に圧粉体の成形密度とCIP圧力の関係を示す。成形圧力の増加にともない、いずれの粉末とも成形密度が上昇する。また、すべての成形圧力において、-100#粉末、-1mm粉末、-200#粉末の順で成形密度は低く、成形性が劣ることがわかる。本実験では-100#粉末が成形圧力4000kg/cm<sup>2</sup>のとき成形密度4.7g

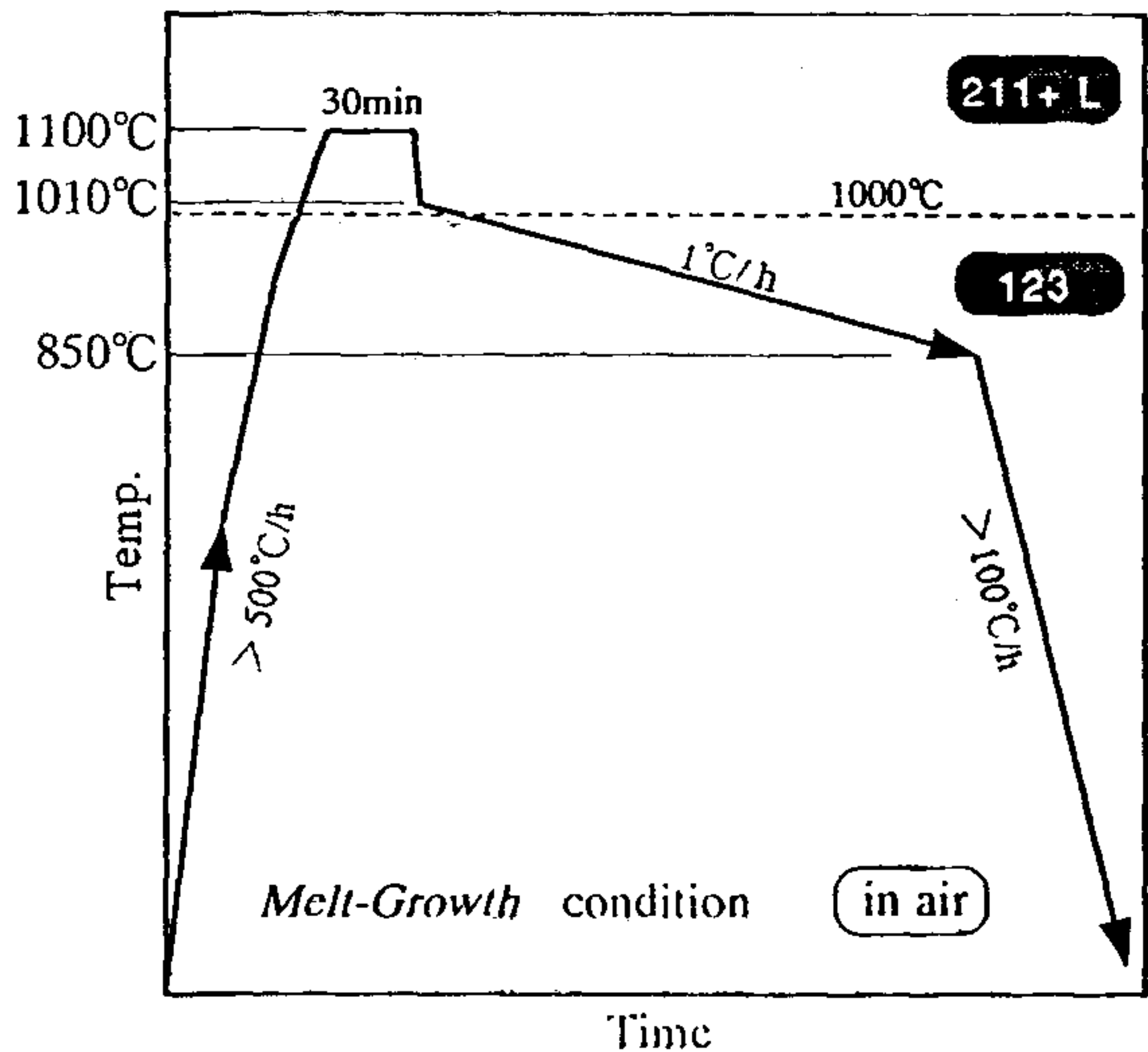


Fig. 2 本実験の半熔融処理条件

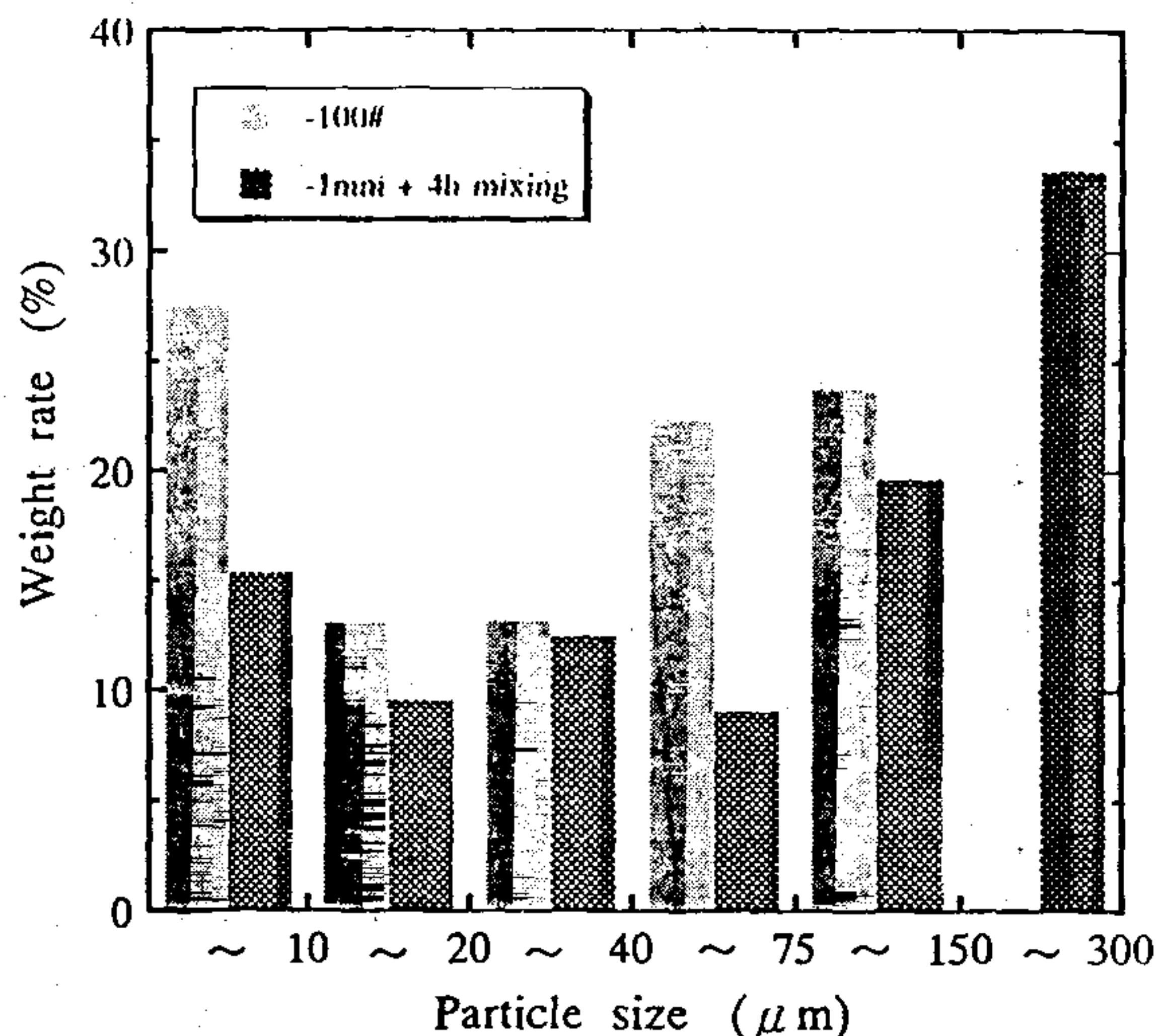


Fig. 3 原料粉末の粒度分布

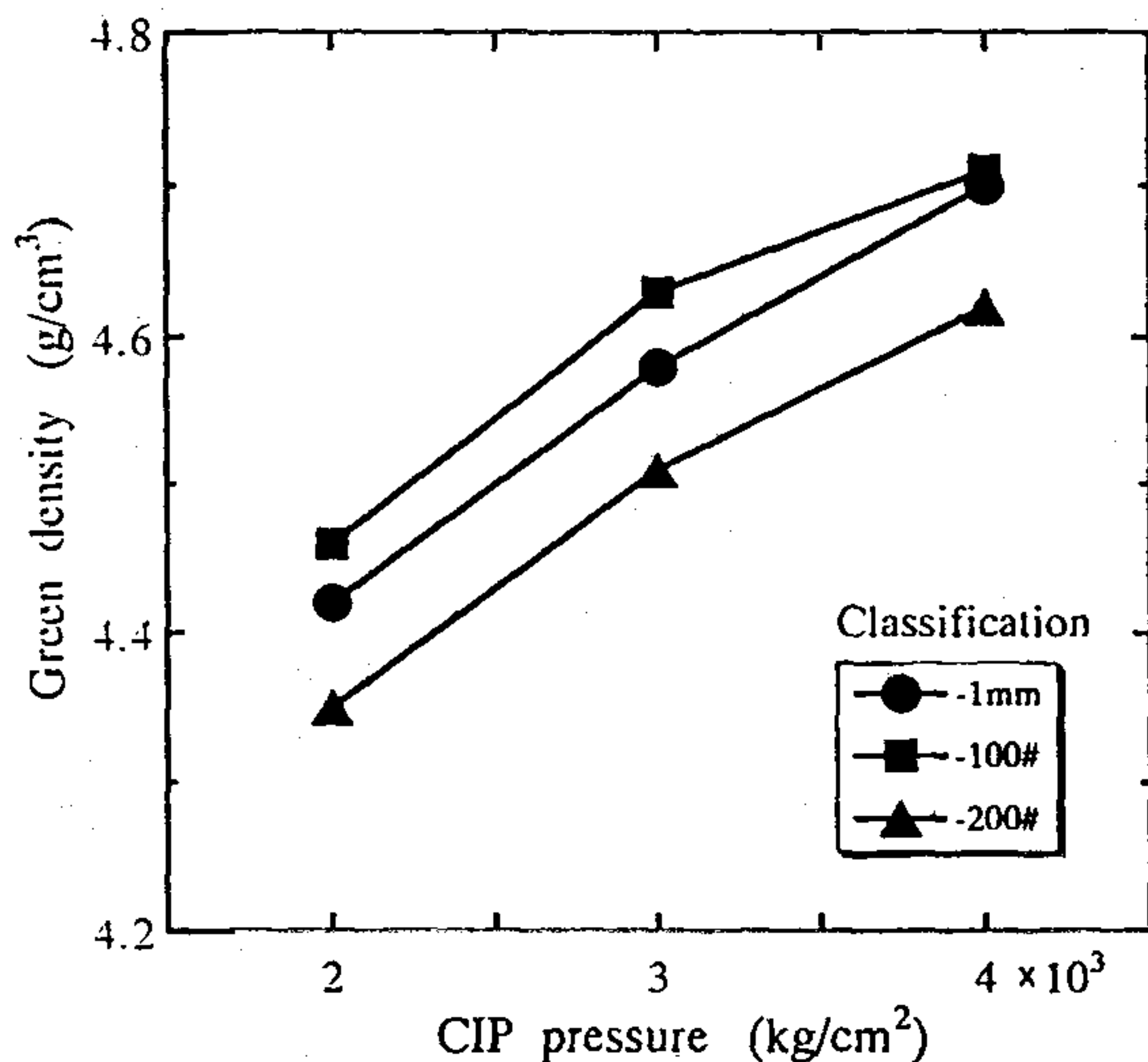


Fig. 4 成形密度と成形圧力の関係

／ $\text{cm}^3$ まで上昇した。

次に、各条件で作製した圧粉体を半熔融処理後、酸素アニールし、その密度を測定したものをFig. 5に示す。その結果、原料粉末の粒度、成形圧力による違いはあまり見られず、いずれの条件でも  $6 \text{ g/cm}^3$  前後の密度となり、成形密度がそのまま焼結密度へ反映しているとは言えなかった。各粉末毎に考察すると、 $-1 \text{ mm}$  粉末を用いたものは、成形圧力の最も低い  $2000 \text{ kg/cm}^2$  で最大値を示し、圧力の上昇とともに、焼結密度は低下傾向となる。また、 $-100 \#$  および  $-200 \#$  粉末の場合は成形圧力  $3000 \text{ kg/cm}^2$  のときに最大となり、その前後では低下傾向となる。これは成形前の粉末の粒径やその分布により、最適な成形条件があることを示しており、Fig. 4の成形密度の向上が一義的に高密度化に有効であるとは言えないことがわかる。つまり、成形圧力の増加により成形密度は上昇するものの、粉末の圧密過程で粉末自体の塑性変形等はほとんど見込まれず、また潤滑剤等の添加もないことから、かえって圧粉体内の密度差が大きくなり、半熔融処理の昇温時にこれら密度差が圧粉体にクラック等を発生させ、最終的に密度の低下をまねいているものと推察される。

### 3-2 成形条件による劣化挙動への影響

Y系酸化物超電導体は水分等により、特性が著しく劣化することが知られており、特性維持のため、このような環境への放置は極力避けなければならない。しかし一方で、応用化を考えると、あえてその経時変化を十分に把握し、使用環境の変化に対しての特性維持技術の開発も用途拡大に有効と考える。

そこで、ここでは $-1 \text{ mm}$ 粉末を用い成形条件の違いによる特性の劣化挙動、つまり  $J_c$  の経時変化について高温・多湿条件で促進試験を行った。ここで、 $J_c$  はビーンモデル<sup>6)</sup>を用いて算出した。

Fig. 6は試験直前の  $J_c$  を100としたときの  $J_c$  の変化率と暴露時間の関係を示している。いずれの成形圧力の場合でも時間の経過とともに  $J_c$  は低下しており、特性の劣化が認められる。また、200h以降では成形圧力による劣化の差が認められる。最も低下率の少なかったのは成形圧力  $3000 \text{ kg/cm}^2$  のものであり、400h経過時でも試験前の84%の  $J_c$  を得た。それに対し、成形圧力  $4000 \text{ kg/cm}^2$  では劣化傾向が大きく、400h経過時で試験前の34%まで  $J_c$  値が低下する。このとき試料の一部には変色が肉眼で確認され、部分的に試料の崩壊により測定不可能となったものもあった。成形時の密度を上昇させるための成形圧力の増加は、高温・多湿雰囲気での劣化を早める結果となった。

このように劣化が他の条件に比べ進行した原因の一つとして、前項で述べたように圧粉体内の密度差がその

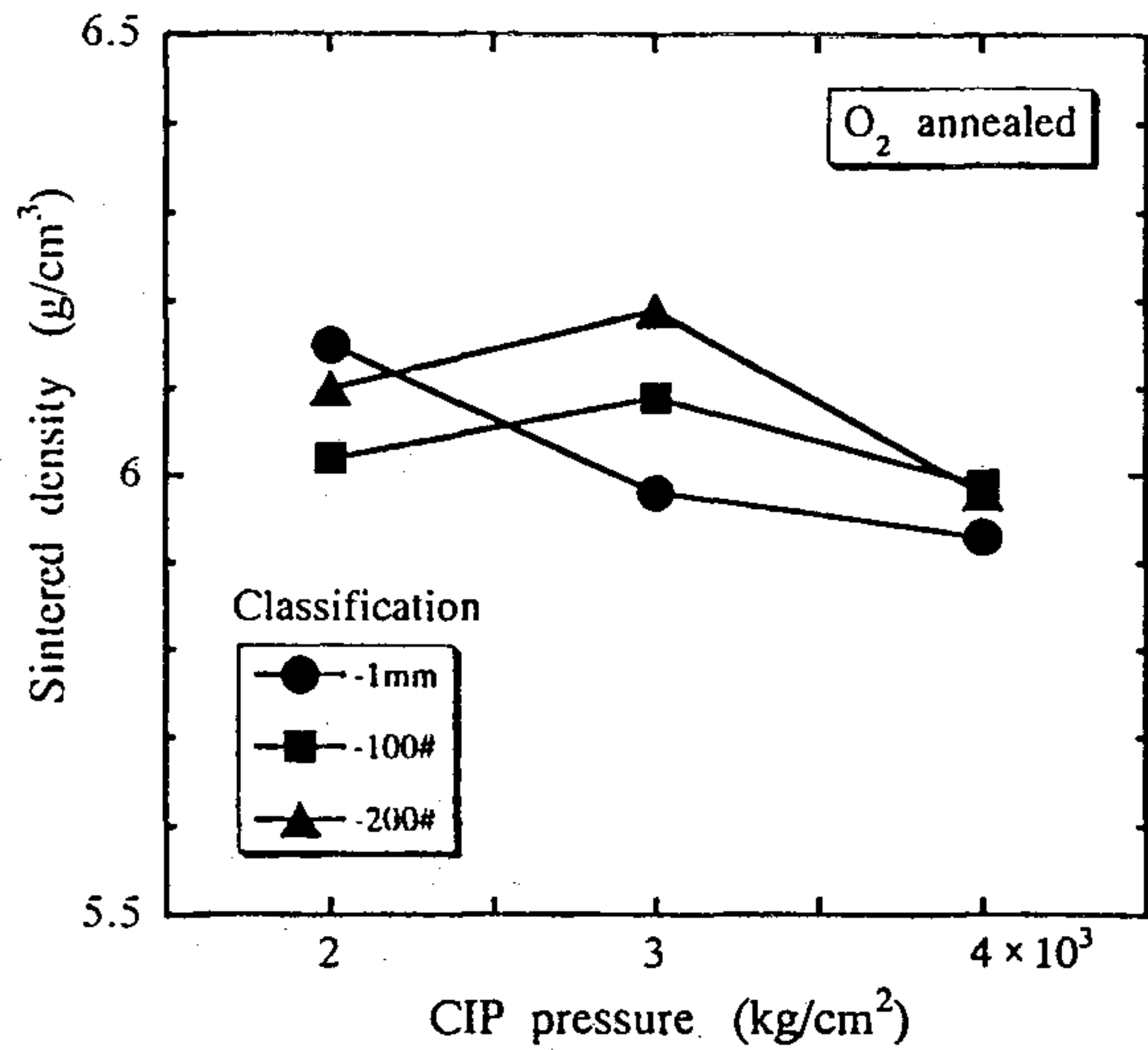


Fig. 5 焼結密度と成形圧力の関係

後の熱処理により超電導体内にクラック等の発生を生み、実質的な表面積が増加したことが挙げられる。しかし、Y系超電導体の  $J_c$  は、a)ピン止めセンターである211相の分散状態、b)123相の結晶粒径、c)酸素アニールによる材料中の酸素濃度等により大きく変化することが報告されている<sup>7)</sup>ことから、その劣化機構については組織も含め今後さらに検討する必要がある。

## 4. 結 言

MPMG法によるY系酸化物超電導体の製造技術の確立とその応用化を目的に、原料粉末の粒度と成形条件による密度、さらには高温・多湿雰囲気での劣化挙動について検討し、以下の結果を得た。

(1) いずれの粒度においても成形圧力の増加により成

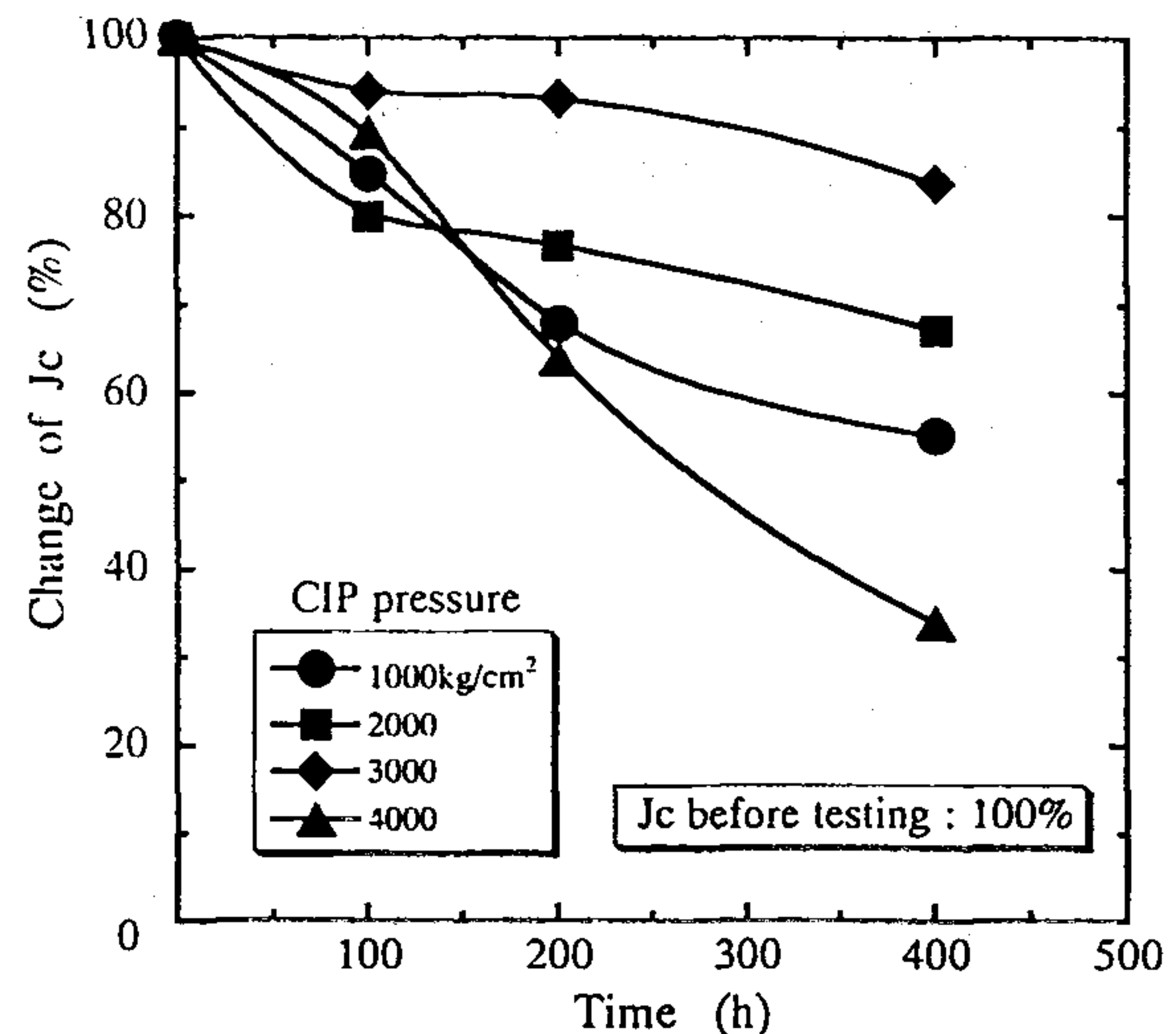


Fig. 6 臨界電流密度の変化と暴露時間の関係



形密度は上昇するが、-100#粉末が各成形圧力において最も高密度を示し、成形圧力4000kg/cm<sup>2</sup>で4.7g/cm<sup>3</sup>まで上昇した。

- (2) 超電導体の最終焼結密度は成形密度ほどの差は認められず、また必要以上の圧力で成形することはかえって密度の低下をまねく。これは圧粉体内の密度差が大きくなることによるものと考えられる。
- (3) 高温・多湿雰囲気(30℃、90%)内暴露による $J_c$ の変化を測定した結果、成形圧力による劣化挙動に差が認められ、成形圧力3000kg/cm<sup>2</sup>の場合が最も劣化せず、400h経過後で試験前の84%の $J_c$ が得られた。それに対し、成形圧力4000kg/cm<sup>2</sup>では劣化傾向が大きく、試験前の34%まで低下した。
- (4) 成形圧力による $J_c$ の低下傾向の違いの原因の一つとして、超電導体内のポアやクラックの存在が考えられ、今後組織も含めた検討が必要である。

### 謝 辞

本研究は(財)国際超電導産業技術研究センターとの受託研究として実施したものであり、研究の遂行にあたり、御指導、御助言下さいました超電導工学研究所村上雅人室長および第7研究室の研究員の皆様に心から感謝申し上げます。

### 文 献

- 1) たとえば、R.Pool: Science **244**(1988)914.
- 2) S.Jin *et.al.*: Appl. Phys. Lett. **52**(1988)2074.
- 3) M.Murakami *et.al.*: Jpn.J.Appl.Phys.**28**(1989)1189.
- 4) 藤本浩之、村上雅人、小山央二、後藤聡志、山口浩司、高田 勉、塩原 融、腰塚直己、田中昭二: 低温工学 **25**(1990)77.
- 5) M.Murakami : MELT PROCESSED HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS, World Scientific.
- 6) C.P. Bean: Phys. Rev. Lett. **8**(1962)250.
- 7) 村上雅人: 日本結晶学会誌**34**(1992)324.