

氏 名	かね 井 恒 行
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 12 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 54 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学 専攻前期課程 修了
学 位 論 文 題 目	Bi 系酸化物超伝導体の材料特性 ならびに線材コイル化に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 花田 修治 東北大学教授 斎藤 好民 東北大学教授 池田 圭介 東北大学助教授 渡辺 和雄 (理研)

論 文 内 容 要 旨

近年顕在化しつつある地球環境問題を考えると、現状の技術のままでの生産の増大、大型化、大容量化を押し進めるには限界があり、省エネルギー、高効率化技術に加えて環境へのクリーン度、無害性の高い技術の開発が強く望まれている。このような技術のうちで、超伝導の応用は最も重要なものの一つである。1986年に Bednorz と Müller による La-Cu-O 系酸化物超伝導体の発見と、それに続く液体窒素温度を越す新超伝導物質の発見によって、従来の常識を遥かに超えた T_c , H_{c2} を持つ材料が出現した今日、この酸化物超伝導材料に対する実用化への期待はきわめて大きい。本研究では、この酸化物超伝導体のうち T_c が高く、環境に対しても比較的安定な Bi 系酸化物超伝導体に関して、エネルギー分野、特に超伝導マグネットへの応用のために必要な要素技術の開発を目的に、材料特性の把握、並びに線材コイル化を研究課題として取り上げた。Bi 系酸化物超伝導体には、Bi : Sr : Ca : Cu の原子比が 2 : 2 : 0 : 1 の 2201 相、2 : 2 : 1 : 2 の 2212 相 (低 T_c 相)、ならびに 2 : 2 : 2 : 3 の 2223 相 (高 T_c 相) の 3 種類の結晶構造が存在する。そこで、先ずこの Bi 系超伝導体の結晶構造に関する材料学的な基礎研究を行い、合成条件に関する知見を得た。次に、これら知見に基づき Bi 系酸化物超伝導体の高 T_c 相ならびに低 T_c 相の熔融法による線材化について検討し、線材化にともなう問題点の把握を行った。低 T_c 相に対する独自のガス圧熔融法 (GP 法) の開発によって、銀シース部分熔融線材に対する長尺線材化の問題点を解決し、コイル用線材に関

する要素技術を確立するとともに、この有効性をソレノイドコイルの試作によって実証した。本論文は全編7章から構成されており以下にその概要を述べる。

第1章「緒論」では、本研究の背景、超伝導研究の歴史、酸化物超伝導体の種類と特徴、Bi系酸化物超伝導体の研究状況、並びに本研究の目的及び構成について述べる。

第2章「Bi系酸化物超伝導体の結晶構造変化に関する研究」では、Bi系酸化物超伝導体の合成条件を確立する上で重要な、熱処理温度、熱処理時間、並びに機械力に伴う結晶構造変化、組織変化、超伝導特性について世界に先駆けて体系的な検討を行った結果について述べる。当初、アモルファスであった試料は、510°C付近から結晶化し500~700°Cの熱処理によって2201相が出現し、700~874°Cの熱処理によって2212超伝導相と2201相が同時に出現する。840°Cの熱処理により2223相がわずかに出現するが、更に高温の熔融が生ずる温度で熱処理すると、2201相が再び出現するようになり、超伝導体積率が低下する。更に、熱処理温度を850°Cと一定にして熱処理時間を変化させた試料では、1時間の熱処理ですでに2212相が主結晶相になり、熱処理時間の増加とともに高T_c相の体積率は増加し、50時間の熱処理で約60vol%になる。一方、低T_c相及び非超伝導相の体積率は熱処理時間とともに低下することがわかった。また、Bi系酸化物超伝導体の高T_c相及び低T_c相は、機械力によって極めて短時間のうちに結晶構造がくずれ非晶質化すること、高T_c相と低T_c相とを比較すると高T_cの方が非晶質化し易いこと、更に、一旦非超伝導体化すると超伝導相への回復には50時間以上の長時間を要すること、を見出した。以上の結果から、Bi系酸化物超伝導体の生成条件として、高T_c相の生成には、熱処理温度としては熔融が生ずる直前の840~865°C、熱処理時間としては50時間以上の長時間熱処理が必要であること、一方、低T_c相は短時間で生成でき、生成温度領域も800°Cから融点直下までと極めて広いこと、更に、機械的粉碎により超伝導相が容易に非晶質化し、この回復に長時間を要することから仮焼粉の粉碎時間は必要最小限に留める必要があること、を明らかにした。これによって、線材コイル化の合成プロセスの確立に必要な基礎的な知見が得られた。

第3章「Bi系酸化物超伝導体の熔融法による高T_c相の線材化の研究」では、Bi系超伝導体の熔融法による高T_c相の線材化の可能性とその問題点について述べる。通常の冷却凝固プロセスで冷却速度が17°C/min以上の場合には、2201マトリックス中に球状のCaO、(Sr, Ca)CuO_x及び2212相が分散した状態になり、冷却速度が速いほど半導体的な抵抗変化を示した。一方、1.7°C/min以下の冷却速度の遅い場合には、マトリックスは2212相に変化し、異相である(Sr, Ca)₂Cu₁O_x結晶が大きく発達し、T_c zeroは約80Kとなった。しかしながら、0.01°C/minと極めて遅い冷却速度のときでも高T_c相に基づく抵抗変化は小さいことから、通常の冷却凝固法では高T_c相の合成は困難であることがわかった。そこで、Bi系酸化物超伝導体の融点の酸素分圧依存性を利用した新しい酸化凝固プロセスを提案した。この酸化凝固プロセスでは、通常の熔融凝固法よりも高T_c相の生成が速く、855°Cで100時間処理したものでT_c zero=110Kの超伝導体を得られることがわかった。しかしながら、高T_c相の体積率は30vol%程度であった。このようにBi系酸化物超伝導体を一旦熔融させてしまうと、生成速度の速い酸化凝固法を用いても高T_c相の単一相

を得るのには長時間を必要とし、溶融凝固法による高 T_c 相の線材化は工業的には難しいと考えられる。一方、低 T_c 相は、高 T_c 相の原料組成にも関わらず $1.7^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下の冷却速度で 50vol% 以上の体積率が得られたことから、溶融法による低 T_c 相の線材化は容易と推察された。

第4章「Bi系酸化物超伝導体の低 T_c 相の短尺線材化に関する研究」では、低 T_c 相の実用コイルの線材化手法として理想的と考えられる銀シース部分溶融法について述べる。まず、部分溶融時に生ずる銀シース線材からの酸化物の流れ出し、ならびに線材内部のボイドの生成が、健全な部分溶融線材の製造を困難にしており、これを解決するためには溶融時の脱離酸素量の抑制が極めて重要であることを指摘した。部分溶融時の原料粉末からの脱離酸素量の抑制法について検討し、脱離酸素量 δ は粉末合成温度と融点との差 ΔT が小さいほど小さくなることを見出した。例えば、Ar-20% O_2 中では、 ΔT が 95°C から 15°C に低下すると脱離酸素量 δ は 1.1 から 0.8 に減少する。また、同一の ΔT で比較すると、部分溶融時の酸素分圧が高いほど脱離酸素量 δ が小さくなり、例えば、 $\Delta T = 40^\circ\text{C}$ 、0.2atm の場合 δ は 0.65 であるが、1atm では 0.51 と約 2 割減少することがわかった。更に、脱離酸素量の抑制には銀の添加も有効であり、無添加の場合に比較して約 2 割抑制されること、銀の添加量としては 0.2 が最適であること、を明らかにした。銀の添加によって脱離酸素量が抑制できるのは、添加した金属銀が温度の上昇に伴い酸化物からの脱離酸素を吸収して酸化銀となり、この酸化銀が Bi 系酸化物超伝導体に固溶するためと考えられる。次に、このようにして選定した原料粉末を用いて超伝導特性に対する酸素分圧、冷却速度の影響について検討した。その結果、脱離酸素量の抑制に有用な酸素分圧の高い条件下で良好な超伝導特性を得るには、冷却速度を $0.25^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度に遅くする必要があることを見出した。これは、酸素分圧の高いほど Bi-2212 相の生成速度が抑制されるためである。これらの知見に基づき銀シース線材を作製した結果、線材からの酸化物の流れ出しが解決でき、部分溶融温度が 880°C のときに、4.2K、OT で $J_c = 1.1 \times 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ の最高値が得られた。しかしながら、試料間の J_c のばらつきが大きいこと、 885°C 、 890°C と溶融温度を上昇すると J_c が大きく低下すること、が明らかとなった。このため、信頼性の高い銀シース部分溶融線材を得るには、線材の均一性、再現性の向上を図る必要のあることがわかった。

第5章「Bi系化合物超伝導体の低 T_c 相の長尺線材化に関する研究」では、第4章で提起した線材に対する超伝導特性の均一性、再現性に対する課題を解決するため、部分溶融時の酸素分圧、ガス全圧といった雰囲気条件の影響について詳細に検討した結果について述べる。酸素分圧 P_{O_2} と全圧 P_{total} とを大幅に変化させて超伝導特性を調べた結果、臨界電流密度 J_c の大きな値は $P_{\text{O}_2} = 1.0 \sim 3.0 \text{ atm}$ のバンド内で、かつ $P_{\text{total}} > 3 \text{ atm}$ に存在し、特に $P_{\text{total}} = 6 \text{ atm}$ 、或いは 10 atm で溶融した線材において、4.2K、OT で $J_c = 1.40 \times 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ の値が得られることがわかった。また、このガス全圧の高い溶融条件では、良好な超伝導特性を示す溶融温度範囲が 20°C 以上に広がることが明かとなった。銀シース部分溶融線材の J_c に影響を与える因子としては、ボイドの量、大きさとその分布（脱離酸素量、液相の粘性、ガス体積が関係）ならびに材料の超伝導特性がある。酸素分圧が高いほど、脱離酸素量が少なく、部分溶融時の液相の粘性が大きくなり、また、ガス全圧が

高いほど部分熔融時に発生するガス体積が抑制され、これら何れもボイドの生成・成長を抑制する効果がある。一方、材料の超伝導特性は、酸素分圧が0.6~3.0atmの熔融条件でのみ良好な特性を示すことがわかった。これらの知見に基づき、Bi系酸化物超伝導体の高性能な長尺線材化プロセスとして、独自のガス圧熔融法（GPM法）を世界に先駆けて確立した。このプロセスによって始めて、酸素分圧とガス全圧とを適正值に制御でき熔融時に生成するボイドの微細化・均一化と、良好な超伝導特性との両立が実現できる。

第6章「Bi系酸化物超伝導体の低 T_c 相のコイル化に関する研究」では、第5章で開発した長尺線材に対するガス圧熔融法の有効性を実証すべく、ソレノイドコイルの試作を行った結果について述べる。通常の常圧法で作製したコイルでは、コイルの $V-I$ 特性は場所によって大きく異なり、不均質であった。この原因は、超伝導体の臨界温度 T_c 、あるいは結晶組織によるものではなく、銀シース線材中に50mm以上にわたりボイドが凝集するためである。一方、開発したガス圧熔融法によって作製したコイルでは、最長のボイドでも10mm以下に抑制され、また比較的均一にボイドが分散しており、ガス圧熔融法によって長尺線材の均質性が大幅に向上することがわかった。これはガス圧熔融法により、ガス全圧と酸素分圧の同時制御によるボイドの微細化・均一化、ならびに最適部分熔融温度の拡大に伴う製造条件の安定化が達成できるためと考えられる。このガス圧熔融法によってソレノイドコイルを試作した結果、4.2Kにおいて9m長さの線材を用いた小型コイルで0.67T、25m長さの線材を用いた大型コイルで1.1Tの磁場を発生できた。以上により、酸化物超伝導コイル用線材として最も実用化が期待される金属シース線材の長尺線材化に対する要素技術を確立できた。

第7章「総括」では、本研究の各章で得られた結論を総括する。

審査結果の要旨

酸化物超伝導体は、従来の金属系に比べて臨界温度および臨界磁場が高いことから、液体窒素温度領域の光磁場マグネット、あるいは4.2Kで30Tを超えないような超高磁場マグネット等の材料として期待されている。本研究は、Bi系酸化物超伝導体のマグネット応用に必要な要素技術開発を目的として、合成プロセスの確立のための材料学的な知見を得るとともに、コイル用長尺線材に適する新しい熔融プロセスを確立した経緯をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景とその目的を述べている。

第2章では、急冷したアモルファス資料を用いて、Bi系超伝導体の熱処理温度、熱処理時間に伴う結晶の生成過程、ならびに機械力による結晶構造変化に関する系統的な検討を行い、線材コイル化の合成プロセスの確立に必要な基礎的な知見を得ている。

第3章では、熔融法による高 T_c 相の線材化の可能性とその問題点について述べている。通常の冷却凝固法では高 T_c 相の合成が困難であることを示し、これを解決すべく酸化凝固プロセスを提案している。このプロセスは冷却凝固法に比べ高 T_c 相の合成には有利であるものの、なお100時間以上の長時間が必要で、工業化に難点のあることを指摘している。

第4章では、熔融法による低 T_c 相の短尺線材化について述べている。銀シース部分熔融法の線材化に対する課題が、熔融時の酸化物の流れ出し、ならびにボイドの生成であることを明らかにし、原料粉末中への銀添加、ならびに高酸素分圧下での熔融が課題の解決に有効なことを見出した。しかしながら、依然超伝導特性の再現性に問題のあることを指摘している。

第5章では、銀シース部分熔融法による低 T_c 相の長尺線材化について述べている。部分熔融時のガス全圧と酸素分圧の同時制御による新規なガス圧熔融法を開発し、再現性の問題を解決できることを明らかにしている。

第6章では、以上の銀シース熔融線材に関する知見をもとにソレノイドコイルの試作を行い、4.2Kで1.1Tの磁場発生に成功した結果について述べ、ガス圧熔融法が線材コイル化に適したプロセスであることを実証している。

第7章では、本研究で得られた成果をまとめ、総括としている。

以上要するに、本論文は、Bi系酸化物超伝導体の結晶構造に関する系統的な材料学的基礎研究を行い、合成条件に関する多くの知見を得るとともに、これら知見を基にBi系超伝導体の熔融法による線材コイル化について検討し、コイル用長尺線材に関する要素技術を確立したものであり、材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）学位論文として合格と認める。