

氏名	きむら けい いち 木村圭一
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成9年6月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	平成元年3月 東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻前期2年課程 修了
学位論文題目	熔融法で作製した $YBa_2Cu_3O_x$ バルク超伝導体における 臨界電流密度と応用に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 岡田 益男 東北大学教授 本間 基文 東北大学教授 池田 圭介 東北大学助教授 渡辺 和雄

論文内容要旨

本論文は、熔融法で作製した $YBa_2Cu_3O_x$ バルク超伝導材料について、超伝導応用における最も重要な特性である臨界電流密度とこの特性に関わるプロセッシング技術、そして優れた臨界電流特性を利用した電流リード応用に関するものである。

第1章では、本研究の位置づけと目的について述べた。熔融法で作製した $YBa_2Cu_3O_x$ バルク超伝導材料は液体窒素温度で大きな臨界電流を有する。これは、粒界による弱結合がない大きな結晶が得られることと、配向した $YBa_2Cu_3O_x$ 超伝導マトリックス内に Y_2BaCuO_5 相が微細に分散しているためであると考えられている。しかし、 $YBa_2Cu_3O_x$ バルク超伝導材料の臨界電流密度については、その支配因子等、詳しいことはわかっていない。また、この材料は線材という従来の利用形態以外の応用を開くものとして期待されているが、実用化には至っていない。本研究の目的は熔融法で作製した $YBa_2Cu_3O_x$ バルク超伝導材料について、 Y_2BaCuO_5 相の役割を中心に、種々の角度から臨界電流密度を測定し、臨界電流密度の支配因子を明らかにすると共に、このバルク超伝導材料の優れた臨界電流特性を利用した応用が可能であることを実証することである。

第2章では、 $YBa_2Cu_3O_x$ バルク超伝導材料の液体窒素温度における輸送臨界電流密度について調べた。試料の接続方法を工夫した結果、通電法による $YBa_2Cu_3O_x$ バルク超伝導材料の臨界電流の測定を可能にした。そして、この材料が液体窒素温度で大きな輸送電流を流すことができることを実証し、電流リードとして利用可能であることを示した。更に、印加磁場方向による臨界電流密度の異方性を測定し

た結果、双晶境界やCuO₂面による固有ピンニング、あるいは酸素欠陥などのY₂BaCuO₅相以外のピンニングサイトの寄与が大きいことを明らかにした。

第3章では、酸素量調整熱処理（酸素アニール）条件と原料組成とをえることによって、YBa₂Cu₃O_xバルク中の酸素欠陥濃度とY₂BaCuO₅相の分散状態の異なる試料を作製し、試料の直流磁化から臨界電流密度を調べた。

通常の熔融法で作製したYBa₂Cu₃O_xバルク中で、内部に分散するY₂BaCuO₅相の体積率は最大で30%程度であった。それ以上過剰に加えようとするとバルクの末端に掃き出される。Y₂BaCuO₅相の粒径は白金を添加することによって1 μm程度に微細化し、Y₂BaCuO₅相の体積率の増加とともに小さくなることがわかった。

酸素アニール時間および温度の異なる試料の臨界電流密度を測定した結果、臨界電流密度は臨界温度と異なり、酸素欠陥濃度が小さくなるアニール条件で大きくなるのではなく、最適な条件があることがわかった。YBa₂Cu₃O_xバルク超伝導体は、単結晶試料と同様に外部磁場に対して臨界電流密度が極大を示すピーク効果を示したが、ピーク効果は酸素アニール条件とY₂BaCuO₅相の分散状態に敏感であることがわかった。

Y₂BaCuO₅相の分散状態の異なる試料について、液体窒素温度における臨界電流密度を調べた結果、Y₂BaCuO₅相の大きさが小さく、体積率の大きな試料ほど臨界電流密度が大きくなっていることがわかった。特に低磁場ではY₂BaCuO₅相の磁束ピンニングの寄与が大きく線形和に近い。しかし、磁場が大きくなるとピンニング効率は低下した。

以上の第3章における結果は、以下のモデルで説明できる。すなわち、低磁場で量子化磁束線の相互作用が小さく、磁束線の状態が単一磁束線と見なせる時は、Y₂BaCuO₅相によって量子化磁束線は効率的にピンニングされる。一方、磁場が大きくなると量子化磁束線の相互作用が大きくなり、磁束バンドル状態に移行し、磁束線が自由に配置できなくなった結果、密度の小さなY₂BaCuO₅相のピンニング効率は減少し、相対的に酸素欠陥によるピンニングの寄与が大きくなる。

ピンニング効率が高い低磁場であっても液体窒素温度では臨界電流密度の絶対値はY₂BaCuO₅相の磁束ピンニングの直接和から計算された理論値よりかなり小さい。この原因は幾つか考えられるが、最も大きな原因は磁束クリープと考えられる。

第4章では、Y₂BaCuO₅相が微細分散した典型的な試料とY₂BaCuO₅相を殆ど含んでいない2つの試料について磁化測定を行い、臨界電流密度の温度依存性を調べた。磁化曲線から低温・低磁場までの広い

温度範囲での臨界電流密度を算出するために入江-山藤モデルを採用した。ピーク効果が大きくなる領域を除いて、磁化曲線は入江-山藤モデルで表すことができた。

極低温部と臨界温度近傍以外の領域では、臨界電流密度は温度の低下に対し、指数関数的に大きくなることがわかった。この試料の臨界電流密度の温度依存性は薄膜試料に比較して大きい。 Y_2BaCuO_5 相が微細に分散した試料と殆ど入っていない試料の臨界電流密度の差は、高磁場よりも低磁場の方が大きかった。これは、 Y_2BaCuO_5 相の磁束ピンニングの寄与が高磁場側で相対的に小さくなるためと考えられる。臨界電流密度の温度依存性を比較した場合、 Y_2BaCuO_5 相の寄与は液体窒素温度の三重点で最も大きく、低温になるに従って減少した。これは、低温で熱揺動の影響が小さくなるにしたがって酸素欠陥のような小さなピンニングの寄与が相対的に大きくなるためと考えられる。しかしながら、極低温においても Y_2BaCuO_5 相が微細に分散した試料と殆ど入っていない試料の臨界電流密度を比較すると2倍の差があり、低温においても Y_2BaCuO_5 相の磁束ピンニングが臨界電流特性に影響を与えていることがわかった。

第2章から第4章を通じて、印加磁場方向による臨界電流密度の異方性、臨界電流密度の磁場依存性、温度依存性等を測定し、熔融法で作製した $YBa_2Cu_3O_x$ バルク超伝導体の様々な条件における臨界電流特性を明らかにした。これは、この材料の様々な応用設計に利用可能であると考えられる。また、以上の結果に加えて臨界電流密度の酸素アニール条件や Y_2BaCuO_5 相の分散状態に対する依存性から、この材料の臨界電流密度は、密度が小さいが要素的ピンニング力が大きい Y_2BaCuO_5 相による磁束ピンニングと磁束線より小さな酸素欠陥による集合的ピンニングとが相互に影響して決定していると帰結された。 Y_2BaCuO_5 相の磁束ピンニングは従来から言われていたような支配的なものではないことがわかったが、 Y_2BaCuO_5 相の微細化は低磁場での臨界電流密度の向上に有効であると予想される。

第5章では、熔融法で作製した $YBa_2Cu_3O_x$ バルク超伝導体に分散する Y_2BaCuO_5 相の微細化に対する白金添加の役割を調べ、 Y_2BaCuO_5 相をより微細化する方法の開発を試みた。 Y_2BaCuO_5 相の微細化に対する白金の役割は、 Y_2BaCuO_5 固相とBa-Cu-Oを主成分とする液相の共存する半熔融状態になる前の段階で白金化合物が生成し、これが核生成サイトになるためと考えられてきた。本研究では、イットリウムの原料源として Y_2BaCuO_5 粉末を直接添加して、半熔融状態における Y_2BaCuO_5 粒子の挙動を調べる実験を行った。この結果、白金は半熔融状態における Y_2BaCuO_5 相の粒成長を抑制する効果が大きいことを明らかにした。次いで粒成長を抑制する現象を積極的に利用することによって、通常の方法で作製した同じ組成の材料に比較して、 Y_2BaCuO_5 相が微細で臨界電流密度の高い試料の作製を可能にした。

第6章では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルク超伝導材料の応用に関して、高い臨界電流密度を有する接合体の作製方法と電流リード応用について述べた。

臨界電流密度の向上と並んで $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルク超伝導体の実用化に重要な課題として大型化が挙げられる。その方策の1つである $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系超伝導体の新しい接合法を開発した。この接合法は希土類元素を置換した包晶温度の低いソルダーを利用したものである。この方法は、固相反応を利用したものに比較して、接合表面の平滑さを必要とせず、接合圧力が小さくて済むのが特徴である。この接合法によって、液体窒素温度、自己磁場下で $100\text{A}/\text{mm}^2$ 以上の臨界電流密度を有する接合体を得ることができた。

電流リードは酸化物高温超伝導体の最も有望な応用の1つである。溶融法で作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルク超伝導材料を使用して 200A 級と 1000A 級の電流リードを試作し、その特性を調べた。

200A 級の電流リードは臨界電流測定用ホルダーに適用した。作製した電流リードは $45\text{mm}\Phi$ の円筒空間に7本独立して取り付け可能であった。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系超伝導電流リードを使用することによって、従来の銅線だけを使用したホルダーに比較して熱侵入量が約 $1/4$ に低減できることを実証した。この電流リードは 0.9T の漏洩磁場中でも動作可能であり、2年間支障なく利用されている。

1000A 級の超伝導電流リードは、限られた長さの中で熱侵入を低減させるため、ミアンダ構造とした。これを使用した場合、通電量が 1000A の時の熱負荷は約 0.5W になり、従来のガス冷却型電流リードの限界値の $1/2$ 以下にすることができた。この電流リードは高温端の温度が 80K においても 1500A （電流密度： $75\text{A}/\text{mm}^2$ ）の通電が可能であった。

溶融法で作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導バルクを使用した電流リードの特徴は、液体窒素温度で数千G以上の磁場中で使用可能であること、および臨界電流密度が高いため小型化が図れることにある。すなわち、今回のような狭い空間あるいは大きな磁場がかかる実験装置内で利用される電流リードや自己磁場が大きくなる大電流用電流リードに特に有用である。

以上、本研究では、溶融法で作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルク超伝導体の臨界電流密度を詳細に調べ、臨界電流密度に対する Y_2BaCuO_5 相の役割を明らかにした。また、実用化のために重要な課題である臨界電流密度の向上と大型化のための要素技術の開発を行った。更に、酸化物超伝導材料の1つの応用先である電流リードを試作して、これを実用化した。

審査結果の要旨

熔融法で作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルク超伝導体は、液体窒素温度で大きな臨界電流を有し、新しい応用分野を開くものとして期待されているが、実用化には至っていない。この超伝導体が広く利用されていくためには、臨界電流密度の向上と大型化が必要とされている。本論文は、超伝導応用における最も重要な特性である臨界電流密度とこの特性に関わるプロセッシング技術、そして優れた臨界電流特性を利用した電流リード応用に関するものである。本研究は、全編7章からなる。

第1章では、緒論として、本研究の位置づけと目的について述べている。第2章では、液体窒素温度(77K)における輸送臨界電流密度について調べている。通電法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルク超伝導体の臨界電流密度の測定を可能にし、大きな輸送電流を流すことができることを実証している。更に、外部磁場の方向による臨界電流密度の角度依存性を調べている。

第3章では、 Y_2BaCuO_5 相の分散状態の異なる試料を作製し、画像解析によって Y_2BaCuO_5 相の体積率と粒径を測定し、 Y_2BaCuO_5 相の分散状態と直流磁化測定から求めた液体窒素温度における臨界電流密度との関係を詳細に調べている。

第4章では、様々な温度で直流磁化測定を行い、入江-山藤モデルを用いて磁化曲線を解析し、4.2Kから85Kまでの広い範囲で、臨界電流密度の温度依存性を調べている。第2章から第4章の結果から、液体窒素温度以上、0.5T以下の高温・低磁場領域では Y_2BaCuO_5 相の磁束ピンニングが支配的に働くが、低温・高磁場になるにしたがって、酸素欠陥のような小さなピンニングサイトの寄与が相対的に大きくなると帰結している。第5章では、 Y_2BaCuO_5 相の微細化に及ぼす白金添加の役割を調べ、白金が半熔融状態における Y_2BaCuO_5 相の粒成長を抑制することを明らかにしている。更に、これを利用して、 Y_2BaCuO_5 相が微細に分散する臨界電流密度の高い試料が作製可能であることを示している。

第6章は、大型化を可能にする高い臨界電流密度を有する接合体の作製方法を提案し、これを実証している。更に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルク超伝導体を使用した200A級と1000A級の電流リードを試作し、小型でかつ数千G以上の磁場中で優れた特性を有することを実証し、実用化している。第7章は総括として、各章のまとめと研究成果の工業的な意味を述べている。

以上、要するに本論文は熔融法で作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルク超伝導体について、様々な条件での臨界電流特性を示し、また、臨界電流密度の向上と大型化を可能にする製造要素技術を明らかにし、電流リードとして、この超伝導体を初めて実用化したもので、材料物性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)の学位論文として合格と認める。