【明日への話題】

高温超伝導酸化物の線材化

福 長 脩

液体チッ素で冷却した $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温超伝導セラミックスの磁気浮上(マイスナー効果)の実験。下の円筒は Sm-Co 磁石、上の半月形ものがセラミックスである。

1. はじめに

毎日のように新聞やTVで報じられている、高温超伝導酸化物(ここではSuperconducting Ceramics, 略してSCと表記する)は極めて興味ある物質である。それ故あちらでも、こちらでも乳鉢と電気炉が休みなく働かされている。1986年夏、BednorzとMüller¹⁾が着けた火はあっという間に $T_c = 77\text{ K}$ の壁を越えるまで、燃えひろがった。筆者らセラミックス研究者もエキサイトしないではいられない。毎週少なくとも数報、多いものでは一気に100報以上²⁾ SCに関する論文が出ている。

しかし、表題の線材化となると、詳細の報告はほとんどなく、新聞や雑誌にコイルや線の写真が紹介される程度である。筆者は若干SCに関する実験を行っているが、線材化まで至るのは相当先のことである。したがって、実際にSCを線材化して、このような結果が得られたという報告にはならない。セラミック屋の立場で、SCの線材化というテーマが与えられたら、こう攻めてみたいという考え方を提供して、御批判をおおぎたいと思い、筆をとった。

2. セラミックスの繊維化およびSCへの適用

セラミックスのような硬いものが、繊維にはならないだろうと考えるのは、早とちりである。セラミックス仲間であるガラスは、 $1\mu\text{m}$ 径以下の長繊維も製造されている。表1は代表的なセラミックス繊維の製法である。プロセスのどこかに、高温度での熱処理が付加されていることを除けば、高分子繊維の製法とあまり変わらないものもある。また繊維化と密接し

表1 セラミックス繊維の製法

方 法	例
溶融 ドラム紡糸	長繊維ガラス
" 遠心ドラム	短繊維ガラス
" ジェットノズル	短繊維ガラス
" 引上げ法	光ファイバー用ガラス繊維
気相 CVD法	Al_2O_3 , SiC , AlN ウィスカー
" VLS法	Si ウィスカーなど
液相 紡糸	レーヨン, PAN, ピッチからの炭素繊維 有機ポリマーからの SiC 繊維

表2 セラミックス薄膜生成法

た技術である、セラミックス薄膜の製法を大別すると表2のように、同様液相法、固相法、気相法などがある。

現在までに知られているSCは K_2NiF_4 型あるいは欠陥3層ペロブスカイト型(図1(a))のような、基本的には層状構造をもつ3元系酸化物である。 $T_c \approx 90\text{ K}$ の $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ は Cu-O , Ba-O , Cu-O 層の間にはだかのY層が挿入された特異な構造をもっている。ペロブスカイト構造は、 ABO_3 の一般式で示される図1(b)のような対称性の良い構造で、a, b, c軸の長さが等しく、

Wire Formation of High T_c 's Superconducting Oxides

筆者紹介 OSAMU FUKUNAGA, Dept. Eng. Tokyo Institute of Technology, 東京工業大学工学部無機材料工学科 教授, 工学博士

筆者は超高压材料合成、超伝導セラミックス合成を専門とされているが、今春無機材料研究所より現職に移られた。超硬質セラミックスの研究により窯業協会学術賞, 科学技術庁長官賞を受賞。趣味は山歩き, 温泉めぐり。

本稿では最近話題の超伝導酸化物の線材化の科学と技術について詳述していただいた。

図1 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ の結晶構造(a)と ABO_3 ペロブスカイトの構造(b)

直交している立方晶系をとることが多い。しかし、2元系や3元系酸化物のため、 ABO_3 と液相が平衡に接する境界がないことが多い。したがって、 ABO_3 組成の溶融物を固化しても、それと同組成の固相が得られるとは限らない。すなわち、 ABO_3 ペロブスカイトは分解溶融することが一般的である。それ故、ガラス繊維を製造するような方法は直ちに適用が困難である。

考えられる方法は、気相スパッター法、固相塗布法、液相塗布法などで、いずれも予備段階ではあるが試みられている。例えば、固相塗布法では、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 混合水溶液とクエン酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)を90℃で加水分解し、微粒ゲルを作り芯線に塗布し3~400℃で酸化物とする。ただし、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ 組成のペロブスカイトにするには850℃以上に熱処理する必要がある、しかも均質な90 K以上の T_c をもつ層を連続させるのは、必ずしも容易ではない。

気相スパッター法、すなわち目的組成に近い酸化物をターゲットとし、放電プラズマ中で基板に析出させる方法は、基板面積が小さければ均質な膜が生成しやすく、77 Kで臨界電流密度(J_c)が、 10^8 A/cm^2 程度の値を得ている。

3. 超伝導線材とは

現在、超伝導線材として実用化しているのは、Nb-Ti合金、 Nb_3Sn 、 V_3Ga の3種のみである。これらはいずれも10テスラ以上の磁界で $J_c > 10^8 \text{ A/cm}^2$ である。超伝導線材の特性は基本的に第Ⅱ種超伝導臨界磁場 $H_{c2}(0)$ と臨界電流 J_c で表される。当然のことながら、 H_{c2} も J_c

も温度の関数であり、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ 系SCも4.2 K付近ならば $H_{c2}(0) \approx 200$ テスラ以上³⁾と推定されており、この限りでは大変すぐれた特性である。ただし問題は77 Kで使用した場合どうなるかという点で、77 Kでは磁界と共に抵抗が生ずる傾向がある³⁾。また、新しいSCの安定性という点になると未知な要素が非常に多い。

以上の諸点を一応度外視して、線材の可能性について考えてみよう。超伝導体の熱伝導度はあまり大きくないので、電流により内部温度が上り、結果として J_c の低下をまねく。これにより、内部磁束が形成されヒステリシス損失が生ずる。この過程が破局的になると、磁束跳躍という現象をまねき、超伝導状態が破れる。この外部磁場限界値 H_{fJ} は

$$H_{fJ} = \left\{ \pi^3 C_p J_c \left(-\frac{\partial J_c}{\partial T} \right)^{-1} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

で与えられる。一方 $H_{fJ} > H^* = (1/2) k J_c \omega$ の関係にあるとき、磁氣的に安定であるから

$$J_c \omega < \frac{c}{2\pi} H_{fJ}$$

が安定条件となる。ここで、 C_p はSCの比熱、 c はマックスウェルの方程式でみられる光速、 ω は超伝導線の径である。通常 $\omega < 10^{-4} \text{ cm}$ すなわち数~数10 μm となる。

ただし、線径をあまり小さくすると、逆にエネルギー損失が生ずる危険があるので、線材をあるピッチでよじり、これを編むなど複雑な工程をとる。図2はNb-Ti合金超伝導多芯線の断面の模式図である。現在SCの線材化はこのような段階に至っているわけではなく、銀など

図2 Nb-Ti 超伝導多芯線(フィラメント数~2300本, フィラメント径5 μ m)の概念図

の管に $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ SC の粉末を充填し, 何段階かに圧延線引きした後, 900 $^{\circ}\text{C}$ 前後で熱処理した 0.5~1 mm 径の線材について J_c の測定などを行っている段階である。 J_c の最高値はこのような方法では 77 K, $H=0$ で 10^8 A/cm 2 程度で, 実用化の目安である 10^6 A/cm 2 には及ばない。

4. $\text{Ba}_2\text{YCuO}_{7-x}$ SC の化学的安定性

線材化プロセスそのものも, かなりの問題を含んでいるが, それ以前の問題として, この SC の化学的安定性にも解決すべき点がある。図1(a)にもどり, この SC の構造は酸素欠陥を多量に含むという著して特徴がある。空气中 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上で熱処理して, 急冷すると酸素欠陥量が増加し, T_c は急激に低下する。 $T_c \approx 90$ K という組成は $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ で $x \leq 0.4$ 付近の狭い領域に限られている。またこの物質は水や各種溶液と反応して, 超伝導性が容易に劣化するといわれており, 大気中に放置しておくことも好ましくないとされている。

図1(a)で, 超伝導電流は, $z=0$ のベール面の Cu-O 平面 4 配位の面を選択的に流れると考えられているが, それならば, Y を含む面の酸素が全く欠けていることは, 超伝導性の本質とはあまり関係がなく, 構造上の安定条件を満たせば, この面に酸素が充填されていてもさしつかえないかもしれない。 $z=0$ の面においても, 同様のことが考えられる。このように酸素欠陥量を減少させても, 超伝導性に悪影響がなければ, 化学的安定性にとって好都合であろう。Y を La で置換した $\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_{7-x}$ は x 値が負, すなわち, $z=0$ 面ないし, La の面に少し酸素が充填した形になっている。残念ながら, この物質では T_c が相当低下するようである。(全く超伝導性を示

さないという報告もある)

いずれにおいても, $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ で代表される SC の化学的安定性を補強することは, 線材化技術の基礎として重要である。

5. 高温 SC の今後の展開と線材化技術

現状での SC の特徴は, 組成的には Cu を含み, 構造のどこかにはペロブスカイトを基本とした形がある。最も配位数の大きな状態では Cu イオンの周囲は酸素 6 面体であり, 順次 4 角錐型 5 配位, 平面 4 配位, 直線 2 配位と変化はあるが, Cu イオンの占める位置はペロブスカイトと同じである。高温 SC の可能性が, 他の構造形にまで拡張するものか, 依然上記の特徴が必須条件なのかは現在では, はっきりしていない。

図1(a)で示す構造を基に考えると, この物質は層状の組織になりやすく, a, b 軸方向に扁平で c 軸方向がうすい膜片になりやすいと考えられる。事実, CuO と BaO に富んだ融液から, $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶を析出させると, うすい板状結晶となる。このような事実は, 線材加工用原料に, 熔融析出物が使えるかもしれないということを示唆している。融液と結晶の適当な分離方法が確立すれば, 面白いのではないかと考えている。

セラミックスの粒子を配向させる手法のひとつに, トポタクティック反応の利用がある。これは原料粉末粒子の配向性と, 生成物との間に結晶学的な対応関係(例えば $c(\text{生成物}) \perp c(\text{原料})$) のように, 結晶学的 c 軸が直交するなどの例)があることを意味する。すなわち, $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ を生成させる反応には種々のルートが考えられ, たとえ固相反応であっても, BaCO_3 , CuO, Y_2O_3 の混合物から出発することに限る必要はない。

図3は空气中, 950 $^{\circ}\text{C}$ における固相の析出相を示すも

図3 空气中, 950 $^{\circ}\text{C}$ における CuO-BaO-YO $_{1.5}$ 系相図

表3 高温SC線材の応用

ので, $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ は BaCuO_2 と $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ あるいは, CuO , BaCuO_2 , BaY_2CuO_8 から生成するはずである。このような反応経路の選択によって, 固相反応でも線材化に適した形状やサイズをもつ粉末が合成可能であろう。

高温SCの研究は着手されたばかりで, 現実的な諸問題は山積している。現在知られているSCが本当に77Kで実用化できるのかも明らかではない。しかし, 超伝導現象発見以来60年間以上でやっと20K, T_c を上げたことに対して, わずか1年で70Kも上積みされたという成果は大変なものである。生れたばかりの高温SCを育てていけば, 表3に示すような様々な超伝導線材利用分野が爆発的に加速されることは疑いない。このためには, 現在新聞誌上などで主にとりあげられるより高い T_c 物

質をさがす競争だけが唯一の方向ではなく, 物理, 化学のみならず, 材料, 電気, 通信, エネルギーその他関連工学分野においても地味な基礎データの蓄積が重要な段階にさしかかっており, フィーバーから落着いた研究へとステップが進んでいる。

参 考 文 献

- 1) J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys.*, **B64**, 189 (1986)
 - 2) *J.J.A.P. Letters*, **26** (4), (5) (1987)
 - 3) K. Takita, T. Ipposhi, K. Masuda, *J.J.A.P. Lett.*, **26**, L668 (1987)
 - 4) “超伝導” (日本物理学会編 1979, 丸善)
- (昭和62年7月7日受理)

第22回紙・パルプシンポジウム

— 情報産業用紙の動向と将来 —

主 催：繊維学会紙パルプ研究委員会

紙パルプ技術協会

協 賛：日本木材学会パルプ紙研究会

日 時：昭和62年11月30日(月) 9:00~17:00

場 所：国立教育会館大会議室

プログラム：

- (1) 情報記録伝達手段の動向と将来

NHK技研 大野 信

- (2) 情報産業用紙マーケットの動向(仮題)

興銀 竹上譲二

- (3) 静電記録紙

山陽国策パルプ㈱ 三島 勝

- (4) 感熱紙の動向 神崎製紙㈱ 柴田三男

- (5) 定着型感熱紙 富士写真フィルム㈱ 中村孝太郎

- (6) 昇華型フルカラープリンターの動向

日立㈱ 後藤敏彦

- (7) レーザー・プリンターの動向

キャノン㈱ 金岩清史

参加費：上記学会・協会の会員8,000円, 会員外10,000円, 大学官庁関係者4,000円, 学生2,000円
氏名, 所属学・協会を明記の上現金書留で郵送して下さい。

申込先：〒141 東京都品川区上大崎3-3-9-208

繊維学会「紙パシンボ」宛

電話 (03) 441-5627