YBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導線材化の成形効果

鈴木 傑・麻田真司・高橋 実・引地康夫*

(名古屋工業大学窯業技術研究施設, 507 多治見市旭ヶ丘 10-6)
(*名古屋工業大学材料工学科, 466 名古屋市中昭和区御器所町)Effect of Extrusion on Critical Current of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Superconducting Wires

Suguru SUZUKI, Shinji ASADA, Minoru TAKAHASHI and Yasuo HIKICHI*

(Ceramic Engineering Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6, Asahigaoka, Tajimi-shi 507)
(*Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466)

The effect of extrusion was investigated to obtain a high critical current density (J_c) of YBa₂Cu₃O_{7-δ} superconducting wires. A YBa₂Cu₃O_{7-δ} powder was prepared by calcining Y₂O₃ (99.99%), BaCO₃ (99.9%) and CuO (99.9%) at 1133 to 1173K for 36h in air and oxygen. The resultant powders were mixed with the thermoplastic polymer (polyethylene) and extruded with a capillary rheometer to form rods of 1, 2 and 3mm in diameter. After the thermoplastic polymer was burned out completely, the extruded materials were sintered between 1198 and 1273K to change the porosity. J_c was measured by the four-probe method in liquid nitrogen (77K). The high values of J_c were obtained for the rods extruded in the uniaxial orientation of YBa₂Cu₃O_{7-δ} particles and burned with the original shape preserved.

[Received May 25, 1989; Accepted August 22, 1989]

Key-words : Superconductor, Extrusion, YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Critical current

1. 緒 論

セラミック高温超伝導体の研究は, Bednorz と Müller¹⁾ の Ba-La-Cu-O 系以来, Y-Ba-Cu-O 系, Bi-Sr-Ca-Cu-O 系, Tl-Ba-Ca-Cu-O 系と数多く報告されている²⁾. すなわち, 臨界温度 (T_c) が漸次高い超伝導体が見いだされ, 液体窒素温度 77 K 以上になり, 最近では 125 K ほどのものも出現している. これらを, 更に一步進めて実用化をはかるためには, 高い臨界電流密度 (J_c) を有する薄膜, パルク, 線材等を作製する必要がある. これらの実現のためには単結晶体の生成が望ましいが, 実用に耐え得るほどの大きさの単結晶はまだ出現していない. そこで今回は, 微粉碎された, YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBC) 多結晶粒子に成形助材として熱可塑性有機高分子 (ポリエチレン, PE) を加え, 流動性を持たせ, 成形時に YBC 粒子に配向性を与えることを試みた. この成形法が多結晶体の線材の臨界電流密度を向上させるために有効であることを検討したので報告する.

2. 実 験

試 薬, Y₂O₃ (99.99%), BaCO₃ (99.9%), CuO (99.9%) を Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 になるように調合し, 微粉碎するためボールミル (直径 2 mm の ZrO₂ ボール; 比良セラミック製) により, アセトン中で 40 ppm, 24 h 以上粉砕・混合し微粉を得た³⁾. 大気中で, アセトン

蒸発後, 373 K で 6 h 以上乾燥させた. つづいて大気中 1133 K で 24 h 以上仮焼し, 更に, 酸素ガスを流しながら 1173 K で 12 h 保持した. 炉内で冷却途中 773 K, 6 h 保持後室温まで炉冷した. 試料の均一をはかるためこれら焼成, 粉碎の操作を 2~3 回繰り返して作製したものを YBC 試料粉とした. この試料粉と PE (熱可塑性) とを任意の比で調整し流動性を持たせるよう試みたが, 今回は体積比を 5.5 : 4.5 にし, 加熱しながら乳鉢で均一混合・粉碎し, 毛細管型レオメーター (フローテスター, 島津製作所製) を用い, 直径 1, 2, 3 mm の棒状試験体を押し出した. 各試験体は 773 K まで十分に時間をかけ脱脂後, 更に 1133 K で完全に PE 除去を試み, つづいて酸素ガスを流し (2.5 [ml/S]) ながら, 1198~1273 K の各温度で 12~48 h 焼成した. しかる後に, 1.4×10^{-2} [K/S] で冷却し途中 773 K で 12 h 酸素雰囲気中 (2.5 [ml/S]) に保持し, 室温まで炉冷する熱処理過程を施した. 実際の測定は直流四端子法により, 液体窒素温度 (77 K) での臨界電流密度 (J_c) を測定した.

3. 結果及び考察

YBC 超伝導体の線材化を試みたときの押し出し時の粘性と焼成後のかさ密度との関係を, YBC 粉と PE との体積比 5.5 : 4.5, 直径 2 mm の試験体について焼成温度 1198 K, 1273 K, 焼成時間 12 h 保持のものでみたのが図 1 である. 図より, 焼成後のかさ密度は試験体押

Fig. 1. Relation between sintering bulk density and viscosity when rods (2 mm ϕ) were extruded.

出し時の粘性にはほとんど関係なく、焼成温度に影響をうけることが多く、1198 K で ~ 4.9 [g/cm³], 1273 K で ~ 5.8 [g/cm³] ほどになることがわかった。そこで、同様に種々の粘性領域で押し出し成形した、1, 2, 3 mm 径の試験体について、1198 $\sim$ 1273 K で焼成し、液体窒素温度 (77 K) で測定した J_c を、焼成後のかさ密度と YBC 超伝導体の理論密度⁴⁾ (6.386 [g/cm³]) より求めた気孔率に対してプロットしたのが図 2, 3 である。図 2 より、12 h 焼成の試料に関して、全般的に気孔率が高いほど J_c は低く、気孔率が漸次低くなると J_c は高い値を持つことがわかった。また、 J_c について試験体の径の影響を調べてみると、1 mm 径 $>$ 2 mm 径 $>$ 3 mm 径の傾向がみられた。しかし、気孔率が低くなればなるほど (かさ密度大)、 J_c が高くなるとは限らず、2 mm 径では気孔率が ~ 0.12 , 3 mm 径では ~ 0.18 のところで J_c のピークが現れた。1 mm 径に関しては、同じような実験を試みた Alford らの結果より類推すると、気孔率 ~ 0.09 でピークとなる⁵⁾。図 3 には焼成時間 48 h 保持の結

Fig. 2. J_c as function of porosity after sintering at 1198-1273K for 12h.

Fig. 3. J_c as function of porosity after sintering at 1198-1273K for 48h. $\blacktriangle$; Ref. 5).

果を示したが、3 mm 径は、12 h 焼成のもの、 J_c の値及び傾向ともに類似しているが、1, 2 mm 径では J_c の値も全般的に低くなり、ピークも気孔率が ~ 0.23 のところに現れた。これらの結果をピークに注目してみると、図 2 より、径が小さいものほど気孔率が低い方に移行し、 J_c 値は高くなることがわかる。各試料とも、ピークより更に気孔率が低くなると試験体は緻密になり焼成・熱処理時に試験体内部への酸素の侵入が困難となり、表面層に比し、試験体の内部 (中心部) では、酸素不足の状態になっていると考えられる⁵⁾。また、表面からの酸素の侵入速度が同じと考え、径の大きいものほど中心部まで酸素が到達しにくくなり、表面層と中心部とは酸素量の異なる状態が予想される。したがって、酸素の浸透性を考慮すると径の大きいものほどピークが気孔率の高い方に現れたものと思われる。また、図 3 より、高温で長時間焼成すると、粒界に液相及び他相が生成しやすくなり⁶⁾、試験体の組織は緻密になるが超伝導状態を保つには、むしろ逆効果であると思われる。その結果 J_c 値はむしろ低くなり、ピークも気孔率の高い方へ移行したのと考えられ、しかも径の小さいものほど影響が強く現れたものと思われる。次に、図 2, 3 の J_c と気孔率との比例関係からはずれた 2 mm 径の試験体 A, B について更に調べてみる。A, B 試験体は脱脂後のかさ密度が ~ 2.5 [g/cm³] であり、他のものは ~ 3.2 [g/cm³] であった (1, 3 mm 径は ~ 3.1 [g/cm³])。つまり、焼成出発時点での空隙が A, B は $\sim 60\%$ で他のもの ($\sim 50\%$) に比し多く、疎密な試験体になっている。したがって、酸素を流しながら焼成する場合、A, B の方が試験体内部も酸素に接する機会が多く焼成後も全体的に酸素量の多い試験体になっているものと期待できる。773 K での熱処理後も酸素量が確保され、 J_c に効果を与えたものと思われる。また、図 3 より試料 B について長時間焼成すると気孔率が $0.08 \sim 0.06$ ほどと低くなり緻密な組織となるが、焼成が空隙の多い状態から出発すると酸

素を内部まで、より多く取り込むことが可能であり、Alford ら⁵⁾の気孔率0.1以下の結果より高い J_c を得たものと思われる。すなわち、試験体成形の段階で密度の高いものほど、組織は緻密になるので酸素が十分に試験体内部まで浸透できず、酸素量の異なる表面層と中心層とが生成し、中心部ほど酸素量不足の状態になっているとの見方である⁵⁾。そこで、気孔率 ~ 0.23 で、2 mm 径のAとC(J_c と気孔率とが比例関係にある)の試験体について比べてみると、次のようになった。

焼成時間 (h)	脱脂後密度 (g/cm ³)	仮焼密度 (g/cm ³)	焼成密度 (g/cm ³)
(773 K) (1133 K) (1198~1273 K)			
A 12	2.6	3.8	4.8
A 12	2.6	3.9	4.9
C 12	3.2	3.3	4.9
B 48	2.5	3.8	6.0
B 48	2.5	3.8	5.9

これより、Aの方がCの試験体より脱脂後のかさ密度は小さいが、1133 KでPEを完全に除去するための仮焼を行うと、逆にかさ密度は大きくなる。YBC粒子は a b 面に伸びた板状粒子になりやすく⁷⁾、タブレット成形時に圧力をかけると、圧力と直角方向に a b 面が並ぶ傾向がみられる⁷⁾。今回の成形助材を用いて圧力をかけノズルを通すと、押し出し方向に平行に板状粒子(a b 面)が配向する傾向がみられ、そのままの形態を保ち助材(有機高分子)のみ除去すると、配向の少ない多様な組織のものより、焼成収縮しやすく、したがって仮焼後のかさ密度が高くなったものと予想できる。上述の結果とを考え合わせると、Aの方がCよりも、成形時に押し出し方向により粒子が一樣に配向していたものと考えられる。また、Aと同じ条件で作製した試験体について、焼成温度は同じにし保持時間を長く(48 h)して調べてみたのが図3のBである。その結果気孔率は、0.08 $\sim$ 0.06に減少し、 J_c は、364 $\sim$ 338 [A/cm²] ほどになった。これはAlfordらの気孔率0.1以下の緻密な試験体での J_c の値より高い値を示している(図3)。以上より、成形助材を用いて、押し出し成形時にYBC板状粒子に配

向性を与え、その形態を保ちつつ脱脂し、空隙の多いしかも粒子(a b 面)の配向した超伝導前駆体を得た後、酸素雰囲気中で焼成すると試験体内部まで酸素が行きわたった状態になり、 J_c の高い線材を得ることが可能になるものと思われる。

4. 総 括

YBa₂Cu₃O_{7- δ} セラミックス超伝導粒子を成形助材(熱可塑性有機高分子)を用いて、成形時に板状粒子に配向を持たせた線材化を試みた。その結果、成形時に粒子に一樣な配向を与え、その形態を保ちつつ、成形助材のみを除去し、むしろ空隙の多い超伝導前駆体とした後、酸素雰囲気中で焼成すると臨界電流密度を向上させるのに効果があることがわかった。また、成形時の押し出し粘性は粒子の配向に影響し、焼成温度はかさ密度に影響を与える。

(1989年日本セラミックス協会年会発表)

文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B-Condensed Matter*, **64**, 189-93 (1986).
- 2) 例えば、C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Grao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, M. K. Wu, J. R. Ashburn and C. Y. Huang, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 911-14 (1987); E. Chavira, R. Escudero, D. Rios-Jara and L. M. Leon, *Phys. Rev. B*, **38** [13], 9297-75 (1988); C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang and Y. Y. Xue, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 941-43 (1988); H. Ihara, R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, K. Hayashi, A. Negishi, M. Tokumoto, Y. Kimura and T. Shimomura, *Nature*, **334**, 11 [8], 510-11 (1988); Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature*, **332**, 2, 55-58 (1988).
- 3) 田中謙次, 南井喜一, 脇野喜久男, 上井 勲, 材料, **35** [1], 54-58 (1986); **37**, 1319-25 (1988).
- 4) D. W. Johnson, Jr., G. S. Grader, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C291-93 (1988); W. Wong-Ng, R. S. Roth, L. J. Swartzendrober, L. H. Bennel, C. K. Chiang, F. Beech and C. R. Hubbard, *Adv. Ceram. Mater.*, **2** [3B], 565-76 (1987).
- 5) N. Mcn. Alford, W. J. Clegg, M. A. Harmer, J. D. Birchall, K. Kendall and D. H. Jones, *Nature*, **332**, 3, 58-59 (1988).
- 6) 真島一彦, 横田 勝, 永井 宏, 大林 健, 柏屋俊克, 粉体および粉末冶金, **35**, 358-61 (1988).
- 7) G. Bussod, A. Pechenik, C. Chu and B. Dunn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 137-39 (1989).