研究論文

レーザ後処理によるプラズマ溶射超伝導膜の作成*

宮 沢 肇** 堀 田 勝 喜*** 渡 部 修 一**
三 宅 正 二 郎** 廣 瀬 治 男*** 村 川 正 夫**

Preparation of Plasma Sprayed Superconductive Film through Laser Post-treatment

Hajime Miyazawa, Katsuyoshi Hotta, Shuichi Watanabe, Shojiro Miyake,
Haruo Hirose, and Masao Murakawa

The goal of this study is to produce a high T_c superconductive film with a wide area using the productive plasma spraying technique. As the first step of this study, the possibility of recovering the superconductive crystal and its related characteristics which has been destroyed during the plasma spraying operation is discussed. The well known superconductive powder of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ was used as the raw material. More specifically, the powder was first plasma sprayed onto a stainless steel substrate and followed by a CO_2 laser beam irradiation together with the oxygen gas flow intended to remodify the crystal structure of the film. The resultant film was first checked with respect to its crystalline condition through the SEM observation and X-ray diffraction analysis, and then followed by the measurement of its superconductive critical temperatures of $T_{c(on)}$ and $T_{c(end)}$. The results showed that the laser post-treatment can recover the superconductive crystal on the plasma sprayed film and can provide a critical temperature of 62K ($T_{c(end)}$) on the film.

Key words: superconductive film, plasma spraying, laser, laser post-treatment, Bi-Sr-Ca-Cu-O system, superconductive crystal, critical temperature

1. は じ め に

近年、安価な液体窒素の沸点 (77K) レベルで超伝導性を示す Y (イットリウム) 系 および Bi (ビスマス) 系酸化物超伝導体が開発されて以来、それらの超伝導体の広範な分野での応用を目的とし、バルクの作成はもとより、線材、テープ、PVD (物理的蒸着) 法や CVD (化学気相析出) 法による薄膜の作成、さらには溶射法 (フレイム溶射やプラズマ溶射) による厚膜の作成等に関する研究が活発に行われるようになった。その中で、例えば大面積磁気シールドを目的とするような超伝導膜を作成することを考えた場合、溶射法は大気中で高速成膜できるといった点で、極めて有望な技術であると考えられる。しかしながら、溶射法による膜は、溶射の工程で酸素が著しく欠損し、超伝導結

晶も破壊されてしまって as-sprayed 膜は超伝導性を示さないという問題点がある。そこでこの問題点を解決するための方法として、溶射の工程で欠損した酸素の補給と超伝導結晶の再生のために、大気中あるいは酸素雰囲気中で熱処理する方法が提案されている^{1) 2)}。しかし、この方法には処理に長時間を要し、かつ、処理できる膜の面積は炉の大きさで制限されてしまうといった難点がある。そこで著者らは、この問題を解決する方法として、溶射膜 (プラズマ溶射膜) の後処理に、オープンスペースで大面積を容易に急速加熱、酸化処理できる「レーザ後処理法」を提案すると共に、同法が溶射の工程で破壊された超伝導結晶の再生に有効な手段となり得ることを実験により示した。

2. 実験条件および方法

* 原稿受付 平成3年5月23日

** 正 会 員 日本工業大学工学部 (埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1)

*** 日本工業大学工学部

プラズマ溶射の原料粉末には、Y 系と比べて酸素量の変化や膜中の水分等の不純物の混入が超伝導特性に

比較のため、従来熱処理法すなわち電気炉を用い、酸素雰囲気中でアニーリングする後処理法による膜も作成した(アニーリング条件は文献⁴⁾を参考にし、酸素雰囲気中1023 Kで25時間行った)。

膜の表面状態および結晶状況は、SEM(走査型電子顕微鏡)およびX線回折装置により観察、分析した。

超伝導特性の評価は、一般的な直流4端子法によって膜の温度-抵抗特性を調べ、臨界温度、すなわち超伝導転移開始温度($T_{c(on)}$)およびゼロ抵抗となる温度($T_{c(end)}$)を求めることを行った。

原料粉末、溶射膜およびレーザ後処理膜の組成の分析には蛍光X線分析装置を使用した。

レーザ後処理法の有効性の評価は、同法で溶射膜を処理した結果、処理膜に従来法、すなわち電気炉アニーリング法による膜と同程度の臨界温度(主として $T_{c(end)}$)が付与できるか否かで行った。

3. 結果および考察

3.1 SEMによる結晶状況の観察

図2(a)は溶射膜の、同図(b)は典型的なレーザ後処理膜表面のSEM写真の例を示す。

(a)に示すように、本研究で採用したプラズマ溶射条件で作成された溶射膜は、原料粉末の一部が溶融した状態で基板に吹き付けられ、成膜されていることがわかる。

(b-1)は条件Aによる場合で処理速度が5mm/min程度と遅い場合の例で、エネルギーの供給過剰により、目視によっても表面が一旦溶融していることが観察できる膜であり、結晶が半溶融状態で固化していることがわかる(この速度では条件Bによる場合も結果はほぼ同じであった)。

(b-2)および(b-3)はそれぞれ条件AおよびBで、処理速度を(b-1)より速くした時の例である。(a)とは全く様相が異なり、両膜には、例えばペースト押出法によるBi系の超伝導結晶⁵⁾と似た細い鱗片状の結晶が見られる。従って、条件A、Bのいずれによる場合も、処理速度を適度に速くしさえすれば、超伝導結晶と推察される結晶の生成は可能であることがわかる。図には示していないが、速度を30~60mm/min程度とより速くした場合は、A、Bいずれの条件による場合も超伝導結晶は局部的に点在する程度で、それ以上の速度では膜表面に結晶は見られず、溶射膜とほとんど変わらない状態であった。

(a) As-sprayed film

(b-1) Condition A(5mm/min)

(b-2) Condition A(20mm/min)

(b-3) Condition B(10mm/min)

(b) Laser post-treated films

Fig.2 SEM photos of as-sprayed and typical laser post-treated films

3.2 X線回折による膜質の同定

図3(a)に原料粉末、同図(b)に溶射膜、そして同図(c)に各種レーザ後処理膜のX線回折の結果を示す。

(a)から、本研究に使用した造粒原料粉末には仕込み組成の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (いわゆる低 T_c 相と呼ばれる相で80 K以上の $T_{c(end)}$ を有する相)のほかに、一部に高 T_c 相(100 K程度以上の $T_{c(end)}$ を有する相、すなわち $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)と呼ばれる組成が混じっていることがわかる。一方、(b)は(a)とは全く違ったものになっており、溶射の段階で原料粉末の結晶が著しく破壊されていることを示している。

Fig. 3 X-ray diffractometer results of raw material and prepared films ($K\alpha = \text{Cu}$)

(c-1)および(c-2)は、それぞれ条件AおよびBで処理して得られた膜の回折パターンの例であり、はっきりした結晶性ピークが出ている。すなわち、レーザ後処理が溶射膜の結晶化に極めて有効であることを示している。しかし、いずれの回折パターンも(a)とは一致せず(つまり原料粉末結晶は再生されず)、レーザ後処理膜は $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_x$ ($T_{c(\text{on})} \approx 14\text{K}$, $T_{c(\text{end})} \approx 7\text{K}$ の超伝導結晶)⁶⁾を含む結晶で構成されていることがわかる。

(c-1)と(c-2)の結晶性の良し悪しを比べると、前者と比べて後者の方が比強度がより高いことから、後者の方がすぐれていると考えられる。これは、条件Bによる場合の方が処理速度が遅く、従って条件Aによる場合と比べてレーザ後処理時間が長いためと考えられる。そこで、より一層の結晶化を期待して2回以上のレーザ後処理を試みたがX線回折の結果にはほとんど違いは見られず、従って、レーザ後処理膜による溶射膜の結晶性の向上には限界があることがわかった。

3.3 温度-抵抗特性に及ぼすレーザ後処理の効果

図4(a),(b)および(c)はそれぞれ溶射膜、従来熱処理膜および各種レーザ後処理膜の温度-抵抗特性を示

す。

はじめに(a)の溶射膜について見てみると、同膜は典型的な半導体特性(温度が下がると抵抗が増大する)を示し、そのままでは超伝導特性を示さないことが解る。次に、比較の為に作成した(b)の従来熱処理膜(酸素雰囲気中1023Kで25時間のアニーリングした膜)について見てみると、 $T_{c(\text{on})} = 84\text{K}$, $T_{c(\text{end})} = 66\text{K}$ の超伝導特性を示すことがわかる。

一方、レーザ後処理膜は、(c-1)すなわち条件Aによるものは、当初半導体的特性を示しながらも87K程度で $T_{c(\text{on})}$ が得られ、その後も温度が下がるに従って抵抗も急激に減少し、膜全体の超伝導体化の兆しが顕著である。しかし、15Kにおいてもまだ若干の残存抵抗があり(図中、○の部分)、ゼロ抵抗には至っていない。これは、 $T_{c(\text{on})}$ が得られていることから判断すると、膜を構成する結晶の超伝導化がはじまってはいるものの、15Kではまだ膜全体としての超伝導化が不十分であることを示している。

(c-2)は条件Bにより1回および2回後処理した膜の抵抗特性を示し、いずれの膜も $T_{c(\text{end})}$ が実現している。しかし両膜の抵抗特性には明らかな違いが見ら

Fig. 4 Temperature dependence of resistivity for prepared films

れ、後処理1回の場合は $T_{c(on)} \approx 82\text{K}$, $T_{c(end)} \approx 43\text{K}$ であるのに対し、後処理2回の場合は酸素雰囲気中のアニーリング膜とはほぼ同等の特性 ($T_{c(on)} = 92\text{K}$, $T_{c(end)} = 62\text{K}$) が得られる。この結果から、レーザ後処理膜には前記の $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_x$ のほかに臨界温度 $80 \sim 90\text{K}$ 程度の超伝導結晶も含まれていることがわかる。2回後処理することで超伝導特性が改善された理由としては膜の微妙な結晶状態の変化や膜内への酸素の導入等が考えられるが現段階では詳細は不明である。ちなみに、より良好な超伝導特性(高い $T_{c(end)}$) が得られることを期待して3回以上のレーザ後処理も試みたが、特性は2回の後処理の場合とほとんど変わらず、したがって、レーザ後処理による特性の改善には限度があると考えられる。しかしながら、従来熱処理法による場合とはほぼ同等な臨界温度が得られることが確認されたことにより、レーザ後処理法は溶射膜の超伝導化に極めて有効な方法であるとの確証が得られた。

ここで、電気炉およびレーザによる後処理膜の臨界温度についてもう一度考えてみると、もし、後処理膜の組成が原料粉末の組成と変わっていなければ、臨界温度は前述の結果とは異なり、本来の 80K 程度以上の $T_{c(end)}$ が得られたはずである。しかし、実際にはこの

値は得られなかった。その理由としては、図3(a)および(c)に示したように両者のX線回折結果に違いがあることから、レーザ後処理膜の組成そのものが原料粉末の組成と違ったものになっているとも考えられる。

図5(a), (b)および(c)はそれぞれ原料粉末、溶射膜およびレーザ後処理膜の蛍光X線分析結果である(酸素は分析困難なため、除外してある)。

はじめに(a)と(b)とを比べると、BiとSrとの比強度の大小関係に大きな違いが生じていることがわかる。端的には、図中のSr②とBi②との比強度を比較すると、(a)では $\text{Sr}② < \text{Bi}②$ であるのに対し、(b)では $\text{Sr}② > \text{Bi}②$ と逆転している。つまり、溶射膜中では原料粉末と比べてSrに対するBiの割合が減少していることがわかる。

次に(b)と(c)とを比べると、両者には大きな違いは見られない。つまり、溶射膜の組成はレーザ後処理によっても大きくは変化しないようである。

以上の結果から、本研究で得られたレーザ後処理膜で 80K 程度以上の $T_{c(end)}$ が得られなかった主な原因は、予想したように、溶射の段階で膜の組成が原料粉末の組成と違ったものになってしまったためと考えられる。

Fig.5 Fluorescence X-ray analysis results of raw material and prepared films

4. 結 言

溶射用に造粒した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ をステンレス基板にプラズマ溶射し、同膜の超伝導化にレーザ後処理法を採用してその有効性を検討した結果、本方法は極めて有効であることが明らかになった。本研究で得られた結果の概略は次のようである。

- (1) プラズマ溶射膜の、レーザ後処理による超伝導結晶化は比較的容易である (SEMによる膜表面観察およびX線回折法による膜質同定の結果)。
- (2) レーザ後処理膜中には原料粉末と同じ超伝導結晶は見られず、 $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_x$ と 80~90 K 程度の臨界温度をもつ超伝導結晶が含まれていると

観察される (X線回折法による膜質同定および温度-抵抗特性調査の結果)。

- (3) 溶射膜を超伝導化するためには適正なレーザ後処理条件 (本研究では出力: 250 W, デフォーカス距離: 120 mm, 処理速度: 10 mm/min, 処理回数: 2回) を選ぶ必要があり、同条件によれば従来熱処理法 (電気炉中で長時間アニーリングする方法) とほぼ同等の臨界温度 ($T_{c, \text{end}} = 62 \text{ K}$) が得られる (温度-抵抗特性調査の結果)。

- (4) 膜の組成は、プラズマ溶射の段階で原料粉末と違ったものになってしまう (蛍光X線による分析の結果)。

上述の(1)および(3)はレーザ処理法がプラズマ溶射膜の超伝導化に極めて有効な方法であることを示している。一方、(2)および(4)は、原料粉末の組成では本来得られるはずの、液体窒素レベルの臨界温度が得られなかった原因であり、改善の余地がある。著者らは今後例えば今回とは異なった組成の原料粉末を使用することで、実用的な液体窒素レベルで超伝導特性を示す膜を作成したいと考えている。また、より高速処理が可能なレーザ後処理条件も明らかにしたいと考えている。

最後に、本研究の実施にあたり、溶射原料粉末を提供していただいた同和鉱業(株)、および粉末と膜の組成分析に多大のご協力をいただいた本学材料試験センターの兼子正生、竹内貞雄の両氏に心から感謝致します。

参 考 文 献

- 1) R. A. Neiser et al.: Plasma Sprayed High Temperature Superconducting Ceramics, Proc. National Thermal Spray Conf., (1987) 195.
- 2) Y. Arata, A. Ohmori & S. Sano: Formation of YBaCu-O System Superconductor by Thermal Spraying, Thermal Spray Technology, ASM, Ohio, (1989) 183.
- 3) D. P. Almond: Introduction to High Temperature Superconductors and the Prospects of Plasma Spraying, Proc. Surface Eng. Int. Conf., (1988) paper101.
- 4) T. K. Vethanayagam, R. L. Snyder & J. A. T. Taylor: Atmospheric Plasma Vapor Deposition of Ba-Y-Cu-Oxide and Bi-Sr-Ca-Cu-Oxide Thin Films, Thermal Spray Technology, ASM, Ohio, (1989) 233.
- 5) 西川善之, 平岡 誠, 山本啓介, 新谷 健: ペースト押出法による酸化物超伝導体の作製, 粉体および粉末冶金, 37, 1(1990) 89.
- 6) 池田靖訓, 下村真一, 伊藤浩之, 広井善二, 高野幹夫, 坂東尚周: 840°C 空気中における固相域での $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CuO}$ 系状態図, 粉体および粉末冶金, 36, 5(1989) 564.