YBa₂Cu₃O_y超伝導セラミックスの冷間押出による線材の作製*岩崎 安宏^{*1}, 伊東 一臣^{*1}, 飯田 久幸^{*2}Preparation of YBa₂Cu₃O_y Superconducting Wire by Cold Extrusion

Yasuhiro IWASAKI, Kazuomi ITO and Hisayuki IIDA

In this study, YBa₂Cu₃O_y superconducting wires fabricated by cold extrusion. This process is expected to orient the grains and to produce a high J_c value of the wires. The wire samples, which were extruded with the ratios of extrusion 75, 92, 140, 234, 500 and 2 000, were sintered in flowing O₂ gas. As a result, all samples were confirmed to exhibit the Meissner effect and to have T_c of 85-93 K. The J_c values were increased with increasing the ratio of extrusion, and the maximum J_c value of 490 A/cm² was measured in liquid nitrogen. However, many pores remained in the sintered body, and the oriented grains could not be recognized from SEM micrographs since the direction of grain growth was unrestricted for the pores.

Key Words: YBa₂Cu₃O_y, Cold Extrusion, Wire, J_c Value, Grain Growth

1. 緒言

超伝導セラミックスとしてはイットリウム系、ビスマス系、タリウム系などが知られており、これらのセラミックス系超伝導バルク材の実用化のためには数多くの問題を抱えている。その一つに臨界電流密度の向上が挙げられる。この目的のために結晶粒を配向させることが電流密度の向上に有効である¹⁾とされるところから、その手段として方向凝固法や溶融引き上げ法などが試みられている²⁾⁻⁴⁾。一方実用化の観点から銀あるいは銅パイプ内に超伝導粉末を充填し、伸線加工後さらに焼結して線材化することも行われている⁵⁾。

上述のいずれの方法においても電流密度は77 Kにおいて10³ A/cm²程度であって⁶⁾、未だ実用域に至っているとはいえない。そこで本研究では、粒子配向が期待でき、しかも線材化が容易であるファインセラミックス押出水溶性バインダーを用いてYBa₂Cu₃O_y超伝導セラミックスを押出成形にて線状の超伝導材を作製した。本方法は冷間押出法であるため成形の容易性

が挙げられ、また押出成形後可撓性を有することから、試料の形状をコイル状にするなど形状を自由に与えることもできる利点を有している。

実験は仮焼結を行った粉末と上記押出用バインダーを混練し、押出比およびバインダー配合比を変えた試料を作製して、電流密度の測定を主として行った。

2. 実験方法

出発原料には、純度99.9%のY₂O₃, BaO, CuOを用い、YBa₂Cu₃O_yの組成になるよう秤量、混合し、大気中にて1123 K, 24時間仮焼結を行った。

この仮焼結後、乳鉢で試料を1時間すりつぶし、平均粒径1.29 μmの粉体としたが、このとき潤滑兼酸化剤としてAg₂O(平均粒径1.01 μm)を0.5 wt%添加した試料も併せて作製した。これらの粉末に対して押出用バインダー(中京油脂製)を37.5 wt%, 25 wt%, 12.5 wt%を加え、10 gにつき1 cc程度の蒸留水を加えながら粘土状になるまで混練りした。

この粘土状になった試料を押出比75, 92, 140, 234, 500, 2000の金型を用い、アムスラー試験機で約1 mm径の線状に冷間押出した。押出を行うことにより試料はさらに混練りされると考えられるので、押出後再び金

* 原稿受付 1994 年 12 月 16 日。

^{*1} 正員, 足利工業大学工学部 (〒326 足利市大前町 268)。^{*2} 正員, 日本水産(株)伊丹工場 (〒664 伊丹市北伊丹 8 丁目 204)。

型内に試料を詰め込み、これを押し出す操作を全ての試料について3回繰り返し行った。この線状に押出した試料を自然乾燥後、15mm長さに切断し、温度573K、保持時間3時間で脱脂した。

YBa₂Cu₃O_yは結晶性が悪く緻密な結晶体を得ることが困難であるばかりでなく、昇温においては773K程度から酸素を放出し、降温時には773K程度まで酸素を吸収するので、本焼結は内径40mmの管状酸素雰囲気炉で行った。焼結条件は焼結温度1223K、焼結時間24時間とし、焼結中炉内には50cc/minの酸素を流した。

焼結体の評価は、直径約1mm、長さ15mmの試料を用い、4端子法にて77Kにおける臨界電流密度(J_c)および0-300Kにおける抵抗率と温度の関係から臨界温度(T_c)をそれぞれ測定し、併せてマイスナー効果の確認、X線回折解析も行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 バインダー添加量37.5wt%の場合の押出比の影響 バインダー添加量を37.5wt%とし、押出比75, 92, 140, 234, 500, 2000でAg₂O添加および無添加の試料を作製後、所定の熱処理を行った結果すべての試料は、液体窒素中でマイスナー効果を示した。ま

図1 X線回折パターン
(記号 ○: YBa₂Cu₃O_{6.8}, △: Ag, □: unknown)

たT_c値も液体窒素中で85-93Kを得ている。その代表例として押出比500の場合のX線回折パターンを図1に示す。この図によると、Ag₂O無添加の場合は、ほとんどのピークがYBa₂Cu₃O_{6.8}と解析でき、Ag₂O添加の場合のピークは、YBa₂Cu₃O_{6.8}とAgであると解析できた。他の押出比についてのX線回折解析結果も同様であって、押出比による超伝導材の組成に及ぼす影響はないと考えられる。

つぎに押出比と焼結密度の関係を図2に示す。押出後Ag₂O添加の有無にかかわらず3.2-3.4g/cm³の密度であったが、図2にみられるように焼結後は、Ag₂O無添加試料で密度が5.2から5.6g/cm³(相対密度82~88%)の間にあり、Ag₂O添加の試料では5.6から6.0g/cm³の間にあって、当初押出比を高めると高密度化することを期待したが、ほぼ一定であるといえる。そこで、Ag₂O無添加の試料についてSEM観察を行ったところ、図3に示すように押出比が増加しても特に気孔が減少している様子もみられず、したがって密度の向上を帰結しなかったと考えられる。

図2 押出比と密度の関係

本研究における主目的とした押出比とJ_cの関係は図4に示している。この図によれば、Ag₂O無添加の場合、押出比の増加と共にJ_c値の向上が認められたが、Ag₂O添加の場合はJ_c値の増加割合が極めて低い。

上のことから密度の向上が認められないにもかかわらず押出比とともにJ_c値が向上するのは、押出プロセス中に押出比に対応した結晶粒の配向があっても、押出後の本焼結という熱履歴をうけるため、この過程で試料内の気孔をなくする方向に結晶が成長し、結晶の成長方向が揃わず、図3に示すように、配向性が弱く

なったと考えられる。したがって押出比の高い方が本焼結前の結晶粒の配向性が強く、本焼結後においても

←Direction of extrusion→

Extrusion ratio 234

←Direction of extrusion→

Extrusion ratio 2000

図3 押出方向断面のSEM写真

図4 押出比と臨界電流密度の関係

J_c値が高くなったと推察できる。しかしAg₂Oを添加すると、その潤滑効果のため、例えば、押出比500の場合の押出荷重はAg₂O無添加のときの約370kgfからAg₂O添加により約93kgfまで低減したことから、押出プロセス中の結晶粒配向の効果が少ないことによるものと考えられる。

3. 2 バインダー添加量25, 12.5wt%における押出の影響 バインダー添加量37.5wt%の場合に気孔が多数残存したのは、バインダーを必要以上に添加したため、バインダーが抜けた後が焼結時に埋まらなかったと考え、バインダー添加量を25と12.5wt%に減少させた実験を行った。(バインダー添加量を8wt%以下にすると、流動性が低下して押出圧力が上昇し、成形品に亀裂が入り、押出困難となった。)

その結果、密度、J_c値ともにAg₂Oの有無にかかわらず先の結果と大差なく、SEM観察においても当然のことながら気孔の残存が認められた。このことから脱脂が不十分なため、焼結中にバインダーが焼失して緻密化を阻害したのではないかと考えられる。そこでバインダー添加量を元の37.5wt%に戻し、脱脂条件として加熱速度をこれまでの実験の184℃/hから平均35℃/hと遅くし、300, 400 Kにてそれぞれ3時間の保持時間を繰り返し、さらに最高温度を573 Kから673 Kに上げて、この温度でも3時間の保持時間を入れた。この脱脂条件では加熱開始から降温までの所要時間34.5時間を要し、先の脱脂所要時間9時間より大幅に増加させている。このバインダー脱脂時間を長くした実験は、押出比235と500について行った。

上述してきた全ての実験条件によるJ_c値をまとめて図5に示す。この図によると脱脂条件を変更したサンプルのJ_c値は若干増加して、最高490 A/cm²の値を得ており、密度も若干向上した。これより脱脂条件の変更(温度、時間)によりサンプルの緻密化が僅かながら進展し、残存気孔の減少から結晶粒の配向性の保存も向上したと考えられるが、大幅な改善は得られなかった。一般にバインダーは有機材料であって、その分子量も大きく、したがって脱脂後の空孔も必然的に大となるため、緻密化には限界があるものと考えられ、今後はバインダー材質の選定も必要と思われる。

4. 結び

ファインセラミックス用バインダーを用いて仮焼後のYBa₂Cu₃O_y超伝導粉末の押出実験を行った結果押出比の増加とともにJ_c値は向上した。しかし本焼結後の試料には多数の気孔が残存し、バインダー添加量

を低減しても密度、 J_c の向上にはつながらず、バインダーの脱脂条件の変更により僅かに J_c 値を向上させることができた。

図5 押出比と臨界電流密度の関係

押出比の増加、例えば押出比500と2000との差に対し、 J_c 値の向上は約10A/cm²程度にすぎず、残存気孔も多数あることより判断すると、押出後の本焼結において結晶の成長方向の自由度が高く、押出後の結晶粒の配向性が維持できなかったと推測できる。したがって焼結に際して気孔の残存を極力少なくするようなバインダーの選定が重要と考えられる。

文献

- (1) 酒井武信・平林泉・田中昭二、セラミックス論文誌、100-1158(1992), 112
- (2) Matsushita.T, ほか7名, Jpn. J. Appl. Phys., 30-3A(1992), L342
- (3) Morita.M, ほか5名, Jpn. J. Appl. Phys., 30-5A(1991), L813
- (4) Watanabe.K, ほか7名, Jpn. J. Appl. Phys., 30-9B(1991), L1638
- (5) 戸叶一正、機誌、91-835(1988), 14
- (6) Jung-Ho.A, Kook-Hyuh.H and Hyungsik.C, J. Mater. Sci.; Mater in Elects., 2(1991),