

溶融成長法による大型酸化物超伝導体の作製と臨界電流

密度向上に関する研究

学位論文内容の要旨

超伝導技術は、金属系超伝導線材がMRI用マグネット線材として一般に普及し始めているほか、各種実験装置としても広く使用されている。また、東京-甲府間では中央リニア実験線が着工されるなど、21世紀の社会に大きな技術革新をもたらすことが期待されている。

この様な状況の中で、1986年 BednolzとMullurにより、高い臨界温度を有する銅系酸化物超伝導体が発見され、それまで極低温に限られていた超伝導技術を、液体窒素温度領域～室温へと解放した。これは超伝導技術の飛躍的な発展の可能性を示すものとして受けとめられ、その後、世界中で酸化物超伝導の研究が精力的に行われるようになった。1987年には液体窒素温度 77Kを越える約 90Kの臨界温度を有する Y系超伝導物質が、1988年には120KのBi系超伝導物質が発見された。

Y系で代表される 123構造を有する超伝導体は、発見当初、セラミックスの一般的な製造プロセスである焼結と呼ばれる製法でバルク材料が製造されていた。焼結体は細かな結晶粒の集合体であり多くの粒界を含んでいる。焼結体の J_c を向上させようとする多くの試みにもかかわらず、焼結体の J_c は零磁場中で数 $100\text{A}/\text{cm}^2$ 、数1000ガウスの磁場中では、数 A/cm^2 程度と低く、実用化に最低限必要と考えられる、1Tの磁場中での $10000\text{A}/\text{cm}^2$ には程遠い状態であった。この様に、各種応用に耐えるRE系酸化物超伝導材料を得るには、まず高 J_c 特性を有する材料の製造法を確立する必要がある。

本論文は、これまでの焼結法とは異なる材料合成技術である溶融プロセスを用いて、実用レベルの J_c 特性 (77K、1Tで $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ 以上) を有する大型の単結晶状超伝導バルク材料の合成を行ったものである。

本論文は7章から構成されている。

第一章では、本研究の背景と目的について述べた。

第二章では、従来型製造法である焼結法により作製された材料と、溶融凝固によって作製した材料の組織と J_c 特性の比較をバルク材料について行った。焼結体は比較的低温で固相間反応によって作られ、単相の 123相の結晶粒が不規則に集合した組織となっている。これに対し溶融凝固材は、より高温の部分溶融温度領域からの徐冷による固液反応で作られ、 $20\mu\text{m}$ 程度の 211相が分散した単結晶状の 123相を含む組織となっている。

両材料について磁化測定を行い、臨界状態モデルを用いて焼結体と溶融凝固材の J_c について考察した。その結果、焼結体では磁化曲線のヒステリシスの大きさに、試料厚さ依存性がほとんど認められないのに対し、溶融凝固材では試料厚さ依存性が顕著で

あることを見出した。このことは溶融凝固材の場合、焼結体のような弱結合は少なく、磁場中においても数 $1000\text{A}/\text{cm}^2$ の高い J_c を達成できる可能性があることを意味している。

第三章では、第二章の溶融凝固材の結果を基に、試料全体を単結晶とするために考案したQuench and Melt Growth (QMG)法について述べた。はじめに QMG法の各プロセスと各プロセスを経た後の材料組織、および最終的に得られた単結晶状の 123相中に $1\mu\text{m}$ 程度の 211相が分散した QMG材料についてその特徴を明らかにした。次に QMG材料の 77Kにおける超伝導特性について調べ、ピンングセンター(211相)を多数導入することで 77K、1Tの磁場中で $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ を越える実用レベルの J_c が得られることを明らかにした。さらに、QMG材料の J_c について、結晶方位と温度・磁場領域の関係を明らかにした。

第四章では、QMG法の問題点を解決した改良型 QMG法による材料合成について述べた。オリジナルの QMG法で製作した材料は、溶融急冷して前駆体を作製することから、その厚さは数mmに制約されていた。また、オリジナル法では徐冷により結晶成長させていたため、前駆体中での核生成が制御できず、多結晶化しやすい欠点があった。そこで、オリジナル法における溶融急冷の効果を調べたところ、反応容器から前駆体中にPtが溶解しており、この効果で最終組織中の 211相が微細化することを見いだした。これをヒントに、予め原料粉にPtを添加し、加圧成型することで前駆体の大型化に成功した。また、123相の生成温度がRE元素置換により大きく変化することを見だし、この性質を種結晶の成長に利用することにより、核生成と結晶方位を制御する新しい種付け法を考案した。さらに過冷却領域を少なくすることによって、前駆体中のRE成分の濃度勾配を維持し、大型の結晶を安定に製造する方法(RE勾配法)を考案した。

第五章では、種付け法により方位を制御して育成した QMG結晶を用い、マクロな結晶の成長過程と結晶性との関係、および成長端近傍のミクロな成長機構について述べた。① QMG結晶は直方体のファセット面を比較的安定に形成する。②主に aまたは c軸方向に成長し、c軸方向が a軸方向より成長が速い。③結晶性は成長方向によって異なり、劈開面において a軸方向に成長した部分は成長方向に筋状にのびるサブグレイン構造を有しているのに対し c軸方向に成長した部分は四角いサブグレイン構造を有している。などの新しい知見を見いだした。また、比較的大きい結晶では、角の部分の成長速度が相対的に速くなることを示し、このような形態不安定性は二次元核の形成モデルで説明されることを明らかにした。さらに、QMG結晶のミクロな成長機構をREの移動に注目して調べ、結晶成長端においてRE元素の拡散が活発に起きることを見いだした。それらの結果から QMG材料は、金属材料でよく見られる包晶反応機構とは異なり、成長端の 123相、211相、液相の 3相境界が二次元核生成の源となる新しいミクロ結晶成長機構のモデルを提案した。これが、包晶反応により大型の QMG結晶がえられる理由である。

第六章では、QMG材を用いた種々の応用研究について述べた。磁場発生応用の一つとして、磁場中冷却による磁束捕捉型磁石(直径70mm、厚さ35mm)を試作し、安定化なしの状態でも40Kで4.5T、63Kで2.5T、77Kで0.99Tの磁場を捕捉することに成功した。そして、各温度で捕捉させた磁束密度分布から QMG材の熱磁氣的安定性について考察した。また、捕捉磁束密度が時間とともに減少するフラックスクリープの現象について調べ、着磁後にさらに冷却することによって、フラックスクリープが実質的に抑制できることを示した。もう一つの磁場発生方法として、通電により励磁できるコイル

状の QMGマグネットを試作し、77Kにおいて0.177T の磁界を発生させることができた。また、数値計算より細線化および多層化した時の発生磁界の大きさを求めた。これらから、今後形状付与技術が進み、細線化が可能になれば、QMG材料を用いて液体窒素温度（77K）で作動する高磁場発生用超伝導マグネットが実現する可能性のあることを示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 石 井 邦 宜
副 査 教 授 大 橋 弘 士
副 査 教 授 小 平 紘 平
副 査 教 授 工 藤 昌 行

学 位 論 文 題 名

溶融成長法による大型酸化物超伝導体の作製と臨界電流 密度向上に関する研究

イットリウム系で代表される 123構造を有する超伝導体は、臨界温度 T_c が高いにも関わらず臨界電流密度 J_c が小さい欠点があった。本論文は、新しい結晶育成法として溶融成長法を考案し、実用レベルの J_c (77K、1Tで 10^4A/cm^2 以上)を有する大型の超伝導バルク材料の開発に成功した研究成果について述べている。

第一章では、本研究の背景と目的について述べた。

第二章では、焼結法と溶融凝固法の二つの方法で作製した材料の組織と J_c 特性を調べ、両者の関係について考察した。焼結体は超伝導 123相($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)の結晶が不規則に集合した組織となっている。一方、溶融凝固材は、常伝導相 211相(Y_2BaCuO_5)が 123相の間に分散した組織となっている。両材料の磁化測定を行い、臨界状態モデルを用いて J_c について考察した結果、焼結体では磁化曲線のヒステリシスの大きさに、試料厚さ依存性がほとんど認められないのに対し、溶融凝固材では試料厚さ依存性が顕著であることを見出した。そして、溶融凝固材では焼結体に多く見られる弱結合が少なく、磁場中においても数 1000A/cm^2 の高い J_c を達成できる可能性があることを明らかにした。

第三章では、第二章の溶融凝固材の結果を基に、大型単結晶試料を作製するために考案したQuench and Melt Growth (QMG)法について述べた。123相組成の試料を約 1400°C の温度で溶融したのち銅板上に注ぎ、 Y_2O_3 が微細に分散した急冷組織を得る。次いで、これを 1200°C に加熱して包晶反応により 211相が微細分散した前駆体に変化させる。前駆体は一旦 1000°C に冷却してから今度は 950°C まで緩冷却し、ゆっくり包晶反応を進行させる。この方法により、巨大結晶粒からなる 123相バルク試料の作製に成功した。この 123結晶中には $1\mu\text{m}$ 程度の 211相が均一分散しており、ピンニングセンターとして働くため、211相が多量に含まれる QMG試料では、77K、1Tの磁場中で 10^4A/cm^2 を越える実用レベルの J_c が得られることを明らかにした。

第四章では、QMG法の改良について述べた。まず、溶融急冷法で前駆体を作製した場合、反応容器からPtが溶出し、そのPt効果で211相が微細化する事実を突き止めた。また、123相生成の包晶温度が希土類元素置換により大きく変化する事実を見いだした。以上の基礎研究を基に、原料中に予めPtを添加し、粉体を加圧成型する方法で前駆体の大型化に成功した。結晶成長に際しては、種結晶を前駆体中に接種して結晶方位の制御を行った。さらに、前駆体中の希土類元素に濃度勾配を付けて試料周辺部の過冷却領域を小さくし、核結晶の発生に起因する多結晶化を抑制した。これにより、希土類元素勾配法と呼ばれる新しい大型結晶製造法を確立した。

第五章では、改良型QMG結晶を用い、結晶の成長過程と結晶性との関係、および結晶成長のマイクロ機構について述べた。希土類元素を変化させたQMGモデル結晶の組織と濃度分布を調べ、①ファセット面を維持しつつ結晶成長する、②c軸方向はa軸方向より成長が速い、③a軸方向の成長は成長方向に筋状にのびるサブグレイン構造を有しているのに対しc軸方向では矩形のサブグレイン構造を有している、などの事実を発見した。さらに、結晶成長面内で希土類元素の移動が活発に起きることを見だし、それらの結果からQMG材料は、金属材料で普通に見られる包晶反応機構とは異なり、成長端の123相、211相、液相3相境界が二次元核生成の源となる、マイクロ結晶成長の新しいモデルを提案した。

第六章では、QMG材を用いた種々の応用研究について述べた。磁場発生応用の一つとして、磁場中冷却による磁束捕捉型磁石（直径70mm、厚さ35mm）を試作し、40Kで4.5T、63Kで2.5T、77Kで0.99Tの磁場を捕捉することに成功した。また、捕捉磁束密度が時間とともに減少するフラックススクリープの現象について調べ、着磁後さらに冷却することによって、フラックススクリープが実質的に抑制できることを示した。また、通電により励磁できるコイル状のQMGマグネットを試作し、77Kにおいて0.177Tの磁界を発生させることに成功した。これらから、今後形状付与技術が進み、細線化が可能になれば、QMG材料を用いて液体窒素温度(77K)で作動する高磁場発生用超伝導マグネットが実現する可能性のあることを示した。

第七章は本論文の結論である。

これを要するに、著者は、部分溶融結晶成長法を駆使して、超伝導酸化物結晶の大型化と、実用レベルの高臨界電流密度の実現に成功したものであり、材料工学および超伝導工学の進歩に寄与するところ大である。

よって、著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。