

# 融液急冷法による 酸化物高温超伝導セラミックスの作成

長岡技術科学大学化学系 助教授 小松高行  
教授 松下和正

## 1. はじめに

BednorzとMüller<sup>1)</sup>による30K級の超伝導臨界温度 $T_c$ を持つLa-Ba-Cu-O系化合物の発見に端を発した酸化物高温超伝導体の研究は、昨年2月ごろの90K級のY-Ba-Cu-O系化合物の発見によって最高潮に達し、世界中に爆発的な超伝導ブームをもたらした。現在もさらに高い $T_c$ を持つ物質の開発、超伝導機構の解明、超伝導線材や薄膜など実用材料への応用をめざして、様々な分野で実に多くの研究者が超伝導体の研究に携わっている。酸化物高温超伝導体が実用化されれば、社会や産業構造に計り知れない影響を与えるであろう。また、高温超伝導体に関する研究成果は、今後の材料科学の学問的発展に大いに寄与するであろう。

通常、酸化物高温超伝導セラミックスは粉末焼結法により作成されている。我々のグループは、焼結法とは全く異なる融液急冷法による超伝導セラミックスの作成法を開発した。この融液急冷法は、いわゆる結晶化ガラスの作成法と基本的にはほとんど同じである。融液冷却試料（未熱処理）は残念ながらガラスではないが、融液急冷法により作成された超伝導体は、“超伝導ガラスセラミックス”と呼んでも差し支えないであろう。

## 2. 融液急冷法の原理と特徴

融液急冷法とは、酸化物粉末原料（ $BaCO_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $CuO$ など）をまず白金のつぼを用いて1300~1400℃の高温で溶融した後、融液を急冷凝固し、その後900℃前後の熱処理によって、酸化物高温超伝導体を作成する方法である。<sup>2-4)</sup>この融液急冷法は、通常の粉末焼結法と比較して、(1)酸化物粉末を溶融・混合するため、ち密な超伝導体の作成

が可能であること、(2)熱処理条件により生成する超伝導結晶の集合組織の制御が可能であること、(3)溶融状態での線引きによる超伝導線材の製造や鋳型への流し込みによる複雑な形状の超伝導体の製造などに応用できること、(4)超伝導体製造プロセスが簡便であること、などの特徴を持っている。さらに、溶融液中に各種基板を浸漬し、急冷後熱処理することによって、膜厚100 $\mu m$ 前後の超伝導厚膜を作成することもできる。また、酸化物の溶融急冷ではなく、超伝導体の構成金属元素からなる合金の融体を超急冷凝固した後、適当な酸素雰囲気中で熱処理することによってリボン状の酸化物超伝導体を製造することができる。<sup>5)</sup>以下に、我々の研究成果を紹介する。

## 3. 超伝導体作成例と超伝導特性

我々は、融液急冷法を用いてLn-Ba-Cu-O系酸化物高温超伝導体（Ln: Y, Gd, Yb）を作成し、超伝導特性、結晶の集合組織、超伝導結晶の生成機構などを調べている。 $BaCO_3$ 、 $CuO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ の原料粉末を $LnBa_2Cu_3O_{7-x}$ の組成になるように混合し、蓋付き白金のつぼを用いて1400℃の電気炉中で1時間加熱溶融する。溶融物を電気炉中で攪はん後、鉄板上に流し出してプレスし、種々の厚さの板状の急冷試料を作成する。急冷試料を850~1000℃の間で空気中および酸素中で熱処理した後、炉冷することにより高温超伝導体を得ている。急冷試料は、 $BaCuO_2$ のマトリックスに $Ln_2O_3$ が分散した組織になっており、電氣的に絶縁相である。約800℃以上の熱処理によって $LnBa_2Cu_3O_{7-x}$ 結晶が生成する。熱処理後、炉からすばやく取り出して急冷した試料では、 $LnBa_2Cu_3O_{7-x}$ 結晶は正

方晶であり、超伝導を示さない。一方、炉冷した試料における $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶は斜方晶であり、約90Kの臨界温度が得られる。図1にYb系の急冷試料および熱処理試料(900°C, 48h, 酸素中)の粉末X線回折パターンを示す。熱処理試料における結晶相はほとんど斜方晶 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ であるのがわかる。図2に、Yb系およびGd系の熱処理試料の電気抵抗の温度依存性を示す。Gd系では98K付近から抵抗の急激な減少が見られる。熱処理条件の改善により、95K以上の臨界温度が可能であろう。いずれにしても、融液急冷法により、容易に90K級のLn-Ba-Cu-O系酸化物高温超伝導体を作成することができる。

熱処理温度が高くなると $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶の粒径は急激に大きくなり、さらに、気孔が発生する。例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶が十分に生成している熱処理試料(900°C, 48h)の密度は約 $5.7\text{g}/\text{cm}^3$ である。この値は、理論密度よりは小さいが、通常の焼結法により作成された超伝導体よりはかなり高い。現在、熱処理条件などを変えることにより、さらに緻密な超伝導体の作成を試みている。融液急冷法を用いて高い臨界電流密度を示す酸化物超伝導体を作成するには、組成や粒界を制御することが必要である。融液急冷法では、酸化物粉末を1300°C

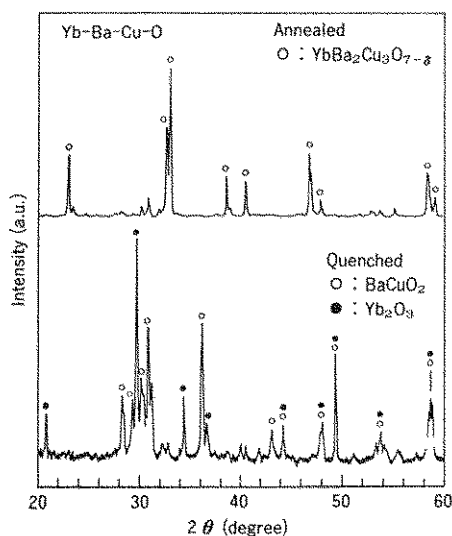


図1 Yb-Ba-Cu-O系の融液急冷試料および熱処理試料(900°C, 48h)の粉末X線回折パターン

以上の高温で溶融するため、急冷試料の組成が最初のバッチ組成と変わっている。急冷試料の組成が $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ からずれると結晶粒界に非超伝導結晶やアモルファス相などの異相が存在することになり、臨界電流密度の低下の原因になる。実際、急冷試料を化学分析すると、バリウムと銅の割合が少なくなっている。我々は、種々のバッチ組成を用いて超伝導体を作成し、臨界電流密度の向上を目指している。現在のところ、Y-Ba-Cu-O系で、 $130\text{A}/\text{cm}^2$ という $J_c$ の値を得ている。

最近、金属材料技術研究所の前田弘らのグループが高価な希土類元素を含まない新しい100K級のBi-Ca-Sr-Cu-O系の酸化物高温超伝導体を発見した。<sup>9)</sup> この新超伝導物質の発見は、高温超伝導体の実用化を目指している産業界に大きな影響を与えるだけではなく、高温超伝導研究にとっても新たな展開をもたらすだろう。我々は、融液急冷法でこの新しい高温超伝導体の作成を試み、臨界温度90K級の超伝導体の作成に成功したので、以下にその実験結果を紹介したい。<sup>7)</sup>

$\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ 組成の融液急冷試料は超伝導体ではないが、800~850°Cで熱処理すると希土類系と同様に高温超伝導体になる。図3に、急冷試料を820°Cで24時間熱処理した後、炉からすばやく取り出して液体窒素中で急冷させた試料の電気抵抗の温度依存性を示す。超伝導開始温度 $T_c$  (onset) は02Kであり、臨界温度 $T_c$  (zero) は92Kである。前田らは、 $T_c$  (onset) = 120K、 $T_c$  (zero) = 75Kの値を報告している。融液急冷法により、転移幅

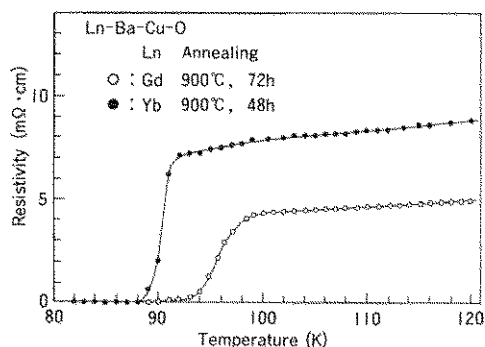


図2 Ln-Ba-Cu-O系(Ln:Gd, Yb)熱処理試料の電気抵抗の温度依存性

が狭く、 $T_c$  (zero) が高い超伝導体が得られたことになる。図4に、800°Cで熱処理した試料の電気抵抗の温度依存性を示す。図中カーブAは熱処理後液体窒素素中に入れて急冷した試料、カーブBはカーブAの試料を再び300°Cで28h熱処理した試料、カーブCは熱処理後炉冷した試料である。図4に見られるように、熱処理後急冷した試料の方が、熱処理後炉冷した試料よりも、臨界温度が高くなっている。図5に、850°Cで熱処理した試料の、相互インダクタンス (反磁性帯磁率の目安) の温度依存性を示す。熱処理後急冷した試料の方が、インダクタンス変化の開始温度は高く、またシャープに変化している。これらの結果は、明らかにLn-Ba-Cu-O系における超伝導特性と熱処理後の冷却条件との関係とは異なっている。Ln-Ba-Cu-O系では、高い臨界温度を持つ超伝導体は熱処理後ゆっくり炉冷することが必要であり、熱処理後急冷した試料では酸素欠陥の量が多く超伝導を示さない。現在のところBi-Ca-Sr-Cu-O系の研究は始まったばかりであり、超伝導を示している結晶構造も化学組成も決定されていないが、おそらく、高い臨界温度を示す結晶相は800度以上での高温においてのみ安定なのかも知れない。今後の研究が楽しみである。

#### 4. おわりに

融液急冷法による、Ln-Ba-Cu-O系(Ln:Y,Gd,Yb)及びBi-Ca-Sr-Cu-O系酸化物高温超伝導体の作成例と超伝導特性について紹介した。現在までのところ、この方法に関する研究報告例は極めて少ない

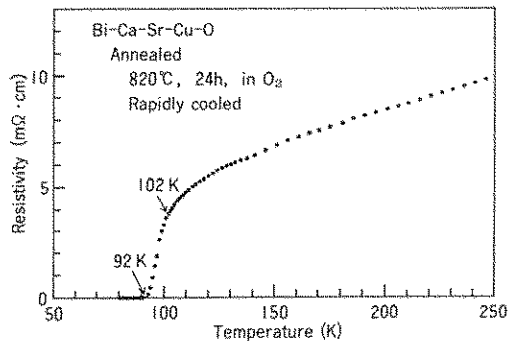


図3 Bi-Ca-Sr-Cu-O系の熱処理後急冷した試料の電気抵抗の温度依存性

が、各種材料製造に関し多くの利点と魅力を有しており、実用的観点からも今後大いに研究される酸化物超伝導体作成プロセスであろう。特に、最近発見されたBi-Ca-Sr-Cu-O系超伝導体は、1100°C付近のかなり低温で溶融することが可能であり、融液急冷法にとっては好都合である。融液急冷法は、ガラス研究者にとって極めてなじみのある手法である。多くのガラス研究者の積極的参加を期待したい。

付記) その後、筆者らは、Bi-Ca-Sr-Cu-O系のいくつかの組成で急冷試料がガラスになり、そのガラスを熱処理すると高温超伝導体になることを発見した (Jpn. J. Appl. Phys. (1988) in press)。すなわち、本当の“超伝導ガラスセラミックス”の誕生である。

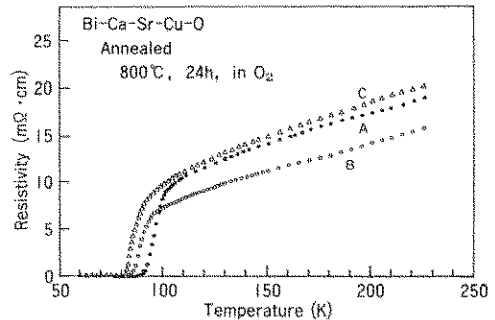


図4 Bi-Ca-Sr-Cu-O系熱処理試料の電気抵抗の温度依存性  
A: 熱処理後急冷した試料  
B: 熱処理後急冷した試料を再び300°Cで28h熱処理した試料  
C: 熱処理後炉冷した試料

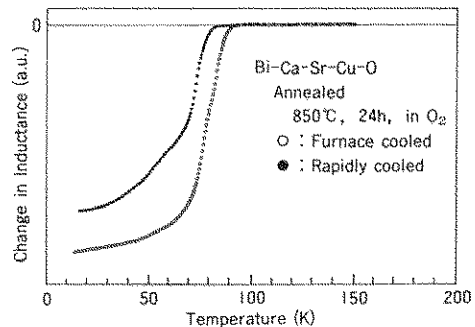


図5 Bi-Ca-Sr-Cu-O系熱処理試料の相互インダクタンス変化の温度依存性

## 参考文献

- 1) J.G.Bednorz and Müller, Z. Phys. B64(1986) 189.
- 2) T.Komatsu et al. Jpn. J. Appl. Phys.26(1987) L1148.
- 3) T.Komatsu et al. Jpn. J. Appl. Phys.26(1987) L1272.
- 4) T.Komatsu et al. Jpn. J. Ceram. Soc. Japan 96 (1988) 367.
- 5) K.Matsuzaki al. Jpn. J. Appl. Phys.26 (1987) L1610.
- 6) H.Maeda et al. Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209.
- 7) T.Komatsu et al. Jpn. J. Appl. Phys. (1988) in press.

## 著者略歴



小松高行(こまつ たかゆき)  
昭和55年 京都大学大学院工学研究科博士課程工業化学専攻終了  
米国レンスレー工科大学客員研究員  
昭和56年 長岡技術科学大学化学系助手  
昭和61年 長岡技術科学大学化学系助教授



松下和正(まつしたかずまさ)  
昭和46年 京都大学大学院工学研究科博士課程工業化学専攻終了  
昭和47年 三重大学工学部助手  
昭和55年 長岡技術科学大学化学系助教授  
昭和60年 長岡技術科学大学化学系教授