

5.3 超伝導繊維製造プロセスおよび超伝導繊維センサの開発

小 西 哉

信州大学 繊維学部 機能機械学科

1. YBCO 高温超伝導体の繊維化

YBaCuO (YBCO) 高温超伝導体を繊維化する方法としては、YBCO 超伝導体粉末を金属パイプに詰めて圧延する方法⁽¹⁾、YBCO 超伝導体粉末に有機バインダを混ぜ、繊維状にして焼成する方法^(2,3)、YBCO 超伝導体を溶融して繊維状に成形する方法^(4,5)が試みられている。

一方、金属イオンを含む有機物ゾルを繊維状にゲル化させて焼成し、超伝導繊維にするゾルーゲル法も試みられている。この方法は YBCO 粉末を原料にせず、YBCO 超伝導体の構成元素である Y・Ba・Cu を原子レベルで混合できるため、粉末焼結法にくらべて均一で特性のよい超伝導繊維を作製できる可能性を秘めている。このため、各種の有機金属塩を用いて YBCO 超伝導体繊維の作製が試みられている⁽⁶⁻⁸⁾。

2. アルギン酸法による YBCO 超伝導体繊維の作製

アルギン酸ナトリウムの 5% 水溶液を、内径 2mm のノズルから硝酸イットリウム+硝酸バリウム+硝酸第 2 銅の水溶液中に紡糸する。アルギン酸ナトリウムゾル中のナトリウムイオンは水溶液中の Y・Ba・Cu イオンと置換し、ゲル化して、アルギン酸 YBaCu 前駆体繊維になる。YBCO 繊維の組成が化学量論組成 Y:Ba:Cu=1:2:3 になるように、金属塩水溶液の組成を Y:Ba:Cu=1:2:2.5 とした。アルギン酸 YBaCu 前駆体繊維を 10MPa の荷重をかけて延伸しながら室温で乾燥した後、1 気圧の酸素雰囲気中で 930℃ × 5 時間焼成すると、Fig.1 に示すような YBCO 超伝導体繊維ができあがる。現在のところ、最小直径 30 μm の YBCO 超伝導体繊維

が得られている。

YBCO 超伝導体繊維をセンサとして応用するには、基板に固定する必要がある。YBCO 超伝導体は基板材料との反応性が非常に高く、YBCO 超伝導体繊維の構成元素と基板の構成元素が相互拡散しやすい。したがって、焼成時の YBCO 超伝導体繊維の固定方法について、工夫が必要である。現在、エポキシ系の Ag ペーストを用いて、YBCO 超伝導体繊維を下地の基板から浮かせて焼成する方法を検討中である。Ag は YBCO に混入しても超伝導特性を損なわない元素であることが知られており、YBCO との接触が許される数少ない元素のひとつである。

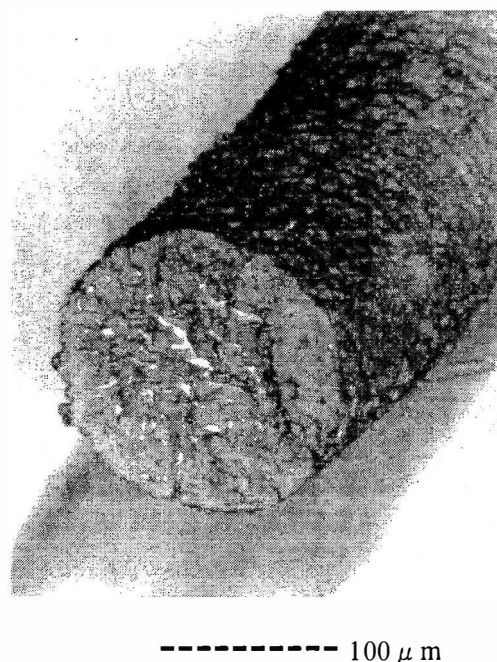


Fig.1 YBCO superconducting fiber produced by the alginate method.

アルギン酸法 YBCO 超伝導体繊維の超伝導遷移曲線を Fig.2 に示す。室温から温度を下げていくと、繊維の電気抵抗は 90K 付近でゼロになる。

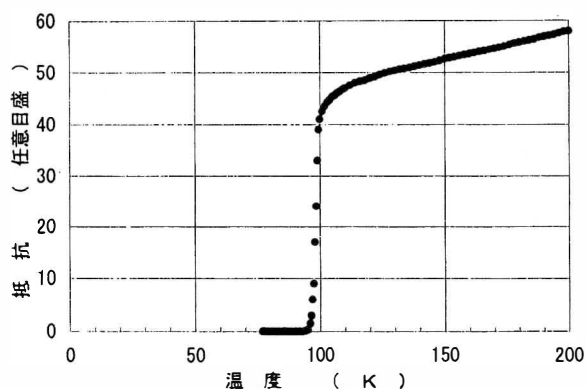


Fig.2 Transition curve for a YBCO fiber produced by the alginate method.

抵抗がゼロの状態では YBCO 超伝導体繊維に流す電流を増やしていくと、YBCO 超伝導体繊維の両端に電圧が発生しはじめる。電圧の発生なしに流せる最大の電流密度（臨界電流密度） J_c は、現状では $1000\text{A}/\text{cm}^2$ 程度である。Fig.1 に示した緻密な断面からすると、この臨界電流密度は不当に低い値であり、さらに向上の余地が残されていると思われる。

YBCO 超伝導体は結晶方位により臨界電流密度が大きく異なる。すなわち、a 軸および b 軸方向の臨界電流密度にくらべて、c 軸方向の臨界電流密度は非常に小さい。アルギン酸法で作製した Fig.1 のような YBCO 超伝導体繊維の結晶粒は、並び方がランダムで配向していない。したがって、電流の流れる方向すなわち繊維の長手方向に c 軸を向けた結晶粒が多数存在することになる。繊維断面の緻密さから予想されるよりも臨界電流密度が低いのは、この結晶配向の弱さに起因している。

テープのような断面アスペクト比の大きな形状は、結晶成長の方向に制限が加わって YBCO 結晶粒の c 軸配向が強まるため、臨界電流密度の向上に有効と考えられる。

イオン交換後のアルギン酸 YBaCu 前駆体繊維をプレスして作製したテープ状 YBCO 超伝導体繊維を Fig.3 に示す。X 線回折の結果、テープの厚み方向に c 軸配向していることが確認された。テープのサイズは幅 $300\mu\text{m}$ × 厚さ $30\mu\text{m}$ であり、アスペクト比に換算すると約 10 程度になる。臨界電流密度としては、 $1700\text{A}/\text{cm}^2$ が得られている。先ほど述べたように、YBCO は c 軸方向の臨界電流

密度が ab 面内の臨界電流密度に比べて桁違いに小さいので、電流の流れる方向すなわち YBCO 超伝導体繊維の長手方向に c 軸が向かないことが望ましい。Fig.3 に示したテープ状 YBCO 超伝導体繊維は、YBCO 結晶粒の c 軸配向性が高く、しかも c 軸が厚み方向に向いているため、Fig.1 のような円柱状 YBCO 超伝導体繊維よりも臨界電流密度が高いものと思われる。

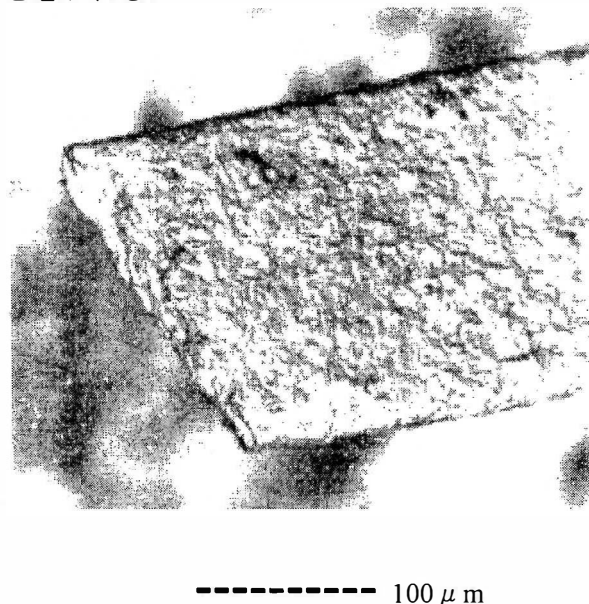


Fig.3 YBCO superconducting tape produced by the alginate method.

3. 結論

オリジナルな手法であるアルギン酸法プロセスを用いて、90K 以上の臨界温度と $1000\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の臨界電流密度を有する円柱状 YBCO 超伝導体繊維を作製することができた。最小直径は $30\mu\text{m}$ に達した。

また、アスペクト比が 10 以上と大きい、テープ状 YBCO 超伝導体繊維を作製することができた。臨界温度 90K 以上、臨界電流密度 $1700\text{A}/\text{cm}^2$ を得ている。

アルギン酸法プロセスの安定性と再現性をさらに高めること、酸素雰囲気中での熱処理により超伝導特性の向上を図ること、およびアルギン酸 YBaCu 前駆体繊維に 1000°C 以上の高温における熔融凝固法を適用して、より強度が高く臨界電流密度が大きい YBCO 超伝導体繊維を作製する技術確立することが次年度の課題である。