

富田寿代

1. はじめに

超伝導物質を超伝導マグネットや超伝導ケーブルに利用するためには線材に加工しなければならない。また、超伝導材料を実際に使用するに際して重要な臨界電流密度 (J_c) は組成のみではなく微細組織に大きく依存するためその組織制御が重要である。本研究では溶液紡糸により製造した酸化物超伝導繊維の焼結にあたる紡糸ドープ中のPVAの重合度および酢酸塩の量の影響を検討した。

2. 実験

Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 の化学量論比の酢酸塩をプロピオン酸を加えたPVA水溶液に溶かして高粘度の均一溶液を作成し、これを乾式紡糸した。重合度 (DP) が1700、2450、3500の部分けん化型PVAを用い、PVAに対する酢酸塩の重量比 ($[Ac]/[PVA]$) を2~5まで変化させた。この前駆体繊維中の有機物を分解させるため450°Cまで30°C/hで熱処理し、その後、酸素中で焼結した。焼結繊維の J_c を標準4端子法により測定し、その微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) により調べた。

3. 結果および考察

溶液紡糸により前駆体繊維を作成する際、溶液の曳糸性はPVAの重合度およびけん化度と同様に紡糸ドープ中の酢酸塩の量にも大きく依存する。DP=1700のPVAを用いると $[Ac]/[PVA]$ が4以上だと均一な紡糸ドープが得られなかった。DP=3500のPVAでは $[Ac]/[PVA]$ =2.8~5までの前駆体繊維が得られた。これらの前駆体繊維を450°Cまで30°C/hで熱処理して得られたパイロリシス繊維で酢酸塩の量が最小のものは非常に脆くて取扱いが難しかった。これらを880°Cから920°Cまで15分酸素中で熱処理した焼結繊維は全て123单相であることをx線回折により確認した。ほとんどの焼結繊維は高い J_c を示したが、DP=1700と2450 $[Ac]/[PVA]$ =2およびDP=3500 $[Ac]/[PVA]$ =5の繊維を900°Cで焼結すると異常に低い J_c になった。特にDP=2450 $[Ac]/[PVA]$ =2の繊維をこの温度で焼結すると77K以上では超伝導を示さなかった。この繊維の破断面を図に示す。大変緻密な組織となっている。一般に、Y系セラミックスでは、およそ900°Cで液相焼結が起こり、これにより焼結体の密度は上がるが粒界にそって生じる不純物相により J_c が減少することが知られている。本研究の極めて低い J_c を持つ繊維では繊維全体に渡って緻密化しており、液相焼結が起きたものと推測される。DP=1700、2450の前駆体繊維中では酢酸塩の量が少ないほどYBaCuとPVAからなる複核錯体が高分子鎖の影響を受けて直線的によく配列する。重合度の増加と共にこの錯体はより均一に分布するため、DP=2450 $[Ac]/[PVA]$ =2の繊維では繊維全体に渡ってより完全に液相焼結が生じたと考えられる。また、DP=3500 $[Ac]/[PVA]$ =5の前駆体繊維では高分子鎖の絡み合いが起こり、酢酸塩の量の増加により形成される金属クラスターが密に詰まった状態になっている。従って、この繊維中でも液相焼結が繊維全体に渡って起きたと思われる。

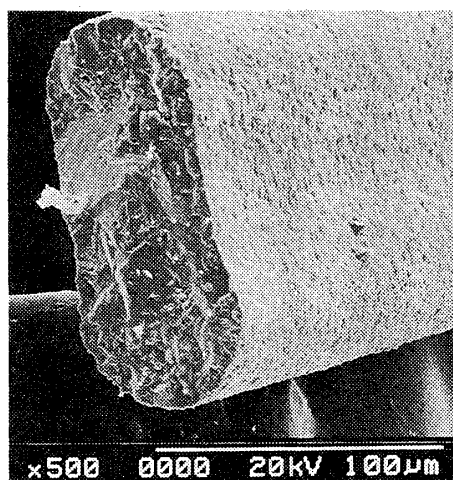


図 DP=2450、 $[Ac]/[PVA]$ =2の前駆体繊維を900°Cで15分焼結した $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 繊維の破断面