

1. はじめに

Y系バルク超伝導体は焼結法により比較的簡単に製造できる。しかし、この方法では超伝導体の緻密化や粒子配向を上げることが難しいため、焼結体の臨界電流密度(J_c)はかなり低い。溶融法は、weak linkのない有効なピン止め点を持つY系バルク超伝導体を作り出すことができるので J_c の向上に成功している。しかしながら、 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ (Y123)超伝導材料を77K以上で超伝導磁石や送電線などに应用するためには、高磁場中でも $10^5 A/cm^2$ を超える J_c を保持できる長い繊維を製造しなければならない。溶液紡糸法はPVAと金属酢酸塩水溶液から前駆体繊維を作成しこれを熱処理して超伝導繊維を製造する方法である。今回は、部分溶融凝固処理により得られたY123超伝導繊維の組織制御について報告する。

2. 実験

前駆体繊維は重合度(1700, 2450, 3500)、けん化度の異なるPVAとY, Ba, Cu酢酸塩(PVAに対する酢酸塩の重量比; $[Ac]/[PVA]=2\sim 5$)の均一な水溶液を乾式紡糸して作成した。この繊維を $30^\circ C/h$ で $450^\circ C$ まで加熱(パイロリシス)して有機物を除き、その後、部分溶融凝固処理した。 J_c の測定は標準4端子法による電気抵抗測定(77K, 0T, $1\mu V/cm$)で行った。

3. 結果および考察

部分溶融凝固処理は、まず Y_2BaCuO_5 (211)相とcopper-rich相に分解させるために溶融温度以上に加熱し、包晶温度を経てゆっくり冷却することによって123核生成、123結晶成長させる。その後、炉冷させて酸素化を行う。この処理で得られる超伝導繊維の J_c は、溶融温度、溶融時間、冷却速度に依存するため、これらを変化させて熱処理条件の最適化を図った。各繊維の最高の J_c の値と酢酸塩量の関係を図に示す。低重合度のPVAから作成した繊維では酢酸塩量が少ないほど J_c が高くなり、高重合度では酢酸塩量と共に J_c は高くなっている。重合度2450、 $[Ac]/[PVA]=2$ の繊維で $1.04 \times 10^5 A/cm^2$ の J_c の最高値が達成された。この繊維の組織は微細な板状粒子が繊維軸方向によくならんでいた。本研究の前駆体繊維中ではPVAとY, Ba, Cuから成る複核錯体の形成が見いだされている。酢酸塩量が少ないと、繊維の長さ方向に引き伸ばされた鎖状高分子にそって錯体ならば、その分布の均一さは重合度と共に向上する。重合度2450、 $[Ac]/[PVA]=2$ の繊維では少量の錯体が均一に分布しており、正方晶・斜方晶転移の際の酸素化が十分に行われたため $10^5 A/cm^2$ を超える高い J_c 値が達成されたものと思われる。また、重合度が3500までになると高分子鎖の絡み合いが増し、錯体形成は不均一になる。しかし、酢酸塩量が多くなると錯体はクラスター状になると推測され、 $[Ac]/[PVA]=5$ では、クラスターが均一に詰まった状態にあるため、 J_c が高くなったと考えられる。

熱処理後の超伝導繊維の J_c は、前駆体繊維中のPVAの性質や酢酸塩量に依存している。これは、前駆体繊維中の錯体の大きさと分布の均一さによると考えられる。けん化度を変えたPVAについても同様の組織制御が認められた。以上のように、PVAは紡糸媒体としてだけでなく、前駆体繊維中の金属原子の配列を制御し、熱処理後の超伝導繊維の微細構造の発現に重要な役割を果たしていることが確認された。

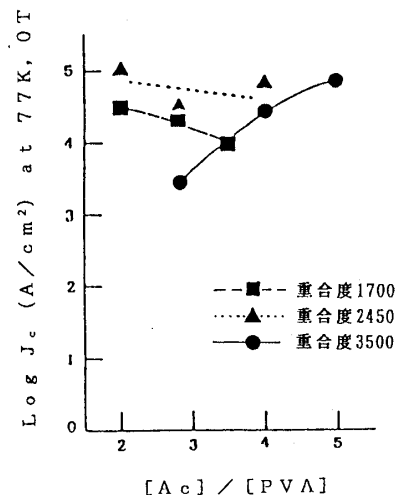


図 前駆体繊維中の酢酸塩量と熱処理後の繊維の J_c の関係