

氏 名 松 永 晃 治

学位（専攻分野） 博士(工学)

学位記番号 総研大甲第429号

学位授与の日付 平成11年9月30日

学位授与の要件 数物科学研究科 核融合科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 B P S C C O高温超伝導体の超伝導特性および機械的特性に及ぼす繊維添加の影響に関する研究

論文審査委員 主 査 教 授 佐藤 定男
教 授 三戸 利行
教 授 本島 修
教 授 岡村 昇一
助 教 授 西村 新
教 授 永田 明彦（秋田大学）

論文内容の要旨

高温超伝導体は臨界温度が高く液体窒素温度で使用できるため、様々な分野で応用研究が進められている。しかしセラミックス特有の脆性により、機械的特性が劣るといふ欠点を持つ。従って、高温超伝導体を実用的な工業材料に発展させるためには、超伝導特性の向上を目指すだけでなく機械的特性の向上が必須課題となる。従来より構造材料用セラミックスでは、機械的特性改善の一方策として繊維強化の研究が行われている。そこで、高温超伝導体と繊維を複合、一体化することによる機械的特性の改質を試みた。

本論文は6章で構成され、それぞれの章においては以下のような内容を述べている。

第1章は緒論で、研究の背景ならびに目的について記述した。本研究では、高温超伝導体の低熱伝導性を利用した電流リード等への応用研究が、比較的進んでいるBPSCCO高温超伝導体に繊維を添加した試料を作製し、超伝導特性および機械的特性の測定により繊維添加の影響を評価した。更に繊維添加によるBPSCCOの機械的特性改質の可能性について考察した。

第2章では、BPSCCOバルクの超伝導特性および機械的特性に及ぼす焼成温度の影響を検討した。BPSCCO仮焼粉を金型成形、冷間静水圧プレス（CIP）により成形後、電気炉で焼成し試料を作製した。焼成温度は1068～1118Kと変化させ、焼成時間は90ksで一定とした。焼成温度の異なる試料の液体窒素温度における臨界電流密度（ J_c ）を4端子法により測定した結果、焼成温度が1098K以上で超伝導を示し、焼成温度が高いほど J_c は高くなった。これは、高焼成温度ではBi-2223相がよく成長するためであると考えられる。室温での3点曲げ試験により評価した強度は58～88MPa、剛性は26～36GPaであり、ともに焼成温度が1108K以下では焼成温度の上昇に伴い増加傾向を示すものの、1118Kでは低下した。焼成温度が高くなると焼結が進み、機械的特性を下げると思われる不純物相の量が少なくなるが、1118Kまで高くなると非等方的な形状のBi-2223結晶粒が大きくなり、結晶粒間の空隙が増え、強度、剛性ともに低下するものと考えられる。

第3章では、BPSCCOの電流リードへの応用を想定し、等方かつ一様な機械的特性の改質を目標として、BPSCCOに比較的熱伝導率の低いセラミック短繊維（直径約3～10 μ m、長さ<約500 μ m）を均一に添加した試料を作製して、超伝導特性と機械的特性を評価した。添加する繊維として、焼成温度付近では通常全く劣化しない Al_2O_3 、 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 、 ZrO_2 、SiC、Si-Ti-C-O、ZnO、 $K_2O \cdot 6TiO_2$ を用いた。これらの短繊維を各々個別に体積比が5%となる様BPSCCO仮焼粉に添加し、その混合粉を金型成形、CIPで成形後電気炉で焼成し試料を作製した。焼成条件はBPSCCO試料と同様である。焼成温度1113 K、焼成時間90ksで作製した試料のSEM観察を行った結果、 Al_2O_3 繊維を添加した試料（ Al_2O_3 /BPSCCO）および $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 繊維を添加した試料（ $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ /BPSCCO）のみ繊維の残留が確認された。これら以外の試料では、焼成過程で繊維とBPSCCOマトリックス（以下、マトリックス）が反応し、繊維が消失したのと考えられる。X線回折によれば、全ての試料でBPSCCO試料では見られないピークが確認され、繊維とマトリックスの反応による化合物の生成が明らかとなっ

た。同じ試料の磁化特性を測定した結果、試料温度108K付近以下で何れの試料も反磁性を示したが、BPSCCO試料よりも特性は低下していた。液体窒素温度での4端子法による J_c 測定では、 $Al_2O_3/BPSCCO$ 、 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3/BPSCCO$ のみ超伝導特性を示しており、 J_c は焼成温度の上昇に伴い増大し、ある焼成温度で最大となりそれ以上の温度では減少した。 J_c の増大はマトリックスの J_c の増加に起因するものであり、ある焼成温度以上での J_c の減少は繊維とマトリックスの反応で生成した化合物による影響であると考えられる。反磁性を示すにもかかわらず、4端子法で超伝導を示さない試料では、焼成過程でBPSCCO結晶粒を取り囲むように化合物が生成し、電流通路が遮断されたものと推察される。 $Al_2O_3/BPSCCO$ の室温での3点曲げ強度および剛性は各々38~53MPa、23~31GPa、また $ZrO_2 \cdot Y_2O_3/BPSCCO$ の3点曲げ強度および剛性は各々38~74MPa、23~32GPaであり、何れもBPSCCO試料よりも低くなった。破断面のSEM観察から、繊維とマトリックスの界面の密着性が良くないものと思われ、このことから添加した短繊維がポイド状の欠陥として働き強度ならびに剛性が低下したものと考えられる。従って、マトリックスとの密着性の良くないセラミック短繊維を添加した場合、等方かつ一様な機械的特性の向上はかなり困難であることが明らかになった。

添加するセラミック繊維を長尺化することにより、繊維とマトリックスの密着性は変わらないものの、両者の接触面積を増大させることができる。第4章では、この接触面積の機械的特性に及ぼす影響を調べるため、BPSCCOに Al_2O_3 長繊維を添加した試料を作製し、超伝導特性および機械的特性を評価した。BPSCCO仮焼粉に Al_2O_3 長繊維を一方向にそろえて添加し、金型成形、CIPの後電気炉で焼成し試料を作製した。液体窒素温度での J_c は、短繊維を添加した場合と同様に、BPSCCO試料よりも低下した。焼成温度1078K、焼成時間90ksで作製した試料の3点曲げ試験を室温で行った結果、繊維の体積比を増やすと強度は低下し剛性は上昇することが明らかになった。このことから、繊維とマトリックスの接触面積の増大が、剛性の上昇に寄与したことがわかる。しかし、繊維とマトリックスの密着性は何ら改善されていないため、密着不十分の箇所に応力集中が発生し強度が低下したものと思われる。これらのことから、BPSCCOの繊維強化を実現するためには、繊維の長尺化だけでなく、マトリックスと強化繊維との界面の密着性を改善することが必要であることがわかる。

第5章では、長繊維とマトリックスの密着性改善の効果を検討するため、BPSCCOに長尺Ag線を添加した試料を作製し、機械的特性および超伝導特性を評価した。BPSCCO仮焼粉に直径が0.2mmのAg線を一方向にそろえて添加し、金型成形、CIPの後、電気炉により1118Kの温度で180ks焼成し試料を作製した。Ag線の添加率は、重量比で15%とした。Ag線添加BPSCCO試料（Ag/BPSCCO）ならびに $Al_2O_3/BPSCCO$ の切断面のSEM観察により、Ag線とマトリックスの界面の密着性が、 Al_2O_3 繊維とマトリックスの界面に比べかなり良好であることが明らかとなった。室温における3点曲げ試験の結果、同条件で作製したBPSCCO試料の曲げ強度が63MPaであるのに対し、Ag/BPSCCOは72MPaを示しており、繊維とマトリックスの密着性改善による3点曲げ強度の上昇が確認された。また、BPSCCO試料が3点曲げ試験により完全に分離破断するのに対し、Ag/BPSCCOは3点曲げ試験後も試料は完全に分離せず、き裂が入った状態においてさえ液体窒素温度において超伝導特性が維持されるこ

とが確認された。これらのことから、長繊維とマトリックスの界面密着性の改善により、強度の上昇が可能であることが明らかとなった。

最後に第6章で、本研究で得られた結果についてまとめた。セラミック繊維をBPSCCOに添加した場合、繊維とマトリックスの反応により生成した化合物が超伝導特性を低下させ、また繊維とマトリックスの界面の密着性が良くないことが曲げ強度の低下を引き起こした。セラミック繊維を長くし、マトリックスとの接触面積を増加させることにより、剛性は上昇したが、超伝導特性および強度については短繊維添加の場合と同様に低下した。Ag線をBPSCCOに添加した場合、AgとBPSCCOは反応しないため超伝導特性は低下しない。また、Ag線とマトリックスの界面密着性が良好であるため、Ag線の添加により曲げ強度が向上し、更にその上、3点曲げ試験後も試料が分離破断せず超伝導特性が維持されることが明らかとなった。

論文の審査結果の要旨

本学位論文は、高温超伝導体のエネルギー分野における実用化のためには機械的特性の向上が必要不可欠であるという現状を踏まえ、高温超伝導体に強化繊維を添加することによる機械的特性の改善を目指し、その問題点および可能性を明らかにしたものである。電流リード、バスライン、コイル等への応用研究が比較的進んでいるビスマス系高温超伝導体 (BPSCCO) に強化繊維を添加した試料を作製し、超伝導特性および機械的特性の測定により繊維添加の影響を評価するとともに、BPSCCOの繊維強化の可能性について考察を行っている。

本論文では、まずBPSCCOの等方かつ一様な機械的特性の改善を目標とし、金属に比べ熱伝導率の小さい7種類のセラミック短繊維をそれぞれ単独に添加した高温超伝導体を試作し、各試料の超伝導特性および機械的特性を評価している。その結果、いずれのセラミック繊維においても、添加した短繊維とマトリックスが焼成中に反応し超伝導特性を劣化させる化合物が生成されること、ならびに、短繊維とマトリックスの界面における密着性が低いことにより短繊維がボイド状の欠陥のように振る舞い、機械的特性を低下させることを明らかにしている。

次に、アルミナ長繊維を用いて、添加するセラミック繊維の長尺化による繊維とマトリックスの接触面積増大が、機械的特性に及ぼす影響について検討を行っている。長繊維の添加率を増加させることにより、剛性は顕著に上昇するものの強度は低下することを明らかにしており、繊維強化の実現には繊維とマトリックスの界面密着性の改善が必要であるとの考察が行われている。

さらに、添加繊維とマトリックスの界面における密着性の改善の効果を検討するために、長尺銀線を添加した高温超伝導体の製作を行っている。そして、銀線とマトリックスとの界面の密着性がセラミック繊維の場合に比べ各段に優れていることを明らかにし、銀線の添加により強度が上昇することを示している。この結果は、添加繊維とマトリックスの界面密着性がBPSCCOの繊維強化にとって大変重要な因子であることを実験的に明確にしたものである。なお、銀線を添加した試料ではき裂進展抵抗が増加しており、3点曲げ試験によって試料が完全に分離破断しないこと、3点曲げ試験後のき裂が入った試料においてさえも超伝導特性が維持されることを同時に明らかにしている。

本論文は、繊維強化BPSCCO高温超伝導体を実現させる上で重要な知見を与えるものであり、数物科学研究科核融合科学専攻の博士学位論文としてふさわしい学術内容を持っていると認められる。

松永君に対して、学位論文に関わる専門分野、周辺分野、基礎分野について口述による試験を行った。本学位論文は、高温超伝導体の繊維強化に関して研究を行ったものであり、超伝導理論とともに機械工学の素養も不可欠である。試験では、研究課題をどれだけ理解し独創性を持って取り組んできたか、従来から成されている研究をどの様に発展させるべきか、また、その発展にこの研究を通じてどの程度貢献できたかに重点を置いた。その結果、同君は超伝導工学、材料力学、複合材料工学等の幅広い分野の質問に的確に答えることができ、研究課題に関わる諸問題の中から重要な課題を抽出する着眼点に優れ、実験手法もよく考えられ独創的であると判断された。これらのことにより、学位を与えるに

十分な知識と研究能力を有するものと判断された。また、8月19日に行われた公開発表会では、指定時間内に要領よく発表し、質疑に対する的確に対応していた。英語に関する能力についても、これまで国際会議での発表および筆頭執筆者として3篇の査読付き英語論文の投稿を行っており、本学位論文の英文アブストラクトの内容からも学位を与えるにたる能力を持っているものと認められた。