

超省エネルギー型線材への応用を目指した Bi 系高温超電導ウイスカーの高効率作製

米子工業高等専門学校 田中 祥太

要旨

本研究では高機能な省エネルギー材料である Bi 系高温超電導ウイスカーの育成に“酸素ガス封入法”を導入した。本手法の導入により、超電導特性発現に必要な酸素を供給しながらも成長温度の安定化を実現することができた。これにより、超電導遷移温度 90K を有する高品質 Bi 系高温超電導ウイスカーのサイズを、従来法の約 3 倍にまで大型化することに成功した。また、母材を 0.5mm×0.5mm 程度に粉砕することで作製効率を一層改善できることも明らかにした。

1. 緒言

1.1 高温超電導体

超電導とは、絶対零度近くの極低温で、ある種の単体金属、多くの合金・金属間化合物で電気抵抗が消失する現象である。近年、この現象を利用した超電導送電技術の実現化への取り組みが注目されている。現在、日本の発電所での年間総発電量は約 1 兆 kWh であり、そのうち作られる電力の約 480 億 kWh は家庭に届くまでの送電中に電線の電気抵抗や熱などで失われている⁽¹⁾。これは 110 万 kW 級原子力発電所で約 6 基分の 1 年間の発電量であり、一般家庭にすると約 1600 万世帯分に相当する。この送電中に発生する損失を減らすために超電導を応用した技術が期待されている(図 1)⁽²⁾。



図 1 超電導ケーブルの用途⁽²⁾

1.2 Bi 系超電導ウイスカー

超電導体の中でも特に、高温超電導体は液体窒素温度 (77K)での使用が可能であり、冷却負荷が小さい。そのため、究極の省エネルギー材料として再び注目されている。我々は、高温超電導体の中でも作製の容易さと資源の豊富さにおいて長所を有する $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi 系) 高温超電導体に着目した。更には図 2 に示すような針状単結晶 (以後、Bi 系超電導ウイスカー) を対象とすることにした。この Bi 系超電導ウイスカーは、セラミックや単結晶に比べ、超電導体中に流すことのできる電流の最大密度 (臨界電流密度: J_c) がセラミックスや単結晶に比べ 2 桁近くも高いことが知られている⁽³⁾。一度により大きな電力を輸送できる。そのため、導線との複合化により大電流送電が可能な線材への応用が期待できる。

しかしながら、現在の Bi 系超電導ウイスカーの結晶サイズでは、線材応用には不十分であるため、結晶サイズの更なる大型化が急務となっている。

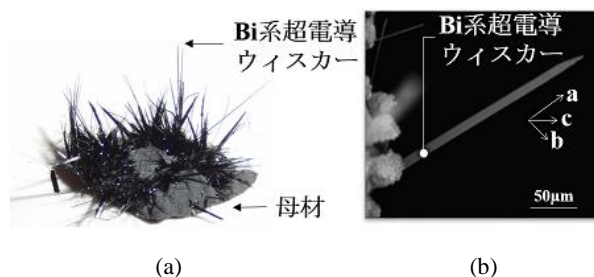


図 2 Bi 系高温超電導ウイスカー
[(a) 光学写真、(b) SEM 像]

通常、Bi系超電導ウィスカーの育成は、酸素供給や温度勾配形成などの目的から酸素気流中で行われている⁽⁴⁾。しかしながら、育成されるBi系超電導ウィスカーのサイズは5mm程度と小さい。また、大きなサイズのものを安定して育成することも難しい。この原因としては、炉内温度よりも900℃近く低温の酸素気流が炉内に流入することで、炉内温度が不安定になることが考えられる。一方で、Bi系超電導ウィスカーの育成時に酸素が不足すると、超電導特性を示さない。

そこで本研究では、酸素を育成に用いる管状炉の炉心管内に封入する“酸素ガス封入法”を提案し、種々の条件下で育成を行った。また、育成効率を向上するために母材を粉砕した効果も明らかにした。

2. 実験方法

2.1 ASGQP 法

従来法であるASGQP (Al₂O₃-Seeded Glassy Quenched Platelets) 法⁽⁵⁾を用いて母材を作製した。原材料の組成比がBi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 4 となるように計量・混合する。そして次に混合材料を1200℃のマッフル炉に投入し熔融する。その後、Al₂O₃粉末を散布した鉄板で挟み込み急冷することで、母材を作製する。母材作製後、管状炉内で母材を再度、加熱処理してBi系超電導ウィスカーを育成した。

2.2 酸素ガス封入法

図3に示すように、ASGQP法における育成において、管状炉内の温度を安定化させ、且つ酸化物高温超電導体に不可欠な酸素ガスを補うことを目的に、管状炉の炉心管の内部は100%酸素で封入した。実際には、酸素ガス(酸素流量30ml/min)を育成開始から5分間のみ供給した後、供給を遮断し同時にゴム栓で炉心管を酸素で封入した。本研究では、育成時の各条件を育成時間: 24~120[h]、炉内温度: 890℃とした。

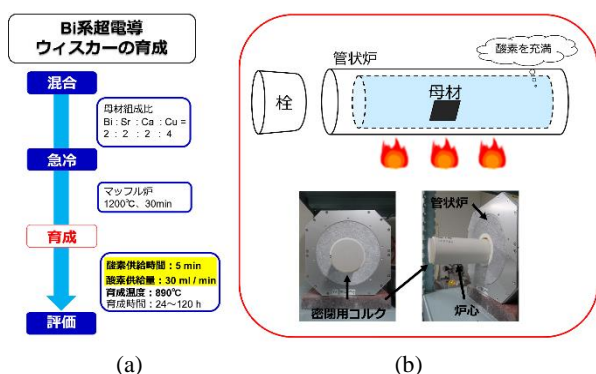


図3 酸素ガス封入法によるBi系超電導ウィスカーの育成手順 [(a) フローチャート、(b) 酸素ガス封入法のイメージ図]

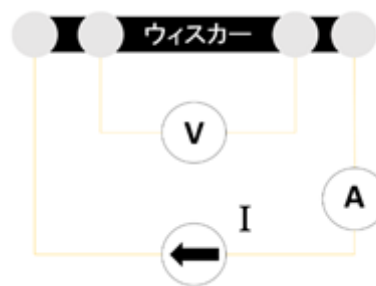


図4 抵抗-温度 ($R-T$) 特性測定に用いた4端子通電法の模式図

また、育成後の試料は図4に示すような4端子通電法を用いた抵抗-温度 ($R-T$) 特性測定により評価した。また、走査型電子顕微鏡観察 (SEM : Scanning Electron Microscopy) を用いて、作製したBi系超電導ウィスカーの表面を観察した。

3. 結果と考察

3.1 酸素ガス封入法による結晶サイズの改善

図5に (a) 酸素気流下(従来法)、(b) 酸素ガス封入法のそれぞれで育成したBi系超電導ウィスカーの最大結晶サイズと育成時間の関係を示す。図から、従来法の育成では、育成時間120[h]において得られるBi系超電導ウィスカーの最大結晶サイズが5[mm]程度だった。一方、酸素ガス封入雰囲気下での育成では最大結晶サイズが14[mm]程度と、従来法での育成の約3倍に増加した。また、成長の飽和も生じていない。これは、炉内の気流が無くなったことで、炉内温度が安定したためと考えられる。

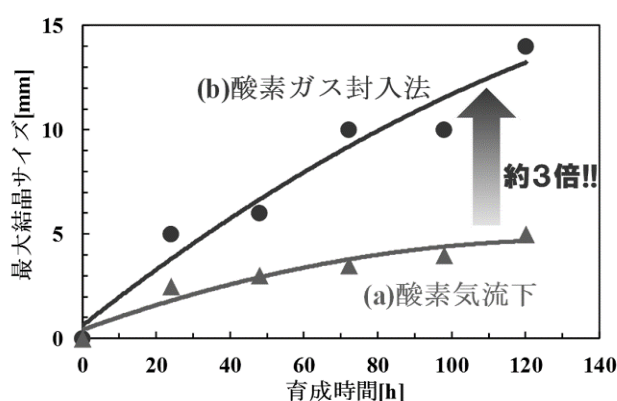
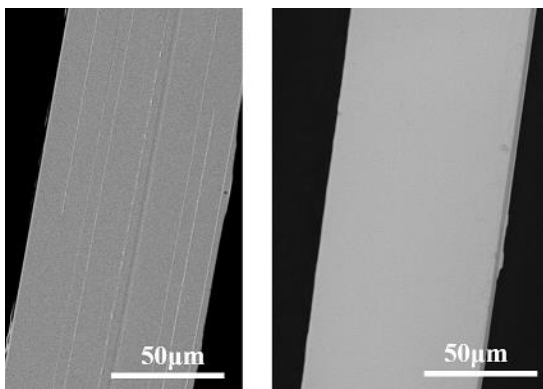


図5 各種育成法で得られたBi系超電導ウィスカーの最大結晶サイズと育成時間の関係 [(a) 酸素気流下、(b) 酸素ガス封入法]

3.2 酸素ガス封入法で得られた Bi 系超電導ウィスカーの諸特性

図 6 に各育成方法によって作製した Bi 系超電導ウィスカーの表面形態(SEM 像)を示す[(a) 酸素気流下(従来法)、(b) 酸素ガス封入法]。図から酸素ガス封入法で得られた Bi 系超電導ウィスカーの表面形態は非常に平坦であることが分かる。一般に超電導体表面の凸凹は、複合線材に応用する際に接触抵抗の大小に直結するため、平坦な表面は、Bi 系超電導ウィスカーと導線の複合化を行う際に有利であると考えられる。

図 7 に酸素ガス封入法により得られた Bi 系超電導ウィスカーの $R-T$ 特性を示す。また、Bi 系超電導ウィスカーにおける T_c は 90K であった。このことから、酸素ガス封入法により得られた Bi 系超電導ウィスカーの T_c は従来法に遜色なく、優れた超電導特性を有していることが分かった。このことから、密閉炉心管内の酸素が Bi 系超電導ウィスカーの育成に十分な量であることを示している。



(a) 酸素気流下 (b) 酸素ガス封入法

図 6 Bi 系超電導ウィスカーの表面形態(SEM 像)

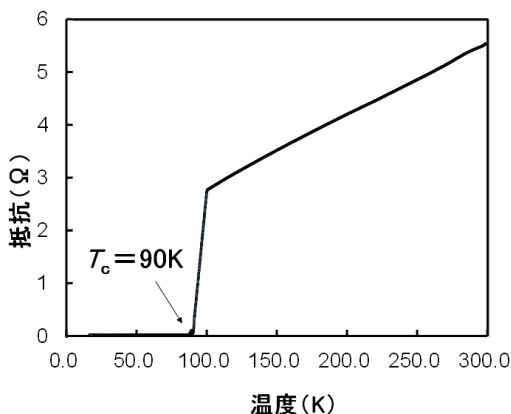


図 7 酸素ガス封入法で育成した Bi 系超電導ウィスカーの $R-T$ 特性

3.3 母材粉碎の効果

Bi 系超電導ウィスカーの成長効率を一層改善するために、母材を粉碎する手法の効果も検討した。これは、偶然に見つかった方法で、図 8(a)の挿入図に示すように、小さな母材から多くのウィスカーが成長していることに気付いたことがきっかけである。

この方法の特徴は、粉碎した母材を Al_2O_3 燃焼ボート上に大量かつ広範囲に沈積させ、電気炉でアニールすることで、成長を促すという点にある。

図 8(b)に示されるように、酸素ガス封入法において母材を $0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 程度にまで粉碎すると、成長速度が 0.27 mm/h と非常に高くなることが明らかとなった(通常の母材は $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 程度)。これは、酸素気流下(従来法)に比べると約 2.5 倍も大きな値であった。

成長速度が向上する理由については、母材を粉碎することで表面積が増加し、蒸気圧の増加につながったものと予想している。

今後、酸素ガス封入法と組み合わせる際の育成条件を最適化していくことで、Bi 系超電導ウィスカーの更なる大型化および育成時間の短縮など、実用化に向けた優れた育成手法になるものと期待している。

4. 結言

本研究では、Bi 系高温超電導ウィスカーの大型化を目的として、酸素気流を用いない“酸素ガス封入法”で育成を行った。その結果、Bi 系超電導ウィスカーの最大結晶サイズを、酸素気流を用いる手法の約 3 倍まで大きくすることに成功した(@育成時間: 120 [h])。加えて、酸素ガス封入法で育成した Bi 系超電導ウィスカーは、酸素気流下で育成したものと比べて、表面形態が非常に平坦であった。

また、酸素ガス封入法において粉碎した母材(母材サイズ: $0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$)を用いることで成長速度が 0.27 mm/h と非常に高くなることが明らかとなった。

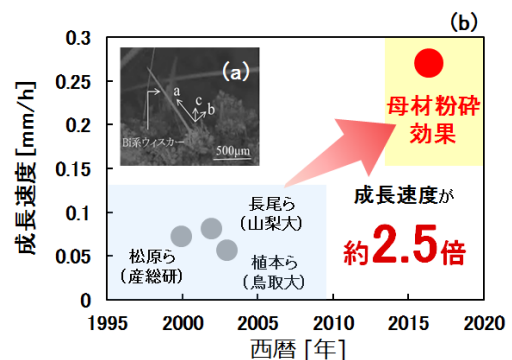


図 8 酸素ガス封入法において母材を粉碎した効果 [(a) 小さな母材からの成長、(b) 成長速度の変遷]

以上のことから本手法は、Bi系超電導ウイスキー作製におけるコスト削減も可能になるため、大変有益な手法であるといえる。

文 献

- (1) 電気事業連合会統計委員会、「電気事業便覧」、日本電気協会 (2010)
- (2) 超電導ケーブル、住友電工、<http://www.sei.co.jp/super/cable/> (2017/10/2 閲覧)
- (3) H. Tanaka, H. Yoshikawa, S. Ueda, C. Tsuruta, Y. Matsui, T. Ishigaki, S. Honda, S. Kishida : “Synchrotron radiation x-ray photoemission spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy analysis of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ superconducting whiskers with high critical current density,” *J. Appl. Phys.*, Vol.106, pp. 083907(1-3) (2009).
- (4) 下山淳一, “トコトンやさしい超電導の本,” 日刊工業新聞社, vol. 2, pp.88-89, pp.110-113, 2006
- (5) H. Uemoto, M. Mizutani, S. Kishida, T. Yamashita : “Growth mechanism of Bi-based superconducting whiskers” *Physica C*, Vol.392, pp.512-514 (2003).