

フレイムジェット溶射法による Y-Ba-Cu-O 系超電導皮膜の作製

荒田 吉明, 森本 純司, 山口 昭雄

Flame Jet Sprayed Y-Ba-Cu-O System Superconductive coating

Yoshiaki ARATA, Junji MORIMOTO and Akio YAMAGUCHI

Research Institute for Science and Technology, Kinki University

(Received September 1, 1989)

Abstract

Sintering behavior of high T_c superconducting coatings using Flame-jet spraying, $YBa_2Cu_3O_y$ and its superconducting properties have been studied.

It was made clear that the Flame-jet sprayed coatings were not superconductive and did not have perovskite structure, but it can be changed to superconductive perovskite type structure by heat treatment in air, and the resistivity becomes zero at 97 K.

Key words: Y-Ba-Cu-O System Superconductor, Flame-jet spraying, Perovskite structure.

1. 緒 言

金属、合金及び金属間化合物の超電導材料は、線材加工などの技術が確立されると共に、医療用、物性研究などの一部の領域では実用化が達成されている。また、最近では、エネルギー、情報産業、輸送機器への適用が検討されている。しかし、これらの超電導材料は臨界温度 (T_c) が低く冷却剤として液体ヘリウム (沸点, 4.2K) が必要であり、使用条件が制約される欠点がある。

これら材料に比較して、酸化物超高温電導材は臨界温度も 90K 以上と高くなっており、液体窒素 (沸点, 87.2K) を冷却剤として用いることができ、実用において有利である。しかしながら、部材への適用に際しては、加工技術などの確立が必要であり、多くの解決しなければならない問題点を有している。

超電導体を作製する方法を原理的に分類すると、固相

法、液相法、気相法の3つに分けることができる。固相法は原料粉末の固体拡散により目的とする複合酸化物を作るものであり、共沈法、ゾーゲル法などがある。液相法は、原料酸化物をプラズマなどの熱源により融体とし基板上に吹き付けて皮膜を作製するものであり、プラズマ溶射法が広範囲に用いられている。気相法は、物理的蒸着法、化学的蒸着法などにより薄膜を主として作るものである。

本研究では、液相法の一つである溶射法による超電導皮膜の作製に着目し、基礎的に検討した。この溶射法では、プラズマ溶射装置を用いたものが数多く報告されている。しかし、現在まで、As spray 状態の超電導皮膜の作製はなされていない。そこで、著者らは新しく開発したフレイムジェット溶射装置をY系酸化物超電導皮膜の作製に適用し、その実験結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 試料の作製法

本研究で用いた超電導酸化物の試料作製法を Fig. 1 に示す。溶射用の粉末及びプレス加工した焼結試料の原

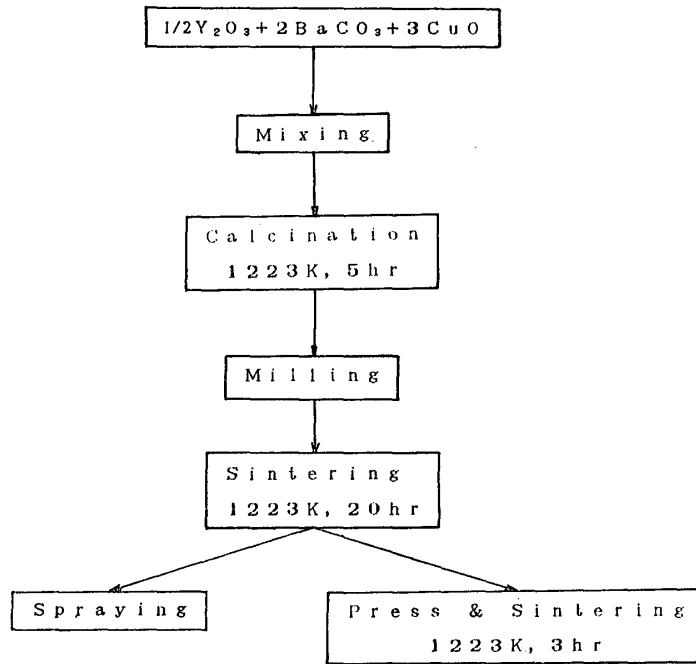


Fig. 1 Flowsheet showing the sample preparations.

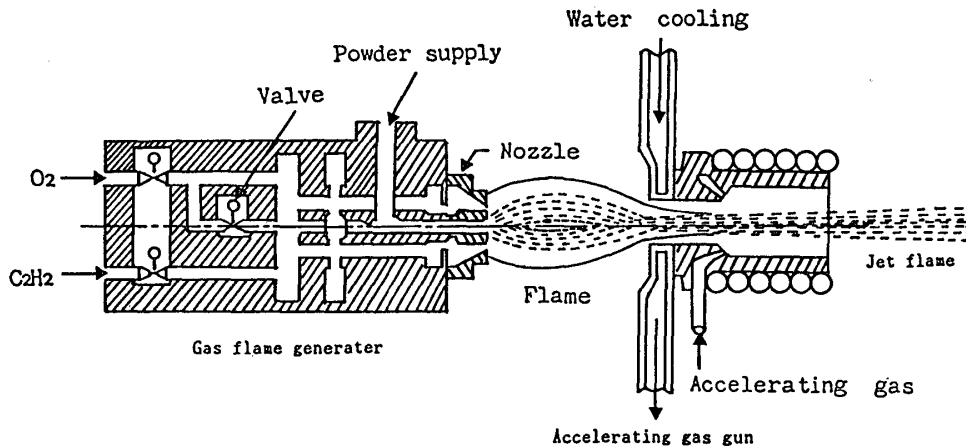


Fig. 2 Schematic diagram of Flame-jet spraying apparatus.

料としては Y_2O_3 , $BaCO_3$ および CuO の市販粉末を用いており, $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ の配合比 (mol%) となるよう原料粉末を秤量し, メノール針で十分混合した後, アルミナルツボ中に入れて, 大気中で 5hr, 5サイクル焼成処理した。その焼成温度は 1223k であり, それら粉末を焼成処理した後は, $YBa_2Cu_3O_y$ の単相となっていることを X線回折により確認した。

焼成後の粉末は再度粉碎し, プレス加工 (加圧力; $12.7kg/mm^2$) により円盤状のペレット (直径; 20mm, 厚さ; 3~4mm) に成形した後, 1223k, 3hr の焼結処理により標準試料を作製した。なお, すべての焼成, 焼結処理では, 冷却条件は炉冷とした。

2-2 溶射方法

超電導酸化物皮膜の作製に用いたフレームジェット溶

射装置の構成図を Fig. 2 に示す。溶射トーチは酸素-アセチレン炎を熱源とするものであり, その燃焼温度は約 3273k である。なお, 溶射皮膜の作製に用いたガス溶射条件は酸素流量; 2100l/hr, アセチレン流量; 800l/hr とした。

本装置では, 粉末供給が一定速度により行われるように特別のノズルを作製した。トーチへ投入された粉末は, 搬送ガスとともに火炎中に噴射されて, 被溶射体の表面に対して飛行する。その際, 粉末は加熱, 熔融されて, 半熔融状態となる。従来のガス溶射法では, このプロセスのみで溶射皮膜を作製したが, 本装置では, 加熱を受け半熔融状態となった粒子をフレームジェットトーチに導入し, その後, 加速ガスにより約 100m/sec の高速度飛行粒子となり, 最高速度が得られた状態で, 被溶射体に衝突させて, 扁平粒子を作る。

ジェットトーチの内部は高速ガスを噴射する 6 個の小孔を有しており、加速ガスはこの小孔より噴射され、吸引した溶射粒子、燃焼炎を集束し、通常の約 1/2 の飛行粒子領域となる。本実験では加速ガスとして $6\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力の窒素ガスを用いた。本トーチは、多量の空気を吸引してジェット炎を作るため、超電導酸化物の酸素に対して、大きく影響することが予想される。

溶射皮膜の作製に用いた粉末は、25 hours 焼成処理したものであり、その粒形は、乳針により粉碎して $-250 \sim +300\text{mesh}$ の範囲になるよう調整した。被溶射体は溶融アルミナにより粗面化処理したステレス鋼板 (SUS 304) を用いた。

2-3 超電導遷移温度 (T_c) の測定法

本実験では、焼結処理した標準試料及びフレームジェット溶射法により作製した皮膜について、直流四端子法により、液体ヘリウム温度から室温までの電気抵抗の変化を測定した。その測定電流は焼結試料では 10mA 、溶射皮膜の試料は 0.1mA とした。また、溶射皮膜の測定では、基板から皮膜をはく離し、 $300\mu\text{m}$ 厚み以上のものについて測定に供した。

試料の結晶構造の同定は、X線ディフラクト法により、Cu ターゲット (Ni フィルター付)、 40kV 、 80mA の設定で、 $2\theta=90^\circ \sim 10^\circ$ の範囲を、 $1\text{deg}/\text{min}$ のスキャンスピードにより測定した。併せて、溶射皮膜の積層状態、焼結組織を走査電子顕微鏡観察した。

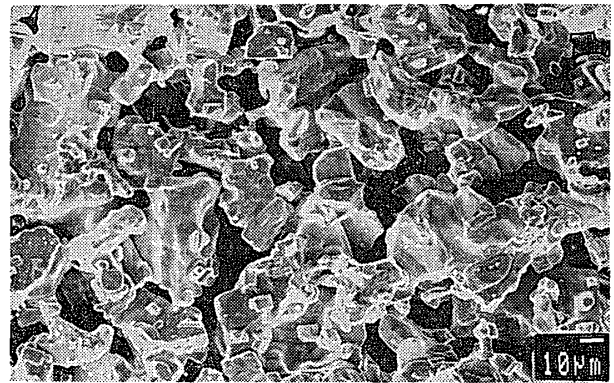
3. 実験結果および考察

3-1 焼結組織およびX線解析

$1,223\text{k}$ において 25hr 焼成後、円盤状にプレス加工し、3hr 焼結処理した酸化物超電導体の標準試料及びフレームジェット溶射装置により作製した酸化物超電導皮膜と溶射後、焼鈍処理した皮膜 ($1,223\text{k}$, 1hr) の走査電顕像を Fig. 3 に示した。

標準試料では多数のポイドが観察された。一方、フレームジェット溶射法により作製した皮膜では、ポイドの数は減少したが、積層した扁平粒子中に急冷により発生したと考えられるクラックが認められた。また、溶射皮膜を焼鈍処理したものでは各粒子表面に酸化物が観察された。

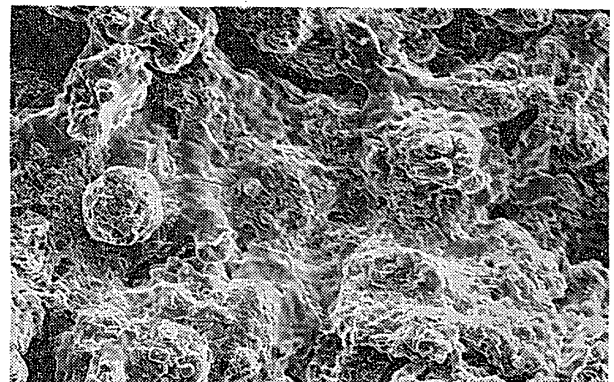
焼結密度 (ポイド) については焼結時間が大きく影響することが報告されており、プレス加工した酸化物混合体の密度が、理想密度 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$; $6.38\text{g}/\text{cm}^3$) の約 63% であったものが、5 時間の加熱処理により約 90% に向上すると述べられている。本実験の顕微鏡観察結果



Sintered Sample



Flame-jet sprayed coating



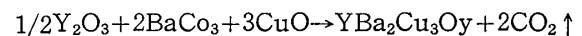
Heat treated coating

Fig. 3 SEM images of sintered sample and sprayed coatings.

からも、焼結処理時間を長くすることにより、ポイドの減少が認められた。

Fig. 4 は焼成前の混合粉末及び標準試料の X 線回折結果であり、Fig. 5 は As spray 状態の溶射皮膜及び焼鈍処理した溶射皮膜の X 線回折結果を示した。

ところで、原料粉末から酸化物超電導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) になるまでの固相反応については次のように述べられている。



この場合、反応が完全に終了したと仮定し、酸素量 $y=6.8$ により重量変化を計算すると、反応により重量は、反応前の約 89% に減少することが得られている。こ

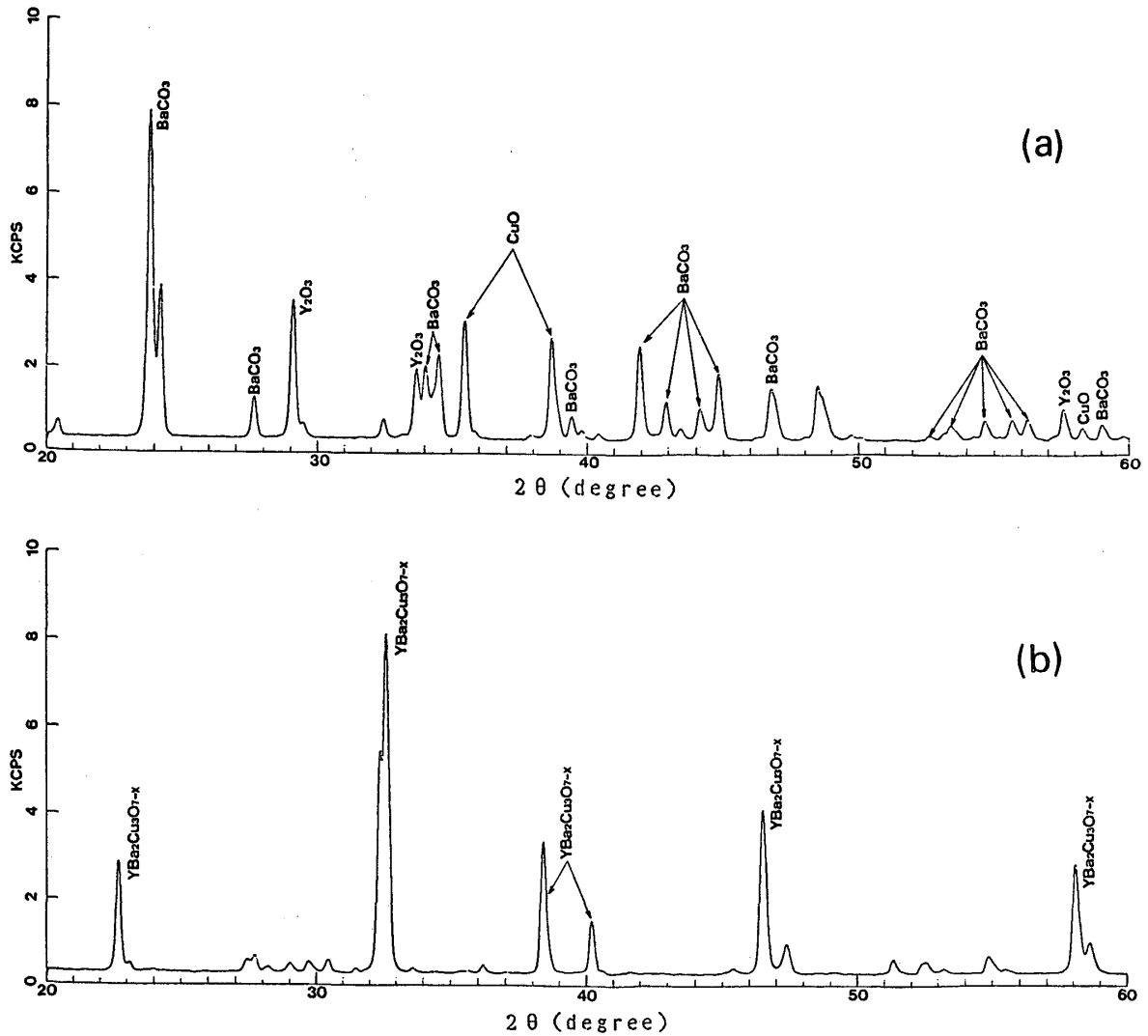


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of (a) non perovskite type powder and (b) perovskite type sample.

の点を本実験においても検討した結果、1,223k, 5hr 加熱処理により、反応後の重量は約90%に減少することが求められた。したがって、本実験の処理温度、処理時間によって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ に近い酸化物ができていると考えられる。

これらの反応により作られる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の酸化物が超電導現象を示すためには、結晶構造を斜方晶とすることが必要である。本実験の標準試料及び焼鈍処理した溶射皮膜では、超電導現象を起こすと想定される回折ピークが同定された。これらの試料では、図から認められるように $2\theta = 28$ 度付近において2つのピークが表れており、また、約32度の角度では、高角度側のピークが高くなる斜方晶構造特有の回折パターンが得られた。しかし、As spray 状態の溶射皮膜では、これらのピークは認められたがその相対強度も低く、特に、32度の回折ピークは明瞭に分離されないパターンとなっている。更に、 Y_2O_3 などの回折ピークも表れており、溶射中に、組成

変化などが起ったと考えられる。

3-2 超伝導遷移温度の測定結果

Fig. 6及び Fig. 7 は標準試料と溶射皮膜の超電導遷移温度の測定結果を示した。

これらの測定結果は、X線回折結果と良い反応を示しており、斜方晶構造の得られた標準試料及び焼鈍処理した溶射皮膜では、 T_c (零抵抗) が 87k の温度において得られた。しかし、As spray 状態の皮膜では、抵抗の減少は認められたが、明確に零抵抗を示さなかった。これらの実験結果はプラズマ溶射法により作製された皮膜における実験結果と同様であり、As spray 状態の皮膜からは、超電導現象を得ることはできなかった。この原因は、超電導粉末が溶射中に再溶融し、急冷されることにより、組成変化及び構造変化などを起したためと考えられる。

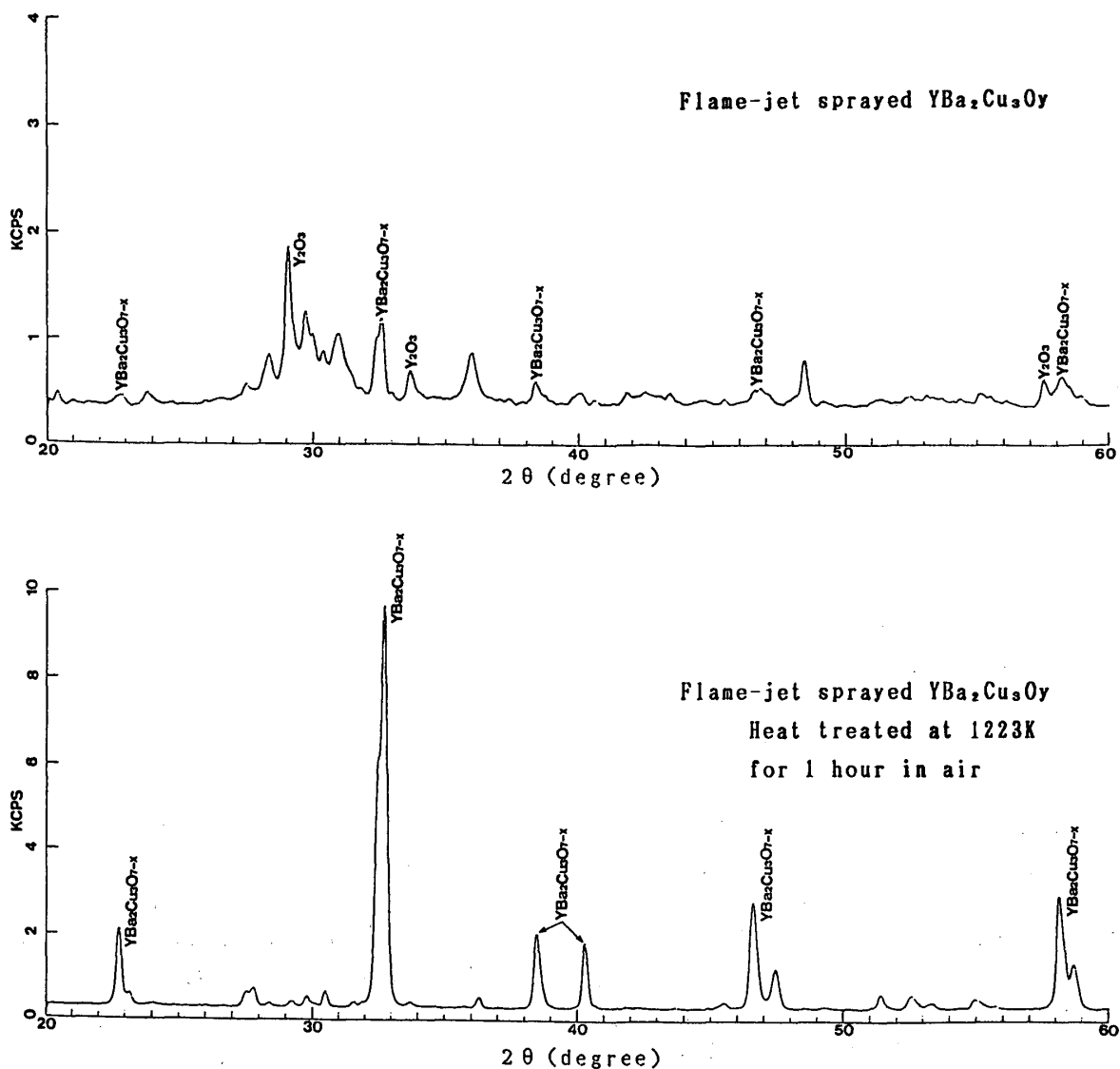


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of non perovskite type coating and perovskite type coating.

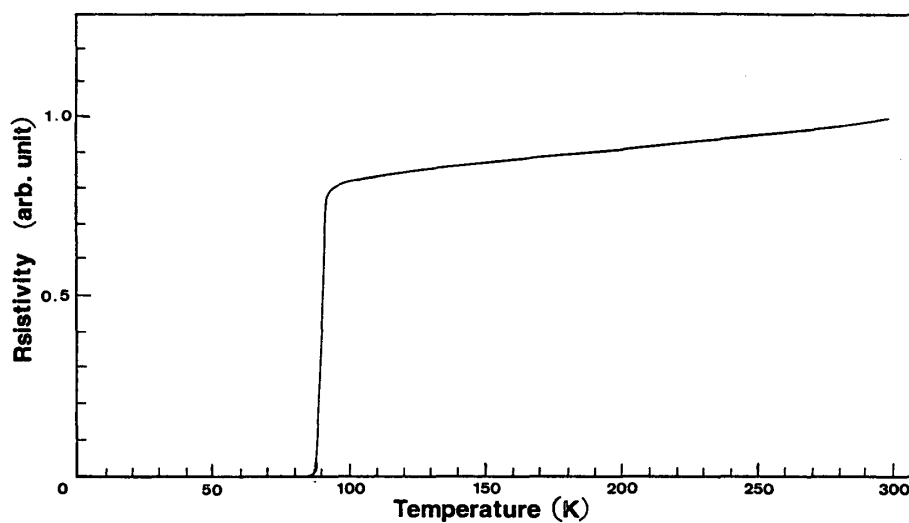


Fig. 6 Temperature dependence of resistivity for the sample sintered for 1 hour at 1223K.

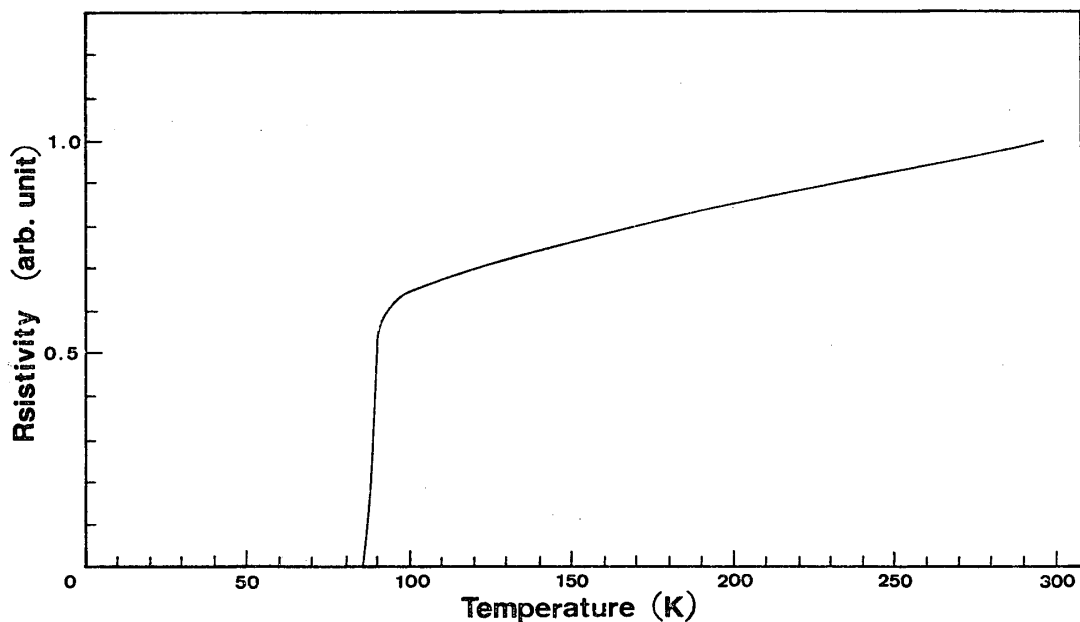


Fig. 7 Temperature dependence of resistivity for Flame-jet sprayed Y-Ba-Cu-O system coating, after heat treatment in air.

4. 結 論

フレイムジェット溶射法により作製したY系超電導酸化物溶射皮膜について超電導特性を検討した。得られた結果をまとめると下記の通りである。

- (1) 焼鈍処理した溶射皮膜において超電導特性が得られており、その超電導遷移温度 (T_c) は 87k であった。
- (2) 焼結処理した標準試料及び焼鈍処理した溶射皮膜では、X線回折により、斜方晶構造特有の回折パターンが得られた。
- (3) As spray 状態の溶射皮膜では、超電導特性は認められなかった。

参 考 文 献

- 1) 田中良平；新金属と最新製造。加工技術，総合技術出版，439，(1988)。
- 2) 小川恵一；日本金属学会会報，10，962，(1987)。
- 3) 森本純司，山口昭雄，池原章夫，荒田吉明；金属表面技術，38，582，(1987)。
- 4) 木村，松下，青木，池田，上原，本多，松本，小川；日本金属学会誌，52，441，(1988)。
- 5) Y. Arata, A. Ohmori, S. Sano; Transactions of JWRI, 15, 93, (1986)。