

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特許公報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3100370号

(P 3 1 0 0 3 7 0)

(45)発行日 平成12年10月16日(2000.10.16)

(24)登録日 平成12年8月18日(2000.8.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	
C04B 41/83		C04B 41/83	Z
C01G 1/00		C01G 1/00	S
3/00	ZAA	3/00	ZAA
// H01B 13/00	565	H01B 13/00	565 D

請求項の数 8 (全10頁)

(21)出願番号	特願平11 - 61135	(73)特許権者	391004481 財団法人国際超電導産業技術研究センター 東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階
(22)出願日	平成11年3月9日(1999.3.9)	(73)特許権者	000173784 財団法人鉄道総合技術研究所 東京都国分寺市光町2丁目8番地38
(65)公開番号	特開2000 - 256082(P 2000 - 256082 A)	(72)発明者	富田 優 東京都江東区東雲1丁目14番3 財団法人国際超電導産業技術研究センター - 超電導工学研究所内
(43)公開日	平成12年9月19日(2000.9.19)	(74)代理人	100088270 弁理士 今井 毅
審査請求日	平成11年12月24日(1999.12.24)	審査官	米田 健志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化物超電導体及びその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂含浸層を有し、かつ外表面が線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂層で覆われた溶融法による酸化物超電導バルク体から成ることを特徴とする、酸化物超電導体。

【請求項2】 表層部に線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂の含浸層を有した溶融法による酸化物超電導バルク体から成ることを特徴とする、酸化物超電導体。

【請求項3】 表層部に線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂の含浸層を有し、かつ外表面が線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂層で覆われた溶融法による酸化物超電導バルク体から成ることを特徴とする、酸化物超電導体。

【請求項4】 樹脂がエポキシ系樹脂である、請求項1

2

乃至3の何れかに記載の酸化物超電導体。

【請求項5】 フィラ - 材が石英、炭酸カルシウム、アルミナ、水和アルミナ、ガラス、タルク及び焼石膏のうちの1種又は2種以上である、請求項1乃至4の何れかに記載の酸化物超電導体。

【請求項6】 減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と液状樹脂とを接触させて酸化物超電導バルク体に樹脂を含浸させた後、これに線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する液状樹脂を塗布することを特徴とする、請求項1、請求項4及び請求項5の何れかに記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項7】 減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する液状樹脂とを接触させて酸化物超電導バルク体に樹脂を含浸させることを特徴とする、請求項2乃至5の何

れかに記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 8】 減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する液状樹脂とを接触させて酸化物超電導バルク体に樹脂を含浸させた後、これに線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する液状樹脂を塗布することを特徴とする、請求項 2 乃至 5 の何れかに記載の酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】この発明は、電磁力や熱歪等の内外力や腐食環境に影響されずに高い捕捉磁場の確保や長期にわたる性能維持が可能な酸化物超電導体、並びにその製造方法に関するものである。常電導材料に比べて臨界電流密度が高く、大電流を損失なく流すことが可能である超電導材料は、マグネットやエレクトロニクス応用において画期的性格を持つものとして注目を浴びており、近年、核融合実験装置、医療診断用超電導 MRI、磁気浮上列車、発電機、エネルギー - 貯蔵装置、脳磁計等への応用研究が盛んに行われるようになってきている。

【 0 0 0 2 】

【従来技術とその課題】近年、金属酸化物超電導材料の研究は著しい広がりを見せているが、これらの研究によって LiTi_2O_3 、 $\text{Ba}(\text{Bi},\text{Pb})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba},\text{K})\text{BiO}_3$ 等といった比較的臨界温度 (T_c) の高い酸化物超電導材料が見出され、更に今日に至って従来の予想を超えるほどの高い臨界温度 (T_c) を持つ $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (RE は希土類元素)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 等の銅酸化物超電導材料が次々と生み出されるに至っている。

【 0 0 0 3 】ところで、超電導材料は常電導材料に比べて臨界電流密度が高いために大電流を損失なく流すことが可能であるが、このように大電流を流した場合には、超電導体に大きな電磁力が働くので材料強度によっては材料が破壊する場合が知られている。また、最近、溶融法によるバルク高温超電導体 (特に銅酸化物超電導体) の特性向上と大型化に伴ってバルク体に捕捉できる磁場の大きさが飛躍的に向上し、5 テスラを超える磁場が捕捉されるようにまでなっているが {「Superconductor Science and Technology」11 (1998)、第 1345 ~ 1347 頁}、このように捕捉磁場が増加するとそれに伴って材料にかかる電磁力も増大するため、最近では材料強度によって捕捉磁場が制限されてしまうといった事態に至っている。そのため、捕捉磁場を利用したバルク超電導磁石の性能向上のためには、捕捉磁場の更なる向上よりもむしろ材料の機械的特性向上が重要となつてなっている {「Physica C」Vol.7, No.9 (1991)、第 4989 ~ 4994 頁}。

【 0 0 0 4 】そこで、溶融法によるバルク酸化物超電導体の強化方法として、次の 2 つの方法が提案されてい

る。1 つは「材料への Ag 添加」という手法であり、この方法を講じることによりバルク酸化物超電導体の機械的強度が著しく改善されるとされている {「Japanese Journal of Applied Physics」Vol.70, No.9 (1991) の第 4989 ~ 4994 頁、並びに「Superconductor Science and Technology」11(1998)、第 1345 ~ 1347 頁}。他の 1 つは「バルク超電導材料の回りを金属リングで囲むことによって材料に予め“圧縮の歪”を付加しておく」という手法である {「Extended Abstract of ISTEC International Workshop」(1998)、第 115 ~ 118 頁}。なお、この方法によると、予付加の圧縮歪により磁場を捕捉させた時に生じる引張応力が緩和されるので材料の破壊が抑えられ、捕捉磁場が向上するとされている。

【 0 0 0 5 】しかしながら、上記「Ag 添加による強化」や「金属リングによる補強」といった方法は作業性やコストの面での更なる改善が望まれるものであり、また腐食性環境での長期使用によって強化性能が劣化するという問題も認められた。

【 0 0 0 6 】そこで、本発明者等は、大きな電磁力や使用時の急激な昇温・冷却に伴う熱歪といった外力や内部応力に耐えると共に、腐食性環境にも悪影響を受けることがなく、長期にわたって高い捕捉磁場を發揮できる酸化物超電導体を容易かつ安価に提供する手立てを求めて研究を重ねたが、その過程で次の知見を得た。

【 0 0 0 7 】a) 溶融法による酸化物超電導バルク体は疑似単結晶状態のセラミックスであるが、実際にはその製造過程において微小なクラックや気孔が内在されるのを防止することが困難である。特に、その表層部に微小クラックや気孔が内在されがちである。

b) そして、このような酸化物超電導バルク体に“大きな機械的衝撃力”、“急激な温度変化による熱衝撃力”、“大きな電磁気力”等が加わると、前記クラックや気孔に応力集中が起こり、このクラックや気孔を起点として比較的大きな割れに進展する。

c) また、長時間、湿気や炭酸ガスの多い腐食性雰囲気に曝されるような場合には、腐食によって酸化物超電導バルク体材料が劣化したり反応相が生成したりして新たな割れが生じ、これが比較的大きな割れに進展する。

d) 酸化物超電導体においては、上述のような比較的大きな割れが生じると、これが超電導電流の妨げとなるため捕捉磁場の大きな低下をもたらす。

e) ところが、一般に溶融法によって製造されるために材料密度が非常に高く塗料等の内部浸透などが起こり得る筈がないと考えられがちであった“酸化物超電導バルク体”であっても、真空中における樹脂含浸等の手法を適用すると、表面に開口した微小クラック部だけでなく、これらを通して表層部全体に、更にはバルク内部にまでも樹脂が浸透し、表面の耐食性が著しく改善される上にバルク超電導材料そのものの機械的強度が飛躍的に向上するので、使用時の外力、内部応力あるいは腐食に

よる割れの進展が極力抑えられ、長期にわたって高い捕捉磁場を維持することが可能になる。

f) しかも、樹脂含浸による酸化物超電導バルク体マトリックスの超電導特性の劣化は全く認められないため、この方法は、溶融法による酸化物超電導体の優れた超電導特性を維持したままで機械的特性、耐食性を向上するという極めて有利な手段である。

【0008】そして、本発明者等は、先に、上記知見事項等に基づいて、外力や内部応力による割れが少ない上に腐食性環境にも悪影響を受けることが殆どなく、長期にわたって高い捕捉磁場を發揮できる溶融法により製造された酸化物超電導体として「樹脂含浸層を有した酸化物超電導バルク体（例えば希土類元素を含む銅酸化物超電導バルク体）ら成る酸化物超電導体」を提案し、更に「減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と液状樹脂とを接触させて酸化物超電導バルク体に樹脂を含浸させることから成る上記酸化物超電導体の製造方法」に関する提案も行った（特願平10-361722号）。

【0009】しかしながら、その後も続けられた本発明者等の検討・研究により、先の提案に係る前記“樹脂含浸層を有した溶融法による酸化物超電導体”にも次のような改善すべき点のあることが分かった。即ち、機械的衝撃や熱応力に対して従来材に比べ著しい耐割れ性を示す“樹脂含浸層を有した酸化物超電導体”であっても、使用の際に臨界温度以下にまで急冷した際、時として、冷却して間もない時間帯において樹脂含浸層に微小クラックが発生し、酸化物超電導バルク体の割れ防止や腐食防止という“樹脂含浸層を設けることによって得られると期待された効果”が十分に發揮されない事態が生じる場合のあることが明らかとなったのである。

【0010】このようなことから、本発明が目的としたのは、大きな電磁力に起因した機械的歪や使用時の急激な昇温・冷却に伴う熱歪等による割れ発生の危険性がより一層十分に解消され、通常環境であっても腐食性環境であっても長期にわたって高い捕捉磁場を發揮できる溶融法により製造された酸化物超電導体の容易かつ安価な提供手段を確立することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成すべく更に研究を重ねた結果、次のような事実が明らかとなった。

(a) 先に提案した“樹脂含浸層を有した溶融法による酸化物超電導体”を急冷した際に時として認められる「樹脂含浸層における微小クラックの発生」は、酸化物超電導バルク体と樹脂含浸層との熱膨張率（熱収縮率）の差に起因した現象であって、樹脂含浸層の線膨張係数が酸化物超電導バルク体のそれに比べて高いために冷却時における収縮の度合いが大きく、それによって生じる引張応力に樹脂含浸層が耐えきれずに割れてしまう結果となりがちであることから、十分な割れ防止の効果を確保す

るためにはこの問題の解決を欠くことができない、

【0012】(b) ところが、樹脂材料に石英、炭酸カルシウム、アルミナ、ガラス等といった線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散させて含有させることによってその樹脂材料の線膨張係数を低くすることができ、フィラ - 材の種類と配合量の組み合わせを選べば酸化物超電導バルク体とほぼ同様の線膨張係数を有する樹脂材料が実現される、

10 【0013】(c) そこで、先に提案したような“樹脂含浸層を有した溶融法による酸化物超電導体”の外表面に上述のような“線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂”の層を形成すると、前記樹脂含浸層が“線膨張係数の小さい酸化物超電導バルク体”と“フィラ - 材を含有する線膨張係数の小さい樹脂層”とに挟まれる状態となるので、急冷した際に生じる引張応力が両者に拘束されて割れの発生が抑えられてしまう、

(d) また、上記“線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂”を溶融法による酸化物超電導バルク体に直接含浸させ、酸化物超電導バルク体に“線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂の含浸層”を有せしめると、やはり割れや腐食を生じることがなく長期にわたって高い捕捉磁場を發揮できる酸化物超電導体を実現される、

(e) ただ、上述のような“線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂”は粘性が高くなるので酸化物超電導バルク体への含浸層を深くすることが難しいが、このような場合には、“線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂の含浸層を有した溶融法による酸化物超電導バルク体”の外表面を更に“線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂”の層で被覆してやることによって十分な耐割れ性と耐食性を付与することができる。

30 【0014】本発明は、上記知見事項等を基にしてなされたものであり、下記の酸化物超電導体並びに該酸化物超電導体の製造方法を提供するものである。

1) 樹脂含浸層を有し、かつ外表面が線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂層で覆われた溶融法による酸化物超電導バルク体から成ることを特徴とする、酸化物超電導体。

40 2) 表層部に線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂の含浸層を有した溶融法による酸化物超電導バルク体から成ることを特徴とする、酸化物超電導体。

3) 表層部に線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂の含浸層を有し、かつ外表面が線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂層で覆われた溶融法による酸化物超電導バルク体から成ることを特徴とする、酸化物超電導体。

50 4) 樹脂がエポキシ系樹脂である、前記1)乃至3)項の何れかに記載の酸化物超電導体。

5) フィラ - 材が石英, 炭酸カルシウム, アルミナ, 水和アルミナ, ガラス, タルク (滑石) 及び焼石膏 (チヨク) のうちの 1 種又は 2 種以上である、前記1)乃至4) 項の何れかに記載の酸化物超電導体。

6) 減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と液状樹脂とを接触させて酸化物超電導バルク体に樹脂を含浸させた後、これに線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する液状樹脂を塗布することを特徴とする、前記1)項, 4)項及び5)項の何れかに記載の酸化物超電導体の製造方法。

7) 減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する液状樹脂とを接触させて酸化物超電導バルク体に樹脂を含浸させることを特徴とする、前記2)乃至5)項の何れかに記載の酸化物超電導体の製造方法。

8) 減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する液状樹脂とを接触させて酸化物超電導バルク体に樹脂を含浸させた後、これに線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する液状樹脂を塗布することを特徴とする、前記2)乃至5)項の何れかに記載の酸化物超電導体の製造方法。

【0015】ここで、本発明に適用される溶融法により製造された酸化物超電導バルク体としてはこれまで知られていた何れの種類のものでも良いが、捕捉磁場の高い高温超電導体として知られる $RE - Ba - Cu - O$ 系超電導体 (RE は希土類元素であって $Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm$ 及び Yb のうちの 1 種以上を意味する) として知られる銅酸化物超電導バルク体が好適であると言える。中でも、酸化物超電導バルク体が、捕捉磁場のより高い材料として知られている $REBa_2Cu_3O_y$ (RE は Y, Dy, Ho, Er, Tm 又は Yb のうちの 1 種以上) を母相とすると共に該母層中に 50 体積% 以下の RE_2BaCuO_5 (RE は $Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm$ 及び Yb のうちの 1 種以上) 相を分散相として含む酸化物超電導体や、 $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ (RE は La, Nd, Sm, Eu 及び Gd のうちの 1 種以上であって、好ましくは $-0.1 < x < 0.2, 6.5 < y < 7.2$ の範囲のもの) を母相とすると共に該母層中に 50 体積% 以下の $RE_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-2x}$ (RE は La 及び Nd のうちの 1 種以上であって、好ましくは $-0.2 < x < 0.3$ の範囲のもの) 相又は RE_2BaCuO_5 (RE は Sm, Eu 及び Gd の 1 種以上) 相を分散相として含む酸化物超電導体により好適であると言える。なお、これら酸化物超電導体において分散相の含有割合を 50 体積% 以下と定めたのは、分散相の含有割合が 50 体積% を超えると超電導特性が劣化傾向を見せるからである。

【0016】また、必要に応じて酸化物超電導バルク体に Ag を含有させることは更なる強度向上に有利であり、高い捕捉磁場を維持する上で効果的であるが、その含有

割合が 40 重量% を超えると超電導特性が劣化傾向を見せる。従って、 Ag を含有させる場合には、その含有割合は 40 重量% 以下に抑えるのが好ましい。

【0017】更に、酸化物超電導バルク体に含浸させる樹脂としては、エポキシ系樹脂, 尿素樹脂, フェノール樹脂, 不飽和ポリエステル樹脂, ポリウレタン, アルキド樹脂, メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂が適当である。

【0018】なお、溶融法による酸化物超電導バルク体に樹脂を含浸させる手法としては、真空等の減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と液状樹脂とを接触させる方法が工程であるが、樹脂含浸が可能であれば “加圧含浸法” 等といったその他の方法によっても差し支えはない。ただ、単に溶融法による酸化物超電導バルク体表面に樹脂コーティングを施すだけの手法では樹脂の含浸は起きず、腐食性雰囲気からの保護は可能かも知れないが、高い捕捉磁場を長期にわたって維持する効果は得られない。

【0019】樹脂材料の線膨張係数を低くするために分散・含有せしめられるフィラ - 材としては、線膨張係数が小さいことに加え、望ましくは熱伝導性が高く、樹脂を硬化させる際の発熱が小さく、かつ機械的強度の高いものが良い。このようなフィラ - 材の具体例として、石英, 炭酸カルシウム, アルミナ, 水和アルミナ, ガラス, タルク及び焼石膏等が挙げられる。このようなフィラ - 材が樹脂中に分散・含有せしめられて使用されるが、均一に分散させるためにフィラ - 材は微粉状のものをを用いるのが良い。ここで、樹脂中に分散・含有させるフィラ - 材の含有割合は、対象とする酸化物超電導バルク体の線膨張係数に応じて調整するのが良い。この場合、樹脂材料の線膨張係数がわずかに低下するだけでもそれなりの効果が得られるが、好ましくは樹脂材料の線膨張係数が酸化物超電導バルク体のそれと同程度となるように混合すれば良い。

【0020】なお、図 1 は、 Ag 添加の $SmBa_2Cu_3O_y$ 系酸化物超電導バルク材 (溶融法によって製造されたもの) における $a - b$ 方向及び c 軸方向の各種温度での線膨張係数と、エポキシ系樹脂 (主剤たるビスフェノール A 型エポキシ樹脂 100 重量部に硬化剤として芳香族ポリアミンを 32 重量部配合した樹脂) に種々の重量比 (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂に対する重量比) でフィラ - 材たる石英ガラス微粉末を配合したものの各種温度での線膨張係数との調査結果を対比して示すグラフであるが、この図 1 から、フィラ - 材の配合比が増すに従って “樹脂材料の線膨張係数” が “酸化物超電導バルク材の線膨張係数” に近づいて行き、フィラ - 材の配合比が 200 (重量比) 程度になると線膨張係数は酸化物超電導バルク材のそれとほぼ同等になることが分かる。

【0021】溶融法による酸化物超電導バルク体に “フィラ - 材を分散して含有する樹脂” を含浸させる場合も、真空等の減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バル

ク体とフィラ - 材含有液状樹脂とを接触させる方法や、“加圧含浸法”等を採用することができる。

【0022】一方、樹脂含浸層を有する溶融法により製造された酸化物超電導バルク体の外表面に“フィラ - 材を分散して含有する樹脂”の層を設けるには、前記外表面に“フィラ - 材を分散して含有する樹脂”を塗布する方法を適用すれば良い。なお、この場合に適用される樹脂材料も、前述した含浸用樹脂材料と同じエポキシ系樹脂、尿素樹脂、フェノ - ル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂が適当である。塗布方法としては、フィラ - 材を分散して含有する液状の樹脂中に“樹脂含浸層を有する酸化物超電導バルク体”を浸漬して樹脂を付着させる方法が好ましいが、より望ましくは減圧雰囲気下に保持した溶融法による酸化物超電導バルク体とフィラ - 材含有液状樹脂とを浸漬によって接触させる方法が良い。このように、減圧雰囲気下でフィラ - 材含有液状樹脂を付着させることによってフィラ - 材に随伴しているおそれのある気泡が除去されるので、ピンホール等の存在しないより健全な樹脂被覆層を形成することができる。

【0023】上述のように、本発明は、加熱・冷却による大きな熱歪や大きな電磁力等に十分に耐え得る機械的特性と十分な耐食性を備えていて高い捕捉磁場特性を長期にわたって維持できる“酸化物超電導体”を容易かつ安価に提供するもので、例えば溶融法による酸化物超電導バルク体を高電磁力下で応用する場合や、溶融法による酸化物超電導バルク体に磁場を捕捉させて高温超電導磁石として利用する場合に極めて有用な技術となり得る。

【0024】また、溶融法による酸化物超電導バルク体に樹脂含浸層や樹脂塗布層を有せしめることは、バルク体製造時に発生した微小クラックや気孔を起点とする割れの発生及び進展や腐食の抑制効果だけでなく、外部から受ける直接的な機械的衝撃を緩和する効果にもつながる。特に、本発明では、溶融法による酸化物超電導バルク体の外表面を線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂層で覆ったり、溶融法による酸化物超電導バルク体の表層部に線膨張係数の小さいフィラ - 材を分散して含有する樹脂の含浸層を有せしめる手立てを講じるので、酸化物超電導体使用時等の急冷による割れの発生（熱衝撃による割れの発生）を防止する効果は著しく向上し、超電導特性の劣化を招くような事態が長期にわたって抑えられる。

【0025】以下、本発明を実施例によって説明する。

【実施例】〔実施例 1〕 $YBa_2Cu_3O_y$ 超電導体内に Y_2BaCuO_5 相をそれぞれ 0, 10, 20, 30 及び 40 体積% 分散して含有する各バルク材料を、溶融法により作製した。溶融条件は、常法通りに $YBa_2Cu_3O_y$ 素材を 1100 に 20 分加熱した後、1050 まで 30 分で冷却し、その後 $SmBa_2Cu_3O_y$ 相を種結晶として設置してから、更

に 900 まで 0.5 /h の速度で冷却する条件を採用した。そして、結晶成長後、1 気圧の酸素気流中で 400 において 250 時間の酸素アニ - ルを行った。

【0026】次いで、このようにして得られた各バルク超電導体につき、そのまま樹脂含浸処理をしない組と、これらを真空容器に入れて下記「条件 1」及び「条件 2」の含浸法により樹脂を浸透させた組とを用意した。条件 1...ビスフェノ - ル A 型エポキシ樹脂と石英ガラス粉末（平均粒径が 15μ の無定形粉末）と硬化剤としての芳香族ポリアミンをそれぞれ 30 まで予熱した状態で、配合組成（重量比）100 : 125 : 32 で混合させ、真空下で脱気を行った。次に、バルク超電導体を 70 まで予熱し、真空槽の中で減圧した。バルク体を覆うように樹脂を注ぎ込み、大気圧以上に加圧させ、80 下において 6 時間、120 下において 2 時間、加熱することにより硬化させた。

条件 2...ビスフェノ - ル A 型エポキシ樹脂と石英ガラス粉末（平均粒径が 15μ の無定形粉末）と硬化剤としての芳香族ポリアミンをそれぞれ 30 まで予熱した状態で、配合組成（重量比）100 : 125 : 32 で混合した。次に、バルク超電導体を 70 まで予熱し、バルク体を覆うように樹脂を注ぎ込み、真空槽の中で減圧し脱気を行った。十分脱泡した後、大気圧中で 80 下において 6 時間、120 下において 2 時間、加熱することにより硬化させた。ここで、「条件 1」及び「条件 2」で使用した石英ガラス粉末は、高純度石英を 1900 で完全に溶融してガラス化（アモルファス化）した溶融石英ガラスを微粉砕したものである。

【0027】このようにして製造された何れの組の酸化物超電導体も図 2 に示す形状を有していた。次いで、これら各超電導体を 100 K まで急冷し、この温度で 10 T の磁場を印加した後、温度を 50 K とし、その後磁場をゆっくり低下させていって磁場を除去した後、ホール素子を用いて超電導体表面の磁場分布を測定した。その結果、真空含浸しなかった試料は全て破壊していることが確認された。一方、真空含浸した試料の捕捉磁場は、 Y_2BaCuO_5 相の含有量が 0, 10, 20, 30 及び 40 体積% の試料においてそれぞれ 2.5 T, 3 T, 4 T, 4 T 及び 3 T という値が得られた。また、「条件 1」及び「条件 2」の何れで樹脂含浸処理したのもも捕捉磁場は同様の結果となった。

【0028】そして、樹脂含浸処理したのものについてその断面の組織観察を行ったところ、表面から内部に向かってバルク材料の微小なクラックや気孔を中心にフィラ - 材を添加した樹脂が浸透していて、表層が樹脂含浸層となっていることが確認された。

【0029】以上のように、樹脂の真空含浸を施さなかった試料は全て割れが観察されたのに対し、フィラ - 材として石英ガラス粉末を分散・含有した樹脂を含浸させた試料では割れが観察されず、全てにおいて比較的大き

な捕捉磁場が得られた。なお、Y 2 1 1 相の含有量による捕捉磁場の違いは、Y 2 1 1 含有量による臨界電流密度の差を反映しているものであることは言うまでもない。

【 0 0 3 0 】〔実施例 2〕

$\text{Sm}_{0.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超電導結晶内に $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ (Sm 2 1 1 相) をそれぞれ 0, 10, 20, 30 及び 40 体積% 分散して含有するバルク材料を、溶融法によって作製した。溶融条件は、 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 素材を“酸素分圧を 1% に保ったアルゴンとの混合ガスを流した雰囲気”中で 1 2 0 0 に 2 0 分加熱した後、1 0 5 0 まで 2 0 分で冷却し、その後 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 相を種結晶として設置してから、9 0 0 まで 0.5 /h の速度で冷却する条件を採用した。この時、結晶成長させた段階で、Sm 2 1 1 相が 0 及び 10 体積% の試料では大きなクラックが観察された。また、肉眼では観察されなかったものの、Sm 2 1 1 相が 20 体積% の試料でもクラックが認められた。

【 0 0 3 1 】次に、割れの認められなかった Sm 2 1 1 相をそれぞれ 30 及び 40 体積% 含有するバルク超電導体に対し、1 気圧の酸素気流中で 3 5 0 において 2 0 0 時間の酸素アニールを施した。次いで、このようにして得られた各バルク超電導体につき、そのまま樹脂含浸処理をしない組と、これらを真空容器に入れて下記「条件 3」及び「条件 4」の含浸法により樹脂を浸透させた組とを用意した。

【 0 0 3 2 】条件 3...ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と硬化剤としての芳香族ポリアミンをそれぞれ 3 0 まで予熱した状態で、配合組成 (重量比) 1 0 0 : 3 2 で混合させ、真空下で脱気を行った。次に、バルク超電導体を 7 0 まで予熱し、真空槽の中で減圧した。バルク体を覆うように樹脂を注ぎ込み、大気圧以上に加圧させ、8 0 下において 6 時間、1 2 0 下において 2 時間、加熱することにより硬化させた。

条件 4...ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と硬化剤としての芳香族ポリアミンをそれぞれ 3 0 まで予熱した状態で、配合組成 (重量比) 1 0 0 : 3 2 で混合した。次に、バルク超電導体を 7 0 まで予熱し、バルク体を覆うように樹脂を注ぎ込み、真空槽の中で減圧し脱気を行った。十分脱泡した後、大気圧中で 8 0 下において 6 時間、1 2 0 下において 2 時間、加熱することにより硬化させた。

【 0 0 3 3 】なお、このように樹脂含浸処理された各バルク超電導体については、その外表面を僅かに研削して平滑化してから、再びこれらを真空容器に入れ、実施例 1 に示した「条件 2」と同様の条件で“樹脂含浸層を有したバルク超電導体”の外表面を更にフィラ入り樹脂層 (厚さ 1 mm) で被覆した。

【 0 0 3 4 】次に、これら樹脂含浸・被覆処理しなかったバルク超電導体と樹脂含浸・被覆処理を施したバルク超電導体を何れも 1 0 0 K まで急冷し、1 0 T の磁場を

印加した後、温度を 5 0 K とし、その後磁場をゆっくり低下させていって磁場を除去した後、ホール素子を用いて超電導体表面の磁場分布を測定した。その結果、真空含浸・被覆処理しなかった試料は何れも破壊していることが確認された。一方、真空含浸・被覆処理した試料の捕捉磁場は、Sm 2 1 1 相の含有量が 30 及び 40 体積% の試料においてそれぞれ 8 T 及び 6.5 T という高い値が得られた。また、「条件 3」及び「条件 4」の何れで樹脂含浸処理したものも捕捉磁場は同様の結果となった。

【 0 0 3 5 】そして、樹脂含浸・被覆処理したのものについてその断面の組織観察を行ったところ、表面から内部に向かってバルク材料の微小なクラックや気孔を中心に樹脂が浸透して樹脂含浸層が形成され、更にその外表面が石英ガラス粉末 (フィラ) を分散・含有した樹脂層で被覆された構造となっていることが確認された。なお、図 3 で示すのは本実施例で得られた酸化物超電導体の縦断面図 (前記図 2 の A - A 断面図に相当する) の観察状態を模式図化したものであり、図 4 で示すのは本実施例で得られた酸化物超電導体の横断面図 (前記図 2 の B - B 断面図に相当する) の観察状態を模式図化したものである。

【 0 0 3 6 】以上のように、樹脂の真空含浸・被覆処理を施さなかった試料は全て割れが観察されたのに対し、真空含浸・被覆処理した試料では割れが観察されず、比較的大きな捕捉磁場が得られた。なお、Sm 2 1 1 相の含有量による捕捉磁場の違いは、Sm 2 1 1 相の含有量による臨界電流密度の差を反映したものであり、また実施例 1 の試料に比べて捕捉磁場が大きく向上しているのは Sm 系の優れた臨界電流特性を反映したものである。

【 0 0 3 7 】〔実施例 3〕 $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超電導体内に $\text{Nd}_{3.6}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_z$ (Nd 4 2 2 相) を 0, 10, 20, 30 及び 40 体積% 分散して含有する各バルク材料を、溶融法により作製した。溶融条件は、“酸素分圧を 0.1% に保ったアルゴンとの混合ガスを流した雰囲気”中で 1 0 4 0 に 2 0 分加熱した後、1 0 1 0 まで 2 0 分で冷却し、その後 MgO 単結晶を種結晶として設置してから、更に 9 0 0 まで 0.5 /h の速度で冷却する条件を採用した。この時、結晶成長させた段階で、Nd 4 2 2 相が 0 及び 10 体積% の試料では大きなクラックが観察された。

【 0 0 3 8 】次に、割れの認められなかった Nd 4 2 2 相をそれぞれ 20, 30 及び 40 体積% 含有するバルク超電導体に対し、1 気圧の酸素気流中で 3 0 0 において 3 0 0 時間の酸素アニールを施した。次いで、このようにして得られた各バルク超電導体につき、そのまま樹脂含浸処理をしない組と、これらを真空容器に入れて実施例 1 に示した「条件 1」及び「条件 2」の含浸法でフィラ入り樹脂を浸透させた組とを用意した。

【 0 0 3 9 】次に、これら各超電導体を 1 0 0 K まで急冷し、1 0 T の磁場を印加した後、温度を 5 0 K とし、

その後磁場をゆっくり低下させていって磁場を除去した後、ホ - ル素子を用いて超電導体表面の磁場分布を測定した。その結果、真空含浸しなかった試料は全て破壊していることが確認された。一方、真空含浸した試料の捕捉磁場は、Nd 4 2 2 相の含有量が 20, 30 及び 40 体積%の試料においてそれぞれ 3 T, 6.5 T 及び 5 T という値が得られた。また、「条件 1」及び「条件 2」の何れで樹脂含浸処理したのもも捕捉磁場は同様の結果となった。

【0040】以上のように、樹脂の真空含浸を施さなかった試料では割れが観察されたのに対し、真空含浸した試料では割れが観察されず、比較的大きな捕捉磁場が得られた。

【0041】〔実施例 4〕 $YBa_2Cu_3O_y$ 超電導体内に Y_2BaCuO_5 相をそれぞれ 0, 10, 20, 30 及び 40 体積% 分散して含有する各バルク材料のそれぞれに対し、更に Ag を 10 重量% 含有させた試料を、熔融法により作製した。熔融条件は、 $YBa_2Cu_3O_y$ 素材を 1050 に 20 分加熱した後、1000 まで 30 分で冷却し、その後 $YBa_2Cu_3O_y$ 相を種結晶として設置してから、更に 900 まで 0.5 /h の速度で冷却する条件を採用した。そして、結晶成長後、1 気圧の酸素気流中で 400 において 250 時間の酸素アニ - ルを行った。

【0042】次いで、このようにして得られた各バルク超電導体につき、そのまま樹脂含浸処理をしない組と、これらを真空容器に入れて実施例 1 に示した「条件 1」及び「条件 2」の含浸法でフィラ - 入り樹脂を浸透させた組とを用意した。

【0043】なお、このように樹脂含浸処理された各バルク超電導体については、その外表面を僅かに研削して平滑化してから、再びこれらを真空容器に入れ、実施例 1 に示した「条件 2」と同様の条件で“樹脂含浸層を有したバルク超電導体”の外表面を更にフィラ - 入り樹脂層（厚さ 0.5mm）で被覆した。

【0044】次に、これら樹脂含浸・被覆処理しなかったバルク超電導体と樹脂含浸・被覆処理を施したバルク超電導体の何れもを 100 K まで急冷し、10 T の磁場を印加した後、温度を 50 K とし、その後磁場をゆっくり低下させていって磁場を除去した後、ホ - ル素子を用いて超電導体表面の磁場分布を測定した。その結果、真空含浸・被覆しなかった試料のうち、 $Y_2 1 1$ 相の含有量が 0 及び 10 体積% の試料は破壊していることが確認された。また、破壊していない $Y_2 1 1$ 相の含有量が 20, 30 及び 40 体積% の試料の捕捉磁場は、それぞれ 1.5 T, 3 T 及び 2 T であった。一方、真空含浸・被覆処理を施した試料は全て破壊しておらず、捕捉磁場は、 $Y_2 1 1$ 相の含有量が 0, 10, 20, 30 及び 40 体積% の試料においてそれぞれ 2.5 T, 3 T, 4.5 T, 5 T 及び 3 T という値が得られ、破壊していない試料で比較した場合、真空含浸した試料の方が全てにおいて高い捕捉磁場を記録した。また、「条件 3」及び「条件 4」の何れで樹脂含浸

処理したのもも捕捉磁場は同様の結果となった。

【0045】以上のように、Ag を添加した Y 系試料においても樹脂の真空含浸により捕捉磁場が向上することが分かる。

【0046】〔実施例 5〕 $Sm_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_y$ 超電導体内に Sm_2BaCuO_5 ($Sm_2 1 1$ 相) をそれぞれ 0, 10, 20, 30 及び 40 体積% 分散して含有するバルク材料のそれぞれに対し、更に Ag を 15 重量% 含有させた試料を、熔融法により作製した。熔融条件は、 $Sm_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_y$ 素材を“酸素分圧を 1% に保ったアルゴンとの混合ガスを流した雰囲気”中で 1010 に 20 分加熱した後、990 まで 20 分で冷却し、その後 $SmBa_2Cu_3O_y$ 相を種結晶として設置してから、更に 850 まで 0.5 /h の速度で冷却する条件を採用した。この時、結晶成長させた段階で、肉眼では観察されなかったものの、 $Sm_2 1 1$ 相を含まない試料ではクラックの存在が確認された。

【0047】次に、クラックの認められなかった $Sm_2 1 1$ 相をそれぞれ 10, 20, 30 及び 40 体積% 含有するバルク超電導体に対して、1 気圧の酸素気流中で 350 において 200 時間の酸素アニ - ルを施した。

【0048】次いで、このようにして得られた各バルク超電導体につき、そのまま樹脂含浸処理をしない組と、これらを真空容器に入れて実施例 1 に示した「条件 1」及び「条件 2」の含浸法でフィラ - 入り樹脂を含浸させた組とを用意した。

【0049】次に、これら各超電導体を 100 K まで急冷し、10 T の磁場を印加した後、温度を 50 K とし、その後磁場をゆっくり低下させていって磁場を除去した後、ホ - ル素子を用いて超電導体表面の磁場分布を測定した。その結果、真空含浸しなかった試料の捕捉磁場は $Sm_2 1 1$ 相の量が 10, 20, 30 及び 40 体積% の試料においてそれぞれ 5 T, 6 T, 6 T 及び 4 T であった。一方、真空含浸した試料の捕捉磁場は $Sm_2 1 1$ 相の量が 10, 20, 30 及び 40 体積% の試料においてそれぞれ 6 T, 9 T, 9 T 及び 7 T であった。また、「条件 1」及び「条件 2」の何れでフィラ - 入り樹脂の含浸処理したのもも捕捉磁場は同様の結果となった。

【0050】以上のように、Sm 系酸化物超電導体においても、Ag 添加した試料に樹脂の真空含浸を施すと捕捉磁場が向上することが確認された。

【0051】〔実施例 6〕 $Sm_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_y$ 超電導体内に Sm_2BaCuO_5 ($Sm_2 1 1$ 相) を 30 体積% 分散して含有するバルク材料に更に酸化銀を 10 重量% 含有させた試料を、熔融法により作製した。熔融条件は、 $Sm_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_y$ 素材を“酸素分圧を 1% に保ったアルゴンとの混合ガスを流した雰囲気”中で 1010 に 20 分加熱した後、990 まで 20 分で冷却し、その後 $SmBa_2Cu_3O_y$ 相を種結晶として設置してから、更に 850 まで 0.5 /h の速度で冷却する条件を採用した。そして、結晶成長後、1 気圧の酸素気流中で 350 において 20

0 時間の酸素アニ - ルを行った。

【 0 0 5 2 】次いで、このようにして得られた各バルク超電導体につき、そのまま樹脂含浸処理をしない組と、これらを真空容器に入れて実施例 1 に示した「条件 1 」及び「条件 2 」の含浸法でフィラ - 入り樹脂を浸透させた組とを用意した。

【 0 0 5 3 】次に、これら各超電導体を 1 0 0 K まで急冷し、1 0 T の磁場を印加した後、液体窒素に浸漬して温度を 7 7 K とし、その後磁場をゆっくり低下させていって磁場を除去した後、ホ - ル素子を用いて超電導体表面の磁場分布を測定した。そして、その後更にこの過程を繰り返し、一回毎に捕捉磁場の測定を行った。

【 0 0 5 4 】図 5 は、一回目に測定された捕捉磁場を「 1 」と規定し、これを基準にして繰り返しによる捕捉磁場の変化を示したグラフである。この図 5 から明らかのように、真空含浸しなかった試料では測定回数と共に捕捉磁場は低下して行くのに対し、フィラ - 入り樹脂を真空含浸した試料では捕捉磁場は全く低下しないことが分かる。また、「条件 1 」及び「条件 2 」の何れでフィラ - 入り樹脂の含浸処理したものも捕捉磁場は同様の結果となった。

【 0 0 5 5 】以上のように、真空含浸した試料では、繰り返しの冷却及び電磁力印加に対しても捕捉磁場の劣化を防ぐ効果のあることが確認された。

【 0 0 5 6 】〔実施例 7 〕 $Gd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_y$ 超電導体内に Gd_2BaCuO_5 (Gd 2 1 1 相) を 30 体積% 分散して含有するバルク材料に更に酸化銀を 10 重量% 含有させた試料を、熔融法により作製した。熔融条件は、 $Gd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_y$ 素材を“酸素分圧を 1 % に保ったアルゴンとの混合ガスを流した雰囲気”中で 1 0 0 0 に 2 0 分加熱した後、9 8 0 まで 2 0 分で冷却し、その後 $GdBa_2Cu_3O_y$ 相を種結晶として設置してから、8 5 0 まで 0.5 /h の速度で冷却する条件を採用した。そして、結晶成長後、1 気圧の酸素気流中で 3 5 0 において 2 0 0 時間の酸素アニ - ルを行った。

【 0 0 5 7 】次いで、このようにして得られた各バルク超電導体につき、そのまま樹脂含浸処理をしない組と、これらを真空容器に入れて実施例 1 に示した「条件 1 」及び「条件 2 」の含浸法でフィラ - 入り樹脂を浸透させた組とを用意した。

【 0 0 5 8 】次に、これら各超電導体を 1 0 0 K まで急冷し、1 0 T の磁場を印加した後、液体窒素に浸漬して温度を 7 7 K とし、その後磁場をゆっくり低下させていって磁場を除去した後、ホ - ル素子を用いて超電導体表面の磁場分布を測定した。そして、その後更にこの過程を繰り返し、一回毎に捕捉磁場の測定を行った。

【 0 0 5 9 】図 6 は、一回目に測定された捕捉磁場を「 1 」と規定し、これを基準にして繰り返しによる捕捉磁場の変化を示したグラフである。この図 5 から明らか

捕捉磁場は低下して行くのに対し、真空含浸した試料では捕捉磁場は全く低下しないことが分かる。また、「条件 1 」及び「条件 2 」の何れで樹脂含浸処理したものも捕捉磁場は同様の結果となった。

【 0 0 6 0 】以上のように、Gd 系酸化物超電導体においても、真空含浸した試料では繰り返しの冷却及び電磁力印加に対しても捕捉磁場の劣化を防ぐ効果のあることが確認された。

【 0 0 6 1 〕〔実施例 8 〕 $YBa_2Cu_3O_y$ 超電導体内に Y_2BaCuO_5 相を 30 体積% 分散して含有するバルク材料を、熔融法により作製した。熔融条件は、 $YBa_2Cu_3O_y$ 素材を 1 1 0 0 に 2 0 分加熱した後、1 0 5 0 まで 3 0 分で冷却し、その後 $SmBa_2Cu_3O_y$ 相を種結晶として設置してから、更に 9 0 0 まで 0.5 /h の速度で冷却する条件を採用した。そして、結晶成長後、1 気圧の酸素気流中で 4 0 0 において 2 5 0 時間の酸素アニ - ルを行った。

【 0 0 6 2 】次いで、このようにして得られた各バルク超電導体につき、そのまま樹脂含浸処理をしない組と、これらを真空容器に入れて実施例 2 に示した「条件 3 」及び「条件 4 」の含浸法により樹脂を浸透させた組とを用意した。

【 0 0 6 3 】なお、このように樹脂含浸処理された各バルク超電導体については、その外表面を僅かに研削して平滑化してから、再びこれらを真空容器に入れ、実施例 1 に示した「条件 2 」と同様の条件で“樹脂含浸層を有したバルク超電導体”の外表面を更にフィラ - 入り樹脂層 (厚さ 0.2mm) で被覆した。

【 0 0 6 4 】次に、これら各超電導体を液体窒素に直接浸漬して 7 7 K まで急冷し、また室温まで昇温する作業を繰り返した。その結果、樹脂の真空含浸・被覆を施さなかった試料では 3 回の冷却・昇温で肉眼で割れが観察されたのに対し、真空含浸・被覆処理した試料では 2 0 回急冷・昇温を繰り返しても割れが観察されなかった。また、「条件 3 」及び「条件 4 」の何れで樹脂含浸処理したものも捕捉磁場は同様の結果となった。

【 0 0 6 5 】これら結果は、含浸・被覆された樹脂が試料強度を向上させるだけでなく、試料を液体窒素で冷却した際に試料表面と内部で生じる大きな温度差を緩和して熱歪を和らげるようにも作用することを示すものである。

【 0 0 6 6 】なお、ここでは樹脂含浸、被覆した Y 系、Sm 系、Nd 系及び Gd 系の銅酸化物超電導体についての実施例を示すに止めたが、その他の La 系、Eu 系、Dy 系、Ho 系、Er 系、Tm 系及び Yb 系あるいはこれら希土類元素を複合で含む系の酸化物超電導バルク体に樹脂含浸、被覆したものも、また樹脂に分散・含有させるフィラ - 材として線膨張係数の低い各材料 (例えば熔融石英ガラス以外の炭酸カルシウム、アルミナ、水和アルミナ、ガラス、タルク、焼石膏等) を用いた際にも上記実施例の場合と

同様に優れた効果を発揮することも確認済である。

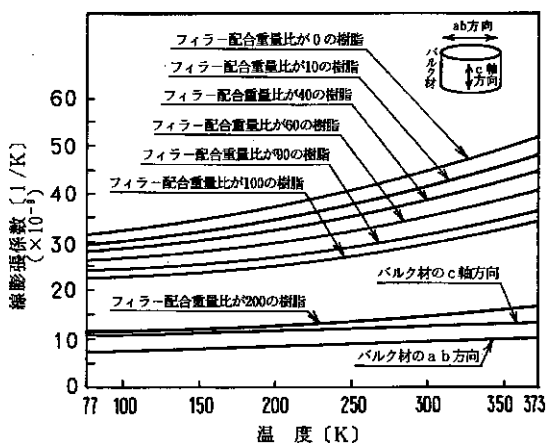
【 0 0 6 7 】

【効果の総括】以上に説明した如く、この発明によれば、高い捕捉磁場の確保といった超電導特性の向上だけでなく、冷却及び昇温の温度履歴や電磁力印加を繰り返し行った電磁的履歴あるいは腐食性雰囲気中での長期使用等の場合においても捕捉磁場の劣化がない溶融法による酸化超電導体を容易かつ安価に提供することができるなど、産業上極めて有用な効果もたらされる。

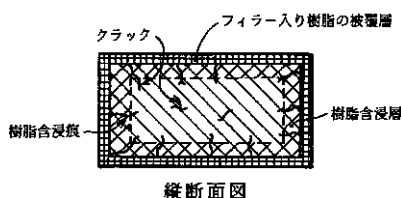
【図面の簡単な説明】

【図 1】SmBa₂Cu₃O_y系酸化超電導材における a b 方向及び c 軸方向の各種温度での線膨張係数と、エポキシ系樹脂に種々の重量比で石英ガラス微粉末を配合したも

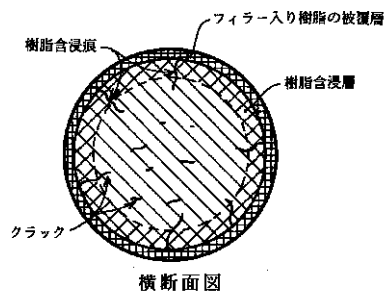
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 4 】



の各温度での線膨張係数とを対比して示すグラフである。

【図 2】実施例で得られた酸化超電導体の形状に関する説明図である。

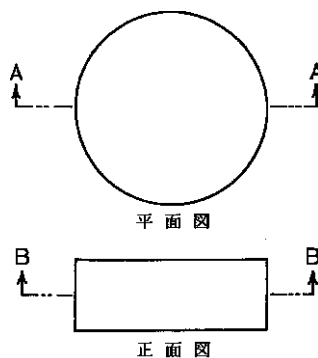
【図 3】実施例 2 で得られた酸化超電導体の縦断面に関する観察状態を模式図化して示した図面である。

【図 4】実施例 2 で得られた酸化超電導体の横断面に関する観察状態を模式図化して示した図面である。

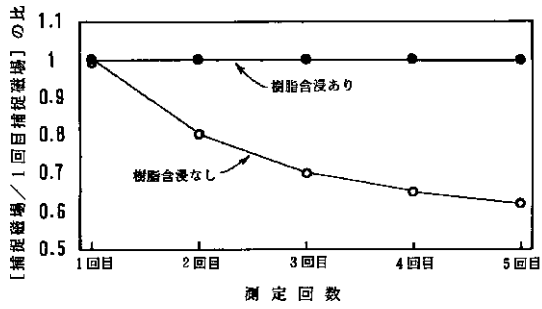
【図 5】実施例 6 で得られたSm系酸化超電導体の捕捉磁場測定結果を示すグラフである。

【図 6】実施例 7 で得られたGd系酸化超電導体の捕捉磁場測定結果を示すグラフである。

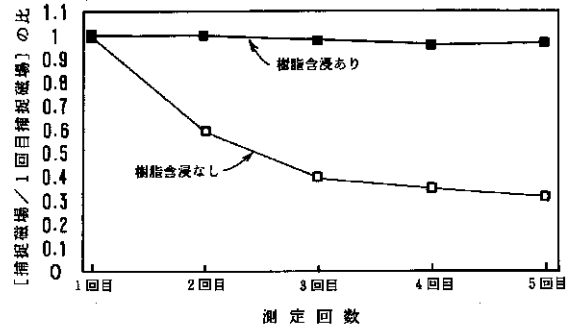
【 図 2 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 村上 雅人
 東京都江東区東雲 1 丁目 14 番 3 財団法人
 国際超電導産業技術研究センター - 超電
 導工学研究所内

(56)参考文献 特開 昭63 - 260882 (J P , A)
 特開 平 1 - 261286 (J P , A)
 特開 平 1 - 282176 (J P , A)
 特開 平 5 - 78183 (J P , A)
 特開 平 3 - 245558 (J P , A)
 特開 平 6 - 299087 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
 C01G 1/00 ZAA
 C04B 41/80 - 41/91