

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*]	(参考)
C01G 3/00	ZAA	C01G 3/00	ZAA	4G047
1/00		1/00		S

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全9頁)

(21)出願番号	特願平11 - 238477	(71)出願人	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8月25日(1999.8.25)	(71)出願人	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
		(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
		(74)代理人	100088270 弁理士 今井 毅

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐割れ性に優れた酸化物超電導体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 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十分に耐え、長期にわたって高い捕捉磁場を安定して発揮できる酸化物超電導体を提供する。

【解決手段】 例えば“希土類元素を含む銅酸化物超電導体”等の酸化物超電導体を、低融点金属が含浸した酸化物超電導バルク体、あるいは低融点金属が含浸しかつ外表面に低融点金属の薄層を有した酸化物超電導バルク体からなる構成とする。これら酸化物超電導体は、減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と溶融状態の低融点金属とを接触させることによって製造することができる。なお、予め酸化物超電導バルク体に孔を設けておくことによって溶融状態の低融点金属との接触面を酸化物超電導バルク体の外表面と前記孔の内表面の両方とすれば、製造能率や製品性能の更なる向上が期待できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 低融点金属が含浸した酸化物超電導バルク体からなることを特徴とする、耐割れ性に優れた酸化物超電導体。

【請求項 2】 低融点金属が含浸し、かつ外表面に低融点金属の薄層を有した酸化物超電導バルク体からなることを特徴とする、耐割れ性に優れた酸化物超電導体。

【請求項 3】 酸化物超電導バルク体が希土類元素 (Y , La , Nd , Sm , Eu , Gd , Dy , Ho , Er , Tm 及び Yb のうちの 1 種以上) を含む銅酸化物超電導体である、請求項 1 又は 2 記載の耐割れ性に優れた酸化物超電導体。

【請求項 4】 減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と熔融状態の低融点金属とを接触させることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の耐割れ性に優れた酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 5】 予め酸化物超電導バルク体に孔を設けておくことにより、熔融状態の低融点金属との接触面を酸化物超電導バルク体の外表面と前記孔の内表面の両方とすることを特徴とする、請求項 4 記載の耐割れ性に優れた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による割れの発生が抑えられ、長期にわたって高い捕捉磁場を維持することが可能な耐割れ性に優れた酸化物超電導体、並びにその製造方法に関するものである。そして、本発明により提供される酸化物超電導体は、磁気浮上列車、エネルギー・貯蔵装置等の広範囲な用途に供することができ、それらの性能向上に大きな役割を果たすことが期待される。

【 0 0 0 2 】

【従来技術とその課題】近年、 LiTi_2O_3 、 $\text{Ba}(\text{Bi},\text{Pb})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba},\text{K})\text{BiO}_3$ 等の比較的臨界温度 (T_c) の高い酸化物超電導材料が見出されて以来、酸化物超電導材料の研究に拍車がかかり、それまで予想もされなかった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)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 等といった銅酸化物超電導材料が次々と生み出されている。

【 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は知られている。特に、最近では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が進んで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ならなっているが、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っている。

【 0 0 0 4 】更に、上述のような超電導体に所望する特性を発現させるためには超電導体を極低温 (少なくとも液体窒素温度以下の温度) に冷却する必要があるが、バルク酸化物超電導材の場合にはその際の熱衝撃も割れ発生の大きな原因となっている。

10 【 0 0 0 5 】そこで、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「Ag を添加した原材料からバルク酸化物超電導体を育成する手法」であり、この方法によって得られたバルク酸化物超電導体は優れた機械的強度を示すとされている {例えば「Japanese Journal of Applied Physics」Vol.70, No.9(1991) の第 4989 ~ 4994 頁や、「Superconductor Science and Technology」11(1998), 第 1345 ~ 1347 頁等を参照}。また、他の 1 つは、「バルク超電導材料の外周に金属リングを嵌め込み、該バルク材料に予め“圧縮の歪”を付加しておく方法」であり {「Extended Abstract of ISTE International Workshop」(1998), 第 115 ~ 118 頁}、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。

20 【 0 0 0 6 】しかしながら、前記「Ag 添加による強化法」では、コスト面の不利を余儀なくされるだけでなく、材料に加わる力がより大きい使用状態に置かれた場合の割れ防止効果が十分でない懸念が拭えない上、長期にわたって使用した際の割れ発生を抑えるのは非常に難しかった。一方、「外周に金属リングを嵌め込む方法」では、金属リングの嵌め込み作業に意外な手間を要するほか、材料の全面を金属リングで覆うことが困難であるなど金属リングの嵌め込み面にも制限を受けるので、やはり意図する十分な割れ防止効果を得るのは難しかった。

30 【 0 0 0 7 】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十分に耐え、長期にわたって高い捕捉磁場を安定して発揮できる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った。

【 0 0 0 8 】

40 【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鋭意研究を行った結果、次のような新規知見を得ることができた。

a) 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) 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。

【0009】d) ところが、酸化物超電導バルク体を減圧雰囲気下において熔融状態の低融点金属（融点が200程度以下乃至は300程度以下の低融点金属）と接触させると、熔融法等により製造された材料密度の高い酸化物超電導バルク体であっても前記低融点金属は該バルク体の表面に開口した微小クラックや気孔を通じてバルク体内部に円滑に浸透し、バルク体内の微小クラックや気孔を低融点金属で埋めてしまう現象が起きる。そして、このように内部の微小クラックや気孔が低融点金属で埋められた酸化物超電導バルク体では、その微小クラックや気孔の部位に応力集中が起きるのが緩和され、これらを起点とした割れの進展が抑えられるので、“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”等が加わった場合でも捕捉磁場が大きく低下するといった事態が生じなくなる。

e) この場合、低融点金属の含浸がバルク体の中心部にまで達せずに極く表層部（十分の数mm程度）に止まっていたとしても、割れ進展の抑制効果は大きく、長期にわたって十分に高い捕捉磁場を維持することが可能になる。

【0010】f) なお、酸化物超電導バルク体は湿気や炭酸ガスの多い腐食性雰囲気中に長時間曝されると、腐食によって材料劣化を生じたり反応相が生じたりして新たな割れが生じてこれが進展するおそれがあるが、低融点金属の含浸処理を行う際に酸化物超電導バルク体の外表面に低融点金属の薄層が付着した状態でこれを凝固させ、酸化物超電導バルク体の表面が低融点金属の薄層で覆われた状態とした場合には、バルク体内に含浸した低融点金属とバルク体表面を覆った低融点金属薄層の作用が相まって割れ進展の抑制効果が一段と向上するだけでなく、表面の耐食性も著しく改善され、酸化物超電導バルク体の使用時における外力、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、より長期にわたって十分に高い捕捉磁場の維持が可能となる。

【0011】g) また、予め酸化物超電導バルク体に孔を設けておいてから低融点金属の含浸処理を行うと、低融点金属の含浸がバルク体の外表面と前記孔の内表面の両方からなされるので、含浸処理の時間を短縮できるだけでなく、低融点金属をバルク体の内部深くまで含浸させることが容易となって性能維持効果の持続性をより向上させることができる。

【0012】h) しかも、低融点金属の含浸や表面薄膜

層の形成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、これらの方法は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となる。

【0013】本発明は、上記知見事項等を基にして完成されたものであり、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) 低融点金属が含浸した酸化物超電導バルク体からなることを特徴とする、耐割れ性に優れた酸化物超電導体。

2) 低融点金属が含浸し、かつ外表面に低融点金属の薄層を有した酸化物超電導バルク体からなることを特徴とする、耐割れ性に優れた酸化物超電導体。

3) 酸化物超電導バルク体が希土類元素（Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm及びYbのうちの1種以上）を含む銅酸化物超電導体である、前記1)項又は2)項記載の耐割れ性に優れた酸化物超電導体。

4) 減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と熔融状態の低融点金属とを接触させることを特徴とする、前記1)項乃至3)項の何れかに記載の耐割れ性に優れた酸化物超電導体の製造方法。

5) 予め酸化物超電導バルク体に孔を設けておくことにより、熔融状態の低融点金属との接触面を酸化物超電導バルク体の外表面と前記孔の内表面の両方とすることを特徴とする、前記4)項に記載の耐割れ性に優れた酸化物超電導体の製造方法。

【0014】ここで、本発明に適用される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あっても良いが、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REBa₂Cu₃O_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RE₂BaCuO₅（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}Cu₃O_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RE₂BaCuO₅（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。

【0015】また、酸化物超電導バルク体に含浸させる「低融点金属」としては、酸化物超電導バルク体は空気

中である温度以上に加熱されると結合酸素が逸散してしまつて超電導特性を示さなくなることから、前記“酸素逸散を生じる温度”よりも低い融点を有した金属あるいは合金を用いる必要がある。なお、この“酸素逸散を生じる温度”は Y - Ba - Cu - O 超電導バルク体では約 3 0 0 程度、Gd - Ba - Cu - O 超電導バルク体で約 2 5 0

- (a) 44.7wt%Bi-22.6wt%Pb-8.3wt%Sn-5.3wt%Cd-19.1wt%In 合金
(溶融開始温度 : 46.7) ,
- (b) 42.34wt%Bi-22.86wt%Pb-11.0wt%Sn-8.46wt%Cd-15.34wt%In 合金
(溶融開始温度 : 47.0) ,
- (c) 49.4wt%Bi-18.0wt%Pb-11.6wt%Sn-21.0wt%In 合金
(溶融開始温度 : 58.0) ,
- (d) 48.0wt%Bi-25.6wt%Pb-12.8wt%Sn-9.6wt%Cd-4.0wt%In 合金
(溶融開始温度 : 61.0) ,
- (e) 50.0wt%Bi-25.0wt%Pb-12.5wt%Sn-12.5wt%Cd 合金
(溶融開始温度 : 60.0) ,
- (f) 50.0wt%Bi-26.7wt%Pb-13.3wt%Sn-10.0wt%Cd 合金
(溶融開始温度 : 70.0) ,
- (g) 40.0wt%Bi-40.0wt%Pb-11.5wt%Sn-10.0wt%Cd 合金
(溶融開始温度 : 70.0) ,
- (h) 57.0wt%Bi-17.0wt%Sn-26.0wt%In 合金 (溶融開始温度 : 78.8) ,
- (i) 51.65wt%Bi-40.2wt%Pb-8.15wt%Cd 合金 (溶融開始温度 : 91.5) ,
- (j) 52.5wt%Bi-32.0wt%Pb-15.5wt%Sn 合金 (溶融開始温度 : 95.0) ,
- (k) 52.5wt%Bi-32.0wt%Pb-15.5wt%Sn 合金 (溶融開始温度 : 95.0) ,
- (l) 50.0wt%Bi-28.0wt%Pb-22.0wt%Sn 合金 (溶融開始温度 : 100) ,
- (m) 53.9wt%Bi-25.9wt%Sn-20.2wt%Cd 合金 (溶融開始温度 : 102.5) ,
- (n) 55.5wt%Bi-44.5wt%Pb 合金 (溶融開始温度 : 124) ,
- (o) 58.0wt%Bi-42.0wt%Sn 合金 (溶融開始温度 : 138) ,
- (p) 40.0wt%Bi-60.0wt%Sn 合金 (溶融開始温度 : 138) ,
- (q) 50.0wt%Bi-27.5wt%Pb-13.5wt%Sn-9.0wt%Sb 合金
(溶融開始温度 : 148) ,
- (r) Bi (溶融開始温度 : 271.3) ,
- (s) In (溶融開始温度 : 156.2) ,
- (t) Sn (溶融開始温度 : 231.9) 。

【 0 0 1 7 】ところで、先に説明した従来知見に基づき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つて、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。従つて、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。

【 0 0 1 8 】酸化物超電導バルク体に低融点金属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溶融させた液状の低融点金属とを接触させる方法が好適であるが、“加圧含浸法”等といったその他の方法によつても差し支へはない。酸化物超電導バルク体を減圧雰囲気下あるいは加圧雰囲気下において溶融状態の低融点金属と接触させると、バルク体の表面に開口した微小クラックや気孔を通じて低融点金属はバルク体内部に浸透し、バルク体内(特に表層部

程度、Sm - Ba - Cu - O 超電導バルク体や Nd - Ba - Cu - O 超電導バルク体で約 2 0 0 程度である。従つて、融点が 2 0 0 以下の低融点金属であれば何れの種類の酸化物超電導バルク体にも適用することができる。

【 0 0 1 6 】因みに、本発明に適用できる低融点金属の具体例とその溶融開始温度を以下に示す。

内)の微小クラックや気孔を埋めつくす。そのため、微小クラックや気孔の部位に応力集中が起きるのが緩和され、これらを起点として酸化物超電導バルク体に割れが進展するのが抑えられる。従つて、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”等が加わつた場合でも捕捉磁場が大きく低下することが無くなる。

【 0 0 1 9 】なお、減圧雰囲気下含浸や加圧含浸の手法ではなく、単に酸化物超電導バルク体と溶融させた液状の低融点金属とを接触させるだけの手法では低融点金属の含浸は起きず、高い捕捉磁場を長期にわたつて維持する効果は得られない。

【 0 0 2 0 】また、低融点金属の含浸処理を行う際に酸化物超電導バルク体の外表面に低融点金属の薄層が付着した状態でこれを凝固させれば、内部に低融点金属が含浸され、かつ表面が低融点金属の薄層(例えば十分の数

mm以上程度)で覆われた状態の酸化物超電導バルク体が得られるが、このような超電導バルク体では、バルク体内に含浸した低融点金属とバルク体表面を覆った低融点金属薄膜層の作用が相まって割れ進展の抑制効果が一段と向上するだけでなく、表面の耐食性も著しく改善され、酸化物超電導バルク体の使用時における外力、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、より長期にわたって十分に高い捕捉磁場の維持が可能となる。

【0021】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、例えば酸化物超電導バルク体を高電磁力下で応用する場合や、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。

【0022】以下、本発明を実施例によって説明する。

【実施例】〔実施例1〕 $YBa_2Cu_3O_7$ 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 $YBa_2Cu_3O_7$ 素材を1100に20分加熱した後、1050まで30分で冷却し、その後 $SmBa_2Cu_3O_7$ 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時間の酸素アニールを行った。

【0023】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“低融点金属の含浸処理を行わない組”と“これらを真空容器に入れて表層部に低融点金属を含浸させた組”とを準備した。なお、低融点金属の含浸処理では、まず真空容器中で超電導バルク体を130まで加熱すると共に、真空容器内を1Torrまで減圧した後、130に加熱して溶融させた55.5wt%Bi-44.5wt%Pb合金(融点:124)を減圧下でバルク体に注いで浸透させた。そして、その後、真空容器内を大気圧にまで加圧すると共に、バルク体の温度を室温にまで低下させた。

【0024】次いで、これら各超電導体を77Kまで冷却し、この温度で10Tの磁場を印加した後、温度を50K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てから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、低融点金属の含浸処理を行わ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、低融点金属の含浸処理を実施した試料(低融点金属の含浸が外表面から約1mmの厚さに及んでいることを確認済)の捕捉磁場は、 Y_211 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2.5T, 3T, 4T, 4T及び3Tという値が得られた。

【0025】また、低融点金属の含浸処理を実施した試

料については、「これらのバルク体に10Tの磁場を印加して77Kまで急冷した後、磁場を除去する」という処理を10回繰り返したが、各処理過程での捕捉磁場は全く同じ値を示して性能劣化は認められなかった。なお、 Y_211 相の含有量による捕捉磁場の違いは、 Y_211 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。

【0026】〔実施例2〕 $Sm_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_7$ 酸化物超電導体内に Sm_2BaCuO_5 (Sm_211 相)をそれぞれ30及び40体積%分散して含有するバルク材料を、溶融法により作製した。溶融条件は、 $Sm_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_7$ 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1050に20分加熱した後、1200まで20分で冷却し、その後 $NdBa_2Cu_3O_7$ 相を種結晶として設置してから、900まで0.5/hの速度で冷却する条件を採用した。次に、上記各バルク超電導体に対し、1気圧の酸素気流中で350において200時間の酸素アニールを施した。

【0027】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、“低融点金属の含浸処理を行わない組”と“これらを真空容器に入れて表層部に低融点金属を含浸させた組”とを準備した。なお、低融点金属の含浸処理では、まず真空容器中で超電導バルク体を130まで加熱すると共に、真空容器内を1Torrまで減圧した後、130に加熱して溶融させた55.5wt%Bi-44.5wt%Pb合金(融点:124)を減圧下でバルク体に注いで浸透させた。そして、その後、真空容器内を大気圧にまで加圧すると共に、バルク体の温度を室温にまで低下させた。

【0028】次いで、これら各超電導体を77Kまで冷却し、この温度で10Tの磁場を印加した後、温度を50K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てから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、低融点金属の含浸処理を行わ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、低融点金属の含浸処理を実施した試料(低融点金属の含浸が外表面から約1mmの厚さに及んでいることを確認済)の捕捉磁場は、 Sm_211 相の含有量が30及び40体積%の試料においてそれぞれ8T及び6.5Tという値が得られた。

【0029】また、低融点金属の含浸処理を実施した試料については、「これらのバルク体に10Tの磁場を印加して77Kまで急冷した後、磁場を除去する」という処理を10回繰り返したが、各処理過程での捕捉磁場は全く同じ値を示して性能劣化は認められなかった。

【0030】〔実施例3〕 $Nd_{0.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_z$ 超電導体内に $Nd_3Ba_2Cu_4O_z$ ($Nd422$ 相)を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1040

に 20 分加熱した後、1010 まで 20 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 900 まで 0.5 /h の速度で冷却する条件を採用した。次に、上記各バルク超電導体に対し、1 気圧の酸素気流中で 300 において 300 時間の酸素アニールを施した。

【0031】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、“低熔点金属の含浸処理を行わない組”と“これらを真空容器に入れて表層部に低熔点金属を含浸させた組”とを準備した。なお、低熔点金属の含浸処理では、まず真空容器中で超電導バルク体を 130 まで加熱すると共に、真空容器内を 1×10^{-1} Torr まで減圧した後、130 に加熱して溶融させた 55.5wt%Bi-44.5wt%Pb 合金 (融点:124) を減圧下でバルク体に注いで浸透させた。そして、その後、真空容器内を大気圧にまで加圧すると共に、バルク体の温度を室温にまで低下させた。

【0032】次いで、これら各超電導体を 77 K まで冷却し、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てからホー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、低熔点金属の含浸処理を行わ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、低熔点金属の含浸処理を実施した試料 (低熔点金属の含浸が外表面から約 1 mm の厚さに及んでいることを確認済) の捕捉磁場は、Nd422 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。

【0033】また、低熔点金属の含浸処理を実施した試料については、「これらのバルク体に 10 T の磁場を印加して 77 K まで急冷した後、磁場を除去する」という処理を 10 回繰り返したが、各処理過程での捕捉磁場は全く同じ値を示している性能劣化は認められなかった。

【0034】〔実施例 4〕 $YBa_2Cu_3O_y$ 超電導体内に Y_2BaCuO_5 相をそれぞれ 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、溶融法により作製した。溶融条件は、 $YBa_2Cu_3O_y$ 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 時間の酸素アニールを行った。
【0035】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“低熔点金属の含浸処理を行わない組”と“これらを真空容器に入れて表層部に低熔点金属を含浸させた組”とを準備した。なお、低熔点金属の含浸処理では、まず真空容器中で超電導バルク体を 240 まで加熱すると共に、真空容器内を 5×10^{-1} Torr まで減圧した後、240 に加熱して溶融させた金属 Sn (融点:2

31.9) を減圧下でバルク体に注いで浸透させた。そして、その後、真空容器内を大気圧にまで加圧すると共に、バルク体の温度を室温にまで低下させた。

【0036】次いで、これら各超電導体を 77 K まで冷却し、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てからホー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、低熔点金属の含浸処理を行わなかった試料の捕捉磁場は、Y211 相の含有量が 20、30 及び 40 体積% の試料においてそれぞれ 1.5 T、3 T 及び 2 T であった。これに対して、低熔点金属の含浸処理を実施した試料 (低熔点金属の含浸が外表面から約 1 mm の厚さに及んでいることを確認済) の捕捉磁場は、Y211 相の含有量が 20、30 及び 40 体積% の試料においてそれぞれ 4.5 T、5 T 及び 3 T という値が得られた。

【0037】また、低熔点金属の含浸処理を実施した試料については、「これらのバルク体に 10 T の磁場を印加して 77 K まで急冷した後、磁場を除去する」という処理を 10 回繰り返したが、各処理過程での捕捉磁場は全く同じ値を示している性能劣化は認められなかった。

【0038】〔実施例 5〕 $Nd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_y$ 超電導体内に $Nd_{0.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_z$ (Nd422 相) を 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 1040 に 20 分加熱した後、1010 まで 20 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 900 まで 0.5 /h の速度で冷却する条件を採用した。次に、上記各バルク超電導体に対し、1 気圧の酸素気流中で 300 において 300 時間の酸素アニールを施した。

【0039】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、低熔点金属の含浸並びに表面被覆を施した。なお、低熔点金属の含浸並びに表面被覆処理では、まず真空容器中で超電導バルク体を 130 に加熱すると共に真空容器内を 1×10^{-1} Torr まで減圧し、この状態で 130 に加熱して溶融させた 55.5wt%Bi-44.5wt%Pb 合金 (融点:124) を減圧下でバルク体に注いで浸透させると共に表面に付着させた。そして、その状態で真空容器内を大気圧にまで加圧すると共に、バルク体の温度を室温にまで低下させた。

【0040】次いで、これら各超電導体を 77 K まで冷却し、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てからホー素子を用いて超電導体表面の磁場分布を測定した。低熔点金属の含浸並びに表面被覆処理を実施した試料 (低熔点金属の含浸が外表面から約 1 mm の厚さに及んでおり、かつ表面が約 0.5mm 厚の低熔点金属薄層で被覆されていることを確認済) の捕捉磁場は、Nd422 相の含有量が 20、30 及び 40 体積% の試料におい

それぞれ 3 T, 6.5 T 及び 5 T であった。

【0041】また、これら低融点金属の含浸並びに表面被覆処理を実施した試料に関し「バルク体に 10 T の磁場を印加して 77 K まで急冷した後、磁場を除去する」という処理を 10 回繰り返したが、各処理過程での捕捉磁場は全く同じ値を示している性能劣化は認められなかった。しかも、超電導バルク体の使用がなされる雰囲気中で長期間にわたって腐食を生じることがなく、腐食による性能劣化も生じないことが確認された。

【0042】なお、ここでは、低融点金属を含浸させた Y 系, Sm 系及び Nd 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, Gd 系, Dy

【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 12 月 24 日 (1999. 12. 24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】〔実施例 2〕 $Sm_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_y$ 酸化物超電導体内に Sm_2BaCuO_5 (Sm 2 1 1 相) をそれぞれ 30 及び

【手続補正書】

【提出日】平成 12 年 5 月 22 日 (2000. 5. 22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 1】低融点金属が含浸した溶融法による酸化物超電導バルク体からなることを特徴とする、耐割れ性に優れた酸化物超電導体。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 2】低融点金属が含浸し、かつ外表面に低融点金属の薄層を有した溶融法による酸化物超電導バルク体からなることを特徴とする、耐割れ性に優れた酸化物超電導体。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

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低融点金属を含浸させたものも、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。

【0043】

【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酸化物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がもたらされる。

40 体積% 分散して含有するバルク材料を、溶融法により作製した。溶融条件は、 $Sm_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_y$ 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 1200 に 20 分加熱した後、1050 まで 20 分で冷却し、その後 $NdBa_2Cu_3O_y$ 相を種結晶として設置してから、900 まで 0.5 /h の速度で冷却する条件を採用した。次に、上記各バルク超電導体に対し、1 気圧の酸素気流中で 350 において 200 時間の酸素アニールを施した。

【補正内容】

【0003】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。特に、最近では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が進んで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なつてきているが、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っている。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】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「Agを添加した原材料からバルク酸化物超電導体を育成する手法」であり、この方法によって得られたバルク酸化物超電導体は優れた機械的強度を示すとされている{例えば「Japanese Journal of Applied Physics」Vol.70, No.9(1991)の第4989~4994頁や、「Superconductor Science and Technology」11(1998),第1345~1347頁等を参照}。また、他の1つは、「バルク超電導材料の外周に金属リングを嵌め込み、該バルク材料に予め“圧縮の歪”を付加しておく方法」であり{「Extended Abstract of ISTE International Workshop」(1998),第115~118頁}、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。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】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十分に耐え、長期にわたって高い捕捉磁場を安定して発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った。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【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鋭意研究を行った結果、次のような新規知見を得ることができた。

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) 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。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】d) ところが、酸化物超電導バルク体を減圧雰囲気下において溶融状態の低融点金属(融点が200程度以下乃至は300程度以下の低融点金属)と接触させると、溶融法により製造された材料密度の高い酸化物超電導バルク体であっても前記低融点金属は該バルク体の表面に開口した微小クラックや気孔を通じてバルク体内部に円滑に浸透し、バルク体内の微小クラックや気孔を低融点金属で埋めてしまう現象が起きる。そして、このように内部の微小クラックや気孔が低融点金属で埋められた酸化物超電導バルク体では、その微小クラックや気孔の部位に応力集中が起きるのが緩和され、これらを起点とした割れの進展が抑えられるので、“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”等が加わった場合でも捕捉磁場が大きく低下するといった事態が生じなくなる。

e) この場合、低融点金属の含浸がバルク体の中心部にまで達せずに極く表層部(十分の数mm程度)に止まっていたとしても、割れ進展の抑制効果は大きく、長期にわたって十分に高い捕捉磁場を維持することが可能になる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】本発明は、上記知見事項等を基にして完成されたものであり、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) 低融点金属が含浸した溶融法による酸化物超電導バルク体からなることを特徴とする、耐割れ性に優れた酸化物超電導体。

2) 低融点金属が含浸し、かつ外表面に低融点金属の薄層を有した溶融法による酸化物超電導バルク体からなることを特徴とする、耐割れ性に優れた酸化物超電導体。

3) 酸化物超電導バルク体が希土類元素(Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm及びYbのうちの1種以上)を含む銅酸化物超電導体である、前記1)項又は2)項記載の耐割れ性に優れた酸化物超電導体。

4) 減圧雰囲気下に保持した酸化物超電導バルク体と溶融状態の低融点金属とを接触させることを特徴とする、前記1)項乃至3)項の何れかに記載の耐割れ性に優れた酸化物超電導体の製造方法。

5) 予め酸化物超電導バルク体に孔を設けておくことにより、溶融状態の低融点金属との接触面を酸化物超電導バルク体の外表面と前記孔の内表面の両方とすることを特徴とする、前記4)項に記載の耐割れ性に優れた酸化物超電導体の製造方法。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】ここで、本発明に適用される溶融法による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

物超電導体がより好適であると言える。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】溶融法による酸化物超電導バルク体に低融点金属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溶融させた液状の低融点金属とを接触させる方法が好適であるが、“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ない。溶融法による酸化物超電導バルク体を減圧雰囲気下あるいは加圧雰囲気下において溶融状態の低融点金属と接触させると、バルク体の表面に開口した微小クラックや気孔を通じて低融点金属はバルク体内部に浸透し、バルク体内 (特に表層部内) の微小クラックや気孔を埋めつくす。そのため、微小クラックや気孔の部位に応力集中が起きるのが緩和され、これらを起点として酸化物超電導バルク体に割れが進展するのが抑えられる。従って、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”等が加わった場合でも捕捉磁場が大きく低下することが無くなる。

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

Fターム(参考) 4G047 JA02 JB05 JC03 KC06 LA10