

学位論文審査報告

川原, 伸章

福島, 丈雄

<https://doi.org/10.15017/17301>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 15 (1), pp.61-65, 1993-06-01. 九州大学大学院総合理工学
研究科

バージョン :

権利関係 :

学位論文審査報告

氏名(本籍) 川原伸章(福岡県)
 学位記番号 総理工博乙第175号
 学位授与の日附 平成5年2月18日
 学位論文題目 酸化物高温超電導体の作製とその微構造に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 沖 憲 典
 (副査) 〃 〃 山 添 昇
 〃 〃 森 永 健 次
 〃 〃 青 峰 隆 文

論文内容の要旨

酸化物超電導体はその超電導転移温度 T_c が高いことから、数々の応用が期待されているが、臨界電流密度 J_c の低さおよび機械的強度の低さがその実用化の障害となっている。これらの特性が低い原因は材料の微構造に依るところが大きい。本論文は、Y系超電導体 ($Y_1Ba_2Cu_3O_7$) および Bi系超電導体 ($Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_2O_y$) の J_c ならびに機械的強度を向上させるため、超高压成形、磁気ロール形成により超電導体の成形を行うとともに、超電導体の作製条件で変わる超電導体結晶の微構造と超電導特性、 J_c および機械的特性との関係を詳細に調べるとともに物性的見地からも検討したものであり、以下の7章から構成されている。

第1章は序論で、本研究の意義および目的を述べた。

第2章では、高い J_c をもつ超電導体のバルクを作製するにあたり、第一に必要な高純度原料粉末の調製を行った。なかでも、従来、十分な単相化がなされていなかった Bi系超電導体の原料作製に関して、単相化過程を電顕観察し、その生成のメカニズムを考察した。この結果をもとに従来の長時間1回焼成の作製方法を改良し、短時間焼成—粉碎の工程を繰り返す新規な方法を考案し、従来より高純度の単相原料粉末を得ることを可能にした。

第3章では、Y系超電導体の粉末を超高压成形することにより、通常の焼結法では得られない理論密度の焼結体を得た。超電導体の高密度化により J_c の向上を図り、通常焼結法の J_c を50倍以上に高めることに成功した。超高压成形によるY系超電導体の J_c が高

い原因を調べるために、粒界を電顕観察し、通常焼結体との微構造の違いから説明した。高压成形直後のY系超電導体は電氣的に超電導を示さず、アニールにより超電導になった原因を、交流帯磁率測定、電顕観察、電気抵抗測定等から詳しく考察した。その結果、高压成形で結晶粒の表面が歪むことによって非超電導体化し、電氣的に接続が絶たれている状態になっており、アニールで歪が回復し超電導化することを明らかにした。

第4章では、板状で形状的にも電氣的にも異方性がある Bi系超電導体の結晶粒を配向させ、高い J_c を持つバルクを作製するために、磁場が印加でき、高温に熱したサンプルを圧延できる磁気ロール装置を試作した。この装置を用いて超電導体の成形を試み、Bi系超電導体が非常に短い時間で、通常焼結と同レベルのバルクが簡単に成形できることを見いだした。また磁気ロールによる成形は形状的、電氣的に異方性のある Bi系超電導体の結晶粒を磁場および圧力の方向に c 軸配向させる効果があり、 J_c の向上に効果があることを示した。さらに、磁場のよる配向のメカニズムは、外部磁場の減少により結晶の ab 面内に流れるうず電流と外部磁場とのローレンツ力により板状結晶を回転させる力によることをはじめて明らかにした。

第5章では、Bi系超電導体の粉末を超高压成形することにより、これまで得られていなかったほぼ理論密度のバルクを作製した。この高密度化の効果により、圧縮試験における破壊強度を従来の焼結体に比べ3倍に、ピッカース硬度を6倍に向上させた。アニールしたサンプルで、 $2457A/cm^2$ の高い J_c (通常焼結体の100倍以上で、無配向多結晶バルクの最高値)を確認し、高压成形の高 J_c 化への効果を明らかにした。

第6章では、Bi系超電導体について加圧により超電導性が破壊される原因をX線回折、酸素分析、X線光電子分光分析、電子顕微鏡観察等により調べた。その結果、これまで報告されてはいるがその原因がわからなかった、加圧による Bi系超電導体の超電導性が破壊される現象をはじめて明らかにした。5.4GPa—850℃で成形したサンプルは非超電導の未知の相と2223相の c 軸が伸びた2223'相に分解しており、未知の相は2.4nmの周期を持った構造であることを詳細なX線回折により明らかにした。また2223'相は元の2223相のCuO面から酸素が抜けた構造であり、導電性を担っているCuO面の構造が破壊されていること

を、酸素分析、XPS 測定により明らかにした。さらに Bi 系超電導体は高圧成形直後は圧力で結晶の c 面が曲がっており、その後のアニールで直線的な c 面にもどるといふ、高圧成形時の微構造の変化を電顕観察により明らかにした。

第 7 章は結論で、本研究を通じて得られた成果を総括した。

論文調査の要旨

酸化物高温超電導体は、その発見以来数々の応用が期待されているが、臨界電流密度、機械的強度および化学的安定性の低さなどが実用化にとっての障害となっている。本論文は、Bi 系超電導体 ($\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) および Y 系超電導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) について、臨界電流密度ならびに機械的強度の向上を目指し、超高圧成形、磁気ロール成形により超電導体を作製し、その微細構造と超電導特製との関係を調べるとともに物性的見地からも検討したもので、以下の成果を得ている。

1. 従来、十分な単相化がなされていなかった Bi 系超電導体の原料作製に関して、単相化過程を電顕観察し、低い転移温度 T_c をもつ 2212 相へ Ca, Cu が拡散することで高い T_c をもつ 2223 相が生成するメカニズムを明らかにしている。この結果をもとに従来の長時間 1 回焼成の作製方法を改良し、単時間焼成—粉砕の工程と繰り返す新しい方法を考案し、従来より高純度の単相原料粉末を得ることを可能にしている。

2. Bi 系超電導体粉末を超高圧成形 (5.4GPa—700°C—2h) することにより、従来得られていない理論密度のバルクを作製し、この高密度化により、従来の焼結体 비해圧縮試験における破壊強度を 3 倍に、ビッカース硬度を 6 倍に向上させている。超高圧成形直後のサンプルは超電導性を示さず、その後のアニールで超電導性を回復し、しかも通常焼結体 비해高密度を保つことを見いだしている。超高圧成形後 850°C—100h のアニールを行うことで、通常焼結体の 100 倍以上で、無配向多結晶バルクの臨界電流密度 J_c の最高値 2457 A/cm² を達成している。

3. 超高圧成形により Bi 系超電導体の超電導性が失われる原因を X 線回折、酸素分析、X 線光電子分光分析、電子顕微鏡観察等により調べている。加圧によってサンプルは未同定の相と 2223' 相に分解しており、前者は 2.4nm の周期をもつ構造であること、後者は

2223 相の CuO 面から酸素が抜けた構造で、導電性を担う CuO 面の構造が壊されて超電導性を失っていることを示している。また、アニールの初期に未同定の相は 2212 相へ、2223' 相は 2223 相へと変態し、さらなるアニールで 2212 相は徐々に 2223 相へ変化する超電導性への回復過程を明らかにしている。

4. 板状で形状的にも電気的にも異方性をもつ Bi 系超電導体の結晶粒を配向させ、高い J_c のバルクを作製するために、磁場が印加でき、高温に熱したサンプルを直接圧延できる磁気ロール装置を試作している。この装置を用いると、通常焼結と同密度のバルクが非常に短時間で簡単に得られること、結晶粒が磁場による電磁気力と圧延による機械的な力で磁場および圧力の方向に c 軸配向すること、この配向が J_c の向上に効果があることを示している。さらに、有限要素法を用いた磁場解析を行い、磁場による配向は外部磁場の減少に伴う結晶の ab 面内に流れる渦電流と外部磁場とのローレンツ力により板状結晶を回転させる力によって生じることを明らかにしている。

5. Y 系超電導体粉末を超高圧成形 (5.4GPa—500°C—2h) することにより、通常焼結法では得られない理論密度の焼結体を得ると同時に、その後 900°C—10h のアニールを施すことにより通常焼結法の 50 倍以上の J_c 値 (1650 A/cm²) を達成している。高圧成形直後には電気的に超電導を示さず、アニールにより超電導を示す現象を、電顕観察による微細構造変化から説明している。すなわち、高圧成形によって結晶粒は密に詰まり、粒同士の接続は強固であるが、粒の表面が歪んで非超電導体化し電気的に接続が絶たれた状態になっていること、アニールにより歪みが解放され、結晶粒の電気的接続が生じ超電導性を回復することを明らかにしている。

以上、要するに本論文は Bi 系および Y 系超電導体の臨界電流密度ならびに機械的強度を向上させる目的で、超高圧成形、磁気ロール成形により超電導体の作製を行い、作製条件で変わる超電導体の微細構造と臨界電流密度および機械的特性との関係を調べるとともに物性的見地から検討したもので、材料工学および電子材料学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文に値するものと認める。

~~~~~

氏名(本籍) 福島 丈雄(栃木県)  
 学位記番号 総理工博乙第176号  
 学位授与の日附 平成5年2月18日  
 学位論文題目 連続焼鈍における通板技術の研究  
 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 藤井 哲  
 (副査) 〃 〃 尾添 紘之  
 〃 〃 〃 吉永 日出男  
 〃 〃 〃 高雄 善裕

## 論文内容の要旨

1937年, 世界で初めての連続焼鈍設備が米国のボルティモア市のクラウンコークアンドシールカンパニーに建設され, 操業を開始して以来, その主たる製品は板厚 0.1~0.6mm, 板幅 457~1100mm の比較的小さいブリキ用原板であった。したがって生産性向上, すなわち如何に高速で通板するかという点に技術開発の目的が絞られていた。それによって得られた成果は現在の連続焼鈍技術の基本になっている。代表的なものを列挙すると次の様である。

- (1) ラジアントチューブバーナの適用; それまでは炉壁にヒータエレメントを吊り下げた電気抵抗加熱法であった。(2) ガスジェット冷却法の適用; それまでは, 水冷ジャケット冷却と水焼入冷却の組合せであった。
- (3) ロール形状の改善; サーマルクラウン(ロールの熱膨張の軸方向分布により形成されるロール形状)対策として, ナローボディ形のセルフアライニング機能を持たせた形状が開発された。

ブリキ用原板の焼鈍は, 通常 A<sub>1</sub> 変態点以下(通常 620~700℃)でなされ, かつ板幅の変化が少ないので, 定常操業状態においては, ロールのサーマルクラウンによる板のヒートバックルや, 蛇行の問題は重視されなかった。1972年に一般冷延鋼板用の本格的な連続焼鈍が稼働し始めた。頭初は, 処理鋼種が低炭素鋼に限られていたので, 高い絞り性は要求されず, 焼鈍温度は A<sub>1</sub> 変態点を越えることがなかった。板幅は最大 1250mm で, かつ通板速度は 250m/min と遅く, 通板に関する操業上の問題は報告されていない。

連続焼鈍がバッチ焼鈍に比べて優れているのは, 処理時間が短いこと, および製品が均質であることである。連続焼鈍の優位性を保証するものは, 異なる板厚, 板幅, ライン速度および鋼種による処理温度(炉内温度)の変更に対応して, ロールにより鋼帯を安定して

通板する技術である。第1章では新しく開発した多目的連続焼鈍システム(処理鋼種; ブリキ鋼板, 一般冷延鋼板, 高張力鋼板, 通板速度 400~600m/min)の概要, および, その開発に際して解明せざるを得なかった問題点を説明した。

第2章ではロールと鋼帯が接触する場合におけるロールのサーマルクラウン発生の機構を解明した。まず熱変形が生じていないロール上での均一張力の鋼帯の接触域を仮定し, ロールの温度分布と熱変形を算出し, 次いでこの変形したロールに巻付けた鋼帯の接触域を算出した。この計算を繰り返すことにより, サーマルクラウンの非定常解および定常解を求めた。一方, ロールシェル内部の軸方向に多数の熱電対を取付け, このロールを連続焼鈍炉内に装着し, 実際の操業状態における温度分布を測定した。この計測データと計算結果とはよく一致し, 本解析法が妥当であることを確認した。従来は, 経験的にロールクラウンを予想し, 試運転開始後, ロールの削りなおしを行うというように試行錯誤的に修正していたが, 本解析法により, 事前に定量的な予測が可能になった。

第3章では, ロール上における鋼帯蛇行現象の解析を行った。連続焼鈍の加熱, 冷却の過程においては, 鋼帯の温度が炉内雰囲気温度と同一になる状態はほとんどなく, ロールにはサーマルクラウンが発生する。そしてその形状が炉温の変化に応じて変化する場合, 蛇行速度と蛇行方向が変化する。

解析はテーバ状のロールに鋼帯が巻付いた状態を想定して行った。まず鋼帯を弾性体とし, 鋼帯に与えられた張力により発生する面圧と摩擦力による鋼帯の微小変形量を3次的に求め, その結果から蛇行速度を求める計算を行った。次に鋼帯を幅方向に曲げ撓みを生じる弾性梁と考えた簡易解析を行った。これらの解析結果はよく一致し, かつ実炉の操業観察結果をよく説明出来るものであった。さらに本解析結果に基づいて, 次に示す蛇行防止対策を提案した。(1) ロールの小径化。(2) ロール両端テーバ部の摩擦係数の低減。(3) ロール中央部の表面粗度増加。(4) ガスジェットによるロール端部の冷却。これらの一部はすでに実機で経験的に知られたものであるが定量化されてはなかった。本報の成果は設計上の改良および稼働中の設備の診断に有益である。

第4章では, 新しく開発したサクシオン式冷却ロールの冷却性能に関する解析を行った。焼鈍された鋼帯

を冷却する従来の方法は、中空円筒状ロールの中の通水し、そのロールと鋼帯との接触熱伝達によるものであった。その場合にロールと鋼帯との接触は不完全であり、非接触部分と接触部分では冷却伝熱量が大きく異なり、温度差が発生し、鋼帯を著しく変形させた。ロールシェルにサクシジョン孔を明け、これからガスを吸引することにより生じる負圧で鋼帯を吸着するサクシジョンロールは、ロールと鋼帯の間に巻込まれるガスの排除によって、熱伝達を均一化し、かつ熱伝達率を著しく改善した。また、ロールシェルの表面に近い部分に、軸方向の水路を円周方向に多数配置し冷却するので、ロール径方向および軸方向の温度変化が小さくなり、サーマルクラウンは著しく小さくなった。その結果、鋼帯の変形もほとんどなくなり、製品品質も大幅に改善出来た。

第5章は総括である。

## 論文調査の要旨

耐久消費材の生産の拡大にともない、冷延鋼板の需要が急速に増加してきた。そして、生産性の向上とともに、加工工程あるいは製品の機械的性質、表面粗さ、寸法、均質性等について冷延鋼板に対する多様な要求に応ずるために、旧来のバッチ焼鈍法に変わって連続焼鈍法が主流となった。それは冷延された鋼帯コイルを一旦解いて、加熱炉と冷却部内を高速で通過させる方法である。金属組織学的知見と最高温度、昇温・冷却速度等の調整によって、多様な性質を持った鋼板が得られるのである。

著者はブリキ鋼板、一般冷延鋼板、高張力鋼板の製造が可能で、通板速度 400~600m/min の高生産性を持つ多目的連続焼鈍システムを開発した。本論文は、その際に直面した通板技術のうちで、Ⅰ. ロールと鋼帯との接触及びロールの変形、Ⅱ. 鋼帯の蛇行現象の解明と防止対策、及びⅢ. 新冷却ロールの開発とその性能について知見を取りまとめたものである。以下順にその成果の概要を述べる。

Ⅰ. 鋼帯をロールで搬送するとき、ロールの軸方向中央部のシェル外径を端部のそれより大きくする事によって、すなわち中高のインシャルクラウンを与える事によって、鋼帯がロールの中央を通過する事が保証される。炉内温度、鋼帯の温度、ロールの温度がそれぞれ異なる場合には、ロール軸方向に温度分布が生じ、熱膨張によって、更にサーマルクラウンが発生する。

その量は、鋼帯とロールシェルとが密に接触する部分と接触しない部分との割合、ロールが鋼帯によって、熱的に覆われている部分と露出している部分の割合等によって異なる。

著者は、ロールシェルと周囲との熱交換をモデル化し、接触伝熱、伝導、対流、ふく射の各伝熱要素に対しては従来の伝熱の式を適用し、ロールの温度分布を求める式を導出している。更にロールについて、力学系を単純化して、チモシェンコの弾性変形の理論を適用し、鋼帯については薄肉板の熱応力の式を適用して、弾性変形を求める式を示している。そして、ロールの温度分布、サーマルクラウン、鋼帯の接触変形の3種の計算式を組み合わせ、繰り返し計算により、鋼帯の寸法、ラインのスピード、ロール入側の鋼帯温度等種々の実機の操業条件について、その急変に対応する非定常解及び定常解を求めている。一方、実機のシェルの軸方向温度分布を測定し、計算値と良く一致する事を示している。このことは鋼帯とロールの接触状態も計算結果と同様であろうと推定できる根拠になっている。以上のサーマルクラウン発生機構に関連する定量的知見は著者によって初めて得られたものである。

Ⅱ. ロールの外径の軸方向分布が熱変形によって鞍形になるとき（逆クラウン）、走行中の鋼帯が幅方向に徐々に移動する“蛇行”現象が発生し、操業上の支障を来す。著者はこの現象の機構を解明し、蛇行防止対策を示している。

著者は1本のロールについて、ロールと鋼帯との間に働く接触面圧と摩擦力を取り上げ、力学系を単純化して、鋼帯の変形を計算し、鋼帯の幅方向の速度即ち蛇行速度に及ぼすライン速度、鋼帯の張力とヤング率、ロール径、摩擦係数、ロール間隔等の影響を図示している。更に、鋼帯を幅方向に曲げ撓みを生ずる静止弾性梁に置き換え、実用的に十分な精度の簡易計算法を考案し、計算時間の短縮を図っている。

次にこの蛇行速度の解析と通板条件によって刻々変化するサーマルクラウンの解析を連成させる事により、ロール上の鋼帯の蛇行位置の変化を算出している。そして鋼帯が一定の周期と振幅で自動的に変動する蛇行はサーマルクラウンの周期的変化に対応していることを明らかにしている。

更に、この結果は操業上の経験から得られた次の事項、操業ラインの速度が大きい場合、鋼帯温度が炉温度に対して低い場合、及び鋼帯幅が広幅材に変更され

た直後に蛇行が起り易いことを説明できるものである。また、計算結果に基づき、蛇行防止に有効な方法として(1)ロール径を小さくすること、(2)鋼帯に対するロール表面(特に両端のテーパ斜面部)の摩擦係数を小さくすること、(3)ロールと雰囲気間の伝熱及びロールシェルの軸方向伝熱を促進すること等を新たに提案している。

Ⅲ. 著者は、ロールシェルの表面に0.5mm径、40mmピッチの多数の穴をあけ、シェルの内側を減圧して気体を吸い込み、更に、シェル内に多数の細管を配して水冷却することができる形状のサクシオン式冷却ロールを考案している。そしてこのロールについてもⅠ、Ⅱの項と同様な数値解析を行い、実機の伝熱特性を実験的に調べ、次のことを明らかにしている。

(1)鋼帯とロールの間に巻き込まれるガスの排除及び吸い込み圧による接触面積の増大によって、接触熱伝達率が大幅に増加する。(2)冷却水路より内側のシェルの肉厚の増加によって、ロールの熱変形が大幅に低減する。(3)巻付角が大きい場合にも鋼帯に傷が生ずることはない。(4)運転動力が従来のガスジェット冷却方法の約1/8に減少する。

要するに、本論文は、冷延鋼板の連続焼鈍炉における鋼帯の走行安定性に関わる基本的問題であるサーマルクラウン、蛇行現象、冷却性能向上について、新しい解析手法及び対策を提案し、それを実証したものであり、熱工学上価値のある業績である。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認められる。