

[研究報告]

溶融法におけるRE(RE=Nd,Sm)BaCuO系に対するPtの添加効果

齋藤 貴*、鎌田 公一*、瀬川 晃 児*
坂井 直道**、劉 相 任**、村上 雅 人**

Effect of Pt-Doping on the RE (RE=Nd,Sm) BaCuO System during Melt Processing

SAITOH Takashi*, KAMADA Koichi*, SEGAWA Koji*
SAKAI Naomichi**, YOO Sang-Im**, MURAKAMI Masato**

The effect of the Pt-dopant on RE (RE=Nd,Sm) 2O₃-BaCuO₂-CuO system during melt processing was investigated. The doping was found to suppress the coarsening of major second phases (Nd422, Sm211). Although Sm samples with and without doping, melt-grown by an oxygen-controlled-melt-growth (OCMG) process, showed the same onset transition temperature (T_c) of 94.5K in a SQUID measurement, the superconducting transition of the doped sample was relatively broad, which may be related to the phase separation caused by formation of a Pt-compound.

Keyword: Superconductor, Neodymium Compound, Samarium Compound, Platinum Doping, Transition Temperature

1 緒 言

超電導体の実用上最も重要な特性は、使用温度における臨界電流密度 (J_c) の大きさである。YBa₂Cu₃O_y 超電導体 (Y123) において、白金 (Pt) の添加は、Y123マトリクス中に微細な針状のY₂BaCuO₅ (Y211) を分散させ、J_c の改善に大きな効果があること、さらに、この微細な針状Y211が半溶融過程において液相の流出を防ぎ結晶成長を促進させるために重要であることが報告されている⁽¹⁾。

そこで、OCMG法 (酸素分圧を制御した雰囲気下で溶融成長する手法) によって得られた、高いT_cと強いフラックスピンニングセンターを持つREBaCuO (RE=Nd,Sm) 超電導体⁽²⁻⁵⁾ の組織制御を行うために、第2相であるNd422, Sm211の形態に及ぼす、Pt添加の影響について検討した。

2 研究方法

原料として、RE₂O₃ (RE=Nd,Sm)、BaCuO₂、CuO、Ptを用い、組成比がRE_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_yとなるようにボールミル中で無水エチルアルコールを分散媒として24時間混合した。Ptの添加量は1wt%とし、無添加の場合と比較した。混合物を乾燥後、得られた粉末を冷間等方圧プレス (CIP) を用いて200MPaの圧力で成形し、約10mm

×10mm×20mmの圧粉体を得た。

試料結晶組織におよぼすPt添加の影響を、半溶融処理の前後で検討するために、以下の実験を行った。

- (1) 圧粉体を大気中で1120℃で1時間保持した後、Cuプレート上で急冷して、半溶融状態からの急冷凝固試料を作成し、その破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。
- (2) 圧粉体に0.1% O₂ 雰囲気下で図1に示すOCMG処理を行い、酸素アニール後、SQUIDによる超電導特性の測定及びEPMAにおける定性、定量分析を行った。

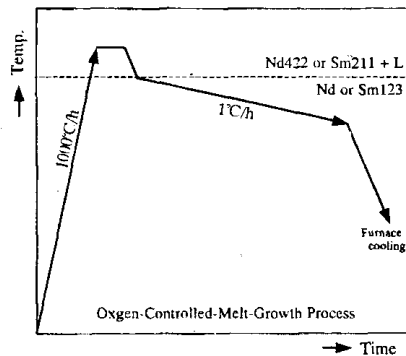


図1 OCMG法の熱処理パターン of の模式図

現在 * 岩手県工業技術センター 金属材料部 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2
 ** 超電導工学研究所 第7研究部 東京都港区芝浦一丁目16-25

3 実験結果及び考察

3-1 半熔融状態での第2相の挙動

RE₂O₃、BaCuO₂、CuOを混合した粉末（圧粉体）を直接Nd₂O₃+BaCuO₂+CuO→Nd422+液相（またはSm₂O₃+BaCuO₂+CuO→Sm211+液相）の反応が進む半熔融状態まで加熱し、1時間保持後急冷凝固させて、SEMを用いて破断面を観察し、第2相の結晶形態を検討した。そのSEM像を図2に示す。

Nd系では、Ptを添加しなかった試料はNd422が柱状に成長しており（図2(a)）、そのアスペクトレシオ（AR=長さ/直径）は、Pt 1 wt%添加試料（図2(b))の約3分の1になる。これから、Pt 1 wt%添加によってNd422の粗大化を抑制できることがわかる。

同様の実験をY系について行くと、はじめPtの添加によってY211の粗大化が抑制されるが、Ptをさらに過剰に添加するとY211は逆に粗大化する事が報告されている⁽¹⁾。Nd422は、Y211とは結晶構造が異なりその平均的な結晶も大きい、Ptの添加はY系の場合と同様で、Nd系においてもNd422の粗大化の抑制に有効であることがわかった。

Sm系では、Pt無添加の場合のSm211は六角柱形状をしており（図2(c)）、そのアスペクトレシオはおおむね1~3程度である。Ptを添加するとSm211は針状となり（直径1~5 μm、長さ10~50 μm）、アスペクトレシオはおおむね5~15程度となる（図2(d)）。これは、

Nd422よりもPt添加による第2相の粗大化抑制効果が大きい事を示している。

しかし、本実験でのSm211の形状は、Nd422より細くかつ長い、同様の処理を行ったY211よりは粗大である⁽¹⁾。Pt添加の効果がY系に比較して小さくなったのは、RE211(422)生成温度が各RE系によって異なるにもかかわらず、本実験で同一条件で熱処理を行ってY、Sm、Ndを比較したためであると考えられる。

よって今後はこれらの条件の最適化を行う必要がある。

3-2 OCMG処理を行った試料における効果

OCMG処理後の第2相（Nd422、Sm211）は、包晶反応の進行によって123マトリクス中に存在する。図3に、Pt添加及び無添加のNdBaCuO、SmBaCuO試料のEPMAによるCOMPO像を示す。この図から、OCMG試料でも急冷凝固試料の場合と同様に、Pt添加によってd422、Sm211の粗大化が抑制されることがわかる。Pt無添加試料では、Pt添加試料と比較して第2相が3~10倍に粗大化している。つまり、半熔融処理を開始する時点で第2相の粗大化を抑制することで、最終組織の第2相の微細化が可能である。

図4 OCMG処理を行ったSmBaCuO試料の帯磁率の測定結果を示す。Pt添加及び無添加の試料とも、超電導転移開始温度(nset T_c)は94.5Kであった。しかし、その温度依存性はPt添加試料がPt無添加試料と比べて

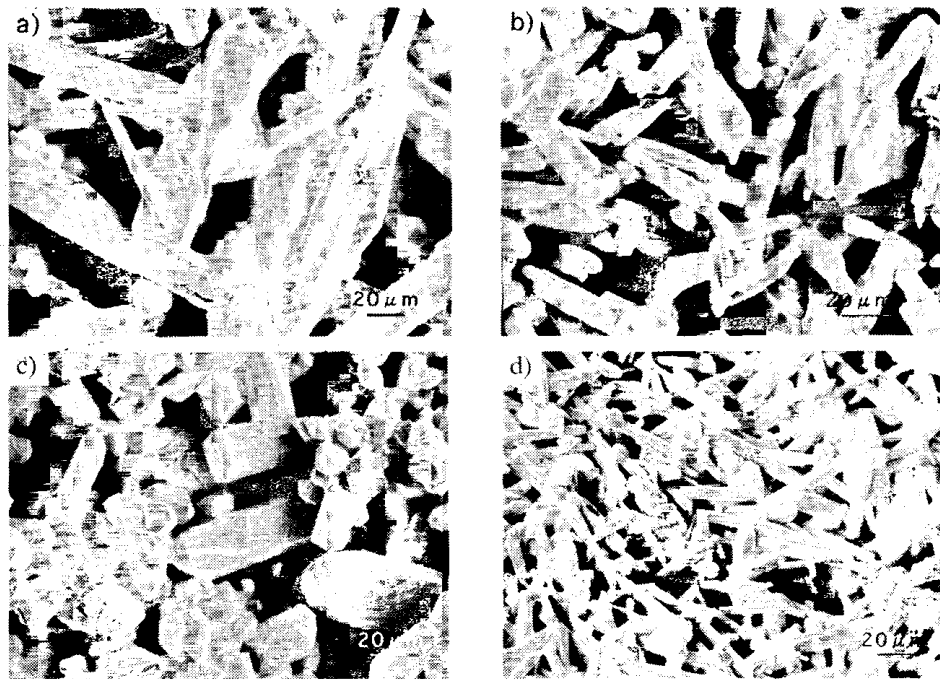


図2 急冷凝固試料のSEM像：(a)NdBaCuO Pt無添加、(b)NdBaCuO Pt 1 wt%添加、(c)SmBaCuO Pt無添加、(d)SmBaCuO Pt 1 wt%添加

図3 OCMG試料のCOMPO像：(a)NdBaCuO Pt無添加, (b)NdBaCuO Pt 1 wt%添加, (c)SmBaCuO Pt無添加, (d)SmBaCuO Pt 1 wt%添加

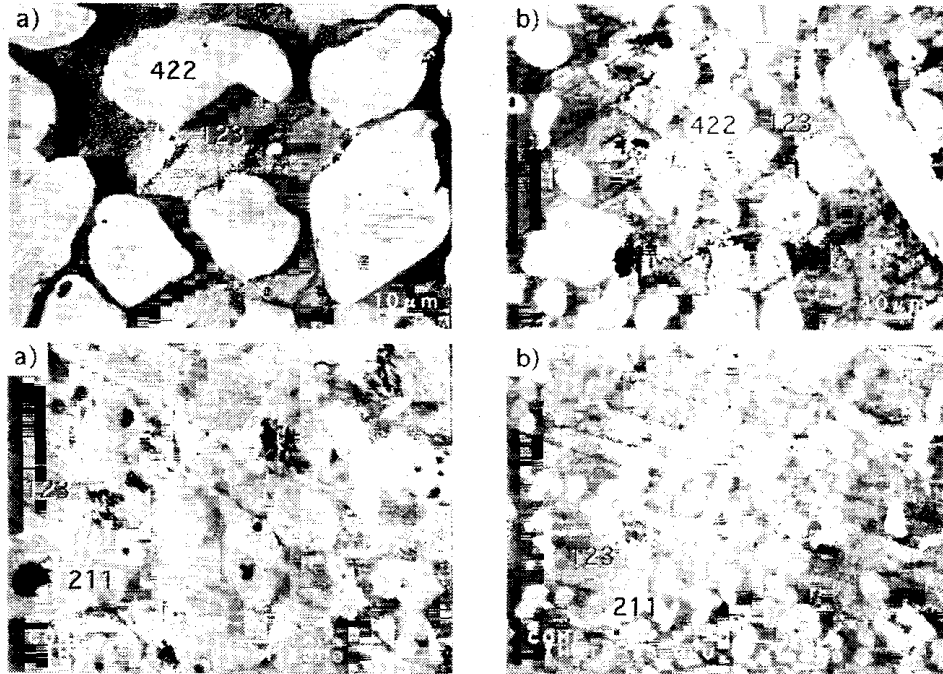
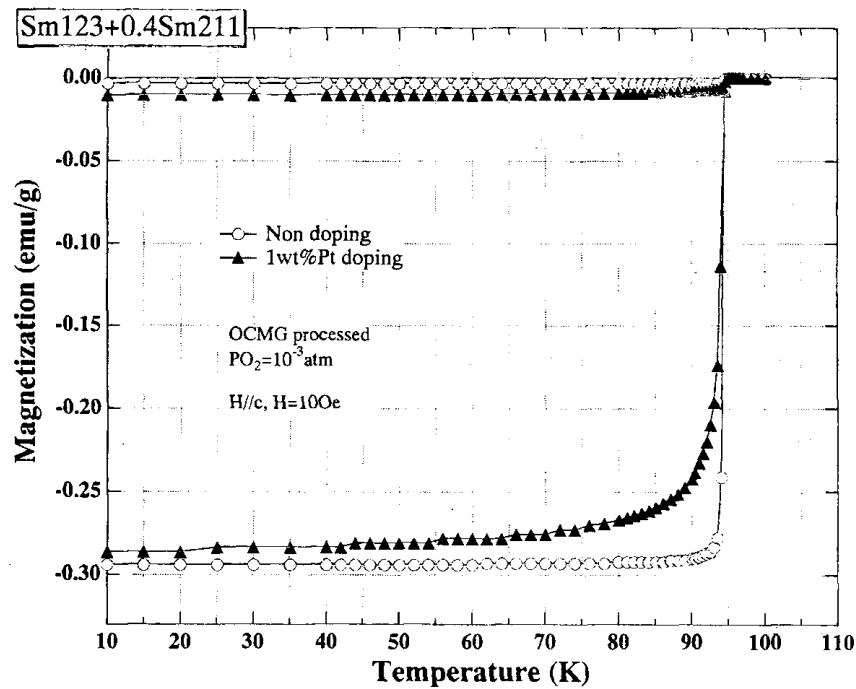


図4 OCMG法により作成したSmBaCuO超電導体帯磁率の温度依存性 (a)SmBaCuO Pt無添加, (b)SmBaCuO Pt 1 wt%添加



劣っていた。

そこで、Pt 1 wt%添加試料についてEPMAによる面分析を行い、その原因について検討した。

図5に、OCMG処理したPt 1 wt%添加SmBaCuOのEPMAマップを示す。分析結果から、図5(a)のCOM-

PO像中の明るい灰色の部分Pt化合物、濃い灰色の部分Sm211、黒色のマトリクスがSm123であることがわかる。また、Sm211中に点状の白色部分はSm₂O₃である。このPt化合物相は多くの微小なSm211を含むために正確な定量は困難だが、その元素比は平均し

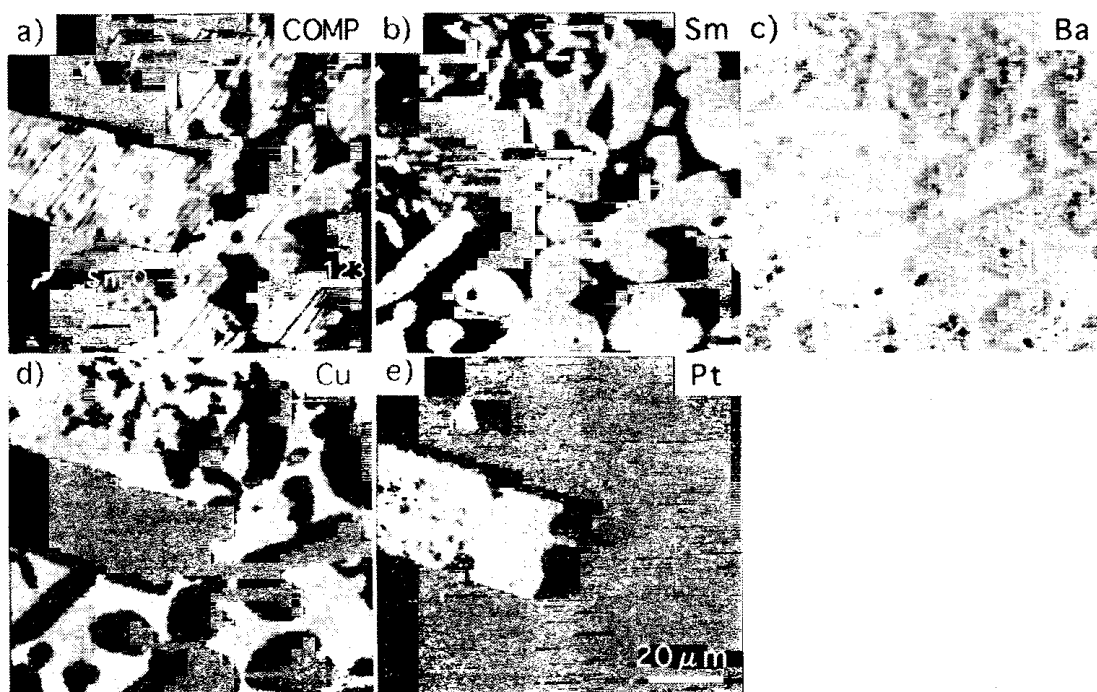


図5 OCMG法により作成したSmBaCuO超電導体 (Pt 1 wt%添加) のEPMAマップ

てSm:Ba:Cu:Pt=29:48:17:6であった。このPt化合物相にはBaが多く含まれることから、Sm211と液相が反応してSm123相を生成する際に液相の供給量を減少させる可能性がある。このことは、図4で示した結果とも良い一致を見せる。

この結果から、Ptを添加して第2相の粗大化を抑制し良好な123相の結晶成長を行うためには、Pt添加による組成ずれを考慮して、混合時の組成比の最適化を図る必要があると考えられる。

4 結 言

Ptの添加は、Nd123, Sm123相中の第2相 (Nd422, Sm211) の粗大化の抑制を可能とする。また、同じ熱処理条件では、Nd系よりSm系の方が粗大化を抑制しやすいものの、Y系に比べるとその添加効果は小さい。

従って、今後OCMG法を用いて123超電導相の結晶を大型化するためには、組成比の最適化や他の元素とPtの複合添加などを更に検討する必要がある。

5 要 約

RE₂O₃-BaCuO₂-CuO系 (RE=Nd, Sm) について、半溶融結晶成長過程でのPt添加の影響を検討した。Ptの添加が、Nd, Sm系超電導体の第2相であるNd422, Sm211の粗大化を抑制することが判った。Pt添加および無添加のSmBaCuO試料にOCMG (oxygen-controlled-melt-growth) 処理を施すと、超電導転移温度 (T_c) はともにT_c=94.5Kであったが、帯磁率の温度依存性はPt添加試料の方が劣

り、その原因はPt化合物生成による組成ずれであると考えられる。

キーワード：超伝導体 ネオジム化合物 サマリウム化合物 白金添加 転移温度

本実験を遂行するに当たり超電導特性を測定していただいた、超電導工学研究所の樋口天光氏に、深く感謝いたします。

本研究の一部は、財団法人国際超電導産業技術研究センターが、特殊法人新エネルギー・産業技術総合開発機構と締結した委託契約に基づく研究の一部について、岩手県と締結した共同研究契約により実施した。

参考文献

- (1) Sakai N., Yoo S.I., Murakami M.: submitted to *J.Mater.Res.*
- (2) Murakami M., Yoo S.I., Higuchi T., Sakai N., Weltz J., Koshizuka N., Tanaka S.: *Jpn.J.Appl.Phys.*, **33**, 715-717 (1994)
- (3) Yoo S.I., Sakai N., Takaichi H., Higuchi T., Murakami M.: *Appl.Phys.Lett.*, **65**, 633-635 (1994)
- (4) Yoo S.I., Murakami M., Sakai N., Takaichi H., Higuchi T., Tanaka S.: *Jpn.J.Phys.*, **33**, 1000-1003 (1994)
- (5) Murakami M., Yoo S.I., Higuchi T., Sakai N., Watahiki M., Koshizuka N., Tanaka S.: *Physica C* in press