

OCMG 処理した (Nd, Sm, Eu)–Ba–Cu–O 複合バルク材の 微構造と超電導特性

齋藤 貴*、瀬川 晃児*、鎌田 公一*、
坂井 直道**、劉 相任**、村上 雅人**

$RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ (RE123) 超電導体 (RE=Nd, Sm および Eu) の希土類元素 (RE) サイトを複合化した。EPMA による微細構造の評価および SQUID による超電導特性の評価から、OCMG 処理した Nd123–Sm123、Nd123–Eu123、Sm123–Eu123、及び Nd123–Sm123–Eu123 の各々の複合材料は、均一な組成のマトリックス (RE123 相) を有しシャープな遷移を伴う高い T_c を示すことが、明らかになった。

キーワード：超電導体、複合材料、希土類元素化合物

Microstructure and Superconducting Properties of OCMG–processed (Nd, Sm, Eu)–Ba–Cu–O Composite Bulks

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

RE site of $RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ superconductors (RE=Nd, Sm, Eu) was compounded. The characterization of microstructure and superconducting properties by EPMA and a SQUID magnetometer showed that OCMG processed Nd123–Sm123, Nd123–Eu123, Sm123–Eu123, Nd123–Sm123–Eu123 composite showed homogeneous matrix and high T_c with sharp transition.

key words : superconductor, composite, rare– earth compound

1 結 言

$REBa_2Cu_3O_y$ (RE123) 超電導体の中でも、RE のイオン半径が大きい系 (例えば Nd, Sm, Eu など) を大気中で作製した場合、RE の Ba サイトへの置換によって、超電導臨界温度 (T_c) が低下することが従来知られていた。¹⁾

近年、これらの超電導体を低酸素分圧溶融法 (OCMG 法) で作製することで、RE の置換が抑制され、鋭い超電導遷移および高い T_c (96K 前後) を示すことや、77K において強磁場中で高い臨界電流密度 (J_c) を示すことが明らかになってきた。^{2–4)}

また、RE123 超電導体は一般に RE の種類により融点が異なることから、RE123 超電導体を複合化するこ

とで、融点の制御による結晶成長の最適化など、超電導体の製造プロセスへの応用が可能となるほか、超電導バルク体の大型化のための超電導体同士の接合技術への発展も期待できる。

本研究では、複数の希土類元素を同時に用いて RE123 超電導体を複合化することを目的として、OCMG 処理した (Nd, Sm, Eu)–Ba–Cu–O 複合バルク材の微細構造と超電導特性について検討した。

2 実験方法

原料には RE_2O_3 (RE=Nd, Sm および Eu)、 $BaCuO_3$ 、CuO を用い、全ての RE の組み合わせ (Nd–Sm、Nd–Eu、Sm–Eu、および Nd–Sm–Eu)

* 金属材料部

** (財) 国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所

について、RE 同士の比率がグラム原子で 1:1 または 1:1:1 となり、各系とも全体で $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の組成となるように原料を混合し、大気中で仮焼、粉碎、混合 (890 °C:2 回、910 °C:1 回) した。

仮焼後の材料を、白金るつぼを用い大気中で、1400 °C、30min 熔融処理後、銅製ハンマプレートで急冷した。急冷凝固試料は、粉碎し、1軸プレスで予備成形後に、200MPa の圧力で冷間等方圧 (CIP) 成形し、約 10mm × 10mm × 20mm の圧粉体を得た。

圧粉体の OCMG 処理には管状炉を用い、Ar+1%O₂ の組成の混合ガスによる低酸素分圧雰囲気 (PO₂=10⁻² atm) で行った。その熱処理条件は、各材料の示差熱分析 (DTA) から得られた熱分解温度 (T_d) をもとに以下の様に決定された。はじめに 1.5hr で 1100 °C に昇温後 30min 保持し、徐冷開始温度 (T_i-T_d+15 °C) まで 5 °C/min の割合で冷却後、T_i より 100 °C 下の温度まで 1 °C/hr の割合で徐冷し、最後に炉冷した。

OCMG 処理した試料は、純酸素気流中、3 時間で 500 °C まで昇温後 1hr 保持し、300 °C まで 115hr かけて冷却後、最後に炉冷し、アニール処理した。

OCMG 処理後の試料を、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) による組織観察、定性分析および定量分析、ならびに X 線回折装置 (XRD) による結晶構造の解析を行い、微構造を評価した。酸素アニール処理後の試料については、SQUID を用いて 100e の印加磁場での零磁場冷却 (ZFC) と磁場冷却 (FC) 過程での直流磁化率の温度依存性を測定して、超電導特性を評価した。

3 実験結果および考察

図 1 に、Nd123、Sm123 および Nd123-Sm123 複合

材料の DTA 曲線を示す。これから、Nd123-Sm123 複合材料の熔融開始温度は、Nd123 と Sm123 のそのの中間に位置していることがわかる。また、Nd-Sm 以外の系でも、RE を複合化することで熔融開始温度は同様に変化することが確認された。この結果から、RE の混合比を変えたり、本実験で用いた以外の RE と混合することで、RE123 の融点を任意で変化させることが可能と考えられる。

図 2 に、OCMG 処理した Nd123-Sm123 複合材料の研磨面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。図中に示した分析位置 a~n の 14 ヶ所について、EPMA を用いて酸化物 ZAF 補正による定量分析を行った。それから得られた組成比 (グラム原子比) を表 1 に示す。これから、分析点のうち a~j が第二相 (RE211 または RE422) に相当し、他はマトリックス相 (123 相) に相当している事がわかる。各相の 2 種類の RE はほぼ同じ比率で存在することから、各々が Nd422-Sm211 および Nd123-Sm123 の固溶体を形成していると考えられる。

また、123 相ではいずれの分析点とも Ba の比率が理論値よりも若干低かった。これは、Ba サイトへの RE の部分的な置換に起因すると考えられる。

図 3 には、図 2 に対応する部分の EPMA による濃度マップ (濃度は各元素が酸化物として存在すると仮定した重量%) を示す。これからも、Nd および Sm イオンがマトリックス中に均一に分布していることがわかる。また、第二相に見いだされる Pt は、OCMG 処理前の熔融処理で使用した Pt るつぼから混入したと考えられる。

図 4 には、Nd123、Sm123 および Nd123-Sm123 複合材料の XRD パターンを示す。これらのパターンも、Nd-Sm 複合材料の 123 相が、単一の相から成っていることを示している。

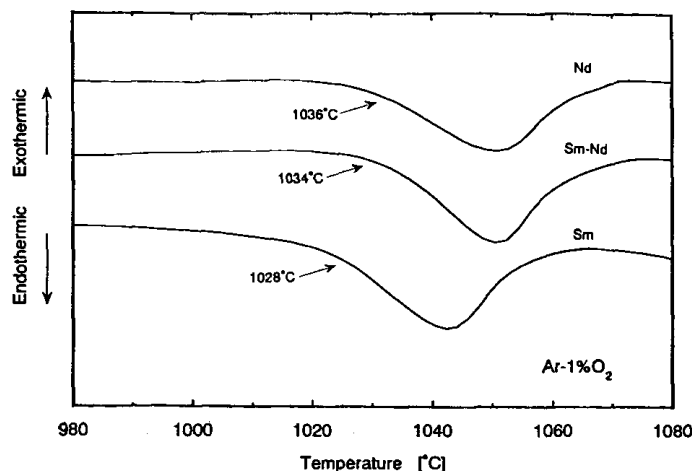


図 1 Nd123、Sm123 および Nd123-Sm123 複合材料の DTA 曲線

一方、今回の出発原料は、RE123 単相となるように配合したにもかかわらず、OCMG 処理後の試料には第二相が認められた。これは、OCMG 処理時に融液の一部が系外に流出したこと等によって組成ずれを起こしたためと考えられることから、今後さらに熱処理条件等のプロセスの検討が必要である。

図 5 に、SQUID で測定した直流磁化曲線を示す。この図から、それぞれの複合 RE123 は、Nd123, Sm123

および Eu123 の単一 RE123 と同様に、高い T_c とシャープな遷移曲線を有しており、いずれの複合系においても T_c (onset) は 96K を示し、超電導遷移も 94K でほぼ完了していることがわかる。これにより RE123 の RE サイトを複合化しても、その T_c は維持でき、さらに同じ酸素分圧下で処理しても優れた超電導特性を有するものが得られることがわかった。

表 1 Nd123-Sm123 複合材料の組成比
(分析位置は図 2 に表示)

analyzed point	Nd	Sm	Ba	Cu	
2nd phase	a	0.98	1.02	1.01	1.02
	b	1.01	0.99	1.08	1.08
	c	0.99	1.01	1.05	0.83
	d	0.97	1.03	1.05	0.77
	e	1.19	0.81	1.00	1.16
	f	1.00	1.00	1.01	0.65
	g	0.99	1.01	1.05	1.10
	h	1.01	0.99	1.04	0.90
	i	0.98	1.02	0.99	1.04
	j	1.02	0.98	0.97	0.76
123 phase	k	0.52	0.48	1.82	3.41
	l	0.52	0.48	1.88	3.28
	m	0.52	0.48	1.88	3.34
	n	0.51	0.49	1.83	3.05



図 2 Nd123-Sm123 複合材料研磨面の SEM 像

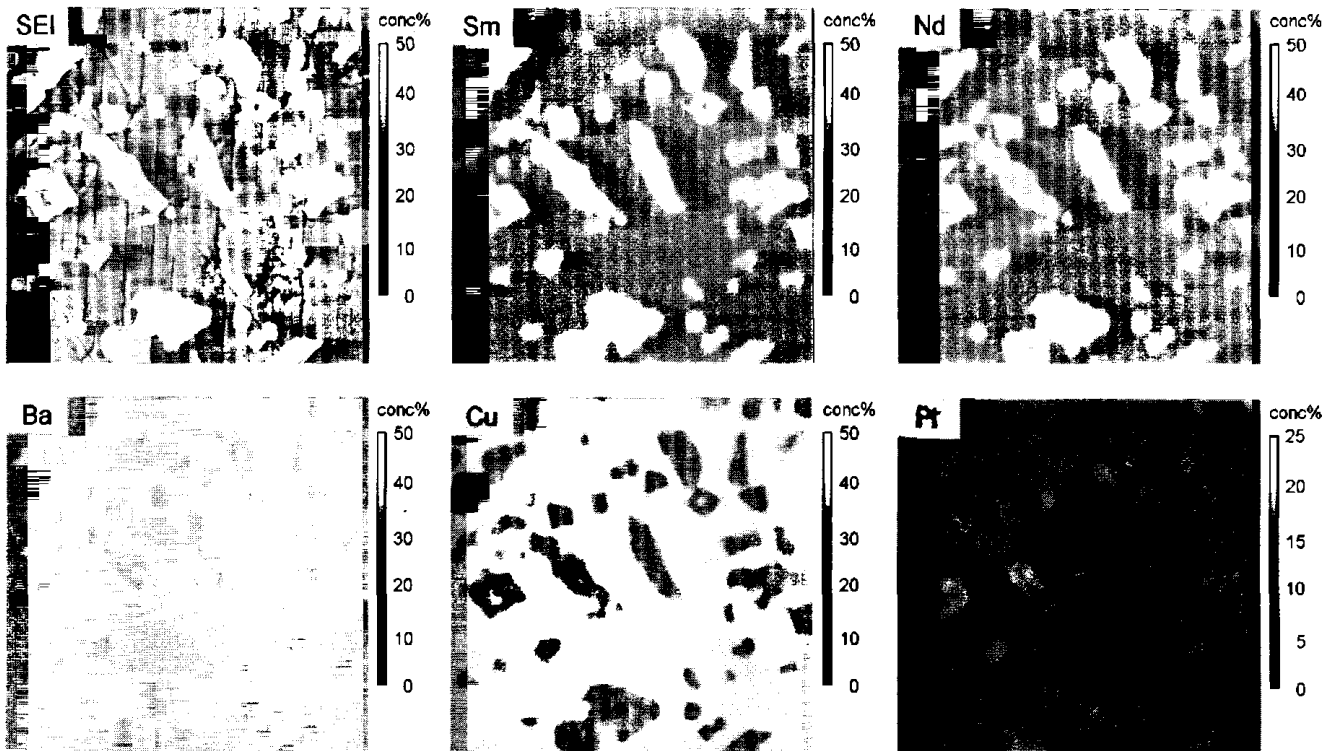


図 3 Nd123-Sm123 複合材料の EPMA による濃度マップ (各元素が酸化物として存在すると仮定した重量%)

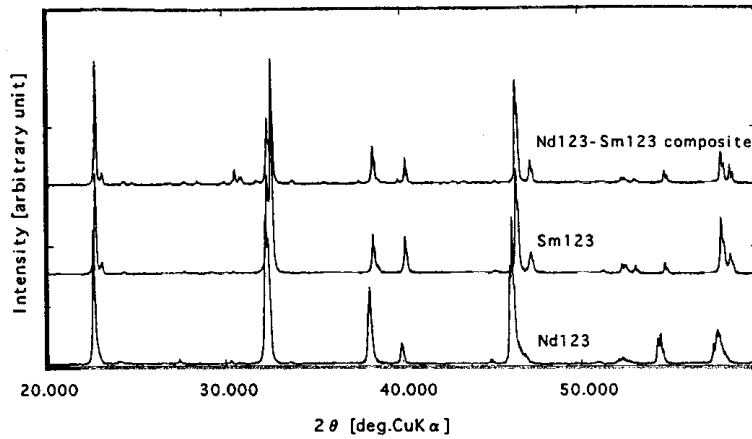


図4 Nd123、Sm123 および Nd123-Sm123 複合材料の XRD パターン

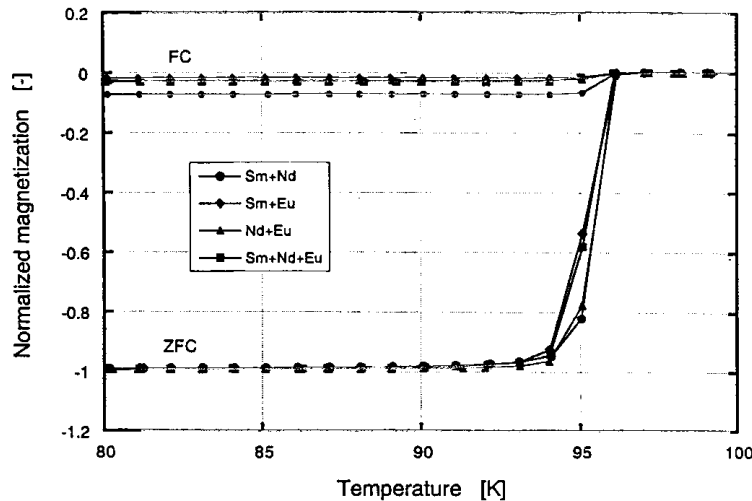


図5 RE123 複合材料の SQUID による直流磁化曲線

4 結 言

$RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 超電導体 (RE=Nd, Sm, Eu) の RE サイトの複合化について検討した結果、OCMG 法で作成した Nd123-Sm123、Nd123-Eu123、Sm123-Eu123 および Nd123-Sm123-Eu123 複合材料は、いずれも均一な組成のマトリックスとシャープな遷移を伴う高い T_c を有することがわかった。

このことは、異なる RE123 同士を混合しその混合比を変えることで、ある一定の範囲で任意の熔融温度を有する RE123 複合材料が得られることを示唆している。

この手法を拡張すれば、RE123 超電導体複合材料の微細構造の制御や熱処理条件の最適化に応用できるほか、RE 複合系 123 超電導体の結晶成長方位の制御への利用も考えられる。また、RE123 超電導体のうち、比較的低融点のものを接合材として用いた超電導体同士の接合技術への応用も可能である

本実験の遂行に当たり、超電導特性評価を手伝って頂いた超電導工学研究所の樋口天光氏に深く感謝致します。なお、本研究の一部は、(財)国際超電導産業技術研究センターが新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 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基づき実施したものである。

文 献

- 1) K.Takita, H.Akinaga, H.Katoh and K.Masuda : *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L607.
- 2) M.Murakami, S.I.Yoo, T.Higuchi, N.Sakai, J.Weltz, N.Koshizuka and S.Tanaka : *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L715-L717.
- 3) S.I.Yoo, N.Sakai, H.Takaichi, T.Higuchi and M.Murakami : 65 (1994) 633-635.
- 4) S.I.Yoo, M.Murakami, N.Sakai, T.Higuchi and S.Tanaka : *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L1000-L1003.