

## [研究報告]

# Nd-Ba-Cu-O 種結晶を用いた銀添加 Gd-Ba-Cu-O 超電導体の結晶成長\*

齋藤 貴\*\*、鎌田 公一\*\*、飯田 和昌\*\*\*、  
坂井 直道\*\*\*\*、村上 雅人\*\*\*\*

銀添加量を変化させた Gd-Ba<sub>2</sub>-Cu<sub>3</sub>-O<sub>x</sub> (Gd123 + 40mol% Gd211 + x wt%Ag, x=0-10) を cold-seed 法により Nd-Ba<sub>2</sub>-Cu<sub>3</sub>-O<sub>x</sub> 種結晶を用いて結晶成長させ、その結晶成長性について検討した。結晶成長温度は、銀添加量が増加するに従い低下した。EPMA 分析及び磁気特性評価結果から、試料中の Gd は種結晶側に拡散し、種とバルクの界面では (Nd, Gd)123 混合超電導相が生成することがわかった。また、この拡散によって反応界面付近の結晶成長温度は上昇した。したがって、cold-seed 法を用いて良好な結晶成長を行うためには、結晶成長開始温度の最適化を検討する必要がある。

キーワード：銀添加、Gd123、熔融凝固、Nd123 種結晶

## Melt Growth of Ag Doped Gd-Ba-Cu-O Bulk Superconductors by Using Nd-Ba-Cu-O Seed Crystal

SAITOH Takashi, KAMADA Koichi, IIDA Kazumasa,  
SAKAI Naomichi and MURAKAMI Masato

We have studied the melt growth of Ag doped Gd-Ba-Cu-O (Gd123 + 40mol% Gd211 + xwt% Ag, x=0-10) bulks by using a cold-seeding method with Nd-Ba-Cu-O seed crystal. Growth temperatures of the Ag doped bulks decreased with increasing Ag contents. EPMA and magnetic measurements showed that Gd element diffused into the seed crystal and formed (Nd, Gd)123 composite at the interfacial region. The formation of the composite phase raised the growth temperature. For cold-seeding, therefore it is necessary to increase the growth temperature for the fabrication of large grain samples.

key words : Ag doping, Gd123, melt growth, Nd123 seed crystal

### 1 緒 言

バルク超電導分野で実用化が期待されているスーパーマグネット材料とは既存の永久磁石材料の数倍の磁気特性を持つ超電導体に強い磁界を着磁する事によって、今まで実現不可能だった磁気力を発生させる材料である。現存する永久磁石材料として最高の性能を持つ Nd-Fe-B 系材料を使用した永久磁石が表面の磁束密度 0.5T 程度であるのに対して、バルク超電導材料を利用すれば 3 ~ 4T のスーパーマグネットが実現可能である。その実用化のためには、良好な特性を持つ超電導材料を用い、結晶軸のそろった大型のバルク体を作製することが必要である。しかしながら熔融凝固法によるバルク体の大型化は、物理的な結晶成長速度の遅さによる限界や、結晶成長に要する多大な時間・装置及び材料コス

ト等、数々の課題を抱えている。

そこで、筆者らは小型で良質なバルク体を接合することによって良質の大型バルクを得ることを目標に、NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (Nd123) 超電導バルク体の接合手法について基礎的な研究を行ってきた。Nd123 バルクを接合するためには Nd123 と同等の超電導特性を持ちながら、より低い熱分解温度を有する接合用超電導材料が必要であり、さらにその接合用材料が、Nd123 との接合界面で反応部分の特性を劣化させないことが必要である。

過去の報告で筆者らは、酸素分圧制御半熔融結晶成長 (OCMG) 法による Nd123 バルク超電導体<sup>1</sup> の Nd サイトを、他の複数の希土類元素 (Nd, Sm, Eu, Gd) に置き換えた混合希土類系超電導体 ((RE-RE')-Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>) が良好な超電導特性

\* 軽希土類酸化物高温超電導体の接合手法の開発

\*\* 岩手県工業技術センター 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 盛岡研究所 第 3 研究部

\*\*\*\* (財) 国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 第 3 研究部

を示すこと、これら希土類元素の選択によって (RE-RE)- $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  超電導体の熱分解温度 (融点) を制御可能であることを報告した<sup>2</sup>。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (YBCO) 系超電導バルク材料の合成に置いて、Ag の添加は機械的特性の向上と結晶成長温度の低下に有効であることが報告されている<sup>4</sup>。そこで、本実験では接合用材料として、良好な超電導特性を有し Nd123 と比較して熱分解温度が低い Gd123 超電導体を選択し、熱分解温度の制御のために Ag 添加を試みた。さらに、合成した Ag 添加 Gd123 超電導体を cold-seed 法<sup>4</sup> によりシングルドメイン Nd123 バルク種結晶を用いて OCMG 法によって結晶成長させ、反応界面の組織観察を行い超電導特性評価を行った。

## 2 実験方法

原料粉末として  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Nd123)、 $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  (Nd422)、 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Gd123)、 $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_y$  (Gd211)、 $\text{Ag}_2\text{O}$  粉末 (それぞれの粉末の粒径は3ミクロン以下) を用いた。Gd123 に Gd211 を 40mol% 混合し、瑪瑙製自動乳鉢で混合した後、結晶成長開始温度を変化させるために  $\text{Ag}_2\text{O}$  を Ag とし、0, 1, 2, 5, 10wt% 添加し、さらに自動乳鉢で混合した。作製した4種類の試料の熱分解温度 ( $T_m$ ) を示差熱天秤 (DTA) にて測定した。その後、各試料を  $\phi 20 \times 15\text{mm}$  の円柱形状に、冷間等方圧プレス (CIP) で圧力 200MPa にて成形し、圧粉体を作製した。圧粉体の上部中央に約 2mm 角の Nd123 + 40mol% Nd422 シングルドメインバルクを種結晶として、結晶の軸が鉛直方向となる向きに配置し、雰囲気ガス 1% $\text{O}_2$ -Ar を流した管状炉で、図1に示す条件で酸素分圧制御溶融結晶成長 (OCMG) 処理を行った。ここで OCMG プロセス中の最高温度は、Nd123 の融点より低く、Ag 添加 Gd123 の融点より充分 (+50 以上) 高いことが良好な結晶成長のために必要であるが、Ag 0wt% 及び 1wt% 添加試料の場合は Nd123 との熱分解温度の差が小さいため、Nd123 種結晶の融点を若干超える温度になっている。

OCMG 処理後の試料を、種の中心部分を縦に2分割する形でカットし、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) による断面の組織観察、定性・定量分析、面分析を行った。また、試料中の種結晶とバルクの反応界面を含む部分を切り出し、酸素アニール処理を行って超電導特性を付与した後、振動試料型磁力計 (VSM) を用いて超電導転移温度 ( $T_c$ ) の測定を行った。なお、酸素アニール条件は酸素気流中 550 まで 2 時間で昇温し、550 から 450 まで 12 時間、450 から 350 まで 24 時間、350 から 250 まで 480 時間で徐冷し、その後室温まで炉冷とした。

## 3 実験結果

Ag 添加量を変化させた Gd123 の  $T_m$  を図2に示す。Ag 添

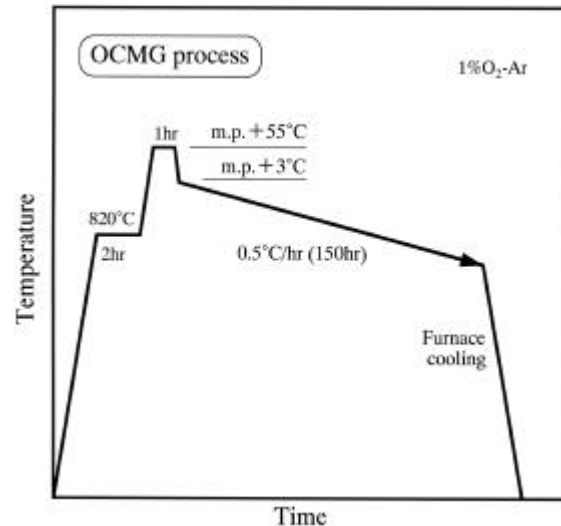


図1 OCMG 熱処理条件

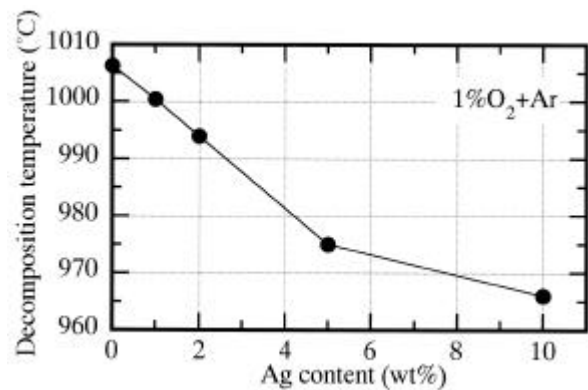


図2 Gd123熱分解温度に及ぼすAg添加量の影響

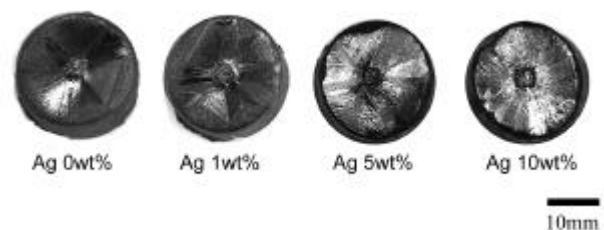


図3 OCMG 処理による結晶成長後のバルク外観写真

加量が増えるに従い  $T_m$  が低下することがわかった。特に添加量 5wt% まではグラフの勾配が急であり、少量の添加でも効果が高い事がわかる。圧縮成型後の Ag 添加 Gd123 に Nd123 種結晶をセットして OCMG 処理を行った試料の外観写真を図3に示す。どの試料も Nd123 種結晶が溶融消失することなく結晶成長した。しかし、Nd123 種結晶から結晶成長

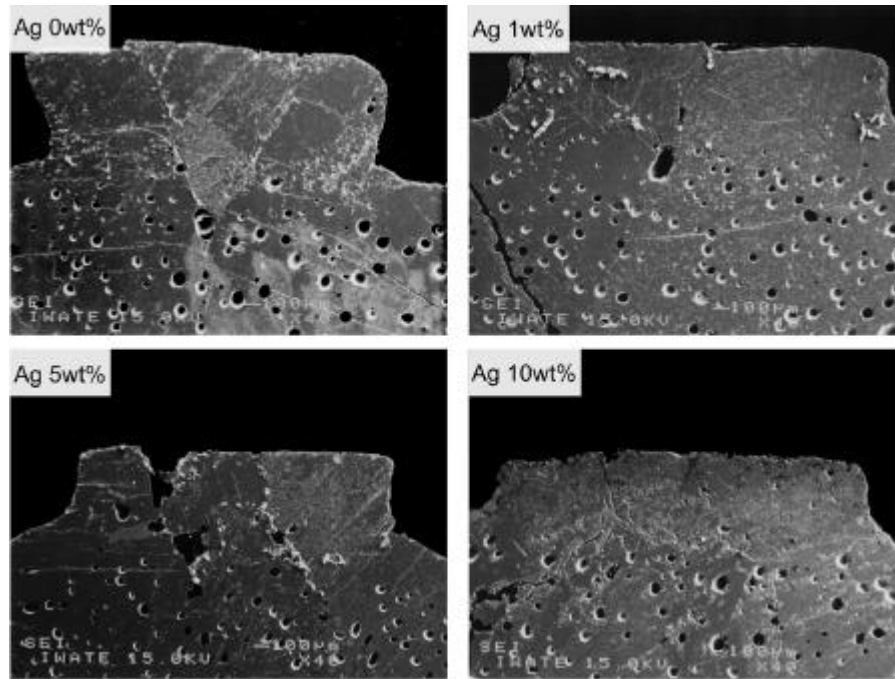


図4 Ag0,1,5,10wt% 添加 Gd123 とNd123 種結晶の反応界面部分の SEM 像

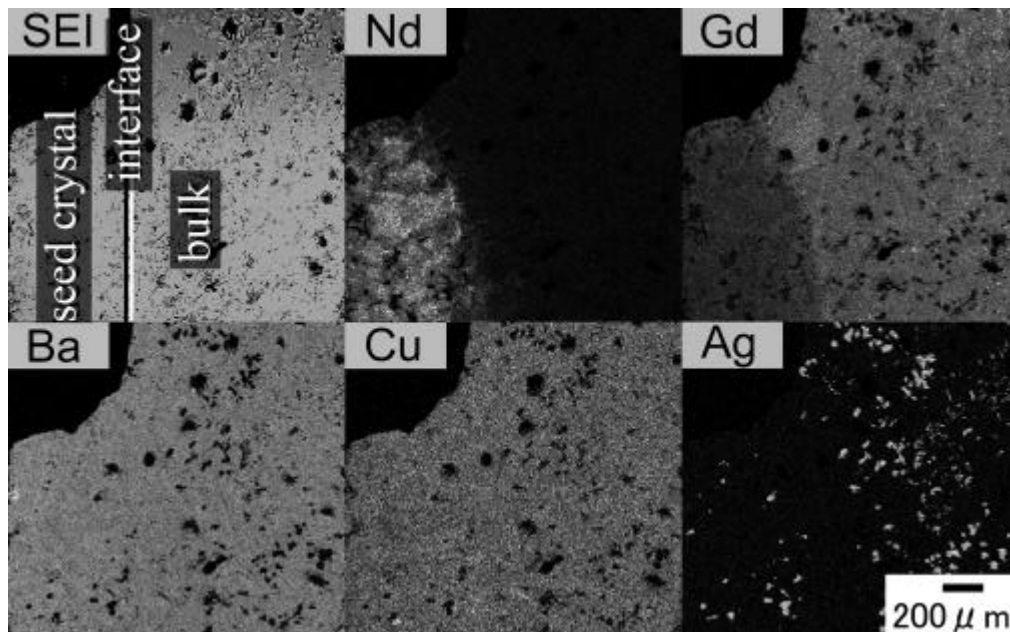


図5 Ag10wt% 添加 Gd123 とNd123 種結晶の反応界面付近の EPMA 面分析結果

が開始したものの、全体としては単一粒とはなっていない。外觀写真からは Ag 添加量の変化による結晶成長性に有意差は見受けられない。図4に各試料の反応界面付近の反射電子線(SEM)像を示す。Ag 0wt%及び 1wt% 添加試料は Gd123 バルク内にクラックが見られる以外は良好な反応界面を呈して

いる。Ag10wt% 添加試料は、種結晶とバルクの反応界面に Ag の凝集が見られる。反応界面付近には Gd<sub>211</sub>、Nd<sub>422</sub> の第2相（非超電導相）が不均一に存在する。これは、結晶成長時に界面に液相が過剰に供給された結果と考える。図5は Ag10wt% 添加試料の EPMA による面分析結果である。パ

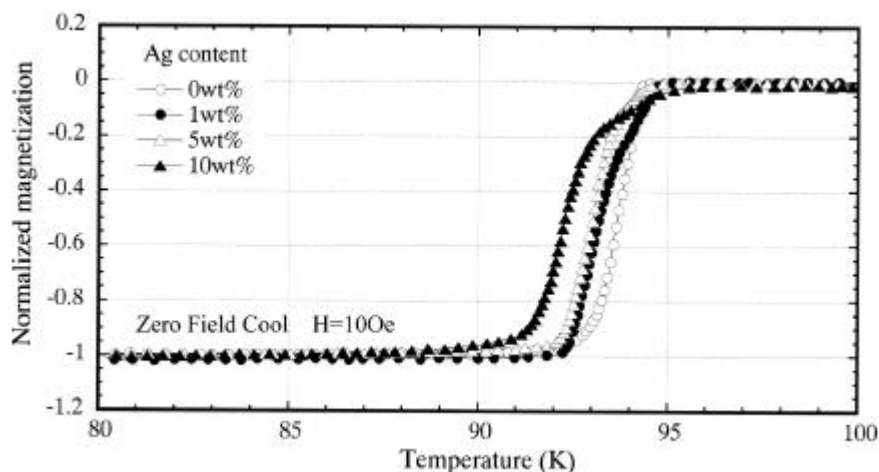


図6 Ag添加Gd123バルクとNd123種結晶の反応界面部分の超電導転移温度

バルクから種結晶側にGdが拡散し、種結晶からバルク側にNdが拡散していることがわかる。拡散したマトリクス部分は定量分析の結果から(Nd-Gd)-Ba<sub>2</sub>-Cu<sub>3</sub>-O<sub>x</sub>組成であることがわかった。また、希土類元素の拡散が見られる部分の第2相は、同じく定量分析の結果からそれぞれNd422とGd211であり、第2相中では希土類元素の混合が生じていない。さらに、Agの分布に着目すると、種結晶側にもAgが拡散していることが認められた。図6にNd123種結晶とGd123バルクの反応界面を含む部分における、Ag添加量と $T_c$ の関係を示す。Gd123バルク内部の $T_c$ 特性は、Ag 0wt%及び1wt%添加試料においては超電導転移開始(onset)温度が94 Kを示した。Ag添加量が増えるにしたがい、 $T_c$ が低下し、その遷移温度幅が大きくなる傾向が見られた。

反応界面を含む部分では、Ag 0wt%添加試料においてはバルク内部と同等の特性であるが、Ag添加量が増えるに従い onsetの $T_c$ は高温側に移動し、遷移終了温度は低下する傾向が見られた。各試料のOCMG処理は、それぞれのAg添加量におけるGd123の $T_m$ を基準に定めており、Ag添加量の多いものほどOCMG処理の設定温度は低い。Ag添加量の多い試料ほどNd-Gd相互の元素拡散によって、実際の結晶成長温度と設定温度とのずれが大きくなり、結晶の成長時間が十分に与えられなかったことから、超電導特性の劣化が起ったと考えられる。

#### 4 結 言

Nd123種結晶とGd123バルクの反応部分では、Nd123種結晶側にGdが、Gd123バルク側にNdが拡散し、拡散部分のマトリクスはNd-Gd混合123組成となった。

Ag添加量が少ない試料では、反応界面付近に未反応のままのBaCuO相が残り、バルク内部にクラックが生じやすい事

がわかった。

Ag添加は種結晶とバルク間の熱分解温度の差を得るために有効であり、反応界面付近へのBaCuO相残留を抑制する効果がある。一方、過剰なAg添加は界面部分へのAg凝集を生じる。また、Ag添加量の多い試料ではNd-Gd拡散相の結晶成長温度にずれが生じるために、十分な結晶成長が出来なかった。

GdとNdが相互に拡散した相の $T_c$ はGd123とNd123それぞれの $T_c$ の中間的な値となり、元素置換による大幅な $T_c$ 低下は見られなかった。

これらの結果から、結晶成長界面の温度制御を最適化することにより結晶成長性と超電導特性のさらなる向上が見込まれるため、今後その最適化を検討することとした。

#### 謝 辞

本研究の実施に際し、(財)国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所第3研究部のDr. H. S. Chauhan氏からご指導、ご助言いただきましたことに深謝いたします。

#### 文 献

- 1 Murakami M, Sakai N, Higuchi T and Yoo S. I. Supercond Sci Technol. 9 (1996) 1015-1032
- 2 T. Saitoh, K. Segawa, K. Kamada, N. Sakai, T. Segawa, S. I. Yoo and M. Murakami : Physica C 288 (1997) 141-147
- 3 Y. Nakamura, K. Tachibana, S.I. Yoo and H. Fujimoto : Advances in Superconductivity , (1997) 649.
- 4 S. Haseyama, S. Kobayashi, M. Satoh, H. Miyairi, H. Nakane and S. Nagaya : Advances in Superconductivity , (1997) 653.