

銀添加 Gd-Ba-Cu-O を用いた Sm-Ba-Cu-O 超電導体の接合

齋藤 貴^{*}、小野 元^{*}、鎌田 公一^{**}、
飯田 和昌^{***}、吉岡 順子^{***}、坂井 直道^{***}、村上 雅人^{***}

半溶融凝固法を用いて、Sm-Ba-Cu-O シングルドメインバルク超電導体同士の接合を試み、その接合界面付近の微構造と超電導特性を検討した。接合界面へのインサート材料として銀添加Gd-Ba-Cu-O焼結体を用い、接合温度・雰囲気を変化させた結果、部分的に良好な接合が得られた。接合開始温度及び半溶融凝固保持時間などの温度条件を精密に制御することが有効であった。また、接合時の炉内雰囲気は、大気条件で良い結果が得られた。最適条件で接合が行われたサンプルは、比較的良好な超電導特性を有し、組織観察などの結果から、部分的に良好な接合相が得られた事が判った。

キーワード (RE,RE')-Ba-Cu-O、超電導体、溶融法、熱分解温度

Joining of Sm-Ba-Cu-O Superconductor using Silver-Doped Gd-Ba-Cu-O as Matelial Inserted into the Bonded Interface

SAITOH Takashi, ONO Tsukasa, KAMADA Koichi,
IIDA Kazumasa, YOSHIOKA Junko, SAKAI Naomichi and MURAKAMI Masato

We examined microstructure and superconductivity around a bonded interface by connecting a pair of Sm123 single-domain bulk superconductors using melt texture growth. A partially good connection was obtained using silver-doped Gd123 sintered compact as material inserted into the bonded interface to change the temperature and atmosphere of connection. It was effective in closely controlling temperature conditions, including the temperature at the start of connection, the duration of melt texture growth. Also, furnace atmosphere during connection gave a good result under air condition. The sample which was bonded under the optimum condition had relatively good conductivity; structural and other observations showed that it produced a partially good bonded aspect.

Key words: (RE,RE')-Ba-Cu-O, Superconductor, Melt-processing, Decomposition tempetature

1 緒 言

液体窒素温度で使用可能な超電導バルク体は、熱容量が小さく値段の高い液体ヘリウム (4.2K) 冷却超電導体に比べ、熱的安定性やコストが大幅に改善されることが期待され、超電導リニアモーターカーや電力貯蔵用フライホイールなどの輸送関係およびエネルギー関係の応用面からその実用化が期待されている。なかでも、磁気浮上や磁気分離などの用途では、今までの永久磁石・電磁石で実現可能な性能を遙かに超える強力な磁石材料が必要とされている。その性能を実現可能な超電導バルク体はスーパーマグネットと呼ばれ、その実用化が期待されている。

具体的にスーパーマグネット材料として要求される性能は、温度 77K・磁界 3T 中で J_c が $10^9 \text{ A} / \text{cm}^2$ 以上、または 3T

以上の磁界を捕捉することとされている。永久磁石材料として最高性能を有する Nd-Fe-B 磁石の大型で良質なもので表面の磁束密度が 0.5T 程度、重量 2t を超える常電導電磁石でもギャップ間で 1.5 ~ 2.0T しか発生し得ないなど、その要求性能は高レベルであり、小型軽量の超電導バルク体で実現可能となれば応用装置の飛躍的な性能向上や、全く新たなアプリケーションの開発が期待される。

現在特性が明らかになっている軽希土類系超電導バルク体を用いれば 3~4T のスーパーマグネットが理論的に実現可能であるが、その実用化のためには良好な特性を持つ超電導結晶を合成し、さらに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。しかしながら溶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

* 金属材料部

** 化学部 (現企画情報部)

*** 超電導工学研究所第 3 研究部

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、RE-Ba₂-Cu₃-O_x (RE123)超電導バルク体の接手法について基礎的な研究を行ってきた。RE123バルクを接合するためにはRE123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 (RE'123)が必要であり、さらにその接合用材料が、RE123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、酸素分圧制御半溶融結晶成長 (OCMG) 法^{1,2}によるNd-Ba₂-Cu₃-O_x (Nd123)バルク超電導体の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')-Ba₂-Cu₃-O_xが良好な超電導特性を示すこと、これら希土類元素の選択によって (RE-RE')-Ba₂-Cu₃-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³。また、RE123に対するAgの添加は、熱分解温度(結晶成長開始温度)を下げるのに有効であることを報告した⁴。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やSm-Ba₂-Cu₃-O_x(Sm123)などと比較して熱分解温度が低いGd-Ba₂-Cu₃-O_x(Gd123)超電導体⁵を選択し、熱分解温度の制御(低下)のためにAg添加をした。合成したAg添加Gd123超電導体を用い、シングルドメインSm123バルクとの接合面で部分熔融凝固させることによって接合し、反応界面の組織観察と超電導特性の評価を行った。

2 実験方法

2-1 接合用Gd系超電導体の合成

原材料としてGd123微粉末(平均粒径3ミクロン以下:同和鉱業(株)製)、Ag₂O粉末(平均粒径1ミクロン:添川理化学(株)製)を用いた。Gd123粉末は示差熱分析装置(パーキンエルマー社製 DTA-7型)を用いて熱分解温度を測定し、BaCuOなどの未反応相から生ずるピークが無くなるまで仮焼(温度890℃・24時間)・粉碎(自動乳鉢2時間)を繰り返した。出来上がったGd123粉末にAg量が10wt%となるようAg₂Oを混合し、原料粉末とした。原料粉末に金型成形とCIP(冷間等方圧)成形を施し緻密な圧粉体とした後、910℃で24時間焼結を行い、接合用焼結体を得た。接合用焼結体は、接合条件が一定となるよう、厚さ0.5mmで切り出し、両面に鏡面研磨仕上げを行った。

2-2 半溶融凝固熱処理による接合

被接合用材料として銀添加Sm123 (Sm123:Sm211=3:1)バルク超電導体(同和鉱業(株)製)を選択し、図1の方法で接合用試料を切り出した。切り出したバルクを鏡面研磨した後、二つの接合用試料の間に、2-1で作成した焼結体を挟み、置き台との反応による試料の汚染を防ぐために精研磨(エビ研磨)MgO基板上で半溶融凝固熱処理を行った。温度条件は図2に示すとおりである。

2-3 組織観察・定性分析・面分析

接合後の試験片は端部を切り取り、組織観察用試験片とした。表面を鏡面研磨後、光学顕微鏡を用いて組織観察を行った。またEPMA(電子線プローブマイクロアナライザ)を

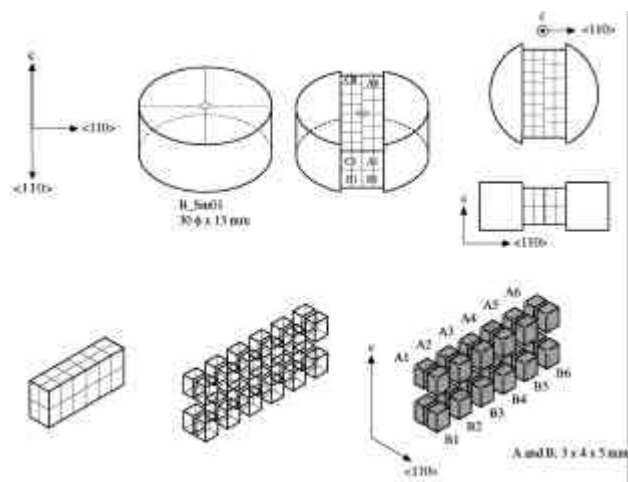


図1 接合用試料の切り出し方法

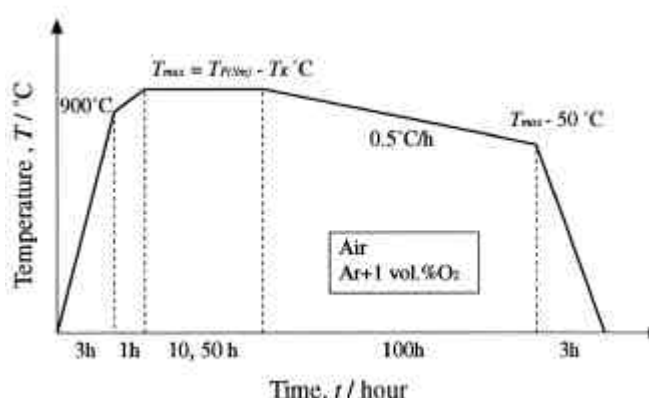


図2 接合熱処理条件

用いて反射電子線像観察、定性分析、面分析を行い、各相の同定及び構成元素について分析した。また、面分析ではマトリクス相・第2相中の組成分析結果を2次元マップで表示し、構成元素の分布を明らかにした。

2-4 磁気特性測定

接合後の試料に酸素アニール処理を施して超電導特性を付与した後、磁気光学効果観察装置(英 Oxford Instruments 製)による磁束進入観察と、超電導量子干渉素子磁力計(SQUID:米 Quantum Design 社製)によるT_c(超電導転移温度)、J_c-B(臨界電流密度の磁場依存性)測定を行った。T_c測定は試料のゼロ磁場冷却・微少磁場中冷却を行い、磁化率の温度依存性として求め、J_c-B測定は磁化率の磁場依存性を求めた後、Beanモデルを用いて算出した。

3 実験結果と考察

3-1 接合用Gd123の熱分解特性と接合条件設定

表1に接合用に合成したGd123の熱分解特性を示す。Ag添加Gd123接合用材料の、大気中・低酸素雰囲気中での熱分解温度T_mは、被接合材のSm123バルクに比較して、それぞれの条件で約20℃低い事がわかった。理想的には接合材と被接合材の融点差は大きければ大きいほど、接合温

銀添加 Gd-Ba-Cu-O を用いた Sm-Ba-Cu-O 超電導体の接合

表 1 Sm123 と Gd123 の熱分解温度

(Temp. °C)		
Atmosphere	Sm123	Gd123
Ar+21%O ₂	1028	1010
Ar+1%O ₂	1002	981

表 2 接合温度・雰囲気条件

No	Atmosphere	Max.Temp.	T _{max}	GrowthTime (Hour)
A1	Ar+1%O ₂	990	T _r -10	10
A2	Air	1020	T _r -7.5	10
A3	Air	1025	T _r -2.5	10
A4	Ar+1%O ₂	990	T _r -10	50
A5	Air	1020	T _r -7.5	50
A6	Air	1023	T _r -5	10
A7	Ar+1%O ₂	995	T _r -5	10

度プロファイルの設定が容易になり、接合用材料の融点そのものが低ければプロセス全体の温度を引き下げることにも可能になることから、1 でも低い方が好ましい。しかし過去の実験から、銀添加量をこれ以上増やすなどの操作を行っても、Gd123の融点低下はほとんど起こらず、逆にバルクそのものの結晶成長条件が複雑になることから、接合温度パラメータは表2に示す通りの条件とした。

3 - 2 接合超電導体の接合界面評価

表2の条件中、比較的良好な接合が得られた条件A3の試料と、逆にあまり良好な接合が得られなかった条件A2の試料の光学顕微鏡組織を図3に示す。試料A2では接合相の溶解が全体に広がっていないため、接合が不十分である。また、接合相が脆く、孔があり、機械的接合も充分でない。一方、試料A3では、この写真からは接合相が充分溶解したと推察される。しかし試料の一部分で、接合前とは別方向の結晶成長が見られる。これは被接合材であるSmバルクが一部再溶解してしまったために起こったものであり、接合開始温度が高すぎたか、あるいは半溶解保持時間が長すぎたかのどちらかに原因があると考えられる。接合のための条件として、接合相であるGd123が充分溶解する条件を選べば機械的接合は満足されるが、再凝固の時に結晶成長方向が不定に

なってしまうため、電氣的・磁氣的特性は大幅に劣化するものと考えられる。

図4に比較的良好な接合が部分的に得られた試料A3の2次元元素マップを示す。接合界面での元素拡散が進み、混合超電導相 (Sm-Gd)-Ba₂-Cu₃-O_xが生成している。しかし部分的に組織のムラがあり、第2相が粗大化している部分や添加した銀が凝集しているらしい空孔部分も見受けられる。従って、この2次元元素マップからも、接合条件をより一層最適化する必要がある事がわかる。

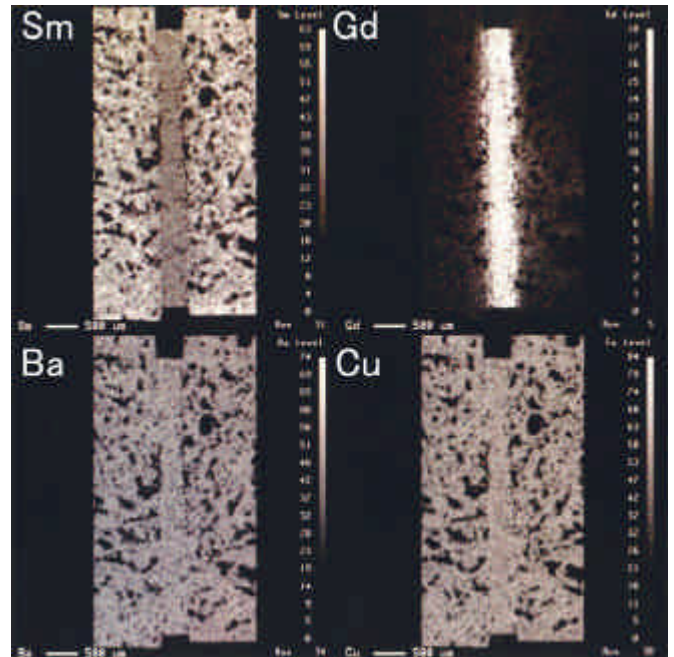


図4 接合試料の2次元元素マップ

3 - 3 接合超電導体の超電導特性評価

3 - 3 - 1 磁気光学効果観察装置を用いた磁束進入と補足磁場観察

図5に磁気光学効果観察の結果を示す。試料が超電導状態となるよう温度を一定に保持し、印可磁界を大きくしていくと、超電導状態の弱い部分から磁束がバルク内部に進入していく。この状態を可視化するのがこの測定である。四角いバ

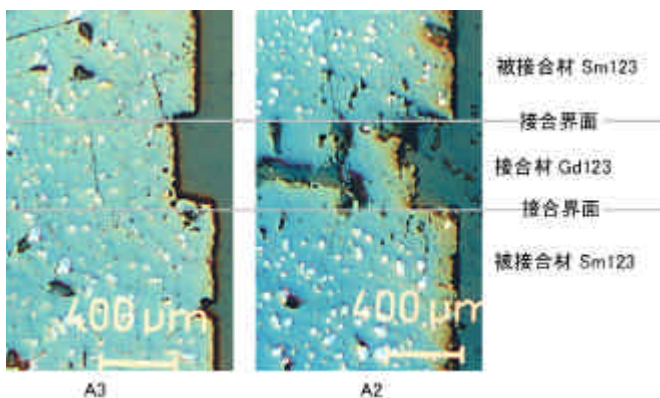


図3 接合試料の光学顕微鏡組織写真

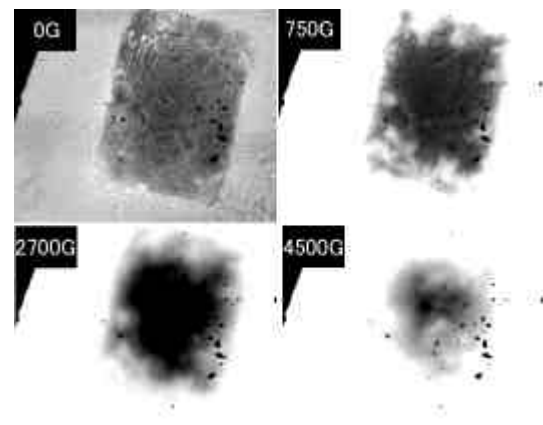


図5 温度 50K における試料 A 3 の磁気光学効果測定結果

ルクの影に、明るい筋が進入しているが、この明るい部分が磁束の進入した部分である。試料A3は、組織的に比較的良好な接合が行われていたが、磁気的な接合も比較的良好であった。しかし、部分的には低磁界での磁束進入が見られる。これは、先に述べたSm123母材の再溶解によって結晶方位が乱れたことや、ピン留め点として有効な第2相の凝集、粗大化などが原因であると考えられる。

3-3-2 直流磁化率測定結果

図6に磁化率の温度依存性のグラフを示す。超電導転移の曲線は90Kから91.5Kの範囲で急峻な変化をしている。これは熱処理前のSm123バルクの特性と良く一致しており、接合雰囲気が大気条件であることによる低 T_c 相の出現は少ないと考えられる。軽希土類系123超電導体は、結晶成長時に雰囲気中の酸素分圧が高いと、REサイトとBaサイトの置換が起こり、その特性が大幅に劣化することから、大気中での接合熱処理は、その熱処理温度では溶解していないSm123に対しても悪影響を及ぼす可能性もあると予想していた

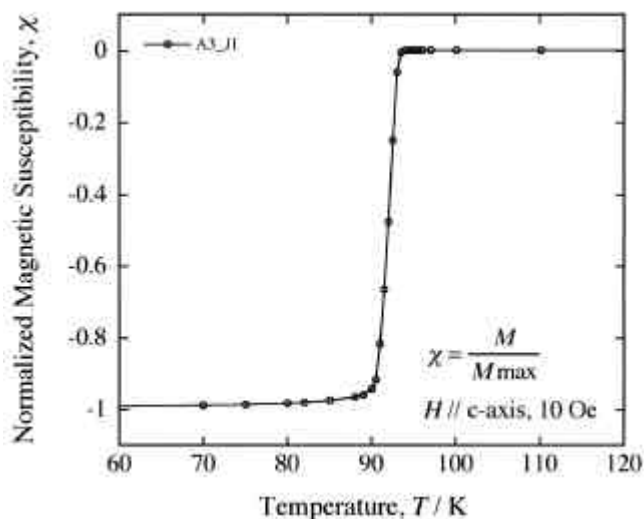


図6 磁化率の温度依存性

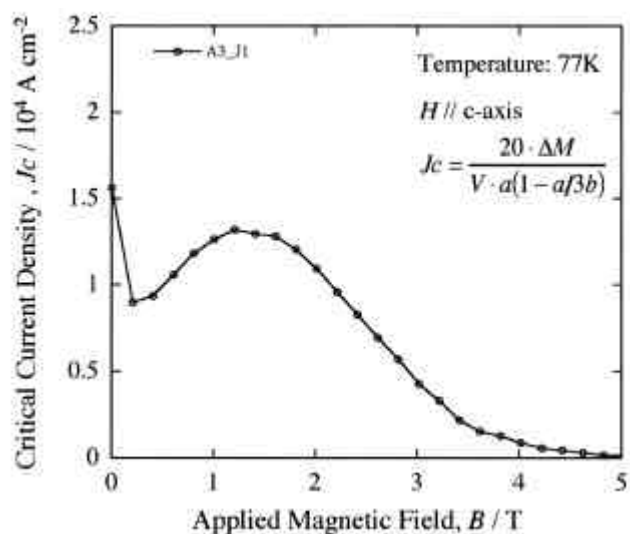


図7 臨界電流密度の磁場依存性

が、本実験の結果からは、大気中接合で良好な接合を出来る可能性が見いだされた。

図7に試料A3における臨界電流密度の磁場依存性 (J_c -B)を示す。外部磁場1.5T付近にピークが現れており、接合熱処理後も高い超電導特性を維持出来る可能性があることがわかった。しかし、 J_c の値そのものは理想的なSm123バルク超電導体よりも低い値となった。 T_c 測定の結果からは低 T_c 相の発生は少ない事が考えられ、この特性劣化は他の要因であると推察される。光学顕微鏡観察の結果から、ランダムな方位の結晶成長が部分的に確認されており、その影響で J_c 値が低下したと考えられる。接合材として用いたGd123の組成をGd211リッチ側に調整するなど、今後さらなる特性改善を検討することが必要である。

4 結 言

半熔融凝固法を用いてSm123 シングルドメインバルクを接合した。接合部分のインサート相はGd123 超電導体の焼結体を用い、それぞれの熱分解温度の差を利用して、インサート相だけを溶解させることにより接合を試みた。作成した試料の組織観察を行った結果、接合時の半熔融処理温度が高いもので比較的良好な接合組織が得られた。しかし、部分的に被接合材の再溶解が見られ、その部分から乱れた方向に結晶成長が行われ、臨界電流密度を下げる原因となった。

接合時の炉内雰囲気については、大気条件でもSm123バルクの特性劣化はなく、良好であった。特性劣化をしない範囲で酸素分圧が高い条件を選択した方が、RE123の結晶成長速度が速くなることを期待出来るため、接合には適していると考えられる。

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) S.I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami, Appl. Phys. Lett 65 (1994) 633.
- 2) M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L715
- 3) T. Saitoh, K. Segawa, K. Kamada, N. Sakai, T. Segawa, S.I. Yoo and M. Murakami, Physica C 288 (1997) 141-147
- 4) T. Saitoh, K. Kamada, K. Iida, N. Sakai and M. Murakami, Advances in Superconductivity XII, (1999) 461
- 5) Murakami M, Sakai N, Higuchi T and Yoo S.I., Supercond. Sci. Tec. 9(1996) 1015-1032