

[研究報告]

銀添加(Nd,Eu,Gd)-Ba-Cu-O 超電導体の微構造と超電導特性

齋藤 貴^{*}、桑嶋 孝幸^{*}、ミリアムラリダ^{**}、
坂井 直道^{**}、村上 雅人^{**}

溶融凝固法で作成した(Nd,Eu,Gd)-Ba-Cu-O バルク超電導体の微構造と超電導特性について検討を行った。(Nd,Eu,Gd)Ba₂Cu₃O_y (NEG123)に (Nd,Eu,Gd)₂BaCuO_x (NEG211)と白金を添加量それぞれ 10mole%・0.5mole%で混合し、銀添加量を0～50wt%に変化させた原料を作成し、酸素分圧制御型溶融凝固法(OCMG法)にて直径 22mm 厚さ9mm の超電導体を得た。その試料の不可逆磁場は銀添加量増大につれて上昇し 30wt%以上の試料においては 77K、7T の条件でも磁化曲線が閉じなかった。また、銀添加量 30wt%の試料は非常に大きな臨界電流密度を持ち、77K,7T の条件で c 軸に平行な向きで 8000A/cm² となった。

キーワード (Nd,Eu,Gd)-Ba-Cu-O、超電導体、溶融法

Microstructures and Superconducting Properties of Silver-Doped (Nd,Eu,Gd)-Ba-Cu-O Superconductor

SAITOH Takashi, KUWASHIMA Takayuki, MIRYALA Muralidhar,
SAKAI Naomichi and MURAKAMI Masato

We examined microstructure and superconducting properties of melt-processed (Nd,Eu,Gd)-Ba-Cu-O composite bulks. We prepared (Nd,Eu,Gd)Ba₂Cu₃O_y (NEG123) pellets of 22mm diameter and 9mm thickness with 10 mole% (Nd,Eu,Gd)₂BaCuO_x (NEG211), 0.5 mole% Pt, and various amounts of Ag ranging from 0 to 50 wt% using the oxygen-controlled-melt-growth (OCMG) process. The irreversibility field increased with Ag content up to 30 wt%, the magnetization loop was open at 77K and 7T. In the sample with 30 wt% Ag, a large critical current density of 8000 A/cm² was recorded even at 7T and 77K for fields applied parallel to the c-axis.

key words: (Nd,Eu,Gd)-Ba-Cu-O, Superconductor, Melt-processing

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) で冷却することが必要な従来の超電導体に比べ、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、電力貯蔵用フライホイールなどのエネルギー関係の応用や磁気分離システムなどの環境面での応用に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 中で臨界電流密度(J_c)が 10⁵A/cm²以上、または 3T 以上の磁界を捕捉することが可能であるということが一般的に言われて

いる。永久磁石材料として最高性能を有するネオジム磁石 (Nd-Fe-B) の大型で良質なものの、表面の磁束密度が 0.5T 程度である。あるいは、重量 2t を超える大型の電磁石でも 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

* 材料技術部

** 財) 国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所

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合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^{3,4}。そこで、本実験ではバルク超電導材料として世界最高性能を有する (Nd,Eu,Gd)-Ba-Cu-O超電導体⁵⁻⁷をベース組成として選択し、この超電導体に多量の銀を添加することにより熱分解温度を低下させ、(Nd,Eu,Gd)-Ba-Cu-O超電導体の接合に適応しうる材料を開発することを目的として検討を行った。

2 実験方法

2-1 NEG原料粉末の合成

原材料としてNdBa₂Cu₃O_y (Nd123), EuBa₂Cu₃O_y (Eu123), GdBa₂Cu₃O_y (Gd123)合成粉末 (各粉末とも平均粒径3ミクロン以下:同和鉱業株式会社製)を用い、化学組成が(Nd_{0.33},Eu_{0.33},Gd_{0.33})Ba₂Cu₃O_y (NEG123)となるように秤量し瑪瑙製自動乳鉢で4時間混合した。混合後の粉末は金型で50MPaの圧力で成形した後、温度890℃-920℃・雰囲気0.1%O₂-Ar中で24時間仮焼を行った。未反応相が残存しないよう粉砕、仮焼を3回繰り返し、NEG123粉末を得た。同様に合成粉末Nd₄Ba₂Cu₂O_x (Nd422), Eu₂BaCuO_x (Eu211), Gd₂BaCuO_x (Gd211) 各粉末とも平均粒径3ミクロン以下:同和鉱業(株)製を用い、化学組成が(Nd_{0.66},Eu_{0.66},Gd_{0.66})BaCuO_x (NEG-211)となるよう秤量混合し、温度920℃・0.1%O₂-Ar雰囲気中で仮焼を行い、NEG211粉末を得た。

NEG123粉末に10mole%のNEG211粉末、0.5mole%の白金(Pt)粉末を混合し、銀(Ag)を0-50wt%混合して結晶成長用試料を作成した。作成した試料の熱分解温度(T_m)は、示差熱天秤(DTA)にて測定した。

2-2 半溶融凝固熱処理による結晶成長

各試料粉末を直径25mmの金型で予備成形し、取り出し後冷間等方圧プレス(CIP)にて圧力200MPaで本成形を行い、圧粉体を得た。圧粉体はOCMG法を用いて、図1に示す条件でNd123種結晶から結晶成長させた。ここでT_{max}は各試料の熱分解温度T_m+10℃である。半溶融凝固処理中に試料中の液相が基板と反応することによる試料の汚染や化学組成のずれを防ぐために精研磨(仕上げ研磨)MgO基板上で熱処理を行った。取り出し後、試料を5mm×5mm×1mmの大きさに切り出し、純酸素気流中で550℃から250℃まで-0.33℃/hourの条件で酸素アニール処理を行い超電導特性を持たせた。

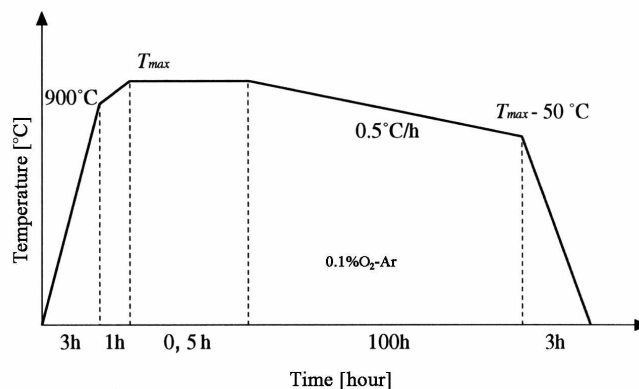


図1 超電導体合成熱処理条件
(酸素分圧制御型半溶融凝固処理)

2-3 組織観察・定性分析・面分析

結晶成長後の試料は、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

酸素アニール後の試料は、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・微小磁場中冷却を行い、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 Ag添加量と熱分解温度

Ag添加量を変化させたNEG123のT_mを図2に示す。Ag添加量の増加にともないT_mは低下する事がわかった。Ag添加量10wt%でT_mが無添加時よりも20℃低下し、目標とする接合熱処理に十分な融点差を得られる。しかしながら、Ag添加量をそれ以上に増やしてもT_mの変化はほとんど無いことから、実際の接合を行う場合には母材側にT_mの高い材料、例えばAg無添加のNEG123超電導体やEu、Gd配合比の小さいNEG123を使用することが望ましいと考えられる。

3-2 結晶成長状態

図3にOCMG処理後のNEG123バルク体外観写真を示す。図中(a)はAg添加量0wt%、(b)は30wt%、(c)は40wt%の試料である。Ag添加量30wt%までの試料では、良好な結晶成長が起こり、バルク全体がシングルドメインとなったが、40wt%添加試料ではNd123種結晶の融解が起こり、マルチドメインの結晶となった。Ag添加量が増えるにつれ、凝固時に試料表面へ液相のAgが押し出されてくる量が増えるため、種結晶がAgと反応・溶融したものと考えられる。従って機械的強度を向上させるなどのT_m制御以外の理由で、更にAg添加量を増やす場合には、種結晶の融解が起こらないようMgOを

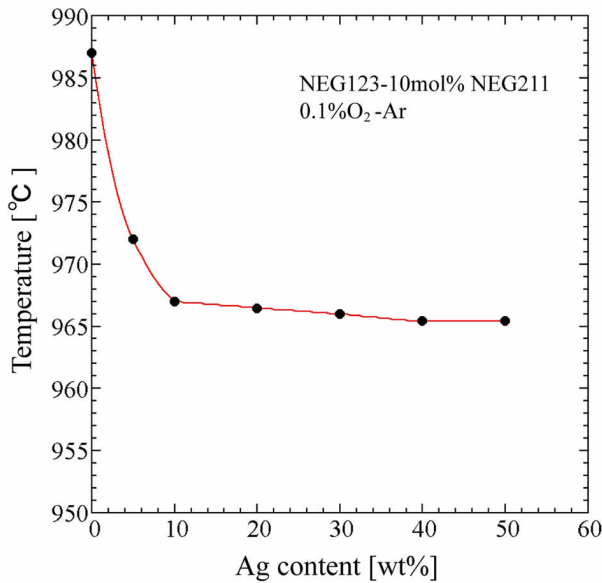


図2 Ag添加量とNEG123熱分解温度の関係

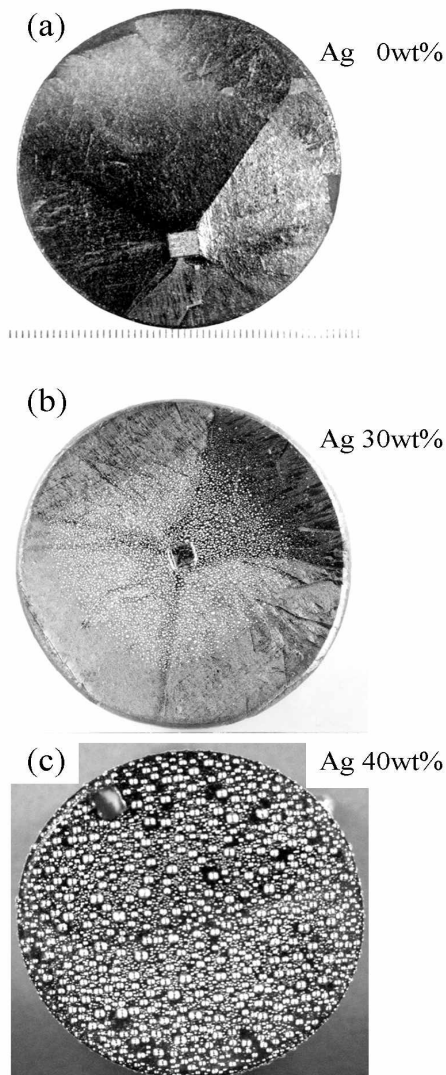


図3 結晶成長後のバルク外観写真

用いるなどの対策が必要である。

3-3 超電導特性評価

図4に、良好な結晶成長を得られたAg添加量30wt%までの各試料の T_c を示す。どの試料も超電導転移開始温度は90K付近で、転移幅が1~2K程度と狭い。すなわち、Ag添加量を30wt%程度まで増加させても、OCMG処理の温度を最適化し、211相やAgの凝集を起こさないようにすれば、良好な超電導特性を得られることがわかった。

図5にAg添加量0及び30wt%試料の臨界電流密度の磁場依存性のグラフを示す。Ag添加量30wt%の試料において、非常に興味深い結果が得られた。Ag無添加試料で2.5T付近にあった J_c のピークが3T付近へと高磁場側にシフトし、4T以上の高磁場において著しい J_c の向上が見られる。一般に高磁場での J_c や不可逆磁場は、試料中の組織欠陥によって低下することから、Ag添加が試料中のマイクロクラックなどの組織欠陥発生を抑制し、結果としてこれらの特性の向上につながったものと推察する。

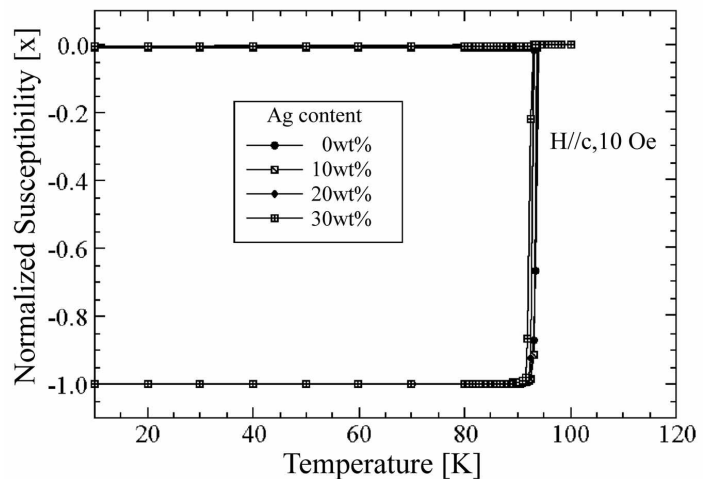


図4 Ag添加量と超電導転移温度の関係

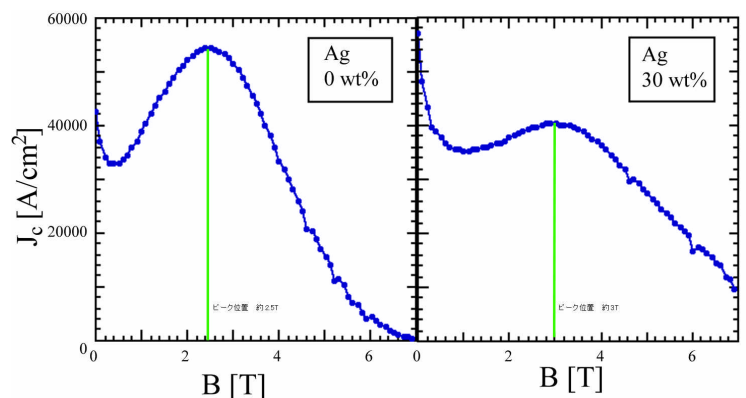


図5 臨界電流密度の磁場依存性

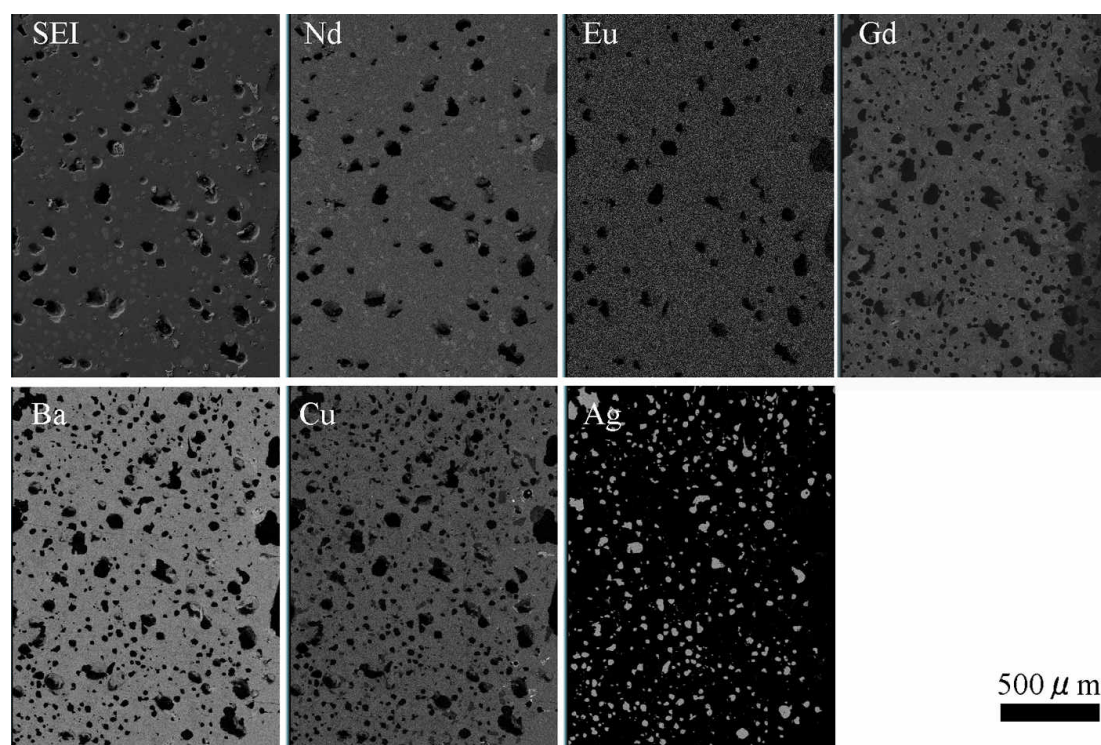


図6 Ag20wt%添加試料の面分析結果

3-4 EPMA による面分析結果

図6にAg20wt%添加試料のEPMAによる面分析結果を示す。各希土類元素に偏析は見られず、均一に結晶が生成されたことがわかる。Agの分布に着目すると、マトリクス中に存在する物の他に、各希土類元素やBa・Cuとは結合せず、単独で析出しているものが多数存在する。OCMG処理した希土類123バルク超電導体では不可避である結晶成長中に生じる試料中の空孔部分に、優先してAgが析出することは、クラックの抑制や機械的強度の向上に有効であると考えられる。またこの観察結果は、 J_c の高磁場側での良好な特性を裏付ける一因となると考えられる。

4 結 言

Ag添加NEG123超電導体は、Ag添加量10wt%以上において T_m が無添加試料よりも20°C以上低下し、接合プロセス開発に利用可能な材料であることがわかった。Ag添加量30wt%までの範囲では結晶成長性も良好であり、その T_c はAg無添加試料と同等であることがわかった。また、 J_c の磁場依存性においては、Ag30wt%添加試料において特に高磁場側でAg無添加試料よりも改善が見られ、77K・7Tにおいて磁化曲線が閉じないなど、非常に大きな不可逆磁場を持ち、そのときの J_c 値は8000A/cm²となった。したがって、接合相に本開発材料を使用してバルク体同士の接合を行った場合、

全体の J_c に悪影響を及ぼさない接合が可能である。

今後、この材料を活用して良好な超電導体同士の接合を行うことで、優れた特性を持った大型バルク超電導体が製造可能であると考えられる。

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
- 6) M. Muralidhar and M. Murakami, Physica C357 (2001) 657
- 7) M. Muralidhar, T. Miyamoto and M. Murakami, Supercond. Sci. Tec. 13 (2000) 756