

OCMG法作製(RE,RE')-Ba-Cu-O 高温超電導

バルク材料の磁気特性と微構造

齋藤 貴*、鎌田 公一*、瀬川 晃児**、
坂井 直道***、瀬川 智貴***、S.I. Yoo***、村上 雅人 ***

酸素分圧制御型熔融凝固法 (OCMG法) を用いて(RE,RE')-Ba-Cu-O (RE,RE':Nd,Sm,Eu,Gd)高温超電導バルク材料を合成し、その微構造と超電導特性を検討した。その結果、それぞれの超電導体の熱分解温度 (T_m) は混合した2種類の希土類元素のイオン半径の平均と相関があることがわかった。合成された試料の結晶は大きく、そのマトリクスは2種類の希土類元素が均一に拡散した相となった。それぞれの試料は93Kの超電導遷移温度 (T_c) と鋭い超電導転移を示し、臨界電流密度の磁場依存性は、高磁場側にピークを持つことがわかった。

キーワード : (RE,RE')-Ba-Cu-O、超電導体、熔融法、低酸素分圧、熱分解温度

Microstructures and Superconducting Properties of OCMG-processed (RE,RE')-Ba-Cu-O

SAITOH Takashi, KAMADA Koichi, SEGAWA Koji, SAKAI Naomichi,
SEGAWA Tomoki, S.I. Yoo and MURAKAMI Masato

We have studied the microstructures and superconducting properties of OCMG-processed (RE,RE')-Ba-Cu-O composite bulks (RE and RE' are two different rare earth elements selected from a group of Nd, Sm, Eu, Gd). It is found that the peritectic decomposition temperatures (T_m) of the (RE,RE')-Ba-Cu-O composites increase linearly with increasing the average ionic radius between two different rare earth elements. Large grain growth is observed in almost all the (RE,RE')-Ba-Cu-O bulks, when they are melt-processed in a reduced oxygen atmosphere.

Compositional analyses reveal that the ratio of RE to RE' in the (RE,RE')Ba₂Cu₃O_{7-d} matrix phase is almost the same as that of the nominal composition, showing that the mixture of the two different rare earth elements is very uniform. All the samples show onset superconducting transition temperatures (T_c) exceeding 93 K with a sharp transition, and exhibit a secondary peak effect in the M-H loops.

Key words: (RE,RE')-Ba-Cu-O, Superconductor, Melt-processing, Low oxygen partial pressure, Decomposition temperature

1 結 言

OCMG法で作製されたREBa₂Cu₃O_{7-δ}超電導体 (RE,RE':Nd,Sm,Eu,Gd)は高い超電導遷移温度 (T_c) と鋭い超電導転移を示し、臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性では高磁場側にピーク効果を示すことから高磁場応用材料としての期待が高い。また、これら希土類元素を混合した混合系希土類123超電導体 (RE,RE')-Ba₂-Cu₃-O_{7-δ} (以下RE,RE'123)は、RE123超電導体と同等の超電導特性を持ち、用いた希土類元素のイオン半径に準じて分解温度を制御可能である。超電導体合成プロセスの制御面から、融点を制御することは非常に有効であり、また、融点差を利用し、高融点超電導材料を低融点

超電導材料で接合するなどの応用化が期待される。

本報告では、希土類元素を2種類混合した混合2元系REBa₂Cu₃O_{7-δ}を合成し、示差熱分析 (DTA) によって分解温度の特定を行った。次に、分解温度を基にOCMGプロセスの熱処理パターンを設定し、希土類混合2元系超電導バルクの合成を行った。作製した試料は、定性・定量分析、面分析を行い、析出相の同定・組成分布測定を行った。これらの結果を基に、123・211相の生成過程について考察した。また、作製したバルク材料の磁気特性を測定し、臨界電流密度の磁場依存性におけるピーク効果と、各希土類元素のイオン半径との関係について検討した。

2 実験方法

2-1 DTAによる分解温度の測定

固相反応法により合成したRE-RE' 123超電導粉末をTG D 7000 (真空理工 (株) 製) を用いて測定した。

測定条件

測定サンプル: RE-RE' 123 超電導粉末

(RE, RE' = Nd, Sm, Eu, Gd · RE:RE' = 1:1)

測定重量: 10mg

昇温速度: 10°C/min

測定雰囲気: 1vol% O₂-bal. Ar, 0.1vol% O₂-bal. Ar

2-2 OCMGプロセスによるバルクの合成

原料粉末を (RE, RE': Ba: Cu = 1.8: 2.4: 3.4) (RE: RE' = 1: 1) の比率に混合した後、CIPで成形し、図1に示す熱処理パターンでOCMG処理を行った。CIP圧力は2ton/cm²、電気炉は雰囲気制御型管状炉で、炉内の雰囲気は1vol% および0.1vol% O₂ の混合ガスをフローさせて調整した。サンプルはイットリウム安定化ジルコニアの基盤上に置き熱処理中の汚染を防止した。

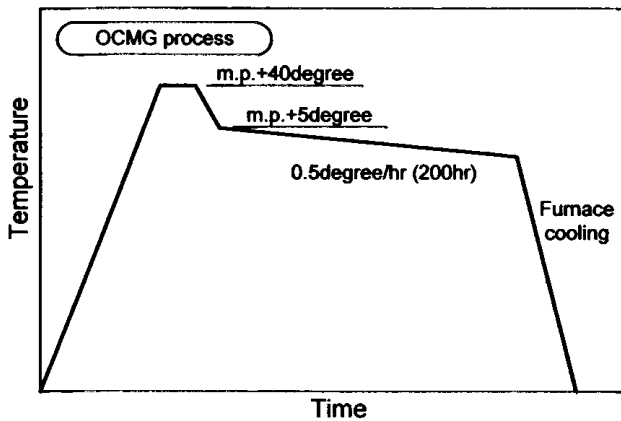


図1 本実験で用いた熱処理(OCMG)パターン

2-3 XRD分析及び組織観察・定量分析・面分析

X線回折装置(XRD)で結晶構造解析を、また電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)で組織観察、定量分析、面分析を行い、各相の同定・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 酸素アニール処理-磁気特性測定

結晶成長後の試料に酸素アニール処理を施し、超電導特性を持たせ、その後、磁気特性を測定した。測定には超電導量子干渉素子磁力計 (Quantum Design社製) を用いた。磁化率の温度依存性の測定は、試料をゼロ磁場中冷却と磁場中冷却した両過程の測定から求めた。臨界電流密度の磁

場依存性は、磁化率の磁場依存性からBeanモデルを用いて算出した。

3 実験結果と考察

3-1 希土類元素の平均イオン半径と超電導体の熱分解温度

本実験で得られたRE123および混合RE123超電導体の熱分解温度と平均イオン半径の関係を図2に示す。本実験の結果から、平均イオン半径が大きくなるとともにRE123超電導体、および混合RE123超電導体の分解温度は高くなる傾向にあり、混合RE123超電導体の場合には各系の単相での分解温度の中間付近の分解温度を持つことがわかった。またグラフに示したとおり、平均イオン半径と分解温度の関係は、ほぼ直線で近似できる。一方、希土類元素のイオン半径が大きくREとBaの固溶が起きやすい系 (Nd, Nd-Sm, Sm) では、直線で近似した温度よりも分解温度が低くなっている。これは、昇温中の固相反応によりRE_{(1-x)}}-Ba_(2-x)型の固溶体を生成し、分解温度が低下するためと考えられる。さらに、酸素濃度を一桁下げた場合、分解温度はどの系でも約30度下がることわかる。

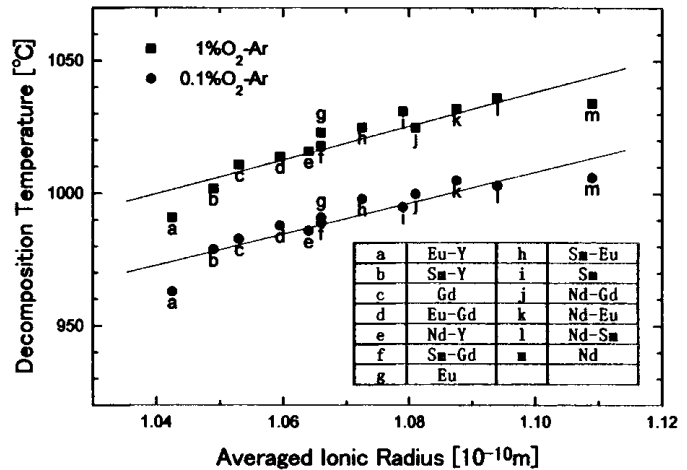


図2 RE123超電導体の分解温度と平均イオン半径の相関

3-2 OCMG法による結晶化プロセス実験

Nd-Sm, Nd-Eu, Nd-Gd, Sm-Eu, Sm-Gd 2元系希土類混合バルク材をOCMG法で合成した。図3に合成バルク体の実体写真を示す。すべてのバルクはほぼ全域で結晶化しており、特にNd-Sm, Nd-Eu, Sm-Eu系では大型結晶粒が得られる。これらの結晶粒は約3mm~10mm角の大きさであり、バルク体はこれらの結晶粒が集めた多結晶体になっている。一方、Gdを含む系には、結晶粒が非常に小さくなる。原因として、(a)結晶化開始温度が低い、(b)半熔融プロセス時の溶融

時間または溶解温度が不十分、(c) Gd元素固有の性質、(d) 原料粉末状態の影響、等が考えられる。

まず(a)、及び(b)の原因は、Gdのみに特別な差別化は行っておらず、半溶解温度条件は熱分解温度によって決定したことから考えにくい。また(c)の原因は、Gd系はむしろNd系に比較して溶液中の溶解度が小さいことから結晶化時の駆動力は小さく、冷却過程が同一ならば大型の結晶を得やすい条件となると考えられる。(d)に関してはXRDにおいて性状の確認を行っているが、検出限界以下のRE123未反応相の残存も考えられ、現段階では原料粉末に起因する何らかの理由によるものと考えられるが、今後更に検討を要する。

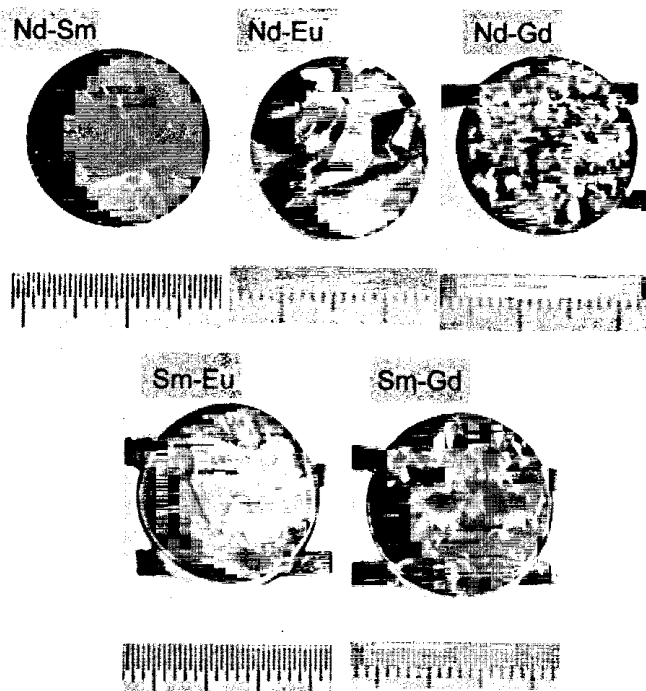


図3 OCMG法により合成されたバルクの実体写真

3-3 組織観察、定量分析、面分析

図4に代表的なバルク断面の内部組織のSEM象を示す。Euを含む系と含まない系で第2相の大きさに違いがみられる。Euを含まない系では第2相の大きさは数ミクロン程度、Euを含む系には10～30ミクロン程度である。実験用原料粉末粒度を完全には均一に出来ないため、その影響が残ったものと考えられる。定量分析の結果、マトリクス部分はRE123相、第2相はRE422またはRE211相であることが確認された。これらの各相の分布状況を調べるためにEPMAによる2次元マップ分析を行った結果を図5-1及び5-2に示す。その結果、マトリクス相ではどの試料でも均一な(RE,RE'):Ba:Cu=

1:2:3の元素分布となるが、第2相では、均一な元素分布を持つ場合と、Nd-Eu系の層状の偏析を持つ場合の2種類が観察される。Euを含む系でNd-Eu間の拡散が進みにくかったことを裏付ける結果であり、Eu211原料粉末の粒度の問題と考えられる。

第2相の粒径制御は、磁束ピンニングの観点からもバルクの超電導特性に直結する重要な研究課題である。本実験では各バルク作製時のプロセス条件に大差がないにもかかわらず、Euを含む系のみ極端な第2相の粗大化が観察されたため、その原因について検討した。バルク溶解凝固プロセス時の第2相の粗大化は以下のいくつかの原因が考えられる。

- (a)溶解凝固プロセスでの長時間高温保持による粒成長
- (b)Al₂O₃などのバルク内混入による粒成長促進現象
- (c)原料粉末粒度の影響

本実験ではプロセスの全体時間は統一されており(a)の影響は考えられない。第2相の粒径制御の研究ではPtが粒成長抑制効果を持つこと¹⁾、Al₂O₃が粒成長促進効果を持つことが²⁾報告されている。バルクの分析結果からAl₂O₃の汚染等は観察されず、(b)の原因も考えにくい。そこで、添加した各422、211粉末をSEM観察した結果(図6)、今回の実験に用いたEu211の粒径が他の粉末に比べて大きいことがわかった。また、最近H.Kojora³⁾によりNd422の微細分散化において、初期422粉末を微細化する事が有効な手段であることが報告されており、前述の原因を支持している。



図4 Nd-Sm123, Nd-Eu123のSEM像

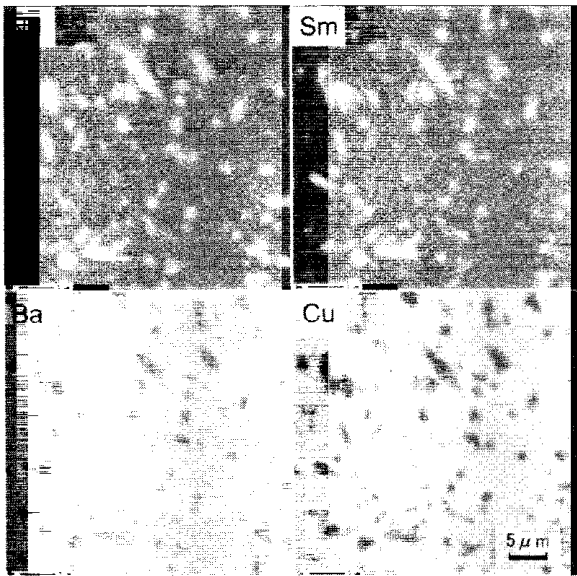


図5-1 Nd-Sm123の二次元マップによる元素分布

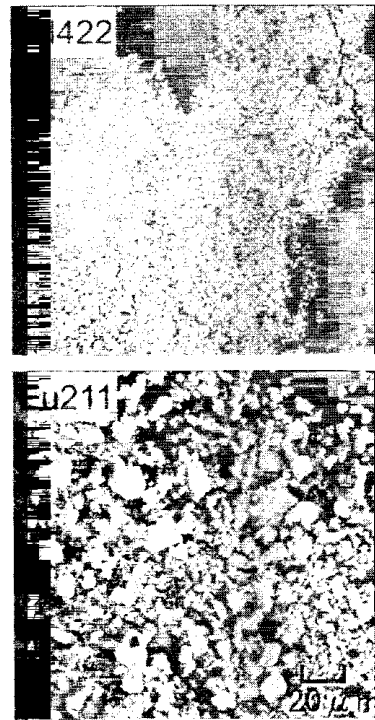


図6 Nd422, Eu211 原料粉末のSEM像

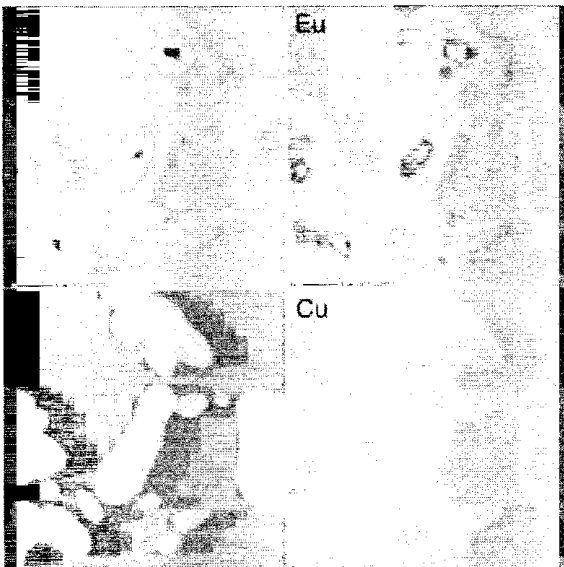


図5-2 Nd-Eu123の二次元マップによる元素分布

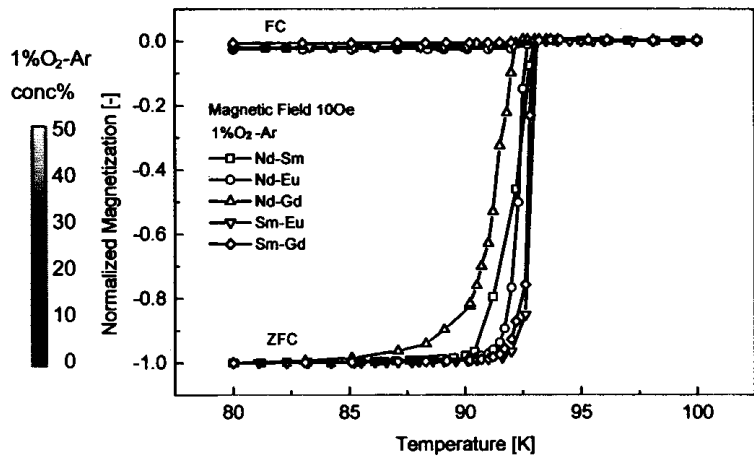


図7 各バルクの磁化率の温度依存性

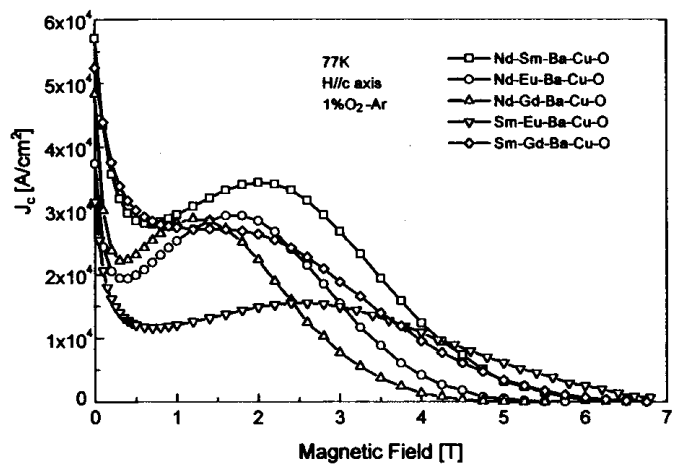


図8 各バルクの臨界電流密度の磁場依存性

3-4 直流磁化率測定

各試料の超電導特性を評価するために、磁化率の温度依存性、磁場依存性の測定を行った。図7に各バルク材の磁化の温度依存性を示す。各試料とも超電導遷移温度(T_c)は92.5K~93.5Kである。筆者らが過去に報告した材料よりも2~3K低い値である。本実験で合成した試料は、低磁場での臨界電流密度の改善や結晶の大型化を目的として、RE123に40mol%のRE422(211)相を添加しており、123相と422相の間でRE-Ba固溶が起きたために、 T_c が若干低下したと考える。またNd-Gd系のみは T_c が低く、その遷移の幅も大きい。試料中のどの位置の結晶を測定するかによってこれらの特性は大きく変化するが、全体の結晶化が良好でない試料では、特に測定箇所を左右される。図8に各バルク結晶の臨界電流密度の磁場依存性を示す。本実験では、すべてのバルクにおいて、臨界電流密度のピークが高磁場側に現れるピーク効果が確認された。これらのピーク磁場は1T~3Tであり、希土類元素の平均イオン半径が小さい系ほど低磁場側に移動する傾向にある。Nd-Gd系では平均イオン半径から予測される位置よりも低磁場側にピークを持つが、前述のように試料の T_c が低く、その遷移の状態もブロードになっているため、すなわち良好な試料が得られていないためと考えられる。

4 結 言

OCMG法により混合2元系REBa₂Cu₃O_{7-x}超電導バルクを作製し組織観察、EPMAによる定性、定量分析・面分析を行ったところ、マトリクス部分はRE-RE'が均一に混合した(RE,RE')123となり、第2相は原料の粒径が大きかったEu211を含む系では不均一に混合した(RE,RE')211(または422)相、その他の系では均一に混合した(RE,RE')211(または422)相となった。第2相の微細化は磁気特性を向上させる上で重要で

あり、原料の粒径を微細にする必要がある。

磁化率の温度依存性、臨界電流密度の磁場依存性について評価を行ったが、各バルクの超電導遷移温度は92.5~93.5Kであった。また臨界電流密度の磁場依存性では高磁場側ピークを持つ(ピーク効果)ことが明らかとなった。そのピーク位置は1T~3Tであり、希土類元素の平均イオン半径が小さい系ほどピーク磁場が低磁場側に移動する傾向にあることがわかった。RE123バルク材料に40mol%程度の第2相を添加することは特性上、プロセス上の要求から不可欠である。しかし、本実験に置いては T_c の低下が認められたため、これを解消する技術を開発することが必要である。

本実験の遂行に当たり、超電導特性の評価をご指導いただいた超電導工学研究所(現JR総研)の樋口天光氏、および、試料合成方法などの面で数々の助言をいただいた超電導工学研究所(現北陸電力)の伍島伸吾氏に深く感謝いたします。

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) N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Physica C 177 (1991) 101
- 2) 和泉輝郎 博士学位論文 東京大学 (1993)
- 3) H. Kojo, S. I. Yoo, N. Sakai and M. Murakami : Extended Abstracts, Int. Workshop on Superconductivity (1996) 189
- 4) T. Saitoh, K. Segawa, K. Kamada, N. Sakai S.I. Yoo and M. Murakami : Extended Abstracts, Int. Workshop on Superconductivity (1995) 330