Ag₂O を添加した YBa₂Cu₃O_x セラミックスの超伝導特性と水分劣化

永田 邦裕・岩井 孝彦

(防衛大学校電気工学教室, 239 横須賀市走水 1-10-20)

Superconducting Properties of YBa₂Cu₃O_x Ceramics Containing Ag₂O and Degradation in Moisture

Kunihiro NAGATA and Takahiko IWAI

(Department of Electrical Engineering, The National Defense Academy, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka-shi 239)

YBa₂Cu₃O_x superconducting ceramic containing various oxides were prepared. The superconducting properties such as critical temperature and current density were measured, and degradation in moisture was discussed. A sample containing 1 to 5 wt% of Ag₂O showed increases both in relative density up to 95% of the theoretical density and in the critical current density by 2-3 times than that without addition. The sample containing Ag₂O was improved the degradation in moisture compared the without addition sample. A superconducting wire was prepared using Ag pipe and a superconducting powder containing Ag₂O. The critical current density of the obtained superconducting wire was 92 A/cm², about 2 times larger than that without addition.

[Received May 25, 1989; Accepted July 14, 1989]

Key-words : Superconducting ceramics, YBa₂Cu₃O_x ceramics, Superconducting wire

1. まえがき

YBa₂Cu₃O_x 系超伝導セラミックスの特性改善や作製法に関する研究が活発に行われている^{1),2)}。一方、YBa₂Cu₃O_x 系超伝導セラミックスは、一般のセラミックスの焼成温度としてはかなり低い約 900°~950°C で焼成している。そのため固相反応を完了していても、活性化の強いバリウムなどが外気の水分に対して素早く反応し、水酸化バリウムや炭酸バリウムなどに变化するため不安定である。実用化のためには、それらの欠点を改善する必要がある。

著者らは、酸素雰囲気ホットプレス法³⁾、粉碎及び焼成条件を適切に選択する方法^{4),5)}、爆轟圧搾法⁶⁾及び各種酸化物を添加し焼成する方法で⁷⁾、YBa₂Cu₃O_x 系セラミックスの高密度化と特性の改善を試みてきた。本論文では、これまで検討した添加物の中で、特性が特に向上した Ag₂O を選び、セラミックス試料及び線材を作製し、その超伝導特性及び水分劣化に及ぼす添加効果について検討した。

2. 試料の作製及び測定法

まず、純度 99.9% 以上のフルウチ化学製超伝導用粉末 Y₂O₃、BaCO₃、CuO を用いて、Y : Ba : Cu が 1 : 2 : 3 の組成になるように調合した。これを電動らいかい機で 30 分間混合し、900°C で 10 時間大気中で仮焼成した。それに、表 1 に示す各種酸化物を 1~10 wt% 添加し、

らいかい機で 30 分間混合後、再度 900°C で 20 時間大気中で仮焼成した。その後、ボールミルで 16 時間粉碎、乾燥し、YBa₂Cu₃O_x 原料粉末を作製した。

セラミックス試料を作製する場合は、その粉末に液状

Table 1. Superconductive properties of YBa₂Cu₃O_x added various oxides.

Oxides	Cont. wt%	ρ (g/cm ³)	R_{330} (mΩ·cm)	R_{77} (mΩ·cm)	T _c (K)
Non-added	0	5.19	24	0	92
Ag ₂ O	1	5.92	6	0	94
	2	5.98	5	0	94
	5	6.02	8	0	94
	10	5.91	120	25	--
Al ₂ O ₃	1	5.48	314	85	--
Bi ₂ O ₃	1	5.88	19	0	92
	2	5.75	18	0	91
	5	5.85	26	0	91
	10	5.91	120	25	--
CoO	1	5.53	35	25	--
Cr ₂ O ₃	1	5.79	35	0	83
Fe ₂ O ₃	1	5.59	21	12	--
In ₂ O ₃	1	5.39	18	0	88
	2	5.90	21	0	90
	5	5.85	25	0	89
	10	5.90	35	0	92
MgO	1	5.58	15	0	83
MnO	1	5.37	11	0	90
Nb ₂ O ₅	1	4.78	80	0	95
NiO	1	5.52	14	0	82
PbO	1	5.14	13	0	88
Sb ₂ O ₃	1	5.52	25	0	93
SiO ₂	2	5.92	15	0	92
	5	5.85	25	0	92
	10	5.90	35	0	92
	1	5.33	23	0	93
TiO ₂	1	5.43	13	0	90
ZrO ₂	1	4.25	15	0	83
WO ₃	1	5.35	7	0	95

Sintered at 930~950°C for 10~20 h

ポリスチレンのバインダーを加え、幅 3 mm、厚さ 3 mm、長さ 30 mm の角柱状に、1 t/cm² の圧力でプレス成形した。成形した試料は大気中で 930°~950°C、10~20 時間常圧焼成した。

線材を作製する場合は、内径 5 mm で深さ 20 mm の銀シースに YBa₂Cu₃O_x の原料粉末を約 5 g ほど圧入し、それを線引機で細線化した。作製した線材は外径 0.3 mm~0.7 mm で、長さは 5~10 m であった。それを長さ約 20 cm に切断し、870°~900°C で 20 時間熱処理し、超伝導の線材を作製した。

抵抗率は幅 2.5 mm、厚さ 2.5 mm、長さ 22 mm の角柱状試料に各端子間隔が 5 mm の四端子を付けた試料を用いて、電流を 50 mA 一定とし測定した。また臨界電流密度は、抵抗率の測定用試料と同様の四端子を付けた試料で液体窒素温度で測定した。電圧端子間に 1 μV の電圧が発生するときの電流密度を臨界電流密度とした。

3. 実験結果と考察

3.1 各種酸化物の添加効果

表 1 に添加した酸化物の種類と、330 K 及び 77 K での抵抗率及び臨界温度を示した。これらの中で、CoO、Fe₂O₃、Al₂O₃ を添加した試料は、77 K で超伝導体にはならなかったが、他の酸化物を添加した試料は 82~95 K で超伝導体になった。Ag₂O、Bi₂O₃、In₂O₃、Sb₂O₃、WO₃ などを添加した試料は、密度が無添加試料よりかなり増大し、また臨界温度は 90~95 K と高くなり、室温の抵抗率は低下していた。

これらの中で、特に Ag₂O を添加した試料は、密度が理論密度の約 95% 以上にもなり、かつ超伝導特性も向上していた。そこで、Ag₂O を添加した YBa₂Cu₃O_x について、常圧焼成及び線材化した試料の超伝導特性及び水分劣化特性について検討する。

3.2 Ag₂O の添加効果

まず、Ag₂O の添加量効果について調べた。図 1 は Ag₂O を 1~10 wt% 添加させ、常圧焼成した試料の抵抗率-温度特性である。1~5 wt% の添加量では無添加試料に比べ抵抗率は低下し、臨界温度は 92 K から 94 K に移動した。しかし、Ag₂O を 10 wt% 添加すると臨界温度は変化しなかったが、室温の抵抗率は無添加試料よりも増大した。

添加した酸化物を EPMA などで分析すると、その大部分は粒界に偏析していた⁷⁾。また、Ag₂O を添加した場合、Ag₂O は約 400°C で Ag になり、更に 830°C で熔融し粒界に偏析するとの報告がある⁸⁾。これらの結果より次のように推測できる。Ag₂O の添加が 1~5 wt% と少量の場合は、粒界部の Ag が少量のため焼結が促進され密度が向上し、結晶粒子の接触が強まり抵抗率が低下した。しかし、添加量が 10 wt% と多くなると粒界層が

Fig. 1. Temperature dependence of resistivity for YBa₂Cu₃O_x ceramics with addition of Ag₂O.

Fig. 2. Current-voltage relation for YBa₂Cu₃O_x with addition of oxides.

厚くなり、抵抗率などが増大したものであろう。

図 2 に In₂O₃ と Ag₂O を添加した試料の電流-電圧特性を示す。酸化物を添加することで電流密度が 2~2.7 倍に増大していた。これは、表 1 に示したように試料の密度が向上したことで、結晶粒子間の接触が強くなり、電流密度が向上したものと考えられる^{4), 5)}。

3.3 水分劣化とエージング特性

YBa₂Cu₃O_x セラミックスを 100°C の熱湯に浸した場合、1 分間浸しただけで、抵抗率が 3 けたも大きくなることは既に報告した⁷⁾。その場合の X 線回折を測定したのが図 3 である。熱湯に 1 分間浸しただけで、第 2 相のピークが現れた。10 分間ほど浸すと、完全にペロブスカイト構造でなくなった。更に 30 分間浸しておくと、セラミックスは粉末状になった。このように、YBa₂Cu₃O_x セラミックスは水分に対する劣化が非常に早い。しかし、Ag₂O を添加した試料を 100°C の熱湯に 10 分間浸した後の X 線回折パターンを図 4 に示したが、ペロブスカイト構造をしており、水分に対しての劣化が

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ for water-reaction on 100°C .

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ with addition of Ag_2O for water-reaction.

かなり改善されることがわかった。

そこで、これらの試料を湿度 100%，温度 85°C の大気中で、加速エージングした。その場合の抵抗率温度特性を図 5 に示す。無添加試料は、30 分間エージングしただけで、抵抗率の温度変化が半導体的になり、臨界温度が 5 K ほど低下した。更にエージングすると超伝導体でなくなった。

しかし、 Ag_2O を添加した試料は、5 時間エージングしても抵抗率温度特性は変化しなかった。これは、添加物が粒界に偏析し、結晶粒子間の空孔を埋め水分の浸透

Fig. 5. Aging effect of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ with addition of Ag_2O .

Fig. 6. Superconducting wire and cross section of the wire.

を防ぎ、結晶粒と水分の反応が遅くなったためと推測される。

3.4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ セラミックスの線材化

Ag_2O を 5 wt% 添加した粉末を用いて線材化を試みた。金属銀で外部被覆し、線引き後、大気中 850°C で

Fig. 7. Typical current-voltage relation for YBa₂Cu₃O_x superconducting wire.

20 時間熱処理したものである。図 6 に作製した線材の外観と断面を示す。線材の断面は、0.5×0.5 mm であり、超伝導セラミックスの断面は、0.35×0.35 mm であった。

図 7 は無添加と Ag₂O 添加した粉末を用いた線材の電流-電圧特性を示す。臨界電流密度は Ag₂O を添加した線材が 92 A/cm² であり、無添加粉末で作製した線材の 39 A/cm² よりも約 2.3 倍大きくなっていた。

これは、前述したように Ag₂O を添加したセラミックス試料の密度が無添加試料の値よりも約 15% 増大していたのと同様に、線材化した場合でも線材内部の超伝導体が緻密に焼成し、電流密度が向上したものと推測される。本実験の結果は、満足できる値ではないが、粉末の充填方法、細線化、熱処理方法を検討することで、臨界

電流密度は更に向上するものと考えられる。

4. まとめ

各種酸化物を添加した YBa₂Cu₃O_x セラミックスについて検討した。その中で Ag₂O の添加が特性の向上に大きく寄与していた。そこで、Ag₂O を添加したセラミックスの超伝導特性と水分劣化について検討した。更に Ag₂O を添加した YBa₂Cu₃O_x の線材化を試み、その特性について検討した。その結果、Ag₂O を添加することで、セラミックスの密度が約 15% 増大し、抵抗率が低下し、臨界電流密度が約 2.7 倍ほど向上した。また水分に対する劣化がかなり改善された。Ag₂O 添加粉末を用いて線材化した場合も臨界電流密度が、無添加粉末を用いた線材よりも約 2.3 倍向上した。

文 献

- 1) Jaw-Shen Tsai, Y. Kubo and J. Tabuchi, *Jpn J. Appl. Phys.*, **26**, L701-03 (1987).
- 2) Y. Yamada, M. Fukushima, S. Nakayama, H. Niu, M. Takemura, M. Hayashi, H. Yoshino and S. Murase, *ibid.*, **26**, Suppl. 26-3, 1205-06 (1987).
- 3) 永田邦裕, 岩井孝彦, 岡崎 清, セラミックス論文誌, **96**, 350-54 (1988).
- 4) 永田邦裕, 岩井孝彦, 岡崎 清, 粉体および粉末冶金, **35**, 362-67 (1988).
- 5) 永田邦裕, 岩井孝彦, 粉体および粉末冶金, **35**, 851-55 (1988).
- 6) 山本富才, 永田邦裕, 岩井孝彦, 粉体および粉末冶金, **35**, 856-60 (1988).
- 7) 永田邦裕, 岩井孝彦, 岡崎 清, 電気学会論文誌, **A-108**, 405-10 (1988).
- 8) 山本 孝, 上山 守, 岡崎 清, 粉体粉末冶金協会, 昭和 63 年度春季大会講演概要集, 1-24 (1988).