中間冷間プレスした Bi 2223 バルク試料の臨界電流密度

大嶋 重利, 菅野 直史, 神戸 士郎, 奥山 克郎
中島 秀雄*, 八田 康裕*, 藤 沢 忠*

山形大学工学部電子・情報工学科 米沢市城南 4-3-16

* 山形大学工学部物質工学科 米沢市城南 4-3-16

(1992 年 5 月 13 日受理)

Critical Current Density of Bi 2223 Bulk Samples with Intermediate Cold-Press

Shigetoshi OHSHIMA, Tadashi SUGANO, Siro KAMBE, Katsuro OKUYAMA,
Hideo NAKAJIMA*, Yasuhiro HATTA* and Tadashi FUJISAWA*

Department of Electronic and Information Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992

* Department of Materials Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992

(Received May 13, 1992)

Synopsis:

It is important to prepare bulk samples with high critical current density J_c to obtain the superconducting magnets of oxide superconductors. Many investigators have tried to improve the J_c values of Bi 2212 wire and tapes. We investigated the effect of intermediate cold press on J_c of Bi 2223 bulk specimens. The application of a uniaxial pressure on an already sintered sample (without intermediate crushing) leads to an improvement of J_c . J_c of the sample with intermediate cold-press is 2.5 times larger in zero field and 60 times larger in 0.1 T than that of the sample without intermediate cold-press. After the application of the uniaxial pressure, density and texture of grains were increased. This means that the observed enhancement of J_c with intermediate cold-press is due to the densification (lowering the weak links) and texturing effects.

1. はじめに

液体窒素温度で動作する新酸化物超電導体が発見され、従来の液体ヘリウムを用いた冷却と比較して、格段に冷却法が簡便になった。その結果、従来困難と思われていた大型の機器の開発が検討され、磁気浮上列車、磁気推進船、電力貯蔵、超電導電動機等も検討されはじめている。しかしながら、これらの応用を酸化物超電導体を用いて実現するためには酸化物超電導体を用いた高臨界発生コイルの作製が必要であり、酸化物超電導体の線材化¹⁾ および臨界電流密度の向上²⁾ 等の研究が盛んに行われている。また、従来の金属系超電導体においても重要な検討課題であった線材の安定性、信頼性、加工性等も最近検討されるようになった。

液体窒素温度以上で超電導となる酸化物超電導体の中でも、Bi 系酸化物超電導体は化学・熱的安定性や

無毒性において他の Y 系、Tl 系より優れており、工業的な応用特に線材化が期待されている。Bi 系酸化物超電導体の薄膜、テープおよびバルクの臨界電流密度、 J_c 、に関して、焼成条件³⁾、結晶粒の配向⁴⁾、ピンニングセンター⁴⁾の影響が多く報告されている。薄膜においては、臨界電流密度も 10^{10} A/m² という高臨界電流を有する材料も作製され、また高磁界中においても高い J_c を有するなどの報告もあり、高磁界発生用材料としても可能性があることが明らかになっている。一方、テープ材においてもドクターブレード法⁵⁾、圧延加工法⁶⁾等による長尺化の検討および高臨界電流化等の報告があり、未だ薄膜試料ほどの特性は得られていないが、超電導マグネット線材として有望であることが指摘されている。高臨界電流密度を有する Bi 系酸化物超電導体の合成には、(1) 母相の均質性、(2) 粒界弱結合の低減、(3) 結晶粒の配向、(4) ピンニングセンターの導入等が重要であると指摘され、おのおのの

Fig. 1 Preparation diagram of Bi-based superconductors, Bi 2223, using chelate solutions.

臨界電流に対する効果が報告されている。

Bi 酸化物超電導体の結晶粒間の弱結合を低減し、臨界電流密度を向上する手法としては、(1) 焼結体に一軸圧力を加える、(2) プレス回数を増やす、(3) 冷間圧延をする等が試みられている。Schäufel ら⁷⁾ は Bi 2223 バルク焼結体に 1.4 GPa の一軸圧力を焼結後に加え、再度熱処理するという方法により、圧力を印加しない試料と比較して臨界電流が 10 倍程度大きくなることを報告している。Hayashi ら¹⁾ は Bi 2223 銀シース線を 0～3 回プレスすると、プレスの回数が増えるに伴い臨界電流が大きくなることを報告している。また、Asano ら⁸⁾ は Bi 2212 銀シース線を冷間圧延することにより、臨界電流の向上を報告している。

以上のように、Bi バルク超電導体の臨界電流を向上させるためには、粒界の弱結合を低減することが重要である。われわれも同様な観点により、Bi 2223 バルク試料に一軸圧力を印加し J_c の変化を検討している。本報告は冷間プレスを施した試料と冷間プレスをしない試料の J_c の違いを測定し、その原因を検討した結果について述べる。

2. 試料作製

Bi (2223) バルク試料はキレート法で合成した粉末を用いて作製した。キレート法による試料作製の概略を Fig. 1 に示す。キレート法で作製した粉末は、微細

Fig. 2 Heat treatment diagram of types (A), (B) and (C) for preparation of BSCCO bulk samples. (A) double heat treatment with intermediate cold-press, (B) double heat treatment without intermediate cold-press, (C) single heat treatment.

で均質であり、Bi (2223) 相を低温合成するのに適した材料であることをすでに報告している⁹⁾。今回の試料も同様な組成、熱処理温度で合成しているが、以下に簡単に手順を示す。1.84 : 0.34 : 1.91 : 2.03 : 3.06 組成の Bi, Pb, Sr, Ca, Cu 硝酸塩水溶液を秤量しキレート水溶液 (EDTA, エチレンジアミン四酢酸) と混合し、金属錯体を生成した。EDTA 水溶液のモル数は金属イオン総モル数より 2% 多くした。これにアンモニアを加え pH 7～8 として錯体の安定化をはかる。次に錯体水溶液を濃縮・乾燥させ、前駆体を作製する。この前駆体を 600℃、5 時間熱分解を行い、粉末試料を作製する。この粉末をメノウ乳鉢を用いてよく粉碎混合し、プレス後所定の温度、時間で熱処理を行う。試料の形状は $1 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$ である。

今回作製した試料は Fig. 2 で示すような 3 種類の熱処理方法で作製した。その概略を以下に示す。

条件 A : 840℃, 84 時間空気中で焼成し、冷却後冷間プレス ($\sim 600 \text{ kg/cm}^2$) を施し、再度同じ条件で焼成する。

条件 B : 840℃, 84 時間空気中で焼成し、冷却後再度同じ条件で焼成する。

条件 C : 840℃, 84 時間空気中で焼成。

Fig.3 X-ray diffraction patterns of BSCCO samples (A), (B) and (C) prepared by different heat treatment shown in Fig.2.

熱処理条件 A, B, C で作製した試料を試料 A, 試料 B, 試料 C と呼ぶことにする。

臨界温度, 臨界電流密度は直流 4 端子法により測定した。 J_c は, 試料電圧間の電圧が $1\mu\text{V}$ になるときの電流として定義した。また, 電流端子の発熱により J_c が低下することが知られているが, われわれは電流上昇速度を変化させて J_c を測定し, その値が変化しないことを調べ, 電流端子の発熱の効果が少ないことを確認している。試料の結晶粒の配向および大きさは, 結晶粒の結合状態は SEM により確認し, 試料の相, 結晶構造は X 線回折により検討した。

3. 実験結果

Fig. 2 の条件で合成した Bi 試料の粉末 X 線回折を Fig. 3 に示す。二度目の熱処理の前に冷間プレスをした試料 (試料 A) と冷間プレスなしで二度焼成した試料 (試料 B) は, Bi 2223 相からの回折強度が強く現われ, Bi 2212 相からの反射強度は弱い。それに対して, 一度焼成で作製した試料 (試料 C) は Bi 2212 相からの回折線の強度が強く Bi 2223 相の反射強度とはほぼ同じである。この結果より, Bi 2223 相の生成は二度焼成することにより促進され, 中間冷間プレスの

Table 1 Critical temperature, critical current density and density of samples (A), (B) and (C).

	$T_c(\text{K})$	$J_c(\text{A}/\text{m}^2)$	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$
Sample (A)	99	3.5×10^7	5.4
Sample (B)	98	1.45×10^7	5.0
Sample (C)	98	6.0×10^6	4.9

Fig.4 Magnetic field dependence of J_c for BSCCO bulk samples (A), (B) and (C) which are the same samples as shown in Fig.3.

効果は小さいことが判明した。しかしながら, いずれの条件で作製した試料においても, 単相の Bi 2223 相は得られていない。

試料 A, B, C の臨界温度, 臨界電流密度 (無磁場, 77K) および密度を Table 1 に示す。この結果, 試料 A, B, C の臨界温度 (抵抗ゼロ) は 98~99 K とほとんど同じ値を示しているが, J_c は大きく異なっている。試料 A, B, C の J_c はそれぞれ 3.5×10^7 , 1.45×10^7 , $6 \times 10^6 \text{ A}/\text{m}^2$ であり, 冷間プレスを施した試料が最も J_c が大きい。また, それぞれの密度は, 5.4, 5.0, 4.9 g/cm^3 となり, J_c の大きさと密度の大きさには相関がある。

Fig. 4 に, J_c の磁場依存性を示す。磁場の印加方向は電流に対して垂直な方向であり, 短冊面に平行および垂直な 2 通りの方向に印加している。その結果, プレスなしの試料 (B), 一度焼成の試料 (C) の J_c は, 磁場の印加とともに急激に減少し, 0.1 テスラの磁場

Fig. 5 Magnetization curves of BSCCO bulk samples (A), (B) and (C) which are the same samples as shown in Figs. 3 and 4.

の印加でほとんどゼロとなっている。また、磁場の印加方向を変えても臨界電流値にそれほど差がみられない。一方、プレスをした試料 (A) は臨界電流値が大きく、1 テスラの磁場の印加に対しても臨界電流はゼロにならない。また、この試料は、短冊面に垂直に磁場を印加した場合と、平行に印加した場合とでは、 J_c の値に差があり、後者のほうが大きいことが判明した。

通電法により測定した臨界電流は、粒界の弱結合の影響を受けやすく試料の一番弱い場所の臨界電流を測定したことになる。したがって、粒内の臨界電流の評価や粒界の評価をより正確に行うのには、磁化測定より求めた臨界電流と通電法により求めた臨界電流を比較することが必要である。Fig. 5 に、振動試料型磁力計 (VSM) により測定した 77 K における試料 A, B, C の磁化曲線を示す。その結果、冷間プレスを施した試料 A はピンニング力の強い試料によくみられるような大きなヒステリシスが観測され、冷間プレスをしない二度焼成した試料 B、一度焼成の試料 C はピンニング力の弱い試料に特有なヒステリシスの小さい磁化曲線が観測されている。この磁化曲線の形状の違いは、冷間圧延した試料としない試料で測定された結果とよく一致している。試料 A の磁化曲線からビーンモデルを用いて臨界電流密度を計算すると、無磁場中で $5 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ となり、通電法の 1.5 倍程度の大きさとなっている。これは、通電法により測定された臨界電流は弱結合による低下がわずかにあることを示している。試料 B, C の磁化曲線の形状では、ビーンモデル

による臨界電流密度を計算するのは難しい。

4. 検 討

焼結法で合成したバルクの Bi 系酸化物超電導体の臨界電流は、(1) ピンニングセンター、(2) 粒界の弱結合、(3) 結晶粒の配向、の 3 点に大きく影響されるといわれている。Bi 2223 相のピンニングセンターとして働く核に関しては未だ解明されておらず、また焼結法で合成したバルク試料においてはその評価は非常に難しいので、今回は検討しない。焼結体の粒界弱結合に関しては、試料の密度、および SEM による結晶状態の観察によりある程度評価できる。Table 1 に示したように、冷間プレスを施した試料の密度は 5.4 g/cm^3 と一番高く、冷間プレスしない試料 (5.0 g/cm^3)、一度焼成の試料 (4.9 g/cm^3) と比較して約 10% ほど大きい。これは、冷間プレスした試料は空孔や結晶粒間の隙間等が低減したためと考えられる。この結果、粒子間の結合が強くなり臨界電流密度が向上したものと考えられる。また、結晶粒の配向による臨界電流の変化を検討するために、試料断面 SEM を観測した。Fig. 6 に試料縦断面、横断面の SEM 写真を示す。冷間プレスを施した試料 A の縦断面 (cross section I) をみると、Bi 2223 相の板状結晶が試料表面にやや平行に並んでいることがわかる。また、横断面 (cross section II) では、板状結晶が一方方向にやや揃っているのが観測されている。一方、冷間プレスを施さない試料、一度焼成の試料は結晶粒の強い配向はみられない。この配向の違いも、 J_c の値の差に効いているものと考えられる。また、試料 A の配向した試料においては、 J_c の磁場印加方向依存性が顕著に現われている。すなわち、磁界を試料面に垂直 (結晶粒の c 面に垂直) に印加した場合の J_c は、平行に印加した場合の J_c より小さい。これは圧延した配向性 Bi 試料の J_c の印加磁場方向依存性と一致している¹⁰⁾。

以上の結果より、冷間プレスを施した試料の臨界電流密度の増加は、密度の向上による弱結合の低減および結晶粒の配向性の向上があげられる。どちらがより効いているかは、現時点では明らかではない。

5. ま と め

キレート法で作製した Bi 2223 相の臨界電流密度を向上させる手段として、冷間プレスを施した。その結果、二度目の焼成前に冷間プレスを施すと臨界電流密度は $3.5 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ と大きな値を示し、冷間プレスを

Fig. 6 Cross section SEM-photographs of BSCCO bulk samples (A), (B) and (C). (A) double heat treatment with intermediate cold-press, (B) double heat treatment without intermediate cold-press, (C) single heat treatment.

施さない試料および一度焼成の試料はそれぞれ 1.45×10^7 , 6×10^6 A/m² と小さいことが判明した。この理由としては、密度の向上による弱結合の低減、結晶粒の配向があげられる。

参 考 文 献

- 1) S. Hayashi, K. Shibutani, Y. Fukumoto, R. Ogawa and Y. Kawate: Proc. ICMC '90 (Garmisch-Partenkirchen, Germany), DGM Informationsgesellschaft, Verlag (1991) 255
- 2) S.X. Duo, H.K. Liu, M.H. Apperley, K.H. Song, C.C. Sorrell, P.O. Box, S.J. Guo, B. Loberg and K.E. Easterling: Proc. ICMC '90 (Garmisch-Partenkirchen, Germany), DGM Informationsgesellschaft, Verlag (1991) 1023
- 3) K. Song, S. Dou and C. Sorrell: Physica C 185-189 (1991) 2387
- 4) K. Yamamoto, S. Murase and M. Tanaka: Physica C 185-189 (1991) 2421
- 5) M. Miura, N. Uno and K. Doi: Proc. 4th Int. Symp. Superconductivity (ISS '91), Springer-Verlag, Tokyo (1992)
- 6) H. Kumakura, K. Togano, J. Kase, T. Morimoto and H. Maeda: Cryogenics 30 (1990) 919
- 7) J. Schäufel, C. Groth, W. Goldacker, H. Küpfer and R. Flükiger: Proc. ICMC '90 (Garmisch-Partenkirchen, Germany), DGM Informationsgesellschaft, Verlag (1991) 1039
- 8) T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukumoto and H. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L1066
- 9) T. Fujisawa, A. Takagi, T. Honjoh, K. Okuyama, S. Ohshima, K. Matsuki and K. Muraishi: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 1358
- 10) M. Mimura, N. Enomoto, N. Uno, M. Nakajima, H. Kumakura and K. Togano: Proc. ICMC '90 (Garmisch-Partenkirchen, Germany), DGM Informationsgesellschaft, Verlag (1991) 251