Y系大型 QMG®バルク高温超電導体の開発現状

藤本 辰雄, 森田 充, 正橋 直哉*

新日本製鐵(株)先端技術研究所 千葉県富津市新富 20-1

*東北大学金属材料研究所 仙台市青葉区片平 2-1-1

(1999年6月29日受理)

Recent Development in Crystal Growth of Large-Diameter Y-QMG® Bulk Superconductors

Tatsuo FUJIMOTO, Mitsuru MORITA and Naoya MASAHASHI*

Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi, Futtsu, Chiba 293-8511

*Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

(Received June 29, 1999)

Synopsis:

The current status of large-diameter Y-Ba-Cu-O QMG® bulk superconductors is described. 75 mm-diameter QMG® samples with fairly concentric trapped-magnetic-flux-density distributions have been successfully grown. In addition, a record-high value of the magnetic levitation force, 171 kgf, measured at 77 K using a 90 mm-diameter Nd-Fe-B magnet has been obtained for a 100 mm-diameter sample. The crystal orientation of subgrains in the sample was determined using Electron Back-Scattering Diffraction as well as using a conventional optical apparatus including a He-Ne laser. For the sample grown under normal process conditions, the maximum value of the [001]-axis misorientation angles at the subgrain-boundaries we obtained in the c-substructure region is 2.9°. However, in the a/b-substructure regions, the misorientation angles are larger, and the maximum value obtained is 6.6°, exceeding the critical angle at which a significant reduction of the critical current density occurs in Y123 thin films due to the weak-link problem.

Keywords: Y-Ba-Cu-O bulk superconductor, levitation force, EBSD, subgrain, misorientation angle

1. 緒 言

90 K 級の臨界温度を有する擬単結晶状 RE-Ba-Cu-O (RE=希土類元素)系高温超電導バルク材 QMG®は, 森田ら¹⁾によって, 主として RE=Y系においてその成長方法が最初に確立された。内部構造として, 超電導相である YBa₂Cu₃O_x (Y123) マトリックス内に非超電導相である Y₂BaCuO₅ (Y211) 相がほぼ均一に微細分散した組織を有していることが特徴であり¹⁻²⁾, この Y211 相によって磁束線がピンニングされることにより大きな臨界電流密度が実現される。特に Pt 等の微量添加によって Y211 相を約

1 μm 程度までに微細化することが可能になり, マクロ臨界電流密度をはじめとするバルク体の超電導特性が格段に向上した。標準的な Y系 QMG®材の臨界電流密度は, 1 T の外部印加磁場の下で $\sim 2.0 \times 10^4$ A/cm² を達成している³⁾。

電力貯蔵用フライホイール⁴⁾や超強力マグネット⁵⁾などを中心とした QMG®材の応用開発研究が進められており, 近年ではフライホイール大容量化やバルクマグネットの強磁力化などに対するニーズが次第に大きくなりつつある。これらを達成するためにはバルク超電導体試料の大面積化, すなわち大型化を目指すことが必要である⁵⁾。

バルク試料を大型化する場合、直径 50 mm 程度の小型バルク試料の場合と比較して試料内部の組織や結晶の均一性に乱れが発生し易く、バルク試料としての超電導特性が低下する傾向がある。著者らは Y 系大型バルク試料の製造において、前述の結晶不均一性を抑制することを目指した研究開発に取り組んでおり、その結果これまでに、直径が 100 mm に及ぶ大型試料であっても高特性を有する Y 系バルク試料が製造可能な現況に至っている。本論文の前半ではその開発現状について概説する。

他方、大型化を図る上での材料自体に関わる問題として、本系特有の下部組織を構成する亜結晶の結晶配向性が指摘されている⁶⁾。すなわち、本系材料は完全な単結晶ではなく微細な亜結晶からなる下部組織を有しており、亜結晶の結晶配向には僅かな乱れが存在する⁷⁾。Y123 薄膜を用いた実験によれば、薄膜中の結晶粒界における結晶方位差が約 5 度を越えると、超電導弱結合により結晶粒間を流れる臨界電流密度が激減してしまうことが知られており^{8,9)}、大型バルク試料のマクロ臨界電流密度や超電導特性が亜結晶粒界の存在によって不均一化する可能性が指摘されてきた¹⁰⁾。これまで X 線回折¹¹⁾や透過電子顕微鏡¹²⁾を用いた解析が試みられているが、亜結晶粒界における弱結合が起こる可能性を見極めるためには、個々の亜結晶粒を特定し、隣接する亜結晶粒との相対的な結晶方位差についての統計的なキャラクター化が必要である。本研究では、独自に組み上げた He-Ne レーザー応用結晶方位測定システムや Electron Back-Scattering Diffraction (EBSD)¹³⁾を用いて亜結晶粒の結晶方位を測定した。特に EBSD 解析は、Y123 薄膜については既に研究例¹⁴⁾が存在するが、バルク試料については著者らの知りうる限りでは最初のものである。本論文の後半ではこれらの解析結果について述べる。

2. 実験方法

モル比で Y123 および Y211 が 3 : 1 となるように Y_2O_3 、 BaO_2 および CuO の各原料粉を調合し、さらに Pt を 0.5 wt% 添加した混合粉末を酸素雰囲気中で仮焼後、CIP により圧縮成形し前駆体を作製した。これを大気中にて 1,453 K に加熱して部分溶融化し、種結晶を静置した後に 0.1 ~ 0.5 K/h で徐冷することにより、直径 46 ~ 100 mm、厚さ 30 ~ 40 mm の単結

Fig. 1 As-grown 75 mm-diameter Y-QMG[®] bulk superconductor

晶状 Y123 結晶体を成長させた。この結晶体から厚さ 15 ~ 20 mm の円盤状試料を切り出し、引き続き酸素雰囲気中で 723 K の温度で 100 ~ 150 h の酸素富化処理を行った^{15, 16)}。

試料表面の磁束密度は、試料を 1.6 T の外部磁界を印加した状態で液体窒素温度まで冷却した後、ホール素子を用いて測定した¹⁷⁾。また磁気浮上力については、無磁場中で液体窒素温度に試料を冷却後、約 0.5 T の表面磁束密度を有する Nd-Fe-B 系永久磁石を試料表面に近づけ、このとき磁石が受ける磁気反発力をロードセルにより測定した¹⁸⁾。

試料中の亜結晶粒の結晶方位は Electron Back-Scattering Diffraction (EBSD)を用いて測定した。測定に供した試料は、大気中の H_2O 等による表面腐食を避けるため、観察直前にエタノール中研磨により鏡面仕上げを行って作製した¹⁹⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 大型 Y 系バルク材の特性

Fig.1 に直径 75 mm の Y 系試料の外観図を示す。試料上面中央部に静置した種結晶から六面体 Y123 結晶が成長したことが観察面内に伸びた稜線状の痕跡から判る。試料の側面に白銀色の析出帯が観察されるが、EPMA 解析を行ったところ析出物は主として CuO であった。

Fig.2 に Y_2O_3 - BaO - CuO 擬三元系状態図を示す²⁰⁾。

Fig. 2 Y_2O_3 -BaO-CuO quasi-ternary phase diagram²⁰⁾, explaining a possible compositional variation path of the liquid phase in Y-QMG[®] during growth (its direction indicated by arrows). For details, see the main text.

実際の試料との対応は Pt を含めた擬四元系状態図上で行う必要があるが、添加量が微量であることから簡略化のために Pt を無視する。前駆体の組成は $\text{Y}_{123} : \text{Y}_{211} = 3 : 1$ となるように予め調製されているが、Fig.1 で観察された CuO の帯状析出より、実際には系の組成が p_1 ($\text{L} + \text{Y}_{211} \rightarrow \text{Y}_{123} + \text{CuO}$) に到達

する反応経路を辿り得る組成へ変化していることを示唆している。すなわち、仮焼時の歩留りなどの影響により、半熔融時に組成が僅かに Ba-poor 側 (図中の点 X) へ変化しているものと推測され、このような場合、1,453 K より温度が降下するとまず Y_{211} 相が液相より晶出する (図中①) が、 Y_{123} 相晶出開始温度 T_{123} (図中の点 Y に対応する温度) 以下へ温度が降下すると、液相と Y_{211} 相との反応により Y_{123} 相が晶出すると同時に、残存液の組成は反応の進行に伴って液相線 m_1-p_1 に沿って変化 (図中②) し、最終的に p_1 に到達して CuO を晶出 (図中③) して反応が完了する。理想的な結晶成長では種結晶より成長した Y_{123} 結晶の晶癖面が前駆体周辺部へ向かって前進し、晶癖面の前面付近の融液が試料側面の表面近傍に掃き出され、そこで最終反応として CuO が晶出する結果、Fig.1 のような帯状 CuO 晶出帯が形成されるものと考えられる。

試料温度不均一などの原因により成長不安定が起ると、CuO が内部に取り込まれて孤立し偏析することがある。このような場合 CuO は非超電導相であるために超電導電流の遮断を引き起こし、その結果、捕捉磁束密度の分布が不均一化する原因となる。Fig.3(a)に Y 系 75 mmφ 試料についてその一例を示す。(001)面内の $\langle 100 \rangle$ 方向周辺部分の捕捉磁束密度が小さく、全体として分布形状が四回対称状に歪んでいる。本試料の内部組織観察を行ったところ、捕捉磁

Fig. 3 Distributions of the magnetic flux density trapped in 75 mm-diameter samples: (a) CuO precipitate segregations occurred inside near the sample's side surface, giving rise to a distribution with four-fold symmetry; and (b) nearly ideal Y_{123} growth occurred in this sample, leading to a concentric distribution.

Fig. 4 (a) The levitation force of a 100 mm-diameter sample measured at 77 K, and (b) the trapped magnetic flux density distribution obtained for a 100 mm-diameter sample.

束密度が小さい部分の外周部付近には CuO が多く偏析していることが判明した。また、観察後本試料の全外周部分を研削により除去して作製した 50 mm ϕ 円盤試料について捕捉磁束密度分布を測定したところ、ほぼ完全な同心円状分布であった。以上より偏析した CuO は、試料のマクロ臨界電流密度を低下させ、結果として捕捉磁束密度分布を歪める一因となっているものと考えられる。これまでに非超電導相のマクロ偏析抑止を目指した、炉内均熱帯の精密制御をはじめとするプロセス開発を行っており、現在までに不均一な捕捉磁束密度分布をほぼ改善するに至っている。Fig.3(b)にそのような Y 系 75 mm ϕ QMG[®] 試料の捕捉磁束密度分布の一例を示す。中心に極大値を持つ完全な同心円に近い分布が得られており、本試料が直径が 75 mm におよぶ大型試料でありながらも非超電導相のマクロ偏析が僅少であることを示している。

Fig.4(a)に 100 mm ϕ 試料の磁気浮上力の測定結果

を示す。使用した Nd-Fe-B 系永久磁石の直径は 90 mm である。磁気浮上力は最大で 171 kgf に達している。比較実験として、30 mm ϕ 試料を 7 個敷き詰めた疑似大型試料を同様に測定した場合には約 50 kgf 程度にしか及ばない³⁾ことから、大型化により 3 倍を超える高い磁気浮上力が達成されたことになる。Fig.4(b)に 100 mm ϕ 試料の補足磁束密度分布の測定結果を示す。試料周辺部の一部で磁束密度等値線の蛇行が見られるが、概してほぼ同心円に沿う磁束密度分布が実現されており、試料内部の均一性が向上したことが高い磁気浮上力の実現に繋がったものと考えられる。

3.2 亜結晶粒の結晶配向

Fig.5 に 46 mm ϕ 試料について、上端面より約 1.5 mm の部分の光顕組織を示す。試料は微細な亜結晶からなる下部組織を有しており、中心付近では Y123 結晶の[001]軸方向成長によって形成された、大きさが約数 mm 程度の方形状亜結晶からなる領域（以下 c 結晶領域と記す）が、またその周辺部分に[100]および[010]軸方向成長によって形成された、ほぼ成長方向に平行に伸びた幅 0.1 ~ 1.0 mm 程度の微細亜結晶からなる領域（以下 a/b 結晶領域と記す）がそれぞれ存在していることが判る^{15, 21-23)}。Y123 結晶は(001)面に沿って劈開する性向があり¹⁵⁾、試料表面を機械的に粗研磨すると各亜結晶の(001)面が現れる。

Fig. 5 Optical micrograph of the polished surface of an as-grown 46 mm-diameter sample observed after its top surface of approximately 1.5 mm in thickness was cut off.

Fig. 6 Schematic of the crystal orientation measurement system.

この時[001]軸方位に僅かな乱れが存在すると、観察時に亜結晶粒毎に反射光コントラストの差が生じる。Fig.5 の下部組織はこのような結晶配向の乱れを反映して現れたものと考えられる。

c 結晶領域中の亜結晶の結晶方位、および本結晶領域の結晶配向度が成長プロセスから受ける影響について調べた。Fig.6 に結晶方位測定システムの概要を示す。この方形状亜結晶は粒径が約 1 mm に及ぶことから、ビーム径が約 1 mm の He-Ne レーザー光を亜結晶の(001)劈開面に照射し、スクリーン上に結ぶ反射スポット像の位置より試料表面上での反射角を調べることにより亜結晶の[001]結晶方位を決定することができる。なお、本法では結晶方位が[001]軸を回転軸として(001)面内で回転するような場合は測定できない。測定に用いた試料の作製方法は、組成が希土類元素種を Dy とした Dy-Ba-Cu-O 系 ($T_{123} \sim 1,283$ K) であること以外は前記 Y-Ba-Cu-O 系とほぼ同一であり、種結晶静置後の徐冷速度は 0.3 K/h である。成長完了後に試料の上端面より約 5 mm の部分より結晶の(001)面に沿って破断して劈開面を露出させた。Fig.7(a)に破断面組織を示す。破面の大部分は粒径が約 5~10 mm に達する亜結晶粒で構

Fig. 7 Optical micrographs of fractured surfaces of (a) Dy-Ba-Cu-O and (b) ($Y_{0.4}Gd_{0.6}$)-Ba-Cu-O samples. Dots marked are the points at which the crystal orientations are determined using the measurement system shown in Fig. 6.

成されており、破断面の中心付近を横切る幾つかの亜結晶粒の存在が認められる。図中に示す位置での隣接亜結晶間の粒界方位差を測定したところ、測定中最大で 2.9 度であった。これは薄膜試料における臨界角 (~5 度)⁸⁾ よりも小さく、従って徐冷速度が 0.3 K/h 程度の通常の成長条件下で作製した試料では粒界弱結合が起こり得る程の[001]軸の配向差が生じている可能性は低いものと考えられる。

また同様な実験を $T_{123} \sim 1,291$ K である 0.5 wt% Pt 添加 ($Y_{0.4}Gd_{0.6}$)-Ba-Cu-O 系試料について行った。ただし、種結晶静置後に温度をただちに 1,283 K に下げて結晶成長初期に約 8 K の過冷度を付与し、引き続いて 1,283 K より 0.3 K/h で徐冷した。Fig.7(b)に破断面の観察結果を示す。徐冷した試料 (Fig.7(a)) と比較して亜結晶が微細化しており、かつコントラストの差が強くなっている。幾つかの隣接亜結晶間の粒界方位差を測定したところ、最大で 6.9 度に及んでいることが判明した。すなわち結晶成長初期に過大な過冷度を付与するような成長条件の下では、微

Fig. 8 (a) SEM micrograph of the sample surface. Fine, long crystallites elongated along the growth direction (indicated by the arrow) are clearly visible.

細亜結晶の結晶方位の乱れが5度⁸⁾を越える大きな方位差が生じることが明らかになった。

次に、Fig.5の周辺部分に見られる、a/b 結晶領域中の微細亜結晶の結晶方位を、Electron Back-Scattering Diffraction (EBSD)を用いて行った。なお試料は、Fig.3(a)に示す 75 mmφ -Y 系円盤試料の上端面部分、中心より約 20 mm 付近より切り出した後、酸素富化処理を施した。Fig.8(a)に試料の解析部分を示す反射電子像を、また Fig.8(b)および Fig.8(c)に EBSD 解析によって決定された各亜結晶の結晶方位分布の

(100), (001)および(103)正極点図をそれぞれ示す。一般的に本系試料は双晶構造を有し、結晶方位が双晶界面を隔てて[001]軸周りに 90°回転する²⁴⁾。しかしながら、a および b 両軸の格子定数差は 1%程度²⁵⁾と小さいために本 EBSD 解析では両軸を峻別できず、このため Fig.8(b)ではこれらの結晶軸方位については区別を付けていない。Fig.8(b)および(c)より亜結晶の結晶方位は成長方向(図中矢印)である[001]軸周りに回転するように分布していることが判る。この結果から、まず Fig.8(c)より各亜結晶の[001]軸方位を決定し、次に隣接する亜結晶の[001]軸との角度偏差を計算することにより隣接亜結晶粒の粒界方位差とした。Fig.9にその結果を示す。粒界方位差は平均で 2.8 度、測定中最大で 6.6 度に及んでおり、前述の c 結晶領域の場合と比較すると明らかに結晶配向性が劣っている。本解析結果は X 線回折による結果¹⁵⁾を裏付ける。バルク試料中の個々の亜結晶について、EBSD 解析による結晶方位同定が可能であることが示された結果、薄膜試料の臨界面角(〜5度)⁸⁾を超える大きな粒界方位差を持つ亜粒界が a/b 結晶領域に存在することが明らかになった。また、Fig.3(b)の結果や、Fig.3(a)の試料の外周部分を削り取って作成した 50 mmφ 円盤試料の捕捉磁束密度分布が完全な同心円状分布であるという実験事実などから、a/b 結晶領域には 6.6 度に及ぶ大きな結晶方位の乱れが存在するにも拘らず、その影響は補足磁束

Fig. 8 (b) (c) Pole figure plots for (b) (100) (001), and (c) (103) crystal planes of the crystallites, shown in Fig. 8(a). The arrow indicates the growth direction.

Fig. 9 Misorientation angles of the [001] axes of the crystallites indicated in Fig.8(a) with regard to the adjacent crystallites. The numbers in the figure indicate the corresponding subgrain boundaries such that B₁ corresponds to the subgrain boundary between the crystallites numbered as 1 and 2.

密度分布特性に直接的には顕現しないことも合わせて判明した。本系バルク試料の弱結合特性や、結晶配向度と臨界電流密度等々の超電導特性との関連性などについて、更に詳しい微視的な検討が必要である。

4. 結 言

フライホイールをはじめとした一連の環境・エネルギー施策を睨んだ応用開発を含む様々な分野において QMG®高温超電導バルク材に対するニーズは、今後も多様化の様相を示しつつ増加していくものと思われる。その1つとしてバルク試料の高性能大型化を目指した研究開発の現状について述べた。

目下 Y 系 QMG®材の現状特性としては、完全な同心円に近い捕捉磁束密度分布を有する直径 75 mm の均一大型バルク試料が作製可能であり、また直径 100 mm のバルク試料において 171 kgf に及ぶ高い磁気浮上力を達成している。

本系特有の下部組織を構成する亜結晶の結晶配向について解析を行った。[001]軸方向成長によって形成される c 結晶領域については、亜結晶の結晶配向には乱れが存在し、結晶成長の初期に過大な過冷度を付与するような成長条件のもとでは乱れが増大する傾向が認められた。しかしながら、結晶成長時に

過大な過冷度を避けた、徐冷速度 0.1~0.5 K/h 程度の成長処理により作製されたバルク試料では、隣接亜結晶の結晶方位差は概ね 3 度程度以下の小傾角亜粒界である。すなわち、亜結晶粒は高度に配向しており、超電導弱結合が起こっていると考えられている焼結体などの多結晶バルク試料内に存在する粒界とは異なるものであると推論される。一方、a/b 結晶領域では、隣接亜結晶の[001]軸方位差が最大で 6.6 度に及んでおり、c 結晶領域と比較して結晶配向性の乱れが大きくなっていることが判明した。

参 考 文 献

- 1) M. Morita, K. Miyamoto, M. Murakami and S. Matsuda : US Patent Number US-5,278,137 (1989)
- 2) S. Jin, G.W. Kammlott, T.H. Tiefel, T.T. Kostas, T.L. Ward and D.M. Kroeger : *Physica C* **181** (1991) 57
- 3) M. Morita, M. Sawamura, S. Takebayashi, K. Kimura, H. Teshima, M. Tanaka, Miyamoto and M. Hashimoto : *Physica C* **235-240** (1994) 209
- 4) J. Hull : *IEEE Spectrum*, July (1997) 21
- 5) 村上雅人: 低温工学 34 (1999) 92
- 6) E. Sudhakar Reddy and T. Rajasekharan : *Phys. Rev. B* **55** (1997) 14160
- 7) P. Diko, N. Pelerin and P. Odier : *Physica C* **247** (1995) 169. 最近の報告として M. Mironova, G. Du, S. Dathymurthy and K. Salama : *Phil. Mag. A* **79** (1999) 1079
- 8) D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart : *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4038
- 9) A. Gurevich and E.A. Pashitskii : *Phys. Rev. B* **57** (1998) 13878
- 10) R. Hedderich, Th. Schuster, H. Kuhn, J. Geerk, G. Linker and M. Murakami : *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3215
- 11) M. Kimura, M. Tanaka, H. Horiuchi, M. Morita, M. Tanaka, M. Mtasuo, H. Morikawa and K. Sawano : *Physica C* **174** (1991) 263
- 12) M. Mironova, G. Du, I. Rusakova and K. Salama : *Physica C* **271** (1996) 15
- 13) D.J. Dingley : *Scanning Elect. Micros.* **11** (1984) 74
- 14) A. Goyal, E.D. Specht, Z.L. Wang and D.M. Kroeger : *J. Mater. Res.* **12** (1997) 2924
- 15) M. Morita : *Doctoral Thesis* (in Japanese),

- Hokkaido University (1997)
- 16) M. Morita, K. Nagashima, S. Takebayashi, M. Murakami and M. Sawamura : *Mater. Sci. Eng.* **B53** (1998) 159
 - 17) M. Sawamura, H. Teshima and M. Tsuchimoto : *Proceedings of the 10th International Symposium on Superconductivity* (1997) 1345
 - 18) H. Teshima, M. Morita and M. Hashimoto : *Physica C* **269** (1996) 15
 - 19) H. Zama, F. Wang, S. Koyama, Y. Shiohara and T. Morishita : *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) L421 ; 座間秀昭: 超伝導マグネティックス専門研究会 第 37 回研究会資料, 平成 10 年 10 月 23 日, 東京大学
 - 20) T.L. Aselage and K.D. Keefer : *J. Mater. Res.* 3 (1998) 1279. Also see J.D. Whiter and R.S. Roth : *Phase Diagrams for High Tc Superconductors*, The American Ceramics Society (1991) 62
 - 21) M. Morita, L. Troulleax, K. Miyamoto and M. Hashimoto : *Proceedings of the Fifth U.S.-Japan Workshop on High-Tc Superconductors* (1992) 21
 - 22) P. Diko, H. Kojo and M. Murakami : *Physica C* **276** (1997) 185.
 - 23) P. Diko, S. Takebayashi and M. Murakami : *Physica C* **297** (1998) 216
 - 24) P. Diko, W. Gawalek, T. Habisreuther, T. Klupsch and P. Goernert : *Phys. Rev. B* **52** (1995) 13658
 - 25) J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L.Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace and Ivan K. Schuller : *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3608