銀シース Bi2223 系酸化物超伝導テープ材の超伝導特性に及ぼす Sn, Ba, Mg 添加の影響

加茂百紀* 呉 詳 秀* 長村光造*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 5 (1992), pp. 586-591

Influence of Sn, Ba and Mg Addition on the Superconducting Properties of Ag Sheathed Bi2223 Tapes

Momoki Kamo, Sang-Soo Oh and Kozo Osamura

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto

The microstructure change and its influence on superconducting properties have been investigated for the Ag sheathed Bi2223 tapes prepared by adding Sn, Ba and Mg elements to the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system. The superconducting properties were apparently improved by the Ba or Mg addition. This may be attributed to the dense and textured structure produced by the Ba addition or the fine dispersion of MgO particles produced by the Mg addition. On the other hand, the superconducting property of Sn added tapes was found to be inferior to that of none added tape, because the volume fraction of 2223 phase decreased by the Sn addition.

(Received November 11, 1991)

Keywords: bismuth-lead-strontium-calcium-copper-oxygen system, tin addition, barium addition, magnesium addition, superconducting property, microstructure, critical current density, 2223 phase, MgO particle

I. 緒 言

1988年2月金属材料技術研究所の前田⁽¹⁾により、臨界温度が110 K級のBi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超伝導体が発見された。当初、高 T_c 相(2223相)と低 T_c 相(2212相, 2201相)の混在が問題であったが、Pb添加により、高 T_c 相の体積率を大きくできることが高野らによって報告された⁽²⁾。

高温酸化物超伝導体をマグネット用コイルに応用するためには線材化する必要があり、最近、加工熱処理を組入れた銀シース法によって臨界電流密度(J_c)が改善されることが報告されている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。さらに、超伝導の応用はかなり高い磁場の下で行われるため、磁場中での臨界電流密度を向上させなければならず、磁束のピンニングを強化することが必要となる。最近、他の元素を添加してBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系バルク材の超伝導特性を改善するために多くの研究が行われてきたが⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾、テープ材についてはほとんど報告されていない。

そこで本研究では、銀シース法によってBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系テープ材を作製する際、Sn, Ba, Mgを添加し、微

細組織の変化を調べるとともに、その変化が磁場中の J_c を始めとする超伝導特性に及ぼす影響について調べた。

II. 実 験 方 法

試料作製手順を示す。純度99.9%の Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , SnO_2 , BaCO_3 , MgO を用いて、Sn, MgについてはTable 1の①の組成比になるように、Baについては②の組成比になるように秤量し、10.8 ks自動乳鉢で混合後、空气中で1073 K, 43.2 ks仮焼を行い、再び混合、粉碎するという操作を2回(合計仮焼時間86.4 ks)行ったものを用意した。なお、比較のため、無添加($X, Y=0$)のものも用意した。このようにして作製した仮焼粉をAgパイプ(外径5 mmφ, 内径3 mmφ)に充填し、スエーピング加工により外径1.3 mmφまで、さらに、ダイスによる線引き加工により外径0.9 mmφまで加工した。これを長さ

Table 1 Nominal compositions of superconductors.

	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	M
①	1.6	0.4	1.6	2.0	2.8	$X=0.01\sim0.1$
②	1.6	0.4	$1.6-Y$	2.0	2.8	$Y=0.01, 0.05$

* 京都大学工学部冶金学教室

† 京都大学大学院生

20 mm に切り、約 700 MPa でプレス加工を行い、1113 K で 360 ks 焼結、炉冷後、再びプレス加工を 1 次プレスと同じプレス圧で施し、1113 K で 180 ks 焼結後、100 K/h の条件で冷却した。なお、熱処理はすべて大気中で行った。

試料の評価として、組織観察は走査型電子顕微鏡 (SEM)、相の同定は粉末 X 線回折 (XRD) および電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) により行い、集合組織の観察は X 線回折装置を用いて極点図を作製した。

臨界温度 (T_c) は、温度と直流四端子法 (通電電流 50 mA) による抵抗値を同時測定し、抵抗値がゼロになる温度を $T_{c,off}$ とした。

超伝導臨界電流については、直流四端子法により輸送臨界電流密度 (J_{ct}) を、微小交流磁界重畳法⁽¹⁾により求めた磁化率から結晶粒内の臨界電流密度 (J_{cm}) を評価した。直流四端子法については、試料を液体窒素中に入れ、試料面に平行、電流方向に垂直に 0 から 0.5 Tesla の直流磁場を印加し、試料端に 1 μ V/cm の電位差を生じたときの電流値を臨界電流 I_c として採用し、銀シース内の酸化層の断面積を S として、 $J_c = I_c/S$ と定義した。

III. 実験結果および考察

1. Sn 添加による影響

Fig. 1 に Sn 添加材および無添加材の比抵抗の温度依存性を示し、Fig. 2 に 77.3 K における J_{ct} の磁場依存性を示す。Sn の添加量の増加とともに、 $T_{c,off}$ および J_{ct} が低下することがわかった。また、粉末 X 線回折による分析の結果、無添加材に比べて Sn 添加材では 2223 相の体積率が低下し、2212 相の体積率は上昇するという結果が得られた。

Fig. 3(b) に SEM による微細組織の観察結果を示す。Sn を添加することによって、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 相と Ca_2PbO_4 、CuO の不純物相がかなり多く現れることがわかる。また、EPMA による分析の結果、不純物相のひとつ

Fig. 1 Temperature dependence of resistivity for the Sn-added specimens.

Fig. 2 Magnetic field dependence of transport critical current density for the Sn-added specimens.

である Ca_2PbO_4 相の中に Sn が存在していることが確認された。

以上の結果より、Sn を添加することによって、2223 相の体積率は低下し不純物相が増加する。また、 $T_{c,off}$ が Sn の添加量の増加につれて低下し、 J_{ct} についても劣化することがわかった。

不純物相が増加する理由としては、Sn は Ca_2PbO_4 相中に入っていることが確認されたが、結晶中のイオン半径を考えると、Sn は Pb, Ca のどちらにも置換される可能性がある。Pb と置換した場合は Ca_2SnO_4 、Ca と置換した場合は Sn_2PbO_4 という化合物が考えられるが、 Sn_2PbO_4 という化合物は存在しない。また、 Ca_2SnO_4 は Ca_2PbO_4 と同じ斜方晶で、格子定数もほぼ同じ程度の値である。したがって、 $\text{Ca}_2(\text{Sn}, \text{Pb})\text{O}_4$ が生成したと考えられる。一方、イオン半径が似ていることから Sn は Pb とともに 2212 相および 2223 相の Bi サイトに置換されることも考えられる。粉末 X 線回折の結果からも、Sn を添加すると 2223 相の生成を促進する Pb 添加の効果が妨げられているものと考えられる。

2. Ba 添加による影響

Fig. 4 に Ba 添加材および無添加材の比抵抗の温度依存性を示し、Fig. 5 に 77.3 K における J_{ct} の磁場依存性を示す。これらの結果より、Ba を添加することによって、 T_c はわずかに上昇し、 J_{ct} も改善されることがわかった。

Fig. 6 に粉末 X 線回折の結果を示す。Ba 添加材では、相対的に 2223 相の回折線の強度が無添加材に比べて強くなっていると同時に、他の相 (2212 相, 2201 相, Ca_2PbO_4 , CuO) の回折線の強度は弱くなっており、Ba 添加により 2223 相の生成が促進されることがわかった。後に述べるように、EPMA による分析結果では、Ba は化合物を生成しないで超伝導相の中に固溶していると考えられる。

Fig. 3 Microstructures of the polished surface for the tape specimens prepared with (a) none, (b) Sn, (c) Ba and (d) Mg addition, which were heat treated at 1113 K for 540 ks.

Fig. 4 Temperature dependence of resistivity for the Ba-added specimens.

Fig. 3(c)にSEMによる微細組織の観察結果を示す。無添加材(Fig. 3(a))では超伝導相の結晶粒が小さく、ポイドも多いが、Ba添加材では焼結性が良く焼結密度が高くなっており、超伝導相の結晶粒が大きく、結晶粒同士の接合性が良くなっていることがわかる。さらに、酸化物超伝導体は超伝導特性の異方性が大きく、超伝導電流は結晶のC面に沿って流れやすいことが報告されており⁽¹²⁾、多結晶組織をもつBi2223系テープ材の J_c を向上させるためには、C面を電流方向に配向させることが望ましい。そこで、C面である2223相の(0012)面の配向性を評価するために、極点図を作製した。Fig. 7中に示されているように入射および反射X線を含む面をAとする。傾き角 Ψ がゼロはテープの表面の法線(n)がこの面Aに含まれる状態とする。また、テープの長さ方向をL.D.幅方向をT.D.とすると、T.D.方向が面Aに含まれるような配置にし

Fig. 5 Magnetic field dependence of transport critical current density for the Ba-added specimens.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns for the tape specimens prepared with none addition (a) and Ba addition (b).

○: 2223 phase, ●: 2212 phase, ×: 2201 phase, △: Ca_2PbO_4 , ▲: CuO .

ておく。そこで、傾き角 Ψ を $-60^\circ \sim +60^\circ$ の範囲で変化させたときの Bi2223 相の (0012) 面の強度の変化を Fig. 7 に示す。Ba 添加材の方が無添加材に比べ、中心部の X 線強度が強く半値幅もせまいことから、Ba 添加によって C 面の配向性が改善されたことが明らかになった。

以上述べた結果は Ba を添加した分だけ Sr の量を減らして作製した試料 ($\text{Sr}=1.6-\text{Ba 添加量}$) に対するものであったが、Sr の量を減らさずに作製した試料 ($\text{Sr}=1.6$) についても調べたところ、超伝導特性は改善されず、微細組織

Fig. 7 The change of (0012) diffraction intensity as a function of tilting angle for the tape specimens prepared with none addition and Ba addition.

についても $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 相がかなり多く現れていることが観察された。

以上の結果から、Sr の量を減らさずに作製した試料で $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 相が多く現れていることに注目すると、元の組成より Sr の量が増えると $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 相が生成しやすいので⁽¹³⁾、添加した Ba が Sr と置換され、Sr の濃度が高くなったのと同様な現象が現れていると考えられる。よって、添加した Ba は超伝導相に固溶し、Sr サイトに置換されていると考えられ、バルク材における報告⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾と一致する。

また、文献⁽⁷⁾と同様に Ba が Sr と置換することにより T_c についても無添加材に比べてわずかに上昇したと考えられる。一方、Ba を添加することにより、焼結密度が高くなり、結晶粒が粗大化し、結晶粒同士の接合性が良くなったことにより、結晶粒界における弱結合が改善されたこと、および C 面の配向性が改善されたことから、電流が流れやすくなり J_{ct} の値が上昇したと考えられる。

3. Mg 添加による影響

Fig. 8 に Mg 添加材および無添加材の比抵抗の温度依存性を示す。Mg 添加により、 T_c はわずかに上昇することがわかった。また、Fig. 9 に 77.3 K における J_{ct} の磁場依存性を、そして Fig. 10 に微小交流磁界重量法により測定した 77.3 K における J_{cm} (粒径を $1 \mu\text{m}$ と仮定) の磁場依存性を示す。Mg 添加により、無添加材に比べて J_{ct} および J_{cm} が改善された。一方、粉末 X 線回折による分析では変化が見られなかった。

Fig. 3(d) に SEM による微細組織の観察結果を示す。この写真からは無添加材 (Fig. 3(a)) との大きな相違は観察されないが、EPMA による分析の結果、マトリックス中に平均の大きさが $1 \mu\text{m}$ 未満の MgO 粒子が細かく分散していることがわかった (Fig. 3(d) の丸印の中の点が

Fig. 8 Temperature dependence of resistivity for the Mg-added specimens.

Fig. 9 Magnetic field dependence of transport critical current density for the Mg-added specimens.

Fig. 10 Magnetic field dependence of intragrain critical current density for the Mg-added specimens.

Table 2 Transport critical current density and oxide layer thickness.

Sample	$J_{ct}(0\text{ T}) (10^7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2})$	$J_{ct}(0.5\text{ T})/J_{ct}(0\text{ T})$	$t_0(\mu\text{m})$
None	4.443	0.13	35.4
Sn(0.01)	1.547	0.07	45.2
Sn(0.03)	0.845	0.07	45.4
Ba(0.01)	6.763	0.13	37.6
Ba(0.05)	7.282	0.15	30.7
Mg(0.05)	7.107	0.27	42.5
Mg(0.1)	8.488	0.14	33.1

MgO 粒子). ここで, MgO は超伝導相と反応しない⁽¹⁰⁾ことから, テープ材中には体積率にして約0.4-0.8%の MgO がマトリックス中に分散していると見積もられる.

Bi2223系酸化物超伝導体では, 冷間加工で導入された積層欠陥などの面欠陥が磁束のピンニング・センターになると報告されているが⁽¹⁴⁾, 添加した MgO が仮焼と粉碎の過程で機械的に細かく超伝導相であるマトリックス中に分散され, 加工中に導入された面欠陥などに加えて新しいピンニング・センターになり, 巨視的ピン止め力を向上させる効果によって, 無添加材に比べ磁場中の J_{ct} が改善されたと考えられる.

Table 2 に, これまで述べた各試料のゼロ磁場での $J_{ct}(0\text{ T})$, ゼロ磁場での J_{ct} に対する 0.5 T での J_{ct} の比および銀シース内の酸化物層の厚さ (t_0) を示す. J_{ct} は一般に厚さ (t_0) の減少とともに増加する傾向にあるが⁽⁴⁾, 本研究では Mg を 0.1 添加した試料において最高の J_{ct} が得られた. さらに, $J_{ct}(0.5\text{ T})/J_{ct}(0\text{ T})$ は Ba および Mg 添加により改善されることが明らかとなった.

IV. 結 論

銀シース Bi2223 系酸化物超伝導テープ材の超伝導特性に及ぼす Sn, Ba, Mg 添加の影響について本研究の主な結果をまとめると次のようになる.

(1) Sn の添加により, 超伝導特性は劣化した. これは Sn 添加により 2223 相の体積率が低下したためであるが, Sn は Pb とともに Bi サイトに置換され, Pb 添加の効果を妨げていると考えられた.

(2) Ba の添加により, 結晶粒が大きくなり接合性が良くなったことおよび C 面の配向性も改善されたことにより, 結晶粒界における弱結合が改善されたため, J_{ct} が改善された. また, Ba は超伝導相中に固溶して, Sr サイトに置換されていると考えられた.

(3) Mg の添加により, 磁場中の J_{ct} および J_{cm} が改善された. その理由として, MgO は超伝導相と反応せず, MgO 粒子がマトリックス中に細かく分散し, これが磁束のピンニングに寄与していると考えられた.

最後に, 本研究を進めるに当たり, EPMA, SEM の使

用の際、お世話になりました畦崎輝義氏、中川 勇氏に深く感謝致します。

本研究は文部省科学研究費補助金(03210220)によって行われたものである。

文 献

- (1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L209.
- (2) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L1041.
- (3) K. Sato, T. Mikata, H. Mukai, T. Masuda, M. Ueyama, H. Hitotsuyanagi, T. Mitsui and M. Kawashima: *Proc. 2nd Int. Symp. Superconductivity (ISS'89)*, Ed. T. Ishiguro and K. Kajimura, Springer, Berlin, (1990).
- (4) S. S. Oh, K. Osamura and S. Ochiai: *Proc. 2nd Int. Symp. Superconductivity (ISS'89)*, Ed. T. Ishiguro and K. Kajimura, Springer, Berlin, (1990).
- (5) N. Enomoto, H. Kikuchi, N. Uno and M. Ikeda: Jap. J. Appl. Phys., **29**(1990), L447.
- (6) 山田 豊, 直原和哲, 長谷部次教, 柳谷知之, 安原征治, 石原 守: 低温工学, **25**(1990), 82.
- (7) T. Kawai, S. Kawai, S. Tanaka, T. Horiuchi, Y. Miura, S. Takagi, K. Ogura, S. Kambe and M. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L2296.
- (8) Y. Hakuraku, M. Ohara, F. Sumiyoshi and T. Ogushi: Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990), L749.
- (9) 永井 宏, 大林 健, 横田 勝, 真島一彦: 粉体および粉末冶金, **37**(1990), 69.
- (10) 斗内政吉, 福本吉人, 小林 猛: 粉体および粉末冶金, **35**(1988), 997.
- (11) T. Matsushita and B. Ni: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L419.
- (12) Y. Tajima, M. Hikita, T. Ishii, H. Fuke, K. Sugiyama, M. Date, A. Yamagishi, A. Katsui, Y. Hidaka, T. Iwata and S. Tsurumi: Phys. Rev. B, **37**(1988), 7956.
- (13) S. S. Oh, K. Osamura and S. Ochiai: *Adv. in Supercond. III*, Ed. by K. Kajimura and H. Hayakawa, Springer-Verlag, (1991), 651~654.
- (14) S. X. Dou, H. K. Liu, J. Wnag, K. H. Song and G. J. Bowden: Physica C, **171**(1990), 293.