Y-Ba-Cu-O 系バルク超電導体の超電導接合

飯田 和昌¹ 吉岡 順子¹ 根木地智和^{1,2*} 坂井 直道¹
能登 宏七² 村上 雅人¹

¹財団法人 国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所第3研究部盛岡研究所

²岩手大学工学部材料物性工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 4 (2002), pp. 260-266
Special Issue on Advances in Superconducting Materials
© 2002 The Japan Institute of Metals

Superconducting Joint of Y-Ba-Cu-O Using Various Superconducting Solders

Kazumasa Iida¹, Junko Yoshioka¹, Tomokazu Negichi^{1,2*}, Naomichi Sakai¹,
Koshichi Noto² and Masato Murakami¹

¹Superconductivity Research Laboratory, International Superconductivity Technology Center, Div.III, Morioka 020-0852

²Department of Materials Science and Technology Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551

Two blocks of single grain Y-Ba-Cu-O superconductors were welded with various solder materials that have lower decomposition temperature than that of Y-Ba-Cu-O superconductors. Microstructural analyses revealed that no segregation of the secondary phase and/or the residual liquid phase was observed at the joint when the (110) surfaces were directed parallel to the welded region. We also found that Y-Ba-Cu-O joined with a sintered Y-Ba-Cu-O/Ag bar exhibited the strongest coupling.

(Received October 17, 2001; Accepted January 10, 2002)

Keywords: superconducting joint, $YBa_2Cu_3O_y$ bulk superconductor, (110)/(110) joint, solder

1. は じ め に

現在、高温超電導材料開発は、その実用化に向けて活発な応用開発が進められている。最近、バルク高温超電導体に大きな磁場を捕捉させ、擬似永久磁石型の強力超電導バルク磁石として利用する応用が脚光を浴びている¹⁾。すでに、77 Kで2.7 T²⁾、25 Kでは15 T³⁾の捕捉磁場が報告されている。

捕捉磁場の大きさはバルク超電導体の臨界電流密度(J_c)の大きさと、臨界電流が流れるループの大きさに依存する^{1,4)}。よって、捕捉磁場を大きくするためには、バルク超電導体の J_c の改善と、弱結合のない大型バルク超電導体の作製が必要となる。このようなバルク体の製造には、融点の高い $REBa_2Cu_3O_y$ (RE: 軽希土類元素で、以下RE123とする)結晶を種として用い、温度勾配下で溶融成長させる手法(TSMG法)が用いられる。この時、成長するバルク体は種結晶の方位をそのまま引き継ぐことができる。この結果、方位のそろったバルク体の製造が可能となる。

現在、プロセス技術の進展によりY-Ba-Cu-O系超電導体で直径が10 cmの c 軸配向した大型バルク超電導体で作製されている^{5,6)}。しかし、TSMG法で大きいバルク超電導体を作製するには長時間を要し、支持基材との反応や成長時に導入される転位などによって、超電導バルク体に多くの欠陥

が導入される。このため、大型バルク体の超電導特性は劣化する傾向にある。

この問題を解決するため、良質のバルク超電導体を複数個接合して大型のバルク体を製造する技術が開発されている。しかし、小型試料で比較的良好な接合特性は得られているものの、接合部に発生する残存液相、空孔、あるいは第2相の偏析などの影響で大型バルク体の超電導接合には成功していない⁷⁻¹⁷⁾。

最近、我々は接合対象のバルク超電導体の結晶方位を制御することにより、従来、接合部に発生した不純物および液相の偏析抑制に成功し、良好な接合特性を得ることに成功した¹⁸⁻²⁰⁾。

本研究では、被接合バルク超電導体の結晶方位が接合特性に与える影響について、まず報告する。次に、種々の接合材料を用いてY-Ba-Cu-O系超電導体を接合した試料の超電導特性について報告する。更に、実用材料として有望視されているAgを添加したY-Ba-Cu-Oバルク体の接合特性についても報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 接合材料の作製

$YBa_2Cu_3O_y$ (以下Y123とする)の包晶分解温度は、1283 Kである。よって、これよりも低い分解温度を有する材料を接合材料として選定する必要がある。 $REBa_2Cu_3O_y$ 系(RE: 軽

* 岩手大学大学院生(Graduate Student, Iwate University)

Fig. 1 Back-scattered electron compositional images of (a) (100)/(100)-joint, (b) (100)/(110)-joint, and (c) (110)/(110)-joint for Y-Ba-Cu-O blocks with Er-Ba-Cu-O solder.

希土類元素で、以下 RE123 とする)では、Yb123, Er123, Tm123 などが挙げられるが、Tm123 は非常に高価であり実用材としては不向きであるので Yb123, Er123 を選定した。また、Y123 に Ag をドーピングした場合にも分解温度が Y123 よりも約 50 K 低下するので²¹⁾、接合材料として使用可能である。

初めに、出発原料である Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , BaCO_3 , CuO を RE123 : RE211 = 0.75 : 0.25 の組成になるように秤量し自動乳鉢にて 10.8 ks 混合した。混合粉末は一軸プレスにて 0.02 MPa の圧力でプレスし、成形体を得た。得られた成形体は電気炉で酸素雰囲気中にて 1163 K, 36 ks 仮焼を行った。この後、ペレットを粉砕、混合したのち再び同一条件で仮焼を行った。この作業を 3 回繰り返した。更に、第 2 相の粗大化を抑制するために得られた仮焼粉末に対して全体質量の 0.5 mass% にあたる Pt 金属粉末を添加した²²⁾。また、Ag ドーピングの Y123 についても同様に仮焼粉末に対して全体重量の 10 mass% にあたる Ag_2O 粉末を添加した。これらの粉末を 19.0 mm × 9.5 mm × 6.0 mm の直方体に一軸プレスで 0.02 MPa の圧力で成形したのち、更に冷間静水圧加压装置 (CIP) で 0.2 MPa の圧力で処理して成形体を得た。得られた前駆体は、電気炉で大気中にて各試料の分解温度よりも 10 K 低い温度で 36 ks 焼結した。焼結体を厚みが約 0.5 mm になるようにスライスし、両面を機械的に研磨し、接合材料として供した。

2.2 バルクの切り出しと接合

市販品の Y-Ba-Cu-O バルク超電導体 ($\phi 30$ mm × 13 mm, 新日本製鐵株式会社) および、TSMG 法で作製した Y-Ba-Cu-O/Ag バルク体を 3 mm × 4 mm × 5 mm の直方体形状を有し、接合面が (100) および (110) 面になるように切

り出した。切り出した後、バルク体の接合面を鏡面研磨した。これら 2 個のバルク体の間に接合材を挟み、MgO 単結晶基板の上に載せ電気炉にセットした。ここで、簡略化のため試料は、接合面が (100) 同士の接合を (100)/(100) 接合、接合面が (100) と (110) の場合には (100)/(110) 接合、接合面が (110) 同士の場合には (110)/(110) 接合と表記する。

接合は、各接合材の分解温度より 10 K 高い温度まで 10.8 ks で加熱した後、3.6 ks 保持し、0.5 K/h の冷却速度で 36 ks かけて冷却し、その後炉冷する方法を採用した。

2.3 接合した試料の評価

接合した後、接合部を含み、最大面が試料の c 軸に垂直になるように、2 mm × 2 mm × 0.5 mm の大きさに試験片を切り出した。試料の組織観察および組成分析は光学顕微鏡、電子線マイクロアナライザー (EPMA) により行った。また試料の電磁特性は、純酸素雰囲気中、793 K, 540 ks 酸素アニールを行った後、磁気光学法 (MO) を用いて調べた。MO 法は磁束分布を明暗コントラストとして可視化する方法である²³⁾。磁気光学法による磁束分布は光と磁場の相互作用であるファラデー効果を利用している²⁴⁾。本実験では、希土類鉄ガーネット膜 (飽和磁場 0.28 T, 面内配向) を試料に載せ、77 K まで冷却した。冷却した後、試料に、 c 軸に対して垂直に外部磁場を印加し、試料内における磁束分布を観察した。

3. 結果および考察

3.1 結晶方位依存性

Fig. 1 に接合材として Er-Ba-Cu-O を用いた場合の (100)/(100) 接合、(100)/(110) 接合、(110)/(110) 接合の

Fig. 2 The volume fraction of the Er211 at the joint as a function of distance from the interface.

試料の *ab* 面における組織観察結果を示す。灰色の領域が Y123, 少し明るい領域が Er123, 白い粒子が Er211 である。いずれの試料も, 従来報告されている接合⁷⁻¹⁷⁾に比べて空孔密度が低い。従来の接合方法では, 接合材の形態として主に, 粉末, あるいは有機溶剤に粉末を混合したスラリーが使用されているが, この場合, 超電導相の体積分率が本研究で行った焼結体と比べて低く, 半熔融時に多くの空孔が発生するためと考えられる。このような空孔は, 超電導電流の妨げとなり特性劣化につながる。よって本研究で行ったような焼結体を接合材として使用する方法は, 空孔の形成を抑制するのに非常に効果的であると考えられる。また, 通常の接合方法においてはバルクの接合面と接合材の接触を良くするために外部から試料に圧力を加えるが, 本研究ではそのような圧力を加えずに良いというメリットもある。

しかし, (100)/(100)接合, (100)/(110)接合の最終凝固領域において, 多くの空孔や Er211 の偏析が観察され, 更に特性 X 線像から Ba 濃度が低く Cu 濃度の高い領域も認められた。これは, 残存した液相に起因するものと考えられる。一方, (110)/(110)接合では, このような偏析や残存した液相などは, 接合両端部を除いて観察されなかった。Fig. 2 は接合領域中央部における Er211 の体積分率 (V_{Er211}) を接合界面からの距離の関数としてプロットしたものである。これらの値は, Er211 粒子を球状と仮定し画像解析により評価した。(100)/(100)接合および(100)/(110)接合では Er211 の体積分率が最終凝固領域でピークをとるのが分かる。このように最終凝固領域において Er211 の体積分率が増加するのは, 凝固界面における介在物(不純物粒子)の捕捉・排出(trapping/pushing)理論で定性的に説明できる²⁵⁾。(100)/(100)接合において, 成長先端は常に(100)面に対して平行である。成長初期段階において接合材は, ある過冷度が与えられるとバルク体の界面からエピタキシャル的に接合部の中央に向かって両方向から成長する。この時, 過冷度が小さいので, 小さな Er211 粒子は成長界面前方に排出される。時

Fig. 3 The cross-sectional view of Er-Ba-Cu-O grown crystals sandwiched by two Y-Ba-Cu-O blocks with (a) (100) plane and (b) (110) plane facing the joined region. The samples were quenched on the way of crystallization.

間を経つに連れて過冷度は徐々に大きくなり, その結果として成長速度も増加してくる。そうすると小さな Er211 粒子は低過冷度において凝固界面に押し出されていたが, Er123 に捕捉されるようになり, Er211 の体積分率も増加すると考えられる。ピーク位置の相違は<100>と<110>方向の成長速度に起因するものと考えられる。幾何学的に考えると, <110>方向の成長速度は, <100>方向に対して $\sqrt{2}$ 倍である。一方, (110)/(110)接合においては, Er211 の体積分率は常に一定値をとり, その値は約 0.14 程度であった。

次に, (100)/(100)接合と(110)/(110)接合の違いをより詳細に観察するために結晶成長の途中において急冷をし, その組織を観察した。Fig. 3 は, 試料を 1268 K で 3.6 ks 保持し, 0.5 K/h の冷却速度で 18 ks かけて冷却した後, 急冷した *ab* 面における組織である。それぞれ, a) (100)/(100)接

Fig. 4 MO images showing the flux penetration (77 K, $H//c$) for (a) (100)/(100)-joint, (b) (100)/(110)-joint, and (c) (110)/(110)-joint.

合と b) (110)/(110) 接合である。(100)/(100) 接合においては、前述したように成長先端は常にバルク体の界面に対して平行、すなわち(100)面に対して常に平行である。一方、(110)/(110) 接合に関しては、成長先端は(110)面に平行ではなく、約 45° 傾いており、その結果、バルク体の界面から三角形の結晶が形成されているのが認められた。

Y-Ba-Cu-O 系の凝固モデルによると、Y123 結晶が成長するためには、その成長界面に Y211 が分解して生成した Y 溶質が供給される必要があるが、その面は(100)面あるいは(001)面のみである²⁶⁾。(100)/(100) 接合の場合、液相と Er123 の界面が平面的であるので、捕捉・排出(trapping/pushing)理論から考えると接合中央部に Er211 が偏析すると思われる。液相中において接合中央部に徐々に偏析した Er211 は、その体積率が約 0.6 近くになると結晶成長が止まると考えられる²⁷⁾。その結果として、残存した液相(主に Ba と Cu の成分を持つ)が Y123 の成長に使いつくせずに最終凝固領域に見られたものと考えられる。一方、(110)/(110) 接合においては、同様の現象が(100)面や(001)面に対して起きているものと考えられる。しかし、液相と Er123 の界面が三角形を横に並べた(ノコギリ刀)ような形状である。このような構造を有することにより、液相中における Er211 の偏析が起きにくく定常成長しているものと考えられる²⁸⁾。

次に、これら試料の磁束分布観察結果を Fig. 4 に示す。白い点線で囲まれている領域が試料である。磁束分布は試料

の微細構造を強く反映しており、(110)/(110) 接合においては外部磁場を 0.1 T かけても磁場が試料に侵入しない一方で、(100)/(100) 接合や(100)/(110) 接合においては、わずか 0.02 T の弱い外部磁場で接合部に磁束が侵入している。

3.2 接合材料依存性

特性に優れた超電導接合は(110)/(110) 接合で得られることが明らかとなったので、接合材料が接合特性に及ぼす影響は、全て(110)/(110) 接合で行った。

Fig. 5 に種々の接合材料を用いて接合した試料の MO 法で観察した磁束分布を示す。Y-Ba-Cu-O/Ag の接合材においては、0.14 T の外部磁場をかけても磁束が接合部に侵入していないのが分かる。また、Er-Ba-Cu-O の接合材でも 0.1 T の外部磁場まで磁束が接合部に侵入しない。一方、接合材に Yb-Ba-Cu-O を用いた場合は、比較的低い外部磁場で磁束が接合部に侵入した。Yb123 は、成長速度が非常に遅く、また単相が得られにくい材料である²⁹⁾。本研究においても、仮焼を繰り返しても単相化が難しく、Ba-Cu-O 系の化合物によるピークが示差熱分析(DTA)により認められた。また、Yb-Ba-Cu-O の臨界温度などの超電導特性は、他の RE-Ba-Cu-O 系よりも低いことが報告されている²⁹⁾。以上の原因により、Yb-Ba-Cu-O を接合材にした時に、他の接合材よりも接合特性が低かったものと考えられる。

Fig. 5 MO images of the flux penetration (77 K, $H//c$) along the (110)/(110)-joint welded with (a) Yb-Ba-Cu-O solder, (b) Er-Ba-Cu-O solder and (c) Y-Ba-Cu-O/Ag solder.

3.3 Y-Ba-Cu-O/Ag バルクの接合

Y-Ba-Cu-O 超電導体は、本質的に機械的強度が低い。実際の応用に際しては、機械強度を高めることが重要である。一般には、Ag を Y-Ba-Cu-O 超電導体に添加して機械特性を改善する方法が採用されている³⁰⁾。このため、Y-Ba-Cu-O/Ag バルク超電導体の接合特性が実用上は非常に重要となる。そこで、Y-Ba-Cu-O/Ag バルク超電導体の接合特性を調べた。接合材としては、Y-Ba-Cu-O/Ag よりも低い分解温度 (1245 K) を有する Yb-Ba-Cu-O あるいは Er-Ba-Cu-O に Ag 添加した材料が考えられる。ただし、本実験で接合特性は Yb-Ba-Cu-O よりも Er-Ba-Cu-O の方が優れている事が明らかになったので、接合材として Er-Ba-Cu-O/Ag (分解温度が 1224 K) を選択した。接合材の焼結条件および接合条件は、Ag 無添加材に準拠している。

Fig. 6 は接合部近傍における組成像と特性 X 線像である。黒い領域が Y-Ba-Cu-O/Ag、白い小さな粒子が Er211、灰色の領域が Er123、白い大きな粒子が Ag である。組成像から、Er211 の偏析のないことが確認できる。また、特性 X 線像観察から残存液相も存在しないことが確認できる。このように、Ag 添加材においても、(110)/(110) では接合は偏析のない接合領域を得ることが可能である。

Fig. 7 に接合した Y-Ba-Cu-O/Ag 試料の MO 法による磁束分布の観察結果を示す。0.14 T の外部磁場下において

も、磁束は接合部に侵入していないのが分かる。更に外部磁場を徐々に低くし、外部磁場を完全に取った状態では、単一ピークの磁場を捕捉しており、良好な接合特性が得られているのが分かる。

以上の結果から、本研究で行った接合方法は Y-Ba-Cu-O/Ag バルク体にも適用可能であることが分かった。

4. 結 言

Y-Ba-Cu-O 超電導バルクの接合特性に及ぼす結晶方位および接合材料の種類の影響を検討した。

接合対象のバルク体の接合面が (110) 面同士の場合には、接合中央部における第 2 相の偏析や残存液相などは見られなかった。その結果、接合特性は従来の接合法で作製されたそれよりも優れていることが明らかとなった。また接合材料は、Y-Ba-Cu-O/Ag あるいは Er-Ba-Cu-O が適しているものと考えられる。

また、実用材料として有望視されている Y-Ba-Cu-O に Ag を添加したバルク体も、Er-Ba-Cu-O/Ag を接合材とし、(110) 面同士の接合を行うことで、良好な接合特性が得られた。よって、本研究で用いた接合方法は種々の RE-Ba-Cu-O 系に対しても適用可能であることが分かった。

本研究を行うに遂行するにあたり、ご協力頂いた岩手県工

Fig. 6 Back-scattered electron compositional and characteristic X-ray images of the joint for the Y-Ba-Cu-O/Ag welded with Er-Ba-Cu-O/Ag solder.

Fig. 7 MO images of the flux penetration (77 K, $H//c$) along the joint for the Y-Ba-Cu-O/Ag welded with Er-Ba-Cu-O/Ag solder.

業技術センターの鎌田公一，斎藤 貴，小野 元，佐藤千春の諸氏に深く感謝致します。終わりに本研究は，超電導応用基盤技術研究体の研究として，新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施したものである。

文 献

- 1) M. Murakami ed.: *Melt Processed High-Temperature Superconductors*, (World Scientific, 1992) pp. 309-353.

- 2) S. Nariki, N. Sakai and M. Murakami: Abstracts of the 14th International Symposium on Superconductivity (2001) p. 40, to be published in *Physica C*.
- 3) S. Gruss, G. Fuchs, G. Krabbes, P. Verges, P. Schätzle, K. H. Müller, J. Fink and L. Schultz: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** (2001) 3720–3723.
- 4) Y. Iwasa and H. Lee: *Cryogenics* **37** (1997) 807–816.
- 5) S. Nagaya: *ISTEC J* **10** (1997) 31–35.
- 6) R. Tournier, E. Beaugnon, O. Belmont, O. Chaud, D. Bourgault, D. Isfort, L. Porcar and P. Tixador: *Supercond. Sci. Technol.* **13** (2000) 886–895.
- 7) K. Salama and V. Selvamanickam: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 898–900.
- 8) K. Kimura, K. Miyamoto and M. Hashimoto: *Advances in Superconductivity VII*, (Springer-Verlag (Tokyo), 1995) pp. 681–684.
- 9) N. Sakai, D. N. Matthews, R. Hedderich, H. Takaichi and M. Murakami: *Advances in Superconductivity VI*, (Springer-Verlag (Tokyo), 1994) pp. 803–806.
- 10) G. J. Schmitz, A. Tigges and J. C. Schmidt: *Supercond. Sci. Technol.* **11** (1998) 73–75.
- 11) J. Maeda, S. Seiki, M. Kambara, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: *Advances in Superconductivity XII*, (Springer-Verlag (Tokyo), 2000) pp. 449–451.
- 12) S. M. Mukhopadhyay, N. Mahadev and S. Sengupta: *Physica C* **329** (2000) 95–101.
- 13) M. P. Delamare, H. Walter, B. Bringmann, A. Leenders and H. C. Freyhardt: *Physica C* **329** (2000) 166–177.
- 14) H. Zheng, M. Jiang, R. Nikolova, U. Welp, A. P. Paulikas, Y. Huang, G. W. Crabtree, B. W. Veal and H. Claus: *Physica C* **322** (1999) 1–8.
- 15) B. W. Veal, H. Zheng, H. Claus, L. Chen, A. P. Paulikas, A. Koshelev and G. W. Crabtree: *Extended Abstract of The 2000 International Work Shop on Superconductivity* (2000) pp. 211–214.
- 16) S. J. Manton, C. Beduz and Y. Yang: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9** (1999) 2089–2092.
- 17) M. P. Delamare, C. Jooss, B. Bringmann, H. Walter, A. Leenders and H. C. Freyhardt: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** (2001) 3788–3791.
- 18) K. Iida, J. Yoshioka, N. Sakai and M. Murakami: *Physica C* to be accepted.
- 19) J. Yoshioka, K. Iida, T. Negichi, N. Sakai, K. Noto and M. Murakami: *Supercond. Sci. Technol.* to be published.
- 20) K. Iida, J. Yoshioka, N. Negichi, N. Sakai and M. Murakami: *Physica C* to be published.
- 21) Y. Nakamura, K. Tachibana, K. Kato, S. Ban, S. I. Yoo and H. Fujimoto: *Physica C* **294** (1998) 302–315.
- 22) T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.* **8** (1993) 1240–1246.
- 23) S. Gotoh and N. Koshizuka: *Physica C* **176** (1991) 300–316.
- 24) S. Chikazumi: *Kyoujiseitai no buturi ge-kan*, (sho-kabo, 1959) pp. 156–158 and pp. 364–366.
- 25) D. R. Uhlmann, B. Chalmers and K. A. Jackson: *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 2986–2993.
- 26) T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1621–1628.
- 27) M. Kambara, M. Yoshizumi, T. Umeda, K. Miyake, K. Murata, T. Izumi and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.* **7** (2001) 2229–2238.
- 28) J. Yoshioka, K. Iida, N. Sakai and M. Murakami: *Physica C* to be published.
- 29) T. Mochida, M. Takahashi, S. Goshima, N. Sakai, S. I. Yoo and M. Murakami: *Superlattices and Microstructures* **21**, Suppl. A (1997) 37–39.
- 30) J. P. Singh, J. Joo, D. Singh, T. Warzynski and R. B. Poeppel: *J. Mater. Res.* **8** (1993) 1226–1231.