Gd-Ba-Cu-O 系バルク超伝導材料の機械的特性および 捕捉磁場特性に及ぼす銀添加の影響

成木 紳也 坂井 直道 松井 元英 村上 雅人

財団法人 国際超伝導産業技術研究センター超伝導工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 4 (2002), pp. 309-314
Special Issue on Advances in Superconducting Materials
© 2002 The Japan Institute of Metals

Effect of Silver Addition on the Mechanical and Field Trapping Properties of Gd-Ba-Cu-O Bulk Superconductors

Shinya Nariki, Naomichi Sakai, Motohide Matsui and Masato Murakami

Superconductivity Research Laboratory, International Superconductivity Technology Center, Tokyo 105-0023

The effect of Ag addition on the microstructure and the mechanical and field trapping properties of Gd-Ba-Cu-O bulk superconductor has been investigated. The single grain Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors 32 mm in diameter were fabricated with 0-30 mass% Ag₂O additions by the melt growth method under controlled oxygen partial pressure of 1.0%. From microscopic observations, it was found that the macro-cracks in the *a-b* plane decreased with Ag addition. The three-point bending test showed that the average strength of Ag-free bulk was 69 MPa at room temperature, while the strength was dramatically improved to 110-115 MPa with 10-30 mass% Ag₂O additions. The trapped magnetic field of Ag-free bulk sample was 1.3 T at 77 K. The trapped field of bulk Gd-Ba-Cu-O samples with 10-20 mass% Ag₂O exhibited high values of 1.8-2.0 T at 77 K. However, the trapped field of the sample with 30 mass% Ag₂O addition was lowered to 1.1 T with decreasing the critical current density. The trapped field of Ag-added sample did not deteriorate with thermal cycles. The trapped fields at lower temperatures were also measured for the Ag-free and 20 mass% Ag₂O added bulk samples without reinforcement by the metal ring or resin. The Ag-free bulk exhibited the trapped field of 3.0 T at 65 K, however, the bulk was fractured at lower temperature due to an electromagnetic force. On the other hand, the Ag-added bulk could trap the higher field of 6.7 T at 55 K, thanks to the improvement in mechanical strength.

(Received October 23, 2001; Accepted January 24, 2002)

Keywords: superconductor, GdBa₂Cu₃O_{7-x}, silver, melt-growth, mechanical property, three point bending strength, crack, trapped magnetic field, critical current density

1. 緒 言

溶融法により作製された RE-Ba-Cu-O (RE; Y および希土類元素) 系バルク超伝導材料は、配向した REBa₂Cu₃O₇ (RE123) 超伝導マトリックス相の中に、RE₂BaCuO₅ (RE211) 常伝導相からなる粒子が微細分散した複合材料である。RE211 粒子がピン止め中心として働くことにより、非常に強い磁場を捕捉することができることから、バルク体を強力な擬似永久磁石として応用する試みが近年注目を集めている。バルク体の捕捉磁場を向上させるには、臨界電流密度 (J_c) の向上とバルク体の大型化が有効である。

これまでバルク超伝導材料の研究の多くは Y-Ba-Cu-O 系を中心に行われてきたが、捕捉磁場の大きさは液体窒素温度 (77 K) で 1 T 程度であり、従来の永久磁石が発生する磁場をやや超える程度の値にとどまっていた。しかしながら、Yoo ら¹⁾により、低酸素分圧下で作製した LRE123 (LRE は Nd, Sm, Gd などの軽希土類元素) 系材料が Y123 系よりも高い臨界温度 (T_c) と J_c を示すことが発見されて以来、Sm123 系、Nd123 系などの軽希土類系バルク材料が注目を集める

ようになった。特に、Sm123 系超伝導材料は Ag を添加して機械的強度を改善することにより、配向制御された大型バルク体の作製が可能となり、その捕捉磁場の大きさは 77 K で 2.1 T に達している^{2,3)}。また、著者らは Gd123 系超伝導材料に関して、バルク体中の Gd211 相を微細化することによって J_c を大きく向上させ^{4,5)}、直径 32~50 mm のバルク体で 1.5~2.6 T (77 K) の高い捕捉磁場が得られることを報告した⁶⁻⁹⁾。Gd123 系バルク材料は空気中で作製しても比較的高い特性のバルク体を得られる¹⁰⁻¹³⁾ ことから実用上有望な材料と考えられる。

このようにバルク超伝導材料を用いると、これまで超伝導コイルを使った超伝導マグネットではしか得られなかったような強い磁場を簡便に発生することができ、広範な応用が期待される。しかしながら、バルク超伝導材料はセラミックス材料であるため機械的に脆い性質を有しており、実用化のためには機械的強度の改善が必要である。例えば、バルク体を液体窒素温度よりも低い温度で着磁した場合、 J_c の増大により、非常に強い磁場を捕捉させることが可能となるが、同時にバルク体に生じるローレンツ力によりバルク体自体が破壊されてしまうことが報告されている^{3,14-18)}。すなわち、バル

ク体の超伝導特性の向上に伴い、バルク体が捕捉できる磁場は J_c よりもむしろ機械的強度によって制限されるようになってきている。バルク体の機械的特性を改善する方法の一つとしては Ag の添加が有効であることが Y123 系などでよく知られているが¹⁸⁻²²⁾、Gd123 系材料に関して Ag 添加の影響に関する詳しい検討は行われていない。本研究では Gd123 系バルク材料の微細組織、機械的特性、捕捉磁場特性に対する Ag 添加の影響を系統的に検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 バルク体の作製

Gd123 粉末、Gd211 粉末を 2 : 1 のモル比になるよう秤量し、これに Pt 粉末を 0.5 mass% および Ag_2O 粉末を 0~30 mass% 添加、混合したものを出発原料とした。ここで、Gd123 粉末については市販の試薬を用い、Gd211 粉末については Gd_2O_3 、 BaO_2 、 CuO の混合粉末(モル比 1 : 1 : 1)を 1173 K で 8 h 仮焼して作製した粉末を用いた。混合粉約 150 g を直径 40 mm の金型に充填し、一軸プレスで予備成形を行った後、200 MPa の圧力で CIP(静水圧プレス)成形を行い、前駆体を作製した。

前駆体を 1% O_2 を含む Ar ガス雰囲気中に保った電気炉内に設置後、1373 K で 0.5 h 加熱し、Gd123 相を分解溶解させた。温度を 1298 K に下げ、大きさ 3 mm 程度の Nd123 (001)系バルク種結晶を溶融した試料の上面に付着させた。温度を 1253 K まで下げた後、0.15~0.5 K/h の速度で 1228 K まで徐冷し、結晶成長を行った。徐冷の際、バルク体の底面の温度が上面よりも温度が高くなるように 0.2 K/mm の温度勾配をつけた。 Ag_2O が無添加の試料に関しては、Gd123 相の分解溶解温度が Ag 添加試料に比べて高いことから、1275~1243 K の範囲で徐冷を行った。得られたバルク体を管状炉内に設置し、酸素気流中、673~723 K の温度で 300 h、熱処理を行った。

2.2. 微細組織観察、機械的特性評価

Ag 粒子の分布状態、クラック、ボイド等の観察を目的として、酸素アニール後のバルク体の a - b 面に垂直な断面を研磨後、光学顕微鏡を用いて微細組織の観察を行った。

バルク体の機械的特性の評価として、三点曲げ強度の測定を行った。試験片として、酸素アニール後のバルク体から幅 4 mm、高さ 3 mm、長さ 25~30 mm の試料を、 a (b)軸方向が長手方向に、 c 軸方向が高さ方向となるように 6~8 本切り出した。試験片の角は 0.1~0.2 mm 面取りを行い、3 μ m の研磨紙で表面を研磨した。曲げ試験は室温において、下部支点間距離 16 mm、クロスヘッド速度 0.5 mm/min の条件で、 c 軸方向に荷重をかけて行った。

2.3 超伝導特性、捕捉磁場特性の評価

試料の T_c および J_c を評価するため、酸素アニール後のバルク体について、Nd123 種結晶を付着させた部分から約 2 mm 下部の領域より、大きさ 1.5 mm $\times$ 1.5 mm $\times$ 1.0 mm 程度の試験片を切り出し、超伝導量子干渉型磁束計(SQUID)を用いて、磁化率の温度依存性と 77 K におけるヒステリシスループを測定した。

捕捉磁場評価のため、7 T の定常磁場下でバルク体を液体窒素中に浸漬して磁場中冷却し、外部磁場を除去した後、バルク体の上面をホール素子で走査することにより 77 K における捕捉磁場分布を測定した。この際、ホール素子とバルク体上面との距離はホール素子表面を被覆している樹脂の厚さ(0.7 mm)を含めて 1.2 mm とした。さらに、一部のバルク体については、捕捉磁場の温度依存性を測定した。この場合、上面にホール素子を付着させたバルク体を冷凍機内に設置し、10 T の定常磁場中で所定の温度にバルク体を冷却後、外部磁場を除去し、捕捉磁場の値を記録した。

3. 結果および考察

3.1 微細組織観察

Fig. 1 に結晶成長後のバルク体上面の写真を示す。いずれの試料も Nd123 種結晶を中心に結晶が成長し、全体が単一粒からなるバルク体となっていることが分かる。バルク体の直径は約 32 mm であった。Y-Ba-Cu-O 系あるいは(Nd, Eu, Gd)-Ba-Cu-O 系バルク体においては、Ag を多量に添加した場合、バルク体表面に大きさ数 mm の Ag の凝集粒子が析出することが報告されているが^{23,24)}、本研究の場合 30 mass%の Ag_2O を添加した場合でも Ag の析出量は少なく、大部分がバルク体内に分散していることが確認された。

Fig. 1 Photographs of the top view of single-grain Gd-Ba-Cu-O/Ag bulk samples: (a) Ag-free; (b) 10 mass% Ag_2O ; and (c) 30 mass% Ag_2O . The diameter of each sample is 32 mm.

Fig. 2 Optical micrographs of the polished surfaces of bulk samples: (a) Ag-free; (b) 20 mass% Ag_2O ; and (c) 30 mass% Ag_2O .

Fig. 2 にバルク体の光学顕微鏡写真を示す。Fig. 2(b), (c)にみられる白い粒子は Ag_2O から生成した Ag 粒子であり、黒い部分はボイドを示している。Ag 粒子は直径 10~30 μm の球状粒子としてバルク体中に均一に分布しており、 Ag_2O 添加量による形状、粒径の大きな変化は見られなかった。次にクラックの状態に着目すると、Ag が無添加の試料では Fig. 2(a)に見られるように a - b 面内にマクロクラックが多数存在するのが観察された。このようなクラックの発生は、降温時における熱応力の発生、211 粒子と 123 マトリックス相との熱膨張係数の違いによる応力の発生、および酸素アニールによる正方晶から斜方晶への転移により発生する応力などが原因と考えられている²⁵⁾。Fig. 2(b), (c)に見られるように、クラックの数、長さは、Ag を添加した試料では著しく減少しており、特に Ag_2O を 30 mass% 添加した試料ではクラックを観察することができなかった。

Fig. 3 Relationship between the three-point bending strength measured at room temperature and the amount of Ag_2O addition.

3.2 機械的強度評価

Fig. 3 に室温における 3 点曲げ強度の全測定結果を Ag 添加量に対してプロットした結果を示す。Ag 無添加試料の曲げ強度の平均値は 69 MPa であり、これは Ag 無添加の Y123 バルク体の室温における曲げ強度の報告値 (56 MPa²⁶⁾) とほぼ同程度の値である。曲げ強度の値は Ag の添加により大きく改善され、平均値は 110~115 MPa に達した。また、各バルク体の曲げ強度の最低値も Ag の添加量の増大につれて向上しており、Ag 添加によるクラックの減少が、バルク体の機械的強度の改善に大きく寄与していることが分かる。

3.3 77 K における捕捉磁場特性

Fig. 4 に種々の Ag 添加量を有するバルク体の 77 K における捕捉磁場分布を示す。Fig. 4(a)に示すように、Ag 無添加試料の捕捉磁場分布は単一ピークを示しており、捕捉磁場の最大値は約 1.3 T であった。しかしながら、その分布は完全な同心円状となっておらず、矢印で示した部分に弱結合による捕捉磁場の低下が見られる。これに対し、 Ag_2O を添加した試料では、ほぼ同心円状の捕捉磁場分布が得られており、Ag の添加によりクラック等の弱結合が除去されていることが分かる。Ag の添加は捕捉磁場の向上に有効であり、 Ag_2O を 10~20 mass% まで増やした試料では、捕捉磁場が 1.8~2.0 T の非常に高い値に達した。しかしながら、 Ag_2O を 30 mass% 添加した試料の捕捉磁場は 1.1 T に低下した。Fig. 5 に SQUID を用いて測定した磁化率の温度依存性を、また 77 K におけるヒステリシスループから Bean モデル²⁷⁾ を用いて計算された J_c の磁場依存性を Fig. 6 に示す。Fig. 5 より、試料の onset- T_c は約 93 K で、転移温度幅は狭く、試料による大きな違いは見られなかった。一方、Fig. 6 から分かるように、 J_c の値は各試料により大きく異なっている。特に Ag_2O を 30 mass% 添加した試料の J_c は低くなっており、捕捉磁場が低い原因となっている。Ag の過剰添加による捕捉磁場の低下は Sm123 系や Nd123 系などでも報告されており^{18,21)}、123 超伝導相の体積割合の低下によるものと

Fig. 4 Trapped field distributions of the Gd-Ba-Cu-O bulk samples 32 mm in diameter with various Ag contents at 77 K. The arrow in the figure (a) indicates the location of the weak link.

Fig. 5 Temperature dependence of DC-susceptibility for Gd-Ba-Cu-O specimens with various Ag contents. The magnetization values were normalized with the value at 10 K.

考えられている。ただし、超伝導特性に及ぼす Ag 添加の影響については更に詳しい検討が必要と考えられる。

Y-Ba-Cu-O 系においては、バルク体を液体窒素中で使用する場合、使用を繰り返すにつれて特性が低下して行くことが知られており、実用上の障害となっている。これは液体窒素中での冷却に伴う熱衝撃によりクラックが徐々に進展していくためと考えられている²⁸⁻³¹⁾。そこで、Ag 無添加のバルク体と Ag₂O を 10 mass% 添加したバルク体について、1 回目の捕捉磁場測定後、バルク体に温風を当てて室温に戻し、再び液体窒素中に直接浸漬することにより急激に冷却した後、捕捉磁場測定を行う操作を 5 回繰り返し、実験回数による捕捉磁場の変化を調べた。なお、Ag 添加したバルク体

Fig. 6 J_c -B curves for Gd-Ba-Cu-O specimens with various Ag contents at 77 K.

Fig. 7 Relationship between the trapped field at 77 K for the Ag-free bulk 32 mm in diameter and the Ag-added bulk 48 mm in diameter and the number of measurement tests. The values of trapped field were normalized by the initial trapped field values of 1.3 T for Ag-free bulk and 2.0 T for Ag-added bulk.

は、作製後 1 年以上経過した直径 48 mm の大型バルク体 (作製直後の捕捉磁場 2.0 T) を使用した。Fig. 7 にバルク体の捕捉磁場の繰り返し測定の結果を示す。図中の捕捉磁場は最初に測定した捕捉磁場の値で規格化した値を示している。Ag 無添加のバルク体は測定を繰り返すにつれて特性が低下したのに対し、Ag を含むバルク体は特性の低下が全く見られず、Ag 添加による機械的特性の改善、熱伝導率の向上がバルク体の特性劣化の抑制に有効に働いていると考えられる。

3.4 捕捉磁場の温度依存性

バルク超伝導体の J_c は温度の低下につれて高くなるため、液体窒素温度以下では非常に高い磁場を捕捉することが可能となる。そこで、Ag 無添加のバルク体と Ag₂O を 20 mass% 添加したバルク体について、捕捉磁場の温度依存性の検討を行った。なお、バルク体の低温での捕捉磁場測定においては、バルク体の電磁力による破壊を抑えるため金属リングやエポキシ樹脂による外部補強が一般に行われる

Fig. 8 Temperature dependence of the trapped magnetic field measured on the surface of Ag-free and Ag-added Gd-Ba-Cu-O bulk samples using Hall sensor. The measurements were performed without reinforcement by the metal ring or resin.

Fig. 9 Gd-Ba-Cu-O bulk samples fractured by the electromagnetic force during the trapped field measurement test.

が^{2,16-18)}、本研究では Ag 添加の機械的強度への影響を明確にするため、外部補強を施さないで実験を行った。Fig. 8 に捕捉磁場の温度依存性を示す。Ag 無添加の試料の場合、温度の低下につれて捕捉磁場は大きくなり、65 K で 3.0 T を捕捉した。しかし、60 K に温度を下げて測定したところ、バルク体が破壊した。Ag₂O を 20 mass% 添加した試料については、77 K 同様、低温における捕捉磁場の値も Ag 無添加試料に比べて大きく、65 K で 4.5 T、55 K で 6.7 T の磁場を捕捉することができた。しかし、さらに低温での測定ではバルク体が破壊した。このように Ag 添加による機械的強度の向上は強磁場の捕捉に有効であることが分かる。

バルク体の破壊は試料の平均強度よりもむしろ最低強度が問題となる。Fig. 9 に電磁力によって破壊したバルク体の外観、Fig. 10 に破断面の写真を示す。両者のバルク体とも破壊は[100]方向で生じていることが分かる。Fig. 10(a)に示すように、Ag 無添加試料の破断面においては明瞭なミラー領域が観察され、図中に矢印で示した部分が破壊の起点と考えられる。この部分では 211 相が凝集した領域が観察されており、211 相と 123 相の熱膨張係数の違いによりクラック

(a) Ag-free sample

(b) Ag-added sample

Fig. 10 Photographs showing the fracture surfaces of (a) Ag-free and (b) Ag-added Gd-Ba-Cu-O bulk samples fractured by the electromagnetic force. The arrow in figure (a) indicates the estimated site of crack initiation.

が発生したと予想される²⁵⁾。一方、Fig. 10(b)に示すように、Ag 添加試料の破断面からは明瞭な破壊の起点は観察できなかった。

4. ま と め

Ag₂O を 0～30 mass% 添加した直径 32 mm の Gd-Ba-Cu-O 系バルク超伝導体を低酸素分圧下で作製し、バルク体の微細組織、機械的強度、捕捉磁場特性に及ぼす Ag の添加効果について検討を行った。Ag を添加していないバルク体の微細組織では *ab* 面内にマクロクラックが多く見られたが、Ag の添加によりクラックは著しく減少し、Ag₂O を 30 mass% 添加した試料ではクラックが観察できなかった。クラックの減少に伴い、バルク体の室温における三点曲げ強度は Ag 無添加試料の平均値が 69 MPa であったのに対し、Ag を添加した試料では 110～115 MPa に大きく改善された。バルク体の 77 K における捕捉磁場は Ag₂O を 10～20 mass% 添加したときに最大となり、1.8～2.0 T に達した。また、低温における捕捉磁場特性についても検討したところ、Ag 無添加試料では 65 K で 3.0 T の磁場を捕捉した後、さ

らに低温での測定中、電磁力によりバルク体が破壊した。一方、 Ag_2O を 20 mass% 添加した試料では、55 K で 6.7 T の磁場を捕捉することができた。以上のように、Gd-Ba-Cu-O 系バルク超伝導体に対する Ag の添加はクラックの抑制、機械的特性、捕捉磁場特性の改善に非常に有効に作用することが明らかとなった。

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)の委託を受けて実施したものである。

文 献

- 1) S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami: Appl. Phys. Lett. **65**(1994) 633-635.
- 2) H. Ikuta, A. Mase, Y. Yanagi, M. Yoshikawa, Y. Itoh, T. Oka and U. Mizutani: Supercond. Sci. Technol. **11**(1998) 1345-1347.
- 3) U. Mizutani, A. Mase, H. Ikuta, Y. Yanagi, M. Yoshikawa, Y. Itoh and T. Oka: Mater. Sci. Eng. **B65**(1999) 66-68.
- 4) S. Nariki, S. J. Seo, N. Sakai and M. Murakami: Supercond. Sci. Technol. **13**(2000) 778-784.
- 5) S. Nariki, N. Sakai and M. Murakami: Physica C **357-360**(2001) 811-813.
- 6) S. Nariki, N. Sakai and M. Murakami: Physica C **341-348**(2000) 2409-2412.
- 7) S. Nariki, N. Sakai and M. Murakami: Physica C **357-360**(2001) 629-634.
- 8) S. Nariki, N. Sakai and M. Murakami: Proc. MRS2000 Fall Meeting, in press.
- 9) S. Nariki, N. Sakai and M. Murakami: Advances in Cryogenic Engineering, vol. 47-48 (American Institute of Physics, New York) in press.
- 10) H. Hinai, S. Nariki, S. J. Seo, N. Sakai, M. Murakami and M. Otsuka: J. Cryogenic Soc. Jpn. **34**(1999) 584-588.
- 11) H. Hinai, S. Nariki, S. J. Seo, N. Sakai, M. Murakami and M. Otsuka: Supercond. Sci. Technol. **13**(2000) 676-678.
- 12) S. Nariki, H. Hinai, N. Sakai, M. Murakami and M. Otsuka: Physica C **357-360**(2001) 817-820.
- 13) S. Nariki, H. Hinai, N. Sakai, M. Murakami and M. Otsuka: Physica C, in press.
- 14) Y. Ren, R. Weinstein, J. Liu, R. P. Sawh and C. Foster: Physica C **251**(1995) 15-26.
- 15) T. Miyamoto, J. Katagiri, K. Nagashima and M. Murakami: Advances in Superconductivity XI, (Springer, Tokyo, 1999) pp. 725-728.
- 16) P. Schätzle, G. Krabbes, S. Gruss and G. Fuchs: IEEE Trans. Appl. Supercond. **9**(1999) 2022-2025.
- 17) G. Krabbes, G. Fuchs, P. Schätzle, S. Gruss, J. W. Park, F. Hardingham, R. Hayn and S. L. Drechsler: Physica C **341-348**(2000) 2289-2292.
- 18) H. Ikuta, T. Hosokawa, M. Yoshikawa and U. Mizutani: Supercond. Sci. Technol. **13**(2000) 1559-1568.
- 19) D. Lee and K. Salama: Jpn. J. Appl. Phys. **29**(1990) L2017-L2019.
- 20) Y. Nakamura, K. Tachibana, T. Yoshida and H. Fujimoto: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 1089-1092.
- 21) H. Ikuta, A. Mase, U. Mizutani, Y. Yanagi, M. Yoshikawa, Y. Itoh and T. Oka: IEEE Trans. Appl. Supercond. **9**(1999) 2219-2222.
- 22) A. Leenders, M. Ullrich and H. C. Freyhardt: IEEE Trans. Appl. Supercond. **9**(1999) 2074-2077.
- 23) S. Kohayashi, S. Yoshizawa, H. Miyairi, H. Nakane and S. Nagaya: Mater. Sci. Eng. **B53**(1998) 70-74.
- 24) M. Muralidhar and M. Murakami: Physica C **357-360**(2001) 657-660.
- 25) F. Yu, K. W. White and R. Meng: Physica C **276**(1997) 295-308.
- 26) M. Tomita, T. Kono, Y. Tachi, S. Nariki and M. Murakami: Extended Abstracts of 63th 2000 Fall Meeting of Cryogenic Society of Japan (2000) pp. 187.
- 27) E. M. Gyorgy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak: Appl. Phys. Lett. **55**(1989) 283-285.
- 28) M. Ullrich, A. Leenders and H. C. Freyhardt: Appl. Phys. Lett. **68**(1996) 2735-2737.
- 29) M. Tomita and M. Murakami: Supercond. Sci. Technol. **13**(2000) 722-724.
- 30) M. Tomita and M. Murakami: Physica C **341-348**(2000) 2443-2444.
- 31) M. Tomita, M. Murakami, K. Sawa and Y. Tachi: Physica C **357-360**(2001) 690-693.