研 究

酸化物系超伝導材料に及ぼす等方圧力の効果

金属材料技術研究所 海江田 義也、黒田 恒生、和田 仁、伊藤 喜久男、
共立窯業原料株式会社 新美 忠邦、 東京工業大学 小田原 修

Yoshinari Kaieda, Tsuneo Kuroda, Hitoshi Wada, Kikuo Itoh, Tadakuni Niimi,
Osamu Odawara: Effect of Isostatic Pressing on Oxide Superconductor.

The effect of the cold isostatic pressing in forming process on superconductivity is studied in Y-Ba-Cu-O ceramics. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Y_2O_3 and CuO are mixed to the ratio of Y:Ba:Cu = 1:2:3, calcined at 1173 K, mixed with and without the various amount of CuO as a binding additive, formed with cold isostatic press at various pressure and sintered at 1173 K. The critical temperature and the zero field critical current density at 77 K are measured. The values of T_c are similar in all kinds of the specimens but the J_c is sensitive to the amount of a binding additive and the cold isostatic forming pressure.

(Received December 3, 1987)

I 緒 言

Bednorz と Müller の La 系酸化物超電導体の発見〔1〕以来、臨界温度 T_c は急速に上昇し、Chu ら〔2〕の発見による Y 系酸化物超電導体では、 $T_c=93\text{K}$ にも達した。このため、内外の多くの研究者がこの系の研究に集中し、特に物性の測定、構造の解析、構成元素の一部の他元素による置換、超電導の機構の提唱などが行われてきた。このため、この系の超電導の性質については、かなりの程度明らかになってきたが、製造技術の開発研究にはまだほとんど着手されていない。現状では、いまだに少量の原料粉末を乳鉢で混合して、小規模に焼成するという研究がほとんどである。Y 系酸化物超電導体は、本質的には、粉末を焼成したペロブスカイト系のセラミックスであるので、通常の実験室的手法ではかなり多孔質の焼成物となり、各粉末はランダムな方位を持っている。このため、見掛けの断面積で割った液体窒素温度に於ける臨界電流密度 ($J_c(77\text{K})$) はかなり低いことが、この Y 系酸化物超電導体の最大の問題になっている。そこで本研究では、粉体工学的立場から、Y 系超電導体の製造条件を確立し、超電導性能を向上させる目的の研究の一環として、構成原料の一部を焼成時のバインダーとして混合して、その性質を調べることと、CIP (冷間等方圧加圧) 処理の効果を調べた。

II 実 験 方 法

使用した原料は、 Y_2O_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuO の各粉末である。最初に予備実験として、これを通常行われている方法と同様に、乳鉢で、Y:Ba:Cu=1:2:3 となるように混合した。これを3分割して、1173K、1193K、1223K の3温度の大気中で仮焼した。この仮焼した原料を5分割して、バインダーとしての Y_2O_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuO 、Cu をそれぞれ Y、Ba、Cu 換算で 10 mol% ずつ加えたものと、バインダーを添加しないものを $10\text{mm} \times 35\text{mm} \times \text{約} 1.3\text{mm}$ の薄板にプレス圧力 $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレスし、仮焼と同一の温度の酸素気流中で本焼結した。これらの15試料の T_c と J_c を4端子法でそれぞれ測定した。この結果をもとにして、本実験では焼成温度を 1173K とし、バインダーとして CuO だけを採用する

ことにした。予備実験と同一の条件で仮焼した後、CuO をCu換算でそれぞれ0～10.0mol%添加したものを予備実験と同一の条件でプレスした。プレスした試料を4000kg/cm²までの各圧力下でCIP 処理して試験片とし、X線回折とSEM 観察を行い、T_cと77K におけるJ_cを測定した。

III 実験結果

各バインダーとしてのY₂O₃、Ba(NO₃)₂、CuO、Cuを、それぞれY、Ba、Cu換算で10 mol% ずつ添加した試料の超伝導特性の変化をTable 1 に示す。この結果、バインダーの種類ではCuO が最も良いことが明らかになった。また、各試料のX線回折結果からa軸とb軸の差をとったのがFig.1 である。この図は各試料の斜方晶の程度を表していると考えられ、この図からもCuO がバインダーとして最も良いと考えられる。臨界電流密度 (J_c(77K))に及ぼすCIP の効果は、Cu換算5%のCuO 添加で最も著しく、10% CuO 添加では、逆に300MPaと400MPaの高圧下ではJ_c(77K) は下がった。CuO 5%添加試験片の超伝導特性に及ぼすCIP 圧力の影響をTable 2 に示す。CIP の圧力が300MPaの場合にCuO の添加量によって変化する相対密度をFig.2 に示す。これによれば、機械プレスで圧粉しただけの試料よりもそれにCIP 処理を施した試料の方が相対密度が高くなった。また、バインダーの量の増加に伴っても相対密度が高まる事が分った。Photo.1 に本研究で行った試験片の一部のSEM 写真を示す。これによれば、バインダーが存在して、CIP による成形を行った試料の方が焼結性が良いことを示している。本研究で行ったバインダーの量とCIP の圧力の効果を総合的に示したのがFig.3 である。これによれば、バインダーとCIP 処理の効果で焼結性が良くなり、各粉末間の接触、即ち電氣的接触が改善されて遷移直上抵抗が低くなった試料ほど、J_cが向上することが分った。

IV 考察

バインダーとしてCuO を添加すると、焼結性が良くなるため、相対密度が上昇した。しかし、臨界温度T_cは、ほとんど変化しなかった。また、等方圧力の効果は、Cu換算5%のCuO の添加で著しく現れ、等方圧力の上昇と共に臨界電流密度J_cが大きく上昇した。これらは、等方圧力の上昇によって、圧粉体の相対密度が上がって、焼結性が良くなり、粉末同士の接触面積が増加した上に接触が強固になり、粒界における電気抵抗が低下したのが主原因と思われる。また、バインダーとしてのCuO の添加率がこれより少なくても多すぎても等方圧力の効果が減った。これは、バインダーが少なすぎれば圧密の効果がでにくく、多すぎればバインダーが粉末間の直接接触を妨げるような影響を及ぼしていると考えられる。

V 結論

超伝導に及ぼす等方圧力の効果は、HIP によるものは未だに報告がなされていないようであるが、CIP では、圧粉体の相対密度を上昇させた上、粉末間の接触を強固にして、粒界における電気抵抗を低下させてJ_cを上昇させる効果があった。

文 献

- 1) J.G.Bednorz and K.A.Müller: Z.Phys., B64(1986)189.
- 2) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu: Phys.Rev.Lett., 58(1987)908.

Table 1 Experimental data on superconductivity of the samples including various additives of 10.0 mol% in the Y-Ba-Cu-O systems sintered at 1193K.

additive	non-additive	Y ₂ O ₃	Ba(NO ₃) ₂	CuO	Cu metal
onset-Tc/K	88	92.4	91.8	91.8	93
Middle-Tc/K	85.2	90.4	89.6	89	89
zero-Tc/K	83	88.4	83.5	83.5	85.2
Jc(77K)/A · cm ²	89	130	7	218	52

Table 2 Experimental data on superconductivity of the samples including 5 mol% CuO.

CIP pressure	0	100	200	300	400	MPa
start point	85.0	90.7	93.2	90.1	90.7	K
Tc mid point	84.3	89.3	90.2	89.0	89.7	K
end point	83.5	86.3	85.6	86.3	86.6	K
Resistivity ρ	2.4	2.6	2.1	0.64	0.67	m Ω · cm
Jc	47	162	250	>336	>365	A/cm ²

Fig.1 Lattice constant difference between b and a in the Y-Ba-Cu-O systems.

● : non-additive, □ : Y₂O₃ added, ▲ : Ba(NO₃)₂ added, △ : CuO added, ○ : Cu metal added.

Fig.2 Relative density against the amount of CuO additive obtained in the Y-Ba-Cu-O systems with and without CIP process.

Fig.3 Zero field critical current density at 77 K $J_c(77K)$ against resistivity at Tc onset (ρ) obtained in the Y-Ba-Cu-O system including CuO additive and formed with cold isostatic press.

Photo 1 SEM image of the fracture surface of the specimen without binder and without CIP forming (a) and of the specimen with 10 mol% CuO and formed with 400 MPa CIP (b).