研 究

酸化物超伝導セラミックスの微構造と臨界特性

(東大工, 三井金属*, 富士通**) 山本 龍也*, 古沢 孝幸*
 朴 慶浩**, Mark L. Green, 桑原 和幸, 大庭 直樹
 長谷川哲也, 岸尾 光二, 北澤 宏一

Tatsuya Yamamoto, Takayuki Furusawa, Kyung-ho Park, Mark L Green, Kazuyuki Kuwahara, Naoki Ooba, Tetsuya Hasegawa, Kohji Kishio and Koichi Kitazawa :
 Microstructure and Critical Parameter of Oxide Superconducting Ceramics

The oxide superconducting ceramic $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ is sensitive to environmental degradation. The significant deterioration seen for specimens annealed in air may be attributed to the combined effect of H_2O and CO_2 . It has been found that this degradation could be lessened by the densification of bulk superconductor prepared from co-precipitated oxalate powder. We also investigated the effect of processing and microstructural control on the critical current density of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$. Materials sintered from co-precipitated powders showed sintered densities up to 98.5% of theoretical value and were composed of a large number of plate-like grains (20–100 μm long, 5–10 μm thick). The critical current density of highly dense samples at 77K under zero magnetic field remained at 350 Acm^{-2} probably due to the presence of micro-cracks. J_c of the lower density sample (90%) was larger than that of the high density sample. This might be due to a decrease in a large number of micro-cracks.

(Received December 2, 1988)

1. 緒言

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ (BYCO) 超伝導セラミックスの微構造とその超伝導特性については今だ不明な点が多い。BYCOは水や炭酸ガスによる材料の劣化が指摘されているが^(1,2)、セラミックスの微構造をコントロールすることでこうした劣化特性が改善可能かどうか興味あるテーマである。また、薄膜や単結晶^(3,4)に比較してバルク材料では高い臨界電流密度を得るのが難しく、実用上大きな問題になっている。本研究では、劣化特性及び臨界電流密度など臨界特性とバルクセラミックスの微構造がどのような関係にあるか検討した。

2. 実験

BYCO超伝導体は、通常の固相反応法及び共沈法（酢酸エタノール法）により合成した粉末をそれぞれ大気中850～900℃で仮焼した後、8MPaの圧力でコールドプレスし、大気中又は酸素気流中900～1020℃の温度に加熱して作製した。焼成後、酸素気流中500℃でアニールを行なった。劣化試験は、大気中200℃で4～12日熱処理後、低温電気抵抗を測定して劣化特性を調べた。

電気抵抗の測定は通常の4端子法で行なった。臨界電流密度は、金ペーストを550℃で焼付けして電極を形成し50 μm Φの金線を銀ペーストで固定し、液体窒素中で測定した。測定はパルス通電法(2ms)により行なった。Jcの定義は0.3-1 $\mu\text{V/mm}$ の電圧発生を基準とした。

3. 結果と考察

3.1 劣化特性と微構造

劣化試験には、通常の固相反応法又は共沈法(稀酸エタノール法)で合成した粉末を仮焼後、焼成して得られた焼結体を用いた。その微構造は既に報告した通り⁽⁵⁾、共沈法で作製した試料はほとんどボアのない柱状に成長した粒子(20~100 μm long, 5~10 μm thick)が多数見られる相対密度98%を示す高密度な焼結体である。比較のため通常の固相反応法で作製した焼結体も使用した。この方法で得られた試料は、粒子間の結合は弱く大きなボアが残留しており、相対密度が80%程度の焼結体であった。大気中200℃で熱処理した後の抵抗率の温度依存性を調べることで、試料の劣化特性を観察した。固相反応法で作製した試料はFig.1(a)に示すように時間の経過とともに常温での抵抗率が大幅に上昇した。大気中200℃で96時間放置すると $T_{\text{c zero}}$ が約24K低下し、288時間放置すると抵抗率の温度依存性は半導体的挙動を示し、もはや超伝導を示さなくなった。これに対して共沈法で作製した試料は、時間の経過とともに劣化は認められたが、288時間放置した後も $T_{\text{c zero}} = 69.7\text{K}$ で超伝導を示した。また、288時間放置後劣化した試料のX線回折パターンをFig.2に示す。固相反応法及び共沈法で作製し、それぞれ288時間放置後の試料は、共に123以外のピークは認められなかった。

また、格子定数の計算結果より、それぞれほぼ斜方晶の格子定数⁽⁶⁾に一致し、大きなずれは認められなかった。従って抵抗測定から劣化が観測された試料は、ごく表面層で劣化が起こって

Fig. 1 Some typical ρ - T curves for the specimens annealed in air at 200°C for various times. The reference specimen "Unannealed" was prepared by annealing for 72h at 500°C in dry oxygen atmosphere after sintering.

いるか、もしくは水分等が試料中の粒子界面に入り込みBYCOと反応して第二相を形成し、超伝導結合性を弱めるような効果が現われているものと推測される。

以上のことより共沈法（蔞酸エタノール法）で作製したBYCOセラミックスは通常の固相反応法で得られたものに比較して、水又は炭酸ガスに対する耐劣化性の向上が認められた。これは、蔞酸エタノール法による粉末の合成及びセラミックスの緻密化により、サンプルへの水又は炭酸ガスのアタックが抑えられたためと考えられる。しかし耐劣化性の改善が認められるものの劣化は避け難く、実用上本材料では保護膜等による長期的安定化が不可欠である。

3.2 臨界電流密度と微構造

共沈法で得たBYCO粉末を用いて900～1020℃の温度にて焼成したバルクセラミックスの臨界電流密度を測定した。1020℃の温度で焼成して得られた高密度試料（98%）はFig.3に示すように、予想に反して大きな臨界電流密度を示さず、950℃で焼成した試料（90%）が1400A/cm²と最も大きな臨界電流密度を示した。また、900℃で焼成した相対密度74%の試料は100A/cm²程度の臨界電流密度しか示さなかった。

各焼成温度で得られたセラミックスの加圧軸方向の研磨面のSEM像をFig.4に示す。1020℃で焼成した試料はFig.4（a）に示すように、ほとんどボアのない高密度なセラミックスであるが柱状に成長した粒子が多数見られる。950℃で焼成した試料は、小さなボアが残っているが粒子同士が密につながっていることがFig.4（b）から明かである。また、本試料はFig.5からわかるように1～2μmの粒子からなっており粒成長は認められなかった。一方、900℃で焼成した試料はほとんど焼結反応が進行しておらず、粒子間の結合状態は極めて悪い様子がFig.4（c）からわかる。次に比較的高い臨界電流密度（1400A/cm²）を示した950℃で焼成した試料の微構造をTEMにより観察した結果、Fig.6（a）に示すようなきれいな粒界から主に構成されている良質な試料であった。しかし、Fig.6（b），（c）に示すような、結晶性の不純物や粒界における小さな析出物も確認されている。

Fig.2 Comparison of powder X-ray diffraction patterns of the specimens before/after annealing in air for 288h at 200°C.

Fig. 3 Effect of processing and microstructural control on critical current densities.

Fig. 4 Polished surface of samples sintered at various temperature. (a) 1020, (2) 950, (3) 900°C

Fig. 5 Polished surface of sample sintered at 950°C.

また、1020°Cで焼成した高密度試料も同様にTEM観察した結果をFig.7に示す。試料中にはFig.7 (a) で示すような粒子内でのマイクロクラックが多数観察された。こうしたマイクロクラックはFig.7 (b) からわかるように、twinのバンドに沿って階段状に粒内を走っており、この方向はほぼab面の方向に一致していることがわかった。(Fig.7 (c)) 以上、臨界電流密度の測定及びSEM, TEMによる焼結体の微構造の観察の結果より、高温焼成による高密度化に伴って起こる粒成長及び粒子内のマイクロクラックの発生は臨界電流密度を著しく低下させるこ

とが明かとなった。高密度化は臨界電流密度の向上に対してももちろん重要な条件ではあるが、それにより臨界電流密度の向上を計る為には、粒成長の抑制又はマイクロクラック発生防止が重要な課題であると考えられる。

Fig. 6 TEM micrographs of the lower density sample (90%). (a) Typical clean grain boundary. (b) Small impurity observed at grain boundary. (c) Crystal-like impurity observed at grain boundary.

Fig.7 TEM micrographs of highly dense sample (98%). (a) Micro-crack within a small grain. (b) Micro-crack at step-like boundary observed due to twinning domains. (c) Micro-crack observed at high magnification. Micro-crack direction is parallel to the a-b plane.

4. 結言

共沈法（藤酸エタノール法）により作製した $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ セラミックスの微構造と劣化特性及び臨界電流密度など臨界特性を検討した結果、以下の通り結果を得た。

- (1) 共沈法で作製した高密度試料は、通常の固相反応法で得られたものに比較して、水又は炭酸ガスに対する耐劣化特性の向上が認められた。
- (2) 耐劣化特性の向上は高密度化により試料への水又は炭酸ガスのアタックが抑えられたためと考えられる。
- (3) 高密度化により耐劣化性の改善は認められるものの劣化は避け難く実用上本材料では保護膜などによる長期安定化が不可欠である。
- (4) 共沈法により作製した高密度試料は柱状に成長した粒子からできており、粒内のマイクロクラックが多数観察された。クラックの方向はほぼab面の方向に一致していることがわかった。
- (5) 高密度化により臨界電流密度の向上を計る為には、粒成長の抑制、マイクロクラックの発生の防止が重要な課題である。

References

- (1) K.Kitazawa, K.Kishio, T.Hasegawa, A.Ohtomo, S.Yaegashi, S.Kambe, K.Park, K.Kuwahara and K.Fueki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 99, 33 (1988).
- (2) 大友明, 桑原和幸, 神戸振作 " 酸化物超伝導体の化学 ", 笛木, 北沢編 pp.248-250, 講談社サイエンティフィック (1988)
- (3) T.R.Dinger, Phys. Rev. Lett., 58, 2687 (1987)
- (4) Y.Enomoto, T.Murakami, M.Suzuki and K.Moriwaki Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1248 (1987)
- (5) T.Yamamoto, T.Furusawa, H.Seto, K.Park, T.Hasegawa, K.Kishio, K.Kitazawa and K.Fueki, Supercond. Sci. Technol., 1, 153 (1988)
- (6) E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, Y.Matsui and K.Kato, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L619 (1987)