酸化物超伝導バルクマグネットの作製と特性

Processing and Properties of Oxide-Superconductor Bulk Magnet

森田 充・田中将元・橋本 操

新日本製鐵(株)先端技術研究所, 川崎市中原区井田 1618 (〒211)

M. Morita, M. Tanaka, and M. Hashimoto

Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation,
1618, Ida, Nakahara-ku, Kawasaki 211

Oxide-superconductor bulk materials that can act as magnets after field cooling were made by a modified quench-and-melt-growth (QMG) process. To enlarge QMG crystals having a fine 211 phase in the matrix of a crystal-line 123 phase, a modified QMG process was developed by adding a seeding technique and a Pt addition technique to the original QMG process. Enlarged QMG bulk superconductors were operated as high-field permanent magnets. A bulk magnet 70 mm in diameter and 35 mm in thickness had trapped maximum values of 4.5 T, 2.5 T, and 0.99 T at 40 K, 63 K, and 77 K, respectively. Thermomagneto-mechanical instability leading to quenching phenomena was not observed above 40 K.

Key words: oxide superconductor, modified QMG process, seeding, Pt addition, R substitution, bulk magnet

1. はじめに

高い臨界温度を有する酸化物超伝導材料の発見以来, これらの材料の実用化研究が盛んに行われている^{1), 2)}. しかし焼結法などの従来法で作製した酸化物超伝導体は粒界部の超伝導性が低下し, 弱結合となってしまう. このため, 大きな臨界電流密度を得ることができず材料開発の大きな障害となっていた³⁾.

このような問題の解決策として, 我々は $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (R: 希土類元素) 構造を有する 90 K 級酸化物超伝導体において, 単結晶状の $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (123) 相中に粒径が $1\ \mu\text{m}$ 程度の R_2BaCuO_5 (211) 相を微細分散させた組織を有する材料を QMG (Quench and Melt Growth) 法によって開発した^{4), 5)}. QMG 結晶の微細組織の偏光顕微鏡観察結果を Fig. 1 に示す. このような QMG 結晶は, 磁場中においても高い臨界電流密度

Fig. 1 Microstructure of a QMG crystal.

(J_c) を有しているため, 焼結体のような多結晶体ではできない強磁場応用の可能性を有していることを明らかにしてきた.

今回, QMG 材料の強磁場バルク応用として, QMG 結晶を磁場中で冷却し超伝導状態にすることで, 磁束を超伝導体にトラップさせ, バルクマグネットとして機能させることを試みた. QMG 材料を用いて, 数テスラの磁場を発生するために, まず QMG 材料の大型化を行った. シーディング (Seeding: 種結晶を用いた結晶成長法) および Pt 添加法などを考察し, さらにこれらの技術を従来の QMG 法に加えた方法を用いることによって, QMG 結晶の大型化を図った. さらに冷却温度を 77 K (窒素の沸点) 以下に下げ 40 K, 63 K (窒素の融点) などにおけるバルクマグネットの特性評価を行った. そして, バルクマグネットの磁束分布や熱磁氣的安定性について考察した.

2. 実験

2.1 試料の製造方法 (改良型 QMG 法)

Fig. 2 に Y 系超伝導体に関する擬二元系の状態図を示す. 123 組成から 211 組成に数十% ずれた組成に関して, 123 相の生成温度 (T_f) 以上では, Ba と Cu からなる複合酸化物の液相 (L) と固相の 211 相の状態にある. T_f 以下では超伝導相である 123 相と絶縁体相の 211 相とが共存する.

QMG 法は一種の結晶成長法であり, 123 相は T_f において L 相と 211 相との包晶反応により, 直方体のファセットを形成しつつ成長する. このとき未反応の 211 相が 123 相中に取り込まれ QMG 結晶ができる.

Fig. 2 Pseudo-two-dimensional phase diagram for a Y system.

Fig. 3 Modified QMG process.

Fig. 4 Effect of Pt addition on the fine dispersion of a 211 phase.

改良型 QMG 法の製造工程を Fig. 3 に示す。工程は前駆体の成形と結晶成長のための熱処理からなる。出発原料には R_2O_3 , CuO , BaO_2 を各金属元素のモル比 ($R:Ba:Cu$) が約 13:17:24 になるように混合した。この組成比は、最終材料中の 123 相と 211 相とのモル比 (123:211) が約 7:3 になるように調整した。つぎにこの混合粉末に (1) Pt を約 0.4 wt% 程度添加したものを金型により加圧成形し前駆体を作製する。前駆体は室温から 1150°C 程度に加熱すると、211 相と液相とからなる半熔融状態になる。これを約 1040°C まで冷却した後、(2) R 元素置換による 123 相生成温度 (T_f) の変化を利用し、R 元素を置換した種結晶を用い (3) シーディングを行った。その後、徐冷することにより QMG 結晶を成長させた。特に大型の QMG 材を作製する場合では、前駆体の成形過程において (4) R 元素の組成を変化させた原料粉を層状に重ねて成形した。

このプロセス中で従来の QMG 法に対し改良を加えた点は、アンダーラインの 4 箇所であり、次にこれらの点について詳述する。

(1) Pt 添加による 211 相の微細分散^{7), 8)}

高 J_c を得るためには、ローレンツ力に打ち勝ち、磁束の動きを止める微細なピンニングセンターを超伝導体中に多数導入することが必要である。一般に超伝導体中の不均質な部分はすべてピンニングセンターになり得る。QMG 材料の場合、その高 J_c をもたらすピンニングセンターは主に微細分散した 211 相であると考えられる。

この 211 相を微細に分散させることは QMG 法によって初
日本応用磁気学会誌 Vol. 19, No. 3, 1995

Table 1 Formation temperature of the $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ phase in air for the QMG process

Element	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb
T_f (°C)	1060	1050	1030	1010	990	970	900

Fig. 5 Seeded QMG crystal.

めて可能となった。そして微細分散の原因を調べることににより、QMG 法で熔融急冷過程に用いる Pt 坩堝から混入する微量の Pt の存在が、211 相の凝集粗大化を抑制することを明らかにした。

上記の知見をもとに、改良型 QMG 法では成形体に微量な Pt 元素を添加することで 211 粒子の粒成長を抑制した。Fig. 4(a), (b) に 0.4 wt% 添加のものと、Pt 無添加の材料の組織を示す。無添加の材料は 10 μm 程度の 211 相が多くみられる。 J_c は 77 K, 1 T の磁場中で数千 A/cm² 程度である。これに対し Pt 添加したものは 1 μm 程度の大きさをもつ 211 相が微細分散しており、 J_c は 2~3 万 A/cm² にまで高くなる。

(2) R 元素置換による 123 相生成温度の変化

Table 1 中に示した R 元素は、123 相および 211 相中の Y サイトに完全に置換し、Fig. 2 に示した Y 系の状態図と実質的に同じ形を持ち、この 123 相は超伝導になる。しかし、211 相と液相から 123 相ができる温度 T_f は R 元素の種類によって変化する。R 元素は原子番号が大きくなるに従ってランタノイド収縮が起こり、そのイオン半径が小さくなる。そして、各 R 元素の T_f はイオン半径同様、表のように系統的に変化する。この結果から、R 元素のイオン半径が 123 相生成温度と深くかわり合っていることがわかる。我々は、この R 元素の違いによる T_f の差を以下のシーディング、R 元素組成勾配といった結晶の大型化技術に応用した。

(3) シーディングによる核生成および結晶方位の制御

大型の QMG 結晶を得るには、種結晶による核生成と結晶方位の制御が重要である。そこで各 R 系の T_f の違いを利用して、前駆体中の R の T_f より高い T_f を有する R 系の結晶を種結晶として用いた。そして種結晶の T_f より低い温度でかつ前駆体中の R 成分の T_f より高い温度領域においてシーディングし、その後徐冷することによって核生成および結晶方位を制御した。Fig. 5 にシーディング後の成長途中の QMG 結晶を示す。

(4) R 元素の組成勾配⁷⁾

大型の QMG 結晶を作製する場合、シーディング技術だけでは不十分である。これは、結晶成長中の前駆体は、わずかに過

Fig. 6 Enlarged QMG crystal grown by a modified QMG process.

Fig. 7 Schematic diagram of the experimental device.

冷状態にあり、種結晶から離れたところから不要な核生成が起こりやすいためである。過冷領域を減らし、より安定に結晶成長を行うために、R 元素の違いによる T_f の違いを利用して、前駆体中に R 元素を T_f の順に層状に変化させた (Fig. 6 参照)。この方法によって、積層方向に順次結晶成長させることが可能になった。また、均一温度中においても前駆体を徐冷することで種結晶の方位を受け継ぎながら成長させ、多結晶化を抑制することができる。

2.2 バルクマグネットの作製

前駆体の製造工程においては、 R_2O_3 (R: Dy, Y), BaO_2 , CuO をそれぞれ混合し、さらに約 0.4 wt% の Pt 粉末を添加した。上記混合粉末を金型により成形した後、等方静水圧プレスにより前駆体を作製した。Fig. 6(a) に示すように 3 種類の円盤状前駆体を重ねることによって、R 組成の勾配をつけた。Dy 系は約 1010°C で結晶成長し始め、Dy-Y 系は約 1005°C、Y 系は約 1000°C で結晶成長し始める。

結晶成長過程において約 1035°C で Sm 系の種結晶を用い、結晶方位を円柱の軸方向が c 軸となるようにシーディングを行った。その後結晶が前駆体全体に成長するように約 980°C まで徐冷し、その後室温まで炉冷した。また約 700~300°C まで

Fig. 8 Distribution of the trapped flux-density at 63 K and 77 K.

Fig. 9 Distribution of the trapped flux-density at 40 K, 50 K, and 60 K.

1 気圧の酸素気流中で徐冷することにより酸素付加処理を行った。

Fig. 6(b) に測定に用いた試料の外観を示す。種結晶と Dy 系の層を切り離し、直径約 70 mm、厚さ約 35 mm からなる円盤状試料を作製することができた。

2.3 トラップ磁束分布の測定

Fig. 7 に示すように室温で、ホール素子および温度計を試料表面に貼り付け、ステンレス製の支持材で補強した後、所定の磁場に設定した超伝導マグネットのインナーデュアー中に配置した。次にインナーデュアーに液体窒素を入れ、さらに液体窒素中に配置したコイル状の銅パイプに低温のヘリウムガスを通過させ、その流量を制御することにより、窒素の融点およびそれ以下の温度に冷却した。温度が安定した時点で超伝導マグネットを減磁し、QMG 結晶に磁束をトラップさせた。

測定は 2 回行った。1 回目は超伝導マグネットを 3 T に励磁し窒素の融点 (63 K) および沸点 (77 K) で磁束をトラップさせた。磁束分布は外部磁場を零にした後、約 300 秒後に測定した。その結果を Fig. 8 に示す。

2回目は5 Tに超伝導マグネットを励磁して行った。そして約40 Kに冷却し外部磁場を零にした後、磁束分布を測定した。また40 Kから50 K, 60 Kにゆっくり昇温することによってそれぞれの温度で磁束分布を測定した。その結果をFig. 9に示す。

3. 考察および結論

Fig. 8に示すように、63 K, 77 Kにおいて、それぞれ最高2.5 T, 0.99 Tの磁束密度が得られている。そして、中心でほぼ対称の磁束分布が得られている。このことは、試料内部には超伝導電流の流れを大きくさまたげるクラックなどはなく、超伝導電流がほぼ試料全体を均一に流れていることを示している。

このような状況においては、 J_c の温度依存性からの最高トラップ磁束密度の大きさ($B_{\max}$)の温度依存性を求めることができる。松下らの報告によると、約60 K以上の温度領域において J_c は温度の関数として次式のように表される⁹⁾。

$$J_c(T) \propto [1 - (T/T_c)^2]^{1.5}$$

J_c がこのような温度依存性をもつこと、および J_c が磁場に依存しないとするモデル(ビーンの臨界状態モデル)が成り立つこと、この2点を仮定すると¹⁰⁾、それぞれの温度での $B_{\max}$ の比は、 $B_{\max}(77\text{ K}) : B_{\max}(63\text{ K}) = 1 : 2.4$ となる。実験結果は1 : 2.5であるから、上記の計算は良い一致を示す。このことから1回目の磁束トラップ実験は、試料の状態および励磁の条件がほぼビーンモデルで記述される理想的な状態であったものと思われる。

2回目の実験結果をFig. 9に示す。40 Kで最高4.5 Tの磁束をトラップしている。磁束分布は一応山形をしているものの、対称性が悪くなっているのがわかる。もし、この非対称性が熱磁気的な不安定性によるフラックスジャンプに起因するものと考えれば、50 K, 60 Kにおける分布は、より対称性の良い方向に変化するはずである。しかし50 K, 60 Kにおいても依然40 Kと同様に非対称な磁束分布を示すことから、この原因は、フラックスジャンプによるものではなく、クラックなどのバルク体そのものに内在する原因によって超伝導電流の流れが一部変化したためであると考えられる。このようなクラックが発生する原因として、高磁場中で発生する大きなローレンツ力、熱サイクルによる熱応力などが考えられる。今後クラックを防ぐ方法を開発し、より大きな磁場下で磁束をトラップできるようにしたい。

次に熱磁気的な安定性について述べる。一般に超伝導マグネットに使用している金属系超伝導多芯線では、Cuのように熱および電気伝導性の良い材料と複合して加工することによって、クエンチ現象に対する安定化を図っている。そして臨界電流以上の大電流が流れても急激に常伝導転移を起こさない線は完全安定化線と呼ばれ、大型マグネットなどによく用いられている。

これに対しQMG結晶は単結晶状のバルク材料であるため、このような安定化をはかることは極めて困難である。QMG材料に関するフラックスジャンプおよび安定化に関する報告に

は、大きさが数 mm^3 の小片試料を用いて4.2 Kにおいて行った著者らの報告¹¹⁾が、直径数 mm のリング状試料を用いてパルス磁場中で測定を行った滝沢らの報告¹²⁾などがある。これによれば、40 K以下でのフラックスジャンプについての報告があり、またMintsらの安定化理論を用いて熱磁気的な安定性を議論している¹³⁾。

今回の実験では、 200 cm^3 程度の大型のQMG材料を用いて、40 K以上の温度領域において、測定中に磁束分布が大きく変化するようなフラックスジャンプは発生しないことが分かった。これは今回の実験の測定領域が40 K以上という比較的高い温度領域であり、QMG材料の熱容量が十分大きかったこと、準静的な磁場下での測定であるので、バルクマグネットの熱磁気的な安定性が保たれていたこと、などがあるものと考えられる。

以上を要約すると、次のようになる。

- ① 改良型QMG法によりバルクマグネット用のQMG材料(直径約70 mm, 厚さ約35 mm)が製造できた。
- ② バルクQMG試料は特別安定化をしなくても、40 Kで最大4.5 T, 63 Kで最大2.5 Tの磁場をトラップできた。
- ③ 以上から、QMGバルクマグネットは数Tの強磁場発生手段になり得ることを明らかにした。

謝 辞 本研究において実験に協力して載いた澤村研究員および超伝導研究グループに謝意を表する。

文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys.*, **B64**, 189 (1986).
- 2) M. K. Wu, J. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, U. Q. Wang, and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
- 3) J. W. Ekin: *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 586 (1987).
- 4) 森田 充, 松田昭一: (社) 未踏科学技術協会 新超伝導材料研究会 New Superconducting Materials Forum News, No. 10 p. 15 (1988).
- 5) M. Morita, K. Miyamoto, K. Doi, M. Murakami, K. Kimura, K. Sawano, and S. Matsuda: *Physica C*, **172**, 383 (1990).
- 6) M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano: *Advances in Superconductivity III*, p. 733. (Springer-Verlag, Tokyo, 1991).
- 7) M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Kimura, K. Miyamoto, and K. Sawano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L813 (1991).
- 8) N. Ogawa I. Hirabayashi, and S. Tanaka: *Physica C*, **177**, 101 (1991).
- 9) T. Matsushita, E. S. Otake, B. Ni, K. Kimura, M. Morita, M. Tanaka, M. Kimura, K. Miyamoto, and K. Sawano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L342 (1991).
- 10) C. P. Bean: *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 250 (1962).
- 11) 森田 充, 宮本勝良, 沢野清志, 松田昭一, マーク グリーン, 中谷康一, 岸尾光二, 北沢宏一: 第50回応用物理学会予稿集, p. 143 (1989).
- 12) T. Takizawa, M. Kosaka, K. Kanbara, M. Morita, and K. Sawano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1790 (1991).
- 13) R. G. Mints and A. L. Rakhmanov: *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 551 (1981).

1994年10月12日受理, 1995年3月15日採録