高圧力合成 Sr-Ca-Cu-O 超伝導体 の機械的性質*

松室 昭仁^{*1}, 上原 健裕^{*2}, 小山 昌喜^{*2}

Mechanical Properties of Sr-Ca-Cu-O Superconductor Synthesized under High Pressure

Akihito MATSUMURO, Takehiro UWAHARA and Masaki KOYAMA

High- T_c superconductors ($\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CuO}_2$) are synthesized under a pressure of 5.4 GPa and at several temperatures for 30 minutes. The superconducting phase is stable under high pressure. Therefore, superconducting properties are not affected by high pressure and the density almost reaches the crystallographic one. The obtained superconductors show better mechanical properties and higher critical density J_c than in Y-Ba-Cu-O and Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductors.

Key Words: Nonferrous Metal, Material Testing, Sr-Ca-Cu-O Superconductor, High Pressure, Mechanical Properties

1. 緒 言

1986年のJ.G.BednorzとK.A.MüllerのBa-La-Cu-Oの発見以来、Y-Ba-Cu-O系、Bi-Sr-Ca-Cu-O系、Tl-Ba-Ca-Cu-O系などが次々と発見され超伝導遷移温度(T_c)が100Kを越えている⁽¹⁾。これらの超伝導体は、従来の金属超伝導体に比べ T_c が極めて高いため、21世紀を担う先端材料として実用化が非常に期待されている。しかし、従来の大気圧下での粉末焼結で得られる酸化物超伝導体は、結晶学的密度と比較して、多くの空隙が存在するため低密度である。このために臨界電流密度(J_c)や機械的強度が低く、これらの向上が実用化への課題で、その解決法として熔融法⁽²⁾と高圧力処理法がある。

これまで、著者らは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系⁽³⁾や $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系超伝導体⁽⁴⁾および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系超伝導体/Ag複合材⁽⁵⁾に5.4GPaの超高圧力成形により高圧焼結させ、その強度、延性などの機械的性質および

J_c をはじめとする超伝導特性の向上について研究を行ってきた。これらの研究では、高圧成形直後の試料は結晶学的密度に匹敵する高密度化により、強度などは向上したが、同時に多くの歪みが導入されるために超伝導性が損なわれた。また、高圧成形後にアニールを行うことにより、超伝導性は回復したが機械的性質は特にBi系では低下した。

本研究では、機械的性質と超伝導特性の両者に優れた超伝導材料の創製およびその物性評価を目的として、最近M. Azumaら⁽⁶⁾により発見されたSr-Ca-Cu-O系超伝導体に注目したものである。無限層構造(infinite layer structure)と呼ばれる正方晶の結晶構造をもつ($\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CuO}_2$)は、高圧力下でのみ合成される超伝導相であるため、高圧力合成によっても歪みなどにより超伝導特性を劣化させることなく、高密度で機械的性質や J_c の優れた焼結体が得られる可能性が高い期待される系である。

本研究では、第一に明確になっていない生成条件を明らかにした。次に得られた試料について機械的性質および超伝導特性を、Y系およびBi系との比較によりSr系の特徴を明らかにしたものである。

* 平成6年3月10日 東海支部第43期総会講演会において講演, 原稿受付 平成6年4月1日。

^{*1} 正員, 名古屋大学工学部 (〒464-01 名古屋市中千種区不老町)。

^{*2} 名古屋大学大学院。

図1 高圧力下で安定な正方晶 $(\text{Sr}_{0.7}, \text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{CuO}_2$ の結晶構造

2. 実験方法

2.1 試料 Sr-Ca-Cu-O系酸化物は大気圧力下では安定相として斜方晶の結晶構造をもつ $(\text{Sr}_{0.7}, \text{Ca}_{0.3})\text{CuO}_2$ が得られるが、一方高圧力下では図1に示すように正方晶の結晶構造をもつ $(\text{Sr}_{0.7}, \text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{CuO}_2$ が得られる。まず、斜方晶の $(\text{Sr}_{0.7}, \text{Ca}_{0.3})\text{CuO}_2$ を大気圧力下で固相反応法により作製した。酸素気流中で900℃・10時間の焼成を2度行い、さらに950℃・10時間の焼成を2度繰り返すことによって斜方晶結晶がほぼ単相で得られる。この粉末とCuOをSr : Ca : Cu = 0.7 : 0.3 : 1/1-Xの比になるように混合したものを高圧力合成のための出発原料として用いた。

また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ⁽³⁾および $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導体⁽⁴⁾の出発材料の作製には前報同様の大気圧力下での固相反応法を用いた。Bi系は5.4GPa、850℃で2時間焼結し、その後大気圧下830℃で3時間アニールを行う。またY系は、5.4GPaの高圧処理を室温で3時間行った後、大気圧下900℃で10時間アニールしたものである。

2.2 高圧力合成 高圧力合成に用いた圧力セルの構造を図2に示す。圧力媒体にはパイロフィライトを用い、その内部には試料加熱用のカーボンヒーターとこれに電流を流すための銅リングおよびMoディスクを組み込んだ。出発原料はハンドプレスを用いて0.7GPaの圧力で直径6mm、高さ5mmの円柱に仮成形される。この試料を酸化剤 KClO_4 と共に金カプセルに封入し、カーボンヒーターと絶縁するためにその外側を六方晶窒化ホウ素(h-BN)で覆った。試料直下には温度制御用のPt/Pt-13%Rh熱電対を組み込んだ。

図2 圧力セルの構成

図3 高圧力発生装置(DIA-15)の概観

本研究で用いた高圧力発生装置は、図3に示す $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ の圧力室を持つ立方型加圧装置(DIA-15)である。圧力室は6個のタングステンカーバイド製アンビルによって構成されている。そして、上下方向の1軸圧縮力を分散させることにより、これらの6個のアンビルが同期して圧力室の中心部にほぼ静水圧に近い高圧力を発生させる。試料の加熱は上下方向のアンビルより通電し、カーボンヒーターのジュール熱を利用して行う。また加圧中の温度制御は圧力セルに組み込んだ熱電対によるPID制御で行う。M. Azumaらの報告⁽⁶⁾を参考に圧力5.4GPa、温度850℃～1000℃、 $x=0.00 \sim 0.15$ の範囲で30分間の高圧合成を行なった。

2.3 結晶構造・微細組織観察 生成相の同定には粉末X線回折により行った。X線源にはCuK α を用い、ディフラクトメータ法によった。試料内部の組織の評価には走査電子顕微鏡(SEM)により試料の破断面の観察を行った。また、原子オーダーでの無限層構造の様子を観察するために透過型電子顕微鏡(TEM)により高分解原子像を観察した。加速電圧は200kVで、試料は乳鉢で粉碎した。

図4 高圧合成Sr-Ca-Cu-OのX線回折パターン

2.4 超伝導特性の評価 超伝導遷移温度 T_c の測定には、試料が不均一で試料内の一部で超伝導状態でも試料全体にわたりパスがつながっていない可能性もある。従って、超伝導相の存在を確認するため、超伝導転移によるマイスナー効果を検出する磁化率測定を行った。外部磁場は20 Oeで磁場測定には超伝導量子干渉計 (SQUID) を用いて測定した。測定温度は室温から4 Kである。また、バルクな超伝導状態である零抵抗の検出には直流4端子法を用いた。

臨界電流密度 J_c の測定には、直流4端子法および前述同様のSQUIDを用いた磁化曲線から J_c を評価する方法を用いた。この方法は、4端子法ではリード線などの接触抵抗などによりジュール熱の発生のため剥離してしまう場合にも適用でき、得られる値は超伝導相のみに起因する J_c が測定できる。 J_c の算出はBeanモデル⁽⁷⁾より次式で表すことができる。

$$J_c = 30 \Delta M / D \quad (1)$$

ここで、 ΔM は磁化曲線のヒステリシス幅、 D はSEM観察から決定される結晶粒の平均粒径である。

2.5 機械的性質の評価 密度はエタノール (密度 $\rho = 0.793 \text{ g/cm}^3$) を媒体として、アルキメデス法により測定した。また、硬度の測定にはマイクロビッカース硬度計を用い、試験荷重は1000 gとした。バルクな強度評価には、試料の大きさが上述のように小さいため、引張り試験等は困難である。従って、圧縮試

図5 Sr-Ca-Cu-Oの生成相の模式図

図6 Sr-Ca-Cu-OのTEMによる高分解能原子像

験を行い強度特性の一指標とした。歪み速度は $5 \times 10^{-4} / \text{sec}$ で破断時の荷重と試験前の試料直径より圧縮強度を評価した。

3. 結果および考察

3.1 生成条件 図4に得られたX線回折パターンの一例を示す。850°Cで合成を行った場合はCuOを僅かに含むものの正方晶系の無限層構造 ($a=b=3.90 \text{ Å}$, $c=3.35 \text{ Å}$) がほぼ単相で得られている。900°CでもX線回折強度から判断すると大部分が正方晶の無限層構造相が得られているが、CuOの他に2種類の未同定相 (ここでは α 、 β 相と称する) が観察される。950°C、1000°Cと温度が上昇するにつれ無限層構造は不安定になり、未同定相が支配的となる。図5に生成相に関する模式図を示す。

図6にTEMにより観察された高分解能原子像を示す。 c 軸方向に対応して無限層構造である整然と並んだ原子面が観察され、高圧力成形後もY系⁽³⁾およびBi系⁽⁴⁾超伝導体で見られた格子の歪みは見られない。

3.2 超伝導特性 図7に磁化率の温度依存性の測定例を示す。唯一 $x=0.1$, 1000°Cの試料は、磁化率は温度に対して一定で超伝導遷移は全く確認されなかつ

図7 Sr-Ca-Cu-Oの磁化率の温度依存性

たが、他の試料は全て超伝導転移による $T_c=85\sim 90\text{K}$ の超伝導相 (Low- T_c 相) の存在が確認され、さらに 900°C 以上で合成を行った試料では $T_c=105\text{K}$ の超伝導相 (High- T_c 相) の変化が同時に観測された。また、図には掲載していないが 850°C の合成温度では $x=0.00$, 0.05 ではそれぞれ約 40K および 60K で超伝導転移が観測される。このような2段階の超伝導転移を有する試料は超伝導遷移温度の異なる不均一な混相組織であることがわかる。

零抵抗を示すバルクな超伝導特性の有無を評価するために、High- T_c 相が存在する試料に対して直流4端子法により電気抵抗の温度依存性を測定した。結果を図8に示す。零抵抗が確認されたものは $x=0.1$, 950°C で高圧合成を行った試料のみで、他の試料は超伝導相の体積分率が低いため、超伝導相のパスが切断されるために半導体的に上昇および金属的に低下するものの 4K まで零抵抗は確認されなかった。

図9に生成相と超伝導特性の関係を示す。不純物をほとんど含まない無限層のみの均一な相ではLow- T_c 相のみしか観測されず、 900°C 以上の未同定相の析出が生じ無限層構造相の組成比のずれにより原子欠陥が導入されHigh- T_c 相が創製されと考えられる。この欠陥の導入と超伝導相の相関についての傾向はM.Azumaらの報告⁽⁶⁾と一致する。

零抵抗が確認された $x=0.1$, 950°C で合成された試料について J_c の評価を行った。直流4端子法による測定では電流密度の上昇によるジュール熱の発生で測定困難であったため、磁化率測定により決定した。図10に測定結果を示す。得られた $\Delta M=M_{\max}-M_{\min}$ と後で

図8 Sr-Ca-Cu-Oの電気抵抗の温度依存性

図9 Sr-Ca-Cu-Oの生成相と超伝導特性の相関

図10 Sr-Ca-Cu-Oの磁化率の変化

図 1 1 Sr-Ca-Cu-Oの密度の変化

図 1 2 Sr-Ca-Cu-Oのビッカース硬度の変化

図 1 3 SEM観察結果

(a)Sr系($x=0.1, 950^{\circ}\text{C}$)、(b)Sr系($x=0.1, 1000^{\circ}\text{C}$)、(c)Y系(高圧成形後アニール)、
(d)Bi系(高圧成形直後)、(e)Bi系(高圧成形後アニール)

述べるSEM観察から得られた平均粒径 $D=10\mu\text{m}$ を用いて算出され、 $J_c=5.9\times 10^5\text{ A/cm}^2$ であった。

3.3 機械的性質 図11、12に密度およびビッカース硬度の変化をそれぞれ示す。ほぼ無限層構造のみの均一相である 850°C で合成された試料は結晶学的密度の約99%にも達し、空隙等の欠陥はないものと判断される。また、いずれも合成温度に依存しており、合成温度の上昇に伴い、いずれも低下する。これは高温での合成では密度の低い相が析出するためであると考えられる。

また、SEM観察結果をY系およびBi系合わせて図13

に示す。Sr系の試料はいずれの組織も密度から判断されたように空隙等は観察されなかった。零抵抗を示す $x=0.1, 950^{\circ}\text{C}$ の条件で合成された試料(図13(a))に対して、 1000°C で合成された試料(図13(b))は高温で安定な未知相の組織と思われる細かい層状組織が観察され、また大きな結晶粒も多く観察された。一方、Y系超伝導体(図13(c))は高圧合成後のアニールによっても組織は大きく変化せず緻密であるが、Bi系超伝導体は高圧成形直後(図13(d))には特有な板状の結晶粒が碎かれ、微細な結晶粒が緻密に詰まるが、アニール後(図13(e))は再び板状の結晶粒の成長のため

表 1 諸物性の比較

	Density (g/cm ³)	Packing Density (%)	Vickers Hardness	Compressive Strength (MPa)	T _c (K)	J _c ^T (A/cm ²)	J _c ^M (A/cm ²)
Bi (Conventional)	4.96	78.7	55	110	105	20	-----
Bi (High Pressure)	6.08	96.5	293	395	=====	=====	=====
Bi (Annealing)	5.11	81.1	101	120	105	2547	3.1×10 ⁵
Y (Conventional)	6.04	95.8	56	107	90	150	-----
Y (Annealing)	6.19	98.3	195	268	90	218	-----
Sr-Ca-Cu-O	5.16	96.4	256	279	105	=====	5.9×10 ⁵

図 14 圧縮試験での応力-歪み関係

(a) Sr系(x=0.1, 950°C), (b) Y系(高圧成形後アニール)
(c) Bi系(高圧成形後アニール)

め、かなりの空隙が観察され密度が低下する様子が伺える。

圧縮試験の応力-歪み曲線を図14に示す。いずれの試料もセラミックス材料特有の脆性の性質を示し。Sr系超伝導体では零抵抗の観察されたx=0.1, 950°Cの試料に対して最大荷重と試験前の直径で評価した圧縮強度は279MPaであった。

3. 4 他の超伝導体との諸物性の比較 高圧合成後の超伝導体の諸物性をBi系およびY系の値と比較し表1に示す。Sr-Ca-Cu-O超伝導体は零抵抗の確認された5.4GPa、950°C、X=0.10で合成した試料の物性値を用いた。なお、J_c^Tは直流4端子法、J_c^MはSQUIDにより測定された臨界電流密度である。また未測定箇所は----で、測定不能である箇所は====で示した。

SEM観察で明らかなように、Bi系では高圧成形後

超伝導性の回復のためのアニールにより板状結晶が成長し密度は再度低下するものの、通常焼結と比較すれば密度は高い。また、アニールによる板状結晶粒の成長の際、結晶粒同士の接触面積が広がるため密度、ピッカース硬度、圧縮強度および特にJ_cは、通常焼結に比べ大きく向上する。SEM観察結果からY系の結晶粒は粒状であるため、アニール後も密度、機械的性質はそれほど低下しない。Y系の場合は高圧による相変態はなく、高圧処理直後の試料でもマイスナー効果は見られるが、多くの部分で歪みが観測され、試料全体の超伝導電流のパスは断たれる⁽³⁾。アニール後は、電流のパスがつながり超伝導性は回復する。しかし、結晶粒どうしの接合面積が、高圧処理の前後でそれほど変化しないため、J_cに対する高圧の効果は顕著でない。

高圧力下で安定相であるSr系超伝導体は充填率が理論密度の97.2%と高く、Bi系やY系のアニール後の試料に比べてピッカース硬度も格段に高い。圧縮強度もこれらの系では最大であるが、ピッカース硬度ほどの向上は見られない。これは形状を整えるための機械加工時に導入される微小なクラックによる影響のためであり、材料の持つ本質的な強度はさらに向上すると期待される。また、T_c=105Kであり超伝導的にも優れている。J_cの評価では、ジュール熱の発生により磁化率から算出したが、同様に評価したBi系超伝導体の結果と比較すると約2倍の値が得られた。従って、測定困難であったバルクな試料中を流れるJ_cについても大きな値が期待される。以上、他の系との比較により高圧合成されたSr系超伝導体は機械的、超伝導特性両者に優れた実用上非常に有望な超伝導材料であると判断できる。

4. 結 言

高圧力合成により酸化物高温超伝導体の組織を緻密化させ、超伝導特性・機械的性質ともに優れた材料を得ることを目的として、Sr-Ca-Cu-O系超伝導体の高圧合成を行い、その生成条件および他の系との諸物性の比較によりその特徴を明らかにした。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 5.4GPaの高圧力合成では、温度850℃で正方晶の高圧相がほぼ単相で得られたが、900℃以上では結晶構造の同定できない未知相が析出し、1000℃ではほぼ未知相のみとなった。

(2) 零抵抗が得られた試料は950℃、 $x=0.1$ の条件のみで、105Kで超伝導転移が開始し90Kで零抵抗が確認された。

(3) 超伝導特性の優れる950℃、 $x=0.1$ の試料の密度は結晶学的密度の96.4%にも達し、ビッカース硬度256、圧縮強度279MPa、臨界電流密度もBi系と比較して約2倍でY系およびBi系と比較して優れていた。従って、Sr-Ca-Cu-O系超伝導体は機械的および超伝

導特性の両面に優れ、実用的に期待できる超伝導材料であると結論づけられた。

最後に本研究の遂行にあたり、御助言いただいた日本電装(株)川原伸章博士、名古屋大学工学部山田裕博士、松井寛氏および試料作製等に御協力いただいた名古屋大学工学部正中康博氏に感謝する。

文 献

- (1) 北沢宏一、バリティ、別冊、No.4(1988), 8.
- (2) S.Jinら、ほか7名、Appl. Phys. Lett., 52-24 (1988), 2074.
- (3) N. Kawaharaら、ほか7名、Jpn. J. Appl. Phys., 28-4(1989), L377.
- (4) H. Enamiら、ほか6名、Jpn. J. Appl. Phys., 28-3 (1989), L377.
- (5) A. Matsumuroら、ほか3名、J. Mater. Sci., 26-3 (1991) 737.
- (6) M. Azumaら、ほか4名、Nature, 356-6372(1992), 775.
- (7) C. P. Bean, Phys. Rev. Lett., 8-6(1962), 250.