融液成型法による高 T_c 超伝導テープの作成

増本 健* 井上 明久**

1986年9月に、BednorzとMüller⁽¹⁾はLa-Ba-Cu系酸化物が約30 Kに超伝導遷移開始点をもつ高温超伝導体の可能性を有することを報告した。続いてUchidaら⁽²⁾はLa-(Sr, Ba, Ca)-Cu系酸化物の合金組成と酸素濃度を制御し、 K_2NiF_4 型の層状ペロブスカイト構造を得ることにより約30 Kで零抵抗を示すことを発表した。それ以来、この種の酸化物系を中心に高い超伝導臨界温度(T_c)をもつ材料の探索が精力的に行なわれた。その結果、1987年2月にY-Ba-Cu系酸化物が約90 Kの T_c を示すことが、米国、日本、中国で相次いで発見され、さらに、最近では不安定ではあるが常温近傍で零抵抗を示す酸化物が存在することも報告されている。

ところで、これらの高 T_c 酸化物は、通常、酸化物原料粉末を機械的に、あるいは共沈法により混合した後、加圧と焼結を繰返すことにより作製されている。このプロセスの外に、気相から凝縮させる方法による超伝導酸化物薄膜の作製やフラックス法による酸化物単結晶の作製が行なわれている。しかしながら、これらの方法により得られる酸化物の形状はいずれも塊状あるいは薄膜に限られている。一方、実用的観点から、この酸化物の線材を作製することが試みられている。その方法は銀のパイプの中に酸化物粉末を充填した後、スエージングや線引きを行ない、その後熱処理するという複雑な工程である⁽³⁾。これに対して、最近、我々は高 T_c 酸化物の薄帯や線材を融液から直接作り出す新しい方法を提案し、多くの関心を集めている。そこで、本稿では融液成型法による高 T_c 超伝導酸化物線材の作製のための基礎研究の結果を紹介する。

融液成型法の利点

単ロール急冷法を用いて溶融した合金あるいは酸化物から直接に薄帯や線材を作製する融液成型法は、(1)複雑な中間工程のない直接製造法であり、高生産性を有していること、(2)結晶粒の微細化や高密度な内部欠陥を

導入した組織が得られること、(3)アモルファス相などの非平衡な過飽和固溶体を得られ、その後の熱処理により組織が制御できること、(4)高密度な材料が得られることなどの特徴を持っている。酸化物材料は本質的に脆く、加工性に乏しいことから、融液から直接薄帯や線材を得ることが可能な本成型法は、成型・加工プロセス上極めて有用であると考えられる。また、この液体急冷法によって高密度な粒界や内部欠陥を導入することができるので、有効な磁束のピンニング効果によって高い臨界電流密度(J_c)を有する超伝導体を得る可能性を秘めた方法としても期待できる。

融液成型法の適用例と高 T_c 超伝導性^{(4)~(8)}

アモルファス合金の作製などで使用されている単ロール急冷装置を用いて、 $La_{1.8}Sr_{0.2}Cu_1$ と $Ln_1Ba_2Cu_3$ ($Ln = Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Yb, Y$)合金の融液からテープを作製することを試みた結果、現在のところテープ化することが可能な合金系はLa-Sr-Cu⁽⁴⁾⁽⁵⁾、Yb-Ba-Cu⁽⁶⁾、Eu-Ba-Cu⁽⁷⁾であった。その他の合金系においては液相および固相において相分離を起こすためにテープ化は困難であった。

急冷したテープの構造は $La_{1.8}Sr_{0.2}Cu_1$ 合金ではアモルファス相、 $Yb_1Ba_2Cu_3$ と $Eu_1Ba_2Cu_3$ 合金ではアモ

図1 液体急冷法により作製した $Yb_1Ba_2Cu_3$ 合金テープの空气中での加熱に伴う示差熱量(DTA)と質量(TGA)の変化。

* 東北大学教授；金属材料研究所

** 東北大学助教授；金属材料研究所

1987年7月7日受理

ルファスと非平衡結晶の混在相であった。その後、これらの合金テープを 1123~1223 K において空气中で 10.8~172.8 ks (3~48 h) 加熱し、結晶化と酸化を起こさせることにより、La-Sr-Cu 系では K_2NiF_4 型の層状ペロブスカイト構造の酸化物が、Yb-Ba-Cu と Eu-Ba-Cu 系では斜方晶の三層ペロブスカイト型構造の酸化物が得られた。一例として、 $Yb_1Ba_2Cu_3O_{6.8}$ 合金テープを空气中で加熱した時の示差熱量と質量の変化を図 1 に示す。約 590 K 近傍でアモルファスと非平衡相からなる急冷相が結晶相へ変態することにより鋭い発熱反応を生じ、その後約 540~760 K の温度範囲で酸化による質量増加と発熱反応を起こしている。この酸化による質量変化から酸化物の酸素濃度を見積ると、約 6.8 である。このようなプロセスにより作られた酸化物テープは、図 2 に示すように、La-Sr-Cu 系では 37 K に、Yb-Ba-Cu と

図 2 液体急冷法により作製した $Yb_1Ba_2Cu_3O_{6.8}$ および $Eu_1Ba_2Cu_3O_{6.7}$ 合金テープを空气中で加熱することにより得た $Yb_1Ba_2Cu_3O_{6.8}$ と $Eu_1Ba_2Cu_3O_{6.7}$ 酸化物の超伝導遷移挙動。

図 3 液体急冷法により作製した $Er_1Ba_2Cu_3O_y$ 酸化物テープの超伝導遷移挙動の加熱温度による変化。

Eu-Ba-Cu 系では約 90 K に T_c を持つ高温超伝導体であることがわかる。このように、融液からの超急冷によりアモルファス合金テープをまず作り、ついで空气中での合金の結晶化と酸化による酸化物の生成という簡単なプロセスにより高 T_c 超伝導酸化物テープを作製することができる。

一方、 $La_{1.8}Sr_{0.2}Cu_1O_y$ と $Ln_1Ba_2Cu_3O_y$ ($Ln=Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Yb, Y$) の組成を有する酸化物の融液から単ロール急冷装置を用いてテープ材を作製することを試みた結果、テープ材自身の作製はすべての系で成功した。これらの急冷後の構造は平衡相ではなく、いずれも非平衡結晶相であり、77 K 以上の T_c は示さなかった。この急冷材をその後空气中で加熱処理すると、約 650 K 付近で多量の酸素を吸収して斜方晶の平衡構造相に変態した。図 3 は、一例として $Er_1Ba_2Cu_3O_y$ テープの T_c の加熱温度依存性を示す。1173 K での加熱により 88 K に零抵抗を示す高温超伝導体を得られている。したがって、酸化物の高 T_c 超伝導材料を融液から作製する方法は線材化のための 1 つの新しいプロセスと考えることができる。なお、この方法によって作製した酸化物超伝導材料の J_c は現在のところ未だ低く、零磁場で約 $(1\sim4)\times 10^5$ A/m² 程度であった。したがって、現在結晶方位の制御などの方法によって J_c を向上させることを試みている。

融液成型法は融液から直接に合金や酸化物の薄帯や線材を得る手法として有用であり、また、この方法によって約 90 K に T_c をもつ高温超伝導材料が得られることが明らかになった。長尺でしかも厚みを自由に制御できる技術を確立すること、高 J_c を賦与するための処理法を確立することなどが今後、さらに解決しなければならない主な問題点と考えられる。

文 献

- (1) J.G.Bednorz and K.A.Müller: Z. Phys. B, 64(1986), 189.
- (2) S.Uchida, H.Takagi, K.Kitazawa and S.Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), L1.
- (3) Y.Yamada, N.Fukushima, S.Nakayama, H.Niu, M.Takemura, M.Hayashi, H.Yoshino and S.Murase; Yamada Conference XVIII on Superconductivity in Highly Correlated Fermion Systems, Sendai, August 31-September 3, (1987), to be submitted.
- (4) K.Matsuzaki, A.Inoue, H.M.Kimura, K.Moroishi and T.Masumoto: J. Mater. Sci. Lett., 6(1987), in press.
- (5) K.Matsuzaki, A.Inoue, H.M.Kimura, K.Moroishi and T.Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), L334.
- (6) K.Matsuzaki, A.Inoue, H.M.Kimura, K.Aoki and T.Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), No.8, in press.
- (7) K.Matsuzaki, A.Inoue, H.M.Kimura and T.Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), No.8, in press.
- (8) K.Matsuzaki, A.Inoue, H.M.Kimura, K.Shimizu and T.Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), No.9, in press.