特集 最近の高温超電導バルク磁石

超電導バルク材料の作製技術について

Recent topics of fabrication for RE-Ba-Cu-O bulk superconductor

澤村	充	(新日本製鐵) 森田	充	(新日本製鐵)
手嶋	英一	(新日本製鐵) 平野	芳生	(新日本製鐵)

Mitsuru SAWAMURA Mitsuru MORITA Hidekazu TESHIMA Housei HIRANO

Key Words: Superconductor, RE-Ba-Cu-O, multi-seeding, Gd-Ba-Cu-O, trapped magnetic field, crystal growth.

1 はじめに

1986年の高温超電導物質の発見以来,この物質を 機能性工業材料へと進化させるべく、線材、薄膜、バ ルクの各分野で様々な開発がおこなわれてきた. 中で も、RE-Ba-Cu-O(RE:Y&希土類元素)のバルク材料 は、 方位制御技術および組織制御技術の開発により、 高い臨界電流密度: J_c(単位断面積当りに流し得る電流 値)を獲得するに至っている.バルクはその名の通り, 他の線材や薄膜形状と異なり超電導材料の体積が桁違 いに大きく, 高い Jc 値との相乗効果で, 取り扱いが 簡便な液体窒素の温度領域 (77 K) でも kg オーダー の磁気浮上力や Tesla オーダーの捕捉磁界能力が簡単 に発現することができる. この特徴を活かした応用開 発は、コンパクト磁石応用、永久磁石との組み合わせ による磁気浮上応用および kA オーダーの大電流通電 可能な通電応用 (電流リードや限流素子) など様々な 開発検討がおこなわれている.

磁石応用や浮上応用では、超電導バルクのサイズや 特性の向上が、捕捉磁界の高さや浮上力の大きさに反 映されることから、その性能や設計自由度を増すため には"より大きな試料サイズの材料"もしくは"より超 電導特性の高い材料"が望まれる.

そこで、大型化、高特性化に関連する最近の超電導 バルク作製技術のトピックスとして、新しい複数種利 用技術 (MUSLE 法) および高特性 Gd 系バルク材料 開発状況について報告する.

2 バルクの作製プロセス

高い Jc をもつ RE-Ba-Cu-O 超電導バルク材料 (QMG[®])の製造プロセスの概略例を Fig.1 に示す. 中でも最も重要なのは結晶成長プロセスである. 超電 導物質である REBa₂Cu₃O_x の特徴に,結晶粒界に おける超電導電流の大幅な低下が知られており、種結 晶を用いて結晶成長・方位制御をおこなうことで高い J. をもつバルクが得られる. また, 超電導体における ピン止め効果を利用するため、超電導物質に非超電導 物質を添加し、組織内に微細に分散させることで更に 高磁界でも高い Jc が得られる材料となる. このよう な技術で作製された超電導バルク材料の外観を Fig.2 に示す. これを加工し、リング形状、六角形、四角形 上、扇形状、ジグザグ形状など様々な形状への加工が 可能である.加工後の形状写真を Fig.3 に示す.この ように目的の応用形態にあった形状への加工が可能で ある.

3 新しい複数種利用技術一 MUSLE 法一

RE-Ba-Cu-O(RE:Y&希土類元素)のバルク試料作 製には、前述のように種結晶を1つ用いた溶融種付け 法 [1]-[3] が良く用いらており、近年の作製技術の向上 により 100 mm 超 [4] の試料も作製可能である. しか し結晶成長速度に限界があることから、結果として結 晶成長に長時間を要してしまう工業的な課題が残され てきた.

115

日本AEM学会誌 Vol. 10, No. 2 (2002)



Fig. 1 Fabrication process for RE-Ba-Cu-O bulk superconductor (QMG^R) .



Fig. 2 Photograph of the as-grown Y-Ba-Cu-O bulk superconductor (QMG^R).

一方、このような問題を解消すべく種結晶を複数 個使用した溶融複数種付け法の研究がおこなわれてい る [5]-[13]. 複数種付け法の利点は各々の種結晶から 結晶成長するため、結晶成長すべき距離を短くするこ とで短時間に結晶成長できる点があげられる. しかし ながら、従来の溶融複数種付け法では各々の種結晶 から成長した結晶領域の間の超電導特性が著しく低下 し、捕捉磁束分布では複数のピークが観測されてしま う報告がなされていた. これは領域間に排斥された非 超電導相 (RE₂BaCuO₅,CuO) が原因で、結晶領域 間の超電導結合を著しく低下させていた、この改善の 為,配置した種結晶間の距離を短くする方法 (種結晶 の近接配置)[6][7][11] や,種結晶の方位を考慮した配 置 ((110)/(110) 結合)[6][8][10][12] が検討されてき たが、工業的な観点から実用的でない点や捕捉磁束分 布では複数のピークが現れる点など十分な効果を得る には至っていない.

そこで我々は複数種付けによる新しい結晶成長方法 (MUSLE法:MUlti-SeededseamLEssbulk)を 考案した.本方法は結晶領域の間に排斥された非超電 導相を低減もしくはなくすことができ,捕捉磁束分布



Fig. 3 Examples of the various sized and shaped bulk superconductors (QMG^R).



Fig. 4 Schematic of the precursor.

ではシングルピークが得られるなどの優れた特徴をも つ.この基本概念は、前駆体を包晶温度の異なる2種 類以上の層で構成し、結晶成長後、包晶温度の高い層 を切り離し、包晶温度の低い層のバルク材料を用いる 点にある.今回、我々は46 mm ϕ サイズ/種結晶4 個および65 mm ϕ サイズ/種結晶9個の場合で、こ の *MUSLE* 法の効果の検証を試みた.

3.1 実験

実験に使用した前駆体の概略図を Fig.4 に示す. 試 料は各層 (A層,B層)の断面観察用と,捕捉磁束分布測 定用の 2 つを作製した. A層に用いた粉体は, Dy₂O₃, Gd₂O₃,BaO₂,CuO を用いて Dy:Gd:Ba:Cu = 3.75 :1.25:7:10 のモル比となるよう秤量し,更に 0.5 wt% の Pt を添加し,混練,仮焼して作製した. また B層に 用いた粉体は, Dy₂O₃,BaO₂,CuO を用いて Dy:Ba:Cu = 5:7:10 のモル比となるよう秤量し,更に 0.5 wt%の Pt を添加し,混練,仮焼して作製した. 種結晶には (Sm,Nd)-Ba-Cu-O 系種結晶を用い,各種結晶から成 長した結晶領域が (100) 方位で結合するように Fig.1 のように前駆体上に配置をおこなった.前駆体は 1060



Fig. 5 Photograph for the bulk superconductor fabricated by the *MUSLE* technique.

℃まで昇温後,4時間保持し,1020 ℃まで冷却した. その後,各層の結晶成長の為に,990 ℃までを 0.1 ℃ ~2.0 ℃で徐冷し,室温まで冷却した.結晶成長試料 のうち捕捉磁束分布測定用試料は A 層, B 層へと切 り離し,酸素気流中にて 450 ℃ 100 時間酸素富化処 理をおこなった.

捕捉磁束分布測定は最大磁界 1.7Tesla を印加し,各 試料を液体窒素に浸漬し,磁場中冷却した後,減磁し, 超電導試料が捕捉した磁界をホール素子にて試料表面 から 1 mm の高さで測定した.

3.2 結果 [14] と考察

結晶成長後の試料写真を Fig.5 に示す. 各種結晶か ら成長した4つの結晶領域がみえる. 一部, 多結晶化 した領域があるものの, 4つの結晶領域でほぼ試料表 面全体を覆っている. 種結晶間の距離は約 15 mm で ある.

試料断面観察写真である. Fig.6 では A 層では結晶 領域間に線状 (幅 10~120 μ m)の排斥相の偏析が観 察でき, EPMA 測定から RE₂BaCuO₅ や CuO で あることが確認できた. 一方, B 層では結晶領域間に 偏析は見られなかった. このように本 *MUSLE* 法に よって結晶領域間における排斥相の偏析を防く効果が あることが明らかになった.

観察結果から明らかになった MUSLE 法における 結晶成長と非超電導相の関係を Fig.7 に示す. A 層で は従来の溶融複数種付け法に見られるように, 非超電 導相が偏析するものの, B 層では各種結晶からの結晶 成長方向が同一となり偏析が現れなくなった. この現 象は先述の種結晶の近接効果で説明ができる. B 層の 結晶成長時には既に A 層は結晶成長が終了している が, A 層の結晶領域は B 層にとっては, 種結晶として



Fig. 6 Optical micrograph of a vertical cross section of the specimen.



Fig. 7 Schematic of the specimen for the *MUSLE* technique: one example of a structure of the *MUSLE* technique (left), the schematic of the crystal growth of the Layer-A (center), and the schematic of the crystal growth of the Layer-B (right).



Fig. 8 Trapped field distributions for the Layer-A on the back surface (top), and the Layer-B superconductors on the top surface (bottom).

日本AEM学会誌 Vol. 10, No. 2 (2002)



Fig. 9 Photograph of the bulk superconductor 65 mm in diameter fabricated by the *MUSLE* technique.

働き, A 層の非超電導相の偏析幅 (10~120 μm) は, 種結晶の近接効果での種結晶の間隔に対応すると考え ることができる. つまり, A 層が B 層に対して極め て狭い間隔の種結晶の配置環境を提供することで, B 層には種結晶の近接効果で偏析が現れなくなったもの と考えることができる.

捕捉磁束分布の測定結果を, Fig.8 に示す. A 層で は複数のが存在し,従来の溶融複数種付け法の典型的 な磁束分布であることが確認できた.一方, B 層では シングルピーク(ピーク値 0.9Tesla)が観測された.こ のようなシングルピークであることは本試料には弱結 合や偏析が存在しないことを示唆しており,断面観察 結果とも一致する.このように溶融複数種付け法でシ ングルピークが得られたのは初めてのことである.

更に *MUSLE* 法の大型試料適用を検討した. 試 料サイズは結晶成長後 65 mm ϕ であり,上層に Dy-Ba-Cu-O (DyBa₂Cu₃O_x:Dy₂BaCuO₅=3:1のモル 比で 0.5 wt% Pt を添加) 層を,下層には Dy-Ho-Ba-Cu-O (Dy_{0.5}Ho_{0.5}Ba₂Cu₃O_x:DyHoBaCuO₅ = 3:1 のモル比で 0.5 wt%Pt を添加) 層を用いた構成であ る. 試料表面を Fig.9 に示す.写真から分かるように 種結晶を 9 個用いている.同様に捕捉磁束分布の測 定結果を Fig.10 に示す.上層試料は複数のピークが 存在するものの,下層試料ではシングルピーク (ピー ク値 0.95Tesla) が観測された.このように,今回試 験をおこなったいずれのサイズにおいても、シングル ピークが得られており、従来の溶融複数種付け法での 課題を *MUSLE* 法により克服できることがあきらか となった.



Fig. 10 Trapped field distributions for the Layer-A on the back surface (top), and the Layer-B superconductors on the top surface (bottom) for the bulk superconductor 65 mm in diameter by the MUSLE technique.

4 高特性 Gd 系バルク材料-大気作製-

通常,バルク製造時の結晶成長プロセスは大気中でお こなうが,近年,REに軽希土類元素 (Nd,Sm,Eu,Gd) を用いた RE-Ba-Cu-O 超電導バルク材料は低酸素分 圧下での結晶成長によって,高い超伝導転移温度 *T_c* が得られることが報告されている [3].特に低酸素分 圧下で作製した RE=Gd 系は,捕捉磁界能力が高い 材料として注目されている [15].

しかし,低酸素分圧下での結晶成長は,製造上制約 条件となりうることから,Gd系材料の大気中晶成長 とその超電導特性の検討をおこなってきた.最近,大 気中製造においても,従来材の代表である RE=Y系 と比較して高い超電導特性をもち,低酸素分圧下製造 バルクに近い高特性をもつバルク材料の開発に成功している.以下に Gd 系材料と Y 系材料の特性比較実験について述べる.

4.1 実験

RE-Ba-Cu-O (RE:Gd,Y) 系バルク超電導体は 以下の方法で作製した.まず従来材の Y-Ba-Cu-O 系バルク超電導体に関して説明する.YBa₂Cu₃O_x: Y₂BaCuO₅のモル比が 3:1のモル比となるよう調粉, 作製した.この粉体を用いて作製した前駆体を大気中 にて 1150 ℃まで昇温後,40 分保定し,1040 ℃まで 降温後,(Sm,Nd)-Ba-Cu-O 系種結晶を配置し,970 ℃まで徐冷をおこない,結晶成長させた.結晶成長し た試料は,厚さ18 mm 直径 45 mm への加工を施し た.加工後,酸素気流中にて 450 ℃,100 時間の酸素 富化処理をおこなった.

次に Gd-Ba-Cu-O 系バルク超電導体に関して説明 する. GdBa₂Cu₃O_x: Gd₂BaCuO₅のモル比が 3:1 となるように調粉し,更に 10 wt % Ag₂O および 0.5 wt%の Pt を添加し,混練して粉体を作製した. この 粉体を用いて作製した前駆体を大気中に 1150 ℃まで 昇温後,40分保定し,1035 ℃まで降温後,(Sm,Nd)-Ba-Cu-O 系種結晶を配置し,970 ℃まで徐冷をおこ ない,結晶成長させた.結晶成長した試料は,直径 45 mm 厚さ 8 mm のディスク状への加工を施した.加 工後,酸素気流中にて 400 ℃,100 時間の酸素富化処 理をおこなった.

これらの試料の評価には,磁束トラップ分布測定を 用いた.磁束トラップ測定は最大磁界 5.0Tesla を印 加し,各試料を磁場中冷却した後,減磁し,超電導試 料が捕捉した磁界をホール素子にて試料表面から 0.5 mmの高さで測定した.

4.2 結果と考察

ディスク形状のY系,Gd系バルクの捕捉磁束分 布をFig.11に示す.捕捉磁束分布に関してはいずれ の試料もほぼ同心状に分布しており,試料内に結晶方 位の乱れなどによる弱結合部や割れがみられないこと がわかる.ディスク形状では従来材料のY系バルク の最大捕捉値は1.05Teslaであるのに対して,Gd系 バルクの中心部は1.8Teslaであった.Gd系バルク は大気中製造にもかかわらず,従来材のY系に比べ て高い超電導特性が得られることが明らかになった.



Fig. 11 Trapped field distributions for the Y-Ba-Cu-O bulk superconductor (a), and the Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors (b).

5 まとめ

最近の超電導バルクの作製技術について,新しい複数種付け法;*MUSLE*法,および Gd 系バルクについて報告した.

MUSLE 法は複数種付けによる新しい結晶成長方 法であり、基本概念は、前駆体を包晶温度の異なる2 種類以上の層で構成し、結晶成長後、包晶温度の高い 層を切り離し、包晶温度の低い層のバルク材料を用い る点にある.本方法により、結晶領域の間に排斥され た非超電導相を低減もしくはなくすことができ、捕捉 磁束分布ではシングルピークが初めて確認されるなど 優れた特徴をもつことが実証された.将来的には本技 術を様々な、より大口径サイズの試料製造が可能とな るよう発展させていきたいと考えている.

Gd 系バルクに関しては、大気製造でありながら捕 捉磁束分布は 46 mm ϕ で 1.80Tesla であり、従来材 の Y 系と比べても高い特性をもつバルクであることが あきらかになった.

これらのバルク材料により,超電導バルク材料を用 いたマグネット応用や浮上応用など様々な応用分野に おいて新たな可能性が切り開かれるものと期待する次 第である.

参考文献

- M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Miyamoto and K.Sawano, Quench and Melt Growth (QMG) Process for Large Bulk Superconductor Fabrication, Advanced in Superconductivity III, (1991), pp.733-736.
- [2] K. Sawano, M. Morita, M. Tanaka, T. Sasaki, K. Kimura, S. Takebayashi, M. Kimura and K. Miyamoto, High Magnetic Flux Trapping by Melt Grown YBaCuO Superconductors, Jpn. J. Appl. Phys., 30, (1991), L1157-1159.
- [3] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S.I. Yoo, Melt-processed light rare earth element Ba-Cu-O, Supercond. Sci. Technol., 9, (1996), pp.1015-1032.
- [4] T. Fujimoto, M. Morita, N. Masahashi and T. Kaneko, Fabrication of 100mm-Diameter Y-Ba-Cu-O Bulk QMG Superconductors with Large Levitation Forces, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 167, (2000), pp.79-82.
- [5] P. Schatzle, G. Krabbes, G. Stover, G. Fuchs and D. Schlafer, Multi-seeded melt crystallization of YBCO bulk material for cryogenic applications, *Supercond. Sci. Technol.*, 12, (1999), pp.69-76.
- [6] Y.A. Jee, C.-J. Kim, T.-H. Sung and G.-W. Hong, Top-seeded melt growth of Y-Ba-Cu-O superconductor with multiseeding, *Supercond. Sci. Technol.*, 13, (2000), pp.195-201.
- [7] C.-J. Kim, H.-J. Kim, J.-H. Joo, G.-W. Hong, S.-C. Han, Y.-H. Han, T.-H Sung and S.-J. Kim, Effects of the seed distance on the characteristics of (100)/(100) junctions of the top-seeded melt growth processed YBCO superconductors using two seeds, *Physica C*, 336, (2000), pp.233-238.
- [8] C.-J. Kim, H.-J. Kim, Y.A. Jee, G.-W. Hong, J.-H. Joo, S.-C. Han, Y.-H. Han, T.-H Sung and S.-J. Kim, Multiseeding with (100)/(100) grain junctions in top-seeded melt growth processed YBCO superconductors, *Physica C*, 338, (2000), pp.205-212.

- [9] A. Leenders, H. Walter, B. Bringmann, M.-P. Delamare, C. Jooss and H. Freyhardt, Highquality HTS tiles designed for the application in magnetic bearings of cryotanks and flywheels, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 11, (2001), pp.3728-3731.
- [10] C.-J. Kim, H.-J. Kim, J.-H. Joo and G.-W. Hong, Processing variables of the multi-seeded melt growth process of YBCO superconductors: the properties of YBCO samples with various grain junctions, *Physica C*, 354, (2001), pp.384-387.
- [11] C.-J. Kim, H.-J. Kim, J.-H. Joo and G.-W. Hong, Effects of grain boundaries on the levitation force and trapped magnetic field of the multi-seeded melt processed YBCO superconductors, *Physica C*, 354, (2001), pp.899-902.
- [12] H.-J. Kim, C.-J. Kim, J.-H. Joo, G. Fuchs and G.-W. Hong, Multi-seeded melt growth processed YBCO superconductors, *Physica C*, 357-360, (2001), pp.635-641.
- [13] C. Jooss, B. Bringmann, M.P. Delamare, H. Walter, A. Leenders and H. Freyhardt, Current distributions of grain boundaries in differently processed melt-textured YBa₂Cu₃O_x, Supercond. Sci. Technol., 14, (2001), pp.260-275.
- [14] M. Sawamura, M. Morita, H. Hirano, New Multi-seeding Method of RE-Ba-Cu-O Superconductor, *Physica C*, (2002), (in press).
- [15] S. Nariki, S.J. Seo, N. Sakai and M. Murakami, Influence of the size of Gd211 starting powder on the critical current density of Gd-Ba-Cu-O bulk superconductor, *Supercond.Sci. Technol.*, 13, (2000), pp.778-785.