

# MQMG法で作成したYBCO超電導体の 臨界電流特性とその応用

## *Critical Current Density for MQMG YBCO Ceramics and its application*

四谷 任\*      鈴木 義彦\*      小川 倉一\*\*  
*Tsutom Yotsuya      Yoshihiko Suzuki      Soichi Ogawa*

吉川 雅浩\*\*\*      高畑 良一\*\*\*\*  
*Masahiro Yoshikawa      Ryoichi Takahata*

### Abstract

A  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ceramics was fabricated by using Melt-Quench Melt Growth method to improve the critical current density. The critical current density was evaluated by a vibrating sample magnetometer. It was higher than  $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ , which was obtained at 77K and 0 field. Under high magnetic field, the critical current density decreased to  $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ . But this value was about two order higher than that of YBCO bulk ceramics processed by ordinary solid reaction method. The MQMG YBCO showed ability to apply for a magnetic bearing system.

### 1. はじめに

ベドノルツ、ミュラーによる酸化物超電導体の発見は世界中に強烈なインパクトを与えた。それは、従来までの金属超電導体がヘリウム温度(4.2K)でしか動作しなかったが、酸化物超電導体が工業的にはるかに安価な液体窒素温度(77K)で使用できるという期待感のためである。しかし従来の方法で焼結した酸化物超電導体は臨界温度( $T_c$ )、臨界磁場( $H_c$ )特性は金属系の超電導体に比べて非常に優れているにもかかわらず、臨界電流密度( $J_c$ )が著しく低かった。特に磁場中では外部磁場の増加と共に急速に $J_c$ が低下し、その応用が疑問視されてきた。

YBCOは第2種の超電導体である。この事は超電導体中にピンニングセンターが存在しなければ、 $J_c$ は0であることを意味している。通常の焼結法で作製したYBCO-123相( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ )は77Kでは、たかだか $\sim 100 \text{ A/cm}^2$ 程度しか臨界電流密度がとれなかった。この原因はす

でに様々な面から指摘されているように結晶粒界の存在と、フラックスフローの問題である。特に結晶粒界に融点の低い $\text{BaCuO}_2$ が形成されると粒界間の弱結合をつくり臨界電流密度が著しく低下する。村上ら<sup>1,2)</sup>はあたらしい酸化物超電導体の焼成法(Melt-Quench-Melt-Growth法)を用い高い $J_c$ をもつYBCO超電導体の作製法を提案した。この方法の革新性はピンニングセンターの導入と、粒界の改善を同時に行なう点である。

本論文ではMQMG法で作製したYBCO超電導体の臨界電流、およびその磁気軸受けへの応用に必要な基本的な特性について述べる。

### 2. MQMG法を用いた試料の作製

ISTECの村上らが提案したMQMG法でのYBCO酸化物超電導体はピンニングセンターとして123相マトリックスに不十分な包晶反応で取り残された $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ (以下211相と略す)と123相の界面を利用している。MQMG法を使用して超電導体を作製するにあたって123相と211相を結ぶ擬二次状態<sup>3)</sup>を図-1に、YBCOの三角相図を図-2に示す。図-2のA点は123相、B点は211相でありA-B線路上に出発組成があると低融点の $\text{BaCuO}_2$ を粒界に析出しない。

\* 材料技術部 電子デバイス研究室

\*\* 材料技術部

\*\*\* (株)ホソカワミクロン 粉体工学研究所

\*\*\*\* 光洋精工(株) 研究開発本部

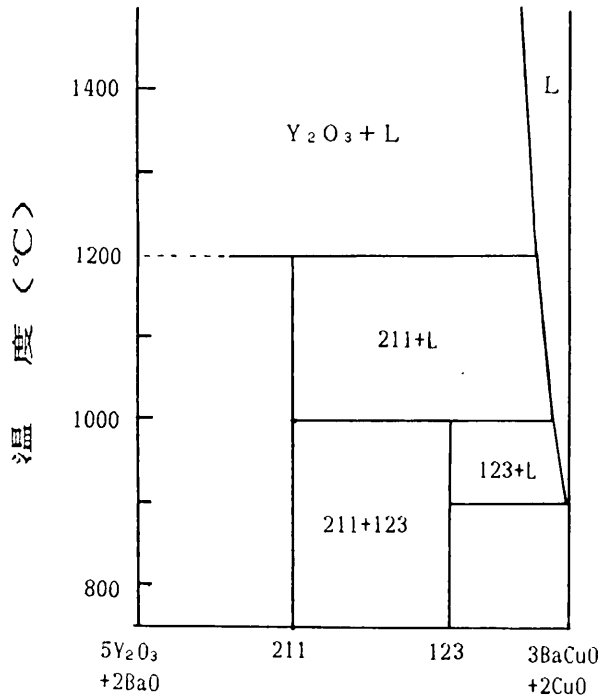


図1 擬2次元系の相図

Phase Diagram of quasi 2 dimensional YBCO system

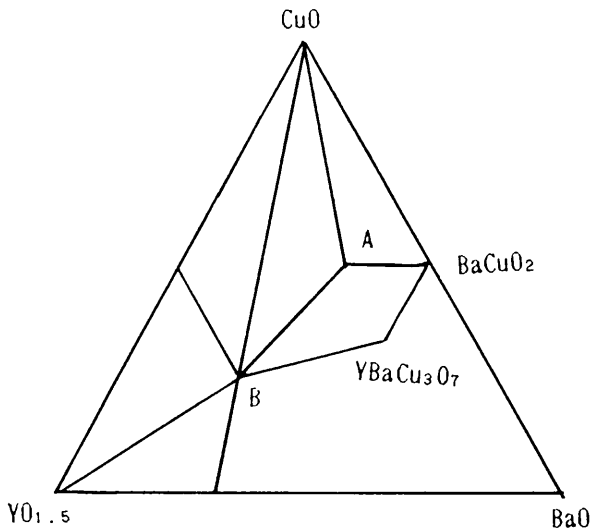


図2 三角相図

Phase diagram for YO<sub>1.5</sub>, BaO and CuO system

まずY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuOを123相中に211相がモル比で10~15%入るように秤量し、混合後、アルミナ坩堝で900℃10時間仮焼する。この過程はBaCO<sub>3</sub>を反応させてCO<sub>2</sub>を取り除くことにある。室温まで冷却した後、粉碎混合し白金坩堝に入れて1400℃30分保持後、Cu板上に急冷した。図1より1400℃ではBa及びCuは、この温度では液相である。一方Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はこの温度では固相であり液相のBa-Cu-O中に分散されている。この過程で大切なことは急冷することにより211相を作る事なくBa-Cu-O中にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を微細分散させることにある。急冷速度が遅いとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は211相を

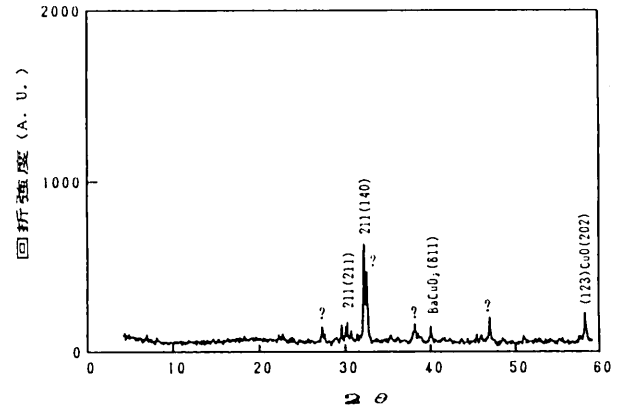


図3 溶融急冷後のYBCOのX線回折パターン

X-ray diffraction pattern for just after melt quenched YBCO

作る可能性があり、好ましくない。図3に1400℃から急冷して得た試料のX線回折結果を示す。図から明らかのように各ピークの回折強度は弱く結晶が微細化されていることが判る。

YBCOはコヒーレンス長が1 nm程度であり粒径がμm程度の211相自体がピンニングセンターとして働くことは考えにくい。211相と123相との界面がピンニングセンターとして働くと考えられる。MQMGは1400℃の温度と白金の坩堝が必要であり、またクエンチするときに残渣が残る。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はBa-Cu-Oに比べ重いため組成ずれを生じ易い。そのため急冷後のYBCOの組成をICPAES (Inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) で測定した後、組成ずれを補正する必要が生じた。また温度を下げる過程で結晶構造がテトラゴナルからオルソロンビックに相転移するが、この時a軸には結晶が伸び、b、c軸方向には結晶が縮む。ab軸方向にはツインをつくり結晶歪は吸収することが出来るが、c軸方向の歪は吸収することができない。このためc軸に平行に割れを生じJ<sub>c</sub>の低下を生じた。この事を避けるためにAgOを約7 wt%試料に添加した。AgOの過剰添加は123相の結晶成長を妨げたので、最適量を室温での電気抵抗の極小値から決定した。

急冷したYBCOを再度粉碎混合後、圧粉成形してペレットを作製し、次に1100℃30分熱処理後1000~950℃を50時間かけて除冷し、さらに900℃から室温まで酸素雰囲気50時間で冷却して試料を作製した。用いた代表的な温度プロファイルを図4に示す。1100℃の過程は微細分散したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を核に微細な211相を析出させるためであり、この過程を長時間保持すると211相が結晶成長を行い巨大化する。1000℃から950℃の過程は211相とBaCuOが反応し、123相を結晶成長させるために必要である。1000℃は123相の融点に近く、この温度で長時間結晶成長させること

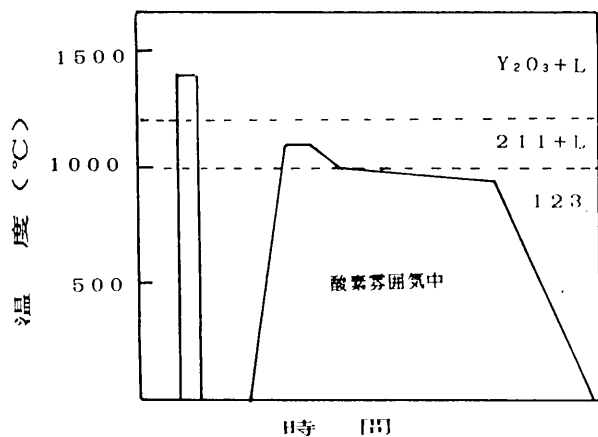


図4 MQMG法の熱処理プログラム  
Time Diagram for MQMG YBCO

でほとんど粒界での弱結合が存在しないバルク体を作成することができる。YBCOは650°Cから400°Cで大量の酸素を吸い、結晶構造をテトラゴナルからオルソロンビクへ変化する。酸素の拡散はきわめて遅く、充分な時間の酸素処理が必要である。MQMGで作成した試料は600°Cから450°Cで酸素処理しただけでは酸素は中に入らなかった。そのため900°Cから室温まで50時間以上かけて徐冷した。図5に1100°Cで30分焼成後、950°Cで50時間熱処理を

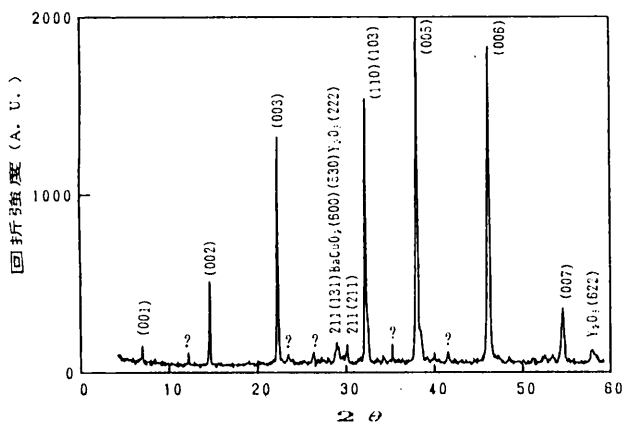


図5 MQMG法で作製したYBCOのX線回折パターン  
X-ray diffraction pattern of MQMG YBCO

した試料のX線回折結果を示す。試料は焼成したままの試料でペレットした時の圧縮面に垂直にX線を当てて測定した。この結果からわかるように試料はc軸方向に配向している。

図6にMQMG法で作製した代表的な試料の電気抵抗の温度依存性を示す。室温から温度を下げるにしたがって電気抵抗は直線的に低下し90Kで超電導転移を示した。この試料のRR (Resistance Ratio =  $R_{300K}/R_T$ ;  $R_T$ は超電導転移直前の電気抵抗) は約7であり通常の固相反応法で得られるYBCOの値4に比べると約2倍ほど大きい。このことはMQMG法の試料は結晶粒界での電子散乱がほ

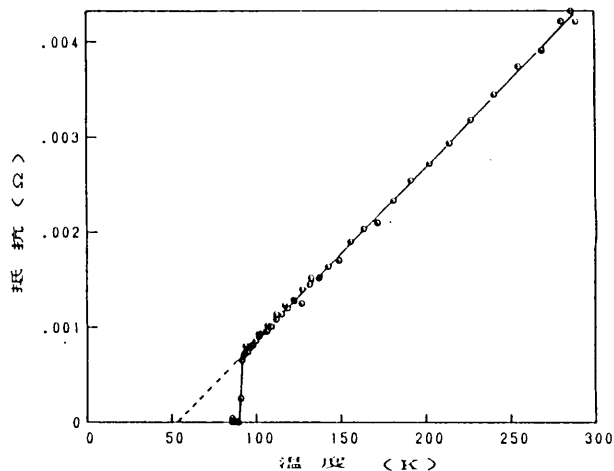


図6 MQMG法で作製したYBCOセラミックスの電気抵抗の温度依存性

Resistance as a function of temperature for MQMG YBCO bulk sample

んど無いことを意味している。換言すれば結晶粒界の少ない試料が焼成できたことを表わしている。

### 3. 電流密度の測定

YBCO系の臨界電流密度をトランスポート法で測定することは非常に困難である。測定電流を10Aとし、 $10^3 \text{ A/cm}^2$ 以上の電流密度を測定するためには少なくとも線径を10 $\mu\text{m}$ 程度に加工しなければ臨界電流密度を正確に決定できない。MQMG法で作成したYBCOは極めて硬く、またセラミックス特有の脆性のため線状に加工することが困難であった。このためビーンモデル<sup>5)</sup>を使用し、B-H特性から臨界電流密度を求めた。すなわちビーン<sup>5)</sup>の提案した

$$J_c = \frac{20 \times \Delta B (H)}{d}$$

を用い、 $\Delta B (H)$ をVSM (振動型磁気測定装置)で測定して $J_c$ を評価した。試料は粉末の試料を使用した。

ここで $\Delta B$ は磁束密度の変化量、 $H$ は外部磁場、 $d$ は平均粒径であり粒内には大きな結晶粒界は存在しないと仮定した。

B-HカーブはVSMを使用し、77Kで測定した。その時YBCOの平均粒径はSEMおよびレーザ光の分散特性から求めた。図7に代表的な試料のB-Hカーブを示す。0磁場から $H_{c1}$ まで完全反磁性を示すように直線的に減少した後ゆっくりと増加する。これは $H_{c1}$ を越えると磁束がYBCO内に侵入するために反磁性領域が減少するためである。約1Tまで磁場を印加した後磁場を減少させると試料の磁束密度は符号を変え、あたかも強磁性体のように正の符号に逆転する。この符号の逆転は現象的にはフィッシ

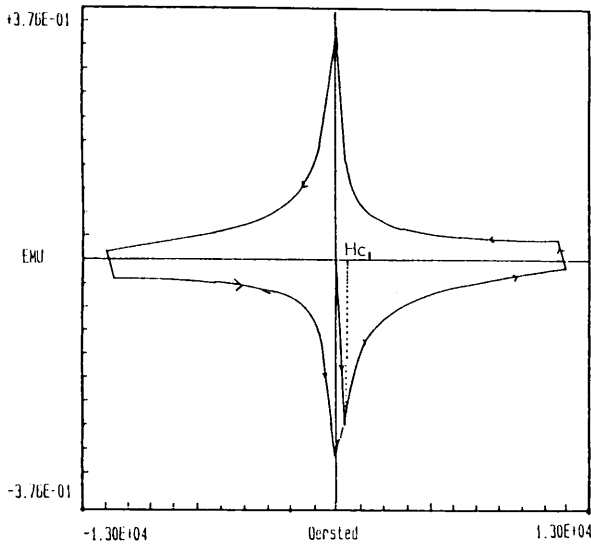


図7 B-Hカーブ  
B-H curve measured by VSM

ング効果として知られているように、超電導臨界電流密度の高い試料の特徴である。

図8にMQMG法で作成した試料（出発組成はY：Ba：

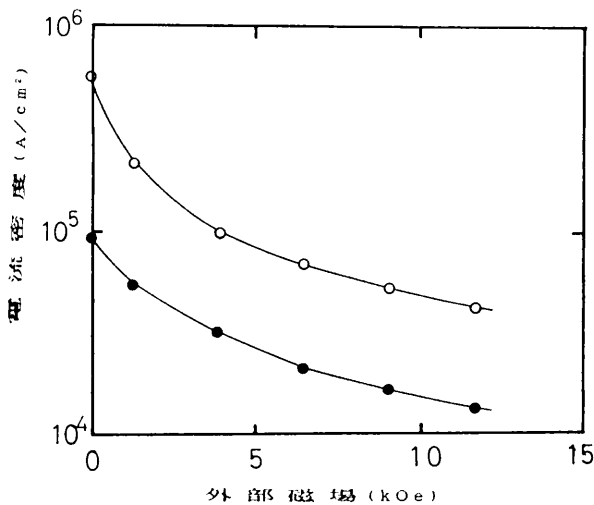


図8 VSMで測定したMQMG YBCOの77Kにおける臨界電流密度

- (○)  $Y_{1.6}Ba_2Cu_3O_x$
- (●)  $Y_{1.0}Ba_2Cu_3O_x$

Critical Current density for  $Y_{1.6}Ba_2Cu_3O_x$  (○) and  $Y_{1.0}Ba_2Cu_3O_x$  (●). These samples were measured at 77K

Cu=1.6：2：3)の臨界電流密度の磁場依存性を示す。0磁場では $J_c$ は $1 \times 10^6 A/cm^2$ 以上であり、薄膜を除いては他の方法では得られないほど高い $J_c$ を示した。磁場を印加するにしたがって $J_c$ は低下し1 Tでは0磁場の1/10程度まで減少した。

一方、出発組成がY：Ba：Cu=1：2：3の試料の臨界電流密度を同じグラフ上に示す。図から明らかのように出発組成が変化させ、211相が少ない試料では臨界電流密度

は約1桁小さい。しかし通常の固相反応で作製した試料に比べるとはるかに大きい。211相の微細分散化と123相と211相の体積分率が電流密度に大きな影響を与えることがわかる。

#### 4. MQMGで作製したBULKの応用

MQMG法で作製した試料は高い臨界電流密度を有する。またピンニングポテンシャルが他の試料に比べて大きい。この事は超電導体の上に浮上させたマグネットに対し大きな浮上力を与えることを示している。またあわせて大きなフィッシング効果を示すことより磁気軸受けとしての応用が期待される<sup>5,6)</sup>。筆者らはマグネト-YBCOの超電導磁気軸受けとしての応用するための基本的な特性を測定した。測定に使用した装置の概略図を図9に示す。

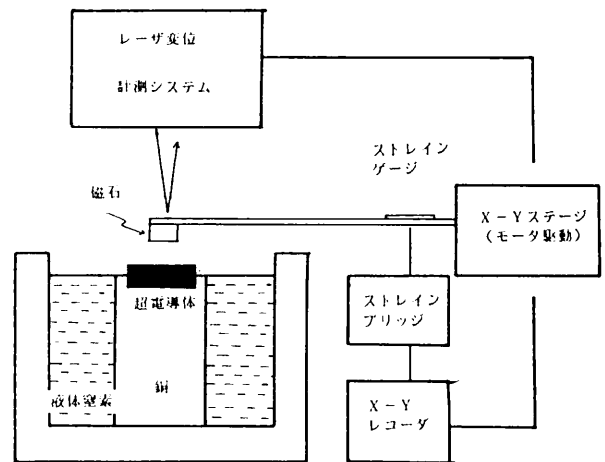


図9 超電導体と永久磁石間に働く力を測定するための装置の概略図

Schematic diagram for attractive/repulsive force which worked between a MQMG superconductor and a permanent magnet

77Kに冷却したYBCO超電導体（図8○印の試料を使用した）に直径3 mm中心磁界3000Gaussの永久磁石を所定の位置に置き、超電導体とマグネットに働く力を測定した。超電導体とマグネットの位置はレーザ変位計を使用し、力はストレインゲージを使用して測定を行った。図10に、YBCOの表面に垂直方向にマグネットを動かしたときの反発力の測定結果を示す。マグネットをYBCOに近づけるに連れて急速に反発力が増加した。1 mmまで接近させた後、距離を離すとヒステリシスカーブを描きながら、反発力は小さくなり、さらに2 mm以上に離すと、超電導体-マグネット間に引力が働くようになる。約4.5 mm離れたところで引力は最大となり、更に離すとその引力も次第に小さくなった。いま軸受けとして動作点を図10のAに選ぶと、Aよりも距離が小さくなると反発力を生じ、Aよりも離れると両者間に引力が働くことを表し

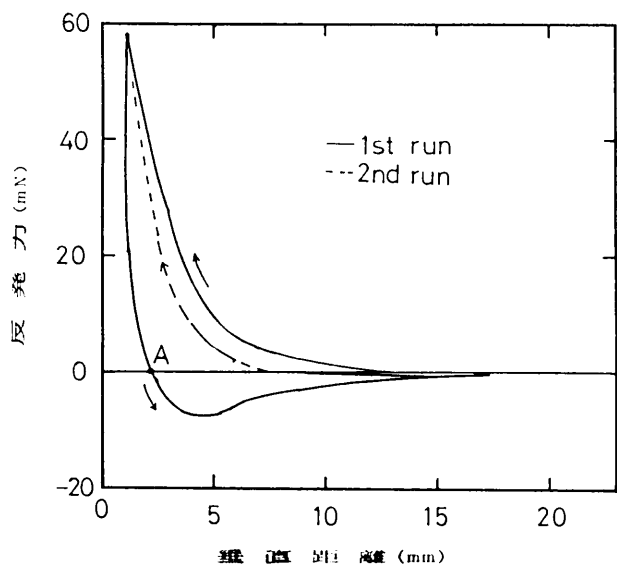


図10 永久磁石を垂直方向に移動させた時の力  
Attractive/repulsive force as a function of distance

ている。すなわち点Aは安定な動作点となることを示しており、この系が外部の制御系がなくとも自動調心性があることを表している。さらにこの系が垂直方向の位置

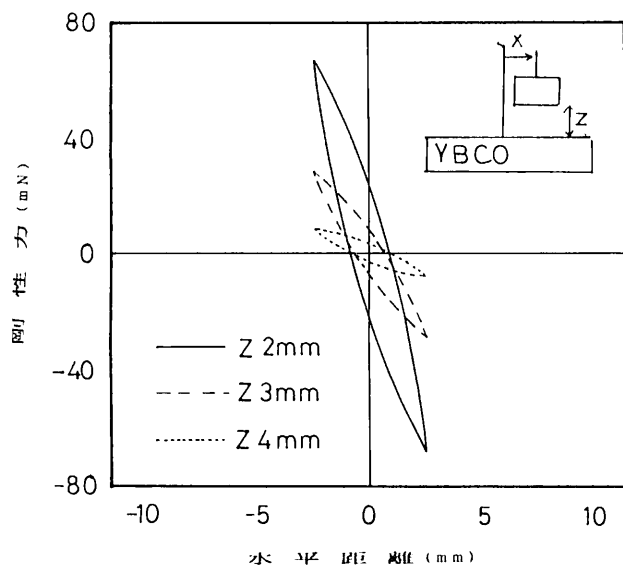


図11 永久磁石を水平方向に移動させた時の剛性力  
Radial Rateral force as a function of displacement

の変動に対し大きなヒステリシスを描くことは、ヒステリシスの面積がマグネットの位置の変動に対し消費するエネルギーの大きさを表していることからダンピング係数が大きいことを示している。軸と軸受け間の位置が変動したとしても自動的に（外部の制御系なしに）動作点に速やかに復帰することを示している。同様な結果は図11に示す水平方向の位置変動（剛性力）に対しても得られた。このようにMQMG法で作製したYBCOバルク体は大きなピンニングポテンシャルをもち、このことが磁気軸受けとして優れた特性を示す。

5. 結論

MQMGでYBCO酸化物超電導体を作製し、その臨界電流密度をVSMによるB-Hカーブから評価した。

- 1) 77Kに於ける臨界電流密度は0磁場で $10^4 \text{ A cm}^{-2}$ であった。
- 2) 1 Tの磁場中においても $10^4 \text{ A cm}^{-2}$ のJcを示す。
- 3) 高負荷での高速回転用の磁気軸受けの材料として優れた特性を示すことがわかった。

参考文献

- 1) M.Murakami, T.Oyama, H.Fujimoto, T.Taguchi, S.Gotoh, Y.Shiohara, N.Koshizuka and S.Tanaka; Jpn.J.Appl. Phys., 11, L1991 (1990)
- 2) H.Fujimoto, M.Murakami, S.Gotoh, T.Oyama, Y.Shiohara, N.Koshizuka, and S.Tanaka; Advance in Superconductivity II (Springer-Verlag, Tokyo, 285, 1990)
- 3) M.Murakami; Mod.Phys.Lett.4, 163 (1990)
- 4) 藤本 浩之; 低温工学25, 78 (1989)
- 5) C.P.Bean; Phys.Rev.Letters, 8, 250 (1962)
- 6) F.C.Moon and P.Z.Chang; Appl.Phys.Lett., 56, 397 (1990)
- 7) R.Takahata and T.Yotsuya; IEEE Trans Magn. 27, 2423 (1991)