

# Bi系2223相酸化物超伝導体の 臨界電流密度に対する銀添加の効果

原田直幸<sup>1</sup>・山田博<sup>2</sup>・丸林啓則<sup>2</sup>・大崎堅<sup>1</sup>・多田直文<sup>1</sup>

<sup>1</sup>電気電子工学科

<sup>2</sup>大学院理工学研究科

仕込み組成を $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y + x\text{Ag}$ としたBi系2223相酸化物超伝導体バルクを作製し、本焼結時の熔融状態、2223相の体積率、及び $J_c$ の変化について検討を行った。中間冷間プレスを行わずに本焼結時間を50時間として銀添加量 $x$ を0~1.6、本焼結温度 $T_b$ を835~850°Cの範囲で変化させた結果、本焼結時に生じる液相の量の増加によって空隙が減少し、 $J_c$ が向上した。また、中間冷間プレスと熱処理を繰り返し長時間の本焼結を行うと、中間冷間プレスにより $J_c$ は大幅に増加するが、銀を添加することにより $J_c$ は最大で約30%低下した。これは、中間冷間プレスと長時間の本焼結により、2223相の体積率が増加して結晶の配向が進み、試料中の空隙が減少した一方で、添加した銀粒子が2223相の電流パスを妨げたことによると考えられる。

**Key Words :**  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , Ag addition,  $J_c$ , intermediate cold press

## 1. 結言

Bi系2223相酸化物超伝導線材では、臨界温度 $T_c$ が低い2212相が異相として混在することが $J_c$ 向上の妨げであったが、Pbの添加<sup>1)</sup>、低酸素分圧下における焼結<sup>2)</sup>、及び単相化に適した組成比<sup>3)</sup>を用いることにより、2223相の体積率の向上が比較的に容易に行えるようになった。しかしながら、液体窒素温度77Kにおける磁場印加時の $J_c$ は不十分であり、 $J_c$ を向上させるためには単相化と同時に、結晶の配向化、結晶粒間の弱結合の解消、及び有効なピン止め点の導入が必要である。

現在、 $J_c$ を向上させる方法として、中間冷間プレス法<sup>4)</sup>やホットプレス法、及び銀シース法などが用いられている。中でも、長尺化に優れ、機械的に結晶を配向させて高い $J_c$ を得る線材の作製法として、パウダー・イン・チューブ法が用いられ、液体窒素温度77Kにおいて、短尺で40kA/cm<sup>2</sup>、1kmの長尺で20kA/cm<sup>2</sup>の $J_c$ が達成されている<sup>5)</sup>。バルク体においては、本焼結の途中に中間冷間プレスを繰り返すことにより、結晶の機械的配向と高密度化が可能となった。また、前述のパウダー・イン・チューブ法では、銀シースと超伝導コアとの界面において2223相の配向性と単相化率が向上すること<sup>6-8)</sup>が報告されている。これは、銀シースとコアとの界面で、部分熔融開始温度が低下することによって起こる液相の量と組成の変化に関係してい

ると考えられている<sup>9)</sup>。更に、コアにおける本焼結時の熔融状態を均一にし、線材の機械的安定化のために、Bi2223相充填粉末への銀の添加が行われており、 $J_c$ の向上<sup>9-11)</sup>、及び結晶粒界の改善<sup>11,12)</sup>などが報告されている。しかし、銀添加を行った場合の銀添加量、本焼結温度、及び中間冷間プレスを含む本焼結時間に対して体系的な超伝導特性の評価は行われていない。

そこで本研究では、Bi系2223相酸化物超伝導体へ銀を添加し、銀添加が超伝導特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、銀添加量、本焼結温度、及び中間冷間プレスを含む本焼結時間を変化させ、Bi系2223相酸化物超伝導体の高電流密度化に対する銀添加の効果について検討を行った。

## 2. 実験

試料の作製手順を図-1に示す。原料粉末として、平均粒径約5 $\mu\text{m}$ 、純度99.99%の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ を使用した。これらをBi:Pb:Sr:Ca:Cu:Ag=1.6:0.4:2:2:3:xとなるように秤量し、乳鉢にて十分に混合した。まず、炭酸塩を分解するために、825°Cにて15時間の仮焼結を行った。この後、試料全体を均一にするために、再び乳鉢にて十分に混合を行った。本焼結を行う前に、720MPaにて一軸プレスを行い、直径15mm、厚さ1mmのペレット状に成型した。中間冷間プレスを行う場合、 $J_c$ へ寄与する重要な要素

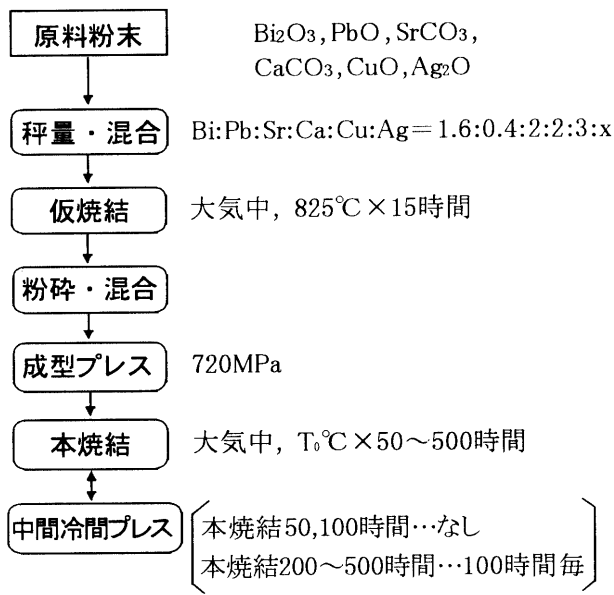


図-1 試料の作製プロセス

は2223相の体積率であると考えられるため、まず本焼結時間を50時間一定とし、銀添加量xを0~1.6の範囲で変化させて本焼結を行った。本焼結温度 $T_0$ については、これまでの研究<sup>13)</sup>より、銀を添加していない場合に高い2223相の体積率が得られる835~850°Cの範囲で変化させた。また、本焼結時間を50時間とした場合において、高い2223相の体積率を示したx=0、本焼結温度 $T_0=845^\circ\text{C}$ 及びx=1.2、本焼結温度 $T_0=845^\circ\text{C}$ の試料について、同試料作製プロセスにて100時間毎に中間冷間プレスを繰り返し、500時間まで本焼結を行った。

2223相の形成において重要となる本焼結の初期段階での熔融状態を把握するために、仮焼結後の試料についてDTA(示差熱分析)を行った。このとき、試料の質量を100mg、昇温速度を5°C/minとした。また、X線回折では試料全体に占める2223相の体積率を算定するために粉末法を用い、回折パターンにおける各相のピーク強度から、2223相の体積率 $V_f$ を次式から求めた。

$$V_f = I_{2223(0010)} / (I_{2223(0010)} + I_{2212(008)})$$

ここで、 $I_{2223(0010)}$ 、 $I_{2212(008)}$ は、それぞれ2223相の(0010)面、及び2212相の(008)面のピーク強度を表す。臨界電流密度の測定は77Kの液体窒素中で行い、試料の形状を2mm×1mm×15mmとして四端子法を使用した。

また、電圧端子間の発生電圧が1μV/cmとなる電流値をもって臨界電流密度 $J_c$ を定義した。磁場は通電方向、及び成型プレス時の軸方向の両方に垂直とした。

### 3. 実験結果と考察

#### (1) DTAによる熔融状態の把握

本焼結の初期段階における熔融状態は、2223相の形成に密接に関係しており、x=0及びx=1.2の試料の仮焼結後のDTA曲線を図-2に示す。縦軸に示した示差熱は、上方向が発熱、下方向が吸熱をそれぞれ表している。いずれも温度の上昇に伴い2段の吸熱反応を示した。1段目の吸熱反応は試料の部分熔融を表し、この部分熔融開始温度 $T_p$ と試料の完全熔融温度 $T_m$ を確認することができた。銀添加量xを0~1.6の範囲で変化させた場合の $T_p$ 、 $T_m$ の変化を図-3に示す。図中に斜線で示す部分熔融領域は、銀を添加することによりほぼ一様に低温側に移動し、x=1.2において $T_p$ は最も低くなった。 $T_p$ が低下する要因として、仮焼結粉に含まれる $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ 、 $\text{CuO}$ などのBi-free相と添加したAgとの共晶反応が起こっていると考えられる。また、2223相が安定に生成される835~850°Cの温度範囲<sup>13)</sup>は、銀を添加することにより固相から部分熔融の温度範囲に移ることが分かった。

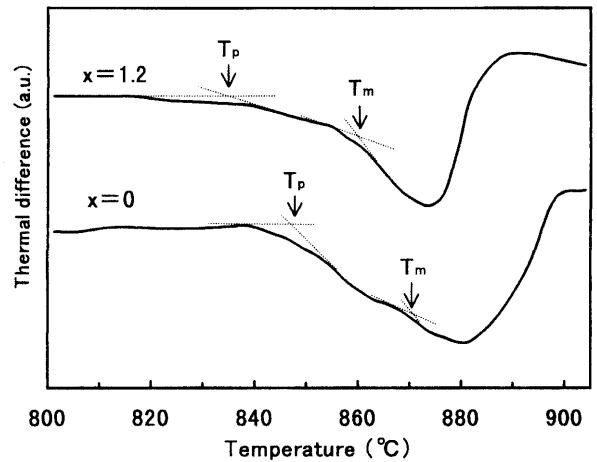


図-2 x=0及びx=1.2の試料のDTA曲線

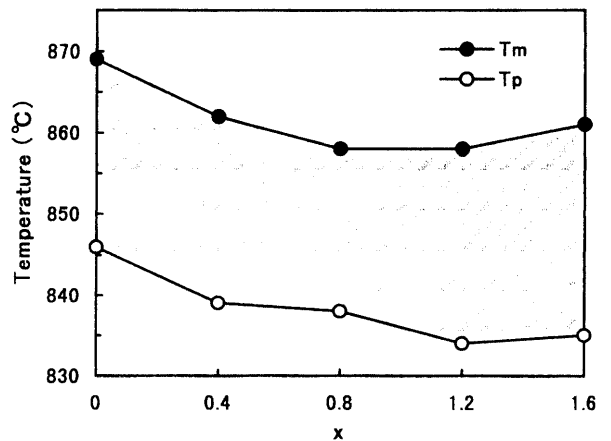


図-3  $T_p$ 、 $T_m$ の銀添加量xによる変化

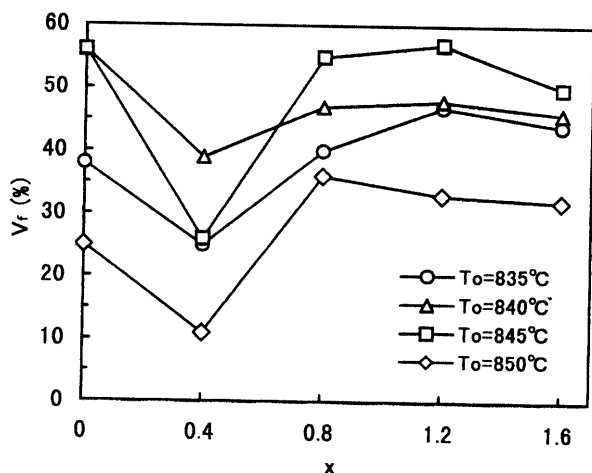


図-4 本焼結時間を50時間とした $V_f$ の銀添加量 $x$ による変化

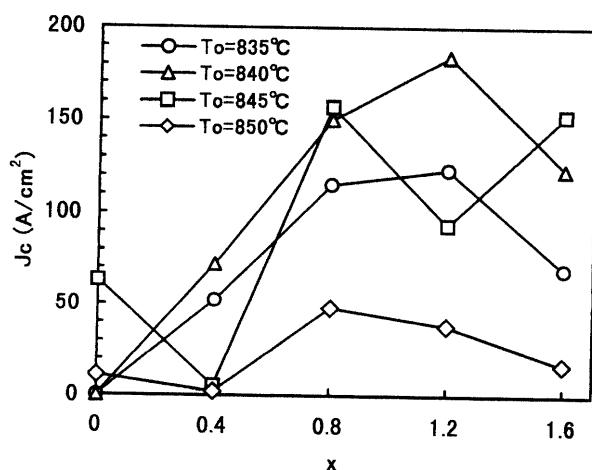


図-5 本焼結時間を50時間とした77Kでの $J_c$ の銀添加量 $x$ による変化

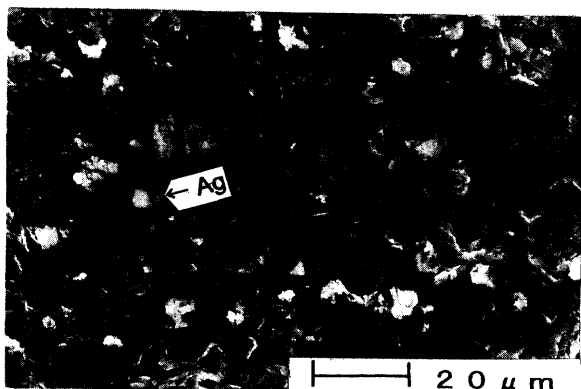


図-6 本焼結時間を50時間とした $x=1.2$ の試料のSEM写真

## (2) 2223相の体積率と $J_c$ の銀添加量依存性

銀添加量 $x$ を0~1.6, 本焼結温度 $T_0$ を835~850°Cの範囲で変化させ, 本焼結時間を50時間とした試料の2223相の体積率 $V_f$ の変化を図-4に示す。まず, 本焼結温度 $T_0$ に対する $V_f$ の変化に着目すると, 銀添加量 $x$ に関わらず, 今回実験を行った大気中では

$T_0=840\sim 845^\circ\text{C}$ において $V_f$ は高く,  $T_0$ が850°C以上では減少した。銀添加量 $x$ に対しては,  $x=0.4$ において $V_f$ は大きく低下し,  $x\geq 0.8$ では増加し $x=1.2$ において極大となるが, 銀を添加していない $x=0$ での $V_f$ を越えることはなく, 銀添加による $V_f$ の向上を確認することはできなかった。2223相の形成には本焼結時に生じる液相の組成と量が密接に関係していると考えられている<sup>14)</sup>が, 銀添加によって起こる液相の組成と量の変化は, 必ずしも2223相の体積率の向上に有利に働いていないことが分かった。

本焼結時間を50時間とした試料の $J_c$ の銀添加量依存性を図-5に示す。銀添加量 $x$ の増加に従って $J_c$ は増加し,  $x=1.2$ で極大となった。 $x=1.2$ の銀添加試料の研磨した断面のSEM写真を図-6に示す。試料内部には, 直径5 $\mu\text{m}$ 程度の銀が散在しており, 銀粒子の周辺において空隙の減少が認められた。このことから, 散在する銀粒子の周囲において, 部分熔融開始温度が低下して本焼結時に液相の量が増加し, 電流パスを妨げる空隙が減少したことにより $J_c$ が向上したものと考えられる。 $x=0\sim 0.8$ 及び $x=1.6$ においては,  $V_f$ が最大となった本焼結温度において $J_c$ は最大となった。 $x=1.2$ については,  $V_f$ が最大となった本焼結温度 $T_0=845^\circ\text{C}$ では $J_c$ は最大とならず,  $T_0=840^\circ\text{C}$ で $J_c$ は最大となった。これは,  $x=1.2$ では部分熔融開始温度 $T_p$ は最も低くなり, 本焼結時に生じる液相の量が増加した状態で, 固相の2223相結晶粒が板状に大きく成長し, この結果, 電流パスを妨げる空隙が増加したことによると考えられる。

## (3) 中間冷間プレスを行った場合における2223相の体積率と $J_c$ の本焼結時間依存性

本焼結時間を50時間とした場合において, 高い2223相の体積率を示した $x=0$ , 本焼結温度 $T_0=845^\circ\text{C}$ の試料及び $x=1.2$ , 本焼結温度 $T_0=845^\circ\text{C}$ の試料について, 100時間毎に中間冷間プレスを繰り返し長時間の本焼結を行った。まず, 2223相の体積率 $V_f$ の本焼結時間に対する変化を図-7に示す。両者とも本焼結時間が200時間で $V_f$ は80%に達し, 200時間を越えると $V_f$ の増加率は徐々に減少して400時間で最大となり500時間では減少した。500時間の試料において $V_f$ が減少するのは, 2223相の分解反応が生成反応より大きくなったためと推測される。また, 銀添加試料では, 反応の初期段階にあたる本焼結時間が100時間までの $V_f$ の立ち上がりは $x=0$ の試料より急峻となるが, 本焼結時間が200時間を越えると銀添加により $V_f$ は低下した。この結果はGuoら<sup>14)</sup>の報告とも一致し, 銀を添加すると液相形成が改善され, 本焼結の初期段階において反応速度が大きくなるが, 本焼結時間が

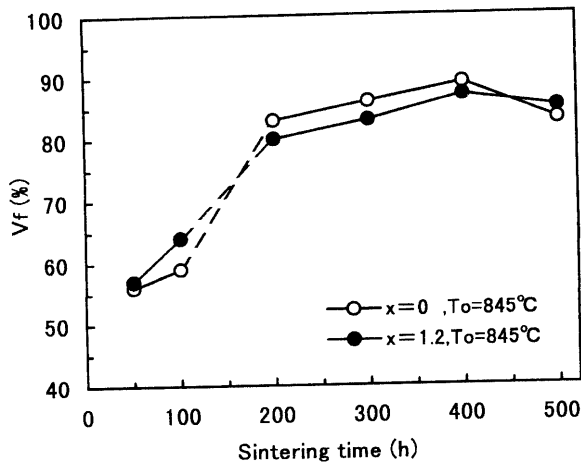


図-7 x=0及びx=1.2の試料についてのVfの本焼結時間依存性

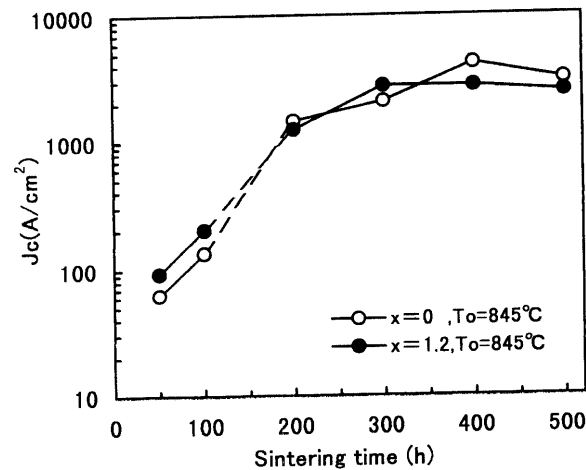


図-8 x=0及びx=1.2の試料における77KでのJcの本焼結時間依存性

長くなると、2223相の成長に必要な2212相とBi-free相の相互拡散を銀粒子が妨げ、2223相の体積率Vfが低下したものと考えられる。

次に、x=0及びx=1.2の試料についてのJcの本焼結時間に対する変化を図-8に示す。銀添加を行った場合において、中間冷間プレスと本焼結を繰り返していくと、粒界結合が強くなるのを銀粒子が妨げるようになり、300時間以上のJcは緩やかに低下し、銀を添加していない試料に比べ、Jcは低下を示した。また、Jcの最大値はx=0の試料において400時間で4200 A/cm<sup>2</sup>を示したのに対し、x=1.2では300時間で2800 A/cm<sup>2</sup>となり、銀を添加することにより得られるJcの最大値は33%低下した。x=0及びx=1.2の試料のJcの変化に注目すると、初回の中間冷間プレスを間に挟んだ場合のJcの増加率が最も高くなった。x=0及びx=1.2の本焼結時間が100時間、400時間の試料における破断面のSEM写真を図-9に示す。この結果、本焼結時間

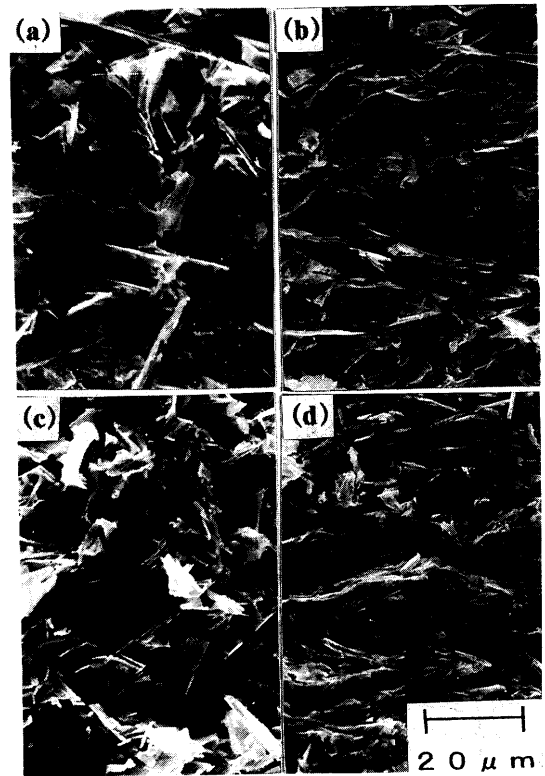


図-9 本焼結時間の異なるx=0及びx=1.2の試料の破断面のSEM写真。ただし、(a)はx=0, 100時間 (b)はx=0, 400時間 (c)はx=1.2, 100時間 (d)はx=1.2, 400時間である。

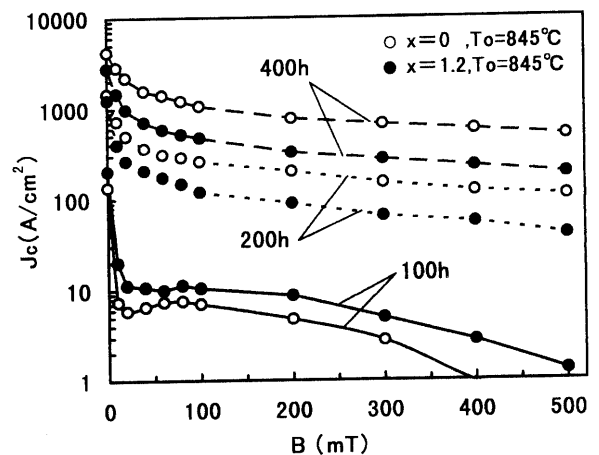


図-10 x=0及びx=1.2の試料のJcの磁場依存性

が200時間以上の試料では結晶の配向が進行すると同時に空隙が減少していた。100時間から200時間にかけてJcの増加率が高くなる理由として、第一に、中間冷間プレスによる結晶の配向化と空隙の減少による試料の高密度化が考えられ、第二に、200時間まで続く高い2223相の体積率の増加が考えられる。逆に、本焼結時間が200時間を過ぎると、Jcの増加率は低くなるが、これは2223相の体積率の増加が緩やかになったためと考えられる。

本焼結時間が異なる $x=0$ 及び $x=1.2$ の試料の $J_c$ の磁場依存性を図-10に示す。100mT以下の磁場において全ての試料で $J_c$ は磁場の増加に対して急激な低下を示すが、中間冷間プレスと本焼結を繰り返すことで、この $J_c$ の低下は緩和された。低磁場での $J_c$ の急激な低下は、結晶粒界の弱結合によるものと考えられており<sup>15)</sup>、中間冷間プレスと本焼結を繰り返すことで結晶粒界での障壁距離が短縮され、低磁場での $J_c$ の特性が改善されたものと考えられる。銀添加による、磁場印加時の $J_c$ の特性は自己磁場下での $J_c$ を反映し、中間冷間プレスを行っていない50時間と100時間の試料では、本焼結時に液相の量が増加することにより試料中の空隙が減少し磁場印加時の $J_c$ は向上したが、同操作を行った200時間以上の試料では、高密度で配向した2223相の電流パスを銀粒子が妨げ、銀を添加することにより磁場印加時の $J_c$ は低下したのと考えられる。

#### 4. 結論

仕込み組成を $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y + x\text{Ag}$ とし、銀添加量 $x$ 、本焼結温度 $T_0$ を変化させて、100時間毎に中間冷間プレスを繰り返し本焼結時間を50~500時間の範囲で変化させ、臨界電流密度への銀添加の効果について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (i) 銀を添加することにより、部分熔融開始温度 $T_p$ は最大で約10°C低下した。これより、2223相が安定に生成される温度範囲が、銀を添加することにより固相から部分熔融の温度範囲となることを確認した。
- (ii) 中間冷間プレスを行わなかった試料では、銀を添加することにより、本焼結時に液相の量が増加して試料中の空隙が減少し、 $J_c$ が向上した。

(iii) 中間冷間プレスを行った場合、配向し高密度化した2223相の電流パスを銀粒子が妨げ、銀を添加することにより $J_c$ が低下した。

#### 参考文献

- 1) M. Takano et al. : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, pp.1041, 1988.
- 2) U. Endo et al. : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, pp.1476, 1988.
- 3) S. Koyama et al. : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, pp.L1861, 1988.
- 4) 山田 豊 他 : 低温工学, 25, pp.82, 1990.
- 5) 佐藤謙一 他 : 応用物理, 66, pp.356, 1997.
- 6) J. S. Luo et al. : *Appl. Phys. Lett.*, 63, pp.690, 1993.
- 7) Y. Feng et al. : *Appl. Phys. Lett.*, 62, pp.1553, 1993.
- 8) Z. Yi et al. : *Cryogenics*, 37, pp.605, 1997.
- 9) R. Yufang et al. : *Solid State Commun.*, 75, pp.625, 1990.
- 10) Y. Yamada et al. : *Supercond. Sci. Tech.*, 4, pp.165, 1991.
- 11) A. Oota et al. : *J. Appl. Phys.*, 71, pp.5997, 1992.
- 12) R. D. Parrella et al. : *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, 5, pp.1283, 1995.
- 13) 原田直幸 他 : 山口大学工学部研究報告, 47, pp.103, 1996.
- 14) Y. C. Guo et al. : *J. Aust. Ceram. Soc.*, 30, pp.165, 1994.
- 15) A. Harabor et al. : *Superlattices and Microstructures*, 21, pp.229, 1997.

(1998. 5. 15 受理)

## INFLUENCE OF Ag ADDITION ON CRITICAL CURRENT DENSITY OF Bi-2223 OXIDE SUPERCONDUCTOR

Naoyuki HARADA, Hiroshi YAMADA, Hironori MARUBAYASHI,  
Katashi OSAKI and Naofumi TADA

It was reported that Ag addition increased  $J_c$  by improving the grain connectivity or the formation of liquid phases. In this study, in order to improve  $J_c$ , Ag was added to Bi-2223 bulk. The samples had nominal composition of  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y + x\text{Ag}$ . As a result of varying both parameters the additive ratio of Ag ( $x = 0 \sim 1.6$ ) and the sintering temperature ( $T_0 = 835 \sim 850^\circ\text{C}$ ) simultaneously fixing the sintering time on 50h, it was observed that scattered Ag particles decreased the voids by lowering the partial melting point of the samples and  $J_c$  increased. However as the sintering time was extended with intermediate cold press and post-annealing, the samples became contended more 2223 phase and got better grain alignment and higher density, added Ag particles interrupted the current path and  $J_c$  decreased.