部分熔融状態における Bi 系 2223 超電導相の作製

学生員 山田 博 (山口大学) 正 員 原田 直幸 (山口大学)
 学生員 A. K. M. Alamgir (山口大学) 正 員 津田 理 (山口大学)
 正 員 浜島 高太郎 (山口大学)

Preparation of Bi-2223 Phase at Partial-Melting State
 Hiroshi Yamada, Student Member, (Yamaguchi University)

Naoyuki Harada, Member, (Yamaguchi University)

A.K.M.Alamgir, Student Member, (Yamaguchi University)

Makoto Tsuda and Takatarou Hamajima, Members, (Yamaguchi University)

In Bi-2223 oxide superconductor it is important to enhance critical current density J_c at 77K for superconducting applications. Problems of weak-links among grains must be dissolved to improve J_c . For this reason high purity and also better grain alignment of Bi-2223 phase are necessary. We sintered Bi-2223 bulk at partial-melting temperature and attempted to obtain pure and well-aligned Bi-2223 phase. As varying the partial-melting state by starting cation ratio and oxygen partial pressure on sintering, sintering temperature dependences of volume fraction V_f and degree of grain alignment F for Bi-2223 phase were discussed. Compare with samples prepared by stoichiometric cation ratio as ST, samples with the ratio (Bi, Pb) : Sr : Ca : Cu = (1.83, 0.34) : 1.91 : 2.03 : 3.06 as CL showed wide temperature range of partial melting at 7.7% oxygen partial pressure and had larger V_f at the almost same range. Also maximum V_f was obtained at near a temperature, at which gradient variance on DTA curve by partial-melting becomes maximum. Degree of grain alignment F increased with sintering temperature at the range of 820 ~ 860 °C and became larger at high temperature side of partial melting range. F and V_f of the sample with the cation ratio CL sintered in air were 47% and 82% respectively. Therefore it was found that sintering method using partial-melting is effective for realization of high volume fraction and grain alignment of Bi-2223 phase.

キーワード：超電導体，Bi-2223，部分熔融，配向，酸素分圧，DTA

Keywords：Superconductor，Bi-2223，partial-melting，grain alinemenet，oxygen partial presure，DTA

1. はじめに

Bi 系 2223 相超電導体は臨界温度 T_c が高い事より液体窒素温度で使用が可能であるが，実用化のためには臨界電流密度 J_c の向上が重要な課題である。磁化測定により得られた Bi-2223 相の結晶粒内の J_c は， $4.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 程度と報告されている⁽¹⁾。一方，Bi-2223 相銀シース線材では，77K，0T における J_c として $7.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ が得られている⁽²⁾が，結晶粒内の J_c に比べて 1 桁程度低い。このように線材において J_c が低下するのは，主として Bi-2223 相の結晶粒間における弱結合が原因であると考えられる。この弱結合を解消するために，結晶粒界に析出して電流パスを妨げる Bi-2212 相，Bi-2201 相，Bi-free 相を低減して Bi-2223 相を高体積率化すると共に，さらに，異方性が大きい Bi-2223 相の結晶を配向させる必要がある。

Bi 系 2212 相銀シース線材では，半熔融させた後に徐冷

する熱処理法が用いられている。この熱処理法により Bi-2212 相の高体積率化と配向化を実現することができ，弱結合の問題も小さい⁽³⁾。一方，Bi 系 2223 相銀シース線材では，状態図⁽⁴⁾より熔融法を適用すると Bi-2223 相が分解してしまうため，固相焼結法が用いられている。この手法では，まず固相焼結により板状の Bi-2223 相の結晶粒を生成し，その後，圧延による配向化が行われる。ここで，機械的な応力を用いているため，Bi-2223 相の結晶粒内や粒間に微細なクラックが発生し⁽⁵⁾， J_c の低下を招く。この他の配向化の手法として，Nagata ら⁽⁶⁾は，半熔融後に冷却して固相焼結する熱処理法により銀シース線を作製し，シース界面において配向組織が得られている。しかし，半熔融後の冷却時に生成する Bi-2212 相や Bi-2201 相を Bi-2223 相へ変化させるのに長い焼結時間を必要とし，固相焼結法に比べて高体積率化が困難となっている。一方で，高体積率化に関して，Bi-2223 相の核形成と結晶成長は部

図1 試料の作製手順

Fig. 1. Preparation process of the sample.

分熔融状態において生じる液相により促進されると報告されている⁽⁷⁾。このため、液相が豊富に存在する部分熔融状態において Bi-2223 相を生成させることにより、高体積率化と同時に配向した結晶組織が得られると考えられる。

本研究は、Bi-2223 相の高体積率化と配向化を同時に達成するために、2 種類の出発組成について焼結時の酸素分圧と温度を変化させ、Bi-2223 相の体積比率と配向率の評価を行った。

2. 実験方法

試料の作製手順を図1に示す。原料粉末として、平均粒径が約 $5\ \mu\text{m}$ 、純度 99.99% の Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO 粉末を使用した。図1に示すような 2 種類の組成を調合し、乳鉢にて 1 時間混合した。ここで、組成 ST は化学量論組成の $(\text{Bi,Pb}) : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = (1.6, 0.4) : 2 : 2 : 3$ であり、Bi の一部を Pb で置換している。一方、組成 CL は化学量論的な組成比から少しずらして、Bi を多く Sr を少なくした $(\text{Bi,Pb}) : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = (1.83, 0.34) : 1.91 : 2.03 : 3.06$ の組成であり、Koyama らは、この組成を用いることにより Bi-2212 相から Bi-2223 相への相変化を最適化して、単相に近い試料を得ている⁽⁸⁾。混合後、原料粉末中の炭酸塩を分解するため仮焼結を大気中 825°C で 15 時間行った。この後、試料全体を均一にして本焼結時の Bi-2223 相の生成反応を促進するために、乳鉢にて 1 時間の混合を行った。混合後、720MPa にて 1 軸プレス成形を行い、直径 15mm、厚さ 1.0mm のペレット状にして本焼結を行った。本焼結時の酸素分圧は、大気中における酸素分圧 21% と、 $\text{Ar} : \text{O}_2 = 13 : 1$ とした酸素分圧 7.7%⁽⁹⁾ の 2 条件を用いた。酸素分圧を大気中の 21% から下げると、Bi-2212 相と Ca-Cu-O 化合物等の Bi-free 相とから Bi-2223 相が生成する温度域が低温に移る⁽¹⁰⁾。この温度域には、Bi-2223 相の分解温度が含まれており、酸素分圧を低くすることにより、Bi-2223 相を安定に生成するための相平衡を制御すること

ができると考えられる。2 種類の出発組成を用いて本焼結時の酸素分圧を変えて、 $820 \sim 870^\circ\text{C}$ の範囲で 50 時間の本焼結を行い、Bi-2223 相の生成特性と配向性を評価した。また、Bi-2223 相の体積比率が最も高くなる温度において 100 時間の熱処理を繰り返して 400 時間まで本焼結を行い、Bi-2223 相の体積比率の本焼結時間に対する依存性を求めた。

出発組成と本焼結時の酸素分圧による熔融状態の変化を把握するために、DTA (示差熱分析) を行った。100mg の仮焼結後の粉末を用いて、本焼結時と同様に雰囲気置換して $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し分析を行った。また、本焼結後の試料について X 線回折を行い、Bi-2223 相の生成特性と配向性を評価した。まず、Bi-2223 相の生成特性の評価では、本焼結後の試料を粉砕後ペレット状に成形して X 線回折を行い、体積比率 V_f を次式より算定した。

$$V_f = I_{2223(0010)} / (I_{2223(0010)} + I_{2212(008)} + I_{2201(006)}) \cdots (1)$$

ここで、 $I_{2223(0010)}$ 、 $I_{2212(008)}$ 、 $I_{2201(006)}$ は、それぞれ X 線回折パターンにおける Bi-2223 相の (0010) 面、Bi-2212 相の (008) 面、および Bi-2201 相の (006) 面の回折ピーク強度である。ここで、体積比率 V_f は Bi-2223 相の真の体積率とは異なり、全 Bi 相に対する体積比率である。このため Sr-Ca-Cu-O 、 Sr-O 、 Ca-O 、 Cu-O 化合物等の Bi-free 相は含んでいない。次に、Bi-2223 相の配向性の評価では、厚さ 1.0mm のペレットの表面を 0.5mm ほど削り取り研磨して X 線回折を行い、Bi-2223 相の配向率 F を次式より算定した。

$$F = (P - P_0) / (1 - P_0) \cdots (2)$$

ただし、

$$P = \sum I_{2223(hkl)} / \sum I_{2223(hkl)} \cdots (3)$$

ここで P は、Bi-2223 相の (001) 面の回折ピーク強度と全回折ピーク強度の和との比である。また、 P_0 は Bi-2223 相がほぼ単相である試料を用いて粉末 X 線回折を行ったときの P の値である。

3. 結果と考察

<3.1> 組成と酸素分圧による生成特性 2 種類の組成 ST と組成 CL を用いて大気中と酸素分圧 7.7% にて本焼結を 50 時間行った試料について、X 線回折を行い (1) 式より求めた Bi-2223 相の体積比率 V_f の本焼結温度依存性を図2に示す。図中の T_{opt} は、それぞれの条件において V_f が最大となる最適温度を示している。まず、化学量論組成の ST の試料について最適温度 T_{opt} における V_f をみると、大気中では T_{opt} は 845°C であり V_f は 55% となった。また、酸素分圧 7.7% では、 T_{opt} は大気中より 10°C 低い 835°C となり V_f は 5% 増加して 60% となった。一方、組成 CL の大気中の試料では、 T_{opt} は最も高い 854°C となり、 V_f は組成 ST より 27% 増加して 82% となった。組成 CL の

図2 Bi-2223相の体積率 V_f の本焼結温度に対する依存性
Fig. 2. Volume fraction of Bi-2223 phase V_f as a function of sintering temperature.

図3 X線回折パターン
Fig. 3. XRD diffraction patterns.

酸素分圧 7.7%の試料では T_{opt} は大気中より 14 °C 低い 840 °C となり V_f は 92% となった。組成 CL の試料では V_f は広い温度範囲で高くなり、例えば V_f が 75% 以上となる生成温度範囲は、大気中では 847 ~ 865 °C であり、酸素分圧 7.7% ではこれより更に 22 °C 広い 830 ~ 860 °C の範囲となった。これらより、化学量論組成の ST に比べて、Bi を多く Sr を少なくした組成 CL で Bi-2223 相の体積比率は高くなり、50 時間の比較的短い本焼結により大気中で 82%、酸素分圧 7.7% では 92% が得られた。

図4 T_{opt} で本焼結した試料の V_f の時間変化
Fig. 4. Time dependence of V_f of the samples sintered at T_{opt} .

<3・2> X線回折パターン それぞれの出発組成と酸素分圧を用いて最適温度 T_{opt} で本焼結した試料における X 線回折パターンを図 3 に示す。まず、組成 ST の大気中と酸素分圧 7.7% の試料における X 線回折パターンをみると、Bi-2223 相の他に T_c の低い Bi-2212 相や Bi-2201 相の回折ピーク強度が大きいことがわかる。次に、組成 CL の大気中と酸素分圧 7.7% の試料における X 線回折パターンをみると、組成 ST の試料に比べて Bi-2223 相の回折ピーク強度が大きく、Bi-2223 相が豊富に生成していることがわかる。ここで、Bi-2212 相や Bi-2201 相の他に、Bi-2223 相の生成反応の前駆体として Ca-Cu-O 化合物や CuO 等も存在すると考えられるが、X 線回折ではこれらを同定することはできなかった。

<3・3> 本焼結時間依存性 Bi-2223 相を高体積率化するために、本焼結時間を更に長くして生成特性を評価した。本焼結温度は最適温度の T_{opt} として本焼結を 400 時間まで行った。Bi-2223 相の体積比率 V_f の本焼結時間依存性を図 4 に示す。まず、本焼結 0 ~ 50 時間の範囲における変化をみると、組成 ST に比べて組成 CL では短時間で V_f が大きく増加しており、本焼結 10 時間で 70% 以上に達している。一方、本焼結 50 時間以上における変化をみると、組成 CL では V_f は飽和の傾向を示して少しずつ増加するのに対して、組成 ST では V_f は大きく増加して本焼結 300 時間で大気中で 85%、酸素分圧 7.7% で 90% となった。これらより、化学量論組成の ST では、本焼結 50 時間では V_f は 55 ~ 60% であるのに対して、本焼結 300 時間では V_f は大きく増加して 85 ~ 90% に達することがわかった。また、組成 CL では本焼結 400 時間で、Bi-2223 相の体積比率は大気中で 94%、酸素分圧 7.7% で 97% に達した。

<3・4> 熔融状態と生成特性 組成 ST と組成 CL の仮焼結粉末を用いて、酸素分圧を変えたときの DTA 曲線を図 5 (a) ~ (d) 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。それぞれの条件

図5 出発組成と酸素分圧によるDTA曲線の変化
Fig. 5. Change of DTA curves as starting cation ratios and oxygen partial pressure.

の DTA 曲線には、温度の上昇に伴いおよそ 820 ~ 890 °C の範囲で 2 段階の吸熱変化がみられた。低温側の 1 段階目の吸熱変化は Bi-2223 相の反応前駆体である Ca-Cu-O や Ca-Pb-O 化合物等の部分熔融⁽¹¹⁾によるものと考えられる。また、2 段階目の吸熱変化は本焼結後の試料の形状変化から試料全体が熔融する温度であると考えられる。ここで、図 5 に示すように、DTA 曲線において吸熱変化が始まる前後の接線で補正した吸熱開始温度を求め、部分熔融温度 T_{pm} 、熔融温度 T_m を求めた。 T_{pm} から T_m までの温度範囲は、液相と固相が混在する部分熔融の状態であると考えられる。

図6 Bi-2223相の配向率 F の本焼結温度依存性

Fig. 6. Dependence of degree of grain alignment F for Bi-2223 phase on sintering temperature.

(a) ST, 845°C, in Air (b) CL, 854°C, in Air

図7 SEMによる試料の断面像の比較

Fig. 7. Comparison of cross-sectional view of the sample by SEM micrograph.

まず、酸素分圧による熔融状態の変化をみると、大気中から酸素分圧 7.7% にすると、 T_{pm} は組成 ST で 11 °C、組成 CL では 17 °C ほど低くなり、 T_{pm} から T_m までの部分熔融の温度範囲も低温側に移っている。また、組成 ST と組成 CL とでこの部分熔融の温度範囲を比較すると、組成 CL で広く、特に、酸素分圧 7.7% では 818 ~ 857 °C の温度範囲となった。この温度範囲は、図 2 において Bi-2223 相の体積比率が高くなる 830 ~ 860 °C の温度範囲とほぼ一致することがわかる。図 5 に示した T_{opt} は、図 2 で明らかにした最適温度 T_{opt} を表している。ここで、 T_{opt} における吸熱の変化量 ΔT_{opt} は、組成 ST に比べ組成 CL で大きく、組成 CL の酸素分圧 7.7% で最大となった。この ΔT_{opt} は、部分熔融状態での液相量に関係すると考えられ⁽¹²⁾、組成 CL で Bi-2223 相の体積比率が高くなったのは、Ca-Cu-O 化合物等の Bi-free 相からなる液相が豊富に生成して、Bi-2212 相との間で Bi-2223 相の生成、成長を促進したためと考えられる⁽¹¹⁾。また、DTA 曲線上に部分熔融による吸熱の勾配変化が最大となる温度 T_p をとると、 T_{opt} とほぼ一致していることがわかった。この結果は、Matsushita らの報告⁽¹³⁾とほぼ一致しており、DTA 曲線上において部分熔融による吸熱の勾配変化が最大となる温度が、Bi-2223 相の生成に最適な本焼結温度であると考えられる。

〈3・5〉 配向性と微視的結晶組織 図3において、Bi-2223 相の面方位別に回折ピークの大きさをみると、組成 CL では組成 ST と比較して、Bi-2223 相の(0010)面、(0012)面、(0014)面が、その他の面に比べて大きく、c 軸に配向している。この c 軸配向の割合について、(2)、(3)式より求めた配向率 F の本焼結温度依存性を図6に示す。組成 ST の酸素分圧 7.7%および組成 CL の試料では、820 ~ 860 °C の範囲において配向率 F は本焼結温度に対して増加する傾向を示した。また、最も大きな配向率 F は組成 CL の大気中で得られ、最適温度 T_{opt} と同じ 854 °C で 47% となった。組成 ST の大気中および組成 CL の大気中の試料の SEM による断面像を図7(a)、(b)に順に示す。図7(a)の組成 ST の大気中の試料をみると、結晶粒の向きは不規則である。一方、図7(b)の組成 CL の大気中の試料では、板状の結晶粒の向きが揃っており、c 軸配向していることがわかった。図4、図6において、組成 CL の大気中の試料では、Bi-2223 相の体積比率 V_f および配向率 F は、その他の条件より高温の 865 °C の範囲まで高い値を示している。また、図5において、部分熔融の温度範囲は最も高い 865 °C に達している。このことから、組成 CL の大気中の試料で最も高い配向率が得られたのは、Bi-2223 相の生成する温度範囲がその他の条件に比べて高温の 865 °C に達し、高温の部分熔融状態で Bi-2223 相が結晶成長したためと考えられる。また、図4、図6において、組成 CL の大気中の試料における体積比率 V_f と配向率 F は、850 ~ 865 °C の範囲で共に高い値を示しており、部分熔融状態における焼結法が Bi-2223 相の高体積率化と配向化に効果的であることがわかった。

4. まとめ

本研究における結果を以下にまとめる。

- (1) 出発組成を Bi-2223 相の化学量論組成(ST)に比べて、Bi を多く Sr を少なくした $\text{Bi}_{1.83}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ の組成(CL)では、部分熔融の温度範囲が広くなり、この範囲において Bi-2223 相は高い体積比率を示した。
- (2) DTA 曲線において、部分熔融による吸熱の勾配変化が最大となる温度付近で Bi-2223 相の体積比率は最大となり、この温度で焼結するのが高体積率化に適していると考えられる。
- (3) 組成を CL として大気中で作製した試料では、Bi-2223 相の体積比率と配向率は 850 ~ 865 °C の範囲で共に高い値となり、部分熔融状態における焼結法が高体積率化と配向化に効果的であることがわかった。
(平成 13 年 8 月 3 日受付、平成 14 年 2 月 8 日再受付)

文 献

- (1) K. Kawano, K. Fukuta, and A. Oota : "Intragranular Critical Current Density from History Effect in Ag-Bi2223 Tape", *Advances in Superconductivity*, **10**, 2, pp.775-778 (1998)
- (2) M. W. Rupich : "Critical Current Density Enhancement in Bi-2223 Composites", 98 *International Workshop on Superconductivity*, July 12-15, Japan, S 4-1-4 (1998)
- (3) 腰塚直己 : 「高温超伝導材料開発の現状と今後」, 電気学会誌, **118**, 12, pp.748-752 (1998)
- (4) S. Kaesche, P. Majewski, and F. Aldinger : "Phase Equilibria in the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{PbO-SrO-CaO-CuO}$ with Special Regard to the $(\text{Bi,Pb})_{2-2x}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$ Phase", *Z. Metallkd.*, **87**, pp.587-593 (1996)
- (5) 佐藤 守・村田 篤・小嶋正大・長谷山秀悦・吉澤秀二・根岸照雄・田中 功 : 「高臨界電流密度 Bi-2223 相焼結体の作製」, 日本金属学会誌, **61**, 9, pp.900-905 (1997)
- (6) X. Y. Lu, A. Nagata, K. Sugawara, and S. Kamada : "Grain Alignment and Critical Current Densities of (Bi,Pb)-2223 Phase in the Partial-melting and Sintering Process", *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, pp.1098-1101 (1999)
- (7) I. Simono, N. Kijima, S. Nagata, H. Konishi, and Y. Hamaguchi : "Formation Process of 2223 Phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System via Calcining at 1073 K", *Journal of Ceramic Society of Japan*, **104**, pp.101-108, (1996)
- (8) S. Koyama, U. Endo, and T. Kawai : "Preparation of Single 110K Phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 10, pp.L1861-1863 (1988)
- (9) 丸林哲則・山田 博・原田直幸・大崎 堅・多田直文 : 「Bi 系酸化物超伝導体 2223 相の作製条件と超伝導特性」, 平成 9 年度電気・情報関連学会中国支部連合大会講演論文集, p.71
- (10) M. Däumling, R. Maad, A. Jeremie, and R. Flükiger : "Phase Coexistence and Critical Temperatures of the $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Phase under Partial Pressures of Oxygen between 10^{-3} and 0.21 bar with and without Additions of Silver", *J. Mater. Res.*, **12**, 6, pp.1445-1450 (1997)
- (11) A. Jeremie and R. Flükiger : "Similarities in Bi,Pb(2223) Formation Starting from Different Precursors", *Physica C*, **267**, pp.10-18 (1996)
- (12) M. P. Chudzick, B. J. Polzin, R. Thayer, J. J. Picciolo, B. L. Fisher, and M. T. Lanagan : "Fabrication and Characterization of (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O(2223) Bars", *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **7**, 2, pp.2102-2105 (1997)
- (13) T. Matsushita, A. Suzuki, T. Kishida, M. Okuda, and H. Naito : "The Effect of Ag on the Superconductivity of $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconductors Prepared by an Optimum Thermal Procedure", *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, pp.222-226 (1994)

山田 博

(学生員) 昭和 47 年 9 月 4 日生。平成 9 年山口大学工学部電気電子工学科卒業。現在、同大学大学院理工学研究科博士課程在学中。現在、超電導材料の人工ピンニングセンターに関する研究に従事。低温工学協会会員。

津田 理

(正員) 昭和 42 年 1 月 15 日生。平成 2 年早稲田大学理工学部電気工学科卒業。平成 7 年同大学大学院博士後期課程修了。平成 6～8 年早稲田大学助手。平成 8～11 年日本学術振興会特別研究員。平成 12 年山口大学工学部助手。主として超電導応用に関する研究に従事。低温工学協会会員。博士(工学)。

原田 直幸

(正員) 昭和 39 年 3 月 11 日生。昭和 61 年大分大学工学部電子工学科卒業。平成 3 年九州大学大学院理工学研究科博士後期課程単位取得退学。同年 4 月三菱電機(株)入社、神戸製作所に勤務。平成 7 年 4 月山口大学工学部助手。平成 11 年 4 月同大学工学部講師。主に高磁場用超電導材料の研究に従事。低温工学協会会員。博士(工学)。

浜島 高太郎

(正員) 昭和 23 年 2 月 7 日生。昭和 52 年 3 月東京工業大学理工学研究科博士課程修了。同年 4 月(株)東芝入社。重電技術研究所(現、電力・産業システム技術開発センター)勤務。平成 11 年山口大学工学部教授。これまでに核融合、応用超電導の研究に従事。低温工学協会、IEEE、プラズマ・核融合学会、日本物理学会会員。工学博士。

A.K.M.Alamgir

(学生員) 昭和 41 年 6 月 30 日生。平成 3 年バングラディッシュ工科大学電気電子工学科卒業。現在、山口大学大学院理工学研究科物質工学専攻博士課程在学中。現在、超電導交流線材の低損失化に関する研究に従事。低温工学協会会員。