ホットプレスを用いた Bi-Sr-Ca-Cu-O 系セラミックスの超伝導特性

轟木 博・岡本 祥一

(長岡技術科学大学, 940-21 長岡市上富岡町 1603-1)

Superconducting Properties of Bi-Sr-Ca-Cu-O Ceramics Prepared by Utilization of Hot-Pressing

Hiroshi TODOROKI and Shoichi OKAMOTO

(Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka-shi 940-21)

The superconducting properties of the Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics has been studied in terms of the microstructure. The powders were uniaxially hot pressed at 5 t/cm², 500°C for 5 min. Then the compacts were heated and sintered again at 870°C in air for 10 and 100 h, followed by furnace cooling. Resistivity of the specimens was measured by standered four-probe method. Zero resistivity was observed at 80.0 K when the compact was heated at 870°C for 10 h, while after heated for 100 h the off-set was at high as 105.5 K. The critical current density at 77 K was very low as 168.4 mA/cm². The specimens simply heated and sintered at 870°C for 10 and 100 h after cold pressing at 5 t/cm² (without hot pressing) showed very low off-set temperatures. It was found, however, that the prolonged heating at 870°C with or without hot pressing increased the formation of the high T_c phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics. The hot pressing prior to the heating at 870°C increased the bulk density and the grain sizes of the specimens. The improvement of the sintering behavior may assist the formation of superconducting contacts among the grains of the high T_c phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics.

[Received March 20, 1989; Accepted June 23, 1989]

Key-words : Superconductor, BSCCO ceramics, Critical temperature, Microstructure, Hot-press

1. まえがき

一般にセラミックスの性能は、化学組成、結晶構造など物質自身のもつ本質的な性質とともに、微細構造にも強く支配される。超伝導セラミックスについても単一で均質な結晶相の作製に加えて焼結体の高密度化、結晶粒界面の制御など、微細構造について解決しなくてはならない問題を多くかかえている。

高温超伝導体として注目を集めている Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導セラミックス*は Y-Ba-Cu-O 系よりも高い臨界点を示し、化学的にも安定なことから実用化が多方面で期待されているものである。しかしながら Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導セラミックスは低温相 (80 K 相) 及び高温相 (110 K 相) といわれる異なる 2 種類の超伝導相があるため¹⁾、実際の試料で 100 K 以上の臨界点を示した例は極く少ない。このことは高温相の単相化が困難なことに加えて、結晶粒が薄い板状であるため粒界を介しての結合が弱くなりやすいことが原因と考えられている^{2), 3)}。

セラミックスの焼結密度を上げ、結晶粒間の結合を強めるにはホットプレスが有効である⁴⁾。本研究ではホットプレス法を活用して Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導セラ

ミックス焼結体を作製し、得られた試料の微細構造と超伝導特性との関係について検討した。

2. 試料作製と測定

BSCCO 超伝導セラミックスの合成プロセスを図 1 に示す。Bi, Sr, Ca, Cu の硝酸塩から出発して、それらの原子比が 1:1:2:4 になるよう秤量した。その混合粉末を空气中で 800°C、10 時間仮焼した。仮焼後の粉

Fig. 1. Flow chart of the sample preparation.

* (BSCCO と省略する)

末を 5 t/cm^2 , 500°C , 5 分間ホットプレスした後空气中で 870°C , 10 時間及び 100 時間加熱焼成し炉冷した。また比較試料を得るため、仮焼後の粉末を 5 t/cm^2 , 5 分間室温で加圧成形後空气中で 870°C , 10 時間及び 100 時間, 同様に加熱焼結させ炉冷した。

試料の抵抗率の温度特性はミニ冷凍機を用い室温から 20 K の範囲で測定した。微細構造の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い, 生成相の同定は X 線回折により行った。臨界電流密度は液体窒素中で四端子法により測定した。磁気特性は試料振動型磁力計を用いて測定した。

3. 結果と考察

図 2 に 870°C , 10 時間加熱後炉冷した焼結試料の抵抗率の温度特性を示す。試料 A は室温で加圧成形 (5 t/cm^2 , R. T.) 後, 試料 B はホットプレス (5 t/cm^2 , 500°C) 後, それぞれ 870°C に焼成した焼結体の特性である。図より試料 A は高温相と低温相の 2 相が認められるものの, 抵抗値はかなり低温まで下を引く, 20 K 付近でもゼロ抵抗を示していないことがわかる。これに対し試料 B は高温相の転移温度 110 K 付近で大きく抵抗率が減少し, 80 K でゼロ抵抗を示した。

図 3 に 870°C , 100 時間焼成後炉冷した焼結体の抵抗率の温度特性を示す。試料 C は常温加圧成形 (5 t/cm^2 , R. T.) 後, 試料 D はホットプレス (5 t/cm^2 , 500°C) 後加熱焼成した試料の特性である。両試料とも, 10 時間加熱のものより臨界点が高温に移動している。特に試料 D は, 図 4 に示すように off-set 温度 105.5 K の優れた特性となっている。鉛を含まない Bi-Sr-Ca-Cu-O 系でこのような高温で off-set 温度が観測された例は極く少ないように思われる。これら一連の結果からホットプレス法は焼結体の超伝導特性を改善するのに有効であり, 特に微細構造への影響に興味もたれる。

図 5 に焼結体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果を示す。各試料とも Bi-系特有の板状に結晶粒が成長している。また, ホットプレスを行った後焼成した試料, B 及び D は, 常温加圧成型後焼成した試料, A 及び C に比べ結晶粒の成長が顕著である。なお, これらの写真から, 870°C での加熱焼成時間を長くするほど結晶粒が成長することも見てとれる。つまり, 試料 D は最も粒成長が進みまた同時に緻密化も進んでいる。この試料 D が高い超伝導臨界温度を示したのは, このような微細構造の形成によるものと考えられる。

そこでホットプレスの効果を調べるため, 870°C に加熱する前の成形体について粒構造を観察した。その結果を図 6 に示す。常温加圧後の成形体 (a) に比べ, ホットプレス後の成形体 (b) では, 既にある程度粒成長が進みしかも板状粒子の配向が顕著である。また, もちろん

Fig. 2. Temperature dependence of the resistivity. Heated and sintered at 870°C for 10 h, (A) after cold pressed, and (B) after hot-pressed.

Fig. 3. Temperature dependence of the resistivity. Heated and sintered at 870°C for 100 h., (C) after cold pressed, and (D) after hot-pressed.

Fig. 4. Fine view of the temperature dependence of the sample (D).

んかさ密度も増している。このような望ましい粒構造が一旦形成されるため, 引き続く 870°C での加熱焼成により一層粒成長と高密度化が進むものと考えられる。図 7 に各試料の X 線図の一部を示す。ホットプレスの有無

Fig. 5. SEM images of the sintered samples.
(A) and (C) Cold pressed and sintered at 870°C for 10 and 100 h
(B) and (D) Hot-pressed and sintered at 870°C for 10 and 100 h

Fig. 6. SEM images of the pressed samples before sintering.
(a) After cold pressed (5 t/cm², at R. T., for 5 min)
(b) After hot-pressed (5 t/cm², at 500°C, for 5 min)

によらず 870°C に 100 時間加熱した試料には、10 時間加熱のものに比べ、高温相 (110 K 相) に特徴的な (002) 反射のピーク ($2\theta = 4.9^\circ$) が検出された。870°C での長時間の加熱により高温相の生成が進んでいる。

なお、超伝導転移点、on-set = 110 K, off-set = 100.5 K を示す試料 D の臨界電流密度は、77 K において

168.4 mA/cm², 下部臨界磁場, H_{c1} は 17 Oe (≈ 136 A/m) であった。

4. むすび

Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物超伝導焼結体の合成を試み次の結果を得た。

Fig. 7. A part of the X-ray diffraction patterns for Bi-Sr-Ca-Cu-O samples after heated and sintered at 870°C, (A) and (C) for 10 and 100 h after cold pressed, (B) and (D) for 10 and 100 h after hot-pressed.

(1) 870°Cにおける加熱焼結に先立ち、あらかじめ 500°C 5 t/cm², 5 min でホットプレスすることにより, on-set=110 K, off-set=105.5 Kの転移温度を示す, 良質な超伝導焼結体を得ることができた.

(2) 良好な超伝導特性を示す焼結体を得るためには, 一層の高密度化と, 長時間の熱処理による高温相の生成促進を図ることが重要である.

文 献

- 1) E. Takayama, Y. Uchida, Y. Matsui, H. Onoda and K. Kato, *Jpn. Appl. Phys.*, **27**, L556 (1988).
- 2) 村上雅人, 森田 充, 木村正雄, 沢野清志, 土井健司, 松田昭一, 第49回応用物理学会学術講演会予稿集, L121 (1988).
- 3) N. Murayama, E. Sudo and Y. Torii, 第27回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, L90 (1989).
- 4) S. Okamoto, M. Arase and S.I. Okamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 110-11 (1969).