研 究

包 晶 反 応 に よ る $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の 生 成

岡山大学工学部精密応用化学科	高田 潤、北口 仁、尾坂 明義、三浦 嘉也、高橋 克明
京都大学化学研究所	池田 靖訓、高野 幹夫、坂東 尚周
京都大学工学部金属加工学科	富井 洋一
京都大学教養部	山本 直一、岡 与志男

Jun Takada, Hitoshi Kitaguchi, Akiyoshi Osaka, Yoshinari Miura, Katsuaki Takahashi, Yasunori Ikeda, Mikio Takano, Yoshichika Bando, Yoichi Tomii, Naoichi Yamamoto and Yoshio Oka : Formation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ by peritectic reaction

The decomposition process on heating and the crystallization process from a liquid on cooling for high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x \sim 7$) have been studied through thermal analysis, microstructural observation, compositional and X-ray analyses. On heating, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ decomposes at 993°C in air to Y_2BaCuO_5 and a liquid due to an incongruent melting. On cooling, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ crystallizes around the primary crystal Y_2BaCuO_5 from a liquid as a result of a peritectic reaction. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ was also found to grow markedly in the sample cooled slowly to 760°C from 1200°C .

(Received December 7, 1987)

I. 緒言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x \sim 7$) は、 90K 級の酸化物高温超電導物質として多くの研究がなされている。¹⁻³⁾ この物質を加熱すると 1000°C 付近の温度で半溶融が起これとする報告⁴⁻⁶⁾があるが、その詳細は明らかでない。また、融液からの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の晶出過程については現在のところ殆ど知られていない。⁵⁾

我々は、この物質の加熱による分解と凝固過程の解明を目的として以前から研究を行っており、

その成果の一部を既に報告した。⁷⁾ 今回更に詳細な研究を行ったので、本報告は今回得られた結果と前報の結果を総合的に検討したものである。先ず、熱分析によって $YBa_2Cu_3O_x$ の加熱時の分解温度を決定した。次に、分解温度以上に加熱後急冷した試料について組織観察、組成分析及びX線分析を行い、加熱による分解過程を検討した。一方、3種類の冷却速度によって作製した試料について上記と同様の観察及び分析を行って凝固過程について検討した。

II. 実験方法

$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%)、 $Ba(NO_3)_2$ (99.3%)、 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (99.3%) を出発原料とした。これらを用いて通常の硝酸塩共沈法により合成した粉末を乾燥後、大気中500℃で2時間1次焼成し、これを約1300 kg/cm²の圧力で直径10 mm、厚さ約2 mmのペレットにプレス成形した。このペレットを大気中920℃で、24時間保持して2次焼成を行い、その後400℃まで炉冷した。合成した試料の組成については、Y:Ba:Cuの原子比が1.0:2.0:3.0であることをICP分析によって確認した。更に、粉末X線回折法(XRD)によって試料が斜方晶単相であることを確かめた。この $YBa_2Cu_3O_x$ 試料について以下の3種類の熱処理を行った。

実験1では大気中で室温から1200℃まで9.3℃/minの速度で昇温し、1200℃で20 min保持後、1000℃まで0.5℃/minの速度で徐冷し、その後炉冷した。この熱処理は、熱分析装置(理学DTA-TG)を用いて行った。実験2ではペレット試料を予め900℃に制御してある炉の中に挿入し、これを1050℃まで5℃/minの速度で昇温後室温まで急冷した。実験3では試料を実験2と同様900℃の炉に挿入した後、10℃/minで1200℃まで昇温し、1200℃で20 min保持した後以下の6段階の冷却を行った。①1200℃から1050℃まで徐冷、②1050℃で15 min保持、③1050℃から900℃まで徐冷、④900℃で1 h保持、⑤900℃から760℃まで徐冷、⑥760℃から室温まで急冷。徐冷過程①、③、⑤における冷却速度は、各々0.3、0.5、0.3℃/minとした。実験1、2、3で得られた試料を以後各々試料#1、#2、#3と呼ぶこととする。

3種類の試料を研磨し、その研磨面の組織を電子線マイクロプロブX線分析装置(EPMA、日立X-650)によって観察した。同時に、試料中に存在する各相について、定量ZAF(Z:原子番号、A:吸収、F:蛍光励起)補正法を用いたエネルギー分散型特性X線(EDX)分析によって組成を決定した。標準試料として Y_2BaCuO_5 を用いた。また、XRDによって試料中に存在する相の同定を行った。

III. 結果

1. 熱分析及びXRD分析

実験1において、昇温時の重量変化及び示差熱分析を行った結果、993℃で大きな吸熱ピークが、1000℃では著しい重量減少が認められた。後述するように、1050℃から急冷した試料

#2についての組織観察と組成分析の結果及びXRD分析の結果から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は存在せず、 Y_2BaCuO_5 が形成されていることが確認された。これらの結果を考慮すると、 993°C での吸熱ピークは、次式で示される $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ のIncongruent Meltingに因るものと判断される。

ここで、Lは液相を表す。また、 1000°C での重量減少は、Kannoら²⁾が指摘したように、 993°C で形成された液相中での Cu^{2+} の Cu^{+1} への還元反応によるものと考えられる。

試料#1と試料#3についてXRD分析した結果、いずれの試料中においても $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、 Y_2BaCuO_5 、 CuO が認められた。

2. 組織観察と組成分析

2.1 試料#2について

1050°C まで昇温後急冷した試料#2の組織(2次電子像, SEM像)をFig. 1に示す。図中には白色の相aと灰色の相bの2つの相が観察される。EDXによる組成分析の結果、相aは Y_2BaCuO_5 、相bは BaCuO_2 であり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は存在しないことが判った。つまり、 1050°C では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は式(1)で表されるIncongruent Meltingによって Y_2BaCuO_5 とBa, Cuに富んだ組成の液相に分解していると判断される。また、この試料では 1050°C から急冷したため、以下に述べる包晶反応が殆ど進行しなかったと考えられる。

2.2 試料#1について

1200°C まで昇温後 1000°C まで徐冷して、その後急冷した試料#1についての代表的な組織(SEM像)をFig. 2⁷⁾に示す。黒い基底相A、分散相B, Cの3相の存在が認められた。相Cは相Bを包み込むように晶出している。このような組織はいわゆる包晶組織として知られており、相Bと液相との包晶反応によって相Cが形成したことを示唆している。Fig. 3⁷⁾に相A, B, CのEDXスペクトルを示す。相AではY, Baは検出されず、Cuのみが認められた。XRD分析の結果

Figure 1 Microstructure (SEM image) observed in the sample #2 quenched from 1050°C . Phases a and b have been identified as Y_2BaCuO_5 and BaCuO_2 , respectively, by EDX analysis using the quantitative ZAF corrections.

Figure 2 Typical microstructure (SEM image) found in the sample #1 furnace-cooled from 1000°C. Phases A, B and C are CuO, Y_2BaCuO_5 and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, respectively, as confirmed by EDX and XRD analyses.⁷⁾

Figure 3 Energy dispersive X-ray (EDX) spectra for the three phases (a)A, (b)B and (c)C (see figure 2) for the sample #1.⁷⁾ These spectra correspond to (a)CuO, (b) Y_2BaCuO_5 and (c) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

をも考慮すると、相AはCuOであると判断される。相BとCではY, Ba, Cuの3元素とも検出されたが、それらの強度比が両相で異なっていた。ZAF補正を用いた定量組成分析とXRD分析の結果を総合して判断すると、相B, Cはそれぞれ Y_2BaCuO_5 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ であった。これらの結果から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は以下に示す

包晶反応によって初晶 Y_2BaCuO_5 の周りを取り囲むように晶出することが明らかとなった。

この試料には、上述の組織以外に基底相 BaCuO_2 と分散相 Y_2BaCuO_5 とが存在する領域も認められた。詳細については前報⁷⁾に示した。

Figure 4 Typical microstructure and maps of characteristic X-ray for the sample #3 quenched from 760°C after slow cooling from 1200°C. (a)Reflected electron image: (b)absorbed electron image: (c), (d) and (e) are maps of characteristic X-rays of Y, Ba and Cu, respectively. Phases 1, 2, 3 and 4 were identified as $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, CuO, BaCuO_2 and Y_2BaCuO_5 , respectively, as confirmed by XRD analysis.

2.3 試料#3について

1200°Cまで昇温後760°Cまで徐冷し、その後急冷した試料#3の組織と特性X線の分布をFig. 4に示す。Fig. 4(a)、(b)は、各々反射電子像(REI)と吸収電子像(AEI)である。REIでは、基地相1、黒色相2、丸味をおび且つ膨れた相3の3つの相が認められた。一方、AEIでは、基地相1、白色相2(REIでの黒色相2に対応)、丸味をおびた相3とこれらの相以外に黒色の分散相4が認められ、合計4相が存在することが判った。Fig. 4(c)、(d)、(e)は、各々Y, Ba, Cuの特性X線の分布図である。これらの結果及びXRDの結果より、相1は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、相2は CuO 、相3は BaCuO_2 、相4は Y_2BaCuO_5 であると判断された。この試料については研磨時に極量の水を使用したために、研磨面上の BaCuO_2 が水と更には空気中の CO_2 と反応して BaCO_3 を生成した結果膨張し、Fig. 4(a)及び(b)の相3の様相を呈したものと考えられる。

試料#2と#3に存在する相は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、 Y_2BaCuO_5 、 BaCuO_2 、 CuO の4相であるが、これらの組織は著しく異なっている。最も大きな差異は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 相の形態及びこの相が占める面積比である。つまり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 相は、試料#2では Y_2BaCuO_5 を取り囲むように形成されているので、この相が試料全体に占める面積比は小さい。他方、試料#3においては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が基地相として形成されているため、非常に大きな面積を占めている。これらの差は、試料の冷却速度の違いに帰因していると考えられる。

IV. 考察

凝固組織とY-Ba-Cu-O系状態図とは密接に関係しているので、以下にこれらについて考察する。

Y_2O_3 -BaO-CuO系の状態図の等温断面図は既に幾つか報告されている。⁸⁻¹⁰⁾ 我々もこの系の900°Cにおける状態図を詳細に研究し、その成果を本特集号で発表している。¹¹⁾ Fig. 5(a)にこの900°Cでの状態図の一部を示す。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は、式(1)に示したように Y_2BaCuO_5 と液相とに分解することを考慮に入れ、

Figure 5 Isothermal and vertical section of a part of an equilibrium phase diagram for the Y_2O_3 -BaO-CuO system. (a) Isothermal section at 900°C and (b) vertical section containing $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and Y_2BaCuO_5 . L represents a liquid. T_P is the peritectic temperature and T_E the eutectic temperature. T_1 is a temperature between T_P and T_E . C_S and C_L are compositions of Y_2BaCuO_5 and the liquid, respectively, for the peritectic reaction. 123 and 211 represent $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and Y_2BaCuO_5 , respectively.

Fig. 5 (a) における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ と Y_2BaCuO_5 とを含む垂直断面について次に議論する。Fig. 5 (b) には模式的な垂直断面図を示す。図中の X は、その組成が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ と Y_2BaCuO_5 とを結ぶ線と $\text{BaO}-\text{CuO}_2$ 元系を示す線との交点で表される仮想的な化合物である。この組成近傍での状態図は現在のところ不明である。図中の L は液相を表わす。式 (1) で示される 993°C (T_p) における Incongruent Melting は図中直線 $c_s c_L$ で表される。 c_s は Y_2BaCuO_5 の組成であり、 c_L はこれと平衡する液相 L の組成を表している。 Y_2BaCuO_5 は 1350°C 以上の温度で融解すると言われている。⁴⁾ また、本研究の予備実験で 1200°C まで昇温後直接急冷した試料を観察した結果、試料の一部は溶融しているが、完全には溶けていないことが判った。 1050°C まで昇温後急冷した試料 # 2 についても同様の結果を得た。したがって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ に対応した組成では、 1200°C あるいは 1050°C において固相 Y_2BaCuO_5 と液相が共存している状態であると判断される。更に、 993°C 以下に共晶反応が存在すると報告されているが、^{6), 12), 13)} 我々の現在までの実験結果からは、共晶温度 (T_E) は $800-900^\circ\text{C}$ の範囲に存在すると推定される。

Fig. 5 (b) に基づいて本研究の結果を検討する。 1050°C まで昇温後急冷した試料 # 2 では、 993°C で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が、式 (1) のごとく Incongruent Melting によって Y_2BaCuO_5 と組成が c_L の液相とに分解する。試料 # 2 について III, 2, 1 で示されたように、液相組成 c_L は Y が少なく Ba, Cu に富む組成である。更に、 1050°C から急冷した場合には、式 (2) で表される包晶反応は殆ど起こらず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は晶出しないことが明らかとなった。しかし、包晶温度 993°C よりも高い温度 1000°C から冷却した場合でも、試料 # 1 では炉冷したために初晶 Y_2BaCuO_5 と液相との包晶反応が僅かに進行し、その結果 Fig. 2 に示した包晶組織が形成されると考えられる。

試料 # 3 は、 1050°C から包晶温度 993°C を徐冷にて通過し、更に 900°C で 1 時間保持したために十分包晶反応が進行して $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が成長した結果、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が基底相の組織 (Fig. 4) を呈したと考えられる。この $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の成長過程については少なくとも 3 通り過程が考えられる。1 つは、Fig. 2 で示された Y_2BaCuO_5 (相 B) のまわりの皮状の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (相 C) が、冷却時に Y_2BaCuO_5 との熱膨張係数の差などの原因で破壊されるか、或は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が成長するに伴って Y_2BaCuO_5 と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の間に間隙が生じて、その隙間に液相が入り込んで Y_2BaCuO_5 と液相が接触、反応して新たに $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が晶出、成長する場合である。可能な第 2 の過程は、 Y_2BaCuO_5 の周囲の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 固相中を主として Y が拡散し、既に形成されている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ と液相との界面で液相と出会い、そこで新しく $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ を形成し成長が進行する過程である。いま 1 つの過程としては、包晶温度 (T_p) 以下で且つ共晶温度 T_E 以上の温度 (例えば Fig. 5 (b) 中の T_1) において、液相から直接 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が晶出する過程が考えられる。これらのいずれの過程が実際に起こっているかは現時点では判断できないが、この問題を明らかにするべく、現在更に研究を行っている。

V. 結言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の加熱による分解及び融液からの凝固過程を明らかにする目的で、 1050°C または 1200°C まで昇温した後、種々の速度で冷却した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ について、熱分析、組織観

察、組成分析、X線回折を行い、以下の結果を得た。

(1) 熱分析の結果および1050°Cまで昇温後急冷した試料の組織観察、組成分析の結果より、YBa₂Cu₃O_xは993°CでIncongruent Meltingを起こしY₂BaCuO₅と液相とに分解することが判った。

(2) 1200°Cまで昇温後1000°Cまで徐冷し、その後炉冷した試料においては、次式で示される包晶反応の結果、YBa₂Cu₃O_xが初晶Y₂BaCuO₅の周りに晶出することが明らかとなった。

(3) 1200°Cまで昇温後760°Cまで徐冷した試料では、YBa₂Cu₃O_xの成長が著しいことを確認した。

終わりに、本研究を行うにあたり有益な御助言を戴いた高田利夫博士、明石雅夫博士、中西典彦博士、木山雅雄博士に深く感謝します。また、EPMA分析に御協力戴いた畦崎輝義氏に厚く御礼申し上げます。実験に御協力戴いた桑原秀行氏、大野正氏、岡村敏彦氏、海池正明氏、国重伸一氏に感謝致します。

参考文献

- 1) F.Izumi, H.Asano and T.Ishigaki: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), L617.
- 2) R.Kanno, Y.Takeda, M.Hasegawa, O.Yamamoto, M.Takano, Y.Ikeda and Y.Bando: Mat. Res. Bull. [in press]
- 3) H.mazaki, M.Takano, Y.Ikeda, Y.Bando, R.Kanno, Y.Takeda and O.Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), L1749.
- 4) 平林: 日本金属学会会報, 26(1987), 943.
- 5) K.Takagi, K.Miyauchi, Y.Ito, T.Aida, H.Hasegawa and U.Kawabe: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), L699.
- 6) S.Takekawa and N.Iyi: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), L851.
- 7) J.Takada, H.Kitaguchi, A.Osaka, Y.Miura, K.Takahashi, M.Takano, Y.Ikeda, Y.Bando, N.Yamamoto, Y.Oka and Y.Tomii: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), L1707.
- 8) K.G.Frace and D.R.Clarke: Adv. Ceramic Mat. 2(1987), 295.
- 9) R.S.Roth, J.R.Dennis and K.L.Davis: Adv. Ceramic Mat., 2(1987), 303.
- 10) G.Wang, S.J.Hwu, S.N.Song, J.B.Ketterson, L.D.Marks, K.R.poeppelmeier and T.O.Mason: Adv. Ceramic Mat., 2(1987), 313.
- 11) Y.Ikeda, M.Takano, Y.Bando, H.Kitaguchi, J.Takada, Y.Miura, A.Osaka and K.Takahashi: 粉体および粉末冶金, 特別号. [印刷中]
- 12) 小松, 林, 井上: Boundary, No.7(1987), 8.
- 13) 張, 高山, 長村: 日本金属学会会報, 26(1987), 954.