Bi₂O₃-PbO-RO(R=Ca, Sr) 系 状 態 図 について

岡山大学工学部 高田 潤, 大野 正, 北口 仁
 小田 喜一, 尾坂 明義, 三浦 嘉也
 京都大学化学研究所 池田 靖訓, 高野 幹夫, 坂東 尚周

Jun Takada, Masashi Ohno, Hitoshi Kitaguchi, Kiichi Oda, Akiyoshi Osaka, Yoshinari Miura, Yasunori Ikeda, Mikio Takano and Yoshichika Bando : Equilibrium Phase Diagrams for the Systems Bi₂O₃-PbO-CaO and Bi₂O₃-PbO-SrO at 873K and 1073K in Air.

Equilibrium phase relationships for the pseudo-ternary systems Bi₂O₃-PbO-CaO and Bi₂O₃-PbO-SrO at 873K and 1073K in air have been studied mainly by the powder X-ray diffraction method. At 1073K, the regions of liquid or liquid plus solids were determined in the both systems. In these systems we found two new solid solutions (α and β) and two new compounds (Bi₈Pb₇Ca₂O_x and Bi₈Pb₉Sr₃O_x). Two new compositions Bi₃Ca₂O_x and Bi₁₁Pb₄O_x were proposed instead of Bi₁₀Ca₇O₂₂ and Bi₃PbO_x already reported, respectively.

(Received December 8, 1988)

1. 緒言

Bi-Sr-Ca-Cu-O系高温超電導体¹⁾は、Y-Ba-Cu-O系に比べて高い臨界温度(T_c)を示すことが判明して以来大きく注目されてきた。しかし、得られたBi-Sr-Ca-Cu-O系超電導体はT_c≒105Kの相(高温相)と、T_c≒80Kの相(低温相)等からなる混合物であり、高温相のみを得ることは非常に困難であった。既に報告²⁾したように、Biの一部をPbで置換することによって高温相の比率を高めることができる。異相の生成を抑えて高温相の単相化をはかるには、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超電導体の全ての系の生成相を検討し、その相関係を明らかにする事は有用である。そこで本研究では、まず基礎的な系としてBi-Pb-Ca-O系及び、Bi-Pb-Sr-O系の大気中873Kと1073Kにおける状態図を作成し、それぞれの状態図の比較検討を行った。実験温度は固相法による合成を念頭において液相領域のない873Kと、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体の合成に通常用いられる温度に近い1073Kを選んだ。

II. 実験方法

出発試薬には、Bi₂O₃（ナカライテスク株式会社製試薬特級純度99.9%）、PbO（ナカライテスク株式会社製試薬特級純度99%）、CaCO₃（関東化学株式会社製試薬純度99%）、SrCO₃（ナカライテスク株式会社製試薬特級）を用いた。これらの所定量をメノウまたはアルミナの乳鉢中で混合し、約1300kg/cm²で直径20mm、厚さ数mmのペレット状にプレス成形した。これをアルミナ坩堝に入れ、大気中873Kにおいて合計41～441時間の熱処理を行った。実験温度がCaCO₃とSrCO₃の分解温度以下であること、及びCaOとSrOの融点が高いことから、CaOあるいはSrOの濃度の高い領域では、873Kにおける平衡の到達に長時間を必要とすることが予想される。そこで一部の試料については、973Kあるいは1073Kで17～233時間の予焼を行った後、再度873Kにおいて熱処理を加えた。全ての試料は均質化のため熱処理中数回の粉砕及び再プレス成形を行った。試料は熱処理ごとに室温まで急冷し、粉末X線回折法（XRD）により生成相の同定を行った。また873Kでの熱処理後、試料の一部を粉砕して直径10mm、厚さ数mmのペレット状に再プレス成形した。これをムライトボートに入れ大気中1073Kにおいて約15分間保持した後室温まで急冷し、XRDによる生成相の同定と、目視による試料の形状観察を行なった。本研究で新たに見出した化合物については、XRDで単一相であることを確認した後、ICP発光分析を行い組成を決定した。

III. 結果及び考察

1. Bi₂O₃-PbO-CaO系状態図

大気中873KにおけるBi₂O₃-PbO-CaO系状態図をFig. 1に示す。現在までに報告されている化合物Bi₁₂PbO₂₈³⁾, Bi₂Pb₃O_x⁴⁾, Ca₂PbO₄⁵⁾, Bi₁₄Ca₅O₂₆^{6), 7)}, Bi₂CaO₄^{6), 7)}, Bi₆Ca₇O₁₆^{6), 7)}の存在は確認された。Bi₂O₃-PbO系では、一定の組成範囲においてBi_{1-a}Pb_aO_xで表される2種類の固溶体（S.S.1とS.S.2）が形成される⁴⁾ことが確認された。873KにおけるS.S.1の固溶範囲は、 $0.35 \leq a \leq 0.44$ と報告⁴⁾されているが、本研究では $0.34 \leq a \leq 0.50$ となり、 $0.27 < a < 0.34$ ではS.S.1とBi₁₁Pb₄O_xとの2相共存、 $0.50 < a < 0.60$ ではS.S.1とBi₂Pb₃O_xとの2相共存となる事が判明した。S.S.2は $a=1.00$ の γ -PbO（orthorhombic）にBi原子が固溶⁴⁾したもので、873KにおけるS.S.2の固溶範囲は、 $0.90 \leq a \leq 1.00$ と報告⁴⁾されているが、本研究では $0.85 \leq a \leq 1.00$ となり、 $0.60 < a < 0.85$ ではS.S.2とBi₂Pb₃O_xとの2相共存となる事が判明した。同様にBi₂O₃-CaO系では、Bi_{1-b}Ca_bO_xで表される固溶体S.S.3を形成する^{6), 7)}ことが確認された。本研究において873KにおけるS.S.3の固溶範囲は $0.13 \leq b \leq 0.20$ となり、 $0 < b < 0.13$ ではBi₂O₃とS.S.3との2相共存、 $0.20 < b < 0.26$ ではS.S.3とBi₁₄Ca₅O₂₆との2相共存となる事が判明した。さらに固溶体S.S.3に少量のPb原子が固溶する事も判明した。Confiantらによって化合物Bi₁₈Ca₇O₂₂が報告^{6), 7)}されているが、本研究ではその組成で試料を作成したところ、異相Bi₆Ca₇O₁₆が少量存在する事が明らかとなった。またBiefeldらによって報告⁴⁾されている化合物Bi₃PbO_xの作成を試みたところ、その組成では異相Bi₁₂PbO₂₂が存在することが判明した。そこでこれら2種類の化合物の組成について詳細に

Fig.1 Equilibrium phase diagram for the system Bi_2O_3 - PbO - CaO at 873K in air. α , β and 872 represent α -solid solution, β -solid solution and $\text{Bi}_8\text{Pb}_7\text{Ca}_2\text{O}_x$, respectively.

Fig.2 XRD pattern for α -solid solution of typical atomic ratio (Bi:Pb:Ca=571:286:143).

Fig.3 XRD pattern for β -solid solution of typical atomic ratio (Bi:Pb:Ca=533:433:33).

Fig.4 XRD pattern for the compound $\text{Bi}_8\text{Pb}_7\text{Ca}_2\text{O}_x$.

検討した結果、Bi₃Ca₂O_x及びBi₁₁Pb₄O_xの組成で単一相が得られた。また状態図の2相共存線を決定する際に、化合物の組成式をBi₁₀Ca₇O₂₂及びBi₃PbO_xとした場合には、2相共存線上にある組成で第3相が生成する等の矛盾が生じた。しかし組成式をBi₃Ca₂O_x及びBi₁₁Pb₄O_xとした場合にはそれらの矛盾は解決される。したがって本研究ではBi₃Ca₂O_x及びBi₁₁Pb₄O_xを化合物の組成式とした。Bi₂O₃-PbO-CaOの3元系では現在までに化合物の報告はないが、本研究において新たに3種類の化合物(固溶体α, 固溶体β, 化合物Bi₈Pb₇Ca₂O_x)が発見された。現在のところこれらの化合物の結晶系及び格子定数は決定されていない。固溶体αの代表的な組成(Bi:Pb:Ca=571:286:143)のXRDパターンをFig. 2に、固溶体βの代表的な組成(Bi:Pb:Ca=533:433:33)のXRDパターンをFig. 3にそれぞれ示す。化合物Bi₈Pb₇Ca₂O_xのXRDパターンをFig. 4に示す。この化合物はBi₈Pb₇Ca₂O_x以外の組成では異相が存在するため、固溶範囲をもたないと考えられる。

大気中1073KにおけるBi₂O₃-PbO-CaO系の相関係をFig. 5に示す。液相あるいは固液共存領域は1073Kにおける熱処理後の試料の目視観察及びXRDの結果から決定した。Bi₂O₃-PbOの2元系では、Bi₂O₃を除く試料に液相の存在が認められた。1073Kにおける固溶体S.S.3(Bi_{1-b}Ca_bO_x)の固溶範囲は、 $0.14 \leq b \leq 0.24$ と報告⁷⁾されているが、本研究では $0.07 \leq b \leq 0.23$ となった。1073Kにおいて化合物Ca₂PbO₄、Bi₁₄Ca₅O₂₆、Bi₆Ca₇O₁₆の存在を確認したが、化合物Bi₂CaO₄は確認できず、その組成では2種類の化合物Bi₁₄Ca₅O₂₆とBi₃Ca₂O_xとの2相共存となった。TG-DTAによる熱分析とXRDの結果から、化合物Bi₂CaO₄は約1023Kで2種類の化合物Bi₁₄Ca₅O₂₆とBi₃Ca₂O_xとに分解することが判明した。873Kにおいて見出した3元系化合物(固溶体α, 固溶体β及び化合物Bi₈Pb₇Ca₂O_x)を1073Kで熱処理したところ、どの試料にも液相の存在が認められた。XRDの結果からこれらの化合物の消失が確かめられたが、1073Kでの生成相を同定するまでには至っていない。

Fig.5 Phase diagram for the system Bi₂O₃-PbO-CaO at 1073K in air. Hatched area shows the region of liquid or liquid plus solids.

2. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SrO}$ 系状態図

大気中873Kにおける $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SrO}$ 系状態図をFig. 6に示す。本研究ではFig. 6の $\alpha\text{-}893\text{-PbO-Bi}_{11}\text{Pb}_4\text{O}_x\text{-}\alpha$ で囲まれた部分の平衡相関係を決定するまでには至っていない。現在までに報告のある化合物 Bi_2SrO_x ⁸⁾, BiSrO_x ⁸⁾, BiSr_3O_x ⁹⁾, Sr_2PbO_4 ¹⁰⁾ 及び SrPbO_3 ¹¹⁾ の存在は確認された。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系と同様に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ 系においてもある組成範囲で固溶体が形成される。この固溶体S.S.3はGuillermoらの報告⁹⁾にもあるように、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系の固溶体S.S.3と同一の結晶構造を持つ。固溶体S.S.3の組成式を $\text{Bi}_{1-b}\text{Sr}_b\text{O}_x$ で表すと、873Kにおける固溶範囲は、本研究では $0.15 \leq b \leq 0.23$ となり、 $0 < b < 0.15$ ではS.S.3と Bi_2O_3 との2相共存、 $0.23 < b < 0.33$ ではS.S.3と Bi_2SrO_x との2相共存となる事が判明した。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SrO}$ の3元系において新たに2種類の化合物(固溶体 α , $\text{Bi}_8\text{Pb}_9\text{Sr}_3\text{O}_x$)を見出した。池田らの報告⁹⁾によるとSrOを含む化合物(Sr_2CuO_3 , SrCuO_2 , $\text{Sr}_3\text{Cu}_5\text{O}_v$, 固溶体S.S.3等)は、Sr原子とCa原子との置換によって比較的容易に固溶体を形成する。このことから本研究の $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CaO}$ 系化合物と $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SrO}$ 系化合物においてもCa原子とSr原子の置換が考えられる。そこで、それぞれの系の化合物の結晶構造上の関連性を調べるためにXRDパターンの比較を行ったところ、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CaO}$ 系の固溶体 α と、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SrO}$ 系の固溶体 α とは同様のXRDパターンを示すことが判明した。このことから両者は同一の結晶構造を持つ固溶体であると考えられる。化合物 $\text{Bi}_8\text{Pb}_9\text{Sr}_3\text{O}_x$ のXRDパターンをFig. 7に示す。この化合物の結晶系及び格子定数は決定されていない。化合物 $\text{Bi}_8\text{Pb}_9\text{Sr}_3\text{O}_x$ は $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SrO}$ 系内においては、この組成以外では単一相にならないため固溶範囲を持たないものと考えられる。また化合物 $\text{Bi}_8\text{Pb}_9\text{Sr}_3\text{O}_x$ と化合物 $\text{Bi}_8\text{Pb}_7\text{Ca}_2\text{O}_x$ とはXRDパターン(Fig. 4とFig. 7)が明らかに異なり、結晶構造上の関連性は認められなかった。また現段階では組成については明確ではないが、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CaO}$ 系の固溶体 β と同様の結晶構造を持つ固溶体が $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SrO}$ 系においても存在する事が判明している。

大気中1073Kにおける $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SrO}$ 系の相関係をFig. 8に示す。液相あるいは固液共存領域は1073Kにおける熱処理後の試料の目視観察及びXRDの結果から決定した。化合物 BiSrO_x , BiSr_3O_x , Sr_2PbO_4 及び SrPbO_3 の存在は確認したが、化合物 Bi_2SrO_x は1073Kにおいては確認できず、その組成では固溶体S.S.3と未知の化合物が存在した。この未知の化合物は固溶体S.S.3と化合物 BiSrO_x の間の組成をもつ化合物と予想されるが、その詳細については現在検討中である。1073Kにおける固溶体S.S.3の固溶範囲は本研究では決定するまでには至っていないが、Guillermoらは $0.10 \leq b \leq 0.27$ と報告⁹⁾している。1073Kにおける報告値と本研究の873Kにおける固溶範囲 $0.15 \leq b \leq 0.23$ とから推測すると、温度の上昇と共に固溶体S.S.3の固溶範囲は拡大すると考えられる。873Kにおいて新たに発見した3元系の固溶体 α 及び化合物 $\text{Bi}_8\text{Pb}_9\text{Sr}_3\text{O}_x$ を1073Kにおいて熱処理したところ、どの試料にも液相の存在が認められた。XRDの結果から固溶体 α 及び化合物 $\text{Bi}_8\text{Pb}_9\text{Sr}_3\text{O}_x$ の消失は確かめられたが、熱処理後の生成相を同定するまでには至っていない。

3. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-RO}$ (R=Ca, Sr)系状態図の比較

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-RO}$ (R=Ca, Sr)系状態図を比較すると、前述のように873Kにおける $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CaO}$ 系の固溶体S.S.3, 固溶体 α , 固溶体 β と、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SrO}$ 系の固溶

Fig.6 Equilibrium phase diagram for the system Bi₂O₃-PbO-SrO at 873K in air. α and 893 represent α-solid solution and Bi₈Pb₉Sr₃O_x, respectively.

Fig.7 XRD pattern for the compound Bi₈Pb₉Sr₃O_x.

Fig.8 Phase diagram for the system Bi₂O₃-PbO-SrO at 1073K in air. Hatched area shows the region of liquid or liquid plus solids.

体 $S.S.3$, 固溶体 α , 固溶体 β はそれぞれ同一の結晶構造を持つ化合物で、 $Bi_2O_3-PbO-CaO$ 系の固溶体中の Ca 原子を Sr 原子で置換したものが $Bi_2O_3-PbO-SrO$ 系の固溶体であると考えることができる。さらに Bi_2O_3, PbO, CaO, SrO をそれぞれ頂点とする四面体の状態図を考えた場合、四面体内部では固溶体 $S.S.3, \alpha$ 及び β は組成に応じて Ca 原子と Sr 原子が置換していくことで、それぞれ $Bi_2O_3-PbO-CaO-SrO$ 系の固溶体を形成する事が予想される。

1073 Kにおける $Bi_2O_3-PbO-RO$ ($R = Ca, Sr$) 系状態図 (Fig. 5と Fig. 8) の液相あるいは固液共存領域は、比較的融点の低い Bi_2O_3-PbO の2元系を中心に存在する。また $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ 系超電導体の高温相の生成には液相が関与すると提案されている¹²⁾ が、本研究の結果からも超電導体作成プロセスにおいて、局所的な組成の偏り (例えば Bi_2O_3-PbO の濃度の高い部分) が存在していた場合、1073 K以上ではその部分が液相となって、高温相の生成に関与することが示唆される。また、 CuO を含む系での液相領域についても現在検討中である。

IV. 結言

大気中873 Kにおける $Bi_2O_3-PbO-CaO$ 系, $Bi_2O_3-PbO-SrO$ 系の状態図を決定した。これらの系の新たな3元化合物として2種類の固溶体 (α 及び β) と化合物 $Bi_8Pb_9Sr_3O_x$, 化合物 $Bi_8Pb_7Ca_2O_x$ を見出した。また現在までに報告されている化合物の組成 $Bi_{10}Ca_7O_{22}$ 及び Bi_3PbO_x では単一相とはならない事を明らかにし、代わりに $Bi_3Ca_2O_x$ 及び $Bi_{11}Pb_4O_x$ をそれぞれの化合物の組成式として提案した。大気中1073 Kにおける $Bi_2O_3-PbO-RO$ ($R = Ca, Sr$) 系の液相あるいは固液共存領域と平衡相関係の一部を明らかにした。

謝辞

本研究を行うにあたって、実験に協力して下さった岡山大学工学部 国屋 宏明, 佐藤 幸治両氏に厚くお礼申し上げます。また、ICP組成分析でご協力いただいた株式会社戸田工業の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L209.
- 2) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L1041.
- 3) JCPDS Card: 24-1184.
- 4) R. M. Biefeld, and S. S. White: J. Am. Ceram. Soc., 64(1981), 182.
- 5) Tromel: Z. anorg. allgem. Chem., 371(1969), 237.
- 6) P. Conflant, J. C. Boivin and G. Tridot: Compt. rend., 279C(1974), 457.
- 7) P. Conflant, J. C. Boivin and D. Thomas: J. Solid State Chem., 18(1976), 133.
- 8) R. Guillermo, P. Conflant, J. C. Boivin and D. Thomas: Rev. Chem. Miner., 15(1978), 153.
- 9) 池田, 大植, 稲葉, 坂東, 高野: 粉体および粉末冶金, 35(1988), 109.
- 10) Keester and White: J. Solid State Chem., 2(1970), 68.
- 11) Shannon: J. Solid State Chem., 3(1971), 184.
- 12) T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L2055.