Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系セラミックスの焼結および超伝導特性 におよぼす粉末粒度の影響

大阪大学工学部 真島 一彦, 永井 宏, 横田 勝
大阪大学大学院 大林 健, 友沢 淳

Kazuhiko Majima, Hiroshi Nagai, Masaru Yokota, Ken Ohbayashi and Atsushi Tomozawa : Influence of Particle Size on Sintering and Superconductivity of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System.

By using six different kinds of $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_y$ powders named A~E whose particle size is smaller in the sequence B-A-D-C(30)-C(60)-E and one kind of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$ powder named F whose particle size is almost similar to that of B powder, the influence of particle size on the amount of high T_c phase or superconductive property has been investigated.

Whereas the formation of high T_c phase in $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_y$ specimen was accelerated by using the smaller particle size powder, any remarkable relationship between superconductive property and particle size was not observed. On the other hand, the $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$ specimen showed both of high volume fraction of high T_c phase and the improved superconductive property.

The sintered density of the $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_y$ specimen once increased in the shorter sintering period than 24h, and decreased in the longer sintering period. However the $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$ specimen showed only decreasing tendency of sintered density even in the shorter sintering period. (Received June 6, 1989)

1. 緒言

Bi 系超伝導セラミックスには、 $T_c = 80\text{K}$ の低温相と、 110K の高温相が存在することが知られている。しかし、高温相を多量に含む試料を作することは困難であり、Pb を添加することによって高温相を多く含む試料を作ることが可能であることが明らかにされている¹⁾。この両相の比率は、各元素の組成比や焼結温度、時間、熱処理などによって大きく変化するとされている。以上の事を踏まえた上で、本実験では、焼結前の仮焼粉末の粒度や形状を変化させたものを作製し、それらが焼結に及ぼす影響を調べ、超伝導特性との関連について検討した。

2. 実験方法

本実験では、Bi, Pb, Sr, Ca, Cu の各硝酸塩と蔞酸アンモニウムを用いて、蔞酸塩法により組成比が $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_y$ となるように合成した。これを 1073K で、 10h 仮焼後、ジルコニア製のボールを用いたボールミルで 8h 粉碎した。(以下、A 粉末と記す。) また、比較のため、仮焼後に乳鉢で粉碎したものを作製した(以下、B 粉末と記す。)。次に、A 粉末をもとにして、振動ミルで 30分 、及び 60分 粉碎したもの(以下、各々 C(30)、C(60) 粉末と記す。)、テフロンでコーティングされたボールを用いたボールミルで粉碎したもの(以下、D 粉末と記す。) 及び、 2mm 中の YTZ ボールを用いたボールミルで粉碎したもの(以下、E 粉末と記す。) を作製した。また、これらとは別の組成で、短時間の焼結により高い率の高 T_c 相が得られると報告されている²⁾ $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$ を、上と同じ 1073K で 10h 仮焼後、乳鉢で粉碎し、作製した(以下、F 粉末と記す。)。これら 7 種類の粉末

を用いて、98MPaで圧縮成形して、2mm×6mm×20mm寸法の圧粉体を作製した。焼結は大気中で1123Kの温度下で、12hから336hまでの各時間で行なった。得られた焼結体に関して、密度の測定、SEMによる組織観察、4端子法による電気抵抗測定、X線回折などによって、超伝導特性との関連について検討した。なお、組織観察には日立製作所製X-650型走査電子顕微鏡を使用し、またX線回折には島津製XD-5A型X線回折装置を用いた。

3. 結果及び考察

Fig. 1に、各種方法により作製した粉末の形状を、SEMにより観察した結果を示す。Fig. 1 (a) 及び (b) から明らかな様に、同じ組成 ($\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_y$) のものを乳鉢で粉砕したB粉末より、10mmφのジルコニアボールにより8h粉砕したA粉末の方が、粉末の粒径は小さくなっている。このA粉末を、さらに2mmφのYTZボールを用いたボールミルで、500hの長時間粉砕を行なったE粉末の場合には、Fig. 1 (c) に示される様に、粉末が非常に微細であり、且つ丸みを帯びた形態となっている。上記の粉末以外のものについても、その形状をSEMにより観察したところ、各粉末の粒径は、 $\text{B} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{C} (30) \rightarrow \text{C} (60) \rightarrow \text{E}$ の順に、小さくなっていることが確かめられた。また、これらと異なる組成 ($\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$) のものを乳鉢で粉砕したF粉末では、Fig. 1 (d) に示される様に、同じ乳鉢粉砕のB粉末と同様に、大きい粉末が残留していることがわかる。

Fig. 2に、これらの粉末を用いて焼結した試料の、密度-焼結時間依存性を示す。但し、y軸上の点は、圧粉体密度を表している。ここで、同組成の粉末の中でも、E粉末の圧粉体密度が低くなっているのは、Fig. 1 (c) に示す様に、粉末が非常に微細で、しかも丸みを帯びているため、圧縮性が悪くなったことに起因するものと考えられる。なお、既述の様に、本実験では成形圧力を98MPa一定として実験を行なったが、成形圧力を種々変化させ、圧粉密度の値を揃えて実験することに関しては、別途検討中である。さて、図から明らかな様に、焼結密度の焼結時間依存性は、大きく分けて3つのグループに分けられる事がわかる。第1のグループは、AからDまでの粉末を用いた試料で、まず短時間側で、一旦焼結密度が上昇した後、膨張現象を呈するものであり、T. Hatanôらの報告³⁾と同様の傾向となっている。第2のグループは、E粉末を用いた試料で、圧粉体試料よりわずかに収縮した後、膨張現象に転ずるものである。第3のグループは、比較的便に供したF粉末を用いた試料であり、この場合には、短時間側の焼結でも、圧粉体試料からの密度の上昇は認められず、膨張現象のみが観察された。

次に、X線回折より求めた高T_c相の割合及びT_c温度に対する粉末粒度の影響を、各焼結温度を代表して、72h及び168hの場合について、それぞれFig. 3及び4に示す。まず、72h焼結試料では、高T_c相の割合は、Fig. 3 (a) に示す様に、A粉末より粒径の大きいB粉末を使用した試料の方が、わずかに多くなっているものの、その他の粉末を使用した試料では、粉末粒径が小さくなる程、高T_cの割合が増加する傾向にあることがわかる。一方、この場合のT_c温度と粉末粒径との間には、Fig. 3 (b) に示す様に、C (60) で少し高くなっている以外は、粒径が小さくなる程、T_c温度は低下する傾向にあり、少なくともFig. 3 (a) の様な傾向があるとは言いがたい。また、上記のA～E粉末とは組成の異なるF粉末を用いた試料では、既述の様に、B粉末とほぼ同様の粒径を有しているが、高T_cの割合は高く、且つT_c温度も高くなっている。

168h焼結した試料でも、Fig. 4 (a) に示す様に、高T_c相の割合は、Fig. 3 (a) の72h試料と同様、Bで少し高くなっているが、それ以外は、粉末粒径が小さくなる程、高くなる傾向にあることがわかる。ところが、T_c温度は、Fig. 4 (b) に示す様に、Dで低くなっている以外は、100Kから105Kの間に入っており、この場合も粉末粒径との間にFig. 4 (a) の様な傾向があるとは言いがたい。なお、この場合も、組成の異なるF粉末では、同じ粉末粒径のB試

料より、高 T_c 相の割合が高く、且つ T_c 温度も、A～Eのどの試料の値より高くなっている。

以上の様な結果から、試料中での高 T_c 相の割合を高めるためには、粉末粒径を小さくすることが有効であることが確かめられたが、その結果として、必ずしも、 T_c 温度も上昇出来るとは限らないことが明らかとなった。また、A～Eとは組成の異なるF試料では、72h焼結、168h焼結とも、高 T_c 相の割合が高く、且つ T_c 温度も高い、という良好な結果が得られたが、Fig. 2の焼結密度に関する結果から見ても、A～E試料が、短時間焼結では一旦収縮現象を示した後、膨張現象に転じているのに対し、このF試料では、最初から膨張現象のみが観察されるなど、焼結挙動の上でも大きな差異がある可能性がある。

この短時間焼結における収縮現象は、半溶融状態における焼結に起因するとも言われ³⁾、本Bi系超伝導体の作製上、極めて重要な意味を持っている。従って、上記のF試料について、今回行った12hよりさらに短時間側では収縮現象が認められるのか、またこのF試料の組成でも、粒度を変えると、超伝導特性にどのような影響を与えるか等、さらに詳しく検討したいと考えている。

最後に、168h焼結の試料を代表して、B粉末を使用したもの、及びE粉末を使用したものの表面を、SEMにより観察した結果を、それぞれFig. 5 (a) 及び (b) に示す。試料中に観察される板状組織は、B粉末を使用した場合より、E粉末を使用した場合の方が、細かくなっていることが明らかであり、これらの結果は、粉末粒径が細くなる程、高 T_c 相の割合が増加したFig. 3 (a) あるいはFig. 4 (a) の結果に対応しているものと考えられる。ただ、 T_c 温度との関係については、上記の板状組織から成る粒界部での構造や、あるいは、最近問題にされている結晶粒内での転位をも含んだ微細構造⁴⁾とも関連している可能性があるので、今後、さらに検討したい。

Fig.1 SEM photographs of $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_y$ powders (a), (b) and (c), and $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$ powder (d); (a), (b), (c) and (d) shows B, A, E and F powder respectively.

Fig.2 Sintering time dependence of apparent density for the specimen sintered at 1123K.

Fig.5 SEM photographs of the specimen sintered at 1123K for 168h ; (a) B powder and (b) E powder were used.

Fig.3 Particle size dependence of volume fraction of high Tc phase and Tc temperature ; sintering time : 72h.

Fig.4 Particle size dependence of volume fraction of high Tc phase and Tc temperature ; sintering time : 168h.

文献

- 1) M.Takano, J.takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tonii and H.Mazaki: Jpn. J.Appl.Phys.,27(1988), L1041.
- 2) S.Koyama, U.Endo and T.Kawai: Jpn.J.Appl.Phys.,27(1988), L1861.
- 3) T.Hatano, K.Aota, S.Ikeda, K.Nakamura and K.Ogawa: Jpn.J.Appl.Phys.,27(1988), L2055.
- 4) 高橋, 森, 石田: 日本金属学会講演概要,(1989.4月), 389.