Bi 系超電導体の相成長に及ぼす仮焼と冷却条件の影響

金属材料技術研究所 海江田義也, 小黒 信高, 太田口 稔
日立電線(株) 伊藤 圭二

Yoshinari Kaieda, Nobutaka Oguro, Minoru Otaguchi and Keiji Itoh : Effects of the Conditions of Calcination and the Cooling on the Growth of Superconductive Phase of Bi-System Superconductor.

The effects of the number of times for the calcinations and of the cooling rate are investigated to develop the fabrication technique of Bi-system superconductor. A temperature just below the softening of the specimen is selected as a calcinating and a sintering temperature. The content of Pb additive is substituted for 20% of Bi. The measurements of the magnetic susceptibility, resistivity, critical temperature, critical current, X-ray diffraction and SEM observation of the superconducting phase are carried out. From the results of the experiments to investigate the effect of the conditions of the calcination and cooling rate, the specimen after a second calcination and 0.1°C/min cooling rate shows good superconductivity and the critical current density $J_c = 49 \text{ A/cm}^2$.

(Received June 13, 1989)

1. 緒言

高Tc酸化物セラミックスの中では、金属材料技術研究所の前田ら¹⁾の発見によるBi系の酸化物セラミックスが現在最も高いTcを示しているが、このBi系超電導体は、従来のY系超電導体²⁾などに比較して臨界温度Tcが約110 Kと高く、経時変化が少なく、水に付けても劣化せず、Biは資源的に豊富である、などの利点がある。このため、実用化に大いに期待がかかったが、臨界電流密度Jcが低く、高Tc相と低Tc相が含まれていて¹⁾、通常の熱処理等では低Tc相ができやすく、Tcがなかなか100 Kを越えない、などの問題点がある。高Tc相の成長にはBiの一部をPbで置換することにより、容易になることが知られている³⁾。しかし、この系の原料制御を基礎とした実際の応用に耐える生産技術の開発研究は、低酸素分圧下での焼結⁴⁾、中間圧縮及び再焼結工程の導入⁵⁾など、まだ始まったばかりである。我々も既に添加Pbの量、焼結後の冷却速度、熱処理時間等の相成長に及ぼす効果を調べてきた。本研究では、その結果を踏まえてBi系の超電導材料の製造技術を拡大するため、粉末冶金技術の観点から、Bi系超電導体の相成長に及ぼす仮焼と焼結後の冷却条件の影響を調べた研究の結果に付いて報告する。

2. 実験方法

本研究では、原料粉末として、 Bi_2O_3 、 PbCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の高純度粉末を使用した。試料の作製は全て固相法で行い、粉碎及び混合には遊星型ボールミル（西独Fritsch製、容器とボール材質：超硬合金）を使用した。本試料には、高Tc相を容易に得るため³⁾、Pbを添加したが、その添加量は予備実験を行って最も効果が得る $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{SrCaCu}_2$ となるように秤量し、それぞれ混合した後、大気中800°Cで10時間仮焼きを1回行なった。その後再度粉碎して、混合し、同一条件でもう一度仮焼したものを作製した。今回は、高Tc相を形成しやすいと言われている組成（Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 0.92:0.17:0.955:1.015:1.53）⁶⁾や、低酸素分圧下での焼結⁴⁾は行なわなかった。試料調整条件をこのように2通りにして、仮焼き後試料を再度遊星型ボールミルで充分粉碎・混合して、これらを200MPaの成形圧で

直径11.3mm、厚さ約2mmのペレットに油圧成形し、大気中で844℃、60時間の本焼結を行ない、0.1℃/minの冷却速度で200℃まで徐冷した後、炉冷した。この焼結温度は予備実験を行なって選定した。臨界温度 T_c と超電導相の測定は交流法による帯磁率測定(測定電圧:100mV、測定周波数:313Hz)と4端子法で行った。また、液体窒素温度に於ける臨界電流密度 J_c の測定も行った。測定機器としては、住友重機械工業株式会社製の超電導物性測定装置(10K~300K)を用いた。また、試料の同定は、理学電機製のローターフレックスRU-300を使用した。測定条件は60kV、300mAで、ターゲットにはCuの $K\alpha$ 線を用い、Niフィルターを使用した。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the powders calcinated once and twice.

3. 結果と考察

Bi系の超電導材で高 T_c 相の単相を得ることは困難である。本研究では $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}$ の組成であるので、予備実験を行い、軟化温度を測定したところ、約850℃あった⁷⁾。従って、本研究では、844℃を仮焼と焼結温度として選択し、相成長の過程を検討した。図1に仮焼きを1回行っただけの試料と2回行った試料の本焼結前のX線回折図を示す。この両者を比較して見ると、仮焼きを2回行った試料では、仮焼き1回だけの試料よりも低 T_c 相のピークが伸びており、わずかだけでも高 T_c 相のピークも確認できた。また、仮焼き1回の試料で認められる BiSrCuO 相が仮焼き2回の試料には認められず、仮焼きを2回行うことにより、良好な効果が得られることが分かる。この効果は、単に仮焼き時間を2倍に延長しても得られないことから、再粉碎と混合の結果、未反応の部分が新たに反応できると考えられる。この仮焼き2回の試料の方が良い性質を持っていると考えられたので、この仮焼き2回の試料を大気中、844℃で60時間焼結し、0.1℃/minの冷却速度で200℃まで徐冷し、その後炉冷した。この試料の温度を上昇させながら帯磁率を測定した結果を図2に示す。この帯磁率曲線には、低 T_c 相が認められず、ほとんど高 T_c 相から成り立っており、明らかに仮焼き2回と徐冷の効果がでていていると考えられる。また、この測定値からは $T_c=109.5\text{K}$ となった。この同一試料を

Fig.2 Magnetic susceptibility against temperature.

分が新たに反応できると考えられる。この仮焼き2回の試料の方が良い性質を持っていると考えられたので、この仮焼き2回の試料を大気中、844℃で60時間焼結し、0.1℃/minの冷却速度で200℃まで徐冷し、その後炉冷した。この試料の温度を上昇させながら帯磁率を測定した結果を図2に示す。この帯磁率曲線には、低 T_c 相が認められず、ほとんど高 T_c 相から成り立っており、明らかに仮焼き2回と徐冷の効果がでていていると考えられる。また、この測定値からは $T_c=109.5\text{K}$ となった。この同一試料を

4端子法によって温度を下降させながら電気抵抗を測定したデータを図3に示す。この抵抗値の測定では106.5Kで完全に超電導となっている。しかし、 $T_{c\text{mid}}=110\text{K}$ であり、2段にはなっていない。こ

の試料を粉碎して、粉末法でX線回折を行った結果を図4に示す。比較的信頼性があると言われる低角度側のピーク ($2\theta=4.6^\circ \sim 4.8^\circ$ 付近のピークが高Tc相、 $2\theta=5.6^\circ \sim 5.8^\circ$ 付近のピークが低Tc相) で確認すると、低Tc相と高Tc相の両方が認められる。しかし、この図からは、高Tc相のピークが顕著に伸びているのが観察できる。

帯磁率や抵抗値の測定

からは、低Tc相はほとんど認められないのにX線回折図からは、低Tc相が認められる。これは伊藤⁸⁾らがY系超電導体で認めているように、高Tc相が結晶粒の外側を包み込むように発達し、結晶粒の内部に低Tc相が残留する形になったため、帯磁率では結晶粒の内部が測定できなかったことによると考えられる。また、高Tc相は結晶粒の外側に発達して、編目のように連なり、電子の経路は完全につな

がるので、抵抗値測定の場合にも、2段にはならなかったと考えられる。この試料は以上のように帯磁率や電気抵抗の測定で非常に良い性質を示したので、X線回折用に粉碎する前に液体窒素温度での臨界電流密度 J_c を測定した。その結果 $J_c=49\text{A}/\text{cm}^2$ であった。これは特殊な処理⁵⁾

を施していないバル

ク材としては比較的高い値である。この試料の破面をSEM観察した結果を図5に種々の倍率の写真で示す。これによれば、結晶粒が大きく成長している様子が分かる。また、高倍率で観察すると、超電導相が層状に成長しているのが観察される。しかし、若干ポーラスであることが J_c が大きく伸びなかった原因とも思われる。

Fig. 3 Resistivity against temperature.

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of the specimen.

4. 結言

Bi系の超電導材料の製造技術を拡大するため、超電導体の相成長に及ぼす仮焼と焼結後の冷却条件の影響を調べた。試料の作製は全て固相法で行い、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{SrCaCu}_2$ となるようにPbを添加し、大気

Fig.5 SEM observations of the specimens in various magnifications.

中800℃で10時間仮焼きを1回行なった試料と2回行なった試料を作製した。大気中で844℃、60時間の本焼結を行ない、0.1℃/minの冷却速度で徐冷した。臨界温度 T_c と帯磁率測定、液体窒素温度に於ける臨界電流密度 J_c の測定、X線回折、SEM観察も行った。仮焼きを2回行った試料のX線回折から、低 T_c 相のピークが伸びており、高 T_c 相のピークも確認できた。この仮焼き2回の試料の本焼結後の帯磁率曲線には、低 T_c 相が認められず、ほとんど高 T_c 相から成り立っており、4端子法による電気抵抗曲線でも2段にはなっていない。この試料のX線回折からは低 T_c 相と高 T_c 相の両方が認められた。高 T_c 相が結晶粒の外側を包み込むように発達し、結晶粒の内部に低 T_c 相が残留する形になったため、帯磁率では結晶粒の内部が測定できず、高 T_c 相が結晶粒の外側に発達して電子の経路が完全につながるの、抵抗値測定の場合にも2段にはならなかったと考えられる。臨界電流密度 J_c を測定した結果 $J_c = 49 \text{ A/cm}^2$ であった。こ超電導相が層状に成長しているのがSEMにより観察された。

謝辞

本研究は科学技術庁マルチコア・プロジェクト研究の原料制御コア研究の一環として行なわれたものである。同研究コア・リーダーの金属材料技術研究所反応制御研究部長吉松史朗博士と、同研究所

第1研究グループ総合研究官の前田弘博士のご指導に感謝致します。

文 献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L209.
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. 58(1987)908.
- 3) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L1041.
- 4) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L1460.
- 5) 浅野念久、前田弘: 粉体及び粉末冶金 35(1988)1020.
- 6) S. Koyama, U. Endo and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L1861.
- 7) 太田口稔、小黒信高、海江田義也、伊藤圭二: 粉体及び粉末冶金(1989)投稿中.
- 8) K. Itoh, H. Wada, T. Kuroda, Y. Kaieda, O. Odawara and T. Oie: Cryogenics 28(1988)575.