Bi 系超電導体の状態図

(助)超電導工学研究所 野田 保, 和泉 輝郎, 中村 有夫
塩原 融, 田中 昭二

Tamotsu Noda, Teruo Isuzu, Akio Nakamura, Yuu Shiohara and Shoji Tanaka: Phase Diagram of Bi-based Superconductors.

It is necessary to understand phase equilibria in the Bi-system to effectively produce superconductors in this system. Experiments were performed using a quench method together with microscopic study as well as composition analyses by ICP and EPMA. Equilibrium phases at different temperatures were investigated and plotted on a quasi-binary temperature versus composition diagram between the nominal compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223, the high T_c phase) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212, the low T_c phase). The liquidus temperature of the compound with the 2223 nominal composition found to be above 1100°C , and the primary solid phase formed to be Ca-rich oxide. These results contradict those in previously reported phase diagrams, in which the temperature of the liquidus is about 1000°C . The liquidus lines along the composition axis as well as the primary phase corresponding to these lines is also reported.

(Received November 27, 1989)

1. 緒言

熔融法により直接 Bi 系超電導体を製造する場合、チョコレート法に代表されるように液相及び初晶成分の同定が重要になる為、液相面を考慮した状態図が必要となる。しかしながら、現状では Bi 系状態図の報告は少ない。そこで、本報告では $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 相 (高 T_c 相、以下 2223 と記す) 組成及び、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 相 (低 T_c 相、以下 2212 と記す) 組成を含む成分下での擬三元系状態図を報告する。一般に、状態図の作成には、DTA を使用することが多いが、DTA 曲線のピークが多くその解析が困難な為、本研究では熔融急冷法により得た試料を ICP、EPMA 等で分析した。その結果 2223 組成の融点が、約 1560°C であり 2212 組成の融点が、約 1100°C であること、2223 組成及び 2212 組成融液からの初晶の組成が CaO (Sr を数% 固溶している) であることが確認された。これらのデータから、縦軸のパラメータを温度にした $(\text{Bi}, \text{Sr})\text{O}_{2.5}-\text{CaO}-\text{CuO}$ 系状態図を報告する。

2. 実験方法

試料は、 Bi_2O_3 、 CuO 、 CaCO_3 、 SrCO_3 粉末を、表-1 に示す組成比で混合し 800°C 大気中で 12 時間仮焼した。XRD により試料中の CaO 及び CaCO_3 の有無を測定し、それが存在した場合は、再度 880°C 大気中で 1 時間焼成し、その後初晶物質と考えられる CaO が共存していないことを確認する為、再び XRD により原料粉中に、 CaO 及び CaCO_3 の無いことを確認した。

このようにして得られた試料を直径5mm高さ5mmの白金セルに挿入し1400℃、1200℃、1000℃、930℃大気中で1時間保持（液相共存下である為1時間で、十分平衡状態となると考えた）した後、水中急冷した。

図-1に、(Bi, Sr)O_{2.5}-CaO-CuO系状態図におけるCaO-Bi₂Sr₂Cu₃O_x相（以下2203と記す）断面の液相線を示す。このような状態図では、温度を決定すると液相濃度も一義的に決定される。図-1でのL₁、L₂、L₃は2223仕込み組成でそれぞれ

1400℃、1200℃、1000℃における液相濃度で、この3点（L₁、L₂、L₃）とCaOの融点（初晶の組成は、CaOに対しSrが固溶しているが、その量が微少である為初晶の融点をCaOの融点で置き換える）を合わせた4点から液相線を導き、この結果から2223の融点を得た。晶出物質は、試料上部に浮上分離し、試料下部を含めたマトリックス相XRDによりは均一なガラス相であることが確認されたことから、試料下部は急冷直前の液相濃度を十分反映している。B-2、B-3、B-5（表-1での組成）の組成についても同じ手法で実験を行ない、2223から2212に向う液相線を得た。

Table-1 Experimental Composition.

	Bi	Sr	Ca	Cu
B-2223	2.0	2.0	2.0	3.0
B-1	2.0	2.0	1.9	2.9
B-2	2.0	2.0	1.7	2.7
B-3	2.0	2.0	1.5	2.5
B-4	2.0	2.0	1.4	2.4
B-5	2.0	2.0	1.2	2.2
B-6	2.0	2.0	1.1	2.1
B-2212	2.0	2.0	1.0	2.0

Figur-1 Liquidus line determination from phase diagram

3 結果

表-2に、表-1での組成で、急冷した試料の組織を示す。その組織は3つに分類され以下にそれを示す。

- 1) ガラス相
- 2) ガラス相中に初晶が晶出しているもの
- 3) ガラス相中に初晶及び第2相が晶出しているもの

初晶の組成は、 $(Ca_x, Sr_{1-x})O$ であることを第2相の組成は $(Ca_y, Sr_{1-y})CuO_2$ であることをEPMAにより同定した。また、表-3に示すように初晶中のSrの固溶量は、温度の上昇に従い増加する。図-2は、 $(Bi, Sr)O_{2.5}-CaO-CuO$ 系状態図で、この図における初晶-2223-2203の断面を図-3に示す。 L_1 、 L_2 、 L_3 とCaOの融点から液相線を得た、この結果から2223の融点が約1560℃であることがわかった。また、この液相線近似式より2223組成における液相面勾配が30℃/%であることがわかった。同様に、図-4に示すように2223から2212に向う液相線も得た。この液相線における2223組成での液相面勾配は、13℃/%である。

CaO-CuO擬二元系状態図はすでに報告されている[1]を、2223-2212と2223-2203に囲まれた液相面と、CaO-CuO擬二元系状態図のCaO液相線をむすぶことにより、図-5に示す3次元状態図を得た。この状態図から、以下のことが認められる。

- 1) 2223及び2212仕込み組成からの初晶は $(Ca_x, Sr_{1-x})O$ である。
- 2) $(Ca_x, Sr_{1-x})O$ 液相面は、広範囲に広がっている。
- 3) 2223仕込み組成の融点は、約1560℃
2212仕込み組成の融点は、約1100℃

今後は、第2相が初晶の下部でどのような広がりをもっているか調査することと、2212が初晶で出現する領域を調査する。

なお、本研究は、次世代産業技術研究開発の一環としてNEDOから委託を受けて実施したものである。

REFERENCE

- 1, A.M.M.Gadalla and J.White and Tranc. Brit. Ceram. Cream. Soc., 65[4] 185 {1966}

Figure-2 (Bi,Sr)O_{2.5}-CaO-CuO
pseudoternary phase diagram

Table-2

Quench temperature vs crystallization

	930' C	1000' C	1200' C	1400' C
B-2223	S,P	P	P	P
B-1	S,P	P	P	P
B-2	S,P	P	P	P
B-3	S,P	P	P	P
B-4	S,P	P	P	P
B-5	S,P	P	P	G
B-6	S,P	P	G	G
B-2212	S,P	P	G	G

P:Primary crystal
S:Secondary crystal
G:Glass

Figure-3 Pseudobinary phase diagram
on the primary crystal-2203
straight line.

Figure-4 Pseudobinary phase diagram
on the 2212-2223 straight
line.

Figure-5 3-dimension phase diagram
on the (Bi,Sr)O_{2.5}-CaO-CuO
triangle.