研 究

Bi-Pb 系酸化物高温超伝導体の HIP 処理

岡山大学工学部

高田 潤, 浅野 浩章, 北口 仁

小田 喜一, 尾坂 明義, 三浦 嘉也

防衛大学校物理

間崎 啓匡

(株)神戸製鋼所 超電導・低温技術センター 渋谷 和幸, 小川 陸郎

Jun Takada, Hiroaki Asano, Hitoshi Kitaguchi, Kiichi Oda, Akiyoshi Osaka, Yoshinari Miura, Hiromasa Mazaki, Kazuyuki Shibutani and Rikuo Ogawa : **HIP Treatment on the Bi-Pb Oxide High-Tc Superconductor.**

It is well known that HIP treatment provides highly densified ceramics. The influences of HIP treatment on the densification of the Bi-Pb high-Tc ceramics and the electrical conductivity have been studied on the sample with a nominal composition of $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_x$. It was found that the density of the sample was attained over 90% of the theoretical density of the Bi-Pb high-Tc phase by the HIP treatment at 850°C for 2h. While the electrical resistance of the sample without HIP treatment decreased in linear with decreasing temperature from 280K to 120K and dropped to zero near 100K within the experimental limit, that of the HIP treated sample increased semiconductively between the temperature range from 280K to 110K, and below 110K gradually dropped to zero at 60-70K. However, the degradation of the HIP treated sample in the electrical conductivity was recovered by the heat treatment at 850°C for 48h in air. This behavior in the electrical conductivity seems to be associated with the precipitation of Ca_2PbO_4 in the grain boundary and the deficient of oxygen in the high-Tc phase.

(Received December 20, 1989)

I. 緒言

Bi 系酸化物高温超伝導体については、その発見¹⁾以来数多くの研究が行われてきた。我々は、Bi の一部を Pb で置換することにより容易に高温相 ($T_c \approx 107\text{K}$) を合成できることを既に報告した^{2), 3)}しかし、その線材としての実用化には臨界電流密度 (J_c) の向上が必要である。 J_c を向上させるためには、結晶粒子の配向性の向上や成形体の緻密化が有効と考えられる。特に緻密化については、従来よりセラミックスの製造プロセスにおいて使用されてきた HIP 処理が有効である。そこで本研究では、Bi-Pb 系試料について HIP を利用して緻密化を図り、HIP 処理が高温相の生成ならびに電気的特性に及ぼす影響についての基礎的検討を行った。

II. 実験方法

Fig.1に実験手順を示す。Bi、Pb、Sr、Ca、Cuの各硝酸塩と硝酸アンモニウムを用いて、硝酸塩法により組成比Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.96:0.24:1.0:1.1:1.6となるように原料粉末を作成した。これを乾燥・加熱分解反応させた後粉碎し、800℃-12h仮焼成した。これを直径約20mm、厚さ約1mmとなるように150MPaでプレス成形した。その後1回焼成として、850℃-24hまたは48h焼成した。一部の試料については2回焼成として、850℃-24hの焼成後さらに粉碎、再プレス成形し850℃-48h焼成した。以後、これらの850℃での1回ないし2回焼成をHIPの前処理と呼ぶ。さらに再び粉碎し、HIP処理用の仮成形として、直径約20mm、厚さ約3mmになるように150MPaでプレス成形した後、850℃-5h焼成した。以上の熱処理はすべて大気中で行った。これを金箔で包みガラス中に封入し、150MPaで850℃-2h、Ar-HIP処理した。さらにHIP処理試料の一部について、後処理として大気中850℃-48h焼成した。

試料のキャラクタリゼーションとしては密度測定、SEM観察、XRD分析を、また超伝導特性評価としては直流四端子法による電気抵抗測定を行った。

Fig.1 Block diagram of the experiment.

III. 結果

Table 1に、HIP処理前後の試料の密度を示す。すべての前処理条件の試料において、HIP処理により密度が理論密度(6.28~6.44 g/cm³)の90%以上まで増加する結果が得られた。Fig.2に、(a)850℃-24hの前処理を行った試料と(b)これをHIP処理した試料の破断面のSEM像を示す。前処理段階の試料には数十μmの板状粒子が生成しているのが認められ、その粒子間に多くの空隙が観察される。一方、HIP処理した試料ではほとんど空隙が見られず、粒子同士が密に詰まっていることがわかる。以上の密度測定と組織観察の結果から、HIP処理がBi-Pb系酸化物高温超伝導体試料の緻密化に大きな効果があることがわかった。

Fig.3に、前処理で850℃-24h焼成し仮成形した試料について、(a)HIP前の試料、(b)HIP処理した試料、(c)後処理した試料のXRDパターンを示す。HIP前の試

Table 1 Density for the samples before and after HIP treatment

前 処 理 条 件	密度(g/cm ³)	
	HIP前	HIP後
850℃-0h	5.24	6.23
850℃-24h	5.24	5.92
850℃-48h	5.41	6.29
850℃-(24+48)h	5.63	6.17

料は主として高温相(37 Å相)と低温相(30 Å相)からなっており、わずかの Ca_2CuO_3 が認められる。これをHIP処理した試料では低温相のピークは弱くなり、 Ca_2PbO_4 の生成によると考えられるピーク(図中△)が現れてくる。このHIP処理で生成する Ca_2PbO_4 では、通常800℃の仮焼で見られる Ca_2PbO_4 の(110)ピーク($2\theta=17.5^\circ$)よりもわずかに高角度側($2\theta=17.8^\circ$)に対応するピークが現れる。これは、池田ら⁴⁾ならびに武田ら⁵⁾が報告しているBi、Srを含有する Ca_2PbO_4 であると考えられる。また Ca_2CuO_3 のピークも依然として認められる。しかしHIP処理後大気中で熱処理すると、低温相のピークはさらに減少し、同時に Ca_2PbO_4 と Ca_2CuO_3 がほとんど認められなくなる結果、試料はほとんど高温相単相となる。同様の傾向がその他の前処理条件の試料についても認められた。すなわち、Bi、Srを含有する Ca_2PbO_4 はHIP処理によって生成するが、この相はその後の大気中で850℃-48hの後処理によって消失するため、試料中の高温相の割合が増加する。

Fig. 4に、(a)850℃-24h焼成した試料、(b)仮成形した試料、(c)HIP処理した試料、(d)後処理した試料

の電気抵抗の温度による変化を示す。850℃-24h焼成した試料では、 $T_c(\text{onset})=120\text{K}$ 、 $T_c(R=0)=99\text{K}$ であった。しかし、仮成形後は $T_c(\text{onset})=119\text{K}$ 、 $T_c(R=0)=94\text{K}$ を示し、わずかであるが低下した。この低下は、前処理の24hの焼成で生成

Fig.2 SEM images of the fracture surface for the samples (a)heat treated at 850℃ for 24h (before HIP), and (b)as HIP.

Fig.3 XRD patterns for the samples (a)heat treated at 850℃ for (24+5)h (before HIP), (b)as HIP, and (c)heat treated after the HIP treatment.

した高温相結晶粒子同士の電氣的接合が粉碎によって切断され、仮成形時の5 hの焼成ではこの接合が十分回復しないためと考えられる。HIP処理すると常伝導域での抵抗が半導体的な挙動を示すようになり、さらに $T_c(\text{onset}) = 110\text{ K}$ 、 $T_c(R \approx 0) = 65\text{ K}$ に低下する。この理由として、粒界近傍に絶縁相である Ca_2PbO_4 (Bi、Srを含有する)が生成したこと、あるいはHIP処理によって高温相粒子中の酸素濃度が増加し高温相そのものが半導体的となった可能性などが考えられる。しかし大気中で後処理すると、 $T_c(\text{onset}) = 122\text{ K}$ 、 $T_c(R \approx 0) = 100\text{ K}$ となり、電気抵抗的には $850^\circ\text{C} - 24\text{ h}$ 焼成の試料(a)と同程度まで回復した。この原因として、大気中での焼成によって Ca_2PbO_4 が分解し粒子間の電氣的接合がよくなること、あるいは高温相中の酸素濃度が回復することなどが考えられる。

Fig. 5に、前処理で2回焼成($850^\circ\text{C} - 24\text{ h}$ の焼成後さらに粉碎、再プレス成形し $850^\circ\text{C} - 48\text{ h}$ 焼成)を行った試料についての電気抵抗-温度曲線を示す。前処理段階の試料では $T_c(R \approx 0) = 107\text{ K}$ であり、Fig. 4(a)に示す1回焼成($850^\circ\text{C} - 24\text{ h}$)の場合よりも8 K高い。これは2回焼成した試料の高温相の割合が約90%と高くなっていること、あるいは48 hの2回目の焼成によって結晶粒子の電氣的接合が強められたことによると

Fig.4 Temperature dependence of electrical resistance normalized at 300K for the samples (a)heat treated at 850°C for 24h, (b)heat treated at 850°C for (24+5)h (before HIP), (c)as HIP, and (d)heat treated after the HIP treatment.

Fig.5 Temperature dependence of electrical resistance normalized at 300K for the samples (a)heat treated at 850°C for (24+48)h, (b)heat treated at 850°C for (24+48+5)h (before HIP), (c)as HIP, and (d)heat treated after the HIP treatment.

考えられる。しかし2回焼成後HIP処理した試料は、1回焼成の試料(Fig.4(c))と同様に、常伝導域での抵抗が半導体的な挙動を示し、 T_c が低下する($T_c(\text{onset})=106\text{ K}$ 、 $T_c(R=0)=70\text{ K}$)。この試料を大気中で後処理すると T_c は $T_c(R=0)=91\text{ K}$ と回復するが、前処理段階(a)あるいは仮成形後(b)の試料よりも顕著に低くなっている。後処理の効果について、2回焼成試料の後処理の結果(Fig.5(d))と、1回焼成試料の後処理の結果(Fig.4(d))を比較すると、HIPの前処理条件が後処理の効果に影響を及ぼすことがわかる。すなわち、前者では後処理により T_c の回復がわずかであるのに対し、後者では後処理によって前処理段階と同程度まで T_c が回復する。この原因については現在検討中である。

以上の結果より本研究では、HIP処理はBi-Pb系酸化物高温超伝導体の緻密化に大きな効果があるが、HIP処理によって電気的特性の劣化が認められることが明らかとなった。しかしその原因については、現段階では情報が不足しているために詳細な議論が行えない。現在、交流帯磁率測定や透過電子顕微鏡による構造解析を行い、さらに詳細な検討を行っている。

IV. 結言

850℃において種々の条件で焼成(前処理)した $\text{Bi}_{0.98}\text{Pb}_{0.24}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_x$ 試料を150MPaで850℃-2hのAr-HIP処理し、HIP処理の影響を密度、生成相、電気的特性について検討した。またHIP処理後大気中で850℃-48h熱処理(後処理)した試料においても同様の測定を行い、HIP後の後処理の効果について検討した。以下に、得られた結果をまとめて示す。

- (1) HIP処理はBi-Pb系酸化物超伝導体の緻密化に非常に大きな効果があり、150MPaで850℃-2hのAr-HIP処理をすることにより理論密度の90%以上の密度をもつ試料を作製できる。
- (2) HIP処理すると、絶縁相である Ca_2PbO_4 の生成が認められるとともに、半導体的電気抵抗-温度曲線を示し、 $T_c(\text{onset})$ および $T_c(R=0)$ が低下する。
- (3) HIP処理後、大気中での850℃-48hの熱処理により、試料はX線的にはほぼ高温相のみとなり $T_c(\text{onset})$ 、 $T_c(R=0)$ が回復する。

謝辞

本研究を遂行するに当たり、有益な御助言を頂いた京都大学化学研究所 高野幹夫氏、池田靖訓氏、伊藤浩之氏ならびに京都大学工学部 富井洋一氏に深く感謝致します。またSEM観察に御協力頂いた京都大学工学部 畦崎輝義氏に心より感謝致します。

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.Tomii and H.Mazaki : Jpn.J.Appl.Phys., 27(1988),L1041.
- 3) 小田喜一、北口仁、高田潤、尾坂明義、三浦嘉也、池田靖訓、高野幹夫、坂東尚周、山本直一、岡与志男、富井洋一、畦崎輝義、武田保雄、間崎啓匡 : 粉体および粉末冶金、35(1988),424.
- 4) 池田靖訓、伊藤浩之、広井善二、高野幹夫、北口仁、高田潤、小田喜一、三浦嘉也、武田保雄、間崎啓匡 : 粉体および粉末冶金、35(1988),965.
- 5) 武田保雄、菅野了次、谷川文祥、山本治、高野幹夫、池田靖訓、坂東尚周、高田潤、小田喜一、北口仁 : 粉体および粉末冶金、35(1988),923.