研 究

超微粉による Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導セラミックスの合成

金属材料技術研究所 大野 悟, 奥山 秀男,
本間 一広, 尾澤 正也

Satoru Ohno, Hideo Okuyama, Kazuhiro Honma and Masaya Ozawa : Synthesis of Superconductive Bi-Sr-Ca-Cu-O Ceramics from Ultrafine Powders.

In order to synthesis the superconductive Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics, ultrafine powders were prepared by arc-melting, evaporation and deposition of Bi, Sr, Ca and Cu metals in the 50% H_2 -Ar atmosphere at 0.1 MPa pressure ("hydrogen plasma-metal" reaction). Crystal structures of ultrafine powders obtained from Bi and Cu metals were found to be metallic phase of Bi and Cu, but in the case of Sr and Ca metals were found to be hydroxide compounds $[Sr(OH)_2$ and $Ca(OH)_2]$ of Sr and Ca. The specific surface area of Bi, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ and Cu ultrafine powders determined by BET method were 2.1, 20.0, 25.5 and 7.8 m^2/g , respectively.

The sintering and superconducting properties of Bi-Sr-Ca-Cu-O system (Bi:Sr:Ca:Cu = 4:3:3:6) were investigated by using a mixture of above ultrafine powders. DTA measurements indicated that the most favorable temperature range for solid-state sintering in air was between 830°C and 870°C, regardless of the mixed powders was calcined or not. When the mixed powder is sintered at the above temperature range for 3 - 5 h, a great amount of low T_c phase (80K) is formed in the sintered specimen, but sintering longer than about 20 h caused a decrease in low T_c phase and formation of a small amount of high T_c phase (110 K). It is found that high T_c phase is formed effectively by resintering of a compact prepared from the specimen including a great amount of low T_c phase.

(Received June 7, 1990)

1. 緒 言

著者らは前報に¹⁾において、炭素含有化合物を含まない物質を出発原料としてBi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導セラミックス(Bi:Sr:Ca:Cu = 4:3:3:6)の合成を行い、その超伝導相の生成挙動について検討した。その結果、部分液相状態における熱処理の初期過程においてCa-Sr-Cu-O系の粗大結晶が晶出し、その粗大結晶相の母相中への再溶解とともに超伝導相(110 K 級)の生成が進行することを明らかにした。このことは、上記Ca-Sr-Cu-O系結晶相の生成あるいは粗大化を抑制できれば、超伝導相の合成時間を著しく短縮できる可能性のあることを示唆するものである。なお、これまでの研究により、Ca-Sr-Cu-O系結晶相の生成ならびに粗大化には液相の存在が深く関与していることが見出された。したがって、Ca-Sr-Cu-O系結晶相の生成を抑制する一手段として、液相の存在しない条件下、すなわち固相反応による合成が有効であろうと推定される。

一般に、固相反応により物質を合成する場合、その原料粉末が微細であればあるほど反応過程は促進される。したがって、本系超伝導セラミックスの固相反応による合成においても、その原料粉を超微粉化することが極めて効果的であると考えられる。なお、本系超伝導セラミックスの原料粉の超微粉化法として共沈法等の湿式合成が広く行われているが、著者らが前報で指摘したように、炭酸塩、硫酸塩等の炭素含有化合物を原料粉とした場合、その分解の遅れが反応の進行を阻害することも予想される。

そこで本研究では、炭素含有化合物を形成することのない全くのドライプロセスによる超微粉化方法として、著者らが先に開発した「水素プラズマ-金属」反応法²⁾を用いて本系セラミックス合成用の原料超微粉を作製するとともに、その超微粉によるBi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導セラミックスの固相合成時における超伝導相の生成挙動について調査した。

II. 実験方法

超微粉作製用の原料金属には、いずれも純度99%以上のBi, Sr, CaおよびCuを使用した。超微粉の作製は、これら各金属を50% H_2 -Ar雰囲気中で直流アーク溶解(電流: 250A)し、蒸発・凝縮させることにより行った(「水素プラズマ-金属」反応法)。得られた超微粉は、TEM、XRDおよびBET法により、形態観察、構造解析および比表面積測定を行った。

上記超微粉は、エタノールを分散媒としてAr雰囲気中でBi:Sr:Ca:Cu = 4:3:3:6の陽イオン組成に混合・乾燥後、大気中で685°C×3 hrの仮焼を施し、約6mmφ×6mmtの寸法に成型(350 kg/cm²)して実験に供した。なお、比較のために、仮焼を施さない試料も作製した。これら各試料は大気中において830 ~ 870°Cの範囲で種々の時間熱処理を行うことにより、超伝導相の合成を行った。得られた焼結体は、SEM、EPMA、XRDおよび帯磁率測定等により、組織、組成、結晶構造および超伝導特性等を調査した。

III 実験結果および考察

(i) 超微粉の作製

Fig. 1 に、一例として金属Srから作製した超微粉の透過電子顕微鏡写真を示した。この写真に見られるように、金属Srから作製した超微粉は、針状の結晶であり、X線回折により $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と同定された。なお、同結晶の暗視野像よりすると、この針状結晶は単結晶ではなく、より微細な結晶の連なったものであると推定された。Srと同様に2A族に属する金属Caから得られる超微粉もまたこの $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 超微粉と類似した針状結晶であり、その結晶構造は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であった。なお、これら水酸化物超微粉は、熔融金属から発生した金属蒸気が雰囲気中に微量に存在する水分と反応することにより形成されたものと推定される。

一方、金属BiおよびCuから作製した超微粉は、いずれもそれら金属の球形粒子であり、BET比表面積から算出される球相当径はそれぞれ290nmおよび86nmであった。

Table 1 に、Bi、Sr、CaおよびCuの各金属を出発原料として、「水素プラズマ-金属」反応法により作製した超微粉の諸特性をまとめて示す。

Fig. 2 には、上記各超微粉から調製した混合粉 (Bi:Sr:Ca:Cu = 4:3:3:6) の大気中における示差熱分析 (昇温速度: 5 °C/min) 結果を示す。図中に示したように、混合粉

Fig. 1 Electron micrograph of ultrafine powders prepared from Sr metal.

Table 1 Properties of ultrafine powders prepared by "hydrogen plasma - metal" reaction.

Starting Metal	Structure	Morphology	Specific Surface Area m^2/g
Bi	Bi (hcp)	Spherical	2.1
Sr	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	Needle-like	20.0
Ca	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Needle-like	25.5
Cu	Cu (fcc)	Spherical	7.8

Fig. 2 DTA curve of mixed ultrafine powders. (Bi:Sr:Ca:Cu=4:3:3:6)

中のBiおよびCuの超微粉は、いずれも約 200°C付近で急激に酸化反応が進行し、それぞれ Bi_2O_3 および CuO の酸化物となり、一方、混合粉中の $\text{Sr}(\text{OH})_2$ および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の水酸化物超微粉は、約 400~450 °Cの範囲で水酸基の脱水分解反応が生じ、各々それら金属の酸化物 (SrO および CaO) となることが判明した。

(ii) 超伝導セラミックスの合成

Fig. 3 には、仮焼を施した混合粉 (仮焼済粉) および仮焼を施していない混合粉 (未処理粉) の示差熱分析結果を示す。同図に見られるように、これらの混合粉にはいずれも 820°C付近および 885°C付近に明瞭な二つの吸熱ピークが認められる。ここでとくに、820°C付近に見られる吸熱ピークは、著者らが先に報告¹⁾した市販の試薬から作製した混合粉 (原料粉末の粒径はいずれも1 μm以上) には観察されなかったものである。この吸熱反応の原因は明らかではないが、仮焼済粉の吸熱ピークが未処理粉のそれに比べて相対的に大きいことよりすれば、混合粉中の Bi_2O_3 の溶融 (融点: 820 °C) に基づくものではなく (その場合、未処理粉に比べ未反応の Bi_2O_3 相がより少ない仮焼済粉の吸熱ピーク方が小さいことになる)、むしろHatanoら³⁾が指摘したような中間相の部分溶融 (約 840°C付近) に対応するものと考えられる。なお、この吸熱ピークはHatanoらが指摘した昇温速度 (0.6 °C/min) よりも著しく速い昇温速度下で観察され、しかもその吸熱ピーク温度がより低温側へシフトしていることよりすれば、超微粉を出発原料とすることにより固相反応が著しく加速されたことになる。また、同図よりすれば、固相焼結における最適な熱処理温度は約830 ~860 °Cの範囲と推定される。

Fig. 4 には、仮焼済粉を 860°Cにおいて20時間の熱処理を施して得られた試料のEPMAによる面分析結果を示した。なお、図中のSEI、 $\text{BiM}\alpha$ 、 SrLa 、 $\text{CaK}\alpha$ 、 $\text{CuK}\alpha$ および $\text{OK}\alpha$ はそれぞれ2次電子像、Bi、Sr、Ca、CuおよびOの特性X線像である。同図に見られるように、この試料中には、前報

で述べたSr-Ca-Cu-O系結晶相に相当する偏析は全く認められず、固相焼結を採用することによりSr-Ca-Cu-O系結晶相の生成がほぼ完全に抑制されていることがわかる(Ca-Cu系の偏析がわずかに認められる)。しかしながら、CuおよびOの特性X線像に見られるように、Cu-O系の偏析(X線スペクトルのケミカルシフトよりCuOと同定された)が顕著であり、焼結過程においてCuOが著しく凝集したことを

Fig. 3 DTA curves of calcined and as mixed powders.

Fig. 4 X-ray images of the specimen heat treated at 860 °C for 20h.

示している。

Fig. 5 には、仮焼済粉を 860 °C において種々の時間熱処理を施した試料の帯磁率測定結果を示した。これに見られるように、この熱処理における超伝導相の生成挙動は前報における部分液相状態での生成挙動(熱処理時間の増大とともに高Tc相を含む超伝導相の生成量が増大する)と著しく異なり、熱処理の初期段階(～5h)において多量の低Tc相(80K 級)を生成するが、以後70時間程度まで熱処理時間を増大しても高Tc相(110K級)があまり生成せず、むしろ低Tc相の生成量が減少する傾向を示している(なお、未処理粉もほぼ同一の生成挙動を示した)。

また、Fig. 6 には 860 °C において5時間の熱処理を施した試料の破断面のSEM 写真を示したが、この写真に見られるように、比較的短時間の熱処理により試料内部には著しく発達した板状の結晶が生成しており、しかもその結晶の周囲には多数の空隙が生じている。なお、この焼結体の比

Fig. 5 Magnetic susceptibility of the specimen with various heat treatment time.

Fig. 6 SEM photograph of fractured surface in the specimen heat treated at 860 °C for 20h.

表面積は約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ (仮焼粉の比表面積は約 $2 \text{ m}^2/\text{g}$)、であり、板状結晶の著しい成長が焼結体の緻密化を著しく阻害していることを示している。これらの結果よりすると、本実験において、 $860^\circ\text{C} \times 70\text{h}$ の熱処理においても高Tc相の顕著な増大が認められなかった原因は、熱処理の初期段階において上記のような結晶の粗大化や空隙の拡大が生じたため、その結果として物質の拡散移動過程が著しく阻害されたためと考えられる。

そこで、 $860^\circ\text{C} \times 5\text{h}$ の熱処理により多量の低Tc相を生成した試料を粉碎したのち再成型し、同温度で再度熱処理を行った際における高Tc相の生成挙動を調査した。

Fig. 7 および 8 には、粉碎・再成型後、 860°C で20時間熱処理を施した試料の破面のSEM 写真およびEPMAによる面

Fig. 7 SEM photograph of fractured surface in the specimen resintered at 860°C for 20h.

Fig. 8 X-ray images of the specimen resintered at 860°C for 20h.

Fig. 9 Magnetic susceptibility of the specimen resintered at 860°C for 20h.

分析結果を示した。これらの写真に見られるように、粉碎再成型後熱処理を施すことにより、焼結体の緻密化・均質化が著しく進展していることがわかる。

また、Fig. 9 は、同試料の帯磁率測定結果を示した(図中の縦軸はFig. 5 と同スケール)ものであるが、同図から明らかなように、上記の方法で作製した焼結体では高Tc相の生成量が顕著な増大を示しており、この処理によって高Tc相の生成が著しく加速されていることがわかる。

なお、このような再粉碎・成型、再熱処理により高Tc相の生成が加速されることは、部分熔融温度直下におけるBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導セラミックスの合成においても見出されており⁴⁾、本系セラミックスの固相焼結による合成方法として極めて有効な一手段と考えられる。

IV まとめ

「水素プラズマ金属」反応法により作製した超微粉を用い、固相反応によるBi系酸化物超伝導体の合成について検討し、次の結果を得た。

- 1) 液相を生成しない温度領域における熱処理では、Ca-Sr-Cu-O系の粗大結晶の晶出が抑制される。
- 2) 80K 級の低Tc相を含む試料を粉碎・成型し、再熱処理することにより、 110K 級の高Tc相の生成が顕著に加速される。

文献

- 1) 大野 悟, 奥山秀男, 本間一広, 尾澤正也;
本誌, 37(1990), 60.
- 2) 大野 悟, 宇田雅廣; 金属学会誌, 48(1984), 640.
- 3) T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa;
Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L2055.
- 4) A. Oota, K. Ohba, A. Ishida, H. Noji, A. Kirihiigashi,
K. Iwasaki and H. Kuwajima;
Jpn. J. Appl. Phys., 29(1990), L262.