研 究

Bi 系酸化物超伝導の粒成長と超伝導特性

大阪大学 工学部 真島 一彦, 永井 宏
高岡短期大学 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 Atushi Tomozawa : Relation Between Grain Growth and Superconductivity of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System.

By using five different kinds of $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ powders named No.0, No.1, No.2, No.7 and No.26 whose particle size is smaller in the sequence No.0-No.1-No.2-No.7-No.26, the influence of powder particle size on the grain size of the sintered specimen, the amount of high T_c phase and superconductive property has been investigated.

Contrary to the particle size of powders, the grain size of the sintered specimens became larger in the sequence No.0-No.1-No.2-No.7-No.26, and especially in No.7 and No.26 specimens, the abnormal grain growth was observed. Whereas both volume fraction of high T_c phase and T_c temperature of No.7 and No.26 specimens were much lower than those of No.0, No.1 and No.2, those properties were remarkably improved by regrinding, repressing and resintering.

(Received June 12, 1990)

I 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 $T_c = 110\text{ K}$ 相の高温相が存在していることが知られており¹⁾、これまで高温相の生成機構をも含めて種々の検討がなされているが、実用に供するに際しては、まだまだ解決しなければならない問題が多く残されている。それらの問題の一つとして、本系超伝導体では、焼結過程に結晶粒が粗大化することが挙げられる。これらのことを踏まえた上で、本実験では、焼結前の仮焼粉末の粒度あるいは形状を種々変えたものを作成し、それらを用いて焼結した場合の粒成長と高温相生成の割合および超伝導特性との関連について検討した。

II 実験方法

本実験には、前報²⁾で用いたのと同様の純度がいずれも99.9%の Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 および CuO 粉末を使用した。これらの粉末を用いて、S. Koyamaら³⁾により報告された、出発組成が $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ になるよう配合し、 1053 K で 10 h 仮焼した後、乳鉢で粉砕し、No. 0粉末とした。この粉末をさらに 2 mm φのYTZ製ボールを用いたボールミルにより粉砕した。粉砕時間は1日、2日、7日および26日であり、得られた粉末をそれぞれNo. 1、No. 2、No. 7およびNo. 26粉末とした。これらの粉末を用いて、 1 t/cm^2 で圧縮成形した。圧粉体の寸法は $2\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 20\text{ mm}$

mであり、これを用いて大気中、 1123 K の温度下、 $12\text{ h} \sim 336\text{ h}$ までの各時間焼結を行った。得られた焼結体に関して、SEMによる組織観察、4端子法による電気抵抗測定、X線回折などを行ない、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。

III 実験結果および考察

得られた粉末の形状をSEMにより観察した結果をFig. 1に示す。Fig. 1(a)の乳鉢で粉砕したままのものに比較して、さらに 2 mm φのYTZボールでボールミル粉砕したものは粉砕時間とともに、粒径が小さくなるのがわかる。

これらの粉末を用いて 1123 K で 24 h 焼結したものの表面形態をSEMにより観察した結果をFig. 2に示す。

乳鉢粉砕したままの粉末に比較して、その後ボールミル粉砕すると、Fig. 1(c)あるいは(d)の様に微細な粉末となるので、当初は焼結組織も当然微細になるものと期待していたが、結果はFig. 2に示すように、(a)の乳鉢粉砕したままのものより、その後ボールミル粉砕したものの結晶の方が粗大となることが確かめられた。上記のような結果に対する要因については現在のところ明かに出来ず、今後の課題であるが、一応の考察を行うと以下の様になる。

各粉末に関するX線回折結果を参照すると、Fig.

Fig. 1 SEM photographs of the powders used in this experiment.

(a) No. 0, (b) No. 1, (c) No. 7 and (d) No. 26.

Fig. 2 SEM photographs of the specimens sintered at 1123K for 24h.

(a) No. 0, (b) No. 1, (c) No. 7 and (d) No. 26.

3 (a) の乳鉢粉碎したままのものに比し、その後、例えば26日間ボールミル粉碎を施したものでは、粉末中に残留する歪のため、(d)に示す様に、低温相、高温相、その他の相に対応するピークは明瞭には認められない位にまで変化していることがわかる。この様に、微細で且つ残留歪を有する粉末から成る圧粉体では焼結過程中、急激に焼結が進行する箇所と、微粉末のままで存在する箇所が共存することになる。本系酸化物超伝導体の焼結は半熔融状態で進行するため、上記の様に焼結を開始した箇所は周囲の微細粒を吸収して粗大化することになる。これに対し、Fig. 1 (a)に示す様な粗大な粉末から成る場合には、焼結の進行が緩慢であり、焼結が進行した箇所の粒径と未焼結部での粒径の差が上記の微細な粉末を用いた場合程大きくない。従って、半熔融の液相焼結時でも粒成長が緩慢になったものと解される。

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the powders used in this experiment.

Fig. 4 には、乳鉢粉碎したままの粉末を用いて、72 hまでの各時間焼結した試料に関するX線回折の結果を示す。本試料では、12 h焼結を行ったものでも、110 Kの高温相がかなり生成していることがわかる。Fig. 2 (a)に相当する24 h焼結試料では、高温相と低温相とが同程度生成していることがわかる。またこの場合には12 h焼結の試料に存在した Ca_2PbO_4 相はほとんど認められない位にまで減少していることがわかる。さらに焼結時間が72 hになると、高温相の方が低温相よりはるかに多くなっていることがわかる。一方、乳鉢粉碎を行った後、26日間のボールミル粉碎を

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of No.0 specimens sintered at 1123K.

施した粉末を使用した試料に関しては、Fig. 5 に示す様に、12 h 焼結では、高温相はほとんど生成されておらず、ほとんどが低温相であり、その他に20 K相および Ca_2PbO_4 相も認められる。Fig. 2 (d) に相当する24 h 焼結のものでも、高温相は少なく、生成相はほとんど低温相であり、その他に12 h 焼結の場合

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of No.26 specimens sintered at 1123K.

と同様、20 Kおよび Ca_2PbO_4 相が認められる。72 h 焼結を施したものでは、高温相が認められるようになるが、その量はまだ非常に少なく、且つ、20 K相や Ca_2PbO_4 相が残留していることがわかる。

次に、Table 1 には12 h～336 hの焼結を施した各試料のTc温度を測定した結果を示す。No. 0試料では12 h焼結の95.6 Kから24 h焼結の98.9 K、72 h焼結の102.3 KへとFig. 4のX線回折の結果に対応してTc温度は上昇することがわかる。このTc温度は焼結時間が120 hになると104.7 Kとさらに上昇するが、これより焼結時間が長くなると逆に低下する傾向にあることがわかる。この様にTc温度が焼結時間の増加とともに上昇し、ある焼結温度で最高となった後、低下する現象はすでに報告されており⁴⁾、本実験でも上記のNo. 0試料以外にもNo. 1およびNo. 2試料でもその傾向にある。また全般的に見て乳鉢粉碎をしたままのNo. 0試料より、その後、1日ボールミル粉碎を施した粉末を用いたNo. 1試料の方がTc温度が高くなっているが、ボールミル粉碎の時間がさらに長くなり、例えばNo. 26試料に見られる様に、最高でも120 h焼結の96.7 Kであり、Fig. 4およびFig. 5の結果とよく対応している。

Table 1 Tc(K) of the specimens sintered at 1123K for various times. (0)～(26) correspond to No.0～No.26, respectively.

	(0)	(1)	(2)	(7)	(26)
12h.	95.6	102.2	94.6	—	69.2
24h.	98.9	105.0	100.9	69.8	71.6
72h.	102.3	105.7	106.1	76.2	93.4
120h.	104.7	107.6	105.7	98.1	96.7
168h.	103.6	106.2	98.0	75.0	89.5
336h.	103.9	106.0	97.9	93.5	91.2

Fig. 6 にはNo. 0およびNo. 26の粉末から成る圧粉体を24 h焼結した後、再粉碎、再圧縮、再焼結したものの表面組織をSEMにより観察した結果を示す。No. 0試料ではFig. 1に示す1回の焼結を施したままの試料の場合と結晶粒の大きさはそれ程変わらないが、No. 26試料ではFig. 6 (b)に示す様に1回焼結のFig. 2 (d)の場合に比較し、著しい結晶粒の微細化となっていることがわかる。

Fig. 7 には再粉碎、再圧縮、再焼結したNo. 0～No. 26の各試料に関するX線回折の結果を示す。Table 1に示される様に、24 hの1回焼結の場

Fig. 6 SEM photographs of reground, repressed and resintered specimens. (a) No.0 and (b) No.26.

合に良好な特性を示したNo. 1およびNo. 2試料では、その後、再粉碎、再圧縮、再焼結を施しても高温相のピークは低く、高温相の割合はそれ程上昇していないことがわかる。これに対し、No. 7およびNo. 26

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the reground, repressed and resintered specimens.

の試料ではFig. 7 (d)および(e)に見られる様に、高温相の生成割合が著しく増加していることがわかる。

以上の様に、ボールミル粉碎を長くした微細な粉末の場合程、再粉碎、再圧縮、再焼結による効果は有効な様に思われるが、Fig. 7のTc温度を見ると、この場合も乳鉢粉碎した後、1日間ボールミル粉碎を施したNo. 1試料で最も高くなっており、X線回折の結果と必ずしも一致していないこと等に関しては、今後さらに検討したく考えている。

IV 結言

本実験で得られた結果を要約すると以下の様になる。

(1) 本実験で得られた各試料の表面をSEMにより観察した結果、当初の予想に反して、乳鉢粉碎した後、7日あるいは26日の長期間のボールミル粉碎を施した粒径が比較的微細な粉末を用いたものの方が、焼結組織が粗大化となることが確かめられた。

(2) 各試料のTc温度はNo. 0試料よりボールミル粉碎を施したNo. 1およびNo. 2試料の方が高いが、さらにボールミル時間を長くしたNo. 7およびNo. 26試料では逆に低下する傾向にあることが認められた。またX線回折により高温相の割合を調べた結果、No. 1およびNo. 2試料で高く、No. 7およびNo. 26試料で低くなり、上記のTc温度によく対応していることが確かめられた。

(3) 24h焼結した試料を再粉碎、再圧縮、再焼結した結果、No. 0、No. 1およびNo. 2試料に比較して、ボールミル時間を長くしたNo. 7およびNo. 26試料ではTc温度が上昇し、またX線回折から求めた高温相の割合が著しく増加することが確かめられた。

文献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutokmi and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L209.
- 2) 真島, 永井, 横田, 大林, 友沢: 粉体および粉末冶金, 36(1989), 514.
- 3) S. Koyama, U. Endo and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L209.
- 4) 高田, 江木, 小田, 北口, 尾坂, 三浦, 伊東, 池田, 高野: 粉体および粉末冶金, 37(1990), 54.