研究

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系超電導体の溶剤の影響

日本工業大学

堀田 勝喜, 鈴木 敏正, 廣瀬 治男

日本工業大学 大学院 馬籠 秀和

Katsuyoshi Hotta, Toshimasa Suzuki, Hidekazu Magome and Haruo Hirose:
Effect of Organic Solvent on Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System Superconductor.

We reported on the effect of water on Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system superconductor in the preceding report. This article reports the changes in various superconductivity characteristics when the superconductor is soaked in such organic solvents as ethyl alcohol, methyl alcohol, acetone and toluene since the organic solvent is often used to remove contaminants on the surface. As for critical temperature, critical current density and maximum magnetization, each of these surface values showed the tendency to decrease with soaking time. Therefore, it should be noted that the organic solvents affect the superconductor characteristics to some extent if they were used to remove the contamination on the surface.

(Received June 7, 1990)

緒言

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超電導体は、超電導体の劣化に寄与する水分に対して比較的安定しているといわれているが、¹⁾ 著者らは前報において、超電導体を受ける水の影響を知るために、仕込み組成 $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.8}\text{O}_y$ の試料を蒸留水中に保持し、その時間をパラメータとして臨界温度 T_c 、臨界電流密度 J_c 、磁気的特性等について報告を行った。^{2, 3)} それにより、水の影響が無視出来ないことを明らかにした。ここでは超電導体の製造工程や銀ペーストの除去などによく使われるエチルアルコール、メチルアルコール、アセトン、トルエンなどの有機溶剤に作成した試料を漬け、その保持する時間をパラメータとして臨界温度 T_c 、臨界電流密度 J_c 、磁気的特性等の超電導特性の変化を観察したので報告する。

試料の作成

試料の作成には、 Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO (純度 99.9%以上) の粉末を原料とした固相反応法を用いた。

Fig.1 Critical temperature of the sample affected by organic solvent with the soaking time as a parameter.

Fig.2 Organic solvent-affected behavior of the magnetization.

Fig.3 Voltage versus current density characteristic curves at 77K of the sample affected by toluene with the soaking time as a parameter. $H=0\text{Oe}$.

Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.7:0.3:1.0:1.0:1.8となるように秤量し、それぞれの粉末を乳鉢中で3時間混合した。混合した原料を直径24[mm]厚さ7[mm]の大きさにプレス成形し、大気中において800[°C]で12時間仮焼成した。得られたものを粉砕して325メッシュを通し、さらに直径10[mm]厚さ2[mm]のパレット状に圧力196[MPa]でプレス成形した。その後大気中において843[°C]で50時間本焼成し、 $T_c(\text{end})$ が95[K]前後のものをファインカッターで角柱状に切り出し、または4つに分割して試料とした。

Fig.4 Critical current density of the sample affected by organic solvent with the soaking time as a parameter.

実験結果並びに考察

角柱状の試料を有機溶剤に漬けて2時間毎に取り出し、総計10時間漬けた試料の四端子法で測定した1表面についての電気抵抗-温度特性の測定結果から、Fig.1に零抵抗温度 $T_c(\text{end})$ の溶剤による経時変化を示す。このとき、縦軸は溶剤に漬ける前の試料の $T_c(\text{end})$ を基準とした、溶剤に漬けた試料の $T_c(\text{end})$ との比を表し、横軸はその溶剤に漬けた時間を表す。 $T_c(\text{end})$ はいずれの溶剤においても、漬けた時間と共に低下している。これは、

Fig.5 Critical temperature of samples affected by organic solvent with the soaking time as a parameter.

Fig.6 X-ray diffraction patterns with increasing ethyl alcohol soaking time(Cu-K α).

Fig.7 X-ray diffraction patterns with increasing methyl alcohol soaking time(Cu-K α).

溶剤によって超電導体表面に変化が生じた為と考えられる。また、メチルアルコールに漬けた試料は、他の溶剤に漬けた試料に比べて特性の劣化が著しくなっているが、これはメチルアルコールが他の溶剤に比べて水分の吸収性が強いので、その影響によるものと考えられる。しかし、まだその確認は出来ていない。

次に、超電導体を溶剤に漬けることにより、その磁化曲線にどのような影響を及ぼすかを、振動試料型磁力計を用い、液体窒素温度77[K]で1[kOe]及び5[kOe]の磁界を印加し、縦軸を磁化[emu/g]として磁化曲線を測定した。²⁾ Fig. 2に角柱状の試料の磁化曲線の示した最大磁化 σ_m の溶剤による経時変化を示す。このとき、縦軸は溶剤に漬ける前の σ_m を基準とした比を表し、横軸は漬けた時間を表す。試料を溶剤に漬けてから総計10時間まででは、アセトン、メチルアルコール、トルエン、エチルアルコールの順に σ_m の値が若干低下する傾向が見られた。この σ_m の低下によって臨界電流密度 J_c も同様に低下すると考えられる。³⁾ この磁化曲線の結果を受けて、角柱状の試料を溶剤に漬けて2.5時間毎に取り出し、総計10時間漬けた試料のうちトルエンに漬けた試料の77[K]でのJ-V特性をFig. 3に示す。またこれらの試料の77[K]での J_c の経時変化をFig. 4に示す。このとき、縦軸は溶剤に漬ける前の J_c を基準とした比を表し、横軸は漬けた時間

を表す。また J_c は電圧が1[μ V]発生したときの電流密度とした。 J_c は σ_m の変化同様、漬けた時間と共にアセトン、メチルアルコール、トルエン、エチルアルコールの順で低下している。これらの結果も、溶剤によって超電導体表面に変化が生じた為と考えられる。

Fig. 5に1つのペレット状の試料を4つに分け、それぞれを溶剤に漬けて0時間、5時間、7.5時間、10時間後に取り出した試料の電気抵抗-温度特性の測定結果を示す。 $T_c(\text{end})$ は、先の角柱状の試料の場合と同様の傾向が得られたが、メチルアルコールに漬けた試料の特性の劣化は更に著しく、10時間漬けた試料では液体窒素温度で零抵抗を示さなくなった。このように劣化特性に差が現れたのは試料の焼結の程度の差によるものである。また、この時 $T_c(\text{on})$ も漬けた時間と共に若干低下し、 $T_c(\text{end})$ に到るまででは漬けた時間と共に尾を引く現象が観察された。Fig. 6からFig. 9に、これらの試料の粉末X線回折図形を示す。このX線回折の結果は、 $T_c(\text{end})$ の推移とよく一致していることから、超電導体を溶剤に漬けると $T_c(\text{end})$ は低下することが裏付けられる。次にX線回折に使用した試料と同時に作成した試料を、同様に溶剤に漬け、それぞれの試料の破断面をSEMで観察した。Fig. 10に、これらの試料のうち、溶剤に漬ける前の試料と、アセトンに5時間漬けた試料のSEM像を示す。同一試料の

Fig. 8 X-ray diffraction patterns with increasing acetone soaking time (Cu-K α).

Fig. 9 X-ray diffraction patterns with increasing toluene soaking time (Cu-K α).

(a) as-prepared

(b) soaking time 5h

(c) inner part of (b) 10 μm

Fig.10 SEM images of acetone soaking sample.

同一場所ではないので断定は出来ないが、溶剤に漬ける前の試料と比べて、溶剤に漬けた後の試料では、試料表面では、漬けた時間と共に結晶粒界の部分が溶剤によって影響を受け、脆くなっているのが観察されたが、試料の内部に違いは見られなかった。これらのことから、超電導体を有機溶剤に漬けると超電導体表面に変化が生じ、零抵抗温度 $T_c(\text{end})$ 、臨界電流密度 J_c 、磁気的特性などの超電導特性を劣化させることがわかり、有機溶剤の取扱いは十分な注意が必要なが示唆される。

結言

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超電導体を有機溶剤（エチルアルコール、メチルアルコール、アセトン、トルエン）の中に漬けて超電導特性を観察した結果、

1. $T_c(\text{end})$ はいずれの溶剤においても漬けた時間と共に低下することがわかった。
2. 最大磁化 σ_m も同様に低下することがわかった。
3. 臨界電流密度 J_c は σ_m の変化と同様の傾向を示した。
4. 従って、有機溶剤に漬けることは超電導特性を劣化させることがわかった。劣化の著しいメチルアルコールはアルコール中に吸収した水分の影響か溶剤そのものの影響か、まだ確認できていない。

文献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988), L209.
- 2) 堀田、鈴木、小池、廣瀬: 粉体及び粉末冶金、36(1989), 523.
- 3) 堀田、鈴木、廣瀬: 粉体及び粉末冶金、37(1990), 41.