酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の焼成に対する摩砕, ひずみの効果

函館工業高等専門学校 貞広 嘉和

Yoshikazu Sadahiro: Effects of Strain by Dry Grinding on The Calcination of Oxide Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

The mixture of Y_2O_3 , BaCO_3 and CuO was ground by a vibration mill with allumina vessel. The products were calcined at 925°C for 2 days, and annealed at 500°C for several days. The effects of dry grinding on the samples were inferred from the variations of the strain $(\langle \varepsilon_{11}^2 \rangle)^{1/2}$, $\varepsilon_{11} = \Delta L/L$ and the lattice parameters (a, b) determined by X-ray diffraction peaks.

As the results, it has been clarified that the grinding for 100 minutes under above mentioned heating conditions gives the best conductor of these products, and comparatively early stage of grinding, good samples was produced, it would probably be caused by rapid decreasing of crystallite size by the grinding.

(Received June 12, 1990)

1: 緒言

超伝導セラミックスを焼成する場合に出発原料を湿式摩砕するといふことはよく知られている。しかし、乾式摩砕の効果については、まだまだよく知られていないように思われる。筆者は、アルミナ容器を装着した振動ミルにより摩砕した酸化イットリウム、炭酸バリウム、酸化銅の混合物中の炭酸バリウムのひずみ、微結晶粒径を求め、またこの摩砕した混合物を焼成して得られた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ のひずみ、a, b 軸の長さを求め、原材料摩砕の効果につき検討した結果について報告する。

2: 試料ならびに実験方法

原材料は純度 99.99% の Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO で、これを Y 1 原子, Ba 2 原子, Cu 3 原子の比になるようなモル比に混合したものを、アルミナ容器(メーカー指定容量 10cc)を装着した東洋科学(株)の TI-100 型振動ミル(振幅: 1cm 振動数: 50Hz)に 7 g 装入して、温度上昇防止のため容器を水道水で冷却しながら所定の時間摩砕した。この摩砕試料 3 g を磁製のルツボに装入し大気圧雰囲気中 925°C で 2 昼夜加熱した後 500°C まで電気炉内で自然冷却してそのままに 500°C で所定の時間焼鈍した。自然冷却の温度降下速度は、平均約 $6.7^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。この摩砕試料、および焼成試料について、理学電機製の X 線回折装置で X 線回折の測定をおこなった。広範囲のトレースは $2\theta: 2^\circ/\text{cm}$ の条件で、また焼成した試料の a, b 軸の格子定数を求めるために (020), (220) の回折ピークをフルスケール 200cps, タイムコンスト 20sec, スキャンングススピード $1/32^\circ/\text{min}$, チャートスピード $10\text{mm}/\text{min}$ で

トレースした。また (220) のピークは他のピークと接近しているため他に (310), (314) のピークも同様にトレースして、ストークス補正したフーリエ解析¹⁾により a, b 軸方向のひずみ: $\langle \varepsilon_{11}^2 \rangle^{1/2}$ ($\varepsilon_{11} = \Delta L/L$)、微結晶粒径: D を求めた。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ については a, b 軸の格子定数が $a = 3.88 \text{ \AA}$, $b = 3.82 \text{ \AA}$ に近くなると良好な超伝導を示す²⁾ことが知られているので、マイスナー効果などの測定は不能であったがこれにより判定した。また混合物摩砕試料のひずみ、微結晶粒径は Fig. 1 に示すように多くの回折ピークが重なっており、炭酸バリウムの (002), (221), (113) のピークのみが、解析に使

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the mixture ground 10 minute. Y: Y_2O_3 , B: BaCO_3 , C: CuO .

用可能であるので、これらを前記と同じ条件でトレースしてこれにより、ひずみ、微結晶粒径： D を求め、他はほぼ同様であるとした。

3：結果ならびに考察

Fig. 2は摩砕試料中の炭酸バリウム微結晶粒径の摩砕時間にたいする変化である。これにより一応混合試料の微結晶粒径は、摩砕の初期に1分で約 $1/3$ 減少し、10分で約 $1/3$ に減少する。その後もゆるやかに減少をつづけ、100分で摩砕時間0の場合の約 $1/6$ の $100\text{\AA}$ となる。Fig. 3に同じく炭酸バリウムの微結晶の $0 \leq L \leq D$ (L :微結晶内距離)の範囲のひずみの摩砕による変化を示す。20分までは表面のひずみはあまり変化せず、内部にむかってふくらんだような曲線となる。その後40分で表面のひずみは最大となる。60分、100分とひずみ曲線は、 $L=0$ において最大値で、表面のひずみは摩砕時間0の場合より小さくなる。このことは20分までは摩砕試料は硬い凝集粒子の集合であり、その中の微結晶の粒子表面の側のひずみが増大し、内側のひずみがあまり変わらないが、40分までは凝集粒子が崩れて微結晶が独立するために、歪力を平均的にうけるためひずみが微結晶内で一樣になるものと思われる。それを過ぎるとまた凝集粒子となり、その中で微結晶が何らかの配向をするため $L=D$ の側のひずみが減少するものと思われる。摩砕時間100分で、 $L=0$ の側から一樣にひずみが減少して、すっきりとしたひずみ曲線となり、微結晶内部にディスロケーションなどが存在しないことを示す。

Fig. 4は焼成試料のX線回折パターンを示したものである。Fig. 1と比較して Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO のピークは完全に消失し、ほとんど $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の回折パターンになっている。40分間摩砕で、3日間焼鈍の場合は(102)のピークから(005)のピーク間に不純物によるといわれているピーク³⁾が認められる。これにたいして100分間摩砕した場合には、この不純物によるピークがほとんど消失しており、(113)のピークに対して(005)のピークが強大となり、また(002)のピークの強度も約3倍程度に増加している。すなわち c 軸方向のピークの強度が増加している。このほかに(101)のピークもかなり増大していることも注目される。焼成試料は乳鉢で摺りつぶして粉末法で測定しているので配向のためとは考えられない。焼成した試料は硬く焼結し、とくに100分間摩砕した場合はそれ以下の摩砕時間のそれと比較して硬く焼結していることが乳鉢で摺つぶす際に感じられた。しかし7日間焼鈍することによりこの焼結がかなり崩れることがわかったので十分に酸素を供給するために14日間焼鈍した。この場合は、100分間摩砕した試料についても(005)、(101)、(002)のピークの強度は40分摩砕のそれにもどっていた。

Fig.2. Crystallite size of BaCO_3 in the mixture vs grinding time.

Fig.3. $\langle \epsilon_L \rangle^{1/2}$ vs L (distance in the crystallite) of BaCO_3 in the ground mixture.

Fig.4. X-ray diffraction patterns of calcined sample.

Fig. 5は摩砕試料の焼鈍時間に対するa,b軸の長さの変化を示したものである。これによれば、10分以上摩砕した混合試料については925℃、2日間の焼成により高温超伝導体になっていることが、前記の判定条件から判断できる。しかし40分摩砕で焼鈍しない場合および10分摩砕で1日焼鈍の場合についてa,b軸の長さの差が異常に大きいことは検討をようするが、いずれの場合も14日間焼鈍することにより、通常の超伝導体になるものと考えられる。また100分間摩砕の場合は焼鈍日数が0から14日まで、良好な超伝導体であると考えられる。

Fig. 6, Fig. 7はそれぞれ1~7分摩砕した試料の焼鈍時間0日の場合、1日の場合の摩砕時間に対するa,b軸の長さの変化を示したものである。これによれば摩砕時間1分、焼鈍時間0日から超伝導体であることがわかる。このことはFig. 2に示したように摩砕時間1分で微結晶粒径が約1/3減少しており、かなりまさいが進んでいるためと考えられる。

Fig. 8に2分および7分摩砕して焼成した試料のひずみの $0 \leq L \leq D$ の範囲の変化を示す。2分摩砕の場合は1日間の焼鈍により、微結晶粒径は約200Åから160Åに減少し、ひずみ曲線はかなりなだらかなものとなる。また7分間摩砕の場合は、同じく1日間の焼鈍により、微結晶粒径は180Åから245Åに増加するが、ひずみ曲線は折れ曲がりなどの少ないなだらかなものとなる。これは微結晶内にディスロケーションなどが少ないことを示し、良好な超伝導体となっていることを示すものと考えられる。Fig. 9は10分間および100分間摩砕して焼鈍した試料の $0 \leq L \leq D$ の範囲のひずみである。10分間摩砕した場合は、1日間の焼鈍で微結晶の大きさが約250Åと増加して、増加した部分のひずみは、微結晶の中央部は減少するが、表面に向かって増大している。a,b軸の長さの差も異常に大きいこととあわせてこの試料はあまり良好な超伝導体ではないと判断される。14日間焼鈍の場合はひずみと微結晶の大きさがほぼ回復する。40分間摩砕の場合は図には示していないが、Fig. 5より焼鈍時間0日の場合a,b軸の長さの差が異常に大きく、あまり良好な試料でないと判断され、微結晶の大きさが焼鈍により約180Åあまり変らなかった。このことはFig. 3より摩砕時間が約40分で摩砕試料中の微結晶の凝集が一旦なくなり微結晶表面のひずみが最大となるために反応のしかたが変わったためと考えられる。100分間摩砕の場合は、焼鈍時間1日で微結晶の大きさが増加して $L=160$ Å付近でひずみ曲線に折れ曲がりが生じてこのあたりにディスロケーションなどの、微結晶の異常が存在することを示し、ひずみは減少する。また3日間の焼鈍ではさらにひずみは減少して、微結晶粒径は増加する。さらに焼鈍す

Fig.5.Length of a,b axis of calcined sample vs annealing time.

Fig.6.Length of a,b axis of calcined sample of annealing time:0 vs grinding time.

ると14日でひずみが焼鈍前よりわずかに増加して、微結晶は、 $L=160\text{\AA}$ 付近から崩れて、微結晶の大きさは最小となる。この100分間摩砕して14日間焼鈍した試料が、a軸の長さ3.891Å, b軸の長さが3.815Åであり生成過程で異常なひずみの増大などがなかったこと、不純物によると考えられるX線回折ピークがほとんど認められなかったことから、これらの試料のうちで最良であると判断される。またこの100分間摩砕した試料が最良であることは、摩砕試料の微結晶粒径が最小であることおよび微結晶のひずみ曲線がすっきりしておりディスロケーションなどが存在しないと考えられること、40分をすぎると摩砕混合試料中の微結晶が再び集合して硬い密な凝集粒子となることによると考えられる。

こんごさらに、密閉型でなく、酸素を供給できる電気炉で焼成すること、マイスナー効果、電気伝導など超伝導性を評価できる測定をおこない、検討したい。

文 献

- 1) 貞広嘉和, 材料, vol., 31, 324(1982).
- 2) 粉体粉末冶金協会, 昭和63年度春季大会講演概要集, 22.
- 3) 同上, 16.

Fig.9. $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}$ vs L of calcined sample

Fig.7.Length of a,b axis of calcined sample of annealing time:1day vs grinding time.

Fig.8. $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}$ vs L of calcined sample of early grinding.