研 究

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物超伝導体の摩砕と一軸加圧成形の効果

名古屋大学 工学部 伊藤 秀章
 金沢工業大学 矢田 節男, 中 重治
 岡山大学 工学部 高田 潤
 京都大学 工学部 富井 洋一
 京都大学 化学研究所 高野 幹夫

Hideaki Itoh, Setsuo Yada, Shigeharu Naka, Jun Takada, Yoichi Tomii and Mikio Takano: Effects of Grinding and Uniaxial Press-forming on Sintered Superconductor in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System.

The formation behavior of an amorphous phase in grinding and its recrystallization behavior by heat-treatment of seed-added powder were observed using a starting powder of the high T_c phase (2223 phase) superconductor having the composition $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$. The effects of uniaxial press-forming in the opposed anvil type high pressure apparatus were investigated in relation to the properties of sintered compacts (bulk density, phase microstructure, critical temperature, etc.).

Grinding the starting powder in agate mortar for 10-20 min initiated the formation of an amorphous phase and nearly completely amorphous phase was obtained by grinding for 100min. The heat treatment (at 850°C for 2h) of the amorphous powder which was added by 50 wt% starting powder as seeds, resulted in the recrystallization to high T_c phase (2223 phase) in the presence of a trace of low T_c phase (2212 phase)

Starting powder packed in a copper ring gasket was press-formed under high pressure (0.5-1.5 GPa). A small amount of low T_c phase coexisted with high T_c phase in the specimen formed at 1.0 GPa. The bulk density of the sintered compact prepared by the subsequent sintering at 850°C for 40h under one atmospheric pressure was 5.4g/cm³, and the critical onset and offset temperatures were 115K and 103K, respectively.

(Received January 9, 1991)

1. 緒 言

2. 実験方法

Bi 系超伝導体には、臨界温度 (T_c) が異なる幾つかの相が知られている¹⁾。高 T_c を示す $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\cdot\text{Cu}_3\text{O}_y$ (2223相)は、単相化され難く、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\cdot\text{Cu}_2\text{O}_y$ (2212相)の低 T_c 相を含むことが多い。また、高 T_c 相は板状結晶であり、 c 面に沿って電流が流れることが知られている。高密度で c 軸に高配向した焼結体を調製すれば、臨界電流密度 (J_c) の向上が計りうる。従って、高密度・高配向性焼結体の調製法の基礎的情報を得ることが重要である。

本研究では、 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成の高温相 (2223相) 粉末²⁾を出発原料に選び、摩砕による非晶質化現象と種子添加による再結晶化現象を調べるとともに、焼結体の性質 (嵩密度、相組織、臨界温度など) に及ぼす対向アンビル型高圧装置による一軸加圧成形^{3,4)}の効果を検討した。

出発原料には $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成の戸田工業製高温相単相粉末を使用した。

2.1 摩砕と再結晶化

めのう乳鉢中に出発原料を採取し、摩砕を行った。摩砕粉末の相変化は、高温相の2223相の非晶質化のみであった。従って、出発原料を0.5g採取し、一定時間摩砕し、摩砕の増加による非晶質化現象を観察した。

種子として出発原料を等量加え、ピストンシリンダー型成形器で成形圧2000kg/cm²、直径10mm、厚さ1mm程度に成形 (以下に通常成形と記す) し、850 °C、2~40時間加熱処理して焼結した。焼結体の表面および10分粉砕試料の相変化から、再結晶化現象を観察した。

また、次の2.2を含めた加熱処理のすべては、試料の汚染を防ぐために金箔上で、空気雰囲気中で行った。

2.2 高压成形と焼結

出発原料を10分間粉碎後、800℃で2時間前処理し、炉外放冷した後、10分間再粉碎した。この再粉碎試料をステンレス鋼または銅製ガスケット（成形リング）および700℃、2時間焼鈍したガスケットに充填し、対向アンビル型高压発生装置を使用し、ペレット状（直径～10mm、厚さ0.7～1.5mm）に一軸加压成形（以下に高压成形と記す）した。この生成形体の生密度の比較による試料充填効率から、焼結体調製のガスケットの選択をした。

高压成形した生成形体は、引き続き、850℃、40時間の加熱処理を行い、炉内放冷して、焼結体とした。

Fig.1. Cell arrangement of the opposed anvil type high pressure apparatus.

図1に対向アンビル型高压発生装置の試料室配置を示す。一軸加压成形には、あらかじめステンレス鋼製ガスケットにパイロフィライトを充填し、圧力校正した発生圧力に相当するプレス荷重を加えた⁴⁾。

成形圧力はガスケットおよび試料の種類により影響を受けるが、本実験の成形圧力は、相対値で比較しうると考えられる。従って、ステンレス鋼製ガスケットの成形リングとパイロフィライトを充填した発生圧力の値を基準とした成形圧力で示し、複雑さを避けた。

2.3 試料の評価

各調製過程の試料は、X線回折法により、相の同定、定量、配向性を測定した。高温相割合は、高温相と低温相のそれぞれの115回折線強度を使用した。高温相の配向率は、近似的に高温相の115と0014回折線強度からもとめ、便宜上の目安とした。但し、焼結体のX線回折図形は、表面走査から求めた。

焼結体については、さらに加熱減量、嵩密度、SEMによる組織観察、および直流4端子法による抵抗測定から、臨界温度を求めた。

3 結果と考察

3.1 摩砕と再結晶化

図2に出発原料の摩砕による非晶質化と再結晶化のX線回折図形を示す。摩砕処理による相変化の場合、(a)

図は10分処理で結晶相に殆ど変化が見られないが、(b)図の20分以上の処理で非晶質化が進み、さらに(c)図の100分で、ほぼ完全に非晶質化した。

非晶質相と種子（出発原料）の混合粉末の通常成形体の場合、850℃での焼結処理による非晶質相を再結晶化すると、(d)図の2時間でほぼ高温相の2223相となったが、2212相の低温相が共存した。処理時間を増加すると低温相は漸次減少し、(e)図の20時間の処理では高温相割合が80%程度に達し、(f)図の40時間の処理で高温相割合は飽和した。

Fig.2. Variation of X-ray diffraction patterns with grinding and recrystallization of the starting powder. (a),(b),(c): Formation of amorphous phase with grinding time in agate mortar. (d),(e),(f): Recrystallization of the normally formed specimen with sintering time at 850℃ (surface scanned patterns; ●: 30Å (2212) phase).

従って、以下の実験における試料の粉碎時間を10分間とし、焼結の処理時間を40時間に選んだ。

3.2 ガスケットの選択

厚さ 2.0mmのステンレス鋼および銅製ガスケットを使用した場合、ガスケットの変形量が少なく高密度成形体とすることが出来なかった。

図3に焼鈍金属ガスケットを用いた高压の成形圧力と生密度の関係を示す。各ガスケットを 700℃、2時間焼鈍し、変形量を増加させた。図に示すように、焼鈍銅製ガスケットを使用した場合、1.0GPaの成形圧力の処理

で生密度は 5.2g/cm^3 に達し、ほぼ飽和した。焼鈍ステンレス鋼製ガスケットを使用した場合、同程度の生密度に達するには、 3.0GPa の成形圧力を必要とした。生密度の値 $5.2\sim 5.4\text{g/cm}^3$ は、加圧成形で達しうる生成形体の最高密度で充填率約85%と考えられる。

Fig.3. Relation between green density and forming pressure using the annealed metal gasket of 2.0mm thick.

○:annealed copper gasket

●:annealed stainless steel gasket

図4に厚さ2mmの焼鈍銅製ガスケットを使用し、 1.0GPa の高圧成形した生成形体と、 850°C 、40時間処理による焼結体のX線回折図形を示す。

1.0GPa で成形した試料は、高圧力を受け2212相の低温相の生成が見られた。(a)図のように生成形体の表面は、高温相がかなりc軸に配向している。(b)図の結晶性の状態は、乳鉢粉砕20分にほぼ対応した(図2参照)。また、 850°C 、40時間焼結すると、(d)図のようにわずかの低温相が残存するが、ほぼ高温相の単一相となった。(c)図の焼結体表面はc軸配向率が顕著であった。

Fig.4. X-ray diffraction patterns of the green compacts press-formed at 1.0GPa using the annealed copper gasket and the compacts sintered at 850°C for 40h. Green compacts surface scanned (a) and ground for 10min (b). Sintered compact surface scanned (c) and ground for 10min (d).

3.3 高圧成形を使用した焼結体の性質

表1に高圧成形体を焼結した場合の加熱減量、嵩密度、高温相割合、配向率および臨界温度(T_c)を示す。

ガスケット(成形リング)の厚さを薄くすると、生密度が減少して、高密度成形体とすることが出来なかった。ガスケット厚さの減少とともに試料の座屈量とずれ応力が減少したことによるものと思われる。ガスケット厚さ2mmの 1.5GPa の高圧成形の場合、最高の生密度 5.4g/

Table 1. Density, phase fraction, preferred orientation and critical temperature of sintered compacts.

Sample number	Forming pressure[GPa]	heating loss[wt%]	density[g/cm ³] green sintered		high T _c phase[%]	preferred orientation[%]	T _c [K] onset offset	
[2.0mm]*								
UC0504	0. 5	1.4	4.3	4.5	94	85	118.8	99.4
UC0754	0. 7 5	1.4	4.6	4.9	77	81	115.0	95.3
UC1001	1. 0	0.7	5.2	5.4	73	74	114.7	103.2
UC1004	1. 0	1.4	5.3	5.3	79	88	117.3	89.0
UC1007	1. 0	1.5	5.1	5.3	62	88	117.4	89.5
UC1501	1. 5	0.8	5.4	5.4	39	75	113.4	92.5
[1.5mm]*								
UC0505	0. 5	1.4	3.8	4.1	81	80	117.9	97.9
UC0753	0. 7 5	1.1	4.4	4.5	83	88	118.6	97.3
UC1005	1. 0	1.7	4.3	4.6	80	86	115.8	93.9
[1.0mm]*								
UC0506	0. 5	2.8	3.6	3.7	77	76	116.3	96.4
UC0756	0. 7 5	2.0	3.8	3.9	86	82	116.9	94.9
UC1006	1. 0	2.0	4.2	4.3	74	79	116.7	92.4

[*]:thickness of annealed copper ring gasket

cm³に達した。しかし、高温相割合は40%と低下していた。

焼結体の嵩密度は、生密度に相当する値よりやや向上した。ガスケット厚さ2.0mmの場合、0.5GPaで高压成形した焼結体嵩密度の値4.5g/cm³から、1.0GPaで高压成形した5.3~5.4g/cm³の値に向上した。ガスケット厚さ1.5mmの場合、0.5GPaで高压成形した値4.1g/cm³から1.0GPaの値4.6g/cm³まで変化し、ガスケット厚さ1.0mmでは、さらに嵩密度は低い値であった。

配向率は、80%前後とほぼ一定で、臨界温度は onset の値119~113K, offsetの値89~103Kを示した。ガスケット厚さ2.0mmを用いた焼結体では、嵩密度が5.4g/cm³に達し、高温相割合がそれほど良くなくても、臨界温度は onset で 115K, offset で 103Kを示した。

図5にガスケット厚さ2mmを用いた0.5 および 1.0 GPa の高压成形後の 850℃、40時間処理した焼結体の表面および断面のSEM写真を示す。

表面の(a)および(b)図では、成形圧力の増加により、結晶粒は小さく気孔も減少して緻密化していることが観

察される。0.5GPaの高压成形の焼結体は、結晶粒が 7~12μm からなり、1.0GPaでは、5~10μmの結晶粒からなっている。断面の(c)(e)図とその拡大図(d)(f)から、成形圧力の低い0.5GPaの(c)図の表面層の厚さは、成形圧力の高い1.0GPaの(e)図より薄い。(d)(f)図から、高压力によるc軸配向率は、ほぼ同程度と観察された。

従って高压力の増加は、c軸配向の向上よりも緻密化に対して寄与していると考えられる。

4. まとめ

Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O_y 組成の高温相(2223相)粉末を出発原料に選び、摩砕による非晶質化現象と種子添加による再結晶化現象を調べるとともに、焼結体の性質(嵩密度、相組織、臨界温度など)に及ぼす対向アンビル型高压装置による一軸加压成形の効果を検討した。

- (1)出発原料粉末は、摩砕10分では結晶性にほとんど変化が見られないが、摩砕を20分以上続けると非晶質化が進み、100分後では、ほぼ完全に非晶質化した。
- (2)非晶質化した試料に種子として出発原料を等量加え、850℃で2時間処理すると、ほぼ高温相の2223相に再結晶化するが、少量の低温相の2212相が共存した。
- (3)出発原料を焼鈍銅製ガスケット(成形リング)に充填し、1.0GPa相当の荷重による高压成形を行った。成形体中には、高温相以外に少量の2212相が共存した。生密度は5.2~5.3g/cm³に達した。
- (4)生密度5.1~5.3g/cm³の成形体を850℃、40時間処理することにより調製した焼結体は、嵩密度が5.3~5.4g/cm³に達し、臨界温度T_cは、onset で 115K, offset で 103Kを示した。

文 献

- 1) H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), 209.
- 2) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), 1041.
- 3) F. Dachille, R. Roy: "Modern Very High Pressure Techniques", Butterworth Inc., (1962), 163.
- 4) 中重治、竹中修、関谷忠、野田稲吉: 工業化学雑誌、69, 6 (1966), 1112.

Fig.5. Scanning electron micrographs of the compacts sintered at 850℃ for 40h. (Green compacts were press-formed using metal gasket of 2mm thick.) Surface microstructure of the specimens press-formed at 0.5GPa (a) and 1.0GPa (b). Cross sections of the specimens press-formed at 0.5GPa (c), (d) and at 1.0GPa (e), (f).