研 究

Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体の一軸加圧の圧力効果

岡山大学 工学部 高田 潤, 佐藤 幸治, 江木 俊雄,
小田 喜一, 三浦 嘉也
金沢工科大学 中 重治, 大橋憲太郎
京都大学 工学部 富井 洋一

Jun Takada, Koji Sato, Toshio Egi, Kiichi Oda, Yoshinari Miura, Kentaro Oohashi, Shigeharu Naka and Yoichi Tomii : Effect of Uniaxial Pressure on Powder Compaction of Bi,Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor.

The effects of uniaxial-pressure on the formation of the high- T_c phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system studied through X-ray diffraction experiments, density measurements, SEM and DTA. Samples with a starting composition of Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.96:0.24:1.0:1.1:1.6 was heated at 850°C for various period (1st-sintering), pressed uniaxially at 0.5 to 2.0 GPa, and heated at 850°C for 72h (2nd-sintering). Density increases as pressure increases and 1st-sintering period extends. Volume fraction of the high- T_c phase after 2nd-sintering reaches high values but is independent of pressure for samples subjected to 1st-sintering. Orientation ratio after 2nd-sintering, which is estimated from peak intensity ratio, decreases for 1st-sintering periods ≤ 24 h as pressure increases, while it increases and reaches high values for the period of 48h. The uniaxial-pressure is effective in high-densification, high-orientation and promotion of the formation of the high- T_c phase for samples heated at 850°C for 48h before press.

(Received December 26, 1990)

I. 緒言

酸化物高温超伝導体の主要な用途の一つに線材化がある。線材化についての課題として J_c (臨界電流密度) の向上が挙げられる。Bi 系酸化物超伝導体の高温相 (37 Å 相, $T_c \sim 107$ K) ⁽¹⁻³⁾ は板状結晶であり、c 面に沿って電流が流れると言われている⁽⁴⁾。したがって高 J_c 化には、高温相の c 面を線材の長さ方向に配向させること、また線材中の空隙を減少させ緻密化することが有効であると考えられる。そのため、プレスや圧延などの加工法を用いた線材作製の試みが多く報告されている。しかし、高 J_c を示す線材の作製条件に対しては現在なお不明な点が多い。

本研究では、組成 $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_x$ 試料を用いて、対向アンビル型高圧装置^(5,6)を使用した一軸加圧による試料の緻密化ならびに高温相の配向性と熱処理条件の関係を明らかにする目的で、見かけの密度、組織観察 (SEM)、配向性、高温相の生成量の測定を行い、前処理 (一次焼成: 850°C) 時間及び成形圧 (0.5~2.0 GPa) の影響について検討した。

II. 実験手順

実験手順の FLOW CHART を Fig.1 に示す。出発原料として Bi, Pb, Sr, Ca, Cu の各硝酸塩 (試料特級、關ナカライテスク製) を用い、仕込組成が $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=0.96:0.24:1.0:1.1:1.6$ となるように秤量し、蔴酸塩法により原料粉を合成した。原料粉末を乾燥、加熱分解反応させた後、粉碎・混合し、大気中 800°C で 12+24 h 仮焼した。再び粉碎・混合した後、一軸加圧 150 MPa でペレット状 (直径 20 mm, 厚さ 1 mm) にプレス成形し、前処理 (一次焼成) として大気中 850°C で 0~48 h 焼成した。再び粉碎した後、ステンレス鋼製ガasket (成形リング) に充填し、0.5, 1.0, 1.5, 2.0 GPa の圧力に相当するプレス荷重を加え、ペレット状 (直径 10 mm, 厚さ 1.6~1.2 mm) に一軸加圧成形した⁽⁶⁾。この後の二次焼成は全て大気中 850°C で 72 h 行なった。

得られた試料について粉末 X 線回折 (XRD: Rigaku, RAD-IA, Cu-K α) による相の同定、熱分析 (Rigaku,

G8110)、SEM (JEOL, SUPERPROBE-733) による組織観察を行なった。また、試料の密度は外見寸法と質量より求めた。

Fig.1 Flow chart of experiments procedure.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of samples subjected to (a) calcination, (b) 1st-sintering (850°C-5h), (c) 2nd-sintering (1.5GPa, 850°C-72h).

III. 結果及び考察

III-1 高温相の生成

Fig.2 に (a) 仮焼粉、(b) 一次焼成粉 (850°C-5h)、(c) 二次焼成粉 (1.5GPa, 850°C-72h) の XRD パターンを示す。仮焼粉は主として低温相 (30 Å 相)、 Ca_2PbO_4 、CuO より構成される。一次焼成で Ca_2PbO_4 は消失し、高温相 (37 Å 相) が生成する。その後の二次焼成で低温相は著しく減少し、高温相が顕著に生成する。

Fig.3 に一次焼成試料と 1.5GPa 加圧後二次焼成した試料との高温相の生成割合を示す。本研究では高温相の生成割合を近似的に $I_H / (I_H + I_L)$ で評価する。ここで I_H と I_L は各々高温相と低温相の XRD の (115) ピーク強度である。一次焼成粉においては、焼成時間とともに高温相割合は増加するが、24 h 以上焼成しても高温相の割合は変わらなかった。二次焼成により著しく生成割合は増加するが、その生成割合は一次焼成時間に殆ど依存しない。

Fig.3 Change in ratio of the high-Tc phase with 1st sintering time. (○) and (▽) correspond to 1st-sintering (850°C) and 2nd-sintering (1.5GPa, 850°C-72h), respectively.

Fig.4 Change in ratio of the high-Tc phase with pressure.

Fig.4 に種々の一次焼成粉を二次焼成した試料中の高温相の生成割合と成形圧との関係を示す。ここで、成形圧が0の試料は、プレス成形せずに粉末状態で焼成した試料である。成形圧の増加にともなって高温相の生成割合は増加する。生成割合は一次焼成時間に依存しないが、一次焼成をしていない粉末（仮焼粉）では、一次焼成した粉末を用いた場合よりも高温相の生成割合が少ない。

III-2 密度

Fig.5 に、24h一次焼成粉のas-press試料と二次焼成試料について成形圧による密度の変化を示す。両試料とも、成形圧の増加と共に密度が上昇する。二次焼成試料の密度はas-press試料の密度よりも低い。即ち、高圧成形試料においても二次焼成により密度は減少する。これは、二次焼成時の部分熔融⁽⁷⁾による液相の発生により試料がポラスになるためと考えられる。

Fig.6 に種々の一次焼成粉のas-press試料と二次焼成試料（成形圧1.5GPa）について密度と一次焼

Fig.5 Change in density with pressure. (▼) and (▽) correspond to as-press and after 2nd-sintering, respectively.

Fig.6 Change in density with 1st-sintering time for samples pressed at 1.5GPa. (■) and (□) correspond to as-press and after 2nd-sintering, respectively.

成時間の関係を示す。as-press試料の密度は一次焼成時間によらず約4.0 g/cm³を示す。一次焼成時間の短い試料では、二次焼成を加えることによって密度は減少する。一次焼成時間が長くなるにしたがって二次焼成試料の密度の減少は小さくなり、48h一次焼成粉ではas-press後の密度とほぼ等しくなる。これは、一次焼成時間の長い試料では高温相が多く生成しており、二次焼成により新たに生成する高温相が少ないために密度の減少が小さいことに起因すると考えられる。他方、一次焼成時間の短い試料では高温相の生成量は少なく、その後の二次焼成によって新たに高温相が著しく生成する結果、試料が多孔質となって密度が大きく減少すると考えられる。これらの結果は、線材等で高密度試料を作製する場合には、予め一次焼成した原料粉の使用が有効であることを示唆している。

Fig.7 SEM images of the surface of as-press samples subjected to 1st-sintering at 850°C for 24h. (a)0.5GPa and (b)1.5GPa.

Fig.8 SEM images of the surface of samples after 2nd-sintering. (a)0.5GPa and (b)1.5GPa.

Fig.7 には、24 h 一次焼成粉の成形後の試料の表面の SEM による組織を示す。成形圧 (a) 0.5 GPa と (b) 1.5 GPa を比較すると、前者の試料では粒子間の空隙が多く存在する。他方 1.5 GPa の試料では、高温相粒子間の空隙が少なく密に生成していることがわかる。

Fig.8 には Fig.7 の試料を二次焼成した試料の表面の SEM による組織を示す。二次焼成試料においても成形圧 (a) 0.5 GPa よりも (b) 1.5 GPa の試料の表面が密であることが判る。Figs.7 と 8 の組織観察の結果より、試料表面では圧力が増すにつれて空隙が減り、生成相が密に詰まっていることがわかる。この結果は、Fig.5 の密度の測定結果とよい対応を示している。試料内部 (断面) での組織については現在検討中である。

Fig.9 X-ray diffraction patterns of bulk- and powder-samples after 2nd-sintering (1st-sintering; 850°C-48h and press; 1.5GPa).

III-3 配向性

一般に、(00 ℓ)面の配向度の評価には、広い回折角範囲にわたるX線回折分析を行う。全X線回折強度の和 $\Sigma I(hk\ell)$ とその中の(00 ℓ)からの回折強度の和 $\Sigma I(00\ell)$ とを求めて、その比をとって $P(=\Sigma I(00\ell)/\Sigma I(hk\ell))$ を評価する。配向のない粉末または普通焼結体についての P の値を P_0 とする。配向度 f を $(P-P_0)/(1-P_0)$ より求める⁽⁸⁾。この評価法を用いると、無配向試料では $f=0$ 、単結晶のような完全配向体で $f=1$ となる。しかし、本研究では試料に低温相などの異相が多く含まれるために、X線回折パターンにおいて高温相と異相の回折線が重なり、その結果高温相の正確な回折線強度が評価できない。それ故本研究では、上述の配向度の評価方法は用いることができない。そこで本研究では、高温相の(00 ℓ)配向の評価方法として、近似的に次のような方法を用いた。Fig.9に一次焼成48h、1.5GPa成形後二次焼成した試料について、

Fig.10 Change in orientation ratio of the high-Tc phase with pressure for samples after 2nd-sintering. The ratio is calculated from $I_{(0010)}/(I_{(0010)}+I_{(115)}) \times 100$. ($\square$) and ($\diamond$) correspond to samples subjected to 1st-sintering for 12h and 48h, respectively.

バルク材とその粉末材のXRDパターンを示す。高温相(0010)と(115)ピーク強度を比べると、バルク試料の方が(0010)ピーク強度は高いことがわかる。このことより、配向度の一つの評価方法として、この2つのピークの強度比($f = I(0010) / (I(0010) + I(115))$)を用いることとした。

Fig.10に前処理(一次焼成)粉を二次焼成した試料について、配向度と成形圧との関係を示す。配向度は、一次焼成12hの試料では成形圧と共に減少するが、48hの試料では成形圧に依存せず高い値を示す。これらの配向度の変化を検討するために、成形圧2.0GPaの条件下で、一次焼成12hと48hの試料のas-press材と二次焼成材のXRDパターンの比較をそれぞれFig.11とFig.12に示す。

Fig.11の一次焼成12hの試料では、as-press材は主に高温相と低温相から成り、低温相が多量に生成している。一方、二次焼成材では、殆ど高温相のみとなり、二次焼成により新たに高温相が多量に生成していることが判る。次に、一次焼成48h(Fig.12)の試料では、as-press材に既に高温相が多量に生成しており、二次焼成により高温相の生成量は増加するが、その生成量は一次焼成12hの試料ほど顕著でない。これらの結果より、一次焼成12hの試料で二次焼成により配向度が減少するのは、二次焼成による高温相の生成量が多いことによると考えられる。従って、一次焼成により予め高温相を多量に生成させると二次焼成による高温相の生成及び成長が少なくなり、その結果配向度の減少は小さくなる。

Fig.11 X-ray diffraction patterns of samples after 1st-sintering (850°C-12h) and after 2nd-sintering (850°C).

Fig.12 X-ray diffraction patterns of samples after 1st-sintering (850°C-48h) and after 2nd-sintering (850°C).

IV. 結言

$\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_x$ 組成について、仮焼粉(800℃-12h)を種々の時間で一次焼成し、これを0~2.0GPaの圧力で一軸加圧処理した後850℃で72h二次焼成を行った。試料の密度、高温相の生成量及び配向度に関して、一軸加圧の圧力と一次焼成時間の影響を検討した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 試料の密度は、成形圧が高い程また一次焼成時間が長い程高くなる。
- (2) 二次焼成後の高温相の割合は、一次焼成を加えた試料では成形圧に依存せず高い値を示すが、仮焼粉では二次焼成粉よりも低い値を示す。
- (3) 二次焼成試料の配向度は、一次焼成時間に依存する。一次焼成時間が24h以下の試料では、成形圧が大きくなるにしたがって減少するが、一次焼成時間48hの試料では、成形圧が増加しても配向度は殆ど減少せず高い値を示す。
- (4) 一軸加圧処理は、高密度化、高温相の生成の促進や配向性の向上には有効であると考えられる。また、線材用などの原料粉としては、仮焼粉よりも一次焼成粉が良いと考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、有益な御助言をいただいた京都大学化学研究所 池田靖訓氏、伊藤浩之氏、岡山大学

工学部 尾坂明義氏、北口仁氏、名古屋大学工学部伊藤秀章氏に心より感謝します。また研究に御協力頂いた藤阪孝誠氏、河村利夫氏に感謝します。

文献

- 1) 小田、北口、高田、尾坂、三浦、池田、高野、坂東、富井、岡、山本、武田、間崎：粉体および粉末冶金，**35**(1988)，959.
- 2) Y. Ikeda, M. Takano, Z. Hiroi, K. Oda, H. Kitaguchi, J. Takada, Y. Miura, Y. Takeda, O. Yamamoto and H. Mazaki : Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L2067.
- 3) 池田、伊藤、広井、高野、北口、高田、小田、三浦、武田、間崎：粉体および粉末冶金，**35**(1988)，965.
- 4) K. Sato, T. Hikata and H. Hitotsuyanagi : Pro. 2nd Int. Symposium on Superconductivity, Tukuba, (1989), L25.
- 5) F. Dacheville, R. Roy : "Modern Very High Pressure Techniques", Butterworth Inc., (1962) p.163.
- 6) 中、竹中、関谷、野田：工業化学雑誌，**69**(1966)，6.
- 7) T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa : Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L2055.
- 8) F. K. Lotgering, J. Inorg. Nucl. Chem., **9**(1959), 113.