研 究

Bi (Pb) 系酸化物超伝導体の焼結と臨界電流密度に及ぼす組成アルカリ土類元素の酸化物およびフッ化物の添加効果

山本 涼市^{☆1}, 矢田 節男^{☆1}, 伊藤 秀章^{☆2}間崎 啓匡^{☆3}, 高田 潤^{☆4}, 中 重治^{☆1}^{☆1} 金沢工業大学, 〒921 石川郡野々市町扇ヶ丘7-1.^{☆2} 名古屋大学工学部, 〒464-01 名古屋市千種区不老町.^{☆3} 防衛大学校, 〒239 横須賀市走水1-10-20.^{☆4} 岡山大学工学部, 〒700 岡山市津島中3-1-1.

Effect of Additive Compositional Alkaline Earth Metal Oxides and Fluorides on Critical Current Density of Superconductors in the Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O System

Ryoichi Yamamoto^{☆1}, Setsuo Yada^{☆1}, Hideaki Itoh^{☆2}Hiromasa Mazaki^{☆3}, Jun Takada^{☆4} and Shigeharu Naka^{☆1}^{☆1} Kanazawa Institute of Technology, 7-1, Ohgikaoka Nonoichi-machi Ishikawagun 921.^{☆2} Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464.^{☆3} The National Defense Academy, Yokosuka 239.^{☆4} Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1 Tushima-Naka Okayama 700.

Received October 7, 1991

The effects of the additives of 0.005-0.3mol of CaCO_3 (CaO), SrO, CaF_2 and SrF_2 to 2mol of the "2223" phase on the sintering behavior and the superconducting properties were investigated. The "2223" phase had a composition of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_7$. The typical sintering temperature was 850°C for the CaO- or SrO- added system and was a little lower ~840°C, for the CaF_2 - or SrF_2 - added system, when the sintering was conducted for 120hr using specimens press-formed at 5000 kg/cm^2 . The bulk density of the 0.3mol CaO-added specimen sintered at 850°C was 4.8 g/cm^3 , and the critical current density, J_c at 77K, was $\sim 10^3 \text{A}/\text{cm}^2$, better than that of the SrO-added specimen. The fluoride-added specimens had higher densities 5.3~5.5 g/cm^3 , while the J_c was not increased. T_c was not influenced by the additives and remained at ~110K.

1 緒言

Bi系超伝導体には、臨界温度(T_c)を異にする24Å相(7K)、30Å相(80K)および37Å相(110K)が知られている¹⁻³⁾。一般に CuO_2 の枚数により、"2201"、"2212" および"2223"相として記述されている。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223相)の高 T_c 相は単相化されにくく、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212相)や $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ (2201相)の低 T_c 相が共存することが多い。高 T_c 相の単相化には、Biの一部をPbで置換することや⁴⁻⁶⁾、減圧下で焼成すること⁷⁾などが試みられている。同時に、Bi(Pb)系にSb⁸⁾やBa⁹⁾を

添加することにより、 T_c が向上することも報告され、2223相の生成と T_c 向上に及ぼす微量添加物効果が活発に研究されている^{4, 10-12)}。また、2223相を中心としたBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系の状態図に関する研究も行なわれている^{13, 14)}。

臨界電流密度(J_c)に関する研究の多くは、薄膜試料を中心に行なわれている¹⁵⁾。高 T_c 相は板状結晶であり、c面に沿って電流が流れるので、高密度でc軸に高配向した焼結体を調製すれば、 J_c の向上を計りうる。通常の焼結体の J_c (77K)は $10\sim 10^3 \text{A}/\text{cm}^2$ と低い¹⁶⁻¹⁸⁾。ホットプレス法による焼結体でも $2\times 10^3 \text{A}/\text{cm}^2$ 程度である¹⁹⁾。従って、高密

度、高配向性焼結体の調製法に関する基礎的情報が重要である。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ にフッ素をドーブした試料は、Tcが向上するとの報告²⁰⁾もあり、フッ化物添加を検討する必要がある。

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)粉末を出発原料に選び、組成アルカリ土類元素の化合物CaO、SrOおよび CaF_2 、 SrF_2 を添加し、Bi(Pb)系の焼結挙動および超伝導特性に及ぼす添加効果を検討した。

2 実験方法

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(株)製の高温相(2223相)粉末を用いた。この超伝導体粉末試料中には、2223相以外に微量の低温相の2212相および2201相が含まれている。この出発原料に CaCO_3 、SrOおよび CaF_2 、 SrF_2 を0.005~0.3mol 添加・混合した。配合(出発)組成は、出発原料組成に添加物を配合添加したモル数を加算した組成で表現した。

配合組成粉末を成形圧300kg/cm²で成形し、800℃で2時間前処理した。さらに前処理試料を10分間粉碎後、成形圧2000または5000kg/cm²で成形した。 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成焼結体のパルス磁場誘導法によるJcの測定結果は、図1に示すように、焼結体厚さとJc(77K)の既報¹⁵⁾の抵抗法による結果と同様な傾向にあり、しかも、広い温度範囲にわたりJcの焼結体厚さの依存性が観察された。従って、成形試料は、直径12mm、厚さ~0.2mmに選んだ。

Fig.1 Temperature dependence of Jc value observed by means of pulsed magnetic field. Composition of the sintered specimen: $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$; Thickness: ● 0.2mm, ○ 0.8mm, ● 0.9mm.

焼結条件は、840~870℃および40~120時間の加熱処理を行なった。加熱処理のすべては、試料の汚染を防ぐため金箔上で、空気雰囲気中で行なった。また、焼結した後の試料は、炉内放冷した。

各調製試料はX線回折法により、相の同定、定量、配向

率を測定した。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0010および0014回折線強度の平均値から求め便宜的な目安とした。焼結体のX線回折図形は、表面走査により測定した。但し、高温相と低温相の割合の一部は、粉末X線回折図形により測定した。さらに、焼結体について、加熱減量、嵩密度、および直流4端子法による抵抗測定から、Tc、Jc(77K)を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 焼結密度と成形圧の関係

図2に $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成試料の生密度および850℃、40時間焼結した場合の嵩密度の成形圧依存性を示す。

Fig.2 Relation between forming pressure and density. Composition of the specimen (thickness: 0.2mm): $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$; ● green density, ○ bulk density.

生密度および嵩密度は、成形圧1000kg/cm²の4.0および4.2g/cm³から成形圧の増加とともに嵩密度が増加し、成形圧5000kg/cm²でほぼ飽和し、それぞれ、4.8および4.9g/cm³に達した。この焼結体の充填率は78%程度であった。従って、以後の成形圧は、2000および5000kg/cm²の2通りを選んだ。

3.2 焼結および超伝導特性に及ぼす添加物の効果

表1にCaO、SrOおよび CaF_2 、 SrF_2 を添加した $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成粉末の成形圧と焼成条件および焼結特性と超伝導特性の代表的な例を示す。

成形圧を2000kg/cm²、焼結処理条件を850℃、40時間を選んだ結果は、すべての加熱減量は1.5~2.2%とほぼ一定であった。嵩密度は、CaOおよびSrOの組成酸化物添加の場合は、4.1~4.5g/cm³の値を示すが、 CaF_2 および SrF_2 のフッ化物添加では、4.4~4.8g/cm³を示した。フッ化物添加

Table 1 Bulk density, phase fraction, preferred orientation, superconducting properties of sintered compacts.

starting composition	forming pressure	sintering condition	heating loss(%)	bulk d. * (g/cm ³)	high Tc** phase(%)	pref.*** orient. (%)	T _c (K)	J _c (77K) (A/cm ²)
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.0} Cu _{3.2} O ₇	2000kg/cm ²	850°C, 40hr	1.5	4.3	76	83	110	53
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.01} Cu _{3.2} O ₇	2000kg/cm ²	850°C, 40hr	2.2	4.3	88	76	109	110
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.08} Cu _{3.2} O ₇	"	"	1.9	4.2	87	78	108	140
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.10} Cu _{3.2} O ₇	"	"	2.1	4.2	84	80	108	170
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.20} Cu _{3.2} O ₇	"	"	1.6	4.5	95	78	110	420
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.01} Cu _{3.2} (O, F) ₇	"	"	1.7	4.4	84	80	108	130
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.08} Cu _{3.2} (O, F) ₇	"	"	1.8	4.6	84	81	110	160
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.10} Cu _{3.2} (O, F) ₇	"	"	1.8	4.8	85	78	109	150
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.01} Ca _{2.0} Cu _{3.2} O ₇	"	"	1.7	4.3	76	83	107	130
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.08} Ca _{2.0} Cu _{3.2} O ₇	"	"	2.2	4.1	71	79	109	200
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.10} Ca _{2.0} Cu _{3.2} O ₇	"	"	2.2	4.4	70	72	108	190
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.15} Ca _{2.0} Cu _{3.2} O ₇	"	"	2.0	4.2	73	69	109	260
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.01} Ca _{2.0} Cu _{3.2} (O, F) ₇	"	"	1.7	4.4	85	82	110	45
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.08} Ca _{2.0} Cu _{3.2} (O, F) ₇	"	"	1.8	4.5	88	82	108	74
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.10} Ca _{2.0} Cu _{3.2} (O, F) ₇	"	"	1.8	4.8	85	80	110	200
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.2} Cu _{3.2} O ₇	2000kg/cm ²	860°C, 40hr	2.2	4.4	>95	77	109	210
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.3} Cu _{3.2} O ₇	"	"	2.1	4.3	>95	78	109	300
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.2} Cu _{3.2} O ₇	"	860°C, 80hr	2.6	4.3	>95	80	111	270
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.3} Cu _{3.2} O ₇	"	"	3.0	4.2	>95	77	110	390
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.2} Cu _{3.2} O ₇	"	860°C, 120hr	2.7	4.3	>95	79	110	340
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.3} Cu _{3.2} O ₇	"	"	3.2	4.3	>95	79	109	520
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.2} Cu _{3.2} O ₇	"	860°C, 40hrx2	3.9	4.3	>95	59	109	320
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.3} Cu _{3.2} O ₇	"	"	3.2	4.4	>95	67	109	450
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.2} Cu _{3.2} O ₇	"	870°C, 40hr	2.2	4.5	>95	81	110	140
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.3} Cu _{3.2} O ₇	"	"	2.5	4.4	>95	81	109	290
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.0} Cu _{3.2} O ₇	5000kg/cm ²	850°C, 120hr	3.2	4.8	80	83	109	420
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.0} Cu _{3.2} O ₇	"	860°C, "	3.1	4.7	92	70	108	180
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.3} Cu _{3.2} O ₇	5000kg/cm ²	850°C, "	2.4	4.8	>95	81	110	990
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.3} Cu _{3.2} O ₇	"	860°C, "	3.5	4.6	>95	79	109	530
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.1} Ca _{2.0} Cu _{3.2} O ₇	"	850°C, "	2.5	4.8	82	80	109	430
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.1} Ca _{2.0} Cu _{3.2} O ₇	"	860°C, "	3.0	4.8	>95	83	108	260
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.1} Cu _{3.2} (O, F) ₇	5000kg/cm ²	840°C, 120hr	2.0	5.4	90	81	108	270
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.0} Ca _{2.1} Cu _{3.2} (O, F) ₇	"	850°C, "	2.8	5.5	81	81	108	480
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.1} Ca _{2.0} Cu _{3.2} (O, F) ₇	"	840°C, "	4.1	5.3	84	83	110	420
Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{2.1} Ca _{2.0} Cu _{3.2} (O, F) ₇	"	850°C, "	4.0	5.3	78	79	110	980

*: bulk density, **: A trace of M₂PbO₄ (M=Ca, Sr) and M₂CuO₃ (M=Ca, Sr) coexisted in the specimen were neglected for calculation of the high T_c phase fraction., ***: preferred orientation

による液相の存在により、嵩密度が増加したものと考えられる。2223相と2212相の比較による高温相(2223相)割合は、CaO添加に比較し、フッ化物添加試料は、やや劣ることが認められた。但し、これら焼結体中には、粉末X線回折図形の結果から2223相および2212相以外に、M₂PbO₄(M=Ca, Sr)およびM₂CuO₃(M=Ca, Sr)の微量が共存したが、高温相割合の算出においては無視した。また、結晶配向率は、ほぼ80%程度と一定であった。

超伝導特性のT_cは、無添加組成試料の110Kとほぼ同様の一定値を示し、低融点のフッ化物の添加試料ですら変化が認められなかった。J_cの場合、無添加組成試料より、Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.01}Ca_{2.0}Cu_{3.2}(O, F)₇組成以外のすべての添加試料において、著しい増加が見られた。

3.3 焼結特性に及ぼす成形圧および処理条件の選択

3.3.1 加熱処理温度と焼結時間の影響

Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.2}Cu_{3.2}O₇ および Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.3}Cu_{3.2}O₇ 組成を選び、焼結時間を検討した。成形圧2000kg/cm²、焼結温度860°Cでは焼結時間を40、80、120時間および40時間の2回の繰り返しの4通りと、870°C、40時間の加熱処理を行なった。表1中に結果を示す。860°Cの場合、焼結時間を増加するにつれて、J_cの増加が見られた。Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.3}Cu_{3.2}O₇ 組成の860°C、120時間処理の焼結体は、無添加試料の850°C、40時間処理の焼結体に比較し、約10倍のJ_c値を示した。

焼結温度は配合組成および、焼結時間により当然異なる。例えば、Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.2}Cu_{3.2}O₇ 組成の場合、40時間の焼結時間において、焼結体の嵩密度、高温相(2223相)

割合、配向率、 T_c 、 $J_c(77K)$ の各測定値は、850℃処理が優れていた。 $J_c(77K)$ 値は850℃処理では420A/cmだが、860℃で210A/cm、870℃で140A/cm、と減少している。

3.3.2 成形圧の効果

3.1で述べたように、試料粉末を焼結した場合、成形圧を5000kg/cm²に選ぶと、2000kg/cm²で成形した焼結体に比較し、著しく嵩密度の向上が見られた。CaO、SrOおよびCaF₂、SrF₂の添加した配合試料のいずれも、嵩密度が向上している。表1にCaOおよびSrO添加の配合組成の850および860℃の120時間焼結処理と、CaF₂およびSrF₂添加の配合組成の840および850℃の120時間焼結処理した結果の代表例を示す。

CaOおよびSrOの酸化物添加の場合、各配合試料の焼結体の嵩密度は成形圧2000kg/cm²の値4.3~4.4g/cm³から、成形圧5000kg/cm²の値4.6~4.8g/cm³に増加した。850℃の焼結処理では、860℃焼結処理に比較して $J_c(77K)$ 値の増加は著しく、850℃処理ではBi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O₇組成の値は、 $\sim 10^3$ A/cmを示した。しかし、860℃処理では、530A/cmと成形圧2000kg/cm²の値520A/cmと殆ど変化せず、液相の生成による結果を反映している。Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O₇およびSrO添加の配合組成も同傾向を示している。CaO、SrOなど酸化物添加の効果の詳細は別報²¹⁾で報告する予定である。

CaF₂およびSrF₂添加の配合組成の場合、嵩密度は、いずれも5.3~5.5g/cm³である。840℃の焼結処理よりも850℃の焼結処理の焼結体で、液相の生成現象と高 T_c 相の減少が観察されているにもかかわらず、殆ど変化が見られない。しかし、850℃の焼結処理で、 $J_c(77K)$ の値が、Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.1}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O₇組成で $\sim 10^3$ A/cmという高い値を示した。CaF₂添加の場合も同傾向であった。

3.4 SrF₂の添加効果

アルカリ土類フッ化物中で最も融点の高いSrF₂の場合、3.3.2で述べたようにCaF₂よりその添加効果が大い。より詳細に検討する必要から、5000kg/cm²、840~850℃、120時間の加熱処理で焼結した焼結体のSrF₂の添加量と T_c の関係の代表例を図3に示す。

図3および表1に示した T_c 値の測定結果は、ほぼ110Kと出発原料の焼結体の値に等しい。いずれの焼結体も、 T_c のonset値は115~119K、offset値は100~105Kの値を示す。0.3molの添加量すなわちBi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.3}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O₇組成の840℃、120時間処理の焼結体では、 T_c 値111K、

Fig.3 Temperature dependence of the resistivity of specimens: Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0+x}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O₇ ($x=0.01-0.30$) (a) $x=0.01$, treatment temperature: 850℃, (b) $x=0.10$, treatment temperature: 850℃, (c) $x=0.10$, treatment temperature: 840℃, (d) $x=0.30$, treatment temperature: 840℃.

onset値119K、およびoffset値101Kの値を示した。

図4にSrF₂添加焼結体のSrF₂添加量と $J_c(77K)$ 値の関係を示す。850℃、120時間処理の焼結体の場合、SrF₂の添加量とともに J_c 値は増加し、Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.1}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O₇組成の値 $\sim 10^3$ A/cmに達した。この加熱処理条件では、SrF₂の添加量の増加とともに試料中の液相量の増加による試料軟化のため、焼結体の調製が困難であった。840℃、120時間処理の焼結体は、SrF₂の添加量0.3mol程度までは液相量を生成することなく、調製可能であった。 $J_c(77K)$ 値は、ほぼBi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.15}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O₇組成で最大値520A/cmを示した。SrF₂の添加効果は、 T_c 値を変化させることなく焼結密度を向上させることである。この挙動は、酸素を2倍のフッ素で置換しうることも考えられる。

Fig.4 Relation between $J_c(77K)$ and SrF₂ added amount. Composition of sintered compact: Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0+x}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O₇ ($x=0.0-0.3$). Treatment temperature: ● 850℃, ○ 840℃.

試料の加熱処理中の損失量は、PbOを主成分とし、 Bi_2O_3 、CuO やフッ化物が含まれる成分の揮発量に対応することが推定される。これらの損失量が、もし PbOのみとすれば配合組成中の PbOの大部分が失われていることが考えられる。低融点の液相量は、焼結初期の焼結を助長し、加熱時間とともにその量を減少し、組成中の PbO量はかなり減少しているものと思われる。

4 まとめ

$\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{2-y}\text{Cu}_{3-2y}\text{O}_{10}$ 組成の高温相粉末を出発原料に、0.005~0.3mol の CaCO_3 、SrOおよび CaF_2 、 SrF_2 をそれぞれ添加した焼結体の焼結挙動および超伝導特性に及ぼす効果を検討した。

(1)成形圧を5000kg/cm²、焼結時間を120時間程度に選んだ場合、フッ化物系では、酸化物系よりやや低い処理温度が必要であった。焼結体のT_c値は、CaO、SrO、 CaF_2 、および SrF_2 の添加量が、それぞれ0.3、0.1、0.1、および0.3mol程度までは、ほぼ一定の108~111Kを示した。

(2)CaO 0.3mol添加の場合、超伝導特性が優れていた。850℃の処理温度では、嵩密度4.8g/cm³を示し、J_c(77K)値は~10³A/cm²を示した。処理温度を860℃にすると、嵩密度、J_c値はいずれも低下した。SrO 0.1mol添加の場合、嵩密度4.8g/cm³、J_c(77K)値430A/cm²を示し、CaO添加の場合より効果は劣った。

(3)フッ化物添加系の焼結性は、酸化物添加系より優れていた。 CaF_2 0.1mol添加組成試料では、840℃の処理温度で嵩密度5.4g/cm³と増加したにもかかわらずJ_c値270A/cm²と低下した。 SrF_2 の場合も同傾向であったが、 CaF_2 より優れた効果を示した。0.1mol添加組成試料で処理温度を850℃と高くすると、軟化傾向が見られたがJ_c値は~10³A/cm²を示した。

文献

- 1) C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau :Z. Phys., B68(1987), 421.
- 2) M. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano :Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L209.
- 3) C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, and Y. Y. Xue :Phys. Rev. Lett. 60(1988), 941.
- 4) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii, and H. Mazaki :Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L1041.
- 5) 小田喜一、北口仁、高田潤、尾坂明義、三浦嘉也、池田靖訓、高野幹夫、坂東尚周、富井洋一、岡与志男、山本直一、武田保雄、間崎啓匡：粉体および粉末冶金、35(1988)、959.
- 6) 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), 2067
- 7) U. Endo, S. Koyama, and T. Kawai :Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), 1476.
- 8) L. Hongbao, C. Liezhao, M. Zhiguiang, L. Xiaoxian, Y. Zhidong, X. Bai, M. Xianglei, Z. Guen, R. Yaozhong, C. Zhaojia and Z. Yuheng:Solid State Commu. 69(1989), 867.
- 9) 高田潤、小田喜一、江木俊雄、藤原正志、北口仁、三浦嘉也、間崎啓匡、富井洋一、池田靖訓、広井善二、高野幹夫：粉体および粉末冶金、38(1991)、275.
- 10) T. Komatsu, R. Sato, K. Matsushita and T. Yamashita :Jpn. Appl. Phys., 28(1989), L1159.
- 11) R. Sato, T. Komatsu, K. Matsushita and T. Yamashita :Jpn. Appl. Phys., 28(1989), L1922.
- 12) 大橋憲太郎、矢田節男、中重治、伊藤秀章、北口仁、高田潤、富井洋一、池田靖訓、高野幹夫：粉体および粉末冶金、37(1990)、747.
- 13) P. Strobel and T. Fournier:J. Less-Common Metals, 164 & 165 (1990), 519
- 14) Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Takeda and T. Takada :Physica C, in press.
- 15) 鯉沼秀臣：セラミックス、25(1990)、1142.
- 16) 志賀章二、宇野直樹：セラミックス、25(1990)、1150.
- 17) 高田潤、北口仁、矢田節男、大橋憲太郎、中重治、伊藤秀章、富井洋一、高野幹夫：粉体および粉末冶金、38(1991)、287.
- 18) V. Z. Kresin and S. A. Wolf:"Fundamentals of superconductivity", (1990), P191, Plenum Press, N. Y
- 19) 小嶋正大、洞田勇輝、石川勇一、吉澤秀二：粉体および粉末冶金、38 (1991)、237.
- 20) L. L. Hench and J. K. West:"Principles of Electronic Ceramics", (1990), P493, Wiley, N. Y.
- 21) 矢田節男、池田靖訓、高田潤、伊藤秀章、山本凉市、高野幹夫、中重治：粉体および粉末冶金、本号