研 究

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系高温相の濡れ性について

伊藤 浩之^{☆1}, 大原 泰源^{☆1}, 池田 靖訓^{☆2}
 広井 善二^{☆2}, 高野 幹夫^{☆2}, 坂東 尚周^{☆2}
 高田 潤^{☆3}, 藤原 正志^{☆3}, 佐野 恭司^{☆4}
 山浦 一成^{☆4}

^{☆1} 大阪セメント㈱新材料研究部, 〒597 貝塚市二色中町8-1.

^{☆2} 京都大学化学研究所, 〒611 宇治市五ヶ庄.

^{☆3} 岡山大学工学部, 〒700 岡山市津島中3-1-1

^{☆4} ㈱生産開発科学研究所, 〒606 京都市左京区下鴨森本町15.

Wettability of the High-Tc Phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System

Hiroyuki Ito^{☆1}, Taigen Ohara^{☆1}, Yasunori Ikeda^{☆2}
 Zenji Hiroi^{☆2}, Mikio Takano^{☆2}, Yoshichika Bando^{☆2}
 Jun Takada^{☆3}, Masashi Fujiwara^{☆3}, Yasushi Sano^{☆4}
 and Kazunari Yamaura^{☆4}

^{☆1} Advanced Material Research Laboratory, Osaka Cement Co., Ltd., Kaizuka 597.

^{☆2} Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611.

^{☆3} Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, Okayama 700.

^{☆4} Research Institute for Production Development, Sakyo-ku, Kyoto 606.

Received July 1, 1992

Highly-oriented sintered pellets of the high-Tc phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system with high density have been prepared by the liquid-phase sintering method. A liquid phase was made from the mixture of the Sr-rich component of the 2201 solid solution, $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_z$ ($0.125 < x \leq 0.5$, $0 < y < x/2$), and Ca_2PbO_4 . Samples with various compositions, $(1-x)$ 2223 phase + x liquid phase with $0 < x \leq 0.20$, were heated in the temperature range from 820 °C to 830 °C for 16h. The maximum critical current density (J_c) of 700 A/cm² at zero field and 77K was obtained for the sample with $x=0.15$, heat-treat at 825 °C. It was found from X-ray diffraction measurement that Ca_2CuO_3 always exists in the sample showing a low J_c . On the other hand, a large J_c was attained for the sample where particles were densely packed to be tightly connected to each other as a result of the liquid-phase sintering.

1 緒 言

Bi系高温超伝導体のバルク材の応用として磁気シールドが考えられおり、板および円筒管を用いて研究が行なわれている^{1,2)}。Bi系酸化物超伝導体の高温相は板状結晶でありc軸方向に強い異方性を持つ。したがって、臨界電流密度を向上させるためには高温相のc面を長さ方向に配向させること、また、粒子間の重なりを大きくし、緻密化することが有効である。その方法として、ホットプレス³⁾、HIP処理⁴⁾や、対向アンビル高圧装置を用いた一軸加圧成形法⁵⁾が報告されている。これらの方法では、高圧成形に

より、異相が析出したり、結晶粒子が壊れ、後処理が必要になることや、また、密度の上昇が見られても、臨界電流密度が上がらないなどの問題点がある。

ところで、“2223”相は、生成途中で部分熔融による液相を発生する⁶⁾。我々は、この液相の組成、発温度を詳細に調べるため、Bi-Pb系“2223”相の仮焼粉における生成相を調べた。その結果、生成相は、“2201”相、“2212”相、 Ca_2PbO_4 、CuOの4相であることが分かった。次に、液相発生モデル実験として、この4相を別々に合成し、それらを、2~4種類混合してDTAにより熱分析をおこなった。“2201”と Ca_2PbO_4 を

混合したときに、825℃で吸熱ピークが観測された。また、組成が、“2201”: Ca_2PbO_4 =7:3 (モル比) のとき、この擬二元系の中でもっとも低い共晶点 (825℃) であることがわかった⁷⁾。しかし、この液相は、“2223”相との濡れが悪く⁸⁾、例えば、“2223”相のディスク状焼結体の上に、液相の組成になるように、2成分を、秤量、混合、成形したディスクを置き、830℃で1h焼成すると、上にのせた、液相は熔融するが、この液相は、下の“2223”相のディスクにまったくしみこまない。ただし、ここで用いた“2201”相は、Y. Ikedaら⁹⁾により報告されている、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_z$ ($0.125 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq x/2$) のうち、最もBi-richな組成である。生成過程で発生する液相の原料である“2201”相は“2223”相との濡れが悪いが、“2201”相は、BiとSrの比により、その物性や、 Ca_2PbO_4 との共晶温度が変化することが考えられる。そこで、我々は、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_z$ と Ca_2PbO_4 の共晶温度を調べると共に、“2223”相との濡れ性も詳細に検討している。

その結果、“2201”相: Ca_2PbO_4 =7:3 (モル比) に固定したとき、“2223”相との濡れ性は、“2201”相のSr-richな組成の方がよいことがわかった。ここでは、その

応用として、Sr-richの組成を持つ“2201”相と Ca_2PbO_4 により発生する、液相を用いて、“液相焼結法”により、試料の緻密化および高配向性を試みた。

2 実験

実験手順のフローチャートをFig. 1に示す。出発原料には固相法により作成したBi-Pb系“2223”相、“2201”相および、 Ca_2PbO_4 を用いた。始めに、“2201”相と Ca_2PbO_4 をモル比で7:3の割合になるように秤量、混合した。さらに、この“混合粉”と“2223”相を“混合粉”: $\text{“2223”相}=x:1-x$ ($0 < x \leq 0.2$) になるように、秤量、混合した。この粉末を所定の大きさに成形 ($30\text{mm} \times 3\text{mm} \times 0.3\text{mm}$ 、成形圧 200kgf/cm^2) 後、空气中、820℃~830℃で16時間焼成をおこない、その後室温に急冷した。試料のキャラクタリゼーションは直流法による臨界電流測定 (77K, 0T)、粉末X線回折 (XRD: Rigaku RINT-1400, Cu-K α) による生成相の同定、SEM (JEOL, JSM-5400) による組織観察、密度測定などをおこなった。

3 結果および考察

Fig. 2には、77K, 0Tにおける臨界電流密度と混合粉の添加量の関係を示す。焼成温度が820℃の時、臨界電流密度は低く、最大300A/cm²であった。この値は、単体の“2223”相焼結体の臨界電流密度とほとんど変わらなかった。これは、焼成温度が低いため焼

Fig.1 Flow chart showing the preparation procedure of bulky samples by the liquid phase sintering method.

Fig.2 Composition dependence of the critical current density for three sample series heated at 820°C, 825°C and 830°C for 16h.

結が進んでいないと考えられる。825℃の時には、混合粉の添加量が多くなるにつれて臨界電流密度は増大し、 $x=0.15$ のときに700A/cm²を示した。しかし、これより多くの、混合粉を添加すると臨界電流密度は逆に低下した。焼成温度が830℃の時には、混合粉の添加量が増大するとともに、臨界電流密度は低下する傾向にあった。

Photo 1には、825℃で焼成した試料の断面のSEM写真を示す。 $x=0.15$ の試料では、結晶同志の重なりもよく保たれており、また、空孔が少ないことがわかる。一方、 $x=0.05$ の試料では、結晶粒子間の重なりが悪く、試料内に空孔が見られる。

Fig. 3には $x=0.10\sim0.20$ の未焼成試料のDTA曲線を示す。混合粉の添加量が多くなると、吸熱ピークは低温側にシフトし、また、 $x=0.15$ の時には、848℃付近にピークが観察された。このピークがどういう反応に起因しているのか、また、この吸熱反応が試料の焼結性、あるいは、臨界電流密度の向上に寄与しているかは現在検討中である。

Fig. 4には825℃で焼成した試料表面の粉末X線回折図を示す。焼成前は、共存する相は"2223"相、"2201"相、 Ca_2PbO_4 の3相であるが、焼成により"2223"相、"2212"相の2相が共存する。また、微量であるが"2201"相がみられる。臨界電流密度の小さい試料では、 Ca_2CuO_3 の存在が認められる。この相は、"2223"相の生成過程では液相の発生なしには生成しないこ

とから、"2201"相と Ca_2PbO_4 による液相はこの温度で発生していると考えられる。一方、"2223"相を熔融した場合にも Ca_2CuO_3 は生成するので、 Ca_2CuO_3 はこのどちらかの反応で生成したか、あるいは両者の反応が起こったとも考えられる。

Fig. 5に、Fig. 4の粉末X線回折図をもとに"2223"相の配向性を計算した結果を示す。本研究に用いた試料では、"2223"相以外にも異相が存在し、X線回折パターンから、正確な回折強度が評価できない。そこで、ここでは便宜上、高田らがBi-Pb系超伝導体の一軸加圧したときの、試料の配向度の評価に用いた方法⁵⁾で近似してある。この結果を見ると、試料表面の配向度は試料表面ではほとんど差がなかった。

Fig.3 DTA curves of the raw powders with (a) $x=0.10$, (b) $x=0.15$ and (c) $x=0.20$, respectively.

100 μm

Photo.1 SEM photographs of the fracture surface for the sintered samples at 825℃ for 16h (a) $x=0.15$ and (b) $x=0.05$.

Fig.4 XRD patterns for the samples (a) $x=0.05$, (b) $x=0.10$, (c) $x=0.15$ and (d) $x=0.20$ heated at 825°C for 16h. The "2223" phase (○), the "2212" phase (●), the "2201" phase (□) and Ca_2CuO_3 (■) are marked.

Fig.5 Composition dependence of the peak intensity ratio of $I(0010)/[I(0010)+I(115)]$ representing a degree of orientation.

4 ま と め

液相焼結法を用いて、焼結体の緻密化、高配向化を試みた。その結果、以下のようなことがわかった。

1) "2201" 相と Ca_2PbO_4 を液相の原料として用いた結しかしながら、臨界電流密度は液相の添加量や焼成温度により大きく差がある。この差は、表面の配向性に大きく依存せず試料内部の結晶の配向性、結晶粒子内の重なり、そして試料中の Ca_2CuO_3 のような不純物の影響もあると考えられる。

果、液相を、"2223" 相に対し、15mol% 添加、 825°C 焼成した試料において、臨界電流密度は 77K、0T の条件下で、 $700\text{A}/\text{cm}^2$ を示した。

2) 臨界電流密度の高い試料では、"2223" 相の、結晶粒子間のつながりが良く空孔が少ないことがわかった。

3) 臨界電流密度が高い試料では、生成相は、"2223" 相と "2212" 相の 2 相だけであり、 Ca_2CuO_3 のような絶縁体相の発生は認められなかった。

4) さらに臨界電流密度の高い試料を作成するためには、焼結をさらに促進させ、しかも、"2212" 相や不純物相の生成量の少ない試料を作成する必要がある。そのためには、焼成温度や、添加量、液相の組成を検討する必要がある。

文 献

- 1) K. Hoshino, H. Ohta, E. Sudoh, K. Katoh, S. Yamazaki, H. Takahara, and M. Aono: Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) L1435.
- 2) 塚本、石井、下嶋、山岸、高田、山下: 粉体および粉末冶金, **38** (1991) 259.
- 3) 小嶋、洞田、石川、吉澤: 粉体および粉末冶金, **38** (1991) 237.
- 4) 高田、浅野、北口、小田、尾坂、三浦、間崎、渋谷、小川: 粉体および粉末冶金, **37** (1990) 83.
- 5) 高田、佐藤、江木、小田、三浦、中、大橋、富井: 粉体および粉末冶金, **38** (1991) 302.
- 6) T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura, and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L2067.
- 7) H. Ito, Y. Ikeda, S. Shimomura, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, J. Takada, K. Oda, T. Egi, H. Kitaguchi and Y. Miura: Ind. Int. Symp. Supercond. ISS'89, Tsukuba (1989), eds. T. Ishiguro and K. Kajimura (Springer, Tokyo, 1990)
- 8) 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, **190** (1991) 18.
- 9) Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi and M. Takano: Physica C, **159** (1989) 93.