研 究

再加圧成形された Bi(Pb) 系超伝導体の J_c に及ぼす水、有機溶剤の影響

田中 浩直, 高桑 光一
那須 昭一, 大橋憲太郎

金沢工業大学, 〒921 石川県石川郡野々市町扇が丘7-1.

Effect of Water or Organic Solvent on J_c of Re-press formed Superconductors in Bi(Pb) System

Hironao Tanaka, Koichi Takakuwa
Shoichi Nasu and Kentaro Ohhashi

Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka Nonoichi-machi, Ishikawa 921.

Received July 6, 1993

The effects of water, ethylalcohol or acetone on the J_c (77K) value of superconductors in the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O system were investigated. Starting powders for sintering were prepared by calcining the mixture of the composition (a) $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ or (b) $\text{Bi}_{1.98}\text{Pb}_{0.22}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. The 1st sintered compacts of the former composition (a) were heat-treated by 4 steps and press-formed at 196MPa.

The J_c value of the samples soaked for 288h in water was lower by $25\text{A}/\text{cm}^2$ than that of the sample without soaking ($J_c=40\text{A}/\text{cm}^2$). Those of the samples soaked in ethanol and acetone were constant. The higher value of T_c and J_c was obtained for the samples made by more steps of repress-forming and sintering. The values of T_c and J_c of 1st sintered samples without heat-treatment decreased more rapidly with soaking time affected by water and the organic solvents.

1 緒 言

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体は、Y-Ba-Cu-O系超伝導体に比べて臨界温度 T_c が高く、超伝導特性に及ぼす水分の影響において一般には安定であるとされ、そのことが実用化に有利とされている。

これまでに、Bi系超伝導体の水や有機溶剤の影響について報告されており¹⁻⁴⁾、それらの溶剤の影響を無視できないことが明らかである。

我々は配合組成が、 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ の試料を用い、再加圧・再熱処理を行うことによ

って緻密化し⁵⁾、水、エタノール、アセトンに浸漬したときの超伝導特性の経時変化について観察した。また再加圧・再熱処理を行わず、 T_c が100K以上の組成 $\text{Bi}_{1.98}\text{Pb}_{0.22}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の試料についても同様に観察したので報告する。

2 実験方法

試料の作製には、 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO (純度99.9%以上) の出発原料を、配合組成が $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ になるよう秤量し、

1時間混合後、成形圧49MPa ($0.5\text{tf}/\text{cm}^2$) でペレット状 (直径16mm, 厚さ3mm) に成形し800℃で2時間仮焼成した後、粉碎混合を行い再び成形後、800℃で20時間仮焼成を行った。仮焼成後試料を粉碎して、成形圧196MPa ($2\text{tf}/\text{cm}^2$) でペレット状 (直径12mm, 厚さ1mm) に成形し、845℃で20時間熱処理を行った。ここで、試料の高温相 (2223相) 割合が80%以上になるまで粉碎混合と熱処理を繰り返した。Fig.1に熱処理後のXRDパターンの1例を示す。得られた試料を成形圧196MPa ($2\text{tf}/\text{cm}^2$) でペレット状 (直径12mm, 厚さ0.2mm) に成形し、845℃で20時間熱処理を行った。これを1次焼結とする。その後試料を粉碎せずに同じ条件で再加圧・再熱処理を2回行った (各々2次, 3次焼結とする)。ここで得られた試料を水, エタノール, アセトンにそれぞれ0~288時間浸漬後、110℃で1時間乾燥させ、直流4端子法による抵抗率および J_c (臨界電流密度) 測定, X線回折測定SEM観察を行った。また配合組成を $\text{Bi}_{1.98}\cdot\text{Pb}_{0.22}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の試料では、仮焼成後成形圧196MPa ($2\text{tf}/\text{cm}^2$) でペレット状 (直径12mm, 厚さ0.2mm) に成形し、845℃で44時間1次焼結を行った。この試料に対しては、0~5時間浸漬後、110℃で1時間乾燥し抵抗率および J_c 測定を行った。

すべての熱処理は大気中で行い、不純物の混入を防ぐため試料を金箔で挟んで行った。熱処理後炉内温度が200℃になるまで約100℃/hの冷却速度で徐冷した。

これら試料作製の流れ図をFig.2に示す。

試料の抵抗率測定において、電流値は5mAに保ち、抵抗値が $1\mu\Omega$ 生じたときの温度を臨界温度 T_c とした。臨界電流は零磁場中、77Kで測定され、生じた電圧を電圧端子間の距離でわった電界値が、 $2\mu\text{V}/\text{cm}$ となる臨界電流を基準として採用した。臨界電流密度 J_c は、臨界電流と試料の断面積から計算された。

3 実験結果及び考察

Fig.2に示した方法(a)に従って作製した2次焼結試料を溶剤に、144時間浸漬した後、乾燥した試料の写真をFig.3に示す。エタノールやアセトンに浸漬した試料では変色は認められなかったが、水に浸漬した試料すべてに対して変色部分が認められた。この変色部分は固くてもろいため、抵抗

Fig.1 XRD pattern of the heat-treated sample ($\text{Bi}_{1.98}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_7$). (Percent of 2223 phase, 83%)

Fig.2 Schematic diagram for preparation of samples. (Press formed at 196MPa.)

Fig.3 Photographs of 2nd sintering samples soaked for 144h in (a) water (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and (c) CH_3COCH_3 .

率, J_c 測定試料として用いなかった。水に浸漬した2次焼結試料の表面SEM写真をFig.4に示す。比較のため浸漬していないSEM写真も示す。変色部分は $10\sim 20\mu\text{m}$ の塊になっていることが観測された。これは試料中に水和物ができたためと思われる。

Fig.5(a)は1次焼結試料を、各溶剤に288時間浸漬した電界-電流密度曲線で、(b)は J_c 値の経時変化を示してある。短時間浸漬に比べて水の場合は、浸漬時間とともに J_c 値が低下し超伝導特性の劣化が認められる。一方、エタノール、アセトンにおいて顕著な劣化は認められなかった。

Fig.5(a) Voltage vs current density characteristic curves at 77K of the 1st sintering samples soaked for 288h by water(1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2), CH_3COCH_3 (3) and without soaking(4).

再加圧成形体の J_c に及ぼすエタノール、アセトンの影響を再加圧(2次焼結)及び再々加圧(3次焼結)した試料を浸漬して調べた結果、焼結回数増加と共に J_c 値は高くなったが、各焼結試料の浸漬による J_c 値の経時変化はほとんど認められなかった。

Fig.6に1次～3次焼結試料を水に0～288時間浸漬した J_c 値の経時変化を示す。1次, 2次焼結試料で浸漬時間の増加と共に J_c 値の低下が認められた

Fig.4 SEM photographs of surface of sintered samples. (a)soaked in water for 244h (b)without soaking.

Fig.5(b) J_c of 1st sintering samples with the soaking times affected by water(O), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (□) and CH_3COCH_3 (Δ).

が、3次焼結試料では浸漬時間による顕著な低下が認められなかった。また焼結回数増加と共に J_c 値が上昇した。このことは再加圧・再熱処理を繰り返すことによって試料が緻密化され試料内部に浸漬されにくくなり、そのことが高温相以外の不純物の生成を抑えられたためと考えられる。

1次, 2次, 3次焼結試料の T_c 値は、それぞれ約90K, 95K, 100Kで、各溶剤や浸漬時間による顕著な劣化は認められなかった。

Fig. 6 Jc of the 1st(○), 2nd(△) and 3rd(□) sintering samples affected by water with the soaking time.

Fig. 7(a), (b)は, Fig. 2(b)に示した組成及び手順に従って合成し, 各溶剤に0~5時間浸漬して作製した試料のTc, Jc値の経時変化を示す. 各溶剤で浸漬時間が5時間という短時間でも劣化が著しく, 中でもアセトンによる劣化が最も著しい. このことは, 熱処理を繰り返さなかったため, 試料が各溶剤の影響を受け高温相以外の不純物ができたためと考えられる.

4 結 言

本実験で得られた結果より, 再加圧・再熱処理を行った試料では,

1. 1次焼結試料ではエタノール, アセトンによるJc値の顕著な劣化は認められなかったが, 水では浸漬時間の増加に伴って劣化が認められた.
2. 再加圧・再熱処理を繰り返すことにより試料が緻密化されJc値は高くなる. また, 試料内部に浸漬されにくくなり, さらに高温相以外の不純物が減少するため, Jc値の劣化が軽減したと思われる.
3. 再加圧・再熱処理を繰り返さないと, 高温相以外の不純物が増加するため, Tc, Jc値の劣化が大きくなる.

以上のことより, Tc値が高い試料でも作製条件によって溶剤による影響の程度が異なる.

Fig. 7(a) Tc of 1st sintering samples with the soaking times affected by water(○), C₂H₅OH(△) and CH₃COCH₃(□). (Bi_{1.98}Pb_{0.22}Sr₂Ca₂Cu₃O_y)

Fig. 7(b) Jc of 1st sintering samples with the soaking times affected by water (○), C₂H₅OH(△) and CH₃COCH₃(□). (Bi_{1.98}Pb_{0.22}Sr₂Ca₂Cu₃O_y)

文 献

- 1) 堀田, 鈴木, 廣瀬, 小池: 粉体および粉末冶金, 36(1989), 523.
- 2) 堀田, 鈴木, 廣瀬: 粉体および粉末冶金, 37(1990), 41.
- 3) 堀田, 鈴木, 廣瀬, 馬籠: 粉体および粉末冶金, 37(1990), 717.
- 4) 堀田, 鈴木, 廣瀬, 馬籠, 遠藤: 粉体および粉末冶金, 38(1991), 1062.
- 5) 矢田, 新田, 北口, 山本, 伊藤, 高田, 池田, 高野, 中: 粉体および粉末冶金, 39(1992), 378.