酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の生成に対する乾式処理の効果

貞広 嘉和^{☆1}, 本田 宏隆^{☆2}, 小石 真純^{☆2}

☆1 函館工業高等専門学校, 〒042 函館市戸倉町14-1.

☆2 東京理科大学基礎工学部, 〒049-35 北海道山越郡長万部町富野102-1.

Effects of Dry-treating on the Production of Oxide Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Yoshikazu Sadahiro^{☆1}, Hirotaka Honda^{☆2} and Masumi Koishi^{☆2}

☆1 Hakodate Techn. Coll., 14-1 Tokura-cho, Hakodate 042.

☆2 Fac. of Ind. Sci. & Tech., Sci. Univ. of Tokyo, 102-1 Tomino Oshamanbe-cho Yamakoshi-gun, Hokkaido 049-35.

Received July 27, 1994

The ingredients of Y_2O_3 , BaCO_3 , and CuO were treated by a hybridization milling apparatus, pressed at 500kg/cm^2 and calcined at 925°C for 2 days, followed by annealing at 500°C for 7 days. The milling effects on the samples were inferred from the analysis of the X-ray peaks and SEM observation. It has been clarified that the ingredient materials is very well mixed by milling for 20 minutes, so that the calcined sample may be very good superconductor.

1 緒言

酸化物超伝導体材料を焼成する場合に、出発原料混合物を摩砕などの前処理をすると良好な結果が得られることが知られている^{1, 2)}。筆者らは、粉末粒子に物性の異なる多の微小粉末粒子を超高速度でたたきつけて、コーティングして改質するために用いられるハイブリダイジング装置が、かなり高度なメカノケミカル効果が期待できると考えて、これによって前処理を行い、高圧でプレスして焼成して得られた試料によるデーターを検討して良い結果が得られたので報告する。

2 試料の調整・実験

原材料は純度99.999%の Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO を金属イオンが $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ のモル比になるように秤量して手乳鉢で混合したもので、Fig.1に示す奈良製作所のNHS-0 乾式処理装置により高速気流中衝撃法³⁾による乾式処理を行った。試料10gが供給口(Feed chute)より中心部に注入されて、16000rpmの超高速度で回転する衝撃羽根(Striking pin)に衝突したのち、この羽根の回転によって生ずる100m/secの超高速度気流に吹き飛ばされて、供給口に戻らずに循環道(Circuration route)を通して、再び装置に注入される。この注入、衝突の過程を所定の時間繰り返すことにより処理が行われる。一般のミルなどによる摩砕の場合には材料がミ

ルの壁、ボール、ロッドなどに固着しがちでこのために効果がかなり阻害される。しかし、この装置の場合には粉体は微細な凝集粒子となり、それらが個々にばらばらの状態で衝撃羽根に、または相互に超高速で衝突するために大きな摩砕効果が期待できる。

これらの効果を知るために、SEM 観察を行った。また、試料の X 線回折ピークのストークス補正したフリーエ解析⁴⁾により $A(L)$ を求めた。すなわち、トレースされたピーク曲線 $I(\theta)$ は回折角 θ の関数である。ここで $S=2\sin\theta/\lambda$ (λ : X 線波長) で変数変換して $I(S)$ とすれば、このフリーエ余弦変換 $A(L)$ はこれに $\cos[2\pi L(S-S_0)]$ をかけて $-\infty$ から $+\infty$ まで S で積分して求められる。ただし、線源幅による誤差を取り除くために、結晶性の極めて良好な標準試料ピークを用いたためみこみを行って数値計算により求める。ここで $L=nd$ (n : harmonic number, d : 面間距離) であって、結晶軸方向に測った微結晶内距離である。この $A(L)$ によりひずみ、微結晶粒径を求めた。ただし、解析には 2 つ以上のピークが必要であるが、試料が混合物であるために、幾つかのピークが重複したり非常に接近していたりであって、単独のピークが少なく、 BaCO_3 のみに (002), (221), (132) の 3 個の単独ピークが認められたので、これを解析して他は同様であるとした。

これらの試料 1.2g を直径 2cm のペレットにして 500 kg/cm^2 で加圧したものを坩堝に入れ、1 気圧の酸素雰囲気中で、925°C で 2 日間焼成して、そのまま電気炉の温度を下げて 500°C とし 7 日間焼鈍した。これらの焼成試料について、(020), (130), (314) ピークのフリーエ解析により a , b 軸方向のひずみ、微結晶粒径を求めた。また超伝導測定は行わなかったが、 a , b 軸長の差が零の正方晶であれば超伝導は示さず、その差が 0.06 Å 程度の酸素リッチな斜方晶になると良好な超伝導を示す⁶⁾ことが知られているので (020), (220) ピークの位置からこれを求めた。

3 結果・考察

Fig. 2 は混合試料の微結晶粒径の高速気流中衝撃法による処理時間に対する変化であって、粒径は原試料の 750 Å から急速に減少して、1 分で 400 Å、その後も緩やかに減少し続けて 10 分で 200 Å となり、そのあとは 20 分まであまり減少しない。

Fig. 3 は粉碎処理した試料の SEM 写真で、処理時間による変化を示している。混合粉のうちで BaCO_3 は岩石のように堅く、数センチの大きさの粗大な塊がわず多く含まれていて乳鉢で細粒化して他と混合するのに

かなりの困難を感じた。このことと、 CuO , Y_2O_3 粒子の観察から、未処理試料に認められる 1~10 μm の粒子は、単体の焼結粒子またはその碎片であると考えられる。5 分では、前述の結晶の大きさと併せて考察すれば、未処理試料の粒子は超微粒子となり、認められる個々の粒子は Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO の十分に混合した凝集粒子である。20 分では、粒子の大きさはあまり変わらないように見えるが、形状は球状⁶⁾の直径 5 μm のしっかりしたかなり堅い Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO の超超微粒子の凝集した粒子が多く認められる。

Fig. 4 はひずみの、 $0 < L < D$ (L : 微結晶内距離, D : 微結晶粒径) の範囲の L に対してプロットしたものであって、粉碎処理による変化を表している。未処理試料の場合は、かなりの大きさのひずみが微結晶粒子の内部にまで一様に認められる。そのごは微結晶粒子の微細化に伴って減少して、10 分ではひずみは表面近傍のみとなり、20 分ではひずみはいたるところ零となる。筆者らは、摩砕により凝集粒子中のアモルファス部分が結晶として微結晶の表面にデポジットして、凝集粒子がいばばメカノケミカル焼結粒子となることがあることを粉体に関する討論会で発表する予定であるが、20 分の球状粒子はこのようなものである可能性も考えられる。

焼成試料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の a , b 軸方向のひずみの $0 < L < D$ の範囲の L に対するプロットが Fig. 5 で、粉碎処理による変化を示している。未処理の場合に、ひずみは最大であり、5 分でかなり小さくなり、20 分では表面においてほとんどひずみは 0 で良好な伝導性を示す。Fig. 6 は焼成試料の SEM 写真である。未処理試料の場合は焼結粒子は小さく、形も大きさも不揃いであるが、5 分でかなり粒子も大きくなり表面がなめらかとなってよい結晶性を示し、20 分では粒子がまっすぐで長く大きく表面が良好で、 c 軸がこのまっすぐで長い方向に配向していることが考えられ、前述のひずみと併せて良好な伝導性が考えられる。Table 1 に焼成試料の微結晶粒径、 a , b 軸の格子常数および微結晶粒径を示す。微結晶粒径は、いずれも約 500 Å と大きく、Press の効果と考えられる。また軸長の差は、未処理試料で最小で処理によって大きくなるように思われるが、いずれも 0.06 より大きく超伝導を示すものと考えられる。

4 結 語

未処理試料においては、粒子は単体の粗大粒子であり、これを焼成したものはあまりよい超伝導を示さな

いように思われる。しかしこの高速気流中衝撃法による処理により、粒子は20分で Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO の超超微粒子の緊密に非常に強く密着した直径約 $5\mu m$ の球状凝集粒子となり、これを焼成すれば、しっかりとした結晶粒子の微結晶内部ひずみの小さい、良好な超伝導材料が得られるものと考えられる。

5 文 献

1) Urayama, Naito, Kato and Yokoyama,

Proc. of the 2. Jap.-USSR Symp. on Mechanochem. (1988), 281.

2) Urayama, Naito, Kato and Yokoyama, *KONA*, 5, (1987), 59.

3) 本田, 松野, 小石, 粉体工学会誌, 26, (1989)665.

4) 貞広, 材料, 31, (1989)324.

5) 松田, 粉体粉末冶金協会, "昭和63年度春期講演概要集", (1988)22.

6) 田中, 菊池, 小野, 材料技術, 8, (1990)274.

Fig. 1 Hybridization apparatus

Fig. 2 Change of crystallite size by milling.

Fig. 3 SEM photographs of samples milled for 0, 5, and 20 minutes.

Fig. 4 Change of strain of milled sample against L in the range of $0 < L < D$.

Fig. 5 Change of strain of calcined sample against L in the range of $0 < L < D$ by milling.

Fig. 6 SEM photographs of milled and calcined samples. 0M, 5M, 20M indicate milling time in minutes.

Table 1 Crystallite sizes, lattice constant a , b of calcined samples.

milling time (minutes)	0	5	20
$D(\text{Å})$	545.0	450.1	517.3
$a(\text{Å})$	3.897	3.915	3.916
$b(\text{Å})$	3.824	3.821	3.820