Bi-2223 相における Pb 化合物の析出・再固溶におよぼす雰囲気の影響

草野 圭弘^{☆1}, 難波 徳郎^{☆1}, 高田 潤^{☆1}
池田 靖訓^{☆2}, 高野 幹夫^{☆2}

^{☆1} 岡山大学工学部, 〒700 岡山市津島中3-1-1.

^{☆2} 京都大学化学研究所, 〒611 宇治市五ヶ庄.

Effect of Heating Atmosphere on Segregation and Dissolution of the Pb-compound in the Bi-2223 Phase

Yoshihiro Kusano^{☆1}, Tokuro Nanba^{☆1}, Jun Takada^{☆1}
Yasunori Ikeda^{☆2} and Mikio Takano^{☆2}

^{☆1} Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700.

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

Received December 27, 1993

Thermal behavior of the Bi-2223 phase in the Bi,Pb-Sr-Ca-Cu-O system, especially segregation and dissolution reaction of the "3321" phase which was identified as $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Ca}_2\text{CuO}_x$, has been studied by XRD, SQUID and resistivity measurements. On annealing below 830°C in air, the "3321" phase precipitated from the 2223 crystals. When the 2223 phase was annealed at 750°C in O_2 stream, the precipitation of the "3321" phase increased. On annealing at 750°C in Ar stream, however, no precipitation of the "3321" phase was detected. By reheating at 850°C even for 1min, the "3321" phase was almost dissolved into the mother 2223 crystals. When the 2223 phase was reheated at 750°C in Ar stream after annealing at 750°C in air, the "3321" phase disappeared. On the contrary, the "3321" phase was stable on reheating at 870°C in O_2 stream. Therefore, it seems that the "3321" and the 2223 phase coexist in equilibrium in a high oxygen partial pressure.

1 緒 言

Bi系2223相は、Pbを部分置換することによりその单相を容易に得ることができる¹⁾。また、組成比、焼成条件が適切であればTcは125Kまで上昇する²⁾。しかし、この2223相は熱的および機械的に安定ではない³⁻⁷⁾。2223相の熱的安定性についての研究は、線材化や高品位な材料を得るために必要不可欠である。

我々はこれまでに、2223相は機械的粉碎により容易に超微細粉と非晶質粉に分解し、これを熱処理した場合、温度に依存し種々の不純物相が生成することを報告した⁸⁻¹⁰⁾。また前報^{11,12)}では、

2223相バルク材(超微砕粉や非晶質粉を含まない)を種々の温度で熱処理した結果、非常に興味深い反応が起こることを見出した。即ち、2223相バルク材を830°C以下でアニールすると"3321"相($\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ ^{10,13)}が析出し、これを850°Cで再加熱すると"3321"相は消失し、2223相单相となる反応が起こる。しかし、この"3321"相の析出・再固溶反応過程の詳細については不明であり、2223相の安定性について十分に把握したとは言い難い。そこで本研究では、"3321"相の析出・再固溶を詳細に検討し、2223相の熱的安定性を明らかにすることを目的とした。特に、種々の雰囲気下

での熱処理による変化に注目して検討した。

2 実験方法

出発原料として Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO を用い, 組成 $\text{Bi:Pb:Sr:Ca:Cu}=1.8:0.4:2:2:3.2$ となるように秤量した。これを粉碎・混合し, 1500kg/cm^2 で加圧・成形し, 直径 20mm , 厚さ約 1mm のペレット状試料を作製した。その後, 720°C で仮焼し, 再び粉碎・混合後, 大気中にて 850°C で 120h 焼成し, 2223 相単相バルク試料を作製し, これを出発試料とした。この出発バルク試料を種々の雰囲気下で $750^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ で $1\text{min}\sim 24\text{h}$ 熱処理した。得られた試料のキャラクタリゼーションは, 粉末X線回折(XRD), 帯磁率測定(SQUID), 電気抵抗測定により行った。

3 結果と考察

Fig.1に, 750°C で 1h (b), 6h (c), 24h (d)大気中でアニールした試料のXRDパターンを示す。 1h アニールした試料(b)ですでに "3321" 相 ($\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Ca}_2\text{CuO}_2$) の析出が認められた。アニール時間の増加に伴い "3321" 相の析出量は増加する。一方, 2223 相の回折線強度はやや弱くなっている。

次に, アニール時の雰囲気の影響について検

Fig.1 XRD patterns of the starting bulk sample(a) and the samples annealed at 750°C for 1h (b), 6h (c) and 24h (d) in air.

討した。Fig.2に, 750°C で 24h Ar(a), air(b)および O_2 (c)中でアニールした試料のXRDパターンを示す。air(b)と O_2 (c)中でアニールした試料では, "3321"相の析出が認められ, O_2 (c)中ではその析出量が多い。しかし, Ar(a)中でアニールした試料では "3321"相の析出は認められなかった。

Pb-2223相中のPbは Pb^{2+} として存在するが, "3321"相中のPbは全て Pb^{4+} である¹³⁾。これらのこととFig.2の結果から, 酸素分圧の増加に伴い, 2223

Fig.2 XRD patterns of the samples annealed at 750°C for 24h in Ar stream(a), in air(b) and in O_2 (c).

Fig.3 XRD patterns of the samples annealed at 750°C for 24h (a) and subsequently reheated for 24h at 800°C (b), 830°C (c) and 850°C (d) in air.

相中のPbは酸化されやすくなる結果, "3321"相が析出すると考えられる。

次に, "3321"相の2223相への再固溶について検討した。Fig.3に, 750°Cで24h(a)アニール後, 大気中800°C(b), 830°C(c)および850°C(d)で24h熱処理した試料のXRDパターンを示す。熱処理温度の上昇とともに"3321"相は減少し, 850°C(d)ではほぼ消失している。これらの試料の帯磁率測定結果をFig.4に示す。いずれの試料も $T_c(\chi)$ に変化はなく115Kを示した。熱処理温度の上昇とともに2223相

Fig.4 Temperature dependence of susceptibility for the same samples as in fig.3.

Fig.5 XRD patterns of the samples annealed at 750°C for 24h(a) and subsequently reheated at 850°C for 1min(b), 10min(c), 30min(d) and 60min(e) in air.

の体積分率は増加し, 850°C(d)で熱処理した試料では, ほぼ完全に元の2223相のそれに回復している。

Figs.3と4から, "3321"相の析出により超伝導特性は低下するが, 高温での再熱処理により"3321"相が母相の2223相に再固溶すると, 超伝導特性も回復することが明らかとなった。

Fig.5に, 750°C(a)で24hアニール後, 850°Cで1min(b), 10min(c), 30min(d)および60min(e)熱処理した試料のXRDパターンを示す。1min(b)の熱処理により, "3321"相はほぼ消失する。このように"3321"相の2223相への再固溶は非常に速いことが明らかとなった。

Fig.6に, fig.5の750°C(a), 10min(b)および60min(e)の試料の電気抵抗測定結果を示す。750°Cで24hアニールした試料の $T_c(R=0)$ は87Kであっ

Fig.6 Temperature dependence of resistivity for the same samples as in fig.5.

Fig.7 XRD patterns of the samples heated at 750°C for 24h in Ar stream(b) and at 870°C for 24h in O_2 stream(c) after annealing at 750°C for 24h in air(a).

た。これを850°Cで10min, 60min熱処理した試料のTc(R=0)はそれぞれ104K, 108Kであり, 電気抵抗的にも回復することが明らかとなった。

次に, 種々の雰囲気下での"3321"相の2223相への再固溶について検討した。Fig.7に, 750°C(a)で24hアニール後, Ar中で750°Cで24h(b), O₂中で870°Cで24h(c)熱処理した試料のXRDパターンを示す。Ar中にて750°Cで熱処理した試料(b)では"3321"相は消失し, 2223相単相となった。しかし, O₂中で870°Cで熱処理した試料(c)では, "3321"相は消失せず残存している。Takedaら⁶⁾は, 酸素圧100atm, 600°Cでアニールすると, 2223相はCa₂PbO₄-like相(この相は"3321"相と同一相である)とCuOに完全に分解することを報告している。これらのことから, 高酸素分圧下では"3321"相と2223相は熱平衡的に共存すると考えられる。

4 結 言

Bi-2223相の化学的安定性を, 特に"3321"相の析出・再固溶について, 粉末X線回折(XRD), 帯磁率測定(SQUID), 電気抵抗測定により検討した。以下にその結果を示す。

- (1)2223相を750°CでairまたはO₂中でアニールすると"3321"相が析出する。しかし, Ar中のアニールでは"3321"相は析出しない。
- (2)2223相をair中にて750°Cでアニール後, 850°Cで1min熱処理した結果, "3321"相は2223相中に再固溶する。この結果から, "3321"相の2223相への再固溶は非常に速いことが明らかとなった。
- (3)析出した"3321"相は, Ar中で750°Cの熱処理により完全に消失するが, O₂中では残存する。このことから, 高酸素分圧下では"3321"相は2223相と平衡相として共存すると考えられる。

謝辞

本研究の一部は文部省科学研究費重点領域研究

「高温超伝導体の科学」の援助によって行われた。ここに記して感謝致します。

文 献

- 1) M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii and H.Mazaki : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1041.
- 2) 草野, 難波, 高田, 小林, 山口, 福原, 土井, 高田, 池田, 高野, 間崎 : 粉体および粉末冶金, 39 (1992), 771.
- 3) M.Awano, K.Kani, Y.Kodama, H.Takagi and Y.Kuwahara : Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990), L254.
- 4) T.Kanai, T.Kamo and S.Matsuda : Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990), L412.
- 5) 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.
- 6) Y.Takeda, R.Kanno, F.Tanigawa, O.Yamamoto, Y.Ikeda and M.Takano : Physica C, 159 (1989), 789.
- 7) 池田, 山浦, 佐野, 大藤, 高野, 坂東, 高田, 藤原, 草野, 細谷 : 粉体および粉末冶金, 39 (1992), 203.
- 8) 高田, 細谷, 藤原, 草野, 難波, 池田, 高野 : 粉体および粉末冶金, 39 (1992), 779.
- 9) 草野, 新苗, 難波, 高田, 池田, 高野 : 粉体および粉末冶金, 40 (1993), 187.
- 10) Y.Ikeda, M.Takano, Y.Bando, J.Takada and Y.Kusano : Proc. the fifth US/JAPAN workshop on High-Tc superconductors, (1992), in press.
- 11) 草野, 難波, 高田, 池田, 高野, 江木 : 粉体および粉末冶金, 40 (1993), 1057.
- 12) Y.Kusano, T.Nanba, J.Takada, Y.Ikeda, M.Takano and T.Egi : Physica C, 219 (1994), 366.
- 13) S.X.Dou, H.K.Llu, Y.L.Zhang and W.H.Blan : Supercond. Sci. Technol., 4 (1991), 203.