Pb 置換 2201 相からの Pb 化合物の析出 —Pb-2223 相との比較—

新苗 稔展^{☆1}, 草野 圭弘^{☆1}, 高田 潤^{☆1}
池田 靖訓^{☆2}, 坂東 尚周^{☆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.

The Precipitation of the Pb-compounds from Pb-substituted Bi-2201 Phase —Comparison of Precipitation Behavior in the 2201 and the 2223 Phases—

Toshinobu Niinae^{☆1}, Yoshihiro Kusano^{☆1}, Jun Takada^{☆1}
Yasunori Ikeda^{☆2} and Yoshichika Bando^{☆2}

^{☆1} Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, Okayama 700.

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

Received December 27, 1993

Thermal behavior of the Pb-substituted Bi-2201 with various compositions was examined by XRD and SEM. Bulk samples were annealed in the temperature range from 600°C to 800°C and subsequently reheated at 750°C to 830°C in air. Various Pb-compounds precipitate by annealing in the temperature range from 600°C to 800°C and dissolution of the precipitates by subsequent reheating in the temperature range from 750°C to 830°C. The kind of the Pb-compounds and the temperature range in which these reactions occur depend upon the composition of the "2201" phase. The precipitation and dissolution of the Pb-compounds were confirmed with morphological observations with a SEM of a fixed portion of a sample before and after heat treatments. Remarkable grain-growth of the "2201" phase was observed in $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{1.5}\text{CuO}_z$ reheated at 750°C, indicating the formation of liquid.

1 緒 言

Pb 置換 2223 相は酸化性雰囲気では不安定である。800°C以下の温度で空気中でアニールを行うと、Pb化合物が析出することが知られていたが¹⁾、Ikedaらは、この化合物が $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Ca}_2\text{CuO}_z$ (3321相)であることを明らかにした²⁾。さらにKusanoら^{3,4)}は、アニールしたPb置換2223相バルク材を850°Cで再加熱することにより、3321相が2223相に完全に再固溶することを見いだした。また3321相の析出・再固溶時において、2223相の粒子形態、および超伝導特性は変化しないことも報告している。3321相の析出・再固溶の機構を解明することは今後の研究において必要不可欠である。しかし生成機構が複雑でPbの固溶組成範囲も明らかでない2223相では、これらの機構を容易に解

明することは困難である。一方、Pb置換2201相については、Pbの置換位置、置換量および結晶構造、超伝導特性が詳細に調べられている^{5,6)}。このことよりPb置換2201相は、2223相で起こる特異な現象をさらに追求するための格好のモデルであると考えられる。そこで本研究では、種々のPb置換2201相を用いてPbの置換位置と置換量に注目しPb化合物の析出挙動、すなわち化合物の種類と析出温度の違いを明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

試薬特級 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 PbO 及び CuO を出発原料として、各種Pb置換Bi-2201相を通常の固相反応で作成した。Fig.1に示した4つの組成A: $\text{Bi}_{1.755}\text{Pb}_{0.37}\text{Sr}_{1.875}\text{CuO}_z$

B: $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.55}\text{Sr}_{1.75}\text{CuO}_z$, C: $\text{Bi}_{2.1}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.5}\text{CuO}_z$,
 D: $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{1.5}\text{CuO}_z$ に秤量し瑪璃乳鉢で十分混合したの
 ち,直径20mm厚さ約1mmに100kgf/cm²で加圧成形し720°
 C,750°C,780°Cで24時間熱処理し,室温で急冷した.その
 間に粉碎及び混合を繰り返す行い,最終的に組成に応じ
 て790°C,830°Cで24時間熱処理し,2201相単相バルク材を
 得た.このバルク材を粉碎せずに500°C~800°Cで48時間再
 加熱を行った.すべての熱処理は空気中で行った.得られ
 た試料の評価として粉末X線回折(XRD:Cu-K α),SEM観察
 を行った.

Fig.1 Schematic representation of $\text{Bi}_{2+x-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_z$ including two types of solid solution. A, B, C and D represent the compositions of the samples used.

3 結果及び考察

Fig.2にBi-poor,Pb-rich組成Aのバルク材を
 600°C~800°Cで48時間熱処理した試料のXRDパターンを
 示す.この結果より,すべての温度で321相
 ($\text{Sr}_3\text{Pb}_{2.03}\text{Cu}_{0.73}\text{O}_{7.7}$)にBiが固溶した化合物が析出して
 いることがわかる.これは以前の結果^{5,6}と一致している.

Fig.3にBi-poor,Pb-rich組成Bのバルク材を同様に熱処理
 した試料のXRDパターンを示す.Fig.2の結果とほぼ同様
 の傾向がみられるが,Fig.2に示した組成と比較してPbが
 多く含まれるにも関わらず,析出した321固溶体の量が少
 ない.この結果は組成A試料より組成B試料のほうが熱的
 に安定であることを示唆している.これは,SrサイトにPb
 が一部置換していることが大きく関係していると考えら
 れる.また,Fig.2とFig.3より $2\theta = 33^\circ$ 付近の(020)の

Fig.2 XRD patterns for $\text{Bi}_{1.755}\text{Pb}_{0.37}\text{Sr}_{1.875}\text{CuO}_z$ (A) heated at various temperatures for 48h. ■:the 2201 phase and ▲:the 321 solid solution containing Bi.

Fig.3 XRD patterns for $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.55}\text{Sr}_{1.75}\text{CuO}_z$ (B) heated at various temperatures for 48h. ■:the 2201 phase and ▲:the 321 solid solution containing Bi.

Fig.4 XRD patterns for $\text{Bi}_{2.1}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.5}\text{CuO}_z$ (C) heated at various temperatures for 48h. ■:the 2201 phase and ↓:unknown phases.

Fig.5 XRD patterns for $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{1.5}\text{CuO}_z$ (D) heated at various temperatures for 48h. ■:the 2201 phase, ▲:SrPbO₃, △:CuO and ↓:unknown phases.

ピークと(200)のピークが分かれていることからアニールにより321固溶体を析出した後の2201相は結晶構造が依然斜方晶のままであることがわかる.このことはBiサイトに大部分Pbが残っていることを示している.

Fig.4,5にそれぞれBi-rich,Pb-poor組成CとBi-poor,Pb-rich組成Dのバルク材を熱処理した試料のXRDパターンを示す.どちらの試料においてもFig.1,2でみられた321固溶体の析出は認められず,矢印で示したピークが新たにみられる.また組成Dの試料においては,600°C~700°CでSrPbO₃が析出していることがわかる.Fig.2からFig.5の結果より,Pbの置換量とその置換位置により析出するPb化合物の種類が異なることが明かとなった.

Fig.6 XRD patterns for $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{1.5}\text{CuO}_z$ (D). The starting sample (a), the same sample annealed at 600°C (b) and the same sample subsequently reheated at 790°C (c) for 48 in air. ■:the 2201 phase, ▲:SrPbO₃, △:CuO and ↓:unknown phase.

Fig.6は600°Cでアニールした組成Dの試料を再び790°Cで熱処理した後の試料のXRDパターンである.この結果から,790°Cで再加熱することによりSrPbO₃,未知相は消失し,2223相と同様Pb化合物が2201相に再固溶する事が明かになった.他の組成の試料においても同様の結果が得られた.

10µm

Photo.1 SEM images of a fixed region of a sample of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{1.5}\text{CuO}_z$ subjected to various heat treatments. The starting sample (a), the same sample annealed at 600°C for 24h (b) and subsequently reheated at 750°C for 12h (c) in air.

Photo.1にそれぞれ,Bi-poor,Pb-rich組成Dのバルク材(a)を空气中でアニール(b)しその後,再加熱(c)した試料の表面のSEM写真を示す(バルク材の同一場所を観察)。(b)の結果からアニールすることにより所々2201粒子が崩れていることがわかる。再加熱すると,2223相の場合とは異なり2201粒子の形態が変化していることがわかる。他の組

成においてもほぼ同様の結果が得られた。また(c)より,組成Dの試料では同時に2201相が粒成長していることがわかる。この粒成長が起こる原因としては詳細を検討しているが,現在のところ部分的に液相が生成したためであると考えている。出発物の生成温度と再生成温度とがほぼ等しいにもかかわらず,このような粒成長が起こることは非常に興味深く,今後 $\text{BiO}_{1.5}\text{-PbO-SrO-CuO}$ 系状態図の検討や雰囲気の影響について詳しく検討する必要がある。

4 結言

Pbを置換した種々の組成の2201相のバルク材を用いて,Pb化合物が析出・再固溶する現象をXRD,SEM観察の結果から検討した。以下にその要約を示す。

(1)Pb置換2201相のバルク材を種々の温度でアニールした結果,2201相の組成により,異なるPb化合物($\text{Sr}_3\text{Pb}_{2.03}\text{Cu}_{0.73}\text{O}_{7.7}$ の固溶体, SrPbO_3 など)が析出する。これは,2201相に対するPbの置換位置とその量が異なることによると考えられる。

(2)アニールしたバルク材を再加熱するとほぼ元の2201相単相となるが,高温相の場合と異なり,2201相の粒子形態が変化する。さらに,Bi-poor,Pb-rich組成Dの試料においては粒成長が著しい。

謝辞

この研究の一部は,文部省科学研究費重点領域研究「高温超伝導の科学」の援助によって行なわれた。ここに記して感謝致します。

文献

- 1) 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.
- 2) 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), 787.
- 3) 草野,難波,高田,池田,高野,江木:粉体および粉末冶金,**40** (1993), 1057.
- 4) Y.Kusano, T.Nanba, J.Takada, T.Egi, Y.Ikeda and M.Takano: Physica C,**219** (1994), 366.
- 5) 池田,下村,広井,伊藤,高野,坂東:粉体および粉末冶金,**37** (1990), 729.
- 6) Y.Ikeda, Z.Hiroi, H.Ito, S.Shimomura, M.Takano and Y.Bando: Physica C,**165** (1989), 189.
- 7) H.Kitaguchi, J.Takada, K.Oda and Y.Miura: J.Matter.Res., **5** (1990),1397.