研 究

Bi-2223 系超電導体作成に及ぼす Ca 原材料の影響

村井 麻美^{☆1}, 寺田 弘^{☆1}, 柴田 拓哉^{☆2}, 中司 聖子^{☆3}^{☆1} 中部大学工学部電気工学科, 〒487-8501 春日井市松本町 1200.^{☆2} (株)シーテック, 〒455-0024 名古屋市港区大江町 3-2.^{☆3} (株)名南精密製作所, 〒457-0833 名古屋市南区東又兵衛町 1-38-1.

Effect of Ca Starting Materials of Bi-2223 System on Superconducting Characteristics

Asami Murai^{☆1}, Hiroshi Terada^{☆1}, Takuya Shibata^{☆2} and Seiko Nakatsukasa^{☆3}^{☆1} Department of Electrical Engineering Technology, Chubu University, 1200 Matsumotocho, Kasugai 487-8501.^{☆2} C-Tech Co., Ltd., 3-2 Ohecho, Minato-ku, Nagoya 455-0024.^{☆3} Meinanseimitsuseisakusho Co., Ltd., 1-38-1 Higashimatabee-cho, Minami-ku, Nagoya 457-0833.

Received March 5, 2004

SYNOPSIS

As well-known that partial substitution of a Pb for Bi in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system has been found to sharply increase the volume fraction of the high-T_c phase when both the starting material and the heating process are appropriate. This paper discusses the influence, in this case of the CaCO₃ or CaO used as a raw material of Ca and the cold isostatic pressing (CIP) method on the superconducting properties of Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂Ca_{2+x}Cu_{3.2}O_y prepared by the solid-state reaction. The superconducting characteristic obtained from the electrical resistance for the specimens sintered at 850°C for 200h, became gradually lower from 105 K to 70 K with increasing a Ca content from 0 to 0.8 mol. The J_c value increase with x was a maximum of 1820 A/cm² at x=0.4 sintered at 850°C to 200h.

KEY WORDS

using CaO, superconductivity, Bi-2223 system, cold isostatic pressing

1 諸 言

Bi系酸化物超電導体は、Y系酸化物超電導体と比べて臨界温度(T_c)が高いが、化学量論組成2223相の高T_c相は単相化が難しく、添加物による相の安定化が試みられていて、Biの一部をPbで置換することにより2223相が容易に短時間で単相化されることが見いだされた^{1,2)}。さらにPb置換の他にCaを過剰にしたり、酸素分圧を下げることににより2223相と2212相の融点の差を広げ、2223相の生成を速められることが知られているが^{3,4)}、Caの出発原材料としてCaOを使用している場合の報告は少ない⁵⁾。我々はBi2223相超電導体の一部をPbで置換した系において、Caの出発原材料としてCaCO₃を用いた場合と、CaOを用いた場合の超電導特性への影響、さらにこれら試料に中間圧縮としてCIP処理⁶⁾を施した場合の超電導特性への影響についても調べた。

2 実験方法

実験に用いた原材料はBi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, PbO, CaO, CuOの高純度粉末で、組成式はBi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂Ca_{2+x}Cu_{3.2}O_yとし、試料

の作成は全て固相反応法で行った。まずCaの原材料としてCaCO₃およびCaOを使用し、上記組成式においてCaの添加量xを0から0.8まで変化させ、総重量30gになるように各原材料を秤量、混合し、大気中800°Cで5時間の仮焼成を行った。これら仮焼成物を瑪瑙乳鉢を用いて100 mesh以下に粉碎した後、49 MPaの圧力で直径11.3 mm、厚さ0.6 mmの円板状に成型し、大気中840~860°Cで50~300時間の範囲で本焼成を行い、10°C/hの冷却速度で室温まで炉冷して測定試料を作成した。またCaの原材料としてCaOを使用した試料については、成型圧力の変化およびCIP中の圧力を変化させた場合の超電導特性への影響についても調べた。各試料の電気抵抗の測定は直流四端子法により超電導物性測定装置、臨界電流密度は振動試料型磁力計、試料の結晶性はXRD装置、結晶組織はSEMの観察を行い検討した。

3 実験結果および考察

Fig.1はBi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂Ca_{2+x}Cu_{3.2}O_y組成においてCaの原材料としてCaCO₃およびCaOを用いた場合の試料焼成時間を200時

間一定とし、焼成温度を840～855℃まで変化させ大気中で焼成した試料の T_c のCa添加量依存性を示したものである。Caの原材料として CaCO_3 を用いた(a)図の場合、 $x=0$ のときの T_c は焼成温度によって値の違いはあるが、凡そ92～103 Kの範囲を示し、 $x=0.2$ では T_c は凡そ103～106 Kの範囲を示している。855℃で焼成した試料を除いては $x=0.3\sim0.7$ の間では多少の増減は見られるものの値にそれほど差はない。添加量 x が0.8になると各試料とも減少する傾向を示している。またCa原材料としてCaOを用いた(b)図の場合は $x=0$ のときの T_c は63～70 Kの範囲で、 CaCO_3 を使用した場合と比較すると68%程度低い値を示している。添加量 x が0.4～0.5付近まで増加すると T_c は大きくなり、その後0.7付近まではほぼ一定の状態を示しているが、添加量を0.8まで増やすと850℃の試料を除いては T_c は減少する傾向を示している。両特性を比較して最高値を示したのはCaOを使用し $x=0.4$ の試料を850℃

Fig.1 Ca added quantity dependence of the critical temperature for $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2+x}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ with various CaCO_3 and CaO concentration, sintered for 200 h at 840℃ to 855℃

の温度で焼成した場合で、 $T_c=105$ Kを示した。この結果焼成温度は850℃とした場合に全ての添加量で最も良いことが知られたことから、以後の試料は850℃で焼成することにした。

Fig.2は $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2+x}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成においてCaの原材料としてCaOを用い、試料の焼成温度を850℃一定とし、各種焼成時間の違いによる J_c のCa添加量依存性を示したものである。図より明らかなように多少のバラツキはあるものの焼成時間が長い方が T_c は高い値を示していることがわかる。また全ての焼成時間において x の量が増えるにしたがって J_c は大きくなり、100時間焼成の試料を除いて $x=0.5\sim0.6$ で最大値を示すようになり、これ以上の添加量では減少するようになる。200時間以上で焼成した試料は大きな値を示し、特に $x=0.5$ の200時間焼成した試料の J_c は1820 A/cm²を示した。

Fig.3は $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2+x}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成において $x=0.2\sim0.8$ ま

Fig.2 Ca added quantity dependence of the critical current density for $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2+x}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ with various sintering time, sintered for 50 h to 300 h at 850℃

Fig.3 Ca added quantity dependence of density with difference of the raw materials, sintered for 200 h at 850℃

で変化させた試料を850°Cで200時間大気中で焼成した場合のCa原材料の違いによる焼成密度への影響について示したものである。図から知られるように両者ともCaの添加量が増加するにしたがって密度は高くなり、 $x=0.5$ において両者は最高値を示し、 $x=0.6$ 以上になると添加量が増加するにしたがって密度は低くなる傾向を示している。また全ての添加量においてCaOを使用した方が密度が高いことがわかり、 $x=0.5$ の試料において原材料としてCaOを使った試料の値は 3.87 g/cm^3 を示し、 CaCO_3 を使った試料は 3.75 g/cm^3 であることから約3.2%の増加を示した。また全体として凡そ1~4%程度の密度の増加が見られた。

Fig.4はCaの原材料としてCaOおよび CaCO_3 を使用して作成した試料を850°Cで200時間大気中で焼成した試料表面のSEM写真を示したものである。図より明らかなようにCaOを使用した(a)図の方が、 CaCO_3 を使用した(b)図よりも全ての添加量において結晶が大きく成長しているのが観察され、

Fig.4 SEM image of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2+x}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ system sintered at various x value, sintered for 200 h at 850°C

CaOを使用した場合の方がFig.3でも示したように試料の密度が高くなっていることがわかる。

Fig.5はCaの原材料として CaCO_3 およびCaOを使い、 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2+x}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成式において $x=0.5$ の試料を850°Cで100時間と200時間大気中で焼成し、4.2Kの温度において印加磁界を0~10kOe (0~800kA/m)まで変化させて測定した磁化曲線から求めた J_c の磁界依存性を示したものである。試料に加わる磁界が大きくなると超電導体内に磁界が侵入し、反磁性効果が大きく低下するためピン止め力が弱められて J_c は減少するようになる。特性曲線からCaの原材料としてCaOを使用した試料の方がピンニング効果により磁束が超電導体内部に侵入しにくくなるので、大きな反磁性磁化が得られるために CaCO_3 を使用した試料よりも J_c が大きくなっているものと考えられる。また焼成時間は100時間より200時間の焼成試料の方が両者とも J_c が大きな値になっていることが知られた。

Fig.6は $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成において、Caの原材料としてCaOを用いて作成した試料を850°Cで200時間大気中で焼成した場合の直流帯磁率の温度依存性を振動試料型磁力計を用いて測定した結果を示したものである。測定法は零磁界冷却法(ZFC法)と磁界中冷却法(FC法)により、印加磁界を50Oe (4kA/m)一定に保ちながら測定したものである。この両特性曲線から反磁界が現れはじめる温度は108Kであったことから、この試料の T_c は108Kであることが知られた。Bi系超電導材料は長時間焼成すると片状の結晶粒径が大きくなり、その結果試料が多孔質になるため密度が減少するようになる。一度焼成した試料を中間圧縮した後で再び焼成すると結晶粒子間の弱結合が減少するため緻密度が増し、超電導電流に対する粒界における抵抗を小さくすることができるようになる。そこでBi系2223相の J_c の向上を図るため、焼成した試料に対して圧力を加えない場合および静水圧プレス(CIP)処理を行い弱結合を減少させて結晶粒の配向化を試みた場合の J_c に与

Fig.5 Magnetic field dependence of critical current density with various raw material and sintering time, Ca added quantity 0.5 for sintering at 850°C

Fig.6 Temperature dependence of dc magnetization of the sample, sintered for 200h at 850°C

Fig.7 Ca added quantity dependence of the critical current density with various pressure, sintering for 200h at 850°C

える影響について調べた。

Fig.7は $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2+x}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成においてCaの原材料としてCaOを使用し、CaOの添加量 x を0から0.8まで変化させ、成型圧力490MPaで作成した試料を、まず850°Cで100時間大気中で焼成した後、この試料に圧力を加えない場合および98MPa、196MPaでそれぞれ1分間のCIP処理を行った場合の3種類の試料を再び850°Cで100時間焼成を行い、合計の焼成時間を200時間とした各種試料の J_c のCa添加量依存性を示したものである。CIP処理を行わない試料と98MPaで1分間のCIP処理を行った試料はCa添加量 x が0から0.6まで増えるにしたがって J_c は大きくなり、0.7以上の添加量では減少するようになる。また196MPaで1分間のCIP処理を行った試料は

Fig.8 SEM image of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.4}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ system with difference of the cold isostatic pressing or no, sintered for 200h at 850°C

Ca添加量 x が0.4で J_c が1825 A/cm²の最大値を示し、 x が0.6以上になると僅かずつ減少する傾向を示している。この図から静水圧力が大きい方が J_c は高い値を示していることが知られる。

Fig.8はFig.7で示したCIP処理を施さない試料と、196MPaで1分間のCIP処理を施したCa添加量 $x=0.4$ の試料を850°Cで200時間焼成した試料断面のSEM写真を示したものである。図から明らかなようにCIP処理した試料の方が結晶間の隙間が減少し片状の結晶が密に並んでいるのが知られ、これによって J_c が高くなっているものと思われる。

4 ま と め

$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2+x}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成においてCaの原材料として CaCO_3 を用いた場合とCaOを用いた場合の超電導特性への影響および中間圧縮として等方的に圧力が加わるCIP処理を行った場合の J_c に及ぼす効果について調べた結果次のようであった。

- (1) T_c はCaの原材料の違いによる顕著な差は認められなかった。
- (2) J_c は原材料としてCaOを用いて長時間焼成することにより各組成において高い値を示すことが知られた。
- (3) SEM写真からCaOを用いた試料の方が結晶成長が進み、また密度を測定した結果からもCaOを用いた試料の方が全ての組成で高い値を示すことが確認された。
- (4) 中間圧縮としてCIP処理を行った場合、 T_c は圧力が高い方がやや大きな値を示すことがわかり、 J_c はCIPの圧力が大きいほど弱結合が減少し緻密度が増す結果 J_c は大きくなる。特にCaOの添加量 x が0.4から0.6の範囲で最大値を示すことが知られた。

文 献

- 1) M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii and H.Mazaki: "High- T_c Phase Promoted and Stabilized

- in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O System", Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988) L1041-L1043.
- 2) H.Ito, Y.Ikeda, S.Shimomura, Z.Hiroi, H.Takano, Y.Bando, J.Takada, K.Oda, T.Egi, H.Kitaguchi and Y.Miura: "The Formation Process of the High-Tc Phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System", Proc. ISS'89, II(1989)137-140.
- 3) S.Yada, Y.Ikeda, J.Takada, H.Itoh, R.Yamamoto, M.Takano and S.Naka: "Effect of Additive Alkaline Earth Metal Oxides on Critical Current Density of Superconductors in the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O System", J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, 38(1991)1048-1052.
- 4) J.Tsuchiya, H.Endo, N.Kijima, A.Sumiyama, M.Mizuno and Y.Oguri: "Reaction Mechanism of High-Tc Phase ($T_c=110\text{K}$) Formation in the Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductive System", Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989)L1918-L1921.
- 5) M.Tonouchi, Y.Fukumoto and T.Kobayashi: "Effects of Elements Addition on Superconductivity of Rare-Earth-Element-Free High Tc Superconductor", J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, 35(1988)997-1000.
- 6) K.Tasaki, E.Yoneda, D.Ito, H.Ogiwara, K.Numata and K.Hoshino: "Superconducting Current Lead Development of BiPbSrCaCuO", Proc. ISS'90, III(1990)843-846.