

焼結法による Bi 系酸化物超伝導材料の作製 - II

木原 米文*・友田 進**・稲岡紀子生***

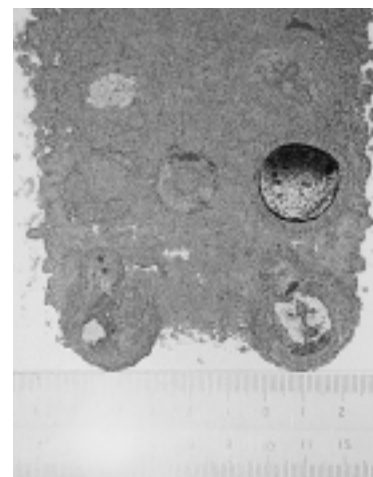
Preparation of the Bi-containing Oxide Superconductor by Sintering Method - II

Yonefumi Kihara*, Susumu Tomoda** and Kimio Inaoka***

1. はじめに

筆者らの一部は、大気中で既に Bi 系超伝導体 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$) のマイスナー効果、電気抵抗の測定に関する実験を行った¹⁾。実験の結果、試作したペレットが超伝導現象を示すことが明らかになった。しかし、得られた Bi 系超伝導体は 80K (低温相) と 110K (高温相) の混合物であった。特に、Bi 系超伝導体の作成は再現性に乏しいことも今後の課題であった。これらの問題が生じる原因は焼結プログラムなどの熱処理の諸過程にあると考えている。そこで作成したペレットの蛍光 X 線分析と表面観察を行い、第一報の問題点である再現性の解決を試みた。実験の結果、Bi 系超伝導体を再現性よく作成することができたので報告する。

溶着物



ペレット

セラミックス板

図2 超伝導を示さなかったペレット

2. 実験方法

2.1 試料

蛍光 X 線分析と表面観察に用いたペレットは、図 1 に示した焼結プロセスに基づいて試作した。図 2 はペレットが溶けたことにより超伝導現象を示さなかったペレットである。

トである。

2.2 蛍光 X 線分析

分析装置は理学製 3030 システム (管電圧: 30kV, 管電

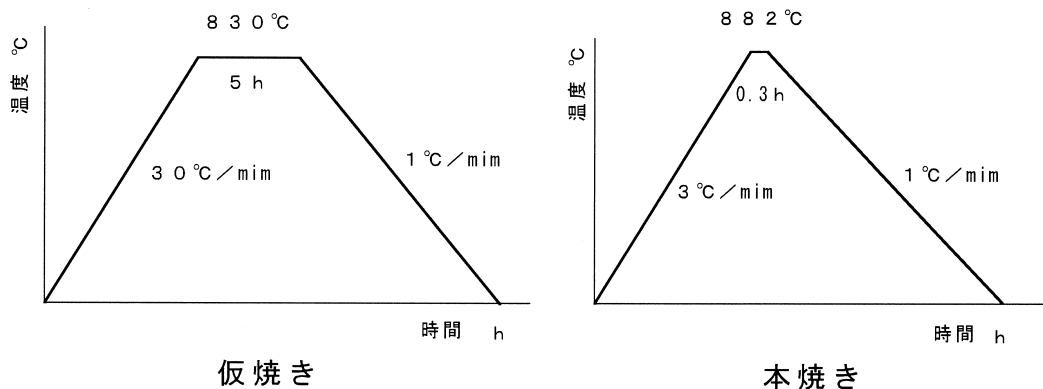


図1 観察に用いた試料の焼結プロセス

* 学生課実験実習第二係

** 商船学科

*** 電子機械工学科

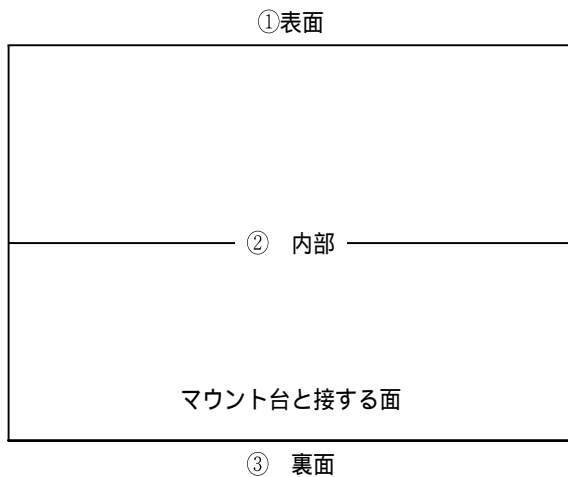


図3 蛍光 X 線分析を行ったペレットの模式図

流10mA, ターゲット: Cu) とした。

図3に蛍光 X 線分析に用いたペレットの測定部位を示す。図3に示すように分析部分はペレットの表面①, 内部②および裏面③とした。内部②の測定部は表面から80番エメリ紙により数 mm 削った部分である。

3. 実験結果と考察

3.1 超伝導現象を示さなかった試料

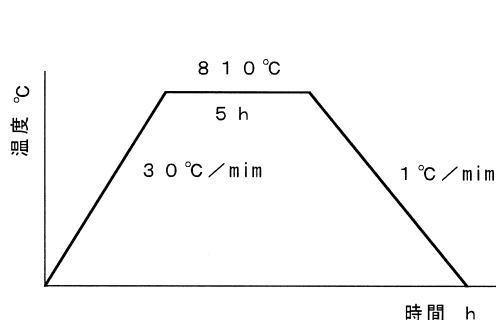
図2に示したペレットの概観は次の通りである。電気炉の熱源(ニクロム線)に面していた表面は黒く光っていて、溶融後に凝固した形跡が認められた。特にペレットの外縁部は大きく溶け出していた。なお、裏面(セラミックス板との接触面)には溶融した形跡が認められなかった。セラミックス板はペレットの成分と思われる溶着物により緑色に染まっていた。

表1に表面①の蛍光 X 線分析結果を示す。表より、表

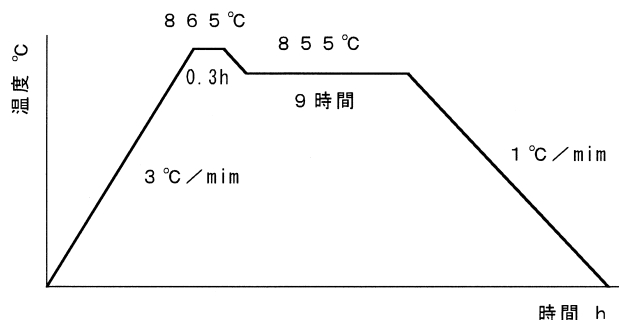
表1 表面の蛍光 X 線分析結果

ビスマス (kcps)	ストロンチウム (kcps)	カルシウム (kcps)	銅 (kcps)
11.306	7.5754	1.4359	7.0629

(管電圧:30kV, 管電流:10mA)



仮焼き



本焼き

図4 試作した試料の焼結プロセス

面はビスマス(11.306kcps), ストロンチウム(7.5754kcps), カルシウム(1.4359kcps), 銅(7.0629kcps)で構成されていると判断した。比較のために焼結前の圧縮成形体の分析結果を表2に示した。表より、表面はストロンチウム, 銅およびカルシウムが焼結時に何らかの理由でペレットから溶出してビスマスリッチな面になっていることがわかった。

表3と表4に内部②と裏面③の分析結果を示す。表より、ペレットの内部と裏面のビスマス, ストロンチウム, 銅, カルシウムは焼結前の圧縮成型体とほぼ同じような含有割合であることがわかった。内部②と裏面③は表面①より焼結時における成分元素の変化が少ないと考えられる。

表5にセラミックス板に付いた緑色の溶着物の分析結果を示す。表より、溶着物は主にストロンチウムと銅で

表2 焼結前の圧縮成形体の蛍光 X 線分析結果

ビスマス (kcps)	ストロンチウム (kcps)	カルシウム (kcps)	銅 (kcps)
13.548	14.365	3.5559	15.100

(管電圧:30kV, 管電流10mA)

表3 内部の蛍光 X 線分析結果

ビスマス (kcps)	ストロンチウム (kcps)	カルシウム (kcps)	銅 (kcps)
11.205	11.066	3.9305	13.999

(管電圧:30kV, 管電流10mA)

表4 裏面の蛍光 X 線分析結果

ビスマス (kcps)	ストロンチウム (kcps)	カルシウム (kcps)	銅 (kcps)
7.5984	8.3355	2.1998	11.560

(管電圧:30kV, 管電流10mA)

表5 セラミックス板上の溶着物の蛍光 X 線分析結果

ビスマス (kcps)	ストロンチウム (kcps)	カルシウム (kcps)	銅 (kcps)
2.0320	32.202	8.3491	55.183

(管電圧:30kV, 管電流10mA)

構成されていることがわかった。表面から溶出した成分であろう。

前述した結果より、次のことが推測できる。表面からストロンチウムと銅が溶け出すことで、ペレット表面は Bi 系超伝導体の組成割合 (Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3) にならなかったと考えた。表面の成分元素が溶出する理由として焼結温度が前田ら²⁾が提唱する最適温度 (仮焼き : 830 , 本焼き : 882) より高温になっていたためであろう。なお、ペレットの内部と裏面が理論的な組成に近かったにもかかわらず超伝導を示さなかった原因として、870 付近での保持時間を省略したために焼結時の O_2 が不足したと推測した。

3.2 再現性

3.1 で得られた知見に基づいて再現性よく超伝導体を作成することを試みた。

3.2.1 焼結温度と保持時間

超伝導現象を示さなかったペレットの観察と蛍光 X 線分析の結果からペレットの表面が溶融していることと成分元素が溶出していることが明らかになった。実験に用いた電気炉の指示温度の誤差が大きいため焼結温度が理論温度より高くなっていったことが考えられる。そこで仮焼き温度 (830) を 810 , 本焼き温度 (882) を 865 に設定して焼結した。また、前述したように内部^②の成分組成が焼結前のペレットとあまり変わらないことが明らかになった。再現性のないことの原因として O_2 不足が考えられるので、焼結プロセスに保持時間 (855 にて 9 時間保持) を入れて炉内の酸素と十分反応させることを試みた。

図 4 にこのときの仮焼きと本焼きの焼結プロセスのダイアグラムを示した。

3.2.2 試作した Bi 系超伝導体

図 5 に試作した Bi 系超伝導体の概観を示す。図中には

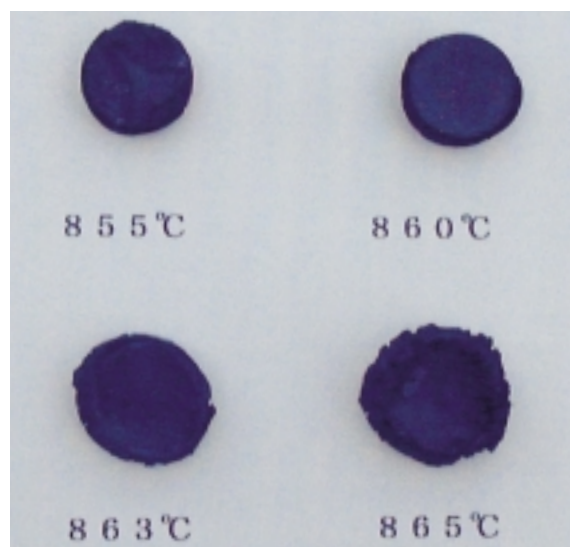


図 5 試作した Bi 系超伝導体

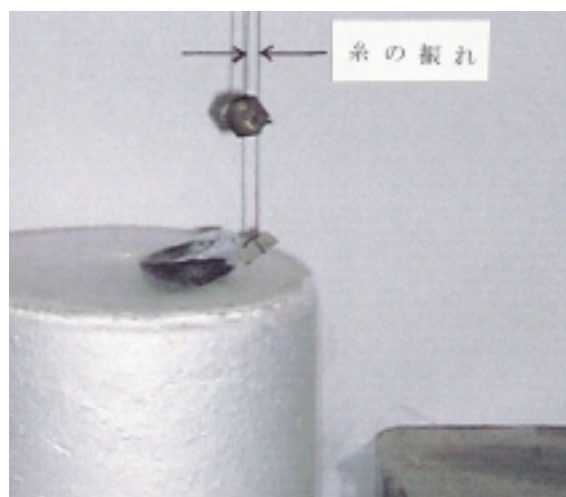


図 6 試作したペレットのマイスナ効果

比較のために、855 , 860 , 863 で焼結したペレットもあわせて示した。図 5 より、高い温度 (863 , 865) で焼結したペレットは外縁が山のように盛り上がっていることがわかる。ペレットの成形過程で圧縮圧力 (600kg/cm²) が低かったことが原因と思われるが明確でない。しかし、裏面には変形した様子が認められなかった。

図 6 に試作したペレットの液体窒素内でのマイスナ効果を示す。鉛直に吊り下がった糸の先端の磁石が反発してマイスナ効果を示していることがわかる。反発力は糸の角度が 1 度の傾きを示す程度であるが、同様なマイスナ効果を示すペレットは焼結温度を下げることで保持時間を設定することで、再現性良く作成することが出来るようになった。つまり、焼結温度の精度と保持時間の確保の重要性が指摘できた。

次に、マイスナ効果を示す Bi 系超伝導体には低温相 (80k) と高温相 (110k) が存在する²⁾。このことを調べるために電気抵抗の変化を四端子法により測定した。ペレットを液体窒素で冷却した後、室温に戻す時、ペレットの温度上昇に対する電気抵抗の変化を記録したのが図 7 である。電気抵抗は二段階の曲線を示した。液体窒素温度で、最低であった電気抵抗は温度上昇と共に速やか

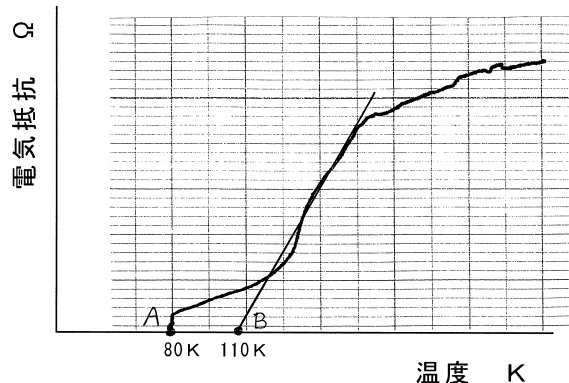


図 7 四端子法による電気抵抗曲線

に増加した。一段目の電気抵抗曲線から得られたペレットの臨界温度は80K 付近 (図中 A) にあると推定した。臨界温度が80K 付近であるということは、得られたペレットの超伝導体が低温相であるということになる。二段目の電気抵抗増加部分は高温相と考えられる。そこで、温度に対する電気抵抗の二段目の増加を外挿すると100K を越える温度 (図中 B) を示した。これを臨界温度であると仮定すると高温相も生成されていると考えることができる。従って、試作したペレットは低温相の他に高温相も含まれていると推定した。

4. まとめ

実験の結果、以下のことが明らかになった。

1. 超伝導現象を示さないペレットの上部はストロンチウム、カルシウム、銅が溶け出してピスマスリッチな面になっていた。内部と裏面は焼結前の圧縮成形体とほぼ同じような組成割合であることがわかった。
2. Bi 系超伝導体を再現性良く作成できるようになった。
3. 焼結温度の精度と O_2 と十分反応させるための保持時間の重要性が明らかになった。
4. 試作された Bi 系超伝導体は低温相と高温相の混合物であると推測した。

参考文献

- 1) 稲岡, 松本, 友田; 弓削商船高等専門学校 紀要第24号
- 2) H. MAEDA, Y. TANAKA, M. FUKUTOMI and T. ASANO: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), PP. L209.