

ビスマス酸化物系(Bi-Sr-Ca-Cu-O) 超伝導結晶化ガラス —温度勾配下結晶化法の例—

名古屋工業大学工学部 阿部 良弘

Superconducting glass-ceramics in Bi-Sr-Ca-Cu-O —Crystallization under a temperature gradient—

Yoshihiro Abe

Department of Materials Science & Engineering,
Nagoya Institute of Technology

1. はじめに

1988年の1月に、 $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}$ を基本組成とする焼結による超伝導セラミックスが前田ら¹⁾により発表されて以来、予想通り膨大な研究論文がすでに出されており、現在も進行中なのは周知の通りである。この系の超伝導セラミックスの調製方法としては、圧倒的に焼結法に関するものが多いが、長岡技科大の松下-小松ら²⁾、阪府大の南-峠ら³⁾は、いち早く、双ローラー法等による融液の急冷によるガラス化-再加熱結晶化法を報告して注目された。筆者らは1988年6月頃から実験を開始、はじめての論文(レター)が同年10月に掲載された⁴⁾。そんな次第であるので、ここで、ビスマス系超伝導結晶化ガラスについて解説できる立場にはなく、筆者らの行なっている方法のみについて簡単に記述する。

2. この方法の目的と特色

基本組成である $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ はガラス化はよほどの超急冷でない限り困難であり、そのため、双ローラー等による急冷で、一般に薄片程度のものしかガラス状として得られない。筆者らの当初

の目的は、いったんガラスの成形体(細い棒)をつくり、そのあと、温度勾配下で結晶化させ、超伝導結晶相のa-b面を棒の長さ方向に平行に配向結晶化させることであった。そうすれば、 J_c の高い線材が将来得られると期待できるからである。温度勾配下結晶化法によって $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ 系の一方向結晶化ガラスができたことの⁵⁾経験を生かそうと考えた次第である。そこで、まず、細いガラス棒をつくるために、後述するように石英ガラス管中にその融液を吸引すると同時に急冷ガラス化することを試みた。この方法により、細長い(1.5~3mmφ)ガラス棒が得られ⁶⁾、また、あらかじめ石英ガラス管をコイル等⁷⁾の形状にすれば、その形の試料ガラスが得られる利点がある(Fig.1参照)。ただし、ガラス化を容易にするために少量の Al_2O_3 の添加が有効であるが、あとの熱処理によって超伝導体とするためにはその量は少ない方がよい。

3. 試料ガラス棒の調製

組成、 $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{Al}_{0.5}\text{O}_x$ を目標として、原料として通常用いられている Bi_2O_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、

CuO, Al(OH)₃ の各粉末の混合物 (バッチ) を白金るつば中, 1150°C 15~30 分間, 空气中電気炉中で溶融した。そのあと, 融液中に石英ガラス管を挿入して融液を吸引-急冷し, ガラス棒を取り出した (約 1.5~2.5 mmφ×400 mm)。

4. 結晶化の熱処理

Fig.2 に, 温度勾配下熱処理についての一例⁶⁾の概略を示す。当然, 結晶化させる温度, その温度勾配の大きさ, 熱処理時間, 熱処理最高温度, 冷却速度, 等によって, 得られる結晶化ガラスの組織, 超伝導特性に影響があるので, 最適条件を模索中である。Fig.2 に示す条件, すなわち, 温度勾配が約 30°C/mm で, 炉の最高温度 845°C, 炉の長さ 4 cm のところを 0.623 mm/min でガラス試料棒を通過させる (約 14.5 時間で炉外に出る) こと

によって結晶化ガラスを得た(A)。この試料と比較する目的で, 温度勾配のない, 一様の温度をもつ電気炉中で, 前者と温度-時間を同じくする熱処理を行なって参照用結晶化ガラスを得た(B)。

5. 特性の比較^{4) 6) 7)}

両者 (A, B) の比較をしてみよう。抵抗率-温度曲線 (Fig.3)⁴⁾ は, 温度勾配下でつくった試料 A の方が優れていることを示している。T_c ≈ 85 K で 110 K 付近にショルダーが A に見られるのに対し, B では T_c ≈ 60 K で 110 K のショルダーがない。粉末 X 線回折パターン (Fig.4) から, A には高温相 (110 K 相) の生成が見られ, B にはそれがないこともわかる。

一方, 組織にも大きな差がある (Fig.5)⁴⁾。A では一般に, 超伝導相が大きく成長して一片が 50

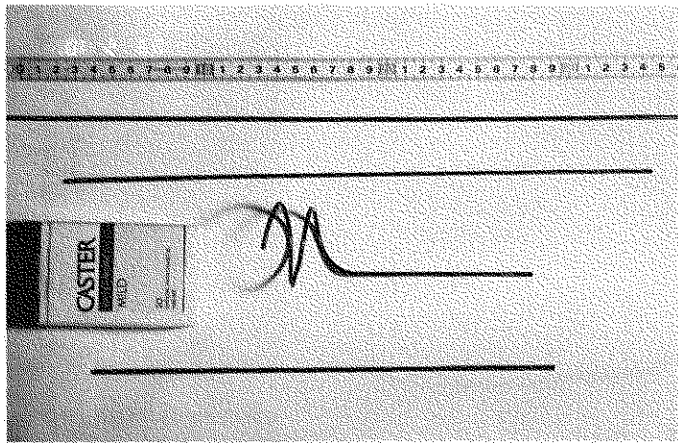


Fig. 1. Bi₁Sr₁Ca₁Cu₂Al_{0.5}O_x 融液の石英ガラス管への吸入により作製した試料の写真。
(コイル状も含めた上 3 本はガラス, 最下段は超伝導結晶化ガラス)

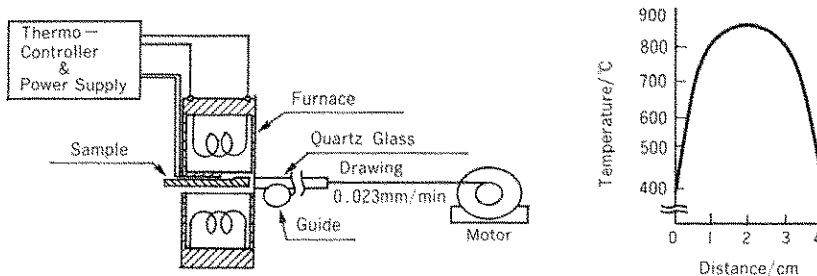


Fig. 2. 温度勾配下結晶化プロセスの概略

μm にも及ぶ板状晶となるに対し、Bでは数 μm あるいはそれ以下の微結晶となる。EDX分析によれば、前者のAでは、不純物であるAl成分が偏析して Al_2O_3 ファイバーとして析出することがわかったが、BではAl成分は広く細かく分散してしまっているようだ。

棒状サンプル(1.7×1.6×4.3 mm)の磁化ヒステリシス曲線(Fig.6)⁷⁾によれば、サンプルAの方がBよりもはるかに磁化のヒステリシスが大きい。このことは、サンプルAとBの中の超伝導相

の結晶粒の大きさの差に帰因すると考えられる。一方、交流磁化率測定結果(Fig.7)⁷⁾からもサンプルAとBの差がはっきりわかる。Aでは、80 Kで χ' の急激な降下が、そして、110 Kでのわずかの降下が見られ(Fig.7-a)、X線分析(Fig.4)によっても確認された80 K相(大量)と110 K相(少量)の存在を示している。サンプルBの χ' の80 Kにおける降下はAにくらべて小さい。また、 χ'' 曲線では、Aには80 K付近にシャープなピークがあるがBにはこの付近にない(ブロード)ことから考えると、前者では超伝導粒子間におけるいわゆる“Weak-link”が後者よりかなり強いことになろう。

以上のべてきたように、温度勾配下で結晶化させたサンプル(A)においては温度勾配のない均熱下での結晶化サンプル(B)よりも、析出する結晶(板状晶)の粒径がはるかに大きく、不純物成分であ

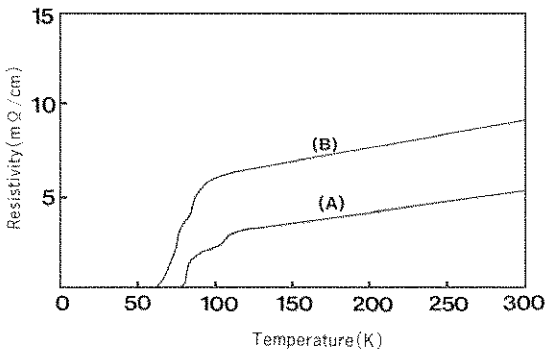


Fig. 3. 抵抗-温度曲線
A: 温度勾配下でつくった結晶化ガラス
B: 温度勾配なしでつくった結晶化ガラス

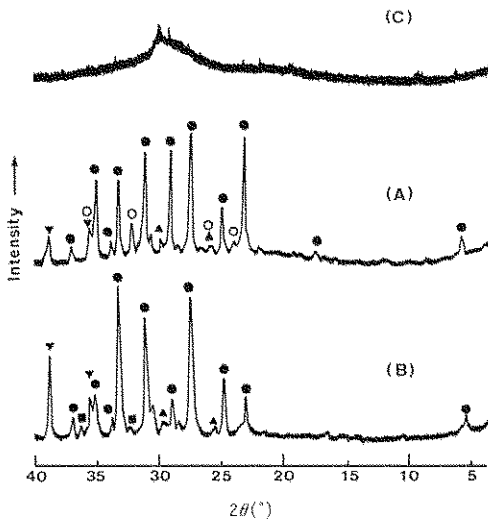


Fig. 4. 粉末X線回折パターン (Cu K α)
(A) 温度勾配下でつくった結晶化ガラス
(B) 温度勾配なしでつくった結晶化ガラス
(C) 結晶化熱処理前 (as-cast) のガラス

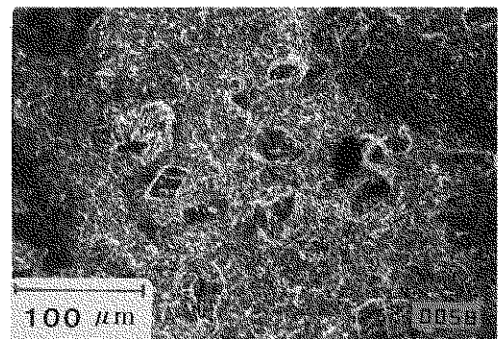
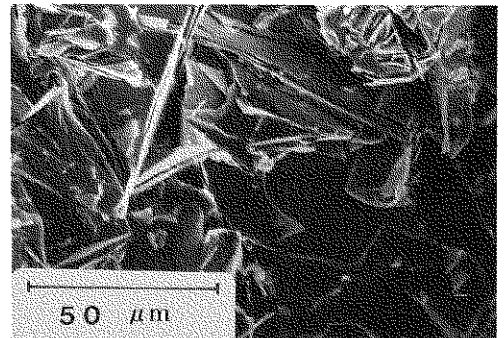


Fig. 5. SEM写真
上はサンプルA: 大きく成長した超伝導板状晶の集合体
下はサンプルB: 微結晶の集合体、ところどころ見える粗大結晶(矢印)はCuOで超伝導相ではない。

る Al の偏析が起り易いという有利な特長がある。試料ガラスの一端からゆっくり加熱—結晶化させていくため、結晶が大きく成長し、かつ、不純物成分が偏析されていくことは当然あるべきことと考えられる。これによる超伝導特性の有利な点は以上のべたところであるが、当初の最大の目標である、“板状結晶 (a-b 面) を、棒の長さ方向に平行に配向させる”ことは、目下のところうま

くっていない。その最大の理由のひとつは、ガラス棒の結晶化が、ガラス表面からも同時にはじまってしまうからである。もともとこの系はガラス化がきわめて困難なもので、換言すれば、結晶化(失透)が非常に速く起る系である。そのため、結晶化温度では、ガラス棒の一端から核形成—成長をくりかえして結晶化が進んできたものと、表面から棒の垂直方向に核形成—成長していくものと

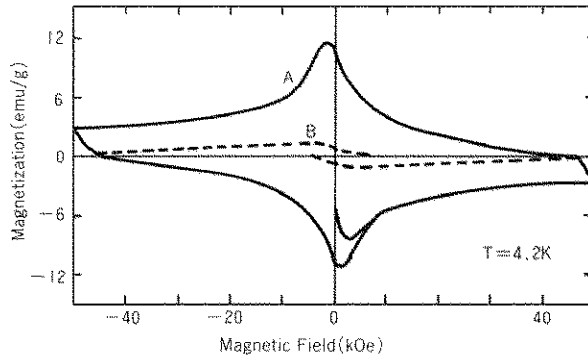


Fig. 6. 磁化曲線 (A, B の試料は前図のものと同じ)

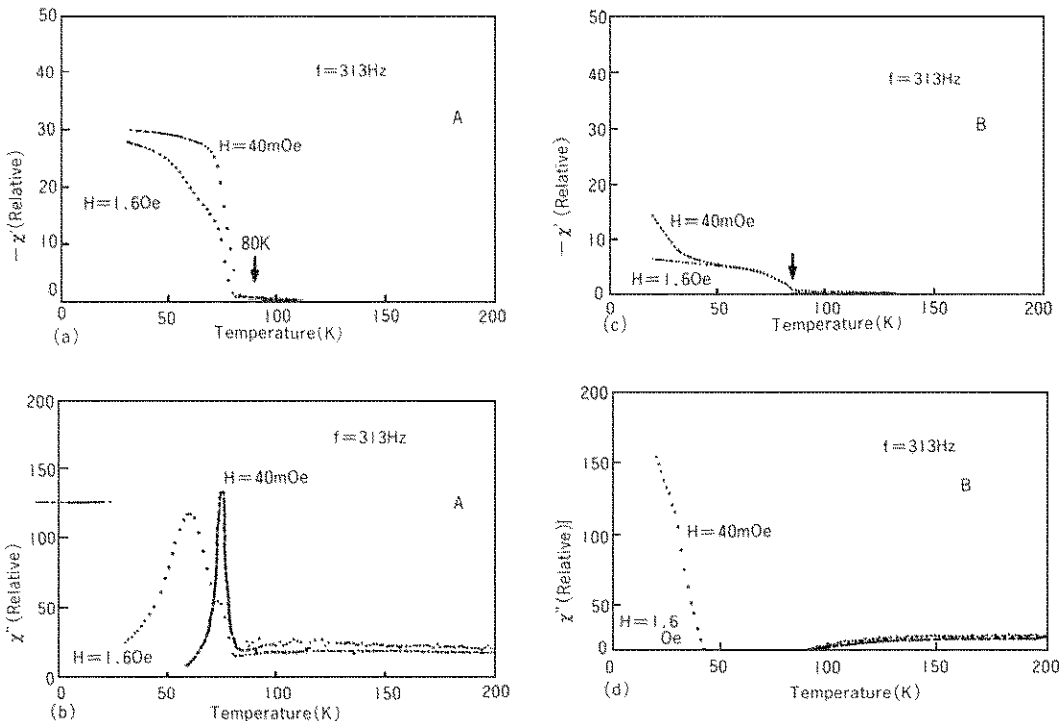


Fig. 7. 交流磁化曲線

が混ざってしまう。

現在、熱処理条件（温度、勾配の大きさ等）や組成をいろいろ変えて、表面からの結晶化を少なくして、 J_c の大きい結晶化ガラスをつくらうと努力している。

この系のガラス融液の粘度は水のように低いため、融液からガラスセインを引くことは至難あるいは不可能に近い。一方、いったんつくったガラス棒を加熱して軟化させてセインを引こうとすると、その前に結晶化が起ってしまう。ガラスセイン化はきわめて至難のわざである。しかし、たとえば将来、ガラスセイン化（ $\leq 10 \mu\text{m}$ dia.）ができたと仮定しても、超伝導体とするには加熱結晶化が必要である。一般にガラスセインを結晶化させると機械的強度が極端に低下してしまうことは周知の事実である。その原因は表面失透（結晶化）にある。表面失透を防いで、セインを一方向配向結晶化させることが可能かどうか、が超伝導セインの今後の発展を左右するような気がする。

6. むすび

以上、筆者らの研究室の現状のみについて簡単に報告した。この方法は、融液の石英ガラス管中への吸引キャストによるため、成形性での利点があり、かつ、温度勾配下結晶化により、超伝導相の成長一発達がよい、等の特長がある。今後は、当初の目的である配向結晶化と J_c の向上について、もっと“ひつこく追る”つもりである。

参考文献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988)
- 2) たとえば
- (a) T. Komatsu, K. Imai, R. Sato, K.

Matusita, T. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L533 (1988)

- (b) T. Komatsu, R. Sato, K. Imai, K. Matusita, T. Yamashita *ibid.* **27**, L550 (1988)
- (c) *idem, ibid.*, **27**, L1839 (1988)
- 3) たとえば
T. Minami, Y. Akamatsu, M. Tatsumisago, N. Tohge, Y. Kowada, *ibid.* **27**, L777 (1988)
- 4) Y. Abe, H. Hosono, M. Hosoe, J. Iwase, Y. Kubo, *Appl. Phys. Lett.* **53** (14) 1341 (1988)
- 5) Y. Abe, T. Kasuga, H. Hosono, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, C142 (1984)
- 6) Y. Abe, H. Arakawa, M. Hosoe, Y. Hikiuchi, J. Iwase, H. Hosono, Y. Kubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (11) L1929 (1989)
- 7) Y. Higashida, H. Yokoyama, K. Michishita, Y. Kubo, H. Yoshida, Y. Abe, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **55** (15) 1578 (1989)

【筆者紹介】



阿部 良弘（あべ よしひろ）
昭和33年名古屋工業大学窯業工学科卒業。日本無機繊維工業(株)、名古屋工業大学助手、講師、助教授を経て、
昭和54年同大学教授（無機材料工学科）、工博。
昭和53年市村賞（貢献賞、新技術開発財団）、
昭和55年窯業協会（現、日本セラミックス協会）学術賞を受賞。