



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 超伝導酸化物Bi\_<sub>2-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>の合成に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2013-05-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 下野, 功 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/2070">http://hdl.handle.net/10258/2070</a>

超伝導酸化物  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  の  
合成に関する研究

下野 誠

物質工芸工学

平成7年12月

①

室蘭工業大学

学位論文

「超伝導酸化物 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ の合成に関する研究」

平成7年12月

物質工学専攻

下野 功

## 目 次

第1章 序論	1
1.1 Bi系2223相の特徴	1
1.2 Bi系2223相の合成に関する従来の研究	2
1.3 本研究の目的	4
第2章 実験方法	8
2.1 試料の合成方法	8
2.1.1 固相反応法	8
2.1.2 クエン酸塩法	9
2.1.3 化合物法	10
2.2 試料の評価方法	11
2.2.1 レーザー回折式粒度分布測定	11
2.2.2 熱分析測定	11
2.2.3 X線回折測定	11
2.2.4 走査型電子顕微鏡観察及び微小部分析	12
2.2.5 電気抵抗率測定	12
2.2.6 磁化率測定	12
2.3 超伝導相の体積割合の評価	13
第3章 合成法の違いによるBi系2223相の生成速度	18
3.1 固相反応法	20
3.2 クエン酸塩法	22
3.3 まとめ	24

第4章	Bi系2223相の生成速度を抑制している原因 (I)	39
4.1	クエン酸塩法における部分熔融温度	40
4.2	部分熔融温度が異なる原因	41
4.3	化合物法によるBi系2223相の合成	45
4.4	まとめ	47
第5章	Bi系2223相の生成速度を抑制している原因 (II)	64
5.1	固相反応法における加熱処理過程の熱分析	65
5.2	従来法におけるBi系2223相の生成過程	67
5.3	$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の生成過程	71
5.4	まとめ	72
第6章	Bi系2223相の新合成法の開発	91
6.1	仮焼温度によるBi系2223相の体積割合	93
6.2	仮焼温度による超伝導特性	95
6.3	Pb比によるBi系2223相の体積割合	97
6.4	Bi系2223相の生成速度	98
6.5	Bi系2223相の生成過程	100
6.6	まとめ	103
第7章	結 言	124
参考文献		126
論文目録		129
謝 辞		131

# 第 1 章

## 序 論

### 1.1 Bi系2223相の特徴

Bi(-Pb)-Sr-Ca-Cu系酸化物には理想組成が $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ <sup>1),2)</sup>、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ <sup>3)</sup>、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ <sup>3)</sup>で表される三つの超伝導相が存在し、これらの相はBi、Sr、Ca、Cuのモル比から、Bi系2201相、Bi系2212相、Bi系2223相と呼ばれている。図1.1にBi系2201相、Bi系2212相、Bi系2223相の結晶構造モデル<sup>4)</sup>を示す。Bi系2201相にはCuイオンを中心にその周囲をOイオンが六配位した八面体構造が存在し、BiO面によって二次元的に仕切られた構造を有している。Bi系2212相は八面体構造がピラミッド型をした二つの四角錐に分かれ、Caイオンによって二次元的に仕切られた構造を有している。Bi系2223相はピラミッド型をした二つの四角錐の間に $\text{CuO}_2$ 面が入り、四角錐と $\text{CuO}_2$ 面との間はCaイオンによって二次元的に仕切られた構造を有している。矢印で示す $\text{CuO}_2$ 面は、Bi系2201相の単位格子中には2枚、Bi系2212相には4枚、Bi系2223相には6枚存在し、超伝導を担うキャリア（ホール）はこの $\text{CuO}_2$ 面を伝導すると考えられている。

臨界温度 $T_c$ はBi系2201相( $T_c \cong 10\text{K}$ )、Bi系2212相( $T_c \cong 80\text{K}$ )、Bi系2223相( $T_c \cong 110\text{K}$ )の順に高い値を示す。中でも、Bi系2223相は $T_c$ がHg系、Tl系に次ぐ高い値を有しており、冷媒に液体窒素を用いることが可能となる。また、Bi系2223相は結晶粒がプレート状の形態を有しているため、Ag製パイプに充填して圧延加工が可能であり、Ag被覆線材へ

の応用が考えられている<sup>5)</sup>。その他にも、毒性元素を含まない、希土類元素を含まないなどの特徴を有しており、実用材料として具備すべき多くの性質を持っており、実用化の期待の大きい材料である。

## 1.2 Bi系2223相の合成に関する従来の研究

Bi系2223相は上述したような特徴を有す一方で、生成速度が遅いため単相試料を得るためには百時間以上もの焼成を必要とすることが知られている<sup>6)-9)</sup>。Bi系2223相の合成に関する従来<sup>6)-9)</sup>の主な研究を以下に示す。

Takanoら<sup>6)</sup>は組成元素として新たにPbを加えることにより、Bi系2223相の生成速度が従来と比較して促進することを見いだした。この発見以後、Bi系2223相に関するほとんど全ての研究においてPbが加えられるようになり、Bi系2223相の合成法の発展に大きく寄与した発見として注目される。彼らは、成分元素の均一混合が期待できる蓚酸塩共沈法を用いて粉末の合成を行った。この粉末を仮焼温度1073Kで12h、焼成温度1118Kで244hの加熱処理を行い、従来に無いBi系2223相の体積割合の多い試料の合成に成功した。しかし、彼らの合成した試料にはBi系2212相や不純物相等が含まれており、この時点でBi系2223相の単相試料は得られなかった。

Pbを加えたことによりBi系2223相の生成速度が促進した原因は、次のように考えられている<sup>10)-12)</sup>。粉末を用いたセラミックスの合成における化学反応は、原子(イオン)の拡散、及び界面反応の二段階で進行し、このうちどちらかが律速段階となって反応速度を支配する。Bi系2223相の生成反応は拡散支配型の反応と考えられている。Pbのない試料では、原子(イオン)は固相中を拡散し、反応が進行する。一方、Pbを加えた試料では部分溶融(Partial Melt)と呼ばれる現象によって、Bi系2212相(母相)の溶融温度よりも低温でPbを主成分とした一部の

相が熔融し、液相を生成する。液相は母相と濡れ、液相中に存在するSr、Ca、Cu、ならびにOの各原子（イオン）は液相中を拡散し、反応が進行する。一般に原子（イオン）の拡散速度は固相中よりも液相中の方が速く、そのためPbを加えた試料はBi系2223相の生成速度が速いと考えられている。ここで述べたBi系2223相の生成反応に関する概念図を図1.2に示す。焼成温度は部分熔融温度以上、Bi系2212相の熔融温度以下であることが肝要である。

Endoら<sup>7)</sup>はPbを加えた試料をさらに低酸素分圧雰囲気下で焼成を行うことにより、Bi系2223相の生成が促進されることを見いだした。Endoらは、成分元素の均一混合が期待できる硝酸塩熱分解法を用いて粉体の合成を行った。この粉体を仮焼温度1073Kで0.5h、 $O_2:Ar = 1:12$ の雰囲気下で焼成温度1108Kで84hの加熱処理を行なった。XRD測定より評価した結果、試料はほぼBi系2223相単相であった。

低酸素分圧雰囲気下で焼成を行うことの効果は、以下のように考えられている。大気中において、部分熔融温度とBi系2212相の熔融温度との温度差は僅か数度である。酸素分圧を低くすると、部分熔融温度、及びBi系2212相の熔融温度は共に低下する。ここで、Bi系2212相の熔融温度と比較して、部分熔融温度は大きく低下するために両者の温度差は広がる。低酸素分圧雰囲気下で母相の熔融温度よりも僅かに低い温度で焼成を行うと、大気中と比較して部分熔融により生じる液相の割合は増し、Bi系2223相の生成速度は速くなると考えられている。

Liangら<sup>8)</sup>は焼成の中間過程で粉碎・混合を行うことにより、焼成時間を短縮することができることを報告した。図1.2に示すように、Bi系2223相は液相とBi系2212相との界面近傍では容易に生成するが、中心部には依然としてBi系2212相が残る。焼成の中間過程で粉碎・混合を行うと結晶粒は破壊され、中心部に残っていたBi系2212相が表面に現れ、

生成速度が促進すると考えられる。彼らは、出発物質に $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ と $(\text{Bi}, \text{Pb}, \text{Ca})_2\text{O}_3$ を用いた。一次焼成を $\text{O}_2=0.07\text{atm}$ の雰囲気下で焼成温度 $1117\text{K}$ で $24\text{h}$ 行い、二次焼成を $\text{O}_2=0.07\text{atm}$ の雰囲気下で焼成温度 $1117\text{K}$ で $12\text{h}$ 行った。XRD測定より評価した結果、試料中にはわずかにBi系2212相と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ とが存在するものの、Bi系2223相の体積割合の多い試料を合成した。しかし、この合成法は予め $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ を作るために $1173\text{K}$ で $12\text{h}$ の加熱処理を、 $(\text{Bi}, \text{Pb}, \text{Ca})_2\text{O}_3$ を作るために $1073\text{K}$ で $24\text{h}$ の加熱処理を必要とし、煩雑さを含んでいる。

Sasakuraら<sup>9)</sup>はやはり焼成の中間過程で粉碎・混合を行うことにより、通常の固相反応法でもBi系2223相の体積割合の多い試料を合成できることを報告した。彼らは出発物質に市販の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ を用い、通常の固相反応法を用いて試料の合成を行った。混合粉を仮焼温度 $1068\text{K}$ で $15\text{h}$ 、一次焼成を焼成温度 $1131\text{K}$ で $90\text{h}$ 、二次焼成を焼成温度 $1131\text{K}$ で $65\text{h}$ 行った。XRD測定より評価した結果、試料はほぼBi系2223相単相であった。しかしながら、仮焼と焼成の加熱処理には合計 $170\text{h}$ の保持時間を要した。

### 1.3 本研究の目的

以上述べたように、加熱処理時間の短縮化を目的とするBi系2223相の合成に関する研究は、試料の合成に必要とされるエネルギー（電力量）の削減ができるという利点から、Bi系2223相の実用化に向けた基礎研究として大いに注目されている。現在までのところ、低酸素分圧雰囲気下では焼成温度 $1108\text{K}$ で $84\text{h}$ <sup>7)</sup>、大気中では焼成温度 $1131\text{K}$ で合計 $155\text{h}$ <sup>9)</sup>の焼成を行うことによりほぼBi系2223相の単相試料が合成されている。本研究の目的は、従来の合成法と比較しさらに短いBi系2223相の短時間合成法を見いだすことである。この目的を達成するために、本研究では

以下のような展開で研究を推進した。

(1) 合成法の違いによりBi系2223相の生成速度がどの様に変化するかを、固相反応法とクエン酸塩法を用いて研究した。

(2) 固相反応法とクエン酸塩法の比較から、Bi系2223相の生成速度を抑制している原因の究明を試みた。

(3) Bi系2223相の生成速度を抑制する原因に基づき、最も有効な合成法の確立を試みた。

本研究により得られた結果を、以降の章で詳細に述べる。

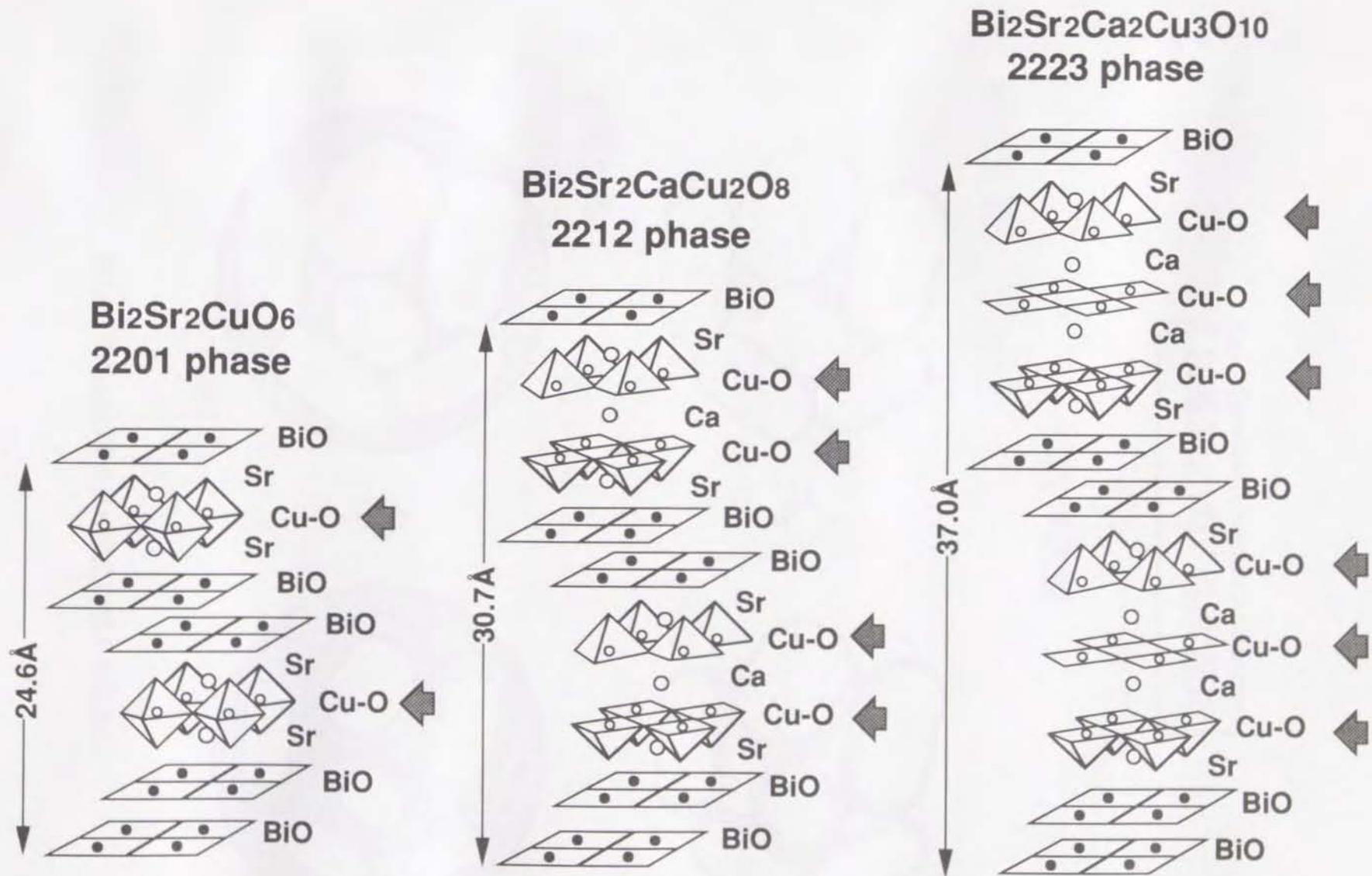


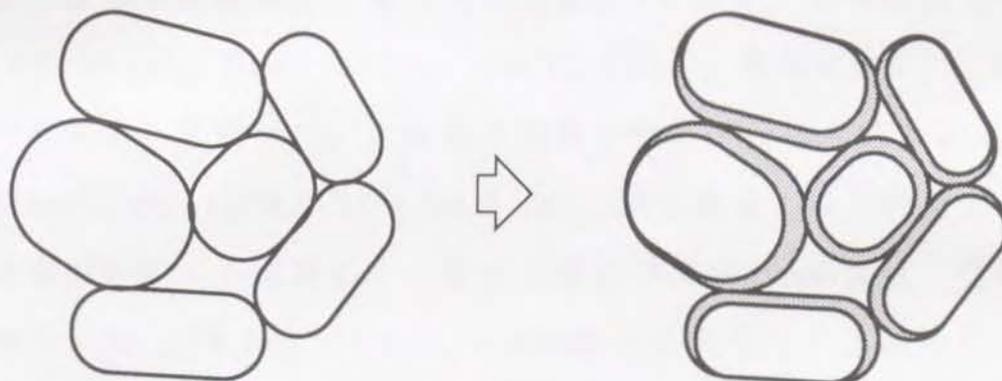
図1.1 Bi系超伝導酸化物2201相、2212相、2223相の結晶構造モデル

Bi系2223相の生成反応



拡散律速型

固相拡散



液相拡散

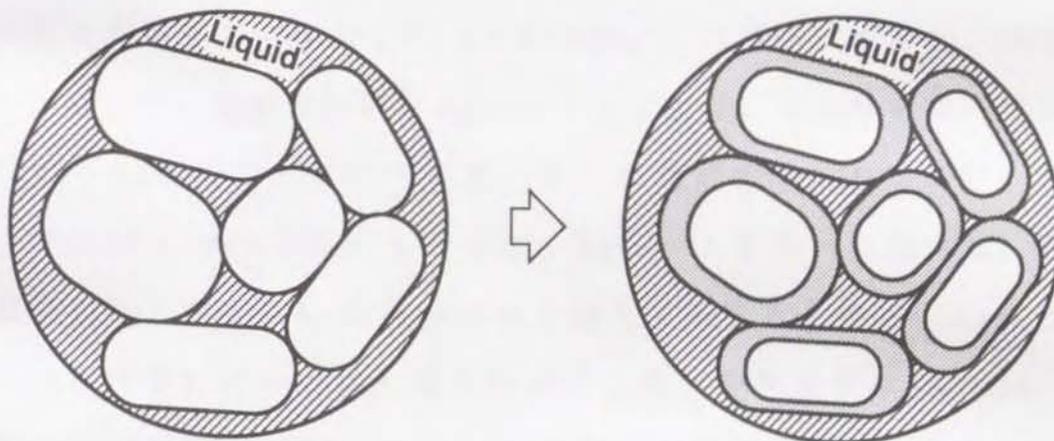


図1.2 Bi系2223相の生成反応に関する概念図.

## 第 2 章

### 実験方法

#### 2.1 試料の合成方法

##### 2.1.1 固相反応法

固相反応法による試料の合成フローを図2.1に示す。出発原料には純度が99.9%の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ （以上、高純度化学）、 $\text{CuO}$ （フルウチ化学）を用いた。これらの原料を用い、仕込み組成がmol比で $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.65:0.35:1.90:2.10:3.00$ となるように秤量し、めのう乳鉢を用いてよく混合した。固相反応法で用いたmol比は、化学量論組成である $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ のmol比とは異なる。上述の仕込み組成を用いたのは、予備実験で約50種類のmol比について検討した中で、最も多いBi系2223相の体積割合を示した結果に基づく。

この混合粉を圧力100MPaで $3\times 3\times 15\text{mm}^3$ の角棒状に成形し、成形体試料を作製した。成形体試料をAgシート上に置き、電気炉を用いて仮焼温度1073~1143Kで大気中5h仮焼した。仮焼温度1133Kについては、大気中で0.25~100hの仮焼も行った。Agシートを用いた理由は、本研究で開発した合成法をAg被覆線材へと適用することを考え、Ag被覆線材の熱処理環境に近い条件とするためである。加熱速度は5K/min、冷却速度は873Kまでは0.5K/min<sup>9)</sup>、873Kから室温までは5K/minとした。仮焼後、再び粉碎と成形を行い、焼成温度1133Kで大気中5hの焼成を行った。仮焼温度1073Kで大気中5h仮焼した試料については、焼成温度1133Kで大気中0.25~100hの焼成も行った。加熱と冷却速度は仮焼の条件と同様である。

Bi系2223相の生成過程を明らかにする目的で、加熱速度5K/minで所定の温度まで加熱し、一定時間保持した後水冷処理を行った。保持時間は最低でも0.1hは行った。0.1hの保持を行った理由は、予備実験の結果から、炉内温度の均一性を高め、試料近傍の温度が設定温度に達するのに要する保持時間が約0.1hと判断したためである。温度及び保持時間については、各章でその都度記述した。

### 2.1.2 クエン酸塩法

クエン酸塩法による試料の合成フローを図2.2に示す。クエン酸塩法の特徴は、ゲル状の試料を加熱分解することによって粉末を合成することである。加熱分解後の工程は固相反応法と同様である。

Bi、Pb、Sr、Ca、Cuの各硝酸塩を仕込組成がmol比でBi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.85:0.35:1.92:2.02:3.06となるように秤量し、純水に溶解させて硝酸塩水溶液を作製した。このとき、硝酸ビスマスはあらかじめ硝酸に溶解させたものを用いた。ここで用いた仕込み組成のmol比は固相反応法で用いたmol比とは異なり、Bi系2223相の単相試料が得られたというKoyamaらの報告<sup>13)</sup>に基づいた。この硝酸塩水溶液にクエン酸( $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ )とエチレングリコール( $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ )を加えてよく攪拌し、363~373Kに加熱しながら1~2h放置し、室温まで冷却してゲル状の前駆体を得た。このゲル状前駆体を電気炉を用いて673Kで1hの加熱分解を行った。加熱速度と冷却速度は5K/minとした。

加熱分解後の試料をめノウ乳鉢を用いてよく粉砕し、成形圧力100MPaで $3 \times 3 \times 15 \text{mm}^3$ の角棒状に成形した。成形体をAgシート上に置き、空气中1113~1143Kで10hの一次焼成を行った。この結果を参考にし、焼成温度1133Kで1.25~50hの一次焼成を行った。焼成温度1133Kで5hの一次焼成後、再び粉砕と成形を行い、焼成温度1133Kで1.25~

50hの二次焼成を行った。加熱速度と冷却速度は全て5K/minとした。電気抵抗率測定に用いる焼結体試料のみ、冷却速度は873Kまでを0.5K/minとし<sup>9)</sup>、873Kから室温までを5K/minとした。

Bi系2223相の生成過程を明らかにする目的で、加熱速度5K/minで所定の温度まで加熱し、一定時間保持した後水冷処理を行った。温度及び保持時間については、各章でその都度記述した。

### 2.1.3 化合物法

化合物法による試料の合成フローを図2.3に示す。Bi<sub>2</sub>SrCaO<sub>5</sub>は、原料であるBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>をmol比がBi:Sr:Ca=2:1:1となるように秤量し、めのう乳鉢を用いてよく混合した。Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>は、CaCO<sub>3</sub>とPbOをmol比がCa:Pb=2:1となるように秤量し、めのう乳鉢を用いてよく混合した。各混合粉を成形圧力100MPaで3×3×15mm<sup>3</sup>の角棒状に成形し、Agシート上に置き、Bi<sub>2</sub>SrCaO<sub>5</sub>は空气中1173Kで2h、Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>は空气中973Kで2hの焼成を行なった。加熱速度と冷却速度は5K/minとした。生成物の組成の均一性を高めるために、両試料とも一次焼成後に再び粉碎と成形を行い、同じ条件で二次焼成を行った。

Bi<sub>2</sub>SrCaO<sub>5</sub>とCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>に、原料であるSrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、ならびにCuOを加え、クエン酸塩法と同じ仕込組成のmol比となるように、Bi<sub>2</sub>SrCaO<sub>5</sub>:Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>:SrCO<sub>3</sub>:CaCO<sub>3</sub>:CuO=1.85:0.35:0.995:0.395:3.06の割合で秤量し、めのう乳鉢を用いてよく混合した。この混合粉を成形圧力100MPaで3×3×15mm<sup>3</sup>の角棒状に成形して銀製シート上に置き、大気中1113~1143Kで10hの一次焼成を行なった。この結果を参考にし、焼成温度1133Kで1.25~50hの一次焼成を行なった。さらに、焼成温度1133Kで5hの一次焼成後、再び粉碎と成形を行い、焼成温度1133Kで1.25~50hの二次焼成を行なった。加熱速度と冷却速度は全て

5K/minとした。電気抵抗測定に用いる焼結体試料のみ、冷却速度は873Kまでを0.5K/minとし<sup>9)</sup>、873Kから室温までを5K/minとした。

Bi系2223相の生成過程を明らかにする目的で、加熱速度5K/minで所定の温度まで加熱し、一定時間保持した後水冷処理を行った。温度及び保持時間については、各章でその都度記述した。

## 2.2 試料の評価方法

### 2.2.1 レーザー回折式粒度分布測定

固相反応法に用いた原料粉に対して、レーザー回折式粒度分布測定を行った。測定にはMALVERN社のMS-20を用いた。試料はヘキサメタリン酸ソーダ水溶液を分散溶媒とし、超音波洗浄器でよく分散させて測定に供した。

### 2.2.2 熱分析測定

混合粉及び加熱処理後の試料について、反応過程を調べる目的で、熱重量分析(Thermo-Gravimetry)、示差熱分析(Differential Thermal Analysis)、ならびに熱膨張測定(Thermo-Mechanical Analysis)を行った。測定にはセイコー電子工業(株)のSSC-5000を用いた。TMAは、仮焼粉を $3 \times 3 \times 7 \text{mm}^3$ の角棒状に成形して行った。加熱速度は5K/minとし、室温から所定の温度まで測定した。

### 2.2.3 X線回折測定

試料中に生成した相を同定する目的で、CuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折(X-Ray Diffraction)測定を行なった。測定には日本電子(株)のJDX-8020を用いた。管球に印加した電圧は40kV、電流は25mAであった。測定法にはステップスキャン法を用い、ステップ幅は0.04deg、各

ステップの計数時間は5sとした。

#### 2.2.4 走査型電子顕微鏡観察及び微小部分析

合成した試料中に存在する相を観察する目的で、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) を用いて、試料表面の二次電子像 (Secondary Electron Image)、及び反射電子像 (Backscattered Electron Image) の観察を行った。観察には日本電子(株)のJSM-6320Fと日立製作所(株)のX-650を用いた。観察した微小部の組成比を求める目的で、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (Energy Dispersive X-ray micro analyser) による分析を行なった。分析には日本電子(株)のSuper Mini CupとOxford社のLink Isisを用いた。

#### 2.2.5 電気抵抗率測定

抵抗率の測定は長さ7mm程度に切断した角棒状の焼結体試料を用い、直流四端子法で行なった。直流電源にはADVANTEST社のTR6142、直流電圧計にはADVANTEST社のTR6871を用いた。電流端子は、角棒状の焼結体の両端面に銀ペーストを塗布後乾燥させ、そこに銀ペーストで接続した。電圧端子は、試料を電流端子間を等間隔に約三等分した二箇所的位置に銀ペーストを一周塗布し、そこに銀ペーストで接続した。電流密度は約 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ とし、78Kまで試料を冷却しながら測定した。

#### 2.2.6 磁化率測定

磁化率の測定はSQUIDを用いて行なった。測定にはQuantum Design社のMPMS<sub>2</sub>を用いた。試料は焼結体をめのう乳鉢で良く粉碎し、シアノアクリレート系接着剤で4mm  $\phi$   $\times$  5mmの形状に固めたものを用いた。100eの磁場中、10Kまで試料を冷却しながら測定した。試料は粉体であ

ることから粒子形状を球と仮定し、反磁場係数 $N=1/3$ を用いて反磁場の補正を行った。一部の試料については10eの磁場中での測定も行った。Bi系2223相単相に近い試料については、Bi系2223相の理論密度を $6.28\text{g/cm}^3$ と仮定し、単位体積当たりの磁化率の値へと換算を行った。

### 2.3 超伝導相の体積割合の評価

従来の報告では、合成した試料中に存在する超伝導相の割合を評価するために、XRDパターンの任意の回折ピーク強度をそのまま用いて表す場合が多かった<sup>14)</sup>。しかしながら、回折ピーク強度の比較からでは、試料中に存在するそれぞれの相の体積割合を知ることはできない。そこで、本研究では超伝導相の推定体積割合を以下のように求めた。XRDパターンに現れる各回折ピークの強度は、一般に以下の式で表すことができる<sup>15)</sup>。

$$I = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \cdot \frac{\lambda^3}{16\pi R \sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \varrho \cdot |F|^2 \cdot \frac{\Delta V}{V^2} \dots\dots (1)$$

ここで、 $I$ は反射X線強度、 $I_0$ は入射X線強度、 $e$ は電子の電荷量、 $m$ は電子の質量、 $c$ は光速、 $\lambda$ はX線の波長、 $R$ はデバイカメラの半径、 $\varrho$ はデバイリングに沿って実測する弧の長さ、 $\theta$ は反射角度、 $F$ は構造因子、 $\Delta V$ はX線が照射されている粉末結晶の全体積、 $V$ は単位格子の体積である。(1)式において、

$$I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cdot \frac{\lambda^3}{16\pi R} \cdot \varrho \equiv A \dots\dots (2)$$

$$\frac{2 \sin^2 \theta \cos \theta}{1 + \cos^2 2\theta} \cdot \frac{V^2}{|F|^2} \equiv B \dots\dots (3)$$

とおくと、(1)式は、

$$I = A \cdot \frac{\Delta V}{B} \dots\dots (1)'$$

となる。X線が照射されている粉末結晶のBi系2223相とBi系2212相と

Bi系2201相の各体積を $\Delta V_{2223}$ 、 $\Delta V_{2212}$ 、 $\Delta V_{2201}$ とすると、Bi系2223相の推定体積割合は、

$$\frac{\Delta V_{2223}}{\Delta V_{2223} + \Delta V_{2212} + \Delta V_{2201}} = \frac{B_{2223} \cdot I_{2223}}{B_{2223} \cdot I_{2223} + B_{2212} \cdot I_{2212} + B_{2201} \cdot I_{2201}} \dots\dots (4)$$

より求めることができる。

一般に、Bi系超伝導酸化物の結晶粒はプレート状の形態をしているため、粉末を試料ホルダーへ充填する際に圧力を加えすぎると、(00 $\ell$ )に強く配向したXRDパターンが得られる。特に粒成長したBi系2223相は容易に配向するため、Bi系2223相の体積割合の正確な評価が困難である。本研究では、配向の影響を受けやすい(00 $\ell$ )の回折ピーク強度は用いず、 $I_{2223}$ は空間群をBbmb<sup>16)</sup>として指数付けした(115)、 $I_{2212}$ 及び $I_{2201}$ は空間群をI/4mmm<sup>17)</sup>として指数付けした(105)の各回折ピーク強度を、PRO-FIT法<sup>18)</sup>により求めた。 $V$ は各相の格子定数<sup>16),17)</sup>を用いて求めた。 $F$ は各相の結晶学的データ<sup>16),17)</sup>を用いてRIETAN<sup>19)</sup>により求めた。

(4)式を用いて体積割合を求めるためには、あらかじめ結晶学的データを用いて構造因子( $F$ )を求める必要がある。不純物相の結晶学的データについては知られていないものが多く、さらには未知相の存在も見られたことから、本研究では(4)式に不純物相を含めることは行わなかった。従って、本研究で用いた体積割合はBi系2201相とBi系2212相とBi系2223相の合計を1とした場合のそれぞれの超伝導相の体積割合であり、試料中に存在する全ての相を考慮した場合のそれぞれの超伝導相の体積割合とは異なる。

## Solid-State Reaction Method

$\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}, \text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3, \text{CuO}$

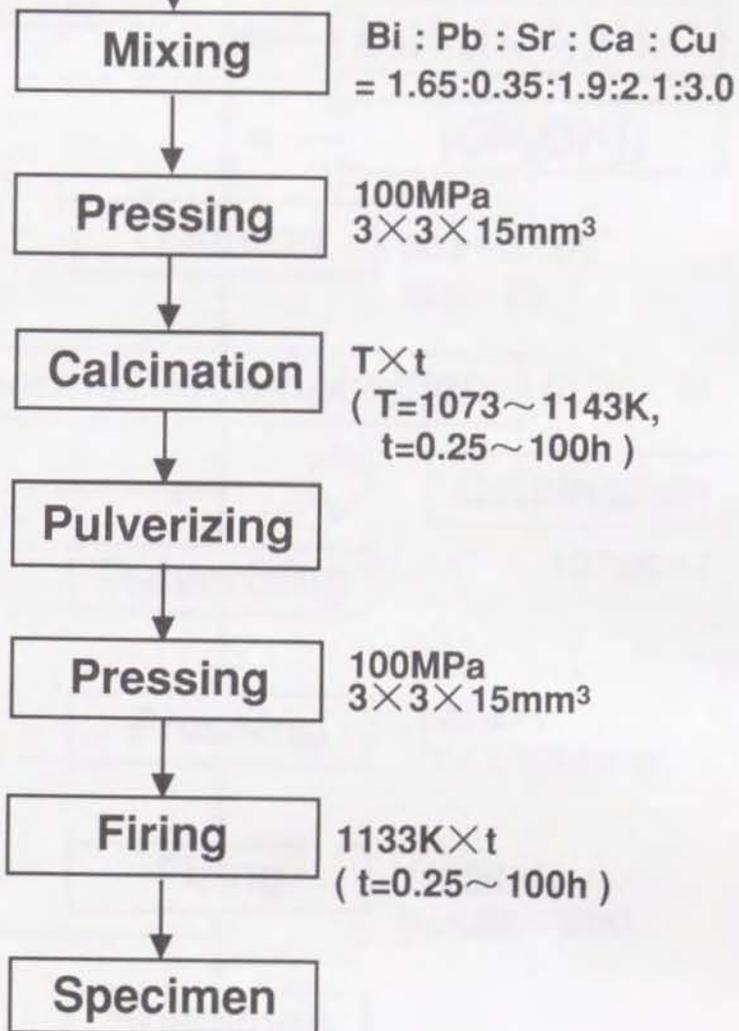


図2.1 固相反応法による試料の合成フロー。

# Citrate Method

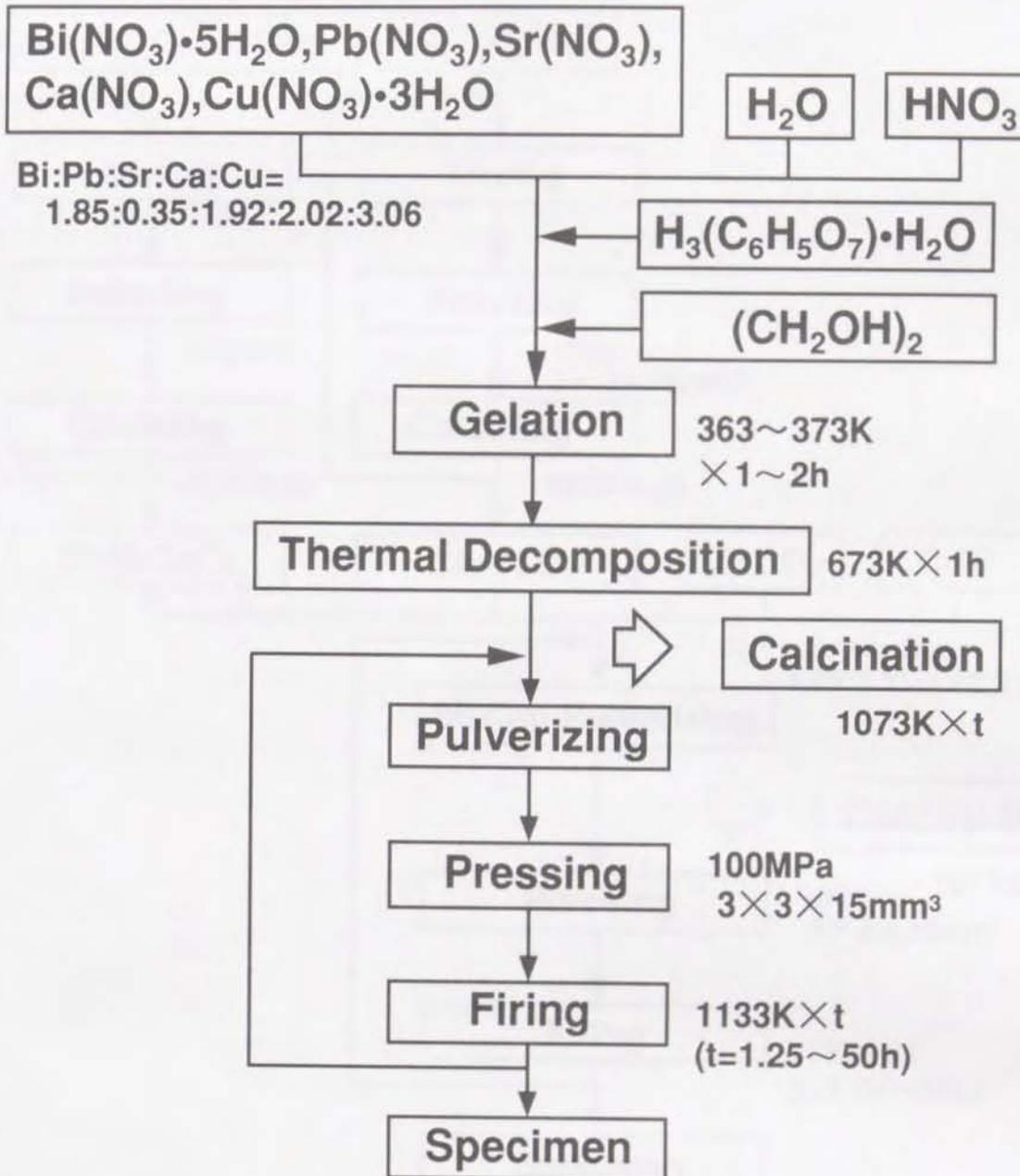


図2.2 クエン酸塩法による試料の合成フロー.

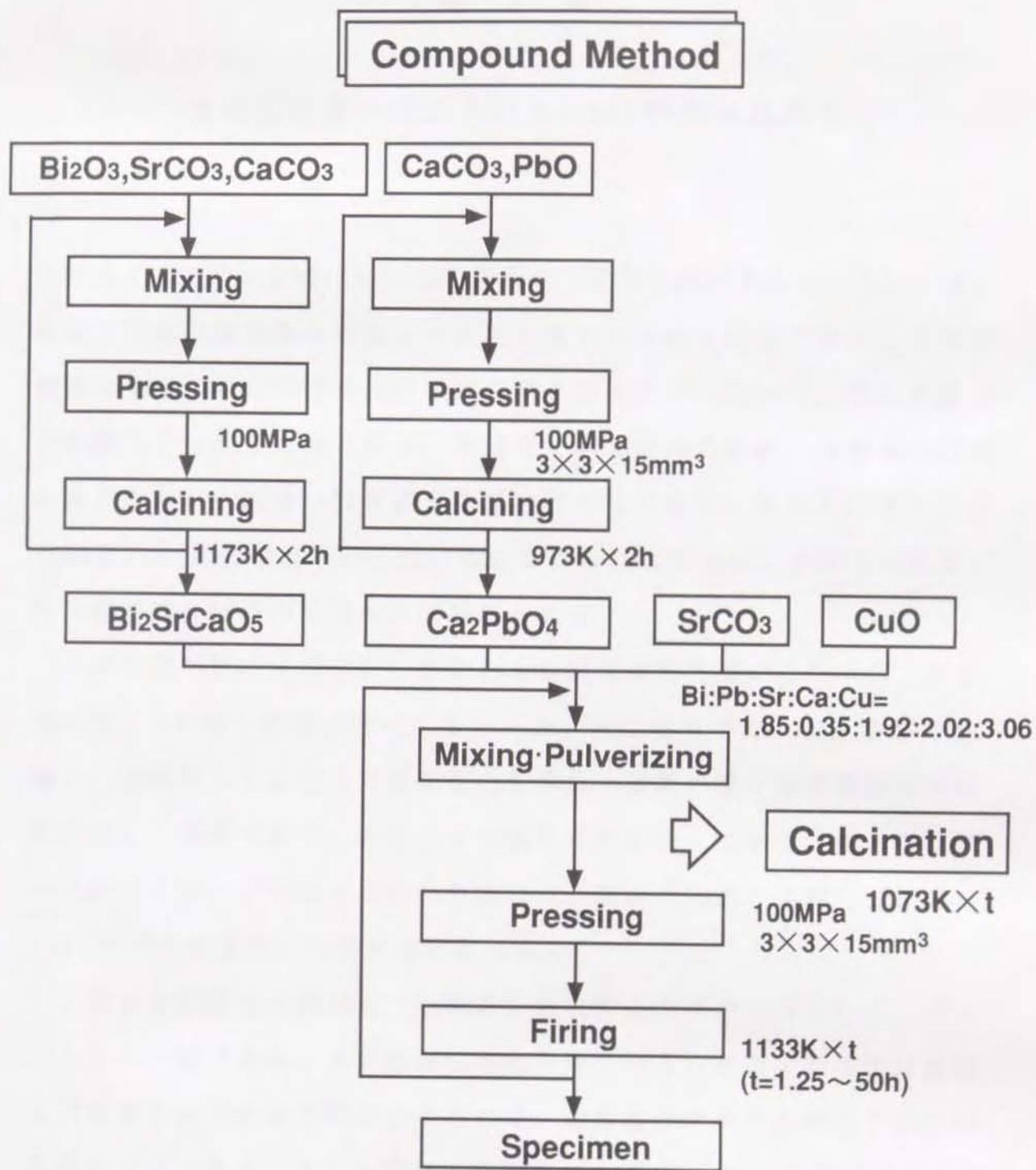


図2.3 化合物法 (Bi<sub>2</sub>SrCaO<sub>5</sub>, Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CuO) による試料の合成フロー.

### 第 3 章

#### 合成法の違いによるBi系2223相の生成速度

セラミックスの合成において現在最も一般的に用いられている方法は、各成分元素の酸化物や炭酸塩を原料に用いる固相反応法である。工業的規模の生産において固相反応法が主流となっている理由は、他の合成法と比較して簡便なためである。本研究ではまずはじめに、長時間の焼成を要するという従来の報告結果を再確認するために、固相反応法を用いたBi系2223相の合成を行った。ここで得られた結果は、本研究の目的である短時間合成法の開発の評価基準とする。

上述の固相反応法は市販の酸化物や炭酸塩原料を用いるために、混合粉は数 $\mu\text{m}$ の粒子の集合体である。一方、共沈法やゾル・ゲル法など液相を出発物質とする方法で合成した粉体は、市販の酸化物や炭酸塩原料と比較して微細であり、成分元素の混合状態が均一であると考えられる。共沈法やゾル・ゲル法を用いた合成法は、固相反応法と比較してBi系2223相の生成速度の促進が期待される。

成分元素の混合状態が均一な粉末を合成する方法の一つとして、ゾル・ゲル法の一つであるクエン酸塩法が知られている。クエン酸塩法は仕込んだ金属イオンを全て回収できるので、蓚酸塩共沈法と比較して組成の制御が容易である。クエン酸塩法を用いたBi系2223相の合成に関する研究はこれまでも報告されている<sup>20)-23)</sup>。しかしながら、この方法を用いて短時間合成が図れたという報告はない。クエン酸塩法の特徴は、ゲル状の試料を加熱分解することによって有機物を燃焼させ、酸化物や炭

酸塩からなる粉末を合成することである。従来報告されているクエン酸塩法では加熱分解、仮焼、焼成と三段階の加熱処理が行われていた。仮焼の目的は炭酸塩の分解、結晶水の除去、ならびに有機物の燃焼である。このうち結晶水の除去と有機物の燃焼は加熱分解処理によって行われる。クエン酸塩法における仮焼処理は、不要な複合酸化物等の生成によって混合状態の均一性が損なわれたり、また短時間合成を目的とする点から考えても好ましくない。そこで、本研究ではクエン酸塩法から仮焼工程を削除し、Bi系2223相の合成を試みた。加熱分解によって得られた粉末を、前述の固相反応法と同じ条件で焼成し、Bi系2223相の生成速度の比較を行った。

### 3.1 固相反応法

図3.1に本研究で用いた酸化物及び炭酸塩原料粉のSEIを、図3.2にレーザー回折式粒度分布計を用いて測定した各原料粉の粒度分布結果を示す。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ は針状の形状をしている。 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ は球状に近い形状をしている。 $\text{PbO}$ は球状や針状とは異なり、不規則な形状をしている。 $\text{CuO}$ は他の原料粉と比較して小さく、粒径のそろった粉体である。原料粉の体積の累積割合が50%となる平均粒子径は、上記の原料についてそれぞれ、8.6、11.7、8.9、8.0、 $4.0\ \mu\text{m}$ であった。

$\text{Pb}$ を含む組成系で $\text{Bi}$ 系2223相の合成を行った最初の研究は、Takanoら<sup>6)</sup>により報告された。Takanoらは、蓆酸塩共沈法により合成した粉体を仮焼温度1073Kで12hの仮焼を行った。以後、 $\text{Pb}$ を含んだ $\text{Bi}$ 系2223相の合成に関する研究報告では、ほとんど全て1073Kで仮焼が行われている。このような背景から、本研究でも仮焼温度を1073Kとし、大気中5hの仮焼を行った。仮焼後の試料のXRDパターンを図3.3に示す。このXRDパターンは大変複雑ではあるが、 $\text{Bi}$ 系2212相、 $\text{Bi}$ 系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ <sup>24)、25)</sup>の回折ピークに帰属される。

XRDパターンより同定された相の存在を確認するために、試料表面のSEM観察、及びEDX分析を行った。図3.4に仮焼温度1073Kで5hの加熱処理を行った試料表面のSEIとBEIを、表3.1に点a~dのEDX分析の結果を示す。XRD測定の結果と併せ、粒子状及びプレート状の白色の母相は $\text{Bi}$ 系2201相又は $\text{Bi}$ 系2212相であると判断される。 $\text{CaO}$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は $\text{Bi}$ と $\text{Pb}$ をほとんど含んでいないために、母相である $\text{Bi}$ 系2212相や $\text{Bi}$ 系2201相と一次電子の反射率が異なることから、BEIの観察によって容易に識別することができる。一方、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の一次電子の反射率は母相と差がなく、BEIでは観察が困難である。EDXによる $\text{Pb}$

の面分析から知られた $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ は、柱状の形状をしていることが分かった。EDXの分析結果から、点aは $\text{CaO}$ 、点bは $\text{CuO}$ 、点cは $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、点dは $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ であることが分かる。SEM観察及びEDX分析の結果からも、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、ならびに $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の存在を確認した。

Bi系2223相の合成に関する報告はこれまでに数多くなされているが、仮焼によって生成する相の同定を行った報告は少ない。Bi系2223相は仮焼では生成されず、その後の焼成で生成する。そのため、仮焼によって生成する相は重要視されず、報告が少ないもの考えられる。蓚酸塩共沈法を用いた合成法ではあるが、小田ら<sup>25)</sup>、及び高田ら<sup>26)</sup>の報告がある。小田らは、XRD測定の結果から、仮焼温度1073Kで12hの仮焼を行った試料中にはBi系2212相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ が存在していることを報告している。高田らは、同じく仮焼温度1073Kで12hの仮焼を行った試料中にはBi系2212相、Bi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ が存在していることを報告している。これらの報告と比較して、本研究結果は $\text{SrCO}_3$ と $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ の存在が認められず、 $\text{CaO}$ と $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が存在している点が異なる。

次に、固相反応法におけるBi系2223相の生成速度を知るために、試料の焼成を行った。図3.5に焼成温度1133Kで0.25~100hの加熱処理を行った試料のXRDパターンを示す。26deg近傍の回折ピークから、Bi系2223相は2.5hでわずかながら生成が見られ、保持時間とともに回折ピーク強度は強くなる。Bi系2212相は5hまではほぼ一定で、その後は保持時間とともに弱くなる傾向を示す。

図3.5中矢印で示す三つの回折ピーク強度を用いて求めた、焼成時間による超伝導相の体積割合の変化を図3.6に示す。ここで求めた体積割合は、前述したように不純物相を考慮していないので、真の体積割合とは異なる。焼成時間に伴いBi系2223相は増大し、逆にBi系2212相は減

少する。50hでBi系2223相の体積割合は約50%に達し、100hにおいてもこれ以上の増加は見られない。

100hの試料でBi系2223相の体積割合に増加が見られなかったのは、体積割合が飽和値に達したためではなく、別の原因によるものであろう。この試料は光沢を有し、大きく収縮もしており、XRDパターンには未知相の存在も認められた。光沢の原因は、結晶粒が異常成長したためと判断される(図3.10のBEIの観察結果を参照)。収縮の原因は、反応の進行に伴って試料の熔融温度が変化し、試料が熔融し始めたと判断される。未知相は熔融し始めた試料とAgシートとの反応により生成した可能性がある。EDXによるAgの面分析を行ったが、Agの濃化した部分は確認できなかった。100hの試料でBi系2223相の体積割合をさらに増加させるためには、Sasakuraら<sup>9)</sup>の報告した焼成の中間過程で粉碎・混合を行うことが必要と考えられる。

以上の結果から、従来から行われてきた固相反応法を用いてBi系2223相の合成を行った場合、仮焼温度1073Kで5h、焼成温度1133Kで100hの加熱処理により約50%のBi系2223相が合成され、合成には百時間以上の長時間焼成を要することが確認された。

### 3.2 クエン酸塩法

クエン酸塩とエチレングリコールとによるゲル化の概念図を図3.7に示す。クエン酸はカルボキシル基(-COOH)を有しており、金属イオンとキレート的に結合する。また、クエン酸のアルコール基はエチレングリコールとエステル結合を行う。これらの結合が生じて、ゲル化が起こると考えられている。

図3.8にクエン酸塩法により得た加熱分解後の試料と、焼成温度1113~1143Kで10hの一次焼成を行った試料のXRDパターンを示す。表3.2

には、これらのXRDパターンより知られた一次焼成温度による相変化を示す。加熱分解後の試料には $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに未知相が存在する。加熱分解後の試料に存在していた相は、焼成温度1113~1143Kで焼成した試料中には見られなくなる。焼成によって新たにBi系2212相、Bi系2201相、Bi系2223相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ 、ならびに $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ <sup>27), 28)</sup>の生成が見られる。焼成温度の上昇により、Bi系2212相と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の回折ピーク強度は弱くなる。一方、Bi系2223相、Bi系2201相、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ 、ならびに $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の回折ピーク強度は強くなる。1143KでBi系2212相の回折ピーク強度は再び強くなり、反対にBi系2223相は弱くなる。

図3.8に矢印で示すBi系2223相、Bi系2212相、及びBi系2201相の各回折ピーク強度を用いて求めた超伝導相の体積割合を、図3.9に示す。Bi系2223相の体積割合は焼成温度1133Kで最も多くなり、約65%にも達する。本研究では、クエン酸塩を主成分とするゲル状の物質を加熱分解することによって、成分元素が均一混合されたゲル状の物質から直接Bi系2223相が生成するという反応を期待した。このような反応は起きなかったものの、クエン酸塩法は前述の固相反応法と比較してBi系2223相の短時間合成に効果的な合成法であり、最適な焼成温度は1133Kであることが分かった。

図3.10に加熱分解後の試料を焼成温度1133Kで1.25h~50h一次焼成した試料のXRDパターンを示す。表3.3には、これらのXRDパターンより知られた一次焼成の保持時間による相変化を示す。保持時間に伴いBi系2212相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{CaO}$ 、ならびに $\text{CuO}$ の回折ピーク強度は弱くなる。一方、Bi系2223相、2201相、ならびに $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ の回折ピーク強度は強くなる傾向を示す。長時間側で $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の生成も見られる。

図3.11に、加熱分解後の試料を焼成温度1133Kで5hの一次焼成後、焼成温度1133Kで1.25h~50hの二次焼成を行った試料のXRDパターンを示す。表3.4には、これらのXRDパターンより知られた二次焼成の保持時間による相変化を示す。保持時間に伴い、Bi系2212相と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の回折ピーク強度は弱くなる。一方、Bi系2223相、Bi系2201相、ならびに $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ の回折ピーク強度は強くなる傾向を示す。Bi系2223相は5hではほぼ一定となる。長時間側で $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の生成も見られる。

図3.10と図3.11に矢印で示すBi系2223相、Bi系2212相、ならびにBi系2201相の各回折ピークの強度を用いて求めたBi系2223相の体積割合を、図3.12に示す。図3.12には、前述した固相反応法による結果も示す。クエン酸塩法を用いた試料のBi系2223相の体積割合は、固相反応法の結果と比較して高い値を示す。また、一次焼成を長時間行うよりも、一次と二次焼成を併用する方法が効果的である。この結果はLiangら<sup>8)</sup>、及びSasakuraら<sup>9)</sup>の報告と一致する。一次焼成を5h行った後、二次焼成を5h行うことで、Bi系2223相の体積割合はほぼ90%に達する。

超伝導特性の評価として、温度による直流電気抵抗率の変化を測定した。代表的な例として、図3.13に一次と二次の焼成を焼成温度1133Kで各5h行った試料の電気抵抗率の変化を示す。常伝導領域では温度の低下と共に抵抗率が減少するという金属的な挙動を示す。120K付近から抵抗率が急激に低下し、 $T_c$ は101Kを示す。この $T_c$ の値はBi系2223相における従来の報告とほぼ一致する。

### 3.3 まとめ

酸化物及び炭酸塩原料を用いた通常の固相反応法と、仮焼工程を削除したクエン酸塩法とによりBi系2223相の合成を行った。合成した試料を

XRD測定、熱分析測定、SEM観察、ならびにEDX分析によって詳細に研究し、以下の結果が得られた。

(1)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ からなる混合粉を仮焼温度1073Kで大気中5h加熱処理した試料において、Bi系2212相、Bi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、 $\text{CaO}$ 、ならびに $\text{CuO}$ の存在を確認した。

(2) 仮焼温度1073Kで5h、焼成温度1133Kで100hの加熱処理により約50%のBi系2223相が合成された。Bi系2223相の合成には百時間以上の長時間の焼成を要することが確認された。

(3) クエン酸塩法は固相反応法と比較して、Bi系2223相の体積割合の多い試料を合成できることが分かった。また、Bi系2223相を合成する上で一次焼成を長時間行うよりも、一次と二次の焼成を行った方がより効果的であることが分かった。クエン酸塩法を用い、一次焼成を1133Kで5h行った後、二次焼成を1133Kで5h行うことによって、約90%のBi系2223相を合成することが可能となった。電気抵抗率の測定から求めた $T_c$ は101Kを示した。

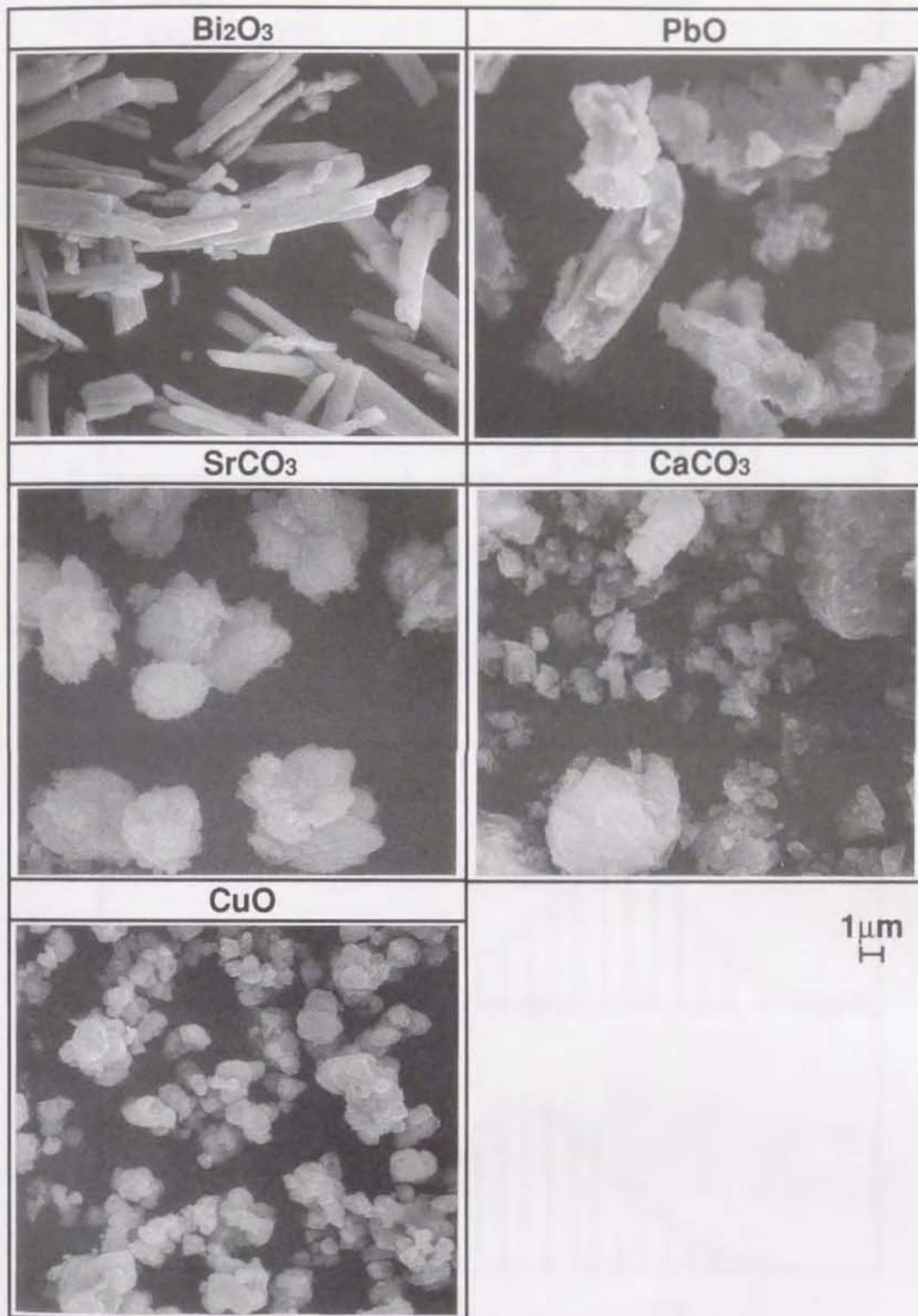


図3.1 固相反応法に用いた酸化物及び炭酸塩原料粉のSEI（二次電子像）。

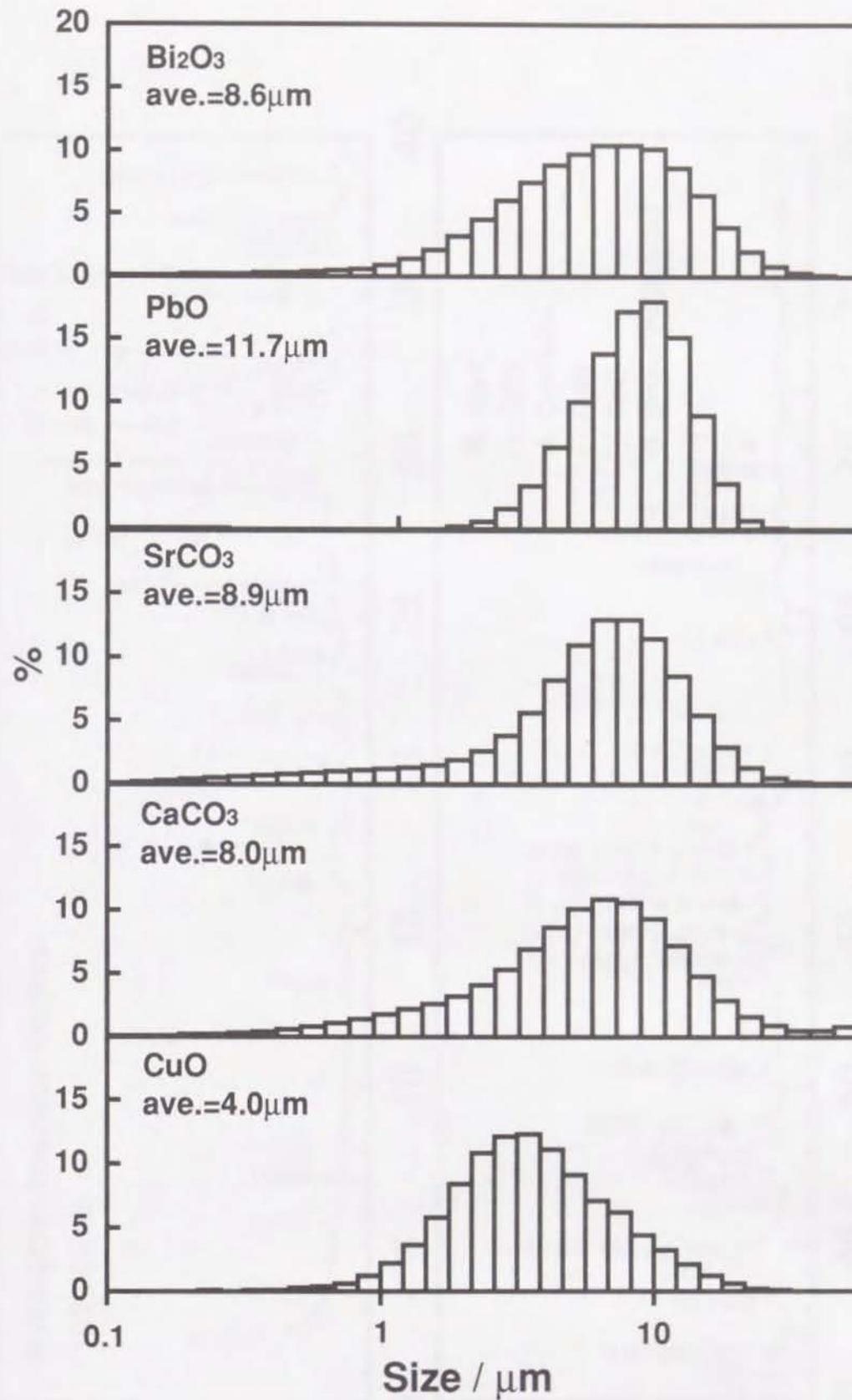


図3.2 固相反応法に用いた酸化物及び炭酸塩原料粉の粒度分布.  
平均粒径は累積体積割合が50%の値.

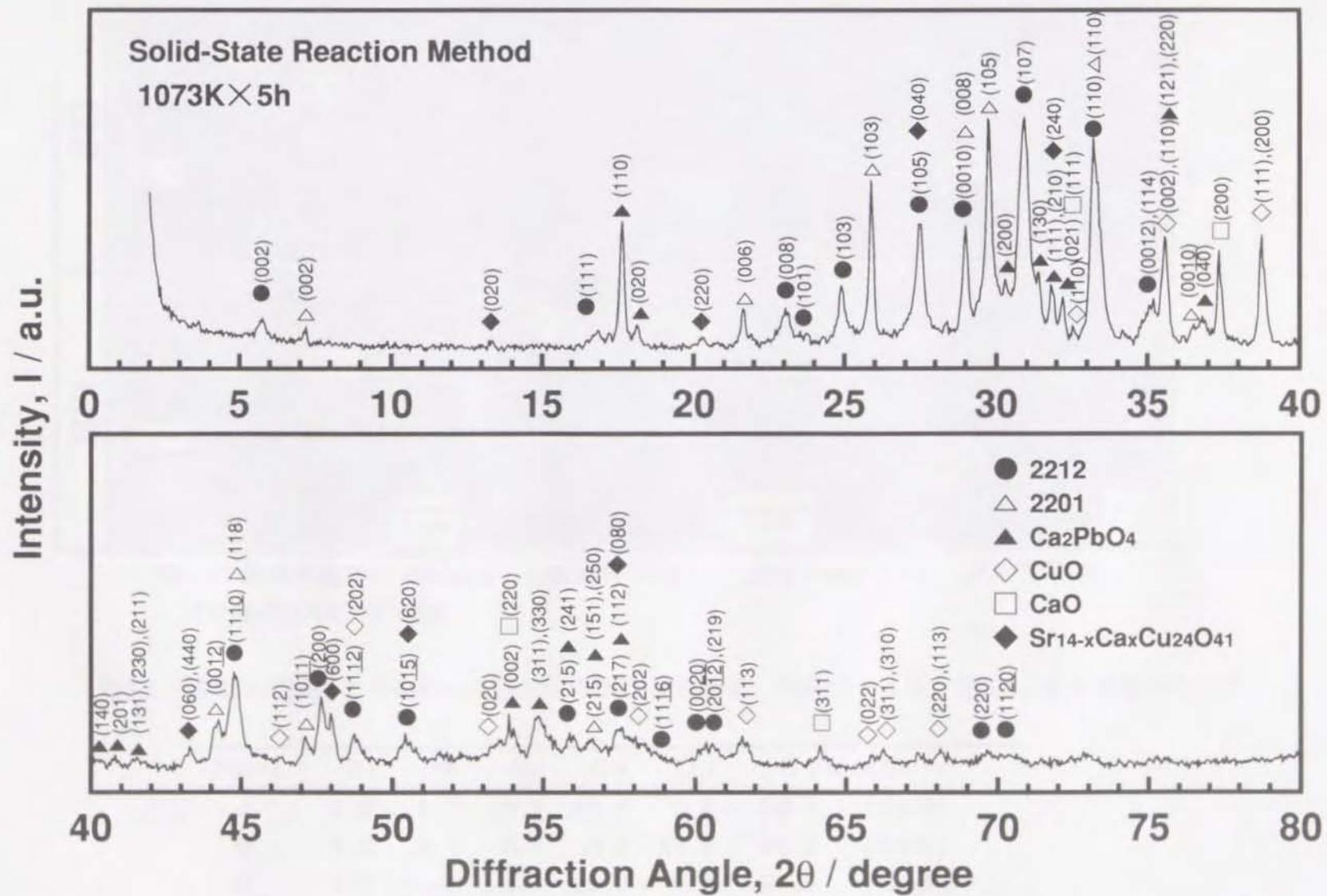


図3.3 固相反応法により合成した仮焼粉のXRDパターン。仮焼条件は1073K × 5h.

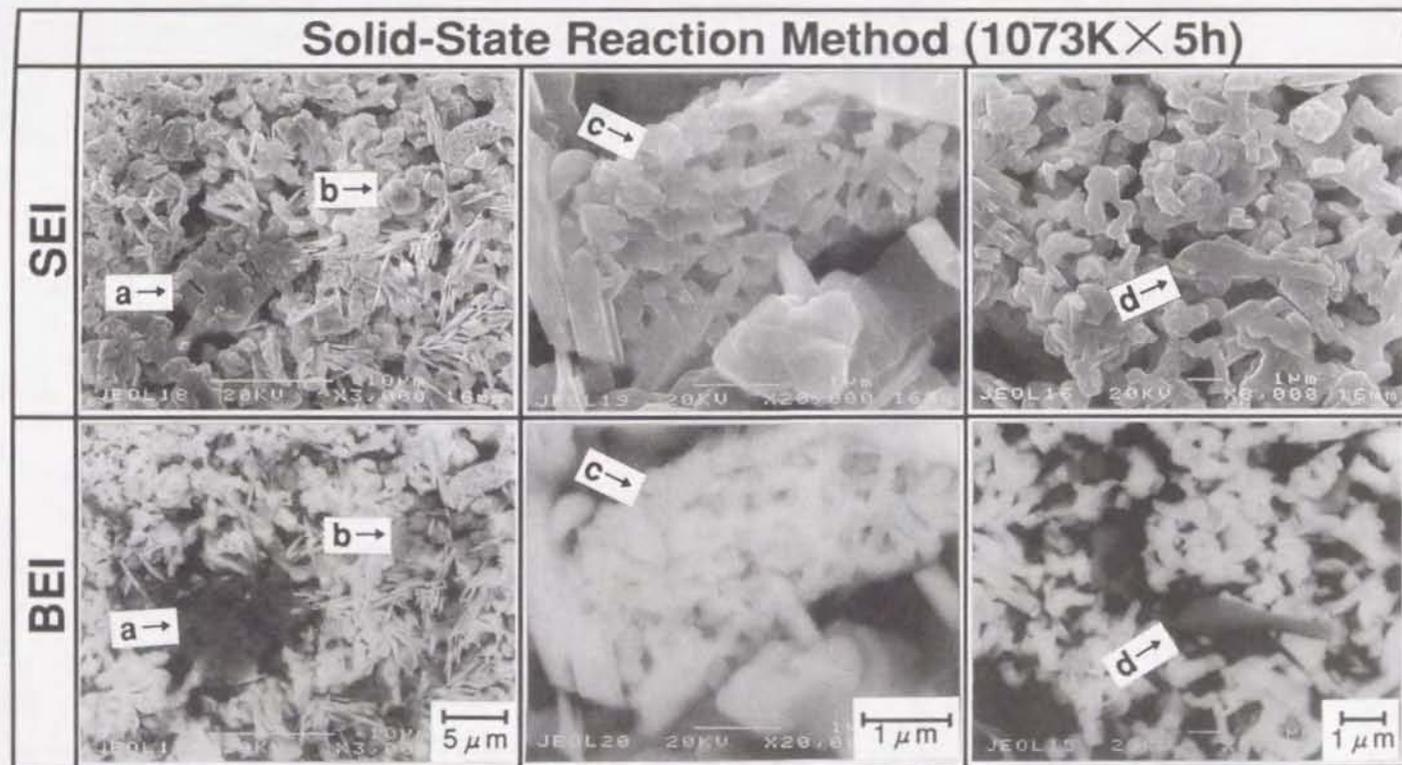


図3.4 固相反応法により合成した仮焼粉のSEI（二次電子像）とBEI（反射電子像）。  
仮焼条件は1073K×5h.

表3.1 固相反応法により合成した仮焼粉のEDX分析結果。Point a~d は、図3.4に示す分析点を示す。

Point	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	O / mol %	
a	0.3	0.1	0.2	48.7	0.7	50.1	(CaO)
b	0.6	0.1	0.7	0.7	47.7	50.2	(CuO)
c	1.0	13.8	4.4	26.2	4.4	50.2	(Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub> )
d	0.6	2.1	11.9	2.8	32.4	50.2	(Sr <sub>14</sub> Cu <sub>24</sub> O <sub>41</sub> )

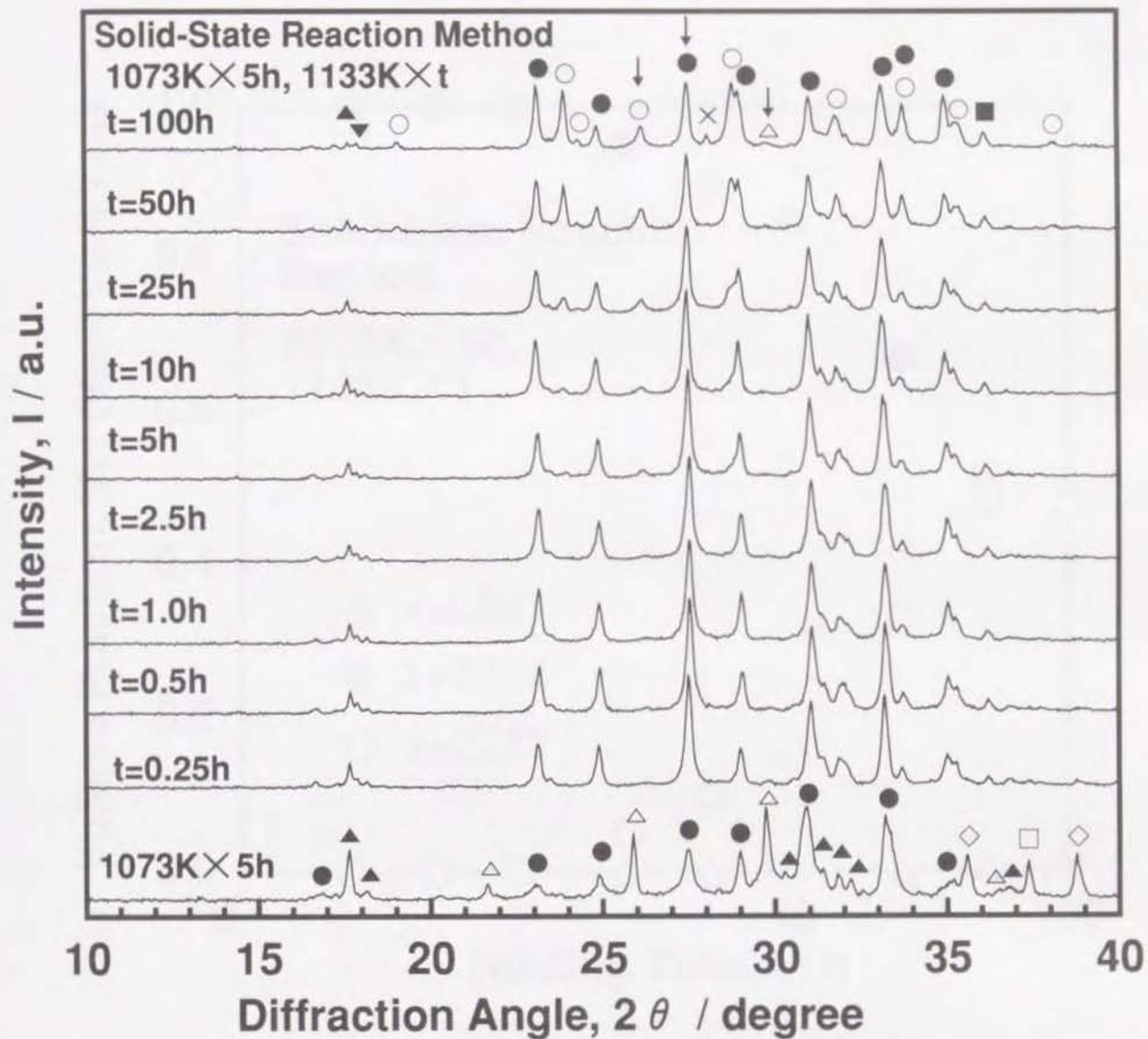


図3.5 仮焼温度1073Kで5h、焼成温度1133Kで  $t = 0.25 \sim 100$ h加熱処理した試料のXRDパターンの変化。

○ 2223、● 2212、△ 2201、▲  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、◇ CuO、□ CaO、■  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ 、▼  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ 、× unknown

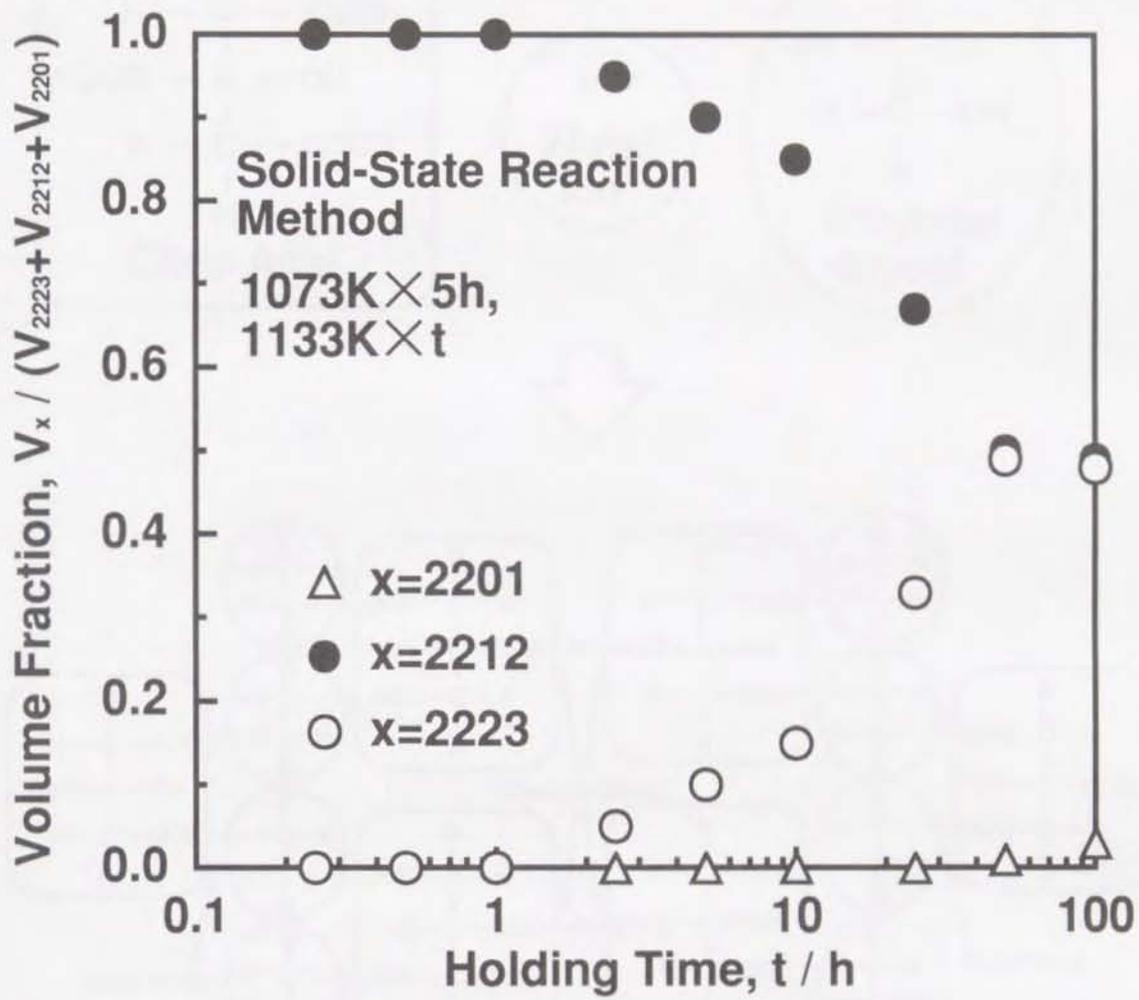


図3.6 XRDの回折ピーク強度を用いて評価した、焼成時間による超伝導相の体積割合の変化。仮焼条件は1073K×5h、焼成条件は1133K×t (t=0.25~100h)。

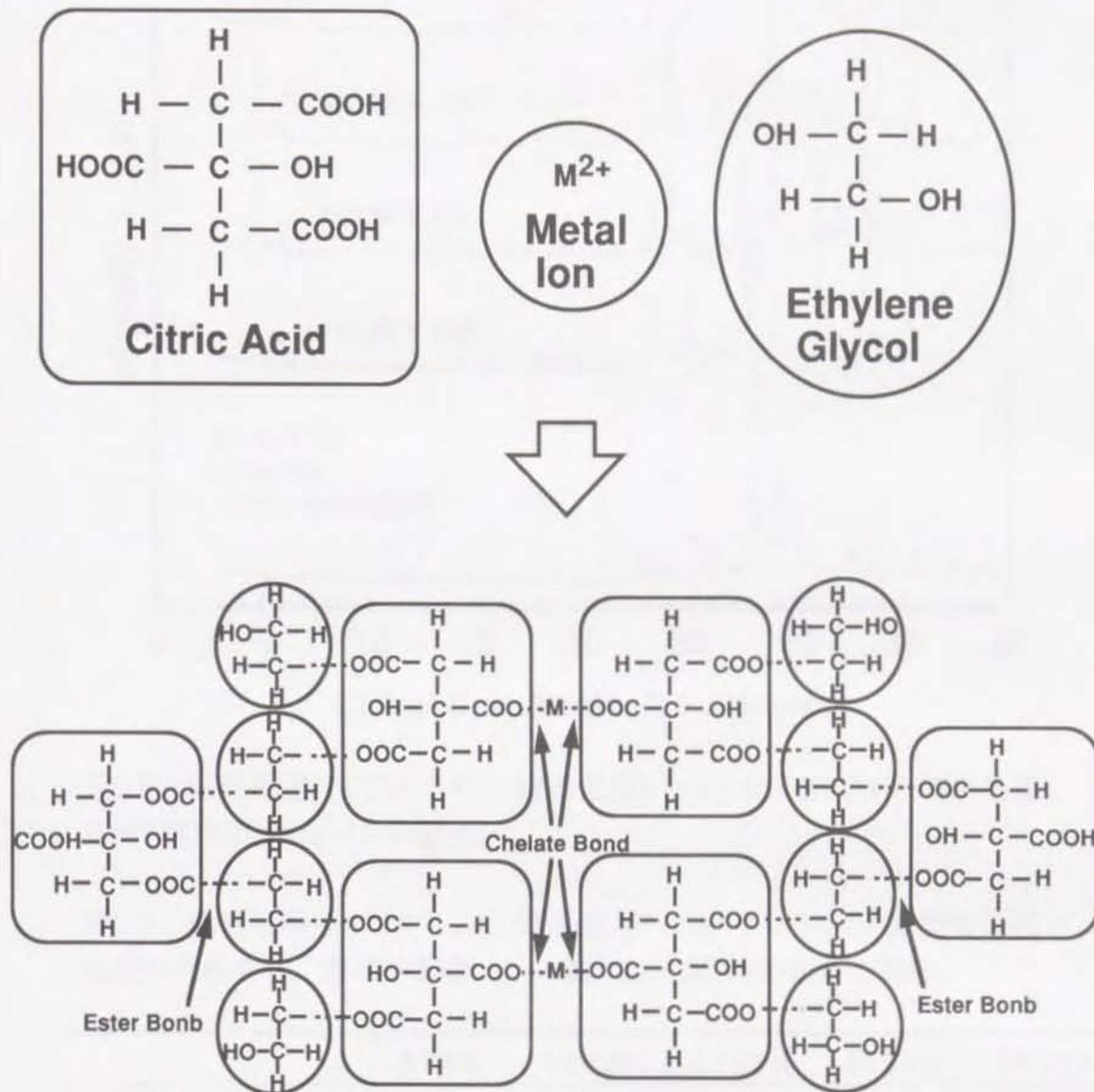


図3.7 クエン酸塩法におけるゲル化機構の概念図。金属イオンとクエン酸はキレート的に結合し、クエン酸とエチレングリコールはエステル結合を行う。

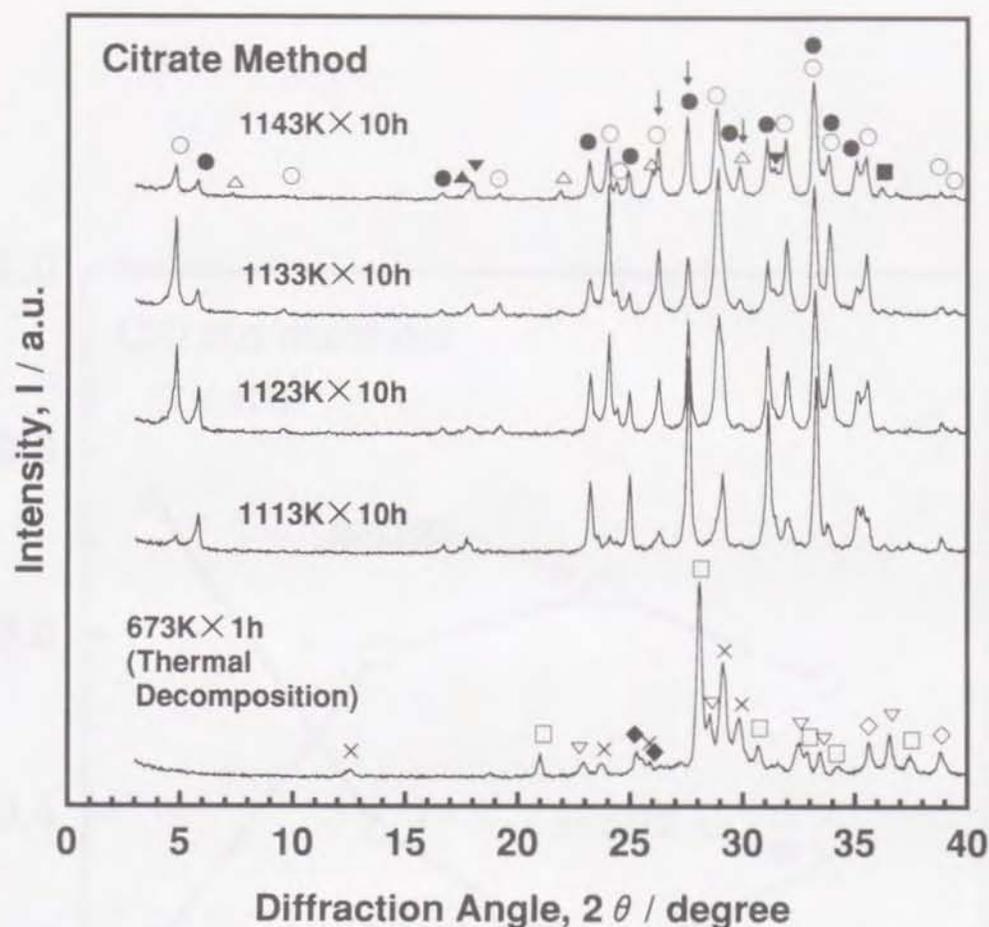


図3.8 熱分解温度673Kで1h, 焼成温度1113~1143Kで10h加熱処理した試料のXRDパターンの変化.

表3.2 熱分解温度673Kで1h, 焼成温度1113~1143Kで10h加熱処理した試料の相変化. 各相の記号(□~■)は, 図3.8の記号と対応.

	673K	1113K	1123K	1133K	1143K			
□ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$	○	—	—	—	—			
▽ $\text{PbO}_2$	○	—	—	—	—			
◆ $\text{SrCO}_3$	○	—	—	—	—			
◇ $\text{CuO}$	○	>	○	—	—			
× unknown	○	—	—	—	—			
● 2212 phase	—	○	>	○	>	○	<	○
▲ $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$	—	○	>	○	>	○	>	○
○ 2223 phase	—	○	<	○	<	○	>	○
△ 2201 phase	—	○	<	○	<	○	<	○
▼ $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$	—	○	<	○	<	○	<	○
■ $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$	—	○	≐	○	≐	○	<	○

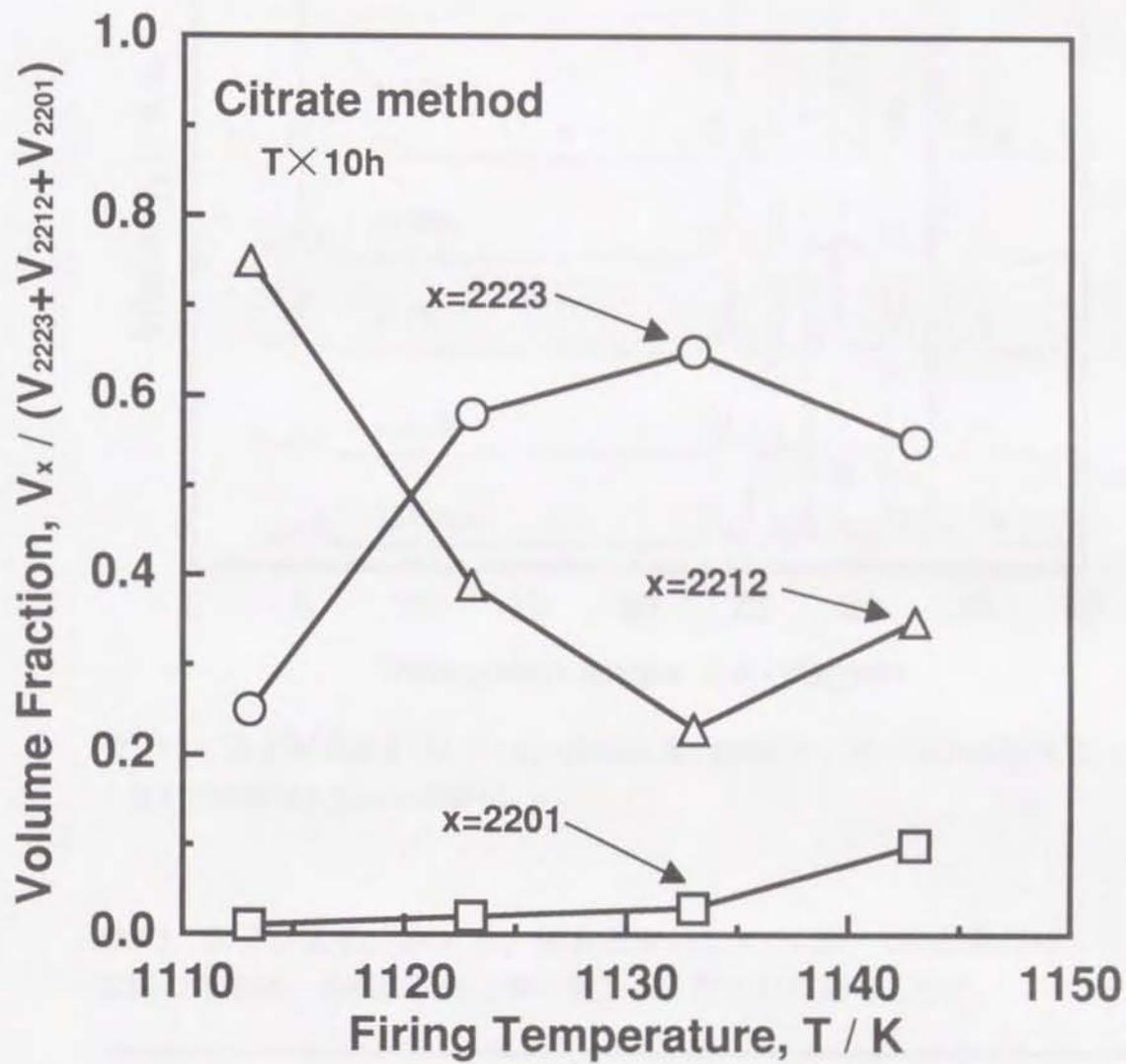


図3.9 熱分解温度673Kで1h, 焼成温度1113~1143Kで10h加熱処理した試料の, XRDピーク強度を用いて評価した超伝導相の体積割合の変化.

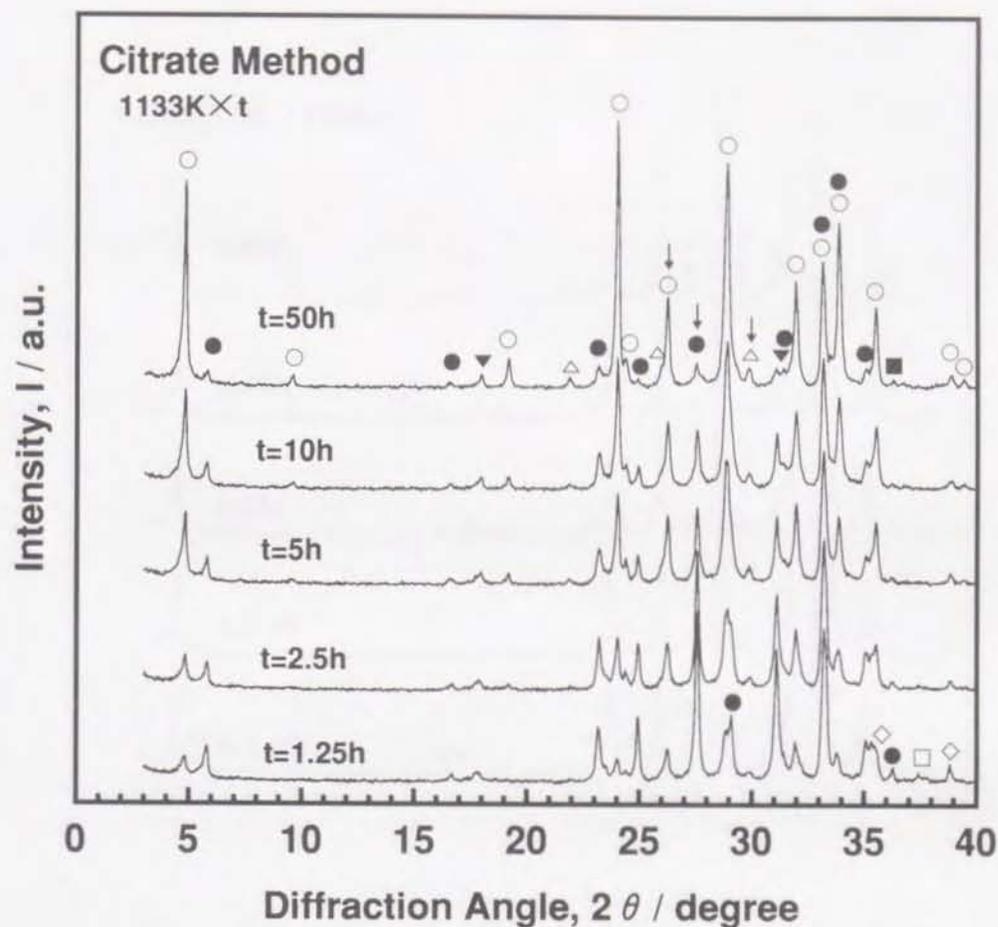


図3.10 熱分解温度673Kで1h, 焼成温度1133Kで1.25~50h加熱処理した試料のXRDパターンの変化.

表3.3 熱分解温度673Kで1h, 焼成温度1133Kで1.25~50h加熱処理した試料の相変化. 各相の記号 (●~■) は, 図3.10の記号と対応.

	1.25h	2.5h	5h	10h	50h
● 2212 phase	○ >	○ >	○ >	○ >	○
▲ $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$	○ >	○ >	○ >	○	—
□ CaO	○	—	—	—	—
◇ CuO	○ >	○	—	—	—
○ 2223 phase	○ <	○ <	○ <	○ <	○
△ 2201 phase	○ <	○ <	○ <	○ <	○
▼ $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$	○ <	○ <	○ <	○ <	○
■ $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$	—	—	—	—	○

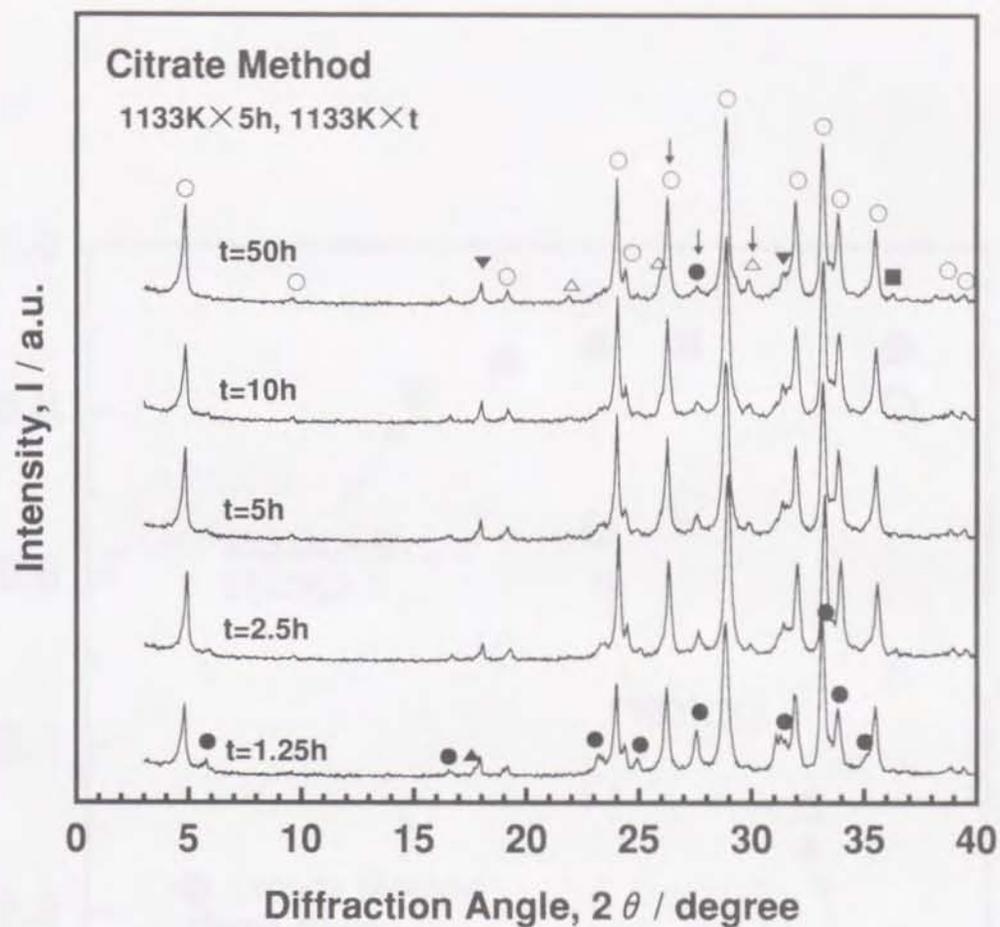


図3.11 熱分解温度673Kで1h, 一次焼成温度1133Kで5h, 二次焼成温度1133Kで1.25~50h加熱処理した試料のXRDパターンの変化.

表3.4 熱分解温度673Kで1h, 一次焼成温度1133Kで5h, 二次焼成温度1133Kで1.25~50h加熱処理した試料の相変化. 各相の記号 (●~■) は, 図3.11の記号と対応.

	1.25h	2.5h	5h	10h	50h
● 2212 phase	○ >	○ >	○ >	○ >	○
▲ $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$	○ >	○	—	—	—
○ 2223 phase	○ <	○ <	○ ≐	○ ≐	○
△ 2201 phase	—	○ <	○ <	○ <	○
▼ $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$	○ ≐	○ ≐	○ ≐	○ ≐	○
■ $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$	—	—	—	—	○

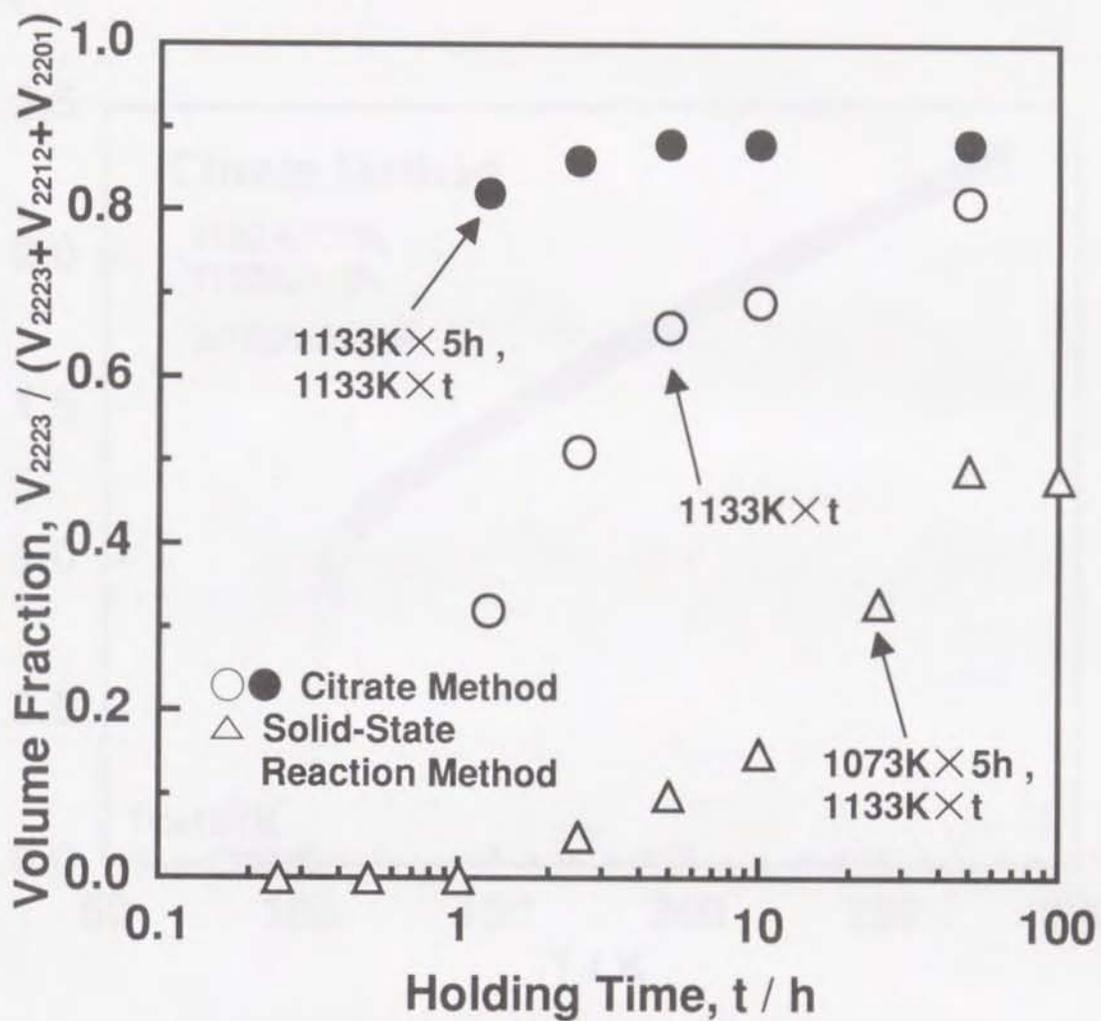


図3.12 XRDの回折ピーク強度を用いて評価した、一次及び二次焼成時間による超伝導相の体積割合の変化。

クエン酸塩法の加熱処理は熱分解673K×1h、一次及び二次焼成1133K×t。

固相反応法の加熱処理は仮焼1073K×5h、一次焼成1133K×t。

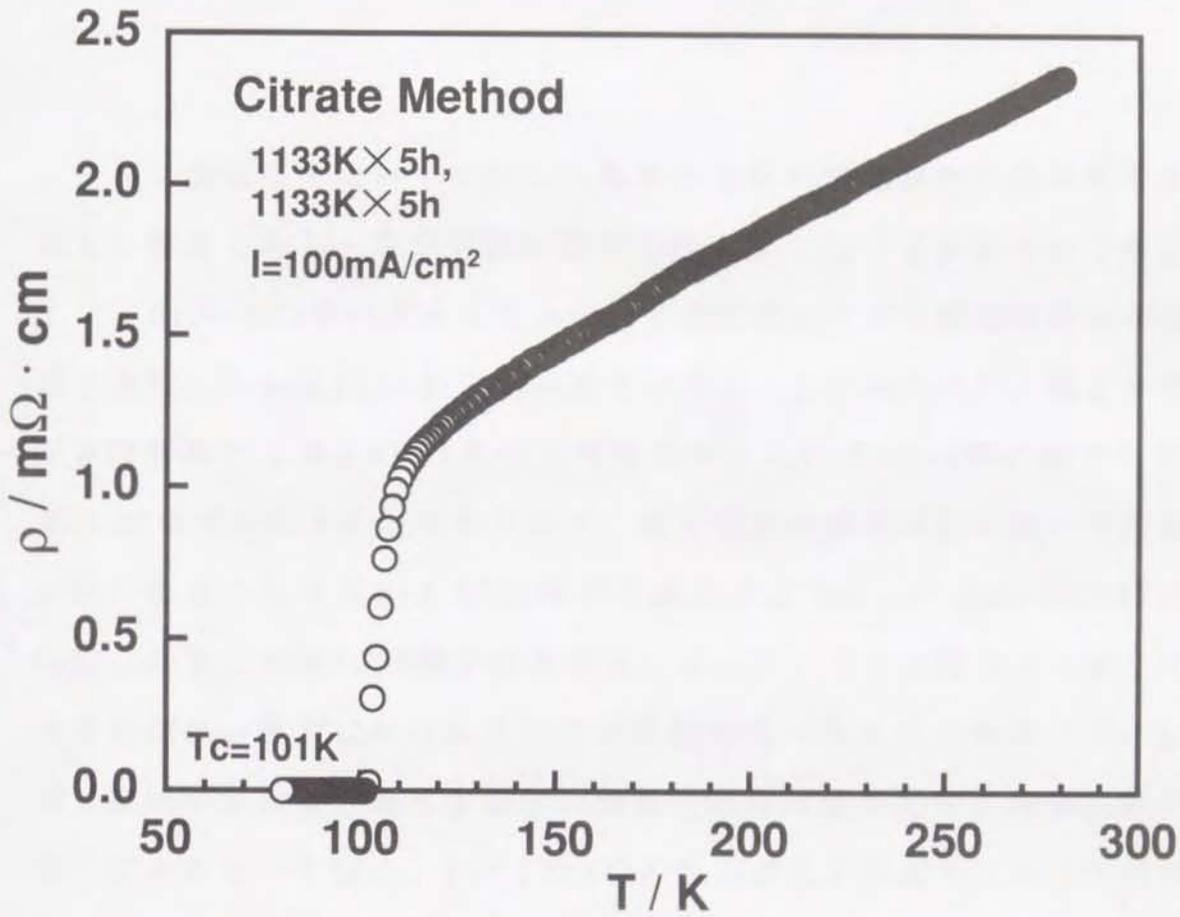


図3.13 クエン酸塩法により合成した試料の温度による電気抵抗率の変化。熱分解条件は673K×1h、一次及び二次焼成条件は1133K×5h。直流四端子法を用い、測定電流密度は100mA/cm<sup>2</sup>とし、77Kまで試料を冷却しながら測定。

## 第 4 章

### Bi系2223相の生成速度を抑制している原因 (I)

クエン酸塩法を用いて合成した粉体は市販の酸化物や炭酸塩原料と比較して微細であり、成分元素の混合状態がより均一であるという考えの下に、Bi系2223相の合成を試みた。その結果、クエン酸塩法は固相反応法と比較してBi系2223相の生成速度が速いことが知られた。焼成温度及び保持時間によるXRDパターンの変化から、Bi系2212相が減少してBi系2223相が生成すると判断される。成分元素の混合状態が均一であるゲル状の物質から直接Bi系2223相が生成のではなく、一旦Bi系2212相が生成した後にBi系2223相が生成する。従って、クエン酸塩法において生成速度が速い原因は成分元素の混合状態が均一なためである、という推察に疑問が生じる。換言すると、固相反応法は成分元素の混合状態が不均一であるという他に、Bi系2223相の生成速度を抑制している原因が存在すると考えられる。研究の次なる段階として、固相反応法におけるBi系2223相の生成速度を抑制している原因の究明を試みた。前述したように、Pbを添加した場合のBi系2223相の生成過程は、部分熔融により生成した液相が関与していると考えられている。本研究では、特に部分熔融により生成する液相に注目し、クエン酸塩法と固相反応法におけるBi系2223相の生成過程の違いを比較検討することにより、Bi系2223相の生成速度を抑制している原因の究明を行った。

#### 4.1 クエン酸塩法における部分熔融温度

前述したようにクエン酸塩法を用いた場合も、固相反応法を用いた場合と同様に一旦Bi系2212相が生成し、次いでBi系2212相は他の相と反応してBi系2223相が生成することが知られた。焼成温度による体積割合の変化から、最も多くのBi系2223相が生成した焼成温度は1133Kであった。クエン酸塩法により合成した加熱分解後の試料を、昇温過程を経ないで直接1133Kまで上昇させることによって、Bi系2212相を経由することなくBi系2223相が生成するのではないかと考えた。図4.1に、室温から1133Kまで5K/minの昇温速度で加熱して焼成温度1133Kで10hの焼成を行った試料と、既に1133Kに達している電気炉へ直接試料をセットして焼成温度1133Kで10hの焼成を行った試料のXRDパターンを示す。昇温過程を経た試料には、多くのBi系2223相の生成が見られる。その他の相としてBi系2212相、Bi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、ならびに $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ も存在する。一方、昇温過程を経ない試料にはBi系2212相、Bi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、ならびに $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ が存在する。昇温過程を経ない加熱処理では、Bi系2212相を経由することなくBi系2223相が生成するどころか、Bi系2223相は全く生成しないことが知られた。しかしながらこの実験結果からは、加熱処理の昇温過程を詳細に研究することで、Bi系2223相の生成速度に影響を及ぼす原因を究明できることが示唆された。

昇温過程で生じた反応を知ることを目的として、加熱分解後の試料の熱分析測定を行なった。図4.2にTG、DTA、ならびにTMAの測定結果を示す。反応は大きく分けて第I過程(840~1000K)、第II過程(1000~1130K)、第III過程(1130K以上)の三つの過程で進行している。第III過程の反応は、熱分析測定後の試料がホルダー内で熔融していたことから、母相であるBi系2212相の熔融であると考えられる。

反応の第Ⅱ過程において、試料は一度収縮し、その後膨張している。第Ⅱ過程の反応の前後での微細構造の変化を調べる目的で、試料を室温から図4.2に矢印で示す1003K、1073K、ならびに1133Kの各温度まで加熱した後水冷処理を行い、試料のSEM観察を行った。図4.3に加熱分解後の試料と、水冷処理後の試料の破断面のSEIを示す。加熱分解後の試料は0.2~5  $\mu\text{m}$ の粒子の集合体である。1003Kから水冷した試料は、粒子間の反応の進行は見られるものの、依然として粒子状の形態を示している。1073Kから水冷した試料には変化が見られ、試料の一部に液相の存在が認められた。1133Kから水冷した試料では、液相部分からプレート状の結晶が析出している様子が観察される。SEM観察の結果から、TMAカーブに見られた第Ⅱ段階における試料の収縮は部分熔融による液相の生成によるものであり、その後の膨張は液相部分からプレート状の結晶が生成・成長し、試料が多孔質になったためと考えられる。

既に序論でも述べたように、Bi系2223相の生成速度の促進に効果のあった発見として、成分元素にPbを加えることと、低酸素分圧雰囲気下で焼成を行うことを上げた。この原因として、部分熔融によって試料中に液相が生成し、液相中に存在するイオンが液相中を拡散し、Bi系2223相の生成が促進されると考えられている。Hatanoら<sup>12)</sup>は、酸化物や炭酸塩原料を用いた固相反応法において、部分熔融が開始する温度は約1110Kであると報告している。クエン酸塩法により合成した加熱分解後の試料の部分熔融の開始温度は約1070Kと推定され、固相反応法と比較して約40Kも低いことが分かる。クエン酸法と固相反応法との部分熔融温度の違いが、Bi系2223相の生成速度に影響を及ぼしていると考えられる。

#### 4.2 部分熔融温度が異なる原因

クエン酸塩法と固相反応法とで部分熔融温度が異なる原因を究明する

ために、クエン酸塩法における液相の生成過程を調べた。図4.4にクエン酸塩法により合成した加熱分解後の試料と、この試料を1003K、1073K、ならびに1133Kの各温度から水冷処理を行った試料のXRDパターンを示す。これらのXRDパターンから知られた相の変化を表4.1に要約して示す。1003Kから水冷した試料にはBi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに未知相が存在する。加熱分解後の試料と1003Kから水冷した試料の回折ピーク強度の比較から、反応の第I過程では $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ と $\text{PbO}_2$ が消失し、 $\text{SrCO}_3$ と $\text{CuO}$ の増加と新たにBi系2201相と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ が生成したことが分かる。1073Kから水冷した試料にはBi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに未知相が見られる。1003Kと1073Kから水冷した試料の回折ピーク強度の比較から、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに未知相が減少していることが分かる。部分溶融が起こる前の段階で存在する相はBi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに未知相であり、このうち部分溶融は $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに未知相の反応により起こっているものと考えられる。1133Kから水冷した試料には、Bi系2212相、Bi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに $\text{SrCO}_3$ が見られる。1073Kと1133Kから水冷した試料の回折ピーク強度の比較から、Bi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに $\text{SrCO}_3$ が減少し、新たにBi系2212相が生成したことが分かる。図4.3のSEIで観察された液相から析出したプレート状の結晶は、Bi系2212相であると判断される。

部分溶融の前段階に存在している未知相を知る目的で、1073Kから水冷した試料についてEDX分析を行なった。図4.5に破断面のSEIを、表4.2に点a～cに示す部分のEDX分析の結果を示す。XRD測定の結果と併せて、点aで示す黒色相は $\text{SrCO}_3$ 、点bで示す白色相は $\text{CuO}$ と判断される。XRD測定から同定されたBi系2201相と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ は、SEIとEDX分析による検出ができなかった。点cで示す白色の母相は、単一相であるかどうか

かは不明であるが、金属元素としてBi、Sr、Caが検出され、組成比は近似的にBi:Sr:Ca=2:1:1と表すことができる。点cに示す相はBi系2201相とは異なり、未知相であると推察される。

点cに示す未知相を明確にするために、Bi、Sr、Caが検出された結果に基づいて状態図の調査を行った。既に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -SrO系状態図についてはGuillermoら<sup>29)</sup>、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -CaO系状態図についてはConfrantら<sup>30),31)</sup>、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -SrO-CaO系状態図についてはRothら<sup>32)</sup>によって報告されている。これらの状態図から、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$ 、ならびに $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ の存在が知られた。図4.6に、本研究で合成したmol比がBi:Sr=1:1、Bi:Ca=1:1、ならびにBi:Sr:Ca=2:1:1の試料のXRDパターンを示す。Bi:Sr=1:1の試料のXRDパターンはGuillermoらが報告した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ のXRDパターンと、Bi:Ca=1:1の試料のXRDパターンはConflantらが報告した $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$ のXRDパターンとよい一致を示す。しかし、これらの試料は図4.11に示した未知相とは異なるものであった。

一方、Bi:Sr:Ca=2:1:1の試料のXRDパターンについては、Rothらが $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ のXRDパターンを報告していないので、比較できなかった。このXRDパターンは図4.4に示した未知相のXRDパターンと良い一致を示す。本研究で合成したBi:Sr:Ca=2:1:1の試料を単相と仮定し、高木らの作製した結晶構造を決定するプログラム<sup>33)</sup>を用いて、XRDデータから格子定数と結晶構造を求めた。三斜晶系を除く全ての結晶系を仮定して行ったところ、単斜晶系と仮定することで $a=2.176\text{nm}$ 、 $b=0.435\text{nm}$ 、 $c=1.293\text{nm}$ 、 $\beta=103.04\text{deg}$  という解がR因子=78%で得られた。この格子定数はRothらの報告による $a=2.187\text{nm}$ 、 $b=0.4385\text{nm}$ 、 $c=1.302\text{nm}$ 、 $\beta=102.63\text{deg}$  とよい一致を示すことから、図4.4に示した未知相はRothらの報告による $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ と同じ物質であると考えられる。

部分溶融が起こる前段階で存在する相を再現させることを目的とし、あらかじめ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{SrCO}_3$ と $\text{CaCO}_3$ から $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ を、 $\text{CaCO}_3$ と $\text{PbO}$ から $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ を合成し、これに $\text{SrCO}_3$ と $\text{CuO}$ 、ならびに少量の $\text{CaCO}_3$ を加えて、クエン酸塩法と同じmol比の混合粉を作製した。ここで、クエン酸塩法と同じ仕込組成となるように、共存相としては検出されていない $\text{CaCO}_3$ も加えた。この混合粉と、1003Kから水冷処理した試料のXRDパターンを図4.7に示す。各回折ピークの強度や半値幅など詳細な点は異なるものの、両者のXRDパターンはよい一致を示す。以上の結果より、部分溶融が起こる前段階で存在する相は $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ と判断される。

クエン酸塩法により合成した加熱分解粉との比較を目的として、 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ からなる混合粉の熱分析測定を行なった。図4.8にTG、DTA、ならびにTMA測定の結果を示す。反応は大きく分けて第I過程(850~1130K)と第II過程(1130K~)の二つの過程で進行している。第II過程の反応は、熱分析測定後の試料がホルダー内で溶融していたことから、母相であるBi系2212相の溶融と考えられる。

反応の第I過程では、クエン酸塩法と同様に試料は一度収縮し、その後膨張する。反応の第I過程における微細構造変化を調べるために、試料を室温から図4.8の矢印で示す1083Kと1133Kの各温度まで加熱した後水冷処理し、SEM観察を行った。図4.9に両試料断面のSEIを示す。1083Kから水冷した試料からは大きさが1~2 $\mu\text{m}$ の粒子と、部分溶融により生じたと考えられる液相が観察される。液相の部分を高倍率で観察した結果、この液相からプレート状の結晶が析出していることが分かる。1133Kから水冷した試料は、ほぼ全体がプレート状の結晶へと変化している。TMAカーブに見られた試料の収縮は液相の生成によるものであり、

その後の膨張は液相からプレート状の結晶が生成・成長したために試料が多孔質となったためと考えられる。

反応の第 I 過程における相変化を調べるために、1083Kと1133Kから水冷処理した試料のXRD測定を行った。 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびにCuOからなる混合粉と、この混合粉を1083Kと1133Kから水冷処理した試料のXRDパターンを図4.10に示す。表4.6には、これらのXRDパターンから知られた相変化の要約を示す。混合粉と1083Kから水冷した試料の比較から、 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ の消失と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ とCuOの減少、及びBi系2201相の生成が見られる。 $\text{SrCO}_3$ の回折ピーク強度には変化が見られない。1083Kと1133Kから水冷した試料の比較から、 $\text{SrCO}_3$ の消失とBi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、CuOの減少、及びBi系2212相の生成が見られる。 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびにCuO間の反応によって1080K近傍で液相とBi系2201相が生成し、1130K近傍ではBi系2212相が生成することが分かった。

熱分析測定、SEM観察、及びXRD測定の結果から、 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびにCuOからなる混合粉は、クエン酸塩法を用いた場合の部分熔融温度、及びプレート状のBi系2212相が生成する反応過程をよく再現することが分かった。

#### 4.3 化合物法によるBi系2223相の合成

$\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびにCuOからなる混合粉を用いて、Bi系2223相の合成を試みた。図4.11に混合粉と、この混合粉を焼成温度1113～1143Kで10h焼成した試料のXRDパターンを示す。表4.3には、これらのXRDパターンより知られた焼成温度による相変化の要約を示す。焼成温度1113Kで加熱処理した試料は、 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ と $\text{SrCO}_3$ の消失と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ とCuOが減少し、新たにBi系2201相、Bi系2212相、Bi

系2223相、CaO、ならびに $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ が生成する。1123K、1133Kと焼成温度が高くなるに従い、Bi系2212相と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ は減少し、Bi系2223相、Bi系2201相、ならびに $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ は増加する。焼成温度1143Kで加熱処理した試料は逆にBi系2223相は減少し、Bi系2212相は増加している。これは、焼成温度がBi系2212相の熔融温度を越えたためと考えられる。焼成温度1143Kでは $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の生成も見られる。図4.11に矢印で示す回折ピークの強度を用いて求めた超伝導相の体積割合を、図4.12に示す。図4.12にはクエン酸塩法の結果も併記した。Bi系2223相の体積割合は焼成温度1133Kで最も多くなる。化合物法の結果はクエン酸塩法の結果とよい一致を示す。

図4.13に焼成温度1133Kで1.25~50hの一次焼成を行った試料のXRDパターンを示す。表4.4には、これらのXRDパターンより知られた一次焼成の焼成時間による相変化を要約して示す。焼成時間に伴い、Bi系2212相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、CaO、ならびにCuOは減少する。一方、焼成時間に伴い増加する相はBi系2223相、Bi系2201相、ならびに $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ である。長時間側で $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の生成も見られる。

次に、図4.14に焼成温度1133Kで5hの一次焼成を行った後、焼成温度1133Kで1.25~50hの二次焼成を行った試料のXRDパターンを示す。表4.5には、これらのXRDパターンより知られた二次焼成の焼成時間による相変化を要約して示す。焼成時間に伴い $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ は減少し、Bi系2201相は増加する。一方、焼成時間が2.5hまではBi系2212相の減少とBi系2223相の増加が見られるが、その後顕著な変化はない。 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ は50hでわずかに減少している。50hで $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の生成が見られる。

図4.13と図4.14に矢印で示す回折ピーク強度を用いて求めたBi系

2223相の体積割合を図4.15に示す。図4.15にはクエン酸塩法と固相反応法による結果も併記した。化合物法は一次及び二次焼成の結果ともにクエン酸塩法の結果をよく再現しており、固相反応法と比較してBi系2223相の生成速度が速いことが分かる。

超伝導特性の評価として、温度による電気抵抗率の変化を測定した。代表的な例として、一次と二次焼成を焼成温度1133Kで各5h行った試料の、温度による電気抵抗率の変化を図4.16に示す。常伝導領域では温度の低下と共に抵抗率が減少する金属的な挙動を示す。120K付近から抵抗率は急激に低下し、 $T_c$ は102Kを示した。化合物法により合成した試料の $T_c$ は、クエン酸塩法により合成した試料の $T_c$ と良い一致を示した。

#### 4.4 まとめ

クエン酸塩法における加熱処理の昇温過程を熱分析測定、XRD測定、SEI/BEI観察、ならびにEDX分析によって詳細に研究し、Bi系2223相の生成速度に影響を及ぼす原因の究明を行った。

(1) クエン酸塩法の部分熔融温度は、固相反応法と比較して約40Kも低いことが分かった。クエン酸塩法と固相反応法とでBi系2223相の生成速度が異なるのは、両合成法における部分熔融温度の相違から、焼成温度1133Kにおいて試料中に存在する液相の割合が異なり、その結果イオンの拡散速度に違いが生じたためと考えられる。

(2) クエン酸塩法において、部分熔融が起こる前段階では近似的に $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに $\text{SrCO}_3$ の四つの相が存在することを明らかにした。あらかじめ $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ を合成し、 $\text{SrCO}_3$ と $\text{CuO}$ を加えた化合物法は、クエン酸塩法における部分熔融温度、Bi系2223相の生成速度、 $T_c$ などの実験結果をよく再現した。

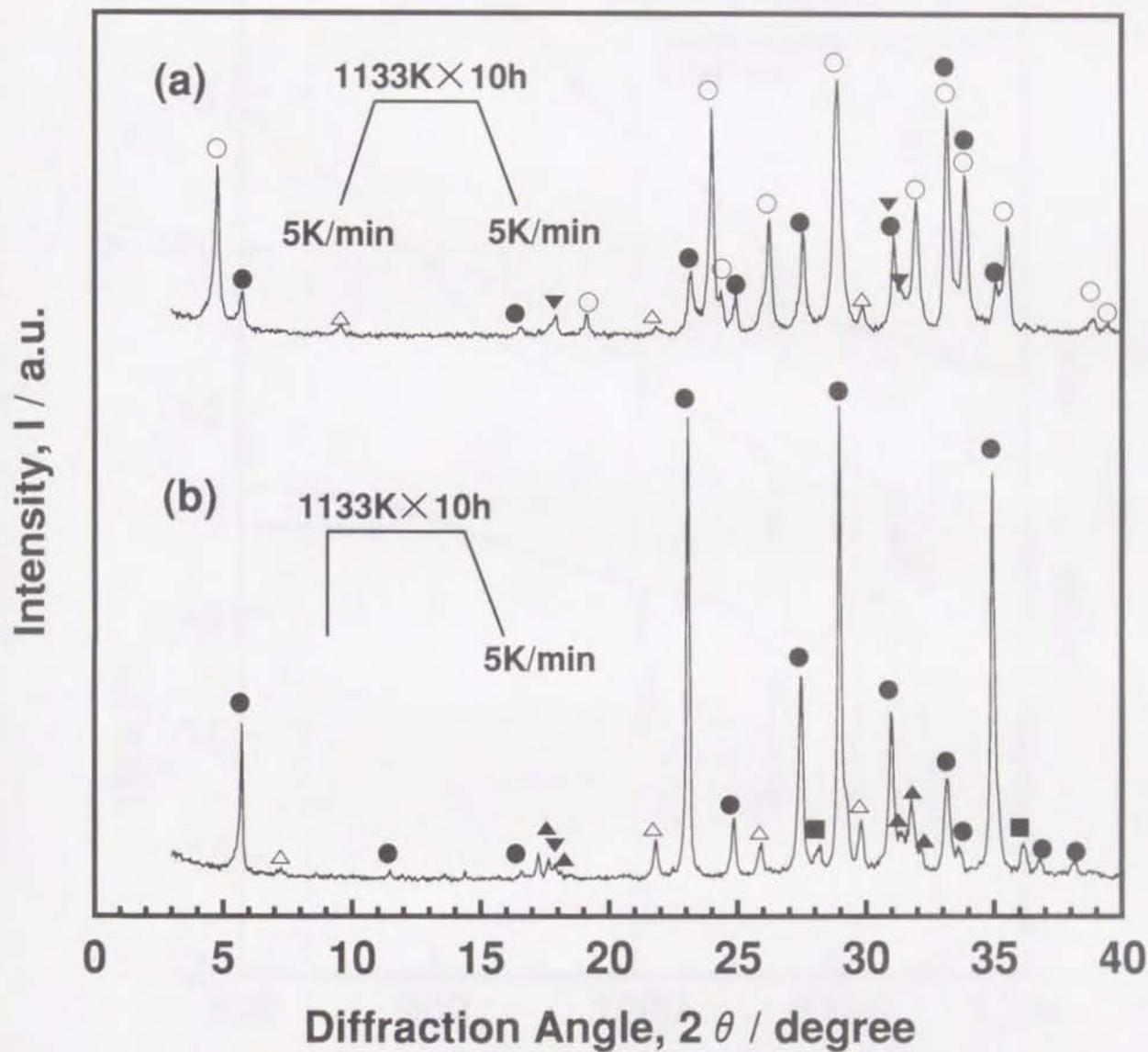


図4.1 クエン酸塩法により合成した試料の、加熱速度によるXRDパターンの変化。加熱処理条件は熱分解 $673\text{K} \times 1\text{h}$ 、一次焼成 $1133\text{K} \times 10\text{h}$ 。ここで、一次焼成の加熱速度は、(a) 室温から $1133\text{K}$ まで $5\text{K/min}$ 、(b) 直接 $1133\text{K}$ 。  
 ○2223, ●2212, △2201, ▲ $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , ▼ $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ , ■ $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ .

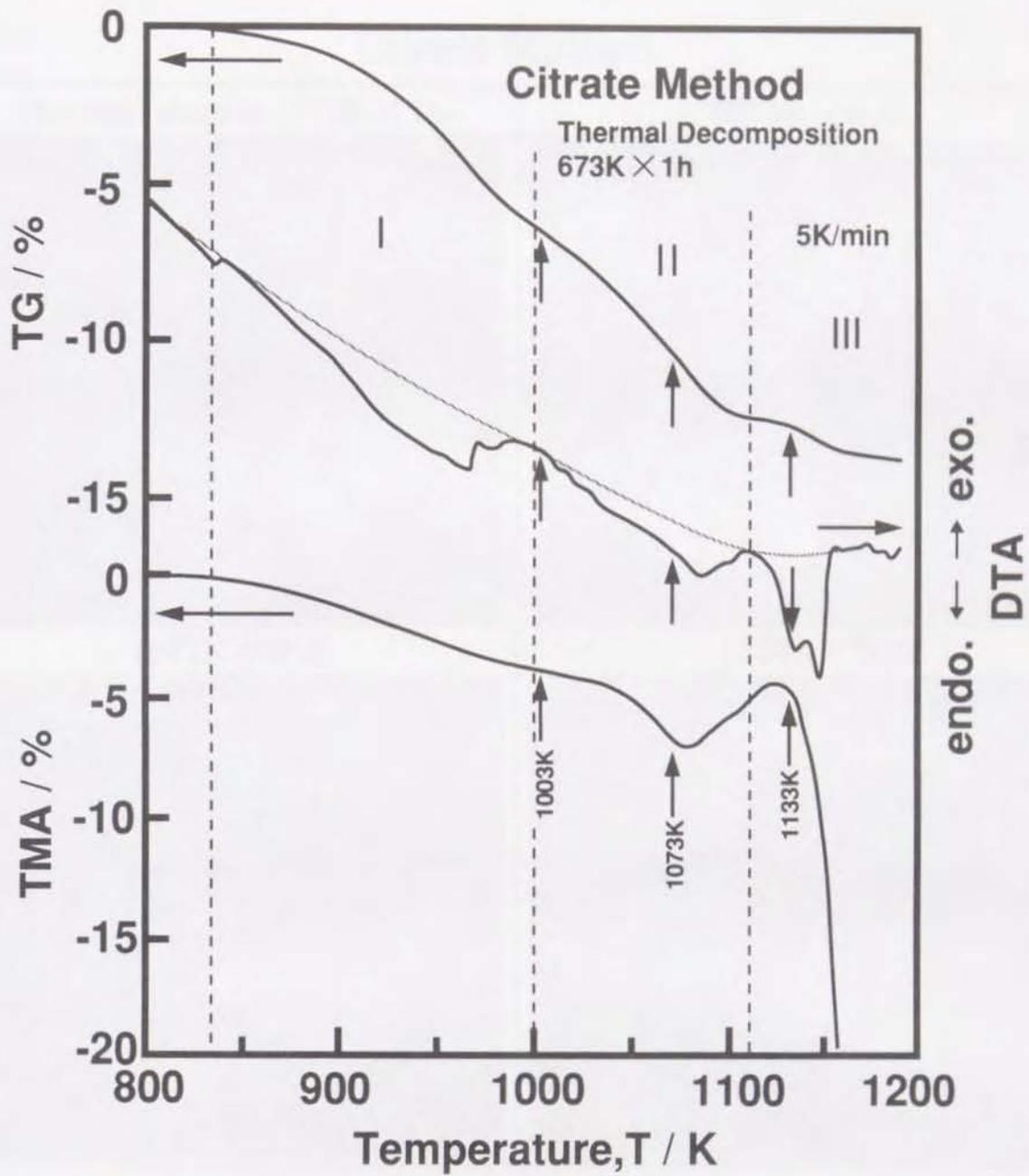


図4.2 クエン酸塩法により合成した熱分解粉の熱分析測定 (TG, DTA, TMA) 結果. 熱分解条件は673K×1h.

### Citrate Method

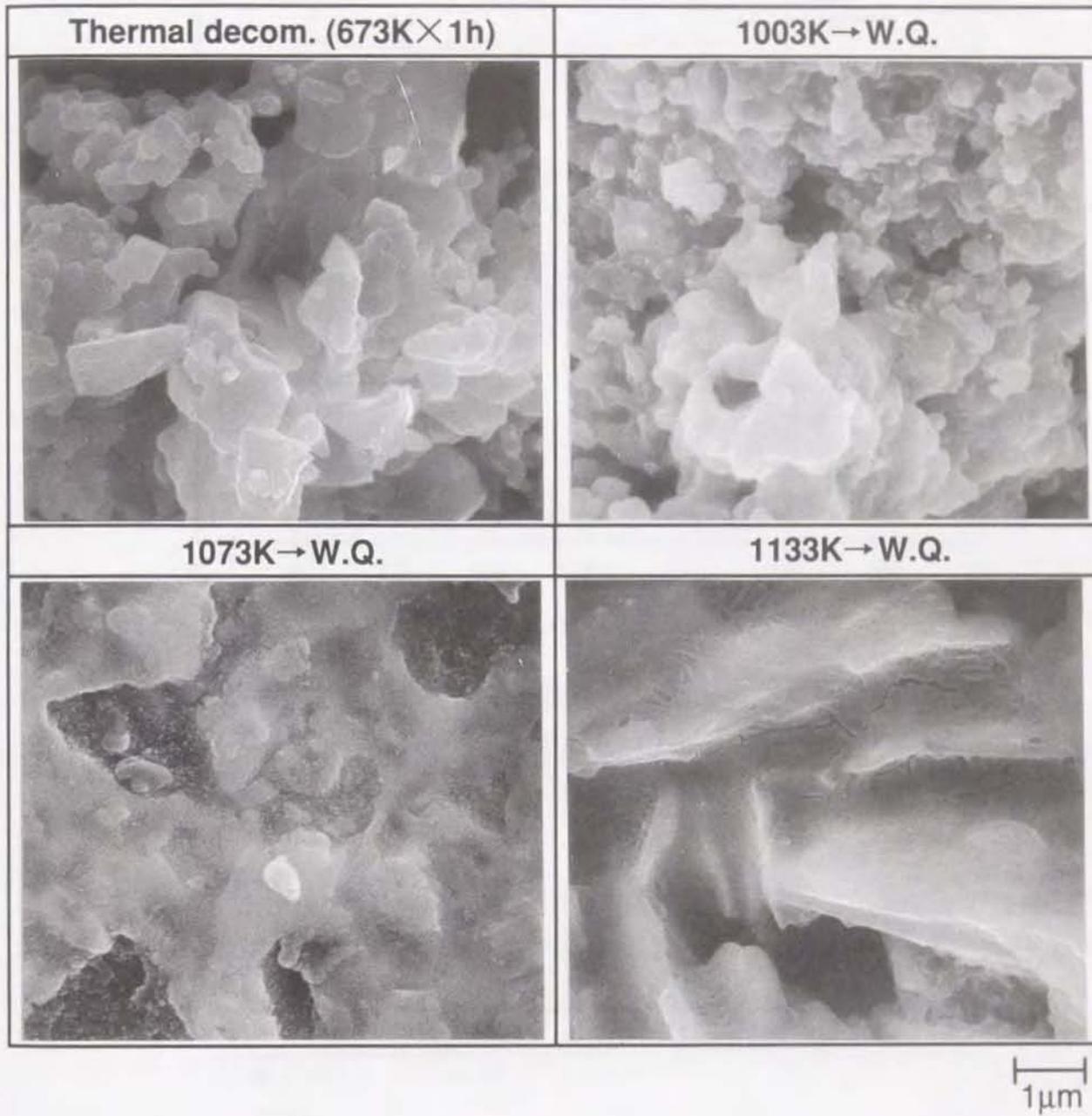


図4.3 673Kで1h加熱分解した試料と、1003K、1073K、1133Kでま加熱し水冷処理した試料のSEM観察結果（SEI：二次電子像）。

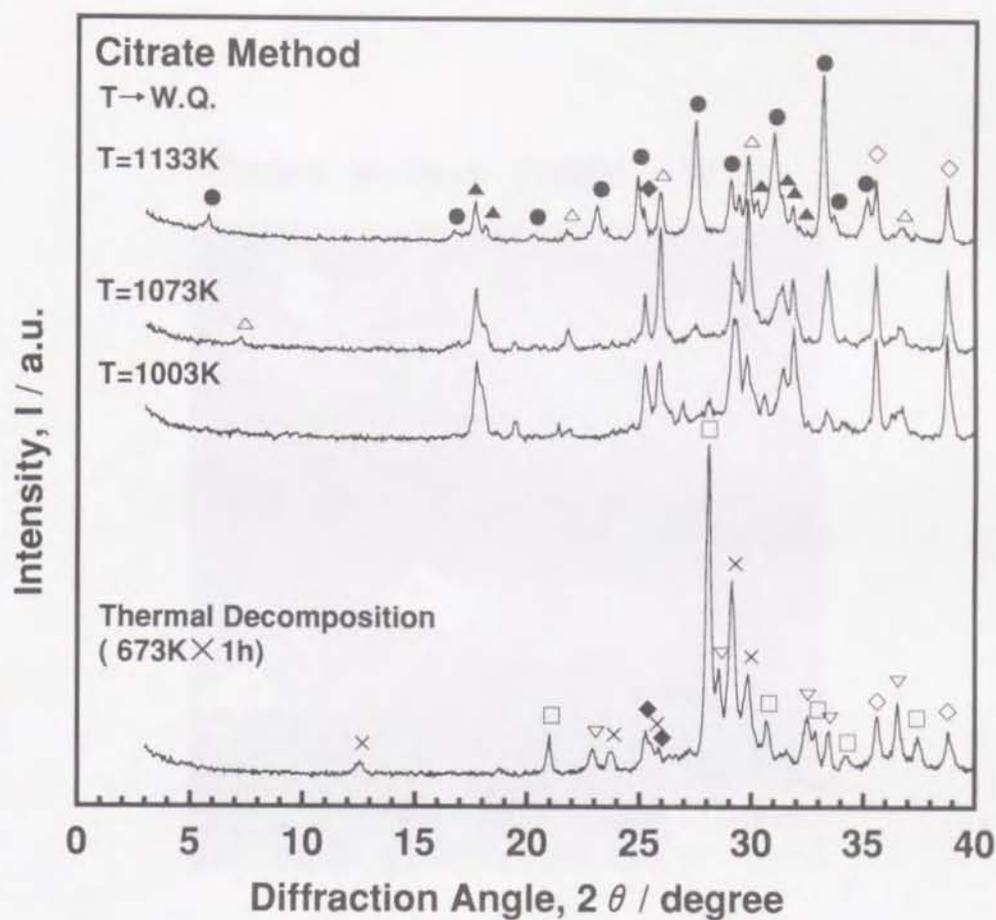


図4.4 673Kで1h加熱分解した試料と、1003K、1073K、1133Kまで加熱し水冷処理した試料のXRDパターンの変化。

表4.1 673Kで1h加熱分解した試料と、1003K、1073K、1133Kまで加熱し水冷処理した試料の相変化。各相の記号(□~●)は、図4.4の記号と対応。

	673K	1003K	1073K	1133K		
□ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$	○	—	—	—		
▽ $\text{PbO}_2$	○	—	—	—		
× unknown	○	>	○	—		
◆ $\text{SrCO}_3$	○	<	○	>	○	
◇ $\text{CuO}$	○	<	○	>	○	
▲ $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$	—	○	>	○	>	○
△ 2201 phase	—	○	<	○	>	○
● 2212 phase	—	—	—	—	○	

Citrate Method (1003K→W.Q.)

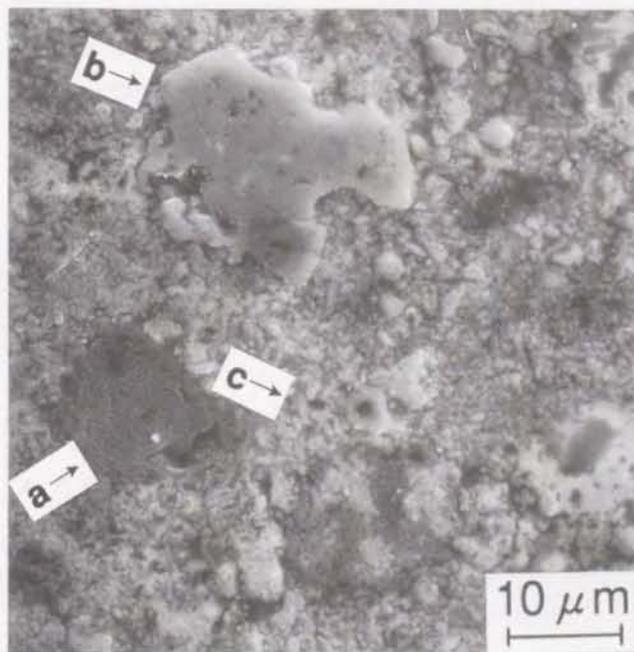


図4.5 673Kで1hの加熱分解後、1003Kまで加熱し水冷処理した試料表面のSEM観察結果 (SEI: 二次電子像)。点a~cは、EDX分析点。

表4.2 673Kで1hの加熱分解後、1003Kまで加熱し水冷処理した試料表面のEDX分析結果。Point a~cは、図4.5の分析点と対応。

Point	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	/mol%
a	2.6	1.5	90.3	5.0	1.5	(SrCO <sub>3</sub> )
b	9.2	0.1	2.8	2.3	85.7	(CuO)
c	48.5	2.4	21.5	20.3	7.3	(Bi <sub>2</sub> SrCaO <sub>5</sub> )

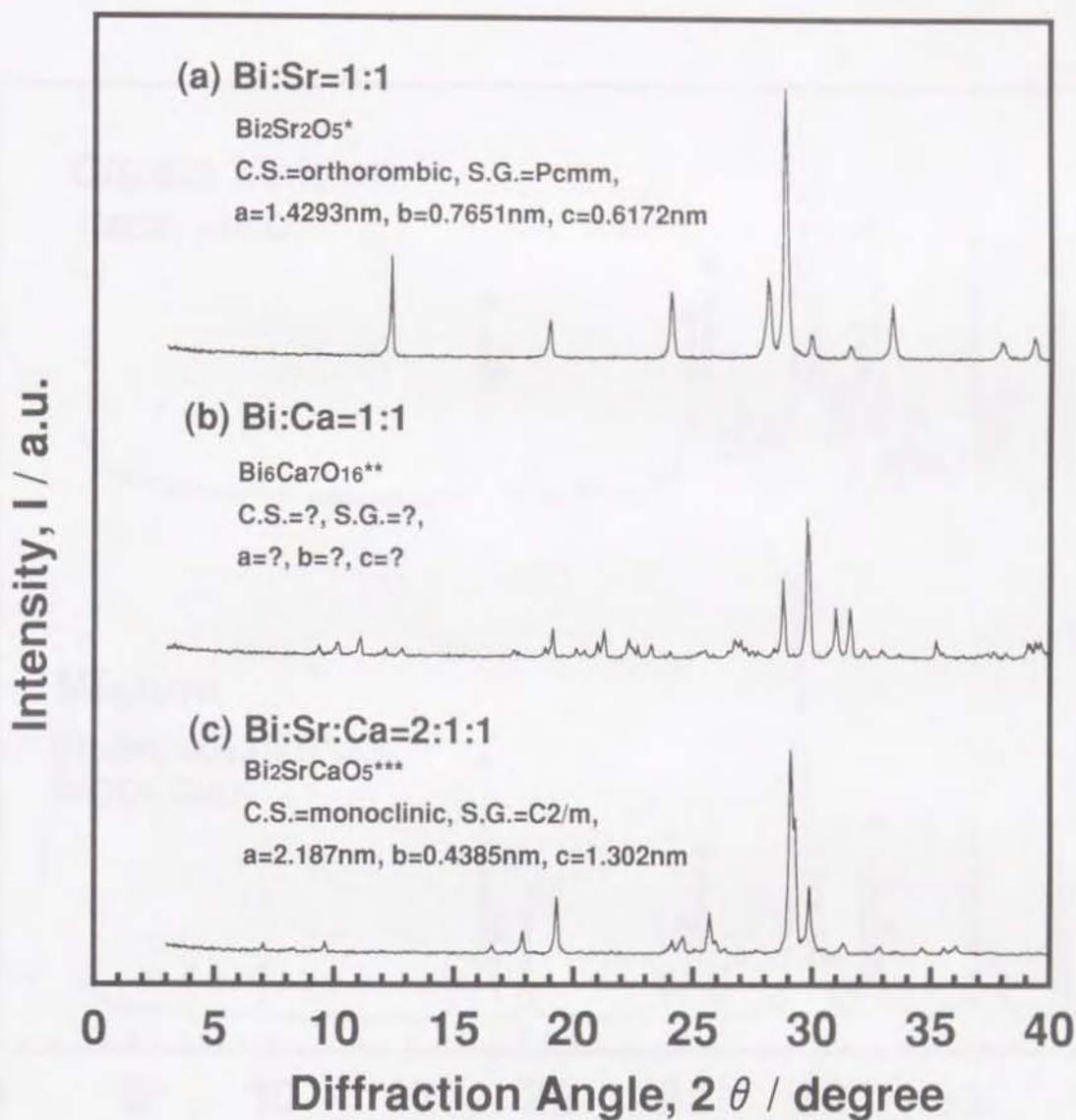


図4.6 Bi:Sr=1:1、Bi:Ca=1:1、Bi:Sr:Ca=2:1:1の組成を有す試料のXRDパターン。  
 加熱処理は1173K×4h.

\*) R.Guillermo, P.Conflant, J.Boivin and D.Thomas, Rev.Chim. Miner., 15, 153-59(1978).

\*\*\*) P.Conflant, J.Boivin and G.Tridot, C.R.Acad.Sc.Paris, Ser.C, 279, 457-60(1974).

\*\*\*) R.S.Roth, C.J.Rawn, J.J.Ritter and B.P.Burton, J.Am.Ceram. Soc., 72, 1545-49(1989).

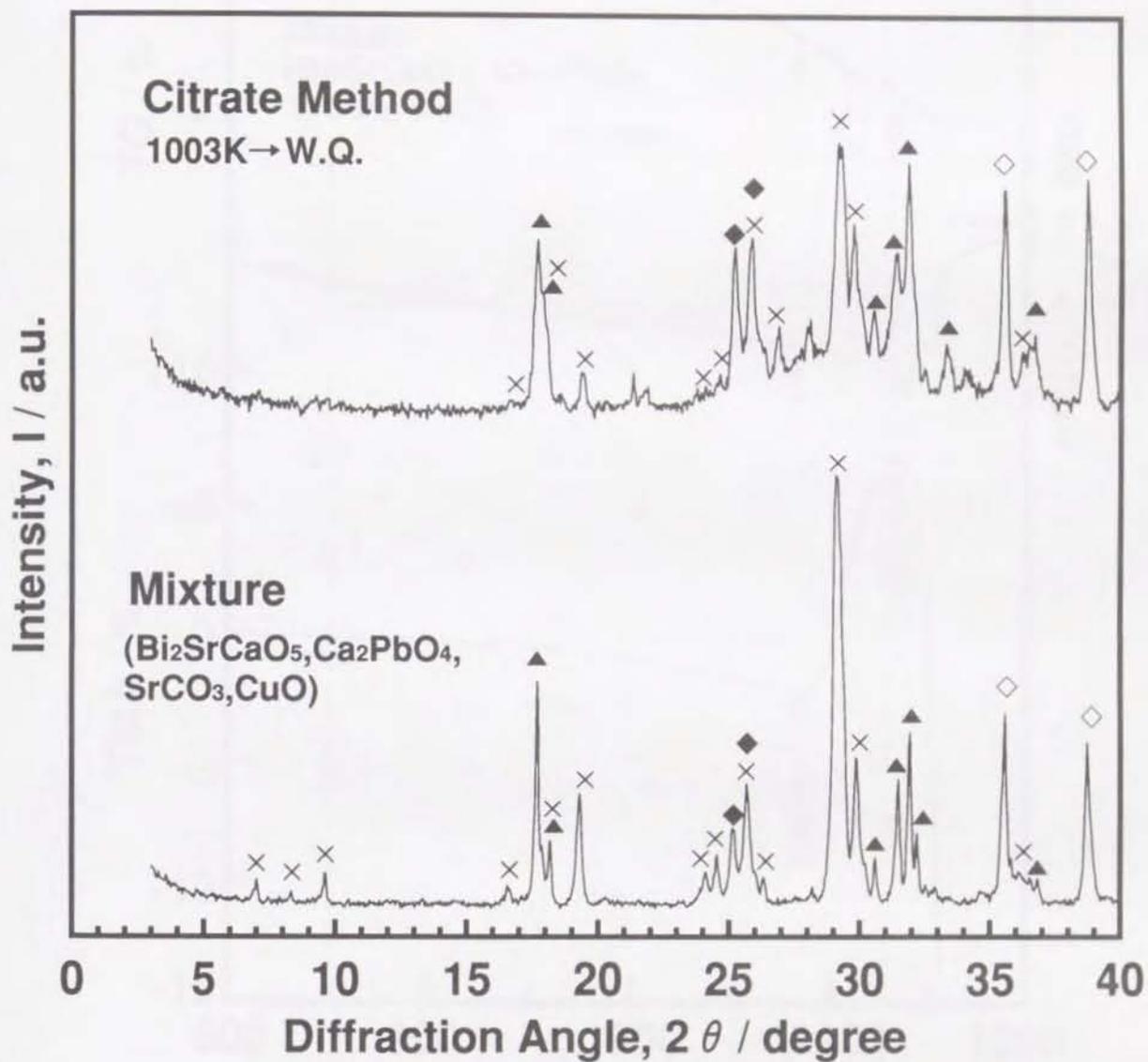


図4.7  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ , ならびに $\text{CuO}$ からなる混合粉と、クエン酸塩法により合成した加熱分解粉を1003Kから水冷処理した試料のXRDパターンの比較.  $\times$  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\blacktriangle$  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\diamond$  $\text{CuO}$ ,  $\blacklozenge$  $\text{SrCO}_3$ .

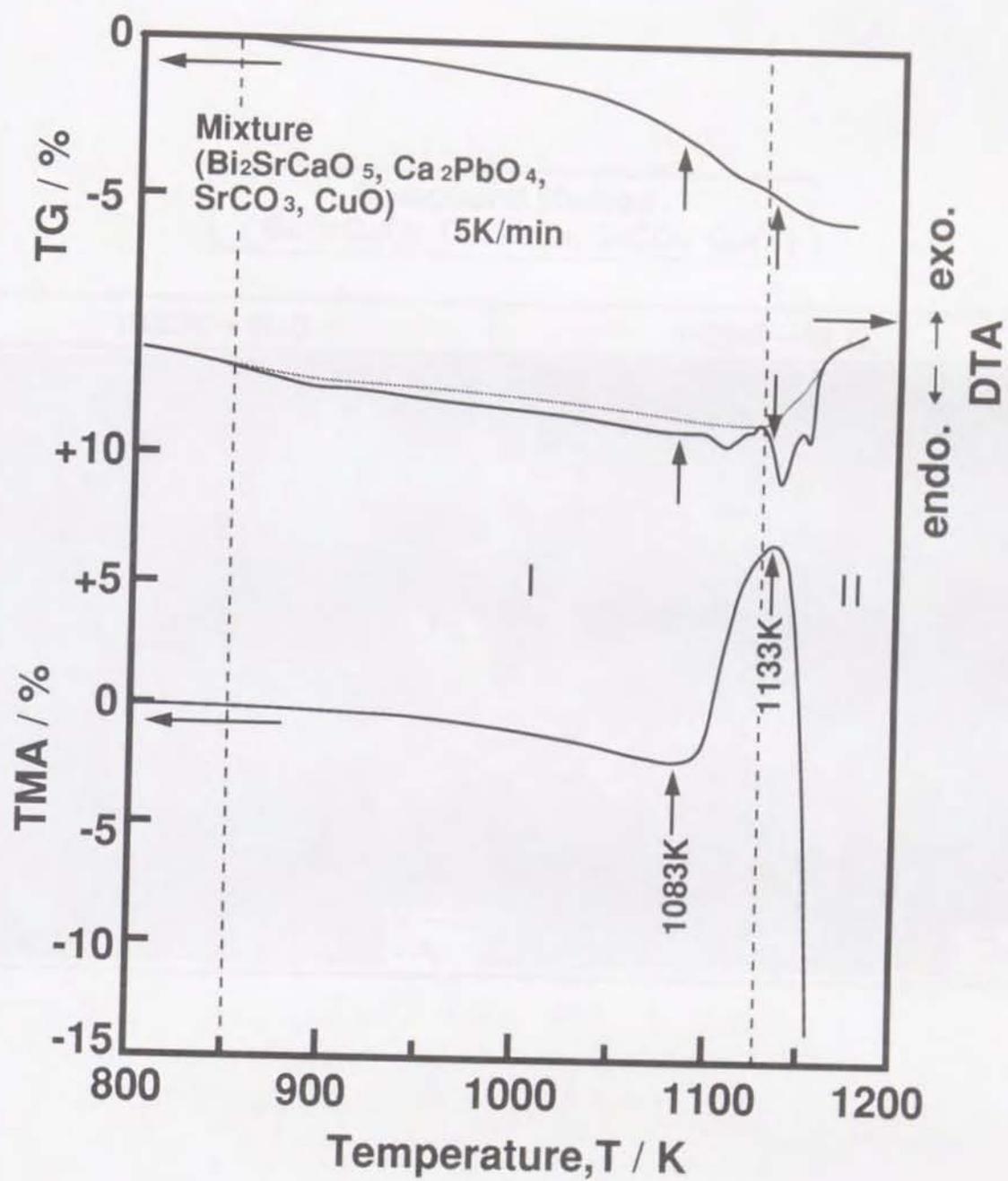


図4.8  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ , ならびに  $\text{CuO}$  からなる混合粉の熱分析測定 (TG、DTA、TMA) 結果.

Compound Method  
(  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  )

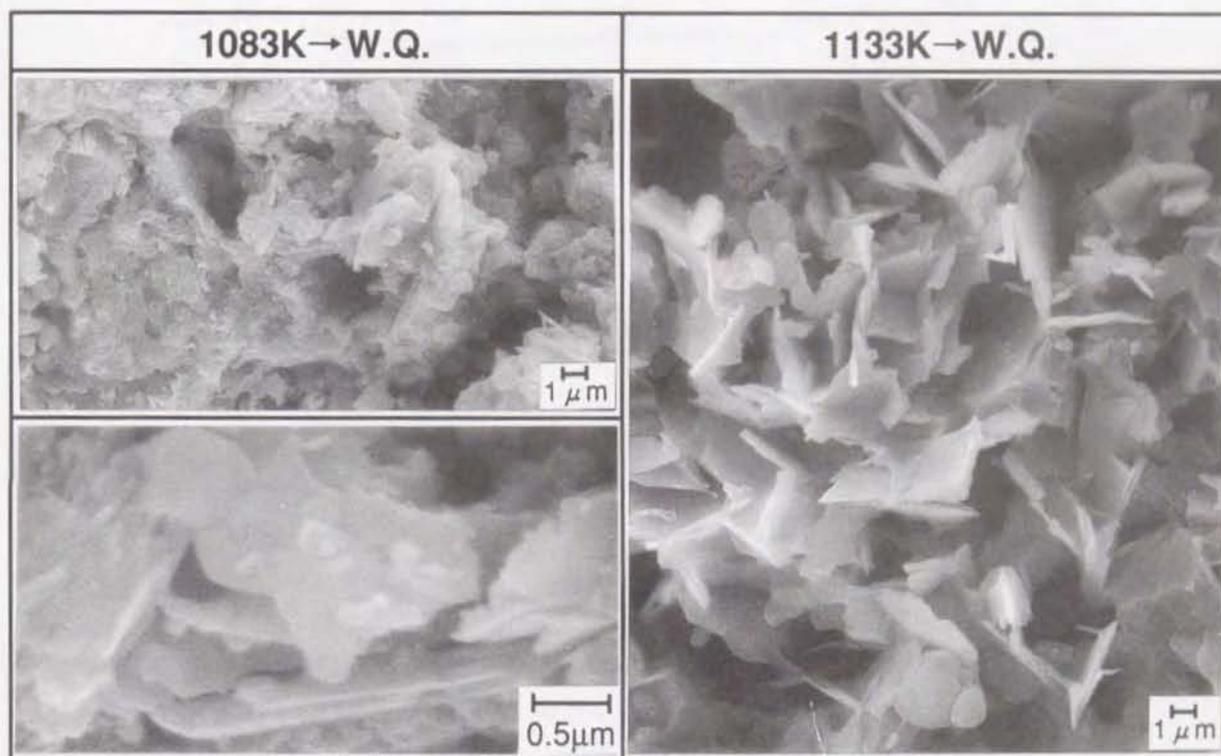


図4.9  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ , ならびに $\text{CuO}$ からなる混合粉を、1083K及び1133Kまで加熱し水冷処理した試料断面のSEM観察結果 (SEI: 二次電子像)。

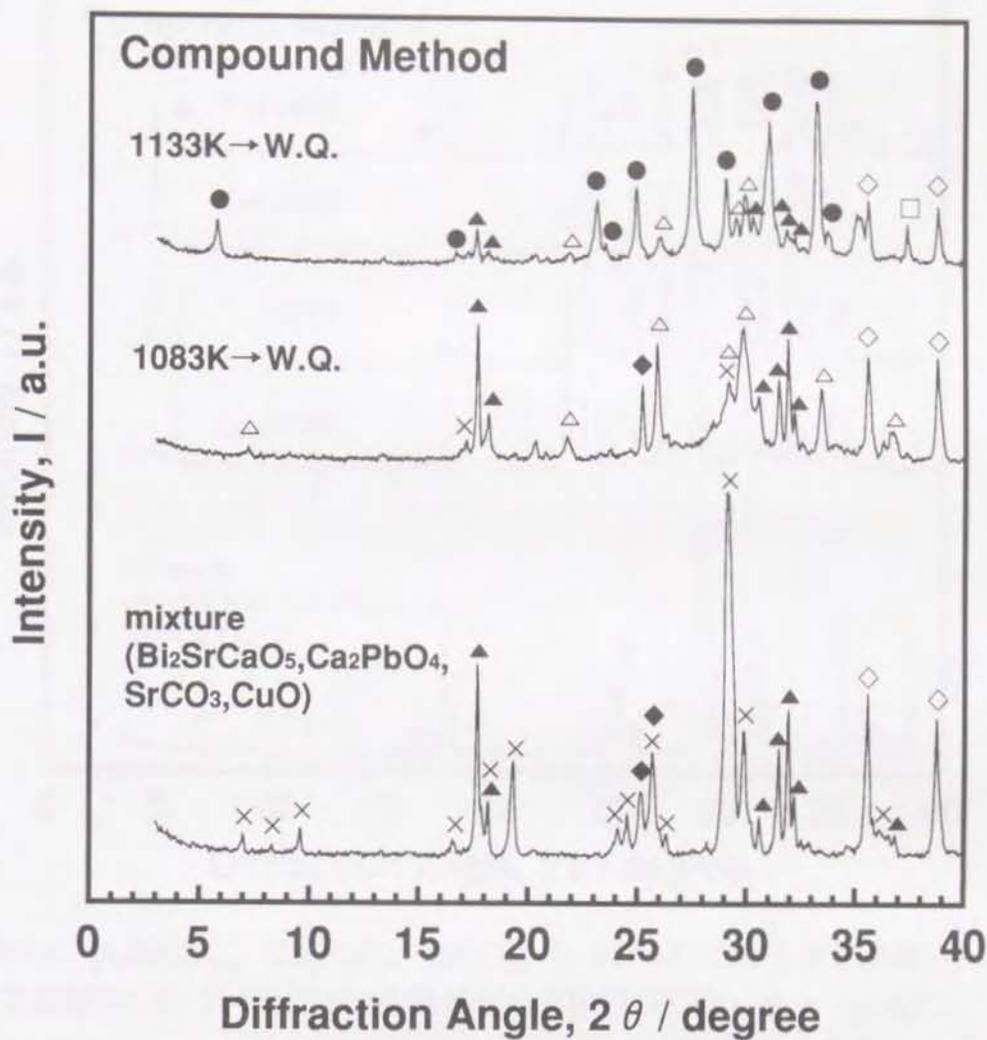


図4.10  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ からなる混合粉と、1083K及び1133Kまで加熱し水冷処理した試料のXRDパターンの変化。

表4.3  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ からなる混合粉と、1083K及び1133Kまで加熱し水冷処理した試料の相変化。各相の記号(×~□)は、図4.10中の記号と対応。

	mixture	1083K	1133K
× $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$	○	—	—
◆ $\text{SrCO}_3$	○	≡	○
▲ $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$	○	>	○
◇ $\text{CuO}$	○	>	○
△ 2201 phase	—	○	>
● 2212 phase	—	—	○
□ $\text{CaO}$	—	—	○

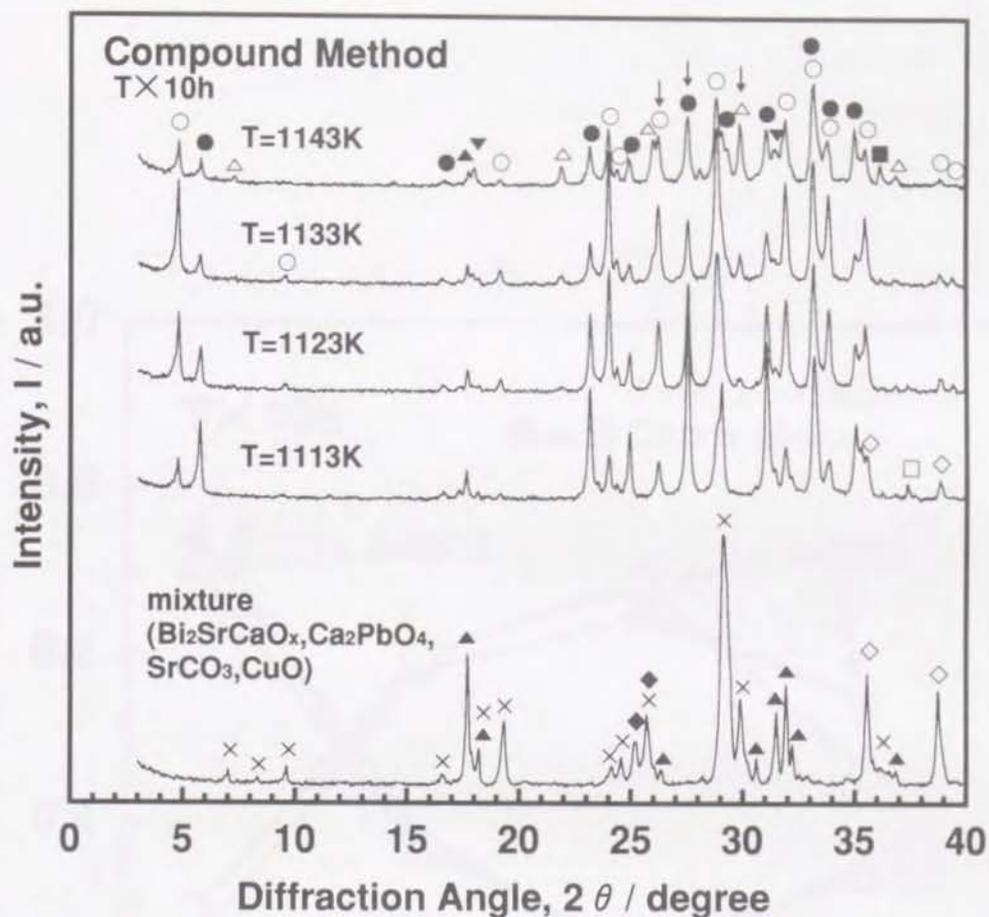


図4.11  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ , ならびにCuOからなる混合粉と、焼成温度1113~1143Kで10h加熱処理した試料のXRDパターンの変化。

表4.4  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ , ならびにCuOからなる混合粉と、焼成温度1113~1143Kで10h加熱処理した試料の相変化. 各相の記号(×~■)は、図4.11中の記号と対応。

	mixture	1113K	1123K	1133K	1143K
× $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$	○	—	—	—	—
◆ $\text{SrCO}_3$	○	—	—	—	—
◇ CuO	○	>	○	—	—
▲ $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$	○	>	○	>	○
● 2212 phase	—	○	>	○	>
□ CaO	—	○	>	○	—
○ 2223 phase	—	○	<	○	<
△ 2201 phase	—	○	<	○	<
▼ $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$	—	○	<	○	<
■ $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$	—	—	—	—	○

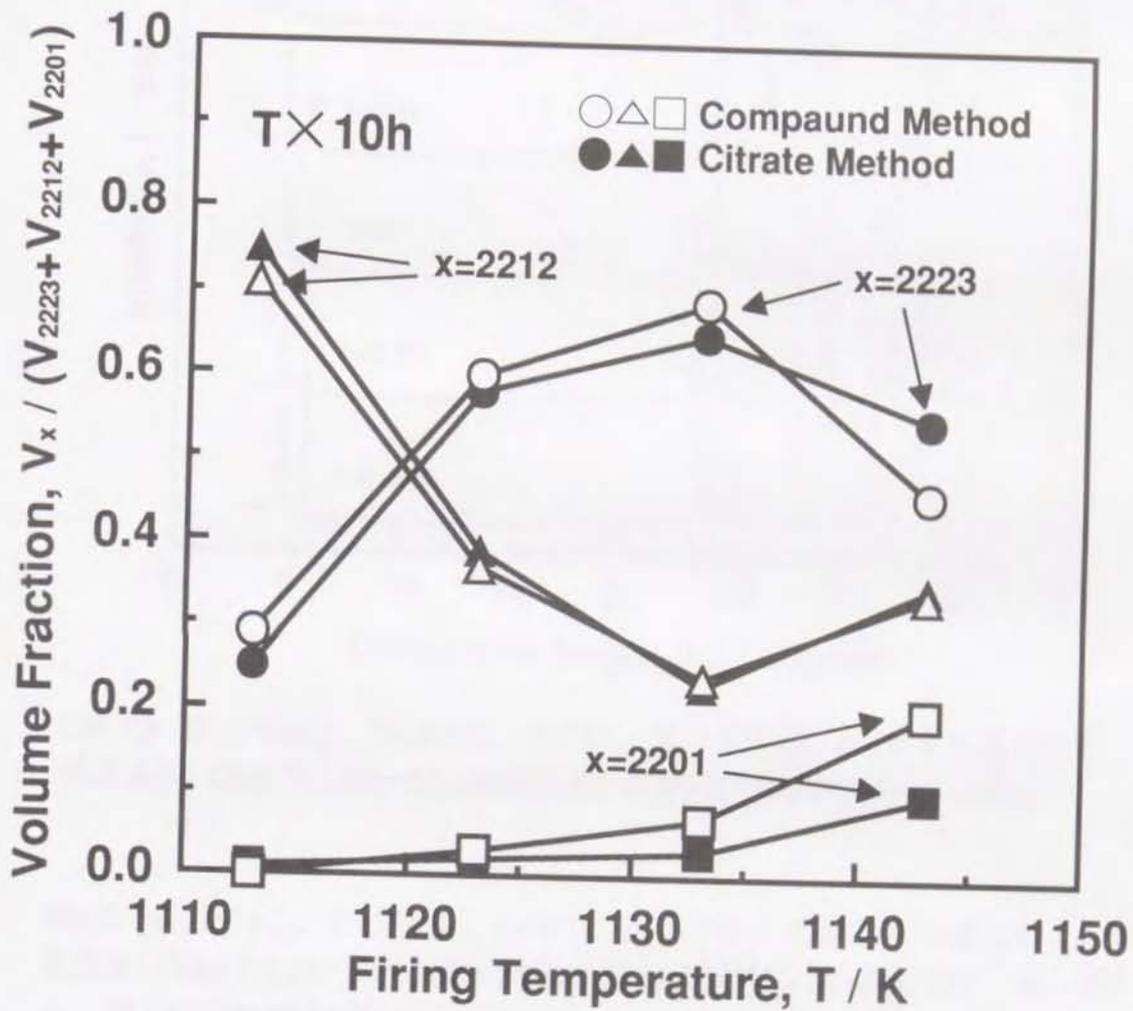


図4.12 XRDの回折ピーク強度を用いて評価した、焼成温度による超伝導相の体積割合の変化。  
クエン酸塩法の加熱処理は熱分解673K×1h、一次焼成 $T \times 10h$  ( $T=1113 \sim 1143K$ )、  
化合物法の加熱処理は一次焼成 $T \times 10h$  ( $T=1113 \sim 1143K$ )

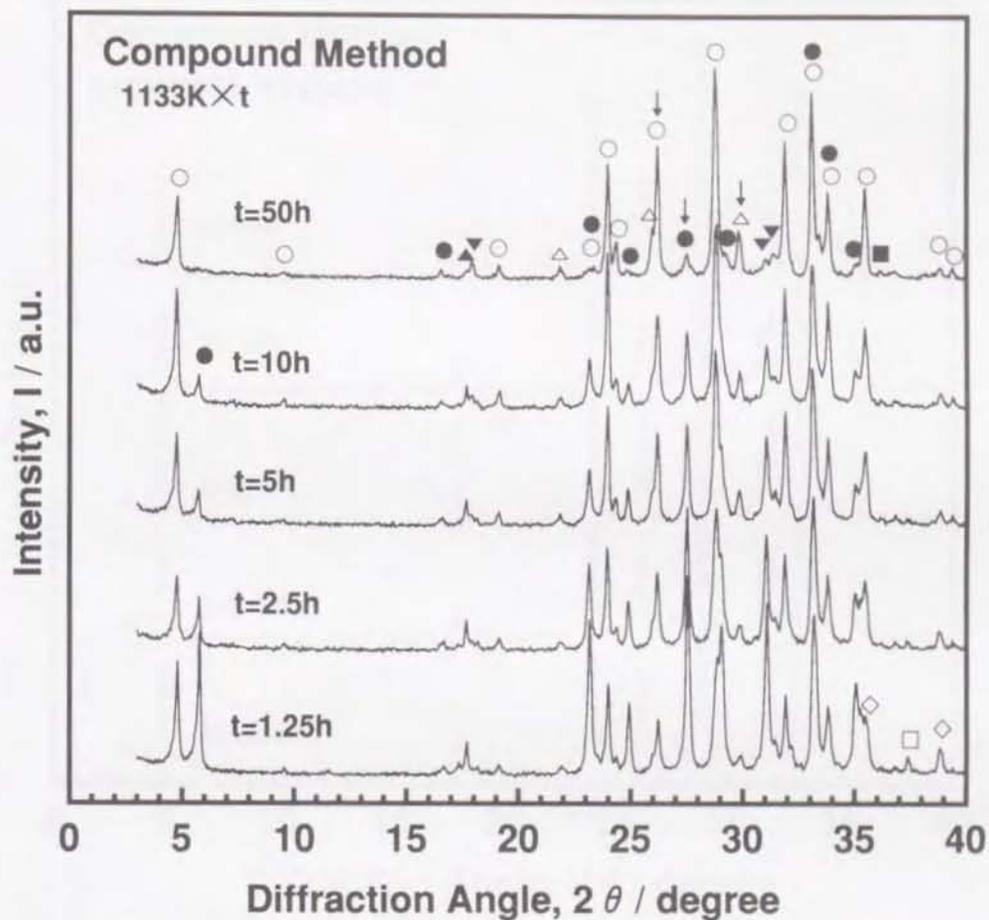


図4.13  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ , ならびに $\text{CuO}$ からなる混合粉を、焼成温度1133Kで1.25~50h加熱処理した試料のXRDパターンの変化。

表4.5  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ , ならびに $\text{CuO}$ からなる混合粉を、焼成温度1133Kで1.25~50h加熱処理した試料の相変化。各相の記号(●~■)は、図4.13中の記号と対応。

	1.25h	2.5h	5h	10h	50h
● 2212 phase	○ >	○ >	○ >	○ >	○
▲ $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$	○ >	○ >	○ >	○ >	○
□ $\text{CaO}$	○	—	—	—	—
◇ $\text{CuO}$	○ >	○	—	—	—
○ 2223 phase	○ <	○ <	○ <	○ <	○
△ 2201 phase	○ <	○ <	○ <	○ <	○
▼ $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$	○ <	○ <	○ <	○ <	○
■ $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$	—	—	—	—	○

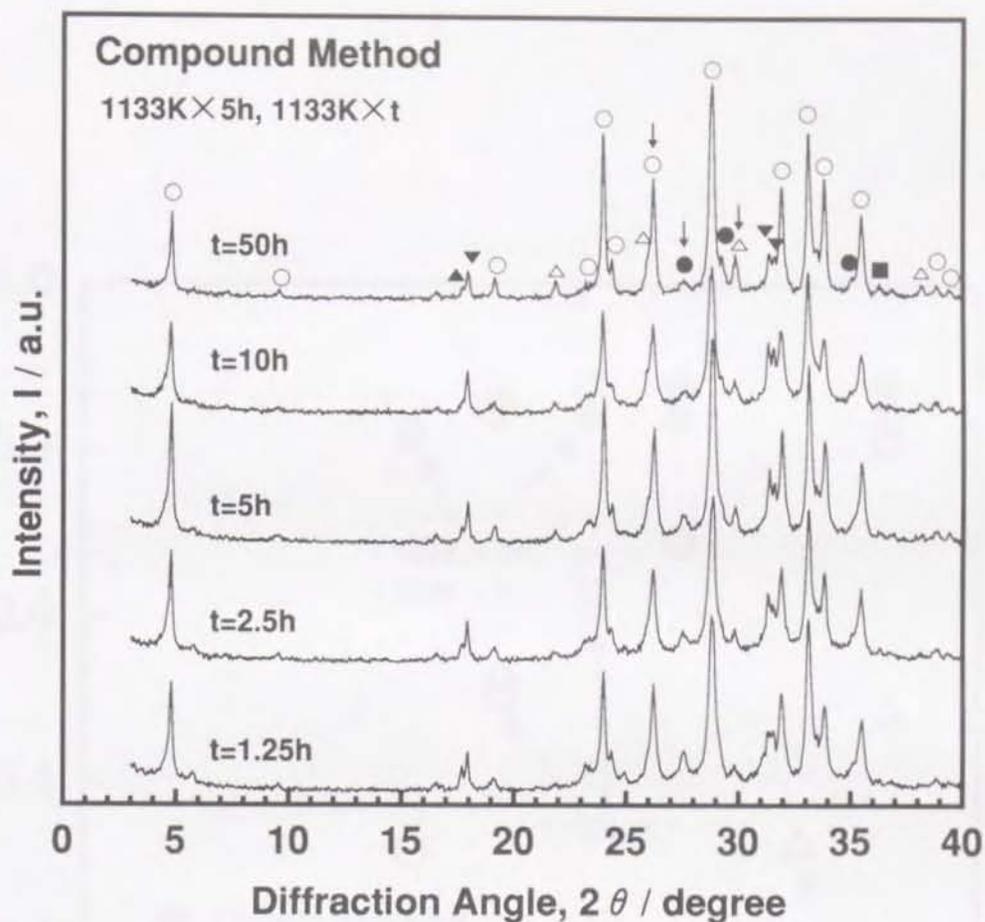


図4.14  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ , ならびに $\text{CuO}$ からなる混合粉を、一次焼成温度1133Kで5h, 二次焼成温度1133Kで1.25~50h加熱処理した試料のXRDパターンの変化.

表4.6  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ , ならびに $\text{CuO}$ からなる混合粉を、一次焼成温度1133Kで5h, 二次焼成温度1133Kで1.25~50h加熱処理した試料の相変化. 各相の記号 (●~■) は, 図4.14中の記号と対応.

	1.25h	2.5h	5h	10h	50h
● 2212 phase	○	>	○	≡	○
▲ $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$	○	>	○	>	○
○ 2223 phase	○	<	○	≡	○
△ 2201 phase	○	<	○	<	○
▼ $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$	○	≡	○	≡	○
■ $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$	—	—	—	—	○

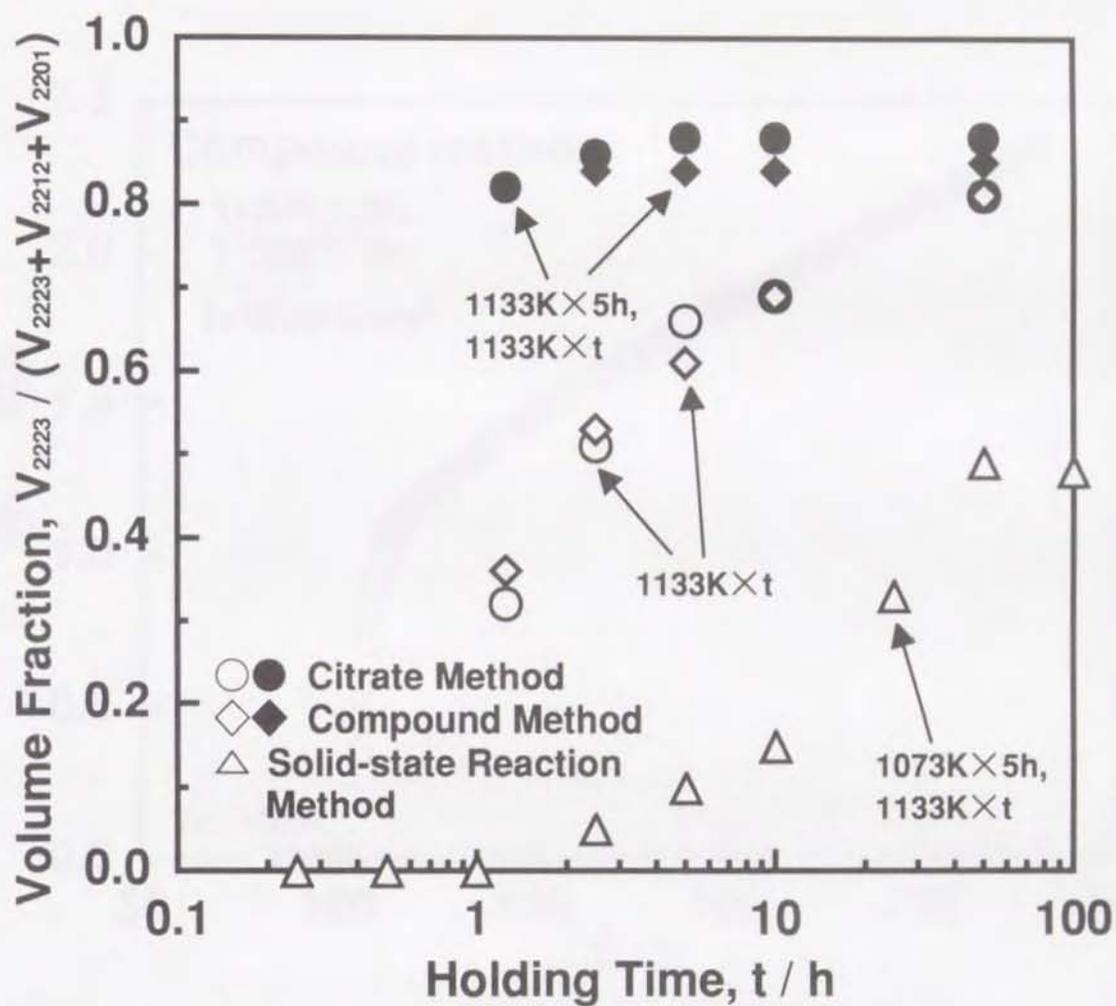


図4.15 XRDの回折ピーク強度を用いて評価した、一次及び二次焼成時間による超伝導相の体積割合の変化。

クエン酸塩法の加熱処理は熱分解673K×1h、一次及び二次焼成1133K×t。

化合物法の加熱処理は一次及び二次焼成1133K×t。

固相反応法の加熱処理は仮焼1073K×5h、一次焼成1133K×t。

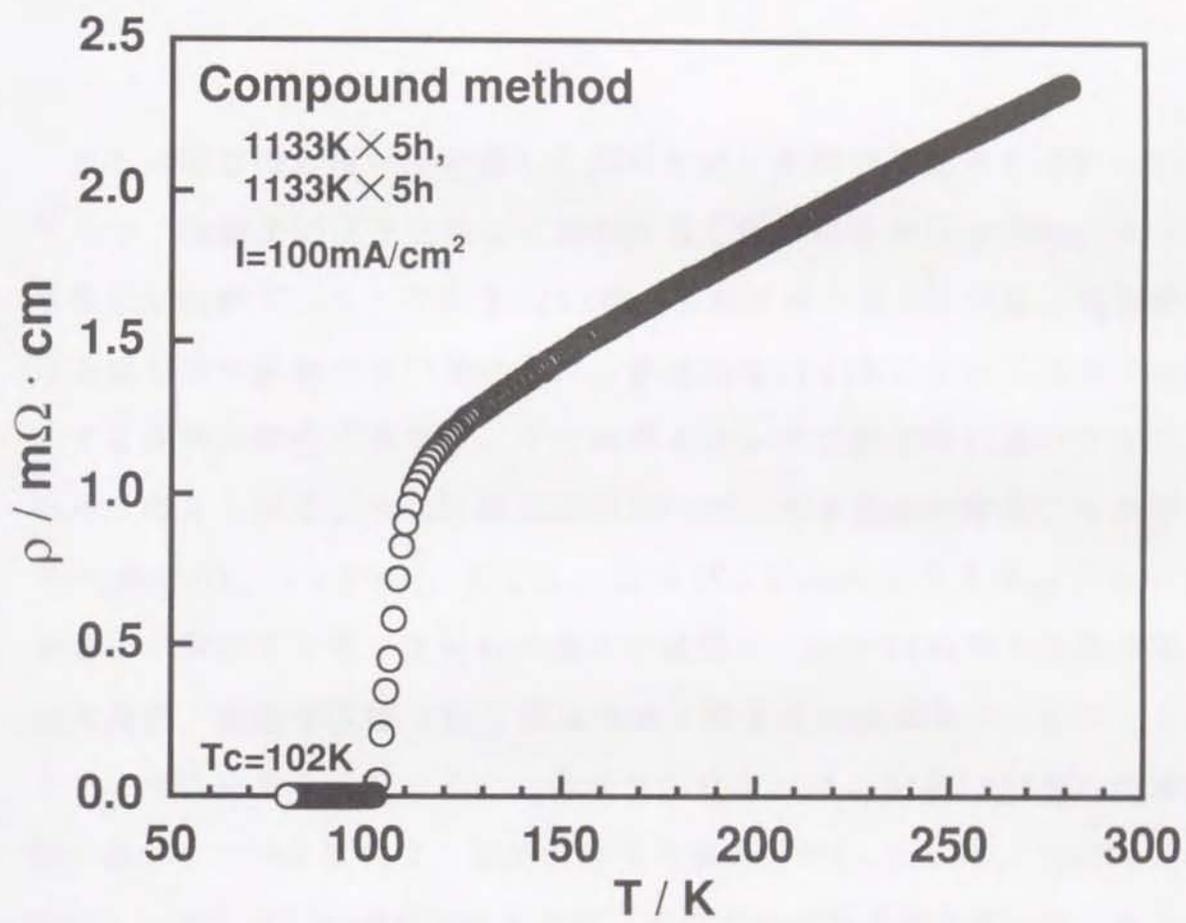


図4.16 化合物法 ( $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ) により合成した試料の温度による電気抵抗率の変化. 一次及び二次焼成条件は  $1133\text{K} \times 5\text{h}$ . 直流四端子法を用い, 測定電流密度は  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  とし,  $77\text{K}$  まで試料を冷却しながら測定.

## 第 5 章

### Bi系2223相の生成速度を抑制している原因 (II)

クエン酸塩法を用いて合成した試料の部分溶融の開始温度は約1070Kであり、固相反応法と比較して約40Kほど低いことが分かった。クエン酸塩法と固相反応法とでBi系2223相の生成速度が異なるのは、両合成法における部分溶融温度の違いから、焼成温度1133Kにおいて試料中に存在する液相の割合が異なり、その結果イオンの拡散速度に違いが生じたためと考えられる。クエン酸塩法において、部分溶融が開始する前段階で $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ の存在を確認した。化合物法を用いて合成した試料の部分溶融温度、Bi系2223相の生成速度と生成過程、超伝導特性 ( $T_c$ ) 等はクエン酸塩法の結果をよく再現した。これまでの結果をまとめると、固相反応法におけるBi系2223相の生成速度を抑制している原因は、加熱処理の昇温過程で $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ が生成されず、そのため部分溶融温度が高くなり、成分元素の拡散を助ける液相の割合が少ないためと推察される。本研究の次なる段階として、固相反応法を用いてBi系2223相の生成速度を抑制している原因を実験的に確かめることを試みた。

### 5.1 固相反応法における加熱処理過程の熱分析

固相反応法を用いた場合、Bi系2223相の生成速度を抑制している原因は部分熔融温度が高いためと考えられる。ここで固相反応法の場合の部分熔融温度はHatanoら<sup>12)</sup>の結果を用いた。固相反応法を用いた場合の部分熔融温度を再確認するために、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ を用いた混合粉の熱分析測定を行った。図5.1に混合粉の熱分析測定の結果を示す。DTAカーブに見られる吸熱ピークとTGカーブに見られる重量減少から、次の四つの過程で反応が生じていることが分かる。第I過程：850～1000K、第II過程：1000～1050K、第III過程：1050～1130K、第IV過程：1130K～。TMAカーブから判断し、第IV過程の反応は試料中に存在するBi系2212相の熔融と考えられる。

第I過程と第II過程で生じた反応を知るために、反応の第I過程終了近傍の1003Kと第II過程終了近傍の1053Kまで試料を加熱し、水冷処理を行った。図5.2に両試料のXRDパターンを示す。両試料のXRDパターンとも大変複雑であるが、1003KのXRDパターンは $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$ 、 $\text{Bi}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{O}_{2.55}$ 、ならびに $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、1053KのXRDパターンはBi系2201相、 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、ならびに $\text{Bi}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{O}_{2.55}$ の回折ピークに帰属される。反応の第I過程では主に $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$ と $\text{Bi}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{O}_{2.55}$ と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、第II過程では主に $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ とBi系2201相が生成したことが分かる。第I過程及び第II過程で生じた反応は複合酸化物の生成反応であるにもかかわらず、DTAカーブに吸熱ピークが現れたのは、原料に用いた炭酸塩の熱分解反応を伴っているためである。図5.2には、化合物法で用いた $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ からなる混合粉のXRDパターンも示した。1053Kから水冷処理した試料と化合物法の混合粉のXRDパターンは類似していることが分かる。

1053Kから水冷処理した試料に $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ の四つの相が存在することを確認するために、試料表面のSEIとBEI観察、及びEDX分析を行った。図5.3に試料表面のSEIとBEIを、表5.1には点a~dのEDX分析の結果を示す。点aの白色相はPbとCuを固溶した $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ であると考えられる。点bは $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、点dは $\text{CuO}$ と判断される。本研究で行ったEDX分析ではCの定量値を求めることができない。しかし、この試料のXRD測定から $\text{SrCO}_3$ が同定されたこと、及びEDXの定性分析からはCが検出されたことから判断し、点cは $\text{SrCO}_3$ であると考えられる。以上、1053Kから水冷処理した試料のXRD測定、SEM観察、及びEDX分析の結果から、酸化物や炭酸塩原料を用いた固相反応法においても、加熱処理の昇温過程で $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ の四つの相が存在することが分かった。

次なる試みとして、固相反応法における試料の部分熔融温度を求めた。TMAカーブより、反応の第Ⅲ過程ではクエン酸塩法及び化合物法と同様に、試料は一旦収縮し、その後急激に膨張するのが分かる。クエン酸塩法及び化合物法において、収縮は部分熔融による液相の生成、膨張は液相からプレート状のBi系2212相が生成して試料が多孔質となるためであった。固相反応法における収縮と膨張の原因を究明するために、混合粉を1073~1143Kで0.1h保持し、その後水冷処理を行い、試料表面のSEM観察を行った。図5.4に1073~1143Kから水冷処理した試料表面のSEIを示す。1073Kから1093Kの試料には液相の存在が見られる。1103Kから1133Kへと温度が上昇するに伴い、液相部分から微細な粒子が析出しており、一部プレート状の結晶も見られる。1143Kの試料には液相は見られず、代わって多くのプレート状の結晶が観察され、試料は多孔質となっている。酸化物と炭酸塩原料からなる混合粉においても、クエン酸塩法及び化合物法と同様に、1070K近傍で液相が生成していることが分

かった。

## 5.2 従来法におけるBi系2223相の生成過程

固相反応法におけるBi系2223相の生成速度を抑制している原因は、加熱処理の昇温過程で $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ が生成されず、そのため部分熔融温度が高くなり、イオンの拡散速度を速める液相の割合が少ないためと推察した。しかし、固相反応法における実験結果は、加熱処理の昇温過程でこれらの四つの相が生成し、部分熔融温度もクエン酸塩法及び化合物法と同じであることを示した。従って、固相反応法におけるBi系2223相の生成速度を抑制している原因は、別に存在すると考えられる。

真の原因を究明するために、固相反応法におけるBi系2223相の生成過程を詳細に研究した。前述の図3.5に示したXRDパターンから、仮焼後の試料に存在していたBi系2201相、 $\text{CaO}$ 、ならびに $\text{CuO}$ は焼成温度1133Kで0.25hの加熱処理によってほとんど見られなくなり、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ も急激に減少していることに気が付く。そこで、この加熱処理によって新たに生成している相の究明を行った。XRDパターンからは $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ と $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ の生成が認められる。

$\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ <sup>27),28)</sup>と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ のXRDパターンを図5.5に示す。両者のXRDパターンは類似しており、31deg近傍の $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ の(300)と(111)の回折ピークは、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の(200)、(130)、(111)、(210)、ならびに(021)の回折ピークと重なる。17deg近傍において、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の(110)と(020)の回折ピークの間には $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ の(110)の回折ピークが現れるため、両者を識別することができる。図3.5に示すXRDパターンを見ると、17deg近傍の回折ピークから $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ は少量ではあるが、全試料に存在す

ることが分かる。

図5.6に、焼成温度1133Kで0.25から1.0h焼成した後、水冷処理を行った試料のXRDパターンを示す。矢印で示す回折ピークより、Bi系2201相、CaO、CuOの回折ピーク強度は弱くなり、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の回折ピークは観察されなくなる。これらの試料には $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ がほとんど存在しないために、37deg近傍の $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の(240)の回折ピークが観察される。前述の図3.5に示すXRD測定の結果から、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ は完全には消失せず、全ての試料に少量存在していた。徐冷した試料と急冷した試料との比較から、焼成温度1133Kにおいて $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ は液相を形成していることを示唆している。

$\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ は、Bi系2223相の生成過程において重要な役割を果たす、部分熔融による液相の源と考えられている<sup>10)</sup>。図5.7に、U.Kuxmannら<sup>34)</sup>により報告されたCaO-PbO二元系状態図を示す。U.Kuxmannらの報告によると、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ は1095KでCaOと液相とに分解する。一方、Kitaguchiら<sup>35)</sup>の報告では、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の分解温度は1253Kとされている。 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の分解温度を確認する目的で、本研究でも $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ を合成し、熱分析測定を行った。図5.8に $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の熱分析測定の結果を示す。DTAカーブに見られる吸熱ピークの温度は1253Kであり、Kitaguchiらの報告と一致する結果を得た。この結果から、焼成温度1133Kにおいて $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 単相では液相の生成は見られないが、他の相(たとえば、Bi系2201相)との反応<sup>11)</sup>によって分解温度が低下し、液相が生成したものと考えられる。液相中に存在するイオンは液相中を拡散し、Bi系2223相の生成に寄与すると考えられる。Pbイオンの一部はBi系2223相に固溶し、一部は蒸発し、残りの一部は $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ を生成すると考えられる。

次に、 $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ のXRDパターンを図5.9に示す。 $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ は

$\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ において $x=0$ の組成を有す複合酸化物である。図5.9にはBi系2223相、Bi2212相、ならびに $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ のXRDパターンも示した。 $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ のほとんどの回折ピークはBi系2223相、Bi系2212相、ならびに $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の回折ピークと重なる。15deg近傍の(200)と36deg近傍の(011)の回折ピークが、他の相の回折ピークと重ならず測定することができる。図3.5に示すXRDパターンを見ると、36deg近傍の回折ピークから、焼成時間に伴い $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ は増加の傾向を示すことが分かる。

$\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の存在を確認する目的で、焼成温度1133Kで0.25から100hの加熱処理を行った試料表面のSEM観察とEDX分析を行った。図5.10に試料表面のBEIを、表5.2に点a~rのEDX分析の結果を示す。全ての試料に点a~iで示す灰色相と、点j~rで示す黒色相の存在が見られる。EDXの分析結果より、点a~iの灰色相は $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、点j~rの黒色相は $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ であることが分かった。

SEM観察とEDX分析の結果、新たに $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の存在が認められた。しかし、XRDパターンからは $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の存在を知ることができなかった。図5.11に $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、Bi系2223相、Bi系2212相、ならびに $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ のXRDパターンを示す。 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の主な回折ピークはBi系2223相、Bi系2212相、ならびに $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の回折ピークと重なるために<sup>25)</sup>、XRDパターンから存在を確認することは困難である。 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の存在を知るためにはXRD測定に加え、SEM観察とEDX分析を行う必要がある。

図5.10の50hの試料のBEIを再び詳細に観察すると、点hに示す $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が白色の母相であるBi系2212相と反応し、Bi系2212相側の反応した部分が薄灰色へと変化しているのが分かる。このBEIの色の変化は、BiやPbよりも原子番号の小さいイオンがBi系2212相中へ拡散していることを示唆している。EDXの分析領域は1 $\mu\text{m}$ 程度である

ことから、薄灰色部分の正確な分析値を求めるまでには至らなかった。薄灰色相の分析結果は、定性的ではあるがほぼ(Bi,Pb):Sr:Ca:Cu = 1:1:1:2の比率であった。また、100hのBEIに見られる点iで示す $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の周囲の白色の母相は、EDX分析よりBi系2223相であることが分かった。これらの観察結果は、Bi系2212相と $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ との反応によってBi系2223相が生成していることを示唆している。

図5.12に、Bi系2223相の生成が見られだす焼成温度1133Kで5h焼成した試料、及びBi系2223相の体積割合が約50%となる50hの試料表面をより低倍率で観察したBEIを示す。5h焼成した試料と比較して、50h焼成した試料では黒色相の増加が見られる。EDXの分析結果から、5h焼成した試料における灰色相は $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、黒色相は $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ であることが分かった。一方、50h焼成した試料では大部分が黒色相の $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ であり、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ はほとんど見られない。焼成時間に伴う $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の増加は、図3.5に示したXRD測定の結果と一致する。一方、XRD測定からは明確にできなかったものの、SEM観察及びEDX分析の結果から、焼成時間に伴い $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は減少していることが知られた。

XRD測定、SEM観察、ならびにEDX分析の結果から得られた、焼成時間に伴う相の変化に関する結果を表5.3に要約して示す。焼成時間に伴い減少している相はBi系2212相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、ならびに $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ である。焼成時間に伴い生成する主な相はBi系2223相である。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ と $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ は全試料に少量存在する。ここに示すBi系2223相の生成過程は、小田ら<sup>25)</sup>の報告と概ね一致する。 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は化学的に安定(結合力が強い)であり、Bi系2223相の生成反応の活性化エネルギーが大きいと考えられる。固相反応法にお

いて、Bi系2223相の生成速度を抑制している原因は複合酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の生成と考えられる。

### 5.3 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の生成過程

$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の生成過程を究明する目的で、仮焼温度1073Kで5hの加熱処理を行った試料の熱分析測定を行った。図5.13に仮焼後の試料の熱分析結果を示す。TGカーブは室温から1125Kまで徐々に増加し、1125~1150Kで減少する。DTAカーブは、TGカーブの減少する温度に対応し、二本の吸熱ピークが見られる。TMAカーブは、DTAカーブの一本目の吸熱ピークに対応した僅かな膨張と、二本目の吸熱ピークに対応した急激な収縮が見られる。これより、仮焼後の試料の反応は第I過程(1000~1130K)と第II過程(1130K~)に分けることができる。

反応の第II過程は、Bi系2212相の溶融に伴うものと考えられる。反応の第I過程を調べるために、一本目の吸熱ピーク前後の温度に対応する1113Kと1133Kから水冷処理した試料のXRD測定を行った。図5.14に両試料のXRDパターンを示す。両者の比較から、1113Kから1133Kの間でBi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、CaO、ならびにCuOが急激に減少しているのが分かる。一方、27deg近傍の回折ピークからBi系2212相の増加が、31.5deg近傍の回折ピークから $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の生成が認められる。複合酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は、仮焼温度1073Kで5hの仮焼を行った後、1113Kから1133Kの間で急激に生成していることが分かる。

次に、1113Kと1133Kから水冷した試料のSEM観察とEDX分析を行った。図5.15に両試料表面のSEIとBEIを、表5.4に点a~dの部分のEDX分析の結果を示す。1113Kから水冷した試料において、点aの灰色相はCuO、点bの黒色相はCaOである。1133Kから水冷した試料において、点cの灰色相は $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、点dの黒色相は $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ である。

XRDパターンには見られなかったが、新たに $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の存在が認められた。SEM観察とEDX分析の結果から、1113Kから1133Kの間でCuOとCaOが急激に減少し、新たに $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ と $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ が生成していることを確認した。

1133Kから水冷した試料について、さらに詳細な観察を行った。図5.16に1133Kから水冷した試料表面のSEIとBEIを、表5.5に点a~fの部分のEDX分析の結果を示す。点aに示す灰色相のCuOは点bに示す白色相の液相と、及び点dに示す黒色相のCaOは点eに示す白色相の液相と反応している様子が観察される。点cに示す灰色相は $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、点fに示す黒色相は $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ である。XRD測定から得られた結果と併せ、この様子はCuOと液相との反応によって $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が、CaOと液相との反応によって $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ が生成している部分と判断される。

DTAカーブに見られた一本目の吸熱ピークは、ここで観察された液相の生成反応によるものと考えられる。図5.14に示すXRD測定の結果から、1113Kから1133Kの間でBi系2201相と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ が急激に減少していることが知られた。Ikedaら<sup>11)</sup>はBi系2201相と $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ を7:3のmol比で混合した試料を作製して熱分析測定を行ったところ、約1100Kから液相が生じることを報告している。EDXの分析領域は $1\mu\text{m}$ 程度であり、液相の分析値にはCuOとCaOも含まれてしまい、正確な組成比を求めるには至らなかった。定性的ではあるが、白色の液相はBi、Pb、Sr、Ca、ならびにCuの全元素を含んでおり、Cu-richな組成を有することが知られた。この液相の存在が $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ と $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の生成を促進していると考えられる。

#### 5.4 まとめ

固相反応法におけるBi系2223相の生成速度を抑制している原因の究明

を試みた。種々の加熱処理を行った試料について、XRD測定、熱分析測定、SEI/BEI観察、EDX分析を行い、以下の結果が得られた。

(1) 固相反応法において、加熱処理の昇温過程で $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ の四つの相が生成し、部分熔融温度もクエン酸塩法及び化合物法と同じ1070K近傍であることが分かった。

(2) 固相反応法において、仮焼温度1073Kで5hの仮焼後、焼成温度1133Kで一定時間の加熱処理を行うと、Bi系2212相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、及び $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の反応により、Bi系2223相が生成した。同時に、少量の $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ と $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の生成も見られた。 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は化学的に安定（結合力が強い）であり、Bi系2223相の生成反応の活性化エネルギーが大きいと考えられる。固相反応法において、Bi系2223相の生成速度を抑制している原因は複合酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の生成と考えられる。

(3) 仮焼温度1073Kで5hの加熱処理後、焼成の昇温過程における1113Kから1133Kの間で、 $\text{CuO}$ は液相と反応して $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ を、 $\text{CaO}$ は液相と反応して $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ を急激に生成することを見いだした。

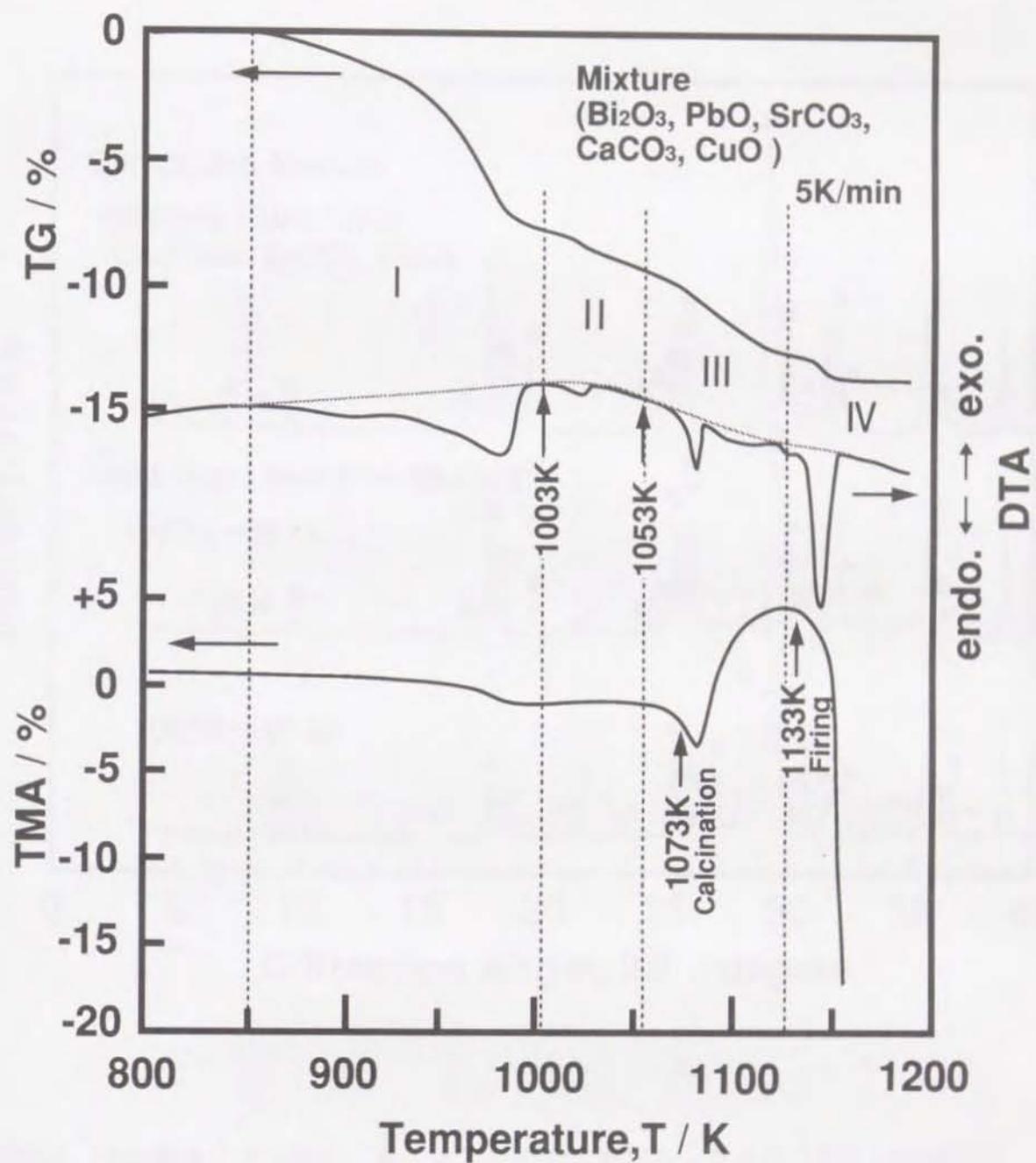


図5.1 酸化物及び炭酸塩原料 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ) からなる混合粉の熱分析測定 (TG, DTA, TMA) 結果.

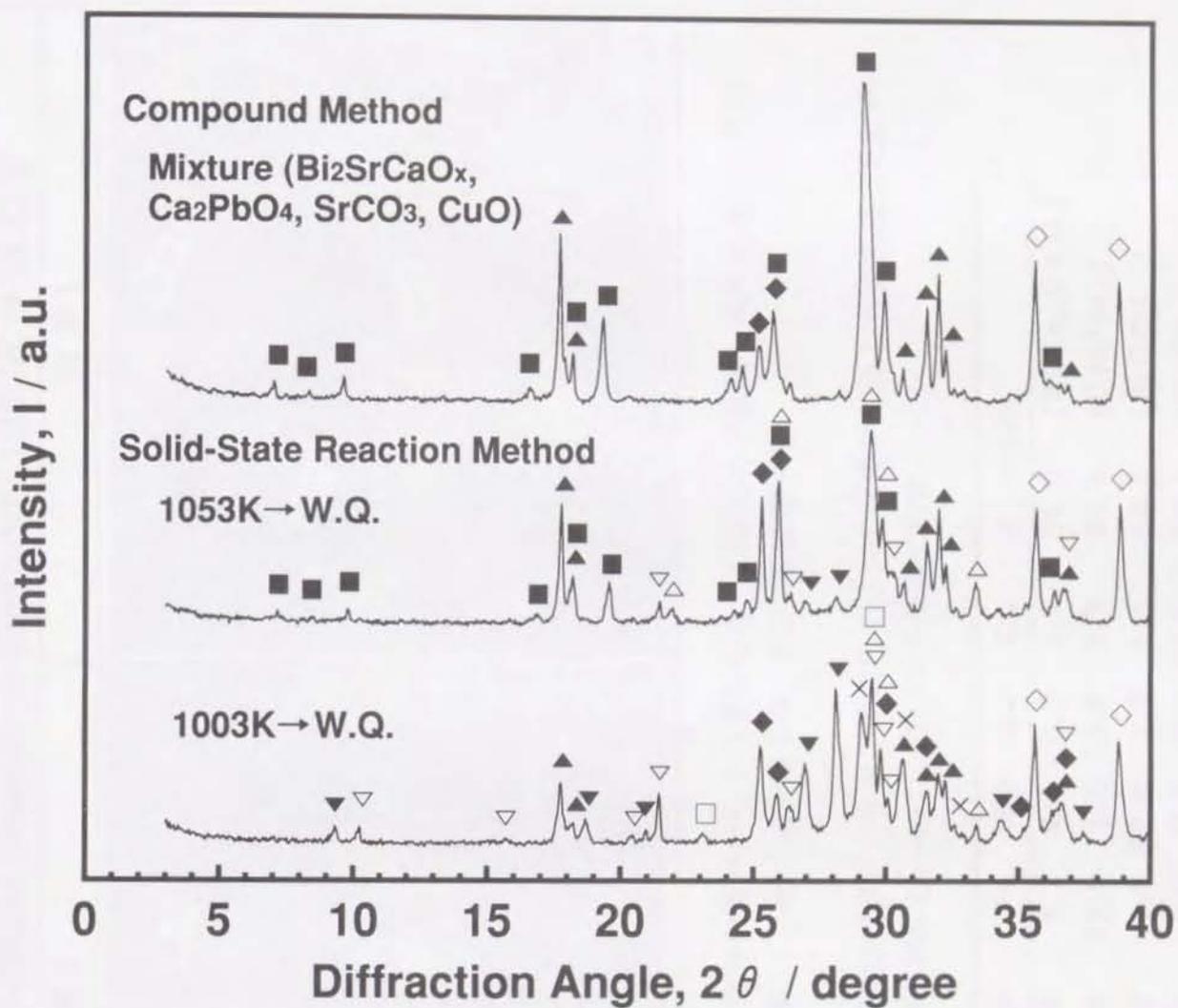


図5.2 化合物法の混合粉と、酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を1003K及び1053Kまで加熱し水冷処理した試料のXRDパターンの比較。  
 △2201, ▲Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, ◇CuO, ◆SrCO<sub>3</sub>, □CaCO<sub>3</sub>, ■Bi<sub>2</sub>SrCaO<sub>5</sub>, ▽Bi<sub>10</sub>Ca<sub>7</sub>O<sub>22</sub>, ▼Bi<sub>1.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>O<sub>2.55</sub>, ×PbO.

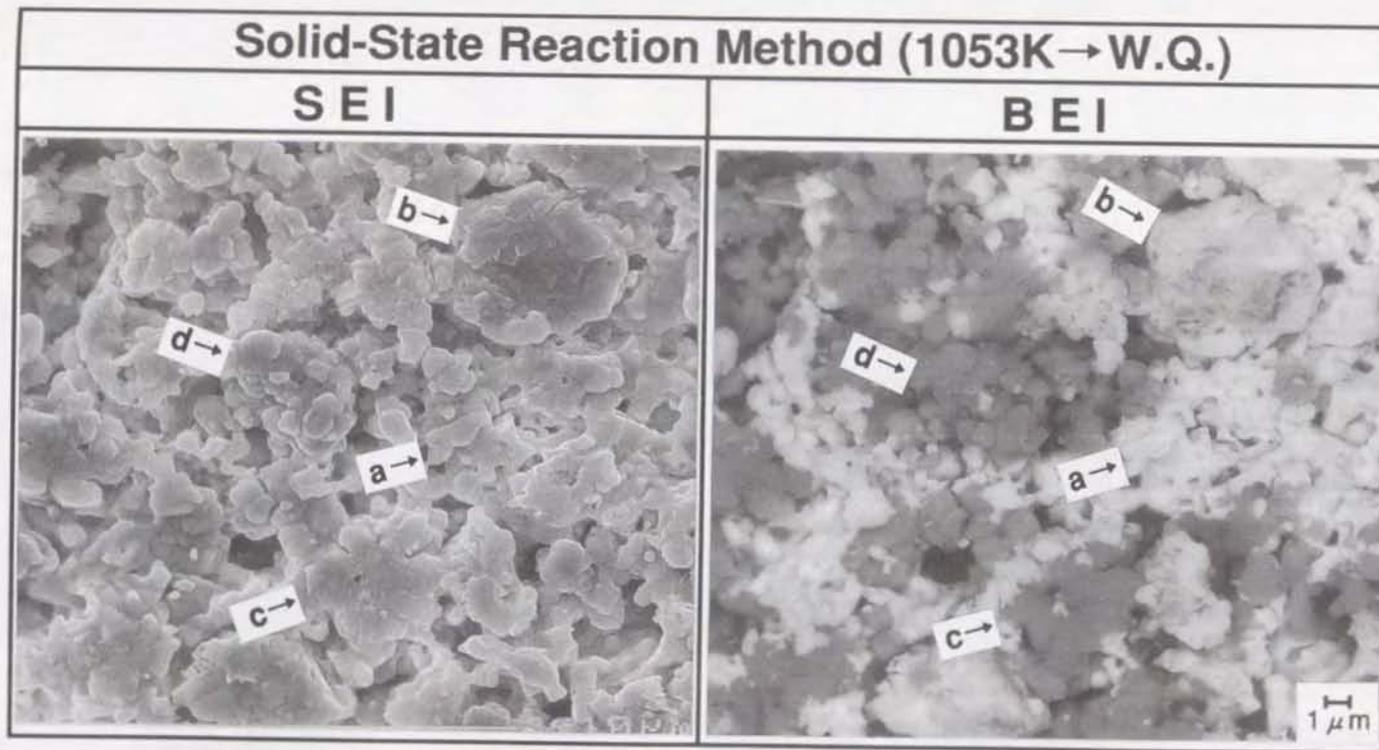


図5.3 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、1053Kまで加熱し水冷処理した試料表面のSEM観察結果。(SEI：二次電子像，BEI：反射電子像)

表5.1 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、1053Kまで加熱し水冷処理した試料表面のEDX分析結果。Point a～dは、図5.3の分析点に対応。

Point	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	O / mol%	
a	23.9	4.7	4.5	6.3	4.7	56.0	( $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_5$ )
b	6.0	11.9	1.3	26.0	3.3	51.5	( $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ )
c	1.9	0.9	42.3	3.0	1.5	50.5	( $\text{SrCO}_3$ )
d	0.5	0.1	0.3	0.2	48.9	50.1	( $\text{CuO}$ )

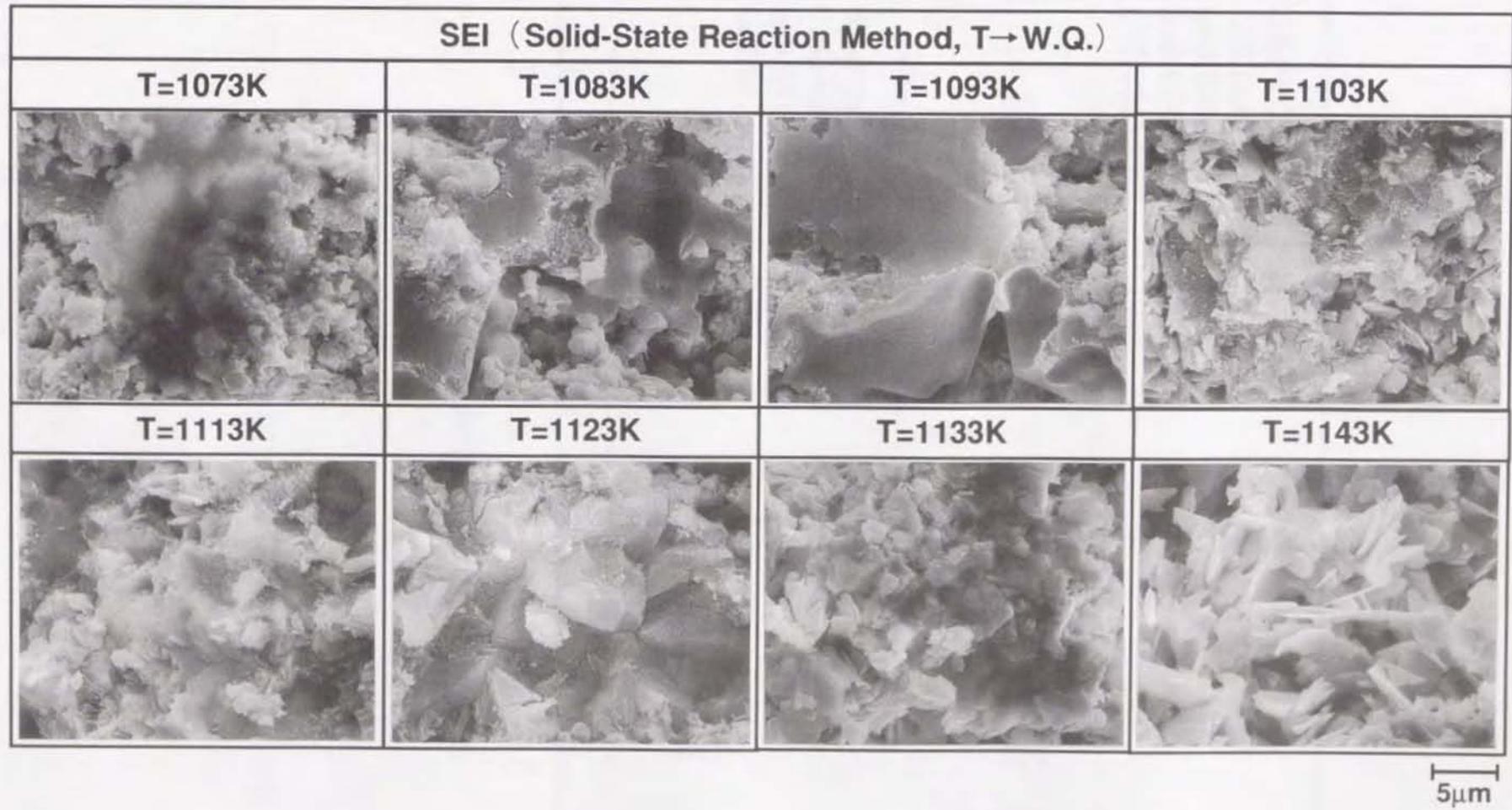


図5.4 酸化物及び炭酸塩原料 (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO) からなる混合粉を, 1073~1143Kまで加熱し水冷処理した試料表面のSEM観察結果 (SEI: 二次電子像).

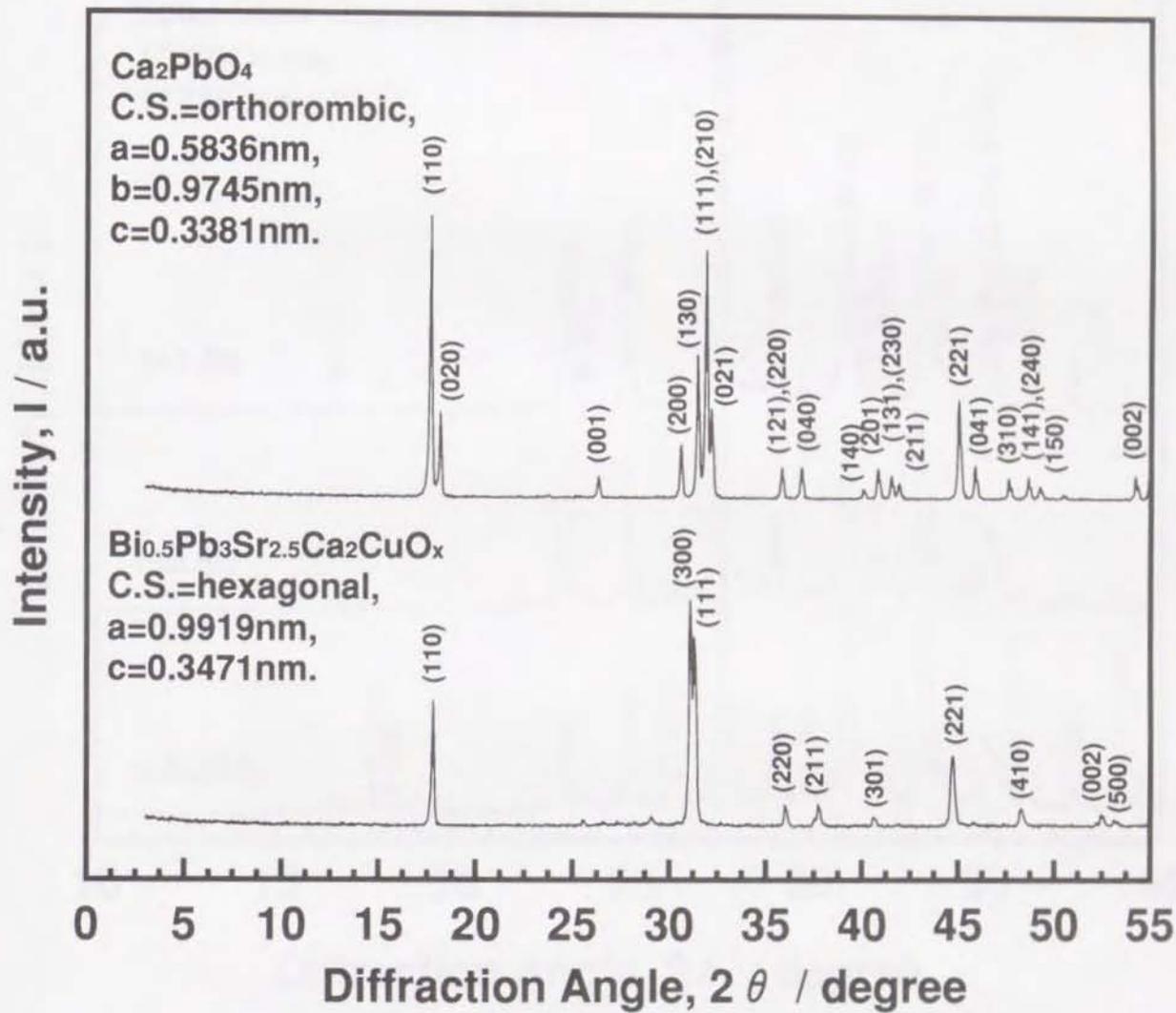


図5.5 Bi<sub>0.5</sub>Pb<sub>3</sub>Sr<sub>2.5</sub>Ca<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub>、及びCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>のXRDパターンの比較。

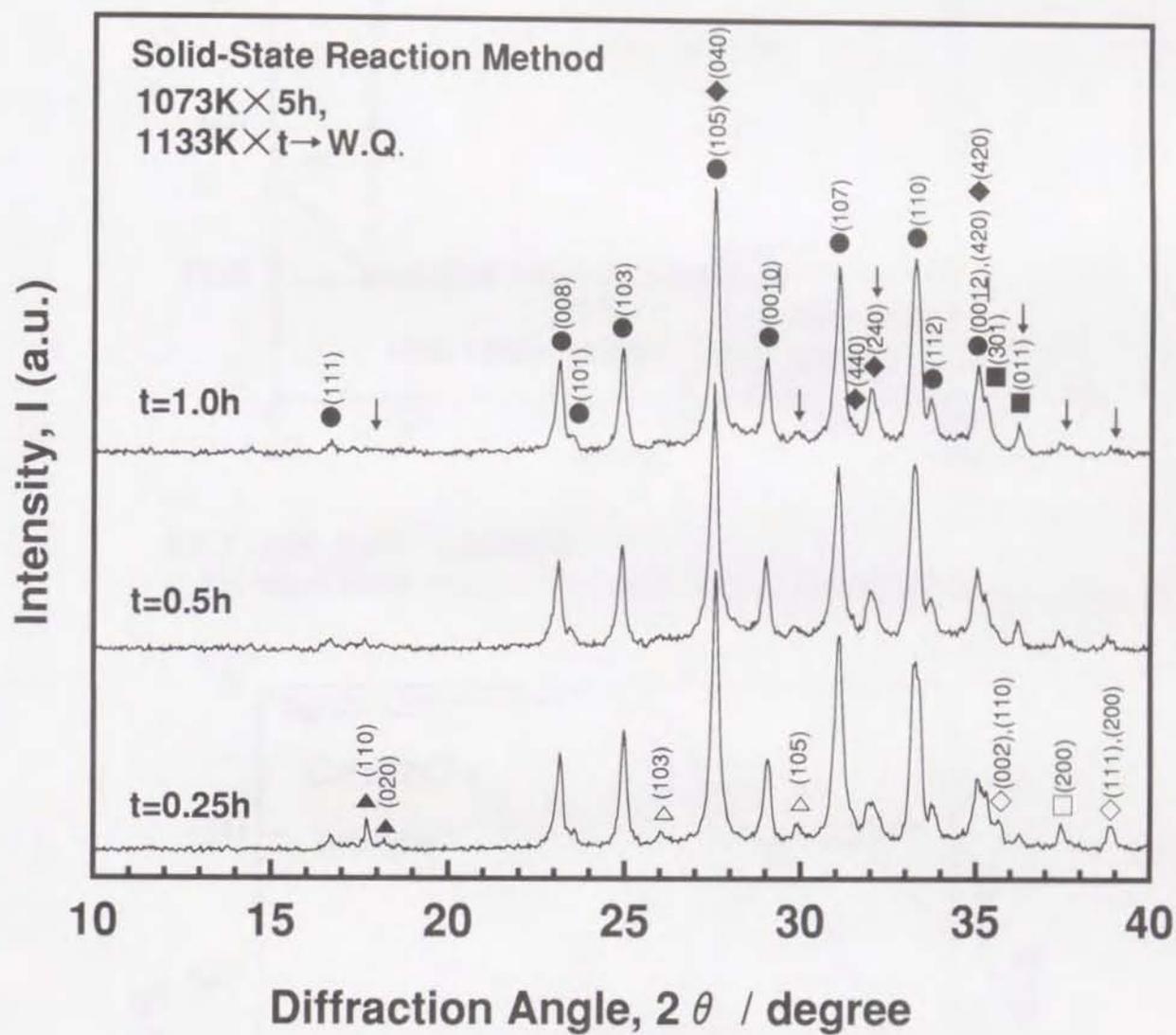


図5.6 仮焼温度1073Kで5h、焼成温度1133Kで0.25~1.0hの加熱処理後、水冷処理を行った試料のXRDパターンの変化。  
 ● 2212、△ 2201、▲  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、◇  $\text{CuO}$ 、□  $\text{CaO}$ 、◆  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、  
 ■  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$

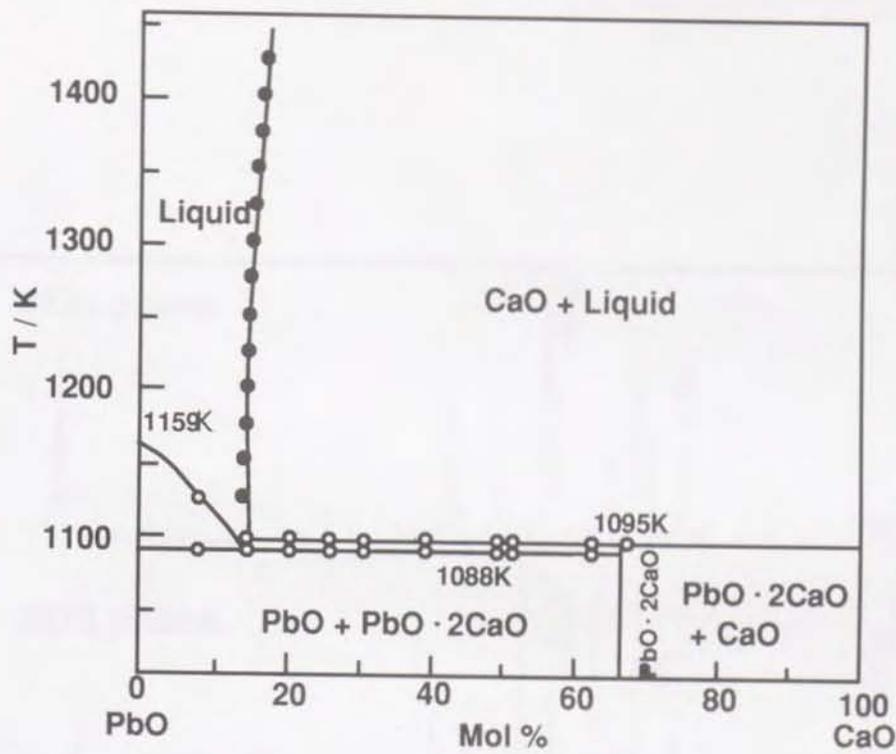


図5.7 CaO-PbO二元系状態図.  
 U. Kuxmann and P. Fischer, *Erzmetall.*, 27 [11] 533 - 37 (1974).

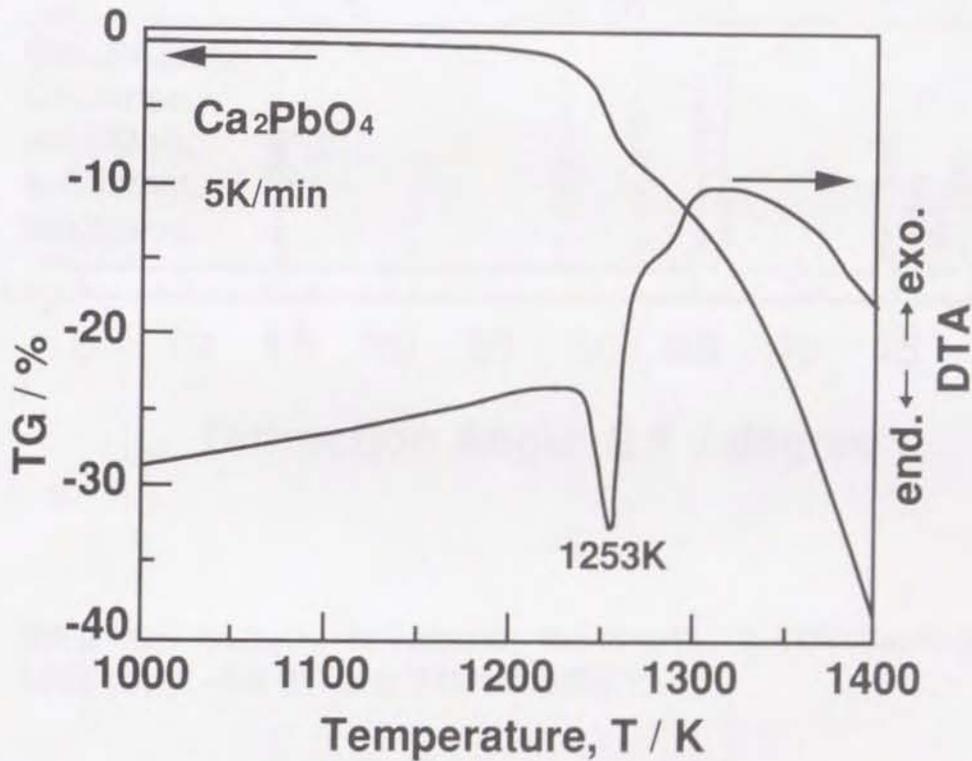


図5.8 Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>の熱分析 (TGとDTA) 測定結果.  
 加熱速度は5K/min.

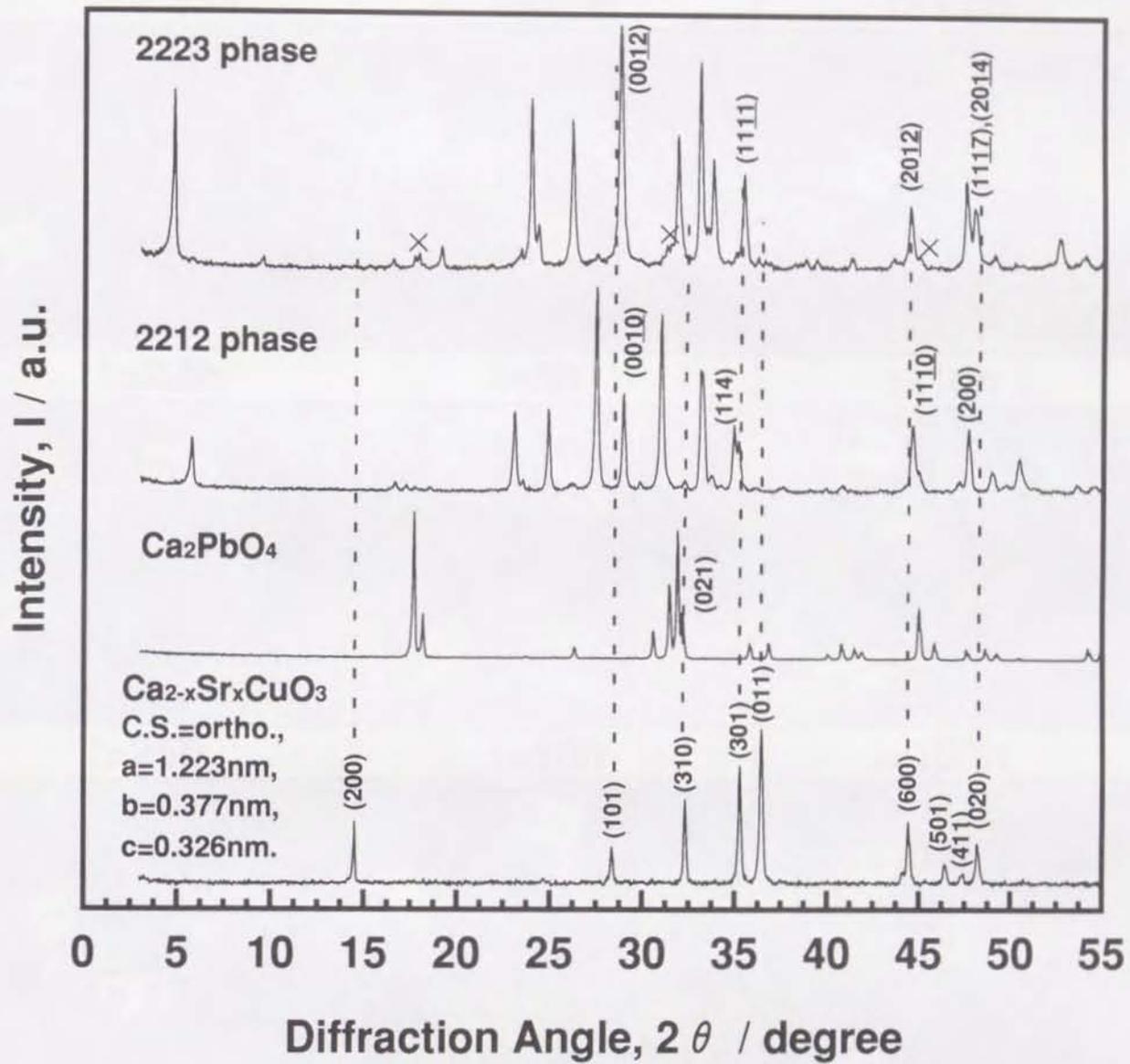


図5.9  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ , Bi系2223相, Bi系2212相, ならびに $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ のXRDパターンの比較. Xは不純物相の回折ピーク.

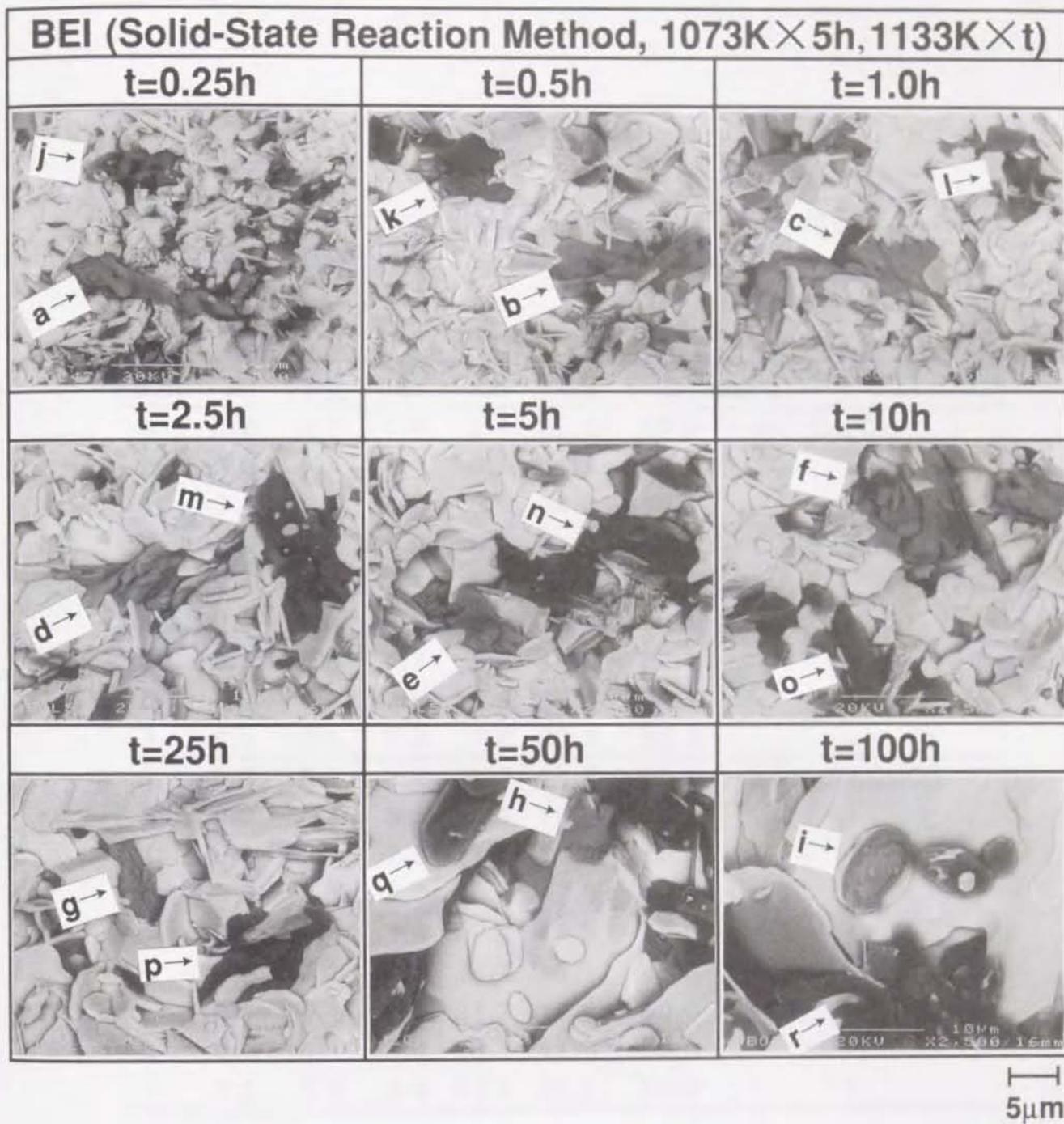


図5.10 仮焼温度1073Kで5h、焼成温度1133Kで0.25~100h加熱処理した試料表面のSEM観察結果 (BEI: 反射電子像)。点a~rはEDXによる分析点。

表5.2 仮焼温度1073Kで5h, 焼成温度1133Kで0.25~100h加熱処理した試料表面のEDX分析結果. Point a~rは、図5.10の分析点と対応.

Point	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	O / mol%	
a	1.3	0.2	7.0	9.0	32.1	50.3	( $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ )
b	2.0	0.4	6.6	9.1	31.5	50.5	∕
c	0.4	0.1	6.8	8.6	34.0	50.1	∕
d	0.4	0.1	9.0	8.8	31.7	50.1	∕
e	1.1	0.3	7.1	9.2	32.1	50.3	∕
f	0.3	0.3	6.6	10.4	32.4	50.1	∕
g	0.6	0.5	5.7	5.7	37.4	50.1	∕
h	0.4	0.0	7.6	8.3	33.6	50.1	∕
i	0.6	0.1	7.5	7.9	33.7	50.2	∕
j	0.3	0.1	2.5	28.2	18.8	50.1	( $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ )
k	0.3	0.1	3.3	29.8	16.5	50.1	∕
l	0.1	0.0	2.3	31.3	16.2	50.0	∕
m	0.0	0.1	2.2	30.4	17.3	50.0	∕
n	0.2	0.1	2.4	29.0	18.3	50.0	∕
o	0.6	0.1	3.3	28.7	17.1	50.2	∕
p	0.1	0.1	2.3	27.7	19.8	50.0	∕
q	0.2	0.1	3.4	28.8	17.6	50.0	∕
r	0.2	0.1	3.4	31.9	14.5	50.0	∕

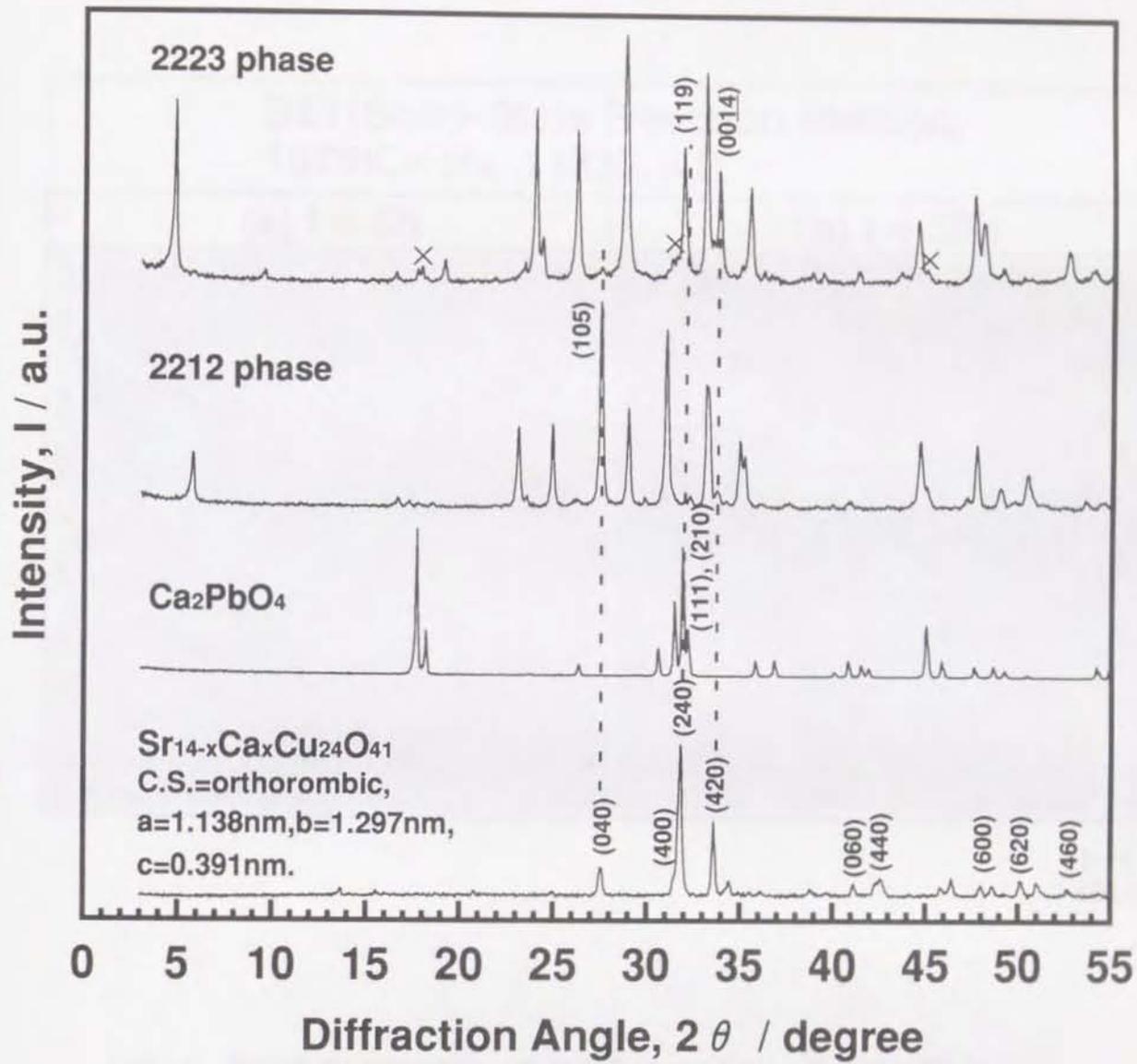
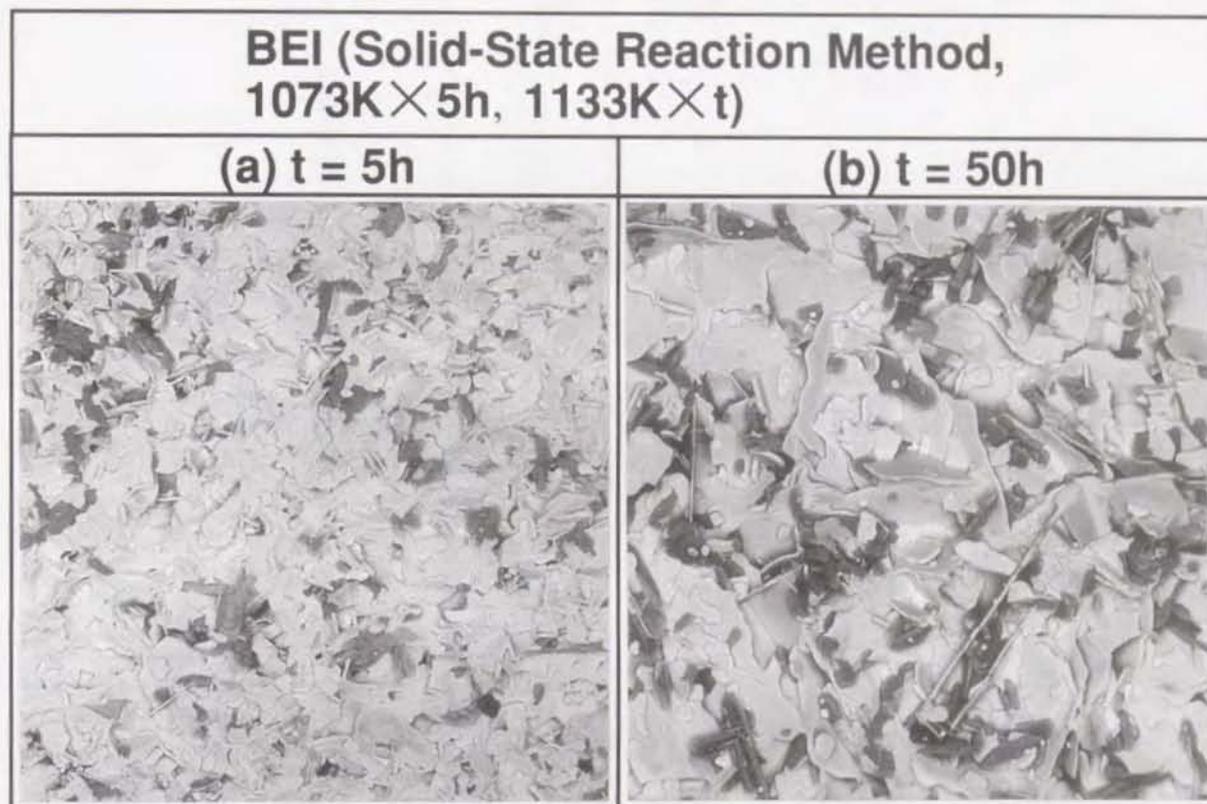


図5.11 Sr<sub>14-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub><sup>(20),(21)</sup>, Bi系2223相, Bi系2212相, ならびにCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>のXRDパターンの比較. ×は不純物相の回折ピーク.



┆┆  
10μm

図5.12 仮焼温度1073Kで5h, 焼成温度1133Kで5h, 及び50h加熱処理した試料表面のSEM観察結果 (BEI: 反射電子像). EDX分析結果より, 灰色相は $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、黒色相は $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ .

表5.3 仮焼温度1073Kで5h, 焼成温度1133Kで0.25~100h加熱処理した試料の相変化.

	Solid-State Reaction Method (1073K×5h, 1133K×t)									
	0.25h	0.5h	1h	2.5h	5h	10h	25h	50h	100h	
2223 phase	—	—	—	○ <	○ <	○ <	○ <	○ <	○ ≐	○
$\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$	○ ≐	○ ≐	○ ≐	○ ≐	○ ≐	○ ≐	○ ≐	○ ≐	○ ≐	○
$\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$	○ <	○ <	○ <	○ <	○ <	○ <	○ <	○ <	○ <	○
2212 phase	○ ≐	○ ≐	○ ≐	○ >	○ >	○ >	○ >	○ >	○ ≐	○
$\text{Ca}_2\text{PbO}_4$	○ >	○ >	○ >	○ >	○ >	○ >	○ >	○ >	○ >	○
$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	○ >	○ >	○ >	○ >	○ >	○ >	○ >	○ >	○ >	○
2201 phase	—	—	—	—	—	—	—	○ <	○	

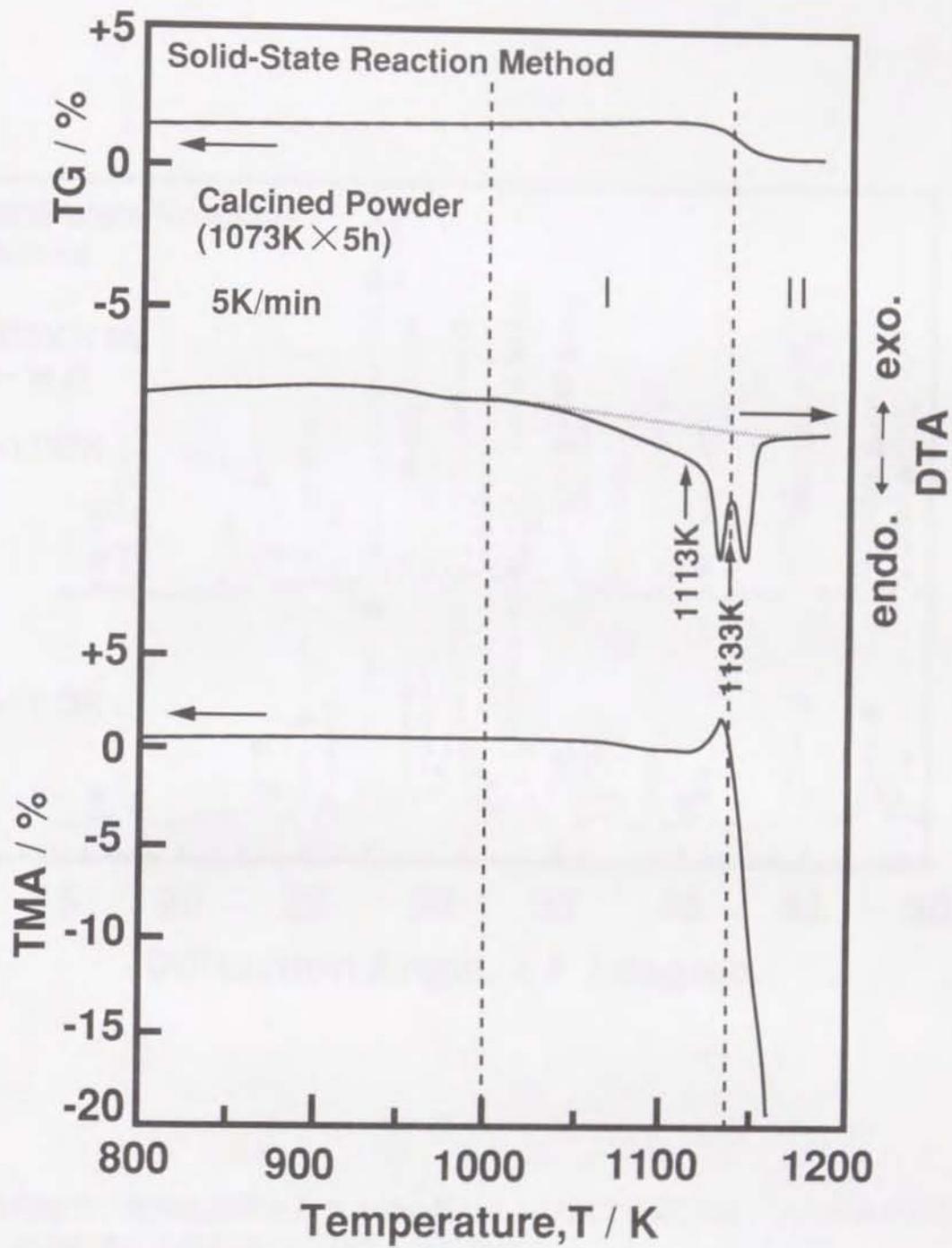


図5.13 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、仮焼温度1073Kで5h加熱処理した試料の熱分析測定 (TG, DTA, TMA) 結果.

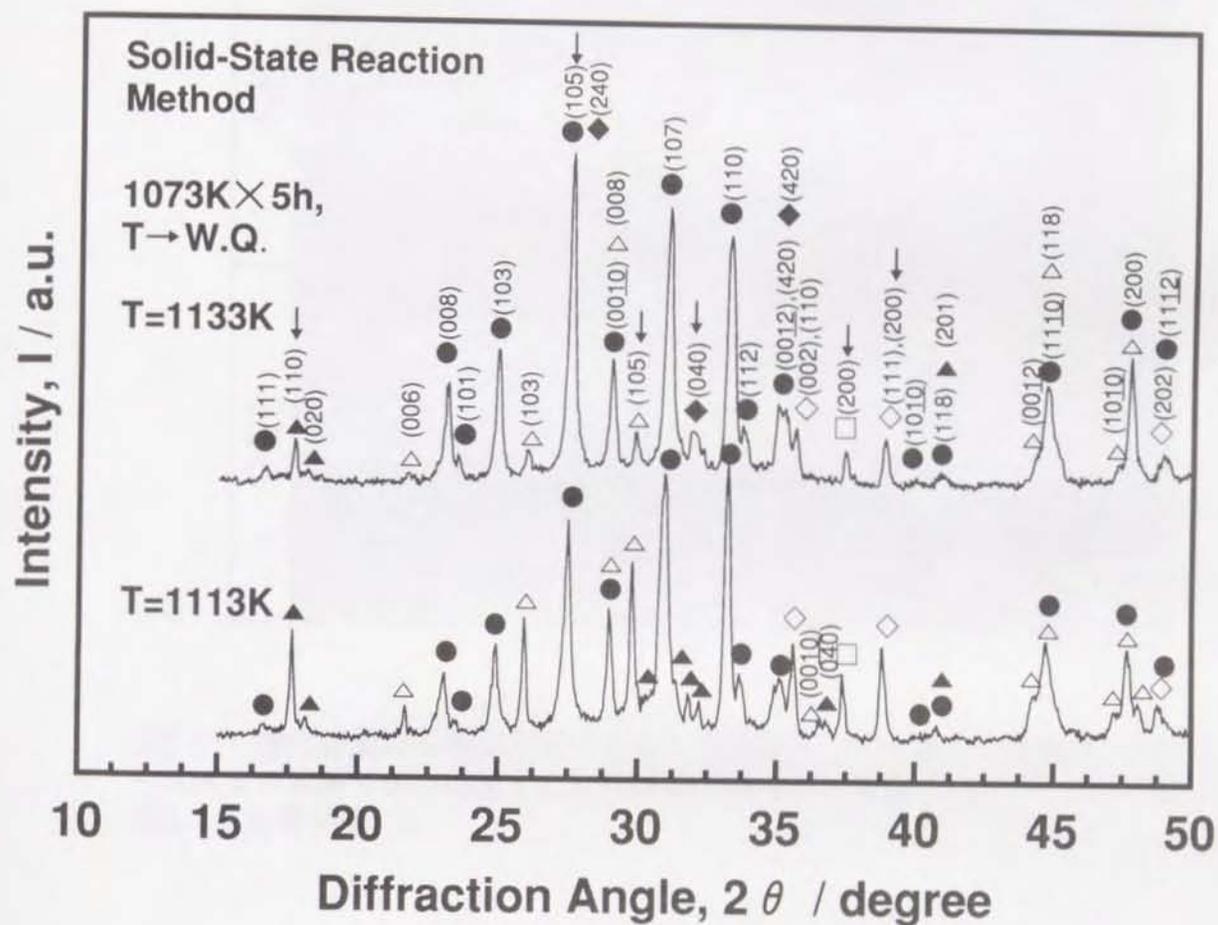


図5.14 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、1073Kで5h仮焼後、1113K及び1133Kまで加熱し水冷処理した試料のXRDパターンの変化。

● 2212、△ 2201、▲  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、◇  $\text{CuO}$ 、□  $\text{CaO}$ 、◆  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

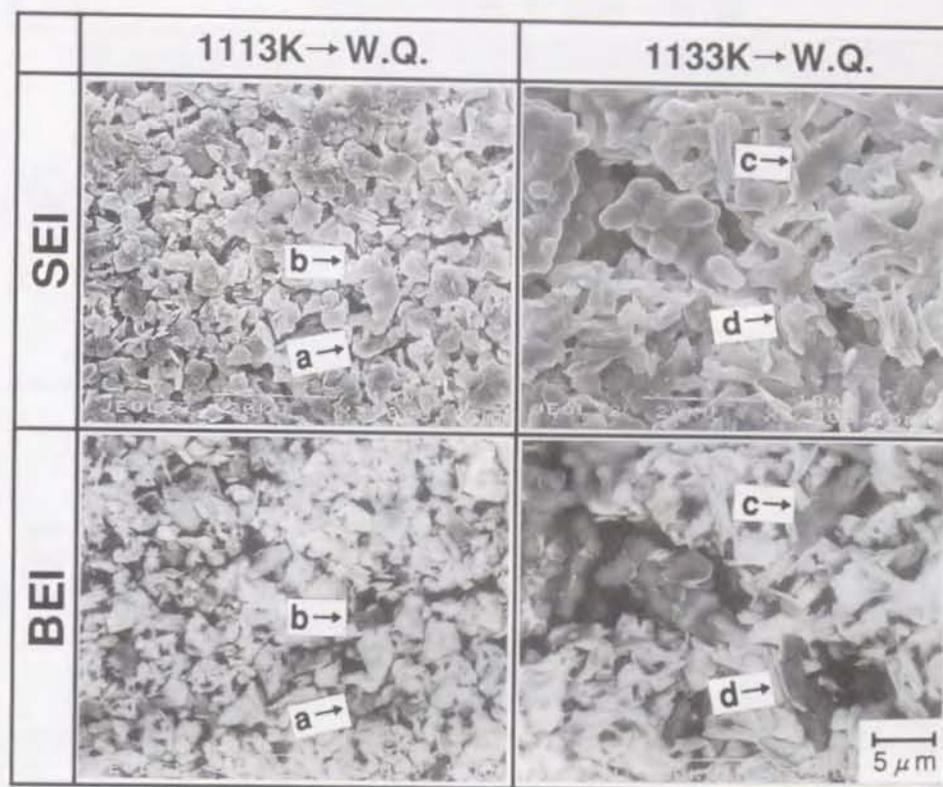


図5.15 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、1073Kで5h仮焼後、1113K及び1133Kまで加熱し水冷処理した試料表面のSEM観察結果（SEI：二次電子像，BEI：反射電子像）。

表5.4 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、1073Kで5h仮焼後、1113K及び1133Kまで加熱し水冷処理した試料表面のEDX分析結果。Point a～dは、図5.15に示す分析点に対応。

Point	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	O	/ mol%
a	1.1	0.5	1.4	0.7	46.1	50.3	(CuO)
b	1.7	0.4	3.5	40.6	3.4	50.4	(CaO)
c	0.6	0.2	7.6	10.8	30.8	50.1	( $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ )
d	2.2	0.5	4.1	24.9	17.9	50.5	( $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ )

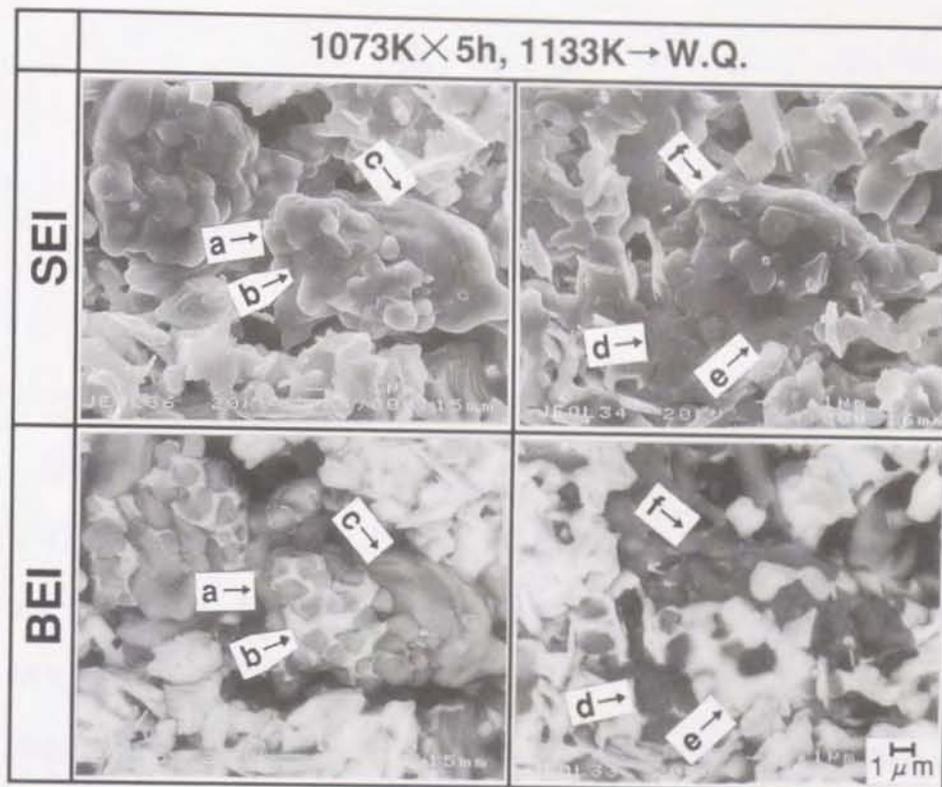


図5.16 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、1073Kで5h仮焼後、1133Kまで加熱し水冷処理した試料表面のSEM観察結果（SEI：二次電子像，BEI：反射電子像）。

表5.5 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、1073Kで5h仮焼後、1133Kまで加熱し水冷処理した試料表面のEDX分析結果。Point a～fは、図5.16に示す分析点に対応。

Point	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	O	/ mol%
a	0.5	0.3	0.6	0.3	48.1	50.1	(CuO)
b	8.0	3.3	5.2	2.5	29.0	52.0	(Liquid+CuO)
c	0.7	0.2	9.1	7.6	32.2	50.2	(Sr <sub>14-x</sub> Ca <sub>x</sub> Cu <sub>24</sub> O <sub>41</sub> )
d	1.4	0.8	2.9	41.9	2.6	50.4	(CaO)
e	7.5	2.1	6.8	10.5	21.3	51.9	(Liquid+CaO)
f	1.1	0.2	2.2	29.3	16.9	50.3	(Ca <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>3</sub> )

## 第 6 章

### Bi系2223相の新合成法の開発

現在、セラミックスの工業的規模における合成法は酸化物や炭酸塩原料を用いた固相反応法が主流である。その理由は、他の合成法と比較して簡便なためである。Bi系2223相の短時間合成法の開発は、実用化を考えた場合、実験室規模のゾル・ゲル法を用いるよりも、固相反応法を用いるのが有益である。

固相反応法においてBi系2223相の生成速度を抑制している原因は、合成過程で生成する複合酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が化学的に安定なためと考えることができる。固相反応法を用いた合成法では、クエン酸塩法及び化合物法と同様に、加熱処理の昇温過程で $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ の四つの相が存在し、1070K近傍で液相が生成することが分かった。にもかかわらず、固相反応法を用いた場合のBi系2223相の合成は長時間の加熱処理を必要とした。固相反応法と、クエン酸塩法及び化合物法でBi系2223相の生成速度が異なった要因として、1070K近傍の仮焼処理の有無が考えられる。

一般に、バルク状のセラミックスは酸化物や炭酸塩等の原料を所望の割合で混合し、仮焼と焼成の二度の加熱処理を経て合成される。仮焼は主に結晶水の離脱、炭酸塩の分解、ならびに有機物の燃焼を目的とし、焼成は反応の進行、焼結による緻密化を目的として行われる。通常、仮焼温度は焼成温度よりも低い温度が用いられる。Bi系2223相の合成に関しても例外ではなく、従来の合成法では仮焼温度は1070K近傍、焼成温

度は1130K近傍である場合がほとんどであった。温度は反応速度に影響を及ぼす重要な要因である。にもかかわらず、Bi系2223相の合成に関する従来の研究において、仮焼温度はほとんど検討されなかった。その理由として、仮焼後に、より高温で反応の進行を目的とした焼成が行われるため、仮焼温度はさほど重要視されなかったものと考えられる。研究の次なる段階は、Bi系2223相の生成速度に及ぼす仮焼温度の影響を明らかにすることである。本章では、固相反応法によるBi系2223相の合成において、生成速度に及ぼす仮焼温度の影響を調べ、特に複合酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ に着目し、長時間の加熱処理を要した場合のBi系2223相の生成過程と比較を行った。

## 6.1 仮焼温度によるBi系2223相の体積割合

酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉の熱分析結果を図5.1に、仮焼温度1073Kで5hの加熱処理を行った試料の熱分析結果を図5.13に示した。両者のTMAカーブを比較すると、混合粉では1080~1130Kで急激な膨張が見られるが、仮焼後の試料では1130K近傍でわずかに膨張する程度であることが分かる。この膨張は、クエン酸塩法及び化合物法の結果から推察し、部分熔融により生じた液相からプレート状のBi系2212相が生成し、試料が多孔質になったためと考えられる。この反応は液相が関与しており、詳細は明らかではない。仮焼温度により膨張量が異なるのは、反応が異なることを示唆している。

Bi系2223相の体積割合に及ぼす仮焼温度の影響を調査する目的で、仮焼温度1073~1143Kで5hの加熱処理を行った。次いで、試料を再び粉碎・成形し、焼成温度1133Kで5hの加熱処理を行った。図6.1に仮焼後の試料のXRDパターンを、表6.1にXRDパターンから同定された相変化の要約を示す。5hという短い仮焼時間にもかかわらず、仮焼温度1113K以上で早くもBi系2223相の生成が認められる。Bi系2223相の回折ピーク強度は仮焼温度が高くなるに従い強くなり、1133Kで最大に達する。母相であるBi系2212相の熔融が起こると考えられる1143Kでは、Bi系2223相の回折ピーク強度は逆に弱くなる。また、仮焼温度の高い試料で $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ と $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ の生成が見られる。一方、Bi系2223相の生成と共に減少している相は、Bi系2212相、Bi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、CaO、CuO、ならびに $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ である。

図6.1に矢印で示す回折ピーク強度を用いて求めた超伝導相の体積割合を図6.2に示す。1073Kから1113Kまでは、仮焼温度が高くなるに従いBi系2201相が減少し、Bi系2212相が増加する。この仮焼温度範囲では、Bi系2223相の生成は見られない。1113Kから1133Kまでは、仮焼

温度が高くなるに従いBi系2212相が減少し、Bi系2223相が増加する。

図6.3に焼成後の試料のXRDパターンを、表6.2にXRDパターンから同定された相変化の要約を示す。仮焼温度1073Kと1083Kで仮焼を行った試料は、焼成温度1133Kで5h焼成してもBi系2223相の生成はほとんど見られず、主に存在しているのはBi系2212相である。一方、仮焼温度1133Kで仮焼を行った試料には反対にBi系2212相はほとんど見られず、Bi系2223相が多量に生成している。Bi系2223相の回折ピーク強度の強い試料ほど $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ の強度は強く、逆にBi系2212相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、ならびに $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の強度は弱い傾向を示す。

図6.3に矢印で示す回折ピーク強度を用いて求めた超伝導相の体積割合を図6.4に示す。仮焼温度に対するBi系2223相とBi系2212相の体積割合は逆の傾向を示す。仮焼温度が1083Kから1123Kまで上昇するに従ってBi系2223相の体積割合は増加し、Bi系2212相は減少する。全ての試料においてBi系2201相はほとんど見られない。最も多いBi系2223相の体積割合を示したのは、仮焼温度1133Kで5h、焼成温度1133Kで5hの加熱処理を行った試料であり、95%を超えることが分かる。

ここで用いた試料のmol比は、Bi系2223相の合成を目的とすることから、 $\text{Bi:Pb:Sr:Ca:Cu}=1.65:0.35:1.9:2.1:3.0$ であった。仮焼温度1073Kや1083Kで加熱処理を行った試料にはBi系2212相が多く存在することから、Bi系2223相の生成に寄与しないSr、Ca、ならびにCuが存在し、不純物相を形成していると考えられる。図6.5に試料表面のSEM観察の結果を、表6.3に点a~fのEDX分析の結果を示す。XRD測定の結果から判断し、仮焼温度1073Kに見られる白色の母相はBi系2212相、仮焼温度1133Kに見られる白色の母相はBi系2223相である。試料表面には開気孔が存在し、写真からでは $3\mu\text{m}$ 程度の大きさの不純物相と開気孔とは多少識別しにくい。詳細に観察すると、仮焼温度が低いほど黒色

と灰色の不純物相が多数存在することが分かる。仮焼温度1133Kの試料に見られる黒色部はほとんどが開気孔であり、不純物相はここで観察した範囲内で点mを含め三箇所が存在した。EDX分析から、点a~fの灰色相は $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、点g~nの黒色相は $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ であることが分かる。仮焼温度1133Kと1143Kの試料には $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の存在は見られない。不純物相の割合は試料の観察位置に依存するため定量的に示すことは困難であるが、定性的に見て仮焼温度の低い試料ほど $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ と $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ の割合が多いと判断できる。

以上の結果、仮焼温度はBi系2223相の体積割合に著しい影響を与え、仮焼温度1073Kで5h、焼成温度1133Kで5hの加熱処理によって、不純物相を考慮しても約90%ものBi系2223相を合成できることが分かった。この試料には $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ はほとんど存在しないことが知られた。

## 6.2 仮焼温度による超伝導特性

図6.6に仮焼温度1073~1143Kで5h、焼成温度1133Kで5hの加熱処理を行った試料の温度による磁化率の変化を示す。105K近傍の反磁性による磁化率の変化はBi系2223相の超伝導転移を、70K近傍の変化はBi系2212相の超伝導転移を示している。磁化率が二段階で変化している試料は、少なくともBi系2223相とBi系2212相の二相が存在する。仮焼温度による105K近傍と70K近傍の変化量の比を見ると、仮焼温度が1073Kから1133Kまで高くなるに従い105K近傍の変化量は大きくなり、反対に70K近傍の変化量は小さくなる傾向を示す。105K近傍の変化は仮焼温度1133Kの試料で最大となり、仮焼温度1143Kの試料では再び小さくなる。仮焼温度1123Kと1133Kの試料は70K近傍の磁化率の変化がほとんど見られないことから、これらの試料にはBi系2212相はほとんど存在しないと判断される。磁化率測定の結果は、XRDパターンより求めた仮

焼温度によるBi系2223相の体積割合の傾向と一致する。

図6.6中に、仮焼温度と焼成温度が共に1133Kである試料の、外部磁場10eと100eの場合の温度による磁化率の変化を示す。ここに示す磁化率は、Bi系2223相の理論密度を用いて単位体積当たりの値に変換したものである。本試料は磁化率の外部磁場依存性が大きく、外部磁場を10eから100eへと大きくすることにより磁化率の絶対値は大きく減少している。約10Kにおける磁化率の値は、10eの場合 $-1/(4\pi)$ の約70%、100eの場合約40%に相当する。この結果は、本試料の臨界磁場が小さいことを示している。ピーニングサイトの導入によるBi系2223相の臨界磁場の向上は、今後の課題である。

図6.7に、仮焼温度1073~1143Kで5h、焼成温度1133Kで5hの加熱処理を行った試料の電気抵抗率の温度変化を示す。仮焼温度の低い試料では、抵抗率カーブにテールが見られる。電気抵抗率が二段階で変化している試料は、電流の流れる経路にBi系2223相以外の抵抗分を持った相、又は弱結合が存在することを意味している。仮焼温度1113K以上の試料ではテールは見られなくなり、一段階で超伝導状態へと転移する。常伝導領域における電気抵抗率の絶対値は一部の試料(1103K)を除き、仮焼温度に伴い小さくなる傾向を示す。常伝導領域における抵抗率は仮焼温度1133Kの試料で最小となり、1143Kで再び大きくなっている。

図6.7中に、仮焼温度による臨界温度( $T_c$ 、ゼロ抵抗)の変化を示す。1133Kまでは仮焼温度の高い試料ほど $T_c$ は高くなる傾向を示し、仮焼温度1133Kで $T_c$ は105Kに達し、仮焼温度1143Kで再び低下する。仮焼温度1133Kの $T_c$ の値は、Bi系2223相の $T_c$ に対するこれまでの報告<sup>6)</sup>と同等である。

### 6.3 Pb比によるBi系2223相の体積割合

Takanoら<sup>6)</sup>は組成元素へPbを加えることにより、Bi系2223相の生成速度が促進することを見いだした。この発見以後、Bi系2223相に関するほとんど全ての研究においてPbが加えられるようになり、本研究もその例外ではない。一方、本研究の結果、仮焼温度1133Kで5h、焼成温度1133Kで5hという短い加熱処理で、約90%のBi系2223相を合成できることが分かった。本研究の合成条件を用いた場合の、Bi系2223相の体積割合に及ばずPb比の影響を研究することは、大変興味深い。

そこで、酸化物と炭酸塩原料を用いてmol比がBi:Pb:Sr:Ca:Cu = (2.0-x):x:1.9:2.1:3.0となるように混合粉を作製し、仮焼温度1133Kで5h、焼成温度1133Kで5hの加熱処理を行い、試料の合成を行った。図6.8にPb比を変化させた試料のXRDパターンを示す。Pbを全く含まない試料にはBi系2223相はほとんど見られず、XRDパターンはBi系2212相、Bi系2201相、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ 、ならびに $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の回折ピークに帰属される。Pb比が増すに従い、Bi系2223相の回折ピーク強度は強くなる。Bi系2223相の回折ピーク強度はPb比が0.35の試料で最も強くなり、Bi系2212相はほとんど見られなくなる。Pb比が増すに従って増加する相は、Bi系2223相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、ならびに $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ である。一方、Pb比が増すに従って減少する相は、Bi系2212相、Bi系2201相、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ 、ならびに $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ である。32deg近傍に存在する $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の(240)の回折ピークは、Bi系2223相の(119)、及び $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ の(111)と(210)の回折ピークと重なるために、XRDパターンからでは存在の確認が困難である。 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の減少はBEI観察とEDX分析の結果から知られた。

図6.8に矢印で示した回折ピークの強度を用いて求めたBi系超伝導酸化物の体積割合を、図6.9に示す。Bi系2223相とBi系2212相の体積割合

はPb比に対して逆の傾向を示し、Pb比が増すに従ってBi系2223相は増加し、Pb比が0.3で飽和する。Bi系2201相はPb比が0.2以下の低い試料でのみ少量存在する。

図6.8の17deg近傍に矢印で示した $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ と $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ の回折ピーク強度を、Pb比が0.35の $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ の回折ピーク強度で規格化した結果を図6.10に示す。 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ はPb比が0.15以上で、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ はPb比が0.2以上で観察される。両相とも、Pb比が増すに従い増加の傾向を示す。Pb比が増すに従いBi系2223相の体積割合は増加し、同時に $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ と $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ も増加の傾向を示すことが分かる。

図6.11にPb比が0から0.35である試料の電気抵抗率の温度変化を示す。Pb比の低い試料では、抵抗率カーブにテールが見られる。Pb比が0.25以上の試料ではテールが見られなくなり、一段階で超伝導状態へと転移する。常伝導領域における抵抗率の絶対値は、Pb比が高くなるに伴い小さくなる傾向を示し、Pb比が0.35の試料で最小となる。図6.11中にPb比による $T_c$ の変化を示す。Pb比の高い試料ほど $T_c$ は高くなる傾向を示し、Pb比が0.35の試料で105Kに達する。

以上の結果から、仮焼温度1133Kで5h、焼成温度1133Kで5hという加熱処理においても、Bi系2223相の高い体積割合の試料を合成するためにはPb比が0.3~0.35は必要であることが分かった。加熱処理後のPbは $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、及び $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ として試料中に存在した。本研究で見いだした合成条件は、Pbを含んだ試料に対する最も有効な合成条件であると考えられることができる。

#### 6.4 Bi系2223相の生成速度

仮焼温度1133KにおけるBi系2223相の生成速度を求めるために、仮

焼温度1133Kで0.25～100hの加熱処理、及び仮焼温度1133Kで5h後、焼成温度1133Kで0.25～10hの加熱処理を行った。図6.12に仮焼温度1133Kで0.25～100hの加熱処理を行った試料のXRDパターンを、表6.4にはXRDパターンから同定された相変化の要約を示す。保持時間に伴い増加している相は、Bi系2223相、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ 、ならびに $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ である。ピーク強度から判断し、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ と $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ は少量と考えられる。一方、保持時間に伴い減少している相は、Bi系2212相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、CaO、ならびにCuOである。39deg付近に見られるCuOの(111)と(200)の回折ピークはBi系2223相の(0016)の回折ピークと重なるため、長時間側でCuOは消失したか否かは明らかにできなかった。Bi系2201相は1hで一旦消失するが、25h以上で再び現れており、他の相とは異なる挙動を示す。

図6.12に矢印で示す回折ピーク強度を用いて求めたBi系2223相の体積割合を、図6.13に示す。図6.13には前述の仮焼温度1073Kで加熱処理を行った試料の結果と、クエン酸塩法及び化合物法による結果も併記した。仮焼温度1133Kと焼成温度1133Kで加熱処理した試料は、仮焼温度1073Kと焼成温度1133Kで加熱処理した試料と比較して、Bi系2223相の生成速度は著しく速いことが分かる。ここで、比較を行った試料間では1133Kにおける合計の保持時間が異なる。そこで、仮焼温度1133Kで仮焼のみを行った試料と、仮焼温度1073Kと焼成温度1133Kで加熱処理した試料とを比較する。Bi系2223相の生成速度は、仮焼温度1133Kで仮焼のみを行った場合の方が著しく速いことが分かる。また、仮焼温度1073Kで加熱処理した試料以外は、固相反応法、クエン酸塩法、ならびに化合物法とも同様の結果を示すことが分かる。

仮焼温度の効果をより明確に示すために、仮焼温度1133Kで5h、焼成温度1133Kで5hの加熱処理を行った試料と、仮焼温度11073Kで5h、焼

成温度1133Kで100hの加熱処理を行った試料のXRDパターンを図6.14に示す。仮焼温度1073Kの試料は、100hもの焼成を行っても多量のBi系2212相が見られ、不純物相も存在する。Bi系2223相の推定体積割合は約50%である。一方、仮焼温度1133Kの試料は、5hという短い焼成にもかかわらず多量のBi系2223相が生成しており、Bi系2212相はほとんど見られない。Bi系2223相の推定体積割合は、不純物相を考慮しても約90%には達すると判断される。

### 6.5 Bi系2223相の生成過程

仮焼温度1073Kと1133Kで加熱処理を行った場合のBi系2223相の生成過程の違いを見いだすために、酸化物と炭酸塩原料からなる混合粉を仮焼温度1073~1143Kまで5K/minの速度で加熱処理し、水冷後XRD測定を行った。図6.15に1073~1143Kから水冷処理を行った試料のXRDパターンを、表6.5にこれらのXRDパターンから知られた相変化の要約を示す。1073~1093Kの試料には、Bi系2201相、 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびにCuOが存在する。これらのXRDパターンは、前述の1053Kから水冷した試料のXRDパターン(図5.2)とほぼ一致し、ほとんど変化は見られない。XRDパターンの変化は、1103K以上の試料で見られる。20deg近傍の回折ピークから、1103Kで $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ は急激に減少しているのが分かる。温度の上昇に伴いBi系2201相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびにCuOの回折ピーク強度は弱くなり、Bi系2212相とCaOの回折ピーク強度は強くなる傾向を示す。

図6.16に仮焼温度1103Kから水冷した試料表面のSEIとBEIを、表6.6に点a~fのEDX分析の結果を示す。最上段に示すSEIとBEIにおいて、中心部より放射線状にプレート状の結晶が生成している様子が観察される。(A)~(C)に示すSEIは、最上段に示すSEIの一部を高倍率で観察し

た結果である。EDXの分析結果から、点aに示す白色相は $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ が反応して生じた $(\text{Bi}, \text{Pb}):\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=3:3:1:2$ の組成を有す液相と考えられる。点bに示す薄灰色相は $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ と $\text{CuO}$ 、点cに示す黒色相は $\text{SrCO}_3$ 、点dに示す灰色相は $\text{CuO}$ である。これより、仮焼温度1103Kから水冷した試料中には液相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ が存在していることが分かる。(B)と(C)のSEIにおいて、液相から約50nmの粒子が析出し、この析出粒子が連なって新たにプレート状の結晶粒を作っている様子が観察される。本研究で用いたEDXの分析領域の大きさは $1\mu\text{m}$ 程度であり、個々の粒子を分析するまでには至らなかった。点eとfのEDX分析値は、Bi系2212相のmol比とは異なる値を示している。しかし、図6.15の仮焼温度1103Kから水冷した試料のXRDパターンから考え、液相から新たに生成しているプレート状の結晶粒はBi系2212相であると判断される。

以上の結果から、図5.1に示した熱分析結果の第Ⅲ過程の反応は、 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびに $\text{CuO}$ 間で液相が生成する反応が起こっており、この反応によって新たにBi系2212相が生成していることが分かった。しかしながら、この過程ではまだBi系2223相の生成は認められない。

次に、酸化物と炭酸塩原料からなる混合粉を仮焼温度1133Kで0.25から1h保持し、その後水冷処理を行った。図6.17に仮焼温度1133Kから水冷した試料のXRDパターンを示す。24deg近傍の矢印で示す回折ピークから、Bi系2223相は0.5~1hの間で生成しているのが分かる。0.5~1hの間でBi系2212相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、ならびに $\text{CuO}$ の回折ピーク強度は弱くなる。特に $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、ならびに $\text{CuO}$ の強度の低下は著しい。保持時間が1hの試料からは、17deg近傍に新たに $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$ の回折ピークが見られる。0.25~0.5hの間で $\text{SrCO}_3$ は熱分解に

よってSrOとなり、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ と反応して $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_4$ が生成したと考えられる。

0.5~1hの間でBi系2223相が生成する様子を詳細に観察するために、保持時間が1hの試料表面のSEM観察を行った。図6.18に保持時間が1hの試料表面のSEIとBEIを、表6.7に点a~fのEDX分析の結果を示す。点aの黒色相はCaOである。点bは $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$ であり、 $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$ にはBi、Ca、ならびにCuも含まれていることが分かる。CaOと $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$ の間の点cの部分は、Sr-richなBi系2223相 ( $\cong \text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_3\text{CaCu}_3\text{O}_{10}$ ) と考えられる。点dはCuOであり、CuOと接触反応している点eのプレート状の結晶粒はCu-richなBi系2223相 ( $\cong \text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.6}\text{O}_{10}$ ) と考えられる。点fに示すプレート状の結晶粒の集合は、Sr-richなBi系2223相 ( $\cong \text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ) と考えられる。

以上の結果から、仮焼温度1133Kで加熱処理を行った場合のBi系2223相の生成過程は次のように考えられる。試料に急激な収縮と膨張が見られる1073~1133Kの温度範囲で、 $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、ならびにCuO間の反応で液相が生じ、この液相からは新たにBi系2212相が生成する。仮焼温度1133Kにおける0.25~0.5hの間で、 $\text{SrCO}_3$ は熱分解によってSrOとなり、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ と反応して $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_4$ が生成する。仮焼温度1133Kにおける0.5hから1hの間で、Bi系2212相、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_4$ 、CaO、ならびにCuOの反応により、Bi系2223相が生成する。この反応は、仮焼温度1073Kの加熱処理を行った場合の、Bi系2212相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、ならびに $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の反応により、Bi系2223相が生成する反応とは異なる。仮焼温度1133Kで加熱処理を行った場合、複合酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の生成は見られない。仮焼温度1133Kの加熱処理によって短時間合成が達成された原因は、複合酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の生成が抑制されたためと考えられる。

## 6.6 まとめ

酸化物と炭酸塩原料を用いた固相反応法において、仮焼温度を系統的に変化させた試料の合成を行った。これらの試料を熱分析測定、XRD測定、SEIとBEI観察、EDX分析などで詳細に研究し、以下の結果を得た。

(1) 仮焼温度はBi系2223相の生成速度に著しい影響を与える。仮焼温度1133Kで5h、焼成温度1133Kで5hという加熱処理は、不純物相を考慮しても約90%のBi系2223相を合成することが可能であることが分かった。この試料は105Kで大きな反磁性を示し、Bi系2212相による70Kでの磁化率の変化は見られなかった。また、電気抵抗率の温度変化の測定から、この試料の $T_c$ は105Kであった。

(2) 本研究で見いだした加熱処理を用いても、Bi系2223相の体積割合の多い試料を合成するためには、組成がBi:Pb:Sr:Ca:Cu = (2.0-x):x:1.9:2.1:3.0、ここで $x=0.3\sim 0.35$ であることが必要であることを見いだした。加熱処理後のPbは $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、及び $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ として試料中に存在した。本研究で見いだした合成法は、Pbを含んだ試料に対する最も有効な合成条件であると考えられる。

(3) 仮焼温度1133Kの加熱処理の場合、Bi系2212相、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_4$ 、CaO、ならびにCuOの反応により、Bi系2223相が生成する。この合成条件で短時間合成が達成された原因は、複合酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の生成が抑制されたためと考えられる。

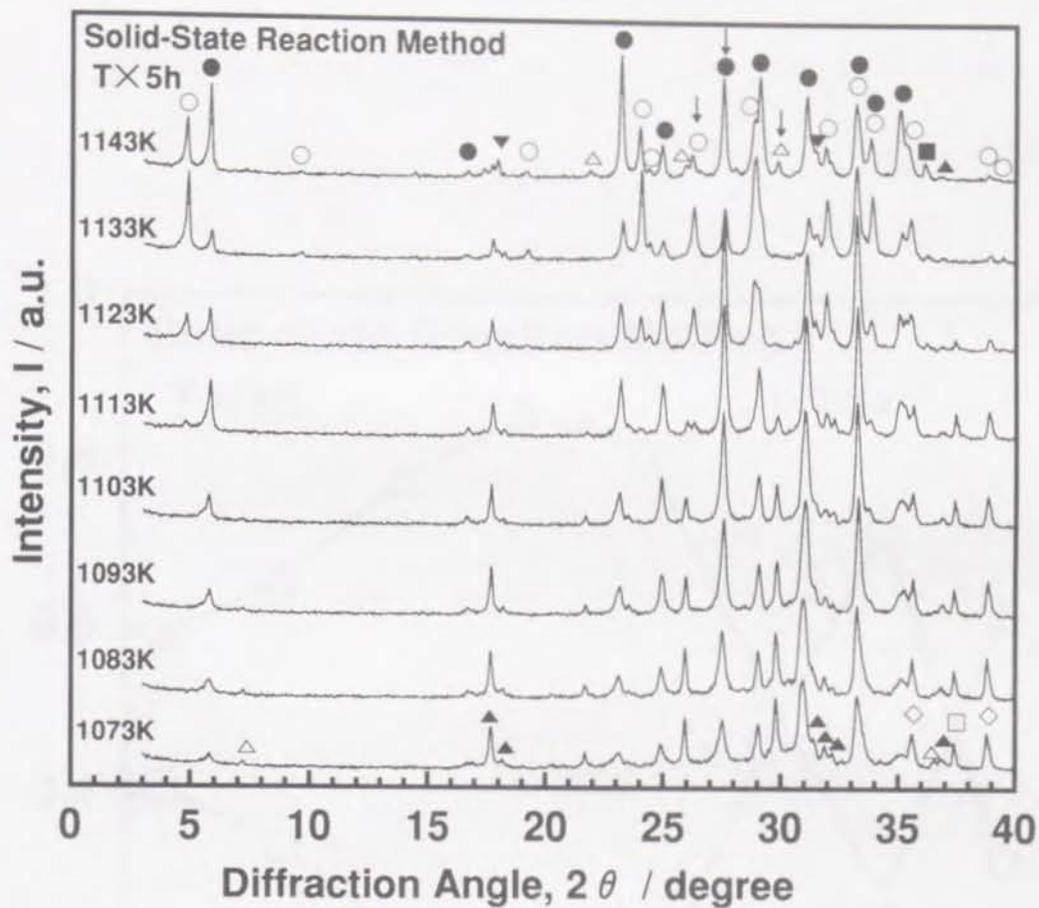


図6.1 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、仮焼温度1073~1143Kで5h加熱処理した試料のXRDパターンの変化。

表6.1 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、仮焼温度1073~1143Kで5h加熱処理した試料の相変化。各相の記号(○~△)は、図6.1中の記号と対応。

	1073K	1083K	1093K	1103K	1113K	1123K	1133K	1143K
○2223 phase	—	—	—	—	○	<	○	<
■Ca <sub>2x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	○	<	○
▼Bi <sub>0.5</sub> Pb <sub>3</sub> Sr <sub>2.5</sub> Ca <sub>2</sub> CuO <sub>x</sub>	—	—	—	—	—	—	○	<
●2212 phase	○	<	○	<	○	>	○	>
▲Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	○	≐	○	≐	○	>	○	>
□CaO	○	≐	○	≐	○	>	○	—
◇CuO	○	≐	○	≐	○	>	○	—
△2201 phase	○	>	○	>	○	>	○	—

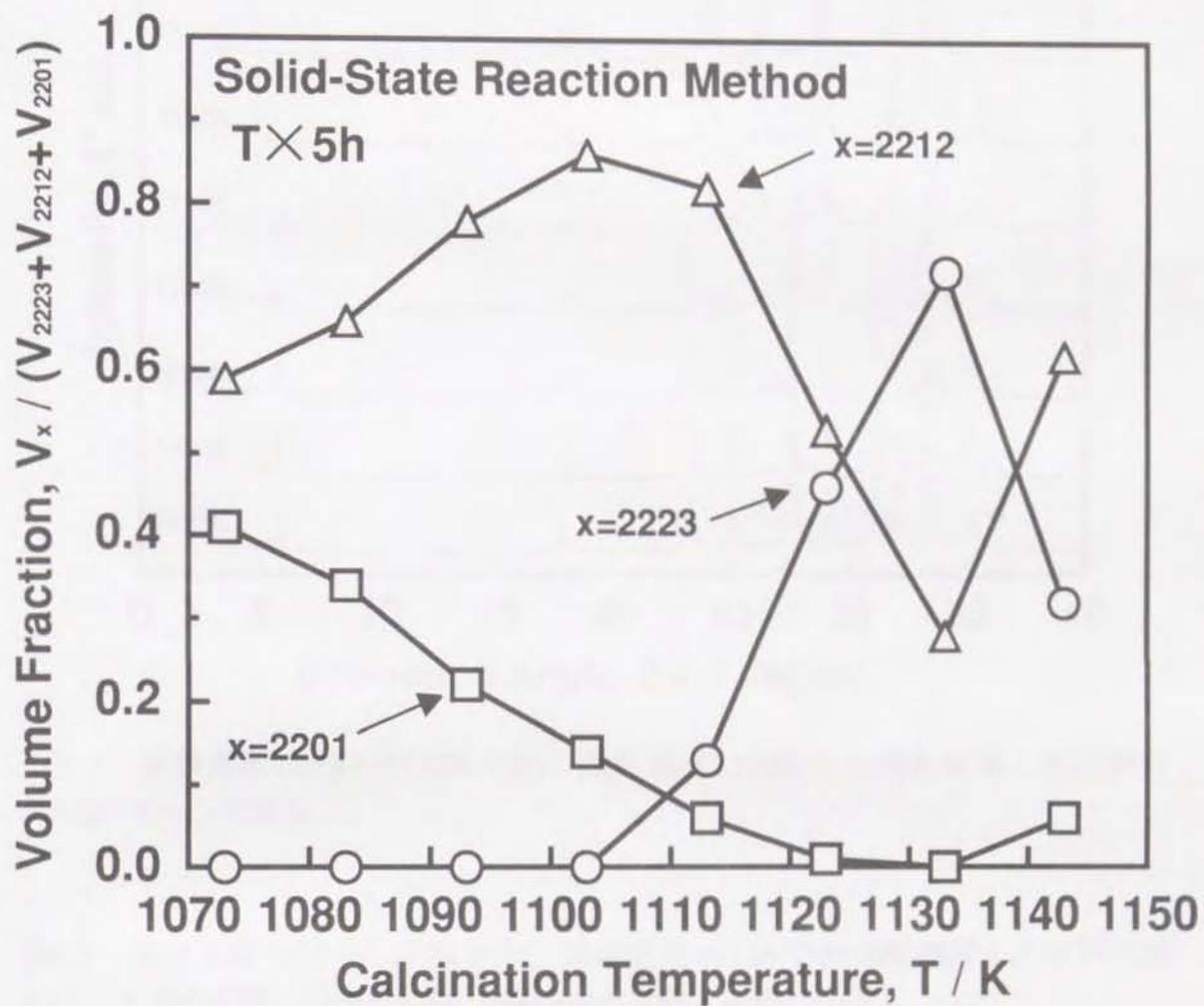


図6.2 XRDのピーク強度を用いて評価した、仮焼温度による超伝導相の体積割合の変化。仮焼条件は $T \times 5h$  ( $T=1073 \sim 1143K$ )。

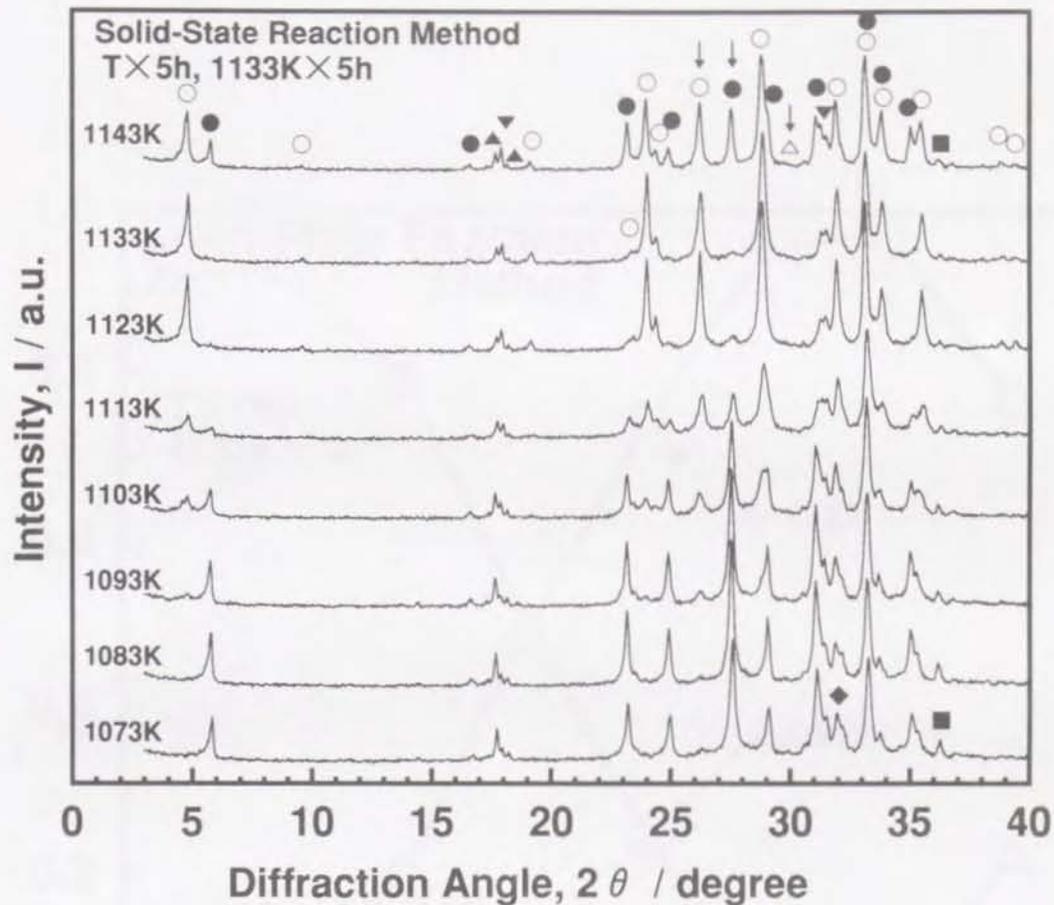


図6.3 仮焼温度1073~1143Kで5h, 焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料のXRDパターンの変化.

表6.2 仮焼温度1073~1143Kで5h, 焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料の相変化. 各相の記号 (○~△) は, 図6.3中の記号と対応.

	1073K	1083K	1093K	1103K	1113K	1123K	1133K	1143K
○2223 phase	—	—	○	<	○	<	○	>
▼Bi <sub>0.5</sub> Pb <sub>3</sub> Sr <sub>2.5</sub> Ca <sub>2</sub> CuO <sub>x</sub>	○	≐	○	<	○	<	○	<
●2212 phase	○	≐	○	>	○	>	○	<
■Ca <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>3</sub>	○	≐	○	>	○	>	○	<
▲Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	○	≐	○	>	○	>	○	>
△2201 phase	—	—	—	—	—	—	—	—

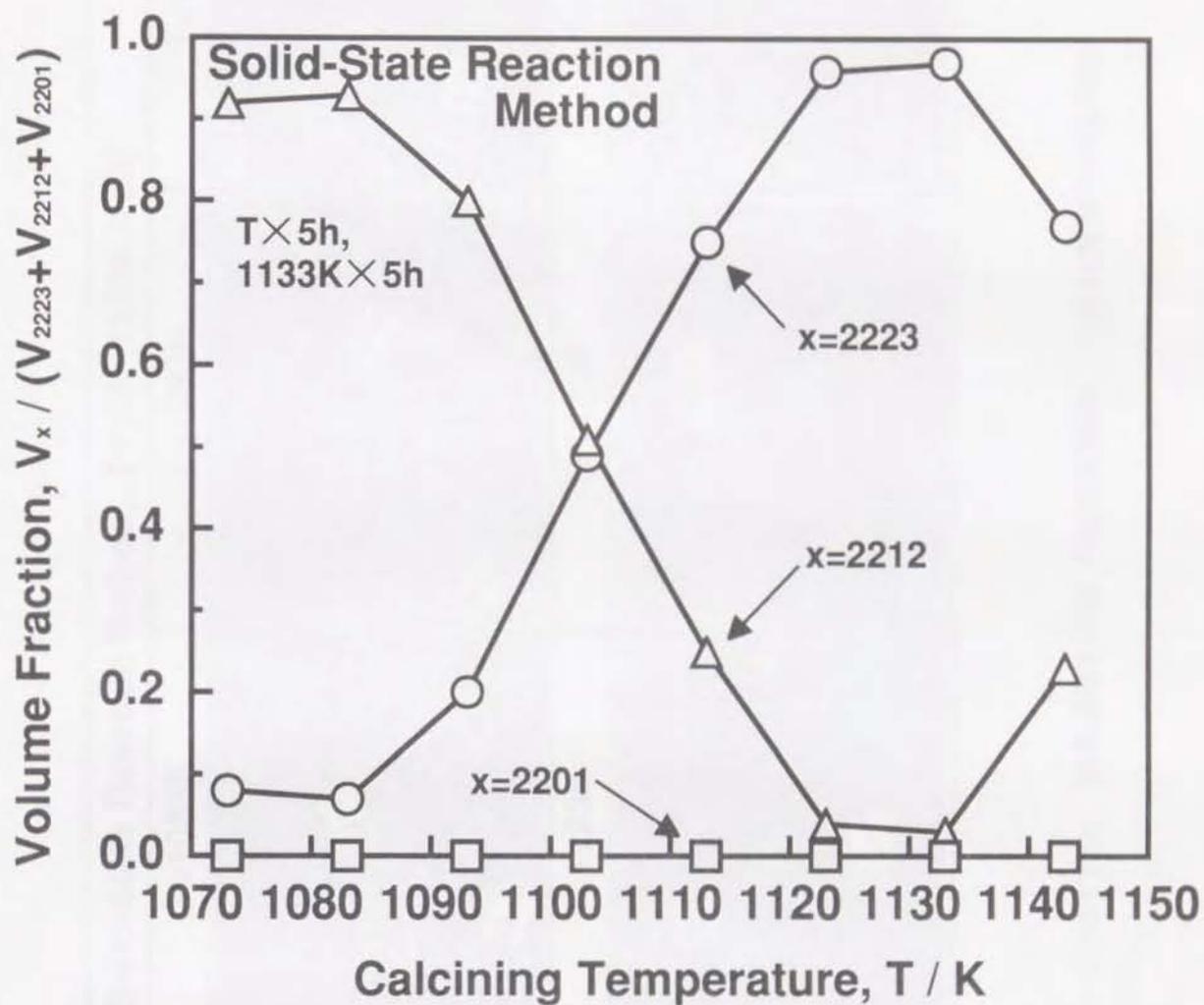


図6.4 XRDのピーク強度を用いて評価した、仮焼温度1073~1143Kで5h、焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料の超伝導相の体積割合の変化。

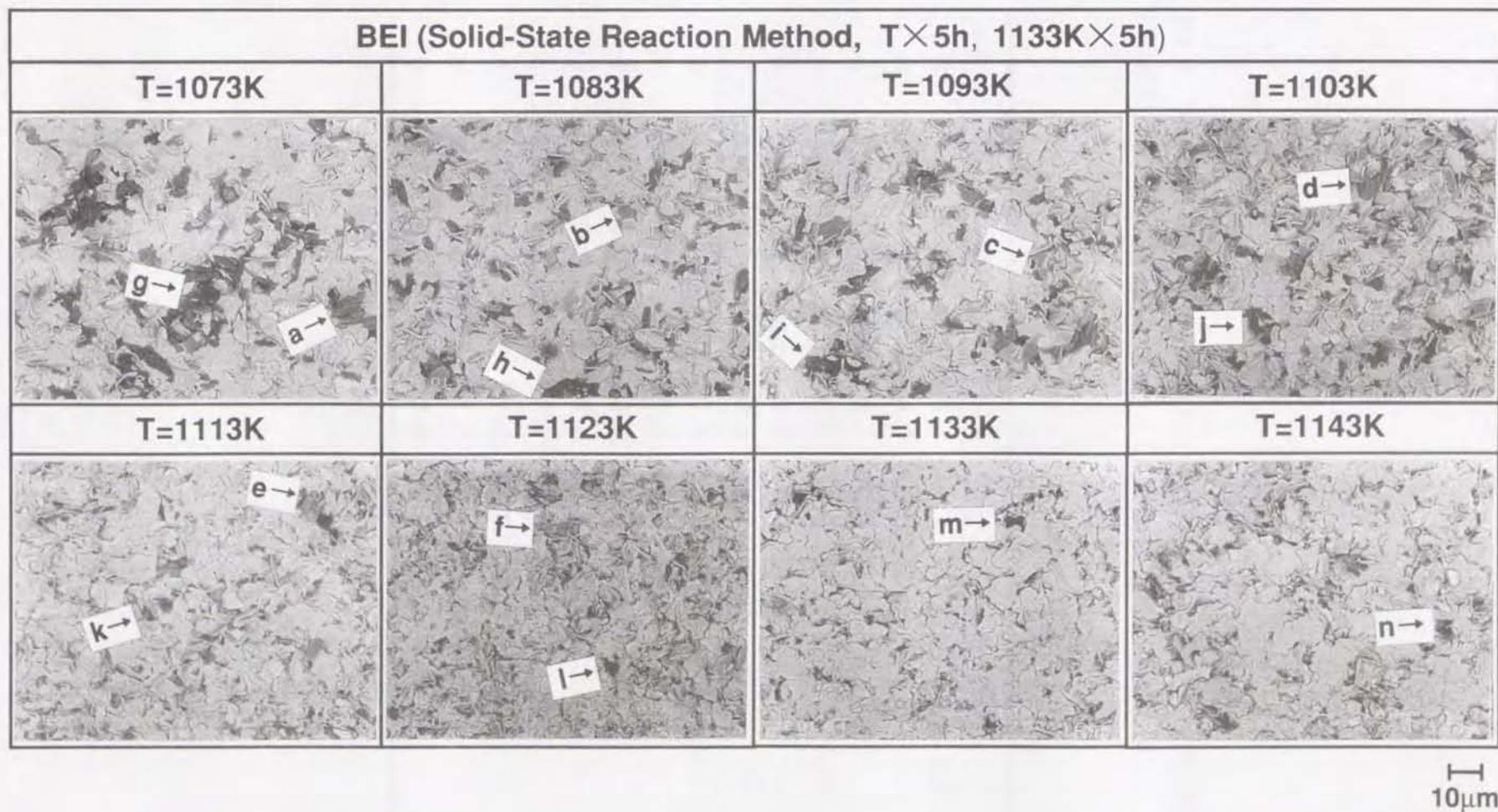


図6.5 仮焼温度1073~1143Kで5h、焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料表面のSEM観察結果 (BEI: 反射電子像)。

表6.3 仮焼温度1073~1143Kで5h, 焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料表面のEDX分析結果. Point a~nは, 図6.5に示す分析点と対応.

Point	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	O / mol%	
a	0.2	0.2	5.8	9.7	34.1	50.1	( $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ )
b	0.4	0.1	5.4	8.2	35.8	50.1	◇
c	0.3	0.1	5.3	8.1	36.2	50.1	◇
d	0.4	0.0	4.4	6.2	38.9	50.1	◇
e	0.4	0.1	8.5	8.8	32.2	50.1	◇
f	0.4	0.1	5.8	8.3	35.4	50.1	◇
g	0.0	0.1	2.7	30.1	17.2	49.8	( $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ )
h	0.6	0.1	3.1	29.6	16.4	50.2	◇
i	0.6	0.0	3.3	28.5	17.5	50.1	◇
j	0.5	0.0	3.3	29.6	16.5	50.1	◇
k	0.9	0.2	2.6	27.7	18.5	50.2	◇
l	0.2	0.1	3.2	29.0	17.6	50.0	◇
m	0.1	0.0	2.3	31.5	16.1	50.0	◇
n	2.3	0.9	4.1	22.5	19.8	50.6	◇

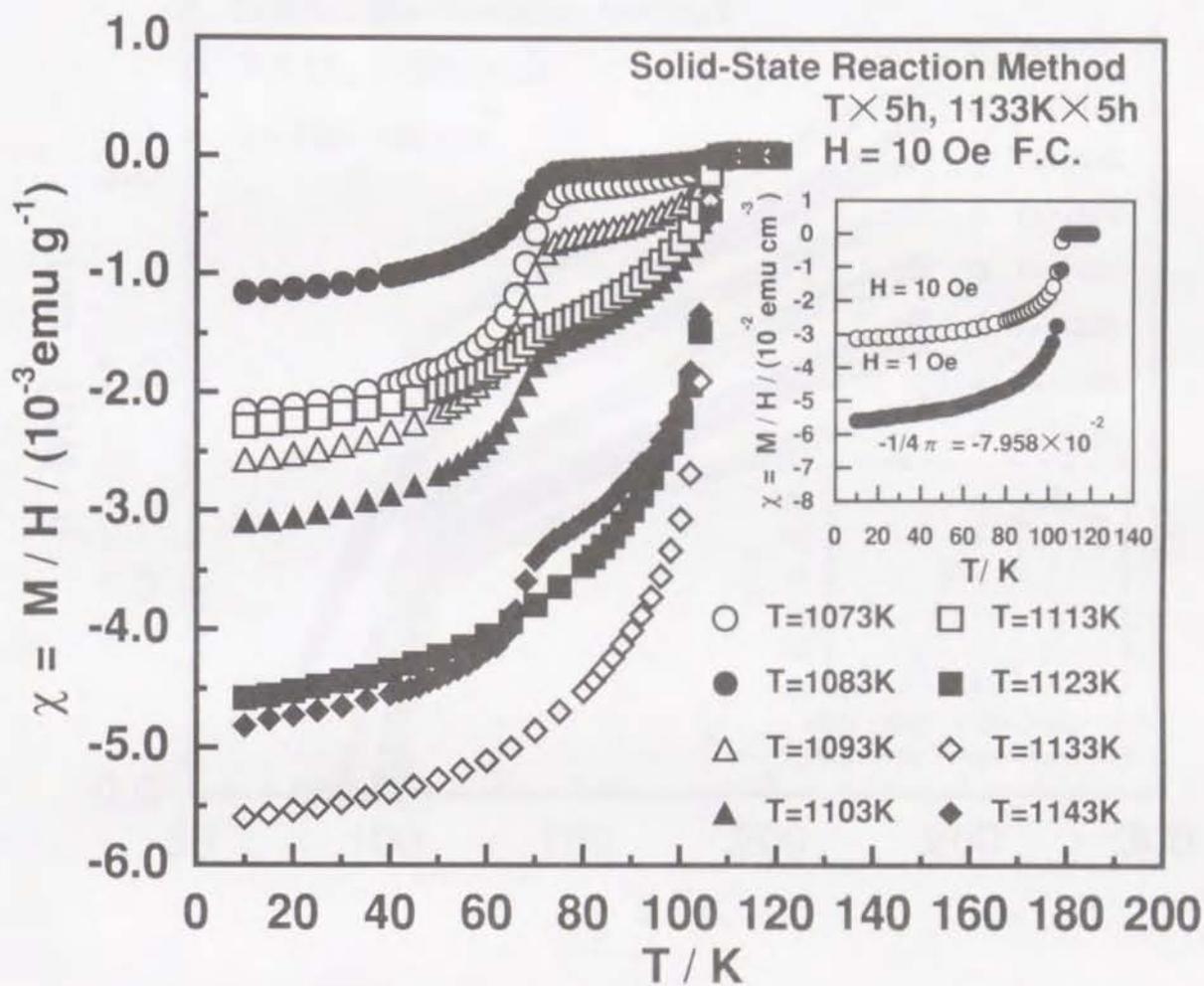


図6.6 仮焼温度1073~1143Kで5h, 焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料の温度による磁化率の変化. 粉末状の試料を樹脂で固め, 10Oeの磁場中で5Kまで試料を冷却しながら測定. 単位体積当たりの磁化率の変化は, 仮焼温度1133Kの試料についてのみ示す.

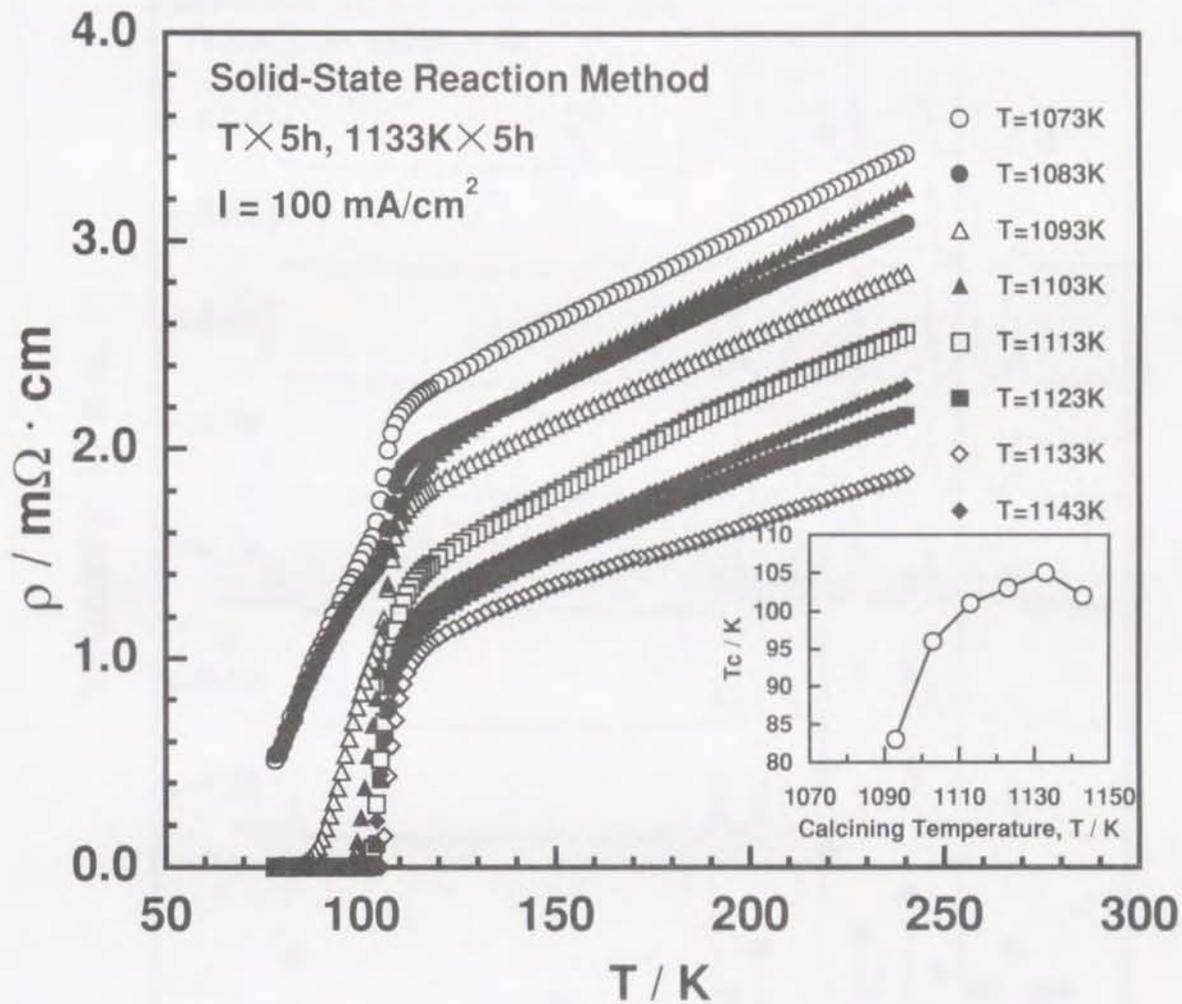


図6.7 仮焼温度1073~1143Kで5h、焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料の温度による電気抵抗率の変化、及びTc. 直流四端子法を用い、電流密度を100mA/cm<sup>2</sup>とし、77Kまで試料を冷却しながら測定.

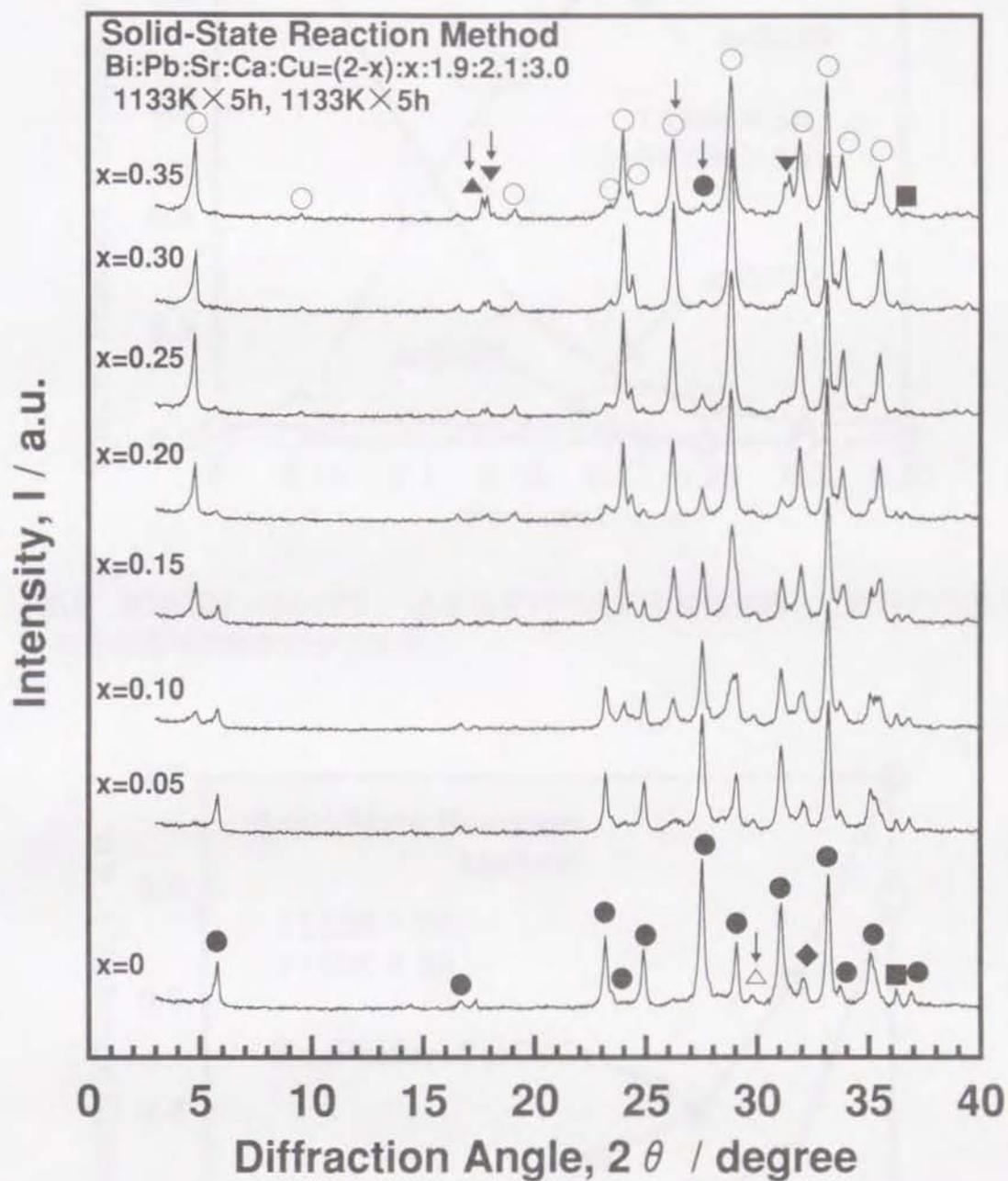


図6.8 仮焼温度1073Kで5h, 焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料の, Pbのmol比によるXRDパターンの変化.

○2223, ●2212, △2201, ▲Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, ▼Bi<sub>0.5</sub>Pb<sub>3</sub>Sr<sub>2.5</sub>Ca<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub>,  
 ■Ca<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>3</sub>, ◆Sr<sub>14-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.

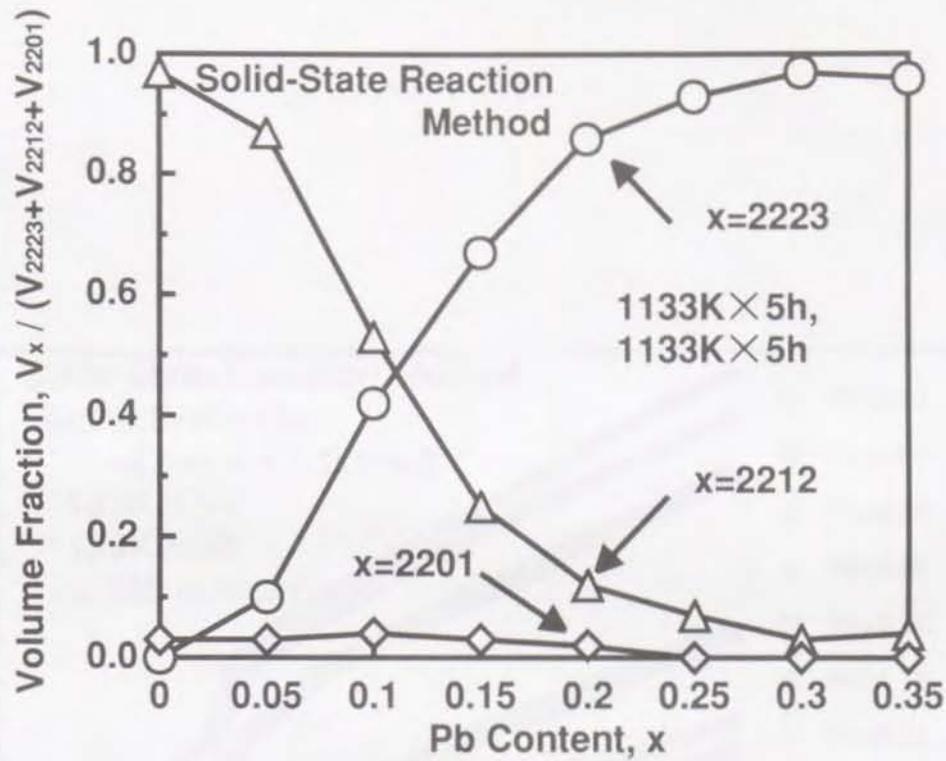


図6.9 仮焼温度1133Kで5h, 焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料のPb比による超伝導相の体積割合の変化.

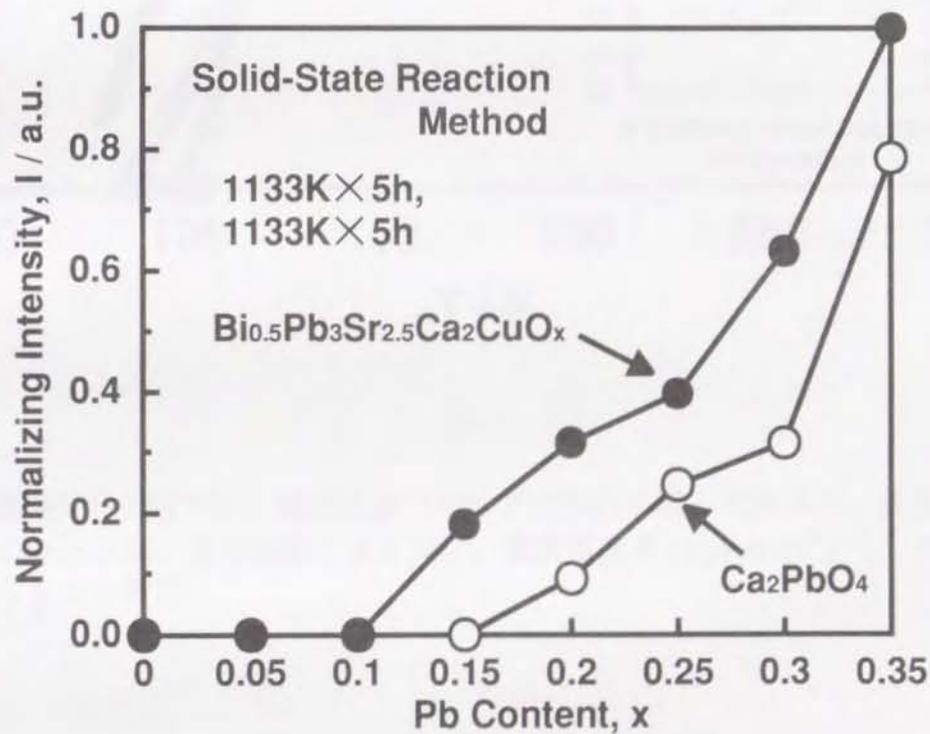


図6.10 仮焼温度1133Kで5h, 焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料の, Pb比によるCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>及びBi<sub>0.5</sub>Pb<sub>3</sub>Sr<sub>2.5</sub>Ca<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub>の回折ピーク強度の変化.

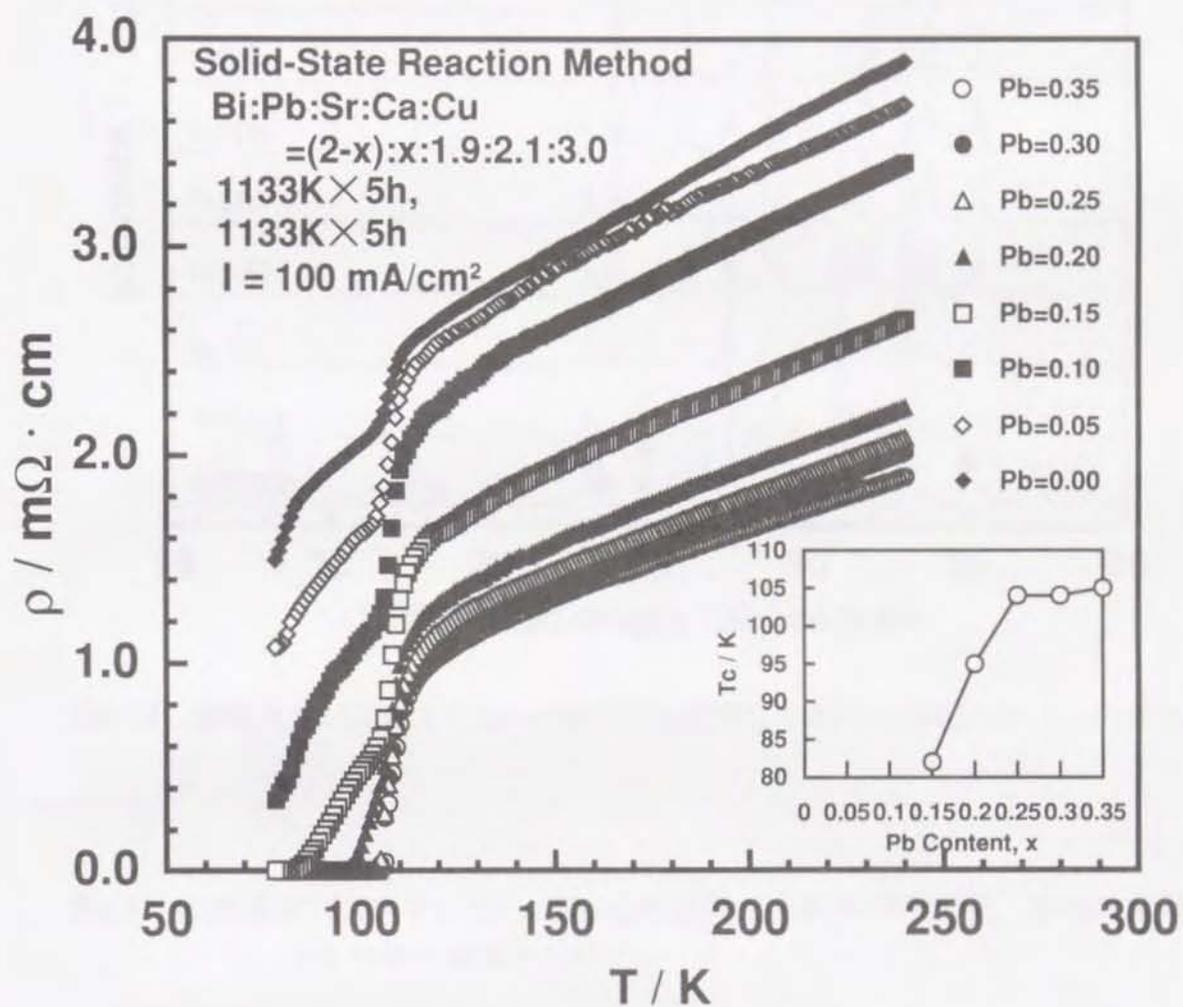


図6.11 仮焼条件1133Kで5h、焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料の、温度による電気抵抗率の変化とTc. 直流四端子法を用い、電流密度を100mA/cm<sup>2</sup>とし、77Kまで試料を冷却しながら測定.

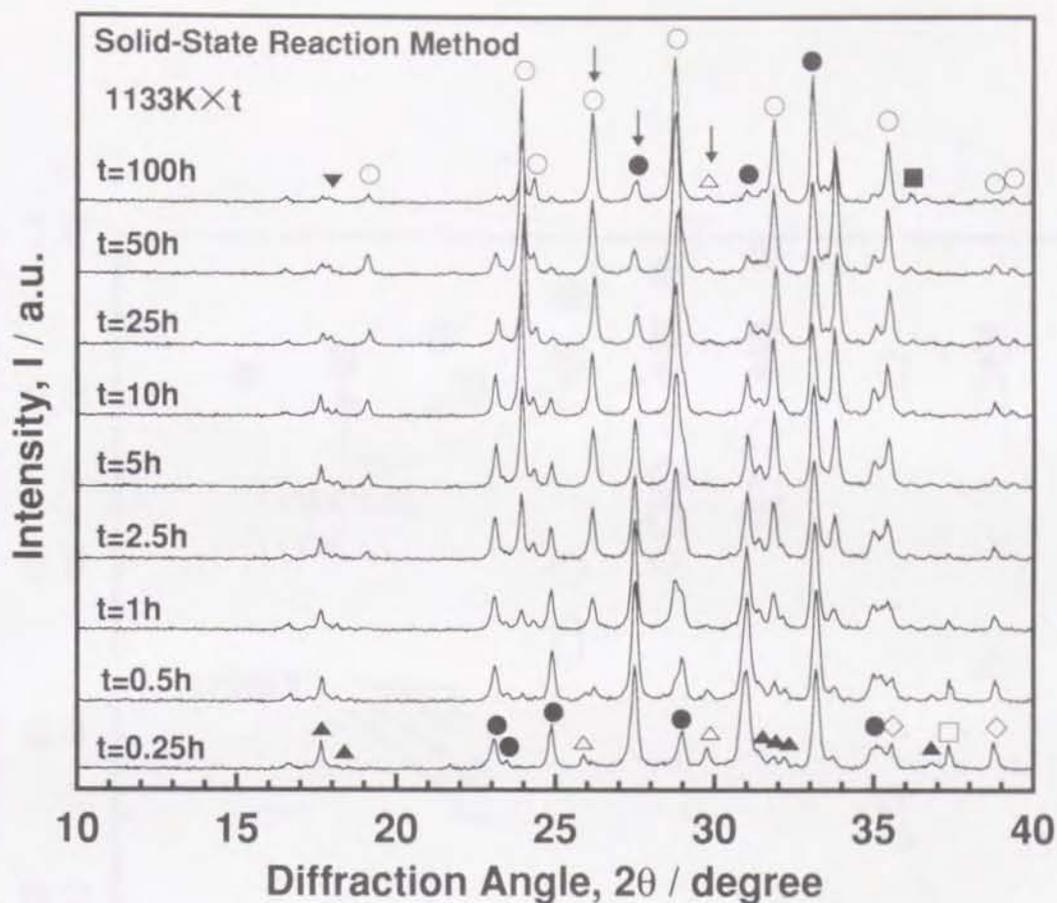


図6.12 仮焼温度1133Kで0.25~100h加熱処理した試料のXRDパターンの変化.

表6.4 仮焼温度1133Kで0.25~100h加熱処理した試料の相変化. 各相の記号 (○~△) は, 図6.12中の記号と対応.

	0.25h	0.5h	1h	2.5h	5h	10h	25h	50h	100h
○2223 phase	○	<	○	<	○	<	○	<	○
▼ $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$	—	○	<	○	<	○	<	○	<
■ $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$	—	—	—	—	—	○	<	○	<
●2212 phase	○	>	○	>	○	>	○	>	○
▲ $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$	○	>	○	>	○	>	○	>	○
□CaO	○	>	○	>	○	—	—	—	—
◇CuO	○	>	○	>	○	—	—	—	—
△2201 phase	○	>	○	—	—	—	—	○	<

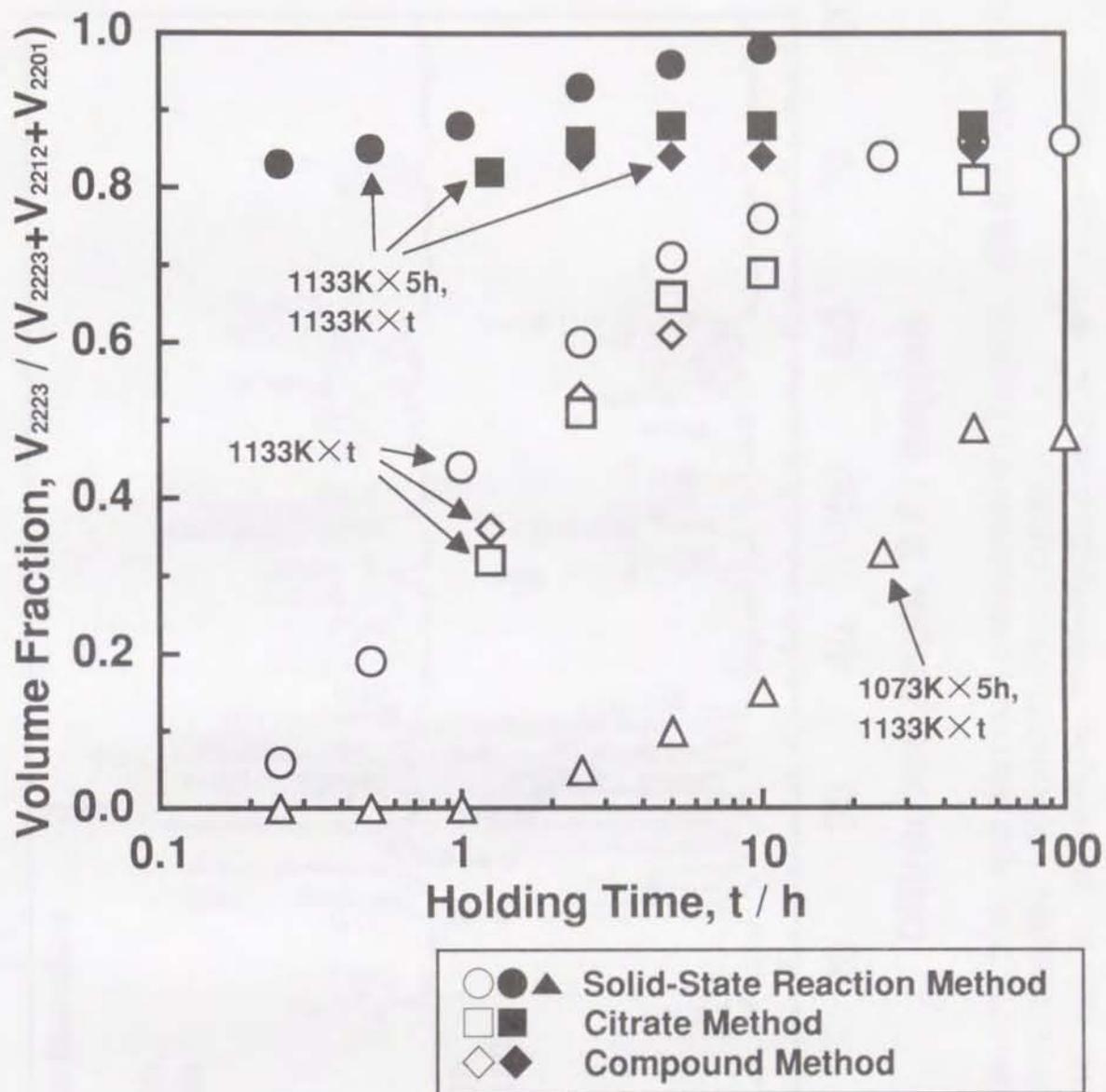


図6.13 XRDのピーク強度を用いて評価した、加熱処理時間による超伝導相の体積割合の変化。

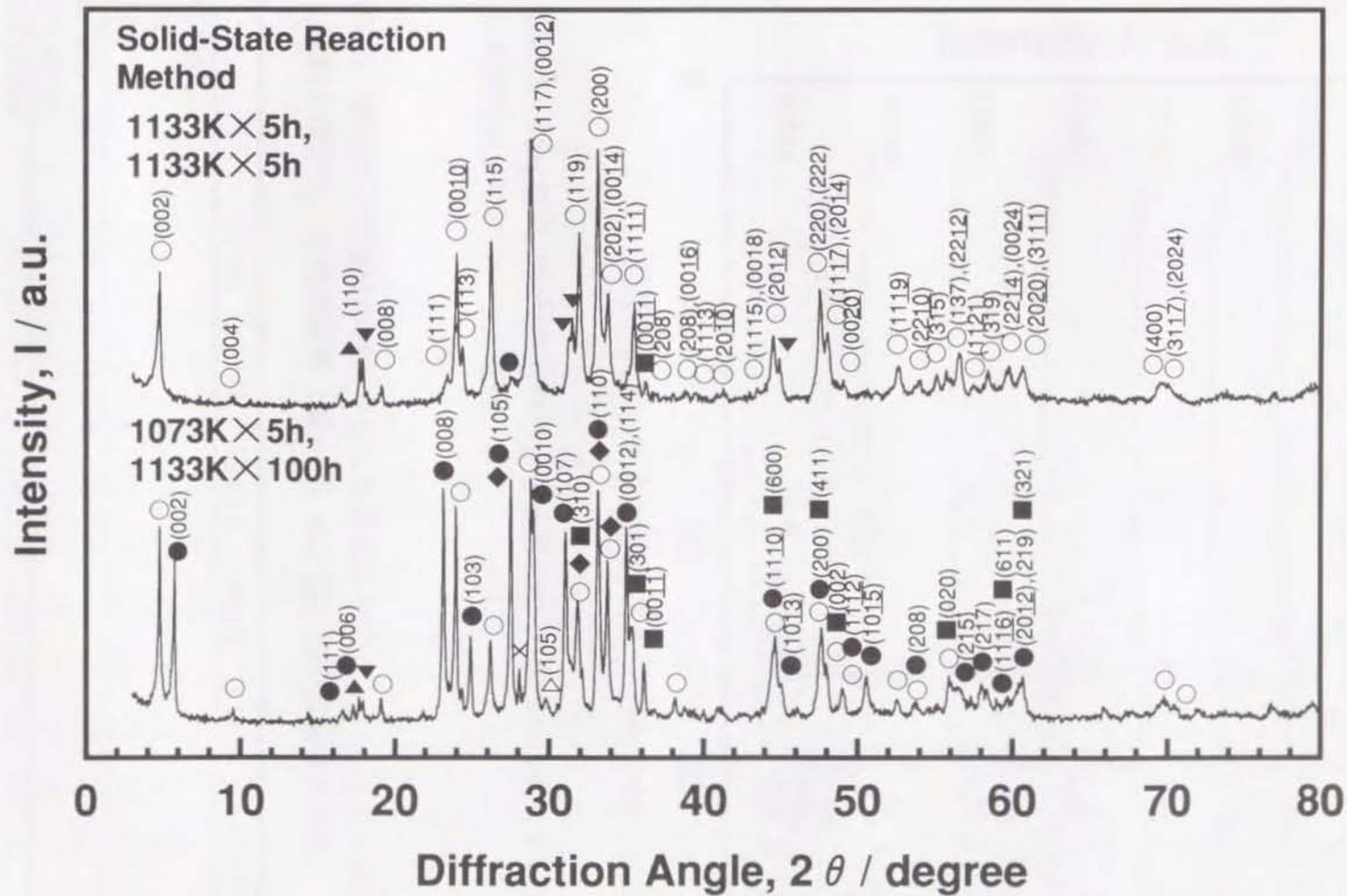


図6.14 仮焼温度1073Kで5h、焼成温度1133Kで100h加熱処理した試料と、仮焼温度1133Kで5h、焼成温度1133Kで5h加熱処理した試料のXRDパターンの比較。

○ 2223, ● 2212, △ 2201, ▲  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , ▼  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ , ◆  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ,  
 ■  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ , × unknown.

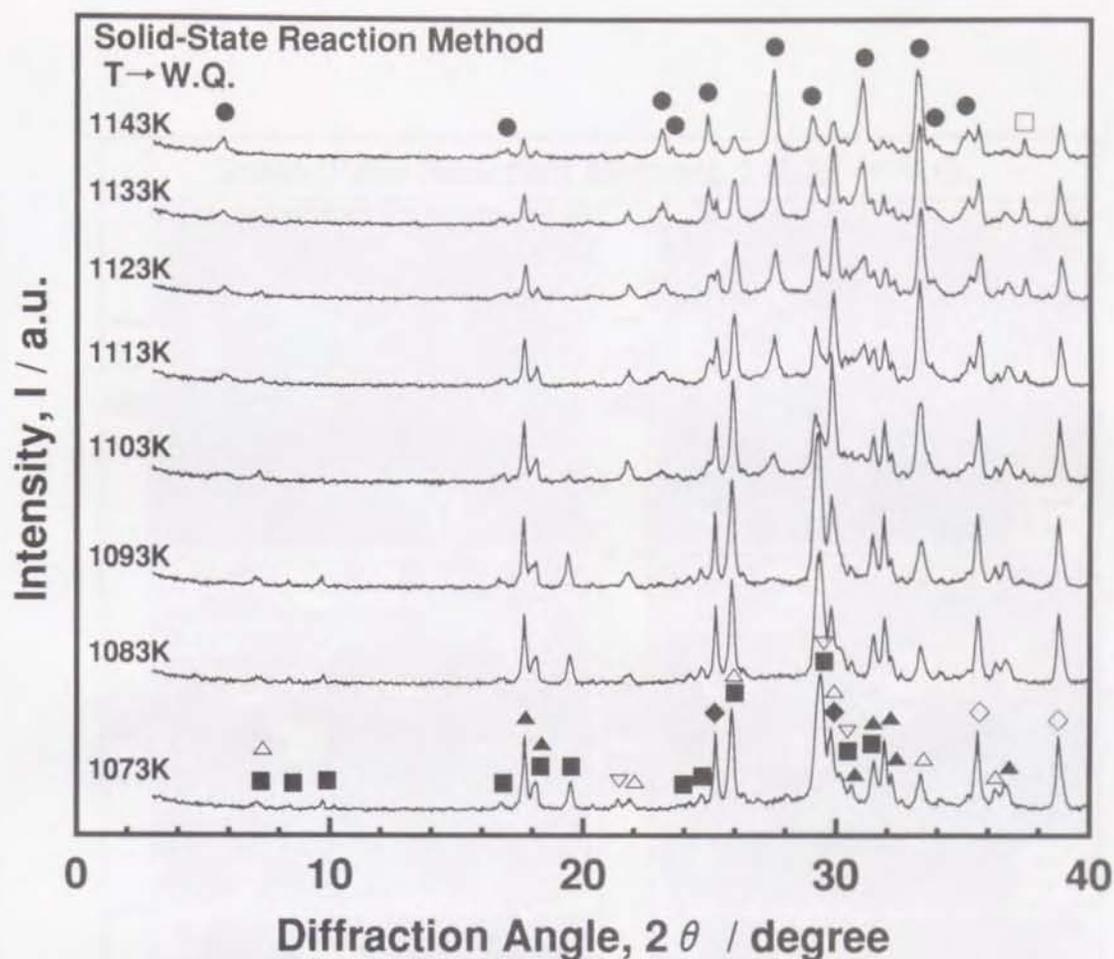


図6.15 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を1073~1143Kまで加熱し水冷処理した試料のXRDパターンの変化.

表6.5 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を1073~1143Kまで加熱し水冷処理した試料の相変化. 各相の記号 (■~□) は, 図6.15中の記号と対応.

	1073K	1083K	1093K	1103K	1113K	1123K	1133K	1143K
■ $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$	○	≐	○	≐	○	>	○	
◆ $\text{SrCO}_3$	○	>	○	>	○	>	○	>
◇ $\text{CuO}$	○	≐	○	≐	○	>	○	>
▲ $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$	○	≐	○	≐	○	>	○	>
△2201 phase	○	<	○	<	○	>	○	>
●2212 phase	—	—	—	○	<	○	<	○
□ $\text{CaO}$	—	—	—	○	<	○	<	○

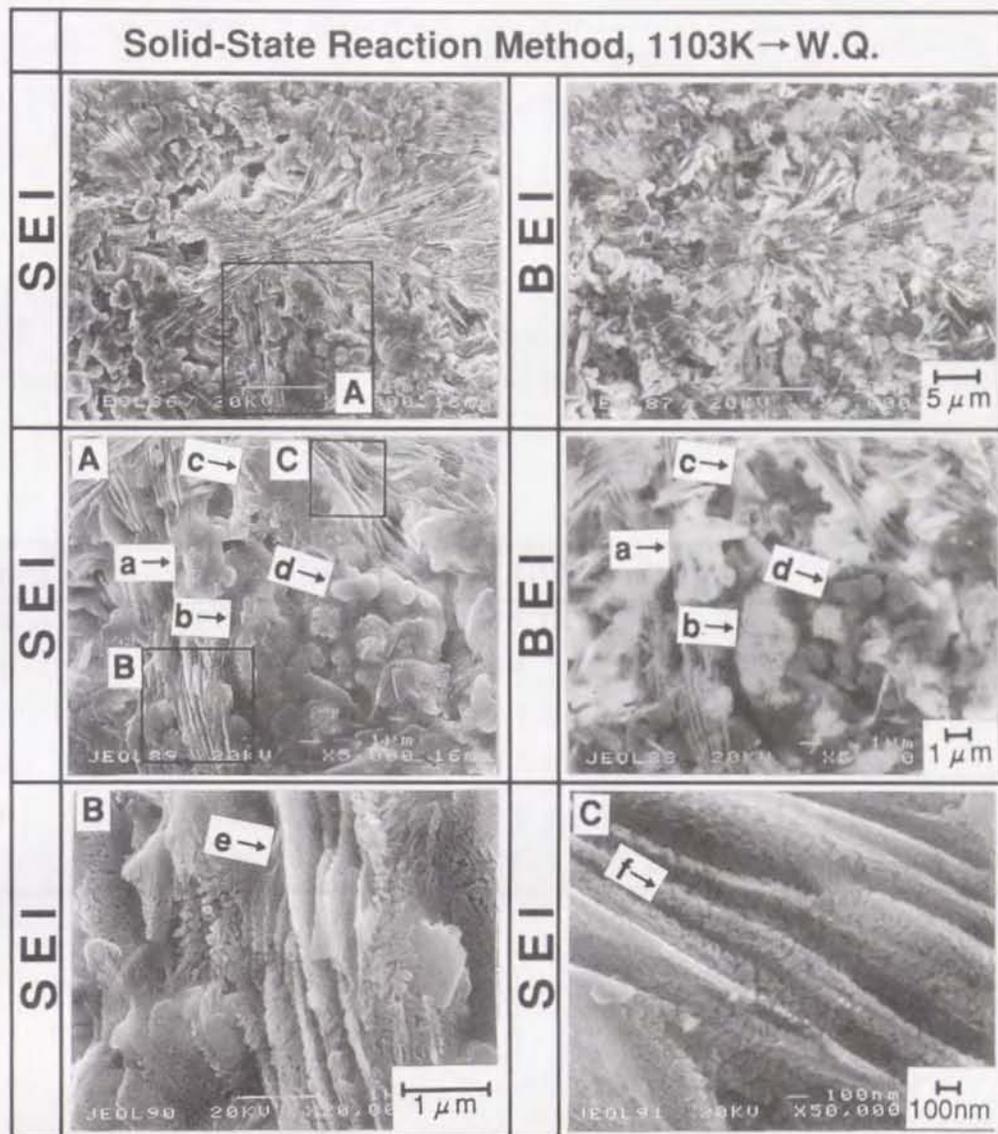


図6.16 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を1103Kまで加熱し水冷処理した試料表面のSEM観察結果 (SEI: 二次電子像, BEI: 反射電子像)。

表6.6 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を1103Kまで加熱し水冷処理した試料のEDX分析結果. Point a~fは図6.16に示す分析点と対応.

Point	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	O / mol%	
a	14.3	2.1	14.0	4.1	11.8	53.6	
b	2.6	8.6	5.8	17.7	14.7	50.7	(Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub> )
c	3.0	1.0	40.3	1.1	3.9	50.8	(SrCO <sub>3</sub> )
d	0.5	0.2	1.6	0.1	47.5	50.2	(CuO)
e	5.2	8.2	12.7	10.9	11.7	51.3	(2212 phase)
f	8.1	2.5	19.7	1.6	16.1	52.0	(2212 phase)

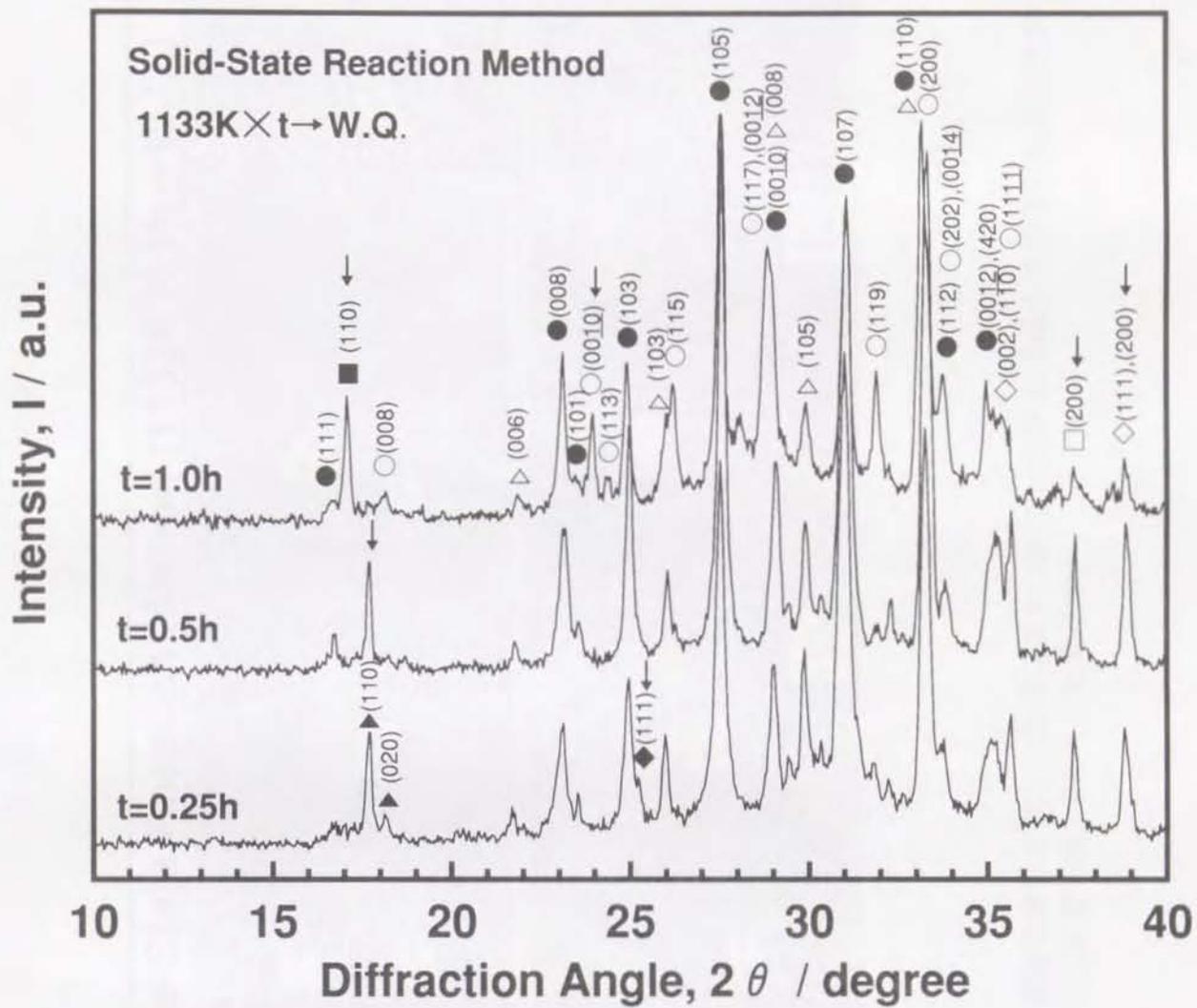


図6.17 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、仮焼温度1133Kで0.25~1h加熱処理後、水冷処理した試料のXRDパターンの変化。

○ 2223、● 2212、△ 2201、▲  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、◇  $\text{CuO}$ 、◆  $\text{SrCO}_3$ 、□  $\text{CaO}$ 、  
■  $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$

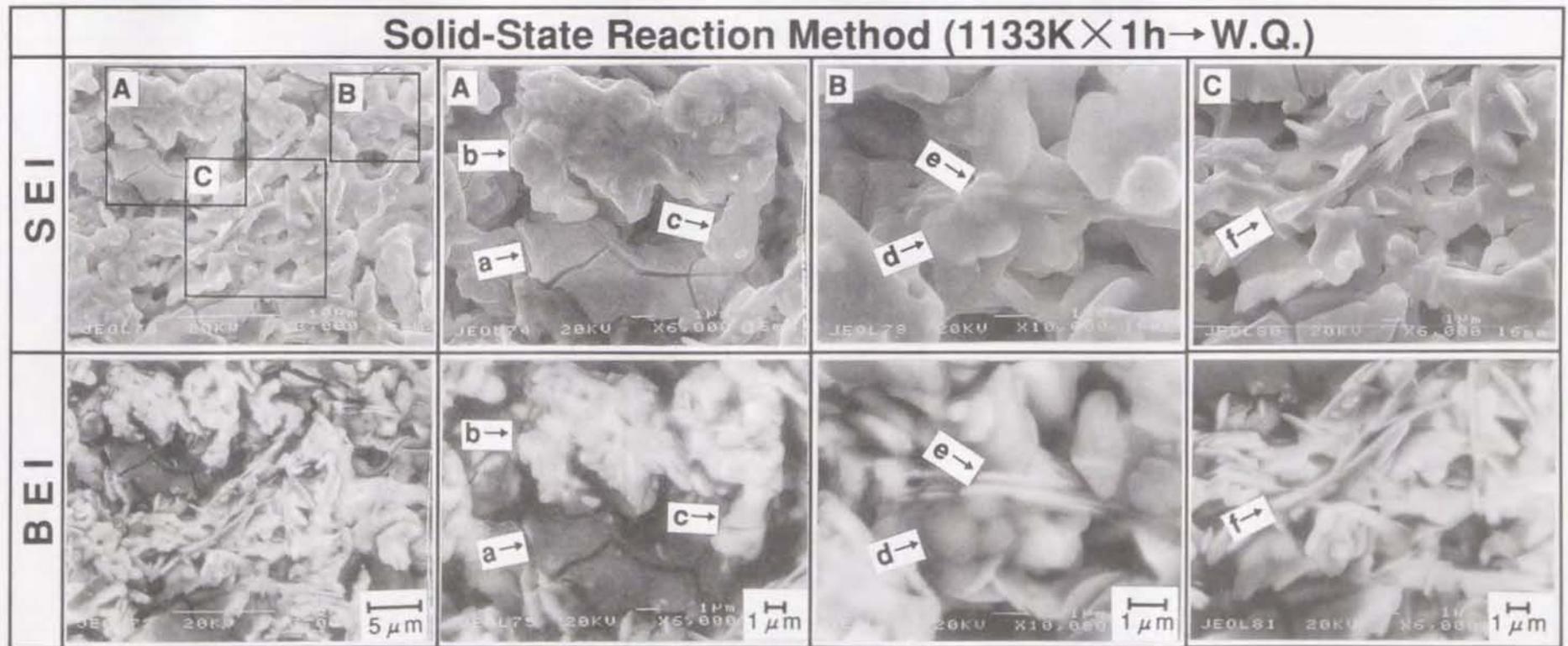


図6.18 酸化物及び炭酸塩原料を用い、仮焼温度1133Kで1h加熱処理後水冷処理した試料表面のSEM観察結果 (SEI:二次電子像, BEI:反射電子像)。

表6.7 酸化物及び炭酸塩原料からなる混合粉を、仮焼温度1133Kで1h加熱処理後、水冷処理した試料表面のEDX分析結果。Point a~fは、図6.18に示す分析点と対応。

Point	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	O / mol%	
a	2.0	0.8	4.5	39.0	3.3	50.5	(CaO)
b	2.4	11.7	21.5	4.9	9.0	50.6	(Sr <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub> -rich)
c	8.0	2.3	14.5	6.7	16.5	52.0	(2223 phase)
d	0.8	0.5	2.3	2.2	44.0	50.2	(CuO)
e	8.2	2.3	9.9	9.4	18.2	52.1	(2223 phase)
f	10.6	2.1	13.2	6.6	14.9	52.7	(2223 phase)

## 第 7 章

### 結 言

本研究は、Bi系2223相の短時間合成法を開発することを目的として行った。この目的を達成するために、本研究では酸化物や炭酸塩原料を用いた固相反応法、クエン酸やエチレングリコール等を用いたクエン酸塩法、ならびに $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ や $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 等を用いた化合物法によりBi系2223相の合成を試みた。合成した試料について、XRD測定、SEM観察、EDX分析、熱分析測定、電気抵抗率測定、ならびに磁化率測定等を行い、系統のかつ詳細な研究を実施した。固相反応法、クエン酸塩法、ならびに化合物法に共通のBi系2223相の生成速度を抑制する原因を解明し、最も有効な合成法の確立を試みた。

本研究により新たに見いだされた結果を、以下に示す。

(1) 長時間の加熱処理を要する合成の場合、Bi系2212相、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の減少により、Bi系2223相が生成した。この時、同時に少量の $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ と $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ も生成した。一方、短時間の加熱処理を要する合成の場合、Bi系2212相、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_4$ 、 $\text{CaO}$ 、ならびに $\text{CuO}$ の減少により、Bi系2223相が生成した。この時、同時に少量の $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ と $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ も生成した。Bi系2223相の合成に長時間の加熱処理を要する場合、反応過程の途中で複合酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が生成し、Bi系2223相の合成を抑制することを見いだした。

(2) 従来は、仮焼温度1073Kで5h、および焼成温度1133Kで100hの加

熱処理で約50%のBi系2223相が合成されていた。本研究では、融点近傍の1133Kまで仮焼温度を上昇させることにより、短時間でBi系2223相が合成できることを見いだした。具体的には、仮焼温度1133Kで5h、および焼成温度1133Kで5hの加熱処理で約90%のBi系2223相を合成することが可能となった。

## 参考文献

- 1) C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau, *Z. Phys. B-Condensed Matter*, 68, 421-23(1987).
- 2) J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L2080-81(1987).
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L209-10(1988).
- 4) 例えば, 十倉好紀, " 高温超伝導 [2] 「物質について」", 丸善 (1989)p.9.
- 5) Y. Yamada, K. Jikihara, T. Hasebe, T. Yanagiya, S. Yasuhara, M. Ishihara, T. Asano and Y. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, L456-58(1990).
- 6) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L1041-43 (1988).
- 7) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L1476-79(1988).
- 8) R. Liang, H. Ishii, H. Kawaji, M. Itoh and T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, L1412-14(1990).
- 9) H. Sasakura, S. Minamigawa, K. Nakahigashi, M. Kogachi, S. Nakanishi, N. Fukuoka, M. Yoshikawa, S. Noguchi K. Okuda and A. Yanase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, L1163-66(1989).
- 10) T. Uzumaki, K. Yamanaka, N. Kamehara and K. Niwa, *Jpn. J.*

- Appl. Phys., 28, L75-77(1989).
- 11) Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Takeda and T. Takada, Physica C, 190, 18-21(1991).
  - 12) T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L2055-58 (1988).
  - 13) S. Koyama, U. Endo and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L1861-63(1988).
  - 14) H. Hayakawa, M. Kaise, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L967-69(1989).
  - 15) 例えば, 仁田 勇監修, " X線結晶学上", 丸善(1959)p.131-33.
  - 16) N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, A. Sumiyama, M. Mizuno and Y. Oguri, Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989), L787-90.
  - 17) J. B. Torrance, Y. Tokura, S. J. LaPlaca, T. C. Huang, R. J. Savoy and A. I. Nazzari, Solid State Comm., 66(1988), 703-06.
  - 18) H. Toraya, J. Appl. Cryst., 19, 440-47(1986).
  - 19) F. Izumi, "The Rietveld Method" ed. by R. A. Young, Oxford Univ. Press, Oxford (1993), Chap.13.
  - 20) A. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys., 29, L270-72(1990).
  - 21) T. Asaka, Y. Okazawa, T. Hirayama and K. Tachikawa, Jpn. J. Appl. Phys., 29, L280-83(1990).
  - 22) 間崎啓匡、安岡宏、垣花真人、吉村昌弘、粉体および粉末冶金、39, 366-69(1992).
  - 23) T. S. Heh, J. R. Chen and T. Y. Tseng, Jpn. J. Appl. Phys., 29, 652-55(1990).
  - 24) R. S. Roth, C. J. Rawn, J. J. Ritter and B. P. Burton, J. Am. Ceram.

- Soc., 72, 1545-49(1989).
- 25) 小田喜一、北口 仁、高田 潤、尾坂明義、三浦嘉也、池田靖訓、高野幹夫、坂東尚周、富井洋一、岡与志男、山本直一、武田保雄、間崎啓匡、粉体および粉末冶金、35, 959-964(1988).
  - 26) 高田 潤、江木俊男、小田喜一、北口 仁、尾坂明義、三浦嘉也、伊藤浩之、池田靖訓、高野幹夫、粉体および粉末冶金、37, 54-59(1990).
  - 27) S.X.Dou, H.K.Liu, M.H.Apperley, K.H.Song, C.C.Sorrell, K.E.Easterling, J.Niska and S.J.Guo. *Physica C*, 167, 525-28 (1990).
  - 28) S.X.Dou, H.K.Liu, Y.L.Zhang and W.M.Bian, *Supercond.Sci. Technol.*, 4, 203-06(1991).
  - 29) R.Guillermo, P.Conflant, J.Boivin and D.Thomas, *Rev.Chim. Miner.*, 15, 153-59(1978).
  - 30) P.Conflant, J.Boivin and G.Tridot, *C.R.Acad.Sc.Paris, Ser.C*, 279, 457-60(1974).
  - 31) P.Conflant, J.Boivin and D.Thomas, *J.Solid State Chem.*, 18, 133-40(1976).
  - 32) R.S.Roth, C.J.Rawn, J.J.Ritter and B.P.Burton, *J.Am.Ceram. Soc.*, 72, 1545-49(1989).
  - 33) 高木義人、谷口友彦、堀幸一、*J.Ceram.Soc.Japan*, 101, 373-76 (1993).
  - 34) U.Kuxmann and P.Fischer, *Erzmetall.*, 27, 533-37(1974).
  - 35) H.Kitaguchi, J.Takada, K.Oda and Y.Miura, *J.Mater.Res.*, 5, 929-31(1990).

## 論文目録

1. 「Simplifide Method of Synthesis for Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor via Solid-State Reaction」  
Isao SHIMONO,  
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.101 (1993), p.503 - 505.
2. 「クエン酸塩法によるBi系酸化物超伝導体の合成に関する研究」  
下野 功, 永田正一, 小西 哉, 濱口由和,  
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.101 (1993),  
p.1044 - 1050.
3. 「クエン酸塩法により合成した前駆体からのBi系酸化物超伝導体の生成過程に関する研究」  
下野 功, 永田正一, 小西 哉,  
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.101 (1993),  
p.1346 - 1350.
4. 「 $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ を出発物質に用いたBi系酸化物超伝導体の作製に関する研究」  
下野 功, 永田正一, 小西 哉,  
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.102 (1994), p.194 - 199.
5. 「Synthesis of High-Tc 2223 Phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System by Short-Term Firing」  
Isao SHIMONO, Hajime KONISHI, Norihito KIJIMA and Shoichi NAGATA.

Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.102 (1994), p.606  
- 608.

6. 「1073Kで仮焼した場合のBi系2223相の生成過程」

下野 功, 木嶋倫人, 永田正一, 小西 哉, 濱口由和,

Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.104 (1996), p.101  
- 108.

7. 「Bi系酸化物超伝導体の合成技術」

下野 功,

ケミカルエンジニアリング, Vol.38 (1993), No.12, p.49 - 53.

## 謝 辞

この博士学位論文を直接御指導下さったのは、室蘭工業大学の永田正一教授である。そもそも私が電子セラミックスと出会ったのは、今から12年前に遡る。北海道松下電器(株)へ入社し、温度センサーの一種であるNTCサーミスタの開発を担当したことに端を発する。以来、酸化物や炭酸塩原料を種々の組成比で混ぜては焼き、電気特性を測るという研究スタイルを身につけた。実の所、私にはこれ以外に得意とする能力を持ち合わせていない。永田先生の御専門は極低温下での物性物理学であり、極低温下における酸化物や硫化物の磁性と電気伝導について御研究されている。セラミックスの合成は先生のライフワークとされている御研究とはおよそかけ離れた、泥臭いものである。私がセラミックスの合成以外に能力を持ち合わせていないことから、この様なテーマで御指導していただくことになり、永田先生には多大なる御迷惑をおかけした。永田先生には、研究の進展に息詰まった時、単に本研究で遭遇した問題を突破するための方法のみではなく、今後の研究活動に生かすべく“演繹的なものの見方・考え方”をご教授いただいた。

私を博士後期課程へと導いて下さったのは、元室蘭工業大学教授の濱口由和先生である。濱口先生には、私がまだ修士課程の時に修士論文を御指導していただいた。以後10年以上に渡り、室蘭工業大学を御退官された現在においても、私の研究を直接及び間接的にご指導下さっている。濱口先生の御専門は中性子回折法を用いた物性物理学であり、主に磁性の御研究をされておられた。私の能力を察知し、私の次元まで下りて御指導下さった。本研究においても貴重な議論をしていただき、特にX線回折測定では直接御指導・御助言をいただいた。

私が超伝導酸化物の合成に関する研究を行うきっかけをつくって下さったのは、信州大学繊維学部の小西哉助教授である。小西先生はアルギン酸塩法を用いてY系超伝導酸化物のファイバーを作製する御研究をされており、私にもその方法を御教授下さった。また、電気抵抗率の測定方法など、超伝導に関する種々の実験を御指導下さった。

私を電子セラミックスの研究へと導いて下さったのは、松下電器産業(株)の松岡道雄博士と沖中秀行博士である。両博士には、入社したての何も分からないエンジニアに、セラミックスに関する序論から手取り足取り御指導して下さいました。特に、松下電子部品(株)主催のシンポジウムで最優秀賞を受賞した“Mn-Ni-Al系酸化物半導体の結晶構造と電気特性に関する研究”は、両博士の熱心なる御指導のもと成し得たものである。本研究の基礎はこの時代に築かれた。

この博士学位論文の第5章で述べた、Bi系2223相の合成を抑制する原因の考察については、室蘭工業大学の嶋影和宜教授と片山博教授の御助言によるところが大きい。嶋影先生と片山先生には長時間に渡る議論をしていただき、その際に頂戴した有益な御助言によって考察するに至った。

本研究のまとめの段階において、室蘭工業大学の嶋影和宜教授、上田勇治教授、近澤進助教授、酒井彰助教授には長時間に渡り懇切丁寧な御指導・御助言をいただいた。また、戎修二助手には本研究に関連する投稿論文に目を通して下さり、ご助言を頂いた。

室蘭工業大学大学院生の木嶋倫人君には磁化率の測定で、北海道立工業技術センターの田谷嘉浩研究員にはレーザー回折式粒度分布測定で、同じく菅原智明研究員には電気抵抗率の測定で御協力いただき、私のよき共同研究者として御尽力いただいた。

本研究を行う機会を与えて下さったのは、北海道立工業技術センター

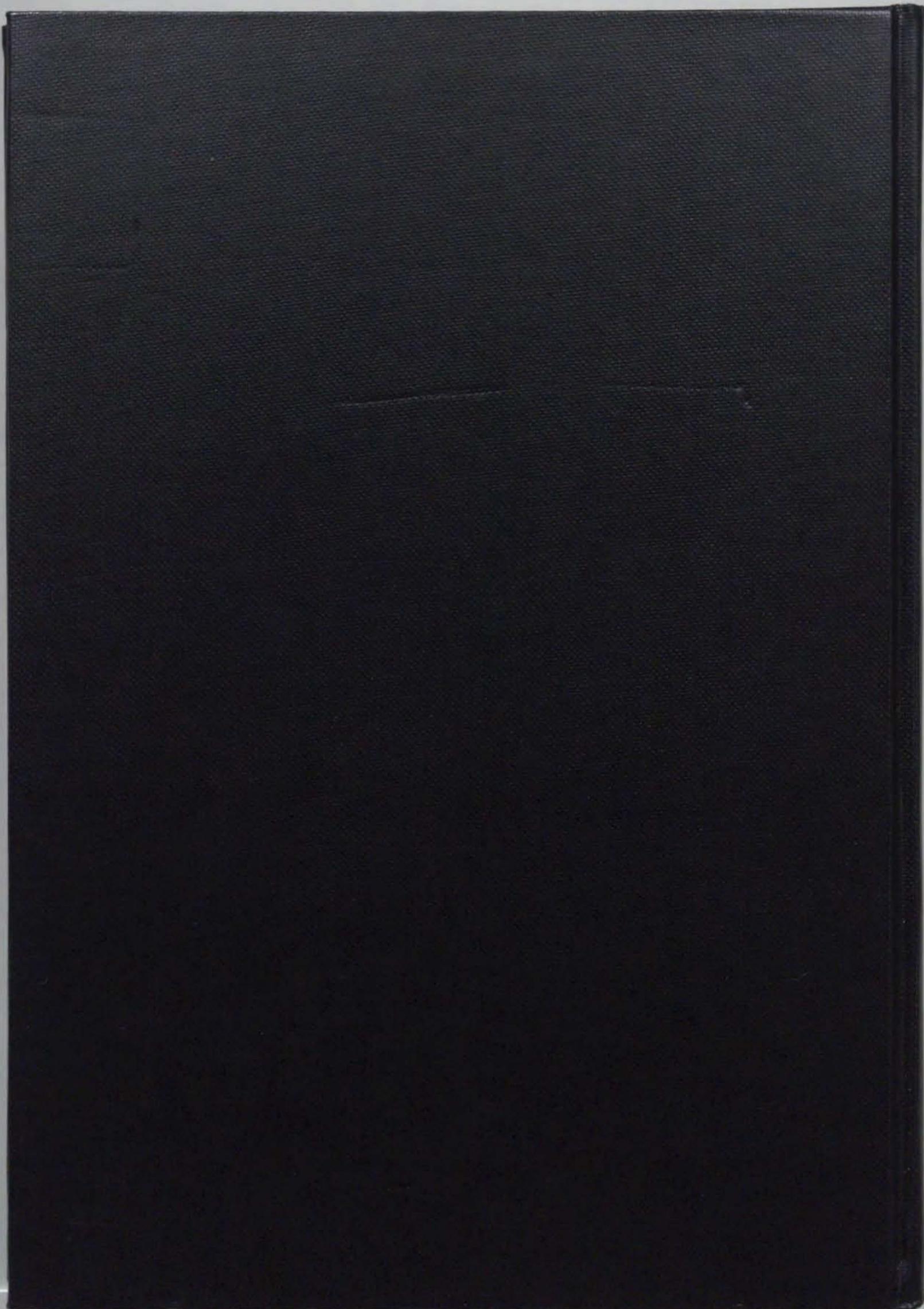
の佐藤修センター長、松村信良元研究開発部長、加賀寿主任研究員である。また、宮嶋克己研究開発部長、澤谷拓治主任研究員、高村巧科長、田口久哉科長、ならびに小林孝紀研究員には、本論文をまとめるにあたり格別なる後配慮をいただいた。

以上述べてきたように、この博士学位論文は諸先生、上司、ならびにこの頁には書ききれないほど多くの皆様の御指導・御助言・御配慮のもと、完成するに至った。皆様には衷心より感謝の意を表す。

最後に、私は北海道立工業技術センターの研究員として、室蘭工業大学大学院博士後期課程の社会人特別選抜へと入学を許可された。私には地元企業の技術の活性化という任務があり、いわば二足の草鞋を履いたことになる。このような環境の中で研究の内外を問わず何度も壁にぶち当たり、決して順風満帆に研究が推進した訳ではない。その様なときに労をねぎらい、再び研究への意欲を沸き立たせてくれたのは私の妻、娘、私の両親、ならびに妻の両親であった。この博士学位論文がここに完成するに至った喜びを、私の家族と共に分かち合いたい。

平成7年12月

下 野 功



INCHES 1 2 3 4 5 6 7 8  
CENTIMETERS 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black

# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

