BRITTLINESS OF In ADDED Bi OXIDE

In 添加した Bi 系酸化物超伝導体の脆性

Hiroyuki Izumi, Kaoru Usui, Nobutake Hirai, Yuichi Kawaguchi,

Hiroko Yamamoto, Kazuya Oguri and Yoshitake Nishi

Department of Materials Science, Tokai University, 1117 Kitakaname,

Hiratsuka, Kanagawa, 259-12 JAPAN

(Accepted for publication 17 November 1994)

1. 緒言

Bi 系酸化物超伝導体は 100 K 以上の高い超伝導遷移温度 (T_c) を示すため、液体窒素での使用が可能である。そのため将来有望な材料として、その特性が様々な形で評価されている。¹⁻³ しかし、この酸化物は脆く、加工性が悪いという欠点があり実用化に対して大きな障害となっている。

一方、Bi 系酸化物超伝導体の Bi、Pb、Cu とイオン半径及び電気陰性度が近似している In を添加することにより、その脆性を改善できる可能性がある。そこで、本実験では Bi 系酸化物超伝導体に In を置換する形で添加し、どの程度脆性が改善されるか検討を行った。

2. 実験方法

1) 試料作成

試料の基本出発組成を $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ とし、 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の高純度粉末を用いて、固相反応法により作製した。なお In の添加は Ca 側に一部置換する方法で行った。In の添加量は z (原子%) で示す。 $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-z}\text{Ca}_2\text{In}_z\text{Cu}_3\text{O}_x, 0 < z < 0.2)$ アモルファス試料の作製には、Figure 1 に示す双ピストン・アンビル型急冷凝固装置を用いた。^{1,4}

2) 脆性試験

脆性の評価には島津製作所製超微小硬度計 (DUH-50) を用いた。この装置は加える荷重を連続的に変化させ、荷重と圧子の押し込み深さの関係を求める装置である。測定時の最大荷重は 50 gf であり、毎秒 0.13 gf/s で 0 gf から増し、破壊が起こると応力が緩和され変曲点が現れる。すなわち、この変曲点の現れた時にクラックが発生する。なお、このクラックが入った時の荷重を (L_f)、圧子の押し込み深さを (h_f) とした。Figure 2 に L_f 、 h_f の定義図を示す。

ところで、 L_f 、 h_f だけでは、硬さの異なる材料の評価は正しくできない。そこで、クラックの形成に必要な変形エネルギー (W_f) 値で評価を行った。 W_f は式 1 より求めることができる。

$$W_f = L_f \times h_f / 3 \quad (1)$$

Fig. 2 Definition of h_f and L_f .

3. 結果及び考察

Figure 3 に In 添加量 (z) とクラック発生時の圧子の押し込み深さ (h_f) の関係を示した。 $z=0.1$ の試料において最大値を示した。Figure 4 に In 添加量 (z) とクラック発生時の荷重 L_f の関係を示し $z=0.1$ の試料において最大値を示した。Figure 5 に In 添加量 (z) とクラックが発生した時の変形エネルギー W_f の関係を示す。 $z=0.1$ の試料のとき、 W_f は最大値を示し、最も大きな脆性の改善が見られた。ここで、Bi 系酸化物超伝導体の脆さの原因が原子間の圧縮応力場の形成によると仮定した場合、Ca よりもイオン半径が小さい In を添加することにより、圧縮応力場による歪みが緩和され、初期クラックの発生が抑制されたと考えることができる。一方、添加量を増すと脆性の低下が見られる。これは、イオン半径の小さな In を過剰に添加することにより圧縮応力の緩和が飽和し、逆に引張り応力が生じクラックが発生しやすくなったためと説明することができる。

Fig. 3 Critical depth, h_f vs. In concentration, z of $\text{Bi}_{1.6} \text{Pb}_{0.4} \text{Sr}_2 \text{Ca}_{2-z} \text{In}_z \text{Cu}_3 \text{O}_x$ ($0 \leq z \leq 0.2$).

Fig. 4 Critical load, L_f vs. In concentration, z of $\text{Bi}_{1.6} \text{Pb}_{0.4} \text{Sr}_2 \text{Ca}_{2-z} \text{In}_z \text{Cu}_3 \text{O}_x$ ($0 \leq z \leq 0.2$).

Fig. 5 Critical deformation energy, W_f vs. In concentration, z of $\text{Bi}_{1.6} \text{Pb}_{0.4} \text{Sr}_2 \text{Ca}_{2-z} \text{In}_z \text{Cu}_3 \text{O}_x$ ($0 \leq z \leq 0.2$).

4. 結言

Bi 系酸化物超伝導体にイオン半径の小さな In を添加することにより脆性の改善が見られた。これは、圧縮応力場によって引き起こされていた歪みが In の添加により緩和されたためと説明できる。

REFERENCES

- 1 Y.Nishi, S.Moriya, and T.Manabe, J. Appl. Phys. 65, 2389 (1989).
- 2 Y.Nishi, K. Oguri, H. Ohinata, K. Tanioka, Y.Kita, and N.Nioyama, Phys. Rev. B, 41 (1990) 6520
- 3 Y.Nishi, Y.Kita, and K. Tanioka, J. Mater. Sci. Lett. 7, (1990) 359.
- 4 T.Aida, K.Shiraisi, K.Oguri, and Y.Nishi, J. ADV. Sci. 5, 24 (1992)