高温超伝導体セラミックスの転位と機械的性質

坂 公 恭* 黒 田 光太郎**

1. 緒 言

高温超伝導体セラミックスの実用化を考えると、その線材化や板材化は避けて通れない問題であり、現在多くの方法が試みられている。加工によってこれを達成するためには、高温超伝導体セラミックスの機械的性質を理解する必要がある。しかしながら、機械的性質に関する最も基本的な情報である1軸の応力-歪曲線すらあまり測定されていないのが実情である。

また、本来、結晶の塑性変形は転位や双晶等の格子欠陥の運動によるものであるから、これらの格子欠陥、特に、転位の性質についての詳しい知識が必要なことは言うまでもない。ここではY系およびBi系の高温超伝導体セラミックスの機械的性質および格子欠陥について最近の研究をレビューする。

2. Y 系⁽¹⁾⁽²⁾

図1にYBCOの応力-歪曲線を示す⁽¹⁾。これから、低温では塑性流動は起きないが、973 K以上の高温ではかなりの塑性流動を示すことが分かる。図2に最大応力の温度依存性を示す⁽¹⁾。

YBCOの変形機構を調べるため、高温で圧痕をつけ、その周辺の組織を電顕観察した⁽²⁾。図3は1123 Kで導入した転位のコントラスト実験の一例で、転位のバーガース・ベクトル $\mathbf{b}$ は $\langle 100 \rangle$ であることが分かる。図4は923 Kで導入した転位の一例で、1123 K変形の場合とことなり、転位が分解している。コントラスト実験(図5)の結果、積層欠陥リボンははさんで

$$\langle 100 \rangle = 1/2 \langle 100 \rangle + 1/2 \langle 100 \rangle \quad (1)$$

の分解を行なっていることが分かる。

* 名古屋大学教授；工学部材料機能工学科

** 名古屋大学講師；工学部材料機能工学科

Dislocations and Mechanical Properties in High T_c Superconducting Ceramics; Hiroyasu Saka, Kotaro Kuroda (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: high critical-temperature ceramics, deformation, mechanical properties, dislocations, grain boundaries

1990年5月29日受理

図1 YBCO 焼結体の圧縮における応力-歪曲線。

図2 YBCO および BSCCO の最大流動応力の温度依存性。○はYBCO, ●はBSCCO について得られた実験結果。破線は鈴木-竹内による理論結果⁽¹⁰⁾。

分解挙動の温度による差は以下のようにして説明できる。YBCO の場合、約 870 K に正方晶/斜方晶の相変態が起きることが知られている。この両者での結晶構造の差は、図

図3 YBCO に 1123 K で導入した圧痕周辺の転位について行なったコントラスト実験の一例。

図4 923 K で導入した YBCO 内の転位．拡張していることが分かる．

6 に示すように，正方晶(高温相)では酸素と酸素空孔が $O1$ と $O1'$ にランダムに分布しているのに対して，斜方晶(低温相)では $O1$ のみに酸素が存在して $O1'$ の位置は空孔となっている点である．すなわち，斜方晶では酸素空孔の規則化が起きていると考えることが出来る．

さて，転位の弾性エネルギーは b^2 に比例するため⁽³⁾，式(1)のような分解により，弾性エネルギーは半減する．しかし，分解により新たに積層欠陥が形成されるため，そのエネルギー(積層欠陥エネルギー：SFE)を考慮する必要がある．SFE が高ければ，転位は分解できない．

ここで，YBCO 中の転位は CuO 面と BaO 面の間に存在すると仮定する．今，斜方晶でバーガース・ベクトルが $[010]$ の転位を考える．この転位が式(1)に従って分解

図5 図4で示した拡張転位についてのコントラスト実験の結果．

図6 YBCOの正方晶(a)と斜方晶(b)の結晶構造。

することによって形成される積層欠陥では、O4がO1の直上に来ることになり、O-Oの近接対が形成される。このため、そのエネルギー(SFE)は極めて高くなるであろう。これに対して、[100]転位の分解の場合には、積層欠陥上でO4の直下には酸素は存在しないため、SFEは低いことが予想される。すなわち、斜方晶ではSFEに異方性が存在することになる。事実、Rabierら⁽⁴⁾は静水圧下の室温で変形したYBCO内で転位分解の異方性を観察している。

さて、高温相の正方晶内での転位を考えてみよう。この場合には式(1)の分解によって形成される積層欠陥は正方晶の[010]転位の場合と同様、SFEは高いと思われる。しかし、温度が下がって、正方晶/斜方晶の遷移温度に近づいてくると、両相のエネルギーの差が小さくなるため、O1とO1'が規則化する傾向が大きくなることが期待できる。このような状態で<100>完全転位が存在すると、その分解を助けるため(すなわち、SFEを低下させるため)、酸素空孔の規則化が起き、転位の周辺で局所的にCuO面が斜方晶的な配列をすることが期待できる。変形温度が高過ぎると、正方晶の構造が非常に安定なため、このような規則化は起こり得ず、従って、SFEの低下は起こり得ない。これが、1123 Kでの変形では転位の分解が起きない理由である。

YBCOの斜方晶では双晶が存在することが知られている。このような双晶を含むYBCOを473 K付近で変形すると、双晶界面の運動により、変形が進行することが偏光顕微鏡⁽⁵⁾やX線回折⁽⁶⁾から分かっている。また、変形に伴う新たな双晶の形成も観察されている⁽⁷⁾。しかし、これらの双晶による変形の量はいずれも僅かで、線材化などの大変形をこの方法で行なうことは不可能であろう。

3. Bi 系⁽¹⁾⁽⁹⁾

図7にBi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O⁺(BSCCO)焼結体の応力-歪曲線と示す⁽¹⁾。また、最大応力の温度および歪速度依存性を図1に示す。

YBCOと同様高温では軟化するが、特に、1073 Kにおける軟化が著しく、図8に示すように、90%の圧縮変形が可能である。ただし、90%にも及ぶ大変形は1073 Kでのみ可能であり、それより温度が低いと変形量は低下し、また、それよりも高温ではジグとの反応や分解が著しくなる。1073 Kでは殆ど歪速度依存性を示さないのが特徴である。

図9に変形したままのBSCCO(80 K相)内での転位の電子顕微鏡写真を示す⁽⁹⁾。これらのコントラスト実験の結果、バーガース・ベクトルは $1/2\langle 110 \rangle$ ^{††}であることが分かる。

図7 Bi系高温超伝導体セラミックス焼結体の圧縮における応力-ひずみ曲線。

図8 圧縮変形されたBi系高温超伝導体セラミックス焼結体。

† ここではいわゆる80 K相について述べるが、110 K相についても同様な結果が得られている。

†† Bi系の場合にはx-yの座標をY系の場合よりz軸のまわりに45°回転して取るのが普通であるため、最短の並進ベクトルは $1/2\langle 110 \rangle$ となる。

図9 1073 K での圧縮変形によって導入された BSCCO 中の転位について行なったコントラスト実験の一例。

変形後焼鈍した試料では $\langle 100 \rangle$ 転位も観察されるが、これらは $1/2\langle 110 \rangle$ 転位が反応した結果形成されたものと思われる。

図10は1073 Kで90%圧縮変形した試料から、圧縮方向が膜面に平行になるように切り出した試料の低倍の電子顕微鏡写真である。BSCCOの結晶が板状で概ね、 c 軸に配向しているが、必ずしもすべての結晶が c 軸配向しているとは限らないことが分かる。さらに、結晶粒界には非晶質相のような相は存在せず、極めて、清浄である。これは図11に示した高分解能電子顕微鏡写真からも明らかである。

図10 圧縮軸を含む BSCCO 膜面の低倍の電顕観察。

4. 超伝導体セラミックスの変形機構

最近、鈴木と竹内⁽¹⁰⁾はパイエルス力とキンクエネルギー計算より、ペロブスカイト結晶の降伏応力を温度の関数として評価している。その結果を図2†に示すが、これま

図11 圧縮軸を含む BSCCO 膜面の高分解能電顕写真の例。

† 鈴木・竹内は Y 系および Bi 系超伝導体セラミックスが正方晶であることを無視して、2 次の迂り系に対してもパイエルス力を計算しているが、実際には 2 次の迂り系は活動しない。

でに述べてきた実験結果と驚くべき一致を示しており、超伝導体セラミックス内での転位は 973 K 程度以上で迂り運動を行なうことが、実験・理論の両面から確かめられたといえよう。

しかし、これらの転位のバーガース・ベクトルは c 面に限られるため、多結晶体が一般的な変形をするには独立した迂り系の数が 5 以上必要であるという von Mises の条件⁽³⁾⁽⁸⁾を満たすことは出来ない。しかし、実際には図 1 や図 7 に示すように、高温では塑性流動を示している。この傾向は特に Bi 系で著しい。つまり、転位の迂り運動以外の変形機構が活動していることになる。このような機構としては双晶変形、粒界迂り、粒界での空隙の形成による見掛け上の変形が考えられる。YBCO では室温のような低温では斜方晶で双晶変形をすることが見出されているが、高温の正方晶ではそのような双晶変形は見出されていない。また、Bi 系では双晶変形は見出されていない。

Y 系と Bi 系の機械的性質に関する最大の差異はその可塑性の差であろう。YBCO では高々 40% 程度の変形が、非常に小さな歪速度 (10^{-5} s^{-1}) のみ可能であるのに対して、Bi 系ではかなり大きな歪速度 (10^{-4} s^{-1}) でも 90% にも達する変形が容易に達成される。さらに、Bi 系では粒界の接合性が極めて良く、清浄なのに対して、YBCO ではかなりの空隙が形成されている。従って、この両者の変形機構は異なると考えられる。

Bi 系では 1123 K 付近で部分融解が起きることが知られている⁽¹¹⁾。この部分融解が高温変形中に粒界で優先的に起きると考えると、Bi 系の試料の大きな可塑性が説明できる。すなわち、粒界が融解しているため、粒界迂りや拡散が容易に起きる結果、極めて低い流動応力で変形し続

けるのであろう。変形後室温への冷却過程で融解した粒界は再び凝固し、室温では清浄な粒界が得られる。YBCO ではそのような部分融解が起きないため、巨視的な変形はむしろ、粒界での空隙の形成によっているものと思われる。このような観点から言えば、高温での加工による線材化は Bi 系の方が Y 系よりも有望といえる。

なお、変形後の超伝導特性については記述する紙面の余裕が無かったが、変形直後は超伝導特性が劣化するが、変形後適当な熱処理を施すと、超伝導特性は回復することを付け加えておく。

文 献

- (1) H. Saka, J. Inagaki, T. Yoshida, T. Murase and K. Kuroda: JJAP Series 2, Lattice Defects in Ceramics, (1989), 143.
- (2) T. Yoshida, K. Kuroda and H. Saka: Phil. Mag., A., 印刷中.
- (3) J. P. Hirth and J. Lothe: *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill, New York, (1968).
- (4) J. Rabier and M. F. Denanot: Revue Phys. Appl., 25(1990), 55.
- (5) T. Hatanaka and A. Sawada: Jap. J. Appl. Phys., 28(1989), L392, L794.
- (6) 成田舒孝, 三科正太郎, 東田賢二: 日本金属学会講演概要, (1990), p. 162.
- (7) B. Ja. Farber: 私信, (1990).
- (8) R. von Mises: Z. ang. Math. Mech., 8(1928), 161.
- (9) T. Murase, K. Kuroda, K. Suzuki and H. Saka: Phil. Mag., A., 印刷中.
- (10) 鈴木敬愛, 竹内 伸: 応用物理, 58(1989), 1743.
- (11) Y. Oka, M. Yamamoto, A. Yuba, H. Kitaguchi and J. Takeda: Jap. J. Appl. Phys., 27(1988), L1429.