

トライアルユース 課題実施報告書

課題番号

2003B0449-NI-np-TU

実験課題名 応力負荷状態での Bi2223 超伝導複合テープ材中の Bi2223 繊維の歪のその場測定

実験責任者所属機関氏名

京都大学 国際融合創造センター
奥田 浩司

使用ビームライン

BL-46XU

配分ビームタイム

2003.12.10 10: 00-12.13 10: 00

[1] 背景と実験の目的

Bi2223/Ag 超伝導複合線材は高温超伝導セラミックス材料の中では工業的なプロセスによる安定した長尺化が成功している 数少ない材料である。従って高温超伝導材料の実用線材として、成型加工時における加工歪、および使用環境、すなわち通電時のローレンツ力や冷却に伴う熱ひずみなどの応力環境における材料特性、特に信頼性の評価が重要な段階にある。Bi2223/Ag 超伝導材料は図1 に示すように Ag 合金シース中に多数の Bi2223 セラミックファイバーが純銀中に分散配置された超伝導複合体を埋め込んだ断面形状を持っている。このような構成



を反映し、応力負荷時の複合体の応力-歪曲線は図2 に示すように複雑な形状を持つ。第一段階は弾性変形領域であり、その後 Ag 合金の部分が降伏して塑性変形を開始し、一方の Bi2223 繊維は弾

図 1 試料の断面写真。Ag 合金シースに被覆されて純銀と Bi2223 繊維の複合体部分が存在する。本超伝導線材は製造時の熱歪が Bi2223 の引張り破壊を抑制する。

性変形を続ける。最終段階では Bi2223 繊維の破断が進行するため、応力はほとんど変化しないまま複合体の歪が増加し、破断に至る。超伝導材料としての顕著な特性劣化、すなわち臨界電流密度の低下は破断直前に認められ、機械的な超伝導フィラメント破壊現象との直接的な対応が可能であると考えられる。そのため力学的な複合体破壊モデルによる Bi2223 繊維の破壊過程の解析に基づいた超伝導特性劣化メカニズムの解析と長尺化による特性変化の見積もりが試みられてきている。力学的な解析モデルにおいては、Ag 合金シース材、Bi2223 繊維、内部の純銀層などの個別の材料の力学的なデータに基づいて複合体の力学特性を予測する。その場合、弾性定数などは物質固有のものであるが、材料強度や破壊強度

分布は材料の組織に依存する量であるため、複合体モデルによる解析と引張試験などの実験との対応から決める必要がある。長尺化における材料特性評価に重要なポイントは Bi2223 繊維の強度分布関数の形状を如何に見積もるかという点に集約することができる。このような解析においては複合体強度の見積もりをおこなう解析精度が直接 Bi2223 繊維の破断強度分布解析の精度に結びつくため、複合体モデルの中に実際の試料の力学特性を反映させることが重要である。Bi2223/Ag 超伝導線材では引張変形中に実際各構成要素がどれだけの応力を負担してどのような歪状態にあるかを実測した例はない。したがって長尺化のための強度分布見積もりのためには、応力の大部分を負担し、かつ超伝導電流を担う Bi2223 繊維の応力負荷下における実際の歪分布を実測することが不可欠である。そこで本申請では最終的には応力負荷状態での Bi2223/Ag 超伝導複合線材中の歪の分布状態を評価する方法を確立することを目指し、その第一歩として In-situ での応力負荷による複合体中の Bi2223 繊維の歪の変化を明らかにすることを通じて本実験で用いた手法での歪の見積もり精度などについて検討した。

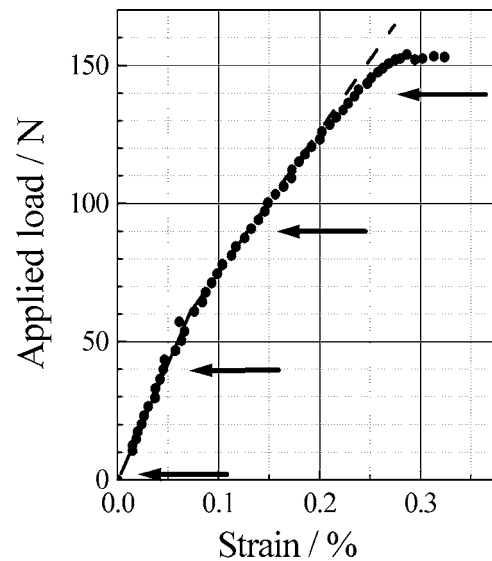


図 2 使用した Bi2223/Ag 超伝導多芯テープ材の応力-歪曲線

[2] 実験方法

測定は BL-46XU 設置の多軸回折計を用いておこなった。回折計の試料位置に位置微調整用の x y ステージをマウント,その上にロードセル付の応力負荷装置を作成し,マウントした。x y ステージはトリアルユース関連装置として JASRI により整備されたものである。応力負荷装置を多軸回折計にマウントした状態を図3 に示す。装置の重量によるカイサークルの歪を防ぐために上部よりゴムによって部分的に支持されている。また、試料位置の回転中心からのずれは直接角度精度に影響するため,ビームと垂直方向、平行方向2 方向から c c d により位置をモニターした。

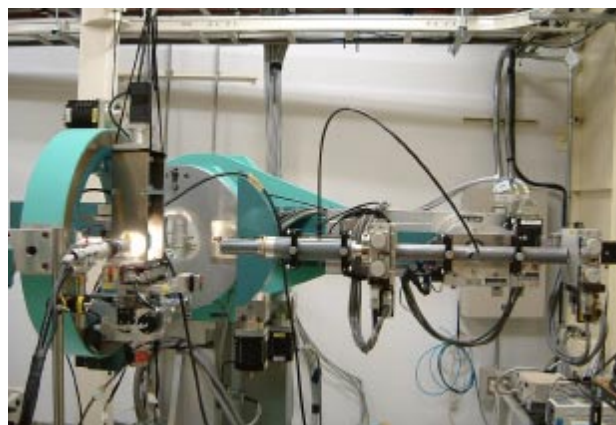


図3 BL- 46XU の多軸回折計での実験配置

測定光学系としては、得られる回折強度と必要な分解能、光学系の安定性(応力負荷装置の重量の影響が不明であったため)などを勘案し、ビームサイズとしては $0.1 \times 0.5 \text{ mm}$ 、検出器スリットは第一段(ビームセンターより 570 mm)を $0.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ として、第二段スリットはビームにまったく触れない状態に開放した。この状態での 2θ スキャンのビームプロファイルは幅約 0.023° の台形状であり、ビーム高さとしスリット幅からの予想値 (0.024°)とほぼ等しい。図4は多軸回折計にマウントした応力負荷装置の試料周りの写真である。図の側面にある窓は側面から試料位置をモニター

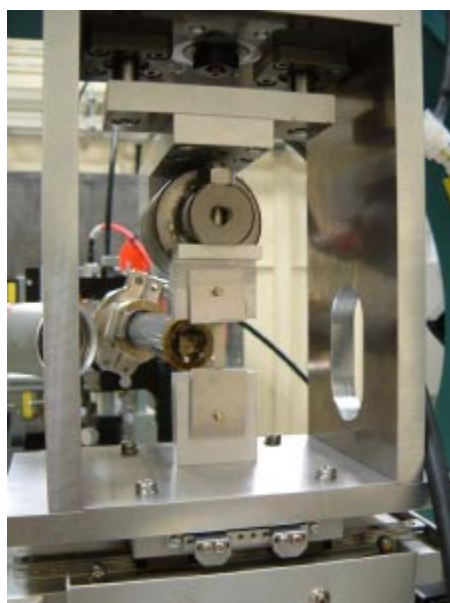


図 4 多軸回折計上にマウントした In-situ 引張試験機。

するためのものである。写真では上下ピンに差し込む形で試料が取り付けられている。実験ではこの試料をハッチ外からの応力制御によって引張り、一定応力値での引張り方向(上下方向)の格子定数変化を透過配置の回折によって測定した。

<測定条件> 試料は上記図 4 にも示されているように、試料ステージに垂直に固定され、応力負荷方向は試料の長手方向(ステージ垂直方向)である。Laue ケースの $\theta-2\theta$ 測定を行うので散乱ベクトルは常に応力負荷方向を向く。従って本実験結果は直接引張変形時の歪として力学モデルへのフィードバックが可能なデータとなる。銀シーステープ法で作成された複合体中の Bi2223 繊維はテープ面垂直方向に c 軸が強い配向をもつことが知られている。予備実験では面内において強い a 軸および b 軸の配向は認められなかった。そのため、本実験では透過法によって a, b 軸に対応する回折ピークとして、(200) / (020) および (220) を測定した。

測定は図2に示す応力-歪曲線のうち、典型的な試料の状態として荷重 0N, 40N, 90N, 140N の4水準を選び、一定応力下での回折ピークを定点で測定した(実験1)。また、中心位置をはさんで何点かでの回折ピーク位置の測定を行った(実験2)。Bi2223 繊維の残留応力評価のため、引張試片と同じロットのテープから Ag の選択溶解によって抽出した Bi2223 繊維についても回折ピークの位置を測定した。

<波長> 測定試料は図1に示すような Ag/Bi2223 複合材であり、重元素を含み、比較的厚い試料である。したがって Laue ケースの実験では十分な透過能をもつエネルギーを使う必要がある。図5は Ag および Bi2223 に対する線吸収係数の逆数を X 線エネルギーの関数としてプロットしたものである。図より Ag の吸収端直前のエネルギーが透過能と分

解能のバランスという意味で適していると考えられ、24.5keVでの実験を計画した。実際の実験においてはアンジュレータの仕様上、入射 PhotonFlux が大きくとれ、かつ透過能のロスがそれほど大きくならないという条件で 22keVに変更した。

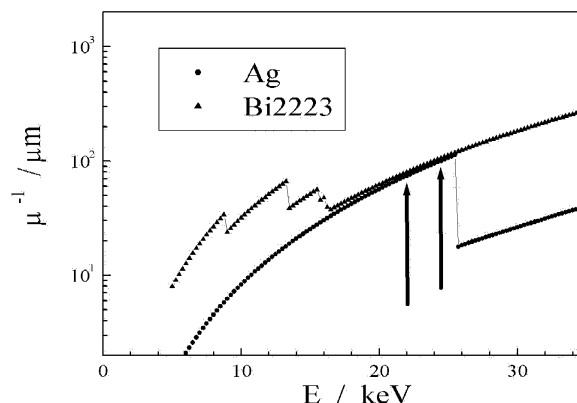


図5 AgBi2223相の吸収係数の逆数のエネルギー依存性

〈角度標準〉 本実験では試料の形状から内部標準法は使えず、また応力負荷装置の重量などの制限により、試料を大きく回転することも困難である。したがって今回は

角度標準の粉末試料を試料表面に塗布する方法を選んだ。標準試料として CeO2 は散乱能が大きく、薄い塗布で十分であるという長所がある。しかし CeO2 の格子定数が Bi2223 の a,b 軸の格子定数とほとんど同じであるため、本実験では Si パウダーを用いた。当初は試料表面に薄く塗布することで十分な回折強度が得られると予想していたが、測定の結果、Bi2223 と同程度の時間で測定可能な回折強度を得るためには比較的厚く塗布する必要があることが判明した。そのため、位置によって厚さが変動する Si 塗布層の厚さの見積もりも、抽出 Bi2223 繊維による無応力 Bi2223 繊維の回折線との比較のために角度校正上重要な検討項目となった。

[3] 実験結果および解析

図6は Si 標準試料塗布前の試料の $\theta-2\theta$ スキャンの結果を示している。散乱ベクトルは上述のとおり、引張り方向を向いており、Bi2223 の c 軸に関連する明瞭なピークは観察されない。また、Ag からの回折ピークも観察される。Ag の回折ピークについては後述のように解釈が非常に複雑であるため、ここでは解析の対象としない。なお、図

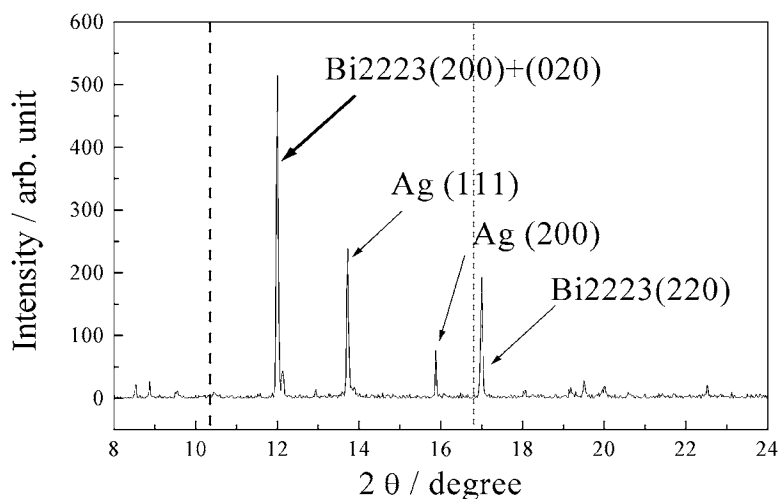


図6 Bi2223/Ag 超伝導複合テープ材の透過エックス線回折プロフィール。

中の破線は Si の回折線の現れる位置である。

実験1 の Bi2223 ピークの変化を図 7(a)(b)に示す。横軸の角度に関し、抽出 Bi2223 繊維については Si 粉末ピーク的位置を利用した補正を、0N から 140N のデータについては Si パウダーのピーク中心値を用いた相対位置の補正と試料厚さに関する Si ピーク位置の相対補正を行った。この際の相対補正から算出された Si 塗布層の中心位置の光学中心からの偏移量は $316\mu\text{m}$ となり、試料厚さ ($300\mu\text{m}$) と同程度の厚さの Si 塗布層を用いたため、妥当な数値であると考えられる。

Bi2223 の (200) + (020) (以後 200 と略記) および Bi2223 の (220) とともに負荷応力の増加とともにピーク位置が低角度側にシフトしており、引張歪による格子定数の増加に対応している。また、両図に示されている抽出繊維からの回折ピーク位置はほぼ 40N 応力負荷時の近傍にあり、複合体内部では外部からの応力負荷がない場合、Bi2223 繊維には圧縮応力がかかっていることを示している。

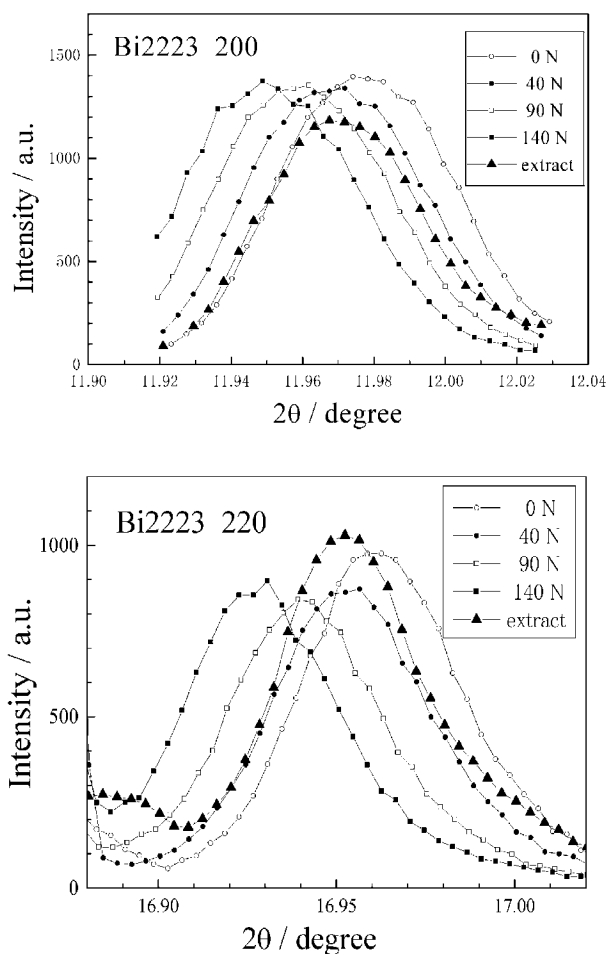


図 7 負荷荷重に対する Bi2223 の回折プロファイルの変化. (a) (200) (b) (220)

<残留歪の評価結果>

図 8 はこれらの回折ピークより求めた応力負荷下での歪を複合体への負荷応力の関数として求めたものである。二つの指数を用いた計算結果の間には約 15%の差があるが、無負荷時の複合体中の Bi2223 繊維は約 0.05%の圧縮歪、また 140N(122MPa)の負荷時には約 0.15%の引張歪を持つことが明らかとなった。実験では 155N の応力負荷により、約 10 分の時間遅れ後に試料は破断した。この結果は同じ試料の引張試験の与える破断応力とも一致する。今回の結果を利用すると Bi2223 超伝導複合テープ中の Bi2223 繊維のマクロな破壊時の歪は約 0.17%であり、応力無負荷状態では熱残留応力に起因する 0.05%の圧

縮応力をうけているために破断までの歪振幅として 0.22% が得られることが明らかとなった。

従来の応力歪曲線からの残留応力解析においては力学試験によって得られた複合体の応力歪曲線を、Ag 合金、Bi2223 セラミックス、純 Ag 個別の力学特性から合成・解析する連続体力学モデルを利用して解析している。この解析からは、Bi2223 繊維の残留歪成分は約 0.1% の圧縮であり、

破断時までの歪幅は 0.28% という結果を得ている。引張試験の解析を今回の X 線回折による Bi2223 繊維の歪の直接測定と比較すると、今回の結果では

- (1) 残留歪の符号はいずれも圧縮であるが、回折線シフトから求めた繊維の残留歪はマクロな計算値と比べ、約 5 割程度しかない。
- (2) 引張荷重負荷時の回折線より求めた Bi2223 繊維の歪は、引張試験から得られる応力歪曲線から得られる平均歪に対してわずかながら直線関係からずれている。高応力側で平均歪の増分のほうが大きくなる傾向が認められる。

の 2 点が特徴として挙げられる。

<角度誤差の見積もり>

以上の解析結果では、残留歪の見積もりが重要な結果の一つとなっている。残留歪の見積もりにおいては抽出 Bi2223 繊維と Ag/Bi2223 複合材の Bi2223 相の回折ピークの位置を比較する。そこで本実験における角度精度を決める因子について考える。

本実験では図(a),(b)にあるように、負荷応力による回折ピークのシフト量は最大約 0.02~0.03° の程度である。これに対して光学系が理想的でないことによる影響は

- A) ビームサイズの影響
- B) スリットサイズの影響
- C) 試料位置の影響

が主要なものであると考えられる。上記のうち回折ピーク角度のシフトを生じる要素は C) であるため、この影響について以下のように見積もった。

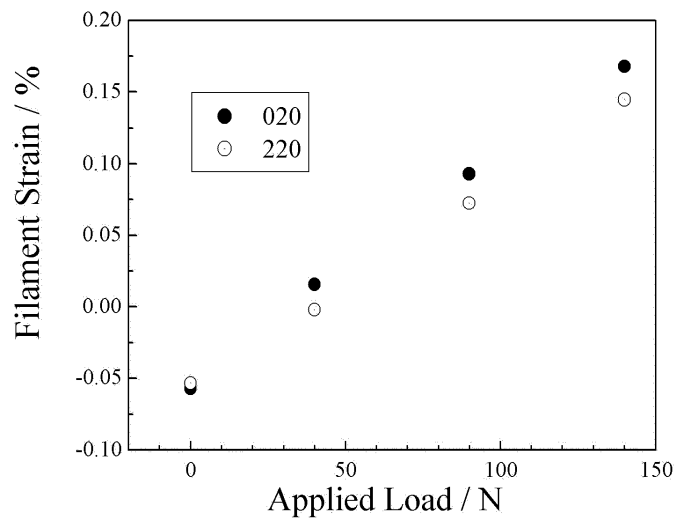


図 8 負荷荷重に対する Bi2223 繊維の負荷方向への歪の変化。

試料のオフセンター補正については、反射配置の場合には試料に対して半割をおこなった上で侵入深さの補正が必要になる。一方今回の透過配置での実験では試料平均としてのピーク位置のみに興味があるため、厳密に検出器側にダブルスリットを設定して交差体積を限定する方法は採らず、試料中心が回転中心と一致するという設定で十分であると考えた。試料厚さが 0.3mm (うち Bi2223 層は図1 にあるとおり、中心の約 0.1mm) であり、ビーム高さ (0.1mm)、回折の最大角 ($2\theta=17^\circ$) から、厳密な交差体積を作るスリット設定はむしろ測定の安定性を損なうだけであると考えたからである。このような配置においては試料のセンタリング精度が最も重要な因子となる。図9 は多軸回折計の側面からの CCD による試料の画像である。側面は楕円形の外形を持っているため、厚みの中央部分のみが明るく観察される。試料ステージでの前後移動により、この厚さは約 $50\ \mu\text{m}$ と見積もられた。実験では画面上で各スキャンごとにセンタリングをおこなっており、その目視による位置あわせ精度を厚みの $\pm 10\%$ 程度と見積もると、対応する角度誤差は Bi220 でも $1.7 \times 10^{-4}^\circ$ となり、実験の解析データの最小シフト量よりも一桁以上少ない影響しか与えないことがわかる。従って今回の実験では 0N~140N の複合材、ならびに抽出 Bi2223 材料共にオフセンターの誤差は歪シフト量に対して無視しうると考えられる。



図9 側面カメラによる試料の中心位置調整

<Ag のピーク解析について>

上述の議論から同様にして、Ag のピークの場合には逆に状況が極めて複雑であることがわかる。すなわち、図1 に示されるように複合材は試料の両外縁部に Ag 合金、中央部に純銀と Bi2223 繊維からなる複合部が存在する。中央の純銀は降伏応力が極めて小さいため、残留応力状態ですでに降伏していると考えられている。一方、両側の Ag 合金はその中心がおおよそ $250\ \mu\text{m}$ 離れているとすると、概算で先ほどの 50 倍、 8×10^{-3} 度程度の角度ずれを生じることになり、スリット幅で決まる半値幅の半分程度のピーク位置のずれのある 2 つの回折線が重なり、かつ、部分的な塑性変形組織をもっている。さらに、Ag 合金層は位置によって回折強度に 2 桁近い違いが観察され、位置によって配向が異なると予想される。従って残留歪の見積もりという観点からは Ag 合金層側が引張残留応力下にあることを実証することが望ましいが、今回の測定では In-situ 装置の重量などの制限で回折計での試料の角度可変領域が限られ、定量解析に関する議論をおこなえるだけのデータを取得できなかった。

[4] 今回の実験結果に関する問題点と要検討事項

本実験では Bi2223/Ag 複合多芯テープ材に対する透過配置でのその場内部歪評価の最初の試みであるため、ビームラインでの測定条件の検討や問題点の洗い出しなどをおこないながらの実験となり、測定方法や装置に関してもいくつかの改善すべき個所が見つかった。

1. CeO₂ 代替の重い標準粉末試料の探索
2. χ サークル内にマウント可能なコンパクト軽量引張り試験機の開発
3. 銀の歪の測定

銀についてはそもそも塑性変形領域の多結晶体の微小な歪を定量的に測定可能かという問題があるが、1 および2 については実験を歪分布などのより精密な分布解析に発展させるためには解決すべき課題である。2.については今回の試験機の重量の問題により、カイサークルの回転など、測定の自由度が大幅に制限された。集合組織の検討を平行しておこなうためには In-situ 装置の軽量化が重要な課題である。また、1 は角度標準試料の薄い塗布で十分な強度を得ることが重要であるため、適当な代替試料を探さなければならない。

[5] 今回の結果の意義と今後の研究方針

従来の多繊維超伝導複合線材の超伝導特性に対する応力効果の研究から、超伝導複合線材における超伝導特性劣化メカニズムが、その複合材料としての Bi2223 超伝導フィラメントの破壊の力学的破壊モデルによってよく説明され、この材料の長尺化における信頼性評価をおこなう際に極めて有力な評価方法であることが知られている。しかし力学モデルの構築に使われる材料パラメータの中には、単に物質を指定するだけでは決まらない組織に依存する部分があるため、そのモデルの記述精度は必ずしも良好ではない部分が残されていた。このような背景を前提として[3]章の残留歪解析結果に則して本申請で得られた結果の意義を述べると、

- (1) の結果は Bi2223 層の強度分布と複合材料としての応力下の破壊挙動を結びつけるモデル化の部分で極めて重要なフィードバック情報である。長尺化による性能劣化を見積もる上で、荷重負荷下での破壊開始の確率分布関数を正確に見積もることが直接的には最も重要になる。力学モデルからの計算だけでは、Ag 合金層の降伏挙動や非理想的な形状をもつ Bi2223 フィラメントの実効的な弾性定数など、組織に依存する定数が存在するために精度のよい計算が困難である。そのため、現実を表現するモデル構築の上で Bi2223 フィラメントの破壊を防ぐバイアスとなる残留歪や荷重負荷下での要素繊維の歪の実験値が極めて重要な情報になるからである。本結果を取り込んで Bi2223 フィラメントの破壊モデルを精密化する予定である。
- (2) の結果についても、その場回折実験をおこなった結果初めて明らかになった重要な知見である。すなわち、Bi2223 セラミックスは脆性材料であるため、通常は弾

性変形領域から直接破断に至る．ところが通常複合材料の変形において **Bi2223** 層の弾性変形領域であるとされている応力範囲において、本実験では明らかに弾性的な挙動からのずれが認められた．この点はマクロな繊維破断モデルよりもよりミクロな階層での微小破壊の開始を示唆しており、本超伝導複合材料における力学モデルの階層化の必要性を歪データの側面から示していると考えられる．

従来応力負荷による **Bi2223** 繊維破断に関連した超伝導特性の喪失に関する研究が進められてきた．一方、落合らによる最近のメゾメカニクスによる力学特性解析と変形組織観察の対応付けにより、それに先立つ微小変形での超伝導特性劣化について、繊維破断よりもよりミクロなレベルでのき裂進展メカニズムとの相関が明らかになりつつある．すなわち超伝導特性の微小な劣化までを含む信頼性解析においてはマクロな繊維破断よりもよりミクロな繊維内部レベルでの破壊モデルを含んだ階層的なモデルの構築の必要性が明らかになりつつある．今回の成果はビームサイズからフィラメント複数本の平均値の結果を与えているが、**Bi2223** フィラメントの集積破壊モデルを使ったモデルの定量性向上に必要な情報を与えるのみでなく、フィラメント自身の歪状態と試料のマクロ歪とが弾性変形領域であるにもかかわらず完全には一致しないという重要な結果を与えており、上述のミクロな破壊モデルとの定量的橋渡しをする結果になると考えられる．

今回は実験手法の試行的な面もあったため、細かい定量議論をするためには実験点が（応力レベル、測定回数共に）不足している点は否めない．しかしながら、今回の実験結果は本実験手法を上述のような方針で改良することにより、具体的にメゾメカニカルモデリングに組み込める重要なパラメータであると共に、新たな微小損傷にかかわる歪を検出していると解釈できるデータも得られており、この方向での追加実験により実使用高温超伝導複合材料中の超伝導フィラメント自身の劣化メカニズムの定量データが確実に得られると期待できる．

また、もう一つの実験のねらいであった位置走査による歪の不均一性の検討は、長尺化による特性変化の評価には極めて重要なデータである．今回の実験では試料回転中心ずれの影響は原理的に問題ないと考えられるものの、標準試料の厚さ均一性や重いステージを移動させた場合の再現性など、微小な角度シフトを問題にするのに対して現状では誤差を抑えきれておらず（ 10^{-3}° ）、この点の改善が必要である．この点に関しては上述の角度標準試料方式の再検討（重元素化またはアナライザ方式）と、**In-situ** 装置軽量化によって解決を図りたいと考えている．

謝辞

本課題遂行にあたり、実験準備から測定立ち上げまでお世話をいただいた **JASRI** 産業応用グループ、佐藤真直博士、**BL46XU** 担当水牧一朗博士をはじめとする関係各位に感謝します．また、本実験で用いたその場引張り装置をはじめとするアタッチメントなどは共同

実験者である京都大学落合庄治郎教授を代表者とする文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(B)(2) 14350360「超伝導材料複合線材の力学的見地からの高臨界電流確保用件の解明」により作成されたものである。