

実施課題番号： 2006B0213 (※)

実施課題名： ReBCO coated conductor 中の残留歪と臨界電流の可逆性
- 真性歪を最適化した ReBCO Coated Conductor の結晶成長に向けて -

実験責任者所属機関及び氏名： (財) 応用科学研究所 長村光造 (0007969)
共同研究者： 京都大学工学研究科 足立大樹 (0008383)
日本原子力研究開発機構 町屋修太郎 (0013045)
京都大学工学研究科 菅野未知央 (0017773)

使用ビームライン： BL46XU

実験結果

1. 利用目的および成果の概要

次世代高温超伝導線材 ReBCO C.C.は多層複合材料であるため各層には不可避免的に残留歪が存在する。このときある大きさの圧縮残留歪が存在すると実際の使用環境中で超伝導臨界電流が最大になることを申請者等は見出し、世界に先駆けて計算等によりその最適残留歪の推定を行い、ReBCO C.C.の超伝導臨界電流の歪依存性の解釈を行い、ある程度の成功を収めてきた。しかし真の高性能化のためには残留歪および歪応答特性を定量的に把握し、製造プロセスに反映させることが非常に重要であることわかってきた。そこで本提案では ReBCO C.C.中の超伝導層に残留する歪の直接測定を行い、我々の解釈の正しさとともに、その情報を結晶成長プロセス条件に反映させ、残留歪（真性歪）を最適化させた世界で最高性能の実用超伝導線材を成長させる実験的条件を明らかにすることを目的とした。

そこで具体的には NEDO グラントにより共同研究を実施している AMSC 及び THEVA 社から YBCO 及び DyBCO C.C.の提供を受け、引張荷重を与え残留歪状態を変化させた試料について SPring-8 で測定した格子定数から残留歪を算定し、モデルにもとづく予測される歪との比較を行い、計算モデルの補正と、補正モデルにより超伝導臨界電流の引張歪依存性の最適条件を明かにし、多層組織の構造条件を結晶成長プロセスに反映させることにした。

今回は次の2系統の材料に予備処理を加えた試料を残留歪測定に用いた。

(1) A 社製 YBCO C.C.は基板に厚さ 90 μm 程度の Ni-W 合金、バッファ層として約 1 μm 厚さの YSZO、約 1 μm 厚さの酸化物超伝導層、数 μm 厚さの Cu ラミネート層が付けられておりその厚さは約 100 μm 程度である。この複合多層試料に数種類のレベルまで応力を1回あるいは複数回印加/除荷ものを準備した。

(2) T 社製の YBCO C.C.および DyBCO C.C.は基板に HastelloyC276、バッファ層に MgO、

酸化物超伝導層、Ag のラミネート層が付けられておりその厚さは約 100 μm 程度である。引張荷重をかけたものと、かけないものを用意した。

実際に上記 2 系統の試料について精密格子定数測定を実施したが、ここでは A 社製 YBCO C.C.の結果を報告する。T 社製の YBCO C.C の測定結果については絶対値の議論が必要であり、現在その方策を検討中であり、解決次第報告したい。

2. 実験方法

2. 1 試料

(1) A 社製 YBCO C.C.は基板に厚さ 90 μm 程度の Ni-W 合金、バッファ層として約 1 μm 厚さの YSZO、約 1 μm 厚さの酸化物超伝導層、数 μm 厚さの Cu ラミネート層が付けられておりその厚さは約 100 μm 程度である。この複合多層試料に数種類のレベルまで応力を 1 回あるいは複数回印加/除荷ものを準備した。

2. 2 室温引張試験

予備試験として室温で引張試験を行った。チャック間距離 60mm でその中央に Nyilas 型伸び計 (ゲージ長 25mm) を装着した。初歪速度 $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で試験を行った。単純引張ではある歪 (Aa) まで引張ったあと、除荷しゼロ応力での永久歪 (Ap) を測定した。第 2 の試験では荷重と除荷を繰り返し、その都度 Aa, Ap を測定した。

2. 3 精密格子定数測定

精密格子定数測定を SPring-8-46XU ビームラインで実施した。前以て室温引張試験をしたテープ状試料をホルダーに取り付け僅かに引張荷重をかけ試料を真つすぐにした。用いたビームは 19.51keV ($\lambda=0.0635562\text{nm}$) であった。ビームは透過の条件でテープの長手方向に回折した YBCO (YBa₂Cu₃O_{6+d}) 相の (200), (020), (400), (040) の 4 本の Bragg ピークの回折プロファイルを精密に測定した。

2. 4 臨界電流の引張歪依存性の測定

液体窒素温度で試料を引張り試験機に取り付け一定の荷重の下で、試料に電流を流し I-V 特性を計測した。これよりある応力 R および歪 A のもとでの臨界電流 I_c を決定した。

3. 結果と考察

3. 1 室温引張試験

室温での引張試験の結果、YBCO coated conductor の弾性限は $R_{e.l} = 120 \text{ MPa}$ and $A_{e.l} = 0.1 \%$ 、0.2%耐力は $R_{0.2p} = 336 \text{ MPa}$ で対応する引張歪は $A_{0.2p} = 0.47\%$ であった。初期勾配からの弾性係数は $E_c = 122 \text{ GPa}$ であった。複合則によれば弾性係数は次式で与えられる。

$$E_c = \sum V_i E_i \approx V_{Ni-W} E_{Ni-W} + V_{Cu} E_{Cu} \quad (1)$$

ここで V_i は各成分の体積分率である。体積の大半を占める Ni-W 基板と Cu ラミネート層の弾性係数は $E_{Ni-W} = 117$, $E_{Cu} = 130$ GPa であったので、(1)式から求められる弾性係数は 124 GPa となり、ほぼ実測値に近いことから、この coated conductor の機械的性質は2つの金属的成分によって説明できることがわかる。

次に引張力を荷重・除荷させて引張歪 (A_a) と永久歪 (A_p) との関係調べた。結果を図1に示すが、(1)弾性限内では永久歪がゼロである、(2)弾性限を越え、0.2%耐力の間では永久歪が徐々に増加する、(3)0.2%耐力を越えると引張歪に比例して永久歪が増加する。といった3段階の変化があることが明らかとなった。

3. 2 精密格子定数測定

室温で種々の引張り変形を加えた試料について SPring-8 で精密格子測定を行った。表1に示すように、試料 B では引張り応力を 280MPa まで加えたあと除荷したもので、引張歪と永久歪量は表中に示す値となった。試料 C では 280MPa と 28MPa の間で50回繰り返し変形を与えたものである。

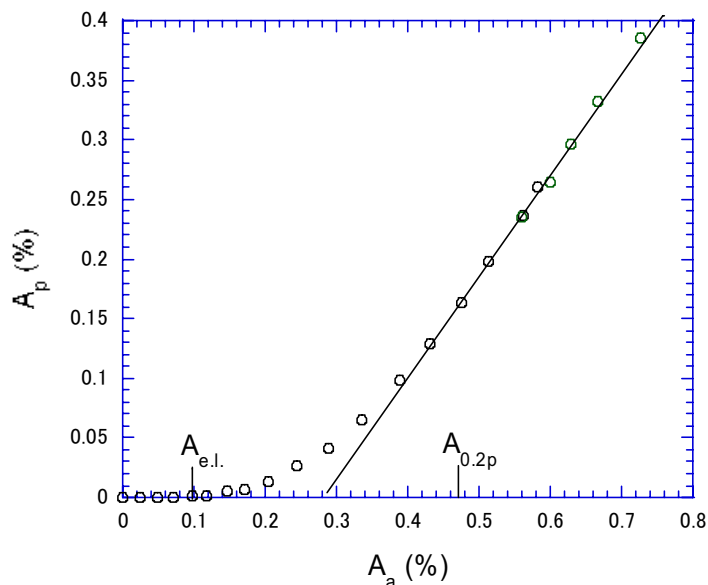


図1 室温で求めた引張歪と永久歪の関係

表 1 精密格子定数から求めた格子歪と機械試験から求めた永久歪の関係

Symbol	Treatment	$\Delta b/b$ (020) [%]	$\Delta b/b$ (040) [%]	Applied Strain Aa [%]	Permanent Strain Ap [%]
A	As received	0	0	0	0
B	280 MPa load	0.047	0.033	0.30	0.04
C	280/28 MPa 50 Fatigue	0.078	0.067	0.325	0.075
D	325 MPa load	0.105	0.097	0.435	0.128
E	1.6% strain	0.258	0.229	1.6	1.27

ここでは(020)、(040) Bragg ピークのみのデータを用いた結果について示すことにするが、as-received の試料の格子定数からの変化の割合を表 1 に示す。いずれの変形試料でも格子定数は増加する。つまり YBCO 層はプラスに歪むことを示している。また歪量は永久歪量とともに増加する。この関係をさらに図 2 に示す。B,C 試料ではほぼ直線上にのる。

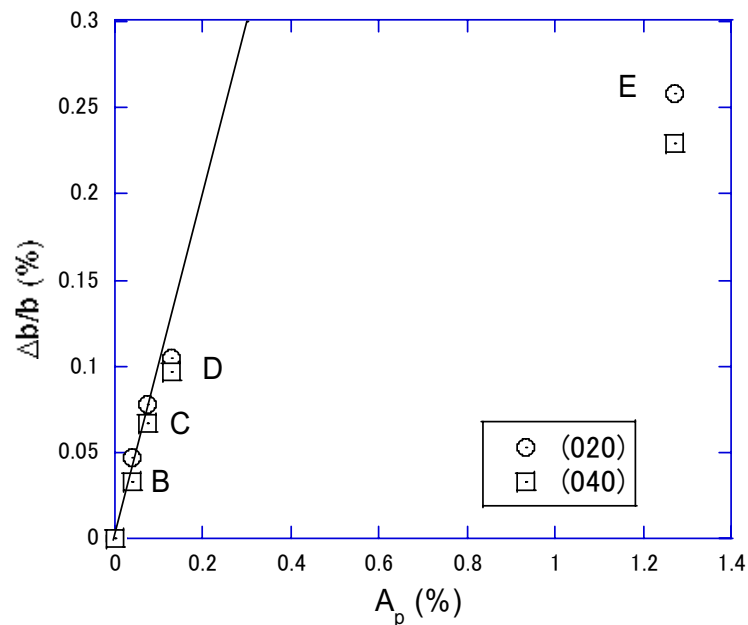


図 2 格子定数の変化量の永久歪量依存性

これは試料に加えた力を除いたとき、試料全体の歪量(A_p)と YBCO 層の歪量が同じになることであり、YBCO 層は酸化物で塑性変形しない限り、弾性的に振舞うことを意味する。試料 D では明かにこの直線からずれる傾向を示し、試料 E では大きくずれる。これは引張変形中にクラックのような損傷が YBCO 層内に発生し、除荷中に戻らないため、弾性歪が大きくなることによると推定される。

このように図 1、図 2 の関係を総合すると (1) 全体の永久変形量が小さい領域では YBCO 層も弾性的に振舞う。この領域を“マイクロ降伏”の状態と呼ぶことにする。(2) 全体の永久変形量が多い領域では YBCO 層にも脆性的な損傷が導入されるようになる。この領域を通常の“巨視的な降伏”と呼ぶ。

3. 3 臨界電流の歪依存性

図 3 は液体窒素温度での臨界電流の測定結果である。Loading は引張歪に対する依存性であり、unloading は永久歪に対する依存性である。荷重下で測定した臨界電流値が、除荷したとき元の値に戻るか、いわゆる可逆性の定義として 99% の値まで戻れば可逆的であると判定することにすれば、図 3 中で P 点まで変形させても、序荷により Q 点に戻り、永久変形はあるものの、臨界電流は 99% までに戻ること示している。これ以上変形をくわえると図 3 中に矢印で示したように臨界電流はもとに戻らない。このような振る舞いを詳しく調べると、室温で明かにした“マイクロ降伏”の領域が臨界電流が可逆的に変化する領域に対応することが明確になった。

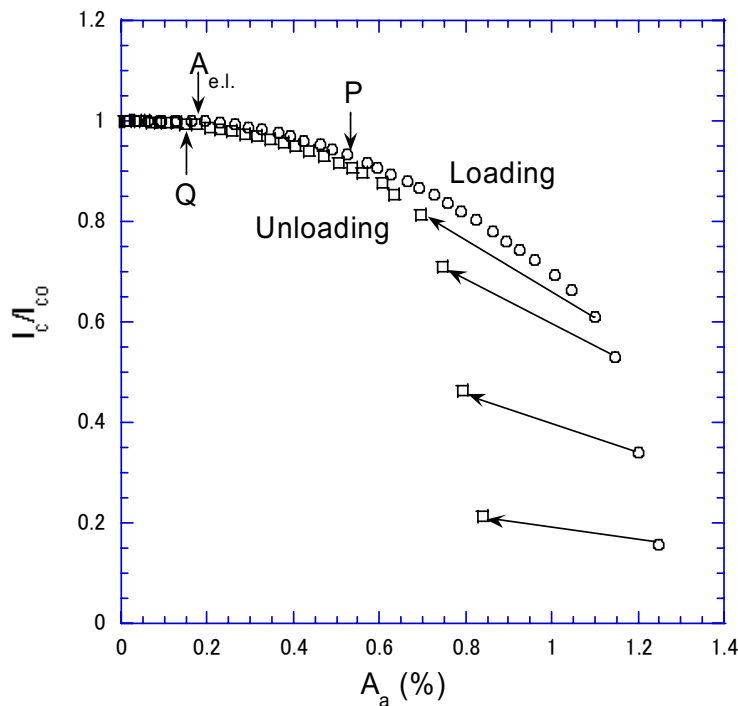


図 3 規格化した臨界電流の歪依存性

4. まとめ

今回の SPring-8 の実験の重要性は $1\mu\text{m}$ 程度の非常に薄い酸化物層の変形挙動が弾性的・脆性的に振舞うことを実験的に具体的に実証できたことで、さらに超電導特性の劣化がどの時点で開始するのかを明かにするデータとなり、非常に重要と考えられる。

超電導複合体の高性能化への指針については、如何に“マイクロ降伏”の領域を広げるかであるが、本実験で得られた数値的なデータをもとに複合体の残留応力計算の結果との対比から超電導複合体の設計に反映させ、複合体構造の最適化を行い、その成果を試料製造元の 2 社に還元する予定である。