

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：51201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06825

研究課題名(和文)大型で電磁力に耐える超電導バルクの組織構造と機械特性発現機構の解明

研究課題名(英文)Research on the microstructures and mechanical properties of large superconducting bulk materials that can endure electro-magnetic force

研究代表者

村上 明 (Murakami, Akira)

一関工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：30361033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：バルク(かたまり)形態での超電導材料として現在主流となっている希土類系の単結晶バルクと、ニホウ化マグネシウムバルクにおいて、機械的特性の改善を目的に様々な製法によるバルクの強さや破壊の原因を明らかにした。大気中での結晶成長により作製される一般的な希土類系の単結晶バルクは、必然的に気孔を含むが、高酸素分圧下での製法によりバルクに含まれる気孔は減少し、破壊強度は向上した。焼結により作製されるニホウ化マグネシウムバルクにおいても常圧で作製される一般的なものは空隙を多く含むが、放電プラズマ焼結などの圧力下での焼結により、高充填率のバルクが得られ、充填率の上昇に伴い破壊強度は指数関数的に向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超電導バルク材料を用いた応用機器の高性能化にとって、バルクの大型化は有効な手段の一つとされる。超電導バルク材料の応用において、バルクには電磁力や熱応力が作用し、それらはバルクの大型化に伴い増大する傾向にある。そのため、超電導バルク材料を用いた応用機器の高性能化にとって、電磁力に耐えるバルクであることが重要である。超電導バルクは、その作製プロセスと関係して内部に気孔や空隙を含み、それらは破壊の原因となり得る。作製プロセスの改善により気孔や空隙を排除したバルクの機械的特性と、気孔を含まない場合の破壊の原因を明らかにした本研究の成果は、バルクの開発や応用に役立つものである。

研究成果の概要(英文)：Mechanical properties of REBaCuO, RE denotes rare-earth elements, single-grain superconducting bulk materials and those of magnesium diboride superconducting bulk materials have been investigated in association with their fabrication processes, microstructures and fracture mechanisms. Conventional REBaCuO bulk materials fabricated by melt-processing in air contain pores that cause degradation of mechanical properties. Porosity of REBaCuO bulk materials has been decreased and tensile strength has been improved with increasing oxygen pressure in the melt-processing. Magnesium diboride bulk materials are commonly fabricated by sintering at ambient pressure. Mechanical properties of such magnesium diboride bulk materials are inferior to those of REBaCuO bulk materials, that is mainly due to the low packing ratio. In this study, packing ratio and mechanical properties of magnesium diboride bulk materials have been improved by using spark plasma sintering for their fabrication process.

研究分野：機械材料学

キーワード：超電導 単結晶バルク 機械的特性 破壊強度 曲げ試験 引張試験 フラクトグラフィ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超電導バルク材料(以下、「バルク」)は、超電導転移温度よりも低い温度に冷却することで、電気抵抗がゼロとなる他に、コンパクトなスペースにおいて強力な磁場を捕捉可能であることや、永久磁石との組み合わせにより安定な磁気浮上が可能であるなどの特長を有する。それによって、導体としての応用の他に、超電導バルクマグネットや非接触軸受など、医療・エネルギーなど幅広い分野において応用が検討されている。バルクを用いた応用機器の高性能化にとって、バルクの大型化は有効な手段の一つとされる。バルクの応用においては、電磁力や熱応力がバルクに作用し、それらは、バルクの大型化に伴い増大する傾向にある。そのため、大型のバルクであること、また、電磁力に耐える強さや靱性を有するバルクであることが、応用において重要となる。

現在、超電導材料の中で、REBaCuO (RE は希土類元素) がバルクの主流となっており、MgB₂ も応用にとって有望とされる。REBaCuO バルクは、単結晶の材料であり、原料を成型した前駆体を加熱して半熔融状態にした後、その上部中央に種結晶を配置して、温度勾配下で結晶成長させて作製される。一般に、この一連のプロセスは、大気中または低酸素分圧下で行われる。結晶成長後のバルクには、最大で数百ミクロンの大きさの気孔が必然的に含まれる。気孔の存在は、実断面積の減少や、その周辺での応力集中により、破壊強度などの機械的特性の低下を招く。また、大型化しようとする、種結晶から離れたところでの余分な核生成により多結晶化を生じるため、一般的な製法では、直径 60~80 mm 程度が大型化の限界とされる。多結晶化を招かず大型の単結晶バルクが得られる製法として、希土類組成勾配法と呼ばれる製法が引用文献①などで提案されている。REBaCuO バルクの一般的な製法では、単一組成の前駆体を用いられるが、希土類組成勾配法では、種結晶が配置されるバルクの中心から離れるにしたがい、徐々に包晶分解温度が低下するよう同心円状に組成を変えた前駆体を用いられる。それによって、結晶成長過程において種結晶に近いところから凝固し、多結晶化を招かず最大で直径 150 mm サイズの REBaCuO 単結晶バルクが得られるとされる。単一組成の前駆体を用いて作製される従来の小型サイズの REBaCuO バルクの機械的特性に関する研究は、これまでも国内外で行われており、データや知見が蓄積されつつあるが、希土類組成勾配法による大型単結晶バルクの機械的特性は、これまでのところ断片的にしか明らかにされていない。

MgB₂ は、超電導転移温度が 39 K 程度であり、REBaCuO のそれ (92 K 程度) と比較して低いが、単結晶化せずに焼結によって比較的優れた超電導特性を有するバルクが得られるとされる。そのため、特に大型のバルクとして有望とされる。MgB₂ バルクは、一般に常圧での焼結により作製され、充填率が低いこともあり、REBaCuO と比較して破壊強度は低い傾向にある。

2. 研究の目的

- (1) バルクの中心付近から離れるにしたがい、包晶分解温度が低下するよう同心円状に組成を変えた前駆体を用いて、希土類組成勾配法により作製された大型の REBaCuO 単結晶バルク内部の組成の異なる領域や、その境界部での機械的特性を明らかにする。
- (2) 従来の REBaCuO バルクとは異なり、新たな製法により結晶成長後のバルクから気孔が排除された REBaCuO バルクの機械的特性と、気孔が排除された場合の破壊の原因などの機械的特性に及ぼす影響因子を明らかにする。
- (3) 従来の製法とは異なり、圧力下での焼結により充填率を改善した MgB₂ バルクの機械的特性に及ぼす影響因子を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) 大型の REBaCuO 単結晶バルクの製法(希土類組成勾配法)と、その機械的特性の評価

希土類組成勾配法により大型単結晶の REBaCuO バルクを得るために用いた前駆体の概略図を図 1 に示す。種結晶に近い前駆体の中心付近では、GdBaCuO となっており、そこから半径方向に離れるにしたがい、Y の割合を 5% (Gd 95%)、10% (Gd 90%) と増やすことで、包晶分解温度の低下を図った。このような前駆体を用いることで、多結晶化を招くことなく、直径 100 mm の REBaCuO 単結晶バルクを得た。Y の割合の異なる領域や、その境界部での機械的特性を把握するために、バルク試料から試験片を採取して強度試験を行った。REBaCuO バルクは、脆性材料であることから、脆性材料の強度評価において一般に行われる曲げ試験をとし

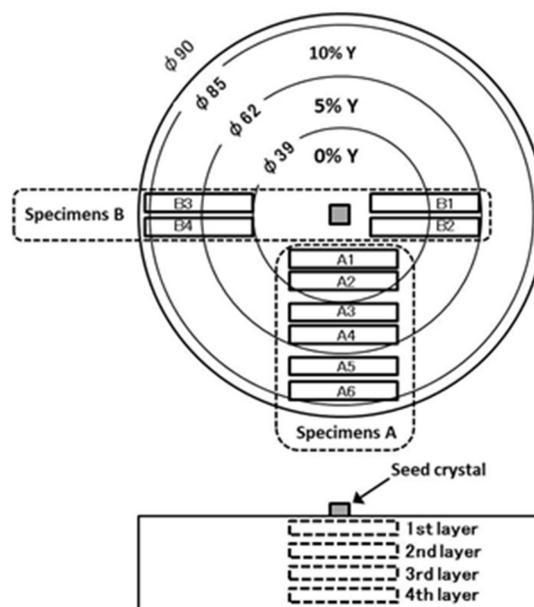


図 1 希土類組成勾配法による大型の REBaCuO 単結晶バルクの作製に用いた前駆体の概略図

て強さの評価を行った。

図1に示すように、バルク試料から曲げ試験片を採取した。組成の境界を横切らないように、Yの割合が0, 5, 10%それぞれの領域から採取した試験片を試験片A, 組成の境界を横切るように採取した試験片を試験片Bと呼ぶ。曲げ試験としては、主に3点曲げ試験と4点曲げ試験が行われるが、3点曲げ試験では、曲げ負荷により最大曲げモーメントの生じる場所が試験片の長手方向中央に限られるため、バルク試料の組成の境界と最大曲げモーメントが生じる場所を完全に一致させて境界部での強さを評価することは困難である。一方、4点曲げ試験では、内スパン（図2の長さ l ）の領域において最大曲げモーメントが生じることから、組成の境界が内スパンに含まれていれば、強さを評価できる。そのため、本研究では4点曲げ試験を採用した。大気中での曲げ試験と共に、試験片を治具と共に液体窒素に浸漬することで、バルクが実際に使用される液体窒素温度での強さの評価も行った。

(2) 気孔を含まない REBaCuO バルクの製法と、その機械的特性の評価

REBaCuO バルクは、前駆体を加熱して半熔融状態にした後、その上部中央に前駆体よりも包晶分解温度の高い単結晶を種結晶として配置し、温度勾配下で結晶成長させて作製される。一般に、この一連のプロセスは、大気中または低酸素分圧下で行われるが、前駆体の加熱を酸素雰囲気中で行うことで、気孔を含まない単結晶バルクが得られるとされる。希土類元素の種類によっては、酸素雰囲気中での作製は、超電導特性の低下を招くが、DyBaCuO バルクでは、比較的影響が小さいとされる。そこで、本研究では、酸素雰囲気中で前駆体を加熱して結晶成長させた DyBaCuO バルクの機械的特性を調査した。DyBaCuO バルクの結晶成長における雰囲気概略図を図3に示す。50%, 75%酸素雰囲気中で前駆体を加熱して作製したバルク試料も比較として用いた。

気孔を含まない REBaCuO バルクを得る方法として、酸素雰囲気中での作製の他に、Infiltration growth法（以下、「IG法」）と呼ばれる製法が提案されている。IG法では、図4に示すような前駆体を用いられる。半熔融状態において固相となる RE_2BaCuO_5 ($RE211$) と、液相を生成する部分を積み重ねた前駆体を用いることで、液相が浸透して気孔が排除されたバルクが得られるとされる。

これらの気孔を含まないバルクの機械的特性の評価は、一般的な曲げ試験ではなく引張試験をとおして行った。バルクのような脆性材料の機械的特性の評価においては、前述のように曲げ試験が一般的である。その理由の一つとして、つかみ部を有する引張試験片の形状に脆性材料を加工することが困難であることが挙げられる。また、つかみ部で破壊が生じるため、妥当な評価が困難であることも理由として挙げられる。しかし、曲げ試験では、図2に示すように、試験片内部で曲げモーメントの分布に勾配が生じ、必ずしも最大曲げモーメント（曲げ応力）が生じる領域に欠陥が存在するとは限らない。特に脆性材料においては、その強さは、気孔や割れ等の欠陥の存在に敏感であることから、一般に曲げ試験では、材料の

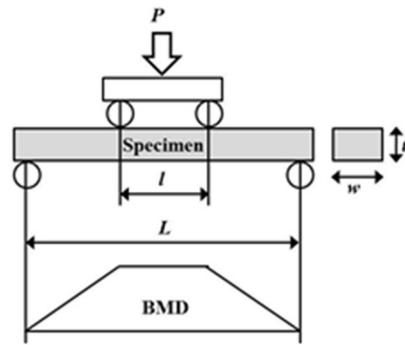


図2 REBaCuO バルクの4点曲げ試験の概略図と、曲げモーメント図 BMD (Bending Moment Diagram)

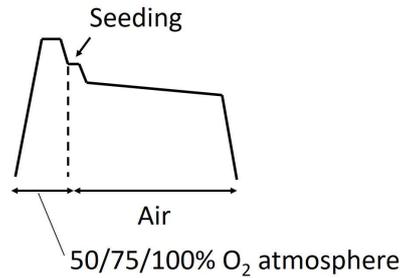


図3 DyBaCuO バルクの結晶成長における雰囲気概略図

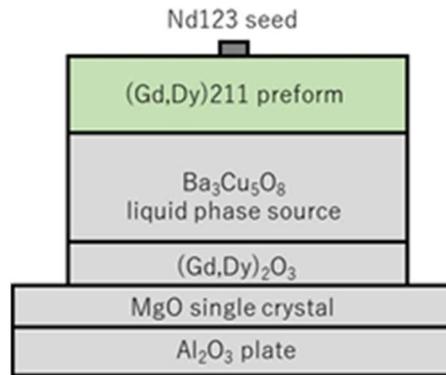


図4 IG法によるバルクの作製に用いられる前駆体の概略図



図5 REBaCuO バルクの引張試験の様子

強さを過大評価する傾向にある。そこで、本研究では、バルクから採取した試験片の引張試験を行った。引張負荷は、引用文献②において提案されている方法で、採取した試験片の両端を金属の棒に熱硬化型のエポキシ樹脂で接着し、金属の棒をユニバーサルジョイントに接続して行った(図5)。

(3) 高充填率の MgB₂ バルクの製法と、その機械的特性の評価

MgB₂ バルクは、一般にカプセル法と呼ばれる常圧での焼結により作製されるが、充填率が低いものとなる。そこで、高充填率のバルクを得ることを目的に、高充填率の焼結体が見られるとされる放電プラズマ焼結 SPS (Spark Plasma Sintering) により作製した MgB₂ バルクを対象に、高充填率化による機械的特性の改善効果と、焼結条件による機械的特性の違いなどを調査した。機械的特性の評価は、バルクから採取した試験片の曲げ試験をとおして行った。

4. 研究成果

(1) 希土類組成勾配法による直径 100 mm の REBaCuO バルク内部での機械的特性

希土類組成勾配法による直径 100 mm の (Gd, Y)BaCuO バルク試料から図 1 のように採取した試験片の室温での 4 点曲げ試験による応力-ひずみ線図を図 6 に示す。なお、曲げ負荷によるひずみは、試験片の引張側表面の長手方向の中央付近に接着したひずみゲージにより測定した。図 6 において、データ点は、試験片の破断が生じた応力とひずみを表しており、REBaCuO バルクは脆性材料であることから、負荷の開始から破断に至るまで、ほぼ線形の応力-ひずみ挙動となっている。破断時の応力である曲げ強さや、応力-ひずみ挙動の傾きであるヤング率には、組成の境界を含む試験片 B と含まない試験片 A による顕著な違いは見られなかった。したがって、組成の境界はバルク全体の破壊を招く要因とはならないと推測される。バルク内部での曲げ強さには、外周付近において、やや低い傾向が見られた(図 7)。単一組成の前駆体を結晶成長させて作製される従来の REBaCuO バルクにおいて、YBaCuO バルクの強さは、他の REBaCuO バルクと比較して高い傾向にあることから、Y 含有量の多いバルクの外周付近において強さが高いことも予想されたが、それとは逆の結果となった。バルクの中心から採取した試験片と外周付近から採取した試験片の気孔の分布状況や、銀や第 2 相粒子などのマトリクスに分散する粒子の分散状況には、両者で顕著な違いは見られなかったが、外周付近から採取した試験片にはマイクロクラックが観察された。液体窒素温度での強さは、室温と比較して高い傾向にあり、冷却に伴う格子間隔の減少によると推測される。

(2) 気孔の排除による REBaCuO 単結晶バルクの機械的特性改善効果

図 3 に示すように、前駆体の加熱を 50%, 75%, 100%酸素雰囲気中で行い結晶成長させた DyBaCuO 単結晶バルク(以下、それぞれ Dy50, Dy75, Dy100)の光学顕微鏡写真を図 8 に示す。Dy50 では気孔が多く観察され、最大で 200 ミク

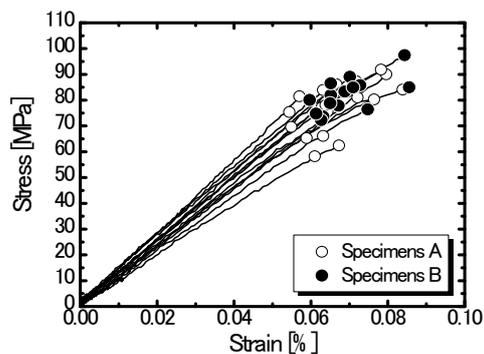


図 6 希土類組成勾配法による直径 100 mm の (Gd, Y)BaCuO バルクから採取した試験片の室温での 4 点曲げ試験による応力-ひずみ線図

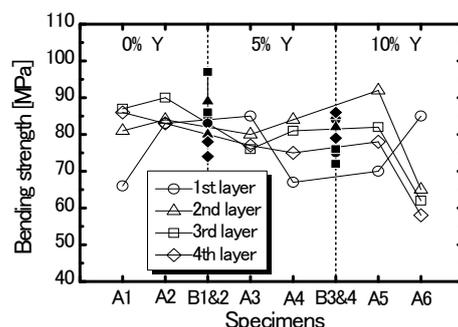


図 7 希土類組成勾配法による (Gd, Y)BaCuO バルク内部での曲げ強さの分布

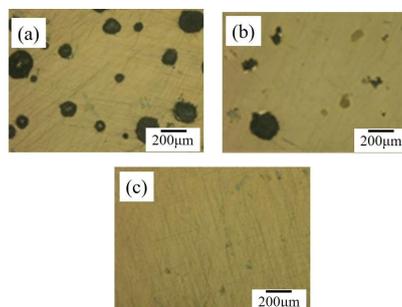


図 8 前駆体の加熱を (a) 50%, (b) 75%, (c) 100%酸素雰囲気中で行った DyBaCuO 単結晶バルクの光学顕微鏡写真

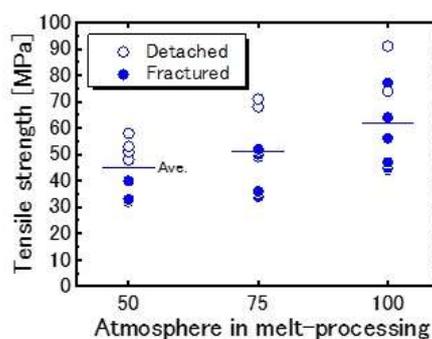


図 9 前駆体の加熱を 50%, 75%, 100%酸素雰囲気中で行った DyBaCuO 単結晶バルクの引張強さ

ロン程度の大きさとなっている。Dy75 で気孔は減少しているが、Dy50 と同様に、200 ミクロン程度の大きさの気孔を含んでいる。Dy100 は、気孔を含まないバルクとなっている。

Dy50, Dy75, Dy100 の引張強さを図 9 に示す。前駆体を加熱する際の酸素分圧の上昇に伴い気孔は減少することから、引張強さは向上した。図において、白抜きのデータ点は、試験片の破壊が生じる前に、試験片と金属棒との接着剥離が生じた際の応力値を示している。IG 法により作製したバルクも Dy100 と同様に気孔を殆ど含まないバルクとなっており、両者の引張強さは同等であった。

Dy50 の破断面の写真を図 10 に示す。破断面上には、き裂の進展に伴い形成された筋状の様相が観察された。それを遡ることで、破壊の原因を知ることができる。図 10 に矢印で示すように、Dy50 では 200 ミクロン程度の大きい気孔が破壊の原因となっていた。一方、Dy100 や IG 法による気孔を含まないバルクでは、第 2 相粒子の偏在 (図 11 (a)) や、優れた超電導特性の発現に不可欠な第 2 相粒子の微細な分散を得るために微量添加される白金 (図 11 (b)) などが破壊の原因となることが明らかになった。

(3) 高充填率の MgB₂ バルクの機械的特性

放電プラズマ焼結 SPS により作製された MgB₂ バルクから採取した試験片の曲げ強さと充填率との関係を図 12 に示す。引用文献③で報告されている、常圧での焼結であるカプセル法 (CAP) と熱間等方加圧 (HIP: Hot-isostatic pressing) によるバルクの結果も比較として示す。MgB₂ バルクの充填率は、CAP において 50%程度、HIP において 92%程度であったが、SPS では焼結温度によっては 100%に近い充填率が得られた。曲げ強さは充填率に大きく依存し、充填率の上昇に伴い指数関数的に向上した。

<引用文献>

- ① H. Teshima, M. Morita, N. Okajima, Y. Terao, M. Sekino, H. Ohsaki, and A. Murakami, "Properties of large single-grained RE-Ba-Cu-O bulk superconductors 150 mm in diameter fabricated using RE compositional gradient technique," Proc. ICEC 24 - ICMC 2012, pp. 879-882, 2013.
- ② Sakai, N., Mase, A., Ikuta, H., Seo, S. J., Mizutani, U. and Murakami, M. (2000). Mechanical properties of Sm-Ba-Cu-O/Ag bulk superconductors, Supercond. Sci. Technol. 13, pp. 770-773.
- ③ A. Murakami, H. Teshima, T. Naito, H. Fujishiro, and T. Kudo, "Mechanical properties of MgB₂ bulks," Phys. Procedia, vol. 58, pp. 98-101, 2014.

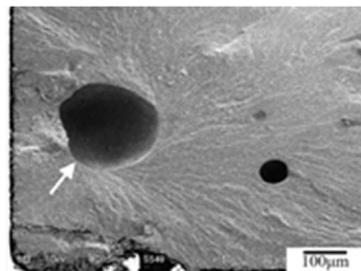
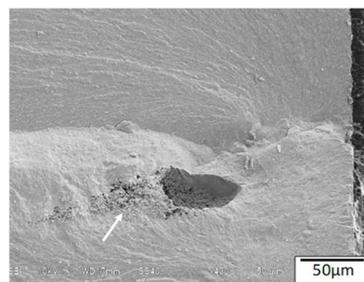
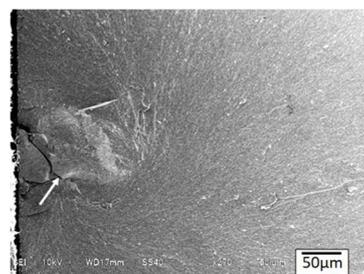


図 10 気孔を含む REBaCuO バルクの破壊の起点



(a) 第 2 相粒子の偏在



(b) Pt の偏在

図 11 気孔を含まない REBaCuO バルクの破壊の起点

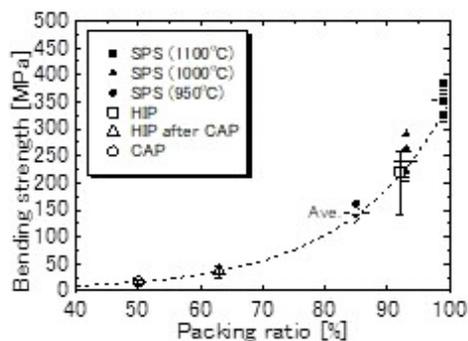


図 12 MgB₂ バルクの曲げ強さと充填率との関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 A. Murakami, A. Iwamoto and J. G. Noudem	4. 巻 28
2. 論文標題 Mechanical Properties of Bulk MgB2 Superconductors Processed by Spark Plasma Sintering at Various Temperatures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 8400204
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TASC.2017.2786210	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Murakami, A. Iwamoto and J. G. Noudem	4. 巻 1054
2. 論文標題 Effects of SPS Pressure on The Mechanical Properties of High Packing Ratio Bulk MgB2 Superconductor	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 12051
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/1054/1/012051	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 A. Murakami and A. Iwamoto	4. 巻 29
2. 論文標題 Mechanical Properties of Superconducting (Gd,Y)BaCuO Large Single-Grain Material Fabricated by RE Compositional Gradient Technique	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 8400406
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TASC.2018.2856824	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Murakami and A. Iwamoto	4. 巻 1293
2. 論文標題 Fracture Strength Properties of (Gd,Y)BaCuO Large Single-Grain Bulk at Liquid Nitrogen Temperature	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 12045
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/1293/1/012045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 A. Murakami, M. Muralidhar and A. Iwamoto	4. 巻 33
2. 論文標題 Mechanical Properties of REBaCuO Single-Grain Bulk Fabricated by Infiltration Growth Technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Superconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 24003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6668/ab5cf8	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Murakami and A. Iwamoto	4. 巻 30
2. 論文標題 Tensile Properties of DyBaCuO Low Porosity Bulk Material Melt-Processed in Oxygen Atmosphere	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 6800105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TASC.2020.2967300	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 A. Murakami, A. Iwamoto and J. Noudem
2. 発表標題 Mechanical Properties of Bulk MgB2 Superconductors Processed by Spark Plasma Sintering at Various Temperatures
3. 学会等名 25th International Conference on Magnet Technology (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 A. Murakami and A. Iwamoto
2. 発表標題 Mechanical Properties of Superconducting (Gd,Y)BaCuO Large Single-Grain Material Fabricated by RE Compositional Gradient Technique
3. 学会等名 10th International Workshop on Processing and Application of Superconducting (RE)BCO Large Grain Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1 . 発表者名 A. Murakami, A. Iwamoto and J. Noudem
2 . 発表標題 Effects of SPS Pressure on The Mechanical Properties of High Packing Ratio Bulk MgB ₂ Superconductor
3 . 学会等名 30th International Symposium on Superconductivity (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 A. Murakami and A. Iwamoto
2 . 発表標題 Fracture Strength Properties of (Gd,Y)BaCuO Large Single-Grain Bulk at Liquid Nitrogen Temperature
3 . 学会等名 31st International Symposium on Superconductivity (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 A. Murakami, M. Muralidhar and A. Iwamoto
2 . 発表標題 Mechanical Properties of REBaCuO Single-Grain Bulk Fabricated by Infiltration Growth Technique
3 . 学会等名 11th International Workshop on Processing and Applications of Superconducting Bulk Materials (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 A. Murakami and A. Iwamoto
2 . 発表標題 Tensile Properties of DyBaCuO Low Porosity Bulk Material Melt-Processed in Oxygen Atmosphere
3 . 学会等名 26th International Conference on Magnet Technology (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Murakami and A. Iwamoto
2. 発表標題 Tensile Properties of DyBaCuO Single-Grain Superconducting Bulk Materials Melt-Processed in Air
3. 学会等名 10th ACASC / 2nd Asian ICMC / CSSJ Joint Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考