研 究

Bi 系超電導圧粉体へのレーザ照射処理 第3報：表面溶融処理材の形態と機械的性質

清水 博幸^{☆1}, 森田 光昭^{☆1}, 宮澤 肇^{☆2}, 廣瀬 治男^{☆2}, 堀田 勝喜^{☆2}^{☆1} 日本工業大学大学院, 〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1.^{☆2} 日本工業大学, 〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1.Laser Treatment of Press Formed Superconductor Powder of Bi System
-3rd Report: Morphology and Mechanical Properties of Surface Melted Bulk-Hiroyuki Shimizu^{☆1}, Mitsuaki Morita^{☆1}, Hajime Miyazawa^{☆2}, Haruo Hirose^{☆2} and Katsuyoshi Hotta^{☆2}^{☆1} Nippon Institute of Technology Graduate School, 4-1 Gakuendai Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501, Japan.^{☆2} Nippon Institute of Technology, 4-1 Gakuendai Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501, Japan.

Received September 8, 2006

SYNOPSIS

The authors have reported that superconductive layer can be produced underneath the laser melted layer of press formed bulk of prospective superconductive powder of Bi system. This paper deals with the morphology and mechanical properties of the bulks, which were press formed at pressures between 29 MPa and 196 MPa and treated by laser scan with different powers such as 6, 7 and 8 W. Results showed that (1) the bulk forming pressures adopted in the study give negligible influence on the width of the groove the laser scanning caused while the laser scan results in the grooves with width from 2.3 to 3.4 mm, (2) the laser scan on the surface of the bulk produces groove with depth from 0.71 to 0.18 mm with the increasing power, (3) the resultant thickness of the melted layer is in the range between 600 and 900 μm , and that of the superconductive layer is in the range between 50 and 120 μm , (4) the bulk forming pressure affects surface roughness of the treated region in such a way that with increasing pressure the surface roughness increases in the value from 5.2 to 7.3 $\mu\text{m}R_a$ although the laser output power gives small effects on the value, (5) the hardness measurement shows the highest value 120 Hv was obtained for the superconductive layer, 100 Hv for the melted layer and 45 Hv for the body as press formed, (6) the laser treatment causes the fracture strength to effectively change the value from 15 (before treatment) to 34 N (after treatment).

KEY WORDS

Superconductive, laser melting method, mechanical property

1 緒 言

一般に、バルクの超電導体作製には固相反応法が広く用いられている。しかし、この方法には長時間の焼成時間を要することや作製可能な大きさが制限されるなどのデメリットがある。そこで、著者らはこの問題を解決すると共に、必要な部分のみを選択的に処理できる技術としてレーザで処理する方法を提案し、これまでにレーザ表面熱処理法¹⁻⁶⁾、レーザ接合法⁷⁻¹¹⁾、レーザ溶融法¹²⁻¹⁵⁾といった技術を開発してきた。

その中でレーザ溶融法は、超電導用仮焼成粉末表面をレーザ照射によって溶融し、ガラス化した溶融層の下に超電導層を形成するもので、溶融させるが故に前記の他の方法と比べるとレーザ照射条件の厳密な管理が不要であることが特徴である。更に、レーザ溶融でガラス化して大幅に強度が増した

表面層により、その下部にある超電導層が保護されるといったメリットがあることも定性的に分かっている¹⁴⁾。

そこで、本研究の目的は、前記レーザ溶融法で処理した圧粉体の形態ならびにその機械的性質を明らかにすることにある。

2 実験方法および条件

圧粉体作製のための原材料粉末にはBi系(2223組成)超電導用仮焼成粉末を用いた。始めに組成式が $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.90}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_{3.05}\text{O}_y$ となるように原料粉末を秤量・混合し、成形圧力49 MPaで $\phi 24\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ で仮成形したものを大気中1073 Kで12時間仮焼成した。そして、その仮焼成品を乳鉢で粉碎し、325メッシュのふるいを通して得られた粒径50 μm 以下の粉末を成形圧力29 MPa～196 MPaで $\phi 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ のペレッ

ト状に成形したものを試料とした。ちなみに、この試料は、大気中 1138K で 50 時間焼成を行うと、100 K の $T_{C(end)}$ が得られるものである¹⁴⁾。

溶融処理のためのレーザは CO_2 レーザを使用し、出力を 6 ~ 8 W と変化させ、試料の直径ラインに沿ってスキャン速度 2 mm/min (一定) で 1 回照射した。レーザ溶融処理した試料の例を Fig.1 に、試料断面の形態の概念図を Fig.2 に示す。

本研究では、始めにレーザ溶融処理部の形態すなわちレーザ処理によって形成される溝の幅 (W)、深さ (d) および表面あらさを調べた。溝幅と深さは、触針式輪郭形状測定装置により、表面あらさは溝の底部付近を、ビーム走査ラインに沿って、光学的表面形状解析装置により評価した。次に、溶融層の厚さと結晶状況も機械的性質に影響を与えと考え、SEM (走査電子顕微鏡/Scanning Electron Microscope) により同部周辺を観察した。機械的性質は、代表的な評価項目として、試料の硬度と破断荷重で評価した。

硬度は、レーザ処理した試料をエポキシ樹脂に埋め込み、ビーム走査ラインに沿ってダイヤモンド砥石切断機で切断し、レーザ溶融により形成された各層の硬度をマイクロビッカース硬度計で評価した (圧下荷重は 0.01 N とし、10 秒加圧した)。

破断荷重は Fig.3 に示す装置により測定した。すなわち、ロードセルの上に試料をセットした試料ホルダを置き、その中心に直径 6 mm の鋼球を位置決めして上からマイクロメータヘッドで徐々に加圧し、試料を壊ませながら破断に至る荷

重を調べた。なお、破断荷重は、試料の表面 (ビーム照射面) と裏面、それぞれの面から加圧した場合について測定し、比較した。

Table1 に実験条件をまとめて示しておく。

3 結果および考察

3.1 レーザ処理部の形態

Fig.4 に圧粉体の成形圧力とレーザ出力が形成溝の幅と深さに及ぼす影響を示す。Fig.4 (a) に示すように、形成溝幅は成形圧力の影響は小さいものの、レーザ出力が高くなるに従って 2.3 ~ 3.4 mm 程度の範囲で変化することが明らかになった。

成形圧力が形成溝幅に与える影響が小さい原因は、成形圧力が変化しても粉末の組成そのものは変わらず、したがって圧粉体自体の融点には変化が無いと考えられる。一方、レーザ出力が高くなるに従って形成溝幅が広がる原因は、例えば鋼板のレーザ表面焼入れの場合と同様に¹⁶⁾、レーザ出力が高くなるに従って熱影響の範囲が広がるためと考えられる。一方、レーザ出力が高くなるに従って形成溝幅が広がるのは、例えば鋼板のレーザ表面焼入れにおける場合と同じように¹⁶⁾、レーザ出力が高くなることによって圧粉体試料

Fig.1 Example of laser treated specimen.

Fig.2 Schematic of the morphology of laser treated specimen (cross sectional view).

Fig.3 Schematic of the instrument for measuring fracture strength of the specimen.

Table1 Experimental conditions.

Specimen	
Composition	$Bi_{1.85}Pb_{0.35}Sr_{1.90}Ca_{2.05}Cu_{3.05}O_y$
Bulk forming pressure	29, 49, 98, 147, 196 MPa
Size	2 mm thick, 10 mm diameter
Laser treatment conditions	
Laser used	CO_2 laser (wavelength: $10.6\ \mu m$)
Output power	6, 7, 8 W
Beam scan speed	2 mm/min (constant)
Number of beam scan	1 time

Fig.4 Effects of bulk forming pressure and laser output power on the morphology of the groove (a) Width of groove, and (b) Depth of groove.

への熱影響の及ぶ範囲がより広くなるためと考えられる。

また、同図(b)に示すように、形成溝深さは成形圧力が高くなるに従って0.71～0.18 mm程度の範囲で変化することが分かった。成形圧力が高くなる程溝深さが浅くなる原因は、圧力が高くなるに従って試料の密度は高くなり、したがってレーザー溶融処理部近傍の熱容量が大きくなって溶融しにくくなると同時に、試料密度が高くなる程表面における溶融体の沈み込みが少なくなるためと考えられる。

Fig.5に成形圧力と照射出力が表面あらさに及ぼす影響を示す。Fig.5から、レーザー照射出力は表面あらさに大きくは影響せず、一方、成形圧力が高くなるにつれてその値は大きくなる。成形圧力が低い試料において表面あらさが小さい溶融面が得られる理由は、同試料には空隙部が多く、その影響が現れたものと思われる。

Fig.5 Effects of bulk forming pressure and laser output power on the surface roughness of the groove.

Fig.6 Effects of laser output power on the thickness of melted layer and superconductive layer.

3.2 溶融層の厚さと処理部周辺の結晶状況

Fig.6にレーザー出力が溶融層と超電導層の厚さに及ぼす影響を示す。いずれの層もレーザー出力にほぼ比例して厚くなり、溶融層は600～900 μm と厚い層が、そして、超電導層については50～120 μm 程度の層が形成される。Fig.7(a)に溶融層、同図(b)に超電導層、そして同図(c)にバルク母材部のSEM像を示す。Fig.7(a)に示すように、溶融層では大きさがバラバラの結晶が観測され、(b)の超電導層ではBi系特有の板状結晶が観測され、そして(c)の圧粉体母材ではプレス成形により圧縮されたままの微細粒子のみが存在することが分かる。ちなみに、各層の電気的特性は、溶融層は約90 Kで $T_{C(\text{onset})}$ を示すがその後抵抗値が上昇し、圧粉体母材と同様に半導体的特性を示す。また、超電導層は約90 Kで $T_{C(\text{onset})}$ を示し、約60 Kで $T_{C(\text{end})}$ が得られることが分かっている¹⁴⁾。

Fig.7 SEM images obtained at a cross section of laser treated specimen (a) Melted layer, (b) Superconductive layer, and (c) Body of the bulk.

3.3 熔融処理材の硬度

Fig.8に試料断面における圧粉体母材部分と熔融処理層の硬度を示す。図に示すように、圧粉体母材の硬度は40 Hv程度であるのに対し、熔融層は80～100 Hv程度にまで硬くなっていることが分かる。熔融層の硬度が大幅に向上した原因は、当該部分が熔融によって一体化、緻密化したことによるものと考えられる。また、超電導層が100～120 Hvと最も高い硬度を有することも明らかになった。

3.4 熔融処理材の破断荷重

Fig.9にレーザ処理された試料に鋼球を加圧負荷したときの負荷距離と試料に印加された荷重の関係を示す。Fig.9(a)は試料表面(熔融処理面)から負荷した時と裏面から負荷した時の違いを調べた時の出力結果の例である。両者の破断に至るまでの負荷距離を比べると、裏面から負荷した時の方が長いこと、すなわち、負荷距離に対する荷重の増加が表面から負荷した場合と比べて緩慢であることがわかる。この原因は、前項で述べたように、硬度の低い裏面がクッションの役割を果

Fig.8 Hardness at various points in a cross section (specimen: press formed at 49 MPa).

Fig.9 Fracture strength of laser treated specimen (laser output power: 8 W) (a) Typical example of relationships between load distance and fracture strength, and (b) Comparison of fracture strength -loaded from upper surface and from lower surface-.

Fig.10 Schematic illustration of cross sections of specimen loaded from (a) Loaded from upper surface, and (b) Loaded from lower surface.

たしているためと考察される。Fig.9 (b) に試料の成形圧力と負荷方向が破断荷重に及ぼす影響を示す(比較のためレーザー処理前の結果も併記した)。Fig.9 (b) に示すように、レーザー処理前と処理後では結果は大きく異なるものの、いずれの場合も、成形圧力が高い程破断荷重も大きい。具体的には、処理前の破断荷重は3～15N程度であるが、処理後には13～34Nと大きく改善される。また、表面から負荷した場合と裏面から負荷した場合を比べると、全体的には試料裏面から負荷した時に最も高い値が得られる。これは、Fig10 (a) に示すように、表面から負荷した場合は、鋼球による印加荷重を主に熔融・超電導層のエッジ両側の直線部のみで受けるのに対し、裏面から印加した場合は、同図(b)に示すように、熔融・超電導層の下部を取り巻く圧粉体母材を介して熔融・超電導層下部の広い面積で受けることになり、荷重が分散されるためと考察される。

4 ま と め

レーザー熔融処理によって内部に超電導層を形成したBi系超電導圧粉体について、熔融処理部の形態ならびに圧粉体の機械的性質を調べた結果、以下のことが明らかになった。

- (1) レーザー熔融処理によって形成される溝の幅は圧粉体の成形圧力の影響は小さく、レーザー出力によって2.3～3.4 mm程度の範囲で変化する。
- (2) レーザー熔融処理によって形成される溝の深さは、レーザー出力によって0.71～0.18 mm程度の範囲で変化する。
- (3) レーザー照射によって形成される熔融層の厚さは、600～900 μm と厚いのに対し、超電導層の厚さは50～120 μm 程度である。
- (4) レーザー熔融面の表面あらさはレーザー出力にはあまり依存せず、圧粉体の成形圧力が高くなるに従って5.2～7.3 μmR_a 程度の範囲で変化する。
- (5) 超電導層の硬度は100～120 Hv程度と、熔融層(80～100 Hv) よりも硬い。
- (6) 圧粉体の破断荷重は、ビーム照射表面から負荷した場合

と裏面から負荷した場合を比べると、裏面から負荷した時の方が大きな破断荷重(最大34N程度)が得られる。

文 献

- 1) H.Miyazawa, K.Hotta, M.Murakawa and H.Hirose: "Preparation of Superconductive Film by Thermal-spray Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 39(1992) 748-751.
- 2) H.Miyazawa, K.Hotta, S.Watanabe, S.Miyake, H.Hirose and M.Murakawa: "Preparation of Plasma Sprayed Superconductive Film through Laser Post-treatment", The Japan Society for Precision Engineering, 58(1992)829-834.
- 3) H.Miyazawa, K.Hotta, S.Watanabe, S.Miyake, H.Hirose and M.Murakawa: "Superconductive Films by Laser Post-Treatment of Thermal-Sprayed Films", Materials & Manufacturing Processes, Vol.8(4&5)(1993)441-450.
- 4) K.Hotta, H.Miyazawa, M.Murakawa, H.Hirose and K.Funato: "Effect of Laser Irradiation on the Bi System", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 41(1994)412-415.
- 5) K.Hotta, H.Miyazawa, K.Funato, M.Murakawa and H.Hirose: "Possibility of Connecting Bulks of Bi System by the Laser Irradiation", Physica C, 235-240(1994)3429-3430.
- 6) H.Miyazawa, K.Hotta, K.Funato, H.Hirose and M.Murakawa: "Improvement of Superconductive Characteristics by Laser Surface Treatment", Physica C, 235-240(1994)3433-3434.
- 7) K.Hotta, H.Miyazawa, Y.Ogawa, M.Murakawa and H.Hirose: "Connecting Superconductors by Laser Irradiation", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 42(1995)821-824.
- 8) K.Hotta, H.Miyazawa, Y.Miyazawa, M.Murakawa and H.Hirose: "Connecting Superconductors by Laser Irradiation II", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 44(1997)173-176.
- 9) K.Hotta, H.Miyazawa, Y.Miyazawa, M.Murakawa and H.Hirose: "Connecting Bulks of Bi System by the Laser Irradiation", Advances in Superconductivity IX, Proceedings

- of the 9th International Symposium on Superconductivity, (1997)935-938.
- 10) K.Hotta, H.Miyazawa, Y.Miyazawa and H.Hirose: "Connecting Superconductors by Laser Irradiation III", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 45(1998)140-144.
- 11) H.Miyazawa, K.Hotta and H.Hirose: "Connection of Y-Ba-Cu-O System Bulks", 9th CIMTEC-World Form on New Materials, Science and Engineering of HTC Superconductivity, (1998)161-166.
- 12) K.Hotta, H.Miyazawa, T.Ogue, K.Sugawara and H.Hirose: "Laser Treatment of Press Formed Superconductor Powder of Bi System", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 48(2001) 1156-1159.
- 13) H.Miyazawa, K.Hotta and H.Hirose: "Basic Study on the Formation of Superconductive Circuit on the Bulk of Press Formed Bi System by Laser Technique", CIMTEC 2002-3rd Form on New Materials, Science and Engineering of HTC Superconductivity IV, (2002)63-68.
- 14) H.Miyazawa, K.Hotta, Y.Naganuma and H.Hirose: "Laser Treatment of Press Formed Superconductor Powder of Bi System -2nd Report Application of Surface Melting Method-", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50(2003)302-305.
- 15) K.Hotta, H.Miyazawa, S.Furuya and H.Hirose: "Preparation of Superconductive Layer on the Press Formed Bulk From Bi System Superconductor Powder by Laser Irradiation", Physica C, 426-431(2005)568-572
- 16) Kimura, M.Sasaki, M.Sumitani and K.Ueda: "Development of Segment Mirror Optical System and Laser Hardening", Proceedings of Japan Society for Precision Engineering Spring Meeting, (1985)127-128.