Y 系超伝導セラミックスの低温強度および靱性*

武 藤 睦 治^{*1}, 坂 本 勲^{*1}
蛸 原 誉^{*2}, 相 沢 猛^{*3}Low Temperature Strength and Fracture Toughness
of Superconducting Y-Ba-Cu-O CeramicsYoshiharu MUTOH, Isao SAKAMOTO,
Takashi EBIHARA, and Takeshi AIZAWA

Bending and fracture toughness tests of superconducting YBaCuO ceramics were carried out at room temperature as well as at low temperature of 80 K where superconductivity appeared. The materials of various densities were prepared to investigate the effects of density on strength and fracture toughness. From the test results, it was found that hardness, Young's modulus, Poisson's ratio, bending strength and fracture toughness increased with an increase in density. Bending strength and fracture toughness of the material with a final annealing temperature of 673 K were higher than those of the material with a final annealing temperature of 773 K. Bending strength and fracture toughness at 80 K were higher than those at room temperature. No change in the resistivity of the bend specimen as well as that of the Chevron-notched fracture toughness specimen was found during deformation at 80 K: The superconductivity was not influenced by the deformation and it stood up to fracture.

Key Words: Strength, Fracture Toughness, Low Temperature, Density Dependency, Superconductor, Y-Ba-Cu-O Ceramics

1. 緒 言

高温超伝導セラミックスの発見は、工学的のみならず社会的影響がきわめて大きいことから、広い分野でこれに関する研究、開発が進められている。高温超伝導セラミックスの中でも $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 組成の超伝導体は、その高 T_c 値と、高臨界磁場 H_{c2} などにより大きな注目を集めている。これまでの研究は TEM や XRD による構造解析や、高 T_c および高 J_c を目指した材料の開発に関するものが多い。一方、実用化を意図した線材およびコイルの製法あるいは薄膜の製法などの開発も試みられている。このような実用化に向けての各種加工工程や実際の使用中には機械的力あるいは磁氣的力などによる応力や変形を受けるので、超伝導体の機械的特性や破壊靱性などを明らかにすることが重要である。これまで超伝導セラミックスの力学的特性に関しては例えばヤング率⁽¹⁾⁽²⁾、硬度⁽³⁾、曲げ強度⁽²⁾あるいは靱性⁽²⁾⁽⁴⁾の試験結果の報告がある程度で、きわめて少ないのが現状である。

本報告では、CIP 成形により密度を変化させた Y 系超伝導体を製作し、室温および超伝導状態にある 80 K において曲げ試験および靱性試験を行い、諸機械的性質および破壊靱性 K_{Ic} に及ぼす密度の影響を調べた。また Y 系超伝導体の熱処理温度を変化させ、それが機械的性質および破壊靱性に及ぼす影響についても検討した。さらに 80 K における曲げ試験および破壊靱性試験の負荷中の比抵抗の変化を測定し、負荷応力や変形が超伝導特性に及ぼす影響についても調べた。

2. 供試材および実験方法

2・1 供試材および試験片 供試材は次の手順により製作した。まず、酸化イットリウム (Y_2O_3)、炭酸バリウム (BaCO_3) および酸化第 2 銅 (CuO) を所定の量比で混合した後、大気中 1 203 K で 12 h の仮焼および粉碎を 3 回繰返し、粒径 32 μm 以下の粉末とした。次に CIP 装置(日機装製 CL 4-22-60)により、45×45×5 mm の平板に成形し、大気中 1 223 K で 12 h の焼成を行った。なお密度の異なる供試材を得るため 196 MPa から 392 MPa の範囲で CIP 成形圧力を変化させた。その後、酸素雰囲気中で 773 K 15 h あるいは 673 K 50 h の 2 種類の熱処理を行った。以下では供試材をこれらの 2 種類に分類し、それぞれ A 材および

* 平成元年 11 月 10 日 材料力学講演会において講演、原稿受付 平成元年 2 月 27 日。

^{*1} 正員、長岡技術科学大学 (〒940-21 長岡市土富岡町)。

^{*2} 学生員、長岡技術科学大学大学院。

^{*3} 日機装(株) (〒421-04 静岡県榛原郡榛原町静谷)。

B材と呼ぶ。

供試材の密度 ρ は溶媒にトルエンを用い、アルキメデス法⁽⁵⁾により測定した。なお相対密度 ρ_r は理論密度 ρ_{th} を 6.33 Mg/m^3 ⁽⁶⁾として算定した。また硬度はピッカース硬度計を用い、負荷荷重 49 N、保持時間 10 s の条件で測定した。

図1に供試材のX線回折パターンを示す。図1からわかるように、回折角 $\theta=33^\circ$ 付近でピークを示す (013)/(110) を中心に典型的な Y 系超伝導体のパターンを示している。このような様子は、熱処理条件、密度によらず、いずれの供試材とも同様であった。

図2に本供試材の臨界遷移温度 T_c の測定例を示す。図2のように本供試材は焼処理条件、密度などによらず、いずれの供試材とも $90\sim 94 \text{ K}$ の T_c 値を示した。一方、臨界電流 J_c は T_c 値に比べばらつきが大きく明確な密度依存性などは確認できなかったが、およそ $30\sim 60 \text{ A/cm}^2$ 程度であった。

作製した供試材より、図3に示す曲げ試験片および靱性試験用のシェブロン切欠試験片を切り出した。試験片表面は10点平均粗さが $R_z=0.3 \mu\text{m}$ 以下となるようエメリー紙で研磨した。なお、図3(b)に示すシェブロン切欠試験片の切欠は、厚さ 0.3 mm の砥石を

用いて精密切断機を用い、加工にともなう割れなどの発生を極力抑えるよう慎重に加工した。

2.2 曲げ強度試験 曲げ強度試験は図4に示す三点曲げ治具（スパン長さ 27 mm ）を用い、室温および供試材が超伝導状態にある 80 K において行った。 80 K における試験は図4中にあるように冷媒に液体窒素を用いたが、試験片が直接それに触れないように配慮した。また、 80 K における曲げ試験においては、試験片中央の破断部をはさむ位置で、4端子法により負荷中の比抵抗を測定した。測定に際しては 1 mA の定電流を流した。

なお、試験片中央にはゲージ長さ 1 mm 、の2軸ひずみゲージをてん付し、室温および 80 K でヤング率とポアソン比の測定も行った。

試験にはインストロン形万能試験機（島津オートグラフ DSS-10 T）を用い、クロスヘッド速度 0.5 mm/min で行った。

2.3 IF法による破壊靱性試験 IF法は、図5に示すように、圧子を用いた圧こんを導入した際に発生する脆性き裂長さと押付け荷重から靱性値を推定する手法である。本研究では次式を用いて破壊靱性値 K_{Ic}

図1 供試材のX線回折パターン (B材)

図2 供試材の T_c 値の測定例

(b) シェブロン切欠試験片

図3 試験片形状、寸法

図4 三点曲げ試験用治具

を算定した⁽⁷⁾。

$$K_{Ic} = 0.0725 P/a^{3/2} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 P は押付け荷重(N)および a はき裂長さ(m)である。圧こんは $P=98$ N、保持時間20 sの条件で導入した。なお装置の都合上、IF法による靱性評価は室温のみで行った。

2・4 CN法による破壊靱性試験 CN法は、図3(b)に示すようなシェブロン切欠を導入した試験片を曲げ試験により破断させ、破断荷重を別に求めた荷重と K 値との関係式に代入し K_{Ic} 値を求める方法である。シェブロン切欠試験片のコンプライアンスはき裂の進展とともに低下し最小値を示した後、再び増大する。き裂はコンプライアンスが最小値を示す点までは安定的に伝ばするが最小値を超えると不安定伝ばとなる。したがってこのコンプライアンスが最小値となる荷重が破断荷重であり、最小のコンプライアンスから K 値を算定でき K_{Ic} 値となる。荷重と K 値との関係式は材料、試験片形状寸法などにより異なるので、今回の試験片に関する関係式をBluhmのスライスモデル⁽⁸⁾にもとづき数値解析を行い、求めた。その結果、 $a_0=0.25\sim0.4$ の範囲について次の近似式が得られた。

$$K_{Ic}/P_f = 0.441 - 0.157a_0 + 2.778a_0^2 \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 P_f は破断荷重(N)、 $a_0=a_0/W$ 、 a_0 は切欠頂点深さ、 W は試験片幅である。

シェブロン切欠試験片を用いた靱性試験は曲げ強度試験の場合と同様、図4に示した治具を用い、三点曲

げ負荷により室温および80 Kにおいて行った。80 Kにおいては図6に示すように4端子法により負荷中の比抵抗を測定した。

試験にはインストロン形万能試験機(島津DSS-10T)を用い、クロスヘッド速度0.5 mm/minで行った。

3. 実験結果および考察

3・1 機械的性質の密度依存性 図7から図10に、それぞれ硬度、ヤング率、ポアソン比および曲げ強度の密度依存性を示す。図7~10からわかるように、いずれも密度とともに増加する傾向を示している。室温において硬度およびヤング率には熱処理条件の異なるA材およびB材で顕著な差は認められない。一方、曲げ強度には熱処理条件の影響があり、低温で熱処理を行ったB材のほうが高い強度を示した。80 Kの低温になると、ヤング率と曲げ強度は高くなったが、ポアソン比は室温と変化がなかった。

以上のような硬度、ヤング率および曲げ強度の密度依存性は、これまで報告されている焼結金属⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾や窒化けい素⁽¹¹⁾などの場合と同傾向である。一方、ポアソ

図7 硬度の密度依存性

図8 ヤング率の密度依存性

図5 IF法の圧こんと発生したき裂

図6 シェブロン切欠試験片の比抵抗測定の概略

ン比は、ヤング率 E と横弾性係数 G の比 E/G が密度によらず一定であれば、密度依存を示さないことになる。これまでポアソン比については、密度とともに増加するという報告⁽¹²⁾と密度によらずほぼ一定という報告⁽¹³⁾の2とおりがあるが、本供試材はそれほど顕著ではないが前者の報告と同傾向を示しているとみることができる。

低温で曲げ強度が強くなる傾向は金属材料の場合と同一であるが、これまでセラミックス材料の低温強度についてはほとんど報告がなく不明である。そこで、構造用セラミックスとして代表的な常圧焼結窒化けい素 (Si_3N_4)、炭化けい素 (SiC)、アルミナ (Al_2O_3) および部分安定化ジルコニア (PSZ) について、本実験と同一形状寸法試験片および試験条件により曲げ試験を行った。その結果、図 11 に示すように、酸化物系セラミックスと Al_2O_3 と PSZ の強度は低温で高くなり、本供試材と同傾向を示した。一方、非酸化物系の Si_3N_4 および SiC の場合には温度によらずほぼ一定の強度を示している。このようにセラミックスでも酸化物系と非酸化物系では低温強度の温度依存性が異なるようである。

図 9 ポアソン比の密度依存性

図 10 曲げ強度の密度依存性

3・2 破壊靱性値の密度依存性 図 12 に、破壊靱性値の密度依存性を示す。密度の上昇とともに、IF 法および CN 法のいずれによる破壊靱性値も高くなっている。熱処理の異なる A 材と B 材では熱処理温度の低い B 材のほうが破壊靱性値が高くなっており曲げ強度の場合と同じ傾向が認められた。また、室温に対し低温での破壊靱性値はかなり高くなっている。これも曲げ強度やヤング率の場合と同じ傾向であった。しかし、金属材料では低温で強度が高くなるにともない靱性は低下するのが通常であり、特異な現象のようにも思われ、超伝導特性出現との関連性なども含め今後の解明が望まれる。

本供試材に導入された圧こんまわりのき裂形態は、メジアンクラックとなっていたので、破壊靱性値の算出に式(1)を用いることは妥当と考えられる。しかし、IF 法で求めた靱性値は CN 法で求めたそれより低い値を示していた。これは Si_3N_4 などのセラミックスの場合と同傾向であり⁽¹⁴⁾、IF 法の K_{Ic} 算定式中の定数の再検討が必要と思われる。

図 11 セラミックスの低温における曲げ強度

図 12 破壊靱性値の密度依存性

図 13 曲げ強度試験の荷重-変位曲線と比抵抗の変化

図 14 靱性試験の荷重-変位曲線と比抵抗の変化

なお、CN 法では正しい K_{Ic} 値が得られるためには、破断に先立ち安定き裂の進展が必要であり、かつ、安定き裂伝ばの抵抗曲線が水平、すなわち伝ば抵抗 K_R がき裂長さに依存せず一定値をとる必要がある。本供試材に関して以上の条件は未確認で、現在検討中であり現時点では厳密には K_{Ic} 値とすべきかもしれない。

3.3 負荷過程における比抵抗の変化 図 13 に、80 K で曲げ試験をしたときの荷重変位曲線とそのときの比抵抗の変化の様子を示す。ただし、比抵抗は測定器の精度上 $10^{-7} \Omega \cdot m$ 以下では測定不可能であるため、比抵抗 $10^{-7} \Omega \cdot m$ 以下をここでは超伝導状態と解釈することにする。図 13 中では超伝導状態における比抵抗は $10^{-7} \Omega \cdot m$ と表示している。図 13 からわかるように比抵抗は変形中には変化を示さず破断に至るまで超伝導状態が保たれており、これまでの報告⁽⁴⁾と同一の傾向となっている。図 14 に 80 K で CN 法による破壊靱性試験で得られた荷重-変位曲線とそのときの比抵抗の変位の様子を示す。試験片により多少ばらつきはあったが、超伝導状態は図 14 に示すように最大荷重近傍で消失し急激な抵抗の増大を示した。シェブロン切欠試験片では最大荷重以前にき裂の安定的進展が起こる。このような破壊の進行は今回行った比抵抗の測定では検出できず、 J_c 値や他の特性値による検出の可能性について検討することが望まれる。

4. 結 言

Y 系超伝導セラミックスの強度および靱性の密度依存性を室温および超伝導特性を示す 80 K において調べた。得られた主な結論は以下のとおりである。

(1) 硬度、ヤング率、ポアソン比、曲げ強度および破壊靱性値はいずれも密度の上昇とともに増加した。

(2) 最終の熱処理温度が 773 K のものと比べ 673 K と低い材料は曲げ強度および破壊靱性値とも高い値を示した。

(3) 試験温度が室温の場合と比べ、80 K の場合には曲げ強度および破壊靱性値とも高い値を示した。

(4) 80 K の超伝導状態下で変形中の比抵抗の変化を調べたが、曲げ試験および靱性試験のいずれの場合も破断まで変化は検出されず、超伝導状態が保たれていた。また、このことは逆に、材料の最終破断以前に破壊を予知することが困難であることを意味している。

文 献

- (1) Round, R. and Bridge, B., *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** (1987), 1471.
- (2) Alford, M. M.,ほか 5 名, *J. Mater. Sci.*, **23** (1988), 761.
- (3) Nishii, Y.,ほか 2 名, *J. Mater. Sci.*, **7** (1988), 20.
- (4) 渡辺・庄子, 機論, **55-512, A** (1989), 843.
- (5) JIS Z 2244.
- (6) Heintze, G. N.,ほか 2 名, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7** (1988), 251.
- (7) 田中, 日本金属学会誌, **48-12** (1984), 1157.
- (8) Bluhm, J. I., *Eng. Fract. Mech.*, **7** (1975), 593.
- (9) 徳永, 日本金属学会会報, **11** (1972), 353.
- (10) 武藤・田中, 機論, **51-463, A** (1985), 891.
- (11) 田中・武藤, 機論, **54-501, A** (1988), 1086.
- (12) 例えば, Artamanov, A. Y.,ほか 2 名, *Sov. Powder Mater.*, **19** (1964), 33.
- (13) 例えば, Morgan, V. T., *Powder Mater.*, **12** (1963), 72.
- (14) 武藤・ほか 2 名, 機論, **55-518, A** (1989), 2144.