

2010.8.26

Spring-8金属材料評価研究会

第3回 ひずみ・応力分布測定の新手法

放射光を利用した超伝導複合材料 の内部ひずみ測定

京都大学

菅野 未知央

共同研究者

大同大学 町屋 修太郎

東北大学 淡路 智

茨城大学 小黒 英俊

日本原子力研究開発機構 菖蒲 敬久

応用科学研究所 長村 光造

中部電力 式町 浩二、平野 直樹、長屋重夫

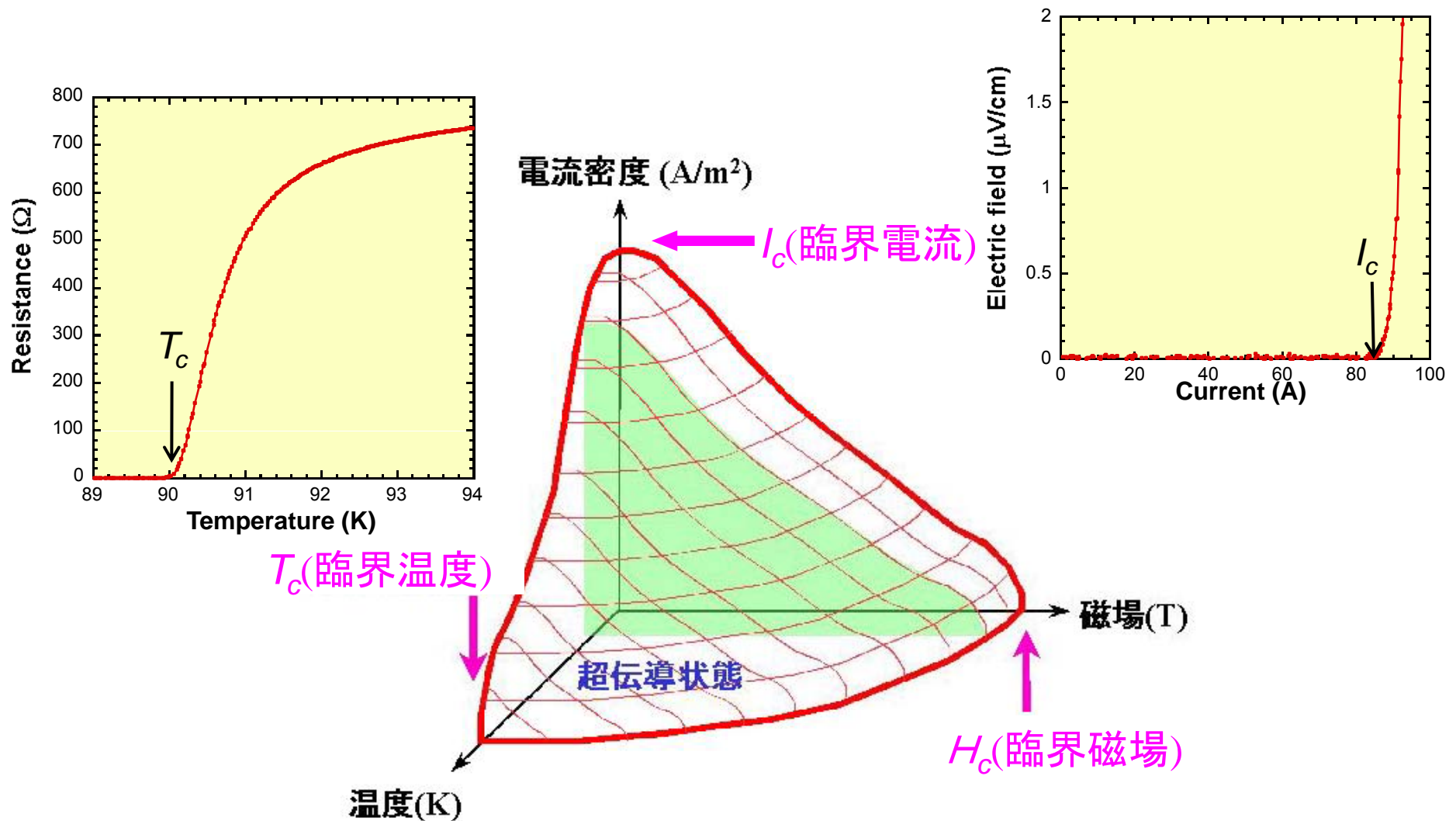
謝辞

本研究の一部は、NEDOの委託事業「イットリム系超電導電力機器技術開発」の一環として実施したものである。

- 実用超伝導線材における応力/ひずみ問題の重要性
- Y系超伝導線材の引張／曲げひずみと臨界電流の可逆的ひずみ効果
- Bi系超伝導線材の熱履歴にともなう内部ひずみ状態の変化
(京都大学・落合庄治郎教授グループ)

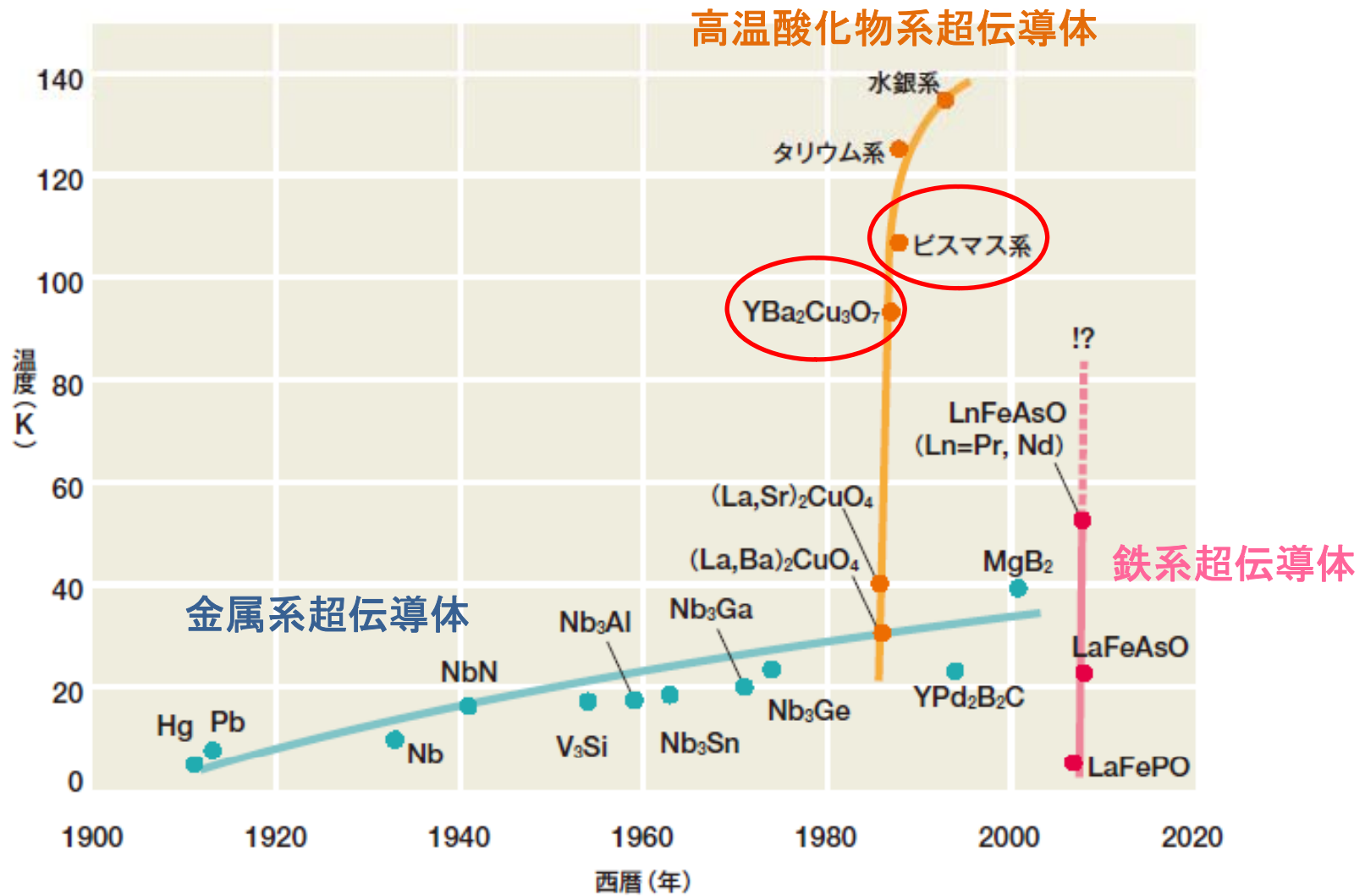
实用超伝導材料における
応力／ひずみ問題の重要性

超伝導体の3つの臨界値



温度、電流、磁場の臨界値以下でのみ超伝導が発現

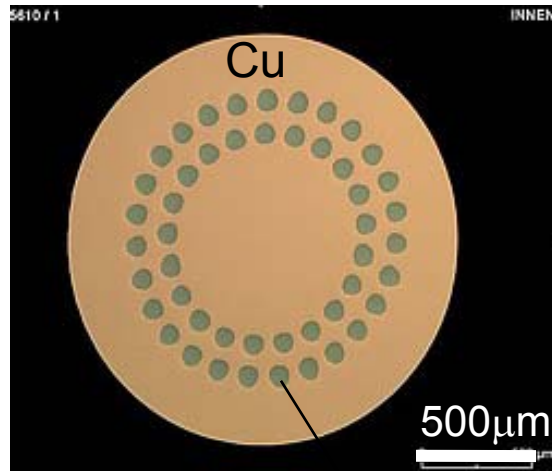
臨界温度の遷移



NIMSナウ2009年5月号

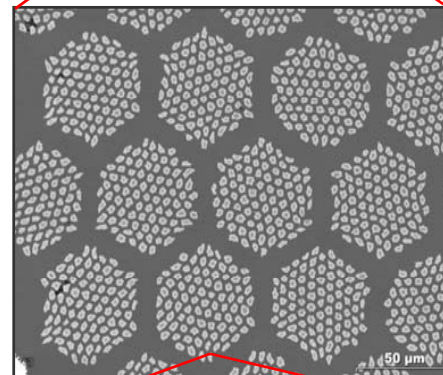
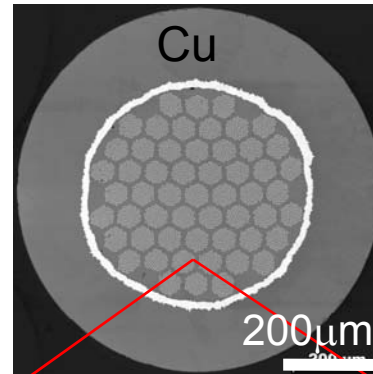
実用超伝導材料の断面構造

合金系



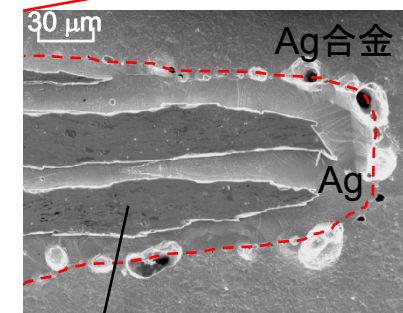
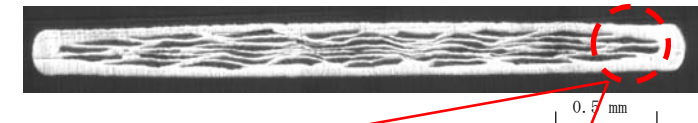
Nb-Ti

金属間化合物系

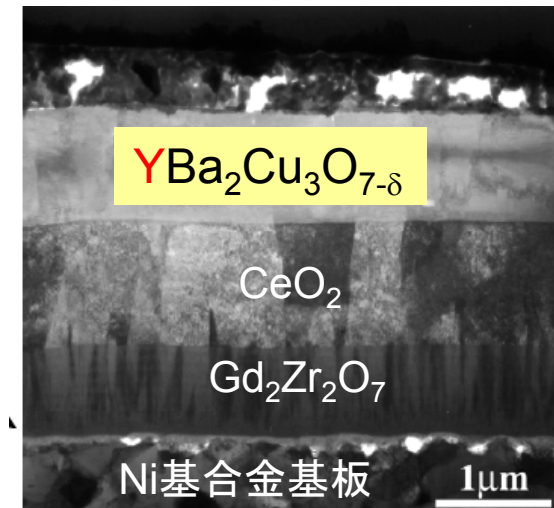


Nb₃Sn

酸化物系



$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$



$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

CeO₂

Gd₂Zr₂O₇

Ni基合金基板

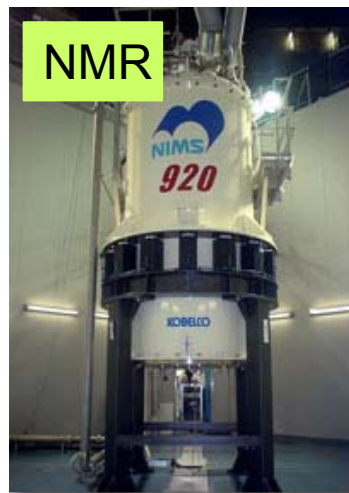
1 μm

実用超伝導材料は
いずれも**複合材料**
(**複合線材**)

超伝導体は**繊維状**、
または**薄膜形状**

代表的な超伝導機器

医療



省エネ

電力ケーブル



電力貯蔵

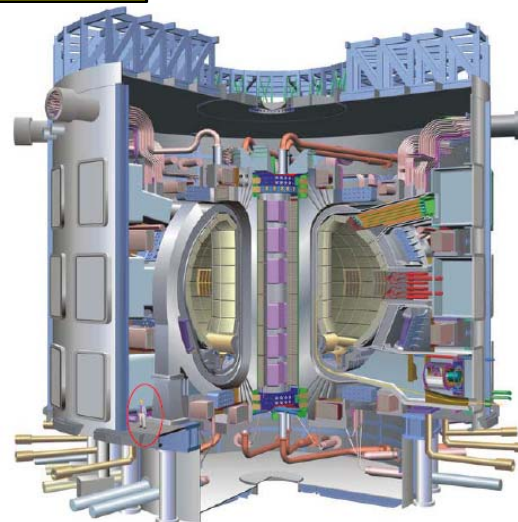


輸送



創エネ

核融合炉

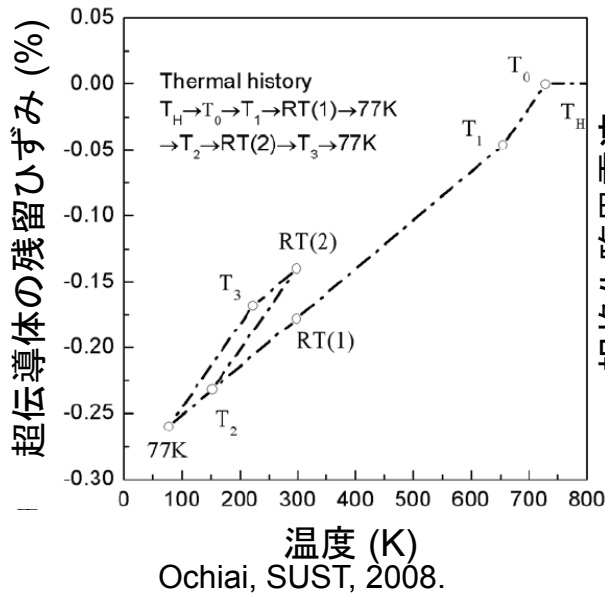


超伝導材料における力学特性の重要性1

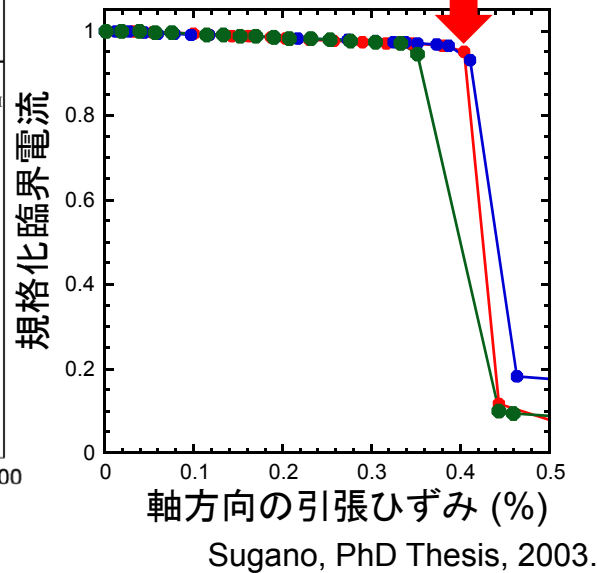
代表的な応用機器は“超伝導コイル”

応力/ひずみによる破壊、
特性低下が重大な問題

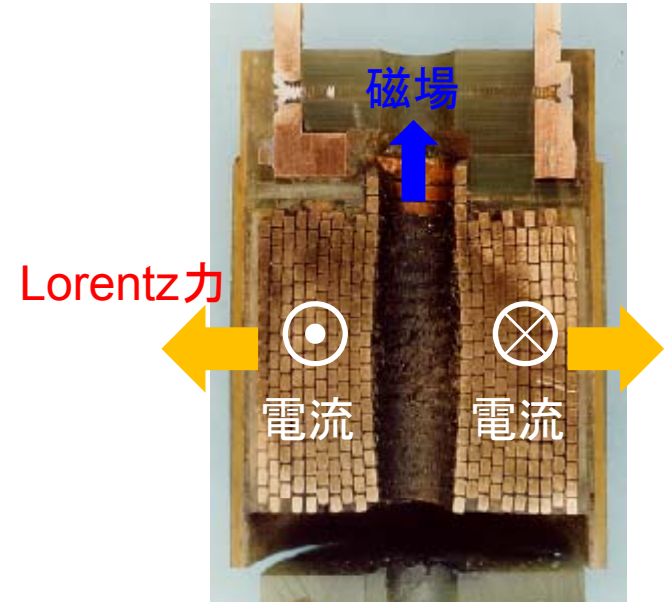
熱残留ひずみ



超伝導フィラメントの破断 による臨界電流の低下



電磁力



線材に対し軸方向の引張応力発生

ex.

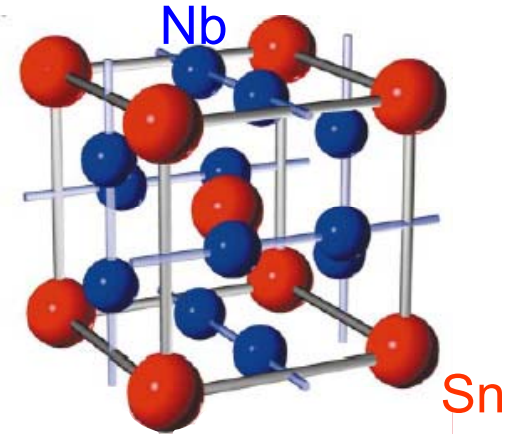
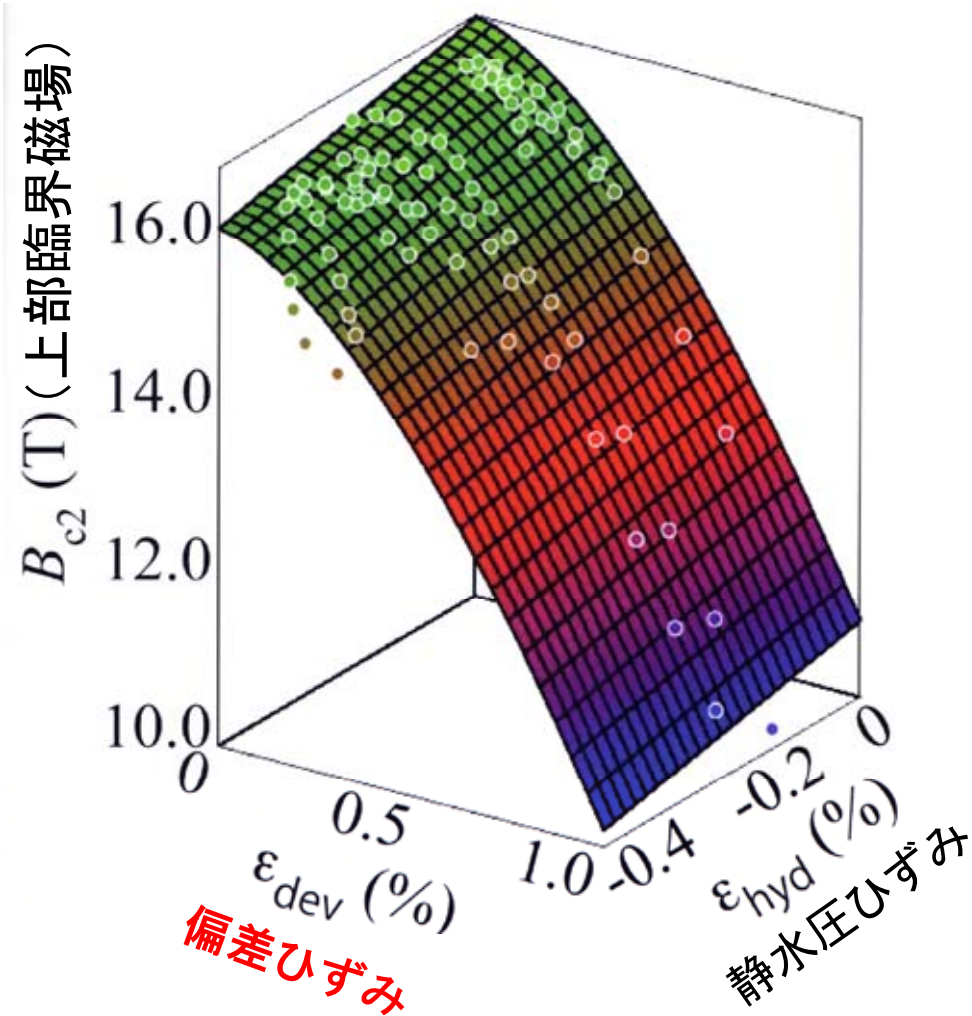
電力貯蔵用コイル:
600 MPaのフープ応力

熱残留ひずみと破断ひずみは
同オーダー

超伝導体の応力状態を正確に把握し、材料設計
にフィードバックすることが求められている。

超伝導材料における力学特性の重要性2

Nb₃Sn線材におけるひずみ効果



立方晶結晶の対称性を下げる変形
(偏差ひずみ)で超伝導特性が抑制

- バンド構造の変化
- 電子-フォノンの結合定数の変化



**弾性ひずみ領域においても
ひずみの影響は重要**

Y系超伝導線材の引張／曲げひずみ と臨界電流の可逆的ひずみ効果

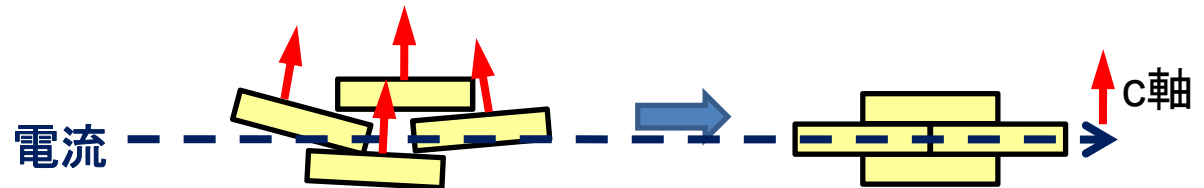
YBCO超伝導体



YBCO超伝導体は他材料と比較して1桁以上高い臨界電流密度を有する

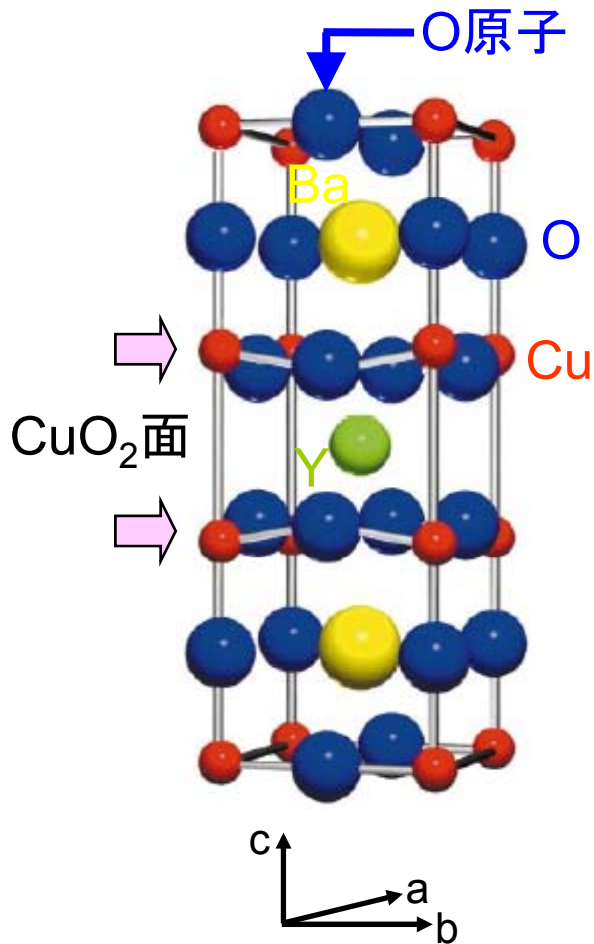
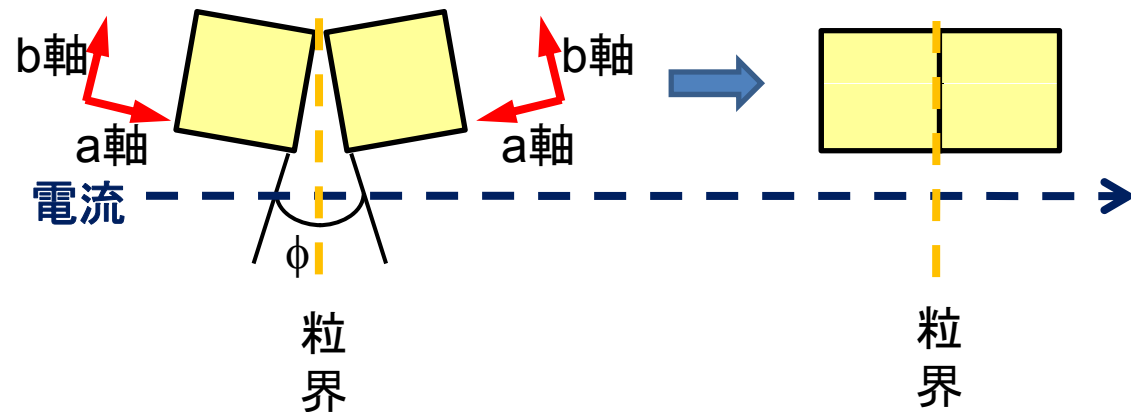
● 層状の結晶構造

超伝導電流は CuO_2 面内に流れる → c軸配向が必要



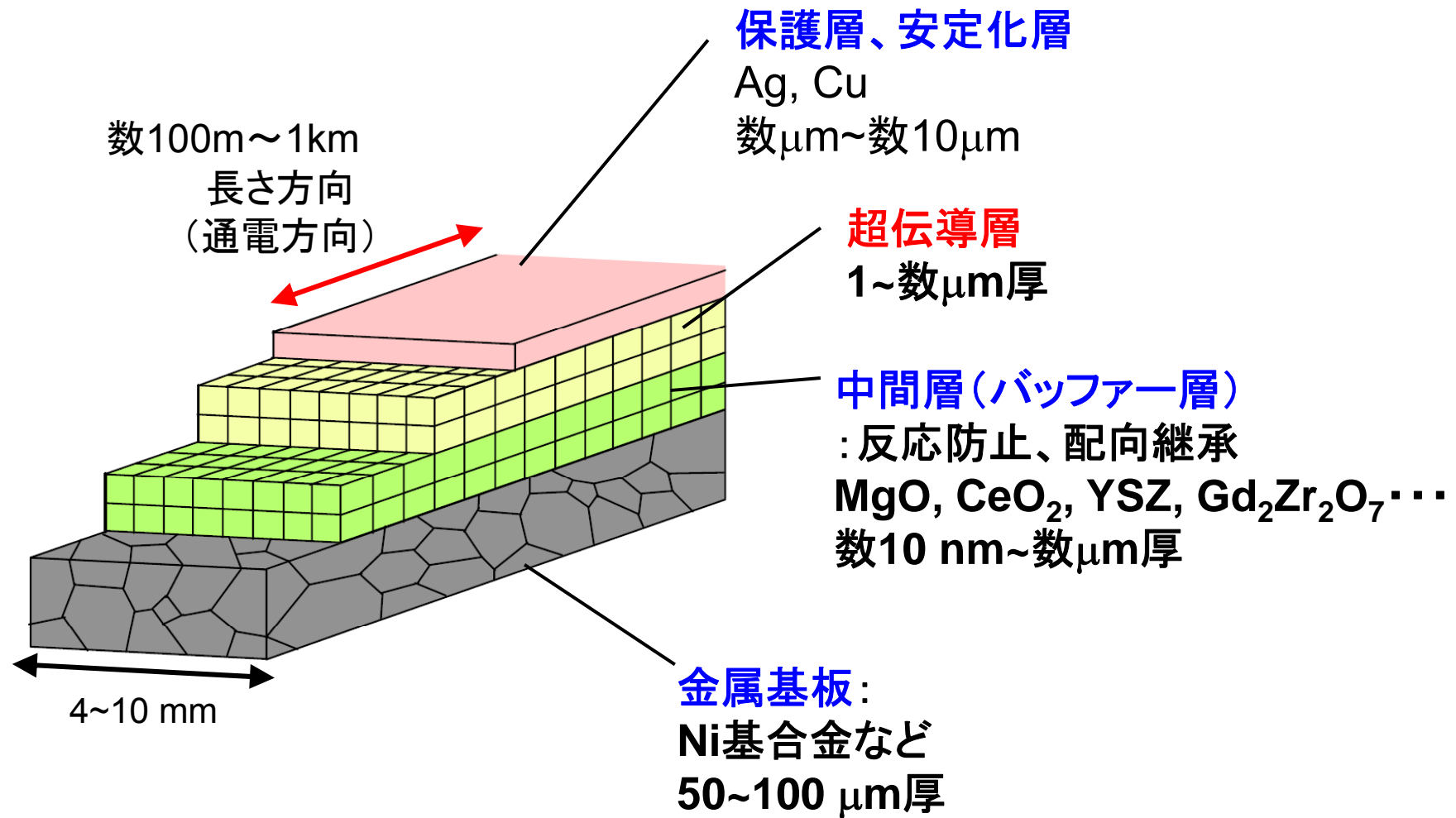
● 結晶粒界で電流輸送特性が制限

高い面内配向度が要求 → 二軸配向薄膜



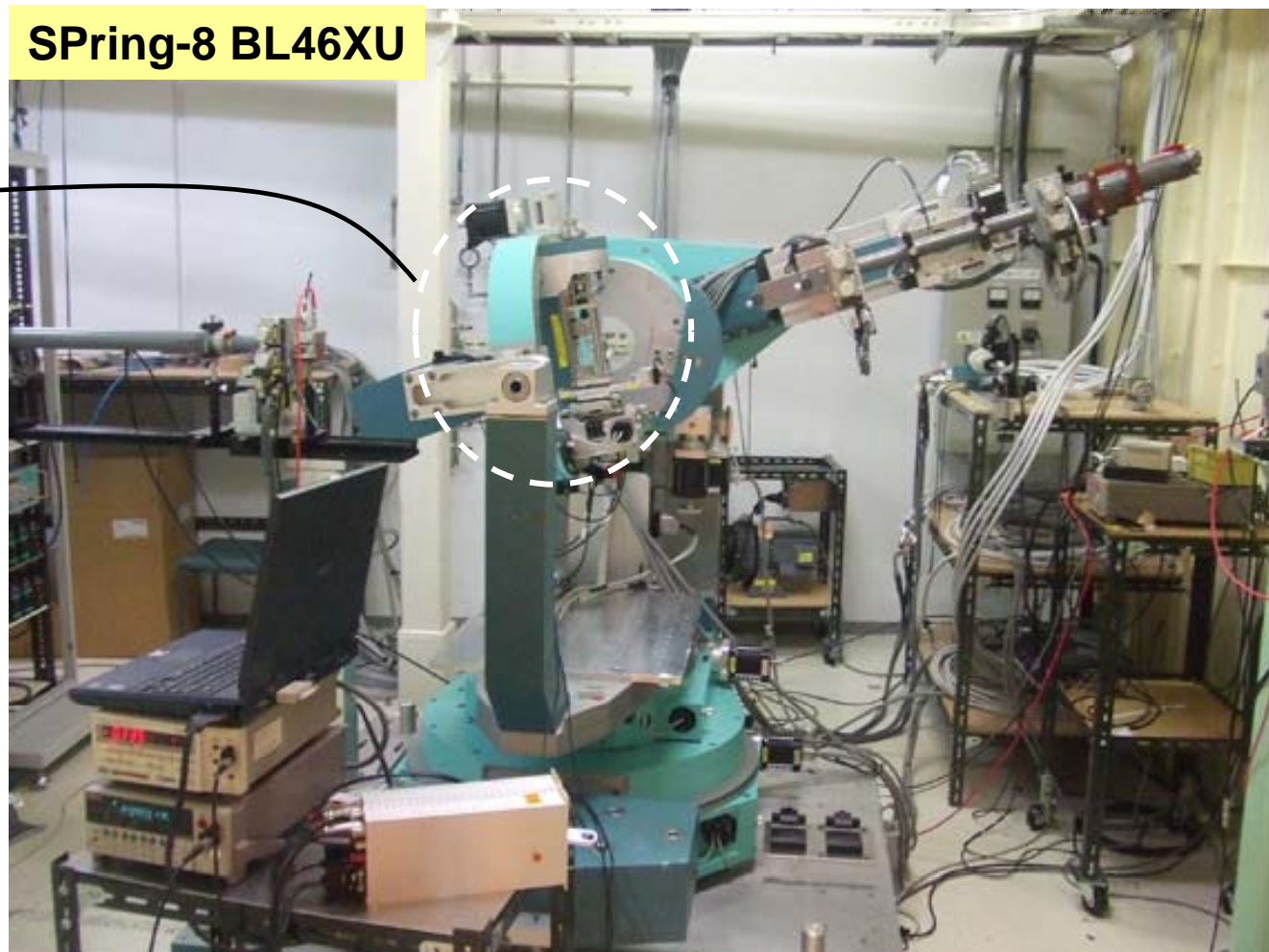
材料のポテンシャルを発揮するには「**疑似単結晶**」状態が必要

YBCO線材



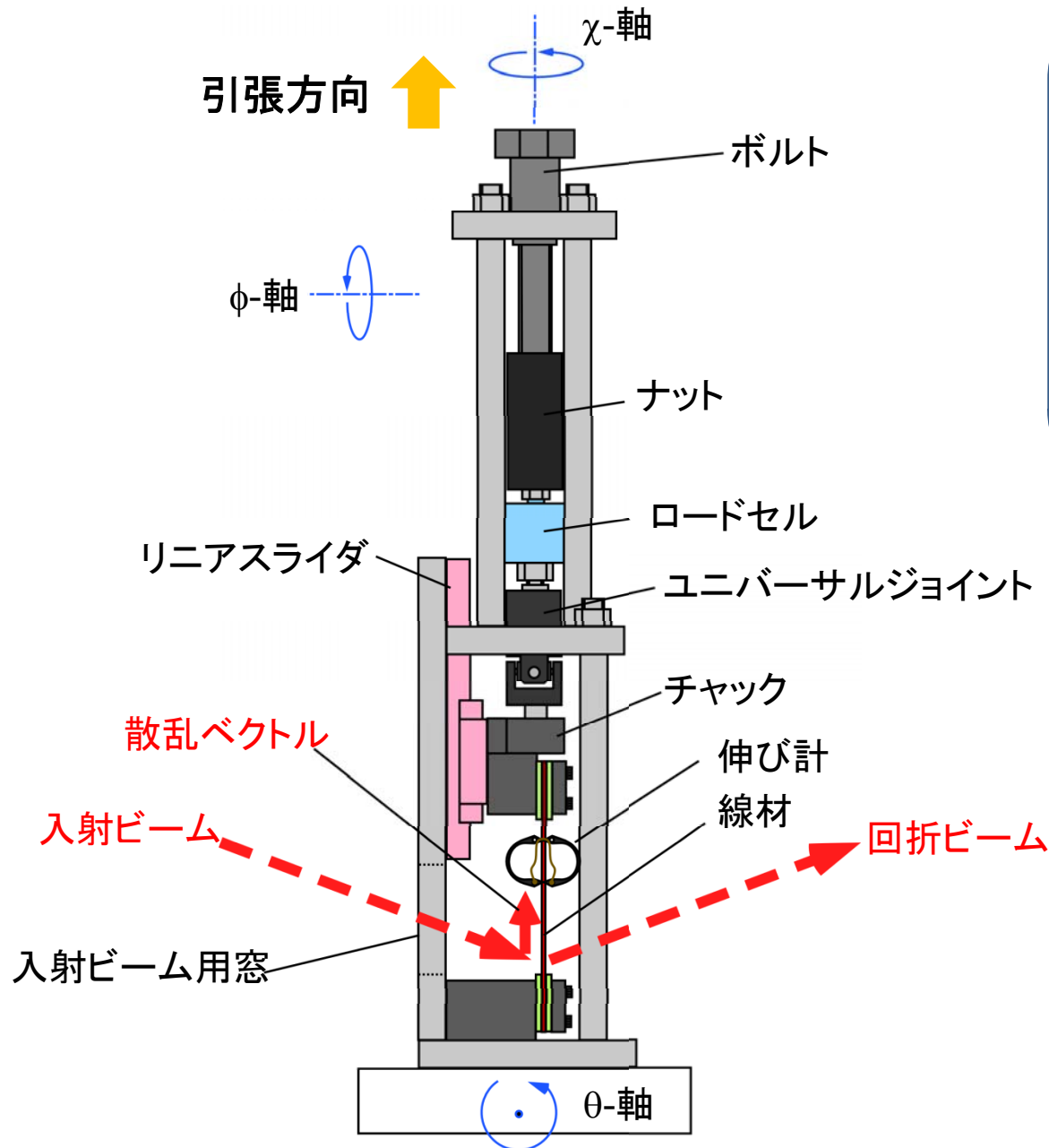
二軸配向構造を有する超伝導薄膜線材 ➡ 多層膜構造

引張ひずみ負荷状態での内部ひずみその場測定



X線のエネルギー: 19.5 keV
X線の波長: 0.063599 nm

透過配置での内部ひずみ測定の特長



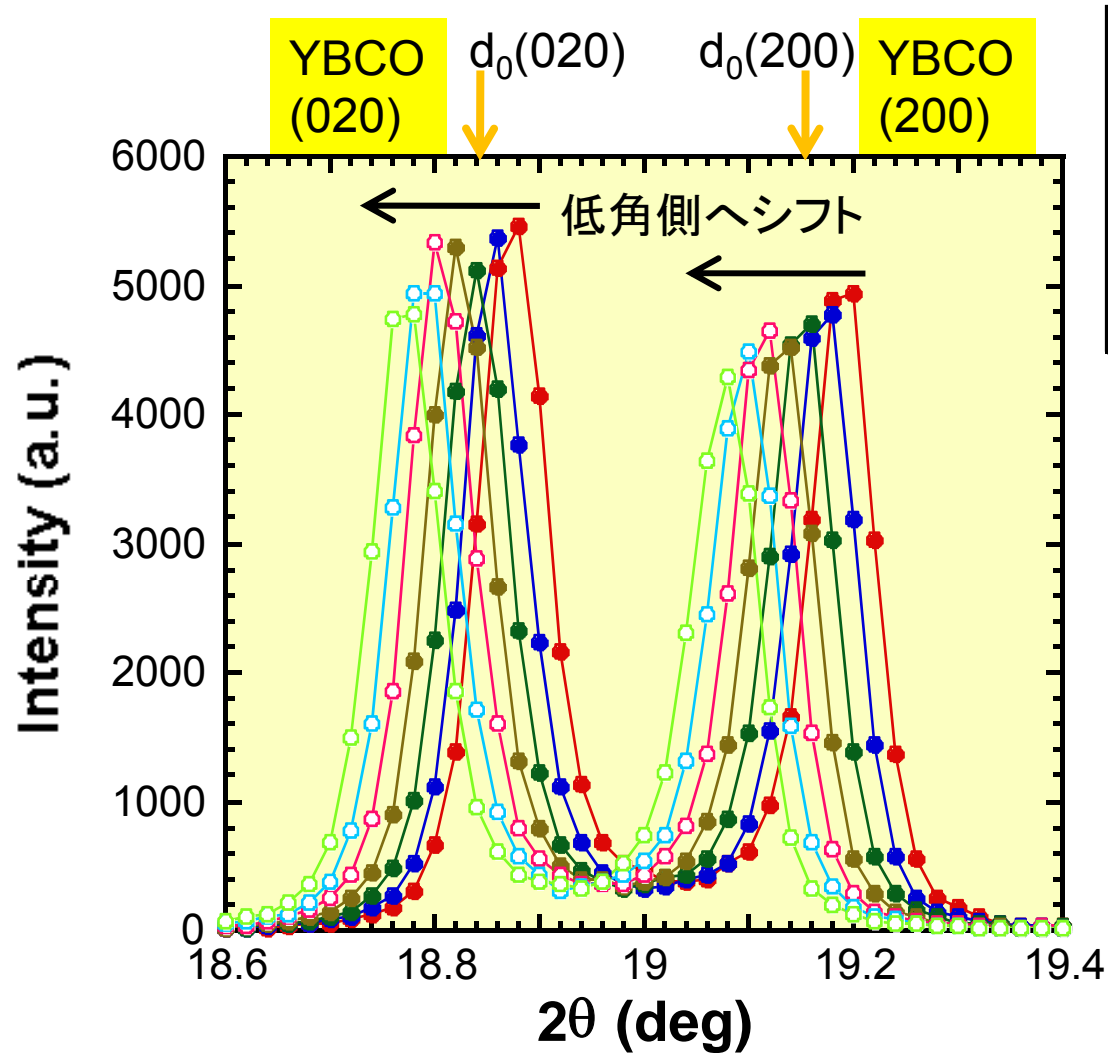
ひずみの計算式

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \frac{d(\varepsilon_a) - d_0}{d_0} \\ &= \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta(\varepsilon_a)} - 1 \end{aligned}$$

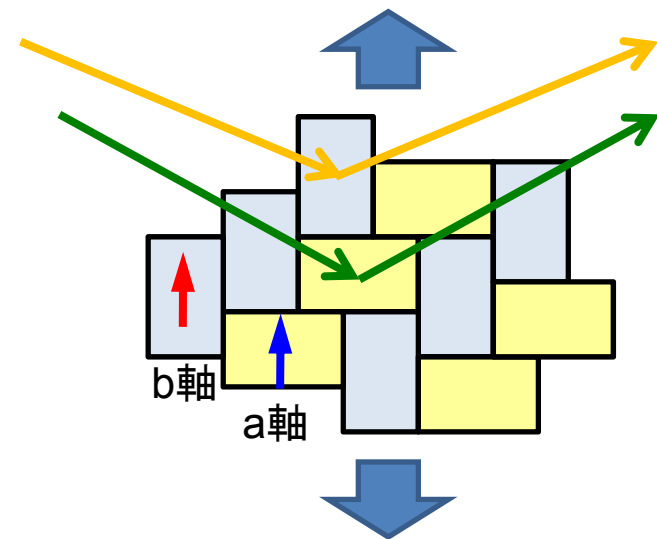
負荷方向のひずみ変化をポアソン比を介さずに直接測定可能

物性値が完全に決定されていない新材料の測定に有利

引張負荷ひずみによる回折ピークのシフト

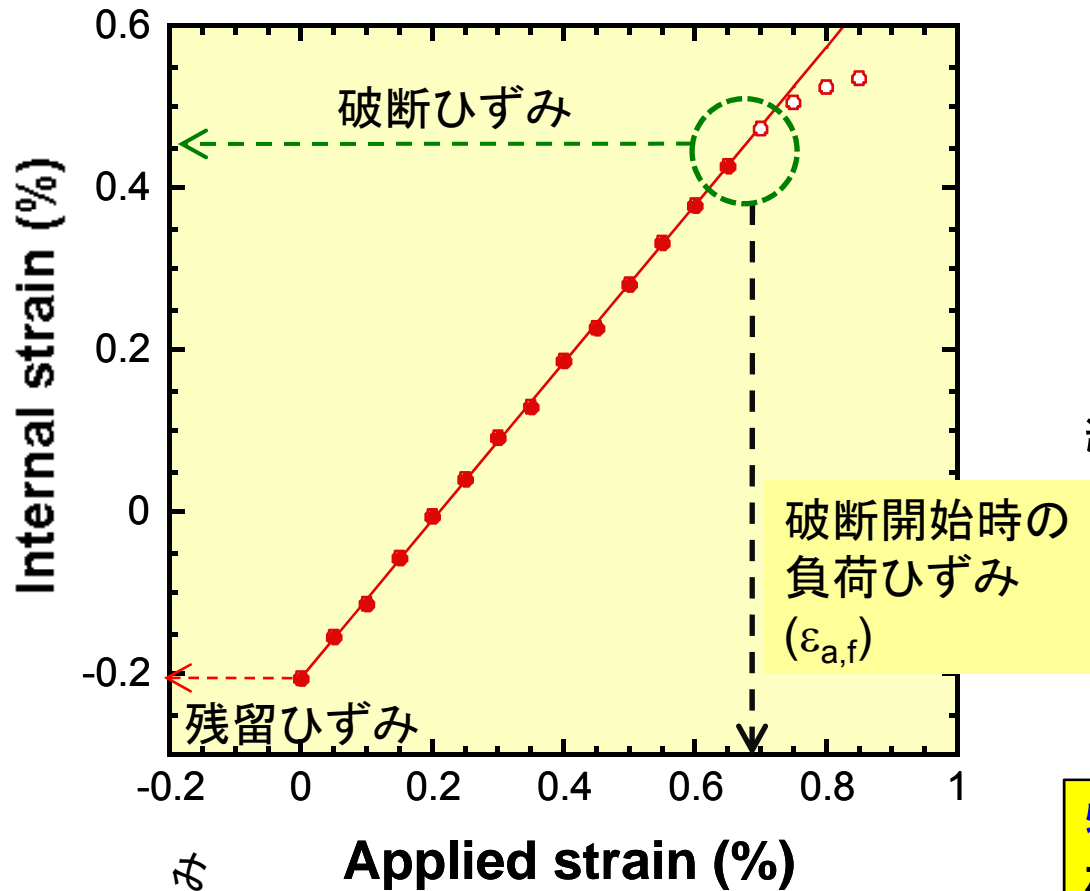


YBCO膜の微細構造(双晶)の模式図



引張軸に垂直な回折面(YBCOのa, b軸)ピークが引張負荷ひずみの増加とともに低角側へシフト(引張の格子ひずみが発生)

引張りひずみ測定結果の一例



非線形の開始点



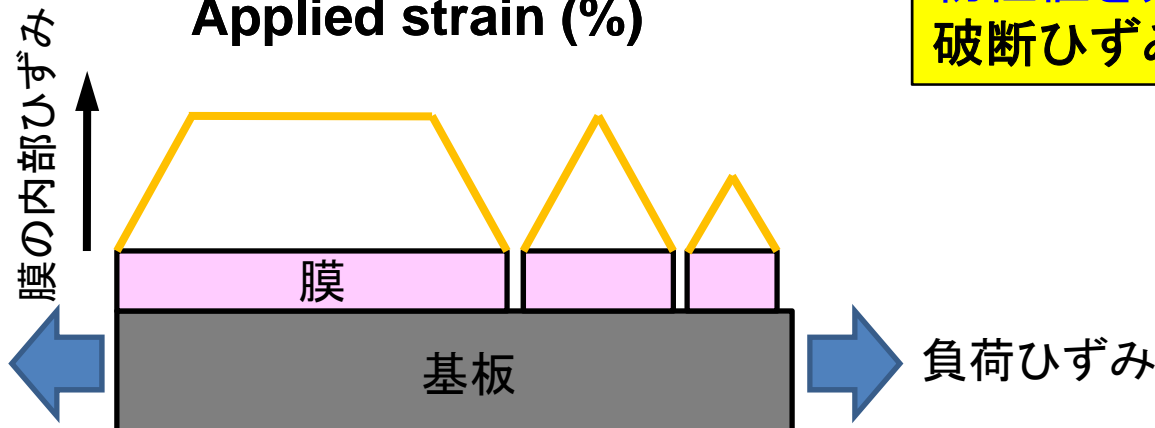
YBCO膜の破断ひずみ(ϵ_f)

線形範囲を直線近似したy切片



YBCO膜の残留ひずみ($\epsilon_{r,RT}$)

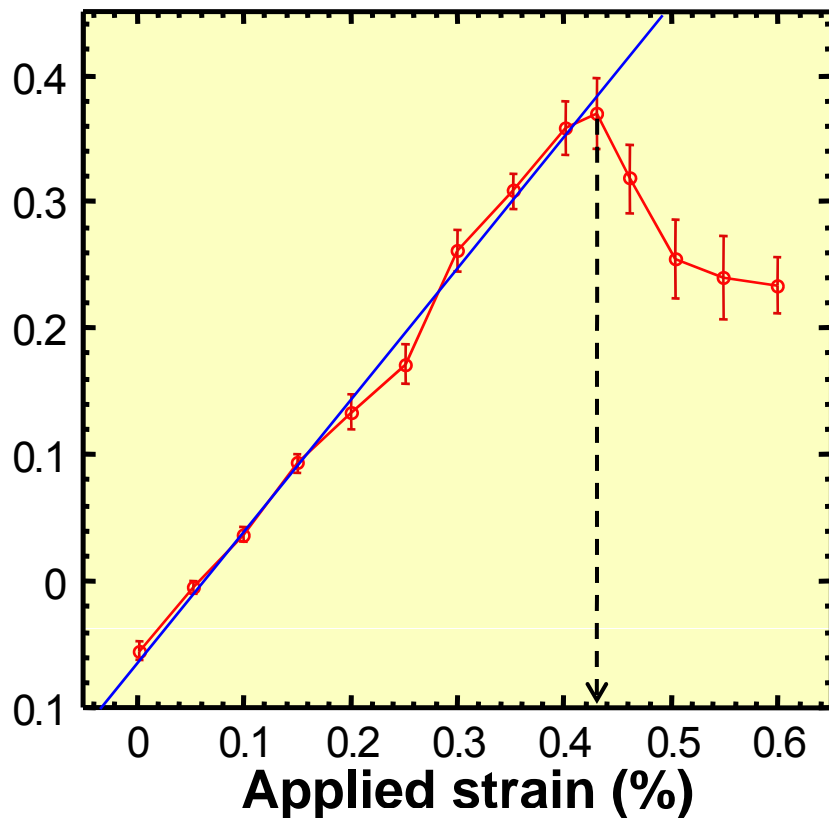
物性値を介さずに残留ひずみ、破断ひずみを直接評価



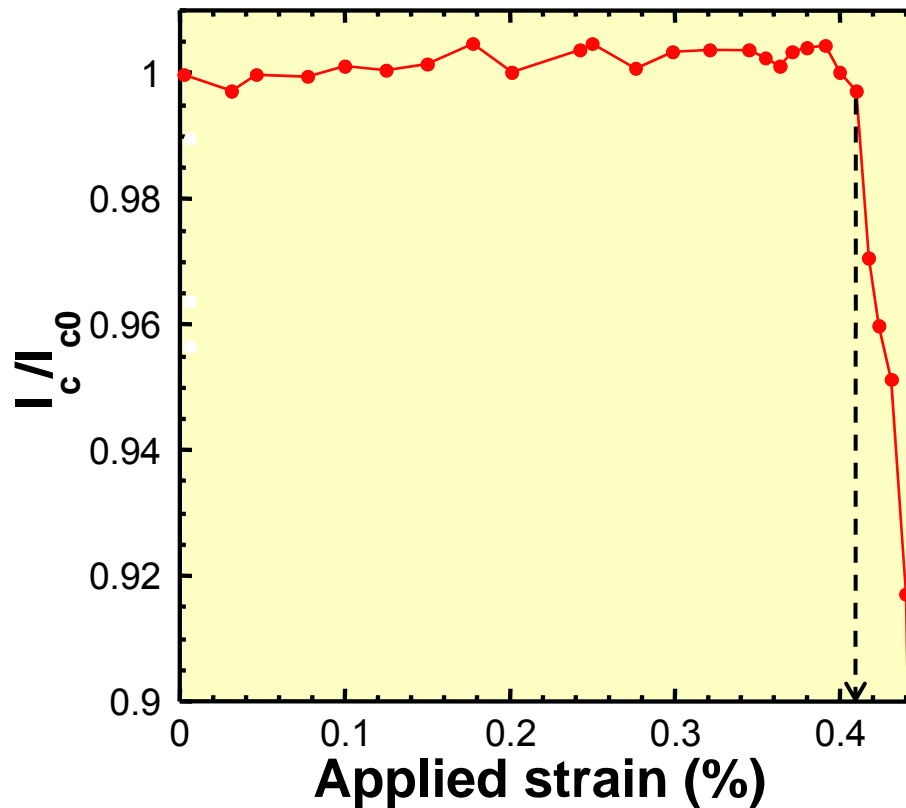
YBCO膜の引張りひずみ測定と臨界電流の変化

Strain of YBCO film in composite (%)

内部ひずみ変化



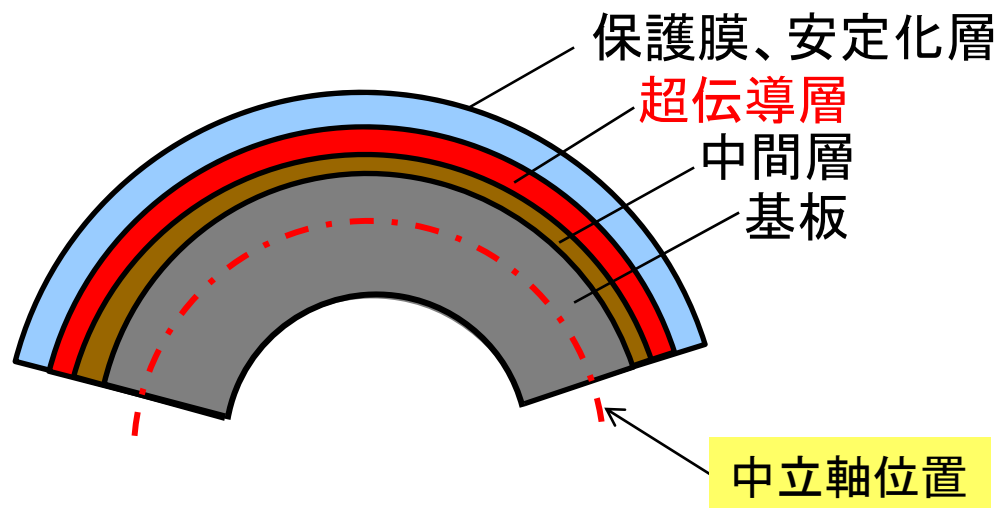
臨界電流のひずみ依存性



内部ひずみの緩和と臨界電流の劣化開始ひずみに良い一致

放射光によるひずみ測定の特長 → 膜自体の破断ひずみを評価可能
残留ひずみの寄与

複合線材の曲げひずみ



コイル巻線で超伝導体には曲げひずみが発生
超伝導機器設計には曲げひずみによる臨界電流の変化の把握が必要

$$\text{曲げひずみ} = (\text{中立軸からの距離}) / (\text{曲率半径})$$

応力解析から中立軸位置を決定するには各層の物性値が必要
弾塑性変形を含む場合は複雑な挙動

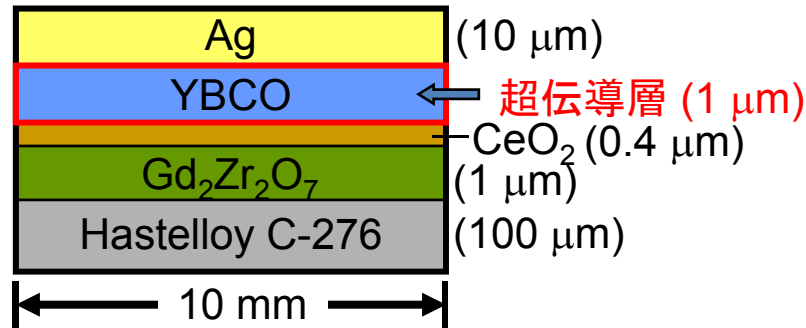
実験的に中立軸を決定する手法の確立が求められている

放射光による曲げ変形による内部ひずみ測定

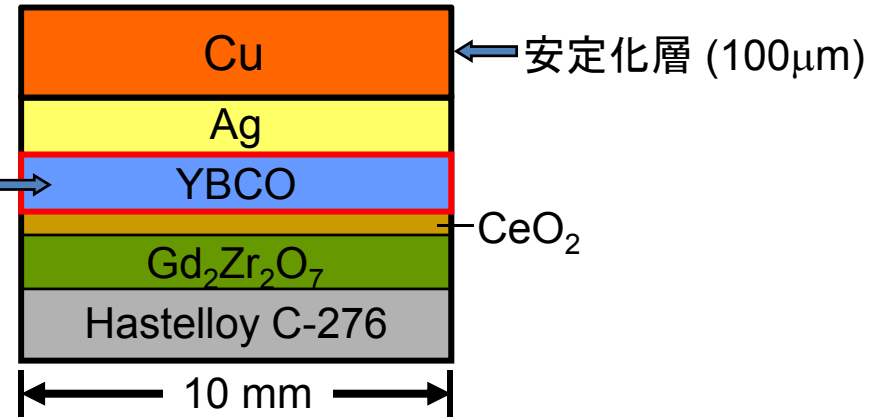
曲げ治具

YBCO超伝導線材

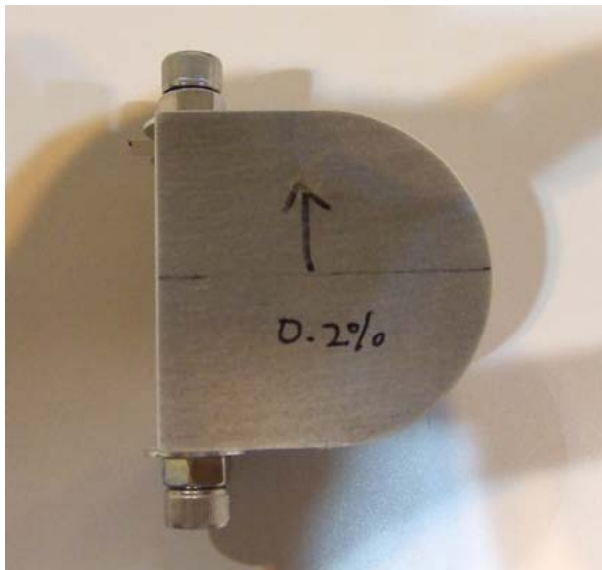
YBCO線材



Cu複合化YBCO線材

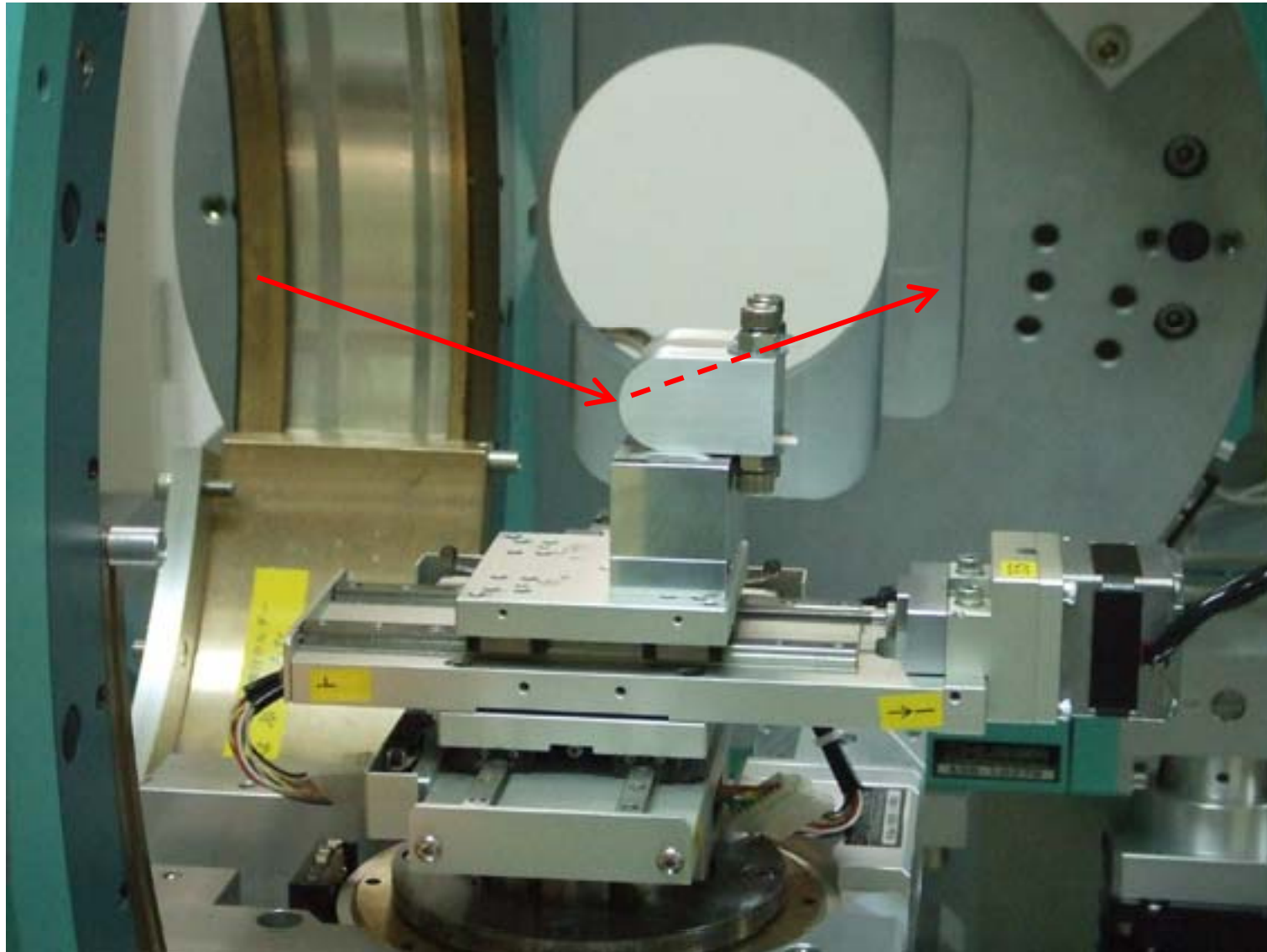


曲げ治具

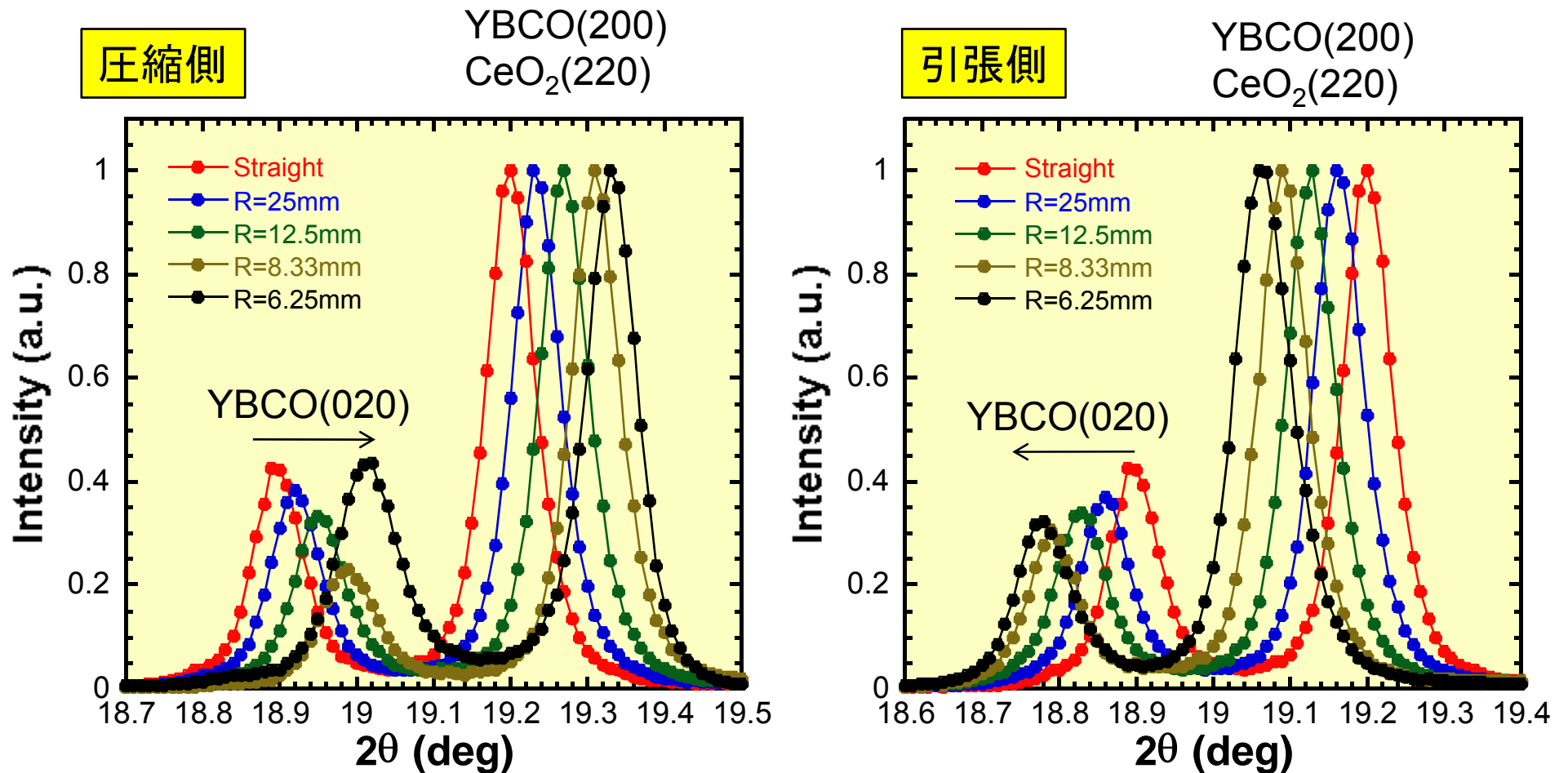


曲げ治具の半径: 6.25, 8.33, 12.5, 25 mm

曲げ変形状態での格子面間隔測定



曲げひずみによる回折プロファイルのシフト(YBCO線材)



b軸((020)面)のピークシフトから曲げひずみを評価

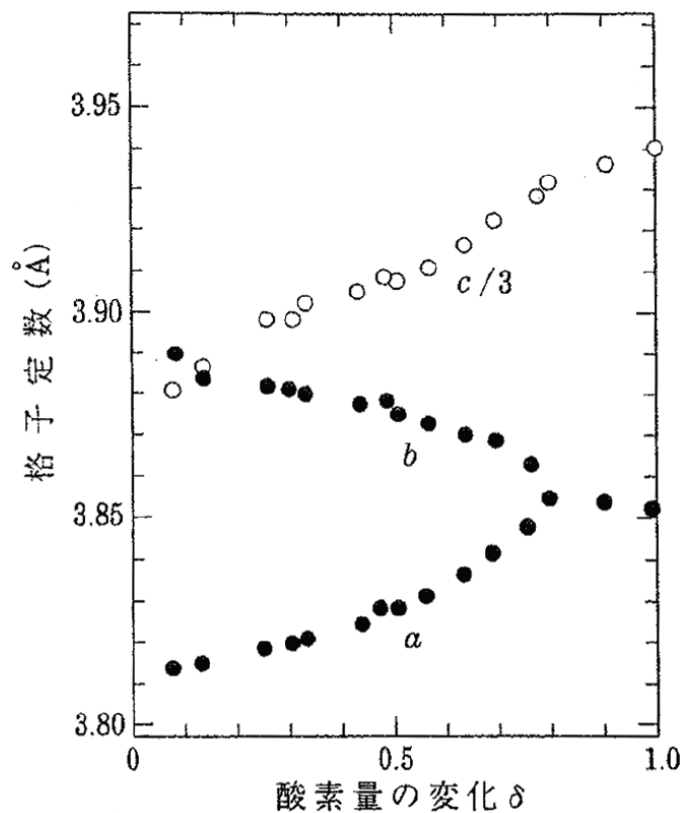
YBCOの無ひずみ状態の格子定数の決定

ひずみの
計算式

$$\varepsilon_i = \frac{d(\varepsilon_a) - d_0}{d_0}$$



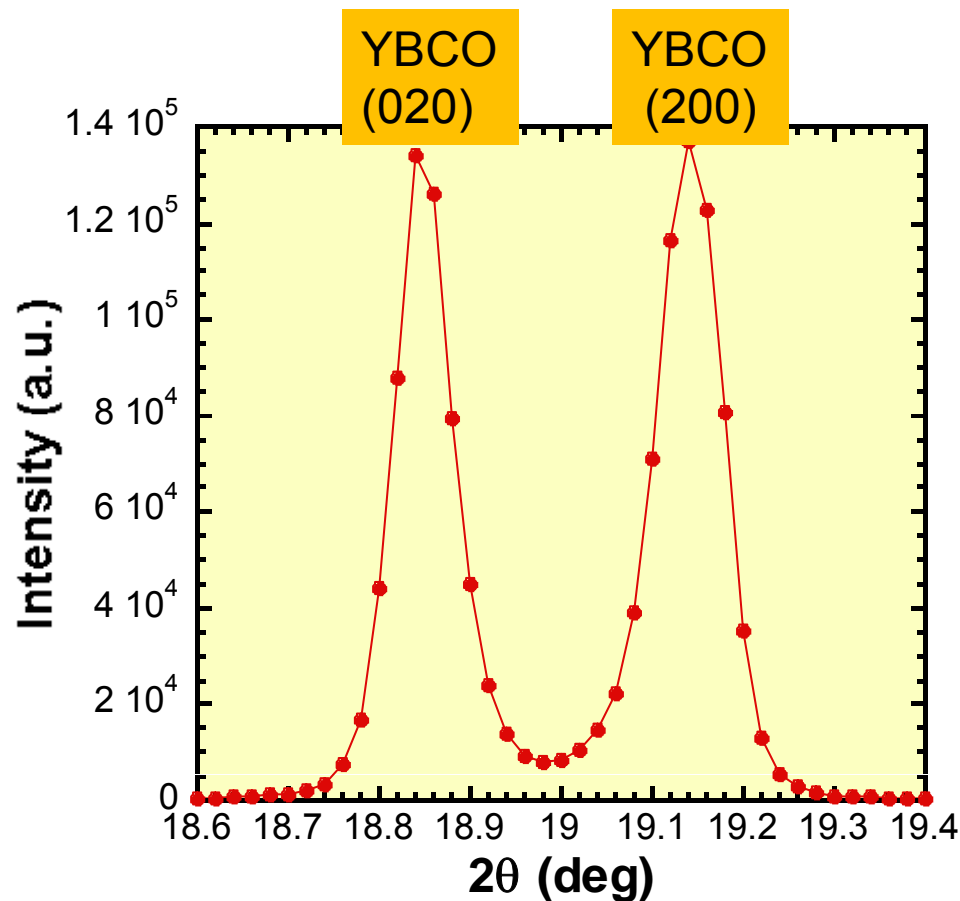
ひずみの算出には**無ひずみ状態の格子定数(d_0)**が必要



「高温超伝導の科学」p359.

YBa₂Cu₃O_{7-δ}は酸素に不定比性

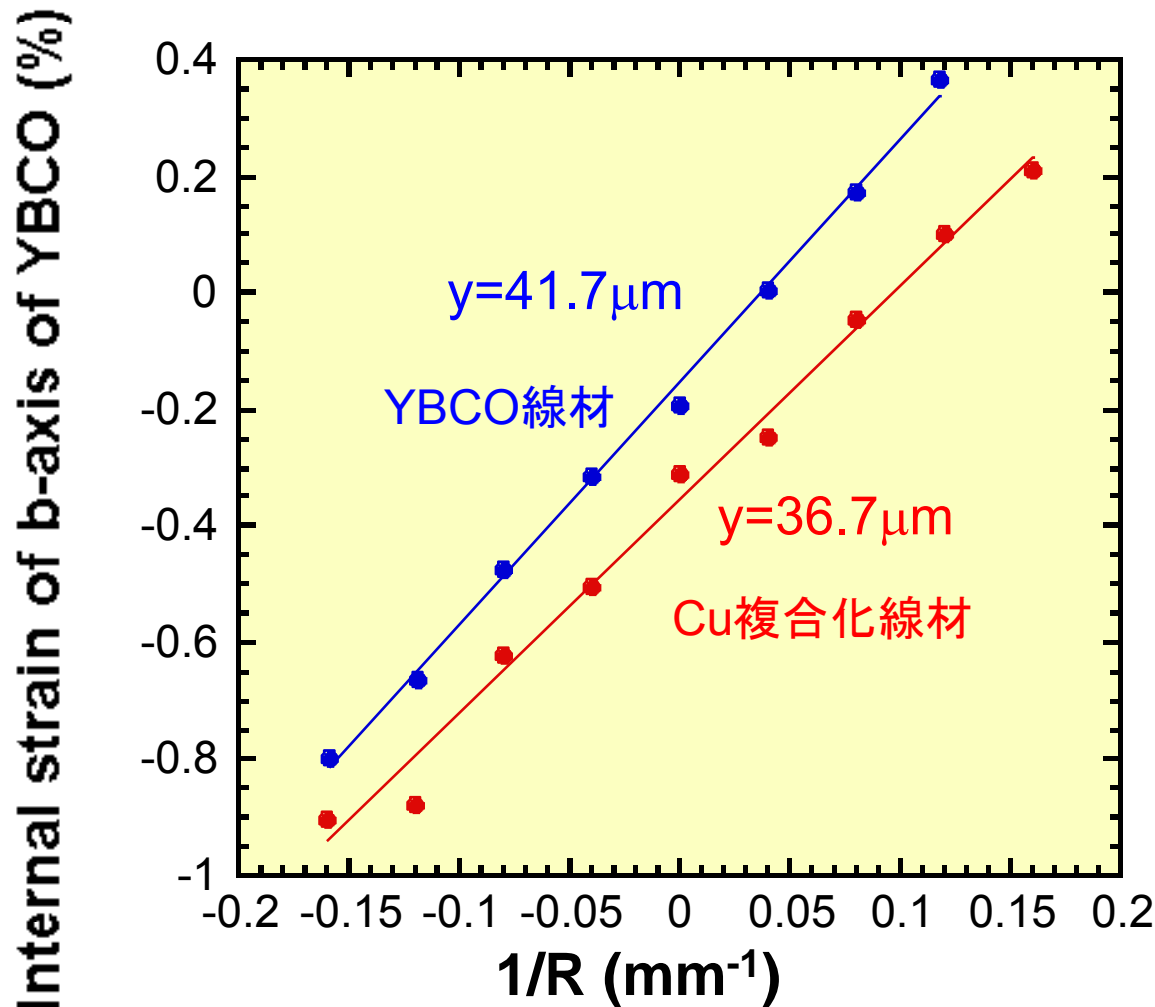
→ d_0 は自己参照する必要



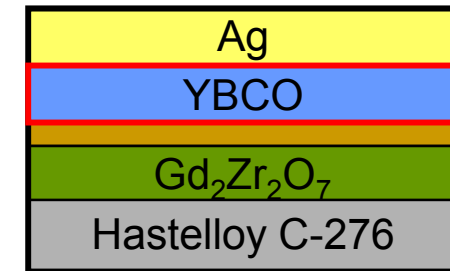
厚さ1μmのはく離膜の粉末から
 d_0 を決定

→放射光ひずみ測定の特長²³

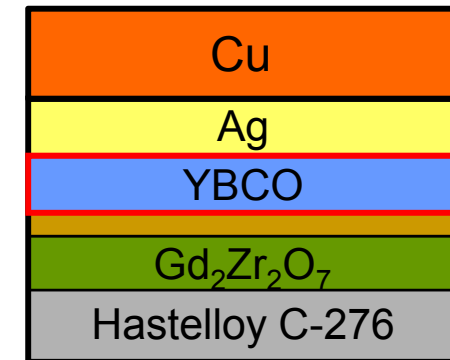
曲げひずみ測定結果



YBCO線材

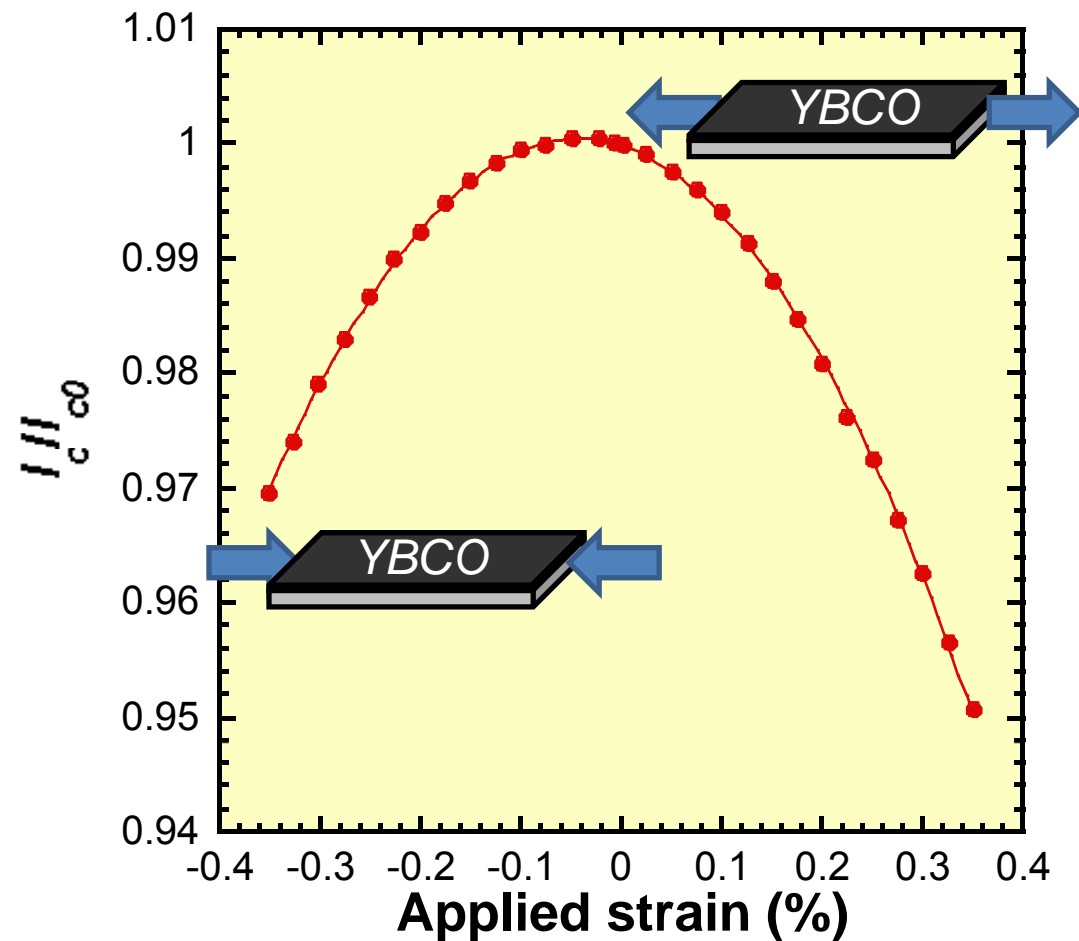


Cu複合化YBCO線材



- 曲げ径とともに曲げひずみが線形に変化 $\rightarrow \varepsilon_b = \frac{y}{R}$
- 勾配の違い \rightarrow 中立軸位置が線材構造により異なる

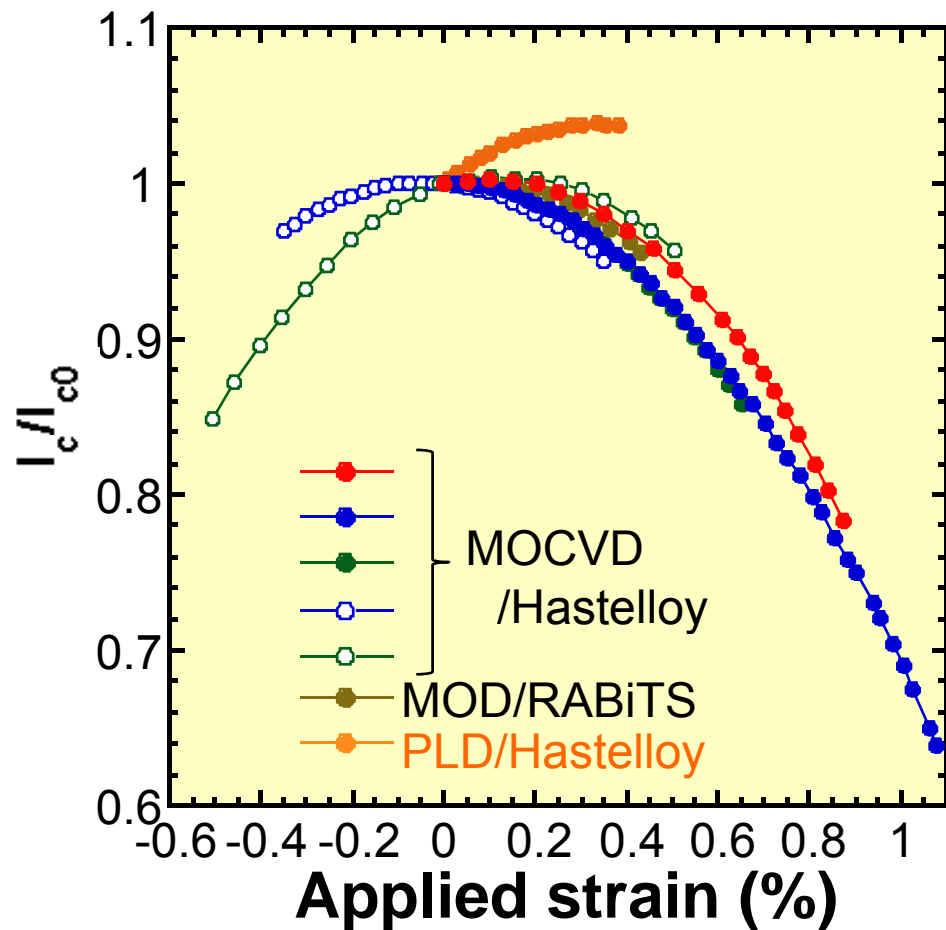
YBCO線材の臨界電流のひずみ依存性



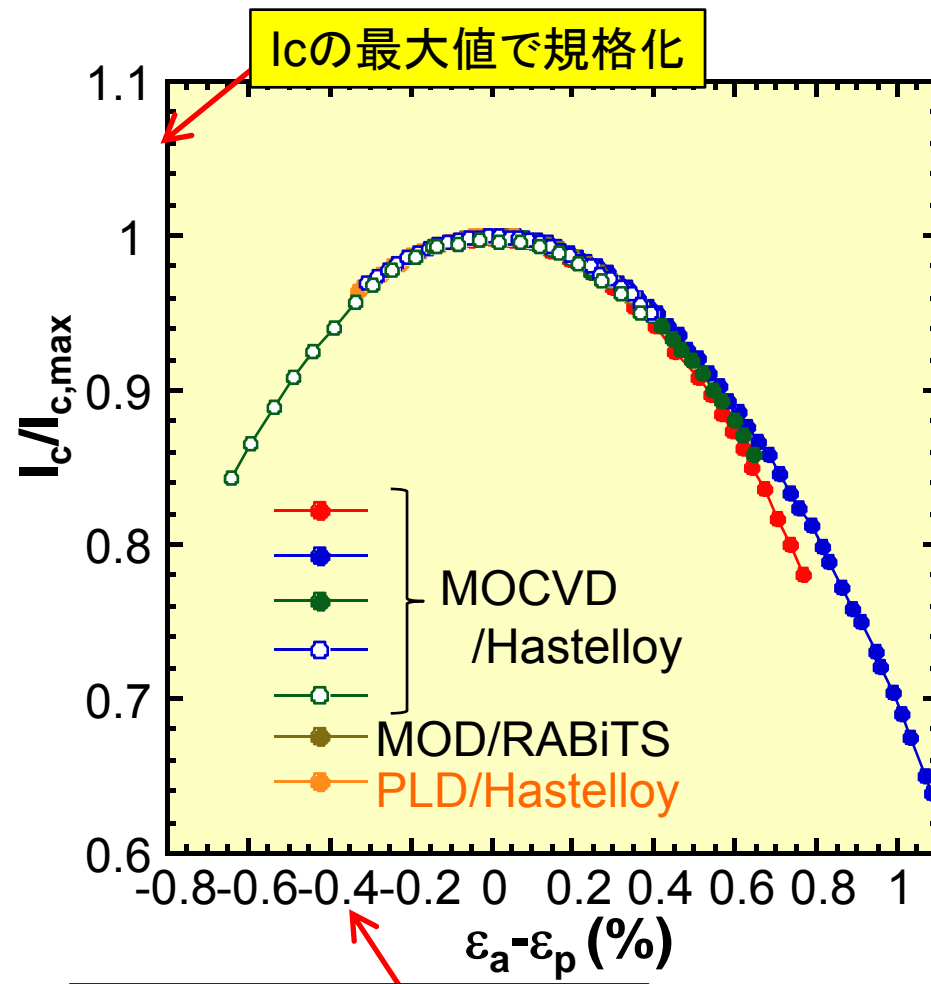
一軸引張／圧縮ひずみに対して臨界電流が放物線的に変化
-1~0.6%の範囲で臨界電流の変化は可逆的

YBCO線材のひずみ依存性のスケーリング

無負荷状態で規格化した場合



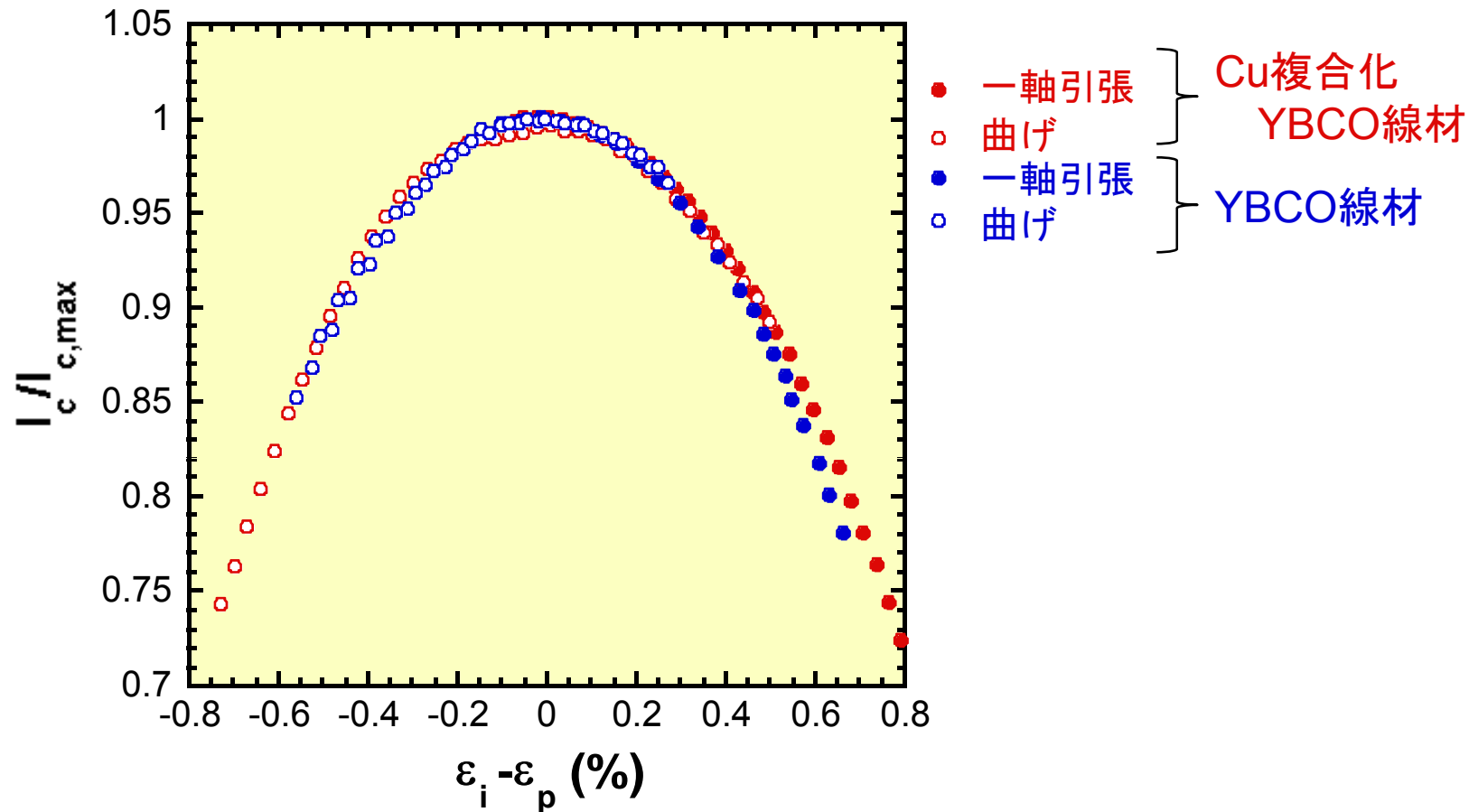
ピーク値で規格化した場合



ピーク値での規格化により様々なYBCO線材の臨界電流のひずみ特性にスケーリングが成り立つ

YBCOの引張、曲げひずみ特性の比較

臨界電流の曲げ、引張の内部ひずみ依存性が一致するか？



放射光で評価したYBCO膜の引張、曲げ内部ひずみを用いると

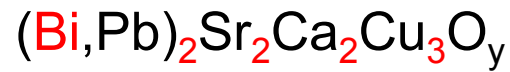
- 異なる構造の曲げひずみ特性
 - 引張と曲げのひずみ特性
- が統一的に整理できる

まとめ

- 放射光を利用したひずみ測定により、複合線材の一軸引張および曲げ変形状態での超伝導膜の内部ひずみを評価した。
- 曲げひずみ測定により、異なる線材構造に起因する中立軸位置の違いを実験的に決定することに成功した。
- 臨界電流の引張、曲げ変形による可逆的な変化を超伝導膜の内部ひずみで整理すると統一的に理解できることが明らかになった。

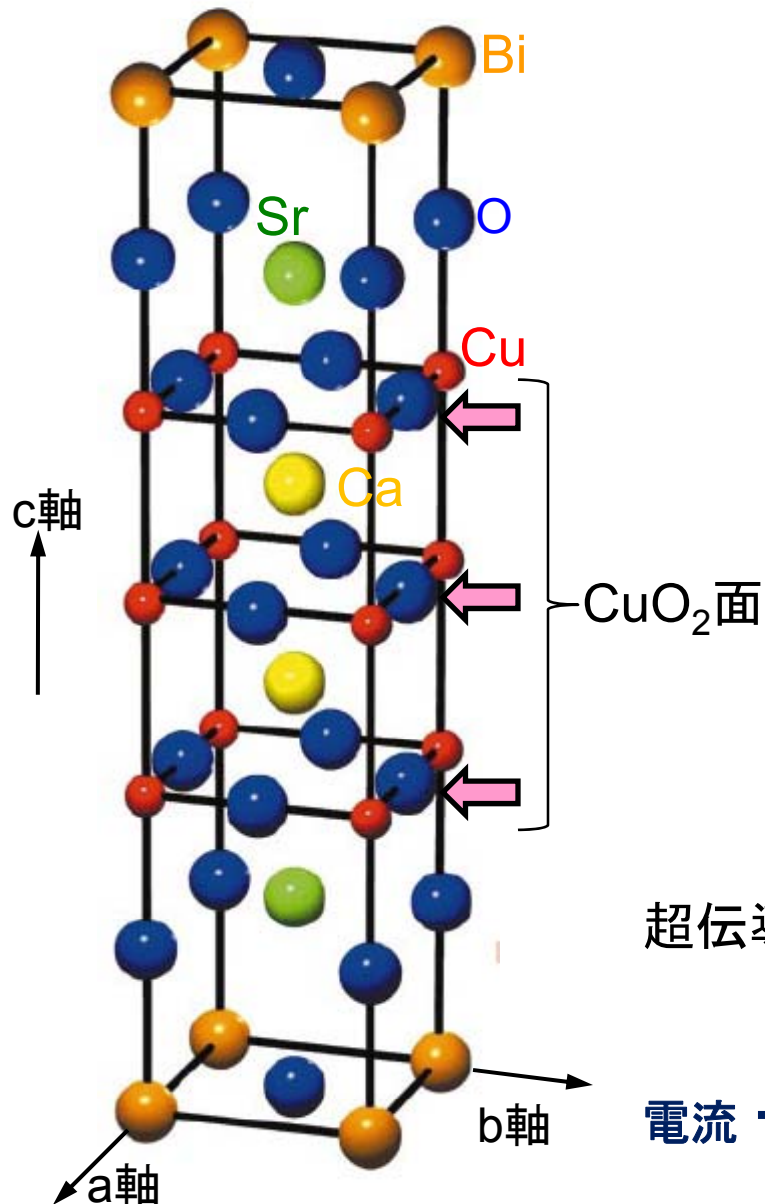
Bi系超伝導線材の熱履歴に伴う内部 ひずみ状態の変化

Bi2223線材

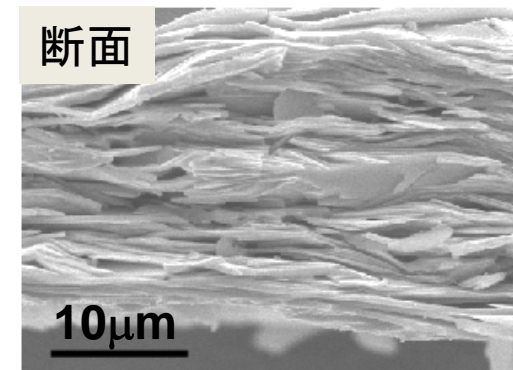
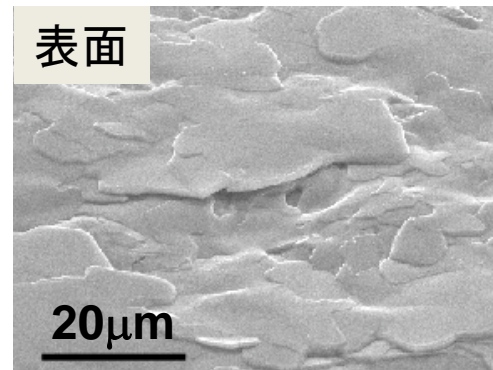


臨界温度 $T_c = 110 \text{ K}$

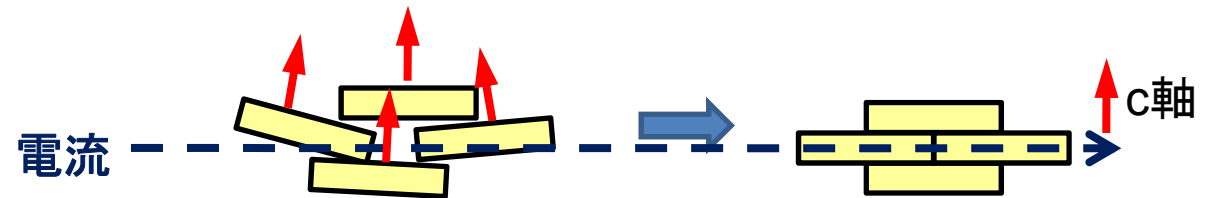
Kmオーダーの長尺線材が工業的に生産可能



Bi2223フィラメントの微細組織

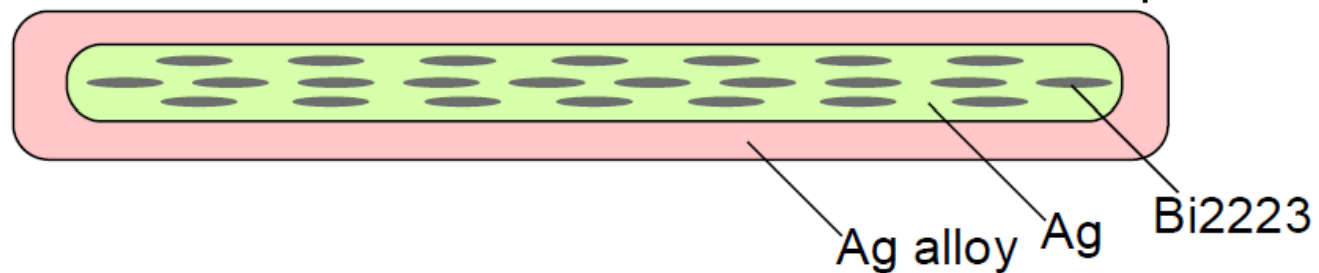
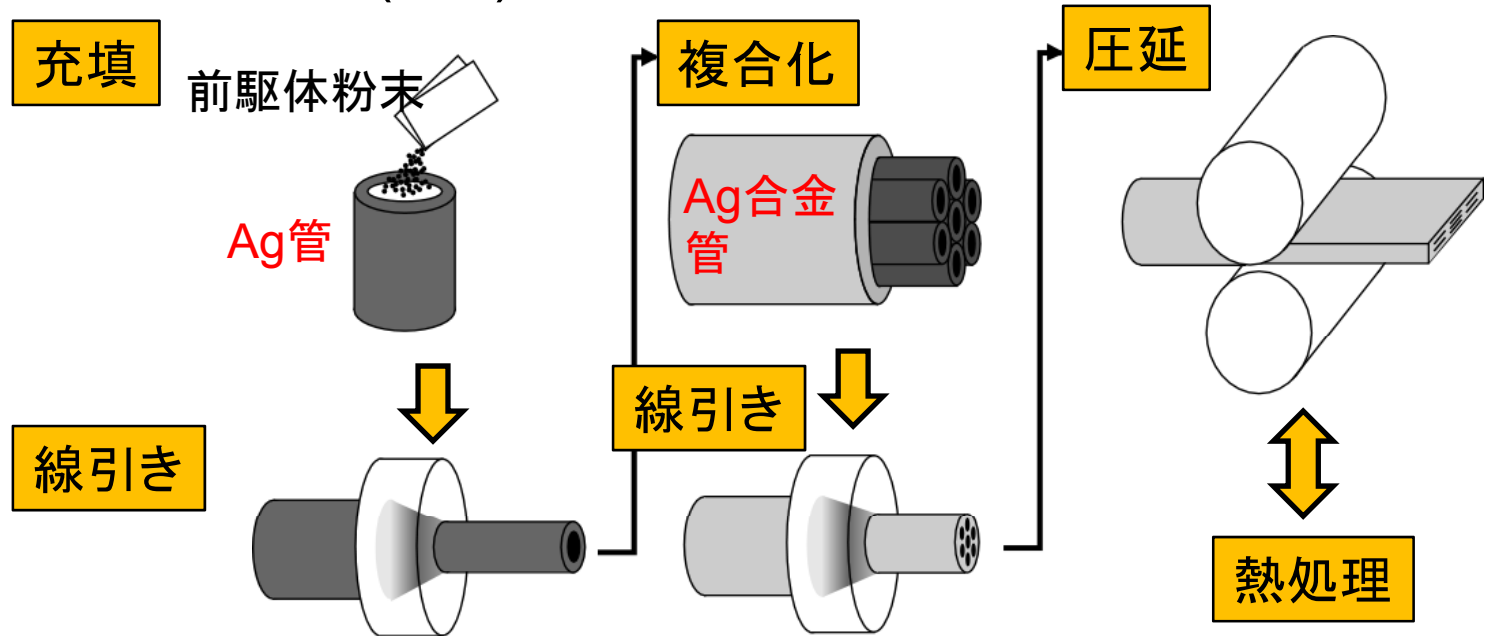


超伝導電流はCuO₂面内に流れる → c軸配向が必要



Bi2223線材プロセス

Powder in tube (PIT)法



Bi2223線材の問題点

超伝導フィラメント自体の破断ひずみが小さい

Bi2223(酸化物): ~0.1%

Nb₃Sn(金属間化合物): 0.5~1.2%

Nb₃Al(金属間化合物): 0.6~1.0%

NbTi(合金): 約2%

(超伝導特性の劣化開始ひずみ) = (破断ひずみ) - (残留ひずみ)

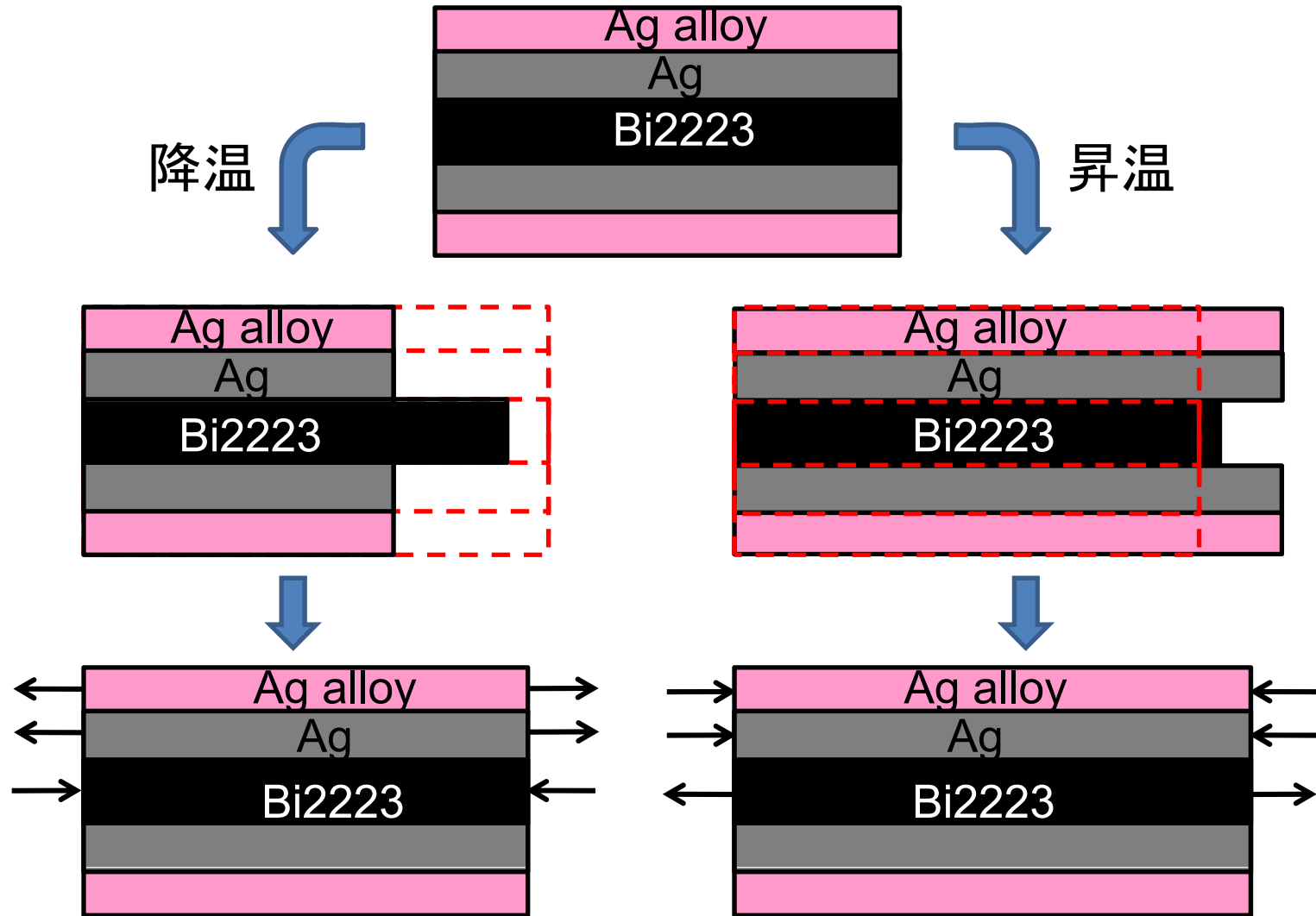


複合材料中の超伝導体の熱履歴に伴う残留ひずみの変化
使用温度での残留ひずみと破壊ひずみ

を明らかにすることが重要

Bi2223フィラメントの温度変化に伴う残留ひずみ変化

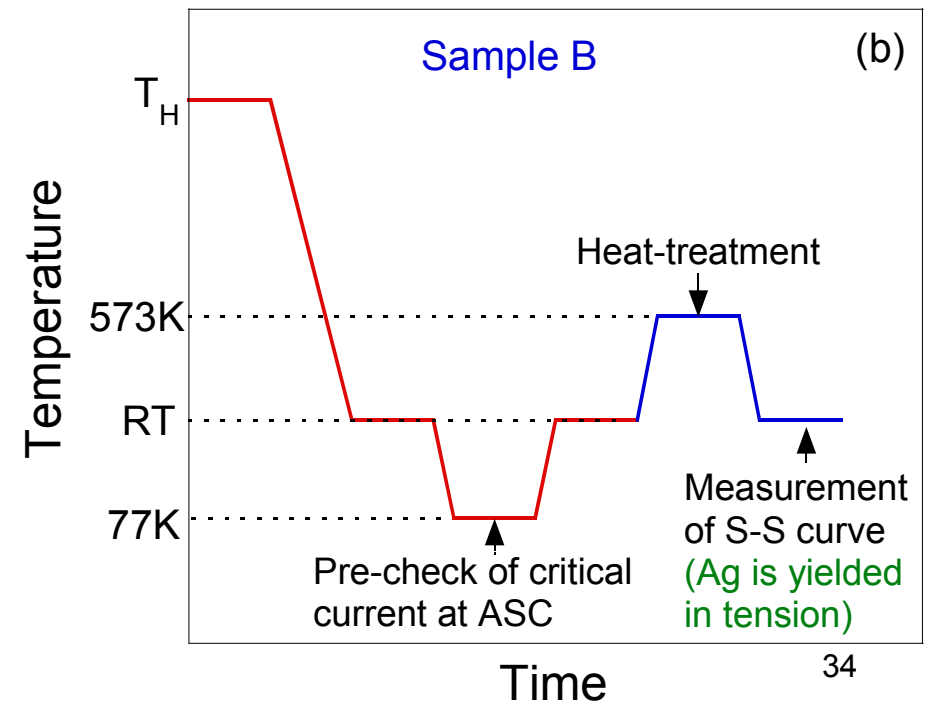
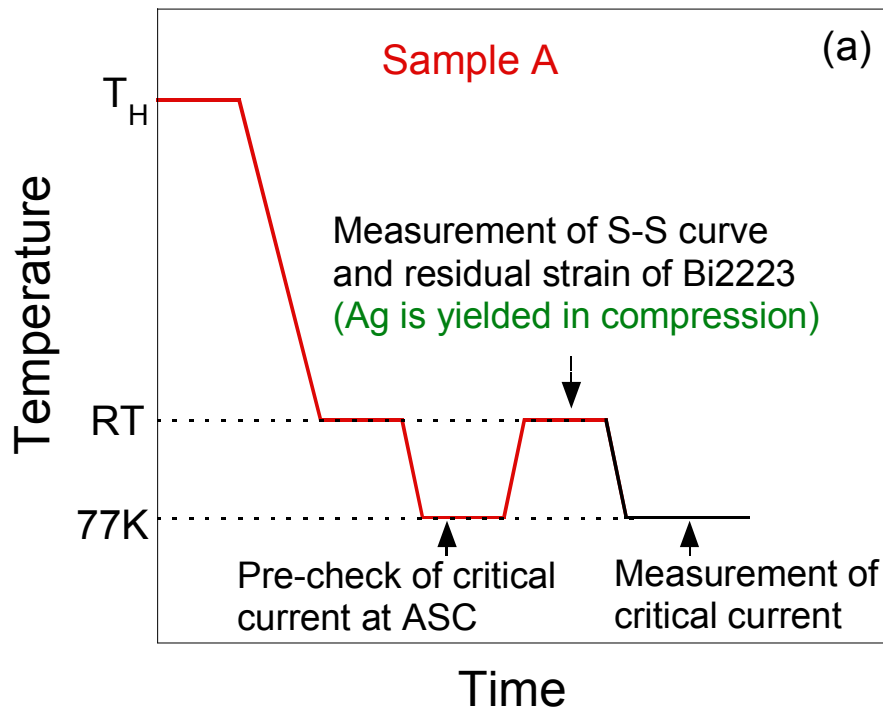
線膨張率の関係 $\alpha_{\text{Ag}}, \alpha_{\text{Ag alloy}} > \alpha_{\text{Bi2223}}$



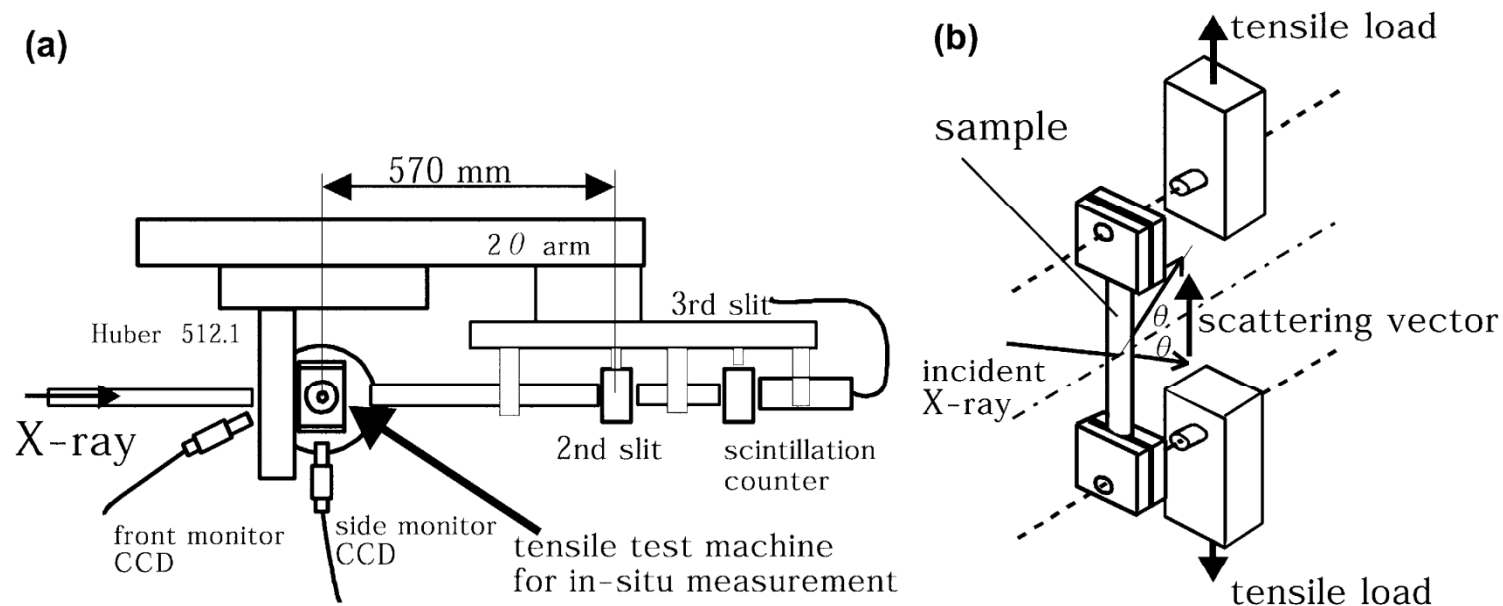
Agは降伏応力が低い \Rightarrow 引張、圧縮降伏 \Rightarrow 残留ひずみ状態にヒステリシス

Sample A : 高臨界電流タイプの多芯Bi2223 複合テープ
 (American Superconductor Corporation 製).
 一度77Kに冷却されている.

Sample B: 残留応力状態を変えるため,
 Sample Aを 573 K で 600 s 熱処理.



Bi2223フィラメントの残留ひずみ測定

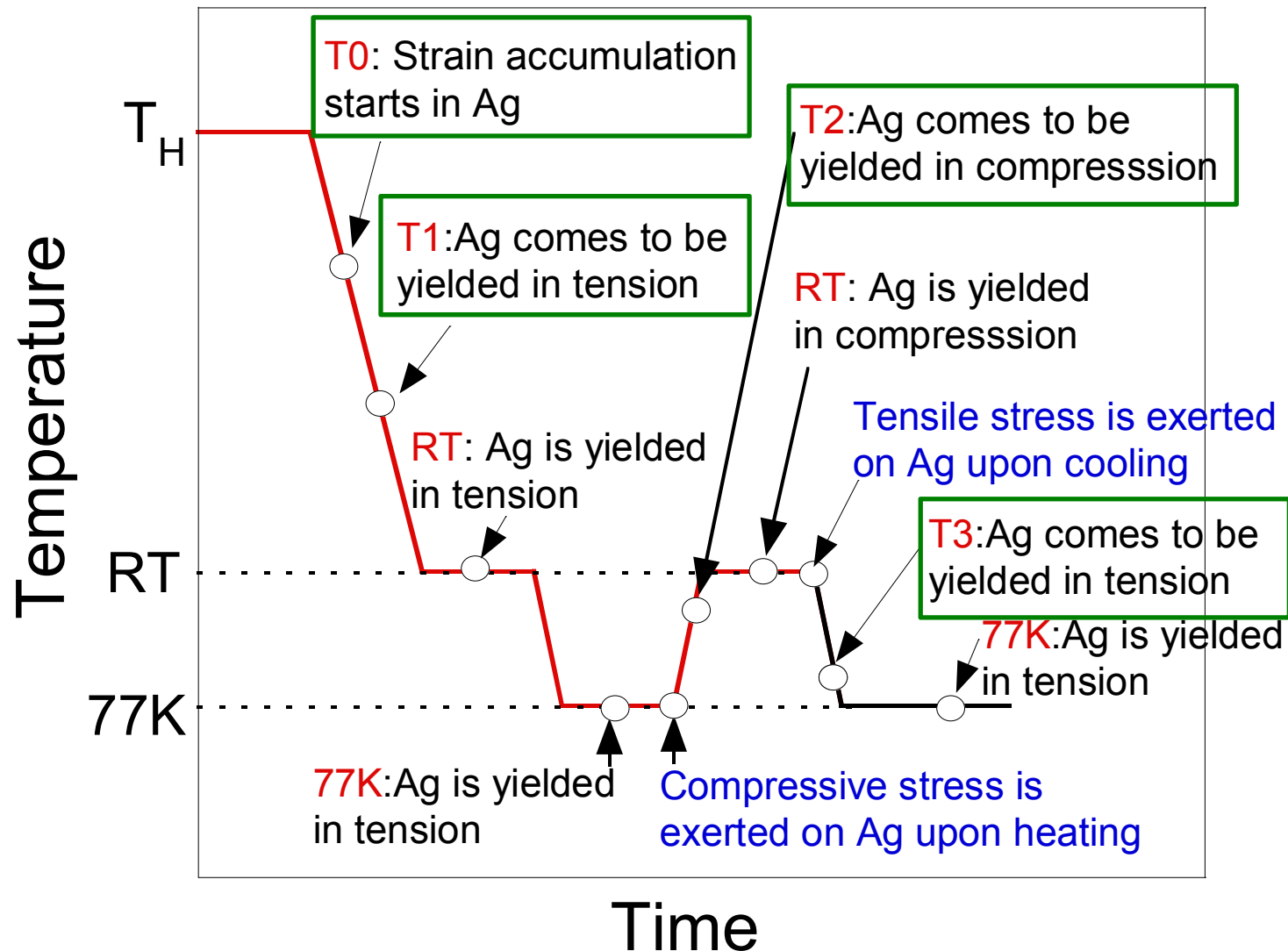


Bi2223フィラメントの無ひずみの格子定数

➡ Ag、Ag合金をエッチングにより除去して抽出したフィラメントで測定

ビームライン: BL46XU
X線エネルギー: 22 keV
ビームサイズ: 0.5x1.0 mm²
回折面: (200), (220)面

熱履歴におけるAgの挙動の変化



引張応力-ひずみ特性の解析

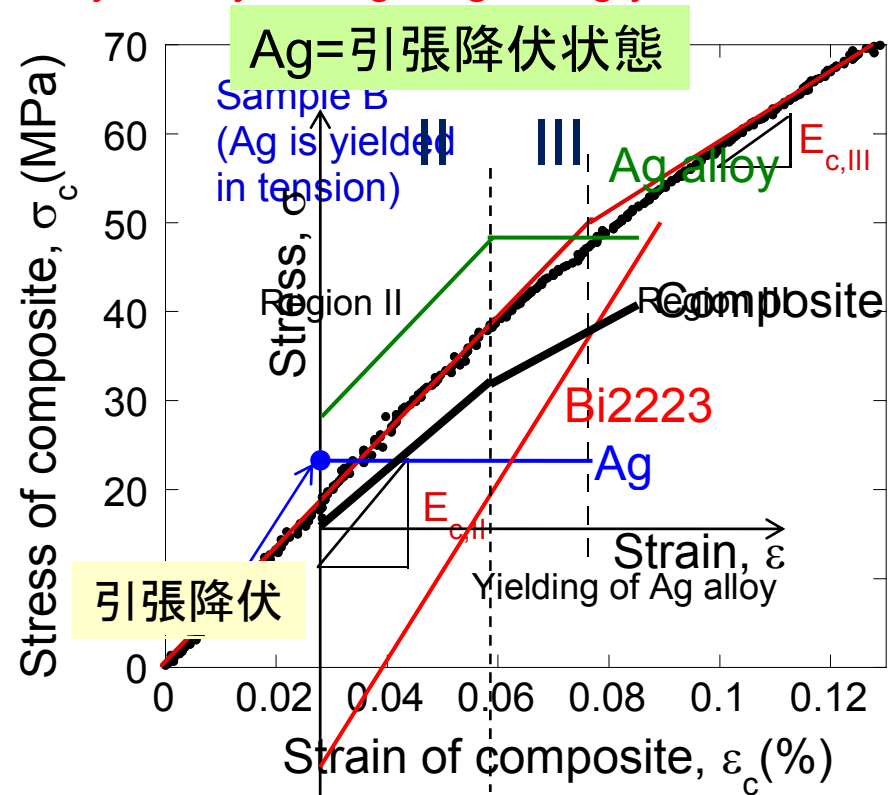
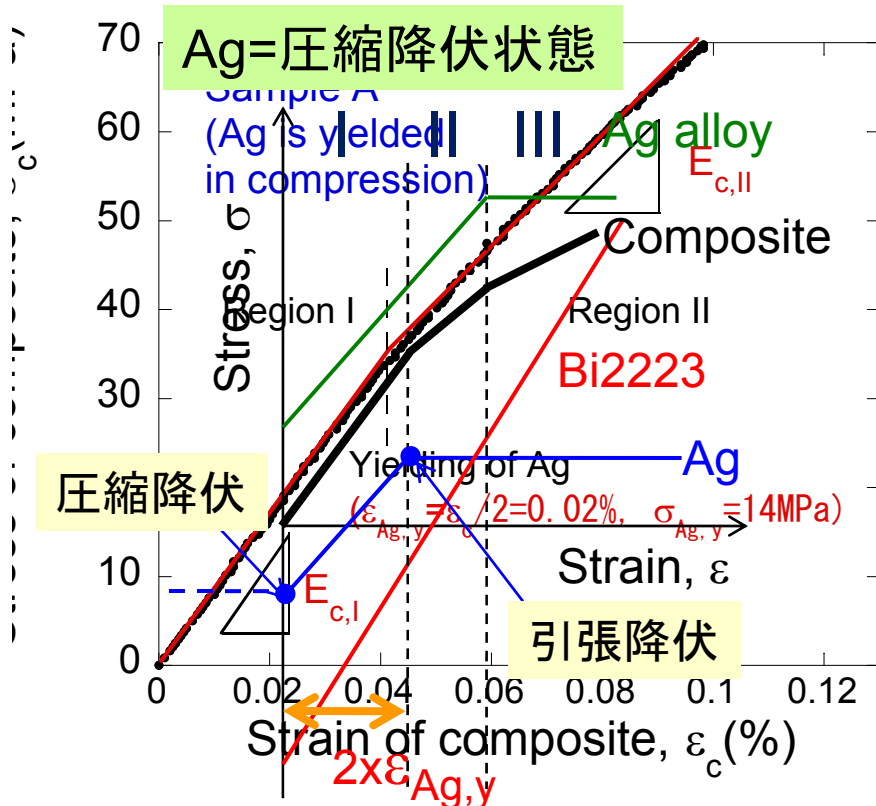
各構成要素のヤング率、Agの降伏ひずみ (Agは弾完全塑性体と仮定) を室温で測定したサンプルA, Bの応力-ひずみ曲線から求める

$$\text{Region I: } E_{c,I} = E_{Bi} V_{Bi} + E_{Ag} V_{Ag} + E_{Alloy} V_{Alloy}$$

$$\text{Region II: } E_{c,II} = E_{Bi} V_{Bi} + E_{Alloy} V_{Alloy}$$

$$\text{Region III: } E_{c,III} = E_{Bi} V_{Bi}$$

$E_{c,I}, E_{c,II}, E_{c,III}, E_{Bi} V_{Bi}, E_{Alloy} V_{Alloy}, E_{Ag} V_{Ag}, \epsilon_{Ag,y}$ を決定



温度変化に伴うBi2223フィラメントのひずみ変化

Bi2223のひずみ変化

$$\alpha_{c,I} = 14.2 \times 10^{-6}/K \text{ (Ag: Elastic)}$$

$$\alpha_{c,II} = 13.1 \times 10^{-6}/K \text{ (Ag: Plastic)}$$

$$\alpha_B = 11.0 \times 10^{-6}/K$$

$$\Delta \varepsilon_{Bi}(T0 \rightarrow T1) = (\alpha_{c,I} - \alpha_{Bi})(T1 - T0)$$

$$\Delta \varepsilon_{Bi}(T1 \rightarrow RT) = (\alpha_{c,II} - \alpha_{Bi})(RT - T1)$$

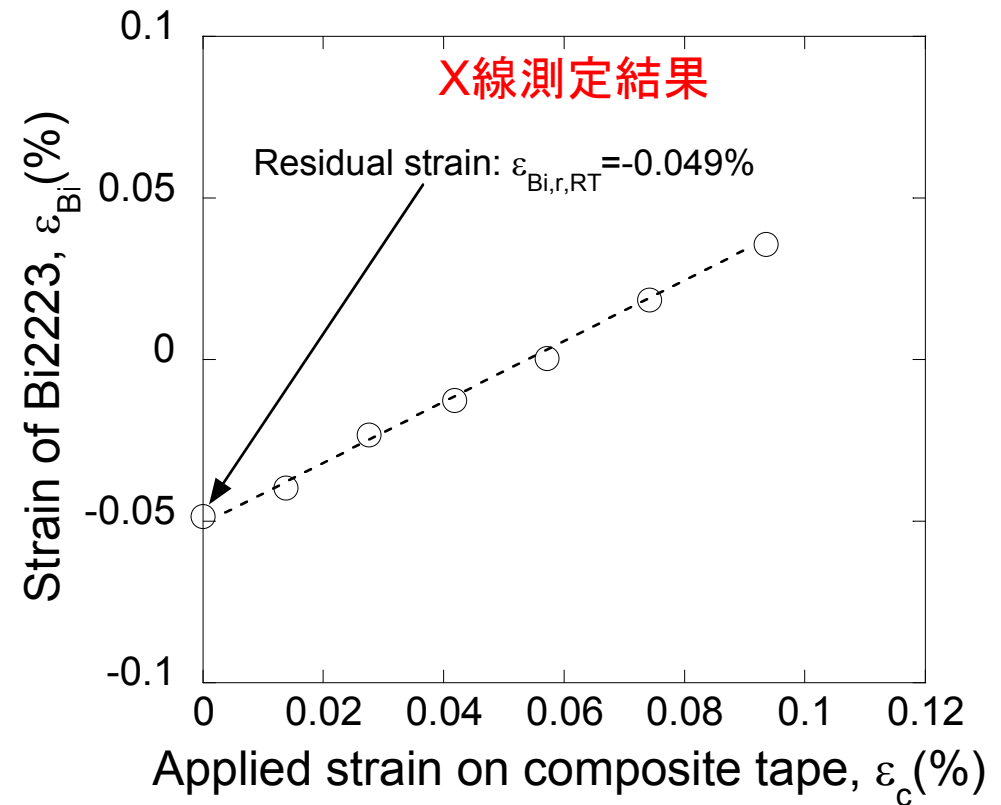
$$\Delta \varepsilon_{Bi}(RT \rightarrow 77K) = (\alpha_{c,II} - \alpha_{Bi})(77 - RT)$$

$$\Delta \varepsilon_{Bi}(77K \rightarrow T2) = (\alpha_{c,I} - \alpha_{Bi})(T2 - 77K)$$

$$\Delta \varepsilon_{Bi}(T2 \rightarrow RT) = (\alpha_{c,II} - \alpha_{Bi})(RT - T2)$$

$$\Delta \varepsilon_{Bi}(RT \rightarrow T3) = (\alpha_{c,I} - \alpha_{Bi})(T3 - RT)$$

$$\Delta \varepsilon_{Bi}(T3 \rightarrow 77K) = (\alpha_{c,II} - \alpha_{Bi})(77K - T3)$$



$$\varepsilon_{Bi,r}(T0 \rightarrow T1 \rightarrow RT \rightarrow 77K \rightarrow T2 \rightarrow RT) = \varepsilon_{Bi,r,RT} = -0.049\%$$

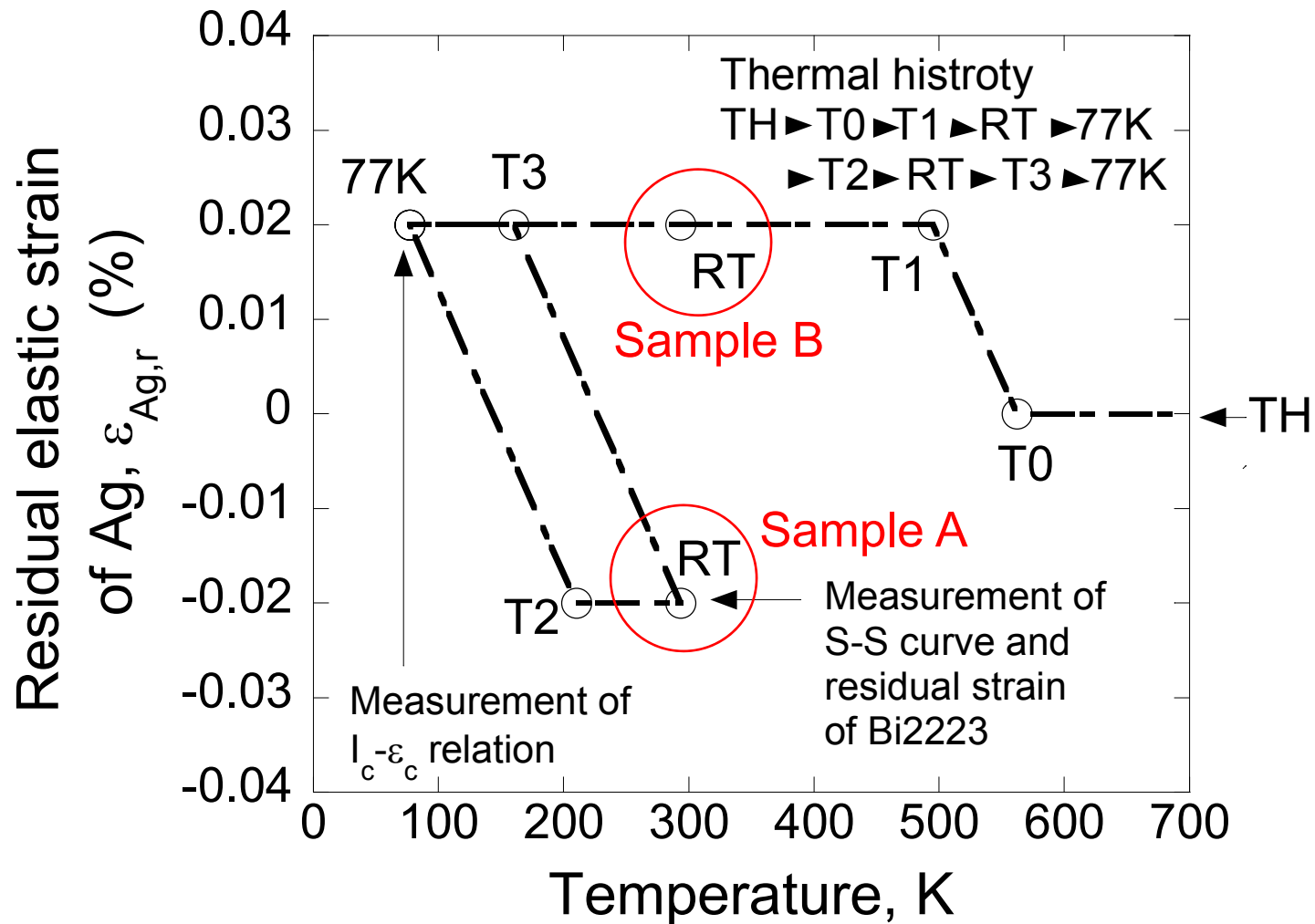
$$= \Delta \varepsilon_{Bi}(T0 \rightarrow T1) + \Delta \varepsilon_{Bi}(T1 \rightarrow RT) + \Delta \varepsilon_{Bi}(RT \rightarrow 77K) + \Delta \varepsilon_{Bi}(77K \rightarrow T2) + \Delta \varepsilon_{Bi}(T2 \rightarrow RT)$$



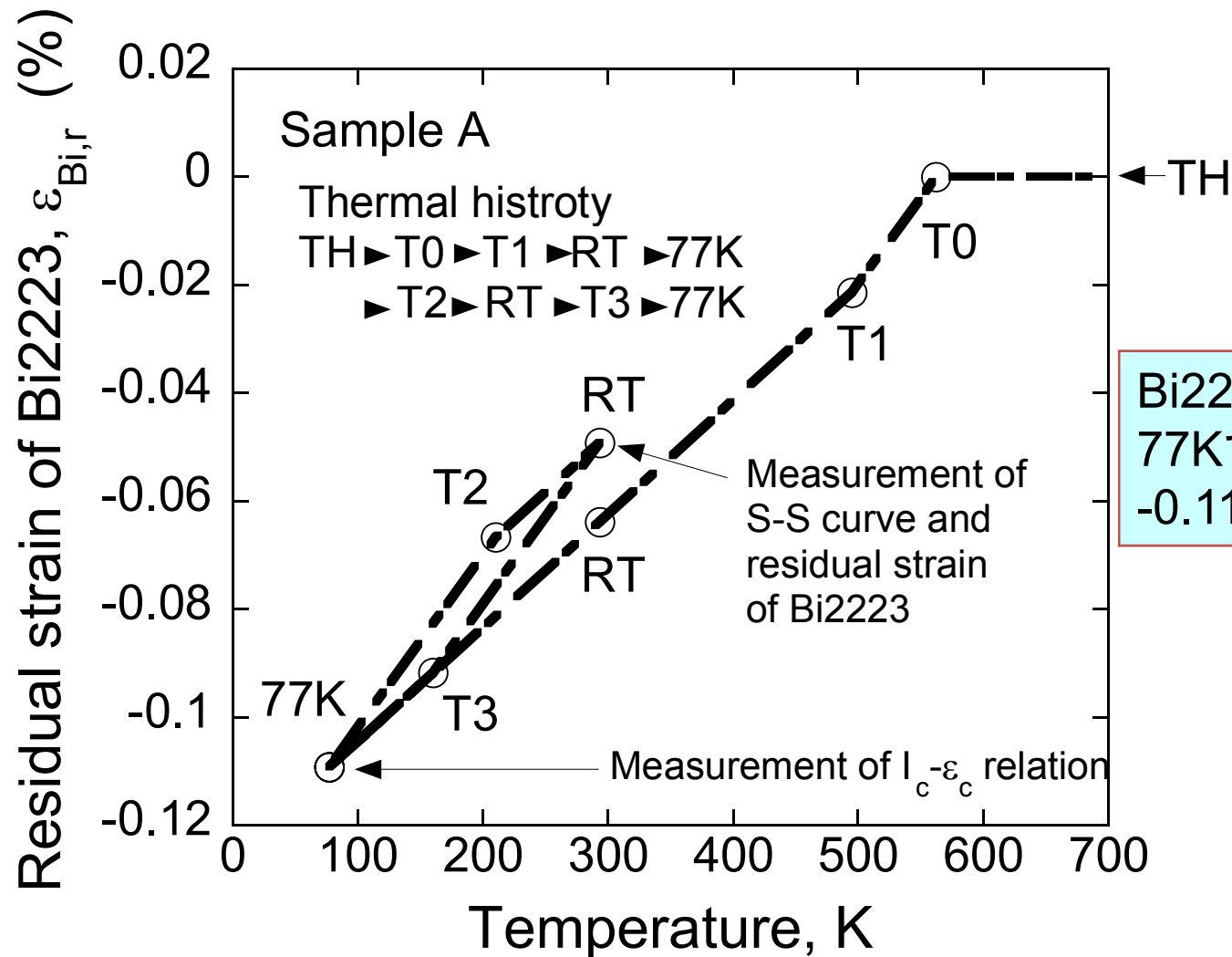
$$T0 = 563K, T1 = 494K, T2 = 215K, T3 = 155K.$$

これらの温度は関連温度範囲 (77-600K) の平均的な物性値に基づく温度。

複合材料中のAgの残留ひずみの弾性成分の温度変化

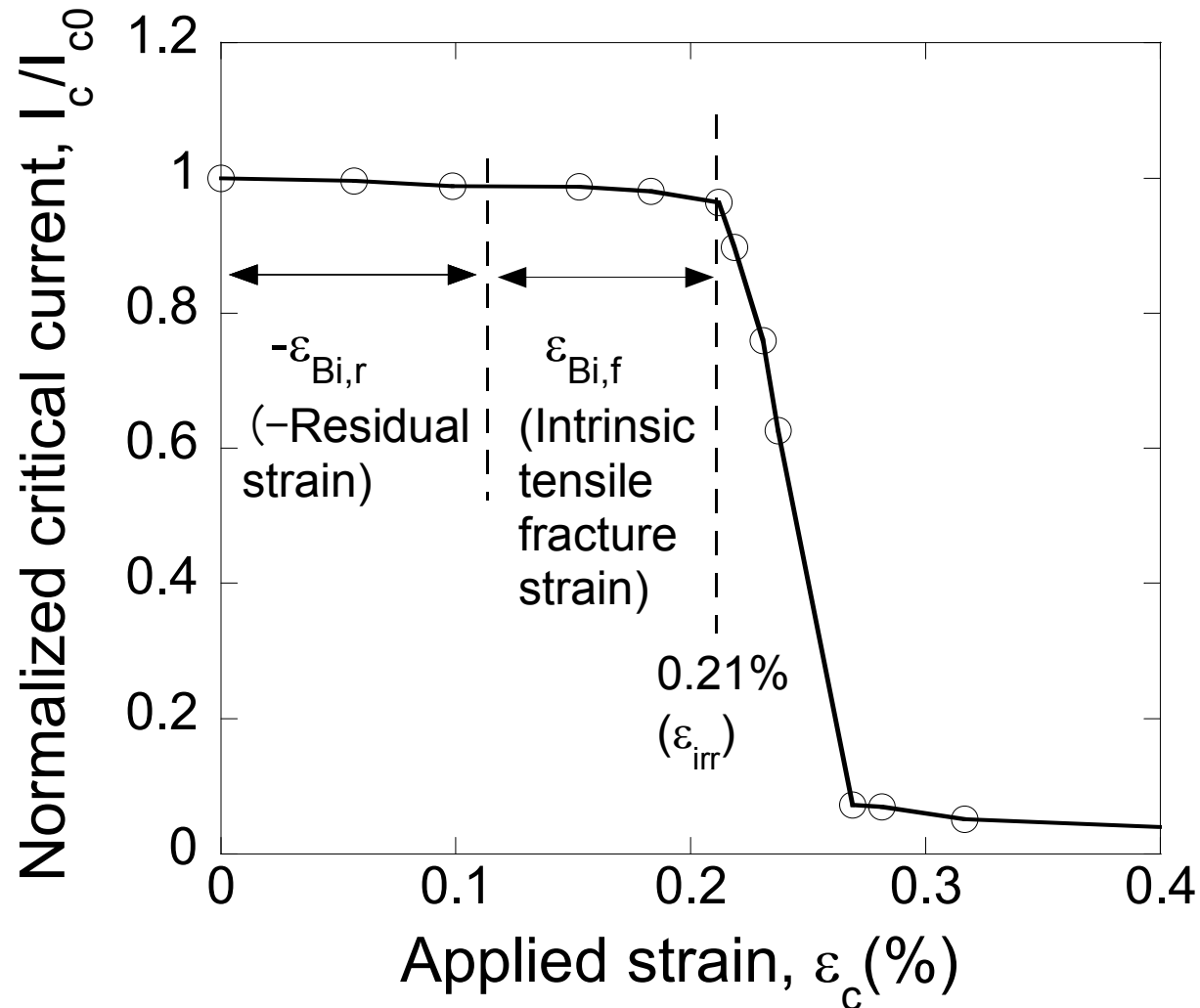


温度変化に伴う複合材料中のBi2223フィラメントのひずみ変化



Bi2223 フィラメントの
77Kでの残留ひずみ:
-0.11%.

負荷ひずみゼロでの臨界電流 I_{c0} で規格化した77Kでの臨界電流 I_c/I_{c0} の負荷ひずみ ε_c 依存性



* $\varepsilon_{irr}=0.21\%$ で臨界電流低下

•Bi2223の77Kでの残留ひずみは - 0.11%.

*Bi2223の破壊ひずみは 0.1%.

まとめ

- 77K-600Kの温度域における複合材中のBi2223フィラメントの熱残留ひずみ変化を, X線結果, 応力-ひずみ曲線, 弾・塑性解析により評価する方法を提案した.
- 一度77Kの冷却された複合材中のBi2223フィラメントの室温での残留ひずみはX線測定結果より -0.049% であった.
- 実質的にBi2223フィラメントに残留ひずみが蓄積されはじめる温度は, 77K-600Kの温度域での物性値換算で 563 K と求められた.
- Bi2223フィラメントの圧縮残留ひずみは, 室温から一度77Kに冷却し室温に戻すと, 銀の状態が引張降伏から圧縮降伏に変わるのに対応して, 0.015% 減少する.
- 77KでのBi2223フィラメントの引張軸方向の残留ひずみは -0.11% , 破壊ひずみは 0.10% となり, それぞれ, 約半分ずつ, 臨界電流低下が生じない限界引張負荷ひずみ 0.21% に寄与していることがわかった.