

BPSCCO 高温超伝導体の超伝導特性および機械的特性
に及ぼす繊維添加の影響に関する研究

松永 晃治
博士 (工学)

総合研究大学院大学
数物科学研究科
核融合科学専攻

平成11年度
(1999)

目次

第1章 緒論	1
1. 1 研究の背景	1
1. 2 本研究の目的	6
1. 3 論文構成	8
第2章 BPSCCO 高温超伝導体の特性評価	9
2. 1 緒言	9
2. 2 BPSCCO 高温超伝導体の作製と試験片	9
2. 3 実験方法	16
2. 3. 1 超伝導特性の測定方法	16
2. 3. 2 機械的特性の測定方法	18
2. 4 実験結果および考察	22
2. 4. 1 超伝導特性	22
2. 4. 2 機械的特性	24
2. 5 結言	28
第3章 短繊維を添加した BPSCCO 高温超伝導体の特性評価	30
3. 1 緒言	30
3. 2 短繊維添加 BPSCCO 高温超伝導体の作製と試験片	33
3. 3 実験方法	41
3. 4 実験結果および考察	42
3. 4. 1 微視的構造観察および分析	42
3. 4. 2 超伝導特性	57
3. 4. 3 機械的特性	62
3. 5 結言	72

第4章 長繊維を添加したBPSCCO高温超伝導体の特性評価	74
4.1 緒言	74
4.2 長繊維添加BPSCCO高温超伝導体の作製と試験片	75
4.3 実験方法	81
4.4 実験結果および考察	84
4.4.1 超伝導特性	84
4.4.2 機械的特性	88
4.5 結言	104
第5章 Ag線を添加したBPSCCO高温超伝導体の特性評価	107
5.1 緒言	107
5.2 Ag線添加BPSCCO高温超伝導体の作製と試験片	108
5.3 実験方法	111
5.4 実験結果および考察	112
5.5 結言	119
第6章 結論	121
謝辞	125
参考文献	126

第1章 緒論

未来のエネルギーの最有力候補である磁気閉じ込め方式核融合においては、高エネルギーのプラズマを電磁力で閉じ込めるために、強大な磁界が必要となる。この強磁界発生のために、超伝導技術はなくてはならない存在であり、核融合炉用超伝導電磁石の研究が脈々と進められてきた。

大型ヘリカル装置用超伝導電磁石としては、NbTi を用いた超伝導導体が開発され、定常プラズマ実験が成功裏に進められている[1.1]。また、国際熱核融合実験炉 (International Thermonuclear Experiment Reactor: ITER) 計画においては、Nb₃Sn を適用すべく研究開発が行われており[1.2]、1999 年度中には、中心ソレノイドモデルコイルの冷却、励磁が予定されている[1.3]。

一方、1986 年に発見された高温超伝導体は液体窒素温度で使用できることから、様々な分野への応用が期待されている。磁気閉じ込め方式核融合の分野では、高温超伝導体の熱伝導率が大変小さいことを利用し、4 K 付近で動作する金属系超伝導電磁石の電流リードへの適用研究が進められている[1.4]。しかしながら高温超伝導体はセラミックスであり、脆く割れ易いという性質を持ち、30 kA クラスの大電流電流リードの製作にあたっては、その信頼性確保が重要な課題である。

本章では、超伝導現象の発見から高温超伝導体の出現を経て、その応用に向けた研究が活発化するに至る研究の流れの概略について述べるとともに、上述した高温超伝導体の脆性という問題点を踏まえ、高温超伝導体の機械的特性改善に関する研究動向について記述する。更に本研究の目的ならびに論文構成について述べる。

1. 1 研究の背景

1911 年のオンネスによる Hg の 4.2 K における超伝導現象の発見以来、超伝導発現機構の理論的解明と、実応用を目指した超伝導材料の研究開発が進められてきた。当初は単一元素の超伝導の発見に関する研究が行われていたが、1930 年頃から研究対象が合金や金属間化合物にも広げられた。その結果、1953 年には臨界温度 (以下、 T_c) が 17.1 K の V₃Si、1954 年には $T_c = 18.1$ K の Nb₃Sn、また 1962 年には $T_c = 9.3$ K の NbTi、更には 1973 年に $T_c = 23.2$ K の Nb₃Ge が発見された[1.5]。

理論面では1957年に、Bardeen、Cooper、SchriefferによるBCS理論が発表された。この説は、低温では結晶内を電子が通過するとき陽イオンが電子に引き寄せられ格子がひずみ、このひずみはその近くにある電子に作用してこれを引き寄せ電子対(クーパー対)を形成し、この電子対がボース粒子となり最低エネルギー状態に落ち込む(ボース凝縮)ため、ある有限のエネルギーを供給しクーパー対を破壊しない限り、電子は散乱されず電気抵抗が生じないというものである[1.6]。この理論は後述する高温超伝導の発見までは、超伝導発現機構を説明する最も有力な理論とされてきた。

前述した Nb_3Ge の発見以降、更に高い T_c を持つ超伝導材料は14年もの長い期間発見されなかった。またBCS理論によれば、 T_c の限界値は30~40 Kといわれており[1.6]、これ以上の T_c の上昇はあり得ないのではないかという悲観的な見方も定着しつつあった[1.7]。

ところが1986年、BednorzとMüllerによりBa-La-Cu-Oを焼結したセラミックスにおいて超伝導が確認されたという論文が発表され、酸化物系高温超伝導体の時代の幕が切って落とされることとなった[1.8]。この論文は電気抵抗が30 K付近から下がりはじめ10 Kでゼロになるというものであり、当初はあまり注目されなかった。しかし同年田中らによりこの追試が行われ[1.9]、更にはLa-Sr-Cu-Oで $T_c = 35 \text{ K}$ が確認された[1.10]。これらの研究成果が契機となり、世界中の多くの大学や研究所で高い T_c を持つ酸化物系高温超伝導体の探索が開始され、マスコミュニケーションの報道の熱狂ぶりも加わり、いわゆる「超伝導フィーバー」の時代に突入した。1987年にはWuとChuらにより T_c が90 Kを超えるY-Ba-C-O系の超伝導体が発見され、ついにBCS理論の壁を破ることとなった[1.11]。1988年に入ると前田らにより、Bi-Sr-Ca-Cu-O系において T_c が80 Kの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ と110 Kの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の、二つの超伝導相が存在することが報告された[1.12]。その後の研究で、Biの一部をPbで置換することにより、 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ という組成の化合物が得られ、比較的容易に $T_c = 110 \text{ K}$ の単相が得られることが明らかとなった[1.13]。また1988年、 T_c が120 KのTl-Ca-Ba-Cu-O系の超伝導体が発見され、Shengらにより報告された[1.14]。1993年にはSchillingらがHg-Ba-Ca-Cu-O系で $T_c = 133.5 \text{ K}$ を実現し[1.15]、更に合成法

を改良した結果、1994 年には $T_c = 138 \text{ K}$ を記録している[1.16-1.17]。それ以降、Hg-Ba-Ca-Cu-O 系よりも高い T_c を持つ超伝導体は発見されていない。ここで、現在までに発見されている、主要な高温超伝導体の T_c を Table 1.1-1 に示す。ただしこの T_c 値は、作製条件により各々若干の差異がある[1.18-1.19]。

やがて、より高い T_c を持つ新超伝導体の開発研究が一段落し、超伝導フィーバーも冷めかけた頃から、それまでに発見された高温超伝導体の応用に向けた研究開発が活発化し始め、現在に至っている。

Table 1.1-1 Critical temperature of some major high- T_c superconductors.

Composition	T_c (K)
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	30
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	92
$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	95
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	80
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	110
$(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	110
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	120
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	125
$\text{Hg Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	138

高温超伝導体の発現機構はBCS理論では説明がつかないため、新たな理論を創造すべく研究が展開されているが、現在でも定説は確立されていない[1.20]。しかし工学の面では、比較的廉価な液体窒素を冷媒として使用できることとなったため、様々な分野への応用に期待が高まることとなった。現在、実応用に向けた研究が比較的良く進んでいる高温超伝導体は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ および $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ である。これらは、それぞれ固有の特性を生かしながら、臨界電流密度

(以下、 J_c) を向上させる工夫がなされ、実用化に向けた研究が進められている。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は、結晶粒界での超伝導結合性が弱いものの磁束ピンニング特性に優れることから、シングルメインのバルクの形態で電力貯蔵用フライホイールの磁気浮上を利用した軸受け等の開発研究が進められた[1.21]。また永久磁石よりも高い磁界を捕捉することができるため、新しい磁石材料としても注目されている[1.18]。線材への応用においては、前述した粒界弱結合の問題を克服するため、金属基材テープ上に高度に結晶配向のそろった中間層を配置し、その上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ をエピタキシャル成長させるテープ状線材の開発が進められており、短尺試料では J_c が 10^5 A/cm^2 (0 T、77 K) クラスのものが得られている [1.22]。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は、磁界下の J_c 特性が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ に比べて劣るが、結晶配向し易く粒界弱結合の影響が少ないという利点を持つ。このため線材化の研究が最も進んでおり、パウダー・イン・チューブ法で作製された Ag シース線材では、1000 m 級のもので $2 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ (0 T、77 K) の J_c が得られている[1.18]。このような線材を用いたケーブルは大都市部における次世代の地中送電ケーブルとしての検討が進められている[1.23]。バルク材については、 $J_c = 10,000 \text{ A/cm}^2$ (0 T、77 K) のものが得られるようになっており[1.24]、電流リード等への応用研究が展開されている[1.25]。また更なる J_c の向上を目指した基礎研究も進められており、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 相の安定な成長を目指した研究や[1.26]、 J_c に及ぼす不純物相の影響に関する検討も進められている[1.27]。

一方、これらの高温超伝導体を実用的な工業材料にまで発展させるためには、超伝導特性だけでなく、強度、剛性、破壊靱性等の機械的特性も重要である。高温超伝導体の発見当初から破壊靱性等の評価研究が行われているが[1.28]、セラミックス本来の脆性のため、良い機械的特性は得られていない。今までになされて来た機械的特性改善に関する研究を調査すると、改善の方策として次の二つの方法があることがわかる。すなわち、高温超伝導体の外部に強化材を配置し間接的に補強する外部補強と、内部組織の制御や強化材の添加等の材料改質である。

外部補強の代表例としては、Ag シース線材における、Ag の合金化による高強度化が挙げられる。Ag シース $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 線材では、シースを Ag-Cu、Ag-Al、

Ag-Ni-Mg、Ag-Mg 等の合金にする研究が行われている。Ag シース $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 線材の強度が室温で 40 MPa であるのに対し、Ag-Mg 合金シースにすることで 190 MPa まで強度が上昇した例が報告されている[1.29]。なお、Ag シース $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 線材でも同様な研究が行われており、シースを Ag-Mn 合金や Ag-(Mg,Ni)合金にすることにより強度が上昇している[1.29]。また、電流リード $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 用バルクをエポキシ樹脂（スタイキャスト）により補強した研究例がある[1.30]。一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ および Y を Nd、Sm 等他の希土類元素で置き換えた材料のバルクでは、金属性リングで超伝導バルクの周囲を取り囲むことによる補強が試みられている[1.31]。

次に、材料改質による機械的特性改善に関する研究について述べる。強化材を添加せずに内部の組織を制御し強化する方法としては、 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルクにおいて一方向に加圧しながら焼結させることにより内部の空隙を減らし機械的特性を向上させた研究例があり、室温にて 170 MPa という曲げ強度が得られている[1.32]。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルクでは、ピンニングセンターとしても作用する Y_2BaCuO_x 相の体積比を増加させることによる破壊靱性の向上が認められている[1.33]。これは、 Y_2BaCuO_x によりき裂が偏向されるためであると考えられている。一方、強化材を添加する方法については、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルクでは Ag 粉[1.34]、Ag 粉と Zr 球[1.35]等を添加し、これらの添加物でき裂の進展を妨げることによる、破壊靱性の向上が試みられている。 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルクにおいては、 Ag_2O を添加することにより $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_x$ 相の体積比が増加し、破壊応力が上昇しており、 Ag_2O の添加量が 10 %（重量比）では約 15 MPa、20 %（重量比）では約 30 MPa という低温での値が報告されている[1.36]。また $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ とステンレス繊維、または Y_2BaCuO_x 繊維との複合化による機械的特性改善も試みられている[1.37-1.38]。最近では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ および Y を他の希土類元素で置き換えた材料のバルクに、エポキシ樹脂を真空含浸することによって強度を上昇させることが報告されている[1.31]。更に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ バルクにおいては、 Al_2O_3 繊維、MgO ウィスカ、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 繊維等を添加することによる高靱性化の研究が行われている[1.38-1.40]。

1. 2 本研究の目的

以上述べてきたように、高温超伝導体は T_c が高く、多くの分野への応用が期待されているが、機械的特性が良くないということがその実用化を阻む一つの要因になっている。機械的特性改善に関する研究開発が進められてはいるが、特にバルク高温超伝導体においては、セラミックス本来の脆性を本質的に克服するまでには至っていない。

高温超伝導体を磁気閉じ込め方式核融合、電力貯蔵および輸送等のようなエネルギー分野の大型超伝導応用に供する場合、取扱い時に破損しないよう、細心の注意を払わねばならない。また、強磁界環境における、大電流通電および遮断時の電磁力や熱応力による損傷に対する信頼性確保が、重要な課題となる。従って、機械的特性の改善が実現しない限り、高温超伝導体のエネルギー分野における実用化は非常に困難であると言わざるを得ない。

一方、構造材料用セラミックスの分野では、機械的特性改善の一方策として、繊維強化の研究が従来より行われている[1.41]。これはセラミックスの母材（以下、マトリックス）と機械的特性の優れた繊維を複合、一体化することにより、材料全体の機械的特性を向上させるものであり、繊維とマトリックスの組み合わせ、ならびに繊維の配置の仕方等によりバラエティに富んだ性能を持つ複合材料の得られる可能性がある。

現在までに、セラミックス繊維強化セラミックスの機械的特性や破壊挙動に関する研究が広く行われており[1.42]、脆性材料同士の組み合わせにもかかわらず擬塑性を示すことが明らかとなっている[1.43]。また、機械的特性に関する規格および標準化も進められている[1.44]。セラミックス繊維強化セラミックスは、既に様々な分野への応用研究ならびに実用化が進められている。C 繊維強化 C は耐熱材料としてスペースシャトルのノーズコーン（機体の先端部分）、翼の前縁、エンジンのノズル等、1773 K 以上の温度になる部分に使用されており、次世代の宇宙機器への応用研究も進められている[1.45]。SiC 繊維強化 SiC は、その耐高温性から、航空機エンジンの排気ノズル、燃焼器、また産業用ガスタービンへの適用に関する研究例が報告されている[1.46-1.47]。なお、SiC 繊維強化 SiC は低放射化特性にきわめて優れた特性を

持つため、核融合炉材料への適用研究が行われている[1.48-1.49]。

金属繊維によるセラミックスの強化については鋼繊維補強コンクリートが例としてあげられるが[1.50]、現在ではあまり研究例がない。ただし、高い延性を有する金属繊維を強化材とすることにより、セラミックス本来の脆性を克服できる可能性があるのではないかとと思われる。

このような状況に鑑み、高温超伝導体と繊維を複合、一体化することによる機械的特性の改善を目標として、高温超伝導体に内部補強材としての繊維を添加した場合の問題点を明らかにするとともに、その可能性について検討を行った。

本研究に使用する高温超伝導体の選定のため、現在最も応用に向けた研究が進んでいる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (以下、YBCO) と $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (以下、BPSCCO) の二者を比較検討した。両者の超伝導特性等を比較して Table 1.2-1 に示す。ただし T_c 値は作製条件により若干の差異がある。BPSCCOの方がYBCOよりも T_c が高く、液体窒素温度に対するマージンが大きい。繊維を高温超伝導体に添加して焼成することにより複合化する必要性から、なるべく焼成温度が低い方がよく、また繊維との共存性の観点から組織が多結晶のままで超伝導体としての性能を発揮するものが望ましい。これらの理由から、BPSCCOを選定した。

BPSCCOは仮焼粉をプレス機械等で成形し、電気炉等で焼成を行い、試験片もしくは製品とするのが一般的な製作過程である[1.7]。この過程で、高い J_c を得るために、冷間静水圧プレスによる中間圧縮が施される場合があり[1.24]、機械的特性はこの作製過程によって大きく変化する。従って、本研究では試験片製作過程を統一し、内部補強材の添加効果を評価した。また、一般的には、冷間静水圧プレスによる成形密度の均一性を確保し、焼成時の温度分布を一定とするために、1~2 mm 程度の

Table 1.2-1 Comparison between BPSCCO and YBCO.

	BPSCCO	YBCO
T_c	110 K	92 K
Sintering Temperature	~ 1110 K	~ 1200 K
The structure to make show efficiency	Polycrystal	Single Domain

薄肉状の製品もしくは試験片が作製される場合が多い。実用化されている通電電流が500～2000 Aの薄肉円筒型バルク電流リードの場合、直径10～30 mm、肉厚1.5 mm、長さ200 mmである[1.51]。大電流電流リードへの応用を想定した場合、薄肉円筒形状ではその設計の自由度が制限されると考えられるため、本研究では厚さが数 mmのBPSCCO 試料を対象とした。

大電流電流リードへの応用を考慮し、添加する繊維として、先ず熱伝導率の小さいセラミック繊維を取り上げることとした。セラミック繊維添加の影響および問題を明確にした後、更に Ag 線の添加による機械的特性向上の効果を検討することとした。

1. 3 論文構成

本論文は6章で構成され、緒論である第1章に続き、本論は第2章から第5章である。

第2章では、BPSCCO バルクの超伝導特性および機械的特性に及ぼす、焼成温度の影響について検討した。

第3章では、BPSCCO の等方かつ一様な機械的特性の改質を想定し、BPSCCO バルクにセラミック系の短繊維を均一に添加した試料を作製した。作製した試料の微視的構造の観察および分析、ならびに超伝導特性、機械的特性を測定することにより、短繊維添加によるこれらの特性に及ぼす影響を検討した。

第4章では、添加するセラミック繊維の長尺化による繊維とBPSCCO マトリックスとの接触面積の増大の影響を調べるため、BPSCCO に Al_2O_3 長繊維を添加した試料を作製し、超伝導特性および機械的特性について検討した。

第5章では、Ag の長尺線を、BPSCCO に添加した試料を作製し、超伝導特性および機械的特性を検討した。そして、機械的特性に及ぼす、繊維とBPSCCO マトリックスの界面密着性の効果について評価した。

最後に第6章で、本研究で得られた結果をとりまとめるとともに、高温超伝導体の繊維強化の可能性について展望する。

第2章 BPSCCO 高温超伝導体の特性評価

2. 1 緒言

BPSCCO 高温超伝導体は、液体窒素温度付近では磁界下の J_c 特性に問題があるものの、結晶配向し易く粒界弱結合の影響が少ないという利点を持つ。従って、多結晶状態のままでも、超伝導体としての性能を発揮することができる。このようなこともあり、BPSCCO は高温超伝導体の中でも、線材およびバルク材料の研究が最も進んでいると言っても過言ではないであろう。しかしながら、BPSCCO への繊維添加が超伝導特性および機械的特性に及ぼす影響を評価するにあたり、これと比較できるような、作製条件を系統的に変化させた BPSCCO の超伝導特性ならびに機械的特性に関する研究例は見当たらない。

そこで本章では、BPSCCO 高温超伝導体への繊維等の添加の影響評価に先立ち、焼成条件を変化させて作製した、繊維を添加していない BPSCCO 高温超伝導体について、超伝導特性および機械的特性の評価結果を述べる。

先ず、BPSCCO 高温超伝導体試料の作製方法および実験に使用する試験片等について述べる。次に実験方法として、超伝導特性および機械的特性の測定方法の説明をする。更に、実験結果について述べ、BPSCCO の超伝導特性および機械的特性と、作製時の焼成温度の関連性について考察した結果を記す。

2. 2 BPSCCO 高温超伝導体の作製と試験片

BPSCCO 高温超伝導体試料は、固相反応法により作製した[2.1]。試料の作製手順を Fig. 2.2-1 に示す。

組成が $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.90}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_{3.05}\text{O}_y$ で、粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の BPSCCO 仮焼粉を、金型プレス成形機（理研科学、CD-20 型）により一次成形した。用いた金型は、直径 $20\ \text{mm}$ の円形のもの、 $50\ \text{mm}^{\text{W}} \times 60\ \text{mm}^{\text{L}}$ の角型の 2 種類であり、円形金型はペレット状の試料、角型金型はタイル状の試料の成形に使用した。一次成形時の成形圧力は約 $20\sim 30\ \text{MPa}$ とした。用いた BPSCCO 仮焼粉を Fig. 2.2-2 に、一次成形直後のタイル状試料の様子を Fig. 2.2-3 に示す。

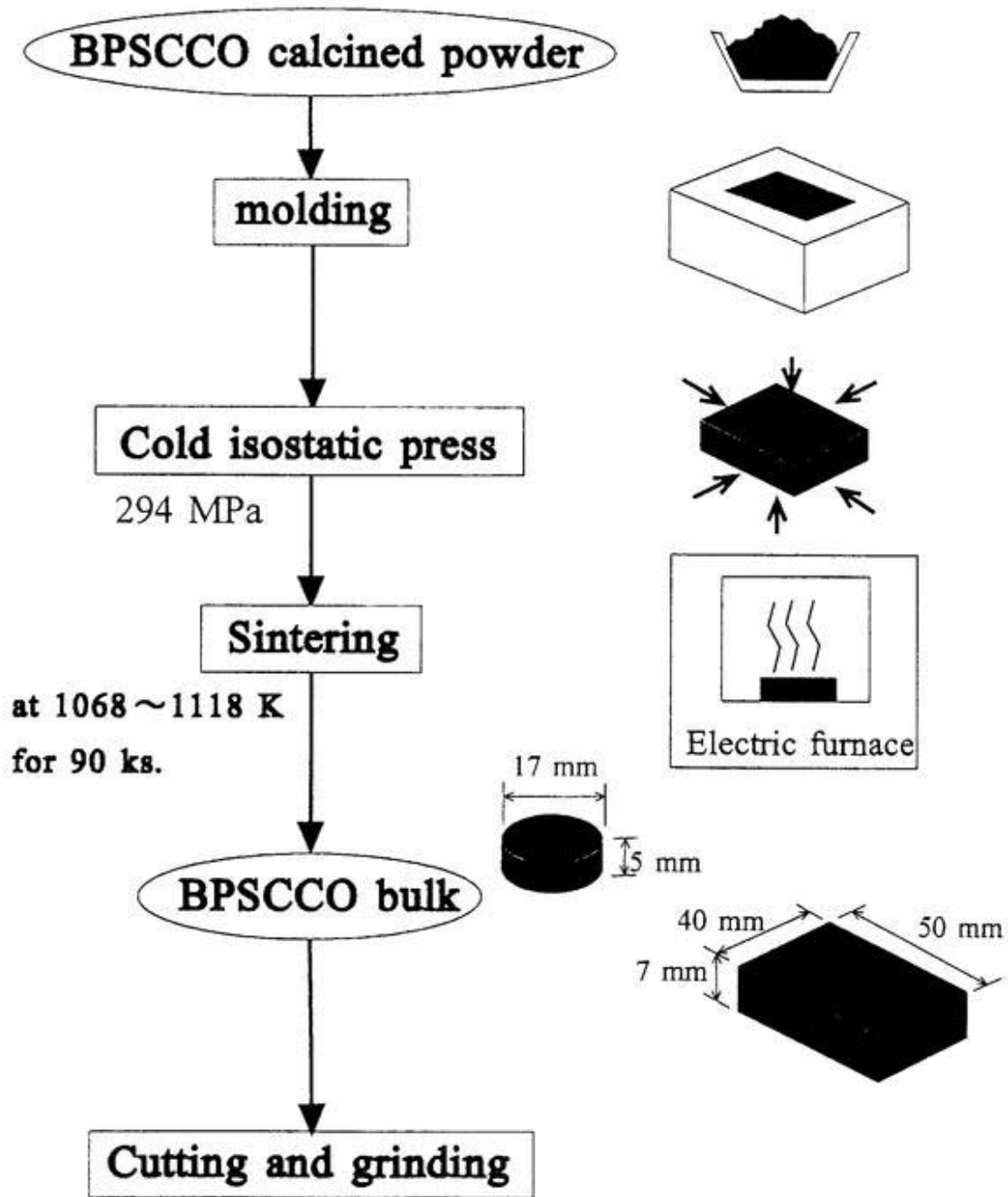


Fig. 2.2-1 Fabrication process for BPSCCO bulk samples.

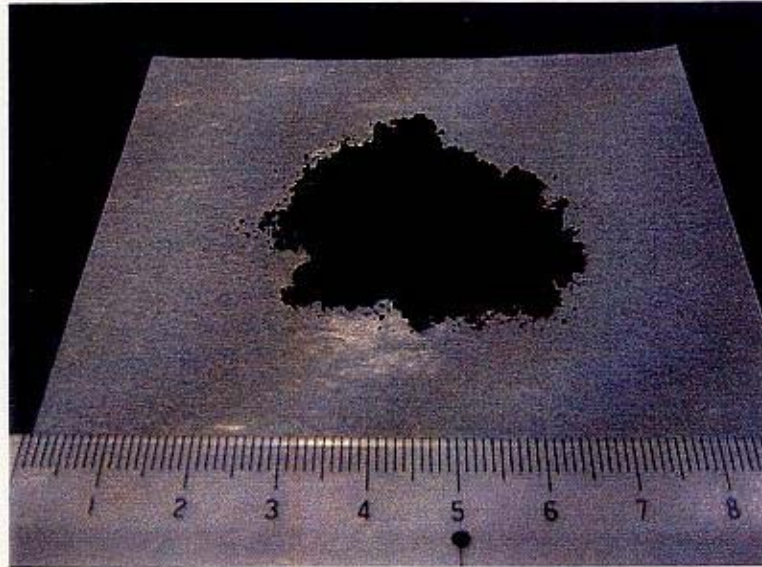


Fig. 2.2-2 Photograph of BPSCCO calcined powder.

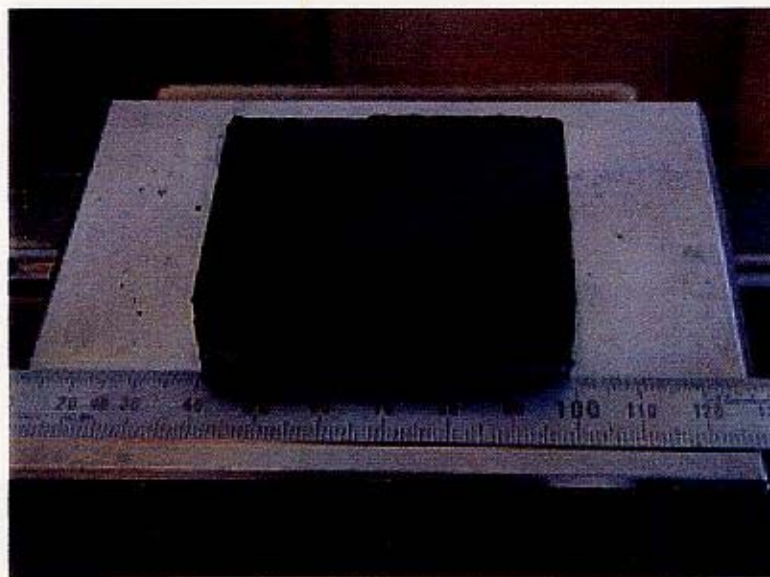


Fig. 2.2-3 Photograph of molding of the BPSCCO.

冷間静水圧プレス（以下、CIP；神戸製鋼所、摺動型プレスフレーム式湿式冷間静水圧加圧装置）によって、BPSCCO 一次成形体を圧縮成形し、BPSCCO 成形体を作製した。CIP は、Fig. 2.2-4 に示すように、1080 s で 294 MPa まで昇圧し、60 s 間圧力を保持した後、10 s で 15 MPa まで急激に圧力を下げ、その後は 360 s かけて降圧した。

CIP 後、BPSCCO 成形体を大気中で電気炉により焼成し、約 17 mm^D x 約 5 mm^T のペレット状と約 40 mm^W x 約 50 mm^L x 約 7mm^T のタイル状の BPSCCO バルクを作製した。Fig. 2.2-5 に焼成後の BPSCCO バルクを示す。焼成条件については、過去の文献等も参照し[2.1-2.5]、焼成温度は、1068 K~1118 K で変化させ、焼成時間は 90 ks 一定とした。ただし、ペレット状試料は、焼成温度が 1113 K、焼成時間が 90 ks という一条件のみとした。90 ks という焼成時間は、一般に行われる焼成時間より短い。これは酸化物系セラミック繊維を添加することを念頭に置いて選択したものである。焼成時の温度変化を Fig. 2.2-6 に示す。9 ks で焼成温度まで昇温し、90 ks

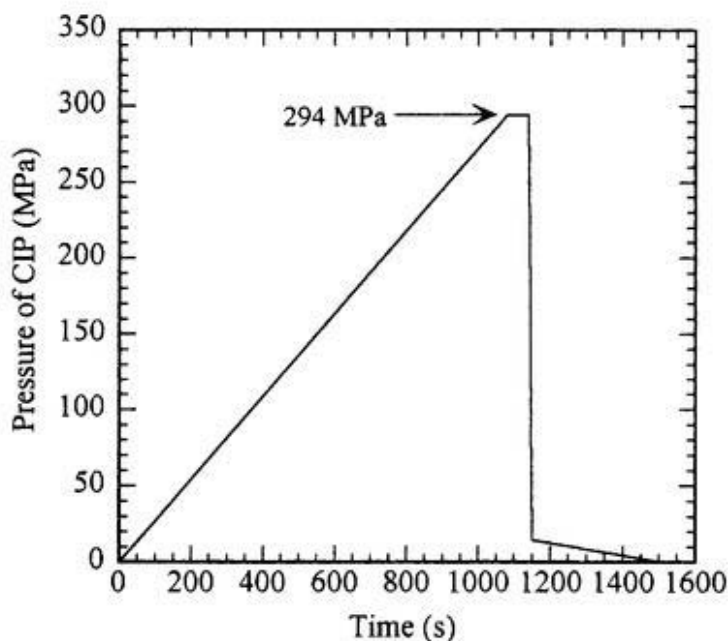


Fig. 2.2-4 Pressurizing treatment by CIP for BPSCCO bulk.

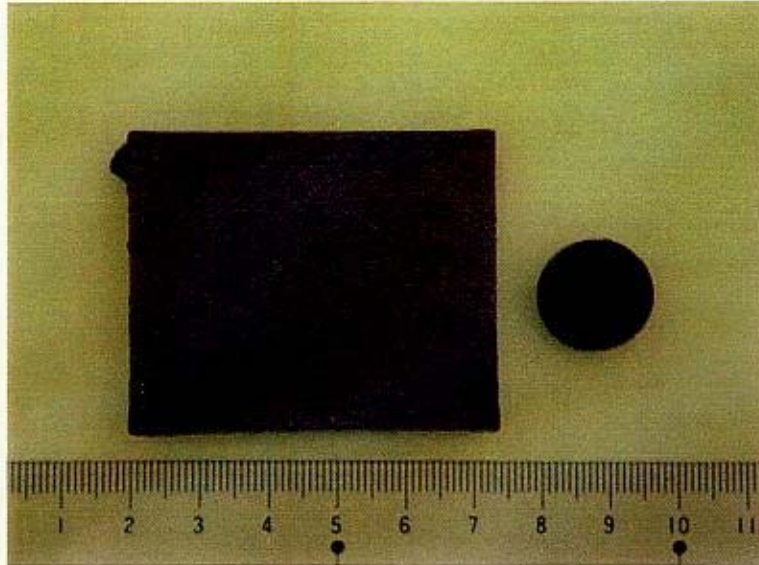


Fig. 2.2-5 Photograph of BPSCCO bulk samples after sintering.

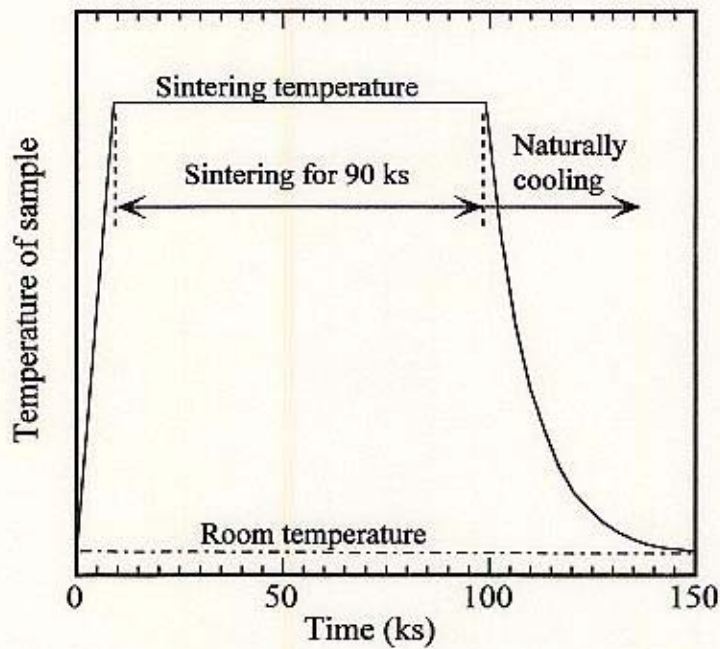


Fig. 2.2-6 Change in temperature of BPSCCO sample during sintering process.

間温度を一定に保持した後、自然冷却を行い、約 50 ks で室温となる。試料の焼成中、Fig. 2.2-7 に示すように、R 型熱電対により 3ヶ所の温度をモニタした。試料設置部付近の温度分布は、±約 3 K 以下であった。ペレット状試料の焼成には東海高熱工業株式会社製の Box 型エレマ電気炉（炉内寸法； $200\text{ mm}^{\text{W}} \times 350\text{ mm}^{\text{L}} \times 200\text{ mm}^{\text{H}}$ 、最高使用温度；1873 K）を用い、タイル状試料の焼成にはヤマト科学株式会社製 FP22 型マッフル炉（炉内寸法； $100\text{ mm}^{\text{W}} \times 150\text{ mm}^{\text{L}} \times 100\text{ mm}^{\text{H}}$ 、最高使用温度；1423 K）を使用した。

ペレット状 BPSCCO バルクから $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 17\text{ mm}^{\text{L}} \times 2\text{ mm}^{\text{T}}$ の短冊を切り出し、この短冊試料を用いて超伝導特性を評価した。また、タイル状 BPSCCO バルクから $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 2\text{ mm}^{\text{T}}$ の短冊を切り出し、超伝導特性の評価に供するとともに、 $7\text{ mm}^{\text{W}} \times 40\text{ mm}^{\text{L}} \times 6\text{ mm}^{\text{T}}$ の試験片を切り出し、機械的特性の評価に使用した。切り出し加工後の試料を Fig. 2.2-8 に示す。また、焼成後の試料について密度を計測した結果を Table 2.2-1 に示す。タイル状試料とペレット状試料で、密度の大きな差は見られない。BPSCCO の理論密度は 6.2 g/cm^3 であるが[2.6]、実測値は $4.2\sim 4.8\text{ g/cm}^3$ 程度である。この差から、焼成した試料には約 20~30% の空隙が含まれていることがわかる。

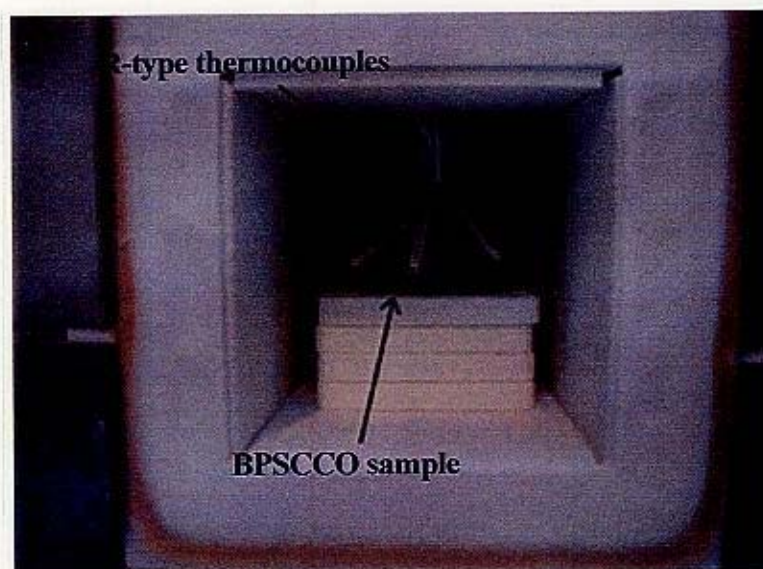


Fig. 2.2-7 Photograph of BPSCCO sample in electric furnace.

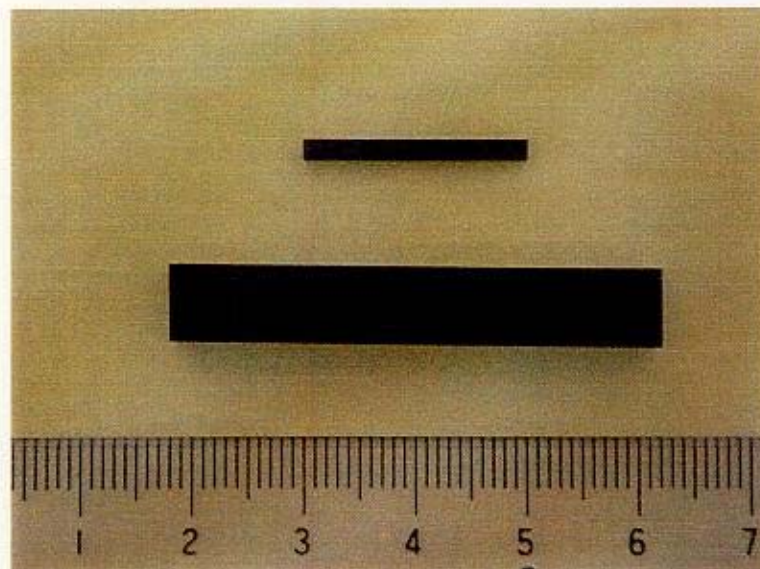


Fig. 2.2-8 Photograph of BPSCCO samples for measuring superconductivity (upper) and mechanical property (lower).

Table 2.2-1 Density of BPSCCO bulk samples.

Sintering condition	Density (g/cm ³)	Shape of sample
at 1068 K for 90 ks	4.82	Tile
at 1078 K for 90 ks	4.43	Tile
at 1088 K for 90 ks	4.78	Tile
at 1098 K for 90 ks	4.56	Tile
at 1108 K for 90 ks	4.79	Tile
at 1113 K for 90 ks	4.72	pellet
at 1118 K for 90 ks	4.26	Tile

2. 3 実験方法

2. 3. 1 超伝導特性の測定方法

BPSCCO 試料の超伝導特性は、試料温度に対する磁化特性の測定と、液体窒素温度における 4 端子法による J_c 測定を併用することにより評価した。試料の寸法は $2\text{ mm}^W \times 17\sim 20\text{ mm}^L \times 2\text{ mm}^T$ である。

BPSCCO 試料の温度を変化させたときの磁化の測定には、QUANTAM DESIGN 社製の SQUID MAGNETOMETER を用いた。測定原理を Fig. 2.3.1-1 に示す[2.1]。

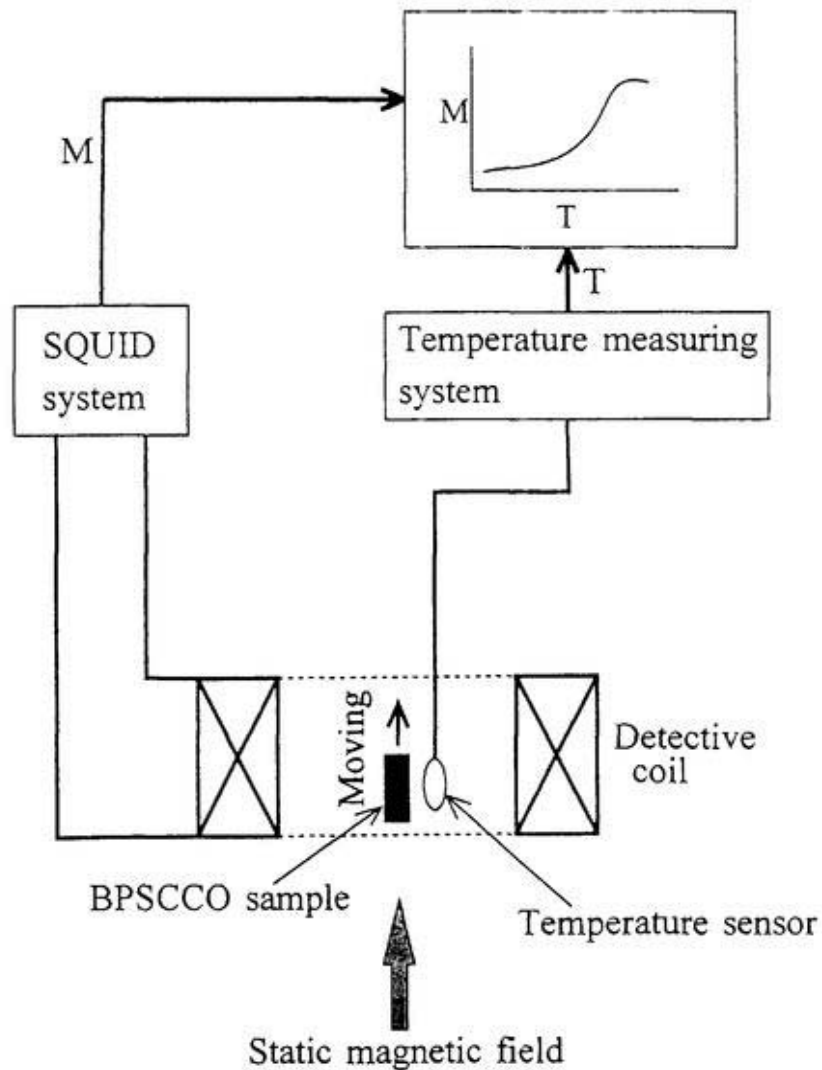


Fig. 2.3.1-1 Measuring method of magnetization property of the BPSCCO samples.

BPSCCO 試料に静磁界を印加し、磁化させた状態で磁化検出コイルの内部を移動させると、磁化に比例した電圧変動が検出される。この電圧変動は非常に微弱であるが、これから発生する微弱な磁界の変動を SQUID で検出することにより BPSCCO 試料の磁化が計測される。温度センサにて計測された BPSCCO 試料の温度と磁化の計測結果から、BPSCCO 試料温度と磁化との関係が求まる。なお、BPSCCO 試料および磁化検出コイルを配置した箇所にはヘリウムガスを流し、試料の温度の制御はこのヘリウムガスの流量調整により行った。

液体窒素温度における、4 端子法による電流－電圧特性の測定方法を Fig. 2.3.1-2

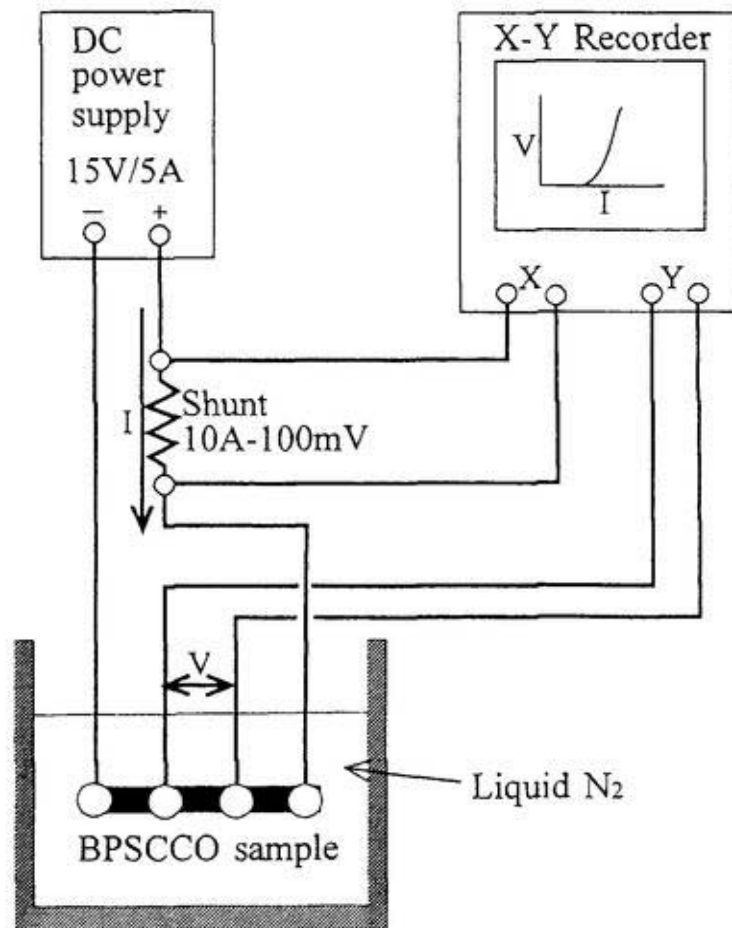


Fig. 2.3.1-2 Measuring method of current vs. voltage property of the BPSCCO samples.

に示す[2.7]。BPSCCO にリード線を 4 本取り付け、外側の 2 本には直流電源および 10 A 通電時に 100 mV の電圧が発生するシャントを直列に接続した。X-Y レコーダの X 軸とシャントの両端を並列に接続することにより BPSCCO 試料に流れる電流をモニタし、内側 2 本のリード線を X-Y レコーダの Y 軸に接続して電圧をモニタした。リード線の取り付けについては、接触抵抗による発熱の問題を考慮し、これまで経験的に銀ペースト、金ペースト、インジウムハンダ等が考案されてきているが[2.8]、本研究ではインジウムハンダを用いてリード線を取り付けた。なお、使用した直流電源はスタビライザー(株)製 NC-15P 型 (16 V/5 A) であり、X-Y レコーダは横河電機(株)製 3023 型である。BPSCCO 試料を液体窒素に浸した状態で通電電流を変化させることにより、電流-電圧特性を測定した。 J_c の評価法に関しては、電圧基準、比抵抗基準等の考え方があり、現在、国際標準化の作業が進められている[2.1][2.9]。本研究では試料に流す電流を徐々に増加させ、電圧端子間に $500 \mu\text{V/m}$ の電界が検出された時の電流値を試料の断面積で除した値を J_c として定義した。

2. 3. 2 機械的特性の測定方法

BPSCCO 高温超伝導体のようなセラミックスの静的な強度、剛性等の機械的特性を測定する方法としては、3点曲げ試験、引張り試験、圧縮試験、ねじり試験、回転試験等がある[2.10]。

3点曲げ試験は、試験片を保持するの必要が無いので、比較的簡便に強度の測定が可能であり、荷重-たわみ線図の勾配から剛性を評価することができる。また、最大曲げ応力が荷重点直下の下面側に生じることから、ある程度破壊発生点を限定できるため、荷重点における強度および剛性が測定できるという利点を持つ。しかしながら、試験片の加工精度に起因したねじれ、荷重点および支持点における試験片の凹み等の影響により、評価される剛性の誤差が大きくなるという欠点も有している。

引張り試験では、試験片の断面に均一な荷重がかかるため、荷重-のび線図の勾配から比較的正確な剛性の評価が可能となる。しかし、高温超伝導体のような脆性材料では、引張り荷重の中心軸がずれて曲げ応力が生じ、真の強度を測定できない

ことが多く、また試験片保持部に応力集中が発生し、その箇所で破壊するという問題もある[2.10]。

圧縮試験は試験片の保持が不必要な簡便な試験であるが、試験片を均一に圧縮することに難点がある。また、試験片の形状、圧縮面の表面状態により試験結果が異なるという報告もある[2.10]。

ねじり試験は試験片がねじりに耐える強度の測定をするもので、一種のせん断強度試験であり、また回転試験は、試験片自身の回転による遠心力に耐える強度を測定するものである。これらの試験は、回転軸等として使用するセラミックスには重要な試験であるが、3点曲げ試験、引張り試験等と比較して装置が大掛かりになるという難点がある。

一般的にセラミックス材料は、一様に引張り応力が作用した時、材料の最も強度の弱い箇所で破壊するという性質を持つ[2.11]。このような最弱箇所には、例えば加工時の傷等の欠陥が生じた場所が、なり得ると考えられる。従って材料の真の強度を測定するためには、ある程度破壊箇所を特定できる方法であることが望ましい。このような観点から、BPSCCO 高温超伝導体の強度および剛性を測定する手段として、3点曲げ試験を選択した。

Fig. 2.3.2-1 に3点曲げ試験測定系を、また、Fig. 2.3.2-2 にBPSCCO 試験片を装置に取り付けた時の様子を示す。BPSCCO 試験片（寸法； $7\text{ mm}^{\text{W}} \times 40\text{ mm}^{\text{L}} \times 6\text{ mm}^{\text{T}}$ ）は支持点間距離 30 mm の支持治具の上に置かれ、上部から負荷治具が降下し、BPSCCO 試験片に曲げ応力を与える構造である。この時の負荷治具および支持治具と試験片の接触は、線接触となる。3点曲げ試験はインストロン社製 4500 型の荷重試験装置（スクリー駆動型、静的荷重容量；147 kN）を用い、クロスヘッドの降下速度は 0.00167 mm/s とした。曲げ荷重は、負荷治具上部に取り付けたロードセル（共和電業株製 LU-200KSB34D 型、容量；1.96 kN）により計測した。なお、このロードセルのひずみ出力は、1 N あたり 0.963×10^{-6} である。試験片のたわみ計測は、負荷治具に取り付けたピンと支持治具に取り付けたピンの間に、変位計を設置して行った。取り付けた変位計には4枚のひずみゲージが貼付されており、このひずみ出力から変位量を求めることができる。室温での校正試験の結果、この変位計の

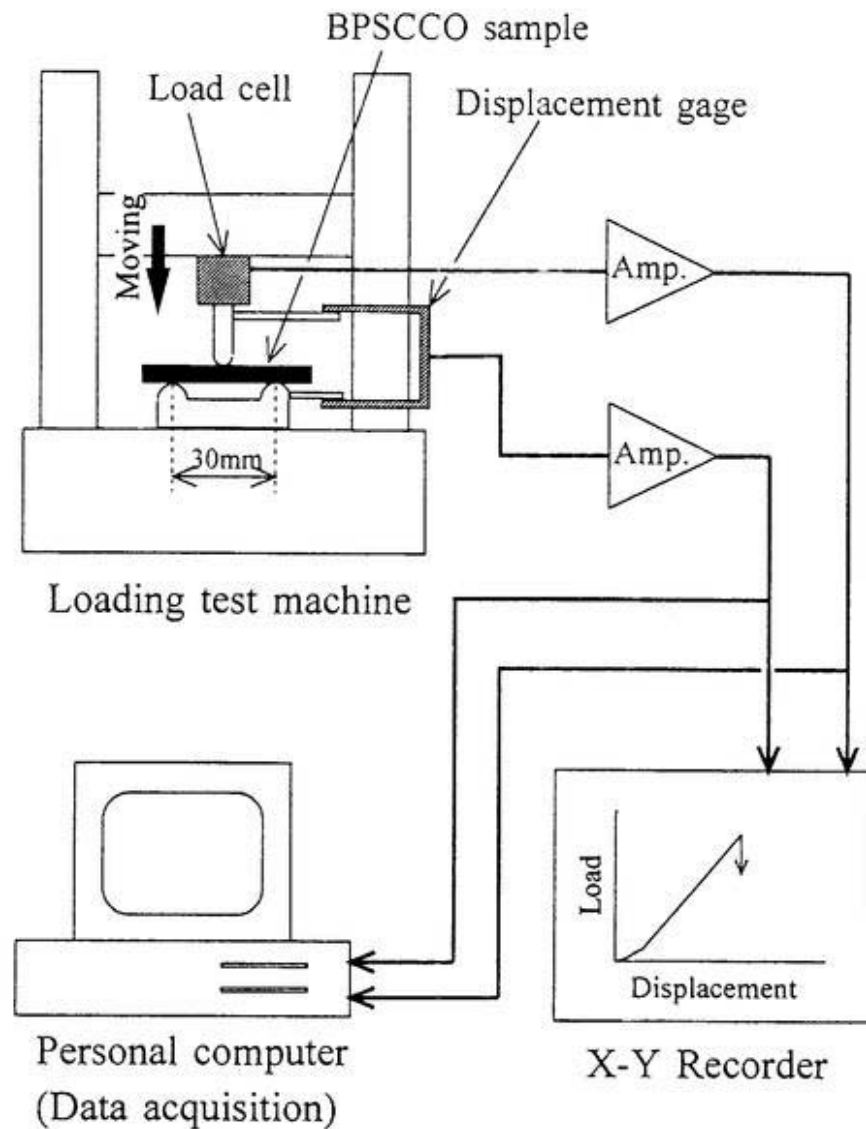


Fig. 2.3.2-1 Measuring system for 3 point bending test of BPSCCO samples.

ひずみ出力は、変位量 1 mm あたり 3028×10^6 であった。計測系のひずみ測定精度は 1×10^6 であることから、 $1 \mu\text{m}$ を精度良く測定することが可能である。ロードセルならびに変位計からの出力信号は、動ひずみ計増幅器を介して X-Y レコーダで記録するとともに、デジタルデータとしてパーソナルコンピュータに取り込んだ。

BPSCCO 試験片の曲げ強度 σ_f (Pa) の評価は、破断時の荷重および試験片の寸法から次式により行った[2.10][2.12]。

$$\sigma_f = \frac{3P_f L}{2bh^2} \quad (2.3.2-1)$$

ここで、 P_f : 破断時の荷重 (N)

L : 支持点間距離 (m)

b : 試験片の幅 (m)

h : 試験片の厚さ (m)

また、剛性 E (Pa)は、応力-たわみ曲線の試験片破断直前における勾配、および試験片の寸法から次式により評価した[2.10][2.13]。

$$E = \frac{L^2 s}{6h} \quad (2.3.2-2)$$

ここで、 L : 支持点間距離 (m)

s : 応力-たわみ曲線の試験片破断直前における勾配 (Pa/m)

h : 試験片の厚さ (m)

3点曲げ試験後、走査型電子顕微鏡（以下、SEM）により試験片の破面の観察を行った。使用したSEMは、日立製作所製S-800型である。

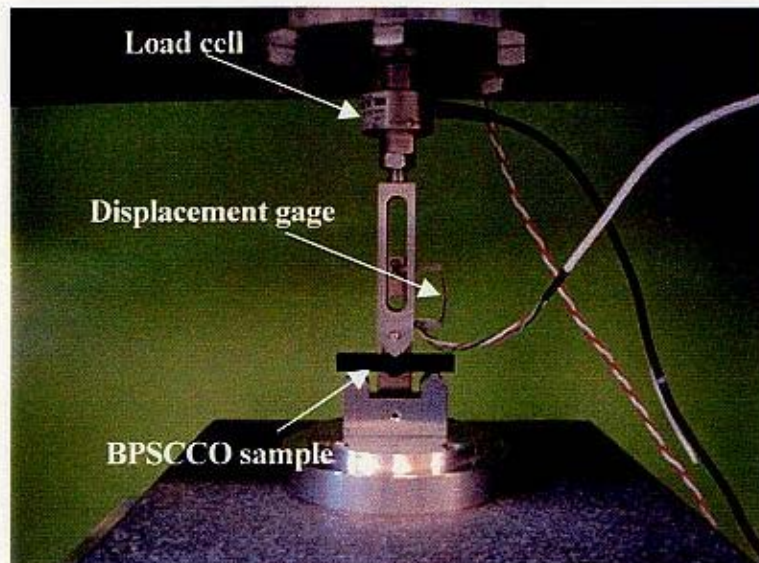


Fig. 2.3.2-2 Set-up status of BPSCCO sample in 3 point bending test apparatus.

2. 4 実験結果および考察

2. 4. 1 超伝導特性

約 $17\text{ mm}^{\text{D}} \times$ 約 5 mm^{T} のペレット状 BPSCCO バルク (焼成温度 ; 1113 K 、焼成時間 ; 90 ks) から切り出した試料 ($2\text{ mm}^{\text{W}} \times 17\text{ mm}^{\text{L}} \times 2\text{ mm}^{\text{T}}$) について、外部から $5 \times 10^{-3}\text{ T}$ の静磁界を印加した状態における、試料温度に対する磁化の変化の測定結果を Fig. 2.4.1-1 に示す。試料温度が 108 K 付近より低くなると、反磁性を示すようになることがわかる。このことから、作製した BPSCCO の T_c が約 108 K であり、他の研究結果とほぼ同一であることが確認できる[2.1][2.9]。

超伝導特性に対する焼成温度の影響を検討するため、焼成時間を 90 ks で一定とし、焼成温度を 1068 K 、 1078 K 、 1088 K 、 1098 K 、 1108 K および 1118 K と変化させた BPSCCO 試料の、液体窒素温度における電流-電圧特性を測定した。試料は、約 $40\text{ mm}^{\text{W}} \times$ 約 $50\text{ mm}^{\text{L}} \times$ 約 7 mm^{T} のタイル状 BPSCCO バルクから切り出したもの ($2\text{ mm}^{\text{W}} \times 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 2\text{ mm}^{\text{T}}$) である。電流-電圧特性の測定結果を Fig. 2.4.1-2 に示

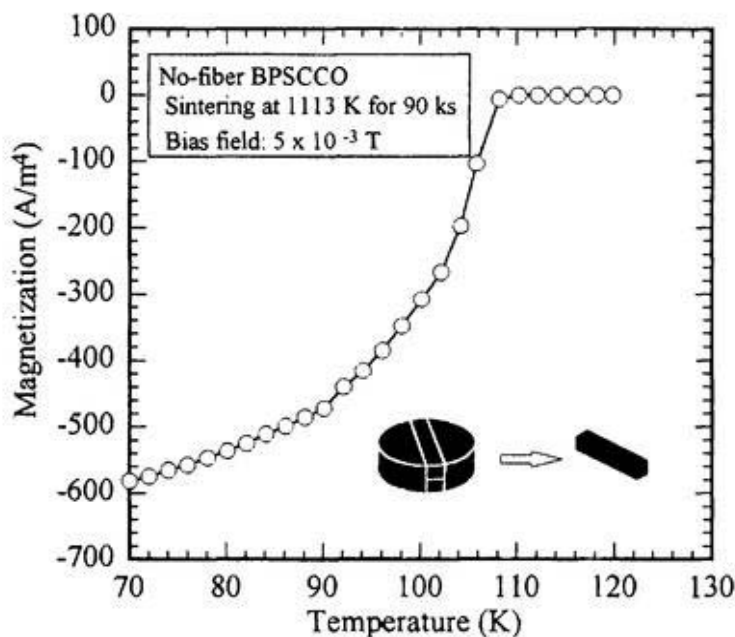


Fig. 2.4.1-1 Change in magnetization against temperature of BPSCCO sample.

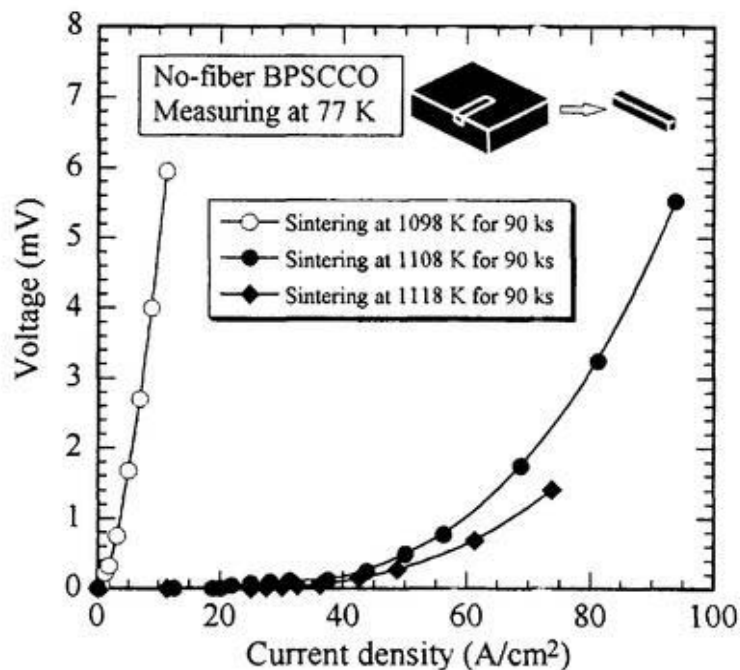


Fig. 2.4.1-2 Relation between voltage and current density of BPSCCO samples at 77 K.

す。焼成温度が 1088 K 以下の時は、超伝導体としての特性を示さないが、焼成温度が 1098 K 以上になると超伝導特性を示すようになる。Fig. 2.4.1-2 の結果から評価した、液体窒素温度における J_c と焼成温度との関係を Fig. 2.4.1-3 に示す。焼成温度が 1098 K 以上では、焼成温度が高くなるほど J_c は増加することがわかる。また、焼成温度が 1098 K から 1108 K に上げた時は J_c が 0.28 A/cm² から 20 A/cm² まで急激に増大するが、それに対し焼成温度が 1118 K での J_c は 25 A/cm² であり、1108 K から 1118 K にかけての J_c の増加率は低下している。

以上の結果から、焼成時間を 90 ks で一定にした場合、焼成温度が 1088~1098 K の範囲に、BPSCCO が超伝導体として働くか否かのしきい値があると考えられる。焼成温度が高くなるにつれて超伝導特性が向上するという現象は、焼成温度が高いほど BPSCCO 高温超伝導体の結晶粒の成長が促進されるためであると考えられる。これは、後述する BPSCCO の 3 点曲げ試験後の SEM による破面観察結果 (Fig. 2.4.2-4) からもうかがえる。ただし、焼成温度を 1118 K まで高くすると J_c の増加率

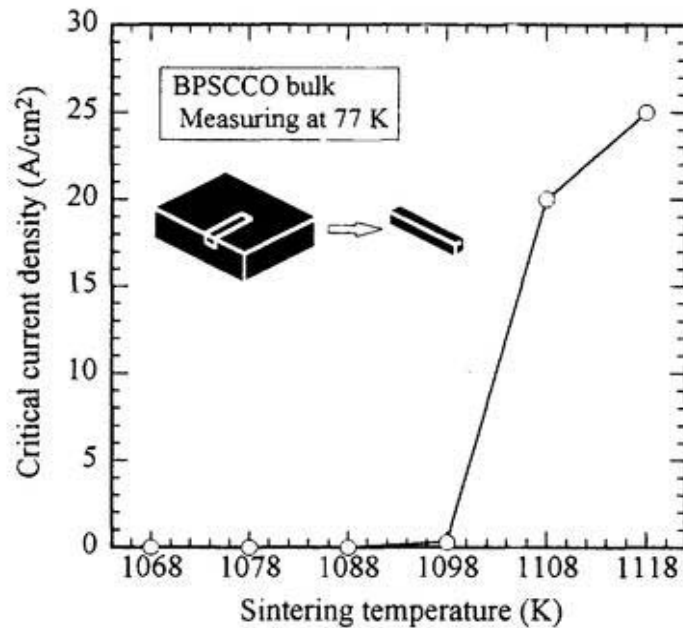


Fig. 2.4.1-3 Effect of sintering temperature on critical current density of BPSCCO samples at 77 K.

が低下する傾向があるため、焼成時間が 90 ks という条件では、それ以上焼成温度を上昇させても比較的 BPSCCO 結晶粒の成長は促されず、 J_c の値は飽和していくのではないかとと思われる。

Fig. 2.4.1-3 で示した J_c の結果は、M. Satoh らが示した $J_c = 10000 \text{ A/cm}^2$ より、かなり低い値を示している[2.14]。M. Satoh らの研究結果は、焼成時間を長くし中間圧縮処理を行うことによって、結晶粒界における整合性が改善され、また結晶方位のそろった大きな鱗片状結晶粒の成長により、高い J_c が得られたものと考えられる。

2. 4. 2 機械的特性

約 $40 \text{ mm}^W \times$ 約 $50 \text{ mm}^L \times$ 約 7 mm^T のタイル状の BPSCCO バルクから切り出した試験片を用いて、室温にて 3 点曲げ試験を行った。応力-たわみ曲線の一例を Fig. 2.4.2-1 に示す。荷重の低い範囲では下に凸の曲線となるが、荷重が増加するに伴い

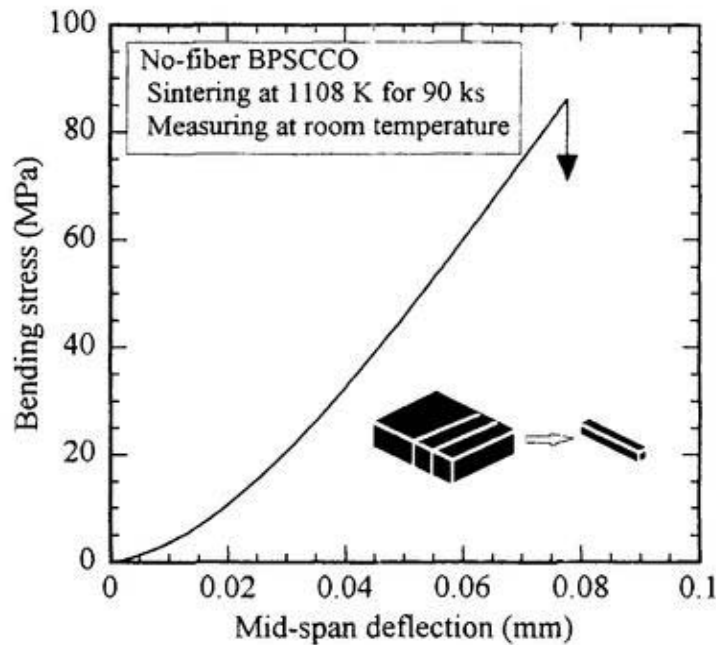


Fig. 2.4.2-1 Bending stress vs. mid-span deflection of BPSCCO sample at room temperature.

ほぼ直線的な特性を示すようになり、最後は脆性的に破断している。破壊は瞬時に発生し、試験片は完全に二分され左右に飛び散るように破断した。荷重負荷開始直後に非線形の挙動を示すのは、荷重負荷点および支持点が理想的な線接触とならず片当たりのような状態になっているために現れたものと思われる。この状態は試験片の加工精度によっても異なるものと考えられるが、試験片が微妙にねじれた状態になっている場合や、荷重点および支持点の平行度によっても生じることが推察される。荷重の増加に伴い試験片のねじれは次第に弾性的に矯正され、やがて弾性的な線形の特性を示すようになったものと考えられる。

BPSCCO の機械的特性に及ぼす焼成温度の影響を検討するため、焼成時間が 90 ks 一定で、焼成温度を 1068 K、1078 K、1088 K、1098 K、1108 K および 1118 K と変化させた BPSCCO バルクの室温における機械的特性を評価した。焼成温度と BPSCCO の曲げ強度との関係を Fig. 2.4.2-2 に示す。各条件で 2 本の試験片を用いて実験を行ったが、条件によっては分散が大きく、結果として 58~88 MPa の曲げ強度が得られた。Table 2.2-1 に示したように、焼成後の密度は一定とならず、空隙す

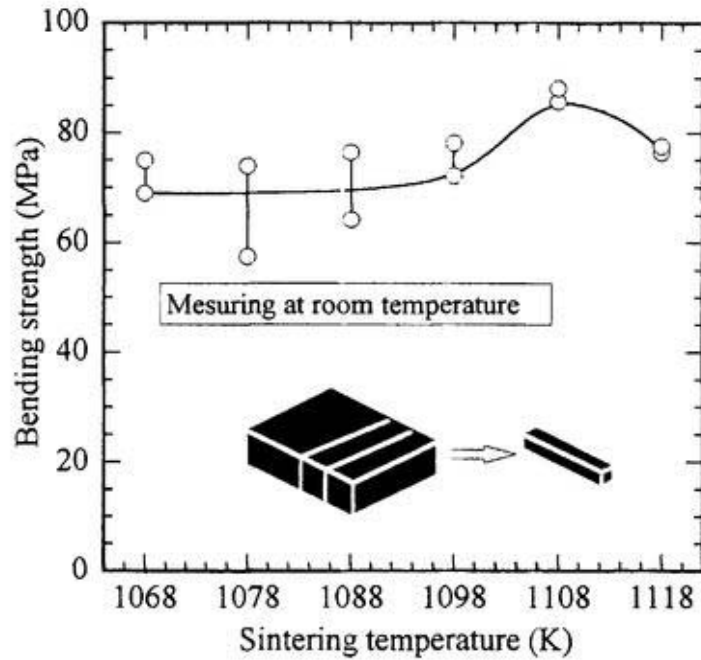


Fig.2.4.2-2 Bending strength of BPSCCO samples at room temperature.

なわちボイドの含有率は、各試験片毎に多少異なっているものと推察される。BPSCCO 高温超伝導体は Fig. 2.4.2-1 に示すように脆性材料であり、引張り応力が作用する試験片下面にボイド等の欠陥が存在すると、その欠陥が起点となって破壊が発生する。最弱リンクモデルを考えると[2.11]、破壊発生はボイドの存在確率に大きく依存することになり、その結果曲げ強度の分散は大きくなる。しかしながら、これらの分散を考慮しても、焼成温度 1108 K 付近に曲げ強度の最大値があるように思われ、再結晶化が進むにつれて粒界同士の結合の強度が上昇するものの、更に進んで結晶粒が粗大化すると強度低下が生じるものと考えられる。

焼成温度に対する BPSCCO の剛性変化を Fig. 2.4.2-3 に示す。剛性の測定結果は、26~36 GPa を示した。剛性変化においても若干の分散が認められるが、曲げ強度に比べて分散は小さく、明らかに 1108 K での剛性が高くなっていることがわかる。BPSCCO では $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi-2223) 相をはじめ、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) 相、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ (Bi-2201) 相、 Ca_2PbO_4 、 CaCuO_3 といったいくつかの組織が混在しており、焼成の進行に伴い Bi-2201 相および Bi-2212 相は減少し、Bi-2223 相が増加する。

また、後述するように、焼成温度によって明らかに結晶粒の大きさは異なっている。これらのことから、Fig. 2.4.2-3 に示した剛性の変化は、次のように考えられる。

焼成温度が低い場合、Bi-2223 相の生成が少なく、前述した Bi-2223 以外の化合物が比較的多く生成されるものと考えられる。この化合物のヤング率が Bi-2223 よりも低いものと仮定すると、このヤング率の低い化合物のため、試験片としての剛性が低くなるものと思われる。焼成温度が高くなると、Bi-2223 相の生成が多くなり、ヤング率の低い化合物の量は相対的に低下する。従って剛性は上昇する。しかし、Bi-2223 相の生成が進み、かつ、後述する鱗片状結晶粒の成長が進むと、結晶粒間に比較的大きな空隙が生じ、そのため密度が低下し、剛性が若干低下する。

Fig. 2.4.2-4 に室温での 3 点曲げ試験実施後の SEM による破面観察結果の一例を示す。(a)は焼成条件が 1078 K x 90 ks、(b)は 1118 K x 90 ks の結果である。破面には、非等方な鱗片状の BPSCCO 結晶粒が確認される。また、焼成温度が 1118 K の試験片の方が 1078 K のものよりも結晶粒の寸法が大きくなっており、焼成温度が高くなるほど焼結が進み、また結晶粒の成長が促進されることがわかる。

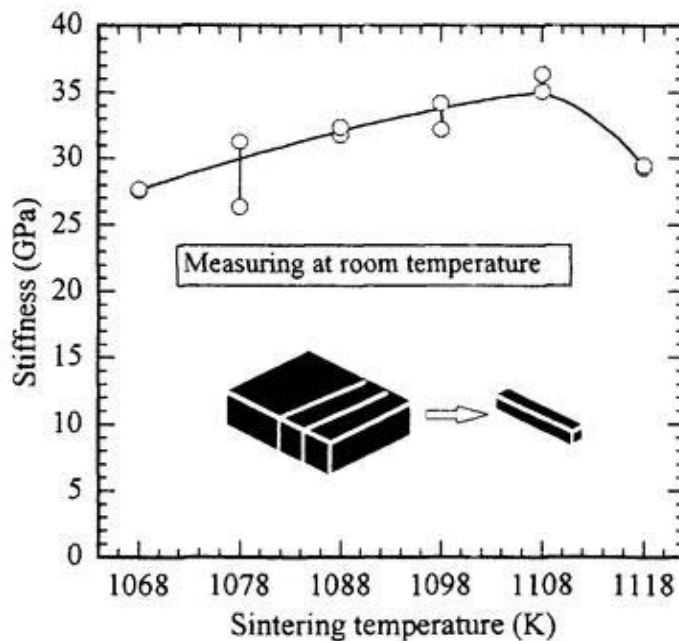


Fig.2.4.2-3 Stiffness of BPSCCO samples at room temperature.

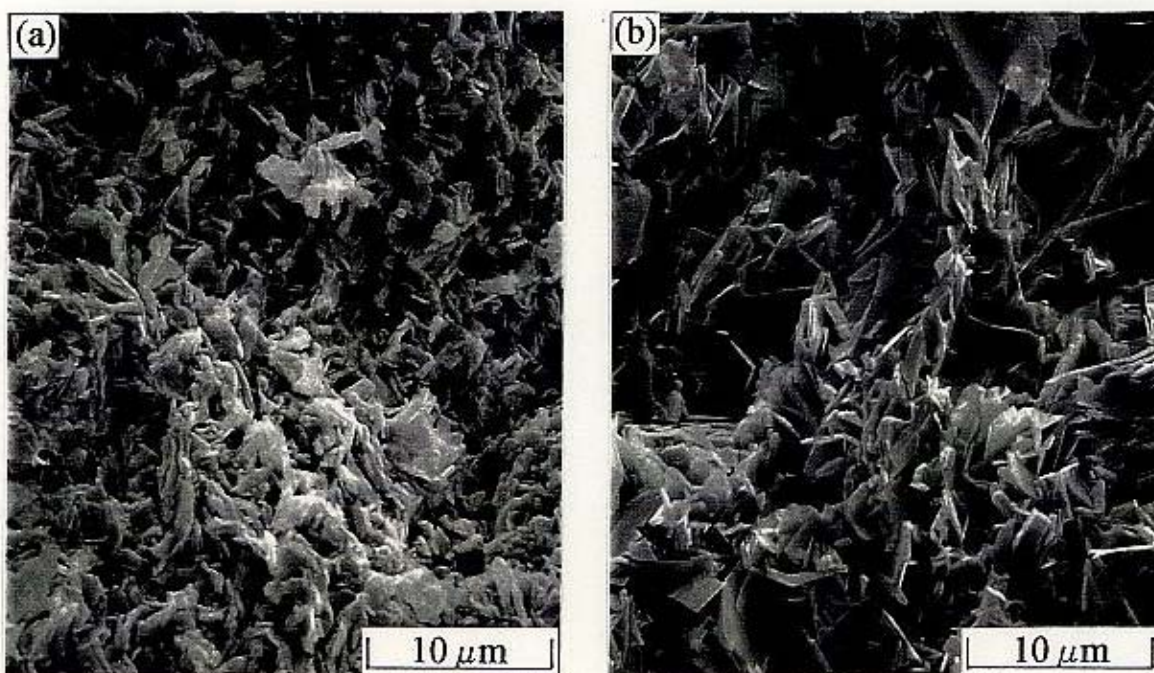


Fig. 2.4.2-4 SEM photographs on fracture surface of BPSCCO samples; (a) sintering at 1078 K for 90 ks, (b) sintering at 1118 K for 90 ks.

1078 K x 90 ks で焼成した BPSCCO の、室温ならびに液体窒素温度 (77 K) における曲げ強度を比較するため、液体窒素温度における 3 点曲げ試験を行った。この試験では、ロードセルを除く試験治具全体を、液体窒素に浸漬した状態で 3 点曲げ試験を実施した。その結果を Fig. 2.4.2-5 に示す。液体窒素温度まで冷却した BPSCCO の曲げ強度は、室温での値の約 1.5 倍まで上昇している。これは、低温になるほど原子間の結合力が大きくなるためであると思われる。

2. 5 結言

BPSCCO 高温超伝導体バルクを、焼成温度を 1068~1118 K と変化させ、焼成時間を 90 ks で一定として作製し、超伝導特性および機械的特性に及ぼす焼成温度の影響について検討した。

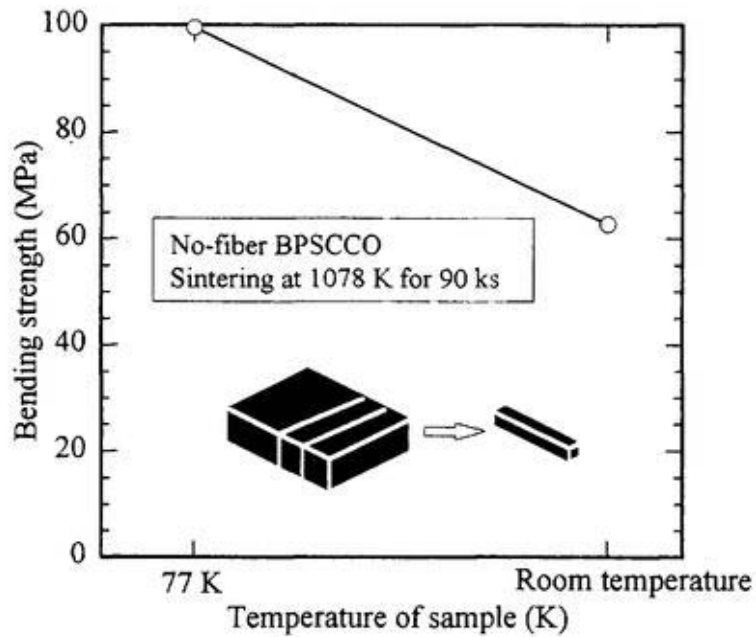


Fig. 2.4.2-5 Bending strength of BPSCCO samples at room temperature and 77 K.

超伝導特性を測定した結果、焼成温度が 1098K 以上の時に超伝導体としての特性を示した。また、焼成温度が高いほど、 J_c が増加し、焼成温度が 1118 K の時には 25 A/cm² となることが明らかとなった。これは、高い焼成温度では BPSCCO 結晶粒の成長が促進されるためであると考えられる。

機械的特性を測定した結果、強度は 58~88 MPa、剛性は 26~36 GPa となった。強度、剛性ともに、焼成温度が 1108 K 以下では焼成温度の上昇に伴い増加傾向を示し、1108 K で最大値となり、1118 K では低下することが確認された。また、SEM による破面観察の結果から、焼成温度が高いほど鱗片状結晶粒の成長が促進されることが明らかになった。

第3章 短繊維を添加した BPSCCO 高温超伝導体の特性評価

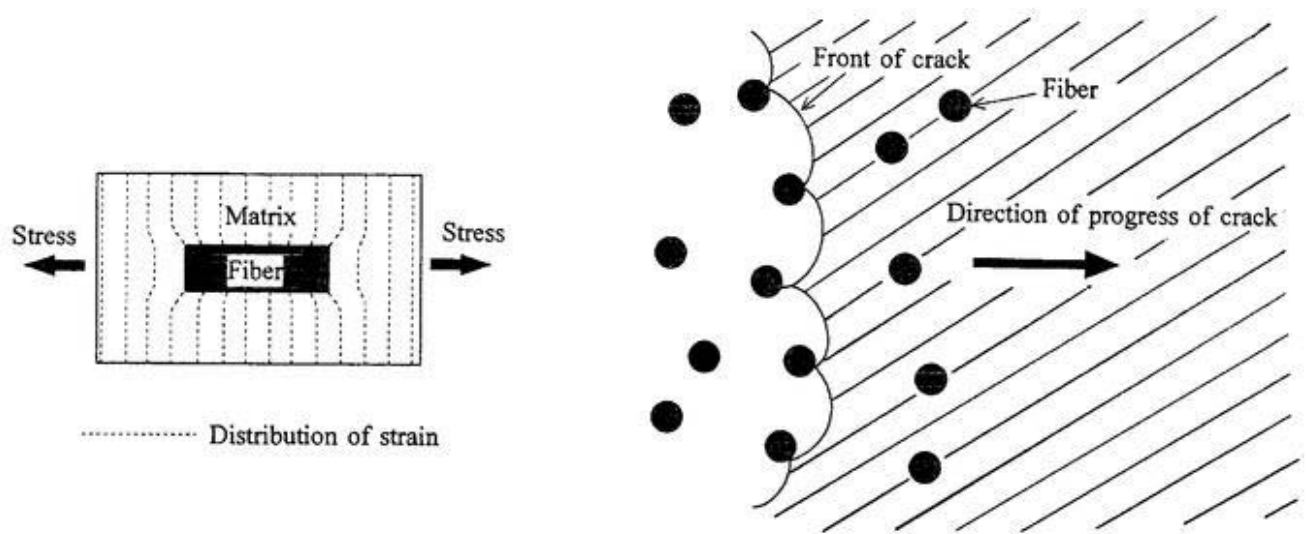
3. 1 緒言

繊維強化セラミックスの考え方から、BPSCCO 高温超伝導体と機械的特性の優れた繊維について、各々の材料本来の性質を変えずに複合化できれば、BPSCCO の機械的特性の向上が可能となる。特に、短繊維を BPSCCO マトリックス内に、3次元ランダムに分散させることができれば、BPSCCO 材料全体にわたり等方かつ一様な機械的特性の向上が期待できる。

短繊維添加による強化機構として、複合化した材料に荷重が負荷された時、短繊維に荷重が伝達されることにより、短繊維が応力を分担することが考察されている[3.1][3.2]。また、短繊維によるき裂の進展を妨げるピン止め効果、およびき裂の進展経路の偏向、更には、繊維の引き抜けに伴う破面架橋の効果による強化機構も研究されている[3.1][3.3]。これらの強化機構のモデルを Fig. 3.1-1 に示す。

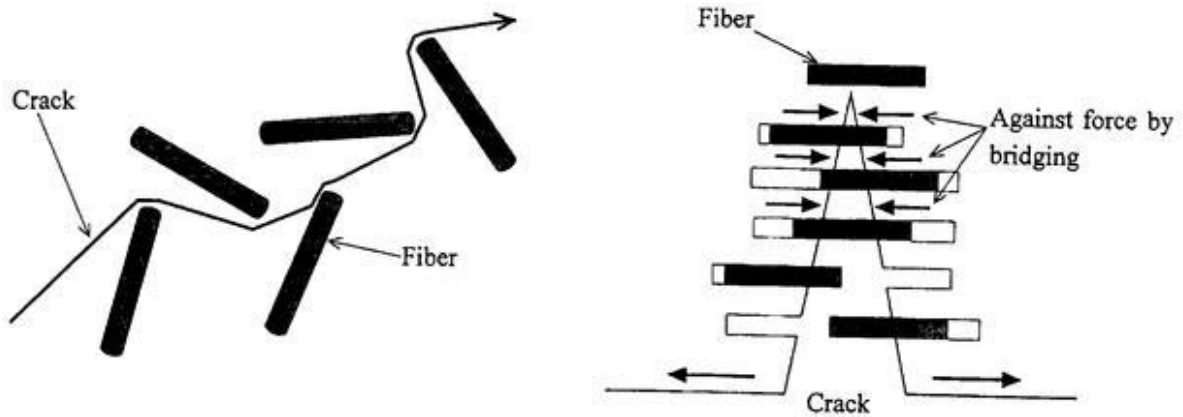
短繊維に効果的に応力を伝達し分担させるためには、ある程度の繊維長が必要である。この長さは一般的に、繊維の臨界長さと呼ばれている[3.1]。Fig. 3.1-2 に、繊維の長さで繊維が分担できる応力の関係を模式的に示す。繊維長が繊維の臨界長さより短い場合は、繊維の強度相応の応力分担ができないままマトリックスが破壊するため、補強効果を十分に発揮できない。繊維長が繊維の臨界長さよりも長ければ、繊維はその強度に相当した応力分担ができるため、強化材として機能することが可能となる。短繊維とマトリックスとの界面接着強度も重要であり、界面における密着性が悪い場合は、むしろ機械的特性を低下させる欠陥として作用するおそれもある。また、複合化の工程における繊維とマトリックスの反応による、繊維の特性の変化も問題となる[3.1]。特に、単なる構造材料ではなく、本研究で対象としている BPSCCO 高温超伝導体のような機能材料については、異物を添加することによる超伝導特性の劣化も報告されており、作製工程中の繊維と機能材料マトリックスの反応によるマトリックスの機能低下も危惧される[3.4]。

上述したこれらの事柄を踏まえ、本章では、BPSCCO 高温超伝導体の等方かつ一様な機械的特性の改質を想定し、BPSCCO パルクに短繊維（直径；約 3~10 μm 、長



(a) Load of stress of fiber.

(b) Pinning of crack at fibers.



(c) Deflection of crack by short fibers. (d) Bridging of short fibers at fracture surface.

Fig. 3.1-1 Mechanism of short fiber reinforcement.

さく約 $500\ \mu\text{m}$) を均一に添加した試料を作製して、超伝導特性と機械的特性を評価した。先ず最初に、BPSCCO に添加する短繊維の調査選定結果について述べ、その次に短繊維添加 BPSCCO の作製方法を説明する。そして、実験方法ならびに結果を示した後、BPSCCO の超伝導特性および機械的特性に及ぼす短繊維添加の影響に関して、評価、考察した結果を記述する。

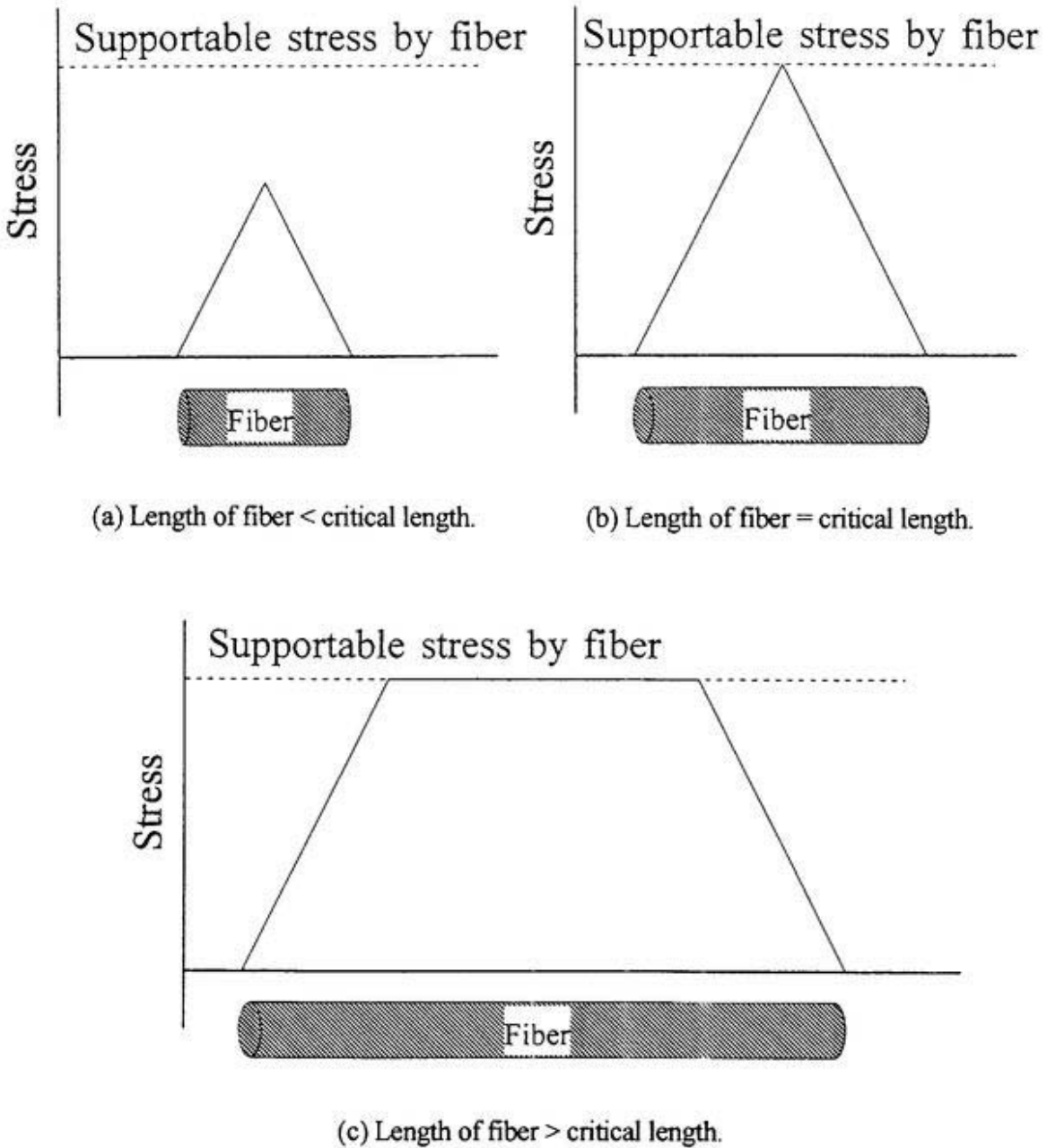


Fig. 3.1-2 Relation between length of fiber and stress which acts on fiber.

3. 2 短繊維添加 BPSCCO 高温超伝導体の作製と試験片

短繊維添加 BPSCCO の電流リードへの応用を想定し、添加する短繊維として、金属よりも熱伝導率の低いセラミック繊維を対象に調査検討を行った。ここで用いるセラミック短繊維は BPSCCO と複合、一体化させるため、BPSCCO の焼成温度である約 1110 K よりも十分高い温度環境において、特性が変化しないものでなければならぬ。また、既に市場に製品として流通しており、比較的信頼性が高く入手し易いものが望ましい。これらの観点から、国内の素材関連メーカー約 40 社に対し、聴き取り調査を行い、 Al_2O_3 、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2 、 SiC 、 Si-Ti-C-O 、 ZnO 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6 \text{TiO}_2$ という、7 種類のを抽出選定した。なお、繊維長については、BPSCCO 仮焼粉の粒径 ($< 10 \mu\text{m}$) よりも長くなければ、強化材として作用するのは困難であると考えられるため、約 10~約 500 μm とした。これらの短繊維の特性を Table 3.2-1 および Table 3.2-2 に示す[3.5-3.11]。また、Fig. 3.2-1 はこれらの繊維の様子を示したも

Table 3.2-1 Properties of the short fibers used in this study.

Fiber	Max. use temperature (K)	density (g/cm^3)	Diameter (μm)
Al_2O_3	1573	3.6	10
$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	2000	5.8	about 5
ZrO_2	2000	5.8	about 5
SiC	1250	2.55	15
Si-Ti-C-O	1400	2.3 - 2.4	11
ZnO	1720	5.78	1 - 2
$\text{K}_2\text{O} \cdot 6 \text{TiO}_2$	1204	3.6	11.7

Table 3.2-2 Mechanical properties of the short fibers used in this study.

Fiber	Strength (MPa)	Stiffness (GPa)
Al_2O_3	1800	323
$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	2000	343
ZrO_2	2000	343
SiC	3000	210
Si-Ti-C-O	3000 - 3600	180 - 220
ZnO	-	-
$\text{K}_2\text{O} \cdot 6 \text{TiO}_2$	7000	280

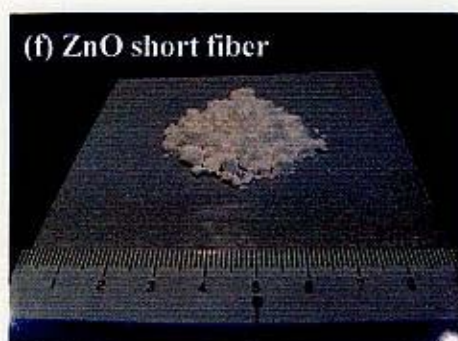
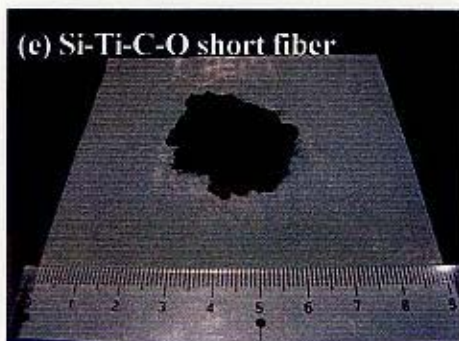
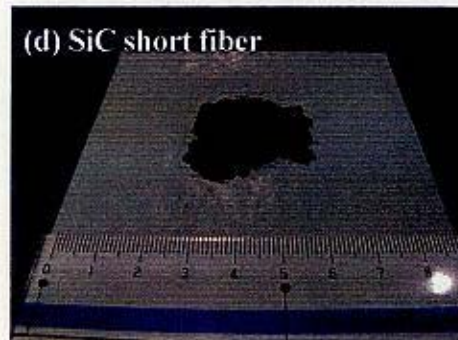
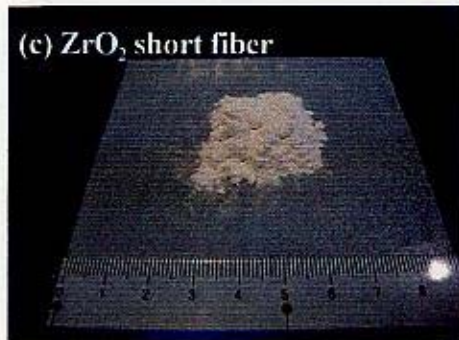
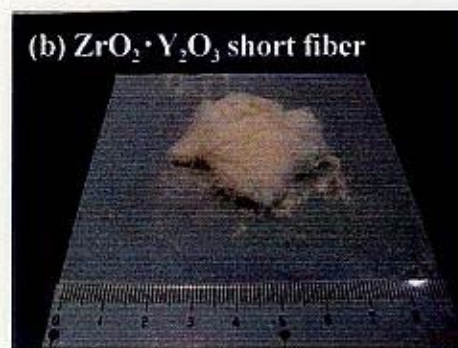
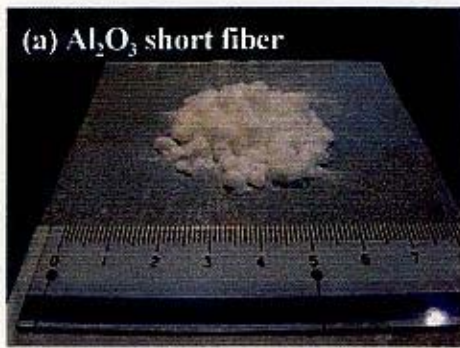


Fig. 3.2-1 Photographs of the fibers for addition to BPSCCO.

のである。これらの短繊維の内、 Al_2O_3 、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 SiC は綿状に絡まり合っているため、計量時にはピンセットを用いて引き剥がす必要がある。また後述するBPSCCO 仮焼粉との混合の際、混合時間が短すぎると繊維が絡まり合ったままの状態になることがある。

短繊維添加BPSCCO 高温超伝導体の作製手順を Fig. 3.2-2 に示す。

BPSCCO 仮焼粉に前述した7種類の短繊維を各々個別に添加、混合し、短繊維とBPSCCO 仮焼粉を混ぜ合わせた粉体（以下、短繊維/BPSCCO 混合粉）を、湿式ボールミル法により作製した[3.1]。混合粉における短繊維の体積比は、5%および10%の2種類であり、Table 3.2-1 に示した短繊維の密度とBPSCCO の密度 (6.2 g/cm^3) から混合体積比を計算した[3.12]。先ずBPSCCO 仮焼粉（約100g）および短繊維を秤量し、ウレタン製玉石（約1kg）と一緒にポリエチレン製の容器（容積； 1000 cm^3 ）に投入する。Fig. 3.2-3 に、使用した玉石（直径；15 mm）を示す。これにエタノール約 500 cm^3 を加え、容器の口を密閉した後、1分間に90回転の回転数で18 ksかけてボールミルを行った。ボールミルの様子を Fig. 3.2-4 に示す。その結果、Fig. 3.2-5 に示すような短繊維とBPSCCO とエタノールの混合物（以下、短繊維/BPSCCO/エタノール混合スラリー）を得た。なお、使用したボールミル回転装置は、(株)牧野鉄工所製PMIL-4型である。その後、振動流動乾燥機（中央化工機(株)製VU-45型）を用い、短繊維/BPSCCO/エタノール混合スラリーを振動攪拌しながら真空加熱を行うことにより、エタノールを蒸発させ、短繊維/BPSCCO 混合粉を得た。一例として、Fig. 3.2-6 に Al_2O_3 短繊維とBPSCCO 仮焼粉との混合粉の光学顕微鏡写真を示す。

得られた短繊維/BPSCCO 混合粉を、金型プレス成形機（理研科学、CD-20型）により一次成形する。金型は、直径20 mmの円形のもの、 $50 \text{ mm}^{\text{W}} \times 60 \text{ mm}^{\text{L}}$ の角型の2種類であり、円形金型はペレット状の試料、角型金型はタイル状の試料の成形に使用した。一次成形時の成形圧力は約20~30 MPaとした。

一次成形された短繊維/BPSCCO 混合粉は、CIPにより等方かつ一様に圧力をかけることにより圧縮成形され、短繊維/BPSCCO 成形体となる。CIP成形圧力は294 MPaと490 MPaの2条件とし、(株)神戸製鋼所製の摺動型プレスフレーム式湿式冷間静水圧加圧装置を使用した。加圧の仕方は、Fig. 3.2-7 に示すように、1080 sかけて成形

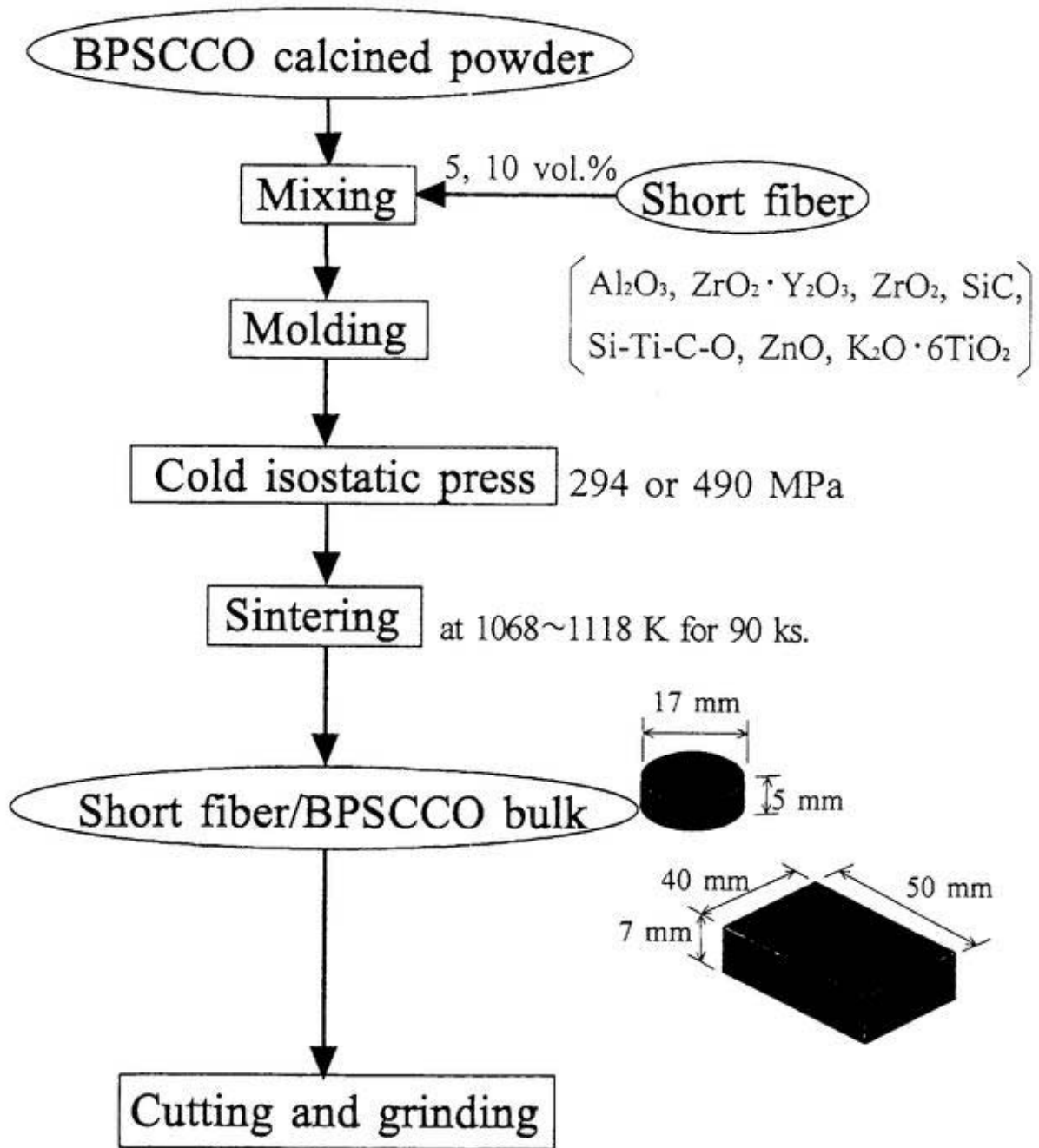


Fig. 3.2-2 Fabrication process for short fiber/BPSCCO bulk samples.



Fig. 3.2-3 Photograph of balls for ball mill.



Fig. 3.2-4 Photograph of ball mill for short fibers and BPSCCO calcined powder.



Fig. 3.2-5 Photograph of short fiber/BPSCCO/ethanol mixed slurry.



Fig. 3.2-6 Photograph of Al_2O_3 /short fiber/BPSCCO mixed powder by optical microscope.

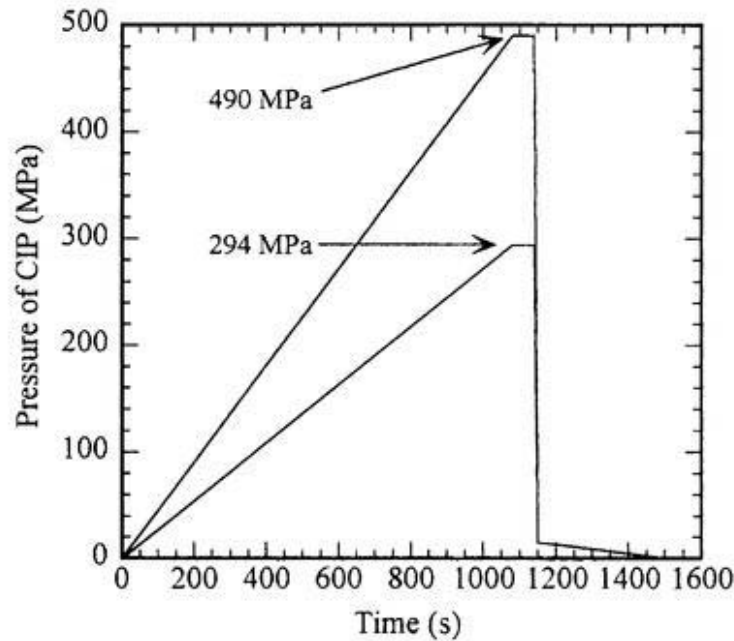


Fig. 3.2-7 Pressurizing treatment by CIP the short fiber/BPSCCO bulk.

圧力まで昇圧し、60 s 圧力を保持した後、10 s で 15 MPa まで急激に圧力を下げ、その後は 360 s かけて降圧した。

このようにして作製された短繊維/BPSCCO 成形体を大気中で電気炉により焼成し、約 $17 \text{ mm}^D \times$ 約 5 mm^T のペレット状と約 $40 \text{ mm}^W \times$ 約 $50 \text{ mm}^L \times$ 約 7 mm^T のタイル状のバルク焼結体（以下、短繊維/BPSCCO）を作製した。焼成条件については、第 2 章の BPSCCO バルクと同様に、焼成温度を 1068 K ~ 1118 K で変化させ、焼成時間は 90 ks 一定とした。ただし、ペレット状試料の焼成温度は、1113 K のみとした。また、短繊維の体積比が 10 % の試料ならびに CIP 成形圧力が 490 MPa の試料は、タイル状で焼成温度が 1078 K という一条件のみとした。ただし、文中特に断わらない限り CIP 成形圧力は 294 MPa とする。なお、比較のため全ての焼成条件において繊維を添加していない BPSCCO バルク（以下、no-fiber BPSCCO）も作製した。第 2 章で述べた BPSCCO バルク同様、昇温時間は 9 ks で、焼成後は約 50 ks かけて室温まで自然冷却を行い、試料の温度は R 型熱電対によりモニタした。ペレット状試料の焼成には東海高熱工業株式会社製の Box 型エレマ電気炉（炉内寸法； 200 mm^W

x 350 mm^L x 200 mm^H、最高使用温度；1873 K) を用い、タイル状試料の焼成にはヤマト科学株式会社製 FP22 型マッフル炉 (炉内寸法；100 mm^W x 150 mm^L x 100 mm^H、最高使用温度；1423 K) を使用した。

ペレット状短繊維/BPSCCO からは 2 mm^W x 17 mm^L x 2 mm^T の短冊を切り出し、

Table 3.2-3 Density of short fiber/BPSCCO bulk samples.

Added fiber	Vol. ratio of fiber (%)	Sintering temperature (K)	Pressure of CIP (MPa)	Shape	Density (g/cm ³)
No-fiber	-	1068	294	Tile	4.82
No-fiber	-	1078	294	Tile	4.43
No-fiber	-	1078	490	Tile	5.33
No-fiber	-	1088	294	Tile	4.78
No-fiber	-	1098	294	Tile	4.56
No-fiber	-	1108	294	Tile	4.89
No-fiber	-	1113	294	Pellet	4.72
No-fiber	-	1118	294	Tile	4.26
Al ₂ O ₃	5	1068	294	Tile	4.70
Al ₂ O ₃	5	1078	294	Tile	4.87
Al ₂ O ₃	10	1078	294	Tile	4.69
Al ₂ O ₃	5	1078	490	Tile	5.09
Al ₂ O ₃	5	1088	294	Tile	4.69
Al ₂ O ₃	5	1098	294	Tile	4.64
Al ₂ O ₃	5	1108	294	Tile	4.46
Al ₂ O ₃	5	1113	294	Pellet	4.33
Al ₂ O ₃	5	1118	294	Tile	4.12
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	5	1068	294	Tile	4.44
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	5	1078	294	Tile	4.56
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	10	1078	294	Tile	4.82
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	5	1078	490	Tile	5.22
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	5	1088	294	Tile	4.81
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	5	1098	294	Tile	4.42
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	5	1108	294	Tile	4.48
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	5	1113	294	Pellet	4.16
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	5	1118	294	Tile	4.46
ZrO ₂	5	1113	294	Pellet	4.16
SiC	5	1113	294	Pellet	5.85
Si-Ti-C-O	5	1113	294	Pellet	5.98
ZnO	5	1113	294	Pellet	4.97
K ₂ O·6TiO ₂	5	1113	294	Pellet	3.57

超伝導特性の評価に供した。また、タイル状短繊維/BPSCCO からは $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 2\text{ mm}^{\text{T}}$ の短冊を切り出し超伝導特性の評価に供するとともに、 $7\text{ mm}^{\text{W}} \times 40\text{ mm}^{\text{L}} \times 6\text{ mm}^{\text{T}}$ の試験片を切り出し機械的特性の評価に各々使用した。作製した試料の密度の計測結果を Table 3.2-3 に示す。CIP 成形圧力を 294 MPa から 490 MPa に上昇させると、密度が 5~20 % 上昇することがわかる。また、SiC/BPSCCO、Si-Ti-C-O/BPSCCO、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ /BPSCCO については、no-fiber BPSCCO とは全く異なる組織となったことについて 3. 4. 1 項にて後述するが、密度の測定値も no-fiber BPSCCO とは大きく異なる値を示すことがわかる。

3. 3 実験方法

作製した短繊維/BPSCCO 試料内部における、短繊維および BPSCCO 結晶粒の状態を調べるため、微視的な構造観察、分析を行った。微視的構造観察は、短繊維/BPSCCO 試料を故意に破断させ、その破面を SEM により観察することで実施し、同時に特性 X 線による元素分析も行った。使用した SEM は、日本電子(株)製 JXA840AP 型および(株)日立製作所製 S-800 型である。BPSCCO に短繊維を添加したことによる不純物の生成の可否について検討するため、短繊維/BPSCCO 試料をメノウ乳鉢で粉状にすりつぶし、粉末 X 線回折による分析を実施した[3.13]。分析装置としては、マック・サイエンス社製 MXP-18 型を使用した。

超伝導特性は、 $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 17\sim 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 2\text{ mm}^{\text{T}}$ に切り出した試料について、試料温度に対する磁化特性の測定と、液体窒素温度における 4 端子法による J_c の測定を併用することにより評価した。磁化の測定には、QUANTAM DESIGN 社製の SQUID MAGNETOMETER を使用した。また、4 端子法による電流-電圧特性測定は、試料にインジウムハンダによりリード線を取り付け、試料を液体窒素に浸漬した状態で、直流電源(スタビライザー(株)製 NC-15P 型(16 V/5 A)) および X-Y レコーダ(横河電機(株)製 3023 型)を用いて実施した。電流-電圧特性の測定において、試料に流す電流を徐々に増加させ、電圧端子間に $500\text{ }\mu\text{V/m}$ の電界が検出された時の電流値を、試料の断面積で除し J_c を評価した。

機械的特性としては、 $7\text{ mm}^{\text{W}} \times 40\text{ mm}^{\text{L}} \times 6\text{ mm}^{\text{T}}$ に切り出した試験片の 3 点曲げ試

験（支持点間距離；30 mm）により、強度と剛性を測定した。使用した試験装置はインストロン社製 4500 型（スクリー駆動型、静的荷重容量；147 kN）であり、クロスヘッド移動速度は 0.00167 mm/s とした。試験時の荷重はロードセル（共和電業株製 LU-200KSB34D 型、容量；1.96 kN）により計測し、試験片のたわみの計測は 4 枚のひずみゲージを貼付した変位計により行った。試験片破断時の荷重から曲げ強度を評価した。また、応力-たわみ曲線の試験片破断直前の勾配から剛性を評価した。

なお、超伝導特性および機械的特性の実験方法の詳細については、第 2 章、2.3 節に記載したとおりである。

3. 4 実験結果および考察

3. 4. 1 微視的構造観察および分析

短繊維/BPSCCO 試料内部における、短繊維および BPSCCO 結晶粒の状態を調べるために、繊維の体積比が 5%、焼成温度および焼成時間が各々 1113 K および 90 ks のペレット状試料を割り、破面の SEM 観察を行った。その結果を Fig. 3.4.1-1 に示す[3.14]。ここで使用した SEM は、日本電子株製 JXA840AP 型である。(a)は比較のために作製した no-fiber BPSCCO の破面であるが、第 2 章でも述べたように、非等方な鱗片状の形状をした BPSCCO 結晶粒が堆積した組織が見られる。(b)は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ であり、鱗片状の結晶粒が積み重なったような組織の BPSCCO マトリックスの中に、円形断面の Al_2O_3 短繊維が認められる。(c)の $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ も、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ と同様な状態を示している。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ および $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 以外の短繊維/BPSCCO 試料では、短繊維は全く確認されなかった。(d)の $\text{ZrO}_2/\text{BPSCCO}$ および(g)に示す ZnO/BPSCCO の破面は、(a)の no-fiber BPSCCO とほとんど見分けのつかない様相を呈しており、短繊維のみが消失したような状態が見られる。(e)の SiC/BPSCCO 、(f)の $\text{Si-Ti-C-O}/\text{BPSCCO}$ 、および(h)に示す $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2/\text{BPSCCO}$ については、短繊維が確認されないだけでなく BPSCCO マトリックスの組織全体が no-fiber BPSCCO とは異なった組織となっていることが確認された。



Fig. 3.4.1-1 Structure of no-fiber BPSCCO sample and short fiber/BPSCCO samples sintering at 1113 K for 90ks; (a) no-fiber BPSCCO, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$, (c) $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$.



Fig. 3.4.1-1 Continued; (d) ZrO₂/BPSCCO, (e) SiC/BPSCCO, (f) Si-Ti-C-O/BPSCCO.



Fig. 3.4.1-1 Continued; (g) ZnO/BPSCCO, (h) K₂O·6TiO₂/BPSCCO.

SEM 観察と同時に採取した、特性X線プロファイルを図 3.4.1-2 に示す[3.15]。(a)の no-fiber BPSCCO における結果によれば、X線のエネルギーの低い側から Sr-L α 線、Bi-M α 線、Ca-K α 線、Ca-K β 線、Cu-K α 線および Cu-K β 線が確認される。(b)の Al₂O₃/BPSCCO では、no-fiber BPSCCO でのピーク以外に Al-K α 線が見られており、(c)の ZrO₂·Y₂O₃/BPSCCO および(d)に示す ZrO₂/BPSCCO においては、Zr-L α 線が認められる。ZrO₂·Y₂O₃/BPSCCO で Y の特性X線が確認できないのは、ZrO₂·Y₂O₃ 繊維における Y₂O₃ 安定化剤の組成比が約 7%に過ぎないためであると思われる[3.7]。また、(g)の ZnO/BPSCCO では Zn-L α 線および Zn-K α 線、(h)の K₂O·6TiO₂/BPSCCO においては K-K α 線および Ti-K α 線が各々確認された。(e)の SiC/BPSCCO および(f)の Si-Ti-C-O/BPSCCO においては、no-fiber BPSCCO で見られたピーク以外確認されない。しかし、Sr-L α 線の波長と Si-K α 線および Si-K β 線の波長が非常に近傍に存在しており、また(e)および(f)の Sr-L α 線のピークが比較的高く出ていることから、Sr と Si のピークが重なったのではないかとと思われる。(f)に示す Si-Ti-C-O/BPSCCO において Ti のピークが見られないのは、Si-Ti-C-O 繊維における Ti の含有量が重量比で 2%に過ぎないためであると考えられる[3.9]。

SEM 観察で短繊維が確認されなかった短繊維/BPSCCO 試料について、繊維単体での耐高温性を考慮すると、繊維が熔融状態となり試料の外部に漏れ出ていくような状況は考えられない。また、図 3.4.1-2 に示した特性X線による元素分析の結果は、繊維が見かけ上消失しても何らかの形態で試料内部に存在することの証である。従って、短繊維が確認されなかった試料は、焼成中に短繊維と BPSCCO マトリックスが反応し、繊維が原形を留めなくなったものと推測される。

短繊維と BPSCCO マトリックスの焼成中における反応について検討するため、SEM 観察を行った短繊維/BPSCCO 試料の、粉末X線回折（以下、XRD）による分析を行った。その結果を図 3.4.1-3 に示す[3.14]。(a)に示す no-fiber BPSCCO においては、BPSCCO 固有の XRD スペクトルが確認される[3.16]。Bi-2223 相のピーク位置に「▼」のマーキングを付しているが、短繊維/BPSCCO では短繊維の消失しなかった Al₂O₃/BPSCCO および ZrO₂·Y₂O₃/BPSCCO も含め、全ての試料において no-fiber BPSCCO には存在しないピークが多数現れている。つまり、BPSCCO とは異なる格

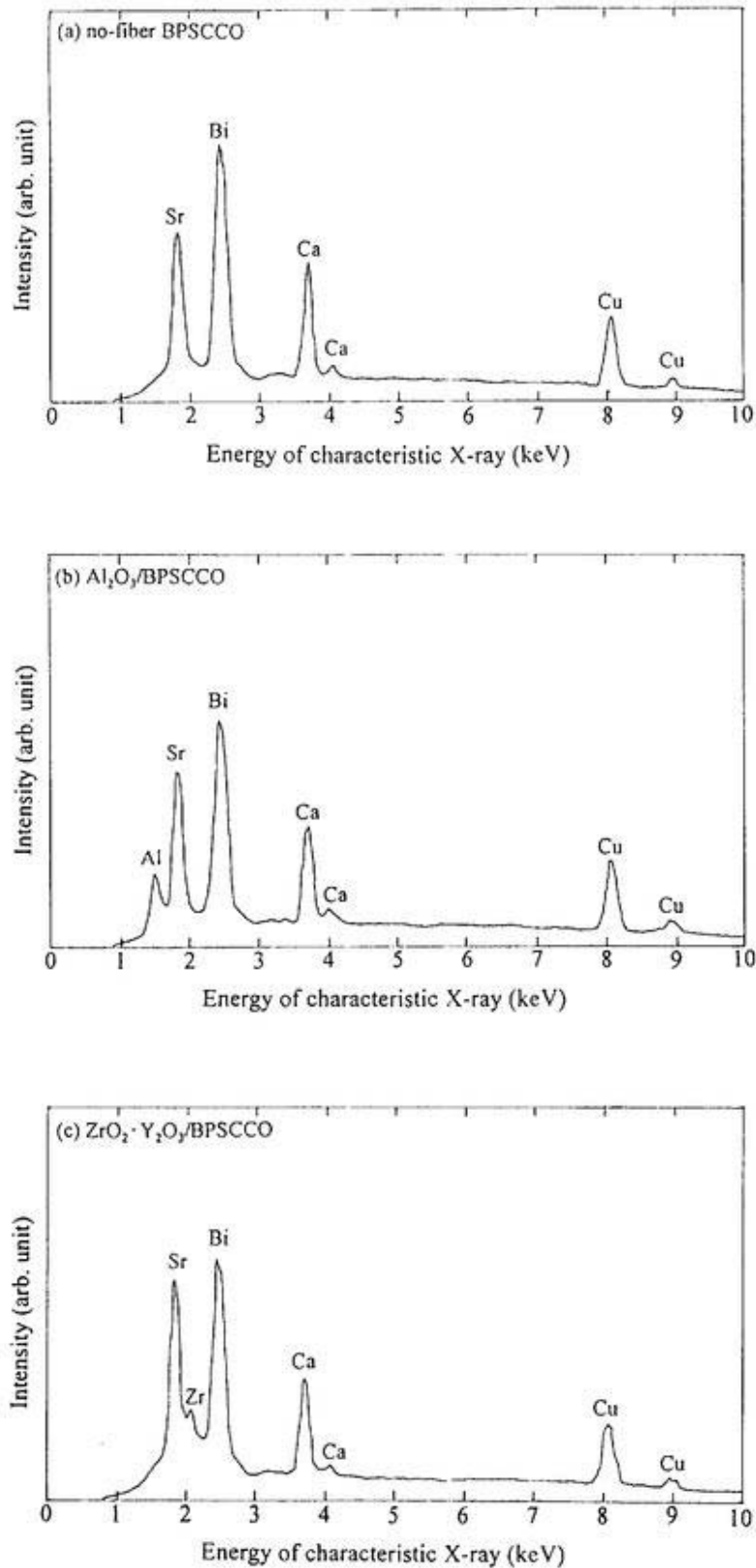


Fig. 3.4.1-2 Characteristic X-ray spectrum of no-fiber BPSCCO sample and short fiber/BPSCCO samples sintering at 1113 K for 90ks.

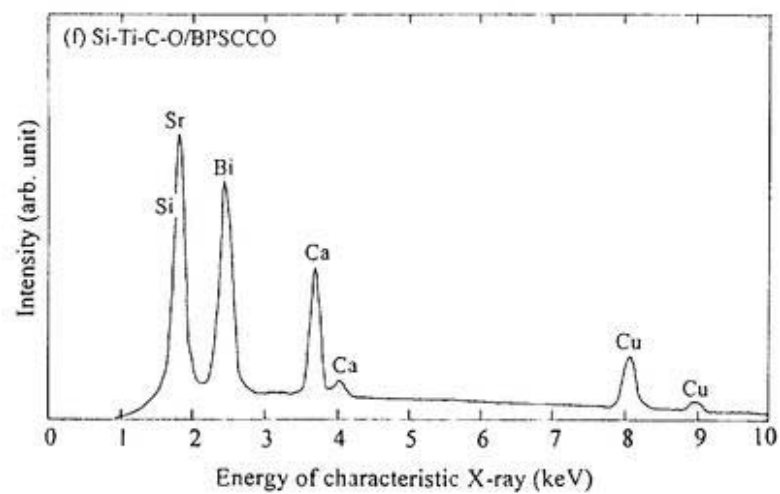
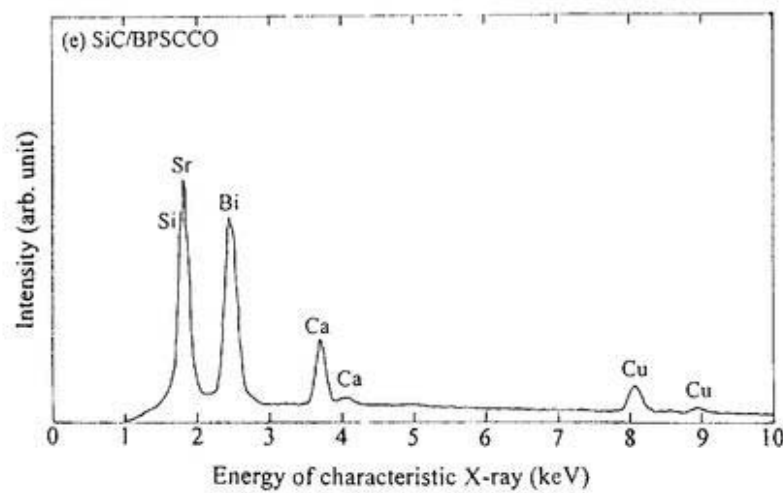
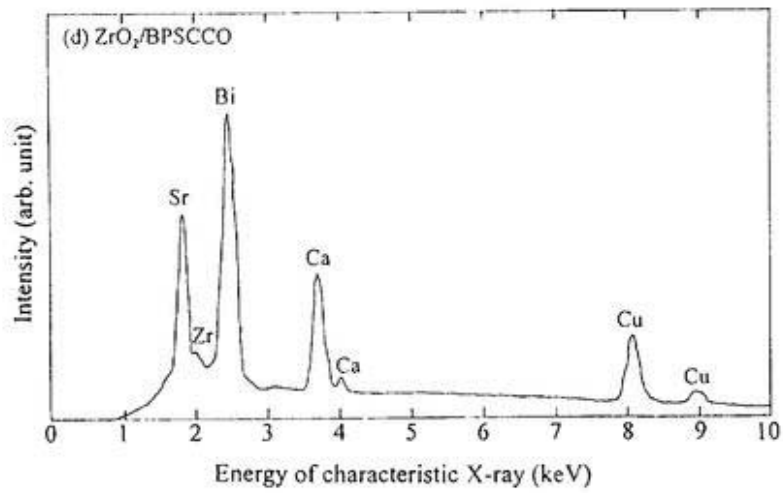


Fig. 3.4.1-2 Continued.

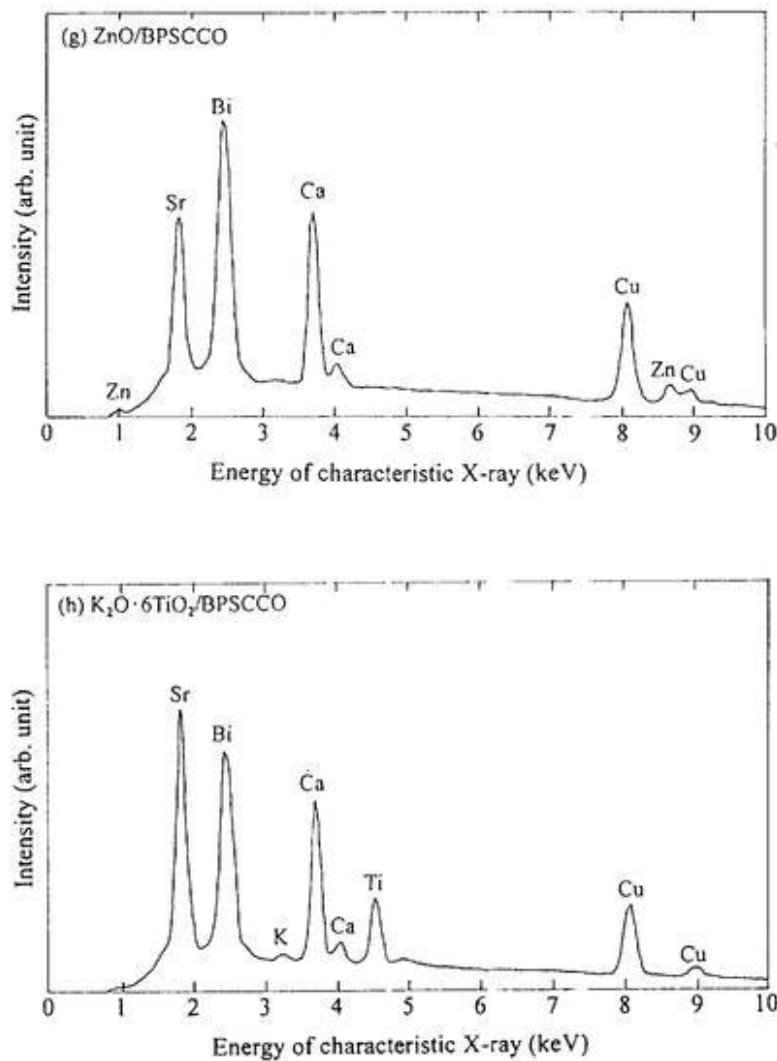


Fig. 3.4.1-2 Continued.

子定数を持つ物質の存在が、短繊維/BPSCCO 内において明らかに確認された。短繊維/BPSCCO 作製工程において、混合、成形、焼成後の加工の過程ではこのような異物の生成または混入は考えられないため、上述したように焼成中に短繊維とBPSCCO が反応し化合物が生成されたものと断定できる。

(b)の Al_2O_3 /BPSCCO においては $Sr_3Al_2O_6 \cdot 2H_2O$ 、(c)の $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ /BPSCCO および (d)に示す ZrO_2 /BPSCCO では $SrZrO_3$ が各々同定された。 ZrO_2 /BPSCCO の方が $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ /BPSCCO よりも $SrZrO_3$ のピークが高く出ていること、ならびに、前述した SEM 観察の結果から $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ /BPSCCO では繊維が確認されたものの、 ZrO_2 /BPSCCO

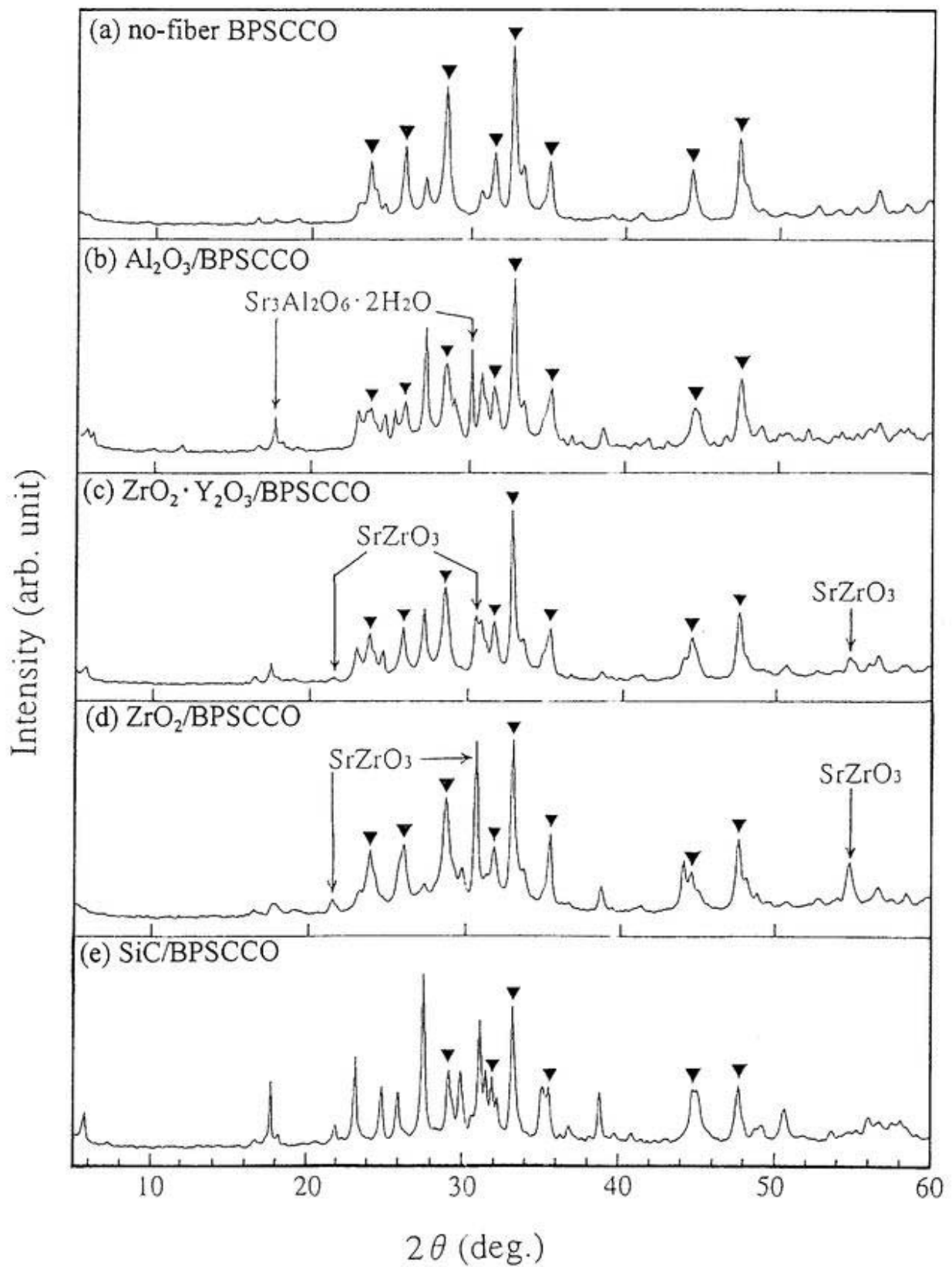


Fig. 3.4.1-3 Results of XRD analysis of no-fiber BPSCCO sample and short fiber/BPSCCO samples sintering at 1113 K for 90ks.

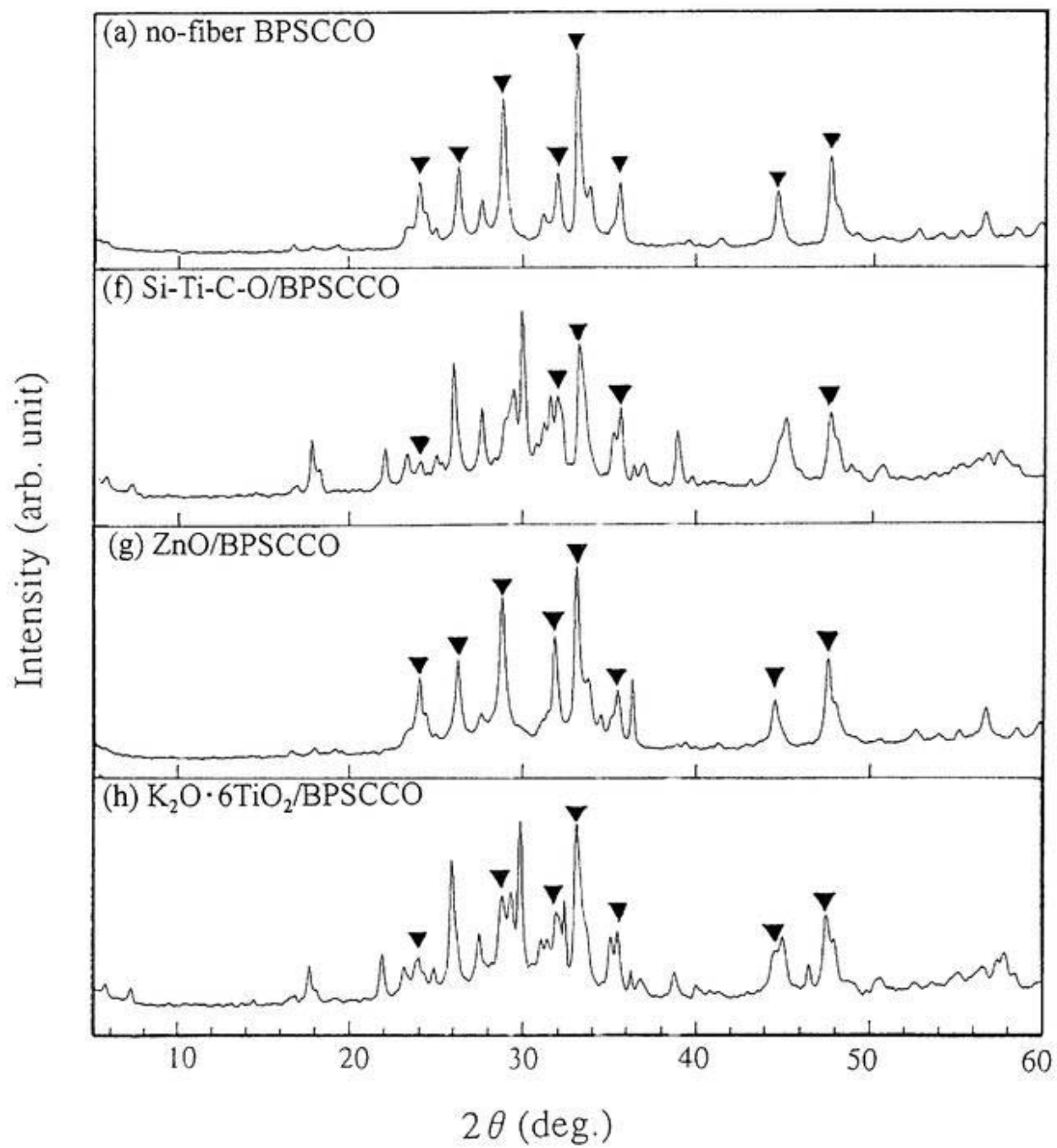


Fig. 3.4.1-3 Continued.

では消失していたことより、 ZrO_2 繊維の方が $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 繊維よりも Sr との反応が起こり易いことがわかる。 ZrO_2 繊維に Y_2O_3 を添加し $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 繊維にすることの本来の目的は、 ZrO_2 が 1373 K 付近まで加熱された時に単斜晶系から正方晶系に転移し大きな体積変化を起こすことが知られており、このような体積変化を起こさない等軸晶系にするために、 Y_2O_3 安定化剤を添加し安定化 ZrO_2 にすることである[3.17]。しかし、ここでの実験結果から、 Y_2O_3 は ZrO_2 と Sr の反応を抑制する効果も持ち合わせていると思われる。

(e)の SiC/BPSCCO、(f)の Si-Ti-C-O/BPSCCO および(h)に示す $K_2O \cdot 6TiO_2$ /BPSCCO は、BPSCCO マトリックス組織が変質していたことを前述したが、XRD スペクトルにおいても no-fiber BPSCCO とは大きく異なる多数のピークが確認された。一般的に、Si は Sr および Ca と反応し易い性質を持っており、また C は Sr との反応が起こり易いため、SiC/BPSCCO および Si-Ti-C-O/BPSCCO の XRD スペクトルは no-fiber BPSCCO と大幅に異なる結果となったと推測される[3.18]。 $K_2O \cdot 6TiO_2$ /BPSCCO については、過去に $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ の Sr サイトの K による置換[3.19]、および Cu サイトの Ti での置換により[3.20]、新たな超伝導相を得ようとする研究が行われていることから、 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 繊維中の K および Ti が各々 BPSCCO マトリックス中の Sr および Cu と置換するような反応が起こった可能性がある。また、(g)に示す ZnO/BPSCCO においては、やはり過去に BPSCCO や $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ の Cu サイトを Zn で置換した物質が試作されていることから、ZnO 繊維中の Zn と BPSCCO マトリックス中の Cu が置換するような反応も起こり得たと考えられる[3.21][3.22]。

短繊維および BPSCCO マトリックスの状態に及ぼす焼成温度の影響を調べるため、焼成温度が 1113 K で焼成時間が 90 ks のペレット状の短繊維/BPSCCO 試料において、短繊維が消失しなかった Al_2O_3 /BPSCCO および $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ /BPSCCO について、焼成温度を変化させた試料の SEM 観察を行った。 Al_2O_3 /BPSCCO の SEM 観察結果の一例を Fig. 3.4.1-4、 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ /BPSCCO における結果の一例を Fig. 3.4.1-5 に各々示す。ただし、これらの結果は、繊維の体積比が 5% のタイル状の短繊維/BPSCCO 試料を破断させ、その破面を観察したものである。 Al_2O_3 /BPSCCO、 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ /BPSCCO 両者とも、焼成温度が高いほど BPSCCO マトリックスの結晶粒の成

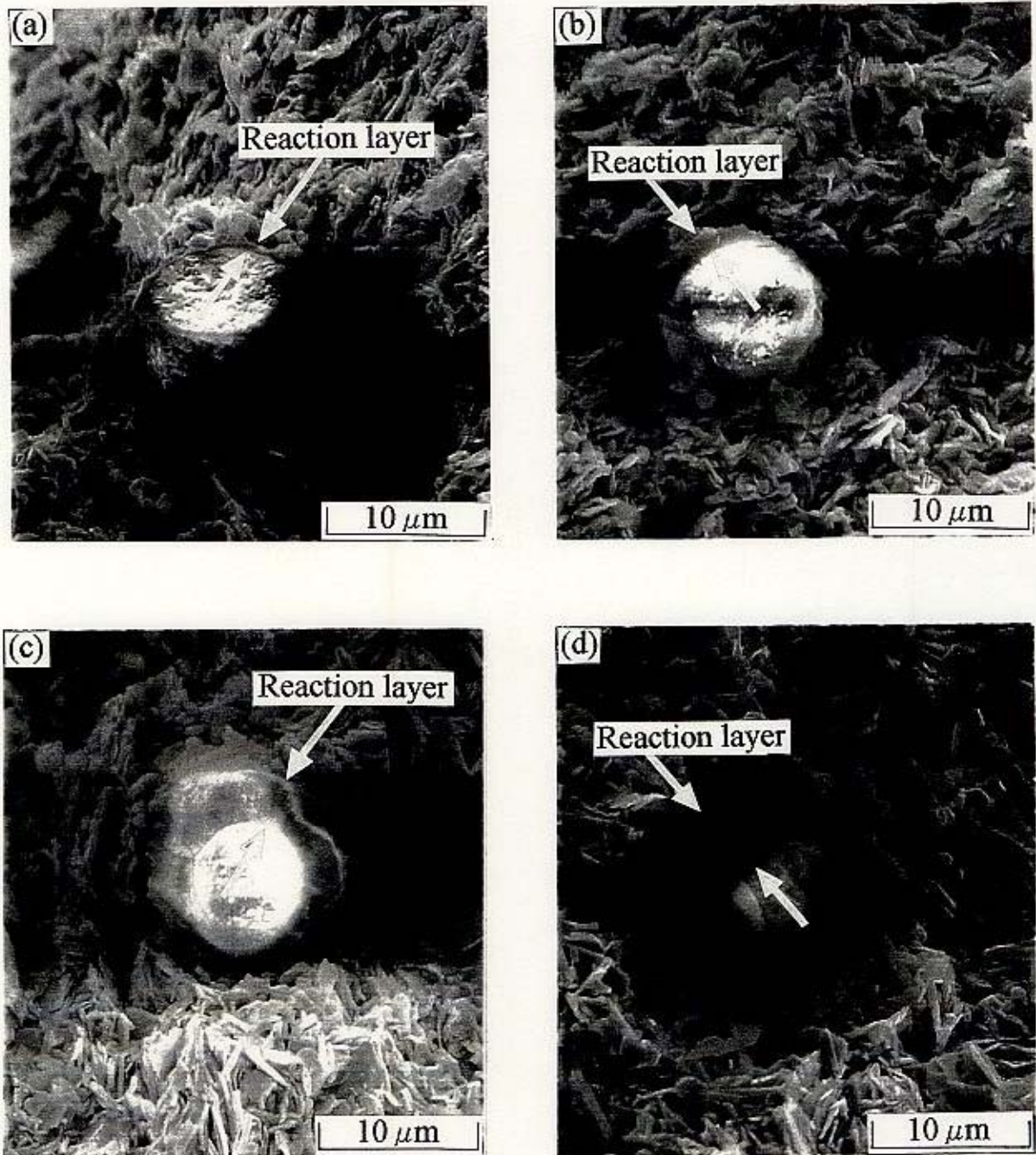


Fig. 3.4.1-4 SEM photographs of fracture surfaces of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$; (a) sintering at 1078 K for 90 ks, (b) sintering at 1088 K for 90 ks, (c) sintering at 1098 K for 90 ks, (d) sintering at 1108 K for 90 ks.

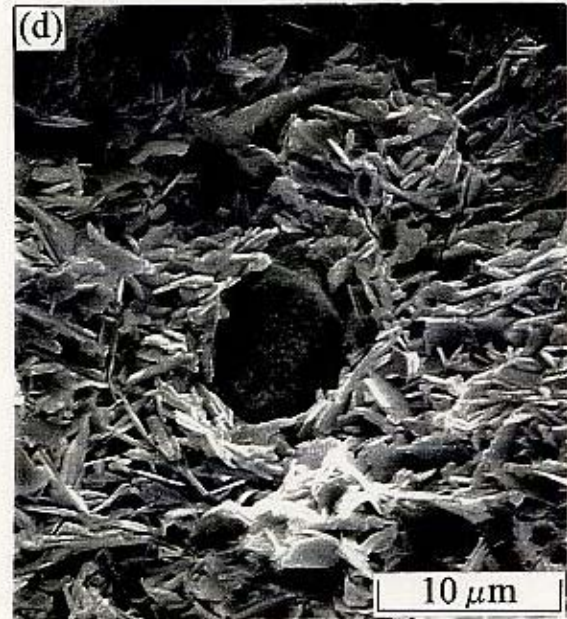
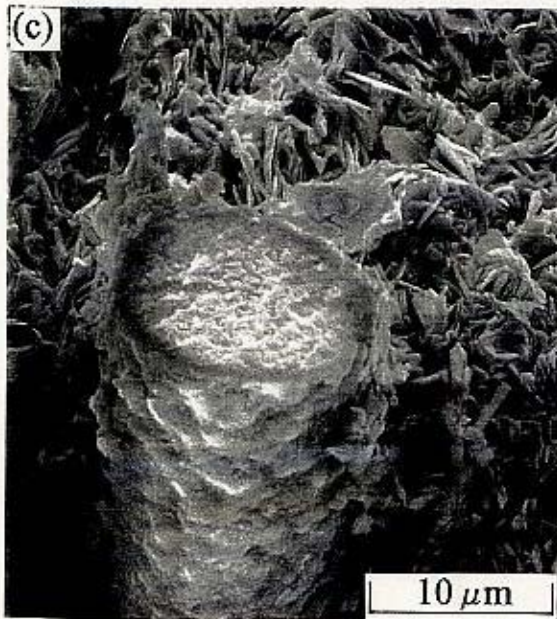
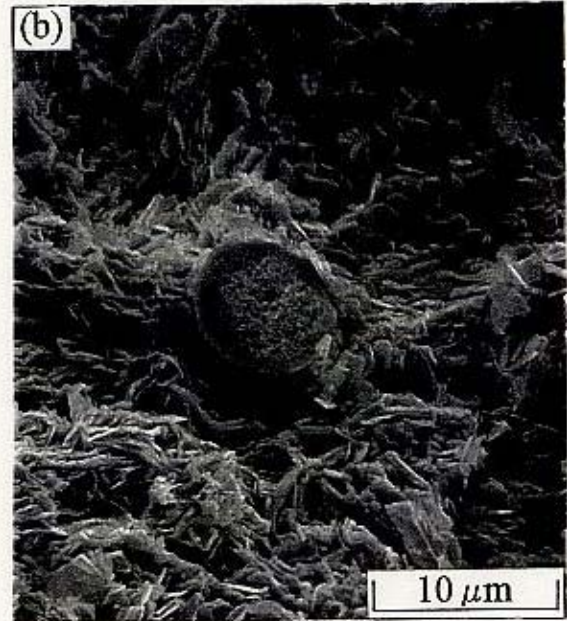
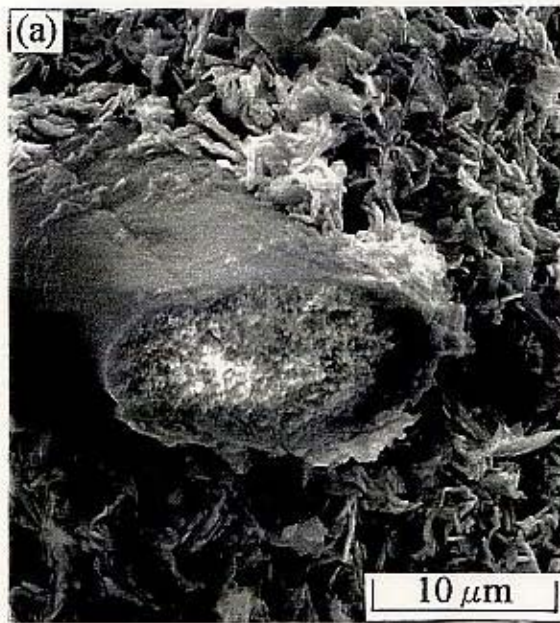


Fig. 3.4.1-5 SEM photographs of fracture surfaces of $ZrO_2 \cdot Y_2O_3/BPSCCO$; (a) sintering at 1078 K for 90 ks, (b) sintering at 1088 K for 90 ks, (c) sintering at 1098 K for 90 ks, (d) sintering at 1108 K for 90 ks.



Fig. 3.4.1-6 Photograph of $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ fibers by optical microscopy.

長が、促進されていることが認められる。 $Al_2O_3/BPSCCO$ においては、 Al_2O_3 短繊維の周囲に反応層が見られ、焼成温度が高くなると明らかに反応層の厚さが増加している。 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3/BPSCCO$ では、このような短繊維周囲の反応層は確認されない。また $ZrO_2 \cdot Y_2O_3/BPSCCO$ においては、各焼成温度で $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 短繊維の形状および直径に違いが認められる。しかし、これは Fig. 3.4.1-6 の $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 短繊維の光学顕微鏡写真に示したとおり、製品段階においてある程度の形状および直径のばらつきが存在するためである。

焼成温度と Al_2O_3 短繊維周囲の反応層の厚さとの関係を Fig. 3.4.1-7 に示す。これはそれぞれの焼成温度でのタイル状 $Al_2O_3/BPSCCO$ 試料の破面において、撮影位置の異なる数枚の SEM 写真から、反応層の厚さを実測した結果である。反応層の厚さは、明らかに焼成温度にほぼ比例しており、焼成温度が高いほど厚くなっている。更に焼成温度が 1108 K 以上になると反応層の厚さは $5 \mu m$ より大きくなり、 Al_2O_3 短繊維が焼成以前の状態（直径； $10 \mu m$ ）よりも膨張していることを示している。焼成温度が 1078 K と 1108 K で、焼成時間は共に 90 ks のタイル状 $Al_2O_3/BPSCCO$ の破面の、特性 X 線による Al と Sr の線分析の結果を Fig. 3.4.1-8 に示す。この結果

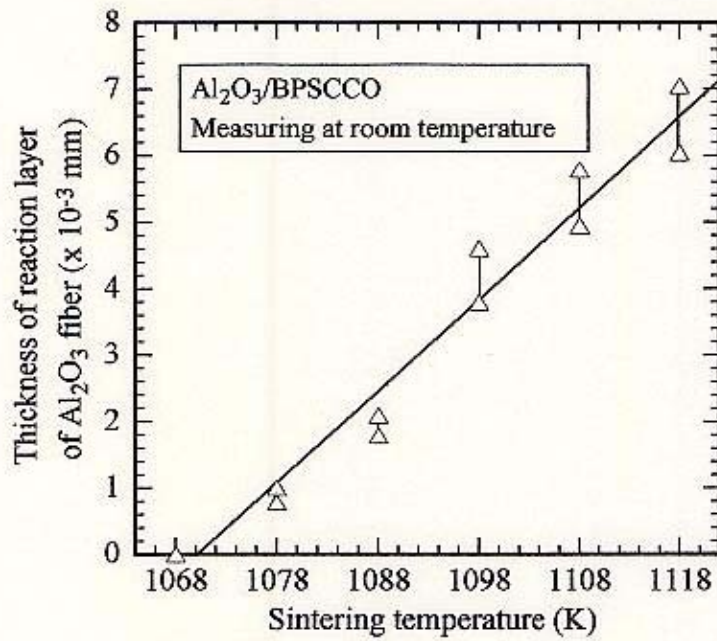


Fig. 3.4.1-7 Thickness of reaction layer of Al₂O₃ fibers in Al₂O₃/BPSCCO samples.

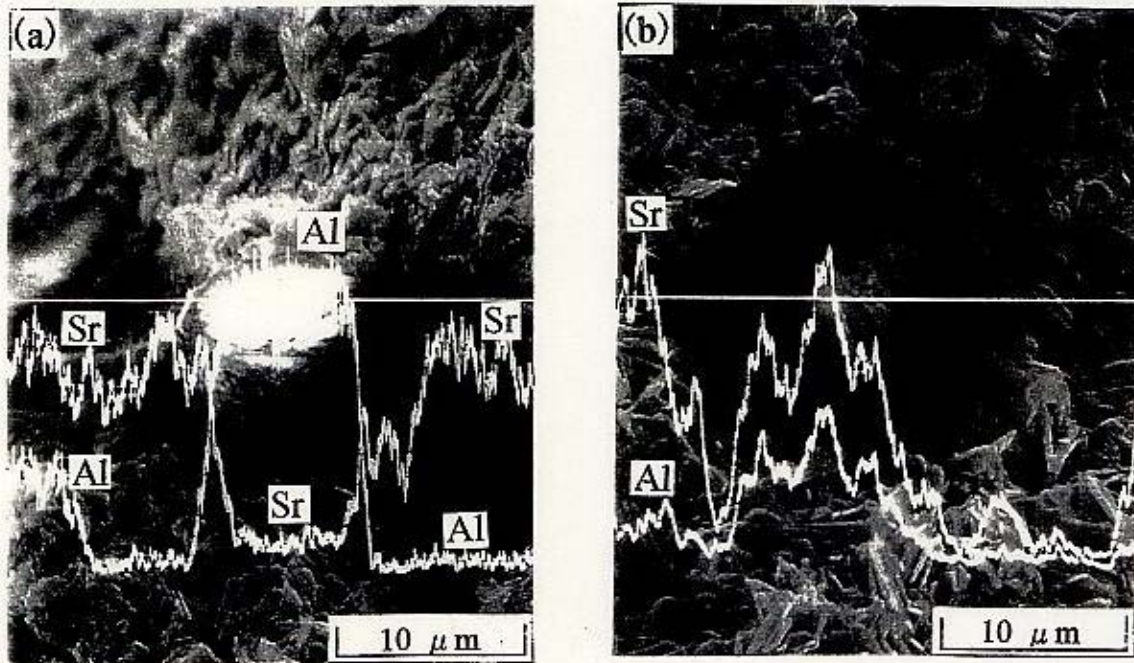


Fig. 3.4.1-8 Results of element analysis for Al, Sr on fracture surfaces of Al₂O₃/BPSCCO samples; (a) sintering at 1078 K for 90 ks, (b) sintering at 1108 K for 90 ks.

から、Sr は Al_2O_3 短繊維内に拡散しており、焼成温度が高くなると更に内部深くに拡散していることがわかる。前述した XRD の結果によれば、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ において、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成が確認されている。従って Al_2O_3 短繊維の周囲の変質層は、 Al_2O_3 短繊維と BPSCCO マトリックスが焼成中に反応し Sr が Al_2O_3 短繊維内に拡散してできたものであり、この反応層の中には $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ も含有されている可能性が高いと考えられる[3.23]。

3. 4. 2 超伝導特性

短繊維を添加したことによる超伝導特性への影響を調べるために、焼成温度 1113 K、焼成時間 90 ks の条件で作製したペレット状の短繊維/BPSCCO 試料（短繊維の体積比; 5%）および no-fiber BPSCCO 試料の、磁化特性を評価した。外部から 5×10^3 T の磁界を印加した状態で、試料温度変化に対する磁化を測定した結果を Fig. 3.4.2-1 に示す[3.23][3.24]。7 種類の短繊維/BPSCCO 全てが、no-fiber BPSCCO の T_c の約 108 K 付近以下で反磁性を示している。短繊維が残留していた $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ は試料温度が 80 K 付近以下では no-fiber BPSCCO とほぼ同等な反磁性の特性を示しているが、これ以外は no-fiber BPSCCO よりも弱い特性を示している。従って、短繊維を添加することにより、概ね BPSCCO の超伝導特性を低下させることがわかる。 SiC/BPSCCO および $\text{Si-Ti-C-O}/\text{BPSCCO}$ は、他の試料に比べ特に反磁性の性質が弱い。3. 4. 1 項で述べた、Si と Sr、Ca ならびに C と Sr との反応性が関係しているものと考えられる。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ は $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ と同様に繊維が残留していたが、 $\text{Si-Ti-C-O}/\text{BPSCCO}$ の次に弱い反磁性を示している。3. 4. 1 項の結果によれば、 Al_2O_3 短繊維内部に Sr が侵入し繊維の組織が変質していたが、同時に Al が BPSCCO マトリックス内に拡散したことも推測される。Al は Zr に比べ軽元素でありイオン半径も小さいため[3.25]、比較的によく拡散し磁化特性を劣化させたものと推察される。 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ は $\text{ZrO}_2/\text{BPSCCO}$ よりも反磁性の特性がかなり向上しているが、前項にて記述した、 ZrO_2 繊維に Y_2O_3 を添加したことによる ZrO_2 と Sr の反応抑制効果が発現していると思われる。

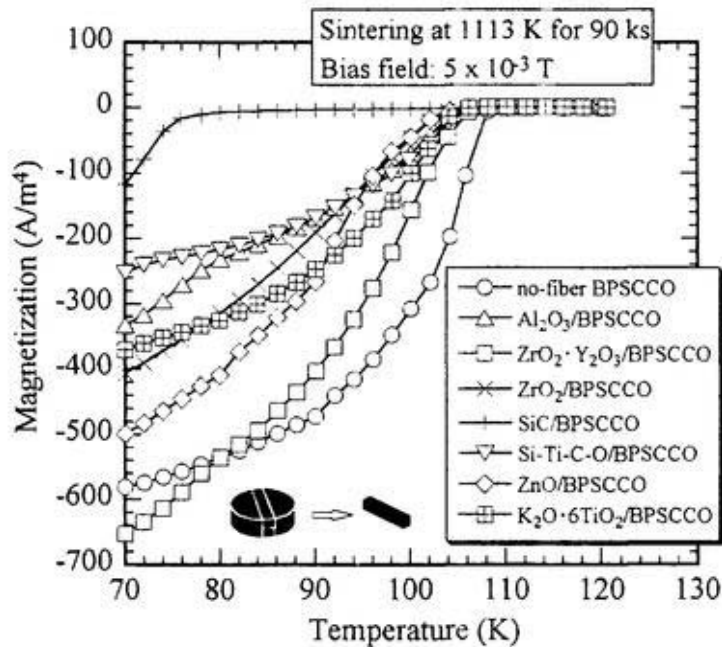


Fig. 3.4.2-1 Magnetization property of short fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO.

短繊維を添加したことによる電流－電圧特性および J_c の変化を、液体窒素中で4端子法により評価した。その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ および $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ は超伝導特性を示したが、他の試料は反磁性の性質を示していたにもかかわらず、電流－電圧特性において超伝導特性を示さなかった。つまり、前項において繊維が残留していた試料のみ、電流－電圧特性にて超伝導特性を示した。結果の一例として、1108 K x 90 ks の焼成条件で作製したタイル状の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 、および no-fiber BPSCCO の電流－電圧特性を Fig. 3.4.2-2 に示す。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ における短繊維の体積比は 5 % である。Fig. 3.4.2-2 に示した結果の焼成条件では、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ の J_c は no-fiber BPSCCO とほぼ同等であるが、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ の J_c は no-fiber BPSCCO の約 10 % となり大幅に超伝導特性が劣化していることがわかる。

反磁性を示したにもかかわらず、液体窒素温度における電流－電圧特性の測定において超伝導特性を示さなかった $\text{ZrO}_2/\text{BPSCCO}$ 、 SiC/BPSCCO 、 $\text{Si-Ti-C-O}/\text{BPSCCO}$ 、 ZnO/BPSCCO 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2/\text{BPSCCO}$ については、次のように考察できる。前項の

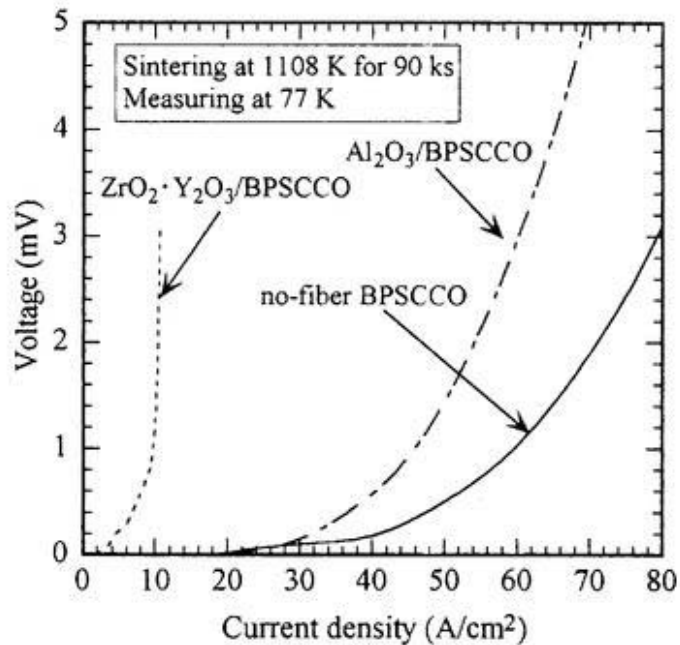
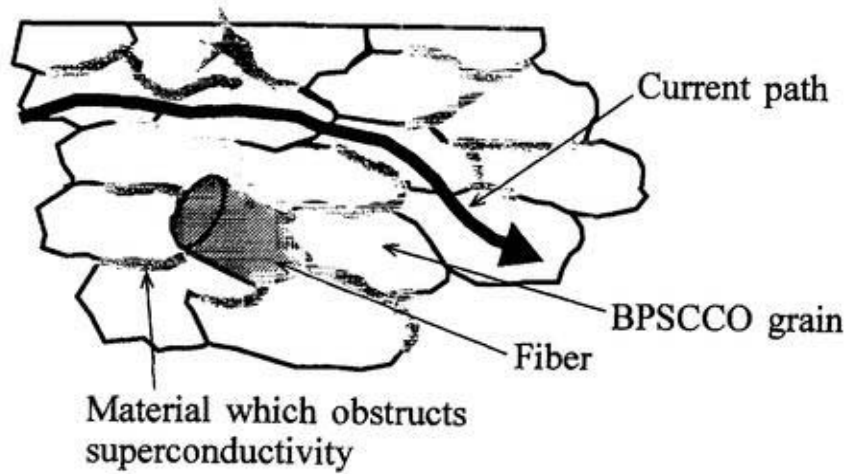


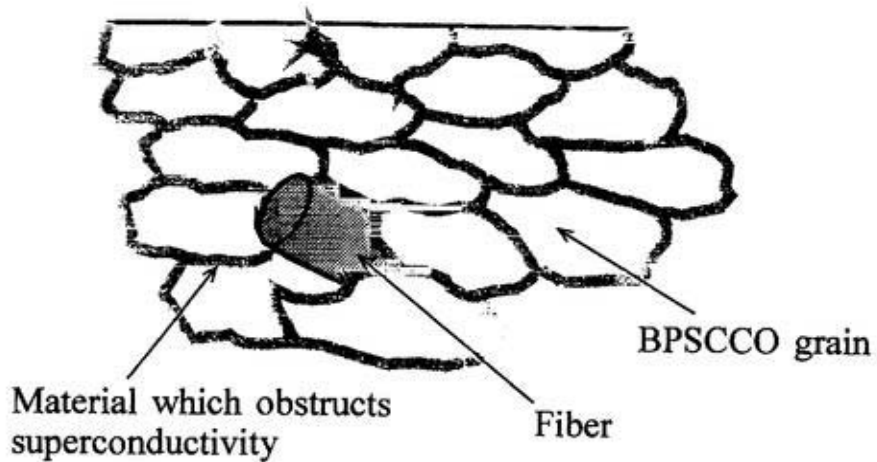
Fig. 3.4.2-2 Voltage-current density curves of short fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO samples at 77 K.

Fig. 3.4.1-3 の XRD の結果等から、短繊維/BPSCCO では、焼成中に短繊維と BPSCCO マトリックスの反応による化合物が生成されているが、BPSCCO の結晶粒は残存している。短繊維/BPSCCO の試料温度が約 108 K 以下で反磁性を示すことから、超伝導特性を示す BPSCCO の結晶粒 (Bi-2223 相) の残存は明白である。従って、繊維と BPSCCO マトリックスの反応によって生成された化合物が、BPSCCO の超伝導特性を阻害していることが明らかである。これらのことから、電流-電圧特性において超伝導体としての特性を示さなかった短繊維/BPSCCO は、この化合物 (以下、超伝導阻害物質) が BPSCCO 結晶粒を取り囲むような状態になっているものと考えられる。そのために、試料内部に BPSCCO 超伝導相 (Bi-2223 相) が存在するにもかかわらず、電流通路が超伝導阻害物質により遮断されたものと推察される。この状態を Fig. 3.4.2-3 に模式的に示す。

焼成時間を 90ks で一定とし、焼成温度を 1068~1118 K と変化させて作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 、および、no-fiber BPSCCO の J_c を Fig. 3.4.2-4



(a) In case of superconductive samples.



(b) In case of non-superconductive samples.

Fig. 3.4.2-3 Illustration of state of fibers and BPSCCO grains in short fiber/BPSCCO which is considered by the results of XRD analysis, magnetization properties and voltage-current density curves measured at 77 K.

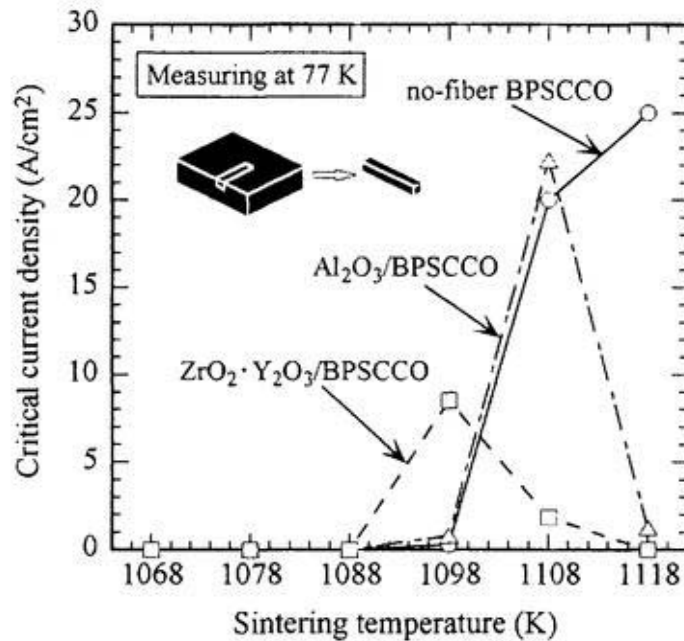


Fig. 3.4.2-4 Critical current density of short fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO.
(Sintering time; 90 ks.)

に示す[3.23]。この結果もタイル状試料のものであり、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ および $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ における短繊維の体積比は5%とした。焼成温度が1088 K以下の場合においては、no-fiber BPSCCO も含めいずれの試料も超伝導特性を示さない。no-fiber BPSCCO は焼成温度の上昇に伴い J_c が大きくなるが、これは第2章で述べたとおり、焼成温度が高いほど BPSCCO の結晶粒の成長が促進されるためであると考えられる。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ では、ある特定の焼成温度で J_c が最大となり、それ以上の焼成温度では J_c が減少に転じる。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ について、 J_c の最大値は、焼成温度が1108 Kの時の22 A/cm²であり、これは前項の Fig. 3.4.1-7 の結果によれば、 Al_2O_3 短繊維の反応層が繊維断面のほぼ全域に広がり始める焼成温度である。このことから焼成温度が1098~1108 Kの範囲に、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ が超伝導特性を示し、なおかつ Al_2O_3 短繊維に未反応層が残留している領域が存在すると推測される。一方、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ では焼成温度が1098 Kにおいて J_c は最大値の8.5 A/cm²を示しており、この焼成温度においては no-fiber BPSCCO の J_c

を上回る結果となっている。これは使用している電気炉が、炉内の場所に対して±約3Kの温度分布を持ち、 $100\text{ mm}^W \times 150\text{ mm}^L \times 100\text{ mm}^H$ という炉内の寸法に対し、約 $40\text{ mm}^W \times$ 約 $50\text{ mm}^L \times$ 約 7 mm^T のタイル状短繊維/BPSCCOを焼成する場合、試料の切り出し位置による焼成温度のばらつきが考えられる。すなわち、 J_c を測定した $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 試料の真の焼成温度はもう少し高かった可能性がある。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ では焼成温度が高くなると Al_2O_3 短繊維の反応層が増大することを考慮すると、短繊維/BPSCCOにおいては焼成温度の上昇に伴い、短繊維とBPSCCOの反応による超伝導阻害物質の生成量が増加すると思われる。従って、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ において、ある焼成温度で J_c が最大となりそれより高焼成温度では J_c が低下することは、焼成温度が高いほどBPSCCOマトリックスの超伝導特性は向上するが超伝導阻害物質の生成量も増加して行き、ある焼成温度以上になると超伝導阻害物質の影響がBPSCCO結晶粒成長の効果よりも大きくなり、結果として J_c が低下するものと考えられる。

3. 4. 3 機械的特性

BPSCCOへの短繊維の添加による機械的特性への影響を調べるため、液体窒素温度での電流-電圧特性において、超伝導体としての特性を示した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ および $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ と、no-fiber BPSCCOについて室温での3点曲げ試験を行った。試験片は、約 $40\text{ mm}^W \times$ 約 $50\text{ mm}^L \times$ 約 7 mm^T のタイル状の試料から切り出した。応力-たわみ曲線の一例をFig. 3.4.3-1に示す。短繊維/BPSCCO、no-fiber BPSCCOともに、荷重の低い範囲では下に凸の曲線となるが、荷重が増加するに伴いほぼ直線的な特性を示すようになり、最後は脆性的に破断している。破壊は瞬時に発生し、試験片は完全に二分され左右に飛び散るように破断した。第2章、2.4.2項でも述べたが、荷重負荷開始直後に非線形の挙動を示すのは、荷重負荷点および支持点が理想的な線接触とならず片当たりのような状態になっているために現れたものと思われる。荷重の増加に伴い試験片が次第に弾性的に矯正されほぼ理想的な線接触となり、それ以降、弾性的な線形の特性を示すようになったものと考えられる。

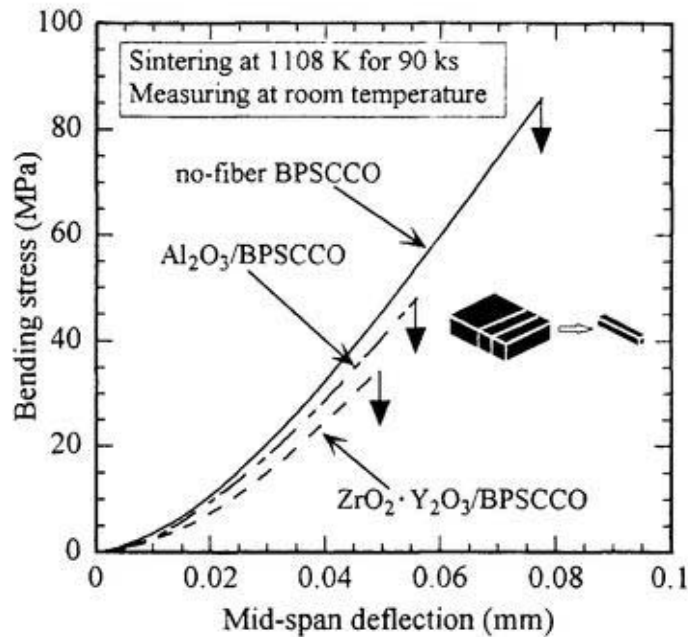


Fig. 3.4.3-1 Bending stress vs. mid-span deflection of short fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO at room temperature.

焼成時間を 90 ks で一定とし、焼成温度を 1068～1118 K と変化させて作製した Al₂O₃/BPSCCO、ZrO₂·Y₂O₃/BPSCCO、および、no-fiber BPSCCO の曲げ強度の測定結果を Fig. 3.4.3-2 に示す[3.23][3.26]。なお、Al₂O₃/BPSCCO、ZrO₂·Y₂O₃/BPSCCO の繊維の体積比は 5 % である。no-fiber BPSCCO の曲げ強度が 58～88 MPa であったのに対し、Al₂O₃/BPSCCO は 38～53 MPa であり、ZrO₂·Y₂O₃/BPSCCO では 38～74 MPa となった。全ての焼成条件において短繊維/BPSCCO は no-fiber BPSCCO よりも低い曲げ強度となっており、短繊維の添加は強度を弱める作用を及ぼすことが明らかとなった。

剛性の測定結果を Fig. 3.4.3-3 に示す[3.23][3.26]。なお、測定した試料は、曲げ強度を測定した試料と同じものである。1098～1108 K より低い焼成温度においては、焼成温度が高くなるほど剛性が上昇している。これは焼成温度が低い場合にはヤング率の低い化合物が生成され、焼成温度が高くなるにつれてその化合物の量が低下するためであると思われる。更に焼成温度が 1118 K まで高くなると、逆に剛性が低

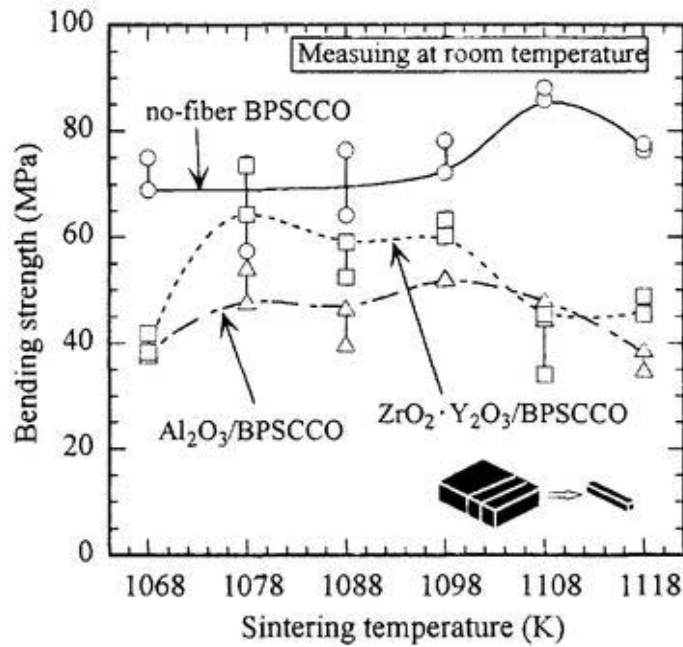


Fig. 3.4.3-2 Bending strength of short fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO at room temperature. (Sintering time; 90 ks.)

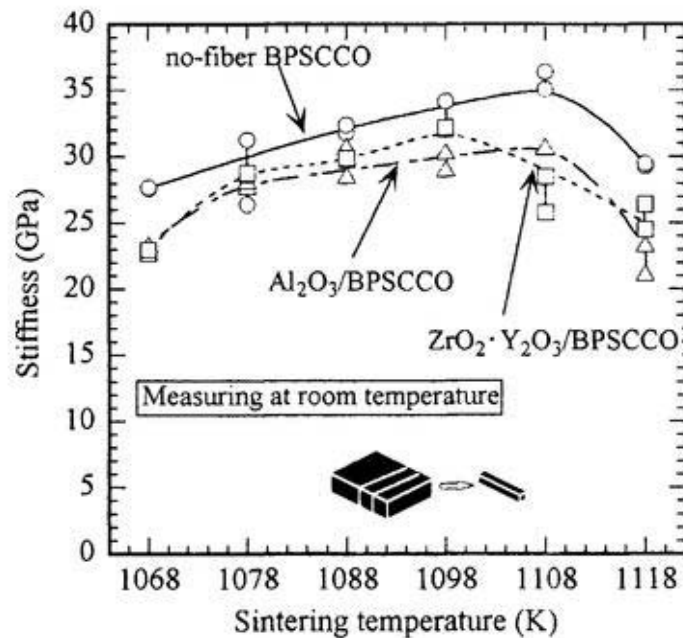


Fig. 3.4.3-3 Stiffness of short fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO at room temperature. (Sintering time; 90 ks.)

下しているが、これは非等方的な形状（鱗片状）をした BPSCCO 結晶粒の寸法が大きくなることにより、結晶粒間の空隙の体積が増えたためと考えられる。no-fiber BPSCCO が 26~36 GPa という剛性を示したのに対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ は 23~31 GPa であり、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ においては 23~32 GPa という値を示した。全ての焼成条件において短繊維/BPSCCO の剛性は no-fiber BPSCCO よりも低い値となっており、短繊維の添加は剛性を低下させるように影響することが明らかになった。

短繊維の体積比を 10 %にした短繊維/BPSCCO の、室温における 3 点曲げ試験を行った。焼成温度 1078 K、焼成時間 90 ks の条件で作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ および $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ について、繊維の体積比と強度との関係を Fig. 3.4.3-4 に、繊維の体積比と剛性との関係を Fig. 3.4.3-5 に示す。短繊維の添加量を増やすと、強度および剛性が低下している。このことから前述した短繊維の添加による機械的特性低下作用は、添加量を増やすことにより増大することが明らかとなった。

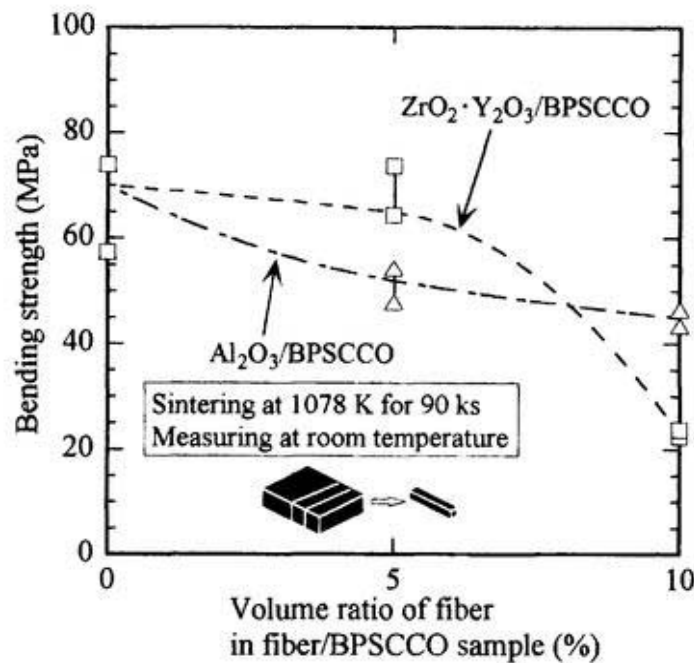


Fig. 3.4.3-4 Change in bending strength against volume ratio of the short fiber in short fiber/BPSCCO.

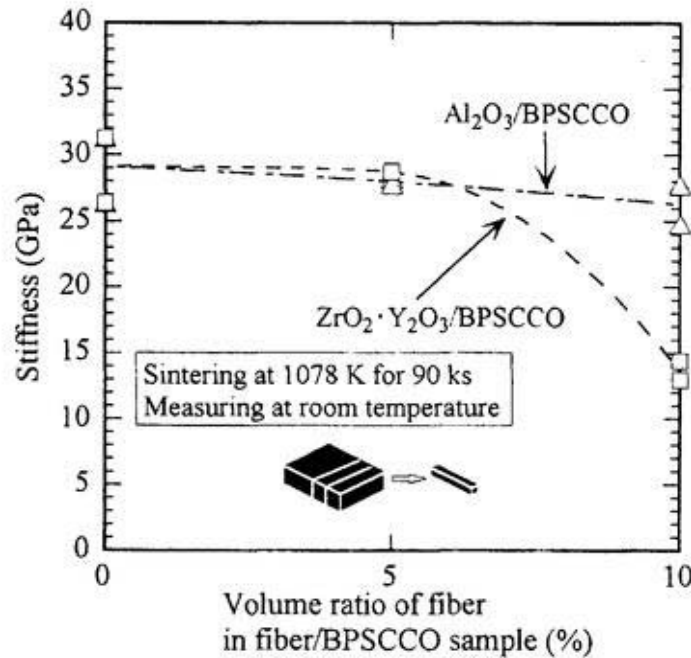


Fig. 3.4.3-5 Change in stiffness against volume ratio of the short fiber in short fiber/BPSCCO.

短繊維/BPSCCO の成形圧力を変化させ、短繊維と BPSCCO マトリックス界面の整合性の変化により、機械的特性がどのように変化するかについて検討した。CIP 成形圧力を 490 MPa まで増大させ、焼成温度 1078 K、焼成時間 90 ks の条件で作製した Al₂O₃/BPSCCO および ZrO₂·Y₂O₃/BPSCCO (ともに短繊維の体積比は 5%)、ならびに no-fiber BPSCCO の、室温における 3 点曲げ試験を行った。CIP 成形圧力と曲げ強度との関係を Fig. 3.4.3-6 に、CIP 成形圧力と剛性との関係を Fig. 3.4.3-7 に示す。CIP 成形圧力を増加させると、no-fiber BPSCCO の機械的特性は大幅に向上した。前述した Table 3.2-3 の密度測定結果によれば、CIP 成形圧力が 294 MPa の場合に比べ、490 MPa の時は約 20% 密度が上昇しており、このことから内部の空隙が減少し結晶粒間の結合面積が増大したため機械的特性が向上したものと考えられる。一方、CIP 成形圧力を 294 MPa から 490 MPa に上昇させたことで、Al₂O₃/BPSCCO では約 5%、ZrO₂·Y₂O₃/BPSCCO においては約 10% 密度が上昇しているものの、強度および剛性は顕著な変化を示していない。従って、成形圧力を上昇させることにより高

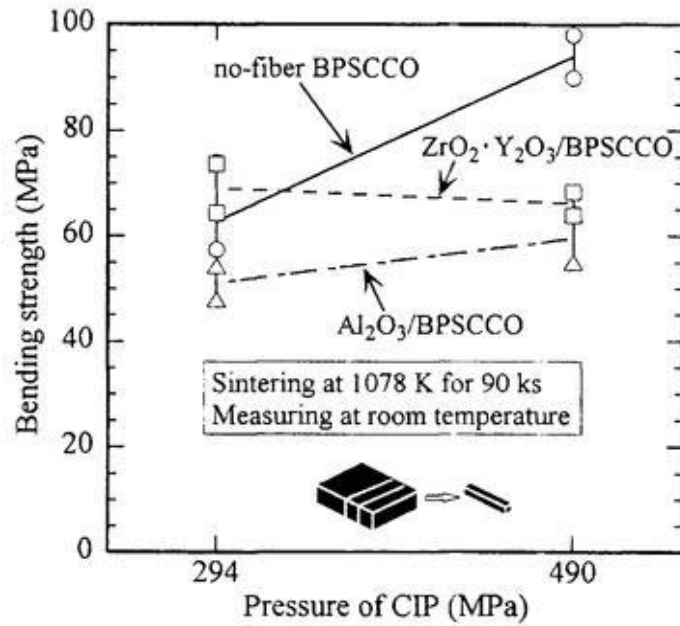


Fig. 3.4.3-6 Relation between bending strength and pressure of CIP of short fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO.

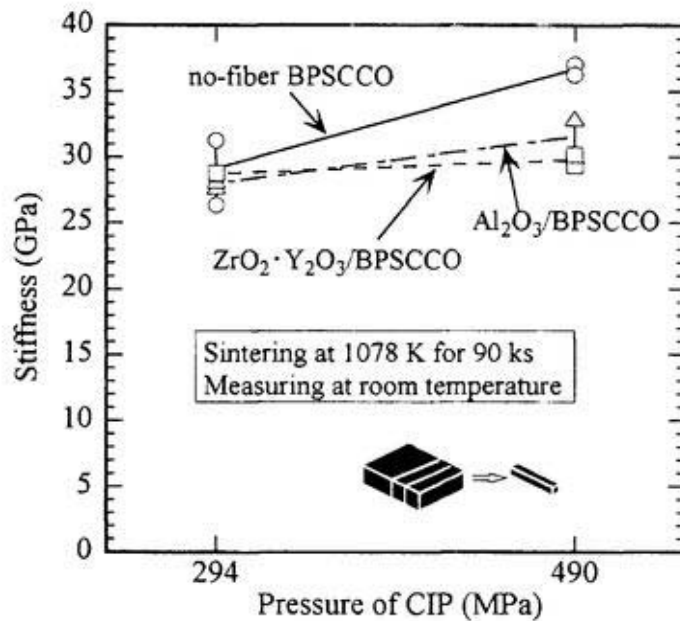


Fig. 3.4.3-7 Relation between stiffness and pressure of CIP of short fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO.

密度化させても、短繊維が機械的特性を低下させる作用については何ら変化しないことが明らかとなった。

1078 K x 90 ks で焼成した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ （ともに短繊維の体積比は 5 %）、no-fiber BPSCCO の、室温ならびに液体窒素温度（77 K）における曲げ強度の結果を Fig. 3.4.3-8 に示す。液体窒素温度における 3 点曲げ試験は、ロードセルを除く試験治具全体を、液体窒素に浸漬した状態で実施した。液体窒素温度まで冷却した no-fiber BPSCCO の曲げ強度は、室温での値の約 150 %まで上昇しているが、低温になるほど原子間の結合力が大きくなるためであると思われる。これに対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ では室温と液体窒素温度でほぼ等しい強度を示し、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ においては液体窒素温度における強度は室温での値の約 50 %まで低下した。液体窒素温度において、短繊維/BPSCCO の曲げ強度は no-fiber BPSCCO の約 30~50 %となっており、短繊維添加による強度低下の影響は液体窒素温度において顕著になることがわかった。

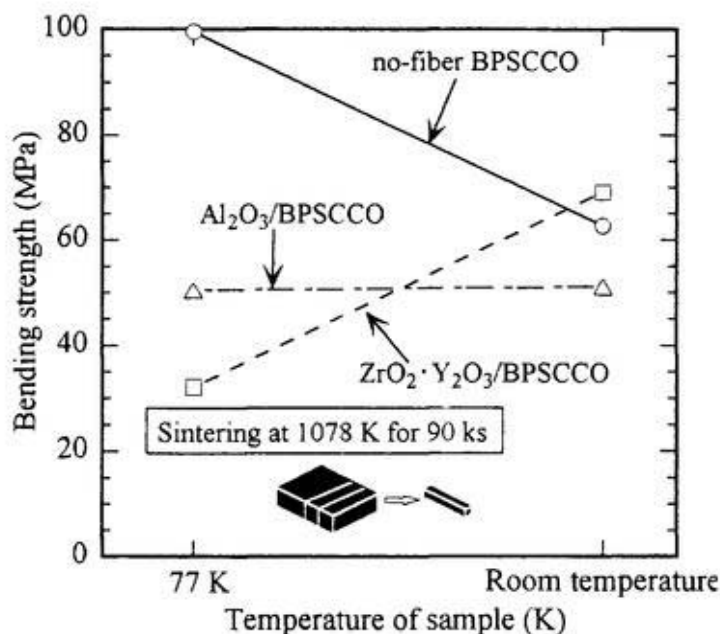


Fig. 3.4.3-8 Bending strength of short fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO at room temperature and 77 K.

3点曲げ試験後の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ および $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 破面の SEM 観察によれば、折損した短繊維、短繊維の引き抜けおよびその跡が認められる。Fig. 3.4.3-9 に破面観察の一例として、焼成温度 1088 K、焼成時間 90 ks の条件で作製した試料（短繊維の体積比；5 %）の破面における、短繊維の存在する領域、ならびに、短繊維の引き抜けた跡の部分の SEM 写真を示す[3.27]。(a)に示す Al_2O_3 短繊維の断面や表面には、前述した反応層が見られる。また、(b) ならびに(d)に示す短繊維の引き抜けた跡の部分の SEM 写真から、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ および $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ ともに、短繊維の引き抜け跡の BPSCCO マトリックスの表面は大変粗いことが確認される。これは BPSCCO 結晶粒の形状が鱗片状であるという、BPSCCO 本来の性質に起因しており、CIP 成形圧力を増大させても、また液体窒素温度まで冷却しても、状況は変化しないと考えられる。従って、短繊維と BPSCCO マトリックスの界面における密着性は、あまり良好でなかったことが予想される。

短繊維を一方向にそろえて添加した複合材料の強度 σ_c および剛性 E_m は、一般に次式で表される[3.1]。

$$\sigma_c = \sigma_f \left(1 - \frac{L_c}{2L_f} \right) V_f + \sigma_m V_m \quad (3.4.3-1)$$

$$E_c = E_f \left(1 - \frac{L_c}{2L_f} \right) V_f + E_m V_m \quad (3.4.3-2)$$

ただし、 σ_f ；短繊維の破断応力

σ_m ；短繊維の破断ひずみにおいて発生するマトリックス中の応力

E_f ；短繊維の剛性

E_m ；マトリックスの剛性

L_c ；短繊維の臨界長さ

L_f ；短繊維の長さ

V_f ；短繊維の体積比

V_m ；マトリックスの体積比

これらの式によれば、 $2L_f > L_c$ ならば短繊維は強化材となり得るが、 $2L_f < L_c$ の場合にはマトリックスから短繊維に十分な応力の伝達がなされず、強度および剛性を

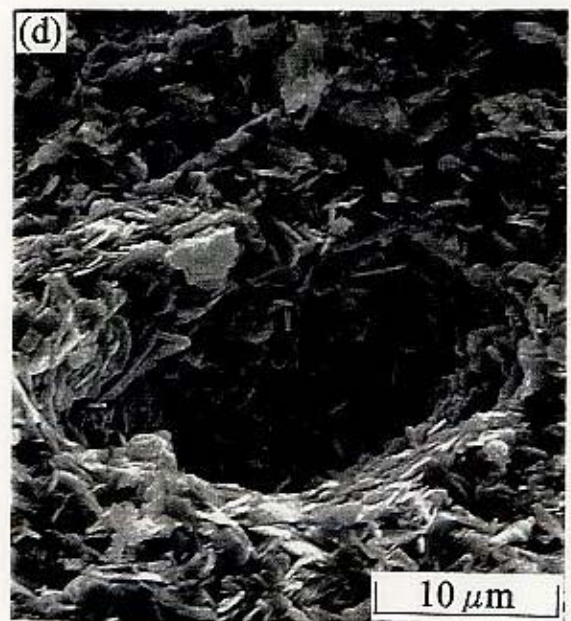
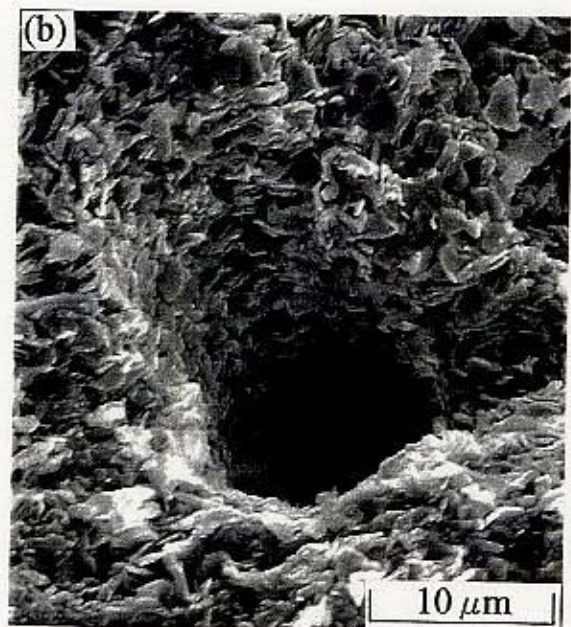


Fig. 3.4.3-9 SEM photographs of fracture surfaces of short fiber/BPSCCO samples sintering at 1088 K for 90 ks; (a) Al₂O₃/BPSCCO (area fiber existed), (b) Al₂O₃/BPSCCO (area fiber was pulled out), (c) ZrO₂·Y₂O₃/BPSCCO (area fiber existed), (d) ZrO₂·Y₂O₃/BPSCCO (area fiber was pulled out).

低下させてしまうことになる。本研究では短繊維の方向はランダムであるから、(3.4.3-1)式および(3.4.3-2)式をそのまま適用することはできないが、定性的に考察すれば短繊維の長さが短か過ぎたために、短繊維/BPSCCO は no-fiber BPSCCO よりも強度および剛性が低下した可能性がある。

また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ および $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ の破面観察の結果から、 Al_2O_3 、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ 等の短繊維と BPSCCO マトリックスの界面接着強度が低かったものと思われる。従って短繊維が強化材として働かず、むしろポイドのような欠陥として作用したと考えられ、そのため短繊維/BPSCCO の剛性が no-fiber BPSCCO よりも低下したものと推察される。更に、短繊維/BPSCCO に応力が働いた時、この欠陥に応力集中が発生し強度の低下を引き起こしたものと推測される。このような状態を Fig. 3.4.3-10 に模式的に示す。また、このように考えれば、Fig. 3.4.3-4 および Fig. 3.4.3-5 に示した短繊維の体積比増大に伴う機械的特性の低下は、試料内における欠陥の増加として理解される。

以上より、短繊維の長さが短すぎたこと、ならびに、短繊維と BPSCCO マトリックスの界面密着性の不良が、短繊維を添加したことによる機械的特性低下の原因で

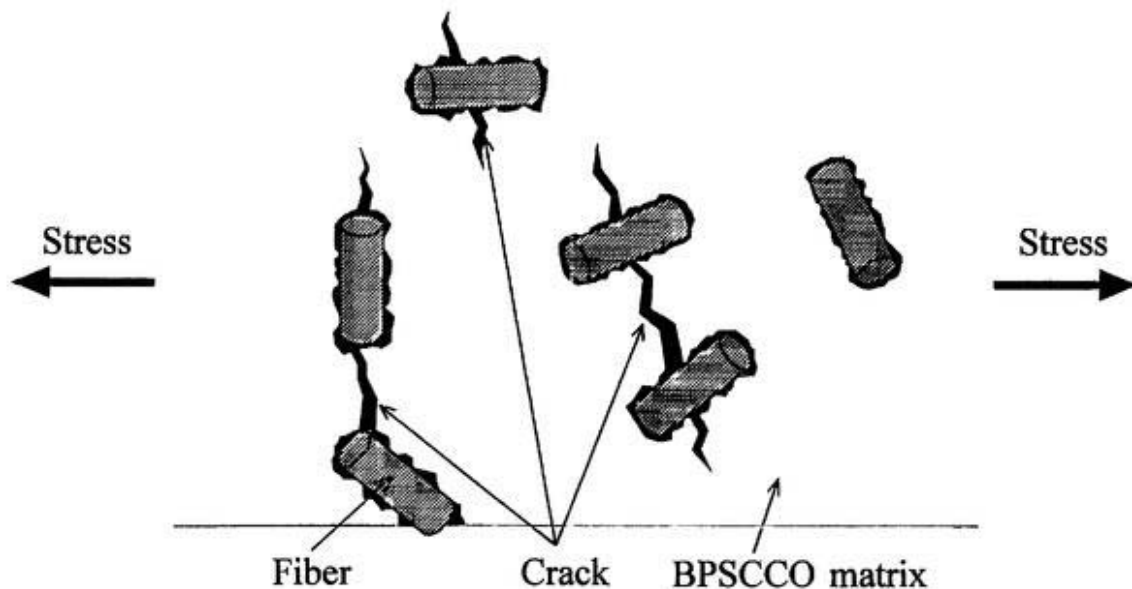


Fig. 3.4.3-10 Illustration of state that crack propagate in short fiber/BPSCCO.

はないかと考えられる。従って、繊維を強化材として有効に作用させるためには、BPSCCO マトリックスとの界面接着の効果を向上させる必要がある。また、焼成中の繊維の反応および変質を、抑制しなければならない。

3. 5 結言

BPSCCO 高温超伝導体の等方かつ一様な機械的特性の改質を想定し、BPSCCO バルクに短繊維（直径；約 3~10 μm 、長さ<約 500 μm ）を均一に添加した試料を作製した。添加する短繊維は、高温でも使用可能な Al_2O_3 、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2 、 SiC 、 Si-Ti-C-O 、 ZnO 、 $\text{K}_2\text{O}\cdot 6\text{TiO}_2$ の 7 種類のセラミック短繊維を選定した。

短繊維/BPSCCO の微視的構造観察を行った結果、 Al_2O_3 /BPSCCO および $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ /BPSCCO のみ短繊維が消失せず残留した。ただし、 Al_2O_3 /BPSCCO においては Al_2O_3 短繊維の周囲に反応層が認められ、その厚さは焼成温度の上昇に伴い増大した。これら以外の試料では短繊維は消失していた。XRD によれば、短繊維/BPSCCO では no-fiber BPSCCO 以外のピークが多数観測され、焼成中の短繊維と BPSCCO マトリックスの反応によると思われる化合物の生成が明らかとなった。

短繊維添加による BPSCCO の超伝導特性への影響を調べるため、短繊維/BPSCCO の磁化特性および電流-電圧特性を測定した。全ての試料が約 108 K 付近以下の温度で反磁性を示したが、no-fiber BPSCCO よりも特性は低下していた。従って前述した化合物は超伝導特性を阻害する物質であると考えられる。電流-電圧特性においては Al_2O_3 /BPSCCO、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ /BPSCCO のみ超伝導特性を示し、焼成温度の上昇に伴い J_c が増加し、ある焼成温度で最大となり、それ以上の焼成温度では減少に転じた。このことから、上記超伝導阻害物質の影響は焼成温度が高いほど大きくなるものと思われる。なお、電流-電圧特性において超伝導特性を示さなかった試料は、BPSCCO 結晶粒をこの超伝導阻害物質が取り囲むように存在したものと推察される。

BPSCCO への短繊維の添加が機械的特性に及ぼす影響を検討するため、 Al_2O_3 /BPSCCO および $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ /BPSCCO の 3 点曲げ試験を実施した。強度、剛性ともに短繊維/BPSCCO における値は、no-fiber BPSCCO よりも低下した。破面の SEM

観察の結果等から、短繊維の長さが短か過ぎたこと、ならびに、短繊維と BPSCCO マトリックスの界面の密着性が悪く短繊維がボイド状の欠陥として作用したことにより、機械的特性の低下が引き起こされたものと推察される。従って、BPSCCO マトリックスとの密着性に乏しいセラミック短繊維を添加した場合、BPSCCO の等方かつ一様な機械的特性の向上は、かなり困難であることが明らかになった。

第4章 長繊維を添加した BPSCCO 高温超伝導体の特性評価

4.1 緒言

前章において、BPSCCO 高温超伝導体の等方かつ一様な機械的特性の改質を想定し、短繊維/BPSCCO を試作および評価した。その結果、高強度かつ高剛性の短繊維を添加したにもかかわらず短繊維は欠陥として作用し、強度および剛性の低下を引き起こすことが明らかとなった。その原因としては、繊維長が短か過ぎたために BPSCCO マトリックスから短繊維に十分な応力の伝達になされなかったことと、短繊維と BPSCCO マトリックスの界面の密着性が悪かったことが考えられる。

添加する繊維を長尺化すれば、繊維と BPSCCO マトリックスの界面密着性が悪い場合でも互いの接触面積が増大するため、界面接着の効果が上がると考えられる。また、BPSCCO マトリックスから繊維への応力の伝達も、良好になるのではないかとと思われる。高強度かつ高剛性の長繊維を BPSCCO に添加する場合、局所的に繊維と BPSCCO マトリックスの界面密着性が悪い箇所が存在すれば、その部分における応力集中も考えられるため、強度に対しては短繊維と同様に欠陥として働くおそれもある。しかし剛性に関しては、界面接着強度を少しでも上げることができれば、繊維との複合化による効果が現れ、上昇するものと期待される。

第3章、3.4.2項で示したように、BPSCCO に添加しても超伝導特性を喪失しなかった繊維は、 Al_2O_3 繊維および $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 繊維であった。 Al_2O_3 繊維については、既に連続繊維が製品化されているが[4.1]、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 繊維は、現在のところ 20～30 mm までの長さのものしか開発されていない状況である[4.2][4.3]。従って BPSCCO に添加する長繊維としては、既に市場に製品として流通しており、比較的信頼性が高いものから選択する場合、 Al_2O_3 長繊維が妥当である。

以上の検討結果を踏まえ、本章においては、BPSCCO に Al_2O_3 長繊維を添加した試料（以下、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO）を作製し、超伝導特性および機械的特性を評価した。まず、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の作製方法について述べ、その後、作製した試料の超伝導特性および機械的特性を示し、 Al_2O_3 長繊維の添加による BPSCCO の機械的特性改質の可能性に関する検討および考察を行う。

4. 2 長繊維添加 BPSCCO 高温超伝導体の作製と試験片

Al₂O₃長繊維/BPSCCO の作製手順を Fig. 4.2-1 に示す。まず、50 mm^w x 60 mm^l の角型形状をした金型の中に BPSCCO 仮焼粉を少量投入し、平坦にした後、45 mm の長さに切りそろえた Al₂O₃長繊維を、金型の 50 mm 長の方向に沿って一方向に並べて均等に配置し、再び BPSCCO 仮焼粉を投入して平らに均し、その上にまた Al₂O₃長繊維を配置するという作業を繰り返す。BPSCCO 仮焼粉を平坦にした後に、Al₂O₃長繊維を配置した様子を Fig. 4.2-2 に示す。Al₂O₃長繊維は 1000 本 1 束をエポキシサイジングで固めた糸状（ヤーン）になっているため、事前に約 1273 K x 約 18 ks の熱処理を行いエポキシサイジングを完全に除去した後、ピンセットを用い繊維の状態にほぐした。Al₂O₃長繊維の配置も、ピンセットを用いた手作業で実施した。ここで用いた Al₂O₃長繊維の形状および機械的特性等は、Table 4.2-1 に示すとおりである [4.1]。

Al₂O₃長繊維および BPSCCO 仮焼粉の積層が終了した後、金型プレス成形機（理研科学、CD-20 型）により約 30 MPa で加圧し、Al₂O₃長繊維と BPSCCO 仮焼粉から構成される、50 mm^w x 60 mm^l x 約 8 mm^t のタイル状をした多層構造の一次成形体を作製した。この時点で、この成形体の構造は、板厚の 1/8~3/8 および 5/8~7/8 の部分が Al₂O₃長繊維と BPSCCO が複合化された層（以下、Al₂O₃/BPSCCO 層）であり、表裏面から板厚の 1/8 までの部分、および板厚中央部の板厚の 2/8 の厚さの部分は BPSCCO のみから成る層（以下、BPSCCO 層）である。すなわち Fig. 4.2-1

Table 4.2-1 Properties of the Al₂O₃ long fiber used in this study.

Purity of Al ₂ O ₃	≥ 99.5 %
Crystal phase	α-Al ₂ O ₃
Max. use temperature	1573 K
Diameter	10 μm
Density	3.6 g/cm ³
Number of filaments in a yarn	1000
Tensile strength	1.76 GPa
Tensile stiffness	323 GPa

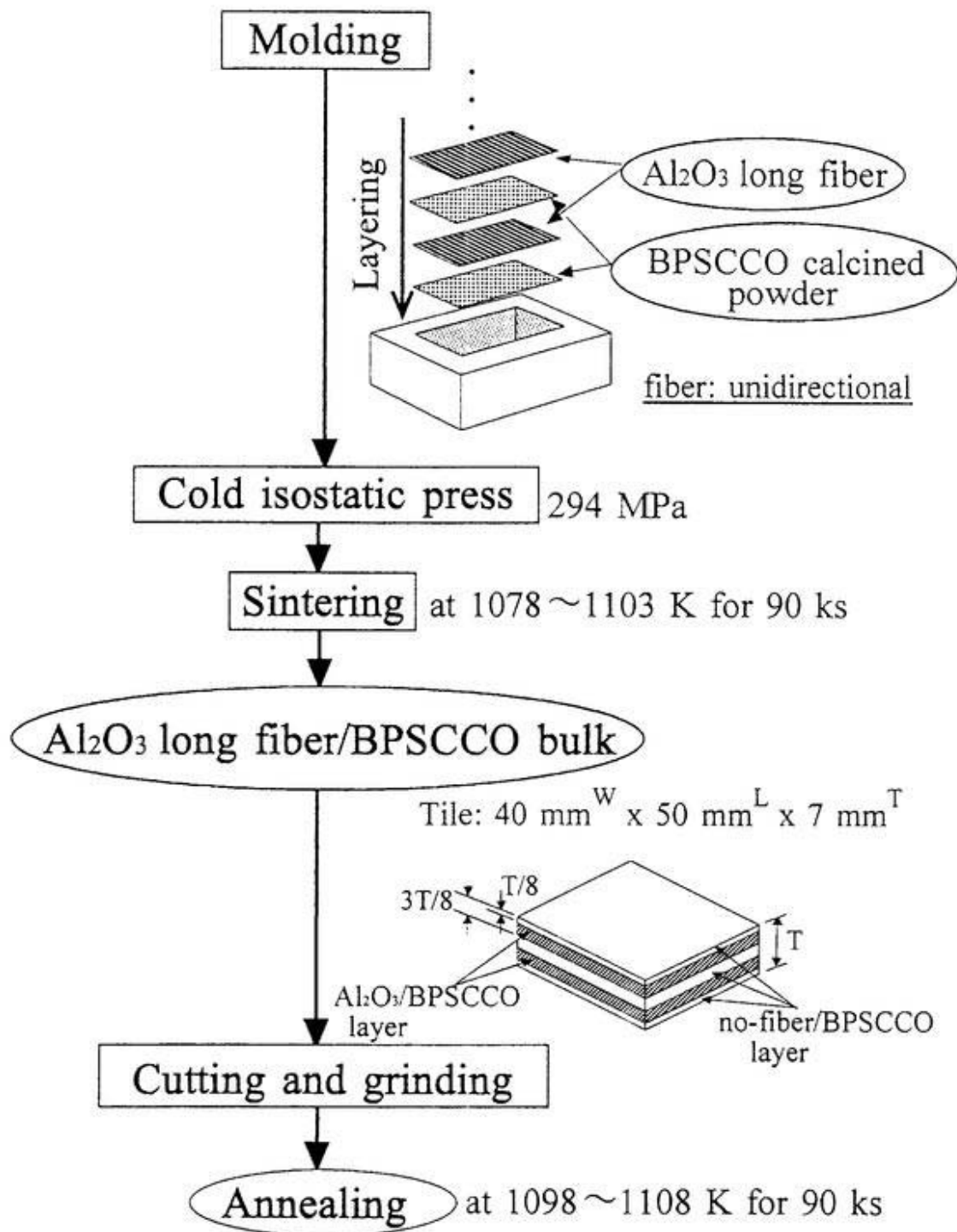


Fig. 4.2-1 Fabrication process of Al₂O₃ long fiber/BPSCCO bulk samples.

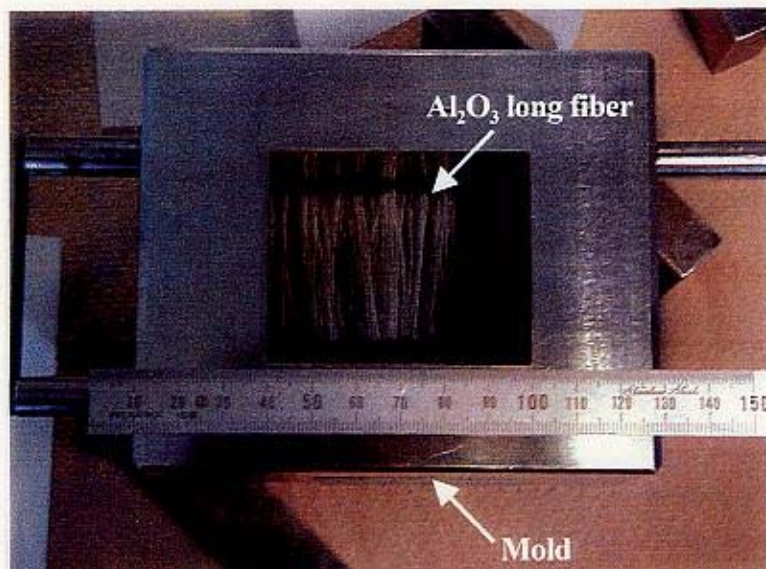


Fig. 4.2-2 Arrangement of Al_2O_3 long fibers on BPSCCO calcined powder.

にも示すように、板厚の 1/4 厚さの BPSCCO 層を、板厚の 1/4 厚さの Al_2O_3 /BPSCCO 層 2 枚で挟んだものについて、更に板厚の 1/8 厚さの BPSCCO 層 2 枚で挟んだ、5 層サンドイッチ構造である。

一次成形体を作製後、CIP により等方かつ一様に 294 MPa の圧力をかけ Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 成形体を作製した。使用した装置は株式会社神戸製鋼所製の摺動型プレスフレーム式湿式冷間静水圧加圧装置であり、加圧の仕方は、第 2 章、2. 2 節で示した Fig. 2.2-4 と同様に、1080 s かけて 294 MPa まで昇圧し、60 s 圧力を保持した後、10 s で 15 MPa まで急激に圧力を下げ、その後は 360 s かけて降圧するという方法を採用した。

CIP を施した後の Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 成形体は、電気炉で焼成した。焼成温度としては、前章において述べた Al_2O_3 繊維表面の反応層の生成を考慮し、なるべく Al_2O_3 長繊維の健全性を保つため 1078 K と低く抑えたものと、更に焼成温度を 1103 K まで高くした 2 条件とし、焼成時間は 90 ks で一定とした。使用した電気炉は、ヤマト科学株式会社製 FP22 型マッフル炉 (炉内寸法; $100 \text{ mm}^{\text{W}} \times 150 \text{ mm}^{\text{L}} \times 100 \text{ mm}^{\text{H}}$ 、最高使用温度; 1423 K) であり、焼成中の温度は R 型熱電対によりモニタした。

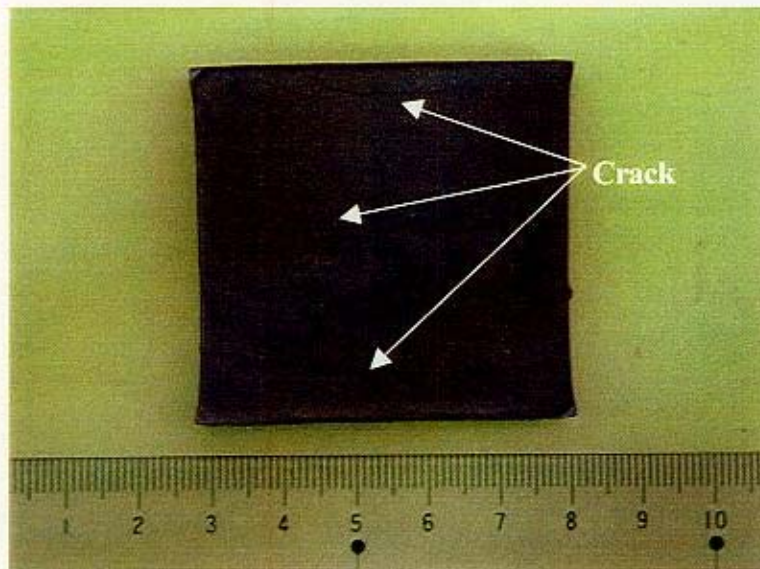


Fig. 4.2-3 Crack on Al_2O_3 long fiber/BPSCCO by the difference of thermal expansion coefficient of Al_2O_3 and BPSCCO.

なお、焼成温度付近における Al_2O_3 と BPSCCO の熱膨張率は各々約 $8.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ および約 $2.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であり[4.4][4.5]、両者の熱膨張率の違いにより、焼成の際急激な昇温および降温を行った場合、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO にき裂が発生することがある。Fig. 4.2-3 に 9 ks で 1078 K まで昇温し 90 ks 保持した後、約 50 ks で室温まで自然冷却した時に、 Al_2O_3 長繊維配列方向と垂直な方向にき裂が生じた Al_2O_3 長繊維/BPSCCO を示す。Fig. 4.2-3 に示す Al_2O_3 長繊維/BPSCCO は図中上下方向に沿って Al_2O_3 長繊維が添加されているものであり、CIP の際繊維と垂直な方向の、特に試料の中央部の収縮が大きかったことがわかる。このようなことを考慮し、Fig. 4.2-4 に示すように昇温時間および降温時間を各々 172.8 ks、417.6 ks として、比較的ゆっくりと昇温および降温を行うことによりき裂の発生を防止した。このようにして $40 \text{ mm}^{\text{W}} \times 50 \text{ mm}^{\text{L}} \times 7 \text{ mm}^{\text{T}}$ のタイル状の Al_2O_3 長繊維/BPSCCO を作製した。

タイル状 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO から、 $2 \text{ mm}^{\text{W}} \times 20 \text{ mm}^{\text{L}} \times 6 \text{ mm}^{\text{T}}$ の短冊と $7 \text{ mm}^{\text{W}} \times 40 \text{ mm}^{\text{L}} \times 6 \text{ mm}^{\text{T}}$ の曲げ試験片を数本切り出した。これらの試料は、 Al_2O_3 /BPSCCO 層を 2 層および BPSCCO 層を 3 層含む 5 層構造である。タイル状 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO

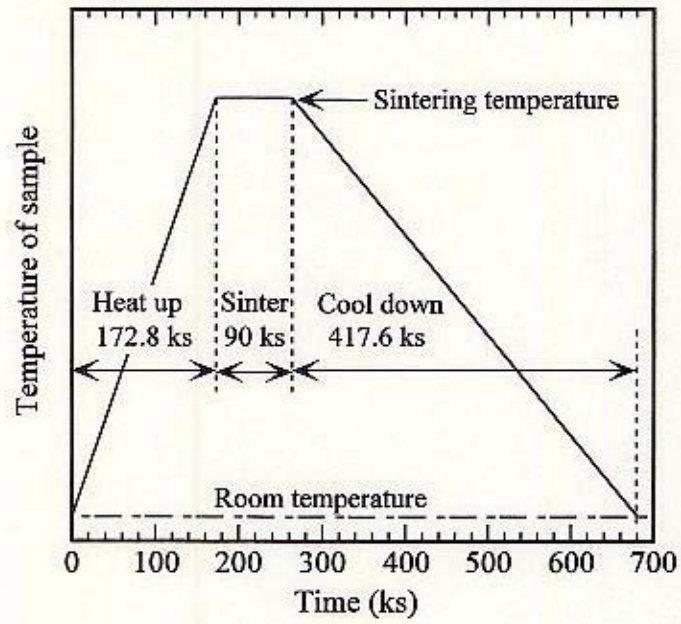


Fig. 4.2-4 Heat treatment profile of sintering for Al_2O_3 long fiber/BPSCCO.



Fig. 4.2-5 Al_2O_3 long fiber/BPSCCO test piece for tensile test.

の中央のBPSCCO層から、 $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 1.5\text{ mm}^{\text{T}}$ の短冊を切り出した。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層からは、 $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 1.5\text{ mm}^{\text{T}}$ の短冊と Fig. 4.2-5 に示す引張り試験片を数本切り出した。この時、試験片の長手方向が、 Al_2O_3 長繊維の配列と同じ方向になるように試験片を切り出した。 $7\text{ mm}^{\text{W}} \times 40\text{ mm}^{\text{L}} \times 6\text{ mm}^{\text{T}}$ の曲げ試験片の一部および引張り試験片は、そのまま機械的特性の評価に供した。 $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 6\text{ mm}^{\text{T}}$ の短冊と残った $7\text{ mm}^{\text{W}} \times 40\text{ mm}^{\text{L}} \times 6\text{ mm}^{\text{T}}$ の曲げ試験片、ならびにBPSCCO層および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層からそれぞれ切り出した $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 1.5\text{ mm}^{\text{T}}$ の短冊については、更に1098 K、1103 Kまたは1108 Kの温度で、90 ksの時間をかけて熱処理（以下、追加熱処理）を施した。Fig. 4.2-6 に焼成および追加熱処理を施す時の温度プロファイルを示す。追加熱処理においては、昇温時間は9 ksとし、降温は約50 ksの自然冷却という、第2章、2. 2節ならびに第3章、3. 2節で述べた試料と同様な昇温および降温時間としたが、試料の寸法が小さかったためか、タイルを焼成した時のような亀裂は生じなかった。熱処理に使用した電気炉は、焼成に用いたものと同じであり、この時もR型熱電対による温度モニタを行っている。追

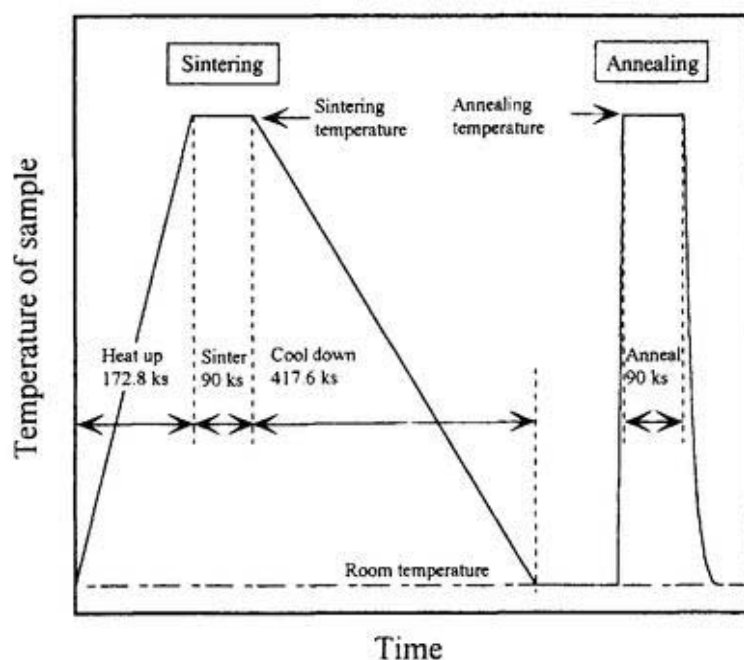


Fig. 4.2-6 Heat treatment profile of sintering and annealing for Al_2O_3 long fiber/BPSCCO.

加熱処理後の $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 6\text{ mm}^{\text{T}}$ の短冊、BPSCCO 層および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層からそれぞれ切り出した $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 1.5\text{ mm}^{\text{T}}$ の短冊は超伝導特性の評価に供した。 $7\text{ mm}^{\text{W}} \times 40\text{ mm}^{\text{L}} \times 6\text{ mm}^{\text{T}}$ の曲げ試験片については、機械的特性を評価した。

なお、比較のために Al_2O_3 長繊維/BPSCCO と同様な条件で、no-fiber BPSCCO も作製した。作製した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO ならびに no-fiber BPSCCO の、密度の計測結果を Table 4.2-2 に示す。ここに示す繊維含有率は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層の体積に対するそこに添加した Al_2O_3 長繊維の体積比である。密度の値は $4.33\sim 4.88\text{ g/cm}^3$ という値を示しており、no-fiber BPSCCO の密度との大きな差は見られない。

Table 4.2-2 Density of Al_2O_3 long fiber /BPSCCO and no-fiber BPSCCO.

Vol. ratio of fiber at the Al_2O_3 /BPSCCO layer (%)	Sintering temperature (K)	Annealing temperature (K)	Density (g/cm^3)
No-fiber	1078	No anneal	4.73
No-fiber	1078	1098	4.85
No-fiber	1078	1103	4.47
1.6	1078	No anneal	4.84
5.9	1078	No anneal	4.72
5.9	1078	1103	4.82
7.2	1103	1108	4.62
10.7	1078	No anneal	4.88
10.7	1078	1098	4.33

4. 3 実験方法

超伝導特性の測定については、4 端子法による液体窒素温度における電流-電圧特性の測定を行い、その結果から J_c を評価した。試料にインジウムハンダによりリード線を取り付け、液体窒素に浸漬した状態で、直流電源（スタビライザー(株)製 NC-15P 型 (16 V/5 A)) および X-Y レコーダ（横河電機(株)製 3023 型）を用いて実施した。電流-電圧特性の測定において、試料に流す電流を徐々に増加させ、電圧端子間に $500\ \mu\text{V/m}$ の電界が検出された時の電流値を、試料の断面積で除した値で J_c を定義した。詳細な実験手順は、第 2 章、2. 3. 1 項に述べたとおりである。

機械的特性の測定としては3点曲げ試験と、特に Al_2O_3 長繊維を配列した方向の特性を調べるため、繊維方向での引張り試験を行った[4.6]。3点曲げ試験の支持点間距離は30 mm であり、使用した荷重試験装置はインストロン社製4500型（スクリー駆動型、静的荷重容量；147 kN）である。クロスヘッドの移動速度は0.00167 mm/s とした。試験時の荷重はロードセル（共和電業株製 LU-200KSB34D 型、容量；

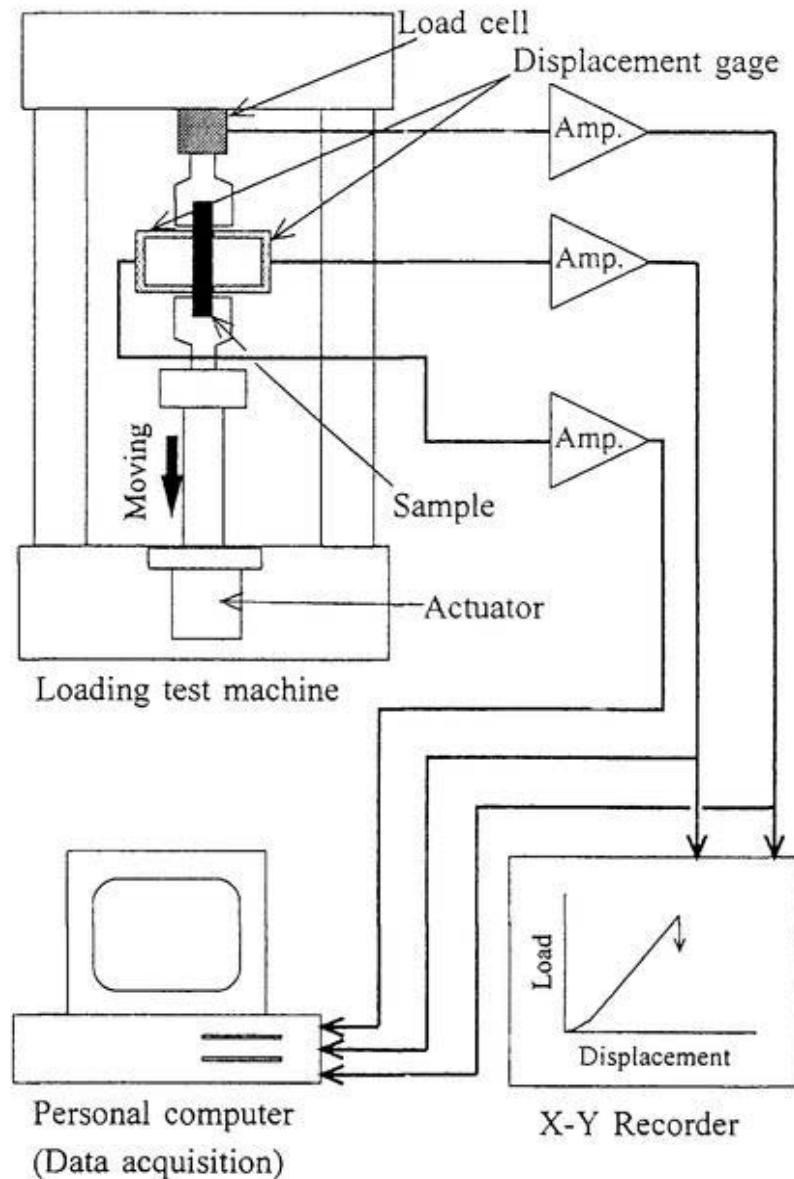


Fig. 4.3-1 Measuring system of tensile test of Al_2O_3 long fiber /BPSCCO samples.

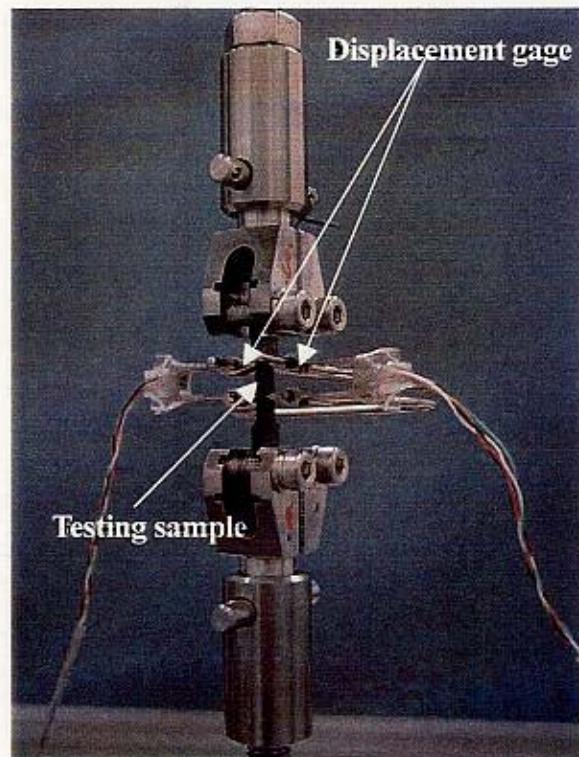


Fig. 4.3-2 Photograph of tensile machine for Al_2O_3 long fiber /BPSCCO samples.

1.96 kN) により計測し、試験片のたわみの計測は4枚のひずみゲージを貼付した変位計により行った。曲げ強度は試験片破断時の荷重から評価した。また、応力-たわみ曲線の破断直前における勾配から、剛性の評価を行った。3点曲げ試験の詳細な実験手順は、第2章、2. 3. 2項に述べたとおりである。

引張り試験の測定系を Fig. 4.3-1 に、また装置に Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 試験片を取り付けた時の様子を Fig. 4.3-2 に各々示す。試験片のゲージ部における断面の寸法は、 $4\text{ mm}^{\text{W}} \times 1.5\text{ mm}^{\text{T}}$ である。試験片の両端部に試料保持用治具をエポキシ系接着剤で接着し、その部分で試料をつかみ、荷重試験装置により引張り荷重を加えた。この時、負荷治具の移動速度は 0.05 mm/s とした。使用した荷重試験装置は、島津製作所製サーボパルサーEN-10型（油圧サーボ式、静的荷重容量；147 kN）である。引張り荷重は負荷治具上部に取り付けたロードセル（共和電業製 LU-200KSB34D 型、容量；1.96 kN）を用いて計測した。なお、このロードセルのひずみ出力は、1 N あ

たり 0.963×10^{-6} である。また、試験片の伸び量の計測を行うため、Fig. 4.3-2 に示すように、試験片の裏と表に変位計を設置し、両者の指示値の平均をとることにより試験片の伸び量の計測を行った。この変位計には4枚のひずみゲージが貼付されており、このひずみ出力から変位量を求めることができる。室温での較正試験の結果、これらのひずみゲージの変位量 1mm あたりのひずみ出力は 5094.9×10^{-6} および 5001.3×10^{-6} であった。ひずみ計測の誤差は $\pm 1 \times 10^{-6}$ であるので、これらの変位計を用いて $1 \mu\text{m}$ の精度で変位を計測することが可能である。ロードセルならびに変位計からの出力信号は、動ひずみ増幅器を介して X-Y レコーダに記録するとともに、デジタルデータとしてパーソナルコンピュータに取り込んだ。引張り試験における応力-ひずみ曲線の勾配を、剛性として評価した。

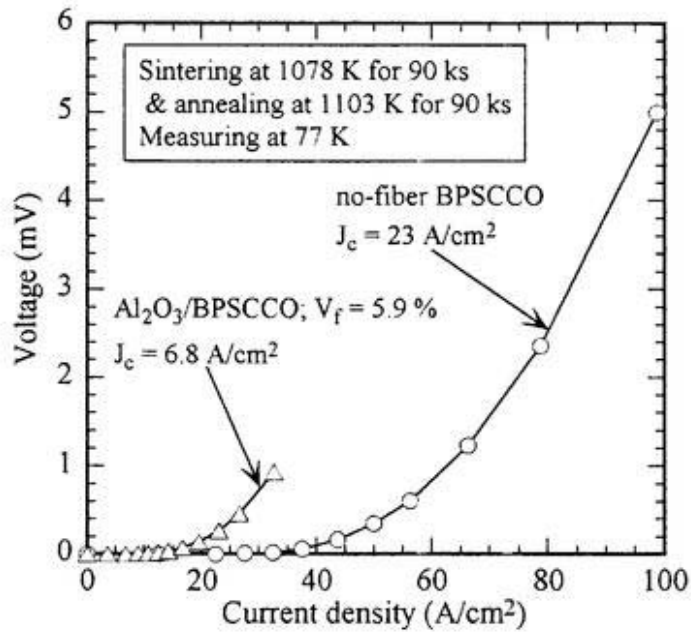
機械的特性測定後の試験片の破面は、SEM により観察を行った。使用した SEM は、日本電子製 JSM-5600 型である。

4. 4 実験結果および考察

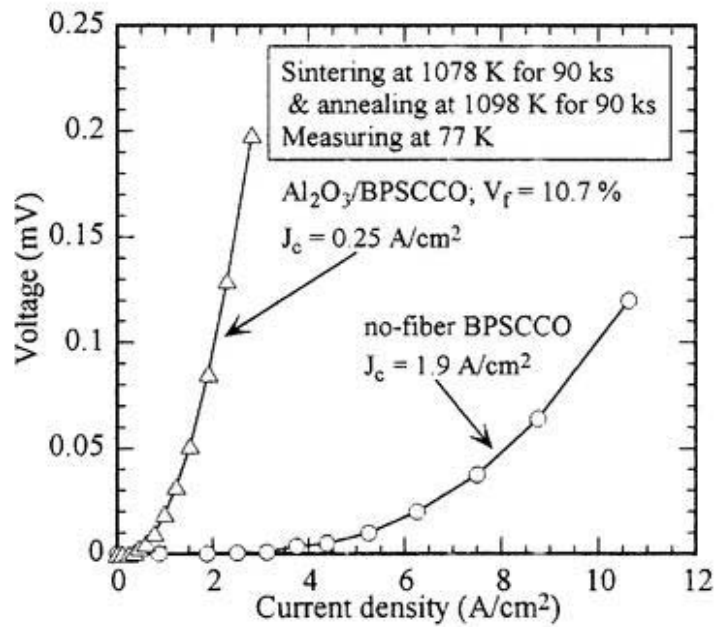
4. 4. 1 超伝導特性

焼成温度を 1078 K とし 90 ks で焼成しただけの試料は、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO、no-fiber BPSCCO とともに、液体窒素温度において超伝導体としての特性を全く示さなかった。第2章における BPSCCO および第3章での短繊維/BPSCCO においても焼成温度が 1078 K、焼成時間が 90 ks という焼成条件では超伝導特性を示していなかったが、本章において昇温および降温時間を長くしても結果が変わらないことが明らかになった。

焼成温度が 1078 K で焼成時間が 90 ks の Al_2O_3 長繊維/BPSCCO、no-fiber BPSCCO に、更に 1098 K または 1103 K の温度で 90 ks の時間をかけて追加熱処理を施すことにより、液体窒素温度で超伝導特性を発現するようになった。Fig. 4.4.1-1 に電流-電圧特性および臨界電流密度の測定結果を示す。(a)は熱処理温度が 1103 K、時間が 90 ks の追加熱処理を行った試料の測定結果である。液体窒素温度において no-fiber BPSCCO の J_c は 23 A/cm^2 であり、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO での J_c は 6.8 A/cm^2 と



(a) Annealing at 1103 K for 90 ks after sintering at 1078 K for 90 ks.



(b) Annealing at 1098 K for 90 ks after sintering at 1078 K for 90 ks.

Fig. 4.4.1-1 Voltage - current density curves of Al_2O_3 long fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO at 77 K.

いう値を示した。なお、この時の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層における、 Al_2O_3 長繊維の体積比 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層の体積に対するそこに添加した Al_2O_3 長繊維の体積比; 以下、 V_f) は 5.9 % である。これに対し、(b) は 1098 K で 90 ks の追加熱処理を行った試料の、液体窒素温度における測定結果であり、no-fiber BPSCCO では $J_c = 1.9 \text{ A/cm}^2$ を示し、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO ($V_f = 10.7\%$) においては $J_c = 0.25 \text{ A/cm}^2$ となった。

熱処理温度が高くなると J_c が増大しているが、これは熱処理温度が高いほど BPSCCO 結晶粒の成長が促進されるためであると考えられる。熱処理温度を焼成温度と読み替えた場合、第 3 章、3. 4. 2 項の Fig. 3.4.2-4 に示した、短繊維/BPSCCO および no-fiber BPSCCO の焼成温度に対する J_c の関係をほぼ再現しており、熱処理前の 1078 K の温度における 90 ks の時間をかけた焼成は、あまり Bi-2223 相の生成および成長に寄与していないのではないかとと思われる。

Fig. 4.4.1-1 の結果から、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の方が、no-fiber BPSCCO よりも低い J_c を示している。これは $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層の存在が、超伝導特性に影響しているためであると考えられる。これについて調べるため、温度を 1103 K とし 90 ks 焼成した後に、1108 K で 90 ks の熱処理を施した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO ($V_f = 7.2\%$) の、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層および BPSCCO 層の中央からそれぞれ切り出した試料 (寸法はともに $2 \text{ mm}^w \times 20 \text{ mm}^l \times 1.5 \text{ mm}^t$) と、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 全体 (寸法; $2 \text{ mm}^w \times 20 \text{ mm}^l \times 6 \text{ mm}^t$ 、5 層構造を有する試料) について、液体窒素温度における J_c を測定した。その結果を Fig. 4.4.1-2 に示すが、Fig. 4.1.1-1 に示したものよりも高温で焼成および追加熱処理したため比較的高い J_c を示した。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層の J_c は 44 A/cm^2 となり、BPSCCO 層における J_c は 90 A/cm^2 であり、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 全体での J_c は 24 A/cm^2 を示した。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層の J_c が BPSCCO 層よりも低いのが、これは Al_2O_3 長繊維を添加した分 BPSCCO の体積が減少したことと、第 3 章、3. 4. 2 項にて述べた、焼成中に Al_2O_3 長繊維と BPSCCO マトリックスの反応により生成した、超伝導特性を阻害する化合物のためであると理解できる。また、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO は、試料内に超伝導特性の劣る $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層が 2 ヶ所存在するため、no-fiber BPSCCO よりも J_c が低かったものと考えられる。

Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 全体での J_c は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層および BPSCCO 層から切

り出した試料のどちらよりも低い値を示しているが、このことについては次のように考察される。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層と BPSCCO 層で超伝導性能が異なることから、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 全体に通電する場合、両層に流れる超伝導電流に違いがあると仮定すれば次のように考えられる。 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 全体に通電した時、BPSCCO 層のみに大きな電流が流れ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層にあまり電流が流れないような状況になれば、BPSCCO 層の超伝導状態の破壊に伴い Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 全体が常伝導状態になると思われる。このため、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 全体では、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層、BPSCCO 層各々から切り出した試料よりも、低い J_c を示すことになるものと推察される。

また、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 全体に通電する時に、各層に均等に電流が流れると仮定した場合には次のように考えられる。 J_c の低い $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層の超伝導状態破壊する時、既に BPSCCO 層はそれまで $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層に流れていた電流を分担

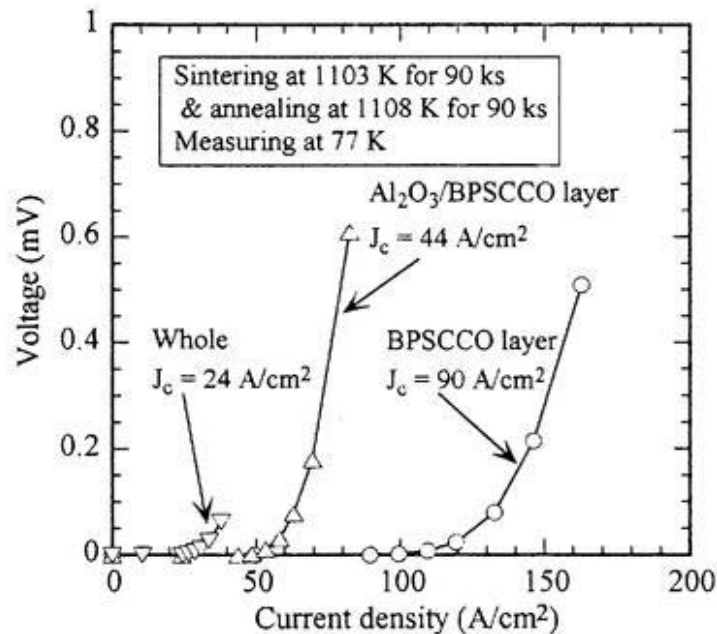


Fig. 4.4.1-2 Voltage - current density curves of Al_2O_3 long fiber/ BPSCCO at 77 K.

(Sintering at 1103 K for 90 ks and annealing at 1108 K for 90 ks.)

する余裕はないと思われ、この時に Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 全体が常伝導状態に転移すると考えられるため、各々の層から切り出した試料よりも J_c が低くなると理解される。

4. 4. 2 機械的特性

繊維を長尺化することによる繊維と BPSCCO マトリックスとの接触面積の増大の機械的特性への影響を調べるため、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO (5層構造を有する試料) の室温における3点曲げ試験を行った。応力-たわみ曲線の一例として、1078 Kにおいて90 ks焼成した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO ($V_f = 5.9, 10.7\%$) および no-fiber BPSCCO の結果を Fig. 4.4.2-1 に示す。 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO、no-fiber BPSCCO とともに、荷重の低い時は荷重負荷点および支持点が理想的な線接触とならないため下に凸の曲線となるが、荷重が増加するに伴い直線的な特性を示すようになり、最後は弾性的に破断した。このような挙動は、短繊維/BPSCCO とほぼ同様である。しかし、

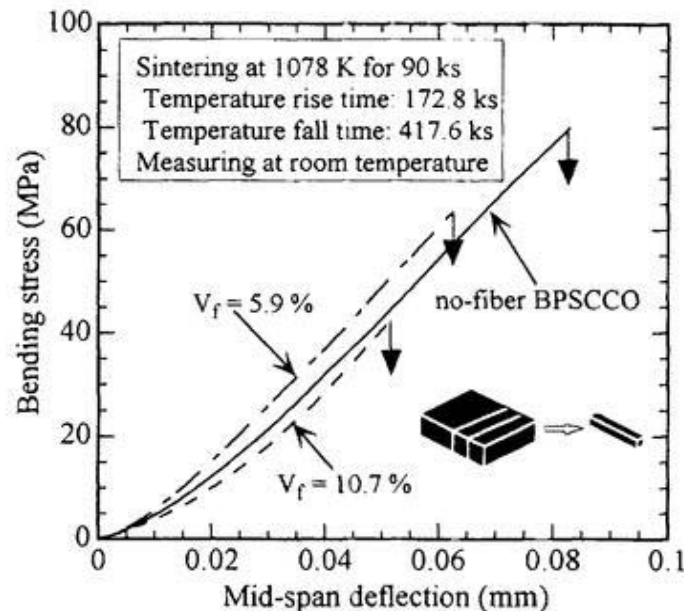


Fig. 4.4.2-1 Bending stress vs. mid-span deflection of Al_2O_3 long fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO at room temperature.

短繊維/BPSCCO および no-fiber BPSCCO においては、破断時に試験片が完全に2つに分離したのに対し、 V_f の大きな Al_2O_3 長繊維/BPSCCO は Fig. 4.4.2-2 に示すように完全には分離せず、3点曲げ時に圧縮荷重のかかる側の Al_2O_3 /BPSCCO 層でき裂が停止している。これは Al_2O_3 長繊維がき裂の進展を妨げ、試験片を壊れにくくする働きをしていることを示している。

焼成温度が 1078 K で焼成時間を 90 ks として作製した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO と no-fiber BPSCCO、また更に 1098 K ならびに 1103 K の温度で 90 ks 追加熱処理した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の曲げ強度を Fig. 4.4.2-3 に示す。no-fiber BPSCCO の曲げ強度が 77~80 MPa であったのに対し、 $V_f=1.6\%$ の Al_2O_3 長繊維/BPSCCO では 60~63 MPa となり、更に V_f を 5.9%、10.7% と増加させると、曲げ強度は各々 53~64 MPa、44~55 MPa という値を示した。このことから、 Al_2O_3 長繊維の添加量を増加させると、曲げ強度は低下することが明らかとなった。また、追加熱処理を施しても、強度は上昇せず低下もしないことがわかる。第3章、3.4.3項において、 Al_2O_3 繊維と BPSCCO マトリックスの界面の密着性が悪いことを述べたが、繊維を長くし

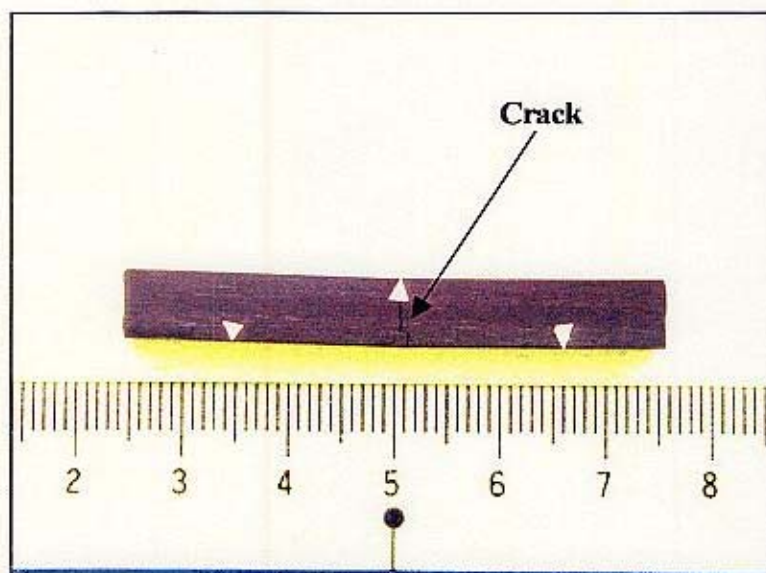


Fig. 4.4.2-2 Al_2O_3 long fiber/BPSCCO sample after 3 point bending test. ($V_f=10.7\%$.)

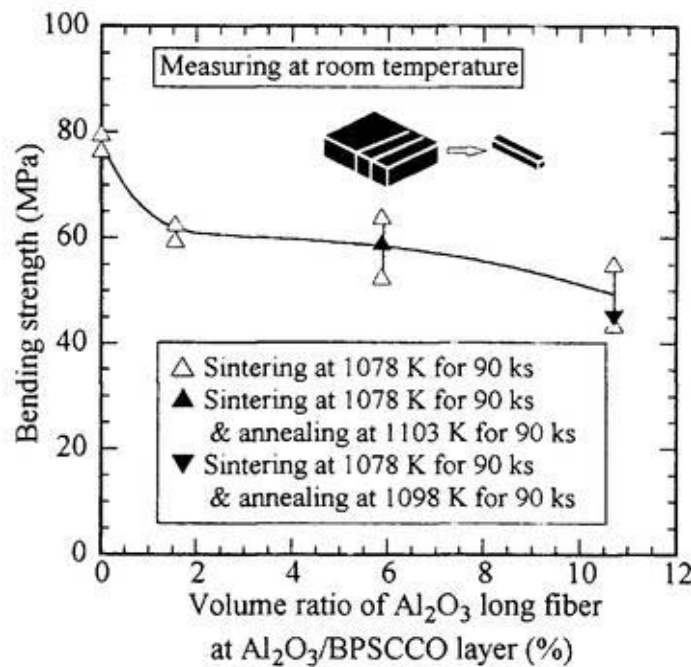


Fig. 4.4.2-3 Bending strength vs. V_f of Al₂O₃ long fiber/BPSCCO at room temperature.

BPSCCOマトリックスとの接触面積を増大させても界面の密着性は変化しないと推測される。従って、曲げ応力が加えられた時、Al₂O₃長繊維とBPSCCOマトリックスの界面密着性の悪い箇所が欠陥として働き、そこに応力集中が生じBPSCCOマトリックスにき裂が発生することにより、強度の低下を引き起こすことが考えられる。このような状態を Fig. 4.4.2-4 に模式的に示す。また、このことから Al₂O₃長繊維の添加量を増加させることは試験片内部の欠陥の量を増大させることになり、強度の低下を引き起こしたものと推察される[4.7]。

焼成温度 1078 K、焼成時間 90 ks の条件で作製した Al₂O₃長繊維/BPSCCO ($V_f=5.9\%$) および no-fiber BPSCCO の、室温ならびに液体窒素温度における曲げ強度の測定結果を Fig. 4.4.2-5 に示す。液体窒素温度における3点曲げ試験は、ロードセルを除く試験治具全体を、液体窒素に浸漬した状態で実施した。液体窒素温度における曲げ強度は、Al₂O₃長繊維/BPSCCO および no-fiber BPSCCO とともに室温での値に対し約 20%の増加を示した。第3章、3.4.3項の Fig. 3.4.3-8 における no-fiber BPSCCO は、液体窒素温度においては室温の強度の約 50%増となっており、本章で

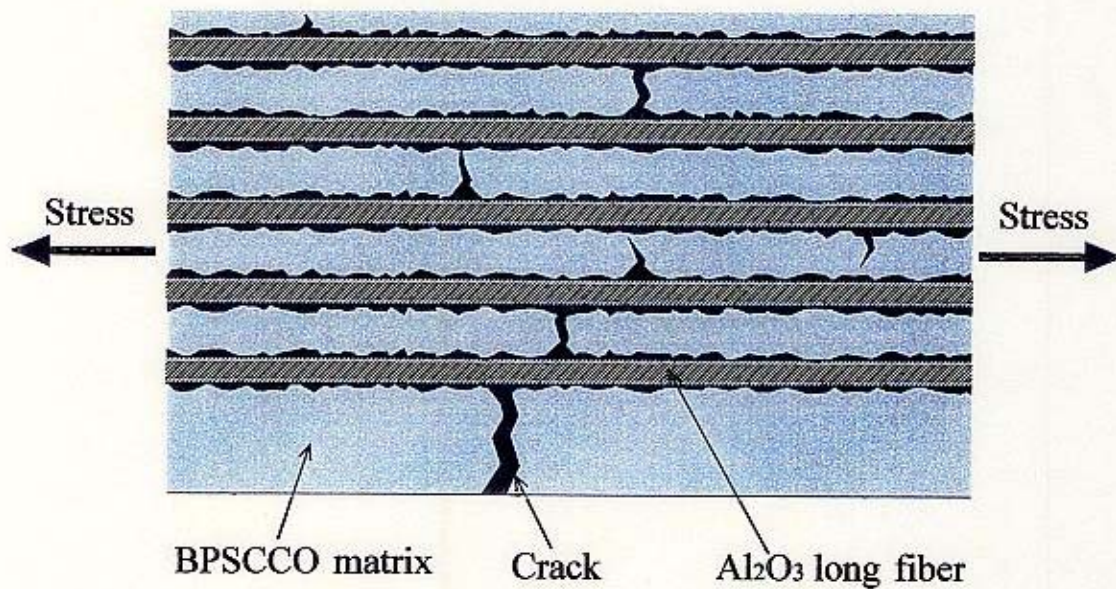


Fig. 4.4.2-4 Illustration of state that crack propagate in Al₂O₃ long fiber/BPSCCO.

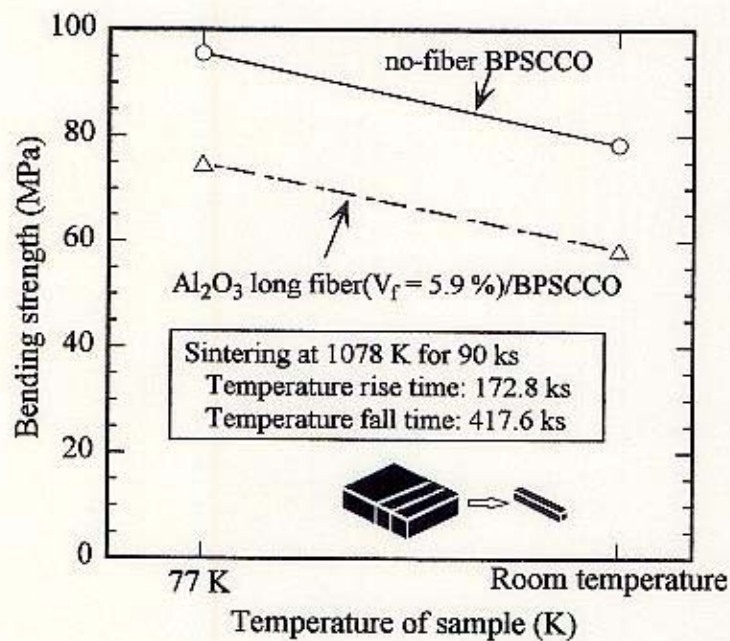


Fig. 4.4.2-5 Bending strength of Al₂O₃ long fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO at room temperature and 77 K.

の結果と異なるが、焼成時の昇温ならびに降温時間の違いが影響しているのではないかとと思われる。また、 Al_2O_3 短繊維/BPSCCO は液体窒素温度と室温で強度の変化はほとんど無かったにもかかわらず、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO では液体窒素温度まで冷却することにより強度が上昇した。これは Al_2O_3 長繊維/BPSCCO における Al_2O_3 /BPSCCO 層の体積が全体の 1/2 であり、BPSCCO 層の強度上昇により試験片全体の強度が引き上げられたものと理解できる。

焼成温度 1078 K、焼成時間 90 ks の条件で作製した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO と no-fiber BPSCCO、また更に 1098 K ならびに 1103 K の温度で 90 ks 追加熱処理した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の剛性の評価結果を Fig. 4.4.2-6 に示す。no-fiber BPSCCO の剛性は 25.9~26.5 GPa であり、第 3 章、3. 4. 3 項の Fig. 3.4.3-3 に示した値 (26.4~31.3 GPa) よりも低い結果となった。このことから、焼成時の昇温および降温時間を長くすることにより、Bi-2223 相よりも剛性の低い化合物の生成量が増えた可能性があると考えられる。1078 K で 90 ks 焼成しただけの Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の V_f =

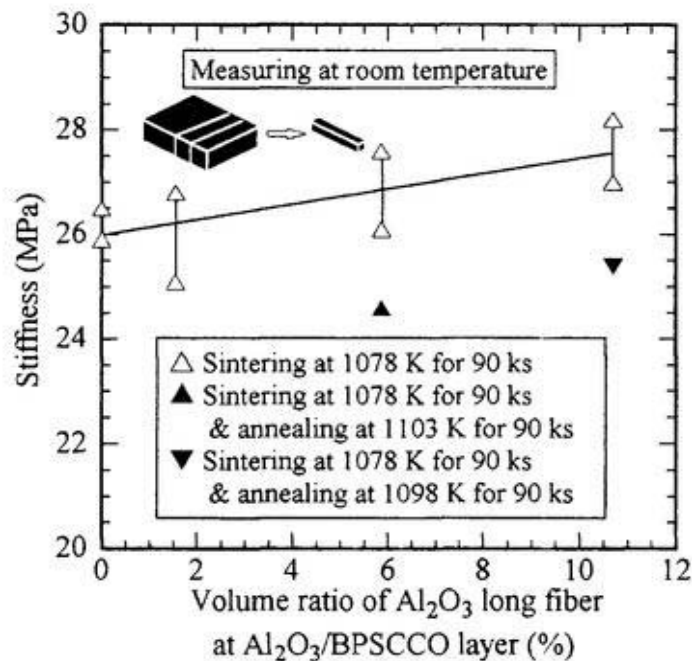


Fig. 4.4.2-6 Stiffness vs. V_f of Al_2O_3 long fiber/BPSCCO at room temperature.

1.6%における剛性は25.1~26.8 GPaであり、 $V_f = 5.9\%$ では26.1~27.6 GPa、また $V_f = 10.7\%$ の時は27.0~28.2 GPaを示した。 $V_f = 1.6\%$ の時はあまり顕著ではないが、5.9%、10.7%と V_f を増加させるに伴い、明らかに剛性が上昇する傾向を示している。これは Al_2O_3 繊維の長尺化に伴う BPSCCO マトリックスとの接触面積の増大により、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO において Al_2O_3 繊維が力学的に意味を持ってきたものと考えられる。焼成後に更に 1103 K の温度で 90 ks の追加熱処理を行った Al_2O_3 長繊維/BPSCCO ($V_f = 5.9\%$) の剛性は 24.6 GPa であり、1098 K で 90 ks の熱処理を施した試料 ($V_f = 10.7\%$) は 25.4 GPa という剛性を示しており、焼成後の追加熱処理は剛性を低下させることとなった。第3章、3.4.1項にて、 Al_2O_3 /BPSCCO における Al_2O_3 繊維の周囲に反応層が生成されることを述べたが、後述する Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の破面の SEM 観察結果 (Fig. 4.4.2-8) によれば、焼成後の追加熱処理によっても Al_2O_3 繊維の周囲に反応層が生成されることが確認される。この反応層のために Al_2O_3 長繊維と BPSCCO マトリックスの界面接着状態が悪くなり、剛性が低下したものと思われる。

ここで、1078 K で 90 ks の焼成のみを施した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO (5層構造を有する試料) において、剛性の上昇に Al_2O_3 長繊維がどの程度寄与したかについて評価することを試みる[4.8-4.9]。 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO 試験片の断面形状を Fig. 4.4.2-7 に示すように、高さが h で幅が b の矩形とし、内部に厚さが $h/4$ の Al_2O_3 /BPSCCO 層が存在するものとした。中立面に対する BPSCCO 層(1)、BPSCCO 層(2)、BPSCCO 層(3)、 Al_2O_3 /BPSCCO 層(1)、 Al_2O_3 /BPSCCO 層(2)の断面2次モーメントを各々 $I_{m1}(\text{mm}^4)$ 、 $I_{m2}(\text{mm}^4)$ 、 $I_{m3}(\text{mm}^4)$ 、 $I_{c1}(\text{mm}^4)$ 、 $I_{c2}(\text{mm}^4)$ とすると、

$$I_{m1} = I_{m3} = \int_{3h/8}^{h/2} y^2 b dy = \frac{37bh^3}{1536} \quad (4.4.2-1)$$

$$I_{m2} = \int_{-h/8}^{h/8} y^2 b dy = \frac{bh^3}{768} \quad (4.4.2-2)$$

$$I_{c1} = I_{c2} = \int_{h/8}^{3h/8} y^2 b dy = \frac{13bh^3}{768} \quad (4.4.2-3)$$

となる。また Al_2O_3 長繊維および BPSCCO の剛性を、各々 $E_f(\text{GPa})$ および $E_m(\text{GPa})$

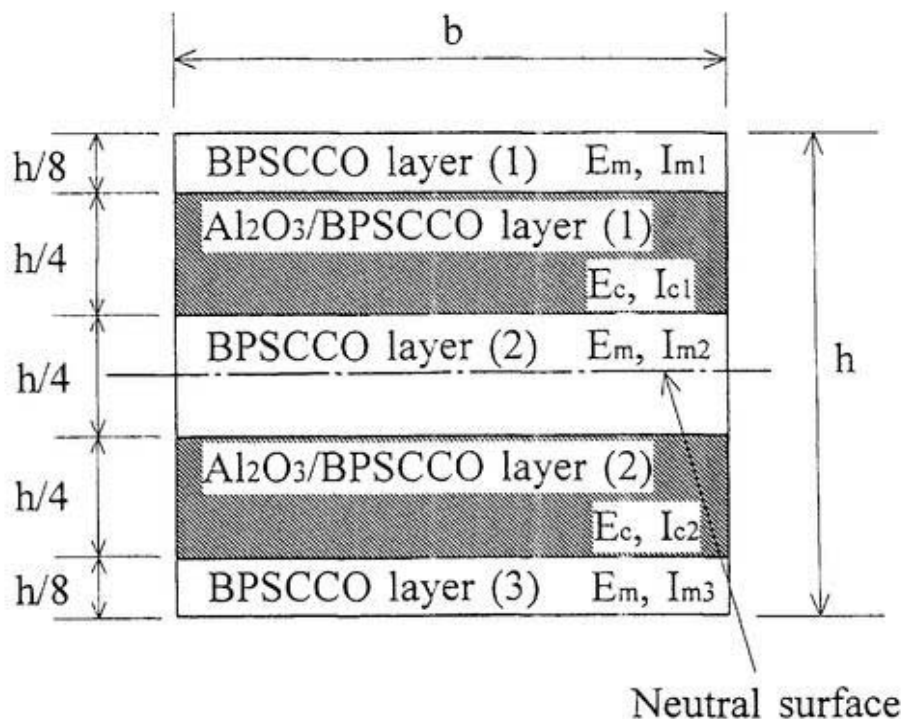


Fig. 4.4.2-7 Cross section of Al₂O₃ long fiber/BPSCCO beam for evaluation of contribution rate of Al₂O₃ long fiber.

とし、Al₂O₃/BPSCCO 層における Al₂O₃ 長繊維の体積比を V_f (%) とすると、Al₂O₃/BPSCCO 層の剛性 E_c (GPa) は複合側により、

$$E_c = \frac{V_f E_f}{100} + \left(1 - \frac{V_f}{100}\right) E_m \quad (4.4.2-4)$$

と表される。Al₂O₃ 長繊維/BPSCCO (5層構造を有する試料) 全体の剛性および断面2次モーメントを、各々 E_T (GPa) および I_T (mm⁴) とすると、

$$\begin{aligned} E_T I_T &= E_m I_{m1} + E_m I_{m2} + E_m I_{m3} + E_c I_{e1} + E_c I_{e2} \\ &= \frac{[0.13V_f E_f + (32 - 0.13V_f) E_m] b h^3}{384} \end{aligned} \quad (4.4.2-5)$$

$$I_T = \int_{-h/2}^{h/2} y^2 b dy = \frac{b h^3}{12} \quad (4.4.2-6)$$

となる。これらの式から Al₂O₃ 長繊維/BPSCCO (5層構造を有する試料) 全体の剛

性 E_T (GPa)は次式で表される。

$$E_T = \frac{0.13V_f E_f + (32 - 0.13V_f)E_m}{32} \quad (4.4.2-7)$$

ここで、Fig. 4.4.2-6 の結果から E_m の値を焼成温度 1078 K、焼成時間 90 ks で作製した no-fiber BPSCCO の剛性の測定結果である、25.9GPa と 26.5 GPa の平均値の 26.2 GPa とする。また、 E_f については Al_2O_3 長繊維のカタログに記載されてある 323 GPa を用いると[4.1]、(4.4.2-7)式は次のようになる。

$$E_T = 26.2 + 1.206V_f \quad (4.4.2-8)$$

この式に $V_f = 5.9\%$ および 10.7% を代入すると、各々 $E_T = 33.3$ GPa および 39.1 GPa となる。これらの剛性の計算値は、焼成温度 1078 K、焼成時間 90 ks で作製した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO (5層構造を有する試料) において、添加した Al_2O_3 長繊維が剛性の上昇に対し全て有効に作用した場合に期待される値である。しかし実験結果はこれらよりもかなり低い剛性を示しているため、添加した Al_2O_3 長繊維の内の一部しか剛性の上昇に寄与していないことがわかる。そこで実験値から剛性の上昇に寄与した V_f を逆算し、実際に添加した Al_2O_3 長繊維の何%が有効に働いているかを検討した。実験値は $V_f = 5.9\%$ では 26.1~27.6GPa、また $V_f = 10.7\%$ の時は 27.0~28.2GPa であり、計算には各々平均値の 26.9 GPa、27.6 GPa を使用する。(4.4.2-8)式を V_f について解くことにより、剛性上昇に寄与した Al_2O_3 長繊維の体積比 V_i (%)は次式のようにになる。

$$V_i = \frac{E_T - 26.2}{1.206} \quad (4.4.2-9)$$

この式から $V_f = 5.9\%$ の試料は $V_i = 0.58\%$ となり、 $V_f = 10.7\%$ では $V_i = 1.2\%$ となる。 Al_2O_3 長繊維の剛性上昇への寄与率 C (%)を、

$$C = \frac{V_i}{V_f} \times 100 \quad (4.4.2-10)$$

で定義すれば、 $V_f = 5.9\%$ の試料は $C = 9.8\%$ となり、 $V_f = 10.7\%$ では $C = 11.2\%$ となる。従って、添加した Al_2O_3 長繊維の約 1 割が、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO (5層構造を有する試料) の剛性上昇に寄与したことが明らかとなった。 Al_2O_3 長繊維が剛性の上

昇に 100 % 寄与しないのは、繊維の一方向配列が十分に均一になっていないことや、 Al_2O_3 長繊維と BPSCCO マトリックスの密着性が不完全であることに起因すると考えられる。

室温での 3 点曲げ試験後における、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の破面の SEM 観察を行った。破壊時に二つに分離しなかった試料については、観察のために故意に人力で割り、3 点曲げ試験において破壊した部分のみについて SEM 観察を行った。結果の一例を Fig. 4.4.2-8 に示す。(a)は焼成温度 1078 K および焼成時間 90 ks という条件で作製した $V_f = 10.7\%$ の試料について、倍率を下げて観察した結果である。場所によるばらつきはあるものの、 Al_2O_3 長繊維がほぼ多層構造を成して、配列されていることが確認できる。破面には折損した繊維、繊維の引き抜けおよびその跡が多数観測される。また、繊維のところで、き裂が湾曲させられているような様子が認められており、これは前述した Al_2O_3 長繊維がき裂進展を妨げるように作用したことの証であると思われる。(b)は(a)と同じ試料について、倍率を高めて観察した結果である。焼成時の昇温および降温時間を長くしたが、繊維の表面に反応層はほとんど見られず、BPSCCO マトリックスの様子もほぼ Al_2O_3 短繊維/BPSCCO の結果を再現している。(c)は 1078 K で 90 ks の焼成後、1098 K の温度において 90 ks の時間をかけて追加熱処理した、 $V_f = 10.7\%$ の試料の破面である。 Al_2O_3 長繊維の周囲には、焼成温度 1098 K、焼成時間 90 ks で作製した Al_2O_3 短繊維/BPSCCO と、ほぼ同様な厚さの反応層が観測される。ただし、繊維によって反応層のでき方のばらつきが認められる。超伝導体としての特性を示した試料ではあるが、BPSCCO マトリックスの組織は(b)の超伝導特性を示さない試料との差異はほとんど見られない。このことから 4. 4. 1 項にて述べた $J_c = 0.25 \text{ A/cm}^2$ という、低い超伝導特性を示したことが理解される。(d)は 1078 K の温度で 90 ks の焼成を行った後、1103 K の温度において 90 ks の時間をかけて追加熱処理を施した、 $V_f = 5.9\%$ の試料の破面観察結果である。熱処理温度が(c)に比べ 5 K 高くなっただけで Al_2O_3 長繊維の周囲の反応層が厚くなっている。また、BPSCCO マトリックスの結晶粒の寸法が増加しているように見え、このため 4. 4. 1 項で記述した、 J_c が 6.8 A/cm^2 と(c)に比べて一桁も上昇したものと考えられる。なお、(d)においても(c)と同様に、繊維による反応層のでき方のばらつ

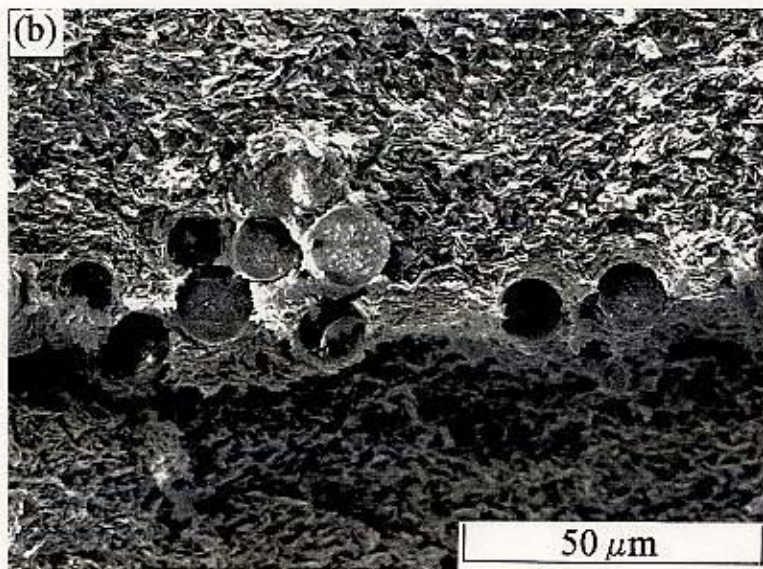
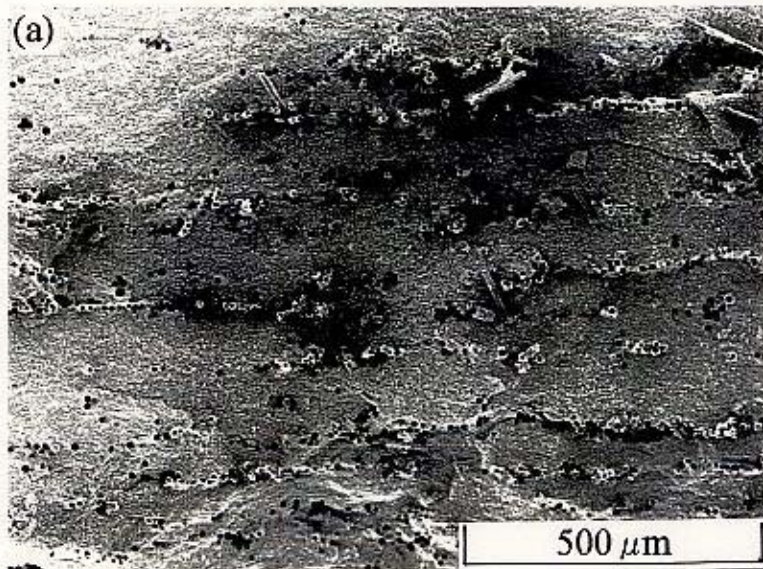


Fig. 4.4.2-8 SEM photographs of fracture surfaces of Al₂O₃ long fiber/BPSCCO samples;

(a) sintering at 1078 K for 90 ks, $V_f = 10.7\%$ (low magnification),

(b) sintering at 1078 K for 90 ks, $V_f = 10.7\%$ (high magnification).

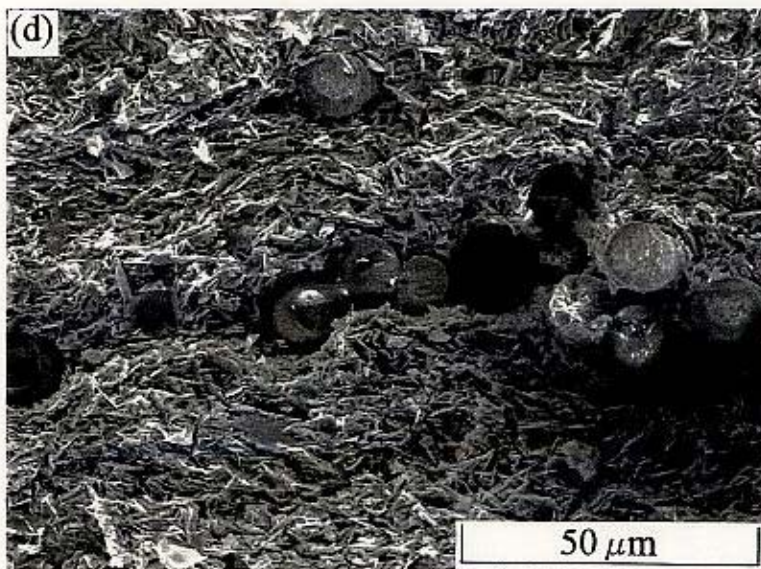
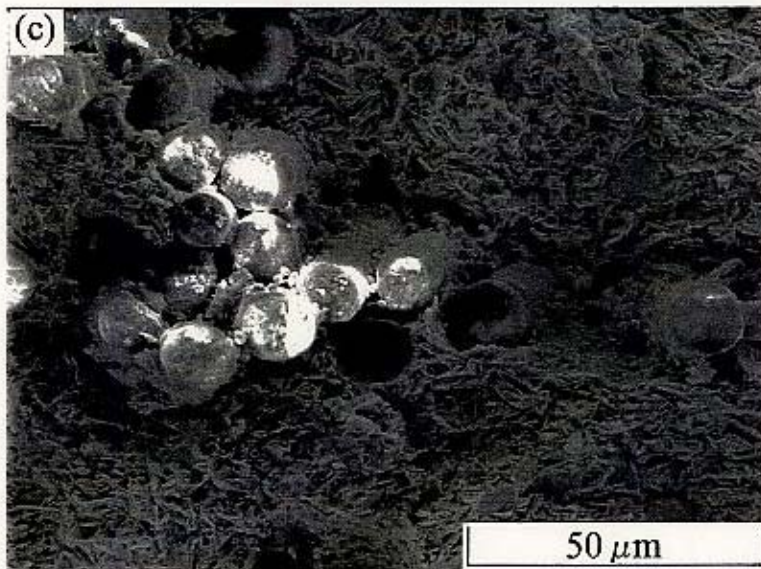


Fig. 4.4.2-8 Continued;

(c) annealing at 1098 K for 90 ks after sintering at 1078 K for 90 ks, $V_f = 10.7\%$,

(d) annealing at 1103 K for 90 ks after sintering at 1078 K for 90 ks, $V_f = 5.9\%$.

きが見られ、(c)および(d)における、 Al_2O_3 長繊維周囲の反応層の生成と、前述した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO（5層構造を有する試料）の剛性の測定結果（Fig. 4.4.2-6）を合わせて考察すると、この反応層の生成は Al_2O_3 長繊維と BPSCCO マトリックスの界面接着強度を低くするとともに、 Al_2O_3 長繊維自身の機械的特性も低下させるのではないかと推察される。

第2章、2. 3. 2項で述べたとおり、セラミックスの剛性を評価するための優れた方法は引張り試験である。特に Al_2O_3 長繊維/BPSCCO では、 Al_2O_3 長繊維を一方向に並べて配列しているため、繊維配列方向に沿って引張り荷重をかけて試験を行うことにより、機械的特性における Al_2O_3 長繊維の役割がより明確になると考えられる。そこで Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の Al_2O_3 /BPSCCO 層から試験片を切り出し、繊維配列方向を軸とした引張り試験を室温で行った。応力-ひずみ特性の一例として、焼成温度 1078 K および焼成時間 90 ks の条件で作製した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO（ Al_2O_3 /BPSCCO 層から切り出し、 $V_f = 5.9, 8.0\%$ ）および no-fiber BPSCCO の結果を Fig. 4.4.2-9 に示す。引張り応力の増加に伴い、応力-ひずみ特性はほぼ直線的な関

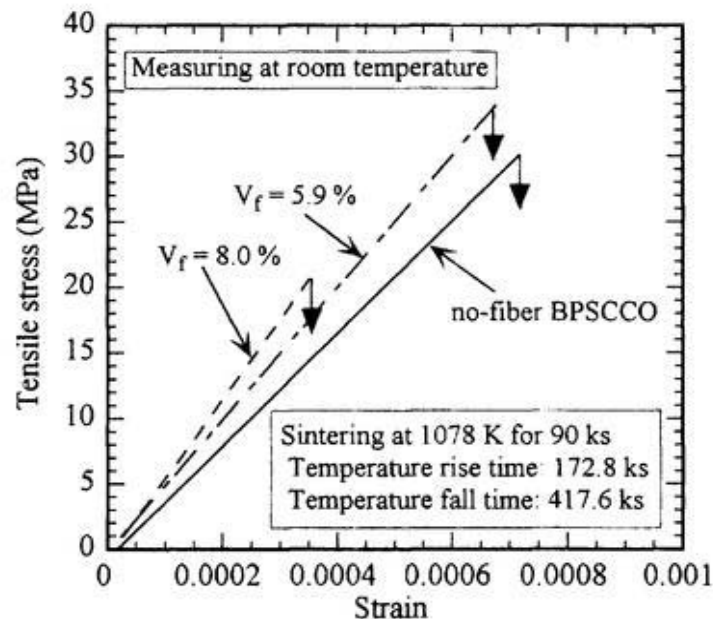


Fig. 4.4.2-9 Tensile stress vs. strain of Al_2O_3 long fiber/BPSCCO and no-fiber BPSCCO at room temperature.

係を示し、最終的に試験片は脆性的に破壊する。応力-ひずみ特性の勾配は V_f の増大に伴い明らかに大きくなっており、 Al_2O_3 長繊維添加による $Al_2O_3/BPSCCO$ 層の剛性の上昇が確認できる。Fig. 4.4.2-10 に引張り試験後の試験片を示す。幅を狭くしたゲージ部以外の位置で破断することが多く、正確な引張り強度を評価するには至らなかった。これは、第2章、2.3.2項に記述した、引張り荷重の中心軸ずれに伴う曲げ応力の発生や、試験片の幅が変化している試験片保持部への応力集中が原因と思われる[4.6]。

焼成温度 1078 K、焼成時間 90 ks の条件で作製した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の $Al_2O_3/BPSCCO$ 層と no-fiber BPSCCO の剛性の評価結果を Fig. 4.4.2-11 に示す。no-fiber BPSCCO の剛性は 42.7~43.3 GPa を示し、前述した3点曲げ試験により測定した値よりも高い値となったが、これは3点曲げ試験の場合に第2章、2.3.2項で述べたように、試験片の加工精度に起因したねじれや荷重点および支持点における試験片の凹み等の影響により、見かけ上たわみを過大に評価するために、剛性を低く評価してしまうことが原因の一つとして考えられる。引張り試験では試験片断

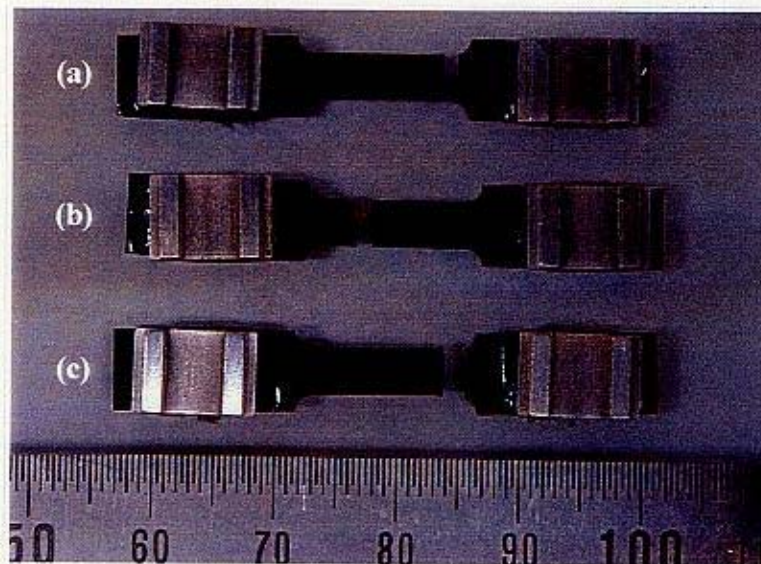


Fig. 4.4.2-10 Al_2O_3 long fiber/BPSCCO samples after tensile test;
(a) no-fiber BPSCCO, (b) $V_f = 5.9\%$, (c) $V_f = 8.0\%$.

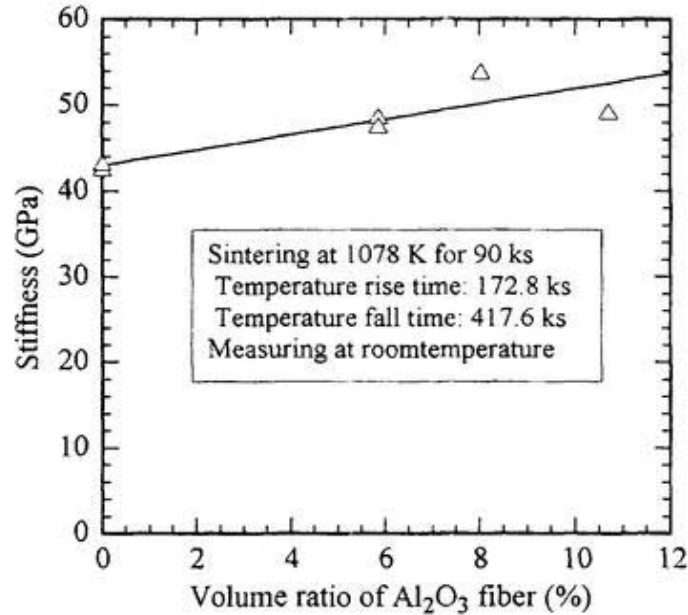


Fig. 4.4.2-11 Stiffness vs. V_f of Al₂O₃/BPSCCO layer in Al₂O₃ long fiber/BPSCCO at room temperature by tensile test.

面全体にほぼ一様に引張り応力がかかるのに対し、3点曲げ試験の試験片は荷重負荷点側には圧縮応力、支持点側には引張り応力がかかるため、厚さ方向に応力勾配を持ち、また荷重負荷点および支持点において試験片が圧縮されることになる。3点曲げ試験におけるこのような現象は、試験片が厚くなるほど顕著に影響が出るものと考えられる。このように引張り試験と3点曲げ試験は試験片への応力のかかり方が異なるため、両者から求まる剛性値を単純に比較することはできない。

$V_f = 5.9\%$ のAl₂O₃長繊維/BPSCCOにおけるAl₂O₃/BPSCCO層の剛性は47.7~48.8 GPaであり、 $V_f = 8.0\%$ では54.0 GPaとなり、 $V_f = 10.7\%$ においては49.3 GPaという値を示した。Al₂O₃長繊維/BPSCCOのAl₂O₃/BPSCCO層は、no-fiber BPSCCOよりも高い剛性を示しており、 V_f の増加に伴い剛性はほぼ上昇傾向にある。従って、引張り試験の結果からも、Al₂O₃繊維の長尺化に伴うBPSCCOマトリックスとの接触面積の増大により、剛性が上昇することが明らかになった。第3章、3.4.3項において短繊維の体積比を増大させると、強度も剛性も低下していたのに対し、高剛

性の Al_2O_3 長繊維を BPSCCO に添加することにより剛性は確実に上昇しており、添加する繊維の長尺化によりマトリックスの機械的性質の一つである剛性を改質できることがわかる。

次に、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の Al_2O_3 /BPSCCO 層において、剛性の上昇に Al_2O_3 長繊維がどの程度寄与したかについて、引張り試験の結果に基づき検討する[4.8-4.9]。引張り試験片は Al_2O_3 /BPSCCO 層のみから切り出したものであるから、 Al_2O_3 長繊維および BPSCCO の剛性を、各々 E_f (GPa) および E_m (GPa)、ならびに Al_2O_3 長繊維の Al_2O_3 /BPSCCO 層での体積比を V_f (%) とすれば、試験片 (Al_2O_3 /BPSCCO 層のみ) の剛性 E_c (GPa) は複合側にに基づき次式で表される。

$$E_c = \frac{V_f E_f}{100} + \left(1 - \frac{V_f}{100}\right) E_m \quad (4.4.2-11)$$

引張り試験の結果から BPSCCO の剛性は 42.7~43.3 GPa であるから、平均値をとり $E_m = 43.0$ GPa とする。また、 Al_2O_3 長繊維のカタログに基づき、 $E_f = 323$ GPa とする[4.1]。これらの数値と(4.4.2-11)式により Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の Al_2O_3 /BPSCCO 層の剛性を計算すると、 $V_f = 5.9\%$ では $E = 59.5$ GPa、 $V_f = 8.0\%$ では 65.4 GPa となり、 $V_f = 10.7\%$ においては 73.0 GPa となる。これらの計算値は、焼成温度 1078 K、焼成時間 90 ks で作製した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の Al_2O_3 /BPSCCO 層において、添加した Al_2O_3 長繊維が剛性の上昇に全て有効に作用した場合に期待される値である。引張り試験においても 3 点曲げ試験と同様に、実験結果はこれらの計算値よりもかなり低い剛性を示しているため、添加した Al_2O_3 長繊維の内の一部しか剛性の上昇に寄与していないことが明らかである。そこで実験値から剛性の上昇に寄与した V_f を逆算し、 Al_2O_3 長繊維の寄与率を調べる。 $V_f = 5.9\%$ における実験値は 47.7~48.8 GPa であるため、これらの平均値の 48.3 GPa を用いる。また $V_f = 8.0\%$ および 10.7% の時は、各々 54.0 GPa、49.3 GPa という実験値を使用する。(4.4.2-11)式を V_f について解くことにより、剛性上昇に寄与した Al_2O_3 長繊維の体積比 V_f (%) は次式のようにになる。

$$V_f = \frac{E_c - E_m}{E_f - E_m} \times 100 \quad (4.4.2-12)$$

この式から $V_f = 5.9\%$ の試料は $V_t = 1.9\%$ 、 $V_f = 8.0\%$ では $V_t = 3.9\%$ となり、 $V_f = 10.7\%$ においては $V_t = 2.3\%$ となる。前述した(4.4.2-10)式から、 Al_2O_3 長繊維の Al_2O_3 長繊維/BPSCCO における Al_2O_3 /BPSCCO 層の剛性上昇への寄与率 C (%) を求めると、 $V_f = 5.9\%$ では $C = 32\%$ 、 $V_f = 8.0\%$ では $C = 49\%$ 、ならびに、 $V_f = 10.7\%$ では $C = 21\%$ となった。試料により寄与率の違いが見られるが、添加した Al_2O_3 長繊維の約 20～50 % が、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の Al_2O_3 /BPSCCO 層の剛性上昇に寄与していることになる。 Al_2O_3 長繊維が剛性の上昇に 100 % 寄与しないことの原因は、前述したとおり、繊維の一方向配向が十分に均一になっていないことや、 Al_2O_3 長繊維と BPSCCO マトリックスの密着性が不完全であることによると考えられる。引張り試験の結果から計算した Al_2O_3 長繊維の剛性の上昇への寄与率の方が、3点曲げ試験の結果から求めた約 1 割という値よりも大きくなっているが、これは 3点曲げ試験においては試験片の厚さ方向に応力分布ができ、 Al_2O_3 長繊維と BPSCCO マトリックスの間にせん断応力が働くためであると考えられる。

ここで、前述した 3点曲げ試験において、 V_f の大きな Al_2O_3 長繊維/BPSCCO では Al_2O_3 /BPSCCO 層でき裂が停止し試験片が完全に分離しなかったことについて、再度考察する。先ず BPSCCO の破断ひずみ ε_m (%) を、実験結果に基づき計算する。BPSCCO の曲げ強度を σ_f (MPa)、剛性を E_m (MPa) とすると、破断ひずみ ε_m (%) は次式で表される。

$$\varepsilon_m = \frac{\sigma_f}{E_m} \times 100 \quad (4.4.2-13)$$

焼成温度 1078 K、焼成時間 90 ks の条件で作製した BPSCCO の曲げ強度および剛性は、前述したとおり 77～80 MPa および 25.9～26.5 GPa である。そこで各々の数値の平均をとった、 $\sigma_f = 79$ MPa、 $E_m = 26.2$ GPa を(4.4.2-13)式に代入すると、上記焼成条件の BPSCCO の破断ひずみは $\varepsilon_m = 0.3\%$ となる。一方、 Al_2O_3 長繊維の破断ひずみ ε_f (%) は、カタログに記載されてある強度 $\sigma_f = 1.764$ GPa および剛性 $E_f = 323$ GPa から、

$$\varepsilon_f = \frac{\sigma_f}{E_f} \times 100 \quad (4.4.2-14)$$

により、 $\epsilon_f = 0.5\%$ となる。BPSCCOの破断ひずみは、 Al_2O_3 長繊維よりも小さいという計算結果となった。従って、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCOのBPSCCO層が破断しても Al_2O_3 長繊維はまだ破断ひずみに達しておらず破壊しないため、 Al_2O_3 /BPSCCO層でき裂が妨げられたと考えられる。つまり Al_2O_3 長繊維の添加により、壊れ難さ、すなわち破壊靱性が向上したものと推察される。 Al_2O_3 長繊維もBPSCCOと同様にセラミックスであるため、高強度かつ高剛性ではあるが、金属等に比べ本質的に脆い性質を持つ。このことから金属のような延性材料の繊維を、超伝導特性を喪失させず、かつ焼成後も原形を損なわないような状態でBPSCCOに添加することができれば、セラミックスとは異なる機械的性質の発現が期待されるものと思われる。

4. 5 結言

繊維の長尺化による繊維とBPSCCOマトリックスとの接触面積の増大の効果について検討するため、タイル状の Al_2O_3 長繊維/BPSCCO試料を作製した。試料の構造は、板厚の $1/8 \sim 3/8$ および $5/8 \sim 7/8$ の部分が Al_2O_3 /BPSCCO層であり、それ以外はBPSCCO層という5層構造とした。焼成時の Al_2O_3 長繊維とBPSCCOの熱膨張率の違いによる割れを防ぐため、昇温および降温にはかなり長い時間をかけた。切り出し加工の後、一部の試料には更に追加熱処理を施した。

液体窒素温度における電流-電圧特性の測定により、超伝導特性を評価した結果、1078 Kで90 ksの焼成を行っただけの試料は超伝導体としての特性を示さなかった。その後の1098 Kまたは1103 Kで90 ksの追加熱処理により、これらの試料は液体窒素温度において超伝導特性を示すようになった。

Al_2O_3 繊維の長尺化が機械的特性に及ぼす影響について検討するため、3点曲げ試験による曲げ強度および剛性の評価を行った。 Al_2O_3 長繊維/BPSCCOの曲げ強度はno-fiber BPSCCOよりも低い値となり、 V_f の増加に伴い強度は低下する傾向を示した。従って、繊維を長くしBPSCCOマトリックスとの接触面積を増大させても界面の密着性は変化せず、曲げ応力が加えられた時に界面密着性の悪い箇所が欠陥として働き、そこでの応力集中によりBPSCCOマトリックスにき裂が発生し、強度が低下したものと考えられる。 V_f の増加に伴う強度の低下は、試験片内部の欠陥量の増

大として理解される。ただし、 V_f の大きな試料は強度低下を示すものの、き裂が $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層で止まり試料が完全に二分されないため、 Al_2O_3 長繊維がき裂の進展を妨げ試料の靱性を向上させている可能性がある。

一方、焼成温度 1078 K および焼成時間 90 ks の条件で作製した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の剛性は no-fiber BPSCCO よりも高く、 V_f の増加に伴い剛性は上昇傾向を示した。従って、 Al_2O_3 繊維と BPSCCO マトリックスとの接触面積の増大により、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO において高剛性の Al_2O_3 繊維が力学的に意味を持ってきたものと考えられる。計算によれば、3点曲げ試験においては、添加した Al_2O_3 長繊維の約 1 割が剛性の上昇に寄与していることになる。添加した Al_2O_3 長繊維が剛性の上昇に 100 % 寄与しないのは、繊維の配向精度の不均一と繊維とマトリックスの密着性の不完全さに起因するものと推察される。

焼成温度 1078 K、焼成時間 90 ks で作製した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO に対し、更に高温で追加熱処理を施すことにより、剛性の低下を引き起こした。これは、破面の SEM 観察の結果等から、BPSCCO マトリックスとの反応により Al_2O_3 長繊維の周囲に反応層が生成することにより、 Al_2O_3 長繊維と BPSCCO マトリックスの界面密着性および Al_2O_3 長繊維自身の機械的特性を劣化させたものと推測される。

Al_2O_3 長繊維の配列方向の機械的特性を調べるため、その方向に沿って引張り荷重をかけて試験を行い、剛性を評価した。焼成温度 1078 K および焼成時間 90 ks の条件で作製した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BPSCCO}$ 層について、3点曲げ試験から評価した結果と同様に、 Al_2O_3 長繊維の添加による剛性の上昇が明らかとなった。計算によれば、引張り試験においては、添加した Al_2O_3 長繊維の 20~50 % が、剛性の上昇に寄与している。3点曲げ試験の結果から計算した寄与率よりも高い値を示しているが、これは3点曲げ試験では試料の厚さ方向に応力分布ができ、 Al_2O_3 長繊維と BPSCCO マトリックスの間にせん断応力が働くためであると推測される。100 % 寄与しないことの原因は、繊維の配向精度の不均一および繊維とマトリックスの密着性の不完全さのためと考えられる。

Al_2O_3 長繊維の添加による靱性向上の可能性について前述したが、 Al_2O_3 長繊維は BPSCCO 同様セラミックスであるため、高強度かつ高剛性ではあるが、本質的に脆

い性質を持つ。従って金属等のような繊維を良好に BPSCCO に添加することが可能になれば、また異なった機械的性質の発現も期待される。

以上より、BPSCCO との界面密着性の良くないセラミック繊維と BPSCCO マトリックスとの接触面積を増やしても、BPSCCO の強化は困難であることがわかった。このことから、BPSCCO の繊維強化を実現するためには、強化繊維の長尺化だけでなく、マトリックスと強化繊維との界面の密着性を改善することが必要不可欠であると考えられる。

第5章 Ag線を添加したBPSCCO高温超伝導体の特性評価

5.1 緒言

前章において、 Al_2O_3 長繊維をBPSCCOに添加することにより、剛性は上昇するが、強度は低下することが明らかとなった。剛性の上昇については、繊維の長尺化による繊維とBPSCCOマトリックスの接触面積増大の効果と考えられるが、界面密着性は何ら改善策を施していないため、密着不十分の箇所に応力集中が生じ強度が低下したものと思われる。このことから、繊維添加によるBPSCCOの強化を実現させるためには、繊維の長尺化だけでなく、BPSCCOマトリックスと強化繊維の界面の密着性を改善することが必要であると推測される[5.1]。

長繊維とBPSCCOマトリックスの界面の密着性向上によるBPSCCOの繊維強化の可能性を検証するためには、先ずBPSCCOとの良好な密着性が期待される強化用材料を選定しなければならない。第1章でも述べたように、これまでのBPSCCOと他の材料の複合化に関する研究動向を見ると、AgまたはAg合金との複合線材に関する研究例が多い[5.2]。AgとBPSCCOの複合材の安定な成立性に鑑み、AgはBPSCCOと良好な界面密着性を維持できるものと期待される。Agの熱伝導率は、金属中で最大である。従って、AgとBPSCCOの複合体を電流リードに適用する場合、熱侵入はBPSCCOよりも大きくなるが、一方AgはBPSCCOの超伝導状態の安定化材として作用するという利点も持つ[5.3]。また、AgはBPSCCOの超伝導特性に悪影響を及ぼすことがなく[5.2]、機械的には非常に軟質であり小さな荷重で変形するものの、124 MPaという比較的高い引張り強度を有する[5.4]。

これらのことを踏まえ、本章では長繊維とBPSCCOマトリックスの密着性改善の効果を検討するため、長尺Ag線を添加した試料を作製し、機械的特性を評価した。 Al_2O_3 繊維等と同等な直径($\sim 10\ \mu\text{m}$)のAg繊維は製品としてまだ開発されていないため、本研究では入手可能なAg線の内、最も線径の小さい直径が0.2 mmのものを用いた。先ずAg線添加BPSCCO試料(以下、Ag/BPSCCO)の作製方法を述べ、次にSEM観察によるAg線とBPSCCOマトリックスの界面密着性について検討を行う。そして作製した試料の機械的特性および超伝導特性を示し、繊維とマトリック

スの界面密着性向上による BPSCCO の強化の可能性について考察を加える。

5. 2 Ag 線添加 BPSCCO 高温超伝導体の作製と試験片

Ag/BPSCCO の作製手順を Fig. 5.2-1 に示す。添加する Ag 線の直径は前述したとおり 0.2 mm であり、長さは 40 mm である。また Ag 線の添加率は重量比で 15% とした。先ず、 $50\text{ mm}^W \times 60\text{ mm}^L$ の角型形状をした金型の中に BPSCCO 仮焼粉を 9 g

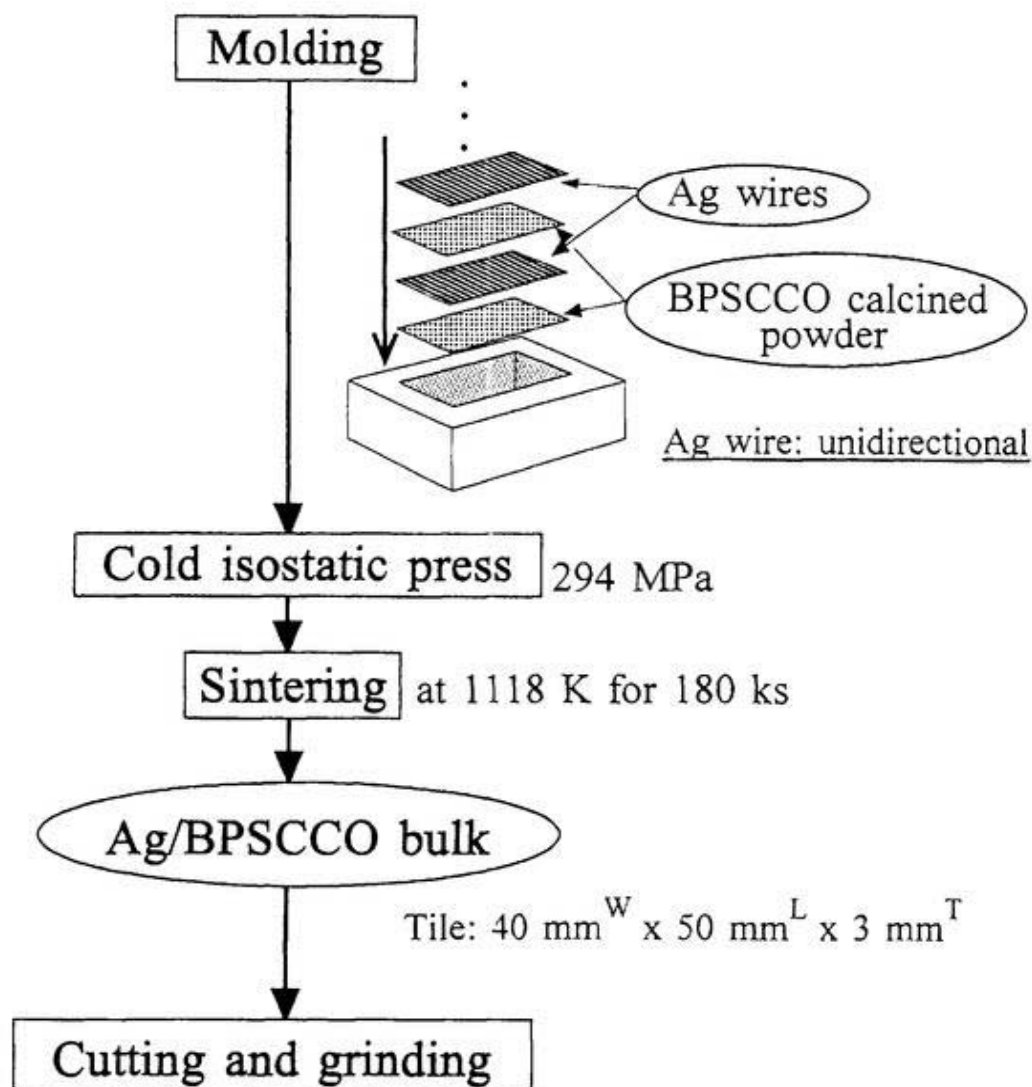


Fig. 5.2-1 Fabrication process of Ag/BPSCCO bulk sample.

投入し、平坦にした後、Ag 線 90 本を、金型の 50 mm 長の方向に沿って一方向に並べて均等に配置する。その後 BPSCCO 仮焼粉 5 g を投入して平らに均し、Ag 線 90 本を配置するという工程を 3 回繰り返す。最後に BPSCCO 仮焼粉 9 g を投入し平坦にした。Ag 線の配置は、ピンセットを用いた手作業で実施した。ここで用いた Ag 線の密度および室温での引張り試験に基づく機械的特性は、Table 5.2-1 に示すとおりである。

Ag 線および BPSCCO 仮焼粉の積層が終了した後、金型プレス成形機（理研科学、CD-20 型）により約 30 MPa で加圧し、Ag 線と BPSCCO 仮焼粉から構成される、 $50\text{ mm}^{\text{W}} \times 60\text{ mm}^{\text{L}} \times \text{約 } 4\text{ mm}^{\text{T}}$ のタイル状の一次成形体を作製した。更に一次成形体に CIP により等方かつ一様に 294 MPa の圧力をかけ、Ag/BPSCCO 成形体を作製した。使用した装置は榊神戸製鋼所製の摺動型プレスフレーム式湿式冷間静水圧加圧装置であり、加圧の仕方は、第 2 章、2. 2 節で示した Fig. 2.2-4 と同様に、1080 s かけて 294 MPa まで昇圧し、60 s 圧力を保持した後、10 s で 15 MPa まで急激に圧力を下げ、その後は 360 s かけて降圧するという方法を行った。

Ag/BPSCCO 成形体を、焼成温度が 1118 K、焼成時間が 180 ks という条件で、電気炉により焼成した。昇温時間は 9 ks とし、焼成後は約 50 ks かけて室温まで自然冷却を行った。使用した電気炉は、ヤマト科学株式会社製 FP22 型マッフル炉（炉内寸法； $100\text{ mm}^{\text{W}} \times 150\text{ mm}^{\text{L}} \times 100\text{ mm}^{\text{H}}$ 、最高使用温度；1423 K）であり、焼成中の温度は R 型熱電対によりモニタした。焼成後の試料形状は、 $40\text{ mm}^{\text{W}} \times 50\text{ mm}^{\text{L}} \times 3\text{ mm}^{\text{T}}$ のタイル状であった。タイル状 Ag/BPSCCO の、Ag 線配列方向と垂直な断面の構造を Fig. 5.2-2 に示す。

Table 5.2-1 Mechanical properties of the Ag wire used in this study at room temperature.

Density	10.491 g/cm ³
Young's modulus	70 GPa
Elongation	> 22 %
Yield tensile strength	95 MPa
Ultimate tensile strength	> 135 MPa

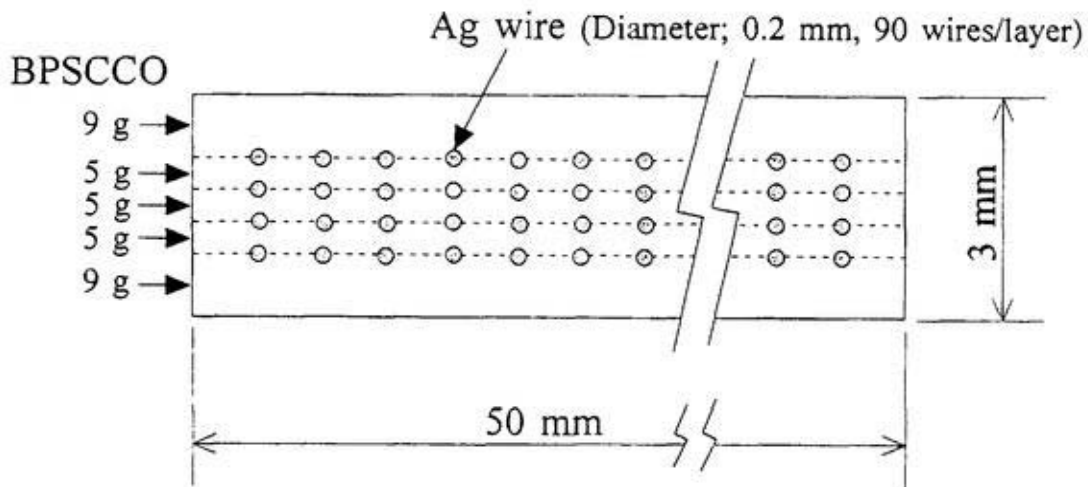


Fig. 5.2-2 Illustration of cross section of Ag/BPSCCO tile.

タイル状 Ag/BPSCCO から、 $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 3\text{ mm}^{\text{T}}$ と $4\text{ mm}^{\text{W}} \times 40\text{ mm}^{\text{L}} \times 3\text{ mm}^{\text{T}}$ の 2 種類の短冊を数本切り出した。 $2\text{ mm}^{\text{W}} \times 20\text{ mm}^{\text{L}} \times 3\text{ mm}^{\text{T}}$ の試料は超伝導特性の評価に供し、 $4\text{ mm}^{\text{W}} \times 40\text{ mm}^{\text{L}} \times 3\text{ mm}^{\text{T}}$ の試料は機械的特性の評価に用いた。

なお、比較のために Ag/BPSCCO と同様な条件で、BPSCCO (以下、no-Ag BPSCCO) も作製した。作製した Ag/BPSCCO ならびに no-Ag BPSCCO の、密度の計測結果を Table 5.2-2 に示す。no-Ag BPSCCO の密度計測結果は、第 2 章、2. 2 節の Table 2.2-1 に示した焼成温度 1118 K および焼成時間 90 ks で作製した BPSCCO での値と等しく、焼成時間を 2 倍にしても BPSCCO の密度に変化は見られなかった。Ag 線の密度の 10.491 g/cm^3 という値と no-Ag BPSCCO の密度計測結果の 4.26 g/cm^3 から、Ag/BPSCCO の密度として 4.68 g/cm^3 という値が予測されるが、実測値はそれよりも

Table 5.2-2 Density of Ag/BPSCCO and no-fiber BPSCCO.

Sample	Density (g/cm^3)
Ag/BPSCCO	4.42
no-Ag BPSCCO	4.26

低い 4.42 g/cm^3 であった。試料作製過程での Ag 線の密度の変化は考えられないため、このことから Ag/BPSCCO の BPSCCO マトリックスの密度が、no-Ag BPSCCO の密度よりも低かったことがわかる。これは Ag 線を BPSCCO に添加することにより、no-Ag BPSCCO に比べ、CIP 時の圧縮効果が小さくなるためか、または、焼成中に鱗片状の BPSCCO 結晶粒が粗大化し、BPSCCO マトリックスの密度が低下したためであると思われる。

5. 3 実験方法

Ag/BPSCCO ならびに Al_2O_3 長繊維/BPSCCO をそれぞれ Ag 線および Al_2O_3 長繊維の配列方向と垂直な面で切断した。その切断面を SEM (日本電子株式会社製 JSM-5600 型) で観察することにより、Ag 線および Al_2O_3 長繊維と BPSCCO マトリックスの密着性を比較評価した。

超伝導特性の測定については、4 端子法による液体窒素温度における電流-電圧特性の測定を行い、その結果から J_c を評価した。試料にインジウムハンダによりリード線を取り付け、試料を液体窒素に浸漬した状態で、直流電源 (高砂製作所株式会社製 EX-750L 型 (60 V/50 A)) および X-Y レコーダ (横河電機株式会社製 3023 型) を用いて実施した。電流-電圧特性の測定において、試料に流す電流を徐々に増加させ、電圧端子間に $500 \mu\text{V/m}$ の電界が検出された時の電流値を、試料の断面積で除し J_c を評価した。詳細な実験手順は、第 2 章、2. 3. 1 項に述べたとおりである。

機械的特性は室温での 3 点曲げ試験により評価した。3 点曲げ試験の支持点間距離は 30 mm であり、使用した荷重試験装置は島津製作所株式会社製サーボパルサー EN-10 型 (油圧サーボ式、静的荷重容量; 147 kN) である。クロスヘッドの移動速度は 0.005 mm/s とした。試験時の荷重はロードセル (共和電業株式会社製 LU-50KSB34D 型、容量; 490 N) により計測し、試験片のたわみの計測は 4 枚のひずみゲージを貼付した変位計により行った。曲げ強度は試験片破断時の荷重から評価した。また、応力-たわみ曲線の破壊直前における勾配から、剛性の評価を行った。3 点曲げ試験の詳細な実験手順は、第 2 章、2. 3. 2 項に述べたとおりである。

5. 4 実験結果および考察

Ag/BPSCCO の切断面の光学顕微鏡写真を Fig. 5.4-1 に示す。黒色に近い BPSCCO マトリックスの中に Ag 線のほぼ円形の断面が並んでいる様子が観察できる。BPSCCO に添加する前に比べ Ag 線の色に変化は見られない。Ag 線の配列を手作業で行ったこともあり、Ag 線の並び方に場所による不均一が見られる。

Ag 線と BPSCCO マトリックスの界面の密着性を調べるために、Ag/BPSCCO の切断面の SEM 観察を行った結果を Fig. 5.4-2 に示す。写真中 Ag 線断面の横方向に多数走っている直線は、試料切断時に付いたダイヤモンドホイールの痕である。BPSCCO に添加する前の Ag 線の直径が 0.2 mm であったのに対し、Ag/BPSCCO の切断面において断面形状は元の円形から少し変形しているが、直径はほぼ変化していないことが確認された。Ag 線と BPSCCO マトリックスの間に隙間はほとんど見られないため、界面密着性は良好であると言える。

Ag/BPSCCO における Ag 線と BPSCCO マトリックスの界面の様子と比較するため、焼成温度が 1078 K および焼成時間が 90 ks という条件で作製した Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の切断面の SEM 観察を行った。その結果を Fig. 5.4-3 に示す。焼成温度が

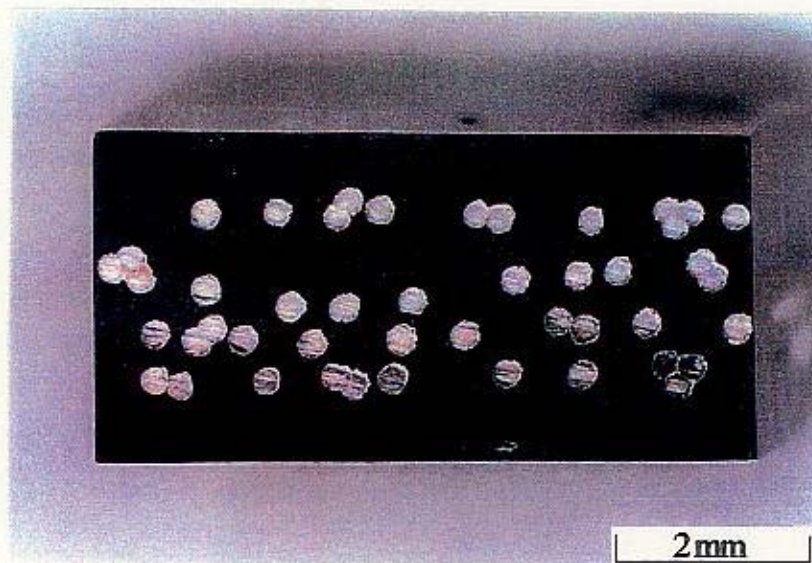


Fig. 5.4-1 Photograph of cutting surface of Ag/BPSCCO by optical microscopy.

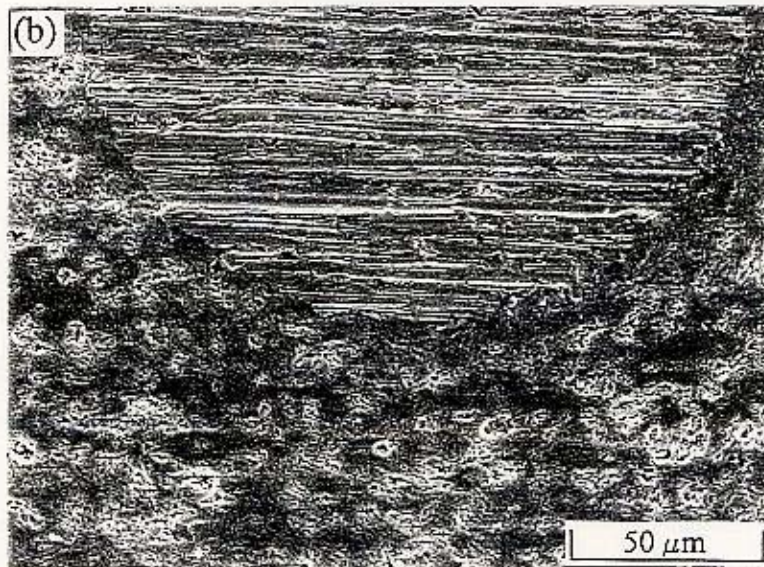
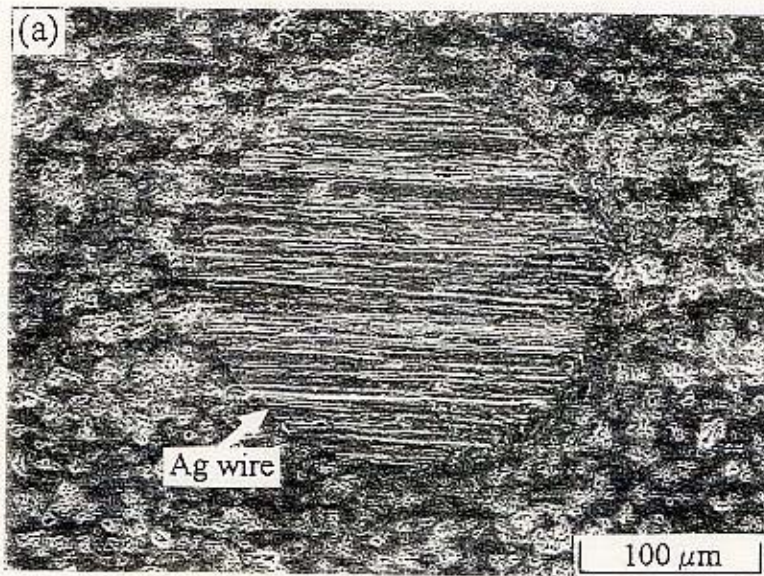


Fig. 5.4-2 SEM photographs of cutting surface of Ag/BPSCCO;
(a) low magnification, (b) high magnification.

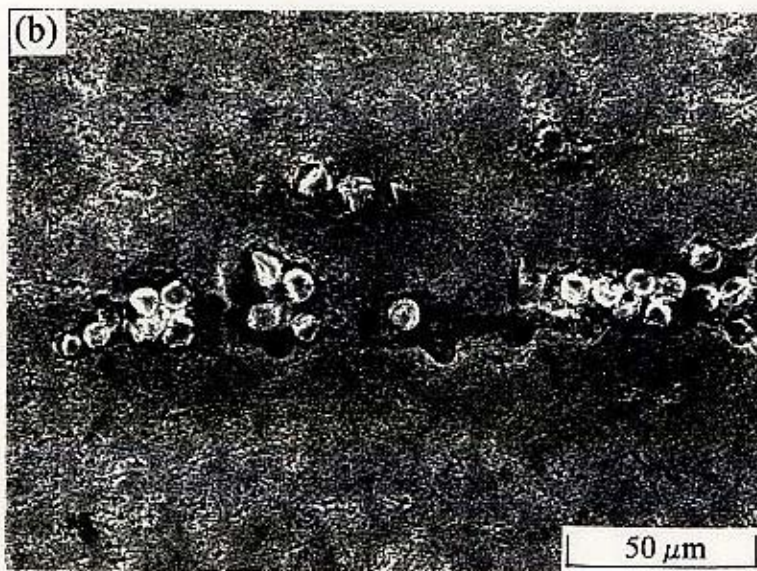
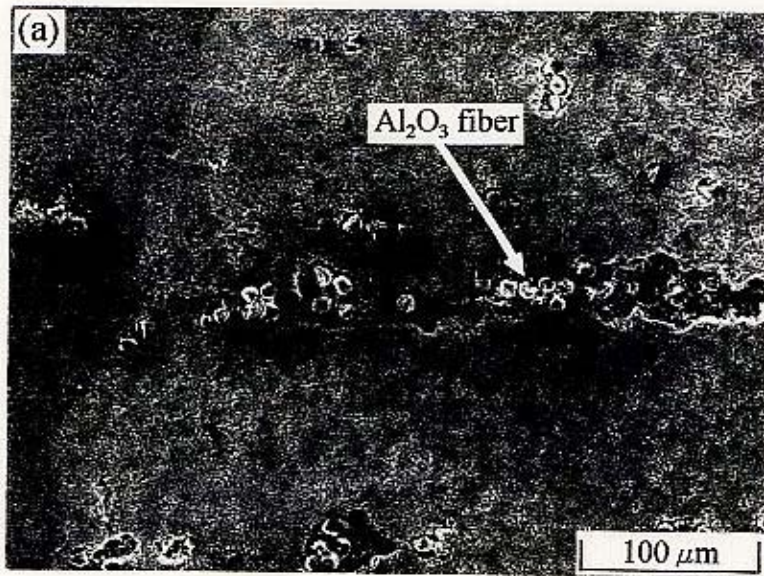


Fig. 5.4-3 SEM photographs of cutting surface of Al₂O₃ long fiber/BPSCCO;
(a) low magnification, (b) high magnification.

低かったため、BPSCCO マトリックスの結晶粒の寸法は Ag/BPSCCO よりも若干小さなものとなった。Al₂O₃ 長繊維と BPSCCO マトリックスの間には、比較的大きな隙間の存在が確認された。このことから Al₂O₃ 長繊維と BPSCCO マトリックスの界面密着性が良好でないことは明白である。Fig. 5.4-2 と Fig. 5.4-3 の比較から、Ag 線と BPSCCO マトリックスの界面の密着性は、Al₂O₃ 長繊維と BPSCCO マトリックスの界面に比べ、格段に優れていることが明らかとなった。

Ag 線の BPSCCO への添加が機械的特性に及ぼす影響を検討するため、室温での 3 点曲げ試験を行った。Fig. 5.4-4 に試験開始からの時間経過に対する試験片の曲げ応力の変化の一例を示す。no-Ag BPSCCO、Ag/BPSCCO とともに試験開始直後の荷重が低い時は、荷重負荷点および支持点が理想的な線接触とならないため下に凸の特性を示した。no-Ag BPSCCO はその後時間の経過に対して直線的に曲げ応力が上昇するが、試験開始から約 20.5 s 後に最大曲げ応力を示した直後に、試験片は完全に分離破断した。それに対し、Ag/BPSCCO は直線的な曲げ応力の上昇の後、曲げ応

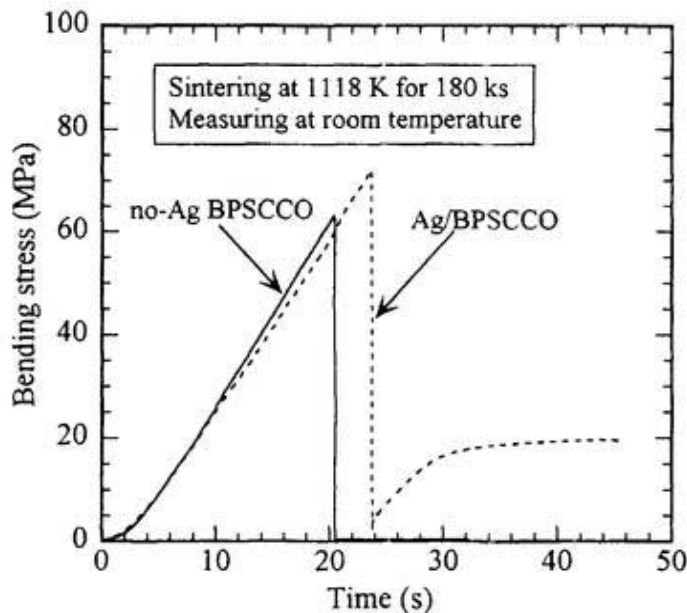


Fig. 5.4-4 Bending stress vs. time of Ag/BPSCCO and no-Ag BPSCCO at room temperature.

力が大きくなると後述する不連続な特性を示した。試験開始から 23.7 s 後、最大曲げ応力を示した直後に試験片にき裂が走り、破壊前の試験片寸法に基づく見かけの曲げ応力は 2 MPa まで低下した。その後、試験片は分離破断しないまま、3 点曲げ試験が終了するまでの間、19 ~ 20 MPa の見かけの曲げ応力値を示し続けた。3 点曲げ試験実施後の Ag/BPSCCO 試験片を、側面から見た時の拡大写真を Fig. 5.4-5 に示す。き裂が試験片を貫通せず、途中で止まっていることが認められる。添加した Ag 線がき裂の伝播を妨げるような効果を持ち、Ag/BPSCCO 試験片が高いき裂進展抵抗を示したものと考えられる。

この 3 点曲げ試験において示された最大曲げ応力を曲げ強度として評価すると、no-Ag BPSCCO の曲げ強度は 63 ~ 68 MPa であったのに対し、Ag/BPSCCO の曲げ強度は 72 ~ 75 MPa という値を示した。このことから、BPSCCO マトリックスとの良好な密着性を有する Ag 線の添加により、BPSCCO の強度の上昇が確認された。

3 点曲げ試験における、応力-たわみ線図の一例を Fig. 5.4-6 に示す。Ag/BPSCCO の破壊に至るまでのたわみは、no-Ag BPSCCO よりも大きいことがわかる。応力-たわみ線図の破壊直前の勾配から剛性を求めると、no-Ag BPSCCO は 41 ~ 45 GPa、

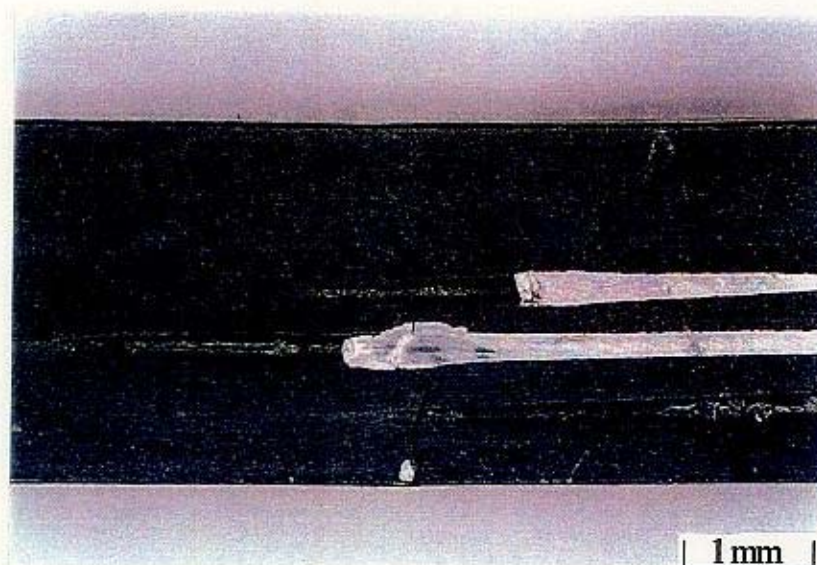


Fig. 5.4-5 Ag/BPSCCO sample after 3 point bending test at room temperature.

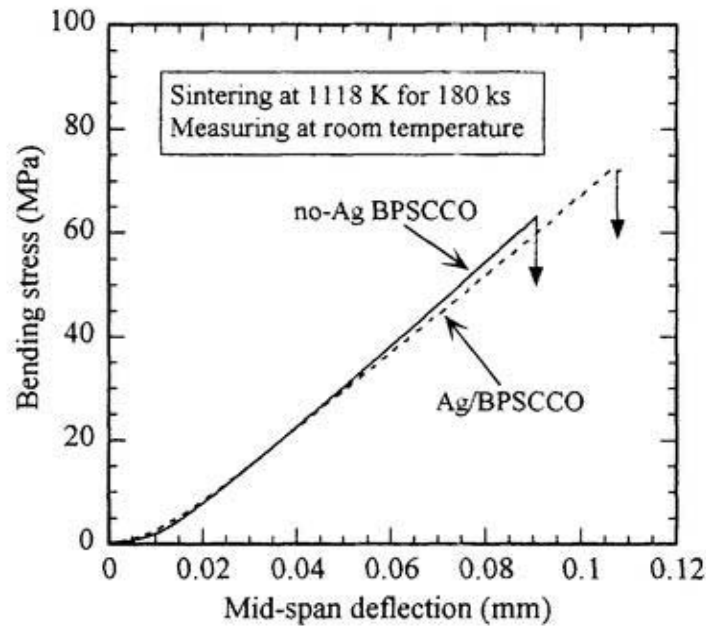


Fig. 5.4-6 Bending stress vs. mid-span deflection of Ag/BPSCCO and no-Ag BPSCCO at room temperature.

Ag/BPSCCO は 38 ~ 41 GPa となった。5. 2 節にも述べたとおり、Ag/BPSCCO の BPSCCO マトリックスの密度は、no-Ag BPSCCO よりも低いものとなっていた。このために、Ag 線単体では Table 5.2-1 に示すように 70 GPa という比較的大きなヤング率を有するものの、Ag/BPSCCO は no-Ag BPSCCO よりも低い剛性を示したものと考えられる。

Ag/BPSCCO の室温での 3 点曲げ試験における応力-たわみ線図について、比較的応力およびたわみの大きい領域のみ拡大して Fig. 5.4-7 に示す。たわみの増加に対し、曲げ応力は不連続かつ非線形な特性を示しながら増大する傾向を示した後、急激に低下する。このような特性を示した理由としては、次のように考えることができる。Ag/BPSCCO 試験片に荷重がかかると弾性的に試験片がたわんでいくが、ある荷重になると試験片の引張り応力側の BPSCCO マトリックスに微小なき裂が発生し試験片のたわみに対する曲げ応力の上昇率が低下する。そのき裂は添加した Ag 線と出会うことにより進展を止められ、再び弾性的な特性を示すようになる。しか

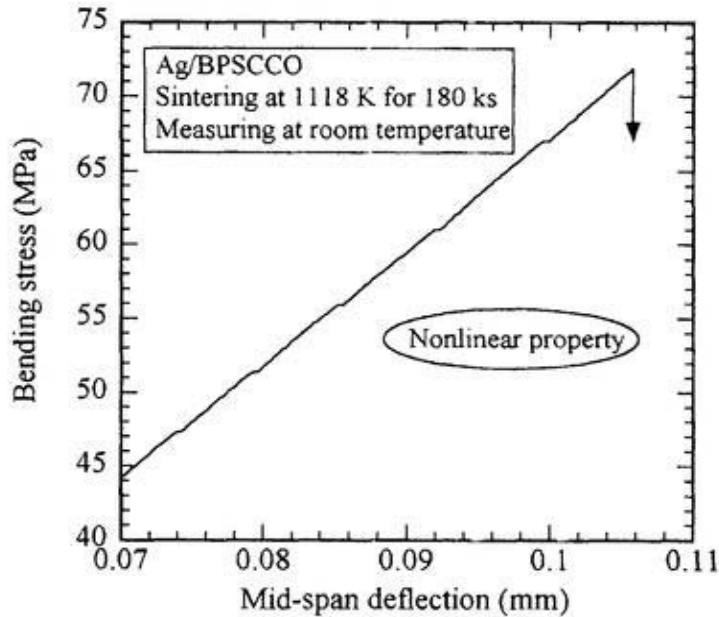


Fig. 5.4-7 Bending stress vs. mid-span deflection of Ag/BPSCCO at room temperature.

し更に荷重が増えると、この Ag 線でき裂を止められなくなり、またき裂が進展を開始し、曲げ応力の上昇率が減少する。次にき裂が別の Ag 線に出会うと、また進展を止められ弾性的な特性を示し始める。この微小き裂は一箇所のみで発生するのではなく、複数存在すると思われる。従って、このような過程を経た後、いくつかのき裂が合流することにより、大きなき裂に成長したものと推察される。

このような不連続な特性は、曲げ応力が 45 MPa 前後よりも大きくなる辺りから現れる。従って、約 45 MPa の曲げ応力において BPSCCO マトリックスの破壊が始まっているものと考えられる。この曲げ応力値は、no-Ag BPSCCO の曲げ強度よりも低いですが、前述した Ag/BPSCCO の BPSCCO マトリックスの密度が no-Ag BPSCCO より低いことが原因であると思われる。

Ag/BPSCCO は 3 点曲げ試験を行っても、き裂が途中で止まり分離破断しなかったことについて前述した。そこで 3 点曲げ試験を行った後のき裂の入った試験片が、液体窒素温度において超伝導特性を示すかどうかについて調べた。液体窒素温度での 4 端子法による電流-電圧特性の測定結果を、3 点曲げ試験実施前の結果とともに

に Fig. 5.4-8 に示す。その結果、Ag/BPSCCO は 3 点曲げ試験実施後のき裂が入った状態においても、超伝導特性が維持されることが明らかとなった。3 点曲げ試験実施後の Ag/BPSCCO の臨界電流値を、3 点曲げ試験を実施する前に測定した試験片の断面積で除することにより、見かけの J_c として 2.2 A/cm^2 という値が求まった。これに対し、3 点曲げ試験実施前の J_c は 11.7 A/cm^2 という値であった。これらの J_c の比較から、3 点曲げ試験後の Ag/BPSCCO の荷重点における超伝導特性の残存率は、約 19% と見積もることができる。

5. 5 結言

長繊維と BPSCCO マトリックスの、密着性改善の効果に関する検討を行った。BPSCCO との良好な密着性が期待され、かつ超伝導特性を低下させないことが一般に知られている Ag の長尺線を、BPSCCO に一方向にそろえて添加した試料を作製した。Ag/BPSCCO ならびに Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の切断面の SEM 観察により、

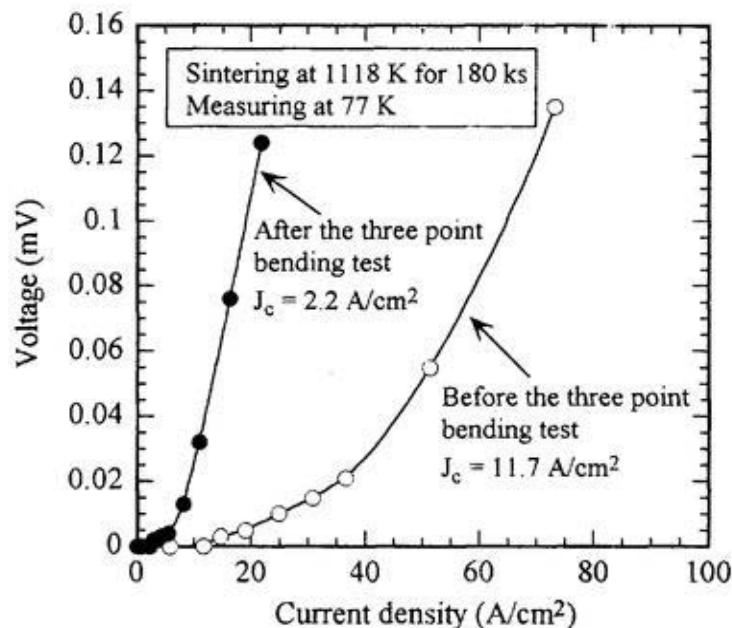


Fig. 5.4-8 Voltage - current density curves of Ag/BPSCCO at 77 K.

Ag 線と BPSCCO マトリックスの界面の密着性が、 Al_2O_3 長繊維と BPSCCO マトリックスの界面に比べ格段に良好であることが明らかになった。

室温における 3 点曲げ試験の結果、no-Ag BPSCCO の曲げ強度が 63 ~ 68 MPa であったのに対し、Ag/BPSCCO は 72 ~ 75 MPa という値を示しており、繊維と BPSCCO マトリックスの界面の密着性改善による曲げ強度の上昇が確認された。一方、no-Ag BPSCCO および Ag/BPSCCO の剛性は各々 41 ~ 45 GPa、38 ~ 41 GPa となったが、これは Ag/BPSCCO の BPSCCO マトリックスの密度が no-Ag BPSCCO よりも低かったためと思われる。また no-Ag BPSCCO が 3 点曲げ試験により完全に分離破断するのに対し、Ag/BPSCCO は 3 点曲げ試験後も分離しなかった。更にもう一つ、3 点曲げ試験後の Ag/BPSCCO は、き裂が入った状態においてさえ液体窒素温度において超伝導特性が維持されることが確認された。これは Ag 線がき裂を妨げるような効果を示したためであると考えられる。

これらのことから、Ag 線のような BPSCCO との良好な密着性を有する長繊維の添加により、BPSCCO の強度の上昇が可能であり、また高いき裂進展抵抗を持つ長繊維/BPSCCO 複合材料が得られることが明らかとなった。

第6章 結論

本研究は、BPSCCO 高温超伝導体バルクの機械的特性の改善を目的とし、焼成温度に耐えることのできる強化用セラミック繊維ならびに Ag 線を添加した試料を作製して、その超伝導特性および機械的特性を評価することにより、BPSCCO に繊維を添加した場合の問題点および繊維強化の可能性について検討を行ったものである。以下に、本研究の成果を総括する。

BPSCCO へのセラミック繊維ならびに Ag 線の添加の影響評価に先立ち、BPSCCO の超伝導特性および機械的特性に及ぼす、焼成温度の影響について検討した。BPSCCO 試料は焼成温度を 1068 ~ 1118 K と変化させ、焼成時間を 90 ks で一定とし作製した。液体窒素温度にて超伝導特性を測定した結果、焼成温度が 1098 K 以上で超伝導を示し、焼成温度が高いほど大きな J_c を有することがわかった。これは、高い焼成温度では、Bi-2223 相がよく成長するためであると考えられる。室温での 3 点曲げ試験により評価した強度および剛性は、ともに焼成温度が 1108 K 以下では焼成温度の上昇に伴い増加傾向を示すが、1118 K では低下した。焼成温度が高くなると焼結が進み、BPSCCO の機械的特性を低下させると思われる不純物相の量が少なくなるが、1118 K まで高くなると鱗片状の BPSCCO 結晶粒が粗大化し、結晶粒間の空隙が増え、機械的特性が低下したものと思われる。

繊維を添加した BPSCCO の電流リードへの応用を想定し、熱伝導率を上昇させることのないように、先ずセラミック系の繊維の添加を試みた。 Al_2O_3 、 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 、 ZrO_2 、SiC、Si-Ti-C-O、ZnO、 $K_2O \cdot 6 TiO_2$ の 7 種類のセラミック短繊維を選定し、各々個別に 5 % の体積比で添加した試料を作製した。1113 K の温度で 90 ks 焼成した試料の、液体窒素温度での超伝導特性を測定した。その結果、繊維の添加により no-fiber BPSCCO よりも超伝導体としての特性が低下しており、 Al_2O_3 /BPSCCO および $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ /BPSCCO は超伝導特性を発現したものの、これら以外は全く超伝導特性を示さないことが確認された。ただし、108 K 以下の温度で全て反磁性を示したため、内部に BPSCCO 超伝導相 (Bi-2223 相) が存在することは明らかである。SEM 観察によれば、超伝導特性を示した試料のみ繊維が確認され、これら以外は全て、繊維が消失していた。なお、超伝導特性を示した Al_2O_3 /BPSCCO では、 Al_2O_3 繊維の

周囲に反応層が見られ、その厚さは焼成温度の上昇に伴い増加することが確認された。また XRD 測定により、全ての試料において、焼成中に繊維と BPSCCO とが反応した結果生成したと思われる、化合物の存在が認められた。これらの結果から、その化合物が BPSCCO の結晶粒界に生成することにより、超伝導特性を阻害しているものと推測される。

Al_2O_3 および $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の短繊維を添加した BPSCCO について、室温にて強度および剛性を測定した。その結果、これらのセラミック短繊維を添加した試料は、強度および剛性ともに no-fiber BPSCCO よりも低い値を示した。破面の SEM 観察の結果から、繊維と BPSCCO マトリックスの界面の密着性が低く、そのためにセラミック短繊維がポイドのような欠陥として作用したものと考えられる。また、繊維長が短か過ぎたために、BPSCCO マトリックスから繊維への応力伝達が不十分であったものと考えられる。従って、BPSCCO マトリックスとの界面の密着性の良くないセラミック短繊維の添加による BPSCCO の機械的特性の向上は、困難であることが明らかとなった。

添加するセラミック繊維の長尺化による、繊維と BPSCCO マトリックスとの接触面積の増大の影響を検討するため、 Al_2O_3 長繊維/BPSCCO を作製し、超伝導特性および機械的特性を評価した。液体窒素温度での超伝導特性は、セラミック短繊維を添加した場合と同様に、no-fiber BPSCCO よりも低下した。 Al_2O_3 長繊維の周囲に反応層がほとんど生成されない、低い焼成温度で作製した試料について、強度および剛性を室温にて測定した。その結果、強度は no-fiber BPSCCO よりも低下しており、繊維の体積比の増加に伴い、強度が低下することが明らかとなった。しかしながら、剛性は no-fiber BPSCCO よりも高い値を示しており、繊維の体積比の増加に伴い、明らかに剛性が上昇することが確認された。なお、実験結果に基づく計算によれば、添加した Al_2O_3 長繊維の剛性上昇への寄与率は、曲げ応力がかかる場合は約 10% であり、繊維配列の方向に引張り応力がかかる場合は 20~50% であった。添加した繊維の 100% が剛性の上昇に寄与しないことの原因としては、繊維配列の不均一、および、繊維と BPSCCO マトリックスの密着性が不十分な箇所の存在が考えられる。その密着性の不十分な箇所に、応力集中が生じることによりマトリックスにき裂が

生じ、強度低下を引き起こすものと推測される。一方、さらに追加熱処理を行い、この Al_2O_3 長繊維の周囲に反応層が生じると、剛性が低下することが確認された。このことから、 Al_2O_3 長繊維の反応層の生成により、BPSCCO マトリックスとの界面接着強度の低下、ならびに Al_2O_3 長繊維自身の機械的特性の劣化を、引き起こすものと理解される。これらのことから、BPSCCO の繊維強化を実現するためには、作製過程で繊維が健全性を維持すること、ならびに、繊維の長尺化だけでなく、BPSCCO マトリックスと強化繊維との界面の密着性を改善することが、必要不可欠であると推察される。

長繊維と BPSCCO マトリックスの、界面における密着性改善の効果を検討するため、BPSCCO に長尺 Ag 線（直径；0.2 mm）を重量比で 15 % 添加した試料を作製し、機械的特性および超伝導特性を評価した。Ag は熱伝導率が高いため、Ag 線の添加は電流リードへの適用という観点からは好ましいとは言えないが、一方 Ag は超伝導状態の安定化材として作用するという利点を持っている。Ag/BPSCCO ならびに Al_2O_3 長繊維/BPSCCO の切断面の SEM 観察により、Ag 線と BPSCCO マトリックスの界面には Al_2O_3 長繊維/BPSCCO に見られるような明瞭な空隙がなく、界面密着性が Al_2O_3 長繊維と BPSCCO マトリックスの界面に比べ、格段に良好であることが明らかとなった。室温における 3 点曲げ試験の結果、Ag/BPSCCO は同条件で作製された no-Ag BPSCCO よりも高い強度を示しており、Ag 線のような BPSCCO との良好な密着性を有する繊維の添加による、BPSCCO の強化の可能性が確認された。また、no-Ag BPSCCO が 3 点曲げ試験により完全に分離破断するのに対し、Ag/BPSCCO は 3 点曲げ試験後も完全に分離せず、き裂が入った状態においてさえ、液体窒素温度において超伝導特性が維持されることが確認された。

本研究を通じて、BPSCCO 高温超伝導バルクの繊維強化を実現させるためには、強化繊維として具備すべき特性として、以下の項目に配慮する必要があることが明らかになった。

- (a) 室温での加圧成形時に、BPSCCO 仮焼粉との密着性が良く、焼成後の BPSCCO マトリックスと繊維の界面強度が高いこと。
- (b) 焼成過程を経ても繊維形状および機械的特性を維持し、かつ BPSCCO 高温超伝

導体の超伝導特性を低下させるような化合物の生成、拡散を生じないこと。

- (c) 室温以下の温度で、繊維自体が BPSCCO に比べ十分に高い延性を有し、また高強度であること。
- (d) 低温から焼成温度の範囲において、BPSCCO 高温超伝導体との熱膨張係数の差異が適切であり、焼成後の冷却過程や液体窒素温度以下への冷却過程で繊維添加 BPSCCO に割れを発生させないこと。

Ag は、BPSCCO の超伝導特性を劣化させないだけでなく、BPSCCO 結晶粒の配向を促し、超伝導特性を向上させる効果も認められている[6.1]。本研究では、Ag 線を BPSCCO に添加した試料について、Ag 線と BPSCCO マトリックスとの密着性を確認した。また、Ag 線を BPSCCO に添加することにより、強度およびき裂進展抵抗を、no-Ag BPSCCO よりも向上させることができた。これらのことから、Ag 線は上述した条件の主要項目をほぼ満足していると言える。第 1 章で述べた、Ag シース線材における Ag の合金化による高強度化と同様な発想に基づき[6.2]、Ag 合金線を BPSCCO に添加することができれば、更なる機械的特性の向上が期待できる。

以上のことから、BPSCCO の強化に用いる繊維の材料としては、Ag 合金が有望であると考えられる。今後、優れた機械的特性を有する Ag 合金繊維の研究開発が望まれ、そのような新しい強化繊維を用いることにより、従来にはない良好な機械的特性を有する、繊維強化 BPSCCO 高温超伝導材料が実現されるものと期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始懇切にご指導を賜りました、核融合科学研究所 佐藤定男教授に深く感謝致します。研究全般につきまして、懇切丁寧にご指導していただきました、核融合科学研究所 西村新助教授に心から感謝の意を表します。また、終始適切なご指導を賜りました、核融合科学研究所 本島修教授に深く感謝致します。本論文をまとめるにあたり、適切なご助言をいただきました、核融合科学研究所 三戸利行教授、岡村昇一教授、秋田大学 永田明彦教授に深く感謝致します。

研究を進めるにあたり、終始お世話になりました、核融合科学研究所 佐藤隆教授、室賀健夫教授、山田修一助教授、今川信作助教授、高畑一也助教授、久保田雄輔助手、柳長門助手、力石浩孝助手、田村仁助手、前川龍司助手、岩本晃史助手、長坂琢也助手、濱口真司助手に感謝致します。実験装置の作製でお世話になりました同研究所 技術部 杉戸正治氏に感謝致します。また実験を行う際お世話になりました、同研究所 低温実験棟 田口嘉男氏、北野洋氏に感謝致します。

実験結果につきまして、有益かつ適切なご助言をいただきました、明星大学 吉澤秀二助教授、菱沼良光氏、Forschungszentrum Karlsruhe の Arman Nyilas 博士に心から感謝の意を表します。

試料作製法等につきまして有益なご助言をいただきました、(財)ファインセラミックスセンター 道下和男氏、ならびに同センターの関係各位に心から感謝致します。

本研究を開始するにあたり、暖かいご配慮をいただきました、核融合科学研究所 飯吉厚夫前所長 (現 中部大学学長)、故 山本純也教授、山口作太郎助教授、大阪大学 高井幹夫教授、山梨大学 斎藤幸典教授、石川稜威男助手に深く感謝致します。

本研究実施の機会を与えて下さいました、(株)四国総合研究所 三木昭二相談役、井上博文社長、石井一典常務に、深く感謝の意を表します。本研究遂行にあたり、深いご理解とご配慮を賜りました、同社エネルギー研究部 山本博隆部長 (現 顧問)、願化敏彦部長、前田和雄主席研究員、瀬川繁副主席研究員、三木啓史副主席研究員、ならびに同社関係各位に心から感謝致します。また、たいへんお世話になりました四国電力(株)の関係各位に、深く感謝致します。

参考文献

第1章

- [1.1] 佐藤隆, 今川信作, 高畑一也, 力石浩孝, 柳長門, 三戸利行, 田村仁, 山田修一, 西村新, 岩本晃史, 前川龍司, 井上徳之, 長坂琢也, 濱口真司, 馬場智澄, 都築哲哉, 大竹勲, 中村幸男, 佐藤定男, 本島修, LHDグループ:「大型ヘリカル装置用超伝導マグネット運転の成果・現状・計画-1999年春-」, 第60回1999年度春季低温工学・超電導学会講演概要集, (1999) 160.
- [1.2] 磯野高明, 西正孝, 布谷嘉彦, 吉田清, 辻博史:「日本における国際熱核融合炉 (ITER)用 Nb₃Sn 素線の開発」, 低温工学, 32 (1997) 150-157.
- [1.3] 辻博史:「ITER モデル・コイルの開発と完成」, 第60回1999年度春季低温工学・超電導学会講演概要集, (1999) 18-19.
- [1.4] 磯野高明, 安藤俊就, 濱田一弥, 辻博史, 保川幸雄, 山田尚生, 今野雅行, 榊喜善, 加藤武志, 林和彦, 佐藤謙一:「10 kA 級高温超伝導電流リードの開発」, 第57回1997年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集, (1997) 215.
- [1.5] 田中昭二 編:「超電導のおはなし」, 日本規格協会, (1993).
- [1.6] 山香英三, 太刀川恭治, 一之瀬昇 編:「高温超伝導入門」, オーム社, (1989).
- [1.7] 社団法人低温工学協会 編:「超伝導・低温工学ハンドブック」, オーム社, (1993).
- [1.8] J. G. Bednorz and K. A. Muller: “Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System”, Z. Phys. B, 64 (1986) 189-193.
- [1.9] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka: “High T_c Superconductivity of La-Ba-Cu Oxides”, Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L1-L2.
- [1.10] S. Uchida, H. Takagi, S. Tanaka, K. Nakao, N. Miura, K. Kishio, K. Kitazawa and K. Fueki: “High T_c Superconductivity of La-Ba(Sr)-Cu Oxides. IV – Critical Magnetic Fields”, Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L196-L197.

- [1.11] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P.H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. H. Chu: "Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 908-910.
- [1.12] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: "A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L209-L210.
- [1.13] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: "High- T_c Phase Promoted and Stabilized in the Bi,Pb-Sr-Ca-Cu-O System", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L1041-L1043.
- [1.14] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann: "Bulk Superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O System", *Nature*, 332 (1988) 138-139.
- [1.15] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott: "Superconductivity Above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O System", *Nature*, 363 (1993) 56-58.
- [1.16] B. Morosin, E. L. Venturini, J. E. Schirber and P. P. Newcomer: "Annealing Studies on Hg-containing Materials", *Physica C*, 226 (1994) 175-183.
- [1.17] G. F. Sun, K. W. Wong, B. R. Xu, Y. Xin and D. F. Lu: " T_c Enhancement of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ by Tl Substitution", *Phys. Lett. A*, 192 (1994) 122-124.
- [1.18] 太刀川恭治, 三戸利行 編: 「核融合科学研究所共同研究 核融合炉用先進超伝導導体研究調査報告書3 酸化物系超伝導導体」, NIFS-MEMO-27, (1998).
- [1.19] 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎: 「高温超伝導体の物性」, 培風館, (1995).
- [1.20] 福山秀敏, パリティ編集部: 「ここまでわかった、高温超伝導 (インタビュー記事)」, 丸善, パリティ, 14 (1999) 6-13.
- [1.21] 樋笠博正: 「フライホイール用高温超電導磁気軸受け」, 第57回1997年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集, (1997) 108-109.
- [1.22] ISTEK ジャーナル編集委員会 編: 「超電導技術とその応用」, 丸善, (1996).
- [1.23] 石井英雄, 本庄昇一, 岩田良浩, 原築志: 「コンパクト型高温超電導交流ケーブルの適用検討」, 低温工学, 33 (1998) 145-151.

- [1.24] M. Satoh, S. Haseyama, M. Kojima, A. Murata, S. Yoshizawa and I. Tanaka: "Fabrication of 10,000 A/cm² class Bi-2223 Sintered Bulk", *Advances in Superconductivity X*, Springer-Verlag Tokyo (1998) 857-860.
- [1.25] T. Honjo, S. Miyake and T. Hasegawa: "The Development of 2 kA-Bi2223 Current Leads", *Advances in Superconductivity X*, Springer-Verlag Tokyo (1998) 933-936.
- [1.26] 魯小葉, 永田明彦, 播谷宏治, 高梨能成, 菅原和久, 鎌田真一: 「Bi-2223 相の生成と安定性に及ぼす焼結温度の影響」, 第 59 回 1998 年度秋季 低温工学・超電導学会講演概要集, (1998) 180.
- [1.27] 手塚勇, 吉澤秀二, 山口俊久, 板東誠志郎, 中根央, 佐藤守, 長谷山秀悦, 石合淳一: 「Bi2223 系焼結体の J_c に及ぼす超電導相・不純物相の影響」, 第 59 回 1998 年度秋季 低温工学・超電導学会講演概要集, (1998) 179.
- [1.28] R. F. Cook, T. R. Dinger and D. R. Clarke: "Fracture Toughness Measurement of YBa₂Cu₃O_x Single Crystals", *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 454-456.
- [1.29] H. Maeda and K. Togano edit: "Bismuth-based High-temperature Superconductors", Marcel Dekker inc., (1996).
- [1.30] 戸舘高広, 松川倫明, 能登宏七, 山田豊, 直原和哲, 石原守: 「スタイキャスト補強 Bi 系(2223)超伝導材料の熱伝導率」, *低温工学*, 30 (1995) 495-501.
- [1.31] 村上雅人: 「バルク高温超電導体開発の現状」, *低温工学*, 34 (1999) 92-101.
- [1.32] N. Murayama and Y. Torii: "Fabrication of Mechanically Enhanced (Bi,Pb)-2223 Bulk Current Leads by Sinter Forging", *Advances in Superconductivity X*, Springer-Verlag Tokyo (1998) 841-844.
- [1.33] H. Fujimoto, M. Murakami and N. Koshizuka: "Effect of Y₂BaCuO₅ on Fracture Toughness of YBCO Prepared by a MPMG Process", *Physica C*, 203 (1991) 103-110.
- [1.34] J. Joo, J. G. Kim and W Nah: "Improvement of Mechanical Properties of YBCO-Ag Composite Superconductors Made by Mixing with Metallic Ag Powder and AgNO₃ Solution", *Supercond. Sci. Technol.*, 11 (1998) 645-649.

- [1.35] T. Oka, Y. Itoh, Y. Yanagi, H. Tanaka and U. Mizutani: "Mechanical Properties of Zr-YBCO/Ag Sintered Superconducting Composites", *Physica C*, 185-189 (1991) 507-508.
- [1.36] 生田博志, 岡徹雄, 水谷宇一郎: 「高温超伝導溶融バルク材料開発の現状」, *応用物理*, 68 (1999) 403-406.
- [1.37] C. Vipulanandan and S. Salib: "Stainless Steel Fibers in High Temperature Superconductor Composite", *Mat. Res. Bull.*, 26 (1991) 951-958.
- [1.38] K. C. Goretta, L. J. Martin, D. Singh, R. B. Poeppe, N. Chen, C. Y. Chu, J. L. Routbort and R. A. Gleixner: "Mechanical Properties of Fiber-Reinforced $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Bars", *Advances in Cryogenic Engineering*, 40 (1994) 63-70.
- [1.39] A. Miyase, Y. S. Yuan, M. S. Wong, J. Schon and S. S. Wang: "Cryogenic- and Room-temperature Mechanical behavior of an Al_2O_3 -fiber-reinforced High-temperature Superconducting $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Ceramic Matrix Composite", *Supercond. Sci. Technol.*, 8 (1995) 626-637.
- [1.40] Y. S. Yuan, M. S. Wong and S. S. Wang: "Mechanical Behavior of MgO-whisker Reinforced $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ High-temperature Superconducting Composite", *J. Mater. Res.*, 11 (1996) 1645-1652.
- [1.41] 香川豊, 八田博志: 「セラミックス基複合材料」, アグネ承風社, (1990).
- [1.42] 香川豊: 「連続繊維強化セラミックスの破壊と力学的特性」, *まてりあ*, 37 (1998) 238-242.
- [1.43] 逆井基次: 「セラミックス基高機能材料 2.長繊維複合強化」, *材料*, 44 (1995) 138-143.
- [1.44] 水野峰雄: 「セラミックス基複合材料の特性評価」, *セラミックス*, 34 (1999) 298-302.
- [1.45] 八田博志: 「C/C 複合材料の宇宙機器への応用」, *セラミックス*, 34 (1999) 278-281.

- [1.46] 西出重人: 「SiC 繊維強化 SiC の航空エンジンへの適用」, セラミックス, 34 (1999) 282-285.
- [1.47] 西尾光司, 井頭賢一郎, 末光毅: 「炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料 (SiC/SiC) のガスタービンへの応用」, セラミックス, 34 (1999) 286-288.
- [1.48] 関村直人: 「核融合中性子照射環境における材料工学入門」, プラズマ・核融合学会誌, 74 (1998) 1245-1253.
- [1.49] 長谷川晃, 野上修平, 阿部勝憲, B. M. Oliver, R. H. Jones: 「加速器により He 注入した SiC/SiC 複合材料からの He の放出挙動」, 日本原子力学会 1999 年 (第 37 回) 春の年会 要旨集, (1999) 54.
- [1.50] 日本複合材料学会 編: 「セラミックス系複合材料を知る事典」, アグネ承風社, (1990).
- [1.51] 柳谷知之: 「Bi(2223)酸化物超伝導電流リードの諸特性および長期使用実績」, 低温工学, 34 (1999) 212-214.

第 2 章

- [2.1] 社団法人低温工学協会 編: 「超伝導・低温工学ハンドブック」, オーム社, (1993).
- [2.2] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: “A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element”, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L209-L210.
- [2.3] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: “High- T_c Phase Promoted and Stabilized in the Bi,Pb-Sr-Ca-Cu-O System”, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1041-L1043.
- [2.4] 斎藤好民: 「技術ノート (酸化物高温超伝導体の作製) バルク焼結体の作製」, 応用物理, 57 (1998) 1217-1218.
- [2.5] 山田豊, 柳谷知之, 櫻庭順二, 石原守: 「Bi 系酸化物超電導体の電流リードへの適用 (第 1 報) 中間 CIP 法により作製した 100 A 級バルクの特性」, 低温工学, 26 (1991) 495-501.

- [2.6] 新技術事業団 監修:「高温超電導データブックⅡ」, 丸善,(1989).
- [2.7] 日本セラミックス協会 編:「セラミックス実習」, 日本セラミックス協会,(1993).
- [2.8] 田沼静一, 家泰弘:「高温超伝導体とエキゾチック超伝導体」, 共立出版,(1999).
- [2.9] 太刀川恭治, 三戸利行 編:「核融合科学研究所共同研究 核融合炉用先進超伝導体研究調査報告書 3 酸化物系超伝導体」, NIFS-MEMO-27,(1998).
- [2.10] 西田俊彦, 安田榮一 編:「セラミックスの力学的特性評価」, 日刊工業新聞社,(1986).
- [2.11] 岡田明:「セラミックスの破壊学」, 内田老鶴圃,(1998).
- [2.12] 日本工業標準調査会 審議:「JIS R 1601 日本工業規格 ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法」, 日本規格協会,(1995).
- [2.13] 日本工業標準調査会 審議:「JIS R 1602 日本工業規格 ファインセラミックスの弾性率試験方法」, 日本規格協会,(1995).
- [2.14] M. Satoh, S. Haseyama, M. Kojima, A. Murata, S. Yoshizawa and I. Tanaka:
 “Fabrication of 10,000 A/cm² class Bi-2223 Sintered Bulk”, Advances in Superconductivity X, Springer-Verlag Tokyo (1998) 857-860.

第3章

- [3.1] 香川豊, 八田博志:「セラミックス基複合材料」, アグネ承風社,(1990).
- [3.2] 三木光範, 福田武人, 元木信弥, 北條正樹:「複合材料」, 共立出版,(1997).
- [3.3] 宮田昇:「セラミックス基高機能材料 1.粒子分散強化」, 材料, 43 (1994) 1634-1640.
- [3.4] S. X. Dou, H. K. Liu, S. J. Guo, K. E. Easterling and J. Mikael: “Superconductivity in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System with Oxide Additions”, Supercond. Sci. Technol., 2 (1989) 274-278.
- [3.5] 中村浩, 三宅悌次郎:「アルミナ質長繊維」, セラミックデータブック'92,(1992) 71-77.

- [3.6] 清水紀夫, 田辺靖博: 「絵でみる工業材料事典 無機材料編 繊維・複合材料」, 工業材料, 38(11 月別冊)(1990) 108-117.
- [3.7] 品川白煉瓦株式会社 CERF プロジェクトチーム: 「ジルコニアファイバー カタログ」.
- [3.8] 日本カーボン株式会社新製品販売部: 「ニカロン 炭化けい素連続繊維 カタログ」.
- [3.9] 渋谷昌樹: 「チラノ繊維及びチラノ繊維強化複合材料」, 日本ファインセラミックス協会, FINE CERAMICS REPORT, 11 (1993) 240-244.
- [3.10] 塩田浩平, 今井直, 村澤浩一郎, 谷村浩: 「“パナテトラ”複合樹脂」, National Technical Report, 40 (1994) 120-127.
- [3.11] 大塚化学株式会社: 「ティスモ カタログ」.
- [3.12] N. Murayama, E. Sudo, M. Awano, K. Kani and Y. Torii: “Densification and Grain-Orientation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors by Hot-Pressing”, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1856-L1858.
- [3.13] 加藤誠軌: 「X 線回折分析」, 内田老鶴圃, (1990).
- [3.14] K. Matsunaga, A. Nishimura, S. Satoh and O. Motojima: “Fiber Addition Effect to High-Tc Bulk”, Advances in Superconductivity X, Springer-Verlag, Tokyo, (1998) 861-864.
- [3.15] 国立天文台 編: 「理科年表」, 丸善, (1998).
- [3.16] H. Maeda and K. Togano edit: “Bismuth-based High-temperature Superconductors”, Marcel Dekker inc., (1996).
- [3.17] 後藤共子, 高久明, 塩田一路, 三石幸夫: 「繊維と材料」, 裳華房, (1991).
- [3.18] ㈱高純度科学研究所: 「総合カタログ」, (1990).
- [3.19] S. X. Dou, H. K. Liu, W. X. Wang and C. C. Sorrell: “Melt Processing of Alkali Element Doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ”, Physica C, 172 (1990) 295-303.
- [3.20] 三ツ井克時, 堀内健, 川合知二, 河合七雄, 高木定夫: 「 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 超伝導体における遷移金属置換効果」, 1990 年 (平成 2 年) 春季 第 37 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 第 1 分冊, (1990) 170.

- [3.21] K. Jodoi, S. Yasuyama, A. Sonoda and A. Ohyoshi: "Doping Effect of Metallic Elements on the Superconductivity in the Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O System", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (1991) 2481-2482.
- [3.22] C. D. Boeck, Y. F. Guo, A. V. Moer and P. H. Duvigneaud: "Synthesis by Chemical Route and Characterization of Single Pure and Zinc-doped $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_{2-yz}\text{Ca}_{1+z}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ ", *Physica C*, 235-240 (1994) 329-330.
- [3.23] 松永晃治, 西村新, 佐藤定男, 本島修: 「短繊維添加による BPSCCO パルクの超伝導特性及び機械的特性の変化」, 低温工学, 投稿中.
- [3.24] 松永晃治, 西村新, 佐藤定男, 本島修: 「BPSCCO パルクへのファイバ添加」, 第 58 回 1998 年度春季低温工学・超電導学会 講演概要集, (1998) 156.
- [3.25] C. Kittel: "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, Inc., (1996).
- [3.26] 松永晃治, 西村新, 佐藤定男, 本島修: 「繊維添加 BPSCCO パルクの曲げ強度」, 第 60 回 1999 年度春季低温工学・超電導学会 講演概要集, (1999) 242.
- [3.27] K. Matsunaga, A. Nishimura, S. Satoh and O. Motojima: "Ceramic Fiber Addition to BPSCCO Superconductor", *Advances in Superconductivity XI*, Springer-Verlag, Tokyo (1999) 867-870.

第 4 章

- [4.1] 三井鉱山マテリアル株式会社: 「高純度 α -アルミナ長繊維 カタログ」, (1994).
- [4.2] 後藤共子, 高久明, 塩田一路, 三石幸夫: 「繊維と材料」, 裳華房, (1991).
- [4.3] 品川白煉瓦株式会社 CERF プロジェクトチーム: 「ジルコニアファイバー カタログ」.
- [4.4] 日本工業調査会 審議: 「JIS R 1618 日本工業規格 ファインセラミックスの熱機械分析による熱膨張率の測定方法 附属書 測定装置の形式、線膨張及び平均線膨張率の求め方、温度の校正方法及び参照試料の線膨張率」, 日本規格協会, (1994).

- [4.5] M. Matsui, H. Itoh, J. Liu, T. Shimizu, H. Matsuoka, K. Ohmori and M. Doyama: “Structural Investigation of High Tc Bi-Sr-Ca-Cu-O”, *Advances in Superconductivity*, Springer-Verlag, Tokyo, (1989) 891-896.
- [4.6] 西田俊彦, 安田榮一 編: 「セラミックスの力学的特性評価」, 日刊工業新聞社, (1986).
- [4.7] K. Matsunaga, A. Nishimura, S. Satoh and O. Motojima: “Mechanical Strength of Fiber Added HTS Bulk”, *Advances in Cryogenic Engineering*, 46, to be published.
- [4.8] 有光隆: 「図解でわかるはじめての材料力学」, 技術評論社, (1999).
- [4.9] 三木光範, 福田武人, 元木信弥, 北條正樹: 「複合材料」, 共立出版, (1997).

第5章

- [5.1] K. Matsunaga, A. Nishimura, S. Satoh and O. Motojima: “Mechanical Strength of Fiber Added HTS Bulk”, *Advances in Cryogenic Engineering*, 46, to be published.
- [5.2] H. Maeda and K. Togano edit: “Bismuth-based High-temperature Superconductors”, Marcel Dekker inc., (1996).
- [5.3] 田中靖三: 「酸化物超電導体とその応用」, 産業図書, (1993).
- [5.4] 日本機械学会 編: 「機械工学便覧」, 丸善, (1996).

第6章

- [6.1] 根本昭治, 菱沼良光, 手塚勇, 吉澤秀二, 長谷山秀悦: 「Bi-2223/Ag 積層焼結体の作製」, 第60回1999年度春季低温工学・超電導学会講演概要集, (1999) 111.
- [6.2] H. Maeda and K. Togano edit: “Bismuth-based High-temperature Superconductors”, Marcel Dekker inc., (1996).