

基盤原子力用材料データフリーウェイ構築に関する研究

基盤研究

第2研究グループ

藤田充苗, 野田哲二, 白石春樹

計算材料研究部

栗原豊

平成2年度～平成6年度

要 約

特殊な極限環境で使用される原子力用材料の開発を効率的に行うため、原子力関係研究機関がそれぞれの得意分野において実施している、原子力用材料に関する基盤研究の成果を相互に利用することが必要である。そこで、昭和63～平成元年度にかけて、どのような相互利用システムにすべきかを金属材料技術研究所、日本原子力研究所および動力炉・核燃料開発事業団の3機関が共同して、調査を行った^{1,2)}。平成3～6年度にわたってシステム開発が予算化され、これを受けて3機関が共同して、これらの基盤原子力用材料研究成果をネットワーク上の分散型データベースとして統合した基盤原子力用材料データベース（以下「データフリーウェイシステム」という）の開発を行ってきた。

開発したシステムの概要と共同研究によって得られた成果について示す。

1 緒 言

多岐にわたる材料問題の解決には、巨大な材料データベースが必要である。特に、特殊な極限環境で使用される原子力用材料の開発には、諸機関が所有する専門性の高いデータの有効かつ自由な相互利用が不可欠である。そのため、科学技術庁は「基盤原子力用材料データフリーウェイの構築に関する研究」を平成2年度から開始した。本研究は、耐放射線材料、低放射化材料、耐化学環境性材料などの、原子力用材料を開発するのに必要な知見を体系的にデータベースに収納し、それらを効率的に相互利用できるネットワーク網を整備し、材料特性に関する巨大な分散データベースの開発を試みるものである。開発は、当研究所、日本原子力研究所、動力炉・核燃料開発事業団の3機関が共同して当たった。利用者が高度な情報を入手できるようようなシステムを開発するために、データの収録方法や管理方法、あるいはネットワークを介してのデータ検索方法等を開発した。そのシステムの現状を示し、さらに共同してこのような材料情報システムを開発する過程で得られた成果について概観する。

2 構築システムの概要

2.1 概念設計

材料データの研究機関を越えた相互利用システムの構築

に当たり、調査研究を踏まえて以下のような基本思想を基に研究をすすめることにした。

2.1.1 基本構想

原子力用材料のデータは、材料の製造方法、化学組成、機械的性質、照射特性、腐食特性、高温特性等、非常に多岐にわたる。このようなデータを収集・統合してデータベースを構築することは、一研究機関では不可能である。このため、多くの研究機関で実施されている基盤原子力用材料研究によって得られた成果の提供を求め、これを可能な限り収集する必要がある。そこで、当面は3機関が主体となってデータフリーウェイシステムの構築にあたることとし、概念設計をはじめとする作業に着手した。

概念設計にあたり、データフリーウェイシステムの利用によってどのような問題解決の支援が可能であるかを調査した。その結果を基に、データベースの統合方法、データの構造の決定などの基本設計を行った。表1には、問題例とその解決に必要な知見、そのために要求されるデータの課題を示した。データ格納の分担は、3機関がそれぞれ得意とする分野に関するものとした。

以上の経緯から、ハードウェアは、ネットワークを利用する機能に優れたUNIX系EWSをホストマシンとして3機関に設置し、それらをネットワーク網で結ぶ構成とした。各々のEWSには、データベース管理システム（以下「DBMS」という）等のソフトウェアを整備してデータベ

表1 原子力用材料問題解決に必要な知見とデータの主な格納分担

問題点	問題解決に必要な知見	データの課題	主な格納分担
中性子照射材の腐食割れ挙動予測	照射に伴う元素の粒界偏析の定量化 粒界偏析と電気的腐食特性との相関 腐食特性と腐食割れ挙動との相関	相補的利用を可能とするため 1 データ定義 2 分散データベース構築 3 複雑なデータに対する可視性	基礎物性 (金材技研)
非平衡相材料の最適組織構成の評価	誘導放射能の減衰挙動 耐高熱流動性の把握 溶接部の長期的な信頼性 中性子照射損傷と耐熱性との相関		環境特性 (原研) 高温特性 (動燃) 照射特性イオン (金材技研) 混合スペクトル (原研)
長期間の耐スエリング性能の評価	重イオン照射損傷予測 単純合金(材料)系の中性子損傷 構成組織の長期安定性		高速中性子 (動燃)

ースを構築するとともに、データ検索の効率化や検索したデータを用いて新たな価値の生成が可能となるようなユーザインターフェースの開発を行うことにした。

2. 1. 2 整備計画

図1にデータフリーウェイシステムの整備計画を示す。計画は、前期（データフリーウェイの開発）と後期（データフリーウェイの利用技術の開発）に大別される。前期では、ネットワークおよびデータベース構築に必要なハードウェアおよびソフトウェアを整備するとともに、研究成果等のデータの格納を実施する。また、試行システムを構築し、ユーザインターフェース等の予備検討を行う。後期で

は、データの効率的な検索ができ、検索したデータの再編集・加工および解析コードを用いて新たな知見が得られるような、知的ユーザインターフェースの開発を行う。

2. 1. 3 データの内容

データフリーウェイシステムに収録するデータの内容は、各機関で実施されている基盤原子力用材料研究の成果からなる共用データベースを主体とする。このような研究テーマのうち、主要なものを列挙すると、a. 構造材料および機能材料等の耐放射線材料の開発、b. 低放射化材料および放射線遮蔽材料等の放射能を低減化するための材料開発、c. 複合照射下での材料挙動等の原子力用化学反応・制御

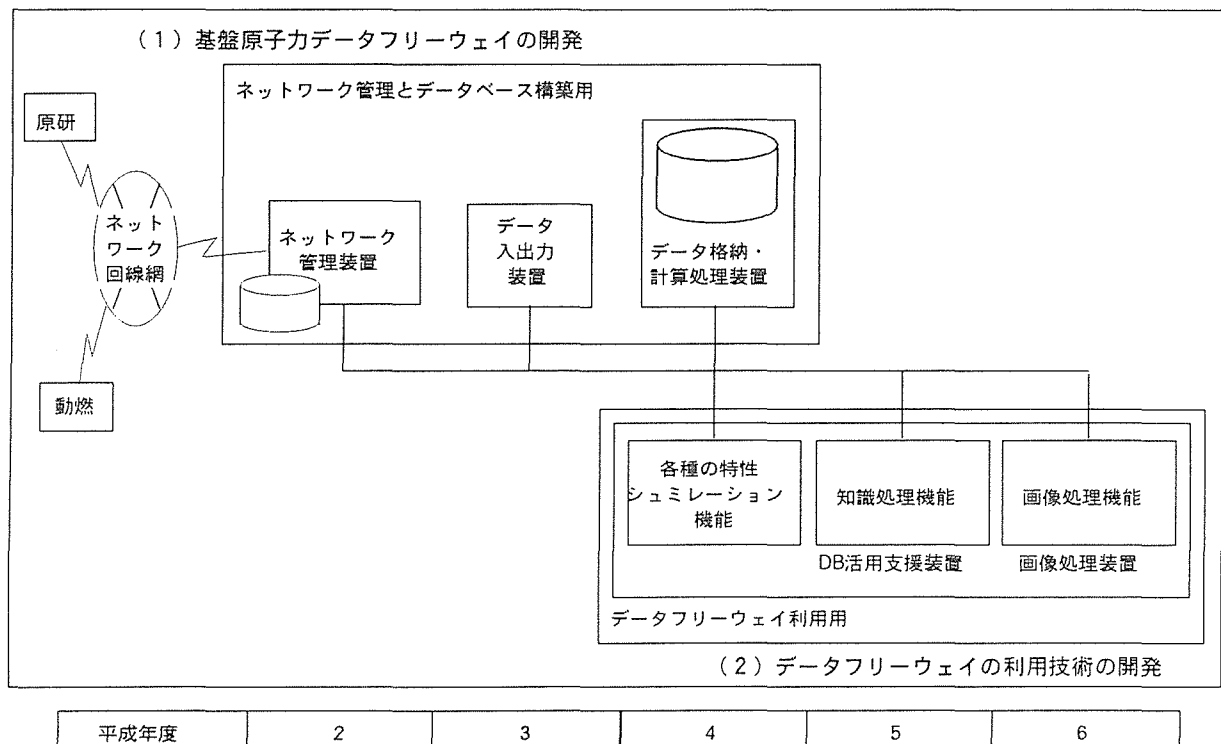


図1 データフリーウェイ・システムの整備計画

に関する研究開発，d. ミクロ現象ならびに寿命計測等の原子力用材料の分析・解析技術の高度化と原子力用材料の信頼性・安全性評価技術の確立，等であり，非常に多方面の原子力用材料分野にわたっている。

共用データベースを補完しかつ高度に活用するために必要となる，基礎的で汎用性の高い材料データも収録する。さらに，数値データ以外に，文章・画像などの知識情報からなるデータベース，解析計算コードや各種の予測モデルおよび材料設計法等の各種アプリケーションやツール類を開発し，データ検索後の付加価値生成や新たな知見の獲得が可能なものとする。

なお，これまでに各機関で構築されてきた材料データベースについては，公開可能なものについて，評価・選択・編集後，収録することにした。

上記の計画に従って，後述するように，ネットワーク網の整備，データベース構築，データ検索・データ入出力・画像データベース・データ入力支援等のシステムを開発した。

2. 2 構築したシステムの現状

2. 2. 1 ネットワーク網

現在のネットワークは，図2に示す機関で構成されている。平成2年度に，金材技研（NRIM），原研（JAERI），動燃（PNC）のシステム構築3機関の間が，DDX-Pの回線で接続された。この回線上でTCP/IPプロトコルによる通信を行い，3機関間で分散型のデータベースの検索が可能になった。平成5年度には，計量研（NRLM），船舶研（SRI），日本科学技術情報センター（JICST）が本システムに接続され，これらの機関からも，必要とするデータの検索が，データの存在する機関を意識すること無く行えるようになった。

なお，6機関の間では，SQLnet，Telnet，FTP，mail機能が使用出来，これら研究機関間でデータベースの検索は

もちろんのこと，他の共同研究結果の相互通信にも使用されている。

2. 2. 2 システム構成

図3に示すように，ハードウェアの性能を最大限に発揮させ，かつソフトウェアの互換性を維持するため，3機関それぞれに同一のハードウェア・ソフトウェアを導入し，試行システムを構築した。

ハードウェアは，UNIX系EWS，2GB以上の記憶容量を有するハードディスクや通信制御機器等からなる。ソフトウェアは，リレーショナルDBMS（RDBMS），ファイルサーバ，ワープロソフト，プログラム言語（FORTRAN,C）等を整備した。

2. 2. 3 データベース構造

試行システムのデータベース構造を図4に示す。各機関で得られた研究成果は，各々の機関内のデータベースに収録したのち，データの評価・選択・編集を行い評価済みデータとして共用データベースに格納する。各機関は，各々の得意分野の評価済みデータを格納するが，共用データベースは相互利用可能であるため，全体としてあたかも一つのデータベースであるかのように機能する分散型データベースとなる。また，共用データベースを補完するため，ハンドブック・便覧・文献等のデータからなるデータベースを整備する。

2. 2. 4 データ構造

Fe基・Ni基等の合金系およびセラミックス系の材料の製造方法・化学組成・基礎物性・機械的特性等の材料パラメータ，および照射・高温・腐食特性等の原子力用材料特有のパラメータを合理的に記述するため，3階層のデータ構造とした。その概略を図5に示す。第1階層は素材・試験片・試験条件・結果等の6種のテーブル類，第2階層は素材製造方法・試験装置・試験雰囲気等の約60のデータテーブル，第3階層は各テーブルの約800のデータ項目にそれぞれ該当する。

基本となるデータセットの最小単位は，試験片1本である。すなわち，試験片1本の試験結果から，素材，製造方法，試験方法等のデータを遡って知ることができるように格納してある。従って，データを検索した結果，異常な点があれば，利用者はその点の試験結果をもたらした素材の化学組成，製造履歴，試験方法等を調べ，異常となった原因を究明し，検索結果として用いるか否かを評価することができる。さらに，組織写真等の画像データも収納出来る。

2. 2. 5 ユーザーインターフェイス

図6に，ユーザーインターフェイスを介して必要な結果が得られるまでの各種データベース，ネットワーク，データベース活用ツールの関係を示す。データフリーウェイシステムの利用者は，ディスプレイ上のマルチウィンドウを用いてそれぞれのウィンドウのメニューから希望ジョブあるいはデータ項目を順次選んで検索する。検索が開始される

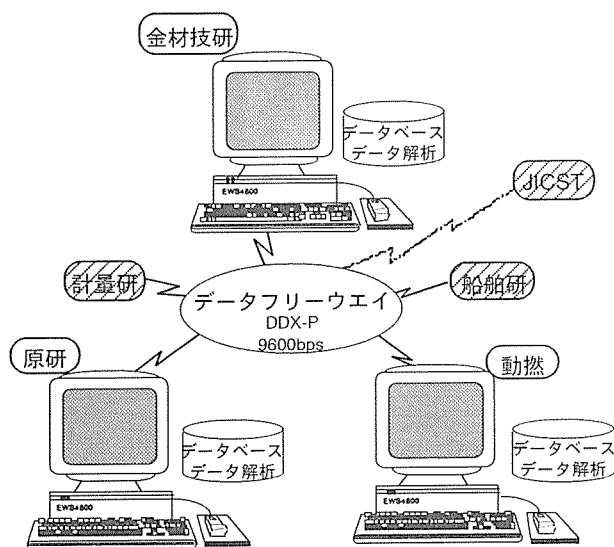
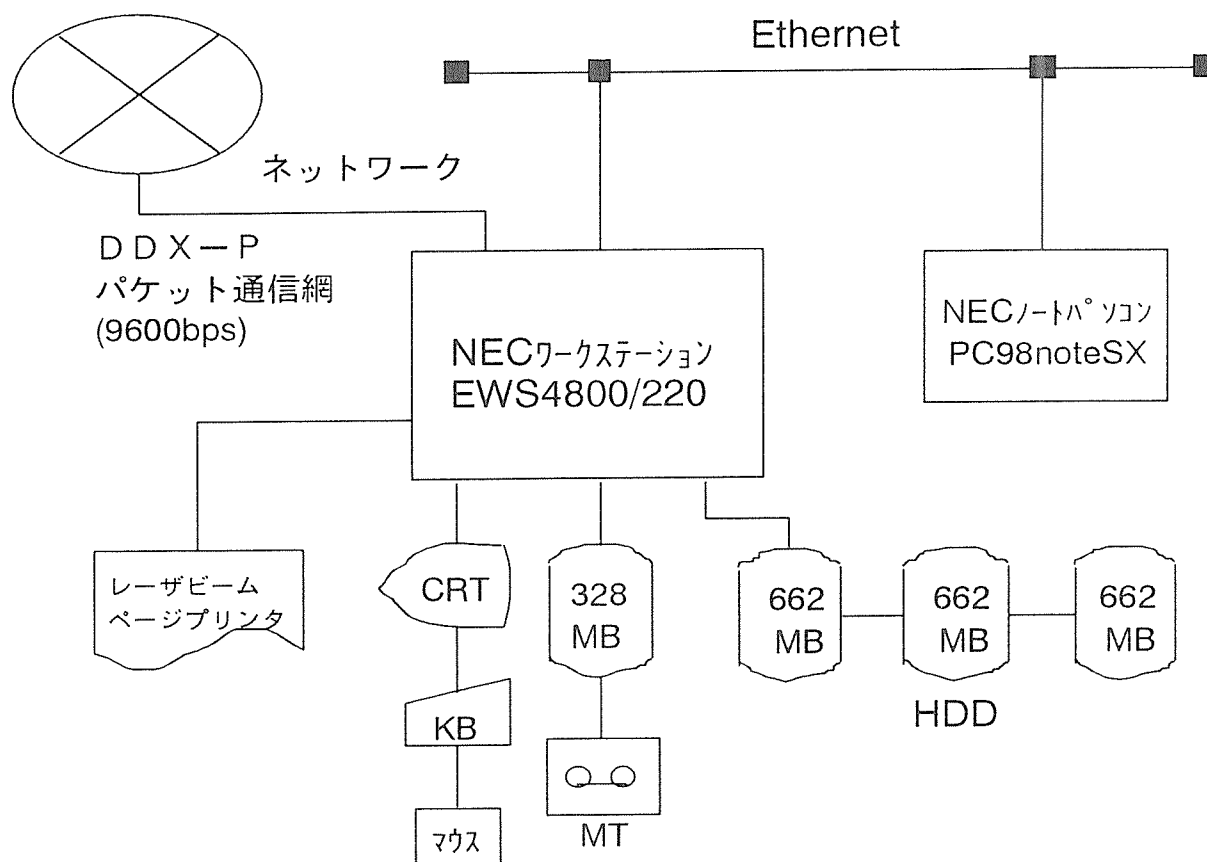


図2 システムの接続状況



(A) ハードウェア

オペレーティングシステム	UNIX System V
ネットワーク	Ethernet, TCP/IP, UUCP, telnet, ftp, NFS
データベース管理システム	ORACLE (分散型リレーショナルデータベースシステム)
エディタ	emacs, vi
グラフィック	XGKS
プログラム言語	FORTRAN, C
科学技術計算ライブラリ	ASL
ワープロ	JDWB
データ解析, レポート作成	PC micro-RESEARCHER (パソコン用)

(B) ソフトウェア

図3 システムのハードウェアとソフトウェアの構成

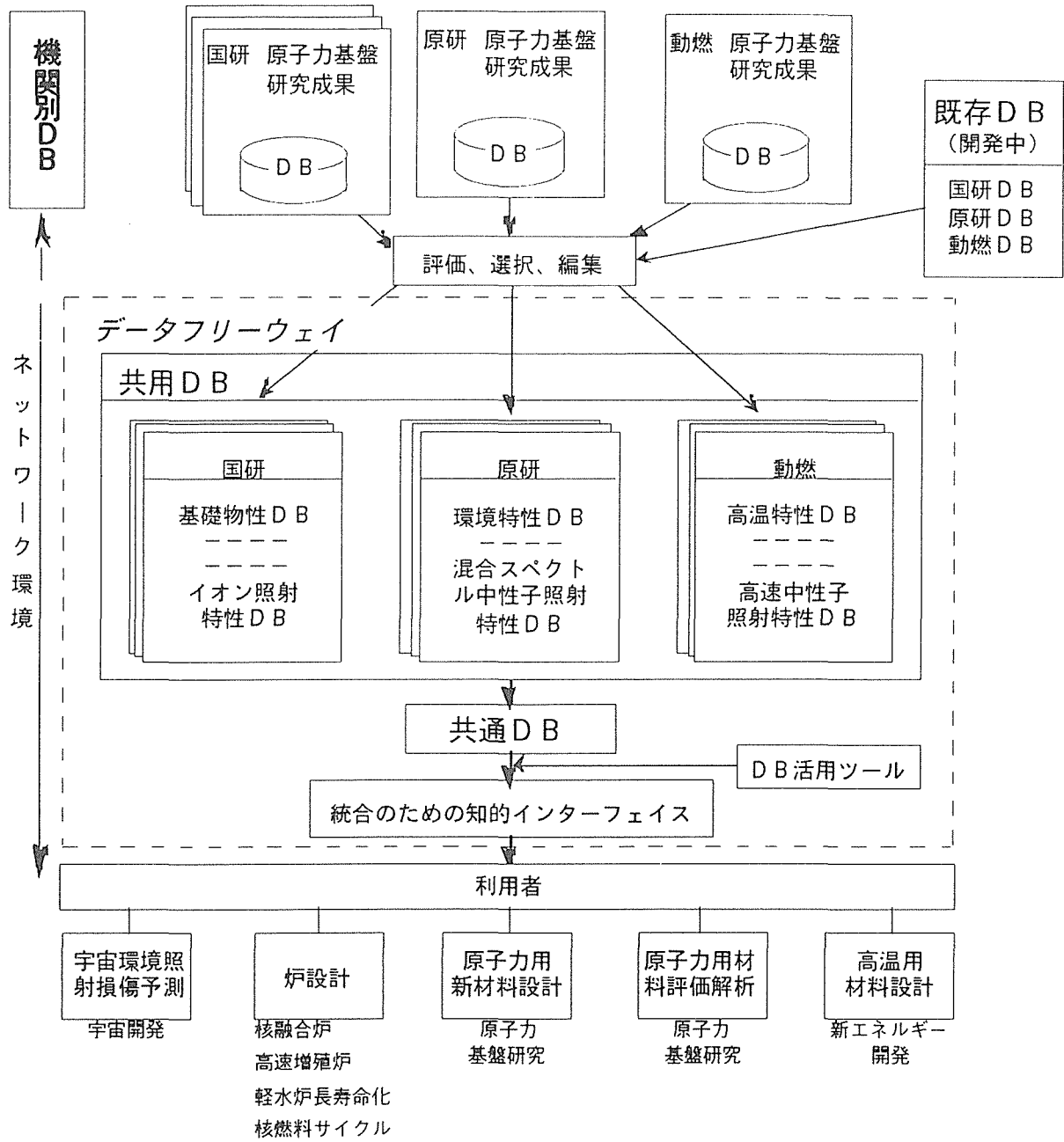


図4 試行システムのデータベース構造

と、データフリーウェイ管理機能に従って、共通データベースを参照し検索対象のデータがどのデータベースに収録されているかを調べ、その結果に従ってデータを共用データベースから検索する、という過程を経る。もし他の機関の共用データベースにある場合はネットワーク網を介してデータが高速転送される。そのデータをデータベース活用ツールのデータモデリング、範例集等を使用して加工し、利用者が必要とする結果が出力される。

図7に示す操作フローのようなユーザインターフェースを整備した。ほとんどの操作はポップアップメニューによる機能選択とマウスクリックによる実行によって行えるようにし、不案内な利用者でも容易に操作できるように配慮した。このうちデータベースをアクセスする検索システムは、専用の操作画面を設計・適用し、検索条件の作成・修正・保存・再現等が対話的にかつ容易に行えるものを開発した。さらに、図8に示すように、システムの表紙画面で、外国人の利用も考慮し操作画面のほか操作説明等の表示を日本語か英語かの選択が行えるようにした。また、図9に示すシステムの主メニューには、図7に示した4種類の基本機能の選択が出来き、データベースの検索を選択すると材料専門分野をプルダウンメニューで選択出来る。図9には、その様子も示している。

2. 2. 6 データの検索

3機関のデータベースから必要とするデータの検索方法を示す。図9のデータベースの検索を選択すると、材料専門分野別の検索に必要なデータ項目を要約したサブウィン

ドウがプルダウンメニューとして表示され、その中から所定の分野をさらに選択する。この際、その分野のデータがどの機関に存在するかを調べ、存在する機関とネットワーク接続を行う。所定のデータがどの機関に有るかは、そのデータの所在地を示すデータテーブル所在地管理ファイルの参照によって行う。その所在地管理テーブルの例を図10に示す。行の最前列にテーブル名を、各行には機関名を記号で示している。したがって、新たにデータを追加した場合には、そのデータを収録しているテーブル名を各機関の所在地管理テーブルに追加しなければならない。なお、データのある機関に接続されない時は、接続されない旨のメッセージが表示される。

本システムのデータベースを（3機関に個々に構築されているデータベース）を同時に検索できる操作画面を、3機関が共同して開発した。リレーショナルデータベースに収録されたデータを検索するにはSQLという言葉を用いて通常検索される。しかし、この言語による検索を初心者予備知識無く使用することは出来ない。なぜなら、SQLによる検索では、必要とするデータが存在するデータベース中のテーブルとデータ項目を指定したり、検索条件をいちいち記述した命令を発行しなければならない。したがって、データベースを構成しているテーブル名とデータ項目名および検索条件の記述文法を知っておかなければならない。そのために、SQLを自動的に発行できる操作画面を作成した。

その基本画面を図11に示す。この画面は、“クリープ試

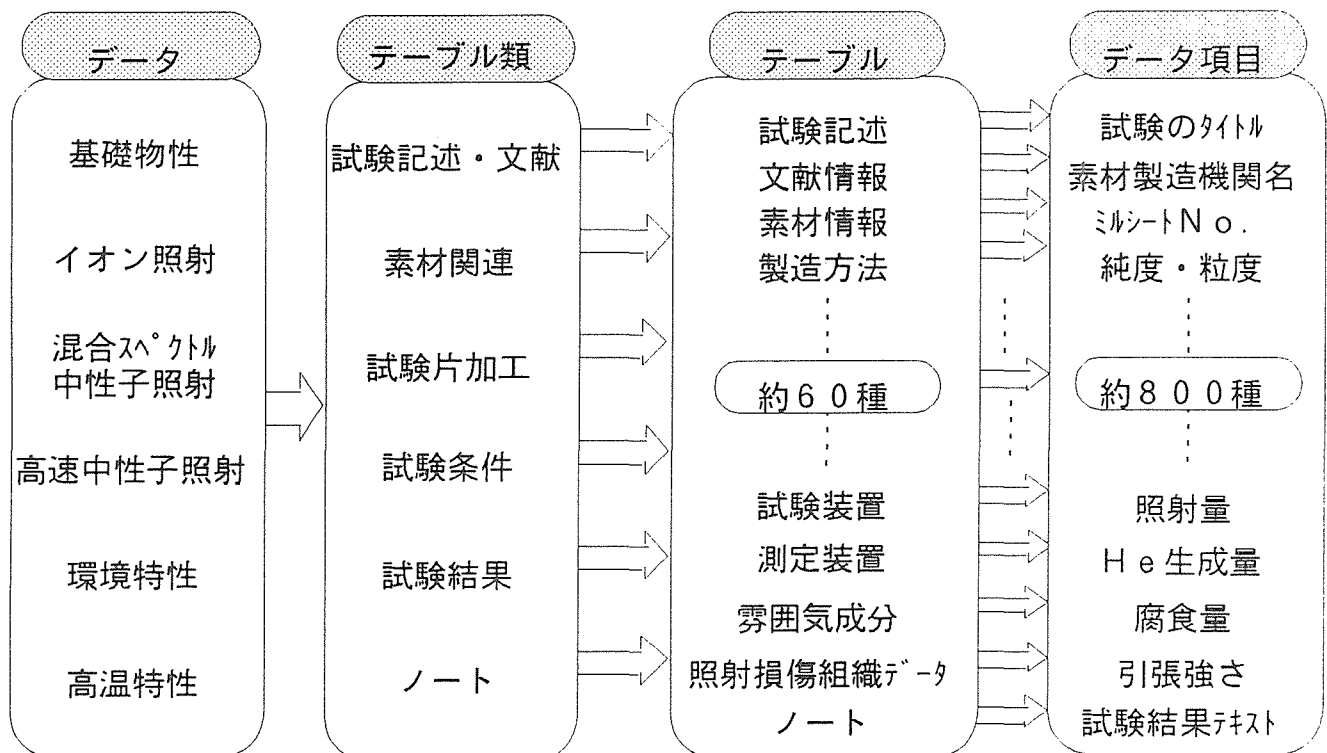


図5 データ構造の概略

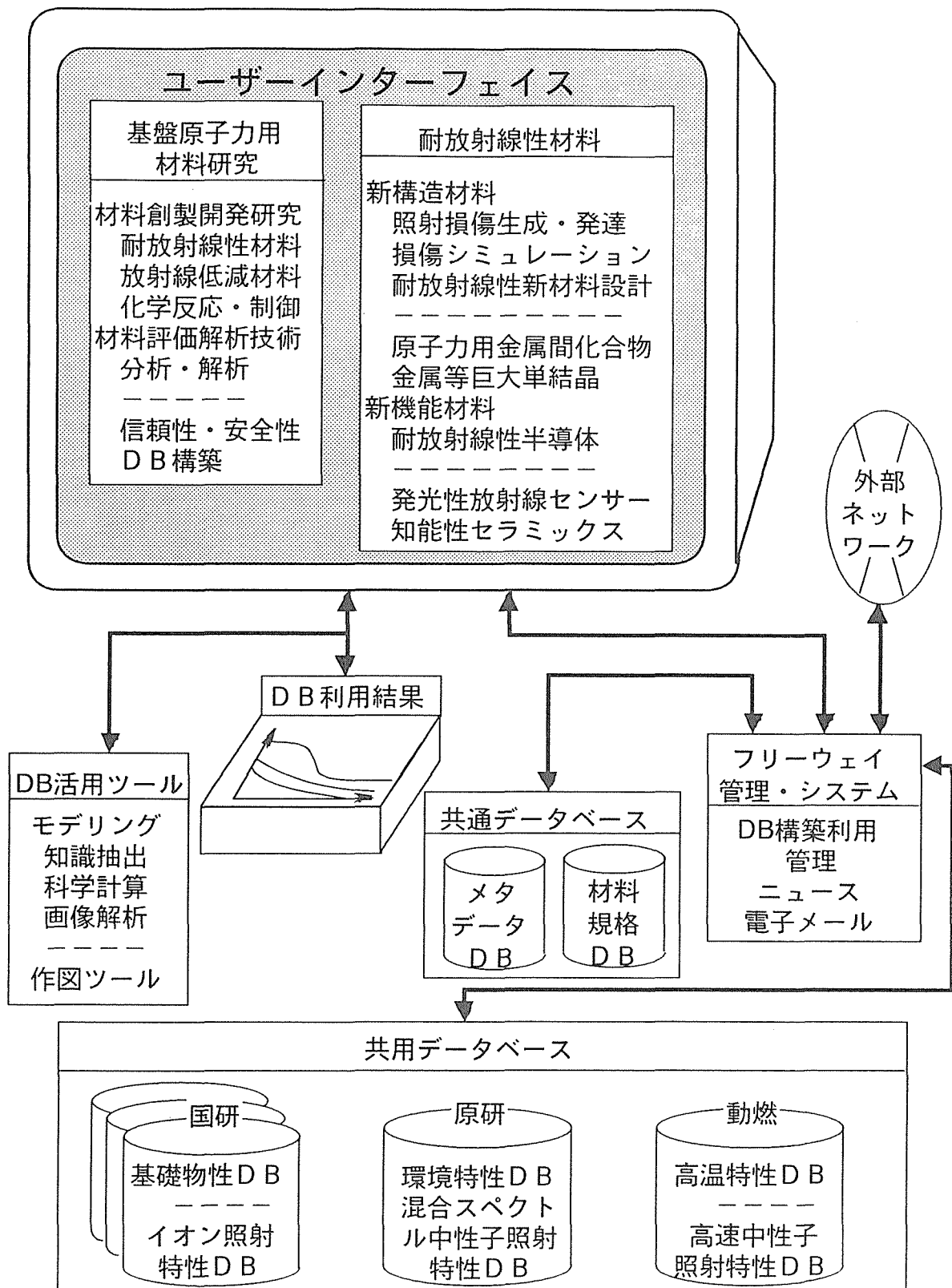


図6 ユーザインターフェイスとその機能

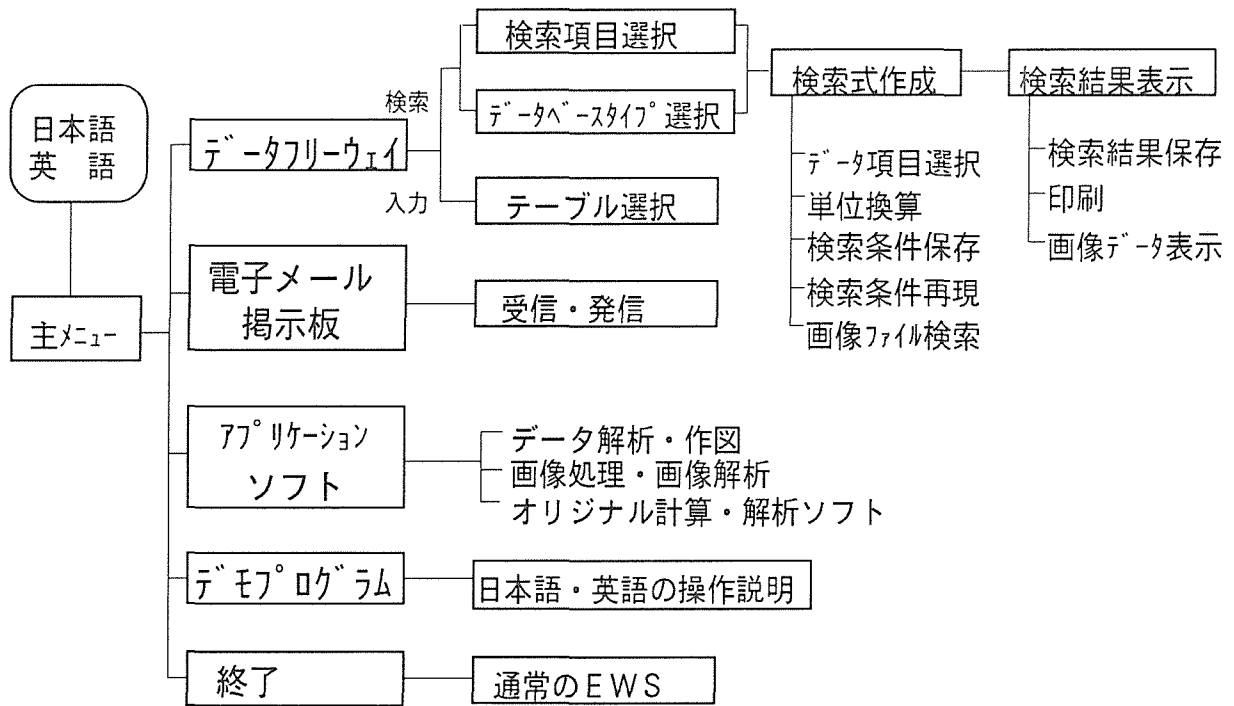


図7 試行システムの操作フロー

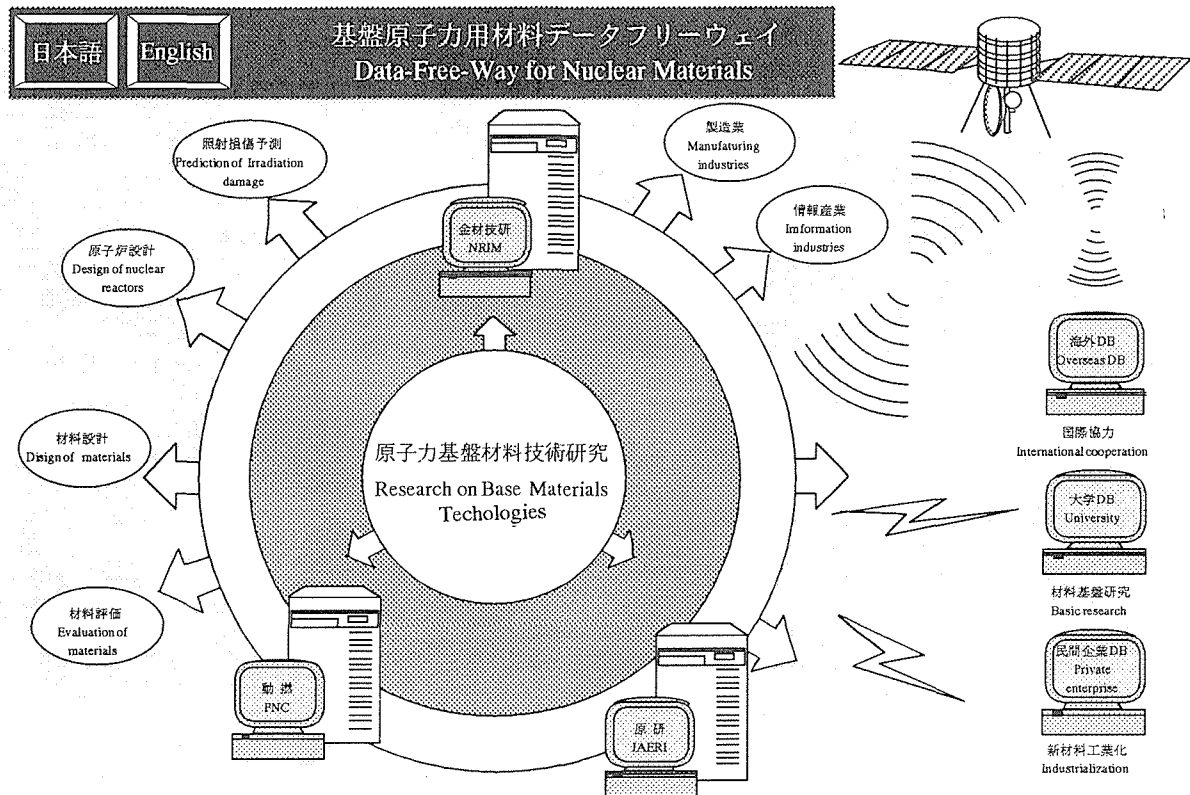
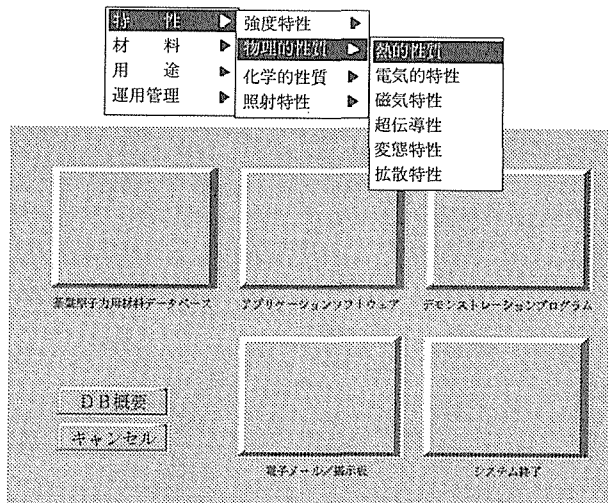


図8 システムの表紙画面

験において、素材名称に Inco と付く材料の中で1000℃以上の試験結果として、破断の有無、試験荷重、破断時間、破断絞りを示せ”と言う検索例を示している。

項目名の項一必要とするデータを収録しているデータ項

目名を記入する項である。記入の方法は図のようなプルダウンメニューによって選択すると自動的に記入される。このメニューのデータ項目が使用されているのではなく、データベース中にはそれに対応する変数名で整理されている。



#12345678901234567890123456789012345678901234567890	#-----
PCF	alloys jaerix nrimx
PCE	alloys jaerix nrimx pncx
FMD	alloys jaerix nrimx pncx
PMK	alloys jaerix nrimx pncx
FMP	alloys nrimx pncx
FMS	alloys jaerix nrimx pncx
FVTG	jaerix
FSS	alloys jaerix pncx nrimx
FTN	alloys jaerix pncx nrimx
FNC	alloys nrimx
FST	jaerix pncx
FSC	jaerix pncx
FMT	jaerix
FOI	pncx
FTI	pncx
FDS	pncx
FFM	pncx
FSD	pncx
FKT	pncx
FKM	pncx
FKA	pncx

図10 データテーブル所在地管理テーブル

図9 システムの主な機能が選択できるメイン画面

[illegible]

図11 検索画面

■ 実行		■ 終了		■ 項目		■ 表示		■ 機能		■ 画像		■ ヘルプ	
表示	検索条件	((	項目名	))	DB単位	単位換算	MIN <=	MAX >=	文字列				
a			荷重		kg/mm**2								
a			破断時間		hr								
a			破断伸び		%								
a			破断絞り		%								
a			素材名称						%SUS316%				
a	a		温度		℃		1000						
a			はじき出し損傷量		dpa								
a			照射量		nvt								

■ 終了		■ 印字		■ 保存		■ 作図		■ 画像		■ 変更	
hostname	荷重	破断時間	破断伸び	破断絞り	素材名称	温度	はじき出し損傷量	照射量			
	kg/mm**2	hr	%	%		℃	dpa	nvt			
jaerix	4.000	1981.0			9.0 SUS316	760					
jaerix	5.000	330.0			5.0 SUS316	760					
jaerix	6.000	300.0			9.0 SUS316	760					
jaerix	7.000	146.0	5.0		SUS316	760					
jaerix	7.000	1050.0	59.0		SUS316	760					
jaerix	8.000	8.0			5.0 SUS316	760					
jaerix	8.000	55.0	4.0		SUS316	760					
jaerix	8.000	246.0	64.0		SUS316	760					
jaerix	9.000	42.0			21.0 SUS316	760					
jaerix	10.000	20.0	7.0		SUS316	760					
jaerix	10.000	72.0	70.0		SUS316	760					
jaerix	11.000	820.0			SUS316	649					
jaerix	11.000	9.0	8.0		SUS316	760					
jaerix	11.000	16.0			13.0 SUS316	760					
jaerix	11.000	28.0	72.0		SUS316	760					
jaerix	11.000	1230.0			14.0 SUS316	649					
jaerix	12.000	1.0			SUS316	760					

図12 検索結果表示画面

表示の項一検索結果を表示するかしないかまた表示する場合、重複を避けるのかまた降順か昇順に並べるのかも記入文字によって選択できるようにした。

検索条件の項一検索するデータに and あるいは or の制限を加えることができ、数値の場合 MIN と MIX の範囲を文字の場合完全一致と部分一致の別の条件の記述が可能である。検索条件式は検索順序によって検索結果が異なるので、括弧「(」を記入して順序を識別する。

DB 単位と単位換算の項一データベースに収録したデータの単位が表示され、それを変更したい場合には“機能”のボタンをクリックして修正することが可能である。

図11の検索画面を用いて検索した結果を図12に示す。この検索結果表示画面の機能は結果を加工するためのファイルへの保存と印刷の機能を備えている。

さらに、検索画面を用いて3機関が収納している材料を検索した例を図13に示す。この図は、各機関のデータベースごとに、素材名称を重複しないように検索した結果である。

HOST 名として各機関の machine 名が表示され、3機関からデータ検索が行われてことがわかる。この画面から各

機関が格納している材料名称やそれを製造した機関がわかる。なお、現在、3機関合計して約300種類の材料についてのデータが格納されている。

以上述べたように、本システムでは初心者でも容易に操作できるように配慮している。さらに、外国人の利用も考慮し、操作画面のほか、操作説明等の表示は日本語・英語の両方ともできるよう整備を進めている。

2. 2. 7 データの作図機能

検索結果表示画面には、検索で得られたデータを加工するための作図機能と結果をファイルとして保存したり印刷する機能を備えている。検索データの作図加工が、検索と連続して可能である。その作図画面を図14に示す。作成したグラフは連続して印刷も可能である。さらに、この作図加工において、異常値が見いだされた場合、その値の生じた原因が突き止められるような工夫がなされている。

2. 2. 8 画像データベース

図15に示すように、本データベースでは、画像データも取り扱えるようにシステムを改良した。データベースの構造を損なうことなく画像データを格納するため、データセットと画像データとのリンクの概念を新たに考案し、それ

create formula

終了
印字
保存
作図
画像
変更

```

primx 9Cr-1V
primx CNF
primx Hastelloy XR51
primx Incoloy 300
primx Inconel 617
primx KSN
primx KSN1
primx MA-X7C
primx NEC-1
primx R4296
primx R3513
primx SA
primx SB
primx SSS113MA
primx SSC410
primx SUS316
primx SZ
primx Ti-15V-3Cr-3Sn-1
primx Ti-6Al-4V1
      ***** The end of data on the primx *****

hostname 素材名称

jaerix 316
jaerix A1100P-0
jaerix A387Gr.22Cl.1
jaerix A387Gr.22Cl.2
jaerix A5052BE-0
jaerix A5052P-0
jaerix A508 CL.1
jaerix A508 CL.2
jaerix A508 CL.3
jaerix A533 GR.B
jaerix A533 GR.B CL.1
jaerix A533 GR.B-1
jaerix A533B
jaerix A542Cl.1
jaerix A6061BE-T6
jaerix A6061P-T6
jaerix A6061P-T651
jaerix A6063BE-T6
          
```

create formula

終了
印字
保存

```

pacx V-10%CR
pacx V-10CR
pacx V-10CR-3FE-1ZR
pacx V-10CR-3FE-ZR
pacx V-10CR-5Ti
pacx V-15CR
pacx V-15CR-1Ti
pacx V-15CR-5Ti
pacx V-15Ti
pacx V-20%Ti
pacx V-20Ti
pacx V-30Ti
pacx V-3Ti-0.5Sn
pacx V-5Ti
pacx V20Ti
pacx VANADIUM
pacx VANSTAR-7
pacx V
pacx V ALUMINATE
pacx Y2O3+1ZrO2
pacx YAG
pacx YSZ
pacx YSZ(AL+)
pacx YTTRIUM OXIDE
pacx ZIRCONIA
pacx ZIRCONIA(Y2O3)
pacx ZIRCONIA(Y2O312)
pacx ZIRCONIA(Y2O38)
pacx ZRO2
pacx ZRO2-11%Y2O3
pacx ZRO2-3%Y2O3
pacx ZRO2-8%Y2O3
pacx Zr
      ***** The end of data on the pacx *****

hostname 素材名称

jicstx SUS316B
jicstx SUS316HP
jicstx SUS316HTB
          
```

保存ファイル名

図13 3機関およびJICSTで格納されている材料を検索した例

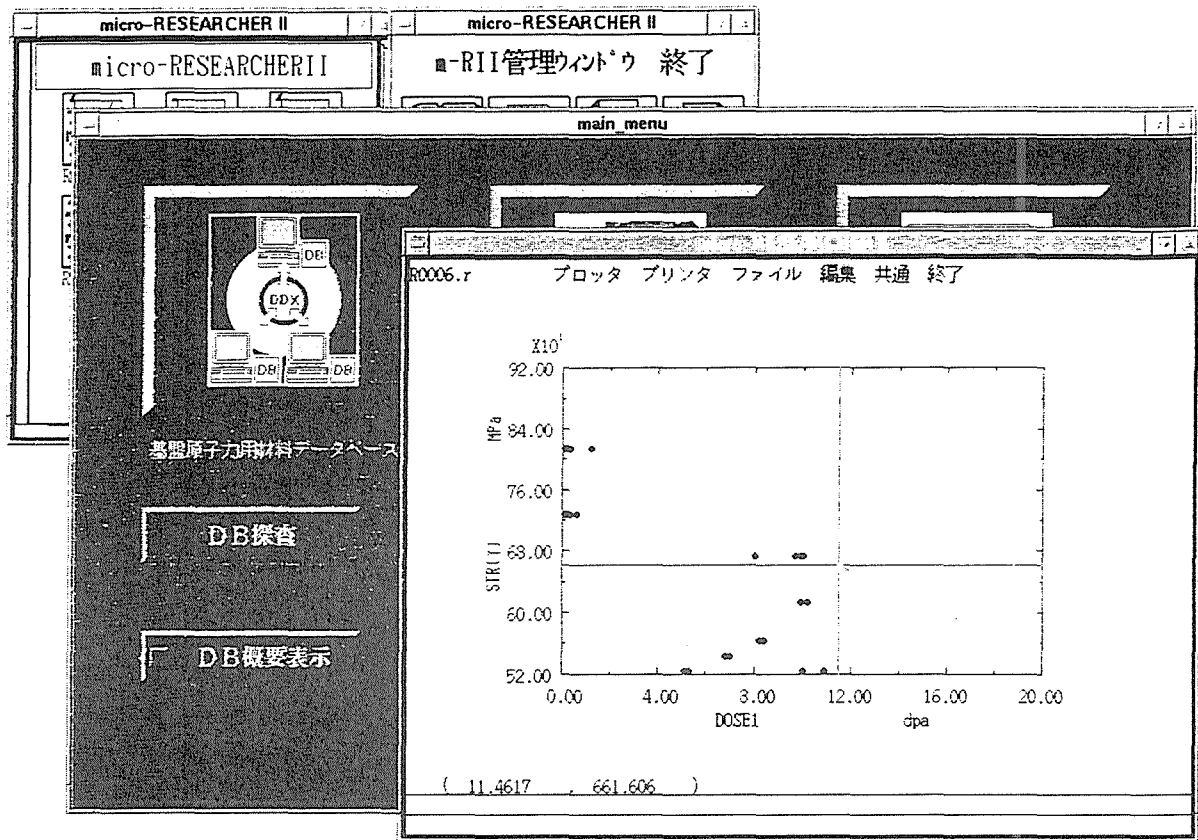


図14 検索したデータによって作図を行った例

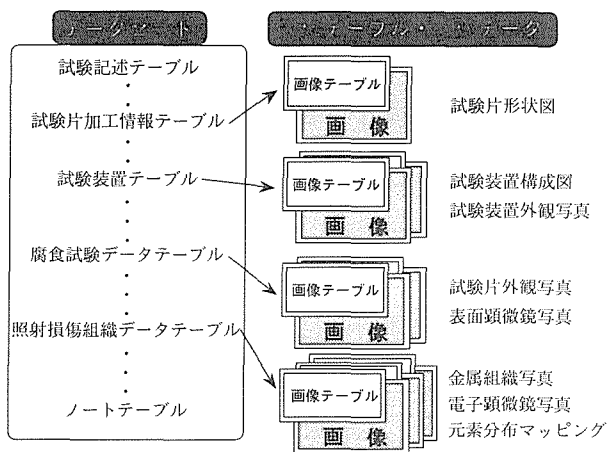


図15 画像データベースにおけるデータテーブルと各種の画像データとの関係

に基づく画像データベース機能を開発した。図15, に示すように, 画像データは各々対をなす画像データテーブルを介して最も関係のある既存テーブルとリンクされ, 数値データが検索されれば同時に画像データが検索されるようにした。この方法により, 1つのデータセット (1試験片分) に対して試験片形状図・試験装置図・試験後の顕微鏡写真等の複数の画像データが入力できる。検索の迅速化のため,

画像データの表示は検索終了後に行うこととした。また, 画像処理装置と接続し, 画像の特徴量の抽出を行うことも可能とした。

3 システムの運用とその成果

前節で述べたように金材技研, 原研, 動燃は共同研究として, 材料情報の相互利用が可能なデータフリーウェイ・システムの開発を進めている。ここでは, システムの運用方法とシステムを活用することによって得られた成果について述べる。特に, 多くの研究機関が協力することによってもたらされる利点を考慮して示す。

3.1 システムの運用方法

システムを共同構築している3機関では, システムの運用について覚書と確認書を取り交わし, 運用と活用がスムーズにできるようにしている。平成5年度に新たに参加した計量研, 船舶研, JICSTの3機関とシステム構築の3機関の間でも6機関に渡る覚書を取り交わし, 運用と活用がスムーズに行えるようにしている。

現在の運用状況は, 各機関とも常時接続可能, すなわちアクセス待ちの状態に機器が保たれていて, いつでもデータベースの利用やデータ転送試験が可能である。また, 各機関の各種の連絡には, 本システムのメールと掲示板機能が活用されている。

3. 2 運用の成果

3. 2. 1 多機関の研究協力による利点

多くの研究機関がそれぞれの得意分野の情報や知識を提供し、協力すれば、困難な原子力用材料の問題をより早期に解決が可能であろう。多くの機関が協力すると次のような利点が考えられる。

- 1) データ量が増加するので、網羅性に優れたデータの収集が可能（データ量の増加）
 - a 現有データの不足部分の把握
 - b 実験の計画への反映
- 2) 研究分野および得意分野が異なるので、データの解析・評価の質的、量的向上が可能（解析ツールや知識の統合）
 - a 発想の異なる研究者によるデータの解析・評価
 - b 豊富なデータに立脚した体系的な知見の抽出

これらの利点の実証例を次節で述べる。

3. 2. 2 利点の例

金材技研、原研、動燃は相互利用が可能なデータフリーウェイ・システムの開発を進めている。相互利用の方法を検討するため、type SUS316鋼におけるヘリウム脆化の問題を1例として取り上げた。type SUS316鋼は高速増殖炉燃料被覆管や核融合炉のブランケット構造材などに使用されるが、中性子照射によって生成するヘリウムがボイドスウェリングや脆化に密接に関係するので、材料劣化挙動を把握していなければならない。そこで、3機関の所有するtype 316鋼の高温引張やクリープ特性のデータを持ち寄って、機関間の協力による利点の検討を試みてきた。

(1) データの補完

3機関で持ち寄った（本システムでデータ検索を行う。）type 316鋼の引張試験のデータの例を表2に示す。これらのデータには、図に示すように照射量としてののはじき出し損傷量やHe生成量が記載されていないもの（&&&記号で示される部分）が存在する。欠けたデータを、本システムで用意しているアプリケーション・コードをもちいて補完することができる。ここでは、金材技研が主として担当している各種の炉において中性子照射した際に発生するヘリウムの生成量予測コードの例を示す。

予測を行うために必要なデータは、種々の炉の中性子スペクトル、1 dpaに達する中性子の照射量やtype SUS316鋼の合金組成である。原研、動燃が関与する炉についての既発表データを本システムから収集した。

照射量とHe生成量の関係について、文献値ではあるがEBR-IIでのHe発生量が中性子の照射量の関数で示したデータが格納されていたので、このデータを基に、He発生予測計算コードの妥当性を検討した。

この計算コードを用いて、各機関が関与する炉の中性子についてのデータを入力し、それぞれの炉で生成するHe量を予測した。その結果を図16に示す。EBR-IIで生成す

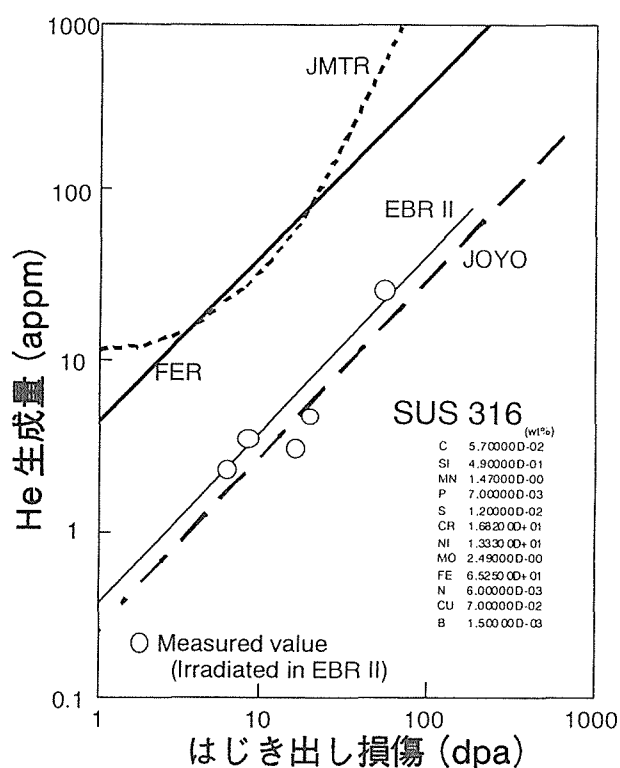


図16 SUS316ステンレス鋼を各種の炉で照射した際に発生するHe量の計算値・測定値とはじきだした損傷との関係

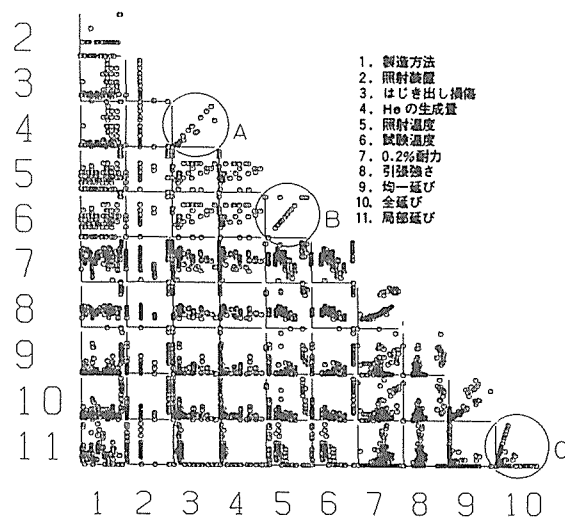


図17 表2の引張試験データの全体像を把握するための連関図

るHe量は予測値と測定値がよく一致し、用いた計算コードが妥当であると言えよう。さらに、Heの生成挙動はJOYOはEBR-IIと同様であり、JMTRはFER、JOYOよりHeの生成量が多い。これらの生成挙動は各炉の中性子スペクトルと核反応とに関係するよく知られた現象である。ここで得られたHe生成挙動予測は、測定値および各炉での従来傾向とよい一致を示している。したがって、ここで

表2 type SUS316鋼の引張試験データの検索例

I.D.	試料		反応炉	はじき出し	フルエンス	H量	温度(K)		強度(MPa)			伸び(%)	
	型	合金		損傷 (dpa)	(nx1E26/m2)	(appm He)	照射温度	試験	0.2%耐力	引張強さ	一様伸び	全伸び	局部伸び
FL31	SS1	J316CW20%	ORR	8		100	337	298	834	369	0.64	8.5	7.9
FL32	SS1	J316CW20%	ORR	8		100	337	298	855	883	0.63	7.5	6.9
EL33	SS1	316SA	ORR	8		100	337	298	703	752	24.5	29.9	5.4
EL34	SS1	316SA	ORR	8		100	337	298	690	745	27.6	32.5	4.9
DL36	SS1	PCACW15%	ORR	8		100	337	298	876	889	0.38	8.1	7.7
DL37	SS1	PCACW15%	ORR	8		100	337	298	862	869	0.44	7.3	6.9
GL6	SS1	JPCACW25%	ORR	8		100	337	298	910	924	0.44	4.5	4.1
GL7	SS1	JPCACW25%	ORR	8		100	337	298	917	931	0.44	4.5	4.1
DLA6	SS1	JPCA AGED	ORR	8		100	337	298	910	917	0.44	5.6	5.2
DLA7	SS1	JPCA AGED	ORR	8		100	337	298	896	903	0.4	5.5	5.1
D58	SS1	J316CWTIGWM	ORR	8		100	337	298	635	675	7.2	9.4	2.2
D57	SS1	J316CWTIGWM	ORR	8		100	337	298	631	683	11.1	14.2	3.1
D29	SS1	J316SATIGWM	ORR	8		100	337	298	655	675	24.2	27.1	2.9
D30	SS1	J316SATIGWM	ORR	8		100	337	298	607	643	13.8	16.8	3
FLW6	SS1	J316CWTIGWJ	ORR	8		100	337	298	710	710	5.6	8.4	2.8
FLW1	SS1	J316CWTIGWJ	ORR	8		100	337	298	682	731	6.4	8.6	2.2
ELW1	SS1	J316SATIGWJ	ORR	8		100	337	298	659	687	3.9	6.8	2.7
D49	SS1	J316CWTIGWM	ORR	8		100	603	603	687	690	0.06	1.9	1.9
D19	SS1	J316SATIGWM	ORR	8		100	603	603	703	703	0.25	2	1.8
JL1	SS1	J316SAEBWJ	ORR	8		100	603	603	731	738	0.7	2.8	2.1
JL2	SS1	J316SAEBWJ	ORR	8		100	603	603	724	731	0.7	2.7	2
TE31	ROD1	JPCACW15%	ORR	8		100	603	603	931	945	0.42	5.3	4.9
TE30	ROD1	JPCACW15%	ORR	8		100	603	603	958	958	0.31	5.4	5.1
FL1	SS1	J316CW20%	ORR	8		100	673	673	415	457	1	2.8	1.8
FL2	SS1	J316CW20%	ORR	8		100	673	673	800	848	1.6	3.4	1.8
EL14	SS1	316SA	ORR	8		100	673	673	595	677	4.6	7	2.4
EL15	SS1	316SA	ORR	8		100	673	673	650	717	4.3	6.8	2.5
DL19	SS1	JPCACW15%	ORR	8		100	673	673	855	896	0.59	2.9	2.3
DL20	SS1	JPCACW15%	ORR	8		100	673	673	827	841	0.38	1.9	1.5
CL19	SS1	JPCASA	ORR	8		100	673	673	505	652	10.5	12.9	2.4
CL20	SS1	JPCASA	ORR	8		100	673	673	549	667	2.5	10.5	8
D53	SS1	J316CWTIGWM	ORR	8		100	673	673	598	603	0.5	2.4	1.9
	ROD2	316SA	EBR2	&&&	0.2	&&&	-728	-728	186	503	>10	>10	
	ROD2	316SA	EBR2	&&&	0.3	&&&	-728	-728	234	510	>10	>10	
	ROD2	316SA	EBR2	&&&	0.3	&&&	-728	-728	345	565	>10	>10	
	ROD2	316SA	EBR2	&&&	0.4	&&&	-728	-728	275	551	>10	>10	
E135	ROD1	EC316	HFR	5.1		140	523	523	924	724	0.31	20.4	20.09
AA100	ROD1	US316	HFR	5.1		140	523	523	972	972	0.28	6.4	6.12
J44	ROD1	JPCASA	HFR	5.3		210	523	523	70	724	8.6	15.6	7
E139	ROD1	EC316	HFR	6.8		220	543	543	807	807	0.31	14.6	14.29
U006	ROD1	US316CW20%	HFR	10		&&&	523	523	1010	1010	0.1	4.8	4.7
U007	ROD1	US316CW20%	HFR	10		&&&	523	523	978	978	0.1	5.5	5.4
U008	ROD1	US316CW20%	HFR	10		&&&	523	253	1040	1040	0.1	5.9	5.8
U106	ROD1	USPCACW25%	HFR	10		&&&	523	523	1100	1100	0.3	5.8	5.5
U107	ROD1	USPCACW25%	HFR	10		&&&	523	523	1010	1010	0.3	5.5	5.2
EC36	ROD1	PCACW	HFIR	15		&&&	873	873	585	643	3.1	3.8	
EL24	ROD1	PCAB3	HFIR	15		&&&	873	873	567	643	4.2	6	
EL29	ROD1	PCAB3	HFIR	21		1585	873	873	417	528	5.9	7.4	
EL26	ROD1	PCAB3	HFIR	25		1973	873	873	507	507	0.18	0.18	
TE16	ROD1	JPCACW	HFIR	32		&&&	873	873	519	582	3.7	5.2	

&&&：かけているデータを示す（完全なデータのセットにするためデータ補完が必要）

の予測は信頼性の高いものと考えられる。

開発した、He 生成量予測計算コードを本システムのアプリケーション・プログラムの一つとして、データ補完や中性子照射挙動の把握を行っている。

(2) 作図機能

本システムでは用意している作図機能を利用すれば、検索したデータの全体像を把握することが可能である。この例として、表 2 のデータを(1)のデータ補完を行った後、type SUS316鋼の照射材料特性の全体像を把握するための連関図を作成した。その結果を図17に示す。検索されたデータをこのような連関図（データ項目間の単純な相関関係を図にしたもの。）を書かせるツールを用いて、どの項目とどの項目が相関関係にあるかを一目で知る事ができる。たとえば、丸で囲んだ相関図はともにそれぞれの項目間で強い相関関係にあることがわかる。

(3) データの統合

a) 引張特性

データ収集の範囲としては、ステンレス鋼の強度特性に及ぼす照射効果を対象とした。文献の収集は、関連する専門書、会議の報告書、専門雑誌を調査することにより行った。さらに International Nuclear Information System (INIS) による文献検索を実施した。その結果、以下の文献を抽出した。

- (1) 「FUSION REACTOR MATERIALS SEMIANNUAL PROGRESS REPORT FOR THE PERIOD ENDING MARCH 31」 DOE/ER-033/6, 1989
- (2) R. L. Fish and J. J. Holmes : J. Nucl. Mater. 46 (1973) 113-120
- (3) E. E. Bloom and F. W. Wiffen : J. Nucl. Mater. 58 (1975) 171-184
- (4) M. L. Grossbeck and P. J. Maziasz : J. Nucl. Mater. 85-86 (1979) 883-887
- (5) S. Jitsukawa, M. L. Grossbeck and A. Hishinuma : J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 790-794
- (6) 井滝 ほか：日本原子力学会誌 27 (1985) 435-449

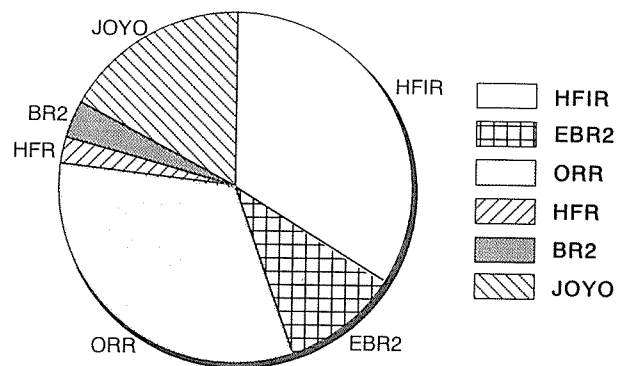


図18 照射炉別に収集したデータの内訳

これらの文献から、引張特性について、1 試験片単位で約250件のデータをデータフリーウェイに格納した。照射炉別に収集したデータの内訳を図18に示す。約2/3程度が HFIR, ORR 等の混合スペクトル炉で照射されたデータであり、残り1/3が JOYO, EBR2 等の高速炉で照射されたデータとなっている。また、はじき出し損傷量、He 生成量が欠測値になっているデータについては、前述の方法により、はじき出し損傷量、He 生成量を算出した。得られた結果に基づいて、各温度範囲毎に伸びとはじき出し損傷量および He 生成量の関係についての統計処理を行い、相関係数、回帰係数を算出し、表 3 にまとめた。その結果、はじき出し損傷量、He 生成量の増加により、著しく伸びが減少し、さらに高温になるほど、その傾向が顕著にあらわれることがわかった。

3 機関でこれまでに行ってきた研究成果や上記のような文献等のデータを収集した。そのなかで、はじき出し損傷と He 生成量のどちらか一方の記述のみのデータセットについては、本システムの He 生成量予測コードを用いて算出しデータ補完を行った。収集したデータの例として、照射前後の高温引張試験における全伸びを試験温度で整理した。

その結果を図19に示す。金材技研のデータは核融合を想定した非常に高温（1075K）のものであり、原研のデータ

表 3 照射されたステンレス鋼の引張特性の統計処理結果

材 料	温度範囲(℃)	データ数	相関係数		回帰係数	
			DPA	HE	DPA	HE
Solution annealed	300 < T ≤ 400	35	-0.236	-0.072	-0.031	-0.00021
	400 < T ≤ 500	62	-0.510	-0.361	-0.111	-0.00143
	500 < T ≤ 600	14	-0.730	-0.777	-0.072	-0.00130
	600 < T ≤ 700	11	-0.823	-0.719	-0.062	-0.00092
20 To cold worked	300 < T ≤ 400	35	-0.053	0.115	-0.007	0.00030
	400 < T ≤ 500	14	-0.425	-0.324	-0.142	-0.00119
	500 < T ≤ 600	21	-0.347	-0.281	-0.049	-0.00070

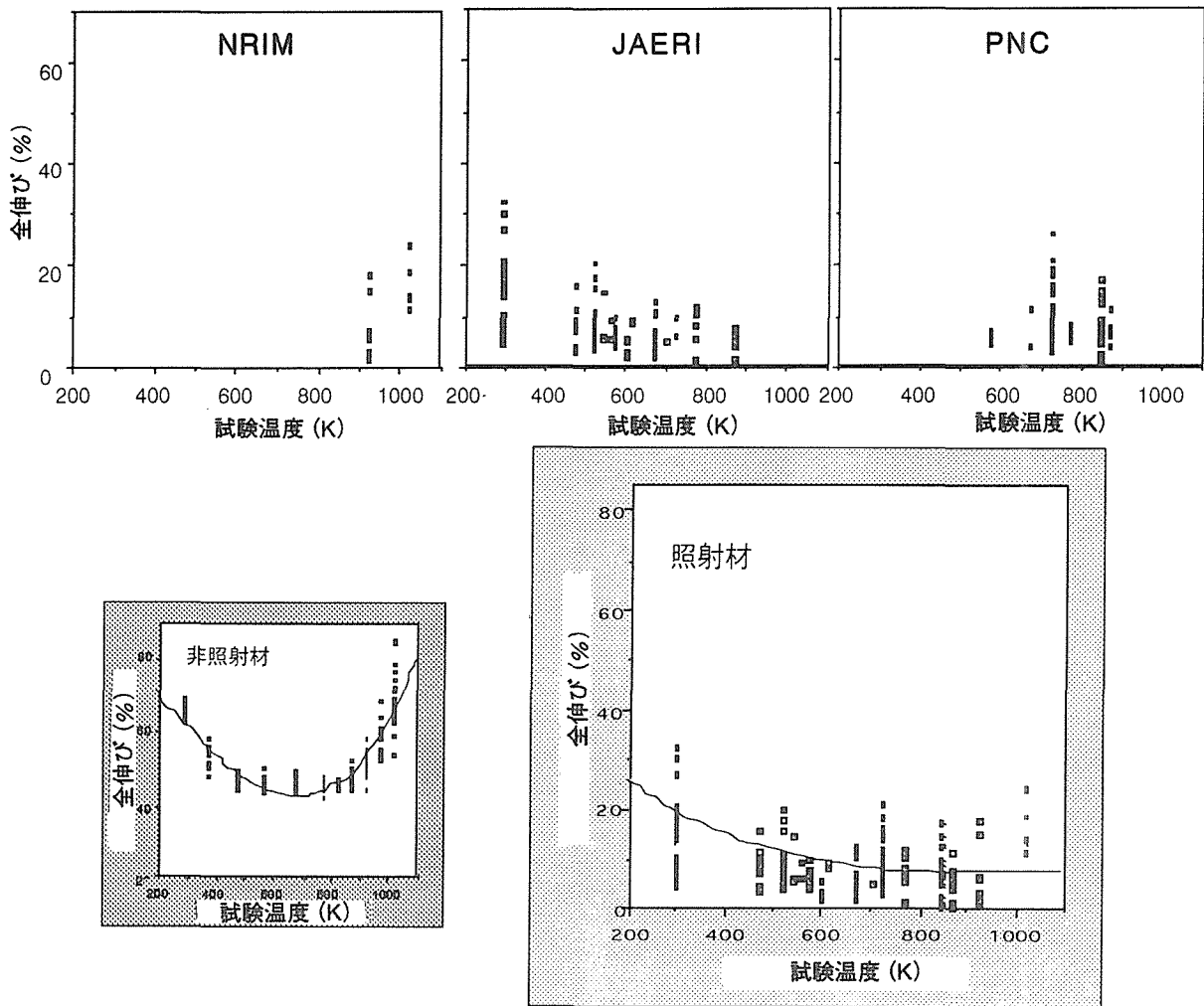


図19 type SUS316鋼の照射材の引張試験温度と全のびとの関係
(3機関 (NRIM,JAERI,PNC) のデータ結合によって広範囲の材料特性把握が可能になる例)

は低温側のデータが多いものの比較的広い温度範囲が網羅され、動燃のデータは高温側のデータが多く集められている。これらのデータを統合すると、type SUS316鋼のすべての照射温度範囲を網羅できる。照射後の高温引張試験の伸びは非照射の場合と同様に試験温度に依り700K 付近に最小値を持つ、下に凸の曲線の傾向を示す。また、同一温度で照射後の伸びの低下が、はじき出し損傷量と He 生成量のどちらかに依存するかを調べた。その結果、高温では He 生成量に、低温でははじき出し損傷量にそれぞれ依存することは分かった。このように、多機関の協力によりデータを統合することで一機関のみでは得られない広範囲かつ豊富なデータを用いた評価が可能となった。

b) クリープ特性

収集したデータの例として、照射材と非照射材のクリープ試験結果の破断時間を負荷応力と Larson-Miller Parameter で整理した結果を図20に示す。種々の type SUS316 鋼の照射材、非照射材ともに大きなばらつきがあり、照射

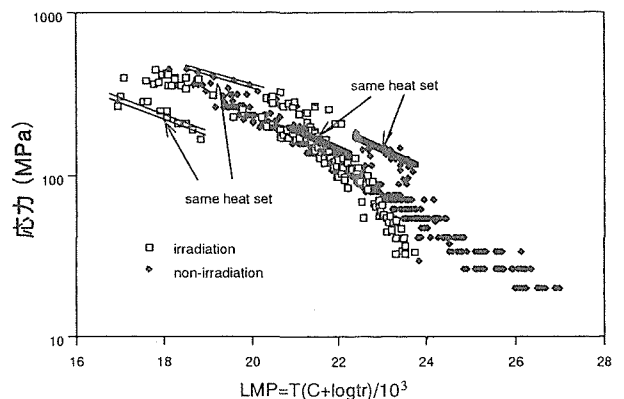


図20 316ステンレス鋼の照射材と非照射材のクリープ特性の比較
(Larson-Miller parameter において $C=20$, T =温度 (K), t_r =破断時間 (h) とした。)

によるクリープ特性の変化傾向は必ずしも明確とはなっていない。そこで、非照射材についてのばらつきの原因を検討した。クリープ破断時間に対して最も影響のある因子は負荷応力と試験温度である。これら2つの因子で、Larson-Miller と Orr-Sherby-Dorn のクリープ挙動の推定を行い、得られた推定式からの計算値と実験値との差を求めた。すなわち、2つの因子の影響を取り除いた。この差を用いて重回帰分析を行い、非照射材での化学組成の変動の影響を調べた。その結果、回帰式の重相関係数は低く、化学組成の変動よりも製造方法の違い、すなわちヒートの違いが影響していると考えられる。このことは、照射材に対して照射によるクリープ特性の変化を検討する場合、ヒートの違いに着目する必要があることを示す。従って、データフリーウェイに格納した type SUS316鋼の照射材と非照射材のクリープ特性の比較は、同一ヒート間で行う必要がある。図20に示すように、同一ヒート間で比較を行うと、照射材は非照射材より特性の劣化が明白に認められる。

以上述べたように、それぞれの機関の得意分野の知識とデータを出し合うことによって、type SUS316鋼の照射材の引張特性やクリープ特性に関する全体像が把握が可能と

なってきた。

4 インターネットへの接続と今後の課題

最近、研究情報の収集のためのインフラストラクチャとして、インターネットの重要性を認識しはじめ、多くの研究機関がインターネットへの加入を始めた。したがって、データフリーウェイとしても、インターネットへの参加を促進すべくシステムの整備を進める努力を開始し、平成7年度には、STA ネット（科技庁のネットワーク）やIMnet（省際ネット）が整備されるので、それに対応した整備を計画している。また、情報の発信もWWWが主流となり、利用者はMosaicやNetscapeなどのブラウザを使用して、必要な情報の入手をインターネットから容易に得られるようになりつつある。

上記のようなインターネットの環境下に対応してこれまで開発してきたシステムを充実させる方策を、各種の試みを3機関およびJICSTと検討してきた。金材技研で稼働させたWWWからの情報をMosaicで受信した例を、図21に示す。これは、材料情報をインターネットに提供する際どのようなシステムが望ましいか。またいかなる問題点が

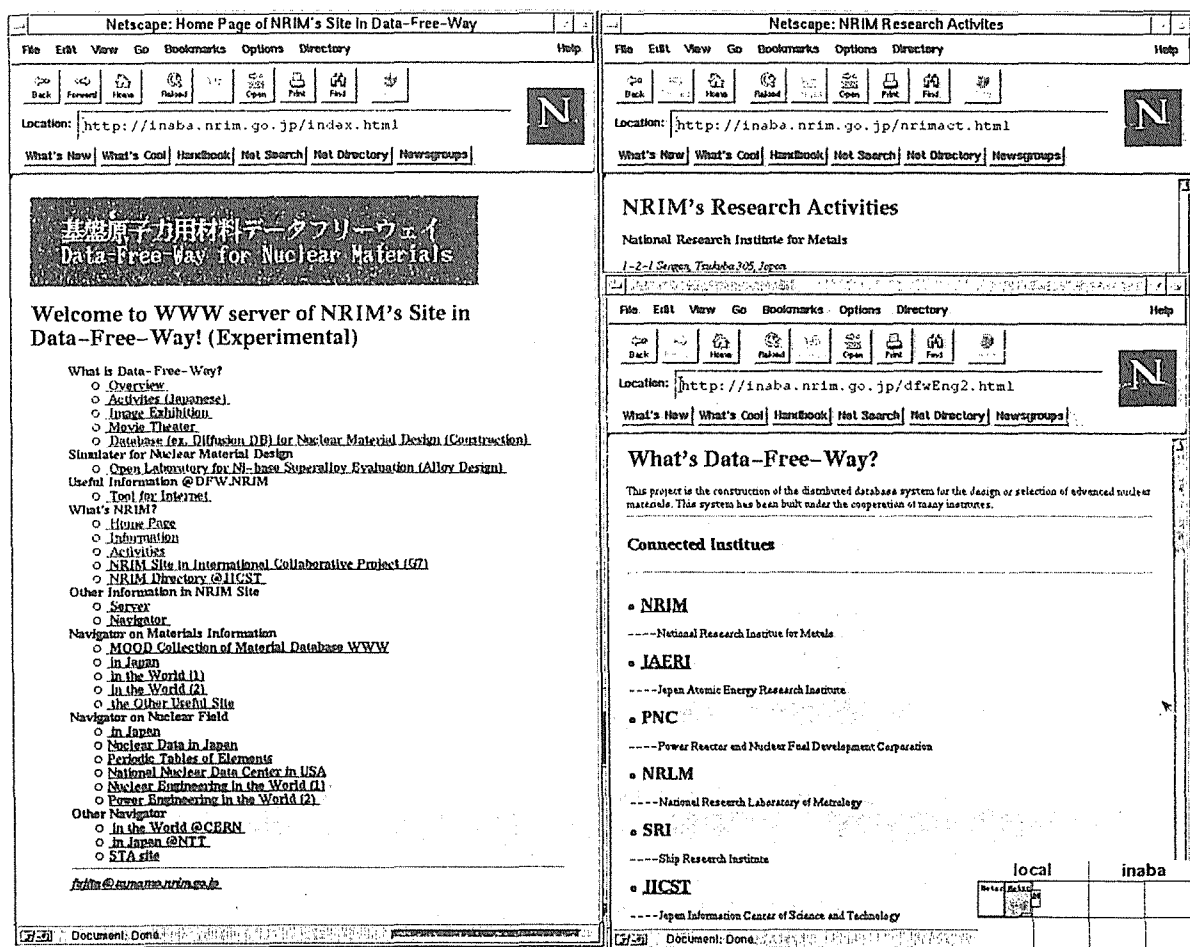


図21 データフリーウェイの金材技研サイトのWWW

あるかを把握するためのものであり、今後もさらなる検討がなされるであろう。この試みから、少なくとも今後情報の授受は WWW と Mosaic の後に開発された Netscape によるサーバー・クライアントの形態で発展するであろうことが確認できた。すなわち、データフリーウェイのデータベースを Netscape から WWW を通して必要なデータの検索ができるシステムへと発展させることが不可欠である。また、材料情報システムとして利用に耐えるデータ量を確保することが今後の課題であり、次期に引き継がれることとなった。

第Ⅱ期では、これらの点を改善するとともに単なる材料特性などなどのファクトデータの提供に止まらずデータの利用技術を 3 機関に JICST を加えた 4 機関でデータフリーウェイの充実を平成 7 年度から開始する予定である。

5 結 言

機関間を越えて材料情報を、ネットワークを介して相互利用ができるデータフリーウェイ・システムを 3 機関が共同して開発できた。このようなシステム開発は、今日のインターネット発展への先鞭となったと言える。さらに、インターネットを介した情報の相互利用の重要性は、今後ますます増大するであろう。第Ⅱ期のシステムの充実が順調に行われれば、原子力用材料の問題解決、とくに原子力用材料開発や選択を支援する材料情報システムとして不可欠なものとなることが期待できる。

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) データフリーウェイの設計 概念; 原子力用新材料の分散型データベース, 藤田充苗, 永川城正, 中島甫, 横山憲夫, 野村茂雄, 上野文義, 岩田修一, 日本原子力学会「1991年春の年会」講演 (近畿大学), 3. 3. 30
- 2) 原子力用材料データフリーウェイシステムの開発 (第2報) 試行システムの概要, 上野文義, 野村茂雄, 中島甫, 横山憲夫, 藤田充苗, 栗原豊, 岩田修一, 日本原子力学会「1991年秋の大会」講演 九州大学, 3. 10. 15
- 3) 原子力用材料データフリーウェイシステムの開発 (第3報) システム整備の現状とその課題, 中島甫, 横山憲夫, 藤田充苗, 栗原豊, 上野文義, 野村茂雄, 岩田修一, 同上, 3. 10. 15
- 4) 原子力用材料データフリーウェイシステムの開発 (第4報) 利用例について, 藤田充苗, 栗原豊, 上野文義, 野村茂雄, 中島甫, 横山憲夫, 岩田修一, 同上, 3. 10. 15
- 5) 原子力材料データフリーウェイシステム, 藤田充苗, 栗原豊, 中島甫, 横山憲夫, 岩田修一, 第41回応用力学連合講演会 (1992) 講演 (日本学術会議), 4. 1. 30
- 6) データフリーウェイを利用した SUS316 鋼の照射損傷の解析, 藤田充苗, 栗原豊, 中島甫, 横山憲夫, 岩田修一, 日本原子力学会「1992年秋の大会」講演 (名古屋大学), 4. 11. 21

- 7) 原子力材料データフリーウェイシステム, 上野文義, 加納茂機, 藤田充苗, 栗原豊, 中島甫, 横山憲夫, 岩田修一, 日本原子力学会「1993年秋の大会」講演 (神戸商船大), 5. 10. 30
- 8) 分散型材料データベース (データフリーウェイシステム), 藤田充苗, 栗原豊, 上野文義, 加納茂機, 中島甫, 横山憲夫, 岩田修一, 知識情報学会「1994年定期講演会」講演 (東京), 6. 5. 23
- 9) 分散型材料データベース (データフリーウェイ・システム), 藤田充苗, 栗原豊, 上野文義, 加納茂機, 中島甫, 横山憲夫, 岩田修一, 日本金属学会「1994年秋の大会」講演 (九州大学), 6. 10. 9
- 10) データフリーウェイを利用した SUS316 Type 材のクリープ特性の解析, 日本原子力学会「1995年春の大会」講演, 7. 3.
- 11) Objective and Conceptual Design of Data-Free-Way System (Distributed Database for Advanced Nuclear Materials), M. Fujita, H. Nakajima, S. Nomura, S. Iwata, Inter. Conf. on Computer Applicationsto MaterialsScience and Engineering (Tokyo, Japan), 2. 8. 30
- 12) System Design of Pilot data-free-way (Distributed Database for Advanced Nuclear Materials), H. Nakajima, N. Yokoyama, S. Nomura, F. Ueno, M. Fujita, Y. Kurihara, S. Iwata, Fifth Inter-national Con-ference on Fusion Reactor Materials IcFRM-5 (U. S. A), 3. 11. 18
- 13) Development of a Distributed Database for Advanced Nuclear Materials, M. Fujita, Y. Kurihara, H. Nakajima, N. Yokoyama, F. Ueno, S. Nomura, S. Iwata, 4th Int. Symp. on Advanced Nuclear EnergyResearch, (Mito, Japan) ポスター発表, 講演, 4. 2. 6
- 14) Present Status and Future Direction of Data-Free-Way (Distributed Database for Advanced Nuclear Materials), M. Fujita, Y. Kurihara, H. Nakajima, N. Yokoyama, F. Ueno, S. Kano, S. Iwata, International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment (Materials Chemistry-92) (Tsukuba, Japan), 4. 3. 12
- 15) Function and Utilization of Data-Free-Way System (Distributed Database for Advanced Nuclear Materials), M. Fujita, Y. Kurihara, H. Nakajima, N. Yokoyama, F. Ueno, S. Kano, S. Iwata, Inter. Conf. on Computer Applicationsto Materials Science and Engineering (Tokyo, Japan), 4. 8. 29
- 16) Present Status and Prospect of Data-Free-Way (Distributed Database for Advanced Nuclear Materials), H. Nakajima, N. Yokoyama, F. Ueno, S. Kano, M. Fujita, Y. Kurihara, S. Iwata, Sixth International Conference on Fusion Reactor Materials ICFRM-6 (Italy), 5. 3.
- 17) Complexities in Nuclear Materials and Role of Computer Networks, M. Fujita, H. Nakajima, H. Ueno, S. Iwata, Inter. Conf. on Complexities of Materials (Tokyo, Japan), 6. 1.
- 18) A Database System for Mutual Usage of Materials Information (Data-Free-Way), M. Fujita, Y. Kurihara, H. Nakajima, N. Yokoyama, F. Ueno, S. Kano, S. Iwata, 5th Int. Conf. Computeriz. & Networkingof Matterials Property Data

- (Tsukuba, Japan), 7. 12.
- 19) 基盤原子力用データフリーウェイ・システム (分散型データベース), 藤田充苗, 金属材料研究所材料データベースのワークショップ (東北大学) (p15), 3. 11. 30.
 - 20) IEA 核融合炉材料データベース, 中島甫, 核融合炉材料フォーラム 6 回 (名古屋大学) (p123-136), 4. 3. 4.
 - 21) 原子力用材料データベースとネットワーク, 藤田充苗, 核融合炉材料フォーラム 6 回 (名古屋大学) (p166-176), 4. 3. 4.
 - 22) 同位体情報システム, 藤田充苗, 栗原豊, 岩田修一, 日本原子力学会「1993年秋の大会」講演 (神戸商船大), 5. 10. 4.
 - 23) 核反応データシステムの開発, 藤田充苗, 野田哲二, 岩田修一, 日本原子力学会「1994年春の大会」講演 (筑波大学), 6. 3. 30.
 - 24) インターネットの利用, 藤田充苗, 腐食防食協会 (金材技研), 6. 11. 29.
- (誌 上)
- 1) Objective and Conceptual Design of Data-Free-Way System (Distributed DataBase for Advanced Nuclear Materials), M. Fujita, H. Nakajima, S. Nomura, S. Iwata, Proc. Int. Conf. on Computer Applicationsto Materials Science and Engineering (p25-28) (Tokyo, Japan), 2. 8.
 - 2) 原子力材料データフリーウェイについて—原子力用新材料データベース, 藤田充苗, 栗原豊, 中島甫, 横山憲夫, 上野文義, 野村茂雄, 岩田修一, 日本学術振興会第122委員会 (平成2年度第5回委員会資料) (p7-13), 3. 1.
 - 3) System design of Pilot Data-Free-Way (Distributed Database for Advanced Nuclear Materials), H. Nakajima, N. Yokoyama, S. Nomura, F. Ueno, M. Fujita, Y. Kurihara, S. Iwata, J. Nucl. Mater. (1992) Vol. 191-194 p. 1046-1050, 3. 11.
 - 4) 原子力材料データフリーウェイシステム, 藤田充苗, 栗原豊, 中島甫, 横山憲夫, 岩田修一, 第41回応用力学連合講演会講演予稿集 (1991) P371~374, 4. 1.
 - 5) Development of a Distributed Database for Advanced Nuclear Materials, M. Fujita, Y. Kurihara, H. Nakajima, N. Yokoyama, F. Ueno, S. Nomura, S. Iwata, Proc. 4th Int. Simp. on Advanced Nuclear Energy Research, (p. 402-409), (Mito, Japan), 4. 2.
 - 6) Present Status and Future Direction of Data-Free-Way (Distributed Database for Advanced Nuclear Materials), M. Fujita, Y. Kurihara, H. Nakajima, N. Yokoyama, F. Ueno, S. Kano, S. Iwata, Proc. Int. Symp. on Mat. Chemi. in Nucl. Env. (Material Chemistry-92) (p601-611), (Tsukuba, Japan), 4. 3.
 - 7) Function and Utilization of Data-Free-Way System (Distributed Database for Advanced Nuclear Materials), M. Fujita, Y. Kurihara, H. Nakajima, N. Yokoyama, F. Ueno, S. Kano, S. Iwata, Proc. Int. Conf. on Computer Applicationsto Materials Science and Engineering (p81-84) (Tokyo, Japan), 5. 4.
 - 8) データフリーウェイ; 分散型原子力用材料データベース, 藤田充苗, 中島甫, 上野文義, 岩田修一, 原子力工業 (1993) vol. 39 p53-57, 5. 10.
 - 9) 分散型材料データベース (データフリーウェイシステム), 藤田充苗, 栗原豊, 中島甫, 横山憲夫, 上野文義, 加納茂機, 岩田修一, 情報知識学会第2回研究報告 会講演論文集 p39-42, 6. 5.
 - 10) データフリーウェイの概要 (分散型材料特性データベース), 藤田充苗, 中島甫, 上野文義, 岩田修一, 金属学会会報 (1994) vol. 33 p. 10, 6. 10.
 - 11) Present Status and Prospect of Data-Free-Way (Distributed Database for Advanced Nuclear Materials), H. Nakajima, N. Yokoyama, F. Ueno, S. Kano, M. Fujita, Y. Kurihara, S. Iwata, J. Nucl. Mater. (1994) Vol. 212-215 p. 1171-1714, 6. 10.
 - 12) Development of "Data-Free-Way" Distributed Database System for Advanced Nuclear Materials, F. Ueno, S. Kano, M. Fujita, Y. Kurihara, H. Nakajima, N. Yokoyama, S. Iwata, J. Nucl. Sci. Technol no12 (1994) vol. 31, p. 1314-1334, 6. 12.
 - 13) 基盤原子力用材料データベース「データフリーウェイ」の開発の現状, 中島甫, NCC ニュース (原子力データセンター発行) No. 15, p1-6, 4. 3.
 - 14) Simulation System of Nuclear Transmutation andRadioactivation, M. Fujita, T. Noda, Proc. Int. Conf. on Computer Assisted Materials Design andProcess Simulation (1993. 9) p404, 5.3.
 - 15) Some Copmputer Utilizedfor Alloy Design, M. Fujita, Y. Kurihara, T. Noda, Proc. Japanese Polish Seminar on Advanced Computer Simurlation (1993, 12) p103 (Tokyo), 5.12.9.
 - 16) Data System of Transmutation and Radioactivation for Nuclear Material Design, M. Fujita, T. Noda, H. Shiraishi, 2nd Japan/China Symp. on Mat. for Advanced Energy sys & Fission and Fusion Eng. (1994. 7) 投稿中, 6. 6. 7.
 - 17) 材料情報とその利用, 藤田充苗, 新井照雄, 新金属, vol. 39 (1994) p104, 6. 10.
 - 18) インターネットとデジタル材料情報, 藤田充苗, バウンダリイ, 7. 4.
 - 19) 「基盤技術創製のための原子力材料データベース構想に関する調査 (I)」, 藤田充苗, 永川城正, 中島甫, 山田孝行, 横山憲夫, 野村茂雄, 森田進, 岩田修一, テクノバ, 1. 4.
 - 20) 「基盤技術創製のための原子力材料データベース構想に関する調査 (II)」, 藤田充苗, 永川城正, 中島甫, 山田孝行, 横山憲夫, 野村茂雄, 森田進, 岩田修一, テクノバ, 2. 4.
 - 21) 「基盤原子力用材料データフリーウェイの開発」 (平成3年度版), 藤田充苗, 永川城正, 中島甫, 山田孝行, 横山憲夫, 野村茂雄, 上野文義, 金属材料技術研究所, 日本原子力研究所, 動力炉・核燃料開発事業団, 3. 4.
 - 22) 「原子力基盤技術開発における情報利用技術の促進方策に関する調査」, 未来工学研究所, 6. 4.
 - 23) 「基盤原子力用材料データフリーウェイの開発」 (平成6年度最終報告書), 藤田充苗, 栗原豊, 中島甫, 新藤雅美, 横山憲夫, 上野文義, 加納茂機, 新井照雄, 植木紘太郎,

志村和樹, 金属材料技術研究所, 日本原子力研究所, 動力
炉・核燃料開発事業団, 7. 2.

高温ガス炉用耐熱材料の高性能化に関する研究

総合研究

第3研究グループ

田辺龍彦, 武藤功, 中村森彦,

力学特性研究部

平賀啓二郎,

第2研究グループ

中曽根祐司*,

環境性能研究部

八木晃一, 田淵正明, 久保 清, 横川賢二, 大場敏夫, 宮崎秀子

平成2年度－平成6年度

要 約

高温ガス炉中間熱交換器用耐熱材料の高性能化を図るため、1273K以上の高温ガス炉近似ヘリウム中で耐久性のある超高温材料の開発及び1273K以上の超高温での材料評価技術の開発を目指す研究を行った。

材料の開発に関しては、当所で開発したNi-26%Cr-17%W合金にMoを少量添加することにより大型プロジェクトで開発された同系統合金113MAに較べて1273Kで遥かに優れたクリープ破断特性を有する合金(1408)を開発した。更に高温化を目指してMo添加Ni-Cr-W合金(1408)の酸化物粒子分散強化をメカニカルアロイニング製造法により試みる一方、酸化物粒子分散強化合金MA754は超高温時効後に超高温での強度特性が著しく劣化する事実に鑑み、溶解法による1408の高性能化を再検討した。その結果Taの少量添加により1373Kの高温ガス炉近似ヘリウム中で優れたクリープ破断特性を有する合金を開発した。

材料の強度評価技術に関しては、中高温域で確立されているクリープき裂進展試験技術に改良を加え、大気中及びヘリウム中超高温域でクリープき裂進展計測が可能な試験技術を開発した。これらを用いてMo添加Ni-Cr-W合金の1273Kでのクリープき裂進展特性に及ぼす炭素量の影響及び環境効果を解析した。また、酸化物粒子分散強化合金MA754の同温度におけるクリープき裂進展特性及びその異方性について検討し、サイドグループの有効性を指摘した。さらにクリープ損傷の形成過程をミクロスコピックに検討するためNi-Cr-W合金及びMA754についてクリープ破断試験およびクリープ中断試験を行いAパラメーターあるいはキャビティのサイズ分布の測定によりクリープ損傷評価を行い、添加元素、異方性、環境等のクリープ損傷に与える影響を解析した。

1 緒 言

Heを冷却材とする高温ガス炉の高温構造部材の耐用温度を1373K程度まで高めると冷却材の原子炉出口温度を1273K以上に高めることが可能となり、核熱エネルギーの多目的有効利用への道が広がることになる。そこで本研究は特に厳しい環境下におかれる原子炉1次系の中間熱交換器を対象として、中間熱交換器用耐熱材料として高温ガス炉近似ヘリウム中1373K近傍でも耐久性を有する新しい超高温材料の開発、1273K以上の温度下での、超高温材料の損傷機構・強度発現機構の解明及び材料強度評価技術の開発を行うことを目的とした。

1373K近傍の高温ガス炉近似ヘリウム中でも耐久性を有する可能性のある材料としては、既存の新耐熱材料である酸化物粒子分散合金(Inconel MA754)、金属間化合物(TiAl, NiAl)及び1273Kで優れた耐久性を示したNi-Cr-W合金を取り上げ、一次冷却材の出口温度が1223Kまでの高温ガス炉の中間熱交換器用耐熱材料として使用されるハステロイ-XRを参照材料とした。本研究で取り上げた耐熱材料の化学組成を表1、表2に示す。尚、本研究では化学成分はmass%で表示されるが、これ以降は単に%あるいはppm表示とする。表3に高温ガス炉近似ヘリウムの代表例で、本研究で使用するHe-2'のガス組成を示した。

材料の開発に関しては、まず当所でこれまでに開発したNi-26%Cr-17%W合金(0.05%C, 0.1%Zr, 0.005%B)の1273Kでのクリープ破断特性の高性能化を少量のMoを

* 現在：東京理科大学

表1 新耐熱材料の化学組成 (mass%)

Alloy	Cr	W	Mo	Fe	Ti	Al	Y ₂ O ₃	C	B	Zr	Ni
MA754	20.04			0.24	0.44	0.29	0.60	0.05	0.005		bal
1406	26.24	16.77			0.51	0.07		0.003	0.006	0.1	bal
1407	25.68	16.90			0.49	0.08		0.056	0.005	0.1	bal
1408	25.98	16.85	0.50		0.55	0.08		0.054	0.005	0.1	bal
1409	25.96	16.83	0.96		0.55	0.06		0.054	0.005	0.1	bal
1410	25.85	16.59	1.96		0.54	0.07		0.061	0.005	0.1	bal
Ti-46Al					bal	33.5		0.006			
Ti-51Al					bal	33.5		0.006			
Ni-Al						31.4					bal

表2 参照材料の化学組成 (mass%)

Alloy	Cr	W	Mo	Fe	Mn	Si	Co	C	B	Ni
HXR	21.98	0.49	9.11	18.61	0.95	0.33	0.03	0.07	0.0002	bal
HXR-II	21.96	0.46	8.95	18.33	0.87	0.27	0.13	0.07	0.004	bal

表3 高温ガス炉近似ヘリウム (He-2') のガス組成 (vpm)

H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	O	N	He
300	15	100	1	3	N.D.	N.D.	bal

添加することにより図った。次に1373Kの高温ガス炉近似ヘリウム中で既存の新耐熱合金の耐食性を調べ、その際耐食性の極めて優れた酸化物粒子分散強化型合金 MA754について超高温ヘリウム中時効後の引張り性質の劣化挙動について検討する一方、Mo 添加 Ni-Cr-W 合金のメカニカルアロイニングを試みた。さらに MA 合金の引張り性質が超高温時効後に著しく劣化する結果を受けて溶解法による合金開発を再検討し、主として1373Kの高温ガス炉近似ヘリウム中での脱炭を防ぐため Ta 及び Hf の少量添加した材料について1373Kの高温ガス炉近似ヘリウム中でクリープ破断試験を行い、既存の新耐熱合金と比較した。

材料の評価技術に関しては、中高温域で確立されているクリープき裂進展試験技術に改良を加え、超高温域での大気中ヘリウム中におけるクリープき裂進展計測が可能な試験技術を開発した。き裂長さの計測は直流電気ポテンシャル法を採用し、荷重線変位の計測は超高温材料を治具としてリニアゲージで行った。これらの装置及びクリープ試験機を使い、Mo 添加 Ni-Cr-W 合金の大気中及びヘリウム中1273Kにおけるクリープき裂進展特性に及ぼす炭素量の影響を C* パラメータを用いて調べた。また、MA754合金の1273Kにおける、クリープき裂進展特性及びその異方性について検討し、押し出しと直角方向にき裂が進展する試験ではサイドグループの有効性を吟味した。

クリープ損傷の形成過程をミクロスコピックに検討するため、Ni-Cr-W 合金及び MA754についてクリープ破断試験及びクリープ中断試験を行った。Ni-Cr-W 合金については内部粒界損傷評価として A パラメータを採用して整理した。A パラメータで整理しきれないものについては粒界キャビティのサイズ分布をパラメータとして採用した。MA754ではクリープ破断強度の異方性を調べ、また、MA754のキャビテーションについて詳細に検討し、疑似界面と再結晶粒界面の二種に存在あるいは核生成成長する二種の異なるキャビティのそれぞれの成長速度とクリープ強度の異方性、環境依存性を明らかにした。

1 超高温材料の開発

1. 1 1273K 級 Ni-Cr-W 合金の高性能化

高温ガス炉用耐熱材料の次世代合金である Ni-Cr-W 合金について1273Kにおける低応力長時間側のクリープ破断試験を行ったところ、当研究所で開発した Ni-26Cr-17W 合金 (0.05% C: 1407) は高応力側では高いクリープ破断強度が得られていたが低応力長時間側で図1に示すように劣化が認められた。この現象は先の大型プロジェクト開発合金である113MA や KSN にも見られることから本系合金に共通の現象であることが明らかとなった。金属組織観察から、この原因は1000h 程度までの短時間では粒内に微細に析出していた M23C6炭化物が粗大化し、強化因子として作用しなくなったこと、また特にそれが粒界で粗大化し、粒界近傍に無析出物帯を形成していることにあることが判明した。このような劣化を防ぐため、少量の Mo を添加することを試みた。本系合金に Mo を多量に添加するとクリープ破断特性に有害な μ 相が析出してくるが、0.5%程度

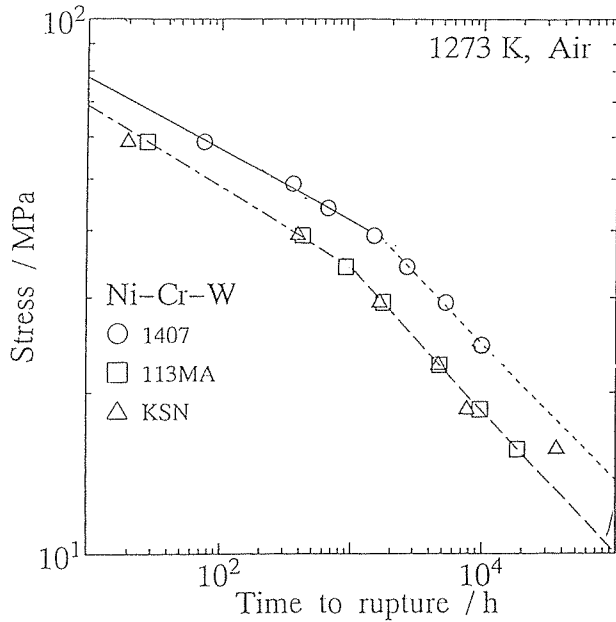


図1 Ni-Cr-W 合金の応力-破断時間曲線

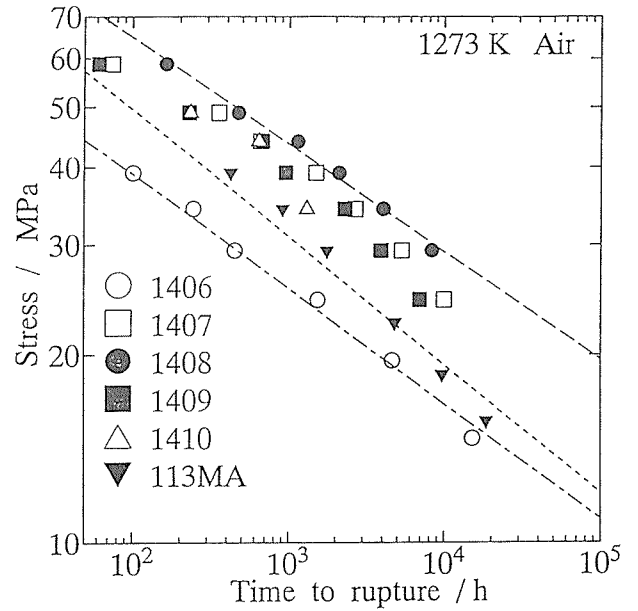


図3 Ni-26%Cr-17%W 合金の応力-破断時間曲線に及ぼす Mo 添加量の影響

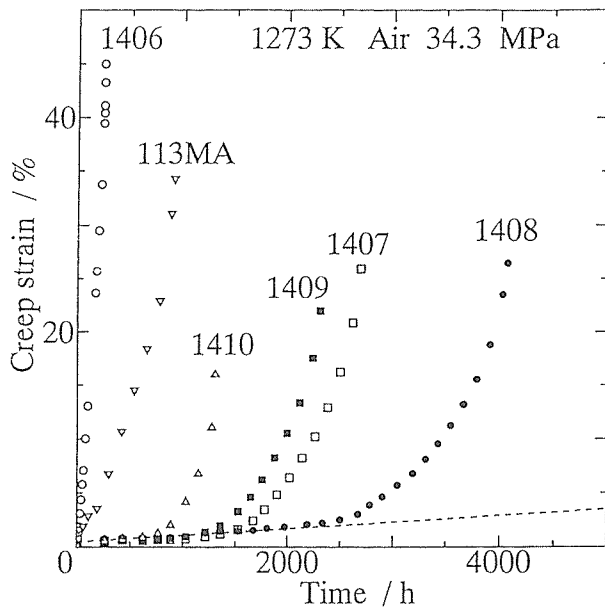


図2 Ni-26%Cr-17%W 合金のクリープ曲線に及ぼす Mo 添加量の影響

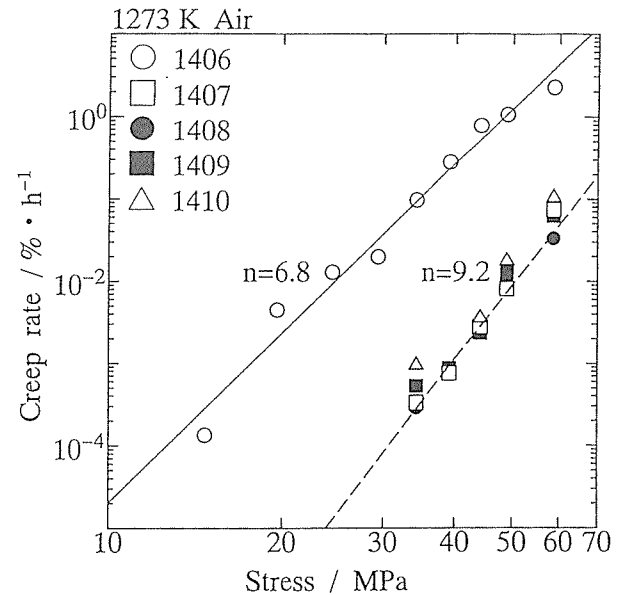


図4 Ni-26%Cr-17%W 合金の最小クリープ速度と応力の関係

の添加は特性を向上するので、2%まで添加した合金を溶製し、1273Kの大気中でクリープ破断試験をした結果を図2、図3、図4に示す。図2は応力34.3MPaにおけるクリープ曲線に及ぼすMo添加量の影響を表している。C、Mo無添加の1406は破断伸びは大きく40%以上あるものの、定常クリープ速度は大きく破断寿命が極端に短い。一方、0.05%C及び0.5%Moを含有する1408は定常クリープ速度が低く、定常クリープ範囲が最も長くそのため寿命も最も

長くなっている。また、Moの添加量が1mass%以上になるとかえって定常クリープ範囲がMo量の増大とともに減少していき、それによって寿命、破断延性とも短くなっていく。この結果から、Ni-26Cr-17W合金においても0.5%のMoの添加はクリープ破断特性の向上に有効であることが分かる。図3は合金の応力破断時間曲線を、また図4は定常クリープ速度（最小クリープ速度）と負荷応力の関係を示す。1408ではクリープ破断強度が最も大きく、また試

試験時間内では劣化が認められない。これに対して、Mo 量が多い場合にはやはり劣化が低応力長時間側で見られる。C, Mo 無添加の1406では劣化が認められないが、これはクリープ中に析出するのが α -W だけであるからである。これについては後で述べる。

定常クリープ速度の応力依存性から、1407-1410までの合金では値が殆ど変化せず、また、定常クリープ速度と応力の関係、 $\dot{\epsilon} = A\sigma^n$ における応力指数 n の値も一定であることから、クリープの強化機構は1407-1410まで同一であり、1406とは異なるとみなすことが出来る。

以上の結果から、Ni-26Cr-17W 合金に Mo を0.5%添加することにより同合金の1273K におけるクリープ破断寿命の著しい増大、クリープ速度の低下、延性の向上がもたらされることが明らかとなった。得られた破断寿命は例えば1273K, 29.4MPa の負荷条件で8000時間以上でありこの値は、113MA の4倍以上である。また、開発合金は定常クリープ範囲が113MA の10倍程度に達しており、定常クリープ速度は1桁以上低かった。破断伸びは同合金に較べて開発合金のほうが若干劣るものの、20%程度はあるので実用材料としては十分な延性を有している。

本系合金には主として3種の微量元素 (B, C, Mo) が添加されている。それらのNi-26Cr-17W 合金の金属組織に及ぼす影響を1273K の時効処理後の硬度変化及び金属組織観察により検討した。図5及び写真1にそれらの結果を

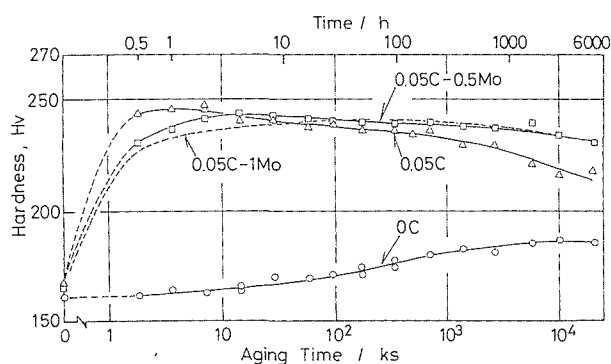


図5 Ni-26%Cr-17%W 合金の時効曲線に及ぼす微量添加元素の影響

示す。C 及び Mo 無添加の1406においても時効時間とともに硬化していき、6000h 程度ではその劣化が見られない。1407と1408の相違は Mo の添加量だけであるが、1408の方が長時間側での硬度低下が少なく金属組織としては安定しており、これが、1408のクリープ破断寿命に長時間側でも劣化が見られなかった原因と考えられる。一方、1406において時効により硬度が増加した原因は α -W の時効析出にある。 α -W の析出においては図5に見られるようにピーク硬度に達するのに数千時間を要する。これが1406の低応力側での破断寿命の劣化が見られないことと対応している

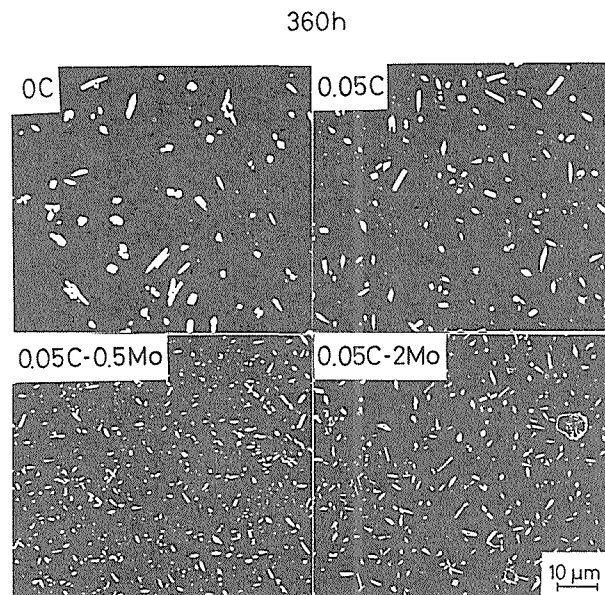


写真1 Ni-26%Cr-17%W 合金の1273K 時効における析出物の析出形態に及ぼす微量添加元素の影響。

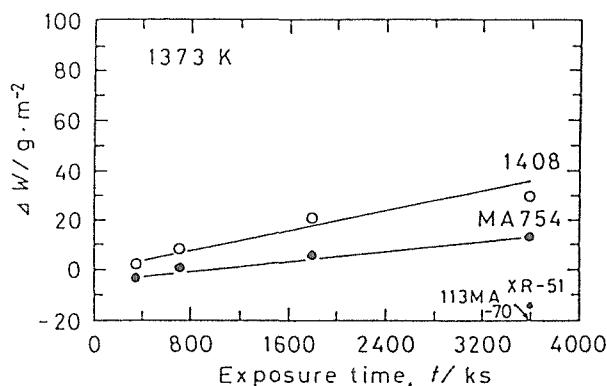


図6 Ni 基超合金の He-2', 中1373K における腐食増量と腐食時間の関係

と考える。

金属組織観察の結果から α -W の析出形態が炭化物の有無により大きく変化することを見いだした。写真1はそれを示している。また、B は炭化物の均一微細化析出に、Mo は粒界近傍の無析出物帯を減少させることに寄与していることも判明した。これらの観察結果をまとめて表4に示した。

上記開発合金は1273K の高温ガス炉近似 He (He-2') 中では脱炭を起こさないで炭化物の粒内均一微細析出が同雰囲気でもクリープ中に起こり、その結果クリープ特性は大気中と変わらなかった。

1. 2 1373K 級 Ni-Cr-W 合金の開発

1. 2. 1 既存新合金の高温ガス炉近似ヘリウム中における耐食性

1373K 近傍の高温ガス炉近似 He 中でも十分なる耐久性

表4 1273KにおけるNi-26Cr-17W合金の析出物の形態に及ぼす微量添加元素の影響

Minor additives		non (base)	0.05C	C+0.005B	C+B+0.5Mo	C+B+2Mo
intragranular precipitation	M ₂₃ C ₆	non	Coarse, heterogeneous	fine, uniform	fine, uniform	fine, M ₆ C coexists
	α-W	coarse	coarse	fine	very fine	fine
grain-boundary precipitation		α-W	α-W, thick M ₂₃ C ₆ , PFZ near G.B.	α-W, M ₂₃ C ₆ , PFZ near G.B.	α-W, M ₂₃ C ₆ ,	α-W, M ₂₃ C ₆ , M ₆ C
age hardening response		very weak	weak	strong	strong, delayed overaging	strong
order of rupture life at 1273K		5	4	2	1	3

表5 He-2' 中1373K 腐食試験後の供試材の炭素含有量 (ppm)

Specimen	Oks	360ks	720ks	1.8Ms	3.6Ms
MA754	544	16	25	26	11
1408	416	—	83	66	45
113MA	500	—	—	—	55
XR-51	600	—	—	—	60

表6 腐食試験後供試材に生成された腐食生成物

Alloy	Surface oxide		Internal oxide
Ma754	Cr ₂ O ₃	CrTiO ₃	Al oxide
1408	Cr ₂ O ₃		Ti oxide
113MA	Cr ₂ O ₃		Ti oxide
XR-51	Cr ₂ O ₃		

を有する耐熱材料開発の指針を得るため、既存の粒子分散強化合金 (MA754), Ni-Cr-W 合金 (1408, 113MA), 金属間化合物 (Ti-Al, Ni-Al), ハステロイ-XR について He-2' 中1373K で3.6Ms (1000h) までの腐食試験を行い、雰囲気との共存性を検討した。図6はそのうちのNi-基超合金についての腐食時間と重量変化の関係である。113MA とハステロイ-XR は酸化膜の剝離により重量減となったが、1408と0.72Ms (200h) 以上でのMA754は重量増を示した。但し1408はMA754の3-4倍の重量増であった。試験後の炭素分析の結果を表5に示す。脱浸炭の観点からは、Ni 基超合金は0.36Ms (100h) 前後ですでに著しい脱浸炭を示していることがわかる。脱浸炭を考慮して酸化による重量の増減をみた場合、当所開発合金 (1408) はMA754の2倍程度の増量となった。表6は試料表面及び内部に生成された腐食生成物を表している。いずれもCr₂O₃ が表面酸化膜を形成しているが、MA754ではその他にCrTiO₃ が形成されていた。内部酸化物はMA754ではAl 酸化物でありNi-Cr-W 合金ではTi 酸化物であることからMA754の耐食性が良いのはCrTiO₃ の形成により皮膜

とマトリックスの界面で酸素ポテンシャルがAl の内部酸化しか起こせないほどに低下していること、Cr 含有量が少ないこと、Al を少量含有していることなどが原因として考えられた。

Ni 基超合金がHe-2' 中でCr₂O₃ を生成しながら脱炭する現象は相安定状態図においてCr の活量 $a_{\text{Cr}}=0.8$ とすると理解される。図7はそれを表している。図中○が雰囲気ガスの酸素ポテンシャルと浸炭ポテンシャルである。破線は等CO分圧線でガスのポテンシャル (○) がこの線より上方に位置していれば浸炭、下方に位置していれば脱炭することを意味している。He-2' はCr に関して酸化・脱炭の位置にある。従って、Ni 基超合金は1373K のHe-2' 中でCr₂O₃ を形成しながら脱炭していくことになる。

以上の結果から、当所開発合金 (1408) は炭化物の均一微細分散によりクリープ破断強度を確保していることから、1373K のHe-2' 中では炭化物による強化は期待できないと結論された。強度を確保するためには酸化物による粒子分散強化を図るか、同雰囲気中でも脱炭しないような炭化物の析出を考える必要のあることが判明した。また、耐酸化性の向上には例えば少量のAl を添加する等の手段をとる必要があることも明らかとなった。

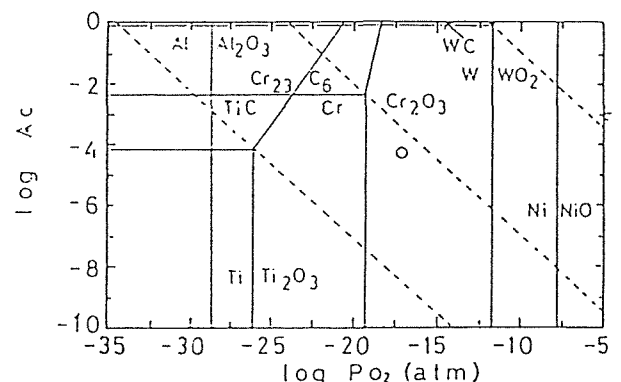


図7 1373Kにおける相安定状態図 (○: He-2')

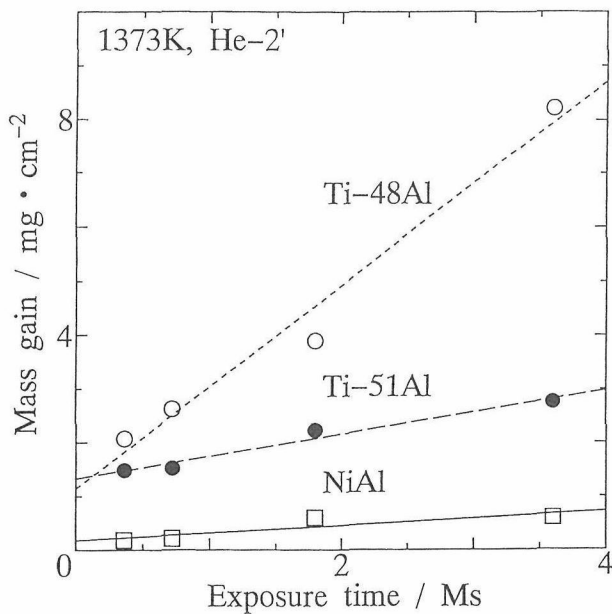


図8 金属間化合物の He-2' 中における腐食増量と腐食時間の関係

表7 He-2' 中1373K 腐食試験後の金属間化合物の炭素含有量 (ppm)

specimen	Oks	360ks	720ks	1.8Ms	3.6Ms
Ni-Al	7	50	16	0	19
52.5Ti-Al	91	—	592	543	365
48Ti-Al	99	—	414	475	—
50.5Ti-Al-1Mn	81	—	632	—	—

金属間化合物 Ti-Al 及び Ni-Al の He-2' 中1373K の重量増加の時間依存性を図8に示す。また、試験前後の炭素含有量の腐食時間依存性を表7に示す。Ni-Al の耐食性はMA754よりも更に良い。しかし、Ti-Al の耐食性は1408よりも悪い。それでも Ti が多い52.5TiAl よりも Al の多い48TiAl のほうが耐食性は良いということが出来る。これは表面酸化膜が Ti リッチの場合は Ti の氧化物であるのに対し、Al リッチの場合はアルミナであることに原因がある。また表7から、Ti-Al は浸炭することが明らかとなった。浸炭層は酸化膜の直下にあり、X 線回折の結果、Ti₂AlC であることが判明した。

Ni-Al の表面酸化膜はアルミナであった。この金属間化合物の優秀な耐食性もやはりアルミナに帰因する。試料はボタンインゴットから採取したが、その段階で割れが認められたことから、バルク材を作るにはかなり困難が伴うと推測された。

1. 2. 2 粒子分散強化合金の高温時効劣化挙動

1373K の He-2' 雰囲気中において優秀な耐食性を示した MA754 について超高温で長時間ヘリウム雰囲気中に晒され

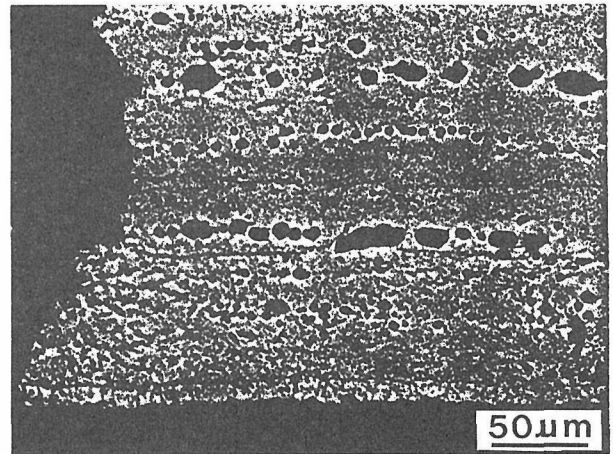


写真2 MA754の高温ガス炉近似ヘリウム中1373K, 3.6Ms 時効後1373K 引張り破断片の残留 Ar ガスによるボイド。

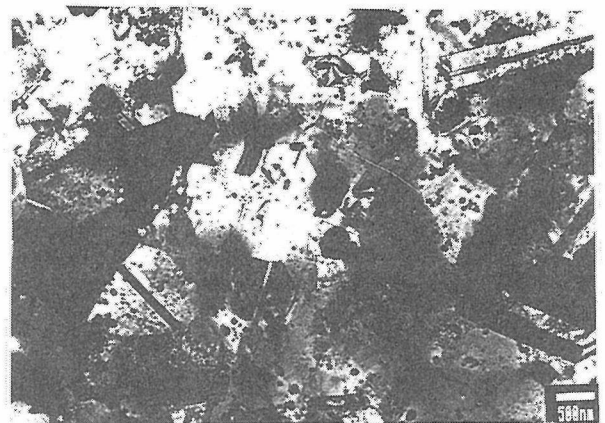


写真3 Ni-26%Cr-17%W 合金のメカニカルアロイイング粉押し出し材の溶体化処理後の微細組織。

た後の強度特性に劣化が見られるかどうかを室温、1273K 及び1373K における引張り試験によって検討した。超高温時効は He-2' 中1373K で1000h 行った。いずれの温度でも0.2%耐力、引張り強さは時効材のほうが小さかった。劣化の程度は試験温度に関係し、室温ではそれらの減少は5%程度であるのに対し、1273K 以上では50%の減少となった。また破断伸びについてはいずれも劣化は認められなかった。引張り破断部の組織観察から、写真2に示すように引張り軸に平行な粒界上に成長したボイドが多数存在しているのが認められた。これはメカニカルアロイイング過程の際にアトライターへ封入したアルゴンガスが合金に巻き込まれたためと推定された。引張り性質がこのような残留ガスによって影響されるのは超高温、長時間時効後の超高温試験に限られるように思われるが、ここで示した劣化挙動は不活性雰囲気下でメカニカルアロイイングにより粒子分散合金を製造する場合に常につきまとう問題であり、同材料を超高温、長時間使用する場合には注意が必要であ

るという結論に達した。

1. 2. 3 Ni-Cr-W 合金のメカニカルアロイイング

Ni, Cr, W 等の粉末を用いて金材技研で開発した Ni-26%Cr-17%W 合金成分にメカニカルアロイイングによりイットリアを添加した合金を作成して、製造法及びその特性について検討した。製造法については、当初メカニカルアロイイング後の粉末の収率から考えて、1回に連続して3チャージ以上製造する必要があったが、専用のベッセルを用意したことで1回目から収率が60%以上となった。得られたメカニカルアロイイング粉の化学組成を表8に示すがほぼ目標どおりの組成が得られている。この粉末からビレットを製造する際にはHIP処理より熱間押し出しの方がマクロな欠陥が認められず、良好なビレットが得られること、イットリアの含有量を増やすと、再結晶温度が融点近くまで上昇し、再結晶処理が困難になることが判明した。強度特性についてはHv硬度が再結晶寸前まで400以上あり、写真3に示すように酸化物粒子が充分均一に分散していると考えられるが、熱処理により再結晶粒が粗大化しないため、1373Kのクリープ試験では19.6MPaの応力で超塑性を示すか短時間で破断した。そこでメカニカルアロイイング粉を熱間押し出ししたビレットに更に冷間圧

延と焼鈍を二回繰り返し与えたところ、圧延方向に直角方向の粒径は粗大化しないものの(10-20 μ m)、圧延方向と平行方向の粒径は大きくなりアスペクト比は10以上となった。この材料の1373K, He-2' 中19.6MPaの応力におけるクリープ曲線を図9に示す。破断寿命は1408とほぼ一致し、後に示すMA754には及ばないことが判明したがメカニカルアロイイングによる粒子分散の効果はクリープ曲線上で定常クリープ範囲が1408よりも2倍程度長くなっているところに現れている。粒子分散状態は定常クリープ速度が両者で変わらないことから、M₂₃C₆の分散状態と同じと考えられる。以上のことから、ビレット製造からの加工熱処理条件を適正化する事により圧延と直角方向の粒径を粗大化させ、しかもアスペクト比を大きくするような条件を見つければ、クリープ特性は大幅に改善されると予想された。

1. 2. 4 溶解法によるNi-Cr-W新合金の開発

メカニカルアロイイングの際のアルゴンの材料への混入による超高温下での強度劣化は同プロセスをとる限り粒子分散強化合金が超高温構造材料として万全ではないことを示唆している。そこで溶解法による材料開発について再検討した。金材技研開発合金1408(Ni-26%Cr-17%W)は1373Kの高温ガス炉近似ヘリウム中で著しく脱炭するので、クリープ強度の低下が著しいことが予想され、また同条件下で酸化増量がMA754の2倍程度となっており、耐酸化性にも改良の余地がある。このような欠点を改良するためCrよりも低酸化ポテンシャルで酸化し、しかも炭化物形成能力のある元素としてTa及びHfを選び1408に4%程度まで添加した合金を溶製し、1373KのHe-2'中で腐食試験を行った。図10及び11は酸化増量の腐食時間依存性を示している。参考のために前に求めた1408及びMA754のデ

表8 Ni-Cr-W 合金メカニカルアロイイング粉の化学組成 (mass%) (イットリア目標組成 1:0.8%, 2:0.4%)

試料 No	成分	Ni	Cr	W	Fe	Y ₂ O ₃
1		53.50	25.12	16.42	0.95	0.78
2		55.50	25.73	17.20	<0.01	0.41

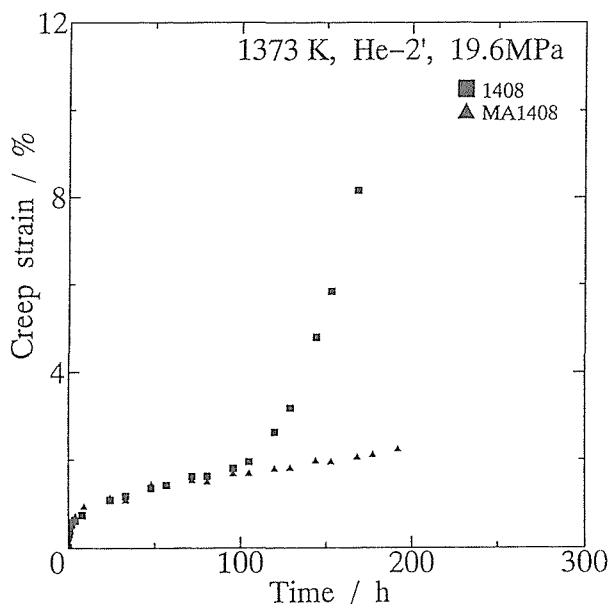


図9 1408とメカニカルアロイイングされた1408のクリープ曲線の比較。

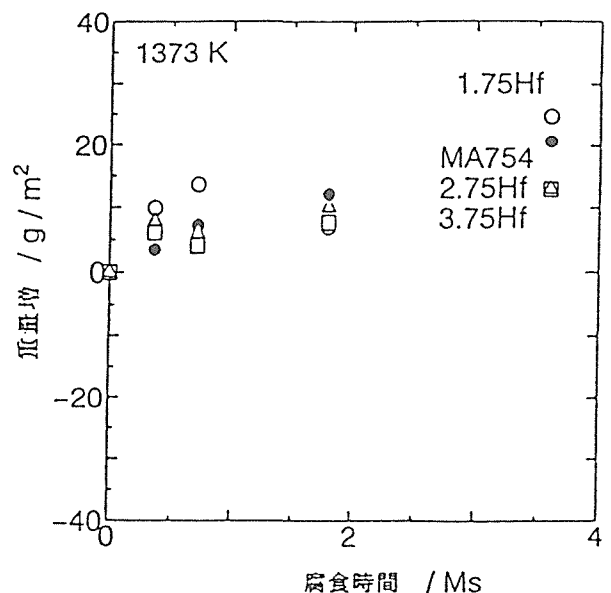


図10 1373K, He-2' 中における耐食性に及ぼすHf添加量の影響。

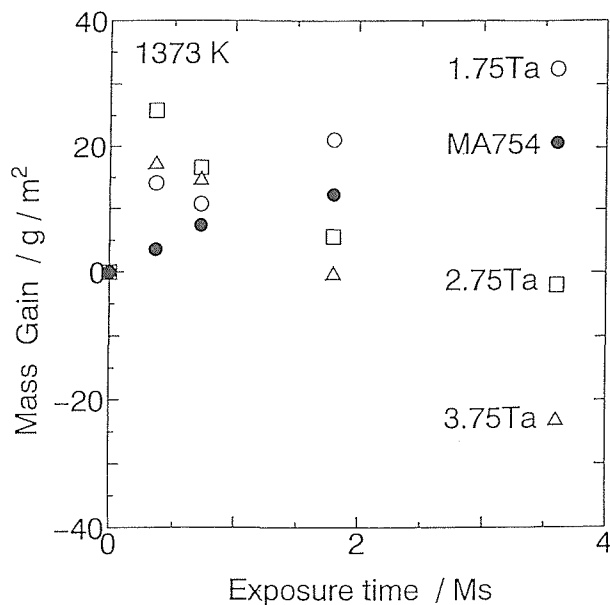


図11 1373K, He-2' 中における耐食性に及ぼす Ta 添加量の影響

ータを示した。Hf 添加合金の耐酸化性は MA754 よりも優れていること、Ta 添加合金は 2.5% 以上で酸化膜の剝離が生じるがそれ以下では MA754 よりも優れた耐酸化性を示す可能性があることが明らかとなった。また両合金とも 3.6Ms 後でも脱炭は軽微であった。

このような結果を踏まえて、1408 に Ta 及び Hf を 2% まで添加した合金を溶製し 1373K の He-2' 中でクリープ破断試験を行い、1408, MA754 の強度と比較した。合金の化学組成及び応力・破断時間曲線を表 9, 及び図 12 に示す。1408 では予想どおり 0.36Ms 以上で脱炭による強度低下が認められたが、1% Ta 添加合金はほとんど脱炭せず(図 13), 高応力側では MA754 よりも弱いものの、低応力側では破断寿命が長くなる可能性が認められた。また、図 14 に示すクリープ曲線から、Ta 添加合金はいずれも 1408 よりも定常クリープ範囲が長く、延性はやや劣るものの MA754 よりもはるかに優れていることが判明した。

1408, 1Ta 及び 2Ta 合金についてクリープ破断試験後の析出物の同定を電解抽出残渣の X 線回折で行った結果を図 15 に示す。 α -W, $M_{23}C_6$ 及び M_6C の 3 種類の析出物が同定されたが、それぞれのピーク強度で存在量比を評価

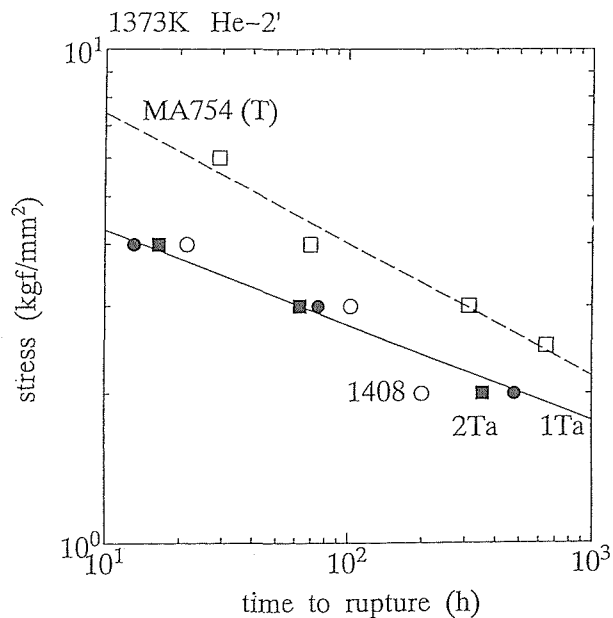


図12 Ta 添加合金の 1373K, He-2' 中における応力-破断時間曲線

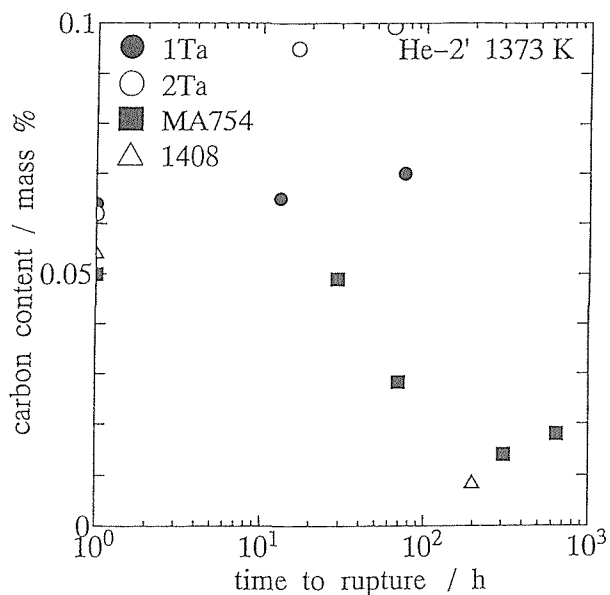


図13 クリープ破断試験後の Ta 添加合金の炭素含有量と破断時間の関係

表 9 Ta 添加 Ni-26Cr-17W 合金の化学組成 (mass%)

Alloy	Cr	W	Mo	Fe	Ti	Al	B	C	Ta	Y ₂ O ₃	Fe
MA754	20.00	—	—	0.50	—	0.30	—	0.050	—	0.60	0.30
1408	25.98	16.85	0.50	0.55	0.01	0.079	0.005	0.054	—	—	—
1Ta	26.20	16.55	0.49	—	<0.01	—	0.006	0.064	0.92	—	—
2Ta	26.11	16.22	0.51	—	<0.01	—	0.007	0.062	1.92	—	—

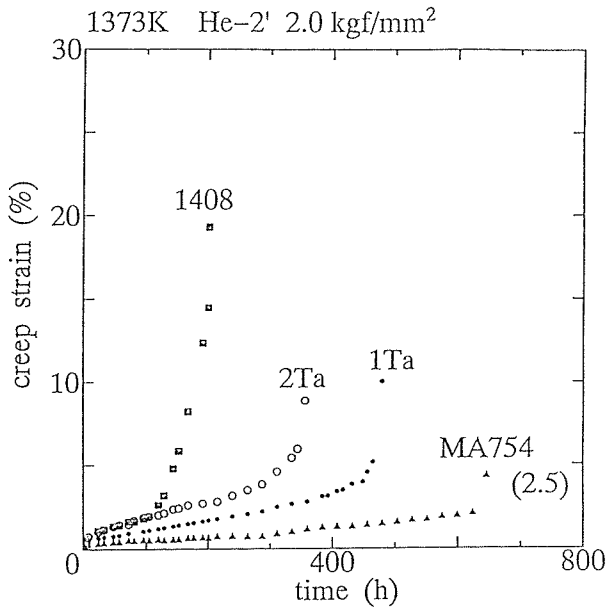


図14 1373K, He-2' 中19.6MPaにおけるTa添加合金のクリープ曲線

すると、1408では脱炭に伴い、 $M_{23}C_6$ の比が低下する。それに対し、Ta添加合金では脱炭は起こらないので $M_{23}C_6$ の比が大きく更に M_6C が析出してくる。3種の析出物の存在量のバランスを見ると、クリープ破断特性の優れた1Ta合金では $\alpha-W$ が最も多く、 $M_{23}C_6$ 、 M_6C の順に減少し、2Ta合金では $M_{23}C_6$ が最大となり、 M_6C 、 $\alpha-W$ と続いていく。通常 M_6C はマトリックスとの整合性がないこと及びクリープ中に粗大化しやすいのでクリープ強度を低下させる有害な析出物と考えられているが、 $M_{23}C_6$ の存在量が脱炭が原因で低下する1408よりはTa添加合金の方がクリープ寿命が長く定常クリープ速度も小さいことから、 M_6C がある程度の量まではそれらに悪影響は及ぼさないものと推察される。但し、破断伸びが1Ta合金の方が1408よりも低下しているのは M_6C が析出しているためかもしれない。Taの量が増加し、 M_6C の存在量が増加するとクリープ破断特性が劣化するのは M_6C の存在量が限界を超えたためと思われる。

1408にHfを2%まで添加した合金のクリープ曲線を図16に示す。Hfの添加はクリープ破断特性の向上には寄与せず1408よりもかえって悪くしているようである。

このようにNi-26Cr-17W合金はTaの添加量によってクリープ中に析出する析出物の存在量比を変えることが出来る合金であり、これまで得られたデータでは1%のTaを添加することによりクリープ破断特性の優れた合金を得ることが出来ることが判明した。

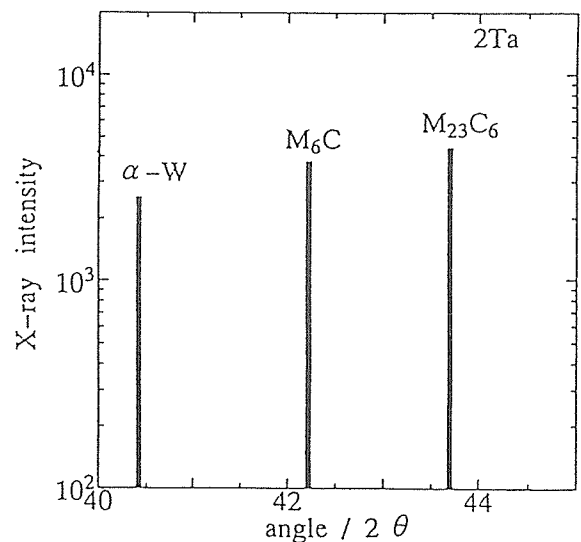
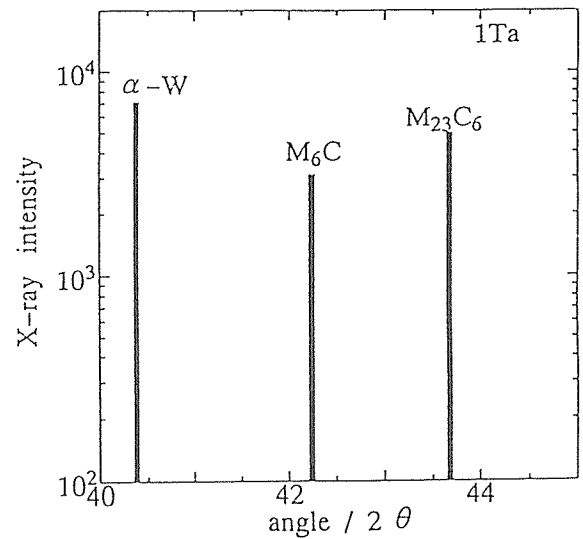
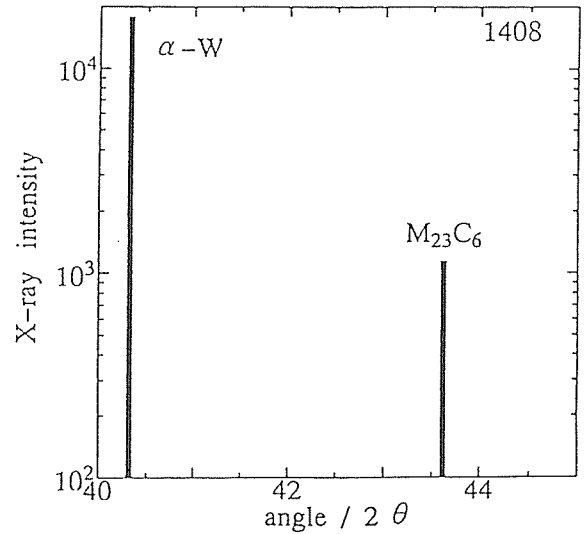


図15 破断後試料の三種の析出物の存在比に及ぼすTa添加量の影響

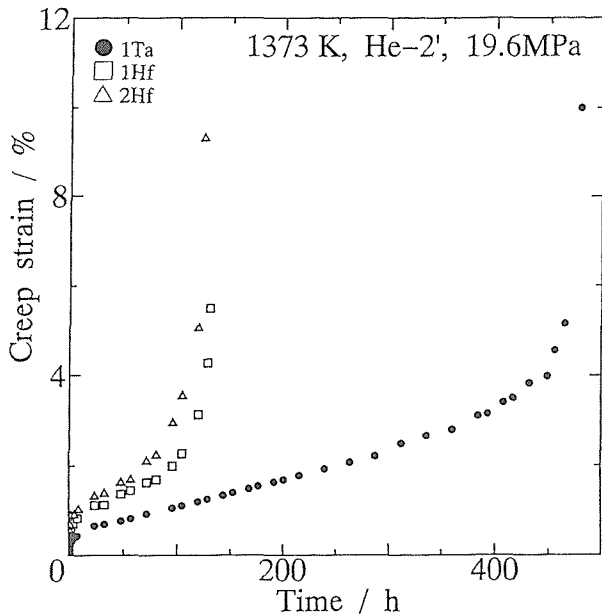


図16 1373K, He-2' 中19.6MPaにおける Hf 添加合金のクリープ曲線

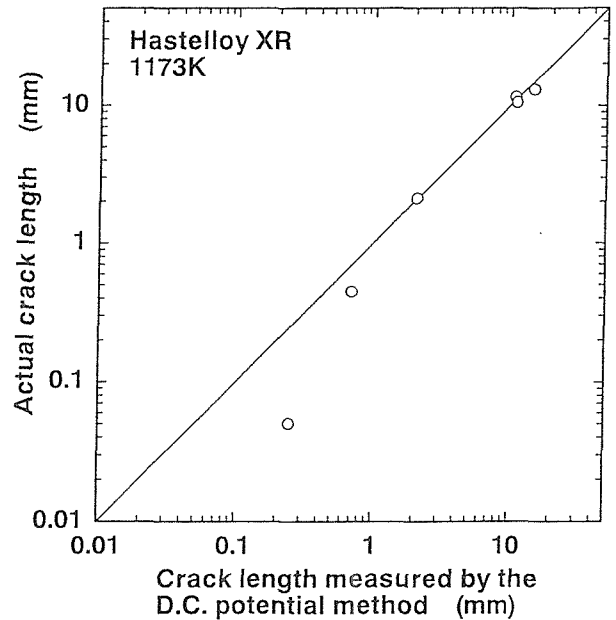


図17 電気ポテンシャル法で得られたき裂長さと実際のき裂長さの関係

2. 高温材料の超高温特性評価技術

2. 1 超高温材料のクリープき裂進展特性

2. 1 1Ni-Cr-W 合金の超高温クリープき裂進展特性

高温機器の安全性、信頼性を確保する上から、超高温材料の高温クリープ条件下でのき裂進展速度を評価することは重要である。本研究では先ず中高温域で確立されているクリープき裂進展試験技術に改良を加えて、大気中の超高温域でのクリープき裂進展計測が可能な試験技術を開発した。先ず既設のクリープ試験機の加熱炉等を改造し、1373K までの試験が可能な大気中超高温クリープき裂進展試験機を製作した。き裂長さの計測は直流電気ポテンシャル法を採用し、荷重線変位の計測は超高温材料を治具として使ったリニアゲージで行った。本装置を使用して、先ず直流電気ポテンシャル法によるき裂長さの精度を確認するため、1173K においてハステロイ-XR について中断試験により実際のき裂長さと直流電気ポテンシャル法から求めたき裂長さとの関係を調べた。図17はその結果である。遷移クリープき裂進展段階では電気ポテンシャル法から求めたき裂長さは実際のものより長い。この段階ではクラック先端での変形の電気抵抗に及ぼす影響が比較的大きいと考えられる。二次段階及び加速段階では電気ポテンシャル法は非常に良い精度で、き裂長さを与えていることが分かる。

そこで、この経験を踏まえて He 中超高温クリープき裂進展試験機を、既設の He 中クリープ試験機の改造により製作した。図18に超高温ヘリウム中クリープき裂進展試験機の模式図を示す。これら二種の試験機をもちいて当所で開発した Mo 添加 Ni-Cr-W 合金の大気中及び He 中1273K

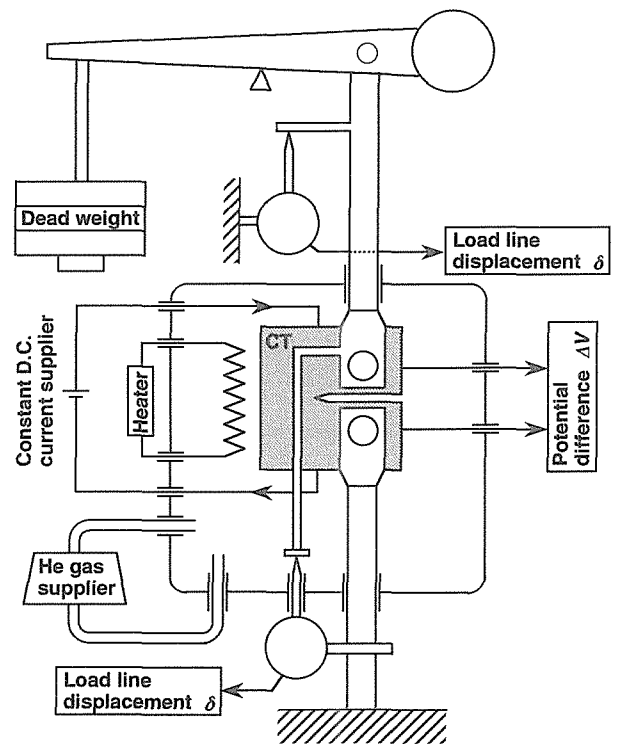


図18 He 中超高温クリープき裂進展試験機の模式図

におけるき裂進展特性に及ぼす炭素量の影響を環境効果の観点から検討した。試料の化学組成を表10に示す。もちいた CT 試験片の寸法を図19に示す。クリープき裂進展速度の評価は非線形破壊力学を適用した J 積分 (C^* パラメータ) を用いた。

表10 Ni-26Cr-17W-0.5Mo 合金の化学組成 (mass%)

Alloy	C	Cr	W	Mo	Ti	Al	B	Zr	Ni
1412	0.003*	26.0	17.0	0.5	0.5	0.1	0.005	0.05	balance
1418	0.025	26.0	17.0	0.5	0.5	0.1	0.005	0.05	balance
1411	0.06	26.0	17.0	0.5	0.5	0.1	0.005	0.10	balance
1414	0.085	26.3	17.0	0.52	0.5	0.1	0.005	0.05	balance

*No caebon was added to alloy 1412 : however, this amount of carbon is contained residually.

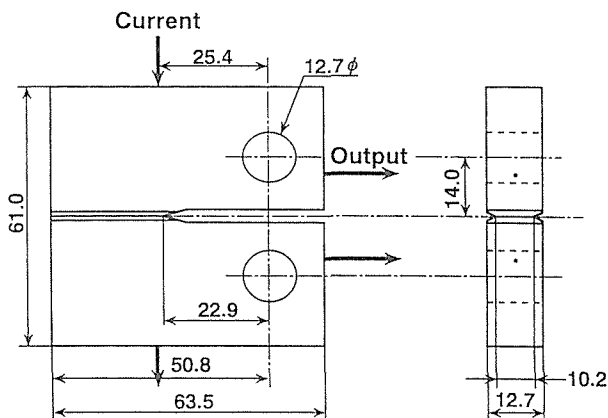


図19 CT 試験片のジオメトリー

$$C^* = \frac{n}{n+1} \frac{P\delta}{B_N(W-a)} \left(\gamma - \frac{\beta}{n} \right)$$

ここで、 n ：応力指数、 P ：負荷荷重、 W ：試験片幅、 B_N ：試験片真厚み、 a ：き裂長さ、 δ ：荷重線変位速度、また、 α 、 β 、 γ は

$$\gamma = \frac{2(1+\alpha)(1+a/W)/(1+\alpha^2) + \alpha(1-a/W)}{(1+a/W) + \alpha(1-a/W)}$$

$$\beta = \alpha / \left(\alpha + \frac{1+a/W}{1-a/W} \right)$$

$$\alpha = \sqrt{\{2a/(W-a) + 1\}^2 + 1} - \{2a/(W-a) + 1\}$$

である。

図20は大気中1273Kにおける供試材のクリープ試験結果である。図20(a)及び(b)に見られるように、0.06%のC

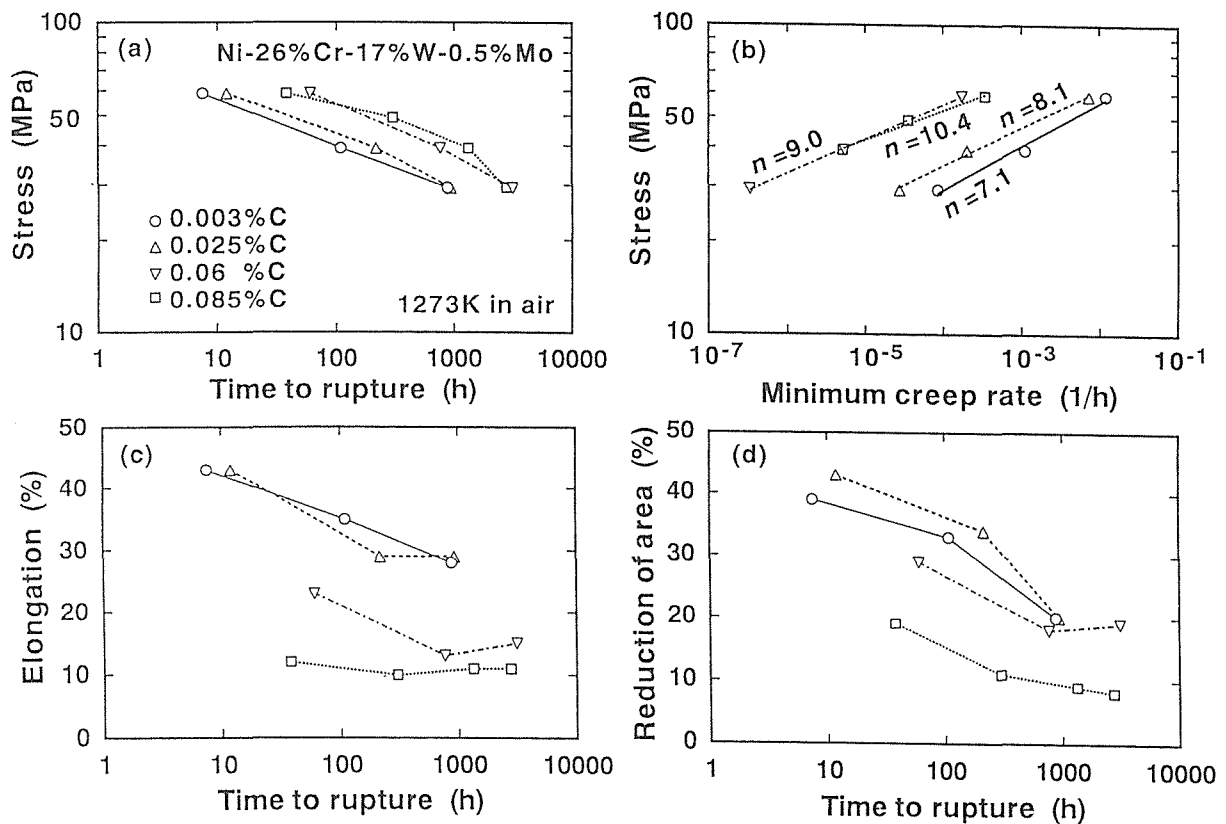


図20 Ni-26Cr-17W-0.5Mo 合金の大気中1273Kでのクリープ破断特性、(a)応力-破断時間曲線(b)応力と最小クリープ速度との関係(c)破断伸びと破断寿命の関係(d)破断絞りと破断寿命との関係

量までクリープ破断強度は増加し、最小クリープ速度は減少する。図20(b)の応力と最小クリープ速度の関係から、Norton 則 $\dot{\epsilon} = A\sigma^n$ における係数 A と応力指数 n を求めた。表11にその結果を示す。これらのデータは C^* 値を評価する際に使われた。図20(c), (d)は破断伸びと断面減少率のデータである。高炭素合金ではクリープ延性が低いことが分かる。

図21(a), (b)は正味断面応力 $\sigma_g = 83\text{MPa}$ における、クリープき裂長さ Δa と時間の関係及び荷重線変位 δ と時間の関係である。CT 試験片の破壊に至る過程は通常のクリープ試験から得られたクリープ曲線と同様な推移を示した。高炭素合金ほど一次及び二次段階でのクリープき裂進展速度が小さかった。高炭素合金は多分一次段階で $\alpha\text{-W}$ よりも早く核生成する M_{23}C_6 によって硬化するのであろう。また、高炭素合金では二次段階が長い、クリープき裂進展速度はかなり早いので加速段階でのクリープき裂長さ-時間曲線の勾配が急である。図21(b)はまた高炭素合金では最終破断が僅かの荷重線変位で開始していることを示している。

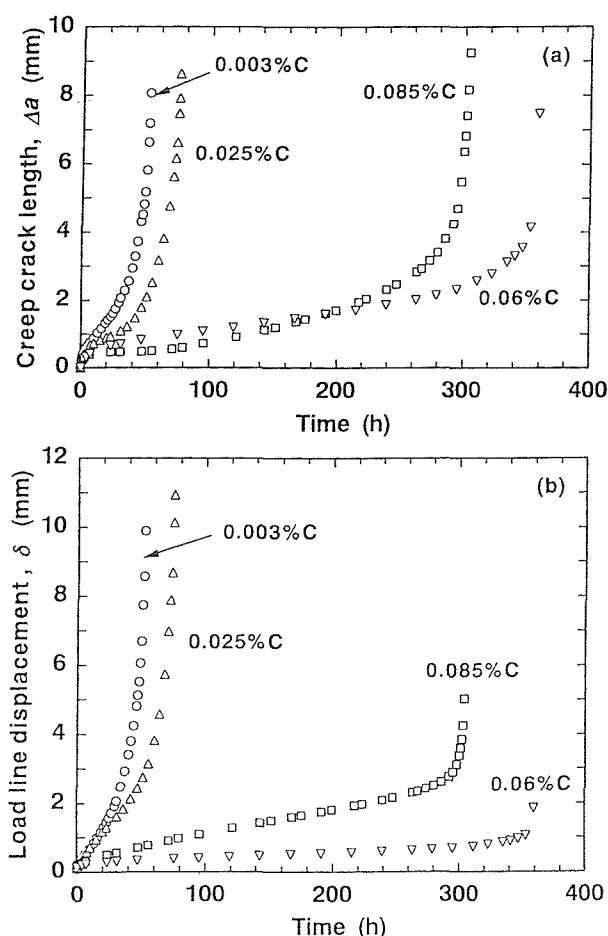


図21 大気中1273K, 真応力83MPaにおける供試合金の(a)クリープき裂長さ-試験時間の関係, 及び(b)荷重線変位と試験時間の関係

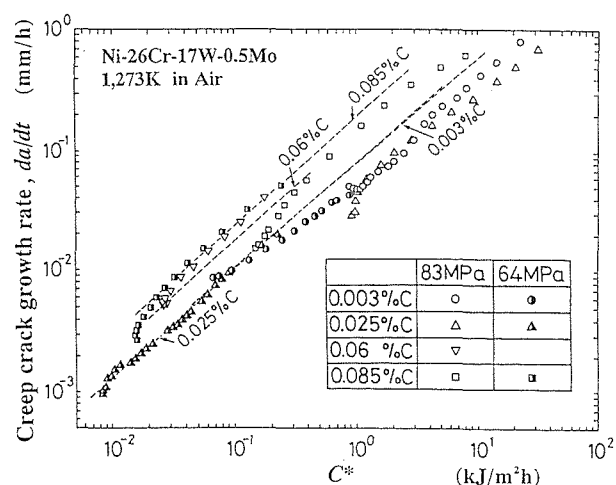


図22 大気中1273Kにおける供試合金のクリープき裂進展速度と C^* パラメータとの関係

図22は大気中で得られたクリープき裂進展速度 da/dt と C^* パラメータとの関係を示す。クリープき裂成長の初期段階でいわゆるテイル部分と呼ばれる複雑な挙動が認められた。この原因は(a)DCポテンシャル法の測定感度が初期き裂にたいして低いこと、(b)初期段階での小規模クリープ状態の効果、の2つが考えられる。

図22ではテイル部分は省かれている。この後、テイル部分を省いて考察する。図22はまた負荷荷重のクリープき裂進展速度に及ぼす影響が小さいことを表している。

クリープき裂進展速度はC量とともに増加し0.06%C及び0.085%Cの速度は0.003%及び0.025%Cのその3倍程度である。Cの添加はクリープき裂進展にたいする抵抗を著しく低下させるが、クリープ強度を増加させる効果があるということが出来る。

da/dt - C^* の関係は材料の延性に依存するといわれている。高炭素合金における高い da/dt はこの合金の低クリープ延性の結果であると思われる。Nibkin 等によるとクリープき裂進展速度とクリープ延性の関係は次の式で表される。

$$da/dt = (n+1)/\epsilon_f^* (Ar_c)^{1/(n+1)} (C^*/I_n)^{n/(n+1)}$$

ここで ϵ_f^* はクリープ延性、 r_c は結晶粒径、 I_n は応力指数の無次元関数である。ここでは I_n は次の式から計算された。

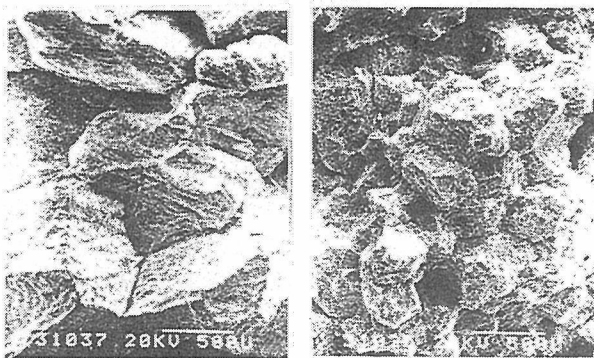
$$I_n = 10.3\sqrt{(0.13+1/n)} - 4.8/n$$

写真4は大気中で試験された0.003%C及び0.085%Cの破面である。試験された全ての合金はこのような粒界破壊を示した。またこの写真は粒径がC量に依存していることを表している。粒径は0.003%Cと0.025%Cで同じであり、また0.06%Cと0.085%Cで同じであり、前者は後者の4倍ほど大きかった。

本研究では ϵ_f^* は通常のクリープ試験で得られた真破断

表11 Ni-26Cr-17W-0.5Mo 合金のクリープき裂進展速度及びそれに関わる定数

Alloy	C (Mass Pct)	n	A (MPa $^{-n}$ h $^{-1}$)	L_n	r_c (μ m)	ϵ_f^*	da/da (mm/h)
1412	0.003 pctC	7.1	4.17×10^{-15}	4.68	800	0.43	$7.91 \times 10^{-2} C^{*0.88}$
1418	0.025 pctC	8.1	2.88×10^{-17}	4.59	800	0.43	$8.09 \times 10^{-2} C^{*0.89}$
1411	0.06 pctC	9.0	2.29×10^{-20}	4.52	200	0.20	$1.46 \times 10^{-1} C^{*0.90}$
1414	0.085 pctC	10.4	1.45×10^{-22}	4.44	200	0.16	$1.90 \times 10^{-1} C^{*0.91}$



0.003%C

0.085%C

写真4 1273K, 大気中でクリープ破断した0.003%C合金と0.085%C合金の破面。

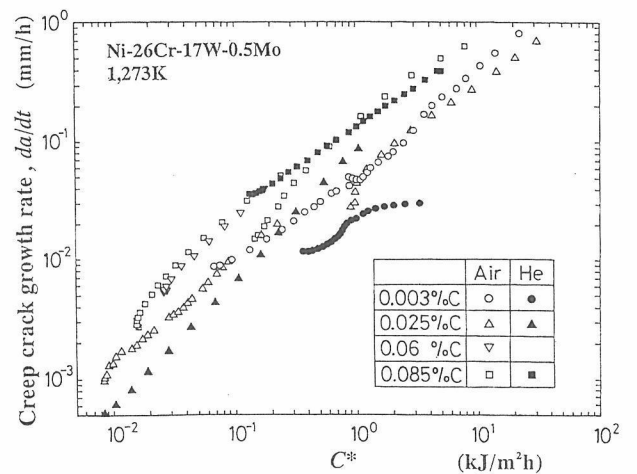
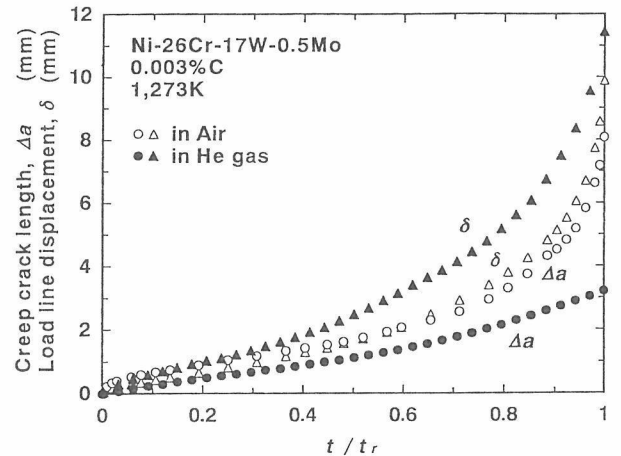
歪とした。 ϵ_f^* 及び他の定数を表11にまとめている。また、 $da/dt-C^*$ の関係も同表にのせてある。 $da/dt-C^*$ の関係の計算値は図22に点線で示してある。これらから、理論値は実験値を良く表していることが分かる。式(6)は da/dt が高炭素合金で速くなるという実験結果を明らかにしている。 A , n , 及び r_c の値が各材料で異なるにも関わらずこれらの値の da/dt へ与える影響は小さかった。炭素量の増加によりクリープき裂進展速度が増加するのはクリープ延性の減少に原因がある。延性の減少は微細なM₂₃C₆が粒内に高密度で析出するためと思われる。

クリープき裂進展速度は速くなくてもCT試験片のき裂進展寿命は高炭素合金の方が長い。この傾向は高炭素合金においては最小荷重線変位速度が低いことに帰因する。

図23はHe-2'中1273Kで $\sigma_g=72$ MPaにおける $da/dt-C^*$ の関係を示している。0.025%C及び0.085%Cでは、雰囲気中の da/dt に及ぼす効果は小さい。

0.003%ではHe中の進展速度が大気中の1/2になっていた。図24は0.003%Cについて破断時間で規格化した無次元時間 t/t_f とクリープき裂長さ及び荷重線変位の関係を示している。He雰囲気中ではき裂長さの増加は加速域においても荷重線変位の増加よりはるかに小さい。この合金ではHe中においてき裂先端前方の変形が非常に大きかったのでクリープき裂が鈍化され急速な進展を阻止した。そのためこの合金ではHe中の da/dt が大気中のそれよりもかなり低くなったのである。

クリープき裂進展特性は式(6)を通してクリープ破断延性

図23 He中及び大気中1273Kにおける供試合金のクリープき裂進展速度と C^* パラメータとの関係図24 He中及び大気中1273Kにおける0.003%C合金のクリープき裂長さ及び荷重線変位と規格化された時間 t/t_f との関係

値と関連があることから各材料の両雰囲気中でのクリープ破断延性値を比較検討した。その結果、高炭素合金では破断延性値に雰囲気中の差がないが、低炭素合金(0.003%C)では、He中(140%)の方が大気中(60%)よりも高い延性値を示していた。式(6)でこれらの値を使って定数が変化しないと仮定して da/dt を求めるとHe中の da/dt は大気中のそのほぼ1/2になるという結果を得た。従って0003%

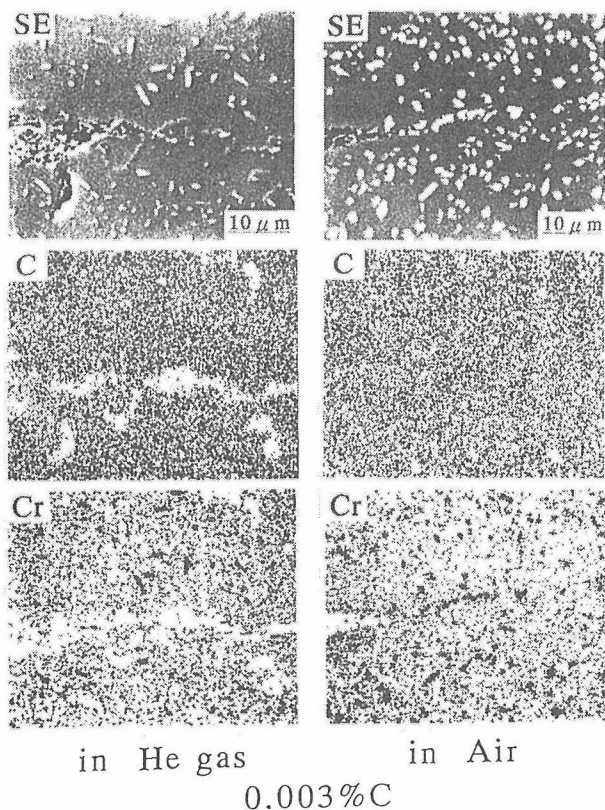


写真5 大気中およびHe中で1273Kでクリープした0.003%C合金のクラック先端でのCとCrの特性X線像。

Cにおいて da/dt に雰囲気依存性があるのはHe中の方がクリープ延性が高いことによると結論された。

低炭素合金の延性値の上昇の原因は金属組織観察の結果、(写真5) He中では浸炭が起こり、大気中では見られなかった炭化物が粒界に析出し、それが粒界を強化し、き裂の進展を妨げたためと考えられた。

2. 1. 2 酸化物粒子分散型合金 MA754のクリープき裂進展特性

通常の超耐熱合金ではマイクロ組織が温度やガス条件によって雰囲気と反応し、安定せず、強度特性に強い影響が現れる。そこで強化因子としてより安定な酸化物を分散して強化を図った合金インコネル MA754についてクリープき裂成長試験を実施し、その成長速度について検討した。本系合金は押し出し加工方向に長く伸びた結晶粒を有しているので、機械的性質に異方性が現れやすい。そこでCT試験片を用いて1273Kの大気中において、荷重を押し出し方向にかけ、き裂を押し出し方向と直角方向に進展させた場合(L-T材)と荷重を押し出し方向と直角方向にかけ、き裂を押し出し方向に進展させた場合(T-L材)の2方向のき裂進展挙動について検討した。T-L材では、弱い結晶粒界を進んだため、サイドグループがなくても、まっすぐ成長した。L-T材ではサイドグループが無い場合には途中でき裂は直角方向に結晶粒界に沿って進んだが、サ

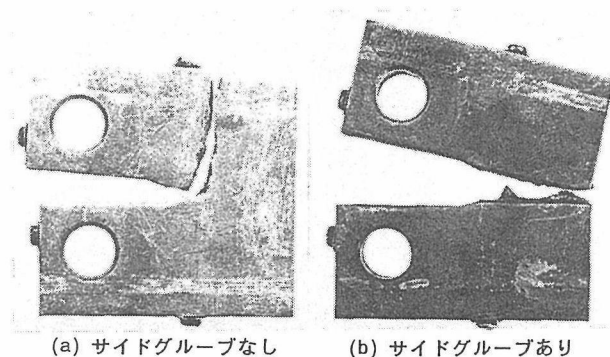


写真6 CT試験片0°材の破断の様相。

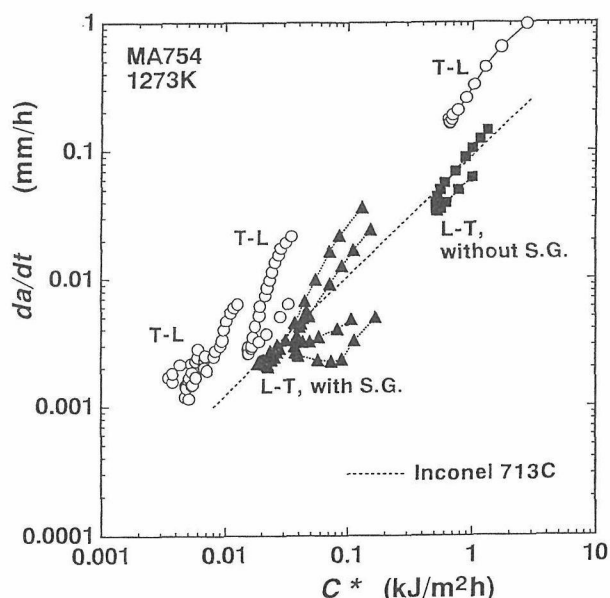


図25 0°材(L)及び90°材(LT)のクリープき裂進展速度とC*パラメーターの関係

イドグループが有る場合にはき裂は板圧内部でわずかに方向を変えるが、ほぼまっすぐ成長した(写真6)。このようにL-T材でき裂が途中で向きを変えるのは、強度に方位依存性があり、結晶粒界の強度が弱いためである。一般に脆性材料では、サイドグループは不要と考えられてきたが、き裂の成長方向がマイクロ組織に影響される場合には、き裂成長方向を強制するためにサイドグループが必要であることが判明した。

また、MA754のクリープき裂成長特性の異方性について非線形破壊力学パラメータC*を用いて検討した結果、T-L材のほうがL-T材より1桁程度、成長速度が速いことが明らかとなった(図25)。このことから、本系合金では結晶粒界の強化が望まれる。L-T材のき裂成長速度はNi基超合金でポピュラーなインコネル713Cとほぼ同程度であった。しかし詳細にみると、 da/dt -C*関係はMA754の方が立っており、き裂成長初期段階でのき裂はMA754合金の方が成長し難いようである。この点から、

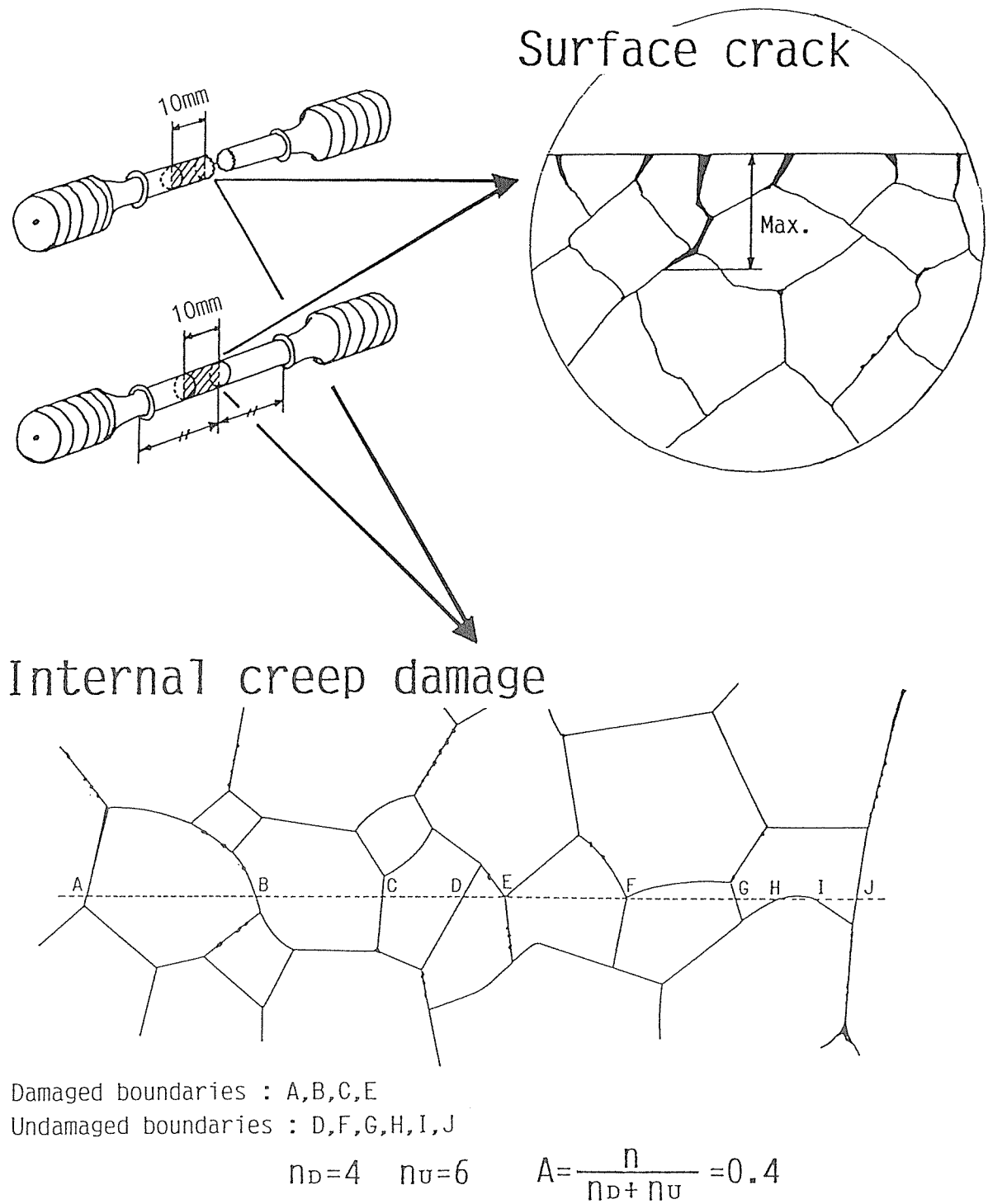


図26 クリープ損傷評価法

き裂成長初期段階では押し出し方向に伸びた結晶粒はき裂成長の阻止に役立っていると思われる。また、き裂成長初期段階での $da/dt-C^*$ 関係は nose 型を示し、nose 部の先端の位置までに寿命の大半を消耗している。このことから、本系合金のような高強度の低延性材の場合、き裂成長初期段階でのき裂発生及び成長のメカニズムがさらに検討されるべきであることが示唆された。

2. 2 クリープ損傷評価

2. 2. 1 Ni-Cr-W 合金のクリープ損傷

クリープ損傷の形成過程をミクロスコピックに調べると、キャビティの発生、成長の原因を金属組織的に解明することができ、クリープ寿命の評価ばかりでなく、材料特性の向上にも有用なデータが得られる。ここでは、当所で開発した Ni-Cr-W 合金のミクロ粒界クリープ損傷の形成過程を Mo の添加量を種々変えて (1406-1410)、大気中及び He-2' 中 1273K のクリープ中断試験を行って調べた。損傷の評価法として図26に示すような(1)表面クリープ損傷として表面き裂の最大長さ、(2)内部粒界のクリープ損傷として A パラメータを採用した。図27は1408について表面き裂及び粒界クリープ損傷を評価した結果を破断寿命比で整理したものである。寿命比が大きくなると A パラメーター値

及び表面き裂長さともに増加しているが、低応力の方が両値共大きく応力依存性があるようである。他の供試合金も同様の傾向を示した。次に両値をクリープ歪量で整理した結果を図28に示す。この場合には応力依存性が認められなかった。A パラメータ値及び表面き裂長さともにクリープ歪量の増加とともに増加しているが、A パラメーター値は C や Mo の合金元素を添加した合金ほど増加の割合が多くなっていた。特に 2% Mo (1410) では低歪から A パラメーター値が大きくなっており、著しくクリープ損傷が生じていることをしめしている。一方表面き裂には一部の場合をのぞいて合金元素の影響は見られなかった。このことから合金元素の添加は強度の向上には役立つ一方、粒界クリープ損傷を生成しやすくしており両要因のバランスにより最高のクリープ破断強度を引き出すための最適な合金元素添加量が存在すると推察される。最大表面き裂長さは合金元素の影響もなくほぼ一本のバンドで整理できたが、He 中での1406の表面き裂は歪量が大きい割には極めて小さく1406の表面き裂の成長には雰囲気の影響が認められた。このことから He 中での1406の破断伸びが大きいのは、He 中で表面き裂が生成しにくいことに起因していると考えられる。図29は He 中、応力 39.2MPa でクリープ試験をした試料の A パラメータ値および表面最大き裂長さを試験時間で整理したものである。最も弱い1406では両損傷とも短時間で増加し破断に至っている。1407では破断に至るまで

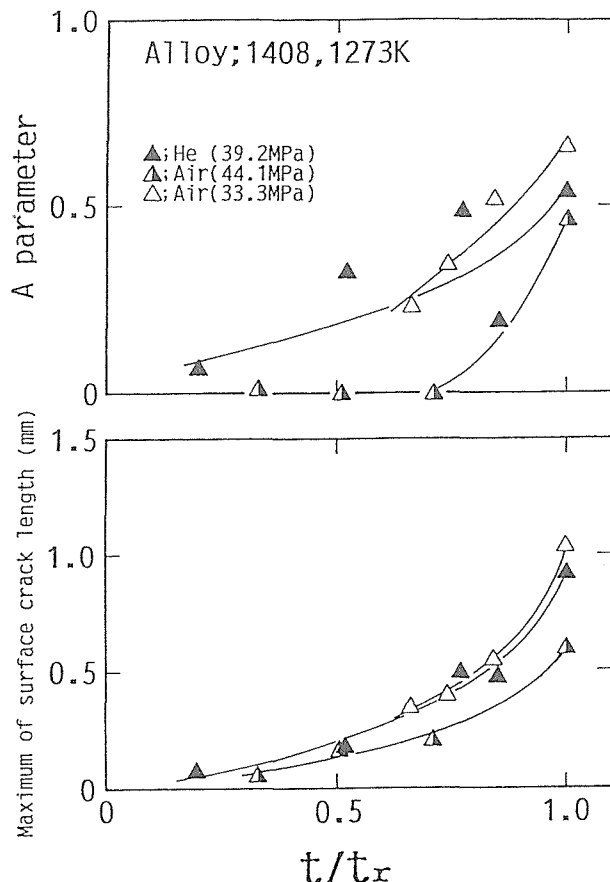


図27 1408合金の1273Kにおける A パラメーター値及び最大表面き裂長さと破断寿命比の関係

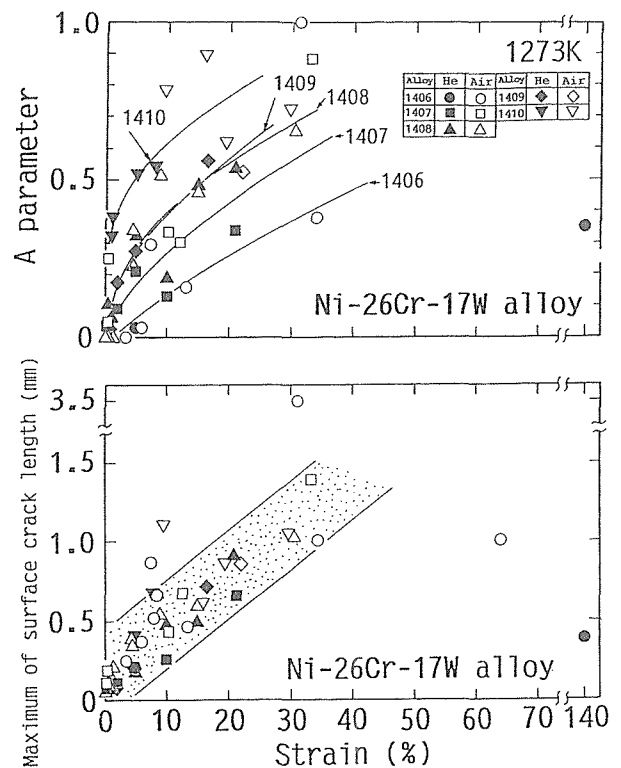


図28 供試合金の A パラメーター値及び最大表面き裂長さと歪の関係

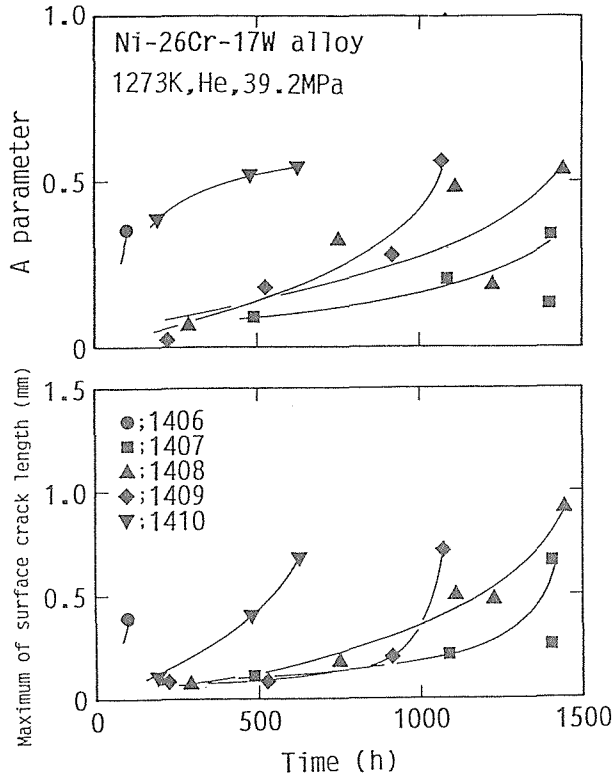


図29 He 中クリープ試験材の A パラメーター値及び最大表面き裂長さと試験時間の関係

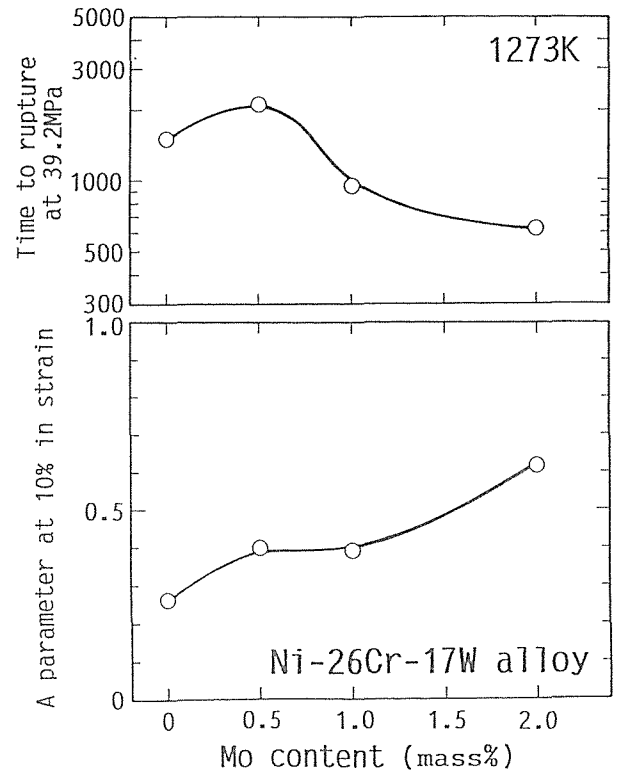


図30 供試合金の応力39.2MPaでの破断寿命及びクリープ歪10%での A パラメーター値と Mo 添加量との関係

の粒界クリープ損傷及び表面き裂成長は小さい。最もクリープ破断強度が高かった1408では両損傷とも1407よりもやや高くなっていた。さらに Mo が多い合金では粒界クリープ損傷量が短時間で急増している。図28に示したように A パラメータには合金元素の影響が見られたが、表面き裂長さには一部の場合をのぞいて歪量と一対一の対応が見られた。このことから表面に形成されたき裂長さはクリープ変形量から2次的に生じた指標であり、各供試合金のクリープ破断強度を規定する要因としては粒界クリープ損傷の方が重要であると考え。そこでクリープ破断強度と粒界クリープ損傷との関係を調べた。

図30は1273K、応力39.2MPa におけるクリープ破断時間と Mo の添加量との関係、及びクリープ歪が10%である時に計測された A パラメータ値と Mo 量との関係を示す。Mo 量1%以上では A パラメータ値の上昇と破断寿命の低下がよく対応しているが、1%以下では A パラメータで評価した粒界クリープ損傷量と破断寿命の対応関係が悪い。これは主として A パラメータの定義からきたものである。すなわちこの定義にはき裂のサイズが考慮されていない。そこで粒界キャビティ寸法の累積度数分布表示を1407及び1408について試みた。図31がその結果である。Mo 無添加の1407では総数は少ない割には比較的大きなキャビティが多数生成しているのに対し、0.5% Mo 添加の1408ではキャビティの総数は多いものの1407に比べて

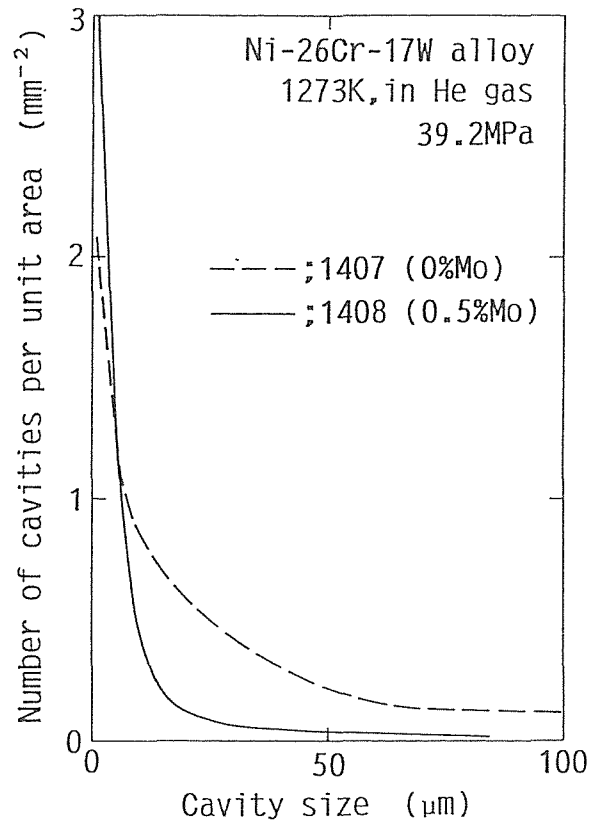


図31 1407合金と1408合金の破断材における粒界キャビティの累積度数分布

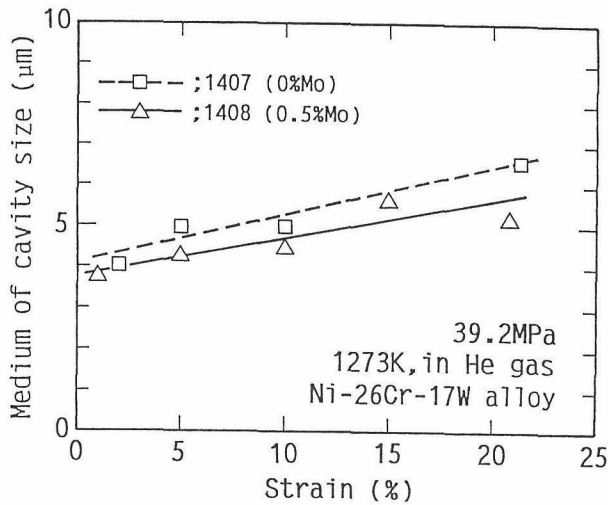
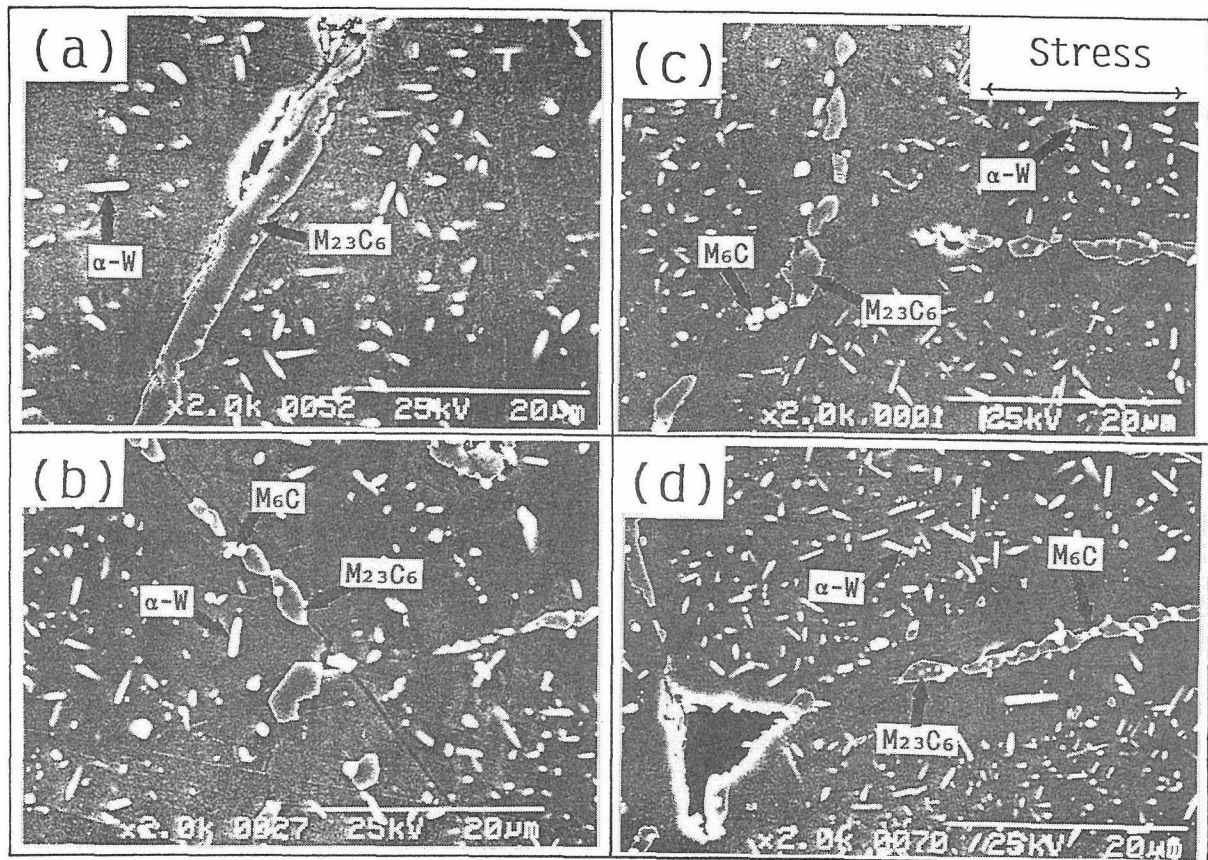


図32 1407合金と1408合金の粒界キャビティの累積度数分布における中央値と歪との関係

小さなキャビティが数多く生成しており大きなキャビティが少ないことが分かった。図32は両合金についてクリープ歪と累積度数分布の中央値との関係を示す。この結果から1407の方が各歪段階でキャビティ寸法が大きいことが判明した。

キャビティは粒界析出物に沿って生成された。1408で粒界キャビティが小さい理由を調べるために粒界析出物とキャビティの関係を走査型電顕で検討した(写真7)。1407では粒界にフィルム状に長く連なった粗大な $M_{23}C_6$ が析出しているのに対し、1408では粒界に $M_{23}C_6$ と M_6C が交互に析出し、 M_6C は $M_{23}C_6$ の成長粗大化を阻止しているように見える。Mo をさらに添加すると、 M_6C の析出数は増し、 $M_{23}C_6$ は更に小さくその数は多くなった。キャビティは $M_{23}C_6$ とマトリックスの界面に形成されるので、1407では粒界に沿って大きなキャビティが、また1408では、小さなキャビティが生成されたと考えられる。このように小さな M_6C を粒界に適度に析出させることにより、1407のように大きなキャビティの生成を阻止することがクリープ破



- (a) Alloy; 1407, 1273K, He, $\sigma=39.2$ MPa, $t_r=1406$ h, $\epsilon=21.3\%$
 (b) Alloy; 1408, 1273K, He, $\sigma=39.2$ MPa, $t_r=1440$ h, $\epsilon=20.8\%$
 (c) Alloy; 1409, 1273K, He, $\sigma=39.2$ MPa, $t_r=1068$ h, $\epsilon=16.6\%$
 (d) Alloy; 1410, 1273K, He, $\sigma=39.2$ MPa, $t_r=625$ h, $\epsilon=8.0\%$

写真7 供試合金のHe中1273K、応力39.2MPaでのクリープ破断後のSEM組織。

断強度の向上に有効であることが判明した。

2. 2. 3 MA754のクリープ特性の異方性

本合金の高温クリープ特性については温度、応力、結晶粒形状の影響等が調べられているが、従来の報告はいずれも破断時間が0.72Ms位までの短時間試験に基づいている。そこで本研究ではより長時間のクリープ試験を行って、同合金の長時間クリープ特性とその異方性を検討した。同材から、直径6mm、標点距離30mmの試験片を押し出し方向(0°)、長幅方向(90°)及び押し出し方向に45°傾いた方向(45°)の3方向から切り出して大気中1273Kにおいて定荷重クリープ試験を行った。

図33に3方向のクリープ破断強度を示す。0°方向のクリープ破断強度が最も高く、90°方向のそれが最も低い。また、いずれの方向においても長時間側でクリープ破断強度の劣化が認められた。クリープ破断伸びは0°方向の高応力側で3-4%であったが、低応力側及び他の方向では1%以下であった。クリープ破壊様式については、0°方向の高応力側では、引張方向に垂直な粒界にキャビティやマイクロクラックが少数認められたが、破面の主体は粒内延性破面であった。しかし、同方向の低応力側は写真8に示すように結晶粒が引き抜けた特徴的な粒界破壊を示した。0°以外の方向ではすべて粒界破壊が観察された。図34は最小クリープ速度の応力依存性を示す。クリープ変形抵抗も0°材45°材、90°材の順に高い。Norton則を当てはめた場合の応力指数は0°材の高応力側で約40、低応力側で約20、45°材、90°材の順に小さくなり、90°材の低応力側では2-3であった。図35は最小クリープ速度と破断時間の関係を示す。縦軸の破断時間は破断歪で基準化している。この図から、MA754の各方向のクリープ破断強度は、クリープ変形抵抗と破断モードに依存する破断延性によって規定されていることが明らかとなった。

2. 2. 4 粒子分散強化型合金 MA754のクリープキャビティの発生成長

酸化物粒子分散強化合金は粗く伸びた結晶粒が集合した組織を持っているので、粒界破壊に基づくクリープ強度および引張延性に著しい異方性が生じるという欠点がある。このような機械的性質の異方性の原因を知るため、MA754を用い、973Kで歪速度 $1 \times 10^{-8}/s$ の条件での粒界キャビティの発生・成長挙動を定量解析し、粒界破壊との関係を検討した結果、以下のことが明らかとなった。未変形の本合金中には(a)酸化物粒子と平均直径0.1 μm の微細ボイドが混在して集積した面、及び(b)酸化物やボイドの集積のない再結晶粒界面とが存在する。このような二種の界面組織に対応して、(a)では球状キャビティ、また(b)ではクラック状キャビティが応力軸に垂直なそれぞれの面に連続発生する。球状キャビティは上記の微細ボイドが成長したものと考えられ、発生のための潜伏期やしきい応力がなく、発生速度はクラック状キャビティの数倍に達する。

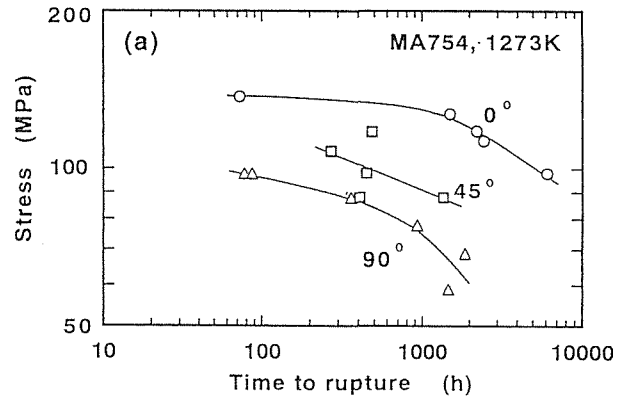


図33 MA754の1273Kにおける応力-破断時間関係の異方性

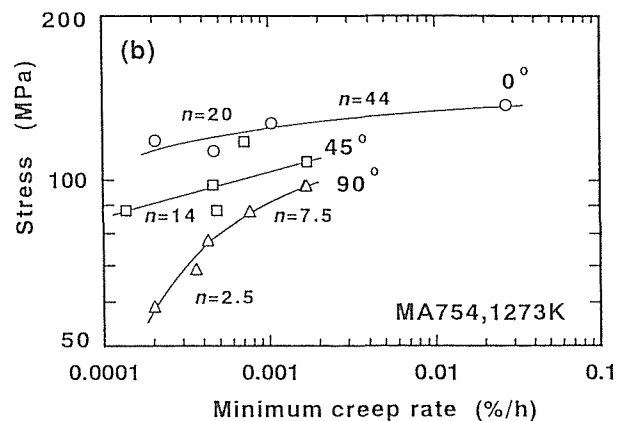


図34 MA754の1273Kにおける応力-最小クリープ速度関係の異方性

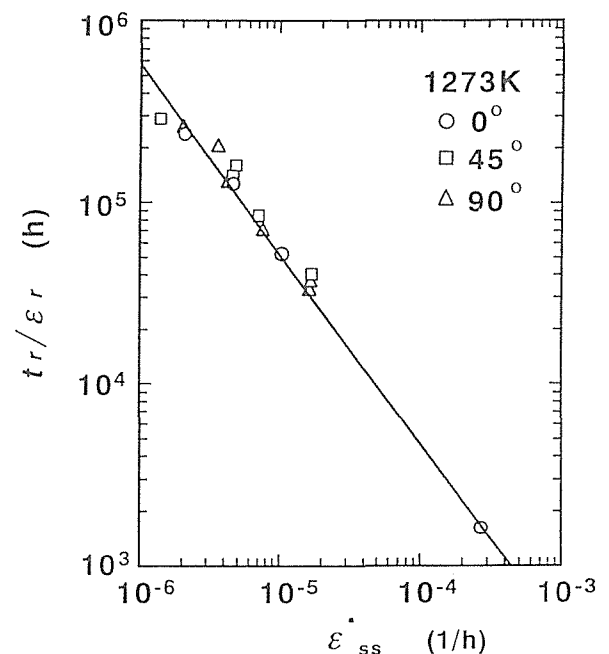
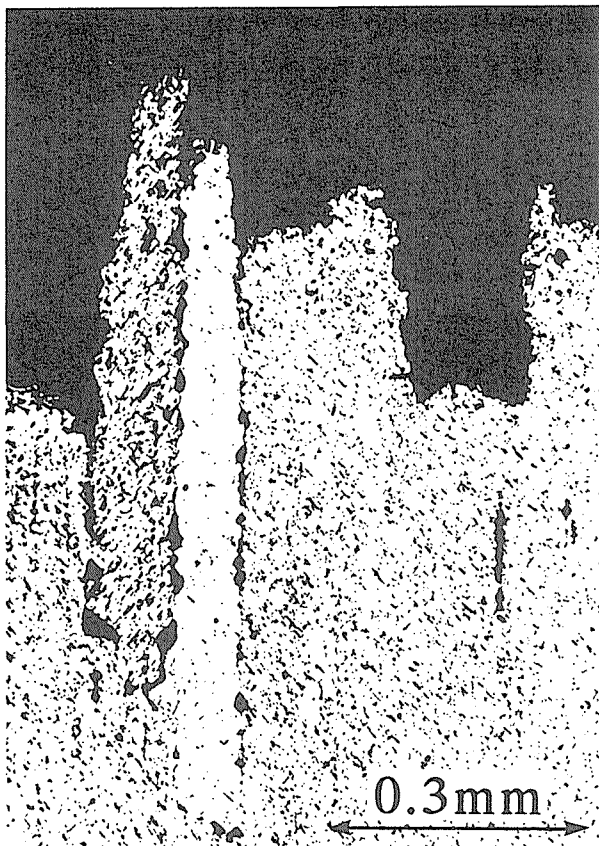


図35 MA754の1273Kにおける最小クリープ速度と破断時間(t_r /破断歪(ϵ_r)比)の関係



$$\sigma = 118 \text{ MPa}$$

$$t_r = 2217.4 \text{ h}$$

写真8 引張り試験片0°材の破断の様相。

本研究では、設定した流動応力と塑性歪量の組合せ毎に、画像解析と統計処理によってキャビティ寸法の真分布曲線を求め、これらよりキャビティの成長速度を求めた。図36に示すように、球状キャビティの成長速度は、半径と共に急減し、負荷応力に鈍感である。一方、クラック状キャビティの成長速度は、寸法依存が弱く負荷応力に敏感であり、かつ球状キャビティに比べて10-50倍に達する。このことは、球状キャビティは体拡散支配下（すなわち(a)は通常の粒界ではない）に、また、クラック状キャビティは粒界拡散支配下にあることを示唆する。

従来の0°方向に関する研究では、(a)の粒子集積面でのキャビテーションが高温粒界破壊の原因とされてきた。しかしLT方向の粒界破壊を支配しているのはキャビティの発生速度ではなく、成長速度であり、(b)の再結晶粒界上でのクラック状キャビティが粒界破壊と高温延性低下の原因である。

2. 2. 5 MA754のクリープキャビテーション特性

図37に示すように真空中においてもHe-2°中においても

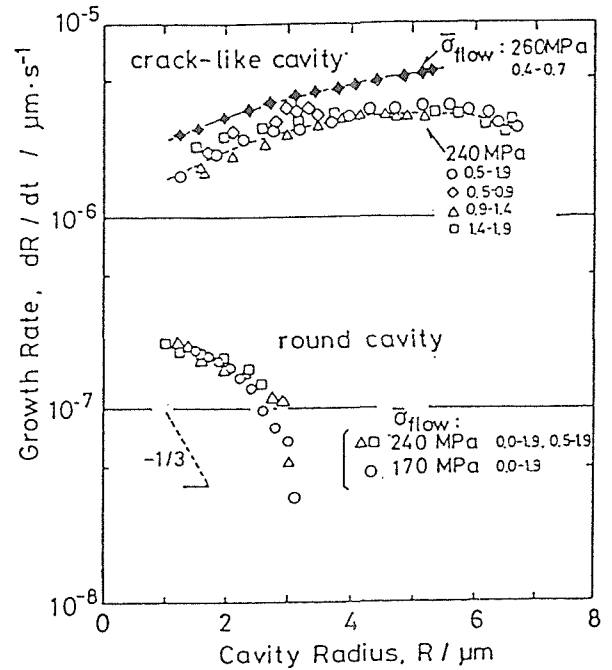
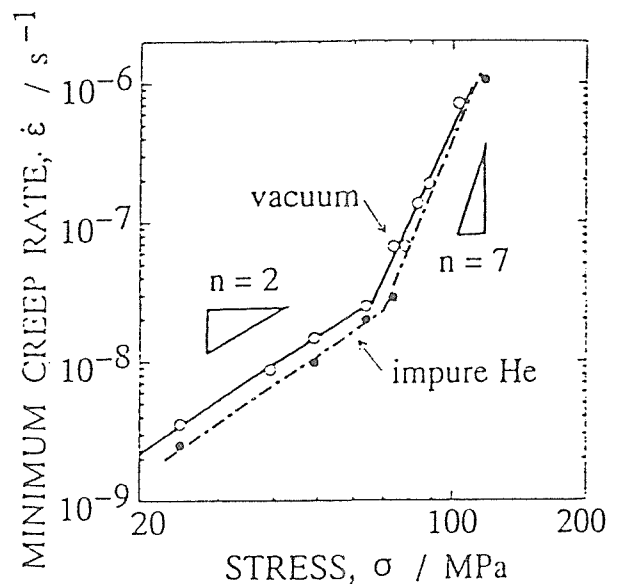
図36 MA754における球状ボイド及びクラック状ボイドの成長速度 (973K, 歪速度: $1 \times 10^{-8}/\text{s}$)

図37 MA754の真空中及びHe中における応力と最小クリープ速度の関係

負荷応力に依存して二つの明瞭な変形域が存在している。低応力域では応力指数が2であり、高応力域ではそれが7である。応力指数の変化に伴い、延性と破壊挙動が変化した。両雰囲気中とも低応力域では破断伸びは1%程度であり、破壊は完全に粒界破壊であった。この原因は写真9に示すように、応力軸に垂直な長手方向の粒界上にキャビテーションが激しく起きるためである。高応力域では破面のラミネーションが鈍化し、それに従い破断伸びは負荷応力

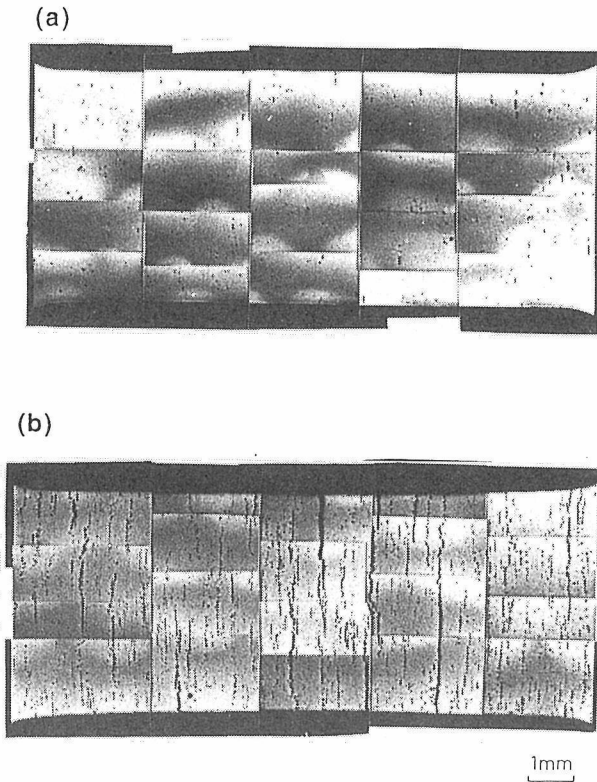


写真9 クリープ試験片90°材のクリープキャビティの発生状況
(a) 未変形材。
(b) クリープ中断材：真空中 49MPa, 1046ks。

の増大に伴い、5%にまで上昇した。

低応力域での変形と破壊の特徴は、粒界での拡散とキャビテーションに支配された局所的な原子の流れが変形と破壊に関与していることを示している。高応力域での特徴は転位クリープの関与をうかがわせるものである。しかし、応力指数の7は通常イットリア粒子分散合金に見られる30-40の応力指数よりもはるかに小さい。最終的にはこの領域でも破壊は粒界破壊であるので、この領域では転位クリープとキャビテーションに至る拡散過程が変形と破壊を支配しているものとする。

キャビティは、低応力域では応力軸に垂直な長手方向の粒界に球状あるいはレンズ状の形状で核生成しクラック状に成長することが分かった。そこで実際に測定されたキャビティサイズの分布を円盤状のキャビティと仮定して修正をした。修正された単位面積当たりのキャビティサイズ分布と全キャビティ密度の例を図38、図39に示す。分布のピーク高さと全キャビティ密度はクリープ時間の増加とともに増加した。このことはクリープ中にキャビティが連続的に核生成している明らかな証拠である。

図38はまた実際のキャビティの成長は核生成と一緒に起きていることを示している。なぜならば、分布曲線のテール部がクリープ時間の増加とともにより大きなサイズの方

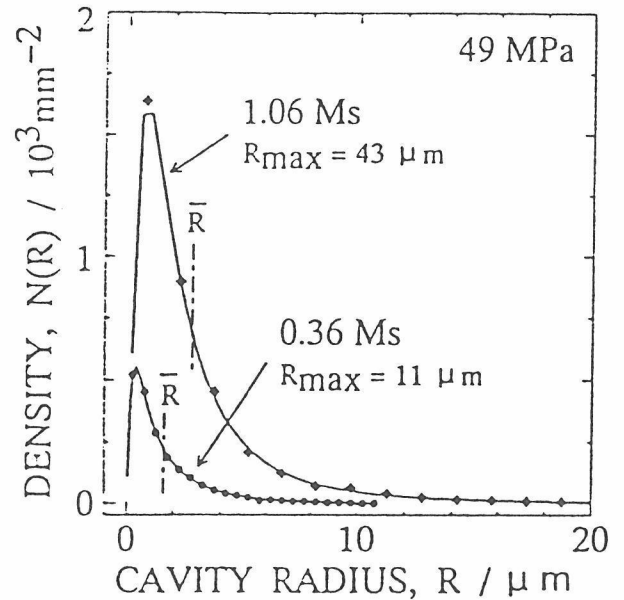


図38 真空中でクリープした MA754における修正されたキャビティサイズ分布曲線

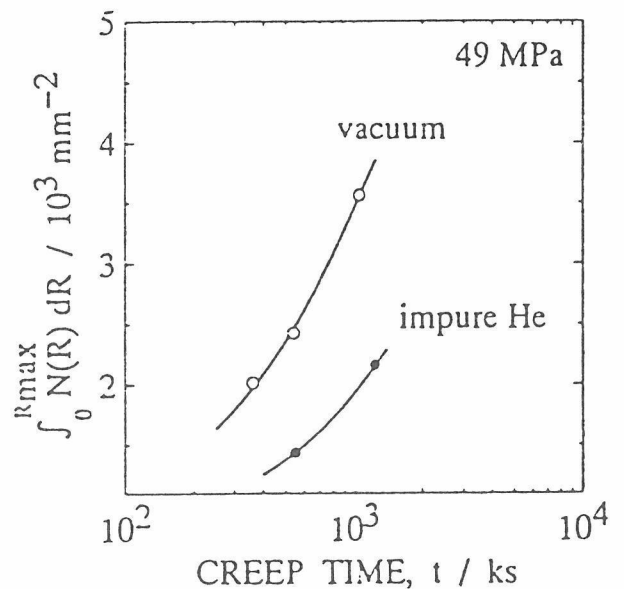


図39 MA754におけるクリープ時間と全キャビティ密度の関係 (平均キャビティサイズ: $\bar{R}$)

に伸びているからである。より大きなサイズに成長したキャビティの密度自体は低いに関わらず、これらのキャビティが、合体による長いクリープき裂の形成により LT 材のクリープ破壊を支配していることが明らかとなった。

He 雰囲気中のキャビテーションの様相は真空中のそれと基本的には同じであるが、He 中のキャビティ密度は真空中のそれよりも小さいということは注目すべきことである (図39)。このことは He 中ではキャビティの核生成が遅くなっていることを示唆している。

図40は真空中と He 中で同じクリープ時間間隔 (700ks)

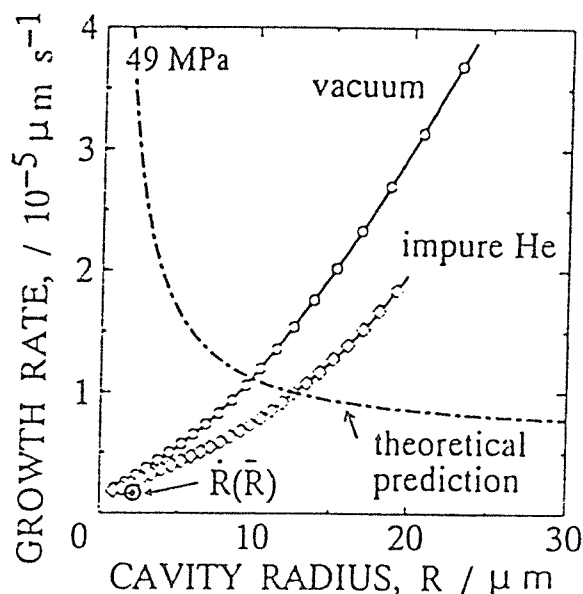


図40 MA754のキャビティ成長速度とキャビティ径の関係 (平均キャビティサイズからの評価: $R(\bar{R})$)

で評価したキャビティ成長速度を表している。He 中の方が真空中よりもキャビティの成長速度が遅いことが分かる。すなわち、キャビティシヨンの過程は生成も成長も He 中では活発ではない。このため He 中の破断寿命が真空中のそれを上回ったものと思われる。

図40はまた、両雰囲気中ともキャビティの成長はキャビティサイズの増加で加速されることを示している。これは極めて危険な特性である。というのは、粒界の性情によってキャビティが容易に長いクリープき裂に成長するからである。MA754の90°材が0°材に較べて著しくクリープ強度が低いのはこのためである。

キャビティシヨン破壊に及ぼす環境の影響については、次のように考えられる。理論によると低応力での高温変形では粒界上のキャビティの核生成と成長は、拡散クリープ機構と密接な関係にある応力誘起拡散によって起きる。これは He 中ではクリープ速度が減少し、キャビティの核生成と成長も同時に遅くなるという図37, 38, 39の結果と一致する。粒界と試験片表面は通常拡散クリープの際の、したがって、キャビティシヨン時の、空孔のソースやシンクとなると考えられている。しかし、もし、厚い粒界析出物や拡散率の低い原子が偏析していると、その仮定は成り立たない、表面を酸化させたCuの拡散クリープが抑制されるのはこの典型例である。本研究の場合、真空中とHe中でクリープさせた試験片の粒界構造は相違がなかった。しかし試験片表面には大きな違いがあった。He中破断材の表面は数 μ の厚さの Cr_2O_3 , CrTiO_3 で覆われているのに対し、真空中破断材では金属表面であった。したがって、真空中とHe中でクリープ速度やキャビティシヨンの挙動が異なるのは、上記の表面状況によって粒界拡散の状況が違

ってきたためと思われる。

3 結 言

ヘリウムを一次冷却材とする高温ガス炉の中間熱交換器用超耐熱材料を対象として、1373K 近傍の高温ガス炉近似ヘリウム雰囲気中でも十分な耐久性を有する超高温材料の開発及び1273K 以上での材料強度評価技術の開発を目指して、近年開発された耐熱材料について、高温ガス炉近似ヘリウム中の腐食試験、高温引張試験、クリープき裂伝播試験、及びクリープ試験を実施し、得られた知見に基づいて新たな材料の開発および新たな材料評価技術の開発を行った。得られた結果は次の通りである。

- (1) Ni-26%Cr-17%W(C, B, Zr) に0.5%のMoを添加することにより同合金の1273Kにおけるクリープ破断寿命の著しい増大、クリープ速度の低下、延性の向上がもたらされた。大型プロジェクト開発合金である113MAと比較すると、本開発合金では寿命は4倍以上、定常クリープ範囲は10倍、定常クリープ速度は1桁以上低く、破断延性は若干劣るものの、20%程度はあるので実用材料としては十分の延性を有している。
- (2) 1373Kの高温ガス炉近似ヘリウム中において近年開発された新耐熱材料の耐食性について検討した結果、酸化物粒子分散強化型合金MA754及びNi-Alが優れた耐酸化性を示した。いずれも耐食性の向上にはAlが関与していると推察された。またNi基合金は同条件では脱炭するのでCr炭化物 M_{23}C_6 による強化作用は期待できないことが判明した。
- (3) 分散粒子が酸化物であるので脱浸炭による強度変化が認められないMA754においては1373Kのヘリウム中長時間時効後の超高温引張り試験で強度劣化が認められた。これは引張り軸に平行な粒界に成長したボイドが多数存在していたためであり、メカニカルアロイイング過程で雰囲気ガスであるアルゴンガスが合金に巻き込まれ、それが超高温で析出してくるためと推定された。ここで示された劣化挙動は不活性ガス雰囲気下でメカニカルアロイイングにより粒子分散強化合金を製造する場合に常につきまとう問題であり、同材料を超高温長時間使用する場合には注意を要する。
- (4) Ni, Cr, W等の粉末及びイットリア微粉末を使って、メカニカルアロイイング処理により当所で開発したNi-Cr-W合金の酸化物粒子分散強化を試みた結果、ビレット製造からの加工熱処理条件を適正化することにより1373Kの高温ガス炉近似ヘリウム中のクリープ破断特性が大幅に改善されると予想された。
- (5) メカニカルアロイイングによる粒子分散強化合金が超高温材料として万全でないことに鑑み、溶解法によるMo添加Ni-Cr-W合金の改良をTa, Hfの少量添加で図った。その結果Taを1%添加した合金は高温ガス炉近

似ヘリウム中1373Kで脱炭せず耐食性に優れ、高応力側ではMA754に劣るものの低応力長時間側では破断寿命が長くなる可能性が認められた。また延性はやや劣るものの、Mo添加Ni-Cr-W合金よりはるかに寿命及び定常クリープ範囲が長い合金であった。

- (6) 中高温域で確立されているクリープき裂支店試験技術に改良を加えて、大気中およびヘリウム中1373Kまでのクリープき裂進展計測が可能な試験技術を開発した。
- (7) 開発した試験技術を使ってMo添加Ni-Cr-W合金の1273Kにおけるクリープき裂進展特性に及ぼす炭素量の影響を環境効果の観点から検討し、 C^* パラメータによりクリープき裂進展速度を整理した。その結果、クリープき裂進展速度は高炭素合金ほど速いこと、それが $M_{23}C_6$ の粒内析出によるクリープ延性の低下に原因があることを明らかにした。また、低炭素合金においてヘリウム中で浸炭によって生じた粒界炭化物は、クリープき裂の進展を抑える効果があることを示した。
- (8) 開発した試験技術を使って、MA754のクリープき裂進展特性及びその異方性について C^* パラメータを用いて検討した結果、押し出し方向と直角方向にき裂が進展する材料ではサイドグループが必要なことを指摘した。またき裂を押し出し方向に進展させた方がそれと直角に進展させた場合よりも1桁程度成長速度が速いことを明らかにした。
- (9) Mo添加量を種々変えたNi-Cr-W合金のミクロクリープ粒界損傷の形成過程を大気中及びHe中1273Kのクリープ中断試験を行って調べた。粒界クリープ損傷をAパラメータ法を用いて評価したところMoの添加量により粒界炭化物の析出形態が変化しそれに伴い粒界ボイドの生成成長過程が影響を受け、Aパラメータ値と破断寿命の間に対応関係が無い場合があることが判明した。このような場合には粒界ボイドのサイズ分布が粒界クリープ損傷を表すパラメータとして使えることを指摘した。
- (10) MA754合金のクリープ破断特性の異方性を1273Kの大気中試験で調べた結果、押し出し方向を応力軸にした場合がクリープ破断強度が最も高く、それと直角方向で最も低かった。またいずれの方向でも長時間側でクリープ破断強度の劣化が認められた。クリープ変形抵抗も破断強度と同様の傾向であった。
- (11) MA754の高温延性低下の原因は酸化物や微細ボイドが混在して集積した疑似界面と再結晶粒界に発生する性状の異なったボイドの成長速度に差があるためであることを明らかにした。
- (12) MA754の長く伸びた結晶粒方向に応力軸が垂直な場合、真空中においても高温ガス炉近似He中においても、クリープ変形は低応力長時間側で応力指数2、高応力短時間側で応力指数7の変形をする。応力指数2の変形の場合、破断延性は極めて小さかった。応力指数7の場合、

転位クリープが関与するためある程度の延性が認められた。また、低応力側でのキャビティサイズの分布の解析から、キャビティはクリープ中に連続的に核発生し、その成長はサイズの増加によって加速されることが判明した。このような成長挙動を示すため、できたキャビティは粒界に沿った長いクリープき裂にすぐに成長し、破壊を引き起こす。

雰囲気の影響としては、He中の方が真空中よりもクリープ寿命が長かったが、これは表面状態が粒界拡散に影響を与えるためと推定した。

口 頭 発 表

- 1) 平賀啓二郎, 中曽根祐司, 田辺龍彦, 1273KにおけるNi-26Cr-17W-X(X=C, B, Mo)合金中の α -WとM23C6の析出挙動, 日本金属学会, 1990. 4
- 2) Y. Nakasone, K. Hiraga and T. Tanabe, Very high temperature fatigue of a Ni-base superalloy, 4th int. conf. on Fatigue and Fatigue Thresholds, 1990.7.
- 3) 大場敏夫, 横川賢二, 馬場栄次, 平賀啓二郎, 八木晃一, 田辺龍彦, ヘリウム中及び大気中におけるNi-26Cr-17W合金のクリープ破壊挙動, 日本鉄鋼協会, 1990. 9
- 4) 田淵正明, 宮崎秀子, 八木晃一, 田辺龍彦, Hastelloy XRII合金のクリープき裂成長特性, 日本鉄鋼協会, 1990. 9
- 5) 大場敏夫, 横川賢二, 八木晃一, 田辺龍彦, Ni-26Cr-17W合金の粒界クリープ損傷計測に基づくクリープ破断強度評価, 日本鉄鋼協会, 1991. 4
- 6) K. Hiraga, Development of Non-Magnetic Structural Material for Superconducting Machinery, Kolloquium Max-Planck-Institute für Eisenforschung, 1991. 5
- 7) M. Tabuchi and K. Yagi, Creep crack growth behaviour in high temperature structural steel and alloys, 6th Int. Conf. on Mechanical Behaviour of Materials, 1991. 8
- 8) 大場敏夫, 横川賢二, 馬場栄治, 平賀啓二郎, 八木晃一, 田辺龍彦, Ni-26Cr-17W合金のクリープ破断強度の粒界クリープ損傷計測による評価, 学振123委員会報告1991.11
- 9) 中曽根祐司, 辻宏和(原研), 中島甫(原研), 田辺龍彦, ハステロイX改良合金の高温Heガス中クリープにおける微小ボイドの統計的特性, 日本機械学会, 材力講演会, 1991.11
- 10) Y. Nakasone, K. Hiraga and T. Tanabe, Creep crack growth behavior in a Ni-base Superalloy in 1273K helium gas environment, 1st JSME/ASME Joint Int. Conf. on Nuclear Engineering, 1991. 11
- 11) Y. Nakasone, H. Tsuji, H. Nakajima and T. Tanabe, Effects of product form and boron addition on the creep damage in the modified Hastelloy X alloys in simulated HTGR helium gas environment, 4th Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research, 1992. 2
- 12) 平賀啓二郎, H. Vehoff (Max-Planck-Institute für Eisenforschung), Ni基ODS合金MA754の長手方向粒界におけるクリープキャビテーション, 日本金属学会, 1992.

- 13) 平賀啓二郎, H. Vehoff (Max-Planck-Institute für Eisenforschung), ODS 合金 MA754 の LT 方向での高温引張性質と粒界破壊, 日本鉄鋼協会, 1992. 4
- 14) Y. Nakasone, H. Tsuji, T. Ohba, T. Tanabe, K. Yagi, and H. Nakajima, Creep damage of Hastelloy XR at very high temperatures in simulated HTGR helium gas, 5th Int. Conf. on Creep of Materials, 1992. 5
- 15) M. Tabuchi, K. Yagi, Y. Nakasone and T. Tanabe, Creep crack growth behaviour of Ni-26Cr-17W-0.5Mo alloy in air and helium gas environment, 5th Int. Conf. on Creep of Materials, 1992. 5
- 16) 中曽根祐司, 辻宏和, 中島甫, 田辺龍彦, Ni 基超合金ハステロイ XR および XR-II の高温ヘリウムガス中におけるクリーブ破断特性, 日本機械学会材力講演会, 1992. 9
- 17) 中曽根祐司, 辻宏和, 中島甫, 田辺龍彦, Ni 基超合金ハステロイ XR および XR-II の超高温ヘリウムガス中における初期クリーブ損傷, 日本機械学会, 全国大会, 1992.10
- 18) 武藤功, 中曽根祐司, 平賀啓二郎, 田辺龍彦, HTGR 近似不純ヘリウムガス環境中の1373K における新耐熱合金の腐食挙動, 日本金属学会, 1992.10
- 19) I. Mutoh, Y. Nakasone, K. Hiraga and T. Tanabe, Corrosion behaviour of new heat-resistant alloys at 1373K in simulated HTGR impure helium gas environment, 2nd JAERI Symp. on HTGR Technology 1992. 10
- 20) 田淵正明, 久保清, 八木晃一, 田辺龍彦, 酸化物分散強化合金 Inconel MA754 のクリーブ特性の異方性, 鉄鋼協会, 1993. 4
- 21) 平賀啓二郎, H. Vehoff, 田辺龍彦, Inconel MA754 合金の再結晶粒界におけるクリーブキャビティ成長, 金属学会, 1993. 4
- 22) 田辺龍彦, 武藤功, 平賀啓二郎, 中曽根祐司, 辻宏和, 中島甫, 不純ヘリウムガス中1373K における Ni-Cr-W 新合金の腐食挙動, 金属学会, 1993. 4
- 23) 武藤功, 平賀啓二郎, 中曽根祐司, 田辺龍彦, ヘリウム中1373K で時効処理された MA754 の引張り特性, 金属学会, 1993. 4
- 24) K. Hiraga, H. Vehoff, Bimodal creep cavitation in nickel base oxide dispersion strengthened Inconel alloy MA754, 7th JIM Int. Symp., Nagoya, 1993. 7
- 25) 平賀啓二郎, 岩間隆, 田辺龍彦, Inconel MA754 合金 LT 方向材の1273K におけるキャビティ破断, 金属学会, 1993.10
- 26) 田淵正明, 久保清, 八木晃一, 田辺龍彦, Inconel MA754 のクリーブき裂成長特性の異方性, 鉄鋼協会, 1993.10
- 27) 武藤功, 田辺龍彦, 中村森彦, TiAl 金属間化合物の高温ガス炉近似 He 中1373K 時効による表面及び内部組織変化, 金属学会, 1993.10
- 28) K. Hiraga, T. Iwama, T. Tanabe, Cavitated creep fracture in a Ni-base ODS alloy at 1273K, 3rd Japan Int. SAMPE Symp., Makuhari, 1993. 12
- 29) 中曽根祐司, 武藤功, 田辺龍彦, 超高温ヘリウムガス中における酸化物分散強化型合金のクリーブ損傷, 機械学会, 1994.10
- 30) 田辺龍彦, 武藤功, 平賀啓二郎, 大場敏夫, 八木晃一, Ni-26Cr-17W 合金のクリーブ破断特性に及ぼす Ta の添加効果, 金属学会, 1994.10
- 31) Y. Nakasone, I. Mutoh, T. Tanabe, Creep damage of Ni-base superalloys in helium gas at very high temperatures, 1995 ASME/JSME PVP Conference, Hawaii, Honolulu 1995. 7
- 32) 武藤功, 田辺龍彦, 大場敏夫, 八木晃一, メカニカルアロイリング材の1373K におけるクリーブ破断挙動, 機械学会, 材料力学部門講演会, 1995. 8
- 33) 中曽根祐司, 武藤功, 田辺龍彦, A パラメータによる Ni 基超合金の超高温クリーブ損傷評価に関する一検討機械学会, 材料力学部門講演会, 1995. 8
- 34) Y. Nakasone, I. Mutoh, T. Tanabe, Creep of an oxide-dispersion-strengthened superalloy Inconel MA754 in impure helium gas at very high temperature, Intn. joint Symp. on applied mechanics on the front-most line, JSSSUME '95 applied mechanics version Unzen, Nagasaki, Sep. 15-17 (1995) 1995. 9

誌 上 発 表

- 1) 渡辺勝利 (原研), 田辺龍彦, 辻宏和 (原研), 平賀啓二郎, 坂井義和, 中島甫, (原研), 白石春樹, アロイ800H のクリーブ特性に及ぼす試験雰囲気及び時効の影響, (1990) JAERI-M90-061
- 2) 平賀啓二郎, γ' 強化型鉄基合金の組織と低温磁性, 非磁性鋼における最近の進歩, 日本鉄鋼協会編, (1990年12月)
- 3) T. Mura (North western Univ.) and Y. Nakasone, A theory of fatigue crack initiation in solids, Trans. ASME : J. Applied Mech. vol. 57 (1990) 1
- 4) G. Venkataraman, Y. W. Chung (Northwestern Univ.), Y. Nakasone and T. Mura (Northwestern Univ.), Free energy formulation of fatigue crack initiation along persistent slip bands : calculation & S-N curves and crack depth, Acta Metall. Mater. vol. 38 (1990) 31
- 5) Y. Nakasone, K. Hiraga and T. Tanabe, Very high temperature fatigue of a Ni-base superalloy, proc. 4th Int. Conf. Fatigue and Fatigue Thresholds vol. 3 (1990) 1553
- 6) 中曽根祐司, 辻宏和 (原研), 中島甫 (原研), 田辺龍彦, ハステロイ X 改良合金の高温 He ガス中クリーブにおける微小ボイドの統計的特性, 日本機械学会材力講演論文集, No. 910-71 (1991) 336
- 7) M. Tabuchi and K. Yagi, Creep crack growth behaviour in high temperature structural steel and alloys, Mechanical behaviour of Materials-VI, ed. by M. Jono and T. Inoue, (1991) 571, Pergamon Press Y. Nakasone, K. Hiraga and T. Tanabe, Creep crack growth behavior in a Ni-base superalloy in 1273K helium gas environment, Proc. of 1st JSME/ASME Joint Int. Conf. on Nuclear Engineering, (1991) 549
- 8) 大場敏夫, 横川賢二, 馬場栄次, 平賀啓二郎, 八木晃一, 田辺龍彦, Ni-26Cr-17W 合金のクリーブ破断強度の粒界クリーブ損傷計測による評価, 学振123委研究報告 vol. 32, No. 3 (1991) 275

- 9) Y. Nakasone, H. Tsuji (JAERI), T. Ohba, T. Tanabe, K. Yagi and H. Nakajima (JAERI), Creep damage of Hastelloy XR at very high temperatures in simulated HTGRhelium gas, Creep : Characterization, Damage and Life Assessment, ed. by D. A. Woodford, C. H. A. Townley and M. Ohnami, (1992) 551
- 10) M. Tabuchi, K. Yagi, Y. Nakasone and T. Tanabe, Creep crack growth behavior of Ni-26Cr-17W-0.5Mo alloy in air and helium gas environment at 1273K, *ibid* (1992) 297
- 11) Y. Nakasone, K. Hiraga and T. Tanabe, Creep crack growth behavior in Ni-base superalloys in 1273K helium gas environment, *J. Nucl. Sci and Tech*, vol. 29, No. 5 (1992) 422
- 12) 辻宏和 (原研), 田辺龍彦, 中曽根祐司, 中島甫 (原研), ニッケル基耐熱合金ハステロイ XR の応力変動を伴うクリープ破断特性, (1992) JAERI-M92-074
- 13) H. Tsuji (JAERI), T. Tanabe, Y. Nakasone and H. Nakajima (JAERI), Application of creep damage rulesto a Nickel-base Heat-resistant alloy Hastelloy XR, *J. Nucl. Mater*, 199 (1992) 43-49
- 14) 辻宏和 (原研), 田辺龍彦, 中曽根祐司, 中島甫 (原研), ニッケル基耐熱合金ハステロイ XR の温度/応力変動を伴うクリープ破断特性, (1993) JAERI-M93-105
- 15) 辻宏和 (原研), 田辺龍彦, 中曽根祐司, 中島甫 (原研), 短期過大負荷を伴う条件下におけるニッケル基耐熱合金ハステロイ XR のクリープ特性, (1993) JAERI-M93-144
- 16) H. Tsuji, T. Tanabe, H. Nakajima, Creep rupture properties under varying load/temperature condition on a Nickel-base heat-resistant alloy strengthened by boron addition, (1993) JAERI-M93-173
- 17) 辻宏和 (原研), 田辺龍彦, 仲西恒雄 (富士電機), 中曽根祐司, 中島甫 (原研), 高温工学試験研究炉実機同一ヒートハステロイ XR の特性評価, (1993) JAERI-M93-209
- 18) H. Tsuji, T. Tanabe, Y. Nakasone, H. Nakajima, Creep-properties under varying stress/temperature conditions on Nickel-base heat-resistant alloy Hastelloy XR, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 30 (1993) 768-776
- 19) I. Mutoh, Y. Nakasone, K. Hiraga, T. Tanabe, Corrosion behavior of Ni-base superalloys at 1373K in simulated HTGR impure helium gas environment, *J. Nucl. Mater.*, 207 (1993) 212-220
- 20) H. Tsuji, T. Tanabe, H. Nakajima, Creep rupture properties under varying load/temperature conditionson a Nickel-base heat-resistant alloys strengthened by boron addition, *J. Nucl. Mater.*, 208 (1994) 111-118
- 21) K. Hiraga, T. Iwama, T. Tanabe, Cavitated creep fracture in a Ni-base ODS alloy at 1273K, *Proc. 3rd Japan Intn. SAMPE sympo.*, "Advanced Materials"-New Process and Reliability-, edit. by T. Kishi, N. Takeda and Y. Kagawa, (1993) 2040-2045
- 22) H. Tsuji, T. Tanabe, Y. Nakasone, H. Nakajima, Creep-properties with short period excessive loadingson a Ni-base heat-resistant alloy Hastelloy XR, *J. Nucl. Sci. Tech*, 31 (1994) 274-278
- 23) M. Tabuchi, Y. Nakasone, T. Ohba, K. Yagi, T. Tanabe, Effect of carbon content and helium gas environment on creep crack growth properties of Ni-26% Cr-17% W-0.5% 4 Mo alloy at 1273K, *Metall. Trans.*, vol. 26A (1995) 383-389
- 24) 武藤功, 田辺龍彦, 大場敏夫, 八木晃一, メカニカルアロイング材の1373Kにおけるクリープ破断挙動, *Proc. 1995 Annual Mt. of JSME/MMD, Morioka*, Aug. 23-24, 1995, vol. B, 345-346
- 25) 中曽根祐司, 武藤功, 田辺龍彦, A パラメータによる Ni 基超合金の超高温クリープ損傷評価に関する一検討, *Proc. 1995 Annual Mt. of JSME/MMD, Morioka*, Aug. 23-24, 1995, vol. A, 425-426
- 26) Y. Nakasone, I. Mutoh, T. Tanabe, Creep damage of Ni-base superalloys in helium gas at very high temperaures, Fitness-for-service and decisions for petroleum and chemical equipment, ed. M. Prager, ASME PVP-Vol. 315 (1995) 517-524 (1995 ASME/JSME PVP Conference (1995) Hawaii, Honolulu) 1995.7
- 27) Y. Nakasone, I. Mutoh, T. Tanabe, Creep of an oxide-dispersion-strengthened superalloy Inconel MA754 in impure helium gas at very high temperature, *Proc. Intn. joint Sympo.on applied mechanics on the front-most line, JSSSUME '95 applied mechanics version*, (1995) 99-104 1995. 9

超清浄真空空間中移動システムによる極微構造物質の創製に関する研究

総合研究

第4研究グループ

吉原 一紘*, 土佐 正弘*, 吉武 道子*, 中村 明子*

平成2年度～平成6年度

要 約

次世代における新材料の創製をめざす研究開発では、物質の原子配列を単原子レベルで制御できるようになることが予想される。このため、超清浄空間である極高真空中で蒸着基板表面の清浄化、蒸着、加工、特性分析、性能評価等の操作を行える極高真空一貫プロセスが必要であり、各操作を行う機器装置間を試料が自由に搬送できることが要求される。

本研究では、極高真空一貫プロセスの構築に際して最重要技術となる浮上搬送システムとして、常電導磁気浮上型の長距離用搬送装置、および、超電導磁気浮上型の短距離用搬送装置を開発し、この2方式の搬送装置を試作した大型極高真空システムに組み込んで、ダストの発生やガス放出を起こさず極高真空圧力域の変動以下で浮上走行させることに成功した。さらに、超電導磁気浮上型の搬送装置内のステージから常電導磁気浮上型の搬送装置内のステージまでエアシリンダ式ホイスト機構を介して試料を受け渡すことができた。したがって、このように極高真空一貫プロセスの構築に成功したことにより、極高真空中で一貫した操作、特に、原子レベルでの材料を取り扱う操作が現実のものとなった。

極高真空中で得られる超清浄空間を利用してはじめて得られる汚染されていない‘真’の清浄表面における表面自由エネルギー利得に駆動された新たな自発的变化による構造形成および、極微構造物質の作製とその特性を評価した。その結果、基板元素が薄膜表面に一定の割合で存在する、熱力学的に安定な構造を作製できることが明らかになった。すなわち、超清浄真空空間を利用することにより、雰囲気制御を行って自発的構造生成を制御し、機能性材料を創製できる材料開発の基盤技術の確立に成功した。

1 緒 言

物質を構成する原子や分子の配列や構造を単原子レベルで制御して新材料を創製する次世代材料開発手法の実現が期待されている。このような単原子分子レベルで物質を取り扱うためには同レベルでの汚染を極力排除しなければならない。従来開発されてきた一貫プロセス¹⁾はせいぜい 10^{-8} Pa止まりで、いぜんとして雰囲気からの気体分子吸着による表面汚染の問題点は解消されていなかった。雰囲気の圧力が 10^{-10} Pa以下となる極高真空空間では、気体分子の吸着などによる汚染をほとんど無視できるために、物質表面を単原子スケールで取り扱うことが可能になり、あたかも構造設計図面どおりに一個づつ原子・分子を結晶格子に組み上げて、特殊な人工的構造を持つ新材料を創製できるものと期待されている。さらに、超清浄真空空間は、表面への残留ガスによる汚染が極力排除された空間ということで、汚染されていない‘真’の清浄表面における表面自由エネルギーの利得に駆動された新しい自発的变化が期

待される。

原子分子レベルで新材料をその性能を評価できるレベルまで創製するためには、超清浄空間である極高真空中で蒸着基板表面の清浄化、蒸着、加工、特性分析、性能評価等のすべての操作を行える極高真空一貫プロセスが不可欠であり、各操作を行う機器装置の間を試料がその表面や雰囲気の清浄性を損なわずに円滑に搬送できることが要求される。そこで、この要求に答えるべく試料を浮上搬送させるシステムとして、常電導磁気浮上型の長距離用搬送装置、および、超電導磁気浮上型の短距離用搬送装置の開発を試みた。この2方式の搬送装置を試作した大型極高真空システムに組み込んで、ダストの発生やガス放出を起こさず極高真空圧力域の変動以下で浮上走行させることを試みた。さらに、超電導磁気浮上型の搬送装置内の試料ステージから常電導磁気浮上型の搬送装置内のステージまでエアシリンダ式ホイスト機構を介して極高真空中で試料を受け渡す操作を実現することにより、極高真空一貫プロセスの構築をめざした。

極高真空の超清浄空間中で特定の微細構造を創製する方法としてある特定の条件を与えた後自発的に起こる構造変

* 現在：表面界面制御研究部

化を利用する方法がある。この手法はエネルギー的にかなり安定な構造が比較的短時間で簡単に作製できる。しかも、超清浄真空空間ではじめて得られる汚染されていない‘真’の清浄表面では表面自由エネルギー利得に駆動された新たな自発的变化による構造形成が期待される。そこで、極高真空という超清浄真空空間を利用することにより、雰囲気制御を行って自発的構造生成を制御し、有用な機能を持つ微細構造として薄膜上の偏析を利用した構造の創製を試み、革新的高性能機能性材料を創製できる材料開発の基盤技術の確立をめざした。

2 超清浄真空空間中移動システムの開発

2.1 はじめに

極高真空空間では、気体分子の吸着汚染が物質表面で起こらないために物質を単原子スケールで取り扱うことが可能になり、一個づつ原子・分子を結晶格子に組み上げて、特殊な人工的構造を持つ新材料を創製できるものと期待されている。

極高真空を利用して新材料を単原子レベルで制御して創

製するためには、蒸着・加工・特性分析・性能評価などの各操作をすべて極高真空の環境下で一貫して実行できるマルチプロセスの構築が不可欠となる。このプロセスでは、各種装置を連結するとともに各装置間で試料を遣り取りする超清浄真空空間中移動システムが、最も重要な役割を果たす。したがって、極高真空の超清浄環境下で基板を遠く離れた機器間で表面清浄な状態で授受できるかどうか、この一貫プロセスの成否の鍵を握っている。

そこで、本研究では搬送システムを装備するのに必要な容器内空間を持つ大容量の大型極高真空システムを試作するとともに、この極高真空空間内に装備する搬送システムの開発を行ない、超清浄な極高真空環境を損なわずに試料を接続装置間で搬送できる超清浄真空空間中移動システムからなる極高真空一貫プロセスの構築をめざした。

2.2 一貫プロセス

極高真空一貫プロセスは、本線搬送システム用のメインチャンバー、3基のイントロチャンバー、真空排気系、真空計測系、ゲートバルブ系、長距離搬送系、及び、短距離搬送系から構成され、これで一つの最小ユニットを形成す

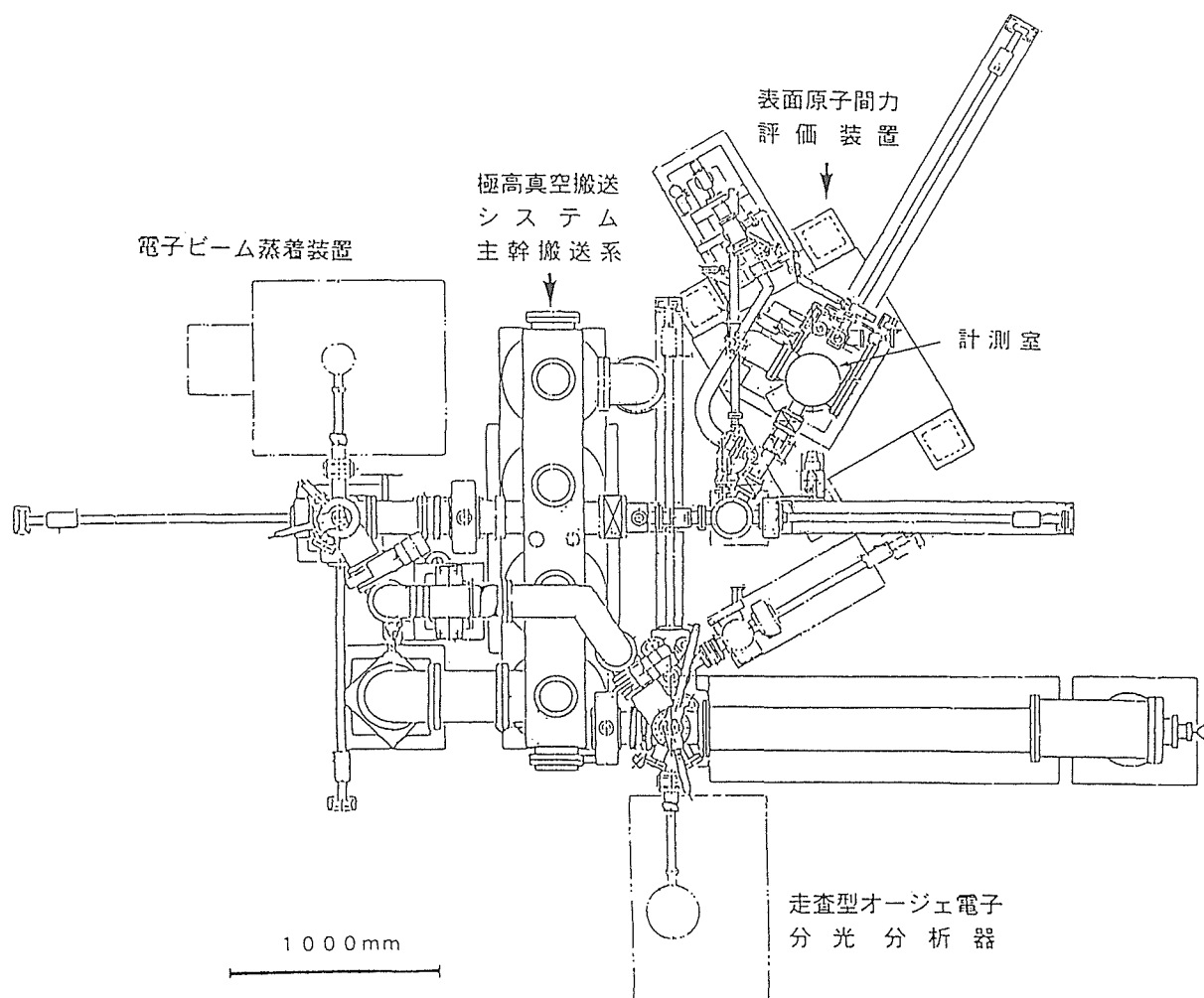


図1 極高真空一貫プロセスの構成図

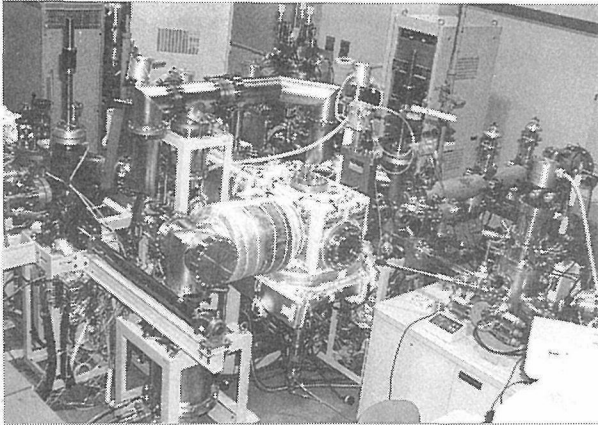


図2 極高真空一貫プロセスの全体写真

る。一貫プロセスの構成を図1に、また、全体写真を図2に示す。このユニット1基に対して薄膜作製装置や表面分析機器などの真空機器をイントロチャンバーを経由することによって、3台以上接続することができ、基板試料についてその作製した超清浄表面を維持しながら接続機器装置間での受け渡しが実現される。さらに、同型のユニットを追加連結していくことで、接続機器を何台も増設していくことが可能となる。

本線搬送用のメインチャンバーは断面が約30cm×30cm、長さが約2mの大型真空容器（容量約0.2m³）である。容器内壁からのガス放出を抑制するためにSUS316Lステンレス鋼を用いた。SUS316L鋼を用いたのは、ニッケルの12%添加により溶体化処理時に磁化しやすいフェライト相が形成しにくい点と、炭素の低含有量により溶接部での粒

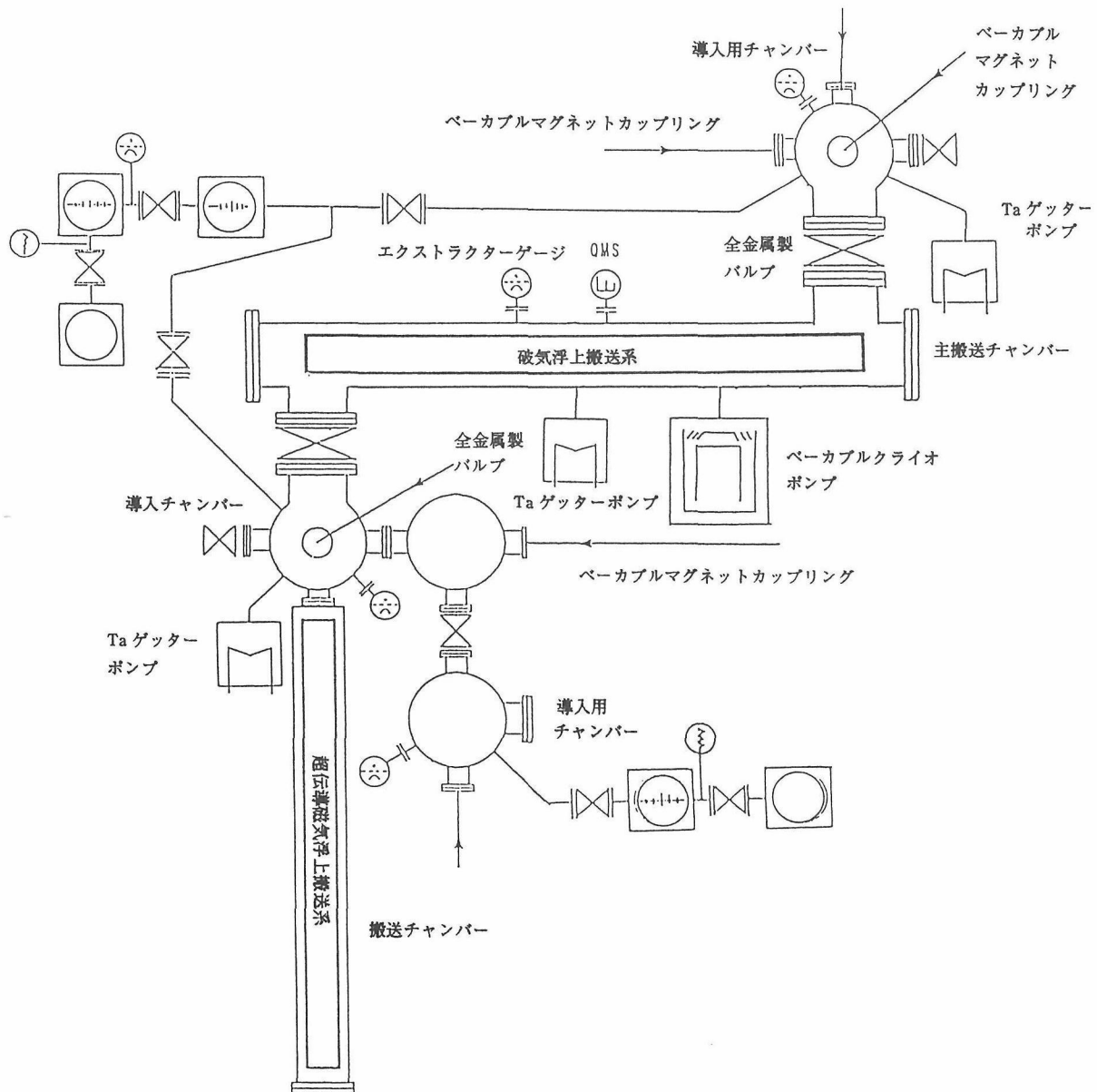


図3 システムの排気系統図

界腐食が起こりにくいという2点である。チャンバー内壁の表面処理としては表面切削、及び、電解研磨(燐硫酸系)処理を行った後450℃で真空脱ガス熱処理を行った。

メインチャンバーとイントロチャンバーを仕切る隔離バルブとしては圧空式全金属製ゲートバルブを用い高温ベイクングとガス放出の低減を図った。このバルブによりメインチャンバーの極高真空空間がイントロチャンバーの超高真空空間から分離される。

真空排気システムとしては、図3のシステムの排気系統図に示すようにメインチャンバー用としては、ベイクブルクライオポンプ(排気速度: $1 \text{ m}^3/\text{s}$)、及び、タンタルゲッターポンプ(排気速度: $1 \text{ m}^3/\text{s}$)を採用した。このクライオポンプはクライオパネルの冷却器と冷凍機を完全分離した冷却機構によりパネル本体を200℃でベイクングすることができるためポンプからのガス放出が低減され極高真空領域でも高い排気特性が維持できる²⁾。タンタルゲッターポンプはシュラウド容器とこの容器内に組み込んだ小型の電子銃と高融点金属のタンタルのボール型ターゲットから構成され、電子線照射によりタンタルボールを瞬間蒸発させて容器壁全面に被覆することができるため優れた真空排気特性が得られている³⁾。イントロチャンバー用として同タンタルゲッターポンプとタンデム型ターボ分子ポンプ(排気速度: $0.5 \text{ m}^3/\text{s}$ と $0.2 \text{ m}^3/\text{s}$ の2台を直列排気)を採用した。ターボ分子ポンプを直列に配置したのは水素に対する圧縮比を増大させることにより排気性能を向上するためである⁴⁾。

雰囲気圧力の測定は超高真空域まではBAゲージで行い極高真空領域では高感度のエクストラクターゲージを用いた。また、真空中のガスの分析にはガス放出を少なくするためにイオン源が分離された四重極質量分析器を用いた⁵⁾。

2. 3 長距離搬送装置

極高真空に対応できる搬送機構として、磁気浮上式の搬送システムが注目されている⁶⁾。この搬送の様式は、電磁気の力を利用して試料を運ぶ移動子を浮上させ、この浮上した移動子をリニアモーターなどの駆動機構によって浮上走行させるものである。したがって、駆動時には摩擦や摩擦をともなう接触箇所が全く存在しないため、超清浄な極高真空環境や基板表面を損なうダスト粒子の発生やガス放出がほとんど起こらないものと期待できる。図4に試作した磁気浮上型搬送装置の写真を、また、この搬送装置の真空容器内での配置模式図を図5に示す。写真は大气中で浮上走行試験を行なっている時に撮影したものである。本搬送装置は、4基の固定子と1台の移動子とから構成される。移動子は、2基以上の固定子上にあり、固定子の発生する電磁力によって空中に浮上し、リニアモーター(同期型)により直線走行させることができる。リニアモーター方式を採用する理由は、長距離搬送をめざしたシステムのユニ

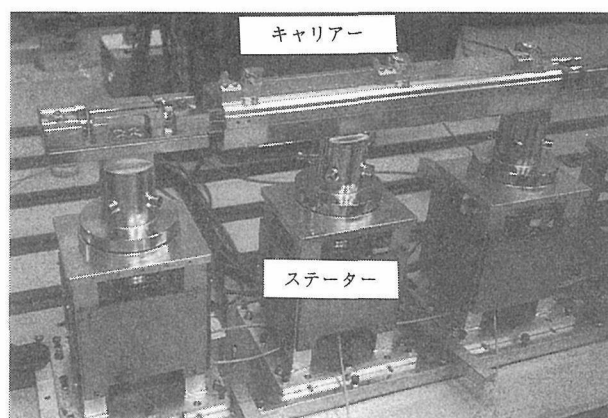


図4 リニアモーター式磁気浮上型搬送装置

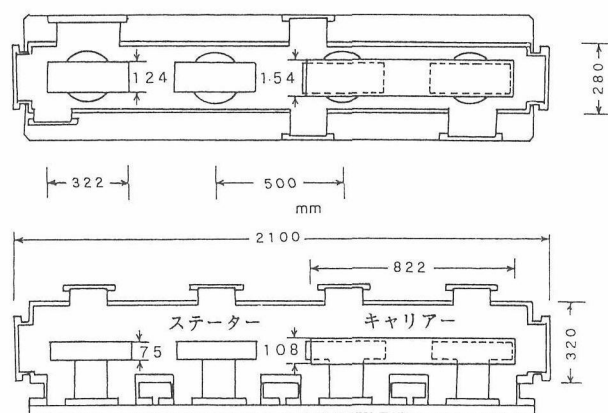


図5 磁気浮上搬送装置の真空容器(メインチャンバー)内の配置図

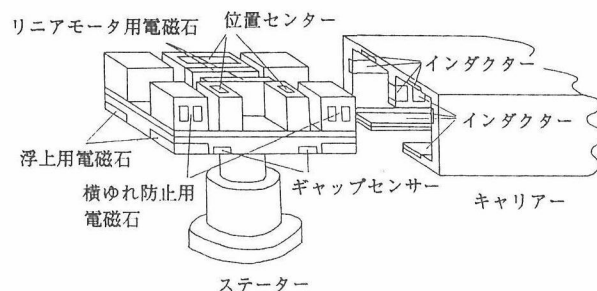


図6 磁気浮上搬送装置の固定子と移動子の構造図

ット化を行なうので、フランジ、及び、ゲートバルブなどの連結部分を通過するのが容易であるからである。移動子を磁気浮上させる方法としては常伝導吸引方式を用いた。吸引方式として必要な磁力を得る方式には、永久磁石と電磁石を併用することにより省電力、及び、小型化も考えられるが、高温でのベイクングによる磁力などの特性変化の恐れがあるために電磁石のみで操作することにした。

図6に固定子と移動子の構造図を示す。固定子は

SUS316L ステンレス鋼製容器で円柱に支えられる。固定子は、移動子を浮上直線走行させるための各機能を有する容器ブロックから構成される。固定子は、電磁石による発熱（約50W）を押える冷却盤容器をはさんで、底部には浮上用電磁石を内蔵する容器が、また、固定子側面には、横方向のずれ制御用電磁石を内蔵する容器が、さらに、上部中央にはリニアモーター内蔵容器が配置される。電磁石や配線類は、容器内に密閉し、また、各容器は冷却盤上に固定した。冷却盤は、SUS316L 鋼製容器で、支持円筒内に設置した銅製配管を接続してこの槽に冷却水を循環させ、固定子を冷却した。極高真空中から遮蔽される固定子内空間は、ロータリーポンプで排気することで固定子の各容器壁にかかる圧力差を小さくした。固定子は組み立て後、表面電解研磨処理（燐硫酸系）を行なった。

磁気浮上リニアモーターによる移動子走行を安定に行なうために、浮上間隔を保持するためのギャップセンサー、走行中の速度、及び、その位置を検出する位置センサーを固定子内に設置した。浮上高さを監視するギャップセンサーとしては先に述べた磁気誘導型センサーを用いた。

移動子には、けい素銅板を誘導子として用い、その表面はニッケルめっきを施してガス放出を少なくした。けい素銅板については、リニアモーター用、浮上用、横方向制御用、及び、各センサー用の計7枚を移動子の固定子側表面に配置した。また、突発的な停電に対処するために無停電源を配置した。この補助電源の緊急作動により、走行中に停電しても移動子が緩やかに停止後着地するため、落下の衝撃による装置の損傷の危険性を回避することができる。

磁気浮上型搬送装置の移動子と固定子をメインチャンバー内に設置した。図7に示すように4基の固定子がチャンバー底部のベースプレートに取り付けられ、このプレート上にメインチャンバー本体がかぶさり、移動子を挿入して搬送装置となる。移動子、及び、固定子など極高真空中に設置される機器類については、すべて SUS316L ステンレス鋼製の容器内に設置し、継ぎ目や接合部は溶接で完全に密閉することにより放出ガスの低減を行なった。また、浮上している移動子から試料を取りこれをイントロチャンバー内の搬送装置へ円滑に受け渡しするための試料上下移動機構としてホイスト機構を2基チャンバー内ベースプレート上に設置した。

窒素ガスでメインチャンバー内を大気圧までパージし、タンデム型ターボ分子ポンプで1時間荒引き排気した後、そのまま真空排気しながらシステム全体を約150℃でベイクングを67時間行なった。ベイクング終了後、ベイクアップ用クライオポンプを運転し始めるとともにタンタルゲッターポンプを随時作動させ、最後に液体窒素をゲッターポンプのシュラウドに充填することによって、168時間後に 3.8×10^{-9} Pa に至り、さらに100℃のソフトベイクをおこなうことによって排気開始後約300時間後には 9×10^{-10} Pa が

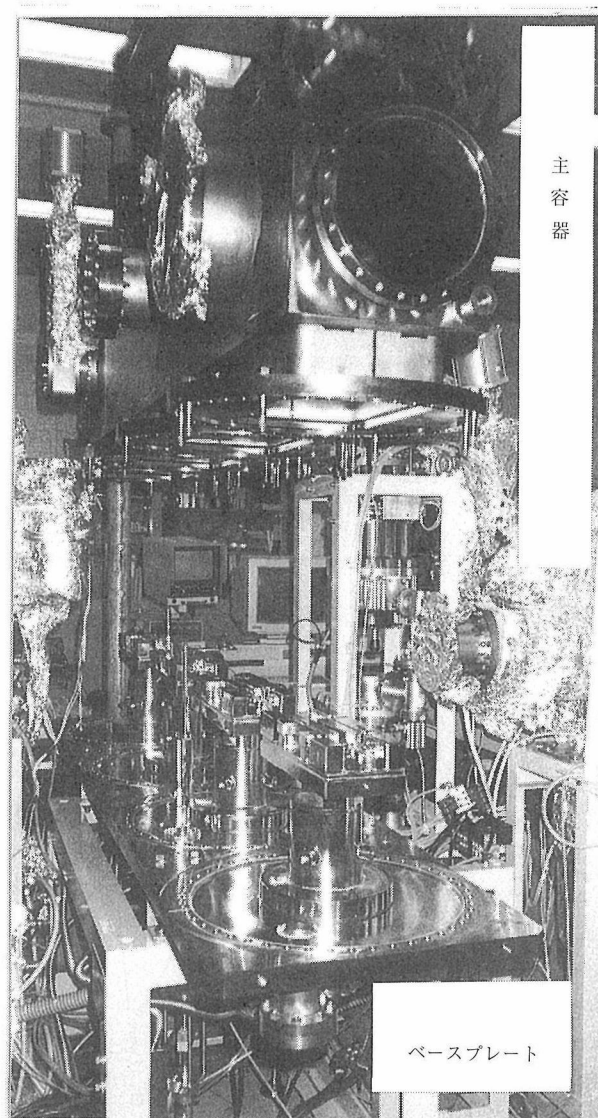


図7 ベースプレートに設置した4基の固定子

得られ、極高真空領域に到達することができた。この排気曲線を図8に示す。質量分析器を作動させると真空度が 6.6×10^{-9} Pa と一桁近く劣化したが、これは、残留ガス分析の結果、質量数の $m/e=2$ の H_2 ピークの強度 (1.1×10^{-9} A) に次いで大きいピーク (1.8×10^{-10} A) が $m/e=18$ の H_2O であることが観察されたことから、イオン源による加熱で局所的なガス放出が生じたものと考えられる。

搬送装置の真空中での主な浮上搬送性能としては、浮上ギャップは1.5mm 以内、走行速度は1 cm/s ~ 5 cm/s 可変、停止位置精度は ± 0.5 mm 以下、走行距離は1 m 以上、最大積載量は100g、試料形状は、直径1 インチ ϕ 以内、厚さ10mm 以下で、規定重量以内であれば計3 個まで搭載可能であった。

2. 4 短距離搬送装置

本線メインチャンバー内に基板を導入するための短距離

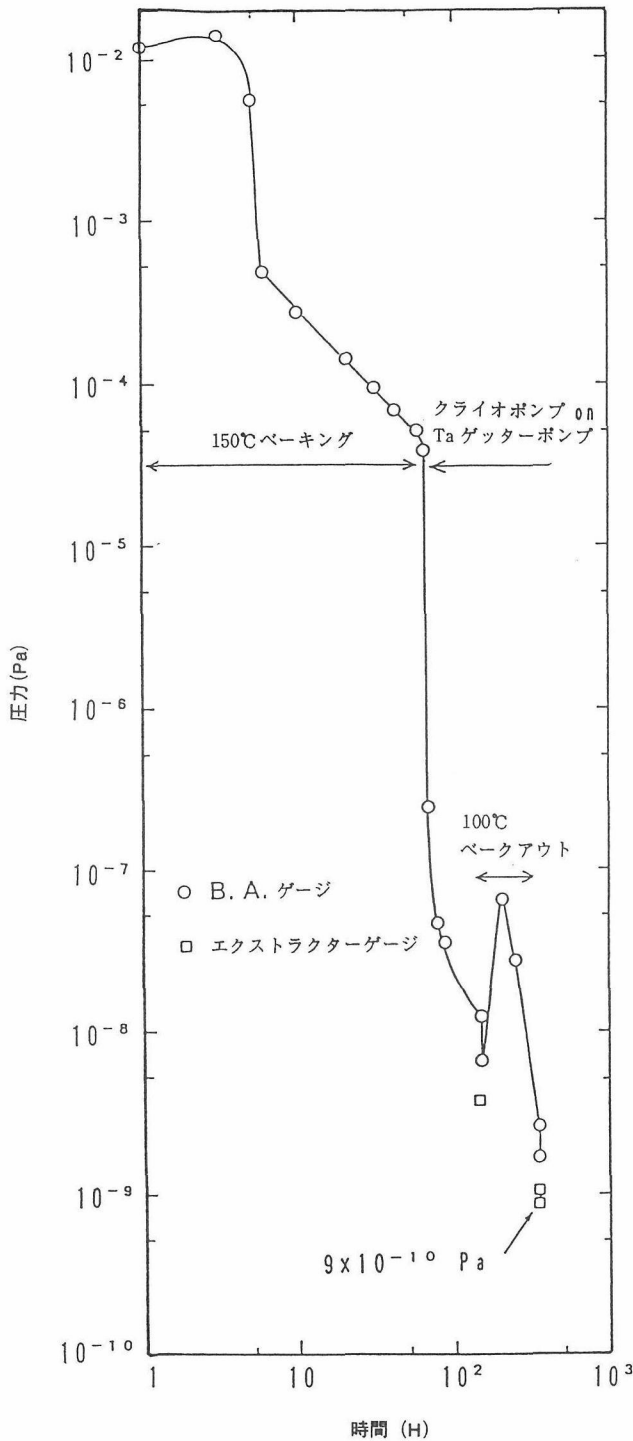


図8 メインチャンバーの真空排気曲線

用の小型無接触搬送装置の開発を試みた。既設の大型極高真空装置のメインチャンバーは、薄膜作製装置や表面分析装置など各装に接続するためのイントロチャンバーが設置されており、このイントロチャンバーからメインチャンバー内に基板を出し入れする搬送装置として超電導磁気浮上型の搬送装置を検討した。この搬送装置は、酸化物超電導体と永久磁石を組み合わせることにより、永久磁石を取り

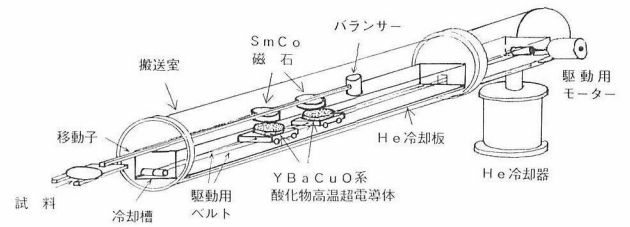
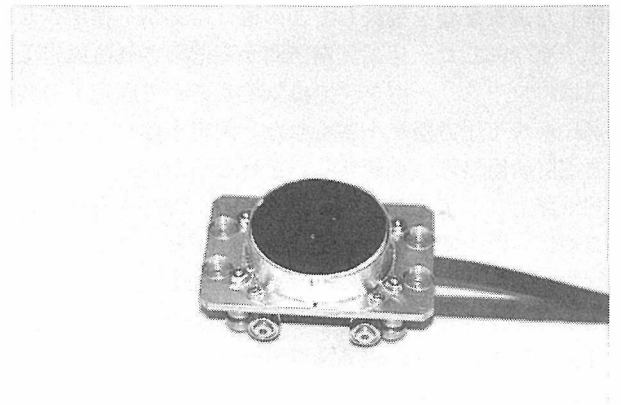


図9 酸化物超電導体を用いた磁気浮上搬送装置の構造模式図

図10 酸化物超電導体 (YBa₂Cu₃O_{7-x})

付けた移動子を超電導体が浮上させるもので、超電導体特有の完全な反磁性を示すマイスナー効果と磁束を固定するピン止め効果を利用して移動子を空中に浮上したまま搬送させることができる。このため、電磁石を用いた常電導磁気浮上に比べて、浮上高を制御したり振動を防止したりするための制御装置などを必要とせず、装置本体が小型化できる。

試作した搬送装置は、図9に模式的に示すように、搬送チャンバー（直径20cmφ、長さ140cmの円筒型チャンバー）の内壁面から隔離された冷却槽、及び、この槽の上部に設置するアーム状の移動子から構成され、移動子下部に磁石（φ41mm×6mm）が50cmの間隔で2個取り付けられ、移動子の一端には基板ステージ（φ41mm）が搭載できるフォークが取り付けられている。冷却槽内に設置する酸化物高温超電導体として部分熔融法により作製したYBa₂Cu₃O_{7-x}（φ45mm×15mm）を用い、図10に示すようにこの超電導体を2台の台車に取り付けた。また、移動子側に取り付ける永久磁石としてサマリウムコバルト（SmCo）を用い、冷却された超電導体によって、永久磁石が取り付けられた移動子が冷却槽上空に浮上固定される。図11に搬送チャンバー内の搬送装置の写真を示す。冷媒として減圧したヘリウムガス（ガス圧約1kPa）を超電導体を配置した冷却槽内に充填することにより、超電導体を選

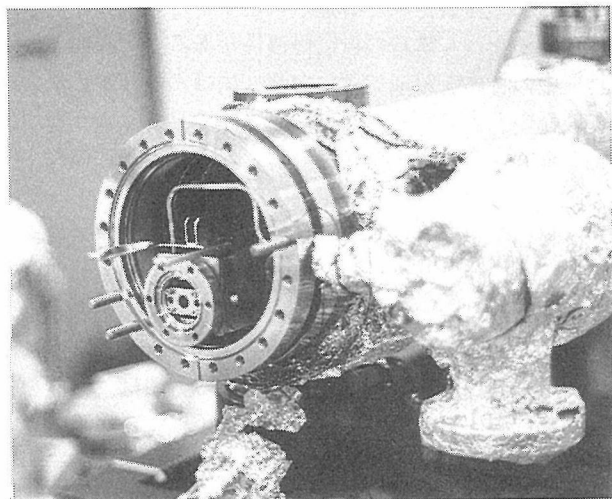


図11 超電導搬送装置の断面写真

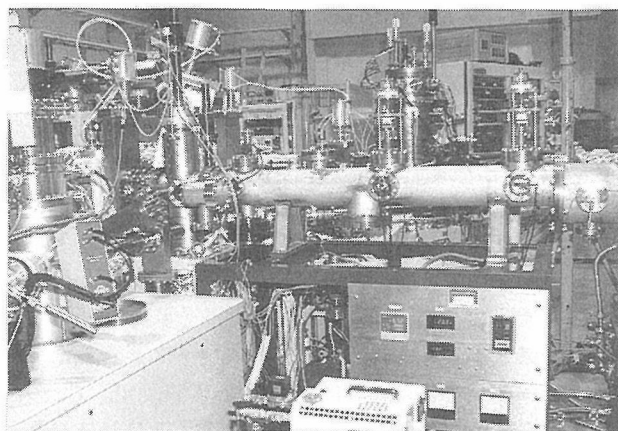


図12 超電導搬送装置の全体写真

移温度の90K 以下まで冷却した。移動子の往復走行は、超電導体を取り付けた台車を冷却槽内で外部駆動ベルトを用いて機械的にモーターで駆動することにより行なった、

超電導磁気浮上型の搬送装置を図12に示すようにイントロチャンバーに接続し、タンデム型ターボ分子ポンプ排気システム（排気速度： $0.5\text{m}^3/\text{s}$ 、および、 $0.19\text{m}^3/\text{s}$ ）により搬送チャンバーを排気しながら 120°C でベイクングを行い、搬送チャンバー内が 10^{-8}Pa 台まで到達した後、冷却槽内の超電導体をHe ガスで冷却し、SmCo に対して12mmの間隔で磁束を超電導体に入れ込むことによって、冷却槽上空5 mmの高さに浮上させることができた。移動子に重さ約50gの基板ホルダーを搭載させた場合には、その浮上高度はおおよそ3 mm となり、ほぼこの高度を保持しながら約75cmの距離を速度約3 cm/sec で往復走行させることができた。

2. 5 搬送特性

試料を浮上搬送させて受け渡しを行う操作として、超電導磁気浮上型の搬送装置内のステージから常電導磁気浮上

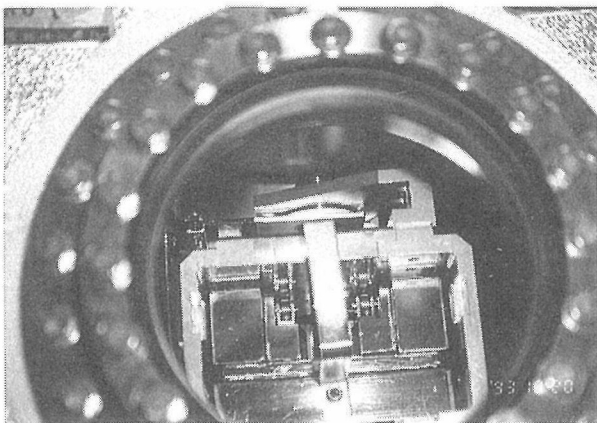
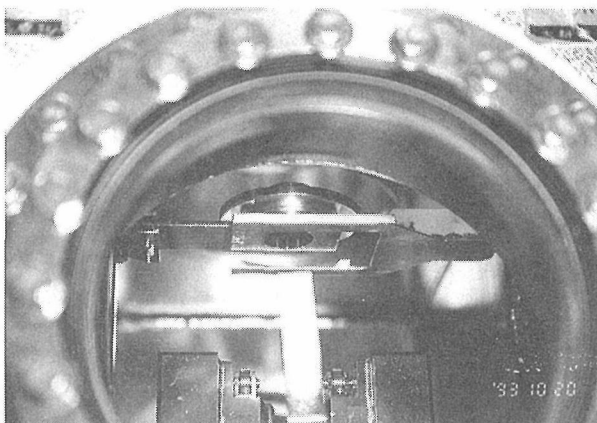
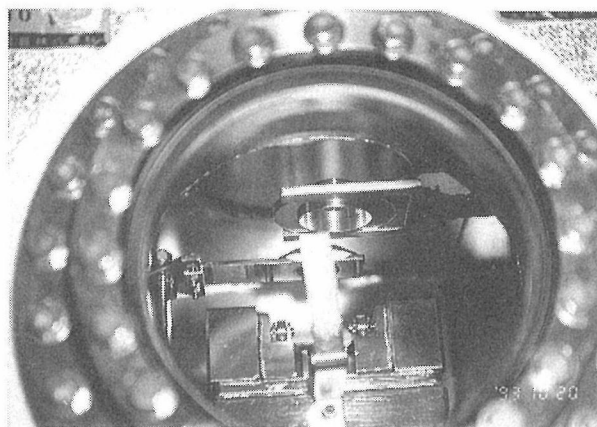


図13 ホイスト機構による試料の受け渡し

型の搬送装置内のステージまでエアシリンダ式ホイスト機構を介して試料を受け渡すことを試みた。超電導磁気浮上型の搬送移動子から常電導磁気浮上型の搬送移動子へ試料を受け渡しする際に図13に示すホイストによる受け渡し機構を採用したのは、浮上している移動子間での直接受け渡しは、現状の浮上搬送システムでは精度上容易ではなく信頼性に乏しいために受け渡し操作を確実に行うためである。この搬送操作の間の圧力の変動を図14に示す。ホイストの上下駆動時のみ若干圧力上昇が観察されるが超電導磁気浮上型の搬送、および、常電導磁気浮上型の搬送のいづ

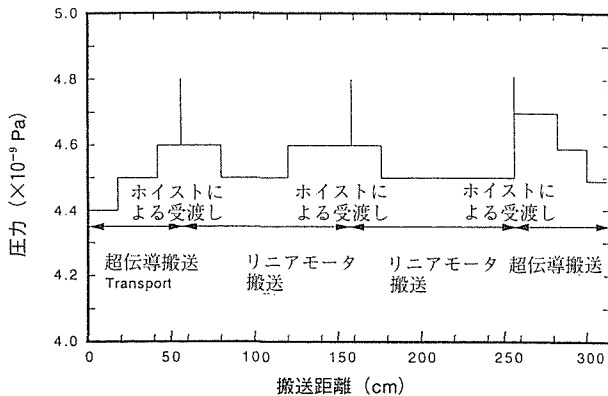


図14 試料搬送操作時の圧力変動

れの駆動様式においても、圧力変動は 10^{-10} Pa以下の極高真空圧力域の圧力変動以下に止まっているがわかる。

2. 6 小 括

極高真空中で試料を浮上搬送させるシステムとして、常電導磁気浮上型の長距離用搬送装置、および、超電導磁気浮上型の短距離用搬送装置を開発し、この2方式の搬送装置を試作した大型極高真空システムに組み込んで、ダストの発生やガス放出を起こさず 10^{-10} Pa以下の極高真空圧力域の圧力変動以下で浮上走行させることに成功した。さらに、超電導磁気浮上型の搬送装置内のステージから常電導磁気浮上型の搬送装置内のステージまでエアシリンダ式ホイス機構を介して試料を受け渡すことができた。したがって、このように極高真空一貫プロセスの構築に成功したことにより、極高真空中で一貫した操作、特に、原子レベルで操作して新材料を開発していく環境が現実のものとなった。

3 超清浄真空空間における極微構造物質の作製とその特性

3. 1 はじめに

真空中で特定の微細な構造を作製するには大きく分けて、原子1個1個を並べて作製する方法と、ある特定の条件を与えた後自然に起こる構造変化を利用して作製する方法の2つがある。原子1個1個を並べて作製する方法では、原理的に任意の構造を作製することが可能であるが、エネルギー的に不安定な状態にある場合、数十K程度の熱振動のエネルギーでも作製された構造が壊れてしまうことがある。一方、ある特定の条件を与えた後自然に起こる構造変化を利用して作製する方法では、どんな構造でも作製できるというわけには行かないが、エネルギー的にかなり安定な構造が比較的短時間で簡単に作製できる。本研究では、当研究所の独自性の高い方法である、自然に起こる構造変化を利用して作製する方法により、有用な機能を持つ微細構造の作製を試みた。

自然に起こる構造変化を利用して作製する方法の利点の

一つとして、作製された構造が再生するということが挙げられる。すなわち構造の自己修復性がある。‘表面’という物質中の特異な領域では、内部にはほんの僅かしか含まれていない元素でも表面を覆い尽くしてしまうような現象が見られる。この現象は表面偏析・表面析出と呼ばれ、特定の条件下では、特定の表面構造を繰り返し生じる。ここで扱っている超清浄真空空間は、表面への残留ガスによる汚染が極力排除された空間ということで、汚染されていない‘真’の清浄表面における表面自由エネルギーの利得に駆動された新しい自発的变化が期待される。このように清浄表面の表面自由エネルギーを制御する方法は、機能を持つ構造を創製するためだけでなく、吸着による薄膜のたわみを利用したマイクロアクチュエーターなど機能の発現にも利用できると考えられる。

以上のような観点から、薄膜上の偏析を利用した構造の創製とその特性について研究を行った。特にCu基板上にTiを蒸着した試料を超清浄真空空間中で加熱して、Ti膜上にCu原子が規則正しく並んだ構造を作製し、電界電子放出特性に関連する性質を評価した。

3. 2 実 験

純度99.99%以上のCu, Ti, Nb板を10mm×10mm×1mmに切り出し、エメリー紙、ダイヤモンドペーストで研磨し、最終的に粒径0.25μmのダイヤモンドペーストで研磨後、アセトン中で超音波洗浄したものを基板とした。これらの基板上に、Ti, Nb, Cuの中で、それぞれ基板と異なる種類の金属を約1μmの厚さにスパッタ蒸着した。スパッタターゲットには純度99.9%以上のTi, Nb, Cuの円板を用い、400Wの高周波を用いてマグネトロンスパッタ蒸着を行った。スパッタガスには0.53Paのアルゴンを用い、成膜速度は約0.8~2.4nm/sとした。蒸着中は基板の加熱は特に行わなかった。

電子分光分析装置中に蒸着試料を導入し、真空中で加熱しながら試料の表面組成をオージェ電子分光法またはX線光電子分光法により観察した。一定温度に加熱しながら表面組成変化を観察する場合にはオージェ電子分光法を用い、素早く設定温度に到達しかつ温度制御の応答の早い背面電子衝撃法により加熱した。結合エネルギーの測定はX線光電子分光法を用い、この場合はマニピレータのヒーターが輻射によって試料ホルダーを加熱し試料はホルダーからの熱伝導によって加熱される傍熱方式で加熱した。オージェ電子分光法では、試料温度は試料にスポット溶接した熱電対により測定した。X線光電子分光法ではマニピレータのところにある熱電対により測定したが、実験終了後に試料にもう一対の熱電対をスポット溶接して、試料温度とマニピレータの熱電対との温度相関を求めた。

表面組成は、オージェ電子分光法の場合は電子線の加速電圧3kV、モジュレーション6eV微分モードで測定した。X線光電子分光法の場合は励起源としてMgKαを用いた。

純元素のオージェピーク高さまたは光電子ピーク面積を基に相対感度を決定して、次式により表面濃度を計算した。

$$C_i = \frac{I_i/f_i}{\sum_k (I_k/f_k)} \quad (1)$$

ここで、 C_i は元素 i の表面濃度、 I はオージェ電子または光電子の強度、 f は相対感度である。

結合エネルギーの値は文献(7)を用いて較正した。

3. 3 結果及び考察

3. 3. 1 薄膜上の偏析を利用した構造の創製

Cu, Ti, Nb を用いると 6 種類の基板-薄膜の組み合わせができる。それぞれの組み合わせについて、試料を真空中で加熱しながら表面組成を観察した。その結果、基板元素が薄膜表面へ偏析する場合と偏析しない場合があることが明らかになった。基板元素が薄膜表面に偏析する場合には、以下のような挙動が共通して観測された。一定温度で加熱しながら表面組成を観測していると、試料温度が設定温度に達したときには基板元素は観測されないが、その後基板元素が表面に現れ加熱時間とともにその表面濃度が増加して、ある一定の濃度で飽和した。試料温度が設定温度に達してから基板元素のピークが観測されるまでの時間を拡散に要する時間 t 、薄膜の膜厚を拡散距離 x とすると、拡散係数 D は近似的に次式で求めることができる。

$$D = \frac{x^2}{2t}$$

設定温度を変えて t を測定すると、拡散係数の温度変化を求めることができ、拡散の活性化エネルギーが求まる。表 1 には、6 通りの組み合わせにおいて基板元素の薄膜表面への偏析が見られたかどうか、偏析が見られた場合の飽和濃度、拡散の活性化エネルギーをまとめた。本実験の場合の拡散の活性化エネルギーは、希薄合金を用いて測定されたバルク中の拡散の活性化エネルギー⁷⁾の約 60% である。

3. 3. 2 Ti 膜/Cu 基板における偏析構造

表 1 に見られるように、この試料では Cu の偏析が観測され飽和濃度は約 5 at% となった。720K と 700K での拡散係数を、希薄合金を用いて測定されたバルク Cu 中の Ti の拡散係数と比較すると、バルク中の値を 700K 付近に外挿した値に比べ、本実験における拡散係数は 3 桁程度大きく拡散が速く起こっていることがわかった。図 15 に示したのは、Cu 濃度が Ti 膜表面で飽和した後試料を室温に戻して測定した深さ方向の組成分布である。表面で観測された Cu は、極表面付近にのみ存在し、Ti 膜中には観測されなかった。図 16 には、試料を 710K に加熱したときの表面組成の変化、Cu 濃度が飽和した後室温でイオンスパッタして求めた深さ方向の組成変化、Ti が観測されなくなるまでスパッタした後再加熱したときの Cu 濃度の変化、を示した。このときのスパッタリング速度は約 0.001nm/s で、急激に組成の変化している 0.1ks のスパッタリング深さは 0.1nm に相当し、Cu は表面第一層にのみ存在していると推測される。再加熱した場合に第一回目の加熱時より早く飽和濃度に達していることから、図 15 において Ti 膜中に Cu は観測されないが検出限界以下の Cu が Ti 膜の粒界に存在していて、この Cu が表面に広がることによって表面組成が再生していると考えられる。

飽和濃度の温度依存性を調べた結果を図 17 に示す。710K から 850K の温度範囲で飽和濃度はほぼ 5 at% で一定であることがわかる。Cu の供給源は基板であるから、供給源が無くなったために Cu が飽和するのではなく、5 at%

表 1 Cu, Ti, Nb を用いた 6 種類の基板-薄膜の組み合わせにおける偏析挙動

膜	基板	偏析	飽和濃度 (at%) (AES)	活性化エネルギー (kJmol ⁻¹)	バルクの活性化エネルギー ^② (kJmol ⁻¹)
Nb	Ti	○	80	220	370
Ti	Nb	×	—	—	146
Cu	Nb	○	15	152	251
Nb	Ti	×	—	—	301
Cu	Ti	○	6	127	196
Ti	Cu	○	5	?	183

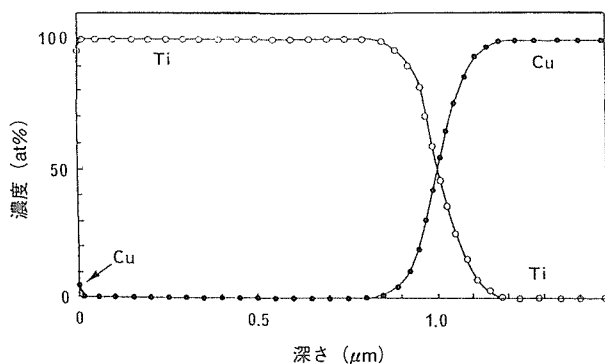


図 15 Ti 膜/Cu 基板を 720K で 420s 加熱した後のオージェ深さ方向分析

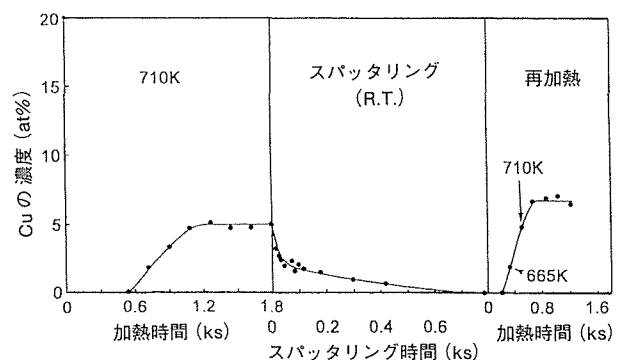


図 16 Cu に蒸着した Ti 膜の表面組成；加熱時、スパッタによる Cu の除去、710K へ再加熱時

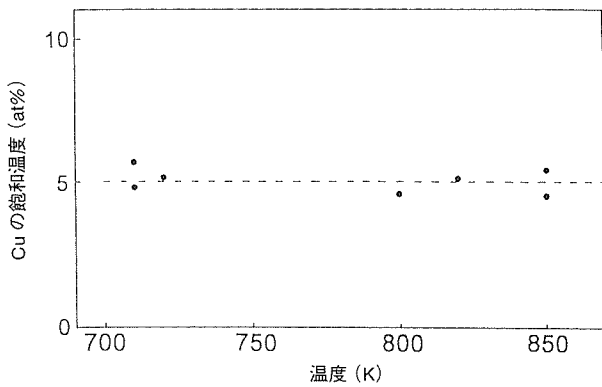


図17 Ti膜上でのCuの飽和濃度の温度依存性

だけTi上に存在するのがエネルギー的に安定だから飽和すると考えられる。このように表面濃度が特定の濃度で飽和する現象は、不純物として微量に含まれるSがバルクTi上に偏析する場合⁹⁾と同様である。本実験で用いたTi膜は強く(001)配向していることが、X線回折によりわかっているの、5 at%存在しているCuは規則正しい吸着構造をとっていると推測される。

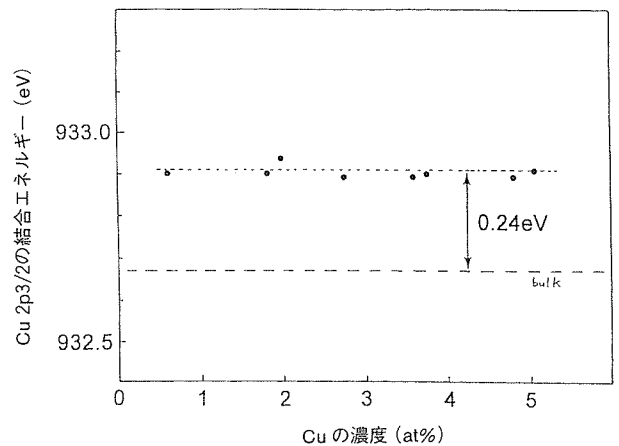
3. 3. 3 Cu偏析構造における電子状態

表2 Cuの結合エネルギー

	Cu2p _{3/2} (eV)
偏析Cu	932.91
Cu金属	932.67
CuF ₂	937.1 ¹⁰⁾

表2には、CuがTi膜上に偏析している時のCu2p_{3/2}の結合エネルギーを、純銅やフッ化銅のものと比較して示した¹⁰⁾。Ti膜上に偏析したときは純銅に比べ結合エネルギーが0.24eVだけ高くなっており、Cuに属する電子が少しTi側に電荷移動していると推測される。純銅中では銅原子はゼロ価、フッ化銅では+2価で存在していると考えられる。フッ化銅の化学シフトは4.4eVである。+2価の電荷移動で4.4eVのシフトという割合を偏析にも適用すると、0.24eVのシフトに対しては+0.11価の電荷移動ということになる。このような電荷移動が起こると、表面にプラスを真空側に向けた電気双極子モーメントが生じる。このような電気双極子モーメントが生じると、金属表面から電子を取り出すときに作用する鏡像ポテンシャルが低下して仕事関数が減少することが知られている。仕事関数と電界放出電流の間には、Fowler-Nordheimの関係というよく知られた関係があり、仕事関数が0.5eV減少すると電界放出電流は約1桁増加する。電気双極子による仕事関数の低下量は次式により見積もることができる。

$$-\phi = 4\pi enp, \quad p = q \cdot l$$

図18 Cu2p_{3/2}結合エネルギーの偏析Cuの表面濃度依存性

ここで、 e は電子の電荷量、 n は電気双極子の数密度、 q は電気双極子の電荷量、 l は電気双極子の長さである。この式は電気双極子間の相互作用が無視できる範囲で適用できる。Cu濃度が飽和するまでの範囲で結合エネルギーのCu濃度依存性を調べた結果が図18である。結合エネルギーは濃度によらず一定であり、Cuの状態に大きな変化は無いと考えられる。そこで、電気双極子間の相互作用は無視できるとし、上の式を用いて仕事関数の低下量を見積もった。まず、Cuの飽和濃度5 at%とTiとCuの原子半径から、 $n \sim 1.34 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、 $l \sim 0.128 \text{ nm}$ となる。したがって先に求めた $q \sim 0.11e$ を用いると、 $\phi \sim 0.64 \text{ eV}$ となる。先に述べたように、0.5eVの仕事関数低下で約1桁の電流の増加が見込めるので、ここで見積もられた変化量0.64eVは電界電子放出の増大に十分有用な値と考えられる。

3. 3. 4 偏析構造の雰囲気による制御

6種類の基板-薄膜の組み合わせにおいて、基板元素が薄膜表面へ偏析する場合と偏析しない場合があることを先に述べたが、これは基板元素の吸着により薄膜の表面自由エネルギーが低下するかどうかにより説明できる⁸⁾。したがって、加熱中の雰囲気からの気体の吸着によっても偏析挙動が変化することが期待される。ここでは、Ti膜/Cu基板において酸素吸着の影響を調べた。まず、ベース圧力 $2.6 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ の真空中で720Kに加熱すると、300s程度でCuが表面に現れ、1ks後にはほぼ飽和濃度5 at%に達した。一方、同じベース圧力の装置に $2.6 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ になるまでバリアブルリークバルブを用いて酸素を導入し、この雰囲気下で720Kに加熱したところ、7.2ks経ってもCuは表面に現れなかった。Ti膜/Cu基板を720Kで1.2ks加熱したときの微分オージェスペクトルを、酸素を導入しない時と導入した時とで比較したものが図19である。酸素を導入した場合には、Cuのピークが観測されず、酸素のピークが強くなっている。この結果から酸素導入という雰囲気制御に

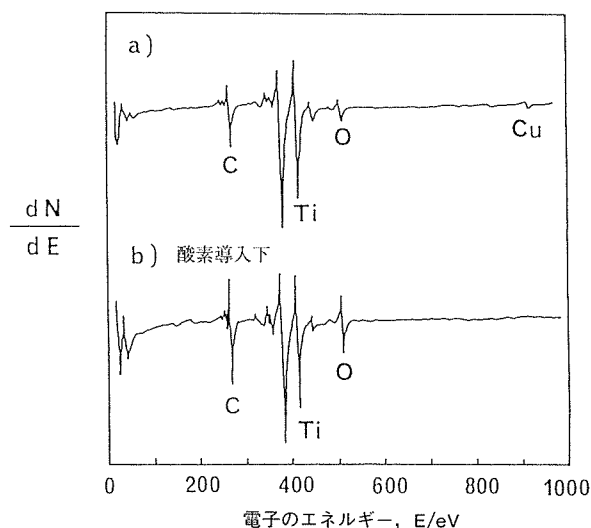


図19 Cu 基板上に蒸着した Ti を 720K で 1.2ks 加熱した後のオーグեսペクトル

a) 酸素導入なし b) 酸素導入あり

よって Ti 膜/Cu 基板における Cu の偏析構造の生成が制御できることが明らかになった。

3. 4 小 括

Cu, Ti, Nb を用いた 6 種類の基板-薄膜の組み合わせについて、試料を真空中で加熱しながら表面組成を観察した。その結果、基板元素が薄膜表面へ偏析する場合と偏析しない場合があり、偏析する場合には基板元素は薄膜表面で一定の飽和濃度をとることを明らかにした。Ti 膜/Cu 基板における偏析構造について詳しく調べ、飽和濃度は約 5 at% で、Cu 表面約 0.1nm すなわち表面第一層にのみ存在していると推測された。偏析層を除去した後の再加熱により、容易に飽和濃度に達することが明らかになった。また、710K から 850K 温度範囲で飽和濃度はほぼ 5 at% で一定で、偏析構造が熱力学的に安定な構造であることが判明した。酸素導入という雰囲気制御によって、Ti 膜/Cu 基板における Cu の偏析構造の生成が制御できることも明らかになった。

Cu が Ti 膜上に偏析しているときの $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ の結合エネルギーを純銅やフッ化銅のものと比較することにより、Cu から Ti への電荷移動量を見積った。電荷移動により生成する電気双極子による仕事関数の低下量を見積もったところ、約 0.64eV となり、1 桁以上の電界放出電流の増加が期待される。

4 結 言

次世代における新材料の創製をめざす材料開発研究では、物質の原子配列を単原子レベルで制御できるようになることが予想される。このため、超清浄空間である極高真空中で蒸着基板表面の清浄化、蒸着、加工、特性分析、性能評価

等の各操作を連続かつ一貫して行える極高真空一貫プロセスが必要であり、各操作を行う機器装置間を試料が自由に搬送できることが要求される。

試料を浮上搬送させるシステムとして、常電導磁気浮上型の長距離用搬送装置、および、超電導磁気浮上型の短距離用搬送装置を開発し、この 2 方式の搬送装置を試作した大型極高真空システムに組み込んで、ダストの発生やガス放出を起こさず極高真空圧力域の変動以下で浮上走行させることに成功した。さらに、超電導磁気浮上型の搬送装置内のステージから常電導磁気浮上型の搬送装置内のステージまでエア-シリング式ホイスト機構を介して試料を受け渡すことができた。したがって、このように極高真空一貫プロセスの構築に成功したことにより、極高真空中で一貫した操作、特に、原子レベルでの材料を取り扱う操作が現実のものとなった。

自然に起こる構造変化を利用して有用な機能を持つ微細構造を作製する試みとして、表面偏析・表面析出を利用する方法を検討した。超清浄真空空間では表面への残留ガスによる汚染が極力排除されており、汚染されていない‘真’の清浄表面における表面自由エネルギー利得に駆動された新たな自発的变化による構造形成が期待される。以上のような観点から、薄膜上の偏析を利用した構造の創製とその特性について研究を行い、基板元素が薄膜表面に一定の割合で存在する、熱力学的に安定な構造を作製することができることを明らかにした。Cu 基板上に Ti 膜を蒸着した場合には、Ti 膜上に Cu 原子が規則正しく並んで Cu から Ti へ電子が少し移動した構造が生成し、仕事関数が低下して大きな電界放出電流が得られると期待される表面が生成することを示した。また、Cu 原子が並んだ構造は雰囲気中の酸素の存在量により制御できることを明らかにした。この現象を利用すれば、電界放出電流の制御ができると考えられる。以上、超清浄真空空間を利用することにより、雰囲気制御を行って自発的な構造生成を制御し、機能性材料が創製できることを示した。

参 考 文 献

- 1) Y. Sugimoto, K. Akita, M. Taneya, H. Kwanishi, R. Aihara and T. Watahiki, Rev. Sci. Instrum., 62 (1991) 1828.
- 2) 松井豊, 由比和雄, 沈国華, 山川洋幸, 真空, 32 (1991) 37.
- 3) T. Okano, Jpn. J. Appl. Phys., 20 (1981) 213.
- 4) 引田和雄, 金子昭民, 琴浦貞行, 曾我美晋, 真空, 33 (1990) 163.
- 5) 渡辺文夫, 杉崎憲三郎, 石丸肇, 真空, 32 (1989) 40.
- 6) H. Yamakawa, I. Moriyama, Y. Minamigawa, Y. Maeba, T. Takematsu, M. Nishitaji, O. Fujiki, T. Asaishi and K. Koike, Vacuum, 41 (1990) 1843.
- 7) Anthony, M. T. and Seah, M. P.: Surf. Interface Anal., 6 (1984), 95.

- 8) Yoshitake, M. and Yoshihara, K.: Surf. Interface Anal., 18 (1992), 509.
- 9) Khan, I. H.: Surf. Sci., 48 (1975), 537.
- 10) Yoshitake, M. and Yoshihara, K.: J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995), 2407.

研究発表

(口頭)

- 1) Cu-Ti 系薄膜における速い拡散, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 90. 4
- 2) 金属薄膜中における高速拡散の駆動力, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会 90. 9
- 3) Nb 膜中の Ti の高速拡散現象に及ぼす膜作成法の影響, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会 91. 4.
- 4) 高速拡散により薄膜上に生成した表面層の構造, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 91. 10.
- 5) 表面析出した窒化ホウ素皮膜の摩擦特性, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本金属学会, 91. 10.
- 6) Rapid diffusion behavior in metal films and its thermodynamic consideration, Yoshitake, M. and Yoshihara, K., ECASIA91, 91. 10, Hungary.
- 7) 大型極高真空装置の試作, 土佐正弘, 中村明子, 吉原一紘, 日本真空協会, 91. 11.
- 8) ステンレス鋼の水素透過特性, 中村明子, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本真空協会, 91. 11.
- 9) 蒸着膜表面の潤滑性に及ぼす BN 析出の影響, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本表面科学会, 91. 12.
- 10) 金属薄膜上への異種金属原子の多層偏析, 吉武道子, 吉原一紘, 日本表面科学会, 91. 12
- 11) BN コーティングした膜の水素透過特性, 中村明子, 吉原一紘, 日本材料科学会, 92. 4.
- 12) BN コーティングしたステンレス鋼隔膜の水素透過特性, 中村明子, 吉原一紘, 日本金属学会, 92. 10.
- 13) ステンレス鋼隔膜の水素透過特性に及ぼす BN コーティングの効果とその膜厚依存性, 中村明子, 吉原一紘, 日本真空協会, 92. 10.
- 14) ステンレス鋼改質表面における真空中潤滑特性, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本金属学会, 92. 10.
- 15) Extremely High Vacuum System for Long-distance Transport, M. Tosa, A. Itakura and K. Yoshihara, IVC12/ICSS8, 92. 10
- 16) Development of Material Using Boron Nitride Surface Precipitation for Extremely High Vacuum System, M. Tosa, M. Yoshitake and K. Yoshihara, IVC12/ICSS8, 92. 10
- 17) 磁気浮上型極高真空搬送システム, 土佐正弘, 中村明子, 吉原一紘, 日本真空協会, 92. 10.
- 18) 極高真空対応型搬送システムの開発, 土佐正弘, 中村明子, 吉原一紘, 日本材料科学会, 93. 5.
- 19) 真空用ボールベアリングの表面改質, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本金属学会, 93. 10.
- 20) BN 処理ステンレス鋼隔膜の表面構造と水素透過特性, 中村明子, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本金属学会, 93. 10.
- 21) 磁気浮上型搬送機構を用いた極高真空一貫プロセスの開発, 土佐正弘, 中村明子, 吉原一紘, 日本真空協会, 93. 10.
- 22) BN 処理ステンレス鋼隔膜の水素透過特性, 中村明子, 吉原一紘, 日本真空協会, 93. 10.
- 23) 金属元素の偏析した表面の作製と偏析による仕事関数制御の可能性, 吉武道子, 吉原一紘, 日本真空協会, 93. 10.
- 24) 表面自由エネルギーを利用した薄膜表面偏析による低仕事関数面の作製, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 94. 3.
- 25) The hydrogen permeation properties and surface structure of born nitride-coated stainless steel membranes, A. Itakura, M. Tosa and K. Yoshihara, XHV94, 94. 4
- 26) Magnetic Levitation transport for XHV Continuous Process, M. Tosa, A. Itakura, M. Harada and K. Yoshihara, XHV94, 94. 4
- 27) 極高真空搬送システムによる試料の搬送と授受, 土佐正弘, 中村明子, 原田雅章, 吉原一紘, 日本真空協会, 94. 10.
- 28) 基板金属原子の蒸着金属薄膜上への拡散及び偏析と表面組成の自己回復, 吉武道子, 吉原一紘, 日本化学会, 94. 10.
- 29) 金属薄膜上への下地金属元素の拡散・偏析に与える拡散源の影響, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 94. 10.
- 30) 金属薄膜/薄膜/基板の系における界面エネルギー低下による偏析, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 94. 10.
- 31) Electric States of Segregated Metal Atom on Metal Surfaces and Potential Use for Field Emitter, Yoshitake, M. and Yoshihara, K., 41th AVS, 94. 10.
- 32) ステンレス鋼表面の BN 偏析相の構造と水素透過特性, 中村明子, 池田省三, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本表面科学会, 94. 11.
- 33) 極高真空搬送システムを用いたグラファイト表面の AES/AFM による in situ 分析, 土佐正弘, 原田雅章, 吉原一紘, 日本表面科学会, 94. 11.
- 34) 偏析を利用した電界放出電子源材料の表面組成の安定性, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 95. 4.
- 35) XHV 用材料としての BN 処理ステンレス鋼の表面構造と水素透過特性, 中村明子, 池田省三, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本真空協会例会, 95. 6.
- 36) 極高真空一貫プロセスによる試料搬送授受, 土佐正弘, 笠原章, 中村明子, 吉原一紘, 日本真空協会, 95. 6.
- 37) BN 処理ステンレス鋼の表面構造と水素透過特性, 中村明子, 池田省三, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本真空協会, 95. 6.
- 38) XHV Integrated Process with Magnetic Levitation Transports, M. Tosa, A. Itakura, M. Harada K. Kasahara and K. Yoshihara, XHV95, 95. 9.
- 39) Hydrogen Permeation Properties and Surface Structure of BN-Coated Stainless Steel Membrane, XHV95, 95. 9.
- 40) XHV Integrated Process with Magnetic Levitation Transports, M. Tosa, A. Itakura, M. Harada K. Kasahara and K. Yoshihara, IVC13/ICSS9, 95. 9.
- 41) Hydrogen Permeation Properties and Surface Structure of BN-Coated Stainless Steel Membrane, IVC13/ICSS9, 95. 9.

(誌上)

- 1) Cu 基板上に蒸着した Ti 膜と Cu との反応拡散, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 54 (1990), 778.

- 2) Ti 基板上に蒸着した Nb 膜上への Ti 薄膜の析出とそのゲッターポンプ作用, 吉武道子, 吉原一紘, 真空, 33 (1990), 198.
- 3) Nb-Ti 系における薄膜中の拡散挙動, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 54 (1990), 1013.
- 4) ステンレス鋼の水素透過特性に及ぼす BN コーティングの効果, 中村明子, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 55 (1991), 773.
- 5) 金属材料技術研究所の極高真空場ステーション構想, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 55 (1991), 773.
- 6) 蒸着膜中における Ti の高速拡散, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 55 (1991), 727.
- 5) Cu 膜/Ti 基板における薄膜中の拡散挙動, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 55 (1991), 773.
- 7) 長距離搬送システム用の大型極高真空装置の試作, 土佐正弘, 中村明子, 吉原一紘, 真空, 35 (1992), 325.
- 8) Nb-Ti 系薄膜の高速拡散挙動における膜の構造・組織の影響, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 56 (1992), 89.
- 9) Surface Segregation of Substrate Element on Metal Films in Film/Substrate Combination with Nb, Ti and Cu, Yoshitake, M. and Yoshihara, K., Surface and Interface Analysis, 18 (1992), 509.
- 10) Extremely High Vacuum System for Long-distance Transport, M. Tosa, A. Itakura, and K. Yoshihara, Vacuum, 44 (1993) 549.
- 11) 磁気浮上搬送システム, 土佐正弘, 中村明子, 吉原一紘, 真空, 36 (1993) 253.
- 12) BN コーティングによるステンレス鋼隔膜の水素透過の抑制, 中村明子, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 37 (1994), 240.
- 13) 極高真空中磁気浮上搬送システム, 吉原一紘, 土佐正弘, 日本金属学会報, 32 (1993) 811.
- 14) 表面処理によるガス放出の制御, 土佐正弘, 中村明子, 吉原一紘, 日本金属学会報, 32 (1993), 775.
- 15) 酸化物超伝導体を用いた磁気浮上型搬送装置, 土佐正弘, 中村明子, 原田雅章, 吉原一紘, 真空, 37 (1994), 305.
- 15) 極高真空一貫プロセス対応型表面原子間力評価装置の開発, 原田雅章, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 37 (1994), 244.
- 17) XHV Integrated Process with Magnetic Levitation Transports, M. Tosa, A. Itakura, M. Harada K. Kasahara and K. Yoshihara, J. Vacuum Sc Jp, 37 (1994) 789.
- 18) Hydrogen Permeation Properties and Surface Structure of Boron Nitride-Coated Stainless Steel Membrane, J. Vacuum Sc Jp, 37 (1994) 793.
- 19) 金属元素の偏析した表面の作製と偏析による仕事関数制御の可能性, 吉武道子, 吉原一紘, 真空, 37 (1994), 128.
- 20) 高速拡散による Nb 膜表面での基板 Ti の多原子層偏析, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 58 (1994), 768.
- 21) グラファイト表面での原子間力分布の観察, 原田雅章, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 38 (1995), 651.
- 22) 金属薄膜上における表面自由エネルギーに駆動された拡散・偏析と偏析表面の材料としての利用, 吉武道子, まてりあ, 34 (1995), 588.
- 23) XHV Integrated Process with Magnetic Levitation Transports, M. Tosa, A. Itakura, M. Harada K. Kasahara and K. Yoshihara, Vacuum, to be published.
- 24) Metal Segregation and its Potential Use for Field Emitter, Yoshitake, M. and Yoshihara, K., J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995), 2407.

表面の原子層制御と断層解析技術に関する研究

総合研究

第4研究グループ

吉原一紘^{*1}, 藤田大介^{*1}, 矢ヶ部太郎^{*1}, 一村信吾^{*2}, 田沼繁雄^{*3},

J. Toth^{*4}, J. Jeong^{*5}

要 約

表面での原子層レベルでの積層制御技術と、層構造の非破壊的な解析技術の開発を目指して研究を進めた。積層制御技術では、加熱偏析現象を使った単原子層成長制御の可能性を実証するとともに、低速活性ビームの表面反応を利用した欠陥生成の少ない層形成技術を開発した。新しい解析技術の開発では、高エネルギー分解能電子分光装置を試作し、角度分解スペクトルの測定とスペクトルバックグラウンドの解析を進めて電子散乱に関する基礎データを収集した。また広い角度にわたって角度・エネルギーの同時解析できる二次元分光器を開発し、トモグラフィー測定が現実的な時間で可能であることを実証した。これらの総合技術として新しい表面制御法と解析法の可能性を示した。

1. 緒 言

表面の原子層を任意に設計・制御して新しい機能の発現を目指す上で、超薄膜構造の作製技術と、作製された表層構造の原子組成及び原子配置の解析技術が必要になる。特に、上層の超薄膜層と下地層との相互作用の有無と発現される機能との相関を調べるためには、解析技術は非破壊的でなければならない。本研究は、原子層制御された超薄膜構造を作製するための要素技術を確立すると同時に、表面近傍で励起された電子が表面層で受けるエネルギー損失を全方位にわたって解析して、表面層の原子配列を可視化する新しい断層解析技術（Surface Electron Spectroscopic Tomography；SET）を開発することを目的とする。また、励起された電子が脱出の際に受けるエネルギー変化は、脱出を阻止する原子に応じて固有の値を持ち、これらの電子のエネルギー損失過程に関する基礎物性パラメータの測定は国際的にも要請が高いことから、そのデータベース化に関する検討も目標とする。

2. 研究方法

本研究の目標とする原子層制御技術の開発と非破壊断層解析技術の開発を進めてゆく上で、次の3つの開発項目、即ち、

- 1) 超薄膜構造の制御技術に関する研究
 - 2) 電子散乱基礎データベースの構築に関する研究
 - 3) 表面断層解析技術の開発に関する研究
- を掲げて研究を展開した。各項目の具体的な研究方法を以下に列記する。

2. 1 超薄膜構造の制御技術に関する研究

精密制御された分子線フラックスを利用して基板表面にエピタキシャル成長させる薄膜成長技術や、有機金属化合物を利用して原子層レベルの急峻な界面を持つ多層構造を作製する積層制御技術は、化合物半導体などの限られた物質系について確立されつつある。本研究では、これら分子線を利用する制御技術の導入を図って、超薄膜構造作製装置を整備するとともに、新たに次の2つの方法で積層構造制御の可能性を調べた。

①表面偏析を利用した層構造制御技術の検討
金属試料中の微量不純物である炭素や硫黄は、試料加熱により表面偏析を起こす。その加熱偏析条件の選択によっては、偏析する原子層数を任意に制御できる可能性がある。そこで本研究では、試料表面上の吸着物（COや有機分子など）の加熱分解・脱離によって単原子層グラファイトが形成できることが知られている¹⁾ニッケル単結晶をモデル試料に選び、その温度制御による層構造制御の可能性を検討した。

まず99.995%の純度を持つニッケル（111）単結晶中に、表面からの高温拡散（ 10^{-5} Paの真空状態で、温度1160K、312時間）によって炭素原子を注入して、0.5at%濃度の炭素を含む試料を作製した。この試料を加熱しながらX線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy；XPS）ス

^{*1} 現在：表面界面制御研究部

^{*2} 客員研究官（電子技術総合研究所）

^{*3} 客員研究官（ジャパンエナジー分析センター）

^{*4} STA フェロー（ハンガリー原子力研究所）

^{*5} 外来研究員（韓国産業科学研究所）

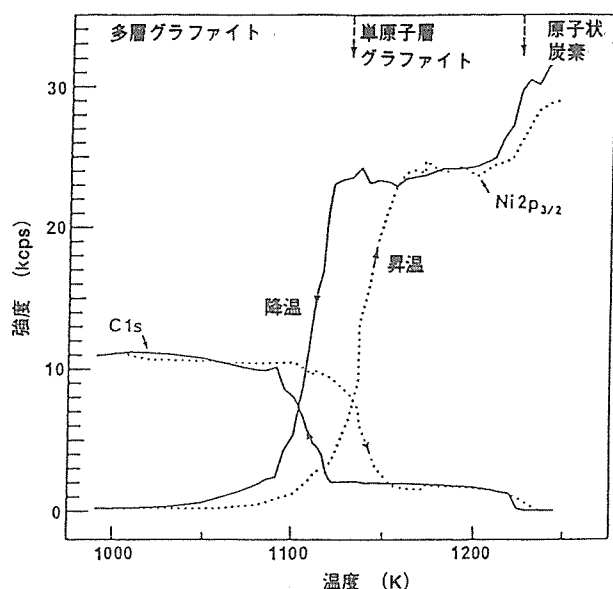


図1 Ni2p2/3 と C1s ピーク強度の試料温度依存性

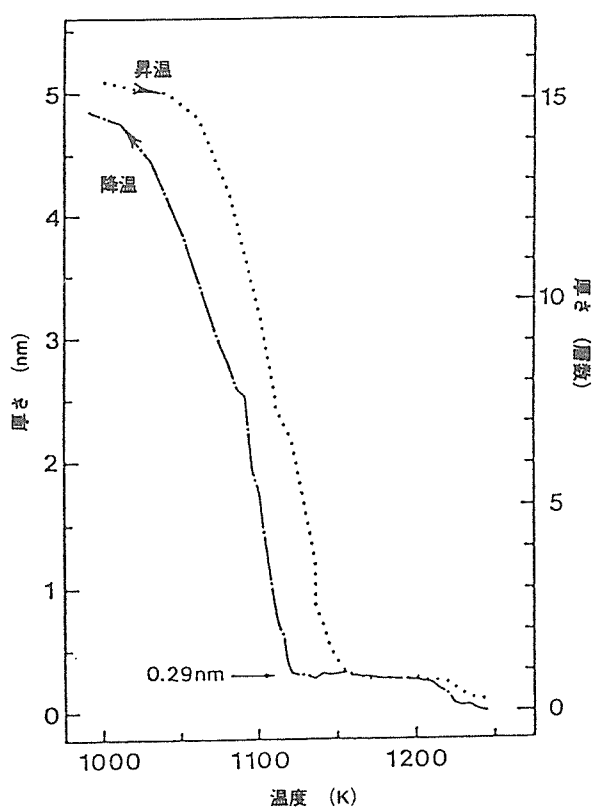


図2 偏析したグラファイト層厚の試料温度依存性

ベクトル強度を調べたところ、試料加熱温度により炭素 (C1s)、ニッケル (Ni2p2/3) のピーク強度が大きく変化した。その一例を図1に示す。温度上昇の過程と温度下降の過程でヒステリシス効果が存在したため、4本の曲線が現れている。これらはいずれもステップ状の変化を示し、1) 低温での多層グラファイト領域、2) 中間の単原子層

グラファイト領域、3) 高温での析出 (原子) 炭素領域、の存在を示唆している。

そこで、均一層成長を仮定して次の式、

$$I_{\text{sub}} = I_{\text{sub, pure}} \exp\left(-\frac{d_{\text{over}}}{\lambda_{\text{over}}(E_{\text{sub}}) \sin \theta}\right) \quad (1)$$

により各強度に対応する層の厚さを見積もったところ、図2の結果が得られた。ここに、 I_{sub} 、 $I_{\text{sub, pure}}$ はそれぞれ、グラファイト層のある場合、無い場合 (下地) のニッケルピーク強度であり、 λ_{over} はニッケル光電子のグラファイト中での非弾性平均自由行程、 θ は検出角である。中間温度領域では温度変化に対して一定の層厚を持っており、その厚さ d_{over} は0.29nm と、CO 吸着層からニッケル上に作られた単原子層グラファイトの厚さ $0.28 \pm 0.008 \text{ nm}^2$ と非常に近い。従ってこの結果は、加熱偏析による単原子層形成を裏付けるものと考えられる。同時に図2の結果は、精密な温度制御により、単原子層の整数倍の厚さを持つグラファイト層を形成できる可能性も示唆している。但しこの厚さの評価には、均一層成長を仮定していることに注意が必要である。

②活性ビーム反応を利用した層構造制御技術の検討
層構造制御による機能性材料・素子作製においては、酸化物薄膜や窒化物薄膜などの絶縁物薄膜の作製制御技術も必要性が高い。これらの薄膜層を分子線エビタキシー (MBE) 法により作製・制御する観点に立てば、シリコンなどの物質ビームと同時に酸素や窒素などのガスビームを供給しなければならない。その際、ガスビームの反応性が十分高く、供給したガス原子 (分子) 数だけ薄膜形成反応に寄与することが理想と考えられる。そこで本研究では、酸化物薄膜層の積層制御のための技術的検討を進めることを目標に、オゾンビームを使ったシリコン酸化物薄膜作製を検討した。

オゾンは活性な気体でありその酸化力は酸素分子に比べて極めて大きい。しかし高濃度のオゾンビームを扱う場合には、熱侵入や機械的振動に誘発される爆発の危険性、ならびに大気中への漏洩に伴う毒性に対する配慮が不可欠である。本研究では、これらの問題をエンジニアリング的に解決し、安定で高純度のオゾンビームを供給できる自作のオゾンビーム発生装置³⁾を利用して実験を進めた。この装置で供給できるオゾンの濃度は80%以上 (残りは酸素分子)、そのフラックス安定性は変動率 $\pm 2\%$ 以下である。まず、 7×7 の LEED パターン面を示す Si(111) 清浄表面にオゾンビームを供給し (導入圧力; $3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ (10 ラングミュア以下) または $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)、その露出量を変えながらシリコン (Si2p) の XPS スペクトルの強度変化を調べた。図3は観測されたスペクトル形状変化を示したもので、酸素ガスを供給 (但し試料温度は400℃に加熱) して得られたスペクトル変化も比較のために示している。

高分解能の XPS での報告例によると Si2p スペクトルにはサブオキサイドに対応したピークがあらわれる。各サブ

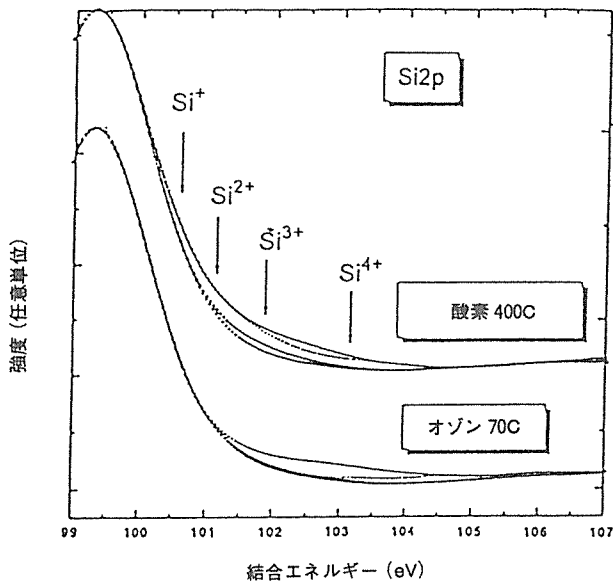


図3 オゾンと酸素の露出に伴う Si2p スペクトル変化

オキサイド SiO_x ($x = 1/2, 1, 2/3$) のエネルギーシフト量はバルク Si ピーク位置から 0.97, 1.80, 2.60 eV であり⁴⁾、図 3 ではその位置を矢印で示した。現有の XPS 装置はエネルギー分解能が不足しているため、各サブオキサイドピークはバルクのピーク上に重なって現れているが、酸素による酸化とオゾンビームによる酸化との間に顕著な差があることが判る。即ち、オゾン照射時には Si^{4+} に相当するピーク (SiO_2 ピーク) が主に増大するが、酸素照射時には Si^{+3} をはじめとするサブオキサイドピークが主に増大する傾向にある。これはオゾンビームを使用することで、完全性の高い (欠陥の少ない) 酸化物薄膜が形成できることを示している。

次に、清浄シリコン表面を水素で終端し、その水素終端面を介した酸化物薄膜形成の可能性を検討した。シリコンの水素終端面は原子レベルの平坦性を持つことが知られており、この平坦面を介した酸化プロセスが確立できれば、酸化物薄膜の層構造制御に大きく寄与できる。

図 4 は清浄シリコン (111) 表面を吸着量を変えながら水素で終端し、その表面へ室温下でオゾン照射した際の XPS による酸素強度の変化を示したものである。比較のため、同表面に酸素を露出した XPS 強度の変化も示す。オゾン/酸素照射に対し、いずれの場合も水素の吸着量の増加によって酸化が阻害されていく様子が判る。しかし、酸素照射の場合 3000 L の照射で酸化 (酸素吸着) が完全に抑えられるのに対し、オゾン照射の場合 3000 L を越えても酸化が進行している。

水素終端面は酸化にたいする保護膜として働き、酸素露出にたいする Si 表面の酸化反応性を、露出量に換算して 12 桁ほど抑えることが知られている⁵⁾。これは、酸素分子のシリコン表面での反応メカニズムに起因し、酸化反応の

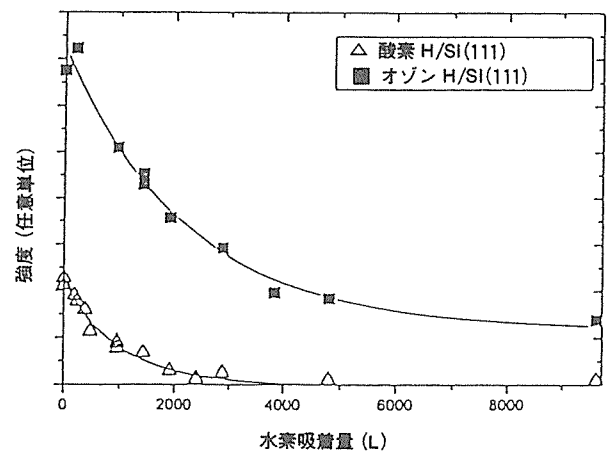


図4 水素終端シリコン表面へのオゾン/酸素露出による酸素強度変化

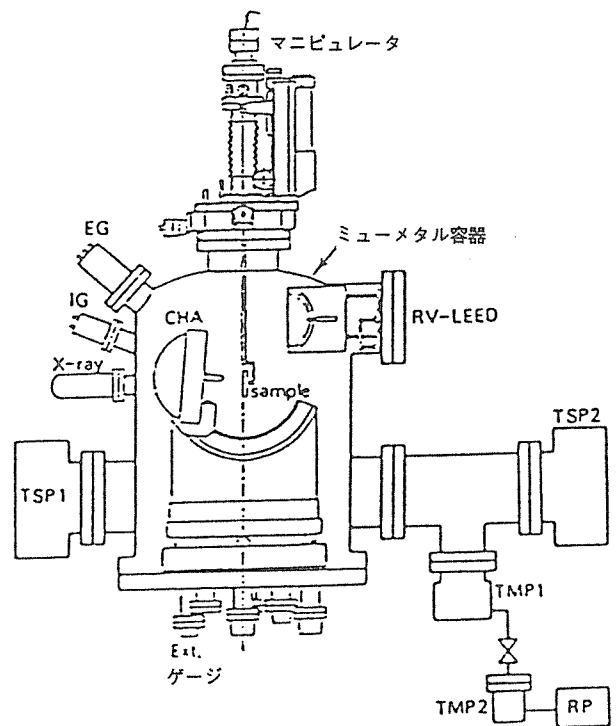


図5 試作した角度分解型電子分光装置の模式図

前駆体である二つの隣り合うダングリングボンドへの酸素分子吸着が阻害されるためと考えられている。これに対してオゾンの場合には常に余剰酸素原子が酸化反応に寄与できるため、水素終端面を介しても酸化反応を進行させているものと思われる。オゾンの酸化反応性は酸素分子に比べて 4~5 桁程度高く⁶⁾、これらの結果は低速活性ビーム反応を使った薄膜作製技術が、酸化物薄膜の積層制御技術として利用可能であることを示している。

2. 2 電子散乱データベースの構築に関する研究

固体中での電子の散乱パラメータに関するデータベース

の構築を進める上で、電子散乱を解析できる測定装置の開発を目指す実験的研究、ならびに測定スペクトルの解析を行うための電子散乱過程（弾性散乱・非弾性散乱過程）に関する理論的研究の両面から研究を展開した。

①実験的研究

電子散乱スペクトルの測定のため、高いエネルギー分解能を持つ電子分光装置を試作・開発した。図5は試作した装置の模式図で、角度分解電子分光器を基本としたものである。

分光器（VG Microtech 社：ARUPS10）は入射電子レンズ系を有する同心半球型（CHA）であり、高角度分解能（ $\pm 0.4^\circ$ ）と高エネルギー分解能（20meV）を有し、2軸ゴニオメータステージによって試料上の空間を移動できる。可動範囲は極角 100° 方位角 360° である。信号励起源として電子銃とマグネシウム X 線源を備え、表面清浄用のイオン銃と背面直視型低速電子線回折装置を備えている。

低速オージェ電子領域（100eV 以下）の角度分布測定を正確に行うため、磁気遮蔽能力を高める目的で、真空容器材料には厚さ 5 mm のミューメタル合金（Ni77Fe16Cu5.5Cr1.5）を採用した。これにより真空装置内の残留磁場は、地磁気の 1/100 以下（絶対値で約 4 mG 以下）に低減できた。排気系は、極高真空（ 10^{-9} Pa 以下の圧力）が達成可能なことを目的として、2 基を直列設置したタンデムターボ分子ポンプ（TMP1：300L/s+TMP2：50L/s）と 2 基のチタンサブリーションポンプ（TSP：1000L/s）とで構成した。到達圧力は、 9×10^{-10} Pa であった。

図6にこの分光装置を使って得た測定結果の一例を示す。これは、Fe(100) 試料に電子線を試料法線から測って66度の方向から入射（エネルギー1386eV）し、分光器を試料法線から 0, 15, 30, 45, 60, 70度にセットして測定した、弾性散乱ピーク近傍のスペクトルである。弾性散乱ピーク強度が検出角度により大きく変化し、固体内での電子の散乱において前方散乱の及ぼす効果が大きく現れることを示唆している。現在単結晶試料の高エネルギー分解能角度分解スペクトルの測定とそのデータベース化を進めている。

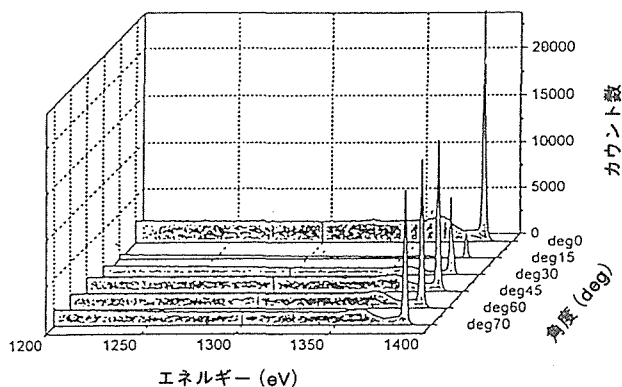


図6 Fe(100) 試料での角度分解スペクトル

②理論的研究

固体内での電子の散乱は、弾性散乱と非弾性散乱とに大別できる。前者は電子がエネルギー変化を受けず進行方向のみ変える散乱であり、後者は進行方向と同時にそのエネルギーも変化する散乱である。本研究ではそれらの散乱断面積（その逆数に相当する散乱から散乱までの平均移動距離；平均自由行程）を計算できる開発プログラムを用いて、各エネルギーの電子に対する各物質中での散乱パラメータを計算し、そのデータベース化を進めた。即ち、非弾性平均自由行程はエネルギー損失関数を用いる Penn のアルゴリズムを用いて計算し⁷⁾、弾性散乱の平均自由行程は Mott 散乱の断面積⁸⁾を用いて計算した。

更に表面近傍での電子エネルギー変化（非弾性散乱）を解析する上では、電子の非弾性散乱に及ぼす弾性散乱の効果をあわせて検討することが重要と考えられたため、弾性散乱を考慮した物理量である「実効的な非弾性平均自由行程」（有効非弾性平均自由行程；EIMFP）をモンテカルロ法をもちいてアルカリ金属（リチウム，ナトリウム，カリウム，ルビジウム），貴金属（金，銅，銀）などについて計算した。エネルギー範囲は50～2000eVである。計算では、有効非弾性平均自由行程はIMFPに弾性散乱に依存する係数を乗ずることで表現することができると仮定して、モンテカルロシミュレーション結果を次式

$$G(Z) = \frac{1}{\gamma\lambda} \exp\left(-\frac{1}{\gamma\lambda}\right) \quad (2)$$

によりカーブフィットしてその係数を求めた。この値は、弾性散乱効果により非弾性平均自由行程が通常使用している値よりもどの程度短くなるかを与えるパラメータであり（ γ が小さいほど短くなる），信号励起深さを正しく見積もる上で重要な量である。

表1 アルカリ金属に対する有効非弾性平均自由行程係数

元 素	γ 値			
	50	100	1000	2000
Li	0.97	0.98	1.01	0.99
Na	0.92	0.92	1.00	1.00
K	0.96	0.93	0.97	0.99
Rb	0.99	0.97	0.94	0.96

表1はアルカリ金属に対する γ の値を示したものである。電子のエネルギーが1000eV以上では γ は0.94以上であり、この領域では実用的には弾性散乱の効果を考慮する必要はないことを示唆している。エネルギーが100eV以下になると γ は0.92～0.93になり（NaとKについて），弾性散乱の影響が始めていることが判る。一方表2は銅，銀，金に対する同様な計算結果を示したものである。これらの元素では、100eV以上ではアルカリ金属などと同様にEIMFPの値を決定することができたが、50eVではMC法により計算した強度変化は指数関数的な減衰を示さず、

表2 金・銀・銅・Al, Si に対する有効非弾性平均自由行程係数

	γ 值			
元 素	50	100	1000	2000
Al	0.89	0.88	0.98	0.99
Si	0.91	0.97	0.95	1.00
Cu	0.85	0.86	0.91	0.95
Ag	—	0.88	0.90	0.94
Au	—	0.92	0.89	0.90

EMFP 値を決定することはできなかった。これは Au と Ag においては、50eV 付近では EMFP は IMFP の 3 倍以上と弾性散乱の寄与が非常に大きく、この影響で強度の距離に対する変化が指数関数からずれてくるため考えられる。

これらの表より、1) 弾性散乱を考慮すると非弾性散乱間の距離は短くなる、2) その割合は1000eV 以上ではおよそ20%程度以下である、3) これ以上両者の差が大きくなる場合は、電子の距離に対して指数関数的な減衰をしなくなり係数 γ は求めることができない、ことが結論づけられた。現在他の物質系にも計算を適用してデータベース化を進めている。

2. 3 断層解析技術の開発に関する研究

固体表面の非破壊断層解析手法を開発するため、本研究も、断層解析のためのスペクトルを実時間で測定するための装置開発と、測定スペクトルの解析（バックグラウンド処理）のための理論的検討の両面から研究を進めた。

①断層解析用二次元検出分光システムの開発

表面電子分光断層解析法 (SET 法) を行う上では、表面から飛び出てきた電子の角度・エネルギーを現実的な時間で解析する必要がある。散乱データベースの取得目的で作製した高エネルギー分解能角度分解電子分光装置は、狭い検出角についての測定を検出角度を徐々に変えながら繰り返し測定を行うもので、実時間で断層解析を行うためのスペクトル測定には使えない。そこで、広い放出角にわたって電子エネルギーを同時に分光できる、二次元電子分光検出システムを試作・開発した。図 7 は作製装置の模式図であり、基本的には、試料上の微小面積を励起するための電子ビーム源、試料から放出される二次電子の角度情報を各エネルギー毎に捕集する分光器、長時間に分析が及んでも試料汚染を引き起こさないための超高真空環境で構成される。層構造を持つ試料を MBE 法によりその場作製できるよう、装置には分子線源も備え、角度分解エネルギー分析器は成膜中は移動できる構造にした。

図8に分光器の概要を示す。これは球面鏡型分光器（島津：SAREES）を基本とするもので、試料面から放出される二次電子のうちの特定のエネルギーのものが、出力アパーチャーに放出角度情報を保ったまま集光される特性を持っている。しかし市販の分光器のままでエネルギー分解能が不十分であったため、阻止電位印加用の半球状電極を

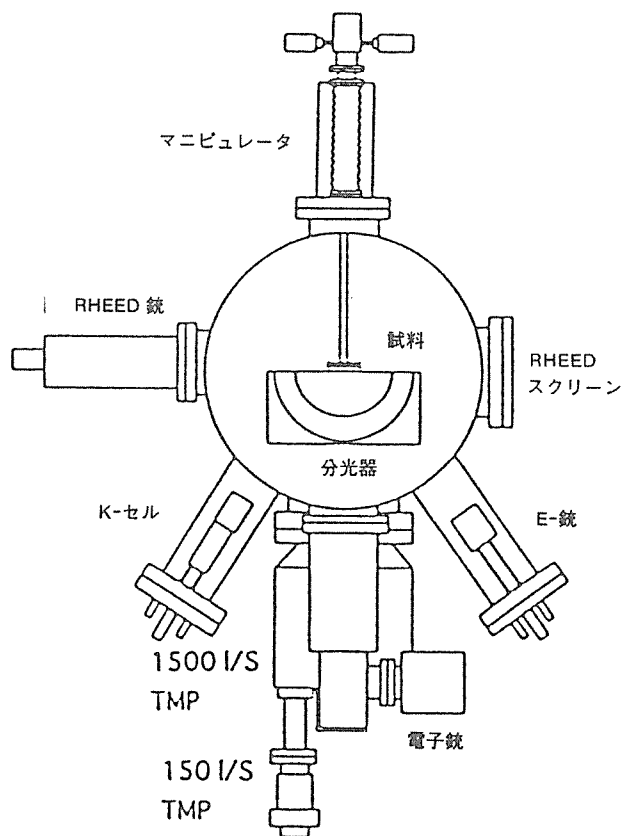


図7 断層解析測定装置の模式図

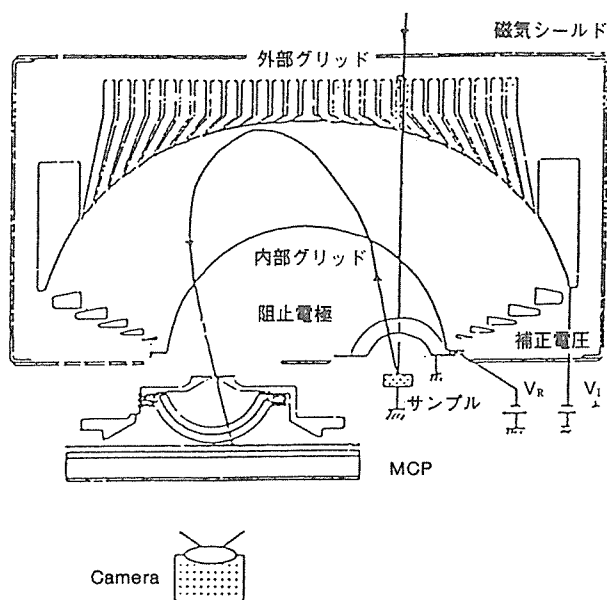


図8 二次元電子分光検出システムの概要

新たに取付け、エネルギー分解能の向上を図った。その際、電極による透過率減少を抑えかつ阻止電位印加時のレンズ効果による電子軌道のゆがみを除去できる方法を考案（特許出願中）し、その実現のため金属半球を機械加工で

穿孔してグリッド穴の位置を極角と方位角ともにそろえて作製した。角度・エネルギー分光された電子の検出器には蛍光スクリーン付きのマイクロチャンネルプレート（有効径 $\phi 105$ ）を用い、スクリーン上の二次元画像を CCD カメラで取り込んだ。

図9に試作システムを用いて多結晶銀試料を測定した結果を示す。AgはMNN349eVピークに近接して354eVピークが存在するため、その分離度からエネルギー値近傍での分析器分解能を知ることができる。図9は、一次電子線は25keV20nAで、エネルギー分光のための透過エネルギーを透過エネルギーが48, 97, 148eVの3段階に変えて測定した結果である。二つのピークの間隔は図中のH/F比でみることで、この値を従来型分光器の場合と比較して、分光器の分解能を評価した。その結果、上記3つの透過エネルギーに対しそれぞれ1.0, 1.1, 1.2%の分解能であることがわかり、もともとの分光器分解能（2.5%）に比べて大きく改善されることを確認した。

②トモグラフィー処理のための理論解析に関する研究

トモグラフィー処理を行う上では、スペクトルの正確な測定と同時に、測定スペクトルの詳細な解析が必要となる。特に、元素の種類を同定することのできる電子（光電子、オージェ電子）の試料内部での発生分布と、これらの電子

が試料からの脱出過程で被るエネルギー変化（非弾性散乱）を解析することが必要となるが、このためには測定スペクトルに現れるバックグラウンドの処理が鍵を握るといえる。そこで、本研究においては、バックグラウンド処理を含めたスペクトル解析でどこまで議論できるかを、多結晶鉄試料をモデル系として検討した。

鉄試料のLMMオージェスペクトル（出現エネルギー700eV近傍）を測定対象にし、そのロススペクトルを解析するために、電子ビーム励起のオージェ電子（以下EAES）、X線励起のオージェ電子（以下XAES）と併せて、700eV電子の反射電子ロススペクトル（REELS）を測定した。まず分光器透過関数補正を行ったREELSスペクトルから、700eV電子の非弾性散乱微分断面積（エネルギー損失関数） $K(E_0, T)$ を実験的に求めた。ここで E_0 は電子のエネルギー、 T はエネルギー損失の大きさである。次にこの実験的に得られた $K(E_0, T)$ 関数を用いて、XAESスペクトルから、固体内での元々のスペクトル分布関数（エネルギー損失を受ける前の分布関数） $F(E)$ を導出した。図10は、分光器透過関数を補正したXPSスペクトルとその推定されるバックグラウンド、及び $F(E)$ 関数である。ここで、X線励起オージェ電子の場合には、オージェ電子の励起深さ分布は十分深いところまで一様であること、及びエネルギー損失関数は、700eV近くの値を持つ電子に対しては変化しないことを仮定した。

一方、EAESスペクトルは、入射電子のエネルギーを1.25keV～4.0keVの間で変えて測定した。これら電子励起スペクトルの場合には、背面散乱電子や励起二次電子のカスケードに伴うバックグラウンドが常に存在する。そこでこのバックグラウンドを、エネルギーのべき乗に従うとの仮定のもとに除去し、オージェ電子の励起とその脱出過程でのロスに伴うスペクトルのみ抽出した。図11は、入射電子エネルギーがそれぞれ、4.0keV (a), 1.75keV (b) のときのカスケードバックグラウンドを除去したスペクトル

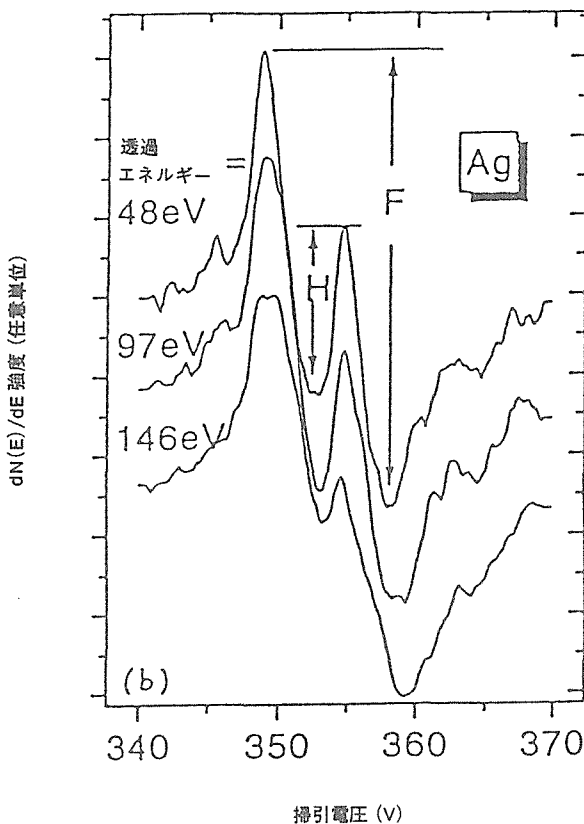


図9 コンスタントパスモードで測定した銀のオージェスペクトル

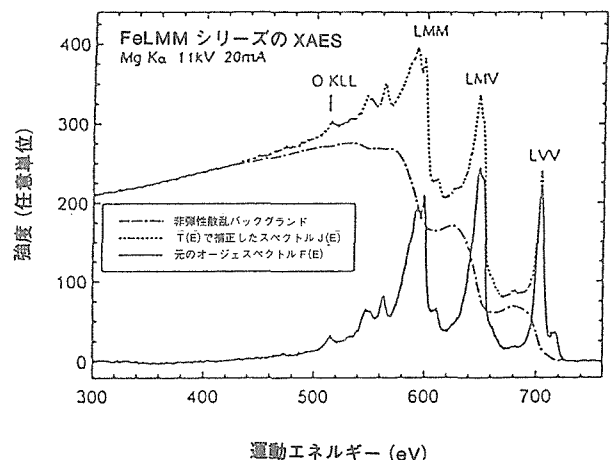


図10 鉄の XAES スペクトルとその解析結果

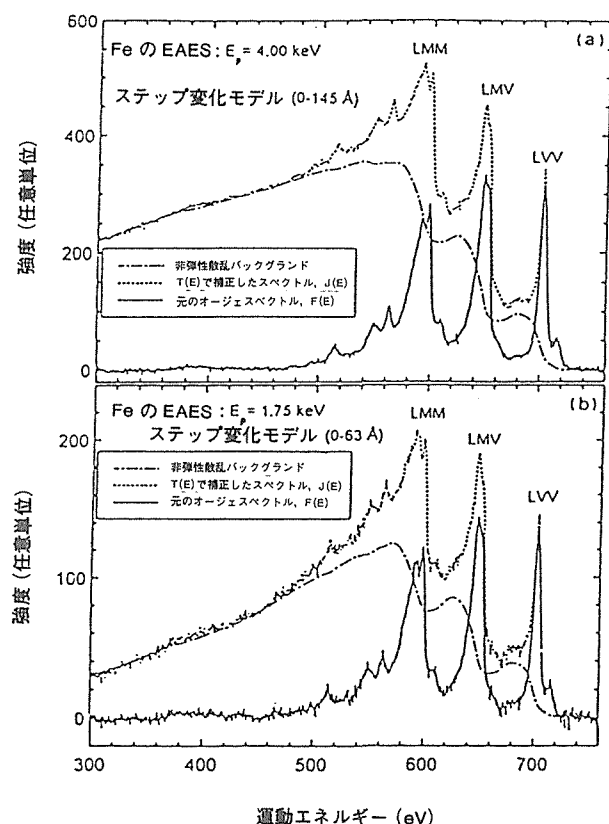


図11 鉄のEAESスペクトルとその解析結果
二次電子カスケードに伴うバックグラウンドは除去したもの

($J(E)$)である。図には予測されるバックグラウンド⁹⁾と、上述のエネルギー損失関数を使って導出されたスペクトル分布関数 $F(E)$ も併せて示した。電子ビーム励起の場合には、固体との相互作用が大きいので、入射電子の侵入深さが入射エネルギーに大きく依存する。これはオージェ電子の信号励起分布が入射エネルギー依存性を持つことを意味する。ここでは、その信号励起分布が深さに関してステップ的に変化する（即ち、ある深さまでは一様に信号が励起され、それより深いところでは全く励起されない）と仮定して、このステップまでの深さを入射エネルギーに依存したパラメータとしてフィッティングを行っている。

図10と図11の比較から、導出された $F(E)$ 分布関数が入射電子のエネルギーや励起線源の種別に関係なく、非常に良い一致を示していることが判る。これはここで使われた一連のスペクトル処理（バックグラウンド解析）手続きが、かなりの妥当性を持つことを裏付けるものであり、断層解析を進める上での理論的解析の方向性を示唆するものと思われる。

3. 研究成果

本研究では、次のような成果が得られた。まず超薄膜構造の制御技術に関する検討では

①分子線を用いる超薄膜層堆積制御装置を試作して、断層解析のための二次元電子分光装置でその場堆積できる整備を行った。

同時に、分子線法以外の超薄膜層作製技術の検討も行い、

②加熱偏析現象を利用して単原子層、多層原子層の成長制御が可能であることを、ニッケル単結晶上のグラファイト膜について実証した。

③低速活性ビームとしてオゾンビームを導入し、その表面反応を利用して完全性の高い（欠陥の少ない）酸化物薄膜が作製できることをシリコン単結晶を用いて実証した。

次に電子散乱基礎データベースの構築に関する研究では、

④高いエネルギー分解能を持ち角度分解測定ができる電子分光装置を試作し、必要な極高真空真空環境の実現や磁気遮蔽対策を含めて、必要性能を満たす装置を完成させた。これに併せて、固体中の電子散乱に関する理論的（計算による）解析もすすめる、

⑤弾性散乱、非弾性散乱断面積を物質種、電子エネルギーを変えて計算しデータベース化を進めた。

⑥電子の非弾性散乱に及ぼす弾性散乱の効果を検討するため、“有効非弾性平均自由行程”の計算プログラムを開発し、アルカリ金属、貴金属元素を中心にしに効果を見積もった。

最後に、断層解析技術の開発に関する研究では、

⑦トモグラフィー処理を実時間で解析するため角度・エネルギーが同時に分光できる電子分光システムを試作し、そのエネルギー分解能を向上させるための新しい考案（特許出願中）を加えて装置改良を行い、必要性能を満足するシステムを完成させた。併せてこのシステム内で超薄膜作製がその場で実現できる装置整備を行った。

⑧トモグラフィー処理のために必要なスペクトルバックグラウンドの処理・解析を、多結晶鉄試料について試み、一連の処理アルゴリズムが十分な妥当性を持つことを実証した。

4. 考察

3年間の本研究により、表面の原子層制御と断層解析技術という大きな開発目標に対し、新しい要素技術の提示を含めて、かなり貢献できたと自負している。

原子層制御に関しては、ここで試みた加熱偏析や低速活性ビーム反応を使う超薄膜作製技術は、適用できる系が限られ、汎用技術と必ずしもいえないことは事実である。しかし、従来の分子線法だけに頼っていた原子層制御技術に対し、新たなオプションを提示することは、今後の制御技術の更なる展開につながるものと思う。加熱偏析も低速活性ビーム反応も、いわば表面での自己組織化を利用した薄膜作製技術である。この自己組織化現象をうまく利用した表面構造制御技術は、新たな研究開発課題として現在調査研究（科学技術振興調整費FS課題）を進めており、報告

者はそのコアメンバーとして参画している。従って、本研究課題の原子層制御技術に関しては、引き続き発展させてゆくことを計画している。

電子散乱の基礎データベースの構築に関する研究についても、必要な実験装置開発、理論解析プログラムの作製と、必要な環境整備は整った。但しデータベースの構築は、その集積されたデータが充実してはじめてその効力を発揮するものであり、データ収集の観点からはまだ目標(理想)からはほど遠い。これは、国研の問題として常に存在する、マンパワーの不足に由来している面は否めない。しかし、電子散乱のデータベースは国際的にもニーズが高く、日本が情報発信でき国際貢献できる研究分野と考えられたため、平成6年度末からスタートしたネットワーク関連の科学技術振興調整費課題：「表面分析データベース」として採択された。この課題では当研究所(報告者)が中心になって、民間機関の協力も得て電子分光スペクトルを集めデータベース化する事になっている。加えて電子散乱に関する物理パラメータデータベースも整備する計画であり、この整備には、本研究にも併任職員として協力した電子技術総合研究所が責任を持つことになった。従って、本研究の協力体制を持続する形で、目的とするデータベースの構築に向けて引き続き研究を推進してゆけると考えている。

最後に表面断層解析技術の研究について述べる。もともとこのテーマは、表面キャラクタリゼーションの究極の目標といってもよいほど大きな課題であり、その意味でこの3年間の成果は、正直なところ、まさに第一歩を踏み出したばかりといえる。これは、研究の2年間を主に原子層制御の研究と、基礎データベースの構築のための環境整備に充てたため、トモグラフィ解析装置のたち上げに手間取ったことも関係している。試作した二次元電子分光システムがなかなか思った動作特性を示さず(分光器特性が特異的なため、試料と検出器の最適設定条件の探索に時間を要した)、研究終了年度間際になってようやく改善された。幸いにして現在ようやく必要な環境が整い、興味ある実験結果もでつつある。そこでこの課題については、本装置開発を中心になって進めた電子技術総合研究所グループと共同研究契約を結び、引き続き精力的に展開していく計画である。

研究の最終段階ですべてが加速的に進んでいることは、以下に記した論文・国際会議の今後の発表計画からも明らかであり、引き続き関連研究課題の中で発展させることができることから、今後の成果も併せて本研究課題に対する責任を果たしたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia, and P. Prefetti, Phys. Rev. B28, 1161 (1983)
- 2) R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quarresima, A. Savoia, and P. Prefetti, Phys. Rev. B, 28, 1161 (1983)
- 3) S. Hosokawa and S. Ichimura, Rev. Sci. Instrum. 62, 1614 (1991)
- 4) Z. Lu, M. Graham, D. Jiang and K. Tan, Appl. Phys. Lett. 63, 12941 (1993)
- 5) J. Westermann, H. Nienhaus and W. Monch, Surf. Sci. 311, 101 (1994)
- 6) A. Sawa, H. Obara, and S. Kosaka, Appl. Phys. Lett. 64, 649 (1994)
- 7) S. Tanuma, C.J. Powell, and D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 21, 165 (1994)
- 8) S. Ichimura, Ding Ze-Jun, and R. Shimizu, Surf. Interf. Anal. 13, 149 (1988)
- 9) S. Tougaard, Phys. Rev. B34, 6779 (1986)
- (口 頭)
- 1) 弾性・非弾性散乱電子放出角度分布測定のための高角度分解能電子分光装置の開発, 藤田大介, 矢ヶ部太郎, 吉原一紘, 日本表面科学会講演大会 (1993.12)
- 2) C-Ni(111)上の単原子層及び多層グラファイトのエピタキシャル析出過程, 藤田大介, 矢ヶ部太郎, 吉原一紘, 第54回応用物理学会学術講演会 (1994.10)
- 3) C-Ni合金(111)表面上に析出するグラファイト(0001)超薄膜の原子層数制御, 藤田大介, 吉原一紘, 日本金属学会秋期講演大会 (1993.10)
- 4) 表面原子構造解析のための高分解能角度分解電子分光装置の試作, 矢ヶ部太郎, 藤田大介, 吉原一紘, 日本金属学会秋期講演大会 (1993.10)
- 5) HR-AES装置用大型ミューメタルチャンバーの真空排気特性, 矢ヶ部太郎, 藤田大介, 吉原一紘, 第34回真空に関する連合講演会 (1993.9)
- 6) オゾンビームによるシリコンの低温酸化, 黒河 明, 一村信吾, 中村 健, 第41回応用物理学関係連合講演会 (1994.10)
- 7) オゾンによるSi表面の初期酸化過程, 黒河 明, 一村信吾, 中村 健, 第55回応用物理学会学術講演会 (1994.10)
- 8) 表面構造の形成およびその場断層解析用真空装置の試作, 黒河 明, 一村信吾, J. Toth, 吉原一紘, 齊藤芳男, 第35回真空に関する連合講演会 (1994.9)
- 9) 電子の有効非弾性平均自由行程に及ぼす弾性散乱効果の検討, 田沼繁夫, 一村信吾, 吉原一紘, 第14回表面科学講演大会 (1994.12)
- 10) オゾンジェットを用いたSi(111)表面初期酸化過程のXPS観察, 黒河 明, 一村信吾, 学振第141委員会(マイクロビームアナリシス)第81回研究会 (1994.9)
- 11) 電子の有効非弾性平均自由行程に及ぼす弾性散乱効果の検討, 一村信吾, 田沼繁夫, 吉原一紘, 第42回応用物理学関係連合講演会 (1995.3)
- 12) オゾンによるH/Si(111)表面の初期酸化過程, 黒河 明, 一村信吾, 中村 健: 第42回応用物理学関係連合講演会 (1995.3)
- 13) 表面構造の形成とその場断層解析用の真空装置試作, 黒河

- 明, 一村信吾, J. Jeong, J. Toth, 吉原一紘, 斉藤芳男, 第42回応用物理学関係連合講演会 (1995. 3)
- 14) Surface Precipitation Process of Epitaxially Grown Graphite (0001) Layers on Carbon-Doped Nickel (111) Surface, D. Fujita and K. Yoshihara, 40th American Vacuum Society Meeting, Orland, USA, (1993.11)
 - 15) XPS Background Analysis on Surface Precipitation Process of Graphite (0001) on C-doped Ni (111), D. Fujita, M. Schleberger and S. Tougaard, 14th European Conf. on Surf. Sci., Leipzig, Germany, (1994.10)
 - 16) XPS Analysis of Si Oxidation with Ozone Jet, A. Kurokawa and S. Ichimura, 1st China-Japan Joint Symp. on Microbeam Anal., Guangzhou, China, (1994.11)
 - 17) XPS Analysis of Si-Oxide/Si Interface Formed by Ozone Oxidation, A. Kurokawa and S. Ichimura, 2nd NIRIM Intern. Symp. on Advanced Materials, Tsukuba, Japan, (1995.3)
 - 18) Characterization of Display-Type Spherical Mirror Analyzer, J. Jeong, A. Kurokawa, S. Ichimura, J. Toth and K. Yoshihara, 70th Meeting of Korean Physical Society, Seoul, Korea, (1995.7)
- (誌 上)
- 1) オージェ電子分光法による表層解析の定量化・高精度化と新しい解析法の開発, 藤田大介, まてりあ (日本金属学会会報), 33 (1994), 610
 - 2) 弾性および非弾性散乱電子放出角度分布測定のための高角度分解能電子分光装置の開発, 藤田大介, 矢ヶ部太郎, 吉原一紘, 表面科学, 15 (1994), 323
 - 3) 高分解能角度分解分光装置用大型ミューメタルチャンバーの真空排気特性, 矢ヶ部太郎, 藤田大介, 吉原一紘, 真空, 37 (1994), 177
 - 4) 表面構造の形成およびその場断層解析用真空装置の試作, 黒河 明, 一村信吾, J. Jeong, J. Toth, 吉原一紘, 斉藤芳男, 佐藤吉博, 真空, 38 (1995), 179
 - 5) 固体中における電子の有効非弾性平均自由行程 (I), 田沼繁夫, 一村信吾, 吉原一紘, J. Surface Analysis 1 (1995), 234
 - 7) Surface Precipitation Process of Epitaxially Grown Graphite (0001) Layers on Carbon-Doped Nickel (111) Surface, D. Fujita and K. Yoshihara, J.Vac. Sci. & Technol. A12 (1994), 2134
 - 8) XPS Analysis of Si Oxidation with Ozone Jet, A. Kurokawa and S. Ichimura, Proc. 1st China-Japan Joint Symp. on Microbeam Anal. (1994) 133
 - 9) XPS Analysis of Si-Oxide/Si Interface Formed by Ozone Oxidation, A. Kurokawa and S. Ichimura, Advanced Materials '95 (1995), 169
 - 10) XPS Study of Surface Enrichment Process of Carbon on C-doped Ni (111) Using Inelastic Background Analysis, D. Fujita, M. Schleberger and S. Tougaard, Surf. Sci. (1995) (in press)
 - 11) Growth and In-depth Distribution of thin Metal Films on Silicon (111) Studied by XPS-Inelastic Peak Shape Analysis, M. Schleberger, D. Fujita, C. Scharfschwerdt and S. Tougaard, Surf. Sci. (1995) (in press)
 - 12) The Nanostructure of Thin Metal Films on Silicon (111) Investigated by XPS-Inelastic Peak Shape Analysis, M. Schleberger, D. Fujita, C. Scharfschwerdt and S. Tougaard, J.Vac. Sci. & Technol. A13 (1995) (in press)
- (特許・実用新案等)
- 1) 高透過率球状電極およびエネルギー分析装置, 黒河 明, 一村信吾, 吉原一紘, 特願 6 -190110号, 平成 6 年 7 月 28 日
 - 2) 荷電粒子ビームガイド, 黒河 明, 一村信吾, 吉原一紘, 特願 7 -83203号, 平成 7 年 3 月15日

融体急速凝固法による超電導材料用原料粉末製造に関する研究

総合研究

第4研究グループ

原田幸明^{*1}，皆川和己^{*1}，大野 悟^{*2}，奥山秀男^{*2}，村松祐治^{*2}，

檀 武弘^{*3}，菅 広雄^{*4}，

計測解析研究部

本間一広^{*5}

昭和63年度～平成6年度

要 約

融体から急速凝固された噴霧粉のもつ均質性と微細組織に注目し、この噴霧粉を酸化物超電導体製造のための原料粉末として用いる可能性に関して検討した。すなわち、Bi系酸化物の目的組成の酸化物を熔融状態から粉化し、その焼結時の相変化の状態を調べ、噴霧粉に特有の反応経路を明らかにしつつ、噴霧粉が超電導材料用原料として適切か否かを検討した。噴霧粉の製造には、遠心噴霧法、およびガス噴霧法を用い、Bi系2:2:2:3酸化物を主として1200℃で熔融、保持した後噴霧し、低表面張力、高粘性の融体にもかかわらずアモルファス状の急速凝固粉を得ることができた。噴霧に先立っては、Bi系溶融酸化物の熔融状態やるつば材等との濡れ性が調べられた。噴霧粉は、種々の条件で焼結・熱処理され、一部にTcが100Kを越える相の存在を示すものがあつたが、均一組成であるにも関わらず粉砕、圧縮などの状態への依存性が大きく、原料粉末が均一なアモルファスとして得られたにもかかわらず、超電導相の生成過程は粒子やその界面の状態に依存する不均一反応であることがわかった。その結晶化の過程を、熱分析、XRDおよび新たに開発したEPMA組成座標解析等を用いて検討した結果、融体より噴霧したBi-Sr-Ca-Cu酸化物アモルファス粉末は結晶化の初期においては均質性を保っているが、2.4nm相の分解以降ではむしろ不均一な相分離が起こり、それに引き続く局所的反応が支配的となる。2.4nm相の相分解に引き続く局所的反応が支配的となるため、低融点側に組成のずれた部分が生じ高Tc相の生成を妨げることが明らかになった。

1 緒 言

1987年の新たな酸化物超電導物質の発見以来、酸化物系超電導物質に関する研究はこの間大きく進歩してきた。なかでも超電導物質を実用材料としていくプロセス技術は、特に酸化物系超電導物質に関して、今後多様な展開が求められている分野であるといえる。特に当初多用された混合粉末焼結合成法は簡便でかつ組成や処理条件の変更などに対する適応性に富み、酸化物超電導物質の探索やそのプロセス化技術の開発に多くの貢献をしたが、一方で、均一性の保持の問題、多成分多相焼結に伴う形状変化・低密度多孔質化の問題、さらには、Bi系に見られるような高Tc相出現に至る反応経路とその制御の困難さの問題、などが指摘されている。

そこで本研究では、基本的にはこの粉末焼結合成法を対象としたが、その際、従来の要素粉末を混合し焼結・合成させる方法（要素粉末混合焼結法）とは異なり、あらかじめ組成を調整した酸化物を微細な均一組織を持ったアモルファス状態で粉化したものを原料粉末として焼結することにより、原料粉末の微細組織に起因したより高速の焼結反応の可能性および従来の反応経路とは異なった超電導相の生成の可能性があることに注目し、その可能性について検討を行った。すなわち、一旦溶融して均一な組成とした超電導物質組成の酸化物融体を遠心噴霧法、ガスアトマイズ法などの手法を用いて粉化し、均一で微細な構造の超電導材料原料の酸化物粉末を製造する技術を開発し、また、それら粉末の反応・焼結特性を調べ、超電導物質の材料化の新たなプロセス技術の基礎を検討することを目的として研究した。

組成を調整されたアモルファス酸化物粉末を得ることは容易ではない。熔融状態で混合しそのまま凍結させることがカチオン成分の調整にとって最適であるが、そのためには溶融酸化物の融体物性を物性を把握することが必要であり、さらに、その融体物性に適した急速凝固・微粒化法を探索しなければならない。また、急速凝固アモルファス酸化物の粉末を得たとしても反応経路の相違を検討するには従来から多用されているXRDや熱分析のみでなく化学組成の変化を捉えることのできる新たな解析方法が必要である。本研究では、前者に対しては濡れ性や反応性などを調

*1 現在：第5研究チーム

*2 現在：反応制御研究部

*3 現在：第5研究グループ

*4 現在：組織制御研究部

*5 現在：物性解析研究部

べるつば材質や噴霧温度などの噴霧条件に反映してこれまで金属融体の粉化に用いられてきた融体噴霧法を酸化物融体に拡張し、さらに後者については、EPMAのマッピング法を発展させたEPMA組成座標解析法を提案するなど、いくつかの要素から本研究はなっており、それらを本報告書では以下の順で述べる。

2. 融融 Bi 系酸化物と基盤の反応性
3. 融体噴霧による Bi 系酸化物粉末の製造
4. 融体噴霧 Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物の結晶化過程
5. EPMA 組成座標解析を用いた反応経路の解析

なお、「融融 Bi 系酸化物と基盤の反応性」は1988年から1989年、「融体噴霧による Bi 系酸化物粉末の製造」は1990-1991年、「融体噴霧 Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物の結晶化過程」は1991-1992年、「EPMA 組成座標解析を用いた反応経路の解析」は1992-1994年にかけて主として遂行された研究である。

2 融融 Bi 系酸化物と基盤の反応性

2. 1 目 的

本研究で目的とする融体急速凝固粉末製造法にとって、液相の発生および均一液相化温度さらにはるつば材等耐火物との濡れ性や反応性などの情報は欠くことができない。また、Bi 系酸化物超電導体では一般の要素粉末混合焼結法においても高 T_c 相の生成や超電導相の配向など液相の果たす役割は大きく、融体の性質に対する情報はこの点からも重要である。しかし、超電導組成の Bi 系酸化物自体歴史が新しいうえに、化学的にも非常に反応性に富む物質であるためあまり検討されていないのが現状である。そこで、本研究では Bi 系酸化物の融体物性を知る第一歩として各種基盤上に Bi 系酸化物のペレットを置き、それを大気中で加熱しながら溶融していく状態を直接観察し、それによって Bi 系酸化物融体の固体との濡れ性や反応性を調べることとした。

2. 2 実 験

観察には図1に示す静滴法による界面エネルギー測定装置⁹⁾を転用して用いた。この装置は本来セラミクス基盤上に静置された金属の融滴の形状を測定し、そこから表面張

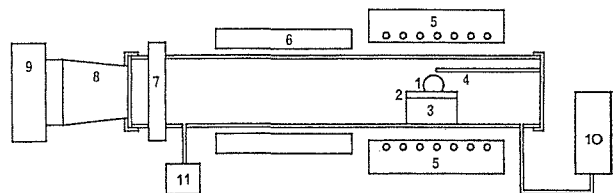


図1 静滴法濡れ性測定装置の概略図

1. 静滴, 2. 水平盤, 3. 支持台, 4. 熱電対, 5. 電気炉,
6. 冷却水, 7. シャッター, 8. ベローズ, 9. カメラ, 10.
- ガス純化装置, 11. ガスセンサー

力や接触角を得る目的のものであり、そのために基盤を水平に保ち、その真横から倍率の高い写真撮影ができるようになっている。また、その際、光路には冷却部を置き、熱気流による像のゆらぎなどを防ぐ工夫もなされている。本研究では、この装置の2：水平盤として Al_2O_3 や BN などの基盤を置き、1：静滴の位置に Bi 系酸化物の圧粉体ペレットを置いて昇温し、ペレット形状の変化を逐時観察し写真撮影を行った。昇温速度は $5^\circ C/min$ とし、溶融が開始し、形状の変化が起こってからは、 $5^\circ C$ ずつ昇温しては10から60min 保持して形状の変化をみた。熱電対は基盤と接してペレットから約20mmの距離とし、等温保持時の炉内温度の変動は2から $3^\circ C$ であった。

Bi 系酸化物のペレットは Bi_2O_3 , $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, CuO を Bi, Sr, Ca, Cu が2:2:2:3になるように配合し、ボールミルで7hr 混合後 $831^\circ C$ で5hr 仮焼きし、粉碎したもの約0.3gを一軸プレスで直径約4 mmφ 高さ約3mmの円柱状のペレットとして観察にかけた。基盤は20mm 角とし、 Al_2O_3 は日本化学陶業製 SSA-S, MgO は同社製緻密質 MgO , BN はデンカ N-1 (純度99.2%), Ag はフルヤ金属製 (純度99.99%以上) を用いた。また、観察結果と対照するために真空理工製示唆熱天秤 DSP7/TGD7000を用い熱分析を行った。その際に使用した測定用セルはアルミナ製であり、銀の影響をみるための混合用銀粉末としては日新製鋼製 UDA 銀超微粉を用いた。

2. 3 結果と考察

観察温度まで加熱後炉冷して取り出した基盤上の Bi 系酸化物融体の最終形状は、BN 基盤の場合を除いて液相は基盤とよく濡れていた。BN の場合にはある程度の接触角を持つ静滴状として得られていたが、融滴と接する BN 基板の部分にわずかなではあるが窪を形成しており、BN 基板が浸食されてその中に静滴が一見大きな接触角で存在していた。また、 Al_2O_3 の場合は $932^\circ C$ では完全に溶融しておらず圧粉体を置いた部分には未溶解の固相が残存し、そこから液相が周囲に広がっていた。

この状態にいたる過程を撮影した写真から圧粉体のシルエットの輪郭像を写真から読み取り、その変化の様子をひとつの図にまとめたものが図2である。圧粉体は $860^\circ C$ までは殆ど変化がないが $871^\circ C$ では収縮が始まっている。こ

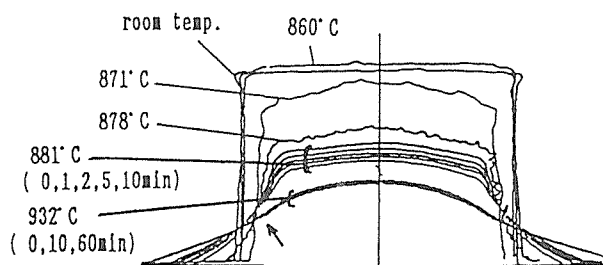
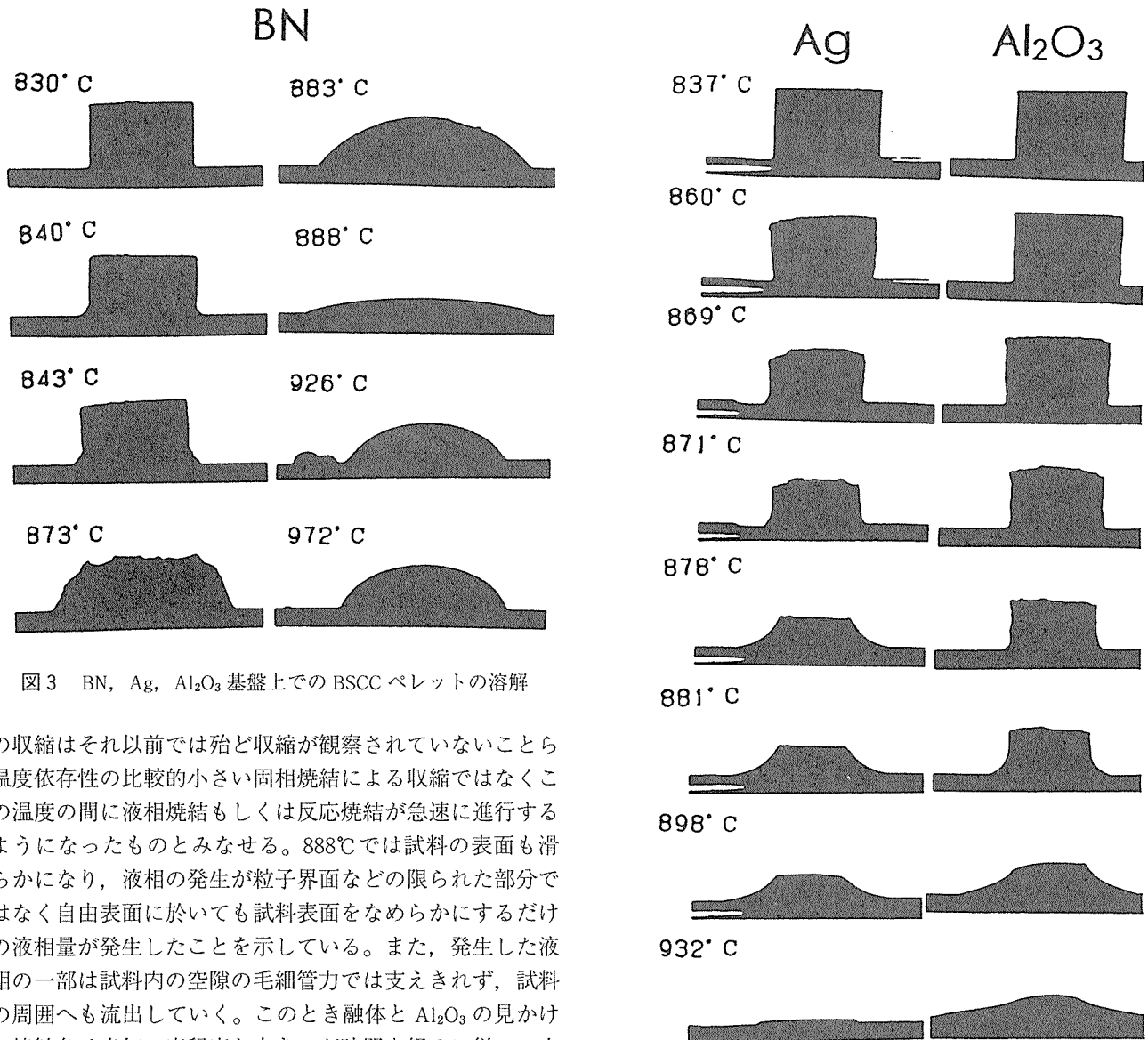


図2 Al_2O_3 基盤上の BSCC ペレットの形状変化

図3 BN, Ag, Al_2O_3 基盤上での BSCC ペレットの溶解

の収縮はそれ以前では殆ど収縮が観察されていないことから温度依存性の比較的小さい固相焼結による収縮ではなくこの温度の間に液相焼結もしくは反応焼結が急速に進行するようになったものとみなせる。888℃では試料の表面も滑らかになり、液相の発生が粒子界面などの限られた部分ではなく自由表面に於いても試料表面をなめらかにするだけの液相量が発生したことを示している。また、発生した液相の一部は試料内の空隙の毛細管力では支えきれず、試料の周囲へも流出していく。このとき融体と Al_2O_3 の見かけの接触角は当初40度程度と大きいが時間を経るに従って小さくなっており、これは流動過程のみかけの接触角であり実際はより小さいものと考えられる。932℃になると角にも丸みを生じ全体がなだらかになり基板上に広く広がってくる。しかし輪郭の曲率変化には矢印の部分に不連続な変化となる部分があり、その部分が残存した固相部分に対応している。この固相部分も972℃になると殆ど無くなりほぼ平滑に基盤上に広がっている。また、このときの接触角は約10度であった。この挙動は MgO でも同様であり、温度を上昇させると固相部分が消失していったが、さらに MgO の場合は濡れ性が良好で972℃ではほとんど基盤全体に広がり、接触角ゼロに近い拡張濡れとなった。このことは MgO をるつば材等を使用する場合は細孔の存在などによって浸透が起こる可能性を意味している。

Al_2O_3 および MgO 基盤では濡れ性の相違こそあれ溶解挙動は同一であると見なせるが、BN および Ag 基盤では異なった溶解挙動を示している。図3左に示すのはBN基

盤上での溶解挙動である。972℃の最終形状は接触角が90度に近く界面でのなじみの悪い系であることを意味しているかのように見える。しかし、より低温の840℃付近から反応が起こっており、873℃で最盛期となり、883℃で殆ど融体となるがそれ以降も接触角が大きく変化したり、周囲に二次滴を吹き出すなどの変化が起こっておりBN基盤と融体との反応が継続しており、それにつれて融体物性も変化していることを示している。このことは反応開始の温度を考えると、BNは溶解法のるつば材はもとより焼結や熱処理の支持材としても好ましくないものと考えられる。

Ag と Al_2O_3 の基盤上の挙動を比較するため、両者を併置して同時に加熱・観察した結果を図3右に示す。なお、炉内の温度分布の違いを考慮して両者の位置を左右逆にした場合も結果的には同じであった。 Al_2O_3 上では殆ど形状変化のない860℃でAg板上のペレットはその界面付近か

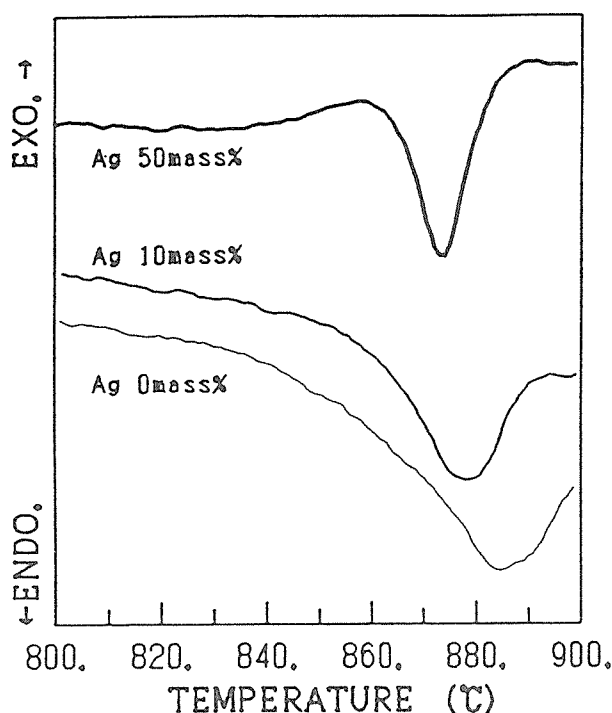


図4 Agを混合したBSCCのDTA

ら収縮を開始している。さらに、869°Cでは既に液相が発生し、878°Cでは多量の液相がAg上に広がっている。898°Cでは一旦 Al_2O_3 上と類似した状態になるが、932°Cでは Al_2O_3 上ではまだ残存固相が存在しているのに対しAg上では完全に融体化し接触角も殆どゼロとなっている。これらの挙動はAgがBi系酸化物との反応に関与していることを示唆している。そこで、Bi系酸化物に銀粉を10%および50%混合して熱分析を行った。その結果、図4に示すように、Agを添加しないものよりAg添加のもの、さらに添加量の大きいものと液相発生のピーク位置が低温側に移動してきており、AgがBi系酸化物の液相発生温度を低下させる効果があることを示している。Bi系酸化物に対する金属Agの影響についてはDouら²⁾がPbを含む系ではあるが報告しており、Agが酸化されて Ag_2O - PbO - CuO を形成すると考察している。今回の実験ではPbは含まれていないためDouらの考察とは異なった素過程で液相発生温度の低下が起こるものと考えられる。

3 融体噴霧によるBi系酸化物粉末の製造

3.1 目的

酸化物超電導体の発見以来種々の組成に対し数多くのプロセスが試みられてきている。特にBi系超電導体酸化物は超電導相の出現条件が試料作製条件によって著しく変化することが知られている。現在粉末法による超電導酸化物の製造は混合粉末による合成法が主流であるが、一方で一旦溶解して均一な組成とした超電導物質組成の酸化物融体

を急速に凝固しガラス状として熱処理する melt quench 法やゾル・ゲル法等一旦均質な組成にした後に熱処理を行い超電導相を出現させる試みも多く見られるようになってきている。本研究ではプロセシングに多様な対応性を持つ粉体の特長を生かしつつ、均質微細な急速凝固組織を持つ、急速凝固粉末製造技術を酸化物超電導体の原料製造技術として取り上げた。

本研究で対象としたのは、遠心噴霧粉末製造法およびガス噴霧粉末製造法である。これらは、目的物質をいったん溶解し、それを遠心力もしくはガス流による動力的効果で分裂させそのまま凝固させることにより粉末を得る方式である。しかし、これらの方法は金属融体を対象として開発されてきた技術であり、一般に酸化物系の融体の場合には合金溶湯と比較して粘性係数のはるかに大きくかつ表面張力が一桁以上小さく、金属溶湯と同様の粉化条件が適用できるか否かも明らかになっていない。そこで本研究ではまず噴霧法によりBi系超電導酸化物融体を噴霧する事が可能か否か、また生成物はいかなる形態で得られるのかという点に主眼を置き、さらに得られた粉末の結晶化過程および超電導特性の出現について簡単に調べたのでそれを報告する。

3.2 装置

本研究で採用した粉化方法は遠心噴霧粉末製造法とガス噴霧粉末製造法である。遠心噴霧粉末製造法³⁾はるつぼ中で溶解した融体をるつぼ底部にあるノズルからその直下に位置する高速回転盤上に連続的に注湯し、高速回転によって生じる遠心力を利用して融体を回転盤上で膜状に広げ、さらに回転盤端でその遠心力と融体自らの持つ粘性および表面張力の相互作用で融体を50から300 μm のサイズの粒子に微粒化し、その微粒化された融滴が回転盤から離脱して噴霧容器中を飛行する間に周囲の雰囲気により冷却されて凝固し粉末粒子となっていく方式である(図5A)。ガス噴霧粉末製造法は、同様に溶解した融体をるつぼ底部のノズルから落下させるが、その際融体の流れに高速のガスを円環状に吹き付けガス流によって融体流を微細に分散させ微粒子を得る方法である。両者とも微粒化された融滴は周囲の雰囲気以外になにも触れるものが無い典型的な無接触状態での凝固が起こり、かつ微粒化されたために増大した表面から急速に熱を奪うことができるなど大過冷却状態となりやすく急速凝固組織を得ることが可能となる。そのため酸化物超電導物質のようなセラミクスでは構成原子が均一に分散したアモルファス状の物質として得られることが期待される。

図5Bに遠心噴霧装置の概略図を示す。容器の径は1200mmでその中心位置に高速回転モーターと回転台が設置してある。回転台は30mm ϕ のステンレス製で今回は20000rpmの回転速度で噴霧した。るつぼは回転台中心の直上50mmの所になるつぼ底部にある径2mmのノズルが位

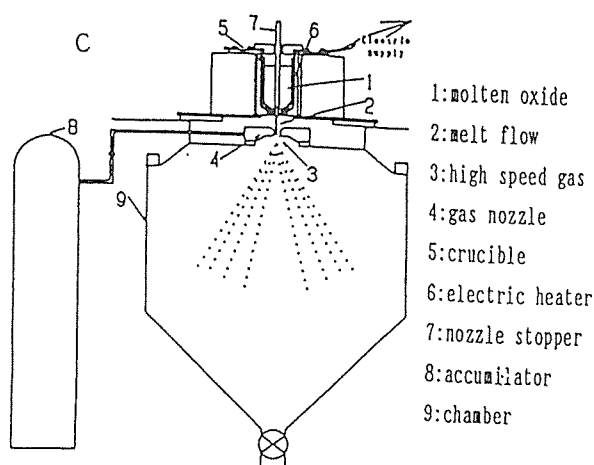
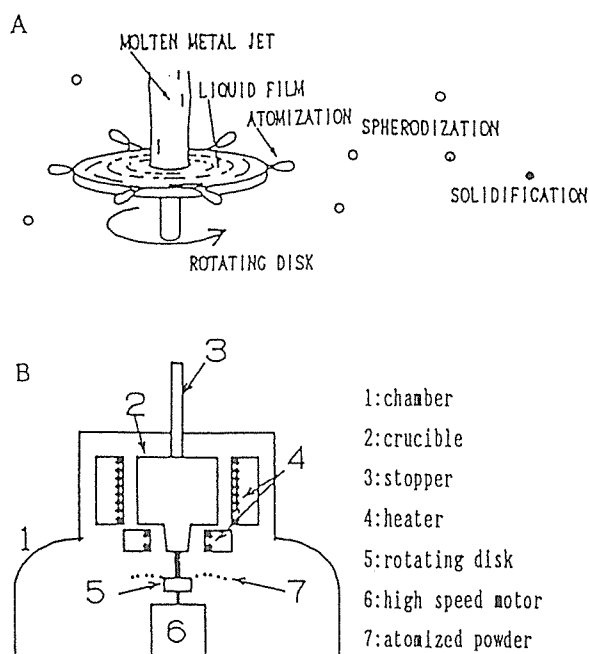


図5 噴霧装置の略図
A 遠心噴霧装置中心部
B 遠心噴霧装置概観
C ガス噴霧装置概観

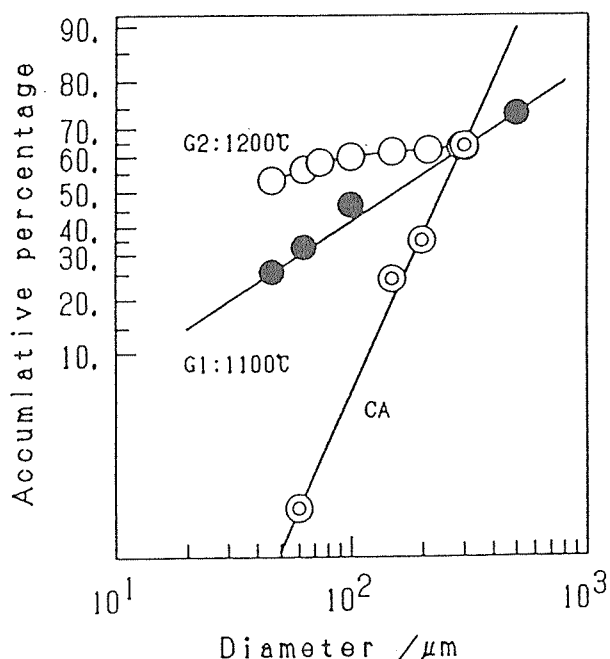


図5 生成粉末の粒度分布

置するように置き、所定の温度に達した後、ストッパー方式あるいは Ar ガス加圧方式により熔融した酸化物融体をるつば底部から回転台上に流出させ、回転台から与えられる遠心力で粉化されるようにした。

図 5 C にガス噴霧装置の概略図を示しておく。熔融した酸化物(1)はるつば(5)中に保持され、ストッパー(7)を抜くと(2)のように自由落下により流出し、下方のガスノズル(4)

により円錐状に発生された高速ガス流(3)の中で分裂し粉化される。

3. 3 実 験

出発原料としては Bi₂O₃ (純度99.99%), SrCO₃ (純度99.9%), CaCO₃ (純度99.99%) および CuO (純度99.99%) を用い、Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3 の組成になるように配合しボールミルで 5 hr 以上混合の後、大気中 800℃で 5 hr 仮焼して溶解用の原料とした。溶解用のるつば材は先述の実験に基づき MgO, BN, Al₂O₃ の各材料から最終的に加工性および反応性の点で日本化学陶業製 SSA-S るつばに 2 mm の孔をあけたものを用い、流出の制御はストッパー方式で行った。溶解量は約 250g とし、加熱には電気炉を用い大気中で約 5℃/min で昇温し、所定の温度で溶解後約 30 分保持したのち噴霧を行った。遠心噴霧の噴霧温度は 1200℃とし、ガス噴霧では噴霧ガスとして Ar を用い、圧力は 8 kg/cm²とした。また、噴霧温度は 1100℃ (試料名 G1) と 1200℃ (同 G2) の 2 つの温度で試みた。

生成した粉末は SEM による観察を行うと共に、篩分法および GALAI 社製 CIS-1 によるレーザースキャン法により粒度分布を測定し、また、XRD でアモルファス相の確認を行うと共に、粒径毎の組成を蛍光 X 線分析法により化学分析した。これらの粉末から、粗粉末をそのまま寄せ集めたもの、メノウ乳鉢中で粉砕したもの、4 t プレスにより 1 軸成形したもの、およびステアリン酸亜鉛混合合法により無加圧成形したものに対し大気中銀板上で 845℃から 870℃の間の焼結温度で 10min から 144hr 保持し、帯磁率測定で超電導相の出現を調べた。

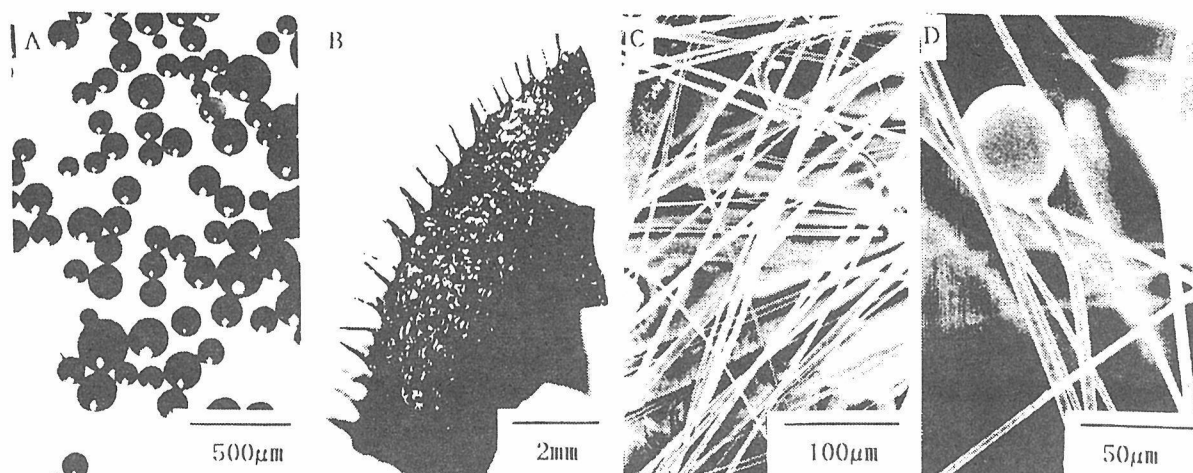


写真1 BSCC 遠心噴霧生成物

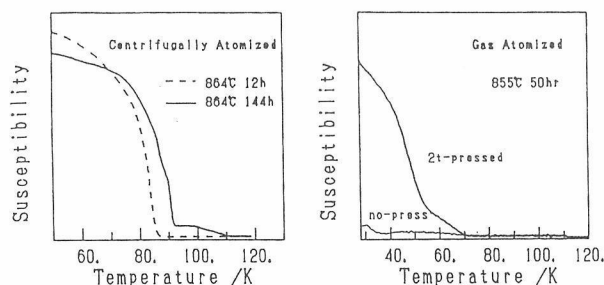


図6 噴霧粉焼結体の帯磁率測定結果

3. 4 結果と考察

噴霧法により製造した生成酸化物は、遠心噴霧法、ガス噴霧法いずれの場合も、XRDの結果Cu-K α の2 θ で30deg付近になだらかなブロードピークを呈しており、すべてアモルファス状態で得られていることが確認された(次節図9)。また、このことは、後述するDTAの400℃から500℃での挙動からもうなづける。この結果は、melt quench法によるShiら⁴⁾小松ら⁵⁾などの報告と同様であり、融体からの急速な凝固でアモルファスが生成したことを物語るが、小松らの報告にみられるようなCaOのピークは認められず、さらにEPMAによってもCaO等分離した酸化物の存在は確認されないなど、噴霧法によって微粒化した場合は過冷却による均一高速凝固が期待されるため、異相のない均一なアモルファスになったものと考えられる。

遠心噴霧法により得られた粉末および他の生成物の写真を写真1に示す。a)は典型的な球状粉であり最も主要な生成物である。その粒度分布はほぼ対数正規分布を示し、メジアン径は約250 μ mであった(図6)。高速回転盤表面には写真1.Bに示すように、回転盤表面を覆う薄い膜状のBSCCの周囲にこれらの粒子が飛散したこん跡となる突起が残されていた。また容器内には重量的には約5%以下の小量ではあるがヒモ状の繊維(写真1.C)が得られている。繊維は写真1.D)に示すように滑らかなガラス状

であり、その先端には球状化しつつある数十ミクロンの粒子が存在しており、遠心噴霧の理論⁶⁾で指摘されているように液滴の回転盤からの離脱に伴うヒモが形成され、それらが伸張しながら飛散して行ったものとみられる。Bi系酸化物融体の粘性は金属融体に比して大きくかつ表面張力も小さいことが予測されるため、これらはヒモ状分裂において個々の粒子に分裂できず大きく引き伸ばされた状態となったものとみなしうる。

ガス噴霧で得られた粉末も写真2に示すように微細な球状粉末と数mm以上の長さの繊維状粉末からなっていた。特に、1200℃噴霧のものは写真2.Aに示すように多量の長繊維ができ、回収・篩分けの際にそれらが絡み合った状態になっており、50mesh以上が36%と生成物の多くを占めていた。300mesh以下の粉末はレーザースキャン法による粒子径測定の結果ほとんどが20 μ m以下でメジアン径はほぼ6 μ mの微粉となっていた。50meshの篩上は-300meshの粉末(写真2.B)の中にも球状粒子とともに分裂過程と思われるもの、および頭から長い尾が伸びた繊維の先端と思われるもの等が見いだされた。写真3.C, Dはそれらの典型的なものであり、Cは球形粒子が分裂し両者間に繊維を形成する過程で凝固したもの、Dはその繊維が流体の不安定性により繊維流中にコブ状のものが形成されより微細な粒子への分裂過程のものと考えられる。このように繊維と球状微粉は一連の噴霧プロセスの異なった段階での生成物と考えられ、酸化物融体のような高粘性流体のガス噴霧の場合は液柱分裂→液膜分裂→リーガメント→微粒化といった金属融体のガス噴霧に関する従来の理解⁷⁾とは異なったメカニズムを提起しているものと思われる。

これらの粉末を大気中で長時間焼結を行い、帯磁率を測定した結果を図6と表1に示す。遠心噴霧で製造された150 μ m以上の径の球状粉は粉碎の如何にかかわらず、864℃×12hrの焼結で、粒子等は従来の形状を残しながらより微細な板状の結晶からなるporousな組織となってお

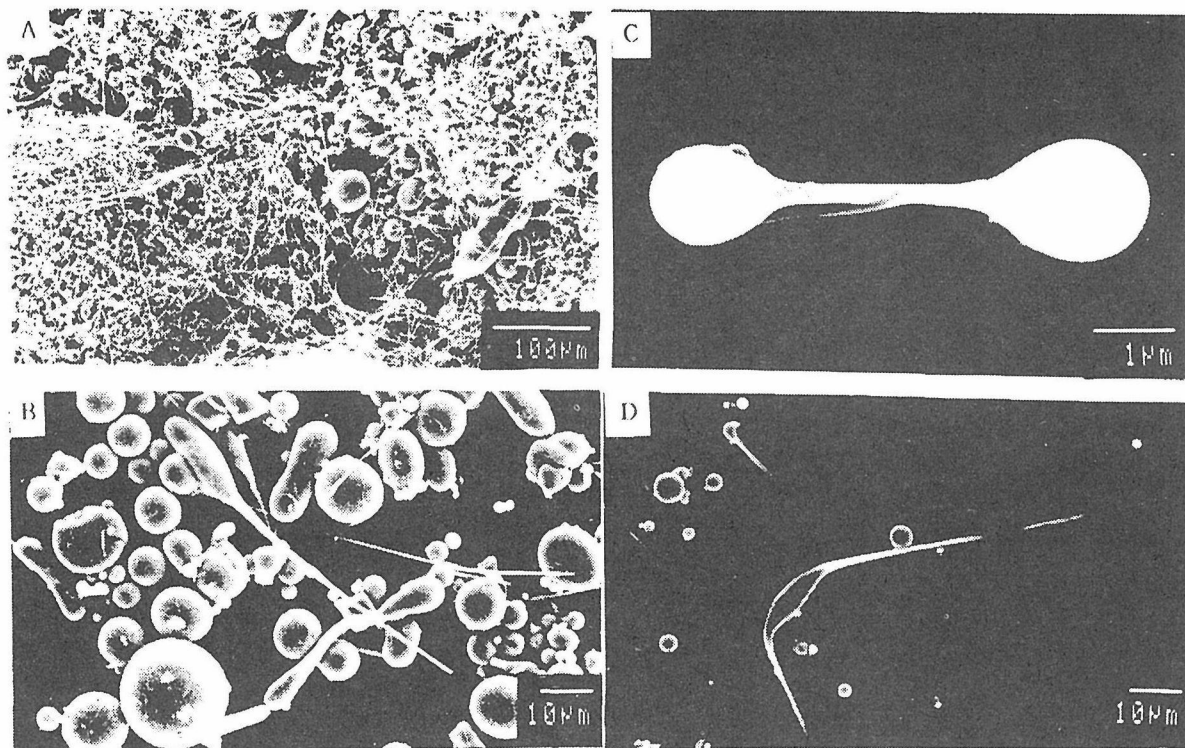


写真2 SBCC のガス噴霧による生成物

表 噴霧粉の焼結後の超電導特性

powder	state	temperature	duration	Tc	comments
CA.	crushed	864℃	144h	none	melted
		864℃	12h	85K	
		870℃	10min	none	melted
CA.	coarse sphere	864℃	144h	90K	weak (T _c >100)
		864℃	12h	85K	
		870℃	10min	none	melted
G2.	Pressed at 2t/cm ²	862℃	20h	none	melted
		855℃	50h	70K	
		845℃	50h	none	
G2.	without pressing	862℃	20h	none	melted
		855℃	50h	<40K	weak
		845℃	50h	none	

り、80K 以上の T_c を示した。特に、球状粉をそのまま粉砕せず864℃×144hr 焼結したものは、図6左に示すように、わずかではあるが、100K を越える T_c を示した。EDAX 解析の結果、2212相の中に棒状の Ca, Cu に富む部分が認められており、これが高 T_c 相に対応しているものと考えられる。また、特性 X 線像によると Cu と Ag が随所にクラスタを形成しており、部分的に液相が発生しこれらの成分が局所的に濃縮されたものとみなされる。なお、粉砕した粉末では144hr では銀板上で熔融し Ca および Cu に富む酸化物の粗大晶が EPMA で確認されており、球状粉内部における Cu や Ag の集合体も粉砕粉の場合の液相の多量発生と関係しているものと考えられ、高 T_c 相は、球状

粉の比較的大きな体積の内部での溶解に向かう遷移過程で現出したものとみなすのが妥当であろう。ガス噴霧粉は粒径がより微細であるため、862℃の温度でも10min という短時間で溶解し高 T_c 相を得るには至らなかった。また、低 T_c 相にしても、図6右に示すように、プレスして接触面積を増大させたものと、単に成形しただけのものとは挙動が異なっており、粉末原料が均一なアモルファスであっても、Bi 系酸化物の超電導相は内部から均一に生成するのではなく、粒子のサイズや界面の状態に依存する生成機構になっていることを意味している。

3. 4 小 括

遠心噴霧法およびガス噴霧法を用いて、Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物を熔融状態から粉化し、遠心噴霧においては150μm 程度の球状粉末と繊維、およびガス噴霧においては20μm 以下の微細な球状粉と長繊維を得ることができた。これらは両者とも均質なアモルファスであり、予期したとおりの原料粉末を得ることができた。このうち、遠心噴霧による球状粉は864℃144hr の熱処理で高 T_c 相を一部に生成することが確認されたが、一方で、粒子の粉砕やプレスの状態で相生成が大きく異なっており、この生成反応は、当初予期したような均一反応ではなく、粒子内部の液相も含む不均一反応である可能性が強く、反応の形態や経路などの検討を要する。

4 融体噴霧 Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物の結晶化過程

4. 1 目 的

ここまで、ガス噴霧法および遠心噴霧法を用いて熔融した酸化物を粉化・急速凝固させ Bi 系の超電導体組成のガラスセラミクス粉末を製造し、適当な熱処理・焼結をおこなうことにより超電導を現出させようことを示してきた。この方法は、現在の酸化物超電導体の製法の主力である要素粉末混合合成法と異なり、あらかじめ組成的に均一にした原料から超電導相を出現させるものであり、混合や分散の状態による局所的な反応の不均一性の影響を受けにくく、その熱処理に伴う結晶化と相変化の過程を明かにしていくことは、要素粉末混合合成法における合成過程を知る上でも重要な知見を与えるものと考えられた。

しかし、先述したように、超電導特性が得られるものの割合は少なく、さらに、粒子同士が均一組成であるならば本来依存することのない粉碎やプレス即ち界面接触状態の変化が T_c に影響を与える、液相が混合粉末法より低い温度で発生するなどの問題があることも明らかになってきている。そこで、この章では、融体噴霧法で製造した Bi 系酸化物アモルファス粉末を大気中で昇温し、結晶化および相変化などその変化の過程を調べたのでそれを報告する。

4. 2 方 法

この検討で用いた融体噴霧ガラスセラミクス粉末は、ガスアトマイズ法で噴霧したものであり、 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO をカチオン比で Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3 となるように配合したものを 1200°C で Ar 噴霧したものを使用した。また、後述する示差熱分析等の実験では、比較のために、同様に Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2 となるように配合した熔融酸化物を噴霧したもの、上記と同様に混合した粉末を大気中で 800°C で $20\text{hr} \times 3$ 回仮焼したもの (CALCINED)、および噴霧粉を仮焼と同じ 800°C で 60hr 焼鈍したもの (ANNEALED) も用いた。

昇温時の粉末の変化は示差熱分析計 (真空理工 GTA-7000) およびデイトメータ (真空理工 DL-1500) によって調べた。なお両者とも試料ホルダーとして SSA-S 製の緻密質アルミナホルダーおよびサポーターを用い、試料との反応を防いだ。デイトメータは大気中で昇温速度 5 K/min 、示差熱分析は昇温測定は大気中 5 K/min 、また等温保持および降温時の状態を見るためには 100 K/min の速度で昇温し 2 hr 等温保持を行ない、 20 K/min の速度で冷却した。また、各温度での反応を調べるために、粉末を初期の原形を保つよう軽くハンドプレスで成形し、大気中 Ag 板上で所定の温度に保持し、その温度で炉から引き出し空冷して熱処理試料を得た。熱処理試料は XRD による解析を行うと共に、SEM による断面や粒子形状の変化および EPMA による組成の変化を調べた。

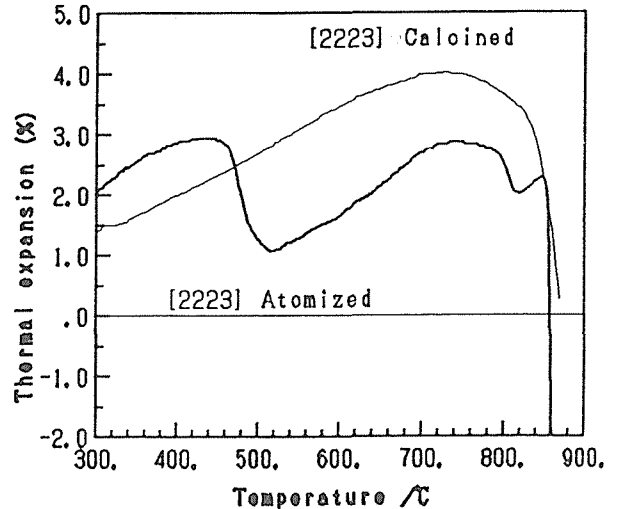


図7 噴霧粉の昇温時の体積変化

4. 3 結果と考察

デイトメータによる寸法変化の結果を図7に示す。混合仮焼粉末は単調に膨張し、 700°C 付近から緩やかに収縮に転じ、次第に収縮の度合を増している。これに対して、噴霧粉には2つの大きな変化が認められる。まず 400°C 付近で第一段階の収縮が起こり、約 500°C で再び膨張に転じる。この膨張は混合仮焼粉末と同様に 700°C 付近から緩やかな収縮に入るが、 800°C の直前に収縮速度が増大し、次いで再度膨張に転じる。さらにこの膨張は 860°C 近くで収縮に変わるが、その収縮速度は著しく大きく、この温度域では液相が発生していることを示唆している。

図8に示差熱分析の結果を示す。噴霧粉では、約 400°C にガラス遷移温度があり、寸法収縮の結果と対応しており、粘性流動が可能となることにより粒子のリアレンジメント等が起こり得るようになったためとみなされる。このことは、約 500°C の結晶化に引き続く膨張が混合仮焼粉の膨張と類似した温度依存性を示し結晶化後の熱膨張係数があるまま反映しており、結晶化した後は収縮要因がなくなるものと判断できることから裏付けられる。なお、このようなアモルファスからの結晶化に伴う示差熱の変化は 2 : 2 : 2 : 3 組成、2 : 2 : 1 : 2 組成を問わず噴霧粉に特有のものであり、混合仮焼粉や焼鈍粉では顕著な変化は認められなかった。また 700°C 弱の温度域でも両者の噴霧粉に緩やかな発熱のピークが認められるが、これも混合仮焼粉や焼鈍粉には存在しないものであった。さらに、 800°C を超えると 2 : 2 : 2 : 3 組成の噴霧粉で緩やかな発熱が認められる。この発熱は焼鈍粉には同様に存在するが、混合仮焼粉および 2 : 2 : 1 : 2 組成のものではそれほど顕著ではなく、噴霧法で製造した 2 : 2 : 2 : 3 組成の粉末のひとつの特徴であるといえる。

なお、図には示さなかったが降温時の示差熱分析では、 870°C および 860°C から降温したものは約 780°C と 660°C に大

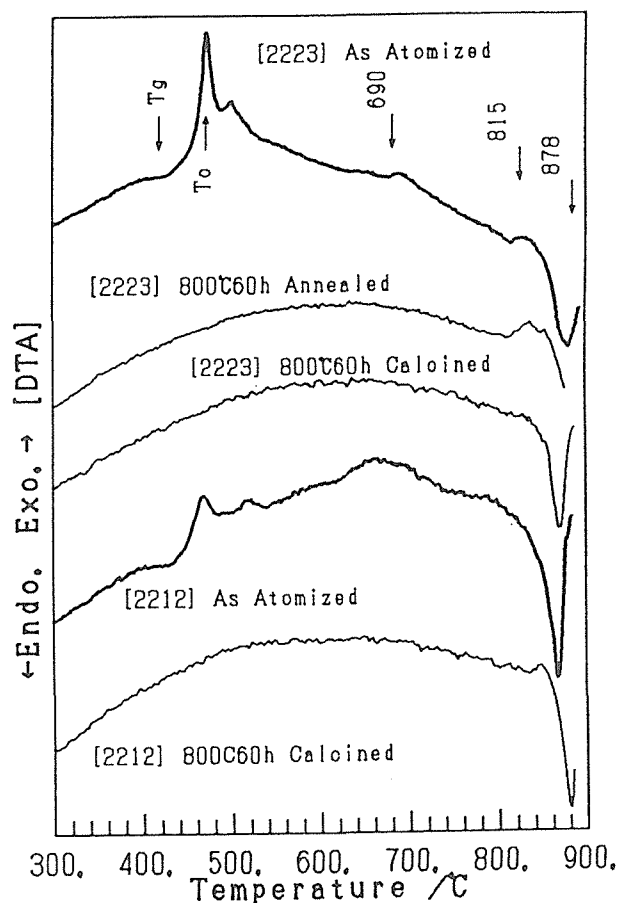
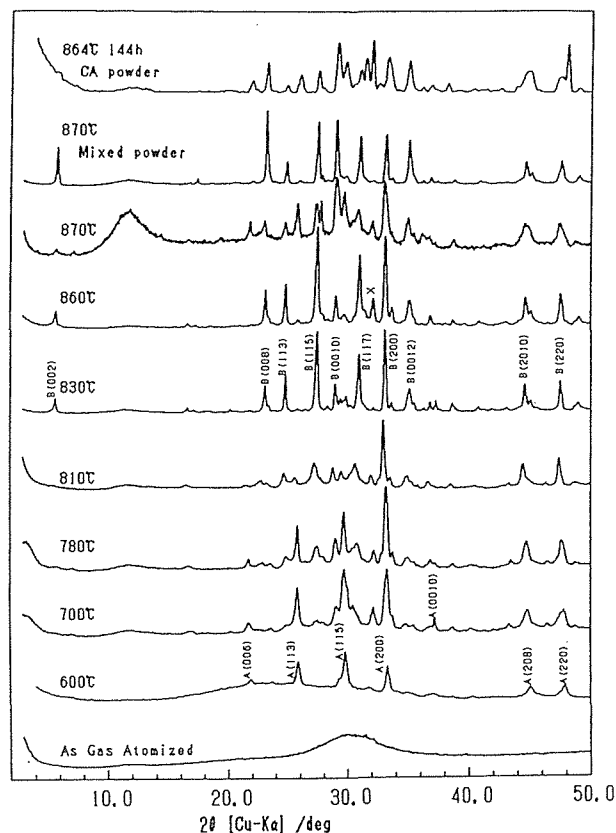


図8 粉霧粉および混合粉の昇温時の示差熱変化

きい発熱が認められ、850℃以下の熱処理試料および混合仮焼粉末にはこの発熱は存在しなかった。660℃の発熱は現時点では同定できていないが780℃のものはその大きさから液相の凝固に伴うものと判断でき、一旦溶融が起こると比較的低温まで液相が残存してしまうことを示唆している。また860℃からの降温の場合にも発熱が検出されていることは、次に述べる XRD では顕著に認められなかったものの860℃で既に一部では溶融が起きていることを意味しており、このことは寸法変化等の結果と一致している。

2 : 2 : 2 : 3 組成の噴霧粉を各温度で10min 熱処理した試料の XRD の結果を図9に示す。なお、仮焼や焼鈍後の試料の X 線回折結果は図には示していないが、2 : 2 : 2 : 3 組成の混合仮焼粉や焼鈍粉は図中の860℃ 10min 処理の場合と同様のピーク位置と強度比を示し、また2 : 2 : 1 : 2 組成の混合仮焼粉も強度比に違いがあるものの同じピーク位置を持ち、共に3.0nm 相であることが確認されている。

600℃では $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_y$ 相として知られる2.4nm 相のピークが確認された。これは melt-quench 法を用いた Takei ら⁸⁾の結果および Zheng ら⁹⁾が4 : 3 : 3 : 4の組成で得た結果と同様であり、Shi ら⁴⁾の3.0nm 相と Ca_2CuO_3


 図9 各温度で焼結した噴霧粉の XRD パターン
 A : 2.4nm 相 B : 3.0nm 相 X : Ca_2CuO_3 相

の eutectic crystallization モデルとは反する結果となっている。700℃および780℃でも2.4nm 相のピークが支配的であるが、既に700℃の温度で弱い3.0nm 相のピークが認められ、温度が上昇するに連れて強くなってきている。前述した示差熱曲線で700℃弱で噴霧粉に見られる発熱ピークは、予め3.0nm 相となっている仮焼粉や焼鈍粉に認められないことから、この3.0nm 相の生成と関連するものと考えられる。

810℃になると3.0nm 相のピークは未だ未発達ながら2.4nm 相のピークは消失していき、2.4nm 相が不安定になっていることを示している。このとき33deg および45deg, 48deg 付近に比較的強いピークが残存しているが、これは、2.4nm 相、3.0nm 相共に (200) 面に対応する面間隔0.27nm が33.2deg に相当し、47.6deg (0.191nm) が両者の (200) 面、44.7deg (0.203nm) が3.0nm 相の (20・10) 面および2.4nm 相の (205) 面に対応していることから、共通の外枠構造に対応するピークのみが強調されているものと考えられる。

830℃および860℃で認められる X 線回折パターンは、32deg の位置のピークが温度の上昇とともに大きくなっていくことを除くと基本的にはほぼ一致しており、Onoda ら¹⁰⁾が解析した3.0nm 相のパターンとピーク位置およびピ

ーク強度比とも一致している。32deg の位置のピークは Shi ら⁷⁾によって Ca_2CuO_3 と報告されており、800℃以降で起きている2.4nm 相の分解と、3.0nm 相の成長、 Ca_2CuO_3 相の出現がこの温度領域での2 : 2 : 2 : 3 組成噴霧粉の示差熱での発熱と寸法変化での膨張をもたらしたものと考えられる。

870℃で熱処理した試料は、初期の形が崩れいったん溶解した様相を呈しており寸法変化および示差熱分析の結果と一致しているが、XRD パターンも大きく変化し、再び2.7nm 相のピークが認められると共に低角度側にブロードピークが現れている。比較のために混合仮焼粉を同様に処理した場合の XRD パターンを示したが、この場合ピーク位置は3.0nm 相と同じであるが強度比が変化し、shi ら⁴⁾が報告している3.7nm 相生成に先行するものと同一のパターンとなっており、本来この処理温度が3.7nm 相の形成に適した温度であるが噴霧粉の場合はそれ以前に液相が発生し3.0nm 相も分解し始めていることを示している。

写真3に昇温に伴う粉末の形状の変化を示す。810℃では粉末の表面に微細な析出物が現れ出し、同時に微細な粒子や短い繊維状のものが粗大粒の表面に結合していつているのが観察され、この過程が噴霧粉のこの温度領域近傍における収縮に関与しているものと考えられる。830℃では表面の析出物が粗大化し、粒子表面の凹凸が激しくなるが、さらに835℃で50hr 保持したものは、粒子表面が細かい板状の結晶で覆われ、また、キウイ鳥の嘴のような粒子の内部から成長したと見られる長板状の結晶が随所に認められる。860℃の試料底部では液相が発生したものと考えられ粗大柱状晶の生成が認められた。

写真4にキウイ鳥状の形態に相当する部分の EPMA 面分析の結果を示す。クチバシに相当する部分には Bi は存在せず $(\text{Ca}, \text{Cu})\text{xO}$ の酸化物である。これは Shi ら¹¹⁾の指摘する Ca_2CuO_3 と考えられる。粒子の内部にはこれ以外にも Ca に富む部分や Cu に富む部分が存在しているのが認められ、粒子内部の組成的均一性は損なわれている。より多数の粒子を対象にしたマッピングの結果からもキウイ鳥状に結晶の成長した粒子のみならず外形を保っている粒子の内部も相分離が進行しており、Ca, Cu のみならず Bi も粒子の周辺部で濃くなる傾向が認められ、酸素は Cu に富む部分に集まっていた。特に融点の低い Bi に富む部分が粒子の周辺部に形成されることは、噴霧粉の相対的に低い温度での液相の発生の原因となっていると考えることができる。

4. 4 小 括

以上の結果をまとめると、熔融状態の酸化物を噴霧して製造した Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物 (カチオン比 2 : 2 : 2 : 3) の昇温時における結晶化過程は以下のようなものと考えられる。

噴霧粉は $\text{Cu-K}\alpha$ の 2θ で 30deg 付近にブロードなピーク

を有する構造を持ったアモルファスであり、400℃を超えるとガラス遷移を示し、500℃近傍で結晶化する。このガラス遷移温度から結晶化温度の間では昇温に伴う寸法変化は収縮に転じる。アモルファスからの結晶化によって生じる相は $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_6$ として知られる2.4nm 相であり、組織は微細でありかつ粉末形状に変化を与えない。

$\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_6$ に相当する3.0nm 相の生成は700℃近傍から起こるが、この温度領域では同時に2.4nm 相も存在している。810℃近傍の2.4nm 相が不安定となる領域で粉末粒子表面全域に微細な析出物が現れ、同時に、微細粉末や繊維状粉末がより粗大な粒子と結合を開始し、それに伴い粒子系全体としての収縮が起こる。830℃を超えると3.0nm 相が安定となり、析出物が粗大化し粉末粒子表面が板状となるうえに、粒子内部から $(\text{Ca}, \text{Cu})\text{xO}$ とみなされる長板状の結晶の異常成長が起こり粒子系全体は再度膨張に転じる。

この $(\text{Ca}, \text{Cu})\text{xO}$ の異常成長に伴い、粉末粒子の内部には Bi に富む相が形成される。この相は融点が低く、860度付近で液相を発生するため、局所的な溶解反応が起こり、高 Tc 相として知られる3.7nm 相の生成温度領域まで3.0nm 相を安定に保つことは困難となる。

以上のように、融体より噴霧した Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物アモルファス粉末は結晶化の初期においては均質性を保っているが、2.4nm 相の分解以降ではむしろ不均一な相分離が起こり、それに引き続く局所的反応が支配的となるため、今後、このアモルファス粉末を原料粉として使用していくには、この相分離過程の制御が重要な課題となると言え、要素粉末混合法とは異なった反応様式を検討する必要がある。

5 EPMA 組成座標解析を用いた反応経路の解析

5. 1 目 的

ここまで遠心噴霧法やガス噴霧法を用いて熔融した酸化物を粉化・急速凝固させ Bi 系の超電導体組成のガラス状酸化物粉末を製造し、そのガラス状酸化物粉末の結晶化や相変化の過程を明かにしてきたが、その結果は、Bi 系急速凝固ガラス状酸化物粉末は結晶化以降の過程で相分離が進行しマクロな組成の偏在と局所的な異常粒成長が起きてしまい、その相分離に伴い液相発生温度の低い相が生成するなど、通常用いられる要素粉混合法とは異なる反応の経路をとることが明かになった。ここでは、この違いを明確にしかつ反応過程に関する基礎的な情報を得るために、EPMA のデジタルマッピング手法を発展させた組成座標解析法を新たに開発し、この EPMA 組成座標解析によって相の分解や組成の広がりを調べたので、その方法を紹介するとともに、EPMA 組成座標解析によって得られた結果について報告する。

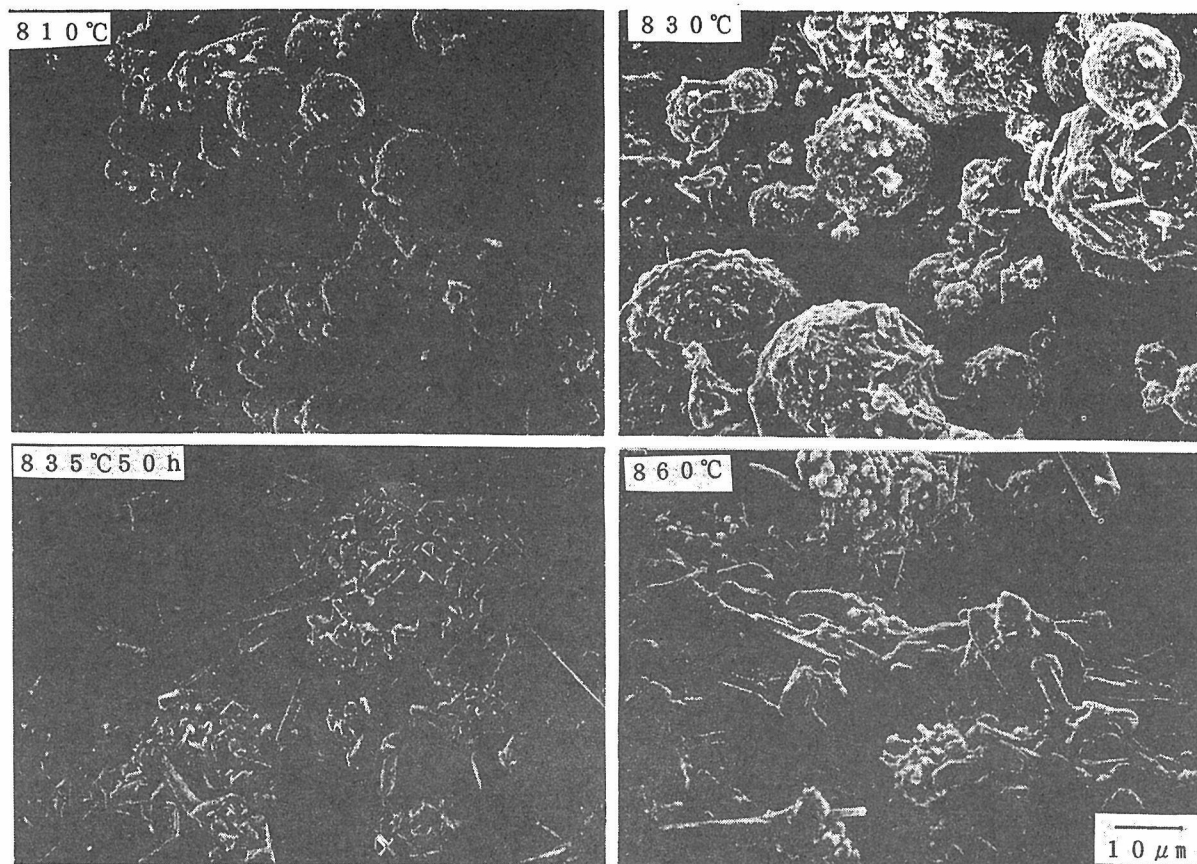


写真3 昇温に伴う粉末の外観の変化

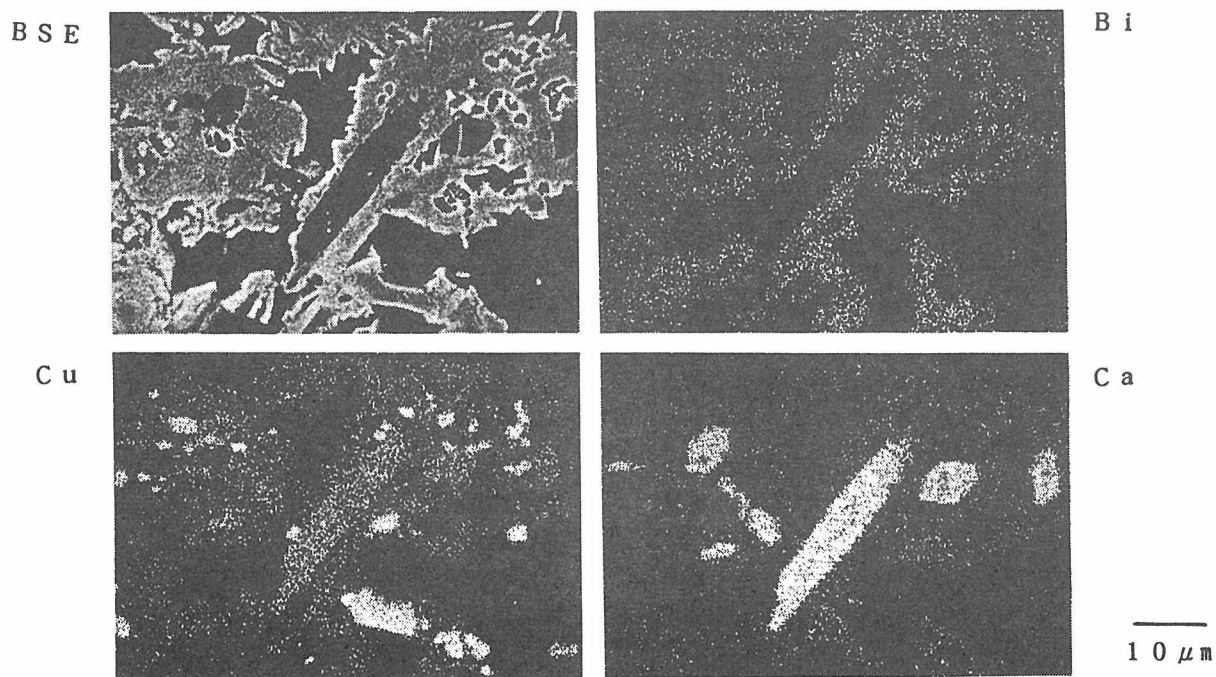


写真4 柱状晶異常成長粒の EPMA 面分析像

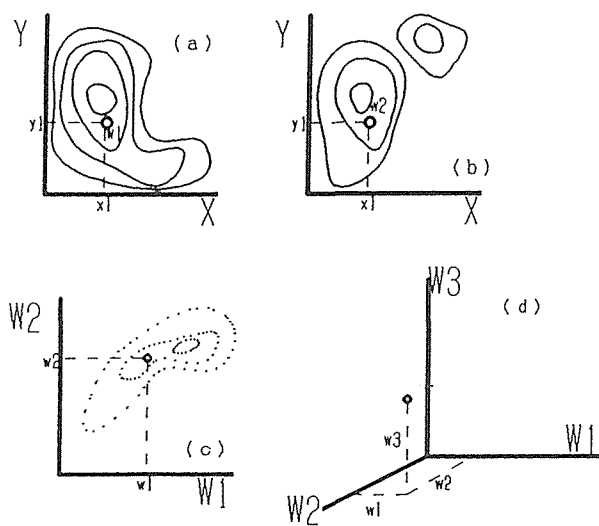


図10 組成座標解析の原理図

5. 2 原理と方法

EPMA を用いた組成座標解析の原理を通常のデジタルマッピングとの比較で図10に示す。通常のデジタルマッピングでは図中(a)および(b)の様に、試料表面の分析スポットをスキミングした各位置における特性 X 線の強度をその位置の座標上に記憶させる（これを仮に位置座標と呼ぶ）。例えば(a), (b)からは位置 (x_1, y_1) における成分 1 の濃度は w_1 , 成分 2 は w_2 となり、それが濃淡や色彩などで表現される。従来の位置座標でのマッピングでは、析出物とマトリックスの様に個々の組成に大きな違いがある場合に、データの量子化や色彩の重ね合わせの効果などを用いて効果的に表現することが出来たが、連続的な組成の変化や各成分が相互に固溶しあった多元系の複雑な組成変化のある組織ではそれらを的確に表現することは困難であった。

ここに新たに示す方法では、この位置座標で収録されたデジタルデータを変換し、それぞれの組成値をとる分析スポットの分布密度（組成頻度）をそれぞれの成分の濃度をとった座標（組成座標）上に記憶させる。すなわち(c)に示すように、成分 1 の濃度、成分 2 の濃度を座標軸として、その成分 (w_1, w_2) を示す分析スポットの頻度をプロットしていくものである。例えば、 (w_1, w_2) 近傍の組成の部分が試料中で多ければその組成頻度は大きくなり、不安定で存在しない組成域は頻度ゼロとなる。これにより、組成頻度の大きさから支配的な相の存在を確認ことができ、また頻度分布の広がりから組成の広がりも把握できる。またこの方法は 2 次元に限定されることなく、(d)のように各成分濃度を座標軸とすれば 3 次元の表示も可能であり、表現方法を考えればより多元の適用も可能となろう。

本方法のフローチャートを図11に示す。まず、EPMA 装置を用いたデジタルマッピングで、電子ビームもしくは

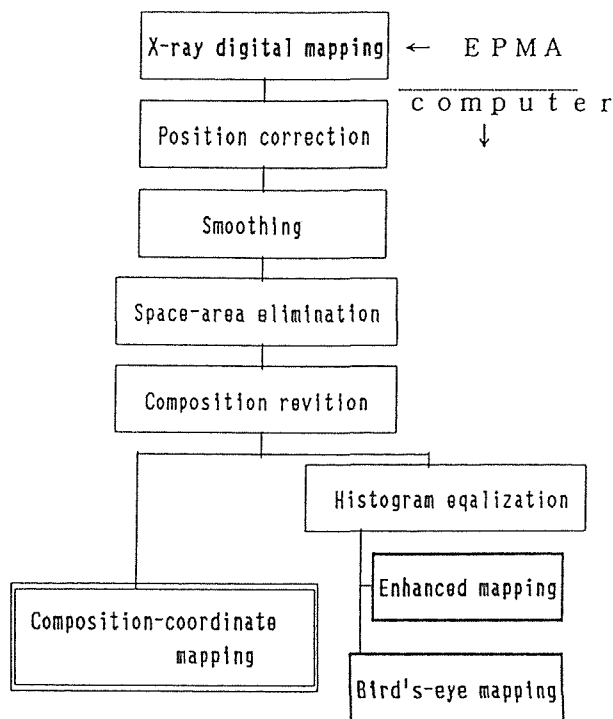


図11 EPMA 組成座標解析の手順

試料ステージを移動させることにより試料表面の分析スポットを移動させて試料の位置座標上に特性 X 線のカウンタ数採取する。デジタルマッピングはそれぞれの特性 X 線に対して行うためスポットの位置がそのつど微妙に変化している場合があり、これは組成の対応を付ける場合に致命的な誤りをおかす原因になるため、二次電子線像を併用し試料のエッジや空隙などの特徴的な部分を利用してそれぞれの特性 X 線の位置座標をあわせる。この結果にスムージングをほどこしノイズを除去した後、試料が実際に存在する部分と空隙などに相当する部分（空白域）を識別しておく。この空白域の識別を行わないと空隙部分に相当する低強度の X 線も処理され、組成座標の原点付近が不明確になるとともに、ヒストグラム均質化などにも悪影響を及ぼす。この空白域を除いてそれぞれの特性 X 線強度の平均値と化学分析値を対照させ組成値の補正を行う。この補正作業は本来標準試料に基づき多元の検量線を作成して特性 X 線強度と濃度を対応させることが好ましいが、Bi 系超電導材料のように適切な標準試料が得られない本研究の場合は、次善の策として相互作用がなくかつ直線的な関係を仮定して行った。こうして得られたそれぞれの成分の濃度をもとにその頻度をプロットすると組成座標マップが得られる。これは本来元素の数に等しい多次元座標上に表されるものであるが、人間の表現と認識能力に限界があるため 2 次元もしくは 3 次元の座標上に投影したもので表すことにした。また、組成スペクトルからヒストグラム均質

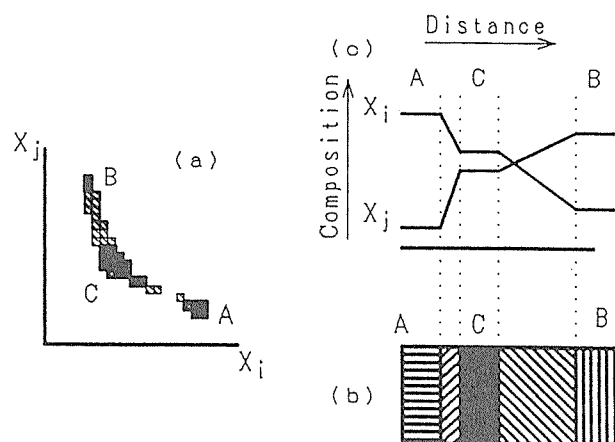


図12 組成座標図の解釈

化の処理を行うと、位置座標のマッピングに対しても微妙な組成変化を強調したり、それを用いて鳥瞰図的に表すこともできる。

この EPMA 組成座標解析をセラミックスのような拡散の遅い系の相の分離や合成の反応途中の組織の解析に適用すると、図12(a)のような組成分布が得られる。これは、図12(b)のような反応を考えた場合、反応相と生成相に相当する組成（この場合は B と A、A と C）の間の中間組成の反応過程の組成もしくは反応相と生成相が微細に分散した中間領域の組成に対応する部分が組成座標上で強く現れるものであり、これを用いて固相反応の反応経路などを知る上での貴重な情報を得ることができる。

この解析の対称として本研究でとりあげたのは、先述の Bi 系酸化物のガス噴霧粉 (G2) をそれぞれ700℃、835℃、870℃に加熱したものおよび比較のために要素粉混合法によるものである。粉末はハンドプレスで成形され、銀板上・大気中で加熱・焼結して急冷後得られた試料を切断した断面について、EPMA にかけた。EPMA は島津製作所製の EPMA-8705 で、マッピングのステップの精度は $1\mu\text{m}$ とし、1 ステップ当り0.01s から0.07s の速度で 512×512 の領域に対してステージスキャンを行ってデジタルマッピングデータを Bi-M_a, Sr-L_a, Ca-K_a, Cu-K_a, O-K_a, Ag-L_a および Pb-L_a の特性 X 線について採取した。データ処理には 2 MB の演算領域と 94MB の記憶領域を拡張した PC9801-XL2 を用い、言語はマイクロソフト社の Q-BASIC を使用した。また、データ比較のための要素酸化物粉末混合焼結法による試料は、Bi : 0.92, Pb : 0.17, Sr : 0.955, Ca : 1.015, Cu : 1.53 の比率になるように Bi_2O_3 , PbO, SrCO_3 , CaCO_3 , CuO を配合し835℃で350hr 焼成したもので、XRD と帯磁率測定の結果は105K 相単相を示し、77K で $J_c = 1285 \text{ A/cm}^2$ の特性を示しているものを使用した。

5. 3 解析結果と考察

図13に示したのは濃度スペクトルを均質化して色彩の階

調付けを行った位置座標表示の鳥瞰図である。上に示したものはアトマイズ粉末を700℃加熱後のもの、下は835℃加熱後のものであり、それぞれ左が Bi、右が Cu の濃度分布について $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ の領域を示している。図の高さ方向は濃度をそのまま反映しているが、色彩の階調は図の右部に表記してあるようにそれぞれの階調の濃度分布が均一になるようになっており、薄赤の部分が平均的濃度に対応している。

700℃のものでは Bi も Cu もほぼ均一に存在しておりアモルファスから結晶化したばかりの段階では EPMA の分析精度のレベル以上には相の分離は認められない。しかし、835℃加熱の試料では粒子の内部に Cu が極端に分布している粒子が多数認められ、またそれよりもレベルは低い Cu が富化された部分のある粒子もあった。それに対し Bi は粒子の周囲に分布し、Bi 濃度だけ見ると中心が空洞になった粒子も存在していた。このように、835℃までの段階で均一相からの分離が起こっていることが顕著にわかった。

図14は、各組成頻度を組成座標上に表した組成座標マッピングである。明るい色の部分ほどその組成頻度が高くなっている。左上は835℃処理の粉末の組成座標マッピングを Cu-Ca 組成上に投影したもので、Cu15%, Ca5%の付近に組成頻度のピークがあり、2 : 2 : 2 : 3 の仕込組成より 2 : 2 : 1 : 2 に近くずれたところになっている、これは XRD の結果が3.0nm 相となっていることとも一致している。この領域を主相とするならもう一つの分布の中心が Cu25%, Ca35%のところであり、Cu と Ca の存在比は Ca_2CuO_x のものに近い。この Ca_2CuO_x に向けて主相の中の 2 : 2 : 2 : 3 組成 (Cu18%, Ca7%) に近い部分から組成頻度像が伸びており、 Ca_2CuO_x 相は主相との間に中間的な組成値をとる部分を持つことを示している。このような組成の広がり、Ca-free で Cu50% の方向、Ca 8% で僅かに Cu を含む方向に認められる。これらの方向については相の分離が進み組成がそれらの方向に広がってきていることを示していると言える。

これを Bi の各濃度レベル毎に表現した準 3 次元的組成座標像が右上のものである。この図からは左の図より顕著に主相の組成域から 4 方向に組成が広がっているのが分かる。左図で主相から伸びた組成はいずれも Bi が減少しており、Bi-free の領域で組成頻度が大きくなっている。一方で Ca, Cu はほぼ主相と同じで Bi-rich の方向にも組成がひろがっていることがわかる。また、同様の 3 次元像を 700℃および870℃の試料に対して下図の左右にそれぞれ示した。Fig.3の結果とも対応させると700℃のものは 2 : 2 : 2 : 3 の仕込組成から全体的、全方向的に広がりを示しており、この段階では顕著な相分離を起こしていないことを示している。また、870℃に加熱した試料も Bi-free で Cu, Ca-rich の領域と主相を中心とする領域との二つに

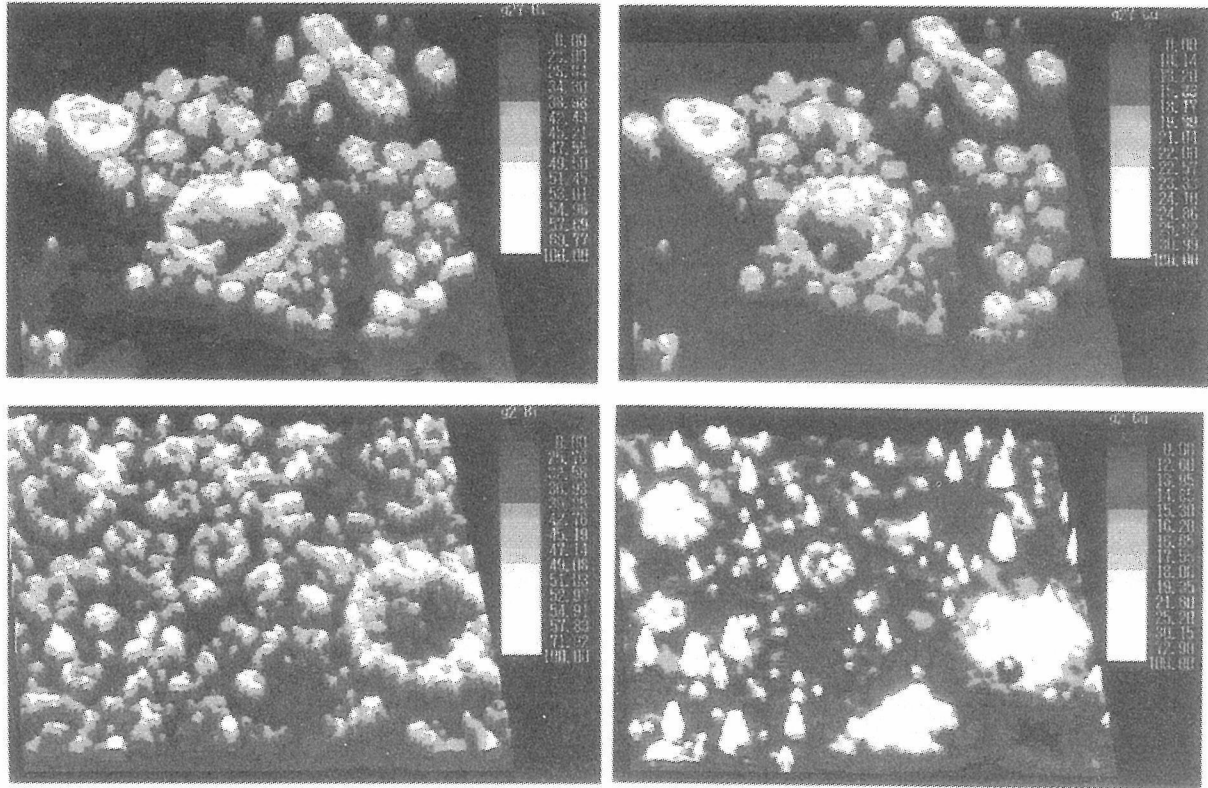


図13 アトマイズ粉の位置座標表示の濃度分布鳥瞰図
左: Bi, 右: Cu, 上700℃熱処理, 下: 835℃熱処理

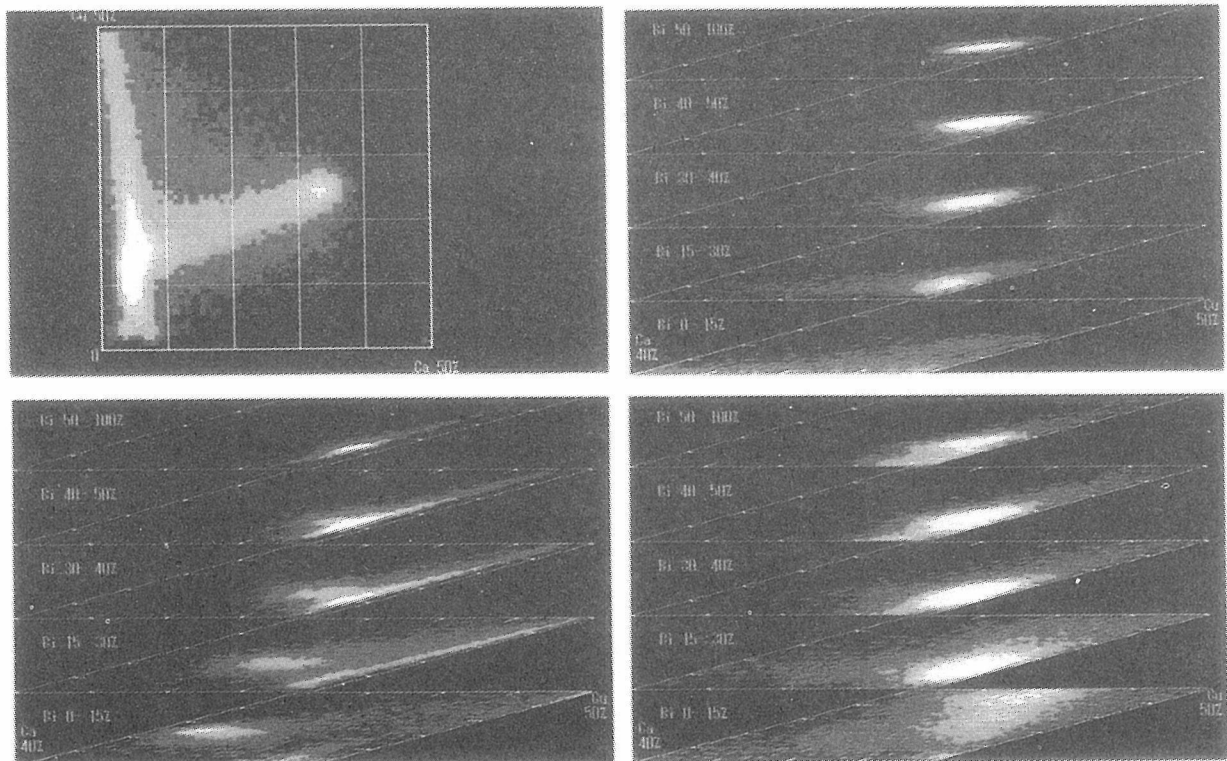


図14 アトマイズ粉の Ca-Cu 座標 (左上), および Ca-Cu-Bi 座標上の組成分布表示
右上: 700℃熱処理, 左下: 835℃熱処理, 右下: 870℃熱処理

分かれるもののハローなパターンとなっており、再度液相が形成されたことを反映している。

この手法を用いて835℃で相分離を起こしてしまったアトマイズ粉と要素粉混合法により105Kの高T_c相の得られた試料を比較してみる。図17は各元素の組成座標を2次元座標上に投影したものを展開してならべたものである。例えばCu vs Caは横軸にCu、縦軸にCaの座標をとったものを現し、Biの場合は100%、それ以外の元素については50%をフルスケールとした座標上に組成頻度をプロットしたもので、黒くプロット密度の高いところはその組成の分布量の多いところである。図の上部は835℃のアトマイズ粉末、下部は焼結した要素混合粉末によるものであり、図中○は2201組成、白丸は2212組成、×印つき丸は2223組成に対応した点を示している。2次元投影図であるためa, b, cなどの組成はそれぞれの座標系の上に存在し、その座標軸の濃度値から組成を推定することが出来る。それによると、点aはSrが数%固溶したBi-freeのCa₂CuO_x相であり、主相の特に2:2:2:3に近い部分とつながっている。bはBiとCaの希薄なCuO相であり、c方向はBi, Cuが少なくSrが富化された方向への広がりであり、dは試料厚さ等を反映した原点方向へのノイズである。位置座標やEDXビーム分析ではcのような方向性を持った分布の広がりには捉えることが出来ず、その意味でもこの解析方法は有効であるといえる。このb, c方向の組成の広がり、Fig.3の中心部でCuが局在しBiが周辺部に排出されている組織と対応しているものと思われる。ここで、噴霧粉の化学分析の結果は理論値18.6%に対してアトマイズした状態では14.8%と酸素量が少なくなっており、さらに熱分析によるTG測定の結果は結晶化温度付近から2%程度の重量増加が認められていることに注目すると、この温度域で不足分の酸素を補う過程でCuO, SrOなどの酸化物の分離・成長を促している可能性があり、こうして分離した部分が組成座標解析に現れているものと思われる。

要素粉混合焼結試料も主相からの分離傾向が認められた。上図の場合より弱くなっているもののa点とその方向への組成の広がりには存在している。しかし、b, c方向への広がりには認められなくなり、その替りeの方向へ強く分布が広がっている。eの組成比はSr:Ca:Cuで1:1:3に近く、この組成は2:2:2:3相にBiが存在せずその替りにCuが置換したに相当する値になっている。この分布が高T_c相出現に伴って出てきたものか反応過程かはこれだけでは論じられないが、要素粉混合法の高T_c相出現の反応過程を反映したものと考えられ、今後、このEPMA組成座標解析法は高T_c相出現の反応過程を考える上での重要な知見を与えることのできる手段となり得るであろう。

5. 4 小 括

新たにEPMAデジタルマッピングを発展させた組成座

標マッピングを開発し、それを用いてBi系超電導酸化物の融体噴霧粉の相分離の状態を調べた。その結果、融体噴霧粉は700℃の加熱ではEPMA分析で確認できるほどの顕著な相分離は起きていないが、830℃の試料ではSrを含んだCa₂CuO_x相が分離し、またCuOおよびCaを含んだSrOの方向への組成の広がりが確認された。後者の2相は要素酸化物混合粉末焼結法により製造された高T_c相を示す試料には見いだされず、融体急速凝固粉の相分離を特徴付けている。また、要素粉混合焼結体では2:2:2:3相のBiにCuが置換した組成の方向に組成の広がりが認められており、高T_c相の合成過程でこの相がある種の役割を果たしていることが示唆される。

6 総 括

本研究では、一旦溶融して均一な組成とした超電導物質組成の酸化物融体を遠心噴霧法、ガスアトマイズ法などの手法を用いて粉化し、均一で微細な構造の超電導材料原料の酸化物粉末を製造する技術を開発し、また、それら粉末の反応・焼結特性を調べ、超電導物質の材料化の新たなプロセス技術の基礎を検討することを目的として研究をおこなった。

粉末の製造に関しては、2:2:2:3組成Bi系酸化物融体を高粘性、低表面張力の融体にもかかわらず、遠心噴霧粉末製造法およびガス噴霧法で噴霧し、均一なアモルファス状の酸化物粉末を得ることに成功した。このことは、Bi系酸化物のアモルファス粉末が製造できたということのみならず、融体噴霧法による粉末製造技術の新たな領域への適用の可能性を示すものであるといえる。

しかし、噴霧粉は、一部に100K台のT_cを持つ高温相を出現させることができたものの、サイズ、粉碎、プレスなどの条件により相生成条件が異なり、安定した処理条件で超電導相を得ることは困難であることが明らかとなった。そのために、EPMA組成解析等の新たに開発した解析手法なども用いて、アモルファス粉末の相変化過程を検討し、その結果、この融体より噴霧したBi-Sr-Ca-Cu酸化物アモルファス粉末は結晶化の初期においては均質性を保っているが、2.4nm相の分解以降の過程ではむしろ不均一な相分離が起こること、さらに、2.4nm相の相分解に引き続く段階では一旦分離した相の局所的反応が支配的となるため、低融点側に組成のずれた部分が生じ高T_c相の生成を妨げることなどが明らかになった。すなわち、融体から急速凝固して得られたアモルファスBi系酸化物粉末は、結晶化の初期においては予期されたような微細な均一相であるが、その微細な均一さ故により安定な相への分離・分解が急速に進むため、混合粉末法と同様の焼結・熱処理条件では超電導相を安定して生成しにくいものと結論付けられる。噴霧粉を対象とした本研究は、ここで終了するが、ここで得られた知見は、melt quench法など類似技術に役

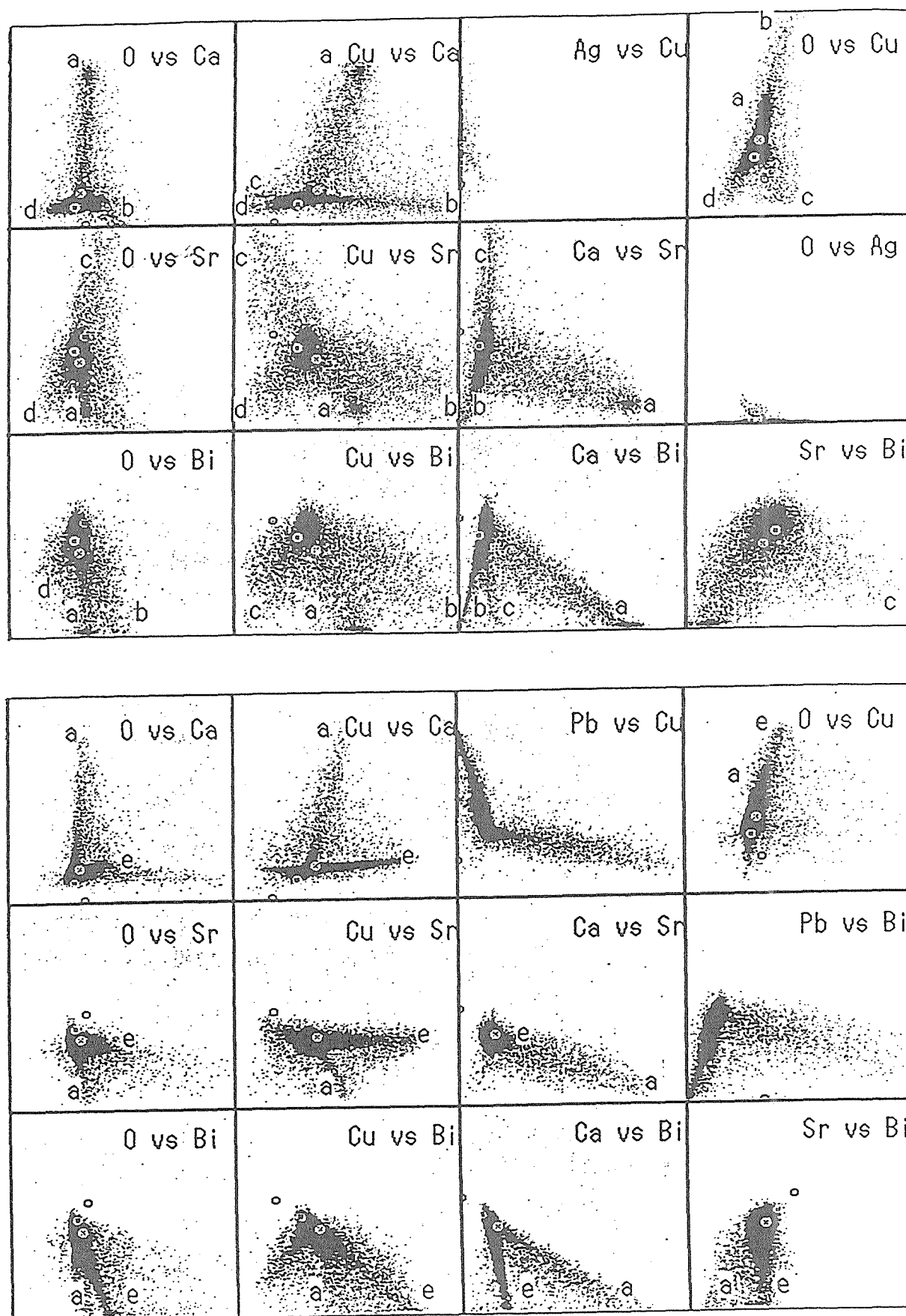


図15 噴霧粉（上部）および要素混合法試料（下部）の組成分布の二次元表示噴霧粉は835℃で熱処理，要素混合試料はTc=105Kのもの。

立てることができるものと思われ、また、解析に当たって開発した EPMA 組成座標解析は、Bi 系酸化物超電導体の相変化のみならず固相反応の反応過程の解析に役立てることができるものと期待される。

参 考 文 献

- 1) 原田, 村松: 日本金属学会誌, 52 [1] (1988) 43
- 2) S. X. Dou, K.-H. Song, H. K. Liu, C. C. Sorrell, M. H. Apperley and N. Savvides: Appl. Phys. Lett. 5 (5) 29 January 1990, 493
- 3) 原田, 菅: 粉体および粉末冶金, 37 [3] (1990) 389
- 4) D. Shi, M. Tang, M. S. Boley, M. Mash, K. Vandervoort, H. Claus and Y. N. Lwin: Phys. Rev. B, 40 [4] (1989) 2247.
- 5) T. Komatsu, K. Imai, R. Sato, K. Matsushita and T. Yamashita: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L533
- 6) 原田, 菅: 粉体および粉末冶金, 37 [4] (1990) 492
- 7) S. P. Mehrotra: Powd. Met. Int., 13 (1981) 80
- 8) H. Takei, M. Koike, H. Takeya, K. Suzuki and M. Ichihata: Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L777.
- 9) H. Zeng and J. D. Makenzie: Phys. Rev. B, 43 [4] (1990) 3048.
- 10) M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa: Jpn. J. Appl. Phys., 27 [5] (1988) 833.
- 11) D. Shi, M. Tang, K. Vandervoort and H. Claus: Phys. Rev. B, 39 [13] (1989) 9091.

発 表 論 文

- 「遠心噴霧法による超電導用酸化物融体の粉化」原田, 菅, 粉

体および粉末冶金 Vol. 37 No. 5 (1990) p 709

- 「BN, Al₂O₃, MgO, Ag 基盤上の Bi 系超電導酸化物の熔融」原田, 大野, 奥山, 檀, 村松, 粉体および粉末冶金 Vol. 37 No. 5 (1990) p 817

- 「ガスアトマイズ法による Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物粉末の製造とその熱処理特性」皆川, 奥山, 原田, 粉体及び粉末冶金 38 (1991) 308

- 「融体噴霧 Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物の結晶化過程」原田, 皆川, 奥山, 本間, 粉体及び粉末冶金, Vol. 38 (1991) 1083

- 「融体噴霧 Bi-Sr-Ca-Cu-O 粉の相変化の EPMA 組成座標解析」原田, 本間, 皆川, 奥山, 粉体及び粉末冶金, Vol. 39, No. 5 (1992) 390

- 「Sintering of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductive material atomized from molten Oxide」Halada, Minagawa, Suga, Okuyama, Ohno, & Muramatsu, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials 1992, Vol. 8, pp281 (1992) (主な口頭発表)

- ・「融体噴霧 Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物の結晶化過程」原田, 皆川, 奥山, 本間, 粉体粉末冶金協会1991/5

- ・「融体噴霧 Bi-Sr-Ca-Cu-O 粉の相変化の EPMA 組成座標解析」原田, 本間, 皆川, 奥山, 粉体粉末冶金協会1991/11

- ・Halada, Minagawa, Suga, Okuyama, Ohno, Muramatsu "Sintering of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductive material atomized from molten Oxide", PM'92, 1992/6

(特 許)

- ・特許願 2-138439「液滴物性の測定装置」1990/5 原田, 檀, 村松

新超伝導材料の特殊線材化技術に関する研究

総合研究

第1研究グループ

前田 弘^{*1}, 吉田勇二^{*1}, 井上 廉^{*1}, 湯山道也^{*1},
佐藤充典^{*2}, 沼澤健則^{*2}, 木村秀夫^{*2}, 関根 久^{*3},
Justin Schwartz^{*4}, 星野和友^{*5}, 小高博文^{*5},
沼田幸一^{*6}, 鈴木雅之^{*7}, 亀川 豊^{*7}, 清水輝夫^{*7},
舟木 稔^{*8}

組織制御研究部

北原 繁, 福島 猛, 黒田聖治

計測制御研究部

木村 隆, 深町正利

昭和63年度～平成6年度

要 約

本研究は、超伝導マルチコアプロジェクト研究の複合加工コアで実施された。

- (1) プラズマ溶射法を用いて、Bi2212皮膜およびBi2223皮膜を持つ超伝導磁気シールド円筒を作製することができた。そのシールド係数Sは、液体窒素温度上で、Bi2212皮膜円筒では 3×10^{-5} Tの外部磁場中でZ/D=2で理論値と一致する 10^6 のS値が得られ、また、Bi-2223皮膜円筒では 4×10^{-4} Tの外部磁場中でZ/D=1で 10^3 のS値が得られた。なお、Bi2223皮膜円筒で、周波数変化によるS値が 3×10^{-5} Tの外部磁場中で、10Hz以下の低周波領域でも劣化せずに、一定なS値が得られ、生体磁気観測に適していることが判明した。
- (2) プラズマ及びフレーム溶射技術を応用し、Y-Ba-Cu系酸化物の皮膜形成を試みるとともに、形成した皮膜の超伝導特性について検討した。その結果、酸素リッチ雰囲気中で形成したプラズマ及びフレーム溶射皮膜に対して熱処理を加えることにより、良好な超伝導性を有する膜形成が可能であることを示した。
- (3) Ag-Y₁Ba₂Cu₃, Ag-Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂, Ag-Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃組成のAg基合金を内部酸化・後熱処理して、Y₁Ba₂Cu₃O_x, Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_y, Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_zの酸化物相をAg中に析出させた。Ag-Y₁Ba₂Cu₃は、T_c(on)が94K, T_c(end)が88Kである。Ag-Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂は、T_c(on)が96K, T_c(end)が74K, 4.2KでのオーバーオールJ_cが 10^3 A程度である。Ag-Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃は、T_c(on)が112K, T_c(middle)が83K, T_c(end)が70Kである。析出酸化物の組成と分布は、EPMAによるX線像の解析から求め、断面マップによって表している。
- (4) Y系酸化物超伝導体において多芯線の製造にはじめて成功し、Bi系酸化物超伝導体でも1330芯の多芯線材を製造することができた。Bi系酸化物超伝導線材では、(2223)相及び(2212)相いずれの場合でも、方法は異なるものの、優れた配向組織が得られることがわかった。両者を比較すると、(2212)相の方が均質で配向度の高い組織が得られ易いため、4.2Kでの特性に関してはより優れた多芯線材が得られた。耐歪み特性に関しては、多芯線材化してフィラメントを細くするにつれて不可逆歪み特性が改善され、実用可能なものとなることがわかった。

1 ま え が き

超伝導材料研究マルチコアプロジェクトの複合加工コアでは、酸化物高温超伝導体の線材化・厚膜化のための要素技術について研究開発し、その基盤を確立するよう努めてきた。一応複合加工コアには4つの研究ユニットがあるが、各研究ユニットごとに、研究開発する製造技術を一応仕分

^{*1} 現在：強磁場ステーション, ^{*2} 現在：機能特性研究部,

^{*3} 現在：帝京大学, ^{*4} STAフェロー 現在：フロリダ州立大学,

^{*5} 共同研究者 (三井金属 (株)), ^{*6} 共同研究者 (三井金属 (株)) (元三菱重工 (株)), ^{*7} 共同研究者 ((株)日本計器),

^{*8} 共同研究者 (ジャパンエナジー (旧, 日本鉱業 (株)))

け、分担開発する方針をとった。すなわち、(1)気相反応法、(2)固相・液相反応法、(3)化学反応法等に大別し、さらにこれらのカテゴリーに入らない各種の技術を(4)特殊線材化技術として一まとめにした。本研究は、その内、(4)に属しているため、全体的に見た場合、サブテーマの間に関連性については欠ける点はいないが、それぞれのサブテーマでは、一応当初の目標を達成できたものと考えている。

本研究では、①プラズマ、フレイム等の溶射法による高温超伝導皮膜を金属基板上に形成し、その製造条件を検討するとともに、その応用として、②プラズマ溶射法によるBi系酸化物超伝導体皮膜を金属筒上に形成し、磁気シールド特性を調べ、人体から発生する低周波の微弱磁場計測用の磁気シールド体として、極めて有望であることを示した。また、別の観点から、③合金から出発し、内部酸化法によって、Ag地中にY系、Bi系酸化物超伝導体を連続して形成するための基礎技術进行研究するとともに、④Agパイプに酸化物超伝導粉末を挿入し、加工するAgシース法を用いて、世界に先駆けて、Y系、Bi系酸化物超伝導体の多芯線化、長尺線材化に伴う問題点を明らかにし、磁場中での J_c の向上を図るとともに、実用上重要な歪み特性についても検討し、多芯線化の有用性をいち早く示した。しかし、このサブテーマ④は研究責任者の関根が退職したため、途中で(平成3年度)打ち切った。

2 プラズマ溶射法によるBi系酸化物超伝導磁気シールドの開発

2.1 緒言

液体窒素温度以上の臨界温度 T_c を持つ酸化物系超伝導体の発見以来、Bi系酸化物超伝導材料の実用化の一つとして、超伝導磁気シールド容器の開発がある。超伝導磁気シールドは、従来の強磁性合金とアルミ等で構成される磁気シールド体より、10Hz以下の低周波領域でのシールド効果が優れているため、特に、生体から発する低周波の極微弱磁場測定において要望されている。また、超伝導磁気シールド容器は人体が入るくらいの大きさを必要とする大型容器で、プラズマ溶射法はその製法に適した方法の一つである。プラズマ溶射法は、高温の熱源によって加熱溶解した粒子を基材表面に衝突させながら皮膜を形成する方法で、①幅広い厚膜を短時間に形成できる。②形状にとらわれずに大型化のものを形成できる。③熱源の集中度が高く、皮膜の作製効率が大きい、などの利点を持っている。本研究はBi系酸化物皮膜を持つ超伝導磁気シールド容器の作製とそのシールド特性に関するものである。

2.2 実験方法(超伝導磁気シールド円筒の作製)

Bi系酸化物皮膜をもつ円筒の作製は、図1のプラズマ溶射トーチを用い、皮膜作製の溶射条件を表1に示す。プラズマ溶射に用いる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (Bi2212)粒子および $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223)粒子は予め53~106 μm の大き

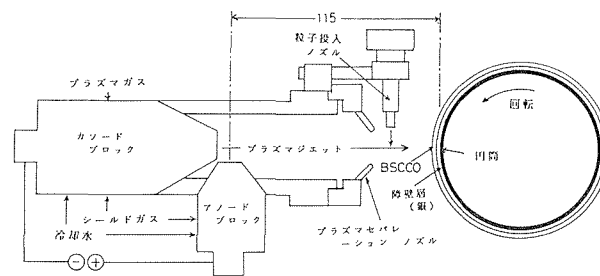


図1 プラズマ溶射トーチ

表1 プラズマ溶射条件

	Bi2212層 Bi2223層	銀層
出力(kw)	10.6	14.3
プラズマガス流量(空気:1/min)	2.4	2.3
プラズマセパレーションガス流量 (空気:1/min)	25	45
粒子径(μm)	53~106	50~100
粒子投入量(g/min)	5.8	5.3
粒子投入位置(mm)	90	50
基板距離(mm)	115	

さに作製する。皮膜の作製手順は下地金属の円筒表面をシリカ粒子でサンドブラストした後、Bi2212皮膜あるいはBi2223皮膜と下地金属との間の拡散反応を阻止するために銀皮膜をプラズマ溶射で形成し、その上にBi系酸化物皮膜を形成した。

Bi2212皮膜を作製する場合、Ni基合金(インコネル625)円筒基材(外径103.2mm, 内径100mm, 長さ500mm)を回転させながら、約70 μm 厚の銀皮膜を形成した後、その上に約610 μm 厚のBi2212皮膜を形成した。一方、Bi2223皮膜を作製する場合、ニッケル金属の円筒基材(外径323.6mm, 内径320mm, 長さ660mm)を回転させながら、約70 μm 厚の銀皮膜を形成した後、約730 μm 厚のBi2223皮膜を形成した。

Bi系酸化物皮膜を作製するプラズマ溶射法は、プラズマジェットによって粒子を加熱溶解するために、結晶構造が崩れ、非晶質を基調とする微細結晶構造となり、超伝導特性を消失する。そのため、結晶化熱処理を必要とする。この結晶化熱処理は、Bi2212皮膜円筒の場合、898℃の部分溶解熱処理を行った後、超伝導特性の向上のために2212相内に含む酸素量を調整するために、窒素ガスを10L/minを流しながら600℃×12hの2段階熱処理を行った。Bi2223皮膜円筒の場合、838℃×100hの熱処理を行った。

この結晶化熱処理によって、それぞれの皮膜の構成元素の再結合が生じ、超伝導特性を回復した。

2. 3 実験結果及び考察

2. 3. 1 Bi2212皮膜及び Bi2223皮膜をもつ超伝導磁気シールド円筒のシールド特性

プラズマ溶射の際、円筒上に銀基材の小片を張り付け、Bi2212皮膜および Bi2223皮膜のモニター試料を同時に作製し、超伝導特性の臨界温度 T_c と臨界電流密度 J_c を測定した。Bi2212皮膜では、表面層に配向性を持つ2212相が約 $5\mu\text{m}$ 厚形成されたが、 T_c 値が90Kで、 J_c (77K) 値が約 $23\text{A}/\text{cm}^2$ と低い値である。一方、Bi2223皮膜では T_c 値が101Kで、 J_c (77K) 値が約 $130\text{A}/\text{cm}^2$ を得られた。液体窒素温度上で両皮膜共に J_c 値が得られたので、シールド特性を測定した。

シールド特性はRF-SQUID（超伝導量子干渉素子）磁束計とフラックスゲート磁束計を用いて測定した。急冷を避けるために、Bi2212皮膜またはBi2223皮膜を持つ円筒の外側にセラミックス粉末を詰め込み、その外側から液体窒素による間接冷却を行った。なお、常温から液体窒素温度までの冷却過程で、外部磁場を制御し超伝導円筒内にトラップされる磁場の大きさが 10^{-7}T 以下になるようにした。次に、内径、94cmのヘルムツコイルを用い、円筒の軸方向に外部磁場をかけ、超伝導円筒内部の磁場を円筒端部からRF-SQUID磁束計あるいはフラックスゲート磁束計によって測定し、距離 $Z(\text{mm})$ を関数としシールド係数 S を求めた。シールド係数 S は(1)式のように外部磁場 (H_{EXT}) に対するBi2212皮膜円筒およびBi2223皮膜円筒内部の磁場 (H_{INT}) との比で定義した。

$$H_{\text{EXT}}/H_{\text{INT}}=S \quad (1)$$

なお、シールド測定はアルミ製の電磁シールド室内で行った。

図2のBi2212皮膜円筒では、RF-SQUID磁束計の測定の場合は 13.5Hz の交流外部磁場を、フラックスゲート磁束計の場合は直流外部磁場を用い、ヘルムツコイルによる $3 \times 10^{-5}\text{T}$ の外部磁場を円筒軸方向に加えている。シールド係数 S は、円筒の端部近くではフラックスゲート磁束計(丸)を、円筒の内部ではRF-SQUID磁束計(三角)を用いて測定した。この測定値は実線で示す理論的計算曲線(2)式とほぼ一致することが認められる。円筒の長さ方向における軸の中心では約 10^6 の S 値が得られた。なお、Bi2212皮膜が無いインコネル円筒だけの場合、フラックスゲート磁束計による測定では、 S 値が1を示した。

$$S=1/(\{\exp[-7.6 \times Z/D]+\exp[-7.6 \times (L-Z)/D]\}+0.0025 \times \{\exp[-3.6 \times Z/D]+\exp[-3.6 \times (L-Z)/D]\}) \quad (2)$$

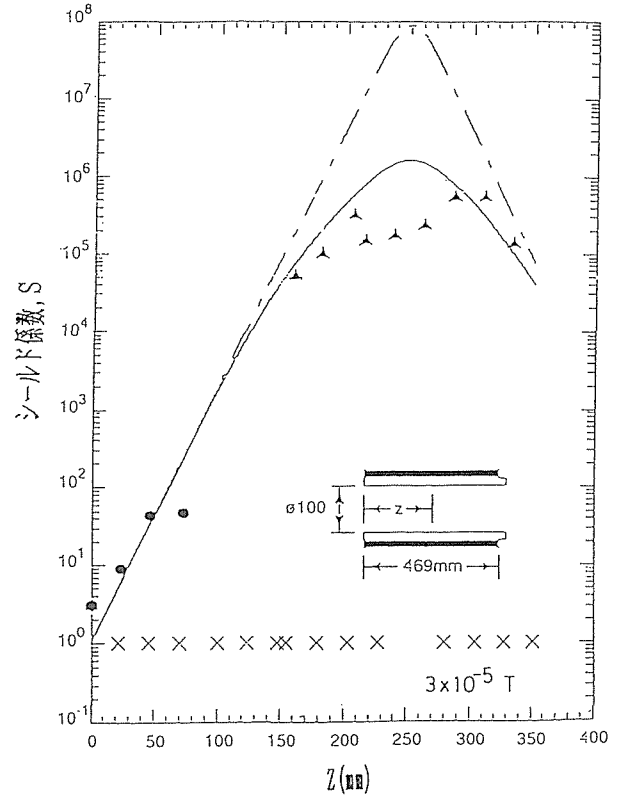


図2 Bi2212皮膜円筒のシールド特性

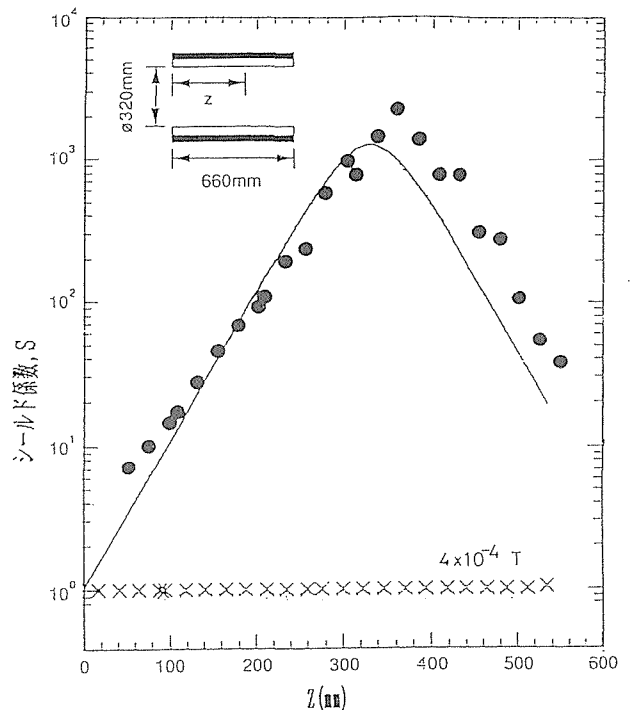


図3 Bi2223皮膜円筒のシールド特性

ここで L は Bi2212 皮膜の長さで 469mm を、 D は円筒の内径で 100mm である。なお、この式の分母の第 2 項が超伝導円筒の軸と RF-SQUID 等の測定子の軸との傾きの補正項である。両者の軸が完全に一致する理想的な場合、この補正項が無視できる (図中の一点鎖線)。

図 3 の Bi2223 皮膜円筒では、フラックスゲート磁束計を用い、軸方向に 4×10^{-4} T の直流外部磁場を加えて測定した。円筒軸の中心、 $Z/D=1$ で、シールド係数 S が約 10^3 を得た。この場合も Bi2212 皮膜円筒と同様に理論的計算曲線の実線とほぼ一致が認められるが、 S の測定点が対称性が悪い。これは Bi2223 皮膜円筒の軸方向の長さが測定装置に比べ長さがやや大きいために生じたものである。また、この理論的計算において、Bi2223 皮膜円筒の径が Bi2212 皮膜円筒の径に比べて大きい (2) 式の分母の第 2 項が無視できる。なお、Bi2223 皮膜が無いニッケル円筒では、 S は 1 を示した。図 4 は、図 3 の Bi2223 皮膜円筒に、

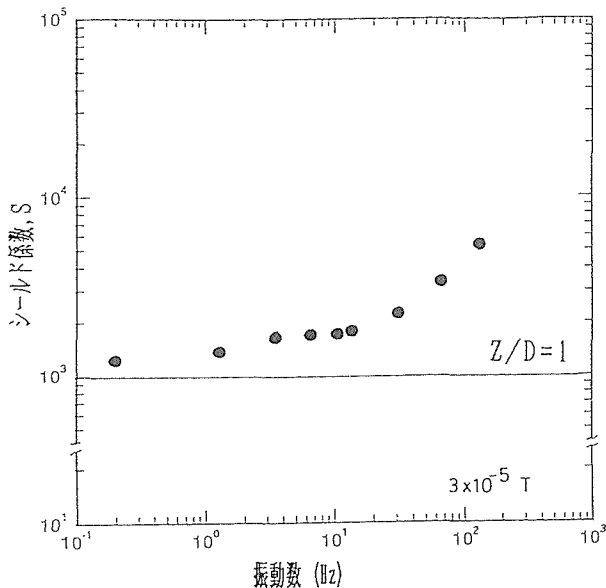


図 4 Bi2223 皮膜円筒の周波数変化によるシールド特性

RF-SQUID 磁束計を用い、軸方向に外部交流磁場を 3×10^{-5} T 加えて、円筒内の周波数変化によるシールド係数を求めた。図に示すように 10Hz 以下のシールド係数がほぼ一定な値を得た。なお、周波数が増すことによってシールド係数が向上する傾向にある。これはシールド測定装置の金属部分や Bi2223 皮膜円筒の金属部分に交流シールド電流が流れ、シールド特性を向上させたものである。

以上の結果、Bi2212 皮膜円筒および Bi2223 皮膜円筒共にシールド係数 S が理論的計算曲線の (2) 式とほぼ一致し、また、シールド係数 S の低周波数領域での低下がないことが明らかにされた。従来の強磁性合金とアルミによって構成するシールド体よりも超伝導シールド体が優れていることを示し、生体から発する極微弱磁場の測定をより精度

を高めることが可能となった。なお、これらの超伝導磁気シールド容器のシールドできる上限界磁場は J_c の大きさに強く依存し、Bi2212 皮膜円筒では約 2.0×10^{-4} T が得られ、また、Bi2223 皮膜円筒では Bi2212 皮膜より J_c 値が大きいことから、約 5.2×10^{-4} T が得られた。

今後の課題として、シールドできる限界磁場の向上には超伝導特性の J_c 値を高めることが求められる。そのためには、Bi2212 皮膜の場合、配向性をもつ 2212 相を厚く形成する方法、Bi2223 皮膜の場合、皮膜内の 2223 相の体積率を高める方法等を見いだす必要がある。このことによって、限界磁場を高め、 10^{-3} T の大きさに耐える超伝導磁気シールド容器の作製も可能と考えられる。

2. 3. 2 Bi2212 皮膜及び Bi2223 皮膜の組織

Bi 系酸化物皮膜を持つ超伝導磁気シールド容器をプラズマ溶射法で作製できることを前項で述べた。プラズマ溶射法の問題点は、プラズマジエットの温度が 5000℃ 以上の高温であるのに比べ Bi 系酸化物の融点が 1000℃ 以下であることにある。そのことは、Bi 系粒子がプラズマジエットに投入されると同時に熔融し、熔融による相の不安定性が起こり、変質が容易に起こり得ることを意味する。それ故に、Bi 系酸化物皮膜の形成には最適な溶射条件を見いだす必要がある。以下に Bi 系酸化物皮膜の作製工程での相変化の特徴を述べる。

表 1 に示す溶射条件で皮膜を形成するが、結晶化熱処理によって構成元素を再結合させると、元の粒子とほぼ同様な結晶構造を持つ Bi2212 皮膜あるいは Bi2223 皮膜に回復する。Bi2212 皮膜の場合、部分熔融による結晶化熱処理後、約 60% の体積率で 2212 相が存在し、不純物相として $(Ca, Sr)_3Cu_5O_8$ 相 (3-5 相) や $Bi_3Sr_4Ca_3O_x$ 相 (3430 相) と、他に空孔が存在する。Bi2223 皮膜の場合、マトリックスには 2223 相と 2212 相が共存し、838℃ × 100h の熱処理では 2223 相が約 60% の体積率で存在する。不純物相としては、3-5 相、 $(Ca, Sr)_2PbO_4$ や $(Ca, Sr)_2CuO_3$ 相 (2-1 相)、その他に細かい空孔が存在する。

しかし、溶射皮膜作製するとき、Bi 系酸化物粒子が過剰に加熱されたとき、例えば、表 1 に示した出力が 1 ~ 2 kW の大きいとき、あるいは、粒子の投入位置を 90mm より短い位置で投入するときには形成された皮膜は、Bi2212 皮膜の場合、超伝導相である 2212 相の体積率が低下し、不純物相の 3-5 相および 3430 相が相対的に増す。また、Bi2223 皮膜の場合、マトリックスの 2223 相の体積率が減ずるとともに不純物相の 2-1 相が細かく析出し、その形成率が高まる。このように、超伝導相が相対的に減ずると、超伝導特性の J_c およびシールド特性が著しく劣化する。

以上の結果、Bi 系酸化物の融点が低いことから、プラズマ溶射条件は厳しく、超伝導相である 2212 相あるいは 2223 相の体積率を高めるためにその条件の最適化が極めて重要になることがわかる。

2. 4 小 括

プラズマ溶射法を用いて、Bi2212皮膜およびBi2223皮膜を持つ超伝導磁気シールド円筒を作製することができた。そのシールド係数 S は、液体窒素温度上で、Bi2212皮膜円筒では $3 \times 10^{-5} \text{T}$ の外部磁場中で $Z/D=2$ で理論値と一致する 10^6 の S 値が得られ、また、Bi-2223皮膜円筒では $4 \times 10^{-4} \text{T}$ の外部磁場中で $Z/D=1$ で 10^3 の S 値が得られた。なお、Bi2223皮膜円筒で、周波数変化による S 値が $3 \times 10^{-5} \text{T}$ の外部磁場中で、10Hz以下の低周波領域でも劣化せずに、一定な S 値が得られ、生体磁気観測に適していることが判明した。

3 溶射被覆法によるY系酸化物高温超伝導皮膜の形成

3. 1 緒 言

Y-Ba-Cu 酸化物系高温超伝導物質が発見されて以来、フィルム化、テープ化、線材化等による材料化のための様々な試みがなされているが、その一環として、溶射による膜形成が考えられる。

溶射被覆法は、溶融状態にある粉末粒子を加速し、これを基材面に付着及び積層して皮膜を形成する技術であり、酸化物系材料の皮膜形成が可能であるとともに、粒子溶融熱源の雰囲気及び被覆層の厚さ等の制御が容易であるなどの特徴を有しているため、Y-Ba-Cu 系酸化物の膜形成に有用であると考えられる。

本研究では、Y-Ba-Cu 系超伝導物質の材料化のための膜形成を目指して、プラズマ及びフレイム溶射による皮膜形成を行い、皮膜の性状を調べるとともに、超伝導性発現のための熱処理効果等について検討した。

3. 2 実験方法

本実験における膜形成は、溶射材料として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y-123) の組成を有する粒度 $44 \sim 20 \mu\text{m}$ の粉末を用い、これを、アルゴンを作動ガスとするプラズマ及び酸素-アセチレン炎を用いるフレイム溶射によりハステロイ ($0.1 \times 3 \times 120 \text{mm}$) 及びニッケル ($1 \times 4 \times 30 \text{mm}$) 基材上に、大気中で被覆して、厚さ $200 \sim 300 \mu\text{m}$ の皮膜を形成した。この場合、溶射皮膜と基材との結合を高める目的で、プラスト処理した面に、ニッケル基合金 (Ni-Cr-Al-Y 合金) をプラズマ溶射により下地被覆した (厚さ $20 \sim 50 \mu\text{m}$) ものを溶射基材として用いた。

溶射形成した皮膜には、一般に、気孔及び積層粒子間の不連続な結合境界部が存在する。このため、Y-123溶射皮膜についても緻密性、均質性及び結合性等の向上をはかり、さらに、結晶構造を安定化し、また、欠損酸素を補充するために、それぞれに対して1193及び673Kの二段階熱処理を試みた。

それらのY-123溶射皮膜及びこれの熱処理皮膜について、組織、組成及び結晶構造を、それぞれ、SEM、EDS及び

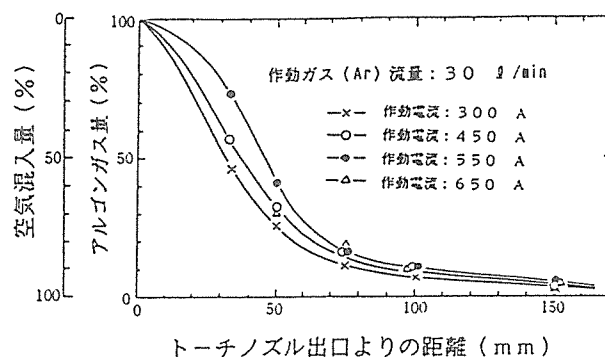
XRDにより調べた。また、皮膜の超伝導特性については、直流四端子法を用いて超伝導臨界温度 (T_c 値) 等の評価した。

3. 3 実験結果及び考察

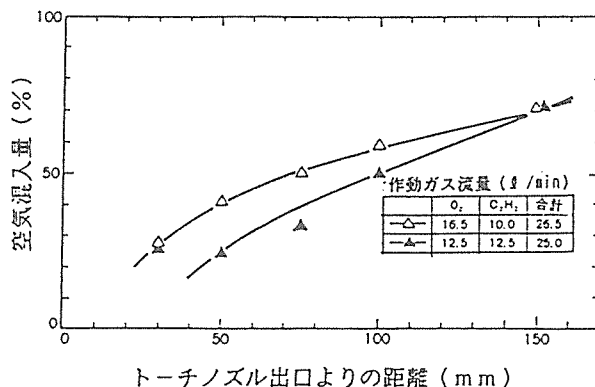
3. 3. 1 皮膜組織

Y-123系酸化物は、溶射過程において粉末粒子の結晶変態や酸素欠損を生じ易いため、これらをできるだけ小さくするための皮膜形成条件を選定する必要がある。ここでは、主として、皮膜の断面組織観察、組成分析及び結晶構造解析等により適正溶射条件を求める検討を行った。その結果、プラズマ溶射においては、作動ガス流量 45 l/min (Ar)、作動電流 750 A 、溶射距離 $130 \sim 150 \text{ mm}$ において良好な皮膜が形成された。また、フレイム溶射では、作動ガス流量を 26 l/min に一定し、酸素とアセチレンガスの混合比を2:1として酸素過剰炎を生成し¹⁾、さらに、それを囲むように空気ジェットを付加した状態で、溶射距離 $150 \sim 170 \text{ mm}$ において良好な皮膜が形成された。なお、溶射距離については、酸素リッチ雰囲気中で、より良質な皮膜を形成するため、図5²³⁾に示す溶射フレイムへの大気の混入状態からプラズマ及びフレイム溶射とも 150 mm とした。

本研究で使用したプラズマ及びフレイム溶射における皮膜形成条件を、それぞれ、表2及び3に示す。上記各条件



(1) プラズマ溶射



(2) フレイム溶射

図5 溶射フレイムへの空気の混入状態

表2 プラズマ溶射条件

作動電流 (A)	作動ガス (l/min)	溶射距離 (mm)	溶射粉末 (μm)
750	Ar, 45	150	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 44-20

表3 フレーム溶射条件

作動ガス (l/min)		空気ジェット (l/min)	溶射距離 (mm)	溶射粉末 (μm)
O_2	C_2H_2			
17.5	8.5	200	150	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 44-20

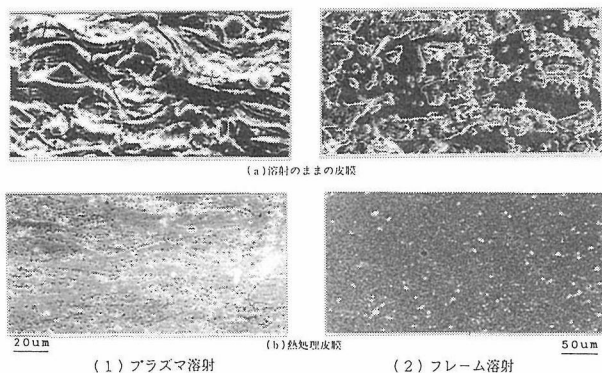


図6 Y-123溶射皮膜の断面組織

で溶射形成した Y-123皮膜の断面組織を図6に示す。

溶射のままの皮膜には、ラメラまたはそれに類似した構造の組織が観察される。とくに、プラズマ溶射皮膜においてラメラ構造が顕著になっている。これは、プラズマ溶射粒子の温度及び飛行速度が、フレーム溶射のそれに比べて高いためと考えられる。また、ラメラ境界には、不連続結合部及び気孔の生成が認められる。(図6-1-a, 2-a)。

これらの組織、構造を有する皮膜は、プラズマ溶射皮膜に1193K, 1時間及び673K, 1時間、また、フレーム溶射皮膜に1193K, 3時間及び673K, 20時間の二段階熱処理を加えることにより、いずれも積層粒子間の不連続境界部、気孔がほとんど消滅して、著しく緻密化された均質な組織に変化している(図6-1-b, 2-b)。

3. 3. 2 皮膜組成及び構造

溶射のまま及び熱処理した皮膜のEDS分析により求めた組成分布を図7に示す。プラズマ及びフレーム溶射による皮膜の組成はかなり広い範囲に分布している(図中◇印)が、1193及び673Kの二段階熱処理により組成の分布度は著しく小さくなっている(図中の●印)。また、XRDによるY-123皮膜の結晶構造の分析結果を図8に示す。皮膜の

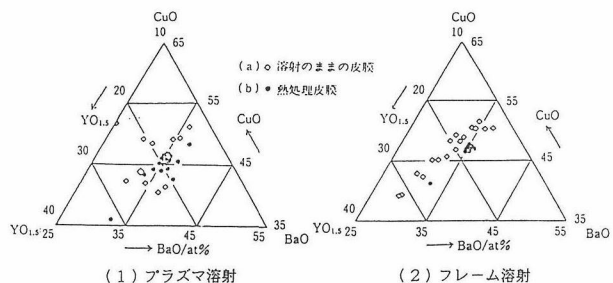


図7 Y-123溶射皮膜の組成分布

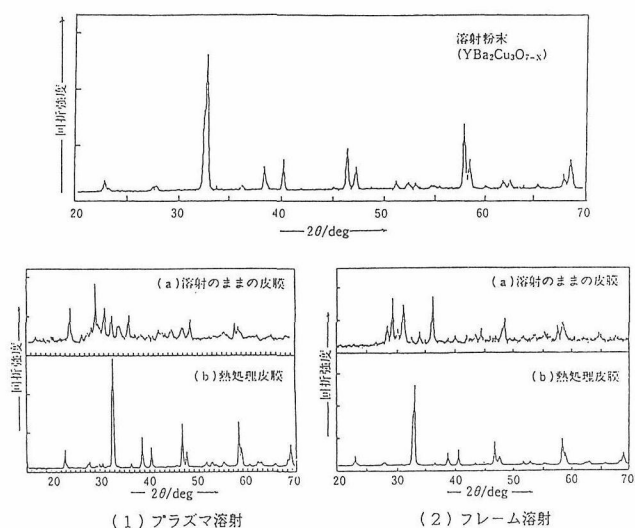


図8 Y-123粉末及び溶射皮膜のX線回折図形

結晶構造は、溶射により斜方晶系から正方晶系に相変態する傾向にあるが、熱処理により溶射材料粉末と同様の斜方晶系に回復する状態が認められる。

これらの結果は、溶射皮膜に対する熱処理が、結晶系の回復とともに、酸素の補充による組成の回復と均質化の促進に有効に働いたことによると考えられる。

3. 3. 3 皮膜の超伝導特性評価

以上の検討結果より、溶射形成し、二段階熱処理を加えた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 皮膜について直流四端子法による T_c 測定を行い超伝導性を調べた。プラズマ溶射により形成した皮膜では、94K で電気抵抗が急激に低下しはじめ $T_c(\text{on})$, 84K でゼロ抵抗になり $T_c(\text{end})$, 超伝導遷移幅は10K が得られた。また、フレーム溶射皮膜では、 $T_c(\text{on})$ 温度は91.8K, $T_c(\text{end})$ 温度は87.8K を示し、その遷移幅は4K であった。

3. 4 小 括

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 粉末のプラズマ及びフレーム溶射による超伝導膜の形成について検討した。その結果、酸素リッチ雰囲気中での適正溶射条件による皮膜形成及び皮膜の大気中1193及び673Kの二段階熱処理により緻密性、均質性が高く、また、結晶構造、組成ともに安定化された良好な超伝導膜の形成が可能であることを示した。本実験で形成した

YBa₂Cu₃O_{7-x} 膜の超伝導臨界温度 T_c は、プラズマ溶射皮膜で84K、また、フレーム溶射皮膜で87.8Kであった。

4 内部酸化法による Ag-酸化物超伝導体の作製

4.1 緒言

酸化物超伝導物質によるマグネット用線材、電流リード、磁気シールド材料などでは、Ag をシース、基板、添加物として複合材料化する研究・開発が行われている。Ag の酸化物生成自由エネルギーは、300K において -10kJ/mol 程度と小さく、酸化物は、500K を越えると分解して存在しない。Ag と酸素にたいして親和力の大きい溶質との合金を内部酸化すると、Ag 中に溶質の酸化物が析出する。ここで、Ag と酸化物超伝導物質を構成する元素との合金を内部酸化・熱処理することによって、Ag 中に酸化物超伝導物質を析出させると、安定化材と一体化した超伝導体の作製が期待される。

本研究では、溶解合金を内部酸化・熱処理して、酸化物超伝導物質を Ag 中に析出させ、超伝導特性を調べるとともに、組織および析出酸化物超伝導物質の組成を電子線プローブ X 線マイクロアナライザーの観察結果から画像解析した。

4.2 実験方法

Ag 基合金の溶質組成は、Y 系において123相、Bi 系において2212低 T_c 相、2223高 T_c 相を想定して、Y₁Ba₂Cu₃、Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂、Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃ とした⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。溶質濃度は15mass%とし、試料形状を18×5×0.8mmとした。Ag 中酸化物の析出組織は内部酸化温度を973、1023、1073K と変えて制御した。しかし、内部酸化温度1073K では、いずれの系においても溶質が試料表面に溶け出す。これは、いずれの系も多相合金であり、1073K で低融点相が液相になるためと考えられる。このような現象は、内部酸化によって溶質を酸化析出させた後には、1173K 程度までの熱処理を行っても現れない。したがって、酸化物超伝導物質の組成は、973、1023K で内部酸化後さらに熱処理を行うことによって制御した^{(4),(7),(8),(9)}。

超伝導特性の臨界温度 T_c は、交流磁化率によって測定した。一方、臨界電流 I_c は、77K (液体窒素) で磁界 0 と、4.2K (液体ヘリウム) で磁界を電流と直角に加え 0 から 14T (テスラ) まで変化させて、4 端子法によって $1\mu\text{V/cm}$ のクライテリオンで測定した。析出した酸化物の組織および組成は、電子線プローブ X 線マイクロアナライザー (EPMA) による各元素の X 線像から求めた成分元素濃度の画像によって表した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 超伝導特性

(1) 臨界温度

図 9 には、各系の内部酸化温度 T_{ox} ・熱処理温度 T_{ht} と臨界温度 T_c について示す。

図 9 (a) には、Ag-Y₁Ba₂Cu₃ について示す。内部酸化のみおよび内部酸化後1123K 熱処理試料は、 $T_c(\text{on})$ 、 $T_c(\text{end})$ 共に低く、遷移温度幅も広い。内部酸化後1173K で熱処理を行うと、Y123相の臨界温度を示すようになる。さらに熱処理温度を上げると Ag が軟化して、試料は変形する。

図 9 (b) には、Ag-Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂ について示す。内部酸化のみでは、遷移温度幅が広く、 $T_c(\text{on})$ 、 $T_c(\text{end})$ 共に低い。973K あるいは1023K で内部酸化後、Bi 系2212相でよく知られている部分熔融・徐冷熱処理⁽⁵⁾、すなわち、1158K で $6 \times 10^2\text{s}$ 間保持後 $1.39 \times 10^{-3}\text{Ks}^{-1}$ の速度で1098K まで徐冷の熱処理を行うことによって、臨界温度は上昇する。部分熔融熱処理を1163K に上げると、遷移温度幅は広くなる。

図 9 (c) には、Ag-Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃ について示す。内部酸化のみでは、低 T_c 相と思われる臨界温度を示す。2223相を生成させるために1098-1113K で長時間熱処理を行った試料は、2 段遷移を示し、高 T_c 相と低 T_c 相が混在している。この 2 段遷移の交点を $T_c(\text{middle})$ として示した。1098-1103K の熱処理で、高 T_c 相の割合が高くなっている。さらに、973K 内部酸化、1098K 熱処理で、熱処理時間 $7.2 \times 10^5\text{s}$ と $10.8 \times 10^5\text{s}$ とを比較すると、 $7.2 \times 10^5\text{s}$ の方が高 T_c 相の割合が高い。生成された高 T_c 相は、熱処理時間が長くなると壊れて行くものと思われる。なお、熱処理時間 $3.6 \times 10^5\text{s}$ と $7.2 \times 10^5\text{s}$ では明瞭な差が現れない。酸化物および炭酸塩から仮焼・焼結・熱処理によって作製する 2223相試料では、1118K 近傍の熱処理によって最も高 T_c 相が生成され易いといわれている^{(4),(7)}。しかし、合金の内部酸化・熱処理によって作製した試料では、1118K の熱処理で高 T_c 相が生成されない。このように高 T_c 相の生成温度が低くなるのは、製法の違いあるいは Ag が関与しているものと考えられる。

(2) 臨界電流

各系において高い臨界温度を示した試料について、臨界電流 I_c の測定を行った。図10には、各系の臨界電流 I_c と磁場 B の関係を示す。各系とも液体ヘリウム (4.2K)、0-14T までの磁場変化で、臨界電流値は数分の 1 に減少する。また、0 磁場で測定した液体窒素 (77K) での臨界電流値は液体ヘリウムでの値よりはるかに低い。さらに、臨界電流値は、内部酸化温度973K の方が1023K よりわずかに高い。図10(a)に示す Ag-Y₁Ba₂Cu₃ の臨界電流値は低い値である。図10(b)に示す Ag-Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂ の臨界電流値は、0 磁場で約45A であり、Ag 部分を含めた臨界電流密度 (オーバーオール J_c) に換算すると 103A/cm^2 程度である。図10(c)に示す Ag-Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃ の臨界電流値は、内部酸化を973K、熱処理を1098K で $7.2 \times 10^5\text{s}$ 行った試料が最も高い値を示すが、熱処理時間を $10.8 \times 10^5\text{s}$ とさらに長くした試料においては値が低くなっている。

4.3.2 EPMA 画像

図11には、内部酸化・熱処理を行った代表的試料の断面

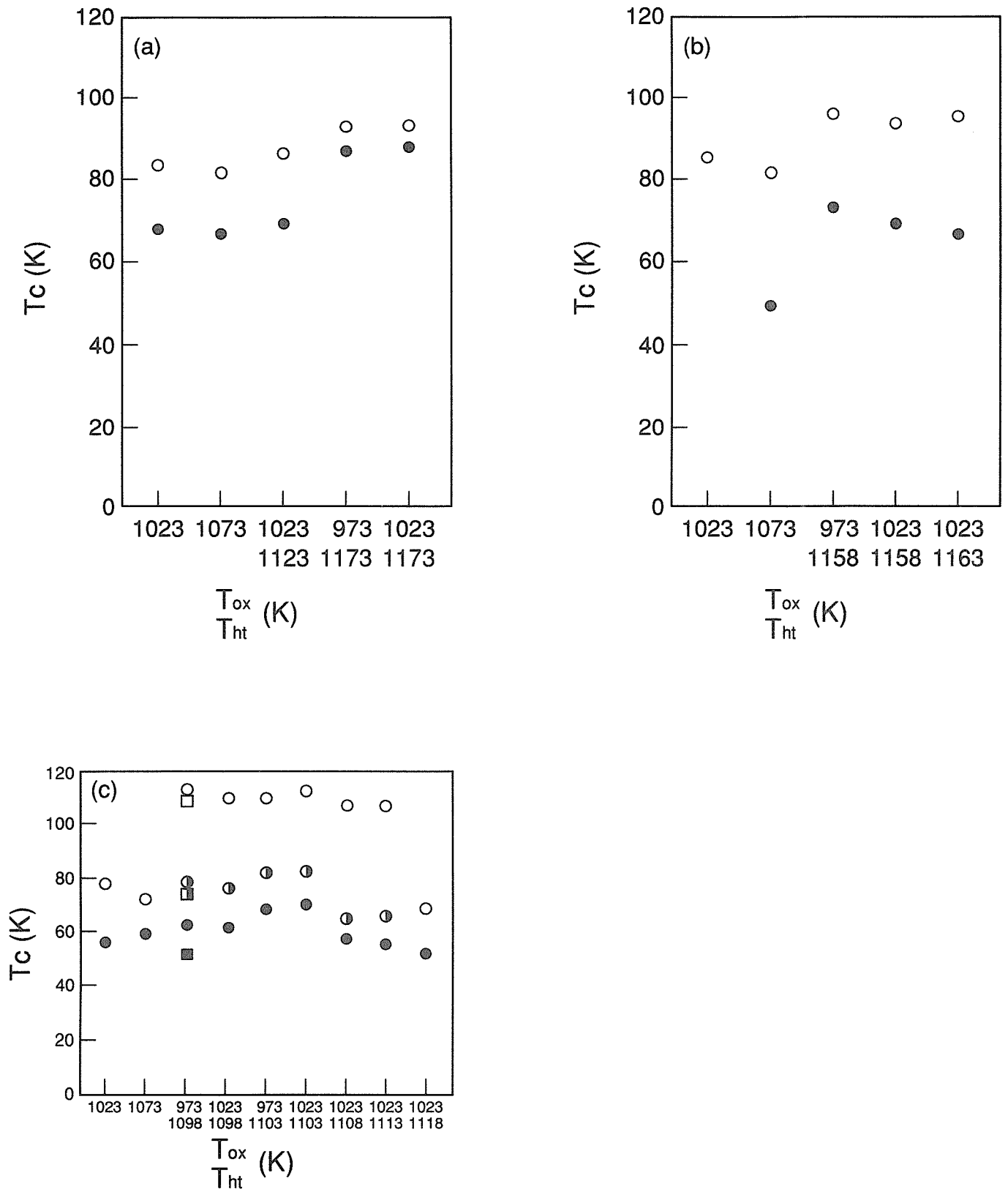


図9 臨界温度 T_c の内部酸化温度 T_{ox} と熱処理温度 T_{ht} 依存性 ○ $T_c(on)$, ◐ $T_c(middle)$, ● $T_c(end)$
 (a) $Ag-Y_1Ba_2Cu_3$,
 (b) $Ag-Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2$,
 (c) $Ag-Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3$. □ $T_c(on)$, ◐ $T_c(middle)$ and ■ $T_c(end)$: 熱処理時間 10.8×10^5 s.

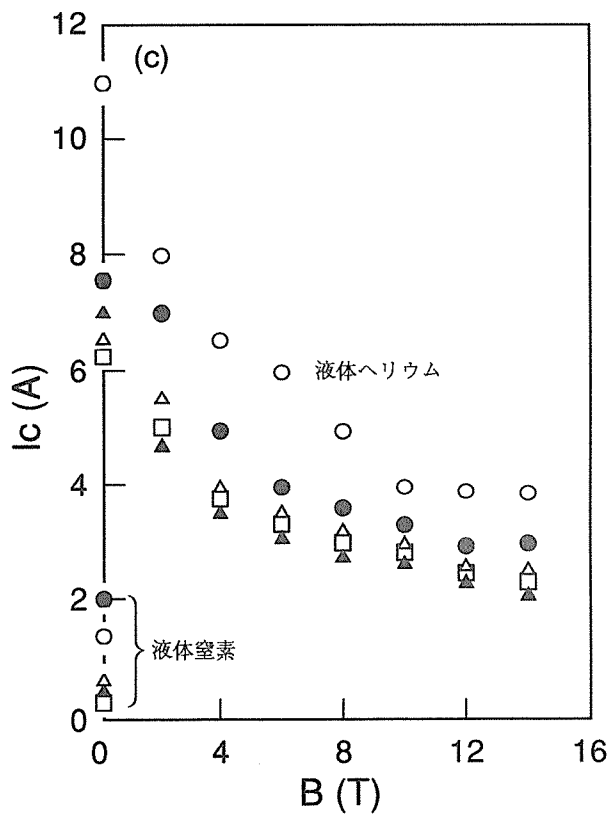
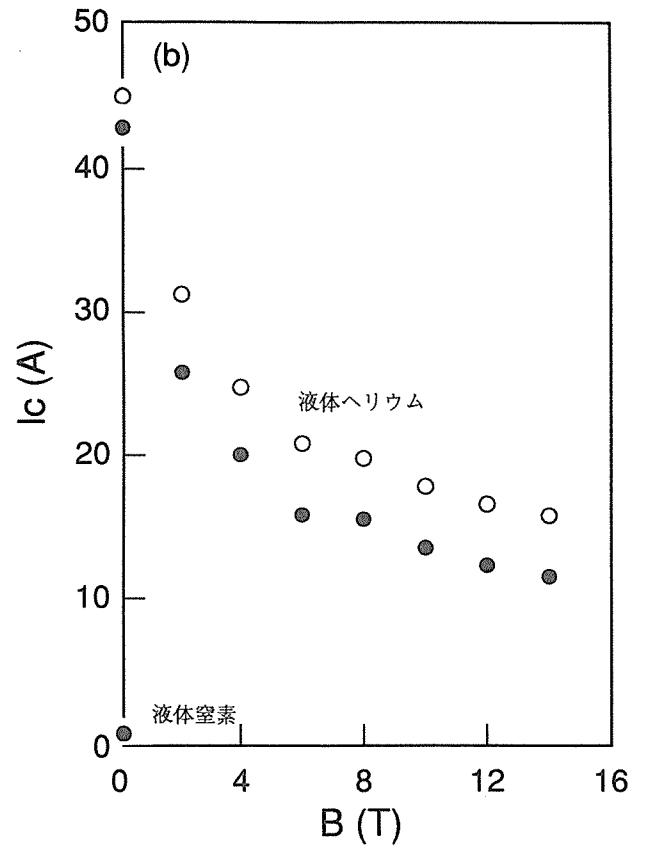
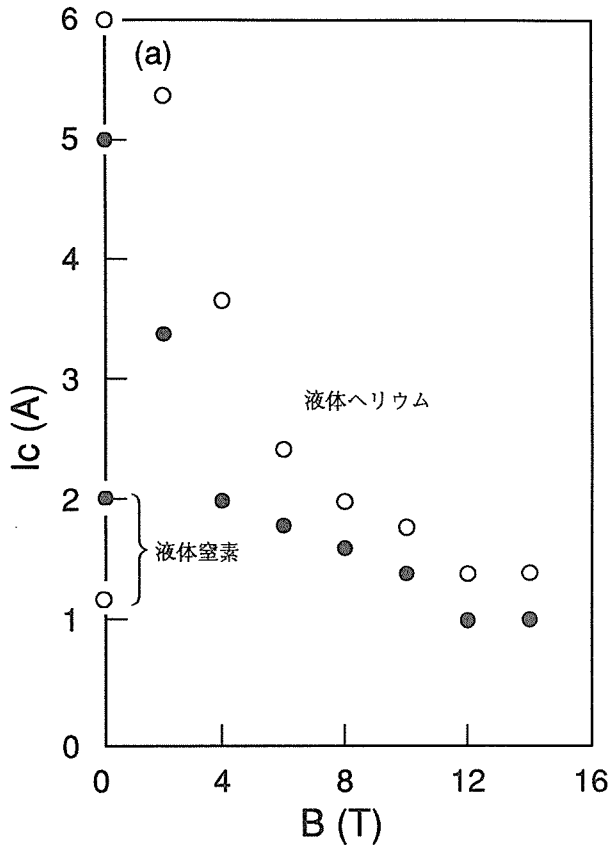


図10 臨界電流 I_c と磁界 B の関係
 (a) $\text{Ag-Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3$, ○973K で内部酸化後1173K で熱処理, ●1023K で内部酸化後1173K で熱処理。
 (b) $\text{Ag-Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$, ○973K で内部酸化後1158K で熱処理, ●1023K で内部酸化後1158K で熱処理。
 (c) $\text{Ag-Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$, ○973K で内部酸化後1089K で熱処理, □973K で内部酸化後1098K で $10.8 \times 10^5 \text{s}$ 熱処理, ●1023K で内部酸化後1098K で熱処理, △973K で内部酸化後1103K で熱処理, ▲1023K で内部酸化後1103K で熱処理。

について、酸化物超電導物質を構成する各元素の EPMA による X 線像の解析によって求めた酸化物の組成とその分布組織を色分マップで示す^{(10),(11)}。酸化物析出組織は、表面から内部に進むにしたがって粗くなっている⁽¹²⁾。

図11 (a) には、 $\text{Ag-Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3$ について示す。青で示した 123 相が広範囲に生成され、黄で示した 123 相より Y の富

んだ相、紫で示した CuO 相、黒で示した BaO 相がわずかに存在している。臨界電流値が Bi 系のそれより低いのは、Y 系の分布組織が Bi 系と異なり、123 相による導電経路の形成が弱いことが示唆される。

図11 (b) には、 $\text{Ag-Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ について示す。青で示した 2212 相が全域に生成され、黄で示した Bi の含まれない SrCaCuO 相、黒で示した 2212 相より Bi の欠乏した相、紫で示した CuO 相がわずかに存在している。2212 相は主に粒界に析出し、2212 相によって導電経路が形成されるため、本実験試料としては、高い臨界電流値が得られる。

図11 (c) には、 $\text{Ag-Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$ について示す。内部酸化・熱処理で析出酸化物は 2223 相単相にならない。赤で示した 2223 相、青で示した 2212 相が表面からの距離に対応して生成分布している。黄で示した Bi の含まれない SrCaCuO 相、黒で示した 2212 相より Bi の富んだ相、紫で示した CuO 相がわずかに存在している。2223 相が分布する部分は、表面から中心までの 2/3 程度であり、中心部近傍には CuO が分散している。さらに、内部酸化後の熱処

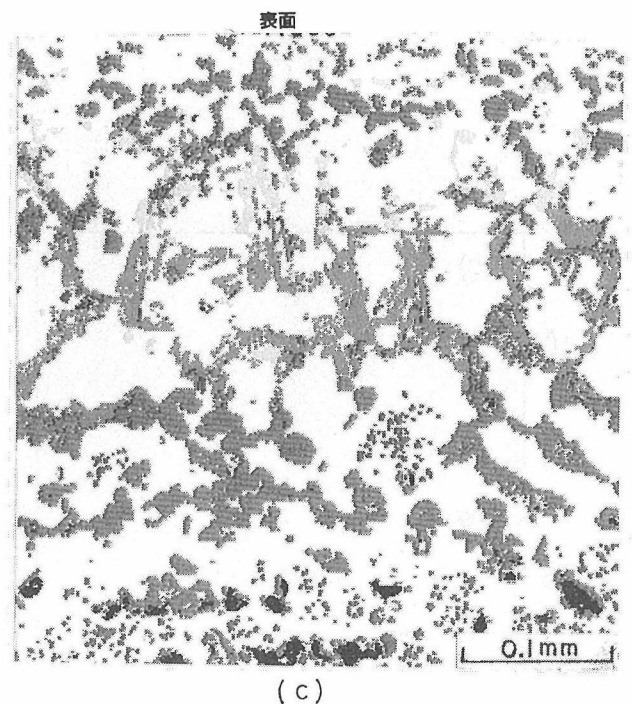
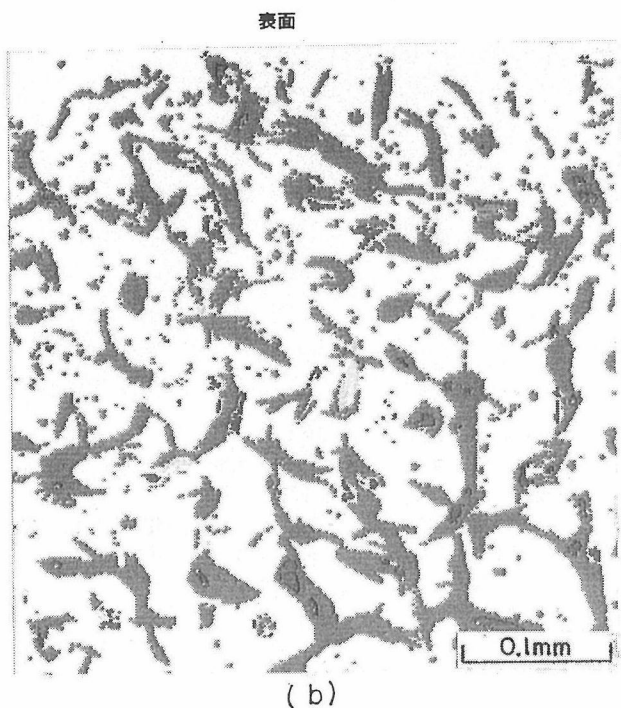
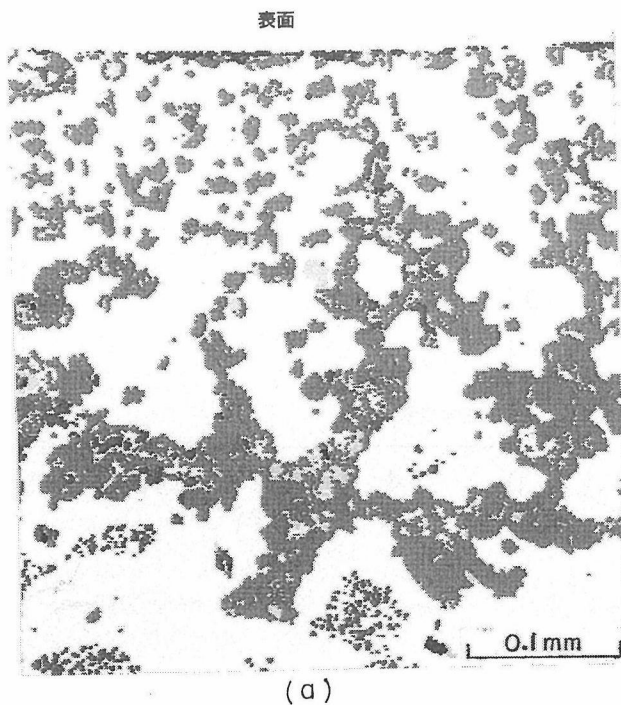


図11 EPMA の X 線像から解析した内部酸化・熱処理試料断面の酸化物の組成とその分布

- (a) $\text{Ag-Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3$ 合金を 973K で内部酸化後 1173K で熱処理、青: 123 相、黄: 123 相より Y の富んだ相、紫: CuO 相、黒: BaO 相。
- (b) $\text{Ag-Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ 合金を 973K で内部酸化後 1158K で熱処理、青: 2212 相、黄: SrCaCuO 相、黒: 2212 相より Bi の欠乏した相、紫: CuO 相。
- (c) $\text{Ag-Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$ 合金を 973K で内部酸化後 1089K で熱処理、赤: 2223 相、青: 2212 相、黄: SrCaCuO 相、黒: 2212 相より Bi の富んだ相、紫: CuO 相。

理によって2223相を生成させると、その増加とともに2212相の組成がわずかにずれて $T_c(\text{end})$ が低くなる。これらのために、 $\text{Ag-Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$ の臨界電流は $\text{Ag-Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ のそれより低くなっているものと思われる。表面に近い領域に SrCaCuO 相が形成されるのは、長時間熱処理によって表面からBiが蒸発してぬけるためと考えられる。

4. 4 小 括

$\text{Ag-Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3$, $\text{Ag-Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$, $\text{Ag-Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2$ 組成の溶解合金の内部酸化・熱処理によって、Ag中に酸化物超伝導物質を析出させた。析出酸化物超伝導物質によって導電経路が形成され、低い値であるが臨界電流が得られた。 $\text{Ag-Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$ 合金は、内部酸化・熱処理で2223相単相の析出が得られなかった。2223相の分布・量は、構成元素の拡散にともなう分布に依存する。2223相の析出量をより多くするためには、酸素の拡散距離に対する溶質である構成元素の拡散距離の割合を低くして、構成元素分布を2223組成からずれないように抑えるなどの解決が今後の課題である。

5. 銀シース法による酸化物超伝導多芯線材化技術の開発

5. 1 緒 言

酸化物超伝導材料の線材化に関する研究は、まず先に発見されたY系酸化物超伝導体の線材化から始まった。この超伝導体に対していわゆる銀シース法の研究が盛んに行われたが、この物質は後述するように酸素吸収の問題がなされたが、この方法を適用することは難しいとみられるようになった。そのため、Bi系酸化物超伝導体が発見されてからは、線材化研究はもっぱらBi系酸化物超伝導体を対象として行われるようになった。

Bi系酸化物超伝導体には(2223)の高 T_c 相及び(2212)の低 T_c 相の2つの超伝導相があるため、その応用や線材化の方法にも2つの異なる方向がある。

線材としての応用では、高 T_c 相は約110Kの T_c を持つため、液体窒素冷却でのマグネットや送電ケーブル等が考えられる。一方、低 T_c 相は T_c が約90Kと比較的低いため、液体ヘリウム冷却でしか使えないが、4.2Kでの H_{c2} が従来の金属系超伝導体に比べて格段に高いこと、及び高配向の均一相ができやすいこと等の利点があるため、最内層コイル用線材として使ってコンパクトな超高磁場超伝導マグネットを実現しうる可能性を持つ。我々は、低 T_c 相のこの方向での応用の可能性をMRS会議及びニューヨーク州のセラミックス研究所での講演で最初に示唆した。

線材化としては、高 T_c 相では均一相を作ることが最初の課題であり、それをさらに高配向させることも容易ではなかった。高 T_c 相と低 T_c 相の熱処理の方法には本質的に異なるところがあり、後者は半熔融状態にする必要がある。

両者の生成方法が大きく異なるため、それぞれの最適生成条件をつかむには多くの時間と労力を費やした。しかしながら、低 T_c 相では、半熔融熱処理の方法を見いだされたのちには、均一で極めて配向度の高い組織が比較的容易に得られるようになったため、高 T_c 相よりも実用化のための研究が盛んになってきた。

酸化物超伝導体の応用上の問題点の1つとして機械的脆さがあげられる。超伝導体には、コイルに巻く時の曲げ歪みや、磁場がかかった時の引っ張り歪みがかかるため、酸化物超伝導線材における超伝導体自体のサイズまたは厚さは十分小さくないと破断が生じてしまう。また、超伝導線材は電氣的安定性の点からも十分薄くする必要があり、いわゆるフラックスジャンプ等に対して安定であるためには厚さを約 $50\mu\text{m}$ 以下にしなければならない。このような条件に合う線材を製造する方法としては、主として2つの方法があげられる。1つはドクターブレード法のように銀テープ下地の上に酸化物超伝導体を塗布する方法であり、もう1つは、我々の開発した多芯線材化の方法である。

我々が酸化物高温超伝導体の多芯線材化を最初に試みたのは、Y系酸化物超伝導体に対してであった。それまで、酸化物超伝導体は脆いから多芯線材化は不可能とみられていたが、筆者らは酸化物超伝導体がへき開性を持つことに目をつけ、銀シースの硬さの調整をしながら多芯化することに成功した。この加工技術はそのままBi系酸化物超伝導体の多芯線材化にも適用することができた。

5. 2 実験方法

Y系酸化物超伝導線材の作成法としては、Y-Ba-Cu-O超伝導粉末(既に $950^\circ\text{C} \times 15\text{h}$ で熱処理したもの)を再び粉碎し、外径10mm 内径6.5mmの銀チューブに詰めて外径0.7mmの単芯線に加工した。多芯線製造のため、この単芯線から36本の短尺線を切りとり、外径6mm 内径4.5mmの銀チューブに詰めて再び加工した。それをさらに細くなってから切って束ねる工程を繰り返し、252本の多芯線に加工した。加工の途中、酸化物超伝導体のへき開のための応力と銀シースの塑性変形のための応力をマッチさせるため、断面縮小率が約10となるたびに約 150°C の温度で中間熱処理を入れた。加工後、 900°C で14hの熱処理を加えた後、誘導法により T_c の測定を行った。

Bi系酸化物超伝導線材の加工もY系酸化物超伝導線材の場合と同様に行った。(2223)相に関しては、1330芯の多芯線、36芯及び46芯の平角線を作成した。(2212)相では、56芯及び43芯の平角線材を作成した。出発原料の組成としては、(2223)相では $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=0.8:0.2:0.8:1.0:1.4$ であり、(2212)相では $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:1:2$ である。いずれも共沈法で作成し、銀シースへのパッキングの前に大気中、 800°C で14–20h熱処理した。加工後の熱処理としては、(2223)線材では 845°C で36hの熱処理を行った後、配向処理のため平ロールによる

一軸方向プレスを加え、さらに845℃で20hの熱処理を加えた。(2212)線材では、870℃×20h+885℃×5hの半溶融処理を行った後、850℃までゆっくり炉冷し、その温度で均質化のために36h保持した。

以上の試料に対し、SEM及び光学顕微鏡による観察や誘導法、抵抗法による T_c や J_c の測定、及び引っ張り歪み特性の測定を行った。また、Y系及びBi系酸化物超伝導体の酸素の吸収、放出を調べるため、それぞれの粉末に対してTG-DTAの測定を行った。

5. 3 実験結果及び考察

(1) Y系超伝導体の多芯線材化

図12にバルク及び単芯の銀シース線におけるY系酸化物超伝導体の組織のSEM写真を示す。同図の(b)及び(c)はそれぞれ断面縮小率が2及び10の加工後の組織写真を示す。加工度が大きくなるにつれて結晶粒がへき開し、細分割されていくのがわかる。この細分割に必要な応力が銀シ

ースの塑性変形に必要な応力と同程度の場合に線材全体としての加工がうまくいくものと考えられる。

図13に銀シースのビッカース(H.V.)硬度と線材の断面縮小率 R との関係を示す。線材の R が2以下では硬度が大幅に変化するが、それ以上では硬度は R の対数に対してなだらかに変化する。多芯線材断面の形状を悪化させないためには銀シースの硬度は80以上であることが望ましく、そのために、中間熱処理の温度を約150℃にする必要があることがわかった。

図14に252芯のY系酸化物超伝導線材の断面を示す。中間熱処理温度を約150℃とし、 R を約10とすることで、酸化物超伝導体のへき開の応力と銀シースの塑性変形の応力をマッチさせることができ、多芯線材に加工することに成功した。同じY系多芯線材を熱処理した試料の T_c を誘導法で測定したが、遷移はかなりブロードなものであった。この結果は、Y系酸化物超伝導体の900℃における酸素放

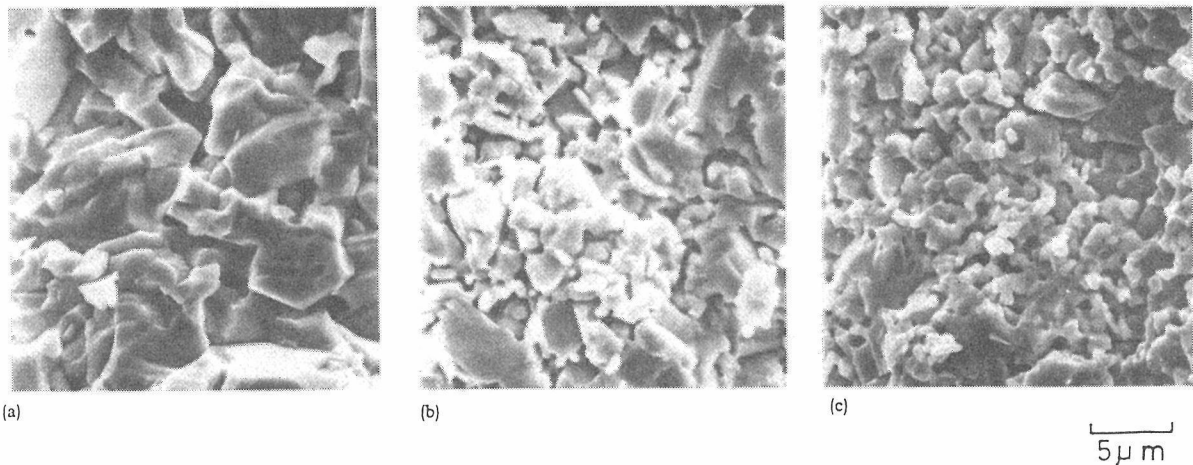


図12 Y系酸化物超伝導体のSEM写真；(a)バルク試料(b)単芯線， $R=2$ (c)単芯線， $R=10$

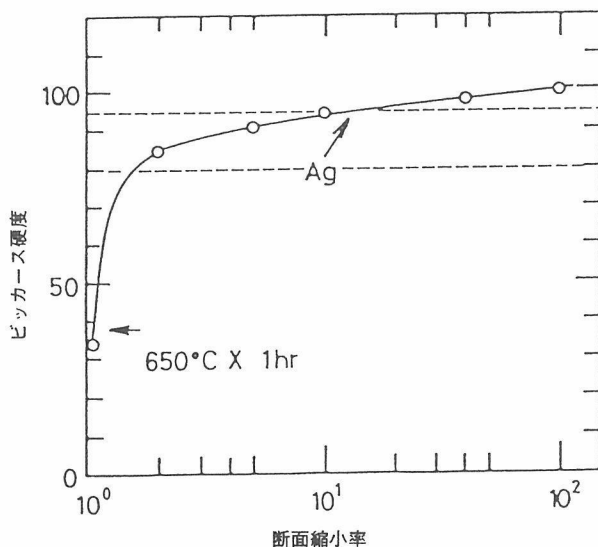


図13 銀シースの硬度対断面縮小率

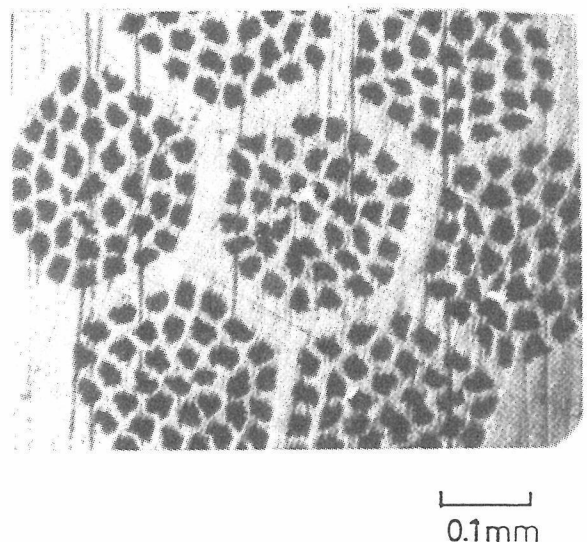


図14 252芯Y系酸化物超伝導線材の断面写真

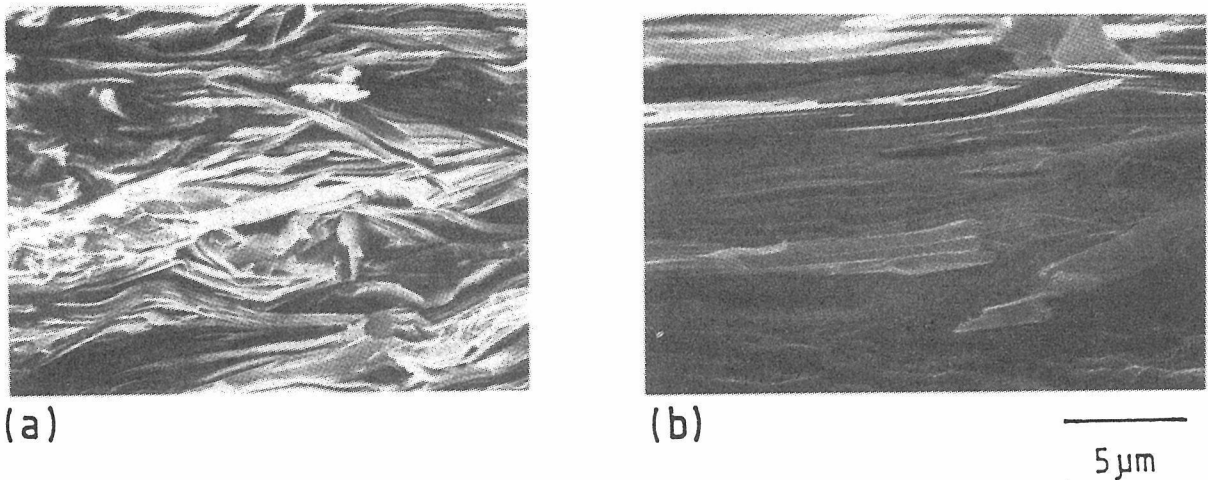


図15 (a)一軸圧縮配向処理後の(2223)相線材の破断面写真
(b)半溶融配向処理後の(2212)相線材の破断面写真

出及び500℃における酸素吸収の特性と関係しているものと考えられる。Y系酸化物超伝導体のいわゆる(123)相を形成するためには900℃で熱処理する必要があるが、後述するように、その際に酸素放出が行われる。超伝導特性を持たせるためには、900℃での熱処理の後500℃で熱処理して酸素吸収を行わせなければならない。多芯線材での熱処理においては、900℃での酸素放出は行われるものの、500℃での酸素吸収は銀シースで覆われているために難しく、そのために、良い特性が得られないものと思われる。(2) Bi系酸化物超伝導体の(2223)相及び(2212)相の多芯線材化

図15(a)に845℃での熱処理及び室温でのプレスにより配向処理した(2223)相Bi系酸化物線材の破断面SEM写真を示す。(2223)相では加工後一度熱処理しただけでは等方的に結晶粒が成長するが、それをプレスすると、(2223)相の結晶粒が薄い平板の形状をしているために配向する。それをさらに熱処理すると、結晶軸の方向が揃ったまま、結晶粒が連結され、配向組織となるものと考えられる。この配向組織生成のメカニズムは(2223)相特有のものであり、(2212)相の場合には同じ方法では配向組織は得られない。また、Y系超伝導体の場合には、結晶粒が丸いので、配向させることが難しい。図15(b)に(2212)相の配向処理後の断面組織を示す。(a)と(b)を比較すると、後者すなわち(2212)相の配向組織の方が均一度及び配向度が高いことが明かである。これは、(2212)相の配向処理では、(2223)相のような機械的な方法ではなく、熱処理の際に半溶融状態にして結晶粒を銀シースとの界面に沿って成長させる方法をとるからである。(2223)相では半溶融状態にすると相分離が起こってしまうため、この方法をとることができない。(2212)相では均質度や配向度が高いため、低温、例えば、4.2Kにおいては(2223)相よりも優れた J_c 特性が得られ易い。TG-DTAの結果では、Y系では800℃

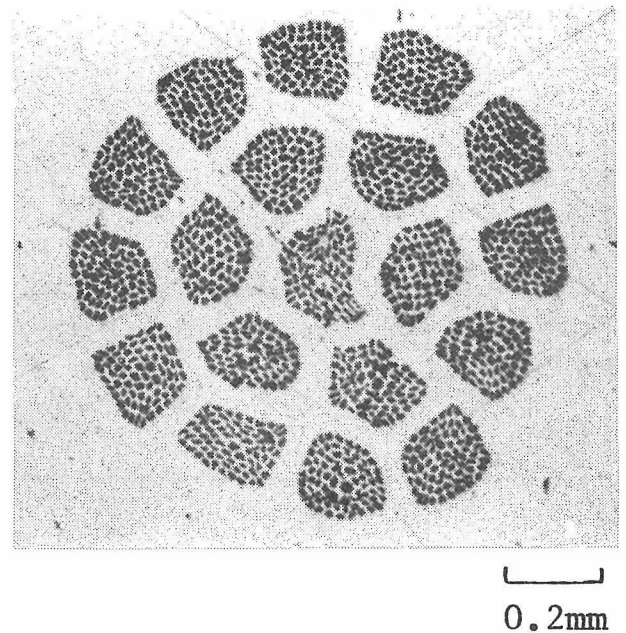


図16 1330芯の(2223)相多芯線材の断面写真

から400℃までの降温過程で1.5%の重量増加すなわち酸素吸収がみられたのに対し、Bi系では同じ温度範囲で0.2%以下の重量変化しかみられなかった。このことは、Bi系では銀シース内での熱処理でも優れた超伝導特性が得られる可能性があることを示す。

図16に1330芯を持つ(2223)相Bi系酸化物超伝導多芯線材の断面写真を示す。Y系超伝導体の場合と同様に、約150℃の温度で加工度 $R=10$ 毎に中間熱処理を入れることにより、このような多芯線を製作することに成功した。このことから、本格的な多芯線材への加工も可能であることが示唆される。但し、(2223)相で良い超伝導特性を得るためには、平ロール等で一軸方向へのプレスをして配向させねばならず、最終的には平角線材の形状にする必要がある

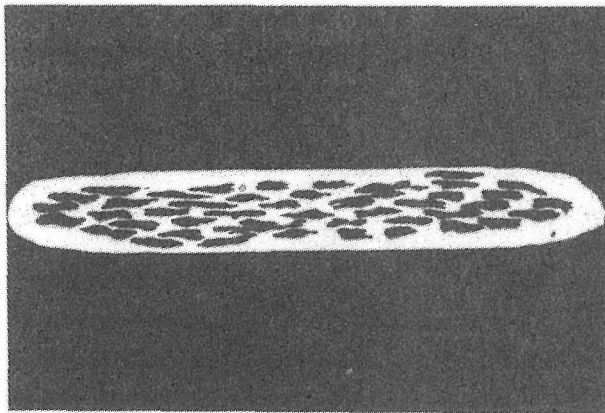


図17 (2223) 相の平角多芯線材

る。図17に (2223) 相の平角多芯線材の断面写真を示す。この線材では配向が十分なされており、液体窒素温度で約 10^3 A/cm^2 の J_c を持つ。

図18に (a) (2223) 相及び (b) (2212) 相の単芯及び多芯線材の4.2Kにおける J_c -H 特性を示す。(2212) 相では単芯線材で既に実用に近い特性が得られており、56芯でもかなり良い特性が得られている。

図19に (2223) 相及び (2212) 相の単芯線材の臨界電流対引張り歪み特性を示す。不可逆歪みに関する耐歪み特性は (2223) 相よりも (2212) 相の方が良いことがわかる。これは、(2212) 相の方が結晶組織の均質度及び配向度が優れているためであると考えられる。

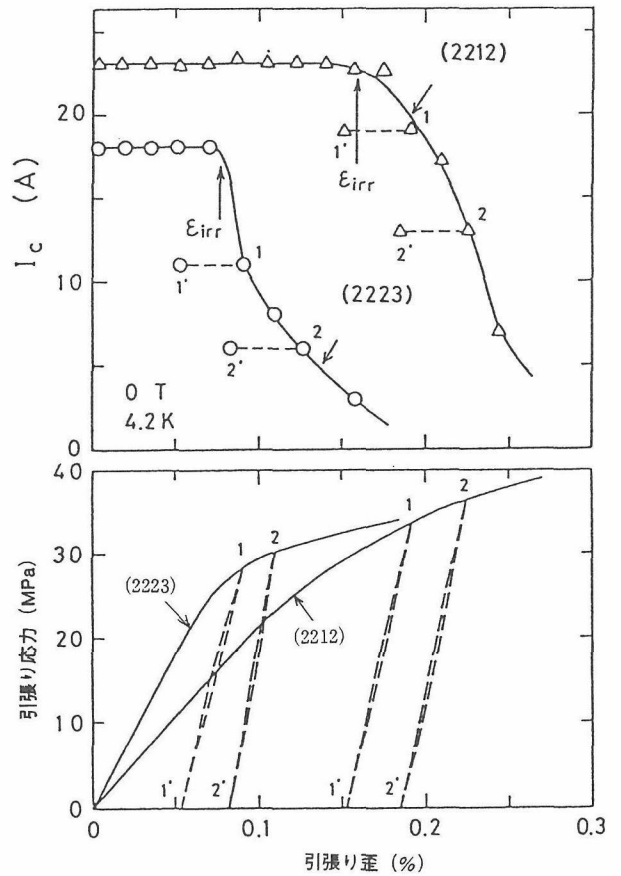


図19 (2223) 相及び (2212) 相単芯線材の臨界電流対引張り歪み特性

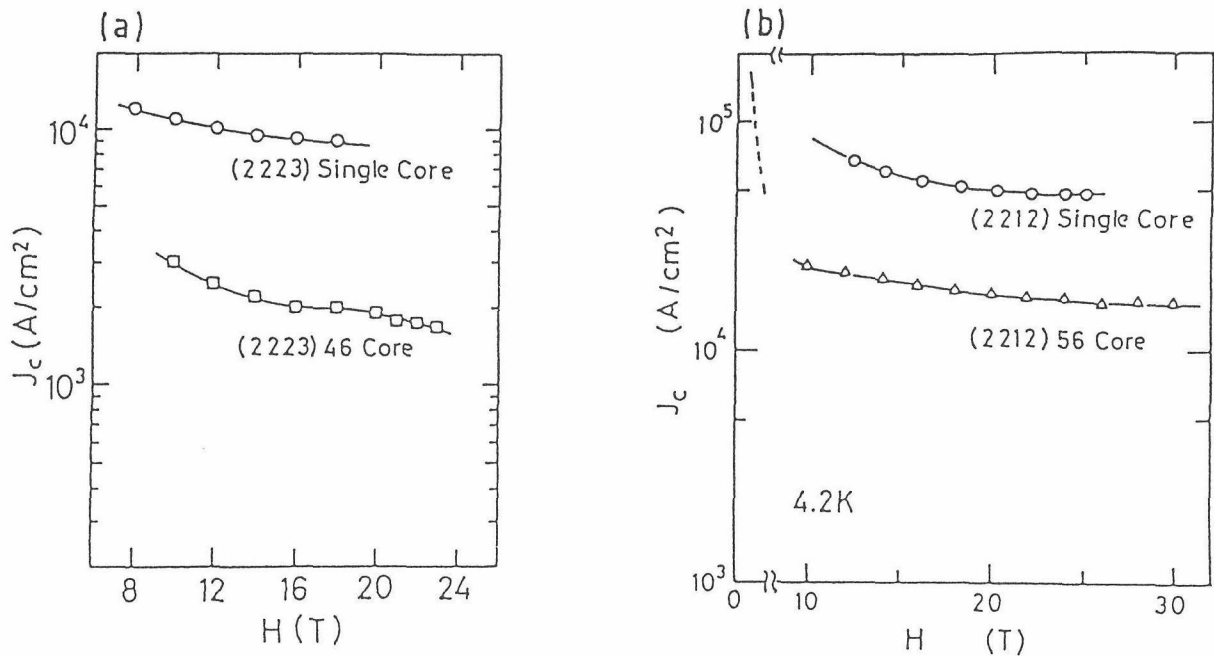


図18 (a) (2223) 相及び (b) (2212) 相の単芯及び多芯線材の J_c -H 特性；4.2K

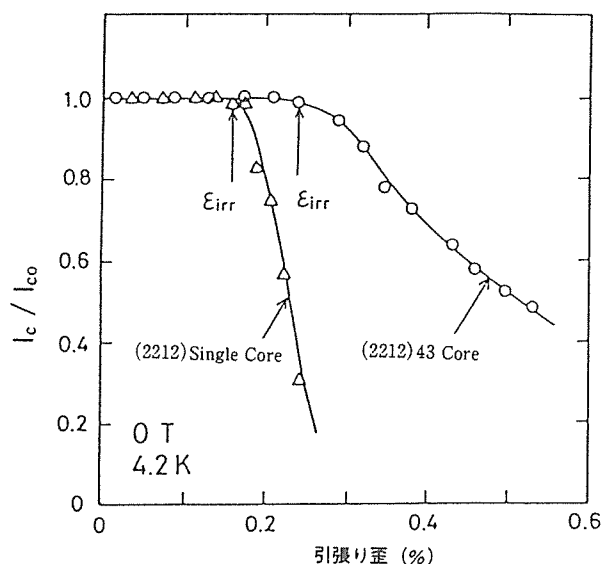


図20 (2212)相の単芯及び43芯線材，臨界温度対引張り歪特性

図20に(2212)相の単芯及び43芯線材の臨界電流対引張り歪特性を示す。単芯線材が約0.16%の歪みで不可逆となるのに対し，43芯線材では約0.25%の歪みまで可逆性を保つ。このことから，芯径を十分細くすることによって実用に必要な耐歪み特性を得られることが期待できる。

5. 4 小 括

Y系酸化物超伝導体において多芯線の製造にはじめて成功した。良い断面形状を得るためには，酸化物超伝導体のへき開のための応力とシースの塑性変形のための応力をマッチさせることが必要であることがわかった。この方法はBi系酸化物超伝導体にもそのまま適用でき，1330芯の多芯線材を製造することができた。Bi系酸化物超伝導線材において組織を配向させるには，(2223)相では一軸方向圧縮及び再熱処理の方法を用い，(2212)相では半熔融熱処理の方法を用いることが必要であることがわかった。両者を比較すると，(2212)相の方が均質で配向度の高い組織が得られ易いため，4.2kでの特性に関してはより優れた多芯線材が得られることがわかった。耐歪み特性に関しては，多芯線材化してフィラメントを細くするにつれて不可逆歪み特性が改善され，実用可能なものとなることがわかった。

6. あ と が き

本研究では，プラズマ溶射法によって金属筒上に作製したBi系酸化物超伝導体皮膜が磁気シールド体，特に人体の脳等から発生する低周波の極微弱磁場を計測するための磁気シールド容器として極めて有望であることを示した。従来の強磁性体による磁気シールドでは，10Hz以下の低周波領域のシールド特性が極めて悪く，SQUIDによる人

体磁場の計測は困難である。どうしても超伝導磁気シールドにたよらざるを得ない。本研究でその目処がついたと言える。プラズマ溶射法は大型容器の作製にも適しており，今後，実用化に向けて大型化が進んでいくものと考えられる。また，Bi系酸化物超伝導体は，大気中のような雰囲気に対しても安定しており，実用化への障害は少ないものと予想される。

一方，酸化物高温超伝導線材の実用化において，多芯線材化は避けて通れない問題である。この問題にいち早く取り組み，多芯線材の製造技術上の問題点を解明するとともに，Bi系酸化物多芯線材で実用域の J_c (10^4 A/cm²)をもつ線材の作製に成功したことは，当時としては画期的な成果で，世界的に注目されその後の多芯線材化研究の引き金になった。研究責任者の退職で途中で本テーマを打ち切らざるを得なかったのは大変残念であったが，この研究の一部は本複合コアでも引き継がれており，本研究の成果は各所で活かされているものと考えられる。

また，サブテーマ①や③の研究は，極めて基礎的研究であり，差し当たり応用化には結びつかないが，①の成果は今後の磁気シールド容器の製造技術に，また，③の成果はAgシース法等による線材化技術の研究開発に活かされていくものと考えられる。

この研究は，一応初期目的を達したと考えている。今後の実用化へ向けての再なる発展は，企業に依存しなければならない。高温超伝導磁気シールド体の実用化が図られるとともに，脳磁計測システムが開発され，医学の分野に貢献していくことを期待して本研究を終了する。

参 考 文 献

- 1) 中西 実, 丸尾 大: 炎加工・熱切断 (現代溶接技術大集), P.31, テック出版, 1980
- 2) 蓮井 淳, 北原 繁, 福島 孟: 溶接学会誌, 36 (1967) 571
- 3) 蓮井 淳, 北原 繁, 福島 孟: 溶接学会誌, 36 (1967) 662
- 4) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn J. Appl. Phys., 27 (1988) L1041.
- 5) A. Oota, A. Kiriigashi, Y. Sasaki and K. Ohba: Jpn J. Appl. Phys., 27 (1988) L2289.
- 6) C. K. Rhee, C. J. Kim, H. G. Lee, I. H. Kuk, J. M. Lee, I. S. Chang, C. S. Rim, P. S. Han, S. I. Pyun and D. Y. Won: Jpn J. Appl. Phys., 28 (1989) L1137.
- 7) Y. L. Chen and R. Stevens: J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992), 1142, 1150, 1160.
- 8) J. Kase, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich, N. Irisawa, T. Morimoto and H. Maeda: Jpn J. Appl. Phys., 29 (1990) L1096.
- 9) J. C. Bowker and G. A. Whitlow: Jpn J. Appl. Phys., 32 (1993) 51.

- 10) 深町正利, 木村 隆: 表面科学, 9 (1988), 32.
- 12) 高橋秀之, 奥村豊彦, 瀬尾芳彦: 日本金属学会誌, 53 (1989), 349.
- 9) M. Sato: Trans. Jpn. Inst. Metals, 23 (1982) 480.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) プラズマプレー法による Ba-Y-Cu 系酸化物皮膜の超伝導特性: 吉田勇二, 井上 廉, 北原 繁, 日本金属学会, 62.10
- 2) プラズマプレー法による Y-Ba-Cu 系酸化物皮膜の超伝導特性: 吉田勇二, 井上 廉, 北原 繁, 日本学術振興会研究委員会, 63.2
- 3) 溶射法による Bi-Sr-Ca-Cu 系酸化物皮膜の超伝導特性 吉田勇二, 北原 繁, 戸叶一正, 井上廉, 前田 弘, 舟木 稔: 日本金属学会, 63.11
- 4) プラズマ溶射法による Bi-Pb-Sr-Ca-Cu 系酸化物皮膜の作製と超伝導特性: 吉田勇二, 北原 繁, 井上 廉, 戸叶一正, 湯山道也, 前田 弘: 日本金属学会, 1.9
- 5) 層流プラズマ溶射法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 皮膜の作製と超伝導特性: 吉田勇二, 北原繁, 湯山道也, 井上廉, 戸叶一正, 前田弘, 亀川豊, 鈴木雅之: 日本金属学会, 3.4
- 6) Fabrication of Oxide Superconducting Thick Films by a Thermal Spraying Method: 吉田勇二, 井上 廉, 前田 弘, 沼田幸一, 星野和友, 亀川 豊, 鈴木雅之
New York State Institute on Superconductivity, 3.9
- 7) 層流プラズマ溶射による磁気シールド容器の作製-Bi 系 2212 と Ag の積層: 吉田勇二, 湯山道也, 井上 廉, 前田 弘, 加藤和彦, 小池 淳, 小高博文, 星野和友, 須藤英一, 亀川 豊, 中山 清, 鈴木雅之, 低温工学・超電導学会, 4.5
- 8) 層流プラズマ溶射による磁気シールド容器の作製-シールド効果の測定: 吉田勇二, 湯山道也, 井上 廉, 前田 弘, 加藤和彦, 小池 淳, 小高博文, 星野和友, 須藤英一, 亀川 豊, 中山 清, 鈴木雅之, 低温工学・超電導学会, 4.5
- 9) 超伝導磁気シールド容器の開発研究 -プラズマ溶射による Bi-2223 シールド厚膜: 吉田勇二, 湯山道也, 井上 廉, 前田 弘, 西坂 強, 小池 淳, 小高博文, 星野和友, 須藤英一, 亀川 豊, 中山 清: 低温工学・超電導学会, 5.5
- 10) 超伝導磁気シールド容器の開発研究-シールド性能-吉田勇二, 湯山道也, 井上 廉, 前田 弘, 西坂 強, 加藤和彦, 小高博文, 星野和友, 須藤英一, 亀川 豊, 中山 清: 低温工学・超電導学会, 5.5
- 11) プラズマ溶射法による超伝導磁気シールド容器の作製 吉田勇二, 井上 廉, 前田 弘, 星野和友, 小高博文, 亀川 豊, 中山 清: 日本金属学会, 6.10
- 12) Superconducting properties of thermally sprayed Y-Ba-Cu oxide coatings: S. Kitahara, Y. Yoshida, T. Fukushima, S. Kuroda, K. Inoue, H. Maeda and M. Funaki, The 12th Inter. Conf. on Thermal Spraying, (London) 1.6
- 13) Ag- $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3$, Ag- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$, Ag- $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$ 合金の内部酸化と組成解析: 佐藤充典, 沼澤健則, 木村秀夫, 木村 隆, 深町正利, 低温工学・超電導学会, 5.11.
- 14) 内部酸化によって Ag 中に $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$, $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ を析出させた試料の超伝導特性: 佐藤充典, 沼澤健則, 木村秀夫, 低温工学・超電導学会, 5.11.
- 15) 酸化物超伝導材料組織の EPMA 分析: 深町正利, 木村 隆, 佐藤充典, 日本金属学会, 5.10
- 16) 3 元相図を応用した EPMA X 線画像データの解析: 深町正利, 木村 隆, 佐藤充典, 日本金属学会, 7.4.
- 17) 銀被覆酸化物超伝導線材の加工性の改善: 関根 久, 熊倉浩明, 吉田勇二, 戸叶一正, 日本金属学会, 62.10
- 18) 酸化物超伝導線材の特性: 熊倉浩明, 戸叶一正, 関根 久, 日本金属学会, 62.10.
- 19) Bi 系酸化物超伝導体の組織と超伝導特性: 関根 久, 伊藤喜久男, 井上 廉, 前田 弘, 沼田幸一, 日本金属学会, 1.4.
- 20) Effects of Axis Alignment and Compacting Process on the Superconducting Properties of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors: 関根 久, 井上 廉, 前田 弘, 沼田幸一, Materials Research Society. 1.4.
- 21) Magnetic-Field Dependence of J_c in Multi-filamentary Bi-Oxide Superconductors: 関根 久, 井上 廉, 前田 弘, 沼田幸一, 新超伝導材料研究会 日米ワークショップ, 1.5.
- 22) Characterization and Morphology of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors: 沼田幸一, 関根 久, 井上 廉, 前田 弘, 新超伝導材料研究会日米ワークショップ, 1.5.
- 23) Bi 系酸化物超伝導体の臨界電流密度: 沼田幸一, 関根 久, 井上 廉, 前田 弘, 低温工学・超電導学会, 1.5.
- 24) Bi 系酸化物線材の磁場中における超伝導特性: 関根 久, 井上 廉, 前田 弘, 沼田幸一, 日本金属学会, 1.9.
- 25) Superconducting Properties of the Bi-base Oxide Multifilamentary Tape in Magnetic Fields: 関根 久, 井上 廉, 前田 弘, 沼田幸一, IAEA 専門家会議, 1.9.
- 26) Ag シース Bi 系酸化物超伝導線材の応力・歪効果: 黒田恒生, 湯山道也, 伊藤喜久男, 和田 仁, 関根 久, 前田 弘, 低温工学・超電導学会, 1.12.
- 27) Bi 系酸化物超伝導線材の特性の改善: 関根 久, 井上 廉, 前田 弘, 沼田幸一, 低温工学・超電導学会, 1.12.
- 28) Ag シース Bi 系酸化物超伝導テープ材の臨界電流の歪特性: 黒田恒生, 関根 久, 湯山道也, 伊藤喜久男, 和田 仁, 前田 弘, 日本金属学会, 2.4.
- 29) 銀シース法による Bi 系酸化物超伝導線材の組織と特性: 関根 久, 井上 廉, 前田 弘, 沼田幸一, 山本博一, 日本金属学会, 2.4.
- 30) Ag シース Bi 系酸化物超伝導線材の応力・歪効果 (第 2 報): 黒田恒生, 関根 久, 湯山道也, 伊藤喜久男, 和田 仁, 前田 弘, 低温工学・超電導学会, 2.5.

(誌 上)

- 1) High- T_c Superconducting Films of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu Oxide Prepared by Plasma Spraying: 吉田勇二, 北原 繁, 戸叶一正, 湯山道也, 井上 廉, 前田弘, 舟木 稔, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L639.
- 2) 機能材料への応用-超電導皮膜-, 北原 繁, 表面技術,

- 41 (1990) 1017.
 - 3) Ag-Y₁Ba₂Cu₃, - Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂, - Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃ 合金の内部酸化とその超電導特性, 佐藤充典, 沼澤健則, 木村秀夫, 木村 隆, 深町正利, 日本金属学会誌, 58 (1994), 235.
 - 4) Fabrication of multifilamentary Y-Ba-Cu-O oxide superconductors : H. Sekine, K. Inoue, H. Maeda, K. Numata, K. Mori and H. Yamamoto, Appl. Phys. Lett., 52 (1988) 2261.
 - 5) Optimization of Sintering and Metallurgical Studies on the Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors : H. Sekine, K. Inoue, H. Maeda, K. Numata, K. Mori and H. Yamamoto, Proc. of ISS International Symposium, Aug., (1982).
 - 6) Metallurgical studies and optimization of sintering for the Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors : K. Numata, K. Mori H. Yamamoto, H. Sekine, K. Inoue and H. Maeda, J. Appl. Phys., 64 (1988) 3031.
 - 7) Studies on the non rare earth oxide superconductors fabricated by sintering : H. Sekine, K. Inoue, H. Maeda, K. Numata, K. Mori and H. Yamamoto, IEEE Trans. Magn., MAG-25 (1989) 2164.
 - 8) Metallurgical studies and optimization of critical current density in the Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors : H. Sekine, K. Inoue, H. Maeda, K. Numata, K. Mori and H. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 1185.
 - 9) Fabrication of Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Mono- and Multifilamentary Superconductors and Improvement in Critical Current Density : H. Sekine, K. Inoue, H. Maeda and K. Numata, J. Appl. Phys., 66 (1989) 2762.
 - 10) Studies on Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting tapes : H. Sekine, K. Inoue, H. Maeda, K. Numata, K. Mori and H. Yamamoto, Adv. Cryo. Engineer., 36 (1990) 593.
 - 11) Bi 系超伝導セラミックスの線材化技術 : 関根 久, 前田 弘, Ceramics Jpn., 24 (1989) 735.
 - 12) Improvement in superconducting characteristics of Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductors : H. Sekine, K. Inoue, H. Maeda, and K. Numata, Proc. of 11th Magnet Tech. Conf., MT11 (1990) 1330.
 - 13) Superconducting properties of the Bi-base oxide multifilamentary tapes in magnetic fields : H. Sekine, K. Inoue, H. Maeda and K. Numata, Proc. of IAEA Inter. Conf., April (1991) 101.
 - 14) Fabrication, current density and strain dependence of sintered Ag-sheathed Bi-Sr-Ca-Cu-O (2212) single filament and multifilamentary tape superconductors : J. Schwartz, H. Sekine, H. Maeda, IEEE Trans. Magn., 27 (1991) 1247.
 - 15) Comparison of the Bi-system 2223 and 2212 thick superconducting tapes : H. Sekine, J. Schwartz, T. Kuroda, K. Inoue, H. Maeda, K. Numata and H. Yamamoto, J. Appl. Phys., 70 (1991) 1596.
- (特 許)
- 1) Bi 系酸化物超電導皮膜の製造法
吉田勇二, 北原 繁, 井上 廉, 戸叶一正, 前田 弘, 登録第1613306号 平成 3 . 8 .15
 - 2) 酸化物高温超電導体皮膜の形成法
北原 繁, 井上 廉, 吉田勇二, 登録第1708286号 平成 4 .11.11
 - 3) 化合物電導体の製造法
吉田勇二, 湯山道也, 北原 繁, 井上 廉, 戸叶一正, 前田 弘, 鈴木雅之, 亀川 豊, 清水輝夫, 特願3-236858 平成 3 . 8 .26
 - 4) 超電導磁気シールド容器及びその製造法
吉田勇二, 湯山道也, 井上 廉, 前田 弘, 鈴木雅之, 亀川 豊, 清水輝夫, 中山 清, 沼田幸一, 星野和友, 小池 淳, 小高博文, 特願3-331515 平成 3 .11.21
 - 5) 超電導磁気シールド容器及びその製造法
吉田勇二, 湯山道也, 井上 廉, 前田 弘, 鈴木雅之, 亀川 豊, 清水輝夫, 中山 清, 小池 淳, 星野和友, 小高博文, 加藤和彦, 特願4-108398 平成 4 . 4 . 2
 - 6) 超電導磁気シールド容器及びその製造法
吉田勇二, 井上 廉, 前田 弘, 鈴木雅之, 亀川 豊, 清水輝夫, 西坂 強, 星野和友, 小高博文, 特願5-047377 平成 5 . 2 .12
 - 7) 酸化物超電導体とその製造法, 佐藤充典, 木村秀夫, 沼澤健則, 前田 弘, 登録第1585060号
 - 8) 酸化物超電導体とその製造方法, 佐藤充典, 木村秀夫, 沼澤健則, 前田 弘, 特願253600号
 - 9) 酸化物超伝導線材の製造法
前田 弘, 井上 廉, 関根 久, 山本博一, 森 一剛, 沼田幸一, 特公01-307112 平成 1 -12-12
 - 10) 酸化物超伝導線材の製造法
前田 弘, 井上 廉, 関根 久, 山本博一, 森 一剛, 沼田幸一, 特公02-011208 平成 2 - 1 -16
 - 11) 緻密な酸化物超伝導線材の製造法
前田 弘, 井上 廉, 関根 久, 山本博一, 森 一剛, 沼田幸一, 特公02-009744 平成 2 - 1 -12
 - 12) 酸化物超伝導線材製造用シース
前田 弘, 井上 廉, 関根 久, 山本博一, 森 一剛, 沼田幸一, 特公02-008335 平成 2 - 1 -11
 - 13) 酸化物超伝導テープ線材の製造法
前田 弘, 井上 廉, 関根 久, 沼田幸一, 特公02-189817 平成 2 - 7 -25
 - 14) 酸化物超伝導体
前田 弘, 井上 廉, 関根 久, 沼田幸一, 特公03-141512 平成 3 - 6 -17
 - 15) 酸化物超伝導線材とその製造法
関根 久, 井上 廉, 前田 弘, 特公03-192613 平成 3 - 8 -22
 - 16) 酸化物超伝導線材の製造法
関根 久, 井上 廉, 前田 弘, 沼田幸一, 山本博一, 特公03-250509 平成 3 -11- 8
 - 17) 酸化物超伝導テープ状線材の製造法
前田 弘, 田中吉秋, 井上 廉, 関根 久, 浅野稔久, 沼田幸一, 特公03-263715 平成 3 -11-25
 - 18) 酸化物超伝導線材及びその製造法
前田 弘, 井上 廉, 関根 久, 沼田幸一, 特公

- 04-026014 平成 4 - 1 - 29
- 19) 酸化物超伝導線材及びその製造法
前田 弘, 井上 廉, 伊藤喜久男, 関根 久, 山本博一,
沼田幸一, 特公04-026015 平成 4 - 1 - 29
- 20) 酸化物超伝導体の製造法
前田 弘, 井上 廉, 関根 久, 山本博一, 沼田幸一, 特
公04-130045 平成 4 - 5 - 1
- 21) Bi 系酸化物複合超伝導線材
シュワルツ, 関根 久, ダニエル, 浅野稔久, 井上 廉,
前田 弘, 特公04-149913 平成 4 - 5 - 22
- 22) フラーレン物質とその製造法
関根 久, 前田 弘, 門脇和男, 田中吉秋, 鈴木 正, 特
願03-218081 平成 3 - 8 - 5

気相反応法による新超伝導材料のテープ化技術に関する研究

ステーション研究

強磁場ステーション

田中吉秋, 福富勝夫*, 浅野稔久, 小森和範*, 松本文明

昭和63年度～平成6年度

要 約

高温酸化物超伝導材料は、強磁界マグネット、電流リード、磁気シールドあるいは送電用の高性能超伝導体として実用化が期待されている。その実用化にあたっては、気相蒸着技術によるアプローチとともに、Ag シース複合加工法が有望である。本研究では、気相蒸着技術による YBaCuO 超伝導膜の作製および Ag シース複合加工法による BiSrCaCuO 線材の作製に関する基礎的技術研究を行った。

気相蒸着技術による YBCO 超伝導膜の作製では、気相法としてそれぞれ異なる特徴を持つスパッター法、レーザー法、熱プラズマフラッシュ法を用い各種単結晶基板、金属基板およびバッファ層を形成したハステロイ基板上への成膜試験を行い、高性能超伝導膜を得るための蒸着パラメータの把握、制御に優れた成果を得た。即ち、新たな電極構造を持つ新バイアススパッタ法を提案し、高度の面内配向性を有する YSZ 膜を得た。この面内配向 YSZ 膜をバッファ層として、レーザー蒸着によりハステロイテープ上にエピタキシャル成長した YBCO 膜を作製することができた。本方法の特長は、一回の成膜処理で複数本の長尺テープ状基板の両面に面内配向膜を形成することも可能であることから、超伝導テープ導体開発の新技術として期待される。さらに、低圧熱プラズマフラッシュ法による YBCO 薄膜の蒸着装置を試作し、高速成膜の可能性を明らかにした。現在、面内配向 YSZ バッファ層を施した金属テープ上への成膜試験中で、すでに同基板上へのエピタキシー膜成長に成功し、その超伝導特性についても MgO 単結晶上のものと遜色のない特性が得られている。

次に、Ag シース複合加工法による BiSrCaCuO 線材の作製に関しては、実用化の課題である線材の機械的強化、長尺化、臨界電流特性の向上に対応する観点から研究を進めた。線材の機械的強化では、原料粉末の構成元素でもある Cu を Ag との合金元素に選択し、純 Ag に比較して 2～3 倍高強度の AgCu 合金シースの有効性を見出した。長尺線材の製造については、超伝導酸化物の高配向組織の形成に重要なシースと酸化物芯との界面の平滑さを長尺線材の全長にわたって達成するための塑性加工方法と熱処理技術に関して顕著な成果を得た。また、臨界電流特性の向上については、磁束線ピン止め点となりえるアモルファス組織の人工的導入・制御につながる新製造法を開発した。

I. 気相蒸着技術による導体化法の研究

I. 1 緒 言

酸化物高温超伝導体の薄膜は、マグネット用導体、磁気シールド、大面積マイクロ波機器など広範な応用が期待されている。そのためには、金属等の多結晶基板上に、液体窒素温度で高い臨界電流を有する、良質の膜を得る技術の開発が要求されている。本研究課題ではレーザー蒸着法などの気相技術により、種々のバッファ層を施した金属基板上に主として YBa₂Cu₃O₇ (YBCO) 超伝導膜を作製する基礎的技術の研究を行った。研究成果の一部は既に「高性能超伝導材料の製造技術に関する研究」(金属材料技術研究所、

研究報告, 1992) にまとめた。本報告では、それ以後に行った、粒界弱結合の問題を克服するための結晶配向に関する研究および成膜の高速化を目的に行った低圧熱プラズマフラッシュ蒸着法の研究結果について述べる。

I. 2 薄膜の面内配向制御

薄膜の配向に関する研究は、c 軸多結晶膜のような一軸のみの配向膜に関するものが大半である。ところが、1985 年に IBM の Yu ら^{1,2)}によりデュアルイオンビームスパッタ法を用いたイオンアシスト成膜法によりガラス基板上の Nb 薄膜で a-b 面内の配向制御の可能性を示唆する最初の報告がなされた。その後、フジクラ (株) の Iijima ら^{3,4)}は、同様のイオンビームアシスト蒸着 (IBAD) 法により、多結晶金属基板上にイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 薄膜を三軸配向させて成長させることに成功した。YSZ は

* 第 1 研究グループ

立方晶でイオンアシストスパッタではc軸が基板面に垂直に成長する。Iijimaらはイオンビーム入射角を変えて面内配向性との関係を調べた結果、YSZ<111>軸がイオン入射方向と一致するとき即ち基板法線方向<100>軸から55°傾いて入射したとき最も強い配向が現われることを見いだしている。この方向はCaF₂型構造を有するYSZのイオンチャネリング方向に一致している。面内配向の出現機構は、必ずしも明確にはなっていないが、斜入射イオンの照射下で、再スパッタの異方性によって特定方位の再スパッタの優劣が生じ、結果的に面内秩序が現われると考えられている。

多結晶基板上に面内配向バッファ層が得られたことで、現在、これを用いたYBCO薄膜の成膜研究が国の内外で活発に始められている。

I. 3 バイアスパッタ法による配向制御

本研究では、IBAD法と異なる薄膜の面内配向技術を検討してきたが、プラズマ中のイオン集団を制御する新しいバイアスパッタ法を試みた結果、IBAD法と同様強い面内配向性をもった薄膜が得られることがわかった。図1は

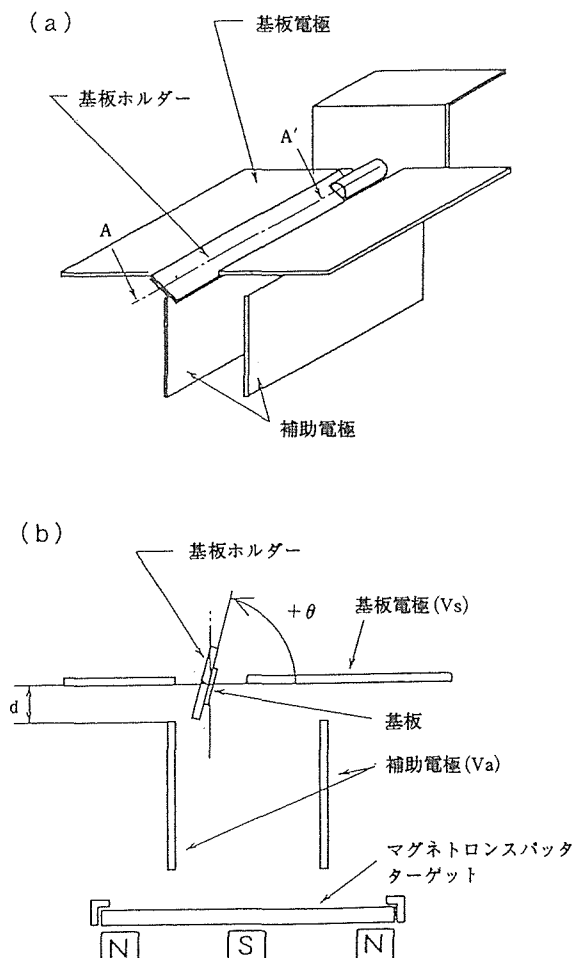


図1 電極構造(a) 極板配置(b) 断面図

通常のスパッタ装置に組み込んだ電極構造の概要を示す。基板を水平面から任意の角度傾けられる基板ホルダーを組み込んだ基板電極とその下方に二枚の補助電極を用いるのが本方法の特徴である。基板および補助電極にはそれぞれ

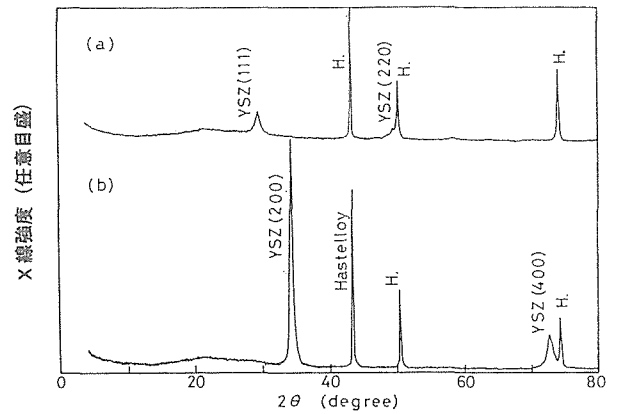


図2 YSZ薄膜のX線回折、バイアス印加なし(a) Vs, Va = -200V(b)

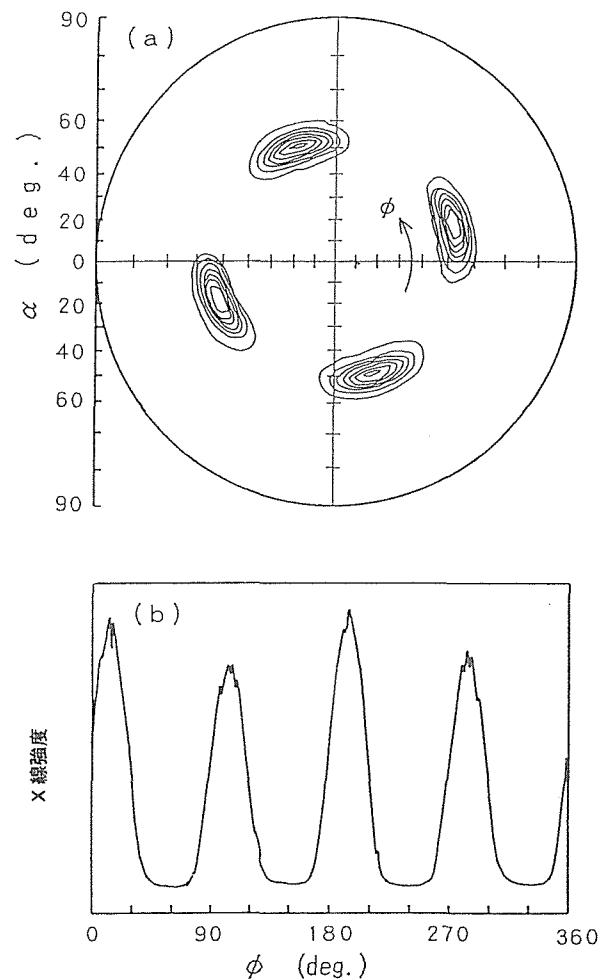


図3 YSZ (111) の極点図(a)とφスキャン(b) (θ=75°の時)

独立に任意のバイアス電圧を印加できる。予備実験から対向する補助電極の間隔および高さは共に20mm、基板ターゲット間距離は70mmとした。又、基板位置は、補助電極の中心軸から5mm オフアクシスとした。YSZ の成膜条件は以下のようなものである。ターゲット；YSZ (8 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 焼結板, 100mm dia.), RF パワー；200W, スパッタ圧力； $\sim 2 \times 10^{-3}$ Torr (Ar - 2 % O_2), 基板電極電圧 (V_s)；0 $\sim$ -500V, 補助電極電圧 (V_a)；0 $\sim$ -500V, 基板傾角 (θ)； $-30^\circ \sim 85^\circ$, 但し θ は反時計回転方向を+とし、基板電極の水平面から測った角度である。基板-補助両電極間；5 mm, 基板；鏡面研磨した Hastelloy C (Ni-Cr-Mo 合金) テープである。図2はバイアス印加の有無で得られた YSZ 膜の X 線回折パターンを比較した結果である。バイアスを印加しない場合は、立方晶の (111) および (220) の弱い回折ピークが現われる。これは、結晶性の悪いランダム方位の薄膜の生成を示している。それに対し、 V_s , V_a に -200V のバイアスを印加し場合の YSZ には (200), (400) の強いピークが現われるのみで、 c 軸が基板面に対し垂直に配向していることがわかる。次に、 V_s および V_a を -200V, $\theta = 75^\circ$ で成膜した YSZ (111) の極点図と ϕ スキャンを図3(a), (b)に示す。一方、 $\theta =$

30° で得られた膜の対応する結果を図4(a), (b)に示した。 $\theta = 75^\circ$ の場合、極点図には明瞭な極が見られ、 ϕ スキャンでは (111) 面からの X 線の回折強度が 90° 毎にピークを示している。これは YSZ が c 軸のみならず a - b 面でも配向性をもっていることを示している。一方、図4の $\theta = 30^\circ$ の場合、極点図に明瞭な極が現われず、 ϕ スキャンでも極めて弱い四回対称性しか認められない。即ち c 軸は基板に垂直であるが、 a - b 面内の配向性は非常に弱い。以上のことから基板傾角 θ が面内配向性に大きく影響していることがわかる。

本方法では、成膜中、電極に囲まれた放電空間に、放物線状の明るい、特徴的なプラズマが生成する。電極近傍の電界計算の結果、この放物線状のプラズマエッジから Ar^+ イオンが、かなり良いビーム性をもって電位勾配に沿って引き出され、基板近傍のダークエリアで加速されたのち成長膜面を照射していると考えたと実験結果がよく説明できた。

I. 4 面内配向 YSZ バッファ層上の YBCO 薄膜

高温酸化物超伝導膜は、基板面内で結晶をできるだけ一

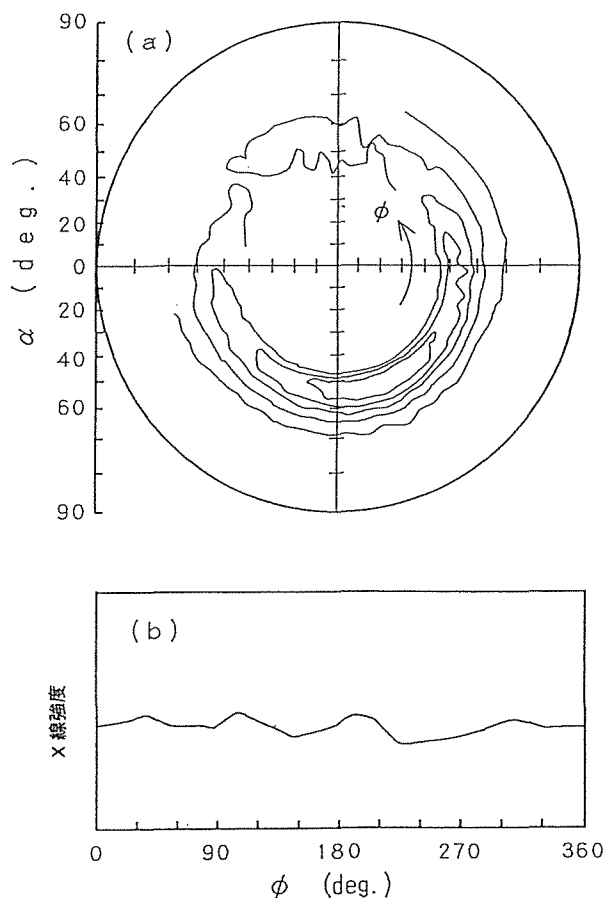


図4 YSZ (111) の極点図(a)と ϕ スキャン(b) ($\theta = 30^\circ$ の時)

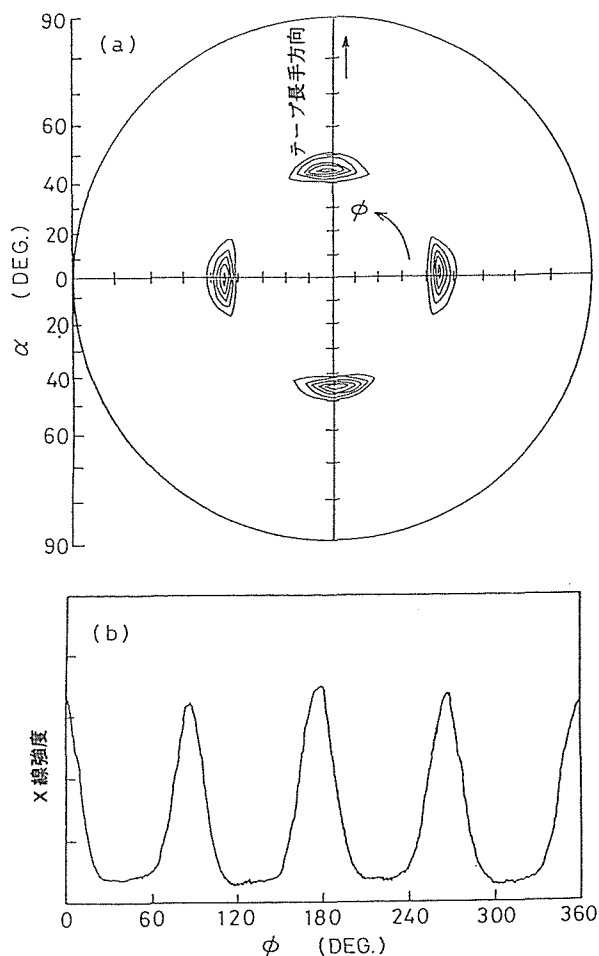
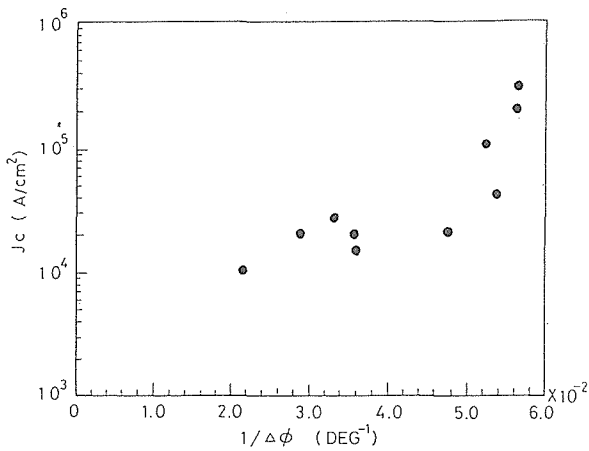


図5 YBCO (103) の極点図(a)と ϕ スキャン(b)

図6 YSZ バッファ膜の配向度と YBCO 膜の J_c との関係

方向に整列させることが、高い臨界電流密度を得るのに必要である。これは大きな傾角をもって形成される結晶粒界の弱結合によって超伝導輸送電流が低く抑えられるためである。そこで前述の方法によりハステロイ基板上に YSZ を面内配向させ、バッファ層として、その上にレーザー蒸着（アブレーション）で YBCO をエピタキシャル成長させることを試みた。レーザーは KrF エキシマレーザー（ $\lambda = 248\text{nm}$ ）を用いた。ターゲットは化学量論組成の YBCO 焼結体で基板に対向させ、回転させた。レーザー蒸着の主な条件は、基板温度； 700°C 、圧力； $2 \times 10^{-1} \text{ Torr O}_2$ 、レーザーパワー； $\sim 380\text{mj}$ 、パルス繰り返し数； 10Hz である。

成膜後は、大気圧まで酸素を導入し $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで徐冷した。図5は面内配向した YSZ バッファ層上に作製した YBCO の (103) 極点図と ϕ スキャン結果を示している。YSZ の極点図測定結果とあわせ考察すると、YBCO 薄膜は YBCO [100] $\parallel$ YSZ [110] の関係をもってエピタキシャル成長していることがわかる。バイアススパッタ法では θ を変えることで YSZ の面内配向度をコントロールできる。従ってその上に成長する YBCO の配向度も変えることができる。図6は YBCO 膜の臨界電流 J_c と配向度（ ϕ スキャンの半値巾 $\Delta\phi$ の逆数 $1/\Delta\phi$ で評価）との関係を示す。 J_c は膜の配向度と共に上昇し、これまでのところ $10^5\text{A}/\text{cm}^2$ 台 (77K , 0T) まで向上している。

I. 5 低圧熱プラズマフラッシュ法による YBCO 薄膜の作製

熱プラズマフラッシュ法による超伝導体の成膜法が Terashima ら⁵⁾によって考案された。本研究課題では高速成膜プロセスの一つの手法として、より低圧力下でのプラズマフラッシュ蒸着装置の試作を行った。この方式は、グローから高温のピンチプラズマへ移行する、境界領域のプラズマを利用しているのが特徴である。図7に装置概要を示す。装置は反応トーチ、プラズマ発生部、及び成膜チャンバー部より構成される。反応トーチ部は内管に窒化硅素、外管に石英をそれぞれ用いた二重管となっており、外周は水冷による冷却を行っている。またその形状はファネル・シェイプとなっており、サイズはプラズマ発生部位で直径 10mm である。このトーチ上部からアルゴンガスを流し、

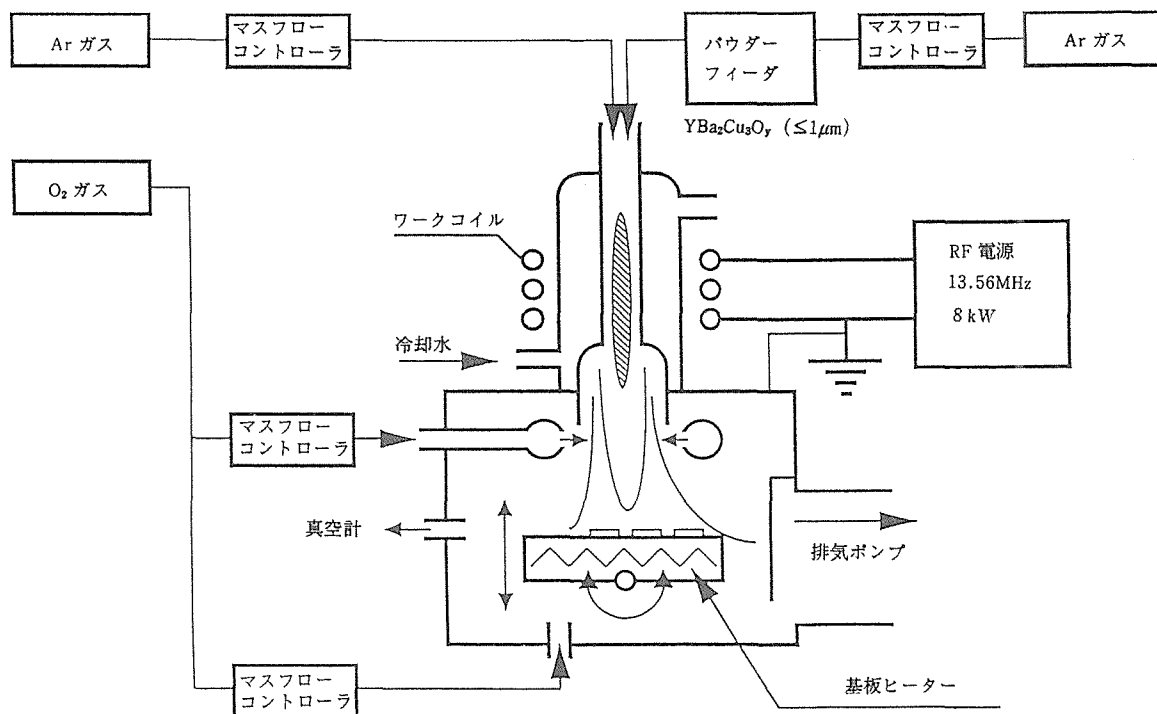


図7 低圧熱プラズマフラッシュ蒸着装置

誘導結合コイルと高周波を用いてプラズマを発生させる。パワーソースに13.56MHzの高周波を用いることで圧力50Torr以下でのピンチプラズマの発生が可能である。実験は、15-20Torr、8kWの出力で行った。発生したホットプラズマゾーンに、出発原料としてYBCOに1wt% CuOを添加し、組成調整をした微粉体(粒子径 $\leq 1\mu\text{m}$)を、Arガスをキャリアとして注入し、瞬時に揮発させプラズマ化したガスを生成する。揮発した原料ガスは成膜チャンバ内に導かれ、ヒーター上に取付けられた基板上に堆積する。本装置で扱った境界領域プラズマは、薄膜プロセスに有利な低圧力下での高温プラズマの利用を可能にしているが、保持条件に鋭敏で不安定な一面を持つ。そこでプラズマ発生部と成膜チャンバの雰囲気独立にコントロールし、高酸素雰囲気とプラズマの安定性を両立させた。酸素ガスをプラズマ中に通過させなくともプラズマ表面において酸素が充分活性化されることは発光分光の結果からわかった。また成膜中、レーザーアブレーション法のプルームに類似し、その規模は数十倍大きいプラズマガスのビーム流が形成される。MgO(100)基板上にYBCO膜を作製した場合の主な成膜条件はガス流量; アルゴン/酸素10/4l/min, チャンバ圧力; 25-30Torr, 成膜温度765℃であった。成膜後はチャンバ内を酸素で満たし、その後放冷した。冷却速度は700-300℃まで約10minであった。

作製された薄膜は鏡面光沢を有し、 $20\text{ \AA}/\text{sec}$ の高速堆積でも強いc軸配向、また伝導面内の配向はほぼMgO

[100]//YBCO [100]のエピタキシー的な成長であることが図8のXRDの結果からわかる。さらにこの伝導面内(a-b面内)の配向は作製条件によって通常の成長方向から約45°傾いた方向(MgO [110]//YBCO [100])への成長が見られ、結晶粒形状はコラム状から角型平板状と変化することがわかった。この成長の形状によって薄膜の特性は大きく変化するが、原料成分の最適化によって、粒界の整合/析出相を改善することで薄膜の特性は T_c ; 91K, J_c ; $1.1 \times 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ (77K, 0 T)に達した。また成膜面積は T_c だけの評価であるが40mm以上の範囲に渡って90K以上が得られ、広範囲への高速成膜への可能性が示された。

I. 6 結 言

特別な構造の電極を組み込んだ新バイアススパッタ法を提案し、面内配向性を有するYSZ膜を得た。この面内配向YSZ膜をバッファ層として、レーザー蒸着によりハステロイテープ上にエピタキシャル成長した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜を作製することができた。本方法は一回の成膜処理で複数本の長尺テープ状基板の両面に面内配向膜を形成することも可能であることから、超伝導テープ導体開発の新しい技術として期待される。

また低圧熱プラズマフラッシュ法によるYBCO薄膜の蒸着装置を試作し、同法による高速成膜の可能性をあきらかにした。現在は面内配向したYSZバッファ層を施した金属テープ上への成膜を試みている。これまでにこれら基材上へのエピタキシーの成長に成功し、MgO単結晶上のものに比べてそれほど遜色のない特性が得られている。

II. Ag シース法による Bi 系酸化物超伝導線材の研究

II. 1 緒 言

Agシース法によるBi系超伝導体の実用線材作製については、当面、以下の4つの課題がある。1) Agシースの機械的強化、2) 臨界電流密度特性の向上、3) 臨界電流特性の向上、4) 長さ方向に均質な長尺線材の製造。

Agシースの機械的強化の手法としては、Agの合金化による直接的強化と高強度の補強材をAgシースに複合する方法の2種類がある。これらの内、線材断面積当たりの臨界電流密度を低下させないためには、前者の方法が望ましい。また、臨界電流密度、 J_c および臨界電流、 I_c を向上させる目的からは、最適な酸化物組織の形成、さらに磁束線を効果的にピン止めするピン止めセンターの導入が必要である。一方、長さ方向に均質で高い超伝導特性を得るためには、線材の塑性加工および熱処理技術の開発が重要である。

本研究では、まず、液体ヘリウム温度での利用を目的として、比較的合成条件の容易なBi-2212酸化物の線材化を研究することにし、さらに、将来の液体窒素温度での使用が可能となり T_c の高いBi-2223線材の研究も併せて行うことにした。

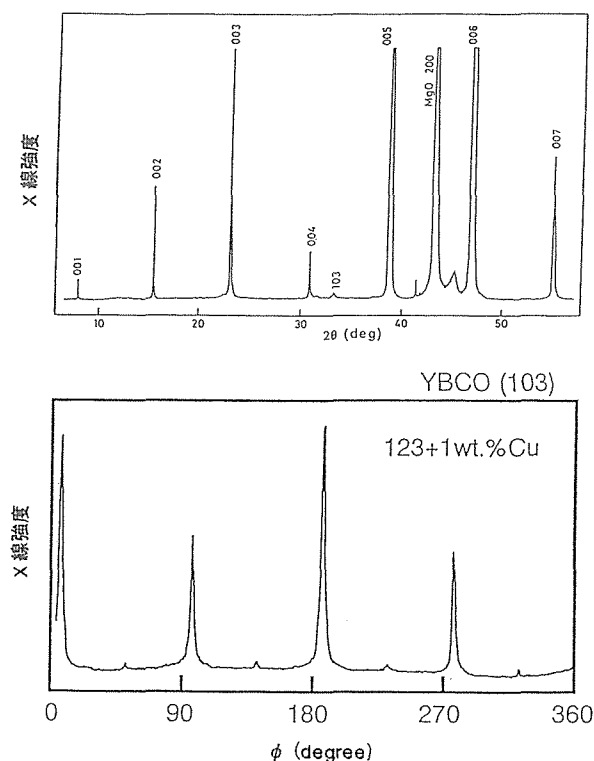


図8 MgO (100) 上のYBCOのX線回折と ϕ スキャン

II. 2 予備実験

シース線材の作製に先立って、Bi-2212酸化物結晶の合成、安定条件、変態過程および結晶組織など概略の組織学的検討と、種々の金属基材と原料酸化物粉末との反応を予め把握するための予備的実験を行なった。試料は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ および $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の組成を中心に各元素比を変えた種々の組成の仮焼粉末を、通常の製法である原料の酸化物粉末と炭酸塩粉末とを混合、810℃、20時間の仮焼および粉碎を繰り返す方法で作製した。この粉末を用いて直径20mm、厚さ1mmの円盤状プレス成型体試料とエタノールに懸濁させた液状試料とを用意した。成型体は種々の条件の熱処理を行ない、組織観察、組成分析、構造解析および超伝導特性試験に用いた。

一方、液状試料はAg箔その他の金属または合金箔表面に1～2滴たらし乾燥して薄膜試料として用い、光学顕微鏡中で最高温度約1000℃まで加熱を行ない、その間連続的に酸化物試料の融解、析出、結晶成長過程などその場観察を行なうとともに臨界温度の測定を行なった。これらの薄膜試験結果は、バルク成型体を用いた試験結果と比較検討した。

これらの実験結果から以下の点が明らかになった。

- (1) 低 T_c 組成 (2212) の仮焼粉試料では、一般に約900℃まで昇温して熔融した場合、その冷却時に Sr-Ca-Cu-O、2212相、2201相の各酸化物相が生成する。種々の加熱、冷却条件で作製した試料について調べた結果、単相の2212相を得るためには Sr-Ca-Cu-O が析出しにくい約890℃以下の温度で結晶成長させる方法が有効である。具体的には約890℃から約800℃までの徐冷処理 (5-10℃/hr) が重要であり、この間の冷却速度が大きいと過冷却した融液から析出速度が極めて大きい2201相が優先的に析出してしまふことがわかった。
- (2) Bi系バルク成型体は熱処理時にランダムな結晶成長を起こしその結果、空隙の多い多孔質体になる。そのため、 J_c 特性が数百 A/cm²程度と低くなってしまう。これを一軸圧縮後再び焼成すると J_c は、1万 A/cm²以上と約2桁も急上昇する。この効果は Bi-2223において顕著である。また、原料粉中に少量のAg粉末を混合すると反応が進むとともに結晶粒間の接合が改善され J_c 特性が向上する。
- (3) Ag箔上の薄膜状原料粉末の大気中高温における観察結果から Bi-2212単結晶が約840～845℃の温度から晶出し始め次第に平板状に成長する有様が観察された。即ち、Bi-2212相の配向性結晶はAgとの接触面ばかりでなく自由表面からも容易に成長することが明確にされた。
- (4) 金属または合金箔上の熱処理試験結果から超伝導特性を損なわないものとしては、Agが最適であり、次いで、比較的短時間の加熱であればNi、インコネル600なども使用できるが、800℃10数時間の熱処理には耐えられな

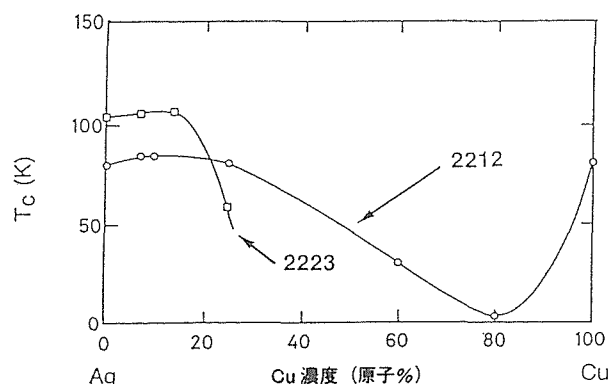


図9 AgCu合金シース ビスマス系テープ線材の T_c のCu濃度依存性

いことが分かった。

II. 3 AgシースおよびAgCu合金シース線材の作製

前述の予備的実験結果をもとに、Agシース線材の研究を始めた。Agシース線材は純AgおよびAg-Cu合金をシース材として次のような工程で作製した。なお、Ag-Cu合金は純Agの機械的強化を図る目的で酸化物原料粉末の構成元素であるCuを選択してAgと合金化したもので、適正なCu濃度を定めるために、まず、Cu濃度を7, 10, 13, 25, 40, 60, 80と幅広く変え、充填する原料粉末組成もBi-2212系とBi-2223系の両方を選び、線材の加工性とともに T_c , J_c , 機械的強度の目安としてのマイクロビッカース硬度のAgCu合金組成に対する変化などに関して評価した。超伝導特性の例を図9に示す。これらの結果から、純Agの2～3倍の強度を持ち、しかも、特性劣化のない有望なシース材料としてCu濃度が約13原子%以下のAg-Cu固溶合金がBi-2212とBi-2223のどちらにも使用できることを確認した。そこで、本研究では、Ag-10at%Cuを中心に研究を進めた。テープ線材の作製工程は次の通りである。

AgおよびAg-10at%Cu合金の外径8mm、内径5.7mm、深さ50～60mmの一端が閉じたチューブを用意し、これに $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Bi-2223系) および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_z$ ($x=0.1\sim0.5$) (Bi-2212系) の組成の仮焼粉末を詰め、Ag栓で封じた複合体を作る。

これらの複合体を6mmφまでスエーピング加工、以後1.04mmφまで伸線し、その後、平ロールで厚さ約0.15mmまで圧延加工した。加工後のテープ試料から5cm長さの短試料を切り出しBi-2212系については、最高温度880～890℃まで約8時間かけて緩やかに昇温し、最高温度で15～30分間保持した後、5～10℃/hrで810℃まで徐冷、その後、炉冷する熱処理 (以後部分熔融処理と呼ぶ) を行ない、また、Bi-2223系については、820～835℃で50～100時間低酸素濃度 (7%酸素) 雰囲気中で熱処理を行ない、次に室温でロールまたはプレス加工後、同温度で50時間の加

熱を2～3度繰り返す熱処理（高 T_c 処理と呼ぶ）を行ないそれぞれ超伝導試料を作製した。

II. 4 評価方法

テープ状試料の特性評価は、次のように行なった。酸化物相の組織はテープ断面を研磨し光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で、また、Ag シースの片面を化学腐食により除去し、Ag シースとの界面を走査型電子顕微鏡で観察した。一方、Ag シースの片面を切り開き平らにして XRD による形成組織の集合組織の解析を行なった。テープ試料についての超伝導特性の評価は、4 端子抵抗法による4.2K、8-14T における臨界電流、 I_c の測定、交流帯磁率法による臨界温度、 T_c の測定を行なった。臨界電流密度、 J_c は電流方向に垂直なテープ断面の酸化物断面積当たりの値を求めた。

II. 5 結果と検討

II. 5-1 Bi-2212系テープ線材

Bi-2212テープと Bi-2223テープとを問わず長さ方向の臨界電流特性はかなり大幅な変動を示す。そこで、先ず Bi-2212テープについて研究を行ない幾つかの原因を明らかにした。

それらは、

- (1) Ag シースの膨れ現象
- (2) Ag シース/酸化物界面の凹凸
- (3) 析出物と放射状結晶成長
- (4) 溶融-凝固処理に伴うテープの変形
- (5) ピンホール
- (6) 酸化物層のクラック

等である。即ち、(1)は Ag シース内に閉じ込められたガスが高温の熱処理で柔らかくなった Ag シースを膨らませる現象である。原因となるガスの種類は、質量分析計付きの熱天秤で分析した所、図10に示すように、 CO_2 や O_2 ガスであることが明らかになった。従って、膨れの除去には超伝導特性を劣化させる不純物でもある CO_2 を極力低減するために仮焼段階からの粉末作製に留意するとともにテープ線材の熱処理方法を工夫する必要がある。有効な手法の例としては、仮焼粉末を減圧酸素雰囲気中で加熱して H_2O 、 CO_2 の除去を図ると共に Bi-2212相が一旦分解する高温における昇温速度を十分に遅くする方法がある。(2)は、高 J_c 特性が酸化物相の配向性に強く依存することから、Bi-2212と Bi-2223とを問わず長尺のテープ線材の性能に直ちに影響を及ぼす要因の一つである。酸化物とシースとの界面が平坦であるような線材の塑性加工法の確立が先ず望まれる。本研究では、硬さの異なる Ag と AgCu 合金シースに充填度を変えて粉末を詰めた4種類の複合体を伸線・圧延速度、一回の加工度を変えて種々の条件で加工する実験を繰り返し、前述の界面平滑度に対する塑性加工条件の影響を調べた。

その結果を図11及び図12に示す。図11は、テープの厚さ

とシースおよび酸化物芯の硬度変化を示す。特徴的なことは、酸化物芯の硬度がある値を越えると急激に硬度が低下することである。このことは、Ag シースおよび AgCu 合金シースのいずれの場合にも見られる現象である。この現象の起こる前後のテープ断面の組織を調べると図12に示す

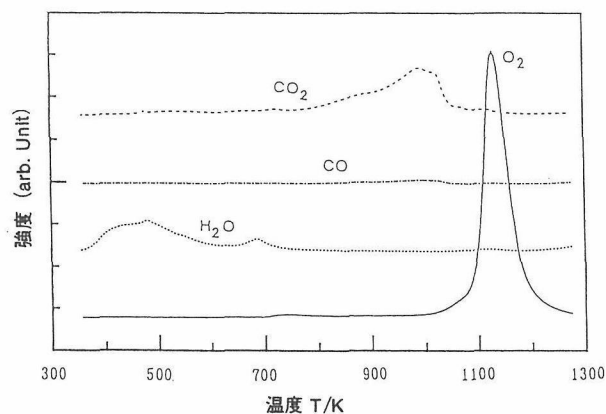


図10 ビスマス系酸化物原料粉の TG-MS によるガス分析例

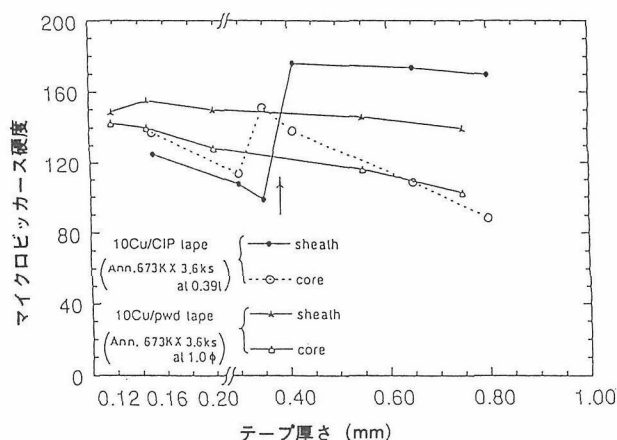


図11 種々の条件で加工したテープのシースおよび酸化物芯の硬度変化

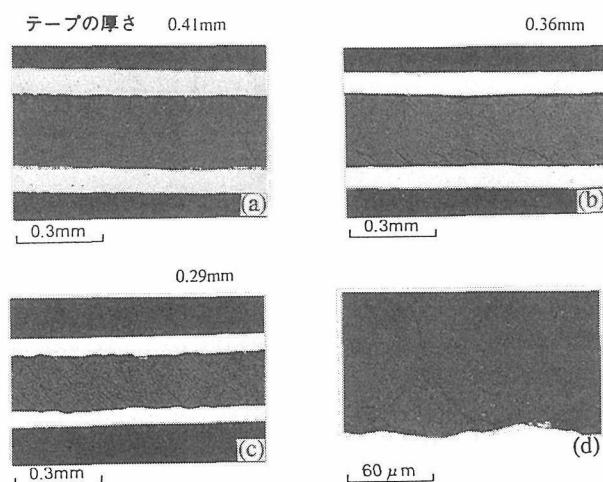


図12 クラック発生による急激な硬度変化とシース/界面の凹凸の発生を示す写真

変化が観察された。即ち、急激な硬度低下が生じた試料では、界面部分からほぼ45度の角度でシース内部に向かって多数にクラックが発生している。さらに加工が進むとクラックが伸び他のクラックと交さるようになり、全体として煉瓦状に変形する。そして、煉瓦状に変形した酸化物芯がシースに接する付近では接触面が凹凸になる傾向が認められる。一度生じた凹凸はその後の塑性加工で平坦に戻すことは不可能である。従って、界面の平坦度を保ちながら伸線・テープ圧延など塑性加工を行なうためには、Bi系Agシース線材の場合には酸化物芯のビッカース硬度を少なくとも約150以下に抑える必要がある。(3)は、原料粉末の組成の不均質性や高温における相の安定性によって、非超伝導相(多くの場合Sr-Ca-Cu-O)が析出したり、図13のような放射状の組織が形成されることに対応する。これらは、いずれも配向組織の形成を阻害して J_c 特性を著しく劣化させる。(4)のテープの異常変形は、図14(a)のように加工仕上がりが良い場合にも熱処理後には図14(b)のように不規則に変形してしまう現象である。これは、部分溶解-凝固処理で作製されることに付随した問題であると考えられるが、熔融凝固に伴う体積収縮が主因とおもわれる。その他、(5)や(6)の要因が存在する。

II. 5-2 Bi-2223系テープ線材

Bi-2223線材は、20K近傍以下の温度域で高 J_c 特性を持つ実用材として期待されるばかりでなく、Bi-2212よりも高い T_c を持つことから液体窒素温度での有力な候補線材でもある。一般に、Bi系酸化物超伝導体の J_c をあげるためには、磁束線をピン止めするために重金属イオンの照射痕などの欠陥の導入が有用なことが知られているが、Agシース線材などに対してはこの方法は適切とは言えない。そこで、本研究では線材の機械的強化と同時に J_c 特性の向上が可能な手法として、Ag基合金の利用による拡散法の可能性を研究した。即ち、本研究ですで見いだしたAgに7~10at%程度のCuを加えた強化AgCu合金にさらに少量の他の元素を添加したときの超伝導特性に与える影響を調べることにした。その際、原料粉末に異種元素を添加した多くの過去の研究例から容易に推測できることであるが、添加量が多すぎると超伝導特性の劣化は免れない。そこで、本研究では極微量の添加量を試験することにした。その結果、Ag-10at%Cu合金に先ず0.1at%以下のTiあるいはAuを添加した合金シースを用いて作製試験した複合テープにおいて、無添加のテープ試料に比較して J_c が1.5~2倍に向上することが見いだされた。ICPやEDX分析によりシース中および酸化物芯中にTiの存在が確認されている。おそらく、AgCu合金シース中のCuがシースから内部の酸化物芯中へ拡散する反応過程に乗って添加した少量のTiが同時に拡散したものと想像される。

添加効果はTiのほかZr, Hfについても確認されている。添加テープでは、結晶粒径や配向性などBi-2223結晶組織

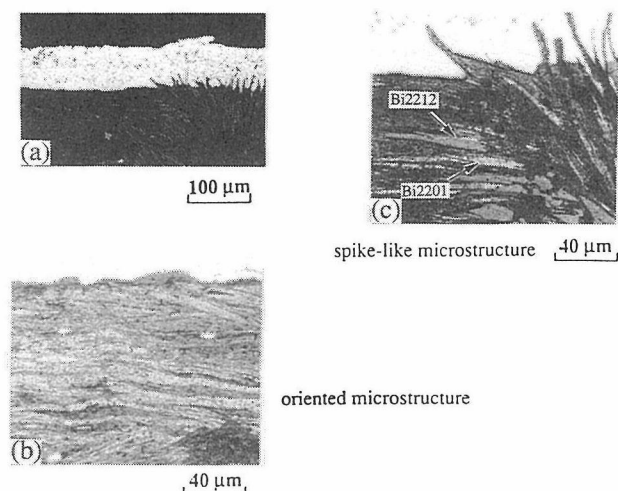
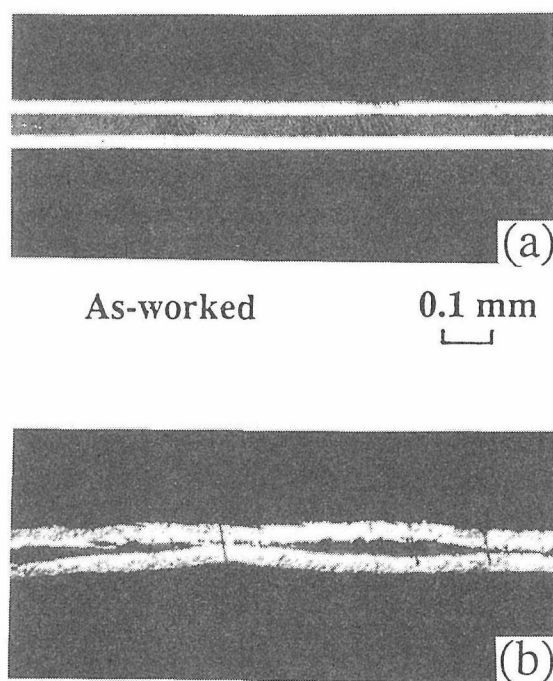


図13 酸化物結晶の配向組織を乱す放射状結晶成長



After partial melting

図14 部分溶解-凝固処理前後のテープ断面形状変化

に顕著な変化をもたらすとともにさらにミクロな結晶構造レベルにおいても変化が生じていることが明らかになってきた。即ち、図15(a)に示すように、無添加のAg-10Cuシース合金テープではシースに接する酸化物界面に形成されるBi-2223結晶に多数のaないしb軸方向に成長した微細なBi-2223結晶粒が付着成長しているのに対して、図15(b)に示すように、Ti添加テープでは、平板状の著しく大きい粒径をもった結晶粒が、シース面に平行に形成されることがわかった。そのため、ポイドが減少、結晶の配向度が

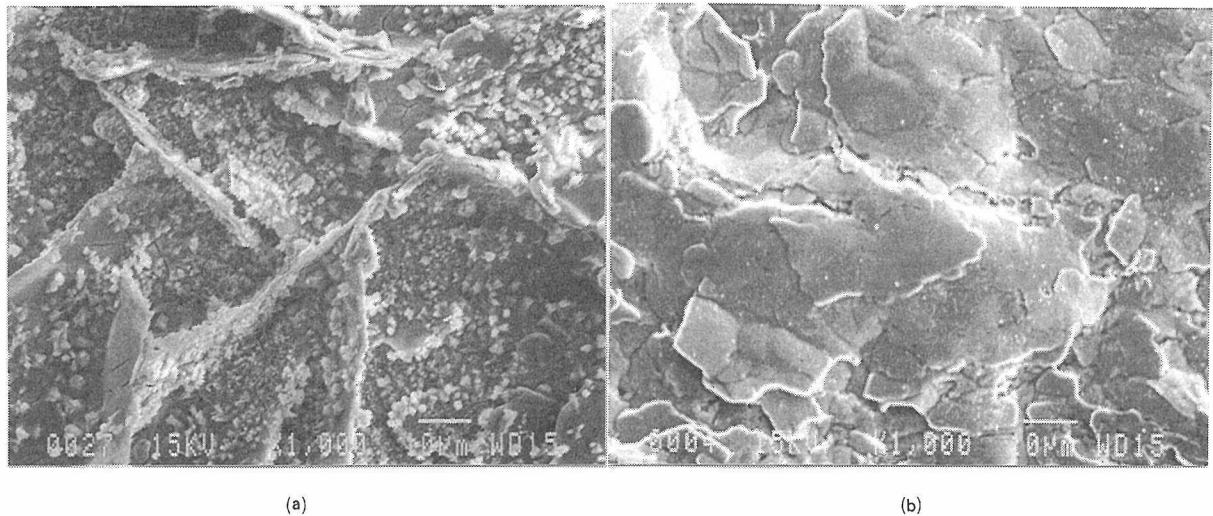


図15 シース化学腐食除去して露出した酸化物の組織. (a)無添加の Ag-10at%Cu 合金テープ, (b)Ag-10at% Cu 合金に0.1at% Ti を添加したテープ

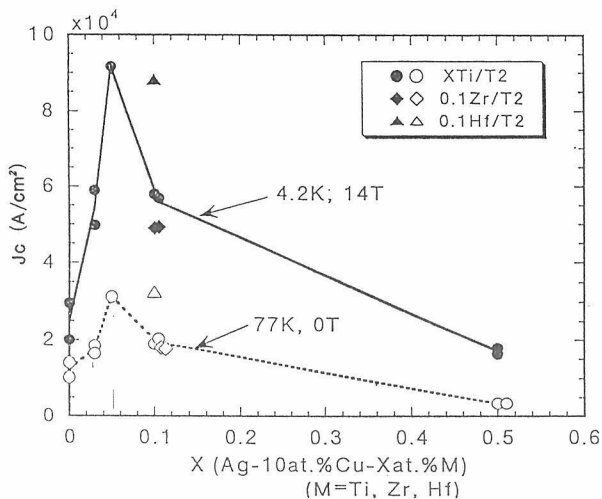


図16 Ag-10at% Cu 合金に Ti, Zr, Hf 等を微量添加した Bi-2223テープの J_c 特性

向上し、また、シースと酸化物、結晶粒間の接続性が良くなり、図16に示すように4.2K, 14Tの強磁場中でも $9 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 程度の高い J_c 特性が得られるようになった。さらに、図17に示すように、これらの添加試料では Bi-2223 結晶構造中に 5 nm 以下の厚みのディスク状のアモルファス層が ab 面内に導入されることが高分解能透過電子顕微鏡観察によって明らかにされた。Zr および Hf 添加試料においても同様な結晶粒組織とアモルファス欠陥の結果が観察されている。これらのアモルファス層が磁束の有効なピン止め点であることが確認されれば、本研究で得られたプロセスは新しい有力な線材の製造手法となり得る。今後の発展が十分期待できる。

参 考 文 献

- 1) Yu, L. S., Harper, J. M. E., Cuomo, J. J. Smith, D. A., Appl.

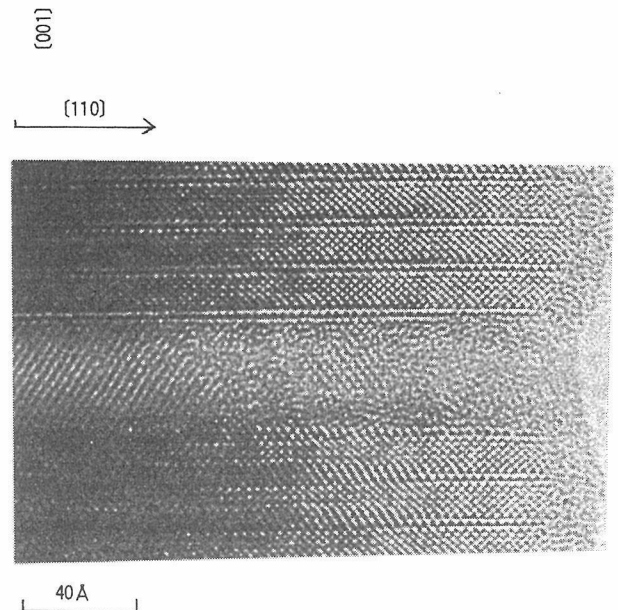


図17 Bi-2223結晶構造中に Bi-O 層に平行に生成したアモルファス層, 5 nm以上広がり 100~300 Å 程度の円盤形状と推測される

- Phys. Lett. 47 (1985) 932
- 2) Yu, L. S., Harper, J. M. E., Cuomo, J. J., Smith, D. A., J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 443
- 3) Iijima, Y., Tanabe, N., Kohno, O., Ikeno, Y., Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 769
- 4) 飯島康裕, 田辺信夫, 河野 幸, IONICS, 1992年 2 月号 p. 17
- 5) Terashima, K., Eguchi, K., Yoshida, T., Kojima, H., Akashi, K., Appl. Phys. Lett., 52 (1988) 1274

研究発表

(口頭)

- 1) 金属基材を用いた酸化物超電導膜の作製, 福富勝夫, 田中吉秋, 山本 孝, 和田 仁, 前田 弘, 応用物理学会, 62.10.
- 2) スパッタ法による金属基材上への YBaCuO 膜の作製, 福富勝夫, 町田順一, 田中吉秋, 浅野稔久, 星野和友, 高原秀房, 応用物理学会, 63.3.
- 3) スパッタ法による Bi 系高温超電導薄膜の作製, 町田順一, 福富勝夫, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 応用物理学会, 63.10.
- 4) 酸化物系超電導物質のテープ化技術とその特性, 福富勝夫, 町田順一, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 低温工学会, 63.5.
- 5) スクリーン印刷法による Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超電導酸化物厚膜の作製, 星野和友, 高原秀房, 福富勝夫, 低温工学会, 63.5.
- 6) 金属基材を用いた高温超電導膜材料の作製と特性, 福富勝夫, 町田順一, 田中吉秋, 浅野稔久, 和田 仁, 前田 弘, 日本金属学会, 63.4.
- 7) スクリーン印刷法による Bi 系及び Pb 添加 Bi 系超電導厚膜の作製, 星野和友, 高原秀房, 福富勝夫, 応用物理学会, 63.10.
- 8) スクリーン印刷法による Bi 系超電導厚膜の作製, 星野和友, 高原秀房, 福富勝夫, 低温工学会, 64.11.
- 9) スパッタ法による酸化物超電導テープの作製, 福富勝夫, 阿久津伸男, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 低温工学会, H1.5.
- 10) プラズマフラッシュ蒸着による酸化物超電導膜の作製, 福富勝夫, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 麻蒔立男, 細川直吉, 山崎 猛, 関口 敦, 高城信二, 荒川 浩, 高原秀房, 低温工学会, H1.5.
- 11) スクリーン印刷法を用いた Bi-Pb 系厚膜の超電導特性, 星野和友, 高原秀房, 福富勝夫, 応用物理学会, H1.4.
- 12) クリソベリル単結晶基板上に作製した YBCO スパッタ薄膜, 阿久津伸男, 福富勝夫, 加藤和彦, 山岸喜代志, 高原秀房, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 応用物理学会, H1.4.
- 13) 金属基材上に作製した酸化物超電導膜, 福富勝夫, 阿久津伸男, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 応用物理学会, H1.4.
- 14) 気相蒸着法による酸化物超電導膜の作製と特性, 福富勝夫, 日本熔接協会表面改質技術研究会, H1.11.
- 15) プラズマフラッシュ蒸着法による YBa₂Cu₃O_y 超電導薄膜の作製, 小森和範, 深川 渡, 福富勝夫, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 細川直吉, 応用物理学会, 2.10.
- 16) スパッタリング法による高温超電導薄膜の作製, 福富勝夫, スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会, 2.11.
- 17) Ag 基板上の Bi 系超電導厚膜の臨界電流密度, 星野和友, 高原秀房, 福富勝夫, 応用物理学会, 2.3.
- 18) レーザーアブレーション法による金属基材上への YBaCuO 膜の作製, 斉藤淳一, 福富勝夫, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 高原秀房, 応用物理学会, 2.9.
- 19) プラズマフラッシュ蒸着法による YBa₂Cu₃O_y 超電導薄膜の作製, 小森和範, 深川 渡, 福富勝夫, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 細川直吉, 応用物理学会, 2.9.
- 20) 気相蒸着法により金属基材上に作製した YBaCuO 超電導膜, 福富勝夫, 斉藤淳一, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 高原秀房, 応用物理学会, H2.3.
- 21) 熱プラズマを応用した酸化物高温超電導膜の作製, 深川渡, 小森和範, 福富勝夫, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 細川直吉, 日本鉄鋼協会, 2.9.
- 22) 酸化物高温超電導膜の作製と応用, 福富勝夫, 資源.素材学会, 2.10.
- 23) 中間圧縮成型法による Bi 系超伝導体の作製と超伝導特性, 浅野稔久, 田中吉秋, 福富勝夫, 前田 弘, 日本金属学会 (大阪大学) 昭和63 (1988) 年11月
- 24) Bi 系酸化物への元素添加と超伝導特性, 浅野稔久, 田中吉秋, 福富勝夫, 前田 弘, 低温工学研究発表会, 1989年12月
- 25) Bi 系2212相の生成条件に及ぼす雰囲気および Ag 添加の影響, 長谷部次教, 田中吉秋, 浅野稔久, 福富勝夫, 前田 弘, 応用物理学会1990年9月 (岩手大学)
- 26) Bi 系2212相の合成に及ぼす Ag 添加の影響, 長谷部次教, 田中吉秋, 浅野稔久, 福富勝夫, 前田 弘, 低温工学・超伝導学会, 1990年11月 (山形大学)
- 27) 銀シース Bi 系超伝導体原料粉末への銀, 銅金属粉末添加の効果, 浅野稔久, 田中吉秋, 福富勝夫, 小森和範, 前田 弘, 吉川雅浩, 内藤牧男, 日本金属学会1991年, 4月
- 28) Bi 系2212相生成のその場観察, 長谷部次教, 田中吉秋, 浅野稔久, 福富勝夫, 前田 弘, 低温工学・超伝導学会, 平成3 (1991) 年5月
- 29) Ag-Cu 合金シース/Ag, Cu 金属粉末添加 Bi 系2212相テープの作製と超伝導特性, 浅野稔久, 田中吉秋, 柳谷知之, 福富勝夫, 小森和範, 前田 弘, 日本金属学会 (広島大学) 平成3 (1991) 年10月
- 30) AgCu 合金を用いた Bi 系超伝導テープの作製とその特性, 柳谷知之, 浅野稔久, 田中吉秋, 福富勝夫, 小森和範, 前田 弘, 日本金属学会 (広島大学), 平成3 (1991) 年10月
- 31) AgCu 合金シースを用いた Bi 系2212テープの研究, 柳谷知之, 田中吉秋, 浅野稔久, 小森和範, 福富勝夫, 前田 弘, 低温工学・超伝導学会, 1992年, 5月
- 32) AgCu 合金シースを用いた Bi 系2212テープの作製とその超伝導特性, 柳谷知之, 田中吉秋, 松本文明, 浅野稔久, 前田 弘, 低温工学・超伝導学会, 1992年, 10月
- 33) Bi 系2212銀シース線材の圧延加工条件と I_c 特性, 柳谷知之, 田中吉秋, 松本文明, 前田 弘, 低温工学・超伝導学会, 1993年, 5月
- 34) AgCu 合金シースにより作製した Bi 系2223テープの超伝導特性, 石塚正之, 田中吉秋, 松本文明, 前田 弘, 低温工学・超伝導学会, 1993年11月
- 35) Bi 系2223テープの超伝導特性に及ぼす圧延加工, 熱処理の影響, 石塚正之, 田中吉秋, 松本文明, 前田 弘, 低温工学・超伝導学会, 1994年4月
- 36) Ti 添加 AgCu 合金シースにより作製した Bi-2223テープの超伝導特性, 石塚正之, 田中吉秋, 松本文明, 前田 弘,

- 低温工学・超伝導学会, 1994年11月
- 37) Bi-2223/AgCu テープにおけるシースへの Ti, Zr, Hf の添加効果, 石塚正之, 田中吉秋, 松本文明, 前田 弘, 低温工学・超伝導学会, 1995年 5 月
(誌 上)
- 1) Preparation of superconducting films of Bi-Sr-Ca-Cu-O systems by a screen printing method, Hoshino, K., Takahara, H., Fukutomi, M., MRS Int'l Mtg on Adv Mats 6 (1989) 600, Tokyo
 - 2) Effect of various buffer layers on the properties of high Tc superconducting films deposited onto metallic substrate, Fukutomi, M., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Machida, J., Proc. MRS Int'l on Adv. Mats. 6 (1989) 863, Tokyo
 - 3) Preparation of superconducting printed thick films of Bi-Sr-Ca-Cu-O and Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O systems, Hoshino, K., Takahara, H., Fukutomi, M., Proc. 1st Int'l Symp. on Superconductivity, (1988) p. 325, Nagoya
 - 4) New technique for preparation of BiSrCaCuO thin films with Tc of 100K and above., Fukutomi, M., Machida, J., Tanaka, Y., Asano, T., Yamamoto, T., Maeda, H., Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1484-L1486
 - 5) Sputter deposition of BiSrCaCuO thin films, Fukutomi, M., Machida, J., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Hoshino, K., Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L632-L633
 - 6) Preparation of superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O printed thick films on MgO substrates and Ag metal tape, Hoshino, K., Takahara, H., Fukutomi, M., Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1297-L1299
 - 7) Effect of composition and deposition temperature dependences on Tc for the RF sputtered Y-Ba-Cu-O films, Akutu, N., Fukutomi, M., Takahara, H., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., 2nd Int'l Symp. Superconductivity proc. p 785, ISS'89, Tsukuba
 - 8) Fabrication and critical current density of high Tc Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting thick films, Hoshino, K., Takahara, H., Fukutomi, M., 2nd Int'l Symp. Superconductivity Proc. p.397, ISS'89, Tsukuba
 - 9) Preparation of high Tc oxide superconducting tape by RF magnetron sputtering, Fukutomi, M., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Takahara, H., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 169 (1990) 1197, Boston
 - 10) Y-Ba-Cu-O films sputtered outside erosion area, Akutsu, N., Fukutomi, M., Katou, K., Takahara, H., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., The Ninth International Conference on Crystal Growth, 1989, ICCG-9, Sendai
 - 11) Preparation of as-deposited superconducting YBaCuO thin films on metallic substrate by magnetron sputtering, Fukutomi, M., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Akutu, N., Hoshino, K., Takahara, H., 2nd Int'l Symp. on Superconductivity (ISS'89) Proc. ISS'89 p.813
 - 12) マグネトロンスパッタリングによる YBaCuO 超電導テープの作製, 福富勝夫, 阿久津伸男, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, 低温工学, 24 (1989) 98
 - 13) Superconducting YBaCuO thin films on single crystal and metallic substrates by RF reactive magnetron sputtering, Fukutomi, M., Katou, K., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Japan-China-Korea Trilateral Symposium on Plasma Chemistry, Proc. JCSPC-2, p.158 1990, Tokyo
 - 14) Preparation of YBa₂Cu₃O_y superconducting thin films by radio frequency plasma flash evaporation, Fukagawa, W., Komori, K., Fukutomi, M., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Hosokawa, N., Jpn. J. Appl. Phys. 30, (1991) 1216
 - 15) Deposition of YBaCuO thin films on metallic substrate by laser ablation, Saitou, J., Fukutomi, M., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Takahara, H., Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L117
 - 16) Preparation of high Tc Y-Ba-Cu-O films by three-target magnetron sputtering, Akutu, N., Fukutomi, M., Katoh, K., Takahara, H., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L604
 - 17) Preparation of YBa₂Cu₃O_y superconducting thin films by radio frequency plasma evaporation apparatus, Komori, K., Fukagawa, W., Fukutomi, M., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Hosokawa, N., Phase Transitions, 42 (1993) 117
 - 18) Preparation of YBa₂Cu₃O_y superconducting thin films on metallic substrates by excimer laser ablation, Saitou, J., Fukutomi, M., Komori, K., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Takahara, H., Jpn. J. Appl. Phys. Letter 30 (1991) L898
 - 19) The role of underlayer coating in 123 films deposited on metallic substrates, Chatterjee, R., Aoki, S., Fukutomi, M., Togano, K., Maeda, H., 6th Intern'l Sympo. on Superconductivity (ISS'93), Hiroshima
 - 20) Control of Y2O3-stabilized ZrO2 thin film orientation by modified bias sputtering, Fukutomi, M., Aoki, S., Komori, K., Tanaka, Y., Asano, T., Maeda, H., Thin Solid Films 239 (1994) 123
 - 21) Preparation of in-plane textured Y2O3-doped-ZrO2 thin film on polycrystalline metallic tape by modified bias sputtering, Aoki, S., Fukutomi, M., Komori, K., Maeda, H., J. Vac. Sci. Technol. A12 (2) (1994) 501
 - 22) Laser deposition of YBaCuO thin films on metallic substrate with biaxially-textured YSZ buffer layers prepared by modified bias sputtering, Fukutomi, M., Aoki, S., Komori, K., Chatterjee, R., Maeda, H., Physica C219 (1994) 333
 - 23) Transport properties and surface morphology in 123 films on metallic substrates with grain oriented buffer layer, Chatterjee, R., Aoki, S., Fukutomi, M., Komori, K., Togano, K., Maeda, H., Physica C224 (1994) 286
 - 24) The study of YBCO film growth on (200) oriented buffer layer YSZ on metallic substrates, Chatterjee, R., Fukutomi, M., Aoki, S., Togano, K., Maeda, H., Appl. Phys. Lett. 65 (1) (1994) 109
 - 25) Deposition of in-plane aligned YBa₂Cu₃O_y/Y₂O₃ stabilized ZrO₂ thin films on both sides of metallic tape substrates, Fukutomi, M., Aoki, S., Komori, K., Chatterjee, R., Togano, K., Maeda, H., Physica C231 (1994) 113

- 26) Grain orientation of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconducting thin films prepared by low pressure plasma flash evaporation technique and its dependence on starting composition., Komori, K., Fukutomi, M., Aoki, S., Maeda, H., Thin Solid Films 251 (1994) 63
- 27) スパッタ法による面内配向制御と超電導膜への応用, 福富勝夫, 小森和範, 青木茂樹, 熊谷俊司, IONICS20 (9) (1994) 131
- 28) High-Resolution Electron Microscopy of Modulated Structure in the New High-Tc Superconductors of the Bi-Sr-Ca-Cu-O System, Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S.Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27 (1988) L361
- 29) Possible Model of the modulated Structure in High-Tc Superconductor in a Bi-Sr-Ca-Cu-O System Revealed by High-Resolution Electron Microscopy, Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27 (1988) L372
- 30) Effects of Synthesis Conditions on the Properties of a Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O System, Y. Tanaka, T. Asano, M. Fukutomi and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27 (1988) L548
- 31) Twins and Intergrowth Defects in High-Tc Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor Examined by High-Resolution Electron Microscopy, Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, E. Takayama-Muromachi, S. Takekawa and S. Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27 (1988) L827.
- 32) Structure Analysis of the $\text{Bi}_2(\text{SrCa})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8.2}$ Superconducting Crystal based on the Computer Simulation of HRTEM Images, S. Horiuchi, H. Maeda, Y. Tanaka and Y. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27 (1988) L1172.
- 33) Preparation of Highly Oriented Microstructure in the (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O Sintered Oxide Superconductor, T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Jikihara, J. Machida and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.27 (1988) L1652.
- 34) Improvement in the Current Carrying Capacity in High-Tc BiSrCaCuO Superconductors, Y. Tanaka, T. Asano, M. Fukutomi, K. Jikihara, J. Machida and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27 (1988) L1655.
- 35) Properties of Pb-Doped Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors Prepared by the Intermediate Pressing Process, T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Jikihara and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28 (1989) L595.
- 36) Profile-Imaging of Wavy Cleavage Surface of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ by High-Resolution Transmission Electron Microscopy, Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28 (1989) L946.
- 37) Microstructure and Critical Current Property in Pb-Doped BiSrCaCuO Bulk Superconductors, T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Jikihara, J. Machida and H. Maeda, Advances in Superconductivity (Proceedings of the 1st International Symposium on Superconductivity (ISS 88) August 28-31, 1988. Nagoya), (K. Kitazawa and T. Ishiguro (Eds), Springer-Verlag 1989) p.897.
- 38) Superconducting Properties of Sintered Pb-Doped Bi Oxide Superconductor Prepared by an Intermediate Repressing Process, T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Jikihara and H. Maeda, Advances in Cryogenic Engineering-Materials, Vol. 35.
- 39) Properties of Ag-Sheathed Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Tapes Prepared by the Intermediate Pressing Process, Yutaka Yamada, Kazunori Jikihara, Tsuginori Hasebe, Tomoyuki Yanagiya, Seiji Yasuhara, Mamoru Ishihara, Toshihisa Asano, and Yoshiaki Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 29, No. 3, 1990, pp. L456-L458.
- 40) Superconducting Ceramics, The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and H. Maeda, Vol. 99 (10) pp. 842-851 (1991).
- 41) Fabrication and properties of BiSrCaCuO superconductors, Y. Tanaka, T. Asano, M. Fukutomi, and H. Maeda, Bull. Mater. Sci., Vol. 14, No.2 April 1991, pp. 227-233. (Proc. of Int. Conf. on High Temp. Superconductivity, Bangalore).
- 42) Fabrication and properties of BiSrCaCuO superconductors, Yoshiaki TANAKA, Toshihisa ASANO, Masao FUKUTOMI, Tsuginori HASEBE and Hiroshi MAEDA, Proc. of 7th CIM-TEC, Torieste, "High Temperature Superconductors," Elsevier Science Publishers B. V., 1991, pp.701-709
- 43) Development of BSCCO superconducting tapes using Ag-Cu alloy sheath, Yoshiaki Tanaka, Tomoyuki Yanagiya, Toshihisa Asano, and Hiroshi Maeda, ICMC Kiev, June, 1992.
- 44) In-Situ Observations of the Growth Process of C-Axis-Oriented $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ Superconducting Phase, Tsuginori Hasebe, Yoshiaki Tanaka, Tomoyuki Yanagiya, Toshihisa Asano, Masao Fukutomi, and Hiroshi Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. L21-L24.
- 45) Fabrication and Superconducting Properties of AgCu Alloy-Sheathed BiSrCaCuO Oxide Tapes, Yoshiaki Tanaka, Toshihisa Asano, Tomoyuki Yanagiya, Masao Fukutomi, Kazunori Komori, and Hiroshi Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. L235-L238
- 46) FABRICATION AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF AgCu ALLOY-SHEATHED BiSrCaCuO OXIDE TAPES, Yoshiaki Tanaka, Toshihisa Asano, and Hiroshi Maeda, and Tomoyuki Yanagiya, Proc. of Beijing High-Tc Superconductivity Conference, May 1992.
- 47) Silver-Sheathed Superconducting Tapes Made from the Bi-System Oxide Powders Mixed with Metal Ag or Cu Powders, T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Inoue, H. Maeda, M. Yoshikawa and M. Naitoh, IEEE Trans. on Magnetics Vol. 28, No. 1, January 1992.
- 48) HIGH-Jc REPRODUCIBILITY OF Ag-SHEATHED Bi-2212 TAPES, Yoshiaki Tanaka, Tomoyuki Yanagiya, Fumiai Matsumoto, and Hiroshi Maeda, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 4, Edited by R. P. Reed et al., Plenum Press, New York, 1994, p. 153.
- 49) Improved Jc property of Bi2223 tapes made by using AgCu alloy-sheath doped with Ti, Zr, Hf or Au, Y. Tanaka, F.

- Matsumoto, M. Ishizuka, and H. Maeda, (submitted) Proc. Applied Superconductivity Conference, Boston, 1994.
- 50) Critical current density of Bi2223 tapes made by using AgCu alloy sheath doped with Ti, Zr, Hf or Au, Y. Tanaka, M. Ishizuka, F. Matsumoto, and H. Maeda, (submitted) Proc. ICMC 1994 Topical Conference, Hawaii, 1994.
- 51) Ag および AgCu 合金シースによる Bi 系2212相超伝導線材作製, 松本文明, 田中吉秋, 柳谷知之, 石塚正之, 浅野稔久, 日本金属学会誌, 第59巻 3 号 (1995) 340.
- 52) AgCu alloy sheathed Bi-system Oxide Superconducting Wires, Y. Tanaka, M. Ishizuka, T. Yanagiya, F. Matsumoto, and H. Maeda, to appear in Ceramics International.
- 53) Superconducting properties and microstructures of Bi-2223 Ag-Cu alloy sheathed tapes doped with Ti, Zr or Hf., M. Ishizuka, Y. Tanaka, and H. Maeda, to appear in Physica C.
- 54) Effects of Ti, Zr or Hf addition on the microstructure and superconducting properties of AgCu alloy sheathed Bi-2223 tapes. Y. Tanaka, M. Ishizuka, and H. Maeda, Physica B.
- 55) Introduction of amorphous disc-layers into Bi-2223 lattice of AgCu alloy sheathed tapes and the critical current properties., Y. Tanaka, M. Ishizuka, L. L. He, S. Horiuchi, H. Maeda, Proc. of IV European Ceramic Conference (High Tc Superconductors).
- 56) Jc Property and Microstructure of Bi2223 Tapes Made Using AgCu Alloy Sheaths Doped with Ti, Zr or Hf, Y. Tanaka, M. Ishizuka, L. L. He, S. Horiuchi and H. Maeda, to appear in Physics C.

超強磁場マグネットの研究開発

ステーション研究

強磁場ステーション

前田 弘, 井上 廉, 伊藤喜久男, 竹内孝夫, 木吉 司, 小菅通雄,

浅野稔久, 坂井義和, 飯嶋安男, 松本文明, 永井秀雄, 佐藤明男,

和田 仁, 押切光丈^{*1}, 竹端寛治^{*1}, 木戸義勇^{*1}, 青木晴善^{*1},

清水 禎^{*1}, 宇治進也^{*1}, 寺嶋太一^{*1}, 大貫惇睦^{*2}, 武藤芳雄^{*3},

中川康昭^{*3}, 深瀬哲郎^{*3}, 三浦 登^{*4}

昭和63年度～平成6年度

要 約

本研究では、酸化物高温超伝導体の研究に不可欠な80T 級ロングパルスマグネット、20T 級大口経超伝導マグネット、40T 級ハイブリッドマグネット等の特徴ある強磁場マグネット群の開発を進めるとともに、磁場均一度の優れた超精密磁場マグネット群を開発し、それらを利用した強磁場中での各種物性評価技術の確立を図り、測定を実施し、有用な成果を得た。

80T 級ロングマグネットでは、強度と導電率が従来の材料より優れた Ag 繊維分散強化 Cu 合金開発に成功し、それを用いて 5 ms のパルス幅で73.4T、また100ms パルス幅で65.2T のパルス強磁場を非破壊的に発生することに成功した。現在、超伝導体の強磁場 J_c 、磁気抵抗、dHvA 効果の測定に利用されている。

20T 級大口経超伝導マグネットでは、強磁場用 (Nb·Ti)₃Sn 超伝導線材の製造条件を最適化し、強磁場 J_c を極限にまで高めることで、有効内径61mm の空間に21.5T の磁場を発生することに成功した。現在、この広いボアに種々の高温超伝導コイルを組み込んで試験を行っており、20.9T のバックアップ磁場の中で追加磁場0.9T、全体磁場21.8T の発生に至っている。

ハイブリッドマグネットは、外側に超伝導マグネット、その内側に水冷銅マグネットを配した2重構造マグネットで、超伝導マグネット部は400mmφの室温空間をもち、現在14.2T の磁場発生に至っている。水冷銅マグネットはボリヘリックス型で大口経用（有効内径50mmφ、35T）、強磁場用（30mmφ、40T）の2種類を作製した。

超精密磁場マグネットとして、16T、15T 及び11.75T の超伝導マグネット群を作製し、さらに、30mK の超低温まで冷却できる希釈冷凍機や各種物性を測定できる専用測定装置を開発し、dHvA 効果、NMR 等の研究を行い、120倍もの巨大有効質量をもつ伝導電子の観察に成功している。

1 まえがき

1986年、Bednorz と Müller によって発見された酸化物高温超伝導体は、臨界温度 T_c が高いと同時に、極めて高い上部臨界磁場 H_{c2} をもっており、しかも極低温では30T 以上の強磁場でも高い臨界電流密度 J_c を示す、等の特徴をもっている。したがって、これら高温超伝導体の磁場下での基本的物性の研究や実用的性能向上を目指す研究を行うには従来存在しなかったような強磁場を発生するマグネットが必要不可欠である。理想的には、200T 級の大口径・高精密・定常超強磁場があれば、高温超伝導体の研究の

ほとんどすべての領域をカバーできる。しかしながら、このプロジェクトが開始された昭和63年当時はもちろん、現在でも、このような強磁場を定常的にもパルスのにも発生できる技術水準には至っていない。

そこで超伝導材料研究マルチコアプロジェクト、超伝導性能評価コアでは、当時の技術水準で可能な限り強い磁場を発生する種々の特徴をもつ各種のマグネットを開発・整備し、それらを一体として運営し、特性評価に利用することで磁場の強度不足を補い、多面的に高温超伝導体の正体を明らかにし、実用化への足掛かりを得ることを目標にした。このような観点から、我々は世界に類を見ない特徴ある4種類の強磁場マグネットを選んだ。すなわち、多くの技術開発を必要とする開発要素の極めて強い、80T 級ロングパルスマグネット、40T 級ハイブリッドマグネット、20T 級

^{*1} 現在：第4研究グループ、^{*2} 客員研究官（大阪大）、

^{*3} 客員研究官（東北大）、^{*4} 客員研究官（東大）

大口経超伝導マグネットの開発・製作を進めるとともに、磁場均一度の優れた超精密磁場超伝導マグネット群を製作し、それらを利用した強磁場中での各種物性測定技術の確立に努めた。現在、これら全てのマグネットの製作・設置を終え、40T級ハイブリッドマグネットを除いて、高温超伝導体及びそれに関連した物質の特性評価に利用されており、新しい優れた成果も得られ始めている。

本報告は、昭和63年から平成6年度までの7年間、超伝導性能評価コアで実施されたこれらの研究の成果をまとめたものである。

2 40T級ハイブリッドマグネットの開発

2.1 40T級ハイブリッドマグネットの概要

ハイブリッドマグネットは外側に超伝導マグネット、内側に水冷銅マグネットを配した図2-1に示すような2重構造の強磁場マグネットで、組み合わせることで、水冷銅マグネット単独では発生が難しい超強磁場を比較的小さな電力消費と、比較的小規模の直流電源及び冷却水設備を使って発生できる。通常、水冷銅マグネットの磁場発生分担は大きく、合計磁場強度の中の60～75%を受け持っている。このため、水冷銅マグネット電源のノイズに起因する磁場振動が大きく、冷却水の流れに起因する機械的振動も大きい。定常超強磁場を発生するには最適のマグネットである。

この開発計画の開始段階(1988年)で、ハイブリッドマ

グネットによる発生磁場世界記録は31.4T(有効内径50mm)であり、35T(有効内径30mm)のマグネットが建設中であつた。酸化物系超伝導体研究のためハイブリッドマグネットに要求される発生磁場は極めて高いと考えられたが、計画終了時点でのマグネット技術水準を考慮し、開発目標を40T級の定常磁場発生とした。

次に超伝導マグネットと水冷銅マグネットの磁場分担を決定した。日本における電気料金が欧米と比べ格段に高いことを考慮すると、電気を消費しない超伝導マグネットの磁場分担をできる限り高くする必要がある。1988年の段階で、ハイブリッドマグネット用として12T(室温径360mm)の超伝導マグネットが最強発生磁場を持つマグネットとして運転されており、12.5T(室温径356mm)のマグネットが建設中であつた。技術水準の進歩を考慮し、超伝導マグネット部の磁場分担を15T(室温径400mm)とし、コイル設計を検討した。次いで、実験に最も使いそうな形状である有効内径30mm(40T)と50mm(35T)の水冷銅マグネットのについてパラメータサーベイ及び基本的設計を行い。水冷銅マグネット用電源容量15MW、冷却能力15MWにすることを決定した。

2.2 40T級ハイブリッドマグネットの設計・製作法

2.2.1 超伝導マグネット

超伝導マグネット設計では以下のような考え方に沿って、基本方針を決定した。①超伝導マグネットの巻き方には、ソレノイド巻とパンケーキ巻があるが、巻き線時の取り扱い上の失敗の可能性をゼロにできないので、失敗部の入れ替えが簡単なパンケーキ巻を採用した。

②超伝導特性及び導体価格を考慮すると低磁場発生部に安いNb-Ti合金導体、高磁場発生部に高価な(Nb, Ti)₃Sn導体を使う必要がある。また、導体の銅比を変えるとマグネットをコンパクトにできるが、接続が多くなり、製作が難しくなる。以上を考慮し、銅比を変えた2種類のNb-Ti合金導体(G3とG4)と2種類の(Nb, Ti)₃Sn導体(G1とG2)を組み合わせる事とした。

③本マグネットのような大型強磁場マグネットでは(Nb, Ti)₃Sn線材にかかる電磁応力が超伝導特性を劣化させる。フープ応力(引張応力)への対応は、強加工したCuハウジングに複合する事で超伝導線を補強できるが、横圧縮応力への対応が難しい。実導体では図2-2に示すようにCuハウジングと(Nb, Ti)₃Sn超伝導線の間に何も無いギャップを設け、超伝導線に伝えられる横圧縮応力を軽減させる工夫をした。

④マグネットをコンパクトに仕上げるため、超伝導体間の接続はパンケーキ内で行い、接続部発熱は十分なクーリングチャンネルを設ける事で対応した。十分なクーリングチャンネルと大きなCu比の超伝導導体を採用することで、このマグネットは冷却安定化条件を満たした設計とした。水冷銅マグネットが停電等で急に減磁した時、冷却安

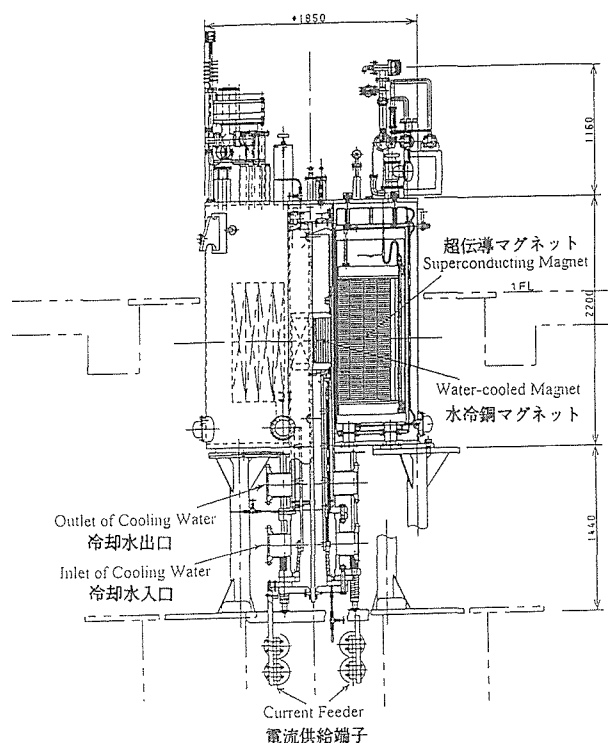


図2-1 40T級ハイブリッドマグネットの全体構成図。

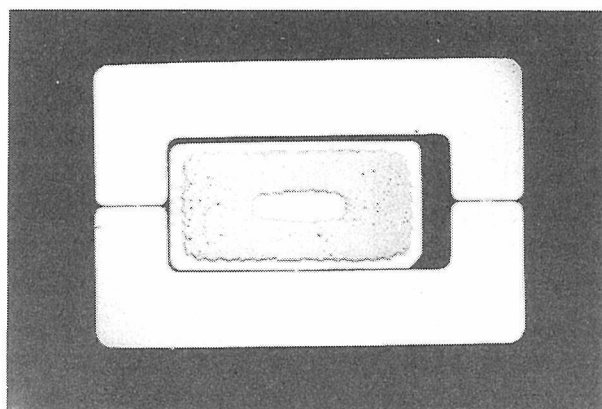


図2-2 G1導体の断面写真。横圧縮応力を低減するため、Cuハウジングと(Nb, Ti)₃Sn超電導線の間に何もないギャップが設けられている。

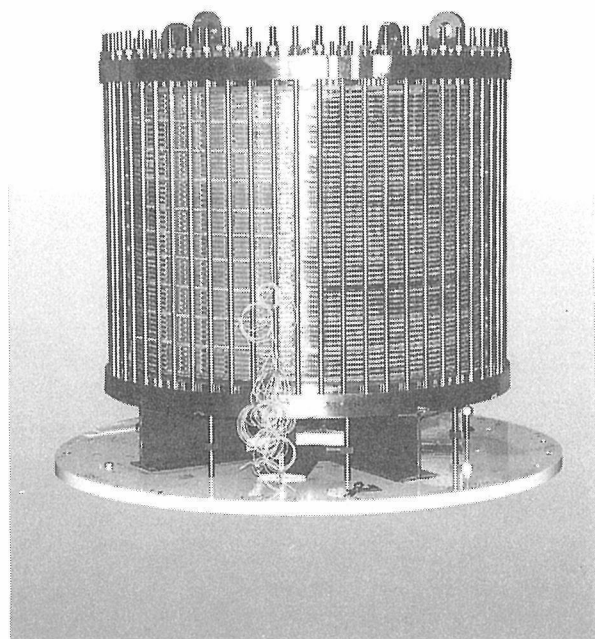


図2-3 出来上がった超電導マグネットの外観写真。

定化の超伝導マグネットならクエンチを起こさない。

製作された超伝導マグネットの最終仕様を表2-1に示した。58枚のダブルパンケーキ巻きから構成され、線材総重量は9.42tに及ぶ。1476.1A流した時に最大中心磁場15Tを発生でき、63.37MJの磁気エネルギーが貯蔵される。この条件下での超伝導体の短尺 I_c は2200A以上あり、応力による特性劣化を考慮しても十分な I_c マージンを持つよう設計した。この超伝導マグネットは室温ボア400mmのドーナツ状クライオスタット中に納められ、4.2Kで運転される。できあがった超伝導マグネットの外観を図2-3に示す。

表2-1 ハイブリッドマグネットの内側に設置される水冷銅マグネット（内挿A, B）の仕様。

最大中心磁場	15T			
動作温度	4.2K			
最大動作電流	1476.1a			
ターン間スパーサー比	30%			
パンケーキ間スパーサー比	50%			
インダクタンス	58.17H			
最大蓄積エネルギー	63.37MJ			
巻線部重量	9.42ton			
パンケーキ数	116			
導体グレード	G1	G2	G3	G4
最内層半径(mm)	235.75	334.90	461.14	575.93
最外層半径(mm)	331.75	495.10	574.58	694.33
巻線部長さ(mm)	1020.80	1020.80	1020.80	1020.80
ターン数	16	23	27	32
銅比	4.39	6.87	7.16	13.04
コイル電流密度(MA/m ²)	27.96	31.06	39.94	45.33
最大経験磁場(T)	15.52	12.63	8.55	6.47

表2-2 ハイブリッドマグネットの内側に設置される水冷銅マグネット（内挿A, B）の仕様。

項 目	単 位	内挿 B	内挿 A
分担発生磁場	(T)	20	25
有効内径	(mm)	50	30
コイル外径	(mm)	340	340
コイル高さ	(mm)	490	490
コイル総数		15	18
定格電流	(kA)	31.7	33.3
定格電圧	(V)	341	400
消費電力	(MW)	10.8	13.3
冷却水量	(m ³ /h)	700	646
冷却水流速	(m/s)	17.9	18.5

2. 2. 2 水冷銅マグネット

強磁場用水冷銅マグネットにはビッター型、モノヘリックス型、ポリヘリックス型の3種類が提案されており、それぞれ、長短があるが、設計において経験に頼る要素が少なく、応力解析や熱流解析が計算にのりやすいポリヘリックス型を採用した。

水冷銅マグネットにおいては高強度で高導電率の導体材料の選択が極めて重要である。例えば、強加工した純銅やCu-0.2wt % Ag合金は強度的に不十分で、その反対にCu-Be合金では導電率が低すぎる。選考の結果、Cu-0.9wt % Cr合金(0.2%耐力380MPa, 導電率87% IACS)、還元法で製造したCu-0.73wt % Al₂O₃合金、および酸化法で製造したCu-0.25wt % Al₂O₃合金(どちらも0.2%耐

力420MPa, 導電率89% IACS) が残った。特性的には Cu-Al₂O₃ 合金の方が優れているが, Cu-Cr 合金が安価なので, 35T 級の水冷銅マグネット (内挿 B; 15個のヘリカルコイルから構成される) の作製には主に Cu-Cr 合金のバルク材から, 放電加工でヘリカル状に切り出したコイルを使うことにした。但し, 材料の機械的強度を上げるため若干の冷間加工を加える必要があり, あまり巨大な Cu-Cr 合金バルク材は作れないので, 外側に配置される大きいヘリカルコイルは酸化法により作成した Cu-0.25wt % Al₂O₃ 平角線をヘリカル状に巻き込み, 平角線が台形状に変化した部分を機械的に削って, 平行端面に仕上げ, 熱処理することで, 曲げ歪みを除去した。その後, このヘリカルコイルの両端に電流供給用電極となる銅の円筒を銀ロウ付けした。

40T 級の水冷銅マグネット (内挿 A; 図2-4に示すように18個のヘリカルコイルから構成されている) の内側のヘリカルコイルは還元法で作製した Cu-0.73wt % Al₂O₃ バルク材から放電加工で切り出した物を使い, 外側は, 内挿 B の外側ヘリカルコイルと同じ作り方をした。

内挿 A 及び B の最終仕様を表2-2に示す。内挿 A は 33.3kA の電流を流したとき, 消費電力は13.3MW となり, 追加磁場25T をバックアップ磁場15T 中で発生できる。この時のヘリカルコイルにかかる最大フープ力は336MPa, コイル部最高温度は95℃となる。内挿 B に31.7kA の電流を流すと, 消費電力は10.8MW となり, 追加磁場20T をバックアップ磁場15T 中で発生できる。この時のヘリカルコイルにかかる最大フープ力は Cu-Cr 合金の部分で293MPa, Cu-Al₂O₃ 合金の部分で325MPa, コイル部最高温度が93℃となるように設計した。できあがった水冷銅マグネット (内挿 A) の外観を図2-5に示す。

2. 3 40T 級ハイブリッドマグネットシステムの特徴

極めて強い定常磁場 (有効内径30mm に40T, 50mm に35T) を発生できる点に特徴がある。水冷銅マグネットの磁場発生分担が, 合計磁場強度の中の60%前後を受け持っている。このため, 水冷銅マグネットに特有の電源ノイズに起因する磁場振動分が大きく, 冷却水の流れに起因する機械的振動も大きい問題があるが, 極強定常磁場を必要とする研究には必要不可欠である。また, 35T~40T の定常超強磁場域で, 現在世界で唯一の稼働状態のマグネットであり, この領域で新たな多くの貴重な物性データを生み出すことが期待される。

なお, マグネットシステムは多くの関連付帯設備を持っている。外側の超伝導マグネットは150l/hr の液化能力を持つ He 液化冷凍機と閉ループ接続され, 冷却ガス及び液体 He 供給が行われ, また, 1500A×50V の直流定電流電源で励磁される。一方, 内側的水冷銅マグネットは3.5kA×430V の大規模直流定電流電源で励磁され, 冷凍能力15MW のターボ冷凍機で冷やされた7℃の純水を700t/hr

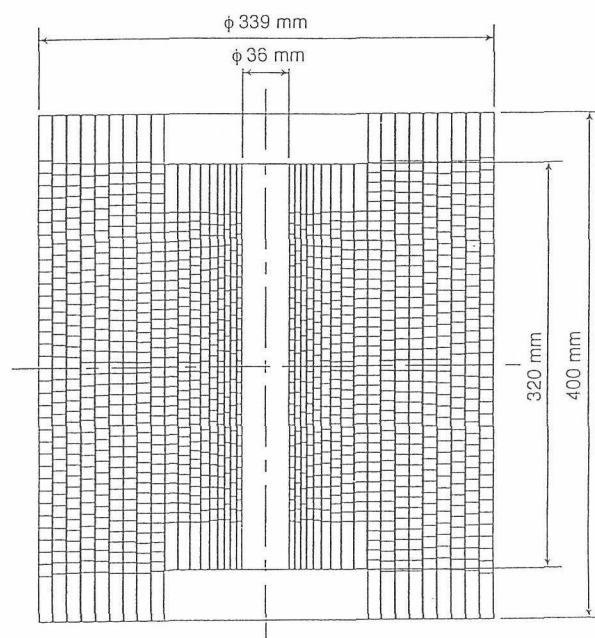


図2-4 水冷銅マグネット (内挿 A) の断面構造。

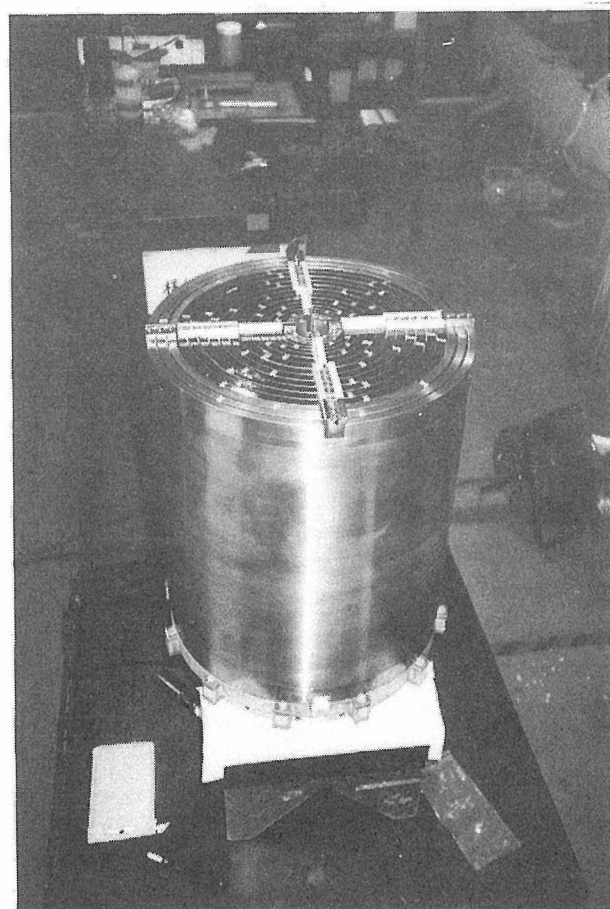


図2-5 水冷銅マグネット (内挿 A) の外観写真。

の流量で流し込むことで冷却される。

2. 4 40T 級ハイブリッドマグネットの試運転

外側の超伝導マグネット部に関しては、He 液化冷凍機との直接閉ループ接続による冷却・冷凍試験を 5 回行っており、冷えた He ガスを送り込むことで、約 100 時間で、室温から 4.2K への冷却に成功している。励磁試運転は 15 回以上行っており、現在までに単独運転により最大 14.2T の磁場発生に成功している。現在まで、常伝導発生による真性のクエンチは 1 回も経験していない。ただし、最大磁場から外部保護抵抗投入による強制遮断による急速減磁は 5 回経験している。いずれの場合にもマグネットに常伝導部が発生した形跡は認められず。完全安定化されている事が裏付けられた。

内挿 B を組み込んで試運転した場合、図 2-6 に示す

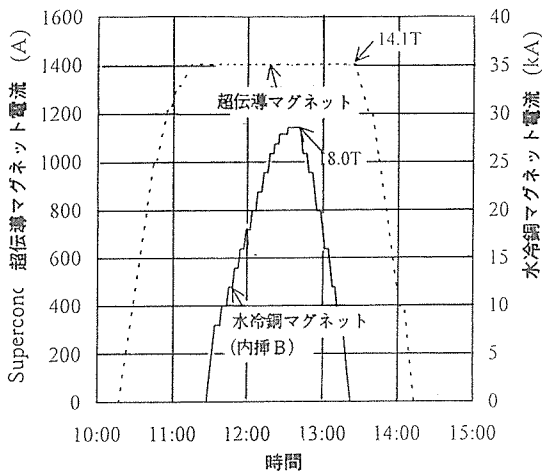


図 2-6 内挿 B を組み込んだ時のハイブリッドマグネット励磁試運転結果。

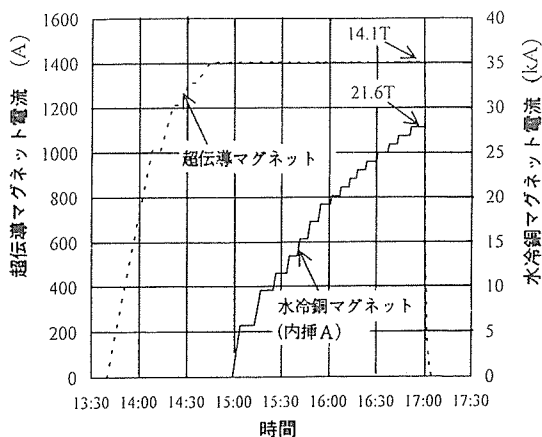


図 2-7 内挿 A を組み込んだ時のハイブリッドマグネット励磁試運転結果。

ように超伝導マグネット部のバックアップ磁場 14.1T の中で合計磁場 32.1T の発生 (50mm 室温ボア) に成功した。また、内挿 A を組み込んで試運転した場合、図 2-7 に示すようにバックアップ磁場 14.1T の中で 35.7T の合計磁場を発生 (30mm 室温径) することに成功した。ただし、この 35.7T の磁場を保持時に水冷銅マグネットのヘリカルコイルが切断する事故 (局部的材料欠陥による強度不足に起因すると推定される) が発生した。さらに、詳細に検討したところ、還元法により作製した Cu-Al₂O₃ 合金は温度上昇による耐力低下が著しく、80℃ 程度までのコイル温度上昇を考慮すると、定格磁場を出したときの耐力のマーヅンが十分でないことが判明した。現在、新しいヘリカルコイル作製法を開発し、この製法に従いヘリカルコイルの再製作等による内挿 A の修復を進めている。

2. 5 今後の展開

前述の試運転による定常磁場記録は、有効内径を考慮するといずれも現時点での世界記録である。しかし、設計上の限界の発生磁場は、さらに強磁場であり、計算上は全ての面で余裕を持っている。今後、事故時のバックアップ用に予備の水冷銅マグネットを備える等の準備を整え、慎重かつ周到な検討をかさねた後、さらなる定常超強磁場発生に挑戦していく予定である。また、1995 年秋から、このマグネットを使って各種物性測定を開始する。1-2 年間程度、マグネット運転技術の習得、高磁場下物性測定技術の習熟、確立に努めた後、本格的利用段階に移行する予定である。

3 21T 超伝導マグネットシステムの開発

3. 1 21T 超伝導マグネットの概要

金属材料技術研究所では従来より、開発した高磁場用超伝導線材の有用性を実証するため、その線材を組み込んだ高磁場超伝導マグネットの開発を行ってきた。酸化物系高温超伝導材料についてもその優れた高磁場特性から、最終的には作製した線材を用いて、コイルの形状での高磁場特性を評価する必要があると予想された。

超伝導マグネットは大空間に高磁場を発生できる点で他のマグネットと比較して優れている。特に実用規模の超伝導コイルを高磁場下で評価するためには、大口径のマグネットが必要となる。水冷銅マグネットやパルスマグネットで実用規模の超伝導コイルを評価することは困難であり、その点で超伝導マグネットが最も適している。これが 21T 超伝導マグネット開発の主たる目的であった。後述するように酸化物系高温超伝導材料のコイル化技術の進展に対応して、3 種類の口径で高磁場特性を評価できる構造となっている。

本マグネットの開発が計画された当時、超伝導マグネットの最大発生磁場は 20T に達しておらず、20T を越える磁場の発生を目標に開発された。しかるに平成 5 年には超伝導マグネットとして世界で初めて 21T 以上の磁場を発生し、

平成6年には酸化物系高温超伝導コイルを組み合わせることで超伝導マグネットの発生磁場の記録を21.8Tへと更新した¹⁾。さらに金属系超伝導コイルの改良により、61mmの口径に21.5Tを発生するに至っており、酸化物高温超伝導コイルとの組み合わせによる22Tの発生も間近なターゲットとなっている。

3. 2 21T 超伝導マグネットの設計・製作

3. 2. 1 全体システム

図3-1に21T超伝導マグネットの断面模式図を示す。マグネットは外層-2、外層-1、中層および内層の4つのコイルから通常構成される。外層の2つのコイルは電気的に直列に接続されており、外層、中層および内層はそれぞれ独立した3台の励磁電源で運転される。このため、内層および中層コイルの交換が容易である。

クライオスタットは外槽および内槽の2つのチャンバーに分割され、熱的に絶縁されている。これは2つの理由による。1つは、内槽ではコイルの特性評価試験を行うため、クエンチ等で熱的な擾乱が発生する可能性が高い。本マグネットシステムの磁気エネルギーの約98%を蓄積する外層コイルがこの熱的な擾乱の影響でクエンチに至ると、測定は翌日以降へ延期となる。これを防ぐことが第1の目的である。さらに、内槽の場合、試験用コイルの交換等で頻繁に大気開放を行う。冷却重量が10tを越える外槽を冷却したままで、内槽の取り外しを可能とすることがもう1つの

目的である。

3. 2. 2 冷却システム

超流動ヘリウムは、超伝導導体の温度を下げることによる臨界電流の増加と、超流動状態となることによる冷却特性の向上の2点から強磁場超伝導マグネットの冷媒として採用されている。本マグネットでは、大型の超伝導マグネットで実績のある加圧超流動ヘリウム冷却ではなく、飽和超流動ヘリウムを冷媒としたことが大きな特徴である。

図3-1に示すように、外槽、内槽ともコイルの上部にドーナツ状の液体ヘリウムの貯槽が設置されている。液化機から送られる液体ヘリウムは、バルブで分配されて外槽、内槽ともこの貯槽に貯えられ、JT弁を介してコイルを格納する1.8K槽へ送られる。各槽はそれぞれ独立した油回転ポンプ（外槽7000l/min×6台、内槽7000l/min×2台）で減圧されて、飽和温度1.8K以下に維持される。到達温度としてはいずれの槽も1.6K以下が得られている。油回転ポンプから吐出するヘリウムガスはすべてヘリウム液化・冷凍機のコンプレッサーによって回収される。油回転ポンプのオイルをコンプレッサーと同じものとするので、ヘリウムの不純物除去の過程を簡略化している。

飽和超流動システムは励消磁による交流損失やクエンチに伴う圧力上昇に対して排気速度が増加するため、負荷追従性に優れているが、減圧ヘリウム中での絶縁耐圧の低さが大型マグネットに適用するための問題点であった。本システムでは各槽内に上述した液体ヘリウムの貯槽を設け、コイルへの電流リードをこの貯槽を経由することで、この問題を克服した。冷却が必要で絶縁の困難な常伝導リードは貯槽内の蒸発ガス（大気圧）で冷却し、放電耐圧の低い1.8K槽へは冷却が不要なため十分な絶縁を施せる超伝導リードを使用している。

3. 2. 3 外層および中層マグネット

表3-1に外層および中層マグネットの諸元を示す。いずれもダブルパンケーキ巻線のコイルで、 $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Sn}$ を超伝導導体とする外層-1および中層コイルは熱処理した後で巻線する、いわゆるリアクトアンドワインド法で作製されている。

外層の2つのコイルは、ストランド熱線をアルミと門型銅で安定化した超伝導導体を使用して、1.8Kの飽和超流動ヘリウム中でMaddockの冷却安定化の条件を満足するように設計を行っている。最初の励磁において定格電流の97%である4573Aで、コイル内に発生した電圧によりクエンチデテクターが作動し遮断に至ったが、それ以後は定格である15Tを非常に安定した状態で発生している。

中層コイルは定格電流で冷却安定化を満たす設計でないこともあり、外層コイルが15Tを発生した状態において、最初の励磁で定格電流値の96%にあたる853Aでクエンチした。2回目の励磁では定格電流値を超えた893Aでクエンチしたが、3回目はクエンチすることなく910Aまで到達

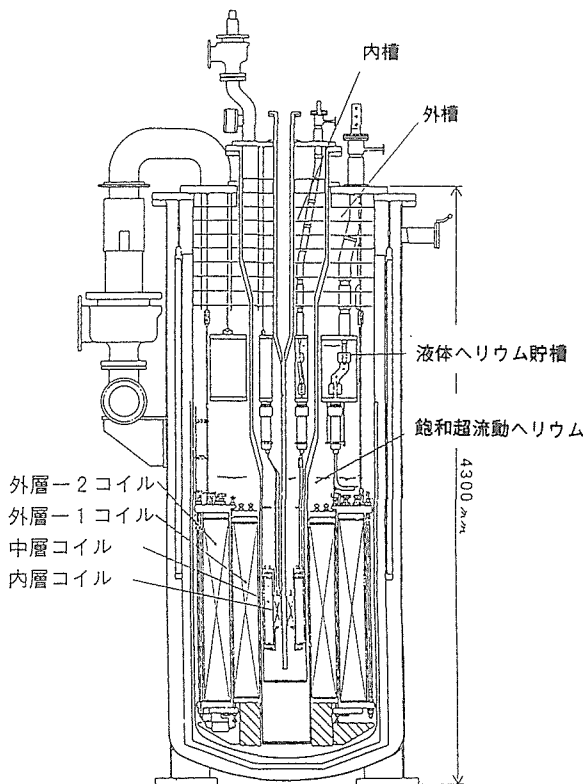


図3-1 21T超伝導マグネット本体断面模式図

表 3-1 中層および外層コイルの諸元

	中層コイル	外層-1コイル	外層-2コイル
超電導材料	(Nb, Ti) ₃ Sn	(Nb, Ti) ₃ Sn	NbTi
安定化材	Cu	Cu+Al	Cu+Al
巻線内径 (mm)	180	380	801
巻線内径 (mm)	291.8	725.6	1175.8
巻線高さ (mm)	463.5	1230	1293.6
クリアボア直径 (mm)	160	356	765
ダブルパンケーキ数	31	40	41
総ターン数	1364	1520	2296
定格電流 (A)	890	4717	4717
最大経験磁場 (T)	18.1	15.2	8.4

達した。(中心磁場18.1T) それ以降は内層コイルの誘導によるクエンチを除いて、クエンチを生じていない。

図3-2は外層コイルをクライオスタットに組み込む作業時の写真である。内槽チャンバーはすでに外層コイルの内側に組み込まれている。

3. 2. 4 内層コイル

現在までに4種類の内層コイルを開発している。表3-

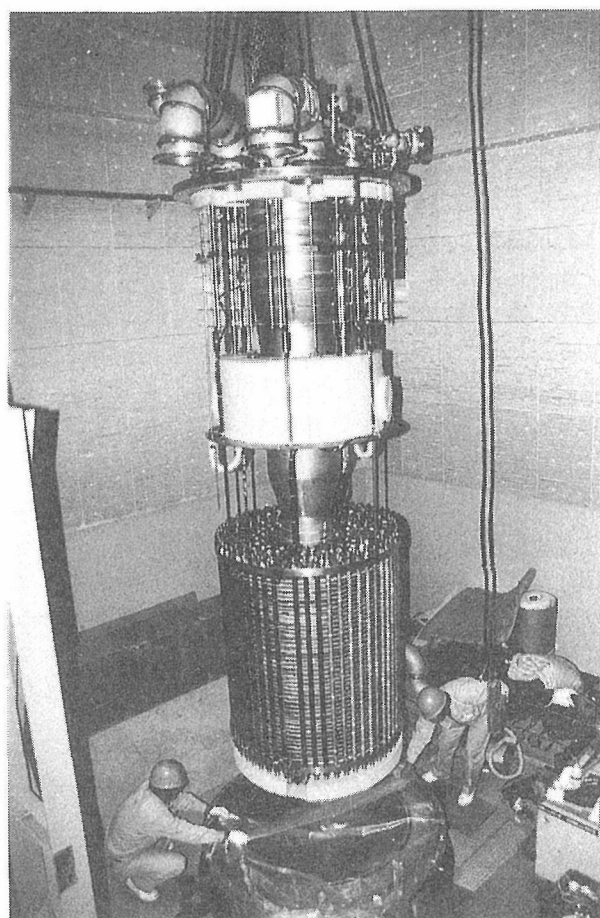


図3-2 21T超電導マグネットの外層マグネット組み込み作業風景。

2にコイルの諸元を示す。すべて巻線後熱処理するワインドアンドリアクト法で作製しており、コイル#1~#3は単一の線材を、コイル#4は3種類の線材を使用して巻線している。図3-3から明らかなように、コイルの開発に伴ってコイルの中心磁場が着実に増加し、かつクリアボアの直径も増大している。コイル#3は超伝導マグネットとして世界で初めて21Tを越える中心磁場を発生した。コイル#4は、口径を61mmへと拡大してなおかつ21.5Tの中心磁場を発生することに成功した。

内層コイルの改良による磁場および口径の増加は主として、ブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 導体の特性向上によっている。強磁場超伝導マグネットの最内層のコイルに使用する場合、金属系超伝導線材では臨界電流の減少が著しいため、コイルの電流密度が低く、安定化材が少なくてもコイルの保護の点からの問題が生じない。特に本システムのように外部保護抵抗を並列に組み込んだ独立電源で励磁する場合は、大幅に銅比を下げるのが可能である。これまでの Nb₃Sn 導体の場合、銅比を下げることは加工性の面から困難であり、しかも得られた線材の臨界電流密度が必ずしも高くないという点が問題であったが、その点が改良された線材を採用することで、金属系超伝導線材を使用したマグネット

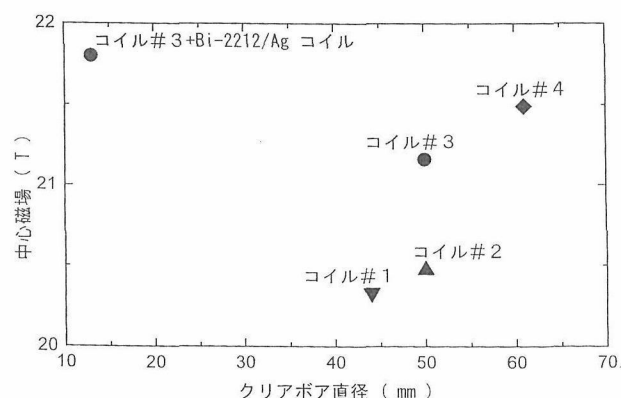


図3-3 21T超電導マグネットの内層コイル開発による中心磁場とクリアボアの増加

表 3-2 内層コイルの諸元

	コイル # 1	コイル # 2	コイル # 3	コイル # 4		
クリアボア直径(mm)	44	50	50	61		
到達電流(A)	255.5	275.0	347	360		
最大中心磁場(T)	20.33	20.47	21.16	21.49		
				巻線 1	巻線 2	巻線 6
巻線内径(mm)	50	50	50	64.5	106.9	126.7
内線外径(mm)	151.2	151.2	151.2	106.9	126.7	453.1
巻線高さ(mm)	220.3	220.3	220.3	219.9	219.9	219.9
層数	22	22	22	14	6	8
総ターン数	1760	1760	1760	858	447	596
超伝導材料	(Nb,Ti) ³ Sn	(Nb,Ti) ³ Sn	(Nb,Ti,Ta) ³ Sn	(Nb,Ti) ³ Sn	(Nb,Ti) ³ Sn	(Nb,Ti) ³ Sn
導体サイズ(mm)	2.42×2.0	2.42×2.0	2.42×2.0	3.44×1.37	2.80×1.45	2.80×1.45
銅比	0.8	0.8	0.48	0.25	0.25	0.25

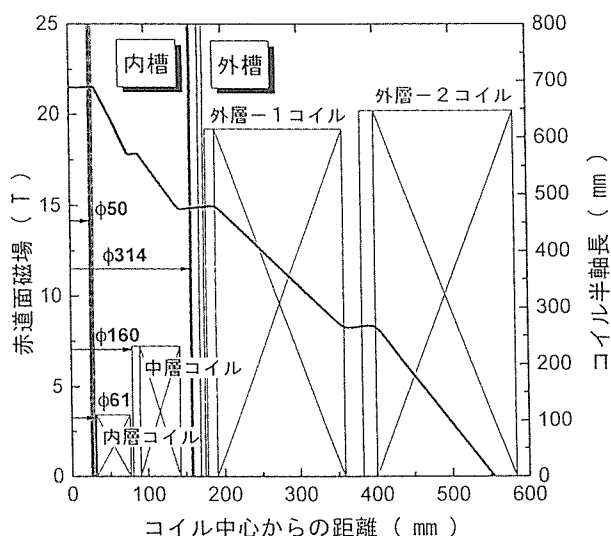


図 3-4 中心磁場21.5T 発生時の21T 超電導マグネットのコイル断面とコイル赤道面での発生磁場分布

として最も高い中心磁場を発生するに至っている。

3. 3 マグネットの運転及び利用例

本マグネットは40T 級ハイブリッドマグネットの超伝導マグネットとともに専用のヘリウム液化・冷凍機を核とした閉ループシステムに組み込まれている。マグネットを室温から1.8K へ冷却する所要時間は約1 週間である。これまでのところ、停電等による外層コイルの直流遮断を経験していないため、すべてのヘリウムガスが回収されている。またマグネットを1.8K まで冷却せず、4.2K で運転した場合、内層コイル # 4 を組み込んだ状態で、18T の中心磁場を発生できることを確認している。

内層コイル # 4 を組み込んだ状態での、マグネットの赤道面での磁場分布をマグネットの断面模式図と重ねて図 3-4 に示す。外層コイル単独では直径356mm のクリアボアに15T を発生するが、断熱真空層を介した内槽チャンバー (直径314mm) を測定に利用する方が現実的である。さ

らに中層コイルを組み込むことで160mm のクリアボアに18T を発生する。この状態でデューワーを組み込むことにより、有効口径84.9mm の室温測定空間を提供できる。コイル # 4 を組み込んだ場合は、61mm に21.5T を発生し、さらにデューワーを組み込むことで50mm の温度可変空間を確保できる。コイル # 3 の場合、クリアボアが50mm であるため、酸化物系超伝導コイルの試験を行う場合、内層コイルの内側に直接酸化物のコイルを挿入していたが、中層コイルも含めて抜き出さないと酸化物のコイルを交換できないため、内層コイルの口径を拡大して、50mm の測定空間を確保できる断熱2 重管のデューワーを用意した。

これまでのところ本マグネットは酸化物コイルの強磁場特性試験と金属系を含む超伝導線材の臨界電流測定に主として利用されている。酸化物コイルの試験では、コイル # 3 を組み込んだ本マグネットシステムが20.9T を維持した状態で、酸化物コイルが0.9T を発生している¹⁾。有効口径は13mm と小さいが、中心磁場21.8T は、超伝導マグネット単独で発生した磁場としては世界最高の値である。

本マグネットはこれら利用の他に磁場中での物質の合成等長時間を要する実験への利用が期待されている。さらに金属材料技術研究所で開始された1 GHz 級超伝導 NMR マグネットの開発においても主要な役割を期待されている。1 GHz 級超伝導 NMR マグネットは金属系外層超伝導マグネットと酸化物系内層超伝導マグネットから構成されるが、酸化物系内層超伝導マグネット開発への重要なステップとして、酸化物系高温超伝導材料を利用した内層コイルを製作し、その特性を評価する予定である。

4 80T 級パルスマグネットシステムの開発

4. 1 パルスマグネットシステムの概要

80T 級ロングパルスマグネットシステムは強磁場を発生するパルスマグネットのほかに、パルスマグネットへ大電流を供給するためのコンデンサバンク、コンデンサに電気エネルギーを供給する充電装置、パルスマグネットに電流

を供給するスイッチとなる放電装置、これらの動作を制御する操作盤などから構成される。さらに、パルスマグネット開発用の波形観測解析装置がある。

パルスマグネット励磁電源であるコンデンサバンクは定格が直流 5 kV、全容量 128 mF、最大蓄積エネルギー 1.6 MJ で、80 T 級の強磁場をパルスの発生する際に、パルス幅の長い、いわゆるロングパルス磁場を発生する電源としての十分なエネルギー蓄積能力がある。商用電源から昇圧トランスと整流器により充電され 5 kV まで 2 分で充電が完了し、放電の準備が完了する。負荷側の都合がつけば最大定格電圧の充放電運転は最短 5 分に 1 回の間隔で行うことができる。

放電用スイッチには水銀整流器の一種であるイグナイトロンを用い、コンデンサバンクとパルスマグネットの間に 8 本並列につなぎ、同時に運転し大電流を放電させる。集電盤という出力端子台に設置された電流監視装置でこの電流を読みとることができる。パルスマグネットへの放電は液体窒素中に浸したパルスマグネットが良く冷え切ってから行い、限られたエネルギーで強磁場を効率よく発生させるようにする。

コンデンサに蓄えられたエネルギーがパルスマグネットに移りきり、発生磁場がピークを示すと、今度はパルスマグネットからコンデンサに逆向きの電圧に充電を始める。この反転充電を避けるためと磁場の減衰をより遅くするためにクローバ回路を設けてある。クローバスイッチにはダイオードを用い減衰の程度を決定する抵抗が直列につないである。

本システムのパルスマグネットは強磁場を瞬時的（パルスの）に発生する。その際強磁場と大電流により生ずる強大な電磁力により、マグネットが破壊しないように、後に述べるような特殊な製法で作る。本システムの特徴は定常的に発生できる磁場よりもはるかに強い磁場をパルス幅の長い、いわゆるロングパルスと呼ばれる磁場波形で非破壊的に繰り返し発生できる点にある。計測信号はノイズの影響を軽減するため電圧信号を輝度変調して光ファイバーで伝達し計測室で電圧信号に復調され AD 変換後記録される。4 チャンネルの光伝達機構を持つ。

4. 2 線材の開発

パルスマグネットで発生できる磁場は導体の引張り強度と巻き込みの内径と外径で決まり、理論的には磁場の発生に上限はない。しかし、マグネットの外径を増加させても発生磁場の増加はそれ程大きくならない割に、建設費や運転費が桁違いに大きくなり現実的でなくなる。また、内径を小さくすると磁場は強くなっても測定に使える空間が極端に小さくなりやはり実用的でない。強いパルスマグネットを作る際には機械的強度の強い高導電材料を開発することが不可欠である。

本研究では銅銀合金による巻き線導体の開発を行った結

果、銅ニオブ合金よりもさらに特性の優れた線材が得られた。銅銀合金は銀をわずかに固溶する銅基合金相 (α 相) と銅をわずかに固溶する銀基合金相 (β 相) とからなる。 α 相の周囲には α 相と β 相との微細な混合相 (共晶) が出現する。両相とも高導電率を示すのみでなく、冷間での加工特性も優れている。

伸線加工により、銀の含有量が 4 ~ 40 at% のインゴットでは共晶相は線の長さ方向に繊維状に分散した組織となる。このままでも強度と導電率の高い材料となるが、加工の途中で 400℃ 程度の中間熱処理を 2 回以上導入することによりさらに高強度高導電率を示す材料が得られるようになった。中間熱処理によりそれぞれの相において析出が生じより純金属に近くなるため導電度が向上するだけでなく、層状に現れる微細な析出物が転位の動きを妨げる効果をもたらすため加工による強度の向上をさらに高める。

このため、銅銀合金線では、従来有望視されていた銅ニオブ合金に較べて、極めて少ない断面縮小率でも高強度を実現できるため、断面積の大きな巻き線導体の作製が非常に容易となった。その結果、6 mm × 4 mm 程度の断面積の導体で室温では 80% IACS、1000 MPa 程度、液体窒素温度では室温の 1/3 程度の導電率を示す優れたパルスマグネット用導体を得られるようになった。この導体のそのほかの特徴として、インゴット作製の際の溶解、組成制御などが容易で、長尺方向に均一な特性の製品が得易いことなどがあげられる。

4. 3 巻線機の開発

断面積 3 mm × 2 mm の銅銀合金線を用いて小型の予備試験用多層巻パルスマグネットを作製して試験した結果、コイルの形状でも優れた特性を示すことが証明された。さらに、一層ごとにガラス繊維補強巻きをしながら作製した小型マグネットを 5 kV、125 kJ のバンクを用いて励磁した結果、パルス幅 5 ms で 73 T を発生し、銅銀合金線の優れた特性が実証された。このマグネットでは内径は 10 mm であり、測定空間の温度制御などを含めた実験には十分な空間ではない。さらに、試料の温度上昇を小さく抑えたり、また計測に時間がかかるときなどにはより強くよりパルス幅の広い磁場を発生できるより大型のパルスマグネットを巻く必要がある。電源は最大充電電圧 5 kV、最大蓄積エネルギー 1.6 MJ を使用する。

銅銀合金線を用いるとき、この電源と整合のとれたパルスマグネット巻き線の断面積は予備試験に用いた線材よりかなり大きい 6 mm × 4 mm 程度の断面積にする必要がある。巻き線の断面積が大きいと小さい径に曲げにくく、曲げに必要な力も大きくなり、巻き線の絶縁も傷みやすくなる。外形も大きいマグネットを巻く必要があるため新たに巻き線機を作製した。巻き線機の模式図と写真を図 4-1 と図 4-2 に示す。この巻線機には以下のような機能を持たせた。

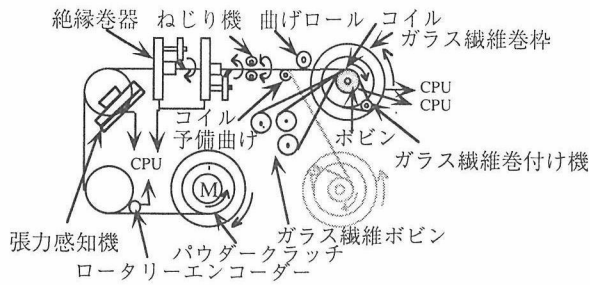


図4-1 巻き線機の模式図

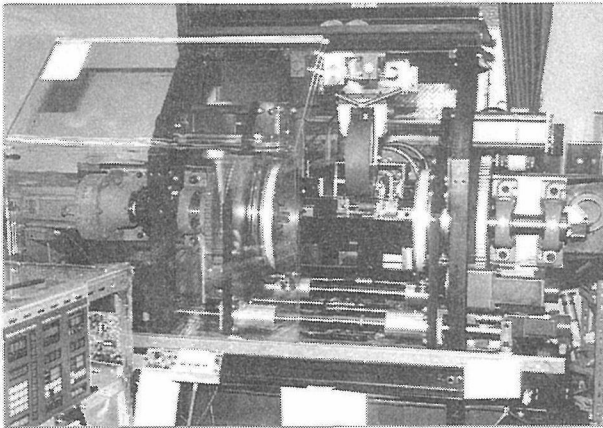


図4-2 巻き線機外観

ほぼすべての駆動部分はコンピューター制御されたACサーボモーターで駆動される。線材を巻き込むときに線材の幅だけボビン軸方向に移動する必要がある。ボビンへの巻き込みの際の巻き線の絶縁の損傷を最小限にするため、線材の向きや位置を強制的に変える方法のかわりにボビン自身をボビンの回転に応じて軸方向に移動して、線材自身の供給路を常に固定した状態で巻き込める方式を採用した。ボビンの横方向の移動はボビン巻き込み駆動モーターや、層間補強巻き込み装置をのせた部分全体を直動軸受け上をボールねじで移動させる。移動速度は、ボビンの巻き込み速度を観測するロータリーエンコーダーからのパルス信号をワンボードコンピューターで計数し、回転速度を算出して、制御パルスボールねじを駆動するモータードライバーに送って行われる。

巻き込み駆動側の最大トルクは1 t・cmである。巻き線に対する張力の発生および制御には巻き込みモーターの他に巻き線供給リールの軸側にも張力発生用モーターをパウダークラッチを介して設置した。ボビンに対向する場所のリールの軸受け台には作動変圧器方式の張力センサーを置き現在の張力を監視させる。センサーは張力に応じた電圧を張力制御器に送り設定張力に近付けるようにパウダークラッチへの出力電流を制御して張力を一定に維持する。

パルスマグネットの導体は巻き線部分の導体の断面占有率向上や線材の固定の安定化のため平角の断面形状を採用

した。さらに絶縁膜の損傷を防ぐため角には0.5R程度の丸みを持たせた。この平角線は横方向の移動のため、巻き込みの際ボビン軸に直角には巻き込まれずやや傾いて巻き込まれる。この時平角線の面がボビン軸に対して平行からずれて傾き、平角線の角があたりやすくなるため、絶縁を傷めやすくするだけでなく、導体の断面占有率を低下させ、発生磁場の低下を招く。これを避けるためにボビン手前の部分に線材の平角面の傾きを調整するためのひねり角度調節機構を設置した。

巻き込みが進むにつれて巻き込み半径が大きくなると、線材の変形は塑性変形を起こすまでの曲げ変形には至らず弾性域での変形に留まり、巻かれた線には広がろうとする残留応力が存在する。高強度線材のこの力は非常に大きく、通电による磁場発生時の巻き線が広がろうとする力と相俟ってパルスマグネットの半径方向への膨張を容易にし破壊を生じやすくする効果をもつ。この力を出来るだけ小さくするために、巻き込みボビンの手前に半径の小さな案内ローラーを置き線の向きを変え、僅かに塑性変形させて、巻き込まれたとき広がろうとする残留応力を低減できるようにした。

銅線の3倍の強度をもつ銅銀合金線を用いてもなお高磁場発生の際に巻き線にかかる応力は線材の強度をはるかに越えることになる。そのため、マグネットの線材巻き込みの途中で、一層巻く毎に層間補強巻きを施せる巻き込み機構を設けた。巻き込みボビンと同軸に位置する中空のガラスファイバーリールからボビンに巻かれた線の外側にガラスファイバーを巻きつけながら軸方向に往復する。巻きつけピッチや往復回数はワンボードコンピューターから制御される。巻き付けの張力はガラスファイバーリールを駆動するモーターの回転速度を巻き込み輪の速度より遅く設定し、ガラスファイバーリールへの伝達軸に小型のパウダークラッチを設置し張力を調整する。

パルスマグネットの巻き込み時には線材は非常に傷みやすい状態にあり、高磁場発生の際の衝撃的な力に対する耐力は巻き込み前よりも低下しやすい。そこで線材の巻き込み時に、線材表面にカプトンテープを半二重にそれぞれ反対の巻き方向に巻きつけ、巻き込みの際に線材の変形に対してテープがある程度滑り粘着しないように巻きつける機構を巻き込みボビンと線材供給リールとの間に設けた。

4. 4 コイル作製と磁場発生

強いパルス磁場を発生する際の問題は、強い電磁力と、大電流による断熱的に起こる発熱とである。本研究では断面が6 mm×4 mmの銅銀合金線を前述の巻き線機を用いて層間にガラスファイバーの補強巻きを行いながら巻き上げるにあたり、磁場発生の際の電磁力に対する巻き線への層間補強巻きの厚さや、温度上昇を簡単な計算により求めた。このとき、放電後のコイル温度の上昇は上限がほぼ150℃となるようにコイルの形状を決定した。用いた銅銀

表 4-1 銅銀合金線材の特性

種 類	断 面 (mm ²)	抵 抗 率 (10 ⁻⁸ Wm)		引張強さ (MPa)	作製マグ ネットの記号
		(77K)	(300K)		
Cu-16at % Ag	2×3	0.69	2.15	1008	AC#1,2
Cu-16at % Ag	2×3		2.12	970	Mel 43,47
Cu-16at % Ag	2×3		2.07	880	Mel 49
Cu-16at % Ag	4×6		2.06	910	Ton2,3,4
Cu-18vol % Nb	2.5×2.5	0.70	2.46	966	

表 4-2 パルスマグネット仕様

コイル	巻 線 内 径 (mm)	半径比 (OD/ID)	1 層の 巻 数	層数	最大磁場 (T)	立ち上がり 時間 (ms)
AC#1	20	3.56	22	10	>50.7*	3.9
AC#2	15	4.11	17.5	10	62.7	2.7
Mel 43	14.2	4.18	18.1	8	64.2*	2.0
Mel 47	12.2	4.86	16	8	68.0	1.9
Mel 49	10	5.68	16	8	73.4	1.9
C#1	20	6.31	20	16	40.0	25
Ton1	16	8.87	20	12	58.0	20
Ton2	16	8.87	19	12	65.3*	18
Ton4	14	11.0	19	14	64.1*	23

(*は現在も使用可能なもの)

合金線と作成したコイルの代表的な仕様を表 4-1 及び表 4-2 に示す。

層間補強巻きをしながら巻き上げたマグネットの最外層の上にさらにガラスファイバーで補強巻きをした後、約 180℃ に加熱した厚肉 SUS 管に油圧プレスではめこみ、SUS 管の上下にふたをして真空引きをする。その後、エポキシを底から加圧して充填し、加熱して硬化させ、巻き線を固定する。

マグネットの試験は、コンデンサバンクを初めは低い電圧で充電してマグネットに放電しパルス磁場を発生させる。ひきつづき、マグネットが壊れるまで充電電圧を少しずつ上げていく。励磁ごとに磁場の波形を観測するほか、励磁後マグネットにコンポーネントアナライザをつなぎ、マグネット抵抗値とインダクタンスを観測する。放電と放電の間隔はマグネット抵抗値が変わらなくなるまで十分時間を置いた。磁場を発生する度にマグネットは電磁力を受け、磁場の上昇とともに巻線は半径方向に広げられる。変形が弾性域であれば励磁後元に戻りマグネットのインダクタンスは変わらない。しかし塑性変形するほど広げられると巻線は元の大きさまで戻れずに広がったままとなり、その様子がインダクタンスの増加として観測される。

本研究の結果、図 4-3 に示すように、予備コイルではパルス幅 5 ms で 73.4T、大型コイルではパルス幅 100ms

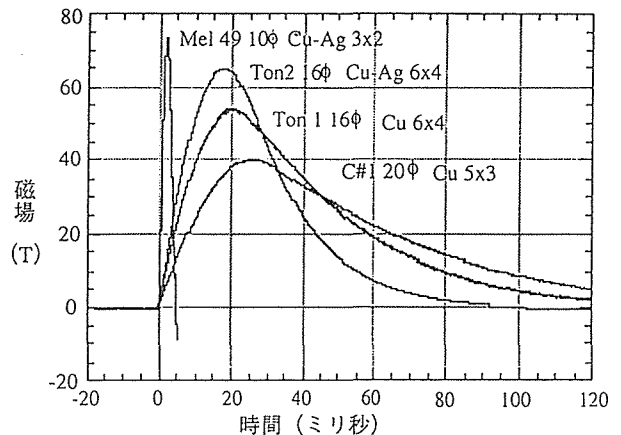


図 4-3 パルス磁場の発生波形例

で 65.3T のパルス磁場を非破壊的に発生することに成功した。

4.5 利用例

パルス磁場と矩形波の試料電流の通電時期の同期をとれる計測装置を用意してパルス磁場による J_c の測定の予備実験を試みた。試料電流は試料電源に CPU から送られた出力パターンを記憶し、CPU からの始動信号により通電を開始する。試料電流通電パターンの掃引開始信号を試料電源からパルス励磁電源に送りパルス磁場の頂上付近で矩形波の試料電流が立ち上がるようにしておいた。パルス磁場を 1 回励磁する度に、磁場の頂上付近の前後にわたる矩形波の試料電流を 1 回流し、超伝導体の試料電圧と磁場をパルス磁場の励磁の少し前から AD コンバーターを搭載した波形計測機で観測し計算機に取り込む。磁場発生前からの信号を取って置くことにより、変動磁場から拾う電圧による零電圧からのずれを知ることが可能となる。また、超伝導体に流す矩形波の試料電流を磁場の頂上付近の時間帯に限ることにより、超伝導体と電極間での発熱を極めて少なくすることが出来る。

パルス磁場の同一ピーク磁場の多数回の励磁によりある特定磁場での電圧-電流 (V-I) 特性図を得、その電圧の立ち上がり始める電流をその磁場での I_c とした。この計測をピーク磁場を変えて行い、 I_c -H 曲線を得た。試料には金材研で開発中の Nb_3Al および V_3Si の極細多芯線を用いた。それぞれの計測結果の例を図 4-4 に示す。定常磁場で得られものと同様の V-I 曲線が得られ、それにより求めた I_c -H 特性は定常磁場で求めた特性とかなり近い。定常磁場で求めた V-I 曲線では電圧信号に対する感度は I_c 値の決定に $1 \mu V/cm$ の基準値を用いることが出来る。パルス磁場で求めた V-I 曲線では零からの差が雑音に埋もれて識別しにくく同様の高感度の基準値を用いることが難しく、 I_c の感度は数百 $\mu V/cm$ に落とす必要がある。しかしながら、 Nb_3Al および V_3Si の極細多芯線の遷移は強磁場においても比較的遷移が明確なため基準値を決める感度

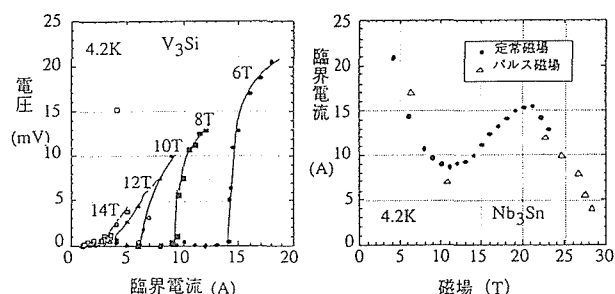


図4-4 パルス磁場で求めた超伝導体のV-I曲線(左)と臨界電流特性(右)

をかなり落としても I_c の差は小さいためパルス磁場による計測と定常時場での計測はよい一致を示した。

酸化物超伝導体の高磁場での超伝導遷移は従来の化合物超伝導体と比べて極めて遷移の磁場範囲が広い。また、直接通電法で測定したV-I曲線は化合物超伝導体の場合に比べて電圧の立ち上がりが緩やかで基準電圧の僅かな違いにより、 I_c 値が大幅に増減する。

5 精密マグネットシステムの開発と利用

5.1 マグネットシステムの概要

精密マグネットシステムは時間的に安定し、かつ空間的にも均一度の優れた精密磁場を発生するためのシステムである。精密磁場は物理、化学から、生物、医学まで広範な分野で利用されている。マグネットシステムの設計には、イ) 磁場の強さ、ロ) 磁場の精密度とともに、ハ) 内径の大きさなどのマグネットの使い勝手も考慮することが重要である。しかし、この三つの要素はお互いに相反するものであり、どれかを優先しようと思えば他を犠牲にしなければならない。しかも、測定の種類や目的によって必要とする精密磁場の仕様は異なるため、一つのマグネットでは種々の測定の要求を満たすことができない。本プロジェクトではタイプの異なった3つのマグネットシステムを開発し、精密磁場を必要とするかなりの分野をカバーできるようにした。3つのサブシステムはそれぞれ量子振動の実験、広幅固体核磁気共鳴(NMR)実験、固体高分解能NMR実験を特に念頭に置いて設計・製作したものである。以下開発したシステムの概要を述べる。

5.1.1 低温物性や量子振動の測定を目的としたマグネットシステム:

本システムは精密磁場を加え、試料を mK オーダーの低温に冷却し輸送現象、磁化、比熱などの物性やその量子振動を測定するためのシステムである。量子振動現象の測定には強い精密磁場と低温が不可欠であり、本システムはその精密測定のために特に配慮がなされている。

マグネットは4.2Kの状態では14T、液体ヘリウムを減圧し2Kすることによって16Tまで磁場を発生できる。量子振動の観測のために均一度は $10^{-4}/\text{cm}^3$ に設定した。また、

マグネットの発生する磁場に交流磁場を重畳させるためにモジュレーションコイルがマグネットの内側にとりつけられている。このため磁場変調法を用いて、微弱な量子振動現象の信号を高い感度で測定することができる。内径は65mmあり、このためモジュレーションコイルを設置しても内径25mmの広いサンプルスペースをとることができる。交流磁場による発熱をさけるためサンプルスペースはFRP性となっている。広いサンプルスペースにより、高圧セルなどを容易に設置できる。

このシステムの特徴の一つは希釈冷凍機がトップローディング方式を採用していることである。このため、最低到達温度は通常の希釈冷凍機に比べて20mKと多少高いが、サンプル交換が極めて短時間に容易にできる。

5.1.2 固体広幅NMRを目的としたマグネットシステム

本システムは金属や酸化物などの固体でのNMRをおもな目的とするものである。NMRのシャープな共鳴線を観測するためには極めて高い均一度と安定度が必要である。しかし、固体中では外部磁場以外に均一性に影響を与える多くの内在する要因があり、それらの影響により共鳴線は本質的に広がっている(広幅NMR)。そのため、むやみに外部磁場の均一度や安定度をよくする必要はなく、均一度は $10^{-5}/\text{cm}^3$ 以上があればほとんどの目的に充分である。本システムでは超伝導シムコイルを併用することにより、さらに、 $10^{-6}/\text{cm}^3$ 以上の均一度を得ることができる。

磁場は4.2Kの状態では14Tまで、2Kまで冷却することによって15.5Tまで発生できる。広幅NMRに必要な $10^{-5}/\text{hr}$ の安定度を電源で確保するために電源の標準抵抗は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に温調した水で冷却されている。また、このマグネットを永久電流モードに設定した場合では $10^{-6}/\text{hr}$ 以上の安定度が可能である。

本システムの特徴の一つはマグネットの内径が70mmあり、これにより温度可変のできる50mmのサンプルスペースを確保していることである。 ^4He または ^3He クライオスタットを用いることによってサンプルスペースをそれぞれ1.5K-300Kまたは0.35K-100Kまで温度可変できる。広いサンプルスペースによりいろいろな応用が可能であり、700Kまでの高温での温度可変や高圧下でのNMRの測定ができる。

計測面でもいくつか新しい試みがなされている。従来広幅NMRの測定においては周波数を掃引した時に、周波数を変えるごとにその周波数で最適なようにプローブの感度を調整しなければならなかった。本システムではこの操作を自動的に行う工夫がなされている。

5.1.3 固体高分解能NMRを目的としたマグネットシステム

固体中でもマジックアングルスピニング(MAS)という手法を用いて、内在する不均一性や異方性をならして

しまい、鋭い共鳴線を得ることができる。本システムは固体中でもこの方法によって、高分解能 NMR を実現するためのシステムである。

高分解能 NMR に必要とされる安定度を得るためにマグネットは常に永久電流モードに設定されており、NMR ロック無しで $8 \times 10^{-8}/\text{hr}$ 以上の安定度が達成されている。均一度は室温シム無しで $2.6 \times 10^{-6}/10\text{mm}^3$ 以上である。磁場の強さは 11.75T であり、水素核の共鳴周波数にすると 500MHz になる。マグネットは前出の 2 つのシステムとは異なり、コイルの中心部が室温の試料設定空間となっており、その直径は 89mm である。本システムは固体高分解能 NMR を行なうための必要なプローブと計測系も備えている。固体高分解能 NMR においては磁場を高くするばかりでなく、MAS の回転周波数はできるだけ高くする必要がある。本システムでは現在直径 5 mm のサンプル管を 10kHz で回転できるようになっている。

本システムは広幅 NMR においても、信号が微弱で長い時間積分をしなければならない場合や、1 回の測定に長い時間を要する場合などには有用である。室温ボア径が大きいためにクライオスタットや高温にあげるための炉を挿入することができ、これらを用いると 1.5K から 700K までの広幅 NMR が可能である。

5. 2 精密マグネットを利用した研究成果

開発した精密マグネットシステムは、高温酸化物超伝導体をはじめとする多くの物質の物性研究に利用された。ここでは、すべてを述べるできないので、高温酸化物超伝導体、重い電子系物質、有機導体などのいわゆる強い電子相関を有する物質についての、いくつかの研究例を報告する。強い電子相関を有する系は興味ある物性を示すばかりでなく、それらの理解は現代物性物理学の中心的な課題である。

5. 2. 1 酸化物高温超伝導体

5. 2. 1. 1 NMR による高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のスピン帯磁率の研究

銅酸化物高温超伝導の発現に磁性が果たす役割の有無をめぐる様々な議論が交わされている。実験的にはまだ渾沌とした部分を多く残している。NMR によって得られた確実な成果の中で最も重要なことは超伝導体であっても常伝導温度領域の銅イオン間には強い反強磁性相関が働いていることである。そのために反強磁性相関をもった動的性質に多くの感心が集まるようになった。しかし理論とのもっと堅固な比較がおこなえるという点で静的な帯磁率も重要な役割を持っている。本研究では NMR が静的な帯磁率を調べるのにも極めて強力な測定手段であることに注目した。

通常の帯磁率測定から得られる帯磁率は、同程度の大きさを持った三つの寄与の和から成り立っている。第一は不対スピンからのスピン常磁性帯磁率、第二は不対スピンの

軌道運動することによる軌道帯磁率、第三はすべてのイオンの内殻電子からくる反磁性帯磁率である。超伝導に関与するのはスピン常磁性帯磁率だけであるので、これだけを分離する必要がある。この分解を行なうには NMR のデータが不可欠である。我々は YBCO 系で銅原子核での NMR を行なってそのスピン帯磁率の抽出を系統的に行なった。その結果を図 5-1 に示す。

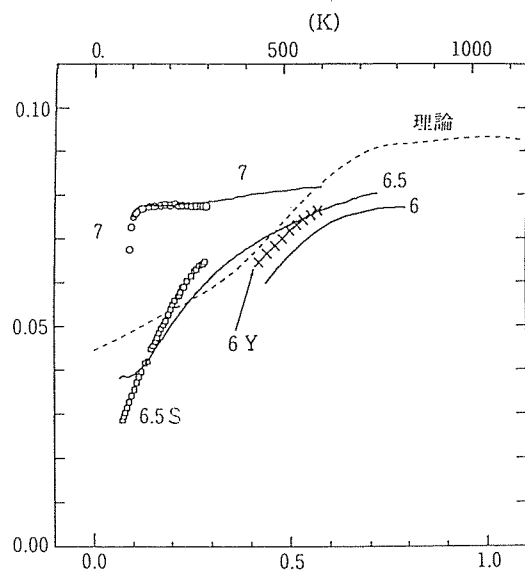


図 5-1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系 Cu(2) サイトのスピン帯磁率の等方的成分。

銅酸化物超伝導体のような局在性の強い伝導電子系を扱う厳密な理論はまだ完成していない。理論的に確立されているのは局在 (ハイゼンベルクモデル) と遍歴 (ストナーモデル) の二つの極限からのアプローチである。

ハイゼンベルクモデルのスピン帯磁率は量子モンテカルロ法などによってほぼ解明されていて、その温度変化は図に示したようになる。YBCO 系で局在スピンをもつのは組成 $x=6.0$ とその近傍の反強磁性絶縁体相である。 $x=6.0$ の実験結果を見るとその絶対値、温度変化の双方において理論曲線と極めて近いことがわかる。約 10% の食い違いは実験値を引き出す際に用いた仮定の精度を考えると説明できる。

超伝導相のデータを解析して得られた結論は、スピン自由度はどの組成でも一つであって、当初提唱されていた二流体モデルはあてはまらないことである。ドーピングされたホールがもつスピン自由度は局在スピンと強く結びついており、自由電子モデルとは程遠い状態にある。ストナーモデルでは自由電子モデルから出発して電子間や電子格子間の相互作用をパラメーターとして取り入れる。パラメーターとしては強磁性的な電子相関の強さを表すストナー増大因子と電子の有効質量比の二つが重要である。我々の

NMR データーを解析した結果えられたパラメーター値はストーナー増大因子が2.4, 有効質量比が3.4である。このストーナー増大因子の値はアルカリ金属や貴金属での値と同程度である。すなわち電子相関の強磁性成分は存在するけれども比較的弱いと結論できる。一方有効質量比はアルカリ金属や貴金属よりもはるかに大きい。ストーナー増大因子の結果から強磁性電子相関は小さいことがわかってるので、有効質量比が大きいことの原因は電子格子相互作用もしくは反強磁性電子相関であると推測できる。

もし、電子格子相互作用だけが有効質量比の原因だとすると、超伝導の強結合理論が適用できて、実験的に得られているパラメーター値を使って超伝導転移温度を算出できる。ところが YBCO 系での計算結果は20K ないし30K になって実際の転移温度90K を再現することができない。したがって、強結合理論がまだ不十分であるか、もしくは反強磁性電子相関が超伝導発現に直接役割を果たしていることが結論できる。

5. 2. 1. 2 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導体の極低温フラックスクリープに関する研究

酸化物高温超伝導体を超伝導磁石の線材として応用する場合、永久電流の安定性が重要な問題となっている。これは磁束（フラックス）の運動が極めて大きく、そのために永久電流が減衰してしまうからである。元来、このフラックスの運動は熱的励起による運動と考えられてきた。しかしながら、酸化物高温超伝導体において、極低温においても、容易にフラックスの運動が観測されることがわかり、そのメカニズムが問題となっている。本研究では YBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導体を取りあげ、極低温領域でのフラックスの運動、緩和のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

図5-2には13Tの磁場をc軸方向にかけた後、ゼロにもどし、そのとき YBa₂Cu₃O_{7-δ} 軸配向試料中に侵入したフラックスの密度の、c軸方向成分の時間変化を示した。横軸は対数でプロットしてある。試料のサイズは図中に示した。外場をゼロに落とした時、時間 $t=0$ と定義してある。試料中にピン止めされたフラックスの密度が1T（この大きさは試料サイズに依存する）にもなっていることがわかり、非常に多くのフラックスが侵入していることがわかる。また各温度の100秒以上の領域で、きれいに $\log(t)$ に比例してフラックスの密度が減少しているのがわかる。この緩和の大きさは、時間が10倍経過すると、ピン止めされていたフラックスの密度が約1%減小することを意味している。

c軸に垂直方向（2次元伝導面方向）に磁場を印加しても、c軸方向の結果と同じように、100秒以上であきらかに $\log(t)$ 依存性が見られることがわかった。この方向では、臨界電流がc軸方向よりずっと小さくなっていることに対応して、試料中にピン止めされたフラックスの量は少ない。

フラックスの緩和が $\log(t)$ 時間依存を示すので、その傾

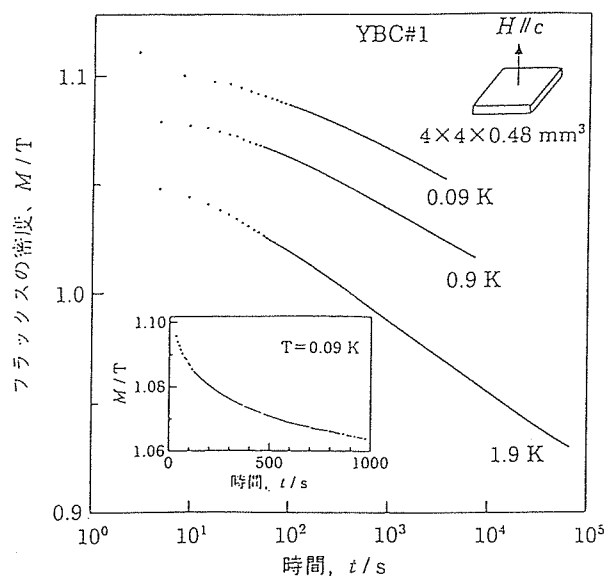


図5-2 超伝導体 YBa₂Cu₃O_{7-δ} に侵入した、フラックスの密度の対数時間変化。挿入図は、0.09K のデータの時間変化をしめす。磁場 H は c に加えられた。

きから緩和率 α をもとめることができる。緩和の $\log(t)$ 依存は極低温から超伝導転移温度 (90K) 近くまでの、幅広い温度範囲で観測できる。温度を下げるにしたがって、 α は減少していくが、1K 以下の極低温でも、 α は有限の値にとどまっており、ゼロにはならない。また YBa₂Cu₃O_{7-δ} には臨界磁場、電気伝導度に大きな異方性があるにもかかわらず (30倍以上)、c 軸方向、c 軸に垂直方向で、 α がほとんど同じ値をとる。

極低温でのフラックスクリープの理論的考察は、Blatter らによって発展した (参考文献¹⁾)。彼等は極低温でのフラックスクリープが熱的励起によるものではなく、量子力学的なトンネル現象で起こるものであると考え、フラックスクリープの大きさを定式化した。YBa₂Cu₃O_{7-δ} のように異方的超伝導体では、フラックスの緩和率 α は、常伝導状態における伝導面内の抵抗率 (ρ_n)、伝導面内のコヒーレンス長 (ξ)、 $\epsilon = H_{c2}(c \text{ 軸方向})/H_{c2}(\text{伝導面方向})$ 、伝導面内の臨界電流 (j_c)、対破壊電流 (j_0) に依存する。この系で得られている典型的な値、 $\rho_n = 2 \times 10^{-3} \Omega \text{m}$, $\epsilon = 1/5$, $j_c/j_0 = 1/100$ を代入して、 $\alpha = 0.02$ を得る。少々荒い計算にもかかわらず、1K 以下の実験値0.01との一致は満足できるものといえる。つまり、1K 以下の温度に依らないフラックスの緩和は、量子トンネル過程で解釈できることがわかった。 α は、 ρ_n が大きいほど、また ϵ と ξ が小さいほど (超伝導状態の2次元性が強く、 H_{c2} が大きいほど) 大きくなることがわかる。これがまさに、高温超伝導体で α が大きい理由となっているのである。また ξ , λ などの異方性が打ち消し合って、理論的には α に異方性は現われないことが導き出されており、これも実験事実をよく説明

する。これは、フラックスが侵入または排除される方向にかかわらず、一定の割合で緩和が引き起こされることを意味している。

以上の研究から、酸化物高温超伝導体において、極低温で観測されるフラックスの緩和が、量子トンネル過程で解釈できることがわかった。

5. 2. 2 重い電子系物質 CeRu_2Si_2 のメタ磁性に関する研究

重い電子系物質は強い電子相関を有する f 電子に由来する、種々の興味深い性質を示す。ここ10年以上も精力的な研究が行われているが、重要な問題は解決されていない。 CeRu_2Si_2 は代表的な重い電子系物質であり、 ThCr_2Si_2 型結晶構造を有する。低温にしても磁気的なオーダーもなく、超伝導にもならない。この物質の最も顕著な性質は磁場を c 軸に加えた時に、約7.7T で生じる磁化の急激な上昇（メタ磁性転移）である。どのようなメカニズムで重い電子が形成されるのか、また、このような系でどうしてメタ磁性転移が生じるのかなど基本的な問題が明らかにされていない。これらの問題解決の鍵となる f 電子の状態を知る目的で磁化の量子振動（dHvA 効果）の測定を行った。

図5-3 (a), (b) に dHvA 効果の信号とそのフーリエスペクトルを示す。開発した精密マグネットシステムを用いることによって、世界で初めて電子の静止質量の100倍以上も重い伝導電子の観測に成功した。図3 (a) の低い振動に重畳している高い振動がその重い伝導電子からの信号であり、図 (b) では ψ で示されたピークが対応する。他のピークはそれぞれ他の電子からの信号をあらわしている。重い電子からの信号の観測の成功によって電子状態を知るための必要な信号をすべて調べることができるようになった。それぞれの信号の周波数の方位依存性や強度の磁場、温度依存性を調べることによって、電子状態を知ることができる。Ce 系の重い電子系物質は f 電子が常温ではあたかも各 Ce 位置に局在するように振る舞うことが知られているが、温度の降下とともに f 電子は重い伝導電子となって結晶中を遍歴することが本研究によって明らかとなった。メタ磁性が生じる磁場よりも高い磁場で同様な測定と解析を行った。その結果、電子状態は大きな変化をおこし、 f 電子はメタ磁性転移とともに今度は局在から遍歴へと性質を変え、同時に重い伝導電子が存在しなくなることが明らかとなった。メタ磁性転移は少なくとも一次の相転移ではなく、その電子状態はメタ磁性転移の上下で連続的につながっていると考えられる。このような f 電子の性質の劇的な変化は見かけ上、相矛盾する結果である。

以上の f 電子の状態に関する知見により、重い電子系における電子状態の理論的な理解やメタ磁性転移などの物性発現のメカニズムを考える上で重要な手がかりが得られたといえる。

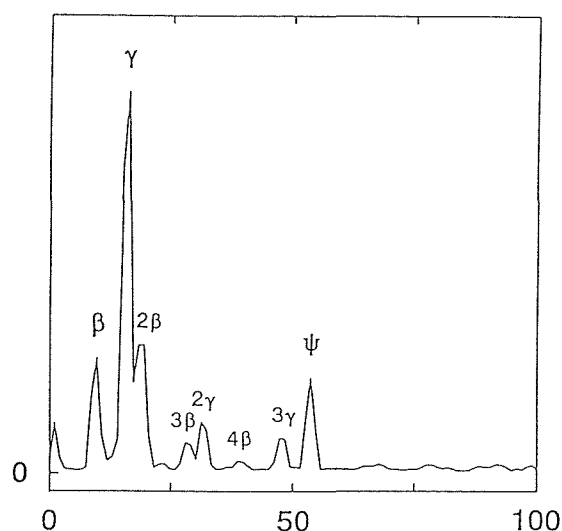
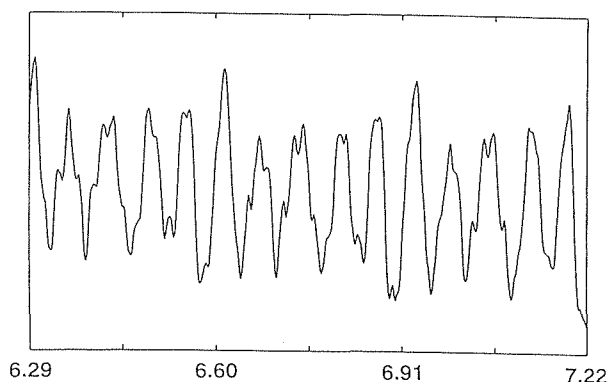


図5-3 (a) CeRu_2Si_2 の dHvA 効果の信号。
(b) 信号のフーリエスペクトル。

5. 2. 3 有機伝導体 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ 系のフェルミ面に関する研究

$(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ 系 ($M = \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$) は、8K 程度の低温で SDW 転移を示すと考えられており、バンド計算によれば1次元フェルミ面フェルミ面が存在する。この系は、20T 以上で観測される特異な磁気相転移とその基底状態の解明のため、多くの研究が行われてきた。この系の SDW 転移は、この1次元フェルミ面のネスティングにより引き起こされると考えられているが、その直接的な観測結果はいままで得られていなかった。そこで、この点に関する知見を得るため、この系の SdH 信号の精密測定をおこなった。

Tl 塩について3T 程度以下の低磁場で、13T 以下の低周波数の SdH 振動が観測することに成功した。この観測は精密マグネットシステムの使用により初めて可能になったものである。このような低周波数に相当するフェルミ面は、

この系のフェルミ面が何らかのメカニズムで再構成されたことを意味しており、これは1次元フェルミ面がネスティングしているという直接証拠となっている。また、周波数が温度変化していることから、ネスティングベクトルが温度変化していることが、明らかとなった。このようなネスティングベクトルの温度変化は有機導体で初めての観測されたものである。

6. あとがき

この研究では、昭和63年から平成6年度までの7年間かけて世界に類を見ない特徴ある4種類の強磁場マグネットの開発・製作を行うとともに、それを利用した研究を実施して来た。研究終了を迎えて、おおむね当初の目標を達成できたと自負している。

80T級ロングマグネットにおいては、現在5msのパルス幅で73.4Tの世界最高のロングパルス磁場の発生に成功しているが、残念ながらまだ最終目標の80Tには到達していない。しかし、この目標値は、実は現在の技術においても、とてつもない目標値と言えるもので、その達成には、材料の性能向上はもちろん、マグネット構成・設計上のブレークスルーが必要である。開発当初は70T以上のロングパルス磁場の発生は不可能で、気狂いざとと批判されたものであるが、その70Tは優に超えることができた。その成功の鍵の1つは、高強度(1000MPa)で高導電率(80% IACS)をもつ新しいCu-Ag合金線材の開発に依っている。本線材の特徴は、従来パルスマグネットに使用されてきたCu-Nb線材に比べて、強度・導電率とも優れていることはもちろん、何よりも長さ方向での均質性に優れており、そのため極めてコイルに巻きやすく、歩留りが良い点にある。本線材は現在、世界中のパルスマグネットに利用されようとしている。さらに本合金は、線材とほぼ同じ高強度・高導電率をもつ板材にも加工できるため、ビッター型水冷銅マグネット用材料としても有望視されている。現にMIT、フランスビッター国立磁石研究所の水冷銅マグネットの一部に本合金板材が利用され、発生磁場を34Tから35.3Tまで向上させることができた。また米国フロリダ国立強磁場研究所では、当研究所との共同で、この合金板材を使った30T以上のビッター型水冷銅マグネットの開発を進めている。成功の第2の鍵は、世界に1台しかない1ton-cm級のトルクをもつコイル巻線機を開発したことにある。今後は、本巻線機を用いて我々独自のデザインによるパルスマグネットを製作し、最終目標の80Tを近い将来達成したいと考えている。もちろん、現在、各種の実験に適した種々の形状のパルスマグネットを製作すると同時に、それを使った強磁場下の化学反応や、dHvA効果、サイクロトロン共鳴等の物性研究を進めている。

20T級大口径超伝導マグネットでは、当初の目標以上の21.5Tの磁場発生を達成した。特に本マグネットは、相互

に熱的に絶縁された2重のクライオスタットに挿入されており、内層クライオスタット内の内層マグネットがクエンチしても、それが外層クライオスタット内の大きなマグネットのクエンチを誘導しないように設計されている。そのため、小コイルの試験には最適のマグネットといえる。現在は主に、当研究所で開発している酸化物高温超伝導コイルの試験に利用している。近い将来、本マグネット内に高温超伝導の内層コイルを挿入して23.5T以上の磁場発生を試み、超伝導マルチコア2期で計画している1GHzNMR装置の開発に続けていきたいと考えている。また現在、内層マグネットは(Nb·Ti)₃Sn極細多芯線材から作られている。これを、我々が現在強磁場用超伝導線材として開発を進めているNb₃Al極細多芯線によるマグネットに変更することによって再なる発生磁場の向上が期待される。これも将来に向けての挑戦テーマと考えている。さらに、本マグネットは、内層クライオスタットを取り除くと、340mmφの温度可変空間(14T)を獲得できるので、大型装置(例えば高圧力装置)組み込んだ実験も可能である。

35T級ハイブリッドマグネットは、現在32.1Tの磁界発生に成功し、一部実験に使用されている。一方40T級ハイブリッド級マグネットは現在最終調整段階に入っている。今後は、慎重なシステムチェックと各種の改善を重ねながら設計最終磁場を達成していく予定である。このハイブリッドマグネットに使用されている水冷銅マグネットはポリヘリックス型で、現在はCu-Cr、Cu-Al₂O₃合金材が用いられている。しかし今後は、我々が開発したCu-Ag合金材を本水冷銅マグネットに適用し、発生磁場の向上とマグネットの長寿命化を図っていききたいと考えている。もちろん、今秋から本ハイブリッドマグネットを利用した各種物性測定を本格的に開始するよう準備を進めている。

数種の超精密磁場超伝導マグネットは、希釈冷凍機等と組み合わせ30mKまでの超低温・強磁場下でのdHvA効果、磁化率、磁気抵抗、NMR等の物性測定に利用され、重い電子系や有機導体等で新しい優れた成果を得つつある。本マグネットシステムを使って現在まで多くの外部研究者との共同研究を実施してきた。

さらに、今年度中に、希釈冷凍機付20T精密超伝導マグネット及び³He冷凍機付20T精密超伝導マグネット、15T超伝導スプリットマグネット等が整備される予定になっている。また近い将来ビッター型水冷銅マグネットも整備したいと考えている。

これらのマグネットシステム群は、酸化物高温超伝導体の研究開発のために、開発製作してきたものであり、今後ともこの目的のために本施設を使用していくのはもちろんであるが、それ以外の研究にも大いに利用図っていく予定である。特に、本マグネット施設を、来年度から世界中の研究者に開放し、共同利用的研究(我々は協力研究と呼んでいる)を進めて行きたいと、現在それに向けて準備を進

めている。

前述のように、この研究をスタートさせた昭和63年当時は、本計画は、狂気のさたで大部分不可能であろうとの厳しい御批判を受けた事もあったが、ほぼ当初の目標を達成できたのは、本研究に携わった多くの研究者のたゆまぬ努力によるところはもちろんであるが、多くの大学や企業との共同研究を通して多くの困難な問題点を解決できたことに依っている。特に、東北大学金属材料研究所 武藤、中川両元教授、MIT 岩佐博士、ゲルノーブル強磁場研究所 Vallier 博士、ベルギールーベン大学の Herlach 教授には多大の御教示を頂きました。ここに深謝の意を表す。特に、この大プロジェクトの遂行に当り常に御支援・御鞭撻頂きました当研究所所長（中川元所長、新居現所長）始め多くの関係者及び科学技術庁の多くの関係者に心から感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) Development of Superconducting Magnets using Bi-2212/Ag Tapes, Tomita, N., Arai, M., Yanagisawa, E., Morimoto, T., Kitaguchi, H., Kumakura, H., Togano, K., Kiyoshi, T., Inoue, K., Maeda, H., Nomura K. and Vallier, J. C., IEEE Trans. on Appl. Superconductivity, 5 (1995) 520.
- 2) G. Blatter and V. B. Geshkenbein: Phys. Rev. B47 (1993) 2725

研 究 発 表

(口 頭)

第2章

- 1) 40T 級ハイブリッドマグネット全体システム設計, 井上廉, 竹内孝夫, 木吉司, 伊藤喜久男, 和田仁, 前田弘, 新居和嘉, 藤岡勉, 住吉幸博, 花井哲, 浜島高太郎, 前田秀明, 低温工学・超伝導学会, 1.5.
- 2) 40T 級ハイブリッドマグネット用超伝導マグネットの設計, 浜島高太郎, 和智良裕, 中西一夫, 住吉幸博, 村瀬暁, 藤岡勉, 井上廉, 伊藤喜久男, 木吉司, 竹内孝夫, 和田仁, 前田弘, 低温工学・超伝導学会, 1.5.
- 3) 金材技研・強磁場研究設備の現状と将来計画, 井上廉, 木吉司, 浅野稔久, 坂井義和, 竹内孝夫, 和田仁, 木戸義勇, 前田弘, 低温工学・超伝導学会, 7.11.
- 4) 40T 級ハイブリッドマグネットの励磁試験 (第1報), 小菅通雄, 井上廉, 木吉司, 松本文明, 永井秀雄, 前田弘, 花井哲, 手塚勝, 松谷欣也, 低温工学・超伝導学会, 7.11.
- 5) 40T 級ハイブリッドマグネット用超伝導導体の開発及びマグネット設計, 花井哲, 稲垣淳二, 高橋伸次, 佐藤信也, 宮瀬敏浩, 村瀬暁, 中山茂雄, 手塚勝, 井上廉, 木吉司, 竹内孝夫, 伊藤喜久男, 和田仁, 小菅通雄, 前田弘, 低温工学・超伝導学会, 7.11.
- 6) 40T 級ハイブリッドマグネットの全体システム設計, 手塚勝, 小城哲哉, 内藤正次, 豊田英次, 花井哲, 井上廉, 竹内孝夫, 伊藤喜久男, 木吉司, 和田仁, 小菅通雄, 前田弘, 低温工学・超伝導学会, 7.11.

第3章

- 1) 20T 級大口径超伝導マグネットの設計, 木吉 司, 井上廉, 伊藤喜久男, 竹内孝夫, 和田 仁, 前田 弘, 新居和嘉, 黒石一夫, 鈴木史男, 滝沢照広, 多田直文, 低温工学・超伝導学会, 1.5
- 2) 20T 級大口径超伝導マグネットの開発, 木吉 司, 井上廉, 伊藤喜久男, 竹内孝夫, 和田 仁, 前田 弘, 黒石一夫, 鈴木史男, 滝沢照広, 多田直文, 低温工学・超伝導学会, 2.11
- 3) 20T 級大口径超伝導マグネットの試運転, 木吉 司, 井上廉, 伊藤喜久男, 竹内孝夫, 和田 仁, 前田 弘, 黒石一夫, 鈴木史男, 滝沢照広, 多田直文, 低温工学・超伝導学会, 3.11
- 4) 20T 級大口径超伝導マグネットによる20.3T の発生, 木吉司, 井上 廉, 伊藤喜久男, 竹内孝夫, 和田 仁, 前田弘, 黒石一夫, 鈴木史男, 滝沢照広, 多田直文, 森 英明, 低温工学・超伝導学会, 4.5
- 5) 20T 大口径超伝導マグネットによる高磁界コイル試験ー50mm ϕ のクリアボアに21.1T を発生ー, 木吉 司, 井上廉, 伊藤喜久男, 竹内孝夫, 押切光丈, 小菅通雄, 飯嶋安男, 前田 弘, 低温工学・超伝導学会, 5.5
- 6) Design of 20 T Class Superconducting Magnet with Large Bore, Kiyoshi, T., Inoue, K., Itoh, K., Takeuchi, T., Wada, H., Maeda, H., Nii, K., Kuroishi, K., Suzuki, F., Takizawa, T. and Tada, N., 11th Int'l Conf. Magnet Technology, Tsukuba, 1.5
- 7) Development of 20 T Class Superconducting Magnet with Large Bore, Kiyoshi, T., Inoue, K., Itoh, K., Takeuchi, T., Wada, H., Maeda, H., Kuroishi, K., Suzuki, F., Takizawa, T. and Tada, N., 12th Int'l Conf. Magnet Technology, 3.6
- 8) Generation of Magnetic Fields over 20 T Using a Newly Developed Superconducting Magnet System, Kiyoshi, T., Inoue, K., Itoh, K., Takeuchi, T., Wada, H., Maeda, H., Kuroishi, K., Suzuki, F., Takizawa, T., Tada, N. and Mori H., 1992 Applied Superconductivity Conference, 4.8
- 9) Operations of 20 T Superconducting Magnet with Large Bore, Kiyoshi, T., Inoue, K., Itoh, K., Takeuchi, T., Oshikiri, M., Kosuge, M., Iijima, Y. and Maeda, H., 13th Int'l Conf. Magnet Technology, 5.9
- 10) 21.1 Tesla Superconducting Magnet with 50 mm Clear Bore, Inoue, K., Oshikiri, M., Kiyoshi, T., Takeuchi, T., Itoh, K., Takehana, K., Kosuge, M., Iijima, Y. and Maeda, H., the International Symposium on Frontiers in High Magnetic Fields, 5.11
- 11) 21 T Superconducting Magnet System at TML, Kiyoshi, T., International Workshop on Advances in High Magnetic Fields, 7.2
- 12) Generation of Magnetic Fields over 21 T in a 61 mm Clear Bore Using Low Copper Ratio (Nb, Ti) 3Sn Conductors, Kiyoshi, T., Inoue, K., Kosuge, M. and Maeda, H., Fourteenth International Conference on Magnet Technology, 7.6

第4章

- 1) 80T 級ロングパルスマグネットシステムとマグネットの開

- 発, 浅野稔久, 井上廉, 木吉司, 和田仁, 前田弘, 国松俊弘, 横山勝久, 二宮紀彦, 低温工学会, 1.5.
- 2) 銅銀合金を用いた高磁場パルスマグネットの開発, 浅野稔久, 坂井義和, 井上廉, 押切光丈, 前田弘, 低温工学・超伝導学会, 5.5.
- 3) パルス磁場による極細多芯超伝導線材の I_c 測定, 押切光丈, 浅野稔久, 坂井義和, 井上廉, 前田弘, 低温工学・超伝導学会, 5.5.
- 4) High Field Long Pulsed Magnet Using Copper-Silver Conductor, Asano T., Sakai Y., Inoue K., Kido G., Maeda H., International Workshop on Advances in High Magnetic Fields, (Tsukuba), 7. 2.
- 5) Cu-Ag Wire Pulsed Magnets with and without Internal Reinforcements, Asano T., Sakai Y., Oshikiri M., Inoue K., Maeda H., Heremans G., Van Bockstal L., Li L. and Herlach F., 13th Int'l Conf. Magnet Technology, 5. 9.
- 6) Copper-silver wire coils for pulsed magnet, Asano T., Sakai Y., Inoue K., Oshikiri M., Maeda H., the International Symposium on Frontiers in High Magnetic Fields, 5. 11.
- 7) Development of wire wound pulsed magnet, Asano T., Sakai Y., Inoue K., Kido G., Maeda H., 4th International Symposium on Research in High Magnetic Fields, 6. 8.
- 8) High Field Long Pulsed Magnet Using Copper-Silver Conductor, Asano T., Sakai T., Kido G., Inoue K., Maeda H., International Workshop on Advances in High Magnetic Fields, 7. 2.
- 9) The TML 80 T Pulsed Magnet, Kido G., Asano T., International Workshop on Advances in High Magnetic Fields, 7. 2.
- 10) Measurement of far-infrared cyclotron resonance using pulsed high magnetic fields, Oshikiri M., Asano T., Takehana K., Kido G., International Workshop on Advances in High Magnetic Fields, 7. 2.
- 11) 65T-0.1s Pulsed Magnet with Cu-Ag Wire, Asano T., Sakai Y., Inoue K., Kido G., Maeda H., 14th International Conference on Magnet Technology, 7. 6.
- 9) YBa_2CuO_8 の異方的帯磁率, 清水禎, D. C. Jonston, 松本武彦, 山田有, 日本物理学会, 3.3
- 10) 単結晶 $Sm_{2-x}CuO_4$, $Gd_{2-x}CeCuO_4$ の輸送現象, 宇治進也, 清水禎, 青木晴善, 日本物理学会, 3.3
- 11) 単結晶 $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ の輸送現象, 宇治進也, 清水禎, 青木晴善, 日本物理学会, 3.3
- 12) Localization and Superconductivity in Single Crystals of $Sm_{2-x}Ce_xCuO_4$, S. Uji, T. Shimizu and H. Aoki, M2S-HTC 3. 7
- 13) Phase Transition in As-grown Single Crystals of $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$, S. Uji, T. Shimizu and H. Aoki, IWEPM 3. 8
- 14) Resistivity Maximum and Minimum in As-grown Single Crystals of $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$, S. Uji, T. Shimizu and H. Aoki, IWEM 3. 8
- 15) Heavy Cyclotron Mass in Ferromagnetic Substance UGe_2 , K. Satoh, S. W. YUn, I. Ukon, I. Umehara, Y. Onuki, S. Uji, T. Shimizu, I. Sakamoto, M. Hunt, P. MEEson, P. A. Probst and M. Springford, International Conference of Magnetism, 3. 8
- 16) MBE Growth of $CeSi_2$ Thin Films and Their Electrical Transport Properties, H. Aoki, M. Yata, Y. Isoda and S. Uji, International Conference of Magnetism, 3. 8
- 17) 重い電子系 UGe_2 のドハースファンアルフェン効果, 伊星遠, 梅原出, 大貫惇睦, 宇治進也, 清水禎, 青木晴善, 日本物理学会, 3.9
- 18) $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($Ln = Sm, Pr, Gd$) 単結晶の輸送現象, 宇治進也, 清水禎, 青木晴善, 日本物理学会, 3.9
- 19) $YBa_2Cu_3O_6$ の常磁性状態での NMR, 清水禎, 宇治進也, 青木晴善, 日本物理学会, 4.3
- 20) $LaRuSi_2$ と $CeRuSi_2$ のドハースファンアルフェン効果, アルベサルアリアンヌ恵子, 海老原孝雄, 梅原出, 佐藤一彦, 大貫惇睦, 宇治進也, 清水禎, 青木晴善, 日本物理学会, 4.3
- 21) YBCO 系の Cu-NMR, 清水禎, 宇治進也, 青木晴善, 日本物理学会, 4.9
- 22) High Quality Single Crystal Growth and Fermi Surface Properties of UGe_2 , S. W. Yun, K. Satoh, Y. Fujimaki, I. Umehara, Y. Oniki, S. Takayanagi, H. Aoki, S. Uji and T. Shimizu, SCEC, 4. 9
- 23) de Haas-van Alphen Oscillations in the Superconducting Mixed State of $2H-NbSe_2$ and Nb, Y. Onuki, I. Umehara, T. Ebihara, A. K. Albessard, K. Satoh, K. Takita, H. Aoki, S. Uji and T. Shimizu, SCEC, 4. 9
- 24) Itinerant 4f Electron In $CeRu_2Si_2$, A. K. Albessard, T. Ebihara, I. Umehara, K. Satoh, Y. Onuki, H. Aoki, S. Uji and T. Shimizu, SECE, 4. 9
- 25) Hc_2 近傍の Nb の dHvA 効果—超伝導状態での dHvA 効果に対するコメント, 青木晴善, 宇治進也, 清水禎, 大貫惇睦, 日本物理学会, 4.9
- 26) $CeRu_2Si_2$ のドハースファンアルフェン効果, 青木晴善, 宇治進也, 清水禎, アルベサルアリアンヌ恵子, 海老原孝雄, 梅原出, 佐藤一彦, 大貫惇睦, 日本物理学会, 4.9
- 27) Co/Cu, Co-Fe-Cu 人工格子膜の巨大磁気抵抗効果, 齊藤

第5章

- 1) Nd_2CuO_4 の物性, 宇治進也, 青木晴善, 松本武彦, 下田正彦, 日本物理学会, 64.4
- 2) $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の単結晶の物性, 宇治進也, 青木晴善, 日本物理学会, 64.10
- 3) 単結晶 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の輸送現象, 宇治進也, 青木晴善, 日本物理学会, 2.4
- 4) 高温超電導の NMR, 清水禎, 安岡弘志, 日本応用磁気学会, 2.6
- 5) Effect of Ce doping and Oxygen Deficiency in $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, 宇治進也, 青木晴善, International Conference on Low Temperature Physics 2. 8
- 6) 高温超伝導体の銅核の四重極相互作用, 清水禎, 日本物理学会, 2.10
- 7) YBCO 型絶縁体相の NMR, 清水禎, 宇治進也, 青木晴善, 吉村一良, 小菅興次, 日本物理学会, 3.3
- 8) Yb_xCu_4 ($X = In, Ag$) の高圧下での帯磁率, 清水禎, 松本武彦, 吉村一良, 日本物理学会, 3.3

- 好明, 猪又浩一郎, 宇治進也, 清水禎, 青木晴善, 日本物理学会, 4.9
- 28) (BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ の dHvA および SdH 信号の波形解析, 宇治進也, 清水禎, 青木晴善, 徳本円, 木下信盛, 田中康資, 安西弘行, S. J. Klepper, A. S. Perel, G. J. Athas, J. S. Brooks, 日本物理学会, 4.9
- 29) (BEDT-TTF)₂RbHg(SCN)₄ の dHvA および SdH 効果, 宇治進也, 清水禎, 青木晴善, 徳本円, 木下信盛, 田中康資, 木下タツエ, S. J. Klepper, A. S. Perel, G. J. Athas, C. C. Agosta, J. S. Brooks, 日本物理学会, 4.9
- 30) β'' -(BEDT-TTF)₂AuBr₂ の dHvA および SdH 効果, 宇治進也, 清水禎, 青木晴善, 徳本円, 木下信盛, 鶴川彰人, 日本物理学会, 4.9
- 31) Magnetic Relaxation in the Melt Processed YBa₂Cu₃O_{7- δ} , S. Nakebayashi, M. Tanaka, M. Hashimoto, S. Uji and H. Aoki, Fifth International Symposium on Superconductivity
- 32) (BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ の強磁場電子相 (II), 宇治進也, 青木晴善, 徳本円, 木下信盛, 田中康資, J. S. Brooks, 日本物理学会, 5.3
- 33) CeRu₂Si₂ のドハースファンアルフェン効果, アルベサールアリアンヌ恵子, 海老原孝雄, 梅原出, 佐藤一彦, 大貫惇睦, 宇治進也, 青木晴善, 日本物理学会, 5.3
- 34) dHvA Effect Study of Metamagnetic Transition in CeRu₂Si₂, H. Aoki, S. Uji, A. K. Albessard and Y. Onuki, APS March Meeting, 5.3
- 35) Fermi Surface and Magnetoresistance in β' -(BEDT-TTF)₂AuBr₂, S. Uji, H. Aoki, M. Tokumoto, A. Ugawa and K. Yakushi, LT20
- 36) Single Crystal Growth and Electrical Properties of CeRh₂ and CeIr₂, H. Sugawara, T. Yamazaki, J. Itoh, M. Takashita, T. Ebihara, K. Kimura, P. Svoboda, R. Settai, Y. Onuki, H. Aoki and S. Uji, International Conference of Strongly Correlated Electron systems '93
- 37) Change of the Fermi Surface at the Metamagnetic Transition in CeRu₂Si₂, Y. Onuki, A. K. Albessard, H. Aoki and S. Uji, International Conference of Strongly Correlated Electron systems '93
- 38) (BEDT-TTF)₂TlHg(SCN)₄ の低磁場 SdH, 宇治進也, 寺嶋太一, 青木晴善, 徳本円, 木下信盛, 田中康資, 木下タツエ, 日本物理学会, 5.9
- 39) β'' -(BEDT-TTF)₂AuBr₂ のフェルミ面と磁気抵抗, 宇治進也, 清水禎, 青木晴善, 徳本円, 木下信盛, 鶴川彰人, 葉師久弥, 日本物理学会, 5.9
- 40) CeRh₂ のドハースファンアルフェン効果 菅原仁, 山崎強, 伊藤純也, 高下雅弘, 海老原孝雄, 木村憲彰, パーベルスボボダ, 摂待力生, 大貫惇睦, 宇治進也, 青木晴善, 日本物理学会, 5.9
- 41) 高温超電導 YBaCu₃O_x 系の軌道帯磁率とスピン帯磁率, 清水禎, 青木晴善, 安岡弘志, 吉村一良, 日本物理学会, 5.10
- 42) 電場勾配の系統性, 清水禎, 日本物理学会, 5.10
- 43) Magnetic Breakdown and Fermisurface Nesting in the Organic Conductor (BEDT-TTF)₂TlHg(SCN)₄, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, M. Tokumoto, T. Kinoshita, N. Kinoshita, Y. Tanaka and H. Anzai, Frontiers of High Field, 5.11
- 44) Field Induced Transition of f Electron Nature in CeRu₂Si₂, H. Aoki, S. Uji, T. Terashima, M. Takashita and Y. Onuki, Frontiers of High Field, 5.11
- 45) Fermi Surface and Magnetoresistance in an Organic Metal β'' -(BEDT-TTF)₂AuBr₂, S. Uji, H. Aoki, M. Tokumoto, A. Ugawa, K. Yakushi, MRS Fall Meeting
- 46) Fermi Surface Study of an Organic Superconductor θ -(BEDT-TTF)₂I₃, M. Tamura, H. Kuroda, S. Uji, H. Aoki, M. Tokumoto, A. G. Swanson, J. S. Brooks, C. C. Agosta and T. Hannahs, MRS Fall Meeting
- 47) 金属の物性とフェルミ面—強い電子相関を有する物質を中心として, 青木晴善, 金属学会, 6.3
- 48) CeRu₂Si₂ の dHvA 効果 IV, 高下雅弘, 摂待力生, 大貫惇睦, 寺嶋太一, 宇治進也, 青木晴善, 前沢邦彦, 物理学会, 6.3
- 49) θ -(BEDT-TTF)₂I₃ における 3 次元的フェルミ面, 寺嶋太一, 宇治進也, 青木晴善, 田村雅史, 木下實, 徳本円, 物理学会, 6.3
- 50) (DMe-DCNQI)Cu 系のフェルミ面, 宇治進也, 寺嶋太一, 青木晴善, J. S. Brooks, 加藤礼三, 澤博, 青沼秀児, 田村雅史, 木下實, 物理学会, 6.3
- 51) Co/Cu, Fe/Cr 人工格子膜の巨大磁気抵抗効果の温度依存性, 斉藤好昭, 猪俣浩一郎, 宇治進也, 寺嶋太一, 青木晴善, 後藤敦, 安岡弘志, 物理学会, 6.3
- 52) θ -(BEDT-TTF)₂I₃ の角度依存磁気抵抗振動とマグネティックブレイクダウン, 寺嶋太一, 宇治進也, 青木晴善, 田村雅史, 木下實, 徳本円, 物理学会, 6.3
- 53) Copper NQR and NMR of the PrBa₂Cu₃O_{6+ δ} system, Y. Yoshimura, T. Shimizu and K. Kosuge, MMSHTS IV, 7.7
- 54) Reexamination of Angle Dependent Magnetoresistance Oscillation in θ -(BEDT-TTF)₂I₃, T. Terashima, S. Uji, H. Aoki, M. Tamura, M. Kinoshita, and M. Tokumoto, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
- 55) The Shubnikov-dHvA Oscillations and A Small Closed Orbit in θ -(BEDT-TTF)₂I₃, T. Terashima, S. Uji, H. Aoki, M. Tamura, M. Kinoshita, and M. Tokumoto, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
- 56) Fermi Surface and Cyclotron Mass in (DMe-DCNQI)₂Cu, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, R. Kato, H. Sawa, S. Aonuma, M. Tamura and M. Kinoshita, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
- 57) Fermi Surface Reconstruction in (BEDT-TTF)₂TlHg(SCN)₄, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, M. Tokumoto, T. Kinoshita, N. Kinoshita, Y. Tanaka and H. Anzai, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
- 58) dHvA Effect Study of CeRu₂Si₂, H. Aoki, M. Takashita, R. Settai, S. Uji, T. Terashima, K. Maezawa, Y. Onuki, international conference on Strongly Correlated Electron Systems
- 59) dHvA effect of Rare-Earth Intermetallic Compounds, R. Set-

- tai, T. Ebihara, M. Takashita, H. Sugawara, N. Kimura, K. Motoki, Y. Onuki, S. Uji, H. Aoki, International Conference on Magnetism
- 60) 重水素化 (DMe-DCNQI)₂Cu₄ の dHvA 効果, 宇治進也, 青木晴善, 寺嶋太一, 加藤礼三, 澤博, 青沼秀児, 田村雅史, 木下實, 日本物理学会, 6.9
 - 61) (BEDT-TTF)₂TIHg(SCN)₄ のフェルミ面の再構成, 宇治進也, 青木晴善, 寺嶋太一, 徳本圓, 木下信盛, 田中康資, 木下タツエ, 安西弘行, J. S. Brooks, 日本物理学会, 6.9
 - 62) CeRu₂Si₂ の dHvA 効果(V), 高下雅弘, 摂待力生, 大貫惇睦, 寺嶋太一, 宇治進也, 青木晴善, 前沢邦彦, 物理学会, 6.9
 - 63) メタ磁性転移とフェルミ面, 大貫惇睦, 青木晴善, 物理学会, 6.9
 - 64) CeSb の低磁場相における dHvA 効果, 摂待力生, 青木晴善, 高下雅弘寺嶋太一, 大貫惇睦, 後藤輝孝, 芳賀芳範, 権容聖, 鈴木孝, 物理学会, 6.9
 - 65) 強磁場の発生と利用, 青木晴善, つくばサイエンスフォーラム, 6.10
 - 66) dHvA 効果で見る強相関電子系のフェルミ面, 青木晴善, 強相関電子系セミナー 6.12
 - 67) Field Induced Phase Transition and Cyclotron Mass in the Two Dimensional Organic Conductor (BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, G. J. Athas, S. J. Klepper, C. C. Agosta, Int. Workshop Adv. High Magnetic Fields, AHMF, 7. 2.
 - 68) Rapid Oscillation in the Normal and SDW phases in the Organic Conductor (TMTSF)₂ClO₄, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, M. Tokumoto, S. Takasaki, J. Yamada, H. Anzai, Int. Workshop Adv. High Magnetic Fields, 7. 2.
 - 69) Spin Susceptibility and Low-lying excitations in the Haldane Compound Y₂BaNiO₅, T. Shimizu, P. C. Hammel, J. D. Thompson, D. E. Maclaughlin, Int. Workshop Adv. High Magnetic Fields, 7. 2.
 - 70) Metamagnetic Transition in the f Electron Systems Studied by the de Haas van Alphen Experiments, Y. Onuki, R. Settai and H. Aoki, Int. Workshop Adv. High Magnetic Fields, 7. 2.
 - 71) De Haas-van Alphen Effect in Upt₃, N. Kimura, R. Settai, Y. Onuki, K. Maesawa and H. Aoki, Int. Workshop Adv. High Magnetic Fields, 7. 2.
 - 72) De Haas-van Alphen Effect of CeSb in the Low field Phases, R. Settai, H. Aoki, M. Takashita, T. Terashima, Y. Onuki, T. goto, Y. Haga, T. Suzuki, Int. Workshop Adv. High Magnetic Fields, 7. 2.
 - 73) High Resolution magnets and Application to Fermi Surface Studies, H. Aoki, S. Uji, T. Terashima and T. Shimizu, Int. Workshop Adv. High Magnetic Fields, 7. 2.
 - 74) Waveshape Analysis of the dHvA oscillations in CeRu₂Si₂, M. Takashita, H. Aoki, H. Ikesawa, T. Terashima, S. Uji, K. Maesawa, R. Settai and Y. Onuki, Int. Workshop Adv. High Magnetic Fields, 7. 2.
 - 75) Fermisurfaces and Phase Transitions, H. Aoki, International Seminar on Superconducting State and Transport Phenomena in High Magnetic fields, 7. 2
- (誌 上)
- 第2章
- 1) Primary design of 40 tesla class hybrid magnet system, Inoue K., Takeuchi T., Kiyoshi T., Itoh K., Wada H., Maeda H., Nii K., Fujioka T., Sumiyoshi Y., Hanai S., Hamajima T., and Maeda H. Proc. 11th Int'l Conf. Magnet Technology, Tsukuba, Ed. T. Sekiguchi and S. Shimamoto, Elsevier Sci. Publishers LTD, (1989) 651.
 - 2) High-field superconducting properties of a 16 T class (Nb, Ti) 3Sn conductor by the tube process, Inoue K., Takeuchi T., Itoh K., Murase S., Shiraki H., Nakayama S., Fujioka T., Hanajima T., and Sumiyoshi Y. Proc. 11th Int'l Conf. Magnet Technology, Tsukuba, Ed. T. Sekiguchi and S. Shimamoto, Elsevier Sci. Publishers LTD, (1989) 932.
 - 3) Development project of high-field facilities at NRIM, Inoue K., Kiyoshi T., Asano T., Itoh K., Takeuchi T., Wada H., and Maeda H. Physica B, 164, (1990) 21.
 - 4) Development of 40 tesla class hybrid magnet system, Inoue K., Takeuchi T., Kiyoshi T., Itoh K., Wada H., Maeda H., Fujioka T., Murase S., Wachi Y., Hanai S., and Sasaki T. IEEE Trans. Mag., 28, (1992) 493.
 - 5) High-field facilities under development and construction in NRIM, Japan, Inoue K., Asano T., Kiyoshi T., Sakai Y., Takeuchi T., Itoh K., and Maeda H. Physica B, 177, (1992) 7.
 - 6) Present status of the high-field research center at the National Research Institute for Metals, Japan, Inoue K., Kiyoshi T., Asano T., Sakai Y., Takeuchi T., Itoh K., Oshikiri M., Wada H., and Maeda H. Advanced in Cryogenic Engineering, 39A, (1994) 419.
 - 7) High-strength and high-conductivity Cu-Ag alloy sheets : New promising conductor for high-field Bitter coils, Sakai Y., Inoue K., and Maeda H. IEEE Trans. Mag., 30, (1994) 2114.
 - 8) Strength of hycon 3 HPTM Be-Cu and other copper alloys from 20°C to 200°C, Weggel R. J., Ratka J. O., Spiegelberg W. D., and Sakai Y. IEEE Trans. Mag., 30, (1994) 2188.
 - 9) 40 tesla class hybrid magnet system, Inoue K., Takeuchi T., Kiyoshi T., Itoh K., Takehana K., Wada H., Maeda H., Fujioka T., Murase S., Wachi Y., Hanai S., Dozono Y., and Kojo T. Physica B, 201, (1994) 517.
 - 10) Test operation of superconductive part in 40 tesla class hybrid magnet system, Inoue K., Takeuchi T., Takehana K., Itoh K., Kiyoshi T., Maeda H., Fujioka T., Murase S., Wachi Y., Hanai S., Dozono Y., and Kojo T. Cryogenics, 341, (1994) 717.
 - 11) High field installations at the Tsukuba Magnet Laboratories of NRIM, Inoue K., Takeuchi T., Kiyoshi T., Asano T., Sakai Y., Itoh K., and Maeda H. Physica B, 211, (1995) 17.
 - 12) New high-strength, high-conductivity Cu-Ag alloy sheets, Sakai Y., Inoue K., and Maeda H. Acta Metall. Mater., 43, (1995) 1517.

- 13) Present status and future plan of the Tsukuba Magnet Laboratories, Maeda H., Inoue K., Kiyoshi T., Asano T., Sakai Y., Takeuchi T., Itoh K., and Kido G. to be published in Physica B, (1996).
 - 14) 40 tesla class hybrid magnet system, Inoue K., Kiyoshi T., Kosuge M., Itoh K., Takeuchi T., Maeda H., Hanai S., Tezuka M., Kojo T., Murase S., Dozono Y., and Matsutani K. to be published in Physica B, (1996).
 - 15) Development of (Nb, Ti) 3Sn and Nb-Ti conductors for 15 T superconducting magnet of 40 T class hybrid magnet, Murase S., Nakayama S., Wachi Y., Fujioka T., Hanai S., Aoki N., Ichihara M., Hakamada M., Noguchi K., Shiga N., Inoue K., Takeuchi T., Itoh K., Kiyoshi T., and Maeda H. to be published in Physica B, (1996).
 - 16) Refrigeration system for superfluid-cooled 21 T magnet and 40 T hybrid magnet at TML, Matsumoto F., Nagai H., Kiyoshi T., Sato A., Kawamura I., and Matsumoto K. to be published in Physica B, (1996).
 - 17) First test operation of 40 tesla class hybrid magnet system, Inoue K., Kiyoshi T., Kosuge M., Takeuchi T., Matsumoto F., Maeda H., Hanai S., Tezuka M., and Matsutani K. to be published in IEEE Trans. Magn., (1996).
 - 18) Development of superconductor and magnet design of 40 T class hybrid magnet, Hanai S., Inagaki J., Inoue K., Itoh K., Kiyoshi T., Maeda H., Miyase T., Murase S., Nakayama S., Sato S., Takahashi N., Takeuchi T., Tezuka M., and Wada H. to be published in IEEE Trans. Magn., (1996).
 - 19) Power Supply and Control System for 40T Class Hybrid Magnet, Tezuka M., Hanai S., Inoue K., Itoh K., Kiyoshi T., Kojo T., Maeda H., Naito M., Takeuchi T., Toyoda E., and Wada H. to be published in IEEE Trans. Magn., (1996).
 - 20) 超強磁界, 井上廉, 白石記念講座 (1989) 69.
 - 21) 金属材料技術研究所における高磁界マグネット群の開発, 木吉司, 井上廉, 前田弘, 日本金属学会会報, 32 (1993) 6.
 - 22) 金材研強磁場ステーションにおける高磁界マグネットの開発状況, 木吉司, 井上廉, 前田弘, NSMF NEWS, 37, (1993) 126.
 - 23) 強磁場マグネットの開発, 木吉司, 浅野稔久, 井上廉, 前田弘, 和田仁, 応用物理, 64, (1995) 364.
 - 24) 定常強磁場発生装置; ハイブリッドマグネット, 井上廉, 低温工学, 30, (1995) 318.
- 第3章
- 1) 20T 大口径超電導マグネットの開発(I)ーコイル設計ー, 木吉司, 井上廉, 伊藤喜久男, 竹内孝夫, 和田仁, 前田弘, 黒石一夫, 滝沢照広, 鈴木史男, 多田直文, 低温工学, 28 (1993) 253.
 - 2) 20T 大口径超電導マグネットの開発(II)ー冷却系設計ー, 木吉司, 井上廉, 伊藤喜久男, 竹内孝夫, 和田仁, 前田弘, 黒石一夫, 滝沢照広, 鈴木史男, 森英明, 低温工学, 28 (1993) 260.
 - 3) 20T 大口径超電導マグネットの開発(III)ー励磁試験ー, 木吉司, 井上廉, 伊藤喜久男, 竹内孝夫, 小菅通雄, 飯嶋安男, 黒石一夫, 滝沢照広, 鈴木史男, 伊藤義見, 低温工学, 28 (1993) 268.
 - 4) Design of 20 T Class Superconducting Magnet with Large Bore, Kiyoshi, T., Inoue, K., Itoh, K., Takeuchi, T., Wada, H., Maeda, H., Nii, K., Kuroishi, K., Suzuki, F., Takizawa, T. and Tada, N., Proc. 11th Int'l Conf. Magnet Technology, Tsukuba, Ed. Sekiguchi, T. and Shimamoto, S., Elsevier Sci. Publishers LTD, (1989) 1330.
 - 5) Development of 20 T Class Superconducting Magnet with Large Bore, Kiyoshi, T., Inoue, K., Itoh, K., Takeuchi, T., Wada, H., Maeda, H., Kuroishi, K., Suzuki, F., Takizawa, T. and Tada, N., IEEE Trans. Mag., 28 (1992) 497.
 - 6) Generation of Magnetic Fields over 20 T Using a Newly Developed Superconducting Magnet System, Kiyoshi, T., Inoue, K., Itoh, K., Takeuchi, T., Wada, H., Maeda, H., Kuroishi, K., Suzuki, F., Takizawa, T., Tada, N. and Mori, H., IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 3 (1993) 78.
 - 7) Operation of a 20-T Superconducting Magnet with a Large Bore, Kiyoshi, T., Inoue, K., Itoh, K., Takeuchi, T., Oshikiri, M., Kosuge, M., Iijima, Y. and Maeda, H., IEEE Trans. Mag., 30 (1994) 2110.
 - 8) 21.1 Tesla Superconducting Magnet with 50 mm Clear Bore, Oshikiri, M., Inoue, K., Kiyoshi, T., Takeuchi, T., Itoh, K., Takehana, K., Kosuge, M., Iijima, Y. and Maeda, H., Physica B, 201 (1994) 521.
 - 9) 21 T Superconducting Magnet System at TML, Kiyoshi, T., Kosuge, M., Inoue, K. and Maeda, H., to be published in Physica B.
 - 10) Refrigeration System for Superfluid-cooled 21T Magnet and 40T Hybrid Magnet at TML, Matsumoto, F., Nagai, H., Kiyoshi, T., Sato, A., Kawamura, I. and Matsumoto, K., to be published in Physica B.
 - 11) Generation of Magnetic Fields over 21 T in a 61 mm Clear Bore Using Low Copper Ratio (Nb, Ti)₃Sn Conductors, Kiyoshi, T., Inoue, K., Kosuge, M. and Maeda, H., to be published in IEEE Trans. Magn.
- 第4章
- 1) 坂井義和, 井上廉, 浅野稔久, 前田弘: 高強度・高導電性 Cu-Ag 合金の開発. 日本金属学会誌55 (1991). 138.
 - 2) Development of high-strength, high-conductivity Cu-Ag alloys for high-field pulsed magnet use, Sakai Y., Inoue K., Asano T., Wada H. and Maeda H., Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2965.
 - 3) High-field pulsed magnet wound of Cu-Ag alloy wire, Asano T., Sakai Y., Oshikiri M., Inoue K., Maeda H., Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1027.
 - 4) Copper-silver wire coils for pulsed magnet, Asano T., Sakai Y., Inoue K., Oshikiri M., Maeda H., Physica B 201 (1994) 556.
 - 5) Cu-Ag Wire Pulsed Magnets with and without Internal Reinforcements, Asano T., Sakai Y., Oshikiri M., Inoue K., Maeda H., Heremans G., Van Bockstal L., Li L. and Herlach F., IEEE Trans. Magn. 30 (1994) 2106.

- 6) Development of wire wound pulsed magnet, Asano T., Sakai Y., Inoue K., Kido G., Maeda H., Physica **B211** (1995) 46.
 - 7) 65T-0.1s Pulsed Magnet with Cu-Ag Wire, Asano T., Sakai Y., Inoue K., Kido G., Maeda H., to be published in IEEE Trans. Magn.
 - 8) Measurement of far-infrared cyclotron resonance using pulsed high magnetic fields, Oshikiri M., Asano T., Takehana K., Kido G., to be published in IEEE Trans. Magn.
- 第5章
- 1) Transport and Magnetic Properties of Nd-Ce-Cu-Oxides, S. Uji, H. Aoki and T. Matsumoto, Jap. J. Appl. Phys. **28** (1989), L563
 - 2) Valence State of Cu in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ system, S. Uji, M. Shimoda and H. Aoki, Jap. J. Appl. Phys. **28** (1989), 1804
 - 3) Effect of Ce doping and Oxygen Deficiency in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, Uji and H. Aoki, Physica B **165&166** (1990), 1537
 - 4) Fermi Surface of NbO_2 , H. Aoki, Y. Asada, T. Hatano, K. Oga-
wa, Y. Yanase and M. Koiwa, J. Low Temp. Phys. **81** (1990), 19
 - 5) Localization and Superconductivity in Single Crystals of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, S. Uji, T. Shimizu and H. Aoki, Physica C **185** (1991), 1309
 - 6) Phase Transition in As-grown Single Crystals of $\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, S. Uji, T. Shimizu and H. Aoki, IWEM Proceedings (1992), 399
 - 7) Resistivity Maximum and Minimum in As-grown Single Crystals of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, S. Uji, T. Shimizu and H. Aoki, IWEM Proceedings (1992), 395
 - 8) De Haas-van Alphen Effect in UGe_2 , K. Sato, Sung Wong Yun, I. Umehara, Y. Onuki, S. Uji, T. Shimizu, H. Aoki, J., Phys. Soc. Jpn. **61** (1992), 1827
 - 9) 精密マグネットシステムとその応用, 青木晴善, 宇治進也, 清水禎, 低温工学 27巻 (1992), 21
 - 10) Heavy Cyclotron Mass in Ferromagnetic Substance UGe_2 , K. Satoh, S. W. Yun, I. Ukon, I. Umehara, Y. Onuki, H. Aoki, S. Uji, T. Shimizu, I. Sakamoto, M. Hunt, P. Meeson, P. A. Probst and M. Springford, J. Mag. Mater. **104-107** (1992), 39
 - 11) dHvA Effect of Nb in Low fields down to H_{c2} -Comment on the dHvA Effect in the Superconducting Mixed State, H. Aoki, S. Uji, T. Shimizu and Y. Onuki, Physica C **198** (1992), 323
 - 12) Novel Interplay of Fermiology and Magnetism in a Low Dimensional Organic Conductor, J. Brooks, C. C. Gosta, S. J. Klepper, M. Tokumoto, N. Kinoshita, H. Anzai, S. Uji, H. Aoki, A. S. Perel, C. J. Atlas, D. A. Home, Phys. Rev. Lett. **69** (1992), 156
 - 13) Fermi Surface and Magnetic Properties of Low Dimensional Organic Conductors, J. Brooks, S. J. Klepper, C. c. Agosta, M. Tokumoto, N. Kinoshita, Y. Tanaka, S. Uji, H. Aoki, A. S. Perel, C. J. Atlas, X. Chen, D. A. Howe, and H. Anzai, Proceedings of Yamada Conference 17, (1992)
 - 14) Effect of Ce Substitution and Reduction on Conduction in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, Single Crystals, S. Uji and H. Aoki, Physica C **199** (1992), 231
 - 15) Observation of Heavy Electrons in CeRu_2Si_2 via the dHvA Effect, H. Aoki, S. Uji, A. K. Albessard and Y. Onuki, J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992), 3457
 - 16) High Quality Single Crystal Growth and Fermi Surface Properties of UGe_2 , S. W. Yun, K. Satoh, Y. Fujimaki, I. Umehara, Y. Oniki, S. Takayanagi, H. Aoki, S. Uji and T. Shimizu, Physica B **186-188** (1993), 129
 - 17) de Haas-van Alphen Oscillations in the Superconducting Mixed State of 2H-NbSe_2 and Nb, Y. Onuki, I. Umehara, T. Ebihara, A. K. Albessard, K. Satoh, K. Takita, H. Aoki, S. Uji and T. Shimizu, Physica B **186-188** (1993), 147
 - 18) Itinerant 4f Electron In CeRu_2Si_2 , A. K. Albessard, T. Ebihara, I. Umehara, K. Satoh, Y. Onuki, H. Aoki, S. Uji and T. Shimizu, Physica B, **186-188** (1993), 1052
 - 19) Magnetic Relaxation in the Melt Processed $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Crystals, S. Takebayashi, M. Tanaka, M. Hashimoto, S. Uji, and H. Aoki, Proc. of Fifth International Symposium on Superconductivity ISS '92 (April, 1992, Kobe, Japan)
 - 20) On the Electric Field Gradient at Copper Nuclei in Oxides, T. Shimizu, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993), 772
 - 21) Ionic Model of Some Aspects of Cu NQR Spectra in Superconducting Oxides, T. Shimizu, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993), 779
 - 22) Flux Creep by Quantum Tunneling in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, S. Uji, H. Aoki, S. Takebayashi, M. Tanaka and M. Hashimoto, Physica C **207** (1993), 112
 - 23) De Haas-van Alphen Studies of YbAs above and below Neel Temperature, N. Takeda, K. Tanaka, A. Kagawa, A. Oyama-da, N. Sato, S. Sakatsune, H. Aoki, T. Suzuki and T. Komatsu-bar, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993), 2098
 - 24) Tunnel Diode Oscillator Application to High Sensitivity de Haas-vanAlphen and Superconducting Critical Field Studies of Anisotropic Organic Conductors, G. J. Athas, J. S. Brooks, S. J. Klepper, S. Uji, and M. Tokumoto, Rev. Sci. Instrum. **64** (1993), 3248.
 - 25) dHvA effect Study of Metamagnetic Transition in CeRu_2Si_2 , H. Aoki, S. Uji, A. K. Albessard and Y. Onuki, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993), 2098
 - 26) Orbital and Spin Susceptibilities of the Pyramidal Cu(2) Sites in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ System, T. Shimizu, H. Aoki, H. Yasuoka, T. Tsuda, Y. Ueda, K. Yoshimura and K. Kosuge, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993), 3710
 - 27) 高温超伝導物質 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系の軌道帯磁率とスピン帯磁率, 清水禎, 安岡弘志, 固体物理 10月号 1993
 - 28) Transition of f Electron Nature from Itinerant to Localized-Metamagnetic Transition in Studied via the dHvA Effect, H. Aoki, S. Uji, A. K. Albessard and Y. Onuki, Phys. Rev. Lett. **27** (1993), 2110
 - 29) Fermi Surface and Magnetoresistance in β' - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{AuBr}_2$, S. Uji, H. Aoki, M. Tokumoto, A. Ugawa and K. Yakushi, Physica B **194-196** (1994), 13047

- 30) Magnetic Breakdown in the Organic Conductor (BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄, S. Uji, H. Aoki, J. S. Brooks, A. S. Perel, G. J. Athas, S. J. Klepper, C. C. Agosta, and D. A. Howe, Solid State Communi. 88 (1993), 683
 - 31) de Haas-van Alphen Effect of Stage-I CdCl₂ Intercalated Graphite, W. R. Datars, P. K. Umat, H. Aoki and S. Uji, Phys. Rev. B 48 (1993), 18174
 - 32) Analysis of de Haas-van Alphen Oscillations and Band Structure of an Organic Superconductor, θ -(BEDT-TTF)₂I₃, M. Tamura, H. Kuroda, S. Uji, H. Aoki, M. Tokumoto, A. G. Swanson and J. S. Brooks, J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994), 615
 - 33) Fermi Surface Nesting in the Organic Conductor (BEDT-TTF)₂TIHg (SCN)₄, S. Uji, H. Aoki, M. Tokumoto, T. Kinoshita, Y. Tanaka and H. Anzai, Phys. Rev. B 49 (1994), 732
 - 34) Single Crystal Growth and Electrical Properties of CeRh₂ and CeIr₂, H. Sugawara, T. Yamazaki, J. Itoh, M. Takashita, T. Ebihara, K. Kimura, P. Svoboda, R. Settai, Y. Onuki, H. Aoki and S. Uji, Physica B 199&200 (1994), 5701
 - 35) Change of the Fermi Surface at the Metamagnetic Transition in CeRu₂Si₂, Y. Onuki, A. K. Albessard, H. Aoki and S. Uji, Physica B 199&200 (1994), 665
 - 36) Fermi Surface and Magnetoresistance in an Organic Metal, β'' -(BEDT-TTF)₂AuBr₂, S. Uji, H. Aoki, M. Tokumoto, A. Ugawa, K. Yakushi, Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings, 328 (1994), 337
 - 37) Fermi Surface Study of an Organic Superconductor θ -(BEDT-TTF)₂I₃, M. Tamura, H. Kuroda, S. Uji, H. Aoki, M. Tokumoto, A. G. Swanson, J. S. Brooks, C. C. Agosta and T. Hannahs, Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings, 328 (1994), 331
 - 38) Magnetic Breakdown and Fermi Surface Nesting in the Organic Conductor, (BEDT-TTF)₂TIHg (SCN)₄, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, M. Tokumoto, T. Kinoshita, N. Kinoshita, Y. Tanaka and H. Anzai, Physica B 201 (1994), 479
 - 39) Field Induced Transition of f Electron Nature in CeRu₂Si₂, H. Aoki, S. Uji, T. Terashima, M. Takashita and Y. Onuki, Physica B 201 (1994), 231
 - 40) 酸化物高温超伝導体における YBa₂Cu₃O_{7- δ} フラックスの量子トンネル, 宇治進也, まてりあ, 33 (1994) 395
 - 41) ついに見つけたフェルミ面, 宇治進也, バリテイ, 9 (1994) 40
 - 42) Coexistence of One- and Three-Dimensional Fermi Surfaces and Heavy Cyclotron Mass in the Molecular Conductor (DMe-DCNQI)₂Cu, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, R. Kato, H. Sawa, S. Aonuma, M. Tamura, and M. Kinoshita, Phys. Rev. B 50 (1994) 15597.
 - 43) Temperature Dependence of the Giant Magnetoresistance in Co/Cu and Fe/Cr Superlattice, Y. Saito, K. Inomata, S. Uji, T. Terashima and H. Aoki, J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994), 1263
 - 44) Single Crystal Growth and Electrical Properties of CeRh₂ and CeIr₂, H. Sugawara, T. Yamazaki, J. Itoh, M. Takashita, T. Ebihara, N. Kimura, P. Svoboda, R. Settai, Y. Onuki, H. Sato, S. Uji and H. Aoki, J. Phys. Soc. Jpn 63 (1994), 1502
 - 45) Three Dimensional Fermi Surface in θ -(BEDT-TTF)₂I₃, T. Terashima, S. Uji, H. Aoki, M. Tamura, M. Kinoshita And M. Tokumoto, Solid State Communi. 91 (1994), 595.
 - 46) Fermi Surface Reconstruction in the Organic Conductor (BEDT-TTF)₂TIHg (SCN)₄, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, M. Tokumoto, T. Kinoshita, N. Kinoshita, Y. Tanaka and H. Anzai, J. Phys. : Condensed Matter 6 (1994), L539
 - 47) Reexamination of Angle Dependent Magnetoresistance Oscillation in θ (BEDT-TTF)₂I₃, T. Terashima, S. Uji, H. Aoki, M. Tamura, M. Kinoshita, and M. Tokumoto, Synthetic Metals 70 (1995), 845
 - 48) The Shubnikov-dHvA Oscillations and A Small Closed Orbit in θ (BEDT-TTF)₂I₃, T. Terashima, S. Uji, H. Aoki, M. Tamura, M. Kinoshita, and M. Tokumoto, Synthetic Metals 70 (1995), 847
 - 49) Fermi Surface and Cyclotron Mass in (DMe-DCNQI)₂Cu, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, R. Kato, H. Sawa, S. Aonuma, M. Tamura and M. Kinoshita, Synthetic Metals 75 (1995), 1075
 - 50) Fermi Surface Reconstruction in (BEDT-TTF)₂TIHg (SCN)₄, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, M. Tokumoto, T. Kinoshita, N. Kinoshita, Y. Tanaka and H. Anzai, Synthetic Metals 75 (1995), 807
 - 51) Anisotropic H_{c2}, Shubnikov de Haas, and angular dependent magnetoresistance in the organic superconductor a-(BEDT-TTF)₂MHg (SCN)₄, J. S. Brooks, S. Uji, H. Aoki, T. Terashima, M. Tokumoto, N. Kinoshita, Y. Tanaka and H. Anzai, Synthetic Metals 70 (1995), 839
 - 52) 重い電子系物質と有機導体のフェルミ面の研究から—フェルミ面と相転移, 青木晴善, まてりあ 34 (1995) 203
 - 53) dHvA Effect Study of CeRu₂Si₂, H. Aoki, M. Takashita, R. Settai, S. Uji, T. Terashima, K. Maezawa, Y. Onuki, Physica B 206&207 (1995), 26
 - 54) dHvA effect of Rare-Earth Intermetallic Compounds, R. Settai, T. Ebihara, M. Takashita, H. Sugawara, N. Kimura, K. Motoki, Y. Onuki, S. Uji, H. Aoki, J. Mag. Magne. Mater. 140-144 (1995), 1153
 - 55) Copper NQR and NMR of the PrBa₂Cu₃O_{6+ δ} System, Y. Yoshimura, T. Shimizu and K. Kosuge, Physica C 235-240 (1995) 1701
 - 56) Magnon Excitation Contribution to the interface Magnetization in Co/Cu, Superlattices, Y. Saito, K. Inomata, A. Goto, H. Yasuoka, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, Phys. Rev. B 51 (1995), 3930
- (特 許)
- 1) 超電導装置用クライオスタット, 井上 廉, 木吉 司, 森英明, 尾形久直, 鈴木史男, 特願 01-217463

化学反応法等による新超伝導材料の製造に関する研究

総合研究

第1研究グループ

和田 仁^{*1}，湯山道也^{*2}，伊藤喜久男^{*2}，黒田恒生^{*2}，福富勝夫

反応制御研究部

海江田義也

昭和63年度～平成6年度

要 約

急熱・急冷処理が可能な，YAG レーザーをベースとした超伝導体製造装置を開発した。この装置と，化学反応法等による原料製造を組み合わせ，超伝導体の直接生成を試みた。その結果，Nb 系超伝導材料では，レーザーの単純照射により超伝導相を直接生成させることに成功した。また，Bi 系酸化物超伝導体においては，原料（非超伝導体）から2212相を直接生成させるとともに，超伝導体（2223相）にレーザー照射を行うことにより，Jc 特性が向上することも明らかにした。さらに，Y 系酸化物超伝導体では，現在ピンニングセンターとしてももっとも注目されている，211相を機械的手法によらず生成させることに成功した。いずれの場合も，試料照射中に基板等への加熱・冷却は行わなかった。照射条件を最適化することによりさらに特性の向上が期待できると思われる。また，本方法のような超伝導体の直接製造法は，電子デバイスや薄膜製造等の分野における，新しい超伝導体製造方法の一つとなる可能性がある。

1. 緒 言

超伝導材料は実用化が進むと，強電・弱電のきわめて広い分野の発展に寄与し，技術革新をもたらすものとして期待されている。特に高温超伝導材料は，安価な液体窒素中での使用が可能であるため，世界的な規模で研究が行われている。そのなかで，実用上重要な特性である臨界電流密度（Jc）は，作製方法に大きく依存し，これまでにJc 特性向上に関する多くの手法が検討されてきた。例えば，Bi 系2223組成の超伝導材料では，シース材の改良¹⁾や中間プレス²⁾等による化学量論組成に近い超伝導相の生成や超伝導組織の配向性の改善，また，2212組成では中性子やイオン照射によるピンニングセンターの導入³⁾あるいは，熱処理条件の改善⁴⁾⁵⁾により，さらに，Y 系では熔融凝固法によるピンニングセンターの微細分散によるJc の向上が報告されている^{6)~9)}。

しかし，これらの報告はバルク材や線材に関する実用的なものが多く，超伝導デバイスの製造等に使われる薄膜状試料に対しては，十分な検討がなされていなかった。我々は，薄膜状超伝導材料の新たな作製方法としてレーザーに着目した。レーザーは高エネルギー密度ビームによる，

急熱急冷効果により，容易に熱的非平衡状態を実現することができる。レーザー利用による超伝導体の製造技術としては，CVD 法や単結晶育成あるいは各種蒸着法の薄膜生成技術に利用されている^{10)~12)}。蒸着法の場合，レーザーはターゲットを加熱するための熱源として利用され，高温のクラスターが反応容器内にセットされた基板上に，エピタキシャルに成長し配向性の高い膜が形成される。しかし，as-grown では超伝導特性のよいものは得られないことから，後熱処理を必要とする¹⁰⁾¹¹⁾ばかりでなく，生成中における基板温度や雰囲気条件等の精密な制御が必要となる¹²⁾。そのため，装置は複雑かつ大規模となり，最適生成条件の設定が困難になる等の欠点がある。

本研究では，化学反応法等を利用して前駆体（非超伝導体）を作成し，この前駆体にレーザーを照射することにより，薄膜状の超伝導体を直接生成させる製造技術について検討した。また，レーザー照射による超伝導体の特性改善についての検討も行った。試料前駆体の製造方法としては，スピンコート法，スクリーンプリント法および塗布法を採用し，金属系および酸化物系超伝導材料について，レーザー照射による薄膜状超伝導体の製造技術を検討した。

2. 実験方法

2. 1. レーザー照射装置

図1に今回開発した超伝導材料照射装置のブロックダイ

^{*1} 現在：企画室

^{*2} 現在：強磁場ステーション

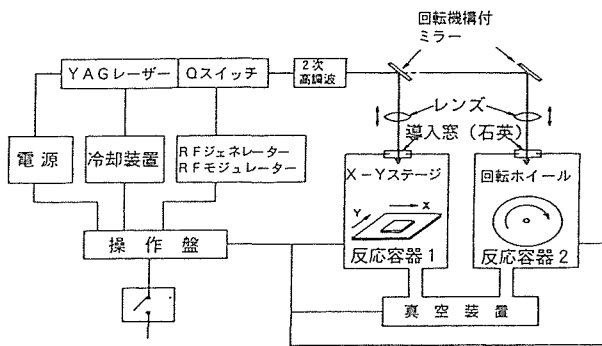


図1 YAG レーザー照射装置ブロックダイアグラム

表1 YAG レーザーの仕様

波 長 (μm)	レーザー ビームモード	出 力 (W)	Q スイッチ (KHz)	ビーム径 (μm)
0.53/1.06	TEM ₀₀	~15	~40	30~
1.06	マルチ型	~100		30~

表2 反応容器の仕様

反応容器 1	容 積 真空度 試料台 移動速度	~30L 10^{-6}Torr 50mm×50mm 25 μm ~250mm/s
反応容器 2	容 積 真空度 ホイール直径 回転速度	~40L 10^{-6}Torr 30cm 0.1~10rpm

アグラムを、表1及び表2にレーザーと反応容器の仕様を示す。使用したレーザーは、波長1.06 μm のNd:YAGレーザーであり、連続及びパルス発振が可能である。パルス発振ではQスイッチにより瞬間的にピーク値の高いジャイアントパルス発振も可能であり、点状あるいは面状に超伝導相を生成するには最適であるが、今回の実験では、超伝導体を線状に直接生成すること、および膜状試料にマスクを使わずパターンニングを行うことを目的としたため、連続発振を採用することにした。連続発振ではビームは一定条件で途切れることなく試料に照射され、その時の熱影響部はレーザーの照射スポットに沿って一定の方向に収束するばかりでなく、冷却時の熱拡散も同様に一定の方向に向くことにより、結晶方位をそろえる効果が期待できる。このような連続発振のレーザービームは、図1に示す通り複数のレンズとミラー切り換えにより、X-Yステージあるいは回転ホイールがセットされた反応容器に導入される。反応容器内は気密構造になっており、様々な雰囲気と圧力

(真空を含む)を設定することができる¹³⁾。本研究では、レーザー最大出力100Wまでのマルチモード連続波を、ビームスポット径34~838 μm の範囲で使用した。レーザー出力は、装置に取り付けられたパワーメーターにより、毎回校正を行った。また、反応容器としては主としてX-Yステージ側を使用した。レーザー照射は、試料を搭載したX-Yステージを試料長手方向に移動して行い、試料表面に直線状の照射パターンを得た。X-Yステージの移動速度は0.025mm/s~250mm/sの範囲であった。

2. 2. 超伝導特性の測定方法

照射した試料の臨界温度(T_c)特性は、4端子抵抗法により測定した。試料電流は100 μA ~100mAとし、液体ヘリウムに浸漬後、引き上げ法により温度を徐々に上昇させたときの電圧変化を測定した。このとき、電圧が初めて現れた温度を T_c ゼロ、超伝導遷移が終了する温度を T_c オンセットと定義した。臨界電流(I_c)、臨界電流密度(J_c)特性も4端子抵抗法により測定した。 T_c および I_c ともに電圧間端子距離は5mm、また、 I_c の定義は5 $\mu\text{V}/\text{cm}$ とした。超伝導相の組織観察、構造解析、組成分析は、それぞれSEM, XRD, EDX装置を用い、試料の表面あるいは断面を観察した。また、金属系超伝導体に関しては、一部Auger測定も実施した。

3. 金属系超伝導材料

3. 1. 試料作製方法

最終目的生成物は、Nbを主原料としたNb₃Al, NbCN, NbCとした。基板材料に使用したNbの寸法は、幅5mm、長さ30mm、厚さ約0.2mmであった。照射用試料は、Nb₃Alの場合、Nb基板上にマグネトロンスパッタリング法を利用して、Alを5~10 μm 、さらにレーザーエネルギーの吸収効率を上げるため、Cを5 μm 積層して作製し、また、NbC, NbCNでは、Nb基板上にCのみを5 μm 積層して作製した。図2にそれぞれの断面図を示す。レーザー

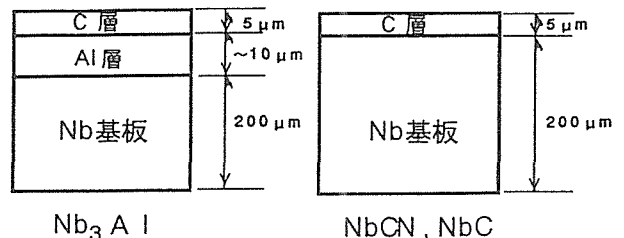


図2 金属系材料の試料構成図

の照射は、出力10~60W、ビーム径約34~838 μm とし、Nb₃AlとNbCは76Torrまたは760TorrのArガス雰囲気、あるいは $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 以下の真空中、NbCNでは76Torrまたは760TorrのN₂ガス雰囲気とした。また、照射中のX-Yステージの移動速度は0.025~10mm/sであった。

3. 2. 実験結果

3. 2. 1. 臨界温度

図3にNb₃Al (図3a), NbCN (図3b), NbC (図3c)のT_c測定結果を示す。縦軸は室温での抵抗値で規格化した試料抵抗を、横軸は測定温度を示す。図中の数字は、X-Yステージの移動速度を表し、単位はmm/sである。

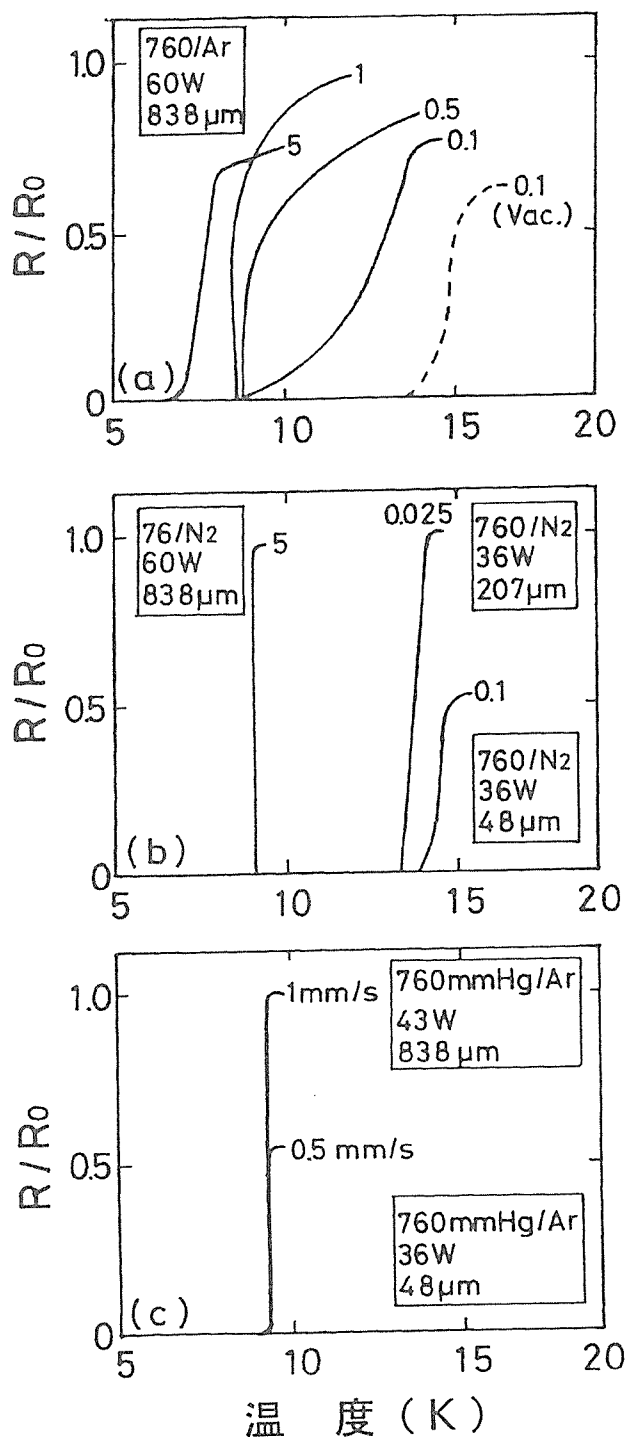


図3 金属系試料の臨界温度測定結果

(a) Nb₃Al (b) NbCN (c) NbC

Nb₃Alの場合、Ar雰囲気中(760Torr)ではT_cオンセットで最高14Kが、レーザー出力=60W、ビーム径=838μm、試料移動速度=0.1mm/sの照射条件下で得られたが、質の良い相が少ないか組成ずれや超伝導相組織のつながりが悪い(部分的に生成している)ために、得られた遷移曲線はブロードであり、T_cゼロはNb基板自体の臨界温度(9.2K)に近かった。しかし、レーザー照射条件は同じで、雰囲気を5×10⁻⁵Torrの真空中(Vac.)に変えてみると、図に示す通りT_cオンセットで16K、T_cゼロでも約14Kのシャープな遷移曲線が得られた。このT_c値はNbチューブ法¹⁴⁾や直接通電法¹⁵⁾により作製された線材での値よりも若干低いが、試料への直接照射という簡便な方法だけで良質の超伝導相が得られたことは評価できる。

NbCNでは、レーザー出力=36W、ビーム径=48μm、移動速度=0.1mm/s、N₂雰囲気(760Torr)の照射条件による試料で、T_cオンセット約16Kが得られ、その遷移曲線もシャープであった。本製造法により得られたT_c値は、Robertsの表¹⁶⁾によるNbCNのT_c最高値17.9Kに近い値となり、T_c特性からみる限り、質の良い超伝導相が得られたことになる。

NbCの場合、T_cとして約9.3Kを得たが、これは、基板材料のNbの臨界温度と同程度であった。Robertsの表¹⁶⁾によると、NbCは最高11K、Nb₂Cで9.1KのT_cを示すとしている。今回得られたNbC化合物は、化学量論組成からはずれ、Nb₂Cに近いNb炭化物が生成した可能性がある。このようにNbCでは、Nb₃AlやNbCNの結果と異なり、目的の化合物を生成することは出来なかった。

3. 2. 2. 臨界電流

図4にNb₃AlとNbCN試料の磁場中におけるI_c測定結果を示す。測定温度は4.2Kである。レーザー照射条件は、

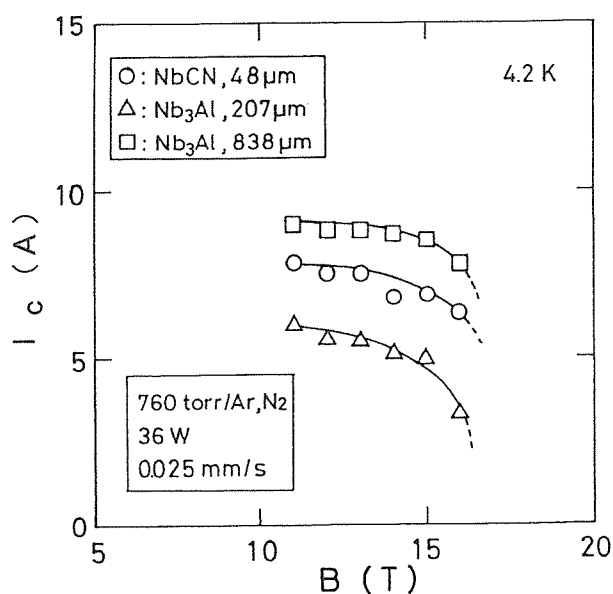


図4 金属系試料の臨界電流測定結果

出力=36W, 移動速度=0.025mm/s, 760Torr の Ar あるいは N_2 雰囲気中であった。Jc は, ビーム径が207 μm の Nb_3Al で最高値が得られ, 10T の磁場中で 3.6×10^5 (A/cm²), 15T では 2.2×10^5 (A/cm²) であった。この値は実用レベルと比較するとやや低いが, 最適条件でのレーザー照射ではないので, 作製条件をさらに検討することにより向上が期待できるであろう。

3. 2. 3. 結晶組織

写真1に得られた Nb_3Al 試料の破面の SEM 像を示す。試料の照射条件は, 出力=36W, ビーム径=207 μm , 移動速度=0.025mm/s, Ar ガス雰囲気中で圧力=760Torr であった。Nb 基板とスパッタした Al 層の間に厚さ約10 μm 程度の Nb_3Al 化合物層が観察され (EDX 分析結果による), その粒径は5 μm 程度であった。さらに高倍率にしてみると [写真1(b)], 5 μm の粒内にさらに細かい粒の存在が認められた。また, NbCN は, Auger 分析の結果からは, 超伝導相の存在が示唆されたが, XRD, EDX あるいは SEM で, 具体的に超伝導相を確認することはできなかった。

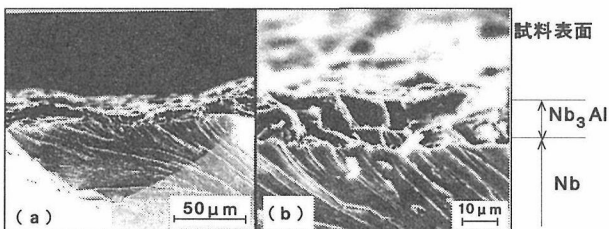


写真1 Nb_3Al の SEM 像
(a) 低倍率 (b) 高倍率

3. 3. 考 察

Nb_3Al は, 優れた高磁界特性と耐ひずみ特性を持っており, Nb_3Sn に代わる超伝導材料として, 現在特に注目されている。しかし, Nb-Al の2元系状態図によると, 化学量論組成にある A15相は高温 (約2000℃以上) でのみ安定であり, 低温になると Nb に富んだ A15相と σ 相に分解する。従って化学量論組成を得るには, 熱的非平衡状態を実現することが製造する上で重要である。飯嶋達は, Nb と Al の多芯複合線材を, 短時間の直接通電加熱後, 液体 Ga に浸漬させることにより急熱・急冷を実現し, 化学量論組成に近い A15相の析出に成功したと報告している¹⁵⁾。しかし, この報告では急冷効果が過剰なため, 過飽和 bcc 相が晶出し, その後のポストアニール (800℃/12hr) により A15相を析出させている。また, 小菅達は電子ビーム照射と1軸走行の冷却ステージを組み合わせることにより A15相の直接生成に成功しているが, 通常熱処理試料に比べて Tc 及び高磁場での Jc 特性が向上したと報告している¹⁷⁾。

我々は, レーザーによる高密度エネルギーを効率良く試料に照射し, 試料をレーザービームと相対的に移動させる

という作製方法により, 熱的非平衡状態を容易に実現し, Tc や Jc 特性の比較的良好な Nb_3Al を直接的かつ短時間に得ることが出来た。これは, レーザー出力とビーム径を制御することにより, 加熱条件を細かく設定できただけでなく, 試料移動速度と雰囲気圧力の変化により熱の拡散を調整することによって, 冷却条件をも制御できたことによる。しかし, 直接通電法や電子ビーム照射法で得られた超伝導特性と比較すると十分な値とはいえない。その原因としては, レーザー照射後の冷却はステージの移動と自然な熱拡散によるため, 冷却速度に限界があるためと考えられる。従って, 超伝導特性を向上させるためには, 例えば, ステージ自体を強制的に冷却することにより冷却速度を上げる, あるいは, 直接通電法のように, レーザー照射によりまず過飽和 bcc 相を生成し, 次に2次熱処理をする等の工夫が必要となろう。過飽和 bcc 相を短時間に生成する方法としては, パルス発振の Q スイッチを利用することが効果的であり, 今後連続発振だけでなくパルス発振による作製法についても検討する必要がある。

4. 酸化物系超伝導材料

4. 1. 試料作製方法

実験に使用した照射用試料はスピンコート法, スクリーンプリント法及び塗布法による Bi 系酸化物超伝導体 (またはその前駆体) および塗布法による Y 系酸化物超伝導体 (前駆体) であった。以下にそれらの作製方法を述べる。

(1) スピンコート法

図5にスピンコート法による Bi 系酸化物超伝導体試料の作製フローを示す。出発コーティング液であるナフテン酸塩 $[Bi(C_7H_{15}COO)_3, Pb(C_7H_{15}COO)_2, Sr(C_7H_{15}COO)_2, Ca(C_7H_{15}COO)_2, Cu(C_7H_{15}COO)_2]$ をモル比で Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 2 : 1.5 : 2 : 2.2 : 4 になるようそれぞれ秤量後, トルエンで溶解した。この溶液を, 2500rpm の速度で回転している MgO 基板に, 滴下しコーティングをおこなった。1回コーティングが終わるごとに仮焼・冷却をおこない, この行程を15回繰り返すことにより, 膜厚を

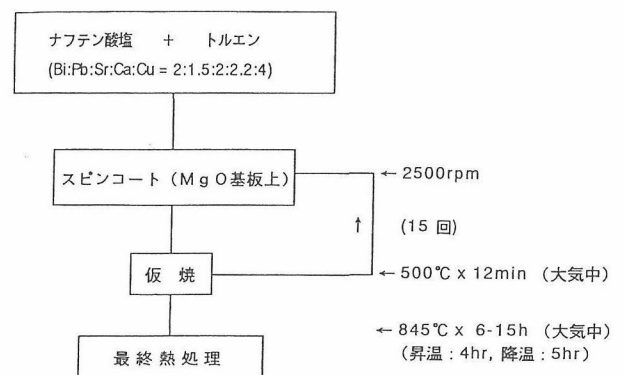


図5 スピンコート法による試料作製フロー

およそ $5\mu\text{m}$ とし、 845°C で 6～15 時間本焼成をおこない試料とした。

(2) スクリーンプリント法

図 6 にスクリーンプリント法による Bi 系酸化物超伝導体試料の作製フローを示す。原料としては、 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の粉末で、粒径はそれぞれ $1\sim 10\mu\text{m}$ であり、純度は SrCO_3 と CuO が 99.9%，それ以外は 99.99% であった。まず、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.6:0.4:2:2:3$ となるよう原料を秤量・混合し、大気中 800°C で 12 時間仮焼した。これをボールミルで粉碎したのち、テルピネオール・エチルセルロースまたはアクリル樹脂と混ぜ合わせペースト化し、前駆体とした。この前駆体を、幅 5 mm、長さ 15 mm、厚 1 mm の MgO 基板 [(100) の単結晶]、あるいは、幅 5 mm、長さ 15 mm、厚さ 0.2 mm の Cu または Ag (純度 = 99.999%) 基板に 200 メッシュで、厚さ約 $10\mu\text{m}$ または $50\mu\text{m}$ 、幅 3 mm になるようスクリーンプリントし、照射用試料とした。また、 MgO 基板では、 Ag あるいは Cu を $10\mu\text{m}$ 緩衝層として積層させた試料も作製した。

(3) 塗布法

図 7 に塗布法による Bi 系と Y 系酸化物超伝導体試料の作製フローを示す。Bi 系試料の場合、上述のスクリーンプリント法と同様の方法で前駆体を作製し、得られた前駆体をエタノールで希釈後、 MgO 基板に約数百 μm の厚さに塗布し、室温大気中で乾燥させて照射用試料とした。

Y 系の試料は、 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO の粉末を、 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}$ がそれぞれモル比で 1:2:3 の組成になるよう秤量・混合した後、仮焼・粉碎して出発原料粉 (非超伝導) とした。この粉をエチルセルロース・エタノール混合液あるいはオクチルアルコールに加え溶液とした。この溶液を、 MgO 基板上へ厚さ数百 μm 塗布し、室温大気中で乾燥させ試料とした。このようにして作製した試料の構成をスクリーンプリント法を例に取り図 8 に示す。

4. 2. Bi 系超伝導体の特性

(1) スピンコート法

スピンコート法により作製された試料は熱処理により、既に 2223 相を生成しており、その T_c ゼロは 105 K であった。この試料に、レーザー出力 = 40～60 W、ビーム径 = $34\mu\text{m}$ 、移動速度 = 0.025mm/s の条件でレーザーを照射したときの、照射回数に対する J_c の変化を図 9 に示す。出力 60 W で照射した結果では、2 回の照射までは未照射のときよりも J_c が増加した。このときの T_c 値に変化はなく照射の影響はみられなかった。 J_c 増加の理由としては、レーザー照射前の試料は 2223 相以外に部分的に 2212 相や他の非超伝導相を含んでおり、このような相がレーザー照射により分解吸収され、質の良い超伝導相に変化した結果、超伝導相のつながりが改善されたためと思われる。しかし、5 回照射すると J_c は激減した。これは、照射回数が一定値を越すと、照射によるダメージが増加するとともに、2223 相が

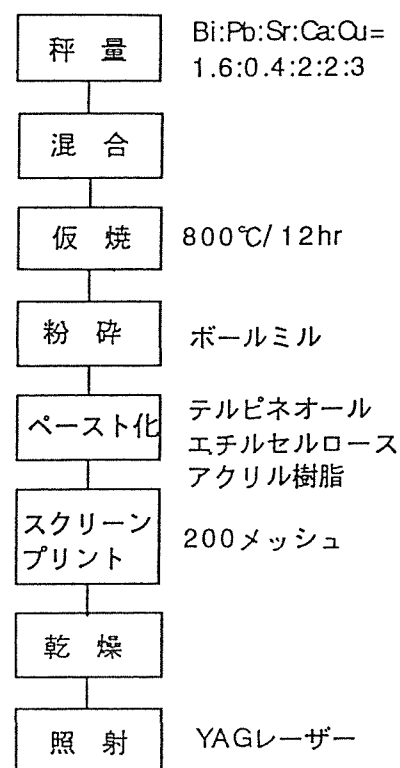


図 6 スクリーンプリント法による試料作製フロー

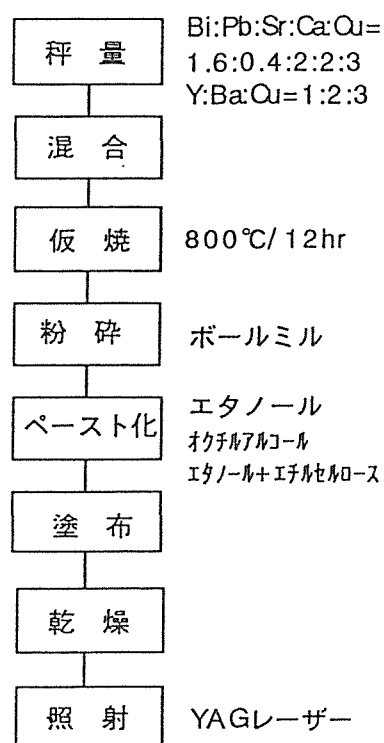


図 7 塗布法による試料作製フロー

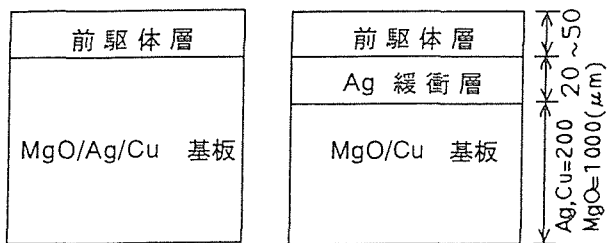
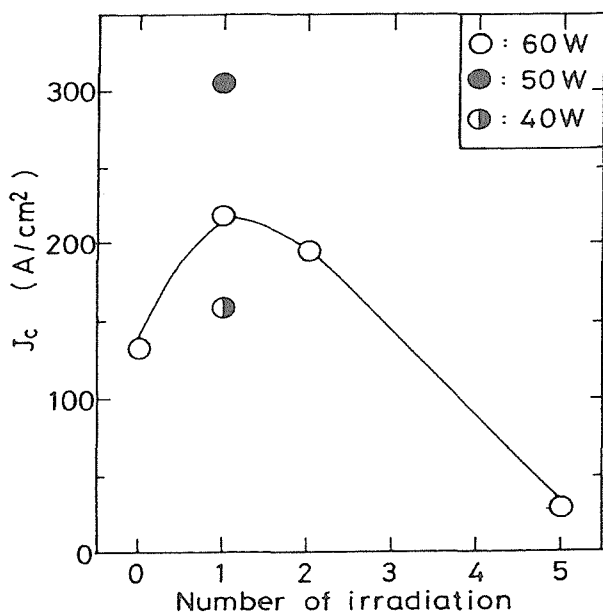


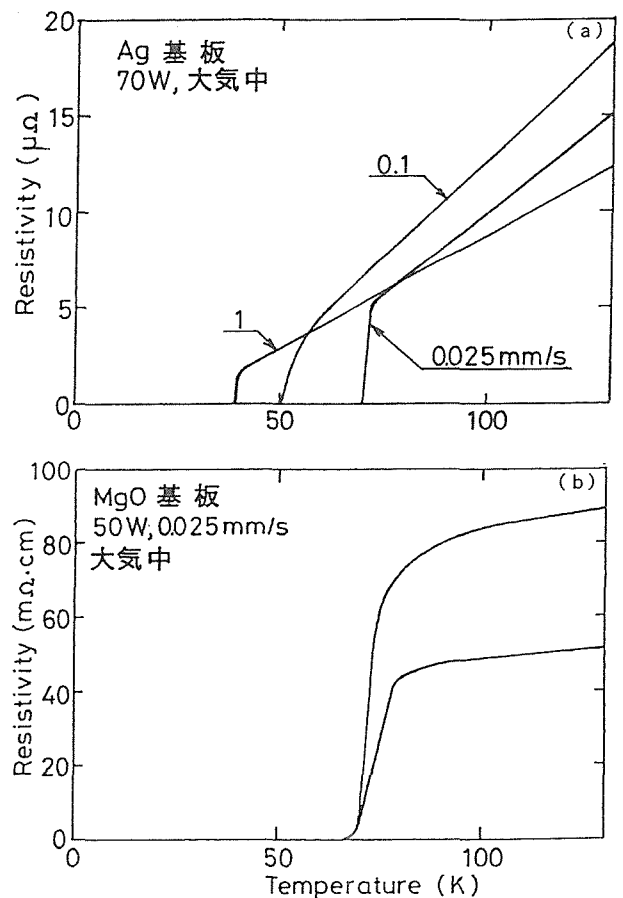
図8 酸化物系試料構成図 (スクリーンプリント法)

図9 レーザー照射による J_c の変化

分解することによるものと考えられる。照射によって J_c が増加した例として重イオン等の照射による Bi2212テープ材の報告はあるが、本結果のように単純なレーザー照射による J_c 向上の例は報告されていない。本方法は、短時間での簡便な方法であるので、この方法を線材やバルク材に適用することによってこれらの材料の J_c の向上を期待できるであろう。

(2) スクリーンプリント法

図10にスクリーンプリント法により作製された試料に、レーザーを照射した後の T_c 測定結果を示す。照射条件は Ag 基板 (図10a) の場合、出力=70W、ビーム径=34μmであった。移動速度は図中に示した。MgO 基板 (図10b) では、出力=50W、ビーム径=34μm、移動速度=0.025mm/sであった。Ag および MgO 基板の両試料とも、シャープな遷移曲線を得ることができた。特に MgO 基板では T_c オンセットで約80K が観察された。また、いずれの場合も温度は低いものの、 $R=0$ の超伝導性が得られ、 T_c ゼロ値は約40~70K となった。Bi 系超伝導体の T_c ゼロ値は、通常2223相で約110K、2212相で約85K、2201相で10~30K であることから、今回得られた超伝導体は2212相

図10 スクリーンプリント法試料の T_c 測定結果
(a) Ag 基板 (b) MgO 基

あるいは、2212と2201の混合相であると考えられ、仕込み組成である2223相は得ることができなかった。

図11はレーザーを照射したスクリーンプリント法 Ag 基板試料の XRD 結果である。照射条件は、出力=70W、ビーム径=34μm、移動速度0.1mm/s、照射雰囲気=Ar+Air (全圧76Torr) であった。○印は2212相、●印は2201相に対応するピークを示す。照射後の XRD 結果では、大気中での照射結果と同様な2212相+2201相の混合相が得られた。しかし、両相とも大気中での照射ではみられなかった強い c 軸配向性を示した。短時間の簡便なレーザー照射により c 軸配向が得られたことは非常に興味深い。酸素ブア雰囲気中で熱処理された Bi 系2223相は c 軸配向する事がよく知られており、本研究での c 軸配向性の向上は、この効果によるものと思われる。しかしながら、生成した超伝導相は仕込み組成と違った2212+2201の混合相であることから、今後2223相析出のための作製条件の検討が必要であろう。

(3) 塗布法

図12にレーザー照射した塗布法試料の XRD 結果を示す。基板は MgO (図12a) 及び Cu (図12b) である。照射条件は出力70W (MgO 基板) 及び50W (Cu 基板)、また、ビ

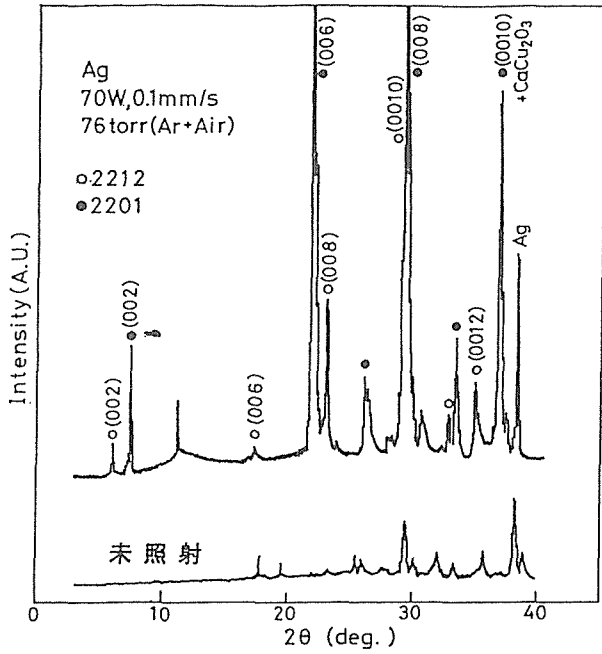


図11 スクリーンプリント法試料における減圧下照射のXRD結果

ーム径=34 μ m, 移動速度=0.025mm/sであった。MgO基板試料の場合, 若干の2223相 (◎) ピークが観察されるものの, 両試料とも仕込み組成 (2223) とは異なる2212相 (○) + 2201相 (△) + Biフリー相 (□) が観察された。いずれの場合も, 配向性は認められなかった。図12bにおける $2\theta=35^\circ$ 付近の大きなCuOピークは, レーザー照射によりペーストが基板からはがれたために露出したCu基板部分によるものであった。

図13に塗布法により作製された試料に, レーザーを照射した後の T_c 測定の結果を示す。照射条件はいずれも出力=50~70W, ビーム径=34 μ m, 移動速度=0.025mm/sであった。縦軸は, それぞれの試料の120Kのときの抵抗値で規格化して示した。MgO基板 (図13a) では, T_c オンセットはいずれも約71Kであったが, T_c ゼロは出力50Wの試料で23K, 70Wでも51Kであり, ブロードな遷移曲線であった。しかし, 50Wの試料を845 $^\circ$ C/1hrの条件で再熱処理を行うと, T_c オンセットに変化はないものの, T_c ゼロは約66Kとなり大きな T_c 特性の改善がみられた。Cu基板 (図13b) では, レーザー出力が70Wの試料で T_c オ

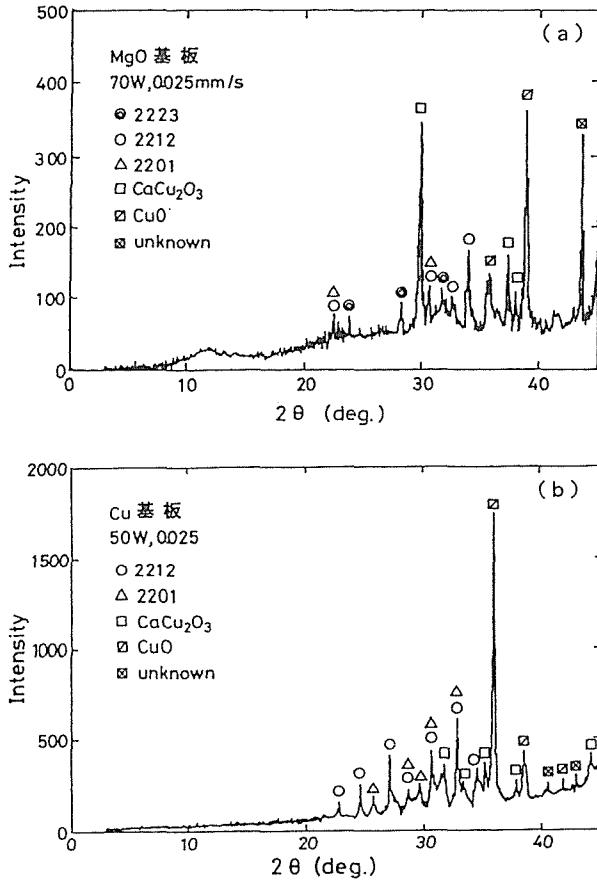


図12 塗布法試料におけるXRD結果
(a) MgO基板, (b) Cu基板

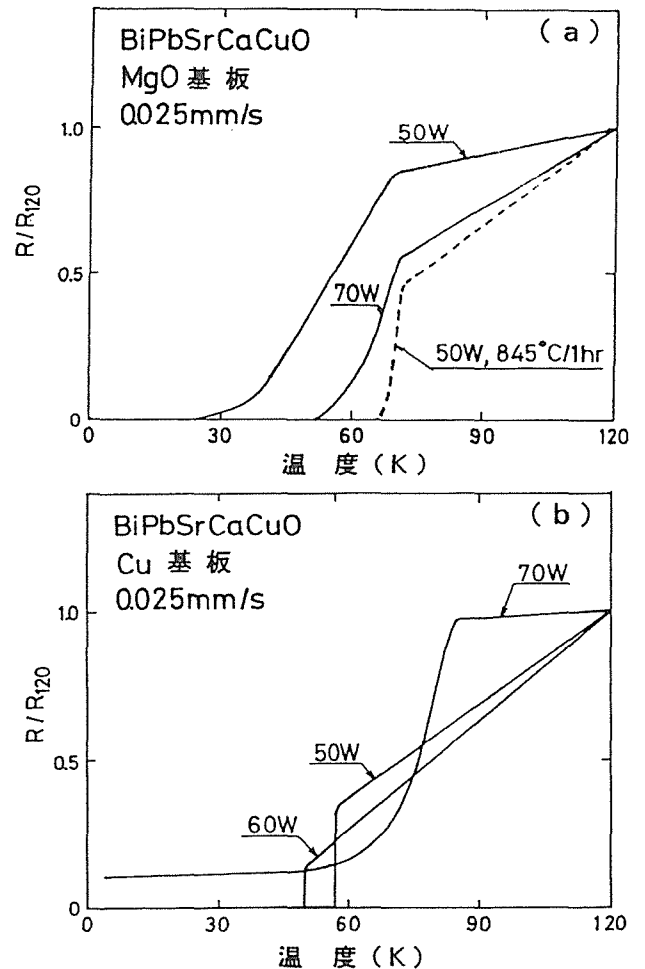


図13 塗布法試料における T_c 結果
(a) MgO基板, (b) Cu基板

ンセット約85K が得られたが、4.2K まで抵抗値はゼロと
ならなかった。50W 及び60W ではシャープな遷移曲線
を示したが、 T_c はかなり低く、 T_c ゼロでそれぞれ57K 及び
50K であった。

このように、スクリーンプリント法試料と同様に塗布法
試料においても、 T_c オンセット値は、金属基板では照射
条件に大きく依存するが、MgO 基板ではほとんど依存し
ないという傾向を示した。また両製法とも110K 付近に遷
移曲線の変化はなく、従って2223相の存在を確認するこ
とは出来なかった。

4. 3. 考 察

スクリーンプリント法あるいは塗布法により作製された
試料に、レーザーを照射して得られた超伝導相は、基板上
に塗布した前駆体の仕込み組成 (2223組成) とは異なり、
2212と2201の混合相であった。これは、レーザーによる照
射条件が2212相生成のプロセスに近いと考えられる。
加瀬達は、2212相の生成過程を明らかにするために、部分
熔融温度である890℃と徐冷中880℃、870℃から急冷した
2212組成試料について、その結晶組織を観察した⁴⁾。その
結果890℃での無配向で針状の2201相+Bifree 相+Cufree
相+液相から、880℃では配向性のある板状の2201相が、
870℃ではc 軸配向した2212相が析出し、成長することを
明らかにした。

本研究のスクリーンプリント法および塗布法試料への照
射で得られた超伝導体は、

- (1) 金属基板、MgO 基板ともに、無配向な2212と無配向
な2201の混合相であった。また、2212相ピークはMgO
基板の方が金属基板に比べて多く観察された。
- (2) SEM による組織観察では、得られた相はCu 基板では
針状であり、MgO 基板では板状にちかい形であった。
- (3) 金属基板、MgO 基板ともに照射条件によらず、 T_c オ
ンセットは85K 以下であった。

これらの結果をもとに、レーザー照射と部分熔融熱処理
との冷却過程の概念図を図14に示す。図中実線で示したの
はレーザー照射後の試料の予想冷却曲線である。

すなわち、レーザー照射により試料の表面は890℃以上
に加熱され、まず無配向な針状の2201相が成長する。その
後、金属基板では熱伝導率が高いため熱の拡散がすばやく
進む。このため、板状の2201相に成長する温度領域内にと
どまる時間を与えられないまま冷却されていく。一方、
MgO 基板では熱伝導率が悪いいため熱の拡散が遅くなり、
この温度領域を通過する時間が多少延びるために、配向性
はないものの板状の2201相が成長する。冷却速度は870℃
付近になると当初よりゆるやかになるため、両基板とも、
無配向ではあるが2201相が2212相へ成長する。特に MgO
基板の場合、金属基板よりも冷却速度が遅いため、2212相
の生成量が多くなると考えられる。部分熔融法による熱処
理では、880℃付近を徐冷することにより配向性のよい超

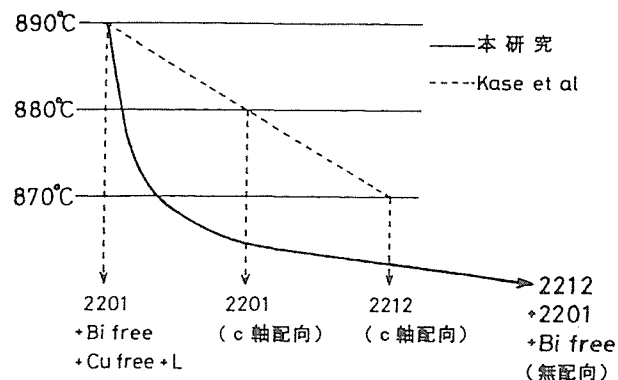


図14 レーザー照射と部分熔融処理の冷却状態概念図

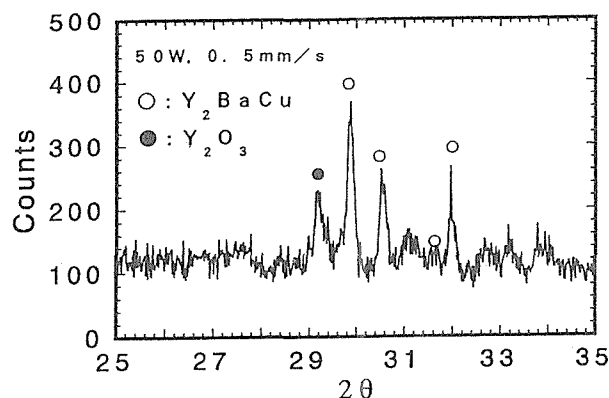


図15 塗布法試料にレーザーを照射した後のXRD結果

伝導相が得られるが、今回の照射条件では、この温度領域
をすばやく通過してしまうため、無配向の超伝導相が得ら
れたと考えられる。また、Cufree 相が析出したり、2223
相が成長しにくいのも、レーザー照射試料の冷却速度の大
きいことが原因していると考えられる。

4. 4. Y系超伝導体

図15に塗布法により作製したY系123組成の前駆体に、
出力=50W、ビーム径=34μm、移動速度=0.5mm/sの条
件でレーザーを照射した試料の、XRD結果を示す。照射
前では見られなかった211相(○)やY₂O₃(●)のピーク
が観察されたが、超伝導相である123相のピークは認めら
れなかった。また、得られた211相の結晶粒は粗大であった。
211相が生成されたことは、レーザー照射により前駆体が
1700℃以上の高温に加熱され、熔融状態から半熔融状態を
経て冷却されたことを示している。

通常の熱処理法により得られるY系123相は、 J_c 特性の
向上が課題の一つとなっている。そこで、QMG法に代表
されるような熔融状態からの徐冷によりピンニングセンタ
ーを導入し特性の改善が図られている。すなわち、原料を
1700℃以上の熔融状態で十分に保持し、そこから約100℃
温度を下げ、半熔融状態にする。このとき211相+液相と
なる。この状態から徐冷をすると、211相が核となり回りの
液相を吸収し、123相が成長する。211相はすべてが123

相に成長せずに211相のまま残留しピンニングセンターとなると報告されている^{6)~9)}。

今回の結果では、レーザーを短時間照射することにより、急熱による半溶融状態から、その後の急冷によって211相を晶出できた。本作製法は従来法に比べ211相を短時間かつ簡便に晶出できる特長があり、今後、このように211相を予め晶出させた試料に再熱処理を行うことにより、超伝導相である123相を成長させ、残留する211相をピンニングセンターとして有効に活用できる可能性がある。また、211相の粒径や微細分散のために照射条件の最適化を図ることが検討課題となろう。

5. 結 言

今回開発した作製法により、高温でのみ化学量論組成になるNb₃Alのような化合物相を、熱的非平衡状態を実現することにより生成することが可能であることを明らかにした。Bi系酸化物超伝導体の原料（非超伝導体）に、短時間のレーザー照射のみで2212相を晶出させることに成功した。また、通常熱処理により作成された超伝導体へのレーザー照射により、Jc特性が改善されることを明らかにした。さらに、Y系超伝導体ではJc特性の改善に大きく寄与する、ピンニングセンター（211相）を短時間で晶出させることに成功した。

本作製法は短時間かつ簡便な方法であるばかりでなく、加熱はレーザー照射のみにより行い、照射中の基板加熱/冷却を必要としないため、比較的正確な照射条件の制御が可能であった。また、膜状の試料に応用が可能であることから、電子デバイス等の分野で期待されている新超伝導体の製造方法として有効と思われる。しかし、本作製法では、実用レベルの特性値が得られておらず、さらに、試料作製法や照射条件の最適化が必要である。

参 考 文 献

- 1) Tanaka, Y., Ishizuka, M., He, L.L., Horiuchi, S. and Maeda, H., Submitted Physica C.
- 2) Asano, T., Tanaka, Y., Fukutomi, M., Jikihara, K., Machida, J. and Maeda, H.: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1652.
- 3) Kumakura, H., Kitaguchi, H., Togano, K., Maeda, H., Shimoyama, J., Okayasu, S. and Kazumata, Y.: J. Appl. Phys., 74 (1993), 451.
- 4) Kase, J., Togano, K., Kumakura, H., Dietderich, D.R., Irisawa, N., Morimoto, T. and Maeda, H.: Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990), L1096.
- 5) Shimoyama, J., Tomita, N., Morimoto, T., Kitaguchi, H., Kumakura, H., Togano, K., Maeda, H., Nomura, K. and Seido, M.: Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992), L1328.
- 6) Jin, S., Tiefel, T., Sherwood, R., van Dover, R., Davis, M., Kammlott, G. and Fannacht, R.: Phys. Rev. B, 37 (1988), 7850.
- 7) Murakami, M., Morita, M., Doi, K. and Miyamoto, K.: Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989), 1189.
- 8) Morita, M., Miyamoto, K., Doi, K., Murakami, M., Sawano, K. and Matsuda, S.: Physica C, 172 (1990), 383.
- 9) M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L813.
- 10) Minamikawa, T., Yonezawa, Y., Ohtsubo, S., Maeda, T., Moto, A. and Morimoto, A.: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L619.
- 11) Estler, R.C., Nogar, N.S., Muenchausen, R.E., Dye, R.C., Flamme, C., Martin, J.A., Gracia, A.R. and Flotyn, S.: Mater. Lett. 9 (1990), L342.
- 12) Ohtsubo, S., Minamikawa, T., Yonezawa, Y., Maeda, T., Moto, A. and Morimoto, A.: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988), L2442.
- 13) Wada, H., Kuroda, T., Itoh, K., Yuyama, M., Morita, M., Murakami, M. and Matsuda, S.: Proceedings of CLEO '89 11 (1989)
- 14) Takeuchi, T., Kuroda, T., Itoh, K., Kosuge, M., Iijima, Y., Kiyoshi, T., Matsumoto, F. and Inoue, K.: J. Fusion Energy, 11 (1992), 7.
- 15) Iijima, Y., Kosuge, M., Takeuchi, T. and Inoue, K.: Advances in Cryogenics Engineering, 40 (1994), 899.
- 16) Roberts, B.W.: NBS Technical note 482 (1969)
- 17) Kosuge, M., Iijima, Y., Takeuchi, Inoue, T., K., Kiyoshi, T. and Irie, H.: IEEE Trans. on Applied Superconductivity, 3 (1993), 1010.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) YAG レーザー照射による超伝導材料の製造，湯山道也，和田 仁，伊藤喜久男，黒田恒生，第104回日本金属学会，1989. 4
- 2) Formation of Superconductor by YAG-Laser Irradiating Laminated Thin Layers, Wada, H., Kuroda, T., Itoh, K., Yuyama, M., Morita, M., Murakami, M. and Matsuda, S., CLEO'89, Baltimore, 1989. 4
- 3) Fabrication of Superconducting Tapes by YAG-Laser Irradiation, Wada, H., Yuyama, M., Kuroda, T., Itoh, K., Niimura, Y., Shimomura, A. and Shinohara, K., 11th Int. Conf. Magnet Technol., Tsukuba, 1989. 8
- 4) YAG レーザー照射による超伝導材料の製造（第2報），湯山道也，和田 仁，伊藤喜久男，黒田恒生，第105回日本金属学会，1990. 9
- 5) Application of YAG Laser Irradiation to the Fabrication of Oxide Superconductors, Wada, H., Yuyama, M., Fukutomi, M. and Hoshino, T., Int. Cryogenic Mat. Conf., 1991. 5
- 6) YAG レーザー照射による超伝導材料の製造（第3報），湯山道也，和田 仁，伊藤喜久男，黒田恒生，福富勝夫，住吉文夫，第106回日本金属学会，1991. 9
- 7) YAG レーザー照射による超伝導材料の製造（第4報），湯山道也，和田 仁，伊藤喜久男，黒田恒生，第106回日本

- 金属学会, 1992.10
- 8) YAG レーザー照射による酸化物超伝導材料の製造, 湯山道也, 和田 仁, 伊藤喜久男, 黒田恒生, 福富勝夫, 第107回日本金属学会, 1993.10
- (誌 上)
- 1) Formation of Superconductor by YAG-Laser Irradiating Laminated Thin Layers, Wada, H., Kuroda, T., Itoh, K., Yuyama, M., Morita, M., Murakami, M. and Matsuda, S.: Proceedings of CLEO '89, 11 (1989)
- 2) Fabrication of Superconducting Tapes by YAG-Laser Irradiation, Wada, H., Yuyama, M., Kuroda, T., Itoh, K., Niimura, Y., Shimomura, A. and Shinohara, K.: Proceedings of International Conference on Magnet Technology 11th, 2 (1990), 980.
- 3) Application of YAG Laser Irradiation to the Fabrication of Oxide Superconductors, Wada, H., Yuyama, M., Fukutomi, M. and Hoshino, T.: Proceedings of ICMC Topical Conference 37 (1990), 423.
- 4) YAG レーザー照射を利用した Bi 系酸化物超伝導材料の作製, 湯山道也, 和田 仁, 伊藤喜久男, 黒田恒生: 低温工学超伝導工学会誌, 26 (1991), 288.
- 5) Fabrication of Bi-Based Oxide Superconductors by YAG-Laser Irradiation, Yuyama, M., Wada, H., Itoh, K., Kuroda, T.: Cryogenics, 31 (1991), 900.

極限場精密測定技術に関する研究

ステーション研究

強磁場ステーション

青木晴善, 寺嶋太一, 宇治進也, 清水 禎, 井上 廉, 木戸義勇,

押切光丈, 浅野稔久, 竹端寛治

平成 6 年度

要 約

フランスのグルノーブル強磁場磁石研究所と強磁場利用に関する共同研究を行った。特に対象として強磁場中での様々な異常物性が報告されている少数キャリア強相関物質 CeP を選び、相互の強磁場施設を利用し、その電子状態をド・ハース＝ファン・アルフェン (dHvA) 効果を用いて解明することを目指した。

低温での二つの磁気相 (I 相及び II 相) において測定を行った結果、以下の点が明らかになった。

- 1) 両相における dHvA 振動には、顕著な磁場履歴が観測されたが、これは、従来単一の相と考えられていた、II 相の磁場領域内に複数の磁気相が存在するためである。
- 2) I 相の dHvA ブランチの角度変化では、対称性の破れが観測された。これは、磁化方向の固着によるものと考えられる。
- 3) II 相では、5 個の dHvA ブランチが見出された。これらのブランチは、CeSb の dHvA ブランチと対応させて理解することができ、CeP が CeSb と似たフェルミ面を持つことが明らかになった。

1 緒 言

当研究所ではマルチコアプロジェクトにより、色々なタイプの強磁場マグネットが開発されてきた。このうち精密マグネットシステムは完成し、それを利用した研究が始まっている。また、ハイブリッドをはじめとした強磁場マグネットも完成しつつあり、その利用が始まろうとしている。本研究は強磁場の発生と利用に関して豊富な経験と実績を有するグルノーブル強磁場磁石研究所と強磁場物性に関する共同研究を行うとともに、それを通じて強磁場精密測定技術の開発と蓄積を行うことを目的とした。

物性研究の対象として強磁場中で種々の異常な物性を示す CeP を選び、ド・ハース＝ファン・アルフェン (dHvA) 効果を用いてその電子状態の解明をめざした。16T 以下の測定においては当研究所の精密磁場マグネットを、それ以上の磁場についてはグルノーブル強磁場磁石研究所のマグネットを利用した。

また、本研究の遂行のために相互の研究所の研究員の交換を行った。

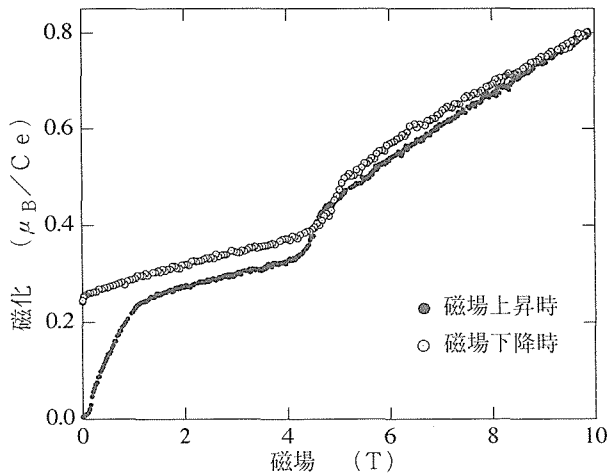
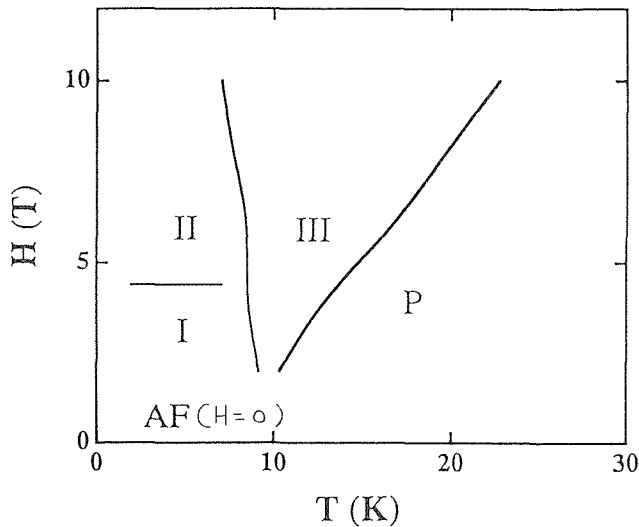
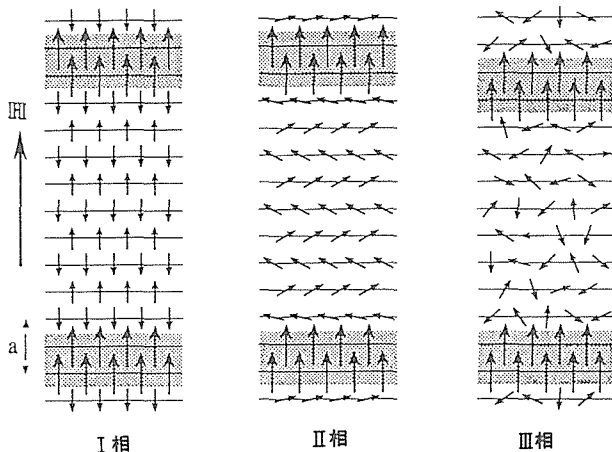
2. CeP の dHvA 効果による研究

2. 1 序

CeP を含む一連のセリウムモノプニクタイト CeX (X = P, As, Sb, Bi) は、NaCl 構造の半金属であり、その複

雑で特異な磁気相図や高濃度近藤効果に似た異常な伝導物性のため盛んに研究されている。これらの化合物のキャリア数は 1 % / Ce 程度で通常の金属に比べて極めて少ない。この少数キャリアと Ce イオンの 4f 電子との強い相互作用が、異常な物性を理解するための鍵であると考えられている。最も詳しく研究されているのは CeSb であり、今までに知られている中で最も複雑な磁気相図を持つことが明らかになっている。¹⁾ この化合物の異常物性の多くは、pf 混成モデルと呼ばれる理論モデルにより説明された。²⁾ このモデルでは、結晶場により分裂した Ce 4f 電子の f^8 状態と Sb の p 軌道との間の強い混成効果を異常物性の原因と考える。一方、本研究で取り上げる CeP は、結晶作製の困難さから研究の進展が遅れていた。しかしながら、ごく最近極めて良質な単結晶が育成され、急激に研究が展開し、多くの異常が明らかになってきた。³⁾

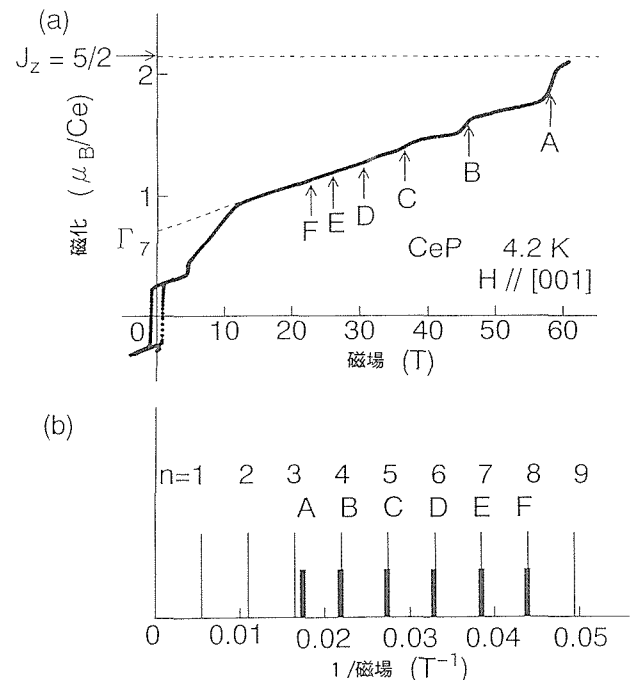
図 1 に温度 4.2K での CeP の磁化過程を示す。³⁾ 零磁場での基底状態は反強磁性 (ネール温度 10.2K) であるが、磁場 ([001] 方向) を加えると磁化が急激に増大し I 相と呼ばれる磁気相にはいる。さらに磁場を増大すると 4.5T 付近で II 相へ転移する。その後磁場を減少させ零磁場に戻しても反強磁性状態は再現せず、I 相にとどまる。図 2 に低温 10T 以下の磁気相図を示す。3) 各相での磁気構造は、中性子回折により詳しく研究されている (図 3)。⁴⁾ 結晶構造的には、Ce イオンのサイトは一つしかないが、I, II,

図1 CePの磁化過程 ($T=4.2\text{K}$, $H \parallel [001]$)³⁾図2 CePの磁気相図 ($H \parallel [001]$)³⁾図3 CePの磁気構造。大きい矢印は Γ_8 スピンを、小さい矢印は Γ_7 スピンを表す。⁴⁾

Ⅲ相においては2種類のCeスピが存在する。一つは約 $2\mu\text{B}$ の大きな磁気モーメントを持つ Γ_8 スピンであり、他方は約 $0.7\mu\text{B}$ の小さな磁気モーメントを持つ Γ_7 スピンである。 Γ_8 状態は、結晶場分裂のため Γ_7 状態よりも160Kもエネルギーが高いことが分かっており、なぜ僅かな磁場で Γ_8 状態が安定化するのかは、明らかではない。Ⅰ相の磁気構造(測定磁場2.7T)は11層周期で、強磁性的に結合した2枚の Γ_8 層と、反強磁性的に結合した9枚の Γ_7 層からなる。いずれのスピンも $[001]$ 方向に平行である。一方Ⅱ相においては、 Γ_7 層のスピンがスピントロップを起こしている。Ⅱ相の周期は、Ⅰ相から磁場を増大してⅡ相に入った場合には11層周期のままであるが(測定磁場5.5T)、磁場中冷却(同様に5.5T)してⅠ相を通ることなくⅡ相に入った場合には Γ_8 層2枚と Γ_7 層8枚の10層周期になる。また、Ⅲ相では Γ_7 層のスピンが常磁性状態になっている。周期は、 Γ_8 層2枚と Γ_7 層8枚の10層周期である。

20T以上の高磁場で、多段のメタ磁性転移が発見されている(図4)。⁵⁾ 興味深いことに、メタ磁性転移の転移磁場は、磁場の逆数に関して等間隔に並び、その間隔の逆数から求められた周波数 $F=\Delta(1/H)^{-1}$ は、dHvA振動の周波数と良い一致を示す。本来、伝導電子のランダウ量子化と4f電子の局在磁気モーメントの協同現象であるメタ磁性転移とは無関係であり、このような相関は予期されなかったことである。

このようなCePの異常物性を理解するためには、この物質の電子状態を詳細に知る必要がある。そこで本研究に

図4 CePの多段メタ磁性転移⁵⁾

おいては、dHvA 効果の測定を通じて、電子状態の直接的反映であるフェルミ面の実験的解明をめざす。特に本化合物の dHvA 効果は極端な磁場履歴依存性を示すことが明らかになったので、そこに重点を置き、磁気的な相とフェルミ面の関係を詳しく検討した。

2. 2 実験方法

dHvA 効果とは、磁場の逆数に対し周期的に磁化が振動する現象である。振動周期の逆数、すなわち周波数は直接にフェルミ面の大きさと結びついている。また振動強度の温度変化から、伝導電子の有効質量が求められる。実際に dHvA 振動を観測するためには、低温と強磁場が必要である。そこで本研究では、希釈冷凍機 (50mK) と 16T 精密超伝導マグネット、または ^3He クライオスタットと 25T 水冷銅磁石を用いた。

2. 3 実験結果

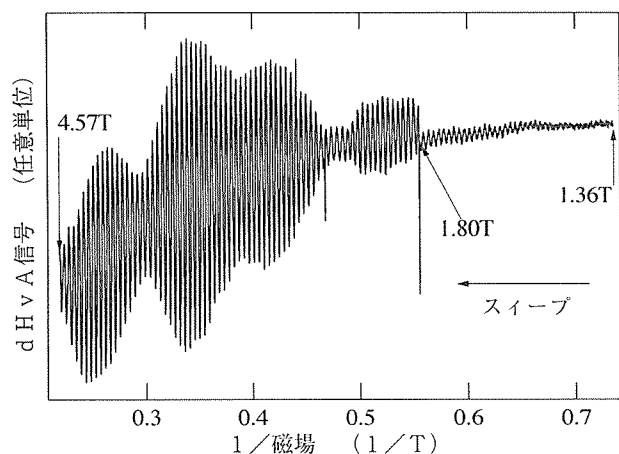
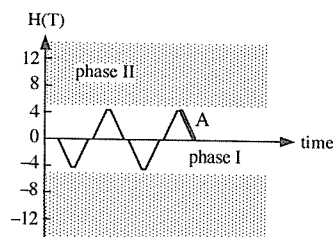


図5 零磁場冷却した試料に初めて磁場を加えて得られた dHvA 振動 ($T=0.05\text{K}$, $H\parallel[001]$)

図5に示したのは、零磁場冷却した試料に初めて磁場 ($[001]$ 方向) を加えた際に得られた dHvA 振動である。磁場を増大していくと 1.8T で突然信号が大きくなり、試料中の大きな領域が突然秩序状態になったことを示す。これは、磁化過程で I 相への転移を示す磁化の増大が 1T 程度の転移幅を持って起きているのと同対照的である。この違いは、単なる測定温度の違い (磁化は 4.2K, dHvA は 0.05K) によるものとは思えない。むしろ、1T 程度までの磁化の増大は単に磁場方向を向いた $\Gamma 8$ 層の量的増大を意味するだけで、必ずしも磁気秩序の形成を意味せず、秩序化がより高磁場 (この場合は 1.8T) で起きると言うことを示していると思われる。数回同様の測定を行ったが、秩序化した後に得られる信号は常に同じではなかった。なおここで、信号が同じという意味は、振動の周波数成分が同じという意味である。

図6に I 相の磁場領域で観測された幾つかの dHvA 信号を示す。これらの信号は、上段パネルに示したように磁場

A 磁場反転を行った後



B, C, D 磁場反転を行いAと同様な信号を観測した後

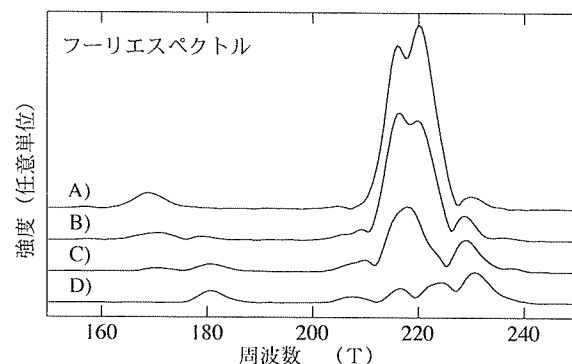
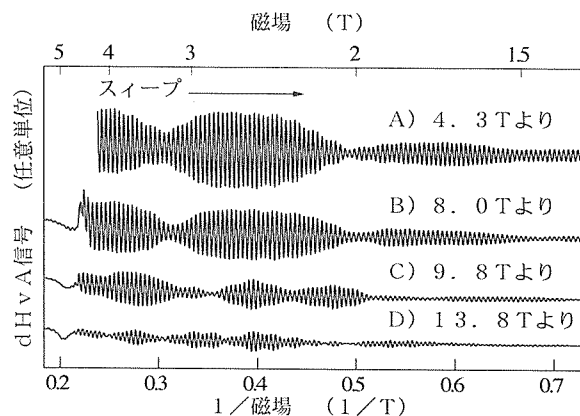
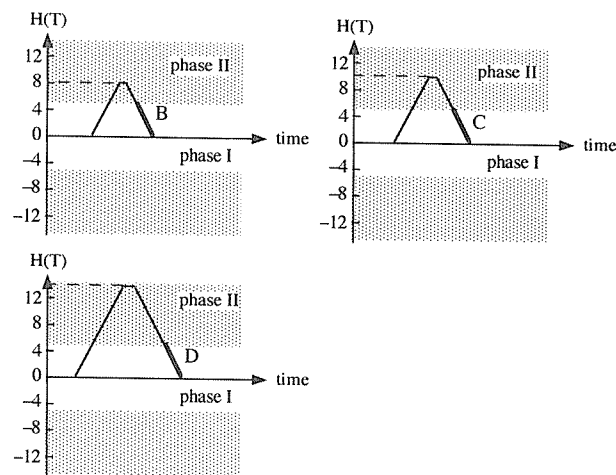


図6 I 相での dHvA 振動 ($T=0.05\text{K}$, $H\parallel[001]$)
 (上)測定過程 (中)dHvA 振動 (下)フーリエスペクトル

([001] 方向)を加えて得られたものである。まず A は、I 相内で磁場を反転して $\pm 4\text{T}$ の間を2回掃引して得られたものである。この操作を行うことにより、過去の経緯によらず常にはほぼ同じ信号を得ることができる。一方 B, C, D は、同じ操作を行い A と同様な信号を確認した後、8, 10, 14T まで磁場を加えた後、磁場を減少させて得られたものである。A の信号は、明らかに B, C, D より大きい。フーリエスペクトルでは、170T および 220T 付近に α_1 , α_2 の二つのブランチが見える。各ブランチはそれぞれ二つの周波数成分からなっている。(実験を重ねるごとに試料が劣化したため、図 6 では α_1 ブランチの二つの周波数成分が分離されていない。図 7 に実験のより初期の段階で得られた信号を示す) 8T の磁場を加えた後に得られた B では、信号が小さくなっている。10, 14T の磁場を加えた後で得られた C, D では、A とは異なる位置にノードが現れ、異なる周波数成分を含むことが分かる。実際フーリエスペクトルには、多数の周波数成分が見られる。おそらく、A の信号が最も純粋な I 相の信号であり、それに対し C, D では、強い磁場によって生成した他の相 (後述するように繰り返し周期が11枚周期とは異なる相) が履歴により I 相と混在しているものと考えられる。

図 8 に、A と同様な信号を得た後、磁場方位を回転して得られた dHvA 周波数の角度依存性を示す。[001] 方向で 170T および 220T 付近に観測された α_1 , α_2 ブランチは、いずれも磁場を [100] または [110] へ傾けると周波数が増大する。これらのブランチが、[001] 方向の半径が、垂直な方向に比して 5 倍長い回転楕円体型のフェルミ面から来ているものと考えると、観測された角度変化はよく説明できる。図 8 で特筆すべき点は、対称性が破れていることである。CeP の結晶構造は立方晶であり、磁化を無視すれば磁場を [001] から [100] 方向へ傾けた場合、ブランチの角度変化は [101] に対して対称的でなければならない。また、容易軸型の異方性を持った磁化を考慮に入れても、通常磁場方位が [101] 方向を越えた時点で磁化方向も [001] から [100] 方向へ変わるはずで、やはり対称的な角度依存性が期待される。この実験結果は、一度試料が [001] 方向に磁化されてしまうと、その磁化方向が容易には変わらないことを示している。

なお、dHvA 振動の強度の温度変化から、[001] 方向での α_1 , α_2 ブランチの有効質量は、(各々の二つの周波数成分の平均値として) それぞれ自由電子の 0.51 倍及び 0.32 倍と決定された。

図 9 に II 相の磁場領域で観測された幾つかの dHvA 信号を示す。それぞれ上段に示したように I 相内 $\pm 4\text{T}$ の間で磁場反転を行った後、(A, B) 14T, (C) 10T, (D) 8T まで磁場 ([001] 方向)を加えて測定したものである。最初に磁場を増大させた場合、A のようになかなか不規則な信号が観測される。一方 14T で折り返して磁場を減少させると、

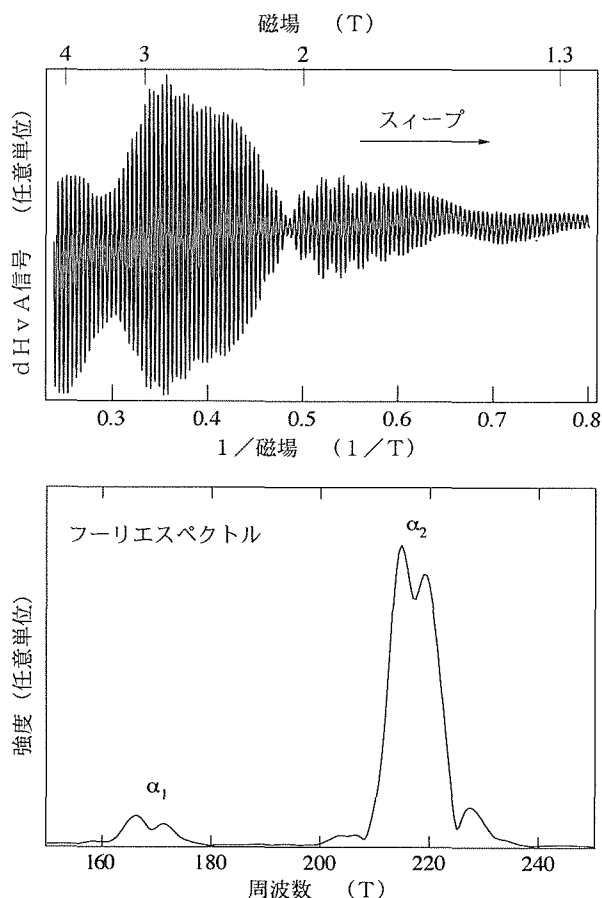


図 7 I 相での dHvA 振動とフーリエスペクトル ($T=0.05\text{K}$, $H \parallel [001]$)

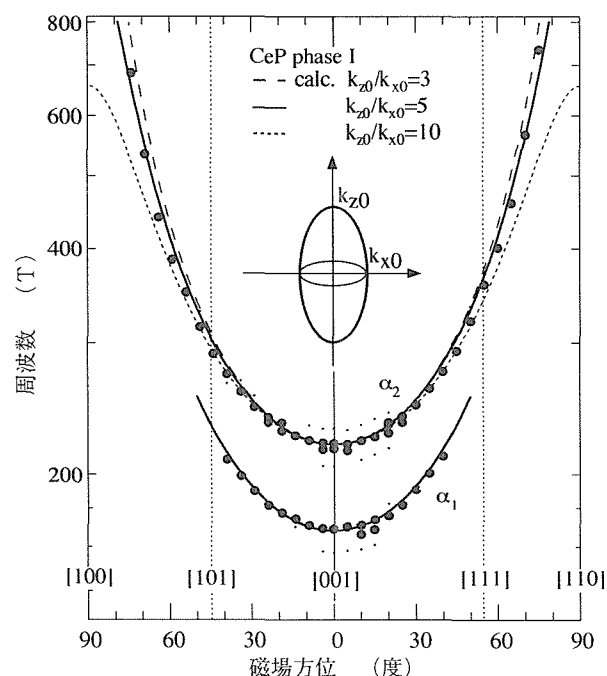


図 8 I 相での dHvA 振動の周波数の角度変化。曲線は、図中に示された軸比の回転楕円体のフェルミ面に対する計算値。

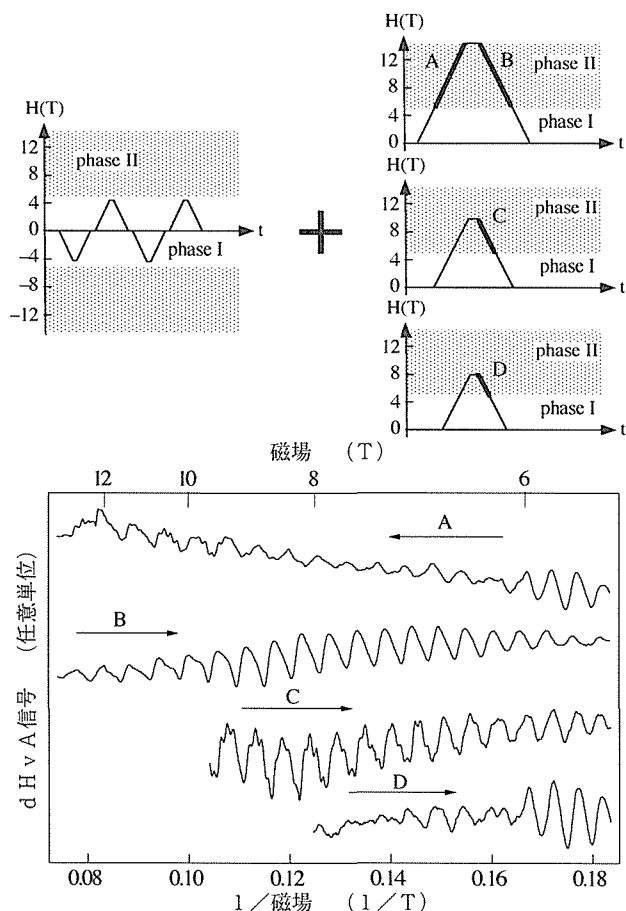


図9 II相でのdHvA振動
($T=0.05\text{K}$, $H\parallel[001]$)

Bに示すように規則的なdHvA振動が観測される。10Tで折り返して磁場を減少させた場合にもやはりCに示すようにdHvA振動は観測されるが、明らかにBとは異なっている。磁場を8Tまでで折り返した場合には、Dに示すように最初の磁場上昇時に得られたのと同様の信号が観測される。II相の磁場領域5–14Tの間には明瞭な転移は観測されないのであるが、この実験結果はこの磁場領域内に複数の相が存在することを示していると考えられる。この点については、I相で観測された磁場履歴と併せて後に考察する。

図10に13Tの磁場中冷却後に得られた信号を示す。比較のために示したのは、I相内 $\pm 4\text{T}$ の間で磁場反転を行った後14Tまで磁場を加え、その後8Tまで磁場を減少させる過程で得られた信号である(図9のBと同等)。磁場中冷却により得られた信号は明らかに強度が大きく、また秩序化の度合いを示すディンゲル温度も低い(より秩序化している)。従って、この信号が、13Tの磁場中で最も安定な相の最も純粋な状態を反映していると考えられる。フーリエスペクトルには、I相で観測されたブランチと対応する170Tの α_1 と220Tの α_2 、及びそれらの多数の高調波の他、

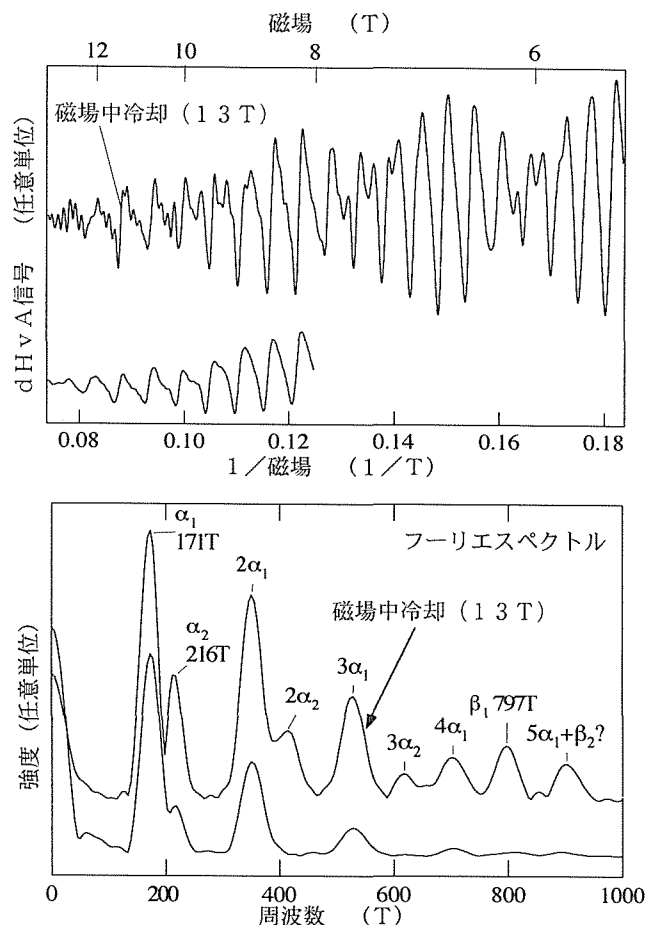


図10 II相でのdHvA振動とフーリエスペクトル
($T=0.05\text{K}$, $H\parallel[001]$)

800Tの β_1 が確認できる。また、900T付近のピークは、他の実験事実より α_1 の5倍高調波に別の基本周波数 β_2 の重なったものであると思われる。一方比較のために示した磁場中冷却をしない場合の信号のフーリエスペクトルでも、 α_1 および強度は弱いものの α_2 、 β_1 が確認できる。この信号は磁場を8–14Tの間で往復している限り安定であった。そこで、(磁場中冷却した試料の角度変化の実験が困難であるので)この信号を基に常に磁場を8–14Tの範囲に保ちつつ磁場方位を変えてブランチの角度変化を調べた。

図11に得られた角度変化を示す。 α_1 、 α_2 はI相と同様に、磁場を[101]または[111]へ傾けるとその周波数が増大する。 β_1 は[001]近傍の限られた角度範囲でしか観測できなかった。一方(010)面では、磁場を傾けると周波数の減少する新しいブランチ γ が見つかった。図中に+字で示したのは、前述の高磁場でのメタ磁性転移の転移磁場から求めた周波数であるが、その角度変化は α_1 のそれと対応しているように見える。なお[001]方向での α_1 の有効質量は、自由電子の0.36倍と決定された。

2. 4 考 察

I相、II相のdHvA振動に見られた異常な磁場履歴は、

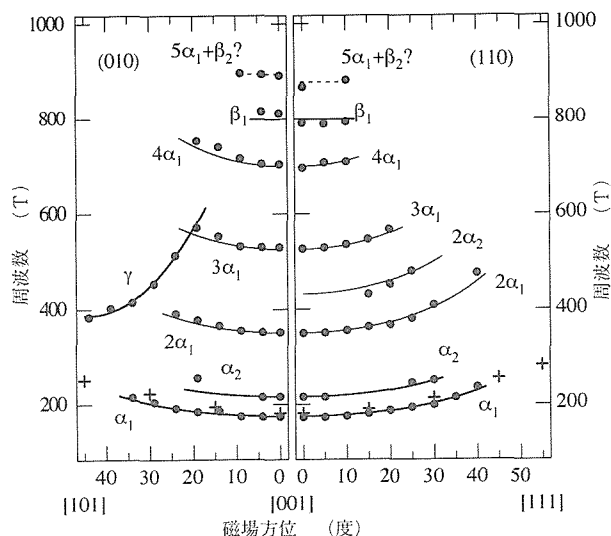


図11 II相でのdHvA振動の周波数の角度依存性。+字はメタ磁性転移の転移磁場より求めた周波数

高磁場で11層周期とは異なる周期の磁気構造が生成し、それが強い履歴を示すためだと考えられる。以下にその論拠を述べる。

前述のように、I相の磁気構造は11層周期であるが、III相のそれは10層周期である。この違いは、 Γ 7層の反強磁性秩序との整合の必要性に起因する。III相においては Γ 7層は常磁性状態であるので、 Γ 7層の影響のない Γ 8層だけの場合の（低磁場での）最も安定な磁気構造が形成される。これに10層周期である。これに対し、I相では Γ 7層が反強磁性秩序を作るので、 Γ 7スピンと Γ 8スピンの間の反強磁性交換相互作用の利得を得るためには、2枚の Γ 8層の間に挟まれる Γ 7層は奇数枚でなければならない。（偶数枚であると、必ず界面で同方向を向いた Γ 7スピンと Γ 8

スピンの隣接することになる）このため Γ 7層9枚の11層周期が実現する。II層の磁場領域では、 Γ 7スピンのフロップするためこの整合条件がなくなる。実際、磁場中冷却した試料では、 Γ 7層が偶数枚の10層周期が観測されている。I層から磁場を増大してII層に入った場合に5.5Tで観測された11層周期は、準安定状態と考えられ磁場を増大するにつれ10層周期が形成されると思われる。さらに磁場を増大すると、ゼーマンエネルギーの利得の大きい Γ 8層の比率の増えた Γ 8層2枚、 Γ 7層7枚の9層周期等が生成すると考えられる。

このように、14Tまでの磁場を加えるに従い、順次形成された10層周期、9層周期の磁気構造が、（I相の11層周期が、II相に入っても5.5Tまでは凍結されたように）磁場を減少させても凍結されて消滅しないとすれば、観測された磁場履歴は説明できる。この場合、II相の磁場領域で形成された、（例えば）10層周期の磁気構造は、I相の磁場領域に入っても、 Γ 7スピンのフロップするだけで周期は変わらないと考える。

付言すれば、11層周期、10層周期以外の磁気構造は、圧

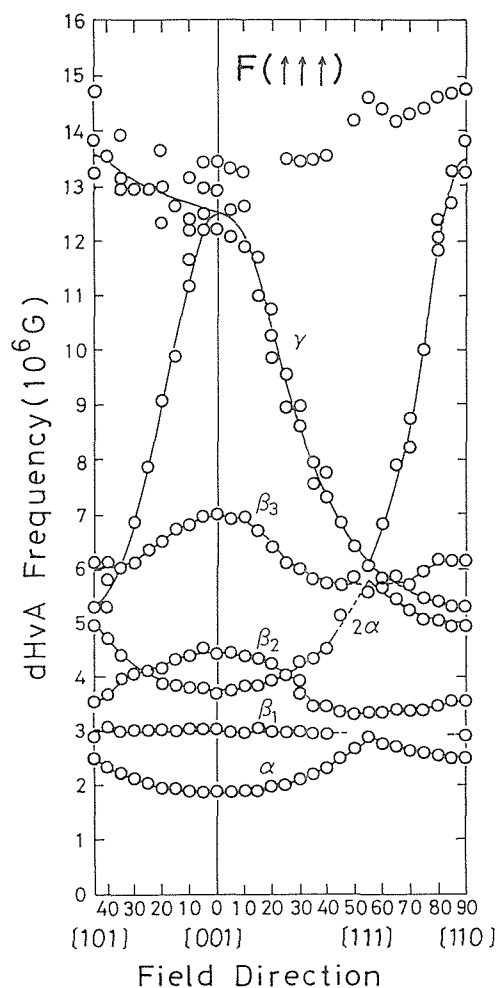
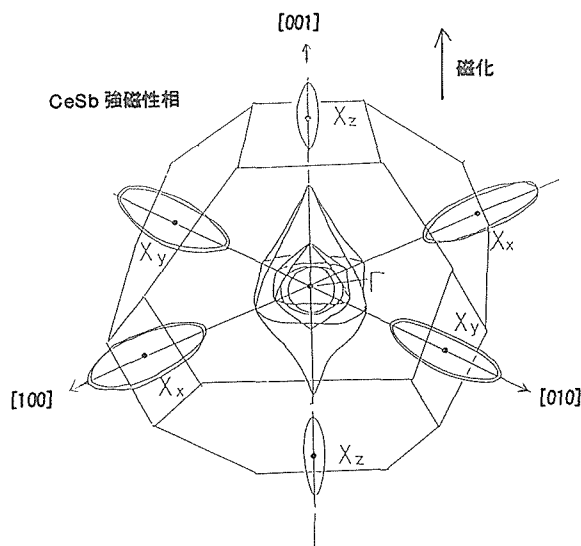


図12 CeSbの強磁性相のフェルミ面（左）とdHvA周波数の角度依存性（右）

力下の中性子回折で見出されている。僅か 1 GPa 以下の弱い圧力で、6, 7, 8, 9 層周期が報告されている。⁶⁾

次に、観測された dHvA ブランチの角度依存性から、フェルミ面の形状を考察する。

図12に比較のため CeSb の強磁性相でのフェルミ面及び dHvA 周波数の角度依存性を示した。⁷⁾ ブリルアン・ゾーンの端の X 点に 3 組の電子面があるが、そのうち長軸が磁化方向を向いた 1 組の電子面は、他のものよりも小さくなっている。それぞれが、dHvA 振動の α および γ ブランチに対応する。これらの電子面はスピンのに関してほとんど縮重している。一方、 Γ 点の周囲に 4 枚のホール面があるが、これらが β_1 から β_4 までの 4 個のブランチとして観測される。CeP の II 相の α_1 , α_2 ブランチは、CeSb の α ブランチに対応すると考えられる。CeP で二つに分裂しているのは、スピン分裂と考えられる（つまり、スピンに関する縮重が解け、多数スピンに対するフェルミ面と少数スピンに対するフェルミ面が分離し、各々を個別に観測している）。 γ ブランチは CeSb のそれと対応すると思われる。一方 β_1 ブランチはホール面によるものかもしれない。I 相での α_1 , α_2 ブランチは II 相と同様に、CeSb の α ブランチに対応すると思われるが、なぜ各々のブランチが二つの周波数成分を持つのかは、未解明である。一つの可能性として、磁氣的ブリルアン・ゾーンの影響が考えられる。すなわち、前述したように両ブランチは、[001] 方向に細長い回転楕円体状のフェルミ面によるものであるが、11 層周期の磁気構造を考慮した場合の磁氣的ブリルアン・ゾーンは [001] 方向に押しつぶされた形状であり、このフェルミ面は第 1 ゾーンに収まらない。したがって、磁氣的ブリルアン・ゾーンの端で小さなギャップが開き、極値断面積が生じる可能性がある。

2. 5 結 論

CeP の電子状態を dHvA 効果を通じて解明することを目指した。

特に、異常な履歴現象に着目し実験を行った結果、従来単一の相と考えられていた、II 相の磁場領域内に複数の磁気相が存在することが明らかになった。高磁場で Γ 8 層の相対的比率の増えた 10 枚周期 9 枚周期の磁気構造が生成しているものと推定した。これらの相が、一度生成すると磁場を減少させても簡単には消滅しない強い履歴を持つことが、異常な磁場履歴の起因であると考えられる。

I 相の dHvA ブランチの角度変化では、対称性の破れが観測された。これは、磁化方向の固着によるものと考えられる。

II 相では、 α_1 , α_2 , β_1 , β_2 , γ の各ブランチが見出された。これらのブランチは、CeSb の dHvA ブランチと対応させて理解することができ、CeP が CeSb と似たフェルミ面を持つことが明らかになった。また、 α_1 ブランチの角度変化は、メタ磁性転移の角度変化とよく対応するよう見える。

3 終わりに

CeP の異常物性解明のための研究はまだその端緒にすぎたばかりである。本研究は、dHvA 効果の測定という超低温強磁場下での精密測定が、その有力な武器となることを明らかにした。今後さらに、パルスマグネットを用いた超強磁場及び強磁場・低温に加え、高圧環境を複合させた状態での精密測定技術の開発、物性研究を進めていく予定である。

本研究は、CNRS/MPI 強磁場研究所 W. Joss 博士、東北大学理学部鈴木孝教授、芳賀芳範博士、上沢彰洋氏、との共同研究である。ここに記して感謝する。

参 考 文 献

- 1) Rossat-Mignot, J., Effantin, J. M., Burlet, P., Chattopadhyay, T., Regnault, L. P., Bartholin, H., Vettier, C., Vogt, O., Ravot, D. and Achart, J. C.: J. Magn. Magn. Mater., 52 (1985), 111.
- 2) Kasuya, T., Sakai, O., Tanaka, J., Kitazawa, H. and Suzuki, T.: J. Magn. Magn. Mater., 63 & 64 (1987), 9.
- 3) 芳賀芳範: 博士学位論文, 東北大学, 1994.
- 4) Kohgi, M., Osakabe, T., Suzuki, T., Haga, Y., Kasuya, T. and Morii, Y.: Physica B, 206 & 207 (1995), 783.
- 5) Inoue, T., Kuroda, T., Sugiyama, K., Haga, Y., Suzuki, T. and Date, M.: J. Phys. Soc. Jpn., 印刷中
- 6) 神木正史, 長壁豊隆: 私情.
- 7) Aoki, H., Crabtree, G. W., Joss, W. and Hulliger, F.: J. Magn. Magn. Mater., 97 (1991), 169.

研究発表

(口 頭)

- 1) Anomalous Physical Properties of Low Carrier State in f Electron System, Suzuki, T., Terashima, T., Uji, S., Aoki, H., et. al, International Conference on Strongly Correlated Electron System.
- 2) de Haas-van Alphen Effect in CeP Haga, Y., Umezawa, A., Terashima, T., Uji, S., Aoki, H., Kwon, Y. S. and Suzuki, T., International Conference on Strongly Correlated Electron System.
- 3) CeP の dHvA 効果 I, 芳賀芳範, 上沢彰洋, 鈴木 孝, 権容 聖, 寺嶋太一, 宇治進也, 青木晴善, 日本物理学会, 6. 9.
- 4) De Haas-van Alphen Effect Study on CeP, Terashima, T., Uji, S., Aoki, H., Haga, Y., Uesawa, A., Suzuki, T., Joss, W., Int. Workshop Adv. High Magnetic Fields, 7. 2.
- 5) CeP の dHvA 効果 II - 異常な磁場履歴, 寺嶋太一, 宇治進也, 青木晴善, 芳賀芳範, 上沢彰洋, 鈴木 孝, 日本物理学会, 7. 3.
- 6) CeP のドハース=ファンアルフェン効果, 寺嶋太一, 宇治進也, 青木晴善, 芳賀芳範, 上沢彰洋, 鈴木 孝, Joss, W., 強相関伝導系の物理第 3 回研究会, 7. 7.

(誌 上)

- 1) Anomalous Physical Properties of Low Carrier State in f Electron System, Suzuki, T., Terashima, T., Uji, S., Aoki, H., et. al, Physica B 206 & 207, 771-779 (1995)
- 2) de Haas-van Alphen Effect in CeP, Haga, Y., Umezawa, A.,

Terashima, T., Uji, S., Aoki, H., Kwon, Y. S. and Suzuki, T., Physica B 206 & 207, 792-794 (1995)

- 3) de Haas-van Alphen Effect in CeP II, Terashima, T., Uji, S., Aoki, H., Haga, Y., Umezawa, A., Kwon, Y. S. and Suzuki, T., submitted to Phys. Rev. B

高磁界用化合物極細多芯超伝導線材の開発

ステーション研究

強磁場ステーション

井上 廉, 竹内孝夫, 飯嶋安男, 小菅通雄, 木吉 司, 吉田勇二, 坂井義和

坂井修二*, 古東 博*, 岩城源三*, 福田州洋*, 木村守男*, 外山元一*

平成4年度～平成6年度

要 約

高磁場超伝導特性と耐歪み超伝導特性が優れている事が期待されている Nb₃Al の極細多芯線を作製する新しい製法を提案し、その検討を行った。この製法は Ga 浴を電極及び冷媒として利用して、Nb/Al 極細多芯複合線を連続通電加熱・急冷する方法（最高加熱温度2000℃付近まで）で、まず、Nb-Al bcc 過飽和固溶体極細多芯線を作製する。ついで、700～900℃で追加時効熱処理を行うと、Nb-Al 過飽和固溶体から、細かい結晶粒の Nb₃Al が析出し、優れた超伝導特性を示すようになる。Nb/Al 複合線中の Al 芯径が0.6μm 付近の時、従来の実用 Nb₃Sn 線材の高磁場 J_c 特性を2～5倍上回る、極めて優れた超伝導特性を示し、最高の T_c 及び J_c(4.2K, 20T) として17.4K 及び2.5×10⁸A/m²の値が、それぞれ得られた。これらの値から、本 Nb₃Al 極細多芯線が実用化されると、従来の Nb₃Sn 線材で発生可能な上限磁場を2～3T 上回る高性能超伝導マグネットが実現可能となることが予測できる。本研究では、さらに、この製法の線材の長手方向での I_c バラツキの程度と原因を明らかにすることにより、100m 超級の線材作製が可能な段階まで長尺線製造に対応することに成功した。また、Nb-Al 過飽和固溶体多芯線は優れた塑性変形能力を持つため、この段階で、曲げ歪み、ツイスト加工、撚り線加工等の強度の塑性変形を加えても、最終的な超伝導特性は全く変化しない。このような性質は実用超伝導導体や超伝導マグネットを実際に作製する上で、極めて有利である。なお、複合線材製造法として、主として2回のスタック処理する Nb チューブ法を使ったが、Nb/Al ジェリーロール法を使った場合でも類似の結果が得られている。実用的にはジェリーロール法は製造コストが安くなるという利点を持っており、検討に値する。今後、小コイル作製等による長尺線評価を行っていく予定である。

1. はじめに

現在、実用に使われている超伝導線材には Nb-Ti 合金線材と Nb₃Sn 化合物線材がある。このうち、Nb-Ti 合金線材は上部臨界磁場 H_{c2}(4.2K) が11.5T 程度と低く、また、H_{c2}付近の高磁場になると急激に臨界電流密度 J_c はゼロに近づくので、実際上10T 以下の比較的低い磁場中でしか使用できない。10T 以上の高磁場中で使用できる唯一の実用超伝導線材は Nb₃Sn 線材である。近年この Nb₃Sn 線材を使った小型高磁場超伝導マグネットが広く市販されるようになってきた。

ただし、この Nb₃Sn 線材の H_{c2}(4.2K) は、Ti 添加、Ta 添加で特性向上させた線材でも、26T 程度が上限で、しかも、18T 以上の高磁場になると J_c は急速に小さくなる。このため、Nb₃Sn マグネットで、4.2K 運転の場合、18.5T、1.8K 運転の場合21.5T が現在の最高記録で、それ以上の

強磁場発生は Nb₃Sn 線材を使う限り難しい。

さらに、この Nb₃Sn 線材は機械的歪み加わると著しく超伝導特性が劣化する。このため、強い電磁力が超伝導線材にかかる大型・高磁場超伝導マグネットの実現はなかなか難しい。このような対歪み特性は Nb₃Sn を含む A15 型化合物に共通する性質であるが、とりわけ Nb₃Sn は機械的歪みに敏感である。しかも、この性質は Nb₃Sn が本質的に備えている性質であるため、改善は極めて難しい。

本研究では Nb₃Sn に替わり得る高磁場特性の優れた他の各種先進 A15型化合物線材の開発、検討を行った。その中でも、機械的歪みによる超伝導特性の劣化が本質的に小さいことから、有望視されている Nb₃Al 極細多芯線の開発を中心に研究を進めた。なお、V₃Si 極細多芯線についても極めて興味深い研究結果が得られたが、この研究は、本格的な取り組みに入った段階で、他の研究テーマとして新たにに取り上げられることになったので、この報告では省略する。

Nb₃Sn, Nb₃Al, V₃Si のような、超伝導臨界温度 T_c が

* 日立電線株式会社

20K 以下（金属系超伝導材料としては最も高い T_c を示す物質群ではあるが）の超伝導物質から構成される超伝導体は、超伝導状態での比熱が極端に小さいので、超伝導状態が不安定になりやすい。このため、細い超伝導フィラメントが常伝導マトリックス材中に多数分散した複合構造の極細多芯線と呼ばれる、電磁氣的擾乱に対する安定度の高い構造の線材にすることが実用上不可欠である。

Nb_3Sn ではブロンズ法もしくはブロンズ法から派生した類似の製法により極細多芯構造の線材を作ることができる。これらの製法ではいずれも、Cu 合金の優れた冷間加工性と、Nb と Sn の拡散反応における Cu の持つ著しい Nb_3Sn 拡散生成促進効果を利用し、細かい結晶粒を持つ Nb_3Sn フィラメントを生成させている。 Nb_3Al の拡散生成においては、このような Cu の触媒的効果がないことが知られている。従って Nb_3Al 極細多芯線を実現するには、 Nb_3Sn 線材製造法とは全く異なる線材製造法を開発する必要がある。この製造法開発についてこの報告では主に述べる。

なお、本報告のメインテーマからは、わき道にそれた話であるが、本共同研究を進める過程で、銀を使った場合、若干の Nb_3Al 拡散生成促進効果があることが見いだされた。しかし、Ag-Al 合金マトリックスと Nb 芯から構成される複合線材を作製し、それを伸線加工した後、拡散熱処理する、ブロンズ法類似の製法の検討を行ったが、実用的線材を作り出す上で有利となるほど顕著な Ag の触媒効果はなく、最終的に得られた線材の超伝導特性もさほど顕著なものではないことが明らかになった。

2. 連続通電加熱・急冷法による Nb_3Al 極細多芯線材製造技術が生まれた経緯。

我々が、 Nb_3Al 極細多芯線製法としてまず最初に本格的に検討した製法は、線材中の Nb と Al の拡散対のサイズを小さくすることで拡散距離を小さくして、比較的低温熱処理で拡散反応を加速させる製法である。低温熱処理で生成するので、結晶粒の細かい J_c の大きい Nb_3Al フィラメントを生成することができる。

このような原理に基づく製法として、Nb と Al の粉末を混ぜて、金属パイプ中に詰め込み、冷間加工し、微細な拡散対を多量に生成する粉末冶金法と、Nb 箔と Al 箔を重ねてロール状に巻き込み、金属パイプに詰め込み、冷間加工し、微細な拡散対を多量に生成するジェリーロール法が提案され、検討されていた。これらの製法上の難点は、原材料の粉末または箔に表面酸化が起こりやすく、伸線加工を困難にしたり、最終的に得られた超伝導特性が酸素の影響で劣化する等の難点がある。

我々は Nb パイプに Nb と類似した硬度を持たせた Al 合金（Al-Mg 合金が特性的には最も優れている）棒を詰め込み、冷間伸線加工し、多数本を束ねて Nb パイプ中に再複合する（シングルスタック材）。その複合線材をさらに

伸線加工し、切って束ね、2 回目の複合（ダブルスタック材）、伸線加工、さらに 3 回目（トリプルスタック材）の複合とさらなる強度の冷間伸線加工を繰り返し、 $0.1\mu m$ 以下の芯径の数百万本の Al 合金フィラメントを持つ超極細多芯複合線を得ることができた。最終的にこの複合線材に拡散熱処理を施すと、 Nb_3Al 超極細線材となる。この我々が提案した Nb_3Al 極細多芯線の製法は Nb チューブ法と呼ばれている。

この新製法は、線材中に多量の微細な Nb/Al 拡散対を生成させ、その低温での短距離の拡散反応を利用している。粉末冶金法、ジェリーロール法に比べ、原材料の表面酸化に伴う問題はない。また、極細多芯線材構造にするのも容易である。一方、3 回も面倒なスタック作業をする事と強度の伸線加工を加える事が問題で、どうしても線材製造コストは割高になってしまう。

この微細な Nb/Al 拡散対を多量に含んだ複合超極細多芯線材を $750\sim 950^\circ C$ で熱処理すると Nb_3Al フィラメントが容易に拡散生成し、しかも、実用 Nb_3Sn 線材より大きい $J_c(4.2K)$ を 14T 以下の磁界中で示す。ただし、この線材は、14T 以上の高磁場になると J_c が急速に劣化する。これは化学量論組成の Nb_3Al が低温で不安定で、このため低温で生成した Nb_3Al の組成は化学量論組成から大きく外れ、 Hc_2 が大幅に低下するためである。化学量論組成に近い、 Hc_2 の高い Nb_3Al を生成するには $1,500^\circ C$ 以上の高温で、拡散生成する必要がある。一方、高い J_c を得るには、結晶粒を細かくする必要があり、高温で熱処理する場合、極めて短時間の熱処理にする必要がある。

種々の条件下で高温熱処理を行うことで、 $1,500^\circ C$ 以上の高温熱処理では、熱処理時間を 1 秒以下にしないことは、高い J_c が得られないことが経験的、外挿的に明らかになった。このため、パルス通電加熱、電子ビーム照射加熱等による種々の瞬間熱処理法を試みた。しかし、いずれの方法でも試料の冷却時間が 1 秒間以上かかってしまい、優れた J_c 特性の Nb_3Al 極細多芯線を得ることに失敗した。

短時間熱処理実現のため、我々は図 1 に示すような急冷機構を組み込んだ連続通電加熱・急冷装置の開発を思いついた。Ga は室温付近で簡単に熔融し、しかも蒸気圧が極めて低く、熱伝導度と電気伝導度が優れているという特長を持っており、急冷用冷却媒体及び液体電極材として極めて優れている。この装置の Ga 浴槽は通電加熱の一方の電極の役割と、急冷用冷媒の役割を兼ねている。

この連続通電・加熱急冷装置を用い、Nb チューブ法で作成した Nb/Al-5at%Mg・ダブルスタック・複合多芯線を試供材として使用した。この複合線材を真空中で連続的に自己通電加熱した後、熔融 Ga 浴中へ連続的に急冷した。この状態で、試料の T_c を測定してみると、マトリックス材の Nb によると思われる 9 K 付近の抵抗変化以外は、ただらとした抵抗変化しか示さず、 Nb_3Al の超伝導遷移に

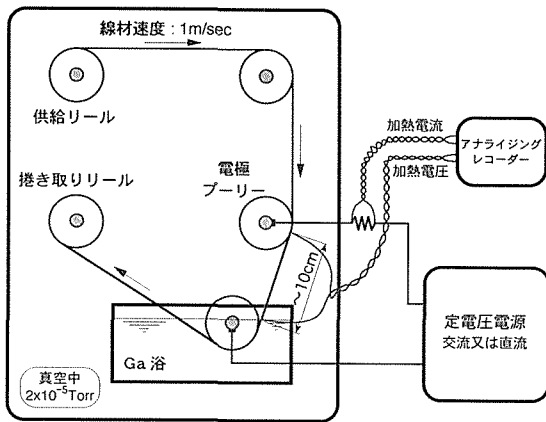


図1 連続通電加熱・急冷装置の概略図。

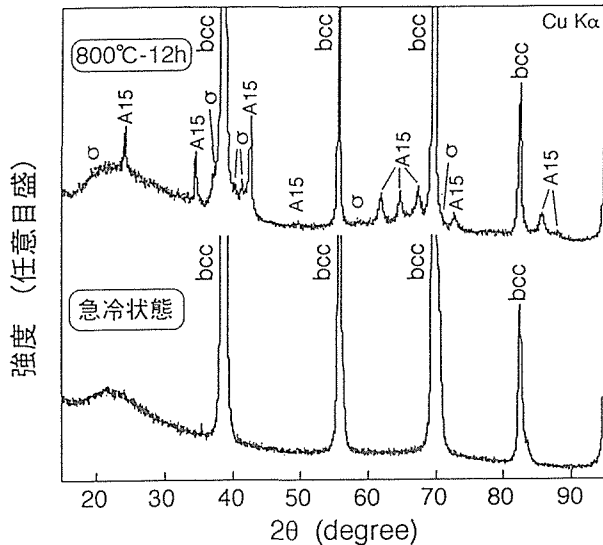


図2 急冷したままの状態と追加時効熱処理を行った複合線材のX線回折パターン。

起因する14～18K付近での抵抗の急激な跳びは観察されなかった。

X線回折により調べてみると、この急熱・急冷処理により複合線材中に Nb_3Al フィラメントは生成しておらず、図2に示すように、代わりにNb-Al過飽和bcc固溶体フィラメントがNbマトリックス中に生成していることが判明した。このNb-Al過飽和bcc固溶体は平衡状態図からは低温では擬安定相であり、低温で熱処理すると容易に Nb_3Al が析出してくることが予想される。

このような推定に基づき、この多芯線を1,000℃以下の温度で熱処理してみたところ、A15相(Nb_3Al)が時効析出して、 Nb_3Al フィラメントが生成し、これに伴い、複合線材は Nb_3Al の T_c を示すようになった(図3)。このようにして作成した Nb_3Al 極細多芯線材は $T_c = 17.1 - 17.5\text{K}$, $H_{c2}(4.2\text{K}) = 25 - 27\text{T}$ の値を示し、従来の低温熱

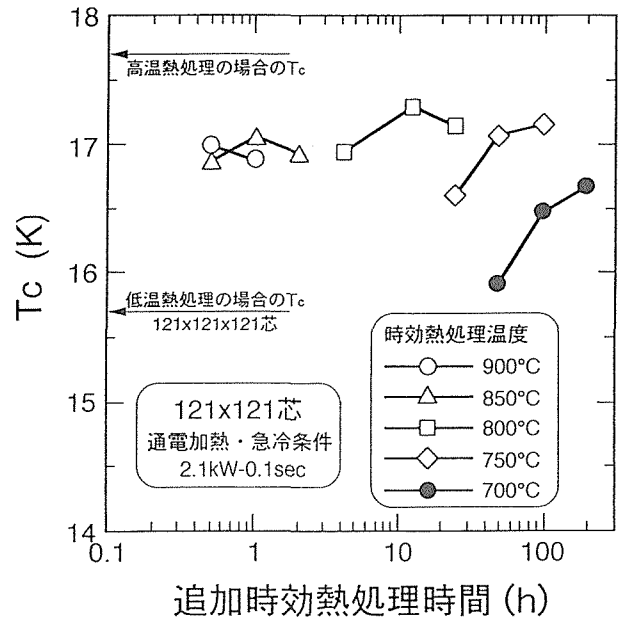


図3 追加時効処理時間、及び温度による T_c の変化。比較のため1,600℃付近で高温拡散熱処理した場合と3回スタック材を850℃付近で低温拡散熱処理した場合の典型的 T_c を示した。

処理(短距離拡散反応)で作成した Nb_3Al 超極細多芯線材の $T_c = 16.2 - 16.5\text{K}$, $H_{c2}(4.2\text{K}) = 21.5\text{T}$ に比べると特性がずっと向上することが明らかになった。また、全磁界領域で実用 Nb_3Sn 極細多芯線より優れた J_c 特性を持つことも明らかにされた。

この共同研究の目的は、この実験室レベルの研究で得られた新製法による優れた特性を持つ Nb_3Al 極細多芯線の製造が工業的規模で可能であるかどうかを検討することである。さらに、この新線材の実用化を目指して、種々の検討を行い、どのような問題が残されているか、調査、検討し、問題があればその解決策を見いだす事を目的とした。特に本官民特定共同研究では実施期間も限られており、主として以下のような問題の解明、解決を目指した。

(1) 複合線材中のAlフィラメント数(径)を変化させると、最終的に得られる高磁界特性がどのように変化するかを検討する。このため、最終複合線材中の1次スタック部のサイズを一定に固定し、その中に含まれるAlフィラメント数(径)が異なっている4種類の複合多芯線を試作し、その J_c 特性を評価した。

(2) また、コイル試作のための基礎データとして、長尺 Nb_3Al 極細多芯線材を作成し、この線材の各部から、短尺試料を切り出し、同一条件で時効熱処理を行い、線材の長手方向における J_c のバラツキを調べた。

(3) さらに、過飽和bcc固溶体フィラメントができたままの状態の多芯線材に種々の機械的な曲げ歪みを加えてそれによる最終的な超伝導特性の劣化が発生するかどうか検

討した。

3. 通電加熱・急冷法で作製した Nb₃Al 極細多芯線試料作製法及び実験方法

Al-5at.%Mg 合金棒を芯材に、Nb をマトリックス材とした Al-5at.%Mg/Nb 複合極細多芯線を伸線加工し、複合工程を2回行う、いわゆるダブルスタックを行った Nb チューブ法で複合極細多芯線を作成した。最終線径は 0.74mm に固定し、また、最終複合線材中の1次スタック領域サイズも 33 μ m に固定し、その中の最終 Al 芯数が異なる4種類の複合多芯線を、図4に示す Al/Nb 複合多芯線作製法に従って作製した。

これらの複合多芯線作成法では、単芯の Al-Mg/Nb 複合線から出発し、ダブルスタックを行って作成した 48 $\times$ 121, 121 $\times$ 121, 及び 365 $\times$ 121 芯の複合線材と、7個の穴をくり抜いた Nb 棒に Al 合金棒を詰め込んで作成した (Nb と Al の体積比が 3 : 1 となる) 7 芯複合体から出発し、ダブルスタックを行って作成した 847 $\times$ 121 芯の複合線材である。最終線材中の Al 合金芯径を SEM で測定してみたところ、それぞれ、約 2.4, 1.5, 0.9, 及び 0.6 μ m であった。でき上がった複合線材の断面構造を図5に示す。

得られた Al-Mg/Nb 複合多芯線を、図1に示した連続通電・急冷装置にセットし、1 m/sec の速度で移動させながら、電極 (電極リールと Ga との間隔 $\sim$ 10cm) で間て 10 $\sim$ 19.5V の交流または直流の電圧が複合多芯線材にかかるようにし、線材の最高加熱温度が約 2,000 $^{\circ}$ C に到達するような条件下で連続的に直接通電加熱を行った。

最高加熱温度に到達した瞬間、複合多芯線は電極材を兼

ねる溶融 Ga 浴 (約 50 $^{\circ}$ C) 中へ、突入し、通過することで連続的に急冷され、Nb-Al 過飽和固溶体多芯線へと変貌する。なお、線材表面に付着した Ga は 50 $^{\circ}$ C の湯の中でガーゼにより手作業でぬぐい取り、ついで塩酸につけ込み、溶かすことで、完全に除去した。

Nb₃Al もまた金属間化合物特有の機械的脆さを持つことから、線材取り扱いが Nb₃Sn 実用線材と同程度に難しくなることが予想される。実用導体を作製する上で、Nb₃Al 極細多芯線に銅複合 (銅メッキ) して、安定化した導体を作成する工程や、Nb₃Al 極細多芯線を素線として、多数の素線を束ねた、CVCC 大容量導体や撚り線大容量導体を作成する工程等の検討が重要である。さらに、小型マグネット作製には、wind & react 法によりコイルに成形する工程等を検討する必要がある。これらの加工変形を伴う工程を行う場合、多少の塑性変形が期待できるこの Nb-Al 過飽和固溶体多芯線の状態ではこれらの工程作業を進めるのがベストと考えられる。

従って、この Nb-Al 過飽和固溶体多芯線が、どの程度乱暴な取り扱いに耐えられるかを評価する事は重要である。本研究では、Nb-Al 過飽和固溶体多芯線の状態では、線径/曲げ径比で 10% までに達する曲げ歪みを加えたり、単線で捻り (ツイスト) を加えたり、3 本束ねて捻ったストランド線を試作したりして、これらの作業に耐えるかを調べた。

機械的歪みを加える、加えないに関係なく、全ての試料は、次の段階で過飽和 bcc 固溶体から A15 相を変態析出させるために 700 $\sim$ 900 $^{\circ}$ C で 0.5 $\sim$ 200hr の追加時効熱処理を行った。時効熱処理は石英管に試料をアルゴンガス封入し

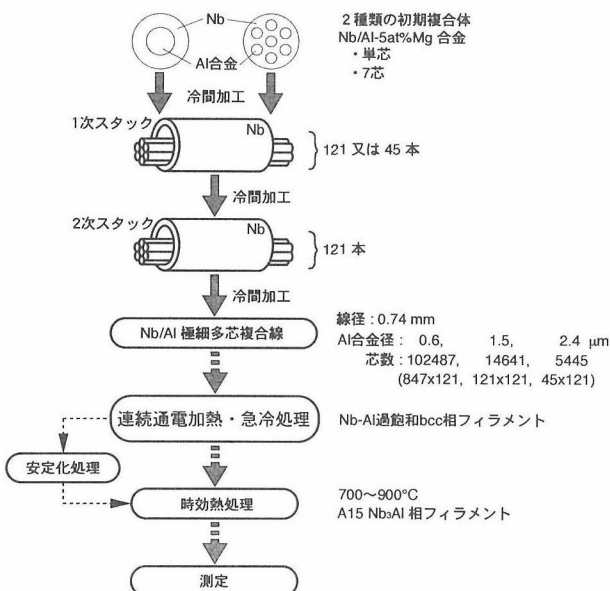


図4 連続通電加熱・急冷用 Nb/Al 極細多芯複合線材の製造法。

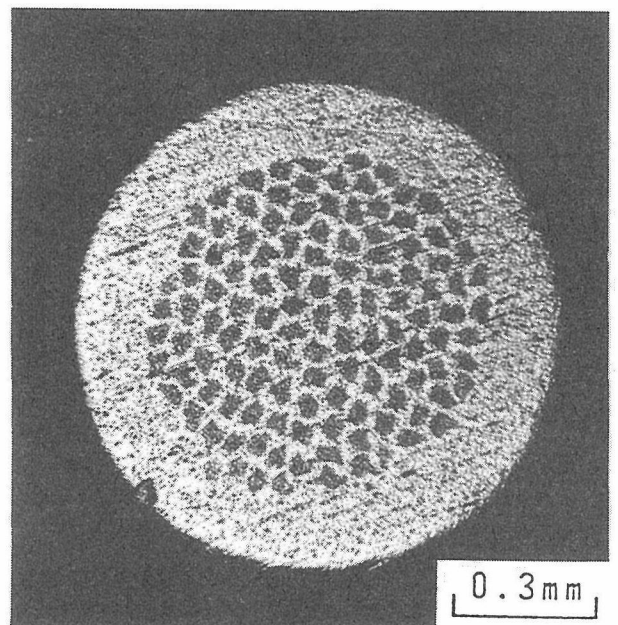


図5 847 $\times$ 121 芯 Nb/Al 極細多芯複合線材の断面の光学顕微鏡写真。

た状態で行った。

追加時効熱処理後に試料表面を機械的に研磨し、その上に銅メッキした。次いで、電圧リード、電流リードをハンダ付けして、四端子法で、 T_c 及び I_c の測定を行った。なお、 T_c としては残留抵抗の $1/2$ の抵抗値を示す温度、 I_c としては $1\ \mu\text{V}/\text{cm}$ の電界が発生した電流値を採用した。最終線材断面積中の 1 次スタック領域の全合計面積 S を顕微鏡観察により決定し、臨界電流密度 J_c は I_c/S で定義した。

4. 実験結果及び検討

J_c - B 特性に及ぼす連続通電加熱・急冷条件の影響を図 6 に示した。通電電圧（加熱温度）を上げていくと、初め、 J_c 値は単調に上昇し、15V（加熱電力；2.35kW、推定最高加熱温度約2,000℃）付近の加熱で最大となり、さらに電圧を上げると最終的に得られる J_c 値はむしろ減少し始める。Al を大量に含んだ Nb-Al 過飽和 bcc 固溶体を多量に生成するには、最適最高加熱温度域が存在するようである。

最適通電加熱・急冷条件、並びに最適追加時効熱処理条件は複合線材中の Al 芯数（Al 芯径）にほとんど依存せず一定であった。しかし、後述するように、Al 芯数が多い（Al 芯径が小さい）複合線を使うほど、 J_c 値そのものは大きくなる傾向がみられた。

通電加熱・急冷条件と時効熱処理条件を最適化した場合に得られた臨界温度 T_c は、45×121芯の複合線の場合で 17.1～17.4K であり、847×121芯の複合線の場合でも、ほとんど同じ T_c 値（17.0～17.3K）であった。すなわち、

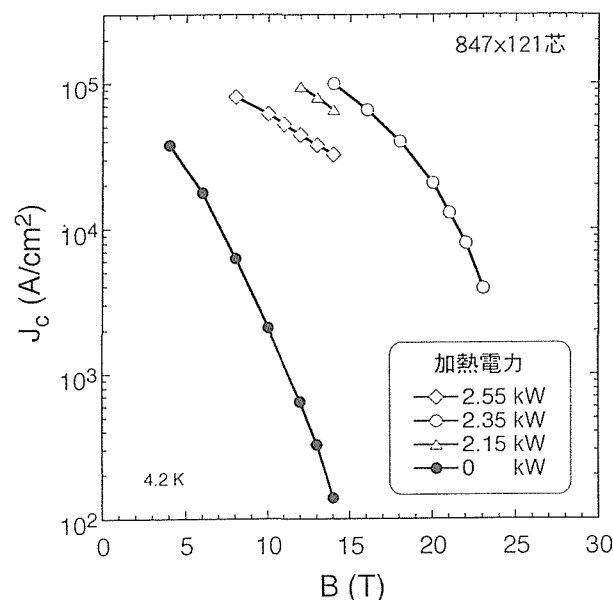


図 6 連続通電加熱・急冷処理時の加熱電力を変えた場合に最終的な J_c - B 特性に及ぼす影響。

T_c 特性には J_c 特性に見られたような、顕著な Al 芯数（Al 芯径）依存性は見られない。

追加時効熱処理後の試料横断面を陽極酸化すると熱処理前のフィラメント組織に対応した濃淡のある青色に着色された組織を呈するようになる。すなわち、もともと Al 芯だった所は Al 濃度の高い（濃い青色の相）、またその周辺の Nb マトリックスであった所は Al 濃度の低い過飽和 bcc 固溶体（淡い青色の相）が生成し、追加熱処理により Al 濃度の高かった中心部分から Al₁₅相が析出することにより、濃淡のある青色に着色された組織が生成したものと解釈できる。

このような組成濃度の濃淡の界面は Al₁₅相を析出させる際の核生成場所として作用することが期待できるので、Al 芯数が多い複合線材を使った場合ほど、核生成密度が高くなり、微細な Al₁₅相の結晶粒組織が得られると期待できる。Al₁₅相化合物の結晶粒界は磁束量子をピン止めする作用が強く、結晶粒組織が細かいほど J_c が大きくなることが知られている。このような理由により、847×121芯の複合線を使った場合、組成濃度の界面密度が高く、結晶粒界密度が高くなるので、臨界温度はほとんど変化しないが、 J_c は極めて大きな値となると考えられる。

なお、日立電線ではジェリーロール法で Al/Nb 複合多芯線を作成しており、この複合線も通電加熱・急冷処理してみた。結果的には、同様に、Nb-Al 過飽和 bcc 多芯線が形成され、追加時効熱処理を行うことで、優れた特性の Nb₃Al 多芯線が得られることがわかった。この場合でも、 J_c は最終線材中の Al 膜厚が 100nm の線材の方が、200nm の線材より、大きい J_c を示し、その値は、Al 芯径 0.6μm のチューブ法で作成した極細多芯線の場合とほぼ同じ J_c 値を示した。

なお、ジェリーロール法による線材中の Al 膜厚は、複合線材の冷間加工率から求めた計算上の値であり、SEM による実測値ではない。Al 厚が薄すぎて SEM による実測は難しかった。ジェリーロール法による線材での最適 Al 膜厚と、チューブ法による線材での最適 Al 芯径は大きな食い違いを見せているが、その理由は以下のように考えられる。

ジェリーロール法で作成した複合線材中では純 Al 箔を出発材料に使っているが、この材料は Nb 箔に比べ、柔らかすぎ、伸線加工時に不均衡な複合加工が起こって、極めて厚い Al 膜厚の部分がかなり、残ってしまい、実質的な線材中の Al の厚みは計算から得られる膜厚よりはるかに厚い膜厚に止まっている可能性がある。加工初期段階のジェリーロール複合線材を顕微鏡観察すると、すでに、大きい不均一な Al 厚の加工変形が起こっていることが観察された。

同一の通電加熱・急冷条件で作成した 250cm の長さの Nb-Al 過飽和 bcc 多芯線から、長さ 3 cm の試料を多数切

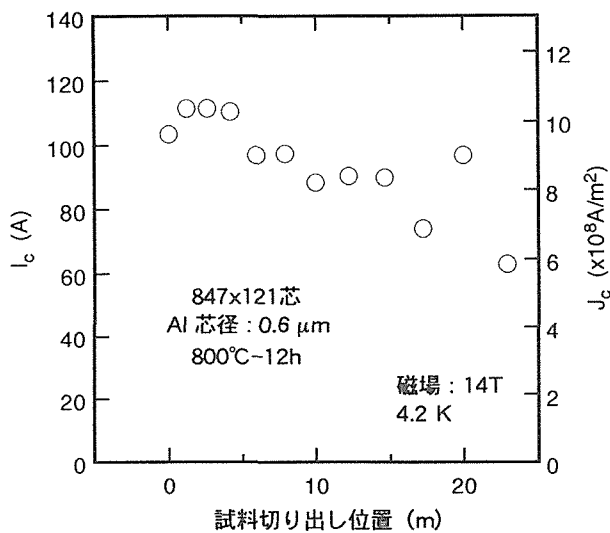


図7 250cmの847×121芯 Nb₃Al 極細多芯線から長手方向に色々の場所から切出した短尺試料の I_c (4.2K) 及び J_c (4.2K)。

り出し、800℃×12hr という同一条件で時効熱処理した。試料を切り出した位置と I_c (4.2K, 12T) 及び J_c (4.2K, 12T) の関係を図7に示した。線材の最後尾、すなわち、通電加熱・急冷処理を最後に行った部分では、大きな J_c の低下が見られた。その部分の値を、除くと約200cmの長さの試料中で±15%の J_c のバラツキが観察された。

通常の低温拡散熱処理を行った場合には J_c にほとんどバラツキ (1～2%程度以下) が観察されない。したがって、このバラツキの原因として、通電加熱・急冷条件の変動が考えられる。特に、回転電極と線材間の接触抵抗の変動、及び Ga 浴表面での波立ちによる通電加熱距離の変動は、定電圧電源を用いていることから加熱温度のバラツキに直結する。図7に示したように250cmの長い試料の通電加熱・急冷処理で、最後の段階で超伝導特性が劣化したのは、Ga 浴中の Ga 量が線材表面に付着したり、外にはじき飛ばされたりすることで、減少し、Ga 液面の高さが低下し、通電加熱距離が増加したため、最適の通電加熱・急冷処理条件からずれてしまったものと推定される。

図8は Al 芯径を変えた場合の I_c (4.2K, 14T) 及び J_c (4.2K, 14T) と、そのバラツキを示した。Al 芯径を細くするほど、 J_c が大きくなっていることは、前述した通りであるが、相対的なバラツキの程度が、芯径が小さいほど小さくなっていることがわかる。この原因として、次のようなことが考えられる。

通電加熱による Nb と Al の相互拡散反応により、まず、NbAl₃相が、次いで Nb₂Al 相が拡散生成する。次いで、これらの低温安定相を食い潰しながら最後に Nb-Al 過飽和固溶体相が拡散生成する。従って Al 芯径が太いと、Nb-Al 過飽和固溶体相の拡散生成に時間がかかる。一方、

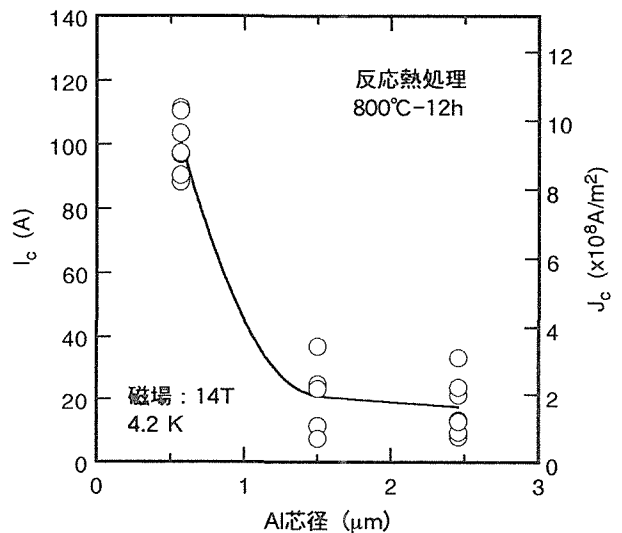


図8 I_c , J_c 及びそのバラツキの Al 合金芯径依存性。

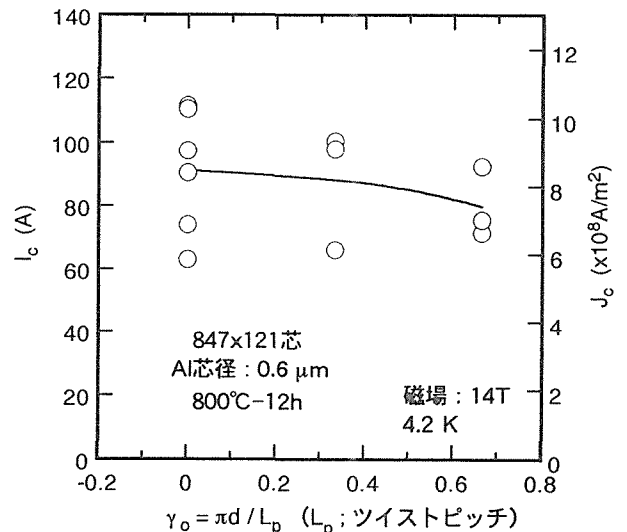


図9 I_c , J_c 及びそのバラツキのツイストピッチ依存性。ツイスト加工は急冷したままの状態で行った。

NbAl₃相又は Nb₂Al 相が残っていると当然、最終的な超伝導特性は劣化する。また、あまり長時間の高温熱処理は、Nb マトリックス材への Al の拡散を引き起こすので、1次スタック領域での Nb/Al = 3/1 の Al₁₅相化学量論組成からのずれを引き起こし、やはり、最終的な超伝導特性を劣化させる。従って、Al 芯径が太いほど最適通電加熱・急冷処理条件の幅が狭くなることが予想される。芯径が太いほど、 J_c の相対的なバラツキが大きくなったのは、このような理由によるものであろう。

過飽和固溶体多芯線の塑性変形能力を評価するため、クエンチしたままの試料 (847×121芯) に振りを加えて、その後、800℃×12hr の時効熱処理を加え、 I_c 測定を行った。図9にツイストピッチと I_c の関係を示した。 I_c のバラツ

キのため、分かり難くなっているが、極めて強い捩り歪み（Nb-Ti 交流用超極細線材等に用いられる最も短いツイストピッチ以上の強い捩り）を過飽和固溶体多芯線材に加えたにもかかわらず、追加時効熱処理後の最終的な超伝導特性は殆ど影響を受けていないことがこの図から読みとれる。極細多芯線材は交流損失を小さくし、安定度を向上させるため、ツイスト処理をする必要がある。通常、ツイスト処理は伸線加工の最終段階で行うことが多いが、本線材の場合、過飽和固溶体多芯線の段階で行っても良いことが明らかにされた。

Nb₃Sn 極細多芯線材を使った小型マグネットの製法では、巻き線加工時の曲げ歪みが、Nb₃Sn フィラメントに加わらない wind & react 法がもっぱら使われている。この Nb₃Al 極細多芯線材でも小型マグネットの作成上、wind & react 法が使えれば便利である。wind & react 法で重要な

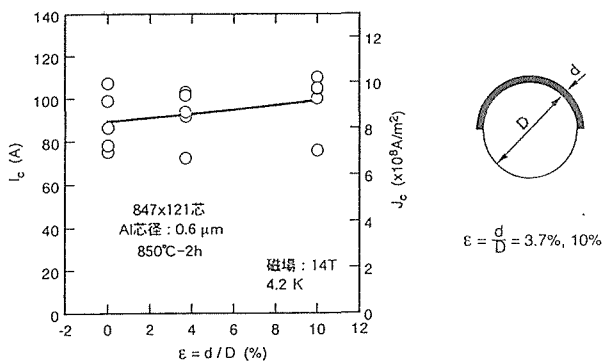


図10 Ic, Jc 及びそのバラツキの曲げ歪み特性依存性。曲げ、延ばしは急冷したままの状態で行った。

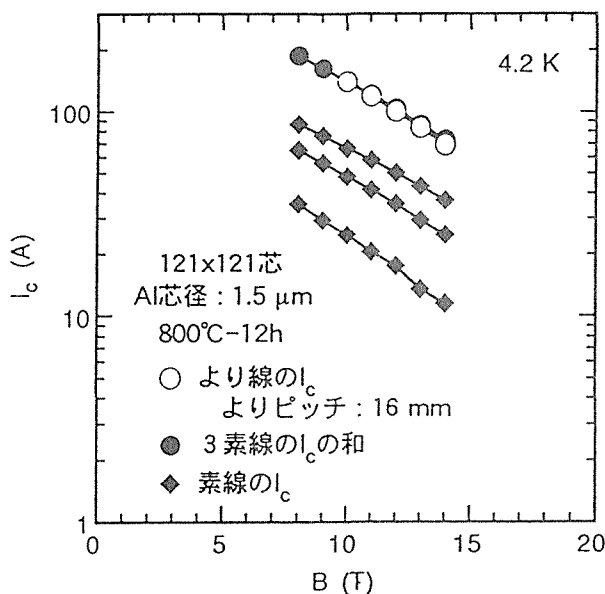


図11 3本より Nb₃Al ストランド線の Jc-B 特性。比較のため素線段階での Jc-B 特性とその合計した特性も図中に示してある。ストランド加工は急冷したままの状態でおこなった。

る線材の巻き線加工し易さを表すパラメータとして通電加熱急冷後の曲げ歪みを取り上げ、これに対する Jc の劣化特性を図10に示した。測定試料は急冷した状態の線材を所定の径で曲げた後、まっすぐに戻してから追加時効熱処理（850°C×2 hr）を施している。Jc にバラツキがあるため、平均値で議論するより他に方法はないのであるが、10%の曲げ歪みを加えても Jc の劣化は全くなく、5本の試料の平均値としては、むしろ、若干の Jc 向上さえ観察された。この結果により、本製造法により作成した Nb₃Al 極細多芯線材は、wind & react 法を適用して小型マグネットを製造することが十分可能であることが明らかにされた。

図9、10から明らかになった過飽和固溶体多芯線の優れた塑性変形能力から、この段階の線材を素線として使って、大容量のストランド線を作製しうる可能性がある。この可能性を検討するため、過飽和固溶体多芯線を使い、実際に3本捩り線を作り、その後800°C×12hrの時効熱処理を施し、Ic測定を試みた、その結果を図11に示した。

3種類の素線（ストランド線用素線の隣接部から切り出した短尺試料）段階の Ic を合計した値は、3本ストランド線の Ic 値と全ての磁場ではほぼ一致した。このような一致はおそらく偶然と思われるが、ストランド線への過飽和固溶体多芯線の加工により、時効熱処理後の線材 Ic 劣化が全く起こらなかったことは確実である。ストランド線への加工のような大きな機械的歪みを加えても、問題ないのであれば、CVCC 導体への加工工程や、Cu 連続メッキ処理工程、Cuハウジング導体への加工工程等の比較的、小さい歪みしか加えない加工処理工程は、過飽和固溶体多芯線の段階で行うなら全く問題ないことが明らかにされた。

本製造法で作成した Nb₃Al 極細多芯線材は、Al 芯径が 0.6μm の時、Ic のバラツキを考慮しても、極めて優れた超伝導特性を示し、最高の Tc 及び Jc (4.2K, 20T) として 17.4K 及び 2.5×10⁸A/m² の値がそれぞれ得られた。図12に Jc のバラツキ範囲を考慮した、Nb₃Al 極細多芯線の期待しうる Jc-B 特性を示した。同図に比較のため示された、Ti 添加の Nb₃Sn 極細多芯線（現在、工業生産規模で得られる最も高磁場特性の優れた超伝導多芯線）と、Ti と Ta が同時添加された改良型 Nb₃Sn 極細多芯線材（現在、小規模レベルで得られる高磁場特性が最も優れた超伝導多芯線材）の Jc-B 特性と比較しても、22T 以上の高磁場領域に至るまで、2～5 倍も高い優れた高磁場での Jc 特性を示す。

5. まとめ及び残された課題

Jc-B 特性から推定すると、この Nb₃Al 線材が実用化され、理想的設計の超伝導マグネットを作ることができれば、4.2K 運転で 21T を越える磁場発生が可能となる。従来の Nb₃Sn 線材を使った超伝導マグネットによる 4.2K 運転で発生磁場記録は 18.5T なので、これを大幅に上回る高性能

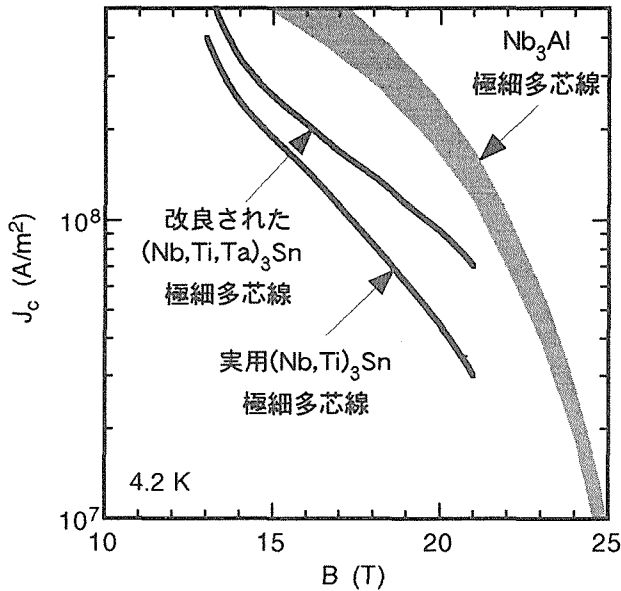


図12 バラツキを考慮した Nb₃Al 極細多芯線材の J_c-B 特性。比較のため実用線材中で最も高磁場特性の良い (Nb, Ti)₃Sn 線材と実験室レベルの高磁場線材 (Nb, Ti, Ta)₃Sn 線材の J_c-B 特性を示した。

超伝導マグネットが実現できる。なお、まだ測定データが少ないので定量的な考察はできないが、4.2K から1.8K に冷却すると、この Nb₃Al 線材の J_c-B 特性は大幅に増加し、その増加量は Nb₃Sn 線材の場合よりも明瞭に大きかった。従って理想的設計の Nb₃Al 超伝導マグネットを1.8K で運転したならば24T を越える強磁場発生も夢ではない。現在、各国で開発が競われている1 GHz 級 NMR システム(23.5T の高均一度の磁場が必要)も酸化物超伝導線材(この Nb₃Al 線材が現れるまでは、酸化物超伝導線材を使わずにはこのような高磁場超伝導マグネットは実現しないと考えられていた)を使わずに実現できる可能性が出てきた。

過飽和固溶体多芯線を経由した製法による Nb₃Al 極細多芯線は、極めて優れた高磁場超伝導特性を持つのみならず、過飽和固溶体多芯線の段階で優れた塑性変形能力を持つため、Nb₃Sn 極細多芯線材・導体用として開発された様々な小型線材・大型導体作製テクニック及びマグネット作製テクニック(ツイスト、Cu 複合、ストランド導体、CVCC 導体、wind & react 法)が、若干手直しする程度で適用できることが本研究により明らかにされた。

現在、本研究で明らかになった長尺線材の長手方向での J_c バラツキを低減するため、(1) Ga 浴槽の容量を15倍程度拡大し、通電加熱・急冷処理に伴う Ga 液面低下の問題を低減化する工夫を進めている。(2) また、電力供給プーリーと複合線材の電気的接触を改善するため、V 字溝をプーリー側に彫り込んだり、プーリーへの複合線材の接触距離を長くする等の検討を進めており、ある程度の改善が見込める状況にある。また、100m を越える長尺線材の通電

加熱・急冷処理を行って、これらの装置改善の検討評価を行っているところである。

なお、この新製法では複合線材製造がダブルスタック工程で十分な特性が得られる点も実用的には注目される。元々の Nb チューブ法ではトリプルスタック工程まで行う必要があった。スタック工程が1回減ったことで、線材製造コストはかなり低減される。現在、長尺線製造を行うことで、Nb チューブ法で作製した複合線材とジェリーロール法で作製した複合線材を使った場合についての最終的超伝導特性比較と製造コスト比較等を行っていく。

さらにこれらの長尺線を用いて wind & react 法で小型コイルを多数作製し、21T 大口径超伝導マグネットの61mm の実験磁場空間に組み込んで、強磁場下での小コイル特性の測定を行い評価することを予定している。

研究発表

(口頭)

- 1) Nb₃Al 多芯線の拡散組織と超伝導特性, 竹内孝夫, 小菅通雄, 飯嶋安男, 井上 廉, 低温工学会材料部会, (平4. 6).
- 2) Multifilamentary Nb₃Al wires Reacted at High Temperature for Short Time, 小菅通雄, 飯嶋安男, 竹内孝夫, 井上 廉, 木吉 司, 入江宏定, 渡辺和雄, Applied Superconductivity Conference (Aug. 1992).
- 3) Superconductivity of Nb₃Al Formed by Solid State Reacted of Nb With Ag-based Alloy, 竹内孝夫, 小菅通雄, 飯嶋安男, 井上 廉, Applied Superconductivity Conference (Aug. 1992).
- 4) 急冷過程を含む高温短時間連続熱処理を施した Nb₃Al 超伝導極細多芯線, 飯嶋安男, 小菅通雄, 竹内孝夫, 井上 廉, 低温工学・超伝導学会, (平4. 11).
- 5) 過飽和 Bcc 固溶体からの析出により作製した Nb₃Al 超伝導極細多芯線, 飯嶋安男, 小菅通雄, 竹内孝夫, 井上 廉, 日本金属学会, (平5. 4).
- 6) 改良型ブロンズ法で作製した V₃Si 極細多芯線の超伝導特性, 竹内孝夫, 井上 廉, 小菅通雄, 飯嶋安男, 日本金属学会, (平5. 4).
- 7) V₃Si 極細多芯線の臨界電流密度特性, 竹内孝夫, 安重 昊, 井上 廉, 小菅通雄, 飯嶋安男, 渡辺和雄, 低温工学・超伝導学会, (平5. 5).
- 8) Nb₃Al Multifilamentary wires Continuously Fabricated by Rapid-Quenching, 飯嶋安男, 小菅通雄, 竹内孝夫, 井上 廉, 国際低温材料会議 (ICMC), (July, 1993).
- 9) V₃Si Multifilamentary Superconductor with High Overall J_c 竹内孝夫, 井上 廉, 小菅通雄, 飯嶋安男, 渡辺和雄, 国際低温材料会議 (ICMC), (July, 1993).
- 10) 連続通電加熱・急冷法による Nb₃Al 極細多芯線の超伝導特性, 飯嶋安男, 小菅通雄, 竹内孝夫, 井上 廉, 低温工学・超伝導学会, (平6. 11).
- 11) Superconducting Properties of Nb₃Al Multifilamentary wires Fabricated Continuously by Rapid-Quenching, 飯嶋安男, 小菅通雄, 竹内孝夫, 井上 廉, AHMF'95 (in

- Tsukuba), (平 7. 2).
- 12) Development of Metallic Superconductors at TML, 竹内孝夫, 飯嶋安男, 小菅通雄, 伊藤喜久男, 黒田恒生, 井上 廉, 根本善弘, 前田 弘, AHMF'95 (in Tsukuba), (平 7. 2).
 - 13) Superconducting Properties of Nb₃Al Multifilamentary wires Fabricated Continuously by Rapid-Quenching, 飯嶋安男, 小菅通雄, 竹内孝夫, 井上 廉, 国際低温材料会議 (ICMC), (July, 1995).
 - 14) Nb-Al 過飽和固溶体を經由した新製法による Nb₃Al 極細多芯線, 飯嶋安男, 小菅通雄, 竹内孝夫, 井上 廉, 低温工学・超電導学会, (平 7. 11).
- (誌 上)
- 1) Development of Nb tube Processed Nb₃Al Multifilamentary Superconductor, T. Takeuchi, T. Kuroda, K. Itoh, M. Kosuge, Y. Iijima, T. Kiyoshi, F. Matsumoto, and K. Inoue, Journal of Fusion Energy, Vol. 11, No. 1, (1992) p7-18.
 - 2) Nb₃Al 多芯線の拡散組織と超電導特性, 竹内孝夫, 小菅通雄, 飯嶋安男, 井上 廉, 低温工学会材料部会シンポジウム講演論文集, 第 6 巻, (1992) p1-7.
 - 3) Multifilamentary Nb₃Al wires Reacted at High Temperature for Short Time, M. Kosuge, Y. Iijima, T. Takeuchi, T. Kiyoshi, H. Irie, and K. Watanabe, IEEE Trans. on Appl. Supercond., Vol. 3, (1993) p1010-1013.
 - 4) Superconductivity of Nb₃Al Formed by Solid State Reacted of Nb With Ag-based Alloy, T. Takeuchi, M. Kosuge, Y. Iijima, and K. Inoue, IEEE Trans. on Appl. Supercond. Vol. 3, (1993) p1014-1017.
 - 5) Nb₃Al Multifilamentary wires Continuously Fabricated by Rapid-Quenching, Y. Iijima, M. Kosuge, T. Takeuchi, and K. Inoue, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 40A, (1994) p899-905.
 - 6) V₃Si Multifilamentary Superconductor with High Overall Jc, T. Takeuchi, K. Inoue, M. Kosuge, Y. Iijima, and K. Watanabe, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 40A, (1994) p891-898.
 - 7) Superconducting Properties of Nb₃Al Multifilamentary wires Fabricated Continuously by Rapid-Quenching, Y. Iijima, M. Kosuge, T. Takeuchi, and K. Inoue, to be published in Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 41A (1996).

特 許

- 1) Nb₃Al 化合物の製造法, 竹内孝夫, 小菅通雄, 飯嶋安男, 木吉 司, 井上 廉, 特公平 6-652743, 6. 2. 25.
- 2) Nb₃Al 化合物の製造法, 竹内孝夫, 小菅通雄, 飯嶋安男, 木吉 司, 井上 廉, 特公平 6-196030, 6. 7. 15.
- 3) V₃Si 超伝導極細多芯線材の製造法, 竹内孝夫, 井上 廉, 特願平 4-303290, 4. 10. 16.
- 4) Nb₃Al 極細多芯超伝導線材の製造法, 井上 廉, 飯嶋安男, 竹内孝夫, 小菅通雄, 特願平 5-89547, 5. 3. 25.

科学技術庁金属材料技術研究所
編集委員会研究報告集小委員会

編集委員長	鈴木	洋	大
小委員長	福沢	章	
委員	吉武	道子	
〃	村上	秀之	
〃	萩原	益夫	
〃	塚本	進	
〃	門馬	義雄	
〃	木村	一弘	
〃	黒田	恒生	
〃	矢田	雅規	
〃	鈴木	宏二	
事務局	企画室	普及係	

研究報告集 18

平成 8 年 3 月 21 日 印刷

平成 8 年 3 月 28 日 発行

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

〒305 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号

T E L (0298) 53-1045 (ダイヤルイン)

F A X (0298) 53-1005

印刷所 株式会社 コームラ

〒501-25 岐阜県岐阜市三輪プリントピア 3

T E L (058) 229-5858(代)