

高速ガス炎溶射皮膜の残留応力発生メカニズム

— 応力のその場測定法により解明 —

高速ガス炎（High Velocity Oxy-Fuel：以下HVOF）溶射法は、図1に示すような筒状の燃焼室に大量の燃料と酸素を送り込んで燃焼させることによって、超音速の高温ガス流を発生させ、これに材料粉末を送り込み基板に吹き付けて皮膜を形成する溶射法である。他の大気中溶射法と比較して、酸化が少なく緻密な皮膜が得られるために、WC-Coなどのサーメット系の硬質皮膜を工業的に製造する重要なプロセスになっている。また、HVOF溶射は耐食性の皮膜形成法としても近年、着目されている。さらに、この溶射法では十分に溶融していない粒子が高速で基板に衝突するために、皮膜中に圧縮応力が導入され得るといわれている。しかし、これまでの報告はすべて溶射後の皮膜中の残留応力を測定したもので、本当に溶射中に粒子衝撃の効果によって応力が導入されているのかは明らかではなかった。

当研究所では溶射中に基板の曲率をその場測定することにより、応力発生メカニズムを明瞭にする計測器を開発し、これまでに主としてプラズマ溶射法に適用してきた（金材技研ニュース93年4月号）。今回、この計測器を灯油を燃料とするHVOF溶射法に適用した結果、溶射中に圧縮応力が導入されていることが初めて明らかになった。図2に、ニッケル基合金のハステロイCをステンレス基板上に溶射した時の基板の曲率と温度変化の測定結果を示す。まずHVOF炎を着火し基板を約400℃にまで予熱後、ハステロイC粉末を約60秒間溶射し、そのまま放冷し

た。予熱中はほぼ一定に保たれていた基板曲率は、溶射開始と同時に大きく負の値に変化し、その後の膜厚の増加と共に一定の割合で階段状に変化した。階段状に変化するのは、溶射ガンが基板上を周期的に往復して膜を作るために、基板に入射する溶射粒子の数が変動するためである。負の曲率は図中に示すように、基板が溶射方向に対して凸になるような変形に対応しており、皮膜には圧縮応力が発生していることを示す。溶射終了後、基板温度が低下するにつれて、曲率はさらに負の方向に変化した。これは皮膜と基板の熱膨張係数の違いによる。溶射中の曲率変化の割合から、この実験における溶射粒子の衝突による圧縮応力の値は約400MPaと計算された。

溶射終了後の皮膜中の応力を解析しても、どのような過程でそれが発生したかは分からないが、本法では明快である。現在、残留応力を予測する計算モデルの構築を目指して、他の材料や成膜条件によって応力値がどのように変化するかを系統的に調べている。

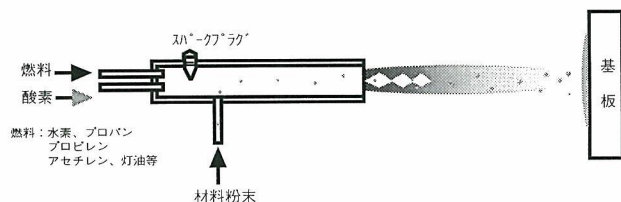


図1 高速ガス炎（HVOF）溶射の原理

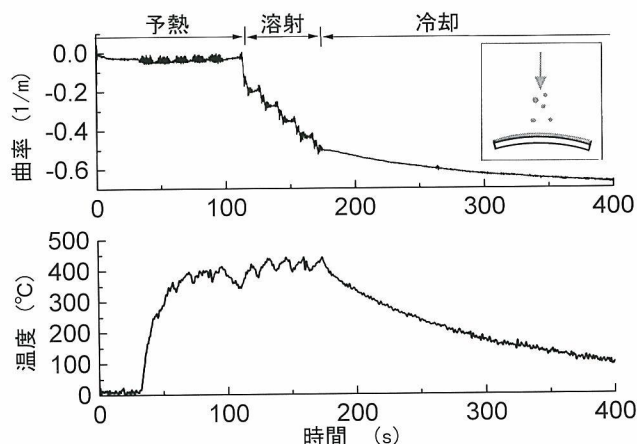


図2 ハステロイCをHVOF溶射した際の基板曲率と温度の変化

膜厚100 Å以下のBi系超伝導超薄膜を合成

— 超伝導を示す最小膜厚を初めて実験的に決定 —

Bi系超伝導酸化物薄膜は、将来、高密度3次元積層デバイスへの応用が期待されているが、それを実現するために膜厚100 Å以下の高品質の超薄膜が要求されている。しかし、膜厚が100 Å以下になると熱処理などに伴う僅かな膜組成、構造の変化が膜特性の劣化をもたらし、ゼロ抵抗温度 T_c , O が80Kを越える超薄膜の作製は、実験的に困難とされていた。一方、基礎物理の観点から、高温酸化物超伝導の2次元性や膜厚依存性を調べるために人工的にデザインされた多層膜、超格子あるいは超薄膜が各種の蒸着法で作製されている。しかし、バッファ層（緩衝層）や被覆層なしに基板上に超薄膜を作製する実験例は少なく、いわゆる“裸”の超薄膜の特性は、これまでよく分かっていなかった。

当研究所では、スパッタ蒸着法とイオン注入法を併用して T_c , O が80Kを越える膜厚100 Å以下のBi系超伝導超薄膜の合成に成功した。同時に超伝導を示す最小膜厚がBi系酸化物の“結晶単位胞の半分”（ハーフユニットセル）の厚さに相当することを実験的に初めて明らかにした。

Bi系超薄膜は、単元マグネトロンスパッタ蒸着法によりMgO (001) 基板上に基板を加熱せずに作製した。さらに、超薄膜の組成変化や基板との反応を最小限に抑えるために熱処理温度の低温化と熱処理時間の短縮化を試み、超薄膜に対する最適熱処理プログラムを開発した。その最適熱処理温度は、膜厚の減少と共に低下し、保持時間は、時間単位から分単位へと大幅に短縮した。Bi系超伝導超薄膜で得られた電気抵抗—温度曲線を図1に示す。膜厚70 Å、40 Å及び20 Åでそれぞれ106K、88K及び58K（最近では、84K）という高い T_c , O が得られている。膜厚

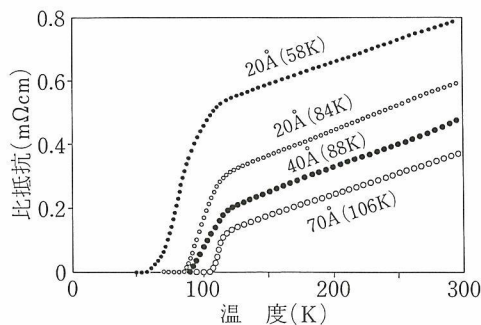


図1 膜厚70 Å、40 Å、20 ÅのBi系超薄膜の電気抵抗—温度曲線。括弧内はゼロ抵抗温度。

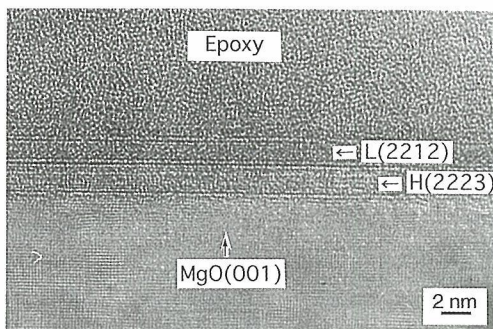


図2 MgO (001) 基板上に蒸着した膜厚40 ÅのBi系超薄膜のHREM断面観察写真。

の減少と共に膜の比抵抗は大きくなり、膜厚10 Åでは超伝導を示さず絶縁体となった。膜厚を確認するために高分解能電子顕微鏡（HREM）による断面観察を行った結果、膜厚40 Åの超薄膜（ T_c , O =88K）では、図2に示すように高 T_c （2223）相と低 T_c （2212）相の各ハーフユニットセルが一層ずつ積層している。図3は、膜厚20 Åの超薄膜（ T_c , O =58K）であるが、ハーフユニットセル厚さの低 T_c 相の層がMgO基板上に形成されており、膜面に沿ってBi層の変調組織が観察されている。以上の結果、Bi系薄膜の超伝導を示す最小膜厚は、結晶単位胞の半分の厚さに相当する約20 Åであることが実験的に初めて明らかになった。

さらに、 T_c , O の比較的低い、低品質の超薄膜についてはイオン注入による改質法が有効であった。例えば、膜厚40 Åの超薄膜試料に加速エネルギー100keVのArイオンを低温で照射後、熱処理すると T_c , O は、78Kから88Kに上昇した。この88Kという値は、熱処理条件の最適化で得られた最高値に匹敵する。超薄膜の場合、照射したArイオンは、図4に示すように、薄膜内の良質結晶部分ではチャネリングにより原子列の間をすり抜ける。一方、結晶の欠陥部に遭遇すると膜原子と衝突し、跳ね飛ばされた膜原子が次々と衝突を繰り返し、いわゆる原子変位カスケードが形成される。これを熱処理するとカスケード内で原子の再配列が起こり、結晶の欠陥部分を選択的に良質の結晶に改質することができると考えられる。

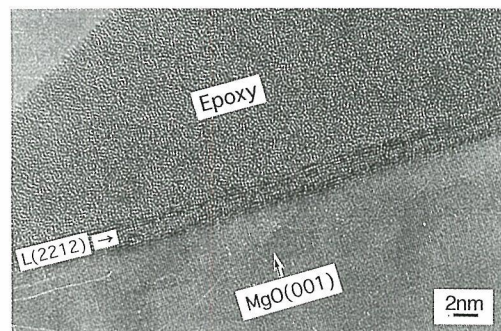


図3 MgO (001) 基板上に蒸着した膜厚20 ÅのBi系超薄膜のHREM断面観察写真。

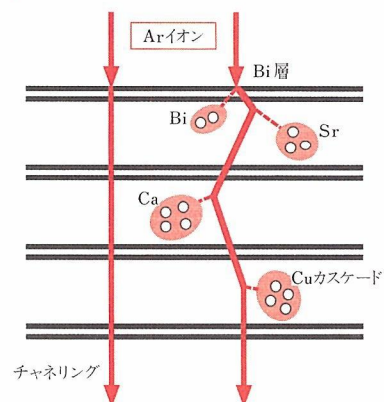


図4 Bi系超薄膜へのイオン照射効果。イオンのチャネリングと原子変位カスケードを示す模式図。

画期的な超伝導特性をしめす新しいNb₃Al線材開発に成功

— Nb₃Sn実用線材の強力なライバルとして出現 —

金属系実用超伝導線材の世界で新たなブレイクスルーが進行中である。当研究所において過飽和bcc固溶体からの変態を利用した新製造法が開発され、画期的な超伝導特性を持つNb₃Al極細多芯線の製造が可能となり、超伝導マグソット応用の全領域に大きな影響を及ぼすことが期待できるようになった。

Nb（ニオブ）とAl（アルミ）の組成比が正確に3対1の化合物Nb₃Al（ニオブ3・アルミ）は実用Nb₃Sn（ニオブ3・錫）線材より高い超伝導臨界温度 T_c と超伝導上部臨界磁場 H_{c2} を示す。このような化学量論組成のNb₃Alは2000℃付近の高温でのみ安定で、1000℃以下の低温では、Nbが過剰なNb₃Alのみが安定である。この過剰なNbは T_c や H_{c2} を劣化させる。

高温でNbとAlを拡散反応させると結晶粒が大きくなるため、超伝導臨界電流密度 J_c が小さくなる。そのため、Nb₃Alの線材化ではNbとAlの相互拡散距離を短くして800℃付近の低い低温で拡散生成する製法が研究されてきた。この方法で作製したNb₃Al極細多芯線は14T以下の低磁場中では優れた J_c を示すが T_c と H_{c2} が小さく、限られた分野への応用しか期待できなかった。これに対し、当所では、より優れた特性が得られる以下に示す急熱・急冷法を開発した。

まず、Nb箔とAl箔を重ねてロール状に巻き込み、Nbパイプ中に組み込んで、押し出し、伸線加工によりNb/Al単芯複合線を作製する。この単芯複合線を多数Nbパイプ中に再組み込みし、押し出し、伸線加工により、Nb/Al複合多芯線（図1）を作製した。真空中でこの複合線を移動させながら通電加熱により、室温から2000℃まで、0.1秒で急加熱し、次いで40℃のGa（ガリウム）浴槽中を通過させ、急冷した。Gaは室温付近で液体であること、2000℃でも蒸気圧が低いこと、高い導電率を持つこと等

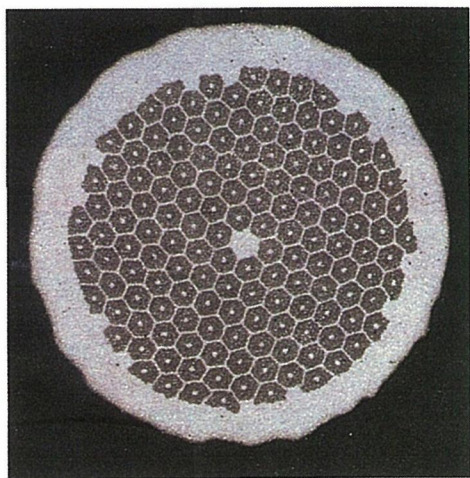


図1 150芯Nb/Al複合多芯線（外径0.5mm）の断面構造（急熱・急冷処理前）。

のため使われたもので、通電電極と冷媒の役割を兼ねている。

急熱・急冷したままの線材はNbの $T_c=9.2$ Kより高い T_c は示さず、芯のNb/Al複合体はNb-Al過飽和bcc固溶体となっている。最終的にこの線材を800℃付近の温度で熱処理すると、細かい結晶粒で、化学量論組成に近いNb₃Alが析出する。この状態の線材は実用Nb₃Sn線材中で最も特性の優れた（Nb,Ti,Ta）₃Sn線材と同程度の $T_c=17.6$ Kと $H_{c2}=26$ T（4.2Kで）を示す。また J_c は広い磁場域で図2に示すように実用線材の2～5倍も高い。実用上、 J_c は最も重要で、この図は、Nb₃Al新線材が現在の実用線材に置き換わる可能性と、さらに高磁場域まで超伝導マグネットが使われる可能性を示唆している。新線材のもう一つの決定的な利点は耐歪み特性が優れていることで、引張歪みによる超伝導特性劣化の割合はNb₃Sn線材の1/10程度である。

現在、この線材の大型化、長尺化、安定化のための研究を進めているが、見通しは明るい。最近、日立電線（株）との共同研究で137mの長さで、径0.5mmのNb₃Al極細多芯線を開発し、これを用いて、内径20mm、外径46.5mm、高さ50mmの小コイルを作製した。このNb₃Al製小コイルを21Tのバックアップ磁場中で2.0Kの温度で励磁運転したところ、0.68Tの追加磁場発生ができた。この結果はビスマス系酸化物超伝導（Bi-2223及びBi-2212）線材に匹敵する優れた結果である。さらに、このNb₃Al線材では長尺化による特性劣化が酸化物超伝導線材よりはるかに少ないという利点も持っている。

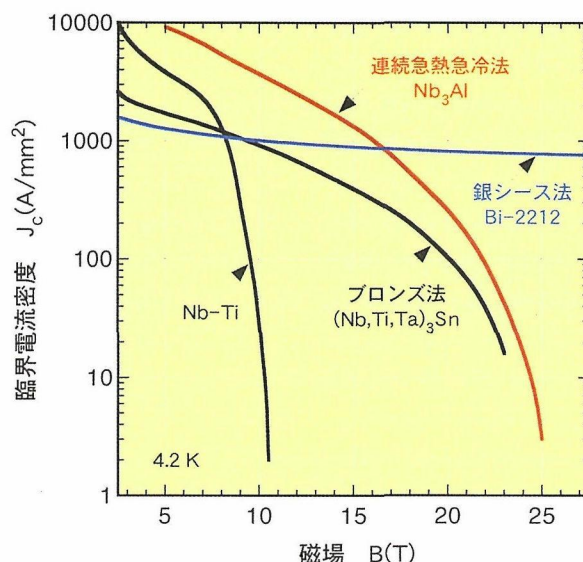


図2 Nb-Ti極細多芯線、ブロンズ法による（Nb,Ti,Ta）₃Sn極細多芯線、急熱・急冷法によるNb₃Al極細多芯線、及び銀シース法によるBi-2212テープ線材の4.2Kにおける J_c -B特性。黒線で示したのは実用超伝導線材の特性。

◆短 信◆

●人事異動

平成9年9月1日

採 用 フロンティア構造材料研究センター

評価ステーション総合研究官 高橋稔彦

(新日本製鐵(株))

●受 賞

日本金属学会奨励賞

寺嶋太一

金属材料ならびに関連分野における新進の研究者として業績を挙げていることに対する将来性を期待し平成9年9月24日、上記の賞を受けた。

御手洗容子

金属材料ならびに関連分野における新進の研究者として業績を挙げていることに対する将来性を期待し平成9年9月24日、上記の賞を受けた。

特許速報

●登 録

発明の名称：帯電処理による温度特性機能複合粒子の製造方法

登 録 日：平成9年9月12日

登 録 番 号：特許第2694895号

発明者氏名：壇武弘、江頭満、京野純郎、不動寺浩、新谷紀雄

概 要：非線形温度特性を有する半導体粒子からなる母粒子と、この母粒子とオーミック接合する金属で、母粒子系の1/10～1/25の大きさの粒子からなる子粒子とを、振動円筒電極接触法によって各々逆極性帯電させ、母粒子と子粒子の間の静電気力付着と、子粒子同士の同極反撥によって母粒子表面に子粒子を非連続に分散付着させることによる、塗布可能で高温焼結を必要としない、非線形温度特性と粒子相互間のバインダー機能を有する温度特性機能複合粒子の製造方法。

発明の名称：ハイブリッドビーム描画装置

登 録 日：平成9年9月5日

登 録 番 号：特許第2692726号

発明者氏名：新谷紀雄、江頭満、不動寺浩

概 要：電子ビーム照射系、集束イオンビーム照射系、2次電子検出系、像表示系および制御系とを有し、電子ビーム鏡筒と集束イオンビーム鏡筒とが両ビームの軸線が一点に交わり、しかもその交点に両ビームの焦点と一致し、また、両ビームの軸線間の角度40°以下とされ、電子ビームと集束イオンビームとが同一試料上に、同時、または連続的に描画し、また、図形を重ね合わせることを特徴とするハイブリッドビーム描画装置。

発明の名称：単結晶製造方法

登 録 日：平成9年9月5日

登 録 番 号：特許第2692732号

発明者氏名：木村秀夫、沼澤健則、佐藤充典

概 要：引き上げ法による酸化物単結晶の製造法において、融液側に向かって徐々に開いた形状のテーパ部を有するパイプを用いることにより多結晶化を抑制し、単結晶を製造する方法。

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1-2-1
TEL (0298)59-2045(企画室直通)
FAX (0298)59-2049

通巻 第466号
編集兼発行人
問 合 せ 先
印 刷 所

平成9年9月発行
細 川 洋 治
企画室普及係
前 田 印 刷 株式会社
茨城県つくば市東新井14-3