

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1996 No.12

ニュース

1 ギガヘルツ級NMRシステム／

高感度XAFS測定装置の開発／

金属－セラミック複合粒子の新製法

1 ギガヘルツ (GHz) 級NMRシステムの開発を目指して

－ 進む超伝導材料の実用化研究 －

核磁気共鳴現象を利用するNMRシステムでは、安定度に優れた永久電流モード運転の可能な超伝導マグネットの使用が不可欠である。すでに、プロトンの共鳴周波数800メガヘルツ (MHz、磁場18.8テスラ (T)) までは実用化され、現在、物質科学および生命科学の種々の分野において先端的工具として利用され優れた成果が得られつつある。

NMRシステムは、発生磁場の上昇とともに感度と分解能が大幅に向上するところから、技術的課題として1GHz高分解能NMRシステムの開発が当面の目標とされてきた。しかし、既存の金属系超伝導線材では、超伝導臨界磁場の限界からこのような高磁場の発生は殆ど不可能であった。

今から約9年前に、当研究所で発見されたビスマス(Bi)系酸化物超伝導材料は、その後の研究により、1GHz級NMRシステムに要求される高磁場において高い超伝導特性を有することが明らかになってきた。そこで、当研究所では、昨年度から始まったマルチコアプロジェクト第2期において、金属系およびBi系超伝導マグネットを組み合わせることにより、高い安定性が得られる超伝導マグネットのみによる23.5Tの高磁場の発生とそれを用いるNMRシステムの開発に着手した。

図1に、本計画の1GHz級NMRシステム本体の断面模式図を示す。金属系外層マグネットには、NbTi線材とNb₃Sn線材が使用され、1.8Kの加圧超流動ヘリウム中運転によって、直径150mmの空間に21.1Tの磁場を発生する。この内側に、金属系外層マグネットとは別の液体ヘリウム容器に入ったBi系酸化物内層マグネットが置かれ、合計して中心磁場23.5Tを発生する。外層と内層を分けたのは、酸化物系マグネットがさらに高性能化された場合に、交換して性能アップを容易に図れることを想定している。

本プロジェクトの実現には、3つの重要な課題がある。まず、最も重要な酸化物超伝導マグネットの開発については、すでに、昨年度において、外径50mmの数種類の小コイルを作製し21Tの磁場中で高磁場特性の評価試験を行ったところ、ダブルパンケーキ巻きのBi-2212線材を使

用したコイルで世界最高を記録する22.8Tの中心磁場の発生に成功しており、明るい結果を得ている。また、NMRマグネットは極めて高い磁場安定度を必要とし、そのため永久電流モード(励磁後、マグネットの両端を短絡し電源を切離す運転方法)で運転される。その際、回路の電気抵抗を極力減らし電流の減衰を最小にすることが重要で、そのために必要とされる $10^{-10}\Omega$ 以下の回路抵抗を達成した。

次に、本プロジェクトでは金属系外層マグネットについても、従来より格段に大きな空間に21.1Tの磁場を永久電流モードで発生する計画であり、超伝導線材の高性能化が必要である。これについては、当研究所で開発されたTi添加Nb₃Sn線材を改良し、21T、1.8Tで84A/mm²以上の電流容量と液体ヘリウム温度で350MPa以上の0.2%耐力を有する線材試作に成功しており、今後の順調な開発が期待される。

本1GHz級NMRシステム開発プロジェクトは、平成12年度の完成を目指している。完成後は、蛋白質の基本構造の解明や酸化物超伝導材料の物性測定など広い分野の先端的研究の促進に大きな役割が期待される。

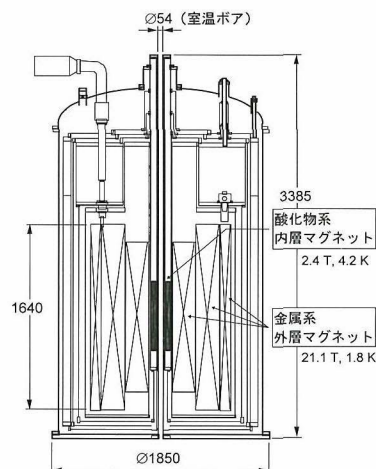


図1 1GHz級NMRシステムの本体断面模式図

蛍光X線法による高感度XAFS（X線吸収微細構造）測定装置を開発

— 薄膜や微量元素の手軽な原子構造解析に有効 —

XAFS（X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収微細構造）は、物質中の特定の原子種の周囲のナノ構造を精密に計測できる手法であり、近年、生物、触媒、非平衡合金、非晶質金属、半導体、超伝導体など多くの分野の研究に用いられるようになった。XAFSの測定法には、X線を試料に照射し透過強度を測定する透過法と着目する元素から出る蛍光X線を検出する蛍光X線法がある。後者の方法は、全方向に放出される蛍光X線のごく一部を利用するため強度が弱い難点があり、その対策として格段に強いX線源が必要になる。その反面、高いS/N比が得られるので、透過法による測定が難しい薄膜や微量元素を対象とする研究に威力を発揮する。通常、XAFS測定には、大型加速器からの強力な連続X線であるシンクロトン放射光（SR）が多く利用されているが、近年、当研究所が世界に先駆けて開発したXAFS専用の超強力X線源（NRIMスーパーXAFS）を用いれば通常の実験室でも、透過法についてはSRと比較して遜色のないデータを短時間（30分～2時間）で得ることが可能になっている。今回、当研究所では、理学電機（株）との共同研究により、蛍光X線法についてもX線源の高輝度化と検出法の改良を進め実用的なXAFS測定に成功したので紹介する。

表1に、蛍光X線法用に改造したNRIMスーパーXAFSの仕様を示す。連続X線を分光する際に混入してデータの質を劣化させる高エネルギーX線の発生を抑えるため低い管電圧で動作させ、他方、十分な信号強度を得るため従来より格段に大きな管電流を実現した。従来のタングステン系陰極材に代えて滑らかな連続X線スペクトルが得られ易い6ほう化ランタンを採用し、陰極形状を最適化するとともに、その加工法にも工夫を加えた。また、今回

分光精度を損なうことなく試料位置でのX線強度を増加させるためひとまわり狭い焦点サイズを実現した。管球についても陰極の寿命を延ばすため高真空保持に有利な特別な考慮が払われている。

一方、X線計測系については、検出効率を高めることを重視した。図1には、分光器を含めたXAFS装置の全体写真を示す。分光器は、ローランド円半径350mmの直進ゴニオメーター型である。すなわち、焦点（X線発生点）、モノクロメーター（M, ヨハンソン型湾曲結晶）、受光スリット（RS）の3点が機械的に結合され、焦点-M間およびM-RS間の距離を並進ステージで制御することにより入射X線を分光掃引する。試料位置には、例えば銅のK吸収端近傍では約500万カウント/秒・mm²と極めて強いX線が到達している。蛍光X線法の測定のためには、1インチ径のシンチレーション検出器（C₃）を試料（S）に可能な限り接近させて配置し蛍光X線を測定する。検出器としては、他にガス型、半導体型および多素子型もあるが、高分子フィルムを基板とする金属薄膜試料の場合は本検出器が適している。試料室は、真空中あるいは低温での測定も行えるよう設計されている。

図2は、カプトン膜上に成長させたNiCo合金薄膜のニッケルK-XAFS測定結果の1例を示す。膜厚1000Åの試料に対し強い蛍光X線の信号強度（約5000カウント/秒）が得られており、従来は数日を要した実験室規模の蛍光XAFS測定が4～9時間の測定で行えることがわかった。このように透過法に加え蛍光X線法でも、XAFS測定が手軽に実験室内で行えることになり、各種金属材料への本格的な応用が期待される。

表1 NRIMスーパーXAFSの仕様

回転対陰極(ターゲット)	モリブデン（直径10cm）
陰極(カソード)	6ほう化ランタン (滑らかな連続X線スペクトルを得るための非タングステン系陰極材)
許容負荷	21kw 管電圧10～35kv 管電流0～1100mA (低い管電圧で大きな管電流の得られる改良型電子銃)
焦点サイズ	0.07mm（幅）×7mm（高） (6度取出) (分光精度を損なわずに試料位置での大きな強度を得るための狭い焦点)
真空	フルパワー運転時 1×10 ⁻⁷ Torr (良好なX線発生特性を維持し、寿命を延ばすための高真空仕様)

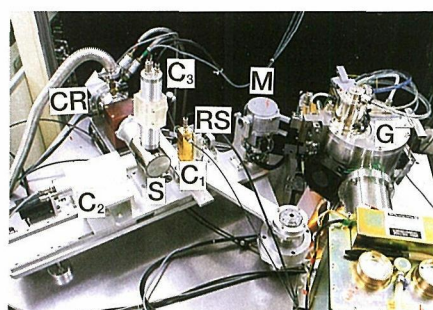


図1 ラボラトリXAFS装置
G: X線源、M: 結晶モノクロメーター、RS: 受光スリット、C₁: ガスフロー比例計数管、S: 試料、CR: 冷凍機、C₂: YAP(Ce)検出器、C₃: NaI(Tl)検出器

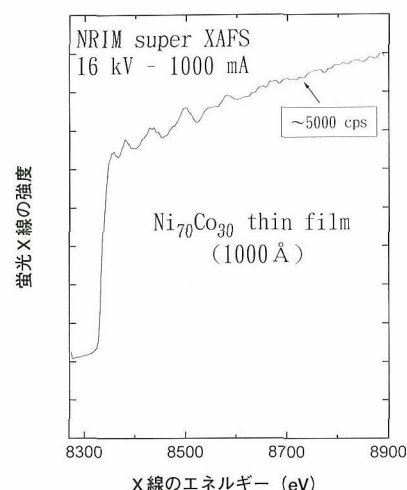


図2 蛍光XAFS測定例（室温）

金属—セラミック複合粒子を用いたPTC材の新製法

— 粒子アSEMBル技術を用いて成功 —

当研究所では、粒子をアSEMBルすることにより、材料にインテリジェント機能を発現させるための研究を行っている。(金材技研ニュース1995年No.1、1996年No.3,5)。その一環として、それぞれ少なくとも一つの機能を持つ2種類の粒子を選び、互いに逆極性に強制帯電させ、その間に働く静電引力を利用して複合粒子を作製し、この複合粒子を構成単位とする複合機能材料の創製を行っている。今回、いわゆるPTC材料の新たな応用につながる新製法を開発したので紹介する。PTC粒子とは正の電気抵抗温度係数を持つセラミック粒子のことで、例えば、半導体化チタン酸バリウム (BaTiO_3) は、ある特定の温度域で大きな正の温度係数を示し、この機能を生かして定温度保持、定電流保持のパーツとして、換言すれば、材料自体がフィードバック電気回路の機能を持つ、インテリジェントな材料である。この材料は、すでに、日常生活にも電気蚊取り器、暖房器のヒーターなど広範囲に利用されている。ところが、この材料の利用については、今まで、高温での焼結を要するなどその製法上の制約から殆どディスク、矩型体の形状の焼結体素子として使用され、多方面への需要が期待される大面積の面状ヒーター等としての利用には成功していない。当研究所では、この問題を解決するために粒子アSEMBル技術の適用を試みた。即ち、従来法の高温度における粉末焼結法と異なり、粒子アSEMBル技術を用いて、PTC粒子と金属粒子からなる複合粒子を作製し、これを原料として充填、塗布、樹脂固定等の製法により、面状のみならず任意の形状の成型体を作る方法である。ここで、PTC粒子のみでは粒子間の接合が不十分で接触部分での電気抵抗が大き過ぎる不都合があるため、ショットキー障壁を形成しない金属インジウム (In) 粒子を仲立ちとしてPTC粒子を接合させる点に本製法の特長がある。これにより、粒子間の接触抵抗が極めて小さくなる。具体的な実験例は、まず、粒径数百 μm のPTC粒子を母粒子とし、その1/10程度の粒径の金属In粒子を子粒子として、それぞれを別々の強制帯電装置内で高電圧を印加、互いに逆の極性に帯電させた後、同一容器中に同時に放出し、両粒子間の衝突、静電引力による結合を起こさせ複合粒子を形成する。写真1に、走査型電子顕微鏡で観察した処理前のPTC母粒子および形成した複合粒子の外観写真を示す。複合粒子では、PTC母粒子の表面にIn粒子が分散付着している様子がわかる。In粒子の分散は、同極性に帯電したIn粒子が互いに電気的に反発することにより生じたと考えられる。

次に、形成された複合粒子を内径2mmの石英管に約1mmの厚さに充填し、その抵抗率の温度変化を測定した。図1に示すように、PTC粒子のみを詰めた場合の結果(b)に比較して、複合粒子を充填した場合(a)は明かに電気抵抗が小さくその抵抗率は約2桁低下している。このことから、金属In粒子との複合化が接続特性の改善に極めて

有効なことがわかった。写真2は、これらの2つのセルの通電特性の違いを実験的に示している。左側温度計の表示温度(30℃)は、複合粒子充填セルの温度を示しているが、商用50Hzの交流電流通電状態で、約4ヶ月間この一定温度を保持している。一方、PTC粒子のみを充填したセルの温度は室温(22.5℃)と同じで、高抵抗のため電流が流れないことを示している。粒子アSEMBル技術を用いてPTC粒子と金属In粒子を結合させた複合粒子を作り、これを原料とし任意の形状の成型体を製造する新しい方法は、今後、面状ヒーターなどを中心とする種々の分野への応用が期待される。

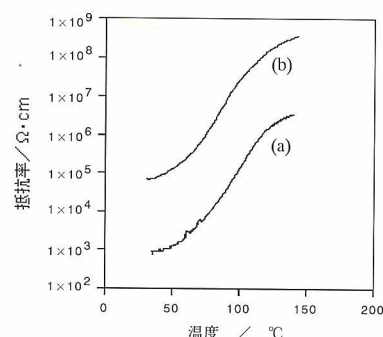


図1 粒子充填セルのPTC特性
(a) In-半導体化 BaTiO_3 複合粒子
(b) 半導体化 BaTiO_3 粒子

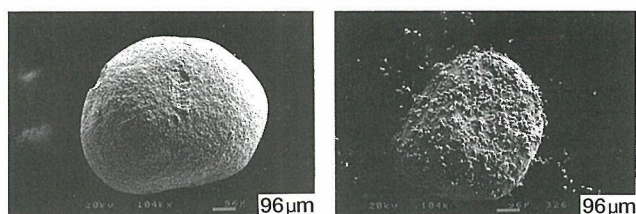


写真1 半導体化チタン酸バリウム (BaTiO_3) 粒子 (左) と In-半導体化 BaTiO_3 複合粒子 (右) の外観

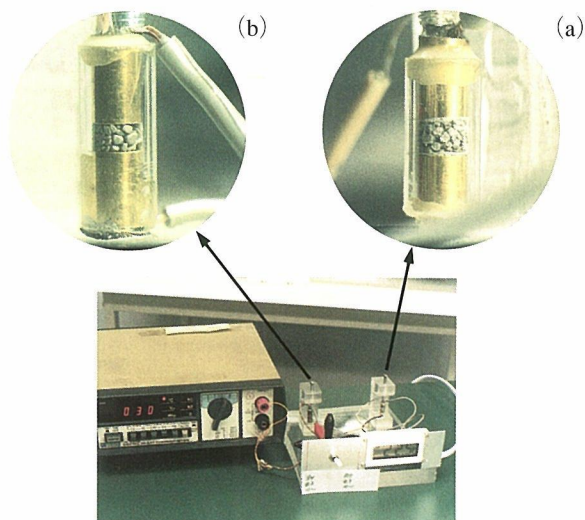


写真2 セル形状と測温装置の外観

海外での研究発表 (1996年10-12月分)

1st European Conference on Neutron Scattering (ECNS'96) (10月8日~11日, スイス・インターラーケン)

1) Magnetic Properties of NdPtAl.

北澤英明, A.Donni(PSI), P.Fischer(PSI), 唐捷, 木戸義勇, F.Fauth(PSI), M.Zolliker(PSI)

European Research Conference Phys Metallurgy: Interfacial Engineering of Materials (10月9日~14日, イタリア・ルッカ)

1) Microchemical and Structure Aspects of Interfaces.

S.Hofmann

International Congress on Application of Laser and Electro-Optics (10月14日~17日, 米国・デトロイト)

1) Characteristics of Stably Induced Laser Plasma.

塚本 進, 平岡和雄, 浅井義一, 入江宏定, 芳野正朗 (茨城大), 志田朝彦 (茨城大)

American Vacuum Society 43rd National Symposium (10月14日~18日, 米国・フィラデルフィア)

1) Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon Treated with Atomic Hydrogen Studied by Raman Spectroscopy.

北島正弘, 石岡邦江, 深田直樹 (筑波大), 村上浩一 (筑波大), 藤村修三 (富士通)

2) Ellipsometry Study on the Threshold Energy for Plasma Erosion: Neon on Tungsten.

北島正弘, R.Bastasz (サンディア国立研究所), 倉品貴之 (筑波大), 上岡功 (筑波大)

3) Geo desorption in reactive scattering of O_2 molecular beam on a Ge(100) surface.

上岡功 (筑波大), 北島正弘, 中村一隆, 河辺隆也 (筑波大)

4) Strong Effect of Herringbone Reconstruction on Interference of Two-dimensional Electron Gas on Au(111) Surface.

藤田大介, 矢ヶ部太郎, 根城 均, 佐藤智重 (日本電子), 岩槻正志 (日本電子)

IEA Workshop on SiC/SiC (10月28日~29日, イタリア・イスブラ)

1) Preparation of High-Purity SiC/SiC Composites.

野田哲二, 荒木 弘, 香山晃 (京都大)

第7回日中シンポジウム「結晶成長の科学と技術討論会」(11月1日~5日, 中国・上海)

1) Single Crystal Growth of $Dy_3Ga_5O_{12}$ Substituted Gd for Dy by Czochralski Method.

木村秀夫, 佐藤充典

2nd Japan-Central Europe Joint Workshop on Modelling of Materials and Combustion (11月7日~9日, ハンガリー・ブダペスト)

1) Development of HTSC Tapes and Magnets.

北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 木吉 司, 井上 廉, 和田 仁

International Conference on Condensed Matter Under High Pressure (11月11日~14日, インド・ボンベイ)

1) Pressure Effect on the Valence State of TmTe.

松本武彦, 唐捷, 小坂孝幸 (筑波大), 松村武 (東北大), 鈴木孝 (東北大), 毛利信男 (東大物性研)

41st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (11月12日~15日, 米国・アトランタ)

1) Effects of Cooling Field on Magnetic Relaxation for an Iron-Nitride Fine particle System.

間宮広明, 中谷 功

2) Structural and Magnetic Studies on Vanadium Spinel MgV_2O_4 .

間宮広明, 中谷 功, 古林孝夫, 唐捷, 小野田雅重 (筑波大)

3) The single-site properties of Uimpurities doped in La_2Zn_{17}

鈴木博之, 高木 滋 (東北大)

日韓 New Ceramic Seminar 第13回 (11月20日~22日, 韓国・浦項市)

1) Intergranular Damaging Behavior in Zirconid-Dispersed Alumina During Superplastic-like Deformation.

中野恵司, 平賀啓二郎

2) Fracture Toughness of SiO_2 -Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals (3Y-TZP).

高倉英樹, 平賀啓二郎

3) Thermal Shock Resistance of Graphites Containing TiC and TiB_2 .

藤塚正和, 武藤 功, 田辺龍彦, 難波忠彦 (名大核融合科学研究所), 四竈樹男 (東北大学)

4) Relationship Between Hardness and Fracture Toughness of 9.7mol%MgO Partially Stabilized Zirconia Alloy.

宗木政一, 阿部富士雄, 入江宏定

Material Research Society 1996 Fall Meeting (12月2日~6日, 米国・ボストン)

1) Influence of hydrogen incorporation and oxygen removal on superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

平田俊也

2) Effect of Thermal Cycling on Microstructure and Transformation Behavior in Fe-Mn-Si Based Shape Memory Alloys.

大塚秀幸, G.Ghosh (ノースウェスタン大)

3) Kinetics of Thermoelastic Martensitic Transformations.

大塚秀幸, 高島和希 (熊本大学), A.McGeorge (ノースウェスタン大), G.B.Olson (ノースウェスタン大)

4) Effect of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation in Fe-based Alloys.

大塚秀幸, G.Ghosh (ノースウェスタン大)

5) Platinum Group Metals Base Refractory Superalloys.

御手洗容子, 小泉 裕, 村上秀之, 呂 芳一, 丸子智広 (フルヤ金属), 原田広史

6) Stress response by the strain-rate change in binary, stoichiometric Ni_3Al single crystal.

出村雅彦, 平野敏幸

7) Overview of Research and Technology for Advanced Materials in Japan.

長井 寿, 井元 良 (科学技術庁)

8) Two-way shape memory effect of sputter-deposited thin films of Ti-Ni.

石田 章, 佐藤守夫, 宮崎修一 (筑波大)

3rd Pacific Rim International Conference on Modeling of Casting and Solidification Processes (12月9日~11日, 中国・北京)

1) Fine Grain Materials Made by Solidification Processes.

佐藤 彰, 荒金吾郎, 大沢嘉昭, 高森 晋

1月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者（所属）
日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム （東京：東京大学）	1.8～1.11	1. 高速シンチレータのX線計測への応用可能性の検討	桜井 健次 （精密励起場 ステーション）他

◆短 信◆

●受 賞

科学技術庁長官賞（原子力安全功労者表彰）

岡田雅年

原子力の安全基準の策定安全審査等に多年にわたり精励し、功績が認められ、平成8年10月28日、上記の賞を受けた。

金属材料科学助成賞

蔡 安邦（第3研究グループ）

準結晶の生成および構造に関する研究を行い、優れた功績を挙げ、金属材料科学の進歩に著しい貢献をし、認められ、平成8年11月1日、上記の賞を受けた。

◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出 願 日	出願番号	発 明 者 氏 名
イリジウム添加Ni基超耐熱合金	8.10.28	08-285119	村上秀之、小泉裕、呂芳一、山邊容子、 中沢静夫、原田広史、山縣敏博

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登録番号	発 明 者 氏 名
酸化物超電導線材の製造法	8.10.3	2567967	関根久、井上廉、前田弘、他2名 （三菱重工業株式会社との共有特許権）
量子井戸箱の形成方法	8.10.22	2099102	知京豊裕、橋本伸哉、高橋聡、小口信行
窒化鉄微粒子コロイドの製造法	8.10.22	2099106	中谷功、小澤清
複合磁性材料	8.10.22	2099113	中谷功、小澤清、土方政行
磁性体微粒子の配列格子構造	8.10.22	2099114	中谷功、土方政行
加圧接合法	8.10.22	2099131	城田透、田頭扶、木内学

つくば科学フェスティバルの開催

青少年の科学技術離れが問題視される昨今、日本の科学技術発信の中枢である筑波研究学園都市での科学技術に対する理解をより広く深める目的で今年から学園都市内の研究所・学校等が参加し、第1回つくば科学フェスティバルがつくばカピオにて開催され、当所からも出展した。

平成8年10月12日（土）、13日（日）の2日間開催され、学園都市内の大学、研究所等がそれぞれの最新技術を紹介し、また市内の各小中学校や高校の生徒からも科学に関する様々な作品が展示されるなど約8,000人の来場者でにぎわった。



平成8年度金属材料技術研究所研究発表会のご案内

平成8年度テーマ：「照射欠陥を含む材料のキャラクタリゼーションと新材料創製」

日 時：平成9年3月(日時については、次号にてお知らせ致します)

場 所：金属材料技術研究所 第一会議室(茨城県つくば市千現1-2-1)

※プログラムと概要について、本誌1月号に掲載予定。

[1996年金材技研ニュース主要題目一覧]

○No. 1 (通巻第446号)

新年のごあいさつ

強磁場遠赤外分光装置の開発と低次元物質研究への応用

銅系酸化物超伝導体の臨界電流特性を解明

○No. 2 (通巻第447号)

世界最強の定常強磁場発生装置

MeVイオン照射による粒子線誘起電気伝導

超伝導状態でドハース・ファンアルフェン振動を観察

○No. 3 (通巻第448号)

金/吸着フラーレン(C₆₀)分子の界面の整流特性

マイクロプローブを用いた粒子アセンブル技術

強磁場と応力下におけるオーステナイト鋼の相変態

○No. 4 (通巻第449号)

生体材料・細胞間の接着力を測定する装置を開発

V₃Si極細多芯線の磁束ピン止め構造を解明

BN処理ステンレス鋼の水素透過特性とその応用

○No. 5 (通巻第450号)

磁気クロマトグラフィーの可能性を解析

宇宙で起きる不思議な現象「非接触溶融」の原因

小径配管の溶接における溶融状態のモニタリング

○No. 6 (通巻第451号)

AgCu強化合金を用いるビスマス系超伝導線材の新製法

TiAl基軽量耐熱合金の常温引張特性を改善

GaAs (001) 表面の再構成構造を決定

○No. 7 (通巻第452号)

組成を自ら制御する極高真空用材料

高温ガス炉用耐熱合金ハステロイXRのクリープひずみ特性

粒子強化型チタン基複合材料の高性能化

○No. 8 (通巻第453号)

創立40周年を迎えて

金属材料技術研究所創立40周年記念講演会報告

○No. 9 (通巻第454号)

電子の定在波のナノメータースケール構造による形態変化

絶縁性基板上への帯電パターンの形成

ドリフト・振動する試料の鮮明な格子像の記録に成功

○No. 10 (通巻第455号)

相図を応用したEPMA画像データの解析

冷間塑性加工性に優れた高Si含有Al-Si二元系合金の開発

混合ガスアークプラズマ温度計測法の開発

○No. 11 (通巻第456号)

大災害・大事故に立ち向かう

リサイクル性に優れた鉄繊維強化型鉄複合材の開発

超強力・高導電率Cu-Ag合金の開発

○No. 12 (通巻第457号)

1ギガヘルツ(GHz)級NMRシステムの開発を目指して

蛍光X線法による高感度XAFS(X線吸収微細構造)測定装置を開発

金属-セラミック複合粒子を用いたPTC材の新製法

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)53-1045(企画室直通),
FAX (0298)53-1005

通巻 第457号
編集兼発行人
問 合 せ 先
印 刷 所

平成8年12月発行
武 藤 英 一
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