

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1993 No. 8

ニュース

臨界電流測定評価法の開発／

高温超電導体内にジョセフソン接合／

複合材料内部損傷をその場観察

酸化物超電導材料の臨界電流測定評価法の開発

—— 米国 N I S T と共同研究 ——

酸化物系の超電導材料は金属系に比べて遥かに高い臨界温度(T_c)を有することから、その実用化に対する期待が世界的に高まっている。しかし、この新しい物質群は、金属系と異なる特性、挙動を示すため、酸化物超電導材料を実用化するには、それらを適切に評価する新たな技術が必要となる。当研究所は平成4年から米国標準技術研究所(N I S T)と共同して酸化物超電導材料の臨界電流(I_c)測定評価法に関する基礎的な研究を行っている。その実施に当たっては当研究所が標準試料の設計・開発を、N I S Tが測定装置の設計・開発を主に担当し、相互に研究者を派遣して共同研究を進めている。その主な内容は2項目から成る。

(1) 両研究所の臨界電流測定系の比較。

酸化物超電導材料の臨界電流を測定する標準的方法を確立するため、まず、両研究所の測定系の誤差因子を把握する目的で、N I S Tにおいて開発した超電導体臨界電流測定用シミュレータ(図1)を用いて測定系のチェックを行うとともに、臨界電流自動測定プログラムを共同で開発した。今後は、直流法およびパルス法等の異なる臨界電流測定法間の比較を行う。

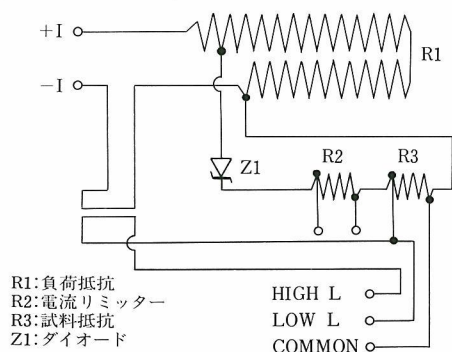


図1 臨界電流測定用シミュレータ

(2) 標準試料の作製。

材料の標準的測定評価法の確立には、標準試料による測定の比較が重要である。このため、両研究所で標準試料を検討し、設計・作製した。標準試料には、当研究所が開発したピスマス系2212相($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, $x=8$)を選び、ドクターブレード法(金材技研ニュース, 1990年 No.9)により酸化物超電導体の前駆体(絶縁体)を作製して厚さ $50\mu\text{m}$ の銀基板上に乗せ、これを部分溶融法により熱処理して試料を形成させた。さらに、試料を補強するため両面テープで厚さ 0.5mm の真ちゅう板に貼り付け、標準試料とした。(図2)。これを用いて臨界電流に及ぼす、

(1)試料電流・電圧端子の接合部における接着剤と発熱の影響

(2)試料冷却速度の影響

(3)試料の保存状態／熱サイクルによる影響

を詳細に調べている。なお、ヴェルサイユサミットプロジェクト(V A M A S)においても、酸化物超電導材料の標準化に多国間で取り組むための国際共同研究班が、当研究所を議長機関として近々発足する。

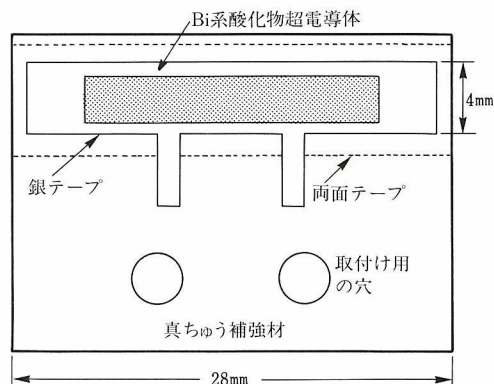


図2 酸化物超電導体標準測定試料

高温超電導体にジョセフソン接合が内在

—— $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 単結晶を用いて直接検証 ——

酸化物高温超電導体は、図1に見られるように特徴的な層状の結晶構造を持つことから、コヒーレンス長さ等、超電導状態を記述する物理的パラメーターには著しい異方性が現れる。中でも $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 系の超電導体は最も異方性の大きい部類に属し、異方性パラメーター γ の値は300以上にも達すると考えられている。コヒーレンス長さ ξ も同程度の異方性を持つと考えられ、層状を成すa-b面内の ξ_{ab} が約 $23\text{\AA}$ であることから、層に垂直な方向の ξ_c は $0.1\text{\AA}$ 以下と推定される。この値は図1中、c-軸方向の CuO_2 面の周期性 $15\text{\AA}$ と比べて遥かに小さい。超電導は、層状構造の中の CuO_2 面内に集中して起こり、他の層、例えば Bi_2O_2 層は半導体的もしくは絶縁体的であるとさえ言われる。このように $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 系は強い2次元性を示し、層間が弱く結合した超電導体であることから、超電導状態における物性に従来の超電導体では見られなかった種々の異常現象が現れる。この特異な物性の機構解明並びに有効利用法の探索が待たれるところである。

当研究所では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の良質な大型単結晶を育成し、それを用いて実験を行った結果、結晶の各単位胞内には層間の弱結合に起因したジョセフソン接合が存在すると云う結論に達した。それを以下に紹介する。図2は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 単結晶のc-軸方向の電流電圧(I-V)特性を示す。実験には厚さ $10\sim 30\mu\text{m}$ の板状試料の両面に銀を約 $1\mu\text{m}$ 程蒸着して電極とし、約 $100\times 100\mu\text{m}$ の大きさに切断したものをを用いた。測定は2端子法で行なった。この図に現れた特徴的な現象を列挙すると、①電流増加時と下降時でI-V特性に大きなヒステリシスが現れる。②このヒステリシスは、電流の符号反転に対し対称的に起こる。③ヒステリシスの幅は、超電導臨界温度(T_c)直下を除いて温度にほとんど依存しない。④ T_c 直下を除いては、臨界電流値 I_c で鋭い電圧の跳びを示す。⑤比較的低

温領域では、I-V特性が裾をひき、多数の小さな電圧のステップが観測される。このうち、①、②、③は容量結合性ジョセフソン接合が示す典型的な特徴であることに気付く。また図3に示したc-軸方向の臨界電流密度 I_c の温度依存性は、ジョセフソン接合の臨界電流の温度依存性に関するAmbegaokar-Baratoffの理論と良く一致しており、この物質にジョセフソン接合が内在していることを示唆する。これをさらに進めて、結晶の単位胞内にジョセフソン接合が2つ存在すると解釈すれば上述の複雑な現象は全て矛盾なく説明できる。④はジョセフソン臨界電流 I_c が試料内で均一であることを示している。また、⑤に関しては、図を拡大するとステップの大きさに基本単位(約 $0.2\sim 0.3\text{mV}$)があり、小さな跳びはその基本単位または整数倍の値をもつことがわかる。超電導状態から常電導状態に移した時の電圧差(約 3V)と基本単位の電圧との比は約 $(1\sim 5)\times 10^4$ となり、これは結晶内に推定されるジョセフソン接合の数、例えば厚さ $20\mu\text{m}$ の試料中には約13,000個、とまさしく一致する。これら諸々の実験事実は、結晶の単位胞内にジョセフソン接合が存在することの直接的検証である。

ジョセフソン接合の応用として、高速コンピューター、光検出器、ミキサー、スクイド等があり、原子層制御技術等を駆使した薄膜素子の作製が期待され、多くの研究がこれまでに行われてきた。しかし超電導のコヒーレンス長が原子サイズであることなどから、良質かつ再現性のある接合素子はまだ実現していない。今回、良質で大型の単結晶を用いて行った実験の結果は、結晶に内在するジョセフソン接合を巧みに利用することにより高温超電導体ジョセフソン接合素子の簡便な作製法が可能であることを示している。近い将来、この方面における高温超電導体の応用の実現が大いに期待できる。

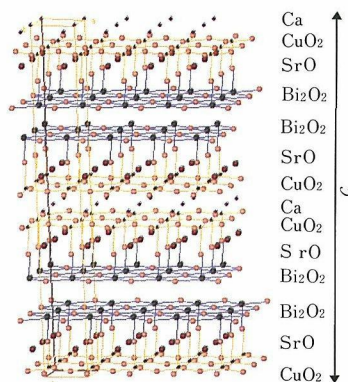


図1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 系の結晶構造。c-軸方向に特徴的な積層構造をもつ

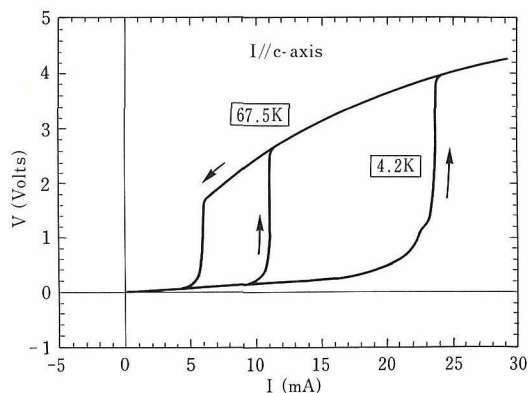


図2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 単結晶c-軸方向の電流電圧特性の一例

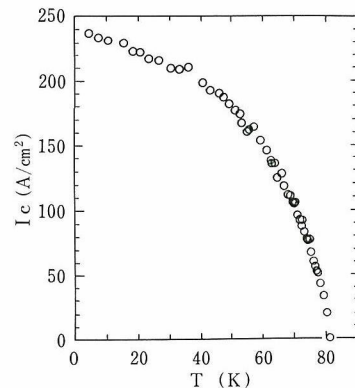


図3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 単結晶c-軸方向のジョセフソン臨界電流密度の温度依存性

負荷応力下の複合材料内部損傷をその場観察

—— シンクロトン放射光でX線断層撮影 ——

X線CT(断層撮影)法は医学の診断に応用され急速に発展した技術である。最近、工業用材料の内部構造や組織の非破壊検査法としても注目されているが、従来の工業用X線CTでは分解能が約 $250\mu\text{m}$ であり、複合材料の強化繊維として用いられる炭化ケイ素(SiC)繊維やボロン(B)繊維の直径が通常約 $140\mu\text{m}$ であるのに比べて大きい。また、金属基複合材料では、強化繊維と母材との界面剥離、内部繊維の破断、母材の未侵入部、衝撃に伴う損傷、き裂などが存在することがある。これら種々の欠陥や損傷は材料に応力が働いた場合、破壊の起点となって重大な事故につながる可能性がある。このようなことから、複合材料の評価には非破壊的手法が重要であり、分解能に優れかつ短時間に評価可能なX線CT法の開発が望まれる。それには波長が揃った強力X線源を必要とする。

当研究所では、日立研究所との共同研究により、シンクロトン放射光(高速で走る電子が磁場によって運動方向を曲げられるとき接線方向に放出する電磁波)を利用したX線CTを用いて、金属基複合材料の応力下におけるその場観察を行った。実験には高エネルギー物理学研究所(筑波)放射光施設BL-8Cを用いた。実験装置の構成を図1に示す。左側から放射光が入り、それをシリコンモノクロメータで単色化し平行なX線ビームにする。その波長は 0.05nm で、強度は 10^5 フォトン数/ mm^2 である。応力負荷装置に取り付けた試料に負荷をかけながら、1度刻みに180度回転させ、各角度位置でX線の透過画像を2次元撮影管で検出する。そして各角度に対して得た透過X線強度をコンピュータ処理して断層画像を再構成する。なお1枚の透過画像を得るのに要した時間は約30秒である。

実験に用いた複合材料は、SiC短繊維(直径 $140\mu\text{m}$ 、長

さ約 1mm)とAl合金の粉末をブレンドした後、押出し加工したものでありサイズは $1\text{mm}\phi\times 30\text{mm}$ である。負荷応力を押出し方向にかけ、X線ビーム位置を試験片平行部の中央部に定め、押出し方向に対して垂直に照射した。

写真1(a)、1(b)に示した4枚の写真は同一試料のX線断層像である。1(a)、1(b)はそれぞれ耐力および破断応力にほぼ相当する 5.6MPa 、 6.9MPa の応力を掛けた時の断層像で、左と右の像は断層の位置(高さ)が異なる。写真の中で、黒く見えるのはX線の吸収が少なかった箇所であり、SiC繊維用の炭素芯線、試料中のボイド、応力下で繊維の引き抜きが起きた所などが黒く映る。炭素芯線は直径 $30\mu\text{m}$ で、黒い丸として明瞭に識別できる。写真1(a)においてSiC繊維が半分欠けたものやボイドが認められ、内部配列および組織が観察できる。写真1(a)と1(b)を詳細に比較して見ると、破断応力付近ではボイドが成長し、繊維の引き抜きも起きていることがわかる。また、マトリックスと繊維との界面に剥離が起きた箇所も認められる。写真1(b)と同様に破断応力をかけた試料について、断層位置の異なる10枚の像から3次元立体構築したものが写真2である。上下方向が押出し方向に対応しており、繊維の長さにバラツキがあるものの押出し方向に様に並んでいるのがわかる。

このように放射光を用いたX線CT法によって、複合材料の内部構造の定量的評価、ならびに、応力下で生じるボイドの成長や強化繊維の引き抜き等の、内部損傷過程を高精度かつ非破壊的にその場観察できる。本方法は今後、複合材料の破壊機構の解明に有力な手段となり得るものであり、その重要な基礎を築いたものとして今回の実験の成功がもつ意義は大きい。

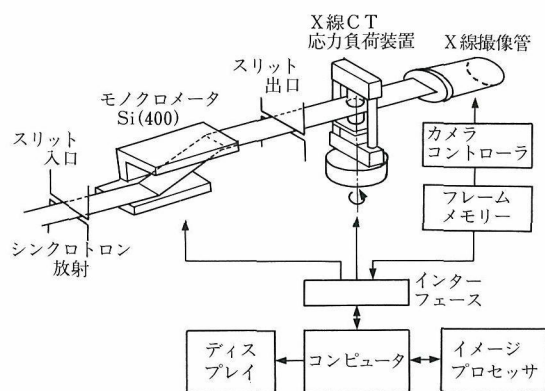


図1 放射光X線CT装置の構成図

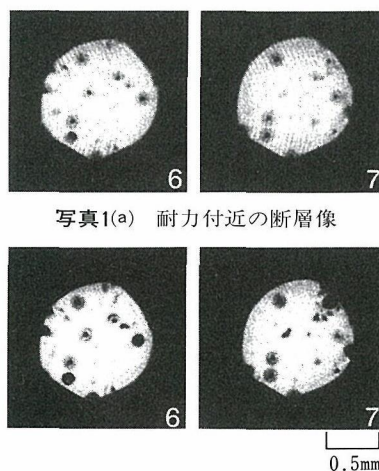


写真1(b) 破断応力付近の断層像

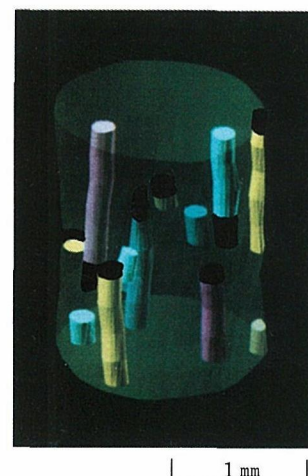


写真2 3次元立体構築像

9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）
材料設計及びプロセス工学のコンピュータ利用国際会議（東京・日本都市センター）	9.6～9.9	1.Characterization of the Microstructure in a Ti-6Al-4V Alloy by the Sensory Test and Its Application. 2.Modeling of hcp/D0 ₁₉ Phase Equilibrium by the Cluster Variation Method. 3.Simulation System of Nuclear Transmutation and Radioactivation.	金子 隆一(設計)ほか 阿部 太一(設計)ほか 藤田 充苗(第2)ほか
イオンビームによる金属の表面改質に関する国際会議（金沢・金沢市文化会館）	9.13～9.17	1.Modification of Ultrathin Superconducting BiSrCaCuO System Films by Ar Ion Beams	貝瀬 正次(表面)ほか
錯体化学討論会（仙台・東北大学）	9.14～9.16	1.フタロシアニンを配位したアンチモン(III)錯体の合成と性質 2.ビス（フタロシアニナト）スカンジウム(III)およびアセタト（フタロシアニナト）スカンジウム(III)錯体の合成と性質	加賀屋 豊(反応)ほか 砂金 宏明(反応)ほか
日本化学会（西宮・関西学院大学）	9.27～9.30	1.アンチモン-フタロシアニン錯体の合成 2.一連のビス(フタロシアニナト)希土類金属錯体の諸性質におけるセリウム錯体の異常な振舞い	加賀屋 豊(反応)ほか 砂金 宏明(反応)ほか
溶接学会（名古屋・愛知県産業貿易館）	9.30～10.2	1.アルゴン-水素混合ガス雰囲気におけるGTAプラズマ特性 2.応力又はひずみ制御試験によるSUS304HP鋼の疲労特性の評価	平岡 和雄(組織) 鈴木 直之(環境)ほか

◆短 信◆

●受 賞

日本金属学会研究技術功労賞

材料試験業務課 今村国昭

多年にわたり卓越した技術により材料強度データシート作成プロジェクト遂行に協力し、大きく貢献したことにより平成5年3月31日、上記の賞を受けた。

平成4年度日本材料学会学術賞

損傷機構研究部 岸本 哲

「321ステンレス鋼のクリープ中の粒界すべりと表面き裂の生成」により、平成5年5月26日、上記の賞を受けた。

日本鋳物協会小林賞

環境性能研究部 田原 晃

「厚肉フェライト球状黒鉛鋳鉄における水素の挙動」により、平成5年5月26日、上記の賞を受けた。

●人事異動

平成5年6月25日

配置換 長官官房付 中野昭二郎（管理部長）

配置換 管理部長 木下 舜（長官官房付）

配置換 原子力安全局原子力安全課防災環境対策

室長 松岡 浩（管理部企画課長）

昇 任 管理部企画課長 石井 利和（原子力局原子力開発機関監理官補佐）

●海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
櫻井 健次	計測解析研究部	5.6.1～6.5.31	連合王国	X線を用いた薄膜のキャラクタリゼーションの手法に関する研究

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
(本 所) 〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12
TEL (03) 3719-2271, FAX (03) 3792-3337
(筑波支所) 〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298) 51-6311, FAX (0298) 51-4556

通巻 第416号 平成5年8月発行
編集兼発行人 石井 利和
問 合 せ 先 管理部企画課普及係
印 刷 所 株式会社 三 興 印 刷
東京都新宿区西早稲田2-1-18