

# 金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1993 No. 7

# ニュース

強磁界発生の更新／  
超微量多元素の同時定量／  
宇宙実験材料の中間報告

## 強磁界発生の更新を目指して

—— 高磁界用超電導コイルの試作・開発 ——

従来の超電導マグネットで発生できる磁界の強さは約20 T (テスラ) が限界である。これはマグネットの発生磁界が強くなると、その磁界でマグネット自身の超電導状態が破れ、超電導電流が流れなくなるためである。当研究所で発見したビスマス系酸化物超電導体でコイルを作製し、これを超電導マグネット内の、磁界が最も強い中心部で使用すれば、さらに強い磁界を発生させることが可能となる。超電導コイルの作製には、まず超電導体の線材化あるいはテープ化が達成されなければならない。当研究所ではすでにドクターブレード法 (金材技研ニュース1990年 No. 9)、さらにはこれを改良した、簡便で長尺テープの作製に適する連続ディップコート法 (金材技研ニュース1991年 No. 7) を開発し、20 T以上の強磁界中でも $10^5$  A/cm<sup>2</sup>以上の極めて高い臨界電流密度 $J_c$ を有する超電導テープを試作している。その後、連続ディップコート法によるテープを用いて強磁界用超電導コイルの開発を進め、今回、旭硝子㈱および日立電線㈱との協力の下に、高磁界超電導コイルのプロトタイプを作製した (写真)。

連続ディップコート法は、ビスマス系酸化物超電導体の粉末を含む懸濁液に、銀基板のテープを連続的に浸して引き上げ、テープの両面に懸濁液をコーティングする。

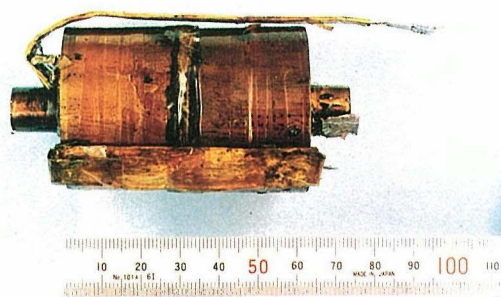


写真 2段重ねパンケーキコイル

これを十分に乾燥させた後、1～2 mmの隙間を保つようにしてパンケーキ状のコイルに巻き、熱処理を行う。コイルの超電導特性はこの熱処理条件に大きく左右され、 $J_c$ を最大にするには、885℃におけるビスマス系酸化物の部分熔融状態から835℃まで徐冷しながら凝固させることが重要である。これによって、析出したビスマス系酸化物超電導体の結晶粒の方位がそろい、このため結晶粒同士が強く結合して大きな $J_c$ が得られるようになる。その際に熱処理条件を注意深く制御することが必要であるが、熱処理中の雰囲気制御、すなわち、部分熔融状態での雰囲気中のBi濃度や冷却時の酸素濃度などを制御することにより、適正な熱処理の温度範囲をかなり広げることができて、それだけ熱処理が容易になるとともに長尺テープの超電導特性のバラツキを低く抑えることができる。

熱処理後はマイラテープなどの有機物をコイルの隙間に挿入してテープ間の絶縁を確保し、コイルを巻き締めてステンレス製の枠に入れ、最後にエポキシ樹脂等を流し込んで固定する。これまでに試作したパンケーキ状コイルの形状は、外径40～45mm、内径14mm、高さ20mm、巻数約70である。写真はこのコイルを2段重ねしたものを示す。この2段コイルの通電ならびに磁界発生試験を行った結果、温度4.2K、ゼロ磁界中では1.6 T以上の磁界を、また23 Tの強磁界中では0.54 Tの磁界を発生できた。これらの発生磁界の値は、酸化物超電導体コイルとしては世界最高レベルにあり、またコイルの巻数が少ないことを考慮すると十分に高い値であって、強磁界発生へのビスマス系酸化物超電導体の応用に明るい見通しを与える。今後はさらに長尺の銀基板テープを使ってコイルの大型化をはかり、超電導マグネット内部に組み込んで、より強い磁界の発生を目指す。

# 超微量多元素の同時定量技術の改善

—— グロー放電質量分析法の検出感度が増大 ——

近年、半導体など種々の新機能材料の開発は目ざましく進み、性能や信頼性の向上を目指して材料の高純度化の研究・開発も盛んに行われている。それに伴い、種々の不純物元素をより迅速、精密に定量することの必要性が高まってきている。一例として、集積回路LSIの構成材料中にウラン(U)やトリウム(Th)を0.5ppbまたは0.05ppb( $5 \times 10^{-9}$ 重量%)以上含有する場合に、それらから発生する $\alpha$ 線が素子機能を破壊すると云われており、0.01ppbまで定量できる方法の確立が必要となる。

材料中の多種の超微量不純物を同時に定量する方法として、誘導結合プラズマ・質量分析法(ICP-MS)およびグロー放電質量分析法(GDMS)がある。ICP-MSは検出限界の低い優れた方法であるが、分析試料を溶液の形にする必要があること、分析操作の手順が煩雑であること、さらに、定量に数日を要するなどの難点がある。これに対してGDMSの検出限界は1ppbから0.1ppbのレベルであるが、固体試料を直接測定でき、多種の微量不純物元素を迅速に同時定量できるという利点をもつ。本研究ではこの利点を活かすため、GDMSの検出限界を大幅に下げることが試みて良好な結果を得た。

GDMS(図参照)は通常、低圧のアルゴン(Ar)など不活性ガス雰囲気中で試料に電圧をかけてグロー放電を起こさせ、生成する元素イオンを高精度・高分解能の質量分析計に導いて試料表面の微量不純物を検出・定量する。検出限界を下げるにはグロー中に発生するイオンの数を増加させることが必要と判断し、それに最も適した雰囲気ガスを決定する実験を重ねた。その結果、Arに水素(H<sub>2</sub>)を0.2~0.5%添加した約100Pa(0.75mmHg)の混合ガス

を用いることによってイオンの数が大幅に増加した。次に、放電用セル内の、タンタル製の壁の内側を石英の筒で覆ったところ、イオンの数がさらに増加した。放電用セルの内壁には通常、真空洗浄が容易である等の理由からタンタルを用いるが、タンタル壁は水素分子を吸着しやすいので、これを妨げるため石英の筒を用いた。イオンの数の増加は元素によって異なり、B、Al、Si、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Sb、Pb、W等の元素イオンでは、純Arを用いる従来の方法より10~15倍多くなったが、それに比べてS、P、Ti、Zr、Nb、V、Ag、U、Th等は3~10倍であった。後者のイオン数の増加が小さい理由については検討中であるが、概してこれらの元素イオンは水素と反応し易く、水素化合物分子の形成が理由の一つと考えられる。

主な元素について本方法で得られた検出限界を表に示した。従来の方法に比べて大幅に低くなっており、0.1ppb以下の超微量元素の同時定量が可能であることが分かる。また、一回の同時測定に要する時間は10元素の場合でも20分以内であった。

GDMSはこれまで、正確な定量を行うために標準試料を必要としてきたが、今回、Ar/H<sub>2</sub>混合ガスを用いたGDMSの実験を重ねている中で、対象とする分析試料の種類によらず、また標準試料を必要としない絶対定量法の可能性が出てきた。その確立を目指して現在研究を進めている。

最後に、不活性ガス中のイオンの発生ならびにグロー放電の機構の詳細に関しては今なお不明な点が多く、いろいろ議論されているが、Ar/H<sub>2</sub>混合ガス中でイオン強度が増加する現象は、これらの機構の解明に重要な示唆を供するものと思われる。

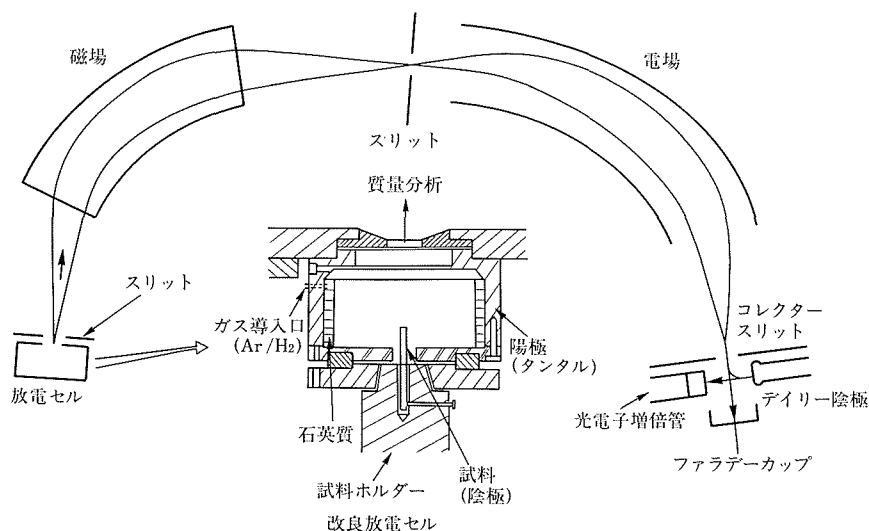


図1 グロー放電質量分析計と放電セルの概念図

表1 主な元素の検出限界

元素	本 法 (ppb)	従来法 (ppb)
B	0.005	0.11
Al	0.054	0.60
P	0.10	0.65
Ti	0.085	1.0
V	0.053	0.40
Fe	0.009	0.10
Cu	0.080	1.0
Ag	0.035	0.10
U	0.021	0.10
Th	0.010	0.096



# 宇宙実験材料に関する中間報告

## —— 実験 5 項目の各試料の解析進む ——

1992年9月2日にケープケネディ基地から発進し、帰還するまでの8日間にスペースシャトル・エンデバー号の中で行った、5項目に及ぶ当研究所提案の宇宙材料実験の様子は金材技研ニュース1992年 No.11に紹介した。今回の宇宙実験に関する国際集会が去る4月26日から3日間東京都内で開かれ、当研究所からも参加して5項目の材料実験に関する中間報告を行った。現在、各試料について解析を進めており、最終報告書の提出は1993年9月の予定である。ここでは中間報告を各項目ごとに要約して紹介する。

1) インジウム・アンチモン(InSb)単結晶作製：ハロゲンランプを熱源とするイメージ炉を用い、浮遊帯域法で20mmφ×100mmのInSb単結晶を作製した。地上で作製した試料と比べて、双晶の形成が非常に少ないことがX線回折および検鏡によってわかった。また極微小重力下では、材料の比重が大きい場合でも、浮遊帯域法による単結晶作製条件が十分に満たされていることを確認した。



写真1 InSb単結晶

2) 新超電導合金の溶製：本実験では、偏晶合金としてAl-Pb-Bi系、共晶合金としてAg-Ln-Ba-Cu系合金を連続加熱型電気炉で溶解し、凝固させた。試料はAl-1at%Pb-1at%Bi, Al-2at%Pb-2at%Bi, Al-3at%Pb-3at%Bi, Ag-23at%(Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>), Ag-23at%(Yb<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>), Ag-40at%Cuの、合計6種である。試料を切断して組織観察を行った。例として、Al-2at%Pb-2at%Bi合金ではAlの母晶中に平均粒径20μmのPb-Bi合金球状粒子が様に分散している。現在、Al-Pb-Bi系合金を線状に加工してPb-Bi極細繊維が分散した超電導線材を試作する一方、Ag-Ln-Ba-Cu系合金を酸化処理してLn<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>高温超電導体の作製を進めている。

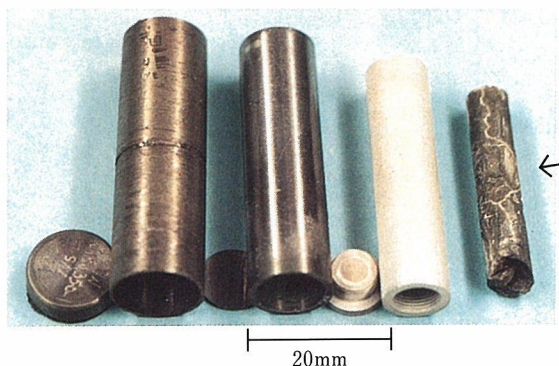


写真2 Al-Pb-Bi合金(矢印)とケース一式

3) 複合脱酸した銅塊中の脱酸生成物生成機構：酸素含有率が6ppm, 68ppm, 1930ppmの鉄それぞれから約5mmφの小円柱を数個作り、銅の脱酸元素であるAl, Si, Mnを単独、または複合添加した鉄合金の薄片を円柱の間に挟んで重ね、アルミナの小さなつばに挿入した。これらに加えてFe-10.2wt%Ni合金試料を用意したが、これは二次デンドライトの模様から試料の冷却速度を推定するためである。合計12試料を高温加圧型電気炉で溶解、冷却した。微小重力下ではほぼ完全な静止浴中で脱酸反応が進行するため、脱酸生成物の生成機構を検討するのに好都合である。実際に、試料表面の観察から判断して、溶湯の流動などはほとんど生じなかったものと思われる。

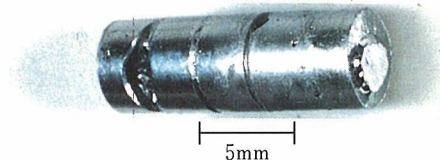


写真3 脱酸剤を挟んで重ねた酸素含有鉄の円柱5個

4) 粒子分散型合金の作製：ニッケル(Ni)に粒径1μmの炭化チタン(TiC)を20wt%混合した粉末合金を高温加圧型電気炉中で加熱して作製した。実験は全て予定通りに進んだことが試料断面の観察からわかった。地上実験の試料では肉眼で観察できる程の、NiとTiC粒子との大きな分離のほか、小さな分離やTiC粒子の成長が観察されたが、宇宙実験試料では粒子の分散が均一であった。

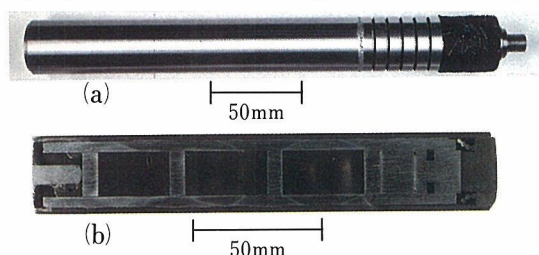


写真4 Ni-TiC粒子分散合金。(a)試料入りケースの外観、(b)ケースごとの断面。3つの黒い部分が合金試料

5) 金—銀溶融金属対の相互拡散および凝固組織：地上で金の丸棒と銀の丸棒の端面を突合せ、ホットプレスにより接合させたものを6本用意した。微小重力下での金と銀の相互拡散を調べるため、試料を高温加圧型電気炉により1100℃または1300℃で90分間加熱し、冷却した。試料断面の組織観察、およびEPMAによる金、銀の濃度分布の測定を行い、地上実験の試料との比較を行っている。

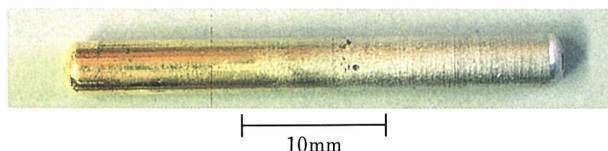


写真5 Au-Agの金属対

## 8 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)
第3回IUMRS先進材料国際会議（東京・池袋サンシャインシティ）	8.31～9.4	1.Quantitative Study on the Density of Nucleation Sites of Martensite in an Fe-Pt Alloy.	大塚 秀幸(機能)ほか
		2.Hydrogen Permeation Characteristics of Vanadium-Molybdenum Alloys.	西村 睦(機能)ほか
		3.High Temperature Dry Reaction of Mn- or Cr-Modified TiAl-Base Intermetallic.	岡本三永子(機能)ほか
		4.Design of Alloy Systems Suitable for Recycling.	小野寺秀博(設計)ほか
		5.Effect of Surface Composition on Diffusion Welding in Stainless Steel.	大橋 修(組織)
		6.Melting and Solidification Phenomena in Short Durational Microgravity by Utilizing Aircraft.	北口 仁(第1)ほか
		7.Preparation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Single Crystal by TSFZ Method.	茂筑 高士(第1)ほか
		8.Non-Stoichiometry and Superconducting Transition Temperature in Artificially Layered BSCCO Films.	羽多野 毅(第1)ほか

### ◆特許速報◆

#### ●出 願

発 明 の 名 称	出 願 日	出願番号	発 明 者 名
酸化物超電導体の固定材および固定構造	5. 3. 12	05-078899	戸叶一正, 熊倉浩明, 北口 仁, 前田 弘, 他5名(旭硝子株式会社・日立電線株式会社との共同出願)
浮揚溶解装置	5. 3. 17	05-056224	福沢 章, 桜谷和之, 渡辺敏昭, 岩崎 智, 他4名(中部電力株式会社・富士電機株式会社との共同出願)
浮上溶解装置	5. 3. 17	05-056225	福沢 章, 桜谷和之, 渡辺敏昭, 岩崎 智, 他4名(中部電力株式会社・富士電機株式会社との共同出願)
減衰力可変型緩衝器	5. 3. 17	05-057522	中谷 功, 高橋 務, 他4名(株式会社共石製品技術研究所・日産自動車株式会社との共同出願)
$\text{Nb}_3\text{Al}$ 極細多芯超電導線材の製造法	5. 3. 25	05-089547	井上 廉, 飯嶋安男, 竹内孝夫, 小菅通雄
強度および導電性に優れた銅合金	5. 3. 25	05-090831	和田 仁, 他2名(三菱マテリアル株式会社との共同出願)
強度および導電性に優れた銅合金	5. 3. 25	05-090832	和田 仁, 他2名(三菱マテリアル株式会社との共同出願)
電 磁 石	5. 3. 31	05-096967	戸叶一正, 熊倉浩明, 北口 仁, 前田 弘, 他3名(旭硝子株式会社・日立電線株式会社との共同出願)
酸化物超電導ダブルパンケーキコイル	5. 3. 31	05-096968	戸叶一正, 熊倉浩明, 北口 仁, 前田 弘, 他5名(旭硝子株式会社・日立電線株式会社との共同出願)

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415号 平成5年7月発行  
 編集兼発行人 松 岡 浩  
 印刷所 株式会社 三 興 印 刷  
 東京都新宿区西早稲田2-1-18