

特集◆ペロブスカイトとその応用

●特集

レーザー干渉式低温用線膨張率測定装置の開発とビスマス系高温超電導セラミックスへの低温下での適用

岡路 正博 計量研究所 熱物性部
Masahiro OKAJI

問合せ/ オカジ マサヒロ 〒305 つくば市梅園 1-1-4 Tel 0298-54-4166, Fax 0298-54-4039

1 はじめに

超電導材料は、ゼロ電気抵抗という非常に大きな特長を持っている。その性質を利用して、金属系の低温超電導材料においては高安定で、かつ非常に強い磁場を発生できる超電導マグネットなどに応用されている。この技術は医療分野におけるMRI (Magnetic Resonance Imaging) と言った形で、すでに我々の日常生活に深く浸透しているほか、近未来の高速交通機関として期待される超電導磁気浮上列車についても開発が進められていることはよく知られている。近年発見された液体窒素温度でも超電導状態を実現できる高温超電導セラミックスに対しても産業分野への適用に強い期待が集まっており、当所が所属する通産省においても産業科学技術開発あるいは省エネルギー技術開発等のスキームにおいて、高温超電導材料・素子の研究、超電導発電機用線材料の開発といった基礎・応用の両面にわたっての研究開発が推進されている。

ところで、金属系超電導材料の機械的特性においては、ニオブチタン (NbTi) に代表されるように非常に大きな展性が特徴的であるが、この特性があったからこそ実用化が可能になったと言われてきた。一方、高温超電導セラミックスではその点に関しては比較すべくも無く、当初はほとんど実用にはならないと言う議論もあったが、

現実として冷凍機直結型超電導マグネットにおける超電導電流リードへの適用といった形での実用化が始まっている¹⁾。今後、さらに実用化を推進するためには、超電導セラミックスの諸特性の多面的な評価が一層要求されよう。

計量研究所では、固体材料の比熱容量、熱拡散率、熱伝導率、線膨張率、弾性率、クリープといった熱的・機械的特性について、極低温 (液体 He 温度) から高温 (2000°C) にいたる精密計測技術の開発を進めている。本稿では、省エネルギー技術開発プロジェクトの一環として進められている超電導セラミックスの低温領域での線膨張率の評価に関する研究の一端を紹介する。

2 超電導臨界電流密度 J_c と熱応力

超電導材料の実用化を進める上で考慮すべき最も重要な特性の一つに超電導臨界電流密度 (J_c) がある。これは、超電導材料がゼロ抵抗を保ったままどれだけ大きな電流を流すことができるかという指標を与える量である。 J_c はいくつかの外部パラメータの関数であり、臨界温度 (T_c) や臨界磁場 (H_c) は代表的なパラメータであるが、他の実用上重要なパラメータとして超電導材料への負荷応力による歪みを考える必要がある。前述のように、従来から用いられてきている NbTi や Ni_3Sn のような

◎特集

代表的な金属系超電導材料では、素材その物が展性に富むため線引きにより非常に細いフィラメント状の線材に加工することが可能である。これらの材料では応力負荷に伴う歪みによる J_c の低下率は小さく、相当大きな歪みに対しても超電導状態が維持できる。しかし、高温超電導セラミックスの場合には、歪みによる J_c の低下率ははるかに大きい。図1は、金属系超電導材料と超電導セラミックスの J_c の歪み依存性の測定結果^{2),3)}を基にデータを模式化したものである。金属系は NbTi 多芯線

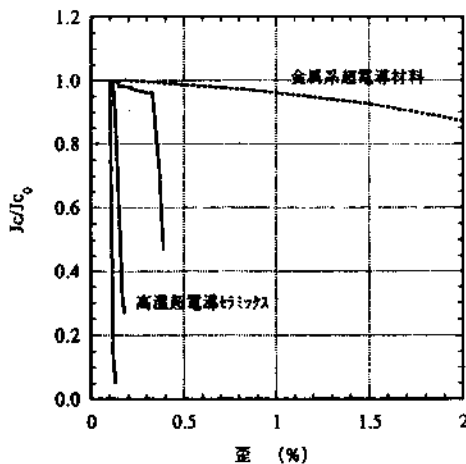


図1 超電導電流密度 J_c と歪みの関係。

縦軸は、歪みがゼロの場合の J_{c0} で規格化している

材の 4.2K, 7T (テスラ) の磁場下における J_c の変化であり、セラミックス系は、銀シースピスマス 2223 系多芯線材 (powder-in-tube 法) の 77K, 0T における変化である。金属系では 2% の歪みに対しても J_c の低下は十数%程度であり、しかもこの変化は応力をゼロに戻すとほぼ元の値に回復する。しかしながら、ピスマス系では、わずかに 0.1-0.3% 程度の歪みで J_c が低下し、しかも急速にゼロに近づく。

このように、超電導セラミックスの J_c について正確な評価を行うためには、できれば無応力、あるいは高度に制御された応力の下で試料を保持する必要がある。 J_c の測定では実際問題として被測定材料を安定に保持するための試料ホルダを使用する必要があるが、室温で試料を固定し冷却してから特性の評価を行うというプロセスが繰り返されることを考えると、超電導材料 (試料) と試料ホルダの線膨張率 (室温からの冷却を考慮場合には熱収縮率) の差に起因する熱応力をなるべく小さくす

る必要がある。

ところで、異なる線膨張率を持つ 2 つの材料が接着されているとき、それらの間に発生する熱応力は、 $\sigma = \Delta\alpha \times E \times \Delta T$ (ここで、 $\Delta\alpha$: 線膨張率の差、 E : ヤング率、 ΔT : 温度変化の大きさ) という式で表されるが、その大きさは想像以上に大きい。例えば、銅が室温から極低温まで冷却される場合、なんらかの制約でその長さ変化が完全に拘束されたとすると、発生する熱応力は約 4 トン/cm² に達することが計算で確かめられる。これは、銅の降伏応力と同じレベルとなる。他の一般的な材料についても大体同程度の熱応力が発生することがわかる。このように、重大な影響を与える熱応力に対して正確な評価を行うために、高温超電導セラミックス及びホルダ候補材料の室温から極低温までの線膨張率の測定を、当研究所が開発したレーザ干渉式線膨張率測定装置により行った。

3 線膨張率の測定装置

3.1 変位測定原理

変位の測定原理には光干渉法の一つである光ヘテロダイナミクス干渉法を採用している。光干渉法は、絶対測定法であり変位測定の感度に対して校正の必要がない点で他のどの方法にも優っている。この「絶対」という意味は、干渉縞の間隔が光の波長 λ (通常は He-Ne レーザの赤色光で、0.6328 μ m) の 1/2 に正確に対応しており、 λ そのものは少なくとも 7, 8 桁の精度で絶対値を求められるため、実質的に長さの標準そのものを目盛りとして計ることになるということである。干渉縞間隔は、0.3164 μ m であり、それよりも高感度な変位測定のためには干渉縞の間を補間する必要があるが、この補間の過程での誤差に注意する必要がある。例えば、フィゾー法のような干渉光の強度変化を検出する方法 (DC 法) では、干渉光の DC レベルや可視度 (visibility) の変動の測長誤差への影響が無視できない。これらの影響を受けない方法が、2 周波レーザ光源を利用した光ヘテロダイナミクス干渉法 (以下、AC 法) である。AC 法では、干渉計を構成する 2 本の腕に異なる周波数の光を導入することにより、干渉光が光検出器上に発生する電流 I は以下のような式で

表される。

$$I = \text{const.} + A \cdot \cos(\Delta\omega t - (\phi_1 - \phi_2)) \quad (1)$$

ここで、A は定数、 $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ は 2 周波の差 (この実験では 100kHz 程度の差周波を使用)、 ϕ_1, ϕ_2 は干渉計の 2 本の腕の長さに対応する位相である。(1) 式によれば、DC 法の場合とは異なり、干渉縞の位相は時間軸に変換されており、ロックイン検出器や周波数カウンタ等の計測器を使用することにより非常に高感度での位相測定を行うことができる。実際、変位に換算した場合、DC 法では理想的な条件下でも 10nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$) 程度が限界であるのに対し、AC 法では系統的誤差要因を別にすればサブ nm の感度が容易に得られる。

3.2 装置の構成

AC 法を適用したレーザ干渉計と He 連続流型クライオスタットの組み合わせによる、低温用レーザ干渉式線膨張率測定装置の構成を図 2 に示した⁴⁾。

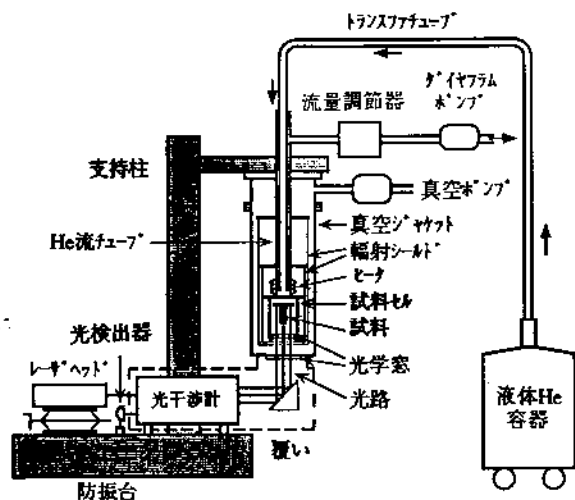


図 2 低温用線膨張率測定装置の構成

この装置では、クライオスタットとしてヘリウム連続流型クライオスタットを用いている。線膨張率測定のように温度変化を前提とするような測定のための装置では、このタイプのクライオスタットが最も適している。通常低温用として最も一般的に用いられるヘリウム液溜式のクライオスタットでは、一旦最低温度まで冷却した試料を液体ヘリウムを蒸発させながら徐々に昇温していくしか方法がない。一方、連続流型クライオスタットでは液

体 He の流量制御とヒータの加熱量の制御を組み合わせることで温度設定を行っているため、迅速でかつ任意パターンの温度変化をパソコン等を用いた自動制御で、かつわずかの He 消費量 (試料の温度を 20K に保持するのに必要な液体 He は、0.25L/h 程度) で実現することができる。

光干渉計の構成は、図 3 に示したように、2 重光路型となっている。これは、当所が開発した干渉計であり、

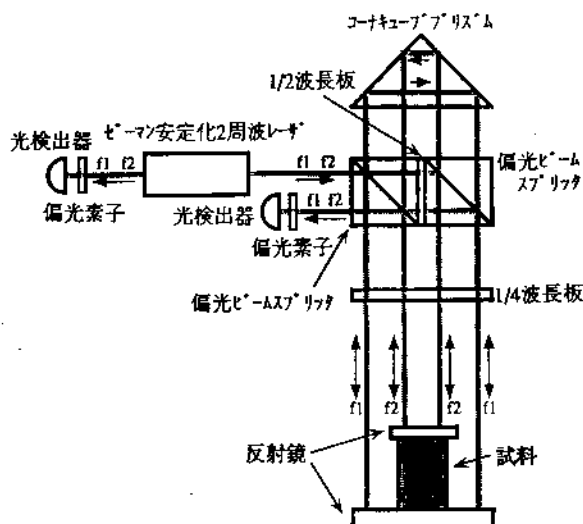


図 3 2 重光路干渉計の構成

感度が通常の 2 倍となるほか、試料系の変形による光学系の歪みに帰因する誤差の低減や光学調整の容易さ等の特長を持っている。この干渉計では、光源であるゼーマン安定化 2 周波レーザからの、互いに偏光が直交し 100kHz 程度異なる 2 つの周波数の光を、偏光ビームスプリッタにより分離し干渉計の 2 本の腕に導入するデザインとなっている。試料の両端に密着させた 2 枚の反射鏡の試料の長さ変化に伴う間隔変化に対応する位相変化を (1) 式に従って高感度検出する。

試料の温度測定には、ロジウム鉄抵抗温度計 (RhFeRT) を用いる。この温度計は、微量の鉄をロジウムに添加することで液体 He 温度領域まで使用できる抵抗温度計である。使用した RhFeRT は、5-300K の範囲で 1mK より良い精度を持つ。図 4 に試料セルの構造を示したが、RhFeRT そのものは試料と同程度の寸法を持つため、試料を支える構造鋼のフレーム (平行ばね構造となっており、2 枚の反射鏡の平行度の保持と試料の保持を兼ねている) に埋め込み、RhFeRT と試料

◎特集

の温度差は差動熱電対（金鉄クロメルを使用）で測定する。試料セル内の温度均一性を図るためセル内には室温

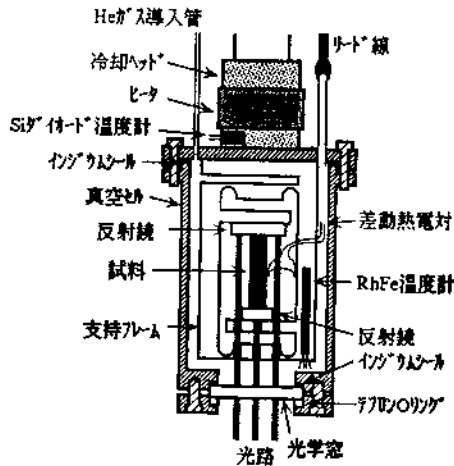


図4 試料セルの構造

で約 100Pa 程度の He ガスを封入する。試料セルが取り付けられている冷却ヘッドには温度制御用のシリコンダイオード温度計を張り付ける。試料セルは、液体 He 容器からトランスファチューブを介して注入される He の流量（後段にある流量コントローラとダイヤフラムポンプにより調節）とヘッドを取り巻いているヒータにより温度制御される。この方式で、10-300K の間の任意の温度で数 mK/h 程度の安定性が得られる。

3.3 測定の誤差要因

測定の誤差については、以下に示すものが主たる要因である。変位測定の誤差要因としては、試料の室温における絶対長の測定誤差、使用するレーザー光源の波長安定性、干渉光の位相測定の分解能、光学素子の不完全性等に伴う 2 周波の混合による誤差、干渉計の長時間ドリフト、があげられる。温度測定の誤差要因としては、RhFe 温度計の校正誤差、測温分解能及び差動熱電対の測温分解能があげられる。それぞれの誤差要因の大きさと、線膨張率への寄与については表 1 にまとめて示した。試料の長さ 20mm、温度差 10K、平均線膨張率 $\bar{\alpha} = 10 \times 10^{-6} K^{-1}$ とした場合の総合誤差（各誤差要因の大きさの 2 乗和の平方根）は、線膨張率に換算して $0.03 \times 10^{-6} K^{-1}$ 程度と計算される。

表 1 測定装置の誤差要因と大きさ

誤差要因	大きさ	線膨張率への寄与 (K^{-1})
変位測定		
室温での試料長, L_0	5 μ m	$3 \times 10^{-4} \times \bar{\alpha}$
レーザーの波長安定性	2×10^{-8}	2×10^{-9}
変位測定の分解能	1nm	5×10^{-9}
2 周波間混合の誤差	2nm	1×10^{-8}
干渉計の長時間ドリフト	2nm	1×10^{-8}
温度測定		
RhFeRT の校正誤差	1mK	$1 \times 10^{-4} \times \bar{\alpha}$
測温分解能	10mK	$1 \times 10^{-3} \times \bar{\alpha}$
差動熱電対の測温分解能	20mK	$2 \times 10^{-3} \times \bar{\alpha}$
総合誤差 (2 乗和の平方根)		0.03×10^{-6}

4 線膨張率の測定結果

測定のために選択した材料は、ビスマス 2212 系高温超電導体 ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$, 以下、ビスマス 2212)、と試料ホルダ用の候補材料として選定された 3 種類のファインセラミックス（安定化ジルコニア (PSZ)、マグネシア (MgO)、コーディエライト）、及び金属材料の代表としての銅である。ここで使用したスマス 2212 試料は、Floating Zone 法で作製された配向性に優れた多結晶試料である [5, 6]。各試料の寸法は、断面が約 5-6mm 角、長さが 20mm である。

図 5 に、これらの材料の線膨張率を温度の関数として示した⁷⁾。これらの特性量の大きさは、負の値を示す最小のコーディエライトから最大の銅まで多岐にわたっている。ビスマス 2212 で注目すべき点は、結晶の方位方向により線膨張率の大きさが 2 倍も違うという大きな異方性を持つことである。これは、結晶の 2 次元性から当然予想されることであり、c 軸方向では面間の弱いファンデルワールス的な結合が大きな線膨張率を導き、面内のリジッドな Cu-O のネットワークは小さな線膨張率を導く。ビスマス 2212 の ab 面方向と PSZ の線膨張率は図ではほとんど重なるほど近い値を示している。図 6 には、図 5 の線膨張率を温度で積分して、室温 (293K) で一致するように調整した結果を示した。これは、室

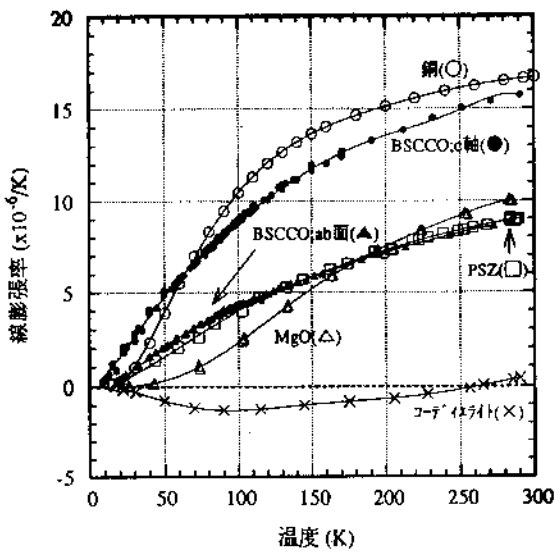


図5 Bi2212系超電導セラミックスとホルダー用候補材料の線膨張率

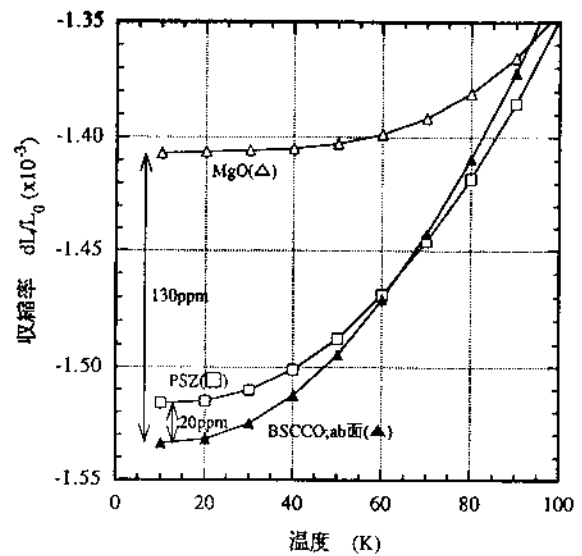


図7 収縮率の低温領域の拡大図

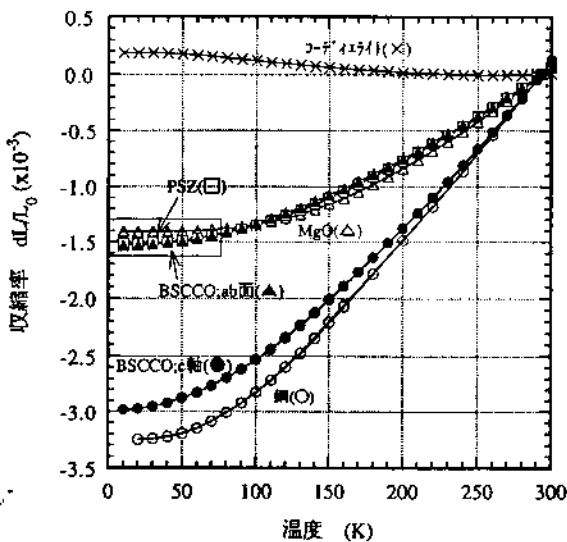


図6 Bi2212系超電導セラミックスとホルダー用候補材料の室温を基準とした収縮率

温からの収縮率を見積もるのに都合の良いプロットである。これによるとピスマス 2212 の ab 面方向と PSZ 及び MgO の収縮率はほとんど等しいことがわかる、図 7 に低温での拡大図を示したが、室温から 10K までで PSZ の場合 2×10^{-5} (20ppm) しか収縮率の差がないことが分かる。図 1 で示したように、 J_c の低下が出現する歪みレベルは 0.1-0.3% (1000-3000ppm) だから、PSZ を試料ホルダとして用いればピスマス 2212 の ab 面に関してはほとんど応力フリーでの保持が可能となる。

MgO についてはそれほど理想的ではないがやはり近い値 (130ppm) を持つ。一方、c 軸 (ab 面と垂直) 方向については良い一致とまでは言えないが、銅が比較的近い値 (300ppm) を持つことが分かる。他方、歪みの影響を調べるために意図的に引っ張りあるいは圧縮応力を負荷させようとする場合には、コーディエライトや銅、などを積極的に用いるという手段も考えられる。なお、表 2 には、ピスマス高温超電導体と他の材料の熱収縮率の差から予測される歪みの大きさの計算値をまとめて示した。

表 2 温度を 293K から 10K まで変化させた時の、ピスマス 2212 系超電導セラミックと他の材料の間に発生する歪みの値、 $\epsilon_T = (\Delta L_{BSCCO} - \Delta L_{他の材料}) / L_0 \cdot L_0$ は室温での長さ。+と-の符号は、ピスマス 2212 が受ける歪みの方向 (-: 圧縮, +; 引っ張り) を示す。

	ϵ_T (ppm)			
	Cu	MgO	PSZ	Cordierite
BSCCO(a-b 面)	+1700	-130	-20	-1700
BSCCO(c 軸)	+300	-1600	-1500	-3200

◎特集

5 まとめ

歪みに対して注意深い扱いが必要である高温超電導セラミックスの臨界電流密度 J_c 等を評価する上で重要な特性である線膨張率を正確に測定する装置を開発し、ピスマス 2212 高温超電導体と数種類のホルダー用候補材料の線膨張率の測定を行った。その結果、線膨張率がピスマス系材料とほぼ一致するセラミックス (PSZ) を見いだすとともに、他の材料についても有用なデータが得られた。

高温超電導セラミックスの実用化に向けて、材料評価方法の標準化をはじめとして現在様々な検討が進められているが、ここで紹介した線膨張率に関する測定結果が基礎的なデータとして活用されれば幸いである。

[参考文献]

- 1) 特集・酸化物超電導電流リード, 低温工学, 30-12 (1995) 552.
- 2) C. C. Koch and D. S. Heuston, *Cryogenics*, 17-7 (1977) 391.
- 3) K. Osamura, S. Ochiai and K. Hayashi, *Adv. Cryog. Eng.*, 38 (1992) 875.
- 4) M. Okaji, N. Yamada, K. Nara and H. Kato; *Cryogenics*, 35-12 (1995) 887.
- 5) Y. Kubo et al.: *JJAP*, 28-11 (1989) L1936.
- 6) K. Michishita et al., Proc. 4th Int. Sympto. Superconductivity, (Eds H. Hayakawa and N. Koshizuka), (Springer Verlag, Tokyo, 1992) 497.
- 7) M. Okaji, N. Yamada, K. Nara, H. Kato, K. Michishita and Y. Kubo, *Cryogenics*, 34-2 (1994) 163.

第10回 セラミックス新技術体験スクール 放電プラズマ焼結

僅か5分間ですむセラミックスの焼結

セラミックスの製作, 評価の基礎から最新技術までを第一線の研究者から解説を受け, その後実習を行なうことによりその技術を修得することが出来ると, 皆様からご好評いただいている新技術体験スクールを開催いたします。

今回は, 大阪府立産業技術総合研究所に新しく導入された放電プラズマ焼結機を用いた実習をおこないます。この装置は, 加圧下で 2,000A 以上のパルス状の大電流を試料に加え, 粒子表面の活性化を促し, さらに原子拡散の加速させる効果があるため, 通常の焼結に比べると短時間, 低温の焼結が可能となります。

また, 表面活性化の効果によって, W, Mo, Ti などの難焼結金属粉末の焼結や, 異種材料の接合, さらには, 短時間で焼結が完了することから, 傾斜機能材料の焼結等に適しています。

本スクールでは, 本装置の開発に携わった住友石炭鉱業(株)の鶴田正雄氏を講師にお迎えして, 放電プラズマ焼結の原理および実例等をお話いただき, さらに, 金属・セラミックス粉末の焼結や接合を実際に行なうことによって, 新しい焼結法の実体をつぶさに体験していただくものです。

- 主催 ニューセラミックス懇話会
協賛 (社)日本材料学会, (社)粉体粉末冶金協会, 他
日時 平成8年11月22日(金)
10:00 ~ 12:00 座学(講師:鶴田正雄)
13:00 ~ 16:00 実習(粉末の焼結, 接合)
場所 大阪府立産業技術総合研究所
〒590-02 和泉市あゆみ野2丁目7番1号
TEL 0725-51-2655 垣辻
定員 15名(先着順)
参加費 会員 15,000円
協賛団体会員 18,000円
非会員 22,000円
申込先 株式会社ティー・アイ・シー
TEL 06-444-6017, FAX 06-444-6021