

「極限環境状態における現象」

平成9年度採択研究代表者

本河 光博

(東北大学金属材料研究所 教授)

「強磁場における物質の挙動と新素材の創製」

1. 研究実施の概要

あらゆる物質はその中の電子の運動を通じて大なり小なり磁場の影響を受ける。たとえ水のような物でも磁場に対し反発力があり、非常に強い磁場の中では重力に逆らって浮かすことさえ可能である。これは宇宙空間と同じように容器なしの結晶成長や無重力物質合成を可能にする。また多くの物質は磁場の中で特定の方向を向こうとする力が働く。これも通常気がつかないほど小さいが強磁場の下では顕著になる。これらの効果を利用して新しい物質開発を行うのがこの研究のねらいである。これらの目的に適したマグネットの設計と制作が行われた。磁場配向効果による酸化物高温超伝導体 YBCO の結晶性改善と特性向上化、Bi 系酸化物超伝導体の育成から高結晶配向のバルク材の開発や高臨界電流密度 J_c をもつ線材への適用が図られている。生体高分子の結晶化では微細組織および酸化還元特性の著しい変化が見出された。強磁場中でのスパッタ成膜により Fe_3O_4 結晶が配向し垂直磁気異方性を有する Fe-Si-O 薄膜が得られた。導電性ポリマー膜の磁気電解重合では磁場による新しい化学反応制御法の開発につながるものと期待できる成果が得られた。

また磁気浮上状態にある水の結晶化、浮上液滴中での塩化アンモニウムの結晶成長などの観察に成功し、磁気浮上状態は過冷却状態を安定化させ、また、結晶の不均一核生成を抑制することが分かった。前者は非平衡状態を利用した物質合成にとって重要な情報であり、また後者は良質の単結晶作製につながる重要な成果である。

2. 研究実施内容

1) これらの研究目的に適したマグネットの開発

i) 液体ヘリウム不要の冷凍機冷却型強磁場大口径超伝導マグネットの開発には小型軽量化をいかにして実現させるかがキーポイントである。そのために NbTi 線材のような強い機械的特性を持つ Cu-Nb/Nb₃Sn 線材が開発された。またこれは従来の Nb₃Sn 線材と異なり、あらかじめ熱処理の済んだ超伝導線を巻きながらエポキシ樹脂を巻線時に接着させることが可能で大型の真空熱処理炉や真空含浸炉が不要になる。これは Nb₃Sn 超伝導マグネットの新しい作製方法を導くものである。従来

の Nb₃Sn 超伝導線材では劣化してしまうような 200MPa の非常に強い巻線張力で巻かれた Cu-Nb/Nb₃Sn 超伝導マグネットが 300MPa を越える応力が印加されても安定に動作できることが分かった。超伝導線材の高張力巻きコイルの実現により、今後の強磁場大口径超伝導マグネットの新しい作製方法を提供できる。

- ii) 冷凍機冷却超伝導マグネットでは磁場を上下すると交流損失による発熱が生じ、液体ヘリウムがある場合とちがって、熱を取り去るのに時間を要し、その結果マグネットの温度が上昇してしまう。そのため従来型超伝導マグネットの 88% 程度の 16 テスラ程度が限界である。我々は大きな運転電流の外側マグネットと小さな運転電流の内側のマグネットを組み合わせることで交流損失を押さえ、52mm 直径の室温実験空間に 15.1 T の強磁場を発生できる冷凍機冷却超伝導マグネットを作製した。これはこの限界に挑戦して設計された世界最強磁場の冷凍機冷却型超伝導マグネットである。
- iii) ビッター型水冷マグネット用の高強度高伝導率材料である銀銅合金の大面積化にすでに成功しているが、この材料を用いて 2 重ビッター型のハイブリッドマグネット用インサートの開発を行った。磁気浮上用として磁気力の最適化したマグネットの設計を行った結果、すでに作製した HM1a が今の設備で得られるほぼ最高の磁気力を発生できることが分かった。また、より無重力環境に近づくために、磁気力一定空間を有するマグネットの設計も同時に行っている。

2) 磁場配向効果の研究

酸化物高温超伝導体 YBCO の結晶性改善と特性向上化について磁場の印加とともに結晶性が大きく改善されることが分かっている。しかし、10T を越える磁場の印加では特性が逆に悪くなったり再現性がとれなかったりすることが分かってきた。走査型電子顕微鏡の測定結果、10T 以上の磁場において特性が上がらない原因の 1 つとして、2 1 1 相の分散度が 10T 以上で急激に変化することが分かった。しかし、なぜ 10T 以上で特性が劣化するのは未だ未解決であり、磁場中結晶成長プロセスの基礎的研究も必要となっている。Bi₂212 バルク材（高 Pb 置換 Bi₂212 および Ag 添加 Bi₂212）および高 J_c をもつ PAIR 法で作製した Ag 被覆 Bi₂212 複合線材（超伝導酸化物コア 厚さ 60 μm 以上）の磁場中育成並びに焼成を行い、結晶配向性や微細組織並びに T_c, J_c 等の超伝導特性の評価が行われた。育成、焼成の条件（温度、雰囲気等）は従来知られている方法（部分熔融-除冷法）におおむね準拠した。いずれの試料においても、結晶 C 軸が結晶育成中の印加磁場 H_a 方向に優先的に配向する。バルク材においては、無磁場中では表面の極薄い部分（厚さ 20 μm 程度）を除いて全く配向は認められないが、磁場を印加すると、H_a が 3 T でかなり結晶配向化が進み、さらに H_a の増加とともに配向性の程度は増し、9 T では試料全体に亘って極めて均一な高配向化が得られる。この高結晶配向性を

反映して、磁化曲線で評価した J_c 値の異方性 (H_a に垂直および平行方向の磁化曲線の幅 ΔM の比 ($\Delta M // \Delta M \perp$) は 4.2 以上にも達する。一方、線材においても磁場印加とともに結晶配向化が進む。線材においては、無磁場中でも Ag シース近傍の厚さ $10 \mu\text{m}$ 程度の領域ではテープ面に平行に ab 面が配向するが、それより内部では配向が乱れ、これが J_c の低下を招いている。しかしテープ面に垂直に磁場印加すると、テープ面に平行に ab 面が優先的に配向するので、厚いテープ線材においても芯中心まで均一に配向する。その結果、輸送電流密度 J_c は印加磁場 H_a の増加とともに増大する。しかし、 J_c 値は、 $H_a=7-8\text{T}$ 近傍で最大値を示した後、 10T になると急激に低下し、無磁場の場合とほぼ同じように印加磁場依存性が見られなくなってしまう。この原因については現在明らかでないが、酸化物コアの微細組織に何らかの変化が生ずる結果起こるものと考えている。詳細は今後微細構造との関連性を含めて検討する必要がある。勿論、テープ面に平行に磁場を印可すると、全ての領域で配向性が乱れ、 J_c は極めて小さい。結論として、 Bi2212 の磁場中育成(焼成)は、結晶の高配向化極めて効果的で、バルクにおいては勿論、線材においても臨界電流密度 J_c の向上に非常に有力な方法と言えよう。

生体高分子の結晶化に及ぼす影響については、タンパク質結晶の成長速度を調べた。測定するため作製した透過型光学顕微鏡により拡大され、CCD カメラおよびビデオに記録された。 11T の均一磁場中で、リゾチーム正方晶結晶の成長過程をその場観察し、種々の過飽和度下での成長速度を実測した。その結果磁場による成長速度の減少は、十分に有意な現象であると考えられる。溶解度は、結晶の成長速度に顕著な影響を及ぼすパラメータの1つである。磁場が結晶の成長速度を減少させた理由として、磁場中で溶解度が増加した可能性が考えられる。そこで、リゾチーム結晶の溶解度に及ぼす磁場の影響について検討するため、強磁場中で結晶の溶解実験を行った。その結果対流の抑制に伴い結晶表面でのリゾチーム濃度が減少するため、成長速度が減少すると考えられる。

強磁場中でのスパッタ成膜については、膜面垂直に磁場配向した磁性薄膜の作製を試みた。 Fe-Si-O 系グラニューラー薄膜を酸素反応スパッタ法で作製し、膜中に分散した Fe 基強磁性粒子の長軸が膜面垂直に伸びることを期待したが、現時点では成功していない。しかし一方で、酸素量を増やした場合に Fe_3O_4 相を含む薄膜が得られ、垂直磁気異方性を示すことを見いだした。室温での磁化曲線から通常、薄膜の大きな形状磁気異方性のために、膜面垂直方向は磁化されにくいだが、この試料では膜面内方向と同程度の磁化のされやすさを示していることが分かった。また、保磁力、残留磁化は膜面垂直方向の方が大きい。薄膜の形状異方性を打ち消す大きさの垂直磁気異方性を有していることが分かる。最近、垂直磁気記録の重要性が再認識されており、今後材料として注目される特性を得るために、磁場配向効果がよ

り顕著に現れる条件を探索する予定である。

次世代のエレクトロニクス材料として多方面での応用が期待されているポリピロールを取り上げ、磁場中電解重合法をによる薄膜合成を試みた。原子間力顕微鏡を用いて、重合膜の微細組織をナノスケールで観察したところ、磁気電解重合膜では50nm程度のポリマー粒子が極めて緻密に凝集している様子が観察された。この組織変化はポリマーの酸化還元挙動に反映されることが分かった。ゼロ磁場膜の還元過程では、ドーパントのアニオン(p-トルエンスルホン酸イオン)の脱ドーピングが同時に起こるが、5 T膜ではカチオン(ナトリウムイオン)のドーピングが同時起こることが明らかとなった。このことは、水晶振動子マイクロバランス法を用いて、還元過程における膜の微少質量変化を測定することにより確認された。磁場による膜の組織制御が、膜の特性制御につながることを明確に示した例である。さらに、重合膜を電極として用いて水素イオンの還元を調べたところ、5 T膜では水素イオンの還元が極めて起こりにくいことを見出した。この特性はグラファイト電極のBasal plane および Edge plane と似ており、電極表面でのポリピロールの配向性に起因しているものと考えられる。このように、磁気電解重合膜を電極に用いることにより、新しい化学反応制御の方法を開発できそうである。

3) 磁気浮上効果の研究

磁気浮上は容器なしで液体を磁場中に保持することができるため、材料開発においては結晶成長への応用がまず考えられる。我々はハイブリッドマグネットを用いて、磁気浮上状態での水の凝固過程および水溶液からの塩化アンモニウムの結晶成長の観察に成功した。水の凝固過程では、-10Cの過冷却状態から瞬時に氷の殻が形成される様子、内側の水の凝固過程で発生する溶存空気の気泡が下方に移動する様子など、容器なしの状態および強い磁場勾配の下での凝固に特徴的な現象が見られた。塩化アンモニウムの結晶成長では液滴内で単一の核から成長するデンドライトが観察され、不均一核の発生を抑制できる可能性が示唆された。また、デンドライトが液滴の表面に沿って二次元的に成長する特異な現象も観察された。さらに、塩化アンモニウムの結晶成長では、磁気力を利用して溶液内で結晶の位置を制御する方法も見出した。これにより、容器を用いても、容器の壁と非接触の状態、結晶を成長させる方法を開発することができた。ひずみの無い良質の単結晶成長技術への応用が期待できる。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

○K. Watanabe, S. Awaji, M. Motokawa, Y. Mikami, J. Sakuraba and K. Watazawa, "15 T Cryocooled Nb₃Sn Superconducting Magnet with a 52 mm Room Temperature Bore", Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L1148-L1150.

- K. Watanabe, S. Awaji, M. Motokawa, K. Fukushima and M. Okada, "Transport Properties under the Large Stress State for a Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ Tape Coil", Proc. 15th Inter. Conf. on Magnet Technology, edited by L. Lin, G. Shen and L. Yan, Science Press, Beijing (1998) 808-811.
- K. Watanabe, S. Awaji, M. Okada and M. Motokawa, "Mechanical and Electrical Characteristics of a Reinforced Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ Tape Coil in Large Hoop Stress", Supercond. Sci. Technol. 11 (1998) 986-988.
- K. Watanabe and M. Motokawa, "30 T Hybrid Magnet Consisting of a 10 T Cryocooled Superconducting Magnet and a 20 T Bitter Type Resistive Magnet", Proc. of International Cryogenic Engineering Conference ICEC17, edited by D. Dew-Hughes, R. G. Scurlock and J. H. P. Watson, (1998) 435-438.
- I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa. "Magneto-Electropolymerization of Conducting Polypyrrole", Physica B 246-247 (1998) 412-415.
- I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa. "Modified Electrodes with Magneto-Electropolymerized Polypyrrole", Synth. Met. 98 (1998) 41-43.
- M. Tagami, M. Hamai, I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa. "Solidification of Levitating Water in a Gradient Strong Magnetic Fields", J. Crystal Growth 203 (1999) 594-598.
- S. Yanagiya, G. Sazaki, S.D. Durbin, S. Miyashita, T. Nakada, H. Komatsu, K. Watanabe, and M. Motokawa, "Effect of a magnetic field on the orientation of hen egg-white lysozyme crystals", J. Crystal Growth, 196 (1999) 319-324
- G. Sazaki, S.D. Durbin, S. Miyashita, T. Ujihara, K. Nakajima, M. Motokawa, "Magnetic damping of the temperature-driven convection in NaCl aqueous solution using a static and homogeneous field of 10 T", Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) L842-L844
- H. Maeda, W. P. Chen, K. Kakimoto, P. X. Zhang, K. Watanabe, M. Motokawa, H. Kitaguchi, H. Kumakura and K. Itoh, "Microstructures and properties of Bi₂212 tapes and bulks grown in high magnetic field", Advances in Superconductivity XI (Eds. N. Koshizuka and S. Tajima, Proceedings of the 11th Int. Symp. on Superconductivity (ISS'98), Nov. 16-19, Fukuoka) Springer, (1999) 823-826
- W. P. Chen, H. Maeda, K. Kakimoto, P. X. Zhang, K. Watanabe, M. Motokawa, H. Kumakura and K. Itoh, "Textured crystal growth of Bi(Pb)₂212 bulk ceramics in high magnetic field", J. Crystal Growth 204 (1999) 69-77.
- W. P. Chen, H. Maeda, K. Kakimoto, P. X. Zhang, K. Watanabe and M.

Motokawa, "Processings of Ag-doped Bi2212 bulks in high magnetic fields; a strong correlation between degree of texture and field strength", Physica C 320(1999) 96-100

他4件