

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510155

研究課題名(和文) 金属ガラス前駆体からのナノ超電導結晶合金の創製

研究課題名(英文) Fabrication of superconducting nanocrystal alloy using metallic glass precursor

研究代表者

岡井 大祐 (Okai, Daisuke)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60336831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：(Zr,Ti)-Nb系ナノ結晶超電導合金の作製を試みた。ナノ組織有するアモルファス合金前駆体を熱処理することで、部分的なナノ結晶化、及び完全結晶化させる方法を用いた。液体急冷法を用いて(Zr,Ti)-Nb系液体合金からナノ組織合金の前駆体を作製した。Zr-Nb-Al-CoとZr-Nb-Al-Co-Ti合金では、アモルファス相中にナノ結晶が分散した複合ナノ組織をもつ前駆体を得ることができた。得られたナノ組織合金を前駆体として熱処理を行い、約5KのTcをもつZr55Nb15Al15Co9Ti6ナノ結晶超電導合金を作製することができた。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of (Zr,Ti)-Nb based nanocrystal alloys were performed. The (Zr,Ti)-Nb based nanocrystal alloys were fabricated by annealing of (Zr,Ti)-Nb based precursors, which were prepared using rapid quench technique. For preparing of the precursor, the Zr-Nb-Al-Co and Zr-Nb-Al-Co-Ti superconducting precursors with nanoparticles dispersed in amorphous matrix were obtained. The Zr-Nb-Al-Co-Ti nanocrystalline alloys with full nanocrystal structure were fabricated by annealing of the precursor. The Zr55Nb15Al15Co9Ti6 nanocrystal alloys exhibited superconductivity blow approximately 5K. The Tc of Zr55Nb20Al15Co10 superconducting nanocrystal alloy was approximately 8K.

研究分野：工学

キーワード：ナノ結晶合金 超電導合金 アモルファス合金 金属ガラス

### 1. 研究開始当初の背景

アモルファス合金・ナノ結晶合金は高強度材料として知られている．その多くの合金は薄帯形状であったが，近年，高い熱的安定性をもつ合金液体から新規なバルクアモルファス合金（バルク金属ガラス）が作製されている．従来のアモルファス合金の形状制約を克服したことにより，高強度材料として Zr 系バルク金属ガラスの実用化が進んでいる．新規な金属ガラスとして，金属ガラスに超電導特性を付与した金属ガラスが発見されている．アモルファス構造中にナノ超電導結晶を導入した複合ナノ組織を有する Zr 系超電導相分散バルク金属ガラスがある．超電導相分散バルク金属ガラス（超電導バルク金属ガラス）は，従来の超電導結晶合金より優れた機械強度を有するナノ組織超電導合金である．一方，結晶粒径が数十 nm レベルの完全ナノ結晶組織を有するバルクナノ超電導結晶合金の報告例は少ない．バルクナノ超電導結晶合金は，超電導バルク金属ガラスと同様に高強度な超電導線材として期待される．

### 2. 研究の目的

バルクナノ超電導結晶合金の作製に向けて，その作製方法を確立することが重要である．本研究では，ナノ組織を有するアモルファス合金や金属ガラスを前駆体として熱処理することにより，(Zr,Ti)-Nb 系ナノ結晶超電導合金の作製技術の検討とナノ結晶超電導合金の作製を行う．超電導体の実用化レベルの Tc は約 10K である．Tc が約 10K の NbTi 合金は超電導マグネットとして実用化されている．そこで約 10K の Tc をもつナノ結晶超電導合金の実現のために，(Zr,Ti)-Nb 系超電導合金のナノ組織化を試みる．

### 3. 研究の方法

液体急冷法と熱処理を組み合わせた方法で，(Zr,Ti)-Nb 系ナノ超電導結晶合金の作製を行った．

具体的には (1)液体急冷法による(Zr,Ti)-Nb 系アモルファス組織合金，または複合ナノ組織合金の前駆体の作製と (2)熱処理法によるナノ組織合金前駆体からの(Zr,Ti)-Nb 系ナノ超電導結晶バルク合金の作製の 2 段階に分けて研究を進める．従来から，アモルファス合金を熱処理することでナノ結晶合金の作製方法は知られているが，個々の合金系により，ナノ結晶合金の作製の難しさには差異がある．(Zr,Ti)-Nb 系合金でのナノ超電導結晶の作製技術の検討を行った．

### 4. 研究成果

#### 4-1)液体急冷法による Zr-Nb 系超電導合金のナノ組織化

Zr-Nb 系合金液体からの Zr-Nb 系アモルファス組織合金，及び複合ナノ組織合金からなる前駆体の作製を単ロール液体急冷法により行った．合金液体の安定化のため，Al，Co

元素を合金への添加により，Zr-Nb 系合金のナノ組織化を行った．最初に，Zr-Nb 合金へ Al 元素を添加した Zr-Nb-Al 液体合金を用いて液体急冷法により作製した合金の組織を調べたが，Al 元素の添加のみでは，結晶粒の微細粒化には至らなかった．

次に，Zr-Nb-Al-Co 合金のナノ組織化を単ロール液体急冷法により検討した．作製した  $Zr_{(65-x)}Nb_{20}Al_{15}Co_x$  合金の XRD 図形を図 1 に示す．Co 含有量が 6at% 以上では急激な微結晶化が生じている．合金の HRTEM 像からアモルファス構造中に 20nm 程度のナノ結晶粒が分散した複合ナノ組織を有する  $Zr_{55}Nb_{20}Al_{15}Co_{10}$  合金が得られた． $Zr_{(65-x)}Nb_{20}Al_{15}Co_x$  合金の Tc と Co 含有量との関係を図 3 に示す．合金の微細組織化に伴い，Tc が低下した．Tc 低下は，結晶粒径の減少と超電導相の体積の減少による効果であると考えられる．

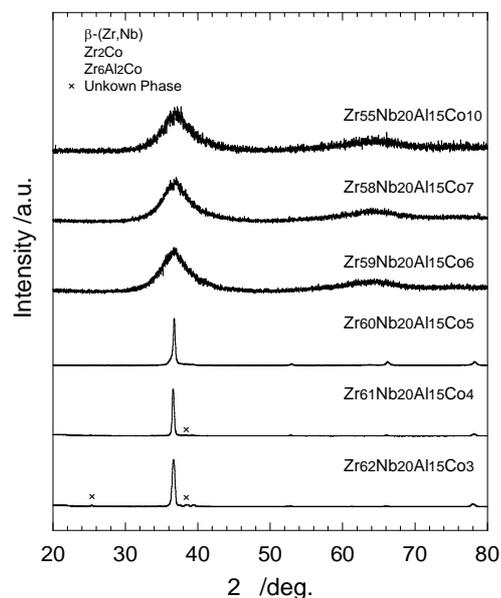


図 1  $Zr_{(65-x)}Nb_{20}Al_{15}Co_x$  合金の XRD 図形

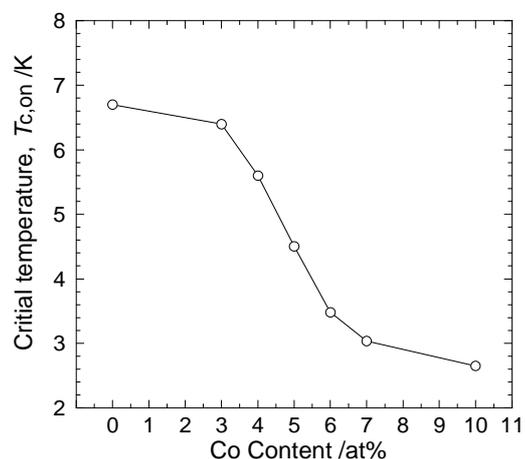


図 2  $Zr_{(65-x)}Nb_{20}Al_{15}Co_x$  合金の Tc と Co 含有量との関係

次に、 $Zr_{55}Nb_{20}Al_{15}Co_{10}$  合金中のナノ結晶の割合を増加させることを試みた。 $Zr_{55}Nb_{20}Al_{15}Co_{10}$  合金液体からの急冷速度を変えることで、図3に示す部分的ナノ結晶化した合金（ロール回転速度：2000rpm）、及び図4に示す完全ナノ結晶合金（ロール回転速度：1500rpm）が得られた。これらの合金の  $T_c$

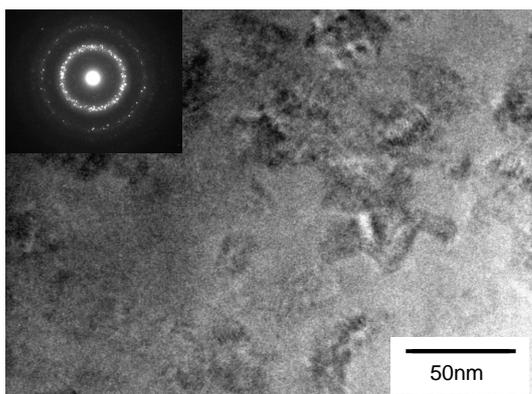


図3  $Zr_{55}Nb_{20}Al_{15}Co_{10}$  合金（2000rpm）の HRTEM 像

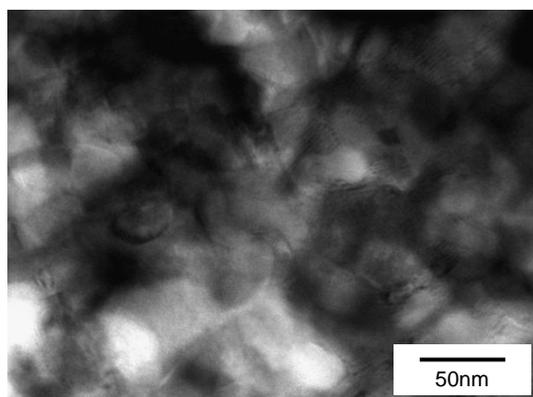


図4  $Zr_{55}Nb_{20}Al_{15}Co_{10}$  合金（1500rpm）の HRTEM 像

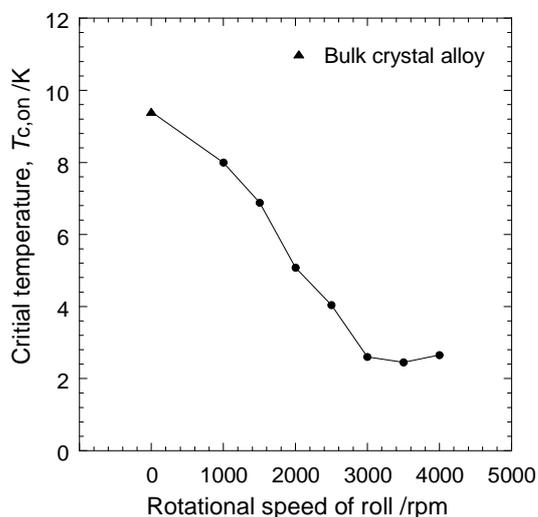


図5  $Zr_{55}Nb_{20}Al_{15}Co_{10}$  合金の  $T_c$  と急冷速度との関係

と液体合金の冷却速度との関係を図5に示す。これらのナノ組織合金は2.5~8Kの  $T_c$  を示した。合金液体の冷却速度を精密制御することで、 $Zr_{55}Nb_{20}Al_{15}Co_{10}$  合金のナノ結晶の結晶粒径、およびナノ結晶体積を制御できることが示された。100nm以下の結晶粒からなるナノ超電導結晶合金が作製できた。

#### 4 - 2) 熱処理法によるナノ組織合金前駆体からの(Zr,Ti)-Nb系ナノ超電導結晶バルク合金の作製

液体急冷法で作製したアモルファス相とナノ結晶相からなる複合ナノ組織  $Zr_{55}Nb_{15}Al_{15}Co_9Ti_6$  合金を熱処理した。878K×810sの熱処理後の  $Zr_{55}Nb_{15}Al_{15}Co_9Ti_6$  合金のHRTEM像を図6に示す。熱処理後の合金は15~50nm粒径のナノ結晶合金である。そのナノ結晶超電導合金は、図7に示すように約5Kの  $T_c$  を示した。また、825K~878Kの比較的広い温度範囲での熱処理において、ナノ結晶超電導合金を作製することができた。以上のことから、2.5~8Kの  $T_c$  をもつ (Zr,Ti)-Nb系ナノ超電導結晶合金の作製する

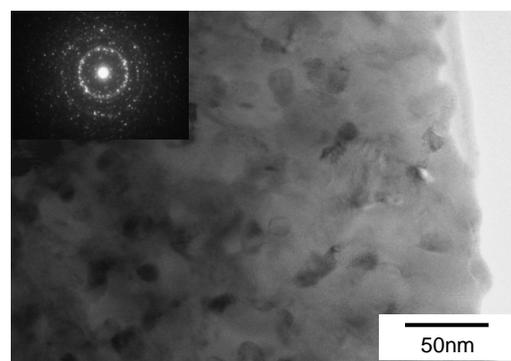


図6 熱処理を施した  $Zr_{55}Nb_{15}Al_{15}Co_9Ti_6$  合金の HRTEM 像

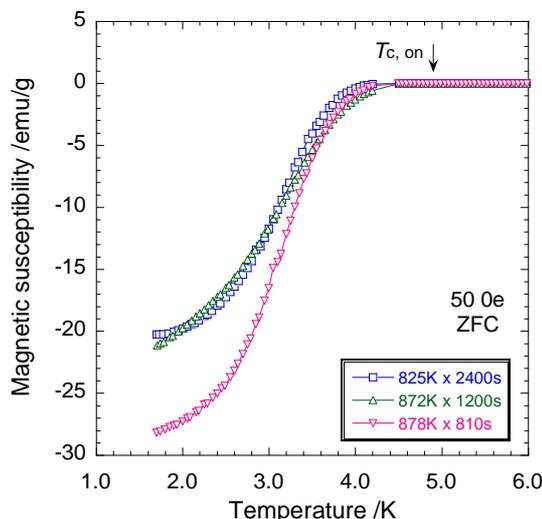


図7  $Zr_{55}Nb_{15}Al_{15}Co_9Ti_6$  合金の磁化率の温度依存性

ことができた。(Zr,Ti)-Nb 系ナノ超電導結晶合金の  $T_c$  は、従来の Zr-Nb 系超電導合金の  $T_c$  に近い値を有していた。本研究で確立したナノ結晶超電導合金の作製手法をさらに展開することで、バルク金属ガラスのような高強度(Zr,Ti)-Nb 系バルクナノ結晶超電導合金の創製が期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計 8 件)

A. Sumiyama, D. Kawakatsu, J. Gouchi, A. Yamaguchi, G. Motoyama, Y. Hirose, Rikio Settai, Y. Onuki, Spontaneous Magnetization of Non-centrosymmetric Superconductor  $\text{LaNiC}_2$ , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 84, 2015, 025005-1-5.

A. Sumiyama, D. Kawakatsu, J. Gouchi, A. Yamaguchi, G. Motoyama, Y. Hirose, R. Settai, Y. Onuki, Search for Spontaneous Magnetization of Superconductors with Broken Time-Reversal Symmetry, JPS Conf. Proc., 査読有, Vol. 3, 2014, 015017-1-5.

J. Gouchi, A. Sumiyama, A. Yamaguchi, G. Motoyama, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Onuki, Josephson Effect between  $\text{UPt}_3$  and Conventional Superconductors under Pressure, JPS Conf. Proc., 査読有, Vol. 3, 2014, 011067-1-5.

D. Okai, K. Mori, G. Motoyama, Hisamichi Kimura, H. Kato, Amorphousization and superconducting property for Zr-Nb based alloy, Materials Science Forum, 査読有, Vol. 783-786, 2014, 2503-2508.

T. Mito, M. Hattori, G. Motoyama, Yoshio Sakai, T. Koyama, K. Ueda, T. Kohara, M. Yokoyama, H. Amitsuka, Investigation of Local Symmetries in the Hidden-Order Phase of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 82, 2013, 123704-1-4.

A. Sumiyama, K. Hikawa, J. Gouchi, G. Motoyama, A. Yamaguchi, T. Honma, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Onuki, Magnetic-Field Modulation of the Josephson Effect between  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  and Al, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 82, 2013, 025005-1-2.

J. Gouchi, A. Sumiyama, G. Motoyama, A. Yamaguchi, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Onuki, Measurement of the Josephson Effect of Heavy-Fermion Superconductor  $\text{UPt}_3$  as a Test of the Odd-Parity Order Parameter, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 81, 2012, 113701-1-4.

T. Mito, M. Hattori, G. Motoyama, Y. Sakai, T. Koyama, K. Ueda, T. Kohara, M. Yokoyama, H. Amitsuka, NMR and NQR investigations of local symmetry in the

hidden order phase of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ , Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol. 400, 2012, 012044-1-4.

##### [学会発表](計 5 件)

岡井大祐, 本山岳, 山口明, 液体急冷法で作製した  $\text{Zr}_{55}\text{Nb}_{15}\text{Al}_{15}\text{Co}_9\text{Ti}_6$  合金のナノ結晶化と超電導特性, 第 156 回日本金属学会春期大会, 2015 年 3 月 18 日, 東京大学(東京都目黒区).

D. Okai, K. Mori, G. Motoyama, A. Yamaguchi, Fabrication of superconducting Zr-Nb-Al-Co alloy by melt-spinning method, Materials Science and Engineering Congress 2014 (MSE 2014), September 25, 2014, Darmstadt, Germany.

岡井大祐, 森健太郎, 本山岳, 山口明, 加藤秀美,  $\text{Zr}_{55}\text{Nb}_{20}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$  合金の微細組織化と超電導特性, 第 154 回日本金属学会春期大会, 2014 年 3 月 21 日, 東京工業大学(東京都目黒区).

D. Okai, K. Mori, G. Motoyama, H. Kimura, H. Kato, Amorphousization and superconducting property for Zr-Nb based alloy, 8th International conference on processing & manufacturing of advanced materials (THERMEC 2013), December 2-6, 2013, Las Vegas, USA.

G. Motoyama, Point-Contact Spectroscopy of heavy fermion compound  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  in magnetic field, The International conference on Strongly Correlated Electron Systems (強相関国際会議), 2013 年 8 月 6 日, 東京大学伊藤国際学術研究センター(東京都文京区).

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

岡井大祐 (OKAI, Daisuke)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 60336831

##### (2) 研究分担者

本山岳 (Motoyama, Gaku)  
島根大学・理工学研究科・准教授  
研究者番号: 20360050

##### (3) 連携研究者

なし