

Title	超伝導NbN系セラミックスの自己燃焼合成
Author(s)	宮本, 欽生
Citation	大阪大学低温センターだより. 1988, 61, p. 5-8
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/6700
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

超伝導NbN系セラミックスの自己燃焼合成

産業科学研究所 附属高機能極限材料研究センター

宮本 欽生 (吹田 3 4 6 1)

1. はじめに

昨今はやりの高温酸化物超伝導体ではないが、B1型Nb N系セラミックスの自己燃焼合成に関する研究をここ数年来行っている。当研究センターでは高圧、超高温などの条件を駆使した極限的なプロセスの開発によって、高機能を有し、かつ苛酷な環境下でも安定な新材料の創成をめざし、主としてセラミックスをベースとした高温材料の開発研究を行っているが、新しい超伝導材料の創成も極限材料として位置づけ、その研究に取り組んでいる。

Nb N系セラミックスの自己燃焼合成研究のねらいは、安定で高性能を有する窒化物超伝導体の創成と、セラミックスの自己燃焼合成における燃焼反応機構の研究にある。

2. 自己燃焼とは

通常、燃焼と呼ばれる現象は酸化燃焼反応が激しく進行している状態を指すが、より一般化して考えると、連鎖的の化学発熱反応として定義づけられよう。この内、自己燃焼とは酸化燃焼反応のように原料が気化してしまわない燃焼反応を指し、化合物の新しい合成プロセスとして位置づけられる。

自己燃焼による化合物合成の特徴は図1に示すように原料の一部に着火すると1800K~4300Kに達する高い反応熱によって合成反応が秒単位で進行することにある。そのため外部から与えなければならない熱エネルギーは着火に必要なエネルギーのみとなる。しかも生成物への転換率は100%近くに達する場合が多い。自己燃焼は1967年にソ連のMerzhanov^{1,2)}らによって発見された現象で、200種以上の化合物が合成できるとされている。その例を表1に示す。

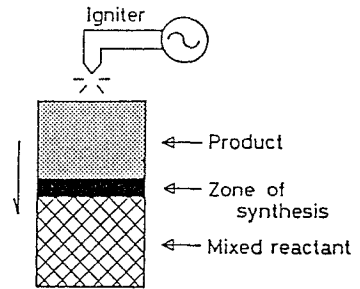


図1 自己燃焼合成のモデル図

表1 自己燃焼によって合成し得る化合物群

	強い発熱反応	弱い発熱反応
炭化物	TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, Ta ₂ C, TaC	SiC, B ₄ C, Mo ₂ C, Al ₄ C ₃
ほう化物	TiB ₂ , TiB, ZrB ₂ , HfB ₂ , VB, V ₂ B ₃ , VB ₂ , NbB, TaB ₂ , TaB, MoB	MoB, MoB ₂ , Mo ₂ B, WB, W ₂ B ₃ , WB ₄
窒化物	TiN, TaN(hex.), TaN(cub.), Ta ₂ N, NbN, AlN, ZrN, HfN, VN, BN, Si ₃ N ₄	
ケイ化物	MoSi ₂ , TiSi ₂ , ZrSi ₂ , ZrSi, YSi ₂ , LaSi ₂ , NbSi ₂ , SmSi ₂ , DySi ₂ , GdSi ₂	TaSi ₂ , Mo ₃ Si
カルコゲン化物	MgS, NbSe ₂ , TaSe ₂ , MoS ₂ , MoSe ₂ , WS ₂ , WSe ₂	
水素化物	TiH ₂ , ZrH ₂ , NdH ₂ , CsH ₂ , PrH ₂ , IH ₂	
金属間化合物	TiNi, TiAl, NiAl, CoAl	NbAl ₃
複合化合物	2Ti+2B+C→TiC+TiB ₂ , 3Ti+B ₂ C→TiC+2TiVB ₂ , Ti+Si+2C→TiC+SiC 3TiO ₂ +4Al+3C→3TiC+2Al ₂ O ₃ , TiO ₂ +Zr+C→TiC+ZrO ₂ , 3SiO ₂ +4Al+3C→3SiC+2Al ₂ O ₃ , SiO ₂ +2Mg+C→SiC+2MgO, 2B ₂ O ₃ +4Al+C→B ₂ C+2Al ₂ O ₃ , WO ₂ +2Al+C→WC+Al ₂ O ₃	

3. Nb Nの自己燃焼合成

自己燃焼によって合成される化合物には、高い生成熱を有している高融点化合物が多く、超伝導を示すものもいくつか存在する。

Nb Nの合成には、図2に示すようにNb金属粉末を多孔質の黒鉛容器に入れ、10MPaまでの高圧窒素ガス中で窒化燃焼させている。Nb Nの生成熱(237kJ/mol)から計算される断熱燃焼温度は3480Kに達しNb(2740K)およびNb N(2480K)の融点を軽く越えてしまう。このため、原料のNb粉末が互いに融着し、かえって窒下率の低下を招くので、あらかじめ原料にNb N粉末を適量添加し、生成熱の希釈とNb粒子の融着を防いでいる。例えば、8~26モル%のNb Nを添加すると3MPa以上で完全にNb Nに転換する。

4. Nb N燃焼合成の反応機構

図3はNb Nの燃焼合成速度 U_p 、即ち単位時間単位面積当たりに燃焼したモル数を、図1に示す二本の熱電対間の通過時間から計算し、燃焼時の最高温度(理論値)の逆数でプロットしたものである。温度はNb Nの添加量で変化させている。図にはTi NやTa N合成の場合ものせている。燃焼方程式に基づくこのようなアーレニウスプロットから、反応を律速する過程の活性化エネルギーを見積もることができる。この場合には約290kJ/molとなり、この値は知られているNb窒化反応の活性化エネルギー320kJ/molに近い。活性化エネルギーの値、

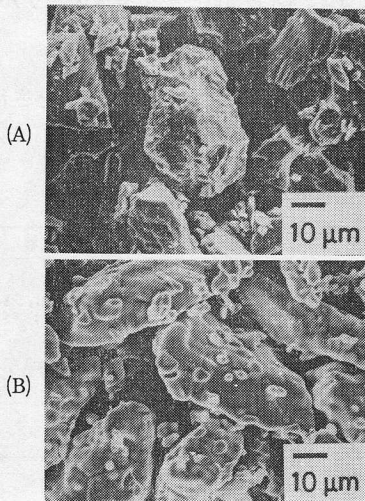


図4 原料のNb(A)と生成されたNb N(B)粒子のSEM写真

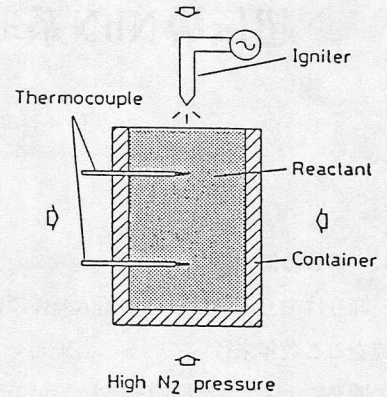


図2 セラミックス粉末合成の反応容器

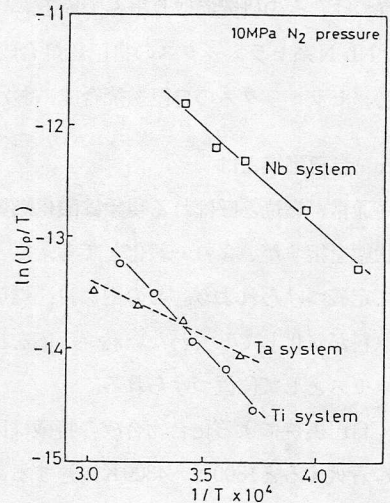


図3 窒化燃焼反応のアーレニウスプロット(圧力10MPa)

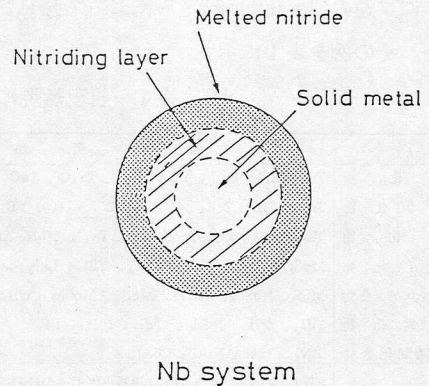


図5 自己燃焼によるNb窒化反応のモデル図

燃焼温度、Nb や NbN の融点および原料の Nb と生成された NbN の形態に大きな差がないこと（図 4 参照）等を考慮し、NbN の自己燃焼合成の反応機構として次のようなモデルを考えている。即ち、図 5 に示すように Nb の窒化は個々の粒子で進行し、まず表面層が窒化され NbN_{1-x} となるが、窒化が進むにつれて融点が下り表面層は熔融した。内部の Nb は NbN で希釈した温度領域では固相とみなされ、燃焼反応はこの固相 Nb の窒化反応で律速される。

5. B1型 NbN 粉末の特性と応用

合成された NbN は格子定数 $a=0.4391(1)\text{nm}$ の立方晶 B1 型の均一相であり、結晶性も良い。窒素含有量は 12.1wt% であり、酸素不純物を含めると定比に近い組成になっているとみなされる。

一般に B1 型 NbN は高温安定相であるため合成することが難しい。Powell 等³⁾ は噴霧熱分解で得た粉末を高周波加熱することにより超伝導転移温度 $T_c=15.5\text{K}$ を、Horn 等⁴⁾ は Nb 線材を高圧窒素中で高周波加熱することにより $T_c=16.4\text{K}$ の NbN を得ている。最近では CVD やスパッターによる NbN 薄膜の合成研究が多く行われており、反応性スパッタによる NbN 薄膜の T_c が 17.3K を示し、NbN の最高値として知られている。⁵⁾

自己燃焼合成では図 6 に示すように、原料組成 0.92Nb で $T_c=16.9\text{K}$ の高い値を有する。また ΔT_c が小さく試料が均一であることが示唆される。原料に添加した NbN は低温相の六方晶 NbN であったが、燃焼生成物は全て高温相であり、自己燃焼の持つ急冷効果がいかにされている。

B1 型 MoN の T_c は 30K 近くに達するのではないかと期待されているが、残念ながら生成熱が低いと思われ燃焼反応は進行しない。原料に Mo を混合することにより、NbN に Mo を固溶させることができるが、その量はわずかであり、得られる Nb_{1-x}Mo_xN も結晶性が悪く、 T_c も 15K 程度に止まる。おもしろいのは Cu を添加した場合で、 $T_c=17.5\text{K}$ に向上する。その理由はまだわかっていない。この他、NbN_{1-x}C_x などについても現在合成実験中である。

一方、NbN の臨界磁場は最高 47 テスラの値が報告されており、自己燃焼合成した NbN 粉末の応用として、この粉末をベースにした磁気しゃへい板製造の開発をめざし、同じ研究所の岡田研究室と共同研究をはじめている。

6. おわりに

今や NbN は T_c が低いのが、臨界電流や磁場と安定性には優れている。超伝導材料の発展には、高温酸化物超伝導体だけでなく、幅広い研究が今後も重要と考えている。

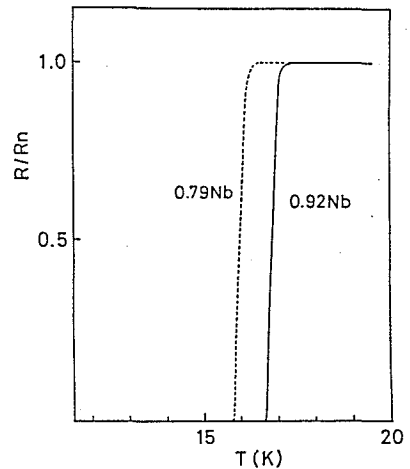


図 6 生成された NbN 粉体の抵抗変化
出発組成：0.79Nb + 0.21NbN,
0.92Nb + 0.08NbN

参考文献

- 1) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, Dokl. Chem. (Eng. Trans.), 204, 429-32 (1972).
- 2) A. G. Merzhanov, Archivum Combustion, 1 [1 / 2], 23-28(1981).
- 3) P. M. Powell, W. J. Skocpol, and M. Tinkham, J. Appl. Phy., 48 [2], 788-94(1977).
- 4) G. Horn and E. Saur, Zeit. Phys., 210, 70-79(1968).
- 5) K. S. Keskar, T. Yamashita and Y. Onodera, Jpn. J. Appl. Phys., 10 [3], 370-74 (1971).