

新超電導合金の溶製

代表研究者：戸叶 一正

協同研究者：熊倉 浩明、北口 仁、和田 仁、藤井 宏樹
(金属材料技術研究所)

要旨

スペースシャトルでの微小重力環境を利用して、合金が偏晶、共晶反応によって組織を形成するときの重力の影響を調べた。偏晶反応の対象として、Al-Pb-Bi系合金を、また、共晶反応にはAg-Yb-Ba-Cu系、ならびにAg-Cu系を選択し、加えて比較のためにAg-Y-Ba-Cu系の計四種類の系の溶融凝固を行った。フライト終了後、得られた試料の微細組織を観察し、加工または酸化熱処理後超電導特性の評価を行った。

Al-Pb-Bi系ではAl母相中の(Pb,Bi)粒子の分布を調べた。微小重力下での試料では、(Pb,Bi)粒子が均一に分布しているのに対して、地上での試料では(Pb,Bi)粒子が重力方向に沈降しているのが観察された。得られた試料を線材に加工してその超電導特性を調べたところ、線材内の(Pb,Bi)繊維の近接効果により絶対温度9K付近でその抵抗値がゼロになるのが観測された。

また、Ag-Yb-Ba-Cu、Ag-Cu系共晶合金では、地上と微小重力下での試料それぞれの層状組織を比較したところ、地上試料では層間隔が小さく、試料全体にわたって均質な組織を有していたが、微小重力下での試料の組織は荒く、その右端と左端では組織が異なっていた。Ag-Ln-Ba-Cuについては観察後、合金を酸化熱処理し、得られたLn-Ba-Cu-O/Ag複合超電導体の特性を調べた。臨界温度に関しては微小重力下、地上で得られた試料共に低温で電気抵抗ゼロを示し、その臨界温度は70K前後、遷移幅は20K程度であった。4.2K、0Tで臨界電流密度を調べたところ、いずれの試料もおおよそ7A/mm²で重力の影響はほとんど見られなかった。

序論

本研究の目的は偏晶、共晶系合金の凝固に対する重力の影響を調べることである。偏晶系の対象として重力偏析が著しいAl-Pb-Bi系を、共晶系の対象にはAg-Yb-Ba-Cu系、Ag-Cu系を、それとの比較のためにAg-Y-Ba-Cu系を選択した。

Al-Pb-Bi系

三元系偏晶合金であるAl-Pb-Bi系においては偏晶反応温度以上で二液相、即ちAlリッチ相と(Pb,Bi)リッチ相に分離する。Al-Pb, Al-Bi系は共に偏晶型であり、ここでは簡略のために擬二元系としてのAl-(Pb,Bi)系の相図を図1に示す[1, 2]。この合金が単一液相から冷却されると最初に二液相L₁とL₂とに分離する。この二液相は地上ではその大きな比重差によって重力偏析を起こし、比重の大きい(Pb,Bi)リッチ相が沈

降し、1G環境下においては均質な合金を作製することが困難である。一方、微小重力下では(Pb,Bi)リッチな粒子はAlリッチな液相を母相として均一に分散し、凝固の際に均質な複合構造を形成すると予想される。このようなAl-Pb-Bi複合合金はin-situな超電導体としての観点からも興味深い。この合金を線材に加工することによって、(Pb,Bi)粒子はAl母相内に繊維状に引き伸ばされる。この繊維間の距離がAlのコヒーレンス長に相当するおよそ0.1ミクロンよりも小さい場合には、近接効果によって低温で超伝導を示すことが期待される。また、このようにして得られた線材は、熱伝導性の良いAl母相に超電導体である(Pb,Bi)繊維が分散した多芯線であり、安定性が高く製法が容易であり、将来の宇宙時代に利用が期待される。

北口らと毛利らは航空機の放物線飛行を利用して、低重力下でAl-Pb-Bi系合金の溶融凝固を行なった[3, 4]。北口らは0.02G以下の重力下では(Pb,Bi)粒子がAl母相内にはほぼ均質に分散するが、1G下では(Pb,Bi)粒子の沈降が観察されると報告している。毛利らはこの合金の一方向凝固を行い、重力環境が組織に及ぼす影響を調べた。彼らは、試料の交流帯磁率の測定から低重力で凝固された試料の方が高い臨界温度を示すと報告している。また太刀川らは地上での急冷試料を線材に加工してその超伝導特性を調べ、臨界温度 T_c 、上部臨界磁場 H_{c2} 、臨界電流密度 J_c が合金中の(Pb,Bi)含有量に依存し、 J_c の測定誤差が大きいと報告している[5]。彼らはこの誤差が急冷して得られた合金の不均一性によるものと考察している。以上の結果は、良い特性を有する線材を得るためには均質な合金を作成することが肝要であることを示唆している。

以前の報告は、短時間の微小重力下での溶融凝固を取り扱ったものであった。今回、この長時間の微小重力環境を利用して溶融凝固されたAl-Pb-Bi系合金の組織観察の結果、組織の形成に及ぼす重力の影響を調べた。また、対照実験として地上で作製された試料の組織観察も行った。観察後、この合金から超伝導線材の試作も試みた。

Ag-Ln-Ba-Cu, Ag-Cu系

共晶系合金を重力下で凝固すると偏析を起こしやすく、均質な組織が得られにくい。即ち、共晶系では一般に層状組織をとるが、重力下ではこの組織の間隔が乱れることが知られている。これは対流に基づくものであるが、熱対流の存在しない微小重力下では層間隔の小さい均質な組織を有する合金を作製できると期待される。本実験では対象として、Ag-Yb-Ba-Cu系、Ag-Cu系を選択し、比較対照としてAg-Y-Ba-Cu系合金を選択した。

応用面からでは、Ag-Ln-Ba-Cu合金の内部酸化による超電導酸化物 $LnBa_2Cu_3O_x/Ag$ 複合体はin-situな線材としての利用が期待される。この複合体の超伝導特性については既に報告されており[6, 7, 8, 9]、本実験での試料の特性との比較を行い、微小重力下での機能材料の創製の可能性を探った。

実験

Al-Pb-Bi系

Al-Pb-Bi合金の溶融凝固試料は次のようにして地上で作製した。Al, Pb, Bi (純度

99.999%)を3種類の組成に混合した後、1373K以上でArガス雰囲気中溶解して銅鑄型に急冷した。インゴットの組成はAl-1at%Pb-1at%Bi, Al-2at%Pb-2at%Bi, Al-3at%Pb-3at%Biであった。これらのインゴットを便宜上、それぞれCHF-11, CHF-13, CHF-15と記し、地上及び微小重力下で熔融凝固したものをそれぞれCHF-11E, CHF-11Sと表すことにする。過去の実験でPbとBi原子の比が1対1の場合に最も超電導特性がよかったので、今回この組成を選んだ。これらのインゴットを適当な大きさに切断してBN坩堝に入れた。坩堝の選定にあたって他の材質も検討してみたが、黒鉛坩堝の場合は高温でBiが濡れやすく、試料と坩堝との反応性からBN坩堝を選んだ。そして、安全のために図2に示すようなTaの二重カプセルに封入してさらにこのカプセルを連続加熱型電気炉(CHF)専用のカートリッジに封入した。試料の温度はカプセルの端に設置されたR熱電対から推測された。試料は1577から1580Kの温度まで10分で加熱され、この温度で34分間保持した後加熱電源を切り、Heガスを加熱室へ導入し、873Kまでおよそ70秒で冷却された。加熱室の温度時間プロファイルを図3に示す。地上での対照実験も同様の手順で行われた。

フライト終了後、カプセルから試料を取り出す前に、X線による透視撮影を行った。得られた試料は長手方向に半分に切断され、その片方の断面をアルミナで研磨して組織観察用とした。残りも長手方向に切断して銅チューブでシースし、溝ロールと伸線機で直径0.35mmの線材に加工した。試料への歪みを取り除くために、加工の途中で 10^{-4} Torr以下の真空中、573Kで数回焼鈍を行った。

微細組織の観察はバルクと線材の両方について行われ、観察には光学顕微鏡(Olympus New Vanox model AHMT)と走査電子顕微鏡(SEM, JEOL JSM-35CF)を用いた。SEMによる観察の際には、二次電子像(SEI)と反射電子像(BEI)の両方を用いた。(Pb,Bi)粒子の分布は試料の断面のいくつかの部分について調べられた。組成の決定には、JEOL JSM-840CFによるエネルギー分散型X線分光法(EDS)を用いた。B, N, Oのような軽元素の分析は、分析装置内のBe窓を取り外して行った。

超電導特性については、四端子法で T_c 、 H_{c2} 、 $J_c(4.2K, 0T)$ を測定した。測定の前に、稀硝酸で線材の銅シースを溶解した。 T_c 測定において抵抗値を5Kから12Kまで0.03Kおきに記録した。 H_{c2} は臨界電流がゼロとなる最低の磁場として定義した。

Ag-Ln-Ba-Cu, Ag-Cu系

一方、Ag-Ln-Ba-Cu合金の組成はAg-23at%(YBa₂Cu₃)及びAg-23at%(YbBa₂Cu₃)の二種類と共晶組成のAg-40at%Cu合金の三種類である。便宜上、試料名をそれぞれCHF-12,14,16とし、地上と微小重力下での熔融凝固試料を区別するためにAl-Pb-Bi系と同様にCHF-12E, CHF-12Sと表す。Ag-Ln-Ba-Cu系合金の組成は以前の報告に基づき、酸化処理後最も超電導特性の良い組成として選ばれた。地上でこの組成の金属をAr雰囲気中でアーク溶解して溶製した。Ag系合金もAl系合金と同様にBN坩堝に挿入、Taカプセルに封入した後CHF専用カートリッジに封入してAl-Pb-Bi系と同じ熱処理を施した。得られたインゴットを縦に半分に切断して研磨後、6M硝酸で室温で20秒間エッチング処理して組織観察の後、Ag-Ln-Ba-

Cu合金については、試料の一部を空气中923Kで48時間、1023Kで24時間、1123Kで24時間、773Kで24時間酸化処理した。このようにして得られた銀/超電導酸化物複合体の T_c 、 J_c (4.2 K、0T)を四端子法で測定した。

結果と考察

CHF-13SとCHF-14Sをカプセルから取り出す前のX線透視撮影写真を図4に示す。カプセルにも試料にもなんら損傷のないことが確認されるが、Al-Pb-Bi系試料内にはAg系にはみられない白いスポットが所々観察された。試料の切断後、これは気泡であることがわかった。Al-Pb-Bi系の試料はBN坩堝の内壁に密着していたので坩堝を破壊して試料を取り出した。一方、Ag-Ln-Ba-Cu系はBN坩堝との濡れ性が悪かったので簡単に試料を取り出すことができた。カプセルから取り出した微小重力下での試料の写真を図5に示す。

Al-Pb-Bi系

研磨後のCHF-11S, 13S, 15S及びCHF-13E, CHF-15Eインゴットの断面の反射電子像をそれぞれ図6(a), (b), (c)と図7(a), (b)に示す。この像においては、暗い領域は軽い元素からによるもので、明るい領域は重い元素からによるものである。EDSの結果から、明るい領域と暗い領域はそれぞれ(Pb,Bi)とAlによるものと確認された。CHF-13Sについては両端部と中央部の光学顕微鏡写真も併せて図8に示す。また、図9に各部のマクロ組織に相当するマイクロ組織の写真を示す。これらの像から微小重力試料では(Pb,Bi)粒子がAl母相内に均質に分散しているのがわかる。微小重力下での全ての試料内には、とりわけCHF-11Sと15Sには大きな気泡が存在していた。これらの気泡は地上で溶製されたときに閉じこめられたものか、あるいは吸収されたガスから発生したものと思われる。一方、地上試料においては(Pb,Bi)粒子の重力方向への明かな沈降が観察される。(Pb,Bi)層が試料の端に見られるが、これは試料とBN坩堝との濡れ性が良いためだと思われる。

CHF-13SとCHF-13Eの試料各位置における粒径分布をそれぞれ図10(a), (b), (c)及び図11(a), (b)に示す。微小重力試料では場所による微細組織の有意差は見られない。他の二試料(CHF-11S, 15S)も均一な組織であった。粒径は数ミクロンから数十ミクロンに及んでいるが大半の粒子は50ミクロン以下である。一方、地上試料では試料下部程、粒径が大きくなっている。

(Pb,Bi)粒子は次の二通りのメカニズムで凝固したと考えられる。図1の相図に従い、高温から融液を冷却すると温度 T_5 でAlリッチ、(Pb,Bi)リッチからなる二液相に分離する。温度 T_m 以下で液相からAl固相が析出する。次に温度 T_6 で共晶反応が起こり(Pb,Bi)リッチな液相も凝固する。大きな粒子は二液相分離の段階で生成し、微細な粒子は偏晶反応によって生成したと考えられる。また、図12に示すようにいくつかの(Pb,Bi)粒子内には暗い領域がみられるが、これは共晶反応の段階で(Pb,Bi)リッチ液相から析出したAlであると考えられる。航空機を用いた以前の実験では試料が一方向からのガスによって冷却されたため大きな温度勾配を生じた[10]。これによるマランゴニ力が(Pb,Bi)粒子を高温領域へ移動させた。この移動度は粒径に依存するので、試料の場所によ

る粒径分布の差を生じた。しかし、この実験においては均一な組織が得られており、マランゴニ力は凝固の際に働かなかったと結論できる。

図9のCHF-13Sの断面の光学顕微鏡写真には、(Pb,Bi)粒子だけでなく、針状組織も観察されている。この針状組織は地上で凝固された試料でも観察されたが、航空機を利用して0.02G以下で凝固された試料では観察されなかった[3, 4]。この試料は高温から急冷して作製されており、針状組織が試料の冷却過程に関連していることを示唆している。図13に針状組織の反射電子像を示す。この組織とAl母相とのコントラストはほぼ等しいので、BN坩堝あるいは雰囲気中からのB,N,Oなどの軽元素を不純物として含んでいると推測される。そこで軽元素を含んでいるかどうかを調べるために分析装置内のBe窓を取り外してEDS測定を行ったが、そのスペクトルはAl母相のそれと大差がなかった。他の局所分析法でさらに調べる必要があると思われる。

CHF-13Sインゴットから作製した線材の断面の反射電子像を図14に示す。明るい領域に相当する(Pb,Bi)粒子が押しつぶされ、長手方向に極細繊維状に引き延ばされているのが確認される。この繊維間の距離は近接効果のために超伝導を示すのに十分小さく、図15に示すようにおよそ9Kで電気抵抗がゼロになることが確認された。

種々の組成から加工した線材の T_c , H_{c2} , J_c 測定の結果をTable Iに示す。CHF-13Sから作製された線材の T_c , H_{c2} の値はそれぞれ8.7K, 1.9Tである。他の二種の試料から作製された線材についてもほぼ同様の値であり、このことは T_c , H_{c2} が(Pb,Bi)含有量に依存しないことを意味している。一方、 J_c の値は3種の試料に対して2600から7800A/cm²となり、(Pb,Bi)含有量に大きく依存しており、CHF-13S試料からの線材が最大値を示す。(Pb,Bi)含有量が多いほど、 J_c が高くなるという報告がある。CHF-15SではなくCHF-13Sの組成で J_c が最大を示す理由は明らかではないが、おそらく試料の質によるものと思われる。図6に示すようにCHF-13Sは他の試料と異なり、試料内の気泡が少なく、この気泡の量が加工性および超電導特性の偏差に影響を及ぼしていると思われる。

Ag-Ln-Ba-Cu, Ag-Cu系

Ag系合金もエッチング処理した後、光学顕微鏡による組織観察を行った。CHF-14SとCHF-14Eの試料の両端位置での光学顕微鏡写真を図16と17にそれぞれ示す。地上試料の方が層間隔が小さい。微小重力下での試料では試料内で組織の差が見られ、一方の端では層間隔は地上試料と同程度に小さいが、もう一方の端では層間隔が大きく、また乱れている。これらの組織は主に二種類の層状組織が交互に積み重なっており、各々の組成をEDSで調べたところ、微小重力下及び地上で得られた試料ともにほぼ等しく、以前の報告とも一致している。一方、比較のために溶製したAg-Y-Ba-Cu合金では微小重力下及び地上で溶製された試料内での組織の差は見られなかった。図18にそれぞれの代表的な組織写真(反射電子像)を示す。主に三種類の組織が観察され、試料間の差は写真中濃いコントラストで観察される組織(Ag-48at%Cu-15at%Y)が微小重力下の方が大きいことと、微小重力での試料には気泡によるものと思われる線状の組織が観察されることである。また、同じく共晶系のCHF-16Sにおいても試料内での組織の差が観察された。図19に試料の三位置(便宜的に上、中心、

下とする)の反射電子像を示す。上部では、銀リッチな母相二相中に微細な棒状の共晶組織が所々みられ、中心部ではほぼ純銀の組成を有する母相中に層状の共晶組織がみられ、下部では、ほぼ純銀一相から成っている。全体的に非常に不均一な組織であった。Ag-40%Cu合金は地上での熔融凝固実験を行っていないが、CHF-14Eと同様に地上ではより均一な内部組織を有すると予想される。

Ag系合金、とりわけCHF-16SはBN坩堝との濡れ性が悪く、試料表面が自由表面のようになっており、冷却過程でマランゴニ力が働いたという可能性と、冷却過程での固相と液相との濡れ性の差とが試料内の組織の不均一性を引き起こしたという可能性とが考えられる。本実験では熱電対を試料の一端にしか取り付けてないが、今後は試料の周囲に数箇所取付けて、試料内の位置における温度勾配を精密に測定することと、冷却過程での固相と液相との濡れ性を調べる必要があると思われる。

このようにして得られたAg-Ln-Ba-Cu合金を空气中酸化処理して臨界温度を測定した。図20にCHF-14SとCHF-14Eを内部酸化処理した $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x/\text{Ag}$ 複合体の抵抗-温度曲線を示す。およそ60K前後で電気抵抗ゼロを示し、その遷移幅は20K程度であった。他の試料でも電気抵抗ゼロが確認された。また、4.2K、0Tで臨界電流密度を測定したところ全試料で7A/mm²程度であった。Table IIに結果を示すように重力の特性に及ぼす影響は見られなかった。

結論

本実験において、スペースシャトルを利用して微小重力下で均質なAl-Pb-Bi偏晶合金を作製することに成功した。この合金において、比重の大きな(Pb,Bi)粒子が、比重の小さなAl母相中に均質に分散している。この粒子の直径は数ミクロンから数百ミクロンに及んでいるが、大半の粒子は50ミクロン以下である。一方、地上で溶製された合金では、(Pb,Bi)粒子が重力方向に沈降しているのが観察された。以前航空機を用いた実験では、冷却ガスを一方向から流したために試料内で温度勾配を生じ、マランゴニ力による粒子の移動を生じたが、本実験では試料は封入されたHeガスで冷却されており、温度勾配による粒子の移動は見られなかった。また、航空機での実験では観察されなかった針状組織が今回観察された。EDSからはこの組織がどのように生じたかは明らかではないが、試料の冷却過程に関連していると思われる。

得られた合金は溝ロール機と伸線機で線材に加工され、その線材の4.2Kでの H_{c2} ならびに T_c は各試料においておよそ1.9T、8.7Kであった。 J_c 値だけが(Pb,Bi)含有量と試料内部の気泡量に依存し、2600から7800A/cm²であった。

共晶系Ag-Ln-Ba-Cu系合金、Ag-Cu系合金の熔融凝固を行った。微小重力下での試料の方がより不均一な組織であった。この原因として、Ag系合金はBN坩堝との濡れ性が悪いので試料が自由表面を持ち、冷却過程での試料内の温度勾配によりマランゴニ力が発生した可能性や冷却過程での固相と液相との濡れ性の差が考えられるが、今後は試料内の温度を数点測定し温度勾配を調べることと、冷却過程での固相と液相の濡れ性を調べる必要があると思われる。また、Ag-Ln-Ba-Cu系合金については、内部酸化処理を行い、その超電導特性を調べた。いずれの試料でも電気抵抗がゼロになるのが確認され、その臨界温度、臨界電流密度ともに重力の影響はほとんど見られ

なかった。

微小重力下での材料創製における最も重要な課題は溶融凝固過程に発生する気泡の問題を解決することであり、幾度か実験を繰り返して正確なデータを収集する事であると思われる。

謝辞

スペースシャトル内で試料を作製していただいた毛利衛博士、 T_c 測定ならびにSEM, EDS測定にの際してご指導いただいた竹内孝夫、飯島安男、福田芳雄博士に深謝いたします。また、'Endeavour'号の乗組員の方々に感謝いたします。

参考文献

- (1) 神尾, 手塚, 熊井, 高橋: 軽金属, **33** (1983) 179.
- (2) 神尾, 手塚, 熊井, 末田, 高橋: *J. Jpn. Inst. Metals*, **49** (1985) 677.
- (3) 北口, 戸叶: 日本マイクログラビティ応用学会会報, **9** (1992) 13.
- (4) 毛利, P. Curreri, G. Smith, M. K. Wu, D. R. Dietderich, 戸叶: 日本マイクログラビティ応用学会会報, **7** (1990) 22.
- (5) 太刀川, 戸叶: 日本マイクログラビティ応用学会会報, **2** (1985) 1.
- (6) 佐藤, 木村, 沼澤, 前田: 日本金属学会第101回秋季年会講演予稿集, p. 276.
- (7) R. HALDER, Y. Z. LU and B. C. GIESSEN, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 538.
- (8) D. W. JOHNSON, JR., E. M. GREGORY, W. W. RHODES, R. J. CAVA, L. C. FELDMAN and R. B. VAN DOVER, in *Proceedings of the Symposium on High Temperature Superconductors*, edited by D. U. Gubser and M. Schluter (Material Research Society, Pittsburgh, 1987) Vol. EA-11, p. 193.
- (9) K. TOGANO, H., KUMAKURA and D. R. DIETDERICH, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 2173.
- (10) K. TOGANO, Y. YOSHIDA, K. TACHIKAWA and K. NII, *Abstract in In Space'86, Tokyo, October 1986*.

Table I CHF-11S, 13S, 15Sから作製した線材の超電導特性

	T_c / K	$H_{c2}(4.2K) / T$	$J_c(4.2K, 0T) / Acm^{-2}$
CHF-11S	8.6	1.9	2600
CHF-13S	8.7	1.9	7800
CHF-15S	8.8	1.9	4700

Table II CHF-12E, 12S, 14E, 14Sを酸化処理して得られた
Ln-Ba-Cu-O/Ag複合体の超電導特性

	T_{Coilset}/K	T_{Coilset}/K	$J_c(4.2K, 0T)/Amm^{-2}$
CHF-12E	80	65	6.7
CHF-12S	85	70	6.3
CHF-14E	70	55	7.0
CHF-14S	80	60	6.8

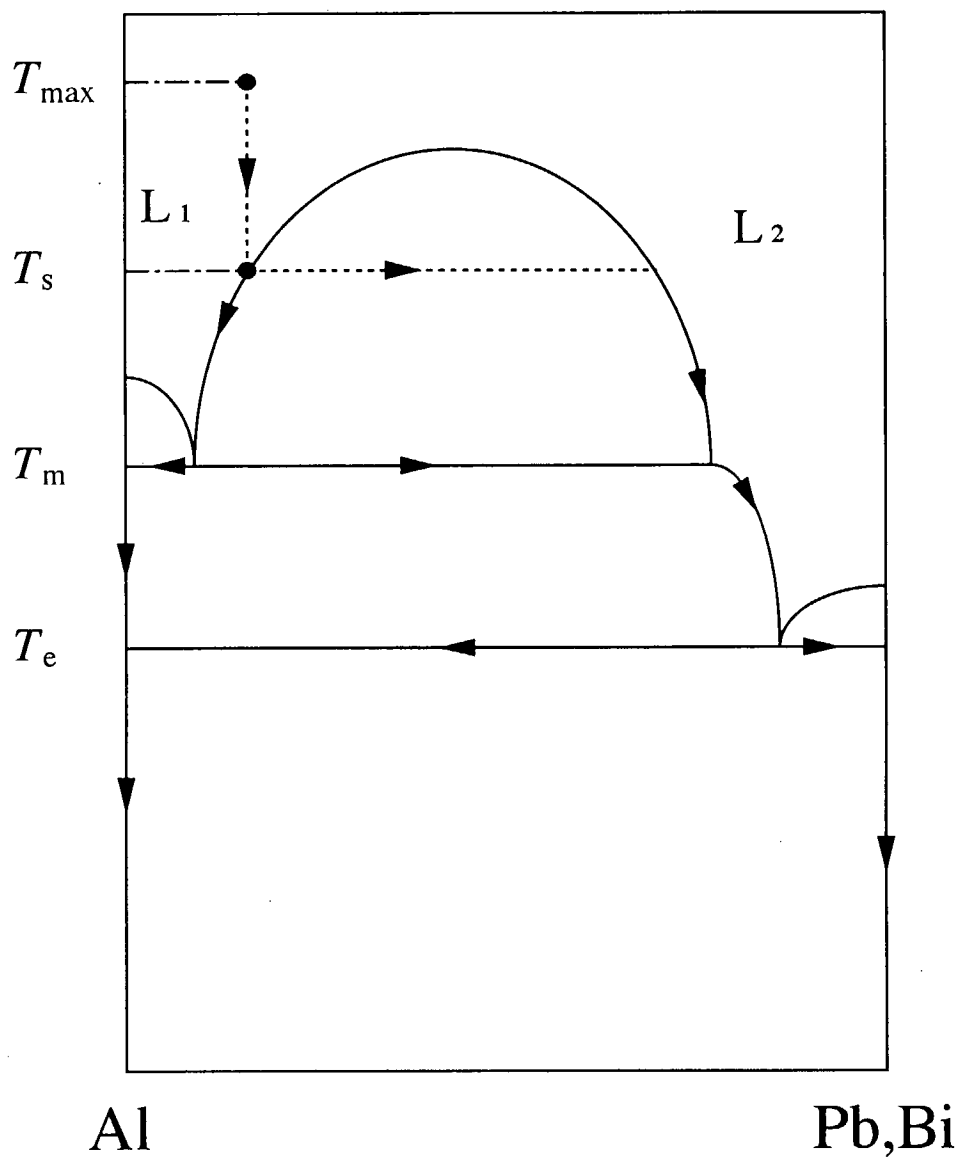


図1 擬二元系Al-(Pb,Bi)の相図

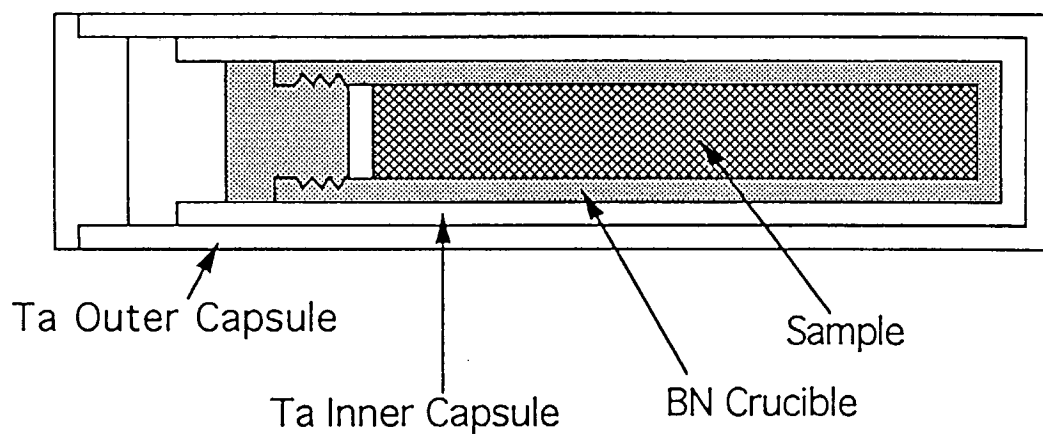


図2 試料カプセルの断面図

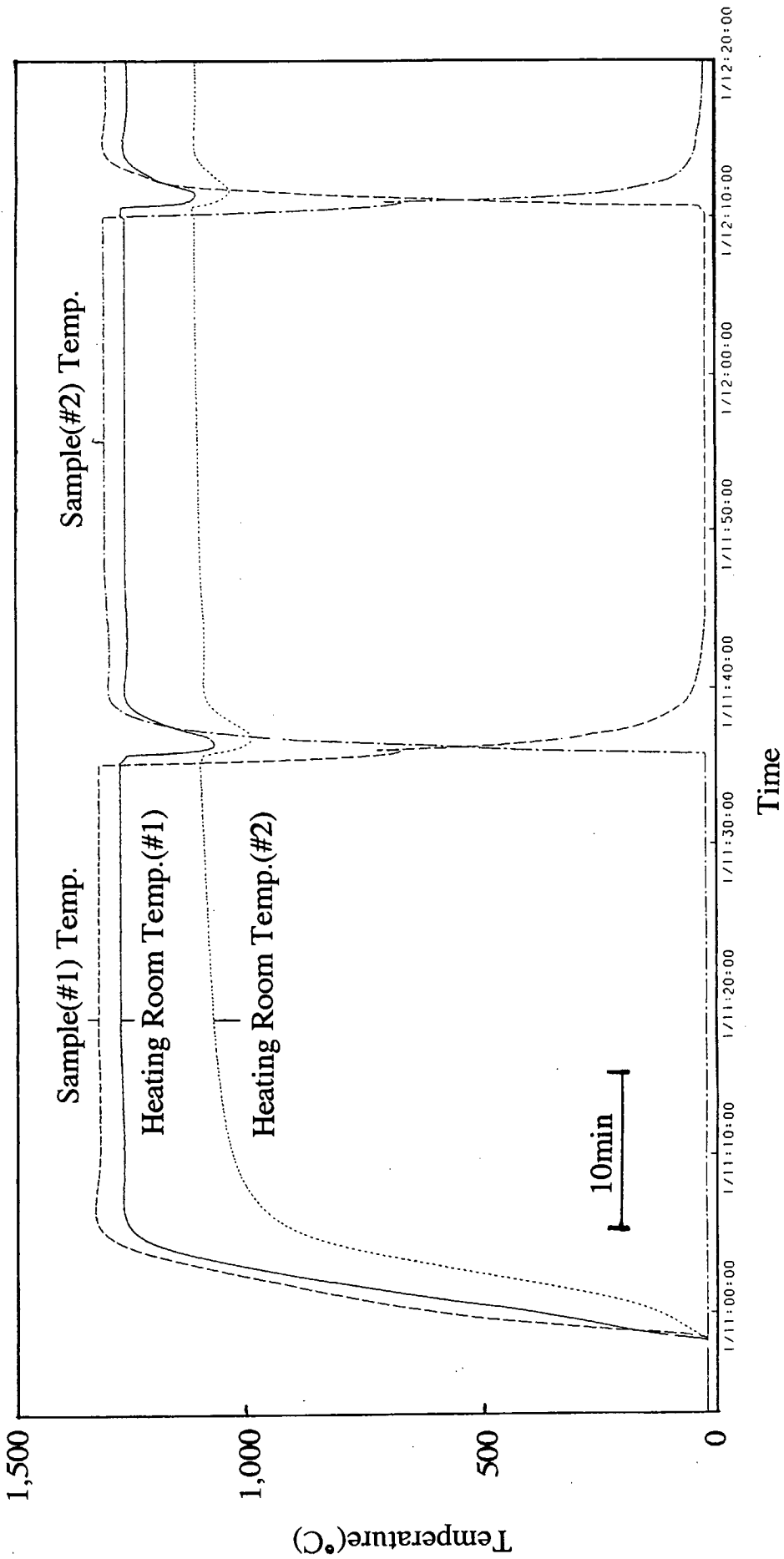


図3 加熱室1の温度-時間プロファイル
 バッジ加熱と最初の連続加熱

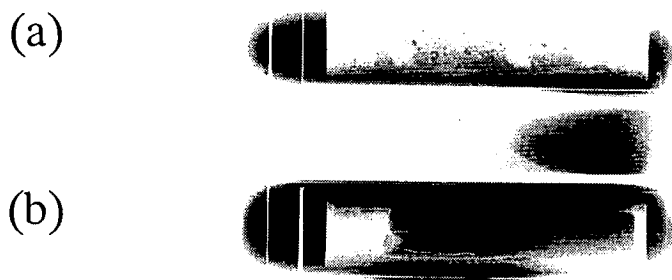


図4 飛行実験後のカプセルのX線透視撮影
CHF-13SとCHF-14Sのみ示してある。

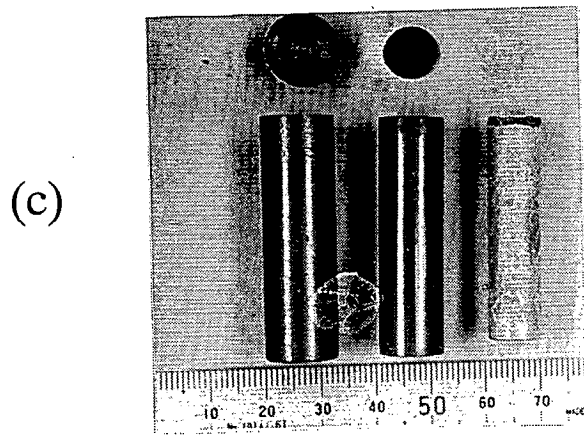
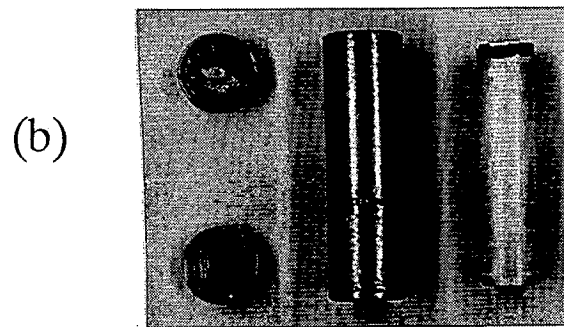
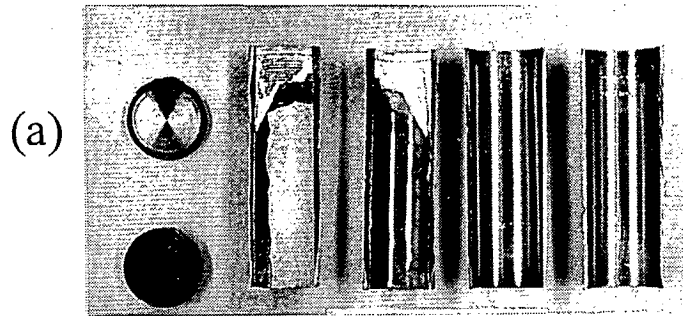


図5 カプセルから取りだした試料の写真
(a)CHF-11S, (b)CHF-13S, (c)CHF-15S

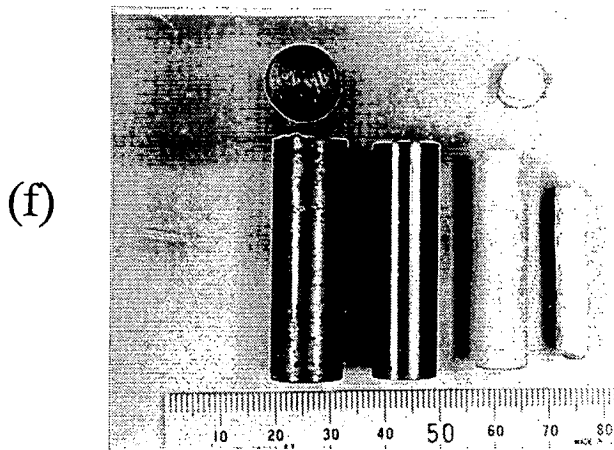
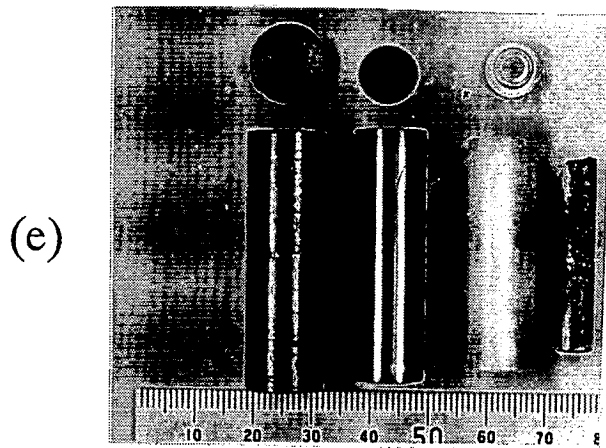
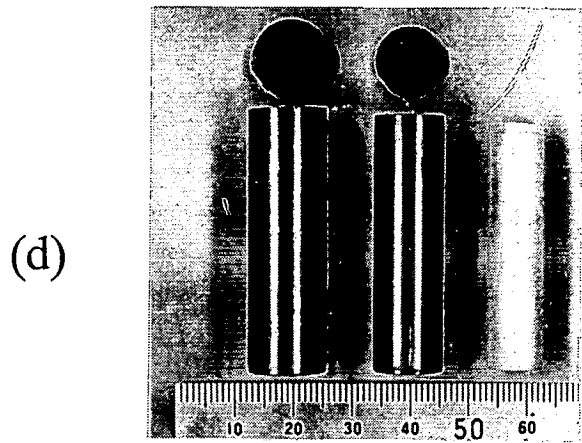


図5 (続き) カプセルから取りだした試料の写真
(d)CHF-12S, (e)CHF-14S, (e)CHF-16S

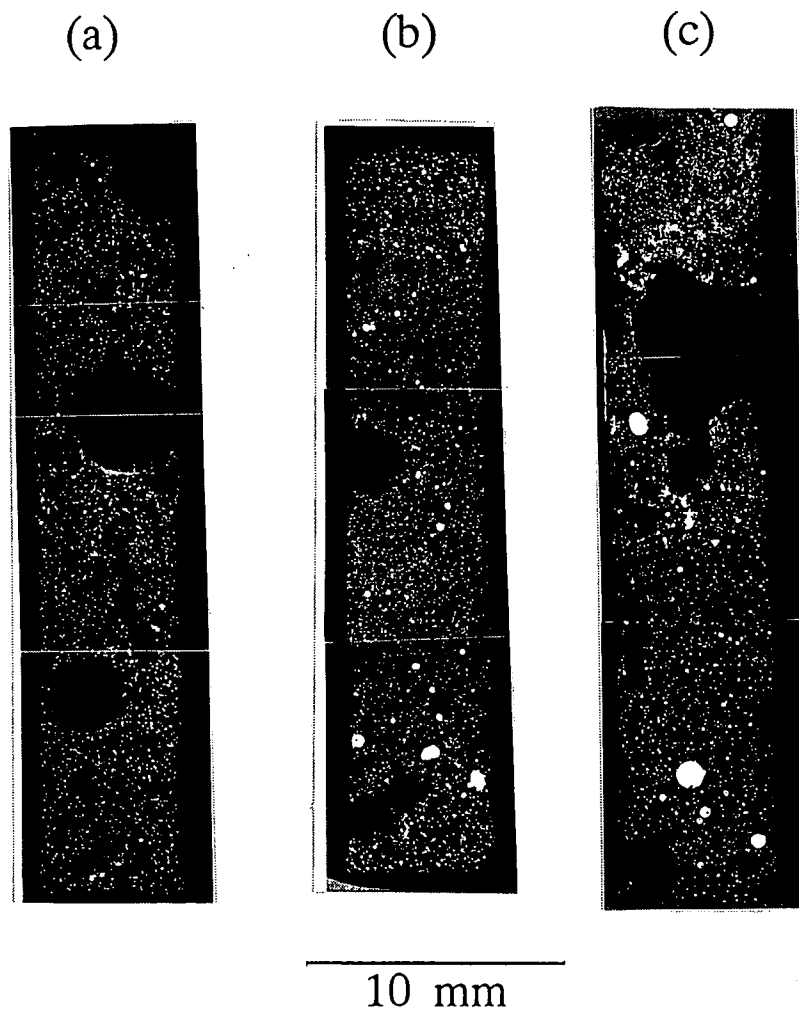


図6 研磨後の(a)CHF-11S, (b)CHF-13S, (c)CHF-15Sの断面の反射電子像



図7 研磨後の(a)CHF-13E, (b)CHF-15Eの断面の反射電子像

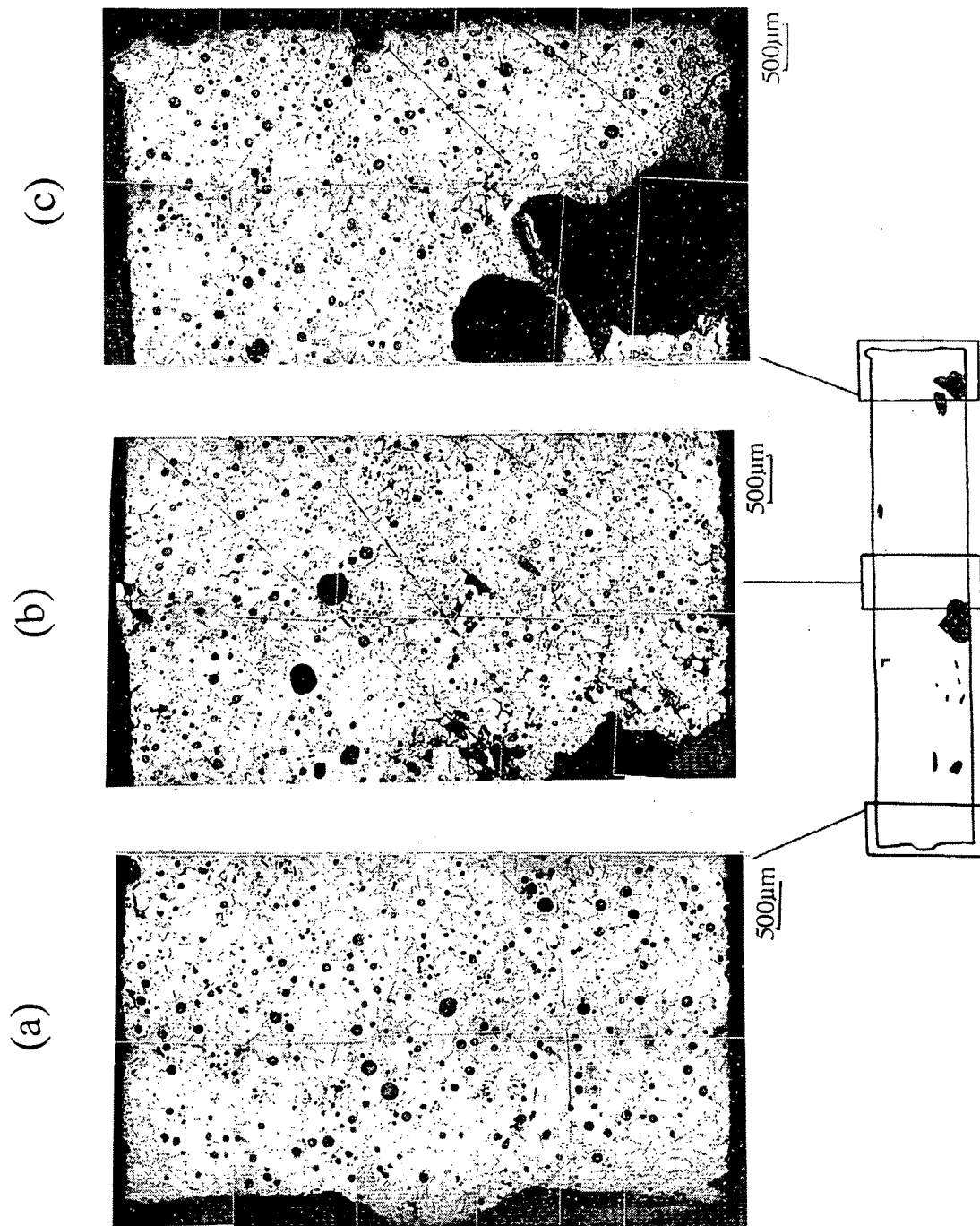


図8 CHF-13Sの縦断面におけるマクロ組織（光学顕微鏡）
両端部と中央部の組織を示してある。

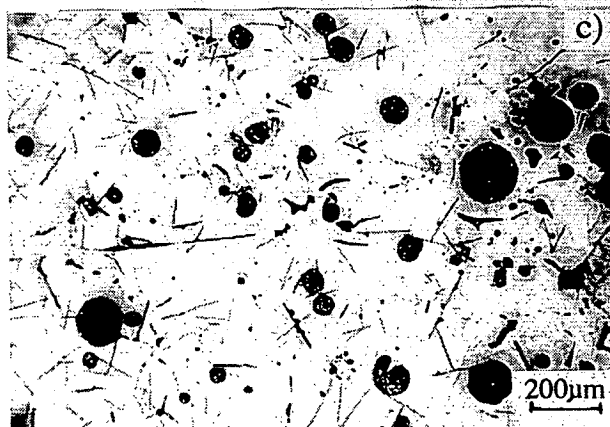
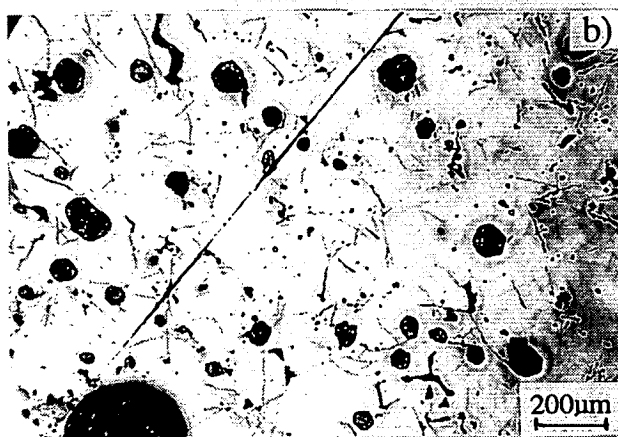
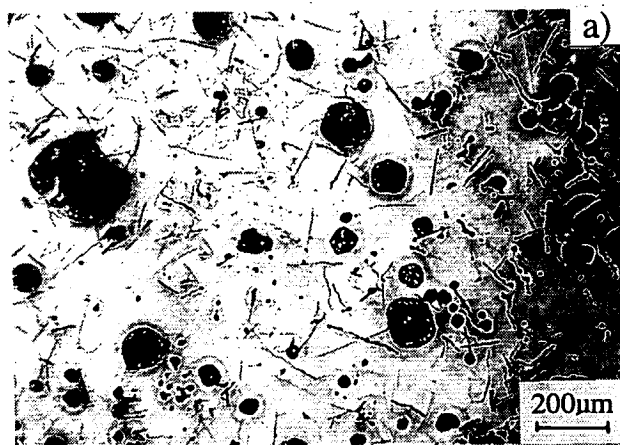


図9 図8に相当する各部のマイクロ組織（光学顕微鏡）

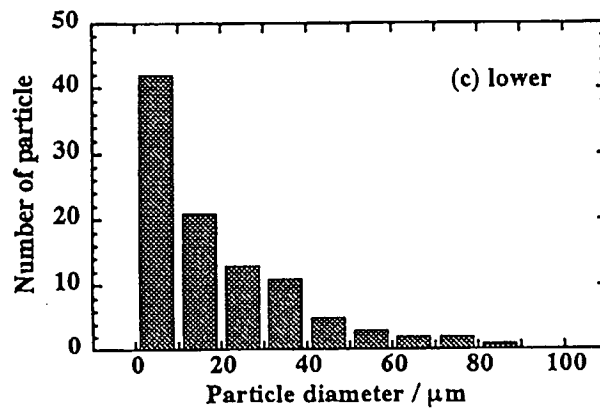
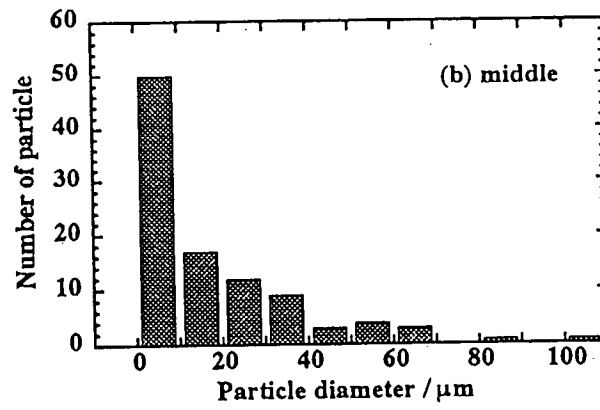
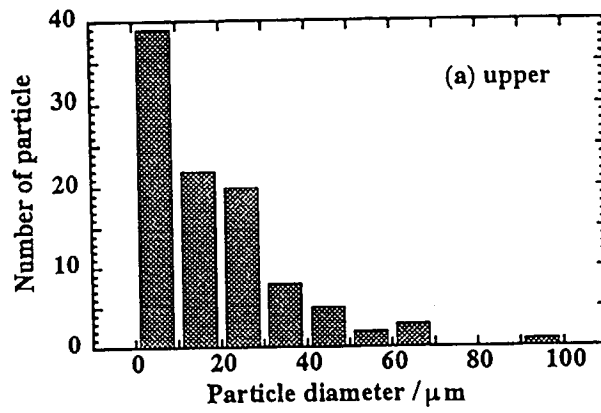


図10 CHF-13Sの試料各位置における(Pb,Bi)粒子の粒径分布
 (a)上部 (b)中心部 (c)下部
 (便宜的に試料位置を上、中、下と分けてある。)

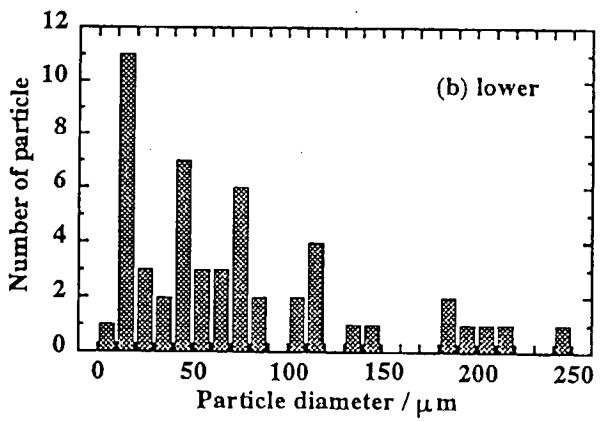
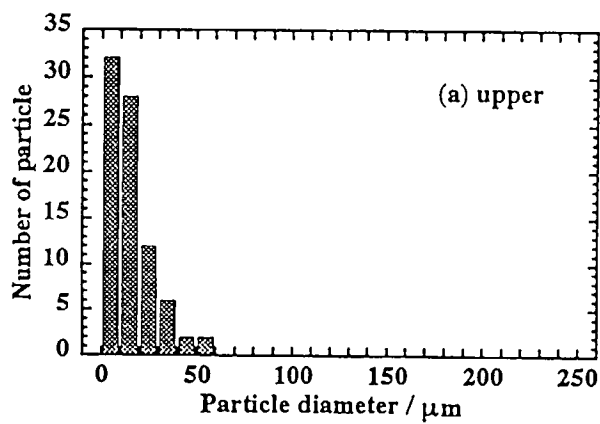
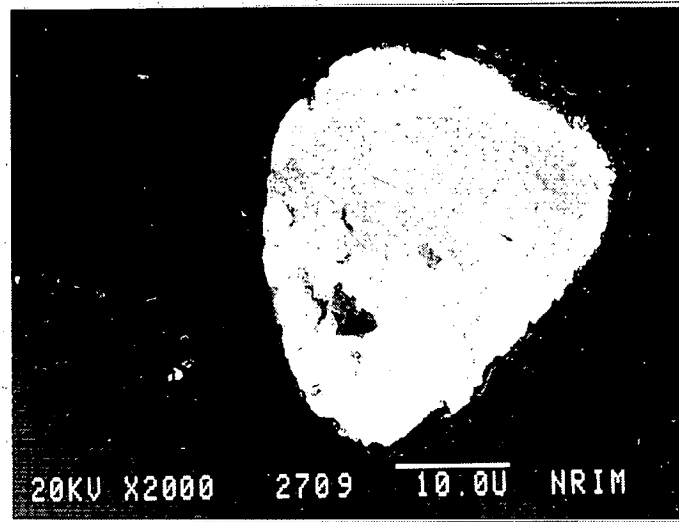
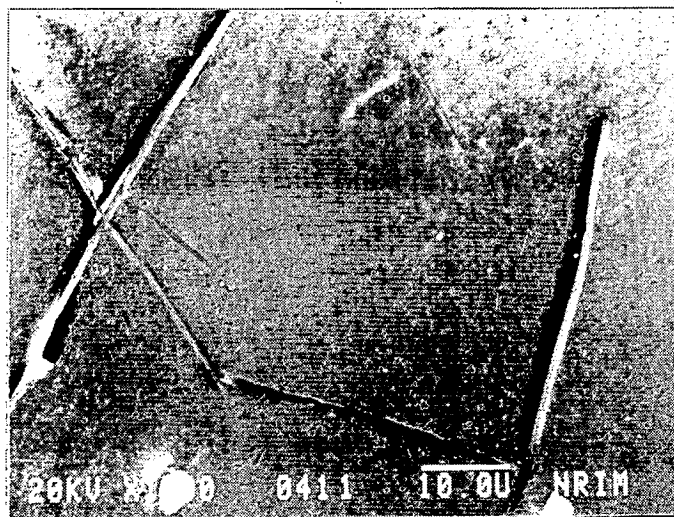


図 1 1 CHF-13Eの試料各位置における(Pb,Bi)粒子の粒径分布
(a)上部 (b)下部



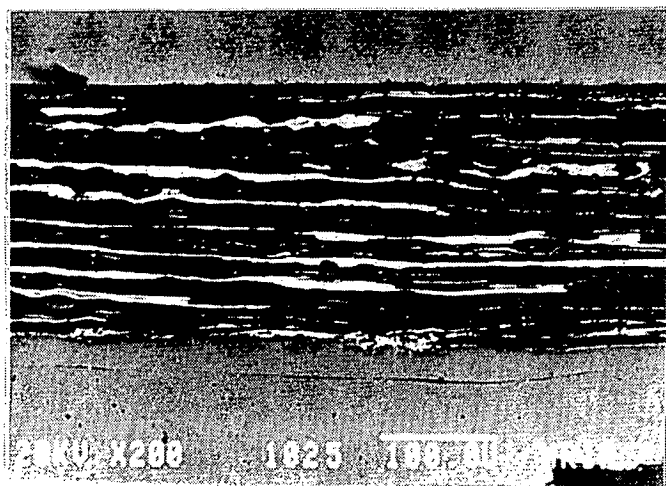
10 μ m

図12 CHF-13S内の(Pb,Bi)粒子の反射電子像



10 μ m

図13 CHF-13S内に見られる針状組織の反射電子像



100 μm

図14 CHF-13Sインゴットから作製した線材の
長手方向の断面の反射電子像

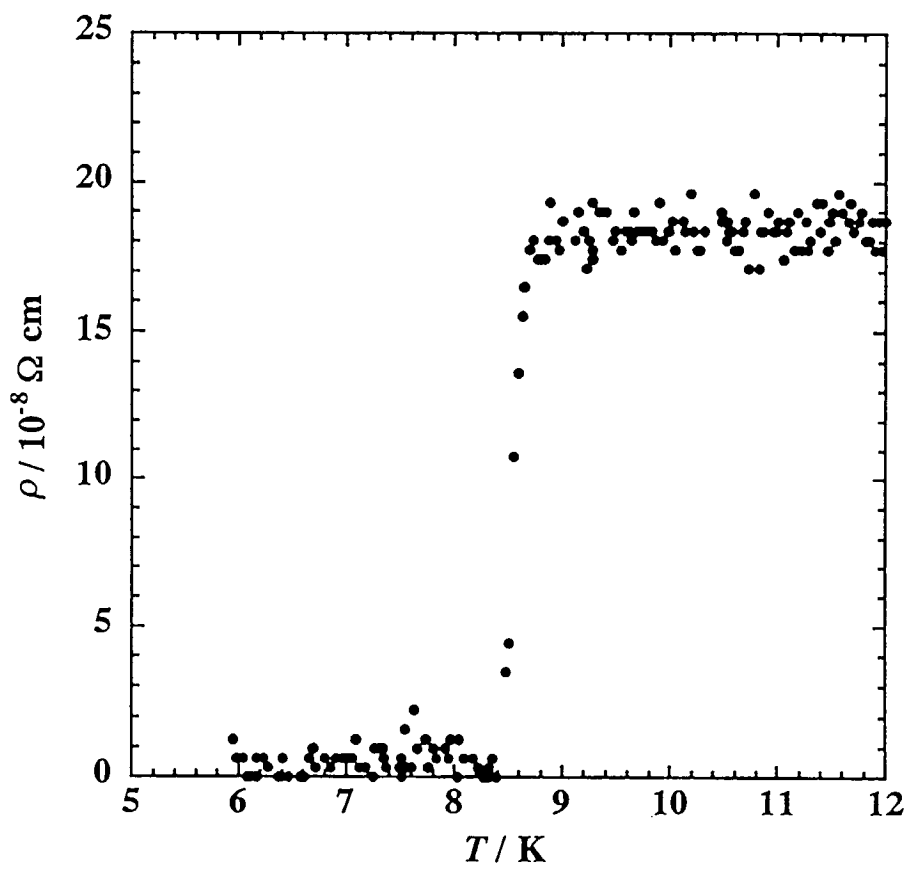
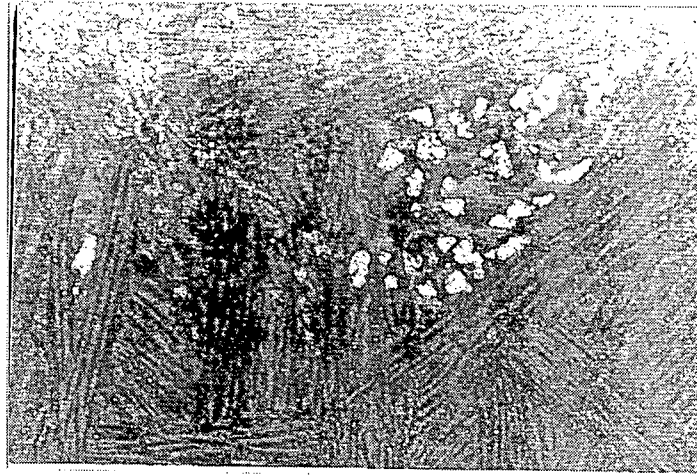
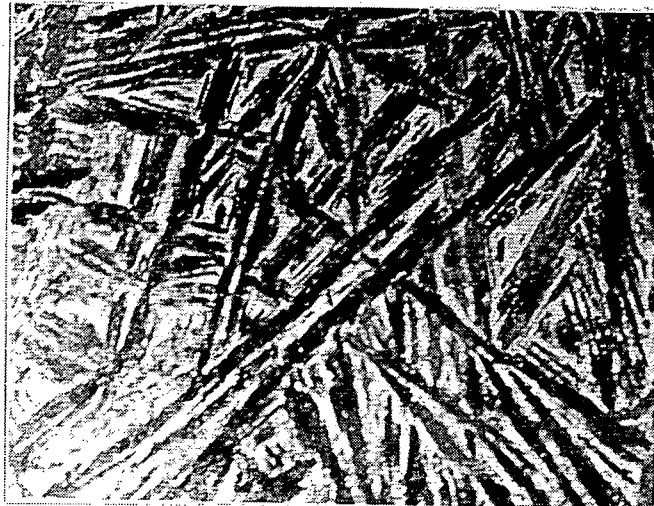


図15 CHF-13Sインゴットから作製した線材の抵抗率-温度曲線

(a)



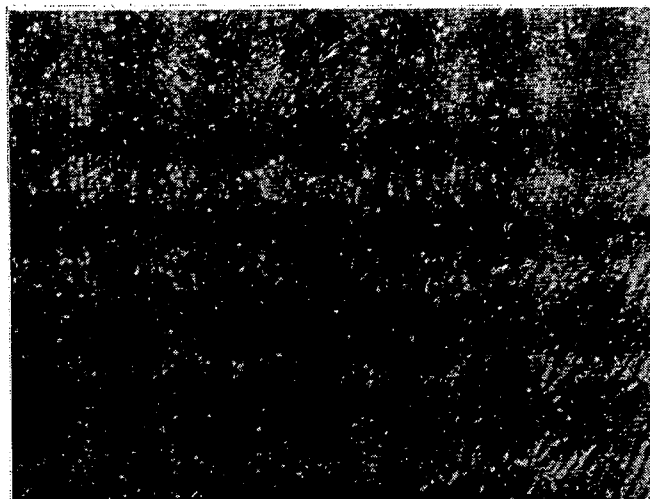
(b)



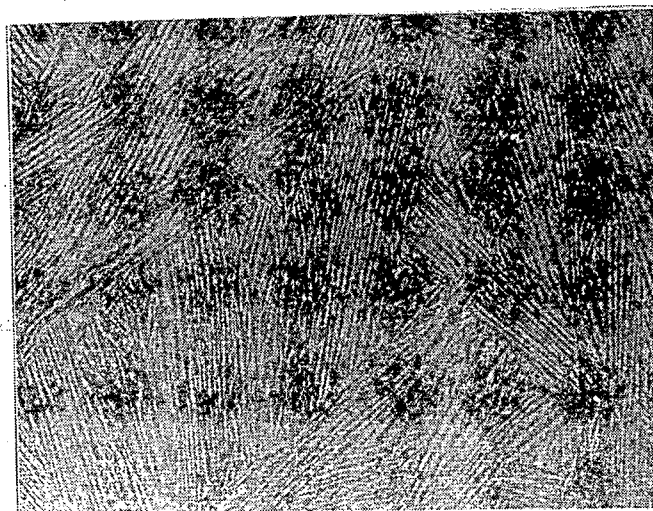
100 μm

図16 CHF-14Sの試料両端位置での組織写真
(a)上部 (b)下部
(便宜的に位置を上、下とする)

(a)



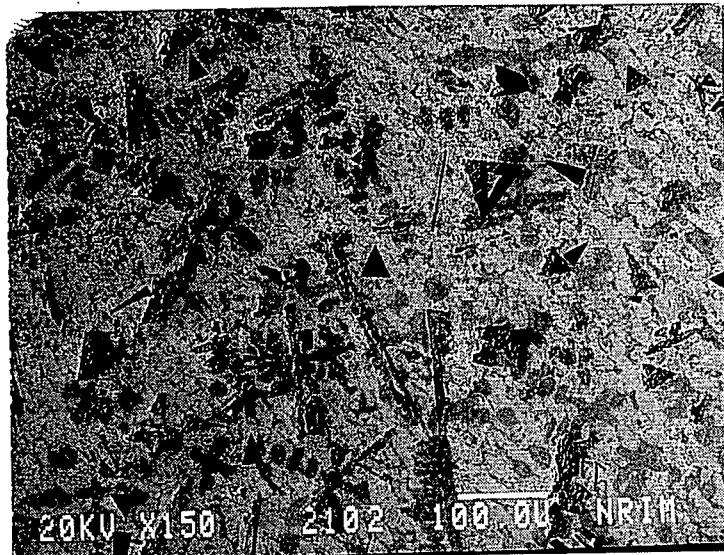
(b)



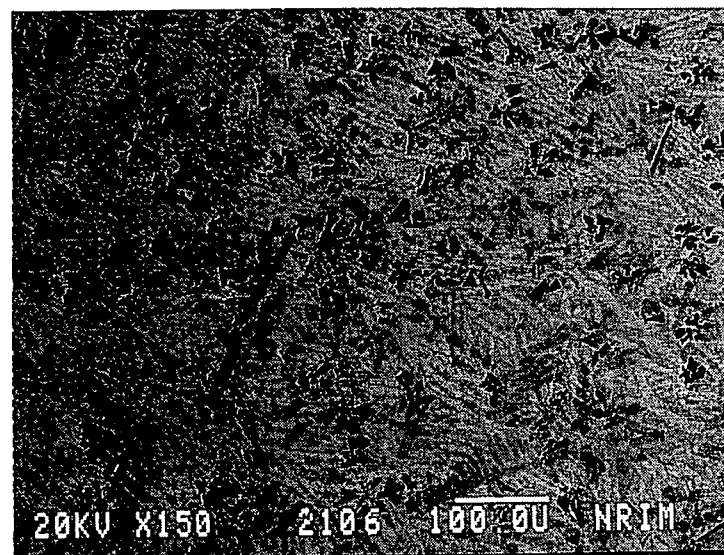
100 μm

図17 CHF-14Eの試料両端位置での組織写真
(a)上部 (b)下部
(便宜的に位置を上、下とする)

(a)



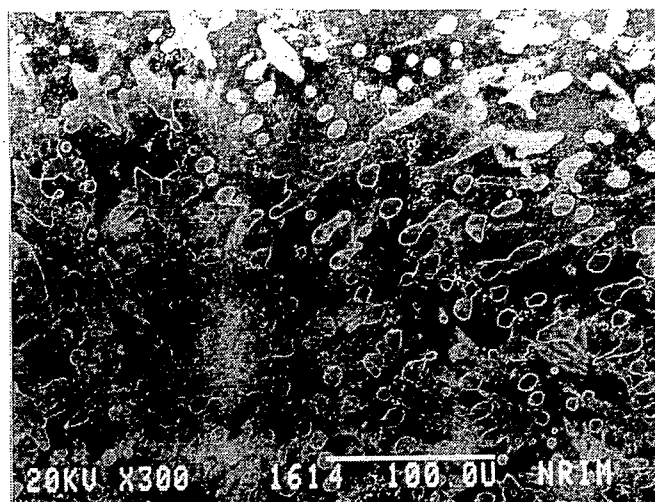
(b)



100 μm

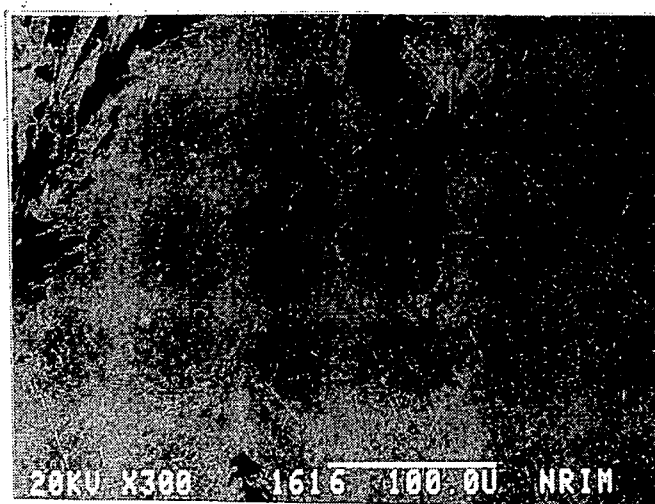
図18 (a)CHF-12Sと(b)CHF-12Eに見られる組織の反射電子像

(a)



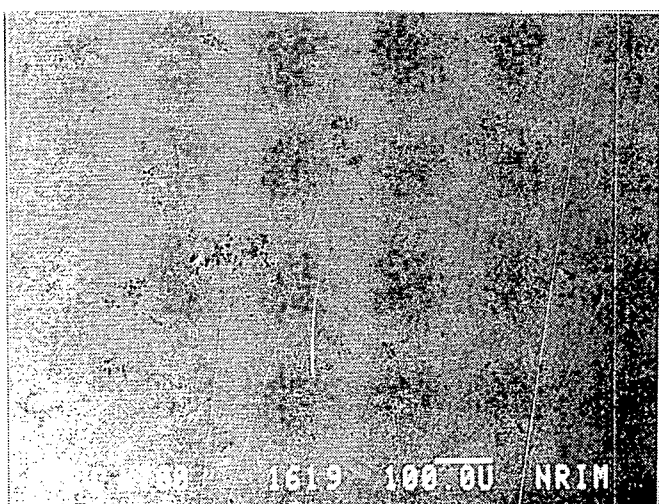
100 μm

(b)



100 μm

(c)



100 μm

図19 CHF-16Sの試料三位置での組織写真
(a)上部 (b)中心部 (c)下部
(便宜的に位置を上、中、下とする)

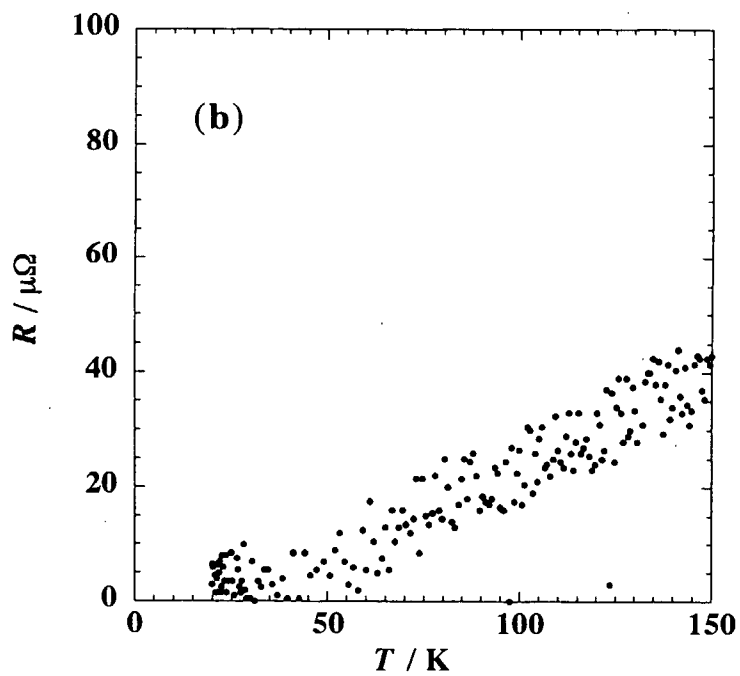
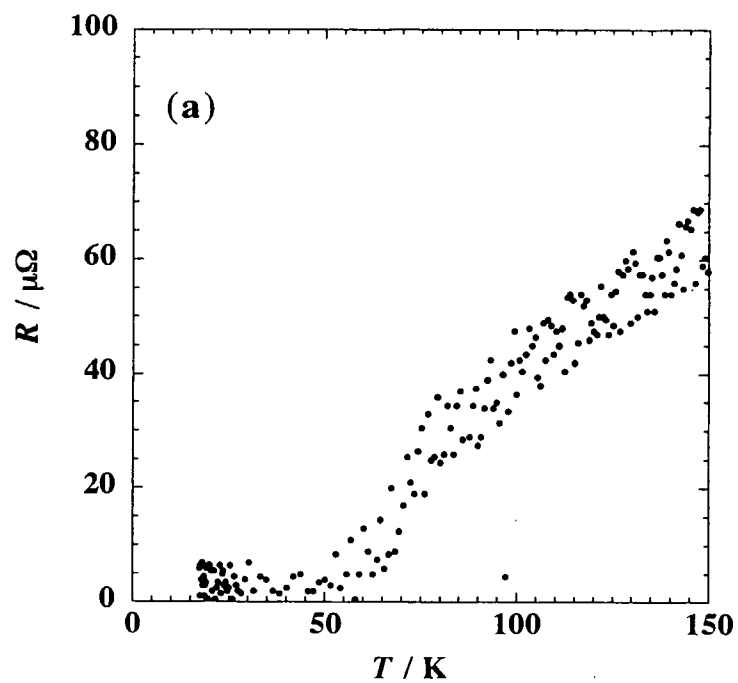


図 2 0 (a)CHF-14S, (b)CHF-14Eを酸化処理して得られた Yb-Ba-Cu-O/Ag複合体の抵抗-温度曲線