

Fig. 1 Schematic illustration of the sample assembly for shock recovery experiment.

で、アーク融解試料を1800℃で100時間熱処理した後急冷して単一相を得た。

2.2 衝撃合成実験

衝撃合成実験に用いた回収実験装置をFig. 1に示す。ボタン状の固まりから一辺3mmの立方体に切りだされた試料はステンレス製の試料容器に詰め込まれる。試料とステンレス容器の間には白金箔を挿入し衝撃圧縮時の化学反応を防いだ。この試料容器は鉄製のホルダーに詰め込まれ、ホルダーは希薄波による試料容器の破壊を防ぐため、さらに鉄製のリングに詰め込まれる。三個の試料容器は三回回転軸上の対称位置に置かれ、同一条件下で圧縮された後回収される。

試料は平面衝撃波で圧縮される。飛翔板(直径76mm、厚さ2mの銅板)を加速する主爆薬(Com. B)はニトロメタンと硝酸ヒドラジンの液体爆薬で構成された爆薬レンズによって平面起爆される。飛翔体速度は飛翔板と爆薬の質量比から推定し、試料中の衝撃圧力は、ステンレスと銅の衝撃圧縮特性曲線から求めたステンレス容器中の圧力と等しいとした。この回収突

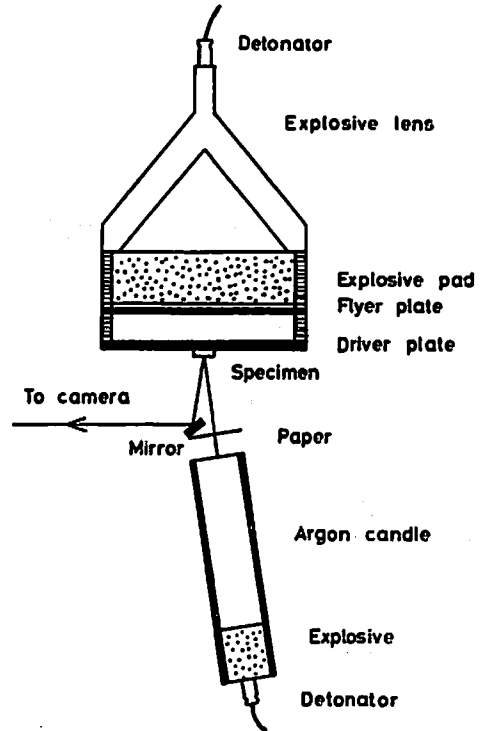


Fig. 2 Experimental set-up for shock velocity measurement.

験装置を用いて、推定圧力56GPaと80GPaの衝撃合成実験を試みたが、いずれも試料は初期の形状を保ったまま回収された。超伝導転移温度は、回収された試料の中央部から1mm×3mm×3mmの小片を切り出し、その透磁率の温度変化によって測定した。また、X線回折測定により圧縮前後での構造変化を調べた。

2.3 圧縮率測定

圧縮率は銅を標準物質としたインピーダンスマッチング法で測定した。インピーダンスマッチング法は試料と標準物質中の衝撃波速度を同時に測定し、既知の標準物質の衝撃圧縮特性から試料の粒子速度を求め、圧力・体積を決定する方法で小さな試料の衝撃圧縮特性の測定に適している。試料中の衝撃波は、ニトロメタン、テトリル、オクトールを主爆薬に用いて直接法および飛翔体法によって発生した。最高発生圧力は直接法で50GPa飛翔体法で110GPaであった。衝撃波速度は高速度流し撮りカメラで光学的に測定したが、その実験配置の一例をFig. 2に示す。飛翔板には直径100mm、厚さ2~3mmのアルミニウム板およびスチール板のいずれかを使用した。アルゴンキャンドルからの照明光は駆動板、試料および標準物質上に貼られた裏面鏡によって反射された後、表面鏡によって光路をはば90度変えて高速度カメラに導かれる。この反射光は衝

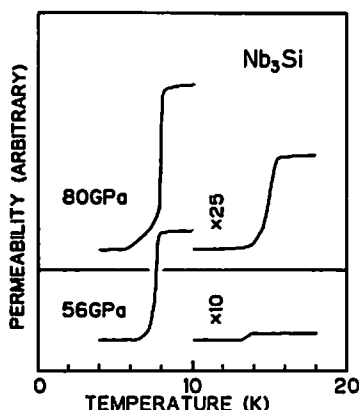


Fig. 3 Permeability-temperature curves measured for the recovered materials loaded to 56 and 80 GPa.

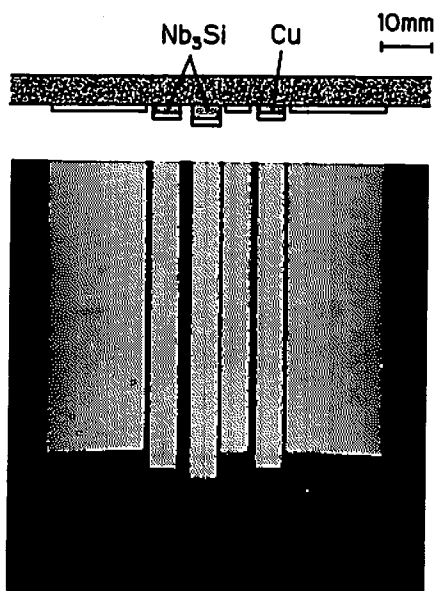


Fig. 5 Typical streak record for shock velocity measurement.

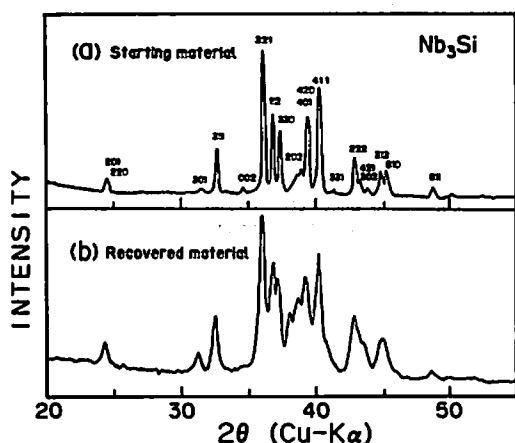


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the starting (Fig. 3-a) and recovered Nb_3Si . Indices assigned to the observed peaks are given on the basis of the tetragonal unit cell.

撃波が裏面に到着したとき消失する。従って、駆動板上および測定試料上で反射光が消えた時間と測定試料の厚さから衝撃波の速度を求めることができる。

3. 結果と考察

合成および圧縮率測定に用いたNb-Si試料はX線回折測定より、全体の95%以上が正方晶であることが示される (Fig. 4)。1800℃の高温下では、 $\alpha\text{-Nb} + \text{Nb}_3\text{Si}_2 - \text{Nb}_3\text{Si}$ の反応が進むが、100時間の長時間熱処理によっても未反応の $\alpha\text{-Nb}$ と Nb_3Si_3 相がわずかに残る。X線回折実験から求められた格子定数は $a = 10.224\text{\AA}$, $c = 5.189\text{\AA}$ で、計算密度 7.489 g/cm^3 はアルキメデス法で測定されたバルク密度 7.483 g/cm^3 と非常に良い一致を示した。

推定圧力56GPaおよび80GPaまで加圧された試料

の透磁率の温度変化測定の結果をFig. 3に示す。いずれの試料においても、8 Kと15 K付近に超伝導転移が観測された。8 Kの転移は $\alpha\text{-Nb}$ 相の転移であるが、15 Kの転移は出発物質には観測されず、衝撃圧縮によって新たに出現したものである。80GPaまで加圧した試料のX線回折パターンを出発物質のパターンと共にFig. 4に示す。回収試料の回折ピークはピーク幅が広がっているものの、すべて正方晶 Nb_3Si の結晶構造に基づいて指数付けができ衝撃圧縮による新たなピークの出現は観測されなかった。

15 Kの転移はA15型 Nb_3Si が合成されたことを示しているものと考えられる。文献によればA15相の超伝導転移温度は16~19.5 Kであり、A15相以外で10K以上の転移温度を示す相は報告されていない。X線回折パターンには明確にA15相の存在を示すピークは観測されていないが、これはA15相と正方晶の結晶構造が似ているため、それぞれの回折ピークの分離が容易でない上、A15相への変換率がわずかであったためと考えられる。

なお、Olinger等は円筒型装置で正方晶 Nb_3Si を100GPaまで圧縮しX線回折実験から50~70%のA15相を含むバルク試料の回収に成功したと報告している⁵⁾。

正方晶 Nb_3Si の圧縮率をインピーダンスマッチング法で求めるため、高速度カメラで撮影した衝撃波速度の測定例をFig. 5に示す。この測定では、厚さ1.171mmと1.730mmの Nb_3Si 試料と1.016mmの標準

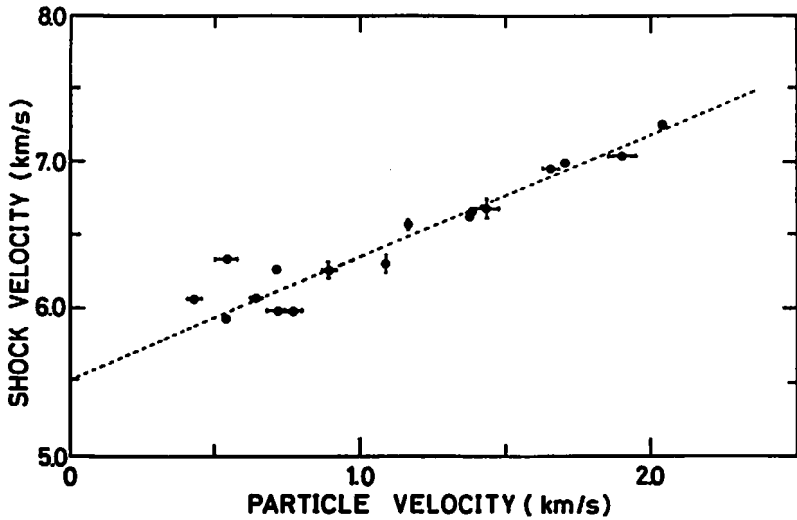


Fig. 6 Shock velocity u_s plotted against particle velocity u_p for Nb_3Si . The u_s - u_p relationship obtained by the least square fitting is expressed as $u_s = 5.5 + 0.83u_p$.

物質(銅)の衝撃波速度が測定されている。測定試料表面および駆動板上に固定された鏡で反射された光は12km/sの速度で70mmフィルム上に記録される。写真から読み取った衝撃波速度は Nb_3Si の二個の試料は共に6.96 km/sでCuは6.35 km/sであった。この値から、Cuの初期密度8.924 g/cm³、衝撃圧縮特性 $u_s = 3.91 + 1.5u_p$ を用いて Nb_3Si の粒子速度を求めると $u_p = 1.72$ km/s が得られる。観測された衝撃波速度 u_s とインピーダンスマッチング法によって求められた粒子速度 u_p を Fig. 6 に示す。 u_s と u_p は一般に一次式 $u_s = C + Su_p$ で表され、体積変化を伴う相転移は傾き S の変化として観測される。測定で得られた u_p の範囲は0.5~2.0 km/sであった。 $u_p > 0.8$ km/s では u_s - u_p は直線で良く表されて $C = 5.5$, $S = 0.83$ が得られる。 $u_p < 0.8$ km/s ではデータのバラツキが大きくなり u_p の測定値は直線 $u_s = 5.5 + 0.83u_p$ の上方に多く分布している。

初期密度7.483g/cm³と u_s , u_p から計算した圧縮率を Fig. 7 に示す。測定された圧力領域は20~110GPaである。図にはダイヤモンドセルを用いた高压X線回折実験の結果も比較のために示されている⁹⁾。低圧領域では衝撃圧縮データは高压線回折実験データと良い一致を示すが、30GPa以上の高压領域では衝撃圧縮下でより圧縮された状態が出現する。回収実験から56GPaで超伝導体相が得られること、30GPa以上の圧力領域で衝撃圧縮曲線上に異常が観測されないことから、30GPa付近の密度の増加は正方晶からA-15型立方晶への構造転移によるものと考えられる。

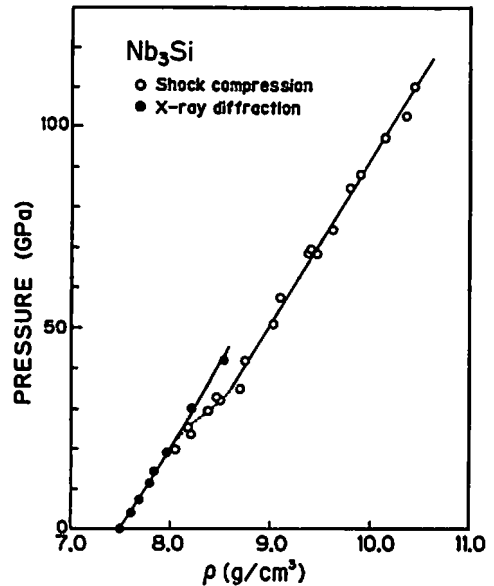


Fig. 7 Shock compression data for Nb_3Si . X-ray diffraction data are also plotted for comparison.

ここで、測定法に起因する問題点として、30GPa以上の圧力領域で得られたデータは高压相のP- ρ 曲線を表していない点を指摘しておく。Fig. 2で示される試料配置では最初に試料表面に到着した衝撃波が観測される。Fig. 7から30GPa以上の圧力領域では、試料中に二重衝撃波構造が、すなわち正方晶-A-15相の相転移波とA-15相の衝撃圧縮波が出現していると考えられる。観測された u_s は、従って、先行する相

転移波の速度であり、この値を用いてインピーダンスマッチング法によって求めたP-pデータはA-15型高压相の正しい値を示していない。本実験では、均一で大きな試料が得られないためFig. 3に示すような試料・反射鏡配置で衝撃波速度を測定した。高压相の正しい衝撃圧縮データを得るためには傾斜鏡法による自由表面速度の二重構造の測定などをすれば良いのであるが、この測定には大きな試料が必要であり、今後の課題である。

4. まとめ

正方晶Nb₃Siを出発物質として、超伝導体相の衝撃合成を試みた。回収試料の透磁率測定から超伝導転移温度15 Kを示す新たな相が見出され、転移温度からA-15型立方晶が合成されたと考えられる。銅を標準物質としてインピーダンスマッチング法により20~110GPaの領域で正方晶の圧縮データを測定した。得られた衝撃圧縮曲線は30GPa付近に体積減少を示

すが、これは正方晶からA-15型立方晶への構造相転移によるものと考えられる。

文 献

- 1) D. Dew-Hughes, *Cryogenics*, 435 (August, 1975)
- 2) 川村春樹, *応用物理*, 50, 547 (1981)
- 3) V. M. Pan, V. P. Aiekseevskii, A. G. Popov, Y. I. Belets, L. M. Yupko and V. V. Varosh, *JETP Letters* 21, 228 (1975)
- 4) S. Ohshima, N. Sone, T. Wakiyama, T. Goto and Y. Syono, *Solid State Commun.* 38, 923 (1981)
- 5) B. Olinger and L. R. Newkirk, *Solid State Commun.* 37, 613 (1981), G. R. Stewart, B. Olinger and L. R. Newkirk, *ibid*, 39, 5 (1981)
- 6) 青木勝敏, 角館洋三, 吉田正典, 田中克己, 藤原修三, 日下部正夫, 川村春樹, 第22回高压討論会講演要旨集, 56 (1981)

Shock Synthesis of Superconducting Nb₃Si

by K. AOKI, Y. KAKUDATE, M. YOSHIDA, K. TANAKA, S. FUJIWARA,
M. KUSAKABE* and H. KAWAMURA**

Tetragonal Nb₃Si was compressed under shock loading to synthesize an A-15 type superconducting phase. Permeability measurements of the recovered materials loaded to 56—80 GPa showed an appearance of a new superconducting phase having T_c = 15.5K, suggesting that the tetragonal phase transformed into the superconducting phase. The shock compression of tetragonal Nb₃Si was also measured by the impedance matching method in the pressure range 20—110 GPa. The volume reduction observed near 30GPa was probably attributed to the structural transition into the A-15 phase.

National Chemical Laboratory for Industry, Higashi 1—1, Tsukuba, Ibaraki 305.

(*Present Address, Midori Anzen Kogyo Co. Ltd. Inari 5—27—1, Soka, Saitama 340.

**National Research Institute for Metal, Sengen 1—2, Tsukuba, Ibaraki 305. Present Address, Himeji Institute of Technology, Shosya 2167, Himeji, Hyogo 671—22.)