

1990 No. 3

金材技研

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

「酸化物超電導体」特集

極低温での高温超電導体/Bi系のテープ線材
／酸化物超電導体データベース／ナトリウム
腐食／セラミックスの疲労／Ni合金の分析法

高磁界に強いビスマス系酸化物超電導線材

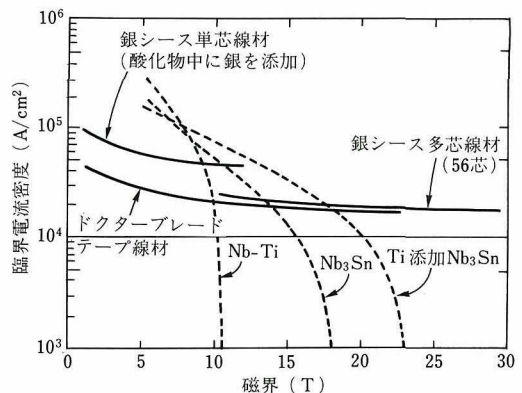
—— 実用化は液体ヘリウム温度が先か？ ——

当研究所が2年前に発見したビスマス系酸化物超電導体(Bi-Sr-Ca-Cu-O)は、超電導になる臨界温度(T_c)が約110Kであるので、安価な液体窒素(沸点77K)を冷媒に使用できる。したがって、高温超電導体として種々の技術分野への応用が期待されている。一方、ビスマス系酸化物超電導体を液体ヘリウム(沸点4.2K)で冷却すると、超電導状態を保つ臨界磁界(H_{c2})が従来の金属系超電導体に比べて格段に高くなることがわかり、高磁界発生用超電導マグネットの巻き線材として、にわかに注目されるようになった。

当研究所でも、液体窒素温度で使用可能な超電導線材の開発と並行して、液体ヘリウム温度において高磁界特性の優れているビスマス系酸化物超電導線材の開発を進めている。図は、銀シース法(超電導酸化物の粉末を銀のチューブに充填して伸線加工により細線とする)とドクターブレード法(次ページ参照)によって作製したビスマス系酸化物超電導線材の臨界電流密度(J_c)の、4.2Kにおける磁界特性を示したものである。なお、高磁界での J_c の測定は、東北大学のハイブリッドマグネットを使用して行われた。ビスマス系酸化物超電導線材は、磁界を高くしても J_c がほとんど低下せず、実用上必要とされている 10^4 A/cm^2 以上の J_c を、30T(テスラ)の磁界中においても保っている。図中点線で示したのは、現在超電導マグネ

ットに実用されている金属系の線材である。これらの線材の H_{c2} はせいぜい25~27Tで、発生磁界も20Tが限度であった。ビスマス系酸化物超電導線材の H_{c2} は100T以上であるので、核融合炉や電磁推進船に必要な20T以上の磁界を発生する超電導マグネットを実現することも可能となろう。

ビスマス系酸化物超電導体は、多芯線化や銀添加により安定性が優れていて接合が容易な線材が開発されており、また優れたテープ状線材も開発されていることから、従来不可能であった高磁界の発生に、4.2Kで実用されるのも間近いものと期待される。



4.2Kにおけるビスマス系酸化物($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$)超電導線材の磁界特性

ビスマス系酸化物超電導体のテープ化に成功

—— 超電導マグネットの巻き線材として有望 ——

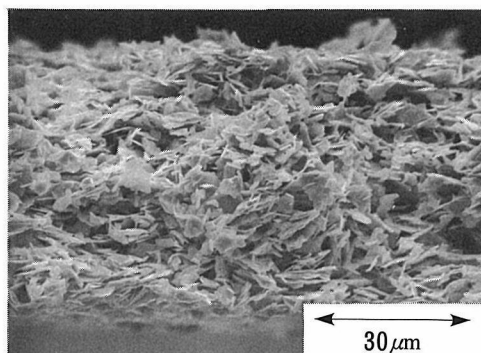
ビスマス系酸化物超電導体の線材化の研究を続けている当研究所は、前ページの図の中に示したように、4.2Kにおける高磁界中での臨界電流密度(J_c)が非常に大きい、テープ状の線材を作製するのに成功した。

この技術は、民間企業との共同研究で開発したもので、セラミックスの成形加工に用いられているドクターブレード法を利用している。まず、通常の粉末焼結法によりビスマス系酸化物超電導体を作り、これを粉碎した後バインダーの有機物を加えてペースト状のスラリーとする。このスラリーを、図に示したようにドクターブレードと呼ばれるエッジとキャリアシートの隙間からキャリアシートの上に連続的に押出して乾燥し、薄いテープとした後このテープを銀テープに乗せて熱処理する。優れた特性を持つ超電導テープ線材を得るためにはこの熱処理が非常に重要で、まず500℃前後の温度に数時間加熱して酸化物テープ中に含まれている有機物を分解させて除いた後、880～890℃に加熱して酸化物を部分熔融し、下地の銀テープに付着させる。

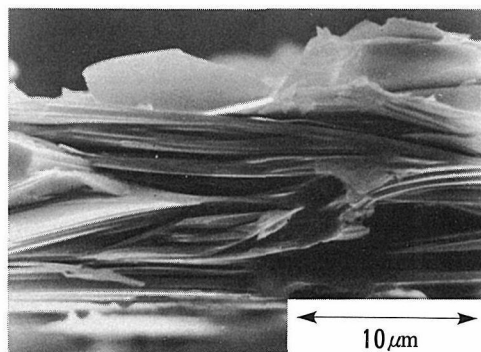
熱処理温度が870℃と880℃の場合のテープ断面を写真で示したが、(a)の870℃では各結晶粒の向きはバラバラで、酸化物全体の密度も低い。これに対して、(b)の880℃では薄い板状の結晶がテープ面にはほぼ平行に配列した組織となっており、密度も格段に大きくなっている。880℃以上で熱処理したものでは酸化物が部分熔融しており、酸化物組織の配向により4.2Kにおける J_c が部分熔融前のもの

のに比べて大幅に向上するのみでなく、酸化物テープと銀テープの密着性が向上して安定性も改善される。従来、こうした配向組織は冷間加工と熱処理を組み合わせなければ得られなかったが、今回開発した方法では熱処理だけで、超電導特性の優れた配向組織が得られる。

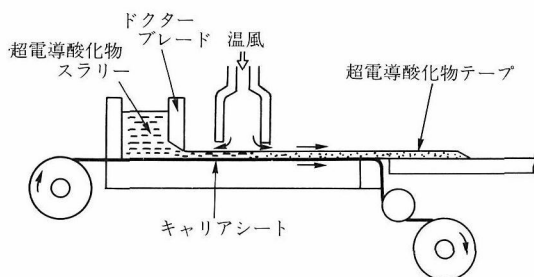
前ページで述べたように、既存の金属系実用超電導線材は20T以上の高磁界において J_c が極端に低下する欠点があるが、今回得られた厚さ10～20 μm のビスマス系酸化物超電導テープは、4.2Kでは H_{c2} が極めて高く、23Tの磁界中에서도 $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の J_c を保っているので、20T以上の高磁界を発生する超電導マグネットの巻き線材として非常に有望である。現在、熱処理条件の最適化により更に特性の向上を図るとともに、機械的性質など実用化に際して問題となる諸特性を検討している。



(a) 870℃, 5時間



(b) 880℃, 5時間



ドクターブレード法説明図

ビスマス系酸化物超電導テープ線材の断面写真

酸化物超電導体の能率的な探索に向けて

—— 着々と進むデータベース化 ——

超電導になる臨界温度が30 Kを超えるランタン系酸化物高温超電導体が、昭和61年にIBMチューリッヒ研究所のBednorzとMüllerの両博士によって発見されて以来、まだ4年にしかならない。しかし、この間にイットリウム系、ビスマス系、およびタリウム系の各酸化物超電導体が相次いで発見され、臨界温度も当面の目標であった液体窒素温度の77 Kをはるかに超えて、100 K以上にまでなっている。この分野の研究はこのように急速に進み、発表される論文数も飛躍的に増大しているので、研究者自身が図書館に出向いて必要と思われる論文のすべてを選び出し、そこに記載されている膨大なデータにいちいち目を通すことは、もはや不可能になっている。したがって、酸化物超電導体の研究を能率的に進めるために、関連する情報のデータベース化が急がれている。

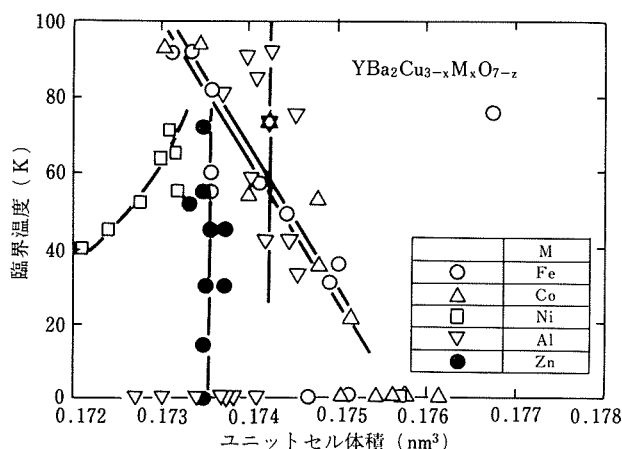
昭和63年度に発足した科学技術庁の超電導材料研究マルチコアプロジェクトでデータベースコアを担当している当研究所は、科学技術振興調整費研究で1年間の調査を行った後、平成元年度から「新超電導材料開発のためのデータベースの構築」に関する研究をスタートさせた。そのねらいは、(1)超電導特性およびこれに関連する物性データの標準化、(2)代表的な物質の共通試料を作製して重要項目に欠落のない基幹データの収集、(3)データベース作成のためのメタデータ（データベースの構造すなわち集められているデータの種類、名称、性質など）の完成、および(4)データベース入出力システムと利用技術の確立で、当研究所が中心となった委員会（9大学、9民間企業、5国立研究機関が参加。委員長は青木亮三・大阪大学教授）で進められている。

研究はまだスタートしたばかりであるが、当研究所が分担している「メタデータの完成」について、簡単な例で説明する。データベースからイットリウム系酸化物超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-z}$ （ただし、 $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Zn}$ ）の臨界温度とユニットセル体積

の関係を調べる場合を考える。それには、データベースから該当する物質を検索し、その格子定数からユニットセルの体積を計算して作図する必要がある。したがって、データベースには構成元素名とその組成、格子定数、臨界温度などの情報が入っていなければならないことになる。当研究所で現在までに作成したメタデータを使って作られたデータベースから、前記の関係を調べた結果は図のようになる。

高温超電導の発生メカニズムはまだ確立されていないので、データベースにどのようなデータを集めるかも重要な研究課題である。上述の例では格子定数として室温の値を使用しているが、臨界温度直上の格子定数の値が必要であるというのであれば、少なくともそのような値を論理的に導ける情報がデータベースに含まれていなければならない。こうしたことから、メタデータは修正が簡単にできる構造に作ってあって、完成に向けて絶えず改良を加えている。

なお、これらのデータを集めるために整理した約3,500件の文献は、当研究所内の端末機でアクセス可能な文献データベースとして所員に開放されており、酸化物超電導体の研究に活用されている。



データベースから求めた臨界温度とユニットセル体積の関係

ナトリウム腐食に影響大きい 鉄鋼中の窒素

液体ナトリウムを冷却材とする装置（たとえば高速増殖炉や太陽熱利用システム）の構造材料としては、オーステナイトステンレス鋼が適していると考えられている。このような液体ナトリウムと接するステンレス鋼の腐食挙動には、ステンレス鋼中の固溶窒素が大きく影響することが、当研究所の実験で明らかになった。

窒素の含有量を変えたステンレス鋼を流動ナトリウム中に長時間浸漬すると、チタンのような窒化物を生成しやすい金属がステンレス鋼に

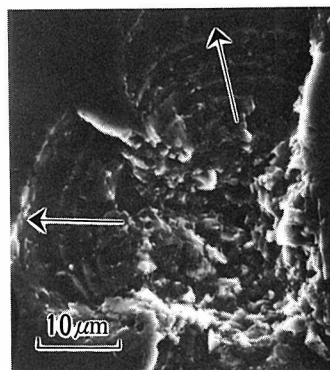
含まれていない場合には、固溶窒素が約 0.005 %以上であると腐食が著しく加速され、窒素を含まないものに比べて腐食減量が約 2 倍にもなる場合がある。また、ステンレス鋼中の固溶窒素は、液体ナトリウムを経て雰囲気ガスのアルゴン中に移っていることもわかった。

固溶窒素の増大によりナトリウム腐食が加速される理由は、ステンレス鋼中の固溶窒素の粒子への拡散が非常に速く、また、液体ナトリウム中の窒素の活量が非常に小さくて窒素がナトリウム中に急速に溶出し、ステンレス鋼の表面エネルギーが低下するためと考えられる。

セラミックスの疲労破面にも縞模様を発見

塑性変形を起こしやすい金属に特有な現象として、疲労破面にストライエーションと呼ばれる縞模様が現れることがある。ところが、脆くてほとんど塑性変形しないセラミックスでも、疲労破面に金属疲労の場合に似た縞模様が現れることがある。

写真は、常圧焼結炭化ケイ素に硬さ試験機でダイヤモンド圧子を繰返し押付けたときに、疲労破面に現れたストライエーションである。セラミックスのストライエーションは、局部的圧縮応力の繰返しで粒内破壊が起こった場合に現れている。当研究所では、金属の場合とは異なるストライエーションの生成機構の解明を通して、セラミックスの疲労損傷の本質に迫ろうとしている。



セラミックス疲労破面の
ストライエーション
(矢印はき裂の伝ば方向)

研究開発中のニッケル基耐熱合金の 分析に朗報

蛍光X線分析は、合金中の多数の元素を同時に定量することができるので、極めて迅速に分析できる利点がある。しかし、組成が極めて均一な標準試料を比較の基準として必要とするので、含有する合金元素の種類や量に変動が大きい研究開発段階の合金の分析においては、標準試料が市販されていないのが難点である。

当研究所では、高融点金属を含む10種類の合金元素(Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Zr, Nb, Mo, W)をニッケルにそれぞれ約1～10%加えて、ニッ

ケル基耐熱合金の分析に使用する標準試料を作製するのに成功した。成功の理由は、高融点のモリブデンやタングステンをニッケルとの母合金の形で加えて真空アーク溶解したことで、これにより標準試料に要求される極めて均一な組成のものが得られた。

この標準試料を1つだけ用意してその組織を正確に決定しておけば、理論的に補正值を計算するパソコン・ソフトで蛍光X線の測定データを処理する(ファンダメンタル・パラメータ法)ことにより、各種ニッケル基耐熱合金中の前記10元素をただちに正確に分析することが可能である。

当研究所主催で燃焼合成の日米ワークショップ

第1回の「燃焼合成に関する日米ワークショップ」が、日米両国とソ連とから合計約50名の研究者が参加して、去る1月11日と12日の両日、つくば市の研究交流センターで開催された。このワークショップは、日米双方の燃焼合成法研究の最新の情報を交換するために当研究所が開催したもので、この分野の国際的な会議としては我が国で初めてのものである。

ワークショップは、当研究所の新居所長の挨拶と燃焼合成法の創始者であるソ連科学アカデ

ミーのメルジャノフ博士の記念講演で始まり、新材料創成のための先端技術である燃焼合成法に関する研究成果の発表と討論が行われた。日本側の発表はチタン-アルミニウム金属間化合物の燃焼合成に関する研究(4件)と傾斜機能材料の燃焼合成に関する研究(4件)がおもなものであった。アメリカ側の発表はセラミックスに関する研究がほとんどで、日米の研究対象が極端に異なっているのが印象的であった。

研究発表の場以外でも活発な情報の交換が行われ、燃焼合成法の研究の発展のために、今後とも日米双方が協力していくことが確認された。

4月の研究発表(国内分)

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者(所属)
日本金属学会 (東京:東工大)	4.3~4.5	1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ の合成と物性	山田 裕(物性)ほか
		2. $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 酸化物超電導体の圧力効果	山田 裕(物性)ほか
		3. クラスター変分法によるNi基耐熱合金の γ/γ' 平衡の解析	榎本正人(物性)ほか
		4. 分子動力学法による粒界のアモルファス化のシミュレーション	楠 克之(物性)ほか
		5. Cu-Zn-Al 形状記憶合金の相境界面の移動速度	梶原節夫(機能)
		6. Fe-Ni-Co-Ti 形状記憶合金における相境界面と逆変態転位	菊池武丕児(機能)ほか
		7. Fe-Ni-Co-Al-C 合金における逆変態挙動と転位構造(II)	大塚秀幸(機能)ほか
		8. Ti-TiN 傾斜機能膜の組成の温度依存性	池野 進(機能)ほか
		9. SiC/Ti 合金複合材料の加熱による繊維強度の変化	今井義雄(機能)ほか
		10. TiC 皮膜の熱的安定性	篠原嘉一(機能)ほか

学・協会名	開催期間	発 表 題 目	発表者(所属)
日本金属学会 (東京：東工大)	4. 3 ~ 4. 5	11. 焼入れした β 型チタン合金の透過電顕組織	貝沼紀夫(力学)ほか
		12. 六方晶金属間化合物 VSi_2 , CrSi_2 単結晶の弾性定数	中村森彦(力学)
		13. Ti系化合物の静疲労及び繰返し疲労特性	堀部 進(力学)ほか
		14. セラミックスの疲労損傷メカニズム	堀部 進(力学)ほか
		15. 酸化マグネシウムのインデンテーション疲労	高倉英樹(力学)ほか
		16. AESによる表面分析の定量精度	吉原一紘(表面)ほか
		17. Cu-Ti系薄膜における速い拡散	吉武道子(表面)ほか
		18. Ar イオンビーム照射による Bi 系超電導酸化物薄膜の熱スパイクと損傷効果	斎藤一男(表面)ほか
		19. N イオン注入した金属間化合物 TiAl の曲げ強さ	松島忠久(表面)ほか
		20. Ar イオン注入による Bi 系超電導酸化物薄膜の構造変化と時効特性	貝瀬正次(表面)ほか
		21. 銅のクリープ中の微視的変形に及ぼす粒界すべりの影響	江頭 満(損傷)ほか
		22. ドクターブレード法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1-\text{Cu}_2\text{O}_x$ 超電導テープの作製と高磁界特性	戸叶一正(第1)ほか
		23. 照射下クリープのシミュレーションー遷移過程と初期過程	永川城正(第2)
		24. モリブデン単結晶のろう付け継手の高温焼鈍劣化	平岡 裕(第2)ほか
		25. タングステン単結晶の延性ー脆性遷移特性	平岡 裕(第2)ほか
		26. 静滴法におけるデータ処理	檀 武弘(第4)ほか
		27. 遠心噴霧金属粉末の凝固組織	原田幸明(第4)ほか
		28. 昇温脱離法による水酸アパタイト粉キャラクタリゼーション	目 義雄(第4)ほか
		29. 鉄超微粉の表面状態に及ぼす水の影響	打越哲郎(第4)ほか

学・協会名	開催期間	発 表 題 目	発表者(所属)
日本鉄鋼協会 (東京:東工大)	4.3～4.5	1. 低比重 Ni 基単結晶超合金の設計 2. α - α_2 型耐熱 Ti 合金の設計 3. 9%Cr ニッケル基粒子分散強化超合金の組織とクリープ特性 4. コールドクルーシブル内の金属球に働く浮揚力の測定 5. CaO るつばによる TiAl の高周波溶解 6. 2.25Cr-1 Mo 鋼の水素侵食に及ぼすオーステナイト結晶粒度の影響 7. グロー放電質量分析法による金属 La, Pr, Nd, Gd 及び Tb 中の希土類元素の分析 8. 国際共同高温低サイクル疲労ラウンドロビンテスト 9. Cr-Mo-V 鋼の高温強度特性改善のための窒化を利用した表面層細粒化処理 10. レプリカ法によるクリープキャビティの定量的計測における誤差因子解析と評価方法の検討 11. フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度特性 12. NCF800H 合金のクリープき裂成長挙動と破壊機構との関連 13. 変形と破壊におけるフラクタル 14. Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 溶体化処理材の衝撃特性 15. チタン合金の液体ヘリウム温度における電気・磁氣的性質 16. TiAl/Ti ₃ Al 二相化合物の結晶粒形態 17. 高温金属材料の変形挙動のコンピュータシミュレーション 18. クリープ特性評価法に関する VAMAS ラウンドロビン	原田広史(設計)ほか 小野寺秀博(設計)ほか 川崎要造(設計)ほか 桜谷和之(反応)ほか 三井達郎(組織)ほか 中島宏興(計測)ほか 広瀬文雄(計測)ほか 小林一夫(損傷)ほか 京野純郎(損傷)ほか 田中秀雄(環境)ほか 木村一弘(環境)ほか 田淵正明(環境)ほか 石川圭介(第1)ほか 長井 寿(第1)ほか 梅澤 修(第1)ほか 信木 稔(第3)ほか 武内朋之(第5)ほか 門馬義雄(第5)ほか

金属材料技術研究所科学技術週間行事のお知らせ

(1) 研究所一般公開(本所・筑波支所)

当研究所が行っている各種先端的研究活動の成果の一端を、パネルと実物試料の展示により詳しく紹介します。また、おもな研究設備と施設も公開します。なお、本所においては科学技術映画を上映し、来訪者からの技術相談に応じるための相談コーナーも開設します。

本所(中目黒) 4月16日(月) 13時～17時
筑波支所 4月19日(木) 10時～16時

(2) 「SCIENCE NOW '90」への出展

当研究所が特に力を入れている新材料の開発と材料信頼性の確立に関する研究を中心に、おもな研究成果をパネルと実物試料で展示し、当研究所が目指す今後の方向とともに、わかりやすく紹介します。

場所：東京国際見本市会場(晴海)

期間：4月9日(月)～4月12日(木)

時間：10時～16時30分

◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出願日	出願番号	発 明 者 名
大型 CaSi_2 単結晶の製造方法	1. 12. 12	01-320520	平野敏幸
微粒子コロイドと磁性流体	1. 12. 18	01-325909	中谷 功, 小澤 清, 古林孝夫, 花岡博明
微粒子コロイド及び磁性流体の製造装置	1. 12. 18	01-325910	中谷 功, 土方政行, 高橋 務
γ' 析出強化型 Ni 基超合金設計支援装置	1. 12. 21	01-329478	山崎道夫, 原田広史, 山縣敏博, 楠 克之, 大野勝美, 横川忠晴
酸化物超電導線材とその製造方法	1. 12. 21	01-329479	関根 久, 井上 廉, 前田 弘

◆短 信◆

●人事異動

平成2年1月31日

辞職 吉松史朗(反応制御研究部長)

平成2年2月1日

併任 反応制御研究部長 新居和嘉(所長)

●外国人研究員の受入れ

氏 名 Maria Stojanova Nikolova
(ブルガリア国籍)
所 属 リトアニア共和国アカデミー 化学・工業科学研究所
テーマ 金属物理・化学, 表面化学, 材料信頼性に関する研究
期 間 平成2年1月30日～平成2年2月28日
氏 名 Bernard Le Neindre

所 属 フランス 材料・高压技術研究所
テーマ 特殊な粉体の創製とその性質の解明に関する研究
期 間 平成2年2月1日～平成2年3月31日
氏 名 Robert N. Schelton
所 属 アメリカ カリフォルニア大学
テーマ 酸化物超電導の物性に関する研究
期 間 平成2年2月8日～平成2年3月2日

●海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
山崎道夫 } 原田広史 }	材料設計研究部	2. 2. 12～2. 2. 18	イギリス	国際共同研究の研究実施計画作成及び研究設備経費等の検討
梅澤 修	第1研究グループ	2. 2. 17～2. 2. 24	アメリカ	アメリカ金属学会

通巻 第375号

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12
TEL(03)719-2271, FAX(03)792-3337

平成2年3月発行

編集兼発行人 漆 原 英 二
印 刷 株式会社 三 興 印 刷