

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1989 No.10

ニュース

高Tc単相化、気相鉛導入法と交互スパッタ法
 ／硫黄を閉込めてコーティング層の剝離を防ぐ
 ／溶射プロセスの解明に有力な計測装置

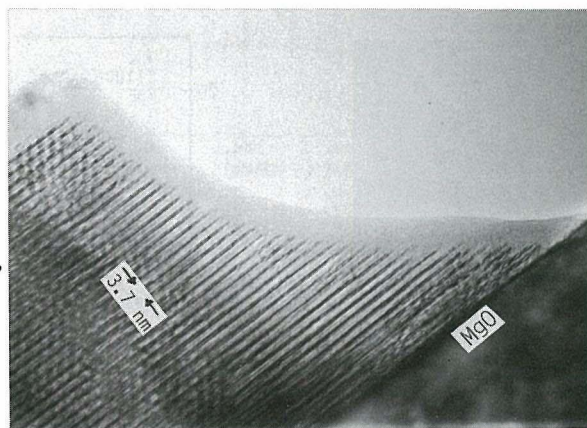
ビスマス系酸化物超電導体薄膜の単相化 —— 2つの方法で明るい見通し ——

当研究所が昨年発見したビスマス系酸化物超電導体は、Bi原子が2段に重なったBi二重層と、それにはさまれたSrO/CuO/(CaO/CuO) $_n$ /SrO層とからなるユニットが、何段も層状に積重なっている。そして、(CaO/CuO)層の数 n が $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2$ と増加すると、超電導を示す臨界温度Tcが7 K $\rightarrow$ 80 K $\rightarrow$ 107 Kと上昇する。ところが(CaO/CuO)層の数 n が変わっても結晶構造の安定性はあまり変わらないので、 n の値が異なったユニットの混ざったものができやすい。したがって、 $n=2$ の高Tc相だけのものを作るのは非常に難しい。

ビスマス系酸化物超電導体薄膜の研究を進めている当研究所は、高Tc相単相化の達成に2つの方法で明るい見通しを得た。その1つは、鉛を気相から加えて単相化するものである。各原子が不規則に並んだ非晶質の薄膜をスパッタ法で作リ、この薄膜を鉛の蒸気圧を制御した雰囲気中で熱処理する。そうすると、約3時間ではば高Tc相だけの薄膜になる。この方法によれば、原料粉末に鉛を加えて焼結したものを熱処理する方法に比べて、1/20～1/100の短時間の熱処理で単相化できる。

もう1つの方法は、予熱した基板上に金属ビスマスのターゲットとビスマスを含まない酸化物のターゲットとから交互にスパッタして、層数 n を直接制御するものである。酸化物ターゲットの組成とそのスパッタ時間を選定することにより、 n

を0～4の任意の値に制御することができる。写真¹は、この方法で作った蒸着したままの状態での積層薄膜断面の高分解能電子顕微鏡像の一例で、Bi二重層(黒い線)が $n=2$ の高Tc相に相当する間隔3.7nmでMgO基板に平行に並んでいる。 $n=3$ および4のものの臨界温度はまだ決定する段階に至っていないが、この方法で得られた積層膜は蒸着したままの状態の高Tcの単相超電導体になるのみでなく、表面が平滑で不純物の析出がないなどの優れた性質がある。こうしたことから、交互スパッタ法はビスマス系酸化物超電導体薄膜の製造法として、最も将来性があるものと思われる。



交互スパッタ法で蒸着したままの状態での積層薄膜の断面(1nmは100万分の1mm)

セラミックス・コーティング層の剥離を防ぐ

—— 希土類金属で硫黄を閉込めて ——

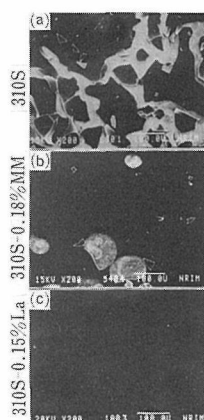
近年は金属材料の使用条件も過酷化・多様化しており、金属材料単独では要求を十分に満たすことができない場合が多い。そこで、金属の表面にセラミックスをコーティングして、耐食性や耐摩耗性を向上する試みがなされている。このセラミックス・コーティングで一番の問題は、高温で使用する時**写真の(a)**で示したように、コーティング層が剥離しやすいことである。金属表面の研究を行っている当研究所は、コーティング技術を開発する上で重要な参考になる剥離の原因の1つが、硫黄の表面濃縮にあることを突き止めた。

図の曲線(a)は、SUS310Sステンレス鋼を1100 K(827℃)に加熱したときに、材料内部の硫黄が表面に集まってくる様子をオージェ電子分光で調べた結果である。この材料は硫黄を数十ppmしか含んでいないものであるが、最表面層では硫黄の濃度が20%にもなる。このことから、セラミックスをコーティングした材料を高温で使用するとコーティング層が剥離しやすいのは、材料内部の硫黄が金属とコーティング層との間に濃縮してくるためと考えることができる。この考え方が正しいとすると、金属表面の硫黄濃度が高くならないようにすれば、コーティング層は剥離しにくくなる。その1つの方法は硫黄含有量が非常に低い材料を使用することで、その効果も確認されている。もう1つの方法は、材料内部に含まれている硫黄

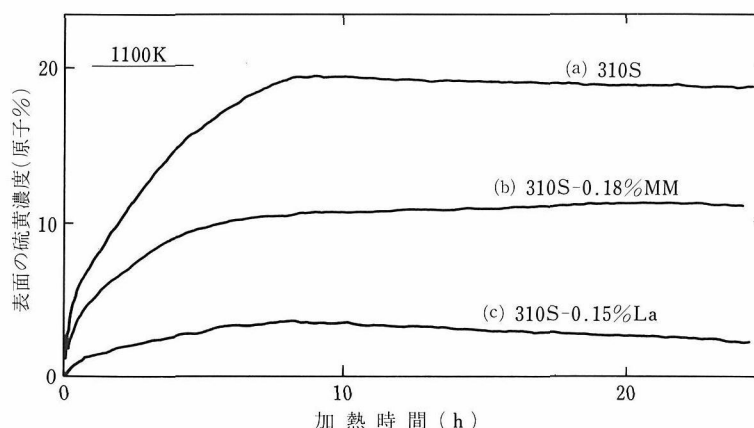
をその場所に閉込めて、表面に集まってこないようにすることである。

当研究所では、セリウムやランタン、あるいはセリウム70%とランタン30%の合金であるミッシュメタルなどの希土類金属を、金属材料中に少量加える方法を考えた。こうすると、希土類金属により硫黄は希土類金属硫化物の小さな粒子に変えられ、材料の内部に閉込められてしまう。図の曲線(c)は、曲線(a)と同じSUS310Sステンレス鋼にランタン(La)を加えたものを加熱したときの硫黄の挙動である。希土類金属を加えていない曲線(a)の場合に比べて、表面への硫黄の濃縮の程度が非常に小さくなっている。ランタンを加えた材料にコーティングしたものを加熱したのが写真の(c)で、コーティング層は全く剥離しない。

図の曲線(b)は、希土類金属としてミッシュメタル(MM)を加えたものである。この場合のSUS310Sステンレス鋼はほかの2つのものよりも硫黄含有量が高いものであったので、希土類金属による硫黄の閉込め作用が充分ではなく、表面の硫黄濃度が若干高くなっている。その結果、写真の(b)に示したようにコーティング層の剥離は完全には防がれていないが、写真の(a)に比べるとその程度は大幅に小さくなっており、希土類金属による硫黄の閉込めがコーティング層の剥離の防止に有効であることは明らかである。



1100Kに加熱したときのアルミナ・コーティング層の剥離
(白い部分は剥離したところ)



硫黄の表面濃縮の希土類金属による抑制

溶射プロセスの確実な制御に向けて

—— 飛行粒子の速度と温度の計測装置を開発 ——

アーク放電で作った高速で高温のプラズマ・ジェットの中に原料粉末を吹込み、熔融状態になった高速の粒子を素材に吹付けるプラズマ溶射は、素材の表面に金属、酸化物、炭化物などのいろいろな種類の皮膜を比較的容易に形成できるので、各方面で応用が進められている。ところが、アーク放電の状態は放電電極の損耗などによって操業中に徐々に変化するので、所望の特性の皮膜を付けた物品を大量に生産する場合などには、溶射粒子の速度や温度を直接測定し、それらを確実に制御することが必要になる。

しかしながら、溶射粒子の速度は毎秒 100 m 程度、温度も 3000 K (2727℃) 前後と非常に高いのでそれらの適当な測定法がなく、したがってそれらと皮膜特性の関係も明らかではないのが現状である。そこで、当研究所は溶射粒子の速度と温度を測定する光学的なモニタを開発した。

物体を高温にすると光を出す、その色は温度を上げていくと赤→黄→青と変化し、高温ほど光の波長が短くなる。溶射粒子も光を出しているので、その波長を測定すれば粒子表面の温度がわかる。一方、光を出しながら高速で飛んでいる粒子を平行スリットを通して観測すると、光の強さが周期的に変化する。この変動周期を測定すれば粒子の速度がわかる。勿論、実際の溶射では粒子が 1 個だけで飛ぶことはなく、常に多数の粒子が一緒に飛んでいる。このような場合でも観測結果を数学的に処理して、多数の粒子の平均値という形

で速度を求めることができる。図 1 に示したように、この溶射粒子モニタは平行スリットの前を飛んでいく粒子が出す光を、平行スリットの後の凸レンズで光ファイバに集める。そして、光ファイバで送られてくる光をハーフミラーで 2 つに分け、その一方から光電子増倍管で変動周期を求めて速度を算出し、他方からは分光器でスペクトルを調べて温度を算出するようになっている。

図 2 は、いろいろな粒径のモリブデン粉末を大気中で溶射し、粒子の速度と温度が溶射距離によってどのように変化するかを、このモニタで測定した例である。原料粉末の粒径を変化させると、溶射粒子の速度や温度の分布が大きな影響を受けることがわかる。従来、原料粉末の粒径が小さいと皮膜が緻密になるとか、残留応力が大きくなるなどと経験的にいわれていたが、このデータは皮膜特性変化の原因が粒径の相違自体によるものなのか、あるいは速度や温度が変化した結果なのかを十分に検討する必要があることを示している。

こうした溶射プロセスの科学的な解明とその制御に、今後このモニタが大いに活用されるものと期待される。

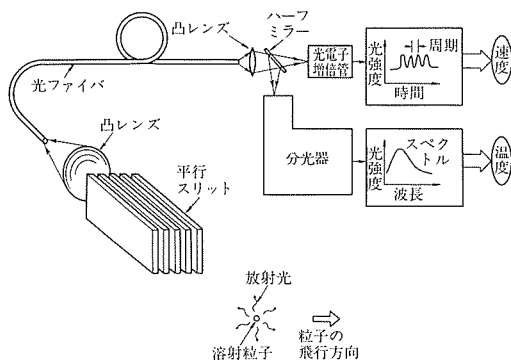


図 1 当研究所が開発した溶射粒子モニタ

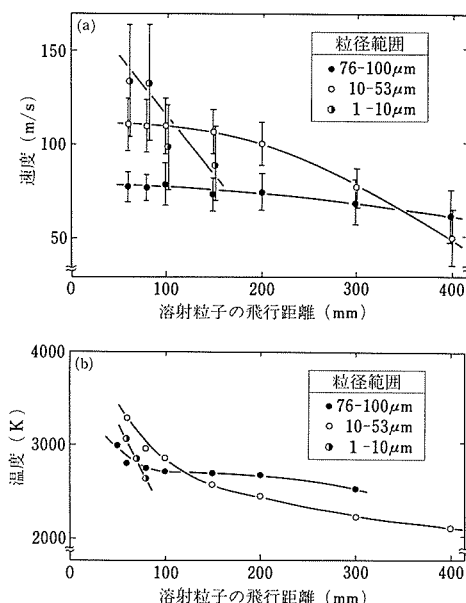


図 2 溶射したモリブデン粒子の測定例

平成元年度金属材料技術研究所研究発表会のご案内

金属材料技術研究所では、研究活動をより広く御理解していただくために、毎年研究発表会を開催しております。本年度は、「未来技術を支える新構造材料」を主題として、新しい視点より研究しております各種の重要な構造材料に関する研究成果を、下記の題目について発表いたします。皆様方の御来聴をいただきたく、重ねて御案内申し上げます。(聴講自由、講演要旨は前号に掲載)

日時：平成元年11月9日(木) 13:15～17:00

会場：金属材料技術研究所 大会議室 東京都目黒区中目黒2-3-12 電話 03-719-2271(代)

(東急東横線・地下鉄日比谷線 中目黒駅下車徒歩10分、JR山手線 恵比寿駅下車徒歩15分)
(東急バス(渋谷⇄大井町④系統) 東京共済病院前下車徒歩3分)

◇ プ ロ グ ラ ム ◇

13:15～13:25 あいさつ

所 長 新 居 和 嘉

＝ 未来技術を支える新構造材料 ＝

13:25～15:30 (座長 損傷機構研究部長 西 島 敏)

1. 高比強度強靱材料の現状と展望

力学特性研究部長 河 部 義 邦

2. 極低温における材料の変形と破壊 ―クライオメカニックスの基盤技術―

第1研究グループ第6サブグループリーダー

石 川 圭 介

3. 表面析出現象を利用した新構造材料の開発

表面界面制御研究部第1研究室長

吉 原 一 紘

15:30～15:40 休 憩

15:40～17:00 (座長 第2研究グループ総合研究官 白 石 春 樹)

4. 化合物材料の力学特性

力学特性研究部第3研究室長

中 村 森 彦

5. 低放射化構造材料

第2研究グループ第3サブグループリーダー

野 田 哲 二

11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)
材料評価に関する国際会議(神戸:国際会議場)	11.20～11.23	1. Fretting Fatigue of High Strength Steels in Seawater	中澤興三(力学)ほか
日本材料学会(京都:日本材料学会)	11.20～11.21	1. 溶接構造物の設計疲労き裂伝ば曲線―引張残留応力の効果を反映―	太田昭彦(環境)ほか
学振耐熱金属材料第123委員会(東京:学士会館)	11.28～11.29	1. クリープ破断寿命予測計算を用いた単結晶超合金の設計 2. 一方向凝固超耐熱合金の高温特性に及ぼす γ' , C, B量の影響	原田広史(設計)ほか 山縣敏博(設計)ほか
SAMPE先端材料技術国際会議(千葉:幕張メッセ)	11.28～12.1	1. Effects of Beta Grain Size on Strength, Ductility and Toughness of the Beta-Type Titanium Alloys 2. Fatigue Fracture Mechanism for SiC Whiskers and SiC Particles Reinforced Composites 3. Requirement of Materials with Low Induced Radioactivity 4. Variation of Lattice Spacing in TiAl Phase with Addition of Third Elements 5. Gas Desorption and Oxidation of Fe Ultrafine Powders	宗木政一(力学)ほか 増田千利(計測)ほか 野田哲二(第2)ほか 橋本健紀(第3)ほか 打越哲郎(第4)ほか

〔特許紹介〕

高真空容器用材料及びその製造方法

発明者 吉原一紘 新居和嘉
公 告 昭和62年4月30日 昭62-039234号
特 許 昭和63年2月25日 第1425869号

本発明は、ニッケル6～26%、クロム16～26%、残部を鉄からなるオーステナイト系ステンレス鋼成分に、窒素0.1～0.3%、ホウ素0.005～0.02%及びセリウム0.001～0.1%を含有させた合金の表面

に窒化ボロンを加熱折出させることを特徴とする高真空容器用材料の製造法に関する。

本発明の合金を用いた真空容器は、窒化ボロンが気体の付着に対して不活性なため、容器内面に付着した気体を脱離するために容器を加熱する必要がない。このため短時間で高真空に達し得られ、しかも使用中に窒化ボロン皮膜が破損しても外部からの加熱だけで再び該皮膜を折出させることによって補修し得られる等、優れた効果が得られる。

繊維分散型Nb₃Sn超電導線材の製造法

発明者 太刀川恭治 戸叶一正 吉田勇二
公 告 昭和62年12月26日 昭62-062406号
特 許 昭和63年8月25日 第1454349号

本発明は、10～60原子%のニオブを含む銅－ニオブ合金基体と2～90原子%のチタンを含むニオブ－チタン合金基体との複合体を作製し、これを線、テープまたは、管に加工した後、錫を被覆するか、あるいは複合体にさらに錫基体を複合して

複合体を作製して線、テープまたは管に加工した後400～900℃で拡散熱処理を行いNb₃Sn化合物極細繊維を生成させる方法に関する。

本発明によれば、複合体の加工が著しく容易となるため、中間焼鈍を省いて細線への加工が可能となり製造コストが軽減されるほか、線材の超電導特性がさらに向上するため、各種超電導利用機器の性能向上、小型化、さらに広い範囲への利用の道を開くことができる。

V₃Ga拡散線材の製造法

発明者 太刀川恭治 竹内孝夫 飯嶋安男
公 告 昭和63年2月29日 昭63-009582号
特 許 昭和63年9月28日 第1458294号

本発明は、バナジウムまたはバナジウム合金のテープまたは線の表面にガリウム膜を付着させ、予備熱処理を行って下地表面にV-Ga系化合物層を生成させ、次いで銅あるいは銀鍍金を施した後、1次熱処理、2次熱処理を行いV₃Ga拡散線材を

製造する方法に関する。

本発明によれば、T_c、H_{c2}が高く且つ厚いV₃Gaを有し、強磁界でのI_c特性の優れた超電導線材が得られるので、発生磁界が18T以上の強磁界超電導マグネットの製作が容易になる。また本発明は熱処理工程に関するものなので、従来確立された表面拡散法の工程がそのまま適用できるため、在来の設備のままで直ちに強磁界特性の優れたV₃Ga超電導線材を製造することができる。

〔特許出願速報〕

出願日	出願番号	発 明 の 名 称	出願日	出願番号	発 明 の 名 称
1. 6. 20	01-155897	磁気記録媒体	1. 7. 17	01-182609	金属硫化物の製造方法
1. 7. 13	01-179079	イットリア粒子分散型γ'相析出強化ニッケル基耐熱合金			

斎藤科学技術庁長官 当研究所を視察

斎藤科学技術庁長官は平成元年8月24日、当研究所を視察された。



新居所長（左端）の説明を受ける斎藤
科学技術庁長官（左から二人目）

◆短 信◆

●受 賞

International Cryogenic Materials
Conference 最優秀論文賞

第2研究グループ 平賀啓二郎

第1研究グループ 石川 圭介

「Manganese-Modification of Gamma'-
Strengthened Iron-Base Superalloys for
Cryogenic Applications」

●外国人研究員の受入れ

氏 名 Robert J. Weggel

所 属 アメリカ マサチューセッツ工科大学

テーマ プラズマスペクトロスコピーにおける
高感度測光法の可能性に関する研究

期 間 平成元年8月21日～9月6日

氏 名 Mathias J. Leupold

所 属 アメリカ マサチューセッツ工科大学

テーマ プラズマスペクトロスコピーにおける
高感度測光法の可能性に関する研究

期 間 平成元年8月21日～9月11日

●海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
目 義雄	第4研究グループ	1.8.26～1.9.5	ユーゴスラビア	第7回焼結国際会議
小玉 俊明	環境性能研究部	1.8.27～1.9.1	タイ	第2回日・アセアン科学技術協力プロジェクト責任者会議
太田 昭彦	環境性能研究部	1.8.31～1.9.10	フィンランド	1989年国際溶接学会年次大会
黒田 聖治	組織制御研究部	1.9.1～2.8.31	イギリス	再処理装置溶接部の耐食皮膜形成に関する研究
西島 敏	損傷機構研究部	1.9.2～1.9.10	ソビエト	コデータ材料データベース運営作業部会
山縣 敏博	材料設計研究部	1.9.2～1.9.16	ブラジル	日伯科学技術協力協定による研究協力

通巻 第370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

平成元年10月発行

編集兼発行人

漆 原 英 二

印

刷

株式会社

三

興

印

刷