

NO. 2

金材技研

1988

科学技術庁

ニュース

金属材料技術研究所

超電導遷移終了温度 105 K を達成 !

——希土類を含まない高温超電導物質を発見——

当研究所では、このたびビスマス(Bi)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、銅(Cu)、および酸素(O)からなる新しい高温酸化物超電導物質を発見した。この新超電導物質は、世界で初めて超電導遷移終了温度(T_c)が100 Kを超えたという点で特筆に値する新発見である。さらに、イットリウム(Y)やランタン(La)など資源的に問題がある希土類元素を含まず、国内生産量が多いビスマスなど比較的安価で入手容易な元素のみからなっていることも注目される。

この新物質の電気抵抗の温度変化は図に示したごとくで、120 K 付近から電気抵抗が減少し始め、107 K まで急速に電気抵抗が落ちた後、75 K で電気抵抗が完全にゼロになる。このような2段の変化は、この新物質が単一相ではなく、 T_c が105 K (外挿値)のものと T_c が75 Kのものの、2種類の超電導相が共存しているためである。また、液体窒素温度77 Kでの永久磁石による浮上実験にも成功し、超電導物質に特有なマイスナー効果(磁場を排除する作用)が確認されていることから、 T_c 75 Kの低 T_c 相はわずかで、 T_c 105 Kの高 T_c 相が大部分であると考えられる。

このように、同一物質で T_c が異なる2つの超電導相が存在することは興味

深い。現段階ではまだ高 T_c 単一相の試料を作ることには成功していないが、両相を比較検討することにより、高温超電導機構の解明などの基礎的研究にも寄与するものと期待される。また、従来の希土類系酸化物超電導物質と比較して熱処理等の製造条件が簡単であり、再現性・安定性も優れている。

科学技術庁の「超電導材料研究マルチコア・プロジェクト」の中核的研究機関である当研究所は、この新超電導物質に関しても積極的に産・学・官および諸外国との共同研究を進めて、高温超電導機構の解明や、線材化、薄膜化技術の開発、などの研究を効率的に進めていくことにしている。

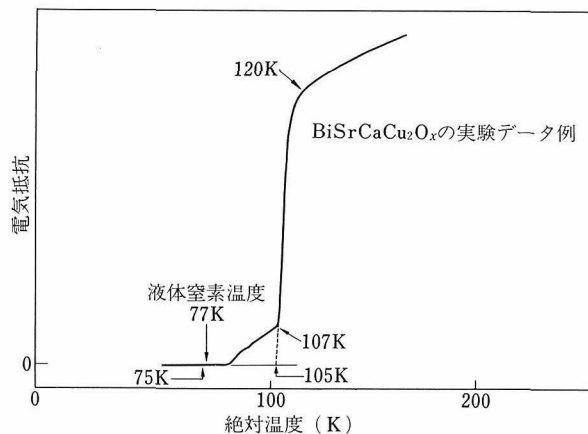


図 新高温酸化物超電導物質の電気抵抗の温度変化

PR 熱電対の最大劣化量を予測

—— 10万時間クリープ試験の副産物 ——

種類が異なった2本の、お互いに絶縁されている金属線の両端を接続して電気の流れる回路を作り、その両端に温度差を与えると微弱な電圧（熱起電力）が発生する。この一対の金属線の組合せを熱電対といい、発生する電圧を測定すれば温度がわかる。白金（Pt）と白金・ロジウム（Pt-Rh）合金の金属線を組合せたものはPR熱電対と呼ばれる。これは高価ではあるが、500～1000℃の温度範囲の大气中（酸化性雰囲気）で極めて安定した温度—熱起電力特性を示すので、工業的に広く用いられていて、国際的な標準温度計ともなっている。

当研究所では、金属材料に高温で一定の荷重を加え、次第に変形して破断に至る現象を調べるクリープ試験を、20年以上継続して実施している。この試験を常に一定の温度で行うために、試験炉の加熱を調節してPR熱電対で測定した熱起電力が一定となるようにしている。

PR熱電対は高温で長時間使用していると、わずかではあるが熱起電力が次第に減少すること（熱電対の劣化）が知られている。こうなると、一定の熱起電力を維持するように加熱を調節しても徐々に目標の温度よりも高くなり、より厳しい条件で試験していることになる。しかしながら、長時間の使用で最大どの程度の劣化が起きるかは実証できなかった。そこで、使用前後の熱起電力特性の変化を調べて、長時間使用による熱電対の劣化の程度を明らかにした。これは、クリープ試験における3000対を超えるPR熱電対（直径0.5mm）の、10万時間に及ぶ豊富な使用実績から副産物的に得られた、貴重な成果といえよう。

図1は、最長10万時間まで使用したPR熱電対の劣化データの一部である。ばらついてはいるが、劣化量は使用温度が高くなるほど、また使用時間が長くなるほど、増大する傾向を示している。これらのデータの最大値（図の下限）を経験的な数式（やや複雑になるので省略）により近似して、温度と時間の影響を統一的に表したのが図2である。この図から使用条件に応じた最大劣化量を予測し、熱電対交換時期の目安とすることができる。

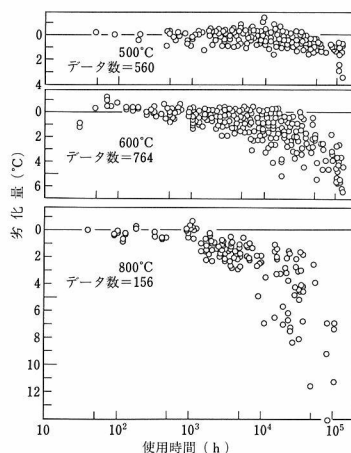


図1 クリープ試験に使用したPR熱電対の劣化量

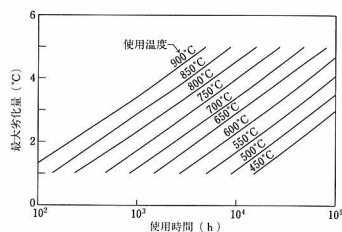
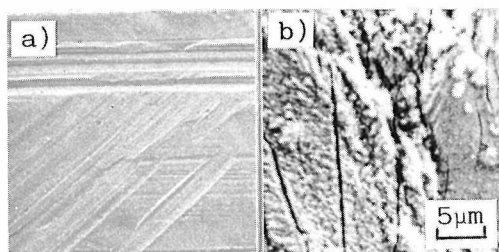


図2 使用温度および使用時間に対する最大劣化量の計算値

体積抵抗率の局所的な分布やX線回折によれば、PR熱電対劣化の主な原因は写真のような合金線の変質であって、これは合金中のロジウムの酸化に対応していた。また、加熱炉端部のような温度勾配がある部分に熱電対先端の测温接点部があると、劣化が特に大きいこともわかった。

劣化した熱電対は测温接点部を切り落して再溶接し、直接通電により加熱して焼なました後校正し直せば、再使用することができる。



a) 新しい素線 b) 900℃で約4万時間使用後
写真 Pt-Rh合金線の表面状態の走査電子顕微鏡写真

繊維強化用タングステン繊維の 新被覆法を開発

耐熱合金をタングステン（W）の繊維で強化した合金は、ジェットエンジン用タービンブレードの材料として期待されている。しかしながら、高温で使用していると耐熱合金成分のニッケル（Ni）がW繊維中に拡散し、Wの再結晶温度を低下させる現象（Ni誘起再結晶）を起こすため、W繊維の高温強度が著しく劣化する。このことが、本材料の実用化の障害となっている。

当研究所では、民間との共同研究により、Niの拡散を防ぐためのセラミックス質の皮膜（拡

散バリヤ）でW繊維の表面を被覆する方法で、この問題の解決を図っている。ところで、セラミックス被覆したW繊維を用いて鋳造法でW繊維強化耐熱合金を成形すると、セラミックス被覆が鋳造時の温度の急変で剥離したり、熔融金属によって一部溶解されたりすることがある。

新しく開発した多層バリヤは、剥離を防ぐための下地被覆（TiN）、Niの拡散を防ぐための拡散バリヤ（ Al_2O_3 およびTiC）、および溶解を防ぐための表皮被覆（ Al_2O_3 ）からなり、成形時に損傷することがなく、1100℃でのW繊維のNi誘起再結晶を大幅に抑制することができる。

高電流プラズマジェットの 性質を解明

高温のプラズマで材料の粒子を溶融し、その液滴をプラズマのジェットで物体表面に吹付けて皮膜を形成させるのが、プラズマ溶射である。これに用いる従来の装置は、プラズマ発生 の最大電流が600 A前後であったが、最近では使用電流1500 A程度のもので実用化されつつある。

プラズマ溶射皮膜の特性向上を目指して研究を進めている当研究所では、健全な溶射皮膜を作るのに重要な影響を及ぼす高電流プラズマジェットの諸性質を調べた。結果の一例を挙げる

と、大気中において適正な溶射距離とされているトーチノズル出口から100 mmの位置では、電流1200 A、アルゴンガス流量45 ℓ/minの条件で、ジェットの温度は約1440℃、流速は約210 m/sで、従来のものよりも高温であるのみでなく、高流速で高温の領域も広がっていた。

したがって、このような高性能プラズマジェットを用いて高融点のセラミックスなどを溶射すれば、欠陥が少なく密着性・結合性の優れた耐熱・耐食・耐磨耗性皮膜の形成、溶射効率の向上、および溶射時間の短縮などを期待することができる。

ぜい性破面率の自動評価 システムを開発

塑性変形をほとんど示さずに破壊するぜい性破壊の問題は、第2次大戦中に大型艦船の船体が真っ二つに割れたことから、急速に研究が進められた。現在材料メーカーでは、材質向上の一つの目安としてぜい性破壊特性を調べており、その判断基準としてぜい性破面が破面全体に占める割合（ぜい性破面率）を用いている。この評価は人手によることが多く、材料に基因したもの以外によるばらつきも含まれるため、その自動化が強く望まれている。

当研究所では、光学的な破面読取り装置と手軽に利用できるパソコンとを組合せて画像処理し、ぜい性破面率を自動評価するシステムを考案した。これにより、ぜい性破面と延性破面の割合を客観的に定量できるようになった。

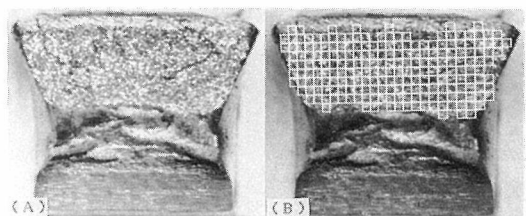


写真 入力画像(A)と処理結果(B)
四角枠の部分がぜい性破面(処理時間2分)

〔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
62. 5. 14	62-117920	底吹き羽口 (品川白煉瓦㈱との共同出願)	62. 8. 25	62-209150	Nb ₃ Al 化合物超電導線材の製造法
62. 5. 21	62-122599	酸化物超電導体の製造方法	62. 9. 8	62-222920	Ti 基形状記憶合金の製造方法 (共立窯業原料㈱との共同出願)
62. 5. 25	62-126000	大気汚染測定装置	62. 9. 11	62-226460	非接触微小振動測定装置
62. 6. 5	62-141069	形状記憶合金の製造方法 (共立窯業原料㈱との共同出願)	62. 9. 18	62-232419	窒化物の製造方法 (共立窯業原料㈱との共同出願)
62. 7. 3	62-165187	磁性流体熱機関	62. 9. 18	62-232420	窒化物の製造方法 (共立窯業原料㈱との共同出願)
62. 7. 3	62-165188	磁性流体熱機関	62. 9. 18	62-232368	遷移金属ほう化物繊維の製造法
62. 7. 6	62-167014	Ni-TiC複合皮膜の被覆法	62. 10. 8	62-252382	ラーベス相化合物超電導複合線材の製造法 (新日本製鐵㈱との共同出願)
62. 7. 14	62-173773	酸化物超電導体とその製造法	62. 10. 9	62-253600	酸化物超電導体とその製造方法
62. 8. 3	62-192719	超塑性加工に適した高比強度耐熱チタン合金	62. 10. 23	62-266494	酸化物超電導体の製造法
62. 8. 3	62-192720	超塑性加工に適した高比強度耐熱チタン合金	62. 10. 26	62-268090	酸化物超電導テープの製造法
62. 8. 7	62-198649	チタン及びチタン合金に対する硬ろう用チタン合金 (萬世工業㈱との共同出願)	62. 11. 25	62-296900	スパッタ装置 (日電アネルバ㈱との共同出願)
62. 8. 19	62-204239	酸化物高温超電導膜	62. 12. 10	62-311041	構造材料の損傷検出法
62. 8. 25	62-209149	高焼結性酸化物超電導体			

◆短 信◆

●外国人研究員の招へい

所 属 セネガル共和国 グカール大学
氏 名 Mamadou NDAO
テーマ 走査型電子顕微鏡の操作及び保守管理
期 間 昭和63年1月6日から昭和63年1月27日

所 属 中華人民共和国 北京鋼鉄学院
氏 名 周 栄 章
テーマ ガリウム新抽出技術に関する研究
期 間 昭和63年1月16日から昭和63年3月15日

所 属 英国 王立物理学研究所
氏 名 Martin P. Seah
テーマ 薄膜反応を利用した金属間化合物の合成に関する研究

期 間 昭和63年2月12日から昭和63年2月17日

所 属 アメリカ合衆国 アイオワ州立大学エイムス研究所

氏 名 P. W. McCallum
テーマ 超高圧力下における希土類化合物の超電導特性に関する研究

期 間 昭和63年2月20日から昭和63年3月27日

通巻 第350号

編集兼発行人 木 村 良
印 刷 株式会社 三 興 印 刷
東京都新宿区信濃町12
電話 東京(03)359-3841 (代表)

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
電話 東京(03)719-2271 (代表)
郵便 番 号 1 5 3