

金材技研

1988

科学技術庁

NO. 9

ニュース

金属材料技術研究所

当研究所で誕生の高温超電導体，大きく成長 —— 高 T_c 単一相化を達成， J_c も大幅に向上 ——

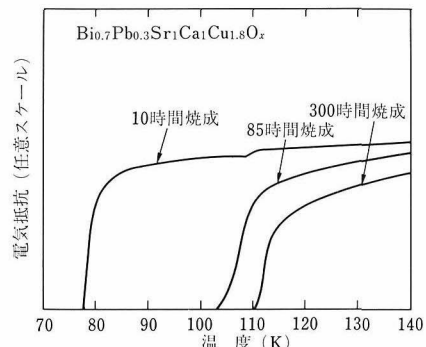
当研究所が本年1月に発見したビスマス系酸化物高温超電導体(Bi-Sr-Ca-Cu-O)は，電気抵抗が完全にゼロになる超電導遷移終了温度(T_c)が，世界で初めて100 Kを超えた(金材技研ニュース，1988年，No.2 参照)。しかも，資源的に問題がある希土類元素を全く含まず，さらに耐水性が良いなど多くの優れた特性をもっているため，世界中で精力的に研究が行われている。

発見当時のビスマス系酸化物超電導体には， T_c が約75 Kの低 T_c 相と T_c が約105 Kの高 T_c 相とが共存していた。その後の研究により，この超電導体は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ($x \approx 2n+4$) で表される一連の物質で，低 T_c 相は $n=2$ の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ ，高 T_c 相は $n=3$ の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ に相当していることがわかってきた。また，Caを含まない $n=1$ の相(T_c は20 K以下)と，わずかではあるが $n=4, 5$ などの相の存在も確認されている。

今までは高 T_c の単一相は作れなかったが，最近になって京都大学のグループが，この系に鉛を加えた微細な粉末を共沈法で作製，これを焼成すると高 T_c 相の生成が著しく促進され，単一相化がほぼ達成されることを見いだした。一方，当研究所では，市販されている通常の粉末を混合した場合でも，鉛を加えて長時間焼成すれば図に示したように高 T_c の単一相になり， T_c も110 Kに上昇することを明らかにした。さらに，焼成の途中で圧力

を加えると密度や結晶の配向性が非常に向上し，臨界電流密度(J_c)が高くなることを見付けた。現在，液体窒素温度(77 K)での J_c が 1100 A/cm^2 のペレット状試料が得られている。この値は，イトリウム系酸化物超電導体(Y-Ba-Cu-O)にはほぼ匹敵する値である。発見当初は 1 A/cm^2 程度であったことを考えると，格段の進歩といえよう。なお薄膜状試料ではすでにこれよりも3桁以上も高い J_c が得られている。

このビスマス系酸化物超電導体は，誕生以来まだ半年余りしかたっていないが，当研究所では基礎から薄膜化・線材化までの広範囲の研究を，超電導材料研究マルチコアプロジェクトの中で多くの研究機関との協力で効率的に推進し，将来性のある実用高温超電導体へと育てている。



鉛添加ビスマス系酸化物超電導体の電気抵抗の温度変化 (大気中845°Cで焼成)

超電導・極低温材料評価法の標準化に向けて前進

—— 国際共同研究 (VAMAS) の結果を当研究所がとりまとめ ——

VAMAS (Versailles Project on Advanced Materials and Standards) とは、しばしば紹介しているように「新材料の使用規準や仕様の設定に必要な国際的に調整された技術基準を確立し、新技術の発展と貿易の促進を図る」ことを目的とした、多国間の国際共同研究である。VAMAS の12ある技術作業部会の1つ、「超電導・極低温構造材料」技術作業部会 (議長：太刀川前筑波支所長) では、これら新材料の特性測定法の標準化を図るために、国際的なラウンドロビンテストを行った。

ラウンドロビンテストとは、同じ材料の同じロットから作った試験片を各所に分けて測定し、そ

れぞれの測定結果を比較する試験のことである。超電導材料と超電導関連機器などに使用する極低温構造材料の性能評価には、極低温・強磁界・大電流など、従来は使用されていなかった特殊な条件下での特性測定が必要である。このために、測定法も統一されたものがなく、測定値のばらつきが大きいのが現状である。今回のラウンドロビンテストの結果は当研究所が中心になってとりまとめ中であるが、この成果は、超電導材料、極低温構造材料の特性評価法の国際的な標準化に向けての大きな前進といえるので、その一部を紹介する。

極低温臨界電流ラウンドロビンテスト

臨界電流 (これを導体の断面積で割ったのが臨界電流密度) とは、超電導材料に流せる電流の上限値のことで、超電導材料を磁石の巻線に使用する場合に重要な特性である。臨界電流のラウンドロビンテストには、当研究所が開発した実用超電導材料の Nb₃Sn 多芯線材が、標準試料の1つとしてとりあげられた。E C、アメリカ、および日本で製造した標準試料 (試料 A、B、C、順不同) を、E C 13、アメリカ 5、日本 8 の合計 26 研究機関に配布して、液体ヘリウムの温度 4.2 K で臨界電流を測定した。外部磁界が 12 T (テスラ) の場合の測定値のばらつきを、表 1 に示した。図 1 は、試料 C について各研究機関から報告された測定データで、横軸は測定の際に加えた磁界の強さ、縦軸は臨界電流値である。

各研究機関が採用した試料形状・測定条件をもとにしてこれらのデータを詳細に検討すると、あ

表 1 臨界電流測定結果とばらつき (標準偏差/平均値) の例 (外部磁界: 12 T)

	個数	臨 界 電 流 (A)			ばらつき
		最大値	最小値	平均値	
試料 A	19	215.0	171.2	195.7	6.9%
試料 B	25	185.2	151.6	164.1	6.4%
試料 C	19	97.6	51.2	75.0	16.0%

る傾向がみ分かる。例えば、試料をホルダーに固定するのに強力な接着剤を使用した場合とグリースなどで弱く固定した場合とで、測定値に差がある。これは、低温に冷却したときに試料とホルダーとの間の熱収縮の差によって接着力が強い場合には試料に歪が生じるためで、歪が圧縮方向だと臨界電流が低くなり、引張方向だと逆に高くなる。この歪の影響が特に強く現われたのが試料 C で、このような応力敏感性が測定データのばらつきの主な原因であることが明らかになった。

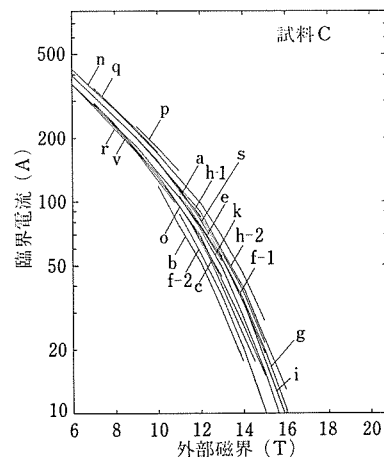


図 1 臨界電流の測定結果比較例 (a, b, c, …は参加研究機関の記号)

極低温引張試験ラウンドロビンテスト

現在実用されている超電導材料は、液体ヘリウムで極低温に冷却しないと超電導にならない。したがって、超電導関連やその他の極低温で使用する構造材料では、液体ヘリウムの温度での機械的性質の測定が重要である。

このラウンドロビンテストには5カ国、16研究機関が参加したが、試験片の寸法や試験条件は基本的には各研究機関が通常用いているものを採用した。試験材料は、我が国が製造して提供したオーステナイト鋼のSUS316LNとYUS170の2種類で、同一ロットから試験片を作って4.2Kで試験し

表2 引張試験結果とばらつき(標準偏差/平均値)の例
(試料: SUS316LN)

	個数	最大値	最小値	平均値	ばらつき
降伏強さ(MPa)	35	1115	935	1037	3.8%
引張強さ(MPa)	34	1764	1569	1687	2.5%
伸び (%)	33	56.0	44.3	51.4	4.7%
絞り (%)	33	64.0	45.5	53.3	10.2%
ヤング率(GPa)	28	229	178	206	5.8%

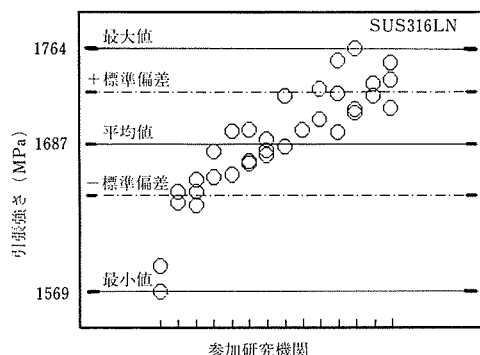


図2 研究機関別の引張強さ測定値

た。SUS316LNについての結果をまとめたのが表2で、ばらつきは統計的には小さい。図2に研究機関別の引張強さの測定値を示したが、各研究機関内でのばらつきがせいぜい30MPaであるのに対して、各研究機関ごとの平均値の間には100MPa以上もの差がある。測定値の研究機関によるこのような大きな差は、荷重を測定するロードセルの各研究機関における校正誤差が主な原因になっていることがわかり、極低温での試験におけるロードセルの厳密な校正の重要性が認識された。また、図3に示すように降伏強さの評価では、微小変位の測定法が大きな影響を及ぼすこともわかった。なお、ここではロードセルの校正誤差を考慮して、降伏強さを引張強さとの比で示してある。微小変位の測定に変位計を用いた場合よりも、試料に直接張り付けた歪ゲージを用いた場合のほうがばらつきが大きいのは、極低温における歪ゲージの校正の困難さや、歪ゲージによる保温効果が原因と考えられている。

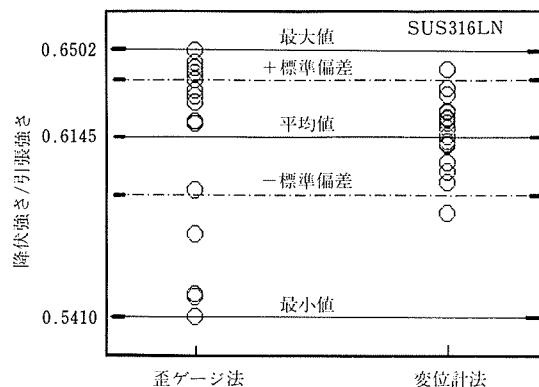


図3 微小歪測定法の違いによる測定値のばらつき

こ れ か ら の 課 題

今回のラウンドロビンテストでは、超電導材料、極低温構造材料ともに、通常の材料の測定・試験では考えられなかったいろいろな問題点が浮彫りにされてきた。より正確な評価が可能な標準法を確立するためには、国際ラウンドロビンテストを継続して、測定値に影響する諸因子をさらに定量的に把握する必要がある。

なお、超電導材料に関しては、交流特性測定法のラウンドロビンテストがすでに実施中であり、大容量導体の臨界電流、応力効果、酸化物超電導体などのラウンドロビンテストの実施が検討されている。また、極低温構造材料では、新材料の機械的性質評価、微小変位測定法などの標準化のためのラウンドロビンテストが検討されている。

清浄な環境中で良質な単結晶を製造する装置を開発

2種類以上の金属原子が規則的に配列した結晶構造をもつのが金属間化合物で、軽量耐熱合金や各種の機能材料として期待されている新素材である。しかしながら、金属間化合物を構成する元素は活性が大きく酸素や窒素と反応しやすいものが多く、良質な単結晶を製造するのが困難で、結晶構造や物性の研究が遅れている。

当研究所では、試料保持装置の回転部に磁性流体シール、上下動部にストロークの長い溶接ペローズを使用して、従来の装置よりも真空度

が3桁ほど良い単結晶製造装置を開発した。この装置を使用すれば、酸素や窒素が残留しない清浄な環境の中で、金属間化合物の良質な単結晶を製造することが可能である。

直径約10mm、長さ10～20cmの金属間化合物の多結晶を垂直に保持し、ハロゲンランプで最高約2100℃に加熱して幅の狭い溶融帯をゆっくり移動させることにより、現在までに MoSi_2 、 WSi_2 、 TiSi_2 、 VS_2 、 Al_3V 、 Al_3Ti など各種の金属間化合物の単結晶を作製した。これらの単結晶を用いて、金属間化合物の機械的性質や電気的性質の測定、結晶構造の解析などを行っている。

レーザ光を当てて材料内部の情報を探る

当研究所では、高温度の材料や表面が平らでない材料にも適用できる非接触式の新しい材料評価法を研究している。この方法の原理は、材料にパルスのレーザを照射して材料表面を急加熱し、表面の熱歪や溶融蒸発などで発生した超音波による材料表面の振動を連続波のレーザを利用して検出するもので、超音波振動子を材料表面に接触させる必要がない。

パルスレーザを照射すると、圧電素子などを用いた従来の接触式とは異なり、縦波と横波の

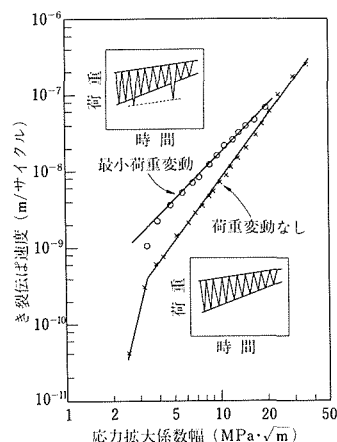
超音波が同時に発生する。また、レーザ光の強さによって超音波が発生するメカニズムも変わる。これらの現象をうまく利用すると、縦波と横波の音速の同時測定を初め、弾性的性質など材料内部のいろいろな情報を得ることも可能になる。

そこで、パルスレーザ装置にレーザ光の波長を選択できるなど材料評価の研究目的に合うように幾つかの改良を加えて、レーザ照射の条件と発生する超音波の波形および材料の諸特性の関係などの、新しい材料評価法の開発に必要な基本的なデータを集めている。

新しい疲労き裂伝ば試験法を提案

当研究所では、繰返し荷重による疲労き裂の伝ば試験において、一定サイクルごとに変動幅を最小荷重側に大きくした荷重を加えると、図に示したように荷重変動を加えない場合に比べて、き裂伝ば速度が4倍近くも大きくなることを見いだした。

実際の環境に置かれた構造物は、このような荷重の変動を受けることがしばしばある。構造物の最も安全側の疲労破壊寿命(最大のき裂伝ば速度)を予測するためには、従来からの疲労き裂伝ば試験のみでなく、こうした荷重を変動させた試験も行って、基本的データを蓄積する必要がある。



荷重変動がき裂伝ば速度に及ぼす影響

〔特許紹介〕

材料の疲れ試験機

発明者 西島 敏 山口弘二

公 告 昭和62年10月29日 昭和62-51414

特 許 昭和63年5月30日 第1446109号

本発明は、金属棒あるいは金属の管を加熱、冷却することによって生ずる熱膨張、熱収縮を駆動源として試験片に所望のひずみまたは荷重を繰返し与えるようにした、材料の疲れ試験機に関するものである。

従来の材料の疲れ試験機における駆動形式としては、油圧シリンダとピストンを使用するもの、電動モーターとカムやネジ機構を使用するもの、

電磁力、その他による共振を利用するもの等が一般的であった。

しかしこれらの疲れ試験機は基本的に機械的可動部を有し、長期にわたる低速運転に対して、保守管理、運転費用の面で問題が生じやすく、運転中の騒音や安全面の問題もあった。しかも機械的可動部を多く持つものは試験機が大型複雑化し、割高で故障率も高くなってしまった。

本発明によれば機械的可動部が排除され簡単な構造であるため、保守管理にわずらわされることなく長期低速運転に適した材料の疲れ試験機が提供される。したがって、この試験機の取扱いは極めて簡便でしかも安価であることから、広く一般に実用されることが期待される。

〔出願公開発明の紹介〕

電子ビーム照射による化 特開昭62-29017

合物超電導線材の製造法 昭和62年2月7日

本発明は、原料粉末を成形加工あるいは管中に封入加工した線材に電子ビームを照射することによって、超電導化合物の線材を製造する方法に関するものである。

本発明によれば、急加熱、急冷効果のため結晶粒が微細化されることによって臨界電流密度が向上するうえ、線材表面に電子ビームを照射するという容易な手段により短時間で長尺の線材を得ることができるなど、実用線材の製造法として広く利用されることが期待される。

磁気冷凍作業物質 特開昭62-30840

及びその製造方法 昭和62年2月9日

本発明は、強磁界中に挿入すると発熱し、熱を外に取り去ったのち磁界から引き出すと吸熱する磁性体の特長を利用した磁気冷凍法に用いる、Gdなどの希土類金属とZr、Hf、Al、Si、Geを含むAg、Ni、Cuからなる、非晶質または多相の微結晶集合組織をもつ磁性体に関するものである。

本発明によれば、従来20K未満でしか利用できなかったガーネット系に比較して、20K以上300Kまでの広い範囲で優れた磁気冷凍能力をもつ磁気冷凍作業物質（磁性体）が提供される。

金属材料のパルスティグ 特開昭62-81271

溶接法 昭和62年4月14日

本発明は、パルスティグ溶接法において溶接機に流すパルス電流の最大値と最小値の比を10以上とし、しかも平均電流値を100A以下とした溶接法に関するものである。

本発明によれば、従来のパルスティグ溶接法では溶接部の表層部の一部の組織しか微細化できなかった溶接の欠点を解消し、溶接部全体の組織の微細化が可能となり良好な溶接継手が得られるので、広い範囲での利用が期待される。

磁性流体の製造方法 特開昭62-93910

昭和62年4月30日

本発明は、反応容器内に磁性体金属のガスとプラズマ発生用ガスを導入し外部から電界を加えてプラズマを発生させ、該プラズマによって分解生成した磁性体金属粉末を溶媒中にコロイド分散させて磁性流体を製造する方法に関するものである。

本発明によれば、反応容器内の気圧を調整することによって粒子径が容易に制御でき、また反応ガスに他のガスを加えることにより金属だけでなく窒化物、酸化物などの磁性流体が得られ、さらに低温反応であるため製造が容易であるなどの優れた特徴を有し、磁性流体の利用範囲の拡大に寄与するものと期待される。

昭和63年度金属材料技術研究所研究発表会の御案内

金属材料技術研究所では、研究活動をより広く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、前半で「新しい材料研究の基盤を培うために」と題し、また後半では「新超電導材料と超強磁界技術」の主題のもとに、下記のテーマ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、御案内申し上げます。（聴講自由）

日時：昭和63年11月10日（木） 10：15～17：00

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、J R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 ❖

10：15～10：25 あいさつ

所 長 中 川 龍 一

＝新しい材料研究の基盤を培うために＝

10：25～12：25 （座長 材料設計研究部長 山 崎 道 夫）

1. レアメタル基盤研究

反応制御研究部長 吉 松 史 朗

レアメタルは材料研究の基盤を担う素材として益々その重要性を増してきている。新機能の創製に資するためには、レアメタルの有する特性を最大限に引き出す必要があり、その手段として高純度化技術や難育成結晶合成技術の研究は重要である。また上流における抽出技術や超微量分析技術の研究も関連して重視されるべき基盤研究である。本報告ではこのような視点から当研究所におけるレアメタル基盤研究を総括し紹介する。

2. 金属間化合物を語る

第3研究グループ総合研究官 辻 本 得 蔵

金属間化合物が示す様々な特異現象のうちあるものは機能用材料としてすでに実用化されている。しかし構造用材料への適用を含めて金属間化合物をさらに広汎に利用するためには、その本質を理解したうえで長所を伸ばし短所を矯める工夫が必要である。本報告では特異性発現の起源を考察するとともに、金属間化合物に共通した難点である脆性に関連してその延性化方策と、難加工性材料に対する塑性加工法の開発状況を述べる。

3. 人工特殊構造物質

第4研究グループ総合研究官 小 口 醇

原子の組み合わせや配列を人為的に制御して得られる物質や、超微粒子、超細線、超薄膜など、天然には存在しない物質を創製しその実体を明らかにして、新しい材料科学の分野を開拓しようとするのが、人工特殊構造物質の研究である。ここでは超微粒子を中心にして、創製技術の発展、物性解明の進歩など、この分野の研究の現状を概観する。

12：25～13：30 休 憩

—新超電導材料と超強磁界技術—

13：30～15：30 （座長 計測解析研究部長 古 林 英 一）

4. ビスマス系酸化物超電導材料の現状と展望 第1研究グループ総合研究官 前 田 弘

Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物は第三の高温超電導体として注目を集めている。100Kを超える高い T_c をもつだけでなく、経年変化が少なく、水に強いなど実用的な観点からも優れている。また、極めて複雑な結晶構造をもち、基礎的にも大変興味ある物質である。本報告では、その研究の現状と今後の展望について概説する。

5. 材料科学からみた酸化物高温超電導体—問題点と展望 表面界面制御研究部長 小 川 恵 一

酸化物高温超電導体の研究開発は依然として目まぐるしく進展しており、ここ二年程の間にLa, Y, Bi, それにTl系と新物質が次々と開発された。しかし、これら新物質の応用開発の可能性については依然として不透明のままである。酸化物高温超電導体はいずれも銅を含んだ層状ペロブスカイト構造をしており、2, 3価の金属元素数種類と酸素元素とから構成されている多元系であり、共有結合性の強い化学量論的物質である。主としてこれらの特徴に由来する酸化物高温超電導体の材料科学的問題点を論じ、実用化の可能性について展望を試みる。

6. 新超電導体の成膜技術と導体への応用 第1研究グループ主任研究官 福 富 勝 夫

酸化物高温超電導体の応用研究が内外で活発に進められている。とりわけ薄膜技術によるデバイスへの応用研究の進展が目覚ましい。膜技術はデバイスへの応用だけではなく新超電導物質を強磁界マグネット、送電など強電分野における導体として応用する場合にも極めて有効な手法である。

本報告では、当研究所で進めている気相蒸着法による高温超電導体の膜状導体化のこれまでの研究成果と今後の見通しについて述べる。

15：30～15：40 休 憩

15：40～17：00 （座長 筑波支所長 岡 田 雅 年）

7. 超電導材料の線材化技術 第1研究グループ第2サブグループリーダー 戸 叶 一 正

超電導応用の発展の基礎となっているのは、特性の優れた材料の線材化技術の開発である。当研究所ではすでに従来型の金属間化合物に関して、数多くの実績を挙げ実用化に多大の貢献をしてきた。一方、最近発見された液体窒素温度以上で超電導性を示す酸化物に対しても、従来技術の延長からセラミックス特有の技術まで数多くの技術の適用を試み、着実な成果をあげつつある。ここでは、このような当研究所における高性能超電導体の線材化技術の開発状況について述べる。

8. 超強磁界発生技術の現状と展望 第1研究グループ第3サブグループリーダー 井 上 廉

超強磁界発生技術はいろいろ知られているが、運転コストが経済的な超電導マグネットによる発生磁界の現在技術による到達点は20 Tである。それ以上の磁界は超電導マグネットと水冷マグネットを組合わせたハイブリッドマグネットを使用することによってのみ可能であり、現在技術での到達点は31 Tである。さらにそれ以上の磁界はパルスマグネットを使うしかなく、それにより70 Tが実現されている。このような発生磁界の上限がどのように変わる可能性があるか展望する。

〔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
63. 1. 20	63-010084	酸化物高温超電導体	63. 4. 26	63-102922	酸化物高温超伝導膜の製造法 (三井金属鉱業(株)との共同出願)
63. 2. 23	63-038561	磁界熱流制御物質と磁界熱流制御方法	63. 4. 28	63-103885	ニッケルと窒化チタン超微粒子の接合した複合超微粒子の製造法
63. 3. 4	63-049579	酸化物超電導体皮膜の形成方法	63. 6. 6	63-137228	酸化物超伝導線材の製造法 (三菱重工業(株)との共同出願)
63. 3. 14	63-060080	Nb ₃ Al 化合物超電導線材の製造法	63. 7. 5	63-165872	希土類-AI系ガーネット単結晶体
63. 3. 15	63-061394	塑性加工用セラミック工具 (日本鋼管(株)との共同出願)	63. 7. 15	63-174948	超塑性鍛造用耐熱Ni 基合金及びその合金ならびに鍛造物製造方法
63. 3. 17	63-064137	飛行粒子の速度と温度の同時測定装置			
63. 3. 17	63-064138	飛行粒子の速度測定装置			
63. 4. 12	63-088128	水素分離膜			

◆短 信◆

●人事異動

昭和63年 6 月15日

辞職 小方 実(管理部技術課長)

採用 管理部技術課長 中村 実(動力炉核燃料開発事業団)

昭和63年 7 月 1 日

辞職 鎌田道明(管理部会計課長)

採用 管理部会計課長 松田秀勝(国立防災科学技術センター)

●海外出張

西島 敏 損傷機構研究部長

「ISOの国際会議」出席のため、7月24日から7月31日までイギリスへ出張

山崎道夫 材料設計研究部長

「第2回超塑性加工国際会議」出席のため、7月31日から8月12日までアメリカへ出張

前田 弘 第1研究グループ総合研究官

「超電導材料に関するワークショップ」出席のため、8月6日から8月18日までオーストリア、オランダへ出張

橋本伸哉 表面界面制御研究部第3研究室研究員

「第19回半導体物理国際会議」出席のため、8月13日から8月21日までポーランドへ出張

戸叶一正 第1研究グループ第2サブグループリーダー

「高温超電導体の臨界電流密度に関する国際会議」等出席のため、8月14日から8月31日までアメリカへ出張

井上 廉 第1研究グループ第3サブグループリーダー

竹内孝夫 第1研究グループ主任研究官

「超電導材料の試験評価技術」に関する調査のため、8月14日から9月2日までアメリカへ出張

通巻 第357号

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行人 木 村 良
印刷 株式会社 三 興 印 刷
東京都新宿区早稲田2-1-10
電話 (03) 205-5991 (代表)

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
電話 (03) 719-2271 (代表)
郵便番号 153