

金材技研 1970

科学技術庁

NO.11

ニューズ

金属材料技術研究所

V-Hf および V-Hf-Zr 系新超電導合金の研究

強磁界発生用の超電導材料としては、まず Nb-Zr, Nb-Ti などの固溶合金が、ついで Nb₃Sn, V₃Ga などの β-W 型化合物が研究、開発された。前者は線材への加工が可能であるが、液体ヘリウム温度で超電導の破れる臨界磁界 H_c (4.2°K) は 100~120kOe にとどまり、後者は H_c (4.2°K) は 200~220kOe に達するが、極めて硬くて加工は不可能であった。

電気磁気材料研究部電気材料研究室では、上記の β-W 型化合物ほど硬くなく、しかもこれらをしのぐ H_c をもつ全く新しい型の超電導材料を見出した。すなわち、表に示した組成の V-Hf 合金で 200kOe, V-Hf-Zr 合金で 230kOe の極めて高い H_c (4.2°K) がえられ、さらにこのすぐれた性能はこれらの合金組成で存在するラーベス相 (MgCu₂ 型結晶構造をもつ) によって生ずることを明らかにした。ラーベス相が高い H_c をもつことは従来知られておらず、本研究により新しく第三の型の強磁界用超電導材料が見出されたことになる。なお、V-Hf 合金に Zr を加えると臨界温度 T_c も上昇させることができる。

これらの新しい型の合金の電子比熱温度係数 γ は、金属物理第 1 研究室の協力で測定した結果、

表に示すようで、固溶合金に比べて異常に高い値をもっている。これらの合金が比較的低い T_c をもつにかかわらず H_c が極めて高いのはフェルミ面の電子状態密度 (γ に比例する値) が大きいことと、重い Hf 原子のスピン軌道散乱効果にもとづくものと推察される。なお、理論から計算される H_c (0°K) は測定された H_c (4.2°K) から外挿される値とほぼ一致する。

超電導線材としてはその他臨界電流値 J_c の大きいことが実用上大切であるが、拡散でつくられたラーベス相は表に示したように極めて大きい J_c をもつこともわかった。ラーベス型合金のビッカース硬度は約 350 で、β-W 型化合物の約 1000 に比べてはるかに小さく、この結果は一般に硬いほど H_c が高いという従来の通念を破るものである。ラーベス型超電導合金が線材化されるかどうかは今後の研究にまたなければならないが、この新しい材料の出現は超電導材料の進歩にさらに一段の明るさを加えたものといえよう。なお、表に示した H_c (4.2°K) は当研究所のパルス磁界発生装置のほか、米国 MIT の定常強磁界装置によっても確かめられたものである。

表 ラーベス型超電導合金の特性

合金組成	特性	T_c (°K)	H_c (4.2°K) (kOe) (測定値)	J_c (A/cm ²) (4.2°K, 130kOe)	γ (erg/cm ³ deg ²)	H_c (0°K) (kOe) (計算値)
V ₂ Hf		9.2	200	1×10 ⁵	2.1×10 ⁴	250
V ₂ Hf _{0.5} Zr _{0.5}		10.1	230	1×10 ⁵	2.8×10 ⁴	278

鉄鋼の靱性と金属学的因子

鉄鋼の靱性は、船舶や圧力容器などのように脆性破壊を起すおそれのある用途に用いられる場合にとくに重要な性質であり、温度や歪速度などの外的因子と、結晶粒度や化学成分等の内的因子によって支配される。後者については、結晶粒の微細化が遷移温度を下げること、および合金元素としてのニッケルの添加が低温における靱性を改善すること、などがよく知られているが、鉄鋼中の分散粒子が靱性におよぼす影響については不明の点が多い。たとえば鋼中の AlN の存在は、結晶粒の微細化により間接的に靱性に寄与することは明らかであるが、その靱性への直接的な効果については検討の余地があるものと思われる。

鉄鋼材料研究部鉄鋼第一研究室では、靱性と金属学的因子を検討する研究の一部として、鉄中の微細分散相がその低温靱性におよぼす影響を研究している。分散相を含む鉄試料の作成方法としては、粉末冶金法によるもの、析出を利用するもの、内部酸化、内部窒化によるもの、などが考えられる。この実験では、分散相の影響を分離してとり出すために内部窒化法を用いた。すなわち Fe-0.5% Ti 合金を完全に内部窒化してマトリックス中に微細な TiN を分散させて、その靱性におよぼす影響を調べた。窒化は水素とアンモニアの混合ガス中で 700°C、24 時間行ない、その結果鉄中の Ti はほとんど窒化物に変化した。窒化後水素焼鈍により固溶窒素を除き、さらに 850°C で

真空焼鈍して、分散相の大きさと分布を変えた。写真はその一例を示したもので、分散粒子は TiN であることが回析により同定された。なおこの写真の試料は窒化後 850°C で 96 時間焼鈍したものである。

このような TiN 分散相を含む鉄の -196°C における機械的性質の一例を示すとつぎの表ようになる（この試料の処理条件は写真の試料のそれと同様である）。

表 窒化した Fe-0.5% Ti 合金の -196°C における機械的性質

	結晶粒度 (μ)	降伏応力 (kg/mm^2)	伸び (%)	絞り (%)
窒化試料	20	94	14	26
純鉄	28	72	27	19

表に示されたように、TiN の分散により当然降伏応力は上昇するが、伸びは減少している。これに対して絞りは粒子分散によりむしろ増加している。窒化試料の応力歪曲線の形を純鉄のそれと比較検討すると図に示すように均一伸びが減少して局部伸びが増大することが認められる。このような形の曲線は降伏強度の高い鋼の曲線と類似している。鉄鋼の靱性におよぼす分散粒子の影響を考察するためには、上に述べたような応力歪曲線の形状変化のもつ意味を検討する必要があると考えられる。



写真 窒化した Fe-0.5% Ti 合金中の窒化物
($\times 21,500$)

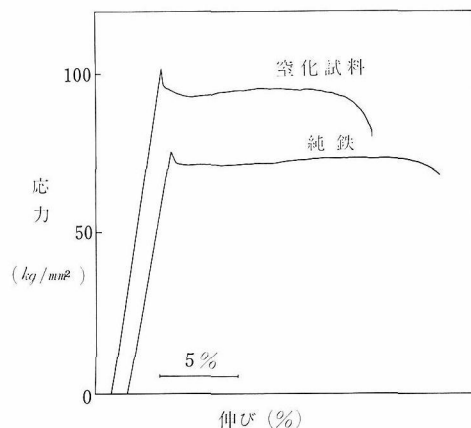


図 窒化試料と純鉄の応力伸び曲線の一例
(試験温度 -196°C)

25 Cr-20 Ni 鋼 の 高 温 特 性

ガス出口温度が1000℃あるいはそれ以上の高温ガス冷却型の原子炉の開発が現在問題とされているが、その背景には原子力発電が火力発電と経済的に競合できるようになり、また原子炉の安全性についても十分の見通しが得られ、さらにエネルギーを多く消費する産業である鉄鋼業、化学工業などで在来の燃料に代る熱エネルギーを求めていることなどがあげられよう。

ところで上記の高温ガス冷却炉開発の問題点は燃料要素と熱交換器用耐熱材料にあるといわれているが、仮にガス出口温度を1000℃とした場合、耐熱金属材料としていかなる材料を選定ないしは開発すべきかという点に関しては、水素製造用スチーム、リフォーミングプラント、あるいはエチレン製造用ナフサ分解炉で使用される高温高压の反応管の開発と使用実績が参考となろう。現在これらの反応管にはインコロイ 800(C ≤ 0.1%, Cr : 19.0 ~ 23.0%, Ni : 30.0 ~ 35.0%)あるいはHK40(25 Cr-20 Ni-0.4% C 鋳鋼)などが用いられている。

原子炉構造材料研究室では、これら高Cr高Ni系鋼の高温強さまたさらに浸炭が機械的性質におよぼす影響などの高温特性について研究を進めているが、その一環として、25 Cr-20 Ni 鋼の高温特性におよぼすCの影響を鍛造材鋳造材を用い検討した。

25% Cr, 21% Ni を基準組成とし、0.2% ~ 0.7% の範囲でC含量の異なる5試料を溶製して実験に供した。

本鋼のCの固溶限は18 Cr-12 Ni 鋼に比べ著しく小さく、1300℃で約0.3%であるが、これは主としてNi含量の多いためであろう。

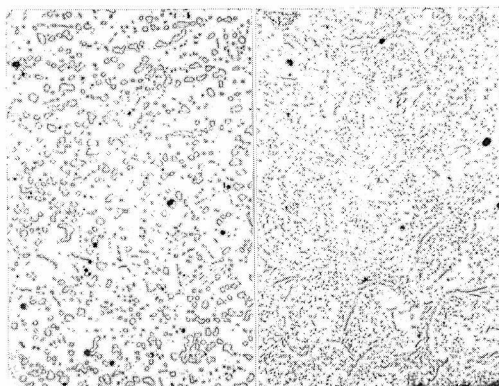


写真 (a) 鍛造材 (b) 鋳造材
0.69% C-25Cr-20Ni鋼の900℃, 300hr 加熱後の組織 (×400)

1300℃で溶体化処理した0.3% C含有鋼の800℃加熱による電気抵抗の変化からCの析出速度はCの過飽和度にはほぼ比例するものと推定され、また900℃加熱による格子定数の変化から、数万時間の使用を対象とするこの種の鋼にあっては、Cの固溶強化は全くないと考えられる。

図は25 Cr-20 Ni 鋳鋼のクリープ破断特性におよぼすCの影響を示したもので、C含量の増大とともにクリープ破断時間は増大する。一方1200℃で溶体化処理した鍛造25 Cr-20 Ni 鋼の900℃, 3 kg/mm²のクリープ破断時間はC含量の増大とともに減少する傾向がみられ、C含量0.3%以上ではいずれも100hr以下であり、クリープ破断応力は高C側で鋳造材に比べ著しく劣化する。これはC含量の増大とともに溶体化処理時の未固溶炭化物が多くなり、この残留炭化物が、その周辺に加熱により生じる微細な析出炭化物を吸収し、著しく凝集成長して高温強度の劣化をもたらすためである。(写真(a)参照)

一方鋳造試料ではC含量の増大とともに共晶炭化物の量が増すが、鍛造材の溶体化処理時に残留する炭化物と異なり、析出強化を十分有効なものとするため(写真(b)参照)、HK40の1000℃の許容応力をNi基、Co基合金に匹敵するものとしている。ただしこの共晶炭化物はクリープ破断の源となりやすい。いずれにしても加熱時に存在する炭化物の形状が析出強化能に著しい影響を与え、興味ある現象といえよう。

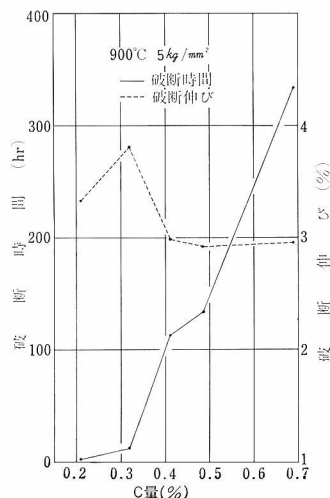


図 25Cr-20Ni鋳鋼のクリープ破断特性におよぼすCの影響

試験研究成果の秋季学・協会発表（口頭）

部名は略称で、○印は発表者を示す。

発表題目	担当者	部	発表題目	担当者	部	
日本金属学会 ◇純鉄中における変形双晶―主として光顕観察 ◇FeAl 単結晶の機械的性質	○小川 惠一 福沢 安光 ○山根 敏博 吉田 秀彦 ○武内 朋之 ○武内 丈児 ○斉藤 守正 須藤 美生子 ○新居 和嘉	物理 " " 化学 " "	◇薄膜内で変態した Fe-Ni マルテンサイトの状態 ◇純鉄、モリブデン多結晶の変形応力に及ぼす静水圧の影響	○宮地 博文 渡辺 敏 ○小口 敬 信木 進 吉田 稔 信木 稔 小口 稔 吉田 進 ○小口 稔 信木 進 ○池田 清一 重雄 伍郎 伊藤 兄雄 石原 伍郎 伊藤 清水 清水 義彦 佐藤 俊司 伊藤 伍郎	製冶 材強 " 材試 材強 腐食 科研 科研 腐食 科研	
◇非鉄BCC金属の加工硬化 ◇酸化ジルコニウムの酸溶解について ◇真空融解法などによるガス分析におけるシリコン浴の効果 ◇カーボン鉄粉の焼結におよぼす水蒸気の影響 ◇カーボンチップを使用する真空融解法による酸素、窒素同時定量	○小林 剛正 柳原 正厚 ○武井 厚	非鉄 " "	◇亜鉛、ジルコニウム多結晶の変形応力に及ぼす静水圧の影響	○大内 真宏 能勢 能勢 ○能勢 能勢 浅田 雄一 小川 惠一 武内 朋之	物理 " " " "	
◇HCl 濃度と Fayalite 中の Fe ⁺⁺ の抽出された ◇80 Ni-20 Cr-(Mn) 合金の高温酸化挙動について ◇Si, Mn 複合脱酸生成物の水素還元	○小林 剛正 柳原 正厚 ○平田 俊也 松尾 茂重 ○木村 啓造 上原 重昭 五十嵐 幸一 ○斉藤 一男 辻本 得藏 辻本 得藏 ○橋本 健紀 ○辻本 健紀 橋本 健紀 ○佐々木 靖男	非鉄 " " 非鉄 " " "	◇Fe-Al-Cr 合金の耐酸化性と機械的性質におよぼす Ti, Mo 添加の影響	◇ステンレス鋼肉盛りクラッドの高温水中の応力腐食割れにおよぼすフェライト量の影響 ◇クロムステンレス鋼の高温水中の耐食性におよぼすアルミニウム添加の影響	○菊地 政郎 飯高 一郎 宮田 征一郎 井 井 菊地 政郎 吉村 浩 ○宮田 征一郎 有本 信也 真保 和夫 栗原 利貞 ○村松 利貞 村松 英二 山口 利信	腐食 科研 腐食 科研 物理 " " 製冶 東海大製冶 製冶 東海大製冶 製冶 " "
◇Al-Mg-Si 合金の析出におよぼす Ag の効果 ◇Zr-Nb-Rn 合金に関する研究	○小林 剛正 柳原 正厚 ○平田 俊也 松尾 茂重 ○木村 啓造 上原 重昭 五十嵐 幸一 ○斉藤 一男 辻本 得藏 辻本 得藏 ○橋本 健紀 ○辻本 健紀 橋本 健紀 ○佐々木 靖男	非鉄 " " 非鉄 " " "	◇球状黒鉛の生成に関する一実験	◇ネズミ 鋳鉄におけるクレージング生成過程の観察 ◇鋳鉄の誘導溶解に関する一実験	○菊地 政郎 飯高 一郎 宮田 征一郎 井 井 菊地 政郎 吉村 浩 ○宮田 征一郎 有本 信也 真保 和夫 栗原 利貞 ○村松 利貞 村松 英二 山口 利信	製冶 東海大製冶 製冶 東海大製冶 製冶 " "
◇低温時効したCu-4 wt% Ti 合金の引張り変形中の電気抵抗変化 ◇Cu-3.6% Ti 合金の初期時効について	○小林 剛正 柳原 正厚 ○平田 俊也 松尾 茂重 ○木村 啓造 上原 重昭 五十嵐 幸一 ○斉藤 一男 辻本 得藏 辻本 得藏 ○橋本 健紀 ○辻本 健紀 橋本 健紀 ○佐々木 靖男	非鉄 " " 非鉄 " " "	◇日本物理学会 ◇スピンドル波共鳴の起因	○大内 真宏 能勢 能勢 ○能勢 能勢 浅田 雄一 小川 惠一 武内 朋之	物理 " " " "	
◇Cu-3.6% Ti 合金の初期時効に続く過程について ◇非鉄BCC金属の機械的性質におよぼす水素の影響について ◇ニオブ・水素合金の電気抵抗に及ぼす塑性変形効果 ◇Ni-Al ₂ O ₃ 分散強化合金の650～1,100 °C の温度範囲におけるクリープ ◇Al-Si 合金における析出核生成IV (Si の析出核生成と凍結空洞および空洞集合体) ◇繊維を含む一方方向性凝固について	○小林 剛正 柳原 正厚 ○平田 俊也 松尾 茂重 ○木村 啓造 上原 重昭 五十嵐 幸一 ○斉藤 一男 辻本 得藏 辻本 得藏 ○橋本 健紀 ○辻本 健紀 橋本 健紀 ○佐々木 靖男	非鉄 " " 非鉄 " " "	◇TiFexCO _{1-x} の磁性	◇透過電顕観察結果にもとづく変形双晶機構の考察 ◇引張り速度を変えよときの鉄の加工硬化	○大内 真宏 能勢 能勢 ○能勢 能勢 浅田 雄一 小川 惠一 武内 朋之	物理 " " " "
◇炭素繊維一金属系複合材の作製	○小林 剛正 柳原 正厚 ○平田 俊也 松尾 茂重 ○木村 啓造 上原 重昭 五十嵐 幸一 ○斉藤 一男 辻本 得藏 辻本 得藏 ○橋本 健紀 ○辻本 健紀 橋本 健紀 ○佐々木 靖男	非鉄 " " 非鉄 " " "	◇日本鉄物協会 ◇球状黒鉛の生成に関する一実験	◇霧面気流動ダイカスト法の研究	○菊地 政郎 飯高 一郎 宮田 征一郎 井 井 菊地 政郎 吉村 浩 ○宮田 征一郎 有本 信也 真保 和夫 栗原 利貞 ○村松 利貞 村松 英二 山口 利信	製冶 東海大製冶 製冶 東海大製冶 製冶 " "
◇V ₃ Ga 超電導線材の研究 (第6報)	○小林 剛正 柳原 正厚 ○平田 俊也 松尾 茂重 ○木村 啓造 上原 重昭 五十嵐 幸一 ○斉藤 一男 辻本 得藏 辻本 得藏 ○橋本 健紀 ○辻本 健紀 橋本 健紀 ○佐々木 靖男	非鉄 " " 非鉄 " " "	◇精密機械 ◇Zn-Al 超塑性合金の常温における機械的特性 ◇加工誘起変態オーステナイト鋼の磁性変化に関する研究	◇重回歸分析法による鋳鉄鋳物の表面欠陥要因の解析 ◇水ガラス粘結砂型型の加熱生成物におよぼすマグネシウムの影響について	○菊地 政郎 飯高 一郎 宮田 征一郎 井 井 菊地 政郎 吉村 浩 ○宮田 征一郎 有本 信也 真保 和夫 栗原 利貞 ○村松 利貞 村松 英二 山口 利信	製冶 東海大製冶 製冶 東海大製冶 製冶 " "
◇V ₃ Si 超電導特性に対する添加金属の効果 ◇複合法 (V-CuGa) による V ₃ Ga Multi Wire の超電導特性	○小林 剛正 柳原 正厚 ○平田 俊也 松尾 茂重 ○木村 啓造 上原 重昭 五十嵐 幸一 ○斉藤 一男 辻本 得藏 辻本 得藏 ○橋本 健紀 ○辻本 健紀 橋本 健紀 ○佐々木 靖男	非鉄 " " 非鉄 " " "	◇日本非破壊検査協会 ◇ステンレス鋼管のうず電流検査における雑音指示について	◇加工誘起変態オーステナイト鋼の磁性変化に関する研究	○菊地 政郎 飯高 一郎 宮田 征一郎 井 井 菊地 政郎 吉村 浩 ○宮田 征一郎 有本 信也 真保 和夫 栗原 利貞 ○村松 利貞 村松 英二 山口 利信	製冶 東海大製冶 製冶 東海大製冶 製冶 " "
◇SmCo ₅ -SmCu ₅ 系合金の磁気トルクと回転ヒステリシスについて ◇電解法による純タングステンのエッチピットおよび光像の作成法	○小林 剛正 柳原 正厚 ○平田 俊也 松尾 茂重 ○木村 啓造 上原 重昭 五十嵐 幸一 ○斉藤 一男 辻本 得藏 辻本 得藏 ○橋本 健紀 ○辻本 健紀 橋本 健紀 ○佐々木 靖男	非鉄 " " 非鉄 " " "	◇転位の運動と降伏シンボジウム ◇J-G の降伏理論とその限界	◇格子欠陥会議 ◇セル構造と加工硬化 ◇鉄の変形双晶	○菊地 政郎 飯高 一郎 宮田 征一郎 井 井 菊地 政郎 吉村 浩 ○宮田 征一郎 有本 信也 真保 和夫 栗原 利貞 ○村松 利貞 村松 英二 山口 利信	製冶 東海大製冶 製冶 東海大製冶 製冶 " "
◇結晶粒界の析出に対する役割 ◇Fe-Ni-Ti 系マルテンサイト合金の機械的性質におよぼす前オーステナイト粒の混粒の影響 ◇遊星圧延機で圧延した Al 板の性質 (その1) 冷延板 ◇遊星圧延機で圧延した Al 板の性質 (その2) 熱延板	○小林 剛正 柳原 正厚 ○平田 俊也 松尾 茂重 ○木村 啓造 上原 重昭 五十嵐 幸一 ○斉藤 一男 辻本 得藏 辻本 得藏 ○橋本 健紀 ○辻本 健紀 橋本 健紀 ○佐々木 靖男	非鉄 " " 非鉄 " " "	◇第7回 X線工業分析討論会 ◇第2週期元素のアルミニウム化合物と AIK _β , および AIK _{β'} 線の化学シフトとの関係	◇透過電顕観察結果にもとづく変形双晶機構の考察 ◇引張り速度を変えよときの鉄の加工硬化	○菊地 政郎 飯高 一郎 宮田 征一郎 井 井 菊地 政郎 吉村 浩 ○宮田 征一郎 有本 信也 真保 和夫 栗原 利貞 ○村松 利貞 村松 英二 山口 利信	製冶 東海大製冶 製冶 東海大製冶 製冶 " "

通巻 第143号

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行 佐々木 武
印刷 奥村印刷株式会社
東京都千代田区西神田1-1-4

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
電話 目黒 (719) 2271 (代表)