

超電導材料特集

VAMAS国際研究協力が進展

——超電導・極低温構造材料分野の活動——

VAMASは、新材料とその標準に関するサミット参加国を中心とした国際協力で、参加国間で新材料に関連した新技術の発展を促し、経済的交流を活性化しようというものである（金材技研ニュース、1987、No.1参照）。

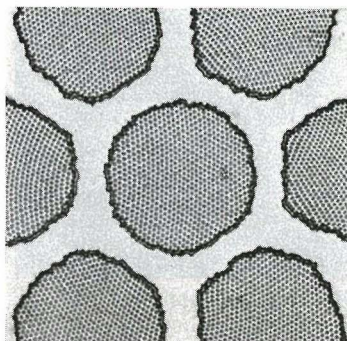
VAMASには12の技術部会がある。このうちわが国は、超電導・極低温構造材料部会の議長国となり（議長：当研究所 太刀川恭治）、協力推進の中心的役割を果たしている。これらの材料は、エネルギー、医療、情報、輸送など多くの分野における革新技術開発のキーポイントとなるものである。本材料部会は、その性能評価法の確立を目的として活動しており、昨年4月末に西独において第1回の会合をもち、具体的な活動方針を決定した。

現在、超電導材料に関しては、写真に示すようなNb₃Sn極細多芯線を用いて、実用上最も重要な

臨界電流値のラウンドロビテスト（同一材料から試験片をとって配布し、試験する方法）を進めている。参加機関は、EC15、米国4、日本6の合計25機関で、標準試料として、日本、ECおよび米国製の線材を用いている。測定結果は、参加機関の間で合意された共通のフォーマットに記入して比較され、貴重なデータとなる。また、最近、超電導線材の交流分野への応用拡大が注目されているので、次年度の協力テーマとして交流特性測定法の標準化をとりあげる準備を進めている。

一方、超電導の応用で、重要な役割を果たす極低温構造材料については、合計16の研究機関が参加して、極低温における引張り強さおよび破壊靱性を測定するラウンドロビテストに着手している。標準試料としては、わが国で作製された316LN鋼および高窒素のYUS170鋼が用いられ、測定結果はやはり共通のフォーマットに記入される。

このように超電導、極低温構造材料分野のVAMAS国際協力では、当研究所が中心となって世界ではじめてのラウンドロビテストが順調に進められている。このテストの結果や次年度の協力計画については、本年6月の第2回会合（米国）において討議される。今後この国際協力により、全世界の新しい技術進歩のため、実り多い結果が得られるものと期待される。



写真

VAMASテスト用Ti添加Nb₃Sn極細多芯線断面（線径1.0mm、芯数721×7=5047）

応用広がる(Nb, Ti)₃Sn 極細多芯超電導線材

——発展する当研究所の研究成果——

従来のNb₃Sn 極細多芯線材は、磁界が12テスラ以上になると流せる電流が、急激に低下するという欠点がある。これを解決したのが、当研究所で開発した(Nb, Ti)₃Sn 極細多芯超電導線材である。この線材の典型的な製法は、まず、Cu-Sn-Ti合金をマトリックス材、ニオブを芯材とした多芯構造の複合体を作成し、この複合体を押し出し加工、伸線加工などにより線状にした後、拡散熱処理を施し(Nb, Ti)₃Sn フィラメントを線材中に生成させる。この線材は安定性(電流や磁界が急激に変化しても超電導状態が破れないという性質)および強磁界特性が特に優れており、しかも製造コストは従来の線材と変わらないため、急速に普及した。この線材の普及に伴い、超電導マグネットの数々の磁界記録は塗り変えられつつあり、超電導利用技術の進歩に大きく貢献している。

例えば、超電導マグネット単独で発生した磁界としての世界記録である18.1テスラをもつ当研究所の超電導マグネットにも、この(Nb, Ti)₃Sn 極細多芯超電導線材を使用しており、安定性の優れた使いやすいマグネットシステムになっている。そのほか、ここ1~2年の間にこの線材を使用して、九州大学、東北大学、日本原子力研究所、古河電工、日立製作所、神戸製鋼所などの研究所で、相次いで15~17テスラ級の安定性の優れた強磁界超電導マグネットの作製に成功している。

また、超電導マグネットのバックアップ磁界中で水冷銅マグネットを励磁するハイブリッドマグネットは、運転に莫大な電力と冷却水を必要とするが、超強磁界を発生できる。ハイブリッドマグネットによる発生磁界記録31.1テスラをもつ東北大学HM-1マグネットの、バックアップ用12テスラ超電導マグネットにも、この(Nb,

Ti)₃Sn 極細多芯超電導線材が使用されている。

次に、大型超電導マグネットの例としては、米国ローレンスリバモア国立研究所で建設されたミラー型核融合装置MFTF-Bがある。MFTF-Bのマグネットは総重量が341トン、蓄積磁気エネルギーが30億ジュールに達する世界最大の画期的な超電導マグネットである。このマグネットシステムで最も強い磁界(12.8テスラ)のかかる軸筒コイルには、(Nb, Ti)₃Sn 極細多芯超電導線材が長さ17km使用されている。写真に、このコイルの捲線状況を示した。MFTF-Bマグネットシステムは、昨年、順調に励磁試験に成功している。また、日本原子力研究所の核融合実験炉(FER)にも採用が検討されている。

(Nb, Ti)₃Sn 極細多芯超電導線材は、このように優れた線材であるが、従来の製造法では伸線加工の途中で数十回におよぶ中間焼鈍を必要とする。そこで現在、中間焼鈍を必要としない新しい製造法による、加工の容易な(Nb, Ti)₃Sn 極細多芯超電導線材の開発をすすめており、極融合装置のほか超電導発電機、バイオ用分析装置、電磁推進船などに一層の発展が期待される。

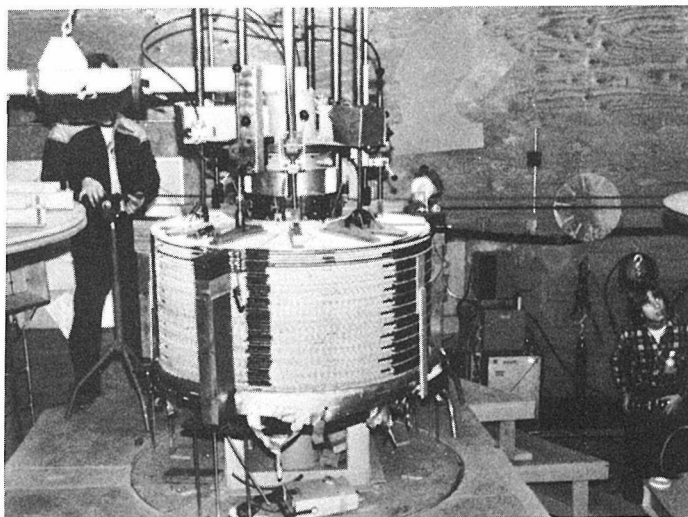


写真 米国ローレンスリバモア研究所で製作中のMFTF-B 軸筒コイル

金属酸化物系高温超電導体

—— 電気抵抗ゼロの世界を広める新材料 ——

超電導の世界では、昨年の秋以来大きな変化、いわゆる超電導フィーバが起っている。それは、従来の記録をはるかに上回る高い臨界温度をもつ物質が金属の酸化物の中で発見されたからである。

超電導とは、ある種の物質を冷却していくとある温度で電気抵抗が突然消失する現象で、その温度を臨界温度 T_c と呼ぶ。 T_c が高ければ高い程超電導にするための冷却が楽になり、それだけ応用が容易となって技術革新の範囲が拡大される。図1に示すように、1911年、オランダのカメリン・オネスが水銀で超電導現象を発見して以来、 T_c は4年間に約1Kのペースで着実に上昇してきた。ところが1973年にニオブ3・ゲルマニウム(Nb_3Ge)化合物で23Kが記録されてから13年の間、これを更新する物質は見出されなかった。その間、高い T_c をもつと予想されるいくつかの物質の合成や結晶構造の規則化による T_c の向上に数多くの努力が続けられてきた。そしてその突破口は、従来高い T_c があまり期待されていなかった金属酸化物という意外な物質から開かれたのである。

今回の発見のきっかけになったのは、スイス、チューリッヒにあるIBM研究所のグループの実験である。彼等はランタン(La)-バリウム(Ba)-銅(Cu)-酸素(O)からなる複雑な酸化物の極低温における電気抵抗を測定していたが、ある特別な条件で処理したものの抵抗が30K付近で急激な減少を始めることを見出し、この中に非常に高い T_c をもつ超電導相が含まれている可能性があることを示した。次いで東大のグループが、磁化測定によってこれが間違いなく超電導現象であることを確認し、超電導を示す物質が層状ペロブスカイト型(K_2NiF_4 型)構造の $(La \cdot Ba)_2CuO_4$ の組成比をもつ酸化物であることをつきとめるとともに、Baをストロンチウム(Sr)に変えるとさらに高い37Kの T_c が得られることを明らかにした。これらを契機としてこの種の酸化物超電導体の研究は世界的に急速に広まり、 T_c の記録も次々と更新されて、ごく最近、米国において超電導遷移の開始点が98Kという極めて高い値が報ぜられた。

それではなぜこの物質で異常に高い T_c が得られ

たのであろうか。今後、この問題に関し非常に活発な議論がなされると思われるが、現時点では次のような考え方が有力である。

超電導の基本となるBCS理論(ノーベル賞学者3人の頭文字)によれば、物質の中でバラバラに移動していた電子が、極低温で互いにペアを組むことによって超電導状態が実現する。したがってペアを組むことができる電子の数が多し程、また、ペアを組むのに結晶格子の振動が仲立ちをしているため結晶格子からの影響力が強い程その T_c は高くなる。専門的には、前者はフェルミ面での電子の状態密度 $N(0)$ 、後者は電子-格子相互作用(V_{ep})と呼ばれるものに相当している。ところで、従来の超電導体では、 $N(0)$ を大きくすると V_{ep} が小さく、逆に V_{ep} が大きいと $N(0)$ が小さくなってしまいうジレンマがあり、このことが T_c の向上の妨げとなっていた。しかし今回発見された酸化物では $N(0)$ と V_{ep} が共に大きいという願ってもない性質をもっているらしいことが次第に明らかにされている。図2に超電導を示す層状ペロブスカイト

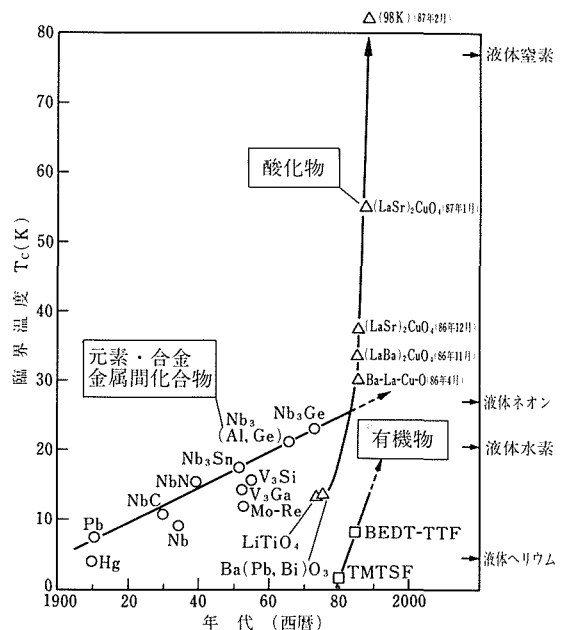


図1 臨界温度 T_c の年代による変化

型構造の原子配列を示す。この構造の最大の特徴は、Cu原子の周りを6個のO原子が取りかこみ八面体構造を形成しており、その八面体が二次元的(層状)に配列している点にある。この八面体が隣り同志交互に、呼吸するかのように膨張、収縮を繰り返すことによって電子を移動させて電気を通すため、電子と結晶格子との間に強い相互作用が

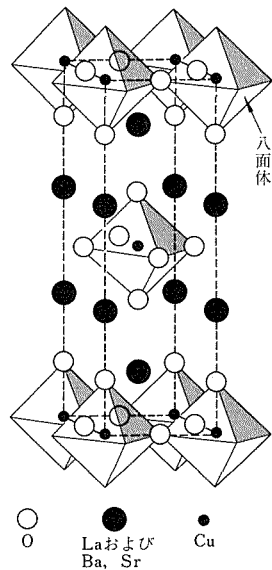


図2 層状ペロブスカイト型 (K_2NiF_4 型) 構造

生ずる。また、このO原子をふっ素(F)原子で一部置換するとさらに有効と考えられている。なお、この八面体が、図2のように、立体的でなく層状に配列していることが同時にN(O)を大きくするのも都合良くなっていると説明されている。

一方、このような酸化物では、金属相と半導体相との境界付近の組成域で高い T_c が得られるのが特長である。これは、以前、当研究所で極低温で黒りんに超高圧力を加え、半導体相の中に金属相を析出させると高い T_c が得られたのと類似している。そのため、この種の酸化物について、BCS理論以外の新しい機構の存在を示唆している研究者もいる。

さて、実用的に最も大きな関心事は、この酸化物が超電導線材として使いものになるかどうかにある。 T_c 以外に重要な特性である臨界磁界(超電導状態が保たれる上限の磁界)も100テスラ程度の非常に高い値をもつことが報告されている。しかし実用のためには、この物質が何らかの方法で線あるいはテープ状の形にできることと、それがある程度($10^4 A/cm^2$)以上の超電導電流を流せるものでなければならない。

今回の酸化物はいわば陶磁器類(セラミックス)の1種であって、非常に脆くて金属のように簡単に伸ばすことはできない。しかし当研究所では、同じように硬くて脆い金属間化合物の超電導体

(Nb_3Sn , V_3Ga , Nb_3Al 等)について、表面拡散法、複合加工法、融体急冷法などの製造法を開発することにより、次々と線材化するのに成功してきた。このような豊富な経験をもとに、現在酸化物超電導体を線材化するための基礎的研究に着手している。その際最も大きな問題は、この線材に超電導状態で大電流を流しうのかどうかにある。当研究所で予備的に試作した線材では、今のところ流しうる電流密度は $10^2 A/cm^2$ 程度で、実用にはこれを2桁以上あげなければならない。そのために今後、その組織や構造などについてさらに詳細な研究に取組む予定である。図3にはこの線材の T_c 遷移を示した。

他の応用分野としては、大型コンピューターの高速度演算子等に用いられる薄膜超電導素子が非常に有望と期待される。この場合は、大きな電流を流す必要がなく電流密度を気にしなくても済む。しかしそのためには、このような特殊構造物質で品質の良い薄膜を作製する必要があり、従来の薄膜作製技術の向上を図るとともに、積層薄膜のような新しい製膜技術の開発が鍵となってくる。

今回発見された酸化物超電導体の T_c は、液体水素(約20K)はもとより、液体ネオン(約27K)、液体窒素(約77K)の温度を越えている。高価で資源的に乏しい液体ヘリウム(約4K)に代ってこれらを冷却媒体として使えるようになれば、価格のみならず冷却に要する労力を著しく低減でき、実用面に及ぼす利益は計り知れない程大きい。しかし、すでに述べたように実用化には数多くの未知の問題が残されており、今後の材料面からの進展いかんにかかっていると見える。その一助として、最近、新超電導材料の開発と応用を目指した産官学の第一線研究者からなる研究会も発足している。

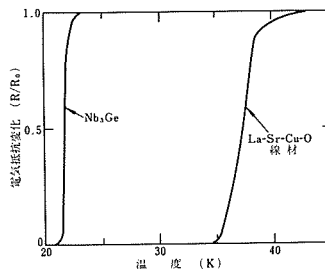


図3 当研究所で試作したLa-Sr-Cu-O線材の超電導遷移曲線

プラズマCVD法による 窒化鉄磁性流体の合成

0.01ミクロンより小さな磁性体の微粒子の表面に界面活性剤を吸着させ、油などに高密度で分散させると磁性流体（磁気を持った液体）が得られる。磁性流体は分子レベルの複合体であり、その特異な性質を利用して回転軸シール、ダンパー、新しい型のエンジンなどへの応用が検討されている。これまでの磁性流体は酸化鉄を用いているが、磁性体を窒化鉄に変えると磁

化の強さが2～4倍も向上し、酸化に対する抵抗も増加することが期待されている。

当研究所では、独自のプラズマCVD法により窒化鉄微粒子を、さらに窒化鉄微粒子を用いた磁性流体を合成することに成功した。反応系およびプラズマCVD装置は、この目的のために新しく開発した。この装置の特徴は原料として窒素ガスと鉄カーボニル蒸気を用い、プラズマにより励起した窒素分子により鉄を窒化するので、熱作用によらず窒化鉄微粒子が得られることである。

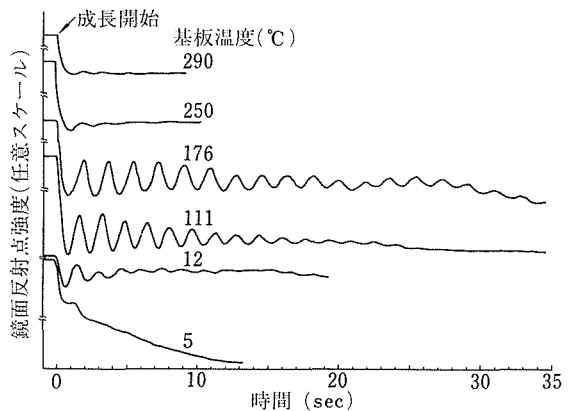
PbS を基とした積層薄膜の 単原子層成長制御に成功

新しいファイバーを使った、エネルギーロスの極めて少ない超長距離光通信システムの光源用半導体レーザを実現するためには、PbS、PbCdSSeなどの半導体単結晶を、厚さ一原子層の精度で制御しながら成長させる必要がある。

当研究所では、これらの半導体を分子線エピタキシー法（分子線結晶成長法）で作製する際に、一原子層の成長を電子線回析強度の時間変化として観察することに成功した。

図は、PbS成長時における鏡面反射点強度の成長時間依存性を示す。基板温度5～290℃で振動が観察されているが、この振

動の1周期は、PbSの単原子層の成長に対応している。この振動を電気的にフィードバックすることにより、単原子層精度で膜厚を制御することが可能になった。



SUS316鋼のマイナスリラクセーション 現象の解明

高温で変形が拘束されていると、時間の経過とともに残留応力値が低下するいわゆるリラクセーションが起る。ところがSUS316鋼では、温度550℃以下で時間の経過とともに逆に残留応力値が上昇する特異な現象（マイナスリラクセーション）が起ることを観察した。この現象は当研究所で種々な構造材料の長時間応力リラクセーション挙動を系統的に研究している過程で初めて発見したものである。実際の高温機器

の設計ではこのような残留応力値の上昇が考慮されていないため、このような特異現象が起ると、運転中の破損事故にもつながりかねない。このため、高温構造材料の応力リラクセーション挙動を把握することは、高温機器の安全性及び信頼性確保のためにも重要である。

SUS316鋼についてこの特異現象を詳細に検討した結果、材料の組織変化と密接な関係があり、炭化物M₂₃C₆の析出に伴うマトリックス中の固溶炭素量の減少によるdensificationといわれる材料の縮みが原因であることを明らかにした。

〔出願公開発明の紹介〕

グラファイトと高融点金属との 特開昭61-111979
接合材料の製造方法 昭和61年5月30日

本発明は、これまで黒鉛材と高融点金属を接合する際、接合面にモリブデンとレニウムの混合粉を塗布して熱処理を行っていたものを改善したものである。

本発明によれば、中間層としてモリブデン、バナジウム、バナジウム-チタン合金の箔または蒸着させたものを用い、高価なレニウム貴金属を必要とせず、しかも従来より低い熱処理温度で強固な接合材料が得られ、原子炉材料を初めとする各種高温部品としての利用が期待される。

〔特許紹介〕

磁性流体の製造装置

発明者 中谷 功・増本 剛

公 告 昭和61年5月2日 昭61-16793

特 許 昭和61年11月28日 第1348706号

本発明は、内部を高真空もしくは低圧の不活性ガスまたは酸素ガス雰囲気とした容器中で、原料となる磁石材料を加熱蒸発させる一方、表面活性剤を含有する磁性流体の媒質となる液体を同容器内に循環させて蒸発した磁石材料と接触、凝縮さ

A-15型超電導化合物の 特開昭61-30292
製造法 昭和61年2月12日

本発明は、ニオブの基板上にガリウム、アルミニウム及びゲルマニウムのうち1種以上の金属を被覆した後、500～2000℃で熱処理し、更にこれに高エネルギー密度のビーム照射を行うことを特徴とした超電導化合物の製造法に関するものである。

本発明によれば、化合物生成に際し、急加熱、急冷することが可能であるため、結晶粒の粗大化を免れることができ、従来の製造法では得られない優れた臨界電流値を有する線材が容易に製造することができるので超電導技術分野の実用化に大いに貢献するものと期待される。

せるようにした磁性流体の製造装置に関するものである。

本発明によれば、従来法では得られなかった、2000ガウスもの強磁性を示す磁性流体の製造が可能であり、しかもコロイド粒子の粒径は20～50Åの範囲で制御でき、得られる磁性流体は凝集や沈澱を起こしにくく、高い安定性を示すなど優れた特性を有し、また、生産性も良いことからこの分野の実用化のために貢献するものと期待される。

●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)

当研究所の研究活動・成果を主な研究施設設備の公開及びパネル・実物展示により、先端的研究活動の一端を紹介します。

なお、当日本所においては技術相談コーナーを設け、来訪者からの技術相談に応じます。

本所 (中目黒) 4月16日(木) 13時～17時

筑波支所 4月16日(木) 10時～16時

(2) 「中学生のための金属教室」の開設 (本所)

実験を行いながら、いろいろな金属の基本的な性質とその応用について勉強します。

今年、「金属と色」、「金属を溶かしたり、のばしたり」、「金属の体重別強さコンテスト」の3テーマについて、教室を開きます。

4月18日(土) 14時～16時30分

◆短 信◆

●海外出張

福島敏郎 腐食防食研究部第3研究室長

「金属腐食評価技術に係る協力に必要な調査と専門家会議」に出席のため2月2日から2月8日までインドネシアへ出張した。

北島正弘 原子炉材料研究部主任研究官

「高熱流束材料とその水素リサイクリング特性に

関する研究」のため、2月1日から2月21日までアメリカ合衆国へ出張した。

●人事異動

昭和62年2月1日

退職 高橋秀正 (管理部会計課長)

採用 管理部会計課長 鎌田道明

(日本原子力研究所企画室・課長待遇)

通巻 第339号

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行人 加藤 公輝
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)

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 153