

金材技研 1977

科学技術庁

NO.10

ニュース

金属材料技術研究所

V₃Ga超電導線材の組織と特性の改善

V₃Ga超電導線材はそのすぐれた強磁界特性のため今後の発展が期待され、とくにV芯とCu-Ga合金マトリックスとの複合加工によってつくられる極細多芯形式のV₃Ga線材は速い励磁に対しても安定で、実用上大きい価値をもっている。

さて、超電導性を示す限界値のうち臨界温度T_Cと上部臨界磁界H_{C2}は主として材料のミクロな構造からきまる値であり、一方臨界電流密度J_Cは材料のマクロな組織により支配され、材料の構造と組織の改善によりこれらの限界値の著しい向上をはかることが出来る。写真1に複合加工法でつくられたV₃Ga化合物層破面の走査電顕組織を示したが、その結晶粒が細かいほど大きいJ_Cがえられる。また、図1に磁界によるJ_Cの変化を示したが、V₃Gaはもう一つの実用超電導化合物Nb₃Snの特性と比較してわかるように、強磁界で大きいJ_Cを示す。これはパウリ常磁性を考慮しないH_{C2}がきわめて大きいという本質的な原因によるものと考

えられ、これに反し、低磁界でJ_Cが小さいのはその結晶粒径がNb₃Snに比べてなお2~3倍大きいことによると考

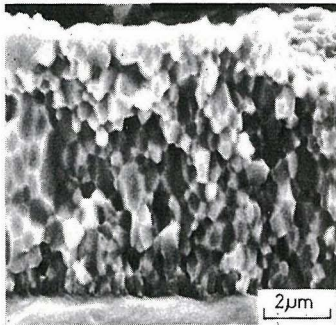


写真1 V₃Ga層破面の走査電顕組織(熱処理温度625℃;下方がV芯)。

えられる。

電気磁気材料研究部では、V₃Ga線材の特性改善の手段としてCu-Ga合金マトリックスに対する添加元素による結晶粒の微細化をはかった。図1に示したように、Alの添加によっても若干のJ_Cの向上がえられるが、微量のMgを添加するとJ_Cが顕著に増加し、全磁界領域にわたりきわめて大きい値がえられるようになった。この添加により、V₃Gaの結晶粒が微細化されるほか、その形状が等方的となりJ_Cの異方性が減少する。さらにMg添加によりH_{C2}もやや増加し、近い将来V₃Gaは当研究部で開発中の他の新材料とともに、200キロガウスの強磁界を発生しうる超電導線材の一つになるであろう。なお、V芯に対する添加元素によるV₃Ga線材の特性改善についても同様に研究が進められており、今後実用面への貢献が期待される。

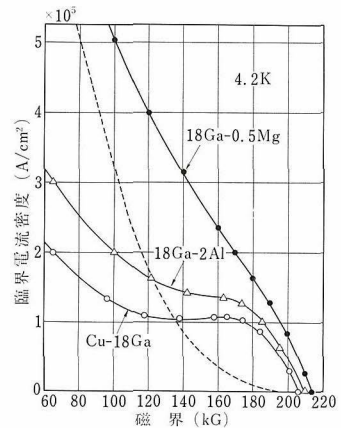


図1 V₃Ga複合加工材の磁界によるJ_Cの変化。曲線の説明はマトリックス組成(原子%)を示し、点線はNb₃Sn複合加工材の特性を示す。

3元化合物における化学量論組成からのずれの制御

II-VIおよびIII-V族化合物を始めとして多種にわたる化合物が、その電子的特性を利用して半導体材料や磁性材料などとして用いられており、またその可能性が展望されている。

これら化合物電子材料においては、SiやGeなど単体からなる材料と異なって、いわゆる化学量論組成からのずれが、それらの電子的特性に大きな影響を与えるので、これを制御することが重要である。

3元化合物は、その種類が多いこと、またその性質の多様性によって、2元化合物よりも電子材料としてはるかに大きな可能性を有している。同時に、3元化合物における化学量論組成からのずれの問題は、2元化合物の場合におけるそれよりはるかに複雑であり、その制御も困難である。

金属物理研究部では、3元化合物のカルコゲン・クロマイトについて、その化学量論組成からのずれについて研究している。

カルコゲン・クロマイトは、強磁性と半導性をあわせもつ強磁性半導体として世界的に注目され強力に研究されてきたが、その化学量論組成からのずれについて系統的な研究はほとんどなされていない。

化学量論組成からのずれは、原理的には化合物を調製する時の熱力学的条件を規定することによって制御される。3元化合物の場合は、2つの成分の活量をなんらかの方法で同時に規定することが必要である。

現在研究対象としている CdCr_2Se_4 においては、SeおよびCd蒸気圧を制御し、これと CdCr_2Se_4 を平衡させることによって、その化学量論組成からのずれを制御することができる。そこで、まず種々の相と共存している CdCr_2Se_4 の平衡Se蒸気圧の温度依存性、すなわち CdCr_2Se_4 相に関連した Se_2 蒸気圧—温度状態図、を明らかにした。その結果を図に示す。図中 $P^{\circ}\text{Se}_2$ は純粋なSeと平衡する Se_2 蒸気圧であり、 $P'\text{Se}_2$ は CdSe の Se_2 蒸気圧である。 CdCr_2Se_4 は 900°C より高温ではいかなる Se_2 蒸気圧下でも安定に存在せず、 CdSe とCr-Se系化合物とに分解する。 CdCr_2Se_4 が CdSe と共存するとき、これと平衡する Se_2 蒸気圧と温度の関係は線a-b

-d-f-g-iで囲まれた領域内で変化しうる。 CdCr_2Se_4 が Cr_2Se_3 と共存するときは線a-b-e-f-j-kで囲まれた範囲内で、 Cr_3Se_4 と共存する時は線k-j-g-iで囲まれた範囲内で、それぞれ変化しうる。線b-d-fとb-e-fで囲まれた領域は、Se過剰融体と共存する CdCr_2Se_4 の Se_2 蒸気圧を示している。また、これら領域内のある一定の温度・ Se_2 蒸気圧条件、たとえばa-b-e-f-j-k内のある点、においては、 CdCr_2Se_4 が CdSe と共存しているときCd蒸気圧は相対的に最も高い値となり一方 Cr_2Se_3 と共存するとき最も低い値となる。Cd蒸気圧がこれら極値の間の値をとるとき、 CdCr_2Se_4 は単相で存在する。

さらに、この P_{Se_2} -T状態図は、 CdCr_2Se_4 が、 $880\sim 900^\circ\text{C}$ の温度域においてSe過剰の三元融体と共存し、それ以下の温度においてほとんど純粋なSeと共存することも示している。このことは、Se過剰三元融体を利用して CdCr_2Se_4 単結晶を作製することが可能であることを示唆している点で重要である。

これらの結果を基礎として、化学量論組成からのずれを種々に制御した CdCr_2Se_4 単結晶、すなわち種々に制御された諸特性を有する CdCr_2Se_4 単結晶を調製することが可能である。

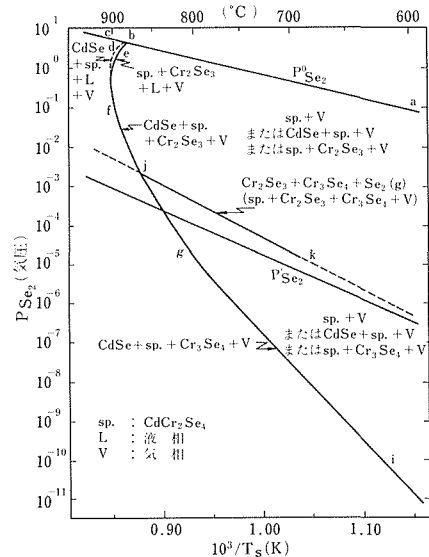


図 CdCr_2Se_4 の Se_2 蒸気圧—温度状態図

還元鉄鉱粉の熱間圧縮ブリケットの性状

鉄鉱石の直接還元法は現在、資源、環境問題などから広く注目されている。これらの成品の形状は、ペレット状、粉末状などがあるが、いずれも製鋼工程において、効率よく溶解できなければならない。そのためには、輸送および貯蔵中に、粉化、再酸化などがおこらず、また、十分な密度をもつことが必要である。

製錬研究部においては、高温加圧流動還元実験パイロット・プラントにより製造した還元鉄粉を、ブリケットとして使用する考えのもとに、熱間圧縮ブリケットと冷間圧縮ブリケットの製造条件とそれらの物理、化学的性状について検討を進めている。

まず、ブリケットの粉化防止のための強度の向上には成形圧力の増加が必要である。

図1は平均粒径0.35mm、平均還元率97.2%の粉状還元鉄を冷間および熱間で圧縮したブリケットの成形圧力と圧潰強度の関係を示したものである。

この図から、冷間では2 t/cm²(196MPa)で圧潰強度が40kgしか得られないが、熱間では成形温度の上昇と共に急速に強くなり、600℃では約470kgが得られることを示している。

また、成形圧力とブリケット密度との関係を図2に示す。この図から、冷間圧縮では密度5g/cm³(5000kg/m³)を得るには7 t/cm²(686MPa)以上の成形圧力が必要であるのに対し、高温圧縮では、わ

ずかの成形圧力で高密度ブリケットが容易に得られることがわかった。これは高温圧縮では、冷間圧縮でみられなかった還元鉄粒の塑性変形によるものであることが顕微鏡に

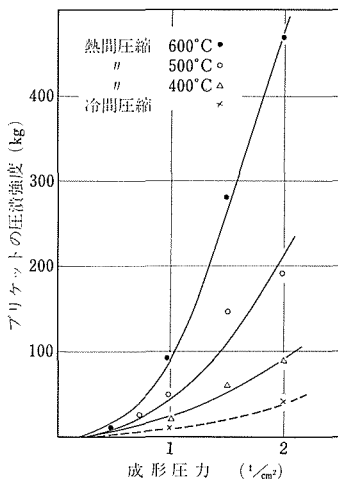


図1 冷間および熱間圧縮ブリケットの成形圧力と圧潰強度の関係。

より観察された。

つぎに重要なことは、耐再酸化性の向上である。再酸化実験としては、酸素、窒素、水蒸気などの混合ガス中で200℃～800℃の温度範囲で行ったが、図3は、その1例として、密度のことになったブリケットのO₂ 4%、N₂ 96%の雰囲気中で、再酸化温度400℃における結果を示す。この図からブリケット密度と再酸化時間60分の到達再酸化率との間には、冷間、熱間のいずれの場合も、ほぼ直線の関係があることがわかった。したがって、再酸化防止にはブリケットの密度上昇が重要であることは明らかである。

以上の結果、ブリケットの強度および再酸化性などの点より密度としては5 g/cm³(5000kg/m³)以上のものが必要であり、これは低い成形圧力では熱間圧縮でのみ得られることがわかった。今後、さらに良好なブリケットを得るための製造条件の検討を進める予定である。

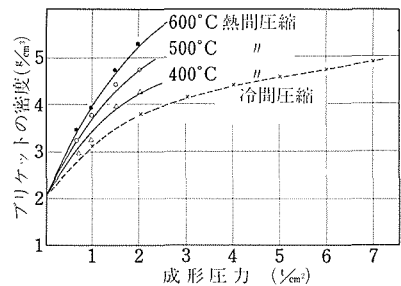


図2 冷間および熱間圧縮ブリケットの成形圧力と密度の関係

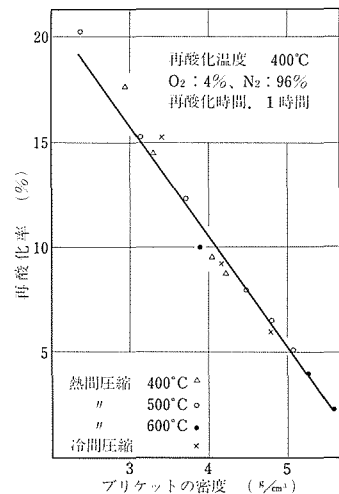


図3 ブリケットの密度と再酸化率の関係。

研究成果の発表

1. 国際会議 (○印は発表者を示す)

第2回金属中の水素に関する国際会議 (昭和52年 6月6日~11日, フランス・パリ)

発表論文 Hydrogen Solubility and Embrittlement in Nb-V, Nb-Mo and Nb-Ta Alloys.
○Y. SASAKI and M. AMANO

第6回固体における内部摩擦に関する国際会議 (昭和52年 7月4日~7日, 日本・東京)

発表論文 Anelasticity Study of the Pressure Effect on the Mobility of Interstitial Oxygen in Niobium.
○M. OKAMOTO

第3回結晶成長国際会議 (昭和52年 7月18日~22日, アメリカ・ボストン)

発表論文 On the Mutual Structures between Fe_2Si_5 and FeSi in their Eutectic Solidified Unidirectionally.
I. NISHIDA and T. SAKATA

第26回X線とその分析への応用に関する会議 (昭和52年 8月3日~5日, アメリカ・デンバー)

発表論文 Non Standard Thickness Measurement of Steel Coatings by Fluorescent X-ray Spectrometry.
○K. OHNO

第5回超高压電子顕微鏡に関する国際会議 (昭和52年 8月29日~9月1日, 日本・京都)

発表論文 Dislocation Formation during Cyclic Martensite Transformation in Cu-Zn Alloys.
○S. KAJIWARA and T. KIKUCHI
" Image of Dislocation with Diffusely-Scattered Electrons.
○M. FUKAMACHI
" Motion of Dislocations and Twin Boundaries in Iron Foils Deformed in a HVEM.
○S. IKEDA
" In-situ Observation of Formation of Joggy Dislocations and Cell Structures of Copper Foils Extended in HVEM.
○Y. KAWASAKI
Dislocation Behavior in Nb-Mo and Nb-Ta Alloy Single Crystals at Low Temperatures.
○S. IKENO and S. TAKAHASHI

切削性国際シンポジウム (昭和52年 9月26日~28日, 日本・東京)

発表論文 Intrelation between Machining Behaviour with Chip Formation and Metallographic Structures of an Alloy Steel.
○T. ARAKI, S. YAMAMOTO and M. KANAO

第6回化学蒸着国際会議 (昭和52年10月10日~13日, アメリカ・アトランタ)

Silicon Nitride Coatings on Molybdenum by Radio-Frequency Reactive Ion Plating.
○M. OKADA, M. FUKUTOMI, M. KITAJIMA, and R. WATANABE

1977年米国金属学会秋期大会(TMS-AIME) (昭和52年10月23日~27日, アメリカ・シカゴ)

Microstructure and Fracture of 52100Steel
K. NAKAZAWA and G. KRAUSS

2. 国内の秋季学・協会発表 (口頭)

学・協会名	発表期日	発表題目	担当研究部
日本非破壊検査協会 第2分科会	7.28~7.29	1. タービンロータ材の超音波探傷における感度倍数に関する考察	材料強さ
		2. 超音波斜角探傷の感度に及ぼす接触媒質の厚さと表面粗さの影響に関する一考察	"
日本化学会 金属表面技術協会	8.19~8.21	1. クラスター化合物 NbI_{3-5} の電気的性質	電気磁気材料
	9.27~9.28	1. 高濃度硫酸浴中におけるAlとFe-Cr合金組み合わせ品のアノード挙動	腐食防食
X線分析討論会 日本原子力学会	9.27~9.28	1. けい光X線による大気塵のノンスタンダードアナリシス	金属化学
	10.1~10.3	1. イオンプレーティング法によるモリブデンの窒化珪素被覆 2. ステンレス鋼の重水素イオン照射下における重水素透過 3. 水蒸気中におけるジルカロイ-2被覆管の変形および酸化挙動	原子炉材料 " 腐食防食
日本金属学会	10.2~10.4	1. Cu-4%Co合金の時効挙動	金属物理
		2. MnSi- L_{73} 化合物の安定性について	"
		3. $Mn_{1-x}Fe_xSi_{1.8}$ の熱電特性	"
		4. $Fe_2Si_5(\alpha)$ -FeSi(ϵ)ラメラ構造の $FeSi_2(\beta)$ への変態	"
		5. Ni基No.64合金の改良について	鉄鋼材料
		6. 鍛造Ni基合金のクリープ破断寿命におよぼす耐火金属の影響	"
		7. 17Crステンレス鋼の熱延集合組織の特徴とそれが冷延焼鈍集合組織に及ぼす影響	"
		8. 鉄単結晶の引張り圧縮変形と破断	非鉄金属材料

		9. Ti-V 2 元合金の時効におよぼすSiの影響	非鉄金属材料
		10. 延性材料の開口型割れのまわりの応力分布	"
		11. Ti-V系 2 元合金の相分離	"
		12. Ti-Mo系 2 元合金の相変化について	"
		13. Zr-2.5Nb-Ru系合金の機械的性質におよぼす酸素の影響	"
		14. 融点近傍の焼鈍中における蒸着Al膜の構造不安定	"
		15. ゴス方位再結晶核形成におよぼす微細析出物の抑制	"
		16. 圧延された(111)[112]Mo単結晶の再結晶集合組織におよぼす熱処理効果	"
		17. メッキ法による単繊維複合材料の強度	"
		18. 単繊維複合材料の伸びについて	"
		19. Fe-Ni-Mn合金における等温マルテンサイトの晶癖と成長過程	"
		20. 超電導V ₃ GaおよびNb ₃ Sn拡散生成層の集合組織	電気磁気材料
		21. 複合加工V ₃ (Ge, Al)超電導相の特性	"
		22. 連続化学蒸着法によるNb ₃ Ge超電導テープの作製とその特性	"
		23. 電子ビーム溶接したMoの機械的性質	原子炉材料
		24. Mo加工材および溶接材の靱性におよぼす浸炭効果	"
		25. CVD-SiCによるモリブデンの耐酸化性被覆	"
		26. SUS316ステンレス鋼のヘリウム脆化に及ぼす照射温度と予歪みの影響	"
		27. 2700 N/mm ² 級マルエージ鋼の強靱性の結晶粒度依存性	強力材料
		28. 微細粒α鉄置換型固溶合金の強度と延性	"
		29. Hastelloy X中析出物の抽出法による分析	金属化学
		30. Hastelloy X中析出炭化物の組織観察による分析	"
		31. インコネル617中のモリブデン炭化物について	"
		32. 高周波溶解遠心铸造による検量線作成用試料調整の検討	"
		33. HGA原子吸光法による耐熱合金中の不純物の定量(Ⅱ)極微量Agの定量	"
		34. 高温高静水圧力下における亜共晶白鑄鉄の変形挙動	金属加工
		35. 高温水によるSUS304ステンレス鋼鋭敏化材の多軸応力下における粒界応力腐食割れ	腐食防食
		36. 応力下におけるNi-Cr-(Al)合金の高温酸化	"
		37. Fe-Cr-Al合金の荷重下酸化とスケールの割れ	"
		38. 一方向凝固したFe-Fe ₂ B共晶合金の組織と機械的性質に及ぼすTiの影響	材料強さ
		39. Ni-B共晶合金の高温変形	"
		40. 鋼及びAl合金試験片の引張応力による超音波特性	"
日本鉄鋼協会	10. 2 ~ 10. 4	1. γ'析出型ニッケル基耐熱合金の合金設計法(合金設計によるニッケル基耐熱合金……1)	鉄鋼材料
		2. Ti, WおよびTaを含むニッケル基耐熱合金(合金設計によるニッケル基耐熱合金……2)	"
		3. Hf含有高B, Mar-M200系Ni基耐熱鑄造合金	"
		4. 高真空下におけるSUS316鋼の高温低サイクル疲れ特性とひずみ速度効果	原子炉材料
		5. 減圧下における気孔生成 -Fe-N系-	金属化学
		6. チタンを含む複合脱酸剤による溶鉄の脱酸と生成する非金属介在物の性質(複合脱酸剤の研究-Ⅳ)	製錬
		7. III a族およびIV a族の元素を含む2元アルミニウム合金による溶鉄の脱酸(複合脱酸剤の研究-V)	"
		8. COとH ₂ の混合ガスによる酸化鉄タブレットの加圧還元	"
		9. 疲れ破面におけるマイクロフラクトグラフィの定量化	疲れ
		10. 組合せ荷重疲れ試験結果に与える試験片形状の影響	"
		11. ダクタイル鑄鉄管の曲げ疲れ強さ	"
		12. 疲労寿命におよぼす結晶粒度の影響	"
		13. 304H, 316H及び321鋼のクリープ破断データの内外挿について	クリープ
		14. 713Cプルロッド材に発生した異常高温腐食	"
		15. 1Cr-0.5Mo-0.25V鋼の応力リラクゼーションに及ぼす結晶粒度の影響	"
		16. SUS304鋼のクリープ挙動に及ぼす変動荷重の影響	"
日本鑄造協会	10. 5 ~ 10. 7	1. 生型砂における品質特性の計量化について	金属物理
		2. 片状黒鉛鑄鉄鋳包み材の熱変形試験	金属加工
計測自動制御学会シンポジウム	10. 6 ~ 10. 8	1. ポジティブフィードバックを用いた流体増幅器	金属物理
溶接学会	10. 6 ~ 10. 8	1. 同素変態の拡散溶接過程への影響(その2) —— 拡散溶接に関する研究(第6報) ——	溶接
		2. アークによる溶融の変動と溶融池表面上の斑点の挙動(第1報) —— 溶融の不均一現象と溶融池近傍の周期的温度変動 ——	"
		3. クランフィールド形Z方向割れ試験方法とその割れ伝ば挙動について	"
		4. ガス炎予熱における冷却時間の検討	"

		5. Heガスシールドアーク圧力特性とHeガスのアークへの添加法について (TIGアークにおけるアーク特性(第2報))	溶	接
		6. オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の溶接条件と後熱による材質変化	"	"
		7. ろう接継手の機械的性質(Ⅲ) — ろう接継手の疲れ強さ —	"	"
		8. SM50B突合せ溶接継手における疲れ試験条件因子の影響についての検討	疲	れ
日本物理学会	10. 8~10. 12	1. 陽イオン空孔をもつカルコゲンスピネル化合物の磁性と結晶構造	金	属 物 理
		2. FeAlの光学的性質	"	"
		3. MnSi _{-1.73} 組成をもつ化合物の結晶構造について	"	"
		4. 変形した[114]—[111]間の銅単結晶のセル構造	非鉄金属材料	
		5. 一次元化合物NbI ₄ の圧力誘起半導体 — 金属転位	電気磁気材料	
日本機械学会	10. 9~10. 10	1. 疲れデータの統計的整理	疲	れ
		2. 種々の応力比の下での疲れき裂伝播速度の表示式の信頼域	"	"
		3. 伸び計取付け位置によるき裂開口荷重の違いについて	"	"
		4. A5083Al合金の疲れき裂伝ばの遅延現象に及ぼす応力比の影響	"	"
		5. SNCM 8鋼の組合せ荷重疲れ試験(第6報)	"	"
		6. オーステナイトステンレス鋼における焼鈍双晶に関連した低サイクル疲れき裂の発生について(その1)	"	"
		7. オーステナイトステンレス鋼における焼鈍双晶に関連した低サイクル疲れき裂の発生について(その2)	"	"
		8. Type321鋼の高温低サイクル疲れ寿命の温度、ひずみ速度依存性	"	"
日本分析化学会	10. 11~10. 15	1. 14MeV中性子放射化法による金属アルミニウム粉中の酸素の定量	金	属 化 学
		2. 同位体希釈・スパーク・イオン源質量分析法による鉄鋼中の微量いおうの定量	"	"
日本鋳業会	10. 17~10. 19	1. 鉛精鋳の湿式酸化と懸濁直接電解	製	錬
粉体粉末冶金協会	11. 1~11. 3	1. 焼結鍛造によるMn鋼の製造ならびに機械的性質	金	属 加 工
		2. 焼結鍛造した不均一組織Ni-Mn鋼の機械的性質	"	"
軽金属学会	11. 8~11. 9	1. 7075合金の応力腐食割れにおよぼす環境因子の影響	腐	食 防 食
低温工学協会	11. 10~11. 12	1. V ₃ GaおよびNb ₃ Sn拡散生成層の集合組織と超電導特性	電	気 磁 気 材 料
		2. 複合加工V ₃ (Ge, Al)超電導相の特性	"	"
		3. 連続化学蒸着法によるNb ₃ Geテープの作製とその特性	"	"
日本非破壊検査協会	11. 10~11. 11	1. 斜角探触子のAVGダイヤグラム	材	料 強 さ
日本金属学会関東支部	11. 16	1. スキャンコンバータ・メモリー装置の電頭への応用	金	属 物 理
第26回研究会				
材料学会シンポジウム	11. 21~11. 22	1. 溶接構造用SM50A鋼の確率疲れ特性	疲	れ

《特許紹介》

炭素繊維の新しい表面処理法

発明者 富塚 功、渡辺 治

公 告 昭和51年6月14日 昭51-18990

特 許 昭和52年3月9日 第847252号

炭素繊維を用いて繊維強化プラスチックを作ろうとする場合に、炭素繊維と当該プラスチックとの間の親和性が乏しいと、製造過程の上で種々の障害を生ずるほか、製品の性能も期待できない。この点を改善するために、炭素繊維の表面を様々な方法で処理する事が行われる。炭素繊維の湿式酸化はこの手段として極めて有効であるとされているが、ある種の炭素繊維は湿式酸化が比較的困難であり、また炭素繊維を傷つけ易いという欠点があった。

本発明はこの問題に対処するためのもので、炭素繊維を湿式酸化に先立ち、一定の条件下で有機化合物のガスと接触させることを骨子としている。この際用いる有機化合物はメタンのような常温で気体のものでも、ベンゼンのような常温で液体のものでも良く、またピリジンのように炭

素、水素以外の元素を含むものでも良い。接触させる温度は1000℃から2200℃の間の任意の温度で良いが、炭素繊維が劣化するような温度は良くない。圧力は1気圧以下なら任意であるが、圧力と接触時間の間には一定の関係があり、一般に圧力を下げると最適接触時間(1~30分の範囲にある)は長くなる。

◆短 信◆

●海外出張

吉川明静 金属物理研究部室長

金属の水素化物の電子状態と水素吸蔵性との関連に関する研究調査、ならびにヨーロッパ各国の金属への水素の吸着機構の研究調査のため昭和52年9月3日から同年10月22日まで西ドイツ、スエーデン、フィンランド、スイス、英国、フランス、イタリアへ出張した。

岡田雅年 原子炉材料研究部室長

第6回化学蒸着国際会議、ならびに第13回稀土類金属研究会出席のため昭和52年10月8日から同年10月22日までアメリカ合衆国へ出張した。

通巻 第226号

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行人 保坂 彬 夫

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)359-3811 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