

金材技研

1968

科学技術庁

NO.12

ニエース

金属材料技術研究所

高真空ぬれ性測定装置

最近の各種技術の進歩発展にともなって、金属材料、セラミック等のろう接がひじょうに重要な意味を持つようになってきている。

ろう接においては、母材に対するろう材の「ぬれ」が、ろう接性の良し悪しを左右する主要な因子の一つである。しかし、ろうのぬれの本質的なことは比較的知られていない。

ろう接研究室の高真空ぬれ性測定装置は、高真空あるいは各種雰囲気でろう材の母材との接触角を測定することにより、ろうのぬれを測定することができる。試料表面の清浄度を保つためには真空度を良くする必要があり、本装置の最高到達真空度は 8×10^{-8} mmHg (室温、試料無挿入、液体窒素トラップ使用) になるように設計されている。真空計は Bayard Alpert 型で、 10^{-9} mmHg まで測定可能である。

写真1の左側部分(ガラス蓋がのっている)が真空槽で、右側が排気系につながっている。高真空になる部分は SUS 27 でつくられている。

試料は、直径 40mm、厚さ2~3mmの円板状のものを、石英あるいはアルミ製の試料支持台に同時に8個のせることができ、真空槽外部からの操作により任意の試料を加熱できる。

加熱は高周波誘導でおこない、加熱温度はふん囲気ガスおよび試料等によって異なるが、 $400^{\circ}\text{C} \sim 1,200^{\circ}$

Cの範囲である。温度は各試料それぞれに固定した熱電対で検出し、自動温度調節がおこなえるようになっている。

真空槽側面に、試料を真横からみられる位置にのぞき窓があり、ここからぬれの様子を写真撮影して、その写真から接触角を測定する。写真2に示すのは、母材を純鉄とし、ろう材を銀-銅合金としたときの接触角測定写真の一例である。

図1はろう材を Ag-7% Cu としたときの接触角 θ の時間 t に対する変化を示すものである。

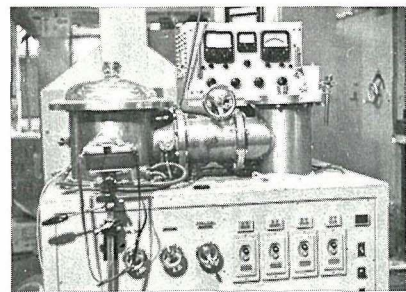


写真1

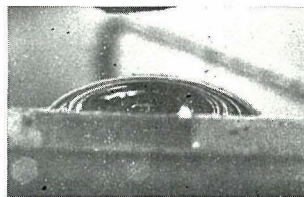


写真2

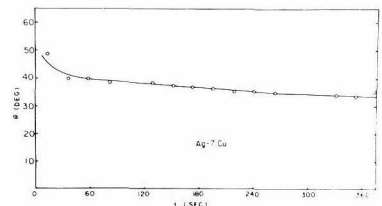


図1

ニ オ ブ 薄 膜 の 超 伝 導

薄膜の超伝導については古くからかなり調べられているが、その大部分は第一種超伝導体（ある温度で急激に超電導に遷移するもの）についてであった。最近の真空技術の発達と、スパッター装置の開発により、第二種超伝導体元素（ある温度でゆるやかに超電導に遷移するもの）及び、超伝導マグネット材料に用いられる合金、化合物等も薄膜が作られるようになった。しかし今まで行なわれた研究は主に応用的見地に立っていたため、臨界磁場などについての詳しい結果は得られていなかった。そこで金属物理第一研究室では、第二種超伝導体としてニオブを選び、その超伝導特性（主に臨界磁場）を調べた。その結果を次にまとめる。なお、ニオブ薄膜の作成には電子銃付の超高真空蒸着装置（金材技研報告第10巻5号87頁）を使用した。

1. 蒸着条件

真空度は蒸着前 $\sim 2 \times 10^{-9}$ Torr, 蒸着中 $\sim 5 \times 10^{-8}$ Torr, 下地にはスライドガラスを用い、下地温度 260°C , 蒸着速度 $100 \sim 300 \text{ \AA}/\text{min}$, 膜厚範囲 $300 \sim 8,000 \text{ \AA}$ 。

2. 超伝導遷移温度 T_c

膜厚が $1,000 \text{ \AA}$ 以上では、ほぼバルクに近い値を示す。それより薄くなると次第に低下し 300 \AA 以下では T_c は 4.2°K 以下になった。これは膜の構造が島状になること、ニオブがガスに対して活性であること（例えば、ニオブ膜を蒸着により作成した後大気中に取出す時に約30%の電気抵抗の増加がある）などに原因を求めることができる。なお、微小粒子になると T_c が上昇するというアルミニウム等の結果はニオブの場合には認められず、逆に T_c の低下を招いている。

3. 超伝導臨界磁場 H_c

膜の H_c は膜面と磁場の方向に依存することが知られている。その様子はTinkhamに依れば、

$$\left(\frac{H_c \cos \theta}{H_{c//}}\right)^2 + \left(\frac{H_c \sin \theta}{H_{c\perp}}\right)^2 = 1, \quad d/\xi < 1 \quad \dots\dots(1)$$

で与えられる。ここで $H_{c//}$, $H_{c\perp}$ はそれぞれ膜面に平行及び垂直に磁場をかけた時の臨界磁場 θ は膜面と磁場の為す角, d , ξ は膜厚及びコヒーレン

スの長さである。 $\xi < d$ では表面超伝導が生じ、その場合は $H_{c//}/H_{c\perp} = 1.69$ で定性的にはやはり(1)式で表わされる。

ニオブは ξ の値が小さく、我々の調べた範囲ではすべて $\xi < d$ である。従来調べられた薄膜では $H_{c//} > H_{c\perp}$ であり、従って図1の(a)のように $H_{c//}$ から $H_{c\perp}$ へと単調に減少する。しかし1で示した蒸着条件で作成したニオブ薄膜は膜厚が大きくなるにつれ $H_{c//}$ と $H_{c\perp}$ の大小関係が逆転する。そのために H_c の角度変化では中間の角度で極小値をとる。しかしこのような場合でも(1)式と定性的には良く合う。圧延などにより数ミクロンまで薄くしたニオブ箔では、この異常性はなかった。従ってこの現象は蒸着膜特有のものと考えられる。又flux pinning modelからも $H_{c//} < H_{c\perp}$ なる現象は理解出来ない。

この現象を探るために膜の透過及びレプリカ電顕写真によりその構造を調べ、又試料の酸化及び吸着による影響を防ぐために真空中で表面を絶縁膜で被った膜について H_c を測定した。その結果、試料を空気中に取出す時の酸化及びガス吸着により膜の柱状構造が分離した形になり、それが H_c に影響を及ぼしているものと考えられる。しかし以上のような膜構造を考えても $H_{c//} < H_{c\perp}$ が説明出来るとは云えない。

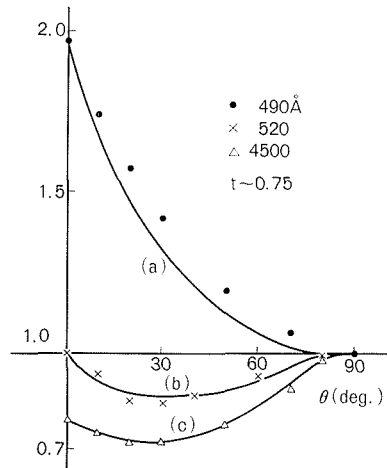


図1 臨界磁場の角度変化, 実線は(1)式の $H_{c//}$, $H_{c\perp}$ に実験値を入れたときの計算結果である。

母合金混合法による焼結ステンレス鋼

粉末冶金法によってステンレス鋼焼結部品を製造する場合には合金成分を粉末として混合し焼結過程で合金化させる混合法と、合金粉を成形、焼結する方法とがある。混合法は焼結雰囲気中の純度や合金化に困難な問題があり現在では実施されていない。合金粉を利用する方法で噴霧法の進歩に伴って急速に発展したものでフィルター、機械構成部品などの製造に広く用いられている。この方法の欠点は鉄粉と比較して圧縮性の悪い合金粉を使用するため、一回の圧縮—焼結によっては高密度の焼結体をつくるのがむずかしく、再加圧—再焼結を必要とすることである。

粉末冶金研究室では一回の圧縮—焼結によって高密度の焼結ステンレス鋼を製造することを目的として、上記2つの方法を詳細に比較検討し母合金混合法を考案した。すなわち、噴霧法で表Cr—Niステンレス鋼粉を製造し、この母合金粉に鉄粉を配合して焼結を行い所要のステンレス鋼組成をもつ焼結部品をつくるということである。この方法の特徴は圧縮の過程で鉄粉が母合金粉によって構成される空孔部につまり、圧縮密度が高くなり、また焼結温度における合金化の過程で著しい緻密化が進行することである。その結果、従来の混合法あるいは合金粉を用いた場合と比較してすぐれた性質をもつ焼結体が得られる。

この方法では配合鉄粉の粒度が焼結体高密度化の重要な因子であり、図1にみられるように鉄粉粒度が微細になるほど焼結体密度が高くなっている。この実験に用いた母合金粉は23Cr—18Niと23Cr—16Niでそれぞれ鉄粉20%、Mo粉(1 μ)2.6%および鉄粉23%を配合したものである。図

から知られるように平均粒径3 μ のカルボニル鉄粉を使用したものは密度6.9~7.05g/cm³であり、この値は合金粉を用いた場合の再加圧後(6ton/cm²)の密度に匹敵している。また、焼結体密度は7.5g/cm³以上の値を得ることができ、図2にみられるように機械的性質も数段すぐれている。写真1は密度7.6g/cm³の焼結体組織で球状化した微細な空孔が認められる。

母合金混合法は焼結ステンレス鋼のみでなく他の焼結高合金鋼にも適用でき、焼結体の高密度化に有効であるが、微細な鉄粉を使用するため粉末の流動性が低下しプレス作業を困難にする欠点がある、そこで粉末の流動性を改善するため造粒法について詳細に検討中である。

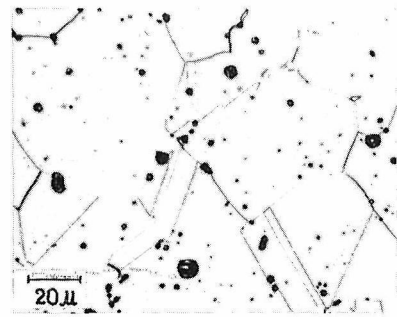


写真1 母合金混合法で製造した焼結体の組織

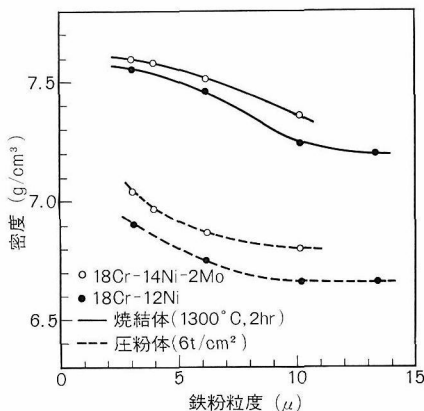


図1 配合鉄粉粒度と密度の関係

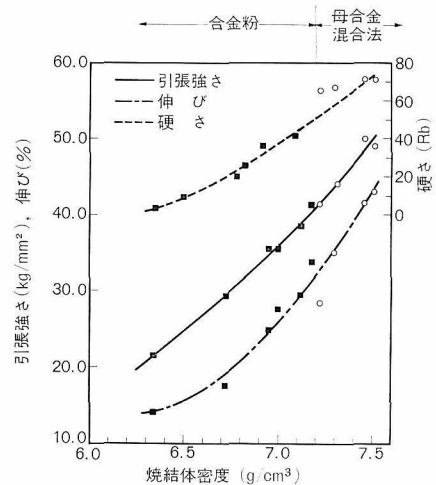


図2 焼結体密度と機械的性質の関係

クリープ受託試験の現況について

材料試験部において、昭和42年7月にクリープ試験の受託試験業務を開始してから1年半を経過した。この間、鉄鋼材料メーカーを始めユーザーからも多数の試験依頼を受けた。依頼者が希望する試験温度、試験荷重、試験実施時期等と当試験部における試験設備及び作業員との関係から試験委託申請書の提出を延期又は辞退願ったことも数件あったが、できるだけ各社の要望に添えるよう努力してきた。現在のところクリープ破断試験の依頼件数はクリープ試験にくらべてはるかに多い。

クリープ破断試験の試験時間を正確に推定することはなかなか困難なことであり、試験計画の作成、試験手数料の算出、徴収に当って非常に苦心しているので、今後共、試験依頼を希望される各社においてはこの点を考慮され、よろしく御協力を願いたい。

次に昭和42年度及び昭和43年度上半期における受託試験業務実績を表1～表3に示す。

なお、昭和43年10月22日付で金属材料技術研究

所材料試験受託約款の一部改正を行ない、試験手数料等の納入方法に関する規定を明確にし、受託業務の円滑化をはかった。

材料試験部業務課

表2 昭和43年度上期試験実施状況

| 区 分 | クリープ試験 | クリープ破断試験 | 計 | |
|-----------|-------------|---------------|---------------|---------------|
| 申請受理 | 前年度から試験繰越 | 2件 (10本) | 10件 (172本) | 12件 (182本) |
| | 新規 | 6件 (42本) | 18件 (204本) | 24件 (246本) |
| | 計 | 8件 (52本) | 28件 (376本) | 36件 (428本) |
| 試験成績証明書発行 | 1件 (8本) | 2件 (16本) | 3件 (24本) | |
| 下半期へ試験繰越 | 7件 (44本) | 26件 (360本) | 33件 (404本) | |

- 注 1. () 内は試験片本数
2. 下半期試験繰越欄の試験片本数には試験中および試験終了分を含む。

表1 昭和42年度試験実施状況

(昭和42年7月～43年3月)

| 区 分 | クリープ試験 | クリープ破断試験 | 計 |
|-----------|-------------|---------------|---------------|
| 申請受理 | 5件 (23本) | 12件 (196本) | 17件 (219本) |
| 試験成績証明書発行 | 3件 (13本) | 2件 (24本) | 5件 (37本) |
| 翌年度へ試験繰越 | 2件 (10本) | 10件 (172本) | 12件 (182本) |

- 注 1. () 内は試験片本数
2. 翌年度試験繰越欄の試験片本数には試験中および試験終了分を含む。

表3 試験温度別試験片内訳 (単位：本)

| 区分 | 試験温度 | 年度区分 | | 計 |
|--------|---------------|--------|-----------|-----|
| | | 昭和42年度 | 昭和43年度上半期 | |
| クリープ試験 | 301°C～600°C | 14 | 36 | 50 |
| | 601°C～800°C | 0 | 6 | 6 |
| | 801°C～1,000°C | 9 | 0 | 9 |
| | 計 | 23 | 42 | 65 |
| 破断試験 | 301°C～600°C | 137 | 135 | 272 |
| | 601°C～800°C | 47 | 47 | 94 |
| | 801°C～1,000°C | 12 | 22 | 34 |
| | 計 | 196 | 204 | 400 |
| 合 計 | | 219 | 246 | 465 |

(17件) (24件) (41件)

(通巻 第120号)
編集兼発行人 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

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 郵便番号 (153)
電話 東京 (03) 719-2271 (代表)