

NO. 5

金材技研

1988

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

マルチコア特集

新たな超電導材料を求めて

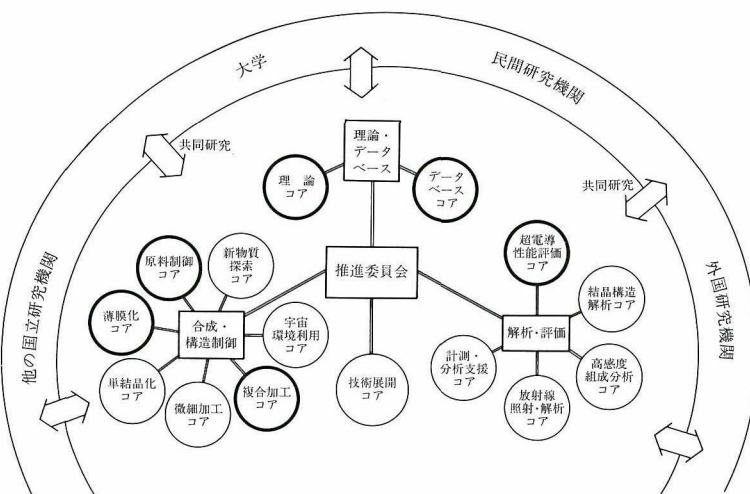
——超電導材料研究マルチコアプロジェクトがスタート——

酸化物系超電導材料は、臨界温度が液体窒素温度(-196°C)以上であるため、これが実用化された場合のインパクトは極めて大きい。またこれらは、常温超電導材料発見の可能性すら示唆するものとして、高い関心を集めている。このため国の内外を問わず、活発に研究が行われている。

科学技術庁は、関係諸機関に蓄積された従来の研究実績を結集して、産学官の共同研究を促進するため、今年度よりマルチコアプロジェクトを発足させた。このプロジェクトにおけるコアの役割は、それぞれの専門分野で、民間や大学などの外部の研究機関と共同研究を推進することであって、

これをプロジェクト全体として総合的に行うことで、我が国の新超電導材料研究の基礎を固め、いっそうの発展を促そうとするものである。

当研究所は、二十数年にわたり超電導材料の研究を続けてきており、多くの研究実績と高いポテンシャルを持っている。そこで、当研究所は全部で15あるコアのうち、次ページ以下に紹介するように、**理論、データベース、原料制御、薄膜化、複合加工、超電導性能評価**の6コアを担当して、このプロジェクトに協力することになっている。これら6コアを通じて、当研究所においては既に20以上の民間企業、大学と共同研究を開始している。



超電導材料研究マルチコアプロジェクトの組織と運営
(太線丸棒は当研究所が担当するコア)

◇理 論 コ ア◇

新超電導材料の早期実用化のためには、まずその基盤となる幾つかの基礎的研究が必要である。特に超電導現象発現の機構解明に関する研究は、超電導特性の改良や新たな超電導材料の探索のための重要な鍵を握っている。これに応えるために当コアにおいては、

- ①新超電導材料の特異性を探るための電子構造の詳細な解析、
- ②超電導機構に関する理論モデルの構築と超電導特性の導出、

の2テーマを中心に研究を進める。したがって、高速大型コンピュータを駆使した大規模数値計算と、理論の有効性の検証に必要な基礎物性実験が重要な意味をもつことになる。このために、当コアでは純理論研究者と数値解析研究者、基礎物性研究者等の協力による共同研究を遂行する。また、超電導機構に関する最新の研究成果を紹介し、議論・検討するための研究会を定期的に催したり、超電導発現機構に関する国際的ワークショップの開催も計画している。

◇データベースコア◇

新超電導材料については、現在のところ体系化された理論に基づく研究開発の指針が確立していない。しかし、新材料探索の努力は各機関で幅広く行われており、蓄積されたデータもかなりの量に達している。当コアでは、これらのデータを広く収集・整理してデータベースを作ることにより、現実の材料開発に役立てようとしている。このため、結晶構造や化学的性質などの基礎物性と線材化や薄膜化などの材料化技術との両面からみて、データベースに含まれるべき特性値を選定し、参加機関の協力を得て中核となるデータの整備を行う予定である。

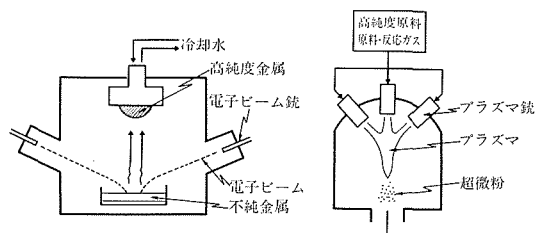
更にこれと並行して、このコアでは原子力などのエネルギー技術の分野や宇宙利用などの未来技術の分野について、超電導関連技術の動向を調査分析することになっている。この成果は、データベースの適切な利用技術の開発と相まって、この分

野の研究開発の効果的な指針となることが期待される。

◇原料制御コア◇

当コアは、原料の高純度化から焼結体製造に至る原料の研究を担当する。高純度化については、これまでの各種の新発想に基づく抽出精製、並びにTi等の揮発分解精製に関する研究実績と経験を基に、酸化物超電導材料の原料であるBa, Srの精密高真空精製、レアアースの相互分離精製、並びに合金系超電導材料の原料であるNb, Zrの揮発精製等について検討を行う。

また、当研究所はこれまで超微粉作製に関する独自の技術を開発し、均一に分散した混合超微粉作製に実績を有しているが、これを基として酸化物超電導材料用複合超微粉の作製法を検討する。更に、原料粉末の粒度、形態、組成の制御や混合技術、焼結技術の高度化など、高性能の酸化物超電導材料を創製するための原料製造技術の研究を行う。

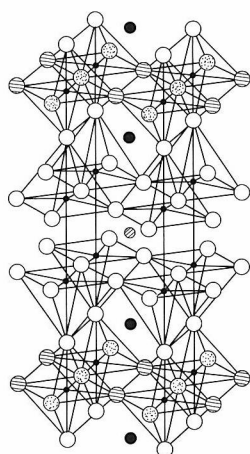


In-Situ 連続高純度化装置(左)と混合超微粉作製装置(右)

◇薄膜化コア◇

最近相次いで発見された液体窒素温度以上で超電導を示す酸化物超電導材料は、いずれも層状の構造を持っているが、この物質を薄膜化することには、2つの意義がある。一つは、基板と平行に層状構造がそろうように膜を成長させることにより、超電導電流が流れると考えられている層が基板と平行につながり、塊状の多結晶体に比較して数桁以上大きな電流を流すことが可能になることである。もう一つは、MBE (分子線エピタキシ)

やスパッタなどの蒸着技術を駆使して、上に述べたような層を思うがままに人工的に合成できる可能性があることである。もちろんこのようなことを可能にするためには、高臨界温度を実現している結晶構造上の要因の解明が不可欠である。当研究所は、昭和59年度より科学技術振興調整費研究「積層化による超電導材料に関する研究」において、積層膜のエピタキシ成長や人工格子金属多層膜の合成に関する多くの経験を積んできた。これらの経験は、当コアの研究に発展的に引き継がれている。



- Cu
- Ba
- Y
- O_I (占有率100%)
- ⊙ O_{II} (高占有率)
- ⊖ O_{III} (低占有率)

YBa₂Cu₃O_yの結晶構造

(無機材研 泉主任研究官による)

当コアにおいては上述した観点から、

- ①エピタキシ成長による単結晶膜の成長、
- ②人工格子超電導材料膜の作製、

の2つが大きな研究目標になる。この2つの研究目標を支えるものとして、

- ③酸素含有量の制御、および
- ④酸化物薄膜の耐久性(機械的、化学的)の向上、

が大きな課題である。また、関連コアとの協力による高分解能電子顕微鏡を駆使しての積層状態の原子レベルでの解明、あるいは電気抵抗の測定、およびSQUID(超電導量子干渉装置)を用いたマイスナー効果の測定等も、重要な研究項目である。

いずれにしても、当コアにおいては長期的観点に立って、基礎的な研究を充実しつつ薄膜化の問題点を明らかにし、薄膜の低温合成とデバイスへの応用を最終研究目標として努力する。

◇ 複 合 加 工 コ ア ◇

当研究所では、Nb₃Sn, V₃Ga, Nb₃Al, V₂(Hf, Zr)等の多くの金属間化合物超電導材料の線材化技術を世界に先駆けて開発し、高性能超電導線材の実

用化を行ってきた。その実績と技術ポテンシャルを背景に、Y-Ba-Cu-O系や最近発見されたBi-Sr-Ca-Cu-O系等の新高温酸化物超電導材料について、線材化あるいはテープ化する基礎技術を開発し、その実用化の研究を進めている。

しかしながら、これら酸化物の超電導特性は、組成、酸素含有量、結晶配向性、結晶粒界等の要因に強く依存するため、製造条件に著しく影響される。しかも、他のセラミックスと同じように極めて脆く、線材やテープに直接加工することは全く不可能である。したがって、その線材化には従来技術に加え、新しい技術の開発が不可欠となる。

このような観点から、当コアでは気相法、液相法、固相法、化学反応法等を利用した種々の製造技術に取り組んでいる。まず、結晶配向性の高い優れた特性をもつテープの製造に成功しているスパッタ法を進展させるとともに、実用化に適した真空蒸着法、化学蒸着法等の製造技術について基礎的研究を進める。また、線材化、テープ化に成功しているAgシースをを用いた金属被覆法、有機結合材を用いたドクターブレード法、表面拡散法等を更に発展させ、高電流密度(J_c)化を図るとともに、融体急冷法、方向凝固法等の融液からの凝固反応を利用した液相合成法を開発する。更に、ゾル・ゲル法等の化学反応を利用して分子レベルで均一な組成制御を行い、レーザービーム照射等の新技術による熱処理を組み合わせる線材化を図る。一方、密着性、緻密性の高い酸化物被覆に重要な役割を果たしてきたプラズマ溶射法を進展させて高J_c化を図ると同時に、超高压の利用やAg中に酸化物を分散させる内部酸化法等の特殊技術についても基礎的研究を行う。これらの研究開発を総合して高性能線材の開発を図っていく。



Agシース法によるYBa₂Cu₃O_y超電導線材

◇超電導性能評価コア◇

基礎的、応用的研究を問わず超電導の研究は磁界と深い関係にあり、強磁界を必要とする。特に、酸化物超電導材料では超電導状態が破れる磁界 H_{C2} は100～200T（テスラ）の極めて高い値が予想されている。このような新超電導材料の研究では、理想的には200T級の大口徑、高精度、定常超強磁界マグネットの使用が望ましい。しかし、今の技術ではこのような強磁界は発生不可能である。

当コアは、現在の技術水準で可能な限り高性能で種々の特長をもつ各種マグネットを整備し、一体として運営する。これによって超電導材料の性能評価を行い、多面的に酸化物超電導材料の本質を明らかにして、実用化への足掛りを得ることを目的としている。整備するマグネットとしては、以下の4種類を計画している。

80T級ロングパルスマグネット：強磁界発生能力は、瞬間的に強磁界を発生するパルスマグネットが最も優れている。高 H_{C2} 新超電導材料の探索・選別には、できる限りの高磁界を発生できるパルスマグネットが必要である。更に、測定結果の信頼性の点からは、磁界変化速度の遅いロングパルスマグネットの使用が望まれる。繰り返し使用できるロングパルスマグネットでの最強発生磁界は現在70T程度であるが、最先端技術を理想的に組み合わせた設計を行い、80T級のロングパルスマグネットを開発・運営する。

40T級ハイブリッドマグネット：臨界電流密度測定や精密な H_{C2} 測定には、定常強磁界が必要である。定常強磁界を発生できるマグネットは、超電導マグネットと水冷銅マグネットを組み合わせたハイブリッドマグネットである。現在最強のものは31Tであるが、最先端技術を理想的に組み合わせた設計・製造を行い、40

T級のハイブリッドマグネットを開発・運営する。

20T級大口徑超電導マグネット：超電導材料の研究には、大きな磁界空間が必要な研究があるが、マグネットの口径が大きくなると強い磁界を出すことは更に困難になる。この種のマグネットとしては現在16T程度のものが作られているが、最先端の技術を用いて、20T級の大口徑超電導マグネット（有効内径150mm）を開発・運営する。

超精密磁界マグネット：超電導材料の物性を精度よく測定するのには、空間的・時間的に磁界の変動が小さい精密強磁界マグネットが必要となる。線径の細い極細多芯線を使った精密強磁界超電導マグネットでは現在14T程度のものが作られているが、最先端のマグネット技術を駆使して、15～16T程度の超精密磁界超電導マグネットを開発・運営する。

上述した各種マグネットの開発を推進するため、当コアではこれらのシステムに使用される超電導材料および高強度導電材料の開発を行い、次いでシステム全体の設計、製作、運営、改良等を順次行っていく。このような強磁界設備は超電導の研究のみならず、各種の物性研究、生化学反応研究、バイオ関連研究等にも有益である。当システムは、現在の技術水準をかなり超えた野心的な設備である。世界的にみても類似設備が存在しないので、国内の研究者のみならず全世界の研究者に開放された共同研究設備とすることを計画したい。

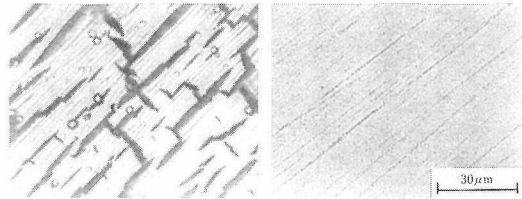
現在のマグネット技術の最高水準と超電導性能評価コアで計画中のマグネットの比較

		現在の最高技術水準マグネット	計画マグネットの仕様案
ロングパルスマグネット	最大磁界	68.4 T	約 80 T
	立上がり時間	3 ms	約 10ms
	有効内径	12 mm	約 15mm
ハイブリッドマグネット	最大磁界	31 T	約 40 T
	有効内径	50 mm	約 40mm
大口徑超電導マグネット	最大磁界	16.5 T	約 20 T
	有効内径	110 mm	約150mm
超精密磁界マグネット	最大磁界	14.1 T	約 16 T
	有効内径	52 mm	約 50mm
	磁界精度	$10^{-9}/\text{cm}^3$	約 $10^{-5}/\text{cm}^3$

NiとTiC が微細に混じり合った 複合皮膜を開発

当研究所は、10～30nm（1nmは1mmの100万分の1）のNi結晶粒と5nmのTiC結晶粒とが均一に混じり合った、極めて微細な組織を持つ複合皮膜を作することに成功した。この複合皮膜は、炭素に対するNiとTiの反応性の差を利用した独自のイオンプレATING法で作られ、TiCを25%しか含まないものでもビッカース硬さで1500程度の高い硬度を有している。また、TiC単独の皮膜とは異なって下地金属(SUS304)との密着性がよく、写真に示したように急熱・急冷試験後で

も割れが認められない。したがって、この複合被膜は密着性の優れた耐摩耗性皮膜として利用できる。また、その特有な組織からセラミックと金属の中間的な性質を持つと考えられるので、セラミック皮膜と下地金属の密着性を向上させるための中間層としての利用も期待できる。



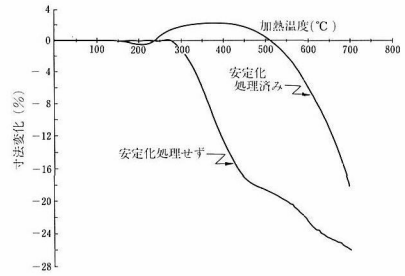
TiC単独皮膜 Ni-TiC 複合皮膜
急熱・急冷試験(室温→900℃)後の皮膜表面

安定化したCu超微粉の 挙動を追求

金属の超微粉は、大気にさらすと急激に酸化して自然発火するので、通常は人為的にゆっくり表面を酸化させて安定化させる。当研究所では、新用途開拓を目的に超微粉のキャラクターゼーションを行っているが、その一環として安定化処理が超微粉の性質に及ぼす影響を、熱分析、表面分析、電導度測定などで調べている。

図は結果の一例で、安定化していないCu超微粉と安定化したCu超微粉でペレットを作り、真空加熱したときの寸法変化を示したものである。

未処理試料は単純に収縮するが、安定化試料はわずかな発熱を伴いながらいったん膨張した後収縮する。この違いは、安定化処理のときに表面に吸着した酸素や水蒸気が、真空加熱に際して完全に脱離せずにCuと反応し、酸化物Cu₂Oを生成して膨張するためである。



Cu超微粉ペレットの寸法変化

防食電流の分布を最適化する 図表を完成

断面が円形の貯槽の内壁に電気防食を施す場合、不溶性の線状陽極を槽の中心軸上に設置すると、槽内壁の防食電流の分布は均一になる。槽内の媒体が海水の場合にはあまり問題はないが、淡水のように電気抵抗が高くしかも槽の直径が大きい場合には、必要な防食電流を得るためには槽に加える電圧を、安全上問題になるほど高くしなければならない。槽内壁の近くに複数個の線状陽極を設置すれば電圧は低くできるが、防食電流の分布は不均一になる。

近年、淡水をはじめ土壌やコンクリートなど、電気抵抗が高い媒体中での電気防食の必要性が高まっている。このため、当研究所では高抵抗媒体中における電圧・電流分布の評価と電極配置の最適化の研究を行っている。その結果、円形槽における陽極の設置本数、設置位置、媒体の電気抵抗などをパラメータとして計算し、実用的な低い電圧で均一性のよい電流分布となる条件を、系統的に求められる図表を完成した。

ひきつづき、円形槽以外のものでも形状に応じて最適な電極配置が求められるような図表の作成を進めている。

好評だった科学技術週間行事

当研究所では、科学技術週間行事の一環として、本所および筑波支所を一般公開（4月22日）し、科学技術庁主催の「第5回科学技術いろいろ展」（4月18日～21日、東京・晴海）に出展参加した。

一般公開では、本所約300名、筑波支所約700名の来訪があり、第一線研究者による研究内容の説明やデモンストレーションなどに、大勢の来訪者が深い興味を示していた。また、本所においては、来訪者からの専門的な質問に応じるために設けた技術相談コーナーにも、多数の相談が寄せられた。

科学技術いろいろ展は、本年は“Technology Japan '88展”（日本工業新聞社主催）の会場内で開催されたこともあって、非常に多数の人が熱心に

参観した。特に、超電導を中心に展示した当研究所のコーナーは、連日注目を集めた。

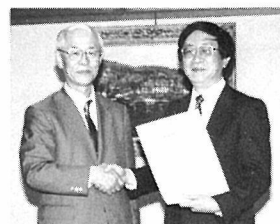
いずれの行事も、当研究所の最先端研究の成果を紹介したもので、非常に好評であった。



【注目発明の選定】

当研究所から下記発明が、科学技術庁第47回（昭和62年度）の注目発明に選定された。

発 明 の 名 称	発 明 者	公 開 番 号
磁気冷凍作業物質	前田 弘・佐藤充典・木村秀夫	特開昭61- 97132
銅基形状記憶合金の製造方法	笹野久興・鈴木敏之・新井 等	特開昭61-204356
銑鉄中の有価元素の分離回収法	中川龍一・吉松史朗・福沢 章 佐藤 彰・林 宗彩・周 栄章 黄 曄・姜 鈞晋	特開昭61-232221



日中共同研究の成果で受けた初の注目発明選定証を中国側に伝達

◆短 信◆

●受 賞

市村賞・貢献賞

第1研究グループ 熊倉浩明

「高エネルギービーム照射法による高性能超電導化合物の線材化」

日本金属学会研究技術功労賞

管理部技術課 鈴木一成

「多年に亘って卓越した技術により金属の研究に協力し、その進歩発展に大きく貢献した業績」

科学技術庁長官表彰

研究功績者

第1研究グループ 戸叶一正

「ニオブ3・アルミ基超電導材料の線材化に関する研究」

創意工夫功労者

管理部技術課 田中正博

「急冷凝固鑄塊製造用金型の改良」

反応制御研究部 加賀屋豊

「活性硫黄末による有害元素除去装置の改良」

反応制御研究部 岩崎 智

「連続選択酸化炉用底吹羽口の改良」

第5研究グループ 住吉英志

「金属の疲労破面の画像解析方法の考案」

●海外出張

熊倉浩明 第1研究グループ第2サブグループ主任研究官

「超電導材料に関する国際会議出席」等のため、2月27日から3月10日までスイス、西ドイツへ出張

前田 弘 第1研究グループ総合研究官

「高温超電導材料に関する国際会議出席」等のため、2月28日から3月10日までスイス、フランス、西ドイツへ出張

長井 寿 第1研究グループ第6サブグループ主任研究官

「VAMASに係る国際共同研究に関する研究打合せ」のため、2月29日から3月9日までイギリス、スイス、オーストリア、西ドイツへ出張

松下明行 基礎物性研究部第2研究室研究員

「エイムス研究所との共同研究」等のため、3月10日から4月11日までアメリカへ出張

伊藤喜久男 第1研究グループ第4サブグループ主任研究官

「高温酸化物超電導材料の線材化技術に関する研究」のため、3月11日から4月9日まで西ドイツ、フランスへ出張

斉藤鉄哉 損傷機構研究部第4研究室長

「非破壊材料評価法に関する研究開発の動向についての調査研究」のため、3月14日から4月22日まで西ドイツ、カナダへ出張

通巻 第353号

編集兼発行人 木 村 良
印刷 株式会社三 興 印刷

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

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