

金属技術 1976

科学技術庁

NO.5

ニュース

金属材料技術研究所

ラーベス型超電導材料の特性

現在、超電導マグネットの応用は電気機械、核融合、エネルギー貯蔵、核磁気共鳴吸収、磁気分離などの多方面におよんでいる。これらの応用ではマグネットの発生磁界を高め、大型化することでその効率が著しく改善されるが、大型高磁界マグネット用超電導材料では大きい上部臨界磁界 H_{c2} と大きい臨界電流密度 J_c のほか、強い電磁力に耐える機械的強度が必要とされる。電気磁気材料研究部ではこの用途に適した新超電導材料として V_2 Hf基ラーベス型化合物を見いだし、ひきつづきその実用化の研究を行った。

これらのラーベス型超電導化合物の線材化の第1の方法は、バナジウムシースにHf-60原子%Zr合金芯を挿入して作った複合体をテープ状に加工したのち熱処理して、ラーベス型化合物 $V_2(Hf, Zr)$ を拡散反応により生成させる複合加工法である。この方法で作成したテープ中のラーベス型化合物は図に示すように4.2K, 100kOe以上の高磁界で、 Nb_3Sn 実用線材と同程度の特性を示す。また、1.7Kでは従来開発された超電導線材($Nb-Ti$, Nb_3Sn , V_3Ga)の中で最高の H_{c2} と J_c を示した。このテープで巻かれた超電導マグネットは1.7Kで運転すると200kOe以上の高磁界を確実に発生できると考えられる。一方、ラーベス型化合物は機械的強度が Nb_3Sn や V_3Ga などのベータータンゲスタン型化合物よりはるかにすぐれているため、大型高磁界マグネット用超電導線材として最適である。

第2の線材化法は直接加工法で、 $(V, Nb)_2Hf$ 化合物に適用して成功した。この方法ではbcc構造を持つV-Hf-Nb三元合金をテープ状に加工後、

熱処理してラーベス型化合物相を析出させる。この製法で作ったV-17原子%Hf-16.3%Nb合金テープは全断面積あたり $1.3 \times 10^4 A/cm^2$ を4.2K, 70kOeの磁界中で示した。この J_c は母相のbcc相部分を差し引くときわめて大きいものであり、また、実用化合物超電導線材の全断面積あたりの J_c に匹敵する。第2の製法はより簡単であり、製造コストも低くできると考えられるので、今後の発展が期待できる。

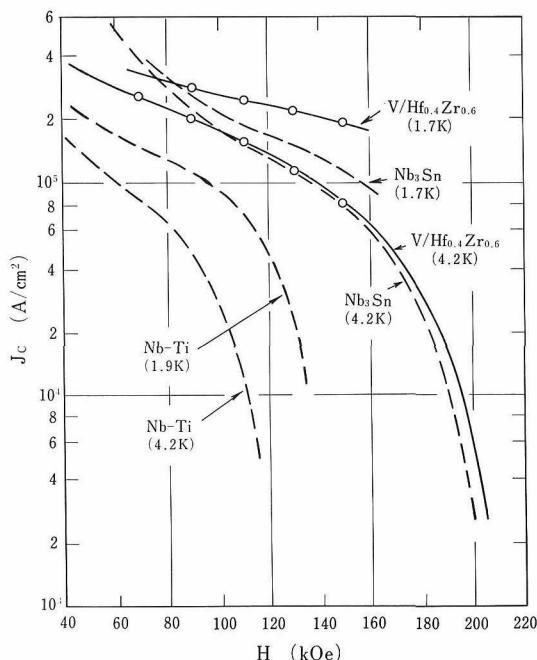


図 種々の温度における $V/Hf_{0.4}Zr_{0.6}$, Nb_3Sn および $Nb-Ti$ の $H-J_c$ 特性

マグネリ相 Ti_nO_{2n-1} の格子欠陥

遷移金属元素と非金属元素との化合物、いわゆる遷移金属化合物は幾つかの興味ある性質を有しております。従来より多くの基礎的な研究がなされてきています。しかしながら格子欠陥の挙動一つを解明するにしても困難な問題が多く、未だに不明な点が多く存在している。

金属物理研究部では既にこれらの化合物の中で、還元したルルチル(TiO_{2-x})について電子スピン共鳴吸収(ESR)の観察により、還元の際に形成される格子欠陥の挙動を詳細に調べ、点欠陥や複合欠陥の存在を明らかにした。今回はこれに関連して、面欠陥を含むマグネリ相として知られている $Ti-O$ 系の Ti_nO_{2n-1} ($n=3 \sim 8$)について、ESR並びに電気抵抗の測定を行った。

単結晶作成は化学輸送反応による気相成長法を利用した。 Ti_nO_{2n-1} 組成の場合、電気的或いは磁気的測定により、一般に金属一半導体遷移を示すことが明らかにされている。本研究においても電気抵抗の温度変化(室温~77K)の測定結果は、 Ti_4O_7 , Ti_5O_9 および Ti_6O_{11} 単結晶のいずれも約150Kで遷移を起すことが認められた。しかし図1において明らかなように、 Ti_4O_7 における遷移が二段(120Kおよび136K)になっており、昇温、降温の繰り返し測定で、低温側の遷移がヒステリシス

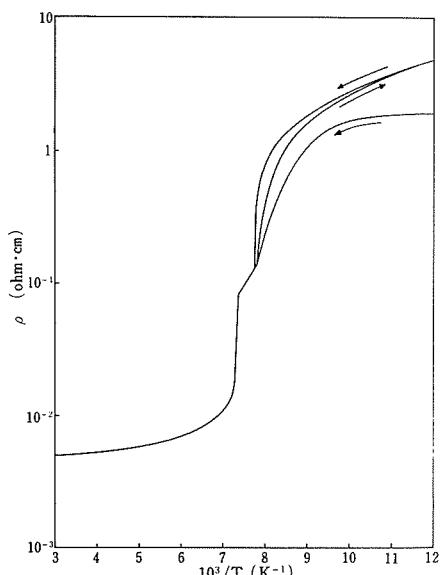


図1 Ti_4O_7 単結晶の電気抵抗の温度変化

を示すのに、高温側の遷移はそれを示さない。従ってこの二段の遷移は結晶中の二相共存というよりも、異なる機構の二種の遷移が起っていると予想される。そこでこの点に関する知見を得るためにESR測定を行った。用いた試料は針状単結晶で、9,400MHz, TE₁₀₁ キャビティー、温度4.2Kおよび1.3Kにおいて測定した。結果を要約すると次の通りであった。(1)4.2Kにおける Ti_4O_7 のESRスペクトルは線巾約10ガウスの一本のスペクトル線であり、b軸(三斜晶系)の回りに外部磁場を回転すると、見かけ上磁場依存性を示す(図2)。(2)1.3Kにおけるスペクトル線は不十分な変化ながら或る構造をもっていることを示す。このことからスペクトルはいくつかのスペクトル線がスピンの運動によって尖鋭化を起したことが判る。(3)スペクトルの形は非対称で、前述の TiO_{2-x} の格子欠陥の中、いくつかの尖鋭化を起すと考えられるスペクトルに対応している。従って Ti_nO_{2n-1} (ここでは Ti_4O_7)のESRスペクトルは面欠陥を介した電子スピンの挙動に関与したものと考えられる。(4)線巾は Ti_5O_9 の場合より Ti_6O_{11} の方が狭い。

それ故 ESR による観察から、遷移金属化合物中に存在するいろいろな格子欠陥の中、特に点欠陥や複合欠陥について直接観察できることをさきに明らかにしたが(金材技研報告 Vol 13. No.1 (70)) 今回は間接的ではあるが結晶中に存在する面欠陥についても観察できることが新しく確認された。

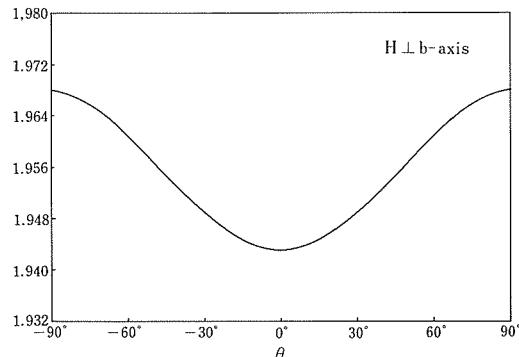


図2 Ti_4O_7 単結晶のb軸の回りに外部磁場を回転したときの磁場依存性

鉄鉱石の高温加圧水素還元挙動

現在還元剤として水素、一酸化炭素などの還元ガスを用いる鉄鉱石の直接還元法の中で、とくに高温加圧下で還元反応を行わせる方法が注目されている。

この高温加圧還元プロセスの開発のためには、ガス組成、圧力、還元温度および鉱石の物理化学的な性状と還元挙動との関係を知らなければならぬ。製鍊研究部においては、これらに関する基礎的な検討を行うことを目的として、加圧式熱天秤を用いて研究を進めてきたが、とくに還元温度800°C以上の還元過程における特異現象を明らかにした。試料としては緻密質酸化鉄タブレットを調製し、ウスタイト(FeO)の生成する高温度領域における加圧下の還元特性を調べた。

直接還元法において得られる還元鉄としては、還元率95%以上のものが望まれるので、この還元率に到達する時間が本法の生産性に結びつく重要な因子となる。実験結果によると800°C、900°Cおよび950°Cにおける各々のこの到達時間は、常圧の場合48、16および28minに対して、10atmにおいては32、12および10minであった。この時間について常圧と10atmとの比をとると、0.67、0.78およ

び0.36となり、900°Cの場合の加圧の効果が最も少ないことを示している。

これらの現象は還元過程の生成物の走査型電子顕微鏡(SEM)観察、比表面積測定などにより次のように考えられた。常圧における900°Cの還元速度の大きいのは、多孔質ウスタイトの生成に起因することが分った。また写真1は900°C、1atm、30minにおける還元鉄、写真2は900°C、16atm、20min処理、写真3は1000°Cでの写真2と同一条件で処理したもののが還元鉄表面のSEMの写真である。900°Cの場合常圧と16atmでは、後者の還元鉄の焼結が遙かに進み、さらに写真2と3の比較でわかるように、1000°Cよりも低温である900°Cの方の焼結が、より進行していることがわかる。これはガス吸着による比表面積の測定結果からも裏付けられA₃変態と関連があると思われた。

すなわちこの特異現象は、還元過程で生成した還元鉄層の焼結が900°Cにおいてとくに大きく、還元ガスの反応界面への気孔内拡散を阻害するためと考えられた。

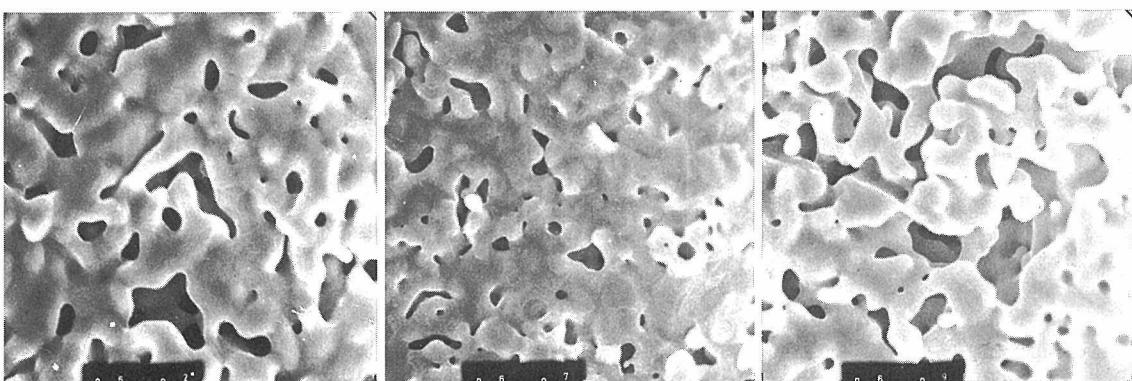


写真 走査型電子顕微鏡による還元鉄表面層の写真 (×1,500)

【特許紹介】

網目状拡散層による鉄系焼結体の強化法

出願公告 昭和50年11月27日 特公昭50-36811

特許査定 昭和51年2月27日

発明者 田村皖司（故人）、武田徹

この発明は金属粉末を成形、焼結して金属組織に網目状の拡散層を形成させることにより、機械部品等の鉄系焼結体を強化する方法である。

従来の鉄・炭素系焼結体では、強度の向上のため再圧縮・再焼結法が適用され、これによる工程の複雑化と製品価格の上昇は避け難い。この発明は、焼結体の金属組織を網目状にすることにより単一の圧縮焼結で高密度、高強度の製品を得、工程の簡略化に伴う価格の低減を期得できる。

本発明で使用する母合金粉は、Fe-Ni合金又はこれにMn, Mo, Si, Crの1種以上の添加金属を加えたもの又はニッケルに添加金属の2種以上を

加えたもので、この成形体（図a）を焼結すると、比較的低い温度で鉄粒子間の焼結があり（図b）、さらに温度が高くなると母合金からニッケル等の元素が鉄粒子表面及び粒子間ネットの粒界に拡散して、図cに示す鉄粒子表面の網目状組織が得られる。

実施例として20% Mn-30% Ni-50% Fe母合金粉20%と鉄粉80%の混合粉を成形圧2~6t/cm²で成形し、1100°C、60分間焼結した結果、引張り強さ60kg/mm²、焼結密度6.8g/ccを示し、同一焼結密度のFe-1.1% C粉の焼結体の引張り強さは42kg/mm²であった。

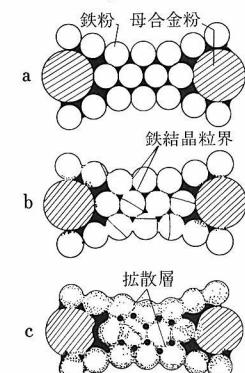


図 本発明による焼結体組織の変化の説明図

好評を博した「中学生のための金属教室」

今年の科学技術週間は、特に次代の担い手となる青少年が科学技術に関心を高め、正しい理解を深める普及啓発行事が重点となった。本研究所は4月17日（土）、生活の根幹になっている金属の話題について、中学生に十分理解できるように講話、

実験、観察及び見学による金属教室を展開した。参加した中学生は実験と豊富な内容に強い関心を示し、最後にとりまとめたアンケートの結果によっても好評であった。また、4月15日の本研究所一般公開では多数の参観者があった。



写真 第2会場で行った「金属は大地に帰るか」のテーマで無電解めっきの実験をする中学生。

通巻 第209号
編集兼発行人 保坂彬夫
印 刷 株式会社 ユニオンプリント
東京都大田区中央 8-30-2
電話 東京(03)753-6969(代表)

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
電話 東京(03) 719-2271(代表)
郵便番号 153