

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1990 No.12

ニエース

超電導ラウンドロビテスト／ラマン測定で
表面状態を評価／水銀侵食にはT Z M／コー
ルドクルーシブル法／酸化物超電導体の分析

臨界電流など超電導材料測定方法の標準化へ

—— 当研究所が国際共同研究を取りまとめ ——

新材料と標準に関する国際共同研究VAMASの中で、当研究所は超電導および極低温材料技術作業部会の中心となって、国際的標準化のための取りまとめを行っている。超電導に関しては、先に臨界電流と交流損失の測定方法についての国際ラウンドロビテストを実施したが、測定値のバラツキが予想外に大きく、標準的な測定方法を提案するためには、さらに詳細な検討が必要であるとの結論に達した。

このため、測定条件をより厳密に統一した2回目の国際ラウンドロビテストを実施することになった。このうち臨界電流に関するテストの要点を説明すると、(1)測定試料は1種類のNb₃Snのみとし、当研究所において一括熱処理して配布する、(2)試料の熱ひずみを一定にするため、試料ホルダーには当研究所が配布する同一材質のものを使用し、ホルダーへの試料の固定方法なども統一する、(3)応力の影響をほとんど受けないNb-Tiを参照試料として当研究所から配布し、その測定結果を併せて報告する、(4)幾つかの機関で分担して集中的に研究する特定測定項目を、試料固定法など5つの項目に増やす、などである。

今回の臨界電流に関するラウンドロビテストには日本、アメリカ、ドイツ、フランス、イタリア、オーストリアの6か国から13機関が参加している。各参加機関への当研究所による試料の配布

は既に完了しており、年内に測定を終了して来年3月ごろまでには当研究所において結果を取りまとめて、6月にアメリカで開催される第7回技術作業部会において検討することになっている。これにより、臨界電流に関してモデルとなる測定方法を世界に提示できるものと期待される。

臨界電流ラウンドロビテスト実施要領の概要

	前 回	今 回
参 加 機 関	25機関(9か国)	13機関(6か国)
測 定 試 料	Nb ₃ Sn 極細多芯線 (2種類)	Nb ₃ Sn 極細多芯線 (1種類)
試 料 熱 処 理	各参加機関で実施	当研究所で一括実施
参 照 試 料	なし	Nb-Ti 極細多芯線
試 料 形 状	任意	スパイラル状 (径25mm, ピッチ3mm) 全巻数12
電圧端子位置	任意	指定
ホルダー材質	任意	G10-CR板
試料固定材	任意	シリコングリース
試 料 温 度	測定せず	測定する
測 定 磁 界	校正せず	校正する
特定測定項目	均一性, 応力効果	応力効果, ホルダー 材質, ホルダー形状, 試料固定法, 温度依 存性

照射表面における結晶の乱れの格子振動

—— ラマン散乱との対応を物理学的に説明 ——

DIRS (disorder induced Raman scattering, 結晶の乱れで誘起されるラマン散乱) は、結晶の微細化や乱れによりフォトン (電磁場の量子, 光子ともいう) の非弾性散乱が誘起される現象である。この非弾性散乱には、完全結晶の場合とは振動モードや波数ベクトルが異なったフォノン (格子振動の量子, 音子ともいう) が関係している。炭素材料のラマン散乱スペクトルの形状は、材料の表面状態によって変化する。グラファイトの場合、大きな結晶ではグラファイト平面内の伸縮振動によるピーク (結晶性ピーク) のみが 1580cm^{-1} 付近に現れるが、微結晶では、このほかに結晶の乱れによる新しいピーク (DIRSピーク) が 1360cm^{-1} 付近に現れる。

当研究所では、粒子の照射を受けた材料の表面で起こる分子レベルでの反応素過程の解明と、照射表面での化学結合性の解析・評価方法の確立を目的に研究を進めている。この研究の中で、等方性多結晶グラファイトに電子線を照射した後顕微ラマン測定を行い、電子線照射によるグラファイトの表面状態の局所的な変化と、ラマン散乱における結晶子サイズの影響について調べた。ラマン測定の際起光には、アルゴンイオンレーザー光を直径 $2\text{ }\mu\text{m}$ に集光して使用した。

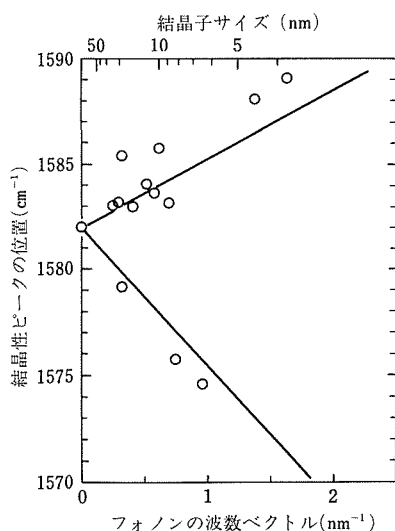


図1 結晶性ピーク位置と結晶子サイズの関係 (実線はフォノン分散からの計算値)

結晶子サイズは、DIRSピークと結晶性ピークの相対強度比から求めることができる。ラマンスペクトルから、電子線照射前のグラファイトの結晶子サイズは約 8 nm と求められたが、電子線照射後の表面における局所的な結晶子サイズは照射中心からの距離によって異なり、 $3\sim 25\text{ nm}$ となっていた。ラマンスペクトルの結晶性ピークの位置は結晶の乱れ (結晶子サイズの変化) に伴ってシフトし、そのシフト量と結晶子サイズの間には、図1に示したように1次の関係が認められた。図中に実線で示したのはフォノンの分散関係と波数ベクトル選択則の崩れを考慮した計算値で、結晶子サイズとシフト量の関係とよく対応している。この計算値と実験値 (白丸) との差は、電子線の照射による温度上昇でグラファイト中のC-C結合間に生じたひずみによるものとして理解できる。このひずみをグラファイト表面の局所応力に換算し、得られた局所応力と照射中心からの距離の関係を示すと、図2のようになる。

このように、グラファイトの結晶の乱れとラマン散乱スペクトルとを、物理学的に対応付けることができた。その結果、原子炉環境などで照射を受けた炭素材料や不完全な結晶をもつダイヤモンド薄膜の、結晶の乱れによる表面の局所応力の評価にもラマン測定が利用できることがわかった。

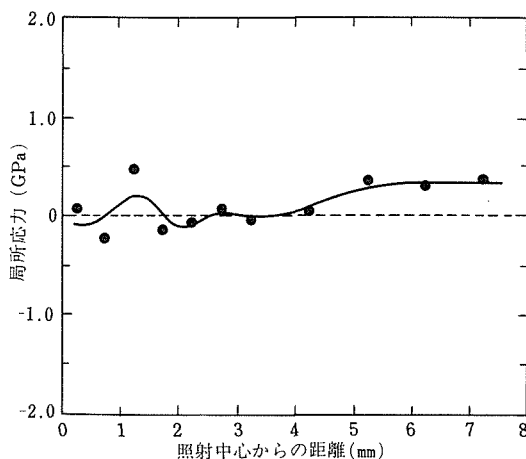
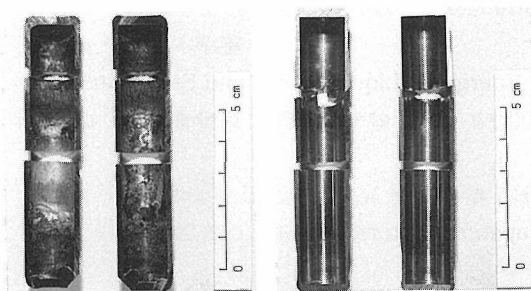


図2 電子線照射で発生した局所応力 (結晶子サイズの変化を考慮して計算)

還流水銀に強いモリブデン合金



腐食試験後のカプセルの断面
(左は304ステンレス鋼, 右はTZM合金)

当研究所は、水銀を伝熱流体に用いる場合を想定し、各種合金の還流水銀による腐食の状況を調べている。写真は、アルゴン雰囲気中において304ステンレス鋼とTZM合金(微量のチタン、ジルコニウム、炭素を含むモリブデン合金)のカプセルに水銀を封入し、カプセルの下半分を600℃に2000時間加熱した後の断面を示している。

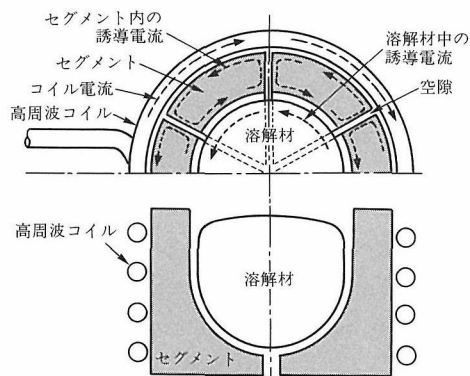
カプセル内下部の水銀プールから蒸発し、上部で冷却されて壁に沿って流下する水銀により、304鋼のカプセルではニッケルとクロムが溶出し、内壁が激しく腐食された。しかし、TZM合金のカプセルはほとんど腐食されなかった。

非接触・浮揚溶解法の実用化に向けて

空隙で相互絶縁された銅製水冷セグメントからなるるつぼを高周波コイルの中に置き、セグメントと溶解材に誘起される逆向きの渦電流の反発力で浮揚溶解するのが、コールドクルーシブル法である。非接触溶解ができるので、高純度金属や高融点金属の溶製に適している。

当研究所は、セグメント数や空隙幅を変えたるつぼを試作し、溶解材の種類や電力供給条件の影響などを調べている。数百gの銅による実験では、50kW、3kHzの高周波電流で溶解材

重量の2.5倍の大きな浮揚力が得られた。実用化を目指して、kgオーダーの溶解を試みている。



コールドクルーシブルの垂直断面(下)と水平断面

酸化物超電導体の組成決定が少量で迅速に

酸化物超電導体の研究開発の過程においては、しばしば少量の試料でその組成を決定することが要求される。これに応えるために、当研究所は10mg程度の少量の酸化物超電導体を、蛍光X線で迅速に分析する技術を確認した。

この分析法では、試料を融解してボタン状のガラスビードにするので、この際に使用する融解剤を検討した。その結果、ビスマス系酸化物超電導体には水酸化リチウムを加えたほう酸ナトリウムが、イットリウム系とランタン系酸化

物超電導体に対しては炭酸リチウムを加えたほう酸ナトリウムが、タリウム系酸化物超電導体にはほう酸ナトリウムを含むピロ硫酸ナトリウムが、それぞれ融解剤として最適であることを見いだした。また、融解・鋳込み兼用形るつぼを新しく開発し、3分間程度の短時間でガラスビードを作製できるようにした。

こうして作ったガラスビードを使用し、共存元素の影響の理論的補正法を適用するなどにより、各種酸化物超電導体の主成分元素を、有害成分の揮発等を生じることもなく、正確に定量することが可能になった。

海外での研究発表（1990年7—12月）

（○印は発表者を示す。）

粉末冶金国際会議（7月1日～4日，イギリス・ロンドン）

1) Atomizing Parameters for Centrifugal Atomization of Metal.

○原田幸明，菅 広雄，村松祐治

2) A New Method for Determination of Interfacial Energy of Liquid Metal and Solid Ceramics.

○原田幸明，村松祐治，壇 武弘

セラミックス国際会議（7月2日～5日，イタリア・トリエステ）

1) Fabrication and Properties of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors.

○田中吉秋，浅野稔久，福富勝夫，前田 弘

第4回疲労国際会議（7月15日～20日，アメリカ・ハワイ）

1) Environmentally Affected Fatigue Crack Growth.

○西島 敏，松岡三郎，竹内悦男

2) Effects of Oxidation on Fatigue Crack Initiation and Propagation.

○金澤健二，佐藤守夫，木村 恵

3) Very High Temperature Fatigue of a Ni-Base Superalloy.

○中曽根祐司，平賀啓二郎，田辺龍彦

4) Cyclic Fatigue Damage and Microstructure of Ceramic Materials.

○堀部 進

第5回原子スペクトロスコピーシンポジウム国際会議（7月18日～31日，イギリス・ロンドン）

1) Trace Enrichment and Determination of Sulfur in High Purity Iron Flow Injection ICP Emission Spectrometry.

○大河内春乃，山田 圭，鯨井 修；C. W. Mcleod（シェフィールド工科大）

第5回走査型トンネル顕微鏡と分光分析国際会議（7月23日～27日，アメリカ・ボルティモア）

1) Application of Scanning Tunneling Microscope to Metal Fracture Field.

○松岡三郎

第39回デンバー会議（7月28日～8月3日，アメリカ・デンバー）

1) Determination of Lattice Parameter and Strain of γ' -Phases in Ni-Base Superalloys by SR-Parallel Beam Diffractometry.

○大野勝美，原田広史，山縣敏博，山崎道夫；大隅一政（高エネ研）

国際電子顕微鏡学会（8月12日～18日，アメリカ・シアトル）

1) Modulated Structures in (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O Films.

○池田省三；早川博敏（安川電機）；D. R. Dietderich，小川一行，中村恵吉

第19回低温物理学国際会議（8月16日～22日，イギリス・ブライトン）

1) Critical Current Density and Flux Creep in Bi-Based and Y-Based Oxides.

○熊倉浩明，戸叶一正，前田 弘；加瀬準一郎（旭硝子）

2) Bi-Sr-Ca-Cu-O/Ag Superconducting Composite Tapes.

○熊倉浩明，戸叶一正，D. R. Dietderich，前田 弘

3) Effect of Ce Doping and Oxygen Deficiency in $\text{Nb}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$.

○宇治進也，青木晴善

第10回ホウ素化合物及び関連化合物に関する国際シンポジウム（8月27日～30日，アメリカ・アルバカーキー）

1) Thermal Shock Behavior of Sintered Mixtures of Carbon, Boron and Titanium.

○新野 仁，藤塚正和，田辺龍彦

第6回分子線エピタキシ国際会議（8月27～31日，アメリカ・カリフォルニア）

1) New MBE Growth Method for InSb Quantum Well Boxes.

○小口信行，高橋 聡，知京豊裕

金属と水素系・基礎と応用に関する国際シンポジウム（9月2日～7日，カナダ・バンフ）

1) Hydrogen Permeation Characteristics of Palladium-Plated V-Ni Alloy Membranes.

○天野宗幸，古牧政雄，西村 睦

第4回発電工学用耐熱材料に関する国際会議（9月24日～27日，ベルギー・リエージュ）

1) Calculation of γ/γ' Equilibrium in Multi-Component Nickel-Base Superalloys.

○原田広史，横川忠晴，大野勝美，山縣敏博，山崎道夫

2) Design of High Specific Strength Nickel-Base Single Crystal Superalloys.

○原田広史，山縣敏博，中沢静夫，大野勝美，山崎道夫

3) Modification of Ni-Base Oxide Dispersion Strengthened Superalloys.

○川崎要造，楠 克之，中沢静夫，山崎道夫

応用超電導会議（9月24日～28日，アメリカ・コロラド）

1) Nb Tube Processed Nb_3Al MF Superconductors.

○竹内孝夫，小菅道雄，飯島安男，長谷川 晃，木吉 司，井上 廉

2) J_c Characteristics of Textured Bi-Based Oxide Tapes.

○熊倉幸明，戸叶一正，D. R. Dietderich，前田 弘；加瀬準一郎，森本 剛（旭硝子）

米国金属学会 第6回先端複合材料会議（10月8日～9日，アメリカ・デトロイト）

1) Research Activities on TiAl-Base Alloys in NRIM.

○辻本得藏

2) Fatigue Crack Propagation Properties and Mechanism for SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminium Matrix Composites.

○増田千利，田中義久；山本元弘，深沢 稔（東海カーボン富士研）

3) Nondestructive Evaluation of Fibers on Defects in Metal Matrix Composites by X-Ray Computed Tomography Using Synchrotron Radiation.

○増田千利, 田中義久; 平野辰巳, 宇佐美勝久 (日立製作所)

米国電気化学会 (10月14日~19日, アメリカ・シアトル)

1) Effect of Extruding Conditions on Hot Corrosion Susceptibility of Consolidated Nickel Alloy Powder.

○富塚 功, 小泉 裕, 沼田英夫

第9回核融合エネルギー技術に関するトロピカルミーティング (10月15日~17日, アメリカ・ロサンゼルス)

1) Corrosion of a Type 304 Stainless Steel, a TZM Alloy(Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.025C) and Ceramics (ZrC, TaC and SiC) in Refluxing Mercury Containing a Small Amount of Potassium.

○鈴木 正, 武藤 功

試験法の標準に関する会議 (10月17日, イタリア・イスプラ)

1) Results of VAMAS Low Cycle Fatigue Round Robin Test in Japan.

○山口弘二

第6回国際冷凍会議 (10月25日~26日, アメリカ・マサチューセッツ)

1) Analysis of the Static Magnetic Refrigerator Operating Temperature between 10K and 1.4K.

○沼澤健則, 木村秀夫, 佐藤充典, 前田 弘; 中込秀樹, 高橋政彦 (東芝総研)

フレットング疲労試験方法及び装置の標準化に関するASTMシンポジウム (11月12日~13日, アメリカ・サンアントニオ)

1) Effect of Contact Pressure on Fretting Fatigue of High Strength Steel and Titanium Alloy.

○中澤興三, 角田方衛, 丸山典夫

第6回表面定量分析に関する国際会議 (11月12日~16日, イギリス・ロンドン)

1) The Construction of Common Data Processing System for Surface Chemical Analysis.

○吉原一紘

2) Quantitative Surface Chemical Analysis of Au-Cu Alloys with XPS.

○吉武道子, 吉原一紘

米国材料学会 (11月26日~12月1日, アメリカ・ボストン)

1) Improvement of Room Temperature Tensile Ductility of Al-Rich Ni₃Al by Unidirectional Solidification.

○平野敏幸; 鈴木朝夫 (東工大)

2) A New MBE Method of GaAs Quantum Well Boxes Fabrication Using Ga Droplets.

○知京豊裕, 小口信行

1月の研究発表 (国内分)

学・協会名	開催期間	発表 題 目	発表者(所属)
日本材料試験技術協会 (東京: 東京商工会議所)	1. 25	1. 落重式衝撃引張試験機と動的弾塑性破壊靱性の測定	安中 嵩 (環境) ほか

研究発表会を開催

当研究所の研究活動の一端を所外の方に紹介する定例の研究発表会を、去る11月8日に目黒本所において開催した。本年は「材料評価法の新しい展開」を主題として5件の発表を行い、約200名の来聴があった。



◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出願日	出願番号	発 明 者 名
高強度・高導電性銅合金とその製造方法	2.8.9	02-209239	坂井義和, 井上 廉, 前田 弘
プラズマフラッシュ蒸着方法及び装置（日電アネルパとの共同出願）	2.8.28	02-226056	福富勝夫, 小森和範, 田中吉秋, 浅野稔久, 前田 弘, ほか2名
酸化物超電導材料の製造方法（共立窯業原料との共同出願）	2.8.29	02-227240	海江田義也, 太田口稔, 小黑信高, ほか1名
合金とその製造方法	2.8.30	02-226651	新谷紀雄, 京野純郎, 九島秀昭, 田中秀雄
酸化物超電導体の製造法（三菱重工業との共同出願）	2.9.19	02-247359	前田 弘, 井上 廉, 関根 久, ほか2名

●登 録

発 明 の 名 称	登録日	登録番号	発 明 者 名
ハンダによるろう接可能なアルミニウム基合金	2.9.13	1577616	大森梧郎, 菅 広雄, 渡辺亮治
電子ビーム形状制御による電子ビーム溶接法	2.9.13	1577645	入江宏定, 塚本 進

◆短 信◆

●外国人研究員の受入れ

氏 名 Monrudee Chaisoorayagan
所 属 タイ王国 タイ科学技術研究所

テ ー マ 走査型電子顕微鏡の研究実習
期 間 平成2年10月22日～平成3年2月15日

●海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
山田 弘	第1研究グループ	2.10.11～2.10.18	大韓民国	大韓民国表面工学会等
木村一弘	環境性能研究部	2.10.14～3.10.13	イギリス	高温装置用金属材料の強度低下機構に関する研究
山口弘二	損傷機構研究部	2.10.14～2.10.22	フランス, イタリア	材料強度のデータベース試験法等の研究調査及びVAMAS高温材料の実用化に関する共同研究会議
田淵正明	環境性能研究部	2.10.15～2.10.24	イタリア, ドイツ	VAMASクリープき裂成長等に関する共同研究会議
永田徳雄 石原只雄	第5研究グループ } 第5研究グループ }	2.10.21～2.11.3	中 国	原子炉材料の腐食問題に関する研究調査
榎本正人	基礎物性研究部	2.10.25～2.12.25	イギリス, スウェーデン	日英共同研究打合せ及び金属材料の組織予測・設計制御のプログラム作成等
小口 醇	科学研究官	2.10.28～2.11.2	イタリア	第12回VAMAS運営委員会
小林敏治	材料設計研究部	2.10.30～4.10.29	フィリピン	大気腐食研究プロジェクト派遣専門家として派遣
中澤興三	力学特性研究部	2.11.10～2.11.15	アメリカ	フレット疲労試験法等に関するシンポジウム

〔1990年金材技研ニュース主要題目一覧〕

- No. 1 (通巻第373号)
 新年のごあいさつ
 単結晶材料の拡散接合
 厚肉構造物の安全性確保に向けて
 軌道に乗った日・アセアン科学技術協力
- No. 2 (通巻第374号)「極低温」特集
 超電導関連技術の本格的展開に向けて
 超電導・極低温研究10年の成果を総括
 超電導材料の高性能化を目指して
 極低温技術を支える構造材料の開発と評価
 磁気冷凍法で極低温(1.4 K)の維持に成功
- No. 3 (通巻第375号)「酸化物超電導体」特集
 高磁界に強いビスマス系酸化物超電導線材
 ビスマス系酸化物超電導体のテープ化に成功
 酸化物超電導体の能率的な探索にむけて
 ナトリウム腐食に影響大きい鉄鋼中の窒素
 セラミックスの疲労破面にも縞模様を発見
 研究開発中のニッケル基耐熱合金の分析に朗報
 当研究所主催で燃焼合成の日米ワークショップ
- No. 4 (通巻第376号)
 高性能な新磁性流体を開発
 変形観察の新技术—電子線モアレ法
 大型構造物の安全評価の指針を研究
- No. 5 (通巻第377号)「高純度化」特集
 高純度化と新機能
 科学技術振興調整費研究(第I期)終る
 光励起精製法—希土類金属の相互分離に威力
 固相電解精製法—ガス系不純物の低減に効果
 高压下の磁化率の精密測定が可能に
 金属間化合物超電導体の新製造技術を開発
 TiAl金属間化合物の優れた高温疲労特性を確認
 当研究所がホストでアスカセミナーを開催
- No. 6 (通巻第378号)
 物性測定の新兵器
 微小物体の高分解能X線断層撮影に成功
 低応力レベルで材料内部から疲労破壊
- No. 7 (通巻第379号)「VAMAS信頼性」特集
 材料データベースの相互利用に向けて
 クリープき裂成長試験の標準化
 高温低サイクル疲労試験の標準化
 極低温破壊靱性値試験の標準化
 組織表
- No. 8 (通巻第380号)
 有望なSO_xセンサー用素子
 マンガン基合金の開発に向けて
 曲げ強度800MPaの炭化ケイ素複合材料
 金属材料強度データベース完成
- No. 9 (通巻第381号)
 ビスマス系酸化物超電導テープの新製造法
 鉄基形状記憶合金の探索分野広がる
 実働荷重下の溶接部の疲労き裂成長速度
- No.10 (通巻第382号)「金属間化合物」特集
 チタン・アルミ金属間化合物で大きな高温伸び
 金属間化合物の新製造法—燃焼合成が実用化へ
 力学的挙動の解明に向けて弾性定数を測定
- No.11 (通巻第383号)
 21世紀を目指す材料研究のコーディネーション
 水素分離用の高性能合金膜を開発
 超清浄環境を実現する新ゲッターポンプ材料
 傾斜機能材料の耐熱性向上の指針
 酸化物超電導体の燃焼合成に成功
 筑波支所の展示コーナーを拡充
- No.12 (通巻第384号)
 臨界電流など超電導材料測定方法の標準化へ
 照射表面における結晶の乱れの格子振動
 還流水銀に強いモリブデン合金
 非接触・浮揚溶解法の実用化に向けて
 酸化物超電導体の組成決定が少量で迅速に

電話・FAX 番号変更のお知らせ

当研究所(目黒本所)の電話およびファクシミリ番号が、平成3年1月1日より、
 下記のように変更になります。

電話：(03)3719-2271

FAX：(03)3792-3337(企画課)，3719-2210(会計課)，3719-2177(材料試験業務課)

通巻 第384号

平成2年12月発行

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2-3-12
 TEL (03)719-2271, FAX (03)792-3337

編集兼発行人 真 鍋 烈
 印刷 株式会社 三 興 印刷