

科学技術庁

金属材料技術研究所

高性能永久磁石の特性評価法を開発／

“クリープ基底強度”を支える固溶強化／

ホウ素系新超伝導体の薄膜化

高性能永久磁石の特性評価法を開発

—— パルス強磁場による磁化測定 ——

永久磁石の特性は、磁化の強さに相当する保持力と磁石の性能にあたる最大エネルギー積とで示される。これらは磁石を使用する場合に重要な数値であり、従来は閉磁気回路型磁束計で測定されてきた。しかし比較的最近発明されたネオジウム鉄ボロン磁石など希土類系の高性能永久磁石では、閉磁気回路で用いる継鉄が磁気飽和を起こすため、これらの値が正確には求められない。開磁気回路型の簡便かつ標準的な計測法の開発が学界や産業界から強く求められている所以である。測定には外部磁場として8メガアンペア/メートル(磁束密度で10テスラ)程度は必要とされる。また、磁石開発に際して磁気異方性の計測の必要性も考慮すると15テスラが望ましい。このような強磁場はパルス磁石を用いると比較的簡便に発生できる。このたび当研究所では、残留磁化の測定法、パルス幅と渦電流効果などに関する諸問題点を解決し、従来は着磁(磁石素材を磁化させる)や物性研究にしか用いられなかったパルス磁場を永久磁石の評価にも利用可能にした。

図1は測定系のブロック図である。パルス磁場は左上の空芯コイルにコンデンサーバンクから瞬間的な大電流を通电して発生する。磁化はその時間的変化成分を得るための同軸型検出コイルを用いて検出している。磁化曲線の初期値となる残留磁化は、エアーストンをを用いて試料引抜き磁化測定法の原理で求める。すなわち検出コイルの中心部に試料を高速で挿入する際に誘導される電圧の時間積分値が残留磁化に比例するという原理を用いる。それに引き続いてパルス磁場の発生を行う。誘導電圧の時間積分には時定数の小さいRC積分とAD変換後の数値積分を併用した。図2は希土類磁石の磁化曲線の測定例である。パルス測定に付随する渦電流効果は焼結磁石の可逆過程で磁化の差として現れるが(図中 δJ)、直径10mm長さ7mmの円柱試料の場合、パルス幅が20ms以上あればこの差は残留磁化の1%以内であることが明らかになった。この試料サイズは従来の閉磁気回路型磁束計で用いてきた標準サイズである。パルス磁場中の磁化過程は定常磁場中の測定とも比較したが、誤差は1%

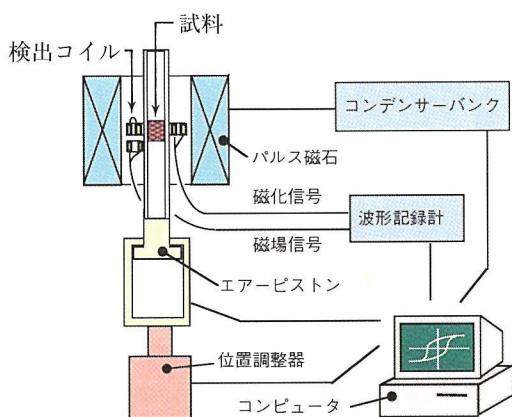


図1 測定系のブロック図

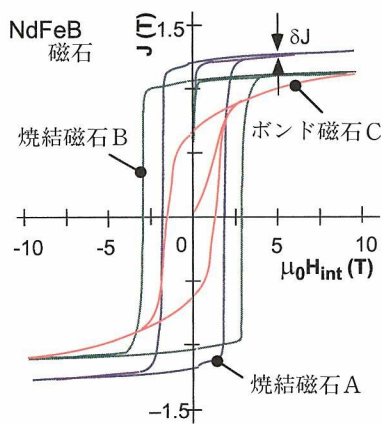


図2 希土類磁石の磁化曲線の測定例

以内である。これまで、わが国では開磁回路による永久磁石の試験法が定められていないが、本研究により、パルス磁場を用いて精度よく磁化測定できることが実証された。今後は、反磁場係数が試料形状に依存することから試料標準形状の指定を始めとして、磁場発生コイルと検出コイルの形状、較正法などを定め、パルス磁場を用いる計測法を標準的方法とするよう国内の関係者と準備中である。

フェライト系耐熱鋼の“クリープ基底強度”を支える固溶強化

—— 計算材料科学的アプローチで機構解明へ ——

当研究所では、金材技研クリープデータシートを用いてフェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度を解析した結果、高温下での微視組織変化によりクリープ変形抵抗の強度レベル(基底強度)が存在することを見いだした(金材技研ニュース, 1992年 No.4)。さらに、このフェライト系耐熱鋼のクリープ基底強度の支配因子に関して、極微量の炭素やモリブデン等による固溶強化の重要性を指摘している(同, 1994年 No.1)。

このクリープ基底強度に及ぼす固溶強化の機構を解明するには、まず母相フェライトにおける合金元素固溶量を明らかにする必要がある。しかし、耐熱鋼の使用温度の800 K近傍では、フェライト中の固溶元素量は極めて微量であり、また平衡組織を得るのに長時間を要するため実験的に固溶量を決定するのは困難である。そこで、本研究では熱力学モデルに基づく相平衡計算により、フェライト中の固溶元素量を推定し、長時間クリープ強度との関係について検討した。また、フェライト相中では、マンガン、モリブデンなどの置換型固溶金属元素Mと炭素C等の侵入型元素との間でM-Cなどの原子対(ダイポール)が形成されており、回復、再結晶挙動に大きく影響することが報告されている。そこで、原子の配置を考慮した熱力学モデル、すなわち、セントラルアトムモデル(CAM)を用いて各合金のフェライト中のM-C原子対濃度を求め、クリープ強度との関係を検討した。

解析は0.2(wt.%)Cおよび0.3Cの炭素鋼を対象とし、応力88 MPa、温度773 Kの試験条件下で基底強度に到達していると推定される段階のクリープデータを使用した。金材技研クリープデータシートに報告されているMo、Mn、Cr等の微量元素量が異なる17本の炭素鋼について、試験温度773 Kにおけるフェライト相の化学組成を、相平衡計算用のソフトウェア(Thermo-Calc.)を用

いて計算した。各試料の母相フェライトの元素固溶量は、Mnが1890~4170(at. ppm)で最も多く、次いでCrが11~204, Moが14~77, Cは30~40であった。

統計解析の結果、MoおよびMnの固溶量とクリープ強度との間に強い相関関係が認められ、クリープ強度はMoおよびMn固溶量の増加とともに増大することが明らかになった(図1参照)。この結果から長時間クリープ強度はMoとMnの固溶強化により支配されている可能性が高いと推測される。

つぎに、フェライト中の種々の原子対濃度をCAMを用いて計算し、クリープ強度との関係について重回帰分析を行なった。クリープ強度はMn-CおよびMo-C対の濃度と強い相関関係を有しており、これらを変数とする回帰式で実測値が精度良く予測できることがわかった(図2参照)。以上の結果は、フェライト相に固溶したMnおよびMoの一部は炭素と結合しており、これらの原子対が転位と相互作用を持つことにより高温での強化に寄与していることを示唆している。侵入型固溶元素のCやNは転位と強い相互作用を有し、低温では転位を固着して動き難くする。773 Kまで温度が上昇するとCやNの拡散速度は十分に大きくなるので転位の運動を妨げないが、CやNが拡散速度の小さいMnやMoと結合している場合は大きな抵抗になるものと考えられる。本研究は、長時間クリープ強度(基底強度)の支配因子を明らかにするとともに、基底強度の観点から合金組成の最適化を行うための設計手法の確立を目的としている。今後は、これらの原子対と転位との相互作用について研究を進め、定量的な強度予測を可能にすることを目指す。

なお、本稿の内容に関連する講演を、平成6年11月10日(木)開催の平成6年度金属材料技術研究所研究発表会において、題目「高温に耐える材料の設計」の中で行う。

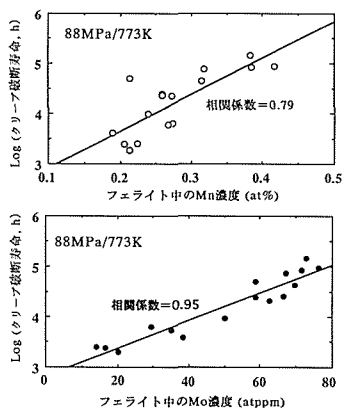


図1 フェライト中のMn、Mo固溶量とクリープ強度との関係

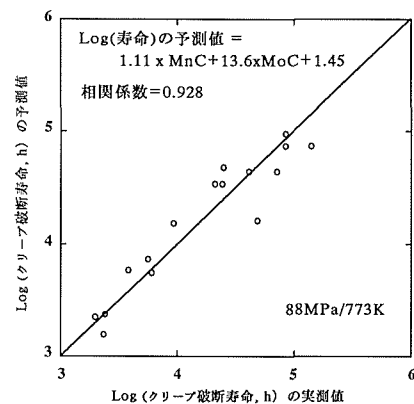


図2 Mn-C、Mo-C対の濃度に基づくクリープ寿命の予測値と実測値との関係

ホウ素系新超伝導体の薄膜化

—— マグネトロンスパッタ法で $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の薄膜作製 ——

高温超伝導体として主に酸化物系の物質がもてはやされてきたが、非酸化物系においてもここ数年、比較的臨界温度の高い物質がいくつか発見されている。フラーレン(炭素物質 C_{60})にアルカリ金属を添加したものはその代表例であるが、最近、金属間化合物系超伝導体 RE-T-B-C ($\text{RE} = \text{希土類元素}$, $\text{T} = \text{Ni, Pd, Pt}$)が見いだされた。最高臨界温度は Y-Pd-B-C で得られた 23 Kで、金属間化合物としては 20 余年前に Nb_3Ge 薄膜で記録された値に匹敵し、またバルク状の試料としては Nb_3Ga (20.3 K)の記録を 20 年振りに書き変えて大きな関心と呼んだ(金材技研ニュース 1994 年 No.8)。この物質系の研究にはバルク状の試料を用いて行われているが、単相かつ高品質のバルク状試料を得るのは現在のところ技術的に極めて困難である。そこで、薄膜作製法等により単相、高品質の試料が得られれば、信頼性の高い物性基礎データの収集ができるとともに、素子作製等の応用分野に新たな材料を提供することになる。

従来の酸化物系と比較すると、この物質系では超伝導特性を表すGinzburg-Landauパラメータと呼ばれる因子の値が小さく、臨界磁場の異方性も小さいことに加えて、表面が化学的に安定であるなど、素子化に非常に適

した特性を持っている。素子実現には薄膜化技術が必要不可欠であることから、本研究ではこの物質系の代表として $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の組成の超伝導体を取り上げ、薄膜化を行った。なお、この物質が図1に示す結晶構造を持つことはすでに確認されていたが、その薄膜化はまだ手つかずであった。

薄膜の作製は MgO 単結晶(100)面を基板とし、マグネトロンスパッタ法により膜を堆積する方法で行った。まず、アーク溶解により Y, Ni, B, C の原子比が1:2:2:1の組成のバルク試料を作製した。これを粉碎したものをターゲット(蒸着源)とし、水冷した基板上に厚さ約300 nmの膜を蒸着した。この状態では非晶質であることがX線回折から、および、超伝導性を持たないことが電気抵抗測定から分かった。これを1050°Cで真空焼鈍することによって完全に結晶化して $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 相が均一に生成し、また、超伝導性を示すようになる。写真は膜断面の走査型電子顕微鏡像である。膜はc軸方向に強く配向していることがX線回折パターン(図2)から分かる。そして、バルク試料と同様に約15 Kで超伝導転移を起こすことが電気抵抗測定(図3)および磁化測定から確認できた。

この物質系の物性および応用に関する研究は緒についたばかりであり、今回の薄膜化の実証は研究の発展に大いに貢献すると思われる。本研究ではさらに臨界温度の高い Y-Pd-B-C 超伝導体の薄膜化と単相化を試みる。

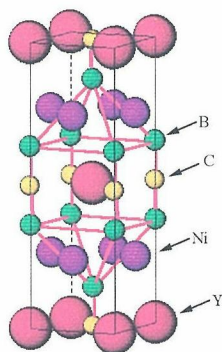


図1 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の単位胞の構造

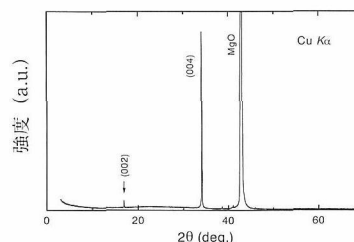


図2 X線回折パターン

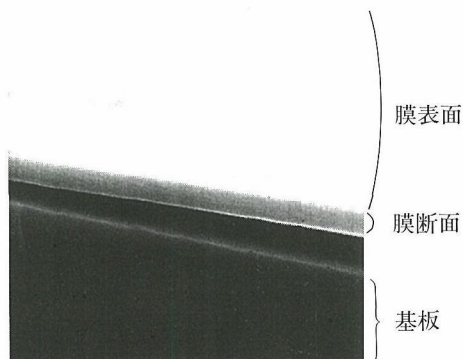


写真 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 薄膜の断面の走査型電子顕微鏡像

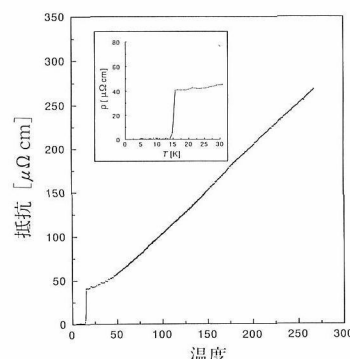


図3 電気抵抗率の温度依存性

平成6年度金属材料技術研究所研究発表会のご案内

当金属材料技術研究所では、研究活動をより広くご理解していただき、その成果をご活用願うために、毎年研究発表会を開催しております。今年度は、新計測、解析、評価手法等の発達、発展による研究機能の進展とその成果を紹介し、それらがどのように「材料設計」思想に組み込まれていくかを発表いたします。また、関連研究施設・設備の見学を行い、研究能力の充実をアピールします。多くの皆様方のご来聴をお待ち申し上げます。(プログラムと講演要旨は前号に掲載)

日 時：平成6年11月10日(木) 10:00～17:00

場 所：金属材料技術研究所 つくば第1会議室 茨城県つくば市千現1-2-1

〈問い合わせ先：企画室普及係、TEL 0298 (53) 1045〉

12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)
第14回表面科学講演大会 (東京・早稲田大学)	11.30～12.2	1. VAMASプロジェクトに基づく表面分析データベース化構想	吉原 一紘(4 G)他
		2. 共通データ処理環境用 XPS 2次標準スペクトルのエネルギー特性	吉武 道子(4 G)他
第21回炭素材料学会(東京・中央大学駿河台記念館)	12.7～12.9	1. 電位を加えた活性炭素繊維による酸性硫酸銅水溶液からの銅イオンの除去	富塚 功(機能)他

◆特許速報◆

●出願

発明の名称	出願日	出願番号	発明者名
単相 γ' -Fe ₄ N 超微粒子の製造方法とその装置	6.6.14	06-132316	大野 悟, 奥山秀男, 他3名(パウダーテック株式会社との共同出願)
減衰力可変型緩衝器およびこれに適する磁性流体流動制御機構	6.7.26	06-174569	中谷 功, 高橋 務, 他2名(日産自動車株式会社との共同出願)
高透過率球状電極およびエネルギー分析装置	6.7.28	06-196110	吉原一紘, 他2名(工業技術院電子技術総合研究所との共同出願)

●登録

発明の名称	登録日	登録番号	発明者名
アルミニウムまたはアルミナセラミックスの拡散接合法	6.7.7	1853434	大橋 修, 雀部 謙
極低温における電磁力による耐衝撃破壊特性試験方法	6.8.8	1861322	中曽根祐司, 石川圭介

◆短 信

●海外出張

氏名	所属	期間	行先	用務
砂金 宏明	反応制御研究部	6.10.10～7.10.9	カナダ	電気化学的分光測定による機能性有機金属錯体の電子状態の解明に関する研究

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)53-1045(ダイヤルイン),
FAX (0298)53-1005

通巻 第432号
編集兼発行人
問合せ先
印刷所

平成6年11月発行
石井利和
企画室普及係
前田印刷株式会社
茨城県つくば市東新井14-5