

金材技研

1975

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

新超電導材料Nb₃Geの研究

性能のすぐれた超電導材料の開発は省エネルギーに関連して重要性が認識され、各国で熱心に研究が進められている。超電導材料の特性では臨界温度 T_c の高いほど超電導の利用を容易にし、また上部臨界磁界 H_{c2} の高いほど強い磁界が発生出来て超電導を利用する意義が増大する。Nb₃Ge化合物は、図1に示したようにこれまでに開発されたNb-Ti合金およびNb₃Sn化合物に比較して格段に高い T_c (約22K)と H_{c2} (4.2Kで約370kOe)を示す。この特性は1973年米国でスパッター法によりつくられた薄膜でえられたものであるが、スパッター法は蒸着速度がきわめておそく、連続的な線材製造に適用出来ない欠点があった。

電気磁気材料研究部では最近Nb₃Ge化合物を蒸着速度がきわめて大きい化学蒸着法で作成することに成功し、その線材化に明るい見通しをうることが出来た。その合成装置を図2に示すが、ニオブおよびゲルマニウムの塩化物蒸気を混合し水素

を加えて反応させ、下地の上にNb₃Ge化合物を蒸着させる。反応管は約800°Cに保たれ、下地は直接通電によって850°-900°Cに加熱される。化合物の蒸着速度(厚さ)は毎分3-5μmで、通常のスパッター法の100倍程度大きい。下地にはニオブまたはハステロイのテープが使用され、下地を連続的に移動させるとNb₃Geテープを作成することが可能となる。この方法でつくられたNb₃Geは21.5Kの T_c と60kOeの磁界中で 3×10^5 A/cm²の臨界電流密度を示し、スパッター法でつくられた試料と同等のよい性能を示した。

Nb₃Geの T_c は液体水素温度をこえるので超電導の利用が著しく安価となり、また従来不可能であった200kOeをこす強い磁界の発生も可能となる。したがって化学蒸着法によりNb₃Ge化合物の実用化の見通しがえられたことは超電導送電や核融合炉用マグネットの進展に大きい光明を与えたものといえる。

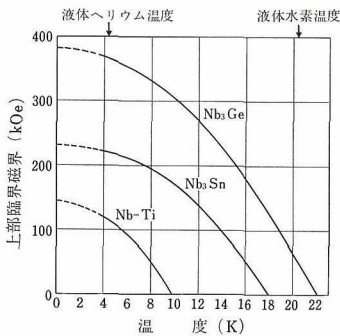


図1 Nb-Ti, Nb₃Sn および Nb₃Ge の特性曲線

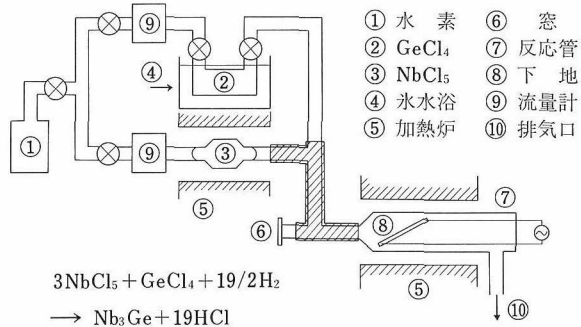


図2 化学蒸着法による Nb₃Ge の合成装置

アルミニウム合金の確率疲れ特性

航空機など軽量化が強く要求される機械構造物では高強度のアルミニウム合金が一般に用いられる。また溶接性がよく、耐食性の優れたアルミニウム合金も、LNG容器などに用いられることが多くなった。安全性が重視されるこれら機械構造物では、疲れを考慮した設計が行われるが、信頼性をより高めるためには、材料の疲れ強さにつきものとされている「ばらつき」の性質を理解しておくことが重要である。

疲れ試験部では国産の代表的な構造用金属材料の各種疲れ特性について系統的に試験研究を行っているが、その一環として疲れ強さのばらつきの問題もとりあげている。これまで数種の炭素鋼および合金鋼についてデータが得られているが、ここでは強度の高いA7075-T6と、溶接性の良いA5083-Oの2種類のアルミニウム合金のデータを紹介する。

図1は同一溶解の押出し棒材A7075-T6から作った直径10mmの切欠き試験片($\alpha=2.5$)による回転曲げ疲れ試験結果を、確率疲れ曲線(P-S-N曲線)に表わしたものである。この例では破壊確率50%の曲線に対し、上下方向の時間強さのばらつきは非対称で、特に弱い側へのばらつきが大きくなっている。このように、実際に材料の確率疲れ特性を調べておくことは、安全性の追求のために重要なことの一つと言える。

ここで図1の曲線の求め方についてふれておく。いま時間強さの分布関数は未知であるが、どのよ

うな分布でも、中央付近は常に正規分布で近似的に表わし得るから、中央付近ほど大きくなる重みをつけて計算によるあてはめを行うと、任意の繰返し数に対する時間強さの中央値を推定することができる。これを図示したものが確率50%の曲線である。次に、この中央値疲れ曲線に対する各実験点の強さの偏差を求め、その分布を調べることにより、強さの分布関数の推定や、強さの変動の応力依存性などを検討することができる。図1で他の確率の曲線はワイブル分布を仮定して求めたが、実験結果と良く合っている。

図2は2種類の材料について、時間強さの変動の応力依存性を示したものである。A5083-Oの平滑試験片($\alpha=1$)では変動がほぼ一定で、試験応力に依らない。またA5083-Oの切欠き試験片($\alpha=2.5$)とA7075-T6の平滑試験片では、変動は応力とほぼ比例関係にあり、時間強さの変動係数がほぼ一定であることを示している。これらに対しA7075-T6の切欠き試験片では、変動は低応力側ほど大きくなっており、A5083-Oの切欠き試験片の結果と比較して明らかな対称をみせている。一般に切欠き試験片では、疲れ試験の初期にき裂が発生するから、試験時間の大半はき裂伝ば過程である。A5083-Oは耐食性が良く雰囲気の影響を受けにくいのに対し、A7075-T6は湿度などの影響を受けることが知られており、後者の切欠き試験片で低応力ほどばらつきが大きいのはこの理由によるものではないかと考えられる。

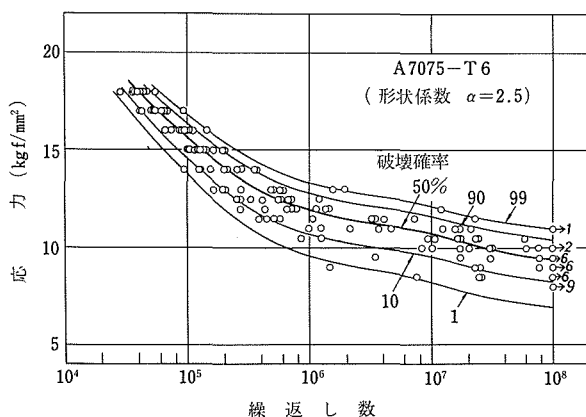


図1 アルミニウム合金A7075-T6の確率疲れ曲線

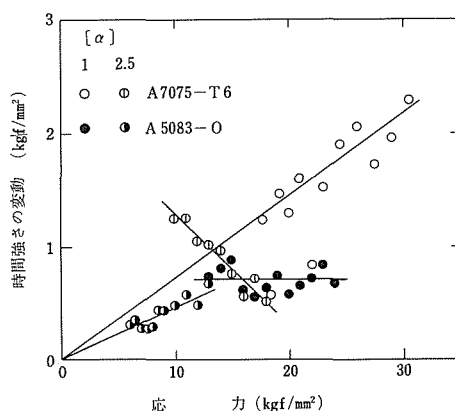


図2 疲れ強さのばらつきの応力依存性

複合脱酸剤による溶鉄の脱酸と脱酸生成物の性質

鋼の品質を左右する非金属介在物を減少させるため、脱酸剤の選定および脱酸工程の改良には古くから努力が重ねられており、近年は多くの複合脱酸剤が使用されるようになって来た。しかしこれらの脱酸剤の効果は必ずしも明らかでなく、ほとんど経験的な知識にもとづいて使用されている。

製錬研究部では、新しい組成の複合脱酸剤および効果的な脱酸法を開発するために、実験室的な研究を行っている。高周波で溶融された攪拌鉄浴(0.05~0.07%O)にいろいろな組成の脱酸剤を添加し、全酸素含有量の時間変化を測定して各脱酸剤の脱酸速度を比較した。また脱酸速度に強く影響すると思われる初期の脱酸生成物の特性を知るために、静止した溶鉄を同じ脱酸剤で脱酸し、そのときの脱酸生成物を、攪拌浴で生成したものと同じく光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察およびX線マイクロアナライザー分析によって検討した。

強力な脱酸剤であるAlあるいはZrを含むMnとSiの合金にFeを加えた3元系あるいは4元系脱酸剤を多数作った。AlおよびZrを単独で用いたときの脱酸速度はAlの方が非常に大きいですが、これはAl₂O₃が浮上し易い大型クラスターを形成するのに対し、融点の高いZrO₂はクラスターが成長し難いばかりでなく、るつぼ壁への吸収も起り難いため

と思われる。AlあるいはZrの添加量が少ないと、添加前にるつぼに吸収されていた酸素の溶鉄中への再溶解が起り、図に示すように添加後数分から酸素が増加してくる。

AlあるいはZrの添加量が溶鉄量の0.1%となるように、Al-Mn、Al-Si、Mn-ZrおよびSi-ZrとFeの3元系脱酸剤を添加すると、AlあるいはZrの脱酸速度はあまり変化しないが、るつぼからの酸素の再溶解はほとんど防止された。

表中の4元系脱酸剤AMS5122およびMSZ5221で脱酸すると、AlおよびZr単独の場合よりも脱酸速度が増加するばかりでなく、るつぼからの酸素の再溶解が防止され、到達酸素濃度もきわめて低くなることが分った。

写真に示すように、脱酸生成物の走査型電子顕微鏡写真から、静止浴ではデンドライト状のAl₂O₃およびZrO₂クラスターの形成が見られたが、攪拌鉄浴中のクラスターにはデンドライト状のものが少なかった。これは浴の攪拌によってデンドライトの成長が妨げられたことによると考えられる。MnやSiの同時添加によって脱酸生成物の形状は変化するが、X線マイクロアナライザー分析からこれらの脱酸生成物にはMnやSiがほとんど含まれていないことが分った。

表 各種脱酸剤の化学組成 (%)

脱酸剤	Al	Mn	Si	Zr	Fe
A11	51.8				残
AMS5122	7.1	20.7	19.9		残
Z11				46.0	残
MSZ5221		20.1	21.0	6.7	残

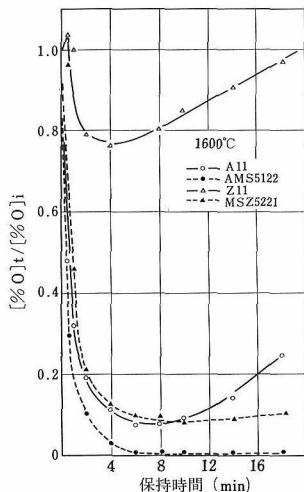


図 脱酸剤添加後の全酸素量の変化(0.1%Al, 0.1%Zr)
[%O]i: 初期酸素濃度,
[%O]t: 時間 t における酸素濃度,

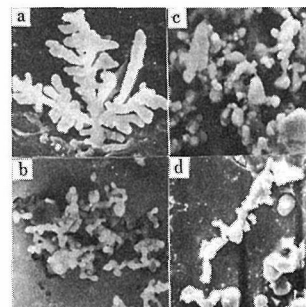


写真 静止浴で生成した脱酸生成物の走査型電子顕微鏡写真(×1000)
a: A11
b: AMS5122
c: Z11
d: MSZ5221

【特許紹介】

ガリウム合金を用いたV₃Ga超電導体の製造法

公告番号 昭49-3038 (昭和49年1月24日)

特許番号 737468

発明者 太刀川恭治, 福田佐登志, 田中吉秋

V₃Ga超電導体は超電導になる臨界温度や臨界磁場, 臨界電流の高いものの一つで, その線材を巻いて作ったマグネットは極めて高い磁場を電力の消費なしに発生することができる。しかし, この物質は硬く脆いため線材加工が困難であった。これを解決するため上記発明者らは, 先に, 特公昭47-21356(特許670619)でV₃GaとNb₃Snの超電導体の製造法を確立した。この発明はさらに先の発明を改良し, 臨界電流値と線材の可撓性などの一層すぐれた超電導線材を提供するものである。

製造工程はバナジウムテープを(特定の元素を含む500~850°Cに加熱された)ガリウム合金浴中を通過させた後, さらに500~850°Cの炉中を通過させてテープ表面にガリウムにとむ中間化合物を作る工程と, ついでこのまま又はテープ表面に銅被覆して500~900°Cで加熱してテープ表面にV₃Ga層を形成させる工程から構成されている。ガリウムに添加する特定の元素はAu, Biなど17種であることが明らかになっており, これによってV₃Gaの拡散生成速度を増大させ, V₃Ga層を厚くする。

実施例によると各種の添加元素3~5at%を加えたガリウム合金を用いて作った線材は, 純ガリウムを用いて作ったものに比較してV₃Ga層の厚さが最大2.5倍に, 臨界電流が最大1.5倍に改善される。これらの添加元素を加えた時のV₃Ga層は結晶粒がより細くなっているのが観察される。臨界電流の改善はこの結晶粒の微細化に原因するものと考えられている。

このV₃Ga超電導線材は強磁場の発生に実用さ

れているが, 新しい産業分野としてMHD発電や核融合炉のほか送電, エネルギー貯蔵装置等への利用が期待される材料である。

バナジウム合金を用いたV₃Ga超電導体の製造法

公告番号 昭49-3039 (昭和49年1月24日)

特許番号 737469

発明者 太刀川恭治, 井上 廉, 福田佐登志

特許737468の製造法では特定元素を添加したガリウム合金を用いたのに対し, この発明ではバナジウム基体テープに特定の元素を添加しておくことによって臨界電流の改善を行ったものである。

特定元素はゲルマニウム, けい素など16種が明らかにされており, これによってV₃Gaの拡散生成速度を大巾に増大させ, 層を厚くする。製造工程は添加元素を含むバナジウム基体を500~850°Cのガリウム浴中に通過させた後, さらに500~900°Cの炉中を通過させて基体表面にガリウムにとむ中間化合物を作る工程, ついでこのまま又は線材表面に銅メッキした後, 500~900°Cで熱処理する工程から構成されている。

実施例によるとバナジウムに各種の添加元素を0.7~3.9at%加えたバナジウム合金基体を用いて作ったV₃Ga超電導線は, 純バナジウム基体を用いていたものに比較してV₃Ga層の厚さが最大2倍に, 臨界電流が最大2.3倍に改善された。この場合の添加元素もV₃Ga層の結晶粒微細化の作用があり, この微細化により臨界電流が改善されるものと考えられている。

このV₃Ga超電導線材も強磁場の発生に実用されている。



通巻 第194号

編集兼発行人 林 弘
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