

## 次世代超伝導マグネット作製のための基盤技術に関する研究

物質系専攻 学籍番号 66149 宮副 照久

指導教員 和田 仁 教授

キーワード：超伝導マグネット、 $MgB_2$ 、溶融めっき、 $\pi D$ 法

## 緒言

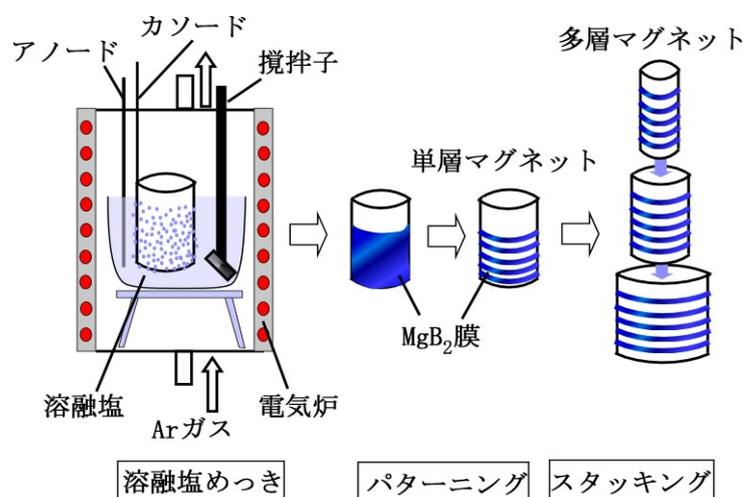
現在、Magnetic Resonance Imaging (MRI)装置や Nuclear Magnetic Resonance(NMR)分光計、核融合炉など、超伝導の応用において強い磁場を発生できる次世代超伝導マグネットの必要性はますます高まりつつある。例えば、MRI では  $^{13}C$  のイメージングが期待されているが、そのためには 11.7 T 以上の安定な磁場を発生できる大型の超伝導マグネットが必要である。現在、超伝導マグネットの作製では、まず、数 km にわたる長尺の超伝導線材を作製し、それをコイルに巻く。数多くの超伝導体が発見されているにもかかわらず、工業的な規模で超伝導マグネットに使用されているのは NbTi、 $Nb_3Sn$  の 2 種類である。強磁場超伝導マグネットを NbTi と  $Nb_3Sn$  線材のみで作製すると、線材自体の超伝導特性から液体ヘリウム温度 4.2 K あるいはそれ以下の温度で運転することになる。もし、マグネットを 4.2 K 以上での運転ができれば、コストおよび安全面から望ましい。

一方、 $MgB_2$  や  $Nb_3Al$ 、銅酸化物系超伝導体など NbTi、 $Nb_3Sn$  より超伝導特性の優れた超伝導体は数多く存在する。これらが実用化されていない最も大きな理由は、特性が均一な長尺の線材を得ることが難しいためである。そのため、 $MgB_2$  をはじめとする優れた超伝導材料を使用した次世代超伝導マグネット作製に向け、新たな製造技術の開発が期待される。

## 目的

$MgB_2$ 、 $Nb_3Al$ 、銅酸化物など、これまで長尺の線に加工することが困難なため実用化が遅れていた超伝導体のマグネットを作製するために、“円筒基板に超伝導体層をヘリカルに生成して単層超伝導マグネットを作製し、さらにそれらを同心円状に重ねて多層超伝導マグネットとする”、新たな超伝導マグネットの作製法 ( $\pi D$  法) を考案した。 $\pi D$  法は長尺線材製造工程、およびコイル形状への巻き線工程を含まない技術であり、NbTi、 $Nb_3Sn$  より優れた超伝導特性を持つ材料を用いた高性能超伝導マグネット開発に道を拓くと期待される。本研究では  $\pi D$  法を  $MgB_2$  に適用し、線材化を必要としない  $MgB_2$  単層マグネットの作製方法について検討した。

$MgB_2$  は  $T_c$  が 39 K であり、金属系超伝導体としては最高の値を持つ。銅酸化物系超伝導体に比べて超伝導異方性が小さく、コヒーレンス長が長いなどの特徴を持っており、20 K 近傍で使用される超伝導材料として有望である。 $MgB_2$  膜を作製する手法としては溶融塩めっき法[1]を採用した。Fig. 1. に  $MgB_2$  超伝導マグネット作製法の概念

Fig.1.  $MgB_2$  マグネットの作製法概念図

図を示す。この方法は電流密度の制御によって任意形状への均一製膜が可能と考えられ、円筒基板への製膜に適している。

## 実験方法

熔融塩めっきにより、純鉄基板上への  $\text{MgB}_2$  膜の作製を試みた。乾燥させた  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgB}_2\text{O}_4$  を高純度  $\text{Ar}$  (99.9999%) 雰囲気のもとで混合し、混合塩を作った。混合塩の組成比はモル比で  $\text{MgCl}_2 : \text{NaCl} : \text{KCl} : \text{MgB}_2\text{O}_4 = 10 : 5 : 5 : 0.1-0.2$  とした。高純度  $\text{Ar}$  雰囲気下で混合塩を  $600^\circ\text{C}$  に昇温し、熔融した塩を攪拌しながら電気めっきを行った。

まず、電気化学測定によりめっき条件を探った。電極は3電極構成とし、対極電極 (CE) にグラファイト棒 ( $\phi 1 \text{ mm}$ )、作用電極 (WE) に純鉄平板 (ともに  $10 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}$ )、参照電極 (RE) に白金線 ( $\phi 1 \text{ mm}$ ) を使用した。RE に対する WE の電圧 ( $V_w$ ) を走査し、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。CV 測定後、純鉄基板に対してクロノアンペロメトリー (CA) 測定を行った。CA 測定により作製された膜について X 線回折 (XRD) 測定を行い、 $\text{MgB}_2$  の生成条件を探った。

次に、電気化学測定の結果に基づき、純鉄平板上への  $\text{MgB}_2$  めっき膜を作製した。作製した膜の断面を Scanning Electron microscope (SEM) および Electron Probe Microanalyzer (EPMA) により観察、解析した。また、0 T から 4.5 T の磁場中で超伝導臨界電流 ( $I_c$ ) を測定した。測定した臨界電流の値に基づいてマグネット化した場合の発生磁場のシミュレーションを行った。

最後に、純鉄円筒上に熔融めっきを行い、作製した膜をエッチングによりらせん状に加工し、マグネット化への検討を行った。

## 結果および考察

Fig. 2. に  $V_w = -0.3 \text{ V} \sim -1.6 \text{ V}$  の範囲で走査されたサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定結果を示す。 $V_w = -0.5 \text{ V} \sim -1.36 \text{ V}$  まで電圧を印加していくと、ほぼ一定の傾きで電流が負方向に大きくなり、 $V_w = -1.36 \text{ V}$  の電圧に達すると急激に電圧に対する電流の変化が大きくなる。 $V_w = -1.36 \text{ V}$  の電圧は何らかの還元反応発生電圧である。X 線回折や超伝導臨界電流測定によって、この電圧が  $\text{MgB}_2$  の生成電圧であることを確認した。

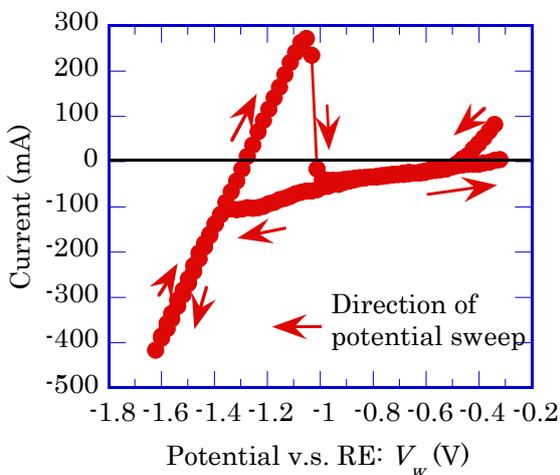


Fig. 2. 純鉄平板上でのサイクリックボルタンメトリー測定結果

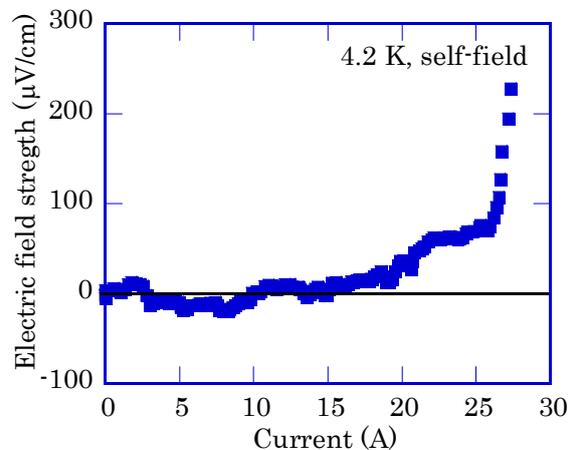


Fig. 3. めっき膜の電圧、電流曲線 (純鉄基板、温度 : 4.2 K, 磁場 : self-field)

次に、 $V_w = -1.6$  Vに相当する電圧下で10分間、純鉄の平板上にめっきした膜の $I_c$ 測定の結果を Fig. 3.に示す。めっき時の電流は560-570 mA で安定していた。 $I_c$  測定はself-field、温度4.2 Kのもとで行われた。1  $\mu\text{V}/\text{cm}$  の電圧基準で $I_c$ を規定すると、 $I_c = 15$  A が得られた（純鉄の基板だけで測定した場合、発生電圧が1  $\mu\text{V}/\text{cm}$  に達する電流は0.03 A）。

同等のめっき膜によって作製した超伝導マグネットが発生する磁場についてシミュレートした。膜厚は10  $\mu\text{m}$  と仮定した。Fig. 4.の●はマグネットの内径10 mm、外径123 mm、高さ1000 mm、コイル1層あたりのターン数100ターン、コイル層数510層とした時のマグネットのロードラインである。Fig. 4.の□は実際のめっき膜の $I_c$ 測定値の外部磁場依存性から求めた超伝導臨界電流密度 ( $J_c$ )の磁場依存性を示す。Fig. 4.に示す2本の線の交点がマグネットが発生することのできる最大磁場であり、その値は0.52 Tである。

内径7.0 mm、外径8.0 mmの純鉄の円筒上に長さ30 mmにわたって熔融塩めっきを行った。上記の平板のときと同様に $V_w = -1.6$  Vに相当する電圧下で15分間めっきを行ったところ、めっき電流は400~500 mAであった。めっき後、膜に対して33.0~35.0wt%塩酸によりエッチングを行い、幅2 mm、ピッチ1 mmのらせん構造を成形した。熔融塩めっき膜により形成された単層コイルを Fig. 5.に示す。

## 総括

本研究では円筒基板上にらせん状の $\text{MgB}_2$ 膜超伝導膜を形成し、超伝導マグネットを作製する技術( $\pi D$ 法)を提案した。純鉄基板上において熔融塩めっき法による超伝導 $\text{MgB}_2$ めっき膜の生成を確認した。0 Tから4.5 Tのバックグラウンド磁場中での $\text{MgB}_2$ 膜の臨界電流測定結果からself fieldにおけるマグネットの発生磁場を見積もり、 $\pi D$ 法の有用性を確認した。これらの結果の一部は、2007年9月にブリュッセルで開催された欧州応用超伝導会議(EUCAS)において報告した。

## 参考文献

[1]H. Abe, K. Yoshii, K. Nishida, M. Imai, H. Kitazawa, *J. Phys and Chem.* 66, 406 (2005)

### 論文・学会発表

1. A. Miyazoe, H. Abe, T. Ando, N. Hirota, M. Sekino and H. Wada, *J. Phys. Conference series*, (2008) 4月30日掲載予定
2. 8th European Conference on Applied Superconductivity, "A New Approach to  $\text{MgB}_2$  Superconducting Magnet Fabrication", Oral session
3. 2007年度秋季低温工学・超電導学会, 「新しい超伝導マグネット作製技術の開発 - $\text{MgB}_2$ への適用-」 口頭発表

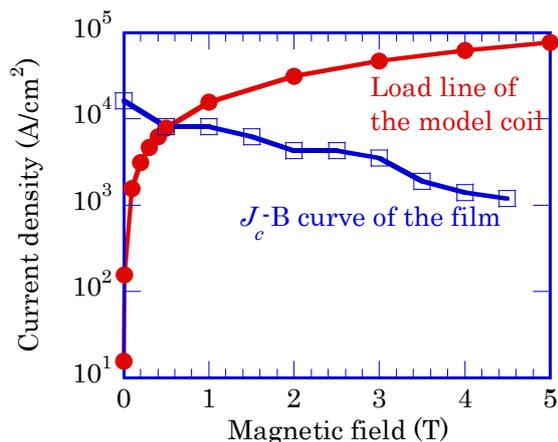


Fig. 4. めっき膜から構成されるマグネットのロードラインと膜の臨界電流密度の磁場依存性

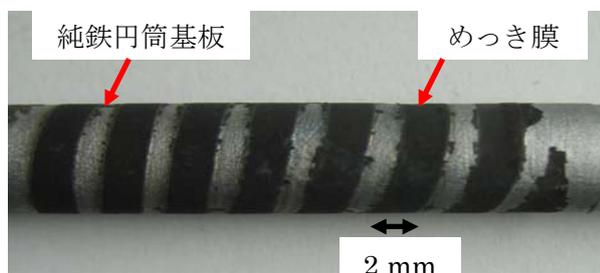


Fig. 5. 熔融塩めっきにより作製したコイル