


東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 19 年度

修士論文

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

2008年1月29日提出  
指導教員：和田 仁 教授 

66149：宮副 照久

## 目次

### 第1章 序論

1.1 超伝導.....	3
1.1.1 超伝導の歴史.....	3
1.1.2 超伝導現象.....	3
1.1.3 第I種超伝導体と第II種超伝導体.....	4
1.2 超伝導の応用技術.....	6
1.2.1 超伝導マグネットの特徴.....	7
1.2.2 超伝導マグネットの作製方法.....	9
1.2.3 超伝導マグネット発生磁場と臨界電流.....	15
1.2.4 超伝導マグネットの課題.....	16

### 第2章 本研究の目的と意義

2.1 本研究の目的.....	18
2.2 新たな超伝導マグネット作製技術.....	18

### 第3章 MgB<sub>2</sub> マグネット作製法の検討

3.1 MgB <sub>2</sub> .....	19
3.2 熔融塩めっき法による MgB <sub>2</sub> マグネットの作製.....	20
3.3 本研究での実験方法.....	21
3.3.1 純鉄平板上への MgB <sub>2</sub> 膜の作製方法とその評価方法.....	21
3.3.2 熔融塩めっき法によって作製される MgB <sub>2</sub> 膜生成機構の探索.....	25
3.3.3 純鉄の円筒基板上へのめっきおよび単層ソレノイドコイルの作製.....	27
3.3.4 純鉄以外の金属平板への MgB <sub>2</sub> 膜作製.....	29

### 第4章 MgB<sub>2</sub> めっきに関する実験結果および考察

4.1 純鉄基板上に作製した MgB <sub>2</sub> 膜の評価.....	30
4.1.1 MgB <sub>2</sub> 膜の断面および表面観察と解析結果.....	30
4.1.2 MgB <sub>2</sub> めっき膜の超伝導特性.....	32
4.1.3 MgB <sub>2</sub> めっき膜により構成されるマグネットのシミュレーション.....	33
4.2 MgB <sub>2</sub> の生成機構の探索.....	35
4.2.1 グラファイト基板を使用した測定.....	35
4.2.2 前処理なしの純鉄基板を使用した測定.....	42
4.2.3 ホウ酸塗布した純鉄基板を使用した測定.....	47
4.3 MgB <sub>2</sub> めっき膜による単層ソレノイドコイルの作製.....	56
4.4 純鉄以外の金属基板への熔融塩めっき.....	59

第5章 熔融塩めっき法における MgB <sub>2</sub> 膜作製に関するまとめ.....	61
--	----

第6章 今後の展望.....	62
第7章 付録.....	63
7.1 鉄平板の前処理.....	63
7.2 熔融塩めっきにおいて作製した装置.....	63
7.2.1 熔融塩めっきに用いた電気炉.....	63
7.2.2 電極の構成.....	63
7.3 高温超伝導線材の機械的特性評価.....	88
第8章 参考文献.....	97
第9章 謝辞.....	99

# 第 1 章 序論

## 1.1 超伝導

### 1.1.1 超伝導の歴史

1908年7月10日、ライデン大学の K. Onnes らは世界で初めてヘリウムの液化に成功し、極低温を得る技術を手にした。そしてついに、1911年、極低温で高純度の水銀の電気抵抗を測定していた時、4.2 K 付近で水銀の電気抵抗が急激に消失することを発見した。その後、水銀だけでなく、鉛では 7.2 K、スズでは 3.7 K で電気抵抗が消失することも明らかとなり、彼はこの現象を超伝導 (superconductivity) と名づけた。

超伝導を示す物質の探索は続き、1930年には単体の金属では最高の超伝導転移温度 (臨界温度:  $T_c$ ) を持つ Nb の超伝導が発見された。さらに、1980年代前半までの間に、単体金属だけでなく、合金、金属間化合物、酸化物、有機物など様々な物質において超伝導を示す物質が発見された。しかし、1980年代に  $T_c=23.3$  K を示す Nb<sub>3</sub>Ge の発見されたのを最後として、10年以上の間、それより高い  $T_c$  を持つ超伝導物質は発見されなかった。また、J. Bardeen、L. N. Cooper、J. R. Schrieffer が構築した超伝導に関する理論 (BCS 理論) [1]からは、超伝導の転移温度は 30~40 K 付近が最高であると予想されており、研究は停滞期の様相を見せていた。ところが、1986年1月に J. G. Bednorz と K. A. Müller が La-Ba-Cu-O 系超伝導体を発見した[2]ことを契機として、銅酸化物超伝導体による高  $T_c$  の記録ラッシュが起こった。そして、翌年2月にはついにヒューストン大学の P. Chu のグループが、液体窒素温度以上で超伝導を示す Y-Ba-Cu-O 系超伝導体を発見した[3]。結局、銅酸化物系超伝導体の  $T_c$  は 150K を超えるものも現れ、現在は、記録ラッシュは一段落している。一方、2001年、金属系超伝導体でも Nb<sub>3</sub>Ge の  $T_c$  の記録を塗り替える、MgB<sub>2</sub> ( $T_c: 39$  K) が青山学院大学の秋光 純教授のグループによって発見された[4]。

### 1.1.2 超伝導現象

超伝導状態は臨界温度 ( $T_c$ ) だけでなく、磁場の強さ (臨界磁場:  $H_c$ )、流れる電流密度の大きさ (臨界電流密度:  $J_c$ ) に関しても限界が存在する。つまり、超伝導状態は温度、磁場、電流密度がそれぞれ  $T_c$ 、 $H_c$ 、 $J_c$  より小さい値であるときに発現する。従って、これらの値が大きいほど超伝導の発現範囲が広く、有用な超伝導材料と言える。また、超伝導状態は抵抗がゼロになる完全導電性だけでなく、完全反磁性の性質も示す。この性質は 1933年、Meissner により発見され、完全導電性とは独立した性質であることが証明された[5]。

超伝導状態の特徴は電子が対を形成していることである (BCS 理論) [1]。常伝導体における自由電子の抵抗は運動する電子がフォノンによって散乱を受けることにより発生する。一方、超伝導体ではこのフォノンによる散乱が生じない。超伝導状態では、負の電荷を持った電子が正イオンの結晶格子を引き寄せることにより、結晶格子に歪が生じ、局所的に正の電荷を帯びた空間が形成される。その空間に他の電子が引き寄せられる。つまり、結晶格子の歪を介して2つの電子に相互作用がはたらき、対を形成する。この対はクーパー対と呼ばれる。その場合、エネルギーが最も安定となる条件から、それぞれの電子は絶対値が同じであり、逆向きの運動量、スピンを持つ。また、本来、フェルミ粒子である電子がクーパー対を形成するとボーズ粒子として振る舞

い、フェルミエネルギー ( $E_F$ ) よりもエネルギーギャップ  $\Delta$  だけエネルギーの低い基底状態に落ち込む。温度 0 K での自由電子モデルおよび超伝導状態の電子の状態分布を Fig. 1.1.1 に示す。超伝導を保っている有限の温度では超伝導体の電子の一部は基底状態から励起され、 $2\Delta$  のエネルギーギャップを超え、常伝導電子となっている。BCS 理論によると、0 K での  $\Delta$  は

$$\Delta \approx \hbar\omega_D \exp(-1/N(E_F)V) \quad (1.1)$$

で示される[5]。  $\hbar\omega_D$  はフォノンの平均エネルギー、  $N(E_F)$  はフェルミ面での電子の状態密度、  $-V$  は電子とフォノンの散乱相互作用である。

エネルギーギャップ  $\Delta$  は温度上昇とともに減少し、超伝導の臨界温度  $T_c$  において  $\Delta = 0$  となる。電子と格子の相互作用が弱い場合には、  $T_c$  は次式で表される[6]。

$$T_c = 1.14 \frac{\hbar\omega_D}{k} \exp(1 - 1/N(E_F)V) \quad (1.2)$$

このことから、  $N(E_F)$ 、  $V$ 、  $\theta_D (\approx \hbar\omega_D/k)$  が大きいほど  $T_c$  が高いことになる。(  $k$ : ボルツマン定数)

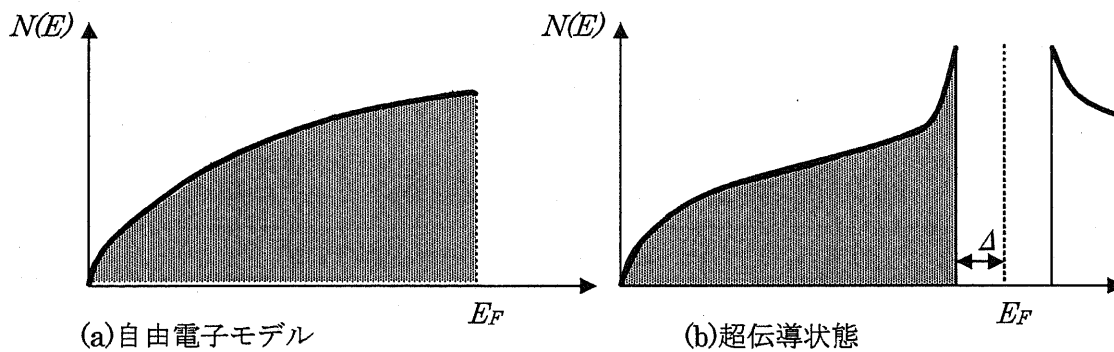


Fig. 1.1.1: 温度 0 K での電子の状態分布

### 1.1.3 第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体

Hg、Pb といった単体金属は第 I 種超伝導体と呼ばれる。第 I 種超伝導体では外部磁場  $H$  を増加させていくと、  $H_c$  において Meissner 状態から常伝導状態へと転移する (Fig. 1.1.2)。

一方で、Nb (ニオブ)、Tc (テクネシウム)、V (バナジウム) などの単体金属や多くの合金、化合物は第 II 種超伝導体と呼ばれる。第 II 種超伝導体では下部臨界磁場 ( $H_{c1}$ ) に外部磁場  $H$  が達すると、超伝導体に磁束が侵入し始める。さらに外部磁場が増加すると磁束の侵入量は増加し、侵入された超伝導部分は常伝導に転移してゆく。外部磁場が上部臨界磁場 ( $H_{c2}$ ) に達すると超伝導部分は完全に消失し、全体が常伝導に転移する。すなわち、  $H_{c1} < H < H_{c2}$  のとき、超伝導状態の完全導電性は保たれているが、磁束が侵入している。この状態は混合状態と呼ばれる。混合状態では侵入した磁束は量子化しており、離散的な値をとる。外部磁場に対する磁化曲線および内部磁束密度を示すと Fig. 1.1.2 のようになる。

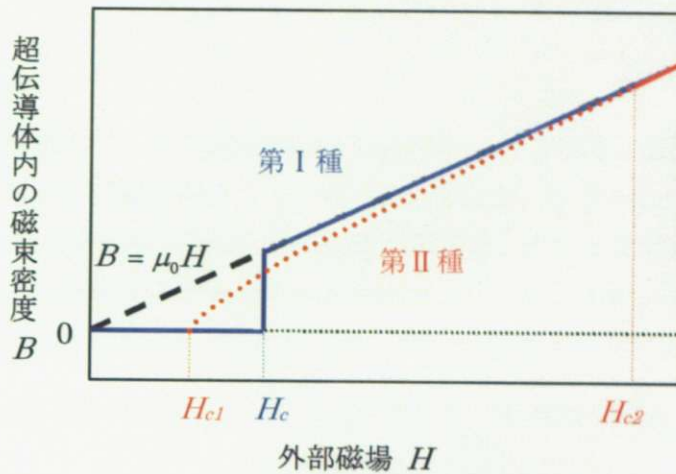


Fig. 1.1.2 : 第I種超伝導体と第II種超伝導体

第I種超伝導体、および、産業化が期待されている主な第II種超伝導体の臨界温度、臨界磁場をそれぞれ、Table 1.1.1 に示す。臨界磁場は結晶の方位に依存する。 $H \parallel c$ は結晶の  $c$  軸方向に対して、外部磁場を平行にかけた場合を示し、 $H \perp c$ は垂直である場合を示す。

Table 1.1.1 : 各種超伝導体の臨界温度と臨界磁場 [7],[8]

第I種超伝導体		$T_c$ (K)	$H_c$ (T)	
金属	Hg	4.2	0.0041	
	Pb	7.2	0.0080	
第II種超伝導体		$T_c$ (K)	$H_{c1}$ (T)	$H_{c2}$ (T)
金属	Nb	9.1	0.0174	0.404
合金	Nb <sub>37</sub> Ti <sub>63</sub>	9.8		15
金属間化合物	Nb <sub>3</sub> Sn	18.2	0.0090	29
	MgB <sub>2</sub>	39	0.025 ( $H \parallel c$ ) 0.048 ( $H \perp c$ )	8 ( $H \parallel c$ ) 25 ( $H \perp c$ )
銅酸化物	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	93	0.0085 ( $H \parallel c$ ) 0.025 ( $H \perp c$ )	72 ( $H \parallel c$ ) 350 ( $H \perp c$ )
	(Bi·Pb) <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	110	0.0042	60 ( $H \parallel c$ ) 850 ( $H \perp c$ )

全体的な傾向として  $T_c$  が高いものほど、 $H_c$  が大きいことがわかる。第I種超伝導体の  $H_c$  の値はたかだか数 mT (ミリテスラ) 程度であり、小さな磁場で超伝導状態が壊れて常伝導状態に移ってしまう。一般的に臨界電流密度  $J_c$  についても  $T_c$  が大きいほど大きくなるため、大きな電流を抵抗損失なしに流すという超伝導の最も際だった特徴を生かすには、 $T_c$  の高い材料が求められる。ただ、超伝導体は利用に当たっては一定の温度に冷却する必要がある。したがって、中途半端に  $T_c$  が高いことは実用化における大きな利点にはならない。いずれにしても、産業応用されている材料は第II種超伝導体を中心となっている。

第I種超伝導体と第II種超伝導体は、Londonが提案した超伝導体の磁場侵入長( $\lambda$ )とPippardが提案したコヒーレンス長( $\xi$ )を用いたGL(Ginzburg-Landau)理論によって定義される。まず、Fig. 1.1.3に示すように常伝導相と超伝導相の境界面を考える。斜線部が常伝導相を示し、その右側が超伝導相を表している。超伝導相では表面からある程度の距離から完全反磁性が保たれており、境界面には外部磁場が侵入している。Londonは、超伝導相の内部磁場が外部磁場の $1/e$ 倍となるところでの超伝導相表面からの距離を磁場侵入長( $\lambda$ )と定義した。Fig. 1.1.3(a I), (a II)は各相に内在する磁束密度と超伝導電子の数を示している。それらに伴う自由エネルギーの寄与が(b I), (b II)に示されており、それらの総和が(c I), (c II)に示されている。第I種超伝導体と第II種超伝導体との違いは $\lambda$ と $\xi$ の大小の違いであり、第I種超伝導体では $\lambda < \frac{1}{\sqrt{2}}\xi$ 、第II種超伝導体では $\lambda > \frac{1}{\sqrt{2}}\xi$ となる。このことから、外部磁場印加時での超伝導体内の全自由エネルギーに正と負の違いが生じる。すなわち、第I種超伝導体では磁束が超伝導体内に侵入するとエネルギー的に不安定になるため、磁束は内部に入ることはできないが、第II種超伝導体では超伝導体に磁束が侵入した混合状態が安定であるため、磁束が内部に存在することができる。

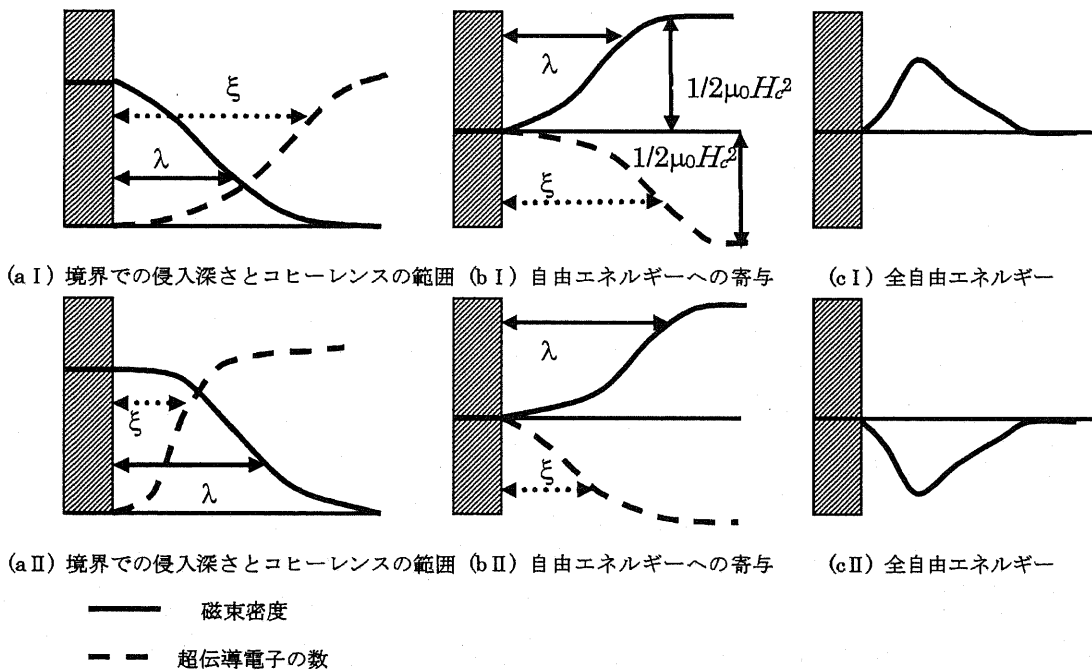


Fig 1.1.3 : 第I種超伝導体(a I), (b I), (c I) と第II種超伝導体(a II), (b II), (c II)の違い[5]

## 1.2 超伝導の応用技術

超伝導の応用技術は①エネルギー、②輸送システム、③医療、④環境、材料プロセス、⑤エレクトロニクスといった幅広い分野に可能性を持っている。

### ① エネルギー

エネルギーには様々なものがあるが、その中で電気エネルギーは輸送や制御がしやすく、使用し

でも排出物が生じないといった優れた特徴を持つ。そのため、今後電気エネルギーの消費量はさらに大きくなるものと考えられる。超伝導の応用は発電から電気エネルギーの輸送、貯蔵に至るまで検討されている。具体的には、超伝導発電機、超伝導電力ケーブル、SMES（超伝導磁気エネルギー貯蔵システム）、核融合炉への利用が検討されている。

## ② 輸送システム

輸送分野においては時速 550 km を超えるスピードでの走行が可能な磁気浮上列車、超伝導電磁推進船などが考えられている。

## ③ 医療

商業レベルまで達している数少ない超伝導の応用例に磁気共鳴画像（MRI）装置がある。また、核磁気共鳴（NMR）分光計もたんぱく質の構造解析において欠かすことができない機器として利用されている。

## ④ 環境

小型の超伝導マグネットが強磁場を発生させることができるようになり、環境ホルモンの磁気分離システムや磁気力による擬似無重力状態を利用した宇宙実験前の予備実験など、強磁場下でのいろいろな物質の物性に関して多くの研究が発表されている。

## ⑤ 材料プロセス

シリコンウェファー用シリコン単結晶の作製において、ロレンツ力によって対流を制御し不純物の混入を抑えるための超伝導マグネットが欠かせないものとなっている。

## ⑥ エレクトロニクス

エレクトロニクス応用では 2 つの超伝導体間に絶縁体もしくは常伝導体を接合した際のジョセフソン素子を利用した超伝導磁束量子干渉計（SQUID）がある。

①、②、③、④、⑤は主に超伝導マグネットや超伝導線材を利用した応用であり、強磁場を発生できる超伝導マグネットの開発によって実用化が可能性となっている。一方、⑥はジョセフソン効果を利用した弱電応用である。エレクトロニクス分野に関しては半導体との競合もあり、SQUID 以外は実用化に至っていない。本論文では超伝導応用の大部分を占める超伝導マグネットについて述べることにする。

### 1.2.1 超伝導マグネットの特徴

マグネットは電磁石と永久磁石とに大別される。前者はコイル状の導体に電流を流すことによって磁場を発生させるものであり、後者は強磁性体を利用したものである。永久磁石は材料の磁性の大きさそのものにより発生磁場の大きさが制限される。電磁石はコイルに流す電流を増加させることによって発生磁場を容易に大きくすることができるため、大きな強磁場空間を作ること適している。

常伝導マグネットと超伝導マグネットのいずれでも、20 T を越えるような強磁場を作り出すことができる。ところが、超伝導マグネットは完全導電性という性質を持つために常伝導マグネットと比較して次のような利点がある。

- ① 発生磁場の均一性が高い、低ノイズ
- ② 永久電流モードの運転が可能
- ③ 小型・軽量化



この3つの利点を生かして超伝導マグネットでは達成できない応用技術が発達している。

①と②の特徴は NMR や MRI など精密磁場測定には欠かせない。(独)物質材料研究機構が保有する核磁気共鳴周波数 920 MHz の NMR 分光計と永久電流モード運転における超伝導マグネットの磁場減衰を Fig. 1.2.1 に示す。この分光計では 21.6 T の磁場を発生する超伝導マグネットが使用されている。一方で、Fig. 1.2.1 に示すようにこの超伝導マグネットは 1 時間あたり、0.31 Hz、すなわち、 $7.28 \times 10^{-9}$  T の減衰が起こる。磁場が 1% 減衰するためには約 3400 年かかる計算になる。この小さな磁場減衰率を可能にしているのは閉じた超伝導ループを流れる永久電流である。超伝導ループ内ではジュール損失がなく、電流が減衰することがないために極めて安定な磁場を発生することができる。それが分解能の高い NMR 分光計の作製を可能にしている。

次に、超伝導マグネットの特徴③に挙げた小型、軽量化の利点について述べる。100 mm 径のボア空間に 5 T の磁場を発生させる超伝導マグネットと銅による常伝導マグネットの比較を Table 1.2.1[10] に示す。要求される超伝導マグネットの重量は常伝導マグネットの 140 分の 1 である。また、超伝導マグネットの電力消費がゼロであるのに対し、常伝導マグネットの電力消費は 1 MW である。さらに、常伝導マグネットの場合には発生するジュール熱により銅線が焼ききれるのを防ぐために大量の冷却水が必要となる。

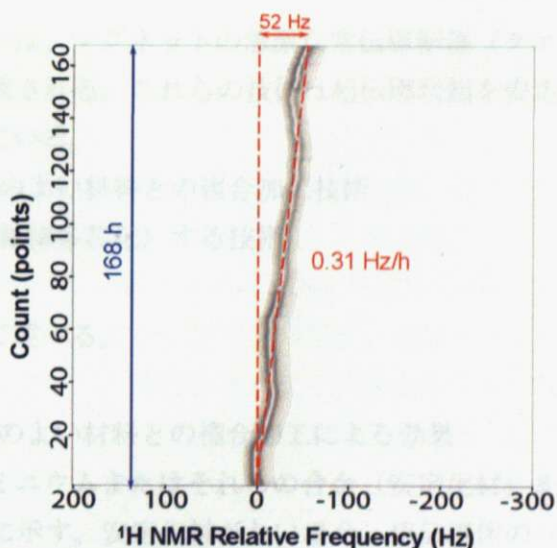


Fig. 1.2.1 : 920 MHz NMR 分光計と超伝導マグネットの磁場減衰[9]

Table 1.2.1 100 mm 径のボア空間に 5 T の磁場を発生させるための超伝導マグネットと銅による常伝導マグネットとの違い

	超伝導マグネット	常伝導マグネット
電流密度 (A/mm <sup>2</sup> )	440	30
導体重量 (kg)	850	6
消費電力 (MW)	1	0

### 1.2.2 超伝導マグネットの作製方法

これまでに優れた超伝導特性を示す物質は多く発見されている。ところが、実際に超伝導マグネットの材料として産業化されている超伝導体は NbTi、Nb<sub>3</sub>Sn の 2 つに過ぎない。超伝導マグネットの基本的な作製の仕方はまず超伝導材料の多芯線を作製し、それをコイル状に巻き、それらのコイルを多層状に組み合わせるといものである (Fig. 1.2.2)。この超伝導マグネットの製造方法では、ターゲットとする超伝導体を線材化できるか否かが、超伝導マグネット製造法確立の鍵を握っている。そこで、本節ではまず超伝導マグネットの作製方法の基本である超伝導線材に求められる技術について述べ、その後に各超伝導線材の作製法を示す。NbTi、Nb<sub>3</sub>Sn については線材化技術がほぼ確立している。その他の材料については、まだ、R&D の段階にあると言ってよいが、代表的な例を示す。

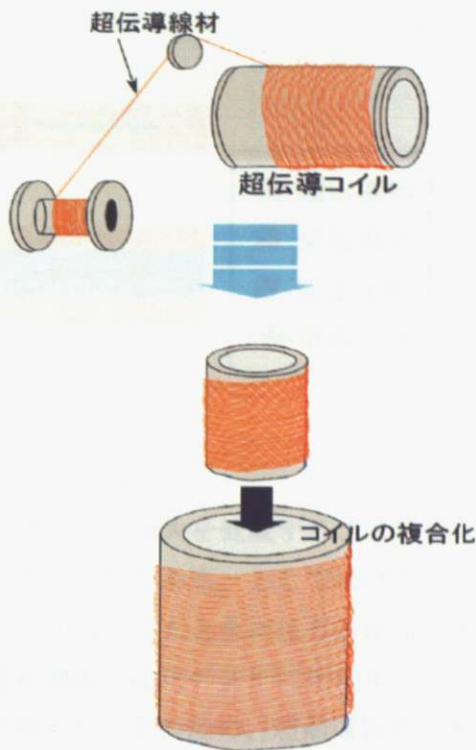


Fig. 1.2.2 : 超伝導マグネットの作製概念図

#### (1) 超伝導線材の安定化技術 [11], [12]

超伝導マグネットに使用される超伝導線には、マグネットの急激な常伝導転移 (クエンチ) を避けるために以下のような 3 つの技術が要求される。これらの技術は超伝導状態を安定化するための技術、すなわち、安定化技術と言われている。

- ① 超伝導体と電気抵抗が小さく、熱伝導性のよい材料との複合加工技術
- ② 超伝導線を多数のフィラメントに分割 (極細多芯化) する技術
- ③ 超伝導線のツイスト技術

次に 3 つの技術のそれぞれの効果について述べる。

##### ① 超伝導体と電気抵抗が小さく、熱伝導性のよい材料との複合加工による効果

超伝導線材は超伝導体の表面に銅やアルミニウムまたはそれらの合金 (安定化材) を付加して作製される。安定化材の役割を Fig. 1.2.3 に示す。安定化材がない場合、超伝導体の一部が磁束ジャンプなどで常伝導に転移した際、その一部の抵抗率が大きくジュール熱が生じる。発生するジュール熱が液体 He による冷却能力を超えると、熱が超伝導体全体に伝播し、低い電流であってもクエンチを起こしてしまう。

一方で、安定化材がある場合には、安定化材の抵抗の小ささから電流が常伝導部分には流れず、安定化材中を流れる。常伝導部分は熱源にはならず、液体 He で冷却されるために再び、超伝導転移し、超伝導状態を維持することができる。

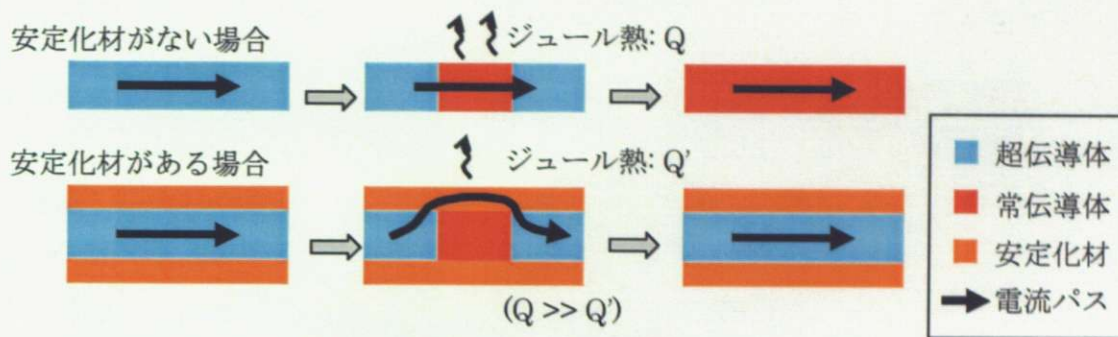


Fig. 1.2.3 : 安定化材の役割

### ② 超伝導線を多数のフィラメントに分割（極細多芯化）する効果

超伝導線を極細化することによって、磁場中でのエネルギー損失を低減することができる。損失されるエネルギーは熱となり、全体をクエンチさせる可能性がある。ここで挙げたエネルギー損失は主に 2 種類のものである。1 つ目は磁束ジャンプが起こったときに生じる磁気エネルギーの損失である。損失される磁気エネルギーの損失は超伝導線の磁化の変化に比例する。ビーンモデル[13]を考えると、超伝導線の分割数は磁化に反比例する。そのため、超伝導線の分割により損失する磁気エネルギーを低減することができる。2 つ目のエネルギー損失は外部磁界を変化させたときに生じるヒステリシスロスである。同様にビーンモデル[13]を考えると、交流磁界中のヒステリシスロスは超伝導線の線径の 2 乗に反比例する。そのため、超伝導線を極細化することによってヒステリシスロスを低減することができる。

### ③ 超伝導線のツイストによる効果

超伝導線をツイストしたときに得られる効果は極細多芯化する効果と同様、磁場中でのエネルギー損失を低減することである。超伝導線を貫く磁束が変化すると、遮蔽電流が生じる。Fig. 1.2.4 は磁場を印加したときのツイストをしていない線とツイスト線との遮蔽電流の様子を示す。ツイストをしていない場合、常伝導部を介して大きなループで遮蔽電流が流れる。この状態になると、複数の超伝導線が 1 本の線のようにふるまい、磁気エネルギーの損失が大きくなる。時間が経過すると、遮蔽電流は超伝導部のみに流れるようになるが、その時間は通常、数日以上である。これは常伝導部に使われる材料が安定化材として使用されるような電気抵抗の小さい材料であるためである。一方で、小さいピッチでツイストした場合は遮蔽電流のループが小さいため、遮蔽電流が速やかに超伝導線部に流れるようになるため、エネルギー損失が小さくなる。

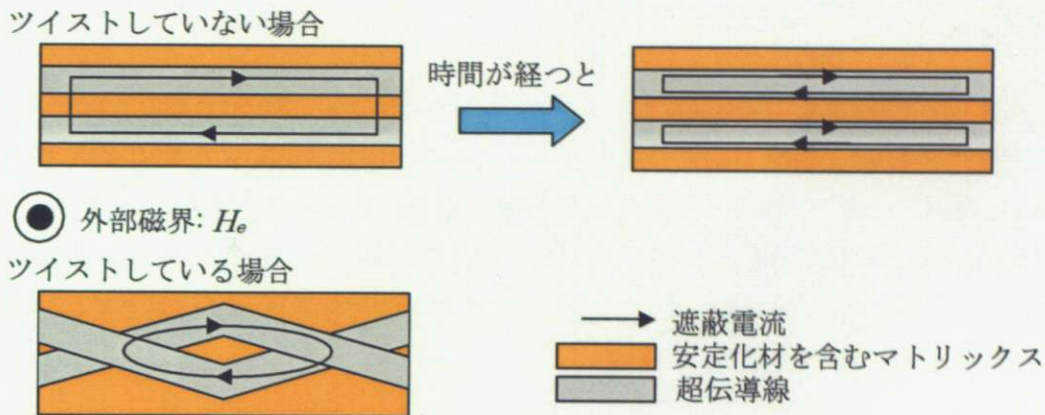


Fig. 1.2.4 : 磁場を印加したときの遮蔽電流の違い

## (2) 超伝導線材の作製法

### ① NbTi 多芯線材 (Fig. 1.2.5) [14]

- i) 銅のピレット状の型に NbTi のインゴットを埋設し、単芯ピレットを作製する。
- ii) i) で作製した単芯ピレットを 500~700 °C に加熱し、押し出し、伸線過程を施す。
- iii) i)、ii) の工程で作製した数本の NbTi 単芯の線を再び銅ピレット内に入れ、多芯ピレットを作製する。
- iv) 多芯ピレットに ii) の工程を踏ませ、NbTi の多芯線材を作製する。

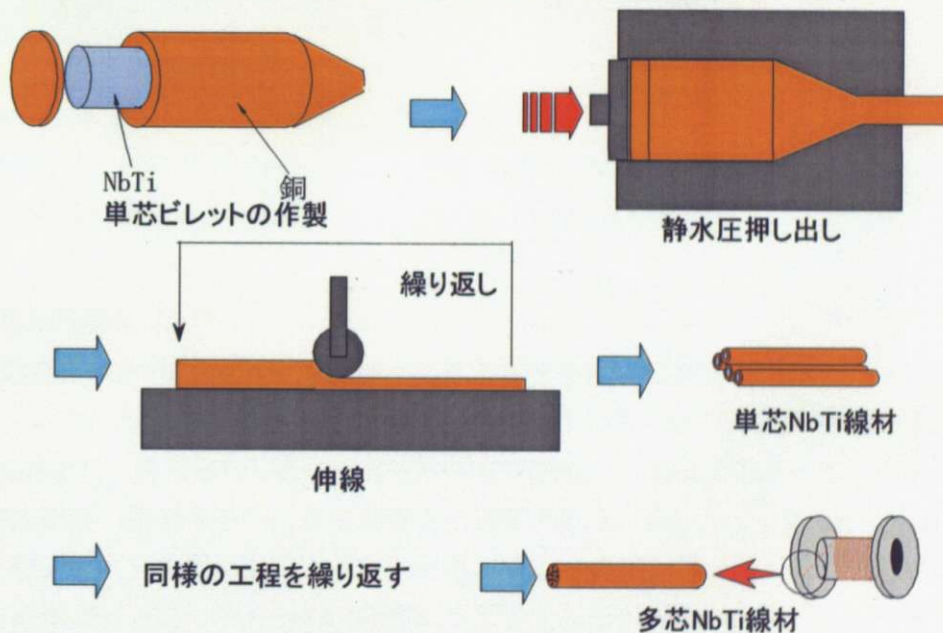


Fig. 1.2.5 : NbTi 多芯線材の主な作製方法

### ② Nb<sub>3</sub>Sn 多芯線材 [15]

基本的には NbTi の場合と似た純冶金学的製造方法であるが、大きな違いは合金である NbTi に比べ、金属間化合物である Nb<sub>3</sub>Sn は歪に弱く、直接塑性加工できない点である。すなわち、Nb<sub>3</sub>Sn 線材を作製する際、出来合いの Nb<sub>3</sub>Sn を銅ピレットに複合するということとはできない。そのため、線材を作製した後に Nb と Sn を拡散反応させる熱処理工程を行う。この線材製造技術として、ブロンズ法、チューブ法、in-situ 法など多くの方法が提案されている。ここでは工業レベルで主に用いられているブロンズ法、チューブ法について述べる (Fig. 1.2.6、Fig. 1.2.7)。

・ ブロンズ法(Fig. 1.2.6)

i) Nb の棒材を Cu-Sn 合金(ブロンズ)中に埋設し、静水圧押し出しを行う。

ii) ブロンズが加工硬化を示すため、i)を伸線加工する途中に焼鈍熱処理を行う。

長所: Nb とブロンズの加工途中における平均的なビッカース硬さはそれぞれ約 150、200 程度であり、硬度の差が小さいため、極細多芯化が可能である。また、母材であるブロンズが Sn 供給源であるため、線材断面内での均一な Nb<sub>3</sub>Sn 層を作製することが可能である。

短所: 伸線途中での中間焼鈍が必要なため、加工時間が長くなる。

・ チューブ法 (Fig. 1.2.7)

i) 銅マトリックス中に Nb のチューブを複合し、さらに Nb チューブ内に Sn の棒材を 充填する。

ii) 静水圧押し出し、伸線加工を経て Nb-Sn の多芯線材を作製する。

長所: Sn を豊富に仕込むことができ、Nb<sub>3</sub>Sn 層の断面積が増加するので臨界電流が向上する。

短所: Nb と銅の硬度の違いが大きいため、極細多芯化が難しい。

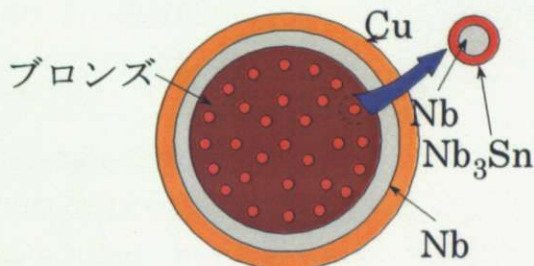


Fig. 1.2.6: Nb<sub>3</sub>Sn 線材のブロンズ法による断面図

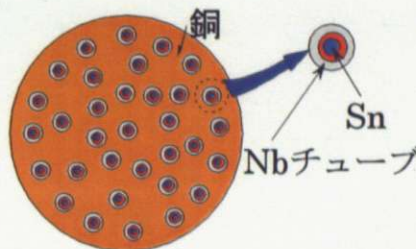


Fig. 1.2.7: Nb<sub>3</sub>Sn 線材のチューブ法による断面図

③ Nb<sub>3</sub>Al 超伝導線材 [16]

Nb<sub>3</sub>Al は Nb<sub>3</sub>Sn と同じ A15 型と呼ばれる結晶構造を持つ超伝導体であり、Nb<sub>3</sub>Sn よりも高い H<sub>c2</sub> をもち、応力に対して耐性がある (これについては次節で述べる)。同類の物質ではあるが、Nb<sub>3</sub>Sn とは異なり、熱力学的平衡状態において化学両論比どおりの組成をもつものがないため、急加熱急冷却 (急熱急冷) により作製する必要がある。Fig. 1.2.8 に Nb<sub>3</sub>Al 線材の急熱急冷法を示す。線材化工程を経てリールで巻き取る。途中で高電圧をかけることによって急熱がもたらされ、その後 Ga (ガリウム) 浴に浸漬することで急冷を達成する。リールで巻き取った線を 800°C 程度の温度で熱処理し、線材を作製する。

i) Nb 棒に Al 箔を巻き、それを NbTi などと同様に伸線加工し、テープ線材を作製する (Jelly-Roll 法)。

ii) 高電圧印加、Ga 浴により急熱急冷させ、Nb-Al BCC 過飽和固溶体を形成する。

iii) 真空中にて熱処理を行い、BCC 過飽和固溶体から Nb<sub>3</sub>Al へ相変態させる。

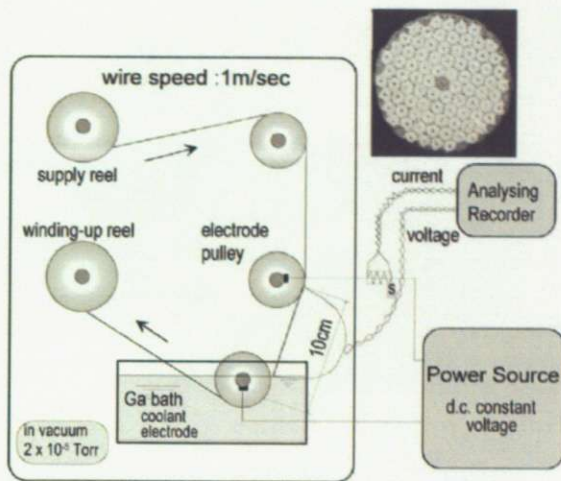


Fig. 1.2.8 : Nb<sub>3</sub>Al 線材の作製法 [16]

Nb<sub>3</sub>Al 線材の 1 つの課題は安定化であった。2007 年、イオンプレーティングと電解めっきとの組み合わせにより安定化を行う方法が物質材料研究機構の菊池ら[17]によって考案された。Nb<sub>3</sub>Al 線材は実用に近づきつつあるが、純冶金学的な手法ではなく、かなり難しい（おそらくコストもかかる）線材化技術となっていることが、優れた超伝導特性を有するにもかかわらず実用化を遅らせている原因である。

#### ④ MgB<sub>2</sub> 線材 [18]

MgB<sub>2</sub> は 2001 年の発見[4]以来、急速に線材化技術の開発が進められている。MgB<sub>2</sub> 線材は NbTi などと同様に冶金学的手法による作製法を中心に開発されている。金属管中に Mg、B の粉末を充填して伸線後に、熱処理によって MgB<sub>2</sub> を作製する in-situ 法、あらかじめ作製した MgB<sub>2</sub> 粉末を金属管中に充填して伸線加工を行う ex-situ 法の 2 種類の方法が代表的な方法である。それぞれの方法における長所、短所を述べる。

##### in-situ 法

長所：充填後に反応させるため、ピンニングセンターを作るための材料の添加が容易。

短所：金属管に充填後に反応させるため、線材内での MgB<sub>2</sub> の密度が小さい。

##### ex-situ 法

長所：反応後に充填させるため、高密度の線材を作製することができる。

短所：ピンニングセンターを作るための材料の添加が難しい。

#### ⑤ Bi 系酸化物超伝導線材

Bi 系酸化物超伝導線材は第 1 世代の高温超伝導酸化物線材と言われる。高温超伝導酸化物は超伝導特性の結晶異方性が大きいために高特性の線材作製が難しい。その中で Bi 系線材は最も製法が確立している。その理由は結晶 2 次元性が強いために結晶の ab 面内での二次元的成長のため容易に板状結晶が得られることにあることと冶金学的線材化方法が適用できたことにある。Bi 系線材は Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (Bi2212) と Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (Bi2223) の 2 種類に分けられる。それらの製法は最後の反応過程を除けばほぼ同じである。ここでは Bi2212 の ROSAT 線(Rotation Symmetric Arranged Tape-in-tube wire)の作製方法[19]を Fig. 1.2.9 に示す。

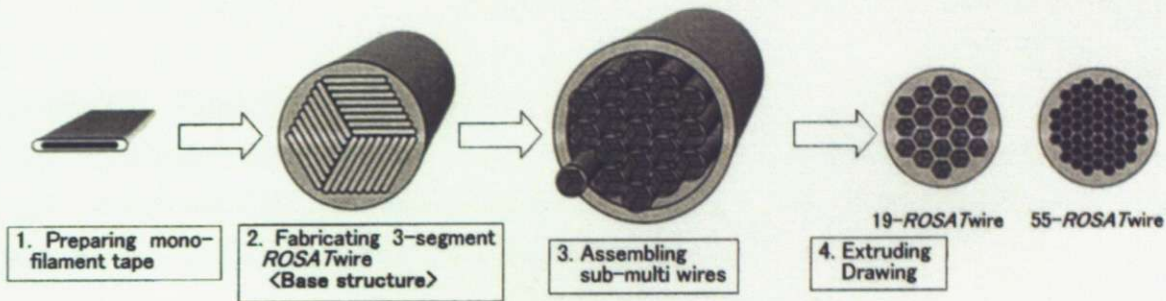


Fig. 1.2.9 : Bi2212 線材作製法 [19]

- i) 原料を銀チューブにつめ、伸線加工を行う。
- ii) 第1次熱処理を行い、Bi系超伝導体を成長させる。
- iii) ホットプレス（焼鈍圧延）を行い、線材中の空隙の除去、Bi線材の  $J_c$  を増加させる。
- iv) 多芯化するために i) ~ iii) を繰り返し行う。

長所：高温超伝導体を容易に利用できる。

短所：超伝導に異方性がある高温超伝導体の高い特性を最大限に利用できていない。

Bi系線材の主流は Bi2223 線材になってきており、工業的な多芯線材の開発が進んでいる。現在の最も大きな課題の1つは多芯化した場合の超伝導フィラメント間のマトリックス（バリア材）の高抵抗化である。

#### ⑥ Y系酸化物超伝導線材 [14]

Y系酸化物超伝導線材は第2世代の高温超伝導線材と呼ばれており、世界中で  $J_c$  向上および線材の長尺化に関する研究が行われている。作製方法は多様であり、パルスレーザー蒸着（PLD）法、化学気相蒸着（CVD）法、トリフルオロ酢酸・有機金属堆積（TFA-MOD）法などである。これまでに  $YBa_2Cu_3O_7$ （YBCO）線材の開発を中心に、上記の方法で行っている。YBCO線材の基本構造を Fig. 1.2.10 に示す。基板、配向中間層を形成し、その上に配向させた YBCO 膜を作製する。

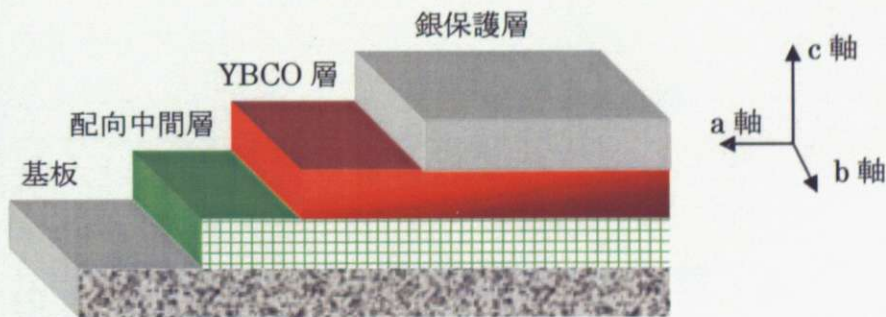


Fig. 1.2.10 : YBCO 薄膜線材の基本構造

- i) 基板に Ion beam assisted deposition (IBAD)法などにより2軸配向した中間層を形成する。
- ii) 中間層上に PLD、CVD などの方法により3軸配向した YBCO 層を形成する。

iii) 保護層となる銀を YBCO 層上に形成させる。

近年では液体窒素中の  $J_c$  特性において GdBCO 線材が YBCO 線材と比較して優れていることが確認され、GdBCO 線材への注目が集まっている。

長所：液体窒素中で数 T 発生することのできる超伝導マグネットを作製することができる。

短所：結晶方向のそろった薄膜を作製しなければならないため、作製に時間がかかる。また、圧膜化ができないため、膜の厚さによって  $I_c$  が制限される。

### 1.2.3 超伝導マグネットの発生磁場と臨界電流

発生磁場と電流の関係を示すためにビオ・サヴァールの法則を用いた計算方法について以下に示す。

ある導体に定常電流  $I$  が流れるとき、長さ  $dl$  の微小部分の電流  $I \cdot dl$  が任意の点 P に作る磁界の強さ  $dH$  は、ビオ・サヴァールの法則より式(1.3)のようになる。

$$dH = \frac{1}{4\pi} \frac{I dl \times r}{r^3} \quad (1.3)$$

次に半径  $a$ 、電流  $I$  の円形導体全体によって作られる、円形軸上の点 P ( $0, z_p$ ) (Fig. 1.2.11) での磁界  $H_p$  を求める。

対称性から  $z$  成分のみを考えればよく、式(1.3)を積分すると、

$$H_p = \frac{a^2 I}{2(a^2 + z_p^2)^{3/2}} \quad (1.4)$$

となる。

ソレノイドコイルの中心軸上の点 P での磁界  $H_z$  は式(1.4)をソレノイド断面全体にわたって積分することによって求まる。Fig. 1.2.12 のようなソレノイドコイルの点 P での磁場  $B_z$  を考えると、式(1.5)、(1.6)のようになる。

$$B_z = \mu_0 H_z = \mu_0 \int_{-b}^b \int_{-a_1}^{a_2} \frac{r^2 j}{2\{a^2 + (z - z_p)^2\}^{3/2}} dr dz \quad (1.5)$$

$$= \frac{\mu_0 j a_1}{2} \left\{ (\gamma + \beta) \ln \left( \frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + (\gamma + \beta)^2}}{1 + \sqrt{1 + (\gamma + \beta)^2}} \right) - (\gamma - \beta) \ln \left( \frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + (\gamma - \beta)^2}}{1 + \sqrt{1 + (\gamma - \beta)^2}} \right) \right\} \quad (1.6)$$

ここで、 $j$  は平均電流密度であり、コイルの総巻き数を  $N$  とすると、

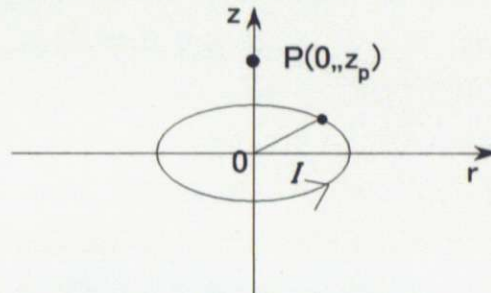


Fig. 1.2.11 : 円形電流による磁界

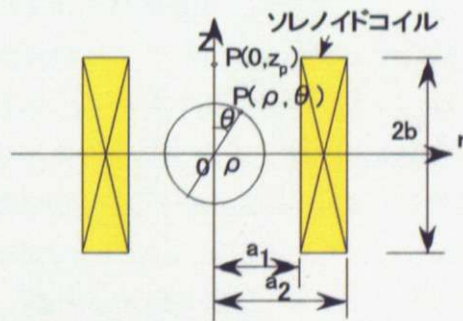


Fig. 1.2.12 : ソレノイドコイルによる磁界



$$j = \frac{NI}{2b(a_2 - a_1)} \quad (1.7)$$

である。また、 $\alpha = \frac{a_2}{a_1}$ ,  $\beta = \frac{b}{a_1}$ ,  $\gamma = \frac{z}{a_1}$  である。

式(1.6)、(1.7)より、コイルの幅が小さく、線の巻き数が多く、使用可能電流が大きいコイルであるほど強い磁場を発生させることが可能であるとわかる。

#### 1.2.4 超伝導マグネットの課題

超伝導マグネット応用技術のそれぞれにおいて、超伝導マグネットの特性向上が求められている。超伝導マグネットを利用した応用技術において共通して求められているものはさらなる強磁場化である。例えば、NMR ではタンパク質の構造解析分解能が劇的に向上する[20] 1 GHz 級 NMR (磁場に換算すると 23.5 T 相当)、MRI では約 1 m の空間において、 $^{13}\text{C}$  (炭素原子) のイメージングが可能となる 11.7 T の磁場を発生させること[21]が求められている。また、現在市販されている超伝導マグネットは液体ヘリウム温度 (4.2 K) 付近で運転するものであるが、安全性や管理コストの観点からより高い温度で運転できる仕様が求められている。1.2.2 節で述べたように、超伝導マグネットの特性改善とはすなわち、超伝導多芯線材の特性改善である。つまり、超伝導マグネットの性能を向上するためにはこれまでに使用されてきた NbTi、Nb<sub>3</sub>Sn 線材以上の超伝導特性をもった超伝導線材を用いる必要がある。Fig. 1.2.13 に各超伝導短尺線材の臨界電流密度の磁場依存性 [22] を示す。液体ヘリウム温度付近では NbTi、Nb<sub>3</sub>Sn 線材では 20 T 以上の磁場を発生させることはそれらの物性上、難しい。また、液体水素温度 (20 K) では MgB<sub>2</sub>、Bi 系、Y 系線材、液体窒素温度 (77 K) では Bi 系、Y 系線材のいずれかを使用する必要がある。ヘリウムを自国で産出できない我が国にとって液体水素や液体窒素温度で超伝導マグネットが運転することは非常に魅力的である。これまでに Nb<sub>3</sub>Al、MgB<sub>2</sub>、Bi 系、Y 系の線材によるマグネットが試作されている。それらの現状について述べる。物質材料研究機構の竹内らは 2.1 K の温度、21.6 T の磁場中で 1.3 T の磁場を発生するコイルを試作している [23]。同じく物質材料研究機構の田中らは MgB<sub>2</sub> コイルを試作し、温度 4.2 K において 1.9 T の磁場は発生することを確認している [24]。九工大の松下らは Bi2223 線材により 77.3 K にて 0.5 T の磁場を発生させることに成功している [25]。また、Y 系線材では超伝導工学研究所が GdBCO 線材により作製したコイルが温度 77.3 K において 0.48 T の磁場を発生させている [26]。今のところ、いずれも試作段階であり、線材の特性向上はもちろん線材の安定化、機械的特性の向上、多芯化などによる交流損失の低減が課題となっている。

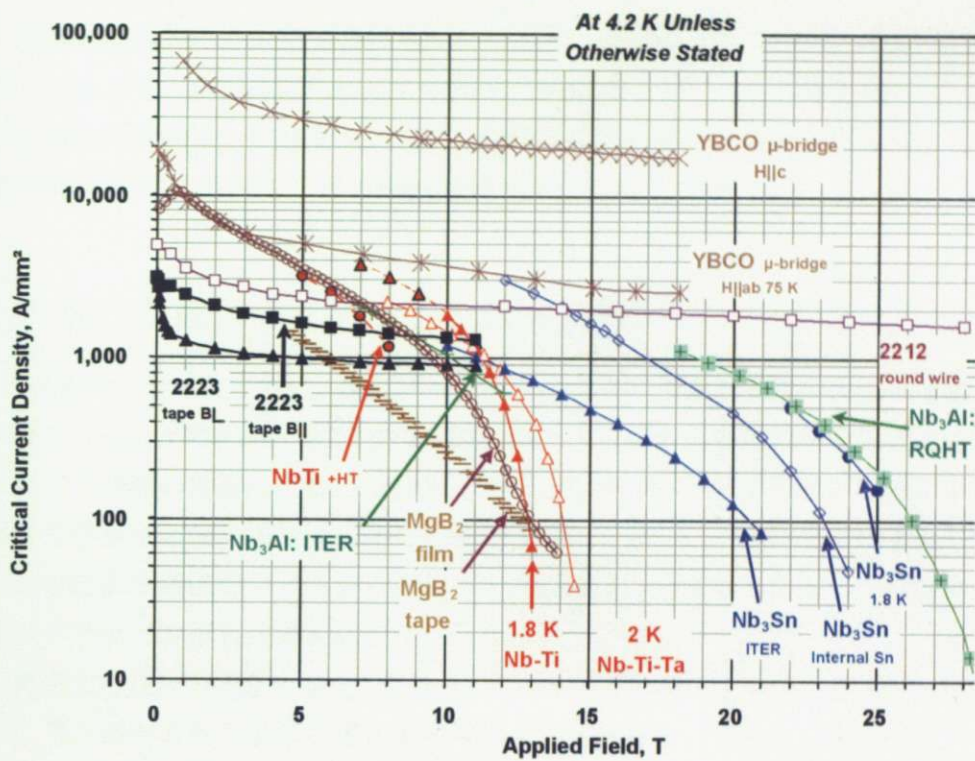


Fig. 1.2.13 : 各種超伝導短尺線材の臨界電流密度の磁場依存性 [22]

## 第2章 本研究の目的と意義

### 2.1 本研究の目的

優れた超伝導特性を有するにもかかわらず、実用化されていない超伝導体が多数存在する。一方、これからの超伝導応用はより高性能の超伝導マグネットが開発されることを要求している。

本研究の目的は、これまでより強い磁場を発生する、あるいは、これまでより高温で運転できる次世代超伝導マグネットの作製技術を検討することである。

### 2.2 新たな超伝導マグネット作製技術

1.2.2節に述べたように、超伝導マグネットは多芯化された超伝導線材を巻くことによって作製されている。すなわち、現状では、km級の長尺超伝導多芯線材を作製できるか否かが超伝導マグネット作製の可否に直結している。しかし、この作製方法はNbTiやNb<sub>3</sub>Snには適しているが、数多く存在する超伝導特性の優れた材料に適用が難しい。本研究では優れた超伝導特性を活用することにより超伝導マグネットの新たな可能性を引き出すために、長尺線材を必要としない超伝導マグネットの作製技術を提案し、その検討を行う。

提案する技術の概念をFig. 2.1.1に示す。円筒基板上にらせんパターン of 超伝導体を作製することで、径の異なる単層の超伝導マグネットを形成し、それらを同心円状に重ね合わせることで多層の超伝導マグネットを作製する [27]。この作製法では、直径  $D$  の円筒の周囲長 ( $\pi D$ ) に目的の超伝導体を生成し、それを繰り返せばコイルが作製できる。そこでこの方法を  $\pi D$  法と呼ぶこととする。 $\pi D$  法の特徴は、それぞれの超伝導体に適した技術を利用して超伝導マグネットを作製することである。これに対して従来のR&Dでは、どのような超伝導体に対してもNbTiやNb<sub>3</sub>Snに対して開発された冶金学的手法を画一的に適用してきたと言える。 $\pi D$  法では各超伝導体の特性を最大限に活かしたマグネットを作製できると考えられる。また、必要とされる超伝導体部分の長さ  $= \pi D$  は一般的には数 m 程度である。 $\pi D$  法の検討はまだ始まったばかりであるが、大掛かりな製造工場を必要とする線材作製工程が不要になるために製造コストの低減も期待できる。

本研究では  $\pi D$  法の概念に基づき、熔融塩めっき法 [28] を用いた MgB<sub>2</sub> 超伝導マグネット作製法の検討を行う。

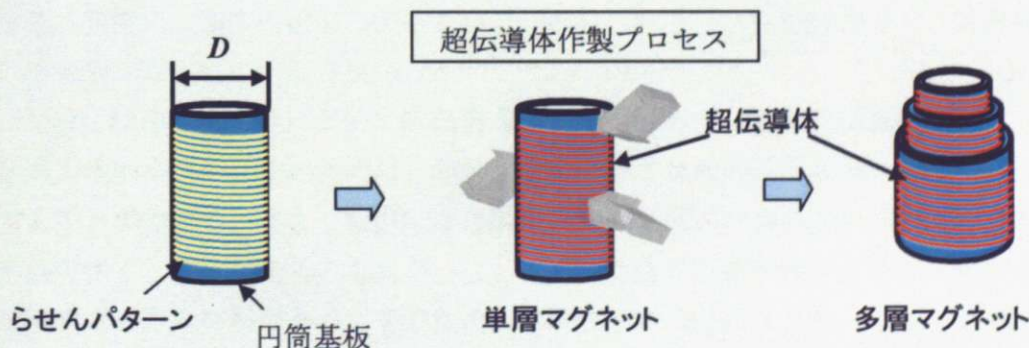


Fig. 2.1.1 :  $\pi D$ 法の概念図

## 第3章 MgB<sub>2</sub> マグネット作製法の検討

### 3.1 MgB<sub>2</sub>

MgB<sub>2</sub>は2001年に超伝導転移を起こすことが発見された [4]、比較的新しい超伝導体である。発見以降、急激なスピードで物性研究が行われ、線材、薄膜、バルクのそれぞれで実用化への研究が進んでいる。MgB<sub>2</sub>の結晶構造を Fig. 3.1.1 に示す。Fig. 3.1.1 に示すように B (ホウ素) の蜂の巣状シートと Mg シートとの結晶構造である。

MgB<sub>2</sub>の場合、Mg がイオン化し、Mg<sup>2+</sup>(B<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>になっている [29], [30]。B 原子は電子を6個持つことになり、エネルギーの下のレベルから 1s 軌道に2個、2s 軌道に1個、2p 軌道に3個の電子が入っている [31]。2s、2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub> の3軌道で sp<sup>2</sup> 混成軌道を形成し、B 同士の結合の方向に沿って σ 軌道を形成する。また、2p<sub>z</sub> の軌道は B 層の垂直方向に伸びており、π 軌道を形成する。MgB<sub>2</sub> のフェルミ面近傍のバンドはグラファイトと同じく sp<sup>2</sup> 混成軌道に由来する。フェルミエネルギーでは σ バンドと π バンドが横切っている [30] ため、MgB<sub>2</sub> にお

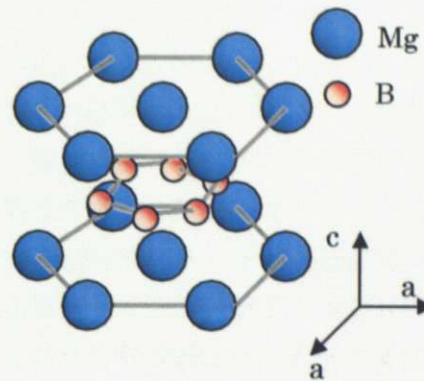


Fig. 3.1.1 : MgB<sub>2</sub> の結晶構造

いて電気伝導に寄与するのは B 間の σ 軌道と π 軌道であることが明らかになっている。また、電子状態を詳しく見てみると、面に沿った方向の電気伝導は B の σ バンドと π バンドの双方が寄与するが、面間方向の伝導はほぼ π バンドのみが担っている [31]。MgB<sub>2</sub> は電子-格子相互作用にもとづく BCS 超伝導体であることが同位元素効果より明らかになっており [32]、従来の金属系超伝導体と多くの面が変わりはないが、上記の σ バンドと π バンドのそれぞれから成る 2 つの超伝導ギャップを持つという点で従来のものと異なる。2 つの超伝導ギャップのうち、σ バンドには約 6 meV の大きな超伝導ギャップが開き、π バンドには約 2 meV のギャップが開く [33]。T<sub>c</sub> = 39 K という比較的大きな T<sub>c</sub> は σ バンドのギャップに由来している。σ バンドは 2 次元であるために MgB<sub>2</sub> の超伝導特性は結晶異方性を持っている。また、双方のギャップの差が大きいため、T<sub>c</sub> よりも十分に温度が低い低温では σ バンドの超伝導だけで臨界磁場が決定される。報告されている MgB<sub>2</sub> 純物質の H<sub>c2</sub> は 12-15 T [34], [35] であり、T<sub>c</sub> が大きいわりに H<sub>c2</sub> が小さい。低温、高磁場下で超伝導を保つことができるようにするためには σ バンドに散乱を生じさせることが有効である。実際に、SiC の添加によって B の一部が C によって置換されると、臨界磁場が増大するという報告がなされている [36]。

MgB<sub>2</sub> は超伝導特性において結晶異方性を持つものの、銅酸化物超伝導体と比較すると圧倒的に異方性が小さい。そのために、銅酸化物に比べて比較的簡単にある程度の特性を持つ線を作製することができる。また、MgB<sub>2</sub> を作製するための原料はレアアースなどを含まないために手に入れやすく、安価である。したがって、MgB<sub>2</sub> は次世代超伝導マグネットの産業化において有望なマグネットの材料である。そのために本研究では MgB<sub>2</sub> を対象としてマグネットの作製技術について検討した。

### 3.2 熔融塩めっき法による $MgB_2$ マグネットの作製

熔融塩中における電気めっきにより、 $MgB_2$  の膜を鉄基板上に作製したという報告が阿部らによりなされている[37]。阿部らが作製した鉄基板上の膜の断面の Scanning Electron Microscope (SEM) による画像とその断面の Electron Probe Microanalyzer (EPMA) による Mg、B、O 元素のマッピング画像を Fig. 3.2.1 に示す。SEM 像から判断すると、膜の厚さは約  $5\ \mu m$  である。EPMA の元素マッピングを見ると、Mg は膜全体に分散していることが分かる。一方で、B と O は対称的に分布している。B は鉄の基板に対して垂直に分布しており、その周囲は Mg と O で囲まれている。この  $MgB_2$  膜は温度  $4.2\ K$ 、self-field 下の測定において  $10^5\ A/cm^2$  オーダーの  $J_c$  が報告されているため、強磁場発生用のマグネットを作製できることが期待される。また、一般的に電気めっきはイオン電流密度の制御によって任意形状の基板に対して膜を作ることが可能である。膜の高い  $J_c$  と電気めっきの利点の2つの点から、 $\pi D$  法に基づく  $MgB_2$  マグネット作製法として熔融塩めっき法を採用することとした。 $\pi D$  法に基づく  $MgB_2$  マグネット作製法の概念図を Fig. 3.2.2 に示す。まず、熔融塩の中で電気めっきを行い、径の異なる円筒基板上に  $MgB_2$  膜の作製を行う。作製された膜に対してパターンニングを行い、らせん状の単層  $MgB_2$  マグネットを作製する。さらに、径の異なる単層マグネットを同心円状にスタックして多層  $MgB_2$  マグネットを作製する。

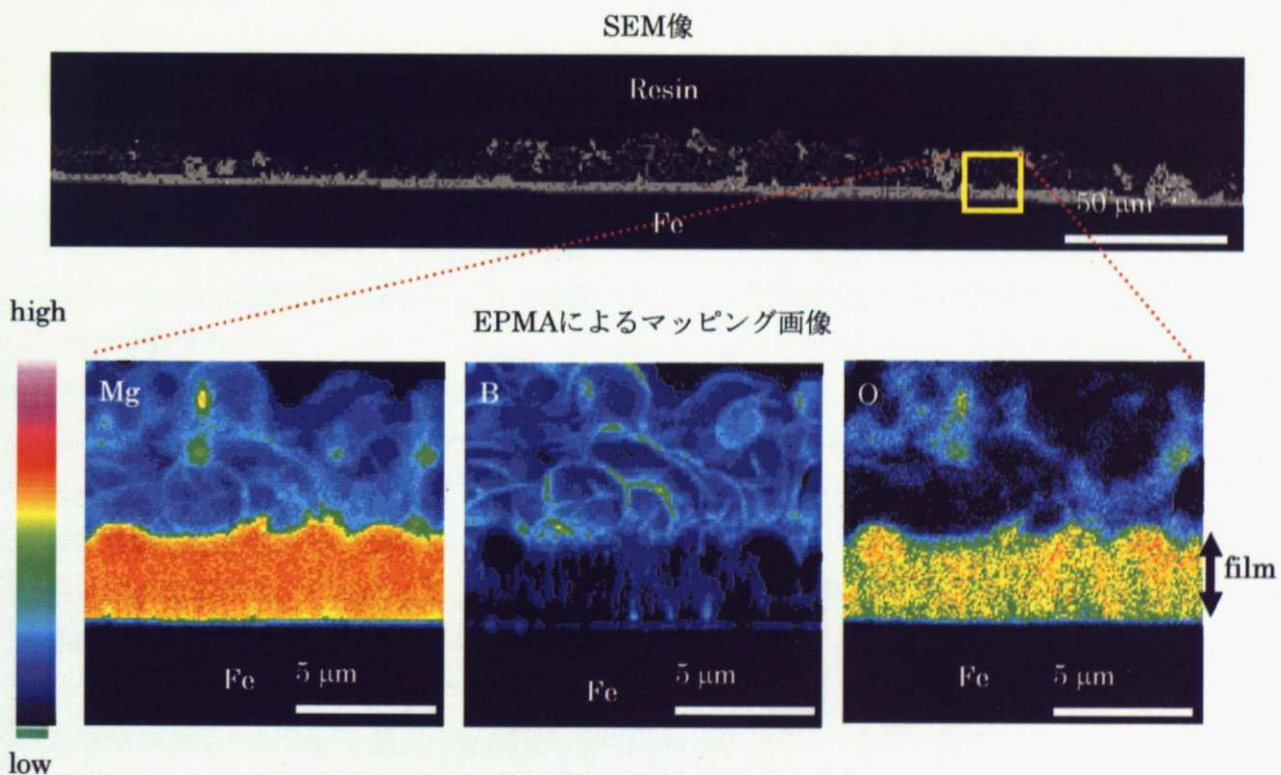


Fig. 3.2.1 : 鉄基板上の膜の断面の Scanning Electron Microscope (SEM) による画像とその断面の Electron Probe Microanalyzer (EPMA) による Mg、B、O 元素のマッピング画像

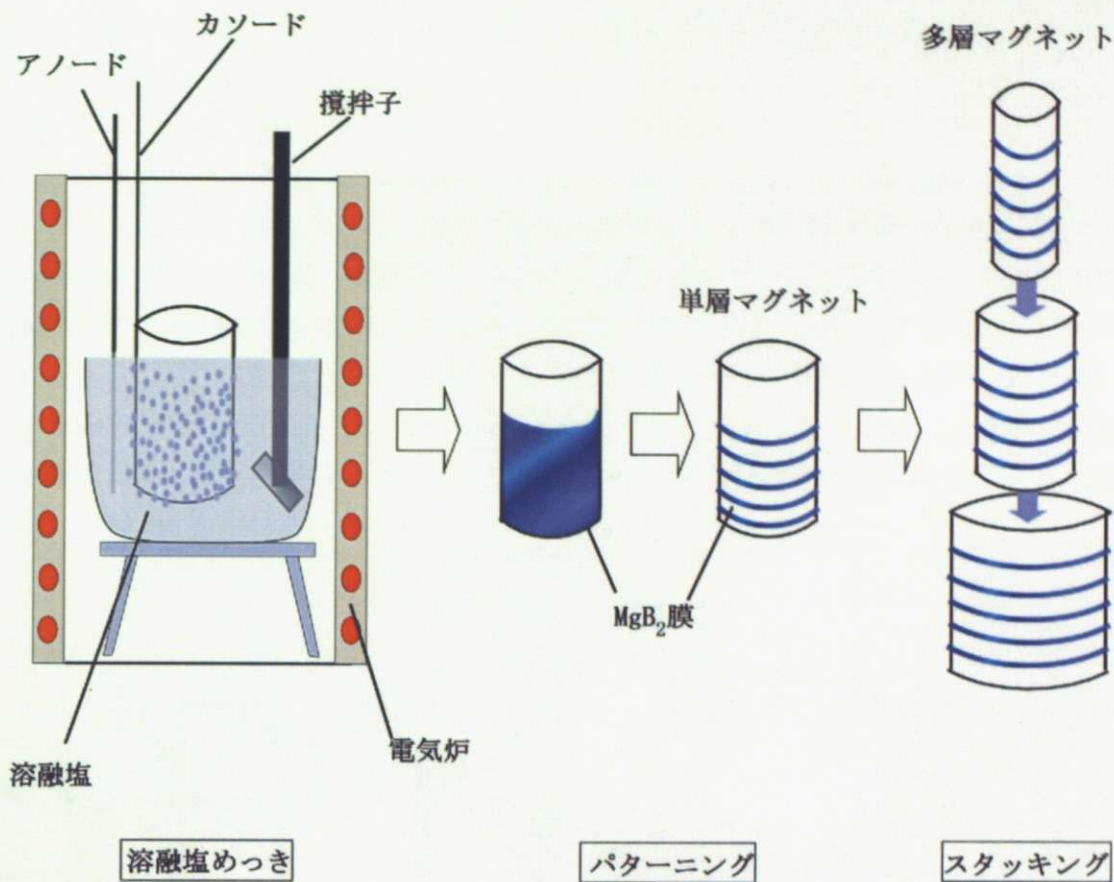


Fig. 3.2.2 : 溶融塩めっき法による  $MgB_2$  マグネット作製の概念図

### 3.3 本研究での実験方法

3.2 節に述べた溶融塩めっき法による  $MgB_2$  マグネット作製に向け、本研究において、主に以下の5つの検討を行った。

- ① 阿部らが行った溶融塩めっき法のスケールアップ
- ② 純鉄平板基板上の膜の超伝導特性に基づいた、マグネットの有用性の確認
- ③  $MgB_2$  生成機構の解明
- ④ 純鉄基板上の製膜における工夫
- ⑤ 純鉄の円筒基板上での製膜および単層ソレノイドコイルの作製方法の確立
- ⑥ 純鉄以外の金属材料を基板としたときの製膜

#### 3.3.1 純鉄平板上への $MgB_2$ 膜の作製方法とその評価方法

①、②の検討方法として以下のことを行った。

- i) スケールアップしたシステムにおいて阿部らが行った作製条件をもとに溶融塩めっきを実施し、純鉄平板上に製膜
- ii) 作製した膜について SEM による表面観察および EDS による表面の解析を実施
- iii) 磁場中での膜の  $I_c$  を測定し、その結果により、マグネットを作製する時の  $MgB_2$  膜の有用性を確認

MgB<sub>2</sub>膜の有用性の確認する方法については4.1.3節にて言及する。

i) 1 熔融塩めっき法のシステム

熔融塩めっき法のシステムを Fig. 3.3.1 に示す。電気炉は口径 150 mm の縦型管状炉を使用した。フランジのシールに関しては耐熱性、耐食性の優れた市販のバイトン栓とテフロン製の攪拌用シーラーを用いた (Fig. 3.3.2)。電気炉使用時は炉内を Ar 雰囲気につため、高純度 Ar ガス (99.9999%) を 1-2 l/min の速度で流し続けた。めっきや混合塩の昇温を行う際に塩素ガスおよび塩化水素ガスが発生するために電気炉から出てくるガスを 0.1 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH aq) および純水にてトラップした。また、混合塩が熔融後、常に攪拌する必要があるため、φ15 mm のグラファイト棒 (99.99%、ニラコ) より、攪拌子を自作した。Fig. 3.3.3 にグラファイトで作製した攪拌子の先端を示す。これらは以下すべての膜の作製時に使用したシステムである。

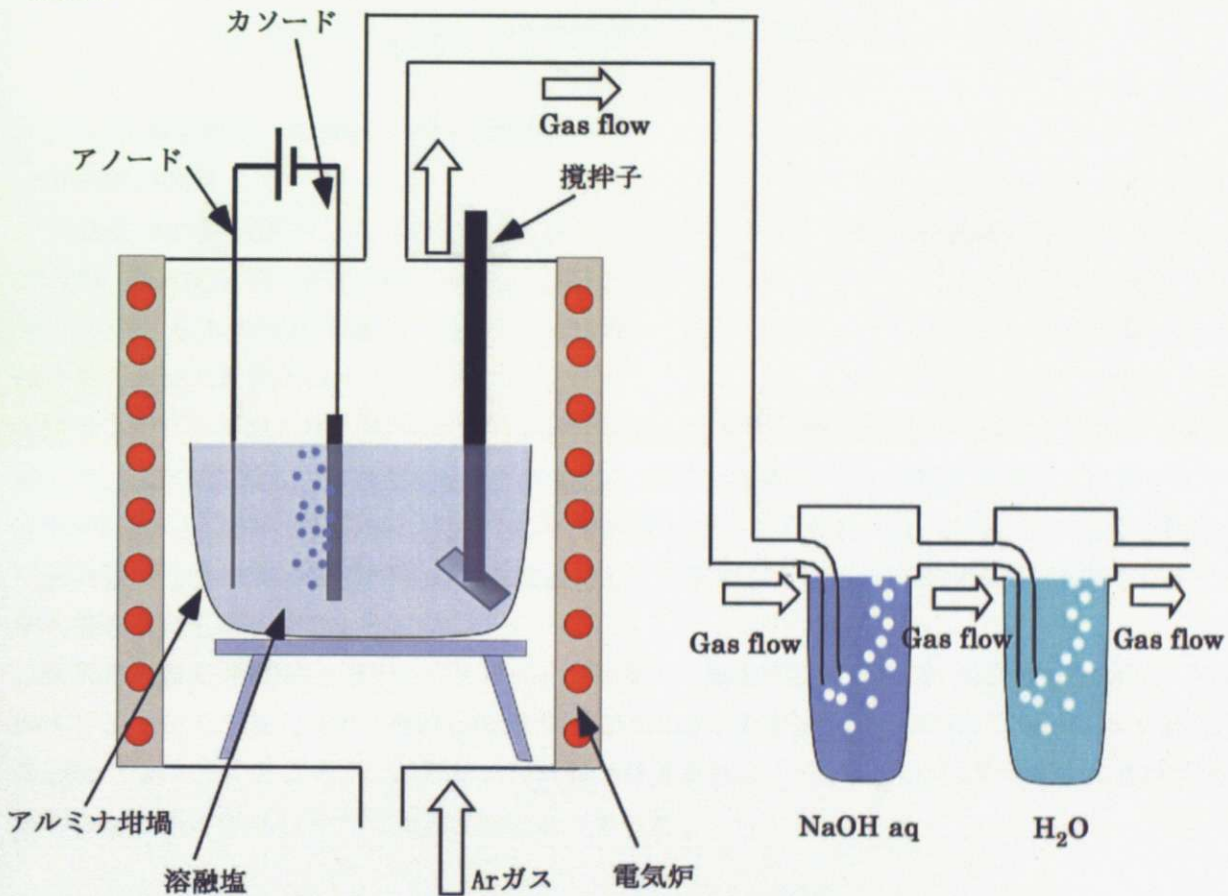


Fig. 3.3.1 : MgB<sub>2</sub>膜を作製したときの熔融塩めっき法のシステム



Fig. 3.3.2 : 電気炉の上部フランジ

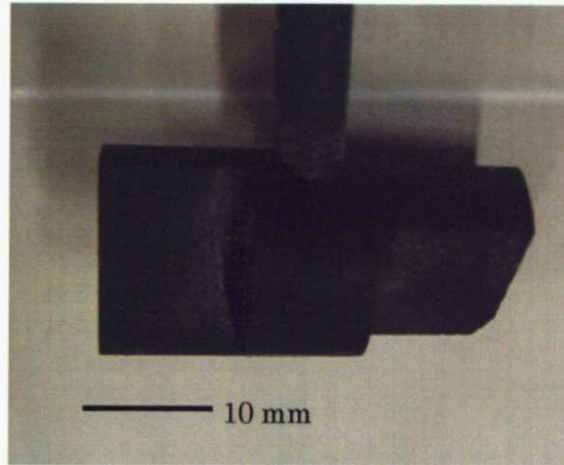


Fig. 3.3.3 :  $\phi 15$  mm のグラファイト棒から作製した攪拌子の先端

i) 2 純鉄平板上への  $MgB_2$  膜の作製方法

・ 熔融塩の準備

高純度 Ar 雰囲気下であらかじめ十分に乾燥させたアルミナ製坩堝(容量 500 ml)に  $MgCl_2$  (99.9%、高純度化学)、KCl (99%、高純度化学)、NaCl(99.0%、シグマアルドリッチ)を  $MgCl_2$ : KCl: NaCl = 10: 5: 5 のモル比(総質量:約 510 g)で調合した。調合後、坩堝に入れた混合塩を十分に乾燥させておいた電気炉内に入れ、ガス管以外をシールし、Ar ガスを 2 l/min で流しながら 1 時間かけて 300°C に昇温した。300°C にて 1.5 時間保ち、その後、約 1 時間で坩堝内の温度が 600°C に達した。600°C に達してから 90 rpm で熔融塩を攪拌し始めた。30 分間の攪拌後、 $MgB_2O_4$ (キシダ化学)と  $Mg(OH)_2$  (99.99%、高純度化学)を添加した。これらは  $MgCl_2$ : KCl: NaCl:  $MgB_2O_4$ :  $Mg(OH)_2$  = 10: 5: 5: 0.2: 0.016 のモル比となるよう添加した。 $MgB_2O_4$  は事前に 200°C で 160 時間乾燥させたものを使用した。

阿部らの報告 [28]によると、グラファイト平板上に膜を作製する場合、混合塩は  $MgCl_2$ 、KCl、NaCl、 $MgB_2O_4$  が使用され、それらの混合比はモル比にて  $MgCl_2$ : KCl: NaCl:  $MgB_2O_4$  = 10: 5: 5: 0.1-0.2 であった。ところが、鉄基板には膜が形成されにくく、 $Mg(OH)_2$  をわずかに添加することで  $MgB_2$  膜の形成しやすくなるとのことであった。

・ 電極の構成 (2 電極プローブ)

アノードとカソードから電極を自作した。電極の先端部を Fig. 3.3.4 に示す。アノードは  $\phi 1$  mm のグラファイト棒 (IG-110、東洋炭素) を使用し、カソードは  $10 \times 50 \times 0.5$  mm の純鉄平板 (99.5%、ニラコ) を使用した。純鉄平板は使用前にアセトンで表面の脱脂を行った。

・ 熔融塩めっき

$Mg(OH)_2$  を添加後すぐに 2 電極プローブを熔融塩の中に入れ、定電圧電源 (Matsusada) を使用し、アノードのカソードに対する電圧:  $V_c = 4.0$  V を 2 電極間にかけて、10 分間、めっきを行った。



・ 熔融塩の除去

めっき後、熔融塩から取り出し、速やかに特級メタノール（99.8%、ナカライテスク）中で超音波洗浄を行い、熔融塩を除去した。

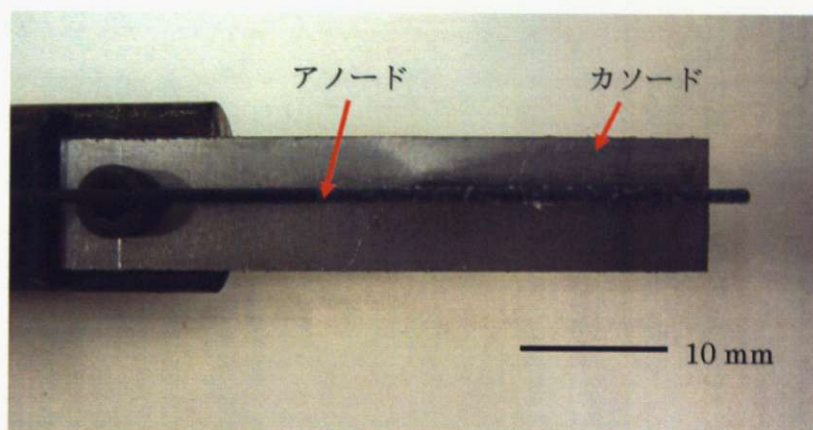


Fig. 3.3.4 : 2 電極プローブの先端

ii) SEM による表面観察および EDS による表面の解析

i) -2 で作製した膜の表面について SEM および EDS (JEOL 製) により、観察および解析を行った。EDS では Mg、O、Cl、K の元素に関して分布の測定を行った。

iii) 磁場中における膜の  $I_c$  の測定

i) -2 で作製した膜について磁場中で  $I_c$  の測定を行った。測定は物質材料研究機構にある JASTEC 製の超伝導マグネットを使用して行われた。超伝導マグネットによる外部磁場の中で電流を走査して膜において発生する電圧を 4 端子法により測定した。測定を行った磁場は 0 T ~ 4.5 T までの 0.5 T ごとであった。端子付けされた様子を Fig. 3.3.5 に示す。電流リードは鉄基板の表面に半田 (Pb60-Sn40wt%) 付けされた銅線であり、電圧端子には  $\phi 50 \mu\text{m}$  の金線 (99.95%、ニラコ) を用いた。電圧端子の金線は膜の表面で導電性の銀ペーストにより導通をとった。測定した電圧より、電圧端子間の電場が求められ、電場が  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  となるときの電流を  $I_c$  と規定した。

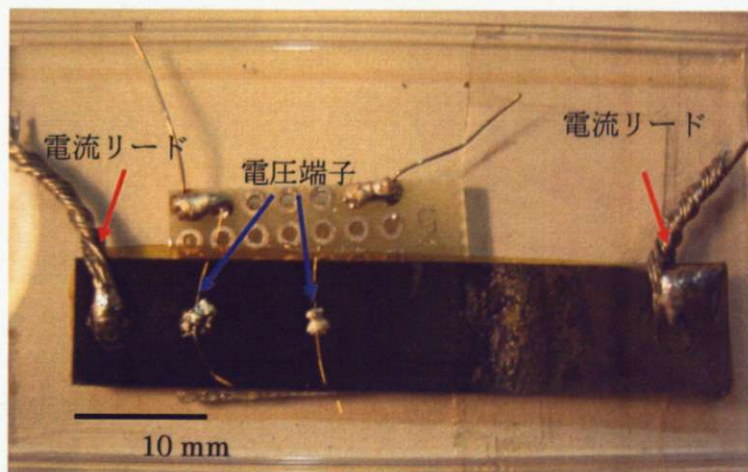


Fig. 3.3.5 :  $I_c$  測定のために端子づけされた膜の表面

### 3.3.2 溶融塩めっき法によって作製される $MgB_2$ 膜生成機構の探索

阿部らの報告[37]では、鉄平板上に  $MgB_2$  膜を形成することができたが、溶融塩めっき法によってどのように  $MgB_2$  が生成するのかということに関しては検討されていなかった。また、溶融塩に対して  $Mg(OH)_2$  を添加するとなぜ鉄平板上に  $MgB_2$  が生成しやすくなるのかわかっていなかった。さらに、 $Mg(OH)_2$  は大容量の溶融塩 (約 510 g) に対してごくわずかしき添加しないため、 $MgB_2$  膜生成の再現性が極めて低かった。以上の理由から、3.3 節の冒頭の③、④の検討方法として本研究では電気化学測定を行うとともに、 $Mg(OH)_2$  の添加以外に鉄平板上へ膜を形成する方法として鉄平板に対してホウ酸を塗布するという方法について検討を行った。実際に行った実験を以下に述べる。

- i) グラファイト平板、純鉄平板、ホウ酸を塗布した純鉄平板それぞれでの電気化学測定および X 線回折 (XRD) 測定を行った。
- ii) グラファイト平板上に作製した膜に  $MgB_2$  が含まれているかを確認するために SQUID による磁化測定を行った。
- iii) ホウ酸を塗布した純鉄平板上に作製した膜の  $I_c$  測定を行った。

具体的な手法について次に述べる。

- i) グラファイト平板、純鉄平板、ホウ酸を塗布した純鉄平板それぞれでの電気化学測定  
・電極の構成 (3 電極プローブ)

Fig. 3.3.1 の溶融塩めっきシステムにおける電極を定電圧電源を使用した 2 電極からポテンシオスタット (北斗電工) を使用した 3 電極に変更した。2 電極用のプローブと同様、3 電極のプローブについても自作した。3 電極プローブの先端を Fig. 3.3.6 に示す。対極電極 (Counter Electrode: CE) には  $\phi 1$  mm のグラファイト棒、参照電極 (Reference Electrode: RE) には  $\phi 1$  mm の白金線 (99.98%、ニラコ)、作用電極 (Work Electrode: WE) には  $0.50 \times 50 \times 10$  mm のグラファイト平板、純鉄平板、ホウ酸を塗布した純鉄平板を使用した。

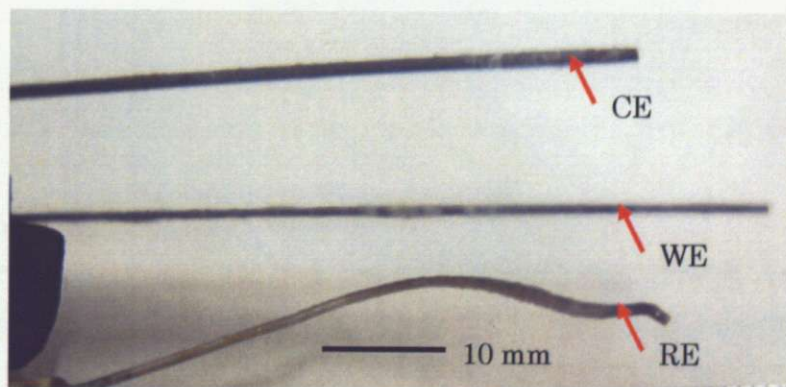


Fig. 3.3.6 : 3 電極プローブの先端

- ・作用電極 (WE) の準備

グラファイトの平板は表面をアセトンにより脱脂した。純鉄の平板はアセトンで脱脂のみをしたものを準備した。ホウ酸塗布の純鉄平板は表面を事前に約 5wt% の塩酸中で電解研磨を行って

おき、電解研磨後、4.7wt%のホウ酸中に浸し、取り出した後、大気中で乾燥させて準備した。

#### ・サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

600°Cの熔融塩の中でグラファイト平板、純鉄平板、ホウ酸を塗布した純鉄平板のそれぞれにおいて、RE に対する WE の電圧:  $V_w$  を走査し、そのときの WE での電流を測定 (サイクリックボルタンメトリー: CV) した。CV 測定を行った熔融塩の組成比、走査した電圧およびその走査スピードについては 4.2.1-1 節、4.2.2-1 節、4.2.3-1 節で述べる。

#### ・クロノアンペロメトリー (CA) 測定

CV 測定の後、それぞれの平板において  $V_w$  を 30 分間一定にして膜を作製するというクロノアンペロメトリー (CA) 測定を行った。測定した電圧の値については 4.2.1-1 節、4.2.2-1 節、4.2.3-1 節で述べる。作製した膜を基板ごとカットし、X 線回折 (X-ray diffraction: XRD; Cu- $K_\alpha$  線、 $\lambda = 0.1540562$  nm) を行い、その組成を調べた。使用された XRD 測定装置はリガク製の RINT-ULTIMA3 である。XRD の測定は CA において作製した、各々の膜に対してメタノール中での超音波洗浄前後それぞれについて行われた。また、膜は非常に吸水性が高いために Ar 雰囲気内で透明のビニルパックに封入して XRD 測定を行った。XRD の測定のためにビニルパック内のカットした膜と基板および測定装置の試料台を Fig. 3.3.7 に示す。すべての XRD 測定において走査スピードは  $1^\circ / \text{min}$  とした。

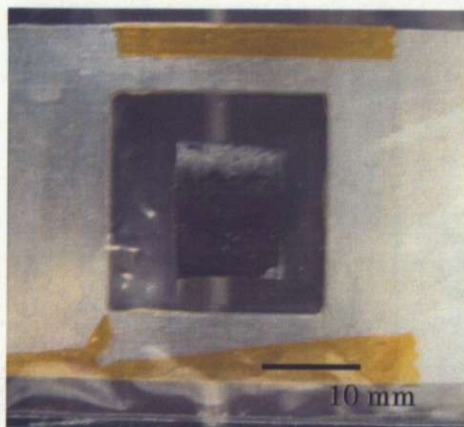


Fig. 3.3.7 : XRD 測定のためにビニルパックに封入された膜と基板と試料台

#### ii) SUID による磁化測定

$\text{MgB}_2$  の生成を確かめるためにグラファイト上に作製した、熔融塩除去後の膜について SQUID (Quantum Design MPMS) による磁化測定を行った。膜の作製条件、磁化測定の方法についての詳細は 4.2.1-2 節で述べる。鉄基板上の膜については基板である鉄が強磁性であるため、SQUID による磁化測定を行わなかった。

#### iii) $I_c$ 測定

ホウ酸を塗布した純鉄基板上に作製した膜を 2 mm 幅にカットし、膜に電流を流した時の発生電圧を 4 端子法により測定した。電圧端子は 3.3.1 節の iii) と同様に  $\phi 50 \mu\text{m}$  の金線を銀ペース

トにより導通をとって作製した。電流リードは $\phi 1$  mm の銅線を銀ペーストにより導通をとって作製した。測定した電圧より、電圧端子間の電場が求められ、電場が  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  となるときの電流を  $I_c$  と規定した。

### 3.3.3 純鉄の円筒基板上へのめっきおよび単層ソレノイドコイルの作製

3.3 の冒頭の⑤の検討方法として以下のことを行った。

- i) ホウ酸を塗布した純鉄円筒基板における  $\text{MgB}_2$  膜の作製
- ii)  $\text{MgB}_2$  膜の生成を確認するための XRD 測定
- iii) 単層ソレノイドコイル作製手法の検討

具体的な手法について次に述べる。

- i) ホウ酸を塗布した純鉄円筒基板における  $\text{MgB}_2$  膜の作製

#### ・ 溶融塩の準備

3.3.1 節の i) -2 と同様の方法で溶融塩を準備した。ただ、溶融塩に  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  は添加せず、溶融塩の組成は  $\text{MgCl}_2: \text{KCl}: \text{NaCl}: \text{MgB}_2\text{O}_4 = 10: 5: 5: 0.2$  とした。

#### ・ 電極の構成 (3 電極プローブ)

円筒基板上に  $\text{MgB}_2$  膜のめっきを行うために、円筒基板用の電極を作製した。円筒基板用の電極の先端を Fig. 3.3.8 に示す。電極構成は 3 電極とした。RE は  $\phi 0.10$  mm の白金線 (99.98%、ニラコ)、CE は  $0.50 \times 10 \times 50$  mm のグラファイト平板、WE は外径 8 mm、内径 7 mm、長さ 50 mm の純鉄パイプを使用した。RE は Fig.3.3.8 の円筒内に位置している。CE は  $\phi 1.0$  mm のグラファイト棒および  $\phi 3.0$  mm のグラファイト棒も検討したが、上記のグラファイト板が視覚的に最も均一に製膜されていたため、グラファイト板を使用することとした。WE の純鉄パイプはパイプ材として市販されているものがなかったために、外径 8 mm の純鉄の棒材を旋盤により中繰り加工をして作製した。中繰り加工後、脱脂をし、約 5wt% の塩酸中で電解研磨を行った後に 3.4wt% のホウ酸中に浸し、大気下で乾燥させた。

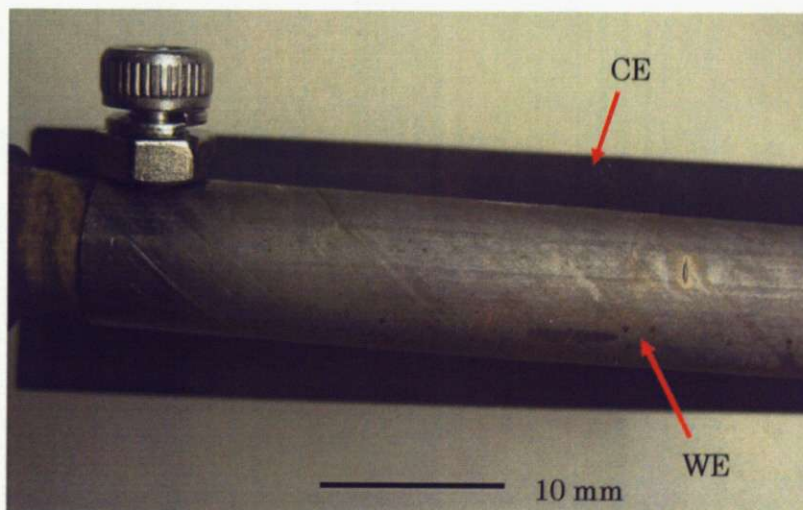


Fig. 3.3.8 : 円筒基板用の  $\text{MgB}_2$  膜作製のためのプローブの先端

・ 熔融塩めっき

600°Cの熔融塩の中に円筒基板用の電極を入れ、純鉄円筒基板上へのめっきを行った。電極は3電極構成であったが、めっきについてはCEをアノード、WEをカソードとして定電圧電源を用いて2電極によるめっきを行った。めっき時の電圧は  $V_e = 4.0 \text{ V}$  とし、めっき時間は15分とした。

・ 熔融塩の除去

めっき後、熔融塩から取り出し、速やかに特級メタノール中で超音波洗浄を行い、熔融塩を除去した。

ii)  $\text{MgB}_2$ 膜の生成を確認するためのXRD測定

純鉄円筒基板上に作製した膜をやすりで削り落とし、その粉末についてXRD測定を行った。

iii) 単層ソレノイドコイル作製手法の検討

円筒基板上にめっきを行って作製した膜のらせんパターンを作製方法を Fig. 3.3.9 に示す。純鉄円筒基板上に作製した膜の表面をカプトンテープ（厚さ：50  $\mu\text{m}$ 、幅：2 mm）により覆った。次に、33~35wt%の塩酸により、カプトンテープに覆われていない部分の膜をエッチングした。エッチング後、速やかに純水、メタノールにより塩酸を洗い落とした。

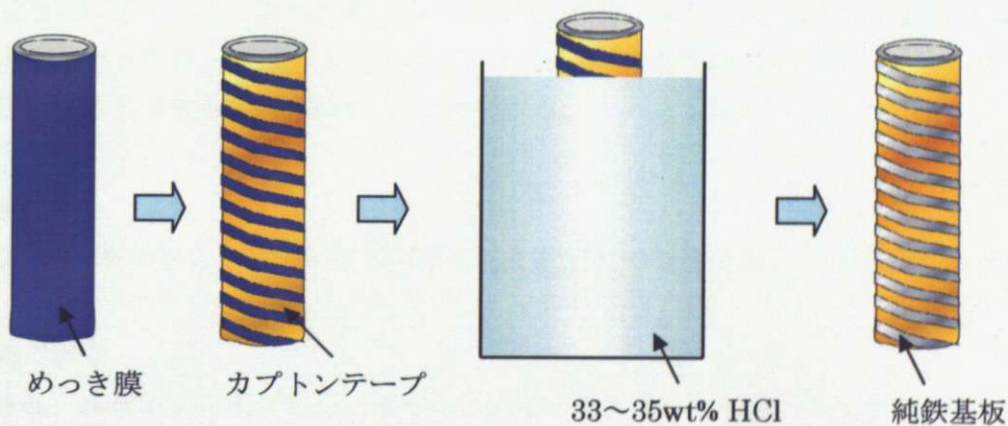


Fig. 3.3.9 : 円筒基板上にめっきを行って作製した膜のらせんパターンの作製手順

### 3.3.4 純鉄以外の金属平板への $MgB_2$ 膜の作製

3.3 節の冒頭の⑥の検討方法として以下のことを行った。マグネットにおいては運転時に MPa 級の応力が基板に対して加わる。機械的強度を考えるとグラファイトは望ましくない。これまでは容易に入手できる鉄を基板としてめっきを行ったが、鉄は強磁性であるために、 $MgB_2$  マグネット作製に向け、将来的には鉄以外の金属基板を用いることが望ましい。熔融塩めっき法における基板の条件は 2 つある。1 つは Mg よりも貴な金属であること、2 つ目は  $600^\circ\text{C}$  において Mg と反応しないことである。ここでは、これらの条件を満たし、比較的に入りやすい材料として Nb、Ti を基板材料として検討した。行った実験について以下に述べる。

i) Nb、Ti 平板上への  $MgB_2$  膜の作製

ii)  $MgB_2$  の生成を確認するために Nb、Ti 上のそれぞれの膜における SQUID による磁化測定

i) Nb、Ti 平板上への  $MgB_2$  膜の作製

・ 熔融塩の準備

3.3.1 節の i) -2 と同様の方法で熔融塩を準備した。ただ、熔融塩に  $Mg(OH)_2$  は添加せず、熔融塩の組成は  $MgCl_2 : KCl : NaCl : MgB_2O_4 = 10 : 5 : 5 : 0.2$  とした。

・ 電極の構成 (2 電極プローブ)

純鉄平板上にめっきを行ったときと同様のアノードとカソードからなる 2 電極構成のプローブを用いた。ただし、カソードは  $0.50 \times 50 \times 10 \text{ mm}$  の Nb および Ti の基板を用いた。双方ともにアセトンによる脱脂のみでは基板上に  $MgB_2$  の生成を確認することはできなかった。そこで、脱脂後に鉄基板と同様に Nb、Ti の表面に 4.7wt% のホウ酸を塗布し、乾燥させた。Nb についてはホウ酸塗布前にアセトンによる脱脂のみを行った。一方、Ti についてはホウ酸塗布前にアセトンによる脱脂を行った後、 $0.10 \text{ mol/l}$  の水酸化ナトリウム水溶液に 12 時間浸漬し、その後さらにブラックライトによる紫外線の照射を 10 分間行った。

・ 熔融塩めっき

$600^\circ\text{C}$  の熔融塩のもと、 $V_c = 4.0 \text{ V}$  の電圧にてそれぞれの平板に対して 10 分間めっきを行った。

・ 熔融塩の除去

めっき後、熔融塩から取り出し、速やかに特級メタノール中で超音波洗浄を行い、熔融塩を除去した。

ii) Nb、Ti 上のそれぞれの膜に対する SQUID による磁化測定

Nb 基板と Nb 上の膜、Ti 基板と Ti 上の膜それぞれをカットし、SQUID により、磁化測定を行った。磁化測定の詳細については 4.4 節に述べる。