

## 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

#### 4.1.1 MgB<sub>2</sub> 膜の断面および表面観察と解析結果

熔融塩めっき法により、純鉄基板上に MgB<sub>2</sub>めっき膜を作製した。V<sub>e</sub> = 4.0 V の電圧で 10 分間めっきを行ったところ、めっき電流は約 570 mA で安定していた。めっき後、熔融塩を除去するためにメタノール中で超音波洗浄を行った。洗浄後のめっき膜の様子を Fig. 4.1.1 に示す。

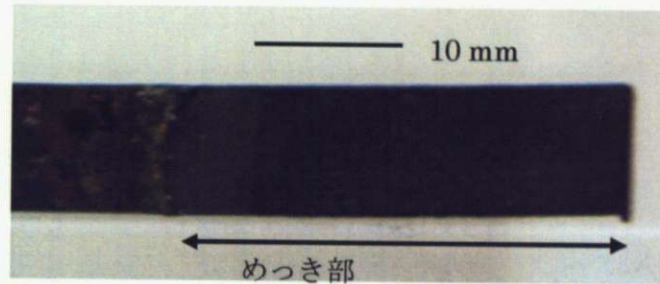
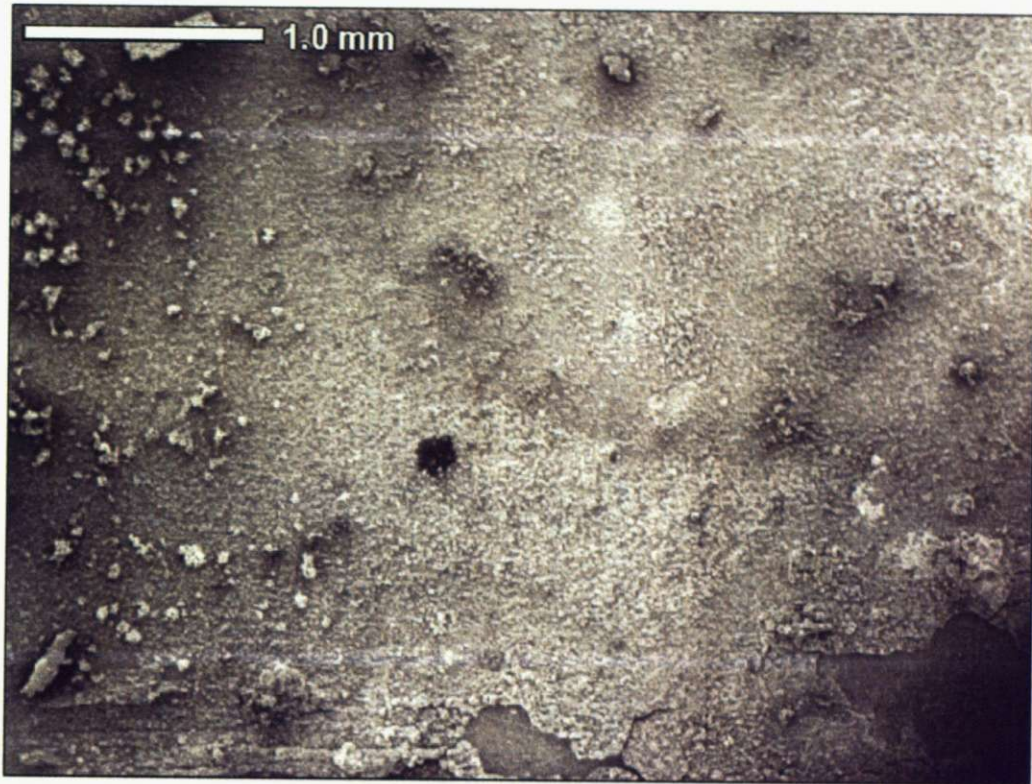


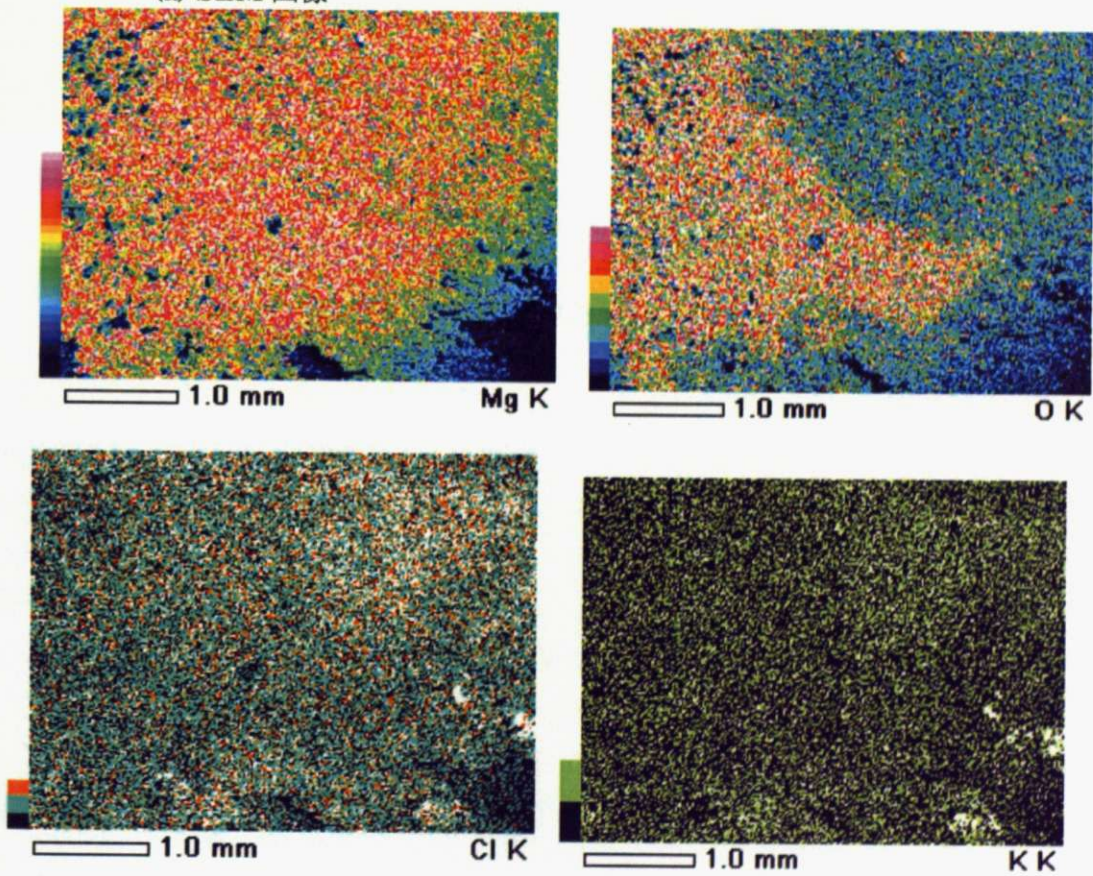
Fig. 4.1.1 : Mg(OH)<sub>2</sub>を添加した熔融塩で鉄基板上にめっきされた膜の様子

洗浄後のめっき膜の表面の SEM 像と EDS による Mg、K、Cl、O 元素のマッピング画像を Fig.4.1.2 に示す。ホウ素は軽元素であるため、用いた EDS では同定ができなかった。EDS のマッピング画像から表面において膜の組成は均一でないことがわかる。O の強度が小さいところでは Cl の強度が強く出ている。Cl が検出されていることから、塩化物が膜表面に残っており、熔融塩が完全に除去されていない。熔融塩に使用される塩化物は吸水性であるために MgB<sub>2</sub>膜の特性を劣化させてしまう。実際に、測定後、膜の温度を空気に触れながら室温まで上昇させると再び測定した際には超伝導が見られない。





(a) SEM 画像



(b) EDS による Mg、O、Cl、K のマッピング画像

Fig. 4.1.2:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を溶融塩に添加したときに作製した鉄基板上の膜の表面の SEM 像と EDS によるマッピング画像



#### 4.1.2 MgB<sub>2</sub>めっき膜の超伝導特性

Fig. 4.1.1 に示した膜に関して液体ヘリウム中、0~4.5 T の磁場で  $I_c$  測定を行った。測定では幅 10 mm の鉄基板上の膜をカットせずにそのまま測定した。Fig. 4.1.2 に膜の 4.2 K、self-field 下での電流に対する電場依存性を示す。電流を増加させると、およそ 15 A までは  $E=0 \mu\text{V}/\text{cm}$  を保つ。その後、なだらかに電場が増加し、25 A を超えたところで、完全に超伝導が破れて急激に電場が上昇する。 $I_c$  を  $E=1 \mu\text{V}/\text{cm}$  で規定すると、このめっき膜では  $I_c=16.1 \text{ A}$  となる。

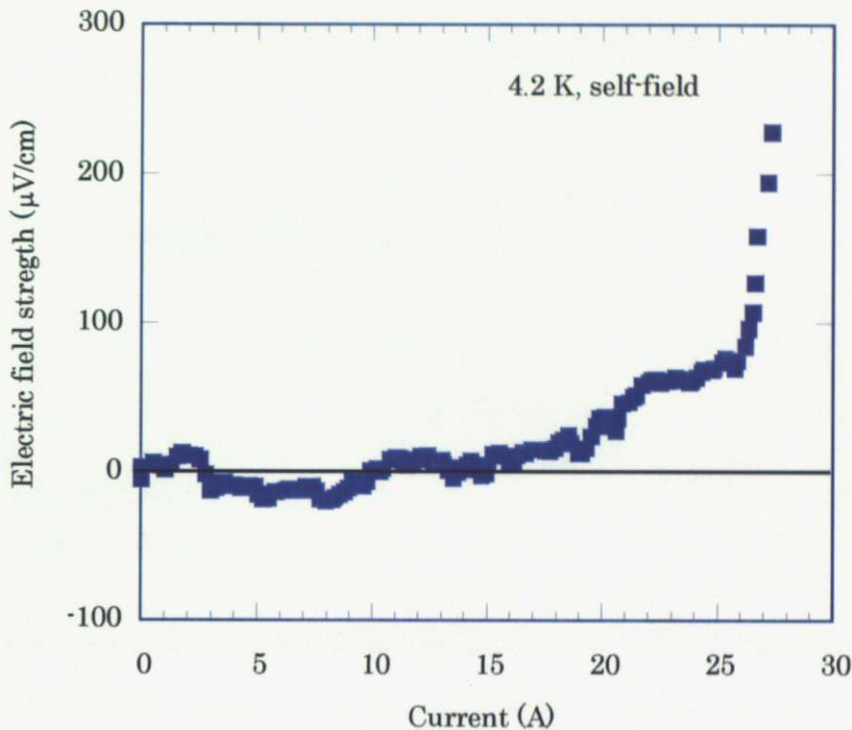


Fig. 4.1.2 : Mg(OH)<sub>2</sub> を熔融塩に添加したときの MgB<sub>2</sub>めっき膜の 4.2 K、self-field 下での電流に対する電場依存性

Mg(OH)<sub>2</sub> を熔融塩に添加したときのめっき膜の外部磁場下、4.2 K での電流に対する電場依存性を Fig. 4.1.3 に示す。磁場が高くなるにつれて  $E=1 \mu\text{V}/\text{cm}$  に達する電流が小さくなるのがわかる。いずれの磁場下でも、一度、オーミックな挙動を示した後、電流を増加しても電場が横ばいのままで増加しない領域が見られる。この領域は磁場を増加させるにつれて、より大きい電場で生じる。この領域が生じる原因ははっきりとしていないが、かなりの高電場において生じているものであるため、超伝導特性との関係はない。それぞれの磁場下での  $I_c$  を Table 4.1.1 に示す。

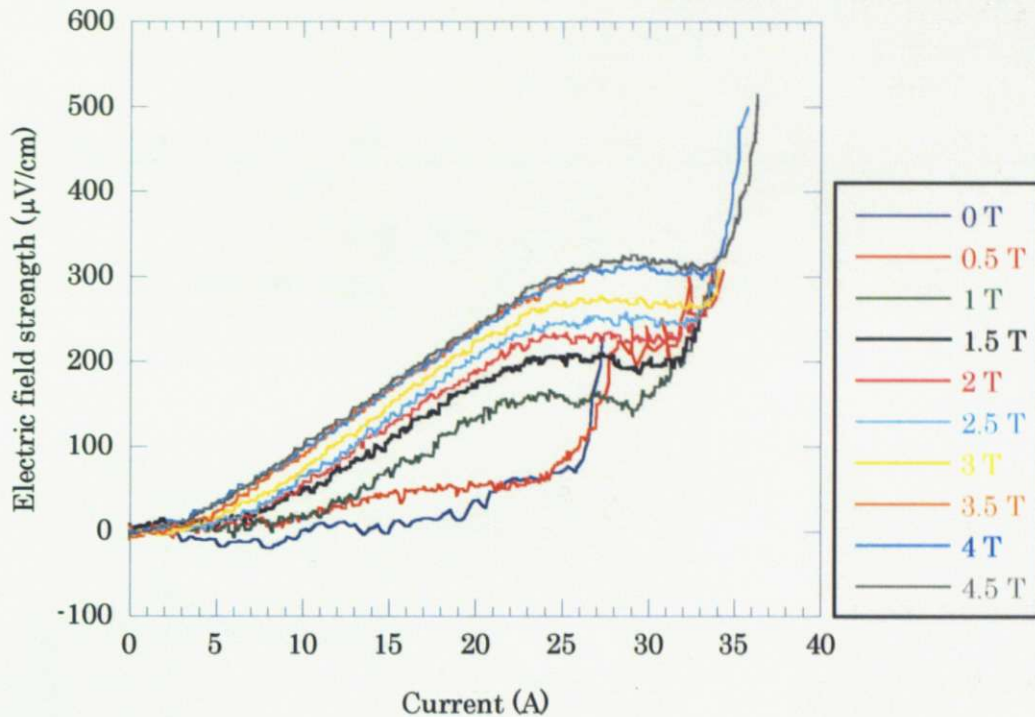


Fig. 4.1.3 : Mg(OH)<sub>2</sub>を熔融塩に添加したときに作製した MgB<sub>2</sub>めっき膜の 4.2 K、0 ~4.5 T の外部磁場下での電流に対する電場の依存性

Table 4.1.1 : Mg(OH)<sub>2</sub>を熔融塩に添加したときに作製した MgB<sub>2</sub>めっき膜の 4.2 K での  $I_c$  の磁場依存性(0 T-4.5 T)

磁場 (T)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5
$I_c$ (A)	16.1	8.1	8.1	6.2	4.3	4.3	3.5	1.9	1.4	1.2

#### 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

$\pi D$  法のコンセプトに基づき、熔融塩めっき法により生成した MgB<sub>2</sub> 膜から作製されるマグネットがどれくらいの磁場を発生することができるかについてシミュレートしてみた。本研究では、4.1.2 節で  $I_c$  測定を行っためっき膜が最も優れた超伝導特性を示した。そこで、Table 4.1.2 に基づいて発生磁場をシミュレートした。

シミュレーションにあたっては、Table 4.1.2 のようなマグネットを仮定した。マグネットの設計では、超伝導部分の充填率になるべく実際のマグネットと近い値をとるようにスペックを決めた。設計したマグネットの超伝導部の充填率は 9.1% である。Fig. 4.1.4 に発生磁場のシミュレーション結果を示す。赤線は Bio-savalt の式: (1.6) 式から求めたモデルマグネットのロードラインである。□は Table 4.1.1 から求めためっき膜の  $J_c$ - $B$  曲線である。

赤線と□は 0.52 T で交差している。この交点がモデルマグネットの発生ができる最大磁場を示す。本シミュレーションによると、 $\pi D$  法を適用した MgB<sub>2</sub> マグネットは、現在の MgB<sub>2</sub> 膜の特性では 0.52 T の磁場を発生することが可能である。このシミュレーションの結果から、 $\pi D$  法を適用した場合の MgB<sub>2</sub> マグネット作製法の有用性が確かめられた。



Table 4.1.2 : シミュレートしたモデルマグネットのスペック

単層マグネットのスペック

高さ (mm)	厚さ (mm)	ターン数	めっき膜の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	めっき膜の幅 (mm)
1000	0.11	100	10	10

多層マグネットのスペック

多層マグネットの最内径 (mm)	多層マグネットの層数
10	510

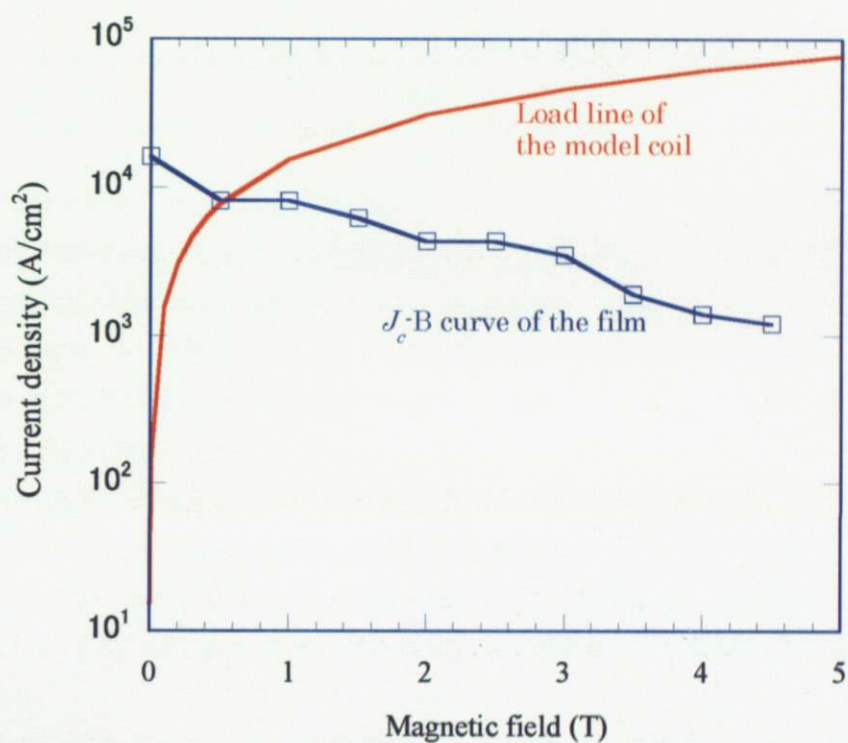


Fig. 4.1.4 :  $\pi D$ 法を適用した  $\text{MgB}_2$  マグネットの発生磁場のシミュレーション結果

## 4.2 MgB<sub>2</sub>の生成機構の探索

### 4.2.1 グラファイト基板を使用した測定

#### 4.2.1-1 電気化学測定

参照電極 (RE) に対する作用電極 (WE) の電圧 ( $V_w$ ) を走査した場合の WE での電流 ( $I_w$ ) の変化 (サイクリックボルタンメトリー: CV) を測定した。Fig. 4.2.1 に WE をグラファイト平板としたときの CV 測定結果を示す。測定条件を Table 4.2.1 に示す。

Table 4.2.1 : WE をグラファイトとしたときの CV 測定条件

No	組成比	$V_w$ (V)	走査スピード	Fig. 4.2.1
①	MgCl <sub>2</sub> : KCl: NaCl = 2: 1: 1	0.4 V ~ -1.5 V	1.8 mV/s	青線
②	MgCl <sub>2</sub> : KCl: NaCl: MgB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 10: 5: 5: 0.1	0.18 V ~ -1.8 V	0.92 mV/s	赤線

Fig. 4.2.1 内の矢印は  $V_w$  の走査方向を示す。

(1) 熔融塩の組成比が MgCl<sub>2</sub>: KCl: NaCl = 2: 1: 1 (①) のとき

まず、組成比①の場合の CV 結果について考察する。

- i)  $V_w = 0.4 \text{ V} \rightarrow -0.70 \text{ V}$  のとき、 $I_w$  はほぼ一定で±数 mA である。
- ii)  $V_w = -0.70 \text{ V}$  において急激に電流の傾きが変わり、その後、ほぼ一定の傾きで  $V_w = -1.5 \text{ V}$  まで  $|I_w|$  が大きくなる。
- iii)  $V_w = -1.5 \text{ V} \rightarrow -1.2 \text{ V}$  では  $V_w = -0.70 \text{ V} \rightarrow -1.5 \text{ V}$  のときと重なるように  $|I_w|$  が小さくなり、 $V_w = -1.2 \text{ V}$  において傾きが小さくなる。
- iv) やがて、 $V_w = -0.3 \text{ V}$  において  $I_w = 0 \text{ mA}$  となり、さらに  $V_w$  を大きくしていくと  $V_w = -0.16 \text{ V}$  において  $I_w = 21 \text{ mA}$  のピークが生じ、 $V_w = -0.02 \text{ V}$  ではピークが減衰し、 $|I_w| < 1 \text{ mA}$  となる。

i) の領域では熔融塩内のイオンの移動によって、微小な電流が流れる。ii) の領域では、熔融塩内のイオンと電極との間で電子の授受が行われ、WE 上で還元反応が起きることにより、析出物が生じる。熔融塩に含まれる陽イオンは K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> であるが、WE 上に析出物として生じるのは 3 種のうちで最も貴な金属である Mg であると考えられる。iv) の領域において生じる電流のオーバーシュートの原因は Fig. 4.2.2 に示す 2 種類が考えられる。Fig. 4.2.2 a) では  $|V_w|$  を高電圧にしたときに WE 上に生じる析出物が酸化され、再びイオン化し、WE から剥離する様子を示している。一方、Fig. 4.2.2 b) では電極表面の帯電によるオーバーシュートの様子を示す。WE 上に酸化物などの絶縁物質が析出し、高電圧をかけた際に絶縁物質が帯電する。 $|V_w|$  が小さくなるにつれて帯電した電子が開放される。



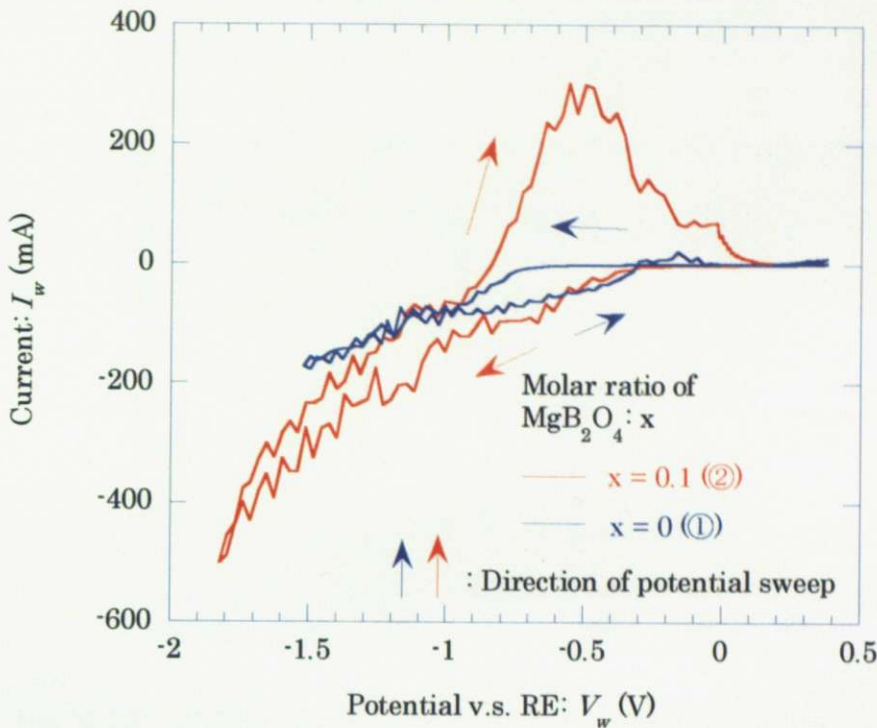


Fig. 4.2.1 : WE をグラファイトとしたときの CV 測定結果 (溶融塩の組成比①、②)

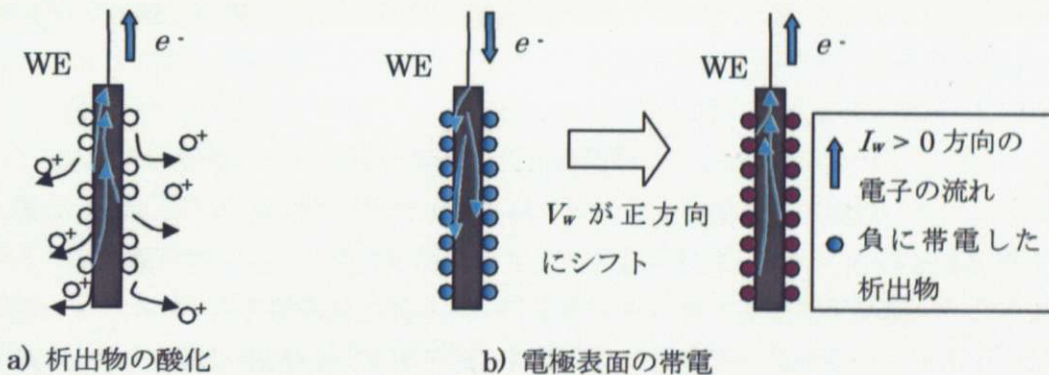


Fig. 4.2.2 : CV 測定において  $I_w$  が正のオーバーシュートを持つときに起こる WE 上での反応

WE 上で生じた析出物の同定を行うために、組成比①の溶融塩において 30 分間の定電圧電解 (クロノアンペロメトリー : CA) を行った。CA を行った電圧は  $V_w = -0.4 \text{ V}$ 、 $-0.8 \text{ V}$ 、 $-1.2 \text{ V}$ 、 $-1.5 \text{ V}$  である。CA により作製した膜および基板として使用したグラファイトの X 線回折 (XRD) 結果 ( $2\theta = 30\text{-}65 \text{ degree}$ ) を Fig. 4.2.3 に示す。溶融塩が非常に水分を吸収しやすいために、測定は Ar 雰囲気下で行った。\* は Ar 雰囲気を作るために使用したビニル袋のピークを示す。NaCl、KCl、KMgCl<sub>3</sub> は膜に付着した溶融塩である。溶融塩、基板、ビニル袋以外のもの生成した物質を示すピークは Mg の 101 反射 ( $2\theta = 36.6 \text{ degree}$ )、MgO の 111 反射 ( $2\theta = 36.9 \text{ degree}$ )、200 反射 ( $2\theta = 42.9 \text{ degree}$ ) および 220 反射 ( $2\theta = 62.3 \text{ degree}$ ) である。Mg の 101 反射 ( $2\theta = 36.6 \text{ degree}$ ) と MgO の 111 反射 ( $2\theta = 36.9 \text{ degree}$ ) のピークは近いために重なりあい、1 つの



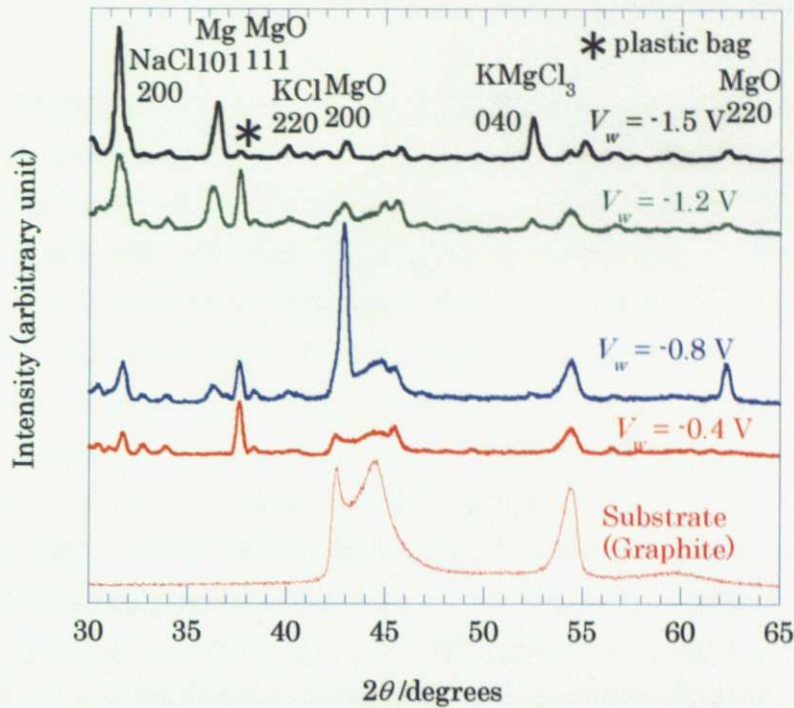


Fig. 4.2.3: 組成比①の熔融塩でグラファイト平板に対してCAを行ったときに作製した膜と使用したグラファイトのXRD結果

ピークを形成している。MgOは熔融塩内に存在した微少な酸素とMgが反応したものと考えられる。MgOと表記されているものは以下、periclaseという種類のMgOである。

$V_w = -0.4$  Vで作製した膜においてはMg、MgOの反射ピークが見られない。したがって、 $V_w = -0.4$  VではWE上に析出物が生じない。 $V_w = -0.8$  Vで作製された膜のXRD結果ではMgOの200反射、220反射を示すピークがグラファイト基板のピークと比較して大きい。 $V_w = -1.2$  V、 $-1.5$  Vで作製した膜のXRD結果について述べる。これらは似たような形をしているが、 $V_w = -1.5$  Vで作製した膜のXRD波形の方がグラファイト基板のピークと比較して熔融塩のピークが大きい。つまり、より熔融塩が付着しているということが言える。本測定においては熔融塩の除去をとくに行っておらず、基板表面の熔融塩が取り除かれるのはCA後に基板を熔融塩から引き上げるときのみである。そのため、 $V_w = -1.5$  Vで作製した膜では熔融塩が落ちにくい、よりポーラスな膜が形成していることがわかる。Fig. 4.1.3のMgの101反射とMgOの111反射の重なったピークに注目する。先に述べたように $V_w = -0.4$  Vで作製した膜のXRD測定結果ではMgの101反射およびMgOの111反射のピークは存在せず、 $V_w = -0.8$  V  $\rightarrow$   $-1.2$  V  $\rightarrow$   $-1.5$  Vとなるにつれ、グラファイト基板のピークに対するMgの101反射とMgOの111反射の重ね合わせのピークは大きくなっている。一方で、グラファイトに対するMgOの200反射、220反射が $V_w = -0.8$  Vで作製した膜では $V_w = -1.2$  V、 $-1.5$  Vで作製した膜と比較して大きい。このことから、高電圧にすることでWEの周囲のMgOが還元され、より多くのMgが析出していることが考えられる。したがって、還元反応によって生じた析出物はMgであり、Mgの還元反応電圧は $V_w = -0.7$  Vであることが示唆される。

(2) 熔融塩の組成比が  $\text{MgCl}_2 : \text{KCl} : \text{NaCl} : \text{MgB}_2\text{O}_4 = 10 : 5 : 5 : 0.1$  (②)のとき

次に組成比②でのCVの測定結果 (Fig. 4.2.1の赤線) について考察する。 $V_w = 0.18$  V  $\rightarrow$   $-0.30$  Vのとき、組成比①のi)の領域と同様に、 $I_w = \pm$ 数 mAである。 $V_w = -0.30$  V  $\rightarrow$   $-1.1$  Vのと



き、組成比①の ii) の領域とほぼ同様の傾きを持って  $|I_w|$  が増加する。 $V_w = -1.1$  V において傾きがさらに急になる。一方、 $V_w = -1.8$  V  $\rightarrow$  0.18 V と電圧を増加させていくときは組成比①のときと比較して  $I_w$  はより大きなオーバーシュートを示す。組成比①のときと比較してより高電圧をかけたこと、 $MgB_2O_4$  を溶融塩に入れたことによって  $MgO$  が増加し、電極表面が帯電しやすくなったことが原因と考えられる。さらにこのオーバーシュートは  $V_w = -0.5$  V 付近でピークを持ち、 $V_w = -0.2$  V 付近で電流が一時一定になる。 $V_w = -0.2$  V 付近の電流が変化しない領域は  $MgB_2O_4$  を添加しない場合 (Fig. 4.2.1 の青線) にも存在し、 $Mg$  もしくは  $MgO$  の生成に起因していると考えられる。一方で、 $V_w = -0.5$  V 付近のピークは  $MgB_2O_4$  の添加により発生し、 $MgB_2$  の生成に関与していることが考えられる。第 4.2.2 節に述べるが、 $V_w \leq -1.5$  V の電圧では SQUID による磁化測定により  $MgB_2$  の生成が確認されている。したがって、同様のオーバーシュートが生じるかを  $MgB_2$  が生成しているかどうかの 1 つの目安として用いた。

組成比①のときと同様に、30 分間の CA を行い、作製した膜において XRD 測定を行った。その XRD 回折波形 ( $2\theta = 30$ -65 degree) を Fig. 4.2.4 に示す。CA を行った電圧は  $V_w = -0.5$  V、 $-1.0$  V、 $-1.5$  V である。なお、 $V_w = -1.0$  V、 $-1.5$  V で作製した膜については非常にポーラスで、そのまま XRD 測定を行うことが困難であったためにメタノール中での超音波洗浄後に測定を行った。Fig. 4.2.5 に  $V_w = -1.5$  V で作製した膜の洗浄前の様子を示す。Fig. 4.2.4 の XRD 測定結果について述べる。 $V_w = -1.5$  V で作製した膜は他の電圧で作製した膜と比較して、グラファイト基板に対する回折波形のピークが異なり、 $MgO$  の 200 反射 ( $2\theta = 42.9$  degree) および 220 反射 ( $2\theta = 62.3$  degree) のピークがはっきりと見える。また、 $V_w = -0.5$  V、 $-1.0$  V、 $-1.5$  V のいずれの電圧でも、 $Mg$  の 101 反射 ( $2\theta = 36.6$  degree) と  $MgO$  の 111 反射 ( $2\theta = 36.9$  degree) の重ね合わせのピークを確認できる。組成比②では CV において還元反応発生電圧がはっきりしないことと CA の XRD 結果において 101 反射以外の  $Mg$  のピークを検出できなかったことから  $Mg$  の生成電圧を決定することはできなかった。

次に、 $MgB_2$  の発生電圧について考える。CA の XRD 測定からは  $MgB_2$  の独立した反射ピークを確認することはできなかった。 $MgB_2$  の反射ピークが最も大きく  $MgB_2$  の 101 反射 ( $2\theta = 42.5$  degree) のピークがグラファイト基板の 100 反射 ( $2\theta = 42.2$  degree) と  $MgO$  の 200 反射 ( $2\theta = 42.9$  degree) のピークに囲まれており、それらのピークに含まれていると考えられる。溶融塩めっき法では  $MgB_2$  が生成する際、多量の  $MgO$  が存在するためにグラファイト基板では XRD より  $MgB_2$  の生成電圧を探ることは難しい。そこで、 $MgB_2$  の生成電圧については 4.2.2 節の鉄基板上において言及することとする。

3電極による磁化測定を行った。溶融塩は組成比①のものを使用した。めっきはアノードとカソードの2電極構成において30分間行われた。カソードに対するアノードの電圧  $V_a$  は 3.0 V、3.5 V、4.0 V であった。3電極において相当する電圧はそれぞれ、 $V_w = -1.3$  V、 $-1.5$  V、 $-1.8$  V である。3電極と2電極の関係を Fig. 4.2.6 に示す。めっきの傾、流れた電流は Fig. 4.1.1 の試料が示す結果とほぼ一致していた。それぞれの電圧での磁化測定の結果を Fig. 4.2.7、Fig. 4.2.8、Fig. 4.2.9 に示す。それぞれ、 $V_a$  以外に磁場 0.001 T における 5 K もしくは 10 K から 50 K までの磁化測定結果 (Zero Field Cooled: ZFC) を示し、○は同様に 0.001 T の磁場下で 50 K から 5 K もしくは 10 K まで電流を下げてきたときの磁化測定結果 (Field Cooled: FC) を示す。

それぞれの FC の結果により、 $V_w = -1.5$  V、および  $V_w = -1.3$  V に相当する電圧でめっきした膜



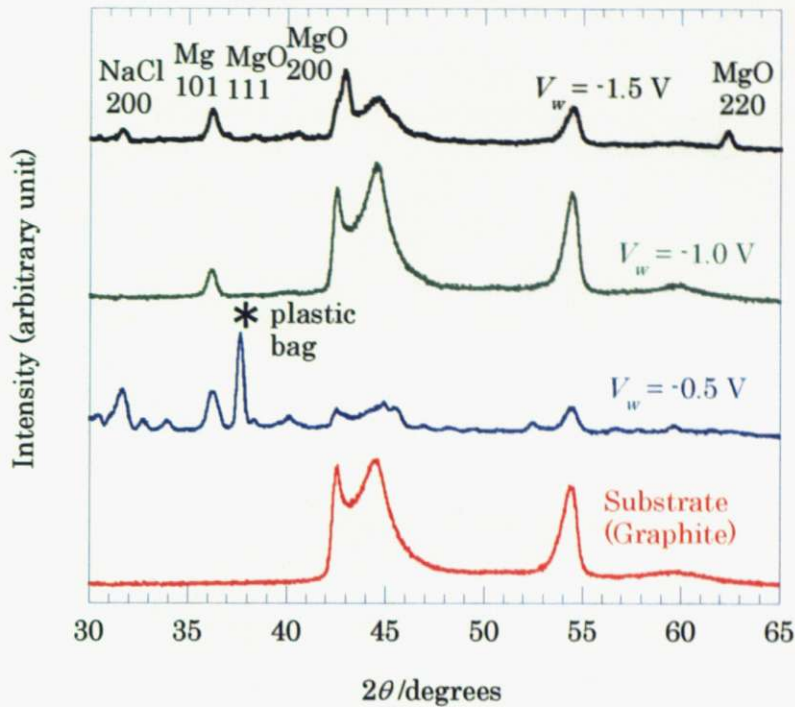


Fig.4.2.4 : 組成比②の熔融塩でグラファイト平板に対して CA を行ったときに作製した膜と使用したグラファイトの XRD 結果

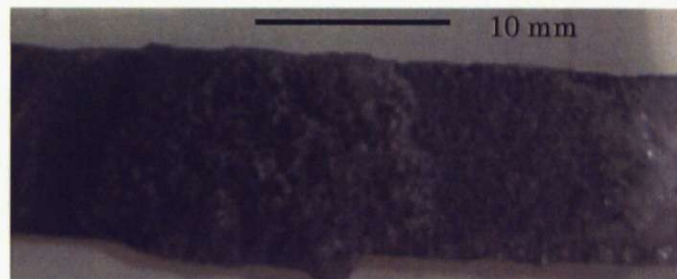


Fig.4.2.5 :  $V_w = -1.5$  V で作製したグラファイト基板上的の洗浄前の膜

#### 4.2.1-2 SQUID による磁化測定

阿部らの結果[28]と同様に  $MgB_2$  が生成しているかどうかを確認するために、めっき後にメタノール中で膜を超音波洗浄し、SQUID による磁化測定を行った。熔融塩は組成比①のものを使用した。めっきはアノードとカソードの 2 電極構成において 30 分間行われた。カソードに対するアノードの電圧:  $V_a$  は 3.0 V、3.5 V、4.0 V であった。3 電極において相当する電圧はそれぞれ、 $V_w = -1.3$  V、 $-1.5$  V、 $-1.8$  V である。3 電極と 2 電極の相関を Fig. 4.2.6 にて示す。めっきの間、流れた電流は Fig. 4.1.1 の試料が示す結果とほぼ一致していた。それぞれの電圧での磁化測定の結果を Fig.4.2.7、Fig.4.2.8、Fig.4.2.9 に示す。それぞれ、○が外部磁場 0.001 T における 5 K もしくは 10 K から 50 K までの磁化測定結果 (Zero Field Cooled: ZFC) を示し、□は同様に 0.001 T の磁場下で 50 K から 5 K もしくは 10 K まで温度を下げたときの磁化測定結果 (Field Cooled: FC) を示す。

それぞれの FC の結果により、 $V_w = -1.5$  V、および  $V_w = -1.8$  V に相当する電圧でめっきした膜



においてはそれぞれ、36.0 K、37.5 K で超伝導転移を確認することができた。単結晶の  $T_c$  として報告されている 39 K [4] と比較して  $T_c$  が低いのは Fig. 4.2.4 に示すように膜が MgO を含む不純物であるためと考えられる。したがって、 $V_w \leq -1.5$  V で作製した膜は熔融塩除去後、 $MgB_2$  を含むことが確認された。

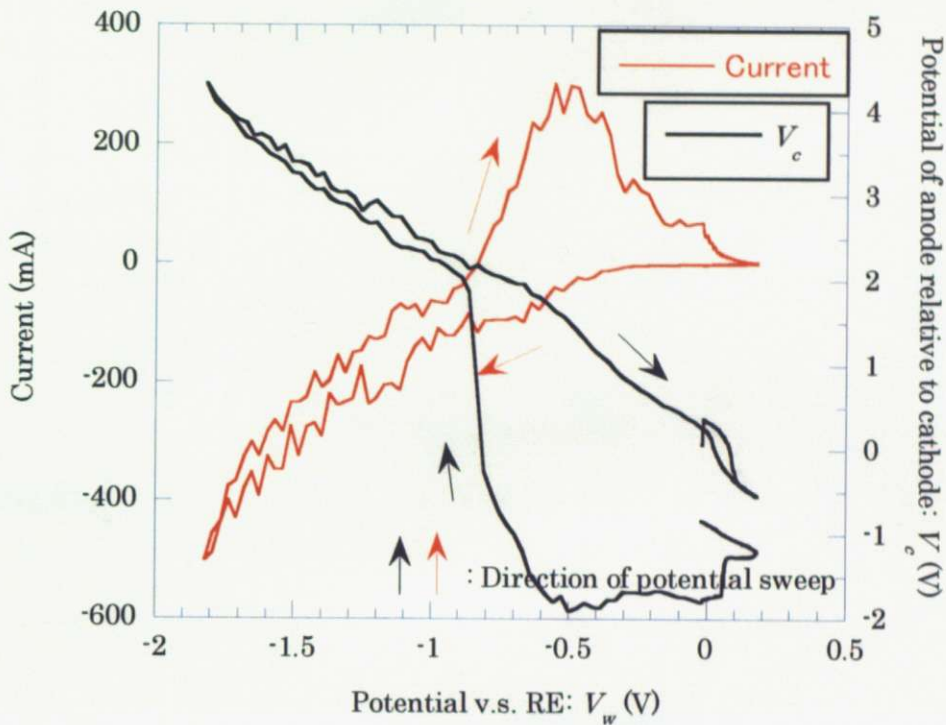


Fig.4.2.6 : 組成比②の熔融塩における CV 測定結果 (赤線) と CV 測定中の  $V_c$  (黒線) の相関

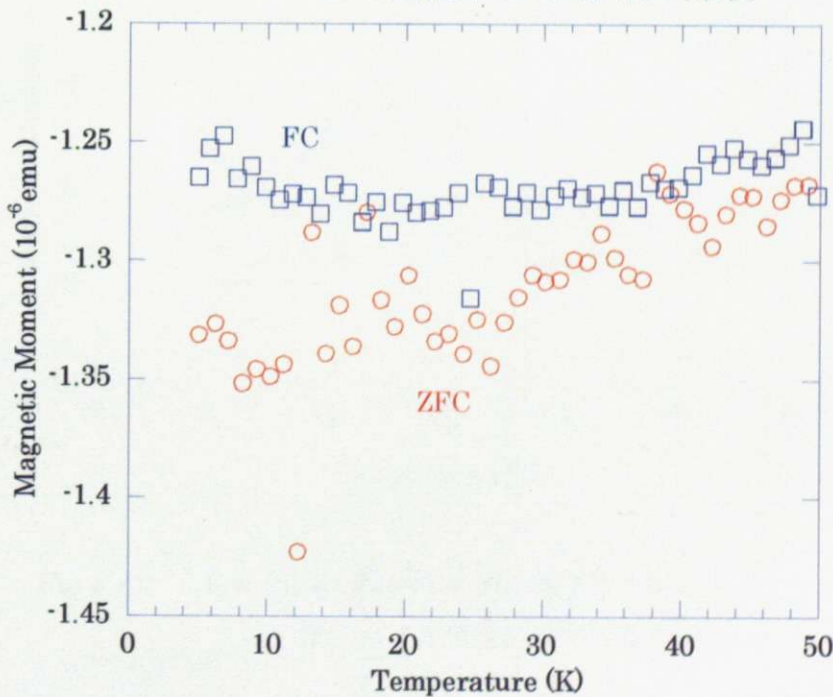


Fig.4.2.7 :  $V_c = 3.0$  V ( $V_w = -1.3$  V) の電圧で作製したグラファイト基板上の膜における温度に対する磁化の変化

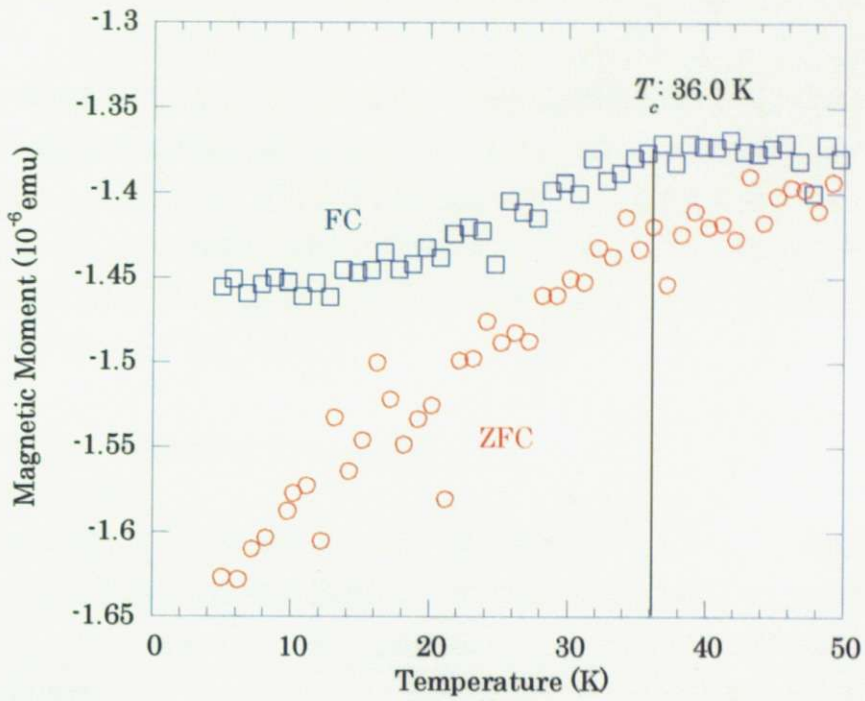


Fig.4.2.8 :  $V_c = 3.5$  V ( $V_w = -1.5$  V)の電圧で作製したグラファイト基板上の膜における温度に対する磁化の変化

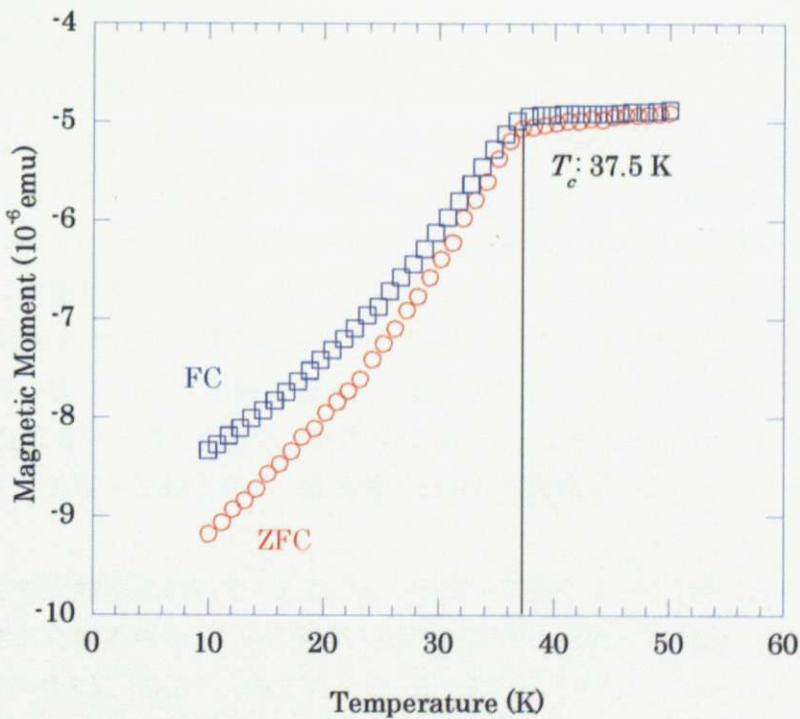


Fig.4.2.9 :  $V_c = 4.0$  V ( $V_w = -1.8$  V)の電圧で作製したグラファイト基板上の膜における温度に対する磁化の変化



#### 4.2.1-3 グラファイト基板を使用した測定に関するまとめ

SQUID の磁化測定結果より、 $V_w \leq -1.5$  V では熔融塩除去後、めっき膜に  $MgB_2$  が含まれていることが確認された。また、CV の結果から  $MgB_2$  膜形成時には  $I_w$  が正のオーバーシュートを示すという  $MgB_2$  膜の作製に関する指針が得られた。高電圧をかけることによって、 $MgB_2$  が生成することから  $MgB_2$  の生成反応は還元反応に起因しているものと考えられる。熔融塩めっき法により生成している主な物質は XRD の測定結果より、Mg、 $MgO$  であるために、Mg の還元反応が  $MgB_2$  の生成反応に大きく影響していることがわかった。さらなる  $MgB_2$  生成反応に対する考察は 4.2.2 節で述べることにする。

#### 4.2.2 前処理なしの純鉄基板を使用した測定

##### 4.2.2-1 電気化学測定

WE を純鉄平板として CV 測定を行った。純鉄平板はアセトンによって表面を洗浄したものを使用した。Fig. 4.2.10 に CV の測定結果を示す。測定条件を Table 4.2.2 に示す。

Table 4.2.2 : WE を純鉄基板としたときの CV 測定条件

No	組成比	$V_w$ (V)	走査スピード	Fig. 4.2.10
①	MgCl <sub>2</sub> : KCl: NaCl = 2: 1: 1	-0.3 V ~ -1.5 V	6.4 mV/s	青線
②	MgCl <sub>2</sub> : KCl: NaCl: MgB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 10: 5: 5: 0.1	-0.3 V ~ -1.5 V	6.4 mV/s	赤線

鉄はグラファイトと比べて卑な金属であるので、WE の鉄が溶け出さないように  $V_w < 0$  の電圧において CV 測定を行った。

##### (1) 熔融塩の組成比が MgCl<sub>2</sub>: KCl: NaCl = 2: 1: 1 (①) のとき

組成比①での CV 測定結果について述べる。 $V_w = -0.3$  V → -1.36 V までは  $I_w \approx -40$  mA でほぼ一定であった。 $V_w = -1.36$  V において  $|I_w|$  は急激に一定の傾きで増加し始めた。 $V_w = -1.5$  V から正方向に走査すると、 $V_w = -1.24$  V でピークをもつように  $I_w$  がオーバーシュートを示す。その後、 $I_w = -30$  mA でほぼ一定の値となる。全体的な傾向としてはグラファイト基板での組成比①のときと同様の傾向にあり、Mg の還元反応を追っているものにとらえることができ、 $V_w = -1.36$  V は Mg の生成電圧と考えられる。鉄基板において、より大きなオーバーシュートが生じた理由はグラファイト基板と比較すると、鉄基板では表面が酸化しやすいため、 $MgO$  が生成しやすいためである。

組成比①の熔融塩において CA を行い、作製した膜について XRD により評価を行った。作製した膜と使用した鉄基板の XRD の結果 ( $2\theta = 10-90$  degree) を Fig. 4.2.11 に示す。CA を行った電圧は  $V_w = -0.4$  V、 $-0.5$  V、 $-0.7$  V、 $-1.1$  V、 $-1.5$  V である。グラファイトの場合と同様に熔融塩と基板材料、Ar 雰囲気作製に用いたビニル袋の反射ピークを取り除いて考えると、ピークが現れているのは  $Mg(OH)_2$  の反射 ( $2\theta = 37.6$  degree) と  $MgO$  の 200 反射 ( $2\theta = 42.9$  degree)、220 反射 ( $2\theta = 62.3$  degree)、311 反射 ( $2\theta = 74.7$  degree)、222 反射 ( $2\theta = 78.6$  degree) のピークである。 $MgO$  の反射ピークはいずれの電圧でも観察することができる。 $V_w = -1.1$  V、 $-1.5$  V の電圧では鉄基板のピークがほとんど見えなくなり、WE 上の析出物が多くなっていることが予想される。一方で、 $V_w = -1.5$  V では他の電圧と比較して  $Mg(OH)_2$  の反射ピーク☆が大きくなってい



る。熔融塩内および炉内は乾燥雰囲気であるため、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成が起こると考えにくい。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は析出したMgもしくはMgOが空気中の水分と反応して得られたものである。グラフアイトのCAの結果から、 $V_w = -1.5\text{ V}$ ではMgの還元反応が起こり、析出するMgの増加から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の反射ピークは大きくなっていると考えられる。

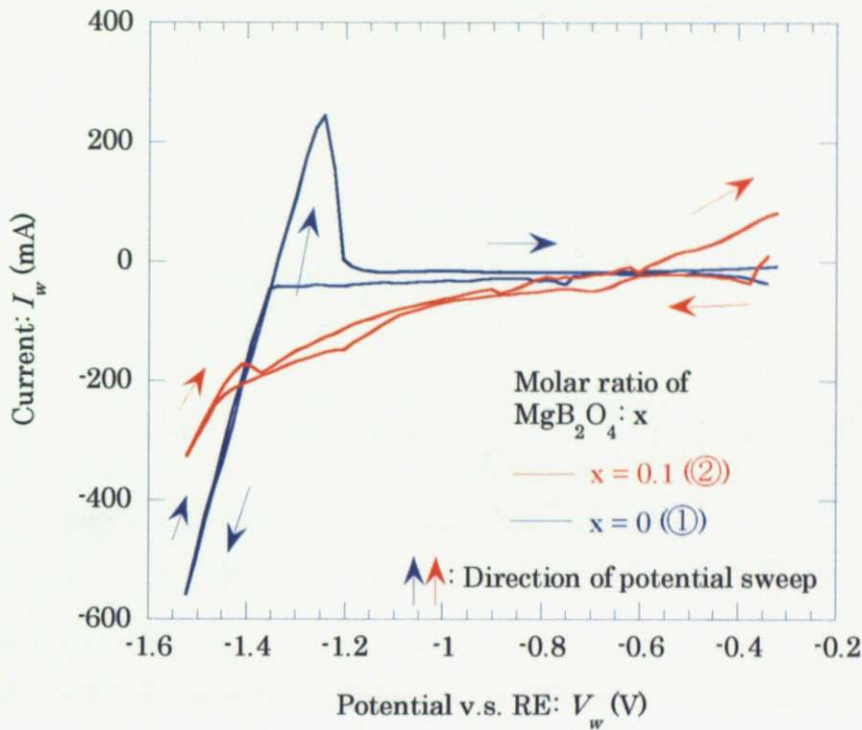


Fig. 4.2.10 : WE を純鉄平板としたときの CV 測定結果 (熔融塩の組成比①、②)

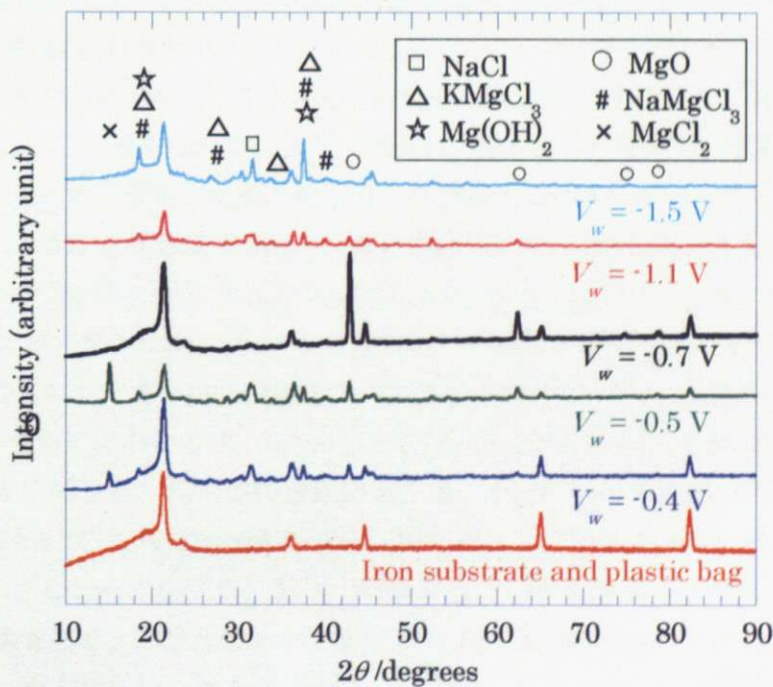


Fig. 4.2.11 : 組成比①の熔融塩で純鉄平板に対して CA を行ったときに作製した膜と使用した純鉄とビニルパックの XRD 結果 (洗浄前)



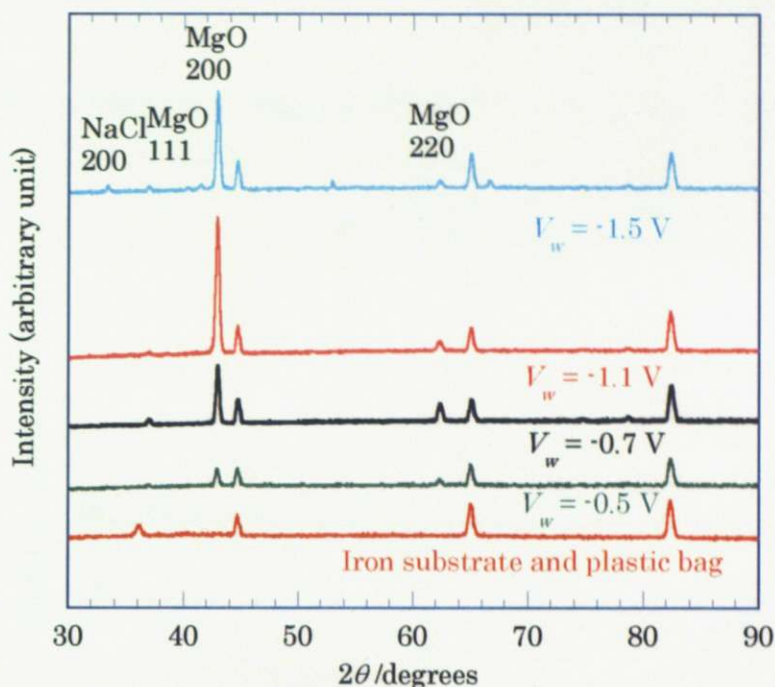


Fig. 4.2.12 : 組成比①の熔融塩で純鉄平板に対してCAを行ったときに作製した膜と使用した純鉄とビニルパックのXRD結果(洗浄後)

次に、マグネット化において吸水性の熔融塩の除去は不可欠であるため、CAにより作製した膜をメタノール中で超音波洗浄し、熔融塩除去後の膜に関してXRD測定を行った。その結果( $2\theta = 30-90$  degree)をFig. 4.2.12に示す。洗浄前の膜のXRD結果から、 $V_w = -0.4$  Vおよび $-0.5$  Vで作製した膜はほぼ同様のXRD波形であったため、洗浄後の膜については $V_w = -0.5$  V、 $-0.7$  V、 $-1.1$  V、 $-1.5$  Vで作製した膜においてXRD測定を行った。 $V_w = -0.5$  V、 $-0.7$  V、 $-1.1$  V、 $-1.5$  Vで作製したいずれの膜も鉄基板のピークとMgOのピークが見られる。洗浄前に見られた $Mg(OH)_2$ の反射ピークが見られないことから $Mg(OH)_2$ は基板とは密着しておらず、熔融塩に囲まれて存在していたものと考えられる。また、顕著に $Mg(OH)_2$ の反射ピークが検出された $V_w = -1.5$  Vの膜は $V_w = -1.1$  Vで作製した膜と比較して洗浄後のMgOのピークが小さい。このことから、 $V_w = -1.5$  VではWE表面近傍でMgOが還元されていたことが示唆される。

(2) 熔融塩の組成比が $MgCl_2 : KCl : NaCl : MgB_2O_4 = 10 : 5 : 5 : 0.1$  (②)のとき

Fig. 4.2.10のCV測定結果において、 $V_w = -0.3$  V  $\rightarrow$   $-0.6$  Vまでは $I_w \approx -20$  mAでほぼ一定である。 $V_w = -0.65$  Vにおいて $I_w = -20$  mA  $\rightarrow$   $-40$  mAに下がり、 $V_w = -1.0$  Vまで $I_w$ はほぼ一定の値をとる。 $V_w = -1.0$  Vにおいて $I_w$ はなだらかに下がり始め、 $V_w = -1.45$  Vまで一定の傾きで下がり、 $V_w = -1.45$  Vのとき、 $I_w = -220$  mAに達する。 $V_w = -1.45$  Vにおいてさらに傾きは急になり $V_w = -1.5$  Vにおいて $I_w = -330$  mAとなる。折り返して $V_w$ を正方向に増加させると、 $V_w = -1.42$  Vにおいて小さなピークを生じ、 $V_w = -0.60$  Vまで $V_w$ を負方向に走査したときの $I_w$ と重なるような $I-V$ 曲線を描く。組成比②のCV測定では $I_w$ の正方向のオーバーシュートは見られなかった。これは $V_w$ を高電圧にしたときにWE上で生成したものが基板に付着していないことを示唆する。つまり、熔融塩除去後に基板表面において $MgB_2$ 膜が形成されないことを示している。

Fig. 4.2.13、Fig. 4.2.14にそれぞれ、CAにより作製した膜の洗浄前と洗浄後のXRD測定結果( $2\theta$

= 30-90 degree) を示す。Fig. 4.2.13 を見ると  $V_w = -1.1$  V 以外の電圧で作製した膜に関しては鉄の基板のピークを確認できない。一方で、Fig.4.2.11 では低電圧側では鉄の基板のピークを確認することができる。これは  $MgB_2O_4$  を添加することによってめっき後の付着物が増加することを示しており、視覚からも判断できた。Fig. 4.2.13 における  $V_w = -1.5$  V、 $-1.1$  V で作製した膜の

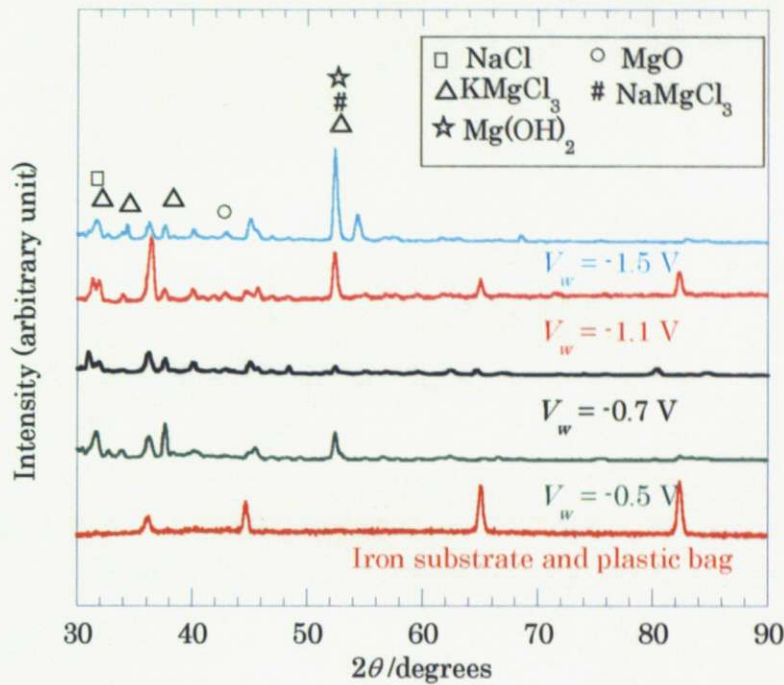


Fig. 4.2.13 : 組成比②の熔融塩で純鉄平板に対してCAを行ったときに作製した膜と使用した純鉄とビニルパックのXRD結果(洗浄前)

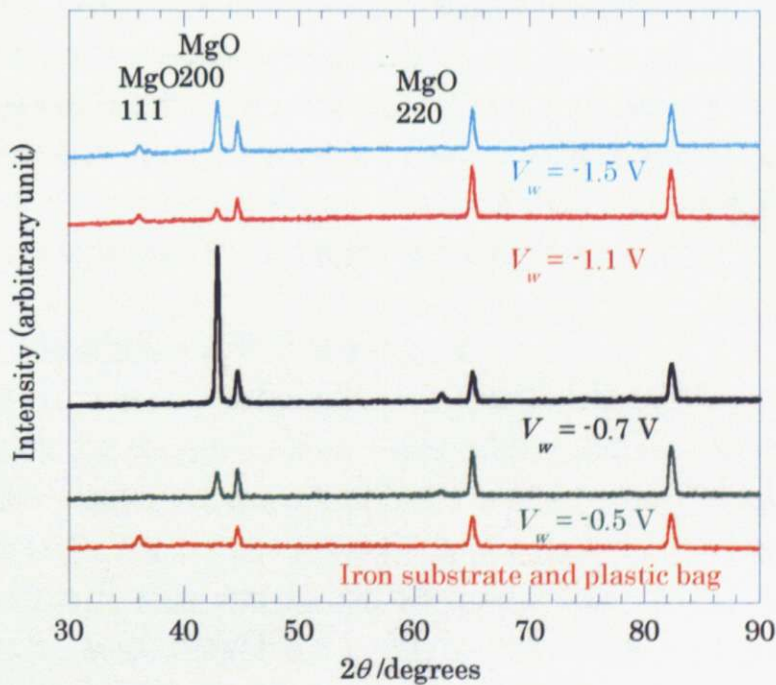


Fig. 4.2.14 : 組成比②の熔融塩で純鉄平板に対してCAを行ったときに作製した膜と使用した純鉄とビニルパックのXRD結果(洗浄後)



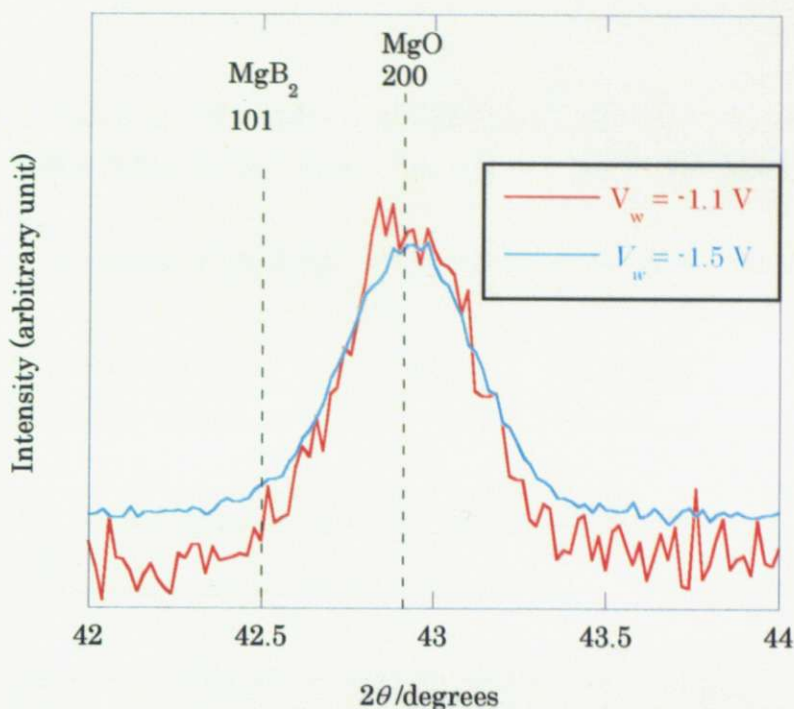


Fig. 4.2.15: 組成比②の熔融塩において純鉄基板上でCAにより作製した膜の  $2\theta = 42\text{-}44$  degree で拡大した XRD 測定結果 (洗浄後)

X線波形は  $V_w = -0.7$  V のものと比べて  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を含むピークが大きい。そこで、Fig. 4.2.14 の洗浄後の膜の様子を見ると、 $V_w = -1.5$  V、 $-1.1$  V で作製した膜では鉄基板のピークに対する  $\text{MgO}$  の反射ピークが小さくなっている。これは  $\text{Mg}$  の還元反応が起こっていることを示唆する。

グラファイトの電気化学測定で得た知見から  $V_w = -1.5$  V 近傍では  $\text{MgB}_2$  の生成が確認できるはずである。最も大きく  $\text{MgB}_2$  の反射ピークが現れる  $\text{MgB}_2$  の 101 反射 ( $2\theta = 42.5$  degree) 付近において Fig. 4.2.14 を  $2\theta = 42\text{-}44$  degree の範囲で拡大した。  $V_w = -1.5$  V、 $-1.1$  V で作製した膜において  $42\text{-}44$  degree の範囲で拡大したものを Fig. 4.2.15 に示す。  $V_w = -1.5$  V と  $-1.1$  V で作製した膜の差異を確認するため、  $V_w = -1.1$  V で作製した膜の X 線回折波形について  $\text{MgO}$  の 200 反射 ( $2\theta = 42.9$  degree) ピーク付近で  $V_w = -1.5$  V と同じ大きさのピークを持つように規格化した。 Fig. 4.2.15 に示すように  $\text{MgB}_2$  のピークを確認することはできなかった。

#### 4.2.2.2 前処理なしの純鉄基板を使用した測定のまとめ

阿部らの報告のようにアセトンで洗浄したのみの純鉄基板上では  $\text{MgB}_2$  の生成を確認することができなかった。CA による膜の XRD の結果から鉄の元素を含んだ化合物のピークは見られないため、電極反応において電極である鉄は反応していない。一方、CV および CA の結果は、 $\text{Mg}$  の還元反応が起こっていることを示した。すなわち、基本的にはグラファイト基板での電極反応と同等の反応が起こっており、 $\text{MgB}_2$  の電気化学的な生成条件は満たしている。めっきにより  $\text{MgB}_2$  膜を作製するためには、 $\text{MgB}_2$  が生成することと膜として基板に付着することの 2 段階を考えなければならない。  $\text{MgB}_2\text{O}_4$  を添加した場合に CV での  $I_w$  の正のオーバーシュートが認められなかったことは、WE である鉄基板上に  $\text{MgB}_2$  を含む膜が付着していないことを示す。

### 4.2.3 ホウ酸塗布した純鉄基板を使用した測定

#### 4.2.3-1 電気化学測定

4.2.2 節と同様に 4.7wt%のホウ酸を塗布した鉄基板での CV 測定を行った。以下 4.2.3 節の鉄基板は 4.7wt%のホウ酸を塗布したものである。Fig. 4.2.16 に CV の測定結果を示す。測定条件を Table 4.2.3 に示す。

Table 4.2.3 : WE をホウ酸塗布した純鉄基板としたときの CV 測定条件

No	組成比	$V_w$ (V)	走査スピード	Fig. 4.2.10
①	MgCl <sub>2</sub> : KCl: NaCl = 2: 1: 1	-0.3 V ~ -1.5 V	6.4 mV/s	青線
②	MgCl <sub>2</sub> : KCl: NaCl: MgB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 10: 5: 5: 0.1	-0.3 V ~ -1.6 V	6.4 mV/s	赤線
③	MgCl <sub>2</sub> : KCl: NaCl: MgB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 10: 5: 5: 0.2	-0.4 V ~ -2.4 V	6.4 mV/s	緑線

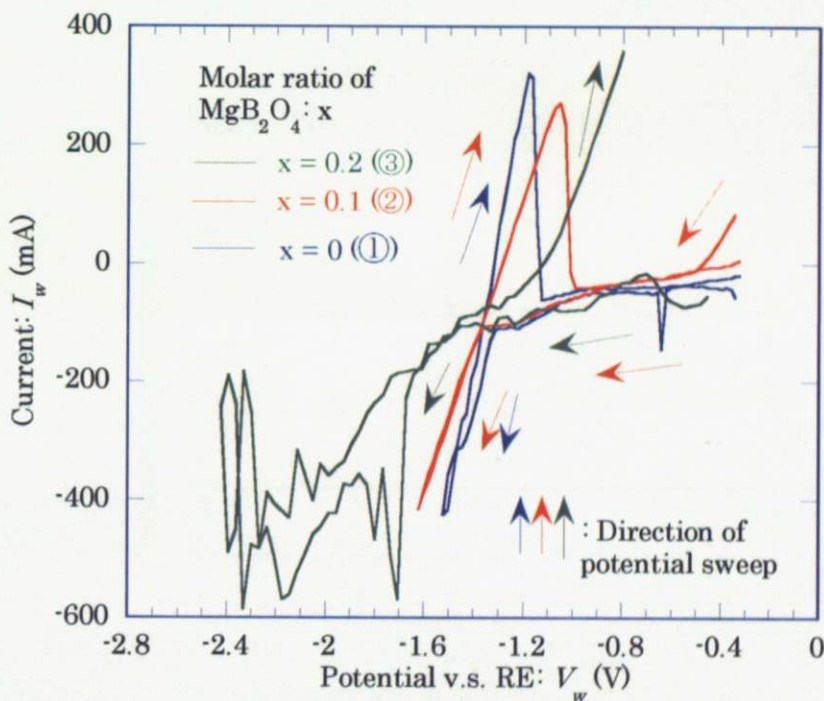


Fig. 4.2.16: WE をホウ酸を塗布した純鉄平板としたときの CV 測定結果  
(熔融塩の組成比①、②、③)

#### (1) 熔融塩の組成比が MgCl<sub>2</sub>: KCl: NaCl = 2: 1: 1 (①)のとき

組成比①のときの CV の結果について述べる。  $V_w = -0.3 \text{ V} \rightarrow -1.0 \text{ V}$  までは  $I_w \approx -50 \text{ mA}$  で安定していた。  $V_w = -1.0 \text{ V}$  において  $I_w$  がなだらかに減少しはじめる。  $V_w = -1.36 \text{ V}$  までなだらかに  $I_w$  は減少し、  $V_w = -1.36 \text{ V}$  のとき、  $I_w = -120 \text{ mA}$  となる。  $V_w = -1.36 \text{ V}$  において急激に  $I_w$  が減少し、  $V_w = -1.5 \text{ V}$  まで一定の傾きで  $I_w$  が減少する。折り返して  $V_w$  を増加させると、  $I_w$  は正のオーバーシュートを示し、  $V_w = -1.2 \text{ V}$  でピークに達する。その後はほぼ一定の電流で  $V_w = -0.3 \text{ V}$  に達する。ホウ酸を塗布しなかったときと同様に、  $V_w = -1.36 \text{ V}$  は Mg の発生電圧と考えられる。ホウ酸を塗布しなかった場合と異なるのは Mg の発生電圧に達する前になだらかに  $I_w$  が減少を



始めたことである。これは  $\text{MgB}_2\text{O}_4$  を添加したときに見られるものであるため、ホウ酸を塗布することで WE の近傍では  $\text{MgB}_2\text{O}_4$  を添加したときと同じような雰囲気形成されていることがわかる。膜に含まれるものを調べるために、CA を 30 分間行い、作製した膜についてメタノール中の超音波洗浄前後で XRD 測定を行った。CA を行った電圧は  $V_w = -0.5 \text{ V}$ 、 $-0.8 \text{ V}$ 、 $-1.2 \text{ V}$ 、 $-1.5 \text{ V}$  である。Fig. 4.2.17、Fig. 4.2.18 にそれぞれ、CA により作製した膜の洗浄前と洗浄後の XRD 測定結果 ( $2\theta = 30\text{-}90 \text{ degree}$ ) を示す。

まず、Fig. 4.2.17 について述べる。 $V_w = -1.5 \text{ V}$  で作製した膜の XRD 波形を見ると、鉄基板上では確認されなかった Mg の 101 反射 ( $2\theta = 36.6 \text{ degree}$ ) および 103 反射 ( $2\theta = 63.1 \text{ degree}$ ) のピークを確認することができた。 $V_w = -0.5 \text{ V}$ 、 $-0.8 \text{ V}$ 、 $-1.2 \text{ V}$  で作製した膜の XRD 波形では Mg のピークは見られない。したがって Mg の生成電圧は  $V_w = -1.2 \text{ V}$  と  $V_w = -1.5 \text{ V}$  の間に存在することが確認され、CV の測定結果から考えられる Mg の発生電圧  $V_w = -1.36 \text{ V}$  と一致した。また、 $V_w = -1.2 \text{ V}$  で作製した膜の XRD 波形を見ると、鉄基板のピークが目立っている。このことから、 $V_w = -1.2 \text{ V}$  では膜が形成しにくいことが分かる。 $V_w = -1.2 \text{ V}$  は CV 測定における、電流のオーバーシュートの直下であり、オーバーシュートが膜の乖離に関与していることを示唆する。

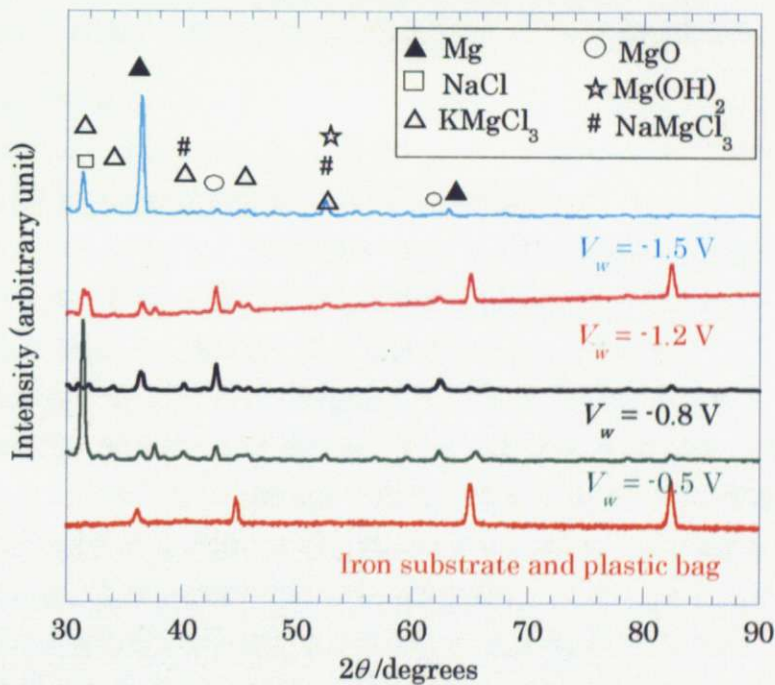


Fig. 4.2.17: 組成比①の熔融塩でホウ酸を塗布した純鉄平板に対して CA を行ったときに作製した膜と使用した純鉄とビニルパックの XRD 結果 (洗浄前)



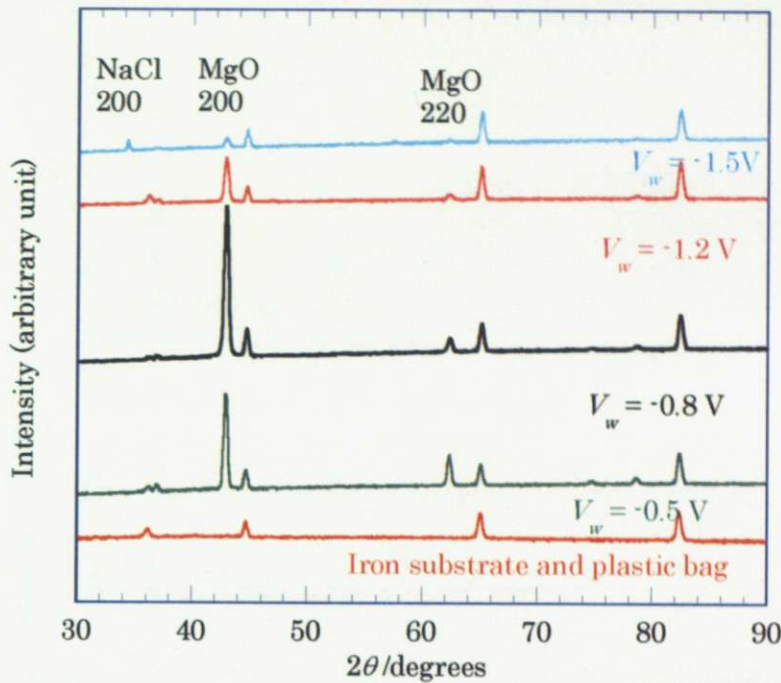


Fig. 4.2.18: 組成比①の熔融塩でホウ酸を塗布した純鉄平板に対してCAを行ったときに作製した膜と使用した純鉄とビニルパックのXRD結果(洗浄後)

次に Fig. 4.2.18 について述べる。  $V_w = -1.5$  V で作製した膜の XRD 波形を見ると、洗浄前に観測された Mg の反射のピークが見られない。洗浄によって熔融塩とともに剥離している。また、  $V_w = -1.5$  V で作製した膜では鉄基板のピークに対する MgO のピークが小さい。これは、基板表面の MgO が還元されたためである。低電圧側の  $V_w = -0.8$  V と  $-0.5$  V の XRD 波形を見ると、  $V_w = -0.8$  V で作製された膜の方が、基板のピークに対する MgO のピークが大きい。このことは、低電圧のとき、WE 上で MgO が電極反応により生成していることを示す。

(2) 熔融塩の組成比が  $\text{MgCl}_2 : \text{KCl} : \text{NaCl} : \text{MgB}_2\text{O}_4 = 10 : 5 : 5 : 0.1$  (②) のとき

組成比②のときの CV の結果について述べる。  $V_w = -0.5$  V  $\rightarrow$   $-1.36$  V までは  $I_w$  がなだらかに減少し、  $V_w = -1.36$  V のとき、  $I_w = -100$  mA となる。  $V_w = -1.36$  V において急激に  $I_w$  が減少し、  $V_w = -1.6$  V まで一定の傾きで  $I_w$  が減少する。  $V_w = -1.6$  V において  $I_w = -420$  mA となる。折り返して  $V_w$  を増加させると、  $I_w$  は正のオーバーシュートを示し、  $V_w = -1.06$  V でピークに達する。その後は  $V_w$  を負方向に走査したときと重なるようにして  $V_w = -0.3$  V に達する。ホウ酸を塗布しない場合、  $\text{MgB}_2\text{O}_4$  を添加すると、  $I_w$  が正をとるオーバーシュートは見られなかったが、ホウ酸を塗布した基板ではオーバーシュートを観測することができた。膜に含まれるものを調べるために、CA を 30 分間行い、作製した膜についてメタノール中の超音波洗浄前後で XRD 測定を行った。CA を行った電圧は  $V_w = -0.6$  V、  $-1.0$  V、  $-1.4$  V、  $-1.6$  V である。 Fig. 4.2.19、 Fig. 4.2.20 にそれぞれ、CA により作製した膜の洗浄前と洗浄後の XRD 測定結果 ( $2\theta = 30\text{--}90$  degree) を示す。

まず、 Fig. 4.2.19 について述べる。  $V_w = -1.6$  V で作製した膜の XRD 測定結果を見ると、 Fig. 4.2.17 と同様に、Mg の 101 反射 ( $2\theta = 36.6$  degree) のピークが見られる。このピークはバックグラウンドのビニル袋のピークも含んでいるが、他の電圧のものと比較して十分に大きいことから Mg の 101 反射のピークと断定でき、膜が Mg を含んでいることを示す。  $V_w = -1.4$  V で作製した膜の XRD 測定結果からは上記の理由で Mg が存在かどうかは断定できない。高電圧になるにし



たがって鉄基板のピークが小さくなっていることから高電圧にするほど、附着物の厚さが大きくなっている。

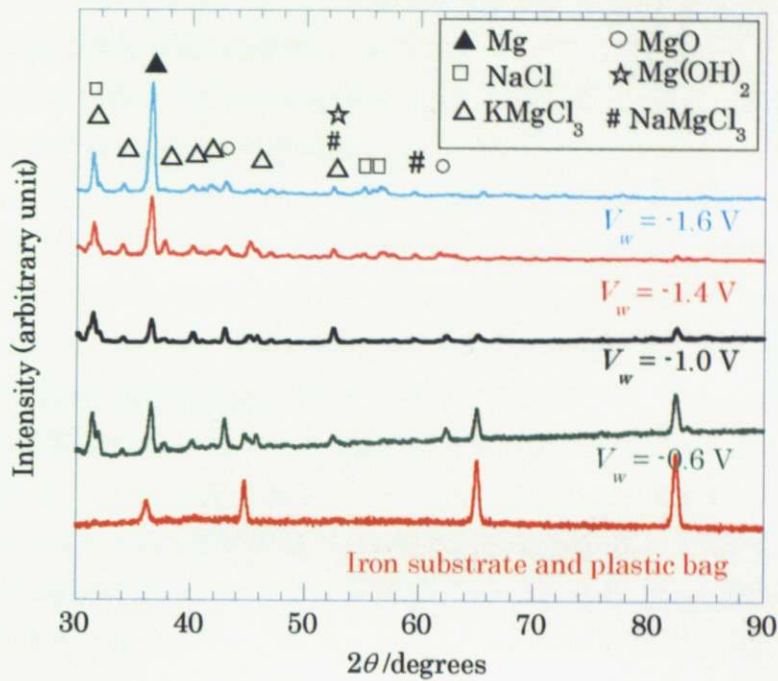


Fig. 4.2.19 : 組成比②の熔融塩でホウ酸を塗布した純鉄平板に対してCAを行ったときに作製した膜と使用した純鉄とビニルパックのXRD結果(洗浄前)

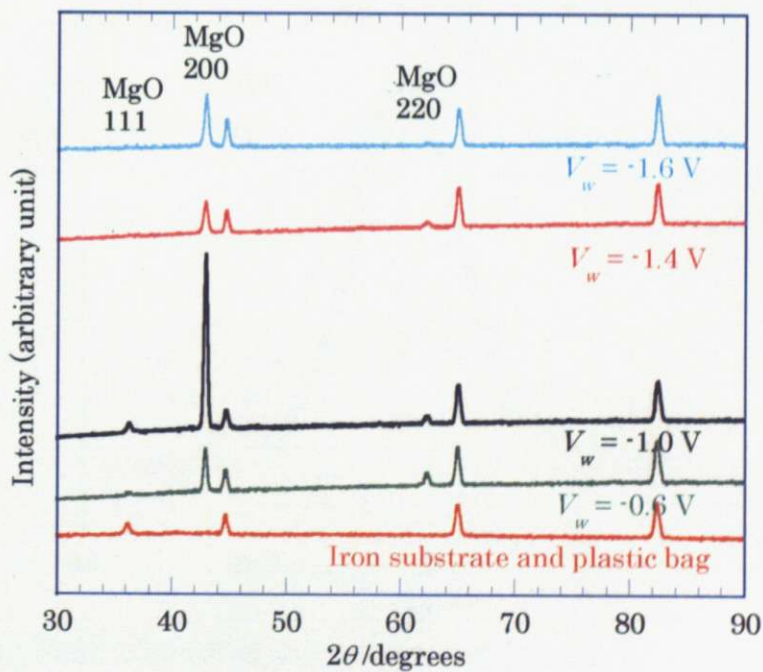


Fig. 4.2.20 : 組成比②の熔融塩でホウ酸を塗布した純鉄平板に対してCAを行ったときに作製した膜と使用した純鉄とビニルパックのXRD結果(洗浄後)

次に、Fig. 4.2.20 について述べる。Fig. 4.2.18 の  $V_w = -1.5$  V で作製した膜の XRD 波形と比較すると、Fig. 4.2.20 の  $V_w = -1.6$  V で作製した膜の XRD 波形では鉄の反射ピークに対する MgO の反射ピークが大きい。そのため、組成比②の熔融塩において  $V_w = -1.6$  V で作製した膜はより多く MgO を含んでいることがわかる。また、低電圧側では Fig. 4.2.9 と同様に  $|V_w|$  が大きくなるにしたがって基板表面に残る MgO が増加している。

さらに、 $MgB_2$  の生成が起こっているかどうかを確認するために、Fig. 4.2.15 と同様に、Fig. 4.2.20 の結果を  $2\theta = 42\text{--}44$  degree の範囲で拡大した。Fig. 4.2.21 では  $V_w = -0.6$  V、 $-1.0$  V、 $-1.4$  V、 $-1.6$  V で作製した膜の XRD 測定結果を MgO の 200 反射 ( $2\theta = 42.9$  degree) ピーク近傍のピークの大きさが同じになるように規格化したものを示す。 $V_w = -0.6$  V、 $-1.0$  V のピークは MgO の 200 反射のピークに対して対称的であるが、 $V_w = -1.4$  V、 $-1.6$  V の膜のピークは低角側に足が伸びている。これは、 $V_w = -1.4$  V、 $-1.6$  V の膜のピークが  $MgB_2$  の 101 反射 ( $2\theta = 42.5$  degree) と MgO の 200 反射 ( $2\theta = 42.9$  degree) のピークの重ね合わせであることを示唆している。したがって、 $MgB_2$  の生成電圧は  $V_w = -1.4$  V と  $V_w = -1.0$  V の間に存在する。ここで、Fig. 4.2.7 の CV の測定結果を見ると、 $V_w = -0.5$  V から  $V_w = -1.36$  V まではなだらかに  $I_w$  が減少するため、 $V_w = -1.0$  V と  $V_w = -1.4$  V の間で反応開始点と予想される電圧は  $V_w = -1.36$  V しか存在しない。つまり、 $MgB_2$  の生成電圧は  $V_w = -1.36$  V と結論づけられる。また、この電圧は Mg の還元反応電圧とも考えられるため、熔融塩めっき法による  $MgB_2$  の生成は Mg の還元反応と密接に関わっていると考えられる。

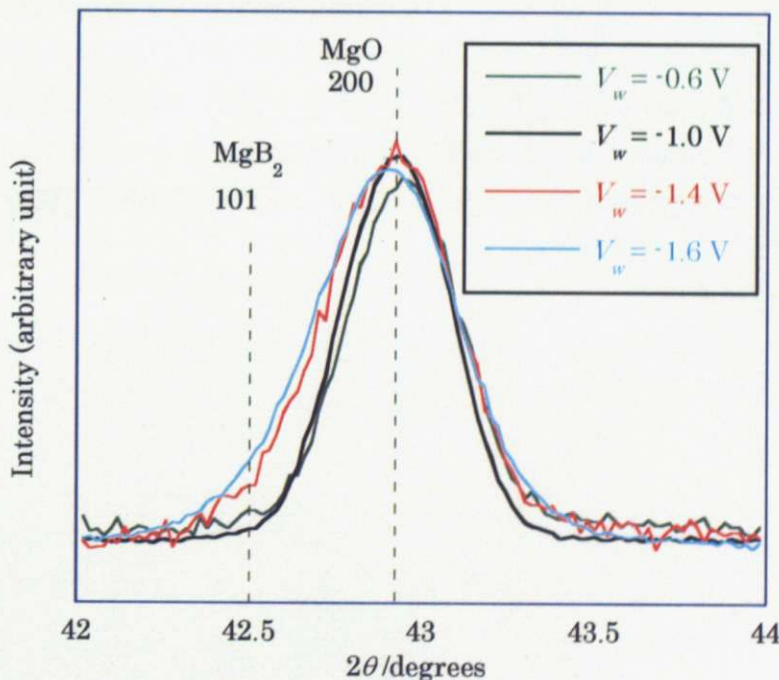


Fig. 4.2.21 : 組成比②の熔融塩でのホウ酸を塗布した純鉄基板における CA により作製された膜の XRD 測定結果 (洗浄後)  $2\theta = 42\text{--}44$  degree



(3) 熔融塩の組成比が  $\text{MgCl}_2: \text{KCl}: \text{NaCl}: \text{MgB}_2\text{O}_4 = 10: 5: 5: 0.2$  (③) のとき

組成比②からさらに  $\text{MgB}_2\text{O}_4$  を添加したときを考える。まず、CV の測定結果について述べる。 $V_w = -0.7 \text{ V} \rightarrow -1.36 \text{ V}$  付近までは  $I_w$  がなだらかに減少し、 $V_w = -1.36 \text{ V}$  のとき、 $I_w = -100 \text{ mA}$  となる。 $V_w = -1.36 \text{ V}$  あたりから  $I_w$  が減少し、 $V_w = -1.7 \text{ V}$  まで一定の傾きで  $I_w$  が減少する。 $V_w = -1.7 \text{ V}$  において  $I_w = -200 \text{ mA}$  となる。その後、 $V_w$  を走査していくと  $I_w$  の値が  $-200 \text{ mA}$  から  $-600 \text{ mA}$  の間でかなりばらつく。折り返して  $V_w$  を増加させると、 $I_w$  は  $V_w = -1.9 \text{ V}$  にて落ち着いた後、一定の傾きで  $|I_w|$  は増加し、正のオーバーシュートを示す。オーバーシュートを示したため、 $V_w > -1.36 \text{ V}$  で作製した膜は  $\text{MgB}_2$  膜が生成していることが期待された。組成比③では  $V_w = -0.8 \text{ V}$ 、 $-1.2 \text{ V}$ 、 $-1.8 \text{ V}$ 、 $-2.3 \text{ V}$  の電圧にて CA を 30 分間行った。作製した膜についてメタノール中の超音波洗浄後、XRD 測定を行った。XRD の測定を Fig. 4.2.22 に示す。Fig. 4.2.22 について述べる。高電圧にするほど鉄基板の反射ピークに対する  $\text{MgO}$  の反射ピークがいずれも小さくなる。これは高電圧にするほど、膜が剥がれ落ちるという視覚的な経験則と合致する。

$\text{MgB}_2$  の生成状況を確認するために、Fig. 4.2.15 と同様に、Fig. 4.2.22 の結果を  $2\theta = 42\text{-}44$  degree の範囲で拡大した。Fig. 4.2.23 では組成比③の熔融塩において  $V_w = -0.8 \text{ V}$ 、 $-1.2 \text{ V}$ 、 $-1.8 \text{ V}$ 、 $-2.3 \text{ V}$  で作製した膜および組成比②の熔融塩において  $V_w = -1.6 \text{ V}$  で作製した膜の XRD 測定結果について  $\text{MgO}$  の 200 反射 ( $2\theta = 42.9$  degree) ピーク近傍のピークの大きさが同じになるように規格化したものを示す。 $V_w = -1.8 \text{ V}$ 、 $-2.3 \text{ V}$  で作製した膜は  $\text{MgO}$  の 200 反射のピークに対して対称ではなく、低角側に足が伸びている。組成比②の熔融塩において  $V_w = -1.6 \text{ V}$  で作製した膜と比較して、 $\text{MgB}_2$  の 101 反射 ( $2\theta = 42.5$  degree) のピークにかかっている部分が大きい。このことから、組成比②と比較して組成比③の熔融塩のほうが  $\text{MgO}$  に対する  $\text{MgB}_2$  の量が多い膜を作製できることがわかった。一方、 $V_w = -1.8 \text{ V}$ 、 $-2.3 \text{ V}$  で作製した膜については  $\text{MgO}$  に対する  $\text{MgB}_2$  の量はほぼ同じであることがわかった。ここで、Fig. 4.2.22 から鉄基板のピークに対する  $\text{MgO}$  のピークは  $V_w = -1.8 \text{ V}$  で作製した膜の方が  $V_w = -2.3 \text{ V}$  で作製した膜と比べて大きいので、 $V_w = -1.8 \text{ V}$  で作製する膜の方が膜中に含まれる  $\text{MgB}_2$  の絶対量が多いことが分かった。

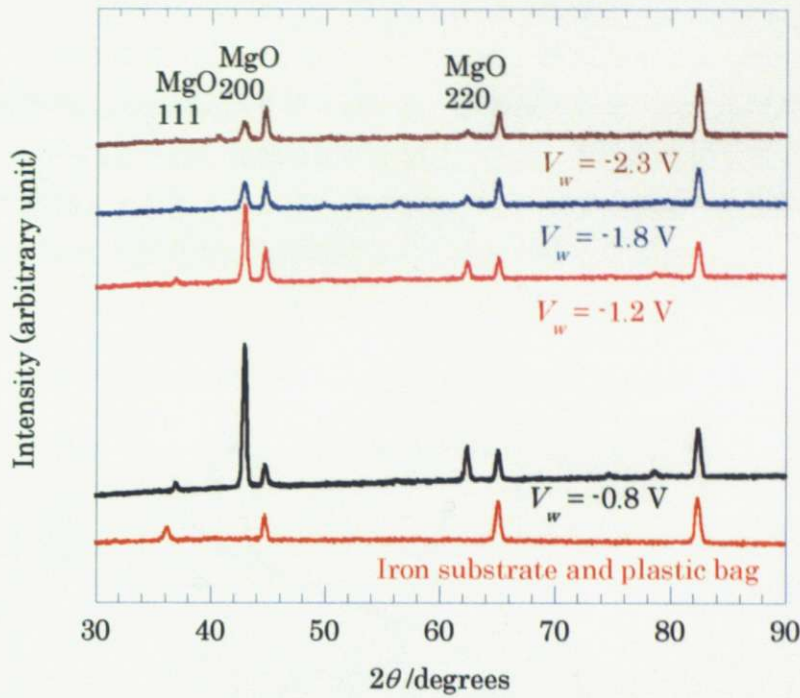


Fig. 4.2.22 : 組成比③の熔融塩でホウ酸を塗布した純鉄平板に対してCAを行ったときに作製した膜と使用した純鉄とビニルパックのXRD結果(洗浄後)

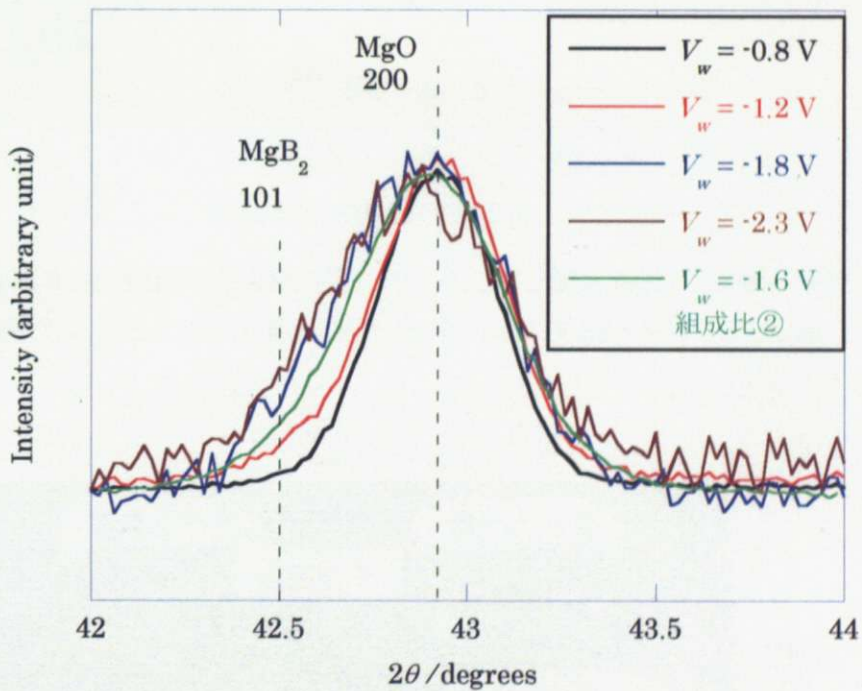


Fig. 4.2.23 : 組成比③の熔融塩でのホウ酸を塗布した純鉄基板におけるCAにより作製された膜のXRD測定結果(洗浄後)  $2\theta = 42\text{-}44\text{ degree}$

#### 4.2.3-2 ホウ酸塗布した鉄基板上的 MgB<sub>2</sub>めっき膜の超伝導特性評価

組成比③の熔融塩においてアノードとカソードからなる2電極により、めっきを行った。アノードはφ 1 mmのグラファイト棒を使用し、カソードは0.50×50×10 mmの純鉄の板を使用した。めっきを行った電圧は2電極においてカソードに対するアノードの電圧:  $V_c = 4.0\text{ V}$ で行った。



この電圧は3電極において  $V_w = -1.8\text{ V}$  に相当する。2電極と3電極の相関を Fig. 4.2.24 に示す。めっきの間、流れた電流は約  $390\text{ mA}$  で安定していた。めっき時間は10分とした。めっき後にメタノール中の超音波洗浄により溶融塩を取り除いた。溶融塩除去後、めっき膜は生臭いボロン臭がした。また、テスターにより膜の表面の抵抗を測定すると、数十 $\Omega$ の抵抗を示した。上記の条件でめっきした膜を基板とともに  $2\text{ mm}$  幅にカットし、self-field、液体ヘリウム中にて膜の  $I_c$  測定を行った。Fig 4.2.25 に  $I_c$  測定用に端子付けされた試料の様子を示す。

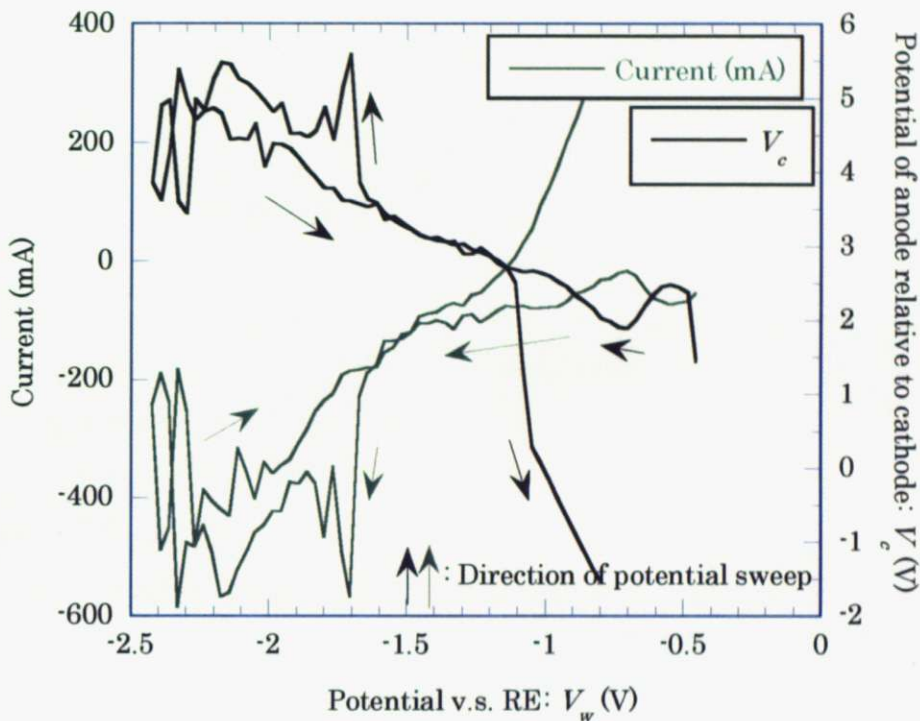


Fig. 4.2.24 : 組成比③の溶融塩における、ホウ酸を塗布した純鉄平板を WE としたときの CV 測定結果 (緑線) と CV 測定中の  $V_c$  (黒線)



Fig. 4.2.25 :  $I_c$  測定用に端子付けされためっき膜

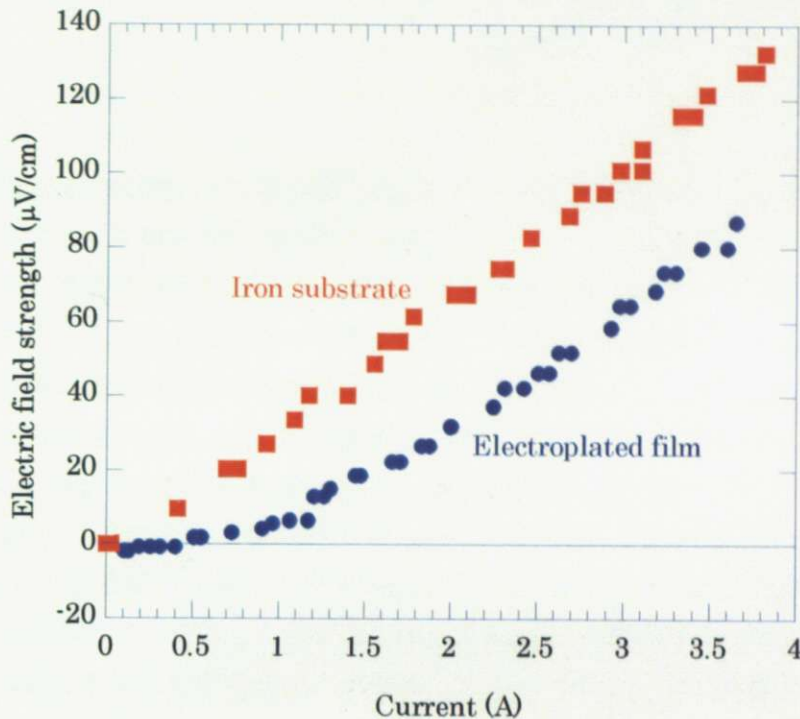


Fig. 4.2.26 : めっき膜とめっきしていない鉄基板の self-field、液体ヘリウム中 (温度 : 4.2 K) の電流に対する電場の依存性

$V_c = 4.0$  V で 10 分間めっきを行って作製した膜とめっきしていない鉄基板の self-field、液体ヘリウム中 (温度 : 4.2 K) の電流に対する電場の依存性を Fig. 4.2.26 に示す。●、■はそれぞれ純鉄基板上にめっきされた膜の  $E$ - $I$  曲線、純鉄基板の  $E$ - $I$  曲線を示す。●は電流が 0.4 A まで  $E = 0$   $\mu$ V/cm を保ち、その後電流が大きくなるにつれ、電場は増加し、2.0 A を超えたあたりで、鉄基板とほぼ同じ傾きで電場が大きくなる。つまり、2.0 A 付近で完全に超伝導が壊れたと考えられる。 $I_c$  を  $E = 1$   $\mu$ V/cm で規定すると、このめっき膜では  $I_c = 0.4$  A となる。

#### 4.2.3-3 ホウ酸塗布した鉄平板を使用した測定のまとめ

ホウ酸を塗布した純鉄基板上において  $MgB_2$  の生成および超伝導状態を確認した。超音波洗浄前後の膜の XRD 測定の結果と CV の結果から Mg の還元反応と  $MgB_2$  の生成反応が密接に関与していることがわかった。また、 $Mg(OH)_2$  を熔融塩に添加する方法と比較して鉄基板にホウ酸を塗布する方法では  $MgB_2$  膜の作製の歩留まりが約 10% 台から 80% ほどに向上した。これには 2 つの理由が考えられる。1 つ目は塗布したホウ酸が B の供給源となっていること、2 つ目は大量に発生する  $MgO$  が  $MgB_2$  を捕捉する役目を果たしていることである。これまでのところ、確証となる知見はまだ得られていない。



### 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

$V_c = 4.0 \text{ V}$  の電圧での 15 分間のめっき反応の間、めっき電流は  $400 \sim 500 \text{ mA}$  で安定していた。めっき後にメタノール中で超音波洗浄を行った。カソードには円筒基板として内径  $7 \text{ mm}$ 、外径  $8 \text{ mm}$ 、長さ  $50 \text{ mm}$  の純鉄パイプを使用した。アノードは 3 種類を試した。 $\phi 1 \text{ mm}$ 、 $3 \text{ mm}$ 、長さ  $50 \text{ mm}$  のグラファイト棒と  $15 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}$  のグラファイト板をアノードとして試した結果、視覚的に最も均一な製膜が行われたのはグラファイト版を使用したときであったため、以下はグラファイト板をアノードとしたときの結果を示す。作製した膜はわずかに生臭いボロン臭がし、テスターにより膜の表面の抵抗を測定すると、数十  $\Omega$  であった。このことから、MgB<sub>2</sub>めっき膜が形成している可能性が高かった。円筒基板上のめっき膜の様子を Fig. 4.3.1 に示す。めっき膜の XRD 測定結果を Fig. 4.3.2 に示す。Fig. 4.3.2 では MgO の 111 反射 ( $2\theta = 36.9 \text{ degree}$ )、200 反射 ( $2\theta = 42.9 \text{ degree}$ )、220 反射 ( $2\theta = 62.3 \text{ degree}$ )、311 反射 ( $2\theta = 74.7 \text{ degree}$ )、222 反射 ( $2\theta = 78.6 \text{ degree}$ ) と鉄基板の反射ピークが示されている。Fig. 4.3.3 に円筒基板上のめっき膜および  $V_w = -1.8 \text{ V}$  の CA により作製した膜の  $2\theta = 42\text{--}44 \text{ degree}$  の範囲での XRD 測定結果を示す。これらはピークの大きさを同じにするため、規格化したものである。円筒基板上に作製した膜の XRD 波形では  $V_w = -1.8 \text{ V}$  の CA により作製した膜の波形と異なり、MgO の 200 反射 ( $2\theta = 42.9 \text{ degree}$ ) に対して対称なピークを持っている。以上より、XRD 測定から円筒基板上では MgB<sub>2</sub>を確認することができなかった。また、トランスポート測定においても、超伝導状態を確認することはできなかった。MgB<sub>2</sub> が生成していない原因として最も考えられるのは基板そのものである。パイプ状の純鉄基板が市販されていなかったため、純鉄の棒を中繰り加工することによって基板となるパイプ材を得た。加工時に熱が発生し、その熱により鉄が酸化され、表面まで黒くなる様子が見られた。めっきを行ったときに還元して析出する Mg が B と反応する前に基板に含まれる O と反応することにより、MgO が生成しやすく、MgB<sub>2</sub> が生成しにくい状況になっている。



Fig. 4.3.1 : ホウ酸を塗布した純鉄円筒基板上にめっきされた膜の様子

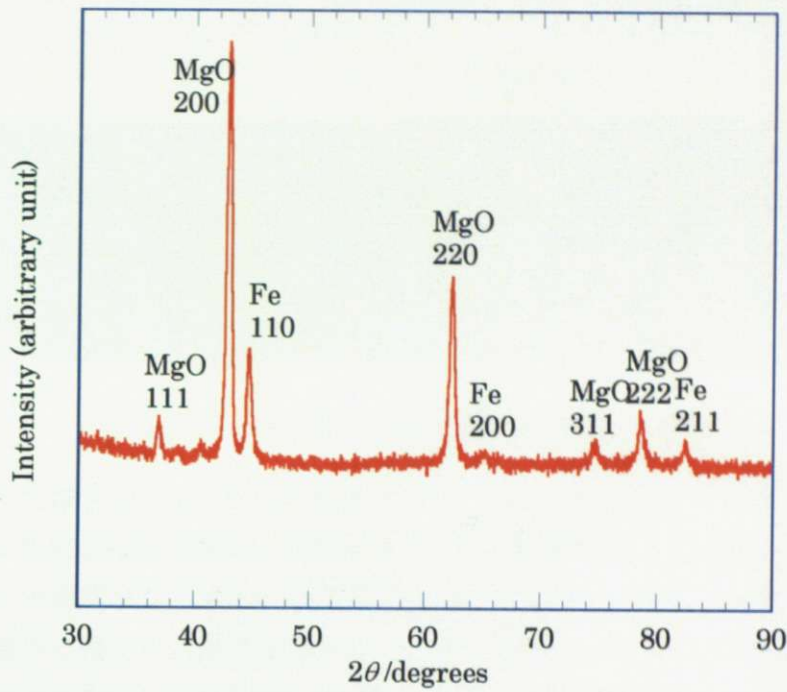


Fig. 4.3.2 : ホウ酸を塗布した純鉄円筒基板にめっきされた膜の XRD 測定結果

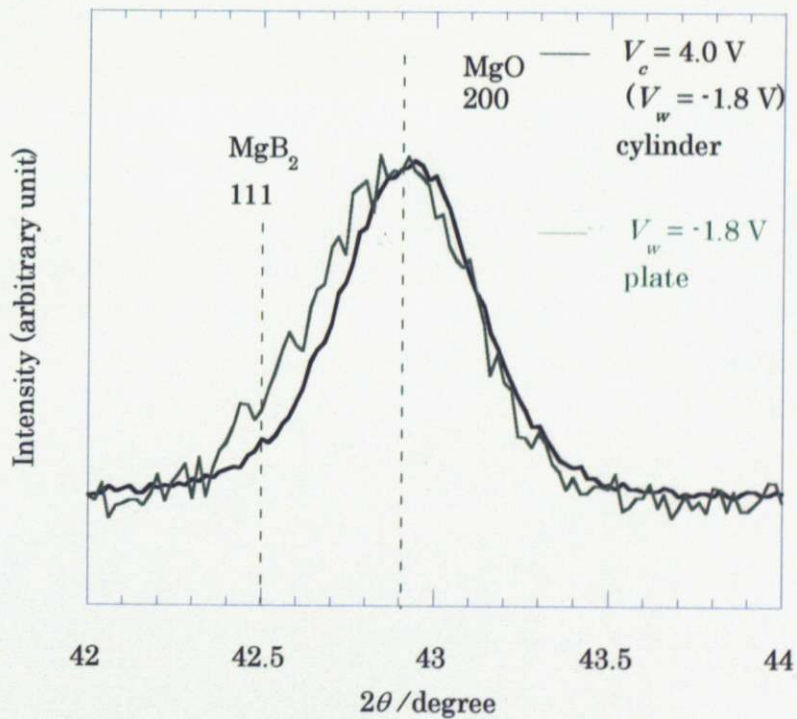


Fig. 4.3.3 : 純鉄円筒基板に作製されためっき膜および  $V_w = -1.8$  V の CA により作製した膜の  $2\theta = 42\text{--}44$  degree の範囲での XRD 測定結果



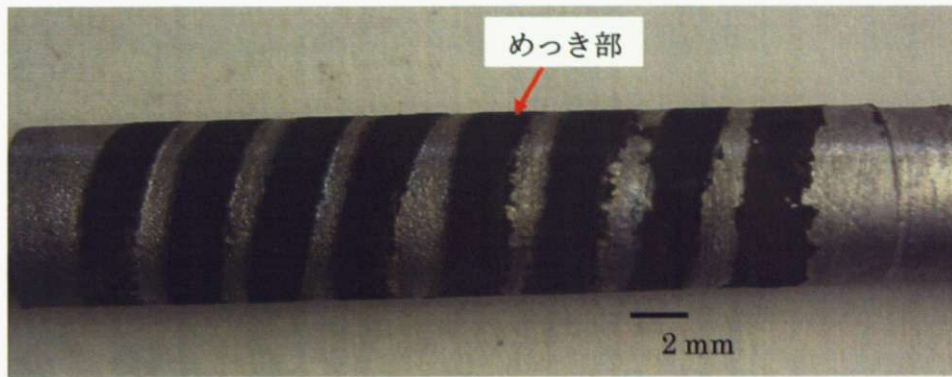


Fig. 4.3.4 : 円筒鉄基板上に作製した単層ソレノイドコイル

円筒上にめっきした膜をカプトンテープによりパターンニングし、33~35wt%の塩酸によりエッチングを行い、めっき膜からなる単層ソレノイドコイルを作製した。膜の幅 2 mm、ピッチ間を 1 mm とした。作製した単層ソレノイドコイルを Fig. 4.3.4 に示す。カプトンテープにより、保護された膜は塩酸浸漬中に侵された様子はない。このことにより、めっき後の容易なパターンニングによって任意形状の  $MgB_2$  めっき膜を作製できることが示唆される。

#### 4.4 純鉄以外の金属基板への熔融塩めっき

めっきはアノードとカソードの2電極構成で行った。電極間にかけた電圧は  $V_e = 4.0$  Vである。めっき電流は双方ともに約 350 mA で安定していた。Fig. 4.4.1、Fig. 4.4.2 にそれぞれ、Nb、Ti 上でのめっき膜の SQUID によって測定された磁化の温度依存性の結果を示す。それぞれ、●が Zero Field cooled を示し、■が Field cooled を示す。Nb 上の膜、Ti 上の膜のいずれも 0.001 T の外部磁場をかけて磁化測定を行った。

Nb の平板に対して熔融塩めっきを行った。Fig. 4.4.1 の測定では基板である Nb を SQUID で測定したため、Nb の  $T_c = 9.3$  K 以上となる 10 K から測定を開始した。10 K からスタートし、50 K まで昇温した後、再び 10 K まで温度を下げた。走査速度は 1 K/min である。10 K から 30 K 付近までは温度を増加させると、磁束が侵入していき、磁化が大きくなり、30 K 付近で反磁性でなくなる。30 K から 50 K までは磁化が横ばいになっている。さらに 50 K から温度を下げていくと、30 K 付近では磁化が横ばいの状態が続き、30 K においてマイスナー効果が生じる。このことにより、 $T_c$ : 30 K の超伝導体が存在していることが示唆された。めっき膜に含まれる元素と Nb において 30 K を超えるような超伝導体の組み合わせは  $MgB_2$  以外にない。そのため、Nb 上のめっき膜は  $MgB_2$  を含んでいるということが出来る。この膜に対してトランスポート測定を行ったが、超伝導電流の観測はできなかった。そのため、Nb 上では  $MgB_2$  の生成量が少なく、線になっていない。

次に、Ti 上に熔融塩めっきを行った結果について述べる。5 K からスタートし、50 K まで昇温した後、再び 10 K まで温度を下げた。走査速度は 1 K/min である。5 K から 50 K 付近まで、温度を増加させると磁束が侵入していき、磁化が大きくなる。50 K から 5 K までは磁化の変化がほとんどない。また、磁化は常に正であるため、Ti 上の膜では超伝導転移を確認することはできなかった。

Nb、Ti のいずれの材料でも、トランスポートによって超伝導状態は確認されておらず、基板の前処理の仕方など、マグネットの基板材料とするためにはさらなる考察が必要である。



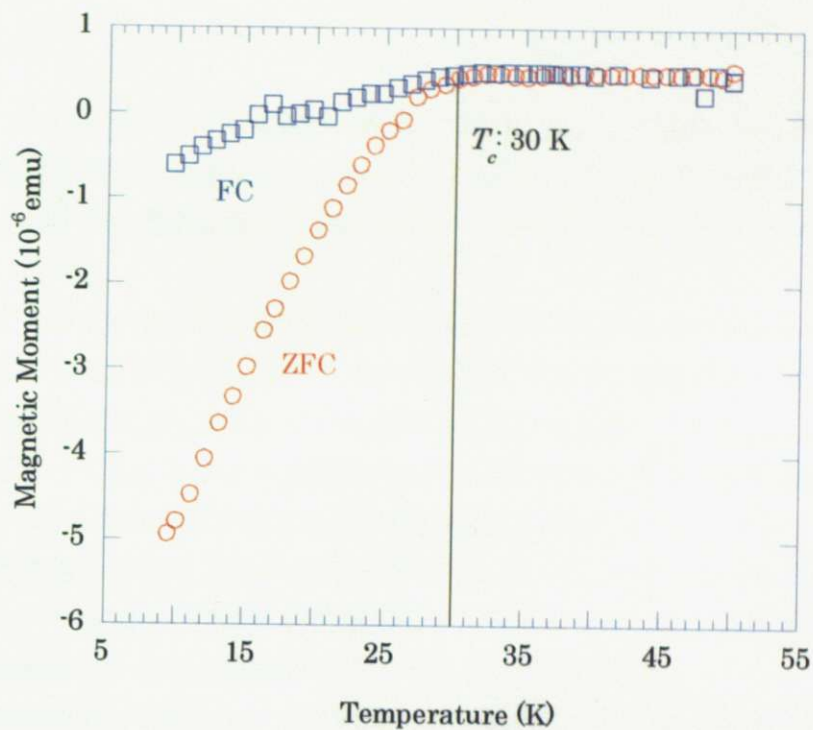


Fig. 4.4.1 : Nb の平板上に熔融塩めっきにより作製した膜の、温度に対する磁化の変化

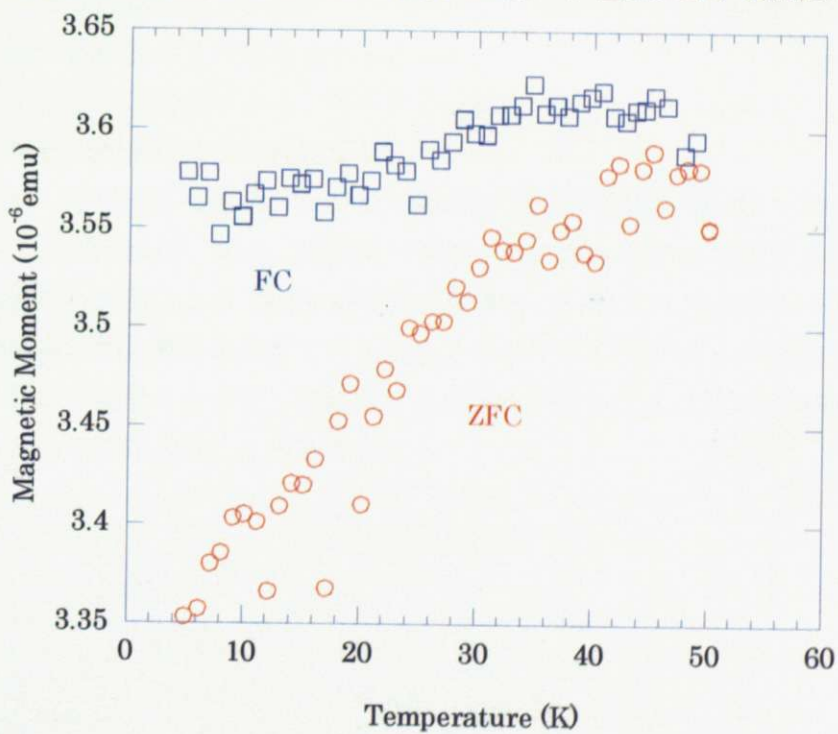


Fig. 4.4.2 : Ti の平板上に熔融塩めっきにより作製した膜の、温度に対する磁化の変化

## 第5章 熔融塩めっき法における $MgB_2$ 膜作製に関するまとめ

スケールアップしたシステムの下で熔融塩  $MgCl_2$ 、 $KCl$ 、 $NaCl$ 、 $MgB_2O_4$  に  $Mg(OH)_2$  を添加することによって純鉄基板上に  $MgB_2$  膜を作製した。作製した  $MgB_2$  膜の磁場中での  $I_c$  を測定した。測定結果から、 $\pi D$  法概念に基づき設計された  $MgB_2$  超伝導マグネットの有用性が確認された。

これまで明らかにされていなかった  $MgB_2$  膜の生成電圧が明らかになった。 $MgB_2$  の発生電圧は白金の参照電極に対して、鉄基板において  $V_w = -1.36$  V である。 $Mg$  の発生電圧とほぼ同値であることから、 $MgB_2$  の生成は  $Mg$  の還元反応とおおいに関わりを持っていることが予想される。つまり、還元反応によって生じる  $Mg$  は反応性が十分に高いため、その一部が  $MgB_2$  となり、残りが  $MgO$  もしくは  $Mg$  となる反応が基板となる材料の付近で起こっていると考えられる。 $MgB_2$  の  $B$  がどのように供給されているのかはまだ明らかになっていないが、CV 測定の結果から  $MgB_2O_4$  の添加によって  $|V_w| < -1.36$  V の低電圧側でより大きな電流が作用電極に流れていることから低電圧側で  $MgB_2O_4$  から  $B$  の供給が起こっていると考えられる。

鉄基板にホウ酸を塗布することによって再現性よく、 $MgB_2$  の膜が鉄基板上に得られることが明らかになった。その結果、 $MgB_2$  膜の生成に関する歩留まりが 10% 台から 80% 台に劇的に向上した。また、基板へのホウ酸塗布は  $Nb$  基板上的  $MgB_2$  膜の製膜に対しても効果があった。

ホウ酸を塗布した鉄の円筒基板上に熔融塩めっきを行い、エッチングによりらせんパターンを作り、単層ソレノイドコイルを形成できることが明らかになった。このことにより、めっき後に単層ソレノイドコイルを作製する方法が確立した。

以上の検討結果より、熔融塩めっき法が  $\pi D$  法概念に基づく新たな超伝導マグネットの作製プロセスとなりうることが示され、 $MgB_2$  超伝導マグネットにおける新たな製法の基盤技術が確立した。また、熔融塩めっき法による  $MgB_2$  超伝導マグネット作製プロセスは巻き線工程を含まないため、従来の純冶金学的な製法と比較してより小さなサイズのマグネット作製に適していると言える。今後のさらなる展開によって、熔融塩めっき法を利用した  $\pi D$  法は  $MgB_2$  超伝導マグネット作製法の 1 つとして確立することが期待される。



## 第6章 今後の展望

熔融塩めっき法を用いた  $\text{MgB}_2$  超伝導マグネット作製法の実用に向け、今後の課題は大きく分けて3つある。3つの課題を次に挙げる。

- ① 円筒基板上への  $\text{MgB}_2$  膜の作製。
- ②  $\text{MgB}_2$  膜の  $J_c$  向上。
- ③ 鉄以外の金属基板への  $\text{MgB}_2$  膜の作製。

課題①について述べる。これまでのところ、鉄の円筒基板上で  $\text{MgB}_2$  膜は確認されていない。このもっとも大きな原因として考えられるのは4.3節で述べたように基板そのものの加工に生じる熱による酸化である。そのため、純鉄円筒基板を準備する際、材料が酸化しにくい加工を用いる必要がある。

課題②について述べる。熔融塩めっきによって作られる  $\text{MgB}_2$  膜は厚さが数 $\mu\text{m}$  のオーダーであるため、測定した  $I_c$  の結果から求める膜全体の  $J_c$  は4.2 K、selffieldにおいて  $10^4 \text{ A/cm}^2$  のオーダーである。これは従来の冶金学的製法で作られている線材の  $J_c$  と比べて1桁および2桁小さい値である。そのため、 $\text{MgB}_2$  膜のさらなる  $J_c$  向上が見込まれる。第4章に示した  $\text{MgB}_2$  膜のXRDの測定結果が示すように、熔融塩めっき膜にはかなりの  $\text{MgO}$  が含まれている。Fig. 3.2.1のEPMAによるマッピング画像は膜が  $\text{MgO}$  を多く含むことを裏付けている。膜全体の  $J_c$  向上を行うためには、 $\text{MgO}$  の生成量を減らすことが必要である。一方で、熔融塩に含まれるBの供給源が  $\text{MgB}_2\text{O}_4$  である以上、 $\text{MgO}$  の生成量は変わらない。そこで、Bの供給源となる物質としてOを含まないものを添加することが  $J_c$  向上につながるものと予想される。

課題③について述べる。4.4節で示したように、基板に対してホウ酸を塗布するとう作業を追加するだけでNb上には  $\text{MgB}_2$  の生成が確認された。そのため、基板への前処理をさらに最適化していくことにより、NbやTi基板上に線状の  $\text{MgB}_2$  膜を作製できると予想される。

## 第7章 付録

### 7.1 鉄平板の前処理

MgB<sub>2</sub>膜作製の歩留まりを向上させるために、ホウ酸を含め、5種類の溶液の塗布を行った。それらの目的と有効性を Table 7.1.1 に示す。有効性はボロン臭がするかどうかとテスターで測定した抵抗の値が数十Ωに近いかどうかにより定めた。

Table 7.1.1 : 鉄平板に塗布を試みた溶液の目的とその有効性

塗布溶液の溶質	ホウ酸 (H <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	水酸化マグネシウム (Mg(OH) <sub>2</sub> )	水酸化ナトリウム (NaOH)	テトラフルオロホウ酸カリウム	四ホウ酸ナトリウム無水
目的	MgB <sub>2</sub> 生成種となる B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> を表面に付与	Mg の供給源となる Mg(OH) <sub>2</sub> を表面に付与	OH 基を表面に付与	B を表面に付与	MgB <sub>2</sub> 生成種となる B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> を表面に付与
有効性	○	×	×	△	×

### 7.2 熔融塩めっきにおいて作製した装置

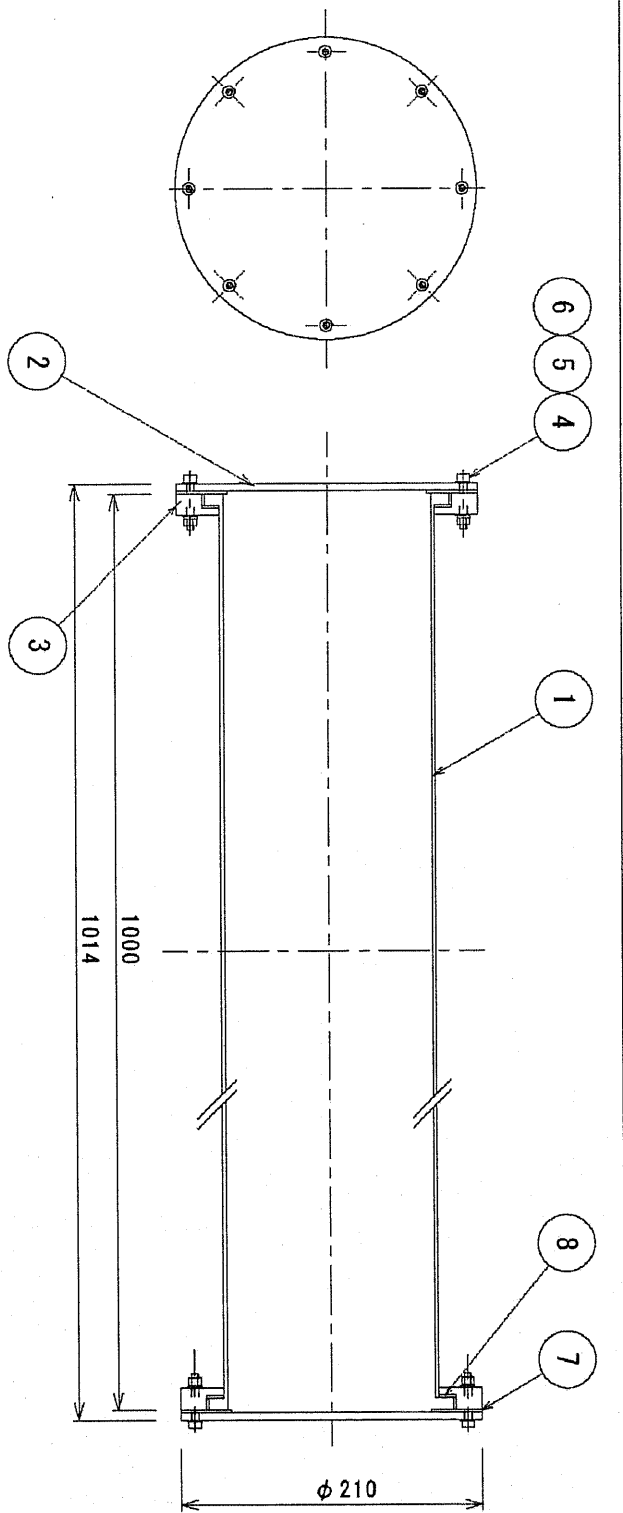
#### 7.2.1 熔融塩めっきに用いた電気炉

電気炉および炉心管、炉心管のフランジの図面を次に示す。

#### 7.2.2 電極の構成

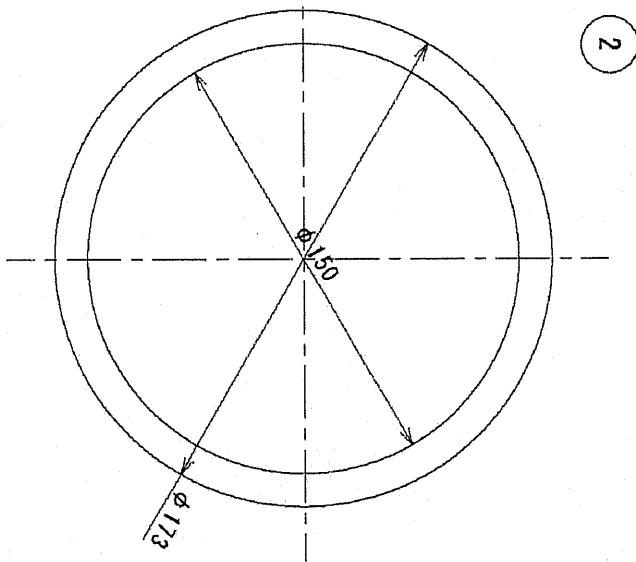
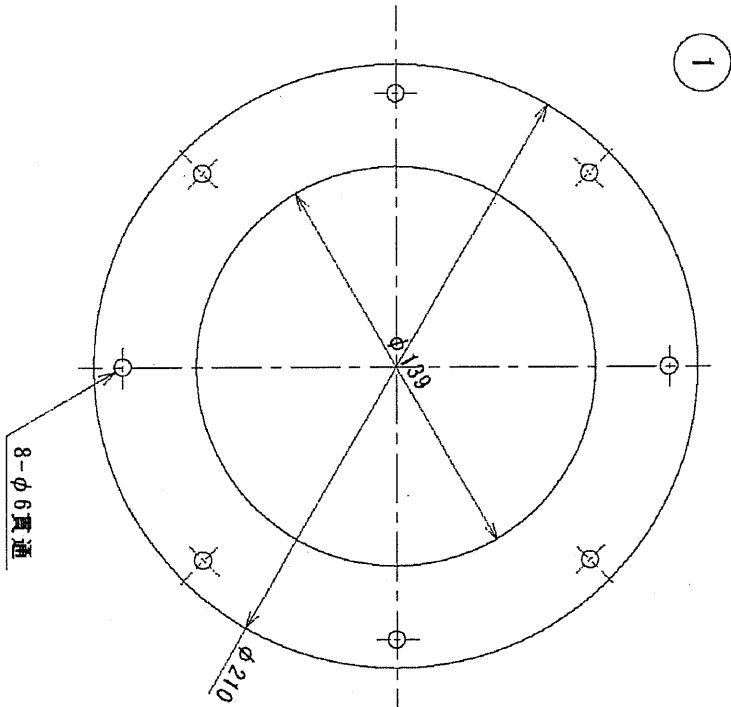
本研究において幾度となく電極の構成を練りなおし、最終的に作製した円筒、平板の双方に熔融塩めっきを行うことのできる電極を開発した。開発した電極の図面を電気炉の図面の次に示す。





No.	名称	数量	備考・材質
8	下部パッキン	2	バイトソコム
7	上部パッキン	2	バイトソコム
6	平座金	32	M5, SUS304
5	ばね座金	16	M5, SUS304
4	六角穴付ボルト	16	M5*32, SUS304
3	下部フラッジ	2	SUS304
2	上部フラッジ	2	SUS304
1	石英ガラス管	1	石英

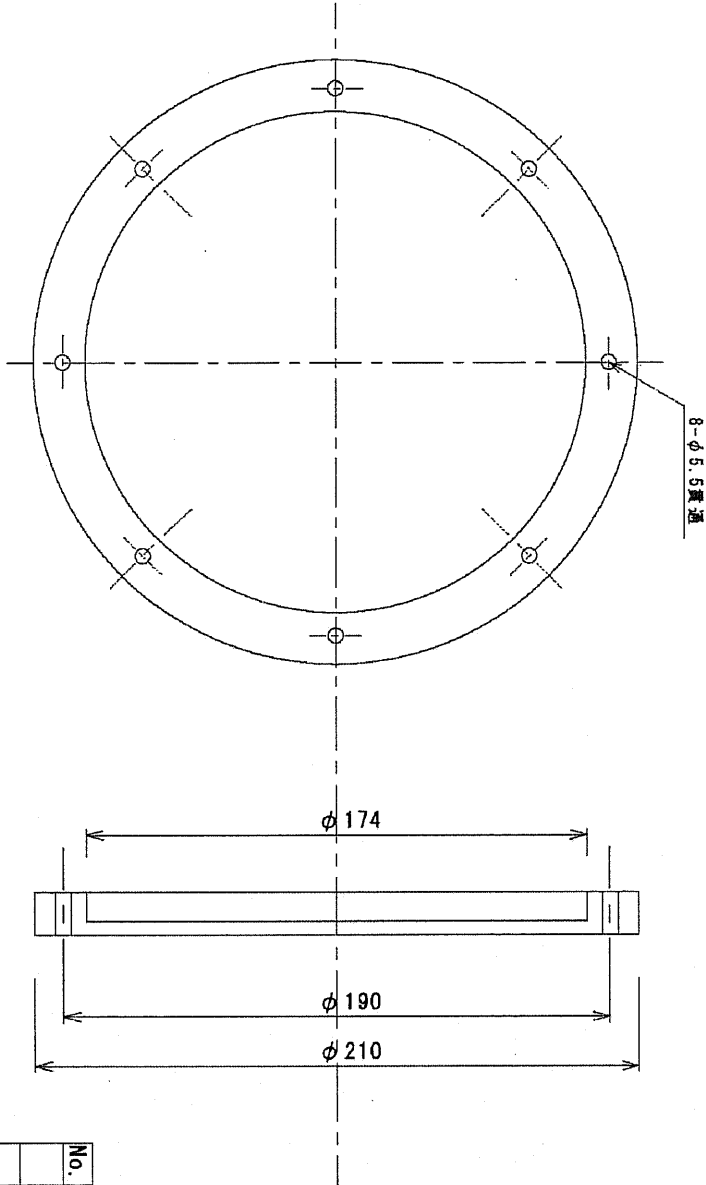
和仁研究室 Tel: 04-7136-3783  
 設計 安藤  
 Date 2005/12/ 7



和田仁研究室 Tel:04-7136-3783  
 設計 安藤  
 Date 2005/12/ 7

No.	名称	数量	備考・材質
1	上板バツキツ	2	バイトツ, t=3
2	下板バツキツ	2	バイトツ, t=3

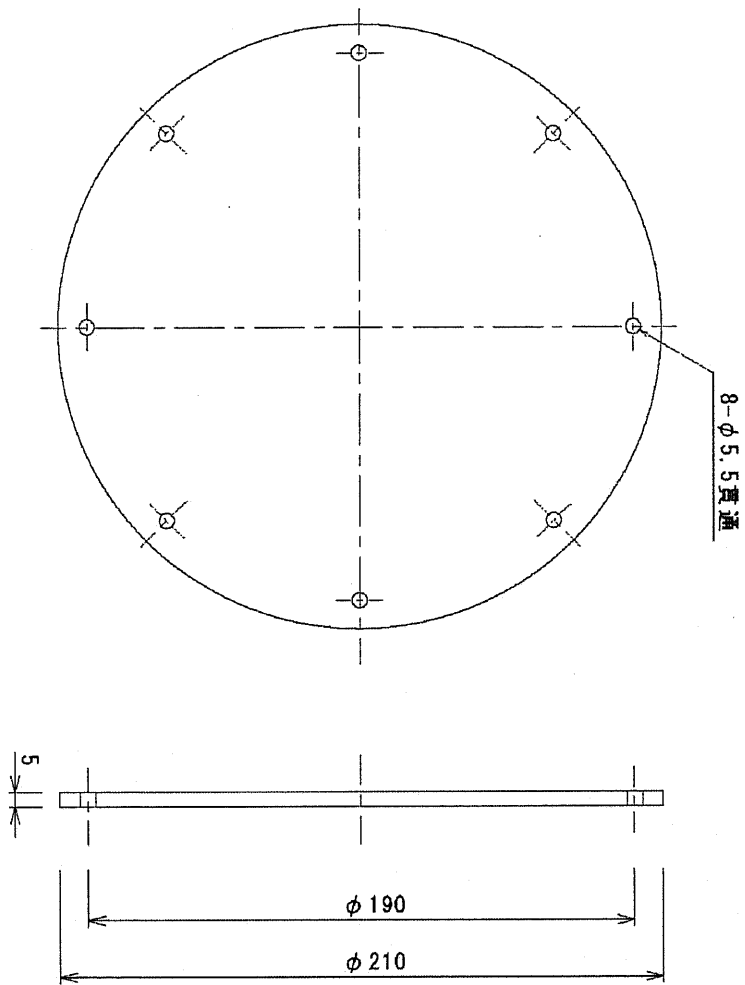




No.	名称	数量	備考・材質

設計	和田仁研究室 Tel:04-7136-3783	Date	2005/12/7						
	安藤								

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 P/N 下部フランジ Scale = 1/2



No.	名称	数量	備考・材質

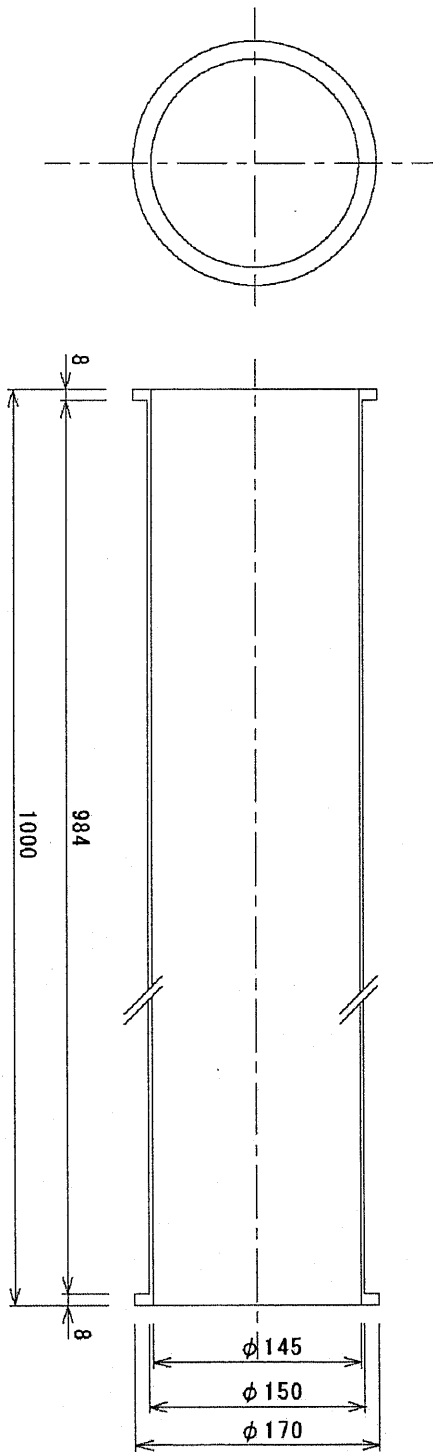
設計	和田仁研究室	Tel: 04-7136-3783	上部フランジ	2	SUS304
P/N	安藤	Date: 2005/12/7			

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻

P/N 上部フランジ

Scale= 1/2





最高負荷温度：800°C

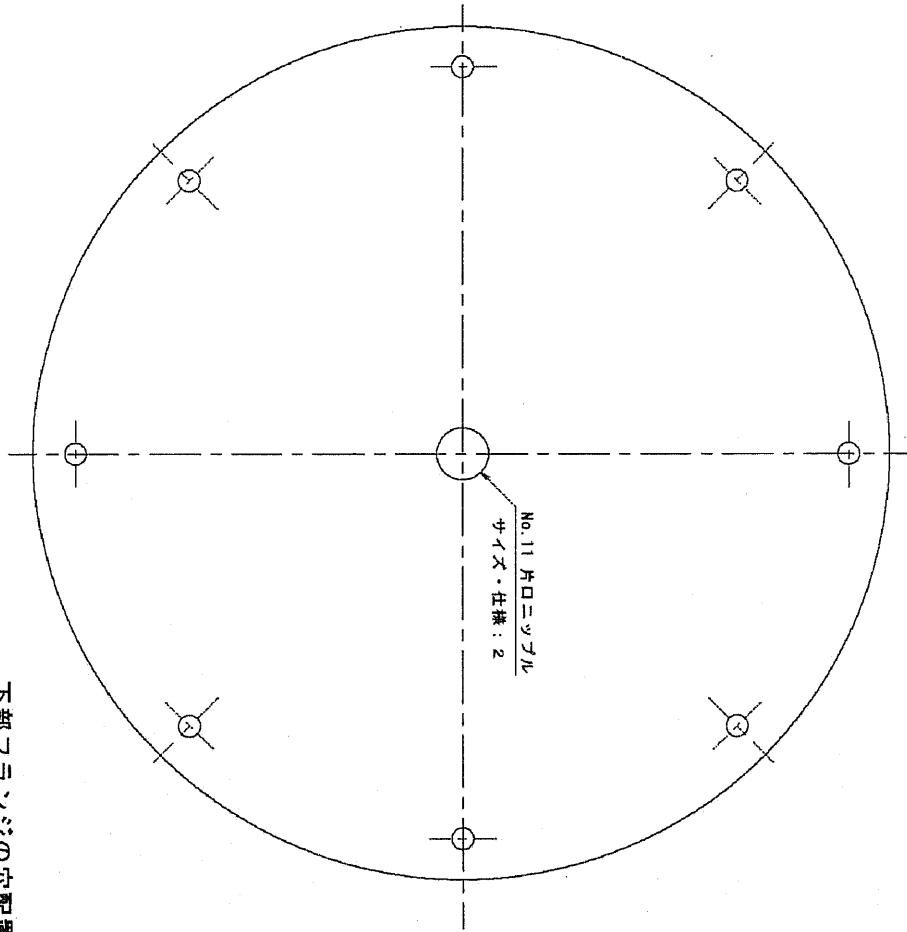
和仁研究室 Tel: 04-7136-3783  
 設計 安藤  
 Date 2005/12/7

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻

P/N 石英ガラス管

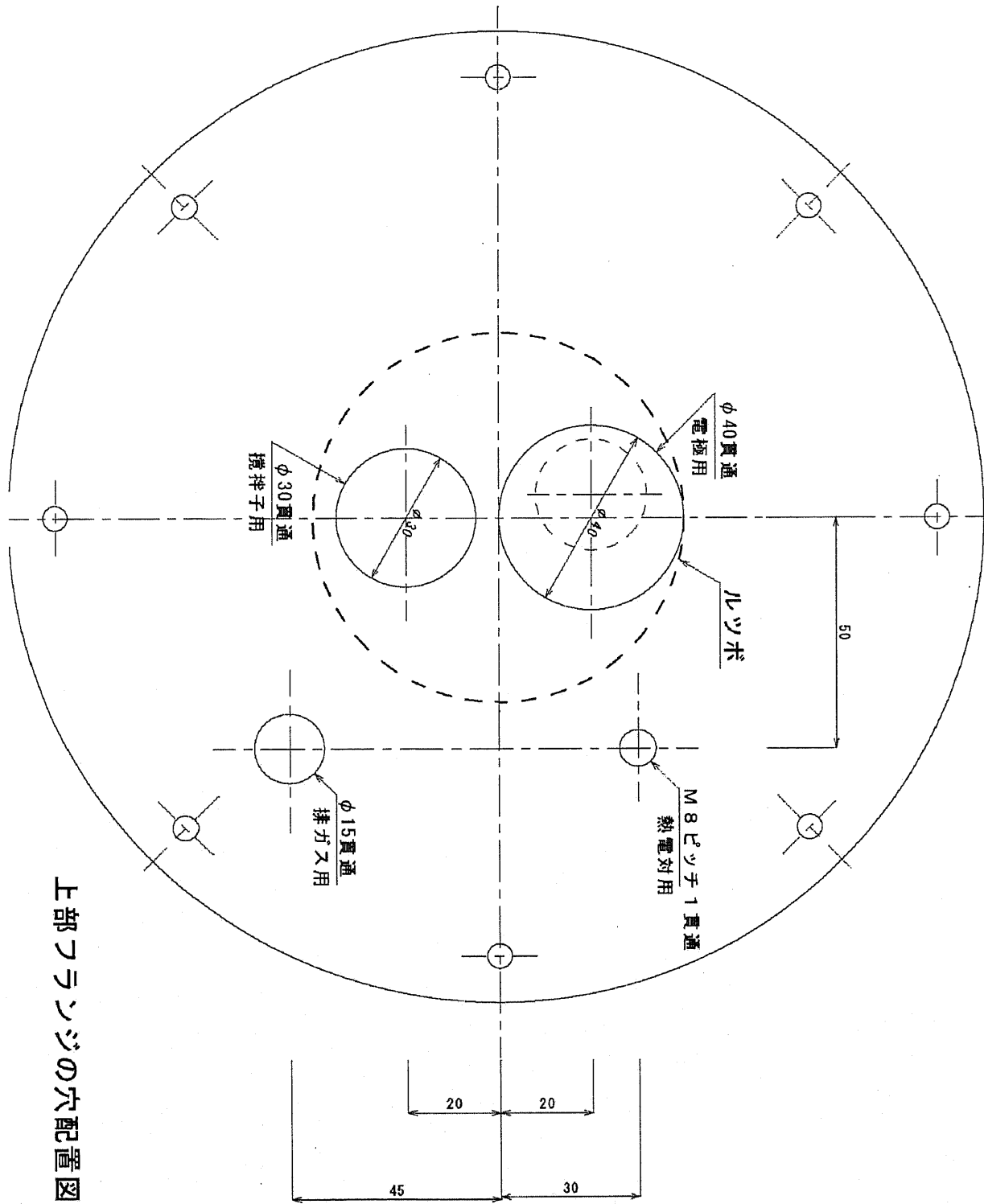
Scale = 1/4

No.	名称	数量	備考・材質
	石英ガラス管	1	石英

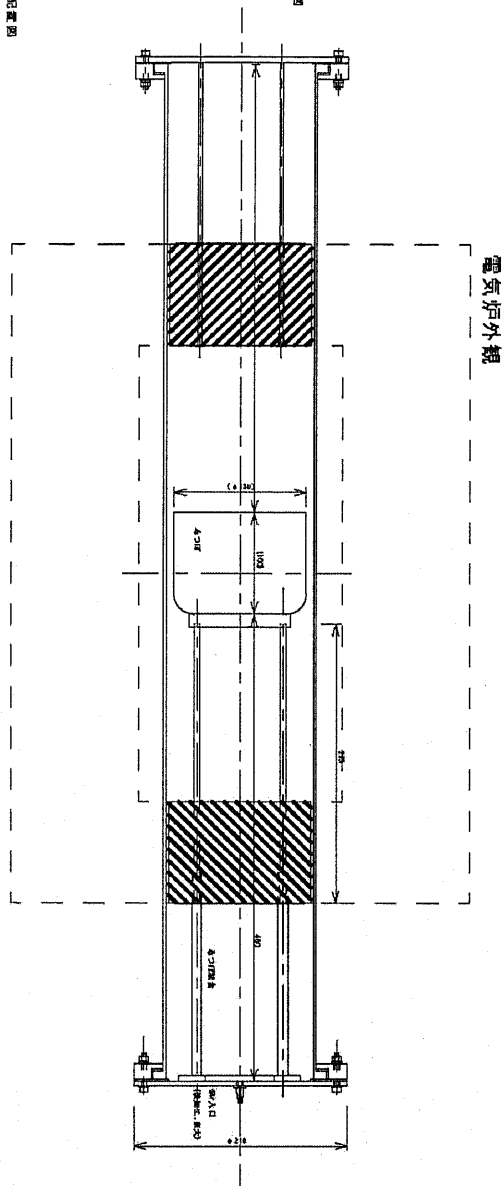
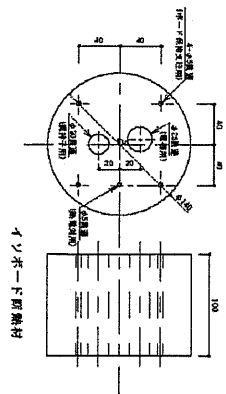
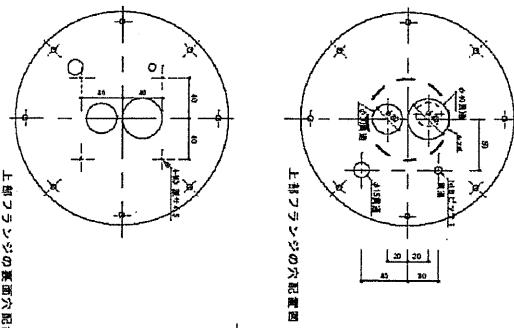


下部フランチの穴配置図

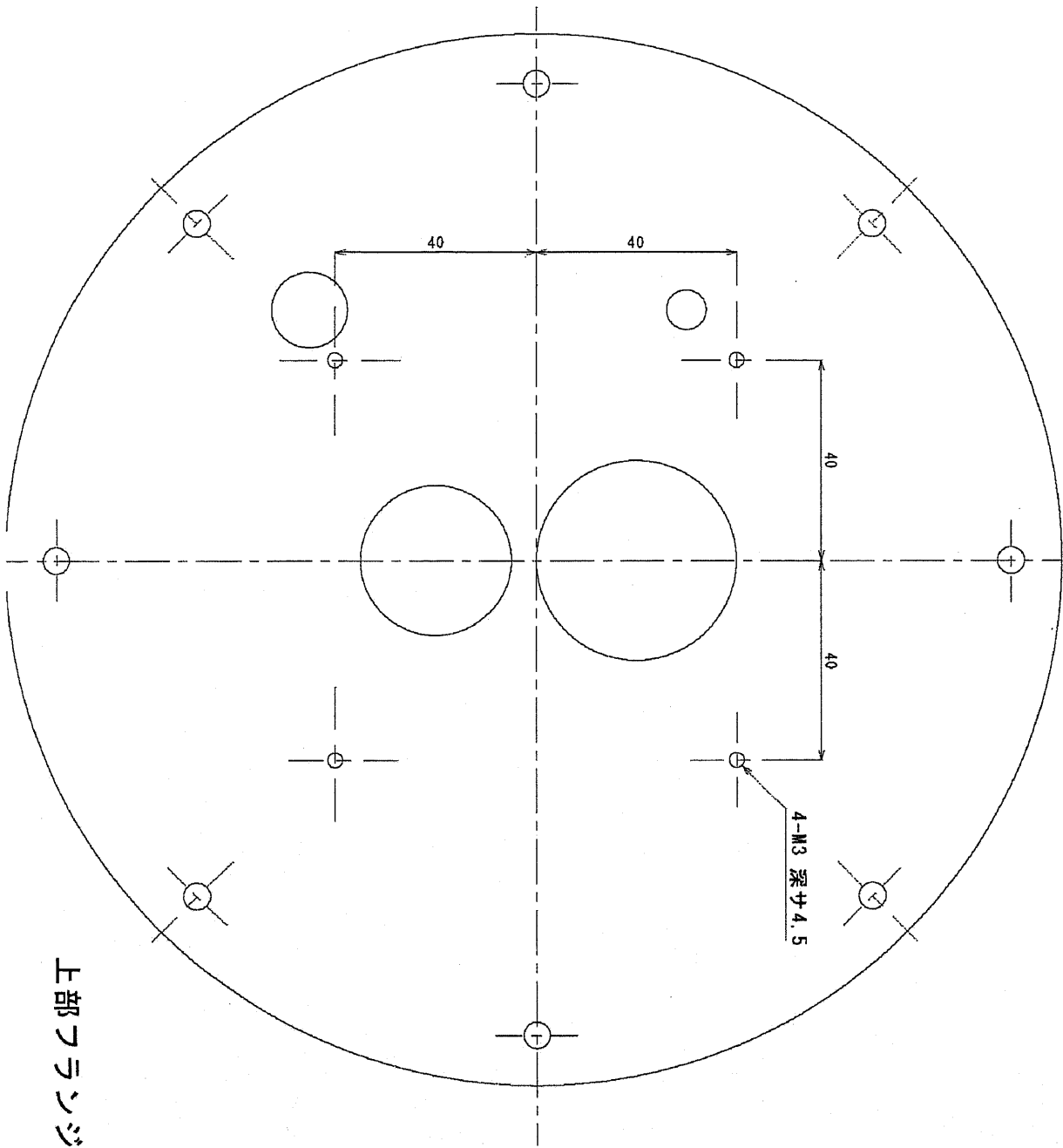




上部フランジの穴配置図

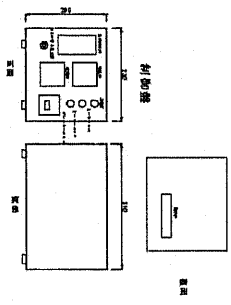
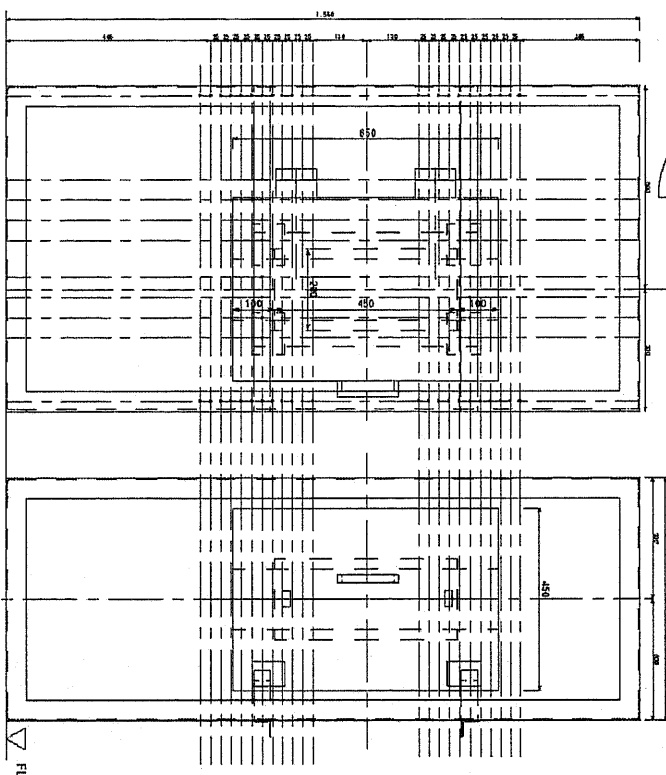
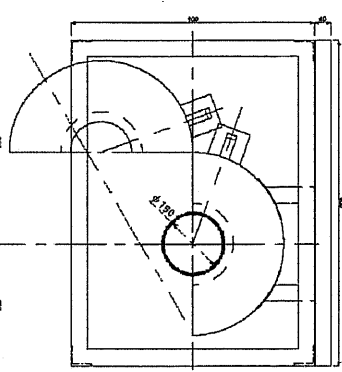






上部フランジの裏面穴配置図

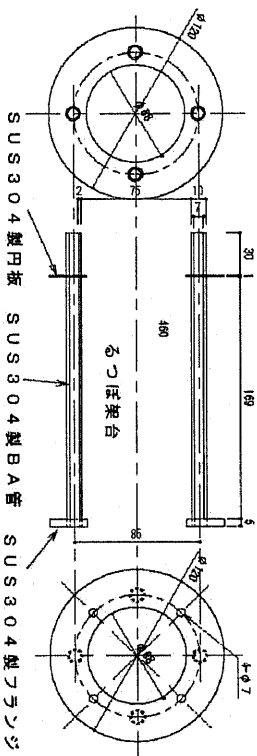
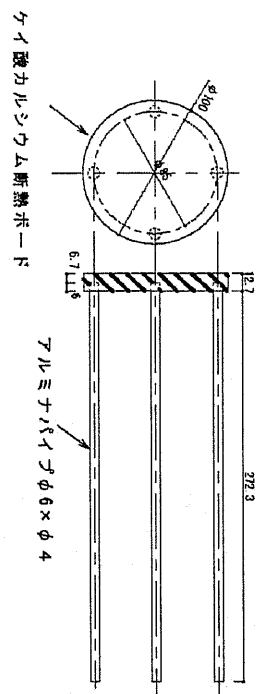
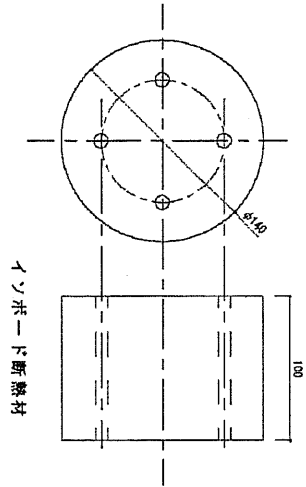
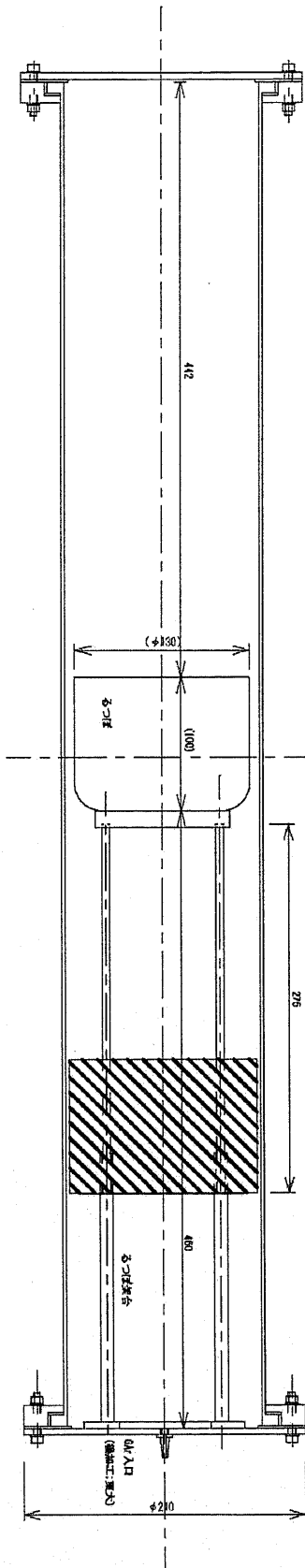
図名	図番	図尺	図種	図位



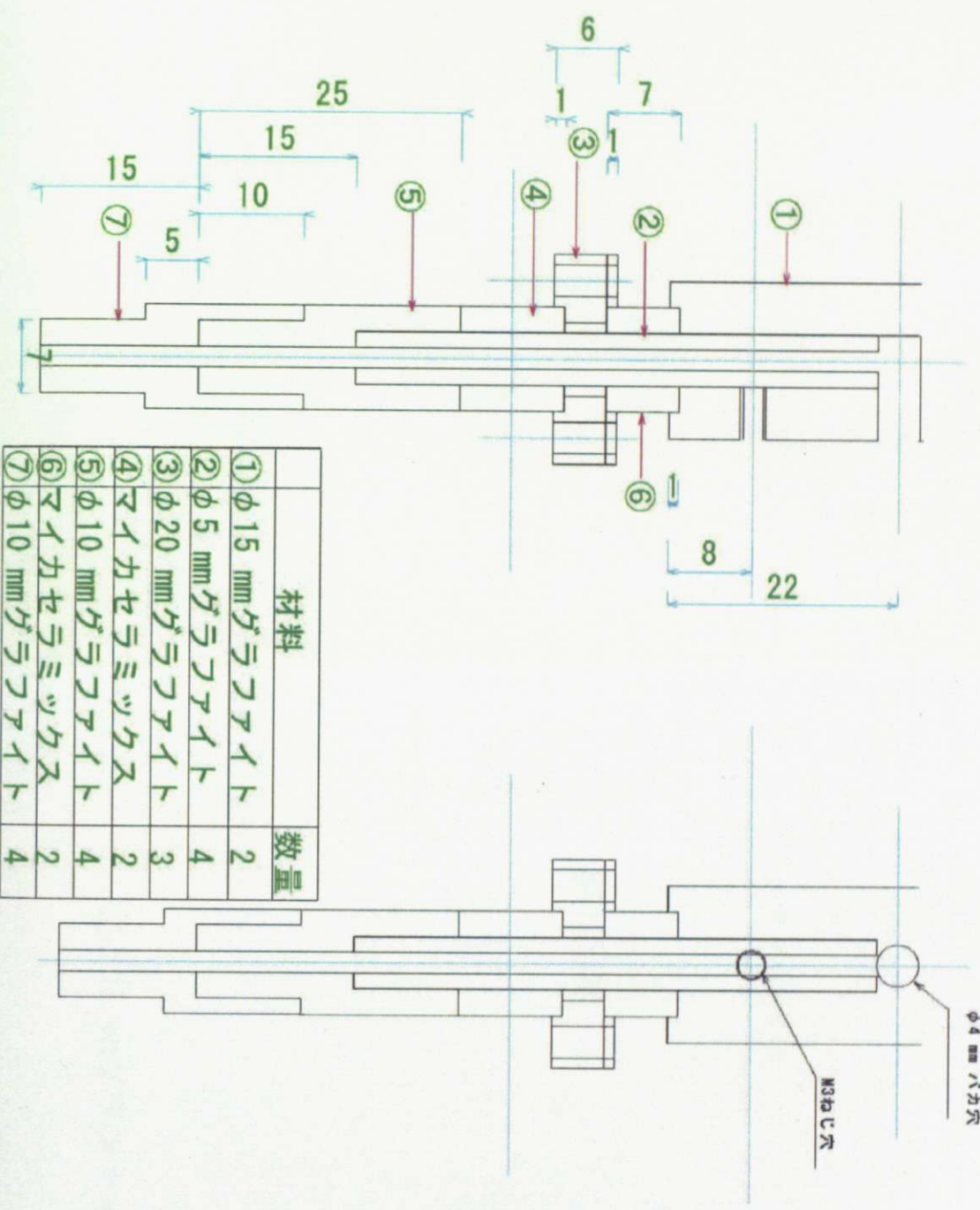
凡例  
 1. 寸法単位はmm  
 2. 公差は図面に示す  
 3. 寸法は最大値を示す  
 4. SKW/AC200V

製造	東京大学	製造	製造	製造	製造
納入	東京大学	納入	納入	納入	納入
品名	超伝導磁石 ATF2008A81				
品番	ATF2008A81	品番	品番	品番	品番
品番	2008114	品番	品番	品番	品番

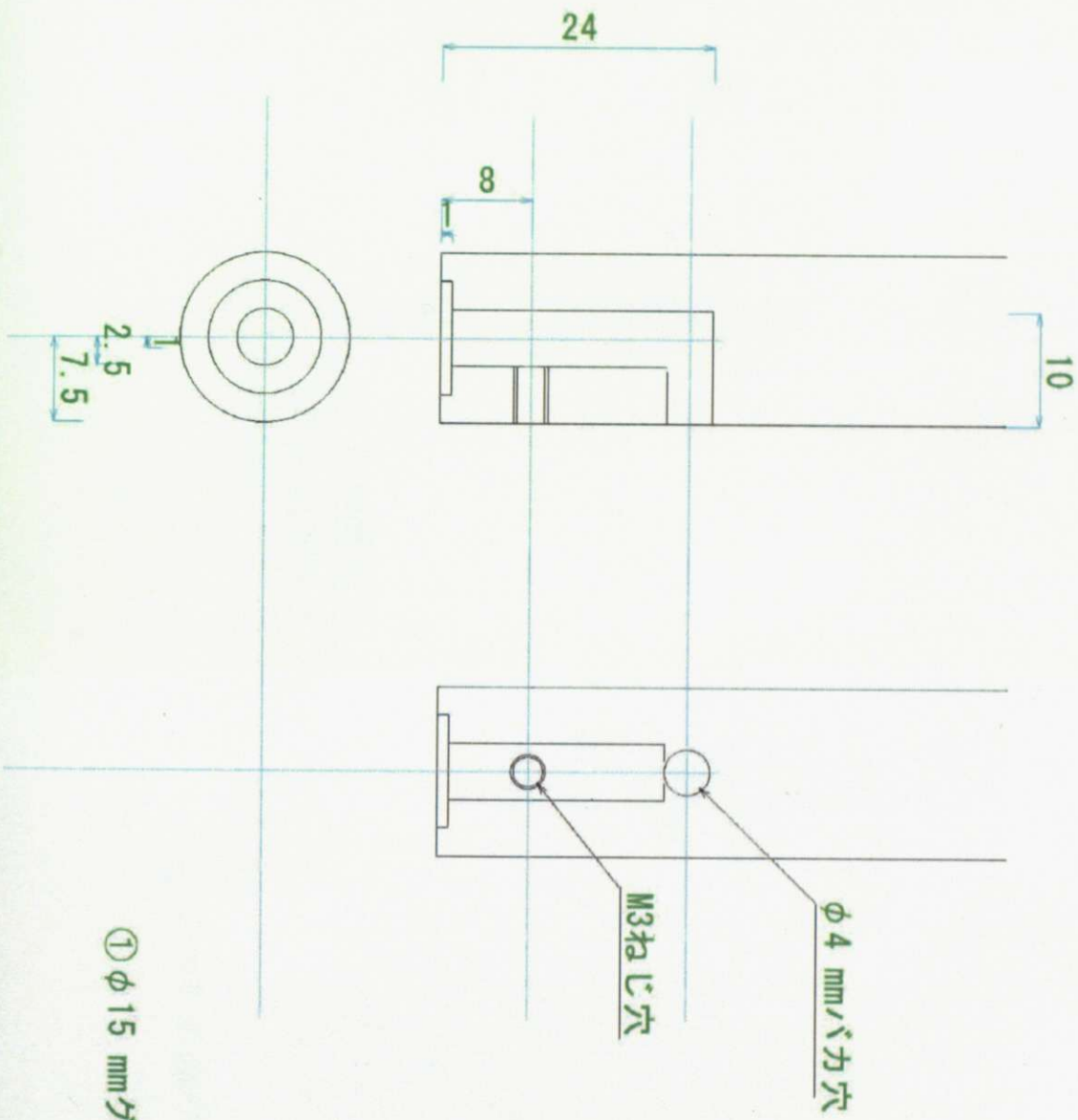
アルファテック株式会社 電話 031104



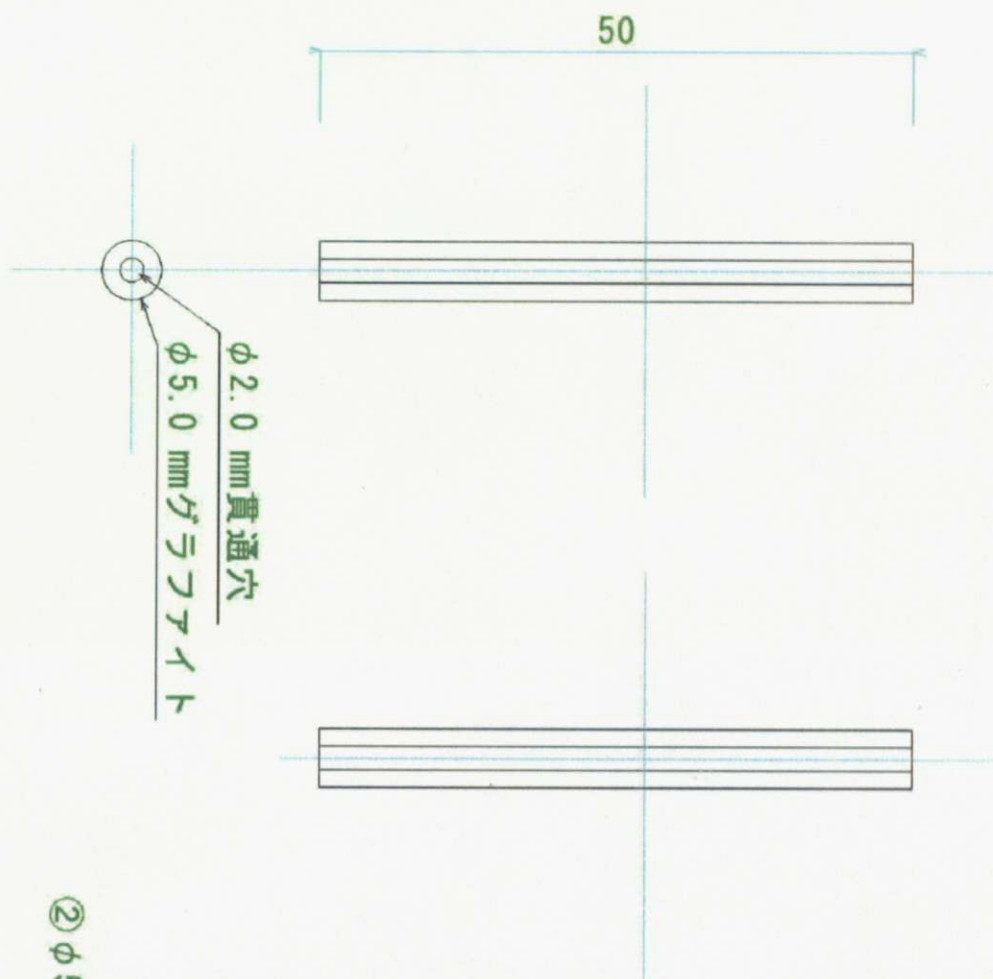




材料	数量
① φ15 mm グラフアイト	2
② φ5 mm グラフアイト	4
③ φ20 mm グラフアイト	3
④ マイカセラミックス	2
⑤ φ10 mm グラフアイト	4
⑥ マイカセラミックス	2
⑦ φ10 mm グラフアイト	4

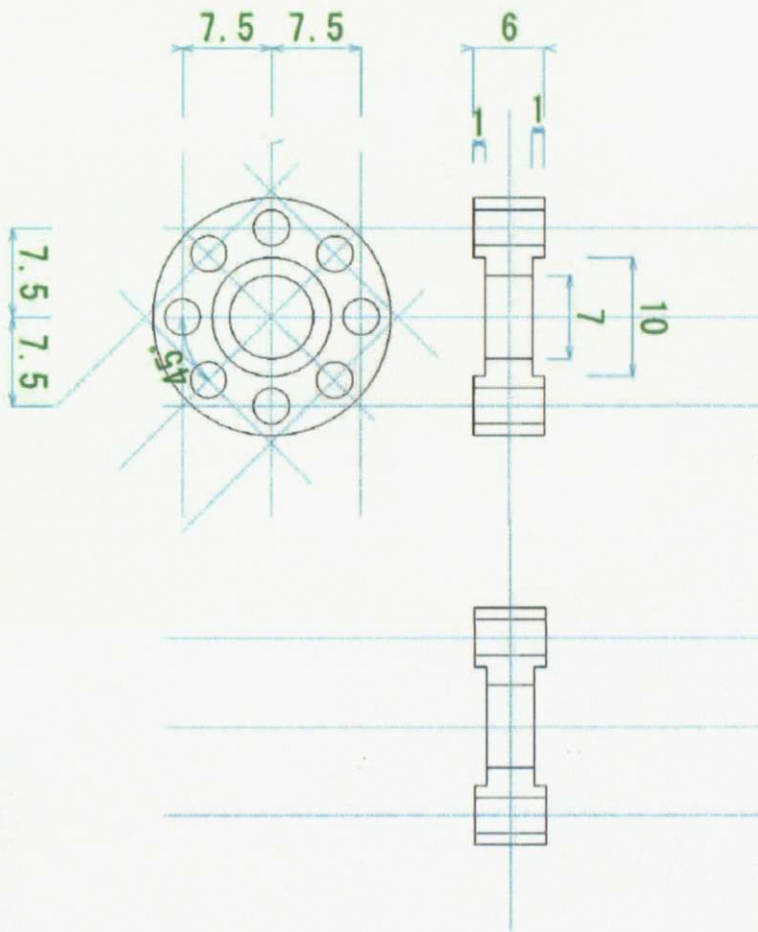


① φ 15 mm グラファイト棒

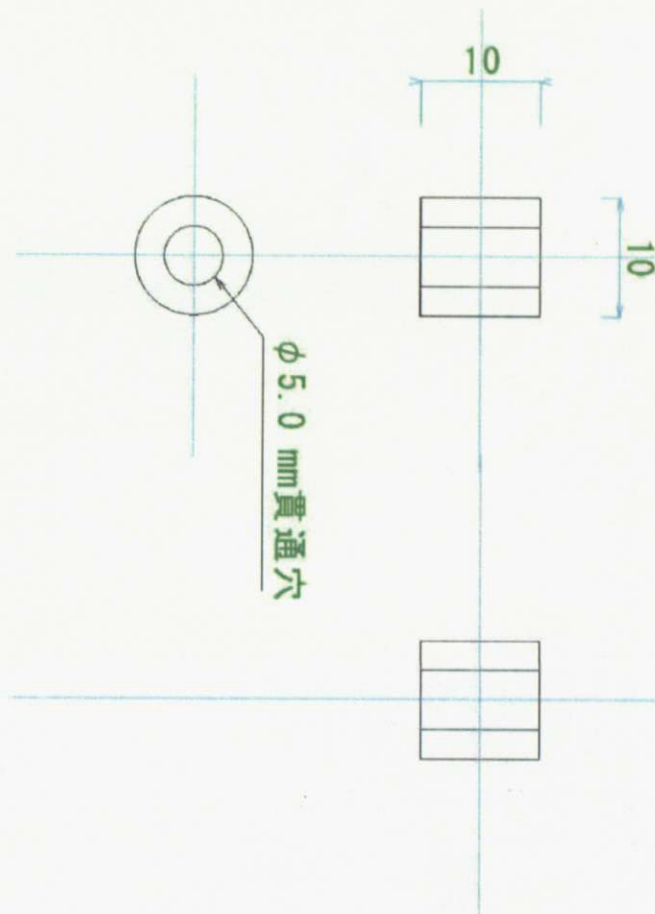


②  $\phi 5.0$  mm グラフアイト棒



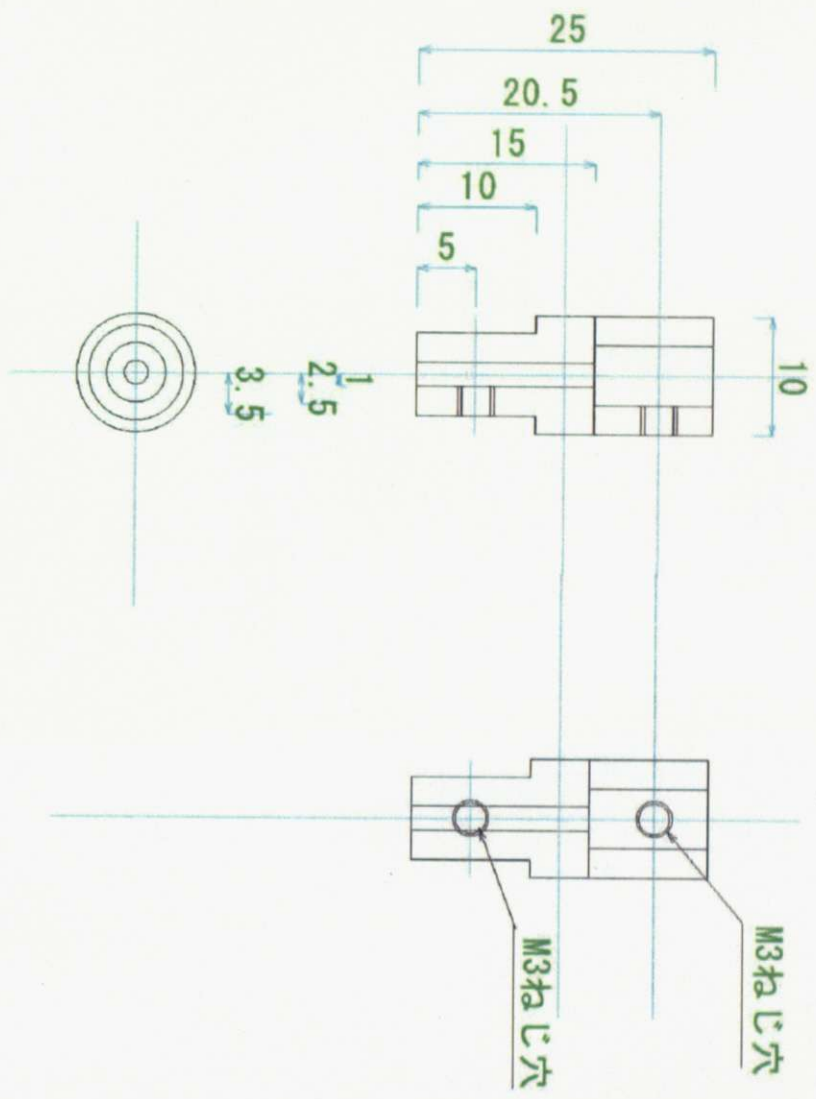


③ 20 mmガラスファイト棒



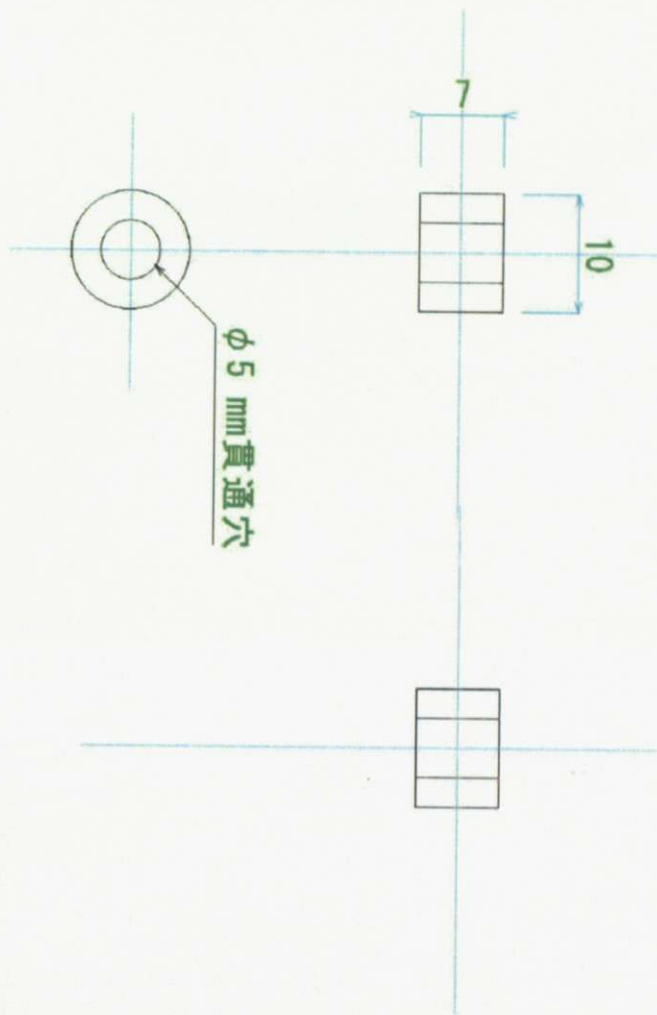
φ5.0 mm貫通穴

④ φ10 mmマイカセラミックス

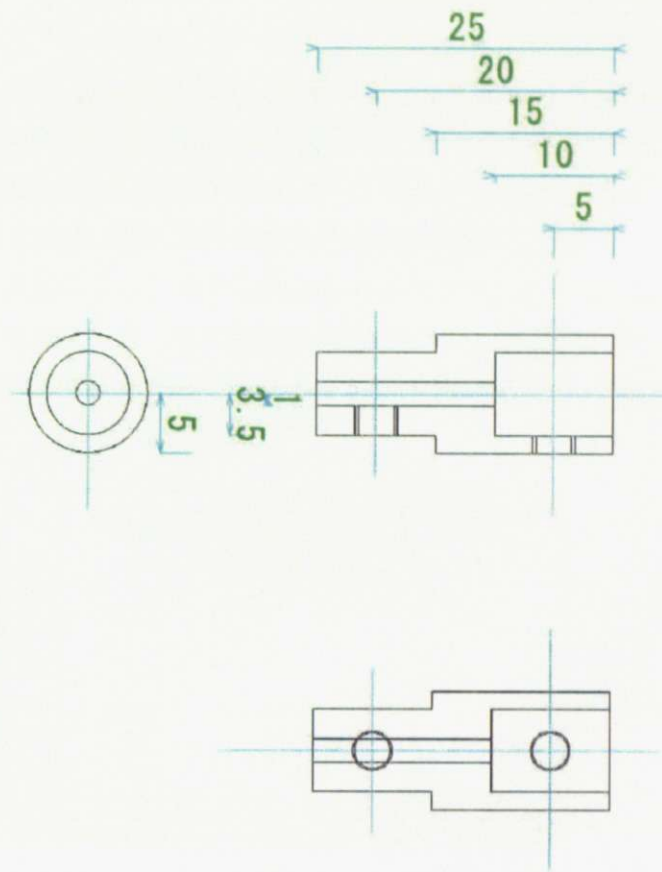


⑤ φ10 mmガラスファイバ





⑥ φ10 mmマイカセラミックス



⑦  $\phi 10$  mm グラフアイト

### 7.3 高温超伝導線材の機械的特性評価

超伝導体が応力を受けると、超伝導特性が変化することが知られている。Fig. 7.3.1[16]に Nb<sub>3</sub>Al、Nb<sub>3</sub>Sn 線材の応力による超伝導特性の劣化を示す。それぞれの臨界電流、上部臨界磁場が応力を受けるとともに小さくなる。そのため、応力は超伝導状態を保つうえで臨界温度、臨界磁場、臨界電流密度につづく第4の臨界面と呼ぶことができる。また Fig. 7.3.1 から、超伝導特性の劣化の仕方が材料によって異なっていることが分かる。とくに、強磁場発生または大型の次世代超伝導マグネットの設計を考える際、超伝導線の機械的特性は考慮にいれなければならない重要な要素である。そのため、 $\pi D$ 法により作製する MgB<sub>2</sub> マグネットにおいても同様、機械的特性を評価しなければならない。本研究では、まず機械特性評価の手法を得るために高温超伝導線材である Y 系酸化物超伝導(YBCO)線材をターゲットとし、その機械的特性に関する評価を行った。

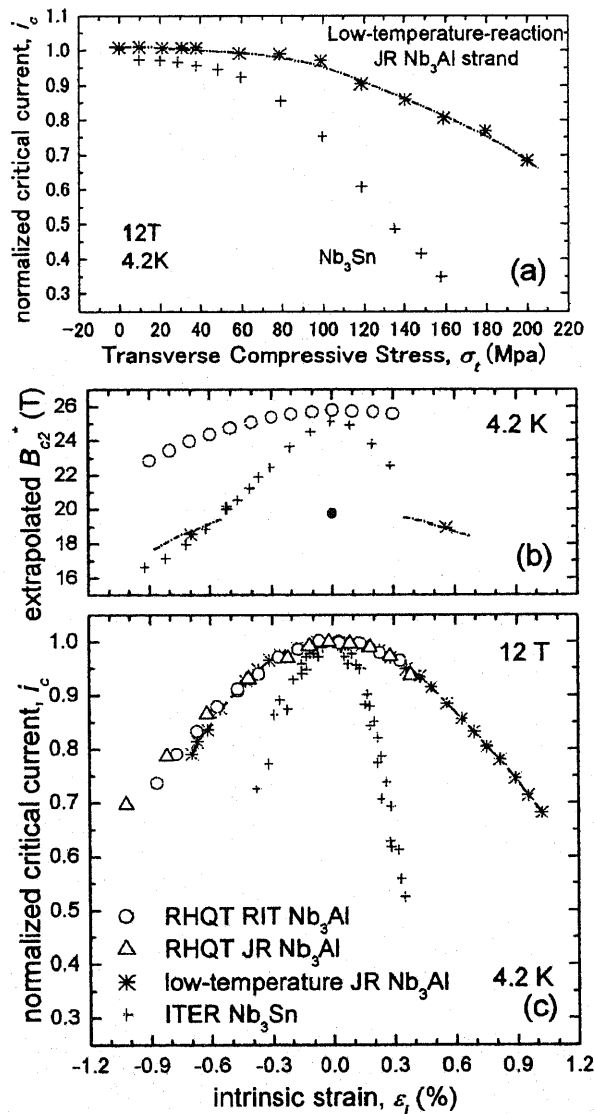


Fig. 7.3.1 : 応力下での Nb<sub>3</sub>Al、Nb<sub>3</sub>Sn の臨界電流、臨界磁場の変化



## 実験方法

Walters Spring (WASP) [38] を用いて、市販されている YBCO 線材の機械特性評価を行った。WASP は比較的長い線材の機械的特性評価を行うことができるという利点を持っており、これまでいくつかのグループが WASP により超伝導線材の機械特性評価を行ってきた [39]-[41]。直径  $\phi 23.8$  mm (ハイブリッドマグネットでの測定用) と  $\phi 29.5$  mm (18 T 超伝導マグネットでの測定用) からなる銅—ベリリウム合金製の 2 種類の WASP を使用した。使用した線材は American Superconductor (AMSC) 社製の 344 線材および SuperPower 社製の SCS4050 線材の 2 種類である。前者の線材について説明する。ニッケル—タングステン (Ni-W) 基板上にバッファ層を介し、YBCO 層を成長させ、その上に銀の保護層をしいたもので、さらに半田 (Pb-60wt%Sn) 付けにより安定化銅がつけられている (Fig. 7.3.2)。後者の線材はハステロイ、MgO 基板上に YBCO 層が形成され、その上に銀の保護層を蒸着させ、さらに電気めっきによって安定化銅がつけられたものである。

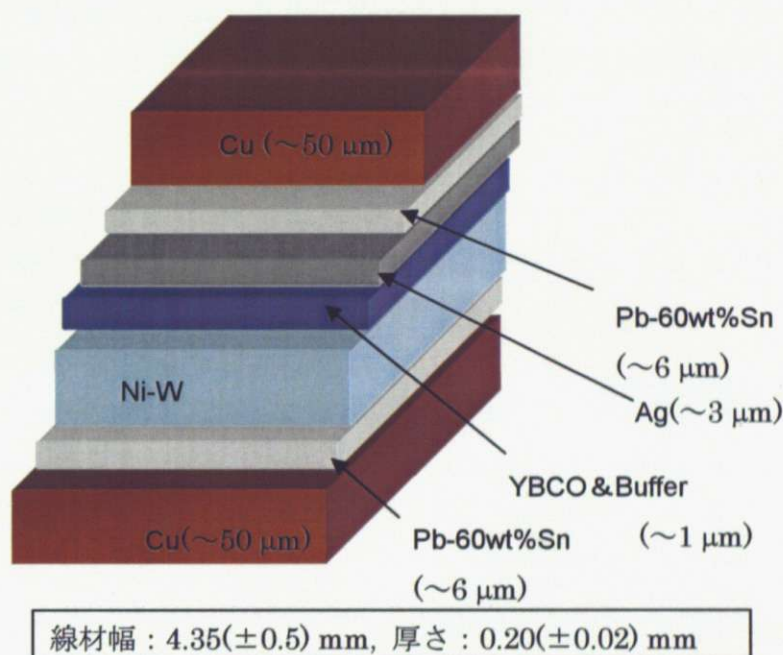


Fig. 7.3.2 : 344 線材の構造

WASP による超伝導特性測定の前準備手順を示す。

1. 測定試料の準備
2. 測定プローブへの取り付け
3. 測定環境へのプローブの挿入

### 1. 測定試料の準備

#### i) WASP への電流リードの取り付け

半田付け (Pb-60wt%Sn) により銅の網線を WASP に取り付け、電流リードとした。

#### ii) WASP への線材の固定

線材の固定は低融点半田 (インジウム 52wt%—スズ 48wt%) を用いて行った。まず、YBCO 線材、WASP の双方にフラックス (大洋電機産業、BS-65B) を塗り、線材を WASP に巻いて固定した。線材の基板材料が内側になるように線材を巻いた。その後、140°C の大気炉の中で熔融させ

た低融点半田のバスの中に線材と WASP を挿入し、5 分間、保持した。5 分後、半田浴から WASP を取り出し、冷めないうちに不要な半田を除去した。

#### iii) 電圧端子の取り付け

WASP に半田付けされた線材の表面において低融点半田により、電圧端子を取り付けた。電圧端子間の距離は 26~38 cm とした。

#### iv) 歪ゲージの取り付け

WASP に半田付けされた線材の表面にアラルダイト（急速硬化タイプ）を使って、歪ゲージ（SKF-24521、KYOWA）を取り付けた。また、比較用に WASP に半田付けしていない短尺線材にも同様に歪ゲージを取り付けた。

### 2. 測定プローブへの取り付け

WASP と測定プローブをねじ止めし、電流リード、電圧端子、歪ゲージを半田（Pb-60wt%Sn）により、プローブのリード線とそれぞれつないだ。Fig. 7.3.3 にプローブに取り付けた WASP を示す。WASP の上下に銅のヒートシンクを取り付け、その中に温度計および温度調節用のヒーターを挿入した。

### 3. 測定環境へのプローブの挿入

SUS の外管に挿入し、WASP の下部を外管とねじで固定することにより、測定用のプローブを完成させた後、プローブを測定環境に挿入した。測定環境については次に述べる。



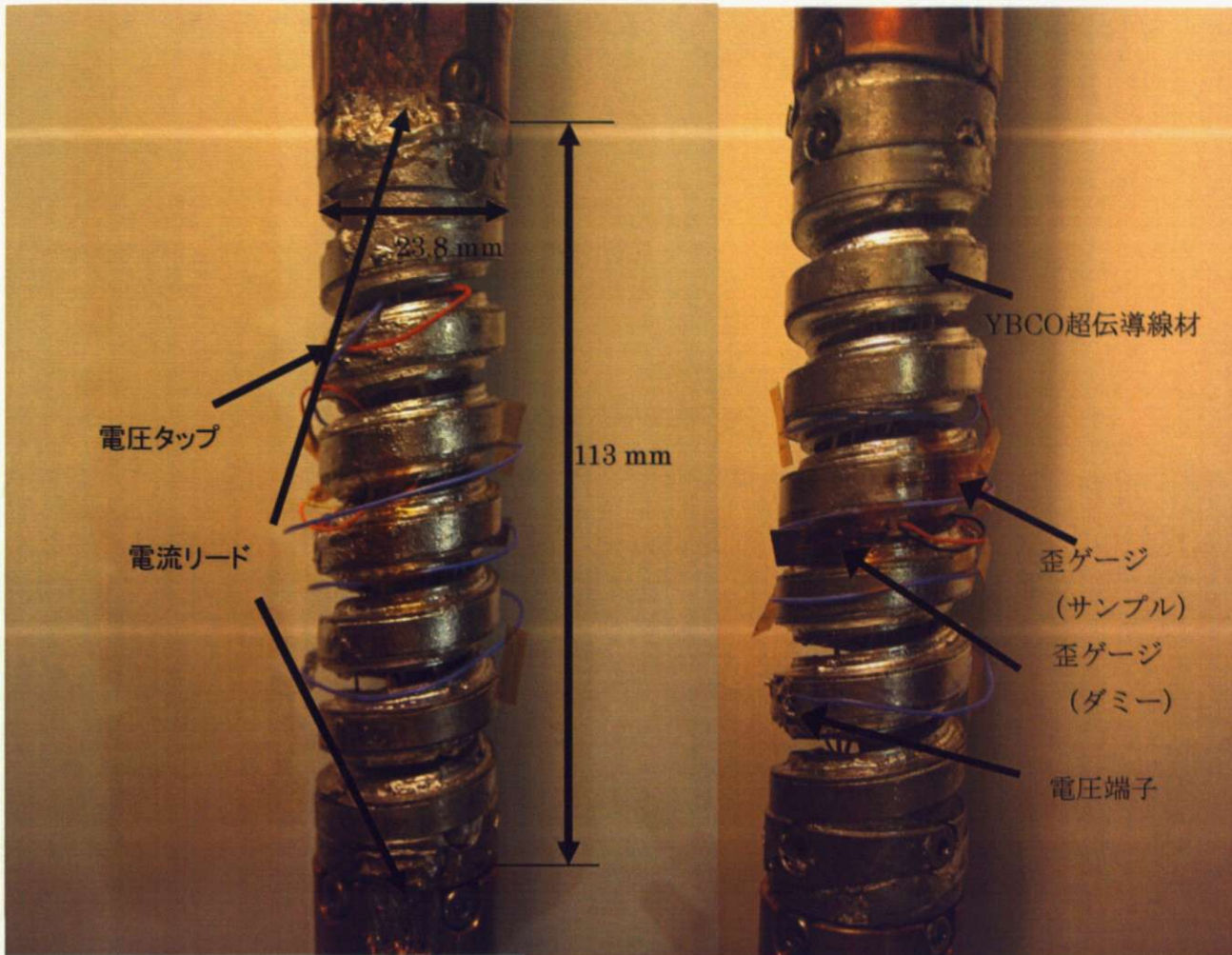


Fig. 7.3.3 : WASP 上に巻いた線材と歪ゲージおよびそれらの端子付けの様子

本研究にて行った測定

1. ハイブリッドマグネット(HM)を使用した強磁場下で応力を加えたときの臨界電流 ( $I_c$ ) の変化を測定
2. 液体窒素で試料および WASP を浸漬冷却し、self-field において応力を加えたときの臨界電流の変化を測定
3. 18 T 超伝導マグネットを使用した磁場下で応力を加えたときの臨界温度 ( $T_c$ ) の変化を測定

1. ハイブリッドマグネット(HM)を使用した強磁場下で応力を加えたときの  $I_c$  の変化を測定  
 物質・材料研究機構が所有している 40 T 級 HM を使用した。HM 中の測定装置の概観およびプローブの構造を Fig. 7.3.4 に示す。

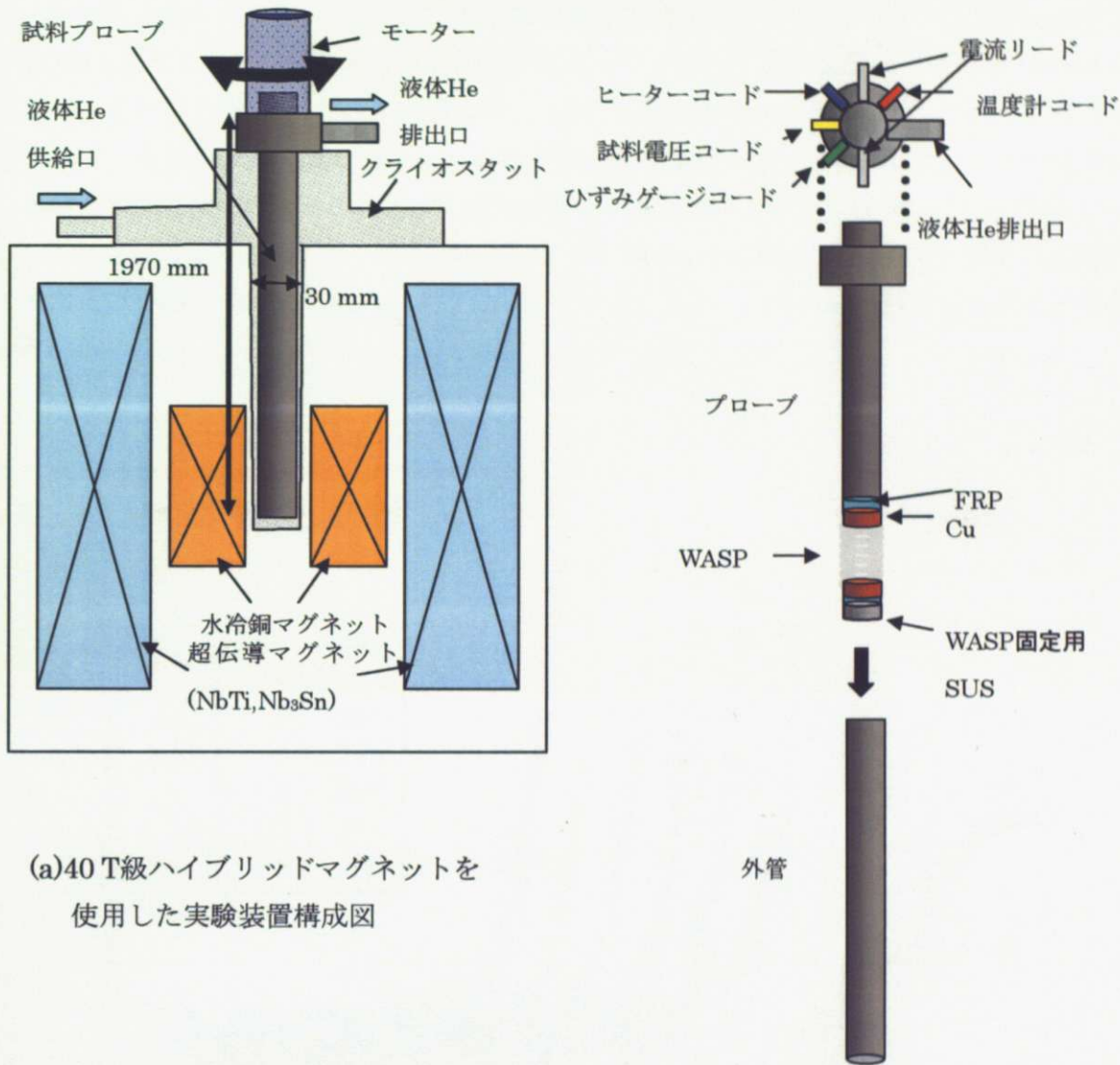
AMSC 線材

まず、歪をかけず、線材の基板に平行な外部磁場 30 T (超伝導マグネットによる磁場: 14 T+ 水冷銅常伝導マグネットによる磁場: 16 T) のもとで、WASP に取り付けられた YBCO 線材の 20 K ~ 50 K までの温度における  $I_c$  の測定を行った。次に、測定した臨界電流の値から感度よく臨界電流の変化を見ることができる温度で引っ張り方向に歪をかけ、 $I_c$  測定を行った。



## SuperPower 社線材

温度 35 K、線材の基板に平行な外部磁場 20 T（超伝導マグネットによる磁場：14 T+ 水冷銅常伝導マグネットによる磁場：6 T）および 30 T のもとで、引っ張り、圧縮の両方向に歪をかけ、 $I_c$  測定を行った。



(a) 40 T 級ハイブリッドマグネットを使用した実験装置構成図

(b) WASP プローブ

Fig. 7.3.4 : HM 中の測定装置の概観およびプローブの構造

2. 液体窒素で試料および WASP を浸漬冷却し、self-field において応力を加えたときの  $I_c$  の変化を測定

AMSC、SuperPower 双方の線材において、YBCO 線材をとりつけた WASP を液体窒素 (77.3 K) で浸漬冷却し、圧縮、引っ張りの両方向に歪をかけ、 $I_c$  の測定を行った。

3. 18 T 超伝導マグネットを使用した磁場下で応力を加えたときの  $T_c$  の変化を測定

WASP にとりつけた SuperPower 社製 SCS4050 線材の中央に電圧端子を作り、線材の基板に平行な磁場下で応力を加えたときの  $T_c$  測定を行った。電圧端子間は約 5 mm とした。電圧端子部の温度をより正確に測定するために電圧端子直下に温度計を挿入した。

## 測定結果

1. ハイブリッドマグネット(HM)を使用した強磁場下で応力を加えたときの臨界電流 ( $I_c$ ) の変化を測定

### AMSC 線材

30 T の外部磁場下において、WASP に取り付けられた AMSC の 344 線材の臨界電流( $I_c$ )測定を行った。磁場印加用のマグネットとして、物質材料研究機構が所有する 40 T 級ハイブリッドマグネット(HM)を使用した。30 T の磁場は超伝導マグネットで 14 T、銅の常伝導マグネットで 16 T を発生させ、その足しあわせによって得られた。HM では常伝導マグネットにより発生させる磁場が含まれているため、超伝導マグネットのみで得られる磁場と比べて乱れが多く、その結果として、線材に電流を流したときに測定する電圧が乱れてしまう。 $I_c$ 測定の結果を示す。Fig. 7.3.5、Fig. 7.3.6、Fig. 7.3.7 それぞれ、温度 20 -30 K、30 -40 K、40 -50 K、外部磁場 30 T での電流に対する電圧端子間に生じる電場の大きさを示している。 $I_c$  を  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  で規定したときの結果を Table 1 に示す。

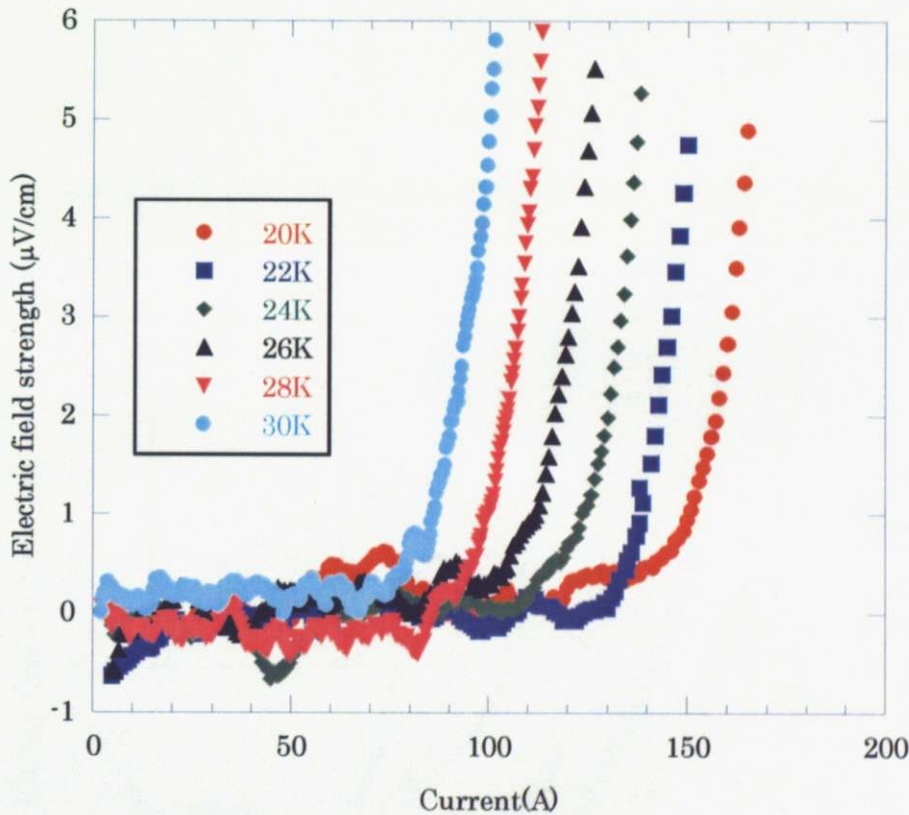


Fig. 7.3.5 : 外部磁場 30 T、温度 20 K~30 K での電流に対する電場の依存性 (AMSC 線材)



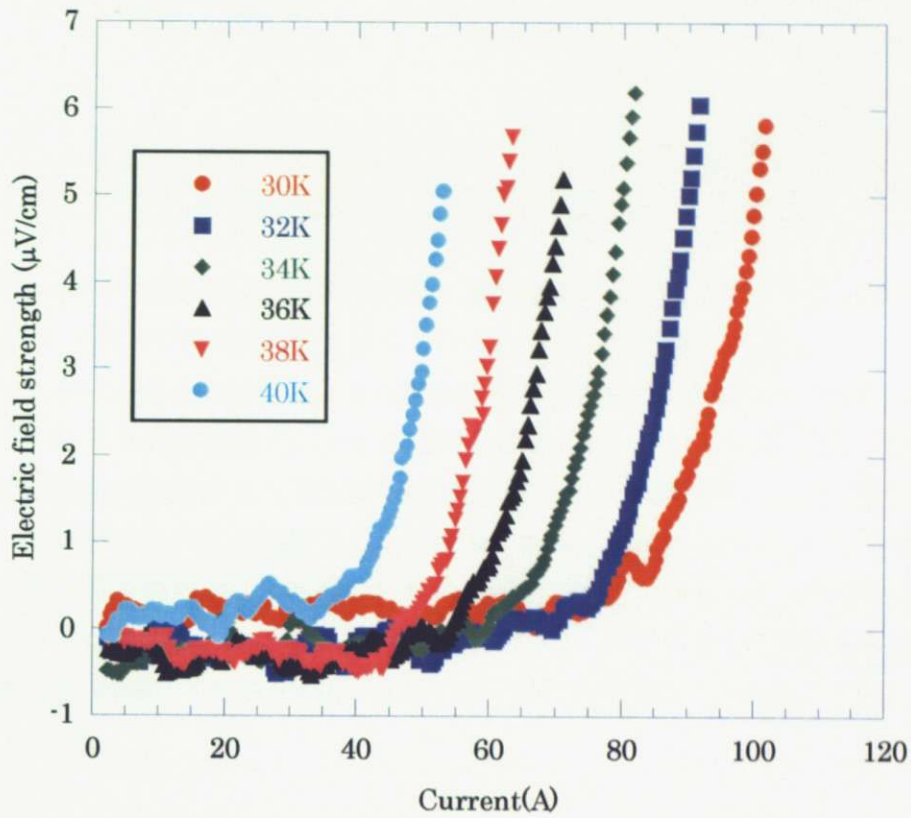


Fig. 7.3.6 : 外部磁場 30 T、温度 30 K~40 K での電流に対する電場の依存性 (AMSC 線材)

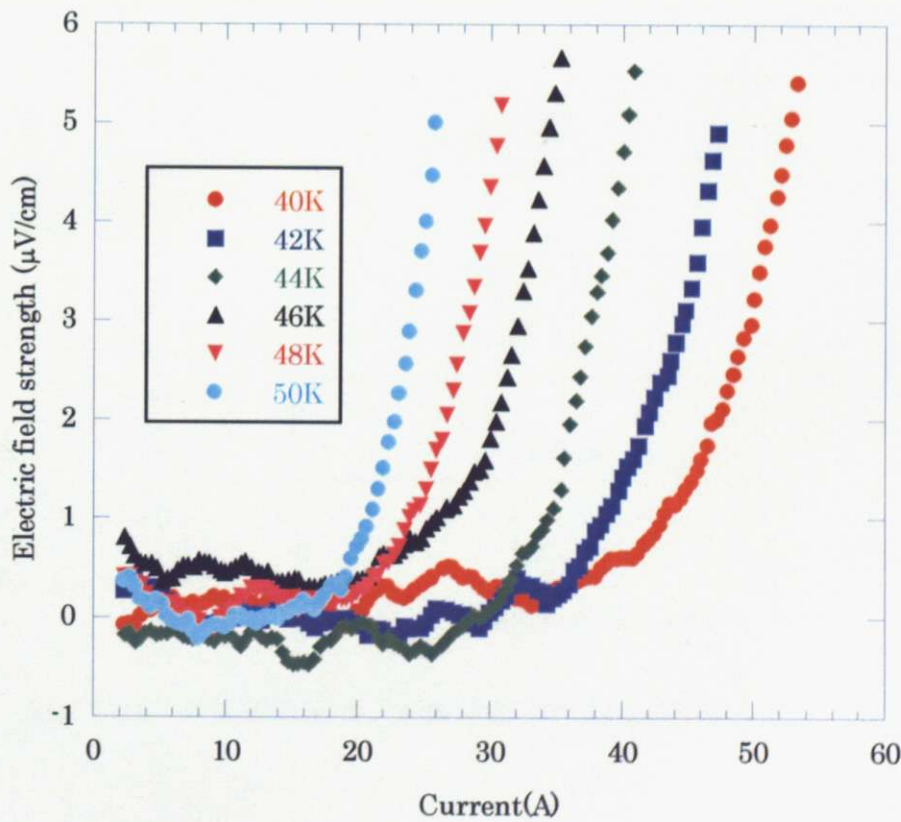


Fig. 7.3.7 : 外部磁場 30 T、温度 40 K~50 K での電流に対する電場の依存性 (AMSC 線材)



Table 7.3.1 : 外部磁場 30 T、温度 20 K~50 K での  $I_c$  測定結果 (AMSC 線材)

温度 (K)	20	22	24	26	28	30	32	34
$I_c$ (A)	146.3	138.1	124.3	112.5	99.3	86.1	79.6	69.2
36	38	40	42	44	46	48	50	
61.3	54.2	42.9	38.5	34.4	26.3	23.8	21.0	

温度 30 K において歪を 0~0.5% までかけたときの  $I_c$  の変化を Fig. 7.3.8 に示す。縦軸は歪がゼロのときの  $I_c$  で割った相対的な値を示している。なお、常伝導マグネットによるノイズが非常に激しかったために電流を走査したときの電圧端子間の電場が  $\pm 2 \mu\text{V}$  の幅でばらついていた。そのため、ここでは  $I_c$  を発生電場  $3 \mu\text{V}/\text{cm}$  の電流と規定した。プロットされている番号は測定の順番を示す。横軸の歪は半田により WASP 上に固定されたときの線材表面の状態をゼロとしている。これについては以下すべての測定について同様である。▲は引っ張り過程での測定結果を示しており、△は引っ張り過程途中に除荷したものを示している。▲と△は同程度の歪のもとではほぼ同じ値を持っているため、かけられた歪が 0.5% までは、線材が可逆状態にあることが分かった。なお、使用した WASP では 0.5% 以上の歪をかけることはできなかった。

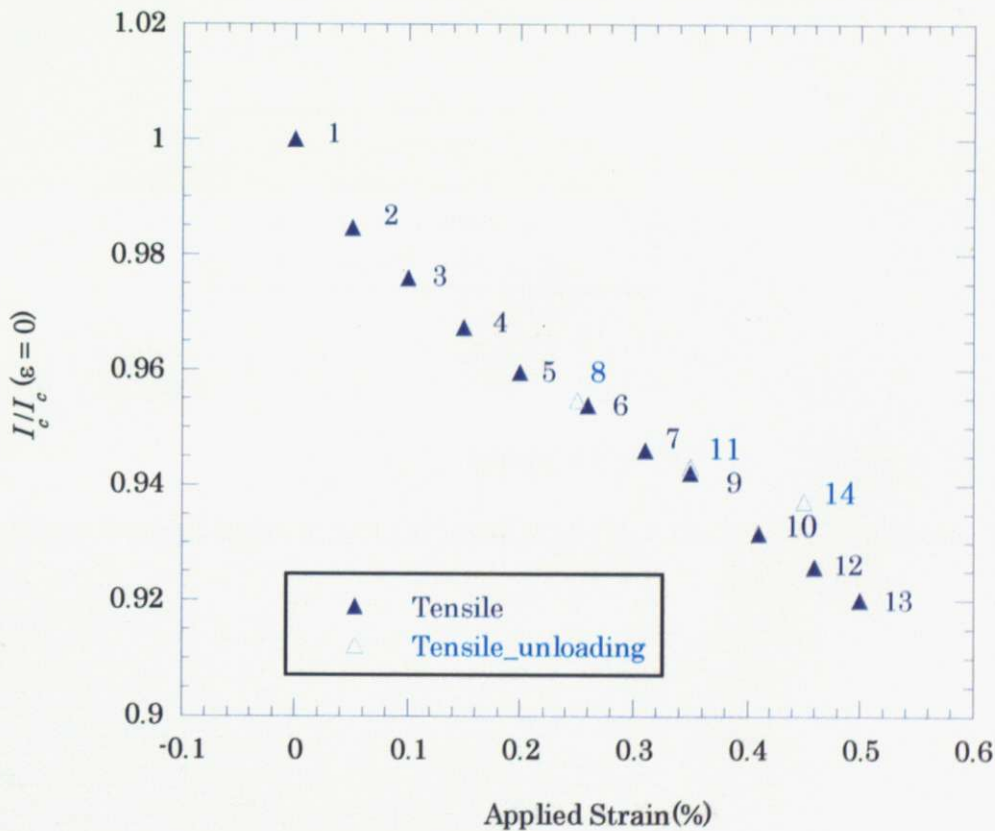


Fig. 7.3.8 : 外部磁場 30 T、温度 30 K での歪に対する  $I_c$  の依存性 (AMSC 線材)

### SuperPower 社線材

温度 35 K、印加磁場 20 T、30 T のもとで引っ張りと圧縮の両方向に歪をかけ、 $I_c$  の測定を行った。それぞれの結果を Fig. 7.3.9、Fig. 7.3.10 に示す。双方ともに●は圧縮方向に歪をかけた場合、○は圧縮からの除荷した場合、▲は引っ張り方向に歪をかけた場合、△は引っ張り方向から除荷した場合の  $I_c$  の変化を示している。双方ともに圧縮方向にいくにしたがって  $I_c$  が増加している。これは線材を WASP に巻くとき、線材を外側に行っているためにあらかじめ、引っ張り方向に歪がかけられているためである。AMSC 線材の場合と同様、負荷された歪のもとでは  $I_c$  が可逆領域にあることがわかった。

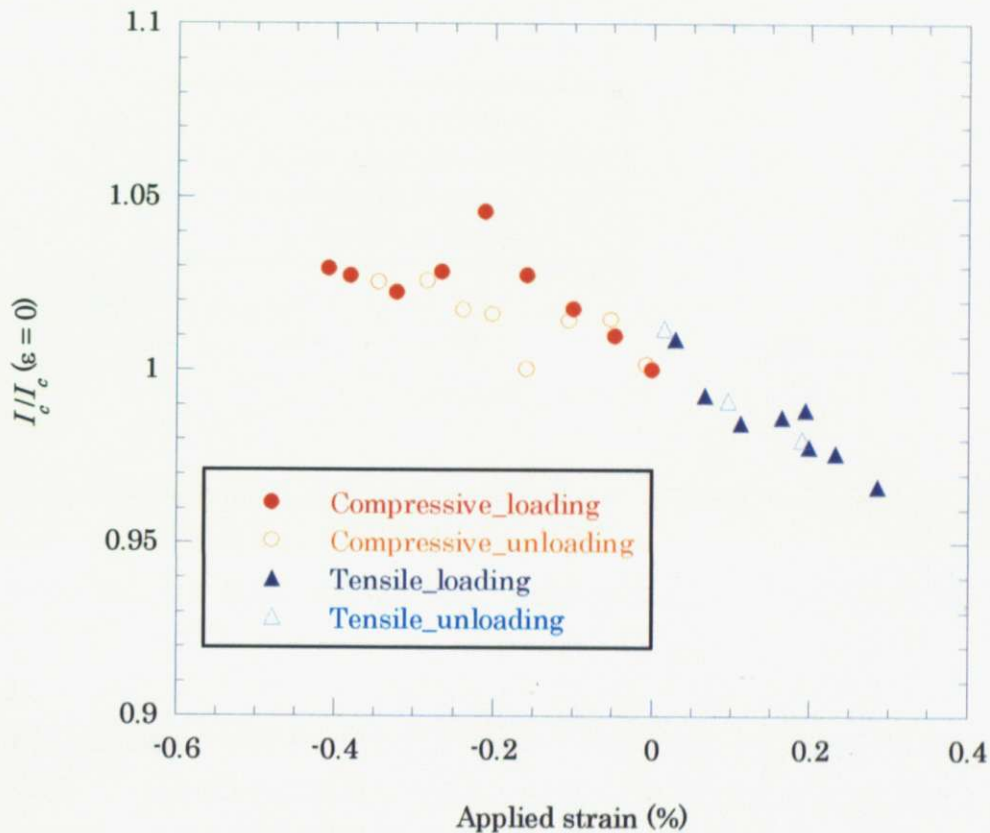


Fig. 7.3.9: 外部磁場 20 T、温度 30 K での歪に対する  $I_c$  の依存性 (SuperPower 社線材)



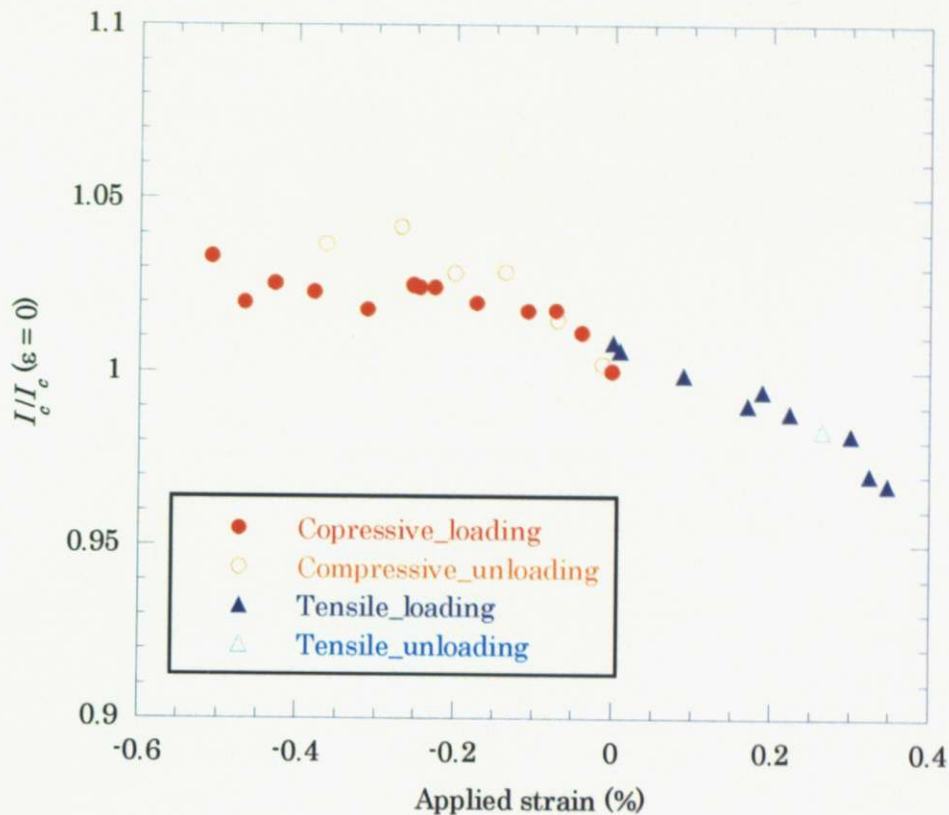


Fig. 7.3.10: 外部磁場 30 T、温度 30 K での歪に対する  $I_c$  の依存性 (SuperPower 社線材)

2. 液体窒素で試料および WASP を浸漬冷却し、self-field において応力を加えたときの  $I_c$  の変化を測定

#### AMSC 線材

液体窒素温度、self-field での歪をかけたときの  $I_c$  の依存性を Fig. 7.3.11 に示す。●は圧縮方向に歪をかけた場合、○は圧縮からの除荷した場合、▲は引っ張り方向に歪をかけた場合、△は引っ張り方向から除荷した場合の  $I_c$  の変化を示している。▼は一度 0.4% まで引っ張りを加えた後、圧縮をしたときの  $I_c$  の変化を示している。-0.23% において  $I_c$  はピークとなっていることがわかる。また、測定した歪のもとでは負荷時と除荷時とで  $I_c$  の劣化が見られないことからこの範囲では線材が可逆状態にあることが分かる。

#### SuperPower 社線材

液体窒素温度、self-field での歪をかけたときの  $I_c$  の依存性を Fig. 7.3.12 に示す。AMSC 線材のときと同様にプロットした。-0.12% において  $I_c$  はピークとなっていることがわかる。AMSC 線材とピークをとる歪の値が異なっている。これは線材の基板が異なるために、WASP の材料となっている銅ベリリウム合金との熱収縮率の差が異なるためであると考えられる。また、AMSC 線材のときと同様に測定した歪のもとでは負荷時と除荷時とで  $I_c$  の劣化が見られないことからこの範囲では線材が可逆状態にあることが分かる。さらに、線材を WASP に半田付けする際に生じる歪、液体窒素温度に冷却するときの線材と WASP の熱収縮率差により生じる歪を得られた結果から差し引くと、一軸引っ張り試験の結果と同様の結果が得られることが明らかになった[42]。



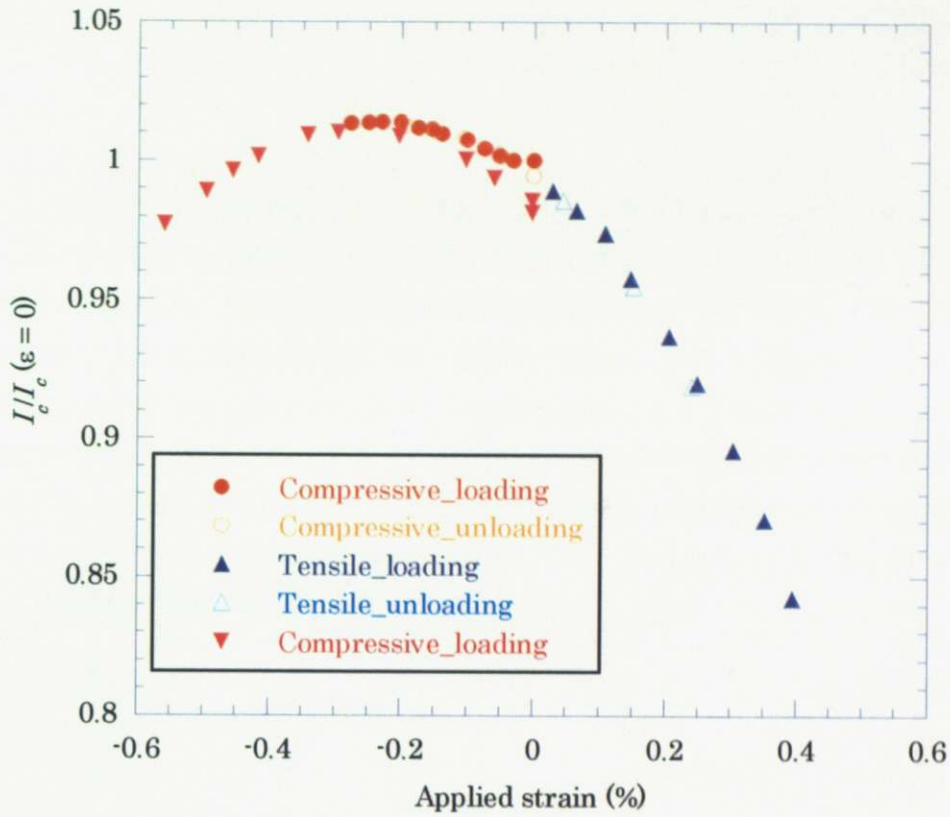


Fig. 7.3.11 : self-field、液体窒素温度での歪に対する  $I_c$  の依存性 (AMSC 線材)

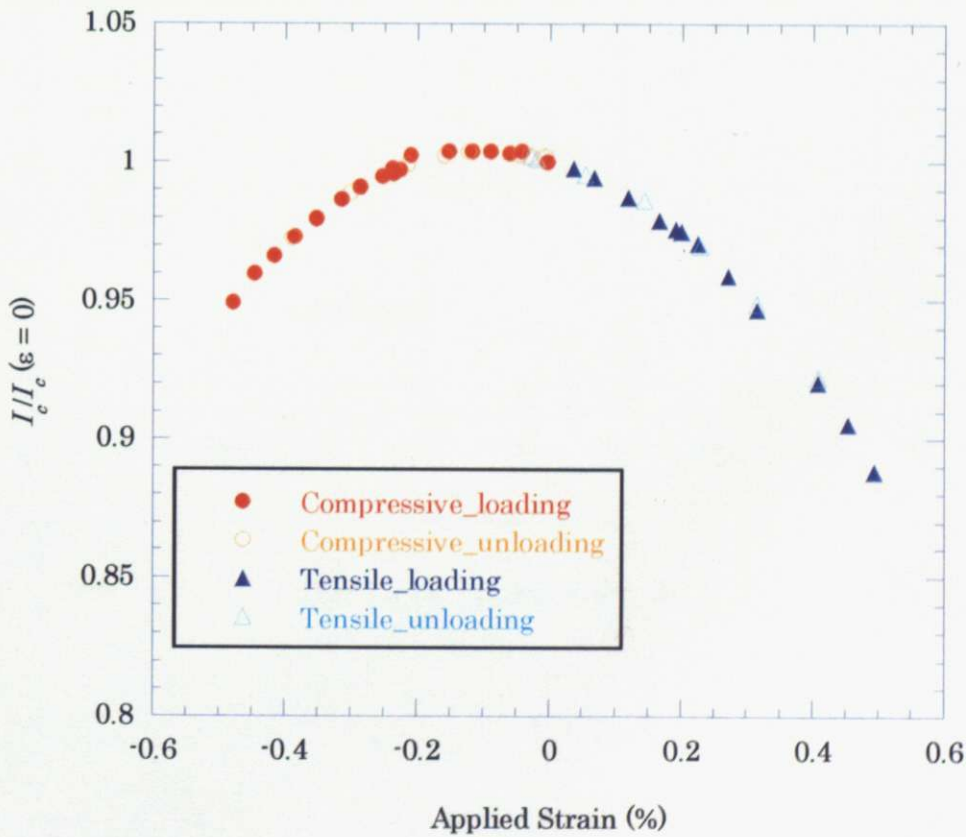


Fig. 7.3.12 : self-field、液体窒素温度での歪に対する  $I_c$  の依存性 (SuperPower 社線材)

3. 18 T 超伝導マグネットを使用した磁場下で応力を加えたときの臨界温度 ( $T_c$ ) の変化を測定  
 印加磁場 0 T、1 T、5 T において歪をかけて SuperPower 社線材の  $T_c$  測定を行った。温度をヒーターにより走査し、電圧端子間の電場が急激に下がり始める温度とゼロ抵抗になる温度の中間の値を  $T_c$  と定義する。測定結果の例を Fig. 7.3.13 に示す。0 T、1 T、5 T において歪をかけて  $T_c$  測定を行った結果をそれぞれ Fig. 7.3.14、Fig. 7.3.15、Fig. 7.3.16 に示す。また、歪をかけていない状態での  $T_c$  で割った、規格化した  $T_c$  と歪の関係を Fig. 7.3.17 に示す。Fig. 7.3.17 を見ると、0 T での測定の場合のみ、圧縮方向に歪をかけるにしたがって  $T_c$  が増加する傾向が見られた。一方、1 T と 5 T での測定の場合は圧縮、引っ張りのいずれにおいても  $T_c$  が劣化する傾向が見られた。この結果は非常に目新しいものであり、いまだ理由ははっきりと分かっていない。また、Ekin らの報告[43]によると、0 T から 3 T までの低磁場とそれ以上の高磁場で、歪に対する  $I_c$  の依存の仕方が異なることが明らかにされている。これらの結果は、低磁場と高磁場のそれぞれで有効なピンが異なるためであると予想されるが、今のところ、確信の持てる理由はわかっておらず、YBCO 線材の実用化に際して今後の説明が期待される。

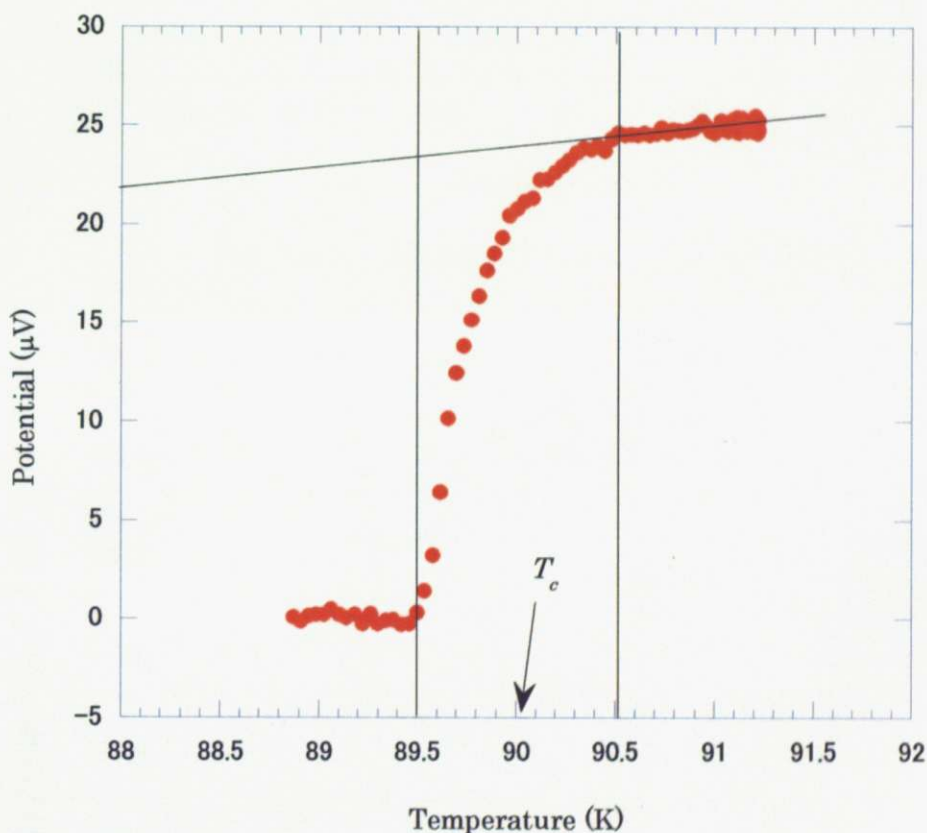


Fig. 7.3.13 :  $T_c$  測定結果の例

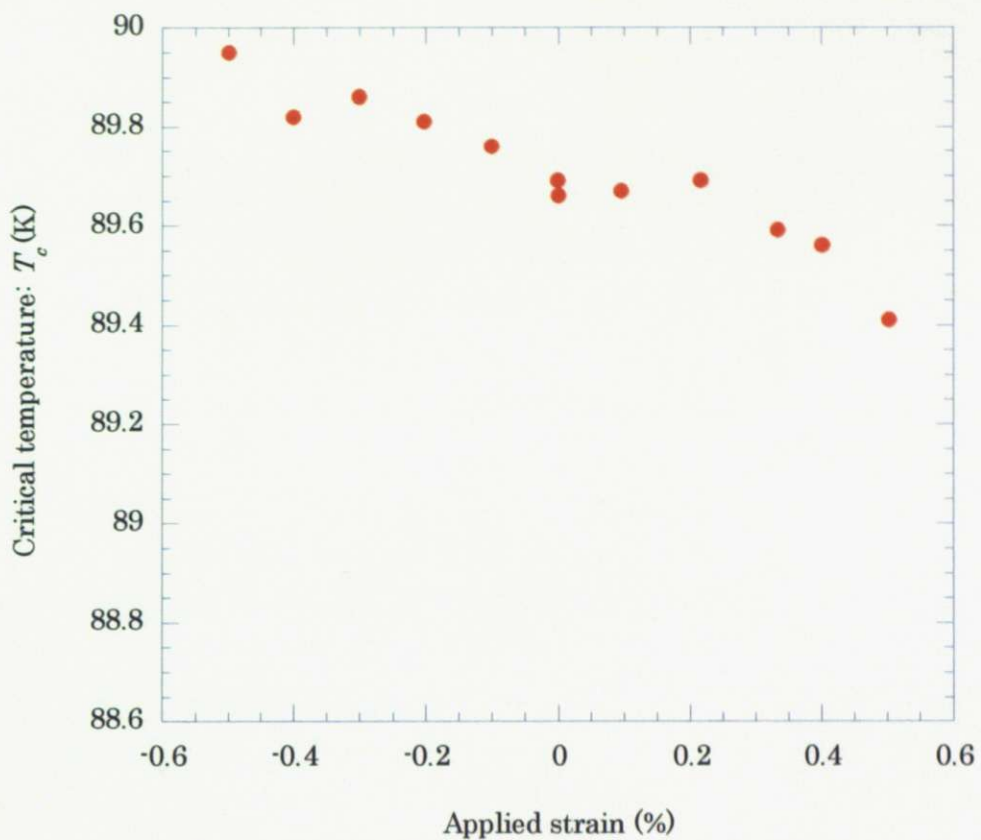


Fig. 7.3.14 : self-field での歪に対する  $T_c$  の依存性

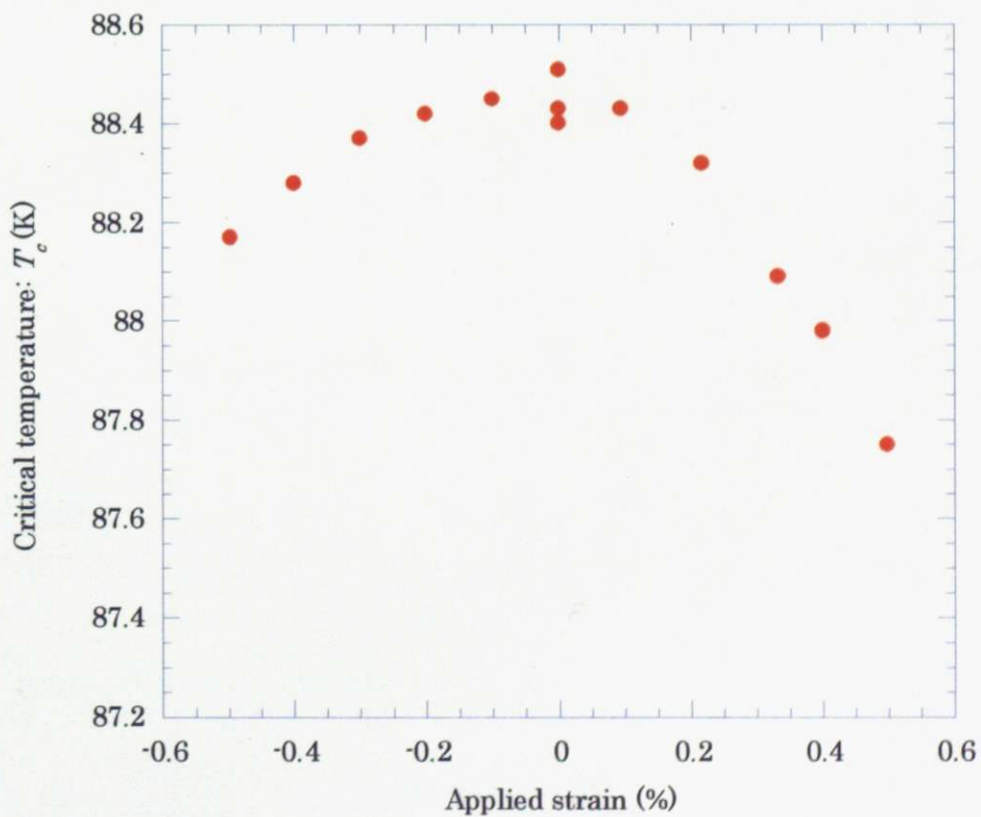


Fig. 7.3.15 : 1 T での歪に対する  $T_c$  の依存性



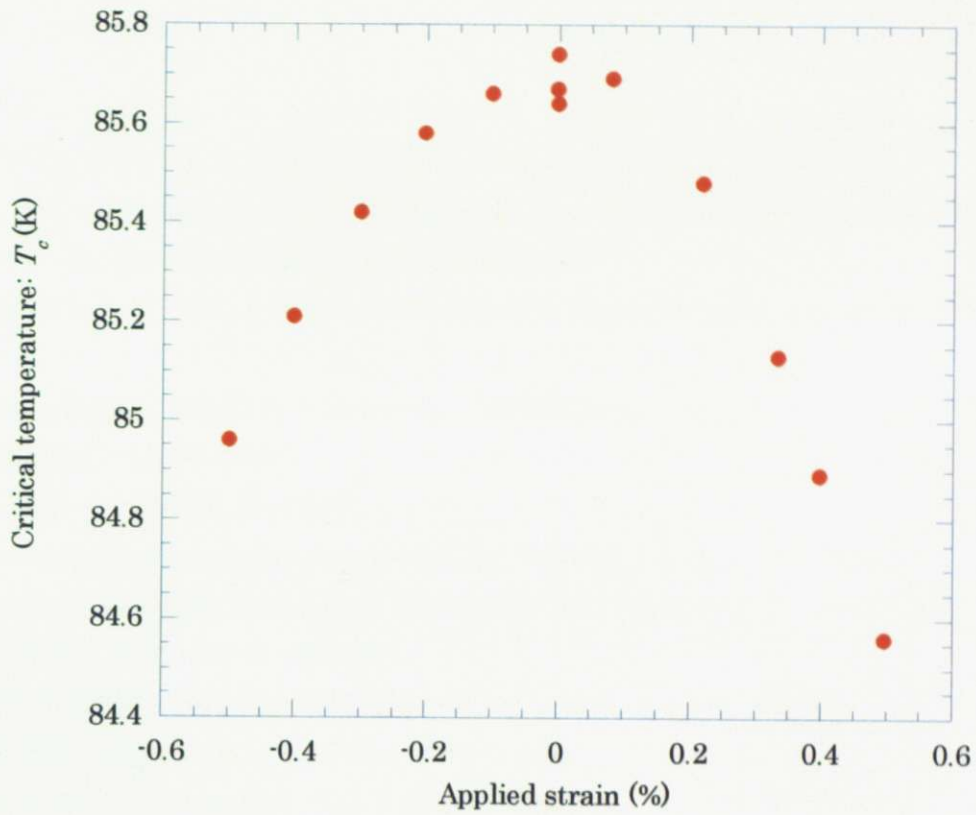


Fig. 7.3.16 : 5 T での歪に対する  $T_c$  の依存性

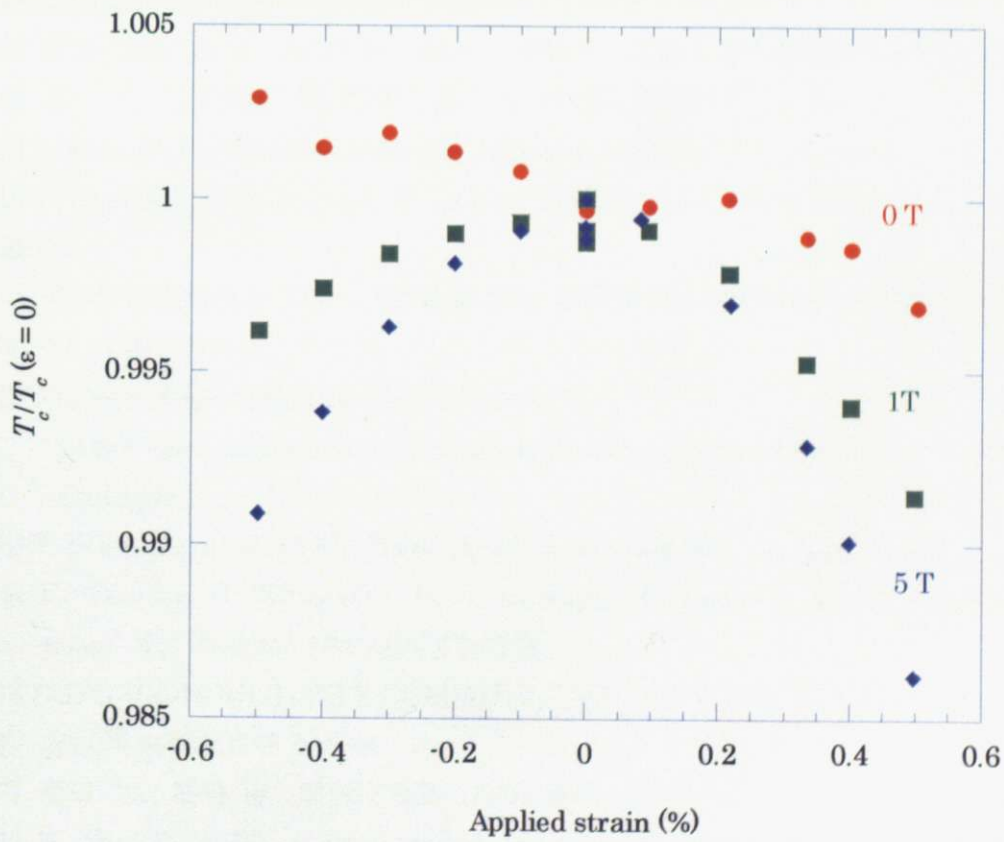


Fig. 7.3.17 : 0 T、1 T、5 T での歪に対する規格化された  $T_c$  の依存性

## 第 8 章 参考文献

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957).
- [2] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* 64, 189 (1986).
- [3] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Physic. Rev. Lett.* 58 908 (1987)
- [4] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu *Nature* 410 63 (2001)
- [5] A. C. Rose-Innnes and E. H. Rhoderick, 「超電導入門」
- [6] M. Tinkham, 「超伝導現象」
- [7] 松下 照男 「超電導応用の基礎」
- [8] C. Buzea and T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* 14, R115-R146 (2001)
- [9] T. Kyoshi, *et.al. IEEE Trans. Appl. Supercond.* Vol. 14 No. 2, 1608-1612 (2004)
- [10] 豊谷 和晃 平成 18 年度 修士論文
- [11] 低温工学協会編, 「超伝導・低温工学ハンドブック」, オーム社, 1993
- [12] 船木 和夫、住吉 文夫 「多芯線と導体」、1995
- [13] Bean, C. P. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 8 (6) 250 (1962)
- [14] 長村 光造 「超伝導材料」
- [15] 宮崎 隆好, 博士論文 「高磁場 NMR マグネット用 Nb<sub>3</sub>Sn 超伝導線材に関する研究」, 2004
- [16] T. Takeuchi, *Supercond. Sci. Technol.* 13 R101-119 (2000)
- [17] 菊池 章弘 *et.al.* 第 77 回 2007 年度秋季 低温工学・超電導学会講演概要集 p. 43
- [18] 北口 仁 応用物理 第 77 卷 第 1 号 27-30 (2008)
- [19] J. Sato *et.al.*, *Physica C* 357-360 1111-1114 (2001)
- [20] P. Konstantin, R. Roland, W. Gehard and W. Kurt, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94 12366 (1997)
- [21] 未踏科学技術協会 (編): 「強磁場 MRI 研究開発に関する調査報告書—少子高齢化社会への対応—」、2007 年 1 月
- [22] National High Magnetic Field Home page  
<http://www.magnet.fsu.edu/magnettechnology/research/asc/documents/jcprog-06-112706col.ppt>
- [23] T. Takeuchi, *et.al. IEEE Trans. Appl. Supercond.* Vol. 11, No. 1 (2001)
- [24] K. Tanaka, H. Kitaguchi, H. Kumakura, H. Yamada, M. Hirakawa and M. Okada, *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) 678-681
- [25] SUPERCONDUCTIVITY COMMUNICATIONS, Vol.16, No.5, October. 2007
- [26] 超伝導 web2007 年 5 月号
- [27] 和田 仁、尾崎 修 超伝導電磁 特願 2005-269384
- [28] H. Abe, K. Yoshii, K. Nishida, M. Imai and H. Kitazawa *J. Phys. Chem. Solids* 66 406 (2005)
- [29] J. M. An and W. E. Picktt "Superconductivity of MgB<sub>2</sub>: covalent bonds driven metallic",

Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 4366-4369

[30] J. Kortus *et al.* "Superconductivity of metallic boron in MgB<sub>2</sub>", *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 4656-4659

[31] Setsuko TAJIMA "Physical Properties of MgB<sub>2</sub> and its Potential as a Superconducting Material", *J. Cryo. Soc. Jpn.* v10.41 No11 (2006)

[32] Cristina Buzea and Tsutomu Yamashita, "Review of the superconducting properties of MgB<sub>2</sub>", *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) R115-R146

[33] S. Tsuda *et al.*, "Definitive experimental evidence for two-band superconductivity in MgB<sub>2</sub>", *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 1270001-1-127001-4

[34] R. Flukiger, P. Lezza, C. Beneduce, N. Musolino and H. L. Suo, *Supercond. Sci. Technol.* 16, 264 (2003)

[35] R. Flukiger, H. L. Suo, N. Nusolino, C. Beneduce, P. Toulemonde and P. Lezza, *Physica C* 385, 286 (2003)

[36] S. X. Dou *et al.*, "Enhancement of the critical current density of flux pinning of MgB<sub>2</sub> superconductor by nanoparticle SiC doping", *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3419-3421

[37] MRS 2007 spring meeting, H Abe *et al.*

[38] C. R. Walters, I. M. Davidson and G. E. Tuck, *Cryogenics*, 26 (1986) 406-412

[39] N. Cheggour and D. P. Hampshire, *Rev. Sci. Inst.*, 71 (2000) 4521-4530

[40] D. Uglietti, B. Seeber, V. Abächerli, A. Pollini, D. Eckert and R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.*, 18 (2005) 356-368

[41] M. Sugano, K. Itoh and T. Kiyoshi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 16 (2006) 869-872

[42] M. Sugano, S. Choi, A. Miyazoe, T. Ando, K. Itoh, T. Kiyoshi, H. Wada and V. Selvamanickam, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 18 (2008) to be published



## 第9章 謝辞

修士論文の研究にあたり、非常に多くの方々に支えていただき、ご指導、ご教授をうけたまわりました。ここに感謝の意を表したいと思います。

和田 仁 教授には学部時代から3年間、線材化を必要としない超伝導マグネットの開発というテーマのもと、様々なことを教えていただいたこと、また、研究を通じていろいろな方々をご紹介くださり、多くの研究者の方々に触れ合う、非常にすばらしい機会を与えてくださったことを非常にありがたく思います。人生の転機としてすばらしい3年間を過ごすことができました。ありがとうございました。

安藤 努 助教には私事から研究のことまで多岐のことにわたり、非常にお世話になりました。また、お忙しい中、時には休日や夜間まで実験や発表ファイルの作成などにお付き合いいただくなど貴重なお時間を割いていただき、感謝の念が堪えません。ありがとうございました。

物質・材料研究機構 半導体材料センターの阿部 英樹 博士には何かから何までお世話になりました。感謝の言葉が言い尽くせません。学会発表時、論文作成時、貴重なお時間を割いていただき、実験のこと、今後の人生のことで非常に多くのアドバイスをいただきました。また、お休み中や夜間など親身に相談を受けてくださり、本当にありがとうございました。

物質・材料研究機構 ナノセラミックスセンターの廣田 憲之 博士には研究を進めていくにあたり、非常に的を射たアドバイスをいただき、まことに感謝をしております。また、時には研究生活全般に対する助言もいただき非常にためになりました。ありがとうございました。

京都大学大学院工学研究科電子工学専攻の菅野 未知央 助教には低温での超伝導特性の測定において様々なことを教えていただき、とても勉強になりました。また、実験に取り組む姿勢は見習うべき点が非常に多かったです。非常に励みになりました。ありがとうございました。

物質・材料研究機構 マグネット開発グループの Choi Seyong 博士には超伝導材料の測定の際、多くのアドバイスを頂いたり、研究以外のいろいろな点でも気にかけていただいたりして大変お世話になり、非常に楽しい研究生活を送ることができました。ありがとうございました。

National Institute of Standards and Technology の Professor Jack. W. Ekin には超伝導特性の解析の仕方やプレゼンテーションの方法など、非常に貴重で有意義なご指導をうけたまわりました。ありがとうございました。

物質・材料研究機構 マグネット開発グループの木吉 司 博士にはマグネットを作製するうえで考えなければならないことなど、非常に的確な助言を頂き、とても勉強になりました。ありがとうございました。

物質・材料研究機構 マグネット開発グループの伊藤 喜久男 博士には超伝導材料のトランスポート測定の際に気をつけるべきことや装置の原理を教えていただき、得るものが非常に多かったです。ありがとうございました。

物質・材料研究機構 強磁場共用ステーションの二森 茂樹 博士には超伝導体の  $I_c$  測定の際、当方のお願ひなども快く引き受けてくださり、大変お世話になりました。まことにありがとうございました。

新領域創成科学研究科 基盤棟、工作室の斉藤 敦 技術補佐にはプローブ作製時、基板加工時に様々な加工技術を教えていただき、実験の礎を築くにあたり、非常にお世話になりました。あ

りがとうございました。

当研究室 OB の豊谷 和晃さん、島田 保さんには在学中、研究面、生活面のいろいろなところで助けていただき、ありがとうございました。

当研究室 M2 の田中君には同期として非常に良い刺激を与えてもらうとともに、研究内容に関して多くのことを議論し、学ぶことができました。ありがとうございました。M1 の千葉君には時に実験関係で手伝ってもらったり、いろいろなことを話したりととても楽しい研究室生活環境を作ってもらいました。ありがとうございました。B4 の斉藤君には同じマテリアル工学科出身、同じ研究分野ということでともに楽しく研究生活を送ることができました。ありがとうございました。

当研究室の秘書の波多野 美津子さんには学部時代を含め、3年間、生活面のあらゆる点でお世話になり、とても楽しい気持ちで研究室生活を送ることができました。本当にありがとうございました。

最後に、ここまで私を育て、育んでくれた友人たち、そして誰よりも私を気遣ってくれた家族に対して心より感謝の意を表したいと思います。どうもありがとうございました。