

博士論文

微細組織制御に基づく  
**MgB<sub>2</sub>**超伝導線材の  
高臨界電流密度化の研究

児玉 一宗



## 目 次

第 1 章 序 論.....	1
1.1 超伝導体.....	1
1.2 超伝導線材とその応用.....	2
1.3 臨界電流密度.....	5
1.3.1 超伝導体の磁気構造.....	6
1.3.2 磁束ピンニングと臨界電流密度.....	9
1.4 二ホウ化マグネシウム ( $MgB_2$ ).....	11
1.4.1 超伝導体としての特徴.....	11
1.4.2 化学的性質.....	13
1.4.3 臨界電流密度の決定因子.....	15
1.5 $MgB_2$ 超伝導線材.....	18
1.5.1 製法.....	18
1.5.2 性能改善に関する先行研究.....	18
1.5.3 $MgB_2$ 線材の利点と用途.....	21
1.6 本研究の目的.....	22
第 2 章 $MgB_2$ 線材の臨界電流密度に及ぼす 強加工の影響.....	23
2.1 緒 言.....	23
2.2 研究方法.....	24
2.3 結 果.....	25
2.4 考 察.....	34
2.5 結 論.....	38
第 3 章 $MgB_2$ 粉末のプレミックスによる 高密度 $MgB_2$ 線材の作製.....	39
3.1 緒 言.....	39
3.2 研究方法.....	40
3.3 結 果.....	41
3.4 考 察.....	47
3.5 結 論.....	51
第 4 章 $MgB_2$ 線材の臨界電流密度に及ぼす 出発原料としてのホウ素の影響.....	52
4.1 緒 言.....	52
4.2 研究方法.....	53
4.3 結 果.....	56

---

4.4 考 察 .....	62
4.5 結 論 .....	67
第 5 章 MgB <sub>2</sub> 線材に対するコロネン添加の検討 .....	69
5.1 緒 言 .....	69
5.2 研究方法 .....	71
5.3 結 果 .....	72
5.4 考 察 .....	76
5.5 結 論 .....	78
第 6 章 メカニカルミリングによる MgB <sub>2</sub> 線材の高密度化と高臨界電流密度化 .....	79
6.1 緒 言 .....	79
6.2 研究方法 .....	81
6.3 結果と考察 .....	82
6.4 結 論 .....	87
第 7 章 総括.....	88
7.1 MgB <sub>2</sub> 線材の臨界電流密度の改善.....	88
7.2 MgB <sub>2</sub> 線材における臨界電流密度の決定因子.....	91
謝 辞.....	94
参 考 文 献.....	95



# 第1章

## 序 論

### 1.1 超伝導体

オランダの物理学者 Kamerlingh Onnes<sup>1</sup>は、1911年にヘリウムの液化に成功し、水銀の電気抵抗が 4.2 K 近傍で突然消失する超伝導現象を発見した。超伝導状態と常伝導状態の間にはエネルギーギャップが存在し、格子欠陥、不純物、格子振動などの小さな擾乱では電子がエネルギーギャップを乗り越えられず、エネルギー散逸が起こらない。このことにより、超伝導体では電気抵抗ゼロという応用上極めて魅力的な性質が発現する。Bardeen, Cooper, Schrieffer<sup>2</sup>は、1957年に、超伝導の発現の機構に関わる重要な理論を発表した。この理論は、Fermi 準位近傍の電子がフォノンとの相互作用により対をつくり凝縮を起こすことでエネルギーギャップが生じるという BCS 理論を、1957年に発表した。この理論の出現により、超伝導現象を極めて満足のいく形で理解できるようになった。

超伝導現象が発現する物質を超伝導体といい、超伝導現象が発現する温度を臨界温度 ( $T_c$ ) という。図 1.1 に超伝導体の臨界温度の変遷を示す。1911年の超伝導の発見以降、次々と金属系の超伝導体が発見され、1973年には金属間化合物  $Nb_3Ge$  にて臨界温度は 22 K に達し<sup>3</sup>、1978年には同物質にて 23.5 K に更新された。この当時の多くの研究者は、BCS 理論による臨界温度の上限の予測から、さらなる臨界温度の大幅な上昇の可能性は小さいと考えていた。しかしながら、1986年に Bednorz と Müller<sup>4</sup>が銅酸化物超伝導体  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  ( $T_c = 35$  K) を発見し、この予測は覆された。この物質に代表される伝統的な BCS 理論に従わない超伝導体の発見をきっかけとして、さらに高い臨界温度をもつ銅酸化物超伝導体が続々と見つかり、1993年には  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$  にて  $T_c = 135$  K に達した<sup>5</sup>。本研究の題材物質  $MgB_2$  の超伝導は、このような銅酸化物による高温超伝導フィーバーが一段落した 2001年に、Nagamatsu *et al* (Akimitsu グループ)<sup>6</sup>によって発見された。 $MgB_2$  の結晶構造は単純であり、さらに試薬として市販されていたことから、この物質が 39 K という高い臨界温度をもっていたことは非常に大きな驚きであった。さらに 2008年、Kamihara *et al* (Hosono グループ)<sup>7</sup>により、鉄系超伝導体  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  ( $T_c = 26$  K) が発見された。この発見もまた鉄のような磁性元素は超伝導を抑制するというこれまでの常識を打ち破るものであり、再び大きな驚きに包まれた。鉄系超伝導体の臨界温度は発見後の短期間で次々と更新され、 $SmLaFeAsO_{1-x}F_x$  にて 55 K に達した<sup>8</sup>。このように百年以上前に発見された「超伝導」は、現在においても多彩な話題と科学的興味を提供し続けている。

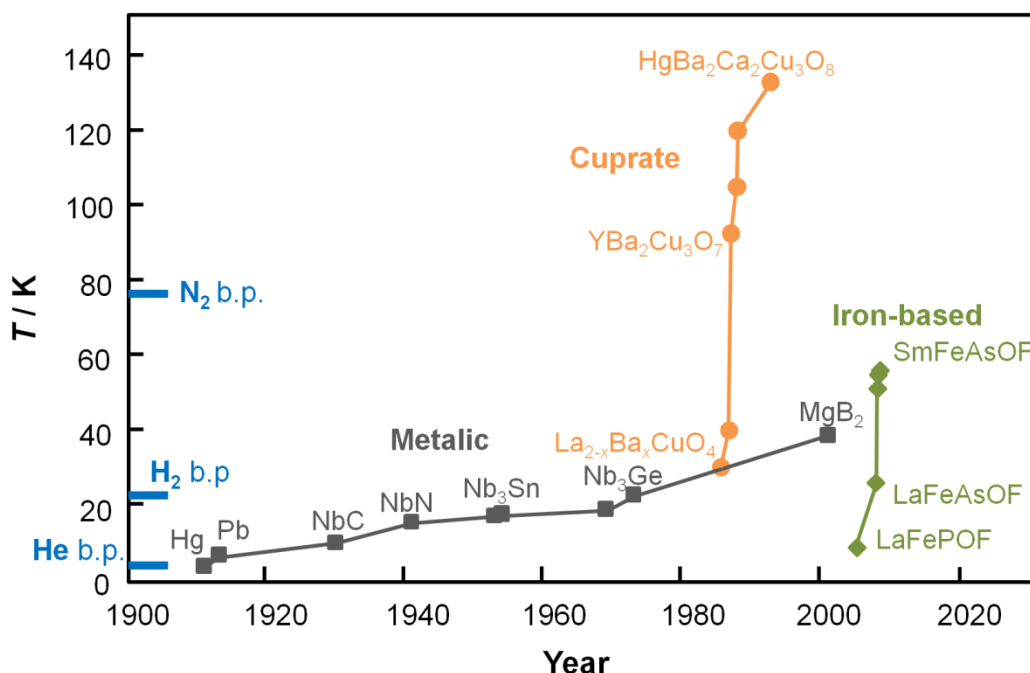


図 1.1 超伝導体の臨界温度の変遷。図中には、ヘリウム、水素、窒素の沸点を示している。

## 1.2 超伝導線材とその応用

工学的な応用の観点で最も魅力的な超伝導体の性質は、臨界温度よりも低温で抵抗損失なく電流を流せることである。この性質を利用するために超伝導体を長い線状に加工したものが超伝導線材であり、電力ケーブルや電磁石に使用される。銅やアルミニウムなどの常伝導線材では抵抗損失による発熱が通電可能な電流密度を制約するのに対し、超伝導線材ではこの制約がなく二桁程度高い電流密度を通電可能である。このため、超伝導磁石は銅線の電磁石には決して到達できない高い磁場を発生することができる。今日では、超伝導磁石のつくる高磁場環境は、物性物理や素粒子物理などの先端科学分野の発展に貢献するとともに、製薬・医療分野において不可欠な核磁気共鳴分光 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) や磁気共鳴イメージング (Magnetic Resonance Imaging, MRI) に活用されている。2027年には、超伝導磁気浮上方式鉄道 (Magnetic Levitation, MAGLEV) が営業運転を開始する予定である。また、未来のエネルギーとして期待される核融合発電では、 $10^8$ 度を超えるプラズマの保持のために、超伝導磁石のつくる高磁場が用いられる。

実用的な超伝導線材の実現に寄与した技術的な進歩のひとつは、第二種超伝導体の発見である。超伝導体は、その磁氣的性質により第一種と第二種に分類される。図 1.2 に、第一種超伝導体と第二種超伝導体の磁氣的性質を比較する。超伝導体は、試料内部の磁場を排除する完全反磁性という性質 (Meissner 効果)<sup>9</sup>をもつ。第一種超伝導体では、完全反磁性はエネルギーギャップに相当する磁場まで続き、その磁場に達すると超伝導は消失する。この超伝導が壊れる磁場を、臨界磁場 ( $B_c$ ) という。第二種超伝導体では、完全反磁性を示すのは下部臨界磁場 ( $B_{c1}$ ) までであり、それより高磁場では部分的な反磁性状態となり、上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ ) で反磁性と超伝導が消失する。このように第二種超伝導体では、部分的な磁場侵入を許すことにより、第一種超伝導体よりも高い磁場まで超伝導状

態を維持することができる。1913年に Onnes は鉛線 ( $T_c = 7.2$  K) を用いて超伝導磁石を作製したが、鉛が第一種超伝導体であったために非常に低い磁場しか発生できなかった。一方、1954年に、Yntema<sup>10</sup> が第二種超伝導体のニオブ線材を用いて 0.71 T の磁場発生に成功したのを皮切りに、超伝導磁石の発生磁場は著しい向上をみせる。1961年には、Kunzler *et al*<sup>11</sup>が、 $Nb_3Sn$  線材が 8.8 T の高磁場中でも使用に耐えられることを実証した。1962年には、Berlincourt *et al*<sup>12</sup>が延性に優れ扱いやすい Nb-Ti 線材を開発し、超伝導線材の高磁場応用がより一層進展した。

もうひとつの重要な技術的な進歩は、図 1.3 に示すような多芯線の開発である。1960年代の超伝導磁石は、通電電流があるレベルに達すると突然に超伝導状態の消失(クエンチ)が起こり、極めて不安定であった。この不安定性は、わずかな擾乱が起点となり超伝導体内部の磁束密度分布が雪崩式に変化する磁束ジャンプという現象に起因する。多芯線では、超伝導体が細いフィラメントに分割されているため、磁束密度分布の変化の影響が低減される。さらに、熱伝導率の高い銅などの金属と複合化されているため、フィラメントで発生した熱は速やかに拡散する。このため、大きな電流を安定に通電することが可能である<sup>13</sup>。

超伝導線材の種類は多様であり、どの超伝導線材を使用するかは、用途に応じて性能と価格を考慮して決められる。合金の Nb-Ti 線材は、比較的自由に曲げることが可能で扱いやすく、他の超伝導線材よりも低価格であるため、最も普及が進んでいる。例えば、臨床使用が認められている磁場強度が 3 T 以下の MRI の超伝導磁石はほぼ Nb-Ti 線材のみで製造されており、MAGLEV にも Nb-Ti 線材が適用される。金属間化合物の  $Nb_3Sn$  線材は、脆く Nb-Ti 線材と比較すると扱いが難しいが、20 T を超える高い上部臨界磁場をもつため、10 T 以上を発生させる超伝導磁石に使用される。例えば、プロトンの共鳴周波数が 400 MHz を超える NMR や、核融合発電の実験炉には  $Nb_3Sn$  線材が使用されている。銅酸化物超伝導体については、Bi 系 ( $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ,  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ) と RE 系 ( $ReB_2C_3O_{7-\delta}$ , RE は Y などの希土類元素) の線材開発が進められている。また、 $MgB_2$  と鉄系超伝導体についても、その超伝導の発見後すぐに線材の開発が開始された。これらの高い臨界温度をもつ超伝導線材は、極低温への冷却が必要という超伝導技術のもつ弱点を解消するものとして、大きな期待が寄せられている。また、銅酸化物と鉄系については、 $Nb_3Sn$  に到達が困難な超高磁場を発生する超伝導磁石への応用も期待されている。

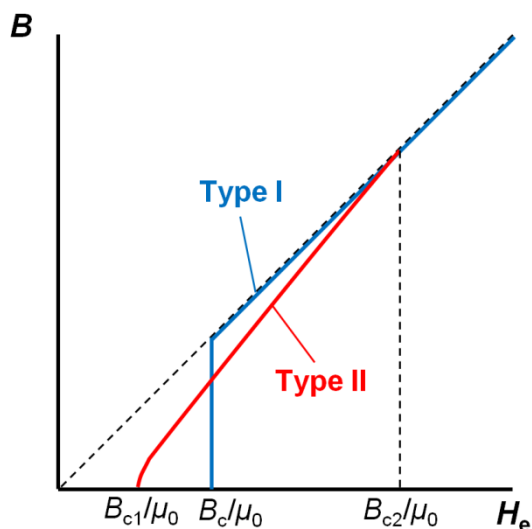


図 1.2 第一種超伝導体 (Type I) と第二種超伝導体 (Type II) における磁気特性の比較。超伝導状態では、外部磁場 ( $H_e$ ) の印加により負の磁化が生じる。このとき、第一種超伝導体では完全反磁性となるのに対し、第二種超伝導体では上部臨界磁場 ( $B_{c1}$ ) より高磁場では部分的な反磁性となる。

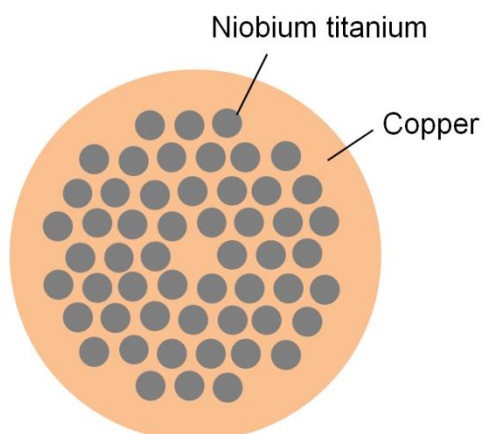


図 1.3 典型的な Nb-Ti 超伝導線材の断面構成。一般的な線径は 1 mm 程度である。また、銅の安定化材に、直径 10  $\mu\text{m}$  程度の多数の Nb-Ti フィラメントが埋め込まれている。

### 1.3 臨界電流密度

超伝導線材に通電する電流を大きくしていくと、ある電流値で電場が生じる(図 1.4)。この閾値の電流密度を臨界電流密度( $J_c$ )という。超伝導線材を利用できるのは、温度( $T$ )、磁場( $B$ )、電流密度( $J$ )の三軸のつくる座標空間における曲面  $J_c(T, B)$  の下側の領域に限られる。図 1.5 には、Nb-Ti 線材における臨界電流密度の曲面を示している<sup>14</sup>。経験的に、超伝導体の臨界電流密度の温度と磁場に対する依存性は次式の形に整理され、これをスケール則という。

$$J_c(T, B) = AB_i^m(T) \left( \frac{B}{B_i} \right)^p \left( 1 - \frac{B}{B_i} \right)^q \quad (1.1)$$

ここで、 $B_i$  は不可逆磁場(臨界電流密度がゼロとなる磁場)、 $A$  は定数、 $m$ ,  $p$ ,  $q$  はスケール則のパラメータである。

超伝導体には、対破壊電流密度( $J_d$ )を超える電流密度を通電することはできない。対破壊電流密度は、電子対の運動エネルギーがエネルギーギャップと等しくなる電流密度に相当し、これより高い電流密度を通電すると超伝導状態が消失する。一方、実際の超伝導体試料の臨界電流密度は、対破壊電流より遥かに低い。実際の臨界電流密度を決定づけるのは超伝導体の磁気構造と材料の不均質部や格子欠陥との相互作用であり、この相互作用を磁束ピンニングという。本節では、超伝導体の磁気構造と磁束ピンニングについて概説する。

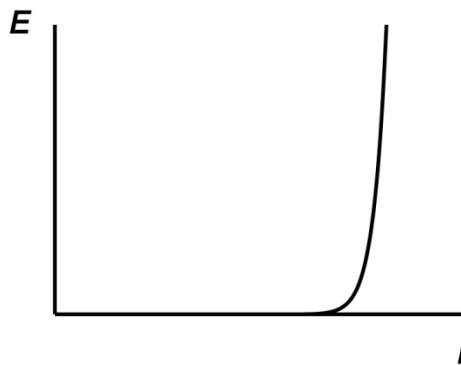


図 1.4 超伝導線材における発生電界( $E$ )の通電電流( $I$ )に対する依存性。超伝導線材に流す電流を高めていくと、臨界電流密度( $J_c$ )に相当する電流値で電界の発生が始まる。

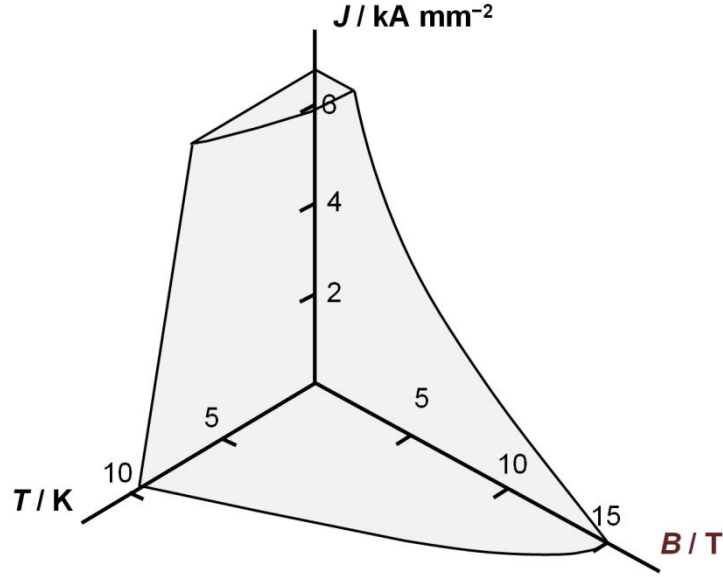


図 1.5 温度 ( $T$ ), 磁場 ( $B$ ), 電流密度 ( $J$ ) の三次元空間における Nb-Ti の臨界面。Wilson<sup>14</sup> による図をもとに作成した。

### 1.3.1 超伝導体の磁気構造

第二種超伝導体の磁気構造は、Ginzburg-Landau (GL) 理論<sup>15</sup>から導出される。Ginzburg と Landau は、Landau の二次相転移に関する理論の秩序変数として複素波動関数 ( $\Psi$ ) を導入し、それを超伝導電子の密度 ( $n_s$ ) と次式のように関連付けた。

$$n_s = |\Psi|^2 \quad (1.2)$$

さらに、秩序変数が十分に小さく空間的に緩やかに変化するという仮定のもと、超伝導状態における Helmholtz の自由エネルギー ( $f_s$ ) を次式のように表した。

$$f_s = f_{n,0} + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2\mu_0} (\text{rot} \mathbf{A})^2 + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar\nabla + 2e\mathbf{A})\Psi|^2 \quad (1.3)$$

ここで、 $f_{n,0}$ ,  $\mathbf{A}$ ,  $m^*$  はそれぞれ、ゼロ磁場における常伝導状態の自由エネルギー、ベクトルポテンシャル、電子対の質量であり、 $\mu_0$ ,  $\hbar$ ,  $e$  はそれぞれ、真空の透磁率 ( $= 4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ ), Dirac 定数 ( $= 1.054 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ), 電気素量 ( $= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) である。

外部磁場が存在しないときの超伝導状態と常伝導状態の自由エネルギーの差に対応する磁場を熱力学的臨界磁場 ( $B_c$ ) といい、次式から求められる。

$$f_{s,0} - f_{n,0} = -\frac{\alpha^2}{2\beta} = -\frac{1}{2\mu_0} B_c^2 \quad (1.4)$$

熱力学的臨界磁場は、第一種超伝導体では超伝導が壊れる臨界磁場と一致し、第二種超伝導体では



実験的に観測できる現象は何も起こらない。

超伝導体内部の秩序変数と局所的な磁束密度 ( $\mathbf{b}$ ) の空間分布は、 $f_s$  の体積積分を最小にするように定まる。このとき、磁束密度と秩序変数はある特徴的な長さで空間的に変化する。磁束密度の空間変化の特徴的な長さを磁場侵入長 ( $\lambda$ )、秩序変数の空間変化の特徴的な長さを GL 相関長 ( $\xi$ ) という。第一種超伝導体と第二種超伝導体は、次式で与えられる GL パラメータの値により区別される。

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.5)$$

すなわち、 $\kappa < 2^{-1/2}$  のとき第一種超伝導体となり、 $\kappa > 2^{-1/2}$  のとき第二種超伝導体となる。第二種超伝導体では、下部臨界磁場よりも高い磁場のもとで磁束が  $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$  の単位で量子化され、図 1.6 のような磁束密度と秩序変数の構造が生じる。

外部磁場が高くなると超伝導体の内部に侵入する磁束線の本数が増加し、お互いの斥力相互作用により図 1.7 のような三角格子を組む。磁束線格子の格子間隔は次式で与えられる。

$$a_f = \left( \frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

さらに外部磁場を高まると、隣り合う磁束線の常伝導核の裾が重なり合い、外部磁場が次式で与えられる上部臨界磁場に達したときに超伝導状態は消失する。

$$B_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (1.7)$$

経験的に、熱力学的臨界磁場や上部臨界磁場は、次の温度依存性をもつ。

$$B_c = B_{c,0} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1.8a)$$

$$B_{c2} = B_{c2,0} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1.8b)$$

ただし、超伝導体に応じてこの温度依存性から多少は外れる場合がある。

式(1.7)から、上部臨界磁場は GL 相関長により決まることがわかる。GL 相関長は、電子の平均自由行程 ( $l$ ) と BCS 相関長 ( $\xi_0$ ) の比として与えられる不純物パラメータ ( $\alpha_i$ ) と密接な関係がある。

$$\alpha_i = \frac{0.882\xi_0}{l} \quad (1.9)$$

BCS 相関長は電子対の空間的な拵がりの大きさであり、BCS 理論から次式で与えられる。

$$\xi_0 = 0.18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c} \quad (1.10)$$

ここで、 $v_F$ ,  $k_B$  はそれぞれ、フェルミ速度、ボルツマン定数(=  $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )である。GL 相関長は不純物パラメータに対して単調に減少する(図 1.8)<sup>16,17</sup>。このため、超伝導体を“汚して”不純物パラメータを高めることにより、上部臨界磁場は向上する。

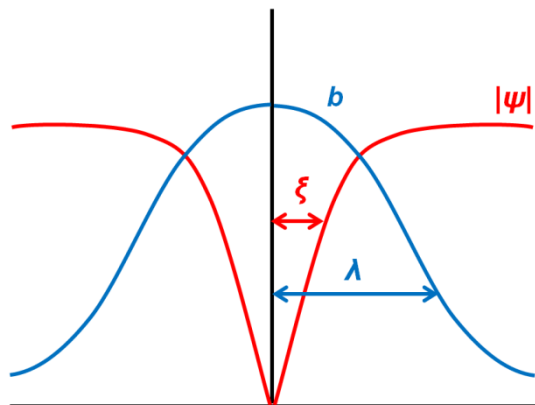


図 1.6 第二種超伝導体の量子化された磁束線における、局所的な磁束密度( $b$ )と秩序変数( $\psi$ )の空間分布。

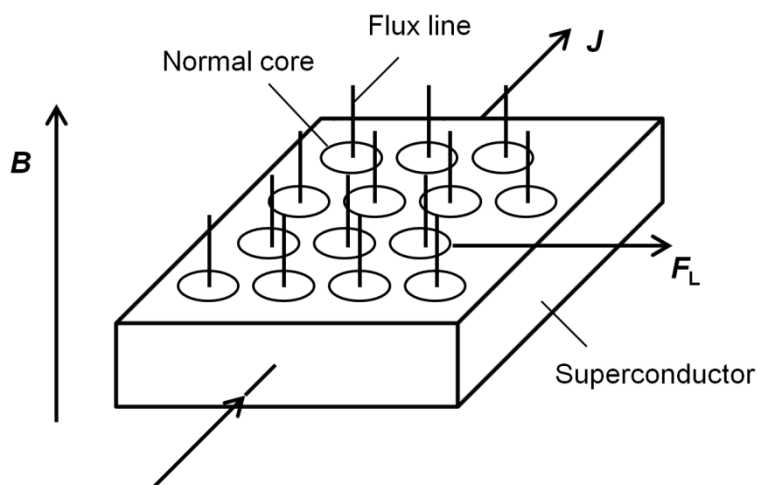


図 1.7 超伝導体試料の内部の磁束格子の構造。外部磁場のもとで電流を通電すると、磁束線にはローレンツ力( $F_L$ )が発生する。



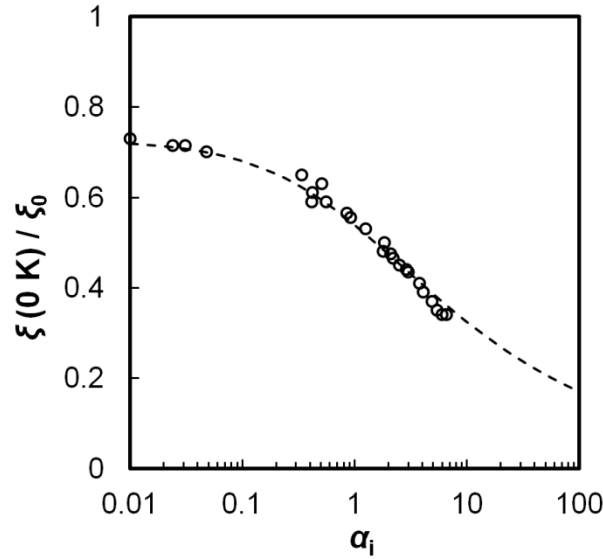


図 1.8 GL 相関長( $\xi$ )の不純物パラメータ( $\alpha_i$ )に対する依存性。図中の丸シンボルは, Yetter *et al*<sup>16</sup>によるニオブの実験結果。破線は Matsushita *et al*<sup>17</sup>による実験データのフィッティング式。

### 1.3.2 磁束ピンニングと臨界電流密度

超伝導体に電流を流すと、磁束線はローレンツ力を受け(図 1.7)、もしこの力により磁束線が運動すると常伝導核の領域でジュール損失が発生する。しかし実際には、超伝導体の内部に存在する材料の不均質部分や格子欠陥に磁束線がピンニングされることにより、ある閾値の電流密度までは磁束線の運動が阻止される。この閾値が臨界電流密度であり、単位体積あたりの磁束ピンニング力(ピン力密度,  $F_p$ )とローレンツ力とのつり合いを考えると、次のベクトル方程式が成立する。

$$\mathbf{J}_c \times \mathbf{B} = \mathbf{F}_p \quad (1.11)$$

磁束ピンニング力は、材料の不均質部分や格子欠陥などのピンニング中心の性質や分布に依存し、製法の工夫により微細組織を制御することで高めることが可能である。次式のように、ピン力密度がピンニング中心と磁束線との引力相互作用の強さ(要素的ピン力,  $f_p$ )とピン濃度( $n_p$ )の積として与えられるモデルを直接和という<sup>18</sup>。

$$\mathbf{F}_p = f_p n_p \quad (1.12)$$

直接和モデルが成立するには、格子を組んだ磁束線とピンニング中心の位置が一致する必要がある。実用超伝導体では要素的ピン力が強いいため、磁束線の格子がある程度歪むことでこの状況が実現され、直接和モデルが比較的良好に成立するとされている<sup>18</sup>。このとき、要素的ピン力とピン濃度を高めれば、ピン力密度も高まることになる。

実用的な超伝導体におけるピン力は、主に凝縮エネルギー相互作用に起因する。凝縮エネルギー相互作用は、磁束線がピンニング中心を通過するときに秩序変数の空間分布が変化し、式(1.3)の自

由エネルギーが変化することにより発生する。凝縮エネルギー相互作用を生むピンニング中心の代表例が、常伝導析出物と結晶粒界である。

常伝導析出物によるピン力は、超伝導・常伝導界面で生じる。磁束線が超伝導領域に存在するとき、その中心には秩序変数の絶対値が減少した常伝導核が存在する。一方、磁束線が常伝導領域に移動すると、超伝導領域における秩序変数の絶対値の減少がなくなる。この秩序変数の空間分布の変化にともない、磁束線が超伝導・常伝導界面を通過する際に自由エネルギーが変化し、磁束線と常伝導析出物の間に引力相互作用が生じる。この機構による要素的ピン力は、次式で与えられる<sup>18</sup>。

$$f_p \cong \frac{0.305\pi\xi B_c^2}{\mu_0} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right) \quad (1.13)$$

ここで要素的ピン力は、一本の磁束線の単位長さあたりのピン力として定義されている。要素的ピン力が外部磁場に対して  $(1 - B/B_{c2})$  の依存性をもつのは、高磁場域では常伝導核の裾が重なり合い秩序変数の空間分布の変化が緩やかになるためである。

結晶粒界におけるピン力は、Zerweck<sup>19</sup>が提案した電子散乱機構によるものである。結晶粒界では電子の感じるポテンシャルが不規則になり電子散乱が強くなるため、電子の平均自由行程が短くなる。例えば、結晶粒界近傍では結晶粒界側に電子は散乱なく進めなくなるので、電子の平均自由行程は結晶粒内の約 1/2 となる。電子の平均自由行程の短縮により不純物パラメータが増大すると、GL 相関長が短くなる。このため常伝導核の径が小さくなり自由エネルギーが減少するため、結晶粒界と磁束線との間に引力相互作用が生じる。この機構による要素的ピン力は、次式で与えられる。

$$f_p = \frac{\pi\xi H_c^2}{2\mu_0} \left\langle \frac{d\xi}{dx} \right\rangle \quad (1.14)$$

ここで、 $\langle d\xi/dx \rangle$  は結晶粒界近傍の GL 相関長の空間変化率である。Zerweck<sup>19</sup> と Yetter *et al*<sup>16</sup> はそれぞれ、この機構による要素的ピン力を数値計算により求めた。図 1.9 に、Yetter *et al* による計算結果を示す。要素的ピン力は、 $\alpha_1 \cong 10$  において最大となることがわかる。このように中程度の不純物パラメータの値で要素的ピン力が最大となるのは、その辺りで  $\xi$  の  $\ln \alpha_1$  に対する変化が急峻になるためである(図 1.8)。

超伝導体の上部臨界磁場や要素的ピン力は、不純物パラメータを変化させることにより調整可能である。また、ピン濃度についても、常伝導析出物のサイズや濃度、結晶粒径の制御により調整可能である。実用的な超伝導線材では、製法の工夫によりこれらを調整し、臨界電流密度を高めている。例えば Nb-Ti 線材では、冷間加工により結晶粒を微細化するとともに、時効熱処理で結晶粒界に  $\alpha$ -Ti 相を析出させている。Nb<sub>3</sub>Sn 線材では、出発原料に純スズではなく Cu-Sn 合金を用いることで、Nb<sub>3</sub>Sn を低温で生成させて結晶粒成長を防止している。

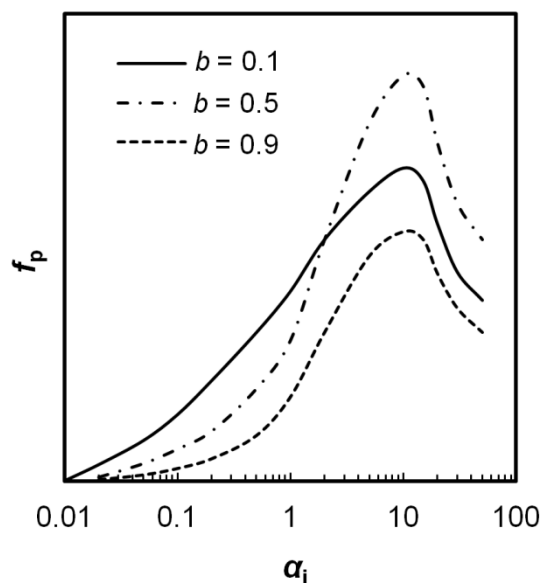


図 1.9 Yetter *et al*<sup>16</sup> の数値計算による，結晶粒界の電子散乱機構による要素的ピン力 ( $f_p$ ) の不純物パラメータ ( $\alpha_i$ ) に対する依存性。要素的ピン力は，規格化磁場 ( $b = B/B_{c2}$ ) にも依存する。図中には， $b = 0.1, 0.5, 0.9$  の各値の結果を示している。

## 1.4 二ホウ化マグネシウム ( $\text{MgB}_2$ )

### 1.4.1 超伝導体としての特徴

二ホウ化マグネシウム ( $\text{MgB}_2$ ) は六方晶の層状化合物であり (図 1.10)，ホウ素の蜂の巣格子とマグネシウムの三角格子が交互に積層した結晶構造をもつ<sup>6</sup>。ホウ素の面に沿う軌道から成る二次性の強い  $\sigma$  バンドと，ホウ素の面に垂直な軌道から成る三次元性の強い  $\pi$  バンドのそれぞれにフェルミ面が存在し<sup>20</sup>，二つのフェルミ面に異なる大きさの超伝導ギャップが開く<sup>21</sup>。ホウ素の面内振動モードとの強い相互作用により  $\sigma$  バンドに  $\Delta_\sigma \cong 7 \text{ meV}$  の大きな超伝導ギャップが開き<sup>22</sup>，BCS 超伝導体としては最も高い臨界温度 (39 K) が実現されている。 $\sigma$  バンドの二次元性に起因して上部臨界磁場は異方的である。報告されている上部臨界磁場の異方性比 ( $\gamma \equiv B_{c2,ab} / B_{c2,c}$ ) は  $2\text{--}5$ <sup>23,24</sup> であり，温度 0 K において， $B_{c2,c} = 7.0\text{--}7.5 \text{ T}$ ， $B_{c2,ab} = 21\text{--}22 \text{ T}$  である<sup>23</sup>。

表 1.1 に，実用超伝導体の基礎特性を比較する<sup>25</sup>。 $\text{MgB}_2$  は Nb-Ti， $\text{Nb}_3\text{Sn}$  と比較して高い臨界温度をもつが，銅酸化物超伝導体と比較すると臨界温度と上部臨界磁場ともに低い。 $\text{MgB}_2$  は GL 相関長さ  $\xi(0)$  が銅酸化物と比較して長いため，結晶粒界の弱結合 (隣り合う結晶粒の傾角の増大とともに急激に減少する現象) の影響が小さい<sup>26</sup>。このため，結晶配向しなくても試料全体に巨視的な超伝導電流が流れる。図 1.11 に，実用超伝導体における上部臨界磁場と不可逆磁場の温度に対する依存性を示す。液体ヘリウム温度では，Nb-Ti は 10 T 程度， $\text{Nb}_3\text{Sn}$  は 20 T 程度の磁場まで利用することが可能である。銅酸化物超伝導体は，Nb-Ti， $\text{Nb}_3\text{Sn}$  と比較して臨界温度と上部臨界磁場が圧倒的に優れて

いる。一方、上部臨界磁場と不可逆磁場の乖離が大きく、低磁場で利用する場合には液体窒素を冷媒にすることが可能だが、高磁場で利用する場合には温度 20 K 以下に冷却する必要がある。MgB<sub>2</sub> は、中間的な温度(10–30 K)と磁場(<10 T)の領域での利用が期待されている。

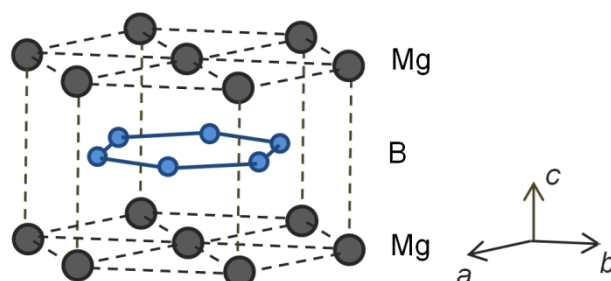


図 1.10 MgB<sub>2</sub> の結晶構造。ホウ素の蜂の巣格子とマグネシウムの三角格子が交互に積層している。

表 1.1 超伝導体の基礎特性 (文献 25 による)

Material	Crystal structure	$\gamma$	$T_c$ (K)	$B_{c2}(4\text{ K})$ (T)	$\xi(0)^b$ (nm)	$\lambda(0)^b$ (nm)	$J_d(4.2\text{ K})$ (A mm <sup>-2</sup> )
Nb-47mass%Ti	Body-centred cubic	Negligible	9	12	4	240	$3.6 \times 10^5$
Nb <sub>3</sub> Sn	A15 cubic	Negligible	18	27	3	65	$7.7 \times 10^6$
MgB <sub>2</sub>	P6/mmm hexagonal	2–2.7 <sup>a</sup>	39	15	6.5	140	$7.7 \times 10^5$
YB <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	Orthorhombic layered perovskite	7	92	>100	1.5	150	$3 \times 10^6$
(Bi,Pb) <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	Tetragonal layered perovskite	50–100	108	>100	1.5	150	$3 \times 10^6$

a. 文献 23, 24 ではより大きい値が報告されている。

b. 温度 0 K における *ab* 面内の値。

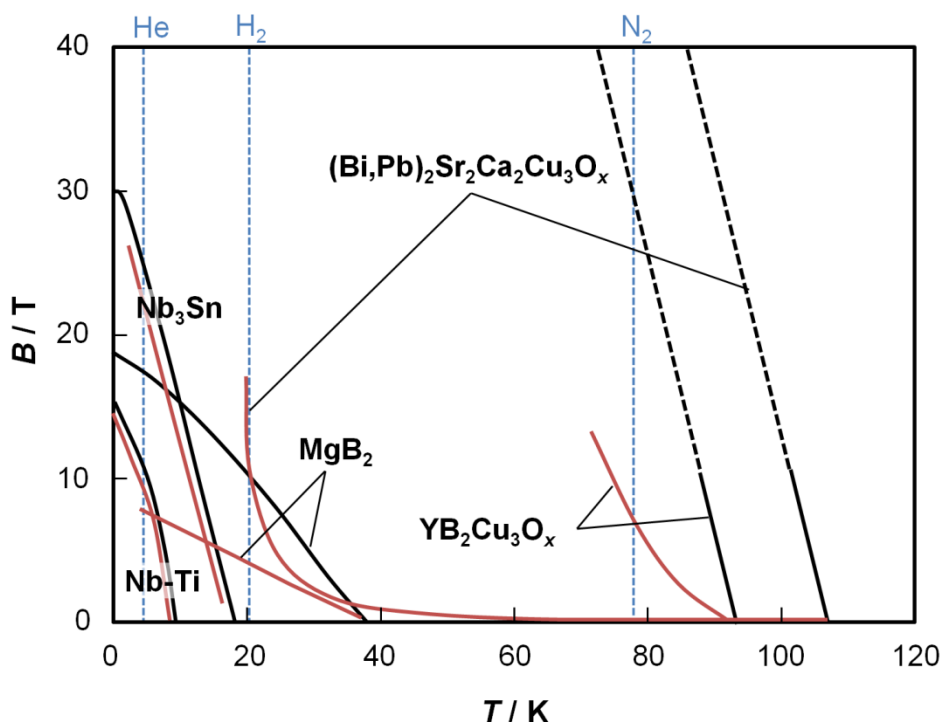
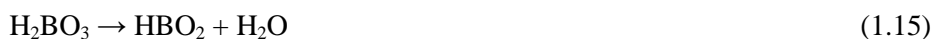


図 1.11 実用超伝導体における，上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ )，不可逆磁場 ( $B_i$ ) の温度 ( $T$ ) に対する依存性。文献 25 による。黒線が  $B_{c2}$ ，赤線が  $B_i$  に対応する。また，超伝導体の冷媒として使用される液体ヘリウム，液体水素，液体窒素の沸点を青色の破線で示している。

## 1.4.2 化学的性質

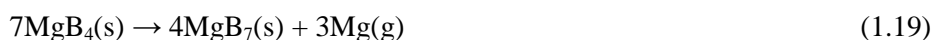
マグネシウム (Mg) は常温では六方晶の固体であり，融点  $650^{\circ}\text{C}$ ，沸点  $1090^{\circ}\text{C}$  である。ホウ素 (B) には複数の同素体が存在するが， $\beta$ -菱面体晶が熱力学的に最も安定な相であり，その融点は  $2090^{\circ}\text{C}$  である。製法により他の結晶構造や非晶質となることもある。マグネシウムは，酸化物の標準生成自由エネルギーが極めて低く，酸素との親和性が高い。ホウ素も比較的酸素との親和性が高く，特に非晶質のホウ素は水分との親和性が高く，大気中で容易に表面がホウ酸 ( $\text{H}_2\text{BO}_3$ ) となる。ホウ酸は加熱するとのように脱水反応が起こり，最終的に酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ，融点： $450^{\circ}\text{C}$ ) となる<sup>27</sup>。



式(1.15)の反応は  $100^{\circ}\text{C}$  付近で，式(1.16) (1.17)の反応は  $140^{\circ}\text{C}$  付近で起こる。

図 1.12 に，Liu *et al*<sup>28</sup>の数值計算による常圧における Mg-B 二元系の温度組成相図を示す。Mg と B から構成される熱力学的に安定な相として，三種類の定比化合物 ( $\text{MgB}_2$ ， $\text{MgB}_4$ ， $\text{MgB}_7$ ) が存在する。図 1.13 に，Liu *et al*<sup>28</sup>の数值計算による圧力温度相図を示す。Mg の飽和蒸気圧は融点 ( $650^{\circ}\text{C}$ ) において  $100\text{ Pa}$  程度とかなり高い。常圧下では  $\text{MgB}_2$  が最も安定であるが，Mg 分圧が低下すると次

の分解反応が起こる。



なお、図 1.13 中には、Brutti *et al*<sup>29</sup>が実験的に求めた式(1.18) (1.19)に対応する温度圧力曲線を、それぞれ破線と一点鎖線により併記している。

MgB<sub>2</sub>の典型的な合成方法は、マグネシウム粉末とホウ素粉末の混合体を熱処理するというものである。高純度の MgB<sub>2</sub>を合成するには、密閉した環境で、原料や雰囲気からの酸素や水分の遮断させることが重要となる。マグネシウム分圧の低下は、MgB<sub>4</sub>など意図しない相の生成を促す。また、マグネシウムと酸素の高い親和性により、持ち込まれた酸素は最終的に MgO となり MgB<sub>2</sub>の純度を低下させる。一方、これらの事項に注意すれば、MgB<sub>2</sub>の定比性により再現性よく 36–39 K の臨界温度をもつ MgB<sub>2</sub>試料を合成可能である。

MgB<sub>2</sub>の発見当初には、様々な元素置換が試みられている。ただし、マグネシウムまたはホウ素サイトを置換する元素は少なく、臨界温度を高めるようなものは発見されていない。比較的容易に置換する元素として、アルミニウム(Al)<sup>30</sup>と炭素(C)<sup>31</sup>が挙げられる。アルミニウムはマグネシウムサイトを置換して *c* 軸長を短縮させ<sup>30</sup>、炭素はホウ素サイトを置換して *a* 軸長を短縮させる<sup>32</sup>。いずれも、臨界温度を低下させる。ただし、炭素置換の場合には MgB<sub>2</sub>の超伝導の舞台となる  $\sigma$  バンドに電子散乱が導入され、特に *ab* 面内の GL 相関長の短縮により上部臨界磁場が向上し、その異方性が低減される<sup>31</sup>。

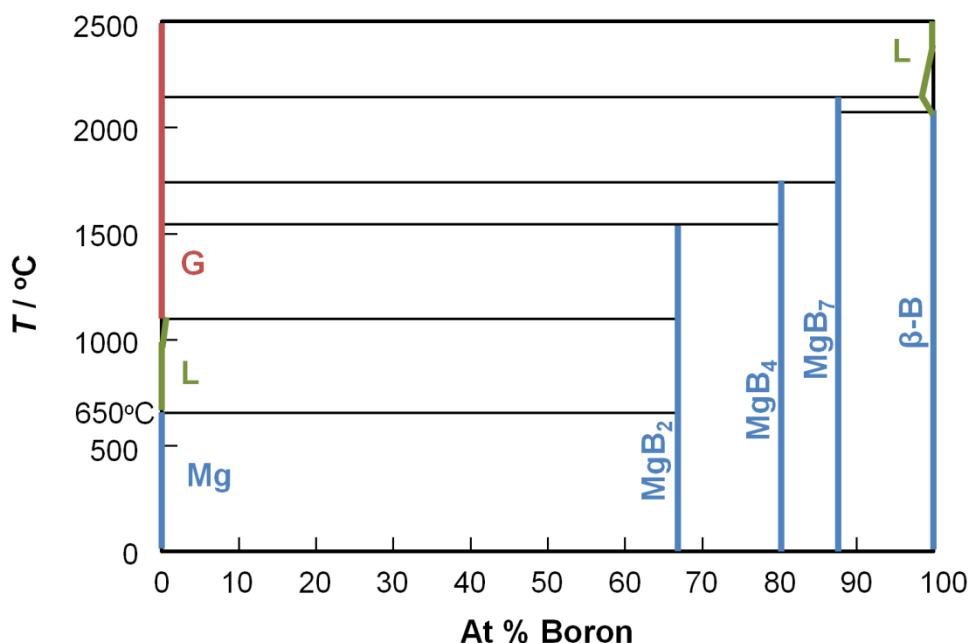


図 1.12 Liu *et al*<sup>28</sup>の数値計算による Mg-B 二元系の常圧における温度組成相図。

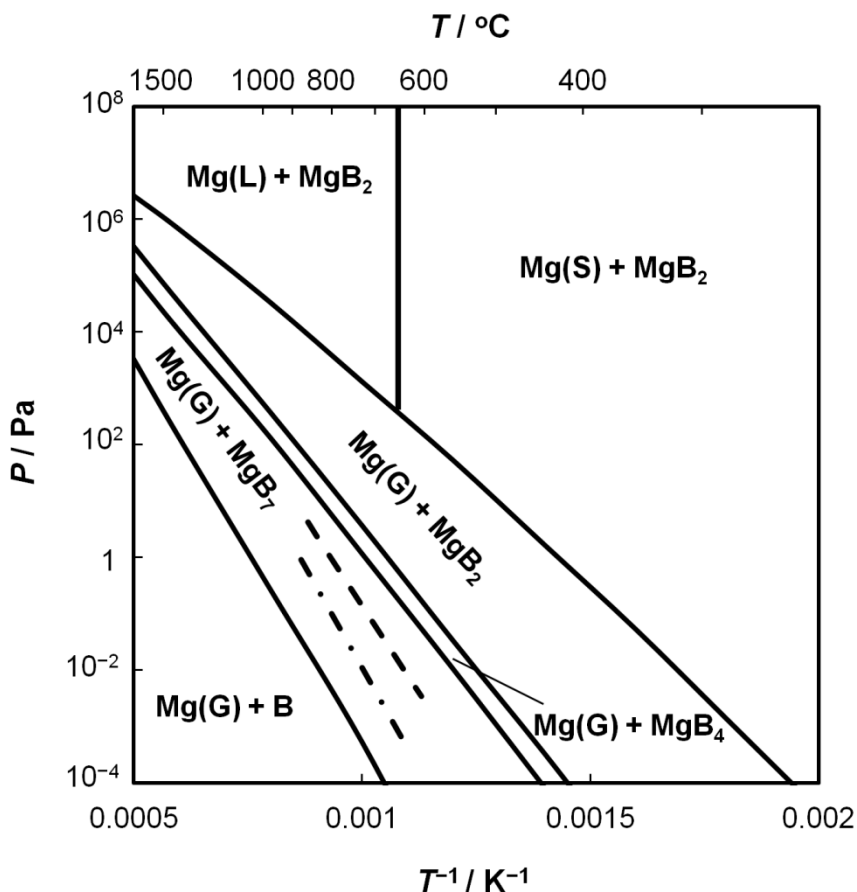


図 1.13 Liu *et al*<sup>28</sup> の数値計算による原子比率が Mg: B  $\geq$  1/2 のときの圧力温度相図。破線、一点鎖線はそれぞれ、Brutti *et al*<sup>29</sup> が実験的に求めた MgB<sub>2</sub> と MgB<sub>4</sub> が分解する圧力温度曲線。

### 1.4.3 臨界電流密度の決定因子

緻密で高純度の MgB<sub>2</sub> 試料の合成は比較的難しい。マグネシウムとホウ素がともに酸素と親和性が高いため、MgO などの不純物が混入しやすい。また、原料に粉末を使用するため緻密に充填するのが難しく、Mg + B  $\rightarrow$  MgB<sub>2</sub> の反応が体積収縮をともなうため MgB<sub>2</sub> の生成と同時に空隙が生じる。これらの結果として、MgB<sub>2</sub> 試料断面における実効的な電流路の割合が低下し、臨界電流密度が制限されるという問題が指摘されている。MgB<sub>2</sub> 試料における実効的な電流路の割合を電氣的結合度 ( $K$ ) といい、この見積もりには、常伝導状態の電気抵抗率を利用した Rowell<sup>33</sup> による解析方法が広く用いられている。MgB<sub>2</sub> の電気抵抗率は、温度依存するフォノン散乱項 ( $\rho_{ph}$ ) と温度依存しない不純物散乱項 ( $\rho_i$ ) の和として次式で与えられる。

$$\rho = \rho_{ph}(T) + \rho_i \quad (1.20)$$

空隙や異相を含まない理想的な多結晶体であっても、不純物散乱項は試料の純度や格子欠陥の量に依存する。一方、フォノン散乱項はほぼ物質固有の値である。したがって、試料のフォノン散乱項



を空隙や異相を含まない理想的な多結晶体のフォノン散乱項と比較すれば、電氣的結合度を見積もることができる。すなわち、電氣的結合度は次式で与えられる。

$$K \equiv \frac{\Delta\rho_G}{\Delta\rho} \quad (1.21)$$

ここで、 $\Delta\rho$  は 300 K における試料のフォノン散乱項 ( $=\rho_{\text{ph}}(300\text{ K}) = \rho(300\text{ K}) - \rho(40\text{ K})$ ) であり、 $\Delta\rho_G$  は空隙や異相を含まない理想的な多結晶体のフォノン散乱項である。Yamamoto *et al.*<sup>34</sup>は、バルク試料の  $\Delta\rho$  の値が試料の充填率と相関をもつことを実験的に示し、さらに、その結果にサイト・パーコレーションモデルを適用して  $\Delta\rho_G = 6.32\ \mu\Omega\text{ cm}$  を求め、電氣的結合度の精密な評価を可能にした。

MgB<sub>2</sub> における主要な磁束線のピンニング中心は、結晶粒界と考えられている。しかしながら、MgB<sub>2</sub> の電氣的結合度は試料ごとに大きく異なるため、ピンニング機構に関する定量的な議論が困難であった。このような状況に対して、Matsushita *et al.*<sup>17</sup>は、次の議論に基づき磁束ピンニングの寄与を定量的に調べた。電氣的結合度の値が既知の試料では、空隙や異相の影響を排除した MgB<sub>2</sub> 相の本質的な残留抵抗率 ( $\rho_0$ ) を、次式から求めることができる。

$$\rho_0 = K \times \rho(40\text{ K}) \quad (1.22)$$

この残留抵抗率の値を用いて、次式から電子の平均自由行程を見積もることができる。

$$l = \frac{v_F}{\varepsilon_0 \omega_p^2 \rho_0} \quad (1.23)$$

さらに、この平均自由行程を用いて、式(1.9)から不純物パラメータを見積もることができ、Yetter *et al.*の結果(図 1.9)<sup>16</sup>をもとに要素的ピン力を議論することができる。一方、結晶粒界によるピン濃度は次式で与えられる。

$$n_p = \frac{1}{Da_f} \quad (1.24)$$

ここで、 $D$  は平均結晶粒径である。複数のバルク試料に対して実験的に求めた電氣的結合度、要素的ピン力、平均結晶粒径、低磁場領域 ( $B / B_{c2} = 0.1$ ) の臨界電流密度が次式と良好に合致したことにより、MgB<sub>2</sub> の主要な磁束ピンニング機構が結晶粒界の電子散乱機構によるものと結論づけられた。

$$J_c = C \frac{Kf_p}{D} \quad (1.25)$$

ここで、 $C$  は定数である。また、典型的な MgB<sub>2</sub> 試料は、不純物パラメータが  $\alpha_i < 1$  の“きれいな”超伝導体であり、電子散乱を導入して不純物パラメータを高めることで要素的ピン力が強まる(図 1.9)ことも示された。

高磁場領域の臨界電流密度に対しては、電氣的結合度、結晶粒界の磁束ピンニングに加え、上部臨界磁場とその異方性が大きな影響を与える。Nb-Ti や Nb<sub>3</sub>Sn と比較して、MgB<sub>2</sub> の不可逆磁場と上部臨界磁場との乖離が大きいのは(図 1.11)、上部臨界磁場の異方性の存在に起因する。磁場が高めていくと磁場方向と MgB<sub>2</sub> 結晶の  $c$  軸との成す角が小さい結晶粒から順に常伝導状態に転移するため、



上部臨界磁場よりも低い磁場において超伝導電流の巨視的な経路が消失する。このような状況に対して、Eisterer<sup>35</sup>は、それぞれの結晶粒の臨界電流密度  $J_c^G$  の磁場依存性を次式で仮定し、数値計算により異なる不可逆磁場  $B_i^G$  をもつ結晶粒のパーコレーション問題を取り扱った。

$$J_c^G = A^G B^{-1/2} \left( 1 - \frac{B}{B_i^G} \right)^2 \quad (1.26)$$

ここで、 $A^G$  は定数である。 $\text{MgB}_2$  の結晶の  $c$  軸と外部磁場との成す角を  $\theta$ 、 $B_{i,ab} \equiv B_i^G(\pi/2)$  とすると、 $B_i^G$  は次式で与えられる。

$$B_i^G(\theta) = \frac{B_{i,ab}}{\sqrt{\gamma^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta}} \quad (1.27)$$

ここで、多結晶体の臨界電流密度が次式の形に表されるとする。

$$J_c = AB^p \left( 1 - \frac{B}{B_i} \right)^q \quad (1.28)$$

このとき、不可逆磁場 ( $B_i$ ) は次式となる。

$$B_i = \frac{B_{i,ab}}{\sqrt{(\gamma^2 - 1)P_c^2 + 1}} \quad (1.29)$$

ここで、 $P_c$  は臨界充填率であり、超伝導電流が試料全体に渡って流れることを可能とする最小の超伝導粒子の割合に相当する。式(1.29)は、異方性比の増大にともない、多結晶試料の不可逆磁場が  $B_{i,ab}$  から乖離していくことを示している。また、スケール則のパラメータ  $q$  は、 $\gamma=1$  のとき  $q=2$  であり、異方性比の増大とともに増加する。パラメータ  $q$  の増加は、臨界電流密度の磁場に対する減衰が急峻になることを意味する。

上述の議論から、 $\text{MgB}_2$  の臨界電流密度を高めるための指針として、次の三つが挙げられる。第一に、空隙や異相の少ない微細組織を造り、電気的結合度を高めることである。第二に、磁束線のピンニング中心となる結晶粒界を増やす(結晶粒径を小さくする)ことである。第三に、電子散乱を導入することである。電子散乱の導入は、GL 相関長の短縮を通じて、要素的ピン力と上部臨界磁場を高めるため、特に高磁場領域の臨界電流密度を高めるのに効果的である。

## 1.5 MgB<sub>2</sub> 超伝導線材

### 1.5.1 製法

MgB<sub>2</sub> 超伝導線材の主流な製法は、Powder-in-Tube (PIT) 法である。図 1.14 に、MgB<sub>2</sub> 線材の製造方法の模式図を示す。前駆体粉末が充填された金属管を伸線し、単芯線材を作製する。図中では減面加工の一例として、引抜加工を示している。多芯線材を製造する場合には、単芯線材を金属管に組み込み、それを減面加工する。最後に熱処理をして、長手方向に連続した MgB<sub>2</sub> フィラメントを形成させる。PIT 法は、前駆体粉末に応じて、*in situ* 法と *ex situ* 法に分類される。*In situ* 法は、前駆体粉末に Mg と B の混合粉末を用い、線材加工後の熱処理により MgB<sub>2</sub> を合成する手法である。*Ex situ* 法は、前駆体粉末に MgB<sub>2</sub> 粉末を用い、線材加工後の熱処理で MgB<sub>2</sub> 粒子を焼結させる手法である。熱処理の典型的な温度は、600–1000°C の範囲である。

図 1.15 に、実用的な MgB<sub>2</sub> 超伝導線材の断面構成の例を示す。(a) が Hitachi Ltd.<sup>36</sup> による *in situ* 線材、(b) が Hyper Tech Research Inc.<sup>37</sup> による *in situ* 線材、(c) が Columbus Superconductors SpA<sup>38,39</sup> による *ex situ* 線材である。Hyper Tech と Columbus は、商業ベースで MgB<sub>2</sub> 線材を販売している。全ての線材に共通して、熱的安定性を高めるための銅が埋め込まれている。MgB<sub>2</sub> フィラメントの外周層はバリア層とよばれ、熱処理時に前駆体粉末と反応しない、あるいは、前駆体粉末との反応速度が遅い材料を選択する。*In situ* 法のバリア層には、鉄(Fe)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)が、*ex situ* 法のバリア層には、これらの材質に加えてニッケル(Ni)が選択される。

### 1.5.2 性能改善に関する先行研究

MgB<sub>2</sub> の臨界電流密度の改善に関する最初の大きな進展は、炭化珪素(SiC)<sup>40,41</sup>、カーボンナノチューブ<sup>42</sup>、炭化ホウ素(B<sub>4</sub>C)<sup>43</sup>、炭化水素<sup>44,45</sup>などの炭素を含有する材料の添加による上部臨界磁場の向上であった。無添加の MgB<sub>2</sub> における温度 0 K の上部臨界磁場は 20 T に満たないが(図 1.11)、SiC 添加試料では 40 T を超える上部臨界磁場が報告されている<sup>46</sup>。添加材に含まれる炭素原子は、MgB<sub>2</sub> のホウ素サイトを置換し、電子散乱を強めて上部臨界磁場を高める効果がある。一方、炭素置換は同時に、臨界温度を低下させる<sup>31</sup>。このため、実効置換量を適切な範囲に制御することが重要となる。また、炭素を含有する材料の添加は不純物相の量を増加させて電氣的結合度を低下させる傾向があるため、反応性が高く少量添加でも高い効率で置換が起こる添加材を選択することが重要となる。

実用的な MgB<sub>2</sub> 超伝導線材は、先述したように *in situ* 法または *ex situ* 法により製造される。*In situ* 法では、ホウ素原料に微細かつ高純度な非晶質ホウ素を使用することに加え<sup>47,48</sup>、MgB<sub>2</sub> が十分に生成する温度下限に近い 600–700°C で熱処理するのが<sup>49</sup>、臨界電流密度を高めるのに有効である。*Ex situ* 法では、MgB<sub>2</sub> 粉末の合成条件の工夫<sup>50</sup>やその微細化処理<sup>51,52</sup>が、臨界電流密度を高めるのに有効である。現状の臨界電流密度は、*ex situ* 法よりも *in situ* 法の方が高い傾向にある。*Ex situ* 法では MgB<sub>2</sub> 粉末の自己焼結のために高温(≥900°C)での熱処理が必要であり、この熱処理により結晶粒の成長や格子欠陥の回復が起こるため、臨界電流密度を高めるのが難しい。Hyper Tech が供給する *in situ* 線

材は、ホウ素原料、熱処理条件、炭素添加に関して十分な最適化が進んでおり、優れた臨界電流密度をもつ  $\text{MgB}_2$  線材のひとつといえる。図 1.16 にその臨界電流密度の磁場依存性を示す<sup>53</sup>。

一方、*in situ* 法により合成された  $\text{MgB}_2$  試料には、充填率が低いという問題がある。 $\text{MgB}_2$  の生成はマグネシウムがホウ素粒子の領域に拡散することで起こり、さらにこの反応が 20–30% の体積収縮をとともなうため、もともとマグネシウム粒子が存在した領域が空隙となる。このため、空隙の多い低充填率の微細組織となり、電氣的結合度が低下する<sup>34</sup>。典型的な *in situ* 法により合成された  $\text{MgB}_2$  バルクにおける充填率は 0.4–0.5、電氣的結合度は ~0.1 であり、その臨界電流密度には大きな改善の余地がある。

この問題を解決するために、冷間加圧処理 (Cold High-Pressure Densification, CHPD)<sup>54</sup>、熱間等方加圧加工 (Hot Isostatic Pressing, HIP)<sup>55</sup>、内部マグネシウム拡散法 (Internal Magnesium Diffusion, IMD)<sup>56,57,58</sup> などの  $\text{MgB}_2$  の高密度化手法が精力的に研究されている。CHPD 処理では、線材表面の四方向から高硬度の治具で数 GPa の圧力を印加し、金属シース内部の粉末を圧密化する。HIP 処理では、数百 MPa から数 GPa の高圧雰囲気中で熱処理して緻密化する。IMD 法では、金属管の中央にマグネシウム棒を配置してその周囲にホウ素粉末を詰め、減面加工と熱処理をする。マグネシウム棒の存在した中央部が空隙となる代わりに、ホウ素粉末の充填領域に緻密な  $\text{MgB}_2$  相が生成する。いずれの手法においても臨界電流密度の向上が確認されているが、長尺均一性や量産性に課題が残されている。

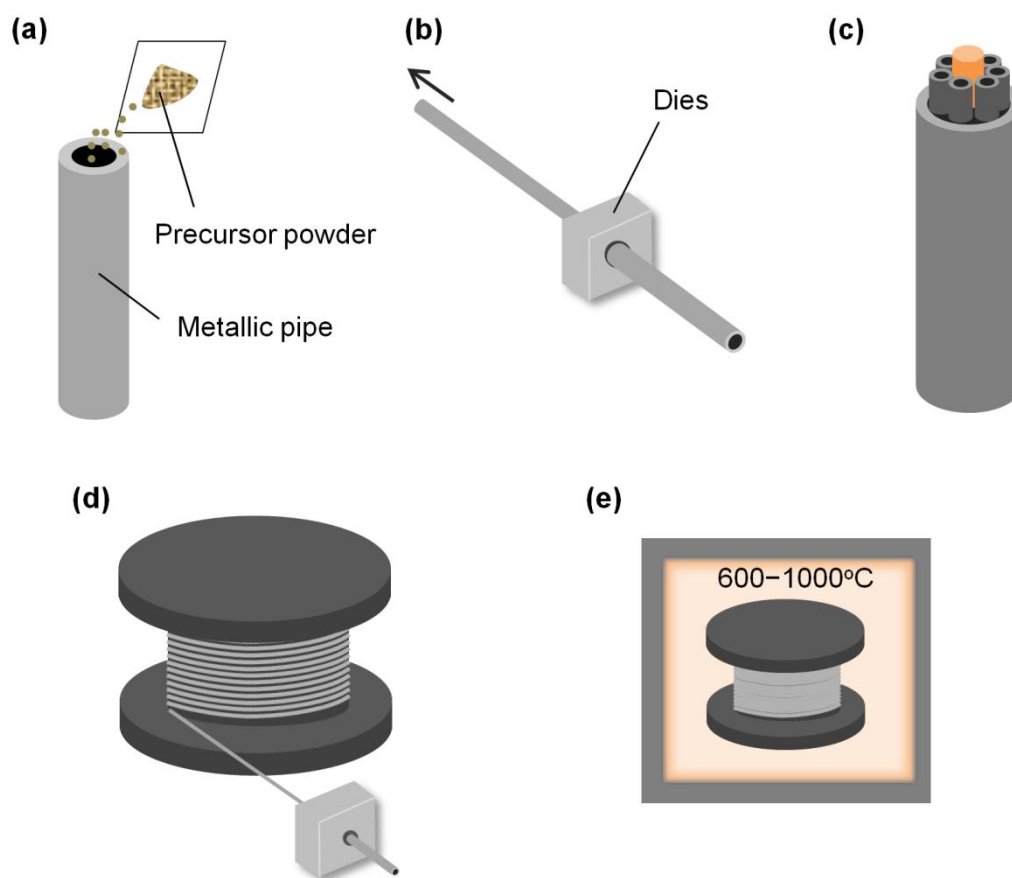


図 1.14 Powder-in-Tube 法による実用  $\text{MgB}_2$  超伝導線材の製造方法を説明する模式図。  
(a) 粉末の充填, (b) 減面加工, (c) 多芯組込, (d) 多芯線の減面加工, (e) 熱処理。

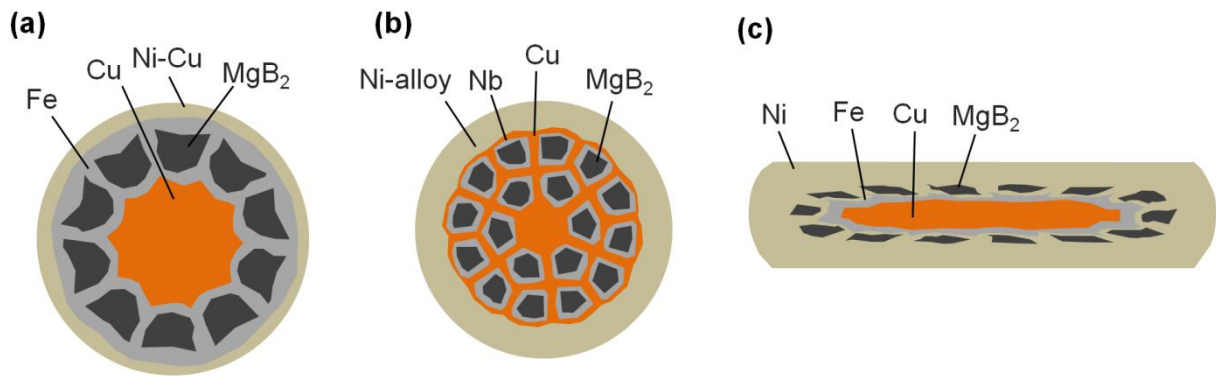


図 1.15 Powder-in-Tube 法による実用  $\text{MgB}_2$  超伝導線材の断面模式図。(a)Hitachi Ltd.の *in situ* 線材, (b)HyperTech Research Int.の *in situ* 線材, (c)Columbus Superconductor SpA の *ex situ* 線材。

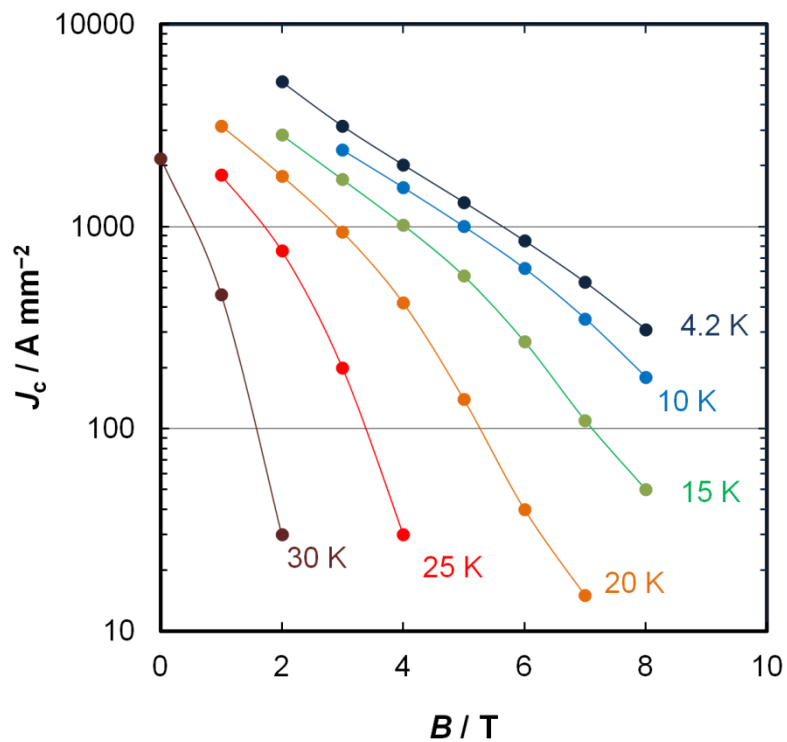


図 1.16 Hyper Tech Research Inc.により市販されている  $\text{MgB}_2$  線材の典型的な臨界電流密度 ( $J_c$ ) の外部磁場 ( $B$ ) に対する依存性。データは文献 53 のものを使用した。

### 1.5.3 MgB<sub>2</sub>線材の利点と用途

現在、普及が進んでいる Nb-Ti 線材と比較して、MgB<sub>2</sub>線材は高い臨界温度をもつことである。このことは、超伝導機器の熱的安定性の観点で、大きな利点となる。極低温では物質の比熱が低いため、僅かな擾乱が温度上昇につながる。また、Nb-Ti 線材では不可逆磁場曲線の温度勾配が急峻であるため(図 1.11)、僅かな温度上昇により抵抗状態への遷移が起こる。すなわち、Nb-Ti 線材を使用した超伝導機器は熱的に不安定であり、そのクエンチを回避するために非常に高度な機器設計技術を要する。このため、特に大型の超伝導機器では、液体ヘリウムを冷媒に用いることにより擾乱を蒸発潜熱として取り除いている。一方、MgB<sub>2</sub>線材の不可逆磁場曲線の温度勾配は、Nb-Ti 線材と比較すると緩やかである。このため、MgB<sub>2</sub>線材では、抵抗状態に遷移するまでの温度の尤度が大きく、それを使用した超伝導機器は高い熱的安定性をもつことが期待される。これに加えて、超伝導機器をより高い温度で運転することができれば、物質の比熱が高まり、熱的安定性は一層向上する。この結果、価格と供給が不安定な液体ヘリウム<sup>53</sup>を冷媒に用いる必要がなくなる。また、超伝導機器を冷却し続けるのに必要な冷凍機の消費電力は冷却温度に依存するため、運転温度の高温化は冷却コストの低減にも寄与する。液体ヘリウム温度(4.2 K)に冷却するのに必要な電力を 1 とすると、温度 10 K、20 K、77 K を維持するのに必要な冷凍機の消費電力はそれぞれ、0.6、0.3、<0.1 と試算されている<sup>59</sup>。

MgB<sub>2</sub>線材の断面構成において、貴金属などの高価な材料が使用されていないことも大きな魅力である。銅酸化物線材の製造過程では、酸素雰囲気における熱処理により結晶中に酸素を導入する工程が存在するため、耐酸化性と酸素透過性のある銀をシース材や被覆材に使用する。一方、MgB<sub>2</sub>線材のシースを構成する材料は、銅、ニッケル、鉄、ニオブなどであり、特に高価な材料を含まない。このことは、超伝導線材の低コスト化につながる。

MgB<sub>2</sub>線材は、結晶配向しなくても高い臨界電流密度が得られることが可能である。一方、銅酸化物線材は、結晶粒間の弱結合の問題を回避するため、結晶配向が必要である。特に高い結晶配向度が要求される RE 系線材は、真空多層成膜プロセスにより製造されるため、製造コストが高くなる傾向にある。結晶配向が不要であるという点は、線材の製造コストを低減するだけでなく、超伝導コイルの製造をより容易にしてくれる。結晶配向が不要な MgB<sub>2</sub>線材は、銅酸化物線材と異なり、丸線のような低アスペクト比の断面形状をもつ線材を容易に作製することができる。テープとして供給される RE 系線材は、巻線精度や磁場均一度を確保するため、非常に高度なコイル製造技術が要求される。

MgB<sub>2</sub>線材を利用することが可能な温度と磁場の領域は、銅酸化物線材と比較すると狭い。しかしながら、脱液体ヘリウム化を図れること、線材を安価に製造できること、低アスペクト比断面が可能であることにより、MgB<sub>2</sub>線材には大きな期待が寄せられている。表 1.2 に MgB<sub>2</sub>線材の応用展開例を示す。中心磁場 0.5 T のオープン型 MRI が、2006 年に Paramed Srl から上市されている<sup>60</sup>。超伝導機器の市場において最大の割合を占める中心磁場 1.5–3.0 T の医療用 MRI に対しても、MgB<sub>2</sub>線材により脱液体ヘリウム化を図るための検討が進められている<sup>61</sup>。モーター・発電機<sup>62</sup>、超伝導電力貯蔵システム(Superconductor Magnetic Energy Storage System, SMES)<sup>63</sup>においては、液体水素による冷却が検討されている。液体水素の沸点は 20.1 K であり、MgB<sub>2</sub>線材の冷媒として適している。送電ケー



ブル<sup>64</sup>や風力発電機<sup>65,66</sup>などのエネルギー応用については、欧州で国家プロジェクトが進められている。

## 1.6 本研究の目的

MgB<sub>2</sub> 超伝導線材の普及は、超伝導機器の脱液体ヘリウム化につながり、「超伝導」をより身近な技術とする可能性を秘めている。そのためには、利用可能な温度と磁場の領域を拡張し、その応用の幅を広げることが重要とある。多くの超伝導応用機器において、超伝導体に必要な臨界電流密度は  $10^3 \text{ A mm}^{-2}$  程度とされる<sup>25</sup>。したがって、 $J_c > 10^3 \text{ A mm}^{-2}$  となる温度と磁場の領域を拡張することが、実用上重要である。

超伝導体の臨界電流密度は、材料の微視的な構造、温度と磁場に応じて複雑に変化する。MgB<sub>2</sub> の臨界電流密度を決定付ける因子は、バルク試料の詳細な解析と理論的な研究から、かなり明確になってきている。しかしながら、製造プロセスがより複雑な線材の形態では、その理解が十分とはいえない。本研究では、MgB<sub>2</sub> 線材を多角的な手法で分析し、製造工程、微視的な構造、温度と磁場、臨界電流密度の関係性を明らかにする。また、原料、粉末混合、熱処理などの線材の製造工程を改良して、材料の微視的な構造を制御し、 $J_c > 10^3 \text{ A mm}^{-2}$  となる温度と磁場の領域を拡張する。

本研究の遂行にあたり、MgB<sub>2</sub> の利点を損なわないように、二つの制約を設けた。第一に、丸線などの低アスペクト比の断面形状の線材に適用可能な技術開発に限定する。すなわち、本研究では、蒸着や圧延などのテープ形状の線材に適した手法は採用しない。第二に、長尺線材を量産可能で製造コストを著しく増大させない手法に限定する。

表 1.2 MgB<sub>2</sub> 線材の応用展開例

Application	$B_p$ (T)	$T$ (K)	Remarks	Ref.
0.5T-Open-MRI	1.8	18	Launched by Paramed in 2006 Conduction cooled	60
1.5 or 3T-MRI	4–6	10	Conduction cooled	61
Motor and Generator	0.2–2	20–30	Used for electric aircraft Cooled with liquid H <sub>2</sub>	62
SMES	2–4	20	Cooled with liquid H <sub>2</sub>	63
Transmission cable	<0.2	20	BEST PATHs project	64
Wind generator	2–3	20	Hybrid of HTS and MgB <sub>2</sub>	65
	0.8	20	Suprapower project	66

## 第2章

# MgB<sub>2</sub>線材の臨界電流密度に及ぼす強加工の影響

### 要 旨

実用的な MgB<sub>2</sub>超伝導線材の製造には、強加工(高い断面減少率の加工)が不可欠である。本研究では、強加工が MgB<sub>2</sub>線材の臨界電流密度に与える影響を把握するため、99.92%の断面減少率の加工により *in situ* 線材を作製し、先行研究のバルク試料の結果と詳細に比較する。MgB<sub>2</sub>の臨界電流密度の振る舞いを理解する上で、電氣的結合度と磁束ピンニング力が重要である。今回作製した *in situ* 線材におけるこれら二つの因子の振る舞いは、バルク試料において報告されている傾向とよく合致する。すなわち、電氣的結合度は三次元のサイト・パーコレーションモデルを用いて理解することができ、磁束ピンニングは結晶粒界による電子散乱機構の描像と合致する。一方、強加工は粉末の充填率を高め、その結果、電氣的結合度と臨界電流密度が劇的に向上する。*In situ* 線材の電氣的結合度と温度 20 K、磁場 0 T における臨界電流密度はそれぞれ 0.24–0.34,  $6.0 \times 10^3 - 8.4 \times 10^3 \text{ A mm}^{-2}$  の範囲にあり、これらの値はバルク試料の 2–3 倍である。

### 2.1 緒 言

低磁場領域における MgB<sub>2</sub>多結晶体の臨界電流密度( $J_c$ )の振る舞いを理解する上で、次の二つの因子の重要性が指摘されている。その因子のひとつは Rowell<sup>33</sup>により定義された電氣的結合度( $K$ )であり、試料断面における電流路となる実効的な断面積割合に相当する。空隙や酸化物などの絶縁体の不純物相、MgB<sub>2</sub>粒子同士の不完全な結合などが、電氣的結合度を低下させる要因となる。もうひとつの因子は結晶粒界による磁束ピンニング力( $F_p$ )であり、それは結晶粒界による要素的ピン力を高めることと結晶粒を微細にすることで向上する。結晶粒界による要素的ピン力は、熱力学的臨界磁場、BCS 相関長、不純物パラメータにより決まる。Matsushita *et al*<sup>17</sup>は、MgB<sub>2</sub>のこれらの因子を実

用超伝導体である Nb<sub>3</sub>Sn と比較し、MgB<sub>2</sub> の実用超伝導体としての高いポテンシャルを示した。

MgB<sub>2</sub> 超伝導線材は、一般に Powder-in-Tube (PIT) 法により製造され、出発径から最終径までの総合的な断面減少率は 99.9% を超える。ここで、断面減少率 ( $r$ ) は、加工前と加工後の線材断面積をそれぞれ  $s_i$ ,  $s_f$  として、次式により定義される。

$$r = \frac{s_i - s_f}{s_i} \quad (2.1)$$

断面減少率は  $0 < r < 1$  の範囲の値をとり、その値が大きいほど強加工(断面積変化の大きい加工)が施されたことを意味する。この加工過程では、粉末粒子の塑性変形と再配置が起こる。このため、線材の粉末粒子の形状や配置は、必ずしもバルク試料と同一にはなるとは限らない。実際、Shi *et al*<sup>67</sup> は、*in situ* 線材の微細組織が繊維状となり、MgB<sub>2</sub> フィラメントの縦方向(線材の長手方向)の  $J_c$  と横方向(長手方向に直交する面内)の  $J_c$  が異なることを報告している。加えて Tanaka *et al*<sup>68</sup> は、*in situ* 線材において、その総合的な断面減少率が高まるにつれて臨界電流密度が向上することを報告している。このように MgB<sub>2</sub> 線材の臨界電流密度に対する断面減少率の影響は無視できない。したがって、強加工により作製された MgB<sub>2</sub> 線材の電気的結合度や磁束ピンニング力がどのようになっているかを把握することは重要である。しかしながら、そのような研究はこれまであまりみられない。

本研究では、MgB<sub>2</sub> 線材の臨界電流密度に対する強加工の影響を調べるため、断面減少率 99.92 % の強加工を施した直径 0.5 mm の単芯の *in situ* 線材を作製し、その微細組織、電気抵抗率、臨界電流密度を評価する。さらに、これらの評価結果を先行研究<sup>17,34</sup> のバルク試料の結果と比較する。

## 2.2 研究方法

出発原料として、マグネシウム(純度: >99.5 %, 粒径: -325 mesh)とホウ素(純度: > 95.5 %, Fisher 径: 0.8  $\mu\text{m}$ )の粉末を使用した。ポットミル装置により Mg: B = 1: 2 のモル比で混合した。混合粉末を金型で円柱形状のペレットに成形し、外径 18.0 mm, 内径 13.5 mm の純鉄管に充填した。粉末の混合から充填までの工程は全て、アルゴン雰囲気中とした。純鉄管に約 70 パスの引抜加工を施し、直径 0.5 mm まで縮径した。この加工の総合的な断面減少率は、 $(18^2 - 0.5^2) / 18^2 = 99.92\%$  である。図 2.1 (a) に、線材横断面の光学顕微鏡像を示す。加工後の線材を、アルゴン雰囲気、温度 600–900°C, 時間 3–120 h の条件で熱処理し、マグネシウムとホウ素を反応させて MgB<sub>2</sub> を生成させた。

乾式研磨とアルゴンイオン研磨(CP 研磨)により線材の縦断面試料を作製した。この断面の微細組織を、走査型電子顕微鏡(JEOL: JSM-7001F)で観察した。超低加速走査型電子顕微鏡(Zeiss: Supra 40VP)により取得した後方散乱電子回折(EBSD, electron backscattered diffraction)図形を解析することで、MgB<sub>2</sub> 相の結晶方位分布図を作成した。直流四端子法により、1  $\mu\text{V cm}^{-1}$  の電界基準のもと、線材の臨界電流密度を評価した。このとき、試料温度をヘリウムガスの噴付量とヒーター出力の調整により 20 K に制御し、外部磁場を線材の長手方向に垂直に印加した。MgB<sub>2</sub> フィラメント単体の諸特性を評価するため、線材外層の鉄シースを剥がし、直径約 0.3 mm, 長さ 4–10 mm の円柱形状の MgB<sub>2</sub> フィラメントを取り出した。図 2.1 (b) に、フィラメント外観を示す。フィラメントの電気抵抗率を周波数 16 Hz, 振幅 10 mA の交流四端子法(Quantum Design: PPMS)により測定した。フィラメ



ントの磁化を SQUID 磁束計 (Quantum Design: MPMS) により測定した。次式<sup>67</sup>に与える垂直磁場下の円柱試料に対する拡張 Bean モデルを用いて、磁化を臨界電流密度に換算した。

$$J_c = \frac{3\pi}{4d} \Delta M \quad (2.2)$$

ここで、 $d$  は MgB<sub>2</sub> フィラメントの直径、 $\Delta M$  は磁気ヒステリシスループの幅である。電気抵抗率と磁化の測定では、フィラメントの長手方向に垂直方向の外部磁場を印加した。電子天秤により測定したフィラメント重量、実体顕微鏡により測定した長さから、フィラメントの密度を算出した。MgB<sub>2</sub> フィラメントを乳鉢で粉末化して、Cu K $\alpha$  線による粉末 X 線回折から生成相を調べた。

## 2.3 結果

図 2.2(a) に、熱処理前の線材縦断面の反射電子像を示す。上下の鉄シースに挟まれた領域に、マグネシウムとホウ素の混合粉末が詰まっている。明るい領域がマグネシウム粒子、暗い領域がホウ素粒子の領域に対応する。繰り返しの引抜加工により、微細組織が線材長手方向に引き伸ばされているのがわかる。図 2.2(b) に、熱処理前の線材縦断面における高倍の二次電子像を示す。マグネシウム粒子は引抜加工により塑性変形して長手方向に引き伸ばされている。ホウ素粒子はマグネシウム粒子と比較すると微細であり、その粒径は 0.1–10  $\mu\text{m}$  の広い範囲に分布をもつ。

図 2.3(a) (b) にそれぞれ、熱処理条件 600°C 60 h, 800°C 12 h の線材から取り出した MgB<sub>2</sub> フィラメントの粉末 X 線回折プロファイルを示す。いずれも少量の Mg と MgO に対応するピークが確認されるが、主相は MgB<sub>2</sub> である。なお、Fe<sub>2</sub>B に対応するピークも認められるが、これはフィラメントと鉄シースの界面反応層に由来する (Fe<sub>2</sub>B の量は、試料の調製の仕方に依存するため、その量を比較することに意味はない)。図 2.4(a) (b) にそれぞれ、熱処理条件 600°C 60 h, 800°C 12 h の線材縦断面の反射電子像を示す。いずれも、線材長手方向に引き伸ばされた空隙が認められる。フィラメントの充填率 ( $P$ ) をフィラメントの密度を MgB<sub>2</sub> の真密度 2.62 g cm<sup>-3</sup> で除した値として見積もると、熱処理条件にはあまり依存せず、 $P \cong 0.67$  であった。熱処理後の線材縦断面における空隙の形状は、熱処理前の線材縦断面におけるマグネシウム粒子の形状と類似している。このことは、マグネシウム原子がホウ素粒子の領域に移動することにより MgB<sub>2</sub> の生成が起きたことを示唆している。熱処理条件 600°C 60 h の試料では、周囲よりコントラストの暗いホウ素リッチな領域が存在する (図 2.4(b))。このことは、熱処理温度 600°C の場合、60 h の熱処理時間では MgB<sub>2</sub> の生成反応が完結しないことを示唆している。

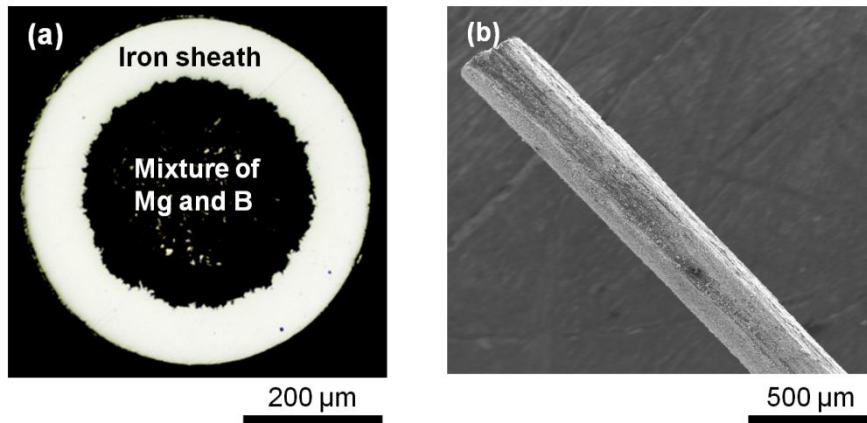


図 2.1 (a) 熱処理前の線材横断面の光学顕微鏡像。(b) 線材の鉄シースを剥がして取り出した  $MgB_2$  フィラメントの二次電子像。

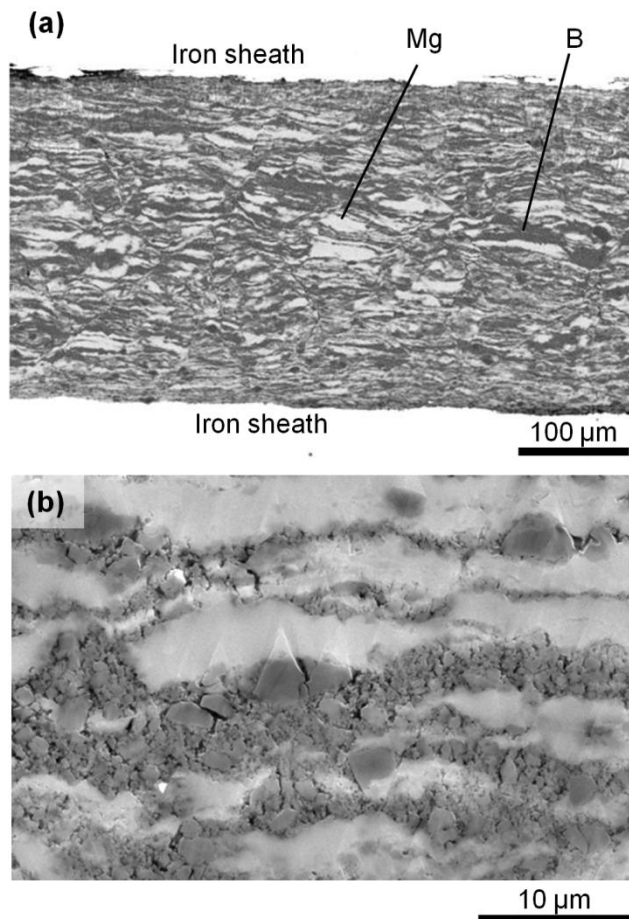


図 2.2 熱処理前の線材縦断面の走査型電子顕微鏡像。(a) 低倍の反射電子像。(b) 高倍の二次電子像。

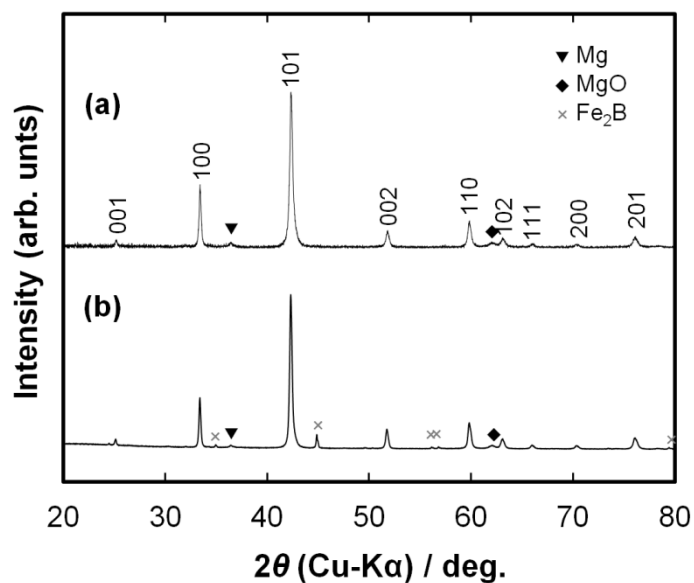


図 2.3 MgB<sub>2</sub>フィラメントの粉末 X 線回折プロファイル。試料の熱処理条件は (a) 600°C 60 h, (b) 800°C 12 h。

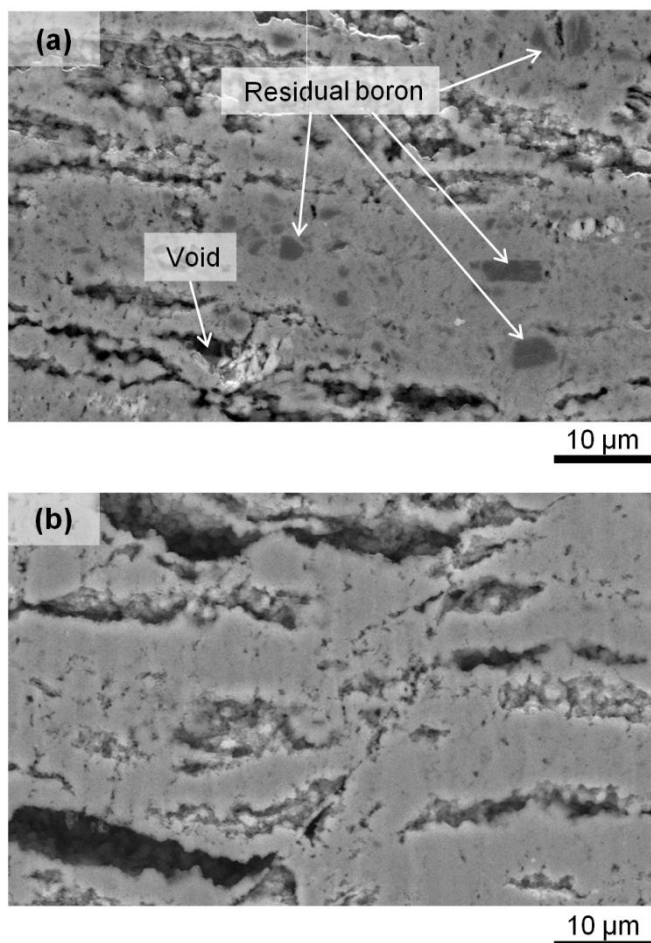


図 2.4 熱処理後の線材縦断面の反射電子像。試料の熱処理条件は、(a) 600°C 60 h, (b) 800°C 12 h。

図 2.5 (a) に、熱処理条件 600°C 60 h の線材縦断面における MgB<sub>2</sub> 相の結晶方位分布図を示す。図中には黒色の領域が存在するが、結晶粒径が微細過ぎる、結晶性が悪い、試料表面の平滑性が不十分などの理由で十分な電子線回折の強度を得られなかった場合も含まれ、必ずしもその領域に MgB<sub>2</sub> 相が存在しないことを意味しない。結晶方位分布図から、MgB<sub>2</sub> 相が微細な結晶粒の集合体であることがわかる。MgB<sub>2</sub> 相の平均結晶粒径 ( $D$ ) を、次式から見積もった。

$$D = \frac{\langle d^3 \rangle}{\langle d^2 \rangle} \quad (2.3)$$

ここで、 $d$  は結晶粒の円等価径、 $\langle \rangle$  は統計平均を表す。熱処理条件 600°C 60 h の線材における平均結晶粒径は  $D = 0.16 \mu\text{m}$  と見積もられ、*in situ* パルクにおいて報告されている値<sup>17</sup> とほぼ同等である。なお、この解析では、隣接する測定点の結晶方位差が 15 度を超えた場合に、異なる結晶粒に属する点としている。図 2.5 (b) に、KAM (kernel average misorientation) 分布図を示す。この図は、隣接する測定点との結晶方位差の平均値をプロットしたものである。MgB<sub>2</sub> 相にはそれほど多くの小傾角粒界は認められず、15 度の閾値は合理的であることがわかる。なお、分解能の制約から、30 nm より小さい結晶粒は解析から除外している。

表 2.1 に、粉末 X 線回折プロファイル (図 2.3) から算出した MgB<sub>2</sub> の格子定数と半値幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) を示す。MgB<sub>2</sub> の格子定数は  $a = 0.309 \text{ nm}$ ,  $c = 0.353 \text{ nm}$  であり、これらは純粋な MgB<sub>2</sub> として典型的な値である。一方、半値幅は熱処理条件に依存し、熱処理条件 600°C 60 h の試料の半値幅は、熱処理条件 800°C 12 h の試料の半値幅よりも大きい。一般に、X 線回折におけるピークの半値幅は、結晶粒径と格子歪により決まる。ここでは、結晶粒径と格子歪の半値幅への影響を分離するため、Williamson-Hall プロットによる解析を試みた。図 2.5 に、 $W \cos \theta$  の  $\sin \theta$  に対する依存性を示す。ここで、 $W$  はピークの半値幅、 $\theta$  は回折角である。 $W \cos \theta$  は  $\sin \theta$  に概ね比例している。結晶粒径と格子歪の半値幅に対する寄与はそれぞれ、 $1/\cos \theta$ ,  $\tan \theta (= \sin \theta / \cos \theta)$  に比例する。このため、今回の試料の半値幅に対しては、格子歪の寄与が支配的であることが示唆される。また、熱処理条件 600°C 60 h の試料は、熱処理条件 800°C 12 h の試料よりも格子歪が大きい。すなわち、高温熱処理をすると、格子歪の小さい MgB<sub>2</sub> の結晶が生成する。

次に、電気抵抗率の測定結果から、臨界温度 ( $T_c$ )、上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ )、電氣的結合度 ( $K$ )、MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率 ( $\rho_0$ ) を求めた。図 2.7 (a) (b) にそれぞれ、熱処理条件 600°C 60 h のフィラメントの電気抵抗率の温度依存性、0–9 T の外部磁場中における規格化した電気抵抗率 ( $\rho/\rho(40 \text{ K})$ ) の温度依存性を示す。臨界温度と上部臨界磁場を決めるための閾値としては、 $\rho(40 \text{ K})$  の 90% を用いた。また、図 2.7 (c) に示すように、 $B_{c2}-T$  曲線を直線外挿し、 $B_{c2}(20 \text{ K})$  の値を見積もった。 $K$  と  $\rho_0$  の値はそれぞれ、式 (1.21) (1.22) から求めた。また、式 (1.21) における  $\Delta\rho_G$  の値として、 $6.32 \mu\Omega \text{ cm}^{34}$  を用いた。

図 2.8 に、 $T_c$ ,  $B_{c2}$ ,  $K$ ,  $\rho_0$  の熱処理温度 ( $T_H$ ) に対する依存性を示す。試料間の  $T_c$  の差異は 0.4 K 未満であり、電子・格子相互作用の試料ごとの差異が小さいことが示唆される。したがって、 $K$  を算出するときに  $\Delta\rho_G$  を一定とする仮定は妥当である。一方、 $B_{c2}$  は  $T_H$  に強く依存し、熱処理温度が低温 (600–700°C) の試料では高くなる傾向がある。 $K$  の値は 0.24–0.34 の範囲にあり、熱処理温度が高温 (800–900°C) の試料では高くなる傾向にある。 $\rho_0$  の値は 3.1–4.7  $\mu\Omega \text{ cm}$  の範囲にあり、 $\rho_0$  の値は熱処理温度 600°C の試料では高くなる傾向にある。熱処理温度 600°C の試料の高い  $\rho_0$  の値は MgB<sub>2</sub> 相の



結晶性が悪いことを示唆しており、この試料における粉末 X 線回折の MgB<sub>2</sub> ピークの広い半値幅と矛盾しない。

図 2.9(a)に、熱処理条件 600°C 60 h の試料の通電法と磁化法による臨界電流密度( $J_c$  (20 K))の磁場( $B$ )に対する依存性を比較する。磁化法による  $J_c$  と通電法による  $J_c$  は磁場が 2.0–2.5 T の範囲でよく一致するが、さらなる高磁場領域では、磁化法による  $J_c$  が通電法による  $J_c$  よりも低い値となる。このような傾向は、文献 67 でも報告されている。測定法により  $J_c$  に差異が生じるのは、磁化法の電界基準が通電法の電界基準よりも低いためと考えられる。ただし、低磁場領域の  $J_c$  を議論する場合には、通電法による  $J_c$  と磁化法による  $J_c$  はほぼ等価であり、これらを区別する必要はない。図 2.9(b)に、様々な熱処理条件の試料の磁化法による  $J_c$  の磁場依存性を示す。 $J_c$ - $B$  曲線が  $J_c = 10^3$  A mm<sup>-2</sup> の線を横切るのは 1.5–1.8 T の磁場範囲である。図 2.9(c)に、ゼロ磁場における臨界電流密度( $J_{c,0}$ )の熱処理温度( $T_H$ )に対する依存性を示す。 $J_{c,0}$  (20 K) の値は  $6 \times 10^3$  から  $8 \times 10^3$  A mm<sup>-2</sup> の範囲である。図 2.9(d)に、温度 20 K における最大ピン力密度( $F_{p,max}$ )の  $T_H$  に対する依存性を示す。ここで最大ピン力密度は、 $J_c$  と  $B$  の積の最大値として定義している。 $F_{p,max}$  (20 K) の値は 2.0–3.1 GN m<sup>-3</sup> の範囲であり、その  $T_H$  に対する依存性は  $J_{c,0}$  (20 K) とほぼ同じ傾向である。

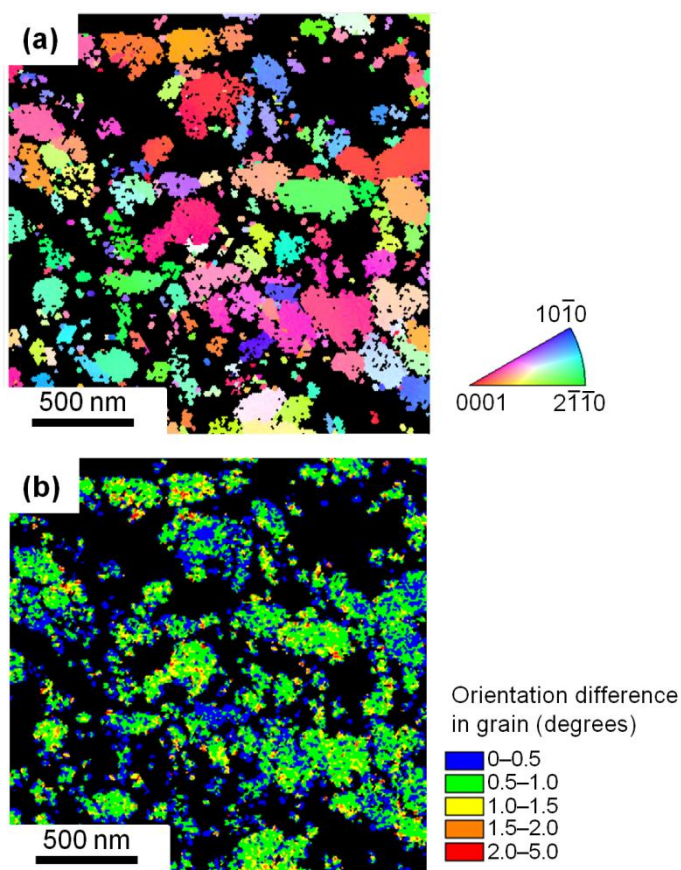


図 2.5 (a) 結晶方位分布図。(b) KAM (kernel average misorientation) 分布図。試料の熱処理条件は 600°C 60 h。

表 2.1 粉末 X 線回折の結果から見積もった MgB<sub>2</sub> の格子定数と半値幅 (FWHM)。

Heat treatment condition	Lattice constants (nm)		FWHMs (deg)	
	<i>a</i>	<i>c</i>	(110)	(002)
600°C 60 h	0.3090	0.3526	0.309	0.308
800°C 12 h	0.3086	0.3526	0.254	0.255

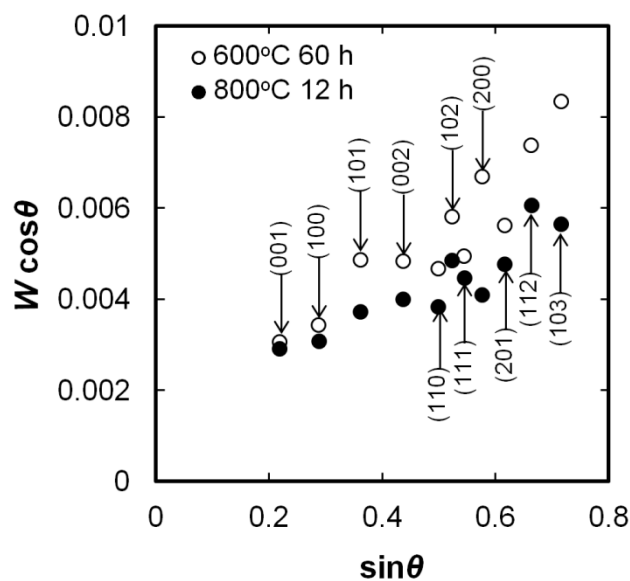


図 2.6 図 2.3 の X 線回折プロファイルにおけるそれぞれのピークの Williamson-Hall plot。ここで、 $W$  は半値幅、 $\theta$  は回折角である。 $W \cos \theta$  のうち結晶粒径に由来する成分は一定であり、格子歪に由来する成分は  $\sin \theta$  に比例する。

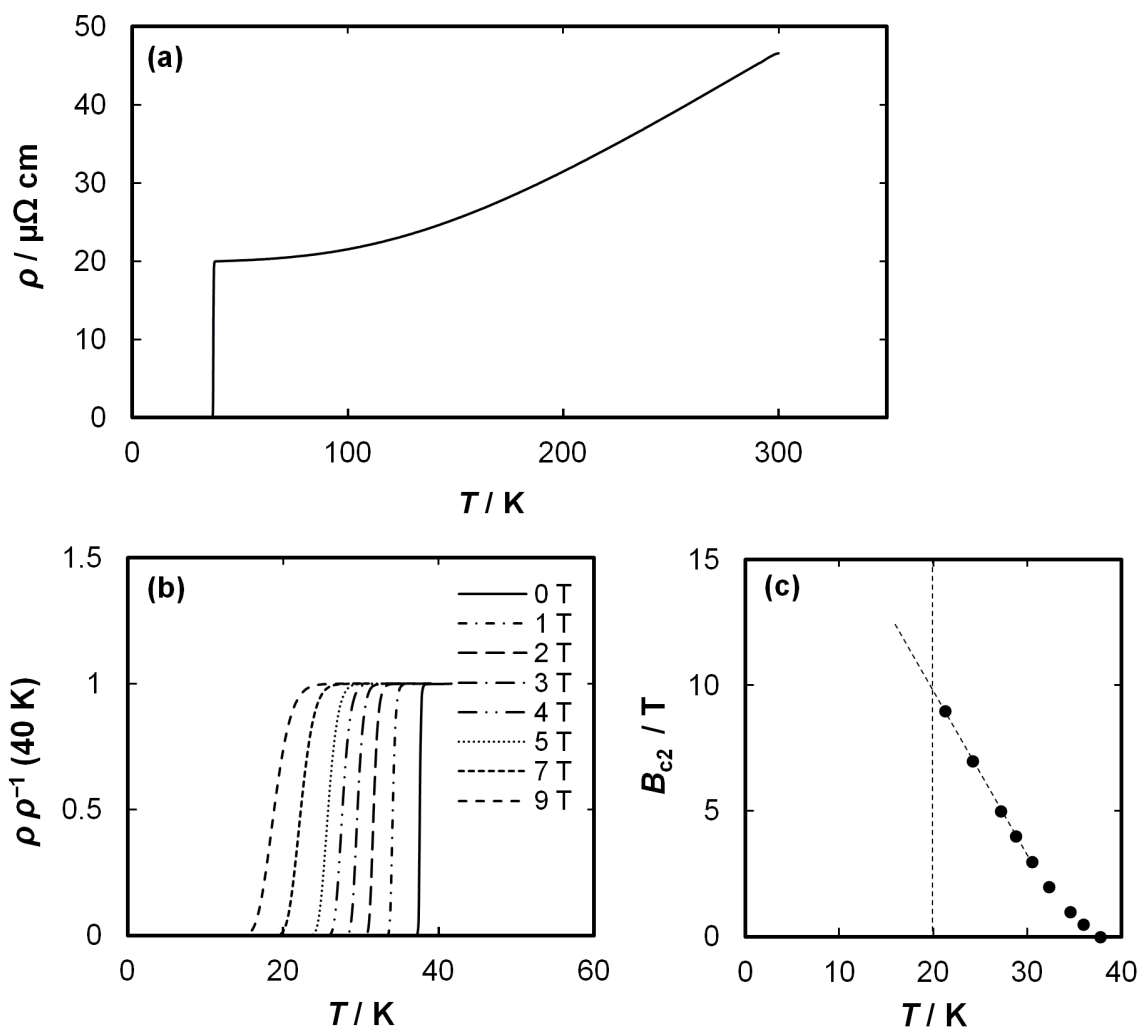


図 2.7 MgB<sub>2</sub>フィラメントの (a)電気抵抗率( $\rho$ ), (b) $\rho(40 \text{ K})$ の値で規格化した電気抵抗率, (c)上部臨界磁場( $B_{c2}$ )の温度( $T$ )に対する依存性。試料の熱処理条件は  $600^\circ\text{C}$  60 h。

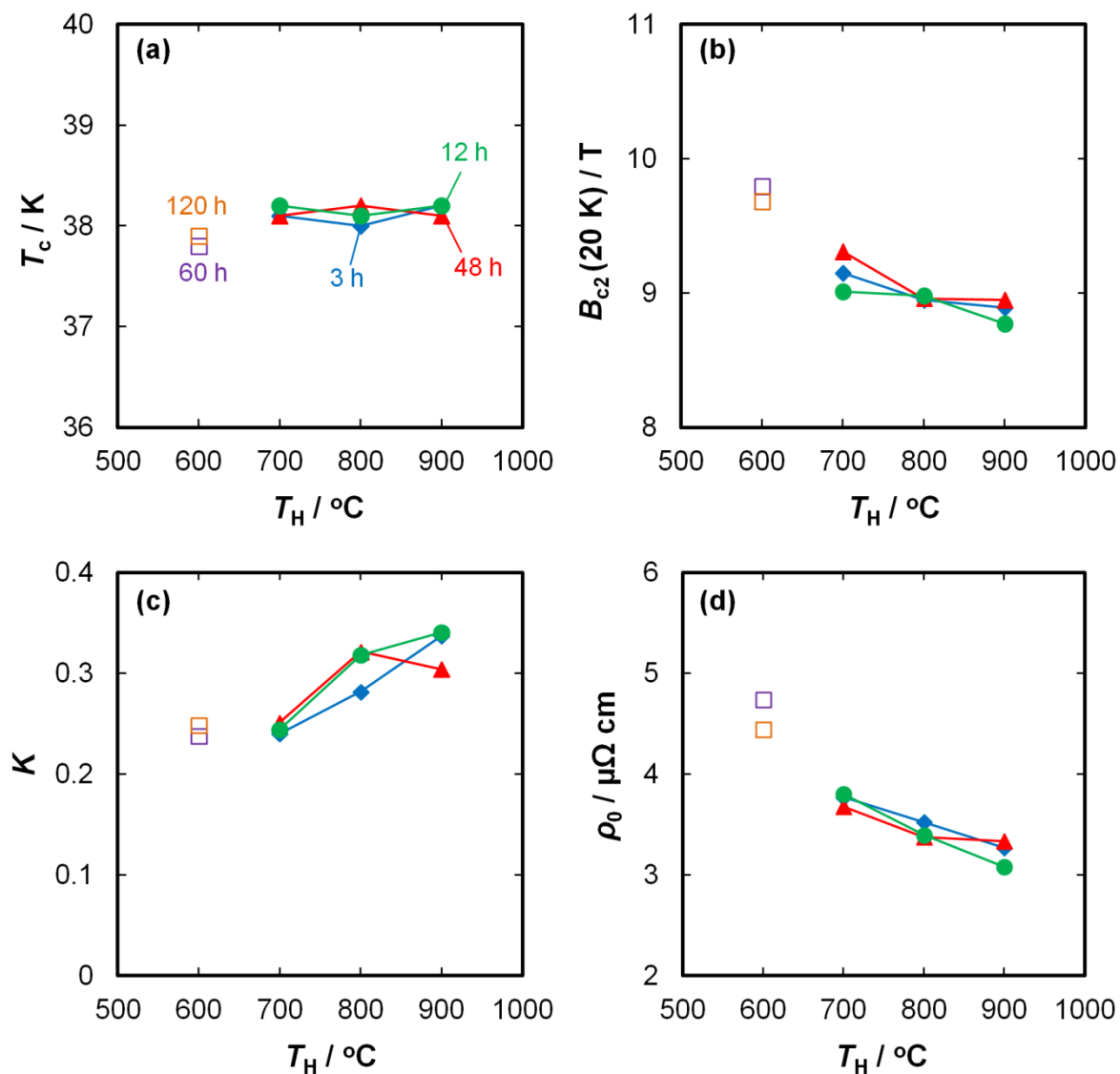


図 2.8 MgB<sub>2</sub>フィラメントの(a)臨界温度( $T_c$ ), (b)上部臨界磁場( $B_{c2}$ ), (c)電氣的結合度( $K$ ), (d)MgB<sub>2</sub>相の残留抵抗率( $\rho_0$ )の熱処理温度( $T_H$ )に対する依存性。



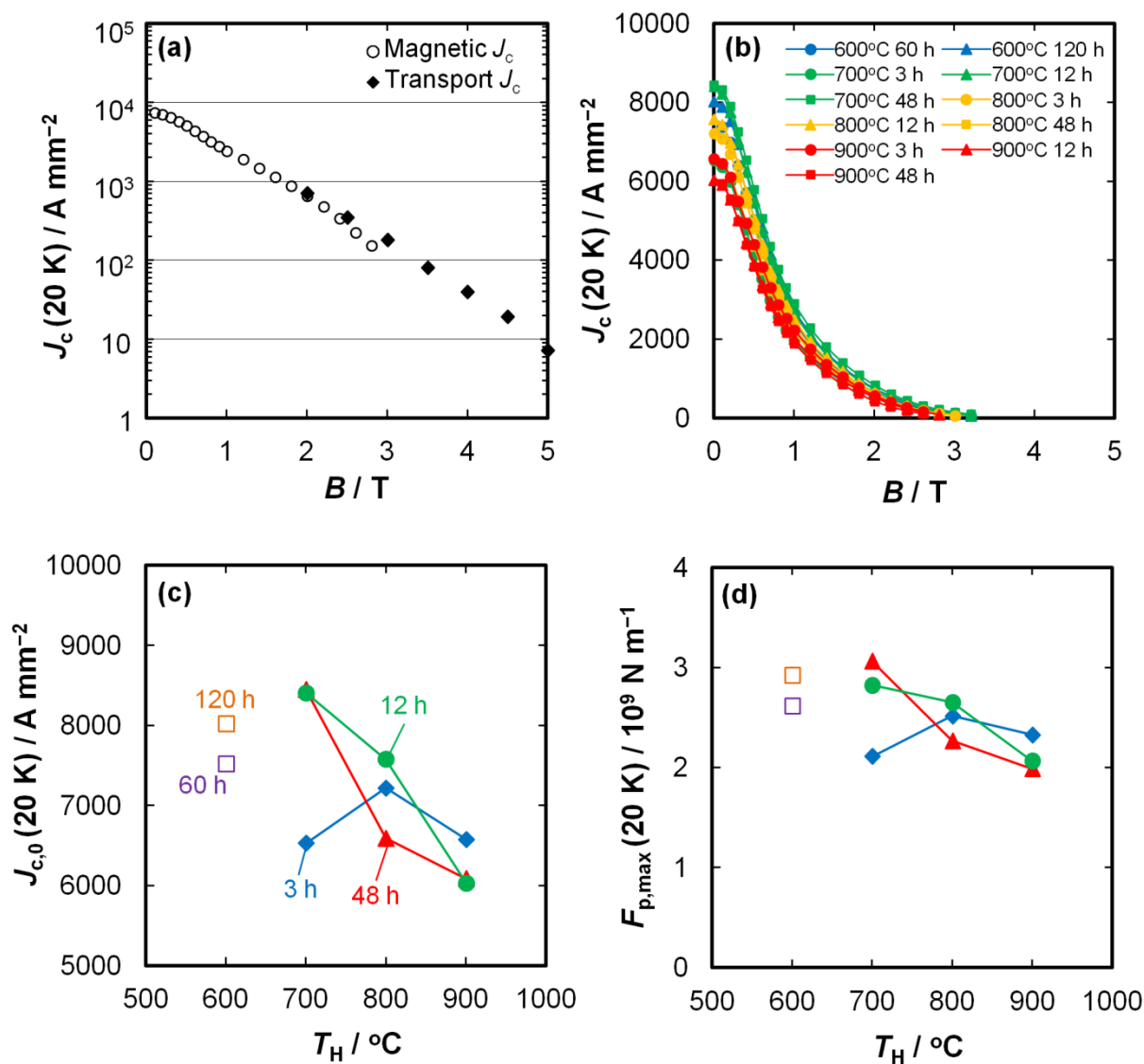


図 2.9 (a) 熱処理条件 600°C 60 h の試料における通電法と磁化法による臨界電流密度 ( $J_c$ ) の磁場 ( $B$ ) に対する依存性の比較。(b) 磁化法による温度 20 K の  $J_c$ - $B$  特性。(c) 磁化法による温度 20 K、磁場 0 T の  $J_c$  ( $J_{c,0}(20\text{ K})$ ) の熱処理温度 ( $T_H$ ) に対する依存性。(d) 温度 20 K における最大ピン力密度  $F_{p,max}$  の  $T_H$  に対する依存性。

## 2.4 考 察

電氣的結合度( $K$ )とピン力密度( $F_p$ )は、多結晶 MgB<sub>2</sub> の臨界電流密度( $J_c$ )の振る舞いを理解する上で重要な因子である<sup>34,17</sup>。これらの因子を用いて、 $J_c$ は次式で与えられる。

$$J_c = K \frac{F_p}{B} \quad (2.4)$$

ここで、 $F_p$ は $K = 1$ の理想的な状況を仮定した場合のピン力密度である。本節では、強加工の影響を調べるため、本研究の結果と文献34, 17におけるバルク試料の結果とを比較しながら、考察を進める。

三次元のサイト・パーコレーションモデル<sup>34</sup>によると、電氣的結合度は、充填率( $P$ )と伝導に寄与する粒子の割合( $a$ )を用いて、次式で与えられる。

$$K = \frac{(aP)^2 - P_c^2}{1 - P_c^2} \quad (2.5)$$

ここで $P_c$ は臨界充填率であり、立方体から成る三次元の系では $P_c = 0.312$ となる。図2.10に、 $P$ と $K$ の理論的な関係と実験結果を示す。実線は $a = 1$ の場合である。 $P < P_c$ のとき、試料全体に渡る巨視的な電流輸送は起こらず、 $K = 0$ となる。 $P > P_c$ のとき、 $P$ の増大とともに $K$ の値は向上し、 $P = 1$ のとき $K = 1$ に達する。破線は $a = 0.7, 0.8, 0.9$ の場合であり、 $P$ の値を固定すると、 $K$ は $a$ の増加関数となる。黒塗と白抜の四角はそれぞれ、*in situ*法および拡散法により作製されたバルク試料の実験結果である<sup>34,17</sup>。拡散法は、ホウ素の圧粉体にマグネシウムを拡散または浸透させるMgB<sub>2</sub>の合成手法であり、マグネシウムがもともと存在した領域は空隙となるが、MgB<sub>2</sub>の生成領域からバルクを切り出すことで極めて緻密な試料を作製できる。バルク試料の結果は、式(2.5)において $a = 0.87$ とした曲線(一点鎖線)と良好に合致する。今回の線材試料では、 $P \cong 0.67$ 、 $K = 0.24\text{--}0.34$ であり、これらの値の範囲を図2.10に示すとバルク試料の結果から予測される傾向によく合致する。したがって、今回の線材試料の電氣的結合度の振る舞いは、バルクと同様に、三次元のサイト・パーコレーションモデルとよく合致する。

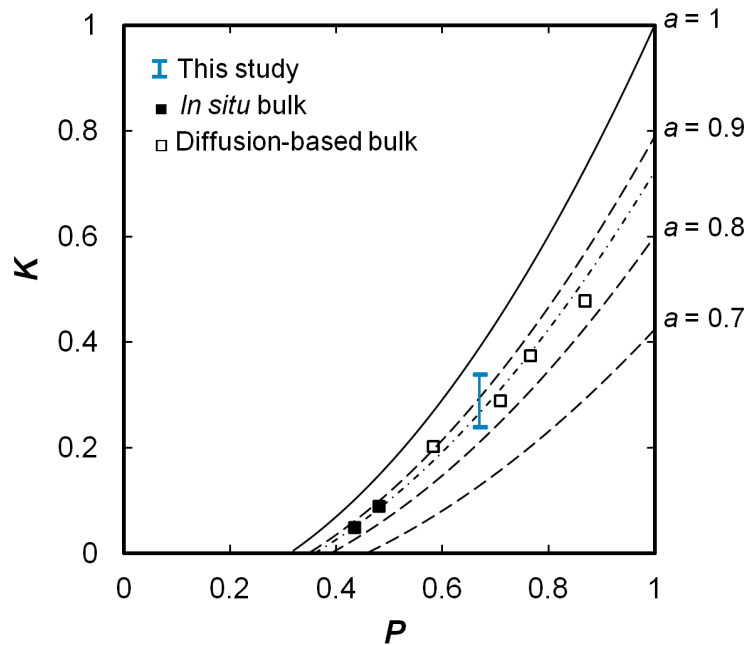
図2.11に、 $J_{c,0}(20\text{ K})$ の $K$ に対する依存性を示す。線材の $J_{c,0}$ は、 $K$ との相関が小さい。この結果は、 $J_{c,0}$ を決定付ける因子が $K$ の他に存在することを示唆している。 $J_{c,0}$ を決定付けるもうひとつの因子は、ピン力密度である。図2.12に、 $J_{c,0}(20\text{ K}) K^{-1}$ の $\rho_0$ に対する依存性を示す。 $J_{c,0} K^{-1}$ と $\rho_0$ の間には正の相関が認められる。式(2.4)から $J_{c,0} K^{-1}$ は $F_p$ に比例するので、この結果は $F_p$ が $\rho_0$ の増加関数であることを意味している。この正の相関は、バルク試料<sup>17</sup>と同様に、線材の主要な磁束線のピンニング中心が結晶粒界であるためである。

磁束線のピンニング中心が結晶粒界であるとき、直接和モデルを仮定すると、式(1.12)(1.24)を用いて、ピン力密度は次式で与えられる。

$$F_p = \frac{f_p}{Da_f} \quad (2.6)$$

ここで $f_p$ 、 $D$ 、 $a_f$ はそれぞれ、要素的ピン力(結晶粒界に平行な単位長さの磁束線のピン力)、平均結

晶粒径，磁束線の格子間隔である。結晶粒界の電子散乱機構による要素的ピン力は，不純物パラメータ ( $\alpha_i = 0.882\xi_0 l^{-1}$ ) が中間的な値をとるときに最大となる。例えば，Yetter *et al*<sup>16</sup> による数値計算では， $\alpha_i \cong 10$  で  $f_p$  が最大となる (図 1.9)。一方，典型的な MgB<sub>2</sub> 試料は  $\alpha_i < 1$  の“きれいな”超伝導体である<sup>17,23</sup>。このため，結晶粒界が磁束線のピンニング中心であるとき， $f_p$  は  $\alpha_i$  と正の相関をもつ。一方， $\rho_0$  は電子の平均自由行程 ( $l$ ) に反比例し，BCS 相関長 ( $\xi_0$ ) はほぼ物質固有の定数である。さらに，式 (2.4) (2.6) より， $f_p$ ， $F_p$ ， $J_{c,0} K^{-1}$  は比例関係にある。したがって，図 2.12 における  $J_{c,0} K^{-1}$  と  $\rho_0$  の間の正の相関は，磁束線のピンニング中心が結晶粒界である場合における  $\alpha_i$  の増大にともなう  $f_p$  の向上を反映たものと理解できる。ところで，式 (2.6) によれば， $F_p$  の値は， $f_p$  だけでなく  $D$  の影響も受ける。しかしながら，今回のように外部磁場が低く  $D \ll a_f$  となる場合には，磁束線の本数が少なくほとんどの磁束線が粒界にピン止めされていることになるため， $F_p$  に対する  $D$  の影響は小さいと考えて差し支えない。



**図 2.10** 電気的結合度 ( $K$ ) の充填率 ( $P$ ) に対する依存性。実線と破線は，伝導に寄与する粒子割合 ( $a$ ) が様々な値をとるとき式 (2.5) の  $P$  と  $K$  の理論的な関係を表している。バルク試料の結果は文献<sup>34</sup>による。

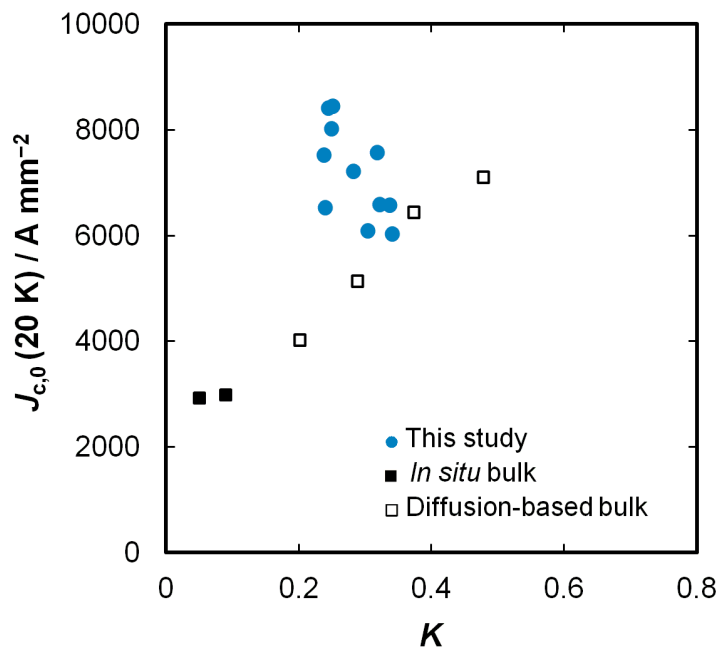


図 2.11 ゼロ磁場における臨界電流密度 ( $J_{c,0}$ ) の電氣的結合度 ( $K$ ) に対する依存性。バルク試料の結果は文献<sup>34</sup>による。

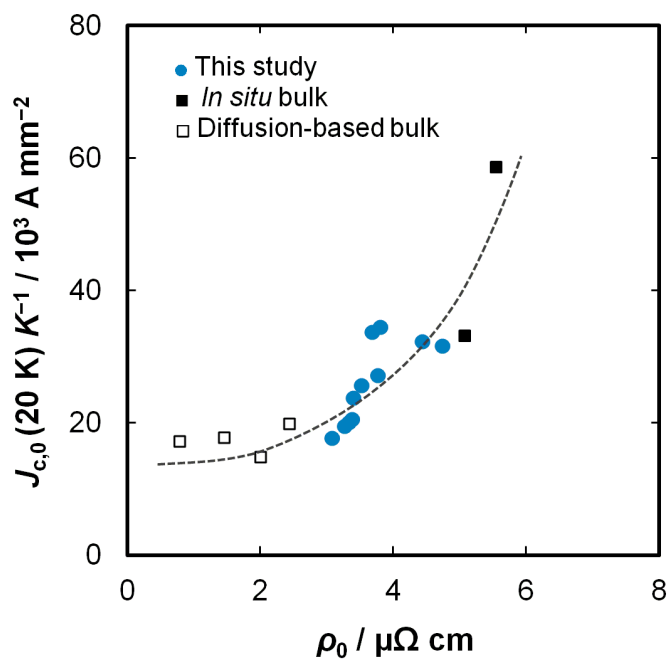


図 2.12 ゼロ磁場における臨界電流密度 ( $J_{c,0}$ ) を電氣的結合度 ( $K$ ) で除した値 ( $J_{c,0} K^{-1}$ ) の MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率 ( $\rho_0$ ) に対する依存性。バルク試料の結果は文献<sup>34</sup>による。

上述の議論から、今回の *in situ* 線材では、臨海電流密度を決定づける二つの重要な因子である電氣的結合度と磁束ピンニング力が、バルク試料と同じ理論に基づいて理解できることがわかる。すなわち、電氣的結合度は三次元のサイト・パーコレーションモデルにより理解することができ、磁束ピンニング力の振る舞いは結晶粒界の電子散乱機構による描像と合致する。この結果、電氣的結合度と MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率(電子散乱)を高めることで、臨界電流密度は改善する。さらに上述の解析は、今回作製した線材の優れている点と改善の余地を明確にしてくれる。

今回作製した *in situ* 線材は、*in situ* バルクと比較すると高い電氣的結合度と臨界電流密度をもつ(図 2.11)。これは、*in situ* 線材の充填率が *in situ* バルクと比較して高いためである(図 2.10)。*In situ* 線材の高い充填率は、強加工によりマグネシウムとホウ素粒子の充填率( $P_i$ )が高まったためである。すなわち、繰り返しの加工によりマグネシウムが塑性変形して隙間を埋ることで、粉末粒子の充填率が高まっている(図 2.2)。また、今回使用したホウ素粉末の粒度分布が広いことも、 $P_i$ の値を高めた一因と考えられる。粒度分布が広い場合、粗大な粒子の隙間を微細な粒子が埋めて充填率は高まる。ここで、 $P_i$ の値を次式から見積もる。

$$P = P_i(1 - \Delta v) \quad (2.7)$$

ここで  $\Delta v$  は、 $\text{Mg} + 2\text{B} \rightarrow \text{MgB}_2$  の反応にともなう体積減少率であり、マグネシウム、ホウ素、MgB<sub>2</sub> の真密度  $\delta_{\text{Mg}} = 1.74 \text{ g cm}^{-3}$ 、 $\delta_{\text{B}} = 2.26 \text{ g cm}^{-3}$  (実測値)、 $\delta_{\text{MgB}_2} = 2.62 \text{ g cm}^{-3}$  と、マグネシウムのホウ素に対する原子量比( $\chi = 2.25$ )を用いて、次式から  $\Delta v = 0.26$  と算出される。

$$\Delta v = 1 - \frac{\delta_{\text{Mg}} \delta_{\text{B}} (\chi + 2)}{\delta_{\text{MgB}_2} (\chi \delta_{\text{B}} + 2\delta_{\text{Mg}})} \quad (2.8)$$

今回作製した *in situ* 線材における値  $P = 0.67$  を用いれば、式(2.7)より  $P_i = 0.90$  と算出される。ここで、式(2.7)はフィラメントの寸法が熱処理前後で変化しないという仮定に基づいている。この仮定は一般的には正しくない。例えば、Tanaka *et al*<sup>69</sup>は、*ex situ* バルクにおいて、熱処理温度を 900°C に固定すると、熱処理の長時間化とともに充填率が増加することを報告している。しかしながら、本研究では充填率の熱処理条件に対する依存性が小さく、熱処理前後のフィラメントの寸法の変化は小さいと考えられる。この理由として、MgB<sub>2</sub> フィラメントが鉄シースと Fe<sub>2</sub>B 層を介して結合していることにより、フィラメントの体積変化が妨げられていることが挙げられる。

今回作製した *in situ* 線材は高い電氣的結合度をもつが、その臨界電流密度にはまだ改善の余地がある。この線材の問題点は、電子散乱が弱いことである。今回作製した *in situ* 線材における MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率とピン力密度の値は、先行研究の *in situ* バルクと比較して劣っている(図 2.12)。もうひとつの問題点は、電氣的結合度と MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率の間のトレードオフである。例えば、高温で熱処理すれば電氣的結合度は高まるが、MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率は低下する(図 2.8)。このようなトレードオフの関係は、臨界電流密度を高める障害となっている。充填率が熱処理条件に依存せずほぼ一定であることから、熱処理温度 600–700°C の場合に電氣的結合度が低くなる要因は、式(2.5)における  $a$  の値が低いため、すなわち伝導に寄与しない粒子が多く存在するためである。伝導に寄与しない粒子として、未反応のホウ素が挙げられる(図 2.4(a))。マグネシウムとホウ素の反応を制御することで  $\rho_0$  と  $a$  の値を同時に高めることができれば、臨界電流密度はさらに高まる。

## 2.5 結 論

本研究では、*in situ* 法により、総合的な断面減少率 99.92%の加工を施して単芯の MgB<sub>2</sub> 線材を作製し、その電氣的結合度と磁束ピンニング力を、先行研究のバルク試料と比較した。電氣的結合度と磁束ピンニング力は、MgB<sub>2</sub> の臨界電流密度を決定づける特に重要な因子である。今回作製した線材のこれらの因子の振る舞いは、バルク試料と同様に、先行研究の理論モデルを用いて理解することができた。すなわち、今回作製した線材と先行研究のバルク試料における MgB<sub>2</sub> の充填率と電氣的結合度の間には単一の正の相関関係をもち、三次元のサイト・パーコレーションモデルにより理解することができた。さらに、MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率の増加とともに磁束ピンニング力が増大する傾向が認められ、磁束線の主要なピンニング中心が結晶粒界であることが示唆された。一方、強加工は電氣的結合度を劇的に向上させ、臨界電流密度を効果的に高めることがわかった。今回作製した線材における電氣的結合度と温度 20 K、磁場 0T の臨界電流密度の値はそれぞれ、0.24–0.34,  $6.0 \times 10^3$ – $8.4 \times 10^3$  A mm<sup>-2</sup>であり、いずれも *in situ* バルクの値の 2–3 倍であった。このような高い電氣的結合度は、繰り返しの引抜加工によりマグネシウム粒子が塑性変形し、粉末粒子の充填率が 0.90 という高い値に達したためである。熱処理による MgB<sub>2</sub> の生成時の体積減少により空隙が生じるが、*in situ* 線材の充填率(0.67)は、*in situ* バルクの充填率(0.4–0.5)と比較してずっと高い値となった。



## 第3章

# MgB<sub>2</sub>粉末のプレミックスによる 高密度 MgB<sub>2</sub>線材の作製

### 要 旨

MgB<sub>2</sub>超伝導線材の主要な製法である Powder-in-Tube 法は, *in situ* 法と *ex situ* 法に分類される。*In situ* 法では MgB<sub>2</sub> の生成時の体積減少が, *ex situ* 法では MgB<sub>2</sub> 粉末の自己焼結の困難さが, MgB<sub>2</sub> フィラメントの電流路となる実効的な断面積割合(電氣的結合度)を低下させる原因となっている。本研究では, 充填粉末にマグネシウム, ホウ素, MgB<sub>2</sub> 粉末を用いることで, この問題の解決を試みる。ここで, 充填粉末に占める MgB<sub>2</sub> 粉末の体積比率(プレミックス比率)を 0.25, 0.50, 0.75 として作製した三本の単芯線材, および *in situ* 線材の微細組織, 電気抵抗率, 臨界電流密度を比較する。プレミックス比率の増加とともに, MgB<sub>2</sub> の生成時の体積減少が緩和されて MgB<sub>2</sub> フィラメントが高密度化されるものの, 細いネックを介した粒子同士の結合箇所が増加して電氣的結合度は低下する。一方, 粉碎処理や線材加工の過程で MgB<sub>2</sub> 粉末に導入された機械歪により電子散乱が増大し, 低温, 高磁場における臨界電流密度が向上する。

### 3.1 緒 言

MgB<sub>2</sub>超伝導線材の主要な製法である Powder-in-Tube (PIT)法は, *in situ* 法と *ex situ* 法に分類される。*In situ* 法ではマグネシウムとホウ素の混合粉末を出発原料に使用し, *Ex situ* 法では MgB<sub>2</sub> 粉末を出発原料に使用する。いずれの手法も, 実用的な MgB<sub>2</sub>超伝導線材の製造に適用されている<sup>37,39</sup>。

*In situ* 法では, 600–700°C という低温熱処理でさえ, MgB<sub>2</sub>粒子同士が強固に結合した微細組織を得ることが可能である。低温熱処理により合成された MgB<sub>2</sub>試料は, 微細な結晶粒径と強い電子散乱をもち, 磁束ピンニング力と上部臨界磁場に優れる。しかしながら, MgB<sub>2</sub>の生成時に起こる 26%の体積減少により多くの空隙が生じ, 電氣的結合度が低下するという課題が指摘されている<sup>34</sup>。それに対して, *ex situ* 法では MgB<sub>2</sub>生成時の体積減少がなく高い MgB<sub>2</sub>の充填率を得られる。しかしなが

ら、自己焼結により MgB<sub>2</sub> 粒子同士の強固な結合を得ることは非常に難しく、現状の *ex situ* 線材の臨界電流密度は *in situ* 線材に劣る。ただし、*ex situ* バルクでは、MgB<sub>2</sub> 粉末の微細化や熱処理条件の工夫により、*in situ* バルクより高い臨界電流密度が報告されている<sup>52</sup>。

ここでは、*in situ* 法と *ex situ* 法の中間的な手法として、マグネシウム、ホウ素、MgB<sub>2</sub> の粉末を出発原料に用いるプレミックス法に着目した。この手法では、適量の MgB<sub>2</sub> 粉末を加えることにより、*in situ* 法における低い充填率の問題と、*ex situ* 法における自己焼結の困難さの問題が、同時に解決されることが期待される。実際、いくつかの先行研究において、バルク<sup>70,71</sup>と線材<sup>72</sup>のそれぞれに対して臨界電流密度の改善が報告されている。一方、第2章にて論じたように、MgB<sub>2</sub> 線材を作製する際の強加工は、臨界電流密度に大きな影響を与える。このため、この手法が実用的な MgB<sub>2</sub> 線材に対して有効であるかを判断するには、強加工により線材を作製して確認する必要がある。しかしながら、そのような研究の報告例は少ない。

本研究では、プレミックス法が実用的な MgB<sub>2</sub> 線材に対しても有効かを調べるため、充填粉末に対する MgB<sub>2</sub> 粉末の体積割合(プレミックス比率,  $x_p$ )をパラメータとして、第2章と同様、強加工により単芯の MgB<sub>2</sub> 線材を作製し、その微細組織、電気抵抗率、臨界電流密度を評価する。

## 3.2 研究方法

出発原料として、マグネシウム(純度: >99.5 %, 粒径: -325 mesh)とホウ素(純度: > 95.5 %, Fisher 径: 0.8  $\mu\text{m}$ )の粉末を使用した。これらの出発原料から、次のように MgB<sub>2</sub> 粉末を合成した。ポットミル装置を用い、マグネシウムとホウ素の粉末を Mg: B = 1: 2 のモル比で混合した。混合粉末 15 g を外径 35 mm, 厚さ 0.5 mm のステンレス管の 60 mm の長さの領域に充填し、両端を潰して封止した。ここまでの工程を全て、アルゴン雰囲気とした。粉末充填領域に対して、ハンドプレス機により  $2.0 \times 10^5$  N の荷重を印加した。粉末が充填されたステンレス管を、アルゴン雰囲気, 600°C 60 h の条件で熱処理し、MgB<sub>2</sub> を合成した。ステンレス管から MgB<sub>2</sub> の塊を取り出し、遊星ボールミルにより粉碎した。

充填粉末における MgB<sub>2</sub> 粉末の体積比率(プレミックス比率)を  $x_p = 0.25, 0.50, 0.75$  として、三本の線材 wire-P25, wire-P50, wire-P75 を作製した。すなわち、Mg: B: MgB<sub>2</sub> =  $(1-x_p): 2(1-x_p): x_p$  のモル比率で混合したものを充填粉末に用いた。金型を用いて混合粉を円柱形状のペレットに成形し、外径 18.0 mm, 内径 13.5 mm の純鉄管に充填した。粉末混合から充填までの工程は全て、アルゴン雰囲気中とした。純鉄管に約 70 パスの引抜加工を施し、直径 0.5 mm まで縮径した。この加工の断面減少率は 99.92% であり、第2章で作製した線材と同一である。加工後の線材を、アルゴン雰囲気, 600°C 60 h, 800°C 3 h, 800°C 12 h, 900°C 3 h の条件で熱処理した。

乾式研磨とアルゴンイオン研磨(CP 研磨)により、線材の縦断面試料を作製した。走査型電子顕微鏡(JEOL: JSM-7001F)により、断面の微細組織を観察した。直流四端子法により、 $1 \mu\text{V cm}^{-1}$  の電界基準のもと、線材の臨界電流密度を評価した。線材は液体ヘリウムに浸漬して冷却し、外部磁場を線材長手方向に垂直に印加した。MgB<sub>2</sub> フィラメントの諸特性を評価するため、線材外層の鉄シースを剥がし、直径約 0.3 mm の円柱形状の MgB<sub>2</sub> フィラメントを取り出した。フィラメントの電気抵抗率を、周波数 16 Hz, 振幅 10 mA の交流四端子法(Quantum Design: PPMS)により測定した。フィラメ

ントの磁化を、SQUID 磁束計(Quantum Design: MPMS)により測定し、式(2.2)に与える垂直磁場下の円柱試料に対する拡張 Bean モデルから、臨界電流密度を算出した。フィラメントの電気抵抗率と磁化の測定では、フィラメントの長手方向に垂直方向の外部磁場を印加した。電子天秤により測定したフィラメントの重量、実体顕微鏡により測定した長さから、フィラメントの密度を算出した。なお、これらの評価結果を第2章の *in situ* 線材 (wire-I,  $x_p = 0$  に対応) と比較した。

### 3.3 結果

図 3.1 に、熱処理前の線材縦断面の反射電子像を示す。上下の鉄シースに挟まれた領域には粉末が詰まっており、この領域のコントラストは粉末粒子の組成を反映している。最も明るい領域がマグネシウム粒子、次に明るい領域が MgB<sub>2</sub> 粒子、最も暗い領域がホウ素粒子に対応する。低倍率像(図 3.1(a) (c) (e))から、プレミックス比率の増加とともにマグネシウム粒子の量が減少することがわかる。高倍率像(図 3.1(b) (d) (f))から、ホウ素粒子と MgB<sub>2</sub> 粒子はマグネシウム粒子と比較すると微細であり、プレミックス比率の増加とともに MgB<sub>2</sub> 粒子の割合が増加することがわかる。これらの結果は、充填粉末の組成を反映したものである。また、線材加工によりマグネシウム粒子は塑性変形して線材長手方向に引き伸ばされるが、ホウ素粒子と MgB<sub>2</sub> 粒子は硬いため、このような塑性変形は起こらない。

図 3.2 に、熱処理後の線材縦断面の反射電子像を示す。低倍率像(図 3.2(a) (c) (e))では、上下の鉄シースの間に挟まれた領域に MgB<sub>2</sub> フィラメントが形成され、シースとフィラメントの間には約 10  $\mu\text{m}$  の界面反応層(Fe<sub>2</sub>B 層)が生じている。いずれの線材にも線材長手方向に引き伸ばされた空隙が認められる。この空隙の形状と量はマグネシウム粒子の形状と量にほぼ一致し、マグネシウムがホウ素粒子の領域に移動して MgB<sub>2</sub> が生成したことが示唆される。これらの低倍率像からは、プレミックス比率の増加とともに空隙の量が減少している、すなわち MgB<sub>2</sub> の充填率が向上しているようにみえる。しかしながら、高倍率像(図 3.2(b) (d) (f))からは、プレミックス比率の増加にともない、微細な空隙とネックの細い粒子同士の結合が増加していることがわかる。

図 3.3 に、MgB<sub>2</sub> フィラメントの充填率( $P$ )のプレミックス比率( $x_p$ )に対する依存性を示す。ここで充填率は、フィラメントの密度を MgB<sub>2</sub> の真密度(2.62 g cm<sup>-3</sup>)で除して求めた。プレミックス比率の増加とともに充填率は緩やかに向上し、 $x_p = 0.75$  のとき  $P \cong 0.74$  に達する。



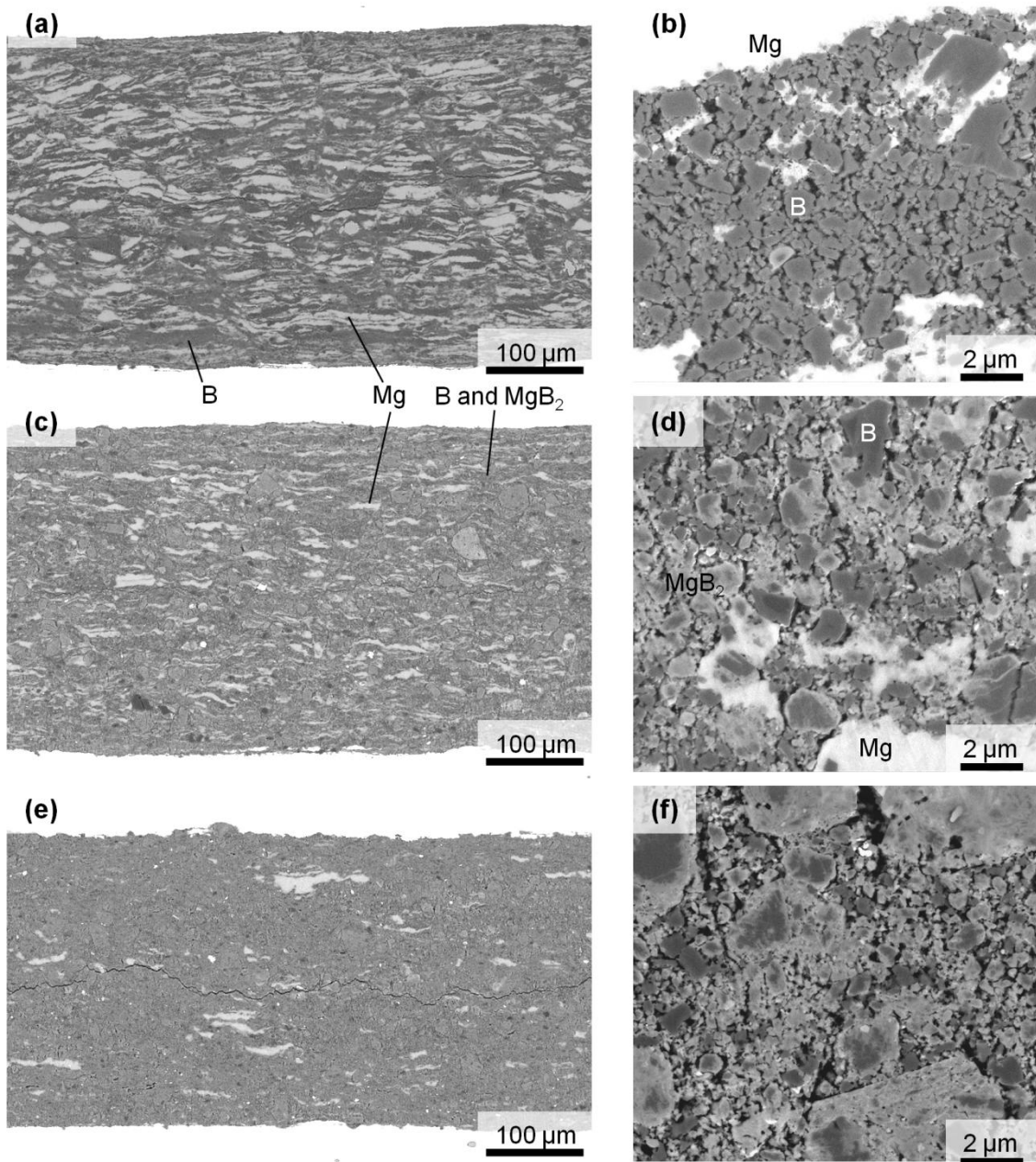


図 3.1 熱処理前の線材縦断面の反射電子像。(a) (b) wire-I, (c) (d) wire-P50, (e) (f) wire-P75。

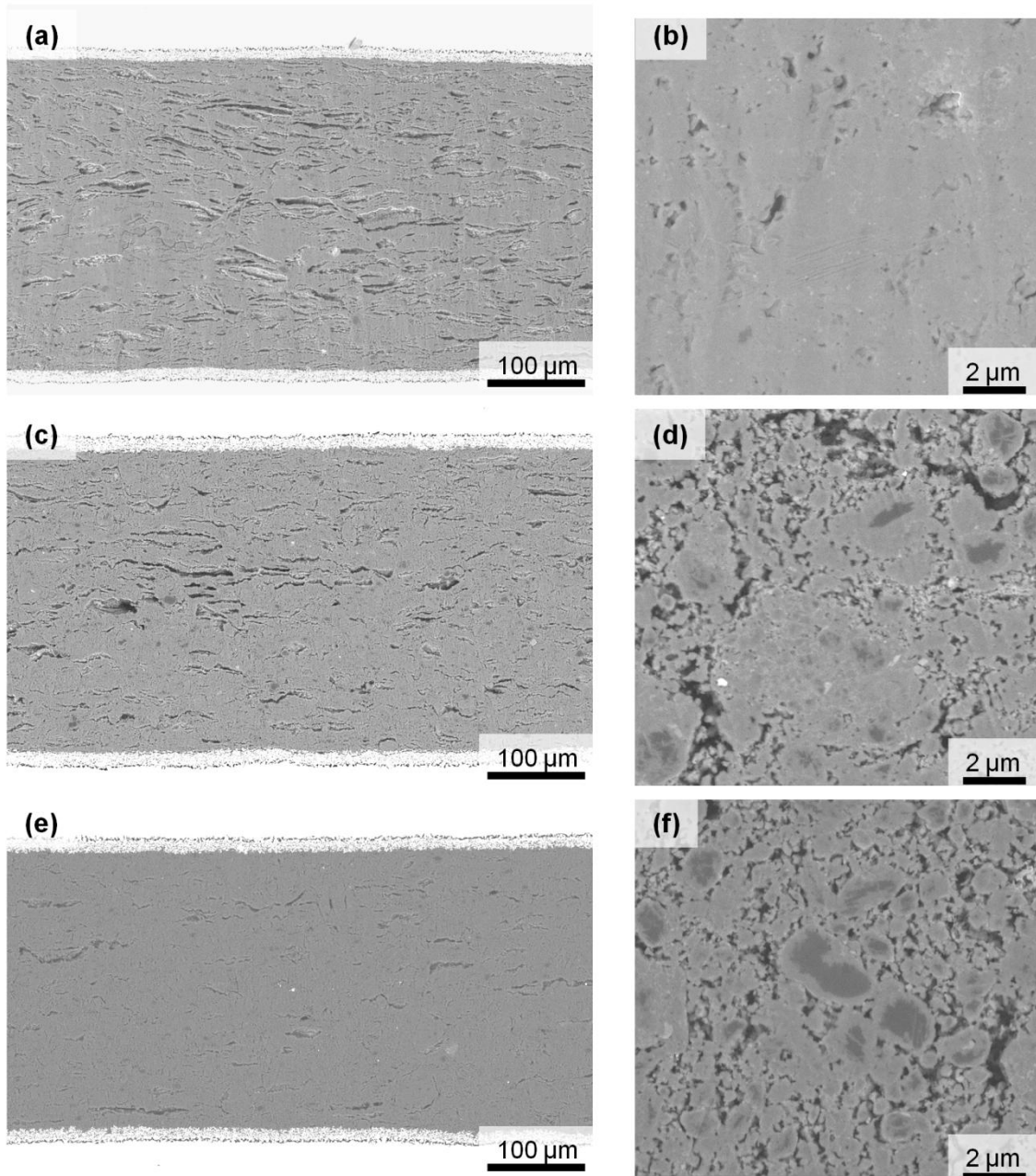


図 3.2 熱処理後の線材縦断面の反射電子像。(a) (b) wire-I (800°C 3 h), (c) (d) wire-P50 (800°C 12 h), (e) (f) wire-P75 (800°C 12 h)。

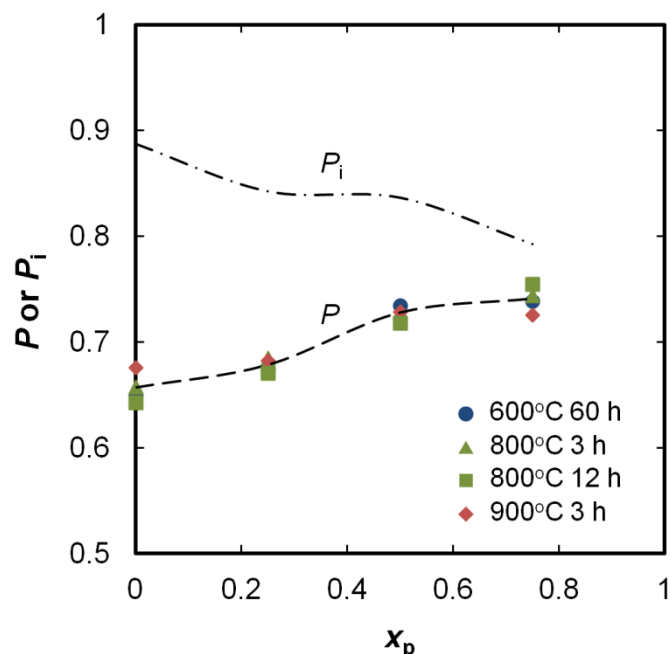


図 3.3 MgB<sub>2</sub>フィラメントの充填率( $P$ )のプレミックス比率( $x_p$ )に対する依存性。破線はアイガイドとしての近似曲線。一点鎖線は、式(2.7)(3.1)から求めた熱処理前のフィラメントの充填率( $P_i$ )の $x_p$ に対する依存性。

電気抵抗率の測定結果から、電氣的結合度( $K$ )、MgB<sub>2</sub>相の残留抵抗率( $\rho_0$ )、臨界温度( $T_c$ )、上部臨界磁場( $B_{c2}$ )を求めた。電氣的結合度、MgB<sub>2</sub>相の残留抵抗率はそれぞれ、式(1.21)(1.22)から求めた。また、式(1.21)の $\Delta\rho_G$ の値として $6.32 \mu\Omega \text{ cm}^{34}$ を用いた。臨界温度と上部臨界磁場を決めるための閾値を $\rho(40 \text{ K})$ の90%に設定した。また、 $B_{c2}(20 \text{ K})$ の値を見積もるため、必要に応じて $B_{c2}-T$ 曲線を直線外挿した。

図 3.4 に、 $K$ 、 $\rho_0$ 、 $T_c$ 、 $B_{c2}(20 \text{ K})$ のプレミックス比率( $x_p$ )に対する依存性を示す。 $x_p$ の増加とともに、 $K$ の値は減少し、 $\rho_0$ の値は増加する。すなわち、MgB<sub>2</sub>粉末の添加は、電流路となる実効的な断面積割合を減少させるとともに、MgB<sub>2</sub>の電子散乱を強める。 $T_c$ の値は、 $x_p$ が増加するにつれて低下する。一方、 $B_{c2}(20 \text{ K})$ の値の $x_p$ に対する依存性は小さい。

図 3.5 に、液体ヘリウム温度(4.2 K)において通電法により測定した臨界電流密度( $J_c$ )を示す。プレミックス比率が $x_p = 0.5$ のときに、磁場 6.0 T における $J_c$ は最大となる。また、熱処理温度が低い方が、磁場 6.0 T における $J_c$ は高くなる傾向にある。図 3.6 に、磁化法により測定した $J_c$ を示す。温度 20 K、磁場 0 T における $J_c$ は、プレミックス比率の増加とともに緩やかに低下する。一方、温度 4.2 K、磁場 6.0 T における $J_c$ は、プレミックス比率が $x_p = 0.5$ のときに最大となり、通電法により測定した $J_c$ と同一の傾向をもつ。図 3.7 に、熱処理条件 600°C 60 h の wire-I と wire-P50 に対して、磁化法により測定した $J_c$ の磁場( $B$ )に対する依存性を示す。低温・高磁場では wire-P50 の方が $J_c$ をもつが、高温・低磁場では wire-I の方が高い $J_c$ をもつ。したがって、MgB<sub>2</sub>粉末の添加は、高温・低磁場の $J_c$ を低下させるが、低温・高磁場における $J_c$ を高める。



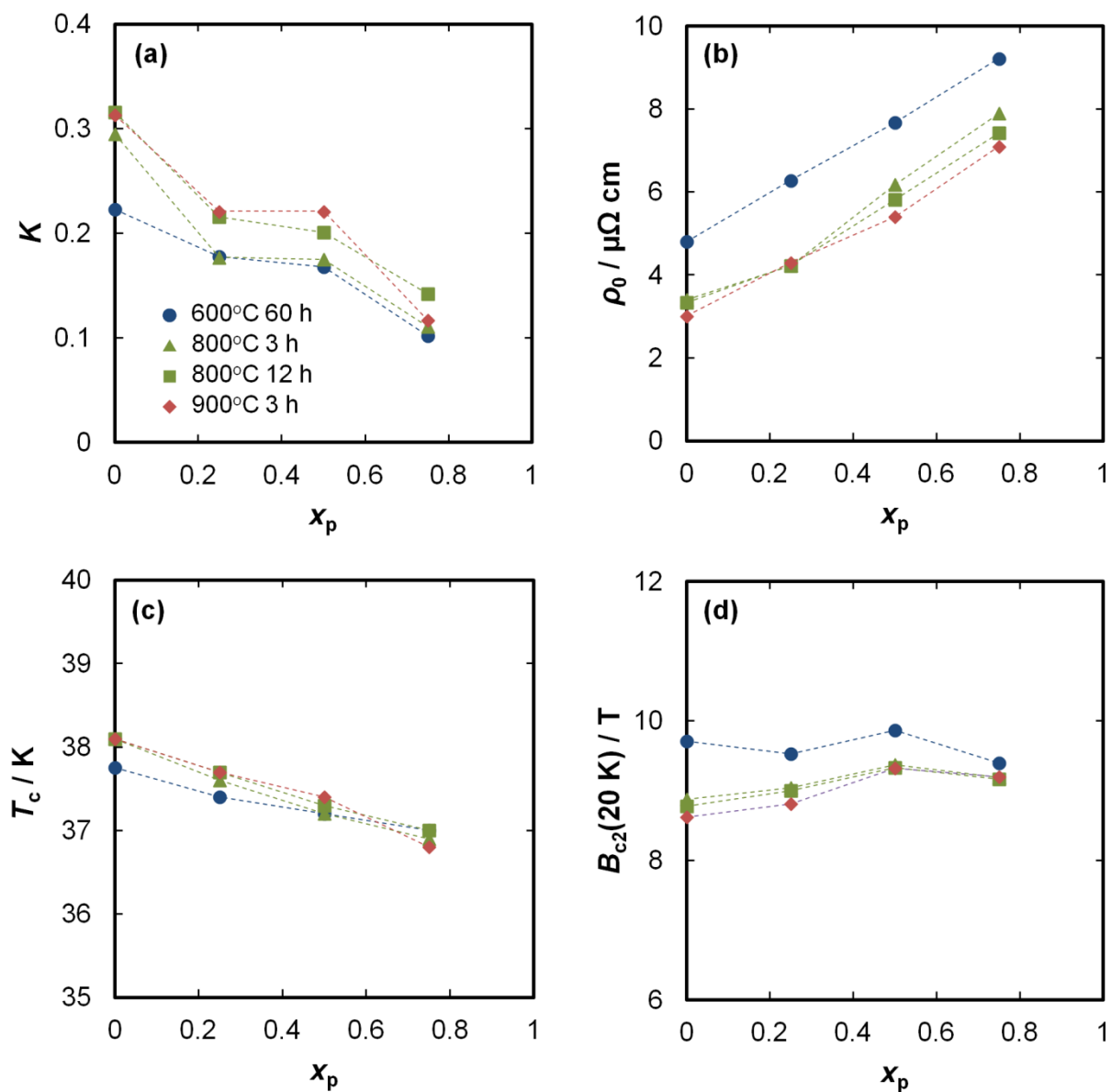


図 3.4 MgB<sub>2</sub>フィラメントの電気抵抗率の測定結果から求めた、(a)電気的結合度( $K$ ), (b)MgB<sub>2</sub>相の残留抵抗率( $\rho_0$ ), (c)臨界温度( $T_c$ ), (d)上部臨界磁場( $B_{c2}$ )のプレミックス比率( $x_p$ )に対する依存性。

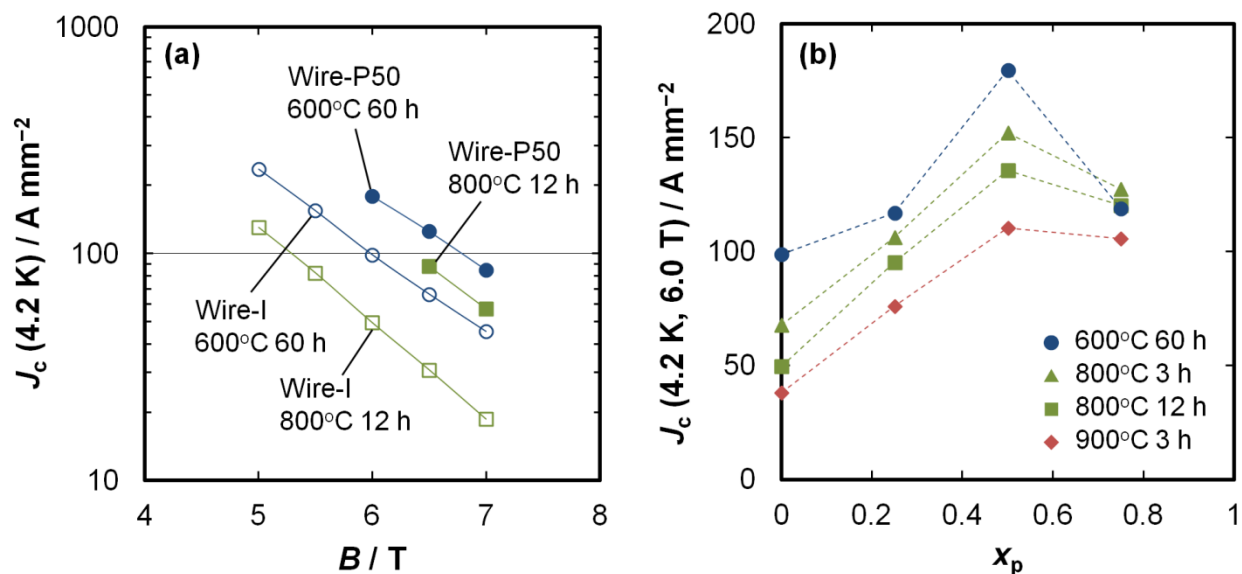


図 3.5 液体ヘリウム温度における通電法により測定した臨界電流密度( $J_c$ )。(a)温度 4.2 K における  $J_c$  の磁場 ( $B$ ) に対する依存性, (b) 温度 4.2 K, 磁場 6.0 T における  $J_c$  のプレミックス比率 ( $x_p$ ) に対する依存性。

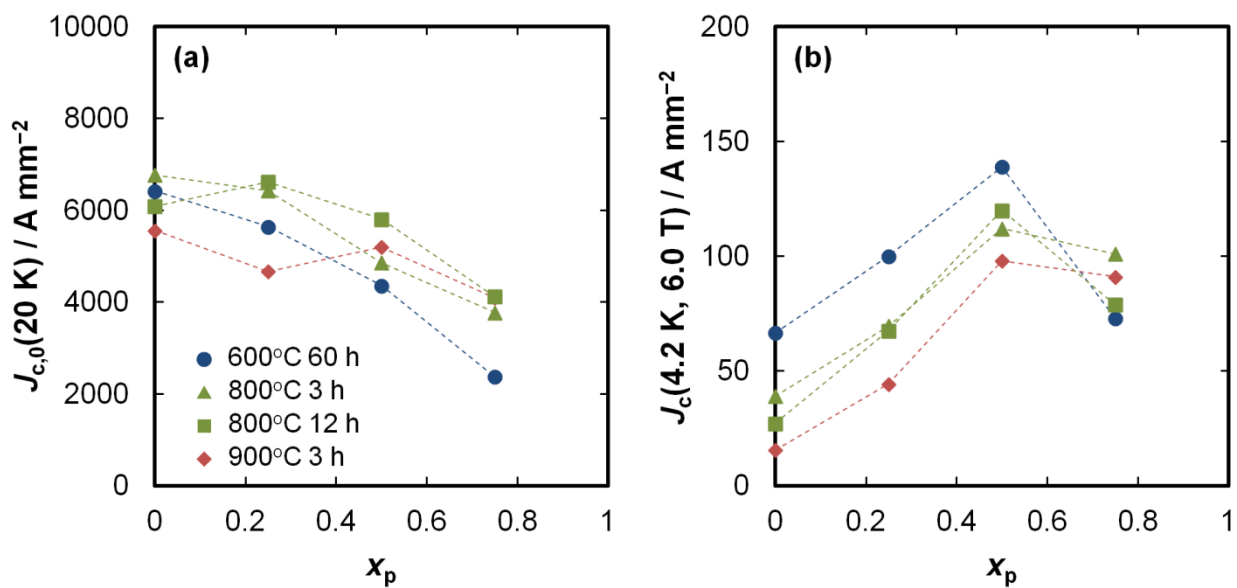


図 3.6 磁化法により測定した臨界電流密度( $J_c$ )。(a)温度 20 K におけるゼロ磁場の  $J_c$  ( $J_{c,0}$ ) のプレミックス比率 ( $x_p$ ) に対する依存性。(b) 温度 4.2 K, 磁場 6.0 T における  $J_c$  の  $x_p$  に対する依存性。

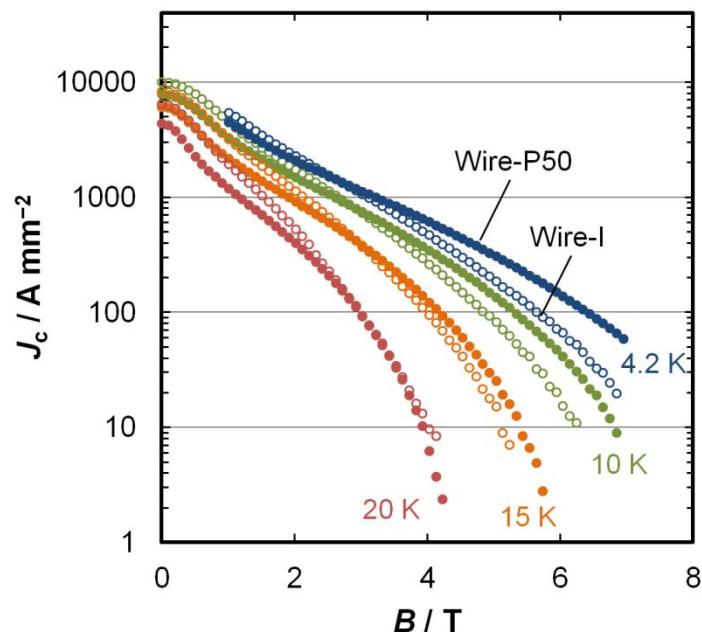


図 3.7 磁化法により測定した臨界電流密度( $J_c$ )の磁場( $B$ )に対する依存性。白抜のシンボルが wire-I (600°C 60 h)、中塗のシンボルが wire-P50 (600°C 60 h)の結果である。

### 3.4 考 察

電氣的結合度( $K$ )、MgB<sub>2</sub>相の残留抵抗率( $\rho_0$ )は、MgB<sub>2</sub>の臨界電流密度( $J_c$ )を決定づける重要な因子である。 $K$ は電流路となる実効的な断面積割合に対応し、 $J_c$ は $K$ に比例するはずである。 $\rho_0$ は電子散乱の強さを反映し、 $\rho_0$ を高めることで結晶粒界による磁束ピンニング力と上部臨界磁場( $B_{c2}$ )が高まり、 $J_c$ が向上する。ここでは、MgB<sub>2</sub>粉末のプレミックス比率( $x_p$ )が、 $K$ 、 $\rho_0$ 、 $J_c$ に与える影響について考察する。

電氣的結合度は、三次元のサイト・パーコレーションモデル<sup>34</sup>により、充填率( $P$ )と伝導に寄与する粒子の割合( $a$ )を用いて、式(2.4)により与えられる。図 3.8 に、 $P$ と $K$ の理論的な関係と実験結果を示す。実線は $a=1$ の場合に対応し、破線は $a=0.7, 0.8, 0.9$ の場合に対応する。 $K$ の値を高めるには、 $P$ と $a$ の値を高めればよい。先行研究<sup>34</sup>のバルク試料の結果は、式(2.5)において $a=0.87$ とした曲線(一点鎖線)と良好に合致し、 $P$ の増加とともに $K$ が増加している。また、*in situ*線材(wire-I)の結果も、バルク試料の傾向と矛盾しない。一方、MgB<sub>2</sub>粉末を添加した線材(wire-P25, wire-P50, wire-P75)の結果はバルク試料の傾向から外れる。すなわち、これらの線材では、プレミックス比率の増大とともに $P$ は高まるものの、 $K$ は低下する。この結果は、 $a$ の低下を反映したものである。プレミックス比率の高い試料では、細いネックを介して周囲と結合した粒子が増加する(図 3.2)。このような粒子は、細いネック部分で周囲からの電流の供給が制限され、伝導に十分に寄与することができない。

プレミックス比率( $x_p$ )と充填率との関係について、より詳細に考察する。PIT法により合成されたMgB<sub>2</sub>試料の充填率( $P$ )は、熱処理前の粉末の充填率( $P_i$ )と熱処理時の体積減少率 $\Delta v$ を用い、式(2.7)

により与えられる。熱処理時の体積減少は  $\text{Mg} + 2\text{B} \rightarrow \text{MgB}_2$  の化学反応にともなって起こる。このため、*in situ* 法 ( $x_p = 0$ ) の場合に  $\Delta v$  の値は最も大きくなり、 $\Delta v_0 = 0.26$  である。充填粉末に添加された MgB<sub>2</sub> 粉末は体積減少をとまなう化学反応に寄与しないので、次式に示すように、 $x_p$  の増加とともに  $\Delta v$  は低減される。

$$\Delta v = \Delta v_0(1 - x_p) \quad (3.1)$$

式(3.1)より  $x_p$  が与えられれば  $\Delta v$  が求まり、さらに  $P$  の値が既知であれば、式(2.7)を用いて  $P_i$  が求まる。図 3.3 には、 $P_i$  の  $x_p$  に対する依存性を一点鎖線で示している。 $x_p$  の増加にとまなない  $P_i$  は減少することがわかる。しかしながら、 $x_p$  の増加にとまなない  $\Delta v$  も減少するため、結果として  $P$  は緩やかに向上する。 $x_p$  の増加にとまなう  $P_i$  の減少は、マグネシウム粒子の比率の減少によるものと考えられる。例えば  $x_p = 0$  のとき  $P_i \cong 0.9$  であるが、この充填値は同一球の最密充填率 0.74 と比較してずっと高い。このような高い充填率が実現するのは、塑性変形するマグネシウム粒子が含まれるためである。一方、 $x_p$  が高い試料では、塑性変形するマグネシウム粒子の比率が減少する代わりに硬度が高く変形しない MgB<sub>2</sub> 粒子の比率が増加するため、 $P_i$  は低下する。

次に、プレミックス比率と焼結性との関係について考察する。 $\text{Mg} + 2\text{B} \rightarrow \text{MgB}_2$  の化学反応は、体積減少をとまなう。また、この反応は、マグネシウムがホウ素粒子の領域に移動することにより起こる。このため、もともとマグネシウム粒子の存在した領域に空隙が生じる(図 3.2(a))。一方、一個のホウ素粒子に着目すると、外部から供給されたマグネシウムと結びついてホウ素粒子が MgB<sub>2</sub> 粒子に変化する反応と捉えることができる。ホウ素、MgB<sub>2</sub> それぞれの真密度  $\delta_B = 2.26 \text{ g cm}^{-3}$  (実測値)、 $\delta_{\text{MgB}_2} = 2.62 \text{ g cm}^{-3}$  と、マグネシウムのホウ素に対する原子量比 ( $\chi = 2.25$ ) を用いると、この反応における MgB<sub>2</sub> 粒子の体積 ( $v_{\text{MgB}_2}$ ) のホウ素粒子の体積 ( $v_{2B}$ ) に対する比は、次式で与えられる。

$$\frac{v_{\text{MgB}_2}}{v_{2B}} = \frac{(\chi + 2)\delta_B}{2\delta_{\text{MgB}_2}} = 1.83 \quad (3.2)$$

したがって、一個のホウ素粒子に着目すれば、それが MgB<sub>2</sub> 粒子に変化する際に体積膨張が起こる。粒子の体積膨張は、粒子同士の接触面積を増大させ、焼結の強い駆動力となる。このため、*in situ* 法では、局所的には緻密な MgB<sub>2</sub> 相が生成する(図 3.2(b))。一方、プレミックス比率が増加すると、MgB<sub>2</sub> 粒子の割合が増えて体積膨張による焼結促進の効果が失われ、MgB<sub>2</sub> 粒子の自己焼結が支配的になる。MgB<sub>2</sub> 粒子の自己焼結の過程は、Tanaka *et al*<sup>69</sup> により議論されている。初期段階では、MgB<sub>2</sub> 粒子同士の接点が細いネックを介して結合し始め、もともとの粒子の隙間は開空孔となる。中間段階では、ネックが成長して開空孔の体積は縮小する。最終段階では、更なるネックの成長とともに空孔の消失や孤立が起こり、開空孔は閉空孔に変化する。これらの過程を通じ、焼結体は体積収縮して緻密化する。しかしながら、今回の試料は体積収縮して緻密化する段階には至っていない。特に、プレミックス比率の高い試料では粒子同士の結合のネックが細い部分が多く、焼結の初期段階であることが示唆される。このため、高い充填率をもつにも関わらず、粒子同士の結合が悪く電気的結合度は低い。

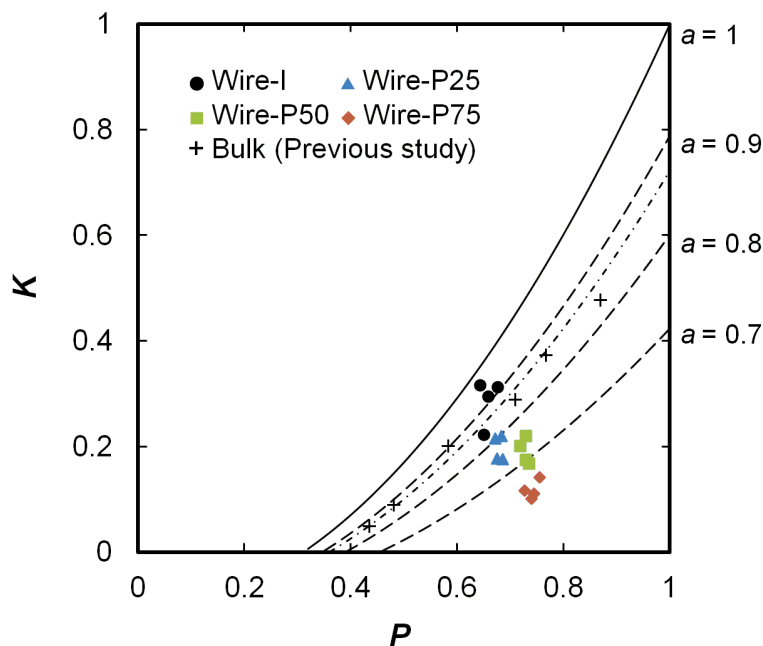


図 3.8 Wire-I, wire-P25, wire-P50, wire-P75 における、電氣的結合度( $K$ )の充填率( $P$ )に対する依存性。実線と破線は、伝導に寄与する粒子割合( $a$ )が様々な値をとるときの式(2.5)における $P$ と $K$ の関係を表している。バルク試料の結果は文献<sup>34</sup>による。

第2章の議論では、ゼロ磁場の臨界電流密度を電氣的結合度で除した値  $J_{c,0} K^{-1}$  と MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率 ( $\rho_0$ ) との正の相関関係から、*in situ* 線材の主要な磁束線のピンニング中心が、結晶粒界であると結論づけた。ここでも同様に、図 3.9(a)において、 $J_{c,0}(20\text{ K}) K^{-1}$  の  $\rho_0$  に対する依存性をプロットする。第2章の *in situ* 線材、先行研究<sup>17,34</sup>のバルク試料の傾向とは異なり、MgB<sub>2</sub>を添加した線材では、プレミックス比率の増加とともに  $\rho_0$  が増大するものの、 $J_{c,0}(20\text{ K}) K^{-1}$  はほぼ一定である。すなわち、電子散乱の増大がピン力の増大に寄与していない。同様に、理論的には電子散乱の増大により上部臨界磁場が高まるはずであるが、実際には、プレミックス比率の増加とともに  $\rho_0$  が増大するものの、 $B_{c2}(20\text{ K})$  はほぼ一定である(図 3.4 (b) (d))。このように、MgB<sub>2</sub>を添加した線材では、電子散乱の増大が、温度 20 K のピン力や上部臨界磁場の向上につながっていない。一方、より低温では、電子散乱の増大にともないピン力が向上している。図 3.9(b)に示すように、 $J_c(4.2\text{ K}, 6.0\text{ T}) K^{-1}$  と  $\rho_0$  の間には、正の相関が認められる。これらの結果は、プレミックス比率の高い試料に導入された電子散乱は、*in situ* 線材に導入された電子散乱とは性質が異なることを示唆している。

この電子散乱の性質の差異は、導入過程の違いに起因すると思われる。*In situ* 線材における電子散乱は、マグネシウムとホウ素から MgB<sub>2</sub> が生成する化学反応過程で導入された格子欠陥に起因する。一方、プレミックス線材では、MgB<sub>2</sub> 粉末の粉碎処理や線材加工といった機械加工過程でも格子欠陥が導入される。ただし、格子欠陥の導入過程の差異がどう電子散乱の性質に反映されるかという点は、明らかではない。マルチバンド超伝導体である MgB<sub>2</sub> の電子散乱は、 $\sigma$  バンド内、 $\pi$  バンド内、 $\sigma$ - $\pi$  バンド間と複数の過程をもつため、超伝導特性に対する電子散乱の影響は複雑である<sup>73</sup>。

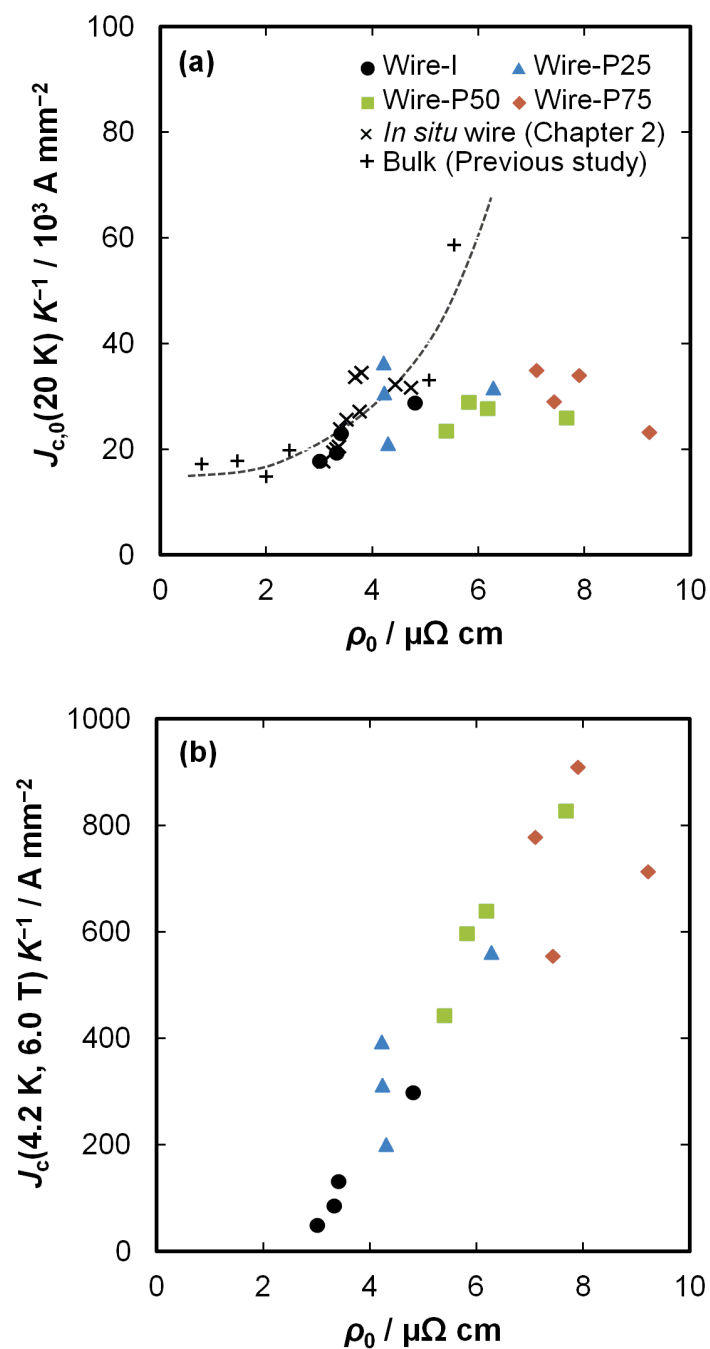


図 3.9 電氣的結合度 ( $K$ ) で除した臨界電流密度 ( $J_c$ ) の MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率 ( $\rho_0$ ) に対する依存性。(a) 温度 20 K, 磁場 0 T の  $J_c$  に対する結果。(b) 温度 4.2 K, 磁場 6.0 T の  $J_c$  に対する結果。クロス (x) は, 第 2 章の *in situ* 線材の結果。プラス (+) は, 先行研究<sup>17, 34</sup> のバルク試料の結果。



最後に、本手法における、さらなる臨界電流密度の改善の余地について言及する。MgB<sub>2</sub>粉末の添加は、MgB<sub>2</sub>の生成にともなう体積減少を緩和し、MgB<sub>2</sub>の充填率を高める効果がある。しかしながら、塑性変形するマグネシウム粒子の比率が減少して、硬度の高いMgB<sub>2</sub>の粒子の比率が増加することにより、粉末の充填性は悪化する。ただし、硬度の高い粉末であっても粒度分布の制御により充填率を高める余地はある。また、プレミックス比率の増加は、ホウ素粒子がマグネシウムを取り込みMgB<sub>2</sub>に変化する際の体積膨張による焼結促進効果を減じ、電氣的結合度を低下させる。ただし、最近では、MgB<sub>2</sub>粉末の微細化などにより自己焼結性が改善することが報告されており<sup>52</sup>、このような技術を適用すれば、プレミックス法による高い充填率を電氣的結合度の改善に繋げられることが可能かもしれない。MgB<sub>2</sub>粉末に対する機械加工過程で導入された格子欠陥に起因する電子散乱は、*in situ*法において支配的な化学反応過程により導入された格子欠陥に起因する電子散乱とは異なる性質をもち、特に低温における臨界電流密度の改善に有効であった。現状では、MgB<sub>2</sub>の複雑な電子散乱について十分な理解は得られていないが、これを制御することにより、新たな臨界電流密度の改善の余地が生じるかもしれない。

### 3.5 結論

マグネシウム、ホウ素、MgB<sub>2</sub>を充填粉末として用いるプレミックス法により単芯のMgB<sub>2</sub>線材を作製し、微細組織、電気抵抗率、臨界電流密度を評価した。充填粉末に対するMgB<sub>2</sub>の体積比率(プレミックス比率)が増加するにつれて、MgB<sub>2</sub>の生成反応にともなう体積減少が抑制され、MgB<sub>2</sub>の充填率が向上した。しかしながら、ホウ素粒子がマグネシウムを取り込みMgB<sub>2</sub>粒子に変化する際の体積膨張による焼結促進効果が減じられることにより、細いネックを介した粒子同士の結合箇所が増加し、電氣的結合度は低下した。この結果、プレミックス比率の増加とともに、温度20 K、磁場0 Tにおける臨界電流密度は低下する傾向を示した。一方、MgB<sub>2</sub>粉末の粉碎処理や線材加工の過程で導入された格子欠陥は、低温、高磁場領域でのみ、臨界電流密度の改善に寄与することがわかった。

## 第4章

# MgB<sub>2</sub>線材の臨界電流密度に及ぼす 出発原料としてのホウ素の影響

### 要 旨

Powder-in-Tube 法による MgB<sub>2</sub> の合成では、出発原料に使用するホウ素粉末の選択が臨界電流密度に多大な影響を与える。本研究では、三種類のホウ素粉末を出発原料として、様々な熱処理条件により *in situ* 線材を作製し、その電磁気的特性と微細組織を調べる。これらの線材の臨界電流密度は、試料ごとに大きく異なる。この臨界電流密度の差異は、電氣的結合度と MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率の変化に起因するものとして、理解することができる。ここで、電氣的結合度は試料の電流路となる実効的な断面積割合に相当し、MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率は格子欠陥による電子散乱の程度を反映している。比表面積の大きいホウ素粉末を出発原料に使用すると、MgB<sub>2</sub> の結晶粒内の格子欠陥量の増加により MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率が高まり、臨界電流密度が向上する。比表面積の観点では、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の熱分解により合成されるホウ素粉末は、MgB<sub>2</sub> の出発原料として最適である。一方、活性金属により B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を還元して得られる低コストのホウ素粉末であっても、乾式の粉碎処理により不純物の導入を抑制しつつ微細化すれば、臨界電流密度は改善される。この結果は、ホウ素粉末の選択の幅を広げ、性能とコストのバランスに優れた超伝導機器の実現に貢献するだろう。

### 4.1 緒 言

二ホウ化マグネシウム (MgB<sub>2</sub>) の結晶構造は単純である。一方、Powder-in-Tube (PIT) 法により作製された MgB<sub>2</sub> 線材は、その微細組織に、空隙、不純物相、格子欠陥などの多様な要素を含む。これらの多様な微視的構造は、その臨界電流密度に大きな影響を与える<sup>17,33,34,74</sup>。また、MgB<sub>2</sub> の二次元的な結晶構造は、上部臨界磁場の異方性を生じさせ<sup>23,24</sup>、結果として臨界電流密度の磁場に対する依存

性を特殊なものにする<sup>35</sup>。

MgB<sub>2</sub>線材の製造プロセスの観点からは、出発原料に用いるホウ素粉末の性状(純度, 粒径, 結晶構造など)が, MgB<sub>2</sub>線材の臨界電流密度に多大な影響を与える<sup>47,75,76</sup>。これらの性状は, ホウ素粉末の製法に依存する<sup>77</sup>。ホウ素粉末の製法としては, ジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)の熱分解, 三塩化ホウ素(BCl<sub>3</sub>)または三臭化ホウ素(BBr<sub>3</sub>)の水素による還元, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活性金属による還元(Moissan プロセス)などの方法がある。普及している低コストホウ素粉末は主に, 量産性に優れた Moissan プロセスにより製造される。一方, MgB<sub>2</sub>の臨界電流密度を高めるには, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の熱分解により製造されたホウ素の使用が有効であると報告されている<sup>77,78</sup>。それにも関わらず, このホウ素粉末の製造プロセスは相対的に高価で量産性に劣るため, MgB<sub>2</sub>線材を開発する上では, 性能とコストのバランスを考慮していくことが重要となる。例えば, 低コストホウ素粉末を使用して MgB<sub>2</sub>線材の臨界電流密度を高めることも重要であり, Xu *et al*<sup>79</sup>は, 低コストホウ素の粉碎処理により臨界電流密度が高まることを報告している。したがって, コストと性能のバランスに優れた MgB<sub>2</sub>線材の製造には, ホウ素粉末の性状と臨界電流密度を決定づける因子がどう関連しているかを明らかにすることは必要不可欠である。しかしながら, この問題に関する解析が十分になされているとはいえない。

本研究では, ホウ素粉末の性状の差異が臨界電流密度にどのような影響を与えているかを明らかにする。また, 低コストホウ素粉末への前処理により, MgB<sub>2</sub>線材の臨界電流密度が改善できないかを検証する。そこで本研究では, 異なる三種類のホウ素粉末から, *in situ*法により単芯の MgB<sub>2</sub>線材を作製した。使用したホウ素粉末のひとつは, 低コストのホウ素粉末をジェットミルにより微細化したものである。作製した三本の線材に対し, 電磁気的特性と微細組織を詳細に評価した。

## 4.2 研究方法

マグネシウム粉末(純度: >99.5%, 粒径: -325 mesh)と三種類のホウ素粉末(boron-P, boron-S, boron-SJ)を, 出発原料として使用した。Boron-P は, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の熱分解により製造されたものである<sup>80</sup>。Boron-S は, 第2, 3章にて使用したホウ素粉末と同一であり, 典型的な低コストホウ素粉末である。Boron-SJ は, boron-S にジェットミルを施したものである。ジェットミルは乾式の粉碎法の一つであり, 高圧気流中で粉末粒子を衝突させることで微細化していく。表4.1に, 三種類のホウ素粉末の諸元を示す。Boron-S と boron-SJ は, boron-P と比較して, 酸素と金属不純物の含有量が多い。図4.1に示すように, boron-P は完全に非晶質なのに対し, boron-S と boron-SJ は結晶性である。図4.2の外観写真と表4.1の比表面積の比較からは, boron-P の粒径が最も小さい。一方, 図4.3のレーザー回折法による粒度分布解析からは, boron-P と boron-S の粒度分布がほぼ同一である。ただし, レーザー回折法では凝集した粒子が一個の粒子と認識されることを考慮すると, 一次粒子の大きさとしては boron-P が最も小さく, boron-SJ, boron-S がそれに続く。

Boron-P, boron-S, boron-SJ それぞれを出発原料に用いて, 三本の線材 wire-P, wire-S, wire-SJ を作製した。マグネシウムとホウ素の粉末をボールミルにより 1: 2 のモル比で混合した。混合粉末をペレット化し, 内径 13.5 mm, 外径 18.0 mm の純鉄管に充填した。粉末混合から充填までの工程は全て, アルゴン雰囲気とした。引抜加工により線径 0.5 mm まで縮径した。作製した線材を, アルゴン雰囲気, 温度 600–900°C で熱処理し, マグネシウムとホウ素を反応させて MgB<sub>2</sub>を生成させた。

表 4.1 出発原料として使用したホウ素粉末の諸元。

Specimen	Boron-P	Boron-S	Boron-SJ
Source	Pavezyum, Nano Boron	H.C. Starck, Grade I	H.C. Starck, Grade I (Jet milled)
Form <sup>a</sup>	Amorphous	Crystalline	Crystalline
Real density <sup>b</sup> (g cm <sup>-3</sup> )	2.29	2.26	2.23
Specific surface area <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	25.4	8.4	12.8
Median diameter <sup>d</sup> (μm)	0.20	1.7	0.18
Impurities <sup>e</sup> (at%)	O: 0.22	O: 0.88, F: 0.22, Mg: 0.08, K: 0.06, Si: 0.01, Na: 0.01, Al: 0.01	O: 0.82, F: 0.15, Mg: 0.06, K: 0.07, Si: 0.01, Na: 0.01, Al: 0.01

- a. 結晶構造は、図4.1のX線回折プロファイルから決定した。  
 b. 真密度は、ヘリウムピクノメーターにより測定した。  
 c. 比表面積は、クリプトンガスを用いたBET法により測定した。  
 d. メディアン径は、図4.3のレーザー回折法の粒度分布測定結果から算出した。  
 e. 不純物量は、蛍光X線解析により測定した。

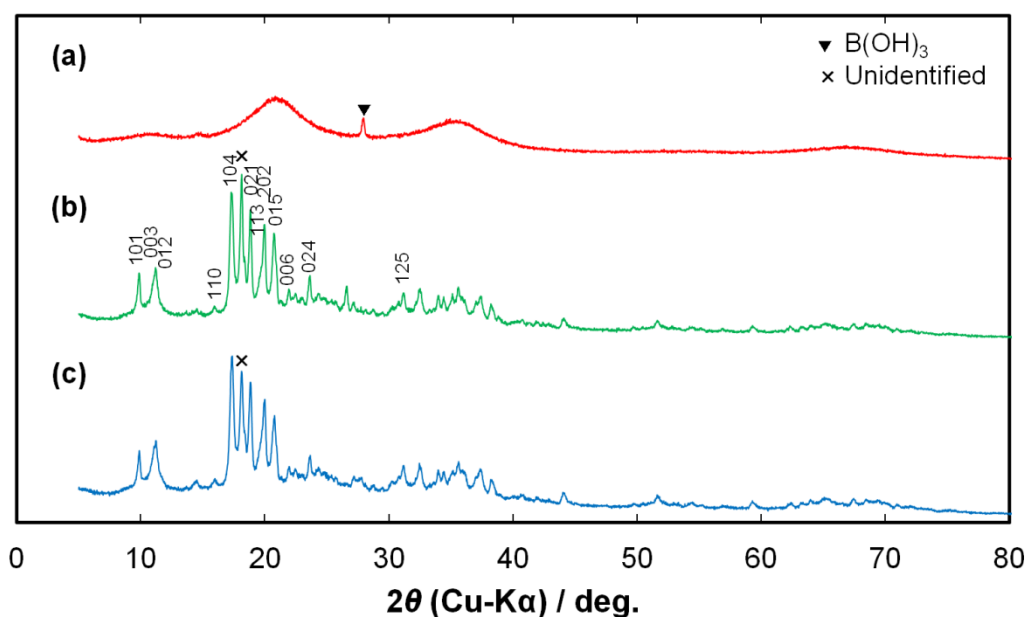


図 4.1 ホウ素粉末の X 線回折プロファイル。(a) boron-P, (b) boron-S, (c) boron-SJ。図中の Miller 指数は、菱面体晶ホウ素のものである。

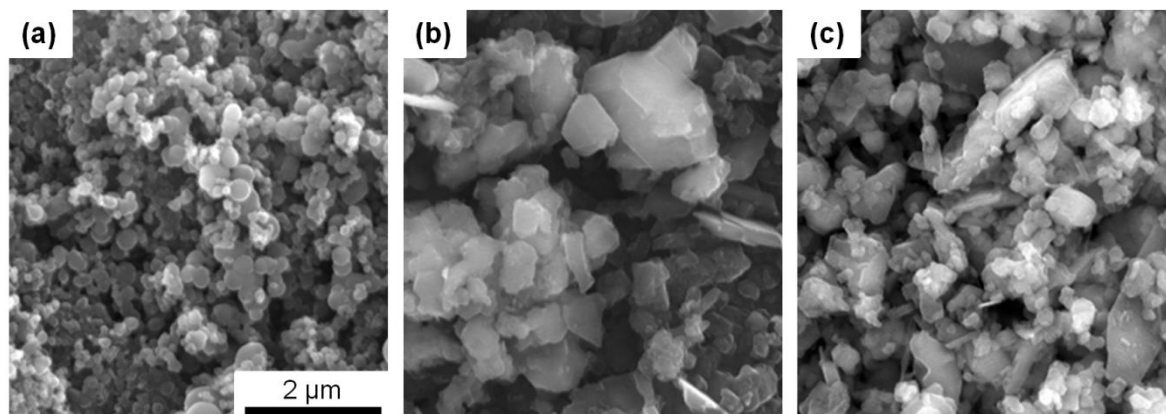


図 4.2 走査型電子顕微鏡により観察したホウ素粉末の外観。(a) boron-P, (b) boron-S, (c) boron-SJ。

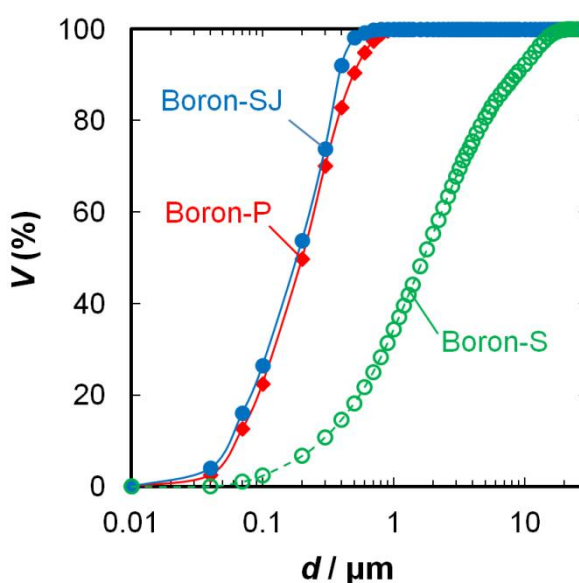


図 4.3 レーザー回折法により求めた累積篩下体積率 ( $V$ ) の粒子径 ( $d$ ) に対する依存性。

直流四端子法により、線材の臨界電流密度 ( $J_c$ ) を測定した。電界基準を  $1 \mu\text{V cm}^{-1}$  とし、外部磁場線材長手方向に対して垂直に外部磁場を印加した。線材外層の鉄シースを剥がし、直径約  $0.3 \text{ mm}$ 、長さ約  $10 \text{ mm}$  の円柱形状の  $\text{MgB}_2$  フィラメントを取り出し、その電磁気的特性を評価した。SQUID 磁束計 (Quantum Design: MPMS) を用いて、フィラメントの磁化を測定した。円柱形状の超伝導体の拡張 Bean モデルに基づき、式 (2.1) から、磁化を  $J_c$  に換算した。周波数  $16 \text{ Hz}$ 、振幅  $10 \text{ mA}$  の交流四端子法 (Quantum Design: PPMS) により、フィラメントの電気抵抗率を測定した。磁化と電気抵抗率の測定では、フィラメント長手方向に対して垂直に外部磁場を印加した。フィラメントの重量、長さ、直径を測定し、 $\text{MgB}_2$  フィラメントの密度を求めた。乾式研磨とアルゴンイオン研磨により作製した線材の縦断面試料に対し、走査型電子顕微鏡 (JEOL: JSM-7001F) により微細組織を観察した。FIB (focus ion beam) 加工により作製した薄片試料に対し、透過型電子顕微鏡 (Hitachi: HF3000) により微細組織を観察した。



### 4.3 結果

図 4.4(a) (b) に、磁化法により測定した臨界電流密度( $J_c$ )の磁場( $B$ )に対する依存性を、図 4.4(c) に、 $J_c$ の熱処理温度( $T_H$ )に対する依存性を示す。熱処理温度が  $T_H \leq 700^\circ\text{C}$  のとき、wire-P が最も高い  $J_c$  をもち、wire-SJ, wire-S がそれに続く。熱処理温度が  $T_H \geq 800^\circ\text{C}$  のとき、特に高磁場域において、wire-P の  $J_c$  が急速に減少する。対照的に、wire-S と wire-SJ の  $J_c$  の  $T_H$  に対する依存は小さい。図 4.4(d) に、温度 20 K の最大ピン力密度( $F_{p,\max}(20\text{ K})$ )の  $T_H$  に対する依存性を示す。ここで、 $F_{p,\max}$  は  $J_c$  と  $B$  の積の最大値として定義される。熱処理温度  $600^\circ\text{C}$  の wire-P が最も高い最大ピン力密度  $F_{p,\max}(20\text{ K}) = 5.6\text{ GN m}^{-3}$  をもち、この値は wire-S の 2.5 倍である。

図 4.5 において、磁化法により測定した  $J_c$  と通電法により測定した  $J_c$  を比較する。三つの試料における磁化法  $J_c$  の大小関係は、通電法  $J_c$  の大小関係と一致している。一方、特に高磁場領域において、磁化法  $J_c$  と通電法  $J_c$  との間に乖離がある。磁化法  $J_c$  と通電法  $J_c$  の乖離の要因は、Shi *et al.*<sup>67</sup> により議論されている。この要因のひとつは、磁化法  $J_c$  と通電法  $J_c$  を定義する電界基準の差異であり、もうひとつの要因は、フィラメントの長手方向に平行な  $J_c$  と垂直な  $J_c$  の差異の存在である。

表 4.2 に、それぞれの試料の充填率( $P$ )、電気的結合度( $K$ )、残留抵抗率( $\rho_0$ )、臨界温度( $T_c$ )、上部臨界磁場( $B_{c2}$ )、不可逆磁場( $B_i, B_i^*$ )を示す。ここで、 $P$  の値は、フィラメントの密度の MgB<sub>2</sub> 真密度 ( $2.62\text{ g cm}^{-3}$ ) に対する比として見積もった。 $K, \rho_0, T_c, B_{c2}, B_i, B_i^*$  の値は、電気抵抗率の測定結果から算出した。 $K$  はフィラメントの電流路となる実効的な断面積割合に相当し、式(1.21)において、 $\Delta\rho_G = 6.32\text{ }\mu\Omega\text{ cm}^{34}$  として求めた。 $\rho_0$  は MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率に相当し、式(1.22)から求めた。 $T_c$  と  $B_{c2}$  を決めるための閾値を  $\rho(40\text{ K})$  の 90% に設定した。 $B_i$  と  $B_i^*$  を定めるための閾値をそれぞれ  $\rho(40\text{ K})$  の 0.1% と 10% に設定した。なお、電気抵抗の遷移の 0.1% は、 $0.1\text{--}1\text{ }\mu\Omega\text{ cm}^{-1}$  の電界、 $\sim 0.1\text{ A mm}^{-2}$  の電流密度に対応する。温度 20 K における  $B_{c2}, B_i, B_i^*$  を求めるため、必要に応じて  $B_{c2}\text{-}T, B_i\text{-}T, B_i^*\text{-}T$  曲線を直線外挿した。

表 4.2 に示すように、 $P$  の熱処理条件に対する依存性は小さく、出発原料に使用したホウ素粉末に応じて有意な差異がある。Wire-S の  $P$  の値(0.65–0.68)は、wire-P と wire-SJ の  $P$  の値(0.59–0.62)よりも若干大きい。一方、 $K, \rho_0, T_c, B_{c2}, B_i, B_i^*$  の値は、熱処理条件とホウ素粉末の両方の影響を受けている。図 4.6 に、 $K, \rho_0, T_c, B_{c2}(20\text{ K})$  の  $T_H$  に対する依存性を示す。なお、wire-S と wire-SJ については、熱処理条件  $600^\circ\text{C}$  3h の試料を損傷なく取り出すことが困難であったため、その電気抵抗率を測定できていない。これらの試料では、MgB<sub>2</sub> の生成反応が十分に進んでおらず、フィラメントが脆かったためである。熱処理時間 3 h の試料では、 $T_H$  の高温化とともに  $K$  と  $T_c$  は向上するが、 $\rho_0$  と  $B_{c2}$  は低下する。また、wire-P では  $\rho_0, B_{c2}, T_c$  が  $T_H$  に対して急激に変化するが、wire-S と wire-SJ ではこれらの値の変化が緩やかである。



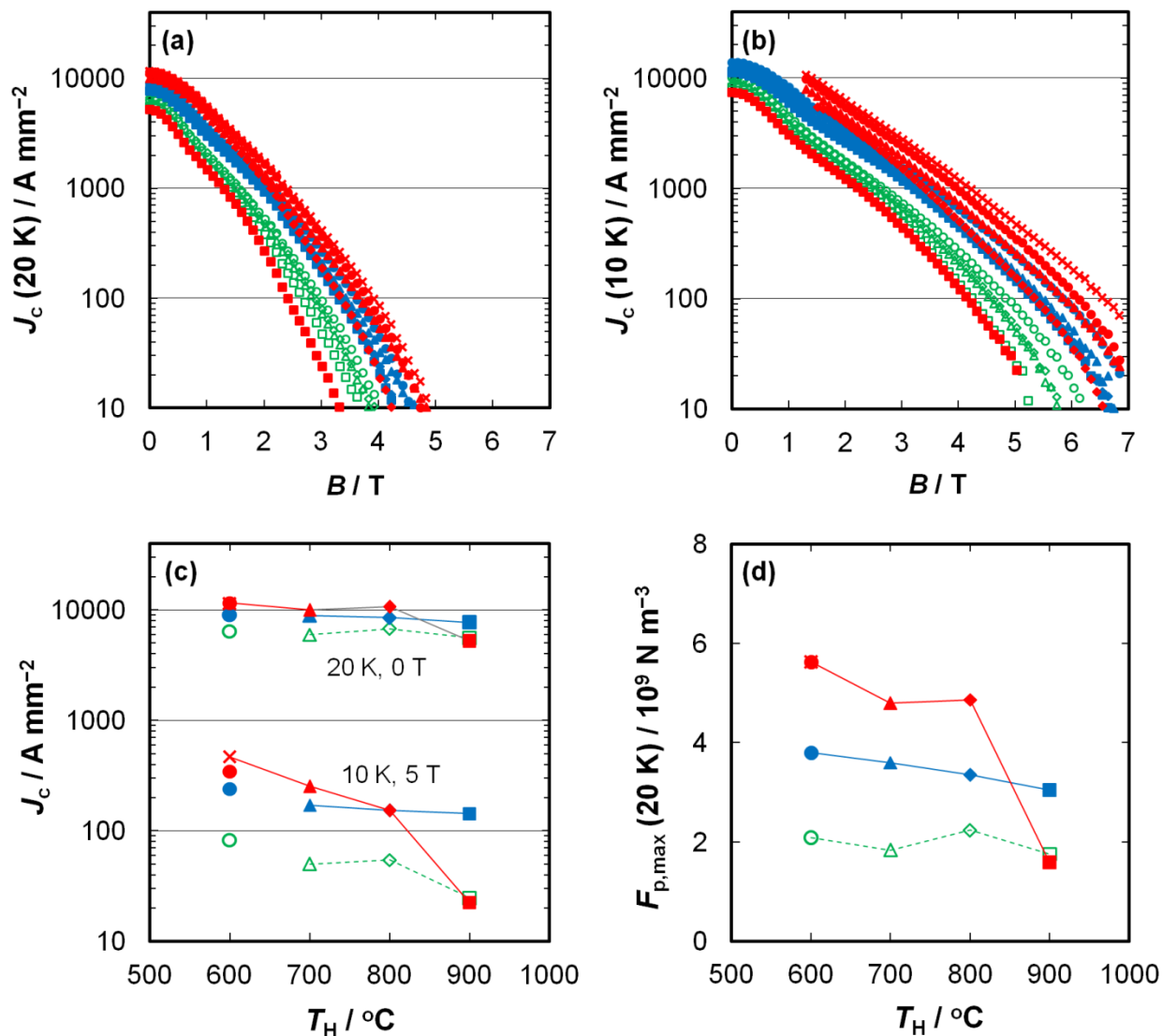


図4.4 (a)磁化法により測定した温度20 Kにおける臨界電流密度( $J_c$ )の磁場( $B$ )に対する依存性。(b)磁化法により測定した温度10 Kにおける $J_c$ の $B$ に対する依存性。(c) $J_c(20\text{ K}, 0\text{ T})$ ,  $J_c(10\text{ K}, 5\text{ T})$ の熱処理温度( $T_H$ )に対する依存性。(d)温度20 Kにおける最大ピン力密度( $F_{p,max}$ )の $T_H$ に対する依存性。赤色、緑色、青色のシンボルはそれぞれ、wire-P, wire-S, wire-SJに対応する。それぞれの試料とシンボルとの詳細な対応は表4.2に示されている。

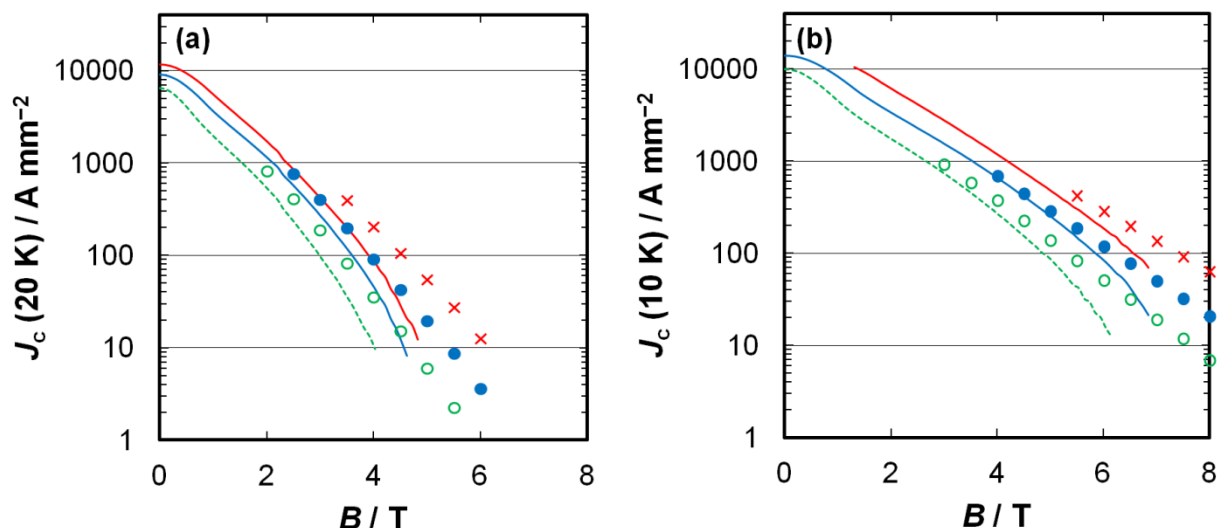
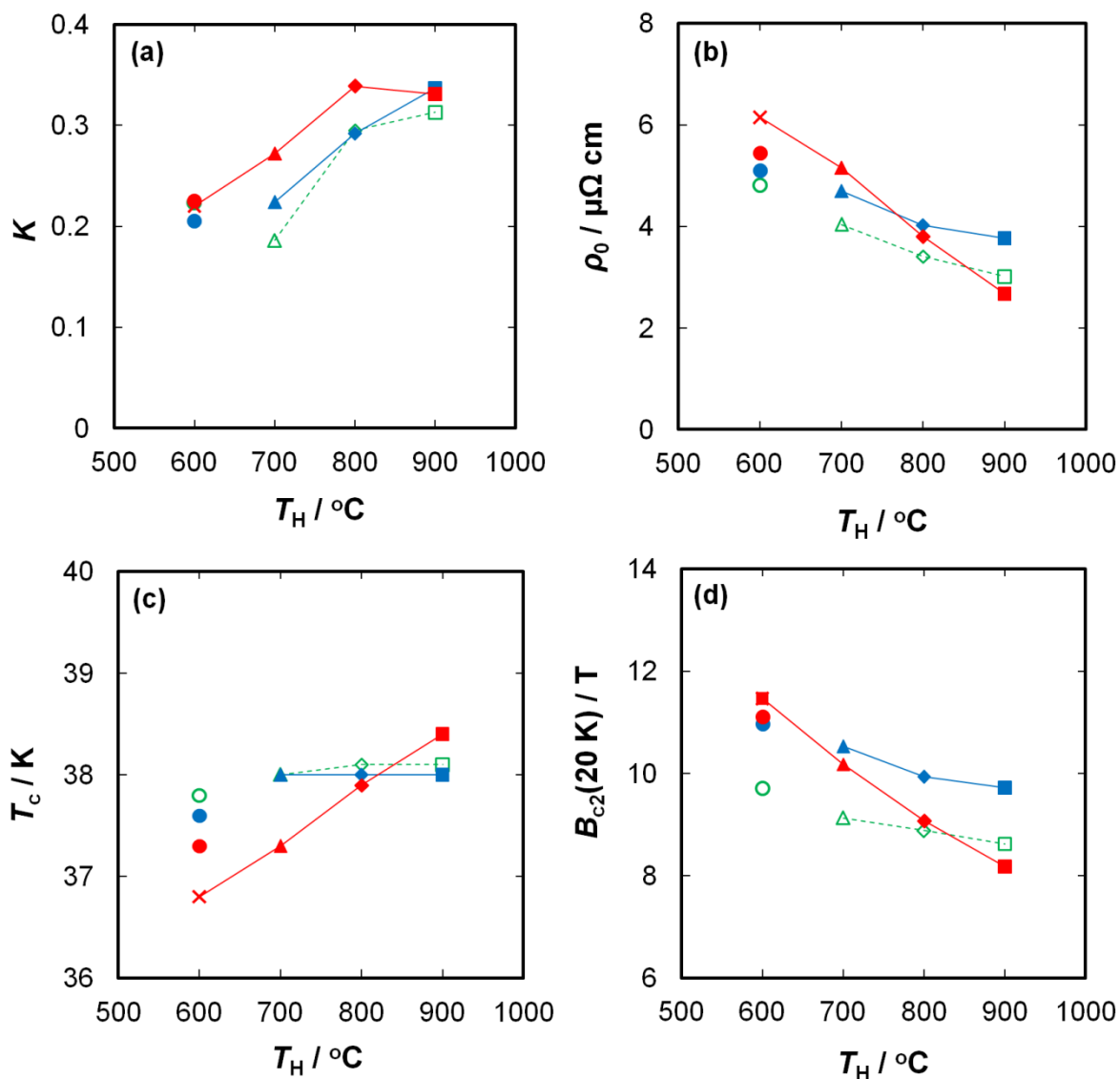


図4.5 磁化法により測定した臨界電流密度( $J_c$ )と通電法により測定した $J_c$ の比較。(a) 20 K, (b) 10 K。赤色の実線, 緑色の破線, 青色の実線はそれぞれ, wire-P (600°C 3 h), wire-S (600°C 60 h), wire-SJ (600°C 60 h)の磁化法 $J_c$ に対応する。赤色, 緑色, 青色のシンボルはそれぞれ, wire-P (600°C 3 h), wire-S (600°C 60 h), wire-SJ (600°C 60 h)の通電法 $J_c$ に対応する。

表4.2 三種類の線材の充填率( $P$ ), 電気的結合度( $K$ ), 残留抵抗率( $\rho_0$ ), 臨界温度( $T_c$ ), 上部臨界磁場( $B_{c2}$ ), 不可逆磁場( $B_i, B_i^*$ )。

Specimen	Heat treatment	$P$	$K$	$\rho_0$ ( $\mu\Omega$ cm)	$T_c$ (K)	$B_{c2}(20\text{ K})$ (T)	$B_i(20\text{ K})$ (T)	$B_i^*(20\text{ K})$ (T)	Symbol <sup>a</sup>
Wire-P	600°C 3 h	0.61	0.220	6.15	36.8	11.46	7.99	8.76	×
	600°C 60 h	0.62	0.225	5.45	37.3	11.11	7.82	8.62	●
	700°C 3 h	0.59	0.272	5.15	37.3	10.18	7.40	8.08	▲
	800°C 3 h	0.62	0.339	3.80	37.9	9.07	6.54	7.15	◆
	900°C 3 h	0.62	0.331	2.67	38.4	8.18	5.36	5.94	■
Wire-S	600°C 60 h	0.65	0.223	4.81	37.8	9.71	6.66	7.33	○
	700°C 3 h	0.66	0.186	4.04	38.0	9.13	6.19	6.87	△
	800°C 3 h	0.66	0.295	3.41	38.1	8.88	6.12	6.73	◇
	900°C 3 h	0.68	0.313	3.01	38.1	8.62	5.81	6.41	□
Wire-SJ	600°C 60 h	0.62	0.205	5.10	37.6	10.97	7.44	8.24	●
	700°C 3 h	0.61	0.224	4.69	38.0	10.53	7.31	7.99	▲
	800°C 3 h	0.62	0.292	4.02	38.0	9.93	6.92	7.64	◆
	900°C 3 h	0.59	0.337	3.77	38.0	9.72	6.74	7.43	■

a. 本章の図には, 共通のシンボルを用いている。



**図 4.6** 電氣的結合度( $K$ ), 残留抵抗率( $\rho_0$ ), 臨界温度( $T_c$ ), 上部臨界磁場( $B_{c2}$ )の熱処理温度( $T_H$ )に対する依存性。赤色, 緑色, 青色のシンボルはそれぞれ, wire-P, wire-S, wire-SJ に対応する。試料とシンボルの詳細な対応は, 表 4.2 に示されている。

図4.7に、wire-Pの縦断面における低倍率の反射電子像を示す。熱処理前の試料では、上下の鉄シースに挟まれた領域に、粉末が充填されている。粉末充填領域では、明るい領域がマグネシウム、暗い領域がホウ素に対応する。熱処理後の試料では、MgB<sub>2</sub>の領域の内部に、長手方向に伸びた空隙が多数存在する。熱処理後の試料における空隙の形状と大きさは、熱処理前の試料におけるマグネシウム粒子の形状と大きさに類似しており、マグネシウムがホウ素粒子の領域に移動してMgB<sub>2</sub>が生成したことが示唆される。このような微細組織は *in situ* 線材として典型的なものであり、出発原料にどのホウ素粉末を使用したかには依存しない。

高倍率像では、出発原料として使用したホウ素粉末の影響がみえる。図4.8に、三種類の線材の縦断面における高倍率の走査型電子顕微鏡像を示す。上段の写真は、熱処理前の試料におけるホウ素が緻密に詰まった領域の二次電子(SE, secondary electron)像である。出発原料のホウ素粉末の粒径の大小関係を反映して、wire-Pにおけるホウ素粒子が最も微細で、wire-SJ, wire-Sがそれに続く。ホウ素はマグネシウムや鉄と比較して高い硬度をもつため、その粒径が線材への加工前後で変化することはない。中段の写真は、熱処理後の試料における緻密な領域のSE像である。微細な空隙が多数存在するが、wire-Pにおける空隙が最も微細であり、wire-SJ, wire-Sがそれに続く。この空隙の大小関係はホウ素粒子の大きさの大小関係と一致し、熱処理前のホウ素粒子の隙間が熱処理後に微細な空隙に変化したことを示唆している。下段の写真は、中段のSE像と同一視野の反射電子(BSE, backscattering electron)像である。BSE像は、SE像と比較して、組成の差異がコントラストの差異に明確に反映される。主相のMgB<sub>2</sub>に対し、明るい領域がマグネシウムリッチ相、暗い領域がホウ素リッチ相に対応する。Wire-Sは他の試料よりもホウ素リッチ相の面積が大きく、その大きさは1 μmを超える。この結果は、600°C 60 hの熱処理条件は、粒径が1 μmを超えるホウ素粒子が完全にマグネシウムと反応してMgB<sub>2</sub>になるのに不十分であることを示唆している。

図4.9(a)に、熱処理条件600°C 3 hのwire-Pの透過型電子顕微鏡による明視野像を示す。明視野像におけるコントラストの差異は、生成相や結晶方位の差異により電子回折強度が変化することで生じる。明視野像からMgB<sub>2</sub>相が多結晶体であることがわかるが、結晶粒界が明確に判別できず、個々の結晶粒を正確に同定するのは困難である。一方、典型的なMgB<sub>2</sub>多結晶体では、結晶粒界が主要な磁束線のピンニング中心であるため<sup>17</sup>、結晶粒径の統計的な解析は重要である。そこで、数十枚の暗視野像を用いてMgB<sub>2</sub>の結晶粒を同定し、図4.9(b)に示すMgB<sub>2</sub>の結晶粒の二値化像を作成した。この解析に使用した暗視野像の一部は、図4.9(c)–(f)に示されている。これらの暗視野像は、異なる回折斑点に由来するビームを選択して撮影された。二値化像から、MgB<sub>2</sub>相が10–200 nmの微細な結晶粒から構成されていることがわかる。なお、暗視野像ではBragg条件を満たさない結晶粒は結像されないため、全ての結晶粒を同定することは原理的に不可能である。このため、二値化像における空白領域は、必ずしもMgB<sub>2</sub>相が存在しないことを意味しない。二値化像と式(2.3)からMgB<sub>2</sub>の平均結晶粒径( $D$ )を求めると、84 nmと見積もられる。

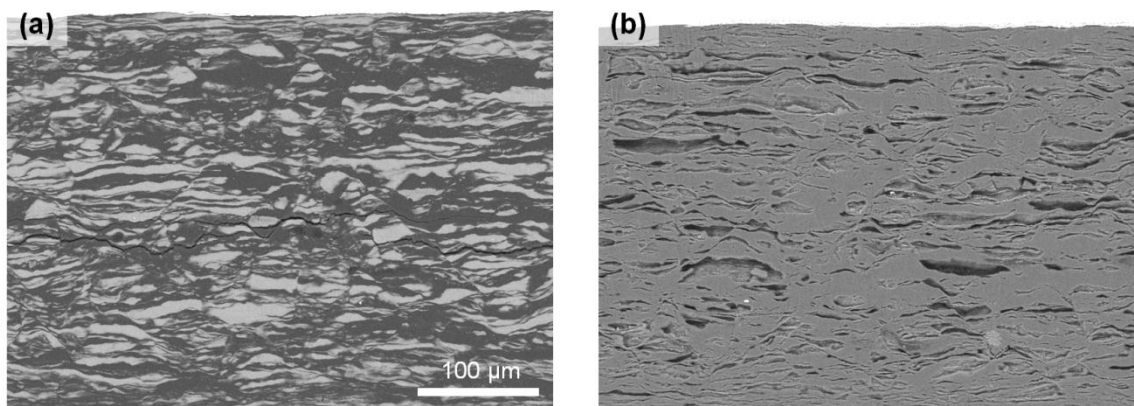


図 4.7 線材縦断面の電子顕微鏡による低倍率の反射電子像。(a)熱処理前の wire-P, (b)熱処理条件  $600^{\circ}C$  3 h の wire-P。

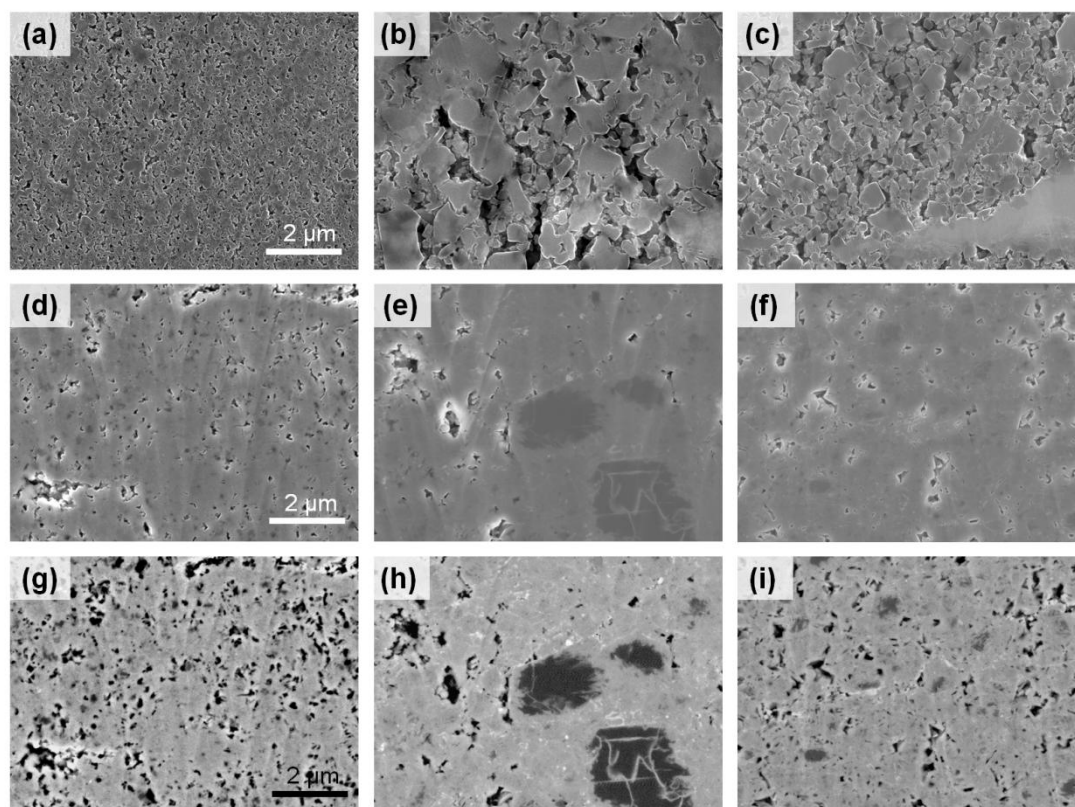


図 4.8 電子顕微鏡による線材縦断面の高倍率像((a)-(c))。上段は熱処理前の線材の二次電子像, 中段は熱処理後の線材の二次電子像((d)-(f)), 下段は中段と同一視野の反射電子像((g)-(i))。左列が wire-P((a) (d) (g)), 中列が wire-S((b) (e) (h)), 右列が wire-SJ((c) (f) (i)) に対応する。Wire-P の熱処理条件は  $600^{\circ}C$  3 h, wire-S, wire-SJ の熱処理条件は  $600^{\circ}C$  60 h である。



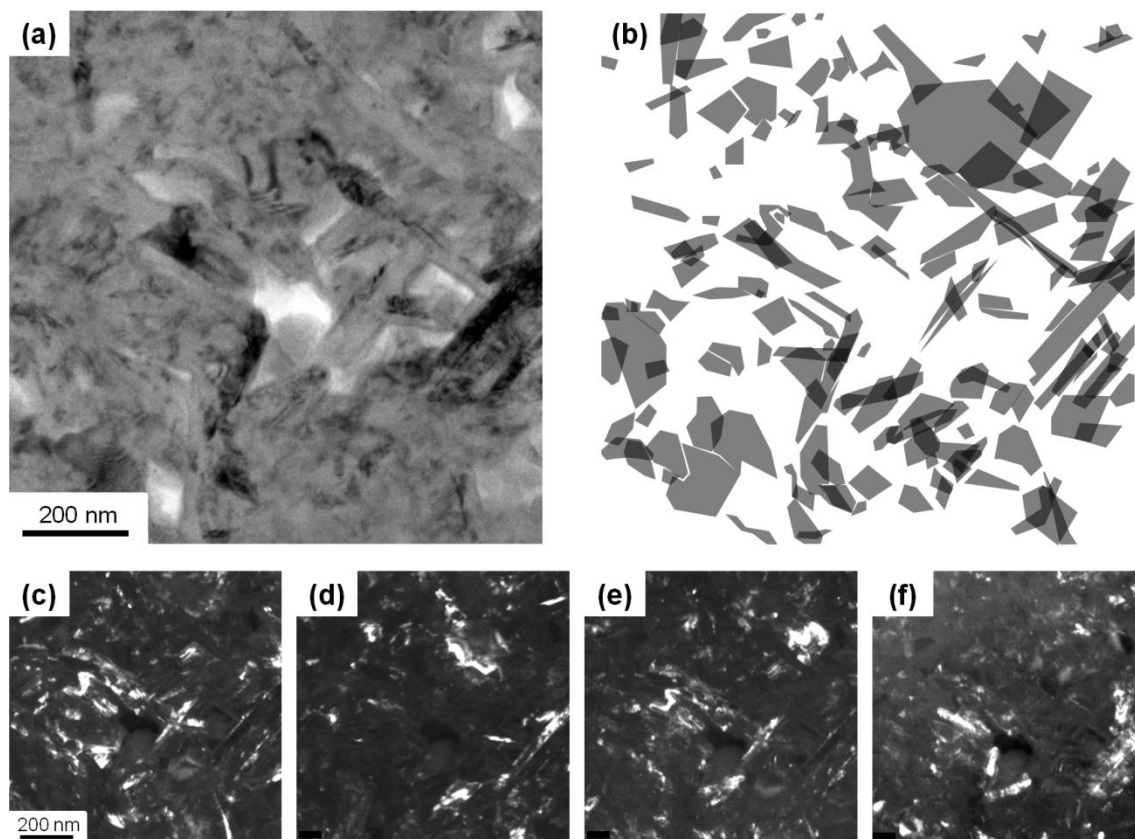


図 4.9 熱処理条件 600°C 3 h の wire-P における透過型電子顕微鏡像。(a)明視野像，(b) MgB<sub>2</sub> 結晶粒の二値化像，(c)–(f) 暗視野像。暗視野像は，明視野像と同一視野において，異なる回折斑点に由来する電子線を選択して撮像された。

## 4.4 考 察

第2章では，様々な温度と時間で熱処理した *in situ* 線材に対する解析から，その臨界電流密度( $J_c$ )が主に，電氣的結合度( $K$ )と MgB<sub>2</sub>相の残留抵抗率( $\rho_0$ )により決定づけられていることを明らかにした。このことは，様々なホウ素粉末を出発原料として使用した本章の線材に対しても当てはまる。図 4.10(a)に示すように，ゼロ磁場の臨界電流密度( $J_{c,0}$ )を  $K$  で除した値  $J_{c,0} K^{-1}$  が  $\rho_0$  と単一の正の相関をもつ。すなわち， $K$  と  $\rho_0$  の値を高めることにより  $J_c$  は改善される。 $K$  は電流路となる実効的な断面積割合に相当するので， $J_c$  は  $K$  と比例関係にあると考えるのが妥当である。 $J_c$  が  $\rho_0$  と正の相関をもつことは，結晶粒界による磁束ピンニングの本質的な性質によるものであり<sup>17</sup>，Zerwerk<sup>19</sup>により提案された結晶粒界による電子散乱機構に基づく。この詳細な議論は，第2章を参照のこと。

高磁場領域では， $\rho_0$  が  $J_c$  により顕著な影響を与える。これは， $\rho_0$  が不可逆磁場( $B_i$ )と密接な関係をもつためである。表 4.2 に示すように，試料ごとの  $B_i$  の差異は大きく，5.4–8.0 T の広い範囲に分布する。図 4.10(b)に示すように，それぞれの試料間の  $B_i$  の大小関係は  $B_{c2}$  の大小関係を反映しており，さらに  $\rho_0$  が高まるにつれて  $B_{c2}$  は向上する。この結果は理論的に妥当なものである。 $\rho_0$  は平均自由行程( $l$ )に反比例し，Ginzburg-Landau 相関長( $\xi$ )は  $l$  の増加関数である(図 1.8)。さらに，式(1.7)



から、 $B_{c2}$ は $\xi^2$ に比例する。したがって、 $\rho_0$ が高まれば $B_{c2}$ は向上する。ここで、磁化法による臨界電流密度の測定結果に対し、 $J_{c,0}$ で正規化した $J_c$ を $j_c$ 、 $B_i(20\text{ K})$ で正規化した磁場を $b$ とし、 $j_c$ の $b$ に対する依存性を図 4.11 に示す。全ての $j_c$ - $b$  曲線が概ね重なることがわかる。この結果は、 $J_{c,0}$ と $B_i$ を決定づける主要因子である $K$ と $\rho_0$ が、全磁場領域の $J_c$ を決定づけていることを示唆している。

ところで、図 4.11 の $j_c$ - $b$  曲線は完全に重なっているわけではない。これは、 $K$ と $\rho_0$ の他にも、わずかに $J_c$ に影響を与える因子が存在するためである。このような因子のひとつの候補は、平均結晶粒径( $D$ )である。主要な磁束線のピンニング中心が結晶粒界であるときには、 $J_c$ は $D$ の逆数に比例する。もうひとつの候補は、それぞれの結晶粒の $J_c$ に差異が存在することである。単結晶の評価から、温度 20 K における MgB<sub>2</sub> の $B_{c2}$ の異方性比として 3-5 が報告されている<sup>23,24</sup>。このため、多結晶試料では、それぞれの結晶粒の $B_{c2}$ が MgB<sub>2</sub>の結晶の $c$ 軸と磁場との成す角とともに変化する。一般に、要素的ピン力は上部臨界磁場により正規化された磁場 $B/B_{c2}$ に依存するので、磁場中の多結晶試料における巨視的な $J_c$ を議論するには、それぞれの結晶粒が異なる $J_c$ をもつ系のパーコレーション問題を扱う必要がある。Eisterer<sup>35</sup>と Matsushita *et al*<sup>81</sup>は、数値計算によりこの問題を扱っている。このように、結晶粒径とそれぞれの結晶粒の $J_c$ に差異があることは、MgB<sub>2</sub>多結晶体の $J_c$ に影響を与えるはずである。しかしながら、今回の試料におけるその影響は明確ではない。

電氣的結合度( $K$ )に対するホウ素粉末の性状と熱処理温度( $T_H$ )の影響(図 4.6(a))について考える。三次元のサイト・パーコレーションモデル<sup>34</sup>では、式(2.5)により、 $K$ は充填率( $P$ )と伝導に寄与する粒子割合( $a$ )の関数として与えられる。このため、 $K$ を改善するには、 $P$ と $a$ を高めることが有効である。図 4.12 に、 $K$ の $P$ に対する依存性を示す。図中には、式(2.5)において $a = 1$ に対応する曲線と、先行研究のバルク試料の結果<sup>34</sup>も示されている。Wire-S の $P$ の値は、wire-P、wire-SJ と比較して高いが、これは boron-S が boron-P、boron-SJ と比較して広い粒度分布をもつことに起因すると考えられる。すなわち、広い粒度分布をもつ粉末は、大きい粒子の隙間に微細な粒子が詰まることにより、緻密な充填が可能になる。一方、wire-S の $K$ の値は、wire-P、wire-SJ と比較して高くはない。Wire-S において、高い $P$ の値が $K$ の改善に寄与していないのは、boron-S に粗大なホウ素粒子が含まれ、これがマグネシウムと簡単には反応せずホウ素リッチ相として残留するためと考えられる。ホウ素リッチ相は伝導に寄与せず $a$ の値を低下させ、 $K$ の改善を阻害する。一方、boron-P と boron-SJ の粒径は非常に微細であるため、低い熱処理温度(600-700°C)であってもマグネシウムと速やかに反応するため、ホウ素リッチ相の残留の問題は小さい。

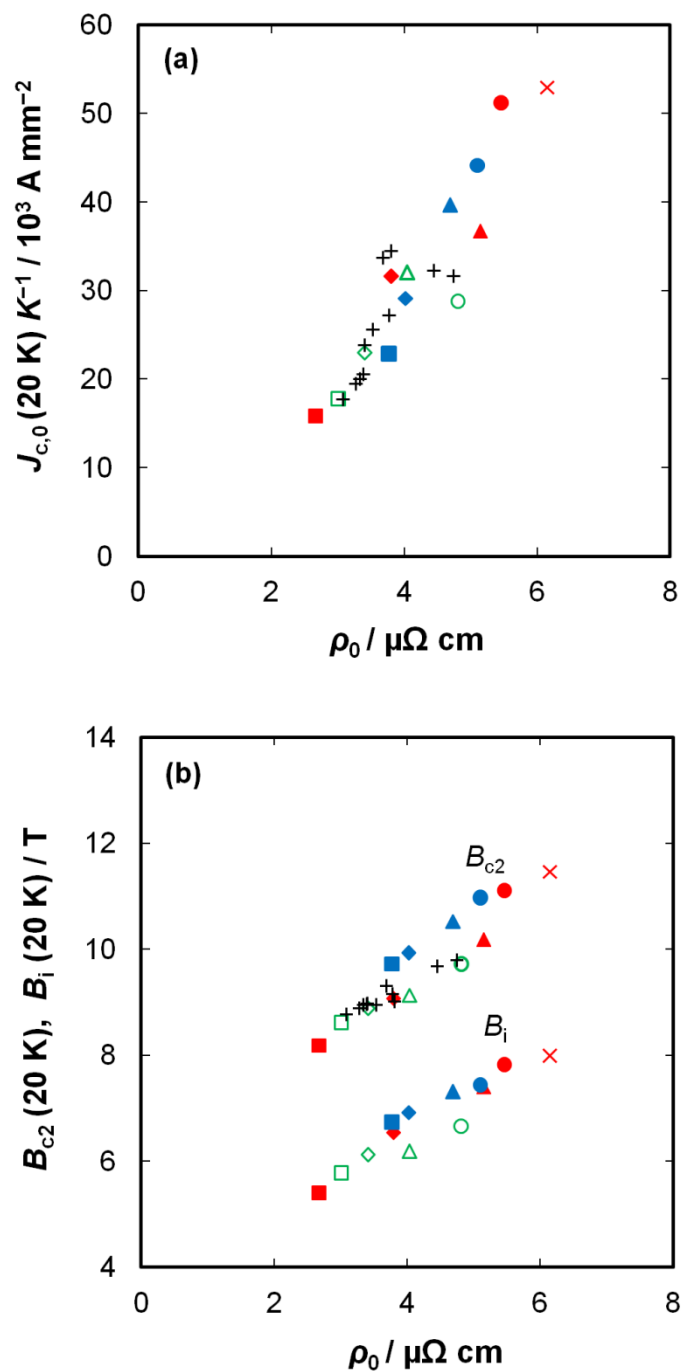


図 4.10 (a) 電氣的結合度( $K$ )により除した温度 20 K, 磁場 0 T における臨界電流密度 ( $J_{c,0}(20\text{ K})$ ) の残留抵抗率 ( $\rho_0$ ) に対する依存性。(b) 上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ ) と不可逆磁場 ( $B_i$ ) の  $\rho_0$  に対する依存性。赤色, 緑色, 青色のシンボルはそれぞれ, wire-P, wire-S, wire-SJ に対応する。プラス (+) は, 第 2 章の *in situ* 線材の結果。

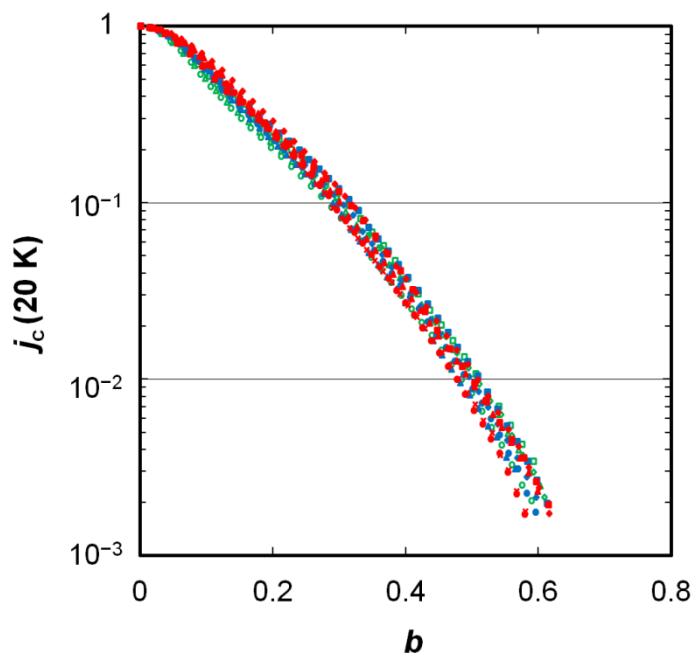


図4.11  $J_{c,0}(20\text{ K})$ で正規化した臨界電流密度( $j_c$ )の $B_i(20\text{ K})$ で正規化した磁場( $b$ )に対する依存性。試料とシンボルの詳細な対応は、表4.2に示されている。

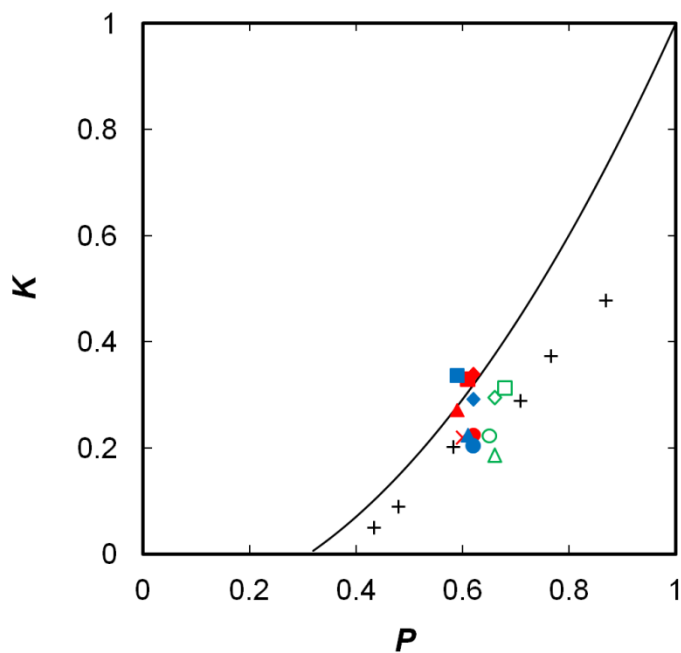


図4.12 電氣的結合度( $K$ )の充填率( $P$ )に対する依存性。赤色、緑色、青色のシンボルはそれぞれ、wire-P、wire-S、wire-SJに対応する。黒いプラス(+)は、バルク試料<sup>34</sup>の結果。実線は、式(2.5)において $a=1$ としたときの $K$ の $P$ に対する依存性。

次に、MgB<sub>2</sub>相の残留抵抗率( $\rho_0$ )に対するホウ素の性状と熱処理温度の影響(図4.6(b))について考える。熱処理温度が低温のとき、wire-Pの $\rho_0$ が最も高く、wire-SJ、wire-Sがそれに続く。この結果は、比表面積の大きいホウ素粉末の使用が、 $\rho_0$ を高めるのに有効であることを示している。残留抵抗率は、格子欠陥による電子散乱の程度を反映している。このため、 $\rho_0$ が増大する機構を理解するには、MgB<sub>2</sub>相とその格子欠陥の生成過程について考える必要がある。Kim *et al*<sup>82</sup>は、走査型透過電子顕微鏡により、未反応ホウ素内部の数ナノメートルのMgB<sub>2</sub>の核の存在を確認し、次のMgB<sub>2</sub>の生成過程のモデルを提案した。まず、マグネシウム蒸気がホウ素粒子に浸透し、ナノ結晶のMgB<sub>2</sub>の核がホウ素粒子内部に生成する。MgB<sub>2</sub>の核が成長して結晶粒となり、さらに結晶粒が合体・成長し、最終的には多結晶のMgB<sub>2</sub>相となる。このモデルによれば、マグネシウム蒸気はホウ素粒子の表面から供給されるので、比表面積の大きいホウ素粉末を使用すればMgB<sub>2</sub>の核生成頻度が増大し、より多数のMgB<sub>2</sub>の結晶粒が生じる。これらの結晶粒が合体・成長する過程で多量の格子欠陥が生じ、その結果、 $\rho_0$ が高まる。加えて、一般に核生成頻度は乱れた構造の場合にも高まるので、boron-Pの非晶質性もwire-Pの高い $\rho_0$ に寄与していると考えられる。一方、wire-Pでは、熱処理温度が高温のときに、格子欠陥の消失が著しい傾向がある。この傾向は、boron-Pの純度が高いことに起因しているかもしれない。ホウ素粒子が含有する不純物は最終的にはMgB<sub>2</sub>の内部に取り込まれるため、wire-Sとwire-SJでは高温熱処理における格子欠陥の減少を不純物が阻止している可能性がある。

ここで、MgB<sub>2</sub>における $\rho_0$ の起源についてより詳細に議論する。MgB<sub>2</sub>の電気抵抗率は、結晶の $ab$ 面内と $c$ 軸方向とで異方性をもつ。単結晶では、その異方性比( $\gamma \equiv (\rho_c/\rho_{ab})^{1/2}$ )として $\gamma(40\text{ K}) \cong 2$ が報告されている<sup>23</sup>。さらに多結晶では、 $ab$ 面内のMgB<sub>2</sub>相の残留抵抗率は次式で与えられる<sup>34</sup>。

$$\rho_{0,ab} = \frac{\rho_0}{4} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{8}{\gamma^2}} \right) \quad (4.1)$$

したがって、wire-P(600°C 3 h)に対して、MgB<sub>2</sub>相の残留抵抗率6.15  $\mu\Omega\text{ cm}$ から、 $\rho_{0,ab}$ 、 $\rho_{0,c}$ の値はそれぞれ4.21  $\mu\Omega\text{ cm}$ 、16.8  $\mu\Omega\text{ cm}$ と見積もられる。一方、MgB<sub>2</sub>では $\sigma$ バンドと $\pi$ バンドが並列に伝導に寄与するため、電気伝導率 $1/\rho_{0,i}$ は次式で与えられる<sup>83</sup>。

$$\frac{1}{\rho_{0,i}} = \sum_j \frac{1}{\rho_{0,i,j}} = \sum_j \frac{\varepsilon_0 \omega_{p,i,j}^2 l_{i,j}}{v_{F,i,j}} \quad (4.2)$$

ここで、 $\varepsilon_0$ 、 $\omega_{p,i,j}$ 、 $l_{i,j}$ 、 $v_{F,i,j}$ はそれぞれ、真空の誘電率、プラズマ周波数、40 Kにおける電子の平均自由行程、フェルミ速度であり、 $i$ は $ab$ 面内または $c$ 軸方向、 $j$ は $\sigma$ バンドまたは $\pi$ バンドのいずれかを表す。 $l_{i,\sigma} \approx l_{i,\pi} (\equiv l_i)$ と仮定し、文献84の $\omega_{p,i,j}$ と $v_{F,i,j}$ の値を用いると、40 Kにおける $l_{ab}$ 、 $l_c$ の値はそれぞれ、6 nm、2 nmと見積もられる。これらの $l$ の値は、この試料におけるMgB<sub>2</sub>の平均結晶粒径(84 nm)と比較してずっと小さい。したがって、 $\rho_0$ の値は、結晶粒界による電子散乱よりも、結晶粒内の格子欠陥による電子散乱を、より強く反映している。どのような格子欠陥がMgB<sub>2</sub>の結晶粒内に存在するか現状では明らかではないが、結晶粒内の電子散乱は結晶粒界による要素的ピン力と上部臨界磁場に多大な影響を与えるので、その振る舞いを理解することは重要である。

最後に、MgB<sub>2</sub>線材の出発原料として、どのようなホウ素粉末が適しているかについて議論する。比表面積の大きい粉末を使用することは、他の何よりも重要である。ホウ素粉末の比表面積が大き

いと MgB<sub>2</sub> の生成が速やかに進むため、 $\rho_0$  の値が高まり、要素的ピン力と上部臨界磁場が向上する。ホウ素粉末の粒度分布は、MgB<sub>2</sub> の充填率に影響を与える。広い粒度分布をもつホウ素粉末を使用すると、粗大な粒子の隙間に微細な粒子が詰まり充填率が高まるため、最終的な MgB<sub>2</sub> の充填率を高めるのに有効である。しかしながら、1  $\mu\text{m}$  を超えるホウ素粒子は簡単にはマグネシウムと反応せずホウ素リッチ相として残留するため、最大粒子径は 1  $\mu\text{m}$  より小さくすることが好ましい。今回準備したホウ素粉末はいずれも純度が十分に高く、不純物量の差異が臨界電流密度に与える影響は小さかった。一方、ある程度の量の不純物を含有している方が、高温(800–900°C)で熱処理した場合の格子欠陥の消失を抑制し、臨界電流密度の急激な低下が抑制されることがわかった。比表面積の観点からは、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の熱分解により製造されるホウ素粉末が MgB<sub>2</sub> 線材の出発原料として最適である。温度 20 K における wire-P の最大ピン力密度は、wire-S の 2.5 倍に達する。一方、低コストホウ素粉末であっても、微細化により改良することが可能である。温度 20 K における wire-SJ の最大ピン力密度は、wire-S の 1.7 倍に達している。微細化手段としては、ジェットミルのような乾式プロセスの方が、湿式プロセスよりも適している。乾式プロセスでは不純物の導入なくホウ素粉末の比表面積を高めることが可能であり、その結果、全磁場領域において臨界電流密度が改善する(図 4.4)。対照的に、Xu *et al*<sup>79</sup> によるトルエンを溶媒とした湿式ボールミル処理では、低コストのホウ素粉末が微細化されて高磁場域の臨界電流密度が改善するものの、不純物の導入により電氣的結合度と低磁場域の臨界電流密度は低下する。

## 4.5 結 論

出発原料としてのホウ素粉末の選択が MgB<sub>2</sub> 線材の臨界電流密度( $J_c$ )にどのような影響を与えるかを明らかにするため、三種類のホウ素粉末から作製した *in situ* 線材の電磁気的特性と微細組織を詳細に調べた。出発原料となるホウ素の性状と熱処理条件に依存して、臨界電流密度は試料ごとに大きく異なった。最も優れた試料の温度 20 K における最大ピン力密度は、最も劣った試料の 3.5 倍に達した。これらの試料の臨界電流密度を決定付ける主要因子は、電氣的結合度( $K$ )と MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率( $\rho_0$ )であった。電氣的結合度は電流路となる実効的な断面積割合に対応するため、臨界電流密度と電氣的結合度は比例関係にある。また、結晶粒界による磁束ピンニングの理論によれば、MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率を高めることは、磁束ピンニング力の向上につながる。本研究の結果は、これらの理論モデルとよく合致した。すなわち、 $J_{c,0}(20\text{ K}) K^{-1}$  が  $\rho_0$  の増加関数となった。さらに、MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率が高まることで、上部臨界磁場と不可逆磁場が向上し、高磁場域の臨界電流密度が劇的に改善した。

臨界電流密度を高めるには、比表面積の大きいホウ素粉末を使用することが最も効果的であることがわかった。このようなホウ素粉末を用いることで、結晶粒内に多量の格子欠陥を含む MgB<sub>2</sub> が生成し、MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率が高まることで臨界電流密度が改善する。比表面積の観点から、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の熱分解により製造されるホウ素粉末が、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活性金属還元(Moisson プロセス)により製造される低コストホウ素粉末よりも、MgB<sub>2</sub> の出発原料として適している。一方、低コストホウ素粉末であっても、乾式粉碎により不純物を導入することなく比表面積を増大させれば、全磁場領域の臨界電流密度を改善させることが可能である。この結果は、出発原料としてのホウ素の選択肢を広げ、性

能とコストのバランスに優れた超伝導応用機器の実現に貢献するだろう。



## 第5章

# MgB<sub>2</sub>線材に対するコロネン添加の検討

### 要 旨

高磁場領域における使用を想定した MgB<sub>2</sub> 超伝導線材には、炭素添加が必要不可欠である。添加された炭素は MgB<sub>2</sub> のホウ素サイトを置換して電子散乱を強め、上部臨界磁場と高磁場領域の臨界電流密度を効果的に向上させる。ここでは、炭素添加材としてコロネンに着目する。コロネンは室温で固体であるが、MgB<sub>2</sub> を生成させる熱処理の温度では気相となるため、均一に反応することが、Ye *et al* により報告されている。本研究では、第2, 4章の知見をもとにジボランの熱分解により合成したホウ素を出発原料として強加工により作製した MgB<sub>2</sub> 線材に対するコロネンの添加効果、特に、添加量と熱処理時間の影響を詳細に調べる。コロネンを添加した線材において、ホウ素サイトの炭素置換による *a* 軸長の短縮と、上部臨界磁場と高磁場領域の臨界電流密度の改善が確認され、コロネン添加の有効性が示される。また、添加量と熱処理時間の詳細検討により、*in situ* 法による MgB<sub>2</sub> 線材としては十分に高い臨界電流密度の水準に達する。

### 5.1 緒 言

MgB<sub>2</sub> の超伝導が発見されて以降、臨界温度の向上を目的として、様々な元素置換効果が調べられた。しかしながら、現在のところ、MgB<sub>2</sub> の臨界温度を高めるような元素は発見されていない。比較的置換効率の高い元素として、マグネシウムサイトを置換するアルミニウム (Al)<sup>30</sup> と、ホウ素サイトを置換する炭素 (C)<sup>31</sup> が挙げられる。アルミニウム置換により *c* 軸長の短縮が<sup>30</sup>、炭素置換により *a* 軸長の短縮が起こり<sup>32</sup>、結晶の単位胞体積が減少する。また、いずれも MgB<sub>2</sub> の超伝導の舞台となる  $\sigma$  バンドに電子を供給する。 $\sigma$  バンドのキャリアは正孔であるため、キャリア濃度が減少する。単位胞体積とキャリア濃度の減少はいずれも電子状態密度を低下させ、臨界温度が低下する。一方、炭素置換の場合には、 $\sigma$  バンドに電子散乱が導入されることで、特に *ab* 面内の Ginzburg-Landau (GL) 相関長が短縮する<sup>31,85</sup>。その結果、上部臨界磁場が向上とその異方性の低減が起こる。

炭素置換による上部臨界磁場の向上は、MgB<sub>2</sub>超伝導線材の性能改善に利用されている。適度な量の炭素置換をすることで、過度な臨界温度の低下なく上部臨界磁場が高まり、高磁場領域の臨界電流密度が改善する。このため、高磁場領域におけるMgB<sub>2</sub>線材の利用を想定する場合、炭素置換は必要不可欠な技術である。炭素置換を起こすためには、マグネシウムとホウ素に炭素を含有する材料を添加するか、ホウ素粉末の製造過程で粒子に炭素被覆をするなどの手段が採られる。前者に関しては、炭化珪素(SiC)のナノ粉末<sup>40,41</sup>、炭素(カーボンナノチューブ<sup>42</sup>、ナノカーボン<sup>86,87</sup>)、炭化ホウ素(B<sub>4</sub>C)<sup>43</sup>、有機物(ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sup>44</sup>、エチルトルエン(C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>)<sup>88</sup>、リンゴ酸(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>)<sup>45</sup>、コロネン(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>)<sup>89</sup>)などの添加材としての有効性が確認されている。例えば、純粋なMgB<sub>2</sub>の温度0 Kにおける上部臨界磁場は20 Tに満たないが、SiC添加によりそれは40 Tを超える<sup>46</sup>。有機物を添加する場合には、ホウ素と有機物を混合した後に熱処理することでホウ素表面を炭素で被覆する手法が採られることもある<sup>45,89</sup>。後者に関しては、次式の気相反応を利用したホウ素粉末の製造過程において、メタン(CH<sub>4</sub>)などの炭化水素ガスを混合する<sup>76,80</sup>。



その結果、炭素が被覆されたホウ素粉末が合成され、この粉末を出発原料に使用することで、MgB<sub>2</sub>への炭素置換が起こる<sup>76,80,90</sup>。このように、炭素置換に関する先行研究は数多く存在する。しかしながら、出発原料、試料の種別(バルク、線材、テープ)、添加量、熱処理などの条件がお互いに異なるため、どの炭素置換手法が最善かを比較するのは困難な状況にある。

本研究では、コロネンに着目した。コロネンは、図5.1に示すように、7個のベンゼン環から成る融点438°C、沸点525°Cの縮合多環芳香族化合物である。コロネンを添加する利点は、Ye *et al*<sup>89</sup>により議論されているが、ここでは次の三点に着目した。第一に、コロネンは炭素と水素のみから構成され、他の芳香族化合物と比較して炭素原子に対する水素原子の比率が少ない。このため、不純物相や水素ガスの発生を抑制することができる。第二に、室温において固体の粉末状であるため、マグネシウムやホウ素の粉末と同じ感覚で取り扱うことができる。このため、線材の作製プロセスの大きな変更が必要ない。第三に、MgB<sub>2</sub>を生成させるための熱処理の温度(~600°C)では気体となるため、均一で速やかな反応が期待される。実際、Ye *et al*<sup>89</sup>による検討により、コロネンが添加材として有望であり、高い臨界電流密度を得られることが示されている。

一方、Ye *et al*による検討は、内部マグネシウム拡散法への適用を主目的にしているため、*in situ*線材に対しては詳細に条件が詰められてはいない。特に、コロネン添加量と熱処理条件に関して、検討の余地が残されているように思われる。ここで、コロネンの添加量をホウ素と炭素の総和に対する炭素のモル比率として定義し、次式の $x$ として与える。



Ye *et al*による検討では、コロネン添加量を $x = 0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15$ の五水準、熱処理条件を600°C 1 h、700°C 1 hの二水準としている。一方、Yamamoto *et al*の*in situ*バルクに対するB<sub>4</sub>C添加<sup>43</sup>と熱処理条件<sup>91</sup>の詳細な検討においては、炭素の実効置換量(Mg(B<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>)<sub>2</sub>における $x_A$ )は $x_A < 0.05$ の範囲が効果的であり、さらに熱処理温度だけでなく熱処理時間を最適化することもMgB<sub>2</sub>の臨界電流密度を高めるのに重要であることを報告している。

本研究では、第2, 4章の知見に基づいて、MgB<sub>2</sub>の出発原料として最適と判断したジボランの熱分解により合成されたホウ素粉末(PVZ nano Boron)を使用するとともに、強加工により作製したMgB<sub>2</sub>単芯線材に対して、コロネンの添加効果を調べる。特に、 $x < 0.05$ の領域におけるコロネン添加量の影響と、熱処理温度を600°Cに固定したときの熱処理時間の影響について詳細に調べる。

## 5.2 研究方法

マグネシウム(純度:>99.8%, 粒径:-325 mesh), ホウ素(純度:>99.8%, 粒径:<250 nm, Pavezyum nano Boron), コロネン(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>, 純度:>83%)の粉末を出発原料に使用した。これらの粉末を $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ のモル比率でポットミル装置を用いて混合した。混合粉末をペレット化し、内径13.5 mm, 外径18.0 mmの純鉄管に充填した。粉末混合から充填までの工程は全て、アルゴン雰囲気とした。粉末充填された純鉄管を、引抜加工により線径0.5 mmまで縮径した。作製した線材を、アルゴン雰囲気, 温度600°C, 時間3-60 hの条件で熱処理した。ここで、 $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ のそれぞれのコロネン比率に対応する線材を, wire-INC1, -INC2, -INC3, INC-4とする。また、これらの線材を無添加線材 wire-IN(第4章における wire-INP,  $x=0$ に対応)と比較した。

直流四端子法により、線材の臨界電流密度( $J_c$ )を測定した。 $J_c$ を定義する電界基準を $1 \mu\text{V cm}^{-1}$ とし、線材長手方向に垂直方向の外部磁場を印加した。電磁気的特性を評価するため、線材外層の鉄シースを剥がし、直径約0.3 mm, 長さ約10 mmの円柱形状のMgB<sub>2</sub>フィラメントを取り出した。SQUID磁束計(Quantum Design: MPMS)を用いてフィラメントの磁化を測定し、円柱形状の超伝導体に対する拡張Beanモデルに基づき、式(2.1)から、磁化を $J_c$ に換算した。周波数16 Hz, 振幅10 mAの交流四端子法(Quantum Design: PPMS)により、フィラメントの電気抵抗率を測定した。磁化と電気抵抗率の測定では、フィラメントに垂直方向の外部磁場を印加した。乾式研磨とアルゴンイオン研磨により作製した線材の縦断面試料を、走査型電子顕微鏡(JEOL: JSM-7001F)により観察した。フィラメントを乳鉢を用いて粉末化し、Cu K $\alpha$ 線による粉末X線回折から生成相を調べた。

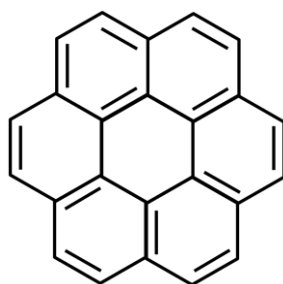


図 5.1 コロネン(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>)の分子構造。

### 5.3 結果

図 5.2(a) (c) (e)にそれぞれ、温度 20, 15, 10 Kにおける通電法により測定した臨界電流密度( $J_c$ )の磁場( $B$ )に対する依存性を、図 5.2(b) (d) (f)に、 $J_c(20\text{ K}, 4\text{ T})$ ,  $J_c(15\text{ K}, 5\text{ T})$ ,  $J_c(10\text{ K}, 6\text{ T})$ のコロネン添加量( $x$ )に対する依存性を示す。いずれの温度においても、コロネン添加量の増大とともに、 $J_c$ の磁場に対する変化が緩やかになる。一方、 $J_c$ の値はコロネン添加量  $x = 0.02\text{--}0.03$  のときに極大となり、 $x = 0.04$  の場合にはむしろ低下する。また、 $x = 0.02$  のときには熱処理時間 6 h、 $x = 0.03$  のときには熱処理時間 24 h の試料において、最も高い  $J_c$  が得られる。

図 5.3(a)–(d)にそれぞれ、温度 20, 15, 10, 4.2 Kにおける磁化法により測定した  $J_c$  の  $B$  に対する依存性を、図 5.3(e) (f)にそれぞれ、 $J_c(20\text{ K}, 0\text{ T})$ ,  $J_c(4.2\text{ K}, 6\text{ T})$  のコロネン添加量に対する依存性を示す。磁化法を用いることで、通電法では評価困難な低磁場領域の臨界電流密度を知ることができる。いずれの温度においても、コロネン添加量  $0 \leq x \leq 0.03$  の範囲に対して、高磁場域の  $J_c$  は高まるが、低磁場域の  $J_c$  は低下する。例えば、温度 20 K、磁場 0 T において、wire-INC3 の  $J_c$  は wire-IN の  $J_c$  の約 60% に低下するが、温度 4.2 K、磁場 6 T において、wire-INC3 の  $J_c$  は wire-IN の  $J_c$  の 2.5 倍に高まる。

図 5.4 に、熱処理条件 600°C 3 h の wire-IN、熱処理条件 600°C 6 h の wire-INC2 における、線材縦断面の反射電子像を示す。いずれの試料も、上下の鉄シースに挟まれた領域に、長手方向に伸びた空隙を内包する MgB<sub>2</sub> が生成している。このような微細組織は *in situ* 線材において典型的なものであり、コロネンの添加はその微細組織に大きな影響を与えていない。

図 5.5 に、熱処理条件 600°C 3 h の wire-IN、熱処理条件 600°C 24 h の wire-INC3 における、粉末 X 線解析プロファイルを示す。Wire-IN では、主相の MgB<sub>2</sub> のピークの他に、僅かな MgO に対応するピークが認められる。一方、wire-INC3 では、これに加えてマグネシウムに対応するピークが認められる。したがって、Wire-INC3 では、wire-IN よりも熱処理時間が長いにも関わらず、マグネシウムとホウ素の反応が完結していない。すなわち、コロネン添加は MgB<sub>2</sub> の生成を阻害する。図 5.5 (b) に、 $2\theta = 50\text{--}65^\circ$  の領域を拡大したプロファイルを示す。Wire-INC3 では、MgB<sub>2</sub> の (110) ピークの広角側へのシフトが認められる。このシフトは、ホウ素サイトの炭素置換にともなう  $a$  軸長の短縮によるものである。wire-IN、wire-INC3 の  $a$  軸長をそれぞれ求めると、0.3087 nm, 0.3078 nm となる。これらの  $a$  軸長から、次式を用いて、炭素の実効置換量( $x_A$ )を求めることが可能である<sup>43</sup>。

$$x_A \cong 23.8 \times (0.3087 - a) \quad (5.4)$$

式(5.4)から、wire-INC3 (600°C 24 h)における実効置換量は  $x_A = 0.021$  と求まる。この線材のコロネン添加量は  $x = 0.03$  であるため、炭素の実効的な置換効率は  $x/x_A = 0.70$  である。

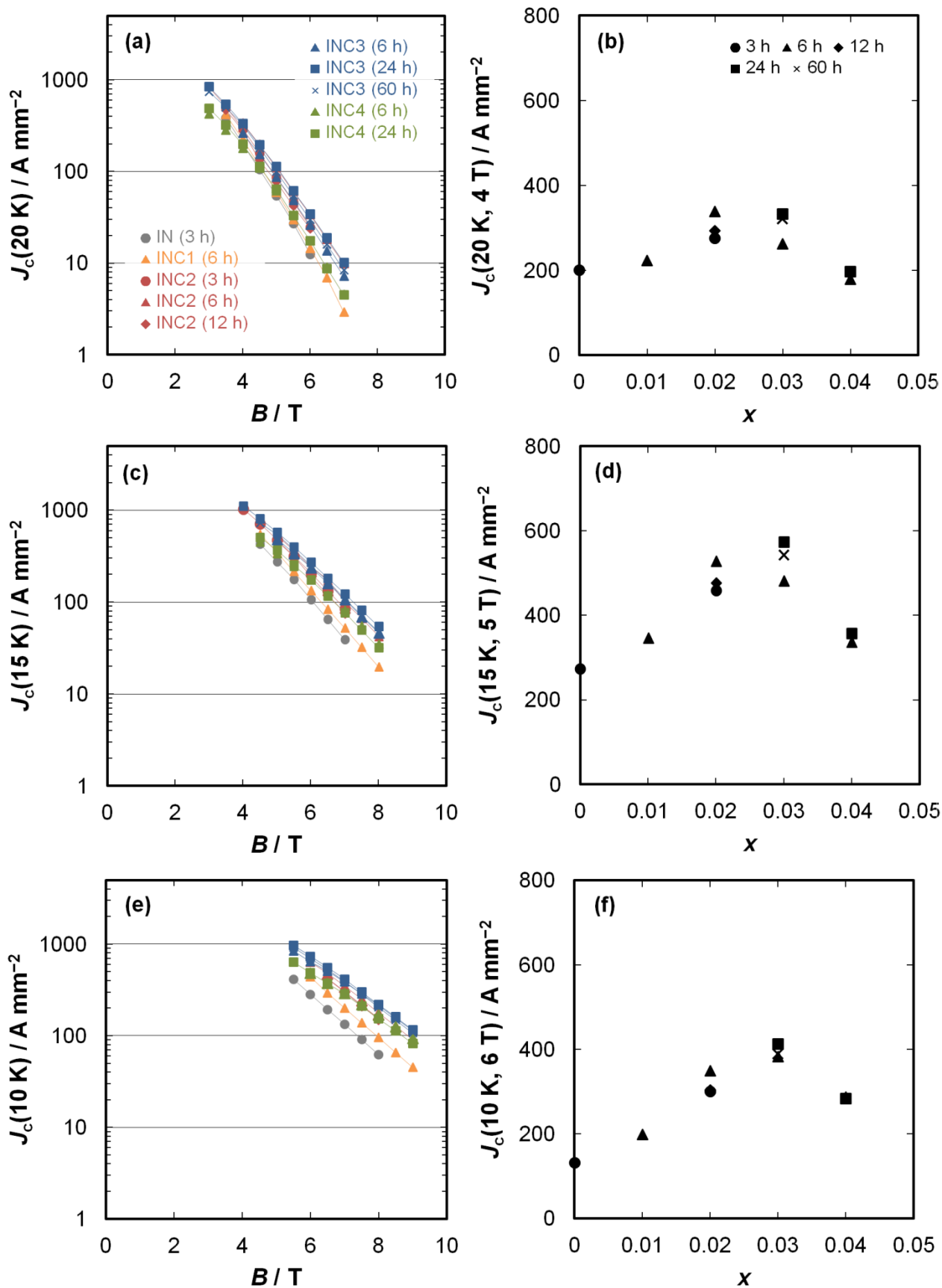


図 5.2 通電法により測定した(a)20 K, (c)15 K, (e)10 K の臨界電流密度( $J_c$ )の磁場に対する依存性。(b) $J_c(20\ K, 4\ T)$ , (d) $J_c(15\ K, 5\ T)$ , (f) $J_c(10\ K, 6\ T)$ のコロネン添加量( $x$ )に対する依存性。

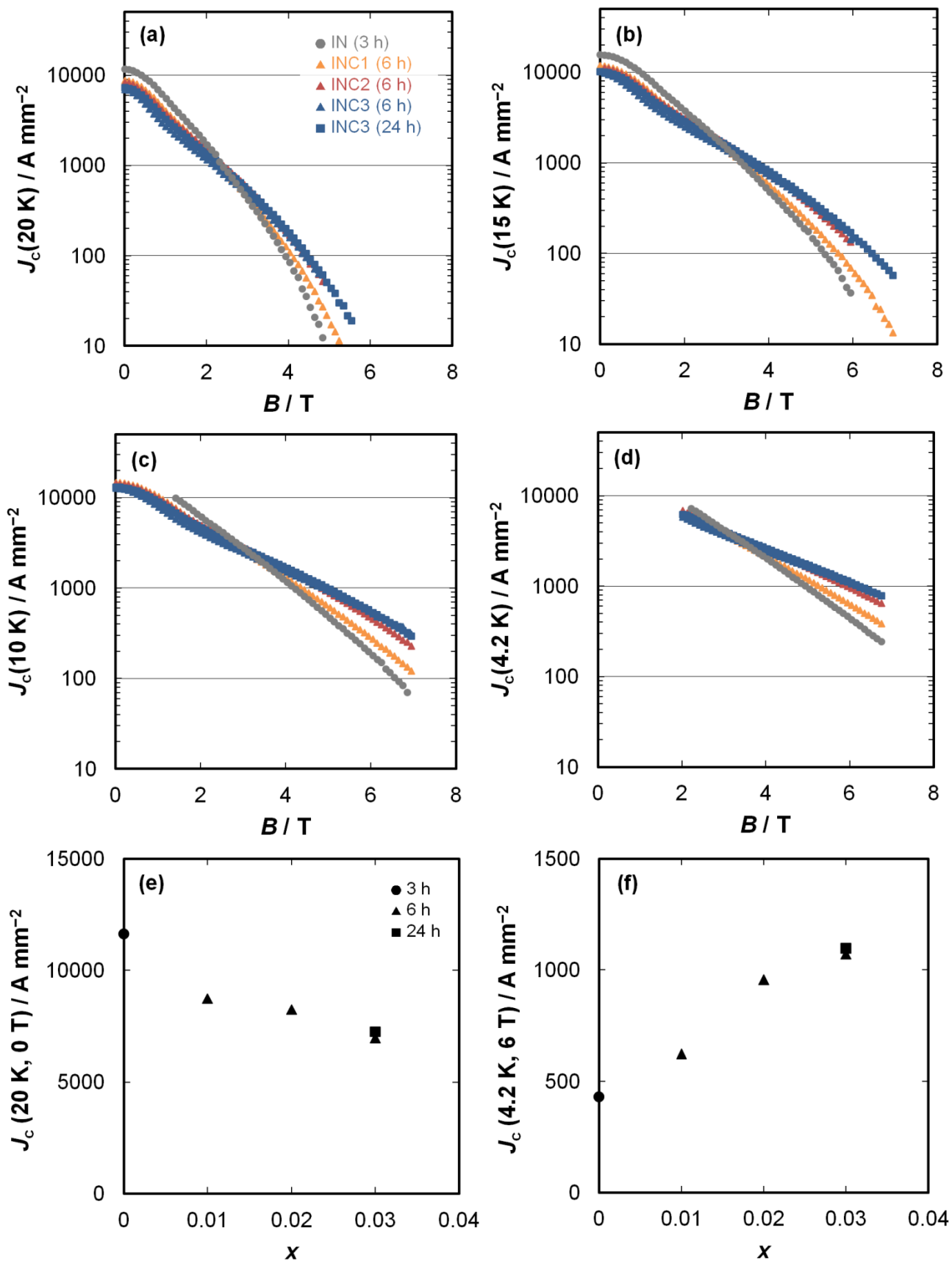


図 5.3 磁化法による臨界電流密度( $J_c$ )の磁場( $B$ )に対する依存性: (a) 20 K, (b) 15 K, (c) 10 K, (d) 4.2 K。 (f)  $J_c(20\ K, 0\ T)$ , (g)  $J_c(4.2\ K, 6\ T)$ のコロネン添加量( $x$ )に対する依存性。



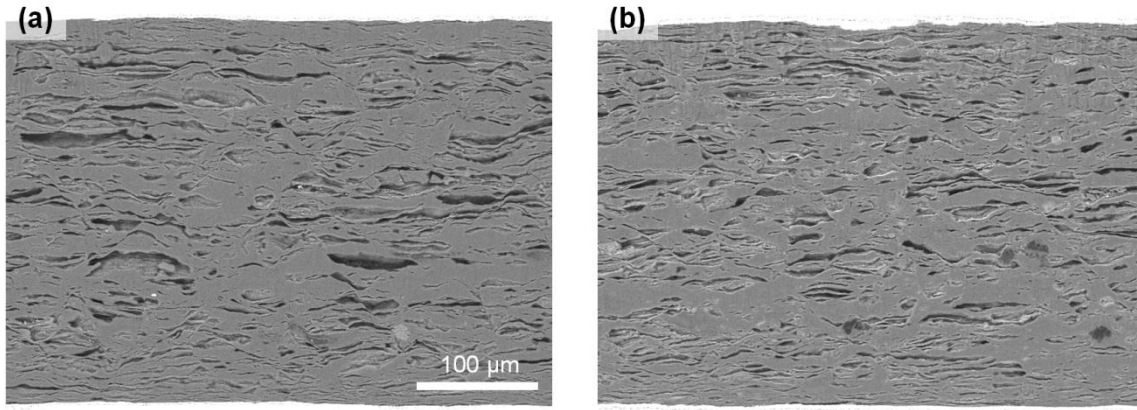


図 5.4 線材縦断面の反射電子像。(a) Wire-IN 600°C 3 h, (b) wire-INC2 600°C 6 h.

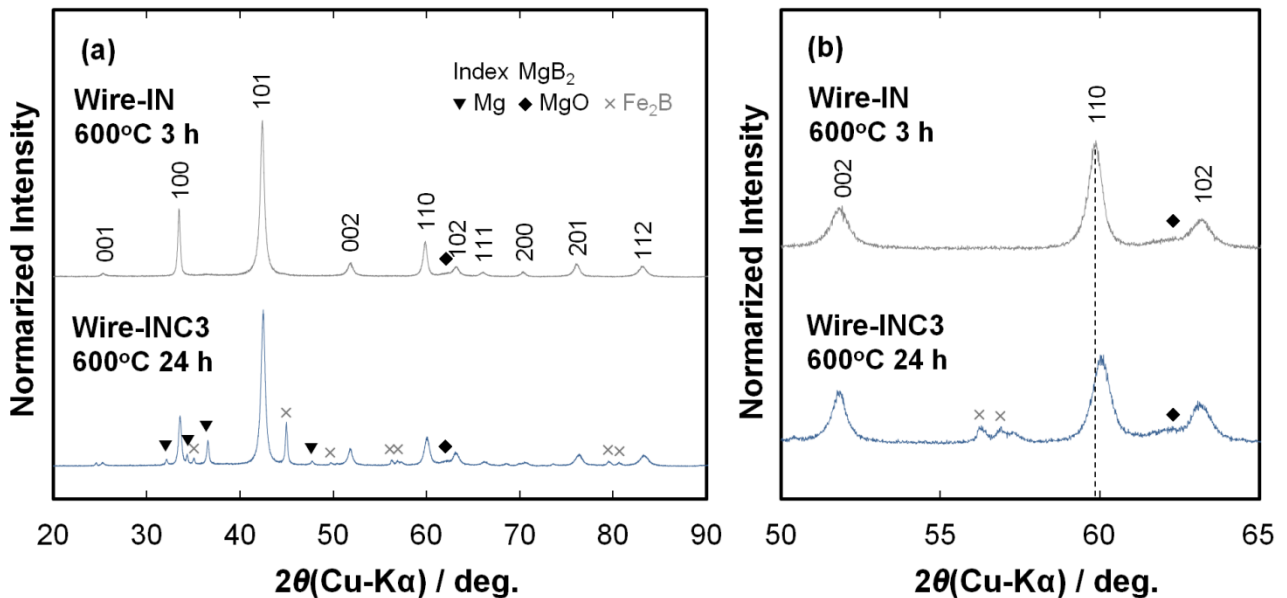


図 5.5 Wire-IN (600°C 3 h) と wire-INC3 (600°C 24 h) における、フィラメントの粉末 X 線回折プロファイル。(a) 広域、(b) 狭域のプロファイル。Fe<sub>2</sub>B はフィラメントと鉄シースの界面反応層に由来し、フィラメント内部に含まれるわけではない。Fe<sub>2</sub>B の量は試料を準備の仕方に依存するため、その量の差異は本質的なものではない。

図 5.6(a) に、熱処理条件 600°C 3 h の wire-IN, 熱処理条件 600°C 24 h の wire-INC3 における、フィラメントの電気抵抗率 ( $\rho$ ) の温度 ( $T$ ) に対する依存性を示す。Wire-IN の電気抵抗率は、MgB<sub>2</sub> 多結晶体として典型的な下に凸の温度依存性を示す。一方、wire-INC3 の電気抵抗率は、それと比較すると直線的な依存性をもつ。Wire-INC3 の特異的な  $\rho$ - $T$  曲線は、X 線回折プロファイルにて認められた未反応マグネシウムが電気伝導に寄与しているためと考えられる。図 5.6(b) に、上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ ) の温度 ( $T$ ) に対する依存性を示す。ここで、 $B_{c2}$  を決定するための閾値を、 $\rho(40 \text{ K})$  の 90% に設定した。 $B_{c2}$ - $T$  曲線と  $B_{c2} = 0$  の軸との交点が臨界温度 ( $T_c$ ) に対応するが、wire-INC3 の臨界温度は  $T_c = 35.9 \text{ K}$

であり、wire-INにおける  $T_c = 36.8$  K から低下している。一方、wire-INC3 は、wire-IN と比較して、温度の低下にともなう  $B_{c2}$  の増大が急峻である。このため、臨界温度よりも十分に低い温度領域では、wire-INC3 の  $B_{c2}$  が wire-IN の  $B_{c2}$  よりずっと高くなる。例えば、温度 20 K における上部臨界磁場を  $B_{c2}-T$  曲線の直線外挿から求めると、wire-IN では  $B_{c2}(20 \text{ K}) = 11.5$  T であるが、wire-INC3 では  $B_{c2}(20 \text{ K}) = 14.5$  T に達し、コロネン添加による 3.0 T もの上部臨界磁場の改善が認められる。

## 5.4 考察

適度な量 ( $x = 0.02-0.03$ ) のコロネン添加と、温度  $600^\circ\text{C}$  における比較的長時間の熱処理 (6–24 h) により、高磁場域における臨界電流密度が向上した。この改善の機構は、これまで数多く報告されている、ホウ素サイトへの炭素置換効果によるものである。コロネンを添加した線材の MgB<sub>2</sub> の  $a$  軸長の短縮から、添加量が  $x = 0.03$  のとき、実効置換量は  $x_A = 0.021$  であることがわかった。コロネンの添加により臨界温度は僅かに低下するが、 $|dB_{c2}/dT|$  が高まるため、臨界温度よりも十分に低い温度領域では上部臨界磁場が改善する。このような上部臨界磁場の改善は、炭素原子が置換型格子欠陥として振る舞い、電子散乱を強めて GL 相関長を短縮するためである。

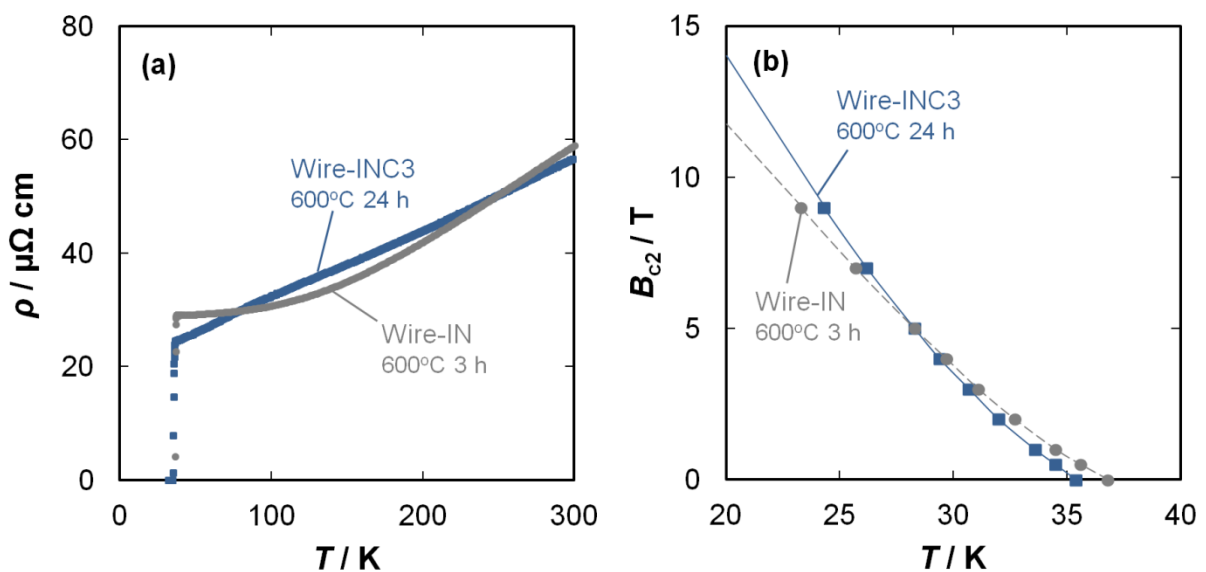


図 5.6 (a)フィラメントの電気抵抗率の温度 ( $T$ ) に対する依存性, (b) 上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ ) の温度 ( $T$ ) に対する依存性。

一方、コロネンの添加により、MgB<sub>2</sub>の生成反応の阻害による未反応のマグネシウムの残留という問題が新たに生じた。コロネンを添加した線材では、熱処理を無添加の線材より長時間化したとしても、マグネシウムの残留を防止することはできなかった。このような傾向はYe *et al*<sup>89</sup>による検討でも認められている。すなわち、無添加の線材では熱処理条件 600°C 1 h の場合でもある程度の臨界電流密度を得られるが、コロネンを添加した線材ではこの熱処理条件では臨界電流密度がほぼゼロになることが報告されている。コロネンとホウ素の混合粉末を温度 600°C 以上に加熱すると、コロネンが分解してホウ素粒子の表面に炭素の被膜を形成することが報告されている<sup>92</sup>。MgB<sub>2</sub>の生成はホウ素粒子の表面からマグネシウムが侵入して起こるので、炭素被膜がホウ素粒子へのマグネシウムの供給速度を低下させるのかもしれない。コロネンの添加にともなう低磁場領域の臨界電流密度の低下は、未反応相が超伝導電流を遮断することに起因すると考えられる。

最後に、本研究により得られた臨界電流密度がどの程度の水準に達したかを把握するため、Ye *et al*<sup>89</sup>によるコロネンを添加した *in situ* 線材、および Hyper Tech<sup>53</sup>の供給する実用的な *in situ* 線材と性能を比較する。図 5.7 に、これらの線材における臨界電流密度の磁場に対する依存性を示す。温度 4.2 K では、wire-INC3 が最も高い臨界電流密度をもつ。また、温度 20 K では、wire-INC3 の臨界電流密度は Hyper Tech の実用的な線材と同等の臨界電流密度をもつ。したがって、本研究により得られた臨界電流密度は、*in situ* 線材として十分に高い水準にある。

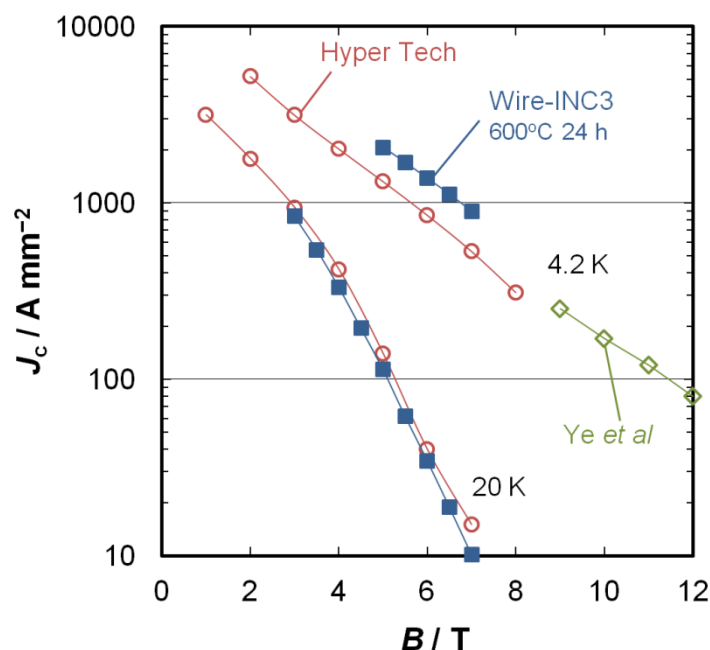


図 5.7 臨界電流密度 ( $J_c$ ) の磁場 ( $B$ ) に対する依存性の比較。本研究における wire-INC3 (600°C 24 h) の結果を、Ye *et al*<sup>89</sup>によるコロネン添加 *in situ* 線材、Hyper Tech<sup>53</sup>の供給する実用的な *in situ* 線材と比較している。

## 5.5 結 論

MgB<sub>2</sub>線材の高磁場領域における臨界電流密度を高めるため、コロネンの添加量と熱処理時間の影響を詳細に調べた。その結果、コロネンの添加量(ホウ素と炭素の総和に対する炭素のモル比率)を2-3%とし、温度600°Cに対して比較的長時間(6-24 h)の熱処理をすることで、高磁場領域の臨界電流密度が劇的に向上した。この臨界電流密度の改善は、コロネンに含まれる炭素原子がMgB<sub>2</sub>のホウ素サイトを置換することにより電子散乱が強まり、上部臨界磁場が増大したことに起因する。一方、コロネンの添加はMgB<sub>2</sub>の生成を阻害し、未反応マグネシウムの残留量を増加させた。未反応層は超伝導電流を遮断し、低磁場域の臨界電流密度を低下させる原因となっている。ただし、このような課題はあるものの、本研究により得られた臨界電流密度は、*in situ*法により作製したMgB<sub>2</sub>線材としては、十分に高い水準である。

## 第6章

### メカニカルミリングによる

### MgB<sub>2</sub> 線材の高密度化と高臨界電流密度化

#### 要 旨

今日、商業ベースで入手可能な MgB<sub>2</sub> 超伝導線材は、*in situ* 法または *ex situ* 法により製造されている。中でも *in situ* 法は、高い臨界電流密度を得るのに有効な手法である。しかしながら、*in situ* 法により作製された線材では、MgB<sub>2</sub> フィラメントに多数の空隙が生じることにより、臨界電流密度が制限されている。本章では、マグネシウム、ホウ素、コロネンの粉末にメカニカルミリングを施して合成した前駆体粉末を利用する手法により、この問題の解決を図る。この前駆体粉末は、ホウ素粒子がマグネシウムのマトリクスに分散した、Metal-Matrix-Composite 構造を有する。線材加工によりこの前駆体粉末が塑性変形して緻密に充填されることで、熱処理後に高密度の MgB<sub>2</sub> フィラメントが生成する。結果として、典型的な *in situ* 法における臨界電流密度の限界を突破し、20 K では 3.3 T、15 K では 4.8 T、10 K では 6.1 T において、実用的な臨界電流密度である  $10^3 \text{ A mm}^{-2}$  に達する。

#### 6.1 緒 言

現在、商業ベースで入手可能な MgB<sub>2</sub> 線材は、Powder-in-Tube (PIT) 法により製造されている。PIT 法は、*in situ* 法と *ex situ* 法に分類される。*In situ* 法は「化学合成」に基づき、マグネシウムとホウ素の混合粉末を線材加工後の熱処理により MgB<sub>2</sub> に変化させる。*Ex situ* 法は「自己焼結」に基づき、MgB<sub>2</sub> 粉末を線材加工後の熱処理により結合させる。*Ex situ* 法に使用する MgB<sub>2</sub> 粉末に対して様々な改良が行われているが<sup>51,93</sup>、現在のところ、*in situ* 法の方が高い臨界電流密度を得ることができる。この理由は、第3章でみてきたように、MgB<sub>2</sub> 粒子の自己焼結が困難なためである。それにも関わらず、*in situ* 法には改善の余地が残されている。

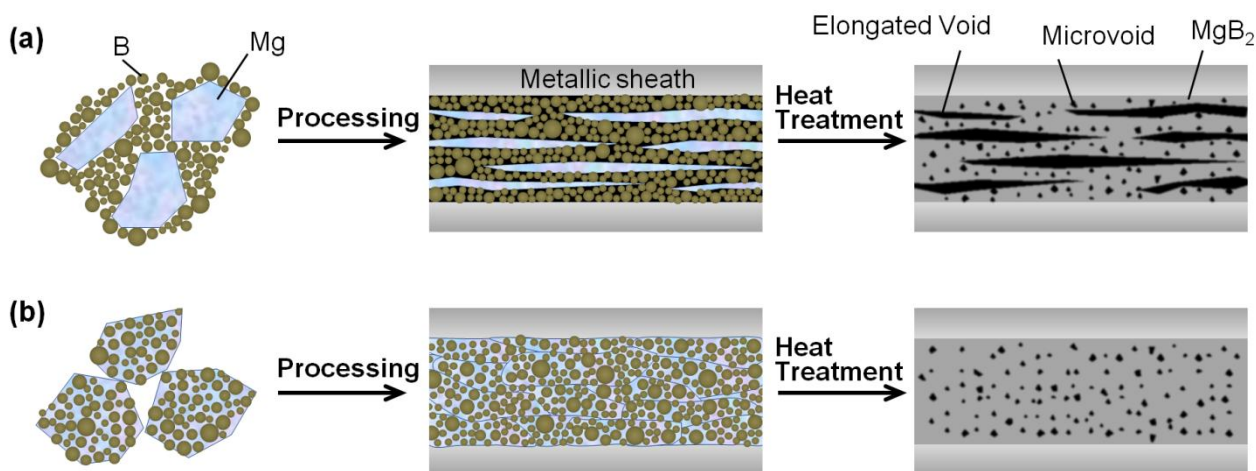
*In situ* 法における主要な問題点は、MgB<sub>2</sub> フィラメントが多数の空隙を内包することである。最終



的な  $\text{MgB}_2$  の充填率 ( $P$ ) は、線材加工後の粉末の充填率 ( $P_i$ ) と、熱処理時の化学反応にともなう体積減少率  $\Delta v$  とを用いて、式(2.7)により与えられる。粉末粒子の緻密な充填は困難であるため、 $P_i < 1$  となる。さらに *in situ* 法の場合には、マグネシウムとホウ素の真密度が  $\text{MgB}_2$  の真密度よりも小さいため、 $\text{MgB}_2$  の生成時に  $\Delta v \cong 0.25$  の体積減少が起こる。このため、*in situ* 法により合成した  $\text{MgB}_2$  フィラメントには多数の空隙が生じ、この空隙により臨界電流密度が抑制されている<sup>34</sup>。このような *in situ* 法における臨界電流密度の制約を打ち破るため、内部マグネシウム拡散法<sup>56,57,58</sup>、メカニカルミリング/アロイング<sup>94,95,96</sup>のような新規手法や、冷間加圧処理 (Cold High-Pressure Densification, CHPD)<sup>54</sup>、熱間等方加圧加工 (Hot Isostatic Pressing, HIP)<sup>55</sup> などの高圧処理が試みられている。

ここではメカニカルミリングに着目する。メカニカルミリングは、マグネシウム粉末とホウ素粉末の混の仕方が典型的な *in situ* 法とは異なる。典型的な *in situ* 法では粉末を緩やかに混合するのに対し、メカニカルミリングでは遊星ミルにより粉末とボールを衝突させる。これまで、メカニカルミリングは、主に前駆体粉末の反応性を改善するためや<sup>96</sup>、メカノケミカルな反応によりナノ結晶の  $\text{MgB}_2$  を合成するため<sup>94,95</sup> に用いられてきた。後者のように混合時に化学反応が起こる場合、そのプロセスはメカニカルアロイングといわれる。

図 6.1 に、メカニカルミリングにより充填率を高めるためのスキームを図解する。典型的な *in situ* 法の場合、柔らかいマグネシウム粒子は線材加工により塑性変形するが<sup>76</sup>、硬いホウ素粒子は変形しない。このため、ホウ素粒子の詰まった領域には隙間が残る ( $P_i < 1$ )。熱処理をすると、マグネシウムがホウ素粒子の方に移動して  $\text{MgB}_2$  が生成し、もともとマグネシウムが存在した領域は空隙となる。メカニカルミリングの場合、ホウ素粒子がマグネシウムのマトリクス内に分散した構造の Metal-Matrix-Composite 粉末が形成される。線材加工により前駆体粉末を塑性変形させることができれば、緻密な充填が達成される ( $P_i \cong 1$ )。ここで、式(2.7)において  $P_i \cong 1$ 、 $\Delta v \cong 0.25$  を代入すると、期待される熱処理後の  $\text{MgB}_2$  の充填率として  $P \cong 0.75$  が得られる。この充填率は、典型的な *in situ* 法による線材の値  $P \cong 0.6$  (第4章を参照) と比較して 0.15 程度大きい。このスキームを確かめるため、本研究では、微細組織と電磁気的特性の観点で、メカニカルミリングにより作製した線材と代表的な *in situ* 法による線材とを比較する。



**図 6.1** 本研究において高密度な  $\text{MgB}_2$  相を合成するためのスキームを説明する模式図。(a) 典型的な *in situ* 法。(b) 本研究の手法。左の図はマグネシウムとホウ素の混合体、中央の図は線材加工後の縦断面、右の図は熱処理後の縦断面。



## 6.2 研究方法

表 6.1 に、本研究においてその特性を比較した MgB<sub>2</sub> 超伝導線材の諸元を示す。Wire-MMC はメカニカルミリングにより作製した線材であり、本研究において新たに作製した。Wire-IN は、第 4 章における wire-P であり、無添加の *in situ* 法による線材として十分に高い臨界電流密度をもつ。Wire-INC は、第 5 章における wire-INC3 にあたり、炭素添加法がある程度最適化されており、高い臨界電流密度をもつ。Wire-INC-10 と wire-INC-HT は、Hitachi Ltd.<sup>36</sup> と Hyper Tech Research Inc.<sup>53</sup> による実用的な MgB<sub>2</sub> 多芯線材である。

Wire-MMC の作製方法は次の通りである。マグネシウム粉末(純度: >99.8 %, 粒径: -200 mesh), ホウ素粉末(純度: >99.8 %, 粒径: <200 nm, Pavezyum nano Boron), コロネン粉末(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>, 純度: >83 %)を出発原料とし, Mg: B: C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> = 1: 2(1-x): x/12 において x = 0.02 のモル比率で混合した。ここで x は, ホウ素と炭素の総量に対する炭素の割合に対応する。ジルコニアのポットとボールを使用し, 公転半径 70 mm, 公転速度 400 min<sup>-1</sup>, 時間 6 h, 粉末に対するボールの重量比 13.5 の条件で, これらの粉末を遊星ミル混合した。混合粉末をペレット化し, 内径 13.5 mm, 外径 18.0 mm の純鉄管に充填した。粉末の混合から充填までの全工程を, アルゴン雰囲気とした。線材加工により, 線径 0.5 mm まで縮径した。作製した線材を, アルゴン雰囲気, 600°C 3 h の条件で熱処理した。

直流四端子法により, 線材の臨界電流密度を測定した。臨界電流密度を定義する電界基準を 1 μV cm<sup>-1</sup> とし, 線材長手方向に垂直な外部磁場を印加した。線材の外層鉄シースを剥がして, 直径約 0.3 mm, 長さ約 10 mm の円柱形状の MgB<sub>2</sub> フィラメントを取り出し, その電磁気的特性を評価した。SQUID 磁束計(Quantum Design: MPMS)によりフィラメントの磁化を測定し, 式(2.2)の拡張 Bean モデルから, 磁化を臨界電流密度に換算した。周波数 16 Hz, 振幅 10 mA の交流四端子法(Quantum Design: PPMS)により, フィラメントの電気抵抗率を測定した。磁化と電気抵抗率の測定では, フィラメントの長手方向に垂直な外部磁場を印加した。フィラメントの重量, 長さ, 直径から, MgB<sub>2</sub> フィラメントの密度を求めた。乾式研磨とアルゴンイオン研磨により作製した線材の縦断面試料を, 走査型電子顕微鏡(JEOL: JSM-7001F)により観察した。

表 6.1 本研究において特性を比較した MgB<sub>2</sub> 線材の諸元。

Specimen	Powder preparation	Dia.(mm)	Filament	Sintering	Ref.
Wire-MMC <sup>a</sup>	Mechanical milling, C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> -added(x = 0.02) <sup>f</sup>	0.50	Mono	600°C 3 h	–
Wire-IN <sup>b</sup>	Typical <i>in situ</i> , Pure (x = 0) <sup>f</sup>	0.50	Mono	600°C 3 h	–
Wire-INC <sup>c</sup>	Typical <i>in situ</i> , C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> -added (x = 0.03) <sup>f</sup>	0.50	Mono	600°C 24 h	–
Wire-INC-10 <sup>d</sup>	Typical <i>in situ</i> , carbon-added	1.50	Multi (10)	–	36
Wire-INC-HT <sup>e</sup>	Typical <i>in situ</i> , carbon-added	0.83	Multi	–	53

a: 本研究にて作製。

b: 第 4 章にて作製。

c: 第 5 章にて作製。

d: 実用的な多芯線材。

e: Hyper Tech Research Inc. から供給されている実用的な多芯線材。

f: Mg: B: C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> = 1: 2(1-x): x/12。

### 6.3 結果と考察

図 6.2 に、wire-INC-10 と wire-MMC の縦断面の反射電子像を比較する。これらの微細組織は、図 6.2 の模式図と良好に合致する。線材加工後の wire-INC-10 では、マグネシウム粒子が直径数マイクロメートルまで引き伸ばされており、粒径 100 nm 程度のホウ素粒子の詰まった領域には隙間が存在する(図 6.2(a) (b))。熱処理後の wire-INC-10 では、縦方向に伸張した空隙が  $\text{MgB}_2$  のマトリクスの内部に生じている(図 6.2(c) (d))。一方、線材加工後の wire-MMC では、10–100  $\mu\text{m}$  の大きさの前駆体粉末が縦方向に変形して緻密な充填が達成されている(図 6.2(e) (f))。その結果、熱処理後には緻密な  $\text{MgB}_2$  フィラメントが生成している(図 6.2(g) (h))。図 6.3 に、粉末 X 線回折プロファイルを示す。Wire-MMC の前駆体粉末では、全てのピークがマグネシウムに帰属する(図 6.3(a))。したがって、本研究における粉末処理は、メカニカルアロイングではなくメカニカルミリングに分類される。また、ポットやボールからの不純物の導入もほとんどみられない。その結果、wire-MMC のフィラメントに含まれる不純物は、少量の  $\text{MgO}$  のみである(図 6.3(b))。

図 6.4 に、臨界電流密度( $J_c$ )の磁場( $B$ )に対する依存性を示す。図 6.4(a)に、炭素添加した線材の通電法による  $J_c$  を比較する。ここに示した典型的な *in situ* 法による線材に対しては、最新の技術が使われている。一例として wire-INC では、微細なホウ素粉末を出発原料として使用するとともに、適量のコロネン<sup>89</sup>を添加し、比較的低い熱処理温度(600°C)で  $\text{MgB}_2$  を合成している<sup>49</sup>(第 4, 5 章を参照のこと)。したがって、wire-INC, wire-INC-10, wire-INC-HT は、典型的な *in situ* 線材として、十分に高い  $J_c$  をもつ。それにも関わらず、wire-MMC はこれらの典型的な *in situ* 線材よりも高い  $J_c$  をもつ。図 6.4(b)に、単芯線材(wire-MMC, wire-IN, wire-INC)の磁化法による  $J_c$  を比較する。多くの場合、炭素添加は高磁場域の  $J_c$  を高めるが、低磁場域の  $J_c$  を低下させる<sup>46,97</sup>。Wire-IN と wire-INC の  $J_c$  は、この傾向によく合致する。対照的に、wire-MMC の  $J_c$  は、wire-IN, wire-INC のいずれと比較しても、全磁場領域で優れている。

メカニカルミリングによる臨界電流密度の向上は、 $\text{MgB}_2$  線材の有用性を広げる上で、効果的である。多くの超伝導応用機器に対して、 $10^3 \text{ A mm}^{-2}$  程度の臨界電流密度が必要とされる<sup>26</sup>。例えば、MRI の場合には  $300 \text{ A mm}^{-2}$  の工学的臨界電流密度( $J_c$ )が必要とされ<sup>53</sup>、さらに実用的な多芯  $\text{MgB}_2$  線材の断面積に占める  $\text{MgB}_2$  の比率は典型的には 10–30% であるため<sup>36,37,38</sup>、必要とされる臨界電流密度の値として  $10^3 \text{ A mm}^{-2}$  は妥当である。ここで、 $J_c$ - $B$  曲線と  $J_c = 10^3 \text{ A mm}^{-2}$  の直線が交差する磁場を実用磁場( $B_a$ )と定義すると、wire-MMC は他の典型的な *in situ* 線材よりも高い实用磁場をもつ。例えば、温度 10 K, 15 K, 20 K のそれぞれにおける实用磁場は、wire-MMC に対して 6.1 T, 4.8 T, 3.3 T, wire-INC に対して 5.4 T, 4.2 T, 2.8 T となる。したがって、メカニカルミリングは、 $\text{MgB}_2$  線材の適用可能な環境を、さらに高温・高磁場へと拡張してくれていることがわかる。

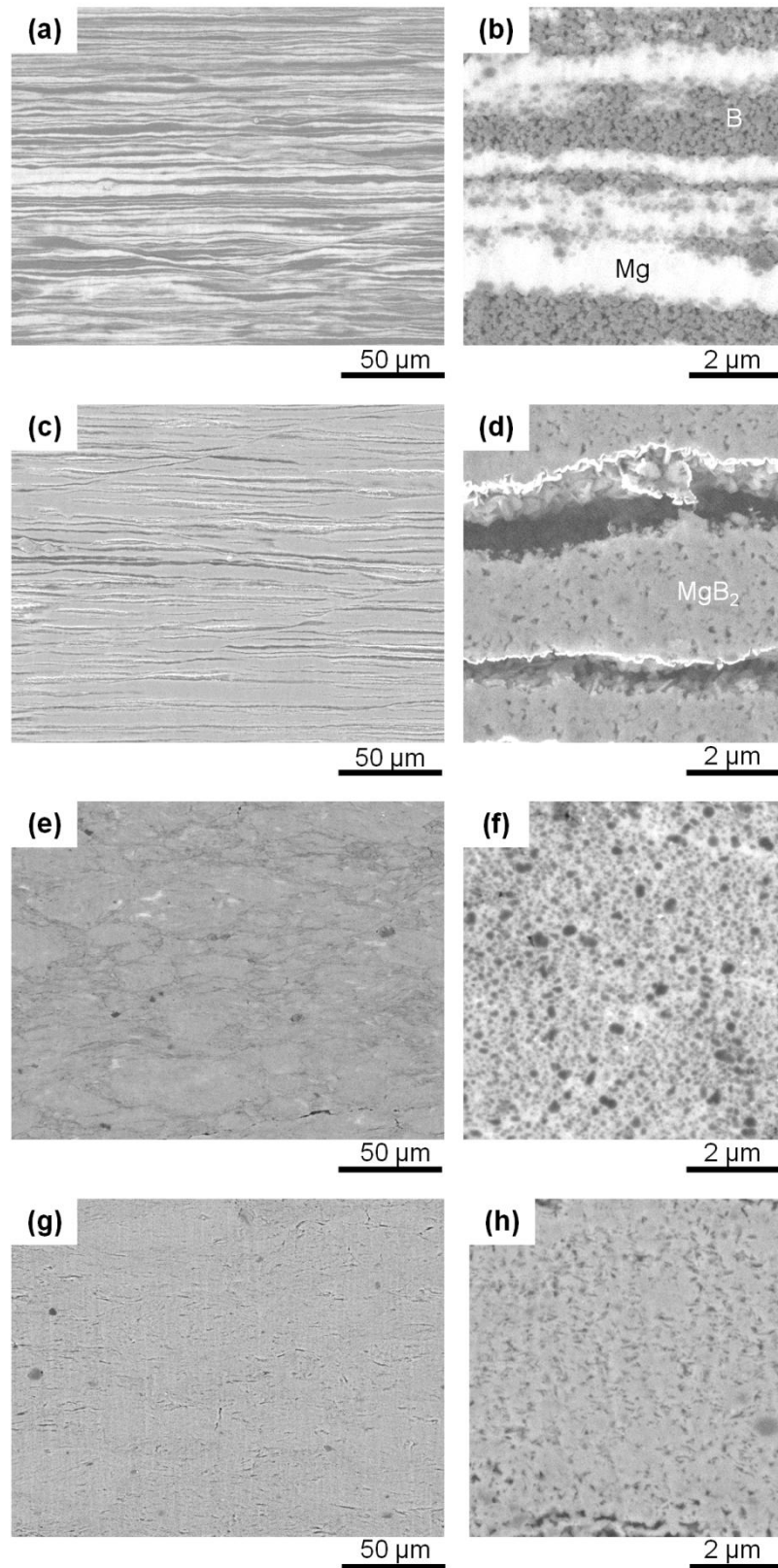
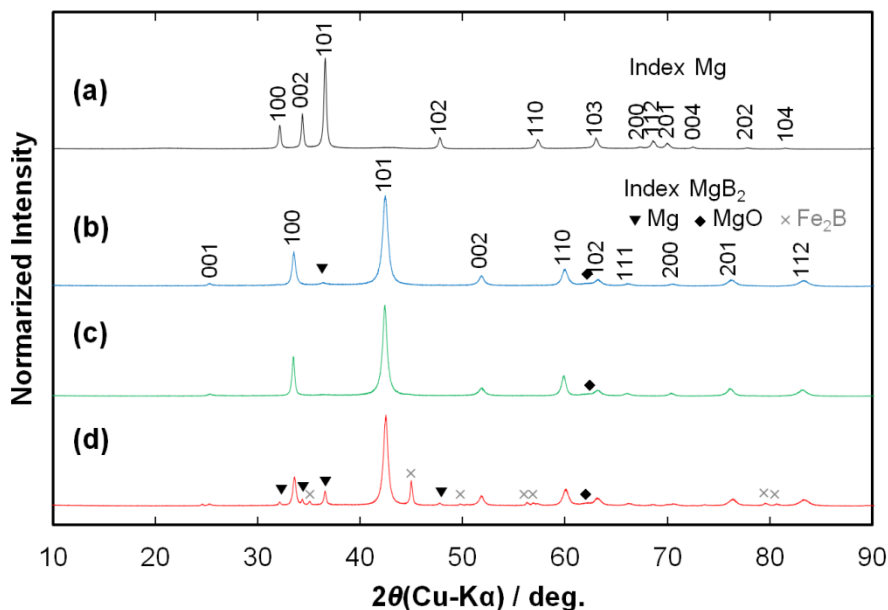


図 6.2  $\text{MgB}_2$  線材の縦断面の反射電子像。(a) (b) 線材加工後の wire-INC-10, (c) (d) 熱処理後の wire-INC-10, (e) (f) 線材加工後の wire-MMC, (g) (h) 熱処理後の wire-MMC。



**図 6.3** 粉末 X 線回折プロファイル。(a) wire-MMC に使用した前駆体粉末。(b) wire-MMC, (c) wire-IN, (d) wire-INC のフィラメント。 $\text{Fe}_2\text{B}$  はフィラメントと鉄シースの界面層に由来し、その量は試料の調製の仕方に依存するため、 $\text{Fe}_2\text{B}$  のピーク強度を比較することに意味はない。

メカニカルミリングにより臨界電流密度が高まる機構を明らかにするため、表 6.2 に、 $\text{MgB}_2$  フィラメントの格子定数、充填率、電磁気的特性を比較する。ここで充填率 ( $P$ ) は、フィラメント密度の  $\text{MgB}_2$  真密度  $2.63 \text{ g cm}^{-3}$  に対する比として定義している。電気的結合度 ( $K$ ) は電流路となる試料の実効的な断面積割合に相当し、Rowell<sup>33</sup> の定義(式(1.21))から  $\Delta\rho_G = 6.32 \mu\Omega \text{ cm}^{34}$  として算出した。電子散乱の強さの指標として、 $\text{MgB}_2$  相の残留抵抗率 ( $\rho_0$ ) を式(1.22)から算出した。臨界温度 ( $T_c$ ) と上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ ) の値を決めるための閾値を、 $\rho(40 \text{ K})$  の 90% に設定した。なお、wire-INC では未反応マグネシウム相の存在により、式(1.21)における  $\Delta\rho$  の値を正確に求めることができなかった。このため、wire-INC の  $K$  と  $\rho_0$  の値は求めている。

コロネン添加線材における高磁場領域の高い臨界電流密度は、主に、上部臨界磁場の向上によるものである。コロネンに含まれる炭素原子は、 $\text{MgB}_2$  のホウ素サイトを置換する。実効的な炭素置換量  $x_A$  は式(5.4)から見積もることができ、wire-MMC, wire-INC それぞれに対して、 $x_A = 0.014, 0.021$  である。このような適度な炭素置換は、過度な  $T_c$  の低下なく電子散乱を強め ( $\rho_0$  を高め)、 $B_{c2}$  を向上させる。実際、wire-MMC の  $\rho_0$  は wire-IN の二倍程度であり、wire-MMC と wire-INC の  $B_{c2}$  は wire-IN と比較してそれぞれ 1.5 T と 3.1 T だけ高い。一方、低磁場領域における wire-INC の  $J_c$  の低下は、未反応マグネシウム相の増加に起因する。未反応マグネシウム相は超伝導電流を遮断し、 $K$  を低下させるはずである。このような炭素添加による  $K$  の低下は、いくつかの先行研究において報告されている<sup>97,98</sup>。



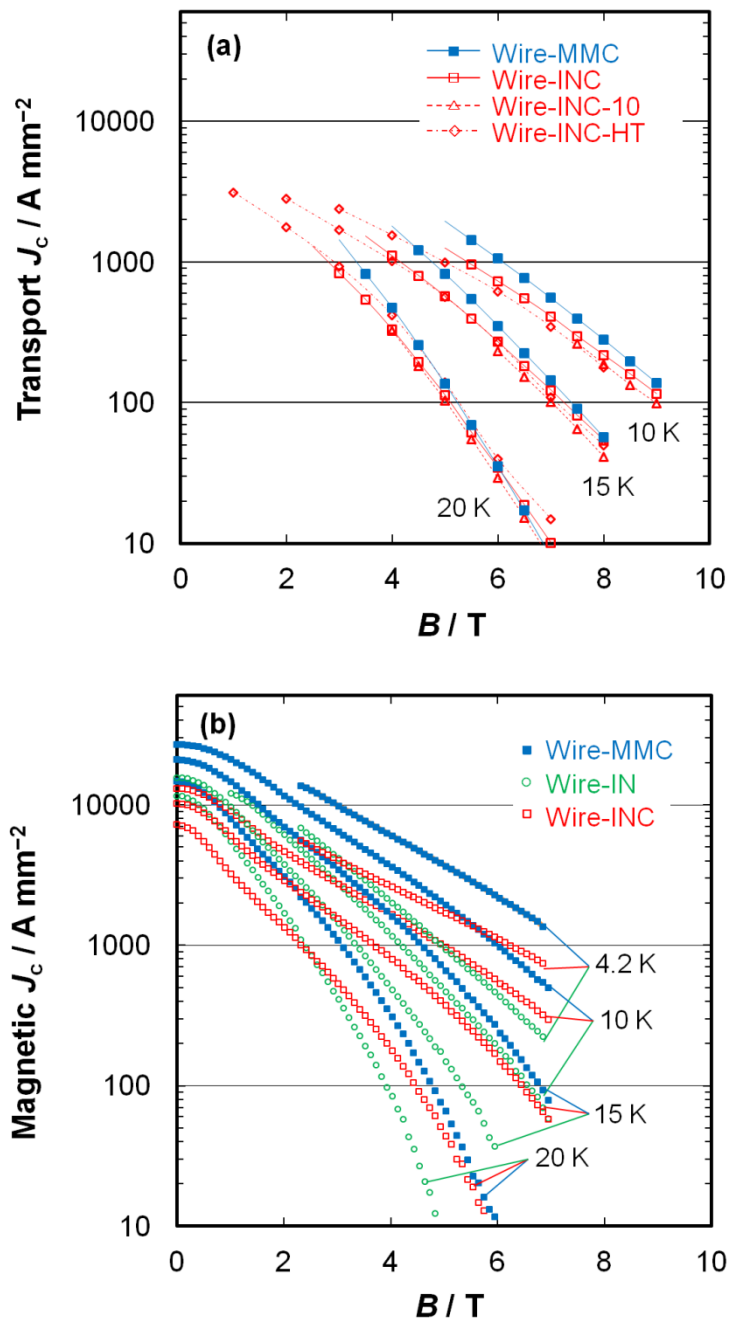


図 6.4 臨界電流密度( $J_c$ )の磁場( $B$ )に対する依存性。(a) wire-MMC, wire-INC, wire-INC-10, wire-INC-HTの通電法による $J_c$ 。(b) wire-MMC, wire-IN, wire-INCの磁化法による $J_c$ 。

表 6.2 MgB<sub>2</sub> フィラメントの格子定数, 充填率 ( $P$ ), 電磁気的特性。

Specimen	Lattice constants (nm) <sup>a</sup>		$P$	$K$	$\rho_0$ ( $\mu\Omega$ cm)	$T_c$ (K)	$B_{c2}$ (20 K) (T) <sup>b</sup>	$J_c$ ( $10^3$ A mm <sup>-2</sup> ) <sup>c</sup>	
	$a$	$c$						20 K, 0 T	4.2 K, 6 T
Wire-MMC	0.3081	0.3522	0.82	0.35	12.19	35.4	12.94	14.7	2.17
Wire-IN	0.3087	0.3524	0.60	0.22	6.15	36.8	11.46	11.6	0.43
Wire-INC	0.3078	0.3524	0.63	–	–	35.9	14.51	7.3	1.10

a 図 6.3 の粉末 X 線回折プロファイルから算出した。

b 温度 20 K の  $B_{c2}$  を求めるために, 必要に応じて  $B_{c2}$ - $T$  曲線の直線外挿をした。

c 磁化法から算出した臨界電流密度。

広範囲な磁場領域における wire-MMC の優れた臨界電流密度は, 主に, 高い充填率と電氣的結合度に起因する。メカニカルミリングによりホウ素粒子の隙間がマグネシウムにより埋められることで,  $P$  と  $K$  の値が高まっている。実際, wire-MMC は, wire-IN と wire-INC それぞれと比較して 0.22 と 0.19 だけ高い  $P$  をもち, wire-IN と比較して 1.6 倍の  $K$  をもつ。さらに, wire-MMC における均一な反応も, その優れた  $J_c$  に貢献している。典型的な *in situ* 法の場合, コロネンを添加すると未反応マグネシウムの残留量が増加するが, wire-MMC では未反応マグネシウムの残留は極僅かである。このように反応が均一に起こるようになったのは, Metal-Matrix-Composite 構造の前駆体粉末ではマグネシウムとホウ素が均一な分布をもつためである。

ここで, 得られた充填率と電氣的結合度の値について, より詳細に議論する。Wire-MMC において得られ充填率  $P = 0.82$  は, 期待される充填率  $P \cong 0.75$  と比較して若干高い。この実測値と期待値の差異は, 化学反応に続く自己焼結によるものかもしれない。 $P$  の期待値は, 熱処理の前後でフィラメントの寸法が変化しないという仮定のもと, 式 (2.7) から求めている。このため, 仮にフィラメントの寸法が縮めば,  $P$  の実測値は期待値を超え得る。温度 900°C で熱処理した *ex situ* バルクにおいては, その寸法の収縮が報告されている<sup>69</sup>。次に, 厳密には  $\Delta\rho_G$  は定数でなく炭素置換量に依存するため, wire-MMC の  $K$  の算出が正確性に若干欠けることを指摘しておく。ただし, おそらく wire-MMC の  $K$  は過小評価されており, wire-MMC の  $K$  が wire-IN よりも高いという点は正しい。Senkowics *et al*<sup>99</sup> は Wilke *et al*<sup>100</sup> の結果を用い,  $\Delta\rho_G$  が炭素の実効置換量に対して単調に増加すると結論づけている。本研究の解析では  $\Delta\rho_G$  を一定とみなしているため, wire-MMC に対して見積った  $K$  の値は, 実際の値よりも小さいはずである。

最後に, 本研究の wire-MMC を, Hermann *et al*<sup>95</sup> と Häbfler *et al*<sup>101</sup> により報告されているメカニカルアロイングを用いて作製されたテープ (tape-MA) と比較する。Wire-MMC と tape-MA の両方に対し, 緻密な微細組織が達成され,  $10^3$  A mm<sup>-2</sup> を超える臨界電流密度が, 温度 4.2 K, 磁場 7–8 T において実現されている。その一方, 両社における, ミリングにより粉末に与えられるエネルギーの値は著しく異なる。ここで, 粉末に与えられるエネルギー ( $E$ ) は, Häbfler *et al*<sup>102</sup> により提案されている次式から求めることができる。



$$\frac{E_t}{m} = c\beta \frac{(\omega r)^3}{r_0} t \quad (6.1)$$

ここで、 $m$  は粉末重量、 $c$  は定数 (~0.1)、 $\beta$  はボールの粉末に対する重量比、 $\omega$  は公転角速度、 $r$  は公転半径、 $r_0$  はポットの内半径、 $t$  は混合時間である。Wire-MMC と tape-MA に対する  $E_t/m$  の値はそれぞれ、 $10^6 \text{ J kg}^{-1}$  と  $10^9 \text{ J kg}^{-1}$  の程度である。Tape-MA では、この高い  $E_t$  に起因して、数十パーセントの体積分率の MgB<sub>2</sub> 相がミリングの過程で生成する<sup>102</sup>。この MgB<sub>2</sub> 相の生成は、tape-MA の微細組織の緻密化に寄与しているはずである。すなわち、前駆体粉末における MgB<sub>2</sub> 相の比率の増加は式 (2.7) における  $\Delta v$  を低減するため、 $P$  の増大をもたらす。したがって、wire-MMC と tape-MA の微細組織の緻密化の機構は、完全に同一ではない。さらに、wire-MMC と tape-MA において高い臨界電流密度が得られる機構もまた、同一ではない。Tape-MA では、MgB<sub>2</sub> の結晶粒の  $ab$  面がテープ表面に平行に配向することにより、磁場方向に依存する異方的な  $B_{c2}$  と  $J_c$  をもつ<sup>103,104</sup>。したがって、tape-MA の場合には、緻密な微細組織だけでなく、MgB<sub>2</sub> の結晶粒の配向もまた、テープ表面に平行な磁場下での優れた臨界電流密度に寄与しているはずである。

## 6.4 結 論

マグネシウム、ホウ素、コロネン粉末のメカニカルミリングにより合成した前駆体粉末を用い、高性能な単芯 MgB<sub>2</sub> 線材の作製に成功した。マグネシウムのマトリクスに粒径 100 nm 程度のホウ素粒子が分散した特徴的な前駆体粉末を使用することで MgB<sub>2</sub> フィラメントの緻密化が起これ、*in situ* 法における臨界電流密度の制限を打ち破ることができた。この結果、今回作製した MgB<sub>2</sub> 線材は、最新の知見に基づき作製した典型的な *in situ* 法線材と比較してさえ、広範な温度・磁場領域において優れた臨界電流密度もつ。

## 第7章

### 総括

#### 7.1 MgB<sub>2</sub>線材の臨界電流密度の改善

図 7.1 に、第 2 章から第 6 章にて作製した主要な単芯 MgB<sub>2</sub>線材における、磁化法による臨界電流密度 ( $J_c$ ) の磁場 ( $B$ ) に対する依存性を示す。第 2 章では、高い断面減少率の加工により *in situ* 線材を作製した結果、加工にともなう金属シース内の粉末の圧密化により、典型的な *in situ* バルク試料よりもずっと高い臨界電流密度が得られていることを明らかにした。この線材の性能は、図中では”*in situ*”と表記している。第 3 章では、MgB<sub>2</sub>粉末の添加により、*in situ* 法における MgB<sub>2</sub>生成過程での体積減少の問題を緩和し、高い MgB<sub>2</sub> 充填率をもつ線材の作製に成功した。しかしながら、MgB<sub>2</sub>粉末の添加量の増加にともなう焼結性の悪化により電氣的結合度が低下し、大幅な臨界電流密度の改善にはつながらなかった。ただし、添加した MgB<sub>2</sub>粉末に対する粉砕や線材加工の工程で導入された機械歪が電子散乱を強め、低温・高磁場領域では若干の臨界電流密度の改善が認められた。第 4 章では、*in situ* 法における出発原料としてのホウ素粉末の選択の影響を調べた。臨界電流密度を高めるには比表面積の大きいホウ素粉末の選択が有効であり、この観点で、ジボランの熱分解により合成されるホウ素粉末が最適であることを確認した。一方、低コストホウ素粉末(典型的には、酸化ホウ素の活性金属還元により製造される粉末)であっても、ジェットミルにより不純物の導入なく微細化すれば、臨界電流密度が改善されることを明らかにした。第 5 章では、炭素添加材としてコロネン (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>) の添加量と熱処理条件を詳細に検討した。コロネンに含まれる炭素原子が MgB<sub>2</sub> のホウ素サイトを置換して電子散乱を強め、上部臨界磁場が高まることで高磁場領域の臨界電流密度が劇的に改善した。この検討の結果、*in situ* 線材としては非常に高い水準の臨界電流密度に到達した。第 6 章では、メカニカルミリングによりマグネシウムのマトリックスにホウ素粒子が分散した前駆体粉末を合成し、この前駆体粉末を線材加工の過程で塑性変形させ、金属シース内の粉末の充填率を高めることに成功した。その結果、広範囲の温度・磁場領域において、典型的な *in situ* 線材と比較して高い臨界電流密度を得ることに成功した。図 7.2 に、実用磁場 ( $B_a$ ) の温度 ( $T$ ) に対する依存性を示す。ここで、実用磁場は  $J_c$ - $B$  曲線と  $J_c = 10^3 \text{ A mm}^{-2}$  の直線が交差する磁場として定義され、線材を利用可能な磁場の上限に相当する。一連の検討を通じて、MgB<sub>2</sub>超伝導線材を利用できる温度・磁場領域が劇的に広まったことがわかる。

次に、実用的な MgB<sub>2</sub>超伝導線材に対する本研究の成果適用と今後の課題について述べる。第 5

章までの成果はすでに多芯線材(その断面を図 7.3 に示す)に適用されている。この多芯線材は第 6 章における wire-INC-10 に該当し, *in situ* 線材として十分に高い水準の臨界電流密度をもつ。一方, さらに優れた臨界電流密度をもつメカニカルミリングを用いた手法は, 現状では単芯線材での実証に留まっており, 今後, 多芯線材の製造プロセスを検討していく必要がある。

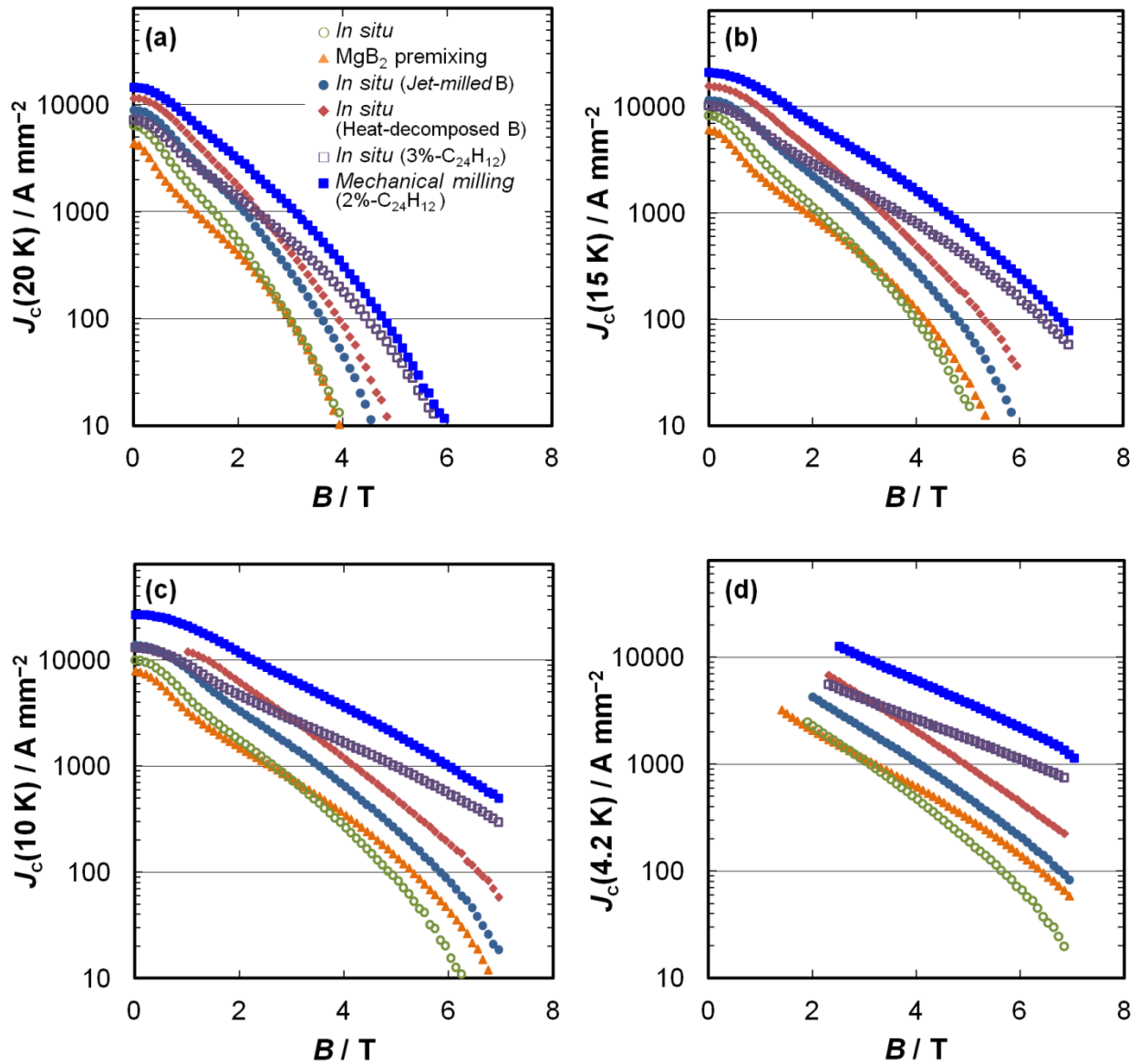


図 7.1 本研究において作製した単芯  $\text{MgB}_2$  超伝導線材における, 磁化法による臨界電流密度 ( $J_c$ ) の磁場 ( $B$ ) に対する依存性。(a) 20 K, (b) 15 K, (c) 10 K, (d) 4.2 K。

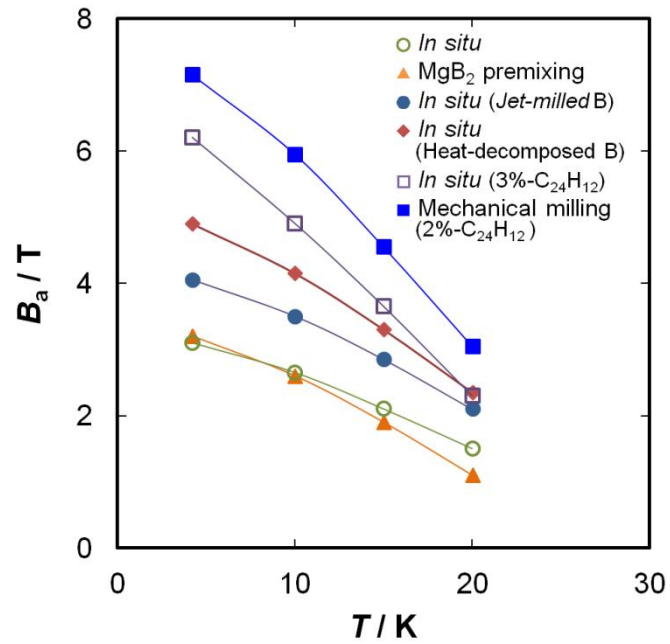


図 7.2 本研究において作製した単芯  $\text{MgB}_2$  超伝導線材における、実用磁場 ( $B_a$ ) の温度 ( $T$ ) に対する依存性。ここで、実用磁場は、臨界電流密度が  $10^3 \text{ A mm}^{-2}$  に達する磁場として定義した。

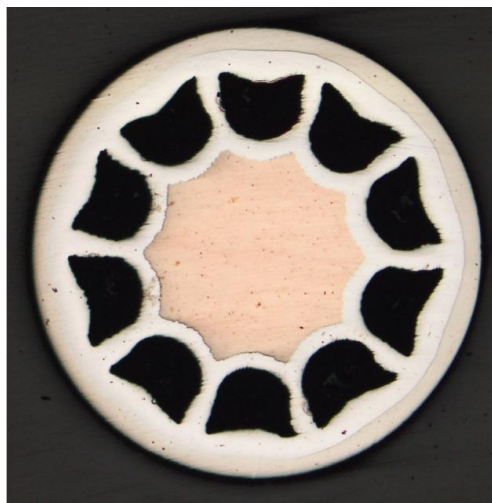


図 7.3 第 5 章までの成果をもとに *in situ* 法により作製した線径 1.5 mm, 芯数 10 の  $\text{MgB}_2$  超伝導多芯線材。外層材にニッケル銅合金, バリア材に鉄を用いており, 安定化材として中心部に銅を配している。

## 7.2 MgB<sub>2</sub> 線材における臨界電流密度の決定因子

本研究では、MgB<sub>2</sub> 超伝導線材の充填率と輸送特性に関して、充実したデータを取得して精密な解析を実施した。線材では特に、MgB<sub>2</sub> フィラメントが金属シースに覆われて単離が困難なため、このような解析はこれまで十分に実施されてこなかった。取得した充填率と輸送特性のデータを微細組織観察などの材料分析の結果と付き合わせたことで、線材における臨界電流密度の決定因子に対する理解が非常に深まったものと思われる。また、このような開発手法は、効率よく臨界電流密度を高めるのに有効である。

臨界電流密度に対して重要な役割を果たす因子として、充填率 ( $P$ ) と電気的結合度 ( $K$ ) が挙げられる。電気的結合度は実効的な電流路となる断面積割合に相当し、当然ながら MgB<sub>2</sub> の充填率の影響を受ける。図 7.4 に、本研究で作製した単芯 MgB<sub>2</sub> 線材における、電気的結合度の充填率に対する依存性を示す。三次元のサイト・パーコレーションモデル<sup>34</sup>によれば、図中に実線で示したように、臨界充填率  $P_c = 0.312$  ではじめて試料全体にわたる巨視的な伝導が可能となり、充填率の向上にともない電気的結合度が上昇する。実際の試料では、伝導に寄与しない異相や粒子同士の細いネックを介した結合が存在するため、実験結果は理論曲線と乖離する。実際、図中にプラス (+) のシンボルで示すバルク試料の実験結果<sup>34</sup>は、充填率の増大にともない電気的結合度が向上する傾向が認められるが、理論曲線と若干の乖離がみられる。

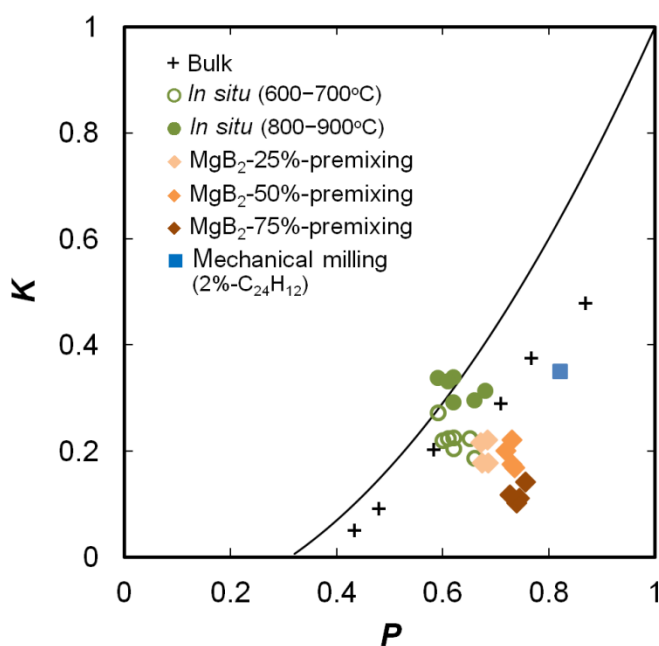


図 7.4 本研究において作製した単芯の MgB<sub>2</sub> 超伝導線材の電気的結合度 ( $K$ ) の充填率 ( $P$ ) に対する依存性。実線は、サイト・パーコレーションモデルによる理論曲線<sup>34</sup>。プラス (+) は、バルクの検討結果<sup>34</sup>。



*In situ* 線材の典型的な充填率は、 $P \cong 0.6$  である。また、電気低結合度は、低温熱処理の場合に  $K \cong 0.2$ 、高温熱処理の場合に  $K \cong 0.3$  である。電氣的結合度の観点からは高温熱処理が好ましいが、磁束ピンニング特性の観点からは低温熱処理の方が高い臨界電流密度を得られる。第3章にて検討した  $\text{MgB}_2$  粉末の添加は、 $\text{MgB}_2$  フィラメントの緻密化に有効である。特に、 $\text{MgB}_2$  の添加量を増大させる程、熱処理時の  $\text{MgB}_2$  生成にともなう体積減少が緩和されるため、最終的な  $\text{MgB}_2$  フィラメントの充填率は高まる。しかしながら、 $\text{MgB}_2$  粉末の添加はフィラメントの焼結性を悪化させ、 $\text{MgB}_2$  粒子同士の細いネックを介した結合箇所が増やすため、電氣的結合度の改善には寄与しない。一方、第6章にて検討したメカニカルミリングでは、充填率の改善が電氣的結合度の改善に繋がっている。このように電氣的結合度を高めるためには、充填率の向上だけでなく、充填された  $\text{MgB}_2$  粒子同士をいかに強固に結合させるかという観点も重要となる。メカニカルミリングによる線材の現状の電氣的結合度は  $K = 0.35$  であり、この値は *in situ* 線材の電氣的結合度と比較すると高いが、まだ三倍程度の改善の余地が残されている。

臨界電流密度に対して重要な役割を果たすもうひとつの因子は、電子散乱の強さである。電子散乱を強めることで、上部臨界磁場が向上し、高磁場領域の臨界電流密度の劇的な改善につながる。また、結晶粒界を磁束線のピンニング中心として利用する場合、電子散乱の増大は要素的ピン力の向上をもたらす。本研究では、電子散乱の強さを  $\text{MgB}_2$  相の残留抵抗率 ( $\rho_0$ ) に、要素的ピン力をゼロ磁場における臨界電流密度を電氣的結合度で除した値  $J_{c,0} K^{-1}$  に対応付けて議論した。

図 7.5(a) に、温度 20 K における上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ ) の  $\rho_0$  に対する依存性を示す。*In situ* 線材、メカニカルミリングによる線材では、 $\rho_0$  が増大するにともない  $B_{c2}(20 \text{ K})$  は向上する傾向が認められる。一方、 $\text{MgB}_2$  粉末を添加した線材ではその傾向が異なり、 $\rho_0$  が増加しても  $B_{c2}(20 \text{ K})$  はほぼ一定のままである。図 7.5(b) に、 $J_{c,0}(20 \text{ K}) K^{-1}$  の  $\rho_0$  に対する依存性を示す。*In situ* 線材では、 $\rho_0$  が増大するにともない  $J_{c,0}(20 \text{ K}) K^{-1}$  は向上する。一方、メカニカルミリングによる線材、 $\text{MgB}_2$  粉末を添加した線材ではその傾向が異なり、 $\rho_0$  が増加しても  $J_{c,0}(20 \text{ K}) K^{-1}$  はほぼ一定のままである。このように上部臨界磁場と要素的ピン力に対する電子散乱の影響は、 $\text{MgB}_2$  線材の製法に応じて異なる。このような差異が生じるのは、電子散乱をもたらす格子欠陥の導入過程が異なるためである。すなわち、*in situ* 線材の格子欠陥は、 $\text{MgB}_2$  が生成する化学反応過程で導入される。コロネンが添加された線材では、炭素が置換型格子欠陥となる。 $\text{MgB}_2$  粉末を添加した線材では、粉砕や線材加工の過程における機械歪として格子欠陥が導入され得る。このような導入過程の異なる格子欠陥は、 $\text{MgB}_2$  の複数の電子散乱過程 ( $\sigma$  バンド内、 $\pi$  バンド内、 $\sigma$ - $\pi$  バンド間) に対して異なる寄与を与えると考えられる。しかしながら、その詳細は現状では明らかではない。このような複雑な電子散乱過程を制御できるようになれば、これまでとは異なる観点での臨界電流密度が改善となるかもしれない。

本研究では、 $\text{MgB}_2$  超伝導線材の臨界電流密度に対して、結晶粒界による磁束ピンニングを仮定して考察を進めた。一方、臨界電流密度を高める手段として、常伝導析出物などの他の形態の磁束線のピンニング中心を導入することも考えられる。しかしながら、第4章において透過型電子顕微鏡観察から見積もられた  $\text{MgB}_2$  の結晶粒径は 84 nm と十分に微細である。この粒界密度を超える数密度で別の磁束ピンニング中心を導入することは極めて困難と思われ、この微細な結晶粒径を維持しつつ、電氣的結合度を高めるとともに電子散乱を強めるという本研究の方針は、臨界電流密度を改善する上で合理的と考えられる。



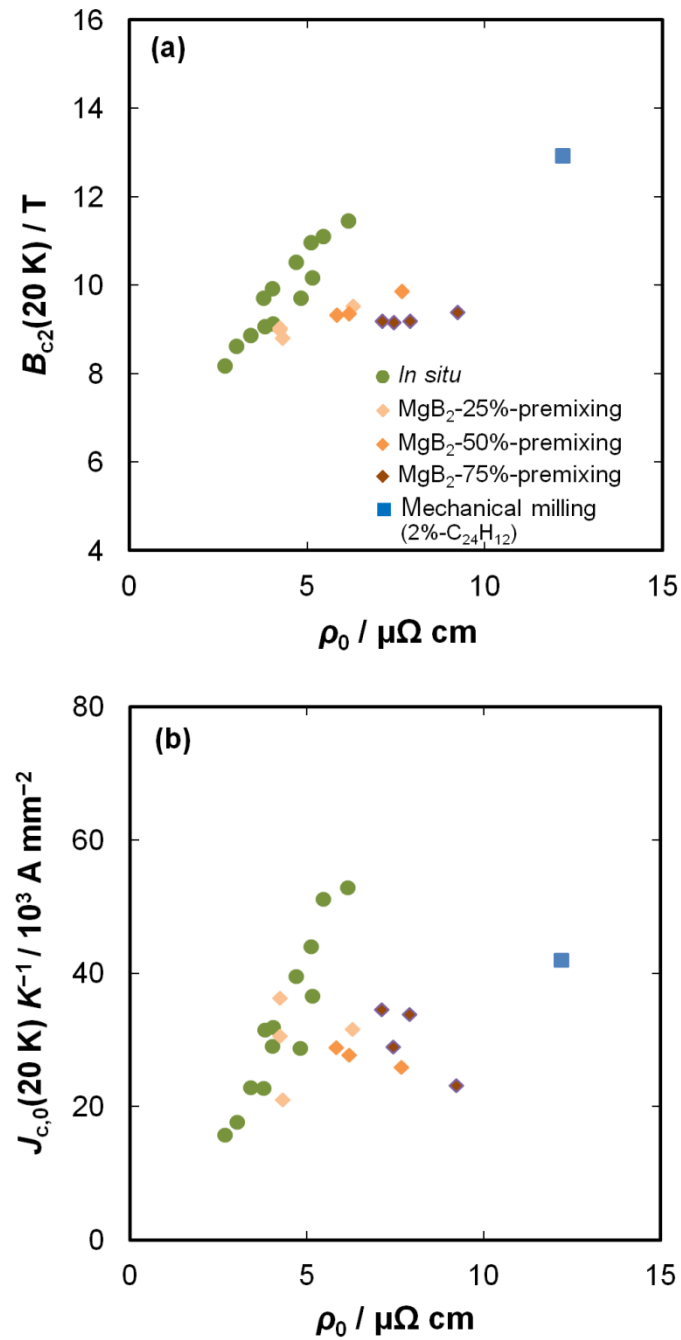


図 7.5 (a) 温度 20 K における上部臨界磁場 ( $B_{c2}(20 \text{ K})$ ) の MgB<sub>2</sub> 相の残留抵抗率 ( $\rho_0$ ) に対する依存性。(b) 温度 20 K, 磁場 0 T における臨界電流密度 ( $J_{c,0}(20 \text{ K})$ ) の  $\rho_0$  に対する依存性。

## 謝 辞

本研究は、著者が東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻 後期博士課程の在学中に行ったものである。本論文の執筆にあたり、指導教官として大変多くのご支援とご指導を賜りました、東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻の岸尾光二教授に深く感謝申し上げます。本論文をまとめるにあたり審査員として多くのご指導とご助言を賜りました、青山学院大学理工学部物理・数理学科の下山淳一教授、東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻の鹿野田一司教授、応用化学専攻の石井和之教授、馬渡和真准教授に深く感謝申し上げます。

共同研究を通じて、超伝導材料の開発指針と研究方法に関して多くのご支援とご指導を賜りました、下山淳一教授、東京農工大学工学部物理システム工学科の山本明保准教授に深く感謝申し上げます。また、輸送特性測定と電子顕微鏡観察についてご協力頂きました、元東京大学の田中裕也さん、伊藤明植さん、水谷俊介さんに深く感謝申し上げます。

共同研究を通じて、超伝導線材の通電特性の評価について多くのご支援とご指導を賜りました、物質・材料研究機構高温超伝導線材グループの熊倉浩明博士、松本明善博士、西島元博士に、深く感謝申し上げます。

本研究の一部は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームに参画する東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。分析機器の使用方法についてご指導頂いた、大塚滋氏、師山富雄氏、伊藤俊男氏に深く感謝申し上げます。

博士課程進学へのきっかけを与えて頂くとともに、材料研究に関して多くのご指導を賜りました、株式会社日立製作所の岡本和孝博士に深く感謝申し上げます。会社の業務と博士課程の両立に関して多くのご配慮を頂きました、株式会社日立製作所の菅野周一氏、沖代賢次氏、端場登志雄氏に深く感謝申し上げます。会社の私の所属する研究チームにおいて、多くのご指導とご支援を賜りました、田中秀樹博士、田中和英博士、小瀧博司氏、西和也氏、鈴木孝明氏、一木洋太博士、楠敏明博士、松田晃史博士(現・東京工業大学)、谷川茂穂博士、近藤保夫氏に、深く感謝申し上げます。電子顕微鏡観察および磁束ピンニングに関する理論解析に関して多くのご支援とご助言を賜りました、株式会社日立製作所の山本浩之博士、岩根智広氏、菅野量子博士に深く感謝申し上げます。

研究室同期として博士課程在籍中にご支援賜りました石原篤さん、元木貴則さん、瀬戸山結衣さんに、感謝申し上げます。

最後に、会社の業務と博士課程の両立を支えてくれた妻と娘に感謝いたします。

## 参考文献

- <sup>1</sup> Onnes H K 1911 *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* **120b**, **122b**, **124c**
- <sup>2</sup> Bardeen J, Cooper K N, and Schrieffer J R 1957 *Phys. Rev.* **108** 1175
- <sup>3</sup> Gavalar J R 1973 *Appl. Phys. Lett.* **23** 480
- <sup>4</sup> Bednorz G and Muller K A 1986 *Z. Phys.* **B64** 189
- <sup>5</sup> Schilling A, Cantoni M, Guo J D, and Ott H R 1993 *Nature* **363** 56
- <sup>6</sup> Nagamatsu J, Nakagawa N, Marunaka T, Zenitani Y, and Akimitsu J 2001 *Nature* **410** 63
- <sup>7</sup> Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, and Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** (11) 3296
- <sup>8</sup> Zhi-An R, Wei L, Jie Y, Wei Y, Xiao-Li S, Zheng-Cai, Guang-Can C, Li-Ling S, and Zhong-Xian Z 2011 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- <sup>9</sup> Meissner W and Ochsenfeld R 1933 *Naturw.* **21** 787
- <sup>10</sup> Yntema G B 1955 *Phys. Rev.* **98** 1197
- <sup>11</sup> Kunzler J E, Buehler E, Hsu F S L, and Wernick J H 1961 *Phys. Rev. Lett.* **6** 890
- <sup>12</sup> Berlincourt T G and Hake R R 1962 *Bull. Am. Phys. Soc.* **II** (7) 408
- <sup>13</sup> Wilson M N, Walters C R, Lewin J D, and Smith P F, 1970 *J. Phys.* **D3** 1518
- <sup>14</sup> Wilson M N, 1983 “Superconducting Magnet”, Clarendon Press, Oxford, England
- <sup>15</sup> Ginzburg V L and Landau L D 1950 *Zh. Eksperim. i. Theor. Fiz.* **20** 1064
- <sup>16</sup> Yetter W E, Thomas D A and Kramer E J 1982 *Phil. Mag. B* **46** 523
- <sup>17</sup> Matsushita T, Kiuchi M, Yamamoto A, Shimoyama J and Kishio K 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 015008
- <sup>18</sup> Matsushita T, 2014 “Flux Pinning in Superconductors”, Springer, Berlin, Germany
- <sup>19</sup> Zerweck G 1981 *J. Low Temp. Phys.* **42** 1
- <sup>20</sup> Kortus J, Mazin I I, Belashchenko K D, Antropov V P, and Boyer L L 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4656
- <sup>21</sup> Tsuda S, Yokoya T, Takano Y, Kito H, Matsushita A, Yin F, Itoh J, Harima H, and Shin S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **86** 127001
- <sup>22</sup> Brinkman A, Colubov A A, Rogalla H, Dolgov O V, Kortus J, Kong Y, Jepsen O, and Anderson O K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 180517
- <sup>23</sup> Eltsev Y, Lee S, Nakano K, Chikumoto N, Tajima S, Koshizuka N, and Murakami M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 140501
- <sup>24</sup> Lyard L, Samuely P, Szabo P, Klein T, Marcenat C, Paulius L, Kim K H P, Jung C U, Lee H-S, Kang B, Choi S, Lee S-I, Marcus J, Blanchard S, Jansen A G M, Welp U, Karapetrov G, and Kwok W K 2002 *Phys. Rev. B* **66** 180502
- <sup>25</sup> Larbalestier D C, Gurevich A, Feldmann D M, and Polyanskii A 2001 *Nature* **414** 368
- <sup>26</sup> Larbalestier D C, Cooley L D, Rikel M O, Polyanskii A A, Jiang J, Patnaik S, Cai X Y, Feldmann D M, Gurevich A, Squitieri A A, Naus M T, Eom C B, Hellstrom E E, Cava R J, Regan K A, Rogado N, Hayward M A, He T, Slusky J S, Khalifah P, Inumaru K, and Haas M 2001 *Nature* **410** 186
- <sup>27</sup> 辻賢司 ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用（シーエムシー出版）（2008年3月）ISBN 978-4-882-31955-9
- <sup>28</sup> Liu Z-K, Schlom D G, Li Q and Xi X X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3678
- <sup>29</sup> Buttì S, Ciccioi A, Balducci G, Gigli G, Panfrinetti P and Palenzona A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2892
- <sup>30</sup> Karpinski J, Zhigadlo N D, Schuck G, Lazakov S M, Batlogg B, Rogacki K, Puzniak R, Jun J, Müller E, Wägli P, Gonnelli R, Daghero D, and Ummerino G A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 174506
- <sup>31</sup> Masui T, Lee S, and Tajima S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 024504
- <sup>32</sup> Lee S, Masui T, Yamamoto A, Uchiyama H, and Tajima S 2003 *Physica C* **397** 7

- <sup>33</sup> Rowell J M 2003 *Supercond. Sci. Technol.* **16** R17
- <sup>34</sup> Yamamoto A, Shimoyama J, Kishio K, and Matsushita T 2007 *Supercond. Sci. Technol.* **20** 658
- <sup>35</sup> Eisterer M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 144524
- <sup>36</sup> Tanaka H, Kodama M, Ichiki Y, Kusunoki T, Kotaki H, Suzuki T, Nishi K, and Okamoto K 2017 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **27-4** 4600904
- <sup>37</sup> Tomsic M, Rindfleisch M, Yue J, McFadden K, Phillips J, Sumption M D, Bhatia M, Bohnenstiehl S, Collings E W 2007 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **4** (3) 250
- <sup>38</sup> Musenich R, Fabbrucatore P, Fanciulli C, Ferdeghini C, Grasso G, Greco M, Malagoli A, Marabotto R, Modica M, Siri A, and Tumino A 2004 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **14** (2) 365
- <sup>39</sup> Penco R, Grasso G 2007 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17-2** 2291
- <sup>40</sup> Dou S X, Soltanian S, Horvat J, Wang X L, Zhou S H, Ionescu M, Liu H K, Munroe P, and M Tomsic 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3419
- <sup>41</sup> Kumakura H, Kitaguchi H, Matsumoto A, and Hatakeyama H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3669
- <sup>42</sup> Dou S X, Yeoh W K, Shcherbakova O, Wexler D, Li Y, Ren Z M, Munroe P, Chen S K, Tan K S, Glowacki B A, and MacManus-Driscoll L 2006 *Adv. Mater.* **18** 785
- <sup>43</sup> Yamamoto A, Shimoyama J, Ueda S, Iwayama I, Horii S, and Kishio K 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** 1323
- <sup>44</sup> Yamada H, Hirakawa M, Kumakura H, and Kitaguchi H 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** 175
- <sup>45</sup> Kim J H, Zhou X X S, Hossain M S A, Pan A V, and Dou S X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 142505
- <sup>46</sup> Matsumoto A, Kumakura H, Kitaguchi H, Senkowicz B J, Jewell M C, Hellstrom E E, Zhu Y, Voyles P M, and Larbalestier D C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 132508
- <sup>47</sup> Chen S K, Yates K A, Blamire M G, and MacManus-Driscoll J L 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** 1473
- <sup>48</sup> Mahmud M A A, Susner M A, Sumption M D, Rindfleisch M A, Tomsic M J, Yue Jinji, and Collings E W 2009 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19-3** 2756
- <sup>49</sup> Yamamoto A, Shimoyama J, Ueda S, Katsura Y, Iwayama I, Horii S, and Kishio K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 212502
- <sup>50</sup> Nakane T, Kitaguchi H, and Kumakura H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 022513
- <sup>51</sup> Malagoli A, Braccini M, Tropeano M, Vignolo M, Bernini C, Fanciulli C, Romano G, Putti M, Ferdeghini C, Mossang E, Polyanskii A, and Larbalestier D C 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 103908
- <sup>52</sup> Mizutani S, Yamamoto A, Shimoyama J, Ogino H, and Kishio K 2014 *Supercond. Sci. Technol.* **27** 114001
- <sup>53</sup> Lvovsky Y, Stautner E W, and Zhang T 2013 *Supercond. Sci. Technol.* **26** 093001
- <sup>54</sup> Flükiger R, Hossain M S A, and Senatore C 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 085002
- <sup>55</sup> Adamczyk K, Morawski A, Cetner T, Zaleski A, Gajda D, Rindfleisch M, Tomsic M, Diduszko R, and Presz A 2012 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **22** 6200204
- <sup>56</sup> Giunchi G, Ceresara S, Ripamonti G, Zenobio A D, Rossi S, Chiarelli S, Spadoni M, Wesche R, and Bruzzone P L 2003 *Supercond. Sci. Technol.* **16** 285
- <sup>57</sup> Hur J, Togano K, Matsumoto A, Kumakura H, Wada H, and Kimura K 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 032001
- <sup>58</sup> Li G Z, Sumption M D, Susner M A, Yang Y, Reddy K M, Rindfleisch M A, Tomsic M J, Thong C J, and Collings E W 2012 *Supercond. Sci. Technol.* **25** 115023
- <sup>59</sup> Gieras J F 2009 *Advancement in Electric Machines* (Berlin: Springer) ISBN 978-1-4020-9006-6
- <sup>60</sup> Razeti M, Angius S, Bertora L, Damiani D, Marabotto R, Modica M, Nardelli D, Perrella M, and Tassisto M 2008 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **18** (2) 882
- <sup>61</sup> Baig T, Yao Z, Doll D, Tomsic M, and Martens M 2014 *Supercond. Sci. Technol.* **27** 125012
- <sup>62</sup> Tomsic M, Rindfleisch M, Yue J, McFadden K, Phillips J, Sumption M D, Bhatia M, Bohnenstiehl S, Collings E W 2007 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **4** (3) 250
- <sup>63</sup> Sander M, and Neumann H 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 105008
- <sup>64</sup> Ballarino A, Bruzek C E, Dittnar N, Giannelli S, Goldacker W, Grasso G, Grilli F, Haberstroh C, Holé S, Lesur F, Marian A, Martínez-Val J M, Martini L, Rubbia C, Salmieri D, Schmidt F, and Tropeano M 2016 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **26** (3) 5401705

- <sup>65</sup> Terao Y, Sekino M, and Ohsaki H 2012 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **22** (3) 5201904
- <sup>66</sup> Marino I, Sarmiento G, Sanz S, Merino J M, Tropeano M, Sun J, and Canosa T 2016 *Supercond. Sci. Technol.* **29** 024005
- <sup>67</sup> Shi Z X, Susner M A, Majoros M, Sumption M D, Peng X, Rindfleisch M, Tomsic M J, and Colling E W 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 045018
- <sup>68</sup> Tanaka K, Kitaguchi H, Kumakura H, Hirakawa M, Yamada H, Okada M 2005 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15-2** 3180
- <sup>69</sup> Tanaka H, Yamamoto A, Shimoyama J, Ogino H, and Kishio K 2012 *Supercond. Sic. Technol.* **25** 115022
- <sup>70</sup> Yamamoto A, Shimoyama J, Ueda S, Katsura Y, Horii S, and Kishio K, 2004 *Suprecond. Sci. Technol.* **17** 921
- <sup>71</sup> Shah M S, Shahabuddin M, Parakkandy J M, Qaid S, and Alzayed N S 2015 *Sol. St. Commun.* **218** 31
- <sup>72</sup> Li W X, Zeng R, Zhang Y, Xu X, Li Y, Dou S X 2011 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21-3** 2635
- <sup>73</sup> Gurevich A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 184515
- <sup>74</sup> Kim J H, Oh S, Heo Y-U, Hata S, Kumakura H, Matsumoto A, Mitsuhashi M, Choi S, Shimada Y, Maeda M, MacManus-Driscoll J L, and Dou S X 2012 *NPG Asia Materials* **4** e3
- <sup>75</sup> Wang D, Ma Y, Yu Z, Gao Z, Zhang X, Watanabe K, and Mossang E 2007 *Supercond. Sic. Technol.* **20** 574
- <sup>76</sup> Kim J H, Oh S, Kumakura H, Matsumoto A, Heo Y-U, Song K-S, Kang Y-M, Maeda M, Rindfleisch M, Tomsic M, Choi S, and Dou S X 2011 *Adv. Mater.* **23** 4942
- <sup>77</sup> Vignolo M, Rormano G, Martucekku A, Bernini C, and Siri A S, 2012 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **22** 6200606
- <sup>78</sup> Marzik J V, Lewis R C, Nickles M R, Finnermore D K, Yue J, Tomsic M, Rindfleisch M, and Sumption M A 2010 *AIP Conf. Proc.* **1219** 295
- <sup>79</sup> Xu X, Kim J H, Dou S X, Choi J, Lee J H, Park H W, Rindfleisch M, and Tomsic M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 103913
- <sup>80</sup> Barua S, Hossain M S A, Ma Z, Patel D, Mustapic M, Somer M, Acar S, Kokal I, Morawski A, Cetner T, Gajda D, Dou S X 2015 *Scr. Mater.* **104** 37
- <sup>81</sup> Matsushita T, Tanigawa J, Kiuchi M, Yamamoto A, Shimoyama J, and Kishio K 2012 *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 123103
- <sup>82</sup> Kim J H and Choi S 2015 *J. Anal. Sci. Technol.* **6** 11
- <sup>83</sup> Ferrando V, Manfrinetti P, Marré D, Putti M, Sheikin I, Tarantini C, and Ferdeghini C 2003 *Phys. Rev. B* **68** 094517
- <sup>84</sup> Brinkman A, Colubov A A, Rogalla H, Dolgov O V, Kortus J, Kong Y, Jepsen O, Anderson O K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 180517
- <sup>85</sup> Ohmichi E, Masui T, Lee S, Tajima S and Osada T 2004 *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** 2065
- <sup>86</sup> Yeao W K, Kim J H, Horvat J, Xu X, Qin M J, Dou S X, Jiang C H, Nakane T, Kumakura H and Munroe P 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** 596
- <sup>87</sup> Gruner W, Herrmann M, Nilsson A, Hermann H, Häppler W and Holzzapfel B 2007 *Supercond. Sci. Technol.* **20** 601
- <sup>88</sup> Yamada H, Hirakawa M, Kumakura H and Kitaguchi H 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** 175
- <sup>89</sup> Ye S J, Matsumoto A, Zhang Y C, and Kumakura H 2014 *Supercond. Sci. Technol.* **27** 085012
- <sup>90</sup> Susner M A, Yang Y, Sumption M D, Collings E W, Rindfleisch M A, Tomsic M J and Marzik J V 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 012001
- <sup>91</sup> Yamamoto A, Shimoyama J, Ueda S, Katsura Y, Horii S and Kishio K 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** 116
- <sup>92</sup> Ye S, Song M and Kumakura H 2015 *Nanotechnology* **26** 045602
- <sup>93</sup> Nakane H, Kitaguchi H, and Kumakura H 2006 *Appl. Phys.Lett.* **88** 022513
- <sup>94</sup> Gümbel A, Eckert J, Fuchs G, Nenkov K, Müller K-H, and Schultz L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2725
- <sup>95</sup> Herrmann M, Haessler W, Rodig C, Gruner W, Holzzapfel B, and Schultz L, 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 082507
- <sup>96</sup> Takahashi M and Kumakura H 2012 *Supercond. Sci. Technol.* **25** 115021
- <sup>97</sup> Matsumoto A, Kumakura H, and Kitaguchi H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 132508
- <sup>98</sup> Kim J H, Dou S X, Oh Sangjun, Jerčinić M, Nakane T and Kumakura H 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 063911
- <sup>99</sup> Senkowicz B J, Polyanskii A, Mungell R J, Zhu Y, Giencke J E, Voyles P M, Eom C B, Hellstrom E E, and Larbalestier D C 2007 *Supercond. Sci. Technol.* **20** 650

- <sup>100</sup> Wilke R H T, Bud'ko S L, Canfield P C, Finnemore D K, Suplinskas R J, and Hannahs S T 2005 *Physica C* **424** 1
- <sup>101</sup> Häßler W, Hermann H, Rodig C, Schubert M, Nenko K, and Holzapfel B 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 062001
- <sup>102</sup> Häßler W, Hermann H, Hermann M, Rodig C, Aubele A, Schmolinga L, Sailer B and Holzapfel B 2013 *Supercond. Sci. Technol.* **26** 025005
- <sup>103</sup> Kováč P, Hušek I, Dobročka E, Melišek T, Haessler W and Herrmann M 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 015004
- <sup>104</sup> Häßler W, Kovac P, Eisterer M, Abrahamsen A B, Herrmann M, Rodig C, Nenkov K, Holzapfel B, Melisek T, Kulich M, Zimmermann M v, Bednarcik J and Grivel J C 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 065011



## 研究業績

### 発表論文

1. “Mechanism for high critical current density in *in situ* MgB<sub>2</sub> wire with large area-reduction ratio”  
Kodama M, Ichiki Y, Tanaka K, Okamoto K, Yamamoto A and Shimoyama J  
*Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 055003
2. “Electromagnetic properties and microstructures of *in situ* MgB<sub>2</sub> wires made from three types of boron powders”  
Kodama M, Kotaki H, Yamamoto H, Iwane T, Tanaka K, Tanaka H, Okishiro K, Okamoto K, Nishijima G, Matsumoto A, Kumakura H, Yamamoto A, Shimoyama J and Kishio K  
*Supercond. Sci. Technol.* **29** (2016) 105016
3. “High-performance dense MgB<sub>2</sub> superconducting wire fabricated from mechanically milled powder”  
Kodama M, Suzuki T, Tanaka H, Okishiro K, Okamoto K, Nishijima G, Matsumoto A, Yamamoto A, Shimoyama J and Kishio K  
*Supercond. Sci. Technol.* : in press
4. “Dependence of critical current density on premixing ratio of MgB<sub>2</sub> powder in MgB<sub>2</sub> wire”  
Kodama M, Tanaka K, Okamoto K, Yamamoto A, Shimoyama J and Kishio K  
*Supercond. Sci. Technol.* : in preparation

### 参考論文

1. “Conduction Cooled MgB<sub>2</sub> Coil in Maximum Self Magnetic Flux Density 2.3 Tesla Made with 300-Meter-long Multifilamentary MgB<sub>2</sub> Wire”  
Tanaka H, Kodama M, Ichiki Y, Kusunoki T, Kotaki H, Suzzuki T, Nishi K and Okamoto K  
*IEEE Trans. Appl. Supercond.* **27-4** (2007) 4600904

## 学会発表

1. “Successful manufacturing of dense PIT MgB<sub>2</sub> wire”  
Presented at *Appl. Supercond. Conf.*, Denver, (September, 2016),  
Kodama M, Kotaki H, Yamamoto H, Tanigawa S, Nishi K, Tanaka H, Okishiro K, Okamoto K,  
Nishijima G, Matsumoto A, Yamamoto A, Shimoyama J and Kishio K
2. “Persistent Current Operation of Conduction Cooled MgB<sub>2</sub> Coils with Multifilamentary Wires”  
Presented at *Appl. Supercond. Conf.*, Denver, (September, 2016),  
Tanaka H, Kodama M, Ichiki Y, Kusunoki T, Kotaki H, Suzuki T, Nishi K and Okamoto K
3. “Mechanism of High Critical Current Density in MgB<sub>2</sub> Wire Prepared by Mechanical Milling”  
Presented at *1st Asian ICMC-CSSJ50*, Kanazawa, (November, 2016).  
Kodama M, Tanaka H, Okamoto K, Yamamoto A, Shimoyama J and Kishio K
4. “Longitudinal Homogeneity of Multifilamentary MgB<sub>2</sub> Wire”  
Presented at *1st Asian ICMC-CSSJ50*, Kanazawa, (November, 2016).  
Tanaka H, Suzuki T, Kodama M, Nishi K, Inoue M, Higashikawa K, Kisu T,  
Matsumoto A and Nishijima G