

## 論文の内容の要旨

論文題目 微細組織制御に基づく  $\text{MgB}_2$  超伝導線材の高臨界電流密度化の研究

氏名 児玉 一宗

超伝導体は、臨界温度よりも低温で損失なく電流を流すことができる。このため、超伝導体を長尺の線材形状に加工した超伝導線材は、大電流の輸送や高磁場の発生などの用途に利用される。現在、超伝導線材として主流な超伝導体は、ニオブチタン ( $\text{Nb-Ti}$ ) である。しかしながら、臨界温度 9 K の  $\text{Nb-Ti}$  線材を MRI などの大型の超伝導機器に使用する場合、高価で供給不安定な液体ヘリウムに浸漬して冷却する必要がある。この制約は、超伝導技術のより一般的な応用を妨げている。2001 年に発見された二ホウ化マグネシウム ( $\text{MgB}_2$ ) は、約 40 K の比較的高い臨界温度をもつ超伝導体である。 $\text{MgB}_2$  には、銅酸化物超伝導体のような粒間弱結合の問題がなく、結晶配向しなくても高い臨界電流密度を得ることができる。このため、金属管に出発原料を充填して加工する Powder-in-Tube (PIT) 法により、比較的簡便かつ低コストに、線材化することが可能である。 $\text{MgB}_2$  線材は、冷媒フリー (冷凍機による伝導冷却) または液体水素への浸漬により 10–20 K に冷却して運転する超伝導機器 (MRI, 送電ケーブル, 風力発電機, エネルギー貯蔵, 航空機モーターなど) への応用が期待されている。このような背景のもと、発見当初から  $\text{MgB}_2$  の線材化の開発が行われ、現在ではその商業的な供給も開始されている。

本研究では、実用超伝導材料として有望な  $\text{MgB}_2$  線材に対して、次の二つを目的とした。第一に、臨界電流密度を支配する因子を明らかにすることである。PIT 法では、出発原料選定、添加材選択、粉体混合、伸線加工、熱処理といった一連のプロセスが、空

隙、異相、格子欠陥といった  $\text{MgB}_2$  の材料構造に多様な影響を与え、その結果として臨界電流密度が決まる。したがって、プロセス、材料構造、超伝導特性の間に存在する普遍的な関係を見出すことは、見通しのよい改善指針の策定につながる。第二に、 $\text{MgB}_2$  線材の臨界電流密度を、実際に高めることである。典型的に超伝導線材が使用される電流密度は  $1 \text{ kA mm}^{-2}$  であり、この臨界電流密度が得られる温度・磁場領域を拡張することで  $\text{MgB}_2$  線材の応用範囲の拡大につながる。本研究では、実用上の観点から、テープのようなアスペクト比の高い断面形状でなく丸線に適用できる技術を開発する、高压焼成などのコストが大幅に増大するプロセスをなるべく使用しないという二つの制約を設けた。

本論文は全 7 章から構成される。

第 1 章では、研究内容を論じる上で必要となる超伝導体の基本的性質、超伝導線材とその応用、臨界電流密度と磁束ピンニング現象についてまとめた後に、表題物質である二ホウ化マグネシウム ( $\text{MgB}_2$ ) の実用超伝導体としての位置付け、化学的性質、臨界電流密度の決定因子、 $\text{MgB}_2$  線材の性能改善に関する先行研究とその応用展開を述べ、研究の動機付けをした。

第 2 章では、 $\text{MgB}_2$  線材の製造において必要不可欠な強加工 (高い断面減少率の加工) が  $\text{MgB}_2$  の臨界電流密度にどのような影響を及ぼすかについて調べた。マグネシウム粉末とホウ素粉末を出発原料とする *in situ* 法により、99.92% の高い断面減少率で線材を作製し、その微細組織と電磁気的特性を詳細に評価した。本研究では、これまで線材での報告例の少ない  $\text{MgB}_2$  フィラメントの電気抵抗率 ( $\rho$ ) を精密に測定した。電気抵抗率からは、電氣的結合度 ( $K$ ) と  $\text{MgB}_2$  相の残留抵抗率 ( $\rho_0$ ) という二つの貴重な情報が得られる。ここで、 $K$  と  $\rho_0$  は、 $K = \Delta\rho_G / \Delta\rho$ 、 $\rho_0 = K \times \rho(40 \text{ K})$  ( $\Delta\rho = \rho(300 \text{ K}) - \rho(40 \text{ K})$ 、 $\Delta\rho_G$  は空隙や異相を含まない理想的な  $\text{MgB}_2$  試料の  $\Delta\rho$  に対応する量) として求めた。前者は電流路となる実効的な断面積割合に、後者は電子散乱の強さに対応する。 $K$  と  $\rho_0$  の詳細な解析から、今回作製した *in situ* 線材の主要な磁束ピンニングセンタは結晶粒界であり、 $\text{MgB}_2$  バルクで報告されている  $K$  と  $\rho_0$  を高めることで  $J_c$  が高まるという一般的な傾向が、今回の線材に対しても成立することを明らかにした。一方、線材特有の高い断面減少率の加工が粉末の充填率を劇的に高め、それが高い  $K$  と  $J_c$  につながっていることを明らかにした。

第 3 章では、 $\text{MgB}_2$  粉末のプレミックスにより高密度な  $\text{MgB}_2$  線材の作製を試みた。高い断面減少率の加工は粉末の充填率 ( $P_i$ ) を向上させるのに有効であるが、*in situ* 法ではマグネシウムとホウ素から  $\text{MgB}_2$  が生成する反応が  $\Delta v = 0.26$  の体積減少をともなうため、熱処理後の最終的な充填率  $P = P_i (1 - \Delta v)$  は 0.6–0.7 となる。一方、出発原料に  $\text{MgB}_2$  粉末を使用する *ex situ* 法では  $\Delta v = 0$  となり充填率が高まるが、 $\text{MgB}_2$  粒子を自己焼結により強固に結合させることは極めて難しい。本研究では、出発原料にマグネシウ

ム、ホウ素、 $\text{MgB}_2$ の粉末を使用することで、これらの問題の解決を図った。 $\text{MgB}_2$ 粉末の添加量を増加させると充填率が単調に増加したが、粒子間の結合が弱くなり  $K$  の値は単調に減少した。一方、添加した  $\text{MgB}_2$  粉末は、粉碎や線材加工時に機械的な歪が導入され、低温・高磁場域の  $J_c$  の改に寄与することがわかった。

第4章では、出発原料としてのホウ素が  $\text{MgB}_2$  線材の臨界電流密度にどのような影響を与えるかについて調べた。三種類のホウ素粉末から三本の  $\text{MgB}_2$  線材を作製し、その微細組織と電磁気特性を評価した。ホウ素の性状と熱処理条件に応じて  $J_c$  が著しく変化した。これらの挙動は第2章にて論じたように、二つの因子  $K$  と  $\rho_0$  の変化によるものとして理解することができた。また、理論的には電子散乱が強まると GL 相関長が短縮して上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ ) が高まることが予想されるが、今回の試料では実際に  $\rho_0$  と  $B_{c2}$  との間に明確な正の相関が認められ、 $\text{MgB}_2$  の高磁場域の  $J_c$  の差異が試料の電子散乱の強さの変化によるものとして説明できることがわかった。作製した  $\text{MgB}_2$  線材の電磁気的特性の詳細比較からは、比表面積の大きいホウ素粉末を使用し、なるべく低温で熱処理することで、結晶粒内に多量の格子欠陥を含む高い  $\rho_0$  の値をもつ  $\text{MgB}_2$  が生成し、それが優れた  $J_c$  につながっていることを明らかにした。この観点で、 $\text{B}_2\text{H}_6$  の熱分解により製造されるホウ素粉末は大きな比表面積をもち、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の活性金属還元から合成される低コストのホウ素粉末と比較して  $\text{MgB}_2$  の原料に適している。一方、低コストのホウ素粉末であっても、乾式粉碎により不純物の導入なく微細化することで、臨界電流密度を高めることが可能であることを明らかにした。この発見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線材の製造に貢献するものと考えられる。

第5章では、 $\text{MgB}_2$  線材への炭素添加を検討した。炭素原子は  $\text{MgB}_2$  の結晶におけるホウ素サイトを置換することが確認されている唯一の元素であり、置換型格子欠陥として電子散乱を強める。このため、高磁場域で優れた臨界電流密度を得るには、炭素添加は必要不可欠なプロセスとなっている。炭素の供給源としては、グラファイト、金属炭化物、炭化珪素、有機物などの多くの先行研究が存在するが、有機物は特に、高い  $J_c$  を得るのに有利な低温での熱処理でも高い反応性をもつことが知られている。第2章と第4章から、高い断面減少率の加工と適切なホウ素粉末の選択により、無添加の *in situ* 線材としては非常に優れた  $J_c$  が得られるようになった。そこで本研究では、炭素添加材に有機物のコロネン ( $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ ) を選択し、その添加量と熱処理条件の最適化を実施した。その結果、*in situ* 法として報告されている  $\text{MgB}_2$  線材としては、最も高い部類の  $J_c$  を得ることができた。最適に炭素添加された線材の  $B_{c2}$  (20 K) は 14.5 T と無添加線材と比較して 3.0 T もの向上が認められた。

第6章では、メカニカルミリングを利用することで、高密度で高性能な  $\text{MgB}_2$  線材の作製を試みた。典型的な *in situ* 法では、たとえ強加工を加えても硬度が高く微細なホウ素粒子の間に隙間が生じる。一方、本手法における前駆体粉末は、ホウ素粒子がマグネ

シウムのマトリクスに分散した特徴的な構造を有し、線材加工時の塑性変形によりほぼ完全に緻密な粒子の充填が達成される。結果として、電氣的結合度が 1.5 倍に高まり、十分に製造条件が最適化された *in situ* 法による線材に対しても優位な臨界電流密度を得ることに成功した。

第 7 章では、 $\text{MgB}_2$  超伝導線材に関する本研究の成果を総括した。特に、各章における臨界電流密度の改善の機構について横断的な議論をするとともに、本研究による臨界電流密度の改善がもたらす実用上の意義について著した。

以上に述べたように、本研究により、 $\text{MgB}_2$  超伝導線材の製造プロセス、材料構造、電磁気的特性の間の普遍的な関係性がより一層明確になった。また、本研究を通じた臨界電流密度の改善は超電導機器の動作温度の高温化を可能とし、超伝導技術のより広い工学応用分野への発展が切り拓くものと思われる。