

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

MgB₂ 超電導体の臨界電流向上プロセスの研究

高橋 雅也
物質・材料工学専攻

目次

第1章 序論

1.1 研究背景	1
1.1.1 国内のエネルギー問題と超電導技術	1
1.1.2 エネルギー分野へ期待される超電導応用技術	2
1.1.3 エネルギー分野へ期待される超電導体	12
1.2 超電導の基本的性質	13
1.2.1 超電導の発見と完全導電性	13
1.2.2 Meissner 効果、London 理論およびコヒーレンス長	13
1.2.3 Ginzburg-Landau 理論と第2種超電導体の発見	15
1.2.4 第1種・第2種超電導体の特徴	17
1.2.5 BCS 理論	19
1.2.6 超電導マグネットと第2種超電導体	21
1.2.7 フラックスジャンプ	23
1.2.8 高温超電導体の発見とその後	24
1.3 MgB ₂ 超電導体	24
1.3.1 MgB ₂ の電子構造	24
1.3.2 MgB ₂ の超電導特性	25
1.4 研究目的	28
1.4.1 MgB ₂ 線材の作製方法	28
1.4.2 ex-situ 法の特徴と高 J_c 化検討の経緯	29
1.4.3 in-situ 法の特徴と高 J_c 化検討の経緯	29
1.4.4 pre-mix 法	30
1.4.5 研究目的	30
1.5 本論文の構成	31

第2章 MgB₂線材の作製方法と評価方法

2.1 MgB ₂ 線材の作製方法	32
2.1.1 サンプル作製方法	32
2.1.2 使用原料粉末	32
2.1.3 混合方法	36
2.1.4 充填方法	36
2.1.5 伸線加工と熱処理方法	37
2.1.6 Pre-heat プロセス	37

2.2 MgB₂線材の評価方法	40
2.2.1 通電特性測定	40
2.2.2 T_c 測定	40
2.2.3 結晶構造回折	40
2.2.4 熱分析測定	40
2.2.5 SEM 観察、SEM-EDX 分析、SEM-WDX 分析	40
2.2.6 TEM 観察、TEM-EDX 分析	41
2.2.7 粉末表面のガス付着量測定	41
2.2.8 Connectivity 測定	42

第3章 ボールミリングによる MgB₂ の高 J_c 化検討

3.1 タグチメソッドを用いたボールミリングの最適化	43
3.1.1 タグチメソッド	43
3.1.2 サンプル作製方法	46
3.1.3 評価結果	48
3.1.4 本評価結果の考察	52
3.1.5 本評価の結論	60
3.2 初期 Mg 粒径の影響	61
3.2.1 サンプル作製方法	61
3.2.2 評価結果	62
3.2.3 本評価結果の考察	67
3.2.4 本評価の結論	69
3.3 Mg/B 配合比の影響	69
3.3.1 サンプル作製方法	70
3.3.2 評価結果	70
3.3.3 本評価結果の考察	75
3.3.4 本評価の結論	76
3.4 ボールミリング時間ならびに回転数の影響	76
3.4.1 サンプル作製方法	77
3.4.2 評価結果	77
3.4.3 本評価結果の考察	81
3.4.4 本評価の結論	84
3.5 ボールミリングツールの影響	84
3.5.1 サンプル作製方法	85
3.5.2 評価結果	85
3.5.3 本評価結果の考察	90
3.5.4 本評価の結論	91

3.6 B 粉末の影響	91
3.6.1 サンプル作製方法	91
3.6.2 評価結果	92
3.6.3 本評価結果の考察	96
3.6.4 本評価の結論	97
3.7 MgB₂の高 J_c化に及ぼすボールミリングの効果	97

第4章 Pre-heat プロセスによる MgB₂ の高 J_c化検討

4.1 Pre-heat プロセスの効果	100
4.1.1 サンプル作製方法	100
4.1.2 評価結果	101
4.1.3 本評価結果の考察	110
4.1.4 本評価の結論	111
4.2 Pre-heat 時間の影響	112
4.2.1 Pre-heat プロセス条件	112
4.2.2 評価結果	112
4.2.3 本評価結果の考察	117
4.2.4 本評価の結論	118
4.3 Pre-heat 温度の影響	118
4.3.1 Pre-heat プロセス条件	118
4.3.2 評価結果	119
4.3.3 本評価結果の考察	125
4.3.4 本評価の結論	126
4.4 Pre-heat 雰囲気の影響	126
4.4.1 Pre-heat プロセス条件	126
4.4.2 評価結果	127
4.4.3 本評価結果の考察	133
4.4.4 本評価の結論	134
4.5 MgB₂の高 J_c化に及ぼす Pre-heat プロセスの効果	134
4.5.1 SiC 添加 MgB ₂ 線材との比較	134
4.5.2 Pre-heat プロセスの効果	135
4.5.3 粒界結合性の評価	136
4.5.4 実用化へ Pre-heat プロセスの効果	137

第5章 総括

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 国内のエネルギー問題と超電導技術

2011年3月11日14時46分18秒、宮城県沖約130 km地点の海底を震源とした東日本大震災は、国内観測史上最大のマグネチュード9.0を記録し、広範囲にわたり、非常に大きな揺れをもたらした¹⁾。また同時に、波高10 m以上、最大遡上高40.1 mにもなる大津波を発生させ、東北地方と関東地方の太平洋沿岸に壊滅的な被害をもたらした²⁾。そして、東京電力(株)福島第一原子力発電所では、この大きな揺れと大津波により全電源を喪失させられ、原子炉の冷却が困難となった結果、人類史上最悪レベルの放射能物質の漏洩事故を発生させるに至った。その結果を受けて、国内にある17ヶ所の原子力発電所(=50基の原子炉)³⁾は、次々と稼働停止や安全点検となり、1970年の運転開始以来、2012年5月5日にすべての原子力発電所の稼働がゼロとなり、日本国内は未曾有の電力危機に陥った⁴⁾(その後、ストレステスト、野田政権・福井県知事・住民の同意を経て、2012年7月1日に関西電力(株)大飯原子力発電所3号機が再稼働し⁵⁾、現在に至る。)

これまで、原子力発電は、運転費が安価で、長時間の一定負荷連続運転が可能とされてきたことから、電力需要の日負荷曲線の中では、ベース供給電力として、機能してきた⁶⁾。しかし、今後は、原子力発電への依存からの脱却が予想されることから、従来、ミドル供給電力として機能してきた、石油火力やLNG(LNG: Liquefied Natural Gas(液化天然ガス))火力発電をベース供給電力として、機能させる必要がでてくる。しかし、燃料費増加に伴う電気料金の高騰、CO₂排出量増加に伴う地球温暖化への悪影響などの理由から、これらの火力発電には、大きな期待を寄せることができないとされている⁷⁾。

そんな中、風力発電、太陽光発電、小水力発電、地熱発電、バイオマス発電などの再生可能エネルギーの普及拡大を目的として、2012年7月1日に再生可能エネルギーの固定価格買取制度(FIT: Field in Tariff)が施行され⁸⁾、原子力発電の代替エネルギーとして大きな期待を集めている。しかし、これらの再生可能エネルギーで原子力発電所1基分(=1000 MW)を代替するためには、太陽光発電では、ナゴヤドーム約1400個分の太陽光パネル、風力発電では2000基分の風車が必要であることから⁹⁾、今後、農地、保安林、国定公園などの土地収用や野鳥、漁業、自然環境への影響を回避、低減するための環境影響評価の規制緩和等を政府が進めなければ、大幅な発電出力増加の期待に応えることは難しいとされている。その上、再生可能エネルギーは、太陽、風、地熱などの自然エネルギーで発電されることから、その発電出力に変動が生じやすい。そのため、円滑な電力システムの運用には、蓄電技術や電力システムの周波数変動や電圧変動に対する制御技術の開発が必要とされている¹⁰⁾。一方、再生可能エネルギー以外の代替エネルギーとしては、愛知県沖で試掘中のメタンハイドレードを用いた発電¹¹⁾、宇宙で太陽光発電された電力をμ波やレーザーで地球上に送電する宇宙太陽光発電、また、海洋発電や太陽熱発電なども研究されているものの、その実用化には、多くの年月と技術革新が必要とされている¹²⁾。以上のように、現状の日本においては、単体でベース供給電力として機能してきた原子力発電の代替エネルギーになりうる発電方法はないことから、今後は、様々な発電方法をうまく組み合わせたベストミックスが必要とされている。

こうした国内のエネルギー事情に対して、電気抵抗がゼロの特性を持つ超電導技術にも注目が集められており¹³⁾、その具体的な応用例としては、発電技術分野の超電導発電機・電動機、電磁流体発電(Magneto hydrodynamic、以下 MHD 発電)、核融合発電等があり、また、送電技術分野の超電導ケーブル等がある。さらに、蓄電技術分野では超電導の永久電流運転が可能という特性を用いた超電導エネルギー貯蔵装置(Superconducting Magnetic Energy Storage system、以下、SMES と称する)等がある¹⁴⁾。

一方、超電導技術の応用には、臨界温度(以下、 T_c と称する)以下への冷却が必要となることから、その冷媒製造や冷凍機運転に必要なエネルギーを考慮したシステム設計が必要となる。その設計指針の 1 つがシステム大型化であるが、大型化に伴う技術的難度の上昇、それに伴う信頼性や安定性の低下、超電導クエンチ等の不具合時に与えるインパクト、また建設・ランニングコスト等の経済性が問題となることから、現状、その応用が非常に厳しい結果となっている^{14)・16)}。しかし、超電導技術は、力学エネルギー、熱エネルギー、核エネルギー等の様々なエネルギーを電気エネルギーに高効率で変換すること、発電した電気エネルギーを高効率で送電すること、送電された電気エネルギーを高効率で蓄電しておくことが理論上可能とされていることから、少ないエネルギーを効率よく使用していく、省エネ技術の 1 つとして期待が寄せられている。つまり、超電導技術の応用は、省エネ技術の発展に寄与することから、天然資源が少なく、地続きの国がない日本のエネルギー事情を解決できる可能性を秘める。従って、今後、超電導技術の応用を進めるためには、超電導マグネットの小型・高磁場化、冷却コストの抑制を実現できる技術開発が必要であり、その解決方法の 1 つが、 T_c の高い超電導体を用いた、高い臨界電流(以下、 I_c と称する)・臨界磁場(以下、 H_c と称する)を有する超電導線材の開発である。

1.1.2 エネルギー分野へ期待される超電導応用技術

ここで、前述したエネルギー分野への超電導応用技術について、以下に記載する。

1) 超電導発電機・電動機

1966 年にイギリスの IRD(International Research Development)社が世界で初めて、50 馬力の超電導単極電動機を開発して以来、世界各地の重電メーカーを中心に、交流発電機用途として、超電導発電機の開発が進められている。国内においては、1976 年に三菱電機(株)と富士電機(株)で共同開発された 6250 kVA の超電導同期調相機が最初である。なお、このグループでは 1982 年に 30 MVA クラスの開発にも成功している。図 1.1-1 に 30 MVA クラスの概要を示す。

超電導発電機と現用機の差異を図 1.1-2 及び表 1.1-1 に示す¹⁷⁾。超電導発電機の中で超電導状態になるパーツは、主に回転子の界磁巻線であり、ここを液体 He で極低温状態に維持し、大電流を通電して、約 5 T の高い磁場を発生させる設計となっている。また、回転子は、固定子の電機子巻線側からの非同期磁界を遮蔽するための常温ダンパの働きを兼ねた真空容器、界磁巻線への放射熱をシールドする低温ダンパ、熱侵入を防ぐ真空断熱層などを持つ多重円筒構造となり、軸端部には、液体 He と He ガスの連続供給装置が必要となる。さらに、この回転子は高速回転に伴う大きな遠心力に耐える構造設計が必要となる。一方、現用機では電機子巻線のスロット幅が鉄心の歯幅とほぼ同じであり、その飽和磁場が約 2 T となることから、空隙磁場は、鉄心歯の表面で約 1 T に制限される。それに対し、超電導発電機は、回転子磁場を約 5 T で設計することから、鉄心を使えないため、非磁性歯を用いる空隙巻線構造となる。また、鉄心がないため、磁

場が固定子巻線を通り、円周方向だけでなく、半径方向にも錯交するので、導体を細線化する
 必要があり、円周方向と半径方向にもレーベル転位する構造(二重転位導体)となる。これらの設
 計により、渦電流抑制、鉄心フリーによるアンペアターンを増加できることから、固定子側の高
 電圧化が可能となり、昇圧変圧器の省略の可能性がある。

以上のことから、超電導発電機の利点としては、抵抗ゼロに伴うジュール損がないことだけで
 なく、それに伴う相乗効果もあることから、全体としてのロスが現用機の 30 %程度になること
 である。また、超電導化に伴い回転子の巻線方式が変わることで、同期リアクタンスが低減され、
 電力系統の運用の容易化にも寄与できる。その一方で、高速回転に伴う大きな遠心力に耐える液
 体 He や液体 N₂ の冷媒容器、真空断熱層の設計及び製造、冷媒の連続供給装置の設計及び製造
 が必要となり、冷媒のランニングコストが上昇する。これらは、後述する T_c の高い高温超
 電導体を用いることで、若干緩和されるものの、要求される磁場特性を得るためには、液体 N₂
 冷却ではなく、He ガス冷却、液体 Ne+GM 冷凍機を用いた伝導冷却システムにより 20~40 K
 に冷却する必要がある。これらを考慮すると、現状、超電導発電機として、経済的に成立する規
 模の一例としては、大規模な 1200 MVA 級発電機と挙げられる¹⁷⁾。

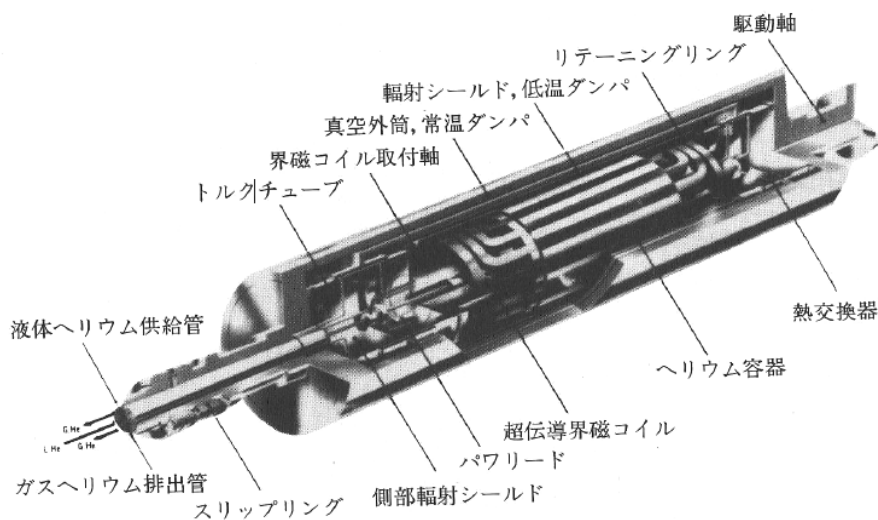


図 1.1-1 30 MVA 同期調相機の超電導回転子の概要

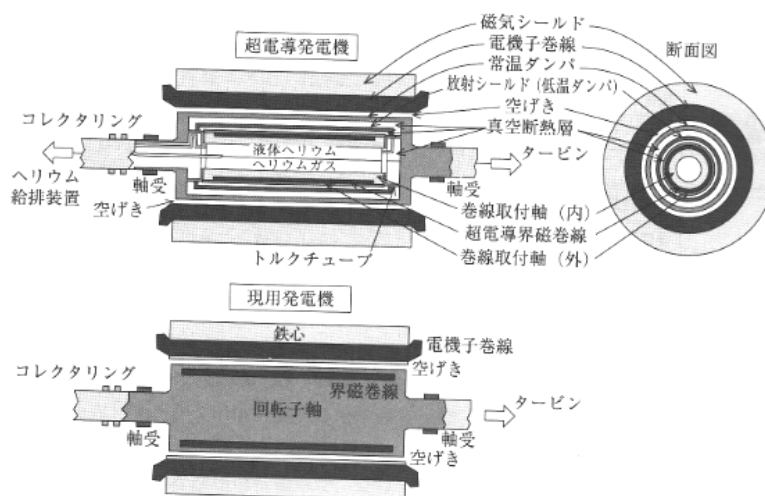


図 1.1-2 超電導発電機と現用機の差異

表 1.1-1 超電導発電機と現用機の差異

発電機種類		超電導発電機	現用機
回転子	界磁巻線	超電導線	Cu 線
		液体 He 冷却	H ₂ ガス冷却
		4.2 K	45~110 °C
	軸	非磁性鋼	磁性鋼
		多重円筒・真空断熱	単一軸
固定子	電機子巻線	細線二重転位	半角 Cu 線 レーベル転位
		非磁性歯・空げき巻線	鉄心スロット

2) MHD 発電

MHD 発電とは、化石燃料の炎を強磁場の中に高速で導入することで、イオン化された炎と磁場のファラデー効果により、磁場と垂直方向に電位を発生させる原理である。図 1.1-3 に原理図を示す。出力は、炎の導電性、炎の速度、磁場の 2 乗に比例することから、これを考慮した発電装置が必要となる。図 1.1-4 にその概要図を示す。図中の燃焼器の中に化石燃料、酸素、KOH や K₂CO₃ からなるシード剤を添加し、そこで導電性の優れたプラズマ炎を発生させ、そのプラズマ炎を超電導マグネットが作る強磁場の中に導入することで、チャンネル内の電極間に電気を発生させる構造となる。また、化石燃料に関しては、種類を問わないので、豊富にある石炭や低価格のシェールガスなども利用可能である。さらに、MHD 発電を内燃力発電や汽力発電からなるコージェネレーションシステム等に組み込ませることでさらに有効とされている。しかし、長期間使用する場合、プラズマ炎を直接受ける電極の腐食等が重要課題とされている¹⁴⁾。

国内においては、電子技術総合研究所(現在の(独)産業技術総合研究所)が世界に先駆けて 1972 年に最大磁場 4.55 T、レーストラック型、蓄積エネルギー 70 MJ の超電導マグネットを搭載した MARK-V という実験設備を建設し、発電時間 196 min、ピーク出力 482 kW の記録を樹立した。その後、MARK-VI、常電導の MARK-VII を建設し、発電時間 470 hr、ピーク出力 100 kW の記録を樹立した¹⁸⁾。また、東京工業大学では 1980 年代から最大磁場 7.0 T、発電機中心磁場 4.7 T、定格電流 2550 A、液体 He 浸漬冷却のダブルパンケーキコイルを搭載した FUJI-1 という実験設備を建設し、ピーク出力 517 kW の記録を樹立した。なお、このコイル作製に用いられた超電導線材は、断面 6.6 mm×8.0 mm 高安定化 NbTi モノリス導体(Cu 比 9.0)で、その I_c は 3300 A であった¹⁴⁾。一方、国外においては、米ソ共同で作製された U25-B、1982 年に完成した全長 7 m、最大磁場 6.0 T の超電導マグネットを搭載した CDIF(Component Development and Integration Facility)、全長 6.4 m、蓄積エネルギー 168 MJ の超電導マグネットを搭載した CFFF(Coal Fired Flow Facility)等の MHD 装置が開発された。しかし、これらに続く開発計画として、ETF(Engineering Test Facility)、CDP(Commercial Demonstration Plant)があったものの、中止となった。現時点では、国内外ともに MHD 発電の研究開発はストップしているが、発電効率が高く、SO_x の発生も微量なこの発電方法は、昨今のエネルギー問題と地球環境問題を同時に解決できる可能性を秘めた有効な手法であるため、高温耐熱材料などの材料開発を中心に、研究再開の可能性も残されている。

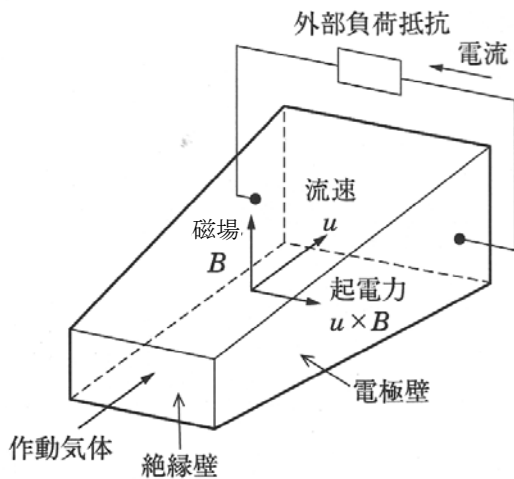


図 1.1-3 MHD 発電の原理図

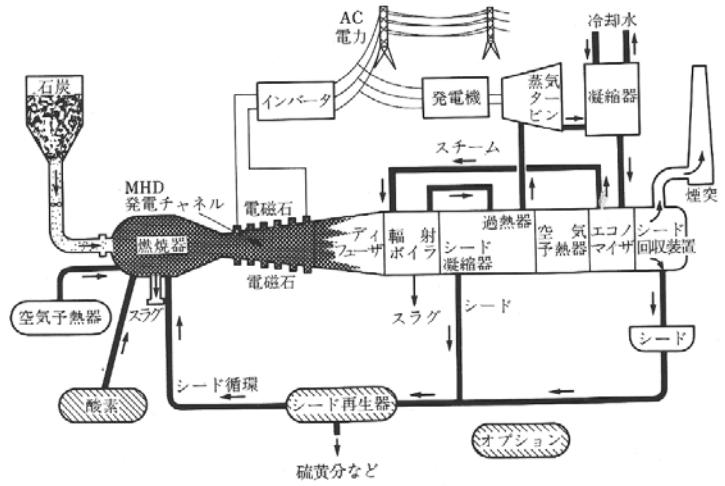
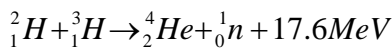


図 1.1-4 MHD 発電の概要図

3) 核融合発電

プラズマ状態にある重水素(Deuterium)と三重水素(tritium)が反応すると、He が生成され、同時に中性子と大量のエネルギーが放出される。これは D-T 反応という代表的な核融合反応であり、次式で表される。



この中性子がプラズマ空間を包むブランケットに衝突し、ブランケットを加熱する。ブランケット内部には冷媒が流れており、この熱から蒸気を作り、汽力発電させる方法が核融合発電である。その際、プラズマ空間における磁場が高いほど、電離している陽子や電子のラーマー運動の持続時間が長くなるため、反応効率が高くなる。そのため、超電導コイルが積極的に適用される¹⁴⁾。

現在のところ、核融合発電は実現できておらず、核融合炉の高性能化を図っている。その代表例が(独)日本原子力研究所が所有する常電導トロイダルコイルを用いた JT-60、九州大学が所有する Nb₃Sn 線材で作られた、中心磁場 8.0 T、最大磁場 11.0 T、蓄積エネルギー 76 MJ、16 個の超電導コイルからなる TRIAM-1M、フランスにある NbTi 線材で作られた、中心磁場 4.5 T、最大磁場 9.0 T、蓄積エネルギー 600 MJ で 18 個の超電導コイルからなる TORE SUPRA がある。それらの中でも有名な核融合炉の実験設備は、自然科学研究機構 核融合科学研究所に建設された大型ヘリカルコイル(LHD : Large Helical Device)である。図 1.1-5 に LHD の概要を示す。プラズマ真空容器にらせん状に巻かれた、NbTi 線材で構成された超電導のポロイダルコイル 6 本が 3 本ずつ上下に配置されている。本装置を用いて、超電導コイルの冷却-通電-プラズマ実験のサイクル試験が実施されている¹⁴⁾¹⁹⁾。

また、核融合発電を実証するために、1985 年の米ソ首脳会談をきっかけに始まった国際熱核融合実験炉(ITER : International Thermonuclear Experimental Reactor)があり、これまでの装置より高性能のプラズマ実験を長時間実施可能な計画とされている。図 1.1-6 に ITER の概略図を示す。ITER の超電導コイルは、D 型をした 18 個の Nb₃Sn 線材で作られた定格電流 68 kA、最大磁場 11.8 T のトロイダル磁場(TF)コイル、2 組 6 個の構成の NbTi 線材で作られたポロイダルコイル、パンケーキ型の Nb₃Sn 強制冷却導体を用いた中心ソレノイド(CS)コイルから構成される。これらの運転電流は 42.2 kA で、最大磁場は 13.0 T である¹⁴⁾。本体建設地の選定では、

日本の青森県六ヶ所村をはじめとした 4 か所が立候補していたが、最終的にフランス南部のカダラッシュに 2005 年 6 月に決定された²⁰⁾。また、その ITER 用超電導線材の一部をジャパンスーパーコンダクタテクノロジー(株)がその線材を製造することとなっている²¹⁾。

なお、実用化までの道のりとしては、2019 年 11 月に初プラズマ達成、2027 年 3 月に重水素と三重水素を用いた運転の開始が予定されている²²⁾。

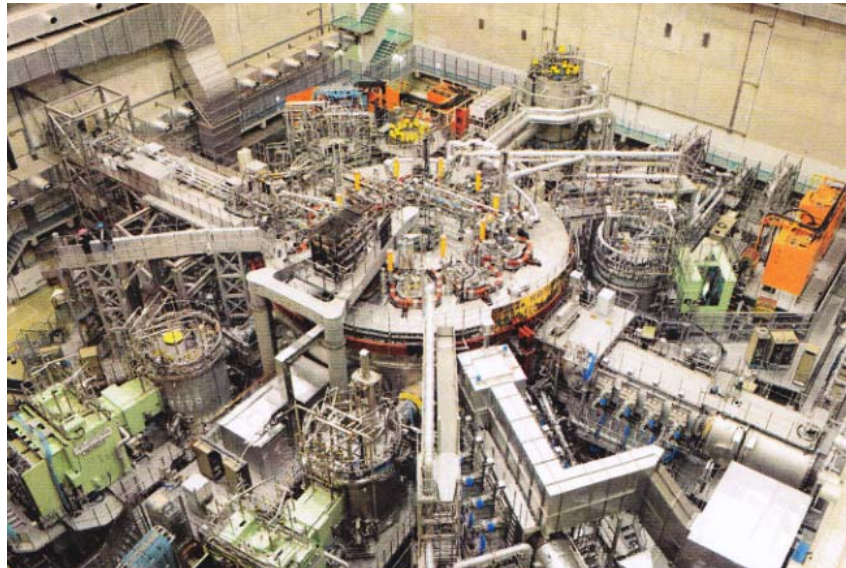


図 1.1-5 LHD の概要

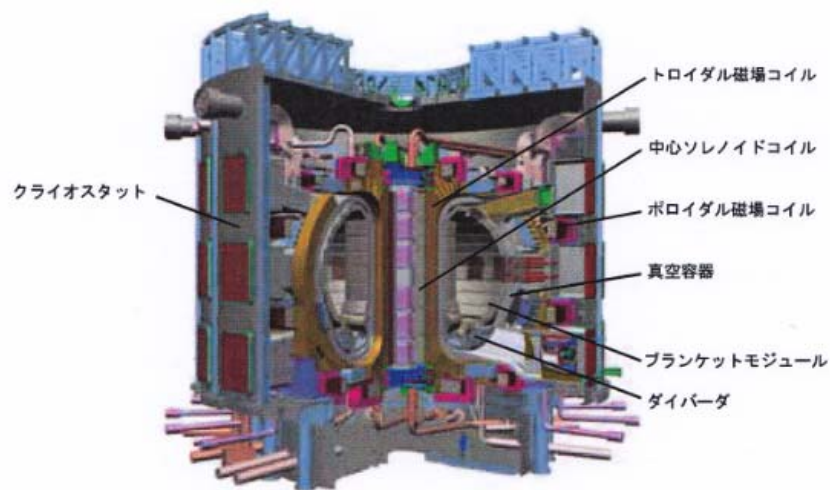


図 1.1-6 ITER の概略図

4) 超電導ケーブル

現状の高電圧電力ケーブルでは、275～500 kV の電圧で 500～3000 MVA の電力を送電している。しかし、電力ケーブルは、Cu や Al で作られており、送電時には電気抵抗と電流の 2 乗に比例した損失熱が発生する。従って、その超電導化には、ロス低減が期待できるため、発電所

付近の比較的大きな電力を輸送するケーブルに有効とされる。超電導ケーブルの開発における超電導特性のターゲットは、低磁場での交流応用であり、その実現には、超電導状態をキープするための侵入熱負荷、表皮効果における渦電流損、超電導線材内の磁化損失などの交流損失への対策が必要となる¹⁴⁾。この中で、交流損失に関しては1968年にアメリカのエジソン・エレクトリック研究所において、CuパイプにNbメッキしたものを超電導材として実験し、交流損失がわずかであったことから、Cu安定化が損失低減に有効であることが確認されている²³⁾。しかし、金属系超電導体を用いた場合は、液体Heや液体He温度での冷却が必要となるため、現状の高電圧ケーブルとコスト面で比較した場合、その実現性が低くなる。そこで、現在では、液体N₂で冷却可能な高温超電導体を用いた超電導ケーブルの開発が進められている。

高温超電導体としては、1986年にIBMチューリッヒ研究所のBednortzとMullerにより、LaBaCuOが発見された²⁴⁾。それ以降、多くの研究機関で高温超電導体の発見が競われ、1年間で約100 Kほど T_c が上昇し、液体N₂で超電導特性を示す物質も発見された。その代表的な物質が、1988年に(独)金属材料研究所(現(独)物質・材料研究機構)の前田らにより発見されたBi系酸化物超電導体であり²⁵⁾⁻³⁰⁾、もう1つが1987年にHouston大学のChuらにより発見されたY系酸化物超電導体である³¹⁾⁻³³⁾。表1.1-2に主な高温超電導体の基礎物性を示す。これらの中で、住友電工(株)や古河電工(株)がBi系酸化物超電導体((BiPb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x : 以下、Bi2223と称する)を用いたケーブル、(財)国際超電導産業技術研究センター(ISTEC : International Superconductivity Technology Center)がY系酸化物超電導体(YBa₂Cu₃O_{7-x} : 以下、YBCOと称する)を用いたケーブルを開発している。図1.1-7にBi2223線材の製造プロセスを示す。Bi2223は粉末を金属管に詰め込んで加工するPowder-In-Tube法(PIT法)で作製されている³⁴⁾。ここで開発された製造技術は、MgB₂の線材加工時に応用された。Bi系酸化物超電導体とMgB₂との大きな差異としては2つあり、(1)Bi系の粉末を充填する金属管には、安定化効果と酸素濃度の調整ができるAg管のみが使用されること、(2)2次元性が強いため、Bi系酸化物超電導体で高い I_c を得るには、結晶粒の配向化が必要なことである。次に、図1.1-8にYBCO線材の製造プロセスを示す。YBCOで高い I_c を得るためには、2軸配向が必要であることから、IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)法、RABIT(Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates)法と呼ばれる成膜技術を応用した製造方法が必要となる³⁵⁾³⁶⁾。

図1.1-9に代表的な高温超電導ケーブルの断面を示す。中心部はフォームと呼ばれるSUS製スパイラル管と銅の撚線からなり、その周りをカーボン紙で挟んで、幅数mmのテープ状の高温超電導体を並べて並列接続して、数kAの電流容量を得る導体層を構成する。そして、これらの外側に絶縁層、その外側に高温超電導体による超電導シールド層を配置し、最後に保護層を設ける。さらに、これらの外側に積層したスーパーインシュレーションから構成される真空断熱層をSUS製コルゲート二重管で挟んだ断熱管に収めて、最外層をPVC(Polyvinyl chloride)の防食層を設けることで構成される。なお、液体N₂は、フォームの最内部とシールド層と断熱管の間を加圧循環される。また、3相一括とした構造も同時に開発されている¹⁴⁾。

高温超電導ケーブルのプロジェクトとしては、公益法人 電力中央研究所、古河電工(株)等による500 m、77 kVの単心高温超電導ケーブルを開発したSuper Aceプロジェクトや350 m、34.5 kA、800 Aの高温超電導ケーブルが世界で初めて実線路に適用された海外のAlbanyプロジェクトがある¹⁴⁾。また、さくらインターネットや北海道大学等では北海道石狩市で超電導直流送電システムの実験を開始する予定である³⁷⁾。

表 1.1-2 主な高温超電導体の基礎物性

超電導体	T_c (K)	H_{c2} (T)		コヒーレンス長 (nm)	
		\perp	\parallel	ab	c
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	38	60	—	2~3	0.3
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	93	110	240	1.6	0.3
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	94	> 60	> 250	2	0.1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	107	40	> 250	2.9	0.1
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125	28	200	3	0.5
$\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	135	108	—	1.5	0.19

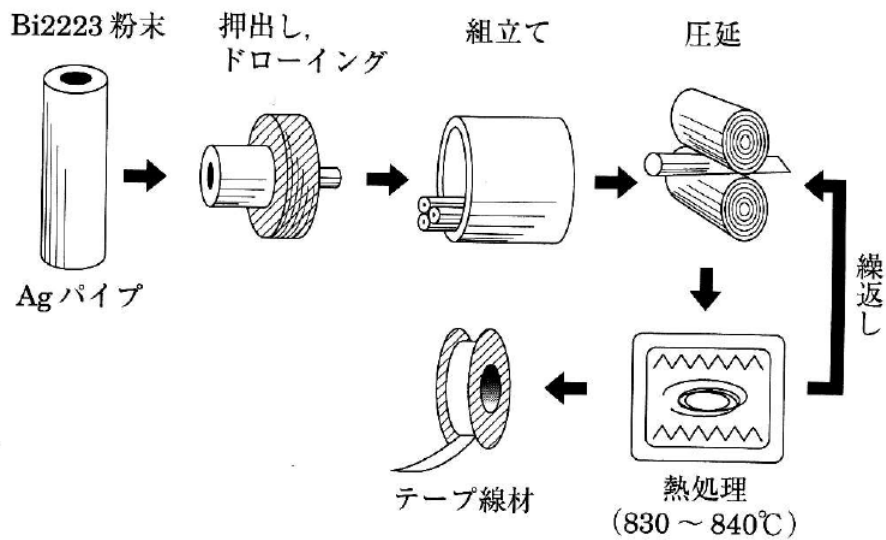


図 1.1-7 Bi2223 線材の製造プロセス

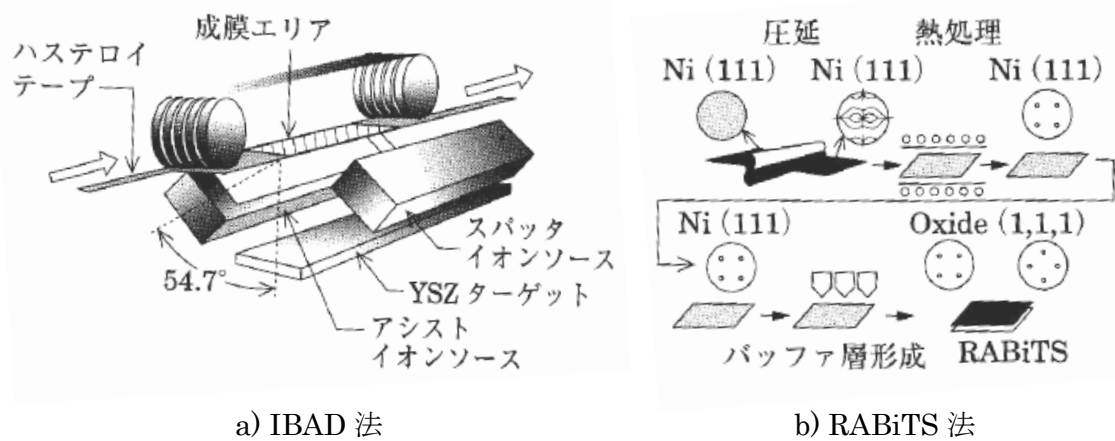


図 1.1-8 YBCO 線材の製造プロセス

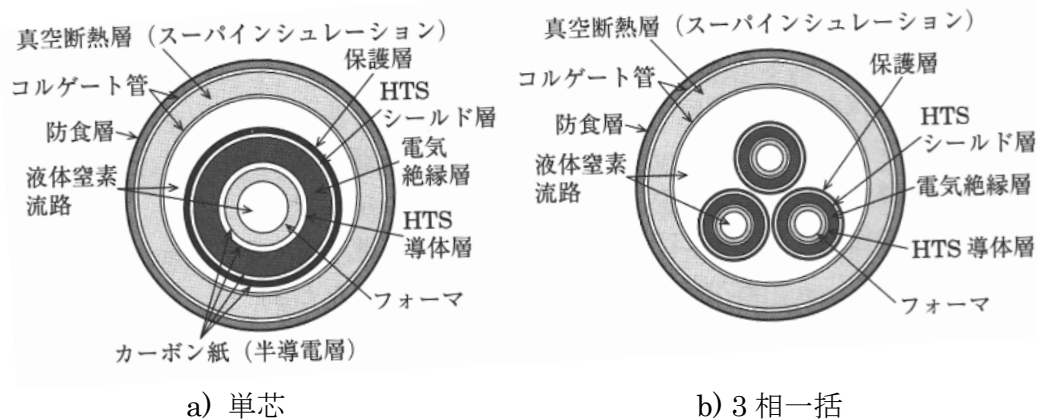


図 1.1-9 高温超電導ケーブルの断面の一例

5) SMES

SMES は、超電導コイルに直流電流を流して、磁気エネルギーとしてエネルギーを貯蔵する装置である。実証試験装置としては、中部電力(株)が 2003 年にシャープ(株)の亀山工場に納入した瞬間停電対策用 SMES がある。図 1.1-10 にその概要を示す。容量は 20 MJ であり、瞬間停電時に 10 MVA を 1 s 補償するシステムである³⁸⁾。

図 1.1-11 に SMES の基本構成を示す。超電導コイルは電気抵抗がゼロであるため、直流電流の閉ループを構成することができれば、減衰することなく永久電流が流れ、一定な磁気エネルギーを貯蔵することができる。超電導マグネットのインダクタンスを L とし、直流電流 I_d が流れた場合、次のエネルギー W が保存される。

$$W = \frac{1}{2} L I_d^2 (J)$$

これを電力系統と接続するためには、交直変換器が必須となる。交直変換器の直流電圧を E_d とすると、次の電力 P_d が超電導マグネットに吸収、放出される。

$$P_d = E_d I_d = L \frac{dI_d}{dt} I_d$$

SMES コイルの構造には、コイルを円筒状に積み上げていくソレノイド型とドーナツ状に配置するトロイド型があり、SMES の容量に応じて選定される³⁹⁾。また、SMES コイルのコンパクト化、低コスト化には高磁場化が有効であるが、NbTi 線材では H_c や T_c の限界、Nb₃Sn 線材ではコストの問題があることから、現在、高温超電導体を用いた研究もなされている。しかし、高温超電導体には、フラックスクリープがあるため、永久電流運転をする上で、大きな問題となる。従って、SMES の実現には、蓄電容量とコストに応じた適用線材の選定が重要となる。

SMES の大きな利点は、90 % 以上の高いエネルギー変換効率であり、一般的な鉛蓄電池、NaS 電池、レドックスフロー電池より高い効率を持つことである。また、リチウムイオン電池以上の高速充放電が可能で、サイクル寿命が半永久的であることも大きな利点である。図 1.1-12 に適用用途の設備容量、貯蔵容量、適用範囲を示す⁴⁰⁾。このように、SMES が応用可能な範囲は非常に多いものの、その範囲を拡大するためには、導入効果に見合う低コスト化が必要となることから、できるだけ高い温度での永久電流運転が必要となる。

一方で、リチウムイオン電池が産業用蓄電池として適用拡大しにくい要因でもあるが、電力系統に接続するためには、その高速充放電に対応できる大容量の交直変換器の開発も必要となる。しかし、東日本大震災後のエネルギー問題、電力系統の負荷低減問題を解決できる可能性を秘めた技術と考えられる。

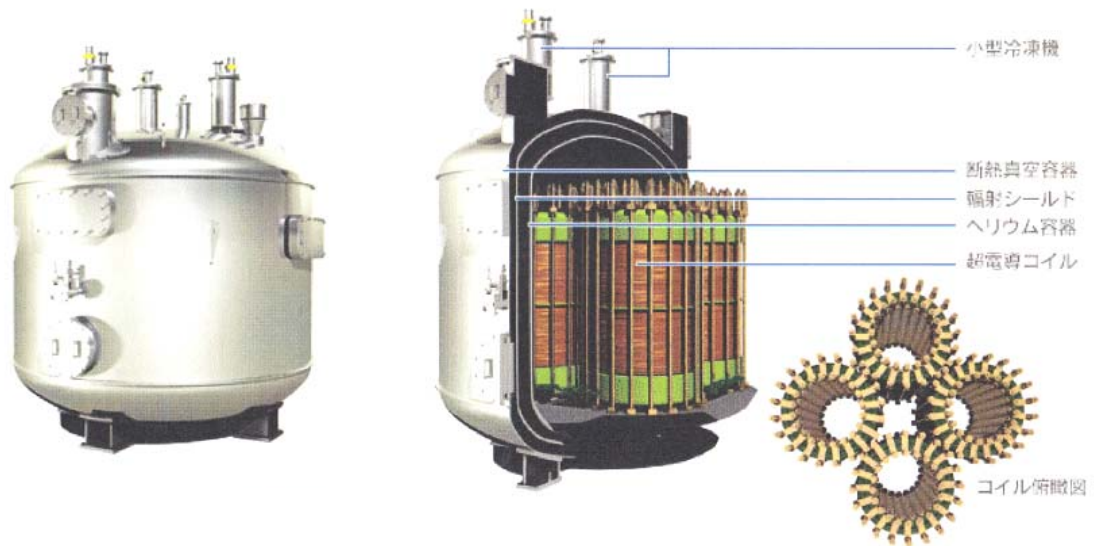


図 1.1-10 瞬間停電対策用 SMES の概要

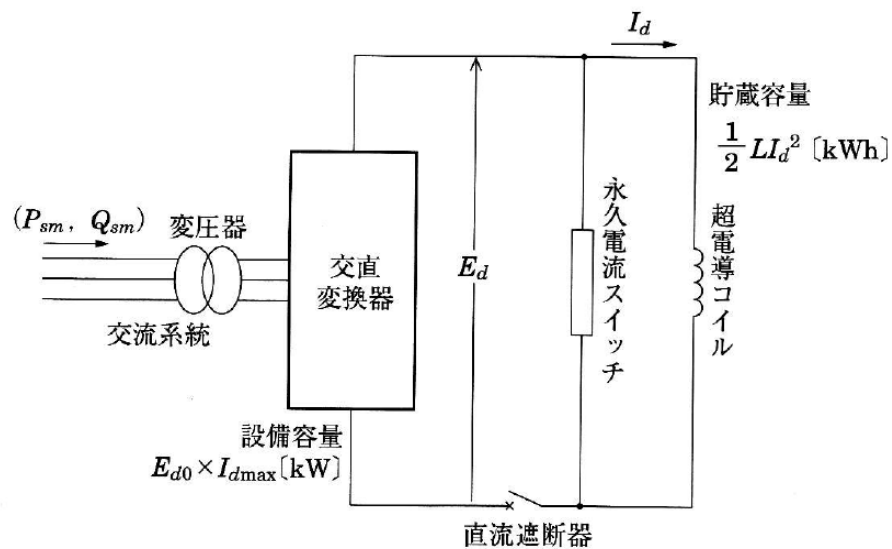


図 1.1-11 SMES の基本構成

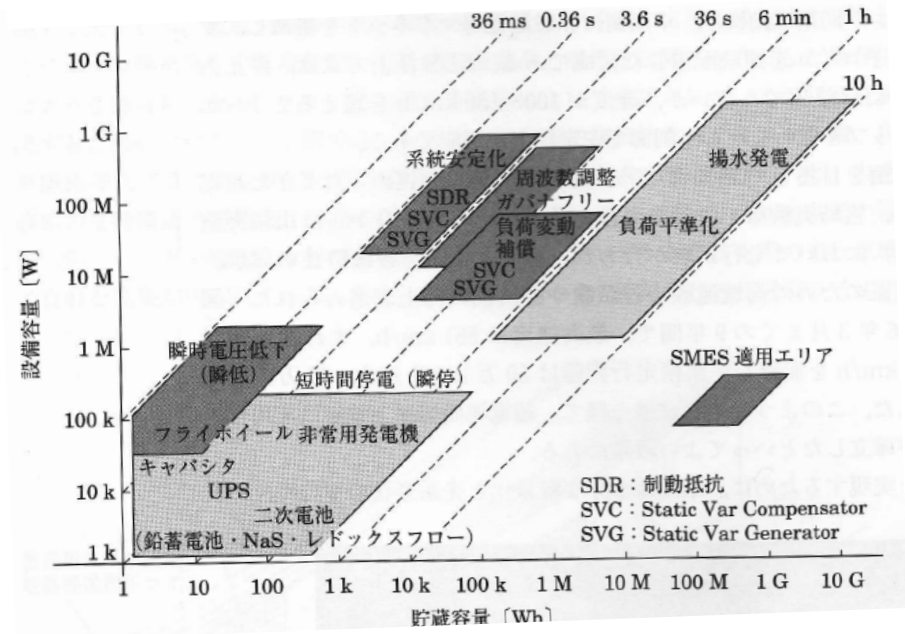


図 1.1-12 適用用途の設備容量、貯蔵容量、適用範囲

6) その他応用

上記に記載した以外のエネルギー分野への超電導技術の応用としては、通常の変圧器巻線を超電導コイルに置換した超電導変圧器があり、損失低減、効率向上、小型・軽量化が期待できる。これは、九州電力(株)で実証試験がされている⁴¹⁾。図 1.1-13 にその概要を示す。

また、超電導体が I_c を超えると超電導状態から常電導状態に転移するという特性を利用した故障限流器や SMES と同様の機能をもつ超電導フライホイールもある。

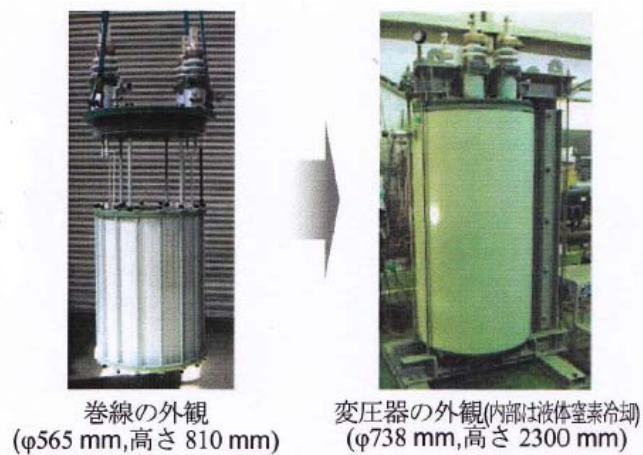


図 1.1-13 超電導変圧器の概要

1.1.3 エネルギー分野へ期待される超電導体

あらゆるエネルギー分野への応用が期待できる超電導体としては、まず、上記した Bi2223 や YBCO などの高温超電導体が挙げられる。特に、発電、送電分野においては、その高い T_c 、 H_c が大きな利点となり、他の超電導体と比べ、冷却コスト、磁場設計が非常に有利となる。また、長尺化においても、現状、Bi2223 や YBCO では km レベルの長尺線製造技術が確立されている⁴²⁾⁴³⁾。しかし、多結晶体では 1 つ 1 つの結晶粒の配向化が必要であること、PIT 法による線材化には Ag 管が必須条件となることから、線材コストが非常に高いことが重要課題となっている⁴⁴⁾。また、高温超電導体には、フラックススクリープによる減衰があるため、閉ループの超電導コイルを形成した際、磁場減衰が生じる。さらに、サンプルレベルで発表はされているものの⁴⁵⁾、Bi2223 や YBCO を用いた実用化レベルの超電導接続技術が確立されていない。従って、蓄電分野を代表とする長時間の永久電流運転が必要とされる分野への応用には、高温超電導体は不向きな材料といえる。

次に、永久電流運転に着目すると、これが可能な超電導体は、医療用画像診断装置として実用化されている MRI (Magnetic Resonance Imaging) や分光計・物性研究に用いられる NMR (Nuclear Magnetic Resonance) に適用された NbTi 線材、Nb₃Sn 線材がある。しかし、これらの超電導体の T_c は、NbTi が 9 K、Nb₃Sn が 18 K であることから、その応用には液体 He の使用が必要となる。この液体 He の使用には、現在、以下の 4 つの課題がある。(1) 液体 He が高価であること。(2) 液体 He は取扱が煩雑で、供給・保持するためには、高価な冷却設備と大きな冷却電力を要すること。(3) NbTi 線材を用いた超電導コイルを使用する場合、その T_c と液体 He 温度の 4.2 K との差が小さく、また比熱が非常に小さい環境であることから、微小なコイル巻線のずれや構造材のひび割れ等の機械的不安定性、フラックスジャンプと呼ばれる磁氣的不安定性等が原因で生じたわずかな擾乱エネルギーで温度が上昇し、簡単に常電導転移すること。(4) 液体 He は米国が主産国であり、その安定供給に不安があること。従って、あらゆるエネルギー分野への応用には、液体 He やその温度付近の冷却が必要とされる超電導体は不向きな材料といえる。

以上のことから、今後、あらゆるエネルギー分野へ応用可能な超電導体の特徴としては、液体 He やその温度付近の冷却が必要なく、永久電流運転が可能であることが必要となる。

一方、MgB₂ は 1950 年代から知られていた金属間化合物で、添加セラミック材としても市販されていたが、2001 年に青山学院大学の秋光教授らにより 39 K という非常に高い T_c を有すること⁴⁶⁾が発見されて以来、基礎・応用にわたり、多くの研究がなされている。この T_c は上記した NbTi や Nb₃Sn と比較して、20 K 以上も高いことから、液体 He を使用しない応用が期待されている。また、液体 He を使用した場合においても、液体 He 温度の 4.2 K と T_c との間の差が大きいことから、わずかな擾乱エネルギーによる常電導転移を回避することも期待できる。さらに、MRI や NMR の実用化レベルの超電導接続技術の開発や小コイルを用いた永久電流運転の実証⁴⁷⁾⁴⁹⁾、永久電流スイッチへの応用⁵⁰⁾も実証されていることから、MgB₂ には高温超電導体が示したフラックススクリープがなく、永久電流運転に対応可能であることも明らかとなっている。

以上のことから、高い T_c をもつ MgB₂ は、液体 He やその温度付近の冷却が必要なく、永久電流運転が可能であることから、あらゆるエネルギー分野への応用が期待できる超電導体として挙げられる。さらに、今後、燃料電池等で使用されることが予想される液体 H₂ や冷凍機の冷却効率が優れる温度の 20 K での使用が可能とされることも、その期待を大きくさせている⁵¹⁾。

1.2 超電導の基本的性質

1.1 章では、研究背景として、国内のエネルギー事情、超電導技術の有効性、MgB₂の可能性を述べたが、本章では、その超電導の歴史と基本的性質を述べる。

1.2.1 超電導の発見と完全導電性

1908年にオランダのLeiden大学のHeike Kamerlingh OnnesはHeの液化に成功した。そのHeの特性を高純度のHgを用いて調査する過程で、冷却し続けたHgの電気抵抗がゼロになることを発見した。そして、1911年に“Hgの抵抗消滅の割合における突然の変化”と題し、その結果を報告したことで、世に超電導という言葉が初めて登場した⁵²⁾。また、Onnesは、電磁誘導で円環形状の超電導リングに電流を流し、電流減衰がなかったことを確認し、超電導の特徴として、完全導電性があることを実験的に証明した。この報告以来、完全導電性を示す材料が次々に発見され、現在まで、Pb、Snなど26種類の単体の金属系超電導体が確認されている。表1.2-1に超電導特性が確認された主な金属の T_c を示す⁵³⁾。

表 1.2-1 金属超電導体の主な T_c

元素	T_c (K)	元素	T_c (K)	元素	T_c (K)	元素	T_c (K)
Al	1.18	La- α	4.80	Nb	9.25	Sn	3.72
Ga	1.09	La- β	5.91	Re	4.39	Ti	0.42
In	3.40	Hg- α	4.15	Ru	8.22	W	0.01
Ir	0.14	Hg- β	3.94	Ta	2.38	V	5.3
Pb	7.23	Mo	0.92	Tc	1.368	Zn	0.86

1.2.2 Meissner 効果、London 理論およびコヒーレンス長

超電導の特徴として、外部磁場 H が印加された状態で金属を超電導状態にさせると、その金属内部の磁束が排斥されるという完全反磁性がある。これは、1933年にドイツのW.MeissnerとR.Ochsenfeldにより実験的に見出された⁵⁴⁾。この特徴は、発見者の名にちなんでMeissner効果と呼ばれる。そして、この効果を説明すべく、F.London、H.LondonのLondon兄弟が1934年に現象論的な理論を組み立てた。これがLondon理論である⁵⁵⁾。以下に、London理論を説明する。

London兄弟は超電導体内に、通常の電流以外に流れるという二流体モデルを仮定し、その電流が外部の磁場を打ち消すと考えた。その電流は、超電導電子の運動によると考え、以下の電流密度 J_s を仮定した。

$$J_s = n_s e^* v_s \quad (n_s : \text{密度、} e^* : \text{電荷、} v_s : \text{速度})$$

また、電界 E が存在すると以下の式が得られる。

$$e^* E = m^* \frac{\partial v_s}{\partial t} \quad (\text{ただし、} m^* : \text{質量})$$

従って、電界 E は以下の式で表される。

$$E = \Lambda \frac{J_s}{\partial t} \quad (\text{ただし、} \Lambda = \frac{m^*}{n_s e^{*2}})$$

この式と Maxwell の式 ($\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}$) を組み合わせると、以下の式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \lambda J_s + \mu_0 H) = 0$$

この時間偏微分の項をゼロと置くと、以下の式が得られる。

$$\nabla \times \lambda J_s + \mu_0 H = 0 \quad (\rightarrow \text{London 方程式})$$

この式とアンペアの法則 ($\nabla \times H = J_s$) から、 $\nabla H = 0$ として、以下の式が得られる。

$$\nabla^2 H = \frac{1}{\lambda_L^2} H \quad (\text{ただし、} \lambda_L = \left(\frac{\Lambda}{\mu_0} \right)^{1/2} = \left(\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^{*2}} \right)^{1/2})$$

この式を一次元で計算すると、以下の式が得られる。

$$\frac{d^2 H}{dx^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} H \quad \text{より、} H = H_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right)$$

以上の結果から、外部磁場 H は指数関数的に減衰し、外部磁場 H は表面から λ_L しか侵入で

きないことが示される。この λ_L は London の磁束侵入長と呼ばれ、実際は、 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ m}$ 程度の長さとなる。そして、その長さは、通常の試料の大きさと比較して、十分小さいことから、完全反磁性の状態に対応することとなる。また、この際、外部磁場 H の侵入を妨げるために、表面に流れる電流は Meissner 電流と呼ばれる。しかし、この London 方程式により、Meissner 効果は証明されることになったものの、細かい点で実験と合わない点があった。そこで、1953 年に Pipard はコヒーレンス長と呼ばれる、超電導電子がある長さ ξ にわたり相関があるとするパラメータを仮定し、 $\xi < \lambda_L$ の場合は超電導電子の性質が変わらず、 $\xi > \lambda_L$ の場合は実際の λ_L が ξ に依存する、以下の式であることを仮定した。

$$\lambda = \lambda(\lambda_L, \xi)$$

この仮定は、Pipard が実施した実験の中で、試料中の不純物量を増やし、電子の平均自由行程 l を短くした際、熱的性質はほとんど変わらない、つまり、上式中の n_s 、 m が変化しないにも関わらず、 λ_L が増加したことがそのきっかけとなった。さらに、Pipard は上記の仮定からさらに考察を重ね、 ξ は不純物による電子散乱で変化し、 $\xi < \lambda_L$ では London 方程式が成立し、 $\xi > \lambda_L$ では以下の 2 式が成立することを仮定した⁵⁶⁾。

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l} \quad (\xi_0 = \text{不純物のないコヒーレンス長、} l = \text{平均自由行程})$$

$$\xi_0 = a \frac{\hbar v_F}{kT_c} \quad (k = \text{ボルツマン定数、} v_F = \text{フェルミ速度、} \hbar = \frac{h}{2\pi} (h: \text{プランク定数}))$$

そして、この仮定は、BCS 理論で確かめられ、以下の式で与えられた。

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta_0}$$

なお、 Δ_0 は、絶対零度における準粒子励起のエネルギーギャップであり、次の式で与えられている。

$$2\Delta_0 = 3.5kT_c$$

1.2.3 Ginzburg-Landau 理論と第 2 種超電導体の発見

London 理論による磁束侵入長、Pipard によるコヒーレンス長は、長さを決定する微視的パラメータとして重要である。一方で、超電導における二次相転移と磁氣的性質を説明する理論としては、1950 年に Ginzburg と Landau により展開された Ginzburg-Landau 理論 (GL 理論) が有名である⁵⁷⁾。

GL 理論は、秩序パラメータ ψ を用いて、超電導状態と常電導状態との自由エネルギーの差を $|\psi|^2$ の級数展開で表されると考えたものである。GL 理論では、GL 方程式と呼ばれる超電導現象を示す重要な式がある。以下にその式を示す。

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}(-j\hbar\nabla - e^*A)^2\psi = 0$$

$$J(r) = -\frac{je^*h}{2m^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*}|\psi|^2 A$$

(ψ : 秩序パラメータ、 m^* : 超電導電子の質量、 e^* : 超電導電子の電荷)

なお、 A はベクトルポテンシャルで、以下の式で表される。

$$h = \frac{1}{\mu_0} \text{curl} A$$

これらの GL 理論では、秩序パラメータの空間的変化の特性長として、コヒーレンス長 ξ が導入される。これは、超電導電子の性質が急変することができないという距離を表す。

$$\xi = \frac{\hbar}{(2m^*|\alpha|)^{1/2}}$$

また、磁束侵入長 λ_L も GL 理論から導くことができる。

$$\lambda_L = \left(-\frac{m^* \beta}{\mu_0 e^{*2} \alpha} \right)^{1/2}$$

さらに、定数 α 、 β は、平衡状態の秩序ポテンシャルを $\psi_{0-\infty}$ として、 H_c を用いて、以下の式で表される。

$$\alpha = -\frac{\mu_0 H_c^2}{|\psi_{0-\infty}|^2} \quad \beta = -\frac{\mu_0 H_c^2}{|\psi_{0-\infty}|^4}$$

ここで、 ξ_0 と平均自由行程 l の関係が以下の際、 ξ と λ は次の式で表される⁵⁸⁾

$\xi_0 < l$ の場合：不純物が少ない超電導体

$$\xi = 0.74 \frac{\xi_0}{(1-t)^{1/2}} \quad \lambda = \frac{\lambda_L}{(2-2t)^{1/2}} \quad \chi = \frac{\lambda}{\xi} = 0.96 \frac{\lambda_L}{\xi_0} \quad (\text{ただし、} t = \frac{T}{T_c})$$

$\xi_0 > l$ の場合：不純物が多い超電導体

$$\xi = 0.85 \left(\frac{\xi_0 l}{1-t} \right)^{1/2} \quad \lambda = 0.61 \lambda_L \left(\frac{\xi_0}{l(1-t)} \right)^{1/2} \quad \chi = \frac{\lambda}{\xi} = 0.72 \frac{\lambda_L}{\xi_0} \quad (\text{ただし、} t = \frac{T}{T_c})$$

上記のとおり、GL 理論では、 ξ 、 λ に温度依存性があり、 χ は温度依存性がないことが導かれる。なお、 χ は、第 1 種超電導体、第 2 種超電導体の区別を量的に表す GL パラメータと呼ばれる係数である。この GL パラメータが大きい場合($\xi < \lambda$)の挙動を、1957 年に Abrikosov が発表し、この特性をもつ超電導体の特徴がこれまでと異なることを見出した。この超電導体は第 2 種超電導体と名づけられ⁵⁹⁾、この Abrikosov の発見をきっかけとして、第 2 種超電導体の研究が急激に加速された。なお、第 1 種、第 2 種超電導体は、GL パラメータを用いて、以下のように分類される。この関係を図 1.2-1 に示す。

$$\chi < \frac{1}{\sqrt{2}} : \text{第 1 種超電導体} \quad \chi > \frac{1}{\sqrt{2}} : \text{第 2 種超電導体}$$

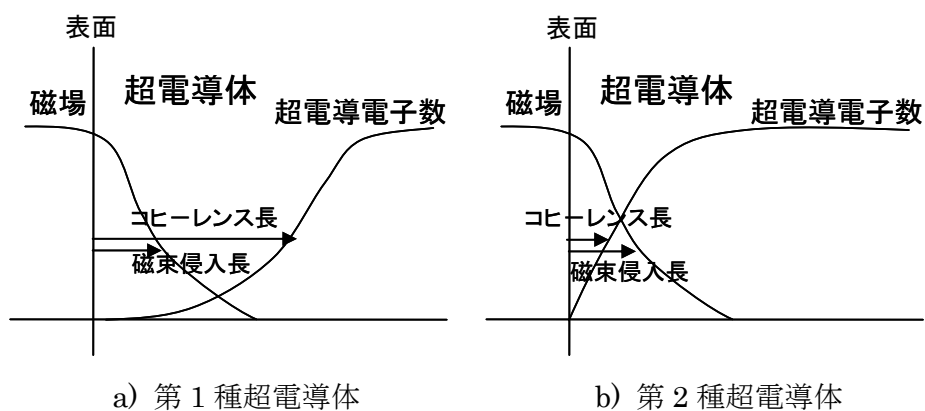


図 1.2-1 各超電導状態のコヒーレンス長と磁束侵入長の関係

1.2.4 第 1 種・第 2 種超電導体の特徴

図 1.2-2 に第 1 種、第 2 種超電導体の磁化 M の印加磁場依存性の差異を示す。第 1 種超電導体は、GL パラメータが $1/\sqrt{2}$ 未満であり、超電導体に外部磁場 H を印加した際、 H_c までは内部に磁束を侵入させない、完全反磁性となる Meissner 状態が保たれる。この磁化と外部磁場の関係は、磁束密度 B を用いて、次式で表される。そして、外部磁場 H が H_c を超えると急激に常電導転移し、磁化 M の不連続なとびが生じる特徴をもつ。また、渦糸と呼ばれる磁束量子をもつ常電導の円柱状の領域が形成されないことも特徴である。

$$B = \mu_0(H + M) = 0$$

一方、第 2 種超電導体は GL パラメータが $1/\sqrt{2}$ 以上であり、 H_c より低い下部臨界磁場(以下、 H_{c1} と称する)以下で Meissner 状態が保たれ、それ以上になると渦糸が超電導体内部に侵入する混合状態となり、上部臨界磁場(以下、 H_{c2} と称する)以上で全体が常電導転移する特徴をもつ。

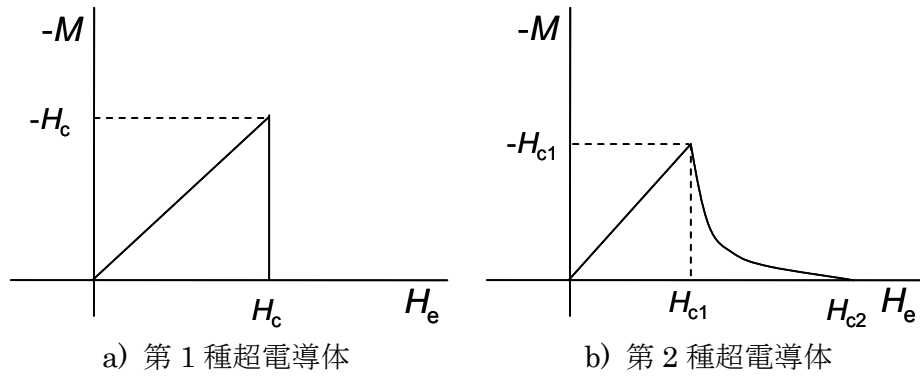


図 1.2-2 各超電導状態の磁化の印加磁場依存性の差異

第1種、第2種超電導体の差異を具体的に説明するためには、磁氣的性質の考察が有効である。まず、磁場 $H_a (H_a < H_c)$ において、完全反磁性の状態では、磁束が侵入した状態 ($M=0$) と比較して、次式で表される程度、自由エネルギーが大きい。

$$G_1 = \int_0^{H_a} (-\mu_0 M) dH = \frac{\mu_0 H_a^2}{2}$$

従って、超電導体に磁束侵入した領域の磁気エネルギーは、磁束侵入がない領域より、 $\lambda \left(\frac{\mu_0 H_a^2}{2} \right)$

程度、低くなる。一方、超電導領域の境界から深さ ξ の領域は、常電導状態から超電導状態に移

り変わる遷移領域である。超電導状態は常電導状態と比較して、 $\frac{\mu_0 H_c^2}{2}$ 程度、自由エネルギーが

低い電子状態となるため、深さ ξ の遷移領域が存在することは、それが存在しない場合と比較し

て、 $\xi \left(\frac{\mu_0 H_c^2}{2} \right)$ 程度、電子のエネルギーが高くなる。従って、境界の表面を形成するために必要

な表面エネルギー $\alpha_{N,S}$ は、表面の単位面積あたり、次式で表される。

$$\alpha_{N,S} \cong \xi \left(\frac{\mu_0 H_c^2}{2} \right) - \lambda \left(\frac{\mu_0 H_a^2}{2} \right)$$

従って、 $H_a < H_c$ であることから、 $\xi > \lambda$ の場合、境界をつくるには、正の自由エネルギーが必要

となり、超電導体内部に境界ができにくくなる。一方、 $\xi < \lambda$ の場合、 $\alpha_{N,S}$ が負となり、超電導

体内部に境界をつくることで、自由エネルギーが低下し、多くの超電導部分と常電導部分が存在する方が安定となる。これが、第1種超電導体と第2種超電導体の差異である。

図 1.2-3 に第1種、第2種超電導体の磁束密度 B と外部磁場 H の相関の差異を示す。このように、第1種超電導体では、表面エネルギーが正となるので、 H_c に達するまで、内部に常電導

部分が生じることなく、完全な Meissner 状態となり、内部の磁束密度 B がゼロとなる。そして、 H_c 以上となると、常電導状態に移行して、 $B = \mu_0 H$ の関係を示す。一方、第 2 種超電導体では、表面エネルギーが負となるため、混合状態では、超電導体内部に反磁性的な超電導の部分と磁束侵入した常電導の部分と共存し、 H_{c2} 以上で超電導状態内部がすべて常電導状態となる。なお、第 2 種超電導体の内部に侵入する磁束は、次式で表される。

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.068 \times 10^{-15} \text{ Wb}$$

この式の Φ_0 は磁束量子と呼ばれ、磁束量子が存在する領域の中心の半径が ξ 程度の円柱領域は、常電導心と呼ばれる常電導状態となっている。また、侵入した磁束量子の線状の構造は磁束量子線と呼ばれ、第 2 種超電導体では三角格子状に配列される。単位面積あたりの磁束量子線の本数に Φ_0 を乗じれば平均磁束密度となり、GL 方程式を厳密に解くと、 H_{c1} 、 H_{c2} は以下の式で表わされる。つまり、コヒーレンス長 l が短くなることで、 H_{c2} が増加する傾向をもつ。

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2} \log \frac{\lambda}{\xi} \quad H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0\xi^2} \quad H_c = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi\mu_0\lambda\xi}$$

従って、 H_c 、 H_{c2} 、GL パラメータの関係は、以下の式で表される。

$$H_{c2} = \sqrt{2} \cdot \chi \cdot H_c$$

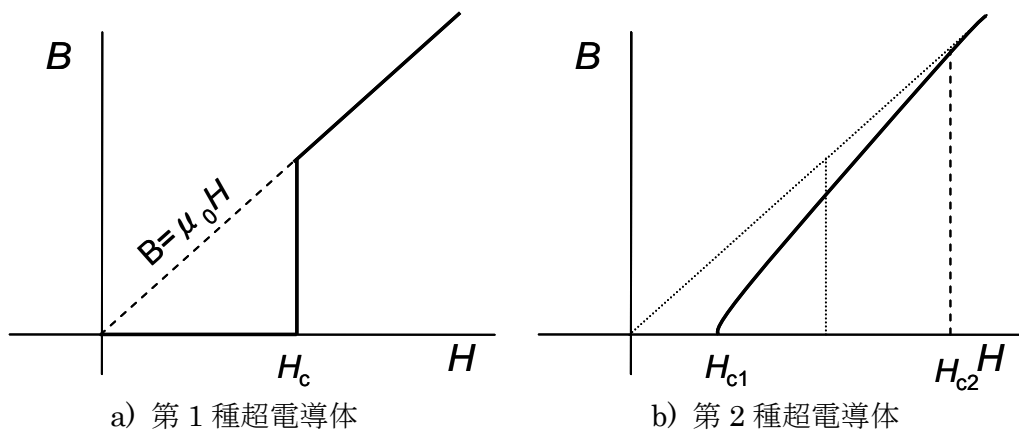


図 1.2-3 各超電導状態における磁束密度 B と外部磁場 H の相関の差異

1.2.5 BCS 理論

1957 年に Barden、Cooper、Schrieffer らにより、超電導状態という特異な性質をもつ電子状態が解明された。この理論は、3 名の頭文字から、BCS 理論と呼ばれた⁶⁰⁾⁶¹⁾。BCS 理論では、フォノンを媒体として電子間に引力が働き、運動量空間で波数ベクトルとスピンが逆となる、2

個の電子が Cooper 対と呼ばれる対を形成し、Cooper 対が 1 つの量子状態に凝集されることで超電導状態となること、すなわち Cooper 対の形成で実質的な Bose 凝縮が生じることを明らかにした。つまり、格子振動によりフォノンが発生するが、対になっている電子がフォノンをやりとりすることで、エネルギー損失なしで電子が移動できることを証明した。そして、超電導状態では、伝導電子が図 1.2-4 のようなエネルギーバンドをもつことが示された。図 1.2-4 に超電導状態、常電導状態の伝導電子のエネルギーバンド構造を示す。常電導状態では伝導電子がフェルミ準位 E_F 付近まで満たされており、これよりエネルギーの高いところは空席となる。一方、超電導状態では、 E_F から Δ だけ小さいところに伝導電子があり、Cooper 対が形成されている。この Δ はエネルギーギャップと呼ばれる。

このように BCS 状態では、常電導状態と超電導状態でエネルギー分布が異なり、超電導状態は常電導状態より低いエネルギーとなる。このエネルギー低下分は、絶対零度の場合、以下の式で表される。

$$\delta W = \frac{1}{2} N_{(0)} \Delta^2$$

なお、エネルギーギャップは以下の式で表される。

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D \exp\left(\frac{-1}{N_{(0)}V_0}\right)$$

$N_{(0)}$: フェルミ準位における状態密度、 ω_D : デバイ角周波数、 V_0 : 電子間引力

そして、この $\Delta=0$ となったところで、超電導状態が常電導転移する。この時の温度が T_c であり、以下の式が得られる。

$$kT_c = 1.14\hbar\omega_D \exp\left(\frac{-1}{N_{(0)}V_0}\right)$$

常電導状態で通電した場合、個々の電子はフォノンや不純物と衝突して運動方向を曲げられ、電気抵抗が生じる。一方、超電導状態では Cooper 対を形成し、その強い相互作用のため、個々が別々に運動方向を変えることができず、電気抵抗がゼロとなる。そして、その対を分解するためには、エネルギーギャップ 2Δ 以上のエネルギーが必要であるため、電気抵抗がゼロとなる。

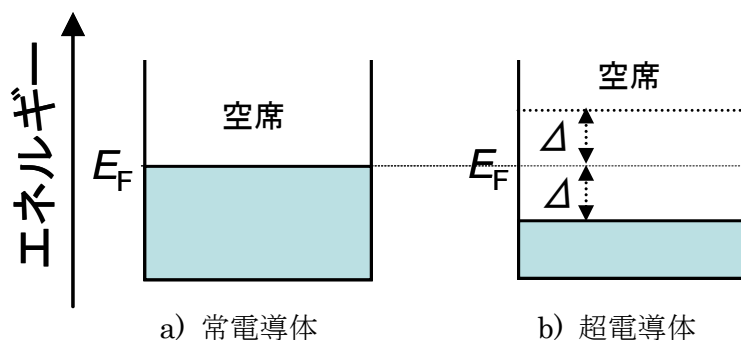


図 1.2-4 超電導状態、常電導状態の伝導電子のエネルギーバンド構造

1.2.6 超電導マグネットと第2種超電導体⁶⁾¹⁴⁾

1) 超電導マグネットの歴史

超電導マグネットを初めて作製したのは、超電導の発見者である Onnes 自身である。Onnes は 10 T の強磁場発生を期待して、Pb 線を用いた超電導コイルを作製したが、0.01 T で常電導転移した。この結果は、 H_{c2} の発見に寄与したものの、超電導は磁場発生には役立たないという固定概念にもなった。しかし、1954 年に Illinois 大の Yntema が Nb 線を用いた小型鉄芯マグネットを作製し、Nb の H_{c2} を上回る約 0.7 T の磁場発生に成功したこと⁶²⁾、1960 年に MIT (Massachusetts Instituted Technology) の Autler らが同じく Nb 線を用いたマグネットを作製し、空芯で 0.43 T、鉄芯で 1.4 T の磁場発生に成功したこと⁶³⁾で、上記の固定概念が一掃された。

一方、Abrikosov の第2種超電導体の概念の発見以来、Bell 研の Kunzler、Matthias らにより、数多くの第2種超電導体が発見された。中でも有名な物質は、1953 年に Westinghouse 社の Hulm らに発見された V_3Si ⁶⁴⁾ や 1954 年に Matthias に発見された Nb_3Sn である。そして、1961 年に Kunzler らは、Nb 管に Nb_3Sn 、Nb、Sn の粉末を充填、伸線加工、熱処理を施して、 Nb_3Sn 線材を作製し、これを用いて 8.8 T の超電導マグネットの作製に成功した⁶⁵⁾。また、1961 年に T.G.Berlincourt、R.R.Hake による NbTi 線材⁶⁶⁾、1962 年に Hulm らによる NbZr (発見は 1953 年)線材の開発により、超電導マグネットの開発が加速された。さらに IGC (Intermagnetics General corporation) 社が Nb と Sn を直接反応させ、テープ表面上に Nb_3Sn 層を生成させる拡散法⁶⁷⁾、1971 年に Kaufman らが Nb と CuSn 合金を反応させるブロンズ法⁶⁸⁾による Nb_3Sn 線材の特性向上、加えて 1974 年に Gavelar らによる Nb_3Ge ($T_c = 23$ K) の発見⁶⁹⁾、1975 年に Ceresara らによるジェリーロール法を用いた Nb_3Al ($T_c = 18.6$ K) 線材の開発⁷⁰⁾等で、高磁場の超電導マグネットの開発がさらに加速された。これらの中で、実用化された超電導線材としては、比較的高い H_{c2} を有し、長尺線材の製造方法の簡易さ等から、NbTi 線材やブロンズ法による Nb_3Sn 線材が有名である。

従って、前述した第1種超電導体をコイル化した場合、 H_c が小さいため、通電により発生する磁場で超電導状態が保持できなくなるが、第2種超電導体をコイル化した場合、 H_{c2} が大きいため、通電により磁場が発生しても超電導状態を保持することができる。

2) Lorentz 力

上記したとおり、第2種超電導体で磁束密度 B の混合状態においては、磁束量子線は単位面積あたり B/Φ_0 本存在し、磁束量子間の相互作用のため規則正しく、三角格子状に配列されている。この配置は Abrikosov 格子と呼ばれる。各磁束線の周りには、磁束線に巻きつくように、超電導電流が流れ、この電流が作る磁場は、印加磁場と同方向となる。この超電導体に外部から電流を印加すると、多数の磁束線にわたり空間平均した磁束密度 B が印加電流密度 J に対して、以下の式を満たすように、空間的に変化する。

$$\nabla \times B = \mu_0 J$$

そして、電流密度 J が存在することで、超電導電子には磁束線の単位長さあたり、以下の式で表される Lorentz 力 F_L が働く。

$$F_L = J \times B$$

この Lorentz 力により、全磁束は F_L の方向に動き出すことになる。この磁束線が運動する現象を磁束流と呼び、これが生じることで電圧が発生し、ゼロ抵抗が失われる。理想的な第 2 種超電導体では磁場がかかった状態で通電すると損失が生じることとなる。磁束流による等価抵抗 ρ_f は以下の式で表される。

$$\rho_f = \rho_N \frac{B}{\mu_0 H_{c2}} \quad \left(\rho_N = \frac{1}{\sigma_N}, \sigma_N : \text{常電導状態の導電率} \right)$$

3) ピンニング力と磁束ピンニングセンタ

実用化された超電導線材では、磁場が存在しても損失なく通電が可能である。これは、超電導線内に、磁束をピン止めするピンニングセンタ(以下、磁束ピンニングセンタと称する)が存在しているためである。このように、磁束ピンニングセンタにより、Lorentz 力に対抗する単位体積あたりの力をピンニング力 F_p と呼ぶ。そして、ピンニング力につりあう Lorentz 力を生じる電流密度が、混合状態における臨界電流密度(以下、 J_c と称する)となる。その関係は、以下の式で表される⁷¹⁾。なお、ピンニング力を支配する因子としては、磁束ピンニングセンタの種類や大きさ、ピンニング間の平均距離がある。そして、ピンニング効果を発揮する微細組織としては、結晶粒界、転位、常電導析出物などの欠陥構造や不均質部分が挙げられる。

$$F_p = J_c \times B$$

この磁束ピンニングセンタの導入は第 2 種超電導体の J_c 向上において、最も重要とされている。ピンニング機構である磁束線と欠陥構造の相互作用としては、コア相互作用、磁氣的相互作用、弾性的相互作用の 3 つが存在する⁷²⁾。特に、以下に記載するコア相互作用は MgB_2 のピンニング機構に重要な技術とされている。

a) コア相互作用

超電導体中に常電導析出物が磁束ピンニングセンタとして機能した場合、析出物と磁束線の引力的な相互作用により、系の自由エネルギーが低くなり、安定となる。これを常電導析出物によるコア相互作用と呼ぶ。磁束線の単位長さ当たりのピンニング力 F_p は以下の式で表される。なお、実用化された超電導線材で代表的なものとしては、NbTi 線材における α -Ti 相が挙げられる。

$$F_p = \frac{1}{2\eta} \mu_0 H_c^2 |\psi|^2 \pi \xi$$

一方、結晶粒界付近にある電子は、粒界により電子散乱を強く受けるので、電子の平均自由行程が低下する。従って、磁束線が結晶粒界付近にきたとき、磁束線における常電導相の体積が最

小となり、自由エネルギーも最小となり、安定となる。これを結晶粒界によるコア相互作用と呼ぶ。磁束線の単位長さ当たりのピンニング力 F_p は以下の式で表される。なお、実用化された超電導線材で代表的なものとしては、Nb₃Sn 線材の結晶粒界が挙げられる。また、一般的に、ピンニング力 F_p は、常電導析出物の方が結晶粒界より大きいとされる。

$$F_p = G\mu_0 H_c^2 |\psi|^2 \xi \quad (G: \text{コヒーレンス長に依存する係数})$$

b) 磁氣的相互作用

磁束線の周囲には、磁束線の芯に対し、同心円状に渦電流が流れている。ここに、超電導特性の異なる領域に磁束線が近付くと、同心円状の電流の流れが歪み、磁場分布が変化する。この際、磁束線に非対称の鏡像力が作用する。これを磁氣的相互作用と呼ぶ。磁束線の単位長さ当たりのピンニング力 F_p は以下の式で表される。なお、実用化された超電導線材では、大きな常電導析出物、相境界が挙げられる。なお、一般的に、GL パラメータの大きい超電導体では、コア相互作用のピンニング力の方が大きいとされる。

$$F_p = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \pi \xi \left(\frac{4}{1.16\lambda} \right) \left(1 - \frac{H_c}{H_{c2}} \right)$$

c) 弾性的相互作用

転移などの格子欠陥の周囲に存在する歪みと磁束線の相互作用を弾性的相互作用と呼ぶ。

1.2.7 フラックスジャンプ⁶⁾¹⁴⁾

低磁場領域で生じやすい現象であり、既定の I_c よりはるかに低い電流で磁束線が移動する現象をフラックスジャンプと呼ぶ。一般的に超電導体のピンニング力 F_p は温度上昇に伴い、減少する。そのため、超電導体の一部でフラックスジャンプが生じると損失による発熱で超電導体の温度が上昇する。この温度上昇がさらにピンニング力 F_p を低下させることで、さらに大きく急激な磁束流からの超電導体の温度上昇が生じる。急激な温度上昇の結果、超電導体の温度が T_c を越え、常電導転移するメカニズムである。

この対策として、超電導フィラメントの細線化、Cu などによる高安定化(冷却性向上)が重要となるが、これは Bean-London モデルから算出された以下の式が参考とされた。

$$2d = \sqrt{\frac{3C(T_c - T)}{\mu_0 J_c^2}} \quad (C: \text{熱容量、} T: \text{初期温度、} 2d: \text{超電導平板の厚さ})$$

つまり、上記の式 2d より、超電導フィラメントを小さい径にすることで、フラックスジャンプが防止される。そして、この原理に基づいて、小径化させた超電導フィラメントを冷却性に優れた常電導マトリックス中に多数本、分散配置し、全体をツイストする、多芯ツイスト構造が考案された。

1.2.8 高温超電導体の発見とその後

前述したとおり、1986年にIBM Zurich研究所のBednortzとMullerにより、LaBaCuOが38Kで超電導状態を示すことが発見され⁷⁵⁾、それを東京大学の田中らはMeissner効果等の測定により超電導体であることを確認し、また構造解析等により $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ であることを突き止めた⁷³⁾。さらに田中らは35Kで超電導状態を示すLa-Sr-Cu-O系を発見した⁷⁴⁾。この結果から、BCS理論による T_c の限界を打ち破る可能性が示唆され、世界各国で、より高い T_c をもつ新たな超電導体の探索が開始された。そして、1987年にはChuらが90Kで超電導状態を示す $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を発見し、1988年には前田らが80K、110Kで超電導状態を示すBi-Sr-Ca-Cu-O系材料、Parkinらが125Kで超電導状態を示すTl-Ba-Ca-Cu-O系材料を発見し⁷⁵⁾、1993年にはSchilingらが135Kで超電導状態を示すHg-Ba-Ca-O系材料を発見した⁷⁶⁾。このように T_c が高い超電導体が多く発見されたが、長尺化が実現できたのは、前述したY系酸化物超電導体、Bi系酸化物超電導体のみであった。

そんな中、2001年に青山学院大学の秋光らが、39Kで超電導状態を示す MgB_2 を発見した。 MgB_2 の発見は、試薬がすでに販売されていたこと、BCS理論で金属系超電導体の限界とされていた30K以上の T_c を有したことから、当時、“試薬ビンから現れた魔神”と称えられた⁷⁷⁾。そして、発見後、現在に至るまで、世界各地でその高 J_c 化と長尺化の研究開発が進められており、国内企業としては(株)日立製作所、海外では、米国のHyperTech社、イタリアのColumbus Superconductors社で開発が進められている。

その後、2008年に東京工業大学の細野らがFe、Asを含むFe-As系の超電導体を発見した⁷⁸⁾。その後、La-Fe-As-OのOの一部をF置換することで、 T_c が32Kになること、Ce-Fe-As-Oで41K、Sm-Fe-As-Oで55K、Nd-Fe-As-Oで50Kの T_c が得られ、現在も線材化の研究が進められている。

1.3 MgB_2 超電導体

1.2章では超電導の基本的性質を述べたが、本章では、エネルギー分野への応用が期待できる超電導体として挙げた MgB_2 の電子構造や超電導特性について述べる。

1.3.1 MgB_2 の電子構造

A15型に代表される Nb_3Sn が立方晶の結晶構造をとるのに対し、 MgB_2 は AlB_2 型の六方晶系の結晶構造をとる。図1.3-1のa)に MgB_2 の結晶構造を示す。Bで形成される六角形のハニカム型の格子が、Mgで形成される三角格子に挟まれ、これらの面がc軸方向に積み重なった構造をとる。また格子定数は、 $a=0.309\text{ nm}$ 、 $c=0.353\text{ nm}$ とされている。

図1.3-1のb)に MgB_2 の電子状態を示す。MgとBとの間で電荷の移動があり、それぞれ Mg^{2+} 、 B^- になると考えられている。この B^- は、6個の電子を有し、1s軌道に2個、2s軌道に2個、2p軌道に2個という電子配置を取る。そして、この B^- の2s軌道の1個の電子を2p軌道に移動させると、2p軌道には3個の電子が入り、2s、2p_x、2p_yの3つの軌道で、いわゆるsp混成

軌道を形成し、3つの σ 軌道となる。これらの軌道は互いに 120° ずれた方向に伸びており、隣り合った軌道が結合して、 σ バンドを形成する⁷⁹⁾。この σ バンドは完全に電子がつまっておき、絶縁体となるが、 Mg^{2+} が存在していることで、電気伝導が生じる。この要因は、 Mg^{2+} と σ 軌道の距離が Mg^{2+} と π 軌道よりも長いため、電子は σ 軌道にいるよりも、 π 軌道にいる方のエネルギーが低くなり、 σ バンドから π バンドへ電子の移動が生じ、 σ バンドにホールが導入されるためである。このように、 σ バンドによる電気伝導は大きな異方性を示し、 a 、 b 軸方向には大きく寄与するものの、 c 軸方向にはほとんど寄与しない。一方、残りの $2p_z$ 軌道はハニカム面に垂直であり、隣のBの $2p_z$ 軌道と結合して π 軌道を形成する。この π 結合は結晶全体に広がり、 σ 電子よりはるかに3次元的であると考えられる。従って、面方向の電気伝導は σ 電子と π 電子の両方を担うが、面に垂直方向の伝導は主として π 電子に担われると考えられる⁸⁰⁾。

以上のことから、 MgB_2 の特徴は σ バンドによる2次元的なB元素間の共有結合だけでなく、 π バンドによるMgから供給される電子を介した3次元的なMg-B間、B元素間の金属結合も有することである。そのため、 c 軸方向の常電導時の電気抵抗率はB元素面内の2~3倍であり、その電気的異方性は、一般的なBi系酸化物超電導体と比較して、極めて低いものの、異方性は残存する。

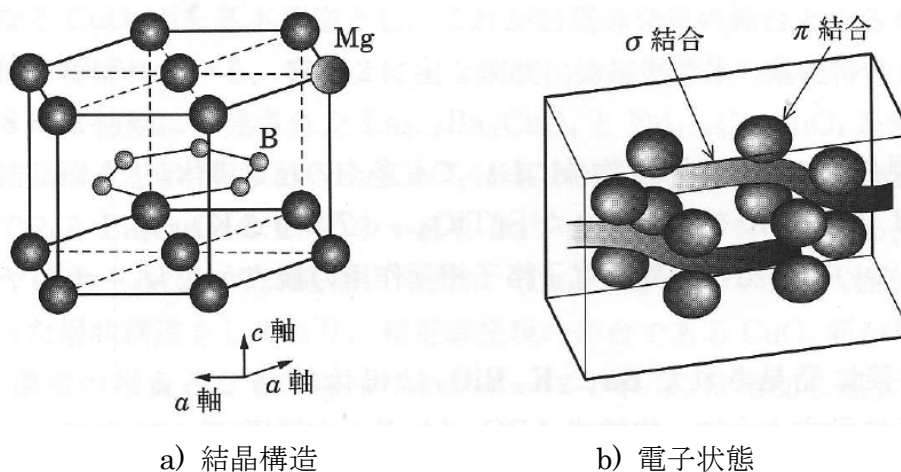


図 1.3-1 MgB_2 の結晶構造と電子状態

1.3.2 MgB_2 の超電導特性

1) 臨界温度 T_c

図 1.3-2 に金属系超電導体の T_c と H_{c2} の関係を示す。 MgB_2 の T_c は 39 K であり、金属系超電導体の中で最高の T_c を示す。この要因としては、 MgB_2 の σ 電子と結晶格子との強い電子 - 格子相互作用、すなわち B によって引き起こされる強い電子間力が考えられる。これは、1.2.5 章で示した BCS 理論から導きだされる T_c の式から、理解することができる。

MgB_2 は、単結晶、多結晶、バルク、薄膜、線材等の状態に関係なく、39 K 近傍の高い T_c を有する。これは、 T_c が不定比性をもつ化学組成に敏感な A15 型や、 T_c がキャリアのドーピング状態に強く依存する Bi 系酸化物超電導体や Y 系酸化物超電導体とは異なる。これより、 MgB_2 は

化学組成に不定比性を持たない金属間化合物であることがわかる⁸¹⁾。MgB₂の T_c 向上の検討としては、MgB₂の Mg サイトや B サイトを元素置換する方法⁸²⁾、¹⁰B と ¹¹B の同位体効果を用いた方法、薄膜を用いた方法などがある。この中では、フォノンの影響により、B の同位体効果で 40.2 K⁸³⁾、薄膜で 41.8 K⁸⁴⁾の T_c が得られている。なお、同位体効果では、その放射性的の差異から、核融合用の低放射化超電導線材としても期待されている⁸⁵⁾。

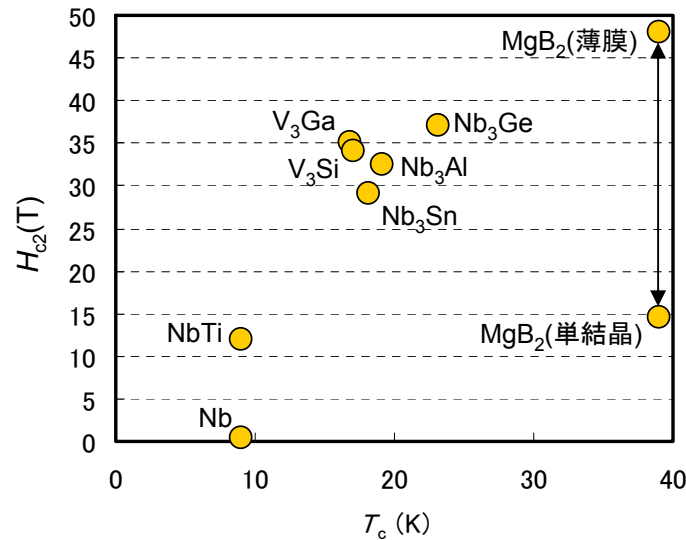


図 1.3-2 金属系超電導体の T_c と H_{c2} の関係

2) 臨界磁場 H_c

MgB₂の H_{c2} の異方性に温度依存性があることや、 T_c 近傍や十分に低温領域の H_{c2} - T 曲線において、正の曲率を示すことは、従来の超電導体では示さない現象である。これは、前述のとおり、MgB₂が 3次元の π ギャップと 2次元の σ ギャップをもつ、2ギャップ超電導体であるために生じる現象である。従って、 π ギャップの影響が強い T_c 近傍では H_{c2} の異方性が低いのに対し、 σ ギャップの影響が強い低温では異方性が高くなる。図 1.3-3 に超電導体の超電導ギャップを示す。MgB₂の π ギャップは約 2 mV であり、他の金属系超電導体と同等であるが、 σ ギャップは約 7 mV であり、高温超電導体より低いものの、他の金属系超電導体より高い値となる。

一方、この傾向は純粋な MgB₂ では該当するものの、不純物が添加、付加された MgB₂ においては、 π バンド、 σ バンドの電子散乱率の比を考慮する必要がある⁸⁶⁾。これらの研究には、MgB₂ 単結晶材や MgB₂ 薄膜が用いられた。また、0 K における MgB₂ 単結晶材の c 軸に垂直磁場印加時の H_{c2} が 14.5 T、c 軸に平行磁場印加時の H_{c2} が 3.2 T であったのに対し、MgB₂ 薄膜の c 軸に垂直磁場印加時の H_{c2} は 48 T、c 軸に平行磁場印加時の H_{c2} は 33 T であった。この差異の要因としては、薄膜には炭素や酸素が固溶され、a 軸や c 軸の軸長が変化していたことで、電子散乱が生じ、コヒーレンス長が短くなったことで、高い H_{c2} が得られたと考えられている⁸⁷⁾。

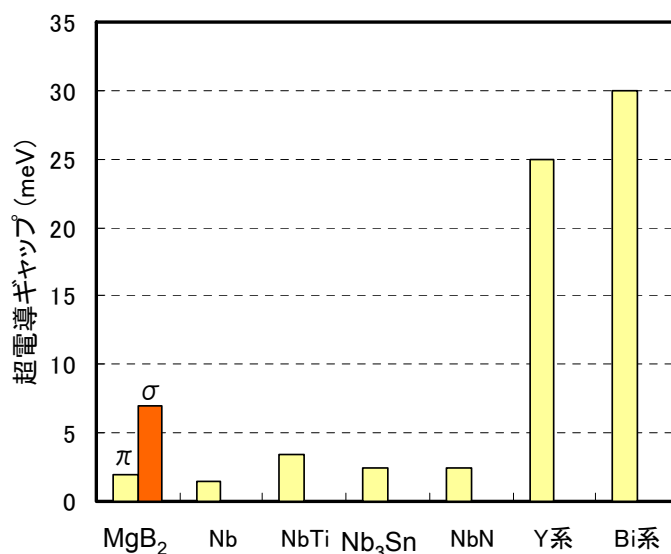


図 1.3-3 超電導体の超電導ギャップ

3) 臨界電流 I_c と超電導特性

表 1.3-1 に MgB₂ の T_c 直上の常電導状態時の抵抗率 ρ_n 、フェルミ速度 v_F 、キャリア密度 n 、平均自由行程 l 、コヒーレンス長 ξ を示す。また、比較として、YBCO、Nb₃Sn、Cu も示す。これより、MgB₂ は YBCO より高いキャリア密度と長いコヒーレンス長を有することがわかる。一方、高温超電導体では Cooper 対が d 波をもつものに対し、MgB₂ は金属系超電導体と同様の s 波をもつ。これらの特性を有することで、MgB₂ は、粒界結合性が低い多結晶体においても、強い I_c を粒間に流すことができ⁸⁸⁾、また PIT 法という簡易的な方法でも、比較的高い I_c をもつ超電導線材や超電導接続が作られたと考えられている。従って、高い I_c を有する MgB₂ 線材を作製するためには、意図的に粒界結合性を高めること、粒内の J_c を向上させること、磁束ピンニングセンタを導入することが重要となる。そして、これらを実現するには、MgB₂ の生成量を増加させ、その超電導電流の電流パスを十分に確保することが重要となり、また磁束ピンニングセンタの観点からは、コヒーレンス長程度の不純物相や空隙を形成することが重要となる。具体的には、MgB₂ の生成量を増加可能な使用原料粉末の粒径や組成比などの作製条件を選定すること、MgB₂ 生成熱処理を高温・長時間化すること、電流パスを十分に確保可能な充填密度とすることが有効である。また、不純物相や歪みによる磁束ピンニングセンタを導入するには第 3 元素の添加が有効である。しかし、空隙や粒界による磁束ピンニングセンタを確保するには、MgB₂ 生成熱処理の低温・短時間化が必要になるため、MgB₂ 生成熱処理条件の面で矛盾が生じる。これらは MgB₂ 線材の必要な特性に伴い、適値を検討する必要がある。

表 1.3-1 超電導体の超電導特性

材料	$\rho_n (\mu \Omega \text{cm})$		$v_F (\text{cm/s})$		$l (\text{nm})$		$\xi (\text{nm})$		$n (\text{e/cm}^3)$
	\perp	\parallel	\perp	\parallel	\perp	\parallel	a 軸	c 軸	
単結晶 MgB ₂	~1	~4	4.9×10^7	4.76×10^7	24	6	10	2	6.7×10^{22}
YBCO	~40	~25	—	—	~5		~1.2	~0.15	1.5×10^{22}
Nb ₃ Sn	10		—		~1		7		9.0×10^{22}
Cu	~0.02(40K)		1.57×10^8		~250		—		8.45×10^{22}

1.4 研究目的

MgB₂は、2001年の発見以来、高い T_c を有すること、簡易的な PIT 法で線材が作製できること、Mg や B が豊富にあること、軽量であること等から、多方面で線材化の開発が進められてきた。本章では、その経過と課題を整理した上で、本論文の研究目的を記載する。

1.4.1 MgB₂線材の作製方法

MgB₂線材の製造方法としては、最も代表的な手法は PIT 法である。図 1.4-1 に PIT 法の製造方法を示す。製造方法としては、in-situ 法、ex-situ 法があり、最近ではこれらを組み合わせた pre-mix 法がある⁸⁹⁾。

他にも拡散法⁹⁰⁾、B ファイバーを用いる手法⁹¹⁾、紡糸法⁹²⁾もあるが、本論文では省略する。

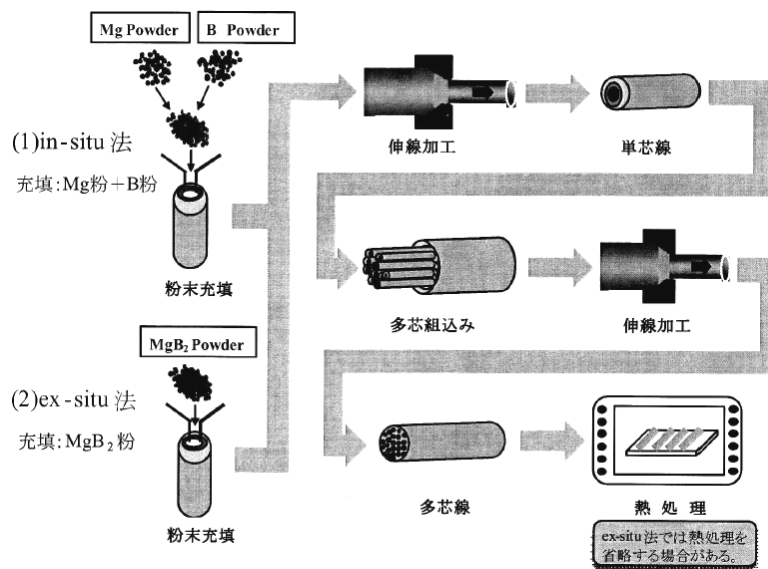


図 1.4-1 in-situ、ex-situ 法の製造方法

1.4.2 ex-situ 法の特徴と高 J_c 化検討の経緯

1) ex-situ 法の特徴

使用原料粉末として、 MgB_2 粉末を用い、それを金属管に充填し、伸線加工を行うことで、超電導線材を作製する手法である。2002 年に(株)日立製作所において、世界で初めて MgB_2 を用いたコイル作製(0.13 T 級)に成功した際、市販の MgB_2 粉末を用いて、4.2 K 中で 220 A の通電特性を有する 12 m 級線材が本手法により作製された⁹³⁾。

本手法の特徴は、後述の in-situ 法と異なり、熱処理中の体積収縮の問題がないため、高い充填密度を有する MgB_2 線材を得ることができる。しかし、超電導状態を示す線材にするためには、伸線加工のみで MgB_2 の密着性、粒界結合性を良好にさせる必要があるため、使用原料粉末の純度や電流阻害要因となる MgO の存在量に大きく影響される手法である。また、熱処理なしでも超電導線材になるが、900 °C 程度の熱処理をすることで、さらに高い J_c を得ることができる。

2) 高 J_c 化検討の経緯

本手法で高い J_c を得るためには、 MgO が少ない MgB_2 粉末を作製することが重要である。具体的には、後述する in-situ 法でまず MgB_2 線材を作製し、その超電導コアから MgB_2 粉末を採取し、その粉末を再充填する手法がある⁹⁴⁾⁹⁵⁾。この結果は、従来の ex-situ 法では J_c が低いという定説を覆したとともに、 MgB_2 線材の作製には、使用原料粉末の状態が重要であることを示唆し、さらには、後述する pre-mix 法の原点にもなった。

他の高 J_c 化の検討としては、粒界結合性の改善を目的として、超電導コアに高い圧力をかけられる硬い金属管を適用する手法⁹⁶⁾、In 等の低融点金属を添加する手法が検討された⁹⁷⁾。

1.4.3 in-situ 法の特徴と高 J_c 化検討の経緯

1) in-situ 法の特徴

使用原料粉末として、Mg 粉末、B 粉末を用い、それらを混合後、金属管に充填し、伸線加工を行い、熱処理をすることで、超電導線材を作製する手法である。現在、 MgB_2 線材の研究開発に最も使用されている手法である⁹⁸⁾。

本手法の特徴は、熱処理により線材内で MgB_2 を生成させるため、体積が収縮し、超電導コア部に空隙が生じるものの、粒界結合性が優れるため、ex-situ 法より高い J_c が得られることである⁹⁹⁾。一方、 MgB_2 生成熱処理が必須であることから、Mg や B と反応しない金属管を適用する必要があり、一般的に Fe、Ni、Nb、Ta 管などが適用される。しかし、電気伝導度、冷却性に優れる Cu や Cu 合金は Mg と反応することから、単体では使用できず、Cu の内側に Fe や Nb 層などを設けた複合金属管を用いた線材開発がなされている⁴⁷⁾¹⁰⁰⁾。

2) 高 J_c 化検討の経緯

本手法で高い J_c を得るためには、使用原料粉末の反応性を向上させ、粒界結合性を改善することや、 MgB_2 生成熱処理後に超電導コアの充填密度が約 50 % 以下になることを改善する必要がある。粒界結合性を改善させる具体的な手法としては、ボールミルによる粉末微細化、メカニカルアロイングによる混合状態の活性化、微細粉末の使用¹⁰¹⁾⁻¹⁰³⁾、Mg 粉末の代わりに MgH_2 を使用する方法がある¹⁰⁴⁾。また、充填率を改善させる具体的な手法としては、ホットプレスによる高密度化がある¹⁰⁵⁾。

これらの手法でも、高 J_c 化はなされたものの、最も効果があった手法は、炭素や炭化物の添加、特に SiC 添加による C 置換である¹⁰⁶⁾。2002 年に Wollogong 大学の Dou らにより報告されたこの手法は、SiC 中の C が MgB_2 中の B と一部置換されることで T_c は低下するものの、この置換部が欠陥となり、これが電子の散乱中心となり、コヒーレンス長が短くなった結果、多くの磁束が侵入することができるため、 H_{c2} が大幅に向上することが特徴である。一例としては、SiC を 5 mol% 添加することで、4.2 K、10 T 中において、添加なしと比較した場合、 J_c が 5~10 倍に向上する結果が得られている¹⁰⁷⁾。また、添加物として、SiC 以外にも、ナノグラファイト、カーボンナノチューブ、 B_4C 、TiC 等の添加も検討されたが、SiC 添加時と同様に、高磁場で J_c が向上する結果が得られている¹⁰⁸⁾⁻¹¹⁰⁾。また、C を主成分とする有機溶媒として、エチルトルエンやリンゴ酸等の添加も検討され、SiC 添加時と同様に、高磁場で J_c が向上する結果が得られている¹¹¹⁾⁻¹¹²⁾。これまでの研究で C 置換を効果的にするために、その添加物に要求される特性としては、反応性が高いこと、電流パスの阻害因子となる不純物生成が少ないこと、C 置換時に生成した副産物が磁束ピンニングセンタとして機能すること、 MgB_2 の粒界結合性を劣化させないこと、 MgB_2 の粒径を粗大化させないこと等が挙げられる。この要求に対し、粒径が最も微細なナノサイズで、他用途も含めて、広く普及されている SiC が最も効果的とされている。その一方で、SiC 等による C 置換により、 T_c が低下する。例えば、5~10 mol% の SiC 添加では、その T_c が約 4~5 K も低下するため、 J_c が 3~4 T の低磁場領域や 20 K 以上の領域では、添加なしの方が高い J_c となる結果が得られている¹¹³⁾。この結果は、20 K で応用する際、C 置換された MgB_2 線材の使用が困難であることを示唆している。

以上のことから、in-situ 法で MgB_2 線材を高 J_c 化するためには、 T_c を下げずに、著しい高 J_c 化を可能とする手法が重要であるものの、現在までその手法が確立されていない。

1.4.4 pre-mix 法

使用原料粉末として、Mg 粉末、B 粉末だけでなく、 MgB_2 粉末も用い、それらを混合後、金属管に充填し、伸線加工を行い、熱処理をすることで、超電導線材を作製する手法である。in-situ 法と比較して、高密度の MgB_2 が得られることから、 T_c を下げずに高 J_c 化を図ることが可能な手法として、今後期待されている¹¹⁴⁾⁻¹¹⁵⁾。

1.4.5 研究目的

将来的に、 MgB_2 線材を量産化することを前提とした場合、高温超電導体の実績からも、PIT

法が有望とされている。その一方で、PIT 法では、前述したように、 T_c を下げずに著しい高 J_c 化を可能とする手法が確立されていない。1 章で示したエネルギー分野等においては、20 K 以上の温度での使用が予想されることから、この点を改善しておく必要がある。

表 1.4-1 にその一例として、100 MJ 級の SMES 用コイルを 20 K 運転するために必要な MgB_2 線材の特性、コイル仕様を示す¹¹⁶⁾。現状の MgB_2 線材の J_c で作製した 20 K、最大磁場 2 T のコイルでは、コイルの外径が約 12 m となるのに対し、最大磁場を 5 T のコイルとすることができれば、その外径が約 7 m にコンパクト化されることを示唆しており、同時に、 MgB_2 線材で SMES を製造するためには、20 K 中での高 J_c 化が必須であることを示唆している。

以上のことから、本論文では、 T_c を下げずに高 J_c 化を可能とする手法の確立を目的とし、SiC などの第 3 元素を添加することなく、高い J_c を得ることが可能な手法を検討した。具体的には、ボールミリングを用いた手法、ならびに新たな磁束ピンニングセンタを導入する手法として、Pre-heat プロセスを開発し、その影響を評価した。そして、 T_c の低下がほとんどない、SiC 添加の MgB_2 線材と同等の 4.2 K 中の J_c を有する MgB_2 線材を作製することを目標とした。

表 1.4-1 100 MJ 級の SMES 用コイルの仕様と線材特性

Superconductor property(20 K)	$J_c = 1100 \text{ A/mm}^2$ (2T)	$J_c = 1100 \text{ A/mm}^2$ (5T)
Total length of superconductor	3506 km	2743 km
Maximum magnetic field	2.0 T	4.9 T
Major radius	3.68 m	2.0 m
Amper meter	$195 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}$	$152 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}$
Dimension of toroidal coil	$11.9 \times 11.9 \times 4.6 \text{ m}^3$	$7.0 \times 7.0 \times 3.0 \text{ m}^3$

1.5 本論文の構成

本論文は、全 5 章からなり、構成は以下のとおりである。

1 章では、序論として、我が国のエネルギー事情、超電導の応用例、超電導の基礎特性、 MgB_2 の特徴、課題について述べ、本論文の研究背景と研究目的を記載した。2 章では、評価に用いた MgB_2 線材の作製方法、その評価方法を記載した。3 章では、 T_c を低下させずに高 J_c 化させる手法として、ボールミリングを検討し、そのパラメータと高 J_c 化の因果関係をタグチメソッドという系統的な手法を用いて評価し、その影響が大きいパラメータを明確にした。そして、影響が大きいとされたパラメータについては個別にその効果を評価した。4 章では、 T_c を低下させずに高 J_c 化させる手法、つまり、新たな磁束ピンニングセンタの導入プロセスとして、Pre-heat プロセスを考案し、その効果を評価した。具体的には、金属管への充填前に、精製した Ar ガスが循環する、 O_2 濃度が 1 ppm 以下のグローブボックス内で管理した Mg と B の混合粉末を、そのグローブボックス内で熱処理する手法を Pre-heat プロセスとして、その混合粉末に施し、その粉末で作製した MgB_2 線材の J_c に及ぼす Pre-heat 温度、時間、雰囲気の影響を評価した。最後に、5 章では、本論文の総括を行った。

第 2 章 MgB_2 線材の作製方法と評価方法

2.1 MgB_2 線材の作製方法

2.1.1 サンプル作製方法

図 2.1-1 に MgB_2 線材の作製方法を示す。本論文における評価では、図 2.1-1 に従って作製したテープ形状の MgB_2 線材を用いて、各項目を評価した。

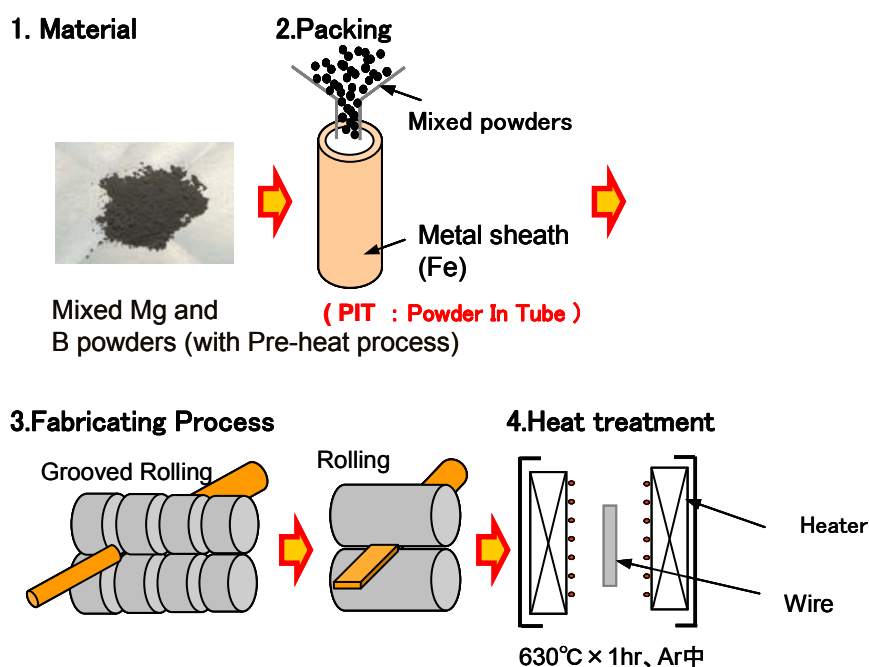


図 2.1-1 テープ状の MgB_2 線材の作製フロー

2.1.2 使用原料粉末

使用した 2 種類の粉末の仕様を示す。なお、使用粉末については、精製された Ar を循環可能なグローブボックス内(酸素濃度 1 ppm 以下)で取り扱った。

1) Mg 粉末

Mg は 1808 年に英国の H.Davy により発見され、1896 年にドイツでカーナライトを用いた $MgCl_2$ の電解工場が稼動を開始し、工業化が始まった。地球上で 8 番目に豊富な元素であり、

地殻の約 2.5 % を占めている。一方、Mg の原料は、マグネサイト、ドロマイト、カーナライト、蛇紋岩、海水等であり、事実上無尽蔵とされている。特に海水中には約 0.13 % の Mg が溶解しており、800 ton の海水から約 1 ton の Mg が摂取できるといわれている。Mg の製錬は、中国、カナダ、イスラエル、ロシア、カザフスタン、ブラジル等で実施され、中でも中国が全体の約 80 % を占める。国内では、経済的な問題から 1994 年で製錬は中止されているため、現状、すべて輸入に頼っている。また、Mg 粉末の国内輸入量については、2009 年度で、1241 ton である¹¹⁷⁾。

表 2.1-1 に本論文で使用した Mg 粉末の仕様を示す。Mg 粉末の粒径の影響を評価するため、3 種類の Mg 粉末を使用した。具体的には、粒径が 150 μm 以下の Mg 粉末として高純度化学製、75 μm 以下の Mg 粉末としてフルウチ化学製、45 μm 以下の Mg 粉末として α -Aesar 製を用いた。純度は 3 種類すべてにおいて 99.5 % 以上であった。図 2.1-2 に 3 種類の Mg 粉末の粒度分布、図 2.1-3 に粉末の外観、図 2.1-4 に広角 X 線回折(X-ray Diffraction : 以下、XRD パターンと称する)結果を示す。XRD パターンでは、Mg のみしか検出されず、粉末の外観色はすべて銀白色であった。

表 2.1-1 使用した Mg 粉末の仕様

No	メーカー	粒径	純度	結晶性
1	高純度化学	150 μm 以下	99.5 %	結晶
2	フルウチ化学	75 μm 以下	99.5 %	結晶
3	α -Aesar	45 μm 以下	99.5 %	結晶

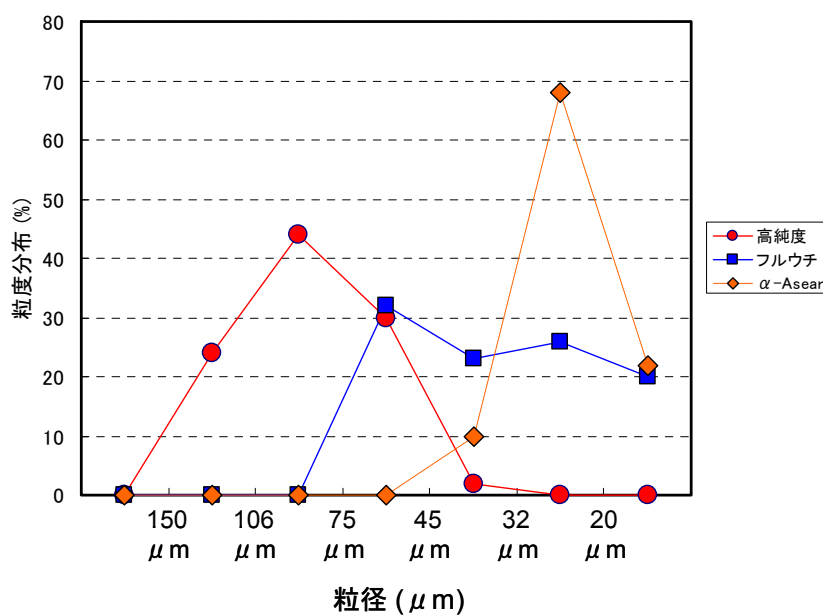


図 2.1-2 使用した Mg 粉末の粒度分布

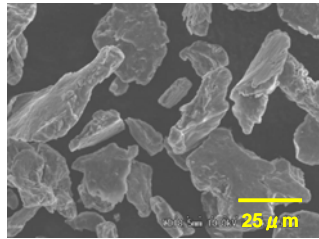
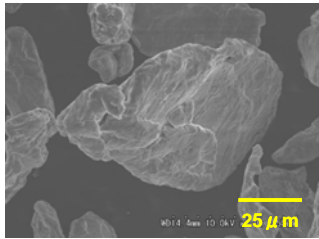
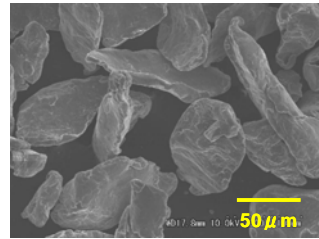
メーカー	α-Aesar	フルウチ化学	高純度化学
Mg 粉末			

図 2.1-3 使用した Mg 粉末の外観

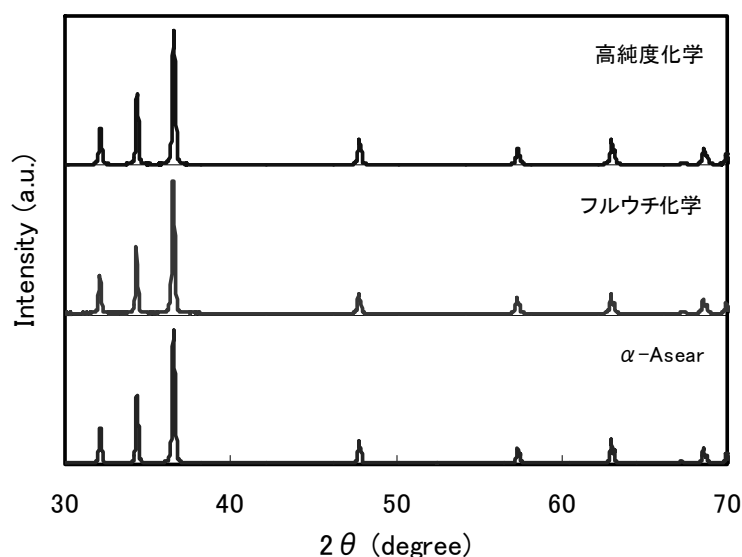


図 2.1-4 使用した Mg 粉末の XRD パターン

2) B 粉末

2010 年の世界の B の鉱石生産量は、4,300,000 ton であるが、国内では、B の鉱石の産出がないため、すべて輸入されており、その大半はトルコ、ロシアからである。また、ホウ砂及びホウ酸は米国、ロシアから輸入されている¹¹⁸⁾。

B 粉末の作製は、以下の 3 つの製法があるが、最も生産性のよい方法は、a)とされている。

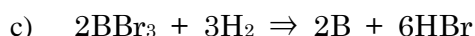
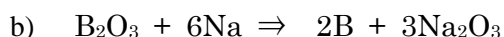
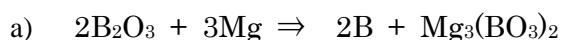


表 2.1-2 に使用した B 粉末の仕様を示す。B 粉末の粒径の影響を評価するため、代表的な 3 種類の B 粉末を使用した。具体的には、純度 99.99 %、粒径 0.1 μm 以下の Aldlich 製、純度 95 %、粒径 1 μm 以下の Starck 製、純度 99 %、粒径 3 μm 以下の高純度化学製を用いた。図 2.1-5 に粉末の外観、図 2.1-6 に XRD パターンを示す。Aldlich 製は XRD パターンより非晶

質であるものの、Starck 製は非晶質と結晶状態の混合状態、高純度化学製は結晶状態であった。また、B のピークだけでなく、 B_2O_3 も確認された。さらに、Aldlich 製、高純度化学製の外観色は黒色、Starck 製の外観色は赤褐色であった。

なお、上記 3 種類以外に、レアメタリック製、フルウチ化学製、Merck 製、Fluka 製、添川理化学製も評価したが、Starck 製と同様の特性であったので、本論文では省略する。

表 2.1-2 使用した B 粉末の仕様

No	メーカー	粒径	純度	結晶性
1	高純度化学	3 μm 以下	99 %	結晶
2	Starck	1 μm 以下	95 %	非晶質+結晶
3	Aldlich	0.1 μm 以下	99.99 %	非晶質

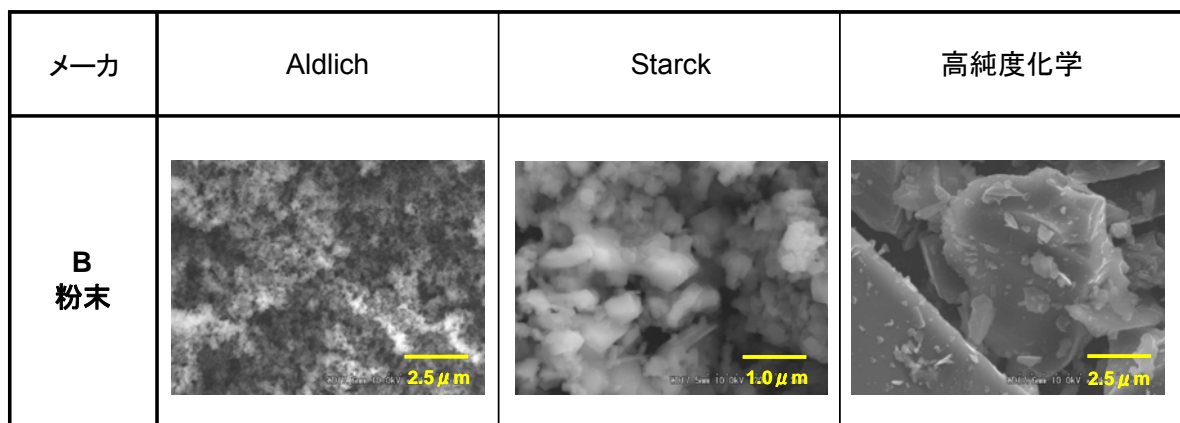


図 2.1-5 使用した B 粉末の外観

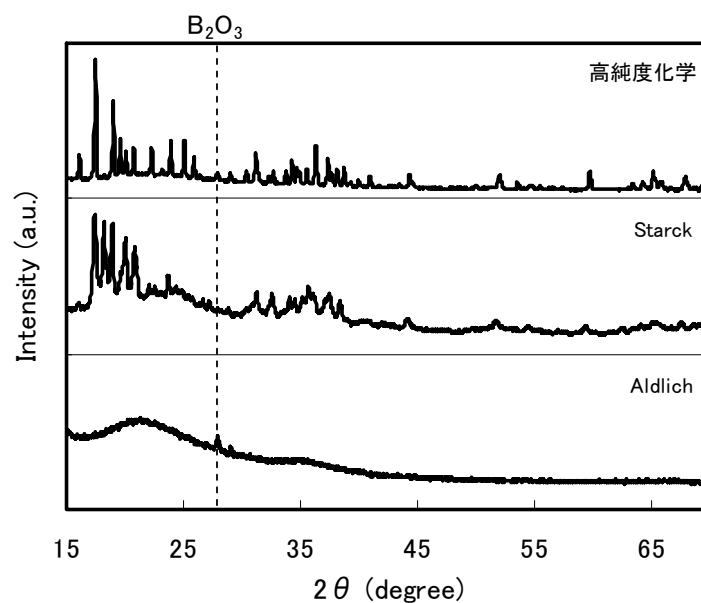


図 2.1-6 使用した B 粉末の XRD パターン

2.1.3 混合方法

混合方法としては、主に遊星ボールミル装置を用いて混合した。遊星ボールミル装置としては、伊藤製作所製 LP-1 型(以下、LP-1 と称する)、フリッチュ製 P-5 型(以下、P-5 称する)の 2 種類を用いた。また、LP-1 では容量 80 cm³ のポット、外径 10 mm のボール、P-5 では容量 45 cm³ のポット、外径 5 mm のボールを用いた。さらに、ポット・ボール材質としては、メノウ製(主成分 SiO₂99.9 %、比重 2.6 g/cm³)、Al₂O₃ 製(純度 99.9 %、比重 3.9 g/cm³)、SiC 製(純度 97 %、比重 3.1 g/cm³)、SUS 製(比重 7.7 g/cm³)、ZrO₂ 製(純度 95 %、比重 6.0 g/cm³)、WC 製(純度 88 %(残りは Co)、比重 14.8 g/cm³)の比重の異なる 6 種類を用いて、その効果を評価した。そして、Mg 粉末と B 粉末の混合比率(以下、Mg/B 配合比と称する)、ボールミリングの回転数、回転時間、ポットへの粉末充填量等をパラメータとした。

一般的に、遊星ボールミル装置はポット、ボールの自転及び公転により、ポット内の粉末とボールを衝突させ、粉末をメカニカルアロイング、メカニカルミリング、粉碎する装置であり、その効果はボールにかかるエネルギー(= 重力加速度 G)で決定される。なお、 G は以下の式で表される¹¹⁹⁾。

$$G = \left[r_s - \left\{ r_{pl} \left(\frac{r_{pl}}{r_s} (1 + i_w)^2 \right) \right\} \right] \frac{2\pi \frac{rpm}{60}}{9.81}$$

r_s = 装置の公転半径, r_{pl} = ポット径, i_w = 装置の自公転, rpm = 回転数

この式に、LP-1、P-5 の公転半径等の装置仕様を代入し、最高回転数(= 400 rpm)で回転した場合、LP-1 では 7.91 G 、P-5 では 21.55 G となり、装置としては、P-5 の方が大きなエネルギーを粉末に与えられることがわかる。この結果は、P-5 の方が短時間で十分な混合を得られることを示唆している。また、上記の式より、 G を大きくするためには、装置の公転半径を小さく、最大回転数を大きく、そして、ポット径を小さくすることが有効であることがわかる。

なお、ポットへの粉末・ボール充填作業、ポットの開封、ポットからの粉末採取に関しては、すべて、精製された Ar を循環可能なグローブボックス内で実施した。また、混合状態の比較のために、一般的な V ミキサーやメノウ製乳鉢による混合も実施した。

2.1.4 充填方法

粉末の充填用金属管には、外径 6.0 mm、内径 3.5 mm、長さ 40 mm の Fe 管を用いた。そして、0.40~0.48 g の混合粉末を充填深さ 35 mm で Fe 管に充填した。図 2.1-7 に粉末充填量と充填率の関係を示す。一般的に、粉末の充填率が高くなるに伴い、 J_c が高い傾向を示す。なお、金属管への粉末充填作業に関しては、精製された Ar を循環可能なグローブボックス内(O₂濃度: 1 ppm 以下)で実施した。

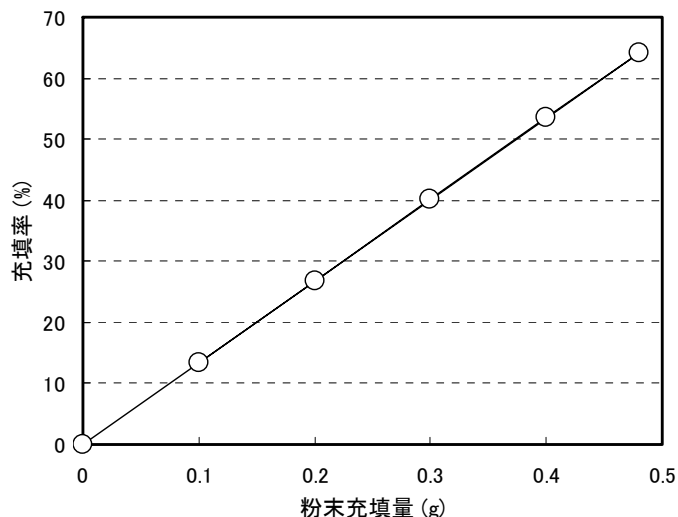


図 2.1-7 粉末充填量と充填率の関係

2.1.5 伸線加工と熱処理方法

粉末充填した Fe 管を溝ロール加工、平ロール加工して、幅 4.0 mm、厚さ 0.5 mm のテープ状に伸線した。伸線したテープ線を 40 mm 長さに切断後、630~660 °C×1 hr、純度 99.99 %、フロー量 300 cc/min の Ar フロー中、または、 1.0×10^{-2} Pa 以下の真空中で生成熱処理し、Mg と B を反応させて、 MgB_2 超電導相を生成した。図 2.1.8 ならびに図 2.1.9 に作製したテープ状の線材の断面、ならびに加工後のコア部の SEM 像の一例をそれぞれ示す。

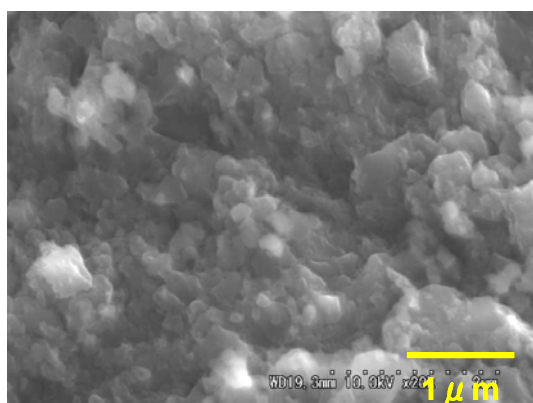


図 2.1-8 テープ状の線材断面(生成熱処理前)

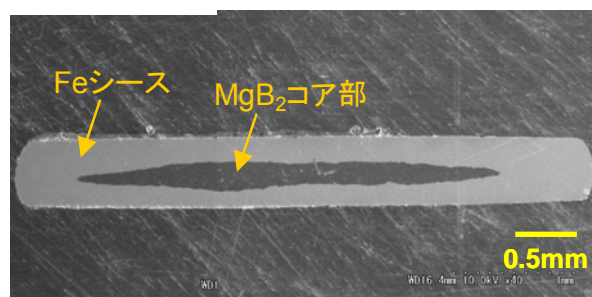


図 2.1-9 テープ状の MgB_2 線材の断面

2.1.6 Pre-heat プロセス

Pre-heat プロセスとは、粉末混合と粉末充填の間に実施する工程であり、1.0 g の混合粉末を 400~650 °C、1~10 hr、純度 99.99 %、フロー量 100 cc/min の Ar フローで熱処理する手法で

ある。なお、Pre-heat プロセスを考案した経緯、その評価結果については 4 章にて記載する。

図 2.1-10 に酸化物の Ellingham 図を示す¹²⁰⁾。これより、特に Mg が非常に酸化されやすく、その酸化物も非常に安定であることがわかる。そこで、非常に酸化しやすい Mg を含んだ混合粉末に対する O₂ の影響をできる限り抑制した構造とすることを目的とした、Pre-heat プロセスの専用装置を開発することとした。具体的には、精製された Ar が循環され、O₂ 濃度が 1 ppm 以下に制御可能なグローブボックス内に管状熱処理炉を設置した構造として、混合粉末を Ar グローブボックスの中から外に出すことなく、Pre-heat プロセスが可能であることを特徴とした。図 2.1-11 にその概要図を示す。一方で、上記の装置だけでは、混合粉末への O₂ による影響が評価できないことから、真空と Ar ガスの置換が可能なグローブボックスに管状熱処理炉を連結した装置も作製し、混合粉末への O₂ の影響や Pre-heat プロセス中の雰囲気の影響を評価した。図 2.1-12 にその概要図を示す。

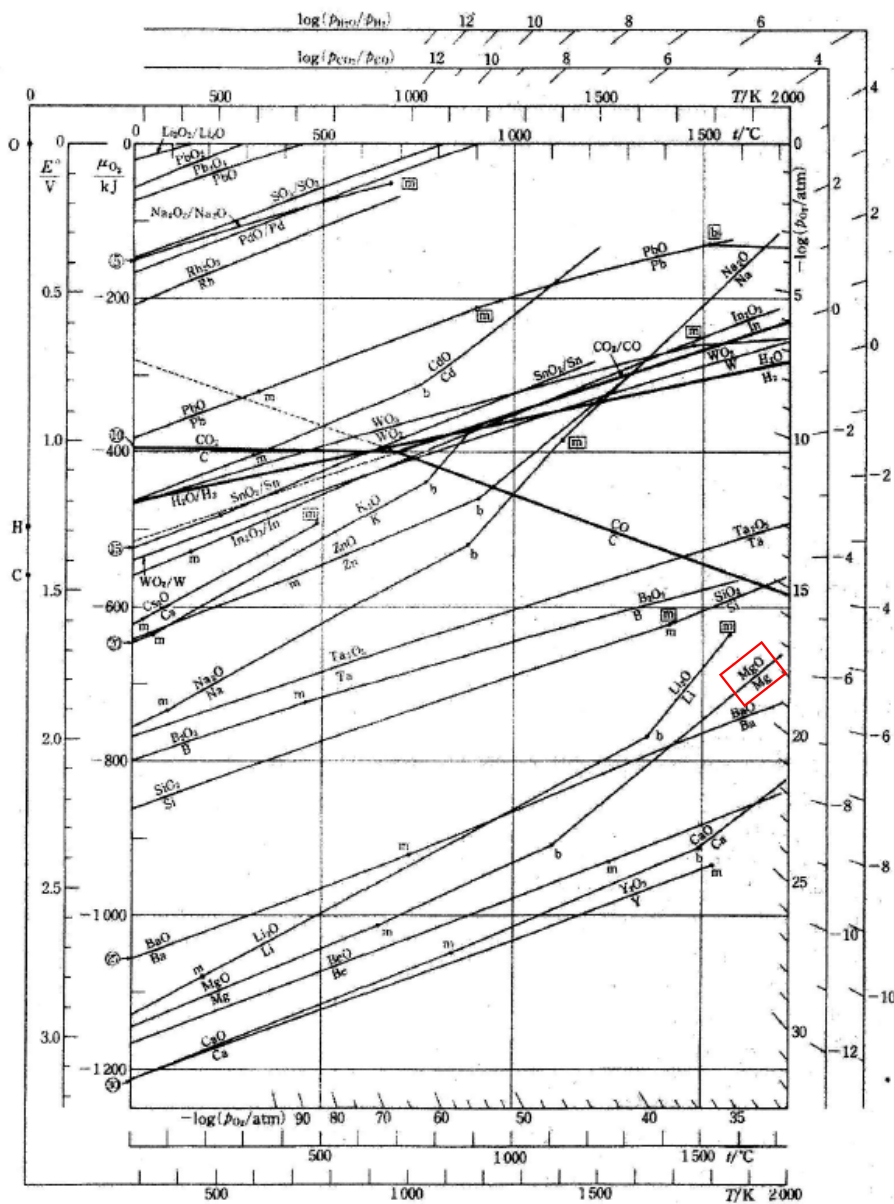


図 2.1-10 酸化物の Ellingham 図

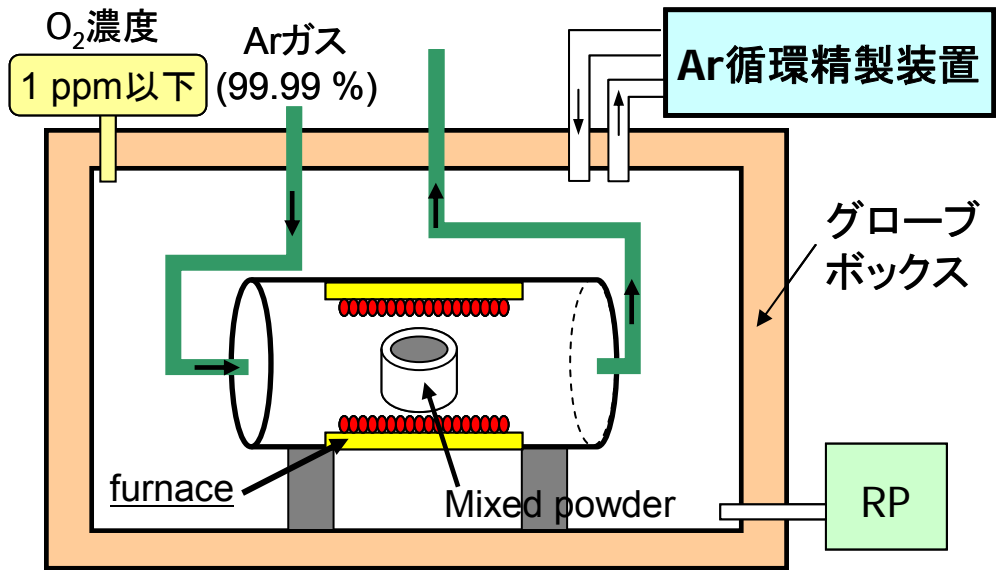


図 2.1-11 Pre-heat プロセス装置(1)

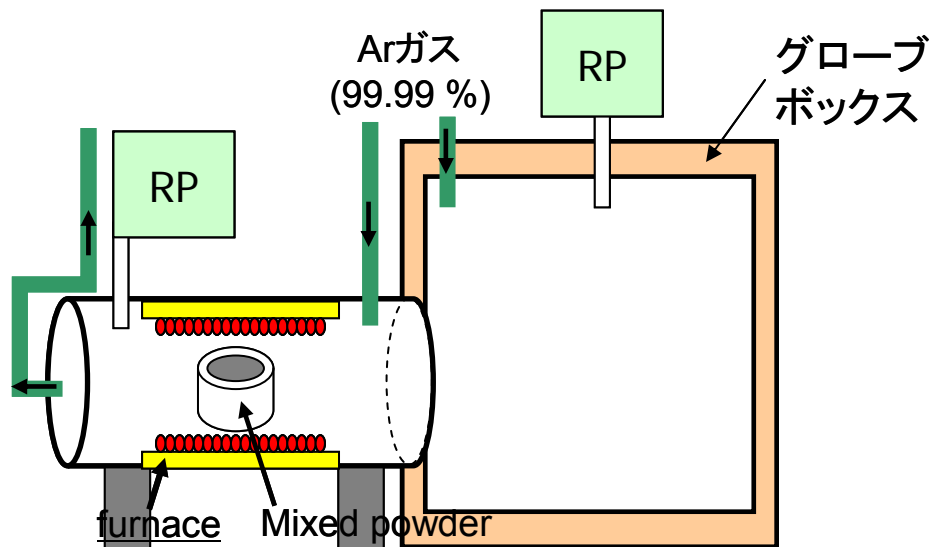


図 2.1-12 Pre-heat プロセス装置(2)

(RP: Rotary Pump)

2.2 MgB₂線材の評価方法

2.2.1 通電特性測定

測定温度を 4.2 K、磁場範囲を 7.0~12.0 T とし、テープ面と平行、かつ電流方向と垂直に磁場が印加される条件で、MgB₂線材の I_c を測定した。また、 I_c を決める電界基準を 1.0 μ V/cm とした。そして、得られた I_c と超電導コアの面積から J_c を換算した。

2.2.2 T_c 測定

超電導量子干渉計 (Superconducting Quantum Interference Device : 以下、SQUID)装置を用いて、外部磁場 10 Oe、温度範囲 4.2~50 K の条件で磁化測定し、MgB₂ の T_c 測定、粉末の超電導状態を評価した。なお、 T_c は磁化の値が超電導反磁性の磁化の値の 10 % となる温度とした。

2.2.3 結晶構造回折

XRD 装置を用いて、混合粉末、Pre-heat した粉末、生成熟処理後の MgB₂ 線材から採取した粉末の結晶構造を解析した。そして、得られたピークの回折角度から、ICDD データ (International Centre for Diffraction Data : X 線回折標準データ集) の検索、照合で、各回折ピークを同定、解析した。また、外部標準法による回折角度及びピーク幅を補正した後、プロファイルフィッティングにより回折角度・面間隔・ピーク幅を算出して、MgB₂ の格子定数を算出した。

2.2.4 熱分析測定

示差熱重量分析 (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis : 以下、TG-DTA と称する) 装置を用いて、混合粉末、Pre-heat した粉末の反応状態を評価した。なお、測定条件は、10 Pa 以下に真空引き後に純度 99.99 % の Ar で置換して、その Ar を 300 cc/min でフロー、温度範囲 0 ~700 °C、昇温速度 10 °C/min とした。また、容器及びリファレンスには Al₂O₃ 製深皿を用いて評価した。

2.2.5 SEM 観察、SEM-EDX 分析、SEM-WDX 分析

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : 以下、SEM と称する) を用いて、混合粉

末、Pre-heat した粉末、それらを用いて作製された生成熟処理後の MgB_2 線材から採取した粉末、線材断面をマイクロトーム法で切削し、イオンミリング装置で研磨した後の MgB_2 コアの表面状態を加速電圧 20 kV の条件で観察した。図 2.2-1 にマイクロトーム法に用いる装置概観を示す。マイクロトーム法とは、鋭利なナイフによりバルク試料を切削し、薄切片を作り出す手法であり、通常の研磨では、いわゆるダレが生じ、真の界面状態を出現させにくい材料に対して、有効な手法である¹²¹⁾。またエネルギー分散型 X 線検出装置(Energy Dispersive X-ray spectroscopy : 以下、EDX と称する)を用いて、観察領域の元素マッピングを実施した。さらに、波長分散型 X 線分析装置(Wave length Dispersive X-ray spectroscopy: 以下、WDX と称する。)を用いて、混合粉末の混合度を評価した。

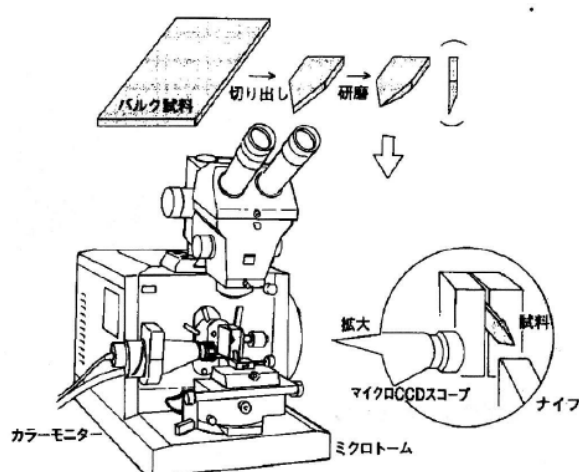


図 2.2-1 ミクロトーム法に用いる装置概観

2.2.6 TEM 観察、TEM-EDX 分析

イオンビーム加工(Focused Ion Beam system : 以下、FIB と称する)装置を用いて、混合粉末、Pre-heat した粉末及びそれらを用いて作製された生成熟処理後の MgB_2 線材から観察サンプルを採取した。そして、電界放射型透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : 以下、TEM と称する)を用いて、加速電圧 200 kV の条件で、観察サンプルの微細組織を観察した。なお、微細組織観察には、明視野法、高角度散乱暗視野法(High Angle Annular Dark Field : 以下、HAADF と称する)を用いた。また EDX を用いて、観察領域の元素マッピングを実施した。なお、HAADF とは、試料中で弾性散乱を受けた電子が比較的大きな散乱角に分布し、その強度が原子番号の 2 乗に比例することから、Z-コントラスト像とも呼ばれ、元素の種類に依存したコントラストが得られるという特徴を持つ。この観察においては、平均質量が小さいものほど黒くなり、大きいものほど白く観察される¹²²⁾。

2.2.7 粉末表面のガス付着量測定

B 粉末の表面に付着した O_2 量を不活性ガス融解 - 赤外線吸収法で、また、B 粉末の表面に付

着した H₂O 量を気化法とカールフィッシャー法で測定した。

2.2.8 Connectivity 測定

常温ならびに T_c 直上の電気抵抗率を 4 端子法で測定し、Rowell の解析法を用いて、Connectivity(有効断面積の割合)を算出した¹²³⁾。

$$\Delta\rho = F \cdot \Delta\rho_{crystal}$$

1/F: 有効断面積の割合(=Connectivity)、 $\Delta\rho$: 常温(300 K)と T_c 直上(40 K)での抵抗率の差、 $\Delta\rho_{crystal}$: Connectivity100 %試料(単結晶試料)の抵抗率=7.3 $\mu\Omega\text{cm}$

電気抵抗率の温度依存性の評価用サンプルには、テープ状の MgB₂ 線材から採取した塊状の MgB₂ を用いた。まず、塊状の MgB₂ の厚さ、幅をノギスで測定した。そして、塊状の MgB₂ 表面を幅 1 mm 以下の金属テープで 3箇所マスキングした後、そのマスキング表面のみを Au 蒸着した。次に、蒸着後の MgB₂ を測定ホルダーに両面テープで固定し、測定ホルダーの電流リード線、電圧端子線をその表面に銀ペーストで固定した後、5 hr 以上、真空デシケータ中で保管させた。そして、Ag ペーストの硬化を確認した後、電圧端子間距離を測定し、その後、測定ホルダー、ホルダー中の電流リード線、電圧端子線を Connectivity 評価用プローブに固定して、電気抵抗率を測定した。なお測定条件は、外部磁場 5 Oe、温度範囲 20 ~ 300 K、印加電流 10 mA とした。

第3章 ボールミリングによる MgB_2 の高 J_c 化検討

MgB_2 の T_c を低下させずに、高 J_c 化する手法の 1 つとして、ボールミリングが考えられる。ボールミリングは、ポットの中に使用原料粉末とボールを封入し、それらを高速回転させる手法であり、粉末の微細化、均一混合に有効とされている。

ボールミリングのパラメータは、初期粉末粒径、粉末配合比等の粉末パラメータと、回転数、混合時間、ボール材質、粉末充填量等の混合パラメータに分けられ、非常に多く存在する。そのため、これらのパラメータを最適化することで、 MgB_2 の高 J_c 化が期待できる。しかし、ボールミリングのパラメータは非常に多く、各パラメータの効果を正確に評価するには、実験数が非常に多くなるため、これまで、系統的に評価された報告は多くなかった¹²⁴⁾¹²⁵⁾。

そこで、本章においては、多くのパラメータを数少ない実験でその効果を評価することが可能なタグチメソッドという技法を用いて、ボールミリングの効果を評価した。

3.1 タグチメソッドを用いたボールミリングの最適化

3.1.1 タグチメソッド

1) タグチメソッドを用いた評価方法

タグチメソッドとは、田口玄一氏が提唱した品質工学の技法である。田口らが Bell 研究所でマイクロプロセッサを生産するフォトリソグラフィ工程において、1.5 cm の正方形の中に、直径 2 μm の 230,000 個の穴を均一に開けるために、穴の直径のばらつきを低減させる条件を検討する際に適用した方法が元祖とされている。この結果は、1983 年にベル・システム・テクニカル・ジャーナル誌上で公表され、大きな反響を巻き起こし、フォードをはじめとする多くの米国の主力産業に貢献した。そして、これらの功績が称えられ、1997 年に日本人として、本田宗一郎氏、豊田英二氏に次いで、3 人目の米国自動車殿堂入りを果たした¹²⁶⁾。

タグチメソッドには、大きく分けて 2 つの評価方法がある。1 つは、動特性と呼ばれ、入力を x 、出力を y とし、 x を x_1 、 x_2 、 \dots と変化させた時、常に $y_1 = \beta x_1$ 、 $y_2 = \beta x_2$ の関係になることを目標とする方法である。もう 1 つは、静特性と呼ばれ、ある一定の方向を目標とする方法である。その静特性は、目標に応じて、さらに 3 つに分けられ、無限大を目標とする望大特性評価、ゼロを目標とする望小特性評価、ある一定値を目標とする望目特性評価の 3 つに分けられる¹²⁷⁾¹²⁸⁾。

本論文の目的は、 MgB_2 線材の高 J_c 化であることから、その J_c の目標値を無限大とする望大特性評価を用いて、ボールミリングによる MgB_2 の高 J_c 化を検討した。

2) 望大特性の評価手順

タグチメソッドでは、評価するプロセスの中で最も効果的な 8 つの制御因子を選定し、2~3 種類の水準を決定する。そして、その制御因子と水準を用いて、L18 直交表と呼ばれる実験計画表を作成し、それに基づいて 18 種類のサンプルを作製し、その目標値に近づけるために必要

な条件を評価する方法である。本論文では、高 J_c 化を目標としたため、サンプルをテープ形状の MgB_2 線材、必要な評価を 4.2 K、7 T の I_c 測定(J_c 換算)とした。次に、その評価結果を望大特性評価の演算式に代入し、制御因子の水準ごとの S/N (= Signal to Noise ratio) を算出した。そして、現在使用している水準を選択した条件を現行条件、最も S/N が高くなる水準を選択した条件を最適条件として、それぞれの条件での S/N を算出し、その S/N から現行条件、最適条件における推定値を算出した(本論文における推定値は、推定 J_c となる)。最後に、再現実験として、現行条件、最適条件でサンプルを実際に作製・評価し、再現実験の評価結果と推定値を比較し、それらの値がほぼ一致した時、この評価の正確性が確認されたこととなり、この最適条件が再現性に優れた、目的を満たすことができる最適サンプル作製条件となる。なお、誤差の許容範囲としては、5 dB 以下とされている。

その具体的な手順 1~7 を以下に示す。なお、本論文では、制御因子 A の項目を共通としたため、制御因子のトータルの水準数は 21(7 制御因子×3 水準)となった。

手順 1:

18 種類のサンプル(No.1~No.18)を 2 本ずつ作製し、その通電特性を評価し、その値を J_c に換算後、その平均値を求めて、18 種類のサンプルの平均 2 乗偏差(Mean Square Displacement : 以下、MSD と称する)を計算する。

$$MSD_{S1} = 0.5 \times \left[\left(\frac{1}{J_{c_{S1-1}}} \right)^2 + \left(\frac{1}{J_{c_{S1-2}}} \right)^2 \right]$$

:

$$MSD_{S18} = 0.5 \times \left[\left(\frac{1}{J_{c_{S18-1}}} \right)^2 + \left(\frac{1}{J_{c_{S18-2}}} \right)^2 \right]$$

($J_{c_{S1-1}}$: No.1 のサンプル 1 つ目の J_c 、 MSD_{S1} : No.1 の MSD)

手順 2:

18 種類の各サンプルの MSD から、各サンプルの S/N を算出する。

$$S/N_{S1} = 10 \cdot \log \frac{1}{MSD_{S1}}$$

:

$$S/N_{S18} = 10 \cdot \log \frac{1}{MSD_{S18}}$$

(S/N_{S1} : No.1 の S/N)

手順 3:

21 項目の水準の S/N を算出する。具体的には、その水準が使用された各サンプルの S/N の平均値を算出する(後述する表 3.1-2 の L18 直交表を参照)。

$$S/N_{B-1} = \frac{1}{6}(S/N_{S1} + S/N_{S2} + S/N_{S3} + S/N_{S10} + S/N_{S11} + S/N_{S12})$$

$$S/N_{B-2} = \frac{1}{6}(S/N_{S4} + S/N_{S5} + S/N_{S6} + S/N_{S13} + S/N_{S14} + S/N_{S15})$$

$$S/N_{B-3} = \frac{1}{6}(S/N_{S7} + S/N_{S8} + S/N_{S9} + S/N_{S16} + S/N_{S17} + S/N_{S18})$$

$$\vdots$$

$$S/N_{H-3} = \frac{1}{6}(S/N_{S3} + S/N_{S4} + S/N_{S7} + S/N_{S12} + S/N_{S14} + S/N_{S17})$$

(S/N_{B-1} : 制御因子 B の水準 1 の S/N)

手順 4 :

各水準の S/N の最大値から、最適条件を決定する。

$$S/N_{B_{\max}} = S/N_{B-1}, S/N_{B-2}, S/N_{B-3} \text{ の最大値}$$

⋮

$$S/N_{H_{\max}} = S/N_{H-1}, S/N_{H-2}, S/N_{H-3} \text{ の最大値}$$

手順 5 :

全ての水準の S/N の平均値を算出する。

$$S/N_{ave} = \frac{1}{21}(S/N_{B-1} + S/N_{B-2} + S/N_{B-3} + S/N_{C-1} + \cdots + S/N_{H-3})$$

手順 6 :

最適条件の推定 S/N を算出する。また、現行条件の水準から現行条件の推定 S/N を算出する。

$$S/N_{\max} = S/N_{B_{\max}} + S/N_{C_{\max}} + \cdots + S/N_{H_{\max}} - 6 \times S/N_{ave}$$

手順 7 :

最適条件の推定 S/N から推定 J_c を算出する。また、現行条件の推定 S/N から現行条件の推定 J_c も算出する。最後に、再現実験の結果と比較する。

$$\text{Calculated } J_c = (0.1 \times 10^{S/N_{\max}})^{0.5}$$

3.1.2 サンプル作製方法

1) 制御因子と水準の選定

制御因子としては、初期 Mg 粒径、Mg/B 配合比、ボールミリング回転数、ボールミリング回転時間、ボールミリングツール(ポットおよびボール)材質、ボールミリングに使用するボール重量、ポットへの粉末充填量の 7 項目を選定した。なお、当初は B 粉末の種類を含めた 8 種類を制御因子とする予定であったが、その水準の 1 つであった Aldlich 製 B 粉末の入手が困難となったため、安定的に供給される Starck 製 B 粉末のみを共通条件として用いた。なお、B 粉末の影響は 3.6 章で評価した。

表 3.1-1 に制御因子と水準を示す。初期 Mg 粒径には、150 μm 以下、75 μm 以下、45 μm 以下の 3 水準を用いた。Mg/B 配合比には、1.0/1.5、1.0/2.0、1.0/2.5 の 3 水準を用いた。混合条件としては、ボールミリング回転数を 100 rpm、200 rpm、360 rpm の 3 水準、ボールミリング回転時間を 0.5 hr、1.0 hr、4.0 hr の 3 水準、ボールミリングツール材質を Al_2O_3 、SUS、WC の 3 水準、ボール重量を 30 g、45 g、100 g の 3 水準、ポットへの粉末充填量を 1.0 g、1.5 g、2.0 g の 3 水準とした。

表 3.1-2 に L18 直交表を示す。タグチメソッドで定められた直交表に前述した制御因子、水準をあてはめて作成した。

表 3.1-1 制御因子と水準

No	Control factors	Parameter		
		1	2	3
A	B powder	Starck	Starck	
B	Mg grain size	-150 μm	-75 μm	-45 μm
C	Mix ration (Mg/B)	1.0/1.5	1.0/2.0	1.0/2.5
D	Milling speed	100 rpm	200 rpm	360 rpm
E	Milling time	0.5 h	1.0 h	4.0 h
F	Milling tool	Al_2O_3	SUS	WC
G	Weight of milling ball	30 g	45 g	100 g
H	weight of packing powder	1.0 g	1.5 g	2.0 g

表 3.1-2 L18 直交表

No	(A) B powder	(B) Mg grain size	(C) Mix ration	(D) Milling speed	(E) Milling time	(F) Milling tool	(G) Weight of milling ball	(G) Weight of packing powder
S1	Starck	-150 μ m	1.0/1.5	100 rpm	0.5 h	Al ₂ O ₃	30 g	1.0 g
S2	Starck	-150 μ m	1.0/2.0	200 rpm	1.0 h	SUS	45 g	1.5 g
S3	Starck	-150 μ m	1.0/2.5	360 rpm	4.0 h	WC	100 g	2.0 g
S4	Starck	-75 μ m	1.0/1.5	100 rpm	1.0 h	SUS	100 g	2.0 g
S5	Starck	-75 μ m	1.0/2.0	200 rpm	4.0 h	WC	30 g	1.0 g
S6	Starck	-75 μ m	1.0/2.5	360 rpm	0.5 h	Al ₂ O ₃	45 g	1.5 g
S7	Starck	-45 μ m	1.0/1.5	200 rpm	0.5 h	WC	45 g	2.0 g
S8	Starck	-45 μ m	1.0/2.0	360 rpm	1.0 h	Al ₂ O ₃	100 g	1.0 g
S9	Starck	-45 μ m	1.0/2.5	100 rpm	4.0 h	SUS	30 g	1.5 g
S10	Starck	-150 μ m	1.0/1.5	360 rpm	4.0 h	SUS	45 g	1.0 g
S11	Starck	-150 μ m	1.0/2.0	100 rpm	0.5 h	WC	100 g	1.5 g
S12	Starck	-150 μ m	1.0/2.5	200 rpm	1.0 h	Al ₂ O ₃	30 g	2.0 g
S13	Starck	-75 μ m	1.0/1.5	200 rpm	4.0 h	Al ₂ O ₃	100 g	1.5 g
S14	Starck	-75 μ m	1.0/2.0	360 rpm	0.5 h	SUS	30 g	2.0 g
S15	Starck	-75 μ m	1.0/2.5	100 rpm	1.0 h	WC	45 g	1.0 g
S16	Starck	-45 μ m	1.0/1.5	360 rpm	1.0 h	WC	30 g	1.5 g
S17	Starck	-45 μ m	1.0/2.0	100 rpm	4.0 h	Al ₂ O ₃	45 g	2.0 g
S18	Starck	-45 μ m	1.0/2.5	200 rpm	0.5 h	SUS	100 g	1.0 g

2) 現行条件と粉末入荷問題

本検討を実施するまで適用していた条件としては、サンプル No.8 が該当する。そこで、サンプル No.8 を現行条件として用いた。

ここで、粉末入荷問題について言及する。2002 年に in-situ 法を用いた MgB₂ 線材の検討結果が報告されたが¹²⁹⁾、この際、前述した Aldlich 製 B 粉末が使用され、それ以降の検討で、標準粉末とされていた。非晶質、微細、高純度の特徴をもつ、この B 粉末は、Mg との混合が乳鉢であったとしても、4.2 K、7 T の J_c が約 100 A/mm²、10 T で約 13 A/mm² の J_c を容易に得ることができた¹¹³⁾。また、MgH₂ を使うことで、4.2 K、7 T で約 200 A/mm²、10 T で約 25 A/mm² の高 J_c を容易に得ることができた¹³⁰⁾。従って、in-situ 法による MgB₂ 線材の検討を始めるにあたり、混合条件等を考慮することなく、高い J_c を得ることが可能な Aldlich 製 B 粉末を適用したことが、その後の MgB₂ 線材の特性向上を加速したといえる。しかし、2005 年に Aldlich 社がこの B 粉末の製造を中止したことで、国内で Aldlich 製 B 粉末の入手が困難となった。そこで、その代替 B 粉末が一部で調査されたものの、同じ J_c 特性を得ることは容易ではなかった。その際、適用した条件が No.8 の混合条件であった。

本論文で用いた Starck 製 B 粉末は世界的に流通しており、今後も安定入荷が見込まれている粉末である。従って、Starck 製 B 粉末を用いた高 J_c 化の検討は、代替 B 粉末の検討をすることを意味している。

3) 混合粉末作製条件

表 3.1-2 に示した L18 直交表を混合粉末の作製計画表として、18 種類の混合粉末を作製した。本検討の遊星ボールミル装置には P-5 を用いた。

4) サンプル作製条件

Fe 管への粉末充填量を 0.40 g として、2 章で示した方法でテープ状の MgB_2 線材を作製した。そして、熱処理条件を $660\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ hr}$ 、真空中($1.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$)において、 MgB_2 を生成させた。

3.1.3 評価結果

1) J_c 測定結果

図 3.1-1 に各サンプルの 4.2 K、7 T における J_c を示す。最も低い J_c として No.10 の 0.2 A/mm^2 、最も高い J_c として No.9 の 39.6 A/mm^2 が得られた。

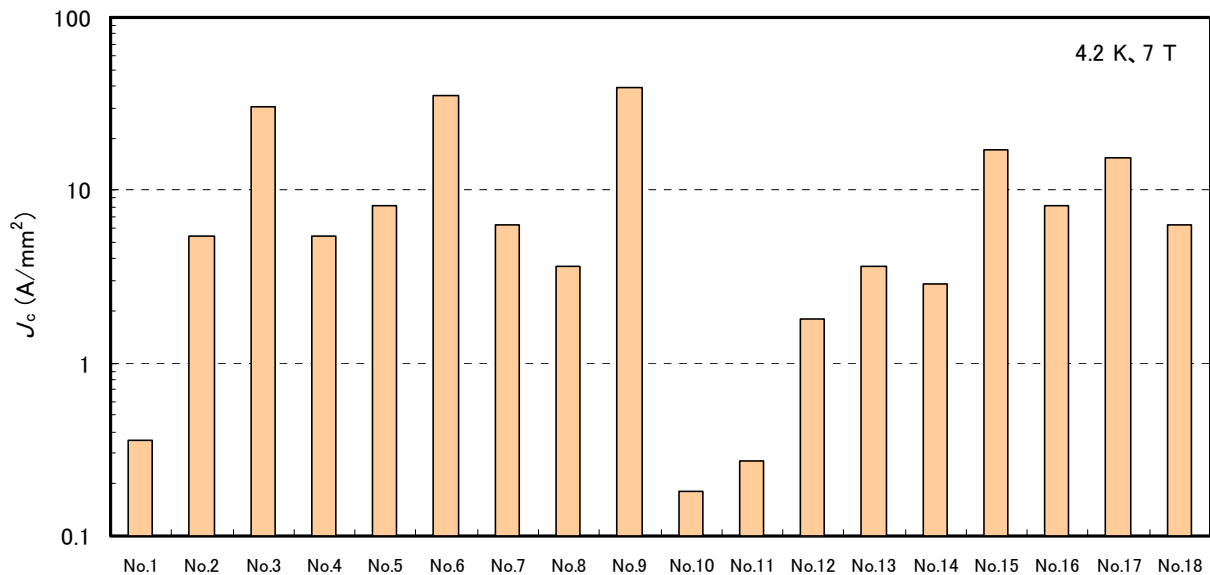


図 3.1-1 各サンプルの 4.2 K、7 T における J_c

2) 解析結果

表 3.1-3 に各サンプルの MSD および S/N を示す。まず、各サンプルの J_c と手順 1 から No.1 ~No.18 の MSD を算出し、その MSD と手順 2 から、No.1~No.18 の S/N を算出した。

表 3.1-4 に制御因子の水準の S/N を示す。これは、各 No の S/N と手順 3 から算出した。この結果から、高 J_c 化を目的とした最適条件は、初期 Mg 粒径が $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下、Mg/B 配合比が 1.0/2.5、ボールミリング回転数が 360 rpm、ボールミリング回転時間が 4.0 hr、ボールミリングツール材質が WC、ボール重量が 45 g、ポットへの粉末充填量が 2.0 g であることがわかった。また、現行条件と水準が異なる制御因子は、Mg/B 配合比、ボールミリング回転時間、ボールミリングツール材質、ボール重量、ポットへの粉末充填量であることがわかった。

一方、制御因子の水準の S/N と手順 5 から、S/N の平均(S/N_{ave})を算出した結果、13.3 dB となった。

次に、現行条件と最適条件の推定 S/N を、現行条件ならびに最適条件の各水準の S/N、 S/N_{ave} 、

手順 6 から算出した結果、現行条件の推定 S/N が 10.9 dB、最適条件の推定 S/N が 41.3 dB となった。

最後に、現行条件と最適条件の推定 J_c を、現行条件ならびに最適条件の推定 S/N、手順 7 から算出した結果、現行条件の推定 J_c が 3.5 A/mm²、最適条件の推定 J_c が 116.5 A/mm² が得られた。この結果から、現行条件から最適条件に変更することで、大幅な J_c 向上が期待できることが示唆された。

表 3.1-3 各サンプルの MSD、S/N

No	S/N (dB)	MSD
No.1	7.716	-8.87
No.2	0.034	14.65
No.3	0.001	29.71
No.4	0.034	14.65
No.5	0.015	18.17
No.6	0.001	30.91
No.7	0.025	15.99
No.8	0.077	11.13
No.9	0.001	31.95
No.10	30.864	-14.89
No.11	13.717	-11.37
No.12	0.309	5.11
No.13	0.077	11.13
No.14	0.121	9.19
No.15	0.003	24.66
No.16	0.015	18.17
No.17	0.004	23.69
No.18	0.025	15.99

表 3.1-4 各制御因子の水準の S/N

No	Control factors	Parameter		
		1	2	3
A	B powder	13.33	13.33	
B	Mg grain size	2.39	18.12	19.49
C	Mix ration (Mg/B)	6.03	10.91	23.05
D	Milling speed	12.45	13.50	14.03
E	Milling time	8.64	14.73	16.63
F	Milling tool	12.18	11.92	15.89
G	Weight of milling ball	12.29	15.83	11.87
H	weight of packing powder	7.70	15.91	16.39

3) 再現実験結果

図 3.1-2 に、現行条件と最適条件で作製した MgB₂ 線材の J_c - H 特性を示す。前述した 4.2 K、7 T における推定 J_c に対し、現行条件の再現 J_c は 3.6 A/mm²、最適条件の再現 J_c は 113.4 A/mm² が得られた。この結果から、現行条件、最適条件ともに推定 J_c と再現 J_c が非常に近い数値を示すことがわかった。

次に、上記の再現実験の J_c と手順 7 から逆算した、現状条件と最適条件の再現 S/N は、現行条件の再現 S/N が 11.1 dB、最適条件の最適 S/N が 41.1 dB となった。この結果から、現行条件、最適条件ともに推定 S/N と再現 S/N が非常に近い数値を示すことがわかった。

これらの結果をまとめたものを、表 3.1-5 に現行条件と最適条件の利得として示す。これより、現行条件、最適条件ともに、推定 J_c と再現 J_c 、推定 S/N と再現 S/N が非常に近い値となったことから、最適条件による高 J_c 化の再現性が示され、本評価の妥当性を確認できた。

表 3.1-5 現行条件と最適条件の利得

サンプル No	Bメーカー	Mg粒径 (μm)	配合比 (Mg:B)	回転数 (rpm)	時間 (hr)	材質	ボール重量 (g)	充填量 (g)	推定値		再現試験値	
									S/N (dB)	J_c (A/mm ²)	S/N (dB)	J_c (A/mm ²)
最適	Starck	-45	1:2.5	360	4.0	WC	45	2.0	41.3	116.5	41.1	113.4
現行	Starck	-45	1:2	360	1.0	Al ₂ O ₃	100	1.0	10.9	3.5	11.1	3.6
利得									30.4	113	30	109.8

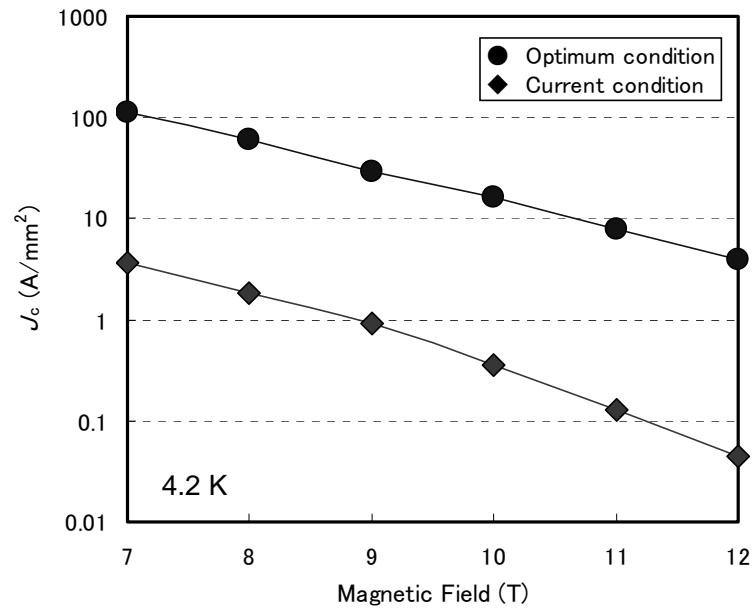


図 3.1-2 現行条件と最適条件の J_c - H 特性

4) 高 J_c 化のパラメータ

図 3.1-3 に本評価結果の要因効果図を示す。この図では、横軸が 7 つの制御因子の水準、縦軸が S/N を示し、S/N が大きい水準ほど高 J_c 化に寄与すること、各制御因子の水準の S/N の差が大きいほど J_c への感度が高いことを表す。この結果から、初期 Mg 粒径、Mg/B 配合比、ボールミル回転時間が及ぼす J_c への寄与が大きいことがわかった。また、高 J_c 化のためには、初期 Mg 粒径の微細化、Mg/B 配合比の B 量の増加、ボールミリング回転数の高速化、ボールミリング回転時間の長時間化、ボールミリングツール材質の高比重化、ポットへの粉末充填量の増量が有効であり、またボール重量については 45 g 付近に適値を有することがわかった。

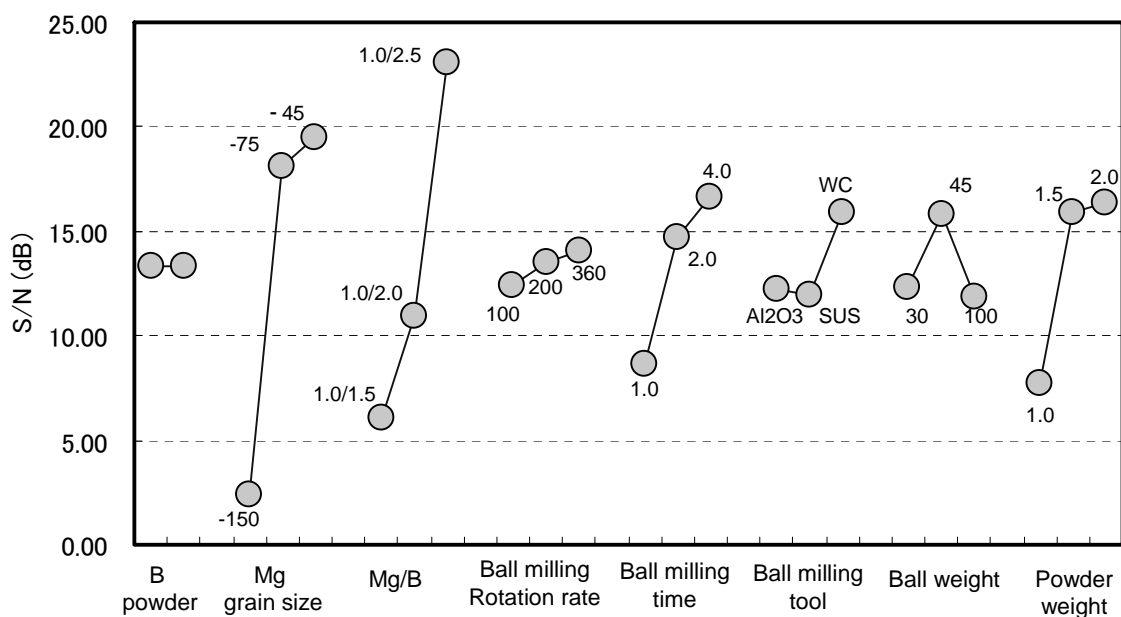


図 3.1-3 要因効果図

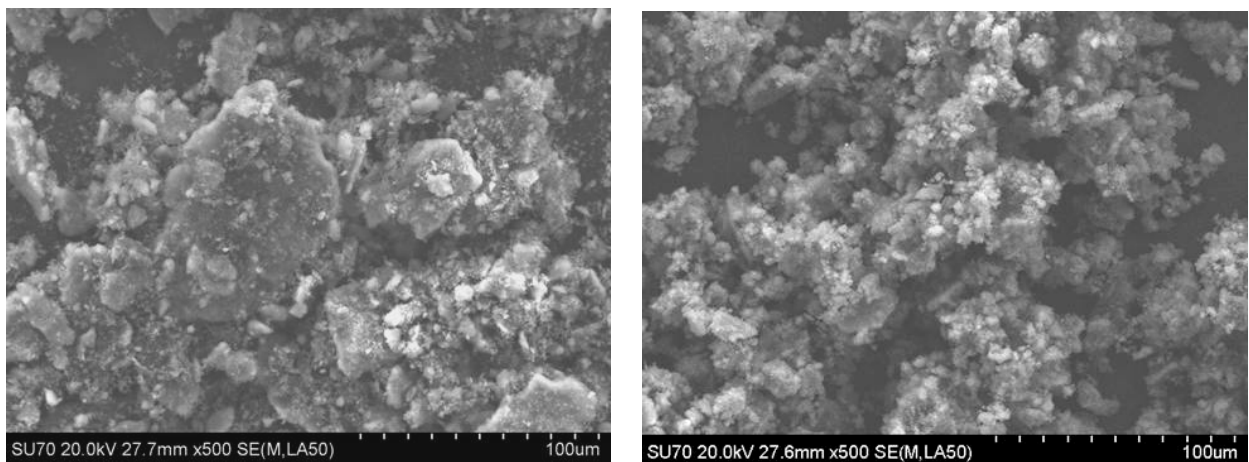
5) 材料物性評価結果

混合粉末の外観色は、現行条件が B 粉末の色に近い赤褐色であったのに対し、最適条件では Mg 粉末の色に近い銀白色であった。この結果から、現行条件と最適条件で混合粉末の状態が明らかに異なることがわかった。なお、この混合粉末の状態に関する考察は、3.1.4 章で記載する。

図 3.1-4 に現行条件と最適条件で作製した混合粉末の SEM 観察結果を示す。現行条件は、Mg の原形が観察され、Mg の外周に B が付着している様子が観察されたのに対し、最適条件では、Mg の原形が観察されないことから、最適条件で Mg が微細化されたことがわかった。

図 3.1-5 に現行条件と最適条件で作製した MgB_2 コアの SEM 観察結果、図 3.1-6 に現行条件と最適条件で作製した MgB_2 コアの XRD パターンを示す。これより、同じ条件の MgB_2 生成熱処理を施したにも関わらず、現行条件では Mg ピークが最強線となり、多くの Mg の残存が確認されたのに対し、最適条件では Mg ピークがほとんど確認されなかった。この結果から、現行条件と最適条件で MgB_2 の反応性が異なることがわかった。従って、図 3.1-5 の現行条件は混合粉末と MgB_2 の混合状態であるのに対し、最適条件は MgB_2 がほぼ生成された状態であることが考えられる。

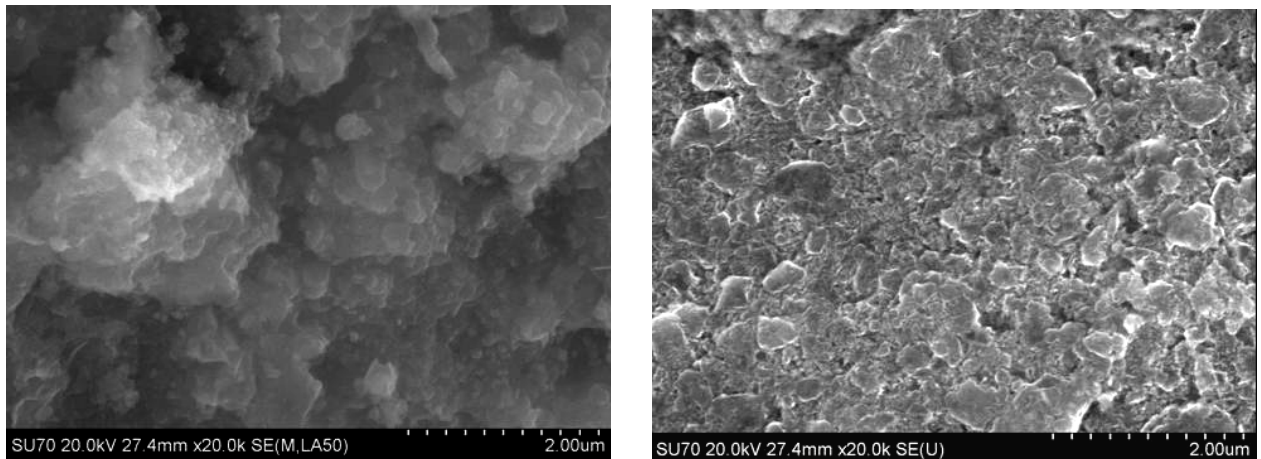
以上の結果から、現行条件と最適条件が混合粉末の混合状態に影響し、その差異が MgB_2 の反応性に影響することで、同じ MgB_2 生成熱処理を施したにも関わらず、 MgB_2 の生成量が異なり、大きな μ の差になることがわかった。



a) 現行条件(No.8)

b) 最適条件

図 3.1-4 混合粉末の SEM 観察結果



a) 現行条件(No.8)

b) 最適条件

図 3.1-5 MgB₂ コアの SEM 観察結果

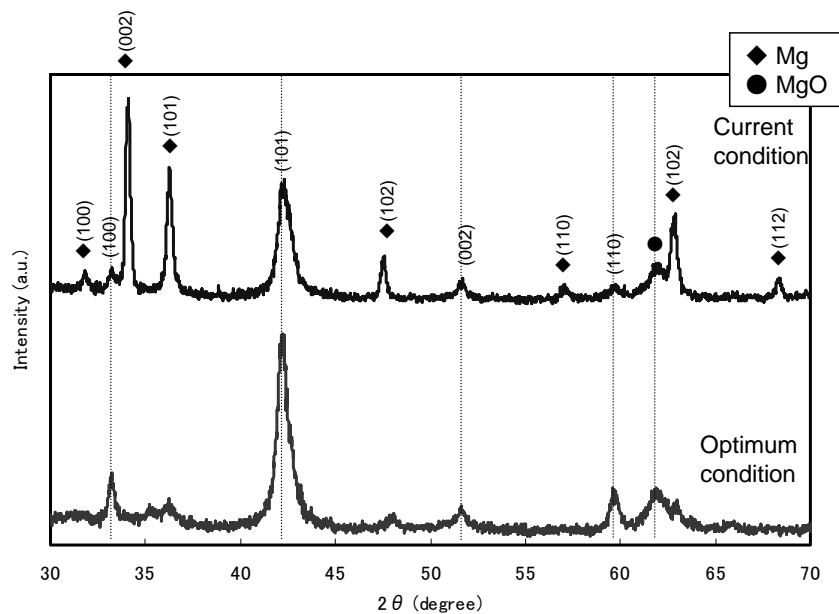


図 3.1-6 MgB₂ コアの XRD パターン

3.1.4 本評価結果の考察

要因効果図から影響の大きいことが示された初期 Mg 粒径、Mg/B 配合比、ボールミル回転時間について考察した。

1) 初期 Mg 粒径の影響

初期 Mg 粒径が異なり、他の混合条件が最適条件とほぼ同様である No.3 と最適条件を比較した。表 3.1-6 に最適条件と No.3 の粉末作製条件を示す。初期 Mg 粒径が大きい No.3 の J_c は、18 種類のサンプルの中では比較的高めの 30.6 A/mm²であったのに対し、初期 Mg 粒径が小さい最適条件では 113.4 A/m²となり、最適条件の方が No.3 より高い J_c を示した。また、混合粉

末の外観色は、No.3、最適条件ともに、Mg 粉末の色に近い銀白色であった。

図 3.1-7 に No.3 と最適条件で作製した混合粉末の SEM 観察結果を示す。No.3、最適条件ともに、Mg の原形が観察されないことから、Mg が微細化されたものの、No.3 からは 100 μm 程度の大きな Mg が確認された。この差異の要因は、ボールミリング条件がほぼ同様に、ボールミリング中に与えられたエネルギーがほぼ同様であったことから、Mg の初期粒径差が影響したといえる。

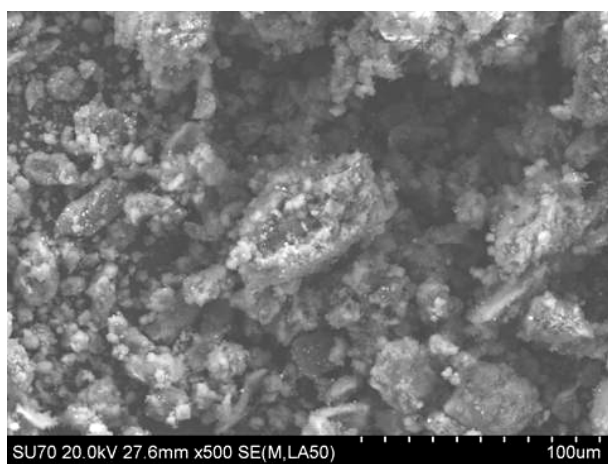
図 3.1-8 に No.3 と最適条件で作製した MgB_2 コアの SEM 観察結果、図 3.1-9 に No.3 と最適条件で作製した MgB_2 コアの XRD パターンを示す。同じ条件の MgB_2 生成熱処理を施したにも関わらず、No.3 では Mg ピークが多く確認されたのに対し、最適条件では Mg ピークがほとんど確認されなかったことから、No.3 と最適条件で MgB_2 の反応性が異なることがわかった。No.3 と最適条件で同じ MgB_2 生成熱処理を施したにも関わらず、 J_c の差異が生じた要因、つまり反応性が異なった要因については、混合後の Mg 粒径が異なったことで、 MgB_2 生成時の Mg の拡散に差異が生じたためと考えられる。また、最適条件とほぼ同様のボールミリング条件であったものの、No.3 の初期 Mg 粒径が大きいことで、その微細化にボールミリングのエネルギーが使用され、No.3 の Mg と B の反応性(界面)が最適条件と同じ状態にならなかったことも考えられる。

以上の結果から、初期 Mg 粒径は混合粉末の混合状態に影響し、その差異が MgB_2 の反応性に影響することで、同じ MgB_2 生成熱処理であるにも関わらず、 MgB_2 の生成量が異なり、大きな J_c の差になることがわかった。そして、高 J_c 化させるためには、初期 Mg 粒径が微細な粉末を使用することで Mg の拡散を促すこと、ボールミリング中のエネルギーを Mg の微細化に使用させないことが重要であることが示唆された。

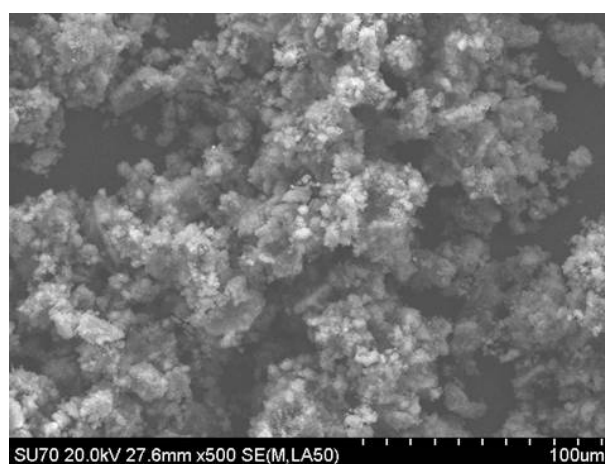
なお、より詳細な検討をするため、初期 Mg 粒径のみをパラメータにし、熱分析も加えた評価を実施した。その結果については、3.2 章に記載する。

表 3.1-6 最適条件と No.3 の粉末作製条件

サンプル No	Bメーカー	Mg粒径 (μm)	配合比 (Mg:B)	回転数 (rpm)	時間 (hr)	材質	ボール重量 (g)	充填量 (g)	J_c 特性 (A/mm^2)
最適	Starck	-45	1:2.5	360	4.0	WC	45	2.0	113.4
3	Starck	-150	1:2.5	360	4.0	WC	100	2.0	30.6

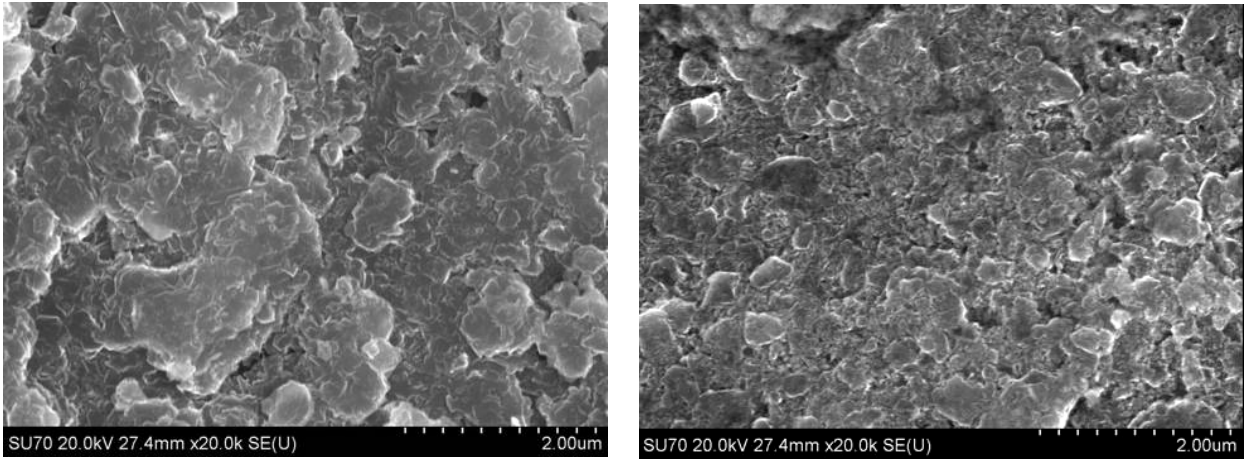


a) No.3



b) 最適条件

図 3.1-7 混合粉末の SEM 観察結果



a) No.3

b) 最適条件

図 3.1-8 MgB₂ コアの SEM 観察結果

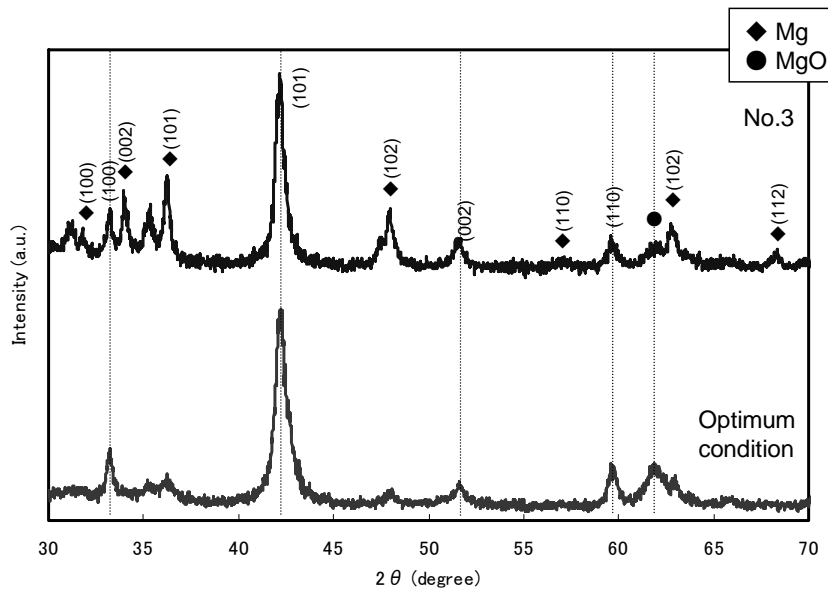


図 3.1-9 最適条件と No.3 の MgB₂ コアの XRD パターン

2) Mg/B 配合比の影響

Mg/B 配合比が異なり、他の混合条件が最適条件とほぼ同様である No.16 と最適条件を比較した。表 3.1-7 に最適条件と No.16 の粉末作製条件を示す。B 量の少ない No.16 の J_c は、 8.1 A/mm^2 であったのに対し、B 量が多い最適条件では 113.4 A/m^2 となり、最適条件の方が No.16 より高い J_c を示した。また、混合粉末の外観色は、No.16 が B 粉末の色に近い赤褐色であったのに対し、最適条件は Mg 粉末の色に近い銀白色であった。

図 3.1-10 に No.16 と最適条件で作製した混合粉末の SEM 観察結果を示す。No.16 では、Mg の原形が観察されたのに対し、最適条件では、Mg の原形が観察されないことから、最適条件のみで Mg の微細化が確認された。この差異の要因は、B 量が影響したと考えられる。

図 3.1-11 に No.16 と最適条件で作製した MgB₂ コアの SEM 観察結果、図 3.1-12 に No.16 と最適条件で作製した MgB₂ コアの XRD パターンを示す。同じ条件の MgB₂ 生成熱処理を施したにも関わらず、No.16 では Mg ピークが最強線となり、多くの Mg の残存が確認されたのに対し、

最適条件では Mg ピークがほとんど確認されなかったことから、No.16 と最適条件で MgB₂ の反応性が異なることがわかった。一方、混合粉末の外観色から、No.16 は、Mg の周囲を B が覆っている状態であったのに対し、最適条件では B の周囲を Mg が覆っている状態であったことから、ボールミリング後の混合状態が異なることがわかった。従って、No.16 と最適条件で、同じ MgB₂ 生成熱処理を施したにも関わらず、 J_c の差異が生じた要因、つまり反応性が異なった要因については、ボールミリング時間も影響したものの、B 量の差異が混合状態に影響したことで、No.16 の Mg と B の反応性が最適条件と同じ状態にならなかったためと考えられる。

以上の結果から、Mg/B 配合比は混合粉末の B 量に影響し、その差異が Mg と B の混合状態に影響し、同じ MgB₂ 生成熱処理であるにも関わらず、MgB₂ の生成量が異なり、大きな J_c 差になることがわかった。そして、高 J_c 化させるためには、MgB₂ の化学量論組成より多い B 量とすることが重要であることが示唆された。

なお、より詳細な検討をするため、Mg/B 配合比のみをパラメータにし、熱分析も加えた評価を実施した。その結果については、3.3 章に記載する。

表 3.1-7 最適条件と No.16 の粉末作製条件

サンプル No	Bメーカー	Mg粒径 (μm)	配合比 (Mg:B)	回転数 (rpm)	時間 (hr)	材質	ボール重量 (g)	充填量 (g)	J_c 特性 (A/mm ²)
最適	Starck	-45	1:2.5	360	4.0	WC	45	2.0	113.4
16	Starck	-45	1:1.5	360	1.0	WC	30	1.5	8.1

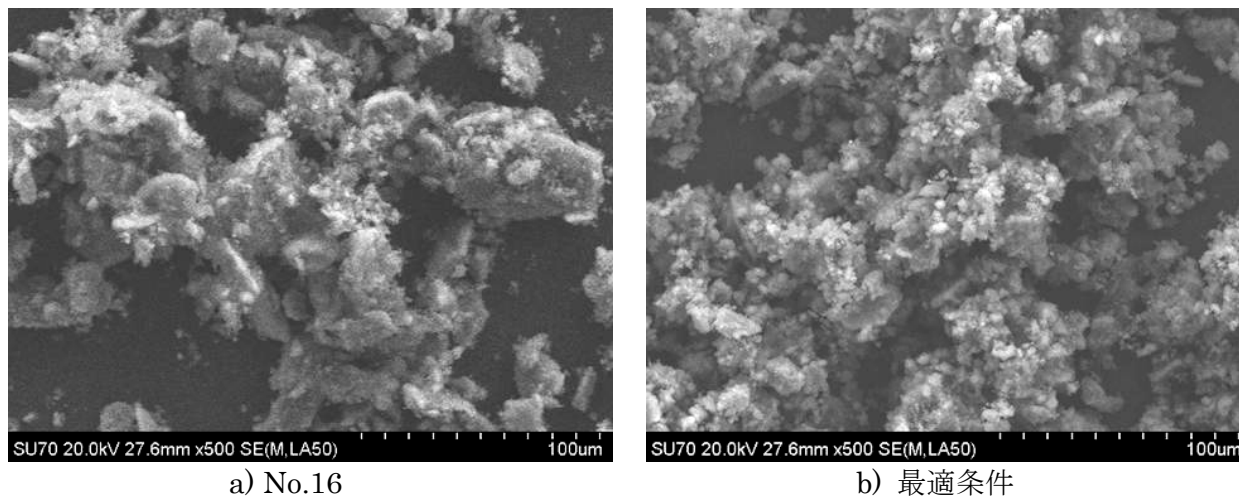


図 3.1-10 混合粉末の SEM 観察結果

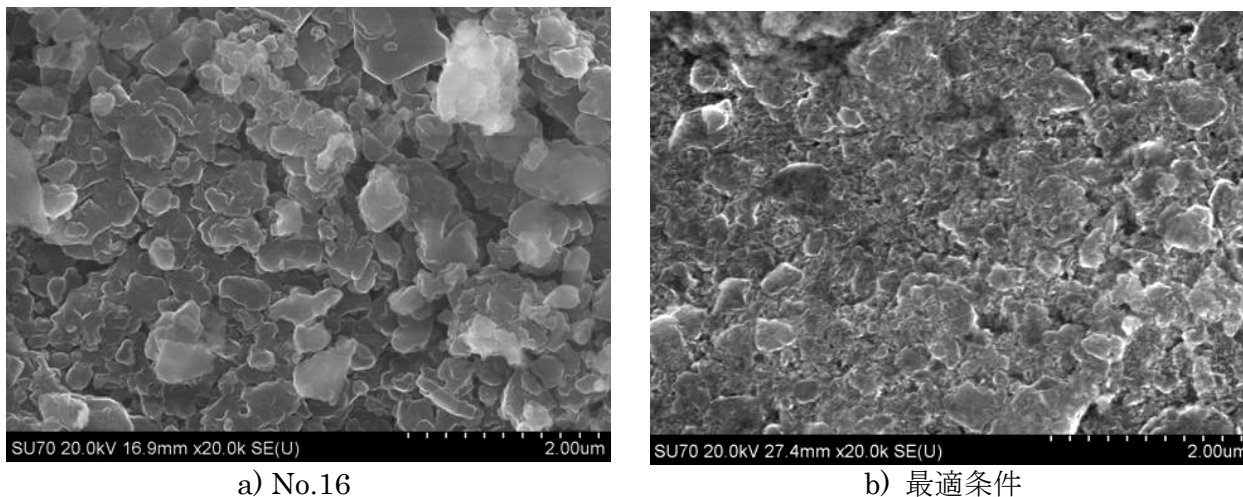


図 3.1-11 MgB₂ コアの SEM 観察結果

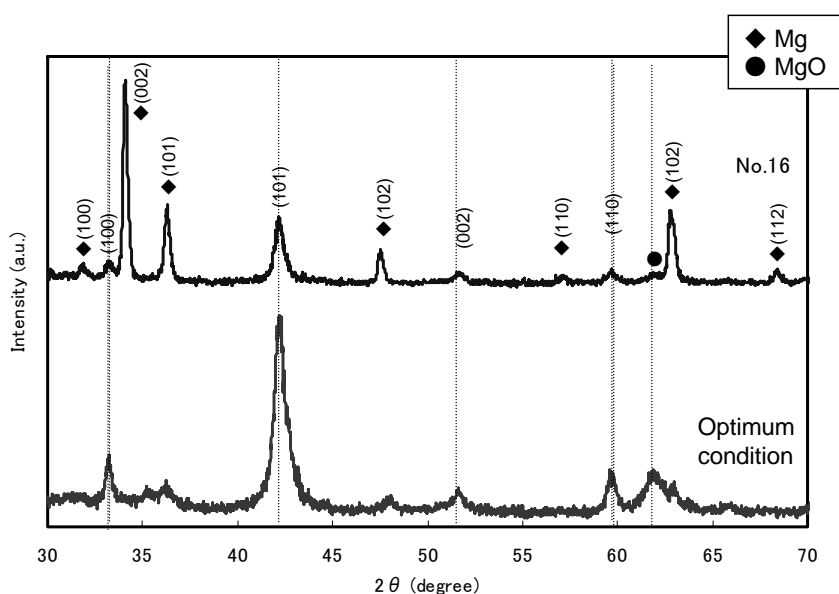


図 3.1-12 最適条件と No.16 の MgB₂ コアの XRD パターン

3) ボールミリング回転時間の影響

本来、最適条件とボールミリング回転時間のみが異なる混合条件を用いて比較すべきであるが、L18 直交表の条件の中にはその組み合わせがなかったため、影響が大きい初期 Mg 粒径と Mg/B 配合比が同じ条件の No.18 と最適条件で比較し、ボールミリング条件全体の影響を評価した。表 3.1-8 に最適条件と No.18 の粉末作製条件を示す。No.18 の J_c は、6.3 A/mm²であったのに対し、最適条件では 113.4 A/m²となり、最適条件の方が No.18 より高い J_c を示した。また、混合粉末の外観色は、No.18 が B 粉末の色に近い赤褐色であったのに対し、最適条件は Mg 粉末の色に近い銀白色であった。

図 3.1-13 に No.18 と最適条件で作製した混合粉末の SEM 観察結果を示す。No.18 では、Mg の原形が観察されたのに対し、最適条件では、Mg の原形が観察されないことから、最適条件のみで Mg の微細化が確認された。この差異の要因は、影響が大きいと示唆された初期 Mg 粒径、

Mg/B 配合比が同様に、ボールミリング条件のみが異なったことから、ボールミリングで与えられるエネルギーの大きさが影響したことが考えられる。

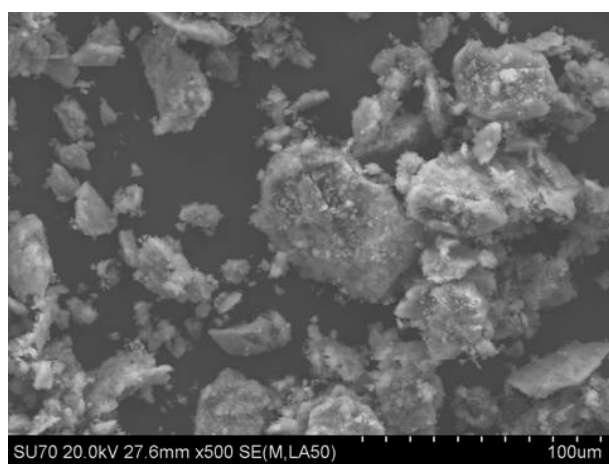
図 3.1-14 に No.18 と最適条件で作製した MgB_2 コアの SEM 観察結果、図 3.1-15 に No.18 と最適条件で作製した MgB_2 コアの XRD パターンを示す。同じ条件の MgB_2 生成熱処理を施したにも関わらず、No.18 では Mg ピークが多く確認されたのに対し、最適条件では Mg ピークがほとんど確認されなかったことから、No.18 と最適条件で MgB_2 の反応性が異なることがわかった。一方、混合粉末の外観色から、No.16 は、Mg の周囲を B が覆っている状態であったのに対し、最適条件では B の周囲を Mg が覆っている状態であったことから、ボールミリング後の混合状態が異なることがわかった。従って、No.18 と最適条件で同じ MgB_2 生成熱処理を施したにも関わらず、 J_c の差異が生じた要因、つまり反応性が異なった要因については、No.18 のボールミリングで与えられるエネルギーが小さかったことで、Mg と B の反応性が最適条件と同じ状態にならなかったためと考えられる。

以上の結果から、ボールミリング条件は混合粉末の混合状態に影響し、その差異が MgB_2 の反応性に影響することで、同じ MgB_2 生成熱処理であるにも関わらず、 MgB_2 の生成量が異なり、大きな J_c の差になることがわかった。

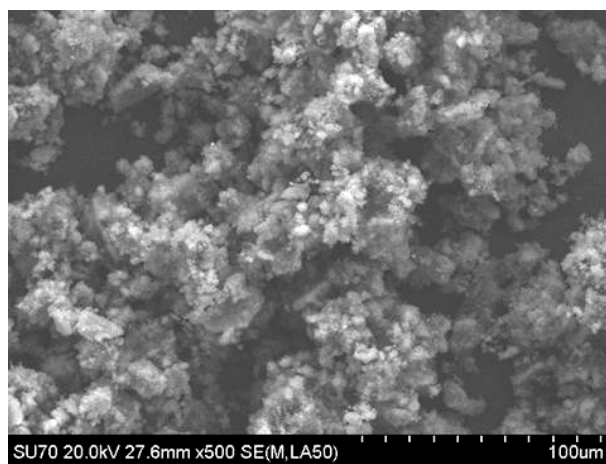
ただし、本検討では、1つのパラメータの影響を評価できなかったため、ボールミリングツール材質、ボールミル回転速度、ボールミル回転時間などのみをパラメータにし、熱分析も加えた評価を実施した。その結果については、3.4 章、3.5 章に記載する。

表 3.1-8 最適条件と No.18 の粉末作製条件

サンプル No	Bメーカー	Mg粒径 (μm)	配合比 (Mg:B)	回転数 (rpm)	時間 (hr)	材質	ボール重量 (g)	充填量 (g)	J_c 特性 (A/mm^2)
最適	Starck	-45	1:2.5	360	4.0	WC	45	2.0	113.4
18	Starck	-45	1:2.5	200	0.5	SUS	100	1.0	6.3

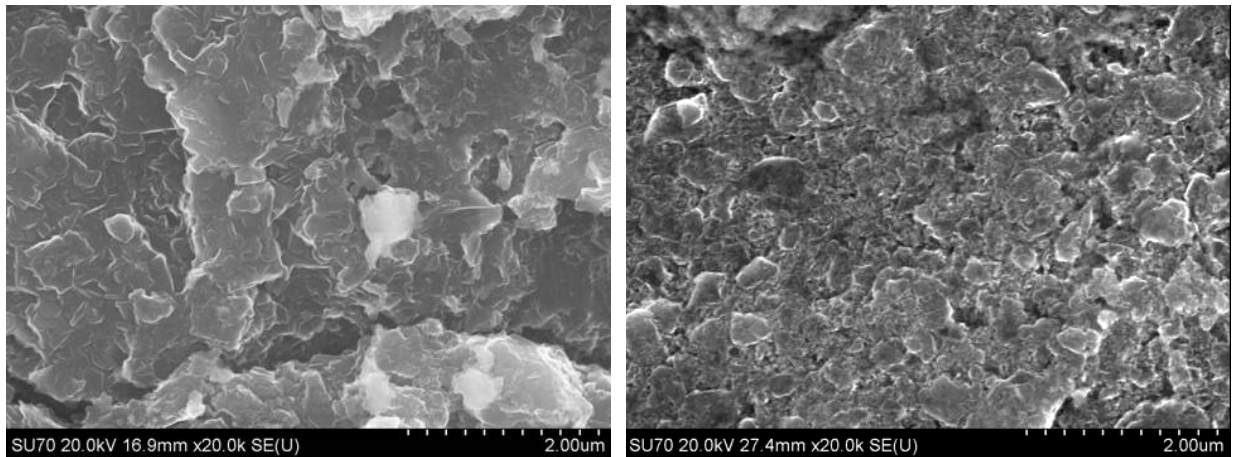


a) No.18



b) 最適条件

図 3.1-13 混合粉末の SEM 観察結果



a) No.18

b) 最適条件

図 3.1-14 MgB₂ コアの SEM 観察結果

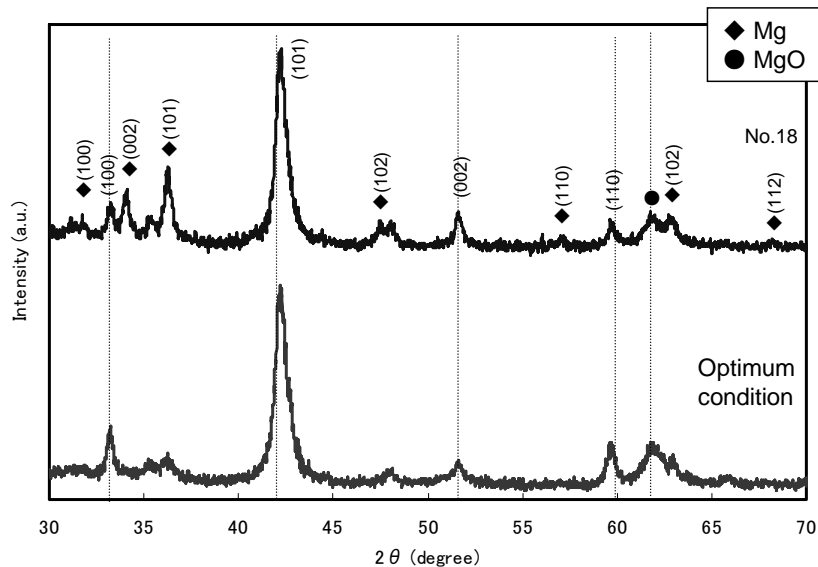


図 3.1-15 最適条件と No.18 の MgB₂ コアの XRD パターン

4) 代替 B 粉末の検討

前述したとおり、本検討は、代替 B 粉末の見通しを立てることも兼ねていた。MgB₂ の開発当初から使用されていた Aldlich 製 B 粉末を用いて、乳鉢で混合した場合、4.2 K、7 T の J_c が約 100 A/mm² となったのに対し、安定入荷が可能な Starck 製 B 粉末を用いて、現行条件で混合した場合は、その J_c が 3.6 A/mm² となり、代替 B 粉末としての適用が困難であった。しかし、最適条件で混合した場合、その J_c が 113.4 A/mm² となり、当初の Aldlich 製 B 粉末の使用時とほぼ同様の J_c に向上させることができたことで、代替 B 粉末としての見通しを得ることができた。

以上のことから、使用した B 粉末に適した混合条件を適用することで、高い J_c を得られること、Starck 製 B 粉末が代替 B 粉末となりうることがわかった。

なお、より詳細な検討をするため、B 粉末のみをパラメータにし、熱分析も加えた評価を実施することとした。結果については、3.6 章に記載する。

5) ボールミリングの効果

図 3.1-16 に、ボールミリング後の粉末の外観色が銀白色である混合粉末の HAADF 像を示す。外観が銀白色の混合粉末は、Mg が B を覆った状態であることがわかった。さらに、観察された B の大部分が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることから、B も微細化することがわかった。

Mg/B 配合比を 1.0/2.0、ポットへの粉末充填量を 7 g とした場合、充填するそれぞれの粉末量は、Mg 粉末(密度： 1.7 g/cm^3)が 3.7 g、B 粉末(密度： 2.5 g/cm^3)が 3.3 g であることから、その体積は Mg 粉末が約 2.2 cm^3 、B 粉末が 1.4 cm^3 となる。また、使用粉末の初期粒径は、Mg 粉末が $45 \mu\text{m}$ 以下、B 粉末が $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることから、その形状をすべて球と仮定した場合、それぞれの個数は、Mg 粉末が約 1.0×10^6 個、B 粉末が約 1.0×10^{12} 個と算出され、圧倒的に B 粉末が多いこととなる。そのため、ポットに充填した時の粉末の外観色、つまり、混合前の初期状態は、Mg の外周部に B が覆った状態であり、その外観色は、B と同じ赤褐色となる。次に、この混合粉末をボールと衝突させるボールミリングによって、大きなエネルギーが粉末に与えられる。そのエネルギーの大きさは、2.1.3 章で示した式に従い、ボールミリング回転数の増加や小径ポットの使用等がその大きさに影響する。そして、粉末にエネルギーが与えられることで、降伏応力が小さい Mg から、変形し始める(Mg の降伏応力：約 105 MPa、B の降伏応力：約 310 MPa)。また、Mg は、破断伸びが約 10% と伸びにくく、破断しやすい材料であることから、ボールミリングにより変形と破断を繰り返されることで、微細化され続け、最終的に B を覆う状態になったと考えられる。つまり、ボールミリングによる混合が十分であるほど、Mg が B の周囲を覆う状態になることから、その外観色がボールミリングの進行度を示す指標となることが示唆される。一方で、降伏応力が高い B は、変形しにくいため、ボールとの衝突で摩耗や粉砕が生じ、初期粒径より微細化されたと考えられる。

以上の結果から、ボールミリング後の外観が銀白色である混合粉末は、B が Mg に覆われた状態であり、ボールミリングが十分に進行したことを示唆する状態であることがわかった。

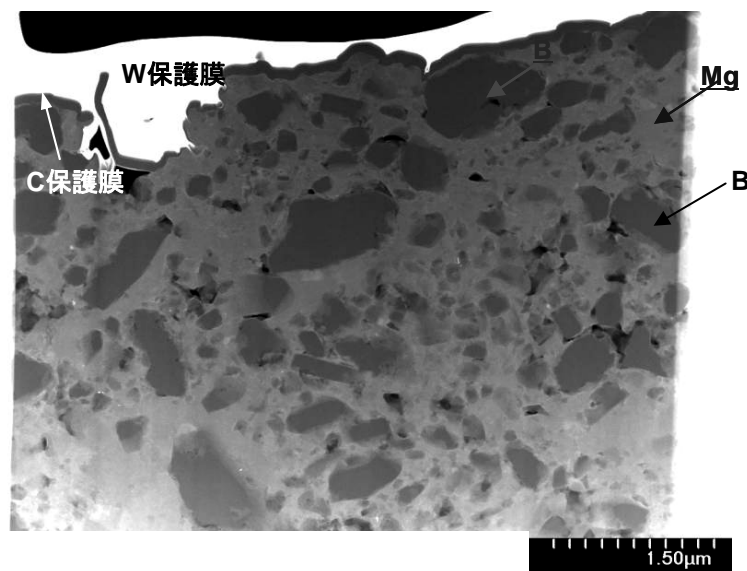


図 3.1-16 ボールミリング後の外観が銀白色である混合粉末の HAADF 像

3.1.5 本評価の結論

これまでの評価の結果、 MgB_2 生成時の反応性とその生成量を増加させることが高 J_c 化の要因になることが示唆された。

一般的に、 MgB_2 の生成量だけを増加するためには、 MgB_2 生成熟処理条件の高温化や長時間化が有効である。しかし、高温・長時間熟処理では、 MgB_2 の結晶粒径が粗大化するため、その粒界が低減することで、磁束ピンニング効果が低減し、 J_c が低下傾向を示すという報告がある。この傾向を図 3.1-17 に示す¹³¹⁾。従って、 MgB_2 の高 J_c 化には、 MgB_2 生成熟処理条件の低温・短時間化が必要となるため、その条件で、十分な MgB_2 を生成させるためには、混合粉末の MgB_2 への反応性向上が必要となる。これを実現させるプロセスの 1 つが、ボールミリングであり、より効果的なボールミリングにするためには、微細化された初期 Mg 粒径の使用、化学量論組成以上の B 量、大きなエネルギーを与えるボールミリング条件を選定することが重要であることがわかった、また、ボールミリング後に B を Mg が覆った状態にすることが、 MgB_2 への反応性が高いことを示す指標であり、ボールミリング後の粉末外観色で判断できることがわかった。これは、比較的高い J_c が得られた No.3、6、9、最適条件のボールミリング後の粉末外観色が Mg 粉末と同色の銀白色であったのに対し、比較的低い J_c が得られた No.1、10、11、16、18、現行条件のボールミリング後の粉末外観色が B 粉末と同色の赤褐色であったことから示唆される。従って、ボールミリングとは、 MgB_2 の高 J_c 化に必要な MgB_2 生成熟処理条件の低温・短時間化を実現させるために、Mg と B からなる混合粉末の反応性を向上させる手法であることが考えられる。つまり、使用した Mg 粉末(粒径 45 μm 以下、純度 99.5%)、B 粉末(Starck 製、1 μm 以下、純度 95%)にとって、660 $^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の MgB_2 生成熟処理条件で高い J_c を得るためには、現行条件ではその混合粉末の反応性が低い状態であったのに対し、最適条件ではその混合粉末の反応性が高い状態であったことが考えられる。

以上のことから、タグチメソッドの望大特性評価という技法を用いて、ボールミリングを用いた MgB_2 の高 J_c 化を評価した結果、初期 Mg 粒径、Mg/B 配合比の影響が強いことがわかった。また、微細な初期 Mg 粒径、化学量論組成以上の B 量の配合比、B の周囲を Mg に覆われた状態にするボールミリング条件の選定が有効であることがわかった。そして、本評価から得られた最適条件により、テープ形状の MgB_2 線材を作製したところ、4.2 K、7 T の J_c が 3.6 A/mm^2 から 113.4 A/mm^2 に向上することがわかった。しかし、適用した水準を超える条件、例えば、過度の B 量やさらに微細化させた初期 Mg 粒径については、本検討の結果を反映させることができないため、別途評価が必要となる。

一方、本論文では、タグチメソッドを適用することで、少ない実験で効率的に高 J_c 化の検討が可能であったことを示したことは、今後の研究開発を加速させることが期待される。しかし、この技法を適用するには、制御因子と水準の選定が非常に重要となる。まず、制御因子においては、その高 J_c 化に影響するパラメータとして、重要度が第 1 位～8 位のものを選定することが必要となる。例えば、第 2 位～第 9 位のパラメータを制御因子に選定した場合、第 1 位のパラメータが制御されてないため、この第 1 位のパラメータが誤差を生じさせる誤差因子となり、再現実験で再現しない可能性が高くなる。つまり、重要度が高いパラメータを事前に確認しておくことが必要となる。次に、水準においては、適度な範囲を設定する必要があり、極度に特性が変化する範囲を設定すれば、その水準が設定されたパラメータだけは高い感度を示すものの、他のパラメータの真の感度が隠れる可能性があり、正確な影響度を評価することが困難となる可能性が高い。従って、水準の適度な範囲を事前に確認しておくことも必要となる。以上のことから、タグチメソッドは、少ない実験で効率的に目標の特性の評価を容易にする技法であるものの、正

確に適用するためには、パラメータの味見実験で傾向を把握し、その結果の十分な考察と理解が重要となり、これらがなければ、逆に混乱を招く可能性がある。今後、本技法を使用する場合においては、その点について、十分配慮することが必要である旨、付け加えておきたい。

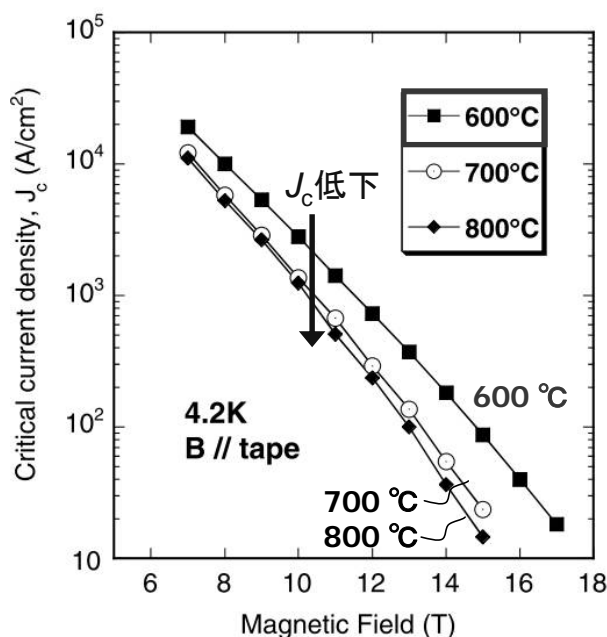


図 3.1-17 J_c に及ぼす MgB_2 生成熱処理温度の影響

3.2 初期 Mg 粒径の影響

3.1 章でタグチメソッドを用いて、ボールミリングによる高 J_c 化を検討した結果、初期 Mg 粒径の影響が大きいことがわかった。本章では、その影響をさらに明確にするため、初期 Mg 粒径のみをパラメータにして、テープ状の MgB_2 線材を作製し、その J_c 特性、材料分析、熱分析等 を評価した。

3.2.1 サンプル作製方法

1) 使用原料粉末

Mg 粉末には、高純度化学製(純度 99.5 %、粒径 150 μm 以下)およびフルウチ化学製(純度 99.5 %、粒径 75 μm 以下)を用いた。そして、初期粒径の詳細な影響を評価するため、それらの粉末を精製された Ar ガスが循環するグローブボックス内(O_2 濃度 : 1 ppm 以下)で、75~150 μm 、45~75 μm 、20~45 μm 、20 μm 以下の異なる 4 条件の粒径に分粒した。図 3.2-1 に 4 種類の使用した Mg 粉末の粒度分布を示す。また、B 粉末には Starck 製 B 粉末(純度 95 %、粒径 1 μm 以下)を用い、Mg/B 配合比を 1.0/2.0 として、混合粉末を作製した。

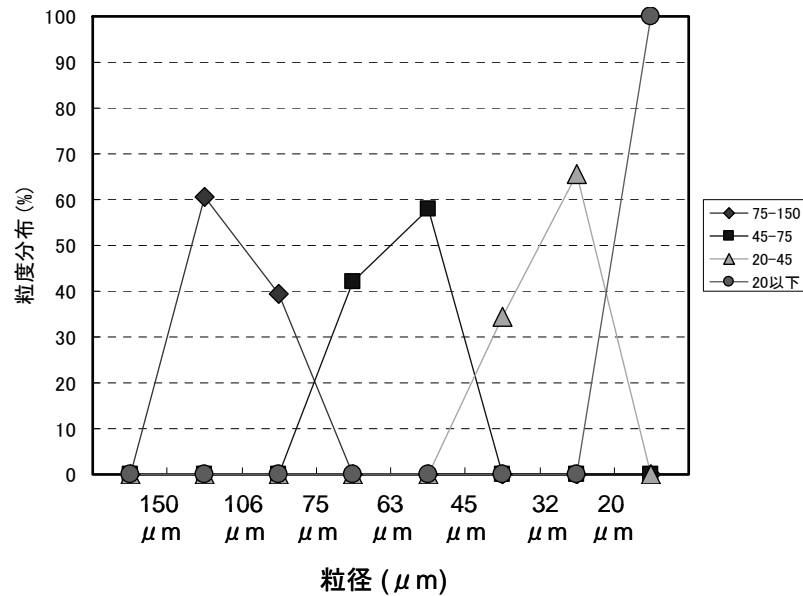


図 3.2-1 使用した Mg 粉末の粒度分布

2) 混合粉末作製条件

ボールミリング回転数を 400 rpm、ボールミリング回転時間を 8 hr、ボールミリングツール材質を WC とした。なお、本検討の遊星ボールミル装置には LP-1 を用いた。また、ボール量を $\phi 10 \text{ mm} \times 30$ 個、ポットへの粉末充填量を 7 g とした。

3) サンプル作製条件

Fe 管への粉末充填量を 0.48 g として、2 章で示した方法でテープ状の MgB_2 線材を作製した。そして、熱処理条件を $630 \text{ }^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ 、Ar フロー(300 cc/min)において、 MgB_2 を生成した。

3.2.2 評価結果

1) J_c 測定結果

図 3.2-2 に初期 Mg 粒径が異なる 4 種類の MgB_2 線材の 4.2 K における J_c - H 特性を示す。20 μm 以下、20~45 μm の Mg 粉末を用いた MgB_2 線材で最も高い J_c となり、4.2 K、10 T で 32.0 A/mm^2 が得られた。また、45~75 μm の Mg 粉末を用いた MgB_2 線材で 14.0 A/mm^2 、75~150 μm の Mg 粉末を用いた MgB_2 線材で 7.2 A/mm^2 が得られたことから、初期 Mg 粒径の微細化に伴い J_c が向上し、3.1 章で示したタグチメソッドによる評価結果と同じ傾向を示したが、20 μm 以下の粒径では、20~45 μm の粒径を使用した際と同じ J_c となり、その傾向を示さなかった。

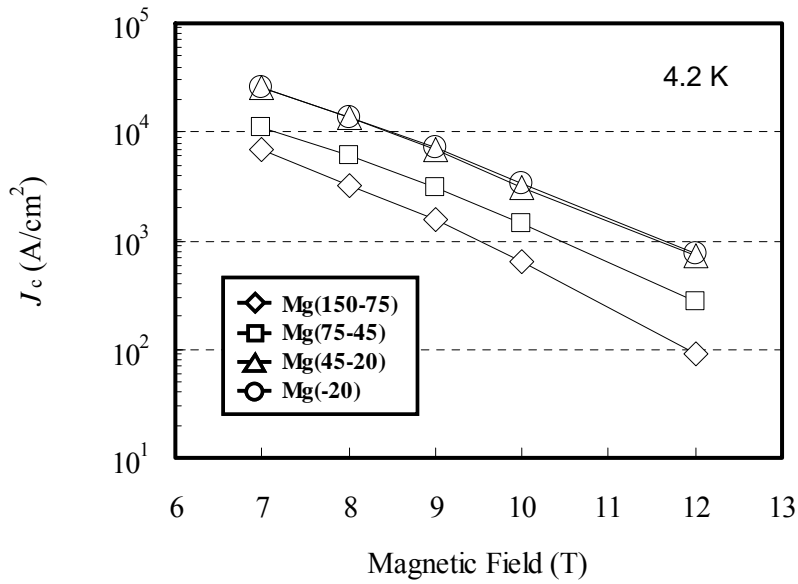
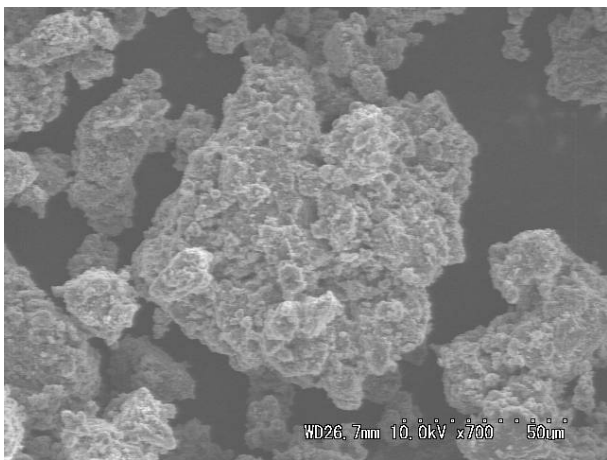


図 3.2-2 初期 Mg 粒径が異なる MgB₂ 線材の J_c - H 特性

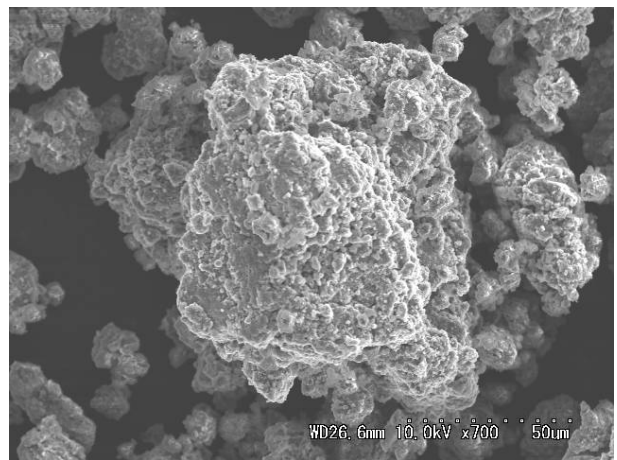
2) SEM 観察結果

図 3.2-3 に初期 Mg 粒径が異なる 4 種類の混合粉末を示す。どの混合粉末も、外観色は銀白色であり、これまでの結果から、B の周囲が Mg で覆われた状態であることがわかった。また、混合粉末の大きさは、使用した Mg 粒径が大きいほど、大きい傾向を示した。

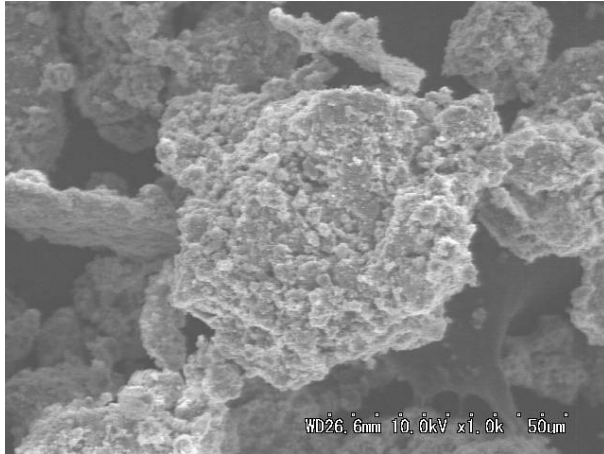
図 3.2-4 に初期 Mg 粒径が異なる混合粉末で作製した MgB₂ 線材の MgB₂ コアの SEM 観察結果を示す。初期の Mg 粒径に関係なく、MgB₂ コアは同様であった。また、MgB₂ の結晶粒径は、B 粉末より小さい 0.1~0.5 μm であった。



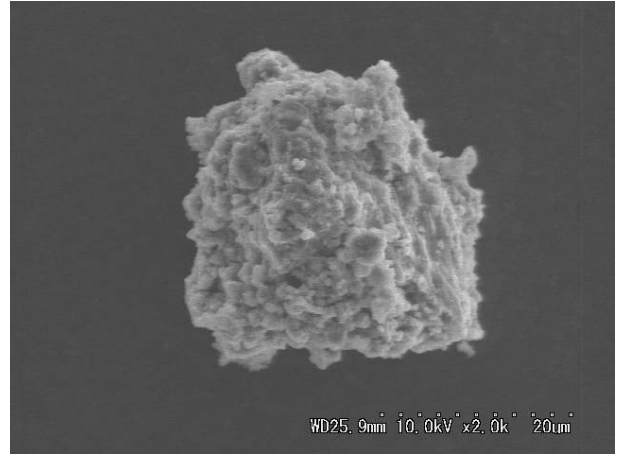
a) 75-150 μm 使用



b) 45-75 μm 使用

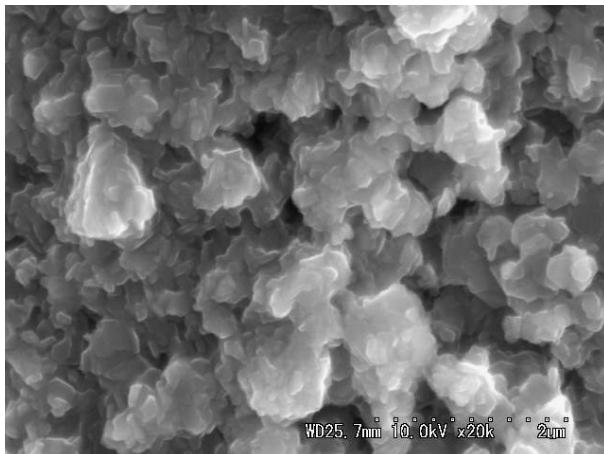


c) 20-45 μm 使用

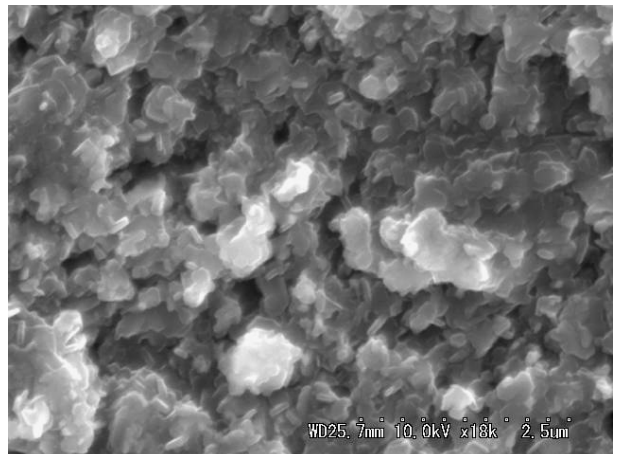


d) 20 μm 以下使用

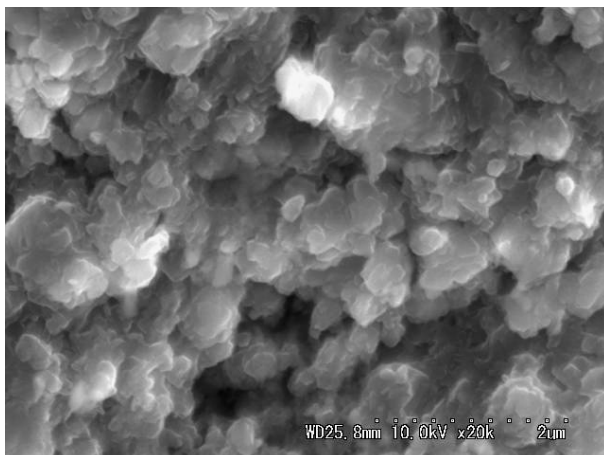
図 3.2-3 初期 Mg 粒径が異なる混合粉末の SEM 観察結果



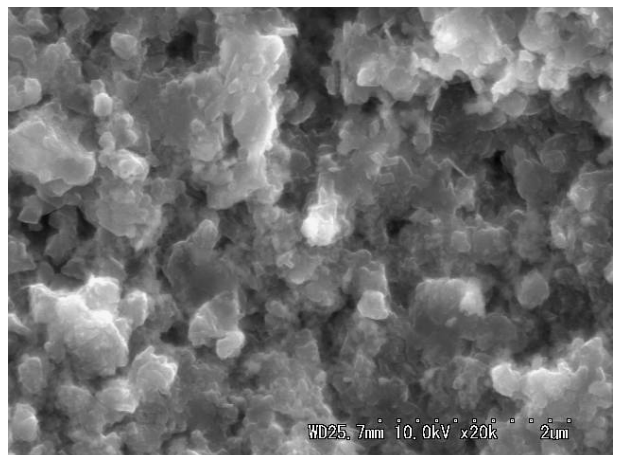
a) 75-150 μm 使用



b) 45-75 μm 使用



c) 20-45 μm 使用



d) 20 μm 以下使用

図 3.2-4 初期 Mg 粒径が異なる MgB_2 線材の MgB_2 コアの SEM 観察結果

3) 結晶構造回折結果

図 3.2-5 に初期 Mg 粒径が異なる 4 種類の MgB₂ 線材の MgB₂ コアの XRD パターンを示す。45~75 μm と 75~150 μm を使用した MgB₂ コアからは、MgB₂ ピークだけでなく、Mg ピークが確認されたものの、20 μm 以下と 20~45 μm を使用した MgB₂ コアからは、MgB₂ ピークだけが確認された。

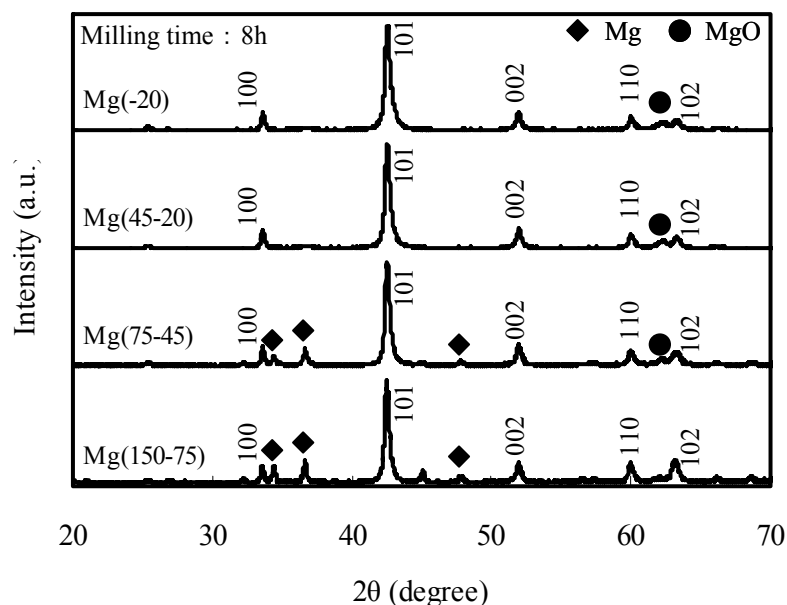


図 3.2-5 初期 Mg 粒径が異なる MgB₂ 線材の MgB₂ コアの XRD パターン

4) TG-DTA 測定結果

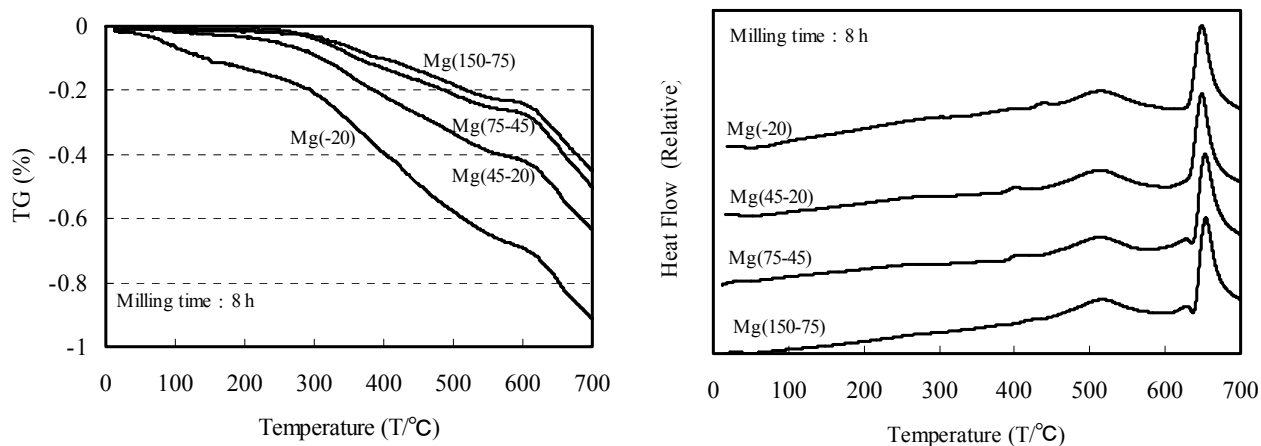
図 3.2-6 に初期 Mg 粒径が異なる 4 種類の混合粉末の TG-DTA 測定結果を示す。

TG 測定結果では、すべての混合粉末で、温度上昇に伴い重量減少を示した。そして、その重量減少は、初期 Mg 粒径が微細ほど、大きい傾向を示した。これは、粉末外周に付着していた H₂O の蒸発が影響したと考えられる。また、630 °C 付近からその重量変化が顕著となった。

DTA 測定結果では、520 °C 付近、660 °C 付近に発熱ピークが確認された。そこで、この発熱ピークを評価するために、まず、480 °C、600 °C、680 °C で測定を止め、その粉末を磁化測定した。図 3.2-7 にその結果を示す。この結果から、480 °C、600 °C で測定を止めた粉末は超電導状態を示さず、680 °C で超電導状態を示すことがわかった。このことから、確認された 520 °C 付近の発熱ピークは超電導体でない物質を生成する反応、660 °C 付近の発熱ピークは超電導体を生成する反応であることがわかる。次に、磁化測定した粉末の XRD パターンを評価した。図 3.2-8 に、その結果を示す。これより、680 °C で測定を止めたサンプルで MgB₂ が生成されることがわかった。従って、660 °C 付近の発熱ピークは、MgB₂ の生成反応であることがわかった。また、45~75 μm、75~150 μm を使用した混合粉末では、650 °C で吸熱反応が確認された。これは、反応温度から Mg の融解反応であることがわかる。これより初期 Mg 粒径の粗大化に伴

い、Mg が残存しやすいことがわかった。また、630 °C 付近からの重量変化は、MgB₂ の生成反応、Mg の融解が影響したことが考えられる。一方、660 °C 付近の MgB₂ 生成ピークは、初期 Mg 粒径の微細化に伴い、低温側にシフトされることがわかった。

なお、520 °C 付近の反応については 4 章で記載する。また、他論文や図 3.1-17 では 600 °C の MgB₂ 生成熱処理でも MgB₂ 線材が超電導状態を示すが、上記の結果から 600 °C で測定を止めたサンプルでは超電導状態を示さなかった。この要因としては、温度保持時間が 0 min であること、サンプルが粉末状態であり、伸線加工による圧密化が施されていないことが考えられる。



a) TG 測定結果

b) DTA 測定結果

図 3.2-6 初期 Mg 粒径が異なる混合粉末の TG-DTA 測定結果

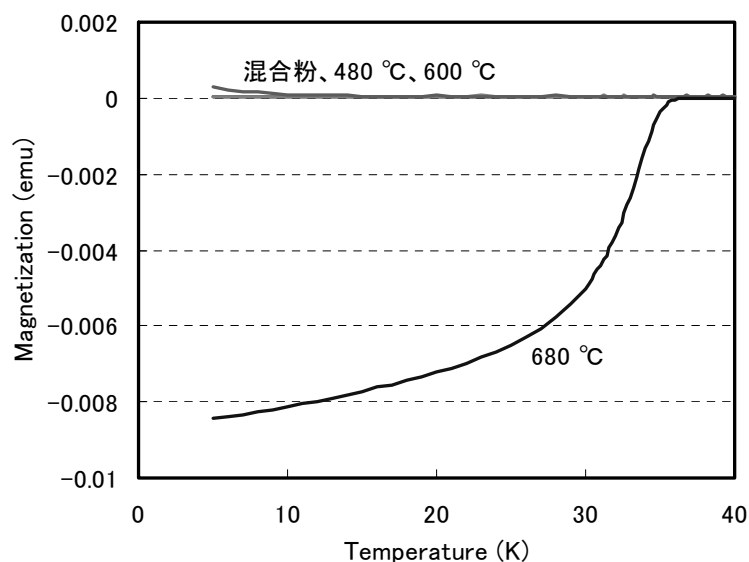


図 3.2-7 TG-DTA 測定中に各温度で停止させた粉末の磁化測定結果

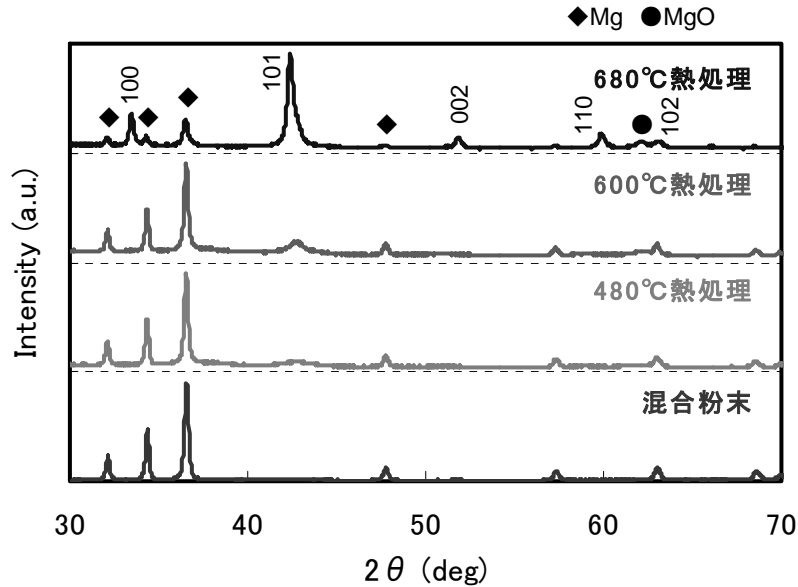


図 3.2-8 TG-DTA 測定中に各温度で停止させた粉末の XRD パターン

3.2.3 本評価結果の考察

1) 45 μm 以上の初期 Mg 粒径の影響

図 3.2-9 に初期 Mg 粒径と 10 T における J_c の関係を示す。この結果から、630 $^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の MgB_2 生成熱処理においては、粒径 45 μm が境界線となっており、使用した初期 Mg 粒径の微細化に伴い、 MgB_2 への反応性が高くなる傾向を示し、その結果、 MgB_2 の生成量が多くなり、高い J_c が得られたと考えられる。また、使用した初期 Mg 粒径の粗大化で低い J_c が得られた要因は、混合後の Mg 粒径の微細化が不十分で、 MgB_2 への反応性が低いためと考えられる。また、Mg の微細化にボールミリングのエネルギーが使用されたため、Mg と B の反応性が 45 μm 以下の Mg 粉末使用時と同じ状態にならなかったためと考えられる。この傾向は、タグチメソッドから得た結果と同様であった。

一方で、上記結果は、630 $^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の MgB_2 生成熱処理条件を用いた結果であり、45 μm 以上の Mg 粉末を使用する場合は、熱処理条件の高温・長時間化で、45 μm 以下の Mg 粉末を使用した場合と同様の J_c になる可能性があると考えられる。しかし、前述したとおり、 MgB_2 生成熱処理条件の高温・長時間化に伴い、 MgB_2 生成量は増加するものの、 MgB_2 の結晶粒径の粗大化が生じる結果、粒界による磁束ピンニング効果が低下するため、高 J_c 化の効果が得られないことが明らかとなっている¹³¹⁾。従って、in-situ 法による MgB_2 生成熱処理の低温・短時間化を実現するためには、使用する初期 Mg 粒径を微細化することで、混合粉末の反応性を向上させ、十分な MgB_2 を生成させることが必要であることが考えられる。

以上のことから、 MgB_2 の高 J_c 化には、粒界の磁束ピンニングセンタを確保するため、 MgB_2 生成熱処理の低温・短時間化が必要であることから、その熱処理条件で、より多くの MgB_2 を生成可能な初期 Mg 粒径を選択する必要があるとあり、具体的には、初期粒径が 45 μm 以下の Mg 粉末の使用が必要であることがわかった。なお、ボールミリングを高速・長時間化することで、大きなエネルギーが与えられ、初期 Mg 粒径が大きい混合粉末でも高い J_c が得られる可能性はある。

その結果については、3.4 章で示す。

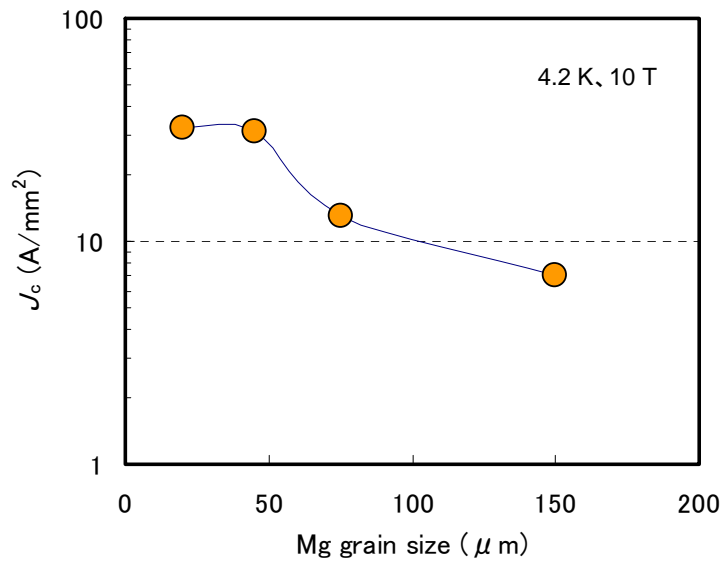


図 3.2-9 Mg 粒径と J_c の関係

2) 20 μm 以下の初期 Mg 粒径の影響

これまでの結果から、使用する初期 Mg 粒径の微細化が効果的であるものの、20~45 μm と 20 μm 以下の Mg 粒径を使用した MgB_2 線材の J_c は同様であった。また、TG-DTA 測定の結果から、20 μm 以下の Mg 粉末を使用した混合粉末の重量減少が非常に大きいことから、反応性も高いことが示唆されるものの、 MgB_2 生成ピーク温度は、20~45 μm の Mg 粒径を使用した混合粉末、20 μm 以下の Mg 粒径を使用した混合粉末ともに、648 $^{\circ}\text{C}$ と同様であった。従って、20 μm 以下の Mg 粉末の使用において、その混合粉末の反応性が高いにも関わらず、 MgB_2 生成温度が変わらなかったことから、その生成を阻害する要因の存在が考えられる。その要因の 1 つとして、 MgO の存在が考えられる。

一般的に、粉末の微細化に伴い、表面積が増加することから、その表面が酸化されれば、その粉末の酸化物は増加傾向を示す。また、図 2.1-10 に示した酸化物の Ellingham 図より、Mg は微量の O_2 で MgO を生成する。従って、初期粉末の時点で表面に MgO が生成していた可能性がある。また、混合粉末が作製される過程で Mg 粉末が接触する物質は、精製された Ar ガスが循環されたグローブボックス内の気体 (O_2 : 1 ppm 以下)、ボールミリング中の B 粉末のみである。しかし、Mg 粉末の管理・分粒を実施したグローブボックスは、精製された Ar ガスが循環していることから、それとの接触で大量の MgO が生成したとは考えにくい。従って、ボールミリング中の B 粉末との混合において、B 粉末に付着していた微量の O_2 や H_2O で MgO が生成されたことも考えられる。そして、この MgO が MgB_2 の生成反応抑制だけでなく、電流パスの阻害にも寄与したため、20 μm 以下の Mg 粒径が本来有する反応性向上の効果を示すことなく、20~45 μm の Mg 粒径を使った MgB_2 線材と同じ J_c になったと考えられる。これは図 3.2-5 の 20 μm 以下の Mg 粉末を使用した MgB_2 線材内の MgO ピークが他条件の Mg 粉末の使用時より大きいことから示唆される。

一方で、過去の実験において、熱プラズマ法で作製した微細 Mg 粉を用いることで、4.2 K、

10 T の J_c が 275 A/mm² まで向上したという報告(SiC 添加あり)がある¹³²⁾。ただし、初期 Mg 粒径(1 μ m 以下)、初期 Mg 粉末の表面状態(徐酸化処理あり)、使用した B 粉末(Aldrich 製 B 粉末)、混合条件(360 rpm \times 1 hr)等、多くの点で MgB₂ 線材の作製条件に差異がある。この Mg 粉末は非常に貴重で、高価であり、多くのパラメータを変えて評価されていないため、詳細な比較は困難であるものの、少なくとも、ボールミリング時間が短いこと、Mg 粉末の表面に徐酸化処理を施したことで、ボールミリング中の MgO 生成が少なくなり、初期 Mg 粒径の微細化効果が確認できたと考えられる。

以上のことから、MgB₂ の高 J_c 化には、初期 Mg 粒径の微細化が効果的ではあるものの、Mg 粉末は非常に酸化しやすい金属であることから、その影響が顕著にでない範囲で初期 Mg 粒径を選定する必要があり、具体的には、20~45 μ m の Mg 粒径の使用が効果的であることがわかった。

なお、本章では、前述したとおり、フルウチ化学製、高純度化学製の Mg 粉末を用い、両メーカーの Mg 粉末を混合させた粉末を用いた結果を評価したが、どちらかのメーカーの Mg 粉末を用いた場合でも、本章の結果と同様の J_c 特性や材料特性を示した。MgB₂ は B に Mg が拡散することで生成する。そのため、Mg の特性は MgB₂ 自体の超電導特性に直接的に影響せず、B との反応性のみが超電導特性に影響する。これは Mg の同位体を用いて MgB₂ を作製した際、その T_c の差異が小さいことからわかる⁸⁴⁾。従って、Mg 粉末では各メーカー間の差異はほとんどなく、単純に初期の Mg 粒径が影響する可能性が高いことが示唆される。

3.2.4 本評価の結論

MgB₂ の生成量を増加させ、高 J_c 化を実現するためには、MgB₂ への反応性を向上させる必要があり、そのためには初期 Mg 粒径の微細化が有効であり、また、熱処理条件は粒界による磁束ピンニングセンタを確保するため、低温・短時間が有効であることがわかった。その一方で、過度の初期 Mg 粒径の微細化は、その表面への MgO の生成を促すことにもなり、MgB₂ 生成の反応性を低下させることがわかった。

以上のことから、in-situ 法による MgB₂ の高 J_c 化のために、MgB₂ の生成熱処理条件を低温・短時間化するためには、混合粉末の反応性の向上が必要となり、中でも、初期粒径が 20~45 μ m の Mg 粉末の使用が効果的であることが示唆された。また、本結果は、タグチメソッドによる検討結果を裏付ける結果にもなった。

3.3 Mg/B 配合比の影響

3.1 章でタグチメソッドを用いて、ボールミリングによる高 J_c 化を検討した結果、Mg/B 配合比の影響が大きいことがわかった。本章では、その影響をさらに明確にするため、Mg/B 配合比のみをパラメータにして、テープ状の MgB₂ 線材を作製し、その J_c 特性、材料分析、熱分析などを評価した。

3.3.1 サンプル作製方法

1) 使用原料粉末

Mg 粉末には α -Aesar 製 Mg 粉末(純度 99.5 %、粒径 45 μm 以下)、B 粉末には Starck 製 B 粉末(純度 95 %、粒径 1 μm 以下)を用い、Mg/B 配合比を 1.0/1.0、1.0/1.5、1.0/2.0、1.0/2.5、1.0/3.0、1.0/4.0 として、6 条件の混合粉末を作製した。

2) 混合粉末作製条件

ボールミリング回転数を 400 rpm、ボールミリング回転時間を 8 hr、ボールミリングツール材質を ZrO_2 とした。なお、本検討の遊星ボールミル装置には LP-1 を用いた。また、ボール量を $\phi 10\text{ mm} \times 30$ 個、ポットへの粉末充填量を 7 g とした。

3) サンプル作製条件

Fe 管への粉末充填量を 0.40 g として、2 章で示した方法でテープ状の MgB_2 線材を作製した。そして、熱処理条件を 630 $^\circ\text{C} \times 1\text{ hr}$ 、Ar フロー(300 cc/min)において、 MgB_2 を生成した。

3.3.2 評価結果

1) J_c 測定結果

図 3.3-1 に Mg/B 配合比が異なる 6 種類の MgB_2 線材の 4.2 K における J_c - H 特性を示す。Mg/B 配合比が 1.0/2.5 の混合粉末を用いた MgB_2 線材で最も高い J_c が得られ、4.2 K、10 T で 14.4 A/mm^2 となった。また、Mg/B 配合比が 1.0/1.0 で 1.4 A/mm^2 、1.0/1.5 で 6.0 A/mm^2 、1.0/2.0 で 12.0 A/mm^2 、1.0/3.0 で 10.8 A/mm^2 、1.0/4.0 で 4.2 A/mm^2 となり、Mg/B 配合比が 1.0/2.5 までは、B 量が増加するに伴い J_c が向上し、3.1 章で示したタグチメソッドによる検討結果と同じ傾向を示したが、Mg/B 配合比が 1.0/3.0 以降では、B 量の増加に伴い J_c が低下し、その傾向を示さなかった。

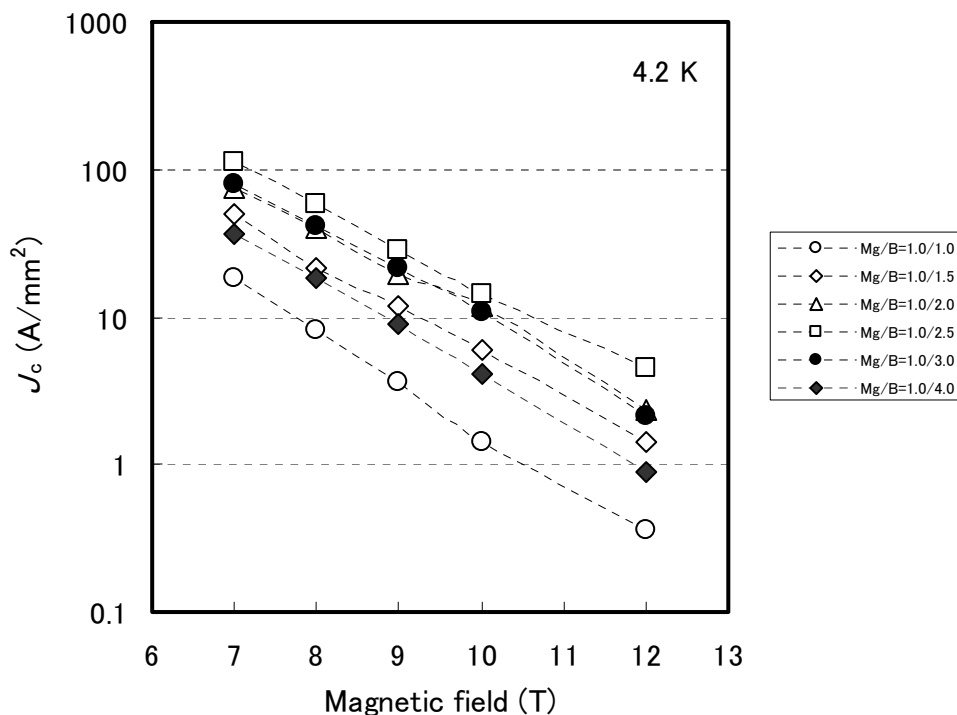
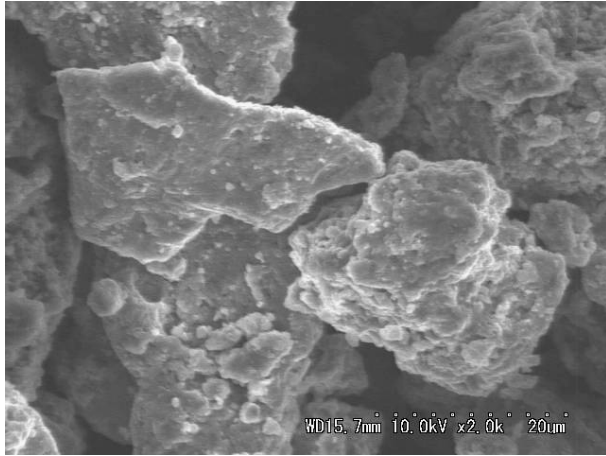


図 3.3-1 Mg/B 配合比が異なる MgB₂ 線材の J_c - H 特性

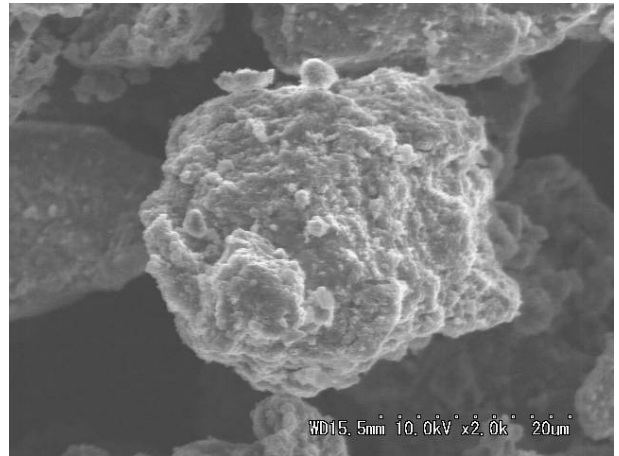
2) SEM 観察結果

図 3.3-2 に Mg/B 配合比が異なる 6 種類の混合粉末の SEM 観察結果を示す。どの混合粉末も、外観色は銀白色であり、また、化学量論組成より B 量が少ない、配合比が 1.0/1.0、1.0/1.5 の混合粉末では Mg の表面が観察され、B 不足が確認されたのに対し、化学量論組成より B 量が多い、配合比が 1.0/3.0、1.0/4.0 の混合粉末では、B 粉末が単独で観察され、B が飽和状態にあることが確認された。

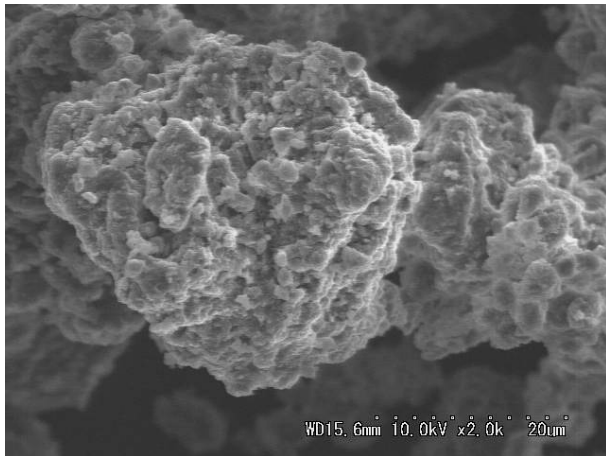
図 3.3-3 に Mg/B 配合比が異なる 4 種類の MgB₂ 線材の MgB₂ コア (Mg/B 配合比 1.0/1.5、1.0/2.0、1.0/2.5、1.0/3.0) の SEM 観察結果を示す。Mg/B 配合比が 1.0/2.0、1.0/2.5 の MgB₂ コアでは大差なく、MgB₂ の結晶粒径は、B 粉末より小さい 0.1~0.5 μm であった。また、1.0/1.5 では、一部に残存した Mg を確認することができた。しかし、1.0/3.0 では、推定される残存した B を確認することはできなかった。



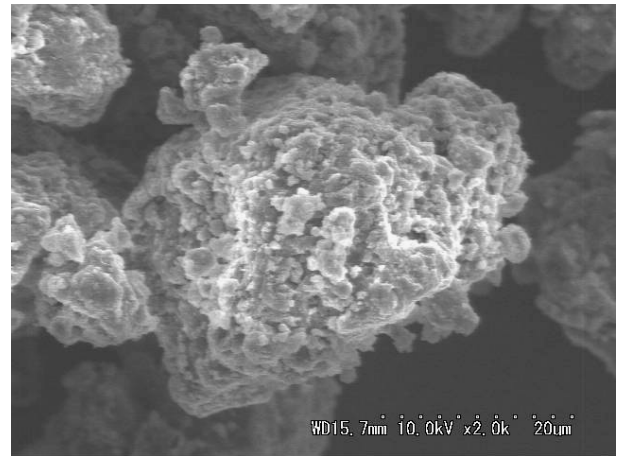
a) Mg/B = 1.0/1.0



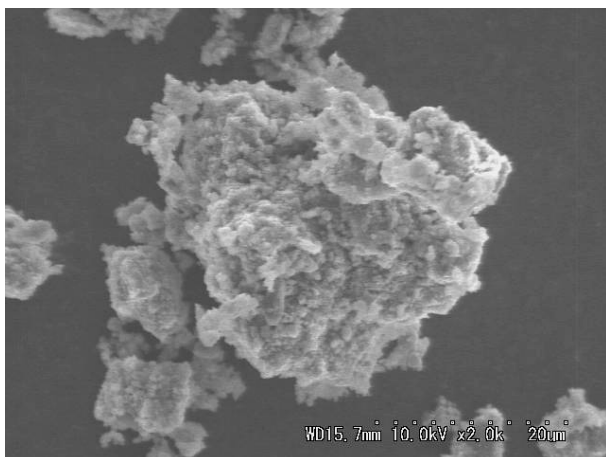
b) Mg/B = 1.0/1.5



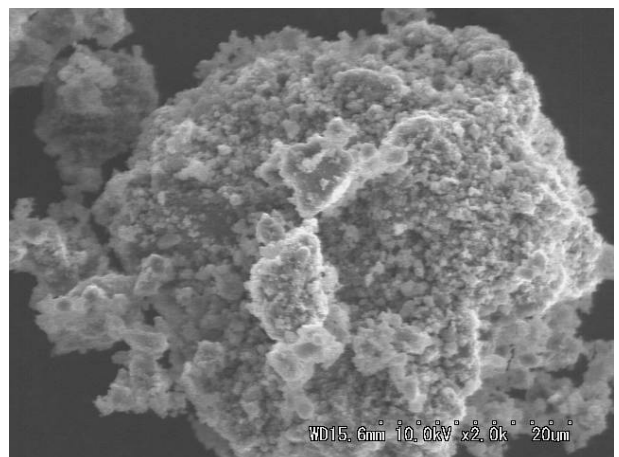
c) Mg/B = 1.0/2.0



d) Mg/B = 1.0/2.5

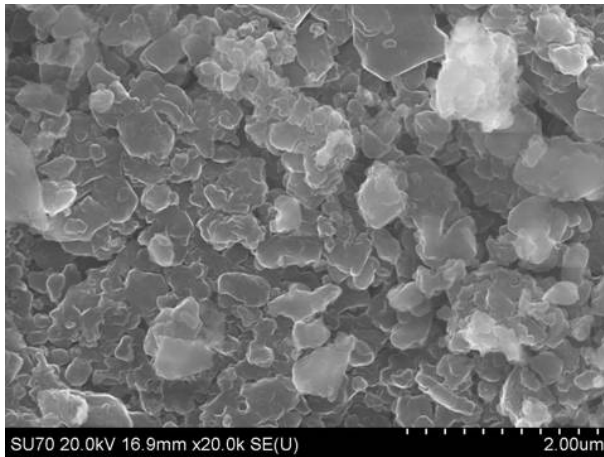


e) Mg/B = 1.0/3.0

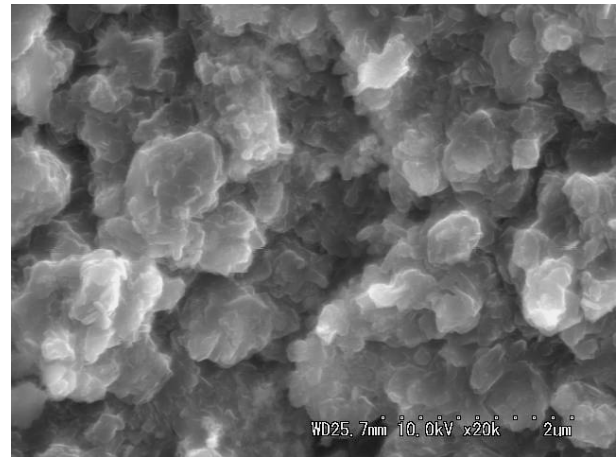


f) Mg/B = 1.0/4.0

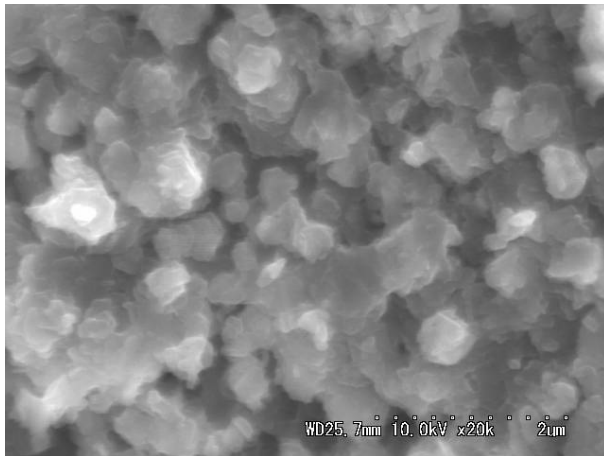
図 3.3-2 Mg/B 配合比が異なる混合粉末の SEM 観察結果



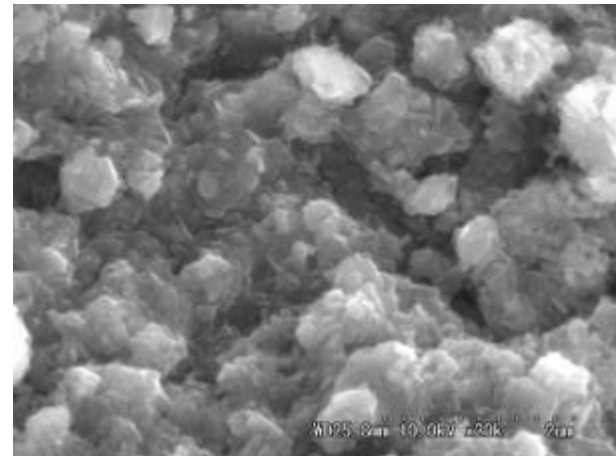
a) Mg/B = 1.0/1.5



b) Mg/B = 1.0/2.0



c) Mg/B = 1.0/2.5



d) Mg/B = 1.0/3.0

図 3.3-3 Mg/B 配合比が異なる MgB₂ 線材の MgB₂ コアの SEM 観察結果

3) 結晶構造回折結果

図 3.3-4 に Mg/B 配合比が異なる 6 種類の MgB₂ 線材の MgB₂ コアの XRD パターンを示す。Mg/B 配合比 1.0/1.0、1.0/1.5、1.0/2.0 を使用した MgB₂ コアからは、MgB₂ ピークだけでなく、Mg ピークも確認されたものの、それ以外の配合比を使用した MgB₂ コアからは、MgB₂ ピークだけが確認された。

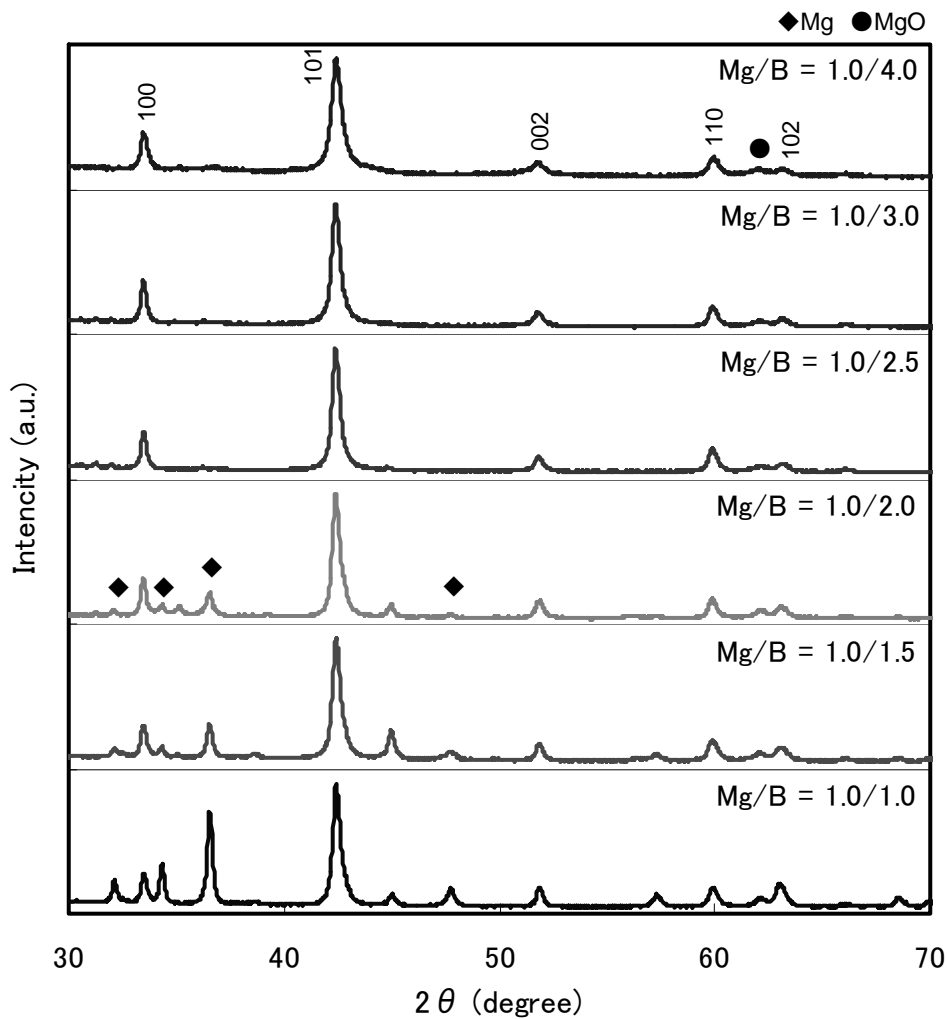


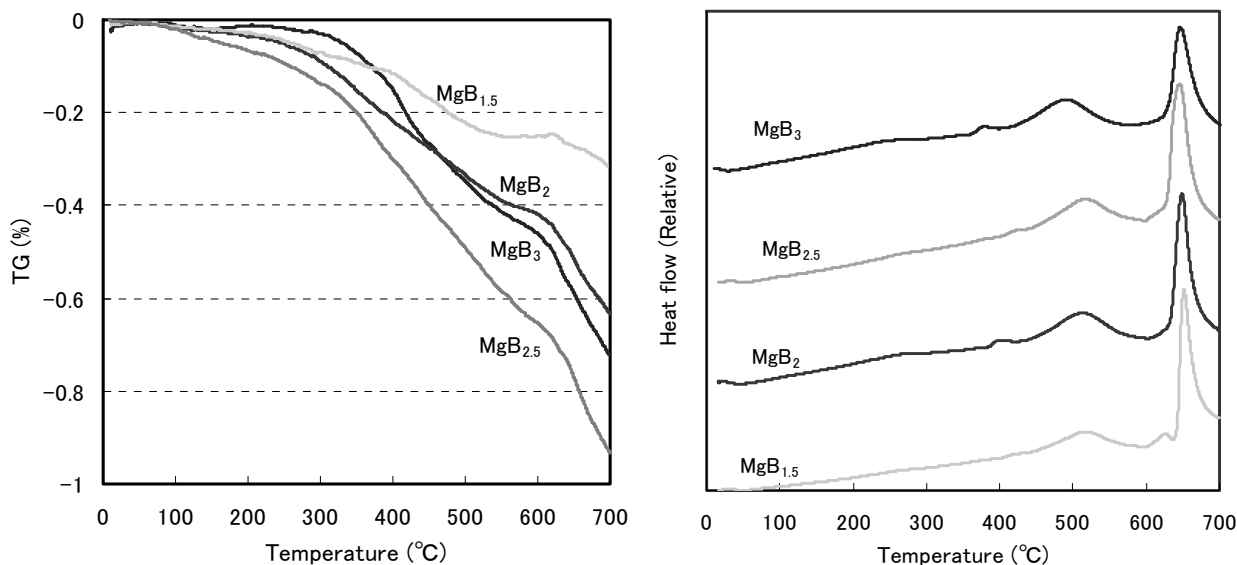
図 3.3-4 Mg/B 配合比が異なる MgB₂ 線材の MgB₂ コアの XRD パターン

4) TG-DTA 測定結果

図 3.3-5 に Mg/B 配合比が異なる 4 種類(Mg/B 配合比 1.0/1.5、1.0/2.0、1.0/2.5、1.0/3.0)の混合粉末の TG-DTA 測定結果を示す。

まず、TG 測定結果では、すべての混合粉末で、温度上昇に伴い重量減少を示した。そして、その重量減少は、B 量が増加するほど、大きい傾向を示した。これは、Mg より B の方が O₂ や H₂O を粉末に多く含むためと考えられる。また、630℃付近からその重量変化が顕著となった。

次に、DTA 測定結果では、3.2 章の結果と同様に 520℃付近と 660℃付近の MgB₂ 生成の発熱ピークが確認された。また、Mg/B 配合比 1.0/1.5 を使用した混合粉末では、650℃で Mg 融解の吸熱反応が確認された。このことから、化学量論組成より B 量が少ない Mg/B 配合比の混合粉末を用いた場合、Mg が残存することがわかった。一方、その 660℃付近の MgB₂ 生成ピークは、Mg/B 配合比の B 量の増加に伴い低温側にシフトされることわかったものの、Mg/B 配合比が 1.0/3.0 で、高温側にシフトし、そのピーク温度は 1.0/2.0 とほぼ同様の温度であった。



a) TG 測定結果
b) DTA 測定結果
図 3.3-5 Mg/B 配合比が異なる混合粉末の TG-DTA 測定結果

3.3.3 本評価結果の考察

図 3.3-6 に Mg/B 配合比の B 量と 4.2 K、10 T における J_c の関係を示す。この結果から、630 °C × 1 hr の MgB₂ 生成熱処理においては、Mg/B 配合比 1.0/2.5 が境界線となっており、Mg/B 配合比 1/2.5 までは B 量の増加に伴い、高い J_c が得られることがわかった。一般的には化学量論組成が最も高い J_c になると考えられるものの、B は硬い微細粒子であることから、ボールミリング中において研磨剤としての効果を示し、Mg の微細化に寄与した結果、Mg と B の反応性を向上させ、MgB₂ の生成量を増加させたと考えられる。しかし、化学量論組成より少ない Mg/B 配合比では、B 不足となり、Mg が残存し、MgB₂ の生成量が少なくなったことで、低い J_c が得られた。この傾向は、タグチメソッドから得た結果と同様であった。一方、Mg/B 配合比が 1.0/2.5 以上となると、MgB₂ の生成量は 1.0/2.5 と同様であるものの、B が飽和状態となり、その結果、余分な B が MgB₂ 生成や電流パスの阻害となり、1.0/2.5 と比較して、低 J_c 化したと考えられる。

以上のことから、MgB₂ の高 J_c 化には、MgB₂ の生成量を増加させることが重要であるものの、適切な配合比を選択することで、MgB₂ の反応や電流パスの阻害要因となる Mg や B を残存させないことが重要であり、具体的には、Mg/B 配合比が 1.0/2.5 の混合粉末の使用が必要であることがわかった。

なお、Mg/B 配合比は、MgB₂ 生成量に影響することから、初期 Mg 粒径と同様に、MgB₂ 自体の超電導特性に直接影響するパラメータではないことが示唆される。また、3.2 章で示した 4.2 K、10 T の J_c と比較して、低い結果となったが、これは、Fe 管への粉末充填量が影響したことが考えられる。これについては、3.7 章に示す。

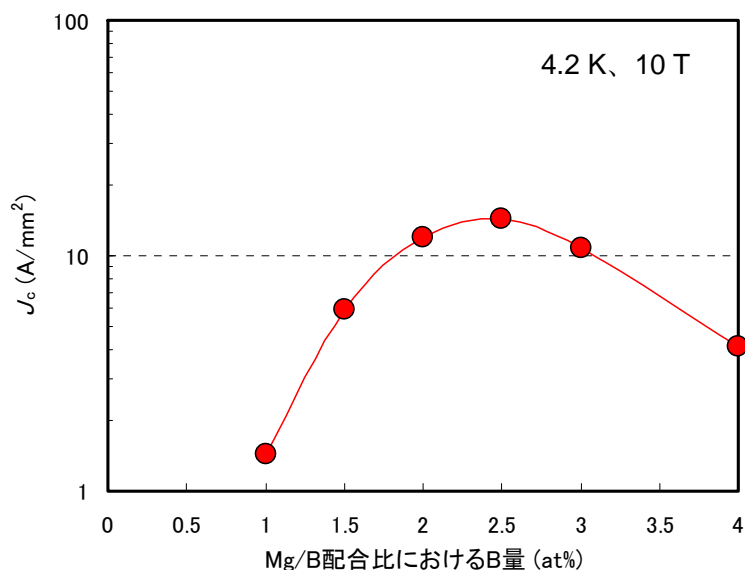


図 3.3-6 Mg/B 配合比の B 量と J_c の関係

3.3.4 本評価の結論

Mg/B 配合比は、 MgB_2 生成量に影響し、 MgB_2 自体の超電導特性に直接影響するパラメータではないものの、 MgB_2 の生成量を増加させ、高 J_c 化を実現するためには、Mg や B を残存させない適切な配合比を選択する必要がある、その適切な配合比が 1.0/2.5 であることがわかった。この要因としては、化学量論組成に近いこと、ボールミリング中の B の研磨剤としての効果による MgB_2 の反応性向上であることが考えられる。また、本結果は、タグチメソッドによる検討結果を裏付ける結果にもなった。

なお、より最適な配合比を求めるためには、Mg/B 配合比を 1.0/2.2、1.0/2.7 等とした混合粉末を評価する必要がある。

3.4 ボールミリング時間ならびに回転数の影響

3.1 章でタグチメソッドを用いて、ボールミリングによる高 J_c 化を検討した結果、ボールミリング条件の影響が大きいことがわかった。本章では、その影響をさらに明確にするため、ボールミリング時間や回転数のみをパラメータにして、テープ状の MgB_2 線材を作製し、その J_c 特性、材料分析、熱分析などを評価した。

3.4.1 サンプル作製方法

1) 使用原料粉末

Mg 粉末には、 α -Aesar 製 Mg 粉末(純度 99.5 %、粒径 45 μm 以下)、B 粉末には Starck 製 B 粉末(純度 95 %、粒径 1 μm 以下)、Mg/B 配合比を 1.0/2.0 として、混合粉末を作製した。

2) 混合粉末作製条件

ボールミリング回転数を 400 rpm、ボールミリングツール材質を WC とし、ボールミリング回転時間を 1 hr、8 hr、48 hr の 3 条件とした。なお、本検討の遊星ボールミル装置には LP-1 を用いた。また、ボール量を $\phi 10\text{ mm} \times 30$ 個、ポットへの粉末充填量を 7 g とした。

3) サンプル作製条件

Fe 管への粉末充填量を 0.48 g として、2 章で示した方法でテープ状の MgB_2 線材を作製した。そして、熱処理条件を $630\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ hr}$ 、Ar フロー(300 cc/min)において、 MgB_2 を生成した。

3.4.2 評価結果

1) J_c 測定結果

図 3.4-1 にボールミリング時間が異なる 3 種類の MgB_2 線材の 4.2 K における J_c - H 特性を示す。8 hr、48 hr のボールミリング時間とした MgB_2 線材で最も高い J_c となり、4.2 K、10 T で 32.0 A/mm^2 が得られた。また、ボールミリング時間 1 hr では、 10.5 A/mm^2 となったことから、8 hr までは、ボールミリング時間の長時間化に伴い J_c が向上し、3.1 章で示したタグチメソッドによる検討結果と同じ傾向を示したが、48 hr のボールミリング時間ではその傾向を示さなかった。

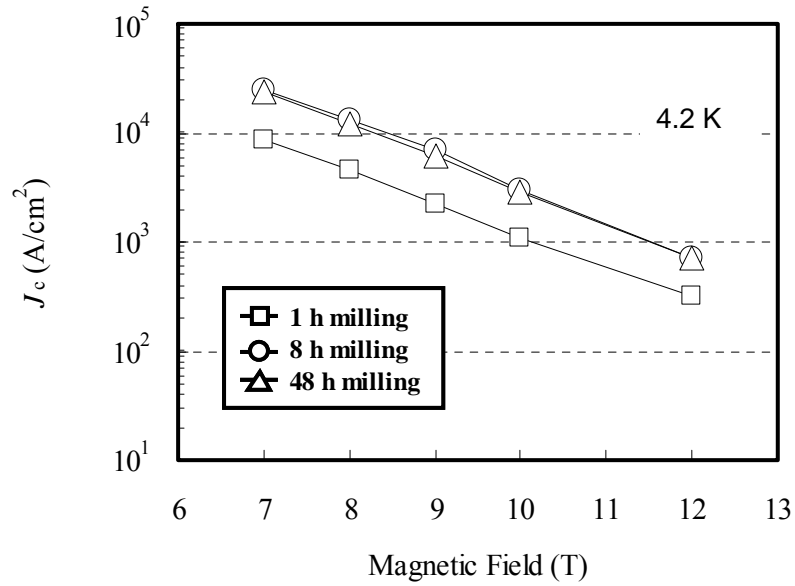
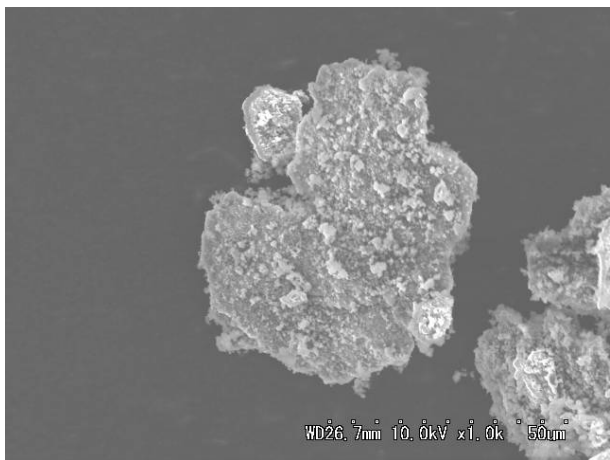


図 3.4-1 ボールミリング時間が異なる MgB₂ 線材の J_c - H 特性

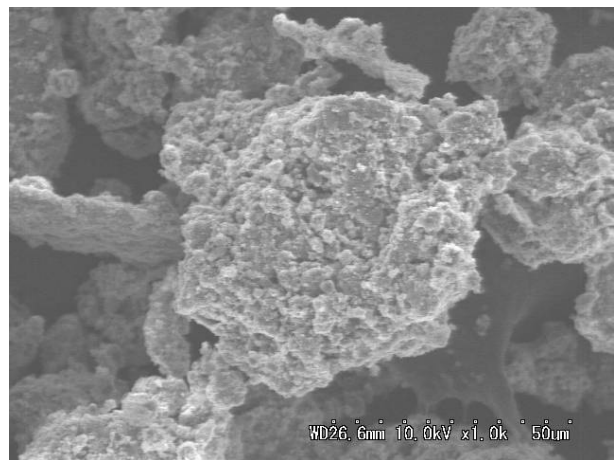
2) SEM 観察結果

図 3.4-2 にボールミリング時間が異なる 3 種類の混合粉末の SEM 観察結果を示す。ボールミリング時間が 8 hr、48 hr の混合粉末は、外観色が銀白色であり、これまでの結果から B の周囲が Mg で覆われた状態であり、また、1 hr の混合粉末は、外観色が赤褐色であり、これまでの結果から Mg の周囲が B で覆われた状態であったことが考えられる。

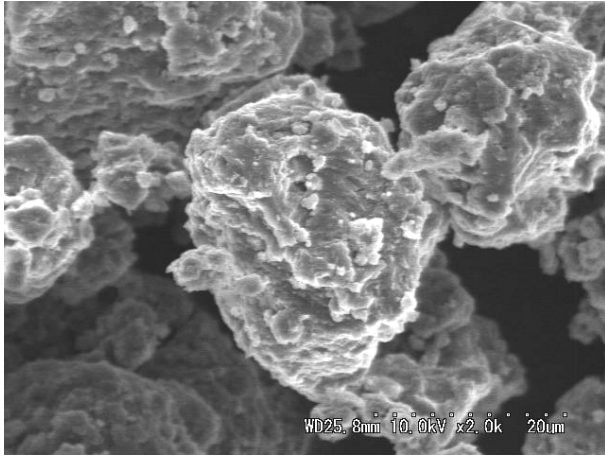
図 3.4-3 にボールミリング時間が異なる混合粉末で作製した MgB₂ 線材の MgB₂ コアの SEM 観察結果を示す。ボールミリング時間に関係なく、MgB₂ コアは同様であった。また、MgB₂ の結晶粒径は、B 粉末より小さい 0.1~0.5 μm であった。



a) ボールミリング時間 1 hr

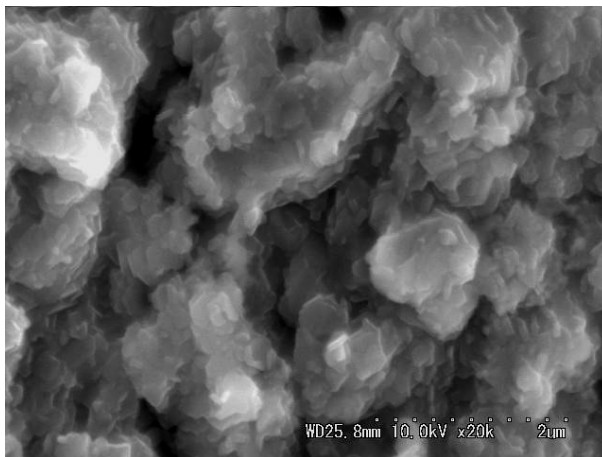


b) ボールミリング時間 8 hr

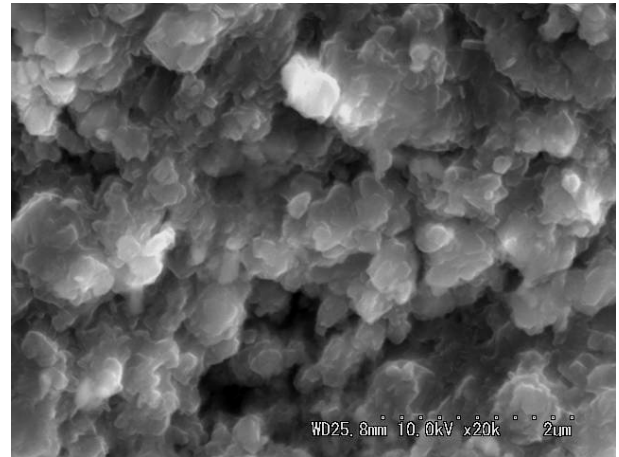


c) ボールミリング時間 48 hr

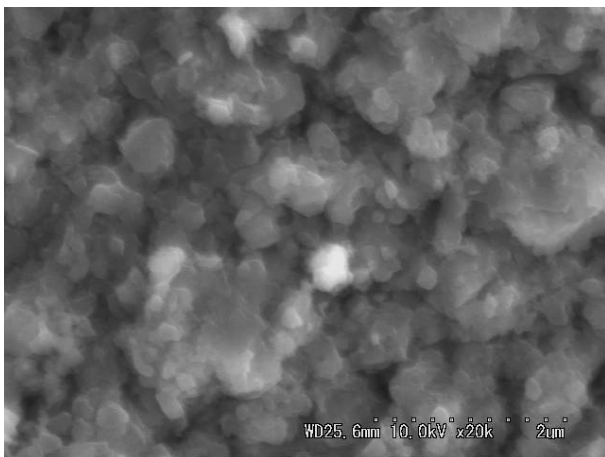
図 3.4-2 ボールミリング時間が異なる混合粉末の SEM 観察結果



a) ボールミリング時間 1 hr



b) ボールミリング時間 8 hr



c) ボールミリング時間 48 hr

図 3.4-3 ボールミリング時間が異なる MgB₂ 線材の MgB₂ コアの SEM 観察結果

3) 結晶構造回折結果

図 3.4-4 にボールミリング時間が異なる 3 種類の MgB_2 線材の MgB_2 コアの XRD パターンを示す。ボールミリング時間 1 hr の MgB_2 コアからは、 MgB_2 ピークだけでなく、 Mg ピークも確認されたものの、ボールミリング時間 8 hr、48 hr の条件を使用した MgB_2 コアからは、 MgB_2 ピークだけが確認された。

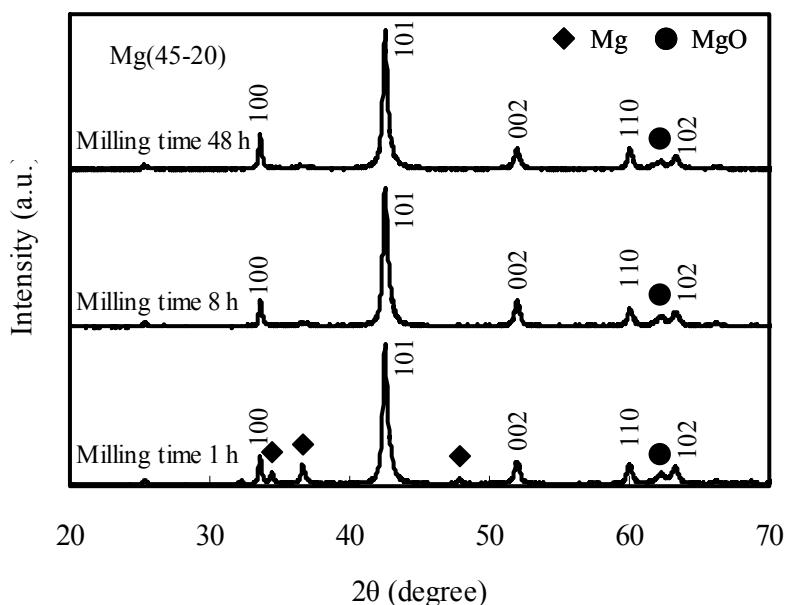


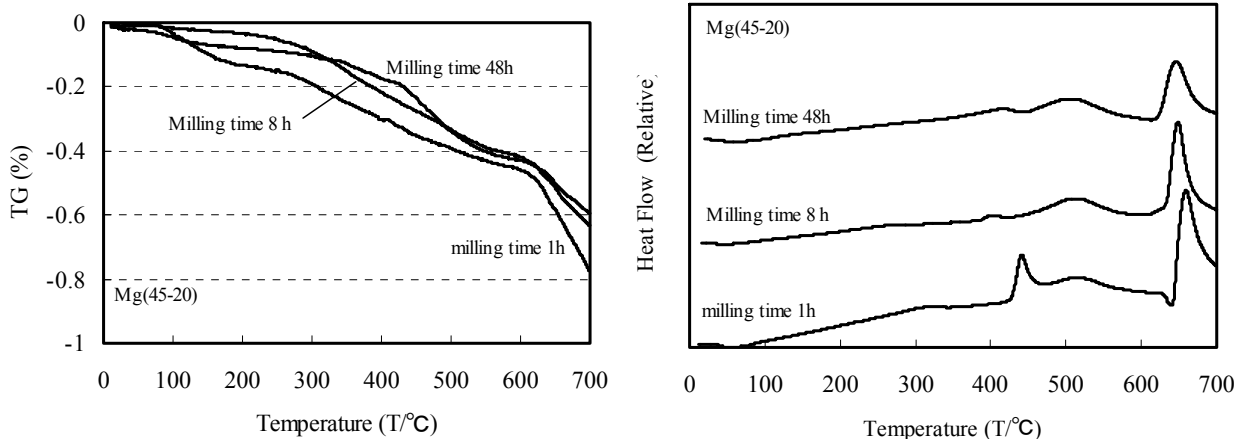
図 3.4-4 ボールミル時間が異なる MgB_2 線材の MgB_2 コアの XRD パターン

4) TG-DTA 測定結果

図 3.4-5 にボールミリング時間が異なる 3 種類の混合粉末の TG-DTA 測定結果を示す。

TG 測定結果では、すべての混合粉末で、温度上昇に伴い重量減少を示した。そして、その重量減少は、ボールミリング時間 1 hr が大きい傾向を示した。また、630 °C 付近からその重量変化が顕著となった。

DTA 測定結果では、3.2 章、3.3 章の結果と同様に 520 °C 付近と 660 °C 付近の MgB_2 生成の発熱ピークが確認された。また、ボールミリング時間 1 hr の混合粉末では、650 °C で Mg 融解の吸熱反応が確認された。このことから、ボールミリング時間が短い条件を使用した場合、初期粒径が大きい Mg 粉末を使用した時と同様に、 Mg が残存することがわかった。一方、その 660 °C 付近の MgB_2 生成ピークはボールミリング時間の長時間化に伴い低温側にシフトすることがわかったものの、ボールミリング時間 8 hr と 48 hr のピーク温度はほぼ同様であった。



a) TG 測定結果

b) DTA 測定結果

図 3.4-5 ボールミリング時間が異なる混合粉末の TG-DTA 測定結果

3.4.3 本評価結果の考察

1) ボールミリング時間の影響

630 °C × 1 hr の MgB_2 生成熟処理においては、ボールミリング時間の長時間化に伴い、 MgB_2 への反応性が高くなった結果、 MgB_2 の生成量が多くなり、高い J_c が得られたと考えられる。この傾向は、タグチメソッドから得た結果と同様であった。つまり、8 hr 以上のボールミリング時間を与えることで、Mg の微細化や十分な混合が施され、その過程で B が Mg に覆われる状態(外観色が銀白色)となった結果、粒界の磁束ピンニングセンタを確保することが可能な低温・短時間熱処理において、十分な MgB_2 が生成され、高い J_c を得られたと考えられる。一方、1 hr 程度のボールミリング時間では、Mg の微細化や混合が不十分で、Mg が B に覆われたままの状態(外観色が赤褐色)となった結果、低温・短時間熱処理において、 MgB_2 の生成量が少なくなり、低い J_c が得られたと考えられる。

次に、ボールミリング時間の影響をより明確にするため、ボールミリング時間を 0.5 hr、4 hr、6 hr とした混合粉末を新たに作製し、その粉末を用いて、前記と同様のテープ状の MgB_2 線材を作製し、その J_c - H 特性を評価した。なお、他の作製条件は、3.4.1 章に示した条件と同様とした。図 3.4-6 にボールミリング時間と 4.2 K、10 T における J_c の関係を示す。この結果から、6 hr のボールミリング時間で J_c が飽和し、6 hr 以上のボールミリング時間とすることで、高 J_c 化に必要な十分な Mg の微細化や十分な混合が施されることがわかった。以上のことから、 MgB_2 の高 J_c 化には、粒界の磁束ピンニングセンタを確保するため、 MgB_2 生成熟処理の低温・短時間化が必要であることから、その熱処理条件で、より多くの MgB_2 を生成可能なボールミリング時間を選定する必要があり、具体的には、ボールミリング回転数が 400 rpm の場合、6 hr 以上のボールミリング時間が必要であることがわかった。

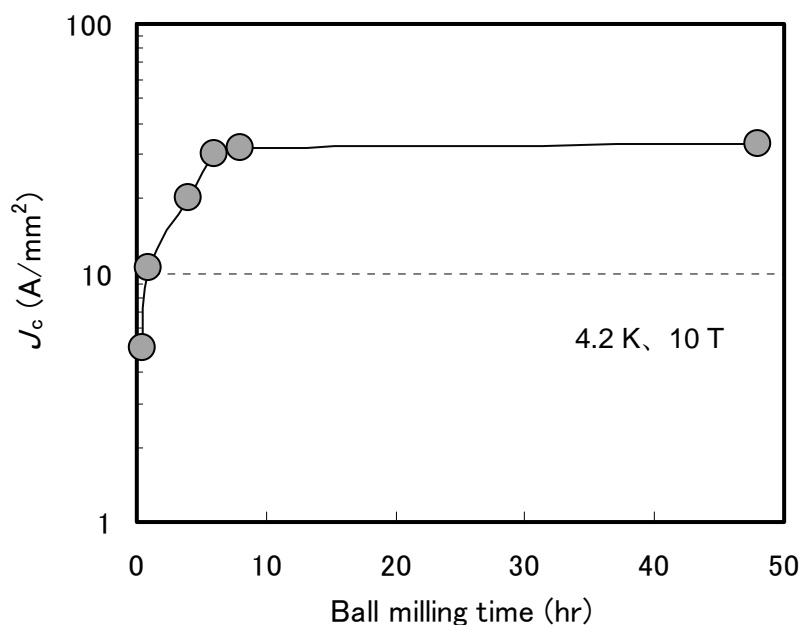


図 3.4-6 ボールミリング時間と J_c の関係

2) ボールミリング回転数の影響

400 rpm の場合、粒界の磁束ピンニングセンタを確保するための MgB_2 生成熱処理の低温・短時間化を実現するためには、6 hr 以上のボールミリングにより Mg の微細化、 MgB_2 への反応性を向上させることが重要であることがわかった。そこで、もう 1 つのボールミリングのパラメータである回転数についても影響も評価した。評価のために、ボールミリング回転数を 100 rpm、200 rpm、300 rpm とした混合粉末を新たに作製し、その粉末を用いて、前記と同様のテープ状の MgB_2 線材を作製し、その J_c - H 特性を評価した。なお、回転数以外の他の作製条件は、3.3 章と同様とした。

図 3.4-7 にボールミリング回転数と 4.2 K、10 T における J_c の関係を示す。ボールミリング回転数 400 rpm の J_c が 14.0 A/mm² であったのに対し、100 rpm で 1.8 A/mm²、200 rpm で 5.1 A/mm²、300 rpm で 12.0 A/mm² となり、ボールミリング回転数の増加に伴い J_c が向上するものの、300 rpm 以上でほぼ飽和状態となることがわかった。この結果から、630 °C × 1 hr の MgB_2 生成熱処理においては、300 rpm 付近が境界となり、ボールミリング回転数の高速化に伴い、 MgB_2 の生成が多くなった結果、高い J_c が得られることがわかった。この傾向は、タグチメソッドから得られた結果と同様であった。つまり、300 rpm 以上の十分なボールミリング回転数を与えることで、 Mg の微細化や十分な混合が施され、その過程で B が Mg に覆われる状態(外観色が銀白色)となった結果、粒界の磁束ピンニングセンタを確保することが可能な低温・短時間熱処理において、十分な MgB_2 が生成され、高い J_c を得られたと考えられる。一方、100~200 rpm のボールミリング回転数では、 Mg の微細化や混合が不十分で、 Mg が B に覆われたままの状態(外観色が赤褐色)となった結果、低温・短時間熱処理において、 MgB_2 の生成量が少なくなり、低い J_c が得られたと考えられる。

以上のことから、 MgB_2 の高 J_c 化には、粒界の磁束ピンニングセンタを確保するため、 MgB_2 生成熱処理の低温・短時間化が必要であることから、その熱処理条件で、より多くの MgB_2 を生成可能なボールミリング回転数を選定する必要があり、具体的には、ボールミリング時間が 8 hr の場合、300 rpm 以上のボールミリング回転数が必要であることがわかった。

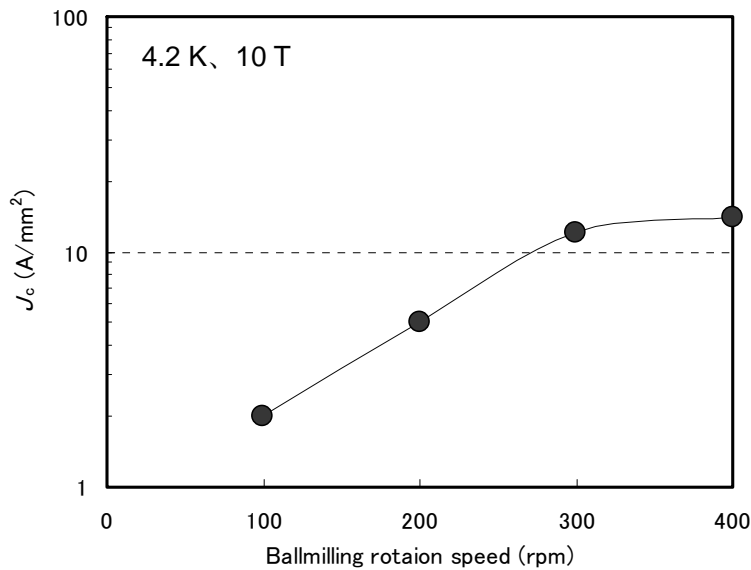


図 3.4-7 ボールミリング回転数と J_c の関係

3) 初期 Mg 粒径とボールミリング時間の関係

初期 Mg 粒径が大きい混合粉末を用いた MgB_2 線材の高 J_c 化のために、 MgB_2 生成熟処理条件の高温・長時間化では、 MgB_2 の結晶粒径の粗大化に伴って、粒界による磁束ピンニング効果が低下するため、その選定が難しい。そこで、ボールミリング条件を高速・長時間化させ、大きなエネルギーを与えることで、高い J_c が得られる可能性を評価した。

図 3.4-8 に初期 Mg 粒径を変化させた時の 4.2 K、10 T における J_c とボールミリング時間の関係を示す。75~150 μm 、45~75 μm の Mg 粉末では、ボールミリング時間の長時間化に伴い、Mg の微細化や十分な混合が施され、粒界の磁束ピンニングセンタを確保することが可能な低温・短時間熟処理においても、 MgB_2 の生成量が増加し、高 J_c 化の傾向を示したと考えられる。一方で、20~45 μm の Mg 粉末では、前述のとおり、6 hr 以上のボールミリング時間で J_c が飽和したものの、20 μm 以下の Mg 粉末では、ボールミリングの長時間化に伴い、 J_c が低下した。この要因は、明確ではないものの、以下の 3 点から、MgO の生成が要因と考えられる。(1) 初期 Mg 粒径の微細化に伴い、MgO が生成されやすくなること。(2) 混合させる B の外周には O_2 や H_2O が付着していること。(3) 長時間のボールミリングにより発熱することで、MgO が生成されやすくなったこと。(2)(3) は 75~150 μm 、45~75 μm の Mg 粉末でも該当するものの、1) は 20~45 μm 、20 μm 以下の Mg 粉末のみで該当する。つまり、これらの結果は、初期 Mg 粒径に適したボールミリングの回転数や時間が存在し、過度なボールミリング条件を選定した場合、逆に低 J_c 化する可能性が示唆された。また、ボールミリング時間の長時間化で高 J_c 化の傾向のみを示した、75~150 μm 、45~75 μm の Mg 粉末においても、高 J_c 化を示すボールミリング時間に限界値が存在する可能性が示唆された。

以上の結果から、 MgB_2 生成熟処理を高温・長時間化させることなく、ボールミリング時間を長時間化させることで、 MgB_2 の高 J_c 化が可能であるものの、初期 Mg 粒径が 45 μm 以上で有効であることがわかった。また、初期 Mg 粒径やボールミリング条件は、 MgB_2 自体の超電導特性に直接影響するのではなく、ボールミリングの過程で B が Mg に覆われる状態(外観色が銀白色)となることで、粒界の磁束ピンニングセンタを確保することが可能な低温・短時間熟処理に

においても、十分な MgB_2 を生成させることを可能にするための、重要なパラメータあることがわかった。

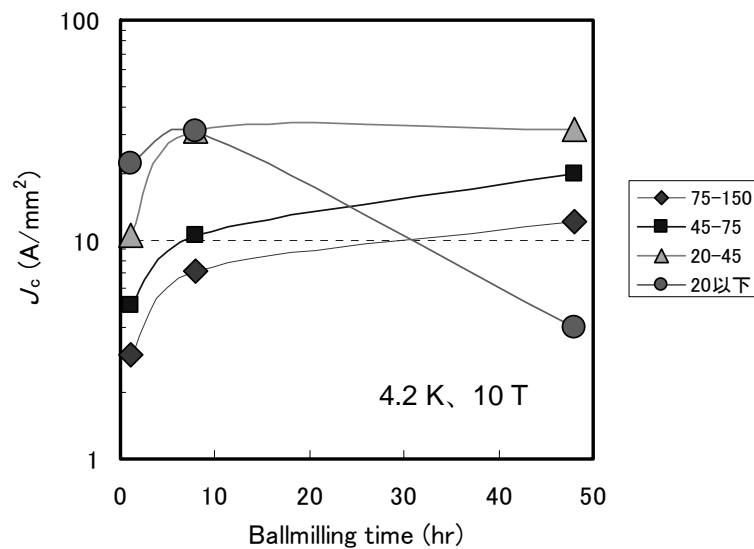


図 3.4-8 初期 Mg 粒径を変化させたボールミリング回転数と J_c の関係

3.4.4 本評価の結論

MgB_2 の生成量を増加させ、高 J_c 化を実現するためには、 MgB_2 への反応性を向上させる必要があり、そのためにはボールミリング時間の長時間化、回転数の高速化が効果的であり、ボールミリング時間では 6 hr 以上、回転数では 300 rpm 以上が有効であることがわかった。また、本結果は、タグチメソッドによる検討結果を裏付ける結果にもなった。一方で、初期 Mg 粒径に適したボールミリングの回転数や時間が存在し、過度の回転数や時間の条件でボールミリングをしたとしても、高 J_c 化には寄与しないことがわかった。

3.5 ボールミリングツールの影響

3.1 章でタグチメソッドを用いて、ボールミリングによる高 J_c 化を検討した結果、ボールミリング条件の影響が大きいことが示唆された。本章では、その影響をさらに明確にするため、ボールミリングツールのみをパラメータにして、テープ状の MgB_2 線材を作製し、その J_c 特性、材料分析から評価した。

3.5.1 サンプル作製方法

1) 使用原料粉末

Mg 粉末には α -Aesar 製 Mg 粉末(純度 99.5 %、粒径 45 μm 以下)、B 粉末には Starck 製 B 粉末(純度 95 %、粒径 1 μm 以下)、Mg/B 配合比を 1.0/2.0 として、混合粉末を作製した。

2) 混合粉末作製条件

ボールミリング回転数を 300 rpm、ボールミリング回転時間を 8 hr とし、ボールミリングツールを、メノウ、SiC、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、WC の 5 条件とした。なお、本検討の遊星ボールミル装置には LP-1 を用いた。また、ボール量を $\phi 10\text{ mm} \times 30$ 個、ポットへの粉末充填量を 7 g とした。

3) サンプル作製条件

Fe 管への粉末充填量を 0.40 g として、2 章で示した方法でテープ状の MgB_2 線材を作製した。そして、熱処理条件を 630 $^\circ\text{C} \times 1\text{ hr}$ 、Ar フロー(300 cc/min)において、 MgB_2 を生成した。

3.5.2 評価結果

1) J_c 測定結果

図 3.5-1 にボールミリングツールが異なる 5 種類の MgB_2 線材の 4.2 K における J_c - H 特性を示す。WC を用いた MgB_2 線材で最も高い J_c となり、4.2 K、10 T で 14.0 A/mm² となり、また、メノウで 1.9 A/mm²、SiC で 2.8 A/mm²、 Al_2O_3 で 3.8 A/mm²、 ZrO_2 で 12.0 A/mm² となったことから、ボールミリングツールの比重の増加に伴い J_c が向上し、3.1 章で示したタグチメソッドによる検討結果と同じ傾向を示した。

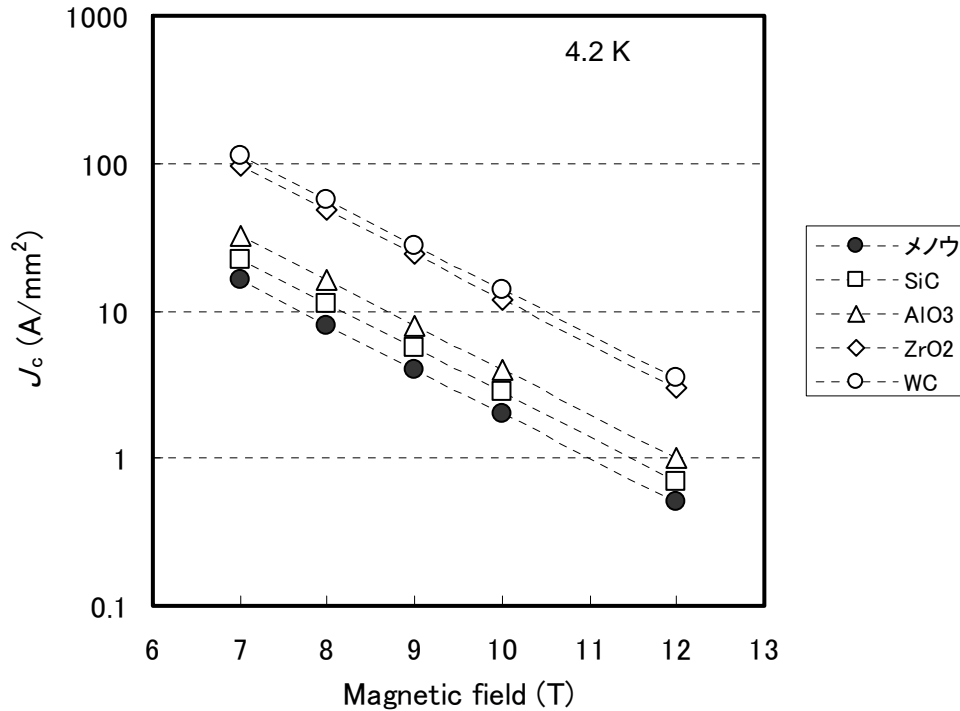
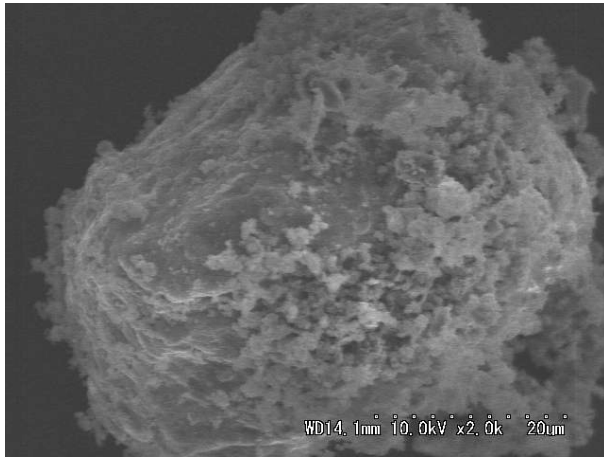


図 3.5-1 ボールミリングツールが異なる MgB₂ 線材の J_c - H 特性

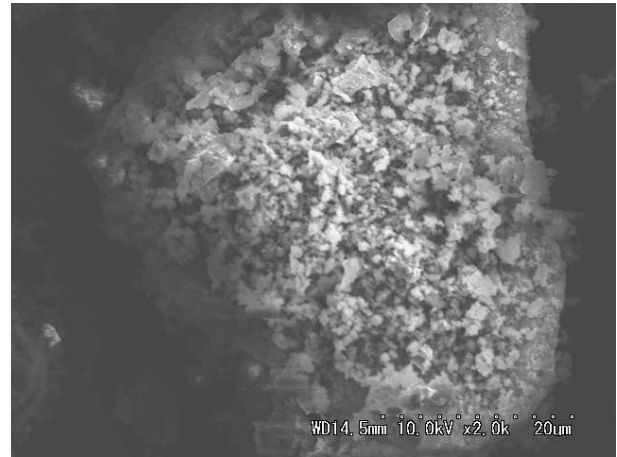
2) SEM 観察結果

図 3.5-2 にボールミリングツールが異なる 5 種類の混合粉末を示す。ボールミリングツールが ZrO₂、WC の混合粉末は、外観色が銀白色であり、これまでの結果から、十分に混合された、B の周囲が Mg で覆われた混合粉末であったのに対し、メノウ、SiC、Al₂O₃ の混合粉末は、外観色が赤褐色であり、これまでの結果から、混合が不十分な、Mg の周囲が B で覆われた混合粉末であった。

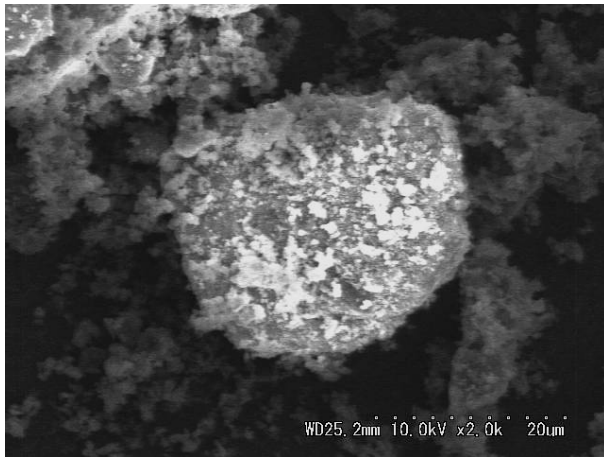
図 3.5-3 にボールミリングツールが異なる混合粉末で作製した MgB₂ 線材の MgB₂ コアの SEM 観察結果を示す。ボールミリングツールに関係なく、MgB₂ コアは同様であった。また、MgB₂ の結晶粒径は、B 粉末より小さい 0.1~0.5 μm であった。



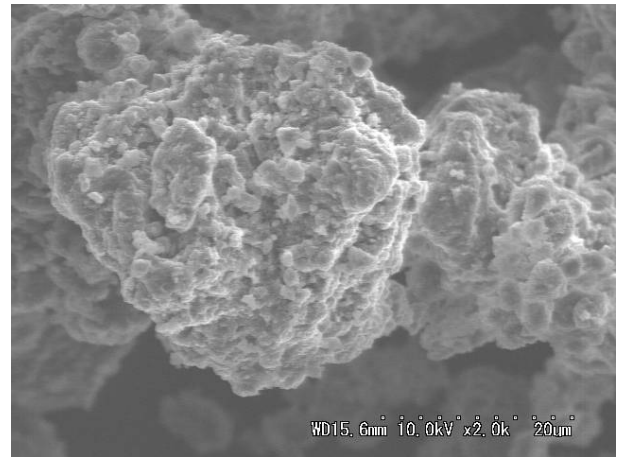
a) メノウ



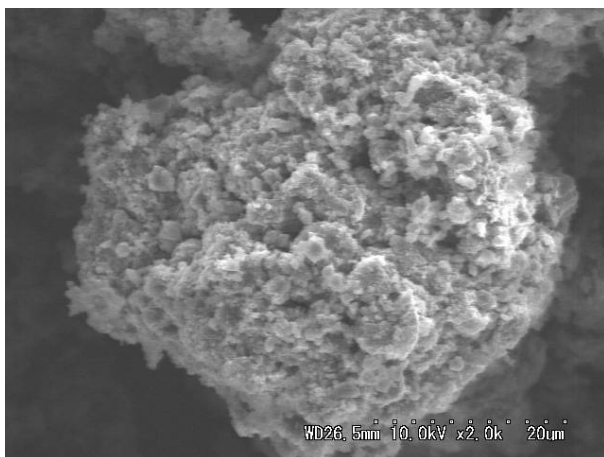
b) SiC



c) Al₂O₃

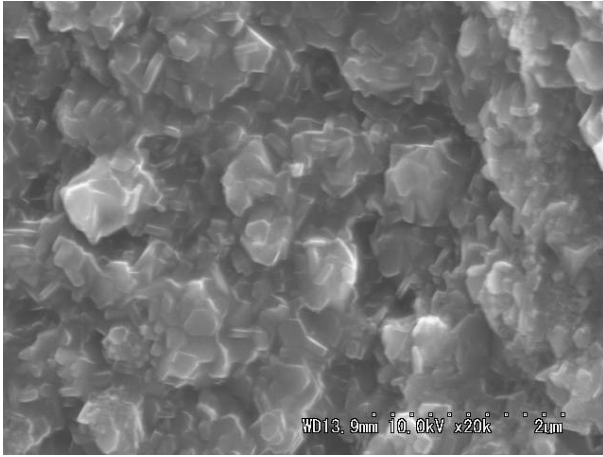


d) ZrO₂

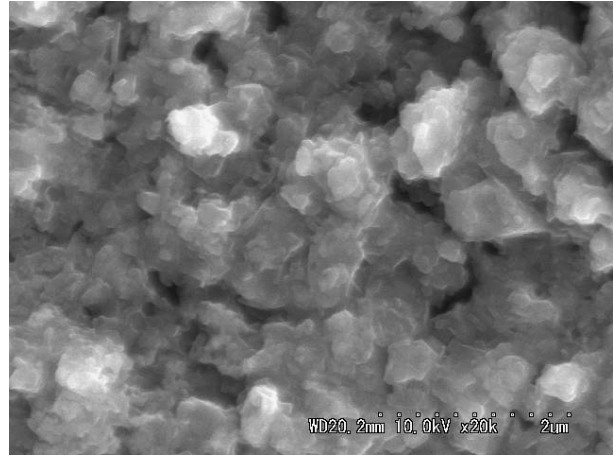


e) WC

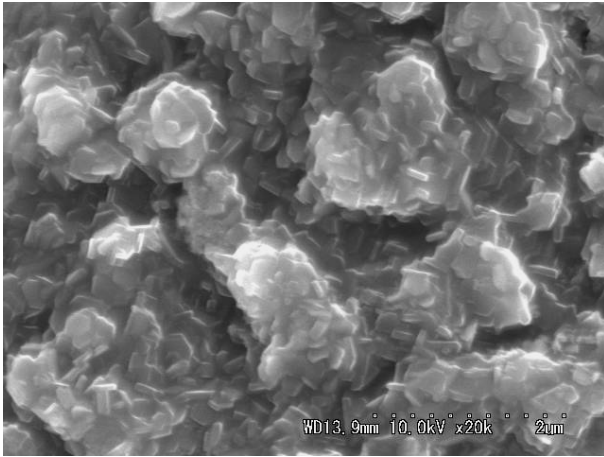
図 3.5-2 ボールミリングツールが異なる混合粉末の SEM 観察結果



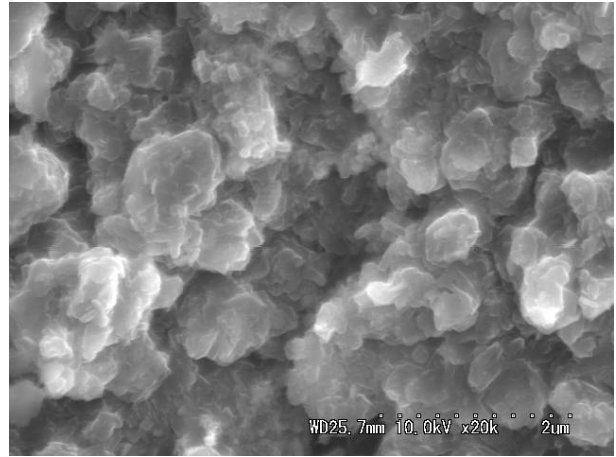
a) メノウ



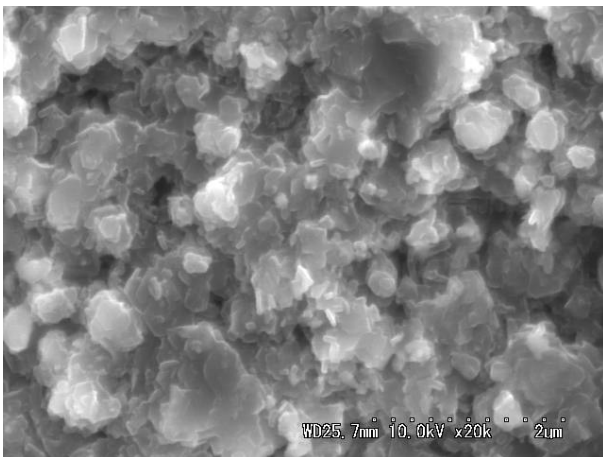
b) SiC



c) Al₂O₃



d) ZrO₂



e) WC

図 3.5-3 ボールミリングツールが異なる MgB₂ 線材の MgB₂ コアの SEM 観察結果

3) 結晶構造回折結果

図 3.5-4 にボールミリングツールが異なる 5 種類の MgB_2 線材の MgB_2 コアの XRD パターンを示す。ボールミリングツールに関係なく、 MgB_2 コアからは、 MgB_2 ピークだけでなく、 Mg ピークも確認されたものの、ボールミリングツールの高比重化に伴い、残存する Mg ピークが小さくなる傾向を示した。

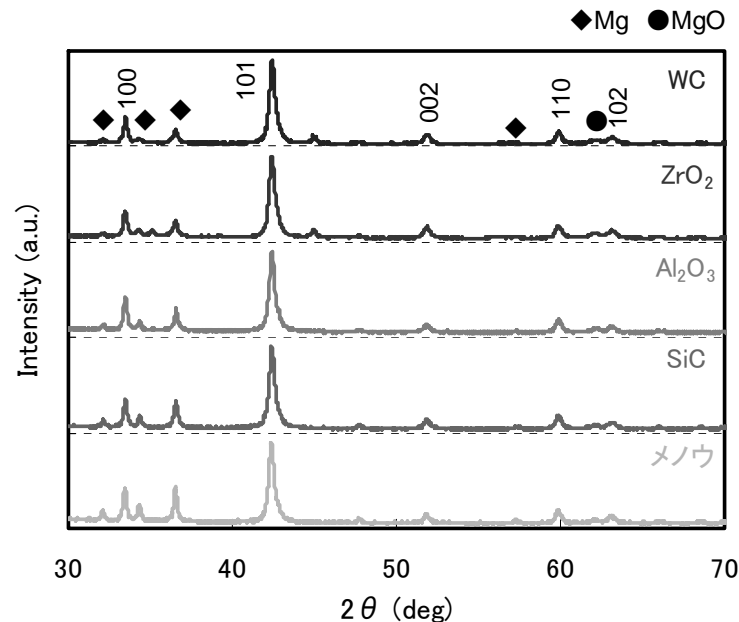


図 3.5-4 ボールミリングツールが異なる MgB_2 線材の MgB_2 コアの XRD パターン

4) SEM-WDX 分析結果

図 3.5-5 にボールミリングツールが異なる 2 種類の混合粉末の SEM-WDX 分析結果を示す。また、比較のため、V ミキサーで混合した粉末も評価した。V ミキサー、メノウを用いた混合粉末は、外観が赤褐色だけでなく、 Mg と B の境界線が明確であったことから、 Mg と B の混合が不十分で、 MgB_2 への反応性が低いことがわかった。一方、 ZrO_2 を用いた混合粉末は、外観が銀白色だけでなく、 Mg と B の境界線が明確でなかったことから、 Mg と B の混合が十分で、 MgB_2 への反応性が高いことがわかった。

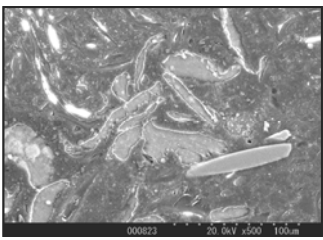
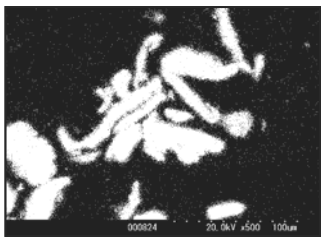
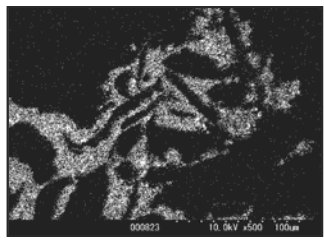
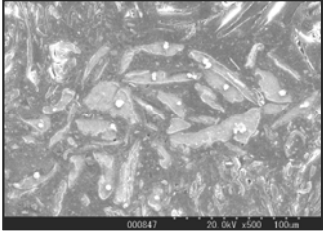
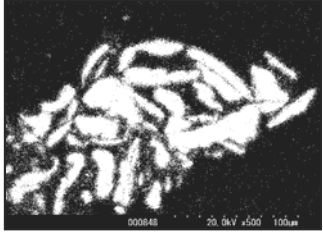
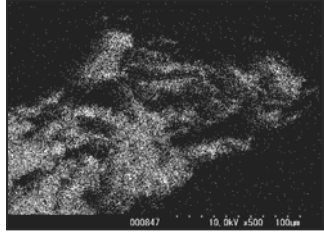
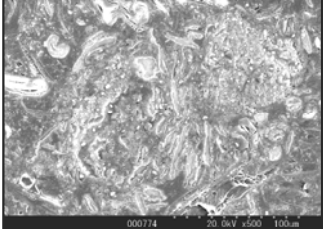
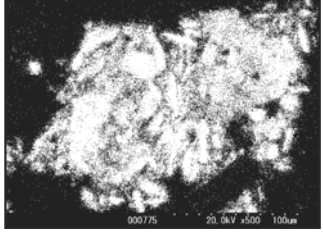
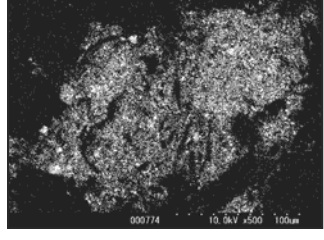
材質	SEM像	Mgパターン	Bパターン
V ミキサー			
メノウ			
ZrO ₂			

図 3.5-5 ボールミリングツールが異なる混合粉末の SEM-WDX 分析結果

3.5.3 本評価結果の考察

図 3.5-6 にボールミリングツール材質と 4.2 K、10 T における J_c の関係を示す。この結果から、630 °C×1 hr の MgB_2 生成熟処理においては、 ZrO_2 ツールが境界線となっており、ボールミリングツールの高比重化に伴い、高い J_c が得られることがわかった。この傾向は、タグチメソッドから得た結果と同様であった。つまり、 ZrO_2 、 WC 等の比重が高いツールを用いたボールミリングで、 Mg の微細化や十分な混合が施され、その過程で B が Mg に覆われる状態(外観色が銀白色)となった結果、粒界の磁束ピンニングセンタを確保することが可能な低温・短時間熱処理においても、十分な MgB_2 が生成され、高い J_c が得られたと考えられる。一方、メノウ、 SiC 、 Al_2O_3 等の比重が低いツールを用いたボールミリングでは、 Mg の微細化や混合が不十分で、 Mg が B に覆われたままの状態(外観色が赤褐色)であった結果、低温・短時間熱処理において、 MgB_2 の生成が少なくなり、 J_c が低くなったと考えられる。

以上のことから、 MgB_2 の高 J_c 化には、粒界の磁束ピンニングセンタを確保するため、 MgB_2 生成熟処理の低温・短時間化が必要であることから、その熱処理条件で、より多くの MgB_2 を生成可能なボールミリングツールを選定する必要があり、具体的には、ボールミリングツールの比重を ZrO_2 以上にする必要性がわかった。

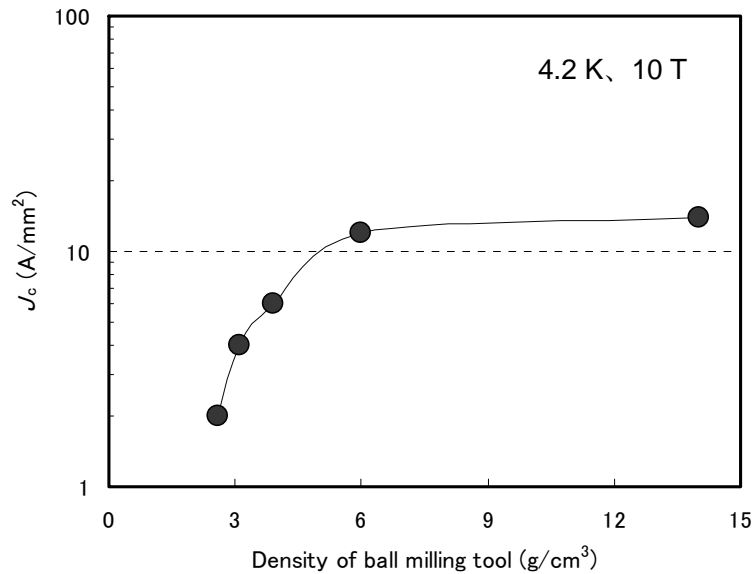


図 3.5-6 ボールミリングツールの比重と J_c の関係

3.5.4 本評価の結論

MgB_2 の生成量を増加させ、高 J_c 化を実現するためには、 MgB_2 への反応性を向上させる必要があり、そのためにはボールミリングツールの高比重化が効果的であり、ボールミリングツールの比重を ZrO_2 以上にすることが有効であることがわかった。また、本結果は、タグチメソッドから得た結果と同様であった。

3.6 B 粉末の影響

本来、タグチメソッドを用いて、ボールミリングによる高 J_c 化に及ぼす B 粉末の影響を評価する予定であったが、評価に必要な量の Aldlich 製 B 粉末が入手困難であったため、実施できなかった。そこで、本章では、その影響を明確にするため、B のみをパラメータにして、テープ状の MgB_2 線材を作製し、その J_c 特性、材料分析から評価した。

3.6.1 サンプル作製方法

1) 使用原料粉末

Mg 粉末には α -Aesar 製 Mg 粉末(純度 99.5 %、粒径 45 μm 以下)、B 粉末には Aldlich 製(純度 99.99 %、粒径 0.1 μm 以下)、Starck 製(純度 95 %、粒径 1 μm 以下)、高純度化学製(純度 99 %、粒径 3 μm 以下)の 3 種類を用い、Mg/B 配合比を 1.0/2.0 とし、混合粉末を作製した。

2) 混合粉末作製条件

メノウ製乳鉢を用いて、混合量を 1 g として、Mg と B を混合した。

3) サンプル作製条件

Fe 管への粉末充填量を 0.40 g として、2 章で示した方法でテープ状の MgB_2 線材を作製した。そして、熱処理条件を $630\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ hr}$ 、Ar フロー(300 cc/min)において、 MgB_2 を生成した。

3.6.2 評価結果

1) J_c 測定結果

図 3.6-1 に B 粉末が異なる 3 種類の MgB_2 線材の 4.2 K における J_c - H 特性を示す。Aldlich 製 B 粉末を用いた MgB_2 線材で最も高い J_c となり、4.2 K、10 T で 13.7 A/mm^2 が得られた。また、Starck 製 B 粉末で 1.8 A/mm^2 、高純度化学製 B 粉末で 0.2 A/mm^2 となったことから、Aldlich 製 B 粉末を使用することで容易に高い J_c を得られることが確認できた。また、高純度化学製 B 粉末では、11 T 以上では、超電導状態を示さなかった。

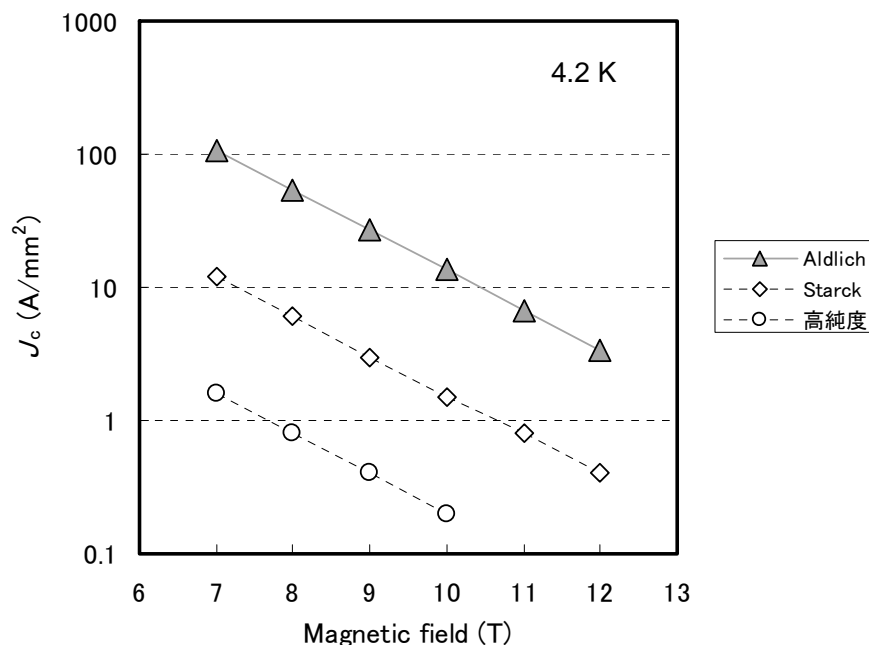
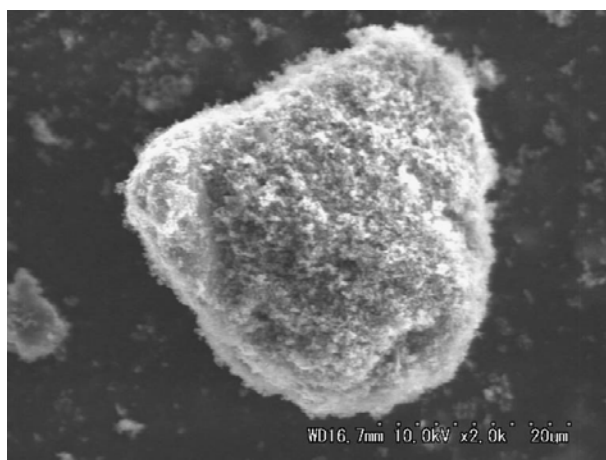


図 3.6-1 B 粉末が異なる MgB_2 線材の J_c - H 特性

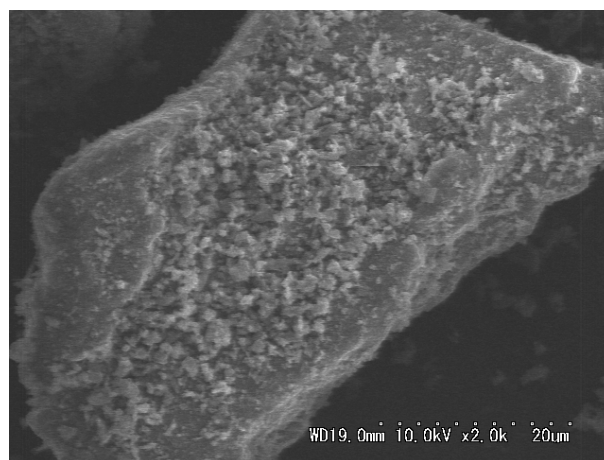
2) SEM 観察結果

図 3.6-2 に B 粉末が異なる 3 種類の混合粉末を示す。乳鉢による混合であったため、粉末の外観色は、すべて B 粉末と同様であり、これまでの結果から、Mg の周囲を B で覆われた状態であったと考えられる。また、高純度化学製 B 粉末においては、Mg への付着が少なかった。

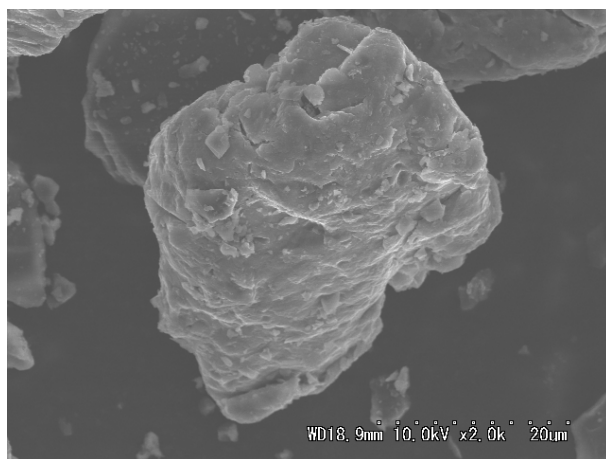
図 3.6-3 に B 粉末が異なる混合粉末で作製した MgB_2 線材の MgB_2 コアの SEM 観察結果を示す。使用した B 粉末で MgB_2 コアが異なり、Aldlich 製 B 粉末を使用した MgB_2 の結晶粒径が $0.1\sim 0.3\ \mu m$ 、Starck 製 B 粉末を使用した MgB_2 の結晶粒径が $0.5\sim 1.0\ \mu m$ となり、使用した B 粉末の粒径と相関性があることが確認された。一方で、高純度化学製 B 粉末を使用した MgB_2 の結晶は他と異なり、具体的な結晶粒径を判断できなかった。



a) Aldlich 製

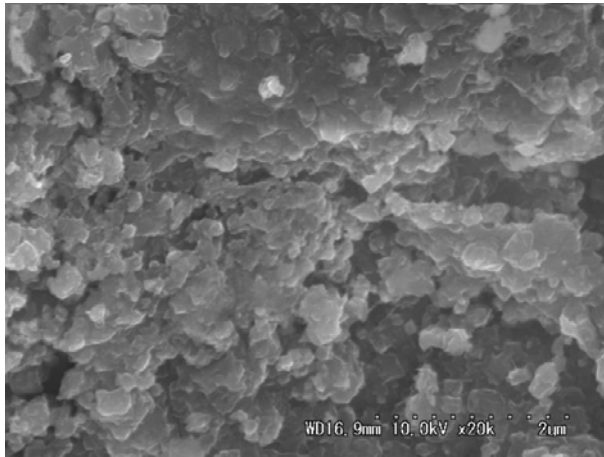


b) Starck 製

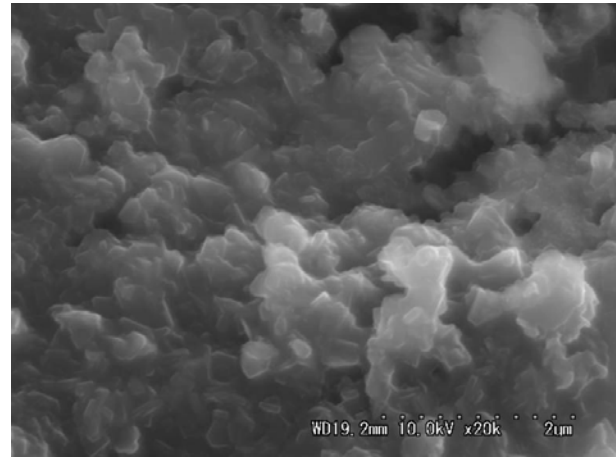


c) 高純度化学製

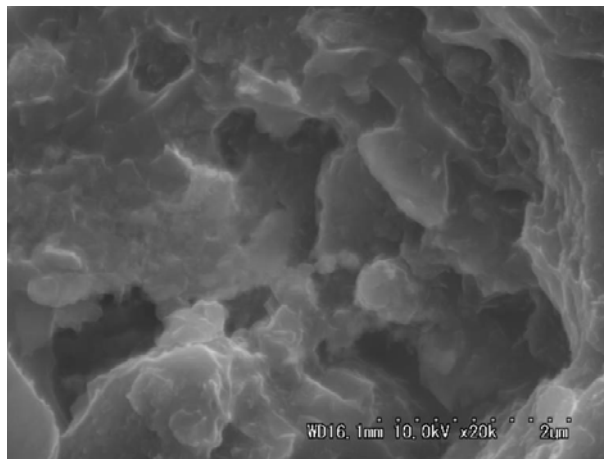
図 3.6-2 B 粉末が異なる混合粉末の SEM 観察結果



a) Aldlich 製



b) Starck 製



c) 高純度化学製

図 3.6-3 B 粉末が異なる MgB_2 線材の MgB_2 コアの SEM 観察結果

3) 結晶構造回折結果

図 3.6-4 に B 粉末が異なる 3 種類の MgB_2 線材の MgB_2 コアの XRD パターンを示す。高純度化学製、Starck 製の B 粉末を用いた MgB_2 コアからは、 MgB_2 ピークだけでなく、Mg ピークも確認されたのに対し、Aldlich 製の B 粉末を用いた MgB_2 コアからは、 MgB_2 ピークだけが確認された。

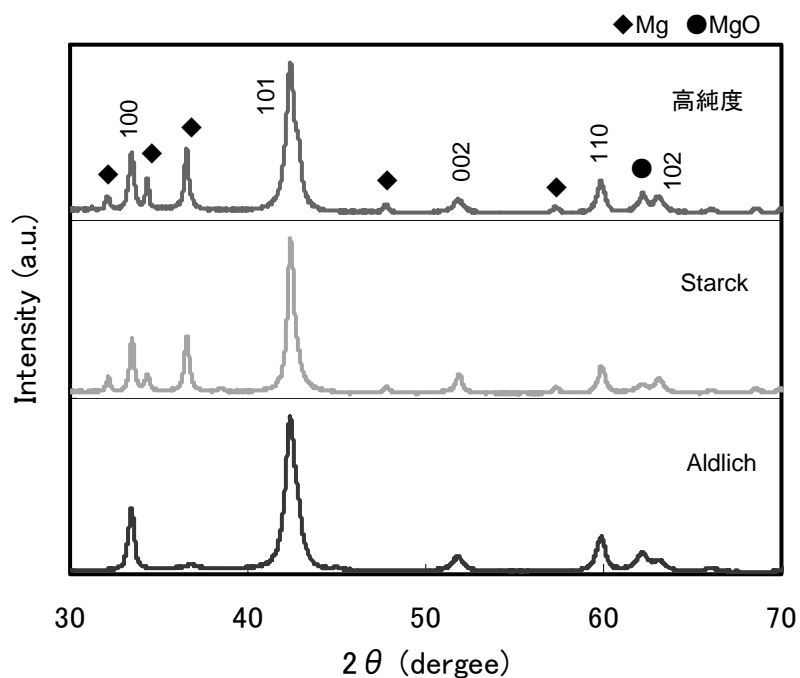


図 3.6-4 B 粉末が異なる MgB₂線材の MgB₂コアの XRD パターン

4) TG-DTA 測定結果

図 3.6-5 に Aldlich 製 B 粉末を用いた混合粉末の TG-DTA 測定結果を示す。

TG 測定結果では、温度上昇に伴い重量減少を示し、その重量減少は、3.2～3.5 章で示した Starck 製 B 粉末より Aldlich 製 B 粉末の方が大きい傾向を示した。これは、Aldlich 製 B 粉末の方が微細であり、多くの O₂ や H₂O が表面に有したためと考えられる。

DTA 測定結果では、520 °C 付近のシャープなピークと 640 °C 付近の MgB₂ 生成ピークが確認されたものの、Mg 融解の吸熱ピークは確認されなかった。従って、3.2～3.5 章で示した Starck 製 B 粉末より MgB₂ 生成ピークが低温側にシフトすること、Mg の残存が確認されないことから、MgB₂ への反応性が高くなることが示唆された。

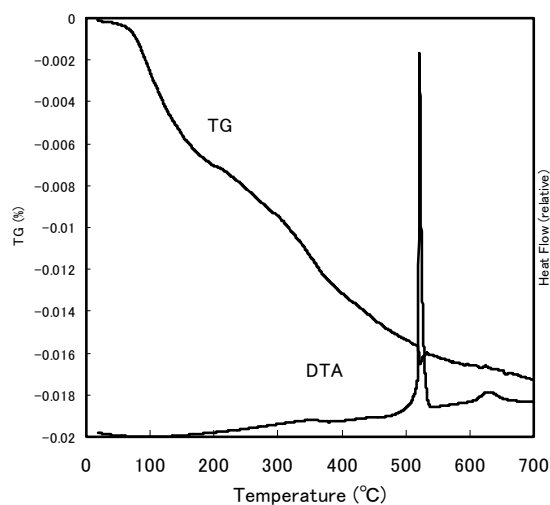


図 3.6-5 Aldlich 製 B 粉末を用いた混合粉末の TG-DTA 測定結果

3.6.3 本評価結果の考察

630 °C×1 hr の MgB₂ 生成熱処理においては、Aldlich 製 B 粉末の使用で、MgB₂ への反応性が高くなった結果、MgB₂ の生成量が多くなり、高い J_c が得られることがわかった。つまり、Aldlich 製 B 粉末では、Starck 製 B 粉末では必要であった十分なボールミリング条件を与えて、Mg の微細化や十分な混合による B が Mg に覆われる状態(外観色が銀白色)にすることなく、粒界の磁束ピンニングセンタを確保することが可能な低温・短時間熱処理においても、十分な MgB₂ が生成され、高い J_c が得られたと考えられる。一方、Starck 製や高純度化学製 B 粉末を使用した乳鉢混合では、Mg の微細化や混合が不十分で、Mg が B に覆われたままの状態(外観色が B 粉末と同じ色)であった結果、低温・短時間熱処理において、MgB₂ の生成量が少なくなり、 J_c が低くなったと考えられる。従って、Aldlich 製 B 粉末と Starck 製 B 粉末との粉末仕様差がこの J_c 差を生じさせたと考えられる。表 3.6-1 に使用した B 粉末の比較を示す。この中に、粉末への O₂・H₂O 付着量も示す。Aldlich 製 B 粉末と Starck 製 B 粉末を比較すると、粒径、純度、結晶性、粉末への O₂・H₂O 付着量のすべてにおいて差異がある。そこで、それぞれの差異が及ぼす J_c への影響をさらに考察した。 J_c に影響する要因としては、MgB₂ の生成量、結晶粒径が挙げられる。まず、MgB₂ の生成量においては、微細、高純度、非晶質な B 粉末である Aldlich 製 B 粉末を使用することで、その増加が期待できる。次に、MgB₂ の結晶粒径においては、微細な B 粉末である Aldlich 製 B 粉末を使用することで、その微細化が期待できる。また、それだけでなく、低温・短時間熱処理で、十分な MgB₂ が生成されることから、粒界結合性の確保が期待できる。さらに、純度に関しては、高純度な B 粉末である Aldlich 製 B 粉末を使用することで、含有する不純物による MgB₂ の生成反応抑制、電流パスの阻害、MgB₂ 生成時の不純物の MgB₂ への固溶による T_c 低下が生じないことに期待できる。従って、Aldlich 製 B 粉末と Starck 製 B 粉末との粉末仕様の差のすべて、つまり、微細、高純度、非晶質といった特性が J_c に差異を生じさせたと考えられる。

その一方で、B 粉末への O₂・H₂O 付着量については、Aldlich 製 B 粉末に多く存在した。この要因として、B 粉末の粒径が微細で表面積が大きいためと考えられる。そして、これらが存在することで、Mg との混合時や MgB₂ 生成熱処理時に MgO が生成されることが考えられる。従って、 J_c が高い Aldlich 製 B 粉末を使った MgB₂ 線材には MgO が多く存在することとなる。これは、図 3.6-4 の XRD パターンからも示唆される。これまでの MgB₂ の線材開発において、MgO は MgB₂ の電流パスや生成を阻害する最も有名な要因であることから、MgO を生成させない手法を検討するのが一般的であった¹³³⁾。しかし、MgB₂ 薄膜の研究では、MgO が常電導析出物として磁束ピンニングセンタになった可能性が示唆されている¹³⁴⁾。

以上のことから、MgB₂ の高 J_c 化には、粒界の磁束ピンニングセンタを確保するため、MgB₂ 生成熱処理の低温・短時間化が必要であることから、その熱処理条件で、より多くの MgB₂ を生成可能な微細、高純度、非晶質な B 粉末である Aldlich 製 B 粉末を選定することが有効であることがわかった。また、微細な B 粉末の表面に付着した多くの H₂O、O₂ で生成された MgO が磁束ピンニングセンタとして機能する可能性が示唆された。

B 粉末については Mg 粉末のように、粒径のみ異なるような B 粉末が販売されておらず、1 つのパラメータの効果を評価するためには、オーダーメイドで B 粉末を作製する必要があり、その実施には、非常にコストがかかることから、メーカ毎に評価するしかなかった。しかし、高い J_c を有した MgB₂ 線材で多くの MgO が確認されたのは、非常に興味深い結果であり、これらの結果が、4 章の新プロセスを考案するきっかけとなった。

表 3.6-1 B 粉末の比較

No	メーカー	粒径	公称純度	結晶性	B 粉末表面の付着量		MgB ₂ 生成時	
					O ₂ 量 (wt %)	H ₂ O 量 (μ g/g)	MgB ₂ 生成ピーク温度	J _c (A/mm ²) @4.2K,10T
1	高純度化学	3 μ m 以下	99 %	結晶	1.79	2700	—	0.2
2	Starck	1 μ m 以下	95 %	非晶質+結晶	1.65	4600	660 °C	1.8
3	Aldlich	0.1 μ m 以下	99.99 %	非晶質	8.16	31000	640 °C	13.7

3.6.4 本評価の結論

MgB₂ の生成量を増加させ、高 J_c 化を実現するためには、MgB₂ への反応性を向上させる必要があり、そのためには微細、高純度、非晶質な B 粉末を使用することが効果的であることがわかった。また、B 粉末の表面に付着した H₂O、O₂ で生成された MgO が磁束ピンニングセンタとして機能した可能性も示唆された。

3.7 MgB₂ の高 J_c 化に及ぼすボールミリングの効果

本章において、タグチメソッドの中の望大特性評価という技法を用いて、ボールミリングを用いた MgB₂ の高 J_c 化を検討した。そして、影響が大きいと示唆されたパラメータである初期 Mg 粒径、Mg/B の配合比、ボールミリング回転数および時間、ボールミリングツールについて、それぞれ評価した結果、20~45 μ m の初期 Mg 粒径、1.0/2.5 の Mg/B 配合比、300 rpm 以上のボールミリング回転数、6 hr 以上のボールミリング時間、ボールミリングツールの比重を ZrO₂ 以上とすることで、高い J_c を得られることがわかった。そして、これらの条件を選定することで、Mg の微細化や十分な混合が施され、その過程で B が Mg に覆われる状態(外観色が銀白色)となった結果、粒界の磁束ピンニングセンタを確保することが可能な低温・短時間熱処理においても、十分な MgB₂ が生成され、高い J_c を得られたことがわかった。一方で、Mg の微細化や混合が不十分な場合、Mg が B に覆われたままの状態(外観色が赤褐色)となり、低温・短時間熱処理において、MgB₂ の生成が少なくなり、低い J_c が得られることがわかった。

本章で得られた混合粉末作製条件を適用した結果、検討前は 4.2 K、10 T で 0.5 A/mm² であった J_c が最大で 32.0 A/mm² まで向上させることができた。また、現在入手困難な Aldlich 製 B 粉末を使用した MgB₂ 線材は約 14.0 A/mm² であったことから、本章で使用した Starck 製 B 粉末がその代替粉末となることが示唆された。さらに、この結果は、Aldlich 製 B 粉末が約 1000 円/g と高価であったのに対し、Starck 製 B 粉末は、平成 25 年 2 月現在で、約 100 円/g と安価であることから、大幅な材料コストの低減も可能となった。しかし、一般的な SiC を添加した

MgB₂線材の10 Tの J_c は約135 A/mm²であったことから¹³⁵⁾、ボールミリングだけでは、その目標を達成することができなかった。この要因としては、ボールミリングはMgの微細化や十分な混合を施すことで、粒界の磁束ピンニングセンタを確保することが可能な低温・短時間熱処理で十分なMgB₂を生成させる手法であり、MgB₂自体の超電導特性に直接的に影響する手法ではないためと考えられる。また、外観色が銀白色となった混合粉末は、ボールミリング後、ボールミリングポットの壁に付着された状態となっている。これは、ボールミリングが進行にするに伴い、Mgが微細化し、Bを覆っていくと同時にポットの壁にも付着した結果と考えられる。壁に付着したMgは、それ以上、混合することができないことから、本章の遊星ボールミル装置を用いたボールミリング条件の最適化だけでは、これ以上 J_c を向上させることが難しいことが考えられる。従って、MgB₂の反応性を向上するだけでなく、MgB₂自体を超電導的に向上させるプロセスを開発する必要がある。なお、ボールミリングだけでさらに J_c を向上させるためには、壁にMgが付着する前に、さらにMgを微細化し、Bと十分に混合する必要があるため、より大きなエネルギーを短時間で与えることができる遊星ボールミル装置を使用することが必要となる。具体的には、2.1.3章に記載したボールミリングの公式から、公転半径を小さく、回転数を大きくすること、小さい径のポットを使用することが可能な遊星ボールミル装置が有効であることがわかる。

次に、使用原料粉末とボールミリングの相関性について考察する。図3.7-1にStarck製B粉末、Aldlich製B粉末を用い、Mg粉末の粒径を20~45 μm以下、20 μm以下とし、ボールミリング時間を変化させた影響を評価した結果を示す。なお、ボールミリング時間0 hrを乳鉢混合とし、他の混合条件は3.4章と同様にした。まず、乳鉢混合を除き、ボールミリング後の粉末の外観色はすべて銀白色であった。また、Aldlich製B粉末を用いたボールミリング、20 μm以下のMg粉末を用いた48 hrのボールミリングで J_c が低下することがわかった。これは、Aldlich製B粉末や20 μm以下のMg粉末のような微粉末にボールミリングすることは、その与えられたエネルギーによる発熱で、B粉末の表面に付着したO₂、H₂Oによって、Mgがさらに酸化されやすい環境となり、多くのMgOが生成された結果、 J_c が低下する傾向を示したと考えられる。特に、Aldlich製B粉末を使用した場合、乳鉢混合で高い J_c が得られていたことから、B粉末の微細、非晶質、高純度といった特性がMgB₂への反応性向上に寄与したことが示唆されるものの、微細粉末であるため、多くのO₂、H₂OがB表面に付着しており、それらのほとんどがボールミリングでMgOに変化した結果、著しい J_c 低下となったと考えられる。従って、Aldlich製B粉末を代表とする微細B粉末を使用する場合、MgB₂生成や電流パスを阻害する過度のMgOを生成させないような混合が必要となり、その結果、乳鉢混合で高い J_c が得られたと考えられる。以上のことから、使用原料粉末の特性に伴い、高い J_c を得るために必要な混合条件が変化し、ボールミリングの使用可否も含めた、適した条件の選定が重要であることがわかった。また、Mgは、生成させるMgB₂の結晶粒径に影響しないことが、本評価だけでなく、他文献¹³⁶⁾でも示唆されていることから、過度のMgO生成を抑制する、適度なMgの微細化が有効であり、具体的には、本章で示された20~45 μmの初期粒径が有効であると考えられる。

一方で、Aldlich製B粉末を使用して乳鉢混合した場合、MgOが比較的多く生成されたにも関わらず J_c が向上したことから、MgOの生成が高 J_c 化に影響した可能性がある。しかし、Aldlich製B粉末の入手が不可能であったことから、これ以上の評価ができなかった。また、微細B粉末を作製するため、分粒を試みたが、粉末が凝集し、作製することができなかった。そこで、MgOを生成させる手法を開発し、その効果を評価することとした。

最後に、MgB₂線を作製する際の金属管への粉末充填量、つまり充填率と J_c の関係について、記載する。ただし、サンプル数が少ないため、参考レベルであることを注記する。図3.7-2に粉末充填率と J_c の関係を示す。この粉末作製条件は、45 μm以下のMg粒径、Starck製B粉末、

1.0/2.0 の Mg/B 配合比、400 rpm×8 hr、WC ツール使用、ポットへの粉末充填量 7 g のボールミリング条件を選定した。なお、ポットへの粉末充填量 14 g とした場合も示す。金属管への充填率の増加に伴い J_c が向上し、充填率が 60 %以上となることで、 J_c が著しく向上した。これは、充填率増加に伴い、 MgB_2 の生成量が増加したこと、高密度化に伴い、粒界結合性が向上したためと考えられる。一方、ボールミルポットへの粉末充填量を 14 g としたことで、 J_c は低下し、7 g の約半分となった。この要因としては、ポットへの粉末充填量を増加したことで、Mg の微細化や混合が不十分となり、低温・短時間熱処理において、 MgB_2 の生成量が少なくなり、低い J_c が得られたと考えられる。これらの結果は、通常、論文などに記載されることが少ない、金属管への粉末充填率やポットへの粉末充填量といったパラメータの影響が大きいことを示唆し、これらを考慮しないで、他のパラメータの評価をした際、誤った結論を得る可能性があることを示唆している。本論文では、この結果に注意しながら、その影響が比較的小さい 53 % (充填量 0.4 g) として、4 章を評価した。

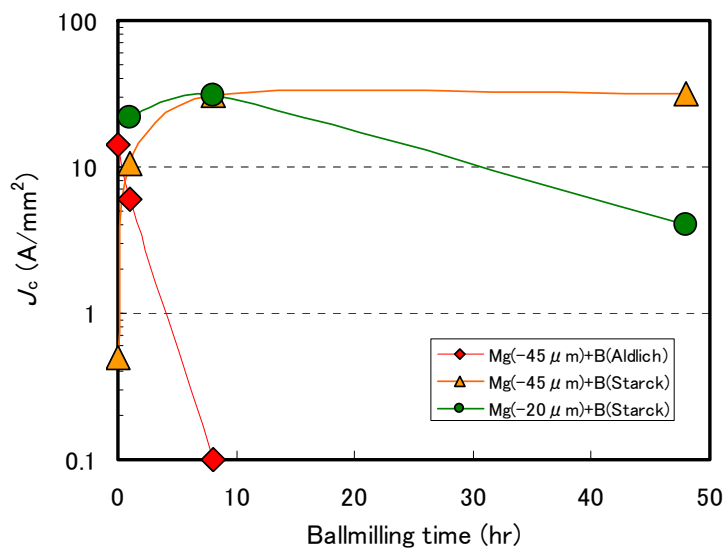


図 3.7-1 各混合粉末を用いたボールミリング時間と J_c の関係

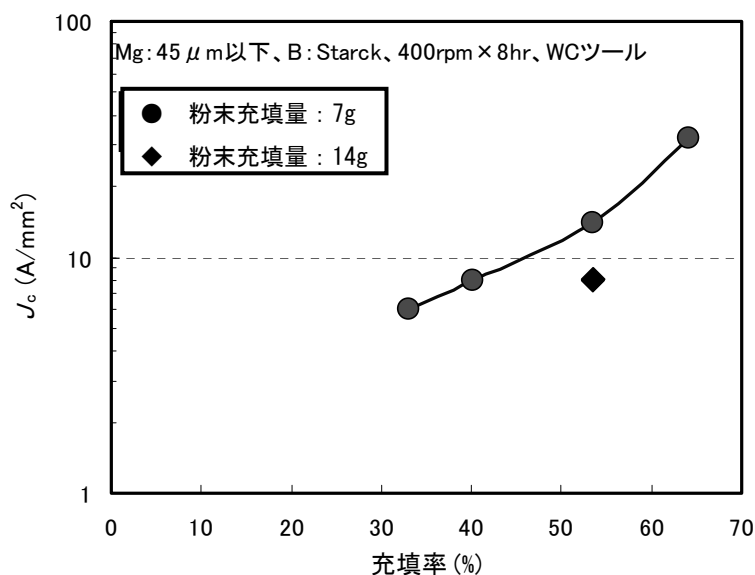


図 3.7-2 金属管への粉末充填率と J_c の関係

第4章 Pre-heat プロセスによる MgB_2 の高 J_c 化検討

MgB_2 の T_c を低下させずに、著しく高 J_c 化させるプロセスとして、Pre-heat プロセスを考案した。これを考案する”きっかけ”として、2つの出来事を挙げるができる。

1つ目は金属系超電導体の線材が熱処理プロセスで、磁束ピンニングセンタを生成させる手法である。一般的な磁束ピンニングセンタとしては、結晶粒界面、転位、常電導析出物などがあるが、いずれも外部から添加するのではなく、なんらかの加工や熱処理で、内部的に発生させる手法である。代表的な例として、 NbTi 線材は、伸線加工した細線を熱処理することで磁束ピンニングセンタである $\alpha\text{-Ti}$ を析出させている。また、 Nb_3Sn 線材は熱処理で生成した Nb_3Sn の結晶粒界が磁束ピンニングセンタになることから、いずれも熱処理がキー技術となっている⁶⁾¹⁴⁾。そこで、まず、 MgB_2 においても熱処理で何かを析出させ、その析出物を磁束ピンニングセンタとして寄与させることを考えた。

2つ目は、3章の結果であり、 MgO が磁束ピンニングセンタとして寄与した可能性が示唆されたことである。そこで、微細な MgO の添加による高 J_c 化も検討したが、市販の MgO の粒径は磁束ピンニングセンタに必要とされる大きさの100倍以上大きいことから、その効果を確かめることができなかつた。従って、外部からの添加ではなく、内部的に微細な MgO を発生させ、磁束ピンニングセンタとして寄与させることを考えた。

そこで、着目したプロセスがB粉末の表面に付着している B_2O_3 の還元プロセスである。代替B粉末として検討したStarck製B粉末表面には、 B_2O_3 が形成されている。従って、 B_2O_3 を含むStarck製B粉末とMg粉末の混合粉末を金属管に充填する前に熱処理することで、 MgO を生成させ、それを磁束ピンニングセンタとして、機能させることを考えた。また、その熱処理では、同時にB粉末の表面が活性状態になることも期待できる。

以上のことから、上記に示した熱処理を Pre-heat プロセスと称し、その処理温度(Pre-heat 温度)、処理時間(Pre-heat 時間)、処理雰囲気(Pre-heat 雰囲気)の影響を評価した。しかし、これまでの10年以上にわたる MgB_2 の高 J_c 化の研究で、多くの研究者を苦しめてきた物質が MgO であり、これは、MgのOに対する過度の高い反応性が起因している。従って、 MgO の生成を制御することは非常に困難であることが予想されたことから、 MgO の生成を制御するための、図2.1-11に示した、精製したArガス循環型のグローブボックスを活用した専用熱処理炉を開発し、本検討に着手した。

4.1 Pre-heat プロセスの効果

4.1.1 サンプル作製方法

1) 基本粉末の作製条件

3章で得られた結果から、高 J_c が得られる条件を選定し、その条件で作製した粉末を基本粉末とした。まず、使用原料粉末として、Mg粉末には α -Aesar製Mg粉末(純度99.5%、粒径45 μm 以下)、B粉末にはStarck製B粉末(純度95%、粒径1 μm 以下)を用いた。次に、混合条件として、Mg/B配合比を1.0/2.0、ボールミリング回転数を400rpm、ボールミリング回転時

間を 8 hr、ボールミリングツールを WC とした。なお、本検討の遊星ボールミル装置には LP-1 を用いた。また、ボール量を $\phi 10 \text{ mm} \times 30$ 個、ポットへの粉末充填量を 7 g とした。

2) Pre-heat プロセス条件

図 2.1-11 で示した、精製された Ar ガスが循環されたグローブボックス内(O_2 量: 1 ppm 以下) に設置した管状熱処理炉(以下、Pre-heat 炉と称する)を用いて、基本粉末に Pre-heat プロセスを施した。そして、 B_2O_3 の融点である $480 \text{ }^\circ\text{C}$ を考慮とし、Pre-heat 温度を $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ とし、Pre-heat 時間を 1 hr として、その効果を評価した。また、Pre-heat プロセス時の処理粉末量を 1 g とした。なお、Pre-heat プロセス後には粉末の凝集防止のため、乳鉢で粉末を分散させた。

3) サンプル作製条件

Fe 管への粉末充填量を 0.40 g として、2 章で示した方法でテープ状の MgB_2 線材を作製した。そして、熱処理条件を $630 \text{ }^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ 、Ar フロー(300 cc/min)として、 MgB_2 を生成させた。

4.1.2 評価結果

1) 通電特性結果

図 4.1-1 に $450 \text{ }^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ 、 $500 \text{ }^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ で Pre-heat した粉末を用いたテープ状の MgB_2 線材の J_c - H 特性を示す。また、比較のために、基本粉末(下図で non-preheat と示す)の J_c - H 特性を示す。 $450 \text{ }^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の Pre-heat プロセスでは、基本粉末の J_c - H 特性とほとんど差異がなかったのに対し、 $500 \text{ }^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の Pre-heat プロセスで、全体的に J_c が向上し、4.2 K、10 T 中で 41.4 A/mm^2 に向上することがわかった。

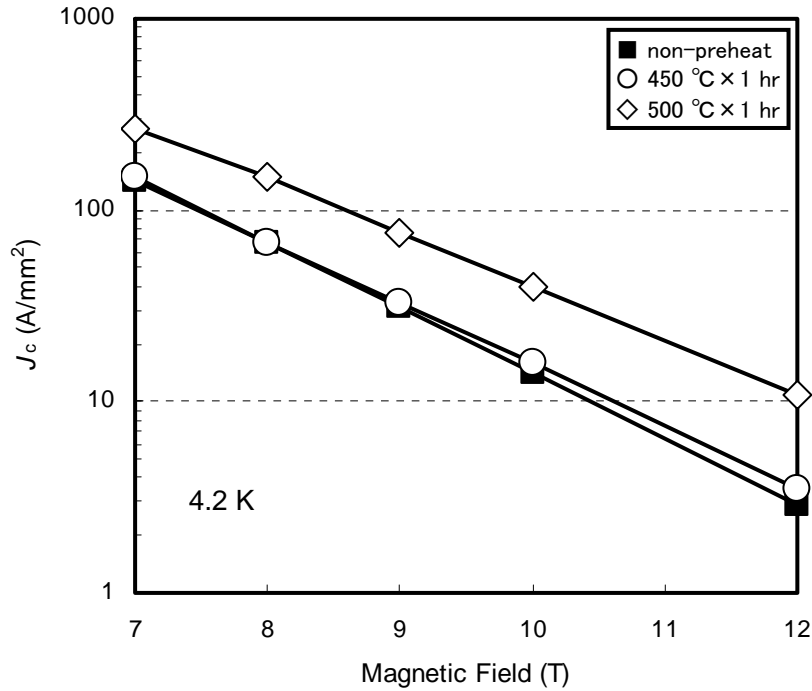


図 4.1-1 Pre-heat 処理した粉末を用いた MgB₂ 線材の J_c - H 特性

2) 結晶構造回折結果

図 4.1-2 に基本粉末、450 °C および 500 °C で Pre-heat した粉末を用いた XRD パターンを示す。450 °C で Pre-heat した粉末は、基本粉末の XRD パターンと同様で、Mg が主相であったが、500 °C で Pre-heat した粉末では、 $2\theta = 43^\circ$ ((200)面)、 62° ((220)面)付近に MgO の回折ピークが確認された。

図 4.1-3 に基本粉末(下図で non-preheat と示す)、450 °C および 500 °C で Pre-heat した粉末で作製した MgB₂ 線材から採取した粉末の XRD パターンを示す。450 °C の Pre-heat プロセスでは、基本粉末の XRD パターンと同様で、MgB₂ を主相として、MgO と Mg の回折ピークが確認されたが、500 °C の Pre-heat プロセスでは、 62° ((220)面)付近の MgO の回折ピークがやや大きくなった。

一方、MgB₂ の a 軸、c 軸の格子定数を算出した結果、すべての粉末で、a 軸 = 0.309 nm、c 軸 = 0.353 nm となった。従って、500 °C で Pre-heat した粉末では、高 J_c 化したにも関わらず、SiC 添加等の元素置換時の特徴である(100)面の高角度側シフトや a 軸の格子定数の減少がないことから、元素置換以外の別の要因で高 J_c 化したことがわかった。

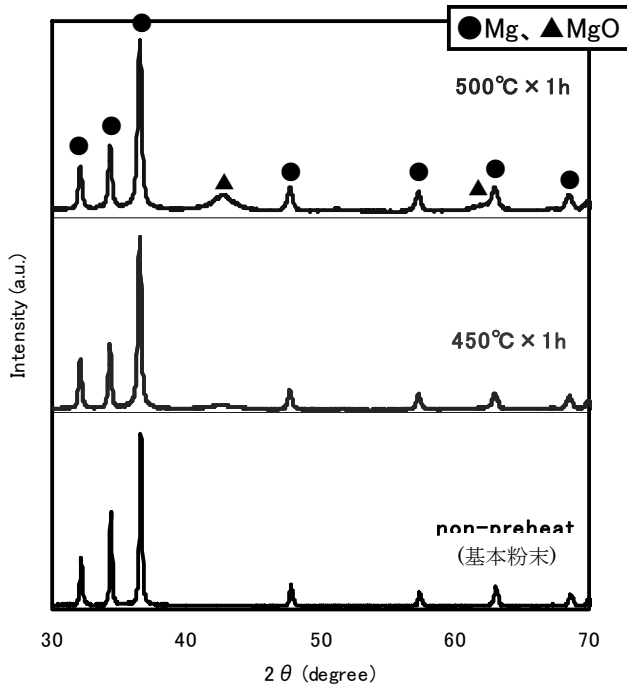


図 4.1-2 各種粉末の XRD パターン

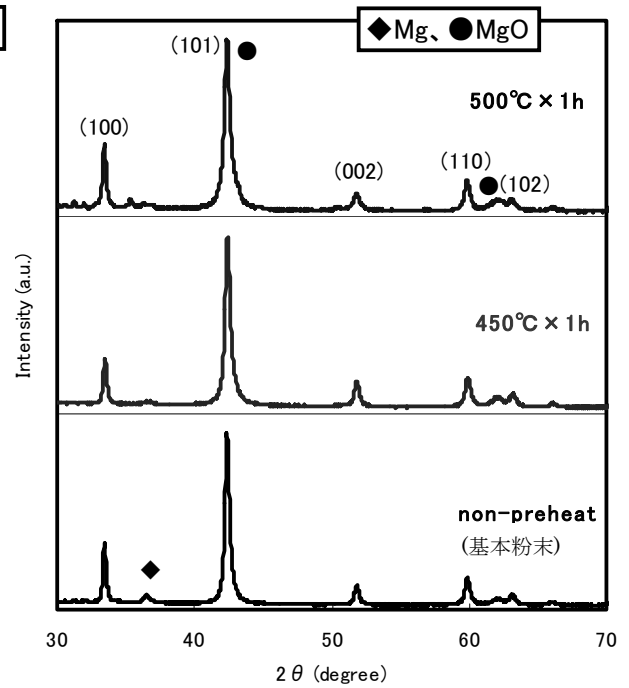


図 4.1-3 各種粉末で作製した MgB₂ 線材から採取した粉末の XRD パターン

3) 熱分析結果

図 4.1-4 に基本粉末、450 °C および 500 °C で Pre-heat した粉末の DTA 測定結果を示す。450 °C で Pre-heat した粉末は、基本粉末の DTA の結果と同様で、649 °C に MgB₂ 生成の発熱ピーク、さらに 523 °C にピークをもつ発熱反応を確認した。一方、500 °C で Pre-heat した粉末では、647 °C に MgB₂ 生成の発熱ピークがあったことから、MgB₂ 生成温度の低下が示唆されたものの、もう 1 つの発熱ピークはほとんど確認されなかった。

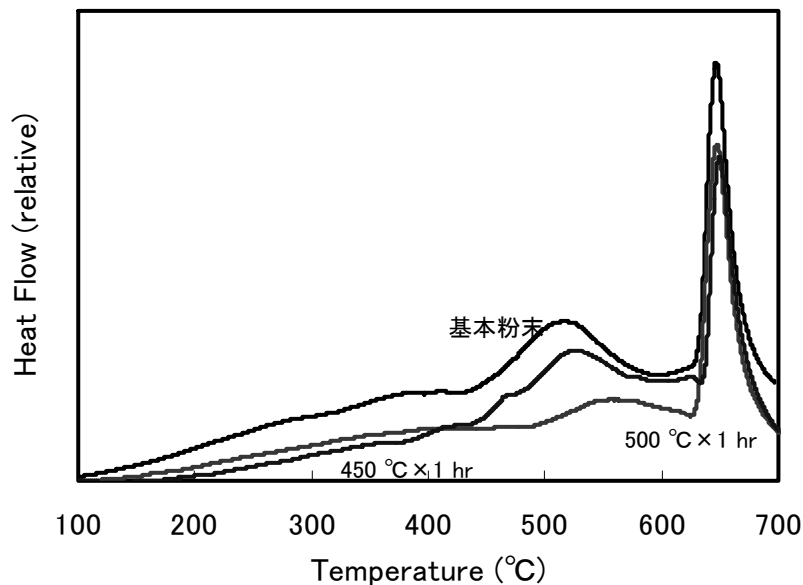


図 4.1-4 各種粉末の DTA 測定結果

4) T_c 測定結果

図 4.1-5 に基本粉末、450 °C、500 °C で Pre-heat した粉末で作製した MgB_2 線材から採取したサンプルの抵抗率の温度依存性を示す。Pre-heat プロセスの有無に関係なく、その T_c は、約 36 K であったことから、Pre-heat プロセスによる T_c の低下がほとんどないことがわかった。

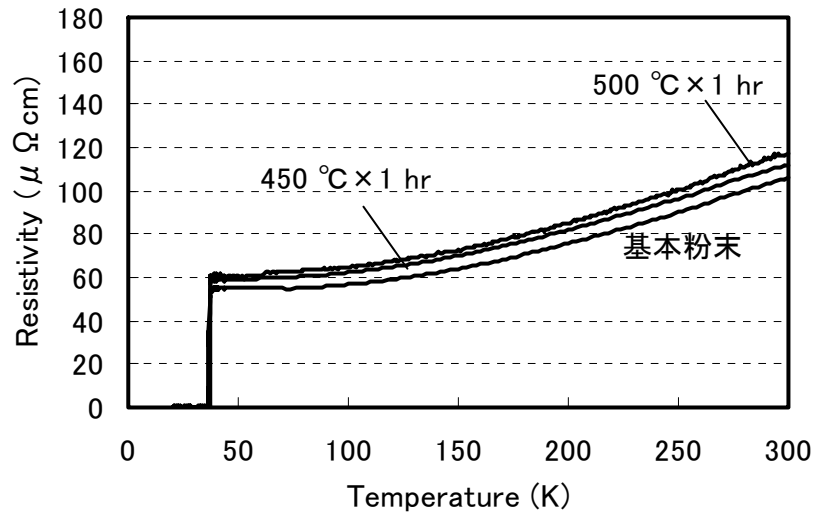


図 4.1-5 各種粉末で作製した MgB_2 線材から採取したサンプルの抵抗率の温度依存性

5) SEM 観察結果

図 4.1-6 に基本粉末、450 °C、500 °C で Pre-heat した粉末、およびそれらで作製した MgB_2 線材から採取した粉末の SEM 観察結果を示す。Pre-heat プロセスの有無で大差はなく、 MgB_2 線材においても明確な差異は確認できず、その結晶粒径は B 粉末より小さい $0.5 \mu m$ 以下であった。

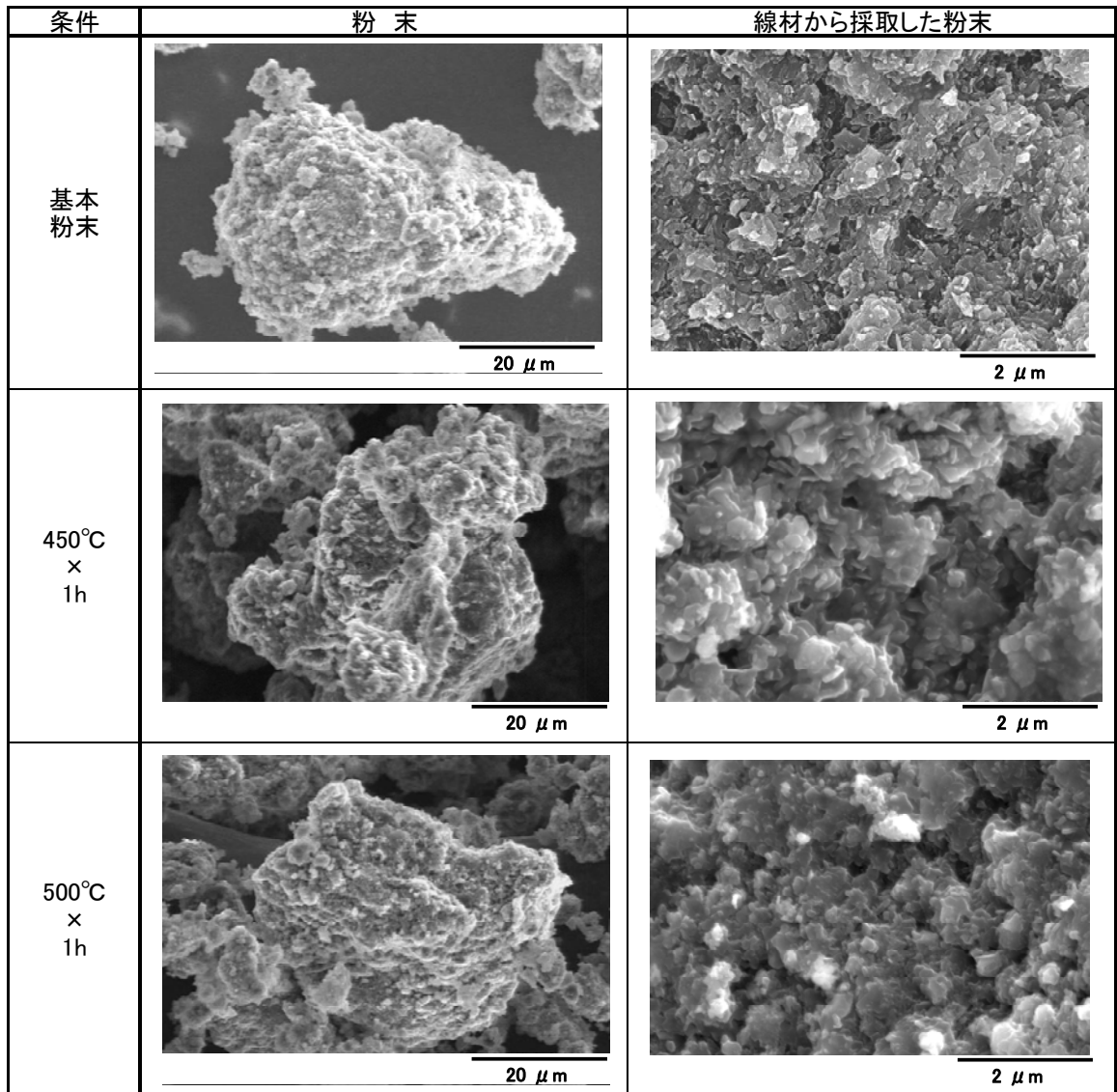


図 4.1-6 粉末およびそれらで作製した MgB_2 線材から採取した粉末の SEM 観察結果

6) 粉末の TEM-EDX 解析結果

a) 基本粉末の解析結果

図 4.1-7 に基本粉末の TEM 解析結果を示す。図中の 1) に示した明視野像中の a) 部の拡大が 2)、その付近の HAADF 像が 3) である。図中の 2)3) のコントラスト差から分析すると、3) 中の黒い粒子状の観察物が B、それを囲む観察物が Mg であり、Mg 中にはその結晶粒界が観察され、そこに存在する白い層状の MgO が確認された。図 2.1-4 に使用した Mg 粉末の XRD パターンを示したが、Mg の原料粉末に存在する MgO は XRD では、微量のため検出されない。従って、基本粉末、Mg の原料粉末ともに、存在する MgO が XRD の検出感度以下の微量であったことが示唆される。基本粉末中に MgO が存在する要因としては、(1) Mg 粉末、B 粉末に最初から付着していた MgO がボールミリングで、基本粉末中に分散したため、(2) ボールミリングで微細化された Mg がポット中に含まれた、または粉末に付着していた微量の O_2 、 H_2O で酸化したため、(3) ボールミリングの大きなエネルギーで B_2O_3 が Mg と還元反応を示し、MgO が生成したため

の3点が考えられる。

図 4.1-8 に基本粉末の EDX 分析結果を示す。分析箇所 Mg パターン、B パターン、O パターンより、○で示した Mg と B の界面に多くの酸化物が存在することがわかる。Mg の結晶粒界は上記した HAADF 像の結果から、MgO である。一方、原料粉末の B 粉末の外周部には、 B_2O_3 、 H_2O が存在することから、Mg と B の界面の酸化物は B_2O_3 であると考えられる。

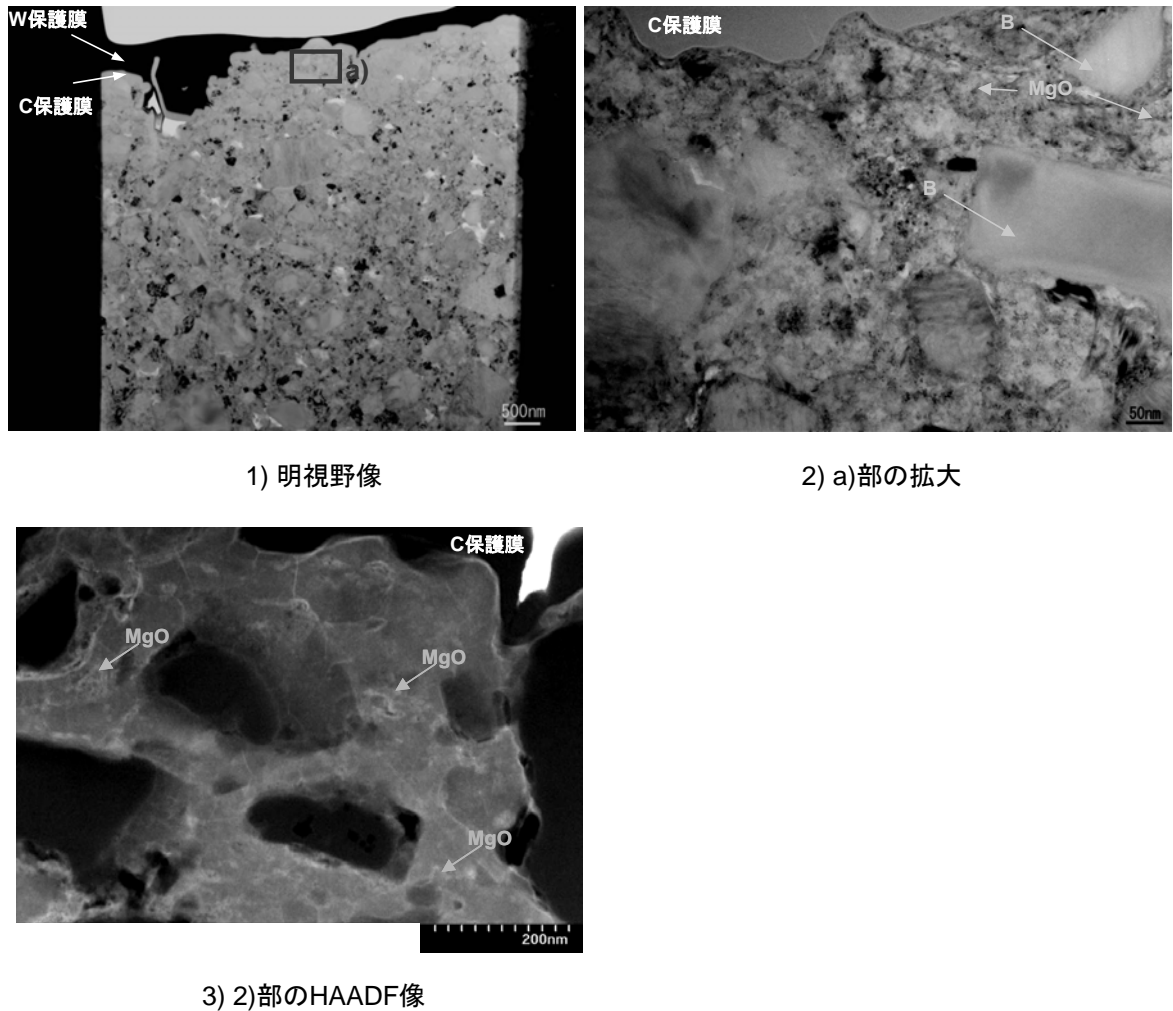


図 4.1-7 基本粉末の TEM 解析結果

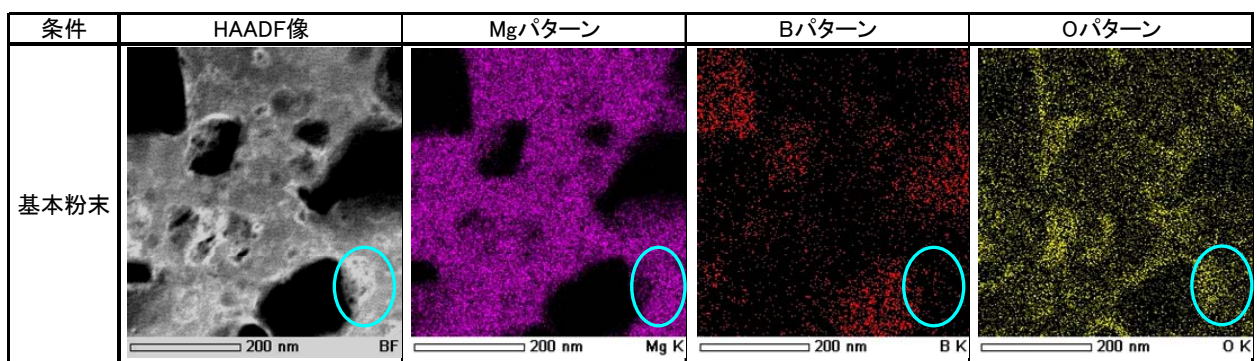


図 4.1-8 基本粉末の EDX 分析結果

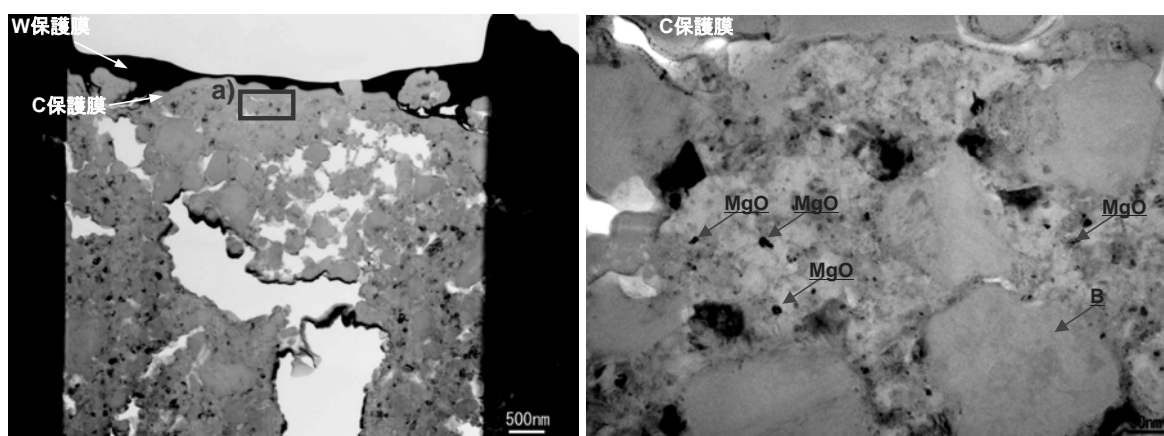
b) Pre-heat 粉末の解析結果

図 4.1-9 に 500 °C で Pre-heat した粉末の TEM 解析結果を示す。各図中の 1) に示した明視野像中の a) 部の拡大が 2)、その付近の HAADF 像が 3) である。

図 4.1-9 の 2)3) のコントラスト差から分析すると、図 4.1-8 の 3) と同様に、3) 中の黒い粒子状の観察物が B、それを囲う観察物が Mg である。また MgO が Mg の結晶粒界だけでなく、3) 中の矢印で印したように約 10 nm の粒子として観察された。この粒子状の MgO は、基本粉末では観察されなかった。

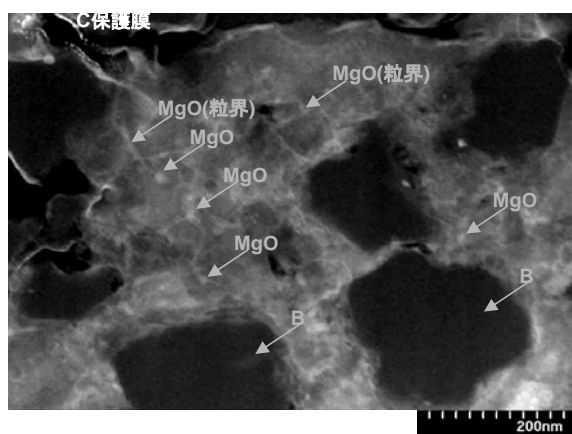
図 4.1-10 に Pre-heat した粉末の EDX 分析結果を示す。HAADF 像、EDX 分析結果を比較すると、分析箇所 Mg パターン、B パターン、O パターンより、明らかに Mg 中に MgO が点在することが確認された。また、基本粉末で顕著に観察された Mg と B の界面に存在した B_2O_3 は確認されなかった。

以上の結果から、Pre-heat プロセスを施すことで、約 10 nm の粒子状の MgO が生成されることがわかった。



1) 明視野像

2) a)部の拡大



3) 2)部のHAADF像

図 4.1-9 500 °C で Pre-heat した粉末の TEM 解析結果

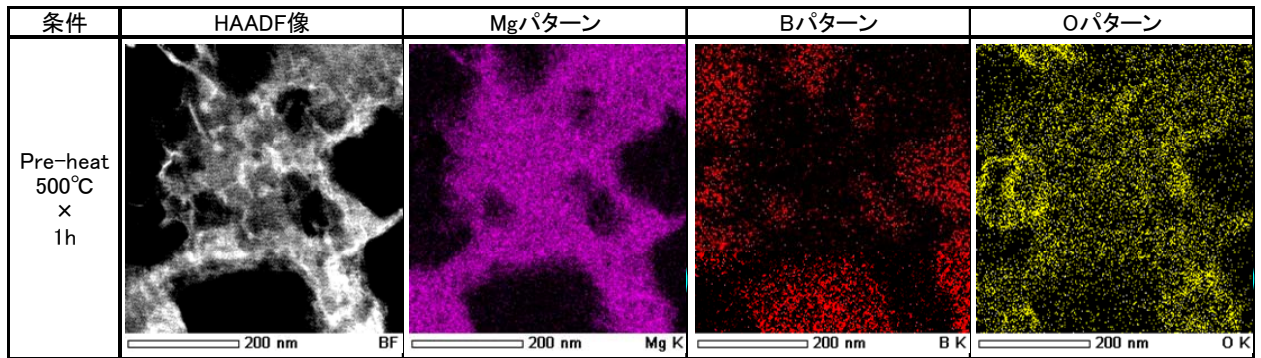


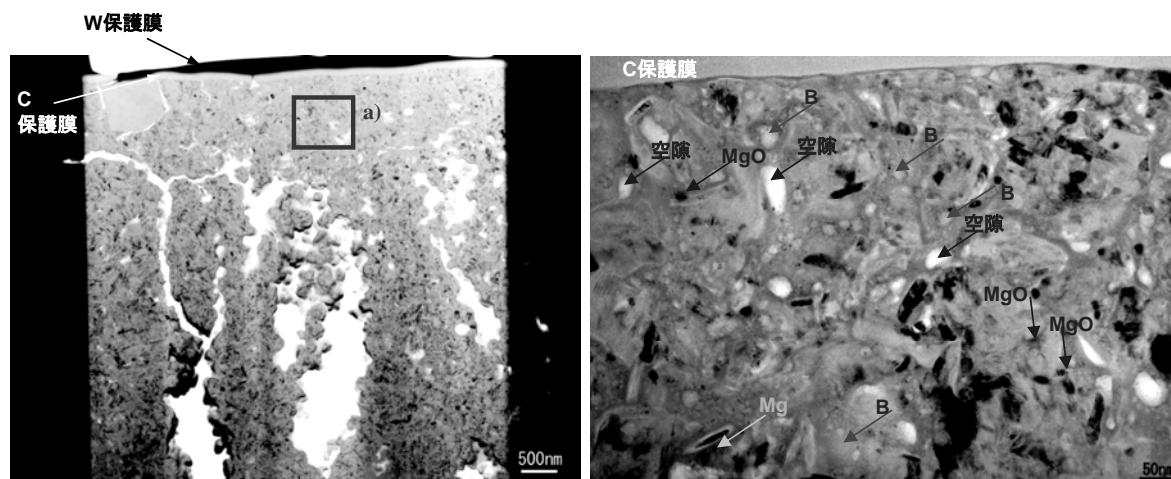
図 4.1-10 500 °Cで Pre-heat した粉末の EDX 分析結果

7) テープ状の MgB_2 コアの TEM 解析結果

a) 基本粉末を使用した MgB_2 線材

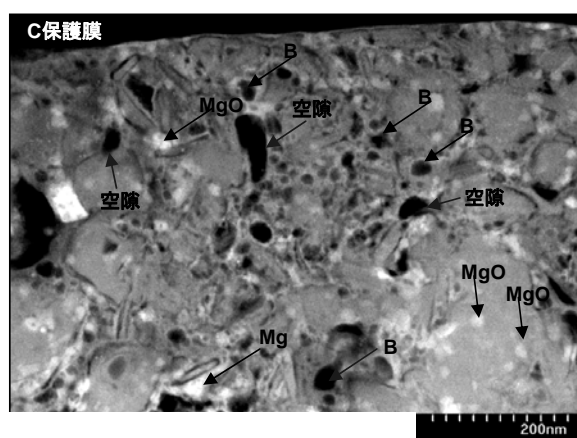
図 4.1-11 に基本粉末を用いたテープ状の MgB_2 線材のコアの TEM 解析結果を示す。図中の 1)に示した明視野像中の a)部の拡大が 2)、その付近の HAADF 像が 3)である。図中の 2)3)のコントラスト差から分析すると、 MgB_2 をベースに、2)中の白色及び 3)中の黒色に観察される空隙、2)中の灰色及び 3)中の黒色に観察される B、2)中の黒色及び 3)中の白色に観察される 10~30 nm の粒子状の MgO の存在が確認された。この MgO は、基本粉末に存在した MgO 、または、 MgB_2 生成熱処理中に粉末表面に付着していた O_2 、 B_2O_3 や熱処理雰囲気中の O_2 成分と反応して生成されたと考えられる。一方で、未反応の Mg や B も存在することがわかった。

以上の結果から、基本粉末を用いたテープ状の MgB_2 線材のコアには、10~30 nm の粒子状の MgO が存在すること、さらに未反応の Mg、B が存在することがわかった。



1) 明視野像

2) a)部の拡大



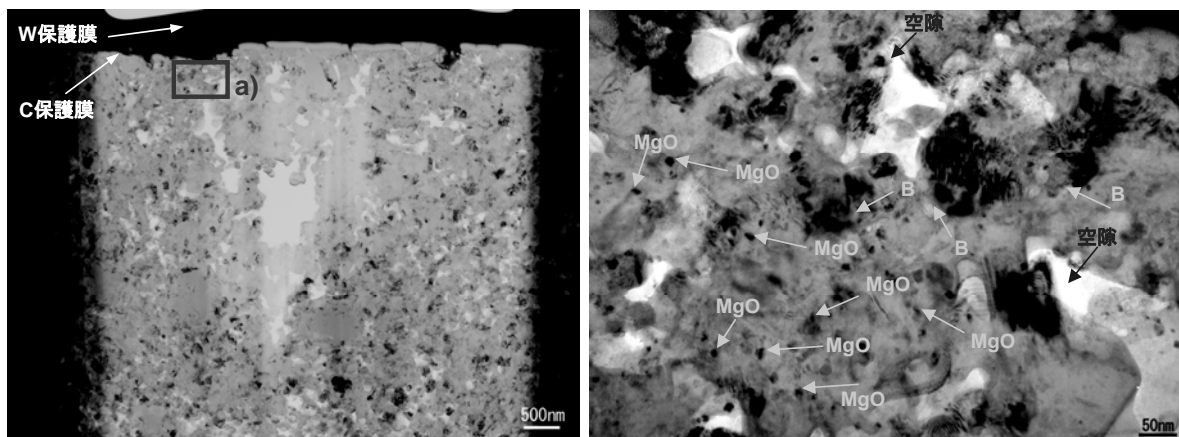
3) 2)部のHAADF像

図 4.1-11 基本粉末を用いた MgB_2 線材のコアの TEM 解析結果

b) Pre-heat した粉末を使用した MgB_2 線材

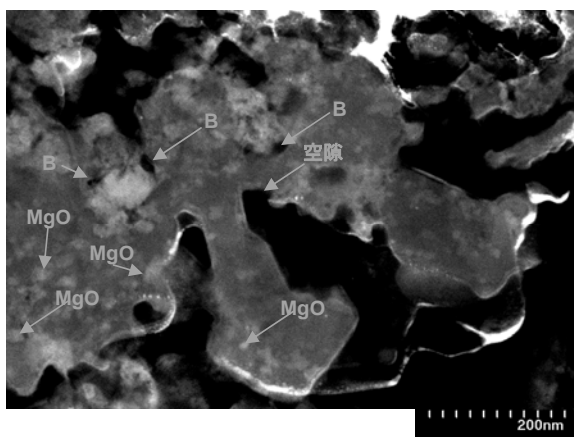
図 4.1-12 に 500 °C で Pre-heat した粉末を用いたテープ状の MgB_2 線材のコアの TEM 解析結果を示す。図中 1) に示した明視野像中の a) 部の拡大が 2)、その付近の HAADF 像が 3) である。図中の 2) 3) のコントラスト差から分析すると、図 4.1-11 と同様に、 MgB_2 をベースに、空隙、B、 MgO が存在したが、特に、10~30 nm の粒子状の MgO が多く存在することが確認された。この MgO は、Pre-heat した粉末に存在した MgO 、 MgB_2 生成熱処理中に粉末表面に付着していた O_2 、 B_2O_3 や熱処理雰囲気中の O_2 成分と反応して生成されたと考えられる。また、基本粉末と同様に、未反応の B も存在することがわかったものの、その残存量は、後述する DTA の結果から示唆された Pre-heat プロセスによる B 表面の活性化に伴い、 MgB_2 の反応性が向上されているため、基本粉末より少ないと考えられる。

以上の結果から、Pre-heat した粉末を用いた MgB_2 線材のコアには、約 10~30 nm の粒子状の MgO が多く存在すること、また未反応の B が存在することがわかった。



1) 明視野像

2) 1)部の拡大



3) 2)部のHAADF像

図 4.1-12 500 °Cで Pre-heat した粉末を用いた MgB₂ 線材のコアの TEM 解析結果

4.1.3 本評価結果の考察

450 °Cで Pre-heat した粉末では、XRD パターン、DTA 測定結果が基本粉末のそれらと同様であることから、450 °Cでは Pre-heat プロセスの効果が非常に小さいことがわかった。これは、 J_c - H 特性の結果からも示唆された。一方、500 °Cで Pre-heat した粉末では、XRD パターンから、多くの MgO が生成されたこと、DTA 測定結果で MgB₂ 生成の発熱ピーク温度が低下したことがわかった。そして、その粉末を用いたテープ状の MgB₂ 線材の J_c が向上したことから、MgO の生成や発熱ピーク温度の低下がその J_c 向上に寄与した可能性が高いと考えられる。

ここで、基本粉末中に含まれる物質で、450~500 °Cで融点や沸点をもつ物質は、B₂O₃ だけであることから、B₂O₃ が反応に寄与した可能性が高い。つまり、図 4.1-4 の基本粉末、450 °Cで Pre-heat した粉末の DTA 測定結果で示された、約 520 °Cにピークをもつブロードな発熱反応が Pre-heat プロセスに対応しており、B 粒子表面に存在していた B₂O₃が周囲の Mg で還元され、B の活性化や微細な MgO 粒子が生成された反応と考えられる。これは、高 J_c 化と MgO 生成が確認された 500 °Cで Pre-heat した粉末の DTA 測定結果でそのピークが確認されなかったことから示唆される。

以上のことから、Pre-heat プロセスとは、基本粉末を 500 °C×1 hr の条件で、Pre-heat 炉と称した、精製された Ar ガスが循環されたグローブボックス内(O₂量：1 ppm 以下)に設置した管状熱処理炉を用いて熱処理することで、B 粒子表面に存在していた B₂O₃を周囲の Mg で還元し、B の活性化や 10 nm 程度の微細な MgO 粒子を生成させるプロセスであることがわかった。そして、 J_c が向上した要因としては、B の活性化に伴う MgB₂の生成量増加や微細な MgO 粒子の磁束ピンニング効果が考えられる。また、Pre-heat プロセスで作製した MgB₂線材は T_c の低下がほとんどない状態で、ボールミリングで得られた最高値以上の J_c を示すことから、さらなる Pre-heat 条件の最適化により、本評価の目的でもある、 T_c 低下がない状態で、SiC 添加 MgB₂線材の J_c を超える J_c が得られる可能性もある。

しかし、微細な MgO 粒子の過度の生成は、Mg の拡散の障壁になることから、その粒径や生成量に限界があると考えられる。また、微細な MgO 粒子の生成については、B₂O₃の還元だけでなく、B 粒子表面に付着していた微量の O₂や H₂O や Pre-heat プロセス中にフローされる Ar ガス中の O₂が Mg と直接反応した可能性もある。これらについては、4.2 章以降で Pre-heat プロセスの温度、時間、雰囲気の影響で評価することとした。

一方で、Pre-heat プロセスは、金属管に充填する前の混合粉末を熱処理するプロセスであるが、テープ状にした線材の MgB₂生成熱処理前に Pre-heat プロセスを入れることで、同様の効果が考えられる。しかし、この手法では、本結果で得られたほどの J_c 向上が得られなかった。これより、Pre-heat プロセス後の乳鉢による凝集防止が重要であり、生成された微細な MgO 粒子が混合粉末中に分散されることの重要性が示唆された。本検討では乳鉢を用いたが、Pre-heat プロセス粉末の再ボールミリングによる MgO 粒子の分散は、さらなる高 J_c 化が期待できるプロセスと考えられる。

4.1.4 本評価の結論

基本粉末に、500 °C×1 hr の条件で Pre-heat プロセスを施すことで、Mg による B 粒子表面の B₂O₃の還元と約 10 nm の MgO 粒子の生成が確認され、その効果として、基本粉末を用いた MgB₂線材の 4.2 K、10 T の J_c が 14.0 A/mm²であったのに対し、41.4 A/mm²まで向上したことがわかった。そして、この MgB₂線材の T_c は約 36 K であり、SiC 添加で見せた T_c 低下の傾向を示さなかった。

以上の結果から、Pre-heat プロセスを施すことで、 T_c をほとんど下げることなく、 J_c 向上が可能であることがわかった。

4.2 Pre-heat 時間の影響

4.2.1 Pre-heat プロセス条件

図 2.1-11 に示した、Pre-heat 炉を用いて、4.1.1 章で示した基本粉末に Pre-heat プロセスを施した。Pre-heat 温度を 4.1 章で Pre-heat プロセスの効果が確認された 500 °C とし、Pre-heat 時間を 4 hr、10 hr と変化させて、その効果を評価した。また、Pre-heat プロセス時の処理粉末量を 1 g とした。なお、他の作製条件は、4.1.1 章とすべて同様とし、また、Pre-heat プロセス後には粉末の凝集防止のため、乳鉢で粉末を分散させた。

4.2.2 評価結果

1) 通電特性結果

図 4.2-1 に 1 hr、4 hr、10 hr で Pre-heat した粉末を用いたテープ状の MgB₂ 線材の J_c - H 特性、図 4.2-2 に Pre-heat 時間と 4.2 K、10 T の J_c の相関を示す。なお、図 4.2-1 の non-preheat、図 4.2-2 の 0 hr は、Pre-heat プロセスを施さない基本粉末の J_c - H 特性を示す。Pre-heat 時間の長時間化に伴い J_c が向上し、10 hr の Pre-heat プロセスで、4.2 K、10 T の J_c が本評価で最も高い 94.8 A/mm² となった。

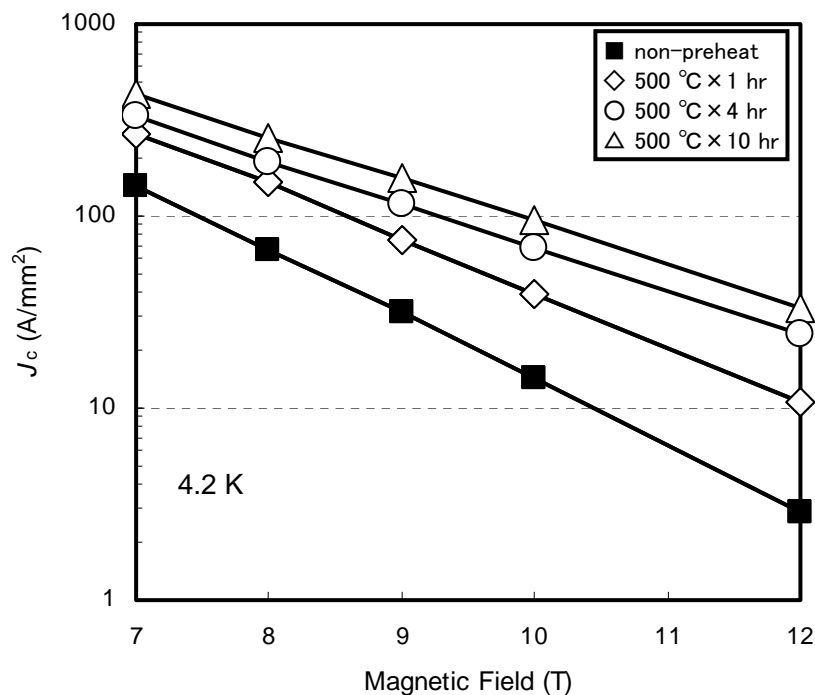


図 4.2-1 Pre-heat 処理した粉末を用いた MgB₂ 線材の J_c - H 特性

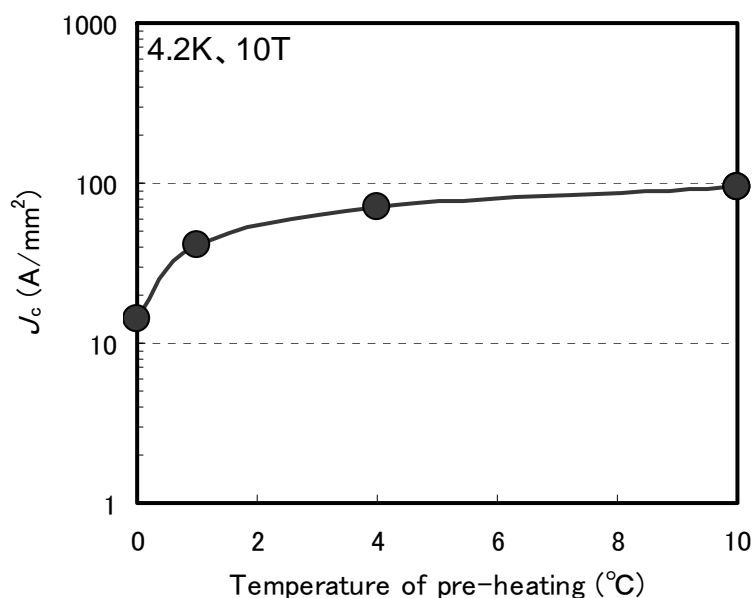


図 4.2-2 Pre-heat 時間と MgB₂ 線の J_c の相関 (Pre-heat 温度 500 °C)

2) 結晶構造回折結果

図 4.2-3 に 10 hr で Pre-heat した粉末の XRD パターンを示す。比較のために、基本粉末(下図で non-preheat と示す)、1 hr で Pre-heat した粉末も示す。1 hr と同様に、10 hr で Pre-heat した粉末では、 $2\theta = 43^\circ$ 、 62° 付近に MgO の回折ピークが確認され、MgO の回折ピーク強度が長時間化に伴い大きくなった。

図 4.2-4 に 10 hr で Pre-heat した粉末で作製した MgB₂ 線材から採取した粉末の XRD パターンを示す。比較のために、基本粉末(下図で non-preheat と示す)、1 hr で Pre-heat した粉末を示す。10 hr の Pre-heat プロセスでも、1 hr の Pre-heat プロセスと同様に、MgB₂ を主相として、MgO、Mg の回折ピークが確認されたが、Pre-heat の長時間化に伴い、 62° 付近の MgO の回折ピークが大きくなった。

一方、MgB₂ の a 軸、c 軸の格子定数を算出した結果、すべての粉末で、a 軸 = 0.309 nm、c 軸 = 0.353 nm であった。従って、Pre-heat プロセスを長時間化した粉末では、高 J_c 化したにも関わらず、SiC 添加等の元素置換時の特徴である(100)面の高角度側シフトや a 軸の格子定数の減少がないことがわかった。

以上のことから、Pre-heat プロセスの長時間化に伴い、MgO 粒子の生成量増加が生じることがわかった。

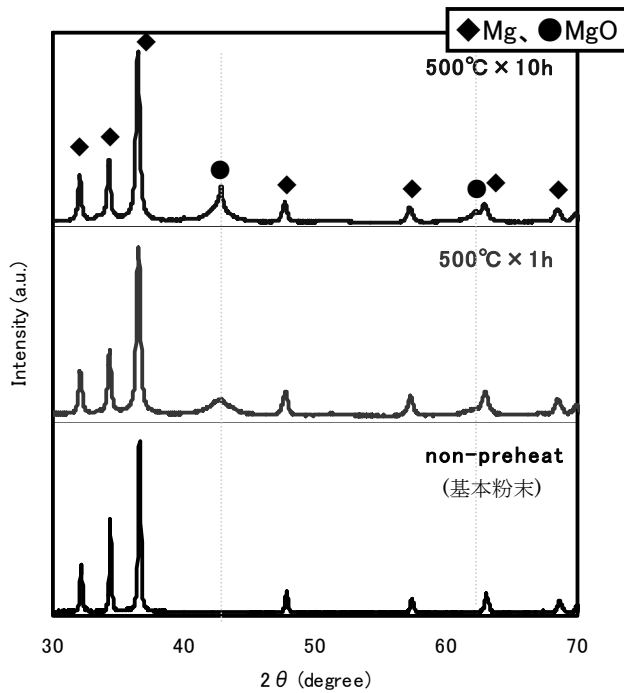


図 4.2-3 各種粉末の XRD パターン

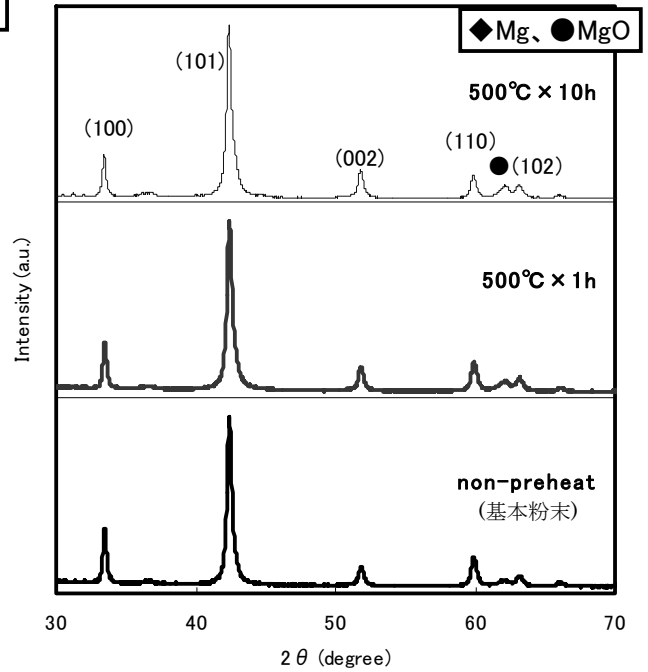


図 4.2-4 各種粉末で作製した MgB_2 線材から採取した粉末の XRD パターン

3) 熱分析結果

図 4.2-5 に基本粉末、1 hr および 10 hr $^{\circ}C$ で Pre-heat した粉末の DTA 測定結果を示す。10 hr で Pre-heat した粉末は、1 hr で Pre-heat した粉末の DTA の結果と同様で、 $646^{\circ}C$ に MgB_2 生成の発熱ピークが確認され、 MgB_2 生成温度のさらなる低下が示唆された。また、基本粉末で確認された $500\sim 550^{\circ}C$ 付近のピークは、10 hr で Pre-heat した粉末では、大きく減少した。

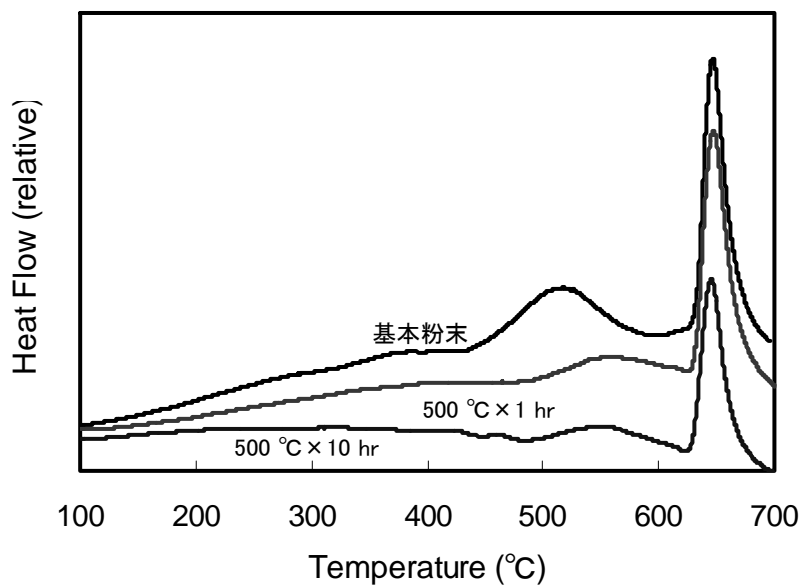


図 4.2-5 各種粉末の DTA 測定結果

4) T_c 測定結果

10 hr で Pre-heat した粉末で作製した MgB_2 線材から採取したサンプルの抵抗率の温度依存性を評価したが、Pre-heat の時間に関係なく、 T_c が約 36 K であったことから、Pre-heat プロセスの長時間化が及ぼす T_c への影響がほとんどないことが示唆された。

5) SEM 観察結果

図 4.2-6 に基本粉末、1 hr、10 hr で Pre-heat した粉末、およびそれらで作製した MgB_2 線材から採取した粉末の SEM 観察結果を示す。Pre-heat プロセスの時間で大差なく、また、 MgB_2 生成熱処理後も明確な差異は確認できず、その結晶粒径は B 粉末より小さい $0.5 \mu m$ 以下であった。

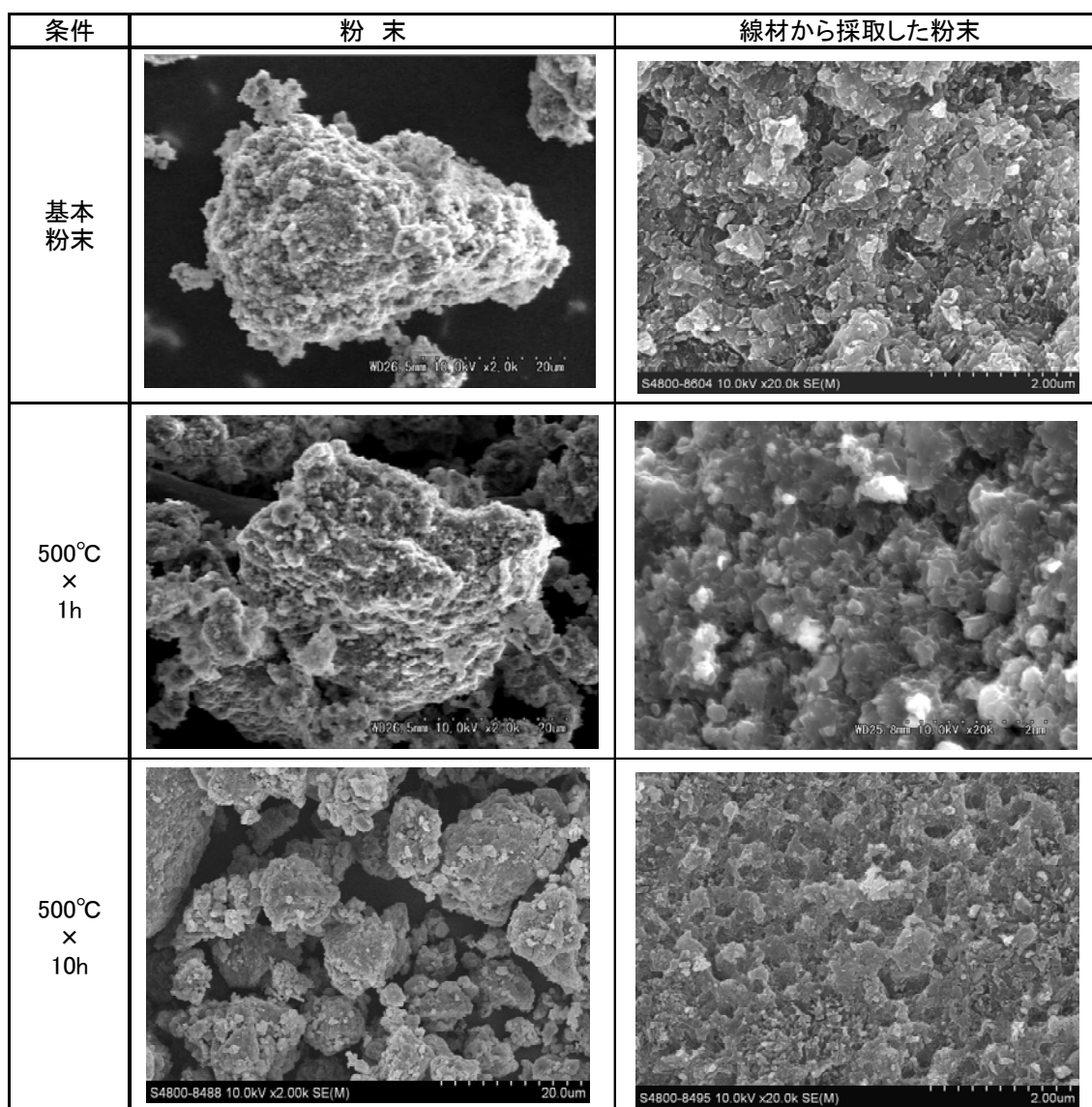


図 4.2-6 各種粉末およびそれらで作製した MgB_2 線材から採取した粉末の SEM 観察結果

6) Pre-heat 粉末の TEM-EDX 解析結果

図 4.2-7 に 10 hr で Pre-heat した粉末の TEM 解析結果を示す。また、各図中の 1) に示した明視野像中の拡大や HAADF 像を 2)3) に示す。図中の 2)3) のコントラスト差から分析すると、図 4.1-8 の 3) と同様に、3) 中の黒い粒子状の観察物が B、それを囲む観察物が Mg である。また MgO が Mg 中に観察され、1 hr で Pre-heat した粉末と比較して明らかに多くの粒子が観察された。これより、Pre-heat 時間が MgO 粒子の生成量に影響することがわかった。

図 4.2-8 に 10 hr で Pre-heat した粉末の EDX 分析結果を示す。HAADF 像、EDX 分析結果を比較すると、分析箇所の Mg パターン、B パターン、O パターンより、明らかに Mg 中に MgO が存在し、1 hr で Pre-heat した粉末より生成量が増加することが確認された。また、基本粉末で顕著に観察された、Mg と B の界面に存在した B_2O_3 は確認されなかった。

以上の結果から、Pre-heat プロセスの長時間化に伴い、1 hr で Pre-heat した粉末で確認された約 10 nm の粒子状の MgO の生成量が増加傾向を示すことがわかった。

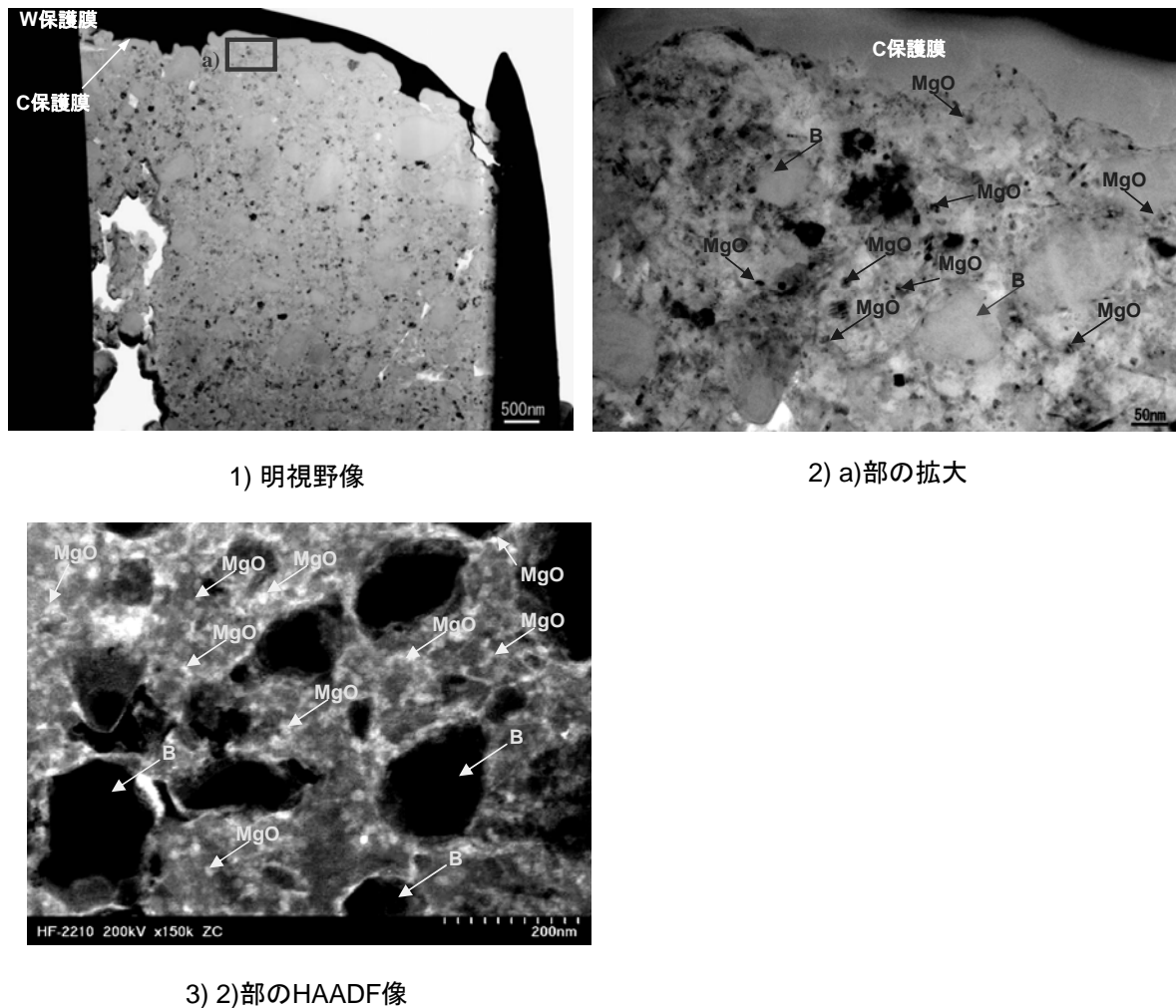


図 4.2-7 10 hr で Pre-heat した粉末の TEM 解析結果

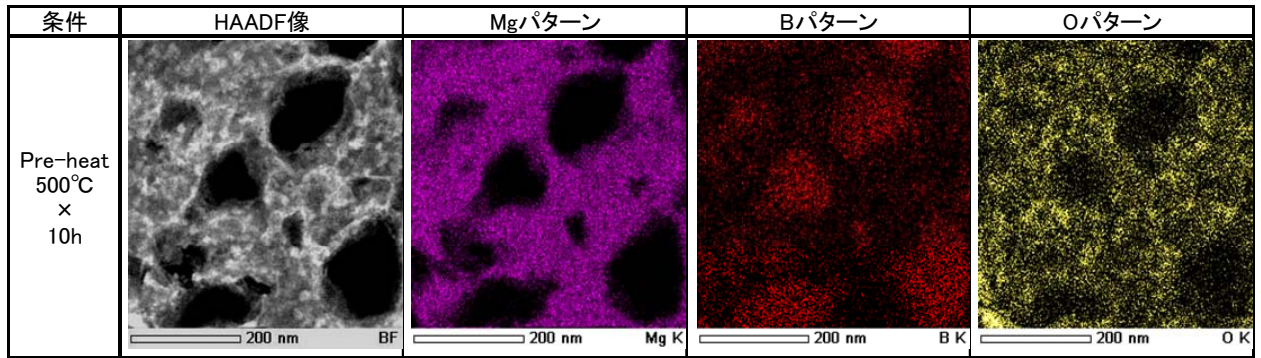


図 4.2-8 10 hr で Pre-heat した粉末の EDX 分析結果

7) Pre-heat した粉末を用いたテープ状の MgB_2 コア部の TEM-EDX 解析結果

図 4.2-9 に 10 hr で Pre-heat した粉末を用いたテープ状の MgB_2 線材のコアの TEM 解析結果を示す。また、各図中の 1) に示した明視野像中の HAADF 像を 2) に示す。

図中の 2) のコントラスト差から分析すると、Pre-heat 時間に関係なく、図 4.1-12 と同様に、 MgB_2 以外に、空隙、B、 MgO が存在したが、Pre-heat 時間の長時間化に伴い、 MgO 粒子の生成量に差異が生じ、1 hr の Pre-heat 時の MgO 粒子の生成量より増加する傾向となった。

以上の結果から、Pre-heat 時間は、 MgB_2 のコアに存在する MgO 粒子の生成量に影響し、Pre-heat 時間の長時間化に伴い、その生成量が増加傾向を示すことがわかった。

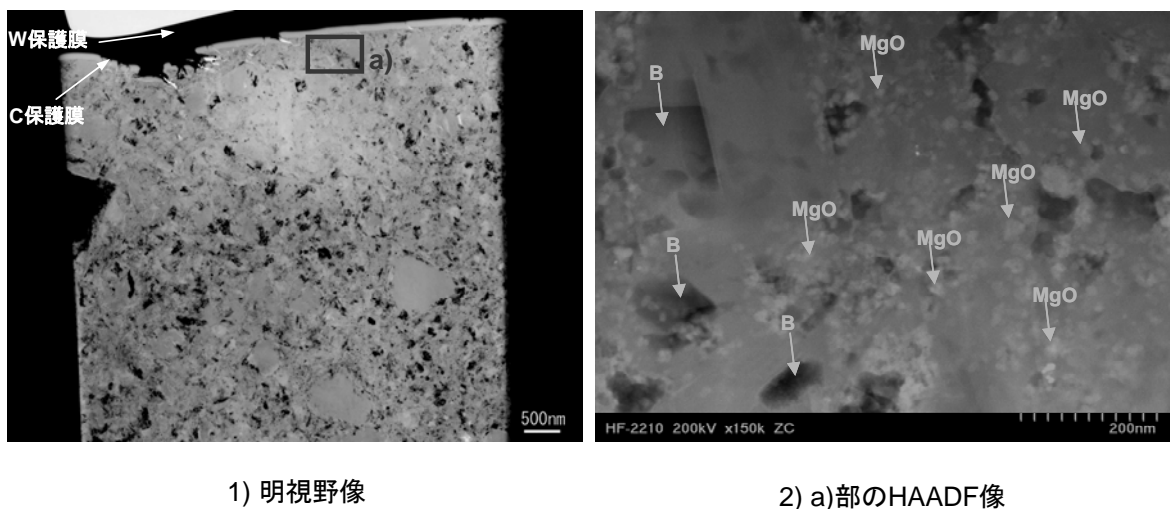


図 4.2-9 10 hr で Pre-heat した粉末を用いた MgB_2 線材の TEM 解析結果

4.2.3 本評価結果の考察

10 hr で Pre-heat した粉末と 1 hr で Pre-heat した粉末の XRD パターンを比較すると、 MgO 粒子の生成量増加が示唆される。また、DTA 測定結果を比較すると、10 hr で Pre-heat した粉

末の MgB_2 生成の発熱ピーク温度が、1 hr で Pre-heat した粉末より低いことから、 B_2O_3 の還元促進とそれに伴う MgB_2 生成量増加が考えられる。さらに、Pre-heat 時間の長時間化に伴い、Pre-heat プロセス中にフローされる Ar ガス中の O_2 量が増加したことで、 MgO の生成量増加が生じたことも考えられる。そして、その粉末を用いたテープ状の MgB_2 線材の J_c が向上したことから、 MgO の生成量増加や発熱ピーク温度のさらなる低下がその J_c 向上に寄与した可能性が高いと考えられる。

以上のことから、Pre-heat 時間の長時間化に伴い J_c 向上が顕著となり、B 粒子表面に存在していた B_2O_3 のさらなる還元による B の活性化ならびに MgO 粒子の生成させることで、その粉末を用いて作製したテープ状の MgB_2 線材を高 J_c 化できることがわかった。そして、 J_c が著し向上した要因としては、Pre-heat 時間の長時間化に伴う、B の活性化の促進による MgB_2 の生成量増加や MgO の磁束ピンニング効果の増加が考えられる。

4.2.4 本評価の結論

1 hr で Pre-heat プロセスした粉末を用いた MgB_2 線材の 4.2 K、10 T の J_c が 41.4 A/mm^2 であったのに対し、Pre-heat 時間を 10 hr とすることで、Mg による B 粒子表面の B_2O_3 の還元促進と約 10 nm の MgO 粒子の生成量増加により、その J_c が 94.6 A/mm^2 に向上したことがわかった。そして、この MgB_2 線材の T_c は約 36 K であり、SiC 添加で見た T_c 低下の傾向を示さなかった。

以上の結果から、Pre-heat 時間の長時間化に伴い、 T_c をほとんど下げることなく、 J_c 向上が可能であることがわかった。この要因としては、Pre-heat 時間の長時間化に伴う、B の活性化の促進と MgO の磁束ピンニング効果の増加が考えられる。

4.3 Pre-heat 温度の影響

4.3.1 Pre-heat プロセス条件

図 2.1-11 に示した、Pre-heat 炉を用いて、4.1.1 章で示した基本粉末に Pre-heat プロセスを施した。Pre-heat 時間を 4.1 章で Pre-heat プロセスの効果が確認された 1 hr とし、Pre-heat 温度を $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ と変化させて、その効果を評価した。また、Pre-heat プロセス時の処理粉末量を 1 g とした。なお、他の作製条件は、4.1.1 章とすべて同様とし、また、Pre-heat プロセス後には粉末の凝集防止のため、乳鉢で粉末を分散させた。

4.3.2 評価結果

1) 通電特性結果

図 4.3-1 に 550 °C~650 °C で Pre-heat した粉末を用いたテープ状の MgB₂ 線材の J_c - H 特性、図 4.3-2 に Pre-heat 温度と 4.2 K、10 T の J_c の相関を示す。なお、図 4.3-1 の non-preheat、図 4.3-2 の 0 hr は、Pre-heat プロセスを施さない基本粉末の J_c - H 特性を示す。Pre-heat 温度の高温化に伴い J_c が向上し、550 °C の Pre-heat プロセスで、4.2 K、10 T 中の J_c が 68.0 A/mm² を示したが、それより Pre-heat 温度を高温化させることで J_c が低下し、650 °C の Pre-heat プロセスで、 J_c が 9.1 A/mm² まで低下し、基本粉末より低くなることがわかった。

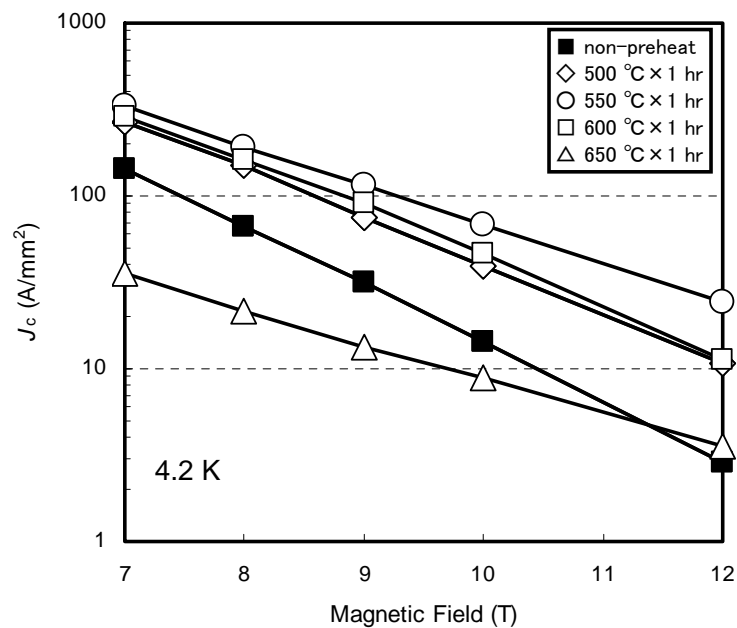


図 4.3-1 Pre-heat 処理した粉末を用いた MgB₂ 線材の J_c - H 特性

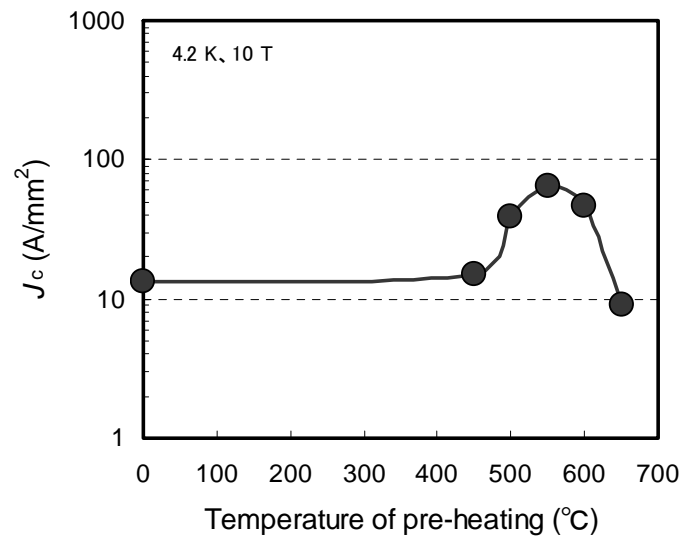


図 4.3-2 Pre-heat 温度と MgB₂ 線材の J_c の相関 (Pre-heat 時間 1 hr)

2) 結晶構造回折結果

図 4.3-3 に 550 °C、650 °C で Pre-heat した粉末の XRD パターンを示す。比較のために、基本粉末(下図で non-preheat と示す)、500 °C で Pre-heat した粉末も示す。500 °C と同様に、550 °C で Pre-heat した粉末では、 $2\theta = 43^\circ$ 、 62° 付近に MgO の回折ピークが確認され、MgO の回折ピーク強度が高温化に伴い大きくなった。一方、650 °C で Pre-heat した粉末では、MgO の回折ピーク強度の増加だけでなく、 $2\theta = 34^\circ$ 、 42° 付近に MgB₂ の回折ピークが確認された。

図 4.3-4 に 550 °C、650 °C で Pre-heat した粉末で作製した MgB₂ 線材から採取した粉末の XRD パターンを示す。比較のために、基本粉末(下図で non-preheat と示す)、500 °C で Pre-heat した粉末も示す。550 °C、650 °C の Pre-heat プロセスでも、500 °C の Pre-heat プロセスと同様に、MgB₂ を主相として、MgO、Mg の回折ピークが確認されたが、Pre-heat の高温化に伴い、 62° 付近の MgO の回折ピークが大きくなった。

一方、500 °C 以上で Pre-heat した粉末で作製した MgB₂ の a 軸、c 軸の格子定数を算出した結果、a 軸 = 0.309 nm、c 軸 = 0.353 nm となった。従って、Pre-heat プロセスを高温化した粉末でも、Pre-heat プロセスの長時間化と同様に、高 *J_c* 化したにも関わらず、SiC 添加等の元素置換時の特徴である(100)面の高角度側シフトや a 軸の格子定数の減少がないことがわかった。

以上のことから、Pre-heat プロセスの高温化に伴い、MgO 粒子の生成量が増加することがわかった。また、650 °C の Pre-heat プロセスでは MgB₂ が生成されることがわかった。

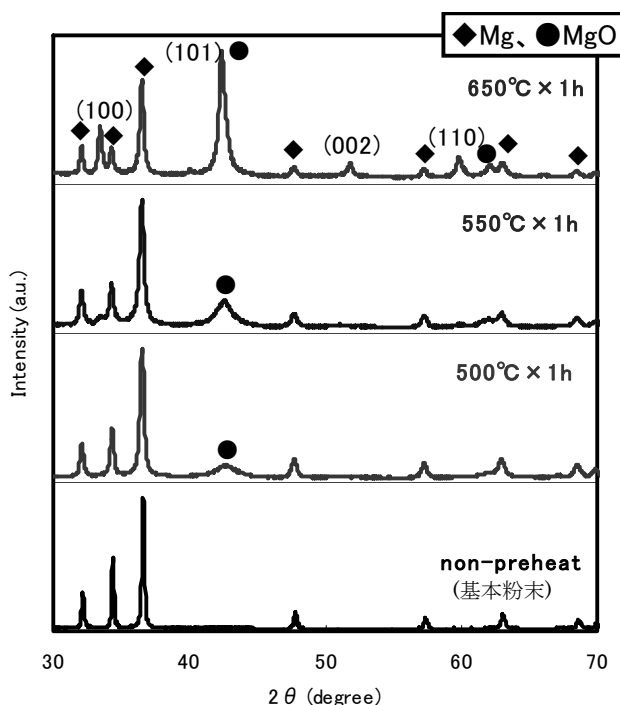


図 4.3-3 各種粉末の XRD パターン

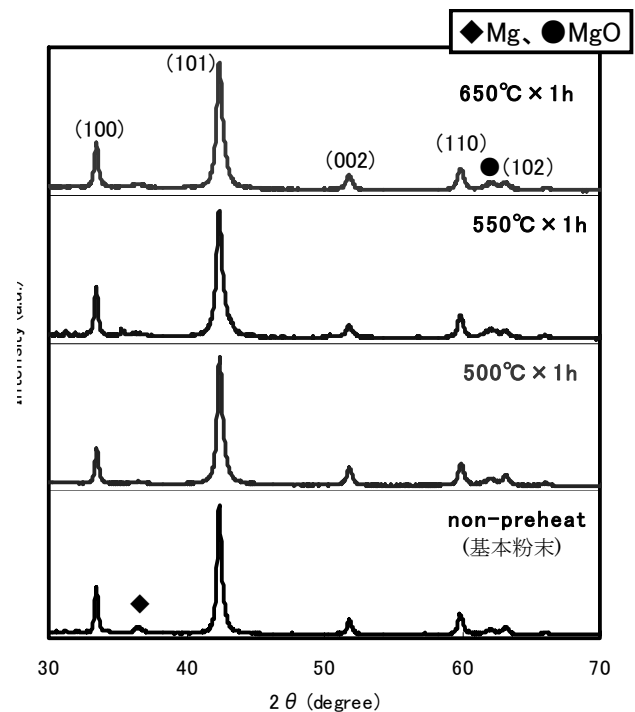


図 4.3-4 各種粉末で作製した MgB₂ 線材から採取した粉末の XRD パターン

3) 熱分析結果

図 4.3-5 に基本粉末、500 °C および 550 °C で Pre-heat した粉末の DTA 測定結果を示す。550 °C で Pre-heat した粉末は、500 °C で Pre-heat した粉末の DTA の結果と同様で、646 °C に MgB_2 生成の発熱ピークが確認され、 MgB_2 生成温度のさらなる低下が示唆された。また、基本粉末で確認された 500~550 °C 付近のピークは、550 °C で Pre-heat した粉末では、確認されなかった。

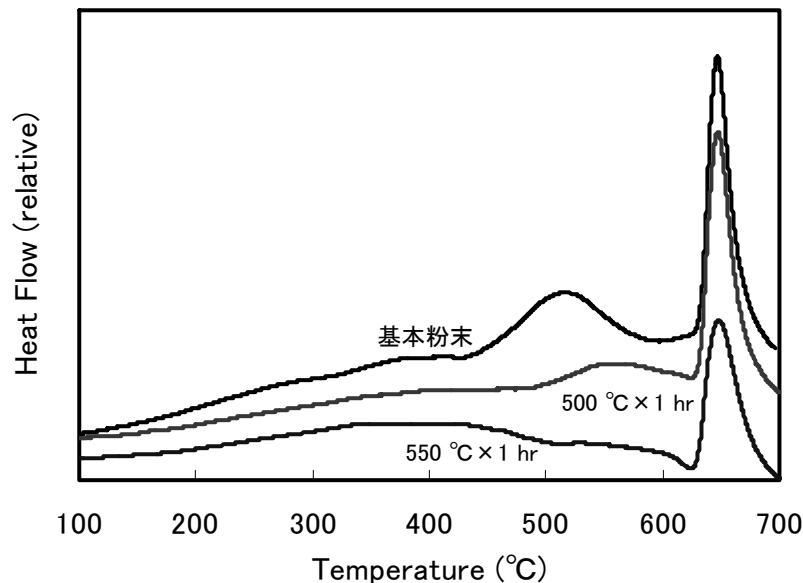


図 4.3-5 各種粉末の DTA 測定結果

4) T_c 測定結果

550 °C、650 °C で Pre-heat した粉末で作製した MgB_2 線材から採取したサンプルの抵抗率の温度依存性を評価したが、Pre-heat の温度に関係なく、 T_c が約 36 K であったことから、Pre-heat プロセスの高温化が及ぼす T_c への影響がほとんどないことがわかった。

5) SEM 観察結果

図 4.3-6 に基本粉末、500 °C、550 °C、650 °C で Pre-heat した粉末、およびそれらで作製した MgB_2 線材から採取した粉末の SEM 観察結果を示す。Pre-heat プロセスの温度で大差なく、また、 MgB_2 生成熱処理後も明確な差異は確認できず、その結晶粒径は B 粉末より小さい 0.5 μm 以下であった。

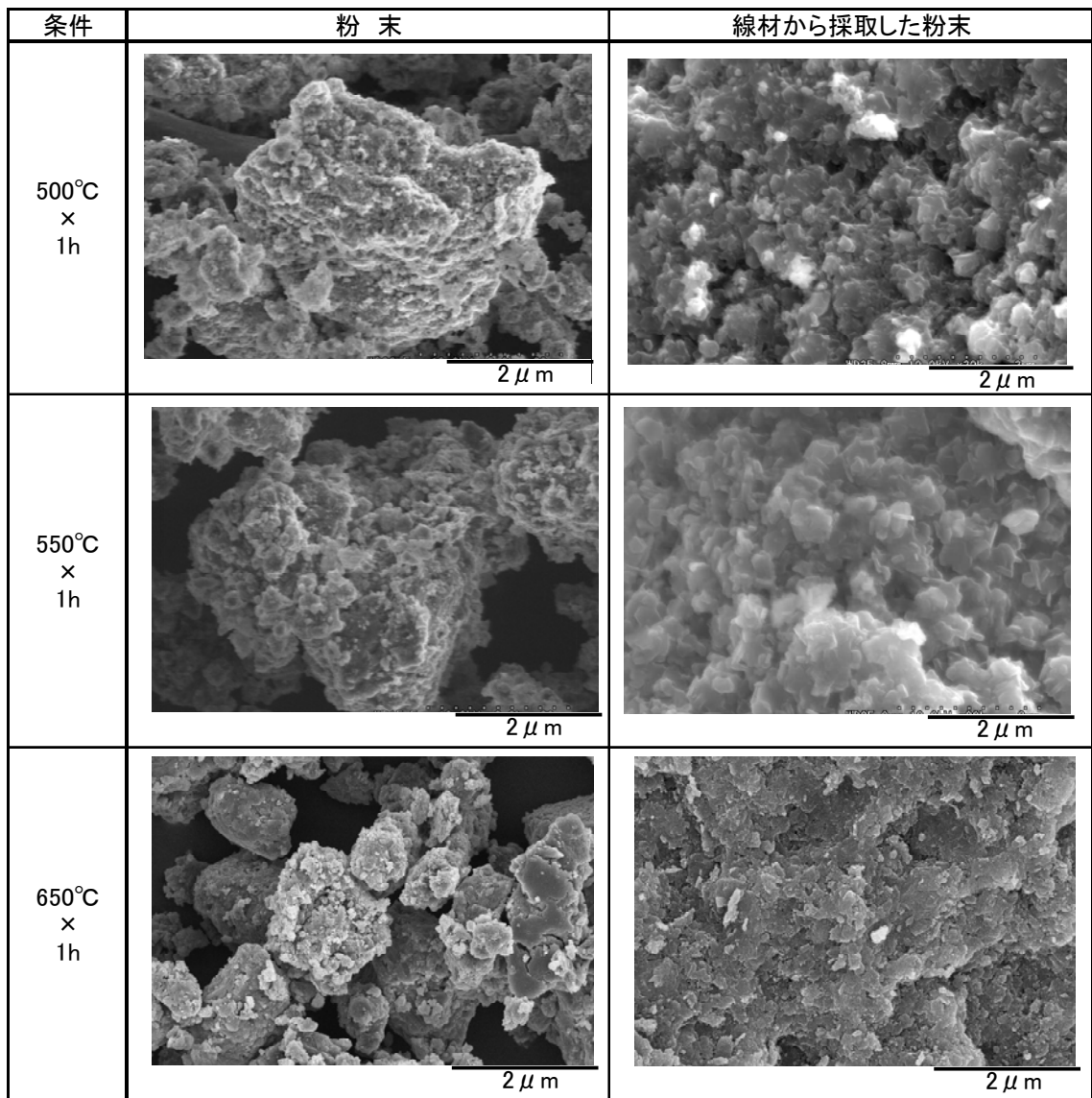


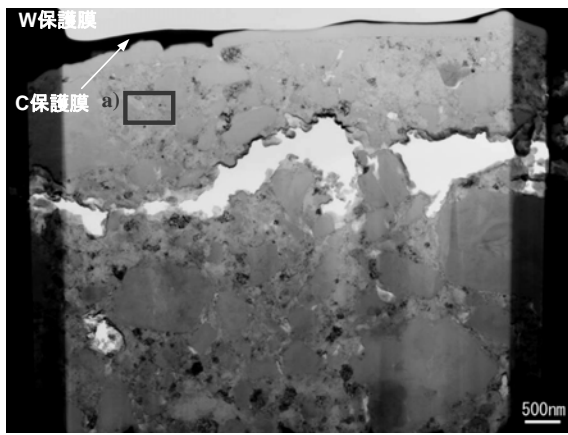
図 4.3-6 各種粉末およびそれらで作製した MgB₂ 線材から採取した粉末の SEM 観察結果

6) Pre-heat 粉末の TEM 解析結果

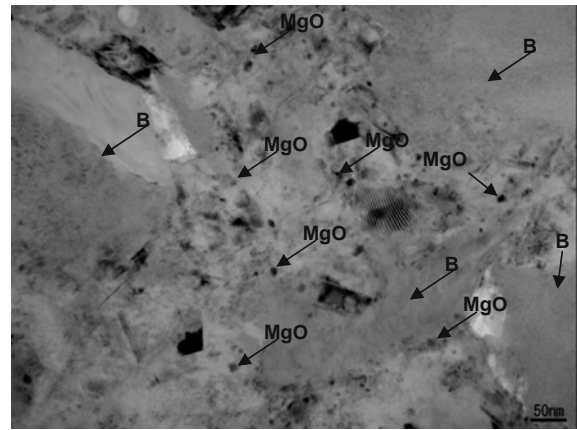
図 4.3-7 に 550 °C で Pre-heat した粉末の TEM 解析結果、図 4.3-8 に 650 °C で Pre-heat した粉末の TEM 解析結果を示す。また、各図中の 1) に示した明視野像中の拡大や HAADF 像を 2)3) に示す。

図中の 2)3) のコントラスト差から分析すると、図 4.1-8 の 3) と同様に、3) 中の黒い粒子状の観察物が B、それを囲む観察物が Mg である。また MgO が Mg 中に観察されたが、500 °C で Pre-heat した粉末と比較して、明らかに大きい粒子が多く存在し、550 °C では 10~20 nm、650 °C では、100 nm の MgO 粒子が確認された。これより、Pre-heat 温度が MgO 粒子の粒径や生成量に影響することがわかった。

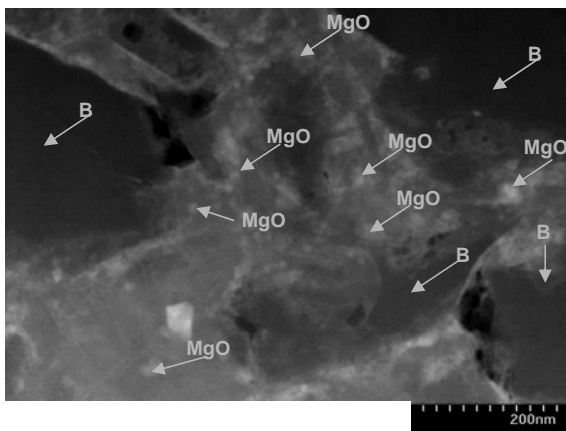
以上の結果から、Pre-heat プロセスの高温化に伴い、500 °C で Pre-heat した粉末で確認された約 10 nm の MgO 粒子の粒径が粗大化傾向を、また、その生成量が増加傾向を示すことがわかった。



1) 明視野像



2) a)部の拡大



3) 2)部のHAADF像

図 4.3-7 550 °Cで Pre-heat した粉末の TEM 解析結果

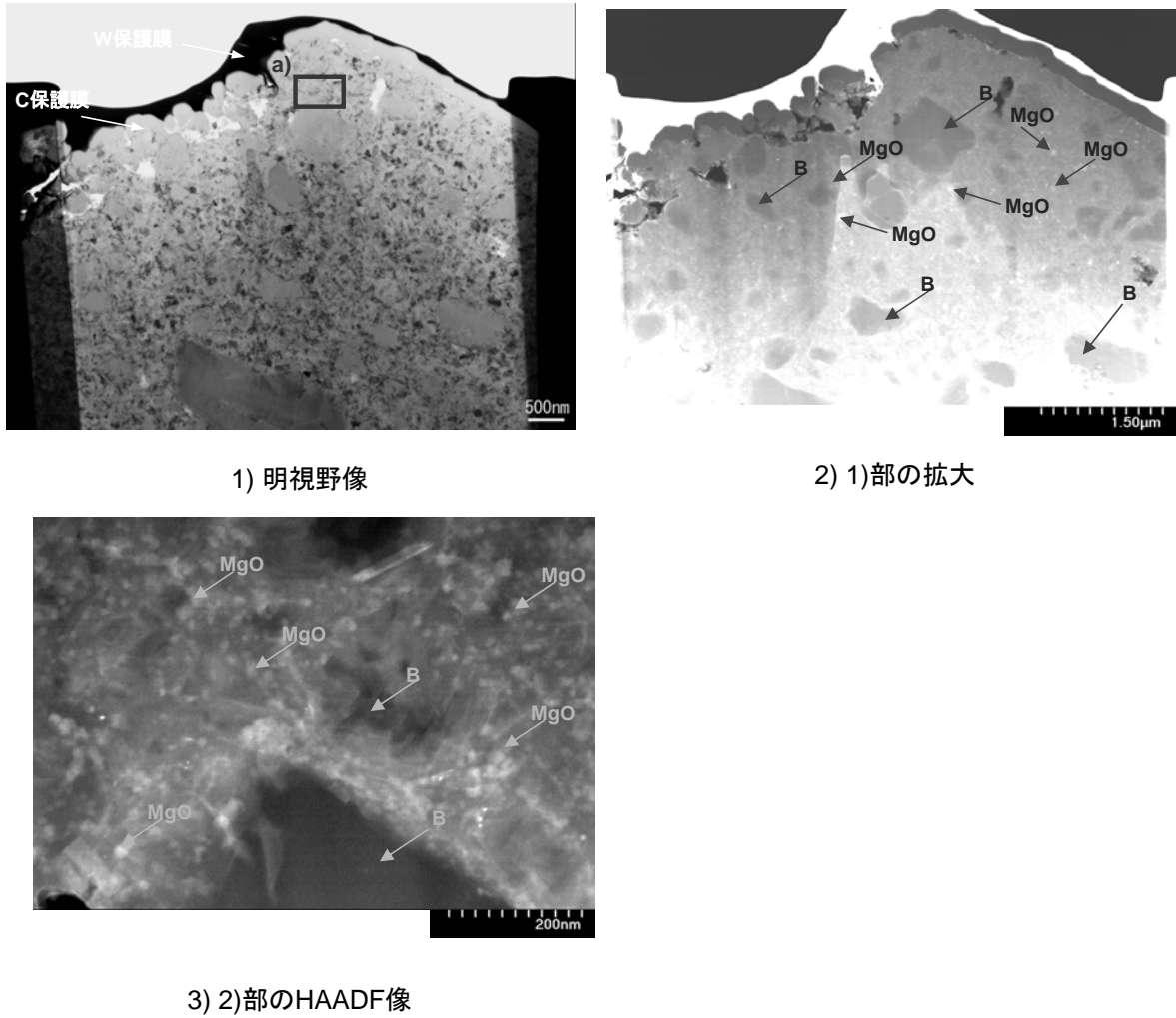


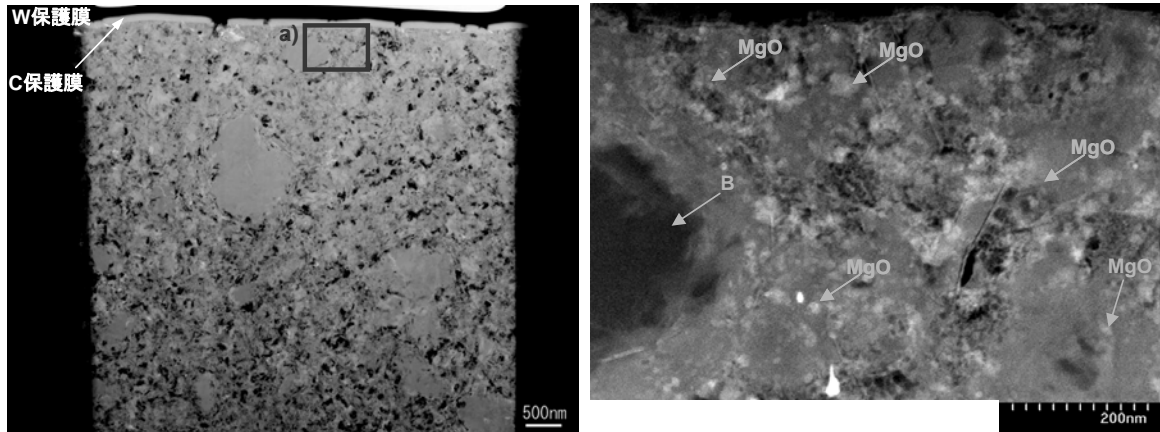
図 4.3-8 650 °Cで Pre-heat した粉末の TEM 解析結果

7) Pre-heat した粉末を用いたテープ状の MgB_2 コアの TEM 解析結果

図 4.3-9 に 550 °Cで Pre-heat した粉末を用いたテープ状の MgB_2 線材のコアの TEM 解析結果、図 4.3-10 に 650 °Cで Pre-heat した粉末を用いたテープ状の MgB_2 線材のコアの TEM 解析結果を示す。また、各図中の 1)に示した明視野像中の HAADF 像を 2)に示す。

図中の 2)のコントラスト差から分析すると、Pre-heat 温度に関係なく、図 4.1-12 と同様に、 MgB_2 以外に、空隙、B、MgO が存在したが 500 °Cで Pre-heat した粉末と比較して、Pre-heat 温度の高温化に伴い、明らかに MgO 粒子の粒径に差異が生じ、550 °Cで 10~50 nm、650 °Cで 10~100 nm となり、500 °Cの Pre-heat 時の MgO 粒子より大きい傾向を示した。

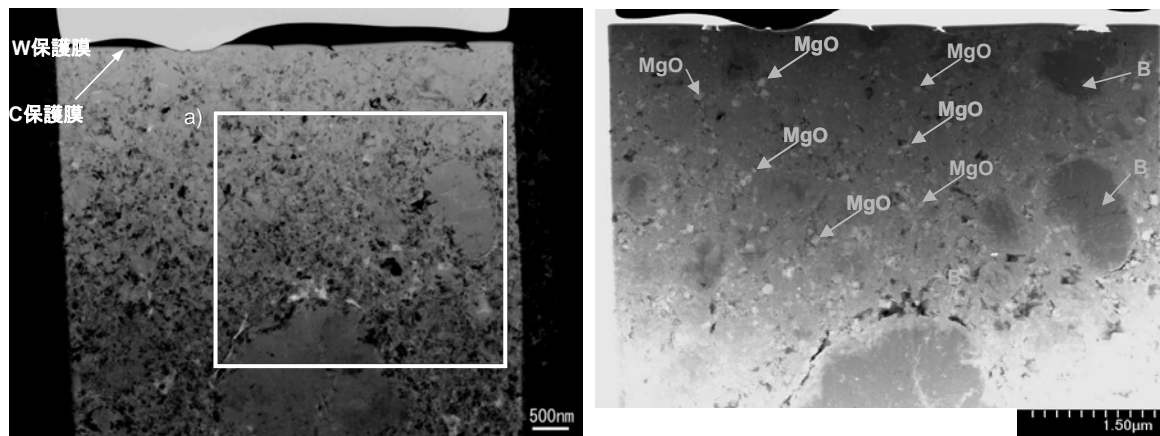
以上の結果から、Pre-heat 温度は、 MgB_2 のコアに存在する MgO 粒子の粒径や生成量に影響し、Pre-heat 温度の高温化に伴い、MgO 粒子の粒径が粗大化傾向、その生成量が増加傾向を示すことがわかった。



1) 明視野像

2) a)部のHAADF像

図 4.3-9 550 °Cで Pre-heat した粉末を用いた MgB₂ 線材の TEM 解析結果



1) 明視野像

2) a)部のHAADF像

図 4.3-10 650 °Cで Pre-heat した粉末を用いた MgB₂ 線材の TEM 解析結果

4.3.3 本評価結果の考察

550 °Cで Pre-heat した粉末と 500 °Cで Pre-heat した粉末の XRD パターンを比較すると、MgO 粒子の粗大化または生成量増加が確認できる。また、DTA 測定結果を比較すると、550 °Cで Pre-heat した粉末の MgB₂ 生成の発熱ピーク温度が、500 °Cで Pre-heat した粉末より低いことから、B₂O₃ の還元促進とそれに伴う MgB₂ の生成量増加が考えられる。そして、その粉末を用いたテープ状の MgB₂ 線材の J_c が向上したことから、MgO の生成量増加、粒径粗大化、発熱ピーク温度のさらなる低下がその J_c 向上に寄与した可能性が高いと考えられる。

一方、650 °Cで Pre-heat した粉末と 550 °Cで Pre-heat した粉末の XRD パターンと比較すると、B₂O₃ の還元促進が期待されるものの、Pre-heat 温度が Mg の融点と同じであったことから、Mg の拡散が大きくなり、MgO 粒子の粒径粗大化、生成量増加が顕著になったことが考えられる。これは、図 4.3-8 の TEM 解析結果からも示唆される。そして、その粉末を用いたテープ状の MgB₂ 線材の J_c が著しく低下し、10 T 以下では基本粉末より低い J_c となったことから、

過度の MgO の生成量増加や粗大化による Mg の拡散障壁の増加、ならびに電流パスの低減、MgB₂ の生成量低下が影響したと考えられる。さらに、650 °C で Pre-heat した粉末では、MgB₂ の生成も確認された。Pre-heat プロセスで MgB₂ を生成させた場合、線材加工後に MgB₂ 粉体を再結合させるためには、900 °C 以上の高温熱処理が必要である。従って、今回の MgB₂ 生成熱処理温度では、MgB₂ 粉体同士の結合が得られていない可能性が高く、このことも低い J_c となった要因と考えられる。しかし、12 T では、基本粉末より高い J_c となったことから、磁場特性を向上させていることが示唆される。従って、他の Pre-heat 温度と同様の効果が影響したものの、その影響が過度であったと考えられることから、Pre-heat プロセスの適温領域としては、550 °C 付近が考えられる。

4.3.4 本評価の結論

500 °C の Pre-heat プロセスした粉末を用いた MgB₂ 線材の 4.2 K、10 T の J_c が 41.4 A/mm² であったのに対し、Pre-heat 温度を 550 °C とすることで、Mg による B 粒子表面の B₂O₃ の還元促進と約 10~20 nm の MgO 粒子の生成量増加により、その J_c が 68.0 A/mm² に向上したことがわかった。そして、この MgB₂ 線材の T_c は約 36 K であり、SiC 添加で見せた T_c 低下の傾向を示さなかった。しかし、Pre-heat 温度を 650 °C とすることで、B₂O₃ の還元促進は期待されるものの、約 10~100 nm の粗大化した MgO 粒子や MgB₂ の生成により、その J_c が 9.1 A/mm² まで低下したことがわかった。

以上の結果から、Pre-heat 温度には適温領域があり、その温度領域を超えることで、MgO の過度の粗大化や生成量増加、また MgB₂ が生成し、その影響による Mg の拡散障壁の増加や電流パス低減、MgB₂ の生成量低下、粒界結合性の低下等により J_c が低下したと考えられる。さらに、Pre-heat 温度の適温領域としては、550 °C 付近に存在することが示唆される。

4.4 Pre-heat 雰囲気の影響

4.4.1 Pre-heat プロセス条件

図 2.1-11 で示した、Pre-heat 炉を用いて、基本粉末に 500 °C × 1 hr の Pre-heat プロセスを施した結果、4.2 K、10 T の J_c が 41.4 A/mm² に向上した。そして、Pre-heat 温度を 550 °C にすることで、4.2 K、10 T の J_c が 68.0 A/mm²、Pre-heat 時間を 10 hr にすることで、4.2 K、10 T の J_c が 94.6 A/mm² まで向上した。一方で、Pre-heat 温度を 650 °C にすることで、4.2 K、10 T の J_c が 9.1 A/mm² に低下し、基本粉末の J_c 以下となった。このように、Pre-heat プロセスの条件が異なることで、 J_c が変化していることから、その条件が B₂O₃ の還元や MgO 粒子の生成に影響していると考えられる。中でも、MgO 粒子については、B₂O₃ の還元だけでなく、Pre-heat プロセス中にフローされる Ar 中に含まれる O₂ も影響すると考えられることから、Pre-heat プロセスの雰囲気も重要なパラメータであると考えられる。

そこで、Pre-heat プロセス中に供給される O₂ 量を算出し、J_eとの相関性を評価した。また、その影響を詳細に評価するため、図 2.1-12 で示した真空と Ar ガスの置換が可能なグローブボックスに管状熱処理炉を連結した装置を新たに作製した。なお、Pre-heat プロセス条件としては、500 °C×1 hr とし、他の作製条件は、4.1.1 章とすべて同様とし、また、Pre-heat プロセス後には粉末の凝集防止のため、乳鉢で粉末を分散させた。

4.4.2 評価結果

1) O₂量の算出

図 2.1-11 で示し、Pre-heat 炉と称した、精製した Ar ガスが循環するグローブボックスを精製 GB、図 2.1-12 で示した、真空と Ar ガスの置換が可能なグローブボックスに管状熱処理炉を連結した装置を置換 GB と呼称する。これらの装置で異なる点としては、グローブボックス内の O₂ 量である。

B 粉末に付着している O₂ 量、H₂O 量は以下の式で表わされる。なお、Pre-heat プロセス時の処理粉末量は 1.0 g であり、その中の B 粉末量は、Mg/B 配合比から 0.47 g となる。この量については、使用装置に関係なく、一定の値である。

$$\text{粉末付着O}_2\text{量} = \text{B粉末量}(0.47\text{g}) \times 1.65\% = 7.76\text{mg}$$

$$\text{粉末付着H}_2\text{O量} = \text{B粉末量}(0.47\text{g}) \times 4.6\text{mg/g} = 2.16\text{mg}$$

次に、Pre-heat プロセス前の管状熱処理炉内の O₂ 量を算出する。まず、Pre-heat プロセス前の精製 GB では、管状熱処理炉内に精製された Ar ガスが充満していたため、その O₂ 量としては、以下の式となる。

$$\text{精製GBの管状炉内のO}_2\text{量} = \frac{\text{管状炉容積}(0.4\ell) \times 1\text{ppm}}{\text{モル体積}(22.4\ell/\text{mol})} \times 32(\text{g}/\text{mol}) = 0.6\mu\text{g}$$

一方、Pre-heat プロセス前の置換 GB では、大気圧から約 100 Pa に真空引き後、Ar ガスを導入して用いる。そのため、管状熱処理炉内の O₂ 量としては、真空引き時に残存した O₂ 量と真空引き後に充填させる Ar ガス中に含まれる O₂ 量の合計値となる。

$$\frac{\text{真空度}(100\text{Pa}) \times \text{大気中のO}_2\text{量}(20\%)}{\text{大気圧}(100000\text{Pa})} \times \frac{\text{管状炉容積}(0.9\ell)}{\text{モル体積}(22.4\ell/\text{mol})} \times 32(\text{g}/\text{mol}) = 0.26\text{mg}$$

$$\text{Ar中のO}_2\text{量}(0.01\%) \times \frac{\text{管状炉容積}(0.9\ell)}{\text{モル体積}(22.4\ell)} \times 32(\text{g}/\text{mol}) = 0.13\text{mg}$$

$$\text{置換GBの管状炉内のO}_2\text{量} = 0.26\text{mg} + 0.13\text{mg} = 0.39\text{mg}$$

次に、Pre-heat プロセス時の O₂ 量を算出する。この量については、使用装置に関係なく、Pre-heat 時間に依存する。なお、Pre-heat 時間には Pre-heat プロセスの昇温時間(20 min)を加

算した値とする。

$$\text{Arフロー時(1hr)} = \frac{\text{フロー量}(100\text{cc}/\text{min}) \times \text{熱処理時間}(80\text{min}) \times 0.01\%}{\text{モル体積}(22.4\ell/\text{mol})} \times 32(\text{g}/\text{mol}) = 1.14\text{mg}$$

$$\text{Arフロー時(10hr)} = \frac{\text{フロー量}(100\text{cc}/\text{min}) \times \text{熱処理時間}(620\text{min}) \times 0.01\%}{\text{モル体積}(22.4\ell/\text{mol})} \times 32(\text{g}/\text{mol}) = 8.86\text{mg}$$

次に、Pre-heat プロセスを施す使用粉末を取り扱うグローブボックス内の O₂ 量を算出する。Pre-heat プロセスには直接影響しないものの、この雰囲気中使用粉末が接触した後、Pre-heat プロセスを施すことから、粉末の外周部の酸化に影響する可能性がある。まず、精製 GB では、グローブボックス内に精製された Ar ガスが循環していたため、その O₂ 量としては、以下の式となる。

$$\text{精製GB内のO}_2\text{量} = \frac{\text{精製GB容積}(360\ell) \times 1\text{ppm}}{\text{モル体積}(22.4\ell/\text{mol})} \times 32(\text{g}/\text{mol}) = 0.51\text{mg}$$

一方で、置換 GB では、大気圧から約 100 Pa に真空引き後、Ar ガスを導入して用いる。そのため、グローブボックス内の O₂ 量としては、真空引き時に残存した O₂ 量と真空引き後に充填させる Ar ガス中に含まれる O₂ 量の合計値となる。

$$\frac{\text{真空度}(100\text{Pa}) \times \text{大気中のO}_2\text{量}(20\%)}{\text{大気圧}(100000\text{Pa})} \times \frac{\text{置換GB容積}(220\ell)}{\text{モル体積}(22.4\ell/\text{mol})} \times 32(\text{g}/\text{mol}) = 62.86\text{mg}$$

$$\text{Ar中のO}_2\text{量}(0.01\%) \times \frac{\text{置換GB容積}(220\ell)}{\text{モル体積}(22.4\ell/\text{mol})} \times 32(\text{g}/\text{mol}) = 31.43\text{mg}$$

$$\text{置換GB内のO}_2\text{量} = 62.86\text{mg} + 31.43\text{mg} = 94.29\text{mg}$$

これらをまとめたものを表 4.1-1 に示す。なお、精製 GB の管状炉の容積が 0.4 ℓ、グローブボックスの容積が 360 ℓ、置換 GB の管状炉の容積が 0.9 ℓ、グローブボックスの容積が 220 ℓ として算出した。また、比較のために、Pre-heat 時間を 10 hr とした場合も記載する。

表 4.4-1 各プロセスの各工程における O₂ 量

条 件	Pre-heat プロセス時		粉末保管時	粉末 付着量
	Ar フロー	管状炉内	グローブボックス内	
精製 GB	1.14mg (1hr)	0.6 μg	0.51 mg	O ₂ : 7.76 mg H ₂ O : 2.16 mg
	8.86mg (10hr)			
置換 GB	1.14 mg	0.39 mg	94.29 mg	

2) 通電特性結果

図 4.4-1 に 精製 GB、置換 GB を用いて Pre-heat した粉末を用いたテープ状の MgB_2 線材の J_c - H 特性を示す。また、比較のために、基本粉末を用いたテープ状の MgB_2 線材も示す。精製 GB の Pre-heat プロセスにおいて、4.2 K、10 T 中の J_c が 41.4 A/mm^2 が得られたのに対し、置換 GB の Pre-heat プロセスでは 4.5 A/mm^2 となり、置換 GB を用いることで、基本粉末より J_c が低下することがわかった。

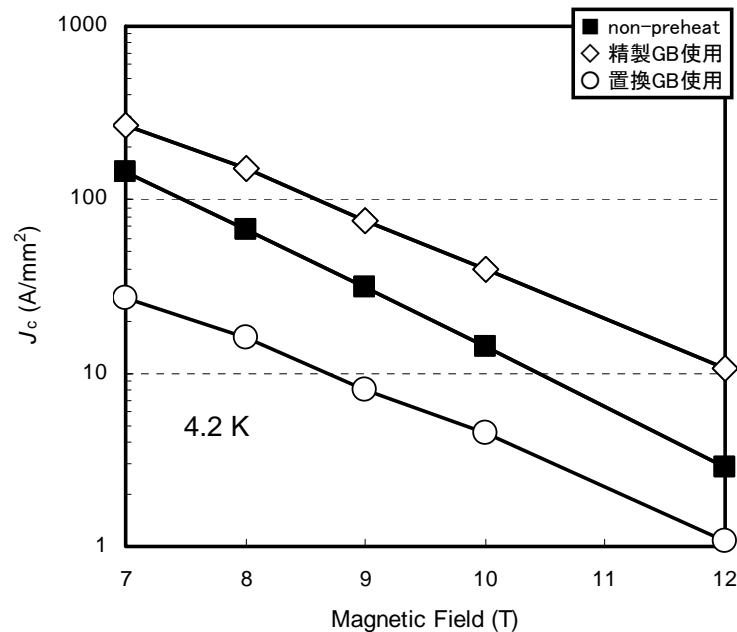


図 4.4-1 Pre-heat 処理した粉末を用いた MgB_2 線材の J_c - H 特性

3) 結晶構造回折結果

図 4.4-2 に置換 GB を用いて Pre-heat した粉末を用いた XRD パターンを示す。比較のために、基本粉末(下図で non-preheat と示す)、精製 GB で Pre-heat した粉末も示す。置換 GB で Pre-heat した粉末でも、 $2\theta = 43^\circ$ 、 62° 付近に MgO の回折ピークが確認され、その回折ピーク強度は、精製 GB のピークより著しく大きくなった。

図 4.4-3 に置換 GB で Pre-heat した粉末で作製した MgB_2 線材から採取した粉末の XRD パターンを示す。比較のために、基本粉末(下図で non-preheat と示す)、精製 GB で Pre-heat した粉末を示す。置換 GB で Pre-heat した場合でも、精製 GB と同様に、 MgB_2 を主相として、 MgO 、 Mg の回折ピークが確認されたが、置換 GB では、 62° 付近の MgO の回折ピークが大きくなった。

以上のことから、置換 GB を用いた Pre-heat プロセスでは、 MgO の回折ピーク強度が著しく大きくなったことから、 MgO 粒子の粗大化または生成量増加が生じたことが考えられる。

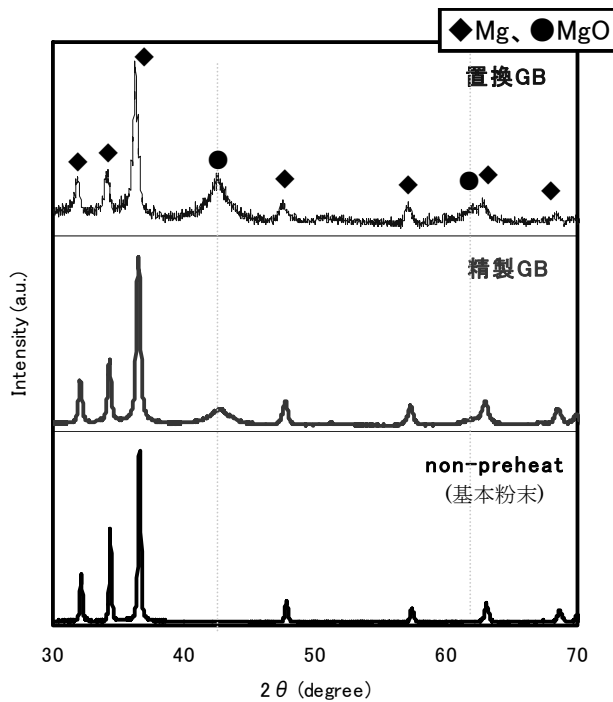


図 4.4-2 各種粉末の XRD パターン

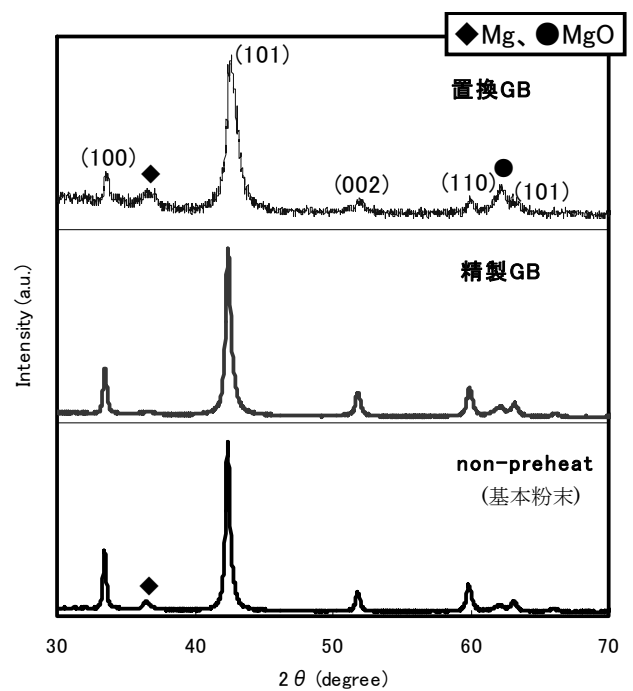


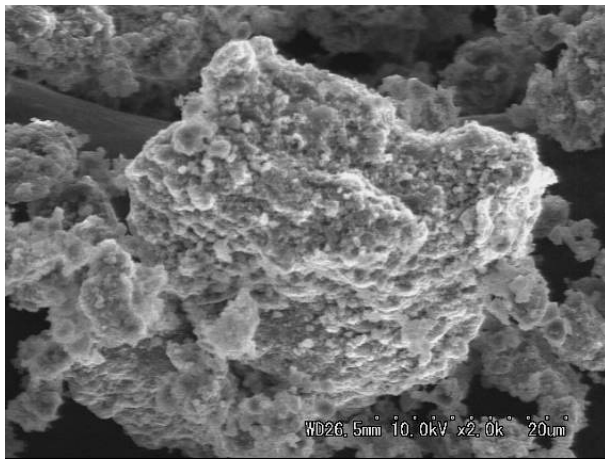
図 4.4-3 各種粉末で作製した MgB₂ 線材から採取した粉末の XRD パターン

4) SEM-EDX 解析結果

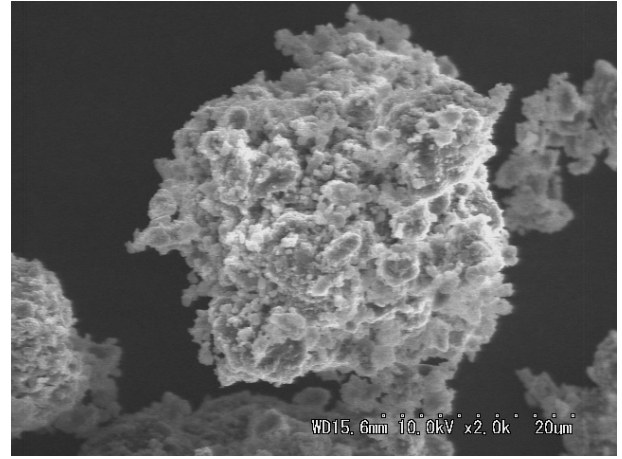
図 4.4-4 に置換 GB と精製 GB で Pre-heat した粉末の SEM 観察結果を示す。外観上は大差ない結果であることが確認された。

図 4.4-5 に置換 GB で Pre-heat した粉末で作製した MgB₂ 線材のコアの断面 SEM 観察結果を示す。比較のために、精製 GB で Pre-heat した粉末で作製した MgB₂ 線材のコアの断面 SEM 観察結果を示す。精製 GB で Pre-heat した粉末で作製した MgB₂ 線材からは、図 4.1-9 の TEM 観察結果と同様に、MgB₂ のコアに、大きさは確認できないものの、微細な MgO 粒子が確認された。一方、置換 GB では、Pre-heat した粉末で作製した MgB₂ 線材からは、MgB₂ のコアに 1~2 μm の粗大化された MgO 粒子が確認された。また、残存した B 粒子が多く、さらに同一面内の MgB₂ にコントラストの濃淡があることから、MgB₂ の生成量にも差があることが考えられる。

図 4.4-6、図 4.4-7 に置換 GB で Pre-heat した粉末で作製した MgB₂ 線材のコアの SEM-EDX 解析結果を示す。なお、図 4.4-7 は、図 4.4-6 の箇所 C と同様の場所を拡大した箇所である。コントラストの濃淡で、Mg ピークに対する B と O の組成比に差異が生じることから、MgB₂ の生成量に差があることが示唆された。また、多くの Mg、B の残存が確認されたことから、Mg の拡散を阻害する因子が存在することが示唆される。従って、置換 GB での Pre-heat プロセスにより、Mg の外周部への MgO の生成や MgO 粒子が粗大化した結果、Mg の拡散が著しく低下し、多くの Mg や B を残存させたと考えられる。

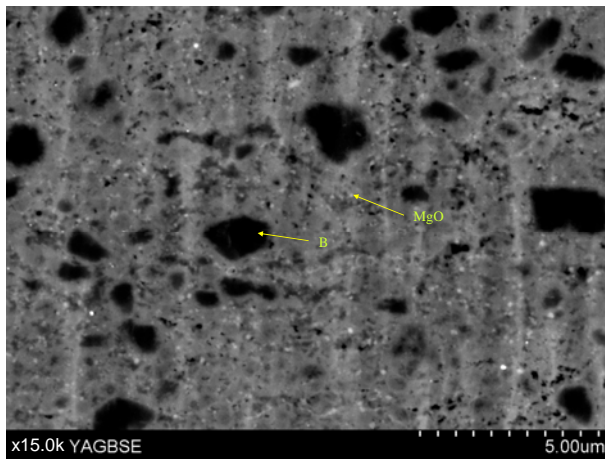


a) 精製 GB

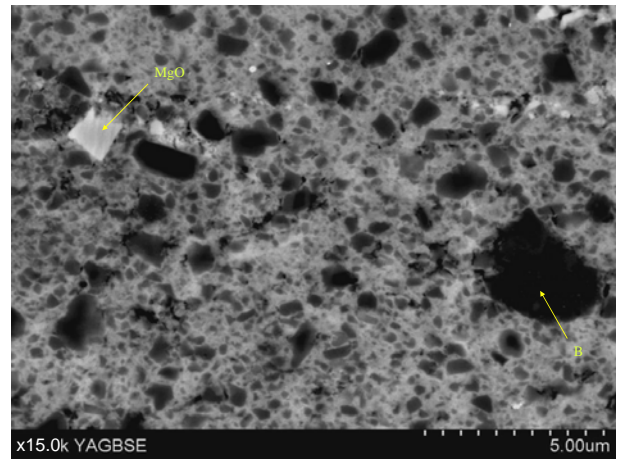


b) 置換 GB

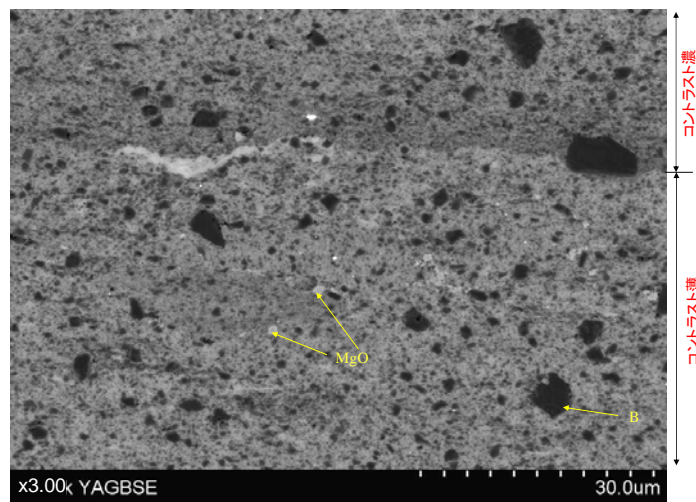
図 4.4-4 Pre-heat した粉末の SEM 観察結果



a) 精製 GB



b) 置換 GB(1)



c) 置換 GB(2)

図 4.4-5 Pre-heat 粉末で作製した MgB_2 線材のコアの SEM 解析結果

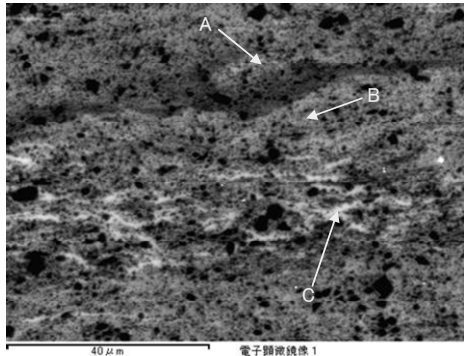
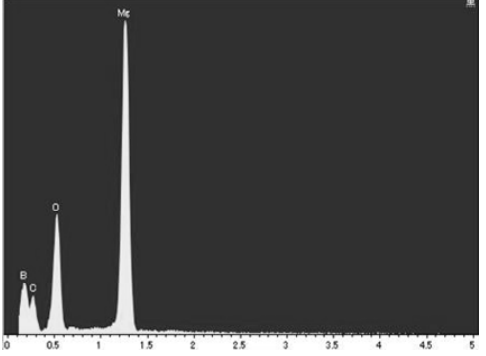
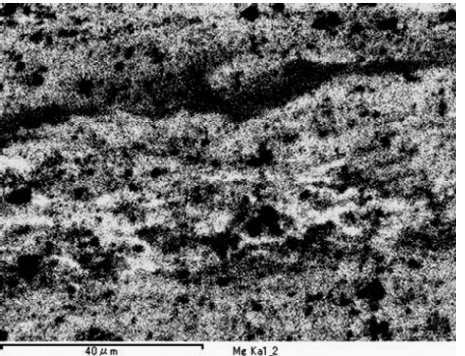
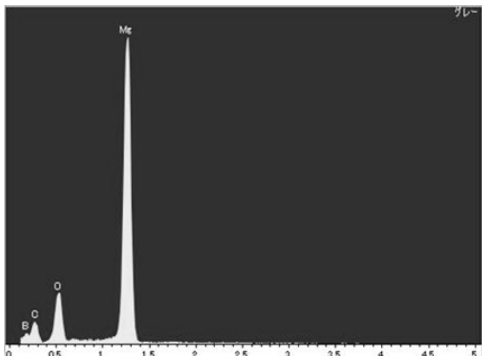
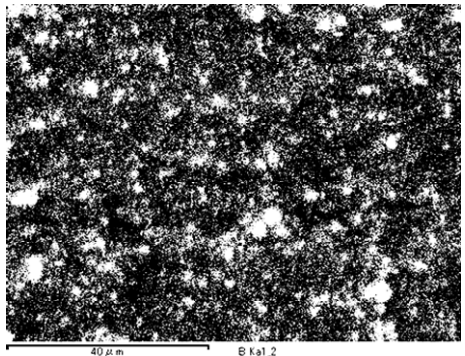
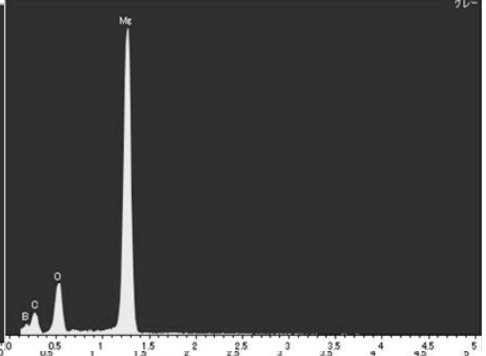
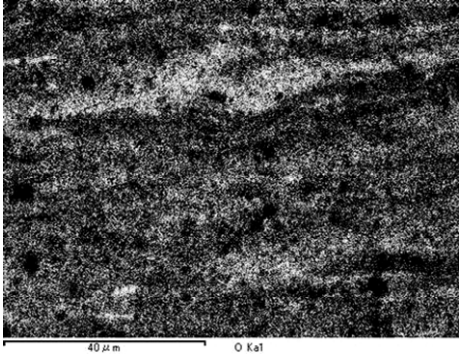
	SEM-EDX解析結果		EDX解析
SEM像		箇所A	
Mg パターン		箇所B	
B パターン		箇所C	
O パターン			

図 4.4-6 Pre-heat した粉末(置換 GB)で作製した MgB_2 線材のコアの SEM-EDX 解析結果(1)

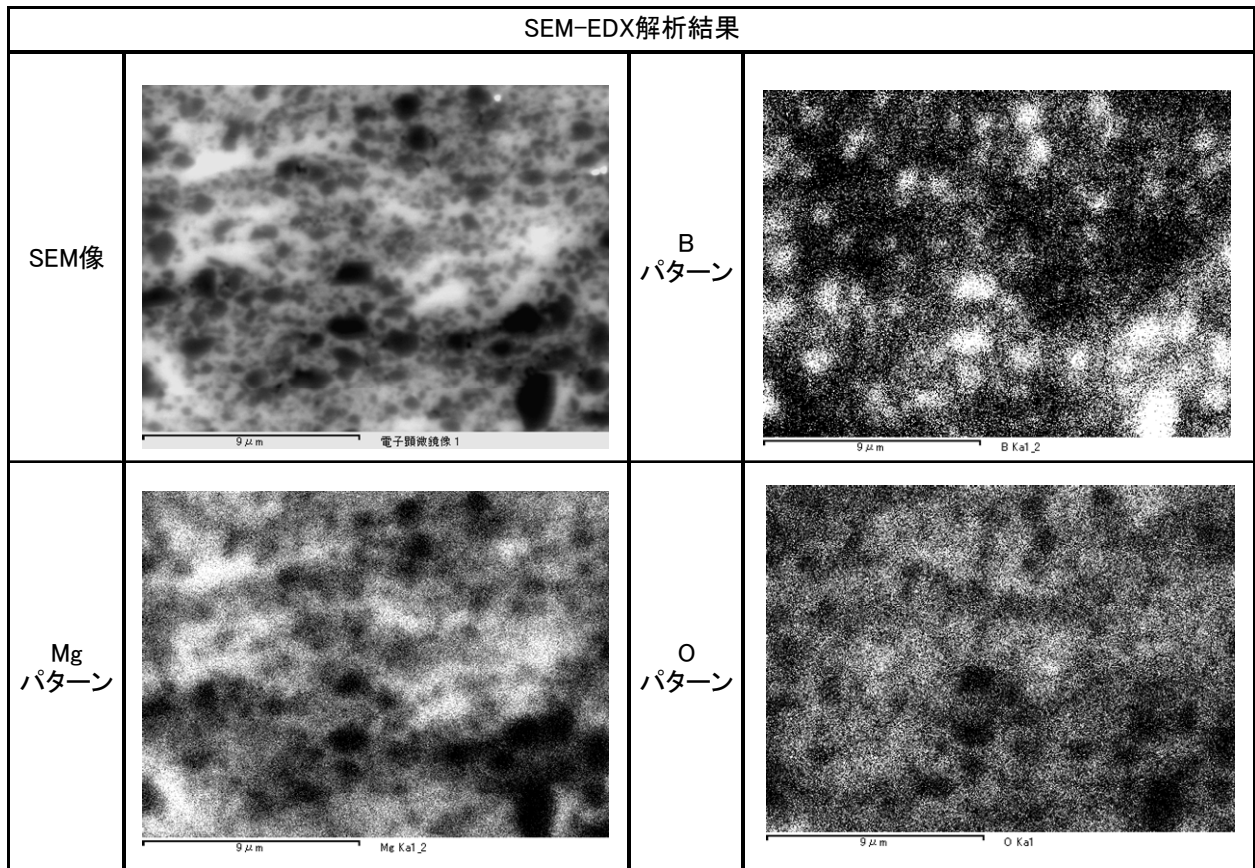


図 4.4-7 Pre-heat した粉末(置換 GB)で作製した MgB₂ 線材のコアの SEM-EDX 解析結果(2)

4.4.3 本評価結果の考察

精製 GB で Pre-heat した粉末を用いることで、4.2 K、10 T 中の J_c が 41.4 A/mm² を示したのに対し、置換 GB で Pre-heat した粉末を用いることで、4.5 A/mm² とその J_c が著しく低下した。そして、精製 GB で Pre-heat した粉末の XRD パターン、SEM-EDX 解析結果を比較すると、MgO の生成量が増加することがわかった。ここで、置換 GB と精製 GB における供給された O₂ 量について考察する。表 4.4-1 から、置換 GB の使用で、全体的に O₂ 量が多い傾向となり、特に、基本粉末保管時のグローブボックス内の O₂ 量に差があることがわかった。この差異のすべてが MgO の生成に影響するわけではないものの、基本粉末の外周部に O₂ が付着する確率が高いことを示唆し、Pre-heat プロセス時の MgO の生成量に影響する可能性が高いことがわかる。従って、置換 GB による Pre-heat プロセスでは、粉末の外周部に付着することで供給された O₂ 量が精製 GB による Pre-heat プロセスより多くなった結果、MgO 粒子が多く生成し、それに伴い、Mg の拡散が低下することで、 J_c が著しく低下したと考えられる。そして、この結果は、Pre-heat プロセスによる高 J_c 化には限界があることを示唆し、高 J_c 化を実現するためには Pre-heat 温度、時間、供給される O₂ 量を制御することで、B₂O₃ の還元や MgO の粒径や生成量を制御して、適度な MgO 粒子の生成が重要であることを示唆する。

以上のことから、Pre-heat プロセスには、供給される O₂ 量に影響し、その量が多い場合、 J_c が低下することがわかった。具体的なその限界値を明確にすることはできなかったが、これを明確にするためには、精製 GB と置換 GB の差が大きい基本粉末保管時のグローブボックス内の

O₂量が J_c に及ぼす影響を評価することが重要と考えられる。

4.4.4 本評価の結論

置換 GB を用いた場合、MgO 粒子の粗大化、生成量増加が確認され、その結果、4.2 K、10 T の J_c が 4.5 A/mm² となった。一方、精製 GB を用い、Pre-heat プロセスでは J_c が 41.4 A/mm² であったことから、供給される O₂ 量が影響して、過度の MgO の粗大化、生成量増加が要因と考えられる。

4.5 MgB₂ の高 J_c 化に及ぼす Pre-heat プロセスの効果

4.5.1 SiC 添加 MgB₂ 線材との比較

本章において、Pre-heat プロセスという新しい高 J_c 化プロセスを考案し、MgB₂ の高 J_c 化を評価した。その結果、Pre-heat 炉で、500~600 °C、1 hr 以上という条件で熱処理した粉末を用いた MgB₂ 線材では、ボールミリングで得られた最高 J_c の 3 倍以上高い J_c を得られることがわかった。そして、その条件を 500 °C×10 hr とすることで、4.2 K、10 T の J_c が 94.6 A/mm² となることがわかった。

図 4.5-1 に一般的な SiC を添加した MgB₂ 線材と Pre-heat プロセスの条件を 500 °C×10 hr とした粉末で作製した MgB₂ 線材の比較を示す。なお、一般的な SiC を添加した MgB₂ 線材は、Aldrich 製 B 粉末、ならびに Starck 製 B 粉末を用いて作製された。Starck 製 B 粉末を用いた SiC 添加、つまり Pre-heat プロセスと同じ B 粉末を用いた場合では、4.2 K、10 T の J_c が約 38 A/mm² であったことから、Pre-heat プロセスの効果が SiC 添加より大きいことがわかった。一方、Aldrich 製 B 粉末を用いた SiC 添加では、4.2 K、10 T の J_c が約 135 A/mm² であったことから、Pre-heat プロセスだけでは、その目標を達成することができなかった。しかし、8 T 以下では J_c が逆転し、Pre-heat プロセスした粉末で作製した MgB₂ 線材の方が高い J_c であることがわかった。これは、SiC 添加による T_c 低下が要因と考えられる。

SiC 添加では、C が MgB₂ 結晶中の B と置換されることで、結晶中の a 軸長が短くなり、その結果、 σ 、 π バンド内の電子散乱を増加させ、コヒーレンス長が短くなり、 H_{c2} の向上を引き起こす¹³⁷⁾。つまり、SiC 添加では、積極的な MgB₂ の結晶性の低下により H_{c2} が向上した結果、高磁場領域における J_c が向上したことがわかる。しかし、SiC 添加に伴い、 T_c も低下することから、比較的大きな電流が流れる低磁場領域になるに伴い、 T_c 低下の影響が大きくなり、SiC 添加をしない MgB₂ 線材と比較した場合、 J_c が低くなる傾向を示す。一方、Pre-heat プロセスで作製した MgB₂ 線材の格子定数は、Pre-heat を施していない粉末で作製した MgB₂ 線材と差異がなく、SiC 添加で確認された a 軸長の短縮はなく、 T_c の低下もなかったことから、別の要因により高 J_c 化がなされていることがわかる。MgB₂ が属する第 2 種超電導体では、磁束ピンニングセンタを導入することで、高磁場中で高い J_c が得られる。その磁束ピンニングセンタには、常電導析出物、転位、空孔などの欠陥や不均一物質がなりうるということが知られている。例えば、

SiC 添加においても、C 置換による a 軸長の短縮だけでなく、ナノサイズの Mg_2Si や MgO の常電導析出物の生成、 MgB_2 の微細化に伴う結晶粒界の増加等でも高 J_c 化することが知られている¹³⁸⁾⁻¹⁴⁰⁾。前述したとおり、DTA 測定結果、XRD パターン、ならびに TEM 解析の結果から、Pre-heat プロセスでは、約 10 nm の MgO 生成が B_2O_3 の Mg による還元等で生じることがわかった。そして、Pre-heat 時間の長時間化に伴い、 B_2O_3 の還元の促進と 10 nm の MgO 粒子の増加が生じ、 J_c 特性が大幅に向上する傾向を示した。従って、Pre-heat プロセスでは、 B_2O_3 の還元による MgB_2 の生成量増加と、常電導析出物である微細な MgO 粒子が生成し、磁束ピンニングセンタとして機能した結果、 T_c が低下することなく、 J_c 特性だけを大幅に向上できたと考えられる。

以上のことから、8 T 以下ではあるものの、 $500\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{ hr}$ の Pre-heat プロセスにより、SiC を添加した MgB_2 線材より、高い J_c が得られることがわかった。

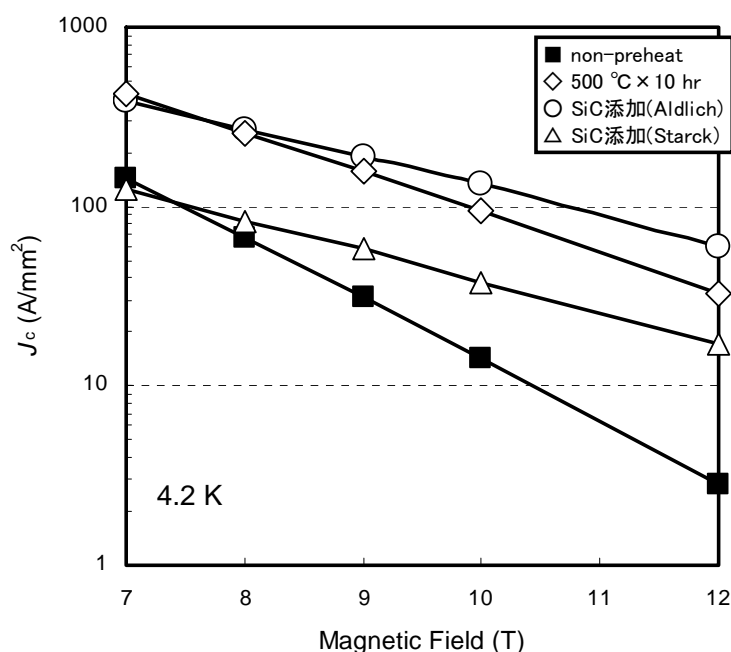


図 4.5-1 一般的な SiC を添加した MgB_2 線材と $500\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{ hr}$ で Pre-heat した粉末で作製した MgB_2 線材の J_c - H 特性の比較

4.5.2 Pre-heat プロセスの効果

Pre-heat した粉末においても、高 J_c 化を示さなかった条件、逆に J_c が低下した条件も存在したことから、様々な条件が重なった上で成立しているプロセスであることがわかる。

まず、Pre-heat 温度については、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で有効であったが、これより B_2O_3 が影響した可能性が示唆された。 B_2O_3 の融点は約 $480\text{ }^\circ\text{C}$ であり、Pre-heat 温度を $500\text{ }^\circ\text{C}$ とすることで活性状態となり、Mg による還元反応が促進し、B の活性化、つまり MgB_2 の生成量増加と MgO の生成が促進されたと考えられる。しかし、Pre-heat 温度を $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上とした場合、 B_2O_3 の還元や供給される O_2 で生成される MgO 粒子の粗大化や生成量増加が生じるとともに、 MgB_2

も生成したことで J_c が低下したと考えられる。従って、Pre-heat 温度としては、MgO の生成量と粗大化のバランスが取れる 550 °C 付近に最適温度が存在することがわかった。

次に Pre-heat 時間については、 J_c がピークとなる時間を本検討で明確にすることはできなかったが、長時間化に伴い J_c が向上した。これは、Pre-heat プロセスの長時間化に伴い、 B_2O_3 の還元促進と Ar 総フロー量(不純物酸素量)の増加により、 MgB_2 生成量の増加と適度な MgO 粒子の増加が生じたためと考えられる。Pre-heat 時間の長時間化では、MgO 粒子の粗大化も生じないことから、Pre-heat プロセスの効果をより顕著にするためには、最も有効なプロセスと考えられる。

以上のことから、精製 GB を用いた、500~600 °C の 1 hr 以上の Pre-heat プロセスで、B の活性化に伴う MgB_2 の生成量増加や生成させた MgO の磁束ピンニング効果により J_c が向上することがわかった。

4.5.3 粒界結合性の評価

Pre-heat プロセスで生成した MgO は磁束ピンニングセンタとして機能することがわかったが、本章ではその粒界結合性への影響について評価する。

図 4.5-2 に抵抗率の温度依存性を示す。また、図 4.5-3 には抵抗率の温度依存性から 2.2.8 章に示した方法を用いて評価した Connectivity の Pre-heat 温度依存性、さらに、図 4.5-4 には Connectivity の Pre-heat 時間依存性を示す。なお、図 4.5-2 の non、図 4.5-3、図 4.5-4 の 0 °C、0 hr は、Pre-heat プロセスを施さない基本粉末の特性を示す。Pre-heat 温度の高温化に伴い Connectivity、つまり、粒界結合性が低下したことがわかった。また、最も高い J_c を示した 500 °C × 10 hr においても、Pre-heat 時間の長時間化に伴い、粒界結合性が低下したものの、その低下は Pre-heat 温度の影響と比較すると小さいことがわかった。これらの要因は、MgO の生成で粒界結合性が低下し、MgO 粒子の粒径や生成量に伴い、その低下度が変わったと考えられる。

本来、粒界結合性が低下した場合、 MgB_2 線材の J_c は低下傾向であるはずが、500~600 °C の Pre-heat プロセスで高 J_c 化する結果となった。従って、この結果からも生成した MgO 粒子が磁束ピンニングセンタとして機能したと考えられる。

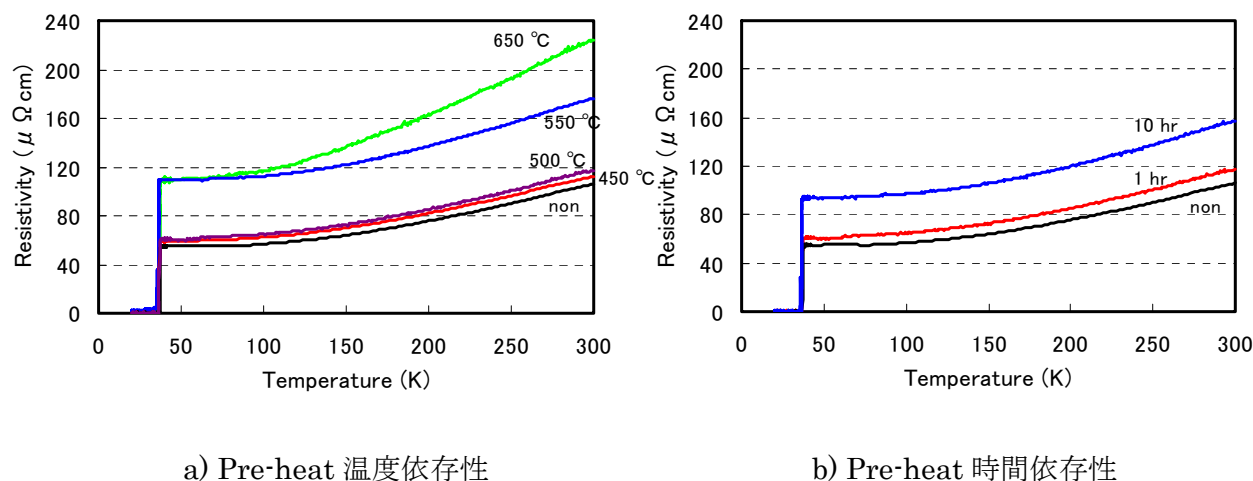


図 4.5-2 抵抗率の温度依存性

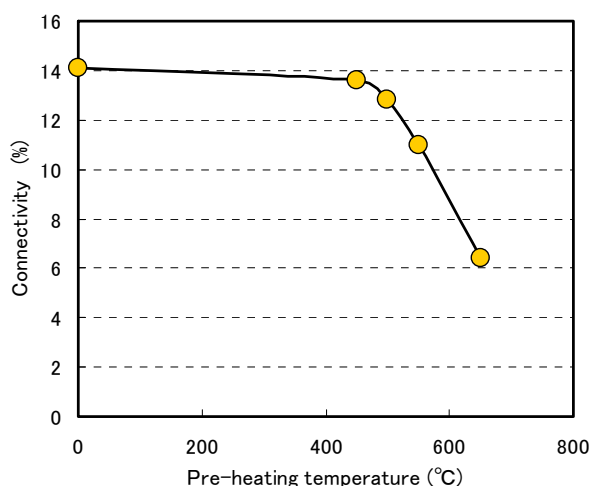


図 4.5-3 Pre-heat 温度依存性

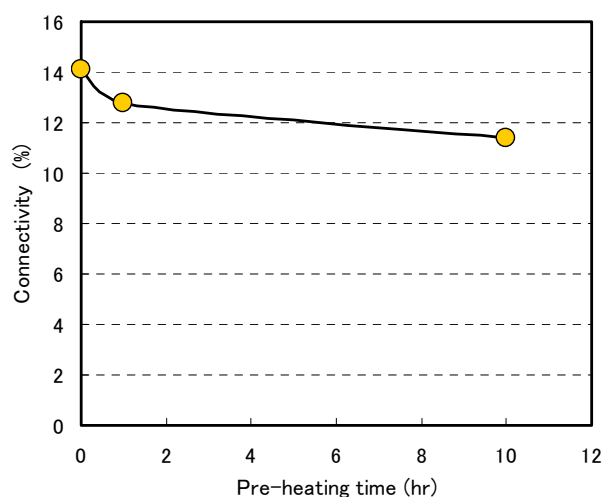


図 4.5-4 Pre-heat 時間依存性

4.5.4 実用化への Pre-heat プロセスの効果

Pre-heat 条件を 500 °C × 10 hr とすることで、本評価で得られた最も高い 4.2 K、10 T の J_c である 94.6 A/mm² が得られた。予定では、この MgB₂ 線材を用いて、 J_c の温度依存性を評価する予定であったが、LHe 不足のため、実施できなかった。そこで、既報の評価結果¹⁴⁾から、20 K の特性を推定し、その効果を評価した。

図 4.5-6 に既報の評価結果と本評価結果の比較及び表 1.4-1 に示した SMES 目標値との比較を示す。Pre-heat プロセスを用いた MgB₂ 線材は、20 K、5 T で 200 A/mm² の J_c が推定されることから、当初示した 1100 A/mm² には達しないものの、3~4 T で 1100 A/mm² を超えることが推定されることから、コイル寸法の小径化に寄与できることが示唆された。

今後、さらなる高 J_c 化をするためには、本評価で低い値を示した粒界結合性を向上させることが重要と考えられる。そのためには、in-situ 法では、充填密度に限界が生じることから⁵⁾、ex-situ 法、または pre-mix 法が有効であり、これらのプロセスを用いるためには、高 J_c を示す MgB₂ 粉を作製することが重要と考えられる。これを実現するためには、本評価で検討したボールミリングや Pre-heat プロセスが有効と考えられる。特に、Pre-heat プロセスは、ほとんど T_c の低下がない状態で大きな高 J_c 化が可能であるため、非常に有効なプロセスと期待できる。

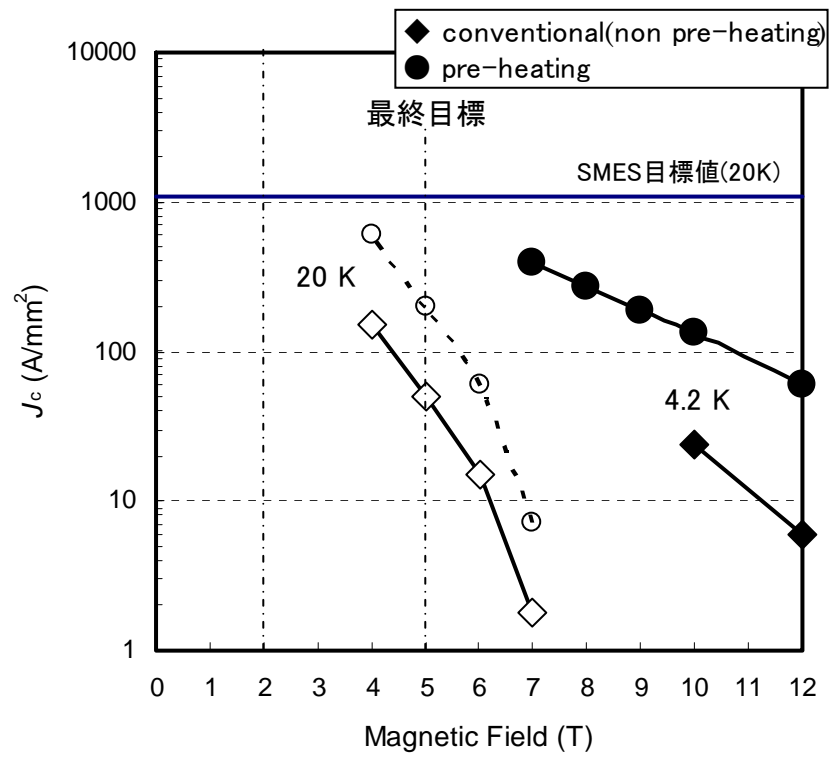


図 4.5-5 MgB₂ 線材の J_c の温度依存性と目標値との比較

第5章 総括

高い T_c をもつ MgB_2 は、液体 He 温度で使用する必要がなく、また高温超電導体と異なり、永久電流運転が可能であることから、あらゆるエネルギー分野への応用が期待できる超電導体として挙げることができる。また、今後、燃料電池等で使用されることが期待される液体 H_2 や、冷凍機の冷却効率が優れる温度である 20 K での使用が可能とされることも、その期待を大きくさせている。

これまでの研究で、 MgB_2 の実用化に向けた最も効果的な高 J_c 化の手法としては、広く普及されている SiC を添加し、SiC 中の C を MgB_2 中の B と一部置換させることで、この置換部が欠陥となり、これが電子の散乱中心となって、コヒーレンス長が短くなった結果、 H_{c2} を大幅に向上させる手法であった。しかし、その C 置換により、同時に T_c が低下するため、システムの効率化に必要とされる 20 K 応用が困難とされていた。そこで、本評価の目的は、 T_c を下げずに高 J_c 化を可能とする手法の開発とし、ボールミリング法と Pre-heat プロセスを評価した結果、次の結論を得た。

まず、ボールミリングにおいては、タグチメソッドという技法を採用して、非常に多いボールミリングのパラメータの効果をも L18 直行表に基づいた系統的、かつ効率的に評価した結果、 MgB_2 線材の高 J_c 化に対して、初期 Mg 粒径、Mg/B 配合比、ボールミリング時間の 3 つのパラメータの影響が大きいことがわかった。そして、初期 Mg 粒径の微細化、化学量論組成に対する B 量の増加、ボールミリング時間の長時間化が効果的であることがわかった。また、これら 3 つのパラメータに、ボールミリング回転数、ボールミリングツール等を加えた条件について、そのパラメータだけを変化させた MgB_2 線材を作製し、評価した結果、タグチメソッドで得られた結果が再確認されたと同時に、初期 Mg 粒径としては 20~45 μm 、Mg/B 配合比としては Mg/B=1.0/2.5、ボールミリング条件としては 300 rpm×6 hr 以上の高速・長時間条件、ボールミリングツールの高比重化が有効であることがわかった。

この結果が得られた背景としては、高い J_c を得やすい MgB_2 の生成熱処理条件が、粒界の磁束ピンニングセンタを確保できる低温・短時間熱処理であることが考えられる。つまり、ボールミリング後の混合粉末に要求される条件としては、低温・短時間熱処理で磁束ピンニングセンタを確保しつつ、十分な MgB_2 を生成することにあることから、初期 Mg 粒径の微細化、B 量の増加、十分な混合が促される条件が必要となったと考えられる。さらに、本評価では、その目安としては、混合中に B が Mg に覆われる状態(外観色が銀白色)となることが重要であり、この状態になることで、高い J_c が期待できる。逆に、Mg が B に覆われたままの状態(外観色が赤褐色)の場合、Mg の微細化や混合が不十分であることの見安となり、高い J_c が期待できない。以上のことから、ボールミリングは、 MgB_2 の低温・短時間熱処理で多くの MgB_2 の生成を可能にさせる手法であり、 MgB_2 自体の超電導特性に直接影響しないことが明らかとなった。また、ボールミリングの最適化で、4.2 K、10 T の J_c を約 32 A/mm² まで向上させることができた。

次に、B 粉末の影響のみを評価したが、B 粉末が微細、高純度、非晶質であれば、乳鉢混合でもボールミリングを施した状態と同じ効果が得られ、高い J_c を得られることがわかった。この要因は、上記と同様で、 MgB_2 の低温・短時間熱処理で多くの MgB_2 の生成を可能にするためである。その一方で、B 粉末の微細化に伴い、粉末に多くの H_2O 、 O_2 が付着していることから、混合や生成熱処理中に MgO が生成されることが XRD の結果から示唆された。従って、in-situ 法による高 J_c 化の検討開始当初から使用された Aldrich 製 B 粉末で比較的高い J_c が得られた要因は、開発当初から言われていた MgB_2 の生成量が多くなりやすいことだけでなく、薄膜研究で明らかにされていた MgO の磁束ピンニング効果の可能性が示唆された。そこで、MgO の効果

を評価するため、Pre-heat プロセスを開発した。

その MgO を生成させる Pre-heat プロセスであるが、これまでの多くの研究者を苦しめてきた物質が MgO であり、これは Mg が O と非常に反応しやすいことが要因である。従って、MgO の生成を制御することは非常に困難を極めることが予想された。そこで、MgO の生成を制御するため、精製された Ar ガスが循環するグローブボックス(O₂濃度：1 ppm 以下)を活用した専用熱処理炉を開発し、本評価に着手した。Pre-heat 条件を検討した結果、ある条件下で、明らかな MgO 粒子の増加と高 J_c 化の両立が、通電特性評価、XRD、TEM-EDX の結果で明らかになった。また、熱分析の結果から、MgO の生成が B 粉末表面に付着していた B₂O₃ の還元と O₂・H₂O による酸化に支配されていることが示唆され、これらの結果から、500 °C × 10 hr の Pre-heat プロセスでは、10~30 nm の MgO 粒子が多く生成され、4.2 K、10 T の J_c が約 94.6 A/mm² まで、著しく向上することがわかった。さらに、 T_c が 36 K で、SiC 添加でみられた顕著な T_c 低下がないことから、当初の目的であった、 T_c 低下がなく、高 J_c 化が可能な手法であることがわかった。従って、Pre-heat プロセスでは、置換効果による結晶性の低下がないにも関わらず、 J_c の向上が大きいことから、粒界より強力とされる常電導析出物による磁束ピンニングセンター、つまり MgO 粒子が、この高 J_c 化の要因と考えられる。

一方、その MgO の生成条件は、非常に厳格であり、本評価で得られた Pre-heat 条件としては、Pre-heat 温度 500~600 °C、Pre-heat 時間 1~10 hr であり、供給される O₂ 量が著しく少ない精製 GB(Pre-heat 炉)を使用した場合のみで高 J_c 化し、供給される O₂ 量が比較的多い置換 GB を使用した場合は、逆に低 J_c 化が確認された。また、Pre-heat 温度の適温領域は、B₂O₃ の融点(480 °C)と MgO 粒子の粗大化抑制の観点から、上記した範囲が有効と考えられる。

最後に、SiC 添加した MgB₂ 線材との比較では、4.2 K、10 T の J_c が 135 A/mm² であったことから、Pre-heat プロセスだけでは、SiC 添加を超えることができなかったものの、8 T 以下では逆転し、Pre-heat プロセスした粉末で作製した MgB₂ 線材の方が高い J_c を示した。従って、SMES などで用いられる 20 K、2~5 T の条件においては、SiC 添加より、本評価で開発した Pre-heat プロセスの方が効果的であることが示唆された。

Pre-heat プロセスは、薄膜ではその効果が期待されていた MgO 粒子の磁束ピンニング効果を MgB₂ 線材に展開した初めての事例であるものの、現段階では、常電導析出物の効果だけでなく、B₂O₃ の還元による MgB₂ 生成量増加の効果も同時に含まれるため、それぞれの寄与の程度を定量的に明らかにすることが今後重要となる。また、Pre-heat プロセスの条件の最適化も必要となる。その際、生成する MgO 粒子の粒径と MgB₂ のコヒーレンス長の相関性の評価なども必要となる。さらに、ex-situ 法や pre-mix 法と組み合わせて、粒界結合性を改善することで、さらなる高 J_c 化を促す必要がある。

以上を総括すると、ボールミリングと開発した Pre-heat プロセスにより、 T_c を下げることなく、 J_c の向上を実現し、20 K 領域では、SiC 添加を凌ぐ MgB₂ 線材の作製を可能とした。

参考文献

- 1) 気象庁：平成 23 年(2011 年)東北地方太平洋沖地震について(第 15 報)
- 2) 気象庁：平成 23 年(2011 年)東北地方太平洋沖地震について(第 3 報)
- 3) 2012 年 4 月 25 日付 日本経済新聞
- 4) 2012 年 5 月 5 日付 日本経済新聞
- 5) 2012 年 7 月 2 日付 日本経済新聞
- 6) 大久保 仁：電力システム工学：オーム社
- 7) 濱崎博：再生可能エネルギー固定価格買取制度による再生可能エネルギー導入効果および電力価格への影響：富士通総研ホームページ
- 8) 経済産業省資源エネルギー庁ホームページ
- 9) 中部電力(株)ホームページ
- 10) 高橋雅也,鈴木和夫,星野直樹,佐野伸一,三谷桂：太陽エネルギー **37, 37** (2011)
- 11) (独)産業総合技術研究所メタハイドレート研究センターホームページ
- 12) 福田務：電気の基本としくみがよくわかる本：ナツメ社
- 13) 2012 年 5 月 24 日付 日本経済新聞
- 14) 増田正美, 岩本雅民, 新富孝和著：新版超伝導エネルギー入門：オーム社
- 15) Applton,A.D：Applied Superconductivity conf.,A-2,Annapolis (1972)
- 16) S.Nakamura：IEEE Trans. Magn **21,783** (1985)
- 17) 仁田昌三：超電導エネルギー工学：オーム社
- 18) 産業技術審議会省エネルギー技術開発部会：MHD 計画検討小委員会中間報告書(1980.8)
- 19) 自然科学研究機構 核融合科学研究所ホームページ
- 20) 文部科学省ホームページ
- 21) 2012 年 10 月 2 日付 日本経済新聞
- 22) ITER ホームページ
- 23) Gregory,W.D, Mathews, W.N.Jr,Edelsack,E.A：The Science and Technology of Superconductivity, Plenum Press (1973)
- 24) 内野倉国光, 前田京剛, 寺崎一郎：高温超電導体の物性、培風館 (1995)
- 25) H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, T.Asano：J.Appl.Phys **27,209** (1988)
- 26) 田中和英, 岡田道哉, 大圃一実, 北口仁, 熊倉浩明, 戸叶一正：低温工学・超電導学会講演予稿集 **63,11** (2000)
- 27) 熊倉浩明, 前田弘：応用物理 **62,455** (1993)
- 28) 熊倉浩明, 戸叶一正：応用物理 **68,378** (1999)
- 29) 佐藤謙一：応用物理 **66,356** (1997)
- 30) 岸尾光二, 下山淳一, 北沢宏一：応用物理 **3,332** (1994)
- 31) C. W.Chu, M.K.Wu, J.R.Asubum, C.J.Tomg, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, J.Bechtold, D.Cambell, J. Ashburn, C.Y.Huang：Phys. Rev. Lett **58, 405** (1987)
- 32) M.K.Wu, J.R.Asubum, C.J.Tomg, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, C.W.Chu：Phys.Rev. Lett **58, 908** (1987)
- 33) ISTEK ホームページ
- 34) 佐藤謙一, 林和彦：応用物理 **71,66** (2002)
- 35) M.Paranthaman, T.Izumi：MRS Bulletin **29,533** (2004)

- 36) 飯島康裕：応用物理 **75**,26 (2006)
- 37) 2012 年 12 月 31 日付 日本経済新聞
- 38) (株)東芝ホームページ
- 39) (財)未来工学研究所：超伝導エネルギー貯蔵システムに関する調査研究(Ⅲ)、NEDO 委託調査成果報告書 (1985)
- 40) 平成 13 年度超電導電力貯蔵システム技術開発の成果(別冊)、ISTEC (2002)
- 41) 九州電力(株)ホームページ
- 42) C.Buzea, T.Yamashita：Supercond.Sci.Technol **14**, 2023 (1987)
- 43) 加藤武志, 藤上純, 小林慎一, 山崎浩平, 綾井直樹, 藤野剛三, 上野栄作, 菊池昌志, 山出哲, 林和彦, 佐藤謙一：住友電工テクニカルレビュー **168**,19 (2006)
- 44) 大保雅載, 柿本一臣, 菊竹亮, 鈴木龍次, 飯島康裕, 伊藤雅彦, 斎藤隆：フジクラ技法 **121**,33 (2011)
- 45) 福島敬二, 田中和英, 岡田道哉, 佐藤淳一, 木吉司, 熊倉浩明, 戸叶一正, 和田仁：低温工学・超電導学会講演予稿集 **57**,15,(1997)
- 46) J. Nagamatsu, N.Nakagawa, T.Muranaka, Y.Zenitani, J.Akimitsu：Nature **410** ,63,(2001)
- 47) M.Takahashi, k.Tanaka, M.Okada, H.Kitaguchi, H.Kumakura：Supercond.Sci.Technol **18**, 373 (2005)
- 48) M.Takahashi, k.Tanaka, M.Okada, H.Kitaguchi, H.Kumakura：IEEE Trans. Appl. Supercond **16**, 1431 (2006)
- 49) 一木洋太, 田中和英, 和久田毅：低温工学・超電導学会講演予稿集 **83**,77 (2010)
- 50) 高橋雅也, 田中和英, 岡田道哉, 北口仁, 熊倉浩明：低温工学 **41**, 519 (2006)
- 51) 山本明保：博士論文 東京大学大学院工学系研究科 (2008)
- 52) H.K.Onnes：Leiden Communication,1206 (1911)
- 53) 山村昌, 菅原昌敬, 塚本修巳, 山口貢, 山本充義：電気学会大学講座超電導工学：電気学会
- 54) W.Meissner, R.Ochsenfeld：Naturewissen **21**,787 (1933)
- 55) F.London, H.London：Z.phys **96**,359 (1935)
- 56) A.B.Pipard：Proc.Roy.Soc **A216**,547 (1953)
- 57) V.L.Ginzburg, L.D.Landau：Zh.Eksp.Teor.Fiz **20**,1044 (1950)
- 58) 中島貞雄：超電導入門：培風館
- 59) A.A.Abrikosov：Sov.Phys.JETP **5**,1174 (1957)
- 60) J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Shrieffer：Phys.Rev **108**,1175 (1957)
- 61) Charles Kittel：キッテル固体物理学入門 第 8 版 (2005)
- 62) G.B.Yntema：Phys.Rev **98**, 1197 (1955)
- 63) S.H.Autler：Rev.Sci.Inst **31**,369 (1960)
- 64) G.F.Hardy, J.K.Hulm：Phys.Rev **87**,884 (1953)
- 65) J.E.Kunzler, E.Buehler, L.Hsu, J.Wernick：Phys.Rev.Lett **6**,89 (1961)
- 66) T.G.Berlincourt, R.R.Hake：Bull.Am.Phys.Soc **7** 408 (1962)
- 67) 前田英明：超電導 Web21 **2** (2012)
- 68) 太刀川恭治：低温工学 **44**,456(2009)
- 69) J.R.Gavaler：Phys.Rev.Lett **23**,480 (1973)
- 70) 竹内孝夫：平成 23 年電気学会全国大会予稿集,S1(3) (2011)
- 71) 松下照男：磁束ピンニングと電磁現象：産業図書
- 72) 小沼稔、松本要：超伝導材料と線材化技術：工学図書株式会社
- 73) S.Uchida, H.Takagi, K.Kitazawa, S.Tanaka：J.Appl.Phys **26 L1** (1987)

- 74) H.Takagi, S.Uchida, K.Kitazawa, S.Tanaka : J.Appl.Phys 26 **L123** (1987)
- 75) S.S.P.Parkin,V.Y.Lee,E.M.Engler, A.I.Nazzal, T.C.Huang, G.Goman, R.Savoy, R.Beeers : Phys.Rev.Lett **60**,2539 (1988)
- 76) A.Schilling, M.Cantoni, J.D.Gno, H.R.Ott : Nature **363** ,56,(1993)
- 77) R.J.Cava : Nature **410** ,23,(2001)
- 78) Y.Kamibara, T.Watanabe, M.Hirano, H.Hosono : J.Am.Chem.Soc **130**,3296 (2008)
- 79) I.I.Mazin, K.Andersen, O.Jepsen, V.Dolgov, J.Kortus, A.A.Golubov, : Phys.Rev.B**69**, 056501 (2002)
- 80) 熊倉浩明 : (社)応用物理学会 超伝導分科会 高温超伝導体データブック (2009)
- 81) D.G.Hinks, J.D.Jorgensen, H.Zheng, S.Short : Physica C **382**,166 (2002)
- 82) J.S.Slusky, N.Rogado, K.A.Regan, M.A.Hayward, P.Khalifah, T.He, K.Inumara, S.M.Loureiro, M.K.Haas, H.W.Zandbergen, R.J.Cava : Nature **410** ,343 (2001)
- 83) S.L.Bud'ko, G.Lapertot, C.Petrovic, C.E.Cunningham, N.Anderson, P.C.Canfield : Phys.Rev.Lett **86**,1877 (2001)
- 84) X.H.Zeng, A.V.Pogrebnyakov, M.H.Zhu, J.E.Jones, X.X.Xi, S.Y.Xu, E.Wertz, Q.Li. J.M.Redwing, J.Lettieri, V.Vaithyanathan, D.G.Schlom, Z.K.Liu, O.Trithaveesak, J.Schubert : Appl.Phys.Lett **82**,2097 (2003)
- 85) 菱沼良光 : 核融合科学研究所ニュース **169** (2006)
- 86) A.Gurevich : Phys.rev.B **67**,184515 (2003)
- 87) M.Zehetmayer, M.Eisterer, J.Jun, S.M.Kazakov, J.Karpinski, A.Wisniewski, H.W.Weber : Phys.rev.B **66**,052505 (2002)
- 88) D.C.Larbalestier, L.D.Cooley, M.O.Rikel, A.A.Polyanskii, J.Jiang, S.Patnaik, X.Y.Cai, D.M.Feldmann, A.Gurevich, A.A.Squitieri, M.T.Naus, C.B.Eom, E.E.Hellstrom, R.J.Cava , K.A.Regan, N.Rogado, M.A.Hayward, T.He, J.S.Slusky, P.Khalifah, K.Inumara, M.K.Haas : Nature **410** ,186 (2001)
- 89) 田中和英 : 博士論文 九州大学大学院工学系研究科 (2010)
- 90) K.Togano, T.Nakane, H.Fujii, H.Takeya, H.Kumakura : Supercond.Sci.Technol **19**, L17 (2006)
- 91) Shen : Physica C **388**,111 (2003)
- 92) T.Goto, H.Katoh, K.Watanabe : IEEE Trans.Appl.Supercond **13**, 3229 (2003)
- 93) 田中和英 : Superconductivity Communications **11**,2 (2002)
- 94) T.Nakane, H.Kitaguchi, H.Kumakura : Supercond.Sci.Technol **19**, 528 (2006)
- 95) T.Nakane, H.Kitaguchi, H.Kumakura : Appl.Phys.Lett **88**,022513 (2006)
- 96) H.Kumakura, A.Matsumoto, H.Fujii, H.Kitaguchi, K.Togano : Physica C **382**,93 (2002)
- 97) K.Tachikawa, Y.Yamada, O.Suzuki, M.Enomoto, M.Aodai : Physica C **382**,108 (2002)
- 98) H.Fujii, K.Togano, H.Kumakura : Supercond.Sci.Technol **15**, 1571 (2002)
- 99) 熊倉浩明 : 金属 **79**,30 (2009)
- 100) K.Tanaka, M.Okada, H.Kitaguchi, H.Kumakura, M.Hirakawa, H.Yamada : IEEE Trans. Appl. Supercond **15**, 3180 (2005)
- 101) M.Herrmann, W.Haßler, C.Rodig, W.Gruner, B.Holzapfel, L.Schultz : Appl.Phys.Lett **91** 082507 (2007)
- 102) W.Gruner, M.Herrmann, A.Nilsson, H.Herrmann, W.Haßler, B.Holzapfel : Supercond. Sci. Technol. **20** 601 (2007)
- 103) W.Haßler, M.Herrmann, C.Rodig, M.Schubert, K.Nenkov, B.Holzapfel : Supercond. Sci.

- Technol. **21** 062001 (2008)
- 104) H.Kumakura, A.Matsumoto, H.Kitaguchi, H.Yamada : Supercond. Sci. Technol. **18** 1042 (2005)
 - 105) 山田豊, 中塚雅斗, 太刀川恭治, 熊倉浩明 : 低温工学 **40**,493 (2005)
 - 106) S.X.Dou, S.Soltanian, J.Horvat, X.L.Wang, S.H.Zhou, M.Ionescu, H.K.liu, P.Munroe, M.Tomsic : Appl.Phys.Lett **81** 3419 (2002)
 - 107) H.Kumakura, A.Matsumoto, H.Kitaguchi, H.Hatakeyama : Appl.Phys.Lett **84** 3669 (2004)
 - 108) S.Soltanian, J.Horvat, X.L.Wang, P.Munroe, S.X.Dou : Physica C **390**,185 (2003)
 - 109) S.X.Dou, W.K.Yeoh, J.Horvat, M.Ionescu : Appl.Phys.Lett **83** 4996 (2003)
 - 110) R.A.Ribeiro, S.L.Bud'ko, C.Petrovic, P.C.Canfield : Physica C **387**,301 (2003)
 - 111) HYamada, MHirakawa, A.Matsumoto, HKumakura, H.Kitaguchi : Supercond. Sci. Technol. **20** L30 (2007)
 - 112) J.H.Kim, S.X.Dou, M.S.A.Hossain, X.Xu, J.L.Wang, D.Q.Shi, T.Nakane, H.Kumakura : Supercond. Sci. Technol. **20** 715 (2007)
 - 113) H.Kumakura, A.Matsumoto, H.Kitaguchi, H.Yamada : Supercond. Sci. Technol. **18** 1042 (2005)
 - 114) A.Yamamoto, J.Shimoyama, S.Ueda, Y.Katsura, S.Horii, K.Kishio : Supercond. Sci. Technol. **17** 921 (2004)
 - 115) 嶋田雄介, 大橋徹也, 波多聰, 池田賢一, 中島英治, 望月利彦, 下山淳一, 堀井滋, 岸尾光二 : 低温工学 **44**,613 (2009)
 - 116) 新富孝和, 榎田康博, 津田聡, 宮城大輔, 濱島高太郎, 高尾智明, 田上尚樹, 太田成美, 宗像浩平, 梶原昌高 : 低温工学・超電導学会講演予稿集 **85**,177 (2011)
 - 117) (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 パブリックリポート 8 マグネシウム (2012)
 - 118) (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 パブリックリポート 29 ホウ素 (2012)
 - 119) J.Reasch : Chen.Eng.Technol **15** 245(1992)
 - 120) 電気化学便覧 : 丸善
 - 121) J.M.Rowell : Supercond. Sci. Technol.**16** (2003)
 - 122) 林富美男 : エレクトロニクス実装学会誌 **14**,145 (2011)
 - 123) 山中幹宏 : シャープテクニカルジャーナル **26** 30-34 (2006-8)
 - 124) M.Takahashi, M.Okada, T. Nakane, H.Kumakura : Supercond.Sci.Technol **22**, (2009)
 - 125) M.Takahashi, H.Kumakura : Supercond.Sci.Technol **25**, (2012)
 - 126) 田口玄一 : タグチメソッドわが発想法 : 経済界 1999
 - 127) 田口玄一 : 開発・設計段階の品質工学 : 日本規格協会
 - 128) 田口玄一 : 転写性の技術開発 : 日本規格協会
 - 129) HFujii, K.Togano, HKumakura, : Supercond. Sci. Technol. **15** 1571 (2002)
 - 130) A.Matsumoto, H.Kitaguchi, H.Kumakura : Supercond. Sci. Technol. **21** (2008)
 - 131) H. Kumakura, A. Matsumoto, T. Nakane, H. Kitaguchi : Physica C **456**, 71 (2007)
 - 132) HYamada, MHirakawa, A.Matsumoto, HKumakura, H.Kitaguchi : Supercond. Sci. Technol. **20** 1 (2007)
 - 133) M.Zongqing, L.Yongchang, H.Jie : Supercond. Sci. Technol. **22** (2009)
 - 134) A.Matsumoto, Y.Kobayashi, K.Takahashi, H.Kumakura, H.Kitaguchi : Appl. Phys. Express **1**,021702 (2008)
 - 135) 山田秀之 : 博士論文 筑波大学大学院数理部物質科学研究科 (2009)

- 136) A.Matsumoto, H.Kumakura, H.Kitaguchi, H.Hatakeyama, H.Yamada, M.Hirakawa : IEEE Trans. Appl. Supercond **15**, 3333 (2005)
- 137) E.Ohmichi, T.Masui, S.Lee, S.Tajima, T.Osada : J.Phys.Soc.Jpn.**73** (2004)
- 138) 吉留健、ハリニソシアティ、波多聰、桑野範之、松本明義、北口仁、熊倉浩明 : 低温工学 **41**,510(2006)
- 139) H.Kitaguchi, A.Matsumoto, H.Kumakura, T.Doi, H.Yamamoto, K.Saito, H.Sosiati, S.Hata : Appl.Phys.Lett **85**, (2005)
- 140) S.Hata, H.Sosiati, N.Kuwano, y.Tomokiyo, A.Matsumoto, M.Fukutomi, H.Kitaguchi, K.Komori, H.Kumakura : IEEE Trans.Appl.Supercond **15**, 3238 (2005)
- 141) H.Kumakura, H.Kitaguchi, A.Matsumoto, H.Hatakeyaa : Material transactions **45**, 3056 (2004)

謝 辞

本学位論文は、筑波大学数理物質科学研究科物質材料工学専攻の博士課程において、熊倉浩明教授の御指導のもとに、小生が2008年～2012年の4年間(1年間休学)に実施した研究をまとめたものです。学位審査の際には、御多忙の中、主査の熊倉教授、副査の目教授、重川教授、高野准教授には、幅広い視野から査読いただくとともに、論文の質を高める有益なご助言を多くいただきました。

また、熊倉浩明教授には、本研究の全般にわたり、実験の進め方、結果の考察に関して、多くの議論、御指導、御助言、国内外の研究情報をいただきました。さらに、在学中に勤務先の人事異動や休学など、人生を左右する出来事があった際にも、多くの御助言をいただきました。

(独)物質・材料研究機構の竹内孝夫博士、松本明善博士、伴野信哉博士、中根茂行博士には、学会等を通じて、御指導、御助言をいただいた他、高磁場施設を利用した実験の機会を与えていただきました。特に、中根茂行博士においては、公私にわたり、多くの御指導をいただきました。

(独)物質・材料研究機構の瀧川博行氏には、多くの実験、サンプル作製において、多大なる御助勢をいただきました。

(株)日立製作所日立研究所の田中和英博士には、公私にわたり、また長年にわたり、多くの御指導、御助言、御支援をいただきました。また、岩城源三氏には、公私にわたり、多くの御指導、御助言をいただきました。さらに、岡本和孝博士、千野洋佑氏には、大学院に復学する際、大きな力となってくださいました。

(株)コベルコ科研の林富美男氏、福増隆嗣氏、また関門事業所物理解析室の皆様には、材料観察・解析に関して、御指導、御助言、御助勢をいただきました。

(株)日立エンジニアリング・アンド・サービスの鈴木和夫博士、田山修氏、星野直樹氏、瀬戸口聡氏、その他同僚の皆様には、本業が多忙であるにも関わらず、快く通学を許可くださり、本論文の完成に御協力いただきました。

(独)産業総合研究所の岡田道哉博士には、筑波大学への入学のきっかけをいただきました。

この場を借りて、心より感謝申し上げます。ありがとうございました。

最後に、本博士課程を何度もあきらめかけた時、いつも支えになり、励まし続けてくださった両親、家族、そして私生活を支えてくれた大切な仲間にも、心より感謝申し上げます。本当にありがとうございました。

2013年3月
高橋 雅也

Publication List

- 1) M.Takahashi, M.Okada, T.Nakane, H.Kumakura : Supercond.Sci.Technol **22**, (2009)
- 2) M.Takahashi, H.Kumakura : Supercond.Sci.Technol **25**, (2012)
- 3) M.Takahashi, H.Kumakura : Appl.Phys.Lett (2012) 審査中

List of Presentations at International Meetings

- 1) “Pre-heat treatment process for increasing the J_c of MgB₂ tapes without reducing T_c ”,
M.Takahashi,H.Kumakura : ICEC24-ICMC2012, Poster, Fukuoka (Japan), May.15
(2012)