

# 非超電導線を併設した液体水素用新構造液面計の特性評価

## Characterization of a new structure of liquid level sensor

### for liquid hydrogen with a non-superconducting wire

井上 拓郎, 渡辺 和樹, 松川 一弘(九州大学); 金澤 昌哉, 山田 豊(東海大学);

小林 弘明, 田口 秀之(JAXA); 青木 五男(ジェック東理社)

INOUE Takuro, WATANABE Kazuki, KAJIKAWA Kazuhiro (Kyushu University);

KANAZAWA Masaya, YAMADA Yutaka (Tokai University);

KOBAYASHI Hiroaki, TAGUCHI Hideyuki (JAXA); AOKI Itsuo (Jecce Torisha)

E-mail: takuro@sc.kyushu-u.ac.jp

#### 1. はじめに

将来の水素エネルギー社会では、特に輸送や貯蔵の際に、水素を比較的密度の大きな液体として利用する形態が想定される。このとき、容器内の液体水素の残量を外部から高精度に高信頼度をもって判別する必要があるが、そのような技術はまだ開発されていない。そこで SUS/Fe シース MgB<sub>2</sub> 線材を用いた液体水素用液面計を試作し、その動作特性を実験的に評価したが、ガス温度の影響から出力の再現性が良くなかった[1]。その問題点を解決するため、新構造液面計を考案した[2]。新構造液面計には、超電導線材と同様の温度依存性を持つ非超電導線材が必要となる。本研究では、SUS シース MgB<sub>2</sub> 線材とその未熱処理線である非超電導線を用いた新構造の液面計を試作し、その動作特性を液体ヘリウム及び液体水素中で実験的に評価した。

#### 2. 原理

新構造液面計は、従来の超電導式液面計に非超電導線を平行に配置し構成される。超電導線と非超電導線は回路的に直列接続する。適度な電流を通電したとき、超電導線は従来の液面計と同様の挙動を示す。一方、非超電導線は、ガス中では超電導線と等しい電圧が得られ、液中では冷媒温度に応じた電圧が得られる。そこで、両線の電圧の差分をとると、非超電導線の液中で発生する電圧のみを得ることができる。液温は一定であるから、差分電圧は、非超電導線の液中の長さに応じた電圧であるため、液位の判別が可能となる。このように構成される新構造液面計は、ガスの状態に影響を受けにくいという特徴を有している。

#### 3. 液体ヘリウムを用いた予備実験

線径 0.14 mm の SUS シース MgB<sub>2</sub> 線材とその未熱処理線を用いてセンサ長 200 mm の新構造液面計を試作した。超電導線は In-situ PIT 法により作製し、未熱処理線は線引き加工後の未熱処理線を使用している[3]。そして、液体ヘリウムを用いて試作液面計の動作模擬試験を行った。試験は、液体ヘリウム充填による液位上昇時と自然蒸発による液位下降時に行った。液位は、NbTi 線材からなる市販の液体ヘリウム用液面計を用いて測定した。試験結果の一例を Fig.1 に示す。ただし、ガス中での差分電圧が 0 になるよう補正した。差分電圧は、液位と 1 対 1 に対応し、液面上昇時と下降時で再現性が良好であった。

#### 4. 液体水素を用いた本実験

液体水素を用いた試作液面計の動作模擬試験を実施した。試験は、液体水素充填による液位上昇時と、水素ガス加圧排出による液面下降時に行った。ガス中の両線の差分電圧が 0 となるよう補正し、得られた差分電圧から液位を算出した。350 mA 通電した際の液面上昇時と下降時の液位の時間経過を Fig.2 に示す。Fig.2 から、試作液面計は液位を連続的に計測できていると考えられる。充填終了時に差分電圧が低下しているが、これは、圧力の低下により液面が下降したためである。

#### 参考文献

1. T. Inoue, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 83 (2010) p.74
2. K. Kajikawa, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 83 (2010) p.75
3. M. Kanazawa, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 82 (2010) p.120

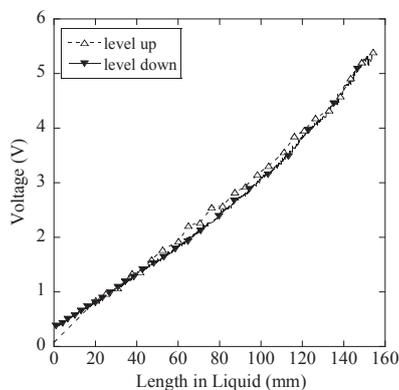
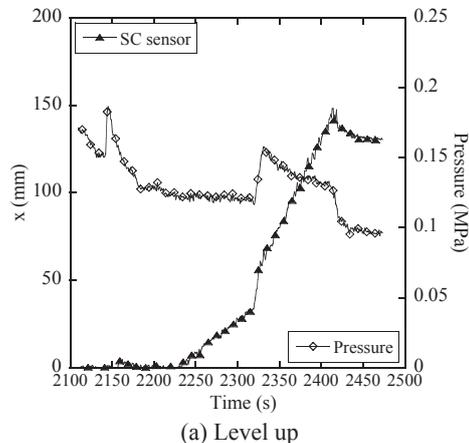
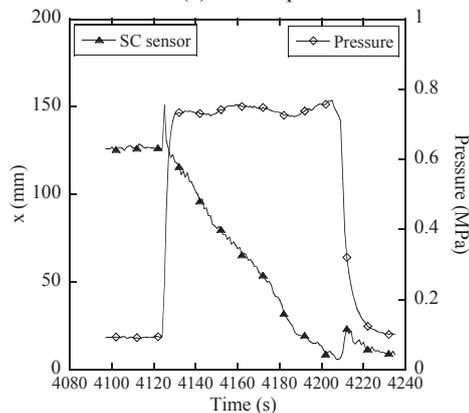


Fig.1 An example of experimental results in LH<sub>2</sub>



(a) Level up



(b) Level down

Fig.2 An example of experimental results in LH<sub>2</sub>

## 2 テスラ級 MgB<sub>2</sub> 超伝導バルク磁石の開発 Development of 2 Tesla class MgB<sub>2</sub> superconducting bulk magnets

山本 明保(東大); 石原 篤, 富田 優(鉄道総研); 下山 淳一, 岸尾 光二 (東大)  
YAMAMOTO Akiyasu (University of Tokyo); ISHIHARA Atsushi, TOMITA Masaru (Railway Technical Research Institute);  
SHIMOYAMA Jun-ichi, KISHIO Kohji (University of Tokyo)  
E-mail: yamamoto@appchem.t.u-tokyo.ac.jp

### 1. はじめに

冷凍機冷却による 15–30 K で応用可能な超伝導バルク磁石として MgB<sub>2</sub> バルク体を検討した。金属系超伝導体としては最高の転移温度  $T_c$  (40 K) を持つ MgB<sub>2</sub> は、超伝導コヒーレンス長が長く電磁的異方性が低いことから、無配向の多結晶体においても  $10^5$  A/cm<sup>2</sup> 以上の比較的高い臨界電流密度  $J_c$  を持つ巨視的超伝導電流が得られる[1]。この結晶粒間における弱結合の不在は、多結晶試料全体にわたっての均一な超伝導電流分布を可能とする[2]。また、MgB<sub>2</sub> バルク体はマグネシウムとホウ素の混合粉末に熱処理を施す *in-situ* 法などにより比較的容易に、かつ低コストで作製可能である。

MgB<sub>2</sub> は線材化研究が積極的に行われているが、弱結合フリーに由来する特徴は RE 系溶融凝固バルクで研究が進んでいる超伝導バルク磁石としても最適である。すなわち、40 K 以下で動作可能な強力磁石として、輸送・医療等への応用が期待でき、とくに、高い磁場均質性が求められる MRI, NMR などへの応用に適すると考えられる。

最近我々はクラックの無い均一な組織を持つ MgB<sub>2</sub> バルク体を作製する技術を開発し、比較的大型のバルク体の作製が可能となった。本研究では、Mg と B の混合粉末の圧粉成型体を熱処理することにより円盤型 MgB<sub>2</sub> バルク体を作製し、その捕捉磁場特性を評価した。

### 2. 実験方法

Mg (99.6%, 325mesh) と B (99%, 300mesh) の混合粉末を直径 20 mmφ、厚さ 5, 10 mm の円盤状に成型し、アルゴン雰囲気下で 850°C, 3 h の熱処理を行うことで MgB<sub>2</sub> バルク体を得た。一部のバルク体については、機械的強度を高めるために MgB<sub>2</sub> バルク体/金属(SUS)複合体とした。得られた MgB<sub>2</sub> バルク体試料、および1対の MgB<sub>2</sub> バルク体を厚さ 2 mm のスペーサーを介して組み合わせたバルクペア試料をヘリウム冷凍機で冷却し、超伝導マグネットを用いて磁場下冷却(FC)条件により 6 T の磁場下で着磁を行った。バルク体の捕捉磁場特性に関してはバルク体表面、またはスペーサー内に配置したホール素子を用いて測定し、捕捉磁場の温度依存性、時間依存性などを評価した。試料温度は試料を設置した冷凍機コールドステージの温度とした。また、バルク体から切り出した試料片に対して、SQUID 磁束計により磁化測定を行った。

### 3. 結果と考察

作製した MgB<sub>2</sub> バルク体試料の表面を光学顕微鏡で観察したところ、マクロスケールのクラック等はみられず均一な組織を有することが分かった。バルク体から切り出した試料の磁化特性を調べたところ、 $T_c$  は約 39 K であり、 $J_c$  は 20 K において  $2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> 以上であった。

直径 20 mmφ、厚さ 5 mm のバルク体試料を着磁後、バルク体表面中心の位置において測定した捕捉磁場の温度依存性を Fig. 1 に示す。15 K において 1.3 T が得られ、20 K 程度まで 1 T 以上の捕捉磁場が得られた。次に、直径 20 mmφ、厚さ 10 mm のバルク体試料 2 枚を組み合わせたバルクペア試

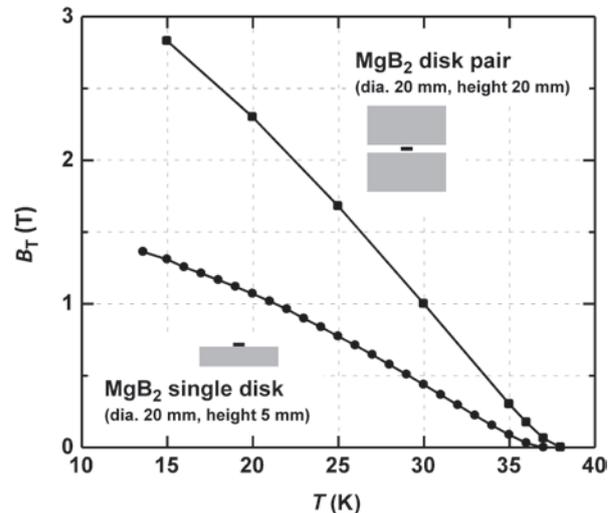


Fig. 1. Trapped field as a function of cold-stage temperature for a MgB<sub>2</sub> bulk disk with 20 mmφ×5 mm<sup>t</sup> and a disk pair with 20 mmφ×20 mm<sup>t</sup>. The samples were field-cooled (FC) under 6 T to 13 K. Trapped field of the samples was measured after removal of the external field by a hall-sensor which locates on the center of the bulk surface (for single disk) or at the center of gap between the disks (for disk pair) as shown in the schematic images.

料を着磁後、バルク体間の中心の位置において捕捉磁場を測定した。得られた捕捉磁場は 15 K において 2.8 T であり、30 K 程度まで 1 T 以上の磁場を捕捉した。単一の直径 20 mmφ、厚さ 10 mm のバルク体試料の表面中心における捕捉磁場は 15 K で 1.5 T であったことから、バルクペア試料では単一のバルク体試料の 2 倍に近い捕捉磁場が得られていることが分かる。なお、測定後の試料にクラック発生等のバルク破壊は認められず、測定を繰り返した際に特性の劣化はみられなかった。

### 4. 結論

円盤状の MgB<sub>2</sub> バルク体を作製し、超伝導バルク磁石としての可能性を検討した。直径 20 mmφ MgB<sub>2</sub> バルク体において 15 K で 2.8 T の捕捉磁場が得られた。バルク体の臨界電流密度、微細組織の改善により捕捉磁場のさらなる向上は可能であり、MgB<sub>2</sub> バルク体は数テスラ級の強力超伝導バルク磁石候補として有望であると考えている。

### 参考文献

- [1] D. C. Larbalestier *et al.*, *Nature* **410**, 186 (2001).
- [2] 山本明保 ほか, 応用物理 **79**, 48 (2010).

MgB<sub>2</sub> 線材のコア組織に及ぼす HIP 処理の影響Effects of HIP treatment on the core structures of MgB<sub>2</sub> wires and tapes

金澤 昌哉, 大野 高弘, 山田 豊, 太刀川 恭治(東海大); 山下 史祥(古河テクノマテリアル);  
熊倉 浩明, 松本 明善(NIMS)

KANAZAWA Masaya, OHNO Takahiro, YAMADA Yutaka, TACHIKAWA Kyoji (Tokai University);  
YAMASHITA Fumiyoshi (Furukawa Techno Material); KUMAKURA Hiroaki, MATSUMOTO Akiyoshi (NIMS)

E-mail : qyyqr273@ybb.ne.jp

## 1. はじめに

MgB<sub>2</sub> 線材は高い臨界電流密度( $J_c$ )が求められており、高密度な MgB<sub>2</sub> コアを得る方法として一軸の加圧であるホットプレス処理の影響についてこれまで報告してきたが、本報では等方加圧である HIP 処理を施した時の MgB<sub>2</sub> 線材のコア組織に与える影響について報告する。使用した線材は外部拡散法、In-situ PIT 法により作製した丸線及びテープ線材である。

## 2. 実験方法

Fig. 1 に MgB<sub>2</sub> 線材作製方法を示す。丸線材は本研究室で従来行われてきた 2 種類の方法で作製した。In-situ PIT 法は外径/内径: 1.0/0.6 mmφ ステンレス鋼(SS)管に MgH<sub>2</sub> 粉末、アモルファス B 粉末の混合粉末を充填した。外部拡散法は外径/内径: 12/6 mmφ の純鉄管に、外径/内径: 6.0/4.0 mmφ の Mg 金属管を挿入後、5 mol% の SiC 粉末を添加したアモルファス B 粉末を充填した。両試料とも冷間で線引き加工を行い、PIT 法では直径 0.1~0.2 mmφ、外部拡散法では直径 1.0~0.8 mmφ の丸線材を作製した。テープ線材は外径/内径: 8.0/4.5 mmφ の炭素鋼管の中に MgH<sub>2</sub> 粉末、アモルファス B 粉末、5 mass% の SiC 粉末の混合粉末を充填した。その後、溝ロール加工、圧延加工により幅 4 mm、厚さ 0.5 mm のテープ線材を作製した。630°C×5 h、Ar 雰囲気中で熱処理を行い、一部の試料において 100 MPa のホットプレス処理を行った。一方 HIP 熱処理も同様に 630°C×5 h、100 MPa、Ar 雰囲気で行った。

## 3. 実験結果および考察

Fig. 2 に、炭素鋼管外径/内径: 8.0/4.5 mmφ から作製したテープ線材の横断面光学顕微鏡写真を示す。(a)と(b)の写真と比較すると、ホットプレス処理を行うことでテープ線材が押しつぶされて横幅が広がるとともに MgB<sub>2</sub> コアがより密になった。また、(c)と(d)の写真を比べると、HIP 処理で等方的に加圧されたことにより試料は押しつぶされ MgB<sub>2</sub> コアは高密度になったが、横幅はほとんど変わらなかった。

Fig. 3 に、Mg 金属管外径/内径: 6.0/4.0 mmφ より出発し、線材直径 0.8 mmφ 試料の光学顕微鏡写真を示す。熱処理後の写真(a)を見ると、生成した MgB<sub>2</sub> コアの周りには Mg の拡散によって空孔が生じていることがわかる。一方 HIP 処理後の写真(b)を見ると、等方加圧により空孔を押しつぶすことができ、線材直径もやや小さくなった。このような MgB<sub>2</sub> コア周囲の空孔の消滅は SEM 観察によっても認められ、スムーズな通電と Mg と B との拡散反応にも寄与するものと考えられる。

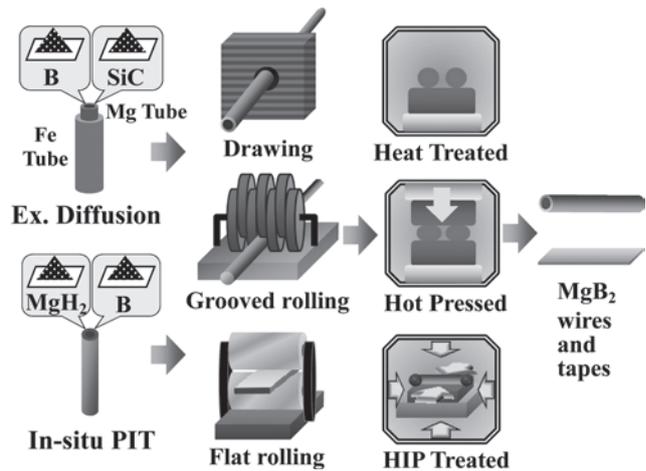


Fig. 1 Preparation procedure of MgB<sub>2</sub> wires and tapes.

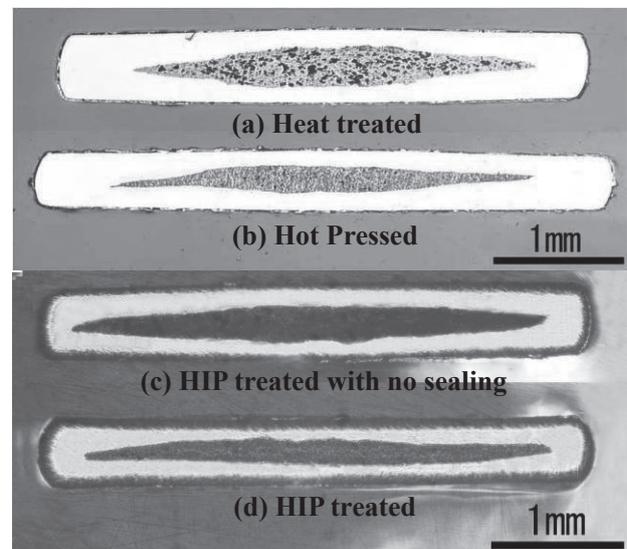


Fig. 2 Macrostructures of cross sections in MgB<sub>2</sub> tapes.

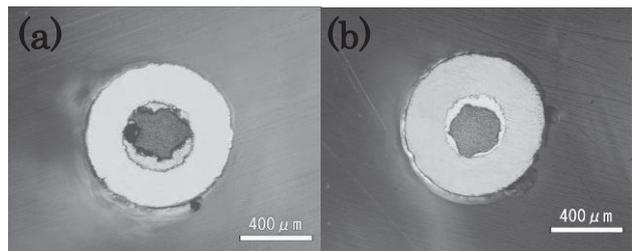


Fig. 3 Macrostructures of cross sections in MgB<sub>2</sub> wires of 0.8 mmφ in diameter. (a) heat-treated (b) HIP treated.

# ex-situ 法 MgB<sub>2</sub> バルクにおける臨界電流特性の原料粉末依存性

## Relationship between heating conditions of starting powders and critical current properties of ex-situ MgB<sub>2</sub> bulks

田中 裕也, 山本 明保, 荻野 拓, 下山 淳一, 岸尾 光二 (東大)

TANAKA Hiroya, YAMAMOTO Akiyasu, OGINO Hiraku, SHIMOYAMA Jun-ichi, KISHIO Kohji (Univ. of Tokyo)

E-mail : tt106670@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

### 1. はじめに

金属系超伝導体で最高の  $T_c$  (~40 K) を持つ MgB<sub>2</sub> 材料は、液体ヘリウムフリーの 15-20 K で運転可能な医療用 MRI などの機器への応用が期待されている。しかし、現状の MgB<sub>2</sub> 線材は NbTi 線材、Nb<sub>3</sub>Sn 線材と比較して  $J_c$  が低く、その原因として多結晶における低いコネクティビティが指摘されている。

MgB<sub>2</sub> 多結晶材料の作製方法には、in-situ 法と ex-situ 法がある。Mg と B の混合原料を熱処理する in-situ 法からは、粒間の結合が強く、比較的高い  $J_c$  が容易に得られるが、原理的に低い焼結密度(約 50%)がコネクティビティ抑制の原因であることが明らかになっている[1]。一方、既製の MgB<sub>2</sub> を反応容器に充填後、加工・熱処理を施す ex-situ 法は、高密度、組織が均一などのメリットがあるが、in-situ 法よりも粒間結合が弱いことが問題であった。

我々は、ex-situ 法 MgB<sub>2</sub> 多結晶の結晶粒間の結合の強化を目的とした研究を行っており、高温で長時間熱処理を施すことで常圧下においても MgB<sub>2</sub> の自発的な焼結がみられ、粒間結合と  $J_c$  が向上することを報告している[2]。本研究では ex-situ 法 MgB<sub>2</sub> 多結晶の結晶粒間の結合をさらに改善することを目的とし、異なる熱処理条件で合成した種々の自製 MgB<sub>2</sub> 粉末を原料として ex-situ 法 MgB<sub>2</sub> バルクを作製し、それらの微細組織、超伝導特性とコネクティビティの評価から ex-situ 法 MgB<sub>2</sub> バルクの焼結機構と臨界電流特性の関係を考察した。

### 2. 実験方法

Mg (99.6%, 325mesh) と B (99%, 300mesh) の混合粉末を Nb 管に封入し、石英管に真空封入後、600°C, 60 h または 900°C, 2 h の熱処理を施し、粉碎することにより自製 MgB<sub>2</sub> 粉末を得た。自製 MgB<sub>2</sub> 粉末を SUS316 管に充填し、一軸プレスによって両端を封じるとともにテープ状に成型後、石英管に真空封入し、900°C において 0~240 h までの様々な時間熱処理を行った。SQUID 磁束計による磁化測定から超伝導特性を、X 線回折 (XRD) 測定により構成相を、交流四端子法により常伝導状態の抵抗率とコネクティビティを評価し、FE-SEM により微細組織観察を行った。

### 3. 結果と考察

600°C, 60 h 熱処理 MgB<sub>2</sub> 粉末を用いて作製した ex-situ 法 MgB<sub>2</sub> バルク試料の充填率およびコネクティビティの熱処理時間依存性を Fig. 1 に示す。充填率・コネクティビティは熱処理時間の増加とともに向上する傾向がみられた。これは 900°C での長時間の熱処理により MgB<sub>2</sub> の焼結反応が進行したことを示唆する。充填率は 48 h の熱処理で 77% へと改善し、コネクティビティも 26% に達した。これらは、常圧下で作製した無配向の ex-situ 法バルクとしては非常に高い値である。20 K における  $J_c$  の磁場依存性を Fig. 2 に示す。熱処理時間の増加とともに  $J_c$  は大きく改善し、低磁場下において  $3 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> 以上の  $J_c$  が 24~96 h 熱処理試料で得られた。とくに、48 h 熱処理試料では  $4.1 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> と非常に高い。

異なる原料粉末を用いて作製した ex-situ 法 MgB<sub>2</sub> バルク試料における、 $J_c$  (20 K, 自己磁場下) の熱処理時間依存性を Fig. 3 に示す。600°C 熱処理粉末を用いて作製した試料は、900°C 熱処理粉末を用いて作製した試料と比較して高い  $J_c$  を示した。この理由として、低温生成により作製した 600°C 熱処理 MgB<sub>2</sub> 粉末においては、細かい粒径や高い  $H_2$  に由来して磁束ピンニング力が強いことが挙げられる。さらに講演では、微細組織の違い臨界電流特性に及ぼす影響についても議論

する。

1. A. Yamamoto, J. Shimoyama, K. Kishio and T. Matsushita, *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) 658-666.
2. 田中他, 2010 年度秋季低温工学・超電導学会 1D-p01.

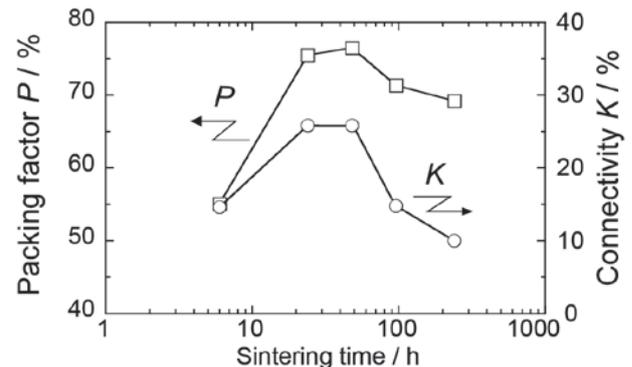


Fig. 1. Sintering time dependence of packing factor and connectivity for the ex-situ MgB<sub>2</sub> bulks using powder prepared at 600°C.

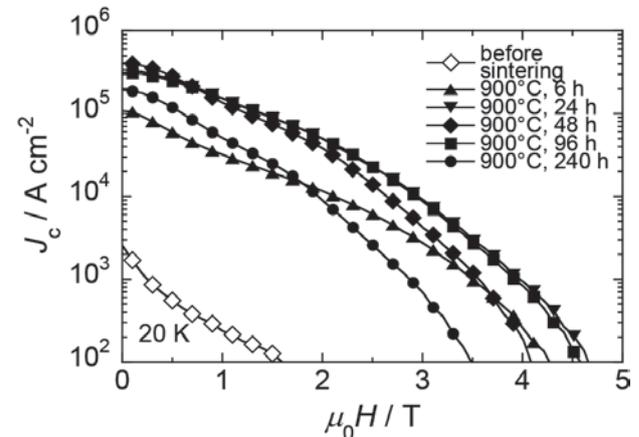


Fig. 2. Field dependence of  $J_c$  at 20 K for the ex-situ MgB<sub>2</sub> bulks heat-treated at 900°C for 0, 6, 24, 48, 96 and 240 hours.

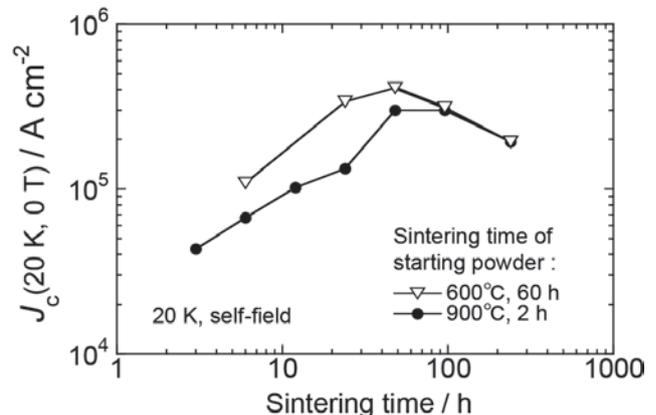


Fig. 3. Sintering time dependence of  $J_c$  (20 K, self-field) for the ex-situ MgB<sub>2</sub> bulks heated at 900°C using MgB<sub>2</sub> powders prepared at 600°C and 900°C.

# ピレン(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)ガスによる MgB<sub>2</sub> 材料の臨界電流密度の改善

## In-field $J_c$ improvement by oxygen-free pyrene gas diffusion into highly dense MgB<sub>2</sub> superconductor

前田 穂, 中山 住威, 久保田 洋二(日大); Jung Ho Kim, Shi Xue Dou (Univ. Wollongong);  
 MAEDA Minoru, NAKAYAMA Yoshitake, KUBOTA Yoji(Nihon Univ.); Jung Ho Kim, Shi Xue Dou (Univ. Wollongong);  
 E-mail: maeda@phys.cst.nihon-u.ac.jp

### 1. はじめに

MgB<sub>2</sub> 材料は、2001 年に発見されたその超伝導性により、次世代の超伝導装置、例えば、液体ヘリウムを必要としない次世代 MRI 装置として、期待されている。しかしながら、そのためには、MgB<sub>2</sub> の臨界電流密度( $J_c$ )のさらなる増大を必要としている。この課題を解決するために、MgB<sub>2</sub> 粒間のつながりや MgB<sub>2</sub> 材料への炭素の組み込み方法に対処しなければならぬ。これらは、具体的に、①隣り合う MgB<sub>2</sub> 粒どうしのカップリング、②電流流路に対する有効な断面積の改善、③不純物相の制御、④MgB<sub>2</sub> 結晶格子または結晶粒内への炭素の一種な組み込み方法が挙げられる。

MgB<sub>2</sub> 結晶格子または粒内への炭素の一種な組み込み方法は、特に、高磁場下での超伝導応用のために、もっとも改善されなくてはならない課題の一つである。炭素置換による格子の乱れは、上部臨界磁場を増大させるが、未反応の残留炭素の塊が、電流流路に対する有効な断面積を縮小させ、自己磁場下または低磁場下での臨界電流密度を減少させる。このため、今まで、多くのグループが、MgB<sub>2</sub> 材料への炭素の組み込み効率を改善するために、固相または化学溶液手段による液相処理での混合方法に焦点を当ててきた。しかしながら、我々の最近の研究では、リンゴ酸(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>)を使用した化学溶液手段による炭素添加でさえ、MgB<sub>2</sub> 結晶粒内に、数百ナノサイズから数マイクロサイズ以上の未反応炭素の塊が、多数存在することが確認されている。本研究で、我々は、気相拡散法による効率的な炭素添加方法を提案し、その効果を検証した。[1]

### 2. 実験方法

気相拡散法による炭素添加材料として、ピレン(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)を使用した。ピレンは、404 度の沸点を示し、芳香族の炭化水素である。本研究では、ピレンガスによる2種類の炭素添加方法を試した。まず、1 つ目の方法(Study 1)は、アルゴン中で、硼素粉末とピレン粉末を Ta 管内に、溶接封入した。その Ta 管は、石英管に真空封入され、600 度1時間で、熱処理された。この熱処理過程により、ピレンまたは炭素を、全ての硼素粉末の表面に、均等に堆積させるまたは反応させることが期待できる。このピレンガス中で熱処理された硼素粉末を使用して、Mg 拡散法により、MgB<sub>2</sub> バルクを作製した。もう一つの方法(Study 2)は、アルゴン中で、マグネシウム粉末、ピレン粉末、圧粉成型した硼素のバルクを、Ta 管内に、溶接封入した。その Ta 管を石英管に真空封入し、熱処理を加えて、MgB<sub>2</sub> バルクを作製した。2 つの方法の概略図を、Figure 1 に示す。また、比較のために、ピレンガスを使用せずに、MgB<sub>2</sub> バルクを作製した。全ての MgB<sub>2</sub> 試料は、1100 度4分の熱処理した後、660~710 度24~48 時間で熱処理が加えられた。

### 3. 結果と考察

シンクロトロン放射粉末回折パターンから、全ての試料が MgB<sub>2</sub> を主相にもつ単相に近い試料であることがわかった。少量の不純物として MgO が観測された。これは、ピレンガスを使用しても、MgB<sub>2</sub> が生成されるということを示唆している。また、作製方法にかかわらず、ピレンガスを使用して作製された試料は、a 軸の格子定数が収縮していることがわかった。その

試料の格子歪みは、ピレンガスを使用せずに作製した試料に比べ、増大していることがわかった。透過型電子顕微鏡(TEM)から、Study 1 で作製された試料に、数マイクロサイズ以上のボイドは、観測されなかった。(Figure 1(a)) 走査型透過電子顕微鏡(STEM)と電子エネルギー損失分光法(EELS)から、MgB<sub>2</sub> 結晶粒内または粒間に、30nm の大きさの MgO が観測された。(Figure 1(b), (c), (d), (e)) しかしながら、結晶粒間に、未反応炭素の塊は検出されなかった。これは、気相拡散法による炭素添加方法が、化学溶液手段による炭素添加方法よりも、効率的に炭素を MgB<sub>2</sub> 粒内に組み込むことができる可能性を示唆している。当日は、超伝導転移温度や  $J_c$  を含めて、より詳細に報告する。

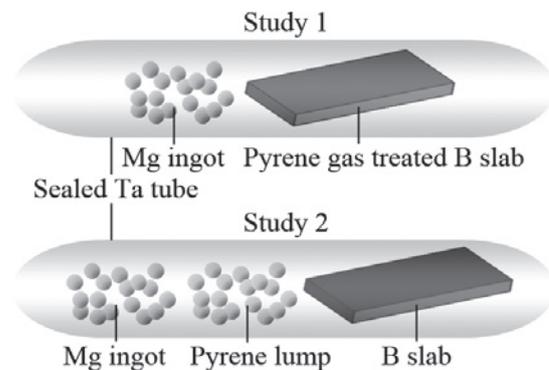


Figure 1 Schematic of Mg diffusion method in combination with pyrene gas treatment used in study 1 and study 2. [1]

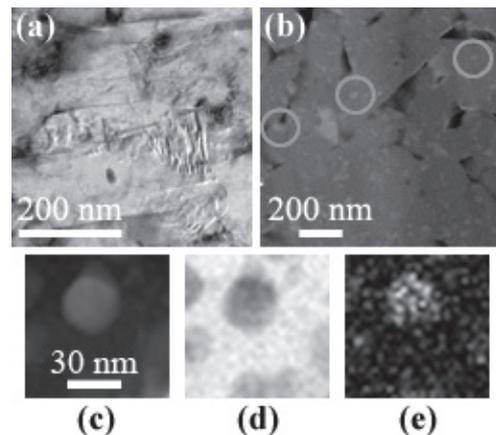


Figure 2 Microstructure of high-density MgB<sub>2</sub> bulk prepared from B powder sintered in oxygen-free C containing gas: (a) bright field TEM image, (b) annular dark field STEM image and MgO nanoparticles are shown by circles, (c) high angle annular dark field STEM image, (d) Boron K edge map, and (e) Oxygen K edge map. [1].

### 参考文献

[1] M. Maeda et al.: Journal of applied physics, Vol. 189 (2011) 023904

# Al テープ上に作製した MgB<sub>2</sub> 薄膜の微細組織構造

## Microstructure in MgB<sub>2</sub> thin film prepared on Al tapes

嶋田 雄介, 久保田 雄貴, 波多 聡, 池田 賢一, 中島 英治(九州大学); 土井 俊哉(京都大学); 吉原 和樹(鹿児島大学)  
松本 明善, 北口 仁(物質・材料研究機構)

SHIMADA Yusuke, KUBOTA Yuki, HATA Satoshi, IKEDA Ken-ichi, NAKASHIMA Hideharu (Kyushu University);

DOI Toshiya (Kyoto University); YOSHIWARA Kazuki (Kagoshima University);

MATSUMOTO Akiyoshi, KITAGUCHI Hitoshi (NIMS)

E-mail: nk-y-shimada@mms.kyushu-u.ac.jp

### 1. はじめに

最近、電子ビーム蒸着法により Al テープ上に作製された MgB<sub>2</sub> 薄膜において、従来の Si 基板上に生成したものと比べて特に高磁場領域で臨界電流密度( $J_c$ )特性が大きく改善しており、新たな線材製造方法として期待されている[1]。本研究では、Al テープ上に作製した MgB<sub>2</sub> 薄膜の微細組織観察を行い、過去に我々のグループが報告した Si 基板上 MgB<sub>2</sub> 薄膜との比較を行った。

### 2. 薄膜作製および実験方法

220°C に加熱した Al テープ基板上に、電子ビーム蒸着装置を用いて MgB<sub>2</sub> 薄膜を作製した。220°C で作製した薄膜は、他の温度(200~280 °C) で作製した MgB<sub>2</sub>/Al 薄膜のなかで最も高い  $T_c$  を示したものである[1]。原料である Mg と B の蒸着速度をそれぞれ 1.4nm/sec と 0.7nm/sec とすることで膜組成の制御を行った。

組織観察は透過電子顕微鏡(TEM)により行った。また、組成分析は走査透過電子顕微鏡(STEM)を用いたエネルギー分散分光法(EDS)により行った。MgB<sub>2</sub> 薄膜表面に C および Pt 蒸着を行った後、集束イオンビーム装置(FIB)を用いて平面および断面試料を作製した。

### 3. 結果および考察

Fig.1 に、薄膜断面方向から見た電子回折図形(a)および暗視野 TEM 像(b)を示す。電子回折図形において、 $hkl = 002_{\text{MgB}_2}$  の回折リングが膜成長(上下)方向にのみ見られる。これは、これまでの MgB<sub>2</sub> 薄膜と同様に MgB<sub>2</sub> 結晶が膜厚方向に c 軸配向していることを表している。また、MgB<sub>2</sub> 以外の回折波は見られないことから、MgB<sub>2</sub> 膜内に MgO などの不純物結晶相が存在していないことが考えられる。暗視野 TEM 像では、MgB<sub>2</sub> 膜全体に明るいコントラストの領域が見られ、高い c 軸配向度を有する MgB<sub>2</sub> 柱状結晶が形成していることがわかる。膜厚は、観察したすべての領域において約 500 nm であり、本薄膜は MgB<sub>2</sub> が Al テープ基板上に均一に成膜されていることが示唆される。また、図中白矢印で示すように MgB<sub>2</sub> 膜と Al テープの間にコントラストの異なる領域が存在する。この領域について EDS 組成分析を行ったところ、酸素が濃化していることがわかった。これは、MgB<sub>2</sub> 蒸着前の Al テープ表面が酸化したことで形成した領域であることが考えられる。また、組成分析の結果、Al 原子が MgB<sub>2</sub> 膜内に拡散している様子は認められなかった。

Fig.2 に、薄膜平面方向から見た Al テープ上 MgB<sub>2</sub> 薄膜(a)と Si 基板上 MgB<sub>2</sub> 薄膜(b)の TEM 観察結果を示す。それぞれの暗視野 TEM 像では大きな違いは見られず、数十 nm オーダーにおいては大きな組織の違いはないものと思われる。Al テープ上 MgB<sub>2</sub> 薄膜の電子回折図形(a)に比べて、Si 基板上 MgB<sub>2</sub> 薄膜の電子回折図形(b)では、回折リングが途切れており、a 軸についてもわずかに配向していることが考えられる。また、(a)には見られないスポット状の回折強度分布(図中白矢印)が見られる。これらの回折図形の特徴は、Si 基板上 MgB<sub>2</sub> 薄膜の結晶粒径の方が大きい可能性を示している。

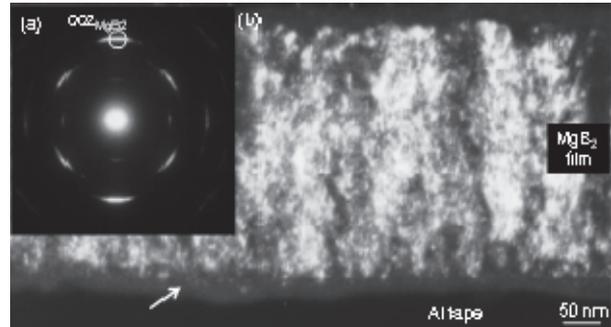


Fig. 1 Electron diffraction pattern (a) and cross-section DF-TEM image ( $g = 002_{\text{MgB}_2}$ ) of MgB<sub>2</sub>/Al thin film (b). An arrow in (b) indicate oxygen-rich layer.

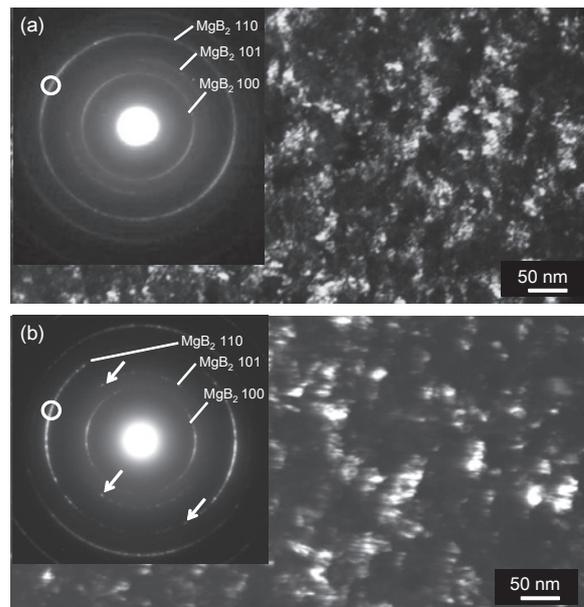


Fig. 2 Electron diffraction patterns and plan-view DF-TEM images ( $g = 110_{\text{MgB}_2}$ ) of MgB<sub>2</sub>/Al thin film (a) and MgB<sub>2</sub>/Si thin film (b).

以上の結果から、Alテープ上の MgB<sub>2</sub> 薄膜の微細組織は、30 nm 程度の厚みを持つ酸素濃化領域の上に c 軸配向した MgB<sub>2</sub> 柱状結晶粒が形成したものであることがわかった。また、MgB<sub>2</sub> 膜内に粗大な不純物は存在しないことから、MgB<sub>2</sub> 結晶の結合度が高い可能性が示唆された。また、Si 基板上 MgB<sub>2</sub> と比較したところ、結晶粒径が小さい可能性が示唆された。これが高磁場における高  $J_c$  の要因であると考えられた。

本研究の一部は、文部科学省九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク超顕微解析支援において実施されました。

### 参考文献

1. 吉原 和樹ら: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 83 (2010) p.209

# 拡散プロセスを用いた FeSe 超伝導線材の作製

## Fabrication of FeSe superconducting wires by diffusion process

尾崎 壽紀, 出村 郷志, 出口 啓太(物質・材料研究機構); 水口 佳一(首都大); 川崎 保名,  
山口 尚秀, 熊倉 浩明, 高野 義彦(物質・材料研究機構)

OZAKI Toshinori, DEMURA Satoshi, DEGUCHI Keita (NIMS); MIZUGUCHI Yoshikazu (Tokyo Metro. Univ.);  
KAWASAKI Yasuna, YAMAGUCHI Takahide, KUMAKURA Hiroaki, TAKANO Yoshihiko (NIMS)

E-mail: OZAKI.Toshinori@nims.go.jp

### 1. はじめに

FeSe などの 11 型鉄系超伝導体は、高い上部臨界磁場 ( $H_{ir}$ ) を示しながら、LaFeAs(O,F) などの他の鉄系化合物と比較して毒性が低く、結晶構造が単純であるため応用への可能性が期待されている。我々は 11 型鉄系超伝導体の線材作製に取り組んできた[1-3]。超伝導線材のシース材は、内部の超伝導体と反応しないことが求められるが、金属管と超伝導体の良好な結合を得るために、意図的に金属管を内部に形成する超伝導体の材料として利用することを考えた。今回、鉄シースに Se 粉末のみを詰めて加工、熱処理するという非常に簡単な方法(鉄拡散 Powder-in-tube(PIT)法)を用いることで、高い超伝導特性をもつ FeSe 線材を作製することに成功した。この方法は多芯線の作製にも非常に有効であるため、応用面においても期待できる。

### 2. 実験方法

FeSe 超伝導線材は鉄シースを用いた鉄拡散 PIT 法で作製した。Se 粉末を充填した鉄シースを、まず溝ロール圧延で、約 2.5 mm 角のロッドに加工し、ついでダイス線引きにより約 1.1 mm 径に線材加工した。更に 1.1 mm 径の線材を 7 本鉄シースに詰めて 2.0 mm 径の線材に加工することで多芯線を作製した。加工後、約 5 cm の短尺試料を切り出し、1 atm アルゴンガス雰囲気中で石英ガラスに封入した後、800°C で 2 時間、熱処理を行った。Fig. 1 に 800°C で 2 時間熱処理を行った FeSe 線材の断面図を示す[4]。

評価方法は、結晶構造を X 線回折法(XRD)で、また Transport  $I_c$  は液体ヘリウム中において四端子抵抗法で測定した。 $I_c$  を決定する電界基準は 1  $\mu\text{V}/\text{cm}$  とした。微細組織観察は走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning electron microscope)を用いて行った。

### 3. 実験結果

Fig. 2 に鉄拡散 PIT 法で作製した FeSe 超伝導線材の各磁場における電気抵抗率の温度依存性を示す[4]。0 T における  $\rho(T)$  曲線は 12.3 K で低下し始め、10.5 K でゼロ抵抗を示した。 $T_c^{zero} = 10.5$  K は FeSe 多結晶体における値より約 2 K 高い。XRD 測定の結果から格子定数を算出すると、FeSe 線材の  $c$  軸長は多結晶体の値より短いことがわかった。このことから FeSe 線材における  $T_c^{zero}$  の向上は  $c$  軸長の収縮と関係があると考えられる。また、 $\rho(T)$  曲線は磁場の増加に伴い低温側にシフトしているが、遷移幅( $\Delta T_c$ )はほとんど変化していない。これは異方性の小さな金属系超伝導体の振る舞いと類似している。

Fig. 3 に FeSe 線材の単芯線ならびに多芯線の磁場中  $J_c$  特性を示す[4]。比較として FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 線材の  $J_c$  の磁場依存性 (4.2 K) を示す。単芯線の自己磁場  $J_c(J_c^{s.f.})$  は 4.2 K で 350 A/cm<sup>2</sup>、更に多芯線においては 1027 A/cm<sup>2</sup> を示した。多芯線の値は、FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 線材の値より約 100 倍の高い値である。また、FeSe 線材は磁場中における  $J_c$  の低下も低いことから、高磁場応用の材料として期待される。これらの結果から、鉄拡散 PIT 法は FeSe 超伝導線材、特に多芯線の作製に非常に有効であると考えられる。

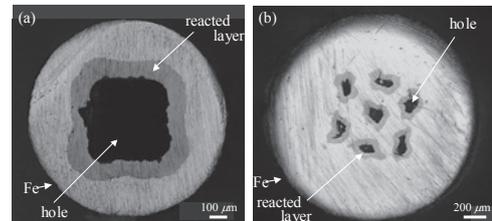


Fig.1 Cross section view of (a) mono and (b) seven-core wires of FeSe after heat treatment.

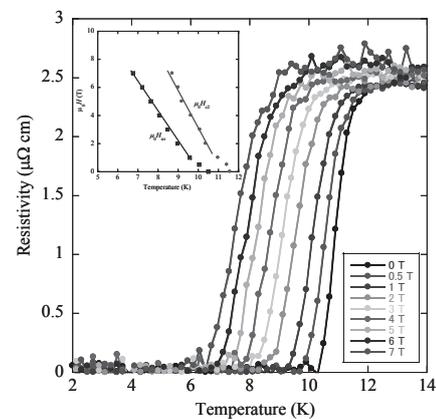


Fig.2 Temperature dependence of resistivity for FeSe wires fabricated by the *in-situ* Fe-diffusion PIT method under magnetic fields up to 7 T.

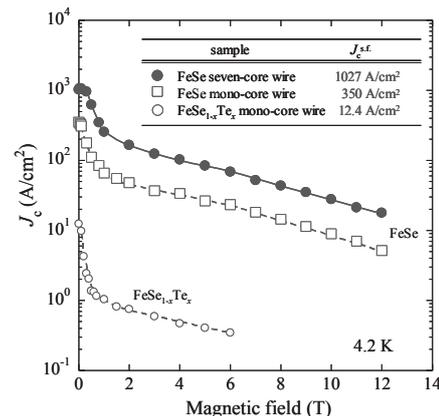


Fig.3 Magnetic field dependence of transport  $J_c$  at 4.2 K for FeSe wires fabricated by the *in-situ* Fe-diffusion PIT method.

### 参考文献

- Y. Mizuguchi, et al.: Appl. Phys. Express 2 (2009) 083004.
- T. Ozaki, et al: IEEE Trans. Appl. Supercond.(in press)
- T. Ozaki, et al: Physica C (in press)
- T. Ozaki, et al: arXiv: 1103.3602

# Ex-situ PIT 法で作製した Ag 被覆(Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>+Ag 線材の輸送臨界電流密度

## Transport critical current densities of Ag-sheathed (Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>+Ag wires prepared by an ex-situ PIT process

戸叶 一正, 松本 明善, 熊倉浩明 (NIMS)

E-mail: TOGANO.Kazumasa@nims.go.jp

### 1. はじめに

新たに発見された鉄系超伝導体は高い臨界温度  $T_c$  と極めて高い上部臨界磁界  $H_{c2}$  を有するため、液体ヘリウムあるいは冷凍機冷却による強磁場発生用の線材として応用が期待されている。そのため、11 系の Fe(Se,Te) [1]、122 系の (Sr,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [2]、1111 系の SmFeAsO [3]などを対象にして、Powder-in-tube (PIT)による線材の作製が試みられてきた。しかし測定される輸送臨界電流密度  $J_c$  は非常に低いレベルにとどまり、Pb 添加した(Sr,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>の 3750 A/cm<sup>2</sup> (自己磁場中、4.2 K)が現在までに報告されている最も高い値である[2]。

本研究では Ag 添加した 122 系の(Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>を対象にして銀被覆 PIT 線材を試作し、 $\sim 10^4$  A/cm<sup>2</sup> (自己磁場中、4.2 K)の比較的高い輸送  $J_c$  を測定したので報告する。

### 2. 実験方法

前駆体は熔融反応法で作製した。すなわち、Ba、K、FeAs 合金、Ag のチップを BN のつぼに挿入後、SUS 管に封入して高温( $\sim 1050^\circ\text{C}$ )の熱処理を行った。Ag は結晶粒間の接合を改善する目的で添加した。得られたバルク体を粉末にし、銀管に封入して溝ロール、スウェージで線状(2 mm 径)に加工し、さらに単尺試料を SUS 管に封入して焼結のための熱処理を行った。熱処理温度は  $850^\circ\text{C}$  である。

### 3. 実験結果

Fig. 1 は熱処理後の線材の断面組織を示す。銀被覆とコア部との間に特に反応した形跡は見られない。高倍率の観察ではコア部の組織は結晶粒径が 10–50  $\mu\text{m}$  の(Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>相をマトリックスとして、その中に Ag が分散した組織になっている。Ag は 122 相の粒界に沿って析出し、また粒界に沿って空隙の存在が多く見られた。

Fig. 2 は 18 T のマグネット中で測定した 4.2K における I-V 特性の一例を示す。遷移はシャープで Ag が電氣的にも優れた被覆材としての役目を果たしていることが分かる。この I-V 特性から  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  の基準で臨界電流  $I_c$  を決め、さらにコア部の断面積で除して輸送臨界電流密度  $J_c$  を計算した。Fig. 3 は 4.2K における  $J_c$ -H 曲線を示す。850°CX30 h の熱処理を施したものが最も優れた特性を示した。 $J_c$  の最高値は自己磁場中で $\sim 1.0 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> ( $I_c = 60.7$  A)、10 T の磁界中で $\sim 1.1 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> ( $I_c = 6.6$  A)である。これらの値は PIT 線材で今までに報告されたなかでは最も高い。

### 4. 謝辞

本研究は、科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業 (JST-TRIP) および日本学術振興会の最先端研究開発支援 (FIRST) プログラムにより助成を受けたものである。

### 参考文献

1. Y. Mizuguchi et al.: Appl. Phys. Express 2(2009) 083004.
2. Y.P. Qi et al.: Supercond. Sci. Technol. 23(2010) 055009.
3. L. Wang et al.: Supercond. Sci. Technol. 23(2010) 075005.

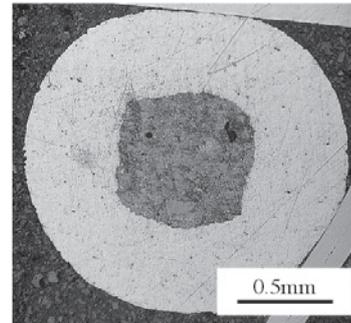


Fig. 1 Transverse cross section of the wire after the heat treatment.

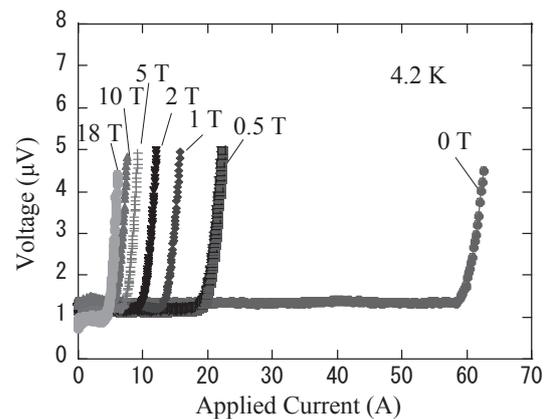


Fig. 2 Typical voltage versus applied current curves measured for the wire heat treated at  $850^\circ\text{C}$  for 30 h.

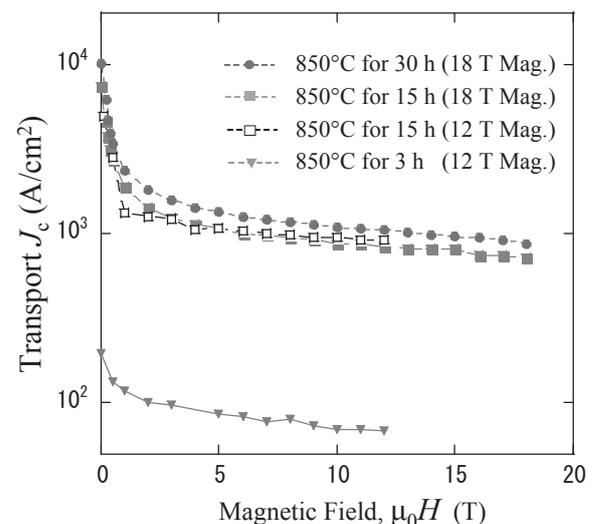


Fig. 3 Transport  $J_c$  as a function of applied magnetic field of the wires. The measurement was carried out in liquid helium using 12 T and 18 T superconducting magnets.

## Fe122 単結晶の臨界電流特性に対する置換サイトの影響

## Substitution site dependence of critical current characteristics of Ba122

筑本 知子, 田辺 圭一 (ISTEC); 平田 渉, 宮坂 茂樹, 田島 節子 (阪大理)

CHIKUMOTO Noriko, TANABE Keiichi (ISTEC); Wataru Hirata, Shigeki Miyasaka, Setsuko Tajima (Osaka Univ.)

E-mail: chiku@istec.or.jp

## 1. はじめに

鉄ニクタイト系高温超伝導体のうち  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  (Fe122) は Fe サイトの Co 置換、Ba サイトの K 置換、あるいは As サイトの P 置換により超伝導特性が現れ、 $T_c$  値はそれぞれの置換量に依存することが知られている。今までの銅酸化物超伝導体の研究から、元素置換はキャリアをドーピングする一方で、電子の散乱中心となり超伝導特性の低下をもたらす場合があることが知られている。

そこで、本研究では、Co 置換及び P 置換した Fe122 単結晶について、臨界電流特性評価を行い、置換サイトによる影響の違いについて検討を行なった。前回までは、Co 置換の場合には Co 置換量によらず、 $J_c$  の磁場依存性にいわゆるピーク効果が現れるのに対し、P 置換では現れないことを報告した。今回はもう少し詳細について検討を行なったので、その結果について報告する。

## 2. 実験方法

測定には  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  ( $x=0.06, 0.1, 0.15$ ) 及び  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$  の 4 種類の組成 (仕込み) の単結晶を用いた。Co 置換試料について、EPMA 測定から求めた値はそれぞれ  $x=0.044, 0.075, 0.116$  であり、仕込み組成よりも Co が減少する傾向にあった。また、P 置換試料については、分析組成と仕込み組成が一致した。また  $T_c$  (オンセット) はそれぞれ約 12.5K ( $x=0.044$ ), 23.3K ( $x=0.075$ ), 12.2K ( $x=0.116$ ), 29.2K (P ドーピング) であった。Fig.1 に Co 置換試料について、 $x$  と  $T_c$  の関係を電子状態相図にプロットするが、本研究で用いた試料はそれぞれ underdope, optimum, overdope 状態に対応する。

磁化測定は SQUID 磁束計 (Quantum Design 社) を用いて、すべて結晶の  $c$  軸に平行に磁場を印加して行い、磁気ヒステリシスの大きさから、拡張 Bean モデル<sup>1</sup> を用いて  $J_c$  値を算出した。

## 3. 実験結果

Fig. 2 に Co 置換試料と P 置換試料の  $J_c$ - $B$  曲線の温度依存性を示す。自己磁場での  $J_c$  値はほとんど同じであるが、Co 置換試料ではピーク効果の出現により高磁場での  $J_c$  値が高くなっている。

Fig. 3 に Co 置換試料について規格化したピン力密度 ( $F_p/F_{p,\text{max}}$ ) を  $b=B/B_{\text{irr}}$  に対してプロットした結果を示すが、 $x$  によらず非常によくスケールアップされていることが分かる。また、 $x$  が小さくなる程  $F_p/F_{p,\text{max}}$  が最大値となる  $b$  値 ( $b_p$ ) が小さくなる傾向にある。ここで、optimum~overdope 領域である  $x=0.075$  及び  $0.116$  の  $b_p$  値は  $0.4 \sim 0.5$  と Y 系等で報告されているものと同値である<sup>2</sup>。このことは、本系のピーク効果が  $\delta T_c$  ピニング機構によることを示唆しており、Co 置換領域がピンニングに効いていると今のところ考えている。一方、underdope 試料 ( $x=0.044$ ) では  $b_p \sim 0.2$  であり界面ピンの存在を示唆する。実際、underdope 領域では斜方晶と正方晶が混在する structural domain が存在することが報告されており<sup>3</sup>、それがピン止め中心として効いているものと考えられる。

一方、P 置換試料ではスケールアップは成り立たず、Co 置換試料とは異なるふるまいを示した。詳細については、当日議論を行う。

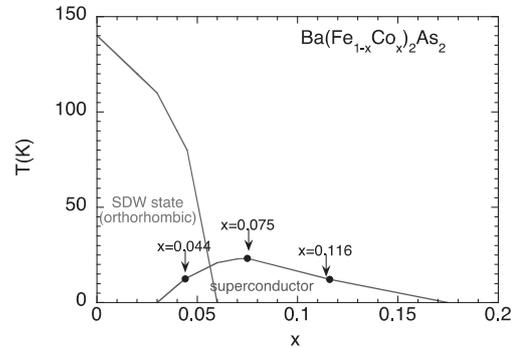


Fig.1 Phase diagram of  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . Closed circles show the  $T_c$  values of three single crystals used in the present study.

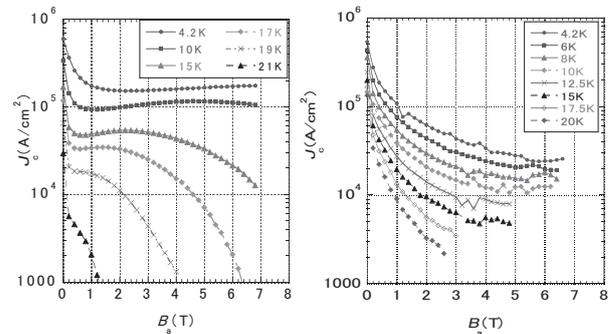


Fig.2 Field dependence of  $J_c$  for  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  ( $x=0.075$ ) (left panel) and  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$  single crystals.

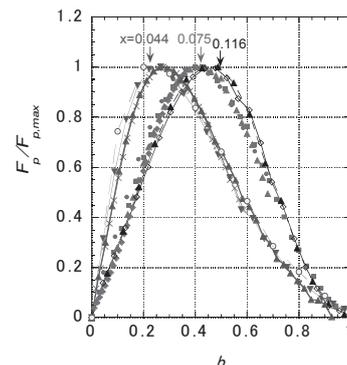


Fig.3 Plots of scaled volume pinning forces  $F_p/F_{p,\text{max}}$  versus reduced field  $b=B_a/B_{\text{irr}}$  for  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ .

## 4. 謝辞

本研究は日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムにより助成を受けて実施したものである。

## 参考文献

1. E.M. Gyorgy, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 283.
2. M.R. Koblischka, *et al.*, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 2863.
3. R. Prozorov *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 174517(2009)

## 急熱急冷変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材におけるピンニングセンター Possible pinning center of transformation-processed Nb<sub>3</sub>Al conductors

伴野信哉, 竹内孝夫 (物材機構); 土屋清澄 (KEK); 中川和彦, 櫻井義博 (日立電線)  
BANNO N, TAKEUCHI T (NIMS); TSUCHIYA K (KEK); NAKAGAWA K, SAKURAI Y (Hitachi Cable)  
E-mail: banno.nobuya@nims.go.jp

### 1. はじめに

相変態 Nb<sub>3</sub>Al 線材のピンニング機構は依然として不明瞭であり、結晶粒界や積層欠陥が J<sub>c</sub> 特性にどう影響を与えているかについて明確な結論が出ているとは言えない。本報告では、EBSD (Electron Backscatter Diffraction) 観察および TEM・STEM・EDS 観察を通じて Nb<sub>3</sub>Al 相の結晶組織を詳しく調べ、結晶組織と J<sub>c</sub> の相関について議論したい。

### 2. 実験方法

通常相変態 Nb<sub>3</sub>Al 相の微細組織は、急熱急冷処理により生成した Nb-Al 過飽和固溶体への加工ひずみを制御することで変化する。加工によって歪みエネルギーの蓄積とともに、母相内部に転位などの多数の微細欠陥が導入され、これらが相変態の促進と核生成サイトの増加をもたらすためである。

本報告では、結晶組織の異なる試料として、加工度の異なる 3 種類の試料を調べた。1 つは急冷処理後加工を加えず直ちに相変態させたもの (試料 ORA)、2 つ目は急冷処理後 45% の減面加工を加えたもの (45RA)、最後に急冷処理後に 95% の強加工が加わったリスタック線材と呼ばれる試料 (95RA) である。

これらの試料の EBSD 観察ならびに透過電子顕微鏡 (TEM) 観察・EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) 分析を行った。またそれらの試料の J<sub>c</sub> 特性を測定し、組織との相関について考察した。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に試料 ORA の TEM 像を示す。この図に示されるように、Nb<sub>3</sub>Al 相の中で高密度の積層欠陥が非常に広範囲に導入されている。また A15 相の中には双晶界面も見られたが、数としては非常に少ない。結晶粒径は加工度が上がるにつれ単調に減少し、45RA で 2.6 μm なのに対し 95RA では 500 nm 程度にまで微細化する。しかしながら J<sub>c</sub> を見ると ORA から 45RA では J<sub>c</sub> の向上が見られるものの、45RA と 95RA では大差が見られていない (ORA: 545, 45RA: 751, 95RA: 800 A/mm<sup>2</sup>@18 T)。

Fig. 2 には、3 種類の試料について同スケールで比較した TEM 像を示す。これをみると、J<sub>c</sub> の低い試料 ORA で積層欠陥密度が比較的高く、J<sub>c</sub> の高い他の試料では積層欠陥密度が緩和されているように見える。また一方で、以前観察した高温変態させた試料では、積層欠陥密度が大幅に緩和され、それとともに B<sub>c2</sub> が 1.5T 程度改善されることが確認されているが、J<sub>c</sub>-B 特性をみると、低磁界側で J<sub>c</sub> が伸びてこない傾向が見られた。以上のことを合わせて考えると、J<sub>c</sub> すなわちピンニング特性は積層欠陥密度と深い関わりがあり、J<sub>c</sub> にとって最適な積層欠陥密度があるのかもしれない。

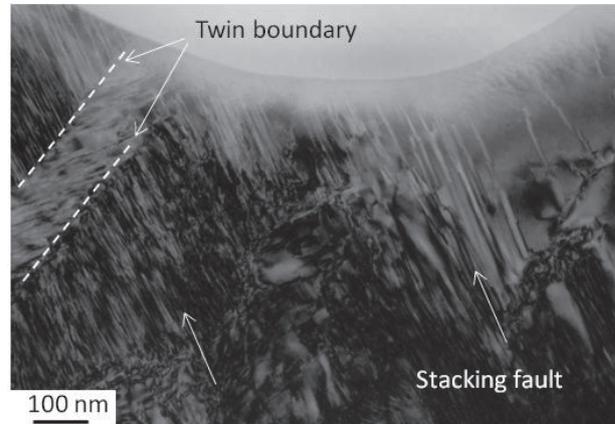


Fig. 1. TEM image of sample ORA where the sample was directly transformed from as-quenched BCC phase.

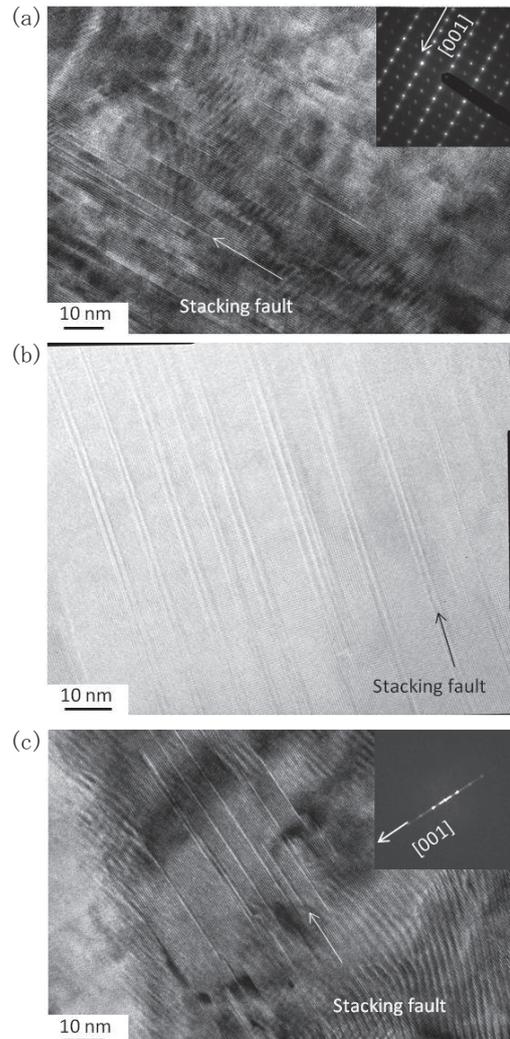


Fig. 2. TEM images for samples (a) ORA, (b) 45RA, (c) 95RA. Non-Cu J<sub>c</sub>s at 18 T of those samples are 545, 751, 800 A/mm<sup>2</sup>.

なお本研究の一部は平成 21 年度産業技術研究助成事業の一環で行われた。

# ジェリーロール(JR)法線材における Nb<sub>3</sub>Sn 超電導層の生成過程と特性

## Synthesis and superconducting performance of Jelly Roll (JR) processed Nb<sub>3</sub>Sn wires

太刀川 恭治, 安藤智紘(院), 金田尚也(院), 柴山拓也(学部)(東海大・工); 竹内 孝夫(NIMS)  
 K. Tachikawa, T. Ando, N. Kameda, T. Shibayama (Faculty of Engr., Tokai Univ.); T. Takeuchi(NIMS)  
 E-mail:tacsuper@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

### 1. はじめに

Sn 基合金シートを用いて作製した JR 法 Nb<sub>3</sub>Sn 線材は offset~18.1K、遷移幅<0.1K の T<sub>c</sub> と、offset B<sub>c2</sub>(4.2K)~26.5T の優れた特性を示す。本研究では JR 法 Nb<sub>3</sub>Sn 線材における Nb<sub>3</sub>Sn 層の生成過程、線径及び Nb シート厚さ等の諸条件の線材特性に対する影響について検討した。

### 2. 実験方法

Sn-Ta, Sn-B 及び Sn-Nb 系の混合粉末に少量の Ti を置換し、これに Cu を添加した混合粉末を熔融拡散し、ボタン状の Sn 基合金を作製した。これをプレスによりプレートとし、平ロール圧延により厚さ 80 μm のシートに加工した。ついで厚さ 100 μm の市販の Nb シートと重ね、Nb-3.3at%Ta 芯に巻きつけて JR 複合体を作製したが、今回は 160 μm t の Nb シートを用いた JR 複合体も作製した。これらの複合体を Nb-3.3at%Ta シースに挿入して溝ロール加工後線引きして 1.0, 1.2 及び 1.4 mm φ の単芯線を得た。線材の熱処理後の断面組織を SEM 及び EPMA により観察し、また高磁界における試料の overall J<sub>c</sub> (non-Cu J<sub>c</sub>) を測定した。

### 3. 実験結果と考察

100 μm t の Nb シートを用いて作製した JR 線材では 750°C×100h の熱処理により、JR 部のシートが全て Nb<sub>3</sub>Sn になるとともに、シースの内側にも厚い Nb<sub>3</sub>Sn 層が生成される。Nb<sub>3</sub>Sn 層の生成過程を調べる為に、Fig.1 に 8/1(Sn/B)-4Ti+3Cu シート線材の 750°C×10h の短時間熱処理後の EPMA の分析結果を示した。また、Fig.2 には Fig.1 の試料の SEM による線材破断面の組織を示した。Fig.1 より、JR 部には少量の残留 Nb と、均一な Nb<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 層が生成していることが分かった。この熱処理条件では状態図では NbSn<sub>2</sub> が生成されるが、Cu, Ti を添加している影響で Nb<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> が生成されたと考えられる。Fig.2 より、生成した Nb<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> は顕著な柱状晶を示し、残留 Nb の周りには薄い Nb<sub>3</sub>Sn 層が生成していることが分かる。100h の熱処理により Nb<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>+Nb→Nb<sub>3</sub>Sn の生成過程を経て、厚く均一で化学量論比に近い Nb<sub>3</sub>Sn 層が生成され、前述の高い T<sub>c</sub>, B<sub>c2</sub> を示すと考えられる。

Fig.3 に線径の異なる 6/1(Sn/Ta)-4Ti+3Cu 線材と 160 μm t の Nb シートを用いた 8/1(Sn/Ta)-6Ti+4Cu 線材の non-Cu J<sub>c</sub> 遷移を示す。これより、線径を細くすることで non-Cu J<sub>c</sub> が增大することが分かる。これは、拡散が効率的になり Nb<sub>3</sub>Sn 層の areal fraction が増すためと考えられる。一方、160 μm t の Nb シートを用いた線材は、低磁界側での J<sub>c</sub> の増大が著しくなり、4.2K, 21T でも 300A/mm<sup>2</sup> 近い non-Cu J<sub>c</sub> が得られるが 24T 以上では増加はみられない。

160 μm t の Nb シートを用いて作製した線材の 750°C 熱処理後の SEM による線材破断面の組織は、100h の熱処理後も JR 部には少量の Nb が残留しており、シース部に生成した Nb<sub>3</sub>Sn 層が 100 μm t Nb シート線材に比べ薄くなる。これは厚い Nb シートに Sn が消費されるためと考えられ

る。Nb<sub>3</sub>Sn 層の結晶粒径は 100 μm t Nb シート線材より若干小さくなり、J<sub>c</sub> の増加に対応する可能性がある。このように JR 法 Nb<sub>3</sub>Sn 線材の J<sub>c</sub>-B 特性と組織は Nb シート厚(Nb 量)によって大きく変化することが明らかにされた。

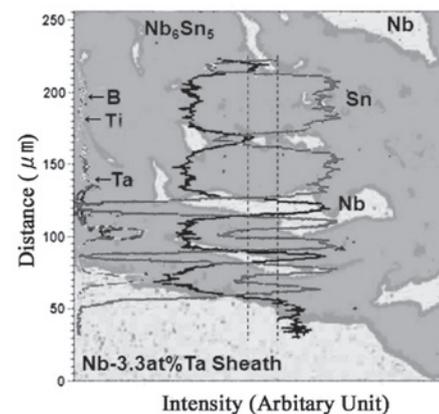


Fig.1 EPMA mapping and line scanning chart on the cross-section of Sn-B based sheet wire heat treated at 750°C for 10h.

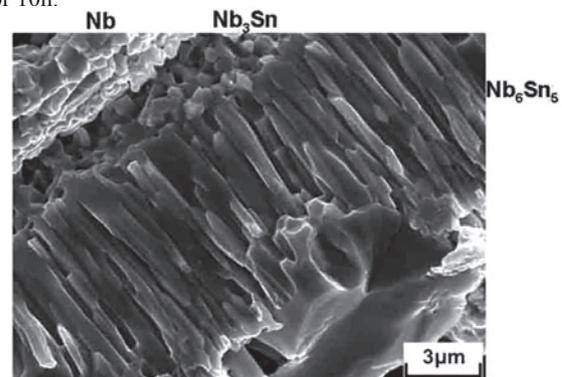


Fig.2 SEM structure on the fractured surface of Sn-B based sheet wire heat treated at 750°C for 10h.

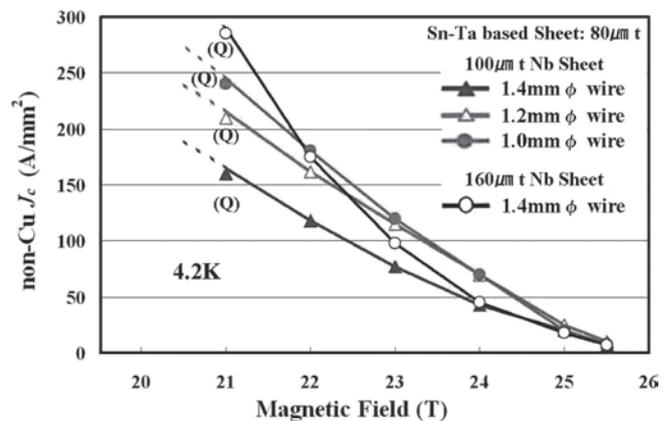


Fig.3 non-Cu J<sub>c</sub> versus magnetic field curves of Sn-Ta based sheet wire with different diameter and Nb sheet thickness heat treated at 750°C for 100h.