

ex-situ 法 MgB₂ に対する成型圧力の効果 Effects of pressing pressure for ex-situ MgB₂ bulks

下山 淳一, 澤田百々子, 高木菜摘, 須藤将太郎, 元木貴則(青学大)

SHIMOYAMA Jun-ichi, SAWADA Momoko, TAKAGI Natsumi, SUDO Shotaro, MOTOKI Takanori (Aoyama Gakuin Univ.)

E-mail: shimo@phys.aoyama.ac.jp

1. はじめに

長尺 MgB₂ 線材が開発されてからおよそ 15 年が経つ。MgB₂ は T_c が 39 K と金属系超伝導体のなかで最も高いものの、不可逆磁場が高くないことから数テラの磁場を発生する電磁石や送電ケーブルが応用のターゲットになっている。金属被覆線材の製造方法は、Mg と B の混合粉末から焼成によって MgB₂ を生成する in-situ 法、あらかじめ合成した MgB₂ を焼結させる ex-situ 法、高温で B の充填部に Mg を拡散させる拡散法に大別できる。MgB₂ は金属系超伝導体の特徴である粒間の結合に優れ、20 K、低磁場下での J_c は 10^5 A cm^{-2} を容易に超えるが、一方で有効な電流経路の割合(コネクティビティ: K)が in-situ 法や ex-situ 法の場合、高くなりにくいこともわかっている。

in-situ 法では Mg 粉末が占有していた部分が MgB₂ 生成後に空隙として残り、相対密度が 50 %程度でしかないため本質的に K は高くなりにくい。ex-situ 法の場合は粒間結合を形成するために高温、長時間の熱処理が必要であるが、同時に粒成長が起こりピンニングセンターである粒界の密度が低下しやすい。しかし高純度かつ微細な MgB₂ を用いて焼結条件を最適化すれば、in-situ 法よりも高い J_c を示すバルク体が得られることがわかっている^[1]。また、一般に in-situ 法の場合、線材のほうがバルク試料よりも、比較的低い温度、短時間の焼成で十分な粒間結合が実現し、かつ J_c も高い。線材とバルクの作製過程で大きく異なるのは加工方法であり、前者では様々な方法により伸線が行われるのに対し、後者の場合、100 MPa 台の圧力で一軸プレスされるだけである。in-situ 法線材では Mg 原料が加工の間に大きく変形する結果、相対密度が高くなり Mg と B の接触部分も増えるため、粒成長が起こらない低温、短時間の焼成で高 J_c 線材となる、と説明できる。一方、ex-situ 法線材の場合には、MgB₂ 結晶の硬度が高く冷間加工の効果がよくわかっていない。

以上の背景のもと、本研究では ex-situ 法 MgB₂ 材料のポテンシャルを明らかにすることを目的として、MgB₂ 粉末から成型体を作製する際の一軸プレス圧を高めた時の超伝導特性や微細組織の変化を調べた。

2. 実験方法

ex-situ 法 MgB₂ バルクの原料粉末には、フルウチ化学製の MgB₂ 粉末(99%, #100)を用い、一端をあらかじめ封じた SUS316 管(外径 3.18~4 mm, 肉厚 0.2~0.5 mm)に所定量充填した後、一軸プレスによりテープ状に成型した。一軸プレス圧は最高 3.3 GPa で、荷重と加圧部分(SUS316 管の平坦な部分)の面積から計算した。SUS316 管の残りの一端を 1 軸プレスで封じた後、石英管内に封入し焼成した。焼成後、テープ状の SUS316 管の側面を削り落として、MgB₂ バルク試料を取り出した。試料の相対密度は体積と重量から計算し、構成相は粉末 XRD 測定、微細組織は SEM 観察、超伝導特性は SQUID 磁束計を用いた磁化測定と交流 4 端子法による抵抗率測定で評価した。 J_c は磁化ヒステリシスの幅より拡張 Bean モデルを用いて見積った。

3. 結果と考察

焼結前の一軸プレス圧と焼結後の MgB₂ バルクの密度には強い相関があり、900°C で 18 h 焼成した試料の場合、プレス圧を 650 MPa, 1.2 GPa, 2.4 GPa と高めるとともに相対密度が 53 %, 69 %, 87 % と変化した。Fig. 1 に 1.1~3.3 GPa でプレスし 900°C で 48 h 焼結した試料の 20 K における J_c の磁場依存性を示した。プレス圧力の上昇とともに系統的に J_c が改善し、3.3 GPa でプレスした試料では低磁場下で 0.85 MA cm^{-2} に達したが不可逆磁場は高くない。これは、ex-situ 法の場合プレスにより c 軸配向が進むためであり、磁場印加方位をプレス方向と垂直にすると不可逆磁場は上昇することを確認している。Fig. 2 には 3.3 GPa でプレス後 900°C で 48 h 焼結した試料の研磨面の二次電子像を示した。この試料の相対密度は 90 %以上で、結晶粒がよく結合している様子がわかる。実際、電気抵抗率測定から見積った K は 40%と高くなった。高圧プレスした試料は低温で焼結が進む傾向にあり、これはプレスの際の原料 MgB₂ 粉末の破碎だけでなく、最表面が摺り落とされたためと考えている。また、以上の結果は、硬いシー材を用いることができれば ex-situ 法 MgB₂ 線材の臨界電流特性が改善する可能性があることを意味する。

[1] S. Mizutani *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 044012

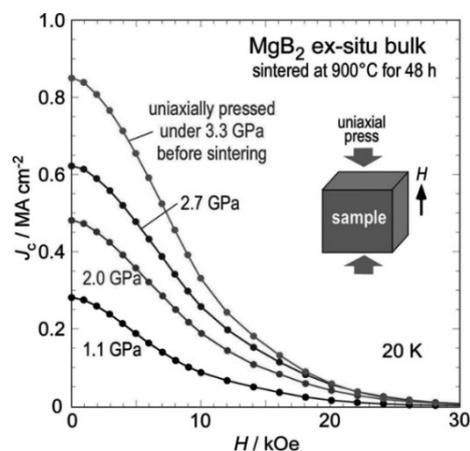


Fig. 1 J_c - H curves at 20 K of ex-situ MgB₂ bulks uniaxially pressed under 1.1~3.3 GPa and sintered at 900°C for 48 h.

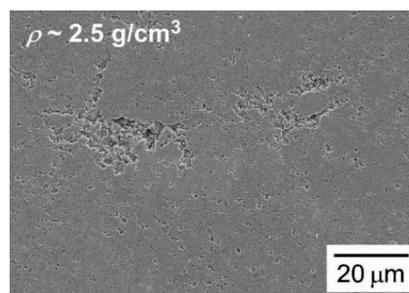


Fig. 2 Secondary electron image of a polished surface of the ex-situ MgB₂ bulk uniaxially pressed under 3.3 GPa and sintered at 900°C for 48 h.

高圧一軸プレス MgB₂C₂ 添加 MgB₂ バルクの微細組織と物性

Microstructure and Physical Properties of MgB₂C₂-Doped MgB₂ Bulks Uniaxially-Pressed under High Pressure

澤田 百々子, 高木 菜摘, 須藤 将太郎, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大); 児玉 一宗, 田中 秀樹 (日立)
 SAWADA Momoko, TAKAGI Natsumi, SUDO Shotaro, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.);
 KODAMA Motomune, TANAKA Hideki (Hitachi)
 E-mail: c5617051@aoyama.jp

1. はじめに

MgB₂ は無配向の多結晶でも低磁場下では 10⁵ A/cm² を超える高い J_c を示すが、磁場下で急激に減衰することが課題である。MgB₂ 多結晶では結晶粒界が主なピンニングサイトであり、磁場中 J_c の改善方法としては結晶粒の微細化や粒成長の抑制^[1]、B サイトへの C ドープ^[2]が知られている。しかし、C の実効置換量は仕込組成より少ないことが多く、粒間結合の劣化や未反応不純物の残存を伴いやすい。すなわち、超伝導特性や微細組織は炭素材料の反応性によって大きく変化することから、ドープ量や焼成条件の最適化だけでなく、炭素材料の選択が磁場下での J_c の改善に重要である。炭素源として SiC やコロネンなどの炭化水素を用いた研究例が多いが、必ず副生成物が生じる。そこで、我々は Mg-B-C 系に着目しており、MgB₂ に近い密度の MgB₂C₂ や高濃度 C ドープ MgB₂ を新たな炭素源として用いることで磁場中 J_c の向上を試みている。従来 MgB₂C₂ は 1000°C 以上の高温高圧力下で生成する物質と考えられていたが、MgB₂ と同様に PIT 法により常圧下で焼成することで純度はやや低いものの MgB₂C₂ が合成できることを見出し、自作 MgB₂C₂ 添加効果について報告してきた^[1,2]。今回は、線材コアの密度に近くなることを期待できる高圧一軸プレスによって作製した高密度の MgB₂ 多結晶バルクに対する MgB₂C₂ ドープ効果を調べた。

2. 実験方法

Mg、B および炭素原料の粉末を混合し焼成する *in-situ* 法により MgB_{2-x}C_x ($x = 0, 0.06$) バルクを作製し超伝導特性を比較した。具体的には上記の混合粉末を SUS316 管に充填後、両端を封じ、一軸プレスにより板状に成型し、石英管に空気中で封入し 650–850°C、24 h の様々な条件で焼成を行った。炭素源には MgB₂C₂ やあらかじめ合成した高濃度 C ドープ MgB₂ を用い、比較として研究例の多い B₄C や微粒子 C (カーボンブラック) を用いた試料も作製した。試料の微細組織と元素分布は SEM-EPMA により調べ、構成相や格子定数、結晶性は粉末 XRD 測定により、超伝導特性は SQUID 磁束計を用いた磁化測定と交流四端子法による抵抗率測定を行い評価した。また試料の実効 C 置換量 x_A を以下の式を用いて算出した^[3]。

$$x_A = 47.6 \times (0.3087 - a) \quad a \text{ [nm]: 試料の } a \text{ 軸長}$$

3. 結果と考察

前回までは、~300 MPa 程度の一軸プレスによって成型した試料について報告してきたが、今回は~1 GPa 程度の高圧一軸プレス成型によって高密度 *in-situ* 法 MgB₂ バルク作製を試みた。Fig. 1 に作製した試料のコネクティビティの焼成温度依存性を示す。高圧プレスによって相対密度に

大きな変化が見られなかったものの粒間結合の強化は確認できた。また MgB₂C₂ を添加した試料もノンドープ試料と同程度の良好な粒間結合を有することがわかった。Fig. 2 に作製した試料の電気抵抗率測定より決定した H_{c2} の温度依存性を示す。C 添加効果による H_{c2} の向上が見られたが、仕込組成通りの実効炭素置換量には至っていない。当日は~2 GPa の一軸プレス成型による *in-situ* 法 MgB₂ バルクの高密度化の試みについても報告する。

参考文献

- [1] M. Sawada *et al.*, *Solid State Commun.* **281** (2018) 53-56.
- [2] M. Sawada *et al.*, *Abstracts of CSSJ Conference*, **96** (2018) 14.
- [3] A. Yamamoto *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 1323-1328.

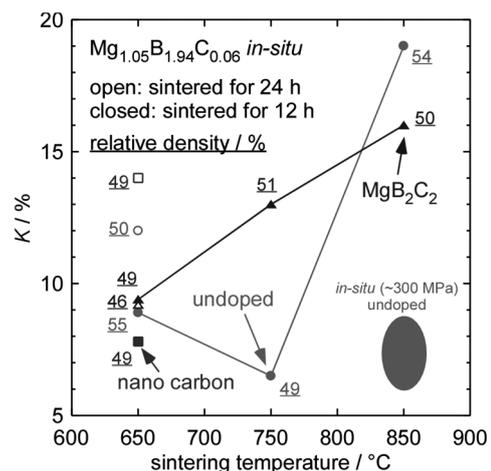


Fig. 1 Relationship between K and sintering temperature of MgB_{1.94}C_{0.06} bulks.

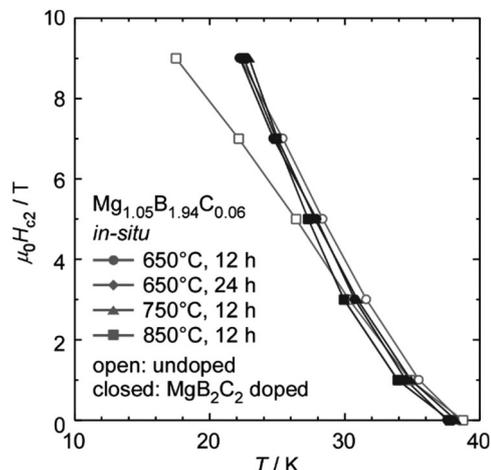


Fig. 2 H_{c2} - T curves of MgB_{1.94}C_{0.06} bulks prepared from various carbon sources.

Premix-PICT-Diffusion 法高密度 MgB₂ バルクにおける高圧プレスによる結晶サイズ制御

Control of crystal size of dense MgB₂ bulks prepared by Premix-PICT-Diffusion method by high pressure pressing

高木 菜摘, 澤田 百々子, 須藤 将太郎, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大)

TAKAGI Natsumi, SAWADA Momoko, SUDO Shotaro, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.)

E-mail: c5617053@aoyama.jp

1. 緒言

MgB₂ は合成が比較的容易で化学的に安定で、さらに粒間の結合に本質的に優れるなどの長所を持ち、その線材は MRI、磁気浮上列車用の磁石や送電などへの応用が期待されている。しかし MgB₂ 材料のより広範な応用に対しては特に磁場中の臨界電流特性の改善が不可欠である。一方、基礎的な MgB₂ 多結晶体の臨界電流特性を決定する様々な複合的な因子の理解も十分ではない。無配向 MgB₂ 多結晶体の臨界電流特性の主な支配因子は、純度、充填率、粒界密度であり、充填率が 100%に近い粒間結合に優れる多結晶体の作製には B と MgB₂ の混合粉末の圧粉体に Mg を拡散させる Premix-PICT 拡散法[1]が適している。また MgB₂ における主なピンニングセンターは結晶粒界であり、粒界の高密度化には微細な原料 B 粉末の使用や低温焼成による粒成長の抑制が有効である。本研究では、Premix-PICT 拡散法による高密度 MgB₂ バルク作製の際に、新たに 1 GPa 以上の高圧プレスを行うことにより premix する MgB₂ 結晶の微細化を試みた。粒径分布、即ち粒界密度と焼成条件、および超伝導特性の関係を系統的に調べ、臨界電流特性に及ぼす支配因子を再考している。

2. 実験方法

Premix-PICT 拡散法により異なる混合粉末割合で充填率 ~90%を超える高密度 MgB₂ バルクを様々な焼成条件下で作製した。あらかじめ B と混合する MgB₂ は PICT 拡散法 [2]により合成したものと、市販のフルウチ製のものを用いた。これら MgB₂ と B の混合比を系統的に変えた混合粉末の圧粉体と Mg(#200 および 粒径 1 mm)を SUS316 管内に充填し、1 GPa 以上の圧力で 1 軸プレスを行い、石英管に封入し熱処理を行った。得られた試料の微細組織は SEM により観察し、超伝導特性は SQUID 磁束計による磁化測定により評価した。

3. 結果と考察

フルウチ製の MgB₂ 粉末を用い、焼成前に高圧プレス成型した試料の微細組織を Fig. 1 に示す。白点に見える MgO に囲まれた ~4 μm 程度の MgB₂ の領域内に 1 μm 以下の MgB₂ 結晶が認められた。これは、あらかじめ B と混合した一つの MgB₂ 結晶または MgB₂ 微結晶からなる 2 次粒子が高圧プレスにより粉碎したことを示唆している。

Fig. 2 に PICT 拡散法により自作した MgB₂ と市販 MgB₂ を用い Premix-PICT 拡散法で作製した試料の 20 K における J_c - H 特性を示す。市販の MgB₂ 粉末を用いた試料は高磁場で J_c が低下する傾向がみられた。その理由として高圧プレスにより、あらかじめ混合した MgB₂ から空気に触れていないフレッシュな MgB₂ の結晶面が出現し焼成

時に粒成長を促したことが考えられる。つまり、熱処理条件の最適化 (低温、短時間) により、 J_c の向上が期待できる。

当日はこれら試料と熱処理条件の最適化を行った試料の研磨面における微細組織の解析より求めた粒界密度と焼成条件および最大ピンニング力密度の関係について報告する。

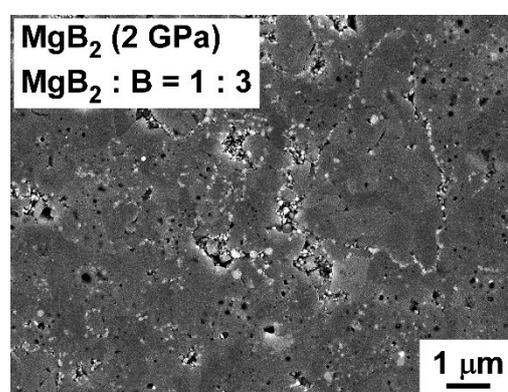


Fig. 1 Secondary electron image of dense MgB₂ bulks sintered at 900°C for 24 h.

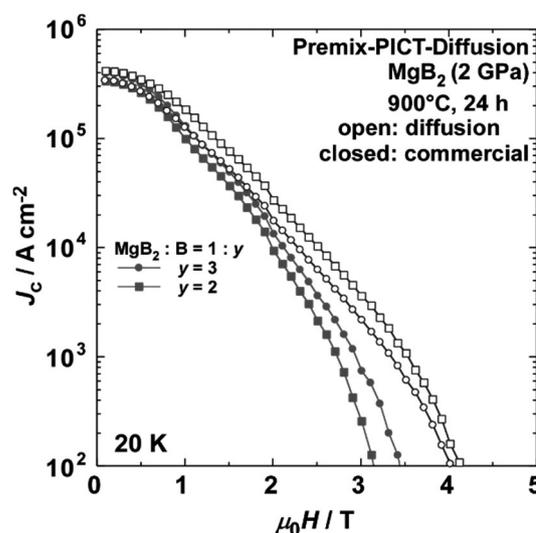


Fig. 2 J_c - H curves at 20 K of dense MgB₂ bulks sintered after high pressure uniaxial pressing.

参考文献

- [1] I. Iwayama, *et al.*, *Physica C* **460-462** (2007) 581-582.
- [2] S. Ueda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 222502

Mg の加熱蒸着と B のスパッタリングによる MgB₂ 薄膜の新製法

A new deposition method of MgB₂ thin film by thermal evaporation of Mg and sputtering of B

岩中 拓夢, 楠 敏明(日立製作所); 松本 明善(NIMS); 堀井 滋, 土井 俊哉(京都大学)
 IWANAKA Takumu, KUSUNOKI Toshiaki(Hitachi, Ltd.); MATSUMOTO Akiyoshi(NIMS);
 HORII Shigeru, DOI Toshiya(Kyoto University)
 E-mail: takumu.iwanaka.os@hitachi.com

1. 研究背景

MgB₂ 高温超電導体は、金属系超電導体としては高い臨界温度 ($T_c = 39$ K) を有し、超電導応用機器の低コスト化や軽量化が見込める、冷凍機伝導冷却や液体水素冷却で運転する超電導材料として期待されている。MgB₂ の製法としては、金属管に Mg と B の原料粉末、あるいは MgB₂ の粉末を充填した後に減面加工を施すことで伸線して線材化し、最後に結晶化熱処理を施すことにより MgB₂ 多結晶を得る PIT (Powder In Tube) 法がある。我々は、高磁場向けに PIT 法に比べ 1~2 桁高い臨界電流密度 J_c が報告されている MgB₂ 薄膜に着目し、その代表的な製法である EB (Electron Beam) 蒸着法を開発してきた[1]。EB 蒸着法では、図 1(a) に示すように、加熱した基材上に Mg と B を同時に蒸着する。しかし、EB 蒸着法では B の融点が約 2200℃ と高いため、蒸着源からの放射熱による成膜温度の変動が大きく、長時間の安定成膜が困難であった。そこで、B 蒸着源を安定性に優れたスパッタ源に変更し、Mg の加熱蒸着と B のスパッタリングによる MgB₂ 薄膜の新製法を開発した。

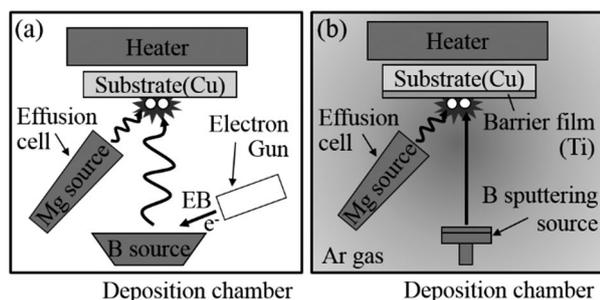


Fig.1 Deposition methods of MgB₂ films; (a) EB evaporation and (b) new method.

2. 実験方法

新製法を用い、厚さ 100 μm の Cu テープ上に厚さ数百 nm の MgB₂ 薄膜を形成し、成膜温度変動、超電導特性、膜構造を評価した。MgB₂ 薄膜の成膜には、図 1(b) に示す装置を用いた。B の成膜にはスパッタ源、Mg の成膜にはエフュージョンセルを用いた。EB 蒸着源から飛散する粒子の運動エネルギーは 0.1~1 eV と低いのにに対し、スパッタ源の場合は 10~100 eV と 2 桁以上高く[2]、基材上での B 粒子の滞在時間が短く反応確率が低いと予想される。そこで、新製法では Mg と B が反応するように成膜温度を EB 蒸着法 (250℃) よりも高い 360℃ とし反応速度を高めた。一方、Mg は高反応性物質であり、成膜温度の上昇に伴い、基材である Cu と反応して金属間化合物を生成し MgB₂ 結晶成長を阻害する。そこで基材上に Mg と反応しにくい Ti でバリア層を形成し、その上に MgB₂ 薄膜を形成した。さらに、結晶成長を促すために、430℃ で 12 時間のポストアニールを行った。

MgB₂ 薄膜の膜質評価では、結晶配向性を XRD (X 線回折)、表面構造を SEM (走査電子顕微鏡)、膜厚や断面結晶構造を STEM (走査透過電子顕微鏡) で評価した。超電導特性は磁化法および通電法で評価した。 T_c の算出は SQUID を

用いた磁化法により行った。臨界電流 J_c は 4 端子法により測定した。 J_c の決定基準は電圧立ち上がりの閾値 (>1 $\mu\text{V}/\text{cm}$) とした。磁場は基材に対して平行に印加した。

3. 結果

新製法では、成膜温度の変動を EB 蒸着法の約 1/10 である $\pm 1^\circ\text{C}$ に低減できた。X 線回折と SEM 観察の結果より、新製法で作製した MgB₂ 薄膜は、EB 蒸着法で作製した MgB₂ 薄膜よりも結晶性や配向性が低下していることが示唆された。 T_c は EB 蒸着膜が 33 K、新製法で作製した MgB₂ 薄膜が 26 K であった。

図 2 に EB 蒸着法、新製法で作製した MgB₂ 薄膜の J_c - B - T 特性を示す。(a) が EB 蒸着法、(b) が新製法である。20 K、4 T における J_c は、EB 蒸着膜が 1,4000 A/mm²、新製法で作製した MgB₂ 薄膜が 1,100 A/mm² であった。本製法では成膜条件の最適化が未完であるため、EB 蒸着膜には劣るが、良好な J_c を持つ MgB₂ 薄膜を作製することができた。

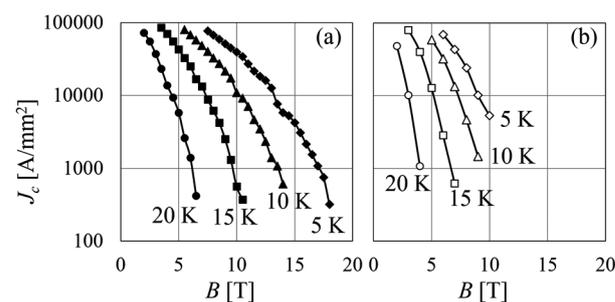


Fig.2 J_c - B - T properties of MgB₂ films; (a) EB evaporation and (b) new method.

4. 考察

新製法で作製した MgB₂ 薄膜の 20 K での J_c が EB 蒸着法よりも低下した原因は、前述のようにスパッタ源から飛来する粒子の基材上での反応確率が低いために反応が進まず、結晶性が不十分で T_c が低いことであると考えられる。今後、成膜温度をさらに上昇させ、結晶性を向上することにより、EB 蒸着膜と同等の性能をめざす。

5. 結言

- (1) 新製法により、MgB₂ 薄膜の成膜温度変動を従来の EB 蒸着法の 1/10 である $\pm 1^\circ\text{C}$ に低減できた。これにより MgB₂ 薄膜を長時間安定的に成膜することが可能となった。
- (2) 新製法で作製した MgB₂ 薄膜の T_c は 26 K であった。20 K、4 T での J_c は、1,100 A/mm² であった。
- (3) EB 蒸着膜に比べて 20 K での J_c が劣っているのは、結晶性が低く、 T_c が低いことが原因だと考えられる。今後、成膜温度をさらに上昇させることにより結晶性を向上させる。

参考文献

1. T. Kusunoki, et al.: ASC 2016, 3MPo2B-10 (2016, Denver, USA)
2. T. Takagi, et al.: KOUGAKU Vol. 7 (1978) p.243-249

PIT 法による MgB₂ 単芯線材に対する E - J 特性の評価

Evaluation of E - J Property in PIT-processed MgB₂ monocoire wires

児玉 一宗, 小瀧 博司, 鈴木 孝明, 田中 秀樹(日立)

KODAMA Motomune, KOTAKI Hiroshi, SUZUKI Takaaki, TANAKA Hideki (Hitachi, Ltd.)

E-mail: motomune.kodama.yf@hitachi.com

1. はじめに

超伝導線材の電流性能は、ゼロ抵抗状態から抵抗状態に遷移する電流密度である臨界電流密度(J_c)により評価される。ただし、抵抗遷移の鋭さは完全ではないため、一般的に J_c は $E_c = 10^{-4} \text{ V m}^{-1}$ の電界基準で定義され、 n 値モデルによれば、発生電界 E は電流密度 J に対して次式の依存性をもつ。

$$E = E_c (J/J_c)^n \quad (1)$$

一方、永久電流モードで運転される MRI では、中心磁場の減衰の許容値が 0.1 ppm h^{-1} であることから、超伝導線材に許容される発生電界は 10^{-12} – 10^{-9} V m^{-1} の程度である[1]。この電界は E_c と比較して 5–8 桁低く、その E - J 特性に応じて運転電流密度 J_{op} を J_c よりも低い値に設定する必要が生じる。このように、低電界領域の E - J 特性は、MRI など永久電流モードで運転する超伝導機器の設計に必要な不可欠な情報である。銅酸化物系の線材に対しては、磁化緩和法により低電界領域の E - J 特性が評価されている[2]。

Powder in tube (PIT)法による MgB₂ 線材は、その電流性能と多芯燃線の製造単長の観点から、Nb-Ti 線材の次世代を担う MRI 用線材として有望視されている[1]。我々も MgB₂ 線材の高電流性能化と長尺化の開発を進めており[3, 4]、その J_c は MRI が成立する水準に達している。しかしながら、特に低電界領域の E - J 特性をこれまで報告していない。本研究では、我々の MgB₂ 線材に対して低電界領域の E - J 特性を調べ、その特性が MRI への応用に対して十分な水準にあるかを議論する。

2. 研究方法

標準的な *in situ* 法、高密度フィラメントを合成可能なメカニカルミル法の二製法により MgB₂ の開発を進めている[3]。本研究では、それぞれの製法に対して最良の J_c をもつ鉄シース単芯線材を評価した。線材の詳細な作製条件は文献[3]を参照のこと。これら線材の外層材を除去して取り出した MgB₂ フィラメントを評価試料とした。

長手方向に垂直な磁場下に設置した MgB₂ フィラメントの磁化を SQUID 磁束計により評価した。MgB₂ フィラメントに流れる環状電流密度 J を、垂直磁場下の円柱超伝導体における拡張 Bean モデルに基づき、次式から算出した。

$$J = 3\pi\Delta M/4d \quad (2)$$

ここで、 ΔM は体積ヒステリシス磁化、 d は試料直径である。また、文献[2]に報告されているように、発生電界が磁化($\propto J$)の時間変化に比例することを用いて、次式から電界 E を算出した。

$$E \approx -0.01\mu_0 d^2 (dJ/dt) \quad (3)$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 dJ/dt は J の時間変化率である。

3. 結果と考察

試料の磁化は、時間 10^2 – 10^4 s の範囲において、磁束クランプによる損失の場合にみられる対数関数型の減衰挙動を示した。この減衰曲線と(2)(3)式を用いて低電界領域 (10^{-12} – 10^{-9} V m^{-1}) の E - J 特性を求めたところ、その依存性は(1)式の n 値モデルと良好に合致した。Fig.1 に温度 10–20 K

における $10^{-12} \text{ V m}^{-1}$ の電界基準で評価した J_c と、 10^{-12} – 10^{-9} V m^{-1} の範囲の電界基準で評価した n 値の外部磁場 B に対する依存性を示す。中心磁場 1.5 T と 3 T の MRI の最大経験磁場は 4–6 T[5]であるが、この磁場領域において十分高い 35 以上の n 値と、実用レベルである 10^3 A mm^{-2} 程度の J_c をもつことがわかった。また、異なる製法による二線材を比較すると、 J_c はメカニカル法線材が優れ、 n 値はほぼ同等であった。

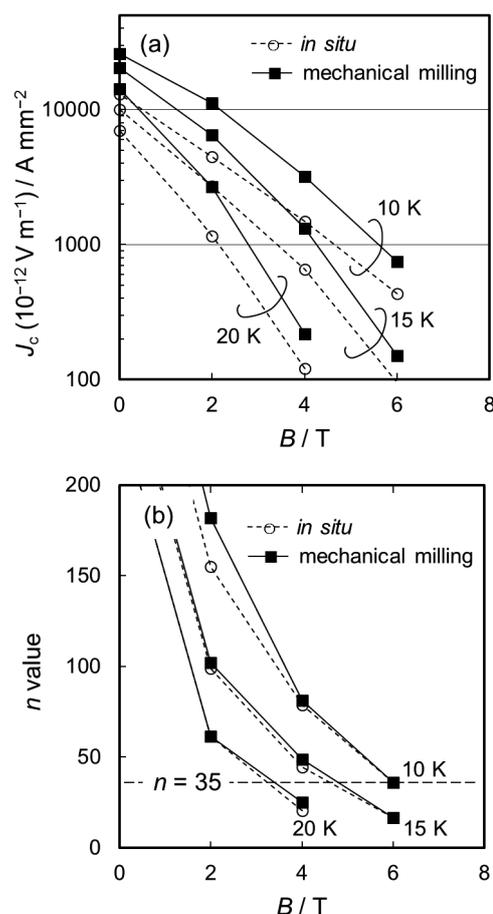


Fig. 1 (a) Dependence of J_c defined by electric field criterion of $10^{-12} \text{ V m}^{-1}$ on magnetic field, B . (b) Dependence of n -value estimated from E - J curves in a range of 10^{-12} – 10^{-9} V m^{-1} on B .

参考文献

1. M. Parizh et al.: *Supercond. Sci. Technol.* Vol. 30 (2017) 014007
2. T. Kodama et al.: *Physica C* Vol. 357–360 (2001) 582
3. M. Kodama et al.: *Supercond. Sci. Technol.* Vol. 30 (2017) 044006
4. H. Tanaka et al.: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* Vol. 27, No.4 (2017) 4600904
5. Y. Lvovsky et al.: *Supercond. Sci. Technol.* Vol. 26 (2013) 093001

磁界中磁気顕微法とX線CTによる磁性シースを有する MgB₂ 多芯線材の局所臨界電流分布の非破壊評価

Nondestructive Characterization Method of Local Critical Current Distribution in Multi-filamentary MgB₂ Wires with Magnetic Sheath Based on the Combination of Magnetic Microscopy and X-ray CT

國政 昭洋, 坊地 修平, 東川 甲平 (九大); 井上 昌睦 (福工大);
鈴木 孝明, 児玉 一宗, 田中 秀樹 (日立); 熊倉 浩明 (NIMS); 木須 隆暢 (九大)
KUNIMASA Akihiro, BOCHI Shuhei, HIGASHIKAWA Kohei (Kyushu Univ.);
INOUE Masayoshi (Fukuoka Institute of Technology);
SUZUKI Takaaki, KODAMA Motomune, TANAKA Hideki (Hitachi Ltd);
KUMAKURA Hiroaki (NIMS); KISS Takanobu (Kyushu Univ.)
E-mail: a.kunimasa@super.ees.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

現在、応用に向けて長尺の MgB₂ 線材の研究が盛んに行われている。しかし、実用化されているほかの金属系超伝導体と比べて特性が劣っており、特性の向上が期待されている。MgB₂ 線材の特性は局所特性低下部により制限されるため、局所的な評価が必要となる。また、線材は磁性シースを有しており、品質管理の点では、非破壊での評価が不可欠である。そこで我々は、磁性シース材の飽和磁界領域を利用した手法により、局所的で非破壊の評価に成功している。特性の向上のためには臨界電流特性と組織構造を対応させ、制限因子の解明が必要である。そこで本研究では、臨界電流分布とフィラメントの総断面積を評価し、これらの対応をとることを試みた。

2. 方法

評価対象の試料は、in-situ PIT 法によって作成された MgB₂ 十芯線であり、Fig.1(a)にその断面図を示す。この線材は鉄やモネルといった磁性体をシースとして有している。10 mm 長の線材を走査型ホール素子磁気顕微鏡の試料ステージに Fig.1(b)のように設置して、磁界分布を測定した。外部磁界の減磁時と増磁時の分布の差分をとることで超伝導体由来の信号の取得を試みた。差分により得られた分布と理論的な磁界分布とのフィッティングにより線材の臨界電流を評価した。さらに、X線CTを用いて、フィラメントの総断面積の取得を試みた。これらを用いて、臨界電流とフィラメント総断面積の相関関係を評価した。

3. 結果・考察

試料温度 5 K において外部磁界 3 T を印加した場合に、差分をとることで得られた磁界分布を Fig. 2 に示す。磁性シースの飽和磁界は 2 T であるため、この磁界分布は磁性シースの影響を取り除くことができおり、MgB₂ 由来の磁界分布を取得できるとわかる。また、フィッティングにより長手方向の臨界電流分布を取得した。各条件でも同様にして分布を取得し、それぞれ平均値を用いて規格化を行うことにより得られた分布を Fig. 3 に示す。これより再現性がとれていることが確認できる。また、X線CTにより得られたフィラメントの総断面積と臨界電流の分布の規格化をそれぞれ行った。そのときの両者の分布を Fig. 4 示す。この分布から相関係数が 0.67、p 値は 2.29×10^{-6} であり、1% の有意水準で相関ありだと言える。この評価手法を用いることで、多芯の MgB₂ 線材の品質評価を非破壊で行い、制限因子の解明につながる基本的な技術になると期待できる。

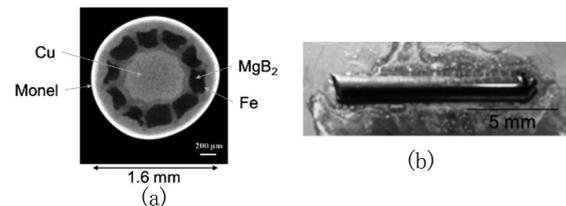


Fig. 1. Photographs of the sample: (a) the cross section, and (b) a 10-mm-long piece for the measurement.

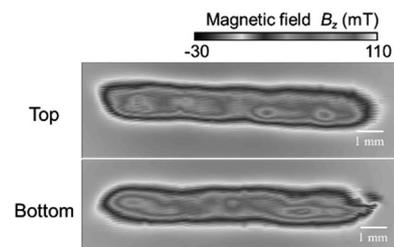


Fig. 2. Magnetic field signal of MgB₂ at 5 K, 3 T

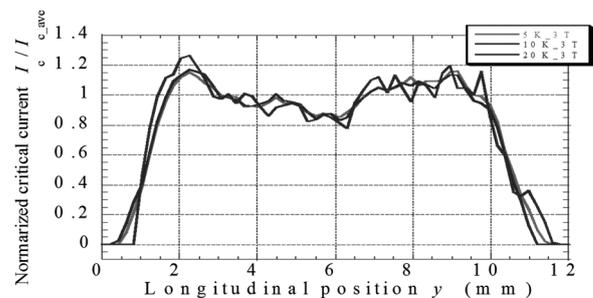


Fig. 3. Distribution obtained by normalizing the critical current value of the whole wire

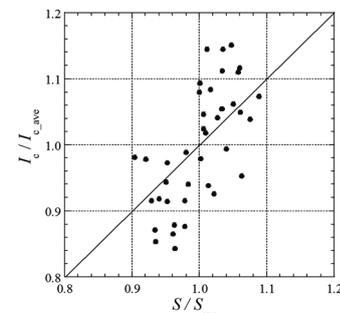


Fig. 4. Correlation diagram of total cross-sectional area of filament and critical value

謝辞: 本研究は、JST ALCA Grant Number JPMJAL1001 の支援を得て行ったものである。

MgB₂ 素線の熱処理前断面変形による臨界電流特性劣化の解明

Investigation on I_c degradation of MgB₂ strands by indentation applied before heat treatment process

上林 昌弘, 神保 茉那, 桑原 優介, 高尾 智明, 谷貝 剛(上智大学); 新富 孝和, 榎田 康博(KEK); 濱島 高太郎, 駒込 敏弘, 塚田 健一(前川製作所); 平野 直樹(中部電力); 富田 優, 恩地 太紀(鉄道総研); 菊池 章弘(物材機構); 津田 理, 宮城 大輔(東北大学); 繁森 敦, 中島 健太郎(岩谷産業)

Masahiro Kamibayashi, Mana Jimbo, Yusuke Kuwabara, Tomoaki Takao, Tsuyoshi Yagai (Sophia Univ.); Takakazu Shintomi, Yasuhiro Makida (KEK); Takataro Hamajima, Toshihiro Komagome, Kenichi Tsukada (Mayekawa MFG. Co., Ltd.); Naoki Hirano (Chubu Electric Power Co., Inc.); Masaru Tomita, Taiki Onji (RTRI); Akihiro Kikuchi (NIMS); Makoto Tsuda, Daisuke Miyagi (Tohoku Univ.); Atsushi Shigemori, Kentaro Nakajima (Iwatani Corp.)
E-mail: mskm235711@gmail.com

1. はじめに

我々は、液体水素を用い 20 K にて運用される、MgB₂ 線を用いた SMES コイルの開発を行っている。そして、SMES コイルの実用化のために必要不可欠な大容量化に向け、ラザフォードケーブルを作製している。しかし先行研究において、臨界電流の劣化が確認された。その原因として、ケーブル作製時に加わる外部からの歪が考えられる。そこで、人為的に凹みを加えた MgB₂ 線の臨界電流を測定し、X 線 CT 及び光学顕微鏡で内部構造を観察することにより劣化の原因を調査した。

2. 試料作製

本実験では、Hyper Tech 社製の MgB₂ 線材(線径 0.83 mm, 30 及び 6 フィラメント, モネル被覆)を使用した[1]。作製した試料一覧を Table 1 に示す。また、Fig. 1 のように、ツイストピッチに相当する交叉角をつけた 2 本の素線を上から一定の荷重で押し付けることにより、凹み変形を加えた。

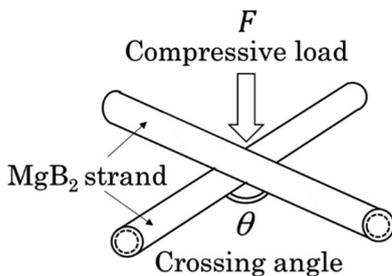


Fig. 1. How to make indentation

Table 1. Specimens of 30 and 6 filaments

Specimens of 30 filaments					
Twist pitch [mm]	Crossing angle [degree]	Compression force [N]	Indentation [mm]	ID. of specimens	No. of specimens
82	14	300	0.014	S82-300	2
		400	0.034	S82-400	4
		500	0.084	S82-500	4
		600	0.113	S82-600	4
58	22	300	---	S58-300	2
		400	0.041	S58-400	4
		500	0.120	S58-500	4
		600	0.165	S58-600	4
Original	---	---	Org	4	
Specimens of 30 filaments for observation					
82	14	---	0.13	S013-14	Before HT 2
					After HT 2
58	22	---	0.13	S013-22	Before HT 2
					After HT 2
Specimens of 6 filaments					
82	14	---	0	S	3
			0.02	S002	
			0.06	S006	
			0.08	S008	
			0.12	S012	
			0.16	S016	
			0.18	S018	

3. 測定条件

4 端子法により、それぞれの試料への通電を行った。外部磁場は 30 本フィラメントの実験で 5T, 4.5T, 4T, 6 本フィラメントの測定で 4, 3.5, 3, 2.5, 2T と変化させた。測定区間は、凹み部分を含めた中央 60 及び 40 mm の区間であり、I_c 基準は 1 μV/cm であった。

4. 実験結果

実験結果を Fig. 2 に示す。概ね 30 フィラメントの試料では凹み量に従って I_c の劣化が大きくなっている。一方、6 フィラメントの試料では劣化と凹み量の相関が見られなかった。その原因として、断面形状を観察した結果フィラメントの破損状態が異なっていることによるものと推測された。

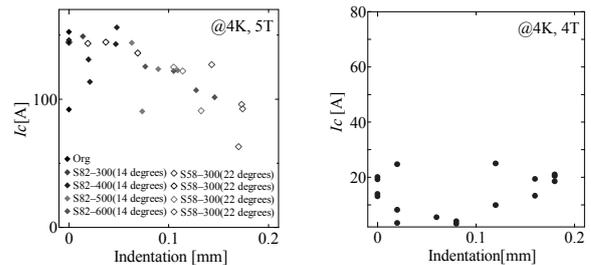


Fig. 2. I_c measurement of specimens with 30 and 6 filaments

5. X 線 CT 観察

凹みを加えた試料の劣化原因について、測定試料及び熱処理前後の断面の変化を調査するための観察用試料を別途用意し、X 線 CT 観察と断面観察を行った。その結果、熱処理前は凹み変形に対する内部変化が存在しなかった一方、熱処理後の試料は Fig. 3 のように Cu 部分に変色が見られた。凹み量が多い試料内部において、Nb バリアが破れ、その結果熱処理によって Mg が Cu に拡散し、化合物が形成されているのが観測されている。これが劣化の起こった原因と推測される。6 本フィラメント線の断面観察については、現在進めているので当日発表する。

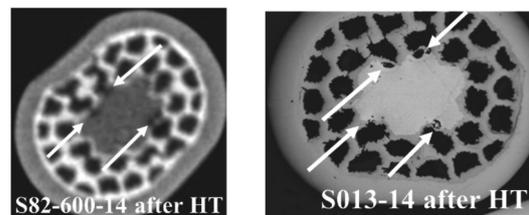


Fig. 3. Mg diffusion in specimens of 30 filaments (Ex. S82-600-14, S013-14)

参考文献

1. M. Tomsic et al. : “Development of magnesium diboride (MgB₂) wires and magnets using in situ strand fabrication method,” Physica C, vol. 456, 2007, pp. 203-208.