

1 序論

MgB₂ は金属系超電導としては最高の臨界温度 $T_c=39$ K を示し、低い異方性や加工が容易といった様々な優れた性質を持つため盛んに研究されている。これまでは線材研究が中心であり、その結果線材化の課題であった臨界電流密度 J_c の値が C ドープによって上昇することが発見された。また、PICT 法、PICT 拡散法、Premix-PICT 拡散法といった新しいバルク作製法の開発により飛躍的に J_c を向上させることができた。しかし、実用レベルの J_c (高磁場で 10 万 A/cm²) より約 1 桁小さく、ここ数年 J_c を大きく向上させる報告はない。

最近になって MgB₂ で直径 20 mm、厚さ 5 mm の超電導バルクが作製され、1.5 T (13 K) の捕捉磁場を記録し MgB₂ が超電導バルク磁石としても有望であることが示された。現在超電導バルク磁石の研究では T_c が 90 K 級の REBaCuO (RE:希土類元素) 系が主流であり、YBaCuO 系で 17 T (29 K) の捕捉磁場が報告されている。しかし、結晶粒界の弱結合や大きい異方性のため結晶方位を揃える必要がある。それに対し MgB₂ は結晶粒界の弱結合がなく異方性が小さいため、多結晶体で超電導バルク磁石が得られることが最大の特長である。本研究では、高い捕捉磁場を有する大型超電導バルクの開発を目的とする。

2 試料作製

まず、焼結条件の最適化を小型試料を用いて行った。図 1 に示すように一軸プレスによって一端を封じたステンレス管 (3.0 mm ϕ / 2.2 mm ϕ) に Mg (99.5%、80 Mesh)、B (99.0%、300 Mesh)、MgB₂ (99.0%、100 Mesh) を所定のモル比で詰め (このとき Mg と B の混合粉を詰めるものを PICT 法、Mg と B を別々に詰めるものを PICT 拡散法、Mg と混合粉 B+MgB₂ を別々に詰めるものを Premix-PICT 拡散法という)、ステンレス管の他端も一軸プレスにより封じ、粉末充填部をプレスする。このステンレス管を

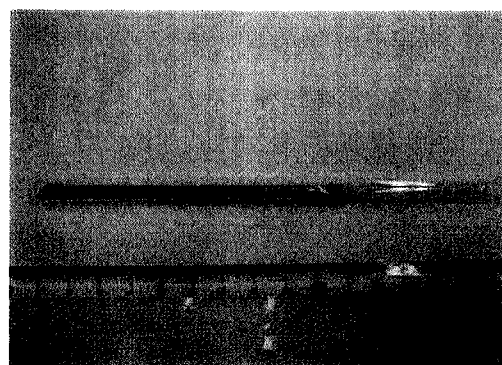


図1 石英管に真空封入したステンレス管

石英管に入れ、石英管に真空封入した後焼結した。

大型 MgB₂ 超伝導体バルクは、図 2 に示すように市販の ICF フランジに旋盤で穴を空け、その穴に Mg と B の混合粉をプレスして作ったペレットを入れ、このフランジと別のフランジの間に銅のガスケットを挟みネジ止めをしたものを焼結して作製した。

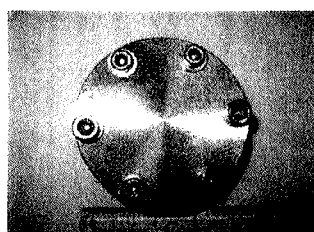


図2(a) はやぶさ1号上面図

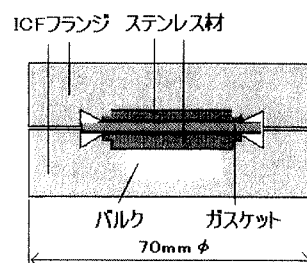


図2(b) はやぶさ1号断面図

3 測定方法

構造解析は粉末 X 線回折法、電気抵抗率は直流四端子法、磁化は SQUID 磁束計で測定した。 J_c は磁気ヒステリシスの幅から拡張型ビーンモデルによって求めた。磁場中冷却 (FC) で捕捉された磁場は MgB₂ バルクの表面中心に取り付けたホールセンサーで測定した。このときの印加磁場は 5 T である。

4 結果と考察

作製した試料の測定データを表 1 に示す。ここで試料名が P- のものが PICT 法、PD- のものが PICT 拡散法、PPD- のものが Premix-PICT 拡散法で得た試料である。また、PICT 拡散法と Premix-PICT 拡散法で作製した試料は Mg が拡散し B、B+MgB₂ 部分で反応が生じる。これらの試料では、B あるいは B+MgB₂ 部分の Mg と接していない部分から四等分し①②③④と番号を付けた。

Mg は蒸気圧が高く焼結中に蒸発拡散してしまうので低温でかつ短時間の熱処理が必要である。まず

PICT 法で焼結条件の最適化を行った。P-800-60 と P-800-1 の T_c の値から短時間の焼結が良いことが確認された。ただし、P-800-1 と P-700 の J_c を比べると P-800-1 のほうが高かった。これは、700°C では焼結時間が 1 h では不十分であり粒間結合性が悪かったためと考えられる。

次に、各作製法での $J_c(20\text{ K } 0\text{ T})$ を比べると最高 J_c は PICT 拡散法で作製した PD-800④で記録された。PICT 法と Premix-PICT 拡散法で作製した試料の J_c はほぼ同じであった。他の論文では Premix-PICT 拡散法で最高

J_c が報告されていたが、本研究では PPD-750 は研究の初期段階で作製したもので、ステンレス管に原料粉を詰めたと粉末充填部をプレスしなかったため密度と J_c が上がらなかったと考える。

ここでこれまでの測定結果を捕捉磁場向上に向けて考察すると、 J_c を見れば PICT 拡散法が良いが、拡散法は拡散させた Mg の分バルクのサイズが小さくなってしまう。PICT 法は J_c では劣るが体積の減少がない。また、PICT 法では均一なバルクができるが、PD-800②③④の密度と J_c の値からわかるように PICT 拡散法で得たバルクは不均一である。同じ拡散法の Premix-PICT 拡散法で得た試料も不均一になると思われたが、PPD-750②③④の値を見ると均一なバルクができていた。本研究では、均一で体積が変わらない PICT 法でのバルク作製が良いと考えた。

続いて実際に大型 MgB_2 バルクを作製した。ペレットは PICT 法と同様に Mg と B の混合粉を用いた。焼結する際には、図 2 に示すように加工したフランジにペレットを入れ銅リングのガスケットを挟み、酸化しないように密閉した。この容器を本研究では「はやぶさ」と呼ぶ。

はやぶさ 1 号では空間をステンレスを加工したもので埋めることで酸化の抑制を図った。ペレットのサイズは直径 20 mm、厚さ 5 mm であった。このペレットをはやぶさ 1 号に入れ 800 °C 6 h 焼結し、FC 法による着磁後捕捉磁場を測定したところ 17 K で 1.3 T を記録した。測定結果を表 2 に示す。捕捉磁場が東大のデータと比べてわずかに低い、ステージ温度が 4 K 高いことを考慮すると東大と同等の試料ができたと考えることができる。しかし、はやぶさ 1 号はすべて 1 度きりの使い捨てであり、さらに空間を埋めるステンレス板の加工は難しいので、これらの問題を改善すべく、はやぶさ 2 号の作製を試みた。

はやぶさ 2 号では、構成部材の簡素化を行った。ガスケットに銅リングではなく銅板を使用することではやぶさの上部分の再利用を可能とした。また、ペレットと銅板の反応を防ぐためにペレットの上に薄いステンレス板の蓋を被せ、また酸化を防ぐために Ar 雰囲気中でペレットを設置した。現時点で、はやぶさ 2 号では銅のガスケットと Mg を防ぐことができず単相 MgB_2 試料はまだできていない。

5 まとめ

本研究では、大型 MgB_2 超電導バルクの作製を目的とし、そのために焼結条件の最適化を行い、また大型バルクを作製し評価した。はやぶさ 1 号で直径 20 mm、厚さ 5 mm の大型 MgB_2 超電導体バルク作製に成功した。捕捉磁場は 1.3 T (17 K) を記録し、現時点でのトップデータである東大の試料と同等のバルクが作製できた。

	モル比 (Mg:B:MgB ₂)	焼結温度	焼結時間	T_c (K)	密度 (g/cm ³)	$J_c(20\text{ K } 0\text{ T})$ ($\times 10^4\text{ A/cm}^2$)
P-800-60	1.05:2:0	800°C	60h	37.1	-----	-----
P-800-1	1.1:2:0	800°C	1h	37.8	1.47	19.5
P-700	1.1:2:0	700°C	1h	38.2	1.21	14.0
PD-800①	1.1:2:0	800°C	60h	---	-----	-----
PD-800②	1.1:2:0	800°C	60h	---	1.66	-----
PD-800③	1.1:2:0	800°C	60h	38.2	2.00	28.0
PD-800④	1.1:2:0	800°C	60h	38.1	2.38	45.9
PPD-750①	1.2:2:0.5	750°C	48h	---	-----	-----
PPD-750②	1.2:2:0.5	750°C	48h	---	1.91	-----
PPD-750③	1.2:2:0.5	750°C	48h	37.5	1.90	18.3
PPD-750④	1.2:2:0.5	750°C	48h	36.6	1.92	17.3

表 1 PICT法、PICT拡散法、Premix-PICT拡散法での熱処理条件と測定結果

	捕捉磁場	温度	印加磁場
はやぶさ1号	1.3 T	17 K	5 T
東大	1.5 T	13 K	5 T

表 2 はやぶさ1号と東大サンプルの捕捉磁場測定比較