

1. Introduction

これまで超電導バルクを用いた磁石応用では、RE-Ba-Cu-O 系が主流であったが、近年 MgB₂ バルクを用いた研究が盛んに行われている。MgB₂ は金属間化合物の中で最も高い超電導転移温度 $T_c=39$ K を持つ超電導体である。さらに、MgB₂ は RE 系超電導体と比較して電磁氣的異方性が低いことや長いコヒーレンス長を持つという理由から、弱結合の問題がないため多結晶体で高い臨界電流密度が得られるという特徴がある。但し、約 50 % の低充填率が問題となっている。従って、充填率を向上させることで、ピンニングセンターである粒界密度及び粒間結合性 κ が増大し、臨界電流密度 J_c 及び捕捉磁場が向上することが期待される。現在、MgB₂ の高密度化のための焼結法として熱間等方圧加圧(HIP)法が良く知られており、充填率は 90 % 以上である。しかし、HIP 法を実施するには大掛かりな装置が必要であることや試料の前処理が単純ではないことから、実験室レベルでの試料作製は難しいとされる。本研究では、高圧下焼結法であり、作製手順のより簡便な放電プラズマ焼結(SPS)法を用いた MgB₂ バルクの作製条件の最適化とその捕捉磁場特性を明らかにすることを目的とする。

2. Experiment

市販の MgB₂ (純度 99%, -100mesh) の ex-situ 粉末をカーボンダイス(直径 10 mm, 20 mm)に充填し一軸加圧成型した後、上下にカーボンパンチを詰め、約 800°C~1000°C 程度で約 10 min から 50 min、SPS 処理を行った。印加圧力は $\phi 20$ mm の試料で 9 kN、 $\phi 10$ mm の試料で 1.5 kN であった。

捕捉磁場の温度依存性は、伝導冷却型超電導マグネットを用いて 5 T の磁場中で MgB₂ バルクを冷却することで磁場を捕捉させ、バルク表面中心にセットした極低温用ホール素子により測定を行った。バルクの組成解析は X 線回折法(XRD)で評価し、電気抵抗率はバルクから切り出した短冊型の試料片を用いて直流四端子法で測定を行った。また、臨界電流密度 J_c は SQUID 磁束計で測定した磁気ヒステリシス曲線から拡張型ビーンモデルにより算出した。

3. Result and discussion

Fig.1 に $\phi 20$ mm の MgB₂ バルクの XRD 結果を示す。充填率は 92 % であった。この試料では MgB₂ のほぼ単相のピークと、不純物ピークとして MgB₄ や MgO のピークがみられた。しかし、SPS 焼結時の変位の変化量により焼結状態を判断したところ、SPS 電流、圧力共に印加可能である最大値において十分な焼結が確認出来ず焼結度の低い試料となった。また、SPS 装置内部に飛散物が付着していたため正確な温度測定が不可能であった。この飛散物は ESCA

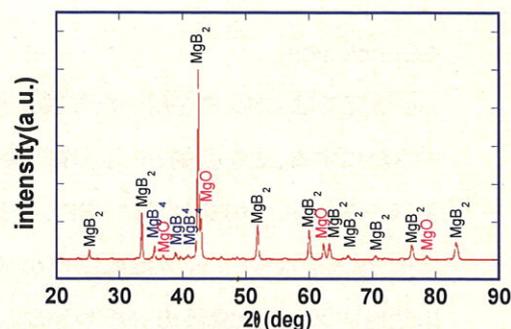


Fig.1 $\phi 20$ mm における XRD 結果

測定により、MgとBが含まれることが分かった。これらの問題の原因として、電流印加速度が速かったことによる試料温度の急激な上昇が考えられる。試料内部の急激な温度変化により焼結の初期段階でMgとBが飛散し、試料中に MgB_4 等の不純物が発生したため焼結度が低かったと考える。

$\phi 20$ mmの捕捉磁場の温度依存性を測定した結果をFig.2に示す。Fig.2ではin-situ粉末を用いたHIP法による試料(直径38.2 mm,厚さ6.85 mm,充填率93%)と比較する。SPS法による試料では捕捉磁場が12 Kで0.55 Tと非常に低い値となった。この原因としては、試料の表面縁付近に確認された絶縁層が関係していると考えられる。また、印加圧力が不十分であったことから、試料の MgB_2 間の粒間結合性が弱いことを示唆し、電気抵抗率により粒間結合性を評価した。その結果、SPS法による試料の粒間結合性はHIP試料の1/7倍となった。磁場が捕捉されなかったと考える。また、今回確認された絶縁層はこれらの低い特性に大きく起因するため、この絶縁層の組成の同定や予防策の検討が今後の課題である。

$\phi 20$ mmでは飛散物により焼結度が低かったため、直径を小さくし、高圧下での低温焼結を用いて飛散物の発生しない焼結条件を検討した。 $\phi 10$ mmの各試料で800°Cでの前焼結を10minから40min、本焼結はすべて950°Cで40min行った。10min,20minの前焼結では飛散物が発生した。飛散物の発生が抑えられたのは前焼結を30min以上行った場合であった。このことから、飛散物の抑制に低温焼結が有効であることが分かった。また、これらの試料の充填率は約70%前後であり、 $\phi 20$ mmの試料よりも低い値となった。Fig.3に $\phi 10$ mmでの各試料のXRD結果を示す。すべての試料で MgB_2 のメインピークのほかに MgB_4 のピークがみられた。特に前焼結を10min行った試料では MgB_4 のピークが MgB_2 のピークと同等であったことから、飛散物の量が不純物相の出現に関係していると示唆される。また、各条件で出現する組成に大きな差はないことが分かった。これら不純物相を最小限に抑え、より充填率の高い試料を作製する条件を定めることが今後の課題である。

4. Conclusion

本研究ではSPS法を用いた作製条件の最適化かつ高密度な MgB_2 バルクを作製し、その捕捉磁場特性を明らかにすることを目的とした。作製条件は800°Cで30min以上の前焼結後、950°Cで40minの本焼結が最適であった。この条件では、SPS処理における問題点であった飛散物の発生が最も抑えられ、その充填率は約70%となった。今後は各試料の捕捉磁場の温度依存性について調査することが必要である。また、試料中に形成された絶縁層の分析や更なる高圧下における焼結条件の検討を進めていく。

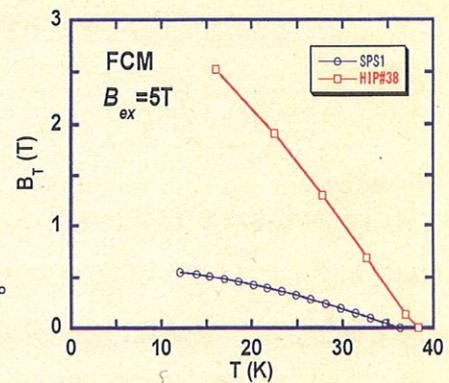


Fig.2 SPS 試料とHIP 試料の捕捉磁場の温度依存性

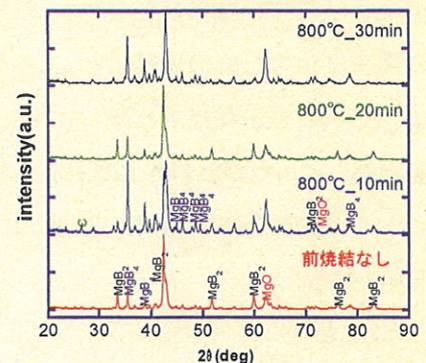


Fig.3 $\phi 10$ におけるXRD 結果