

高充填率 MgB₂ バルクの作製と磁束ピン止め特性

藤代・内藤研究室 22216018 高橋裕平

1. Introduction

MgB₂ は金属系超電導体としては高い転移温度 ($T_c = 39$ K) を持つことや、コヒーレンス長が長く電磁氣的異方性が小さいために配向化の必要がない事などから注目を集めている。著者の所属する研究室で考案した capsule 法で作製された MgB₂ は直径 30 mm のバルクで 16.4 K において 1.50 T の磁場を捕捉できる^[1]。しかし、このバルクは常圧下で焼結されているため原理的に低い充填率 (約 50%) になる。そのため捕捉磁場向上のために高い充填率のバルクを作製することは有効で、高圧下焼結の一種である HIP (hot isostatic pressing) 法で作製された直径 26 mm の高充填率 ($\geq 90\%$) MgB₂ バルクは 12.7 K において 2.51 T の磁場を捕捉できる^[2]。また、不純物添加も MgB₂ バルクの捕捉磁場向上に有効で、Ti を添加した直径 38 mm の HIP バルクで 13 K において 3.6 T の捕捉磁場が報告されている^[3]。さらに、その短い焼結時間 (≤ 15 min) から粒成長を抑制する効果が期待できる SPS (spark plasma sintering) 法で作製された直径 30 mm の MgB₂ バルクは 20 K で 2.05 T の磁場を捕捉することが報告されている^[4]。これは着磁温度を考慮した場合、SPS バルクが HIP バルク以上のポテンシャルを持つ事を示唆している。

本研究では SPS バルクにチタン族元素 (titanium group element : TGE) を添加することで MgB₂ バルクの磁束ピン止め特性の更なる向上を目指した。

2. Experimental details

SPS 法は試料の密閉が困難なため、Mg と B の混合粉末を焼結する *in-situ* 法では融点の低い Mg が蒸発してしまう。そのため一般的に MgB₂ 粉末を焼結する *ex-situ* 法が用いられる。本研究では *ex-situ* SPS 法で TGE 添加バルクを作製するために二段階の試料作製を行った。まず、Mg、B、TGE (Ti or Zr) の混合粉末を密閉された Capsule の中で 900°C、3 h 熱処理した (CAP 試料と呼ぶ)。SPS 処理は CAP 試料を粉碎した粉末を用いて、印加圧力 50 MPa で 1000–1100°C、約 10 分間行われた。

試料評価は XRD (X-ray diffraction) 法による相同定、EBSD (electron back scattering diffraction) による微細組織観察、SQUID (superconducting quantum interference device) 磁束計を用いた磁化測定を行った。試料評価は CAP と SPS 試料の両方で行われた。

3. Results and discussion

Fig. 1 に代表的な試料の XRD パターンを示す。すべての試料で主相として MgB₂ が検出された。無添加 CAP 試料では不純物が検出されなかったが、無添加 SPS 試料では不純物として MgO と MgB₄ が検出された。SPS 試料に多数の不純物が含まれるのは、SPS の処理温度が 1000°C 以上と高いため MgB₂ が分解するからだと考えられる。

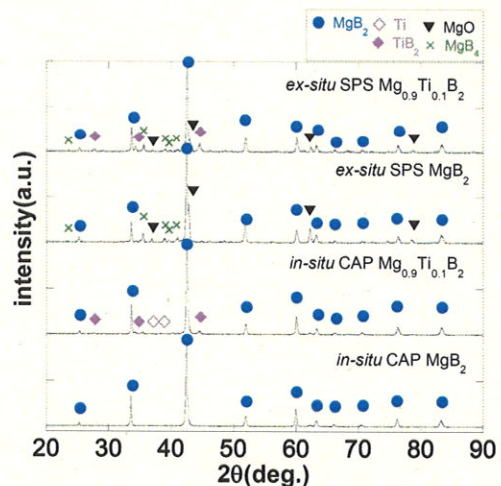


Fig. 1 代表的な試料の XRD パターン

Fig. 2 に 3 T、20 K における臨界電流密度 (J_c) の TGE 添加量依存性を示す。無添加 CAP 試料を SPS 処理することによって充填率が 50%程度から 90%程度に向上したため J_c は大幅に向上した。CAP 試料における TGE 添加効果を見ると無添加試料に比べて TGE 添加試料の J_c が向上している。一方で SPS 試料において TGE 添加効果を見ると TGE 添加試料は無添加試料に比べて J_c が低下している。この原因を明らかにするために EBSD 解析を行った。

Fig. 3 に EBSD 解析から得られた粒径分布を示す。CAP 試料において TGE 添加によって小さな粒が増加している一方、SPS 試料では逆に粗大な粒が増えていることが分かる。すなわち、TGE 添加によって CAP 試料では粒成長が抑制されたが SPS 試料では促進されたことになる。これは J_c の結果と一致する。CAP 試料において TGE 添加によって粒成長が抑制され、 J_c が向上する結果は過去の文献 [3] と一致するので SPS 試料において文献とは逆の振る舞いをするについて考える。ここで、粉末冶金の分野で Al_2O_3 の焼結助剤として TiO_2 が用いられることに着目した。

TiO_2 が Al_2O_3 の焼結助剤として働くメカニズムは以下のとおりである。焼結は原子の拡散によって進行し、結晶中の原子の拡散現象は原子空孔を介して行われる。したがって拡散係数は空孔濃度に左右される。この空孔濃度は若干の不純物を固溶させることによって大きく変化する。そのため、 Al_2O_3 に Ti が固溶することで焼結が促進される [5]。 MgB_2 に TGE を添加した場合にも SPS の焼結温度が高すぎるために若干の固溶が起こり、粒成長が促進されたと考えられる。

4. Conclusion

CAP 試料において TGE 添加によって微細化とそれに伴う J_c の向上が確認された。一方で SPS 試料においては TGE 添加によって J_c は低下し、粒径は大きくなるというこれまでの報告にない結果となった。その原因として SPS の高い焼結温度によって TGE がわずかに MgB_2 結晶中に固溶し、拡散係数を変化させたため粒成長が促進された可能性が考えられる。

参考文献

- [1] T. Naito, T. Sasaki and H. Fujishiro, *Superconductor Science and Technology*, **25**, (2012)
- [2] T. Sasaki, T. Naito and H. Fujishiro, *Physics Procedia*, **45**, (2013)
- [3] T. Naito, T. Yoshida and H. Fujishiro, *Superconductor Science and Technology*, **28**, (2015)
- [4] K. Berger, M. Koblichka, K. Douine, J. Noudem, P. Bernstein, T. Hauet and J. Leveque, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **26**, (2016)
- [5] R. J. Brook, *Journal of the American Ceramic Society*, **52**, (1972)

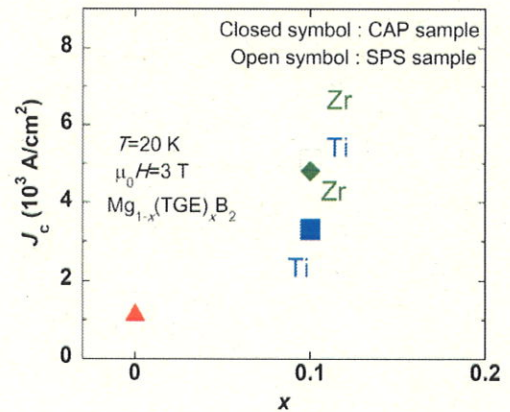


Fig. 2 20 K, 3 T における臨界電流密度の TGE 添加量依存性

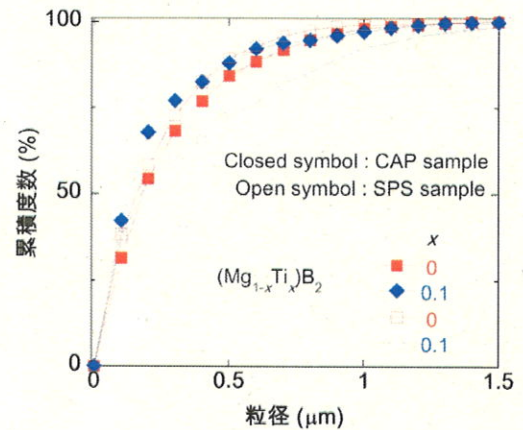


Fig. 3 無添加および Ti 添加試料の累積度数分布