

## MgB<sub>2</sub>超伝導線材の超伝導相生成過程その場観察

*In-situ* Observation of Generating Process for Superconducting Phase of MgB<sub>2</sub> Wire

土屋 佳則<sup>1)</sup> 葉 術軍<sup>1)</sup> 藤井 宏樹<sup>1)</sup> 西島 元<sup>1)</sup> 鈴木 博之<sup>1)</sup>  
熊倉 浩明<sup>1)</sup> 北口 仁<sup>1)</sup> 張 朔源<sup>2)</sup> 菖蒲 敬久<sup>2)</sup>

Yoshinori TSUCHIYA, Shujun YE, Hiroki FUJII, Gen NISHIJIMA, Hiroyuki S. SUZUKI,

Hiroaki KUMAKURA, Hitoshi KITAGUCHI, Shuoyuan ZHANG, Takahisa SHOBU

<sup>1)</sup> 物材機構 <sup>2)</sup> 原子力機構

高い臨界電流値の得られる内部拡散法による MgB<sub>2</sub>超伝導体の線材化プロセスにおいて、MgB<sub>2</sub>相生成メカニズムは不明であることから作製条件、熱処理条件決定のために多くの試作と評価が必要である。本研究では MgB<sub>2</sub>超伝導線材の処理条件の最適化と実用化に寄与するため、放射光による高エネルギー X 線の透過能を活用して鉄被覆内部の Mg と B の反応過程について、熱処理中その場観察を試みた。エネルギーが 30 keV の単色 X 線で直径 1.2 mm の鉄シース線材内部の回折情報が 2 秒毎に得られ、熱処理の進行に従い Mg の回折が消失する様子を観測した。

**キーワード**：MgB<sub>2</sub>線材、内部拡散法、高エネルギー X 線、反応過程その場観察

### 1. 目的

金属系として高い  $T_c$  を持つ MgB<sub>2</sub>超伝導体の応用のため線材化が試みられているが、現状では臨界電流特性が実用レベルに到達していない。一般に行われている Powder-In-Tube (PIT) 法は、Mg と B の混合粉末を金属管に詰めて加工し、熱処理によって MgB<sub>2</sub>を生成する。Mg と B が反応して MgB<sub>2</sub>が生成する際に体積の収縮が起こるので、生成した MgB<sub>2</sub>コアの充填率は 50%前後とかなり低い。超伝導特性に関連しているとされる PIT 法の低い充填率を改善するため、我々は Mg 内部拡散 (IMD) 法の研究を進めている[1,2]。この内部拡散法は、金属管の中心に純 Mg 棒を配置し、Mg 棒と鉄管との隙間にアモルファス B 粉末 (或いは B 粉末と添加物の混合物) をなるべく密になるように充填する。その後溝ロールやダイス線引きで線材に加工して、これを熱処理にすることによって Mg を B 層に拡散させ、MgB<sub>2</sub>を得る。内部拡散法では、Mg を B 層の内側から供給するため体積収縮がなく高い充填率が得られ、PIT 法よりも高い臨界電流値( $J_c$ )が得られることが分かっている。更なる  $J_c$ の向上および長尺線材の作製には加工プロセスに色々な工夫が必要であり、これが MgB<sub>2</sub>線材化の一つの課題である。これまで我々は内部拡散法において、(1)B 粉末層に SiC と液体芳香族炭化水素を添加する、(2)B 粉末層に Mg 粉末を添加する、(3)内部拡散法の MgB<sub>2</sub>線材を多芯化(37 芯)、などの方法で  $J_c$ の向上に成功している。さらにナノサイズ B 粉末を使用する試みも始めている。しかし現状では内部拡散法の MgB<sub>2</sub>生成熱反応は未解明で、作製条件を最適化するため膨大な量の試作と評価が必要である。このことから反応メカニズムの解明は急務である。本研究は放射光を用いて加熱処理中の内部拡散法 MgB<sub>2</sub>線材の MgB<sub>2</sub>生成状況をその場観察し、熱反応メカニズムを解明することを目的とする。すなわち放射光の特徴を活用した時分割測定を効果的に利用して固体拡散による MgB<sub>2</sub>の生成過程を温度、時間をパラメータとしてその場観察するものであり、特に制限ある閉空間での反応を解明することに特徴がある。PIT 法線材では過去に放射光での測定がおこなわれており[3]、今回これを発展させ IMD 線材中での反応過程を明らかにすることで、実用化に向けて有用な知見を与えることが期待される。

### 2. 方法

試料は熱処理前の IMD-MgB<sub>2</sub>線材で、鉄管の中心に純 Mg 棒を配置して Mg 棒と鉄管との隙間にアモルファス B 粉末を充填し、溝ロール、ダイス線引きで線材に加工したものである。線材直径は 1.2 mm で、これを長さ 40 mm に切り分けて、外径 2.6 mm の石英管に低圧アルゴンガス封入し、放射光実験に供した。

放射光実験は BL22XU 実験ステーション 3 にて実施した。試料位置に設置した高温炉に試料を水平に配置し加熱した。試料室雰囲気は低圧アルゴンガスである。試料から下流約 220 mm の位置に配置した PILATUS 300K 2 次元検出器により、第 2 象限の回折リングを測定した。X 線エネルギーは 30 keV、ビームサイズは 0.5 × 0.2 mm に設定し、測定した回折角  $2\theta$  は 4 ~ 32° である。測定は 2 秒に 1 回で、これを加熱開始から終了まで繰り返す設定とした。2 次元回折データの処理には ESRF の解析ソフトウェア fit2d[4]を用い、ピクセル数の回折角変換、

1次元化を行った。図1にBL22XU装置配列、表1にCeO<sub>2</sub>粉末によるビーム較正の結果を示す。

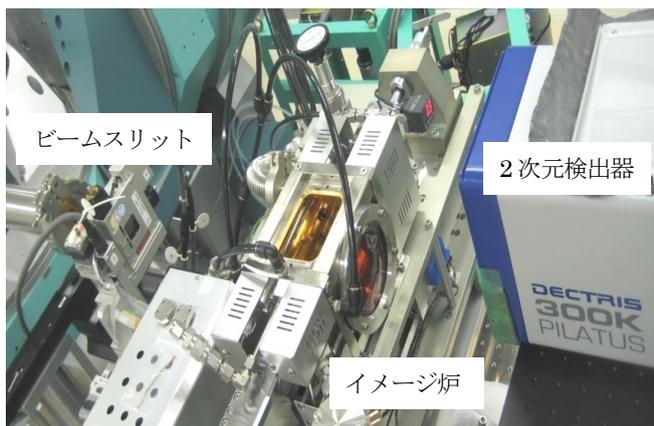


図1. 装置配列

表1. 較正結果

エネルギー $E$	30.85862 keV
波長 $\lambda$	0.40179 Å
カメラ長 $L$	236.858 mm
x 方向ビーム中心位置 $x_0$	586.791 pixel
y 方向ビーム中心位置 $y_0$	28.170 pixel

### 3. 結果及び考察

図2に熱処理前、および670°C到達後1hの回折データを示す。高温のデータは回折リングが斑点状に変化し、シーソース材の結晶粒粗大化を反映している。これらをfit2dにより1次元化、回折角変換を行い、図3のスペクトルを得た。熱処理前はFeシーソース、Mgの回折のみが観測されている。ここでBはアモルファス粉末を用いているためピークとして表れていない。670°CのスペクトルではMgの回折が消失し、MgB<sub>2</sub>ピークの出現が認められた。今回の実験でシーソース材、封入石英管を通した線材試料内部の回折情報が得られることが確認できた。今後は超伝導相生成、成長の処理時間依存性評価、不純物相の同定を試みる予定である。

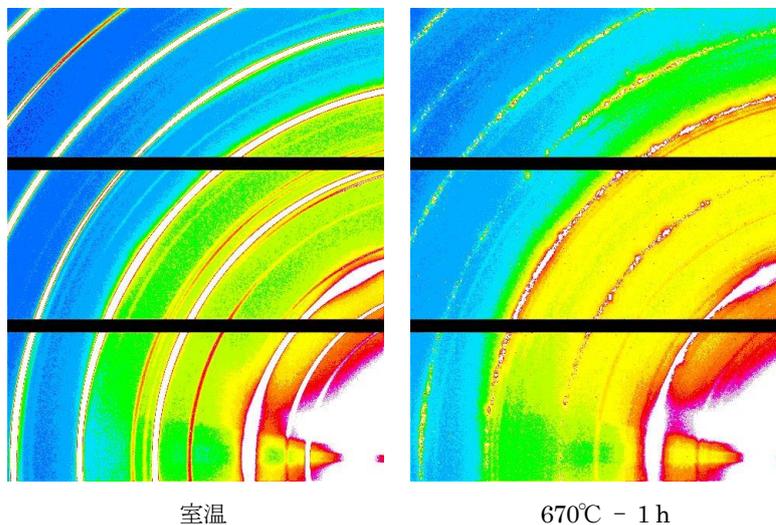


図2. MgB<sub>2</sub>線材の2次元回折パターン

### 4. 引用(参照)文献等

[1] S.J. Ye, A. Matsumoto, K. Togano, and H. Kumakura, Physica C, 471 (2011) 1133-1136.  
 [2] S. J. Ye, M. Song, A. Matsumoto, K. Togano, Y. Zhang, H. Kumakura, M. Takeguchi, R. Teranishi, and T. Kiyoshi, Supercond. Sci. Technol., 5 (2012) 125014.  
 [3] A. B. Abrahamsen, J. -C. Ggivel, N. H. Andersen, J. Homeyer, and K. Saksl, IEEE Trans. Appl. Supercond., 17 (2007) 2757-2760.  
 [4] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, A. Thompson, H. Graafsma, A. Kvick, and J. P. Moy, Rev. Sci. Instrum., 66 (1995) 2729-2733.

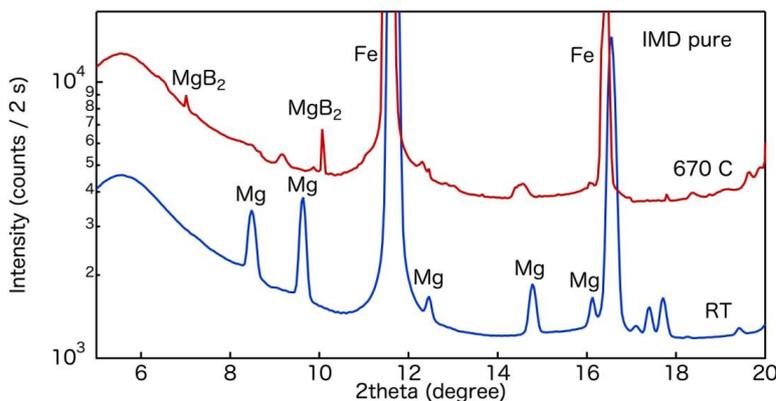


図3. 1次元化した回折パターン