

MgB₂ 超伝導線材の超伝導相反応生成過程その場観察

In-situ Observation of Generating Process for Superconducting Phase of MgB₂ Wire

土屋 佳則^{1)†} 葉 術軍¹⁾ 藤井 宏樹¹⁾ 西島 元¹⁾ 鈴木 博之¹⁾
熊倉 浩明¹⁾ 北口 仁¹⁾ 張 朔源²⁾ 城 鮎美²⁾ 菖蒲 敬久²⁾

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

Hiroaki KUMAKURA, Hitoshi Kitaguchi, Shuoyuan ZHANG, Ayumi SHIRO, Takahisa SHOBU

¹⁾ 物材機構 ²⁾ 原子力機構

超伝導線材実用化のため、種々の高温超伝導物質を用いた線材化プロセスで最適な製造条件の模索が行われており、本研究では MgB₂ 超伝導線材について、*in-situ* 法の一つである内部拡散法による熱処理過程での Mg と B の反応過程を放射光による高エネルギー X 線を用いてその場観察する試みを実施した。長時間の時分割測定によって、熱処理開始時に存在する Mg の回折ピークは融点付近で消失し、時効により MgB₂ 超伝導相の回折が出現する様相を観測することができた。

キーワード：MgB₂ 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

種々の高温超伝導物質について実用化を目指した線材化研究が進められており、製造方法は大きく分けて、あらかじめ作製した超伝導体を金属管に充填する *ex-situ* 法、原料を金属管に充填して線材化した後に熱処理して超伝導体を得る *in-situ* 法の 2 つの方法がある。MgB₂ 超伝導体は、金属系として高い T_c を持つことから実用化に有利な材料として線材化が試みられているが、現状では臨界電流特性が求められる実用レベルに到達していない。MgB₂ 超伝導線材では *in-situ* 法として、Powder-In-Tube (PIT) 法、内部拡散 (IMD) 法が行われている。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 MgB₂ を生成する一方、IMD 法は Mg を粉末ではなく棒状のバレット材を用い、熱処理により粉末 B に Mg を拡散させることで超伝導層を得る。Mg と B が反応して MgB₂ が生成する際に体積の収縮が起こるために、PIT 法では MgB₂ コアには多くの空隙が生じ、コアとしての充填率は 50% 前後とかなり低い。超伝導体の充填率は線材の超伝導特性に関連しているとされ、PIT 法の低い充填率を改善するために IMD 法が提案されている [1, 2]。我々が行っている IMD 法は、線材中央に配置した Mg を B 層の内側から供給するため熱処理後の線材は中心が空隙となるが、被覆材の内面に MgB₂ 層が高い充填率をもって生成する。この IMD 法によって、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。線材化を目指した更なる J_c の向上および長尺線材の作製には熱処理を含む加工プロセスに様々な工夫が必要であり、これが MgB₂ 線材化の課題である。これまで我々は IMD 法において、(1) B 粉末層への SiC、液体芳香族炭化水素の添加、(2) B 粉末層への Mg 粉末添加、(3) 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。線材化した後の超伝導体生成熱処理の条件について、内部拡散法の MgB₂ 生成熱反応が不明であることから、現状では処理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り模索が続けられている。このことから反応メカニズムの解明は重要な課題である。特に被覆材内部での反応を把握しなければならず、反応過程の追跡は困難である。本研究は IMD 法による MgB₂ 線材超伝導相生成熱処理過程について、放射光を用いて MgB₂ 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により MgB₂ 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、被覆材を通して線材内部を直接観察し、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、実用化に対する指針を得ることが期待される。本課題は 2013A 期からの継続課題で、これまで加熱による Mg の消失を確認している。今期は IMD 法の標準的な熱処理パターンを模擬してより長時間の観測を試み、焼成反応を追跡することを目指す。

2. 方法

試料は熱処理前の IMD-MgB₂ 線材である。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 粉末を密に充填し、封じた後、溝ロール、ダイス線引きで直径 1.2 mm の丸断面線材に加工したものである。これを長さ 40 mm に切り分け、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 実験ステーションにて実施した。試料位置に設置したゴールドイメーグ炉に封入試料を水平に配置し加熱した。試料近傍の熱電対により、温度モニタ、温度調節を行った。熱処理条件は室温から 670°C まで 10°C/min. で昇温し、670°C に到達後、3 時間保持する設定とした。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 300 mm の位置に配置した PILATUS 300K 2 次元検出器により、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 mm² に設定し、測定した回折角 2θ は 4 ~ 32° である。測定は 3 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 1 次元化、回折角および d 変換を行った。

3. 結果及び考察

図 1 に加熱開始から 670°C 到達後 90 分までの回折スペクトルの変化を示す。横軸は d とした。スペクトルは下から熱処理の時系列順に配置した。室温での回折は被覆材の Fe と Mg のみが観測され、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。また、由来不明の弱いピークが存在する。

Mg の回折は 300°C 以上で強度比に変化が現れる。この温度で他の生成物の信号が確認できないことから、再結晶、結晶粒の粗大化を示すものと考えられる。670°C では Mg の回折はすべて消失する。その後 670°C で保持すると、保持開始 60 分経過後に MgB₂ (101) 回折が出現しその後成長することが観測された。

加熱処理中に散見される弱い回折ピークが不純物や中間生成物を示すか不明であり、検討が必要である。

なお、保持時間 90 分以後の回折スペクトルは全体に大きく乱れ、その後炉も自動停止したことから予定の保持時間以前に実験を終了している。

今回の実験で Fe 被覆材、封入石英管を通した線材試料内部の回折情報が得られ、MgB₂ 超伝導相生成の様相を観測できた。MgB₂ 生成は温度が 670°C に到達後、60 分経過してから始まることが明らかになった。

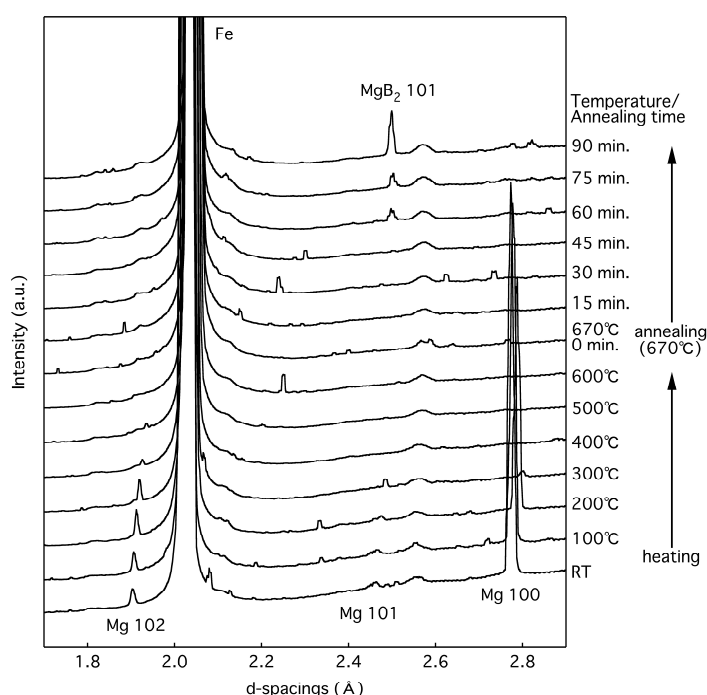


図 1 IMD-*in situ* 法 MgB₂ 線材の熱処理過程における回折スペクトルの変化

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. Grivel, 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.

† 現産総研所属