



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Premix-PICT拡散法で作製したMgB ₂ 超伝導バルク体の臨界電流特性に及ぼす微細組織の影響
Author(s)	嶋田, 雄介; 大橋, 徹也; 波多, 聡 他
Citation	低温工学, 44(12), 613-620 https://doi.org/10.2221/jcsj.44.613
Issue Date	2009-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75356
Type	journal article
File Information	Teionkogaku44_613.pdf



研究論文

Premix-PICT 拡散法で作製した MgB_2 超伝導バルク体の
臨界電流特性に及ぼす微細組織の影響嶋田 雄介^{*1,†}, 大橋 徹也^{*1}, 波多 聡^{*2}, 池田 賢一^{*2}, 中島 英治^{*2}
望月 利彦^{*3}, 下山 淳一^{*3}, 堀井 滋^{*4}, 岸尾 光二^{*3}Influences of Microstructure on Critical Current Properties
in MgB_2 Superconducting Bulk Fabricated using a Premix-PICT MethodYusuke SHIMADA^{*1,†}, Tetsuya OHASHI^{*1}, Satoshi HATA^{*2}, Ken-ichi IKEDA^{*2}, Hideharu NAKASHIMA^{*2}
Toshihiko MOCHIZUKI^{*3}, Jun-ichi SHIMOYAMA^{*3}, Shigeru HORII^{*4} and Kohji KISHIO^{*3}

Synopsis: We report relationships between the superconducting properties, microstructure and fabrication conditions in high-density MgB_2 bulks fabricated using a premix-powder-in-closed-tube (PICT) method. The microstructure of the MgB_2 bulks depends on the crystallinity of the initial B powders; use of crystalline B powders reduces the amount of MgB_2 and increases residual B and MgO. The heat treatment condition influences the grain sizes of MgB_2 as well as the distribution and grain sizes of MgO. A lower temperature and a shorter duration of heat treatment tend to form fine grains of MgB_2 and uniform dispersion of fine MgO particles. These microstructural variations influence the distribution of effective flux pinning centers such as grain boundaries and fine MgO particles. Different types of critical current density behavior as a function of magnetic field were measured.

Keywords: MgB_2 bulk, microstructure, premix-powder-in-closed-tube (PICT) method, critical current density, flux pinning

1. はじめに

2001 年に発見された二ホウ化マグネシウム (MgB_2) 超伝導体は、金属系超伝導体の中でも高い超伝導転移温度 (~39 K) を有し¹⁾、液体水素温度下での超伝導応用が期待されている。また、高温超伝導体に見られる結晶界面の弱結合が見られないことや、結晶粒径が細かい組織を得やすい

ことから、磁束ピンニングに有利な材料と言える。しかし、*in-situ* powder-in-tube (PIT) 法などの一般的な線材化法で作製した MgB_2 超伝導体の充填率は 50% 程度と低く²⁾、臨界電流密度 J_c は充填率の影響を大きく受けるため³⁾、種々の組織制御を施してもピンニングによる J_c の増分効果は線材全体に換算すると小さくなってしまふ。実際に、 MgB_2 の J_c は実用レベルに達しておらず、 J_c 特性向上を目指した研究が MgB_2 線材や MgB_2 薄膜において数多く行われている。

in-situ 線材における MgB_2 超伝導体の充填率が低いことの原因は、Mg 粉末と B 粉末からの MgB_2 の生成過程にある。 MgB_2 の生成反応は、低融点かつ蒸発し易い Mg が B 粉末側に移動して起こるため、Mg 粉末が存在していた領域には反応後にボイドが生成する。そのため、Mg 粉末と B 粉末を混合して反応させるとボイドの生成が避けられない。そこで、B 粉末と Mg 粉末を混合せずに隣り合わせに充填して、Mg と B を反応させると、B 粉末側に高密度の MgB_2 超伝導体が生成する。これが、最近注目を集めている拡散法と呼ばれる方法である。拡散法で作製された MgB_2 超伝導体は充填率が高く、従来の線材に比べて高い J_c を達成している⁴⁾。充填率が向上すれば、組織制御による磁束ピン

Received October 16, 2009

^{*1} 九州大学大学院総合理工学府

〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences,
Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan^{*2} 九州大学大学院総合理工学府

〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University,
Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan^{*3} 東京大学大学院工学系研究科

〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

Department of Applied Chemistry, University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan^{*4} 高知工科大学大学院工学研究科

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

Department of Environmental Systems Engineering,
Kochi University of Technology, Kami, Kochi 782-8502, Japan

† E-mail: nk-y-shimada@mms.kyushu-u.ac.jp

Table 1 Conditions of initial B powders and heat treatments

Sample	Type of B powder	Heat treatment conditions
A-750/48	Amorphous	750℃-48 h
A-750/240		750℃-240 h
A-900/24		900℃-24 h
A-750/48-800/100		750℃-48 h + 800℃-100 h
C-900/25	Crystalline	900℃-25 h

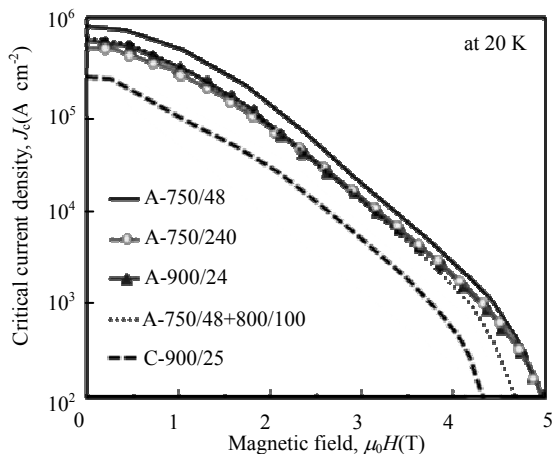


Fig. 1 J_c - H properties of MgB_2 bulks at 20 K.

ニング効果が超伝導体の J_c に及ぼす影響は大きくなると予想される。そのため、出発材料や熱処理条件などの作製条件の最適化が一層重要となる。本研究では、拡散法の一つと言ふべき Premix-powder-in-closed-tube (PICT) 法⁵⁾で作製した高密度 MgB_2 バルク体の J_c と微細組織を調べ、種々の作製条件が微細組織にどのように影響しているかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 バルク試料作製

Premix-PICT 法による MgB_2 バルク体の作製手順を以下に述べる。粒径約 1 μm 、純度 99.0%の MgB_2 粉末および粒径約 0.3 μm 、純度 99.95%の非晶質または結晶質の B 粉末を混合し、外径 3.0 mm ϕ 、内径 2.6 mm ϕ の Nb 管内に充填後、粒径約 150 μm 、純度 99.9%の Mg 粉末を同管内に充填することで (MgB_2 +B) 粉末と Mg 粉末が互いに隣り合うようにした。各粉末の量はモル比で $\text{Mg} : \text{B} : \text{MgB}_2 = 1.2 : 2 : 0.5$ とした。Premix 量は最も高密度の MgB_2 バルク体を得られる量とした⁶⁾。Nb 管の両端を一軸プレスで封じた後、石英管に真空封入し、Table 1 に示す種々の熱処理を施して MgB_2 バルク体を得た。また、原料粉末およびそれに吸着した水分などが原因で形成された酸化物が、熱処理により粗大化することが考えられる。そこで、一部のバルク体 (A-750/48-800/100) では、酸化物の粗大化の原因となる溶存酸素を吸収させる目的で、 MgB_2 を得るための短時間熱

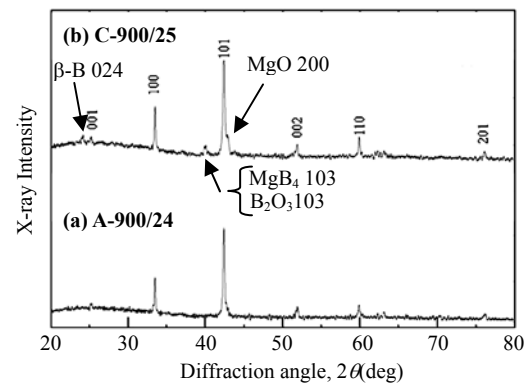


Fig. 2 XRD profiles of sample A-900/24 (a) and sample C-900/25 (b).

処理後に 10 wt%の Mg 粉末と共に再度封入して熱処理を施す二段階熱処理を行った。

2.2 J_c 特性測定

各 MgB_2 バルク体について、20 K での J_c の磁場依存性を超伝導量子干渉素子 (SQUID : Superconducting Quantum Interference Devices) 磁束計 (Quantum Design MPMS-XL5s) で測定した。SQUID 磁束計により得られた磁化ヒステリシス曲線から Bean モデルを用いて磁化ヒステリシス ΔM を求める。Bean モデルでは磁束密度の空間変化は常に J_c の大きさで決まる一定の傾きをもった直線になる。ある磁界における磁化ヒステリシス ΔM には、 J_c と次式の関係がある。

$$J_c = \left(\frac{20\Delta M}{a - a^2/3b} \right) \quad (1)$$

a 、 b はそれぞれ試料の短辺と長辺である。これより、 J_c - H 曲線を得た。

2.3 微細組織評価

MgB_2 バルク体の構成相の同定のために X-ray Diffraction (XRD) 測定を行った。粉末 X 線回折装置 (MAC Science: MXP18) を用いて、 $2\theta = 5\sim 80^\circ$ の範囲で測定した。特性 X 線源として $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。

約 2 mm 角の MgB_2 バルク体をエタノール湿式研磨した後、ダイヤモンドペースト (ダイヤモンド粒径 : 3.0 μm , 1.0 μm , 0.3 μm) によるバフ研磨を行い、コロイダルシリカによる化学機械研磨 (30 min) を施し、走査電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) 観察用の試料とした。SEM による組織評価では、数 μm サイズのマクロ領域での組成像の取得と粒径の測定を行った。まず、SEM 組成像は反射電子 (BSE : Backscattering Electron) 検出器を用いて得た (日立 S-3000H, 加速電圧 15 kV)。BSE 像は密度が大きいほど明るく見える。例えば、 MgB_2 ($d = 2.6 \text{ g/cm}^3$) が中間階調で表される場合、 MgO ($d = 3.65 \text{ g/cm}^3$) はそれよりも明るく、結晶質 B ($d = 2.13 \text{ g/cm}^3$) は暗く見える。次に、後方散乱電子回折 (EBSD : Electron Backscatter Diffraction) により、 MgB_2 結晶領域における結晶方位解析を数視野で行い、得られた結晶方位分布をステレオ極点図に基づいて可視化した Inverse Pole Figure (IPF) マップから MgB_2 の結晶粒径測定を行った

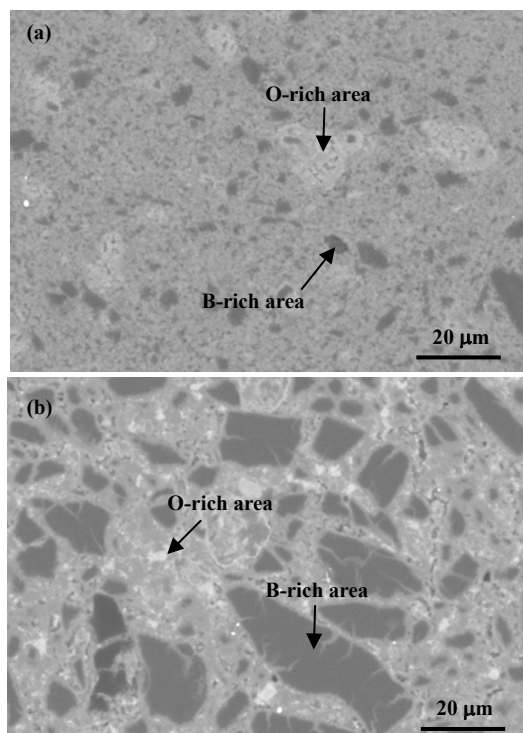


Fig. 3 SEM-BSE micrographs of sample A-900/24 (a) and sample C-900/25 (b).

(日立 S-4300, 加速電圧 20 kV)。ただし、SEM では電子プローブの照射間隔を 80 nm としているため、結果の信頼性から約 300 nm 以下の結晶粒は測定できないものとした。また、エネルギー分散 X 線分光法 (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) による元素マッピングを行った。

透過電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) 観察用の試料作製は、集束イオンビーム (FIB : Focused Ion Beam) マイクロサンプリング法⁷⁾ (日立 FB-2000K, 加速電圧 30 kV) により行った。FIB マイクロサンプリング法では、走査イオン顕微鏡 (SIM : Scanning Ion Microscope) 像を見ながら、幅 15 μm、厚み 3 μm、奥行き深さ 10 μm の微小試験片をサンプリングした後、直径 3 mm の Mo 製半円型メッシュに固定し、最終試料厚みを約 200 nm まで FIB 加工した。

TEM 観察 (FEI TECNAI-F20, 加速電圧 200 kV) では回折図形の取得の他に、走査透過電子顕微鏡 (STEM : Scanning Transmission Electron Microscope) モードでの観察を行った。STEM 観察では、低角度環状暗視野 (LAADF : Low Angle Annular Dark Field) STEM 法 (検出電子散乱角度 14 ~ 70 mrad) による SEM で測定できない微細粒子の粒径の測定を行うとともに、高角度環状暗視野 (HAADF : High Angle Annular Dark Field) STEM 法 (検出電子散乱角度 46 ~ 230 mrad) による nm サイズのミクロな組成像観察を行った。LAADF 条件では回折コントラストの寄与が強く、ブラッグ条件を満たす結晶粒が明るく見える。一方で HAADF 条件では質量・厚みコントラストの寄与が大きく、SEM-BSE 像と同様に、密度が大きい箇所ほど明るく見える。また、STEM

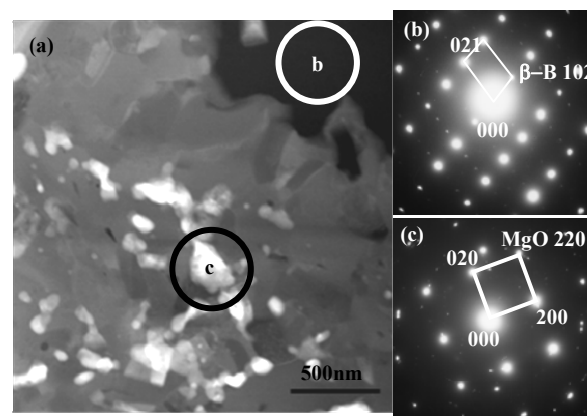


Fig. 4 HAADF-STEM image of sample C-900/25 (a) and electron diffraction patterns taken in the encircled areas 'b' (b) and 'c' (c) denoted in (a).

モード (電子プローブ径約 1 nm) での EDS 元素マッピングを行った。炭化水素等による試料表面の汚染の影響を防ぐため、STEM 観察直前にプラズマクリーナー (ULVAC PLASMA CUBE C50-MK, 出力 10 W, 処理時間 10 min) による Ar プラズマ処理を行った。

3. 実験結果

3.1 J_c の磁場依存性

Fig. 1 に、各バルク体の 20 K における J_c の磁場依存性を示す。測定した試料の中では比較的、低温・短時間の熱処理を施した Sample A-750/48 において、全磁場で最も高い J_c が得られている。一方、初期 B 粉末に結晶質 B を使用した Sample C-900/25 の J_c は、非晶質 B を使用した試料に比べて全磁場で大きく低下している。また、二段階熱処理を行った Sample A-750/48 + 800/100 は 4 T 以上の高磁場での J_c の低下が顕著である。この様に、 J_c 特性は初期 B 粉末の状態で熱処理条件に明らかに依存した挙動を示している。

3.2 微細組織評価

3.2.1 出発材料の影響

Fig. 2 に、Sample A-900/24 (a) および Sample C-900/25 (b) の XRD 測定結果を示す。図中に矢印で示すように Sample C-900/25 (b) にのみ、結晶相である β -B の $hkl = 024$ と MgO の $hkl = 200$ の明瞭な回折ピークが見られる。また、 $2\theta = 40^\circ$ 付近の回折ピークは MgB_4 の $hkl = 103$ または B_2O_3 の $hkl = 103$ である可能性が考えられる。 MgB_4 は MgB_2 を高温で熱処理することで形成することが報告されている⁸⁾。

Fig. 3 に Sample A-900/24 (a) および Sample C-900/25 (b) の SEM-BSE 像を示す。非晶質 B から作製した試料 (a) では、中間階調で示される MgB_2 が多く存在しているが、結晶質 B から作製した試料 (b) ではそれよりも暗い B-rich な領域が (a) よりも多く存在していることがわかる。同時に、(b) では O-rich な領域に対応する明るい領域が多く確認される。**Fig. 4** に、Sample C-900/25 の HAADF-STEM 像 (a)、領域 b から得られた回折図形 (b) および領域 c から得られた回折図形

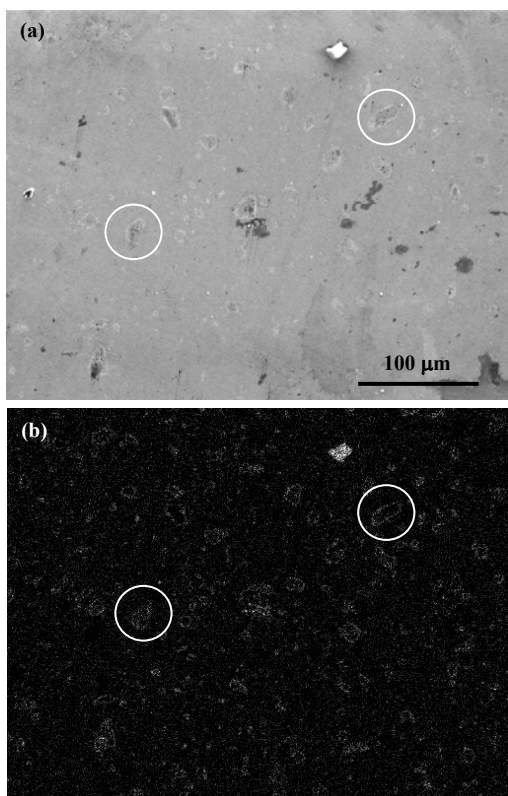


Fig. 5 SEM-EDS observation of the sample A-750/48 SEM-SE image (a) and oxygen map (b).

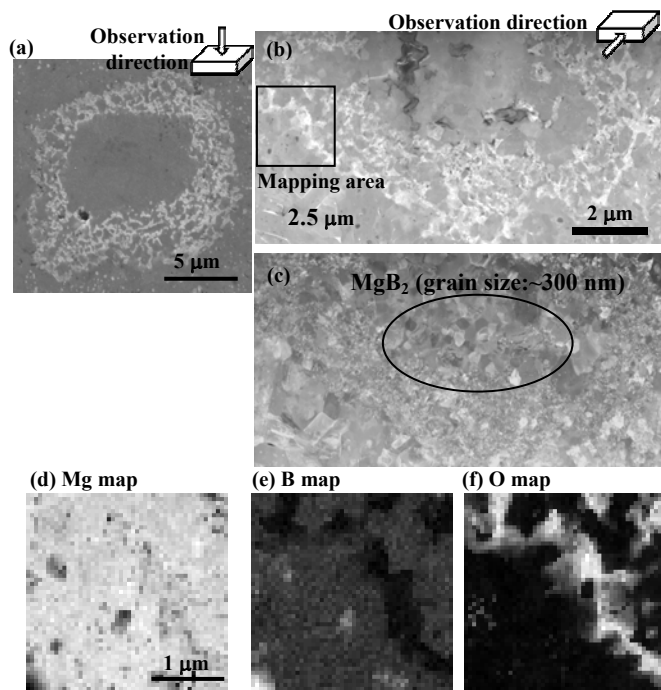


Fig. 6 Plan-view SEM-SE image (a) and a cross-sectional HAADF-STEM image (b) and LAADF-STEM image (c) of a ring-shaped oxide distribution and Mg (d) B (e) and O (f) maps in a square area denoted in (b).

(c) を示す。Fig. 3 (b) の SEM-BSE 像で見られた B-rich 領域は Fig. 4 の領域 b に対応し、その回折図形から結晶質であることがわかる。 β -B 相は XRD 測定 (Fig. 2 (b)) でも認めら

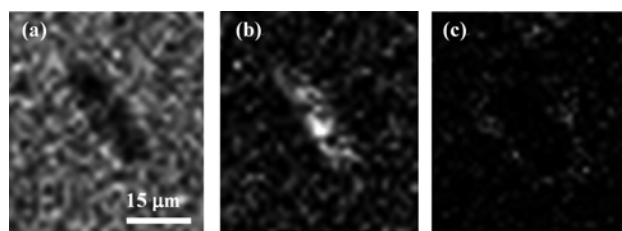


Fig. 7 SEM-EDS observation of ring-shape oxide. Mg (a), B (b) and O (c) maps are shown.

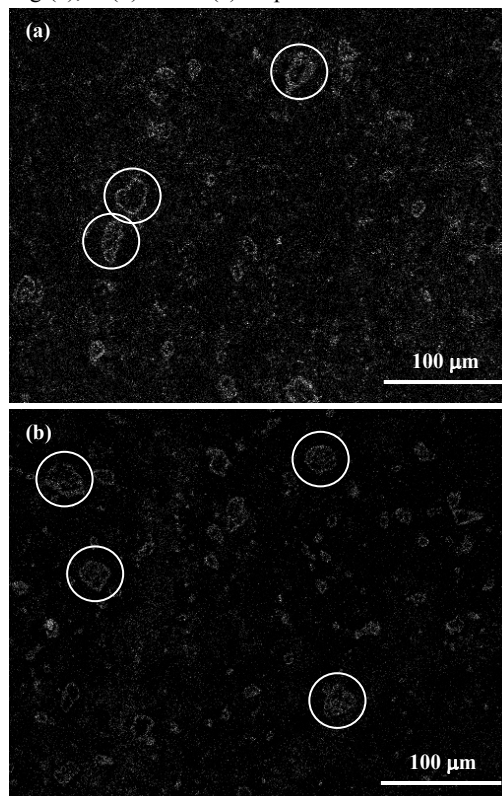


Fig. 8 Oxygen maps of sample A-900/24 (a) and sample A-750/240 (b).

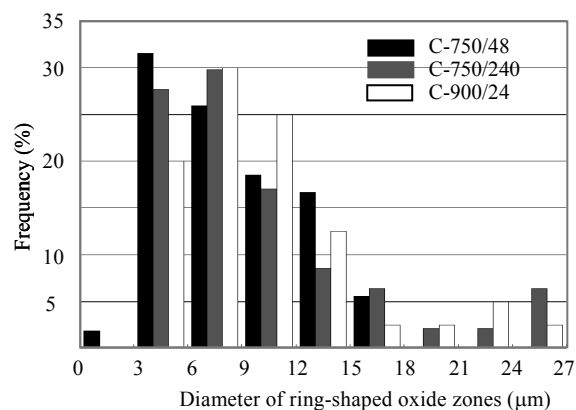


Fig. 9 Size distribution of the ring-shaped oxide zones in sample A-750/48, sample A-750/240 and Sample A-900/24.

れており、非晶質 B よりも反応性の低い結晶質 B が未反応のまま残留した領域であることが考えられる。また、Fig. 4(c) に対応する O-rich 領域は MgO 単結晶で、B と反応しなかった Mg が溶存酸素などにより酸化されたものと考えられる。

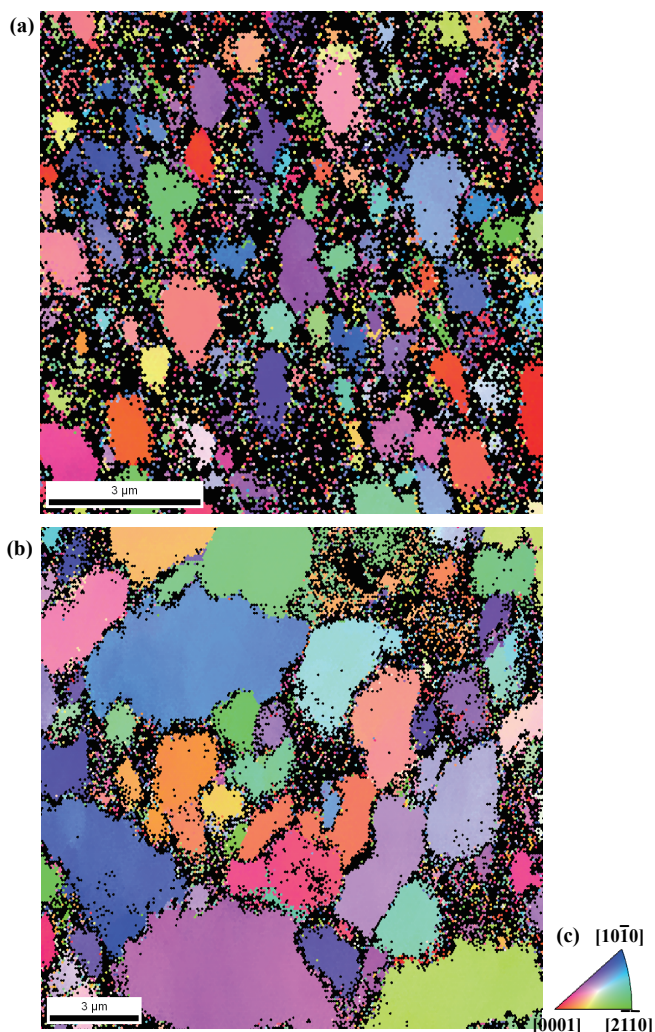


Fig. 10 SEM-EBSD IPF maps of sample A-750/240 (a), sample A-750/48 + 800/100 (b) and a stereographic pole figure of MgB_2 (c).

3.2.2 熱処理条件の影響

Fig. 5に Sample A-750/48 の SEM-SE 像 (a) と同領域における EDS 酸素マップ (b) を示す。SEM-SE 像 (a) 中に丸で囲んだように環状の明るいコントラストが見られる。この領域は酸素マップ (b) に丸で囲んで示した酸素濃化領域であることがわかる。

Fig. 6に、環状の酸素濃化領域の SEM-SE 像 (a)、および SEM 像とは垂直の方向から見た HAADF-STEM 像 (b) を示す。いずれの方向から見ても環状であることから、酸素濃化領域は MgB_2 結晶を囲むように球殻状に存在していると考えられる。また、同一視野の LAADF-STEM 像 (c) において図中に丸で囲んだように、球殻内部の MgB_2 の結晶粒径が初期 B 粉末の大きさと同程度の約 300 nm であることがわかる。(b) の中に四角で囲んだ領域の EDS による Mg マップ (d)、B マップ (e)、酸素マップ (f) を示す。酸素濃化領域には Mg が多く分布していることがわかる。このことから酸素濃化領域には主に MgO が存在していると考えられる。また、球殻状の酸素濃化領域には、**Fig. 7** の SEM-EDS 解析結果に

示されるように、内部に B 濃化領域をもつものも存在した。

Fig. 8に Sample A-900/24 (a) と Sample A-750/240 (b) の EDS 酸素マップを示す。図中に丸で囲んだように **Fig. 4** の Sample A-750/48 と同様に球殻状に分布した MgO がみられる。

Fig. 9に Sample A-750/48、Sample A-900/24、Sample A-750/240 における環状の酸素濃化領域の直径分布を示す。Sample A-900/24 と Sample A-750/240 では、Sample A-750/48 には見られない 20 μm を越える粗大な環状の酸素濃化領域が観察された。

3.2.3 二段階熱処理の影響

Fig. 10に、SEM-EBSD 法により得た Sample A-750/240 (a) と Sample A-750/48 + 800/100 (b) の IPF マップおよび MgB_2 のステレオ極点図 (c) を示す。(a) では 1 μm 以上の粗大粒が少なく、粒径のばらつきも小さい。一方、(b) では大きさ 3 μm を越える粗大粒が多く、また、粒径のばらつきも大きい。これは、二段階熱処理では不均一な粒成長が起きていることを意味している。IPF マップにおける黒い領域は微小な結晶からなる多結晶領域や不純物領域、ボイドなどが考えられ、このような領域に注目しつつ、STEM 観察を行った。

Fig. 11に、Sample A-750/240 (a) と Sample A-750/48 + 800/100 (b) の HAADF-STEM 像を示す。Sample A-750/240 (a) には図中に破線で囲んだように大きさ数十 nm サイズの輝点状に見える微細粒子 (Fine particles) が分散している。

Fig. 12に、**Fig. 11** (a) で見られた微細粒子の拡大像と EDS 元素マップを示す。図 (d) 中に丸で囲んだように、これらの微細粒子は大きさ約 20 ~ 30 nm の MgO であることがわかる。また、これらの MgO 微細粒子は約 10 ~ 50 nm の間隔で存在している。一方、**Fig. 11** (b) で示した Sample A-750/48 + 800/100 では、図中矢印で示すような粗大な MgO 領域 (Course oxide area) は見られるが、Sample A-750/240 に見られたような MgO 微細粒子の分散は認められない。また、**Fig. 11** (b) 中に丸で囲んだようにボイドの周囲に粗大な酸化物が存在するものも見られる。

Fig. 13に、**Fig. 10**と同一視野における LAADF-STEM 像を示す。Sample A-750/240 (a) には、図中に破線で囲んだように 50 nm 以下の細かい MgB_2 結晶粒が存在している。**Fig. 9** (a) で示した IPF マップの黒色領域はこのような微小な MgB_2 多結晶領域であることが考えられる。また、**Fig. 11**中に矢印で示した粗大な酸化物領域 (Coarse oxide area) は**Fig. 13**に矢印で示すように微細な MgO 粒子の集まり (Fine MgO particles) であることがわかる。

4. 考察

J_c が低下する組織の要因として 3.2.1 に示した結晶質 B 使用による未反応 B の残留と、3.2.2 および 3.2.3 に示した粗大な酸化物の形成と結晶粒成長が挙げられた。これらは、磁束ピンニング点および電流パスの減少をもたらし、 J_c を低下

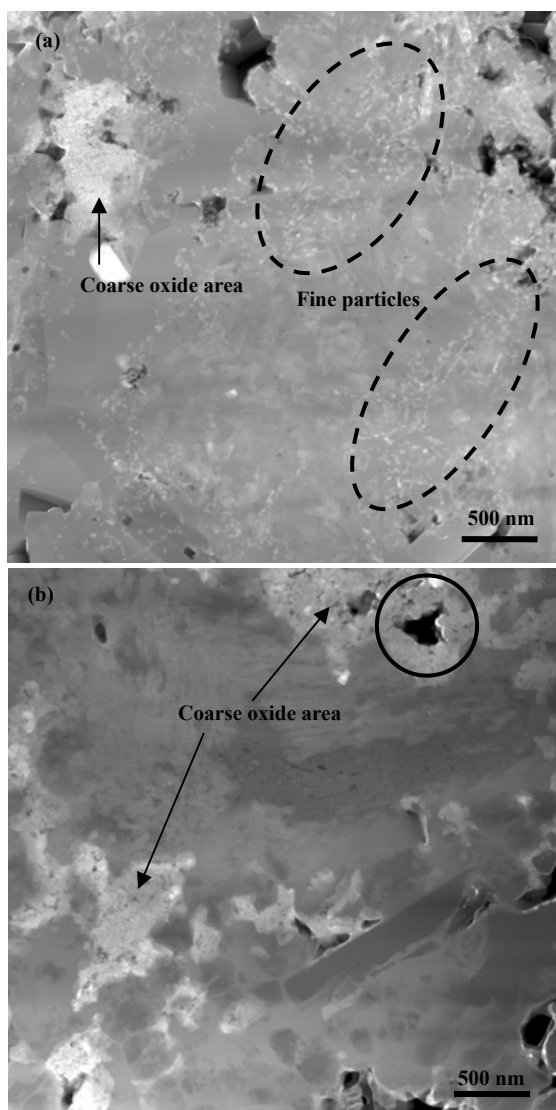


Fig. 11 HAADF-STEM images of sample A-750/240 (a) sample A-750/48 + 800/100 (b).

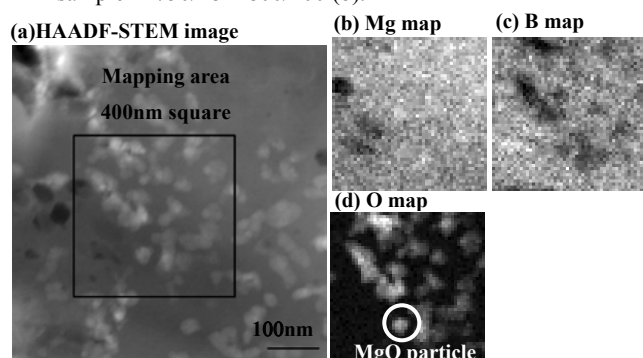


Fig. 12 Results of HAADF-STEM image for sample A-750/240 (a) and Mg (b), B (c) and O (d) maps.

させると考えられる。

作製条件の最適化について述べる。まず、初期粉末と J_c と組織の関係について考える。初期 B 粉末に結晶質を使用した場合、多くの結晶質 B が未反応のまま残留し、同時に、未反応の Mg が溶存酸素などにより酸化され、数百 nm サイ

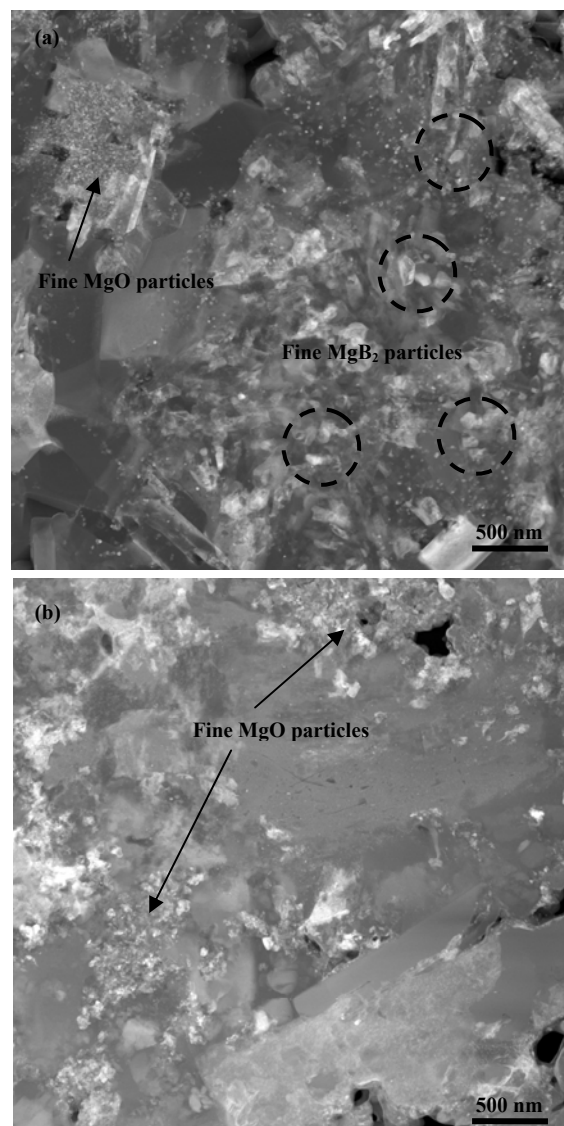


Fig. 13 LAADF-STEM images of sample A-750/240 (a) and sample A-750/48 + 800/100 (b).

ズの粗大な単結晶 MgO を生成した。その結果、電流パスとなる MgB₂ の生成量が減少し、非晶質を使用したものと比較して、全磁場領域で J_c が大きく低下した。そのため、未反応 B の低減には初期 B 粉末に非晶質を用いるなど、B の Mg との反応性を上げることが必要である。

次に、熱処理と J_c と組織の関係について考える。まず、熱処理温度および時間の影響に関して、高温および長時間の熱処理は球殻状に存在する酸化物を増大させることがわかった。従って、Sample A-900/24 および Sample A-750/240 の 3 T 以下の低磁場における J_c が Sample A-750/48 と比較して低下した要因として、球殻状の酸化物の増大により、電流パスが減少したことが考えられる。Fig. 11 で見られるような粗大な酸化物は観察した全てのバルク体について見られた。球殻状に分布しているものも存在し、これは Fig. 13 で見られるような数十 nm サイズの細かい酸化物の集まりにより形成されたものであった。また、Fig. 11 (b) 中に丸で

囲んだように粗大な酸化物の周囲にはボイドが見られることが多く、熱処理過程で酸化物が凝集、或いは酸素が供給されやすいボイドに集中して生成することが考えられる。このような粗大な酸化物領域の生成は、初期 B 粉末に吸着した水分や、初期 Mg 粉末および MgB₂ 粉末に存在する MgO が原因であると考えられる。特に、本研究で用いた B 粉末の粒径は約 300 nm と小さく、空気に触れる表面積が広い分、多くの水分を吸着した可能性がある。球殻状の酸化物は、球殻内部の MgB₂ の結晶粒径が初期 B 粉末と同程度であることや球殻内部に B 濃化領域が観察されることから初期 B 粉末に吸着した水分が主な原因であると考えられる。

次に、二段階熱処理による影響を考える。Fig. 11 (a) および Fig. 12 に示したように、Sample A-750/240 には約 20 nm の間隔で分布している MgO 微細粒が多く存在する。ここで、超伝導体内の量子化磁束線はエネルギー的に安定な三角格子を組み、その量子化磁束格子間隔 a_f と外部磁場 B の関係式は (2) 式のように示される⁹⁾。

$$a_f = 1.075(\phi_0 / B)^{1/2} \quad (2)$$

ϕ_0 は量子化磁束 ($\phi_0 = 2.068 \times 10^{-15}$ Wb) を表している。磁束のピンニング点は量子化磁束格子間隔と同じ間隔で存在する状態が最適であると考え、4 ~ 5 T における最適なピンニング点間の距離は (2) 式から約 25 nm となる。また、50 nm 以下の MgB₂ 結晶も存在しており、これらの MgO 微細粒や MgB₂ 結晶粒が磁束のピンニング点として働き、高磁場での J_c 特性を向上させていることが考えられる。従って、Sample A-750/48 + 800/100 において 4 ~ 5 T での J_c が低下した要因として、Fig. 12 (b) に示すように MgO 微細粒が分散していないことと、微細な MgB₂ 結晶があまり見られなかったことから、前述の磁束のピンニング点が減少したことによるものと考えられる。また、Sample A-750/48 + 800/100 において、Sample A-750/240 には見られない 3 μ m 以上の MgB₂ 結晶粒が見られたことから、MgO 微細粒の分散は MgB₂ 結晶の結晶粒成長の抑制にも効いている可能性が示唆される。

今後、MgB₂ 超伝導体の実用化には更なる J_c の向上が求められるが、そのためにはまず、今回見られた粗大な酸化物のような電流パスを減少させ、磁束ピンニングにも働かない領域を減少させることが必要である。酸化物形成の主な原因と考えられる初期粉末に混入した水分や酸化物については、その抑制は容易ではないことが予想される。今回の観察結果より、二段階熱処理ではこのような酸化物の粗大化を防ぐことは難しく、粗大化の抑制のためには短時間かつ低温での熱処理が必要である。また、低温、短時間の熱処理は結晶粒成長を抑えることができる。その結果、ピンニング点となりうる結晶粒界が増えるため、高磁場での J_c 特性を向上させる効果が期待でき、実際に、線材において低温 (600 ~ 650°C) での作製で高い J_c 特性を示している¹⁰⁾。

5. まとめ

Premix-PICT 法で作製した MgB₂ パルク体の J_c 特性に及ぼす作製条件の影響を解明するために、微細組織観察を行い、以下の結論を得た。

- (1) 初期粉末として結晶質 B を使用すると、結晶質 B は反応性が低く、未反応のまま残留し、MgB₂ の生成量を減少させ、同時に MgO の生成量を増加させる。そのため、 J_c を全磁場領域で低下させる。
- (2) 低温・短時間の熱処理では、電流パスの減少、ひいては J_c の低下の要因となる、MgO が凝集した領域の粗大化が抑制される。
- (3) 一段階熱処理材では MgO 微細粒子が分散し、微細 MgB₂ 結晶が存在しているため、これらがピンニング強化に働き、高磁場における J_c が低下しにくい。一方、二段階の熱処理では、これらの磁束ピンニングに有効な組織を粗大化させるため、高磁場側で J_c を低下させる。

参 考 文 献

- 1) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: "Superconductivity at 39K in magnesium diboride," *Nature* **410** (2001) 63.
- 2) A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi and H. Hatakeyama: "Effect of SiO₂ and SiC doping on the powder-in-tube processed MgB₂ tapes," *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 926-930.
- 3) T. Matsushita, M. Kiuchi, A. Yamamoto, J. Shimoyama and K. Kishio: "Essential factors for the critical current density in superconducting MgB₂: connectivity and flux pinning by grain boundaries," *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 015008.
- 4) K. Togano, J. M. Hur, A. Matsumoto and H. Kumakura: "Fabrication of seven-core multi-filamentary MgB₂ wires with high critical current density by an internal Mg diffusion process," *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 015003.
- 5) I. Iwayama, S. Ueda, A. Yamamoto, Y. Katsura, J. Shimoyama, S. Horii and K. Kishio: " J_c enhancement of high density MgB₂ bulk made by Premix-PICT-diffusion method," *Physica C* **460-462** (2007) 581-582.
- 6) T. Mochizuki, K. Hanafusa, J. Shimoyama, H. Ogino, S. Horii and K. Kishio: "Control of connectivity in dense MgB₂ bulks," *Abstracts of CSJ Conference* **79** (2008) 196.
望月利彦, 花房 慶, 下山淳一, 荻野 拓, 堀井 滋, 岸尾光二: 「高密度 MgB₂ パルクにおける Connectivity の制御」, 第 79 回秋季低温工学・超伝導学会講演概要集 (2008) 196.
- 7) T. Ishitani, K. Umemura, T. Ohnishi, T. Yaguchi and T. Kamino: "Improvements in performance of focused ion beam cross-sectioning: Aspects of ion-sample interaction," *J. Electron Microsc.* **53** (2004) 443.
- 8) R. Schmitt, J. Glaser, T. Wenzel, K. G. Nickel and H.-J. Meyer: "A reactivity study in the Mg-B system reaching for an improved synthesis of pure MgB₂," *Physica C*, **436** (2006) 38-42.
- 9) 村上雅人: 「高温超伝導の材料科学」, 内田老鶴圃, 東京 (1999) 125-127.

- 10) J. H. Kim, S. X. Dou, J. L. Wang, D. Q. Shi, X. Xu, M. S. A. Hos-sain, W. K. Yeoh, S. Choi and T. Kiyoshi: “The effects of sintering temperature on superconductivity in MgB_2/Fe wires,” Supercond. Sci. Technol. **20** (2007) 448–451.

嶋 田 雄 介 平成20年九州大学工学部エネルギー科学科卒業。同年より同大学大学院総合理工学府修士課程(物質理工学専攻)在学中。現在、電子顕微鏡による MgB_2 超伝導体の微細組織の研究に従事。低温工学協会、日本金属学会、日本鉄鋼協会会員。

大 橋 徹 也 平成19年九州大学工学部エネルギー科学科卒業。平成21年九州大学大学院総合理工学府修士課程修了。電子顕微鏡による MgB_2 超伝導体の微細組織の研究に従事。同年より株式会社住友金属小倉に勤務。

波 多 聰 平成6年九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了。同年より同大学助手を経て、現在、同大学准教授。電子顕微鏡および金属、無機材料の微細組織に関する教育研究に従事。低温工学協会、日本金属学会、日本鉄鋼協会、日本顕微鏡学会等会員。博士(工学)。

池 田 賢 一 平成13年九州大学大学院総合理工学府博士後期課程修了。同年より同大学助手、平成19年4月より同大学助教。金属、無機材料の結晶粒界構造、再結晶、および集合組織に関する教育研究に従事。日本金属学会、軽金属学会、日本鉄鋼協会、日本セラミックス協会会員。博士(工学)。

中 島 英 治 昭和59年九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了。昭和60年より同大学助手、助教授を経て、現在、同大学教授。結晶性材料の高温変形機構と内部組織に関する教育研究に従事。日本金属学会、日本鉄鋼協会、日本機械学会、軽金属

会、日本セラミックス協会、日本顕微鏡学会、応用物理学会会員。工学博士。

望 月 利 彦 昭和60年8月生。平成20年3月東京大学工学部応用化学科卒業。同年より同大学大学院工学系研究科修士課程(応用化学専攻)に在学中。現在、磁気配向法による c 軸配向 MgB_2 バルクの開発の研究に従事。低温工学協会会員。

下 山 淳 一 昭和37年生。昭和61年東京大学工学部工業化学科卒業。昭和63年同大学院化学エネルギー工学専攻修士課程修了。昭和63年旭硝子(株)中央研究所勤務。平成3年科学技術庁金属材料研究所に派遣。高温超伝導材料開発に従事。平成5年より東京大学工学部助手。講師を経て平成11年より助教授(19年より准教授)。機能性層状酸化物、特に高温超伝導材料の候補物質設計、開発に従事。低温工学協会、応用物理学会、日本化学会、日本物理学会等会員。博士(工学)。

堀 井 滋 昭和46年9月生。平成6年名古屋大学工学部応用物理学科卒業。平成11年同大学院工学研究院博士課程修了し、日本学術振興会特別研究員(東大物性研)。平成12年より東京大学工学系研究所助手、平成19年度4月より助教。平成21年4月より高知工科大学大学院工学研究科准教授。現在に至る。この間、平成16年4月～6月英国ブリストル大学客員研究員。主として超伝導材料及び新磁気科学の研究開発に従事。博士(工学)。

岸 尾 光 二 昭和26年生。昭和49年東京大学工学部工業化学科卒業。昭和56年ノースウェスタン大学材料科学工学博士課程修了。Ph. D. 同年東京大学工学部助手。講師、助教授を経て平成8年より教授。平成15年東京大学低温センター長。固体科学、超伝導体の現象論と材料科学に関する研究、教育に従事。低温工学協会、応用物理学会、電気化学会、日本化学会、日本セラミックス協会、日本物理学会、米国材料学会、米国物理学会等会員。