

高磁場特性を有する高温超電導材料の 製作と特性評価

赤坂 友幸* 石原 篤** 鈴木 賢次**
富田 優***

Fabrication and Characterization of High-temperature Superconducting Materials with High Magnetic Field

Tomoyuki AKASAKA Atsushi ISHIHARA Kenji SUZUKI
Masaru TOMITA

Since superconducting bulk material is compact and can generate a strong magnetic field, it is expected to be applied to various devices as a magnetic field generation source. High magnetic field strength, magnetic field uniformity, and magnetic field stability are required so as to apply superconducting bulk material to magnets. In order to realize these high characteristics, we fabricated and evaluated MgB_2 and RE-based superconducting bulk material.

キーワード：高温超電導，超電導バルク，臨界電流，磁場

1. はじめに

超電導材料は、形状、使用法の違いから、バルク体と線材に分けられ、その実用化に向けて活発に研究開発が進められている。これまでに開発されてきた超電導バルク体は、イットリウムやガドリニウム等のレアアース（RE：希土類元素）系バルク体が主流であり、主に磁場応用を目的として開発されている。一般的な永久磁石が1T以下の磁力であるのに対し、これまでに開発された超電導バルク体の発生磁場は17Tにも達し¹⁾、これは1平方センチメートルあたり重さ1トンの鉄を持ち上げることができる磁力に相当する。この超電導バルク体は、分析器の磁場発生源や薬剤の磁気搬送、電流リード、磁気軸受部等に应用することで各種機器の大幅な性能向上が期待されている。

超電導バルク体は、それ自身が超電導材料の結晶であるため、高磁場中でも電流密度が高い、コンパクトで強い磁場を発生できる、といった特徴がある。これを磁石として用いた場合、他の磁石と比較して、超電導バルク体は、超電導コイルマグネットよりもコンパクトでローコストであり、永久磁石や電磁石よりも強磁場を発生することができる。また、RE系超電導バルク体においては、実用上使用可能な低温と言われている液体窒素温度（77.3K）においても高い電流密度を有するため、超電導バルク体の持つ特徴を、冷凍機を使用しない液体窒素

による冷却でも十分に活かすことができる。

しかしながら、RE系超電導バルク体は製作プロセスにおいて結晶成長の過程を経るため、製作に長時間かかるという制約を持つ。この点を解消できる新材料として、鉄道総研では二ホウ化マグネシウム（ MgB_2 ）に注目し開発を進めてきた²⁾³⁾⁴⁾。 MgB_2 は金属系高温超電導体の中で最高の臨界温度を有する物質であり、高い臨界磁場、臨界電流密度をもつ特徴がある。この物質は、製作が容易で、非常に軽量であり様々な形状に加工が可能で、新しい超電導バルク体として期待されている。すなわち、強力磁石として、輸送・医療等への応用が期待でき、特に、高い磁場均一性が求められるMRI（核磁気共鳴画像法）、NMR（核磁気共鳴）などの計測機器への応用に適すると考えられる。本稿では、 MgB_2 およびRE系超電導バルク体の評価や高特性化に向けた開発について記述する。

2. 超電導材料の製作と評価

超電導バルク体をマグネット等に应用するためには、高い磁場強度、均一な磁場空間が要求される。本章では、これらの高特性化に向け、製作や特性評価などの取り組みについて述べる。

2.1 MgB_2 超電導バルク体の製作

出発原料であるマグネシウム（Mg）とホウ素（B）を、乳鉢を用いて乾式混合にて混合後、1軸プレスにて $9.8 \times 10^7 N/m^2$ の圧力でペレット状に成形を行った。ペレット成型後、多結晶体での焼成条件を参考に、850℃、3

* 浮上式鉄道技術研究部 超電導・低温研究室

** 元 材料技術研究部 旧超電導応用研究室

*** 浮上式鉄道技術研究部

時間、アルゴン気流中で焼成を行い、 MgB_2 バルク体を製作した。作製した MgB_2 バルク体 (20mm ϕ ×10mm) を図1に示す。試料表面にクラック等の不均一性はみられず、均一な組織を得ることができた。



図1 製作した MgB_2 超電導バルク体 (20mm ϕ ×10mm)

2.2 MgB_2 超電導バルク体の微細組織評価

2.1節で製作した MgB_2 超電導バルク体について、顕微鏡による微細組織観察を行った。焼成前後の反応性を評価するため、レーザー顕微鏡にて光学観察を行った結果を、図2に示す。ペレットに成形後、電気炉で焼成する前の試料の微細組織には、原料粉であるホウ素（赤茶色）とマグネシウム（銀色）が確認でき、色ムラもなく均一に混合できていることが分かる。850℃、3時間の焼成を行った後の試料では、原料粉末同士の反応が進み、 MgB_2 （青みがかった黒色）が確認できる。

より高倍率での組織観察として、走査型電子顕微鏡により焼成後の MgB_2 超電導バルク体の二次電子像を撮影した（図3）。その結果、粒径数 μm の MgB_2 粒子が確認でき、粒子同士は接触面で結合していることから、超電導電流の経路として働くと考えられる。また、1 μm 程度の空隙が確認できるが、これは焼成時にマグネシウムが拡散した際に残されたものである。

MgB_2 超電導バルク体内部の材料均一性を評価するため、内部の空隙のばらつきの評価を行った。焼成後の MgB_2 超電導バルク体のX線CTスキャン像を図4に示す。図4(a)の黒い部分が空隙を表している。また図4(b)に空隙のみを表した像を示すが、空隙が比較的均

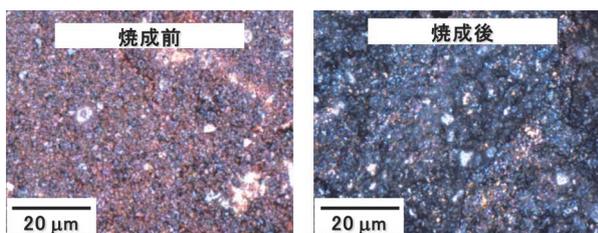


図2 MgB_2 超電導バルク体の焼成前後における光学顕微鏡像

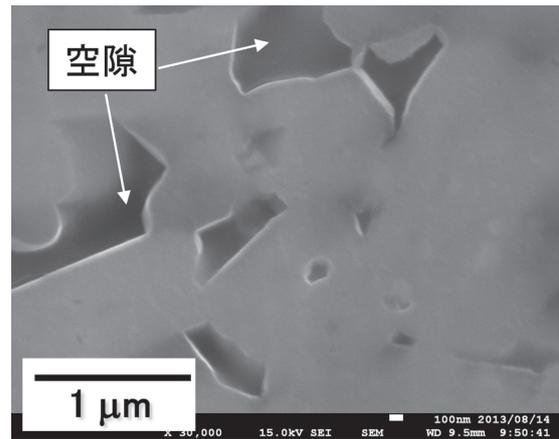
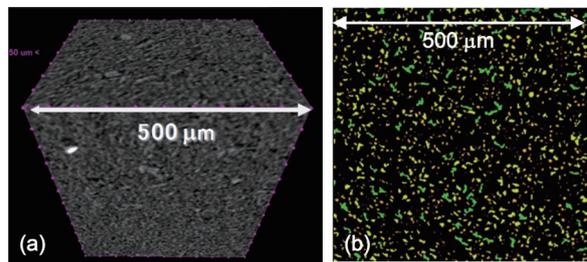


図3 焼成後の MgB_2 超電導バルク体の二次電子像



(a) : CT スキャン像, (b) : 空隙のみを示した像

図4 焼成後の MgB_2 超電導バルク体のX線CTスキャン像

直径20 μm 以下の空隙を黄色、20 μm 以上の空隙を緑色で表す

一に分散して試料内に存在している。焼成前の混合でマグネシウムがムラなく試料内に分布し、焼成により拡散してムラなく反応していると推察される。試料のいずれの観測位置においても同様の傾向が見られ、試料内で均一に反応が進んでいたと考えられる。

2.3 MgB_2 超電導バルク体の加工特性

超電導バルク体を応用する際には、応用形態に沿った形状加工が必要である。例えば、磁気分離等の強力磁石として用いる場合は、磁石をある範囲にわたり敷き詰めるためタイル形状であることが、放射光の加速装置（アンジュレータ）用磁石として用いる場合は半円の形状であることが望まれる。 MgB_2 超電導バルク体は様々な場面で用いられることを考え、その機械加工性について評価を行った。

円盤状の MgB_2 超電導バルク体を精密切断機により、四角形状、および三角形状へ加工した加工後の写真を図5(左)に示す。充填率が50%程度であり、比較的硬度が小さいということから、試料表面に加工時の振動によるクラック、欠け等は見られなかった。四角形状の角の部分電子顕微鏡で観察したところ、ひび等は見られず、不具合なく加工を施すことができた。

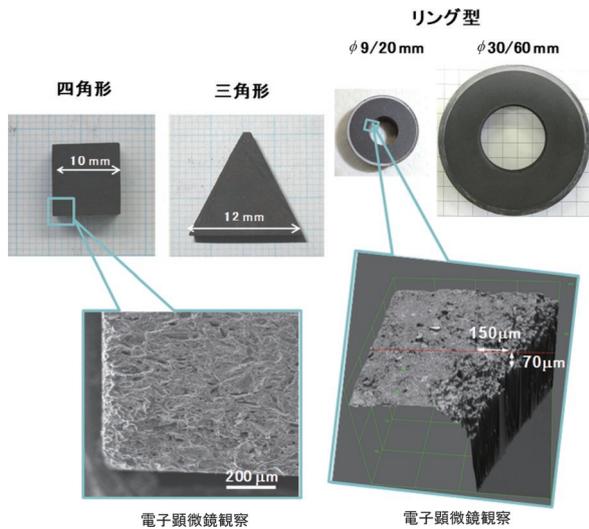


図5 MgB₂超電導バルク体の加工性評価

次に、20mmφと60mmφの円盤状のMgB₂超電導バルク体の中心部に、ボール盤を用いて、それぞれ9mmφ、30mmφの穴あけ加工を行った(図5(右))。穴あけ加工部分の微細組織をレーザー顕微鏡にて観察した結果、幅150μm、深さ70μm程度の欠けが確認できたが、試料全体の磁場特性に影響を及ぼす程ではない。以上から、MgB₂超電導バルク体は任意形状への加工性に優れ、応用を考える上で有利な材料であることが分かった。

2.4 MgB₂超電導バルク体の超電導特性評価

前節では、製作における加工性などの特性評価を行ったが、この章では磁石での特性として、MgB₂超電導バルク体の超電導特性の評価を行った。MgB₂は金属系高温超電導体の中で最高の臨界温度 $T_c = 39\text{K}$ が記録されているが、製作したバルク体においてもその臨界温度を有しているかを調べた。30mmφのMgB₂超電導バルク体内部の各位置から小試料片を切り出し、磁化率の温度依存性を評価した結果を図6に示す。MgB₂超電導バルク体の表面や中心など場所による差異はほとんど見られず、試料全体で均一な臨界温度を有していることが確認できた。また、いずれの位置も臨界温度は38K程度であることが確認できた。

超電導バルク体の捕捉磁場特性は、バルク体の直径と臨界電流密度に比例する傾向にある。したがって捕捉磁場特性の向上を図るには、試料サイズの大型化か臨界電流密度の向上に取り組む必要がある。本研究では、超電導量子干渉計を用いてMgB₂超電導バルク体の臨界電流密度特性の評価を行った。臨界温度の測定と同様に、30mmφのMgB₂超電導バルク体の各試料位置から小試料片を切り出し、臨界電流密度測定を行った。いずれの試料においても、外部磁場ゼロで約 $2.5 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ の高い臨界電流密度を示すことが確認できた(図7)。各位

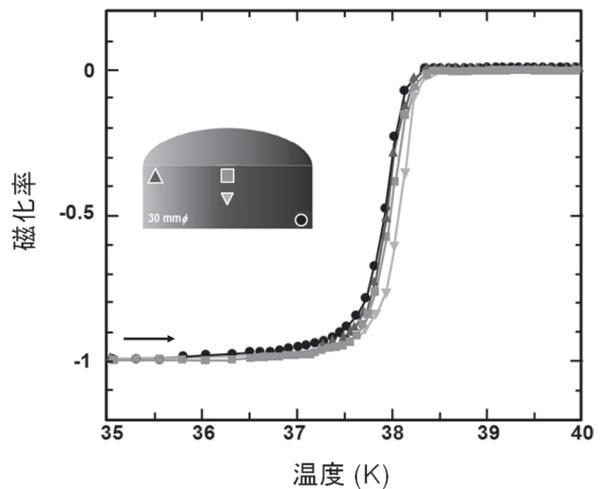


図6 MgB₂超電導バルク体の臨界温度特性
(磁化率が0になった温度が臨界温度)

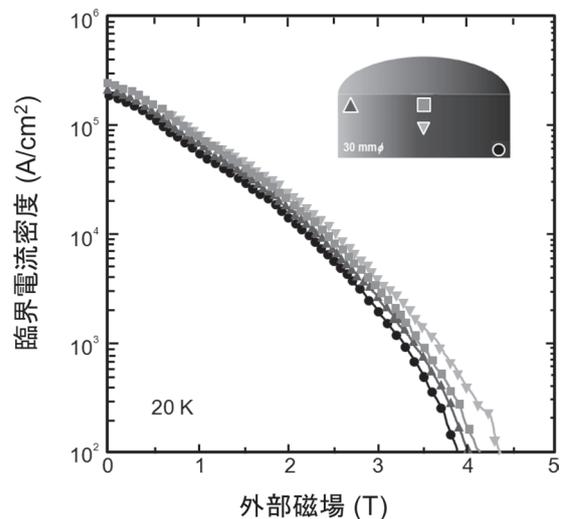


図7 MgB₂超電導バルク体の臨界電流密度

置での臨界電流密度のばらつきが比較的小さく、全体が均質な試料を製作できたと考えられる。

次に、製作したMgB₂超電導バルク体の磁石特性を評価するため、捕捉磁場特性の評価を行った。製作したMgB₂超電導バルク体試料を冷凍機で10Kまで冷却し、超電導マグネットを用いて磁場中冷却により6Tの磁場下で着磁を行った。バルク体の捕捉磁場特性に関してはバルク体表面に配置したホール素子により計測を行った。なお、試料温度はバルク体底面の温度とした。30mmφのMgB₂超電導バルク体2つを対向して配置し、2つのバルク体の中心とバルクの上表面でホール素子により磁場測定を行った結果を図8に示す。NMRへの応用などを想定したバルク体の中心部では、11Kにおいて4Tを超える強力な磁場を確認した。また、20Kでの捕捉磁場は3T程度、25Kでの捕捉磁場は2T程度であった。さらに低温に冷却することで、より強力な磁場

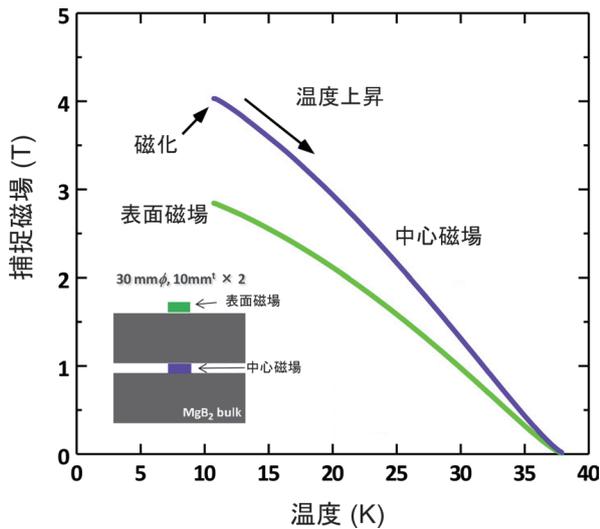


図8 MgB₂ 超電導バルク体の捕捉磁場の温度依存性

を発生できると考えられる。

2.5 MgB₂ 超電導バルク体の磁場均一性評価

MgB₂ バルク体の磁場の均一性を評価するため、走査型ホールプローブを用いてバルク体表面の二次元スキャンを行った。30mmφのMgB₂ 超電導バルク体の表面から高さ方向に3mm離れた位置で、捕捉磁場分布を測定した結果を図9に示す。試料内の臨界電流密度特性が均一であることから、理想的な円状の磁場分布を示した。また、図9の空間分布特性の断面図を図10に示すが、どの角度の断面図でも捕捉磁場の値にばらつきがなく、動径方向に均一な磁場値を有していることが分かった。このように、MgB₂ 超電導バルク体は磁場均一性に優れていることから、NMR等の分析機器への応用に有望であると考えられる。

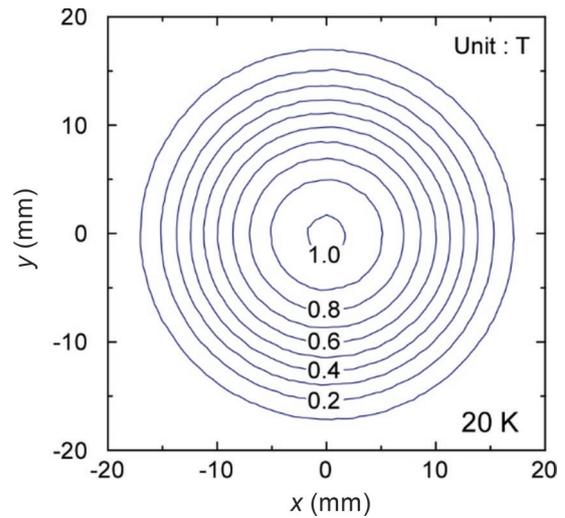


図9 MgB₂ 超電導バルク体の磁場強度の位置依存性

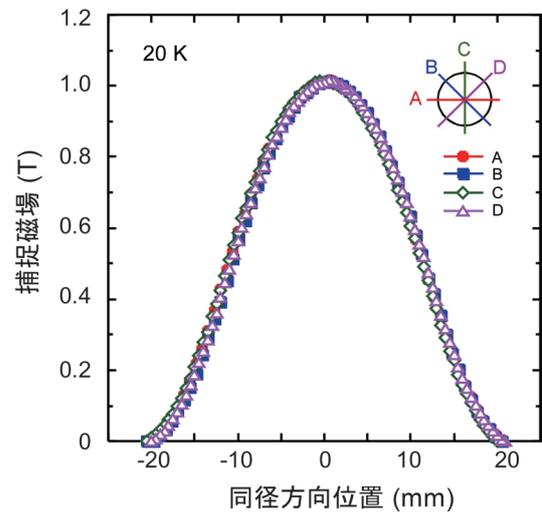


図10 MgB₂ 超電導バルク体の捕捉磁場分布の断面図

2.6 磁場均一性の可視化技術の構築

次に、超電導バルク体の磁場均一度を可視的に評価するため、磁気光学センサーを用いた手法を考案し、バルク体全体の捕捉磁場特性の可視化を試みた⁵⁾。構築した磁気光学像評価装置を図11に示す。着磁したリング状のRE系超電導バルク体に対し、磁気光学像の観察を行った結果、センサーが磁場を感知している箇所が発光しており、超電導バルク体が同心円状に均一な磁場を発生していることを視覚的に確認できた(図12左)。また、ゼロ磁場で冷却した後に着磁して観察を行った結果、バルク部分が黒色となり発光していないことから、反磁性特性を確認することができた(図12右)。磁気光学センサーを用いた磁場の可視化技術により、バルク体全体の瞬時の磁場分布の評価が可能となる。

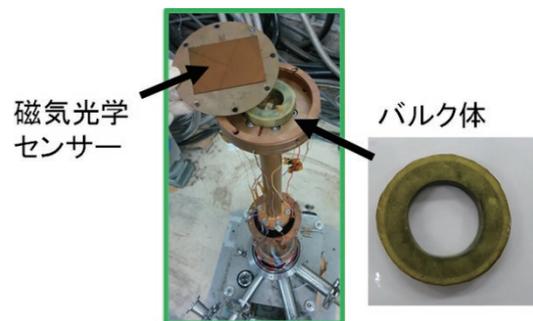


図11 磁気光学像評価装置の構成

2.7 金属含浸による磁場安定性の改善

超電導バルク体は昇温とともに特性が低下し、ある温度以上では捕捉磁場が失われてしまうことが知られており、同様の現象が外乱に伴う局所的な発熱によっても観測されている。この局所的な発熱に対応するために、超電導バルク体の放熱特性の向上を目的とし、合金溶射法

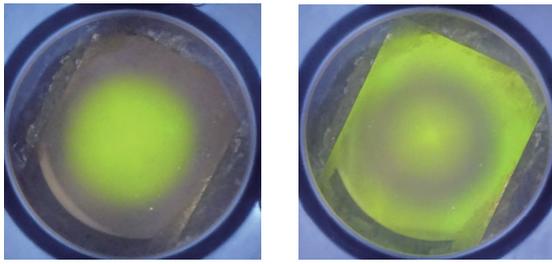


図 12 リング状 RE 系超電導バルク体の磁気光学像
(左：着磁特性, 右：反磁性特性)

による金属皮膜処理を行った。合金溶射法は、合金を加熱して溶融し、対象物に吹き付けることで金属皮膜を形成する方法である。製作した RE 系超電導バルク体に対し、低融点合金を用いて合金溶射を行った様子を図 13 に示す。溶融した合金が RE 系超電導バルク体に衝突し、比熱の差から急冷、凝固されることで表面に金属皮膜が形成される様子が確認できる。この合金溶射法を繰り返した超電導バルク体の断面を図 14 に示す。合金溶射法を繰り返すことで、バルク体の表面全体に金属皮膜が形成された。また、バルク体に対し、液体窒素中でヒーターにより熱を加えた。バルク体の温度の時間履歴を図 15 に示す。合金溶射を行ったバルクは温度上昇が小さいことが分かる。このことから、合金溶射法によってバルク体の放熱特性を改善できることが分かった。

次に、超電導バルク体の放熱特性を向上させるための別の手法として、真空含浸法により金属含浸を行った。真空含浸法は、空隙の多い材料に対し、真空下で溶融させた金属や樹脂などを含浸させる方法である。製作した MgB_2 バルク体に対し、真空含浸法により低融点合金を

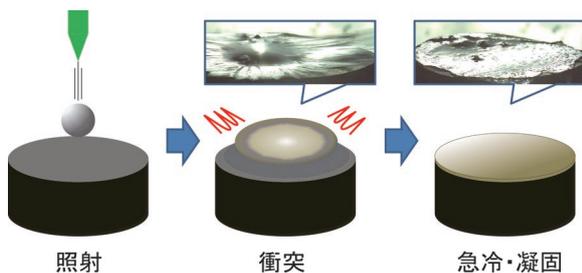


図 13 RE 系超電導バルク体への合金溶射法の様子

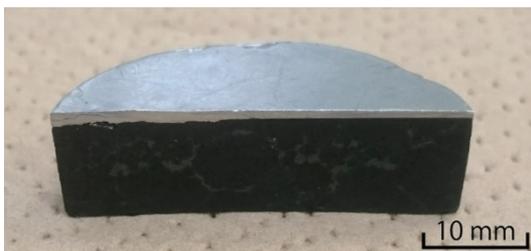


図 14 合金溶射法を行った RE 系超電導バルク体

含浸させた。真空含浸装置を図 16 に、低融点合金を含浸させた MgB_2 バルク体の断面部を図 17 に示す。平均

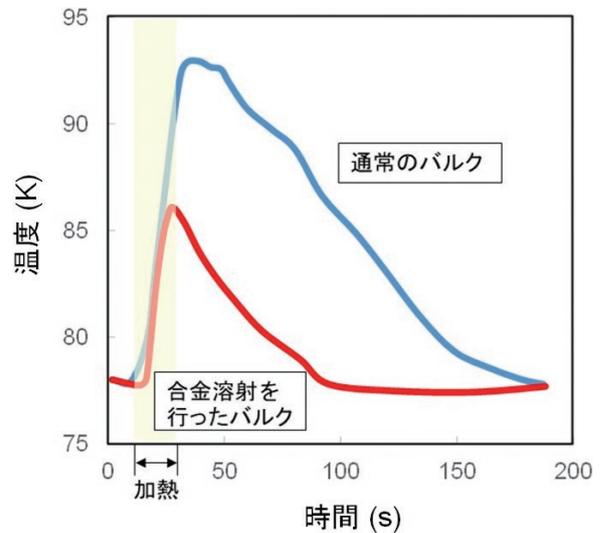


図 15 RE 系超電導バルク体の表面温度の時間履歴

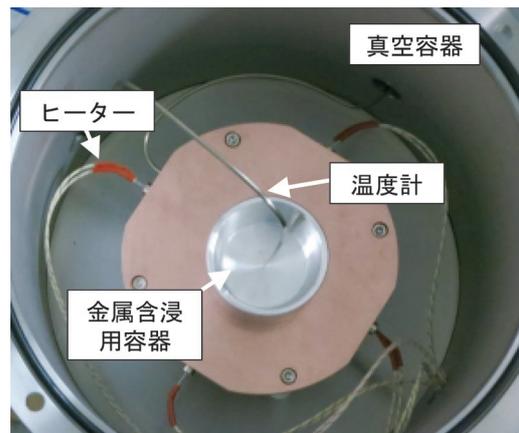


図 16 超電導バルク体用真空含浸装置

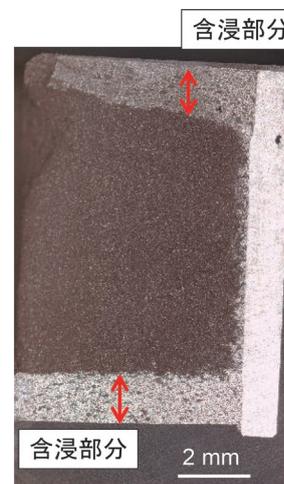


図 17 真空含浸法を行った MgB_2 超電導バルク体の断面図

空孔直径が50 μm 程度の試料に対し、表面から2mm程度まで金属が浸透していることが確認でき、合金溶射法と同様に放熱特性の改善が期待できることが分かった。

3. まとめ

超電導バルク体は、コンパクトで強磁場を発生できることから、磁場発生源として各種機器への応用が期待されている。超電導バルク体をマグネット等に応用するためには、高い磁場強度、磁場均一性、磁場安定性が要求される。これらの高い特性を実現するための、 MgB_2 およびRE系超電導バルク体の製作、評価や高特性化に向けた開発を実施した。超電導バルク体を製作し、その微細組織、加工性、超電導特性の評価を行った。また、磁場均一度の可視的評価のため、磁気光学センサーを用いた装置を構成し、バルク体全体の捕捉磁場特性の可視化を行った。さらに、磁場安定性の改善のため、超電導バルク体へ合金溶射法および真空含浸法による金属含浸を行い、放熱特性の改善を行った。今後も、各種応用開発を進めとともに、必要となる材料開発に取り組む。

本研究の一部は、JSPS 科学研究費助成事業 (16H01860)

および (17H01127) の助成を受けて実施した。

文 献

- 1) M. Tomita, M. Murakami, "High-temperature superconductor bulk magnets that can trap magnetic fields of over 17 tesla at 29K," *Nature*, Vol.421, 517-520, 2003.
- 2) 富田優, 原篤, 赤坂友幸, 山本明保, 岸尾光二: MgB_2 超電導バルク磁石の開発, 第87回2013年度春季低温工学・超電導学会概要集, p.180, 2013
- 3) 赤坂友幸, 石原篤, 富田優, 山本明保, 杉野翔, 岸尾光二: MgB_2 超電導バルク体の加工性能, 第89回2014年度春季低温工学・超電導学会講演概要集, p.119, 2014
- 4) A. Ishihara, T. Akasaka, M. Tomita, K. Kishio, "Superior homogeneity of trapped magnetic field in superconducting MgB_2 bulk magnets," *Supercond. Sci. Technol.*, Vol.30, 035006, 2017.
- 5) 赤坂友幸, 恩地太紀, 石原篤, 福本祐介, 富田優, 関野正樹, 大崎博之, 岸尾光二: MOセンサーによる高温超電導バルク磁石の捕捉磁場分布評価, 第94回2017年春季低温工学・超電導学会, p.117, 2017