

博士学位論文

コンパクト NMR 装置の実現に向けた
MgB₂ 超伝導バルク磁石ユニットの開発

岩手大学大学院工学研究科
フロンティア物質機能工学専攻
25518001 高橋裕平

論文要旨

高分解能核磁気共鳴 (NMR) 装置は創薬や新材料探索の分野において構造解析のためにはなくてはならない分析機器である。NMR 装置の分解能は磁場強度に比例するため一般に超伝導線材をコイル状に巻いた超伝導コイルマグネットが使用される。また、磁場強度だけでなく、磁場の空間均一度と時間安定性も要求される。現在、最も普及している 400 MHz (^1H の共鳴周波数で 9.4 T の磁場強度に相当) NMR 装置は NbTi 線材の巻き方を工夫して液体ヘリウム冷却による永久電流モードで仕様の磁場均一度と時間安定性を達成している。一方、既存の超伝導コイルマグネットではなく超伝導バルク磁石を用いたコンパクト NMR 装置の開発も行われている。コンパクト NMR 装置は円筒状の超伝導バルクを冷凍機冷却し NMR 用超伝導コイルマグネットの均一磁場を着磁 (コピー) するため、卓上サイズまで装置のダウンサイジングができ、寒剤のヘリウムも必要ない。そのため昨今のヘリウム不足を解決する手段の一つとして期待されている。しかし、シングルドメインの大型 REBaCuO 超伝導バルク作製の困難さが実応用化に向けたボトルネックとなっている。そこで本研究ではコンパクト NMR 装置の REBaCuO 超伝導バルク磁石部分に容易に作製可能な MgB_2 超伝導バルクを適用することを提案する。 MgB_2 超伝導体は異方性が小さく弱結合の問題が無いため多結晶バルクを利用可能な点が最大のメリットである。多結晶バルクの利点は大型バルクであっても容易に作製可能なことと、バルクが本質的に均質であることである。この 2 点は直径 60 mm 以上の大型バルクを必要とし、磁場の空間均一性を要するコンパクト NMR 装置において大きな利点である。また超伝導転移温度 (T_c) は 39 K のため、寒剤であれば 20 K の液体水素や冷凍機冷却であれば比較的容易に冷却可能な 10~20 K での応用が期待されており、昨今のヘリウム不足を解決可能である。しかし、 MgB_2 超伝導体は磁場中で臨界電流密度 (J_c) が急激に減少する問題がある。そのため MgB_2 超伝導バルク磁石の最大捕捉磁場は現在のところ REBaCuO 超伝導バルク磁石の 17.6 T よりも低い 5.6 T にとどまっている。そのため 200 MHz (^1H の共鳴周波数で 4.7 T の磁場強度に相当) NMR 装置への MgB_2 超伝導バルク磁石の適用を

目指して (1) MgB_2 バルク磁石の捕捉磁場向上に向けた原料 B 粉末の検討、(2) 大型円筒状 MgB_2 バルクの開発、(3) 円筒状 MgB_2 バルク磁石を用いた NMR 実証実験を行った。本論文では、研究結果を以下の 4 つの章構成でまとめた。

MgB_2 超伝導バルク磁石における 5.6 T の最大捕捉磁場は円柱バルクで測定した値であり、コンパクト NMR 装置では円筒状バルクのボア中央で目的の磁場を得る必要がある。そのため MgB_2 超伝導バルク磁石で目標の 200 MHz (4.7 T) NMR 装置を実現するためには捕捉磁場特性の向上が必要である。また、バルク作製には円筒状バルクを得るのに熱処理後に内部をくりぬくなどの機械加工を必要とせず、かつ常圧で簡便に MgB_2 超伝導バルクを作製可能な浸透法を選択した。以上の背景から第 3 章では浸透法 MgB_2 超伝導バルクの捕捉磁場特性向上のためにボールミル粉碎を施した結晶 B 粉末および非晶質 B 粉末を用いてバルク作製を行い、評価した結果をまとめた。B 粉末のボールミル粉碎によって 20 K における捕捉磁場値は 1.05 T から 1.16 T まで向上した。微細組織観察よりボールミル粉碎の結果 MgB_2 の中間生成物である Mg_2B_{25} が減少し超伝導分率が向上していることが明らかになった。また、 MgB_2 粒が微細化されており MgB_2 超伝導体の主要なピン止め中心である粒界密度が増大していることも確認できた。そのためボールミル処理した MgB_2 バルクの磁束ピン止め特性が改善し捕捉磁場値の向上につながった。また、B 前駆体にあらかじめ Mg 粉末を適量混合する新しい手法を用いることで、非晶質 B を用いてもセンチサイズの浸透法 MgB_2 バルクを作製することに成功した。結晶 B よりも反応性の高い非晶質 B を用いることで Mg_2B_{25} を低減にも効果があった。

第 4 章では第 3 章の知見を基に NMR 装置に実装する円筒状大型 MgB_2 バルクの作製と捕捉磁場特性の評価結果についてまとめた。直径 60 mm、高さ 15 mm までのバルクを再現性良く作製することに成功した。20 K における最大捕捉磁場値はボア中央で 1.74 T (直径 60 mm、内径 30 mm、高さ 15 mm) を得た。これらのバルクを複数個積層することによってコンパクト NMR 用バルク磁石ユニットを構築することが可能になった。

著者の所属研究室では捕捉磁場特性をバルクの任意の場所にあらかじめ固定したホール素子を用いて測定しており、NMR 装置で重要なボア内の空間磁場分布を測定する手法を持っていなかった。そこで第 5 章では作製したバルクの捕捉磁場分布を測定するための装置開発についてまとめた。開発した磁場分布測定装置はホール素子を取り付けたプローブを真空容器内に挿入し、室温空間から走査できる構造にした。バルクの高さ方向の分布は手動でスケールを使用しながら走査して測定し、面内分布はステッピングモーターを使用して分解能 0.72 で測定することができる仕様とした。

第 6 章では市販の直径 60 mm、内径 40 mm、高さ 60 mm の円筒状 MgB_2 バルク磁石を用いた NMR 実験の結果をまとめた。岩手大での予備実験より NMR 信号を検出す

るための着磁条件を着磁温度 20 K で着磁磁場 0.47 T と決定した。これはボア中央部で中心軸に沿って 4 mm の空間で 100 ppm 以内の磁場均一度を達成する着磁条件である。理研での NMR 実験の結果、 MgB_2 バルク磁石の磁場で初めて NMR 信号の検出に成功した。NMR スペクトルの共鳴周波数から算出した磁場均一度は中心軸上に沿って 4 mm の空間で 100 ppm が得られ、岩手大での予備実験と同じ結果となった。捕捉磁場の時間安定性を評価するために 25 日間プローブを固定して連続測定した結果、磁場強度の変化は観測できないほどわずかだった。したがって、 REBaCuO 超伝導バルク磁石と同様に MgB_2 超伝導バルク磁石でも NMR 信号を検出できることが実証できた。今後は、今回叶わなかった岩手大で作製したバルクでの NMR 実験を行い、捕捉磁場強度と磁場均一度の向上が必要となる。

目次

第 1 章	序論	10
1.1	超伝導体発見の歴史	10
1.2	第一種超伝導体と第二種超伝導体	13
1.3	磁束のピン止め効果	15
1.4	超伝導バルク磁石	21
1.4.1	超伝導バルクの着磁方法	21
1.5	MgB ₂ 超伝導バルク磁石	24
1.5.1	MgB ₂ 超伝導体の特徴	24
1.5.2	MgB ₂ 超伝導バルク体	25
1.5.3	浸透法	26
1.6	コンパクト NMR	31
1.7	研究の目的	36
第 2 章	実験方法	38
2.1	バルク作製	38
2.2	バルクの機械加工	38
2.3	バルクの評価	42
2.3.1	X 線回折 (XRD) 法による相同定	42
2.3.2	磁化測定	43
2.3.3	拡張型ビーンモデルによる臨界電流密度 (J_c) の算出	45
2.3.4	微細組織観察	48
第 3 章	浸透法で用いる原料 B 粉末の検討	54
3.1	緒言	54

3.2	浸透法 MgB ₂ バルクにおける MgB ₂ 生成と超伝導特性に対する原料 B 粉末のボールミル効果	55
3.2.1	浸透法 MgB ₂ バルクの作製	55
3.2.2	ボールミル粉碎した B 粉末の粒径	57
3.2.3	作製した MgB ₂ バルク表面の XRD パターン	60
3.2.4	磁束ピン止め特性	63
3.2.5	MgB ₂ バルクの微細組織	67
3.3	非晶質 B を用いた浸透法 MgB ₂ バルク	74
3.3.1	非晶質 B を用いた浸透法 MgB ₂ バルクの作製法	74
3.3.2	MgB ₂ バルク表面の XRD パターン	76
3.3.3	磁束ピン止め特性	76
3.4	3 章のまとめ	80
第 4 章	円筒状大型 MgB₂ バルクの作製	84
4.1	緒言	84
4.2	大径リングバルク	84
4.2.1	大径リングバルクの作製方法	85
4.2.2	大径リングバルクの捕捉磁場特性	88
4.3	大径リングバルク厚肉化	89
4.3.1	大径厚肉リングバルクの作製	89
4.3.2	大径厚肉リングバルクの捕捉磁場特性	90
4.3.3	大径厚肉リングバルク作製の再現性	91
4.4	4 章のまとめ	93
第 5 章	捕捉磁場分布測定装置の開発	96
5.1	緒言	96
5.2	磁場分布測定装置の概要	98
5.2.1	バルクの冷却	100
5.2.2	ホールセンサーユニット	101
5.2.3	バルクホルダー	101
5.2.4	真空シール	102
5.2.5	捕捉磁場分布測定手順	102
5.2.6	リングバルクの厚さ方向の捕捉磁場分布	104

5.3	磁場分布測定テスト	104
5.4	5章のまとめ	105
第6章	プロトタイプ NMR 用バルク磁石ユニットの作製と NMR 実証実験	108
6.1	緒言	108
6.2	円筒状 MgB ₂ バルク磁石と磁束ピン止め特性	109
6.2.1	MgB ₂ バルク磁石の概要	109
6.2.2	MgB ₂ バルク磁石の臨界電流密度	111
6.2.3	MgB ₂ バルクの捕捉磁場分布	112
6.3	バルク磁石ユニットの作製	116
6.4	NMR 実証実験	120
6.4.1	6章のまとめ	125
第7章	総括	128
参考文献		131

第1章

序論

1.1 超伝導体発見の歴史

超伝導現象は1911年に水銀 (Hg) で K. Onnes らによって発表された。それまで、絶対零度における金属の電気抵抗がどうなるかということが物理学者の間で論争になっていた。物理学者であるケルビン卿は、絶対零度では電流の担い手である電子さえも凍って動けなくなるから電気抵抗は無限大になると予想した。また、K. Onnes は金属の電気抵抗は電子の運動が結晶格子の熱振動によって妨げられることに起因するため、絶対零度で格子の振動がなくなれば電気抵抗がなくなると考えていた [1]。

非常に低い温度における金属の電気抵抗を実験で調べるためには、極低温の液体を作る必要があった。当時、冷凍技術の進展とともに水素や、アルゴンなどが次々に液化されていった。そして、沸点の最も低いヘリウムを K. Onnes らが 1908 年に液化することに成功し、1910 年に融点が低く蒸留による高純度化が可能だった水銀の電気抵抗を調べたところ突然 4.20 K で低下し 4.19 K でほぼゼロになることを発見した。このようにして水銀で最初に超伝導が発見された。その後、K. Onnes らは超伝導状態では電気抵抗がゼロであることから超伝導線は電流容量を気にすることなく大電流を流すことができると考え、通電電流を増やす実験を行ったところ超伝導状態から常電導状態へ戻ってしまった。さらに、磁場を印加することでも超伝導状態から常電導状態へ戻ってしまうことが分かった。すなわち超伝導体には図 1.1 に示されるような転移温度 (T_c)、臨界電流密度 (J_c)、臨界磁場 (H_c) の 3 つの臨界点が存在する。また、超伝導現象は完全導電性を含め、以下のような特徴を有することも明らかになった。

1. 完全導電性：直流抵抗がゼロになる現象。

2. マイスナー効果：外部からの磁束を超伝導体の外に排除する現象。
3. 磁束の量子化：リング形状の超伝導体において、リング内を通過する全磁束は量子化された値、すなわち磁束量子の整数倍となる現象。
4. ジョセフソン効果：2つの超伝導体で絶縁層を挟んだ接合（ジョセフソン接合）において、電圧を印加しない状態で直流のトンネル電流が流れる現象。またジョセフソン接合に直流電圧を印加したとき、その電圧に比例した周波数の電流発振が発生する現象。

1920年代後半になるとヘリウムの液化装置が普及し始め、超伝導探索の研究が盛んに行われて様々な元素が超伝導になることが発見された。より高い転移温度を求めて単一元素だけでなく、様々な合金でも研究が盛んに行われた。図 1.2 に超伝導体の転移温度の推移を示す [2]。代表的な材料として 1953 年に V_3Si ($T_c=17.1$ K) [3] が、1954 年に Nb_3Sn ($T_c=18.05$ K) [4] が発見された。さらに、1973 年には液体水素の沸点を超える Nb_3Ge ($T_c=23.2$ K) [5] が発見された。また、超伝導現象を初めて微視的に解明した理論として 1957 年に J. Bardeen、L. N. Cooper、J. R. Schrieffer らにより BCS 理論が提唱された [6]。J. Bardeen らは超伝導状態を実現するためには、運動量が同じでスピンの向きが反対という条件に加えて運動量の合計がゼロという電子対を考え、電子-格子相互作用を介して電子同士がフォノンを仮想的に交換（あるいはフォノンを介して運動量を交換）することにより、電子同士に引力が働き、フェルミエネルギー近傍の電子が転移温度で対を形成し始め、0 K では全てが対になることを導いた。この引力によって生じる電子対をクーパー対と言う。このクーパー対は、1つの量子状態に凝縮することができ、これが超伝導状態をつくり出す。通常の金属では、フェルミ粒子である電子の負電荷の間にクーロン反発力が働くので、電子は対を作ることができない。しかし、低温の超伝導体ではある電子が周りの結晶格子イオンをクーロン引力により歪ませて、その電子の周囲に正電荷を形成する作用が強いので、近くの電子はこの正電荷から引力を受ける。従って、全体として 2 電子間に引力が働くことになり、電子対が形成される。

BCS 理論では、電子-格子相互作用を強くすると転移温度の上昇が期待されるが、相互作用が強すぎると格子が歪んでしまうことが予想される。このため、転移温度の上限は 30–40 K 程度であると考えられていた。しかし、1986 年に J. Bednorz と K. Muller によって La 系酸化物 $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ が 30 K の転移温度を示すことが発表され [7]、さらにその直後には Ba を Sr で置換した $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ では転移温度が約 38 K に上昇することが分かった [8]。これらの報告から、BCS 理論によって予測された転移温度の上限を打ち破る可能性が示唆され、世界中でより高い転移温度を持つ新たな超伝導材

料の探索が盛んに行われた。この高温超伝導材料の探索が盛んに行われた時代は超伝導
ファイバーと呼ばれた。超伝導ファイバーでは多くの研究者の尽力により次々と高い転
移温度を持つ超伝導材料が発見された。La_{2-x}Sr_xCuO₄が発見された翌年の1987年
にはY-Ba-Cu-O系超伝導体が90 K以上の転移温度を示す事が報告され [9]、一気に液体
窒素の沸点77 Kを超えたことは世界中の研究者を驚かせた。1988年には、110 K級
の転移温度を持つBi-Si-Ca-Cu-O系が発見され [10]、さらに125 Kの転移温度を持
つTl-Ba-Ca-Cu-O系が発見された [11]。現在の気圧下における最も高い転移温度は
HgBa₂Ca₂Cu₃(O, F)_yの138 Kである [12]。また、2001年に青山学院大学のグループ
によってMgB₂が39 Kの転移温度を持つ超伝導体であることが発見された [13]。金属
間化合物であるMgB₂がBCS理論の限界に迫る転移温度を示すことは非常に大きな発見
だった。

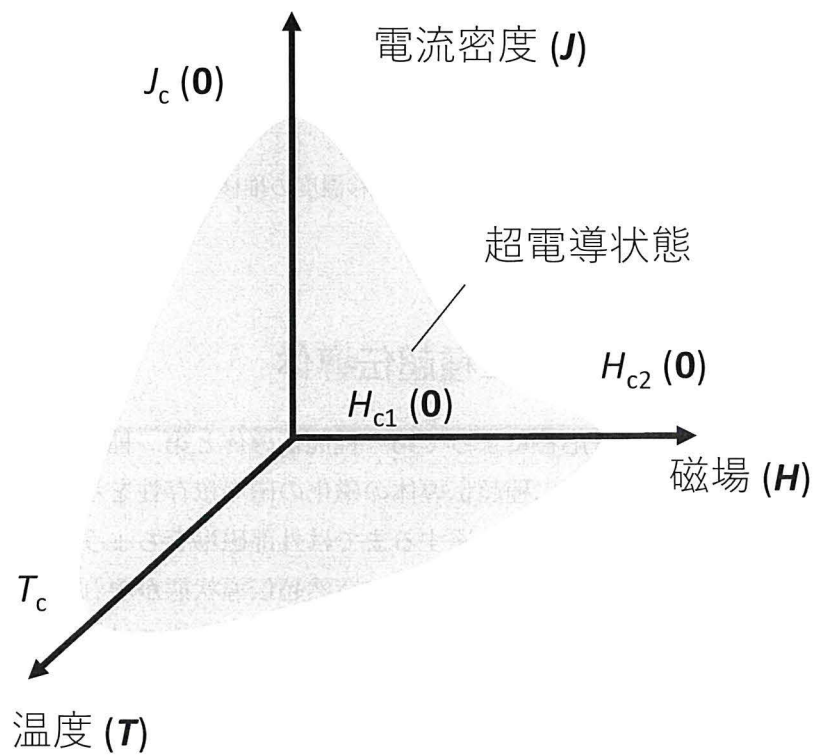


図 1.1 超伝導特性の相図

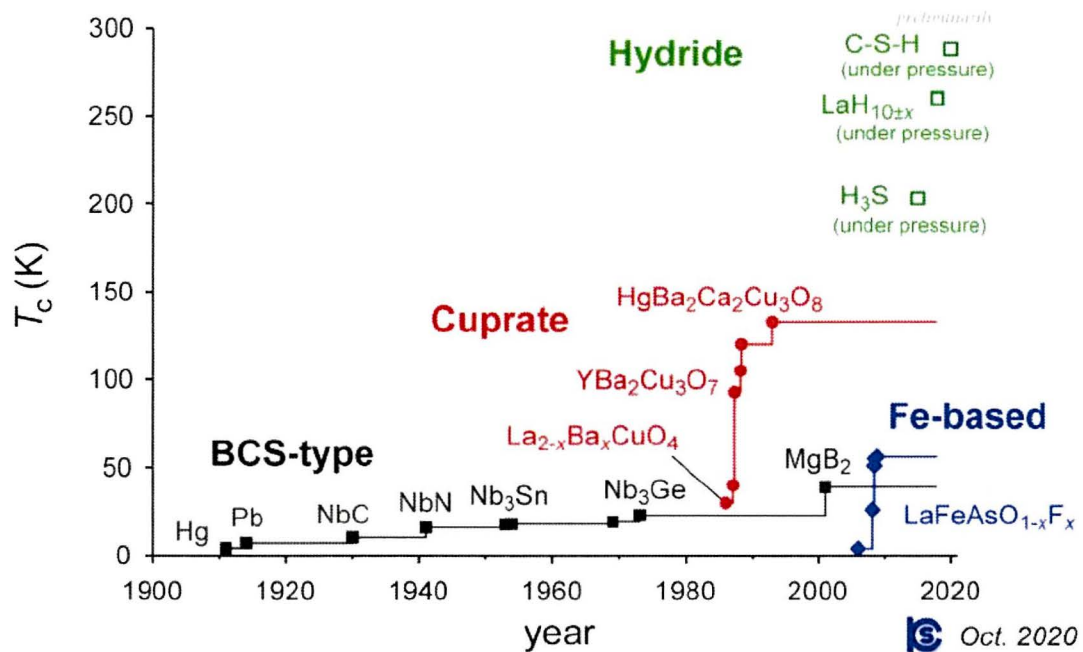


図 1.2 超伝導体の転移温度の推移

1.2 第一種超伝導体と第二種超伝導体

超伝導体は外部磁場に対する応答によって第一種超伝導体と第二種超伝導体に分類できる。図 1.3 に第一種超伝導体と第二種超伝導体の磁化の磁場依存性を示す。第一種超伝導体の場合には、磁場が臨界磁場 (H_c) に達するまでは外部磁場をちょうど打ち消すだけの反磁性磁化が現れ、磁場が H_c を超えたところで突然超伝導状態が壊れて常伝導状態になる。超伝導体内部の磁束密度 $B = \mu_0 H + M$ はマイスナー状態ではゼロであり、常伝導状態では $B = \mu_0 H$ となっている。第二種超伝導体では、外部磁場が下部臨界磁場 (H_{c1}) 以下であれば、第一種超伝導体と同様に完全反磁性を示す。外部磁場が H_{c1} を超え、上部臨界磁場 (H_{c2}) より低い場合は、超伝導相の一部が常伝導相となり、磁場が侵入した状態 (混合状態) となる。外部磁場が H_{c2} を超えると超伝導状態は完全に壊れて常伝導状態となる。超伝導性を示す多くの純金属は第一種超伝導体に属する。Nb、V、Ti などの一部の純金属や Nb-Ti 等の合金、Nb₃Sn 等の金属間化合物、銅酸化物などは第二種超伝導体に属する。

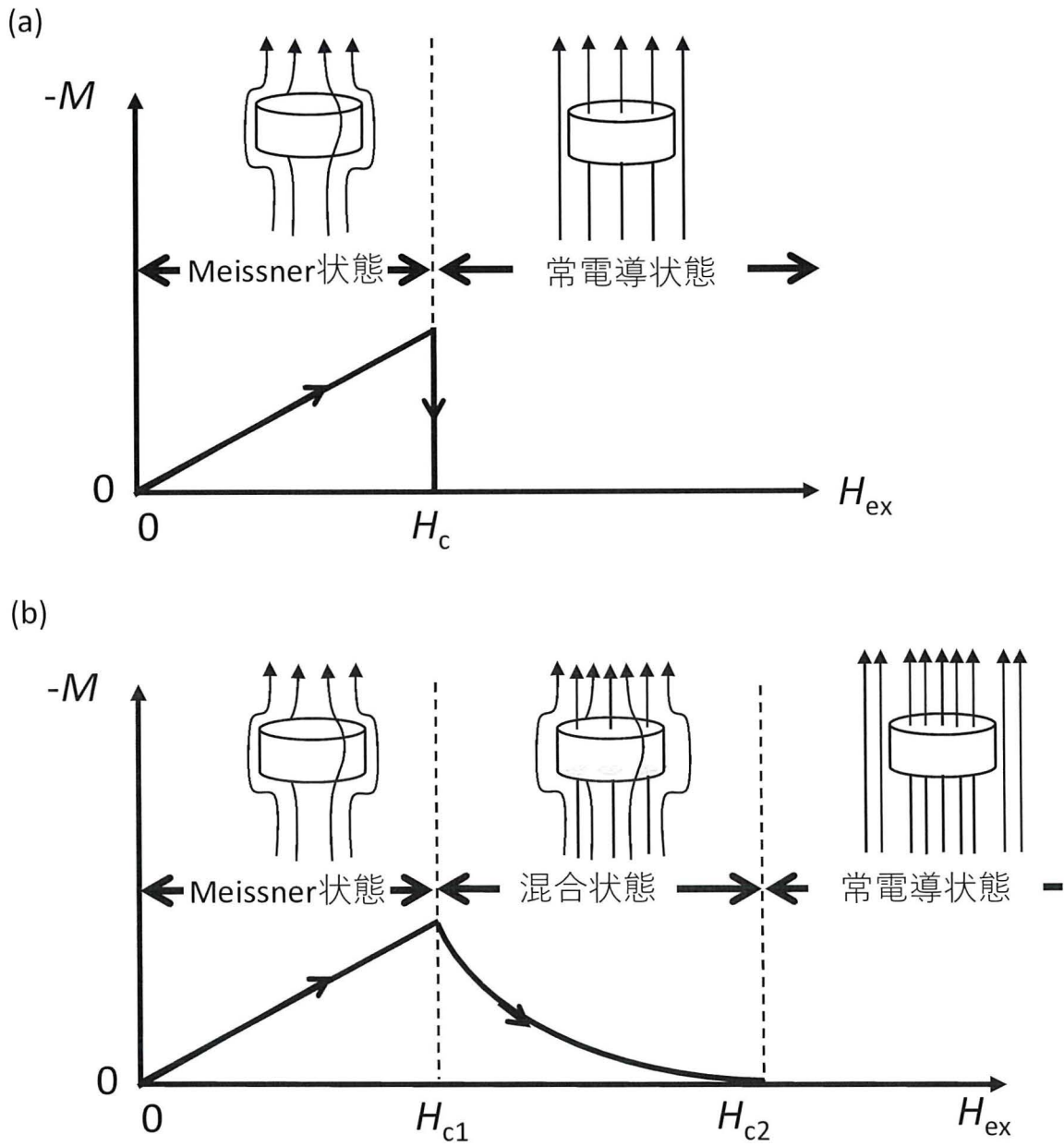


図 1.3 (a) 第一種超伝導体の磁化過程 (b) 第二種超伝導体の磁化過程

1.3 磁束のピン止め効果

ピン止め効果は第二種超伝導体に固有の現象である。前節において第二種超伝導体の混合状態においては侵入磁束があると述べたが、この磁束は超伝導体に侵入する際に、磁束量子 $\Phi_0 = h/2e = 2.0678 \times 10^{-15}$ Wb の単位で量子化され、量子化磁束と呼ばれる。図 1.4 に第二種超伝導体の混合状態における模式図を示す。量子化磁束の周りには、渦糸電流 (円形電流) が流れている。超伝導体内に侵入した磁束線の中心部は常伝導になっており、中心から周囲に向かってコヒーレンス長 ξ 程度で超伝導に転移している。磁場は磁場侵入長 λ 程度で超伝導相に広がっている。磁束線は互いに反発するため、自由エネルギーが最小となる三角格子を組み、一様に分布する。ここで超伝導体に電流密度 J の電流を流した場合を考える。その際、量子化磁束は J と磁束密度 B に垂直な方向に単位体積当たり $\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B}$ のローレンツ力を受けて図 1.5 のように磁束線が超伝導体内を移動しようとする。仮に磁束が動いたとすると磁束線の運動により $\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}$ の誘導起電力が発生し、超伝導体中に抵抗 (磁束フロー抵抗) が生じて、外部電流に対して損失が生じてしまう。したがって、電流損失を防ぐにはローレンツ力を打ち消すような力が働く必要がある。実際にそのような力は存在し、磁束が超伝導体内の特定の部分で固定されるような現象が起こる。この現象を磁束ピンニングやピン止め効果などと呼ぶ。また、そのような力のことをピン止め力、ピン止め力の働く位置をピン止め中心と呼ぶ。図 1.6 に常伝導析出物によるピン止め効果の概略図を示す。不純物のない超伝導体に磁束線が侵入する際に半径 ξ 程度の超伝導相を破壊し、常伝導相部分に磁束線が侵入する。超伝導相を破壊するために単位体積当たり $\mu_0 H_{c2}/2$ のエネルギーが必要になる。また、超伝導は常伝導に比べてエネルギーが低いため、超伝導相の破壊はエネルギー的に損である。常伝導析出物がある超伝導体は磁束線が侵入する際に常伝導相を貫通して侵入する。

半径 ξ 、厚さ d の常伝導相が存在すると仮定するとき、得られるエネルギー利得は

$$U_p = \pi \xi^2 d \frac{1}{2} \mu_0 H_{c2}$$

で与えられる。常伝導析出物の存在する超伝導体のエネルギーは超伝導を破壊するエネルギーに比べて得である。また、磁束を常伝導相から外すためには ξ だけ移動させる必要がある。そのため、 F_p (ピン止め力) は

$$f_p = \frac{dU_p}{dx} = \frac{U_p}{\xi} = \pi \xi d \frac{1}{2} \mu_0 H_{c2}$$

で与えられる。これより、ピン止め力を超えるローレンツ力が働かない限り、磁束線は常

伝導相から外れることがなく、全体のエネルギーは低く保たれる。したがって、ピン止め中心の数を多くし、単位体積当たりのピン止め力を大きくすることで、 J_c の向上が図れる。このピン止め力は転移、常伝導析出物、空隙、結晶粒界などあらゆる欠陥や不均一物質に起因することが知られているためこれらを意図的に導入することで臨界電流密度を向上させる試みがなされている。

ピン止め中心が存在する超伝導体は外部電流を磁場フロー抵抗なしに流すことができるだけでなく、図 1.7 に示されるように大きな反磁性効果が観測される。これは外部磁場が H_{c1} を超えて超伝導体内のピンニング点に磁束線が捕捉され、ピンニング力を超える力が働かない限り、超伝導相に磁束線が侵入できないためである。また、磁場を減少させても、ピン止め中心に捕捉された磁束線は超伝導体内から出ることができない。そのため図 1.7(b) のような磁化ヒステリシスが観測される。

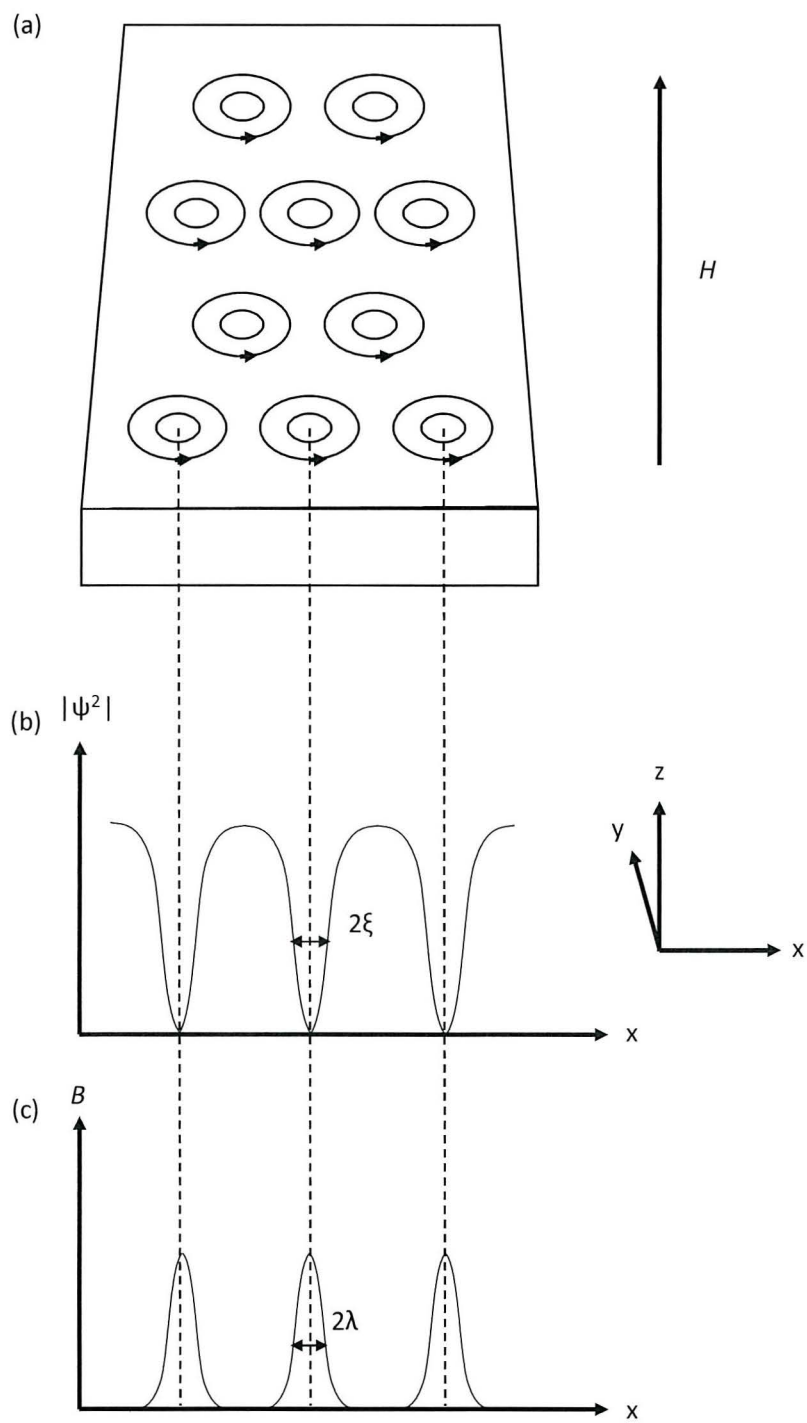


図 1.4 第二種超伝導体の混合状態における (a) 磁束格子 (b) 超伝導電子密度 (c) 磁束密度の変化

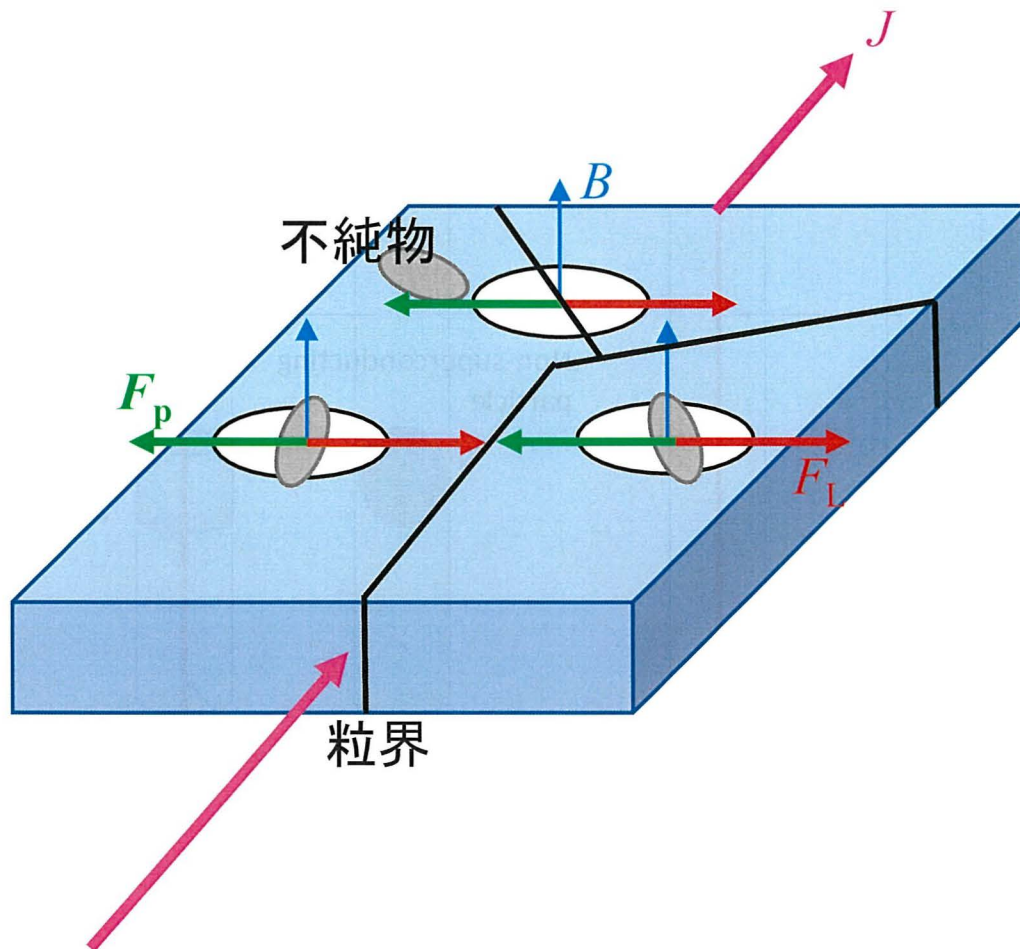


図 1.5 混合状態で働くローレンツ力 (F_L) と磁束密度 (B) および電流密度 (J) の関係

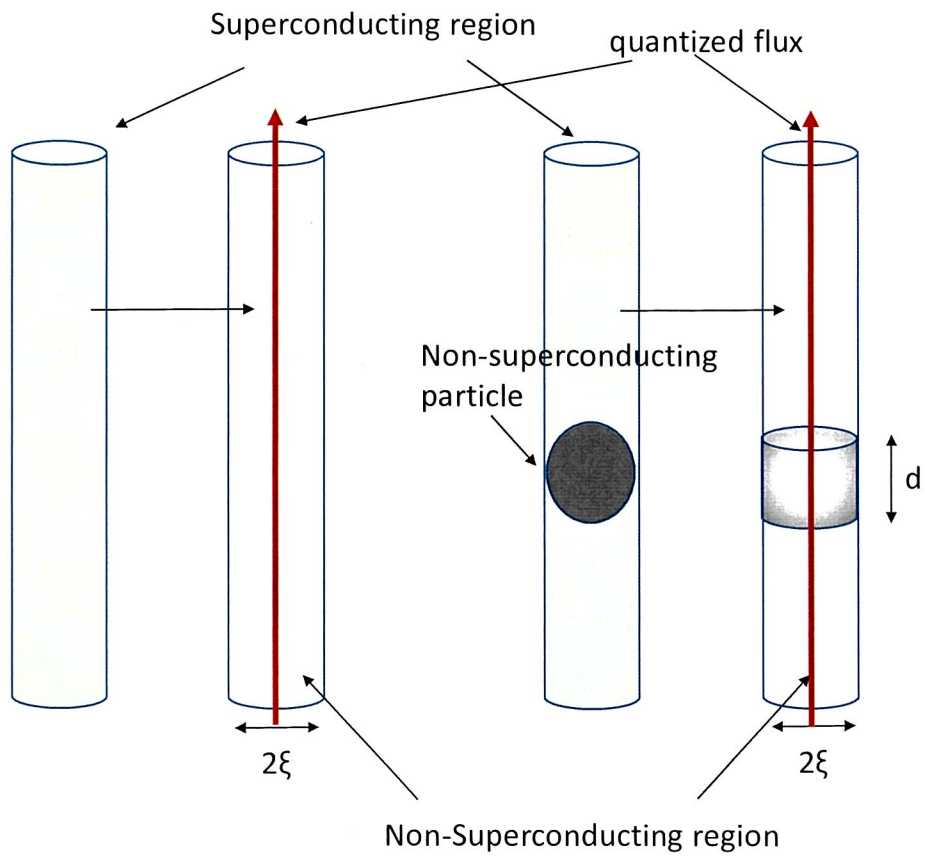


図 1.6 常伝導析出物による磁束のピン止め機構の模式図

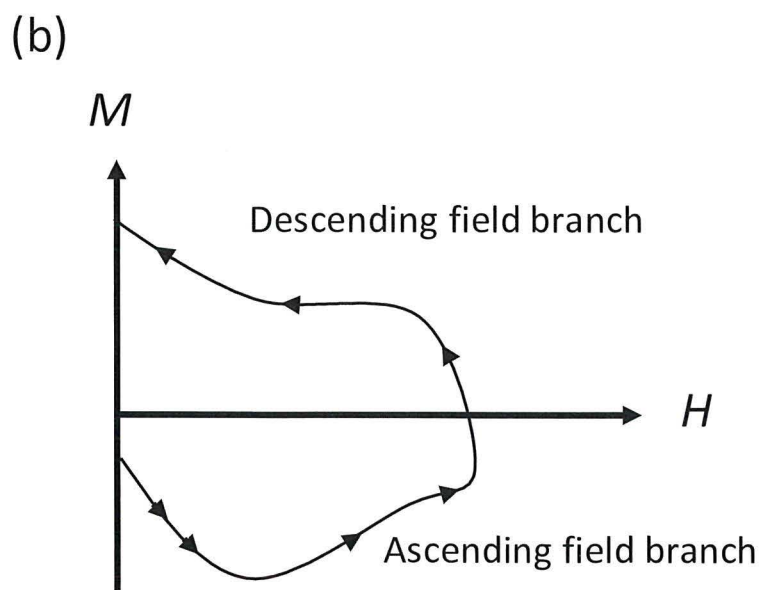
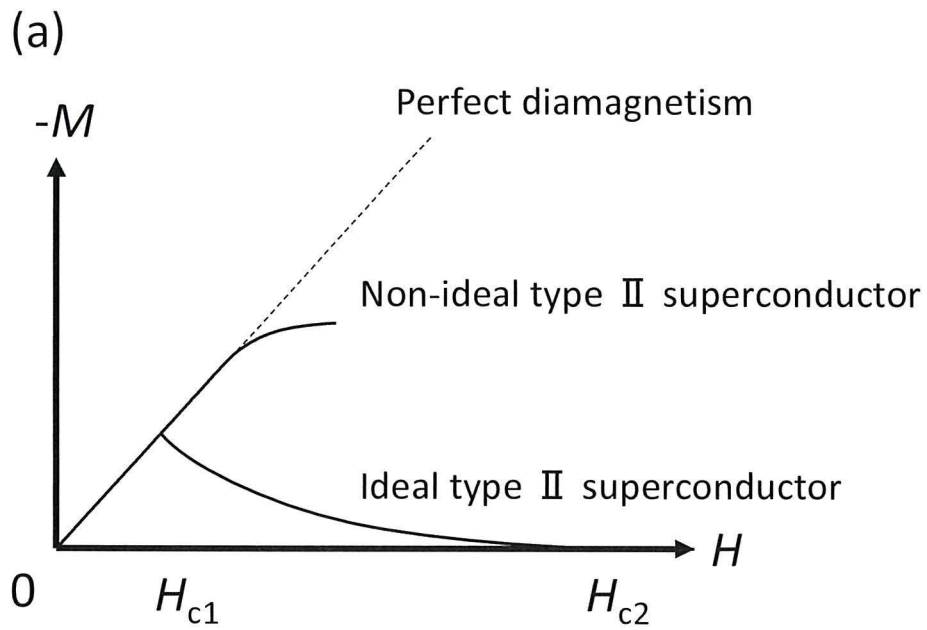
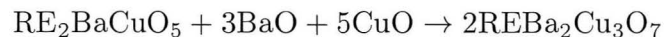


図 1.7 ピン止め中心が導入された超伝導体の外部磁場と磁化の関係

1.4 超伝導バルク磁石

超伝導バルク磁石は超伝導体中のピン止め中心に磁場を捕捉する事により、強力な磁石として利用することが可能であり、バルク超伝導体のピン止め効果を最大限に利用する応用といえる。超伝導バルク磁石の磁場の起源は外部磁場の印加によって超伝導体内に誘起された超伝導電流のため、着磁後は外部の電源と接触する必要がなく単体で使用できること、永久磁石よりも遥かに大きな磁場をコンパクトな装置で発生可能でかつ、永久磁石と同様にオープンスペースで利用可能なことが大きな利点である。

超伝導バルク磁石は高温超伝導体の発見によって実現した。なぜなら従来の低温超伝導体の運転温度では小さな比熱によって後述のフラックスジャンプが問題となったためである。現在のところ超伝導バルク磁石の世界記録は二枚重ねにした GaBaCuO 超伝導バルク体の中心で 17.6 T ($T=26$ K) が報告されている [14]。REBaCuO 超伝導体をバルク磁石にするためには超伝導の REBa₂Cu₃O₇ (RE123) 相と常伝導の RE₂BaCuO₅ (RE211) 相から成るシングルドメインバルクを作製する必要がある。RE211 相は常伝導ピンとして J_c 向上に必要で作製の際に RE123 に添加する。また、RE211 を効果的なピン止め中心として導入するには微細に分散させることが重要で Pt や CeO₂ の添加が効果的である。さらに REBaCuO 系超伝導体は電磁氣的異方性が大きいため c 軸配向の必要があり、コヒーレンス長も長く粒間の弱結合も問題になるためシングルドメインバルクが必要になる。そのため種結晶溶融成長 (TSMG) 法で主に作製される。図 1.8 に TSMG 法の熱処理過程を RE = Y を例に示す。RE123 は 1000°C 近傍で融解するのでまずは、約 1000°C まで温度を上げ RE211 相と液相 (BaO+CuO) の半溶融状態とする。その後、包晶反応開始温度まで下げて徐冷する。徐冷 (包晶反応) 過程において以下の反応が起こり RE123 相が結晶成長する。



種結晶には作製する RE123 よりも融点の高い RE123 (RE=Nd, Sm など) が使用される。

1.4.1 超伝導バルクの着磁方法

超伝導バルクに着磁する方法としては大きく分けて磁場中冷却着磁法 (Field Cooling Magnetization : FCM) とゼロ磁場冷却着磁法 (Zero Field Cooling : ZFC) の 2 種類がある。図 1.9 にそれぞれの着磁方法における着磁過程を示す。左が増磁過程、右が減磁過程を表しており、 B_{ex} が最大印加磁場、 B^* がバルクのポテンシャルを最大限発揮した際

の最大捕捉磁場、グレーの三角形が捕捉磁場を表す。また、応用上重要な技術として ZFC の一種であるパルス着磁法 (PFM : Pulsed Field Magnetization) がある。以下にそれぞれの詳細を示す。

- FCM

FCM は転移温度以上の温度において外部磁場を印加し、その後転移温度以下までバルクを冷却した後に外部磁場を取り除く方法である。図 1.9 に示す通り、印加磁場 (B_{ex}) が B^* でバルクのポテンシャルを最大まで発揮させることができる。

- ZFC

ZFC はバルクを転移温度以下まで冷却した後に、外部磁場を印加し着磁する方法である。図 1.9(b) のように印加磁場 (B_{ex}) が B^* では十分にバルクの性能を発揮することはできず、 $2B^*$ の磁場を印加する必要がある。

- PFM

PFM は ZFC の一種でバルクを転移温度以下まで冷却した後に、銅コイルにパルス電流を流し、磁場を印加する方法である。PFM は FCM に比べて超伝導コイルマグネットを使わない分小型で安価であるため、実応用に向いている。ただし、磁束の運動による発熱が大きく、FCM と比べて捕捉磁場は低い値となる。

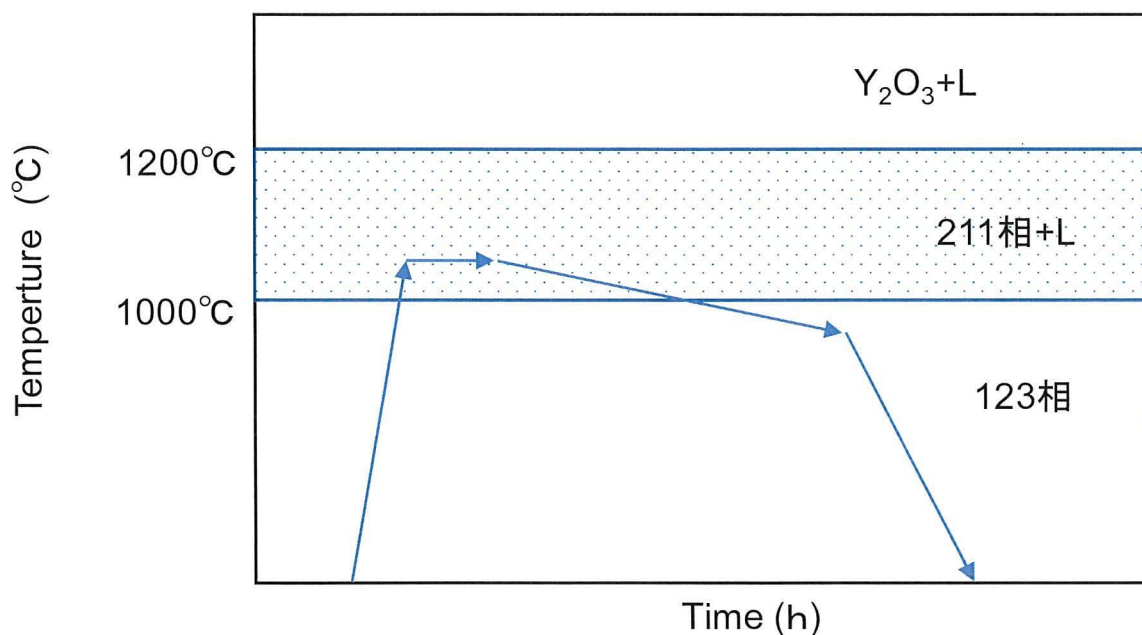


図 1.8 TSMG 法の熱処理過程

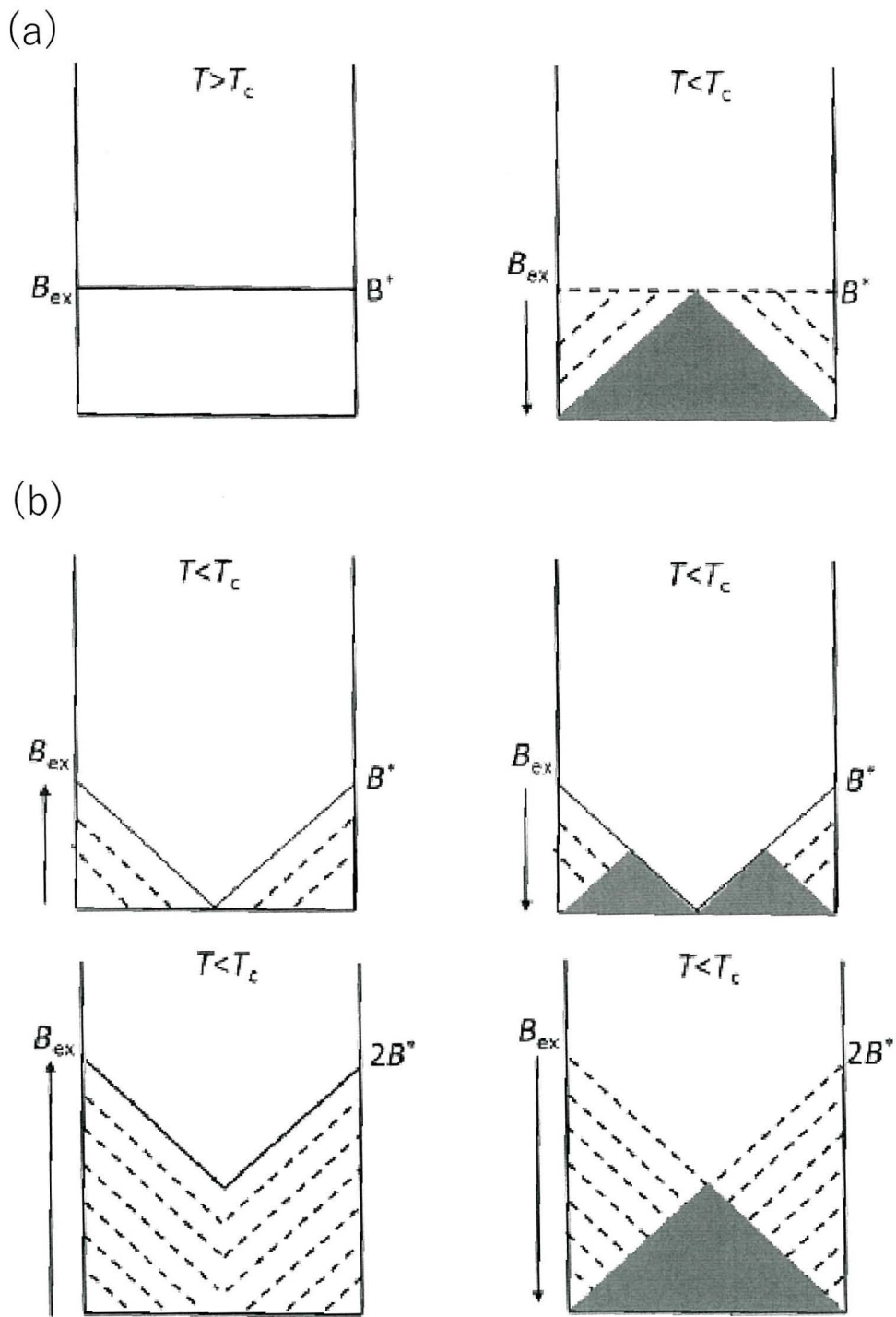


図 1.9 (a) FCM と (b) ZFC における着磁過程

1.5 MgB₂ 超伝導バルク磁石

1.5.1 MgB₂ 超伝導体の特徴

MgB₂ が超伝導体であるということは、2001 年に青山学院大学のグループによって発見され [13]、金属間化合物の中では最も高い転移温度 ($T_c=39$ K) を持ち、さらには薬品メーカーで市販されている化合物であったことから大きな注目を浴び、高温超伝導体の研究の新境地を開いた。MgB₂ 超伝導体の転移温度が BCS 理論によって予測された転移温度の上限に迫る 39 K だったために MgB₂ における超伝導の発現機構について様々な議論が行われた。現在では MgB₂ の発現機構も他の金属系超伝導体と同様に BCS 理論で説明でき、高い転移温度は MgB₂ の持つマルチバンド構造に由来するものと考えられている。

MgB₂ 超伝導体は REBaCuO (RE：レアアース) 系超伝導体と比べると電磁的異方性が低く、コヒーレンス長が長いこと弱結合の問題がない [15–18]。弱結合とは、結晶粒界をまたいで流れる臨界電流は隣り合う結晶粒の結晶方位のずれに強く依存し、傾角が 2-3 度を超えると指数関数的に減少するという問題である。MgB₂ は、その問題を無視することができるため、多結晶体で高い臨界電流密度が得られる。また、液体ヘリウムによる冷却を要する従来型金属系超伝導材料である Nb-Ti 合金や Nb₃Sn よりも高い転移温度を生かして、冷凍機冷却や液体水素により容易に到達可能な 20 K 級での応用が期待されている。

MgB₂ の結晶構造を図 1.10 に示す。Mg 層と B 層とが互いに重なり合った六方晶の層状構造を持っており、高温銅酸化物超伝導体に類似する結晶構造を持つ。B 原子層はいわゆる蜂の巣状の構造 (ハニカム構造) を有している。Mg 原子はこの B の六角形の中心上に配置されている。このような層状構造を持つことから、層に平行な ab 面と垂直な c 軸方向とでは、電磁的に多少の異方性を持つ。

表 1.1 に代表的な金属系及び銅酸化物系超伝導体の主な超伝導パラメータを示す。MgB₂ の特徴は従来型金属系超伝導体のような超伝導特性をもちながら、 T_c と H_{c2} が高い点にある。定比金属化合物である MgB₂ は、化学組成ずれによる空間的な超伝導特性の揺らぎがほぼ起こらないことも大きい。従って、NbTi や Nb₃Sn に代わる線材材料としての応用を目指して研究が主に進められてきた。しかし、実用化の弊害となっているのが高磁場下における低い J_c である。MgB₂ は低磁場においては高い J_c を示すが、高磁場で J_c の減少が著しい。よって、特に高磁場における J_c を向上させる研究がなされてきた。

1.5.2 MgB₂ 超伝導バルク体

MgB₂ の T_c は、RE 系超伝導体の 90 K 級と比較すると 39 K と劣るが、前述の通り電磁的異方性が比較的 low、コヒーレンス長が長いことから弱結合の問題がないので結晶配向が不要であり、多結晶バルク体がテスラ級のバルク磁石として利用可能である [19–24]。超伝導バルクが捕捉可能な磁場の大きさ B は $B = AJ_c r$ の式で与えられる。 A は形状に依存する比例定数、 r は臨界電流が流れるループの半径である。従って J_c を一定と仮定した場合にバルクを大型化することで捕捉磁場を向上させることが可能である。シングルメインバルクを要する RE 系バルクは直径の大きなバルクほど作製が困難になるのに対して MgB₂ バルクは多結晶体を利用可能なため作製が容易なだけでなく大型化に制限がない。さらに、MgB₂ の理論密度は 2.62 g/cm³ で YBCO の理論密度 6.3 g/cm³ と比べて約 3 分の 1 である。これは、MgB₂ が軽い材料であることを示しており、大型化するうえで相性が良い。その他にも多結晶体であることに由来して均一な捕捉磁場分布を得やすい。また、機械的強度が高く樹脂含浸や金属リングでの補強がなくとも割れる心配がない。

ここで、MgB₂ バルク磁石の捕捉磁場特性の研究動向について説明する。図 1.11 に MgB₂ 超伝導バルク磁石の捕捉磁場の推移を示す。2001 年に、MgB₂ が発見されてからバルク磁石についての研究も盛んに行われており、2003 年に村上らは早速 27.5 K で 1 T の捕捉磁場を報告した [25]。同年に Viznichenko らは、HP 法により作製した直径 28 mm のバルクにおいて 6 K で 2.8 T の捕捉磁場値を報告した [19]。2003 年以降しばらくはバルク材における捕捉磁場特性に関する報告はなかったが、2010 年から再び盛んな報告があり、常圧焼結により作製した直径 20 mm のバルクにおいて 13 K で 1.5 T の捕捉磁場が報告された [26]。2012 年には岩手大学の内藤らによっても常圧焼結法により MgB₂ バルクを作製しテスラ級のバルク磁石の作製に成功した [?, 20, 27]。また、Durrel らによっても *ex-situ* 法において HP 法を用い直径 25 mm のバルクに 17.5 K で 3.14 T の磁場を捕捉できたことが報告された [28]。2013 年には岩手大学の内藤らも 2 T クラスの捕捉磁場を有する MgB₂ バルク磁石の作製に成功した [29, 30]。2014 年になると岩手大学の内藤らは HIP 法により作製した直径 38 mm の Ti ドープバルクを二枚重ねた中心において 14 K で 4.6 T を報告した [31–33]。この値は当時の世界記録である。その後すぐに Fuchs らによってもボールミルを施した直径 20 mm のバルクにおいて 5.4 T の捕捉磁場値が報告された [34]。2020 年にはまた岩手大の内藤らが世界記録を更新し、11.3 K で 5.58 T を報告したと同時に 4.2 K 以下の低温で 7 T 級捕捉磁場の可能性を示唆した [24]。

これまでの研究より MgB₂ バルク磁石の捕捉磁場向上に重要な点を以下にあげる。

1. 高充填率：通常の常圧焼結で MgB₂ バルクを作製した場合、バルクの密度は理論密度の 50-75% となる。高捕捉磁場を得るには充填率が 90% 以上のバルク作製が必須である。その方法は圧力下焼結や常圧下でも浸透法などの手法がある。
2. 結晶粒の微細化：MgB₂ 超伝導体の主要なピン止め中心が粒界であることから結晶粒を微細化し粒界密度を上げることで臨界電流密度の向上が可能である。その方法は低温焼結や SPS 法による超短時間焼結で粒成長を抑制したり、微細な原料粉末を使用する方法がある。
3. 不純物添加：線材開発では C による B サイト置換が盛んだが C 置換は 4.2 K などの低温で効果的で、バルク磁石の主な運転温度である 10 K 以上では効果が小さい。そのためバルク磁石の場合 Ti ドープがよく利用される。Ti は MgB₂ の原子サイトは置換せず TiB₂ という不純物を形成し粒成長の抑制効果がある。

1.5.3 浸透法

MgB₂ バルクの作製方法は大きく分けて *in-situ* 法と *ex-situ* 法の 2 種類がある。*in-situ* 法は Mg と B 粉末を混合し焼結する方法で、焼結の際に $Mg + 2B \rightarrow MgB_2$ という化学反応式であらわされる化学反応を伴う。そのため、粒間結合が良好になる一方で、体積収縮を伴うため常圧焼結の場合、充填率は 50% 程度と低くなる。*ex-situ* 法は出発原料を MgB₂ 粉末として熱処理を施し、固相反応法により焼結する方法である。*in-situ* 法とは対照的に化学反応が伴わないため、粒間結合は悪い。常圧焼結の場合、充填率は前駆体ペレットの密度に依存し、おおよそ 75% 程度である。このように一般的な常圧合成では充填率が低いため上述したように高充填率化する必要がある。浸透法は低コストに高充填率バルクを作製するための手法で、MgB₂ 超伝導体の発見直後から G. Giunchi らによって多くの研究報告がなされてきた [35-38]。岩手大学の内藤らのグループでも 2016 年ごろから浸透法による MgB₂ バルク作製に着目し、研究を行ってきた [39, 40]。厳密に言う浸透法も *in-situ* 法に分類されるが、ここでは Mg と B 粉末を混合して焼結する方法を一般的な *in-situ* 法と呼び浸透法と区別する。一般的な *in-situ* 法では融けた Mg 融液が B 粒子に浸透し MgB₂ を生成するため前駆体で Mg 粉末が存在した場所が空隙となる。一方浸透法は Mg と B 粉末をあらかじめ混合することなく B ペレットと Mg 粉末を隣接して配置することで熱処理中に融けた Mg 融液が B ペレットに浸透することを利用して緻密な MgB₂ バルクを作製する。この方法の大きなメリットは、高圧を用い

ずに高い充填率 ($\leq 90\%$) のバルクが得られるため、現在高充填率のバルクを作製する方法として主流である HIP 法や HP 法といった高圧を用いる方法よりも安価にバルクを作製できることである。また、図 1.12 のように熱処理後に機械加工をせずリングバルクや同心円バルクなどの様々な形状のバルクを作製できるという特徴もある [36]。

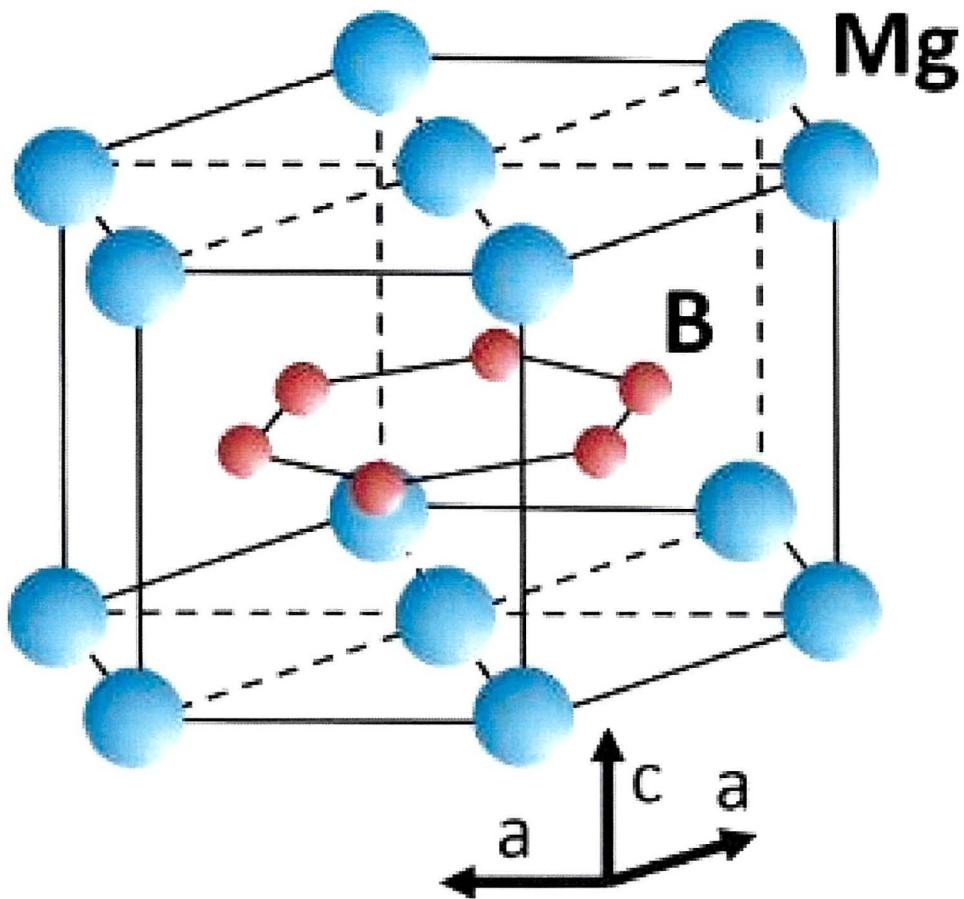


図 1.10 MgB₂ の結晶構造

表 1.1 代表的な金属系及び銅酸化物系超伝導体の超伝導パラメータ

	物質	結晶構造	γ	T_c	H_{c2}	J_c	ξ^{ab}
金属系	NbTi	立方晶 (bcc)	1	9 K	12 T (4 K)	$\sim 10^6$ A/cm ² (4 K)	5 nm
	Nb ₃ Sn	立方晶 (A15)	1	18 K	28 T (4 K)	$\sim 10^6$ A/cm ² (4 K)	3 nm
	MgB ₂	六方晶	2~3	40 K	>50 T (4 K)	$\sim 10^6$ A/cm ² (20 K)	4 nm
RE系	YBCO	斜方晶	7	92 K	>100 T (4 K)	$10^6 \sim 10^7$ A/cm ² (77 K)	1.5 nm

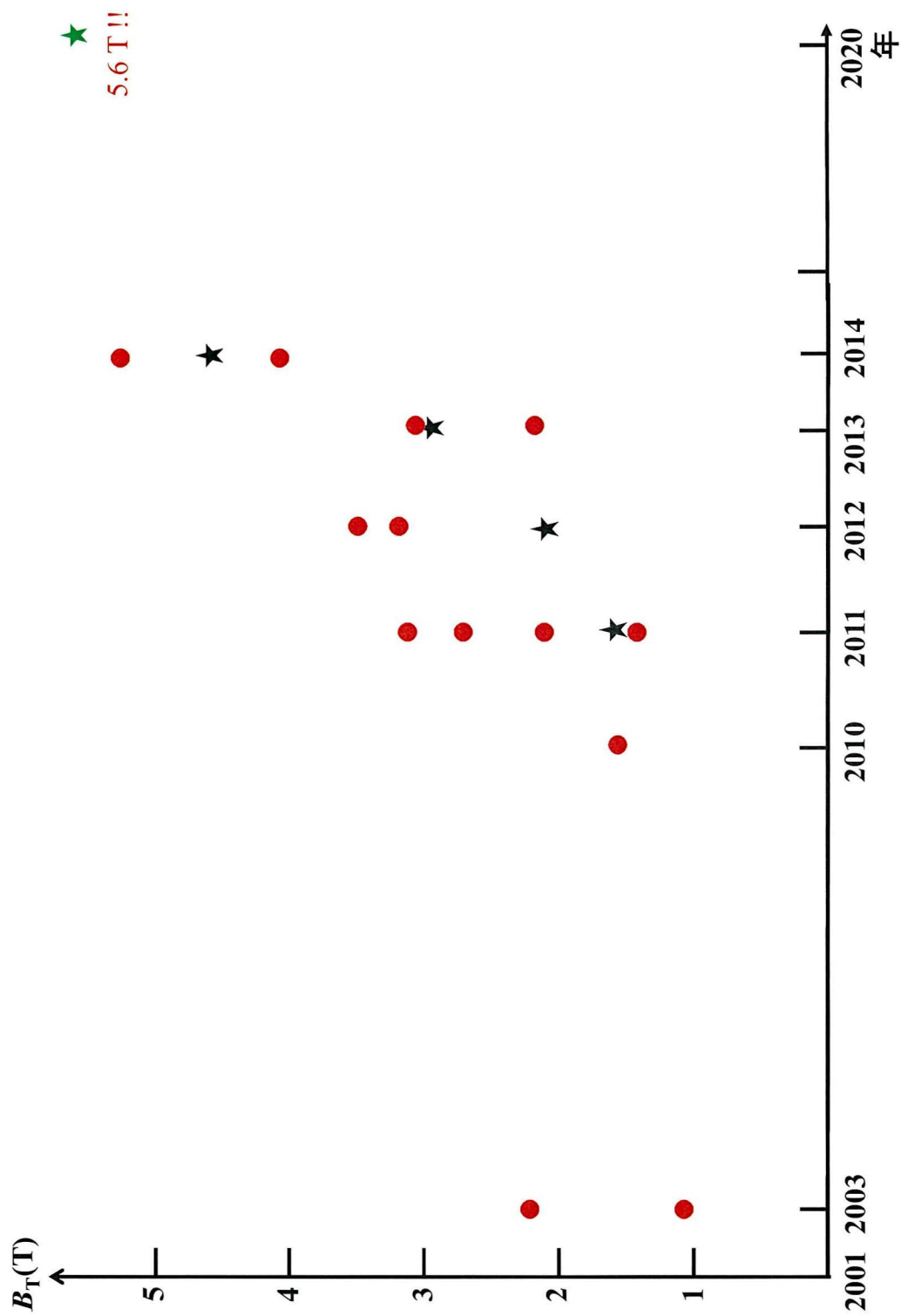


図 1.11 MgB₂ バルク磁石の捕捉磁場の推移

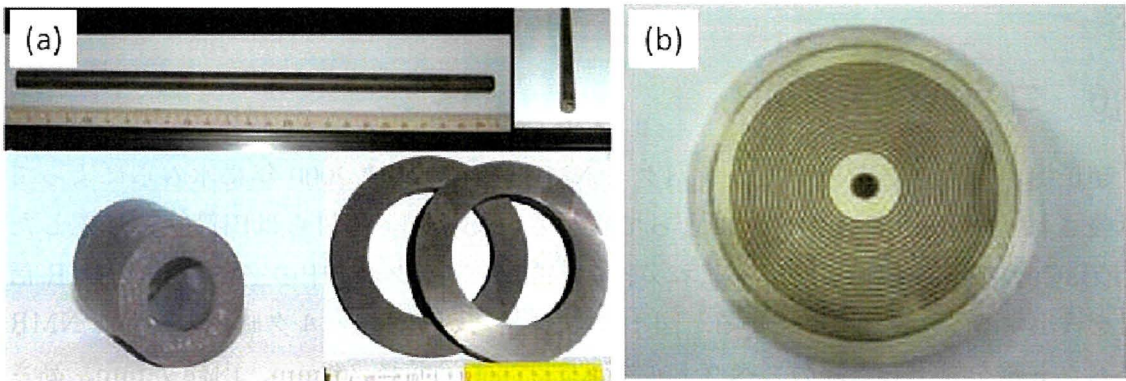


図 1.12 浸透法で作製された MgB_2 バルク (a) リングバルク (b) 同心円バルク

1.6 コンパクト NMR

超伝導バルク磁石を用いたコンパクト NMR の可能性は 2000 年に水谷らによって示唆され [41]2007 年に仲村らによって実証された [42]。仲村らは円筒状に加工した REBaCuO 超伝導体を NMR マグネットで着磁し、バルクボア中の室温空間で NMR 信号を検出する手法を開発している。図 1.13 に仲村らが初めてバルク磁石の磁場で NMR スペクトルを検出した際のスペクトルを示す。当初は外径 36 mm、内径 7 mm、高さ 17 mm の SmBaCuO バルクを 2 枚積層したバルク磁石ユニットを 3 T で磁場中冷却しその磁場で半値幅 1854 ppm のブロードなスペクトルを検出した。徐々にバルク作製技術が進歩し直径 60 mm のバルクが使用可能になると外径 60 mm、内径 16 mm の GdBaCuO、EuBaCuO、SmBaCuO バルクを使用して実験が行われた [43]。まず高さ 40 mm の GdBaCuO バルクを高さ 10 mm の SmBaCuO バルクで挟んだ異種積層バルクで半値幅 0.5 ppm のスペクトルが得られた。また常磁性磁化が GdBaCuO バルクよりも一桁小さい EuBaCuO バルクをトータル高さ 70 mm となるように積層させたバルク磁石ユニットでは半値幅 0.4 ppm のスペクトル替えられた。さらにこのバルク磁石ユニットの時間安定性は $0.018 \mu\text{T}/\text{hour}$ で従来の NMR 用超伝導マグネットをしのぐ安定性を持つことが分かった。これは超伝導接続を持たない超伝導バルク磁石特有の性質である。

実際の応用のためには室温ボアの拡大が必要で、伊藤らによって室温ボア 20 mm のバルク磁石ユニットの開発が行われた [44]。また、内挿超伝導円筒による磁場の均一度向上が報告された [44]。伊藤らによって開発されたバルク磁石ユニットの概略図を図 1.14 に示す。内挿超伝導円筒は円筒状超伝導バルクの内側に径方向に c 軸配向した RE 系超伝導薄膜の円筒を配置することで超伝導バルクで保持できずに生じた磁場の乱れを補償するアイデアである。RE 系超伝導薄膜はバルクの J_c を大きく上回っており、劇的に均一度向上に寄与することがシミュレーションから明らかになった [45]。この手法を使用して得られた NMR スペクトルを図 1.15 に示す。内挿円筒の仕様によって半値幅が 19.4 ppm から 0.4 ppm に改善した。

近年では商品化の際、着磁したバルク磁石ユニットをトラックに積載して納品場所まで運搬することを想定し運搬の前後で捕捉磁場の均一度が劣化しないことを確認する実験も実施された。

以上のように REBaCuO 超伝導バルク磁石を用いて着実に研究が進展しているコンパクト NMR であるが本装置に使用できるような大型で均質なバルク製造の難しさは依然大きな課題である。そこで著者らは多結晶体で容易に作製可能かつ、多結晶体ゆえに均質で

ある MgB_2 バルク磁石をコンパクト NMR に応用できないかと考えた。 MgB_2 バルク磁石の世界記録が 5.6 T であることを考慮すると REBaCuO 超伝導バルク磁石で精力的に開発されている 4.7 T (200 MHz) NMR は十分実現可能と考えられる。また、REBaCuO 超伝導バルク磁石を MgB_2 バルクで代替することは前述の通りバルク磁石本体のコスト効果や REBaCuO バルク磁石よりも均質な捕捉磁場が見込めるなど大きなメリットがある。また、将来的に REBaCuO バルク磁石は 9.4 T (400 MHz) NMR への適用が期待されるため、 MgB_2 バルク磁石を用いたきわめて安価な 4.7 T-NMR と REBaCuO バルク磁石を用いた 9.4 T-NMR といったようなすみ分けが想定される。

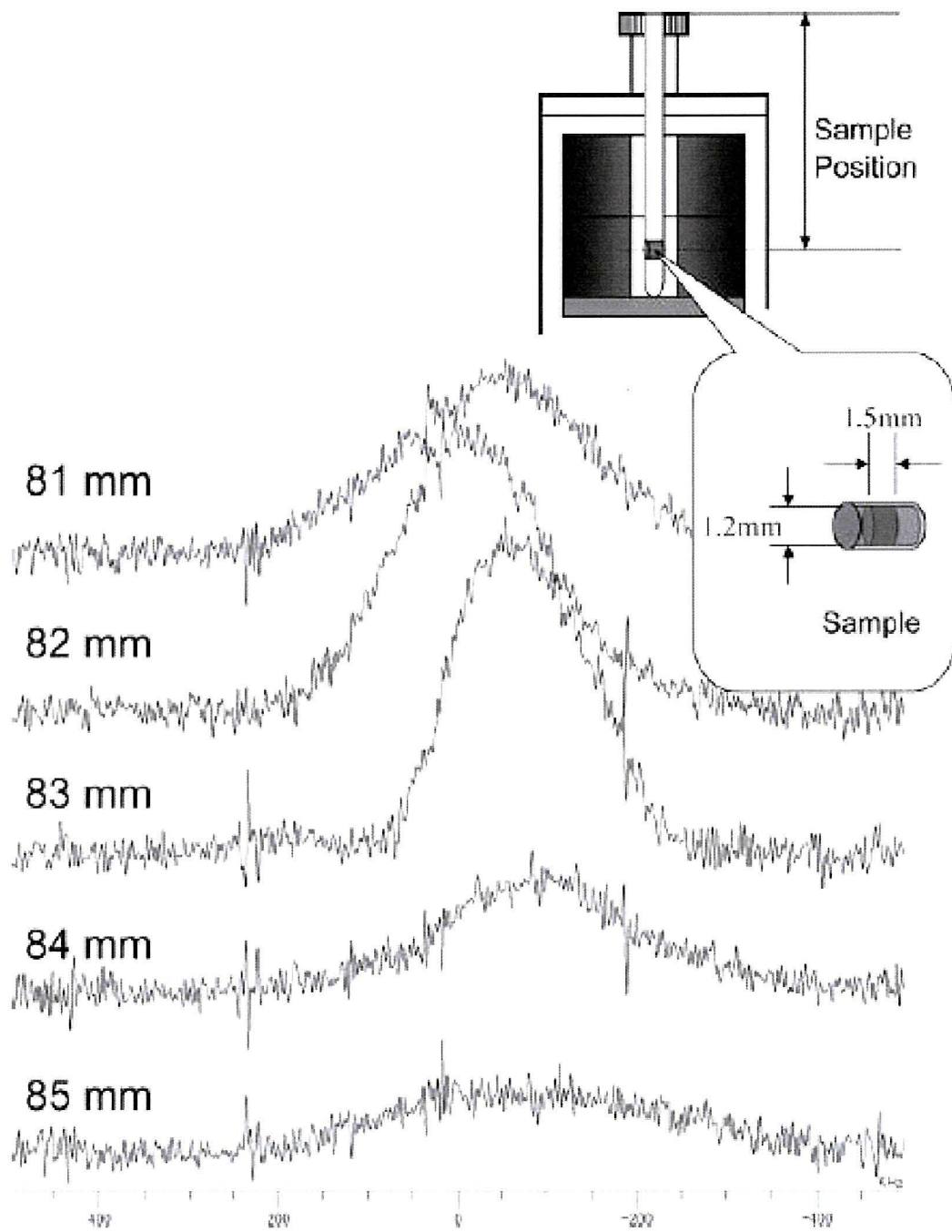


図 1.13 仲村らによって測定されたバルク磁石で初めての NMR スペクトル

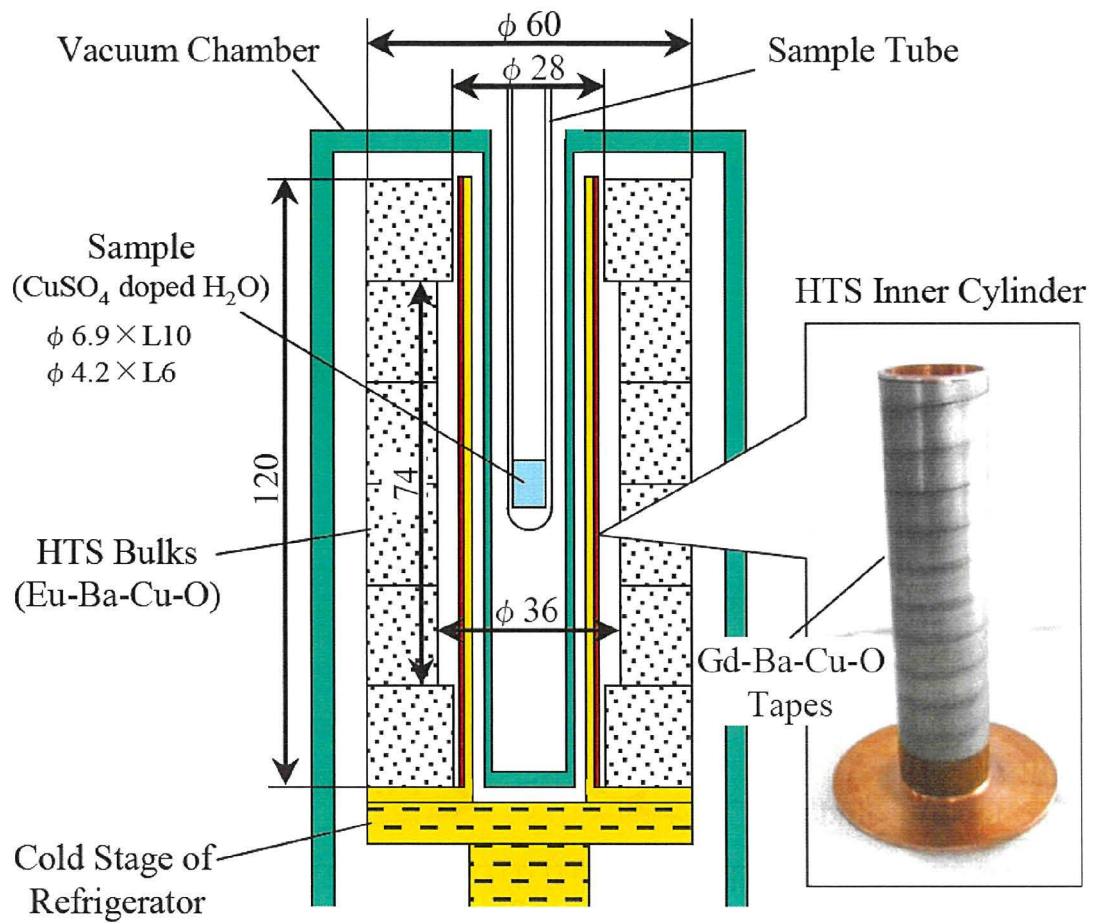


図 1.14 伊藤らが開発したバルク磁石ユニット

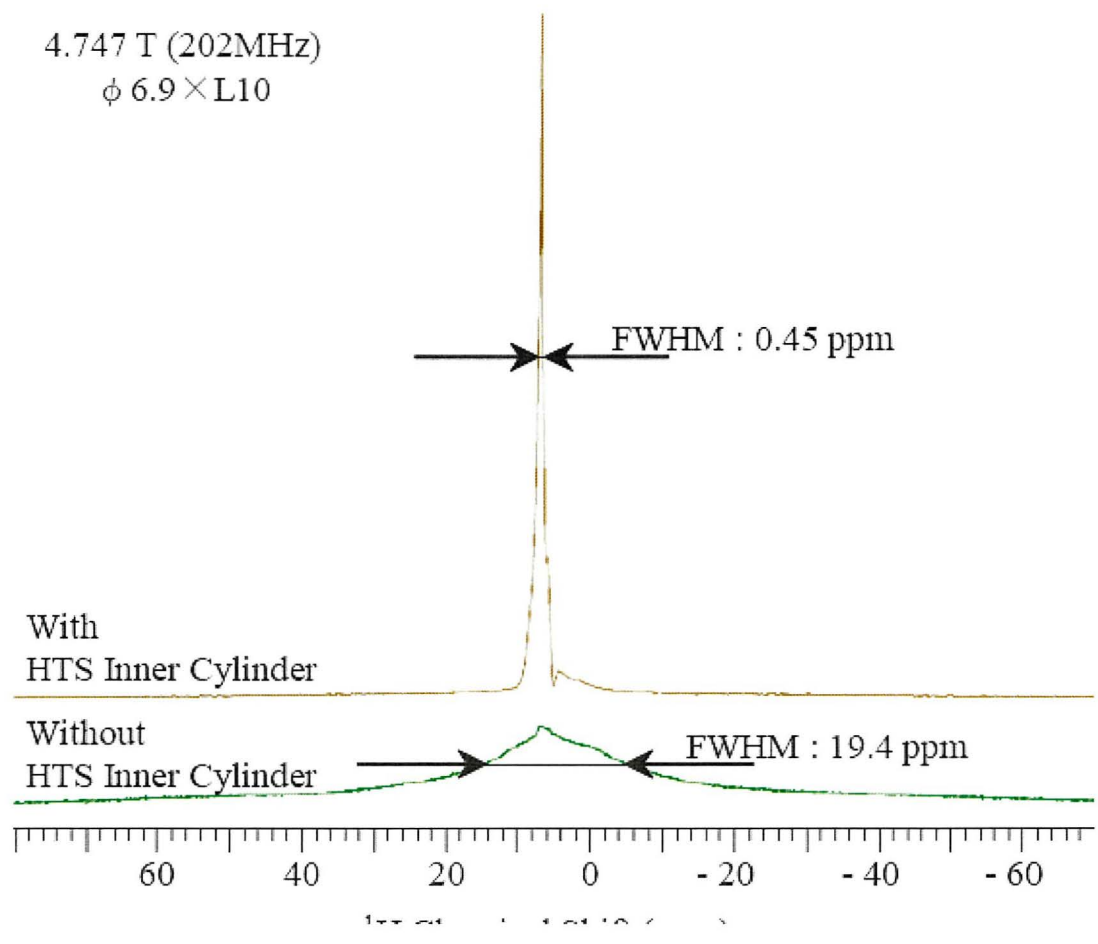


図 1.15 伊藤らが開発したバルク磁石ユニットで測定された NMR スペクトル

1.7 研究の目的

本研究の最終的な目標は「 MgB_2 超伝導バルク磁石を 4.7 T-NMR 装置に適用することによってコンパクト NMR 装置開発に新たな道筋をつくる」ことである。 MgB_2 バルク磁石は REBaCuO バルク磁石に比べて捕捉磁場強度では劣るが、作製の容易さや均質性でアドバンテージがあることを説明し、これがコンパクト NMR 装置に対して大きなメリットとなることを紹介した。本論文では第 3 章から第 6 章でそれぞれ以下の目的で実験を行った。

第 3 章では浸透法バルクの捕捉磁場特性向上を目的に原料 B 粉末の検討を行った。第 4 章では実際のコンパクト NMR 装置に実装するための大型円筒状バルクを第 3 章の知見を基に作製した。第 5 章では作製したバルクの捕捉磁場分布を測定するために新規に測定装置を開発した。第 6 章では MgB_2 バルク磁石を用いて NMR 測定が可能であることを実証するために NMR 実験を行った。

第 2 章

実験方法

2.1 バルク作製

本研究では以下の原料粉末を使用した。

- Mg 粉末：高純度化学研究所製、純度 99.5%、粒径 $\leq 180 \mu\text{m}$
- 結晶 B 粉末：高純度化学研究所製、純度 99%、粒径 $\leq 45 \mu\text{m}$
- 非晶質 B 粉末：フルウチ化学製、純度 99%、粒径 $\leq 46 \mu\text{m}$

まず、作製するバルクサイズと同じサイズの B ペレットを作製する。B ペレットの密度は理論上充填率 100% の MgB_2 バルクが作製できる 1.2 g/cm^3 とした。経験上 B 粉末単体の場合、ハンドプレス機を用いて圧粉した圧粉体は非常に脆く崩さずに圧粉ダイスから熱処理用のカプセルへ移すし入れることができない。そのため秤量した B 粉末を直接使用するカプセルへ入れ、上からパンチを用いて圧粉する。これによって圧粉後の B ペレットに触れて崩す心配がない。その上から化学量論組成の 1.1 倍量の Mg 粉末を充填する。バルクを不活性雰囲気中で熱処理するために Ar 雰囲気グローブボックス中で密閉する。熱処理は卓上型ボックス炉を持ちいた。

熱処理後は岩手大学高度加工試作センターの旋盤を用いてカプセルを開封する。加工センターには我々が頻繁に利用する直径 50 mm と 98 mm 用の生爪が用意してあるので使用するとより安全に作業ができる。

2.2 バルクの機械加工

MgB_2 バルクは非常に硬く一般的なハイス鋼などの刃物で加工することはできない。切

断一つとっても場合に応じて様々な加工法・加工機械を適切に選択する必要がある。

汎用金属切断機 (通称：マルトー)

図 2.1 に汎用金属切断機の外観写真を示す。高速回転する砥石のブレードを用いてバルクを直線的に切断する。主にバルクから物性測定用に小片試料を切り出す際に荒く切断するために使用する。

ダイヤモンドカッター

図 2.2 にダイヤモンドカッターの外観写真を示す。低速回転するダイヤモンドブレードを用いてバルクを直線的に切断する。汎用金属切断機を用いて大まかに切断した試料を所望のサイズに切断するのに使用する。

ワイヤー放電加工機

図 2.3 にワイヤー放電加工機の外観写真を示す。ワイヤー放電加工機は岩手大学高度加工試作センターの装置を使用した。真鍮製のワイヤーに高電圧を印加し試料との間の放電によって切断する。ワイヤーは電子制御されており直線だけでなく曲線的に切断することも可能である。流れのある水中での切断になるため小片試料の切り出しには不向きだがバルクをスライスしたり外径を加工したりするときに使用する。

平面研削盤

図 2.4 に研削盤の外観写真を示す。研削盤は岩手大学高度加工試作センターの装置を使用した。回転する砥石でバルク表面を研磨できる。浸透法で作製したバルクは B ペレットの体積膨張の影響で凹凸のある表面になりやすい。そのため研削盤を用いてバルク表面を平滑にする必要がある。

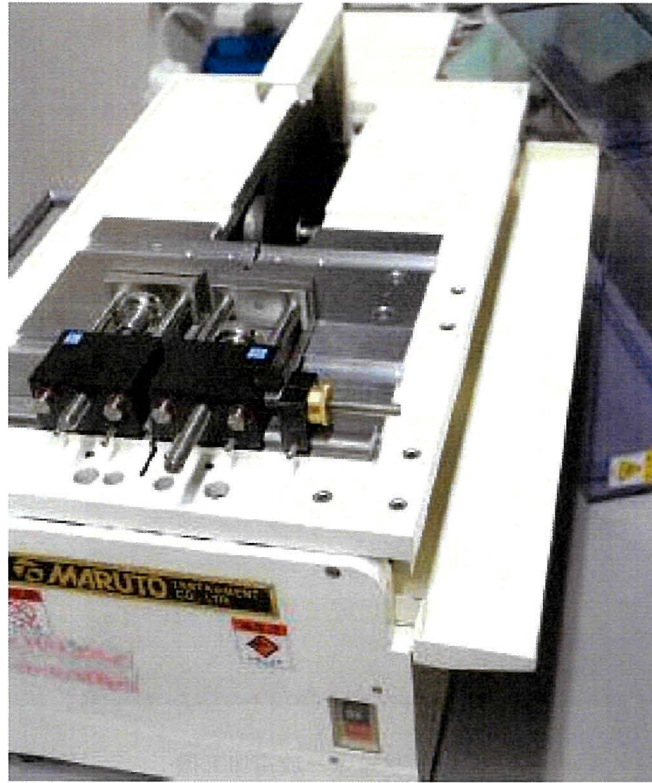


図 2.1 汎用金属切断機



図 2.2 ダイヤモンドカッター



図 2.3 ワイヤ放電加工機



図 2.4 平面研削盤

2.3 バルクの評価

2.3.1 X線回折 (XRD) 法による相同定

MgB₂ の生成の確認と不純物相の同定のために X 線回折測定を行った。X 線回折法は試料に X 線を照射した際、X 線が原子の周りにある電子によって散乱、干渉した結果起こる回折を解析することを測定原理としている。原子が規則正しく配列している物質に原子の間隔と同程度の波長 (0.5-3Å) を持つ X 線が入射すると、各原子に所属する電子により X 線が散乱され、散乱した X 線は干渉し合って特定の方向で強め合う。この X 線が強め合う条件は以下のブラッグの式で表される。

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

ここで d は格子面間隔、 θ はブラッグ角、 λ は X 線の波長であり、第一格子面で散乱された X 線と第二格子面で散乱された X 線の光路差 $2d\sin\theta$ が波長 λ の整数倍のとき強め合う。従って、既知波長 λ の入射 X 線を物質に入射し、回折角 2θ とその X 線強度を測定することによって、X 線回折パターンを得ることができる。

本研究では株式会社リガクの Multi Flex を用いてバルク表面において X 線回折をおこなった。バルク表面の位置を微調整するために 3 軸ゴニオメーターを XRD 装置に取り付けてその上にバルクを設置した。バルク位置を微調整して測定前に MgB₂ のメインピークが 42.4 になることを確認した。入射 X 線は Cu-K α 線 ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) を使用し、印加電圧と電流はそれぞれ 30 kV、30 mA とし、測定範囲は $10 \leq \theta \leq 90$ 、ステップ角は 0.02 とした。

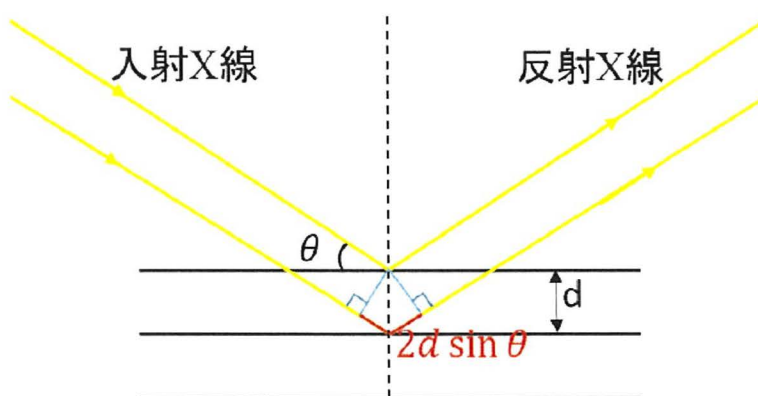


図 2.5 X 線回折の原理

2.3.2 磁化測定

磁化測定は SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) 磁束計を用いて測定した。SQUID は二つのジョセフソン接合を含む超伝導ループに電流-電圧端子をつけた構成になっている。ここで I_c をジョセフソン接合の臨界電流とする。ループのなかに入っている磁束 Φ_{ex} が磁束量子 Φ_0 の整数倍のとき、SQUID に電圧を発生せずに流しうる最大の電流は $2I_c$ になり、SQUID の電流-電圧特性 (I-V 特性) は図**の A で示される曲線になる。 Φ_{ex} が磁束量子 Φ_0 の整数 $+1/2$ 倍のとき、最大電流は $2I_c - \delta I$ になり、SQUID の I-V 特性は B で示される曲線になる。 Φ を連続的に増やしていくと I-V 特性はこの二つの曲線の間を往復し、その周期は Φ_0 になる。したがって、 $I = 2I_c$ になるように電流をバイアスして電圧を観測すると、周期 Φ_0 の磁束-電圧曲線 (Φ -V 曲線) が得られる。つまり、ある点からの磁束の増減を電圧として検出できる。

SQUID 磁束計の使い方には「試料固定型」と「試料移動型」と呼ばれる 2 つの方式がある。「試料固定型」は試料を固定した状態で一定の磁場を印加し、磁束の相対変化を測定するものである。一方、「試料移動型」では、磁束検出コイル中に試料を出し入れし、そのときの磁束変化から磁化を求める。今回の実験では「試料移動型」を用いた。図**に磁化測定部で超伝導磁石及びピックアップコイル (二次微分型次回勾配計) の模式図を示す。試料がピックアップコイルの中を通過するとコイルに誘導起電力が生じる。この誘導起電力が試料の位置に対して出力され、それを時間積分することにより磁化の値が求められる。

本実験では QUANTAUM-DESIGN 社製の SQUID 磁束計を使用した。

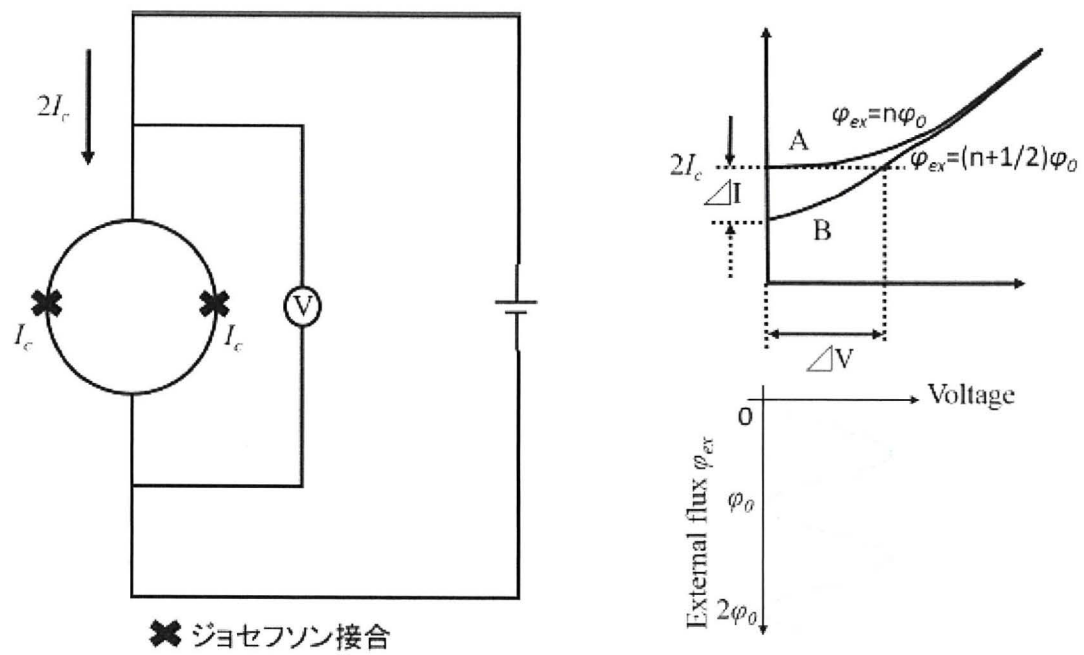


図 2.6 SQUID 磁束計の測定原理

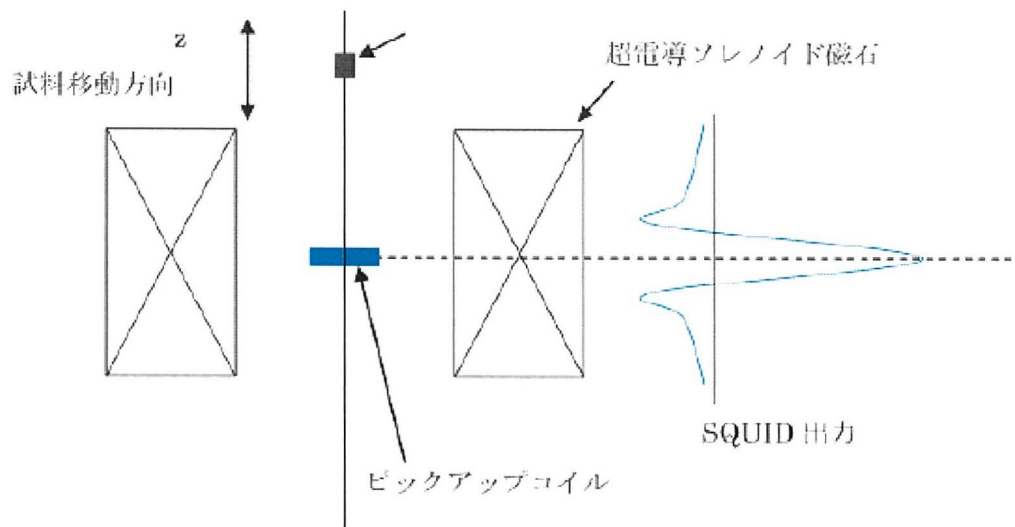


図 2.7 SQUID 磁束計の模式図

2.3.3 拡張型ビーンモデルによる臨界電流密度 (J_c) の算出

最初に、ピン止め点の密度が高いことを前提として、Bean model を用いて第二種超伝導体の磁化過程を考える。試料は幅 d の平板とし、図 2.8 のように外部磁場 H_e がかかるとする。外部磁場の方向を z 軸に選び、試料の幅方向を x 軸に選ぶ。Maxwell の方程式 $\text{rot}H = J$ と Bean Model の J_c が一定という条件から

$$\frac{\partial B}{\partial x} = \pm \mu_0 J_c$$

となる。すなわち超伝導体内では傾きが $\pm \mu_0 J_c$ で B が増減する。マイスナー効果による反磁性が小さいとすれば試料表面の磁束密度は外部磁場と等しいので

$$B(0) = B(d) = \mu_0 H_e$$

である。従って増磁過程における試料内の磁束密度分布は以下の式で与えられる。

$$B(x) = -\mu_0 J_c x + \mu_0 H_e \quad (0 \leq x \leq d/2)$$

$$B(x) = \mu_0 J_c x + \mu_0 H_e - \mu_0 J_c d \quad (d/2 \leq x \leq d)$$

ここで超伝導体の磁化 M は

$$M = \frac{1}{d} \int_0^d B(x) dx - \frac{\mu_0 H_e}{d}$$

で定義されるので増磁過程のじか M^+ と減磁過程の磁化 M^- は

$$M^+ = -\frac{\mu_0 J_c d}{4} = -\frac{\mu_0 H^*}{2} \quad (H^* \leq H_e)$$

$$M^- = -\frac{\mu_0 J_c d}{4} = \frac{\mu_0 H^*}{2} \quad (H_e \leq H_m - 2H^*)$$

となり、増磁過程、減磁過程それぞれで上記の H_e の範囲では磁化が一定の値を示すことが分かる。この領域においてヒステリシスの幅 $\Delta M = M^- - M^+$ は

$$\Delta M = \mu_0 H^* = \frac{\mu_0 J_c d}{2}$$

となる。この Bean Model を拡張し図 2.10 に示すように幅 a 、奥行 d の試料について表したのが Extend Bean Model で以下の式で表される。

$$J_c = \frac{20\Delta M}{a(\frac{a}{3b} - 1)}$$

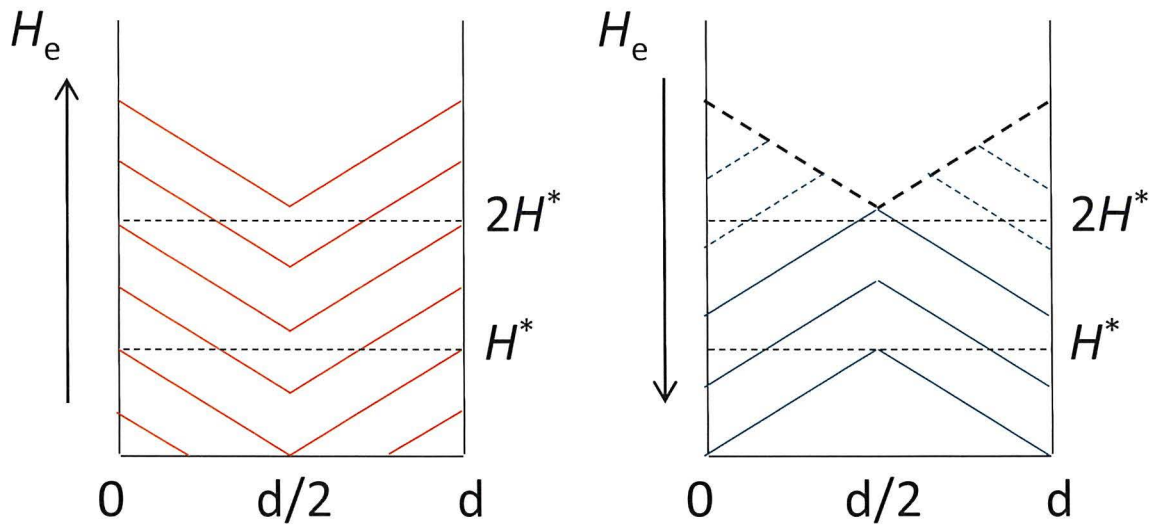


図 2.8 超伝導体内のビーンモデルに基づく磁束密度変化

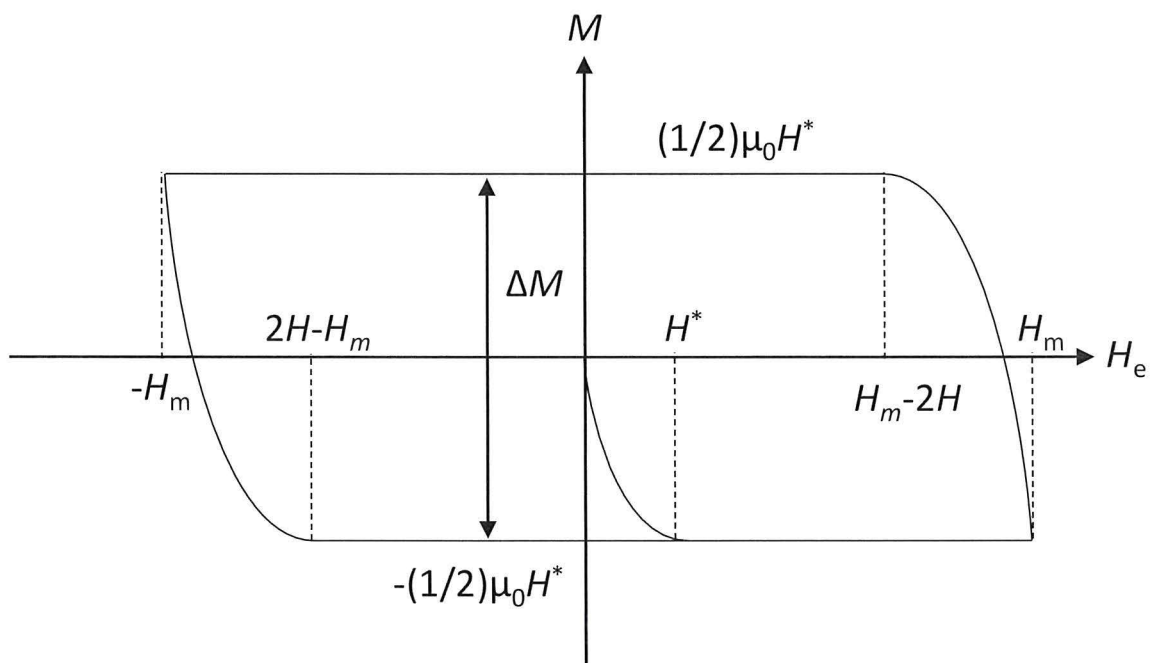


図 2.9 ビーンモデルに基づく磁化曲線

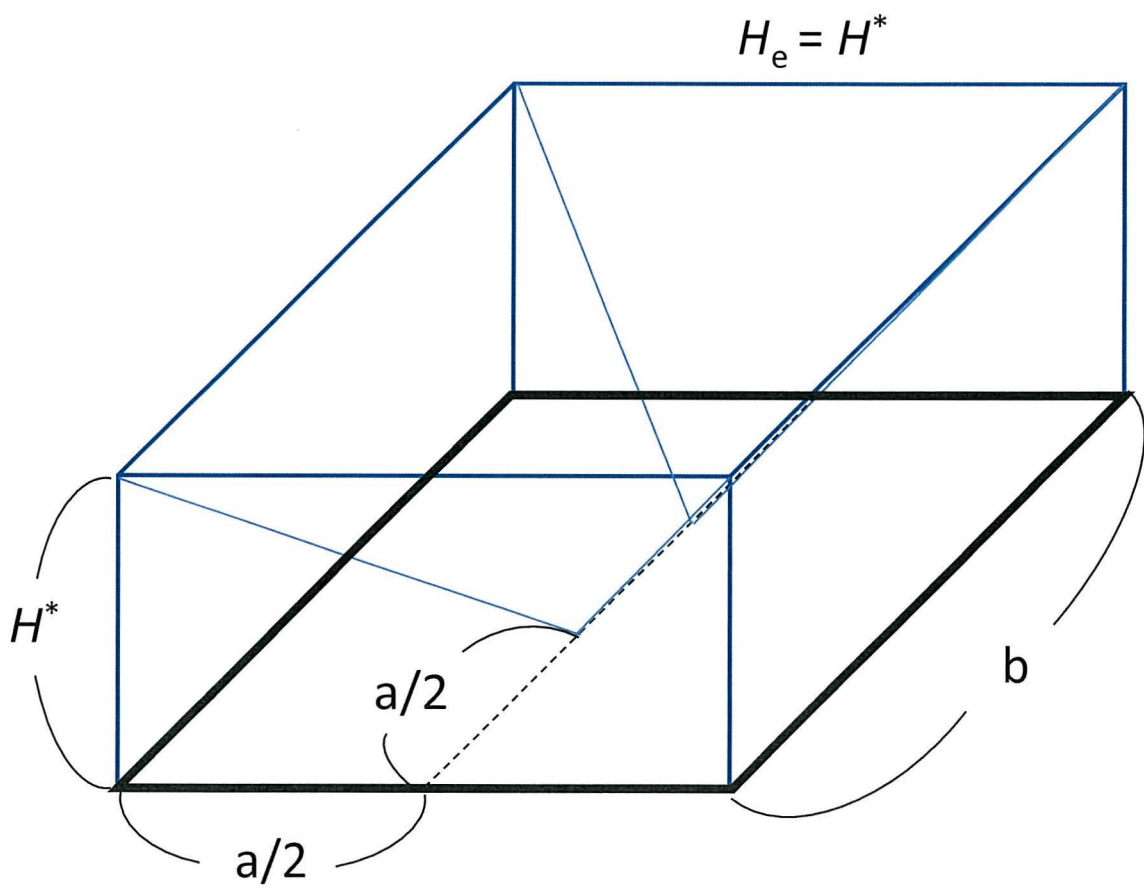


図 2.10 拡張型ビームモデルにおいて磁束が試料中心まで侵入したときの概念図

2.3.4 微細組織観察

走査型電子顕微鏡 (SEM)

SEM は細く絞った電子ビームで試料表面を走査し、試料表面から発生する二次電子、反射電子を検出することによって試料表面の拡大像を得る方法である。二次電子のエネルギーは数十 eV 程度以下と小さく、脱出深さは数 nm 程度となるため、試料表面の形態観察ができる。試料表面から放出される二次電子量や反射電子量は対応する点の傾斜角に依存するため、SEM で得られる像は試料表面の微細な凹凸を映し出すことができる。

電子線を材料表面に照射すると試料表面から反射電子、二次電子や蛍光 X 線が発生する。図 2.11 に電子線を試料表面に照射した際の概略図、図 2.12 に固体に電子が衝突したときに、固体表面から放出される電子のエネルギー分布を示す。これらの中で、SEM 像の形成に利用されるのは、試料の最表面原子によりエネルギーを失わずに弾性散乱された反射電子、入射電子と固体構成原子との相互作用によって放出される二次電子である。一方、入射電子の試料中への侵入量を測定することにより、電子ビームと試料との相互作用を解析し、内部構造を推定することも可能である。

- 反射電子による像の形成：反射電子のコントラストは組成に依存し、また放出角度に依存する。反射電子を用いる場合には、検知器に直進する電子のみを検出するために強い形状コントラストを示す。ただし、反射電子は入射電子と同じエネルギーを持つので、表面から深い箇所が発生した反射電子でも固体外部に放出され検出される。よって、二次電子によるコントラスト像ほど表面に敏感ではない。
- 二次電子による像の形成：最表面で発生した低エネルギーの電子のみが固体外部に放出されるため、最表面の形状に敏感である。また、低エネルギーであるため、電界や磁界により放出方向の異なる電子を検出器に導くことが出来る。そのため、反射電子では検出できなかった検知器の影となる部分の情報取得も可能となる。

本実験で使用した SEM 装置は JEOL 社製の JSM-7001F と JSM-7800F である。

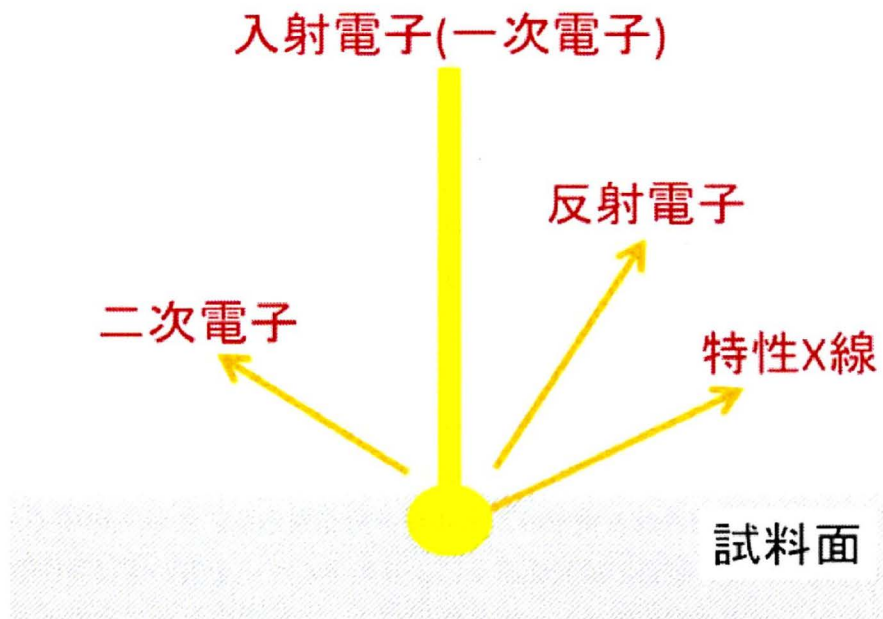


図 2.11 電子線を試料表面に照射した際の概略図

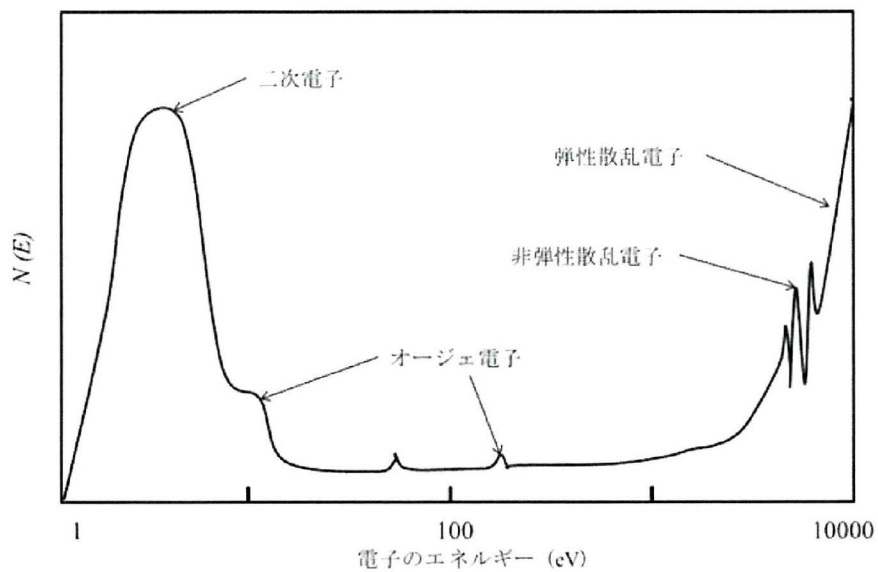


図 2.12 入射電子エネルギー 10 keV に対する後方散乱電子および二次電子のエネルギースペクトル

エネルギー分散型 X 線分光 (EDX)

EDX は、電子線照射により発生する特性 X 線を検出し、エネルギーで分光することによって、元素分析や組成分析を行う。特性 X 線のエネルギーは元素固有であるため、試料を構成する元素の同定ができる。また、エネルギーの強度から組成に関する情報が得られる。測定可能な元素は B から U である。

図 2.13 に特性 X 線発生の際の概略図を示す。基底状態の原子に電子線を照射すると、内殻電子を原子外に励起し、内殻に空孔が生じる。内殻に空孔を持つ状態はエネルギー的に不安定であるため、外殻電子が内殻に遷移する。その際、遷移前と遷移後の状態のエネルギー差に相当する特性 X 線を放出する。この特性 X 線を測定することにより元素分析ができる。

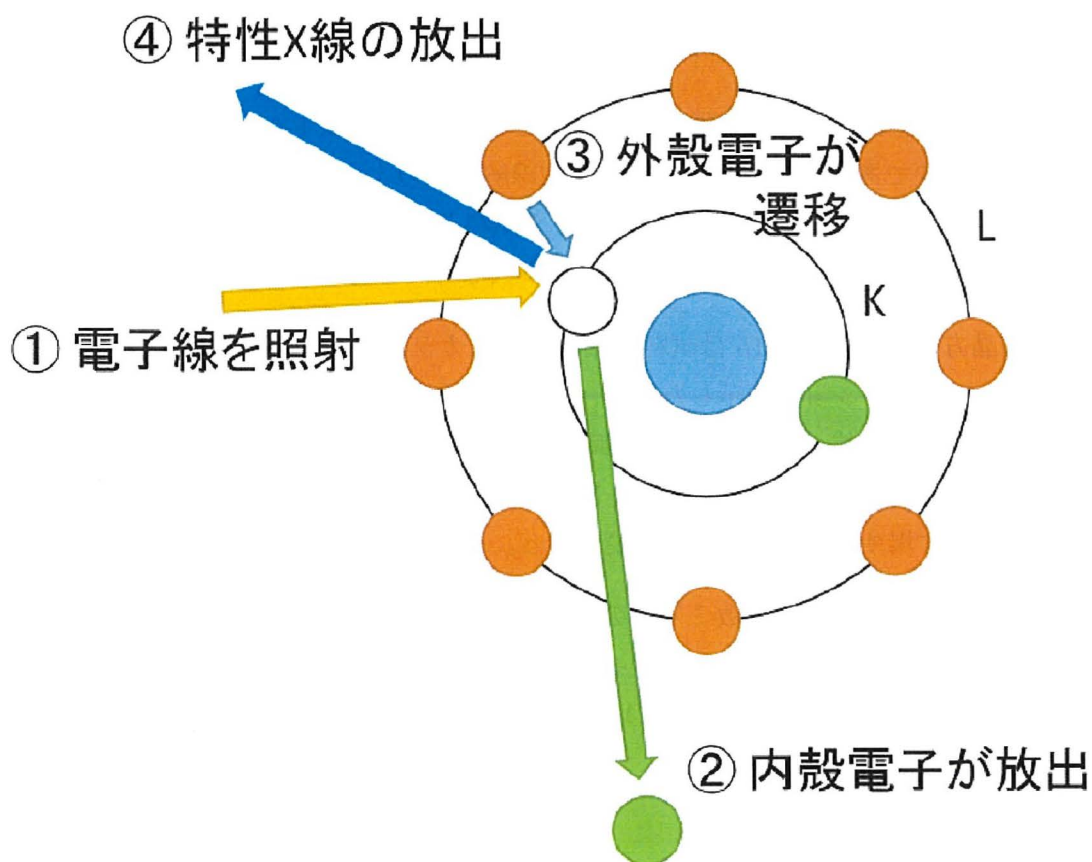


図 2.13 特性 X 線発生の際の概略図

電子線後方散乱回折 (EBSD)

EBSD 法とは、SEM 内で試料表面の 1 点に電子線を入射させ、生じる反射電子回折模様 (Kikuchi 線) を用いて局所領域の結晶方位や結晶構造を解析しようとするものである。Kikuchi 線の発生原理の模式図と、実際の Kikuchi 線の例を図 2.14 に示す。このように Kikuchi 線は交差する複数のバンドによって形成されている。一本のバンドは一つの結晶面からの回折によって生じ、バンドの幅や強度は格子定数をはじめとする結晶構造に依存している。また、バンド同士が交差する角度やそれらが現れる位置は結晶方位によって一義的に決まっている。したがって、パターンを解析することにより物質を同定することや結晶方位を知ることができる。

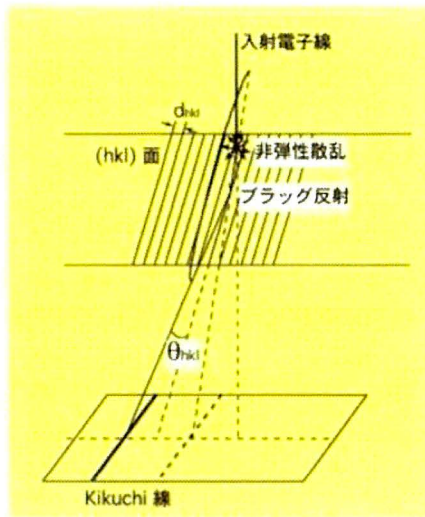
EBSD の主要な特性を以下に示す。

- 測定・解析の自動化によりきわめて短時間でデータが得られる。
- 結晶粒径、第二相分率以外のデータも同時に得られるため様々な解析が可能。

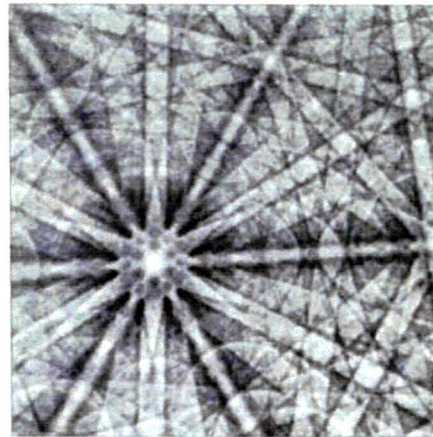
多結晶材料の結晶方位分布状態を評価するためには、通常数十から数百個の結晶粒の測定、解析が必要である。電子線回折法や菊池線解析法のように TEM を用いる方法では、個々の解析精度が高いという利点があるが、1 試料あたりの観察視野が小さいために多くの結晶粒について測定、解析を行うとすると多大な時間を有する。

- 結晶方位解析：図 2.15 は試料の結晶方位をカラー表示した例を示す。全方位をカラーグラデーション表示した例で、カラーキーの色との対応から測定領域内のあらゆる箇所の方角 (ミラー指数) を識別することができる。
- 結晶粒サイズおよび結晶粒解析：隣り合う測定点間の角度差が、指定した角度範囲を満たす場所を結晶粒界として認識する。

本研究において観察試料は数ミリ角の短冊状の試料を 800 から 1000 番の紙やすりを用いて研磨した後、ダイヤモンドスラリーを用いバフ研磨を行った。その後、イオンミリング (クロスセクションポリッシャ JEOL 1B-09020CP) を行うことによってさらに表面処理を施したものを観察した。



Kikuchi 線の発生原理



Si 結晶の EBSP

図 2.14 Kikuchi 線の発生原理の模式図と実際の Kikuchi 線像の例

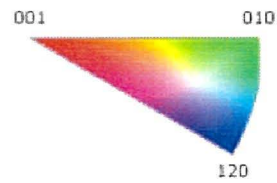
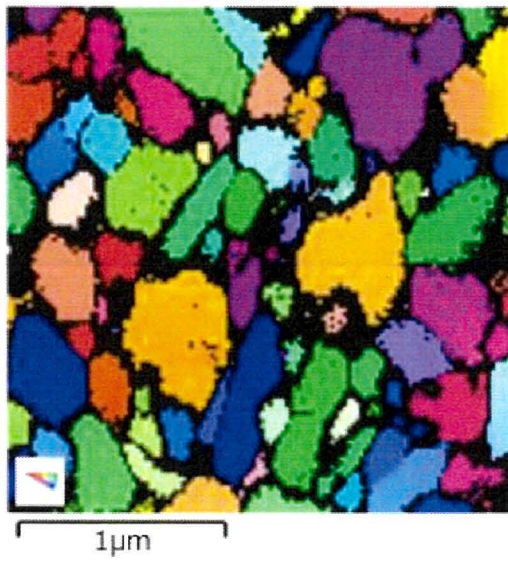


図 2.15 試料の結晶方位のカラーグラデーションの例

第3章

浸透法で用いる原料 B 粉末の検討

3.1 緒言

固相反応法で作製される MgB_2 バルクにおいて原料粉末の形態は最終的な MgB_2 超伝導体の超伝導特性に大きく影響する。とりわけ原料粉末の粒径は粒界を主要なピン止め中心とする MgB_2 超伝導体にとって最終的な MgB_2 粒径を決定づける重要な要素である。また、原料粉末の表面が酸化物などで汚染されていない状態である方が MgB_2 の粒間に粒間結合を阻害する MgO などの不純物が生成されない。これらの解決策の一つとして一般的に原料粉末のボールミル粉碎が行われる。ボールミル粉碎は原料粉末を微細化するだけでなく、粉碎された粒子に酸化物などで汚染されていないきれいな表面を新しく生成する。ただし、浸透法においては液相状態の Mg (融点: 650°C) が B ペレットへ浸透するため、 Mg 粒子の粒径や MgB_2 の生成温度で融解しない表面の酸化物 (MgO : 融点 2852°C) は考慮する必要がない。そこで原料 B 粉末に対するボールミル粉碎が MgB_2 バルク生成と超伝導特性に及ぼす効果について研究した。

また、一般的に MgB_2 を通常の固相反応法で作製する場合反応性の高い非晶質 B が使用されるが、浸透法を用いた MgB_2 バルク作製では反応性の低い結晶 B が使用される。この理由は浸透法におけるバルク生成は 1) Mg 融液の前駆体 B ペレットへの浸透プロセスと 2) Mg 融液と B 粉末の反応プロセスに分けられるが、この過程は逐次的に進行するのではなくそれぞれが同時並行で進行する。浸透法は前駆体 B ペレットが Mg と完全に反応し MgB_2 になったとき充填率が 100% となるように仕込むので反応プロセスが早すぎて前駆体 B ペレット表面に MgB_2 相を生成するとそれ以上 Mg 融液が浸透できない。そのためセンチサイズの MgB_2 バルクを作製する際にはあえて反応性の低い結晶 B 粉末が使われる。しかし、結晶 B は非晶質 B よりも材料コストが約 2 倍高い。今後、大型バ

バルクを量産する上で結晶 B の高い材料コストはデメリットになる。また、反応性の高い非晶質 B を使用することができれば材料コストの低下だけでなく熱処理の低温化や短時間化で粒成長を抑制し磁束ピン止め特性の向上が期待できる。そこで筆者の所属する研究室では数年前より非晶質 B を用いたセンチサイズの浸透法 MgB_2 バルク作製に取り組んできたが、Mg 融液の浸透制御や再現性に問題を抱えている。本研究では新しい浸透法バルクの作製法を提案し、その有用性について研究した。

3.2 浸透法 MgB_2 バルクにおける MgB_2 生成と超伝導特性に対する原料 B 粉末のボールミル効果

著者は修士課程在籍時に 0 rpm (未粉碎) から 600 rpm の回転速度でボールミル粉碎を施した B 粉末を用いてステンレス管中で直径 8 mm の浸透法 MgB_2 サンプルの作製に取り組んだ。XRD パターンにおいて B 粒径の減少に伴い、浸透法特有の不純物で MgB_2 の中間生成物である Mg_2B_{25} が減少し、600 rpm で 1 h 粉碎した B 粉末を用いて作製した MgB_2 バルクにおいては Mg_2B_{25} が検出されなかった。これは原料 B 粉末の微細化に MgB_2 粒径の減少のほかに Mg と B の反応を適度に促進させる効果があることを意味している。一方で原料 B 粒径の減少に伴い B ペレット中の空隙 (Mg 融液の浸透経路) が減少し Mg 融液の浸透が抑制されることがも判明した。そのため種々の熱処理条件を検討し、最も微細な B 粉末である回転速度 600 rpm で粉碎した B 粉末を用いた場合、Mg を 5 mm 浸透させるのに (厚さ 5 mm のバルクを得るのに) 900°C で 24 h の熱処理を要することを明らかにした。

本節ではこの知見を基に直径 20 mm、厚さ 5 mm の MgB_2 バルクを作製し、浸透法 MgB_2 バルクの臨界電流特性と微細組織に対する原料 B 粉末のボールミル効果について明らかにする。

3.2.1 浸透法 MgB_2 バルクの作製

浸透法 MgB_2 バルクの作製には自製密閉カプセル法を採用した。図 3.1 に自製密閉カプセルの概略図を示す。密閉カプセルはステンレス製の容器と軟鉄性のガスケットおよび上蓋をボルトとナットで締め付ける構造をしている。ICF フランジと同様の密閉機構を持ち、空気中では酸化しやすい Mg を簡便に Ar 雰囲気中で密閉しボックス炉で熱処理することが可能となっている。

原料 B 粉末は遊星ボールミル装置 (PM100, Verder Scientific Co., Ltd.) を用いて回転

速度 0 rpm (未粉碎、高純度化学研究所、純度 99%、粒径 $\leq 45 \mu\text{m}$)、200 rpm、400 rpm、600 rpm で 1 h 粉碎した 4 種類の粉末を用いた。それぞれの B 粉末を 1.923 g 秤量し、内径 20 mm のカプセル内に厚さ 5 mm になるように圧入した。その上に 2.378 g の Mg 粉末を充填し、Ar 雰囲気グローブボックス内で密閉した。密閉したカプセルを空気中で 900°C 、24 h の熱処理を行った。熱処理後のカプセルの表面は酸化し、部分的にボルトおよびナットと焼き付いているため旋盤を用いてカプセルを削り作製した MgB_2 バルクを取り出した。

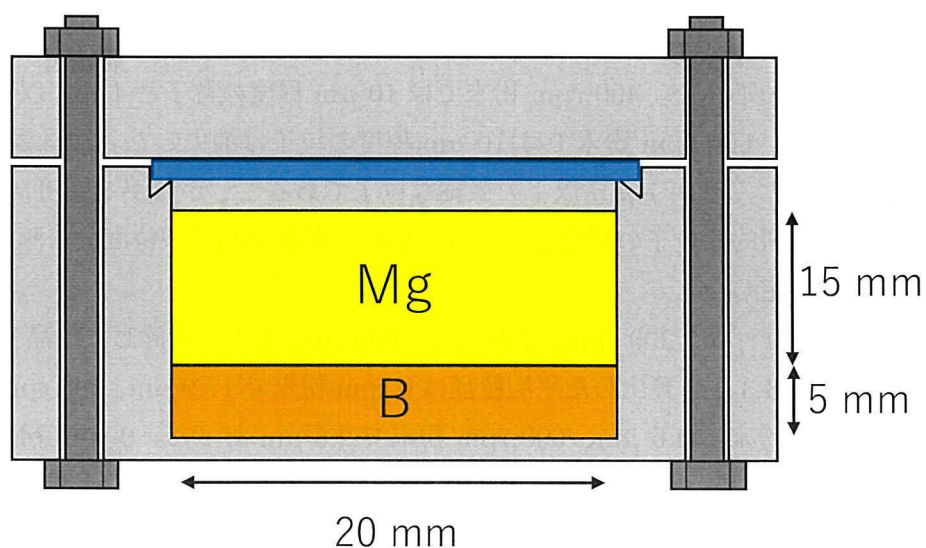


図 3.1 自製密閉カプセルの概略図

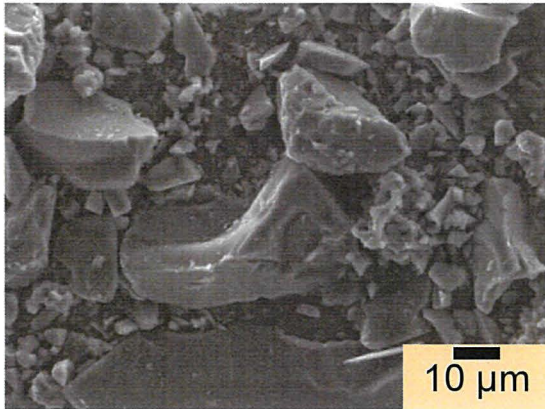
3.2.2 ボールミル粉碎した B 粉末の粒径

ボールミル粉碎によって結晶 B 粉末の粒径がどのように変化するかを調査するために走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察および光散乱回折型粒度分布測定を行った。

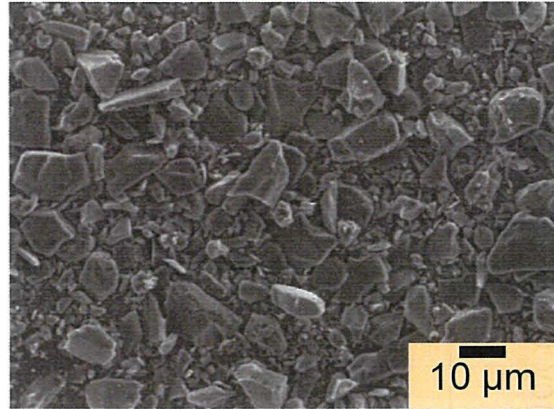
図 3.2 にボールミル回転速度 (a) 0 rpm (b) 200 rpm (c) 400 rpm (d-1) 600 rpm で 1 h 粉碎した結晶 B 粉末の SEM 像および (d-2) 600 rpm で 1 h 粉碎した結晶 B 粉末の高倍率像を示す。0 rpm 粉末では 10 から 50 μm 程度の粒子が画像全体に亘って存在していた。200 rpm 粉末では 0 rpm 粉末で支配的だった 50 μm 程度の粒子が消滅し 10 μm 程度の粒子が支配的であった。400 rpm 粉末では 10 μm 程度の粒子と 1 μm 以下の微細な粒子が観察された。600 rpm 粉末では 10 μm 程度の粒子は消失した。図 3.2 (d-2) の高倍率像を見るとほとんどが 1 μm 以下の微細な粒子であることが分かる。SEM による微細組織観察では局所的な粒子の観察しかできないため光散乱回折型粒度分布測定装置を用いて粒度分布も測定した。

図 3.3 に回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で 1 h 粉碎した結晶 B 粉末の粒度分布を示す。図 3.3 から算出した平均粒径は 0 rpm 粉末で 17.9 μm 、200 rpm 粉末で 16.1 μm 、400 rpm 粉末で 4.6 μm 、600 rpm 粉末で 2.6 μm だった。0 rpm 粉末において粒径が 24.95 から 27.38 μm の範囲に分布のピークが存在しており SEM 観察の結果とおおよそ一致した。200 rpm 粉末においては粒径のピークが 20.70 から 24.95 μm に位置しており 0 rpm 粉末よりも低粒径側に若干シフトしたが、SEM 観察から得られた 10 μm 程度の粒子が支配的という結果とは異なる。図 3.2 (b) より大部分の B 粒子の表面およびエッジの形状は 0 rpm 粉末と酷似しており粉碎の効果は限定的かもしれない。したがって 0 rpm 粉末の SEM 観察で 10 μm 程度の粒子が支配的に見えたのは SEM 観察が局所的な粒子しか見えていない結果であると考えられる。一方で 400 rpm 粉末と 600 rpm 粉末の粒度分布のピーク位置は 0.284 から 0.311 μm であり明らかに 0 rpm 粉末とは異なり粒径が微細化され、SEM 観察の結果とおおよそ一致した。以上よりボールミル回転速度の上昇に伴い B 粉末は微細化され、600 rpm 粉末で平均粒径が最小となった。

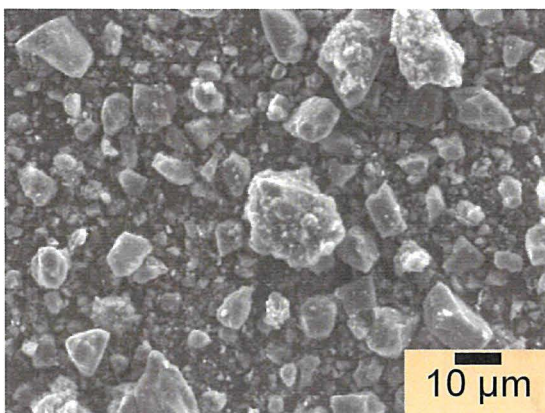
(a) 0 rpm



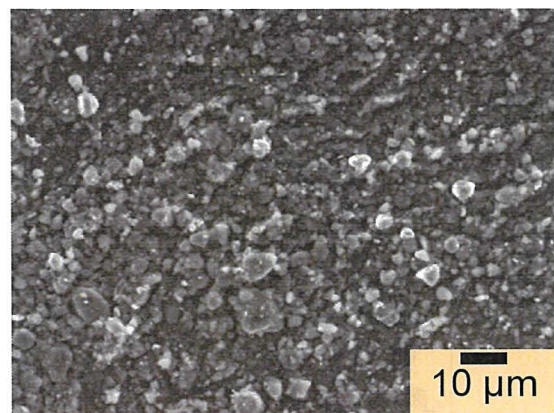
(b) 200 rpm



(c) 400 rpm



(d-1) 600 rpm



(d-2) 600 rpm

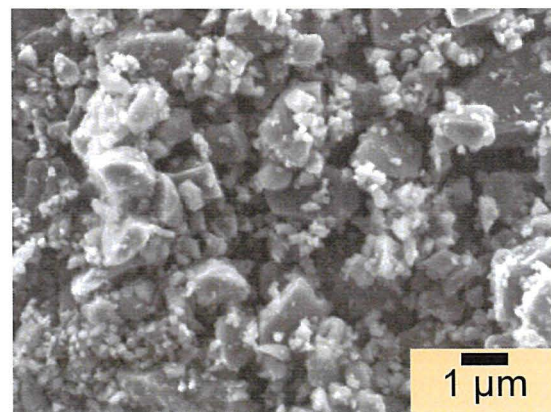


図 3.2 ボールミル回転速度 (a) 0 rpm (b) 200 rpm (c) 400 rpm (d-1) 600 rpm で 1 h 粉碎した結晶 B 粉末の SEM 像および (d-2) 600 rpm で 1 h 粉碎した結晶 B 粉末の高倍率像

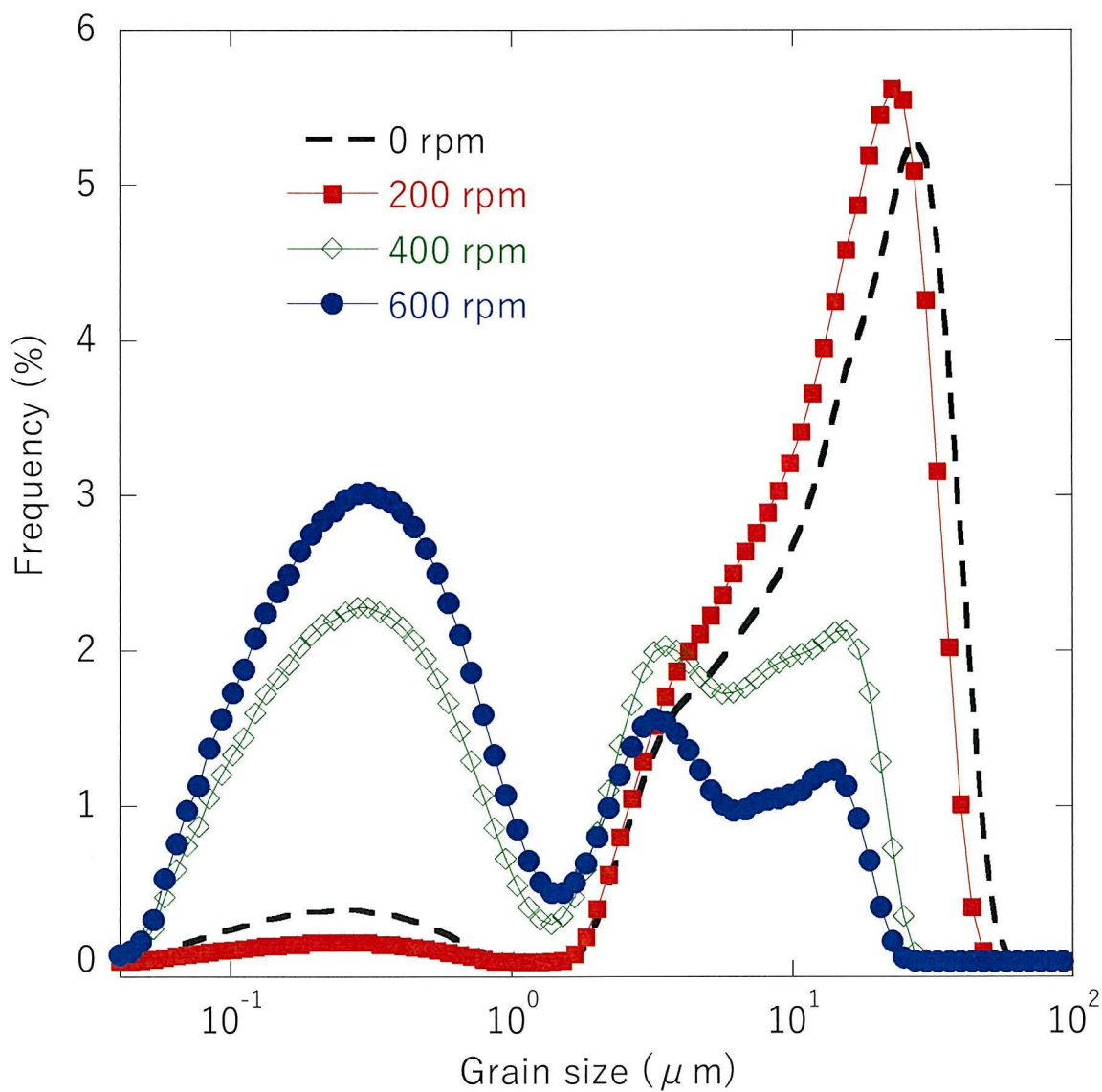


図 3.3 回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で 1 h 粉碎した結晶 B 粉末の粒度分布

3.2.3 作製した MgB_2 バルク表面の XRD パターン

作製したバルクの構成相を調査するためにバルク表面で XRD 測定を行った。図 3.4 と図 3.5 にボールミル回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で粉碎した B 粉末を使用して作製したバルク Top および Bottom 表面で測定した XRD パターンを示す。また挿入図に $2\theta=44^\circ$ 付近の拡大図を示す。ここで Top とは熱処理の際に B ペレットが Mg 融液と接していた面、Bottom とはカプセルの底面と接していた面である。すべてのバルクの Top および Bottom 面で MgB_2 が主相で、不純物相として未反応の Mg が確認された。また、0 rpm と 200 rpm バルクの Top と Bottom 面で $2\theta=43.88^\circ$ に強度は微弱でブロードながらピークが確認された。これは浸透法バルク特有の不純物である Mg_2B_{25} のメインピーク ($2\theta=43.40^\circ$) に対応している可能性がある。400 rpm と 600 rpm バルクでこのピークが消失していることは B 粒子の微細化によって B と Mg の反応が促進された可能性がある。Top と Bottom 面で同様な XRD パターンが得られたことは熱処理中に Mg 融液源に近い Top 周辺と Mg 融液源から遠い Bottom 周辺同様の結晶相が作製できたことを示唆している。

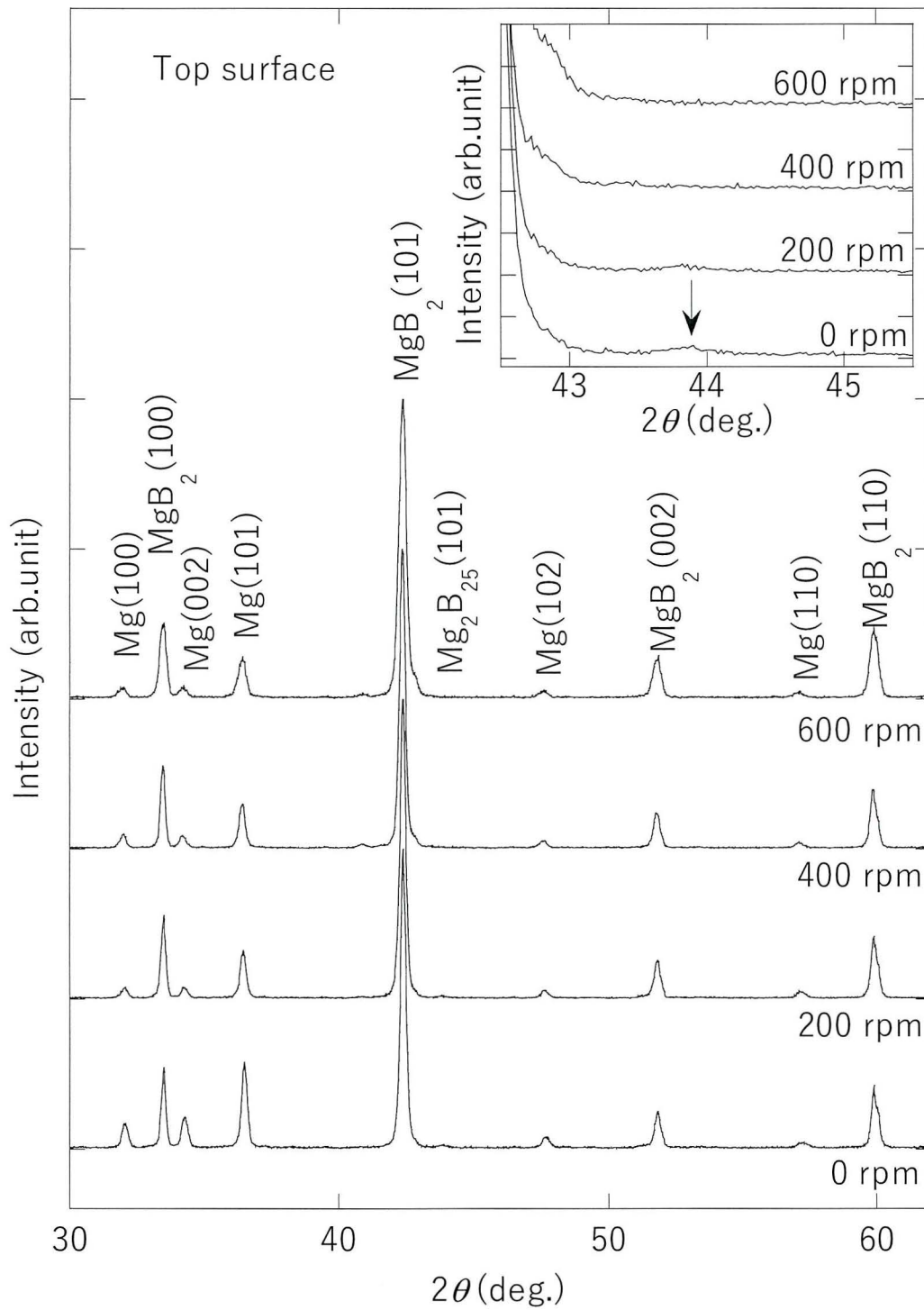


図 3.4 ボールミル回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で粉砕した B 粉末を使用して作製したバルク Top 表面の測定した XRD パターン。挿入図は $2\theta=44^\circ$ 付近の拡大図。

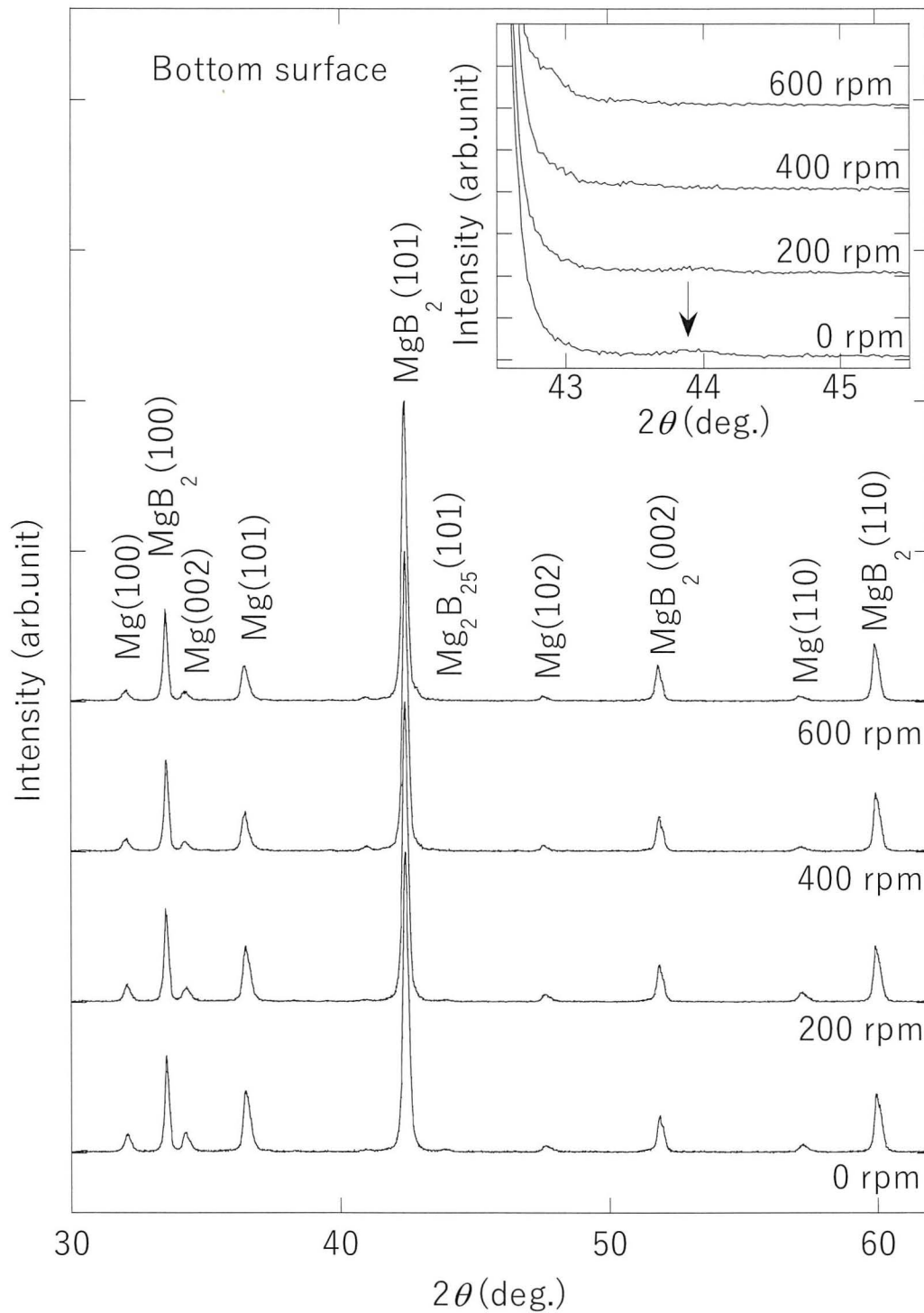


図 3.5 ポールミル回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で粉砕した B 粉末を使用して作製したバルク Bottom 表面の測定した XRD パターン。挿入図は $2\theta=44^\circ$ 付近の拡大図。

3.2.4 磁束ピン止め特性

作製したバルクの磁束ピン止め特性を調査するために捕捉磁場測定と磁化測定を行った。

図 3.6 にボールミル回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で粉碎した B 粉末を使用して作製した MgB_2 バルク表面の捕捉磁場の温度依存性を示す。バルク内を周回する電流で生成される捕捉磁場は J_c に依存するため、温度上昇に伴う J_c の低下とともに捕捉磁場も低下し、 T_c でゼロとなった。各バルクの捕捉磁場がゼロになる温度はそれぞれ 0 rpm バルクで 38.2 K、200 rpm バルクで 37.3 K、400 rpm バルクで 36.9 K、600 rpm バルクで 36.8 K でボールミル粉碎によって低下した。 T_c 低下の原因として MgB_2 結晶へ歪みが導入された可能性が考えられる。各バルクの 20 K における捕捉磁場値は 0 rpm バルクで 1.05 T、200 rpm バルクで 0.995 T、400 rpm バルクで 1.07 T、600 rpm バルクで 1.16 T だった。ボールミル粉碎による T_c の低下によってボールミル粉碎を行ったバルクの T_c 直下の捕捉磁場値は 0 rpm バルクよりも低下したが、400 rpm バルクは 21.7 K、600 rpm バルクは 25.8 K 以下で 0 rpm バルクよりも高い値を示した。これは 3.2.3 節で示したように 400 rpm バルクと 600 rpm バルクで不純物相 Mg_2B_{25} が検出されないことや MgB_2 結晶の微細化による磁束ピン止め力の向上によるものと考えられる。一方で 200 rpm バルクはすべての温度領域で 0 rpm バルクよりも低い捕捉磁場値を示した。これは 3.2.2 節で示したように 200 rpm で粉碎した B 粉末の微細化効果は軽微であり、200 rpm バルクの XRD パターンでは Mg_2B_{25} のピークが観測されておりボールミル粉碎による微細化効果よりも歪みの導入による T_c 低下の影響が大きいと考えられる。

図 3.7 にボールミル回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で粉碎した B 粉末を使用して作製した MgB_2 バルクの規格化磁化の温度依存性を示す。すべての MgB_2 バルクにおいて 37 から 38 K でシャープな超伝導転移を示した。各 MgB_2 バルクの T_c^{mid} は 0 rpm バルクで 37.8 K、200 rpm バルクで 37.3 K、400 rpm バルクで 37.3 K、600 rpm バルクで 37.0 K だった。また、転移の幅 ΔT_c は 0 rpm バルクで 1.1 K、200 rpm バルクで 1.3 K、400 rpm バルクで 1.8 K、600 rpm バルクで 2.0 K だった。ボールミル粉碎を施した MgB_2 バルクにおける 0 rpm バルクよりもわずかに低い T_c^{mid} と広い ΔT_c はボールミル粉碎による歪みの導入を示唆している。

図 3.8 にボールミル回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で粉碎した B 粉末を使用して作製した MgB_2 バルクの 30 K および 20 K における J_c の磁場依存性を示す。30 K の J_c - B 特性において 0 rpm バルクの J_c が最も高かった。20 K の J_c - B 特

性において 200 rpm バルクは 0 rpm バルクよりも低い値を示し、600 rpm バルクでは 0 rpm バルクよりも高い値を示した。これらの結果は図 3.6 の B_T - T 特性と一致した。また 400 rpm バルクは 1.4 T 以下の磁場領域において 0 rpm バルクよりも高い値を示し、それ以上の磁場領域では 0 rpm バルクよりも低い値を示した。ここで 400 rpm バルクの 20 K における捕捉磁場値が 1.07 T であることからその捕捉磁場に寄与する J_c は 1.07 T 以下の J_c であり B_T - T 特性と矛盾しない。したがって、各々の J_c - B 特性の低下および向上は B_T - T 特性のパートで議論したのと同様にボールミル粉碎に伴う T_c の低下による負の効果と B 粉末の微細化による不純物相 Mg_2B_{25} の減少および MgB_2 結晶の微細化による正の効果によって説明できる。

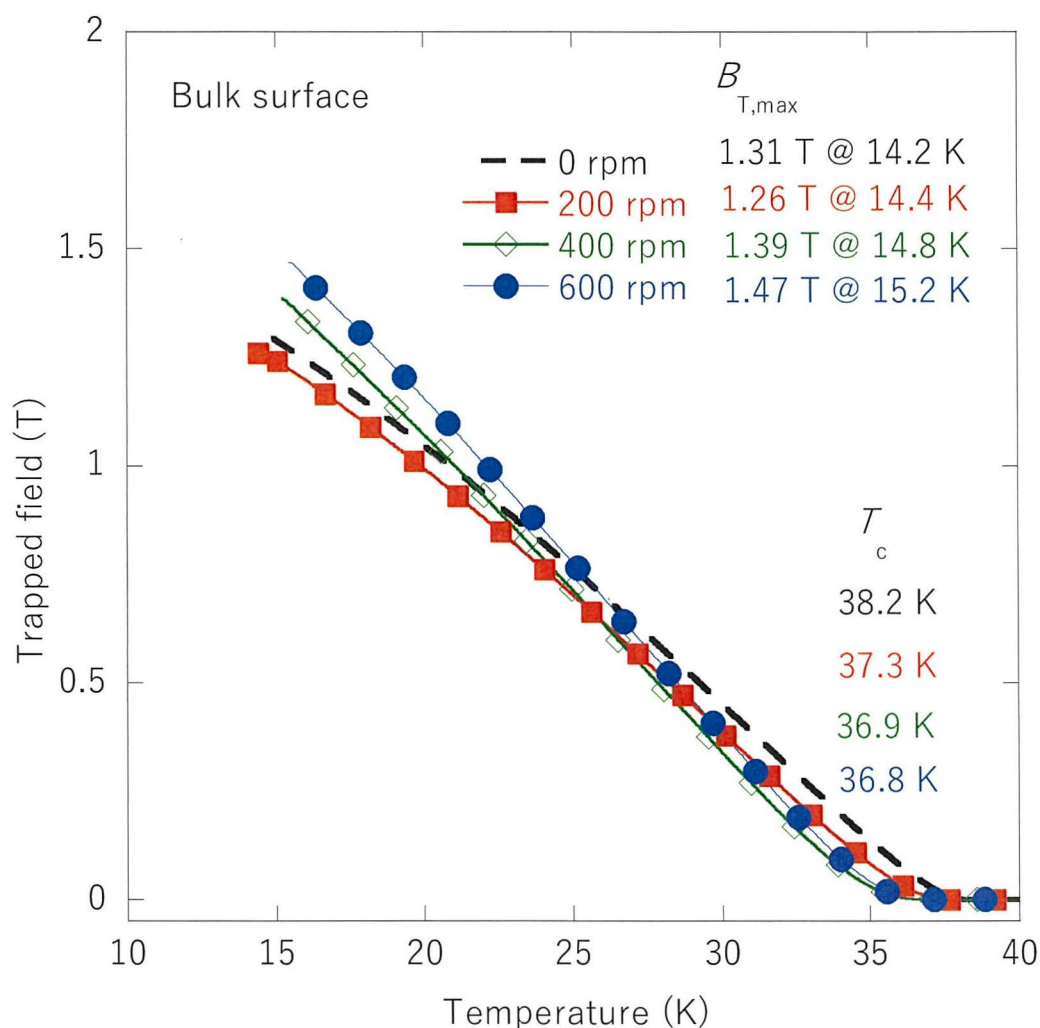


図 3.6 ボールミル回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で粉碎した B 粉末を使用して作製した MgB_2 バルク表面の捕捉磁場の温度依存性

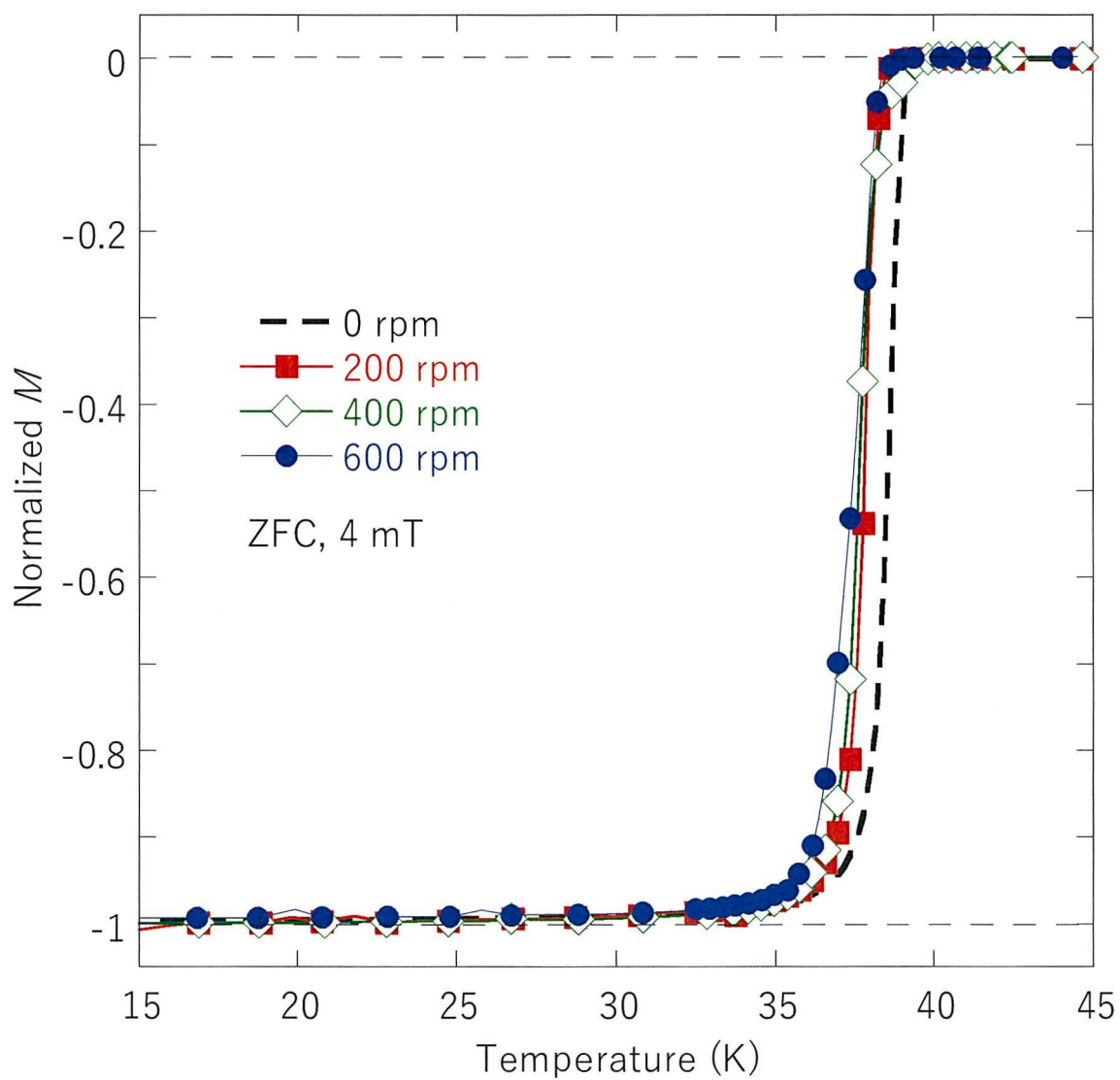


図 3.7 ボールミル回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で粉碎した B 粉末を使用して作製した MgB_2 パルクの規格化磁化の温度依存性

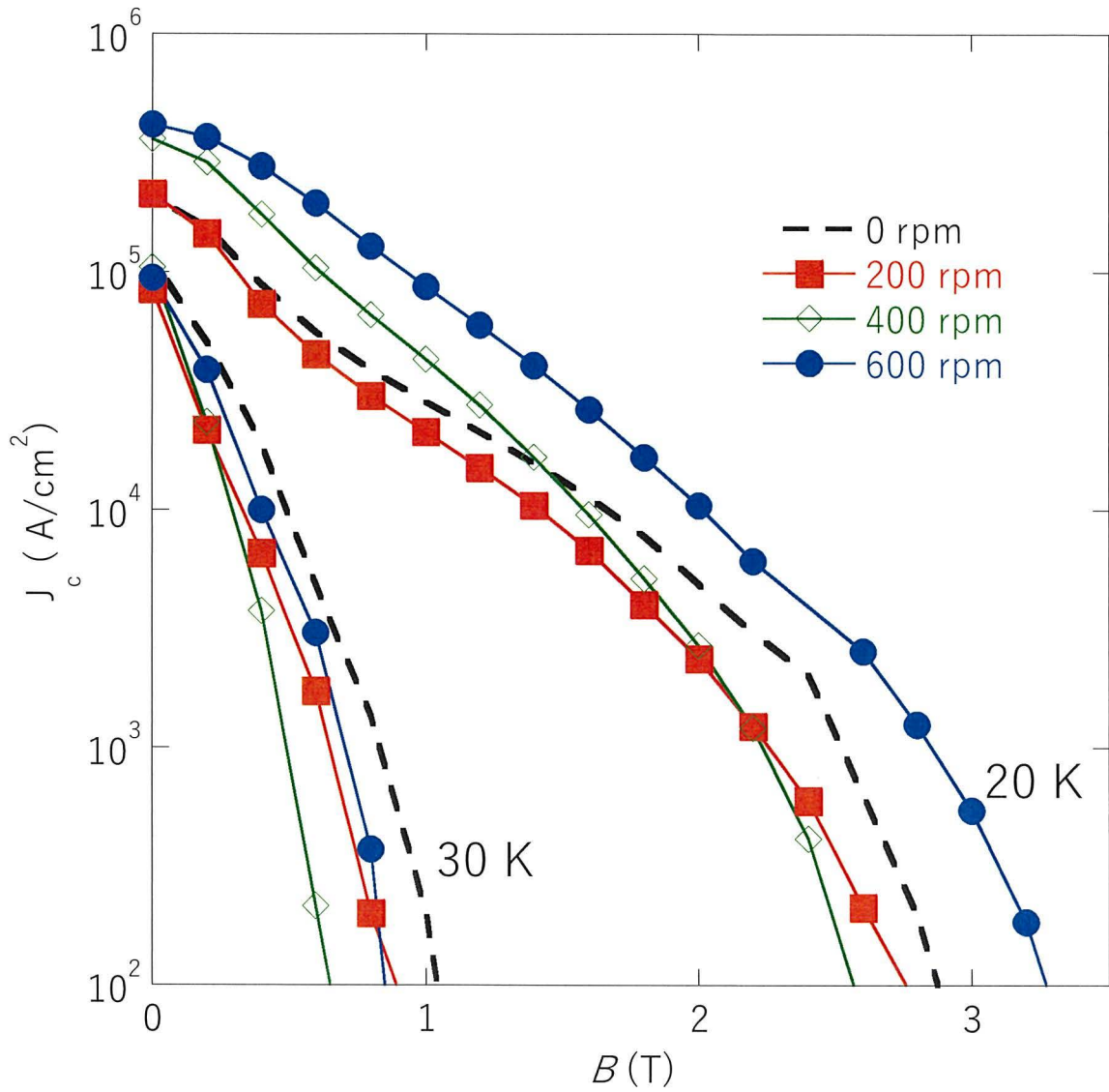


図 3.8 ボールミル回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で粉砕した B 粉末を使用して作製した MgB_2 パルクの 30 K および 20 K における J_c の磁場依存性

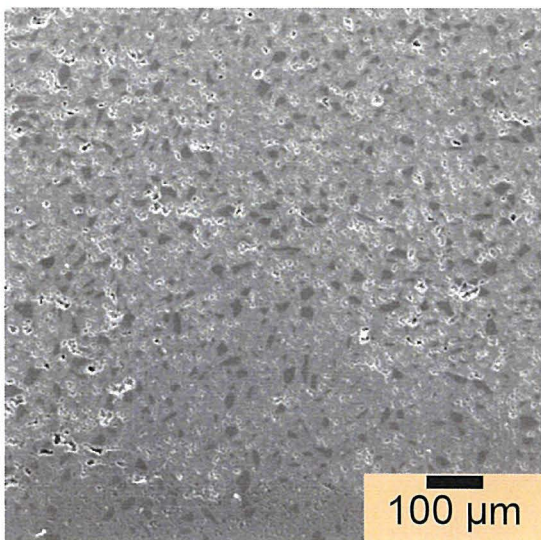
3.2.5 MgB₂ バルクの微細組織

図 3.9 にボールミル回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で粉碎した B 粉末を使用して作製した MgB₂ バルクの二次電子像を示す。すべてのバルクにおいて空隙の少ない緻密な組織が得られた。また、MgB₂ バルクは明るいグレーの母相と点在する暗いグレーの不純物相で構成されていることが分かった。この二つの相を明らかにするために EDX による元素分析を行った。図 3.10 に 0 rpm バルクの二次電子像と元素分析を実施したポイントを示す。明るいグレーの相上で 3 箇所（緑色の三角）、暗いグレーの相上で 6 箇所（青色の四角と赤色の丸）元素分析を行った。表 3.1 にそれぞれ 3 箇所の Mg を 1 とした時の B のモル濃度を平均した値を示す。この結果より明るいグレーの相は MgB₂、暗いグレーの相は Mg₂B₂₅ であることが分かった。したがって、図*より 0 rpm バルクで斑状に存在していた Mg₂B₂₅ の割合が 400 rpm および 600 rpm バルクでは顕著に減少していることが分かった。この結果から 3.2.3 節の XRD パターンにおいて 400 rpm バルクと 600 rpm バルクで Mg₂B₂₅ ピークが消失したが、これは Mg₂B₂₅ 相が完全になくなったわけではなく XRD では検出不可能なほど減少したことが明らかになった。

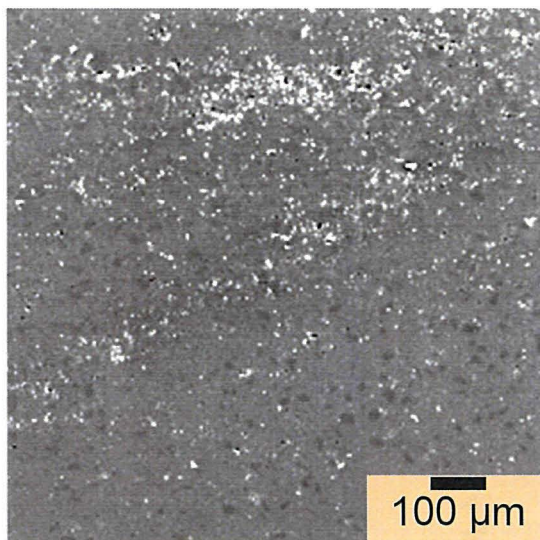
B 粉末の微細化による MgB₂ 結晶粒径への影響を調査するために EBSD 解析を行った。図 3.11 から図 3.14 に (a) EBSD 解析を行った場所の二次電子像、(b) EBSD マップ、(c) 結晶方位マップを示す。EBSD マップでは青色が MgB₂ 相、赤色が Mg 相、緑色が Mg₂B₂₅ 相を示す。EBSD マップよりすべての MgB₂ バルクで主相 MgB₂ と未反応の Mg 相が観察された。Mg₂B₂₅ 相は黒色（未解析領域）の粒の中に斑状に検出された。これは 3.2.3 の XRD パターンで示したように Mg₂B₂₅ のピークはブロードで強度も小さいことから Mg₂B₂₅ 相は結晶性が低く、そのため EBSD 解析でもうまく検出できなかったと考えられる。EBSD マップで緑色の斑状で示される箇所の二次電像に着目すると若干周りよりも暗いグレー（赤の点線）を示していることが分かる。これは図 3.10 で議論したように Mg₂B₂₅ であることを表している。以上のことから緑色の斑状の部分を Mg₂B₂₅ と判断し、EBSD マップ上に緑色の矢印で示した。結晶方位マップでは MgB₂ 結晶について解析を行った。したがって結晶方位マップの黒色（未解析）領域には Mg 相と Mg₂B₂₅ 相が含まれる。各バルクの結晶方位マップより算出した平均粒径は 0 rpm バルクで 1.40 μm、200 rpm バルクで 1.21 μm、400 rpm バルクで 1.08 μm、600 rpm バルクで 1.03 μm であり、B 粉末のボールミル粉碎によって作製した MgB₂ バルクの MgB₂ 粒径が減少した。したがって 3.2.4 で議論したように 400 rpm および 600 rpm バルクにおける磁束ピン止め特性の向上は MgB₂ 粒径の減少による粒界密度の増加に起因するこ

とが明らかになった。

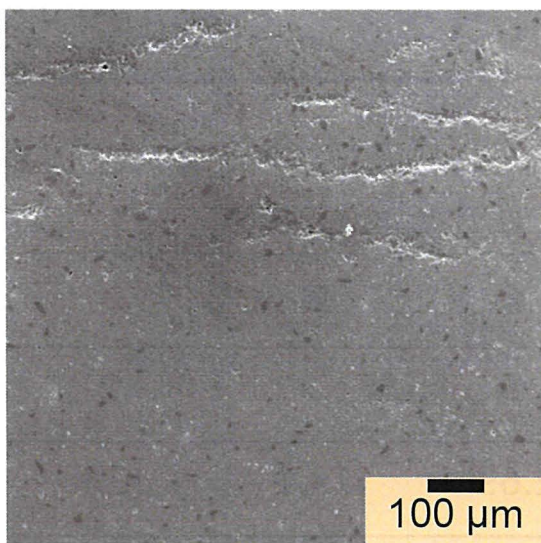
(a) 0 rpm



(b) 200 rpm



(c) 400 rpm



(d) 600 rpm

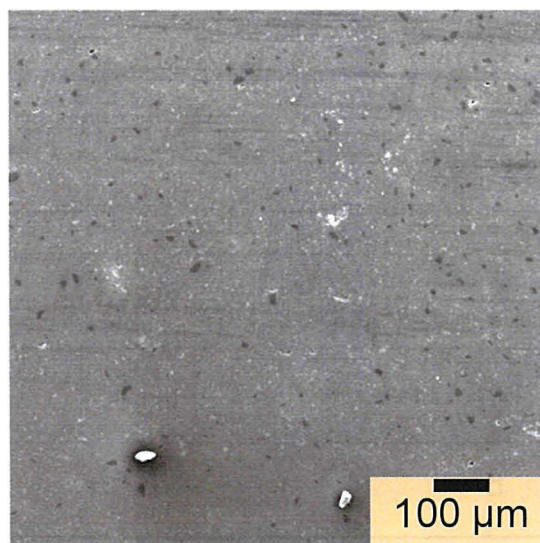


図 3.9 ポールミル回転速度 (a) 0 rpm、(b) 200 rpm、(c) 400 rpm、(d) 600 rpm で粉砕した B 粉末を使用して作製した MgB₂ バルクの二次電子像

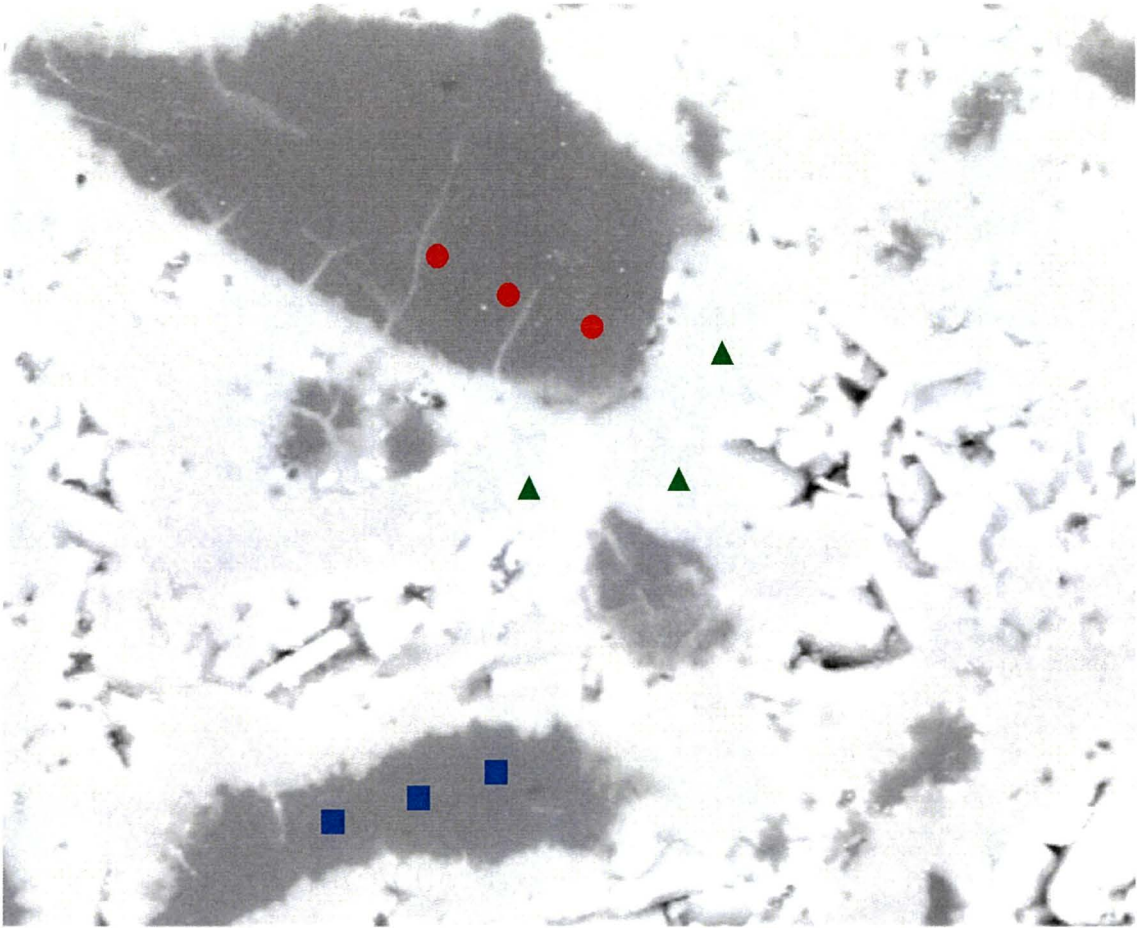
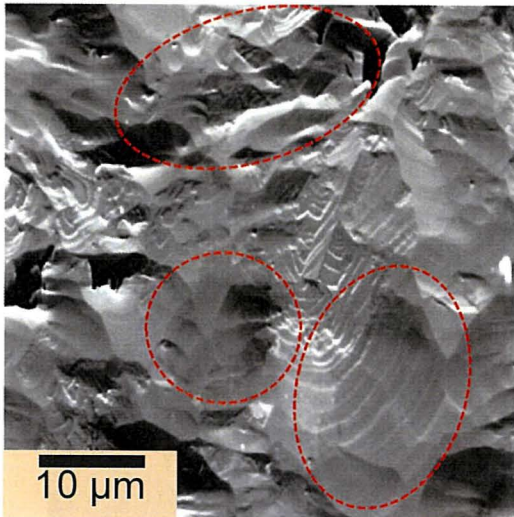


図 3.10 0 rpm バルクの二次電子像と元素分析を実施したポイント

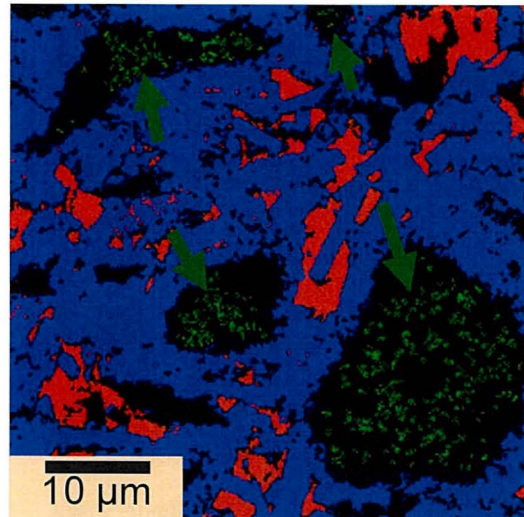
表 3.1 3箇所 Mg を 1 とした時の B のモル濃度の平均値

	MgB_2	Mg_2B_{25}	▲	■	●
Mg	1	1	1	1	1
B	2	12.5	2.69	13.1	13.6

(a) SE



(b) EBSD



青：MgB₂、赤：Mg、緑Mg₂B₂₅

(c) IPF

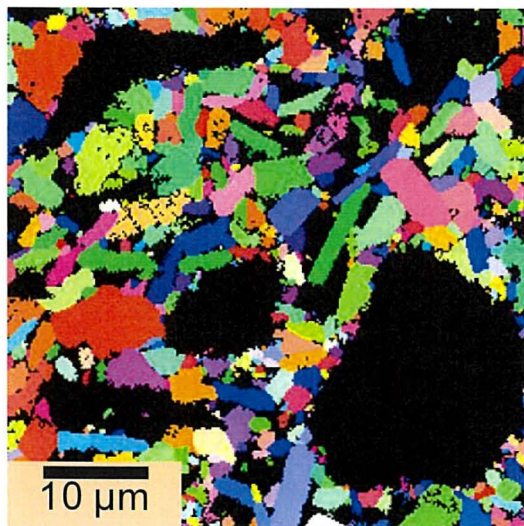
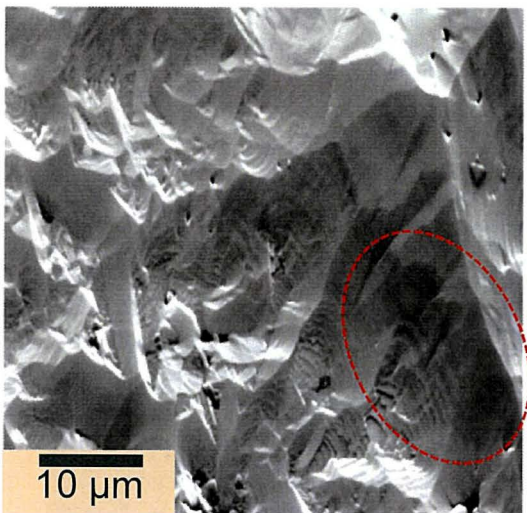
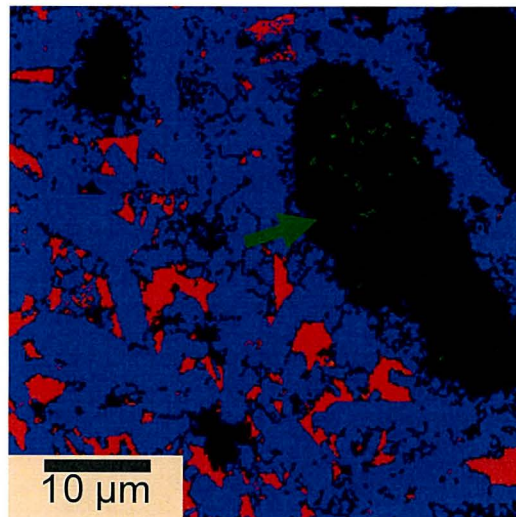


図 3.11 未粉碎 B 粉末を使用して作製した MgB₂ バルクの (a) EBSD 解析を行った場所の二次電子像、(b) EBSD マップ、(c) 結晶方位マップ

(a) SE



(b) EBSD



青 : MgB_2 、赤 : Mg 、緑 Mg_2B_{25}

(c) IPF

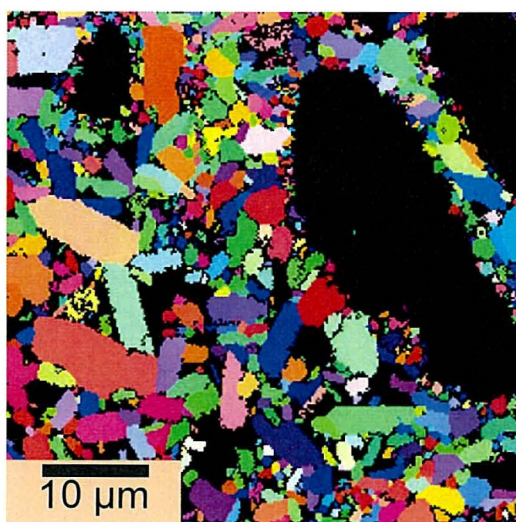
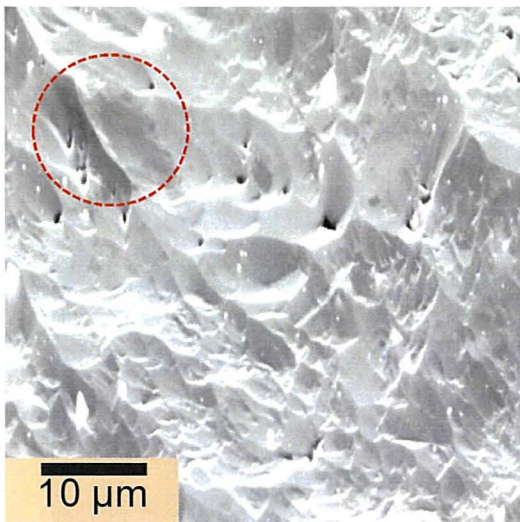
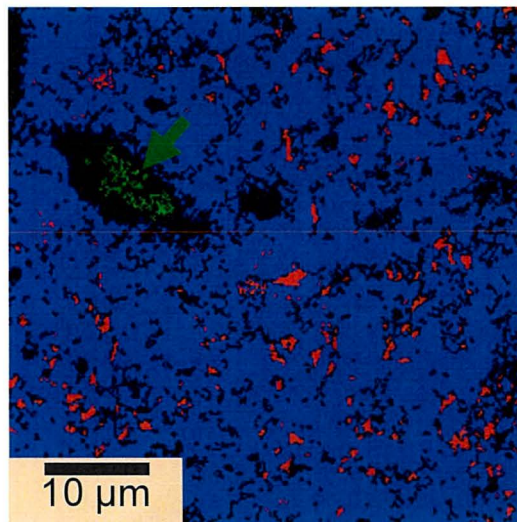


図 3.12 ボールミル回転速度 200 rpm で粉砕した B 粉末を使用して作製した MgB_2 バルクの (a) EBSD 解析を行った場所の二次電子像、(b) EBSD マップ、(c) 結晶方位マップ

(a) SE



(b) EBSD



青： MgB_2 、赤：Mg、緑 Mg_2B_{25}

(c) IPF

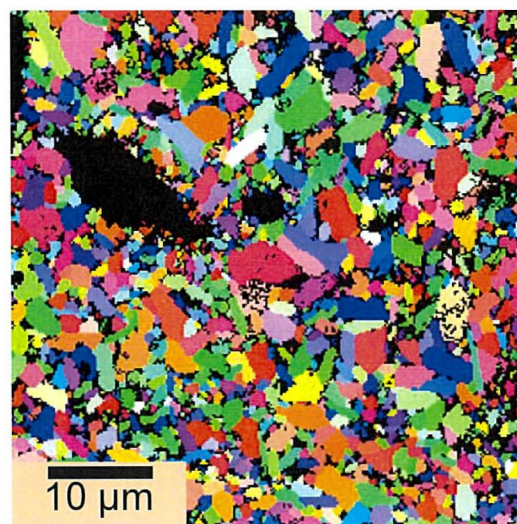
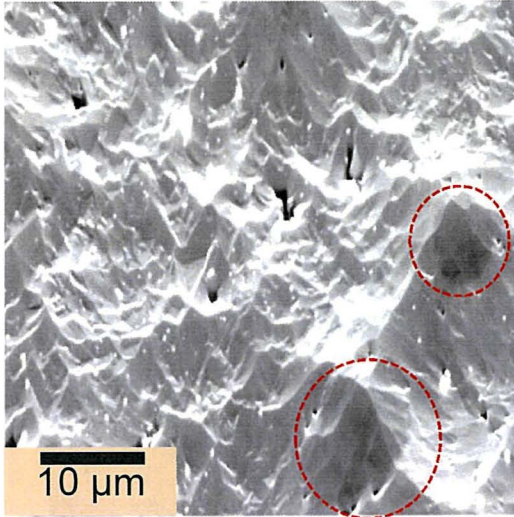
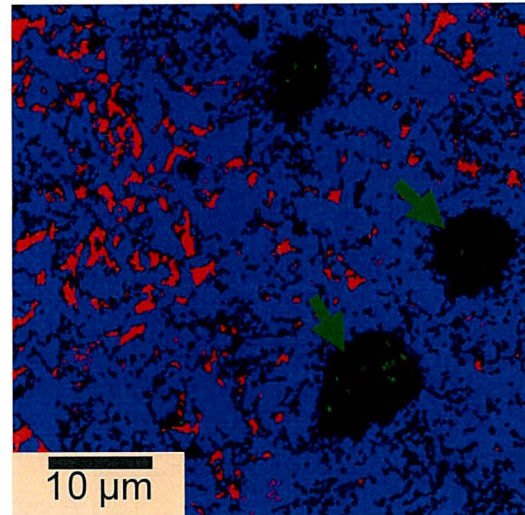


図 3.13 ボールミル回転速度 400 rpm で粉砕した B 粉末を使用して作製した MgB_2 バルクの (a) EBSD 解析を行った場所の二次電子像、(b) EBSD マップ、(c) 結晶方位マップ

(a) SE



(b) EBSD



青 : MgB_2 、赤 : Mg、緑 Mg_2B_{25}

(c) IPF

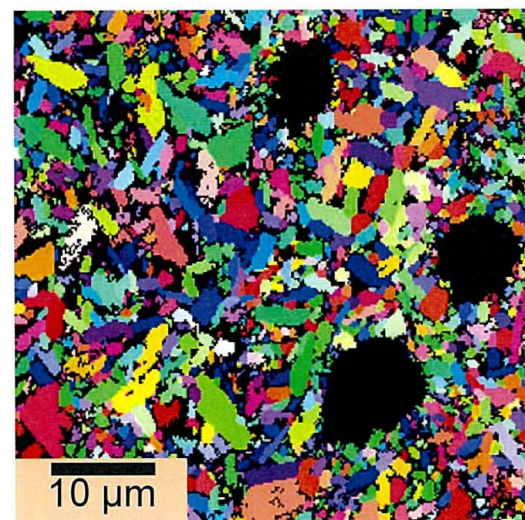


図 3.14 ボールミル回転速度 600 rpm で粉砕した B 粉末を使用して作製した MgB_2 バルクの (a) EBSD 解析を行った場所の二次電子像、(b) EBSD マップ、(c) 結晶方位マップ

3.3 非晶質 B を用いた浸透法 MgB₂ バルク

3.3.1 非晶質 B を用いた浸透法 MgB₂ バルクの作製法

浸透法における前駆体 B ペレットの密度は B が Mg と反応し MgB₂ が生成する際の体積膨張を考慮し、1.2 g/cm³ に調製すると充填率 100% の MgB₂ バルクが作製できる。B の理論密度 2.1 g/cm³ を考慮すると 1.2 g/cm³ の前駆体 B ペレットの 43% は空隙であり、通常この空隙が Mg 融液の浸透経路となる。筆者はこの空隙にあらかじめ Mg を充填することで、本来浸透させるはずの Mg の一部を熱処理前に前駆体 B ペレット中に取り込み、Mg の浸透を容易にできると考えた。以上の概念を基に直径 20 mm、厚さ 10 mm の MgB₂ バルクを作製した。目的の MgB₂ バルクを作製するための具体的な秤量計算を以下に示す。

直径 20 mm、厚さ 10 mm、密度 1.2 g/cm³ の前駆体 B ペレットに必要な B の質量は

$$1.2 \text{ g/cm}^3 \times \pi 1^2 \text{ cm}^3 \quad (3.1)$$

Mg が供給不足とならないように Mg:B = 1.1:2 のモル比で必要な Mg の質量は

$$1.2 \text{ g/cm}^3 \times \pi 1^2 \text{ cm}^3 \times \frac{1}{10.81 \text{ g/mol}} \times \frac{1.1}{2} \times 24.305 \text{ g/mol} \quad (3.2)$$

直径 20 mm、厚さ 10 mm、密度 1.2 g/cm³ の前駆体 B ペレット中の空隙は

$$\pi 1^2 \text{ cm}^3 \times \frac{43}{100} \quad (3.3)$$

Mg の理論密度 1.7 g/cm³ よりこの空隙を満たす Mg の質量は

$$\pi 1^2 \text{ cm}^3 \times \frac{43}{100} \times 1.7 \text{ g/cm}^3 \quad (3.4)$$

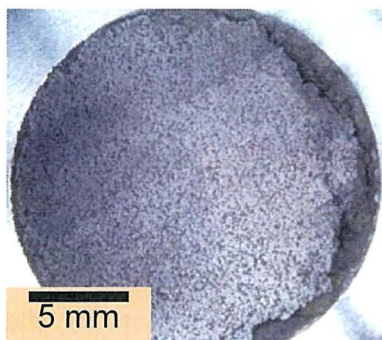
だが、加圧装置の制限で実際に前駆体 B ペレット中に混合する Mg はこの半量とした。上述の通り秤量した B 粉末と Mg 粉末をメノウ製乳鉢で 1 h 混錬し、3.2.1 節で説明したカプセルに充填して一軸加圧することで直径 20 mm、厚さ 10 mm の前駆体 Mg ミックス B ペレットとした。その上から不足分の Mg を充填した。ここで Mg の供給不足を防止するため Mg:B = 1.1:2 のモル比となるように以下のように秤量した。

$$1.2 \times \pi 1^2 \times \frac{1}{10.81} \times \frac{1.1}{2} \times 24.305 \text{ g} - \pi 1^2 \times \frac{43}{100} \times 1.7 \text{ g} \quad (3.5)$$

Ar 雰囲気グローブボックス中でカプセルを密閉後、ボックス炉を用いて 700°C で 9 h または 24 h 熱処理を行った。熱処理後のカプセルの端面をは旋盤を用いて削り、MgB₂ バルクを取り出した。その後バルク表面を研削して平滑な表面とした。

図 3.15 に作製した MgB₂ バルクの Top (Mg 融液側) と Bottom (カプセルの底面側) 表面の写真を示す。700°C-9 h バルクにおいて Top 表面では緻密なバルクが形成されていた。一方、Bottom 表面の外周は緻密なバルクとなっていたが中央部は Bottom 表面の外周部や Top 表面と比べて多孔質で粉っぽい状態だった。すなわち Bottom 表面の中央部分まではまだ十分に Mg が浸透していなかった。このように外周部から浸透し、中央部では浸透が不十分になる現象は先行研究 [40] でも発生しており、カプセルと前駆体ペレットの界面が Mg 融液の浸透経路の一つとなっているためと考えられる。700°C-24 h バルクにおいては Top 表面と Bottom 表面の両方で緻密な組織が得られた。

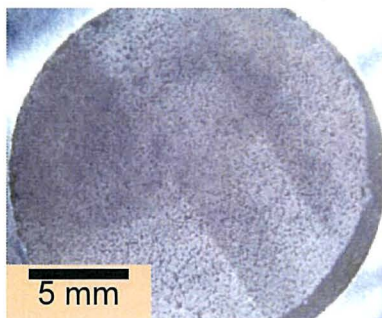
(a-1) 700°C 9 h Top



(a-2) 700°C 9 h Bottom



(b-1) 700°C 24 h Top



(b-2) 700°C 24 h Bottom

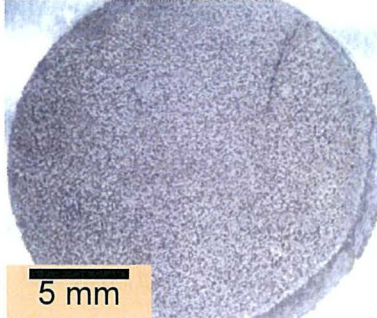


図 3.15 700°C で 9 h 熱処理した MgB₂ バルクの (a-1) Top (Mg 融液側) 表面と (a-2) Bottom (カプセルの底面側) 表面の写真および 700°C で 24 h 熱処理した MgB₂ バルクの (b-1) Top 表面と (b-2) Bottom 表面の写真

3.3.2 MgB₂ バルク表面の XRD パターン

作製したバルクの構成相を調査するためにバルク表面で XRD 測定を行った。図 3.3.2 に 700°C で 9 h または 24 h 熱処理を行った MgB₂ バルクの Top と Bottom 表面の XRD パターンを示す。700°C で 9 h 熱処理した MgB₂ バルクにおいて Top 表面は MgB₂ 単相だったが、Bottom 表面は MgB₂ のピーク強度が小さく不純物相 Mg₂B₂₅ も検出された。700°C で 24 h 熱処理した MgB₂ バルクにおいて Top 表面と Bottom 表面の両方で MgB₂ 単相が得られた。したがって熱処理時間の長時間化によって Mg 融液が十分に浸透することが判明した。

3.3.3 磁束ピン止め特性

図 3.17 に 700°C で 9 h または 24 h 熱処理を行った MgB₂ バルクの Top 表面での捕捉磁場の温度依存性を示す。それぞれのバルクの 20 K における捕捉磁場値は 9 h バルクで 1.85 T、24 h バルクで 1.46 T で熱処理時間の長時間化によって捕捉磁場値は低下した。これは 9 h バルクでは Mg の浸透が不十分で 24 h バルクでは十分に浸透したという 3.3.2 節の結果とは矛盾するが、24 h バルクでは粒成長によって MgB₂ のピン止め中心である粒界密度が低下して磁束ピン止め特性が低下したと考えられる。したがって、熱処理条件の検討によって今後捕捉磁場特性の向上が期待できる。

図 3.18 に浸透法バルクにおける世界最高クラスの捕捉磁場特性を示す [39]。20 K において直径 30 mm、厚さ 6.6 mm の MgB₂ バルクで約 2.1 T の捕捉磁場を記録している。したがって、本研究で作製した非晶質 B を用いた浸透法 MgB₂ バルクは直径の効果を考慮すると世界最高クラスと言える。

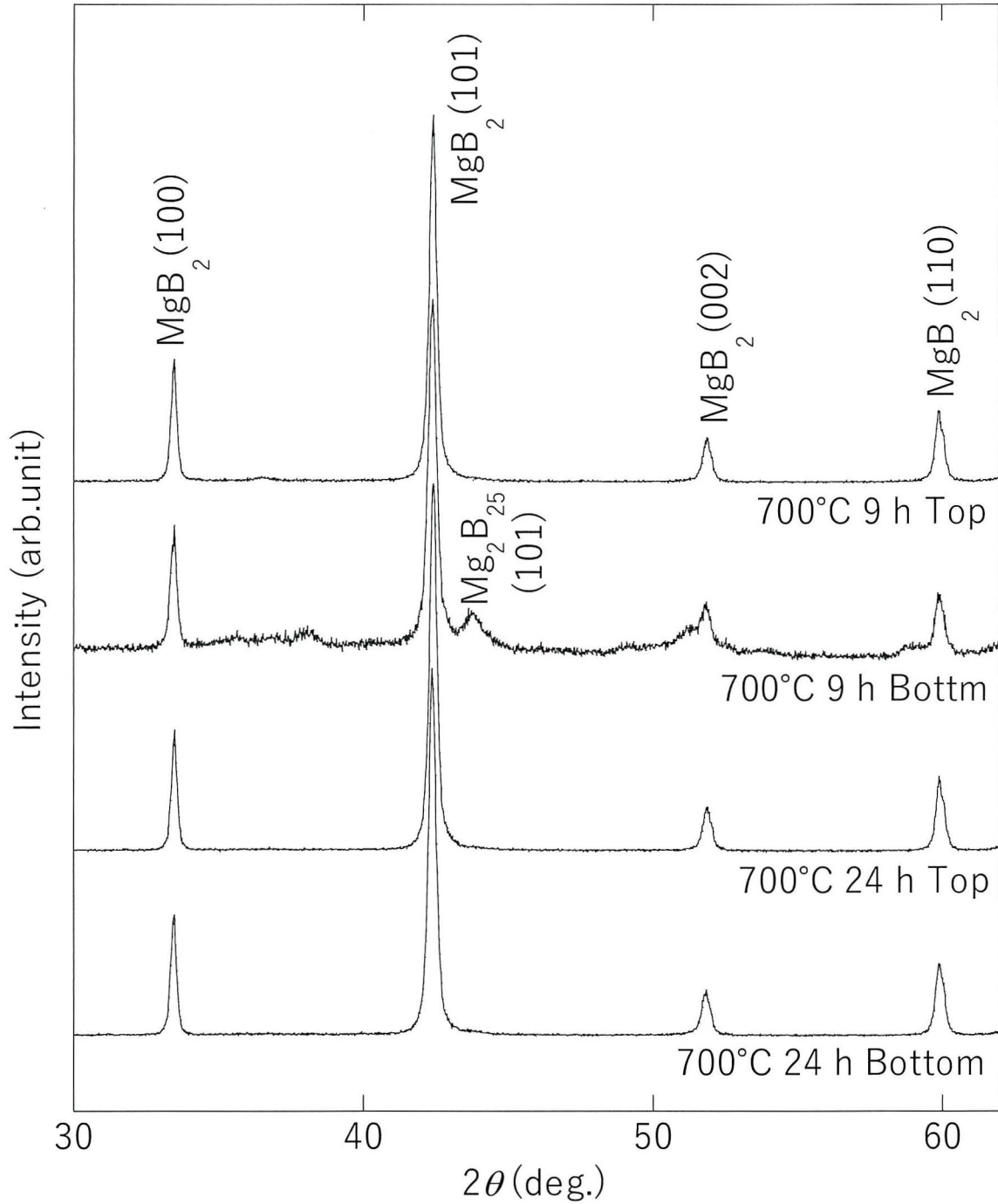


図 3.16 700°C で 9 h および 24 h 熱処理した MgB₂ バルクの Top (Mg 融液側) 表面と Bottom (カプセルの底面側) 表面の XRD パターン

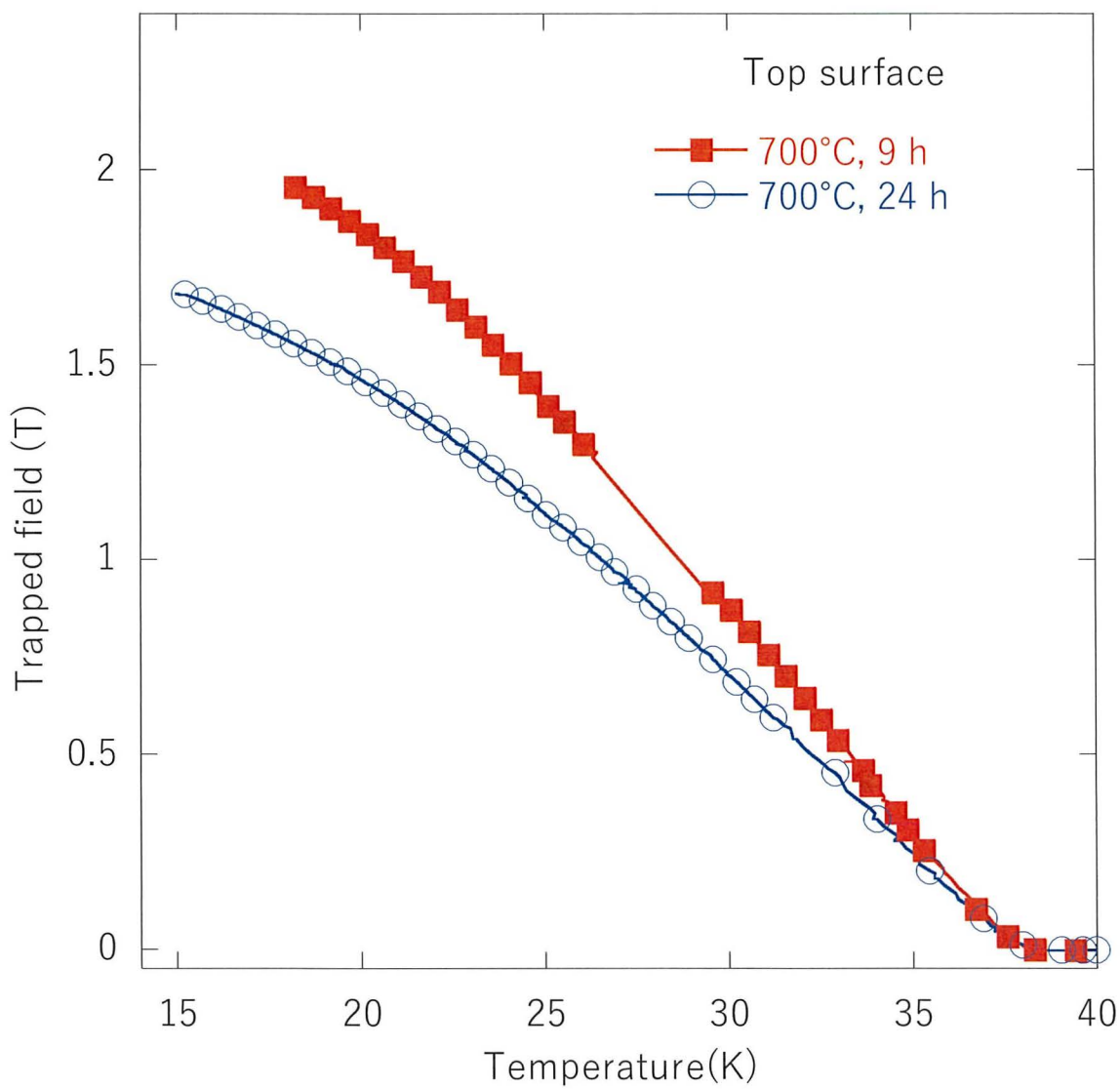


図 3.17 700°C で 9 h および 24 h 熱処理した MgB₂ バルクの Top (Mg 融液側) 表面で測定した捕捉磁場の温度依存性

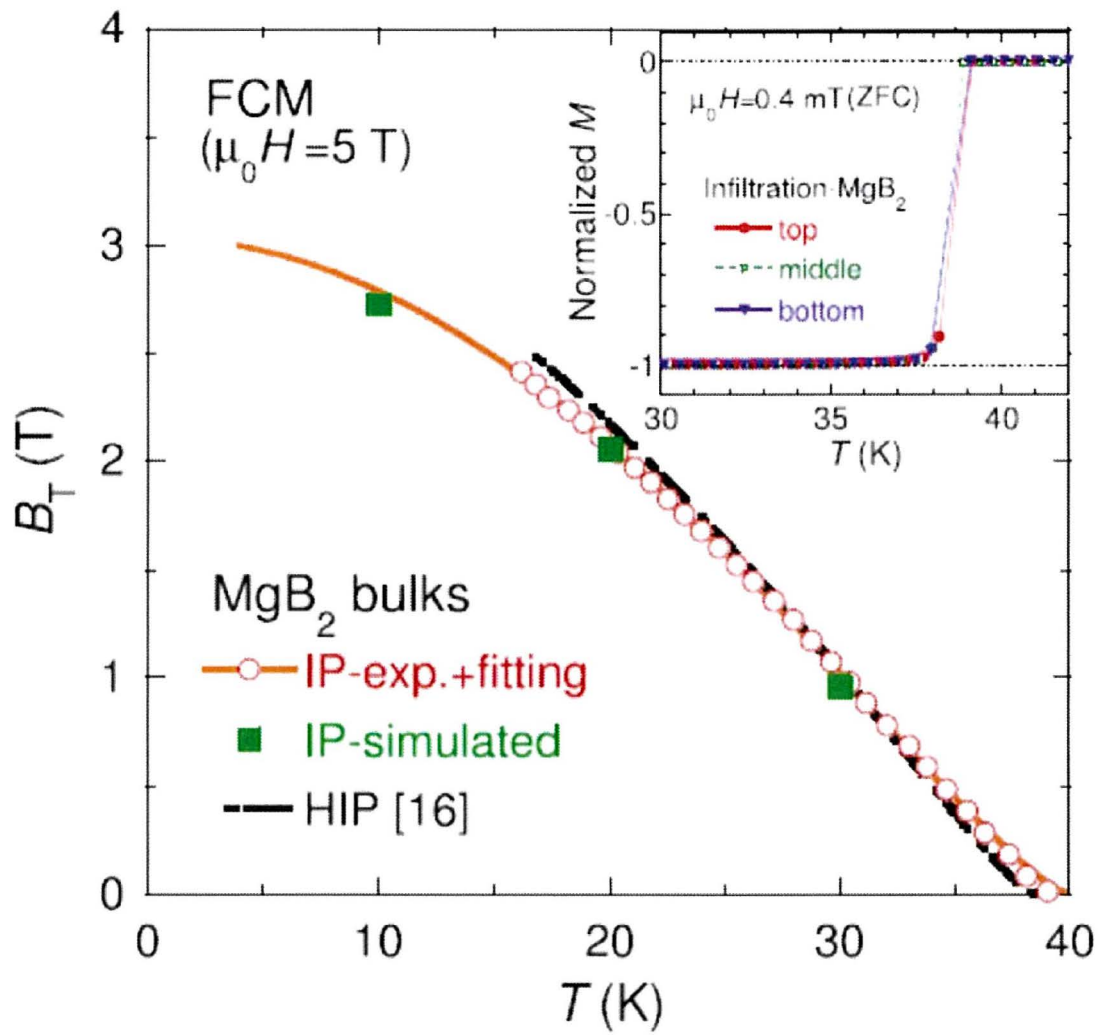


図 3.18 浸透法バルクにおける世界最高クラスの捕捉磁場の温度依存性

3.4 3章のまとめ

浸透法 MgB_2 バルク作製における MgB_2 生成と MgB_2 結晶粒径に対する原料 B 粉末へのボールミル効果を明らかにするために、ボールミル回転速度 0 rpm から 600 rpm で粉砕した結晶 B 粉末を用いて直径 20 mm、厚さ 5 mm の MgB_2 バルクを作製し評価した。その結果以下の結論を得た。

1. ボールミル回転速度 0 rpm、200 rpm、400 rpm、600 rpm で 1 h 粉砕したそれぞれの結晶 B 粉末を用いて直径 20 mm、厚さ 5 mm の浸透法 MgB_2 バルク作製の作製に成功した。
2. それぞれの MgB_2 バルクの 20 K における捕捉磁場値は 0 rpm バルクで 1.05 T、200 rpm バルクで 0.995 T、400 rpm バルクで 1.07 T、600 rpm バルクで 1.16 T となり、200 rpm バルクでは 0 rpm バルクより低下し、400 rpm バルクと 600 rpm バルクでは 0 rpm バルクよりも向上した。また、 T_c は結晶 B 粉末のボールミル処理によって低下した。
3. 結晶 B 粉末に対して遊星ボールを適用し微粒子化を目指した結果、回転速度 200 rpm で 1 h のボールミル処理の粉砕効果は限定的で、回転速度 400 rpm または 600 rpm で 1 h 粉砕した結晶 B 粉末で顕著な粒径の微細化が確認された。これらの結晶 B 粉末で MgB_2 バルクを作製した結果、 MgB_2 の中間生成物である Mg_2B_{25} の減少と MgB_2 粒径の微細化が 400 rpm バルクと 600 rpm バルク顕著だった。したがって、200 rpm バルクでは Mg_2B_{25} の減少と MgB_2 粒径の微細化よりも T_c の低下の効果によって捕捉時特性は低下し、400 rpm バルクと 600 rpm バルクでは T_c の低下よりも Mg_2B_{25} の減少と MgB_2 粒径の微細化による粒界密度の増加によって捕捉磁場特性が向上した。

また、浸透法 MgB_2 バルクの材料コストの低下と磁束ピン止め特性の向上を目指して、新しく考案した方法で非晶質 B を原料粉末に用いた浸透法 MgB_2 バルクの作製とその評価を行った。その結果以下の結論を得た。

1. 前駆体 B ペレットに Mg を添加することで非晶質 B 粉末を用いた浸透法で緻密な直径 20 mm、厚さ 10 mm の MgB_2 バルク作製に成功した。
2. 非晶質 B 粉末を用いて作製した浸透法 MgB_2 バルクの 20 K における最大捕捉磁場値は 700°C で 9 h 熱処理した MgB_2 バルクにおいて 1.85 T を得た。このバルク

クには MgB_2 の中間生成物である Mg_2B_{25} が残存しており、熱処理条件の検討によって捕捉磁場特性が向上する可能性がある。

第 4 章

円筒状大型 MgB_2 バルクの作製

4.1 緒言

本研究の最終目的である MgB_2 バルク磁石のコンパクト NMR 装置への応用にはこれまで著者が所属する研究室で作製してきた直径 20 から 30 mm 程度の小型で円柱形状のバルクではなく内径 20 から 40 mm 程度の円筒状バルクが必要である。これは円筒状バルクのボア内に室温空間を形成しそこに試料と NMR プローブを挿入する必要があるためである。円筒状バルクの外径は着磁に用いる NMR 用ソレノイド型超伝導マグネットの室温ボア径が 89 mm のため真空容器の内径を考慮し 60 mm 程度を目標とした。また、バルク高さは捕捉磁場の空間均一性を決める重要な要素で、先行研究では 32 から 120 mm のバルク磁石ユニットが用いられている。ただし、必ずしも一体型の円筒状バルクを作製する必要はなく、2 から 6 個のバルクを高さ方向に積層する方法が一般的である。4.2 節では 3.2 節の知見から外径 60 mm で厚さ 5 mm のリングバルクを作製し、評価した。4.3 節では厚さ 5 mm のバルクを何十個も作製することは現実的ではないため厚さ 15 mm 程度の一体型バルクを作製することを目標として作製方法の改善に取り組んだ。

4.2 大径リングバルク

3.2 節で結晶 B 粉末を種々のボールミル条件で粉碎し、それぞれの結晶 B 粉末を用いて浸透法バルクを作製した結果、ボールミル回転速度 600 rpm で粉碎した結晶 B 粉末を用いて作製したバルクで最も高い捕捉磁場特性を示したことから、本章で使用する B 粉末はすべてボールミル回転速度 600 rpm で粉碎した結晶 B 粉末を使用することとした。また、熱処理は 3.2 節より厚さ 5 mm の前駆体 B ペレットへ Mg 融液を十分に浸透させる

のに 900°C で 24 h の熱処理を要するという結果を採用した。

4.2.1 大径リングバルクの作製方法

バルク作製には第 3 章と同じく密閉カプセル法を採用した。また、目的形状の前駆体 B ペレットを作製すればその形状を維持したまま MgB_2 バルクを作製可能という浸透法のメリットを活かすために、これまで円柱状バルクの作製しか前例のない密閉カプセル法に改良を施してリングバルクの作製を可能にした。図 4.1 に改良したカプセルの概略図を示す。カプセルの底面中央に凹形状を作製し、この凹形状にちょうどかみ合わさるような凸形状を有する円柱状のスペーサーを追加で作製した。スペーサーは種々の内径を持つリングバルクを作製できるように直径 30 mm と 40 mm の 2 種類作製した。図 4.1 のようにカプセルとスペーサーを組み合わせた状態で B 粉末を充填することでリング状の前駆体 B ペレットが作製可能となる。この上から Mg 粉末を充填し、Ar 雰囲気グローブボックス内で密閉した。密閉したカプセルは空気中で 900°C、24 h の熱処理を行った。熱処理後のカプセルの表面は酸化し、部分的にボルトおよびナットと焼き付いているため旋盤を用いてカプセルを削り作製した MgB_2 バルクを取り出した。

図 4.2 に作製した外径 60 mm、内径 (a) 20 mm または (b) 40 mm、厚さ 5 mm のバルクの Top (Mg 融液側) 表面と Bottom (カプセルの底面側) 表面の外観写真を示す。内側の黒色リングが MgB_2 バルクで、外側の銀色のリングは旋盤で除去しきれなかった SUS 製カプセルである。バルクの厚さが薄すぎるため表面の研削加工は断念した。いずれのバルクも Top 表面は B と Mg 融液が反応して MgB_2 を生成する際の体積膨張によって凸凹した表面となった。一方、Bottom 表面は硬く平滑ではあるが若干粉っぽい表面状態だった。以上より 3.2.1 節の直径 20 mm、厚さ 5 mm のバルクよりも品質が劣っていると思われる。これは前駆体 B ペレットが平べったい形状のためカプセルの内面と接する面積の割合が低下し、反応時の体積膨張がカプセル内面に拘束されていないバルクの上面方向に顕著に作用して疎な組織となった可能性がある。

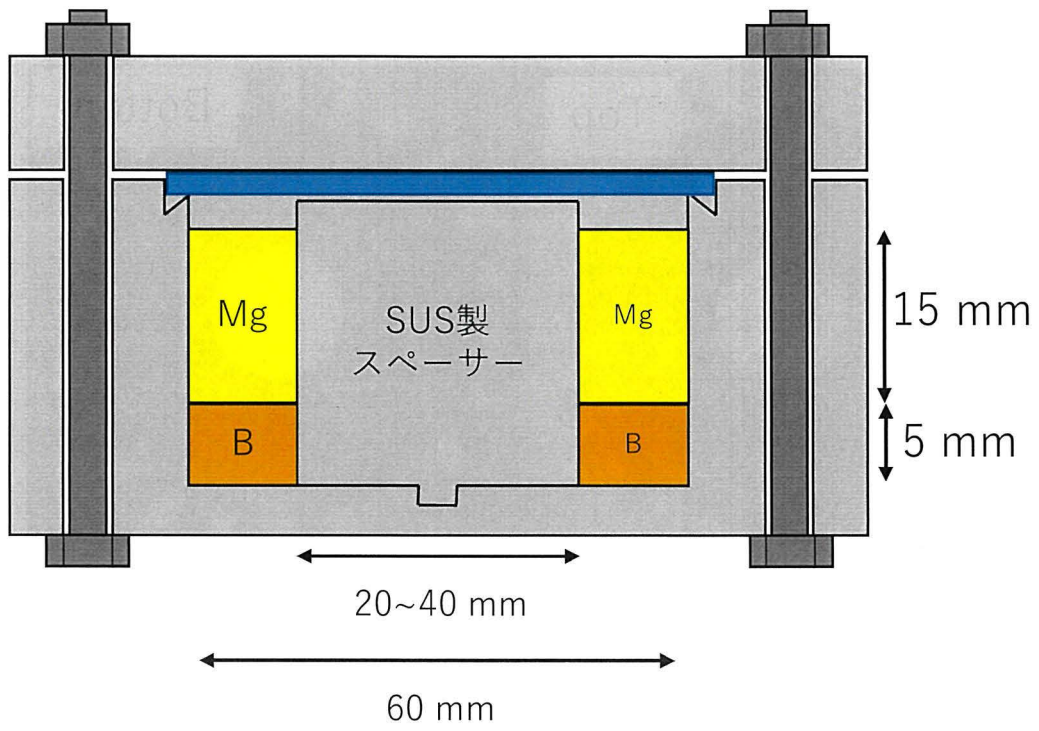
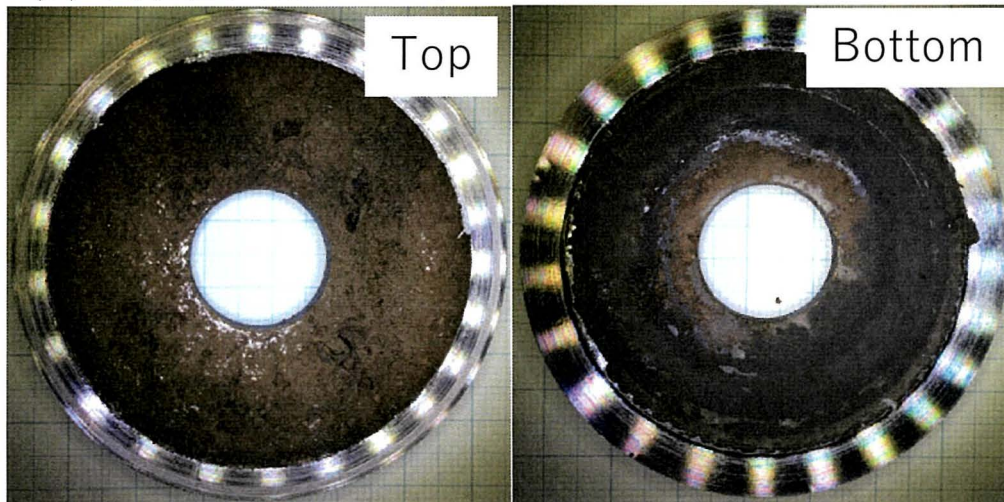


図 4.1 リングバルク用に改良した自製カプセルの概略図

(a) 内径20 mmバルク



(b) 内径40 mmバルク

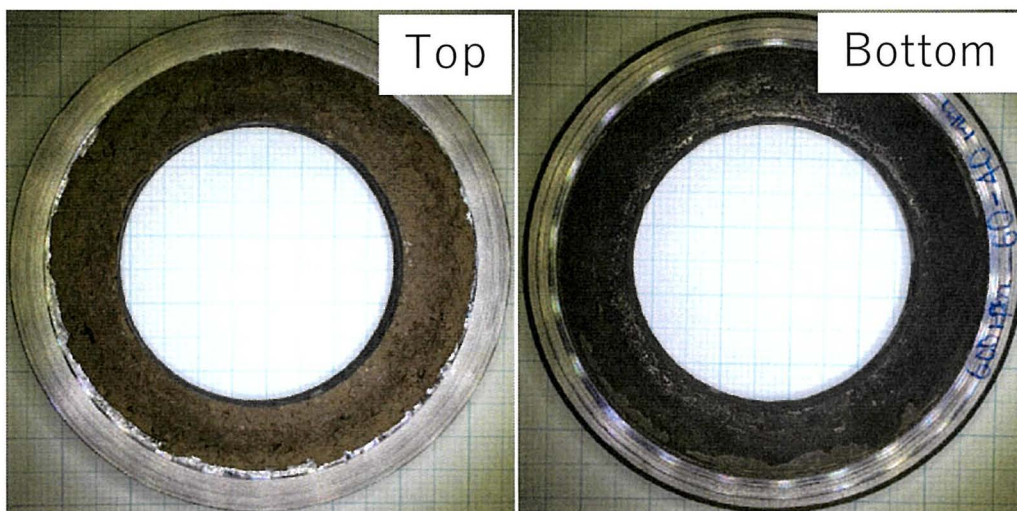


図 4.2 作製した外径 60 mm、内径 (a) 20 mm または (b) 40 mm、厚さ 5 mm のバルクの Top (Mg 融液側) 表面と Bottom (カプセルの底面側) 表面の外観写真

4.2.2 大径リングバルクの捕捉磁場特性

図 4.3 に外径 60 mm、内径 20 mm または 40 mm、厚さ 5 mm の MgB_2 バルクのバルク表面中心で測定した捕捉磁場の温度依存性を示す。挿入図には捕捉磁場測定のセットアップの概略図を示す。本節のバルクの捕捉磁場特性は 3.2 節で得られた直径 20 mm、厚さ 5 mm の円柱状バルクと比べて低い。これはバルク中心のボアの存在による。また、内径 40 mm バルクから内径 20 mm バルクへ内径の拡大によって捕捉磁場特性が低下した。

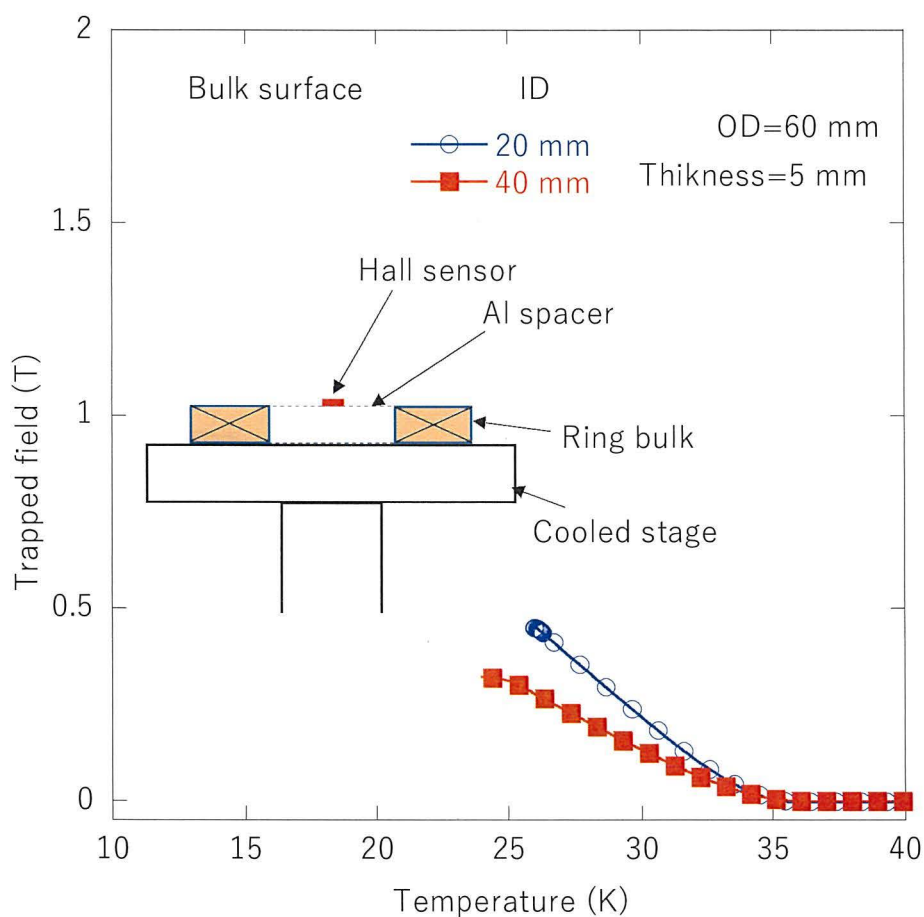


図 4.3 外径 60 mm、内径 20 mm または 40 mm、厚さ 5 mm の MgB_2 バルクのバルク表面中心で測定した捕捉磁場の温度依存性。挿入図は捕捉磁場測定のセットアップの概略図。

4.3 大径リングバルク厚肉化

バルク一個当たりの作製の手間を考慮すると 4.2 節で作製した厚さ 5 mm のバルクを数十個作製することは現実的ではない。そこで 3.3 節で用いた前駆体 B ペレットに Mg を混合する方法で厚さ 15 mm バルクの作製を目指した。

4.3.1 大径厚肉リングバルクの作製

原料粉末に回転速度 600 rpm でボールミル粉碎した結晶 B 粉末を用いて 3.3 節と同様に結晶 B 粉末と Mg 粉末を混合し、図*のリングバルク用に作製したカプセルを用いて 900°C で 24 h の熱処理を行った。

図 4.4 に作製した外径 60 mm、内径 (a) 40 mm または (b) 30 mm、厚さ 15 mm のリングバルク外観写真を示す。厚さ 15 mm に亘って緻密な MgB_2 バルクの作製に成功した。

(a) 内径40 mmバルク



(b) 内径30 mmバルク



図 4.4 作製した外径 60 mm、内径 (a) 40 mm または (b) 30 mm、厚さ 15 mm のリングバルク外観写真

4.3.2 大径厚肉リングバルクの捕捉磁場特性

図 4.5 に作製した外径 60 mm、内径 40 mm または 30 mm、厚さ 15 mm のリングバルクの表面中心およびボア中心の捕捉磁場の温度依存性を示す。各バルクの 20 K における捕捉磁場値は内径 40 mm バルクのボア中心で 1.02 T、表面中心で 0.89 T、内径 30 mm バルクのボア中心で 1.74 T、表面中心で 1.39 T だった。両方のバルクにおいてバルク表面中心よりもボア中心の捕捉磁場値の方が高い値となった。これは有限長ソレノイドコイルの磁場分布がボア中心で最も高く、端に向かって減衰するのと同じ原理である。また、内径が 30 mm から 40 mm へ拡大したことによって捕捉磁場値は低下した。これは超伝導電流の流れる断面積が減少したためである。

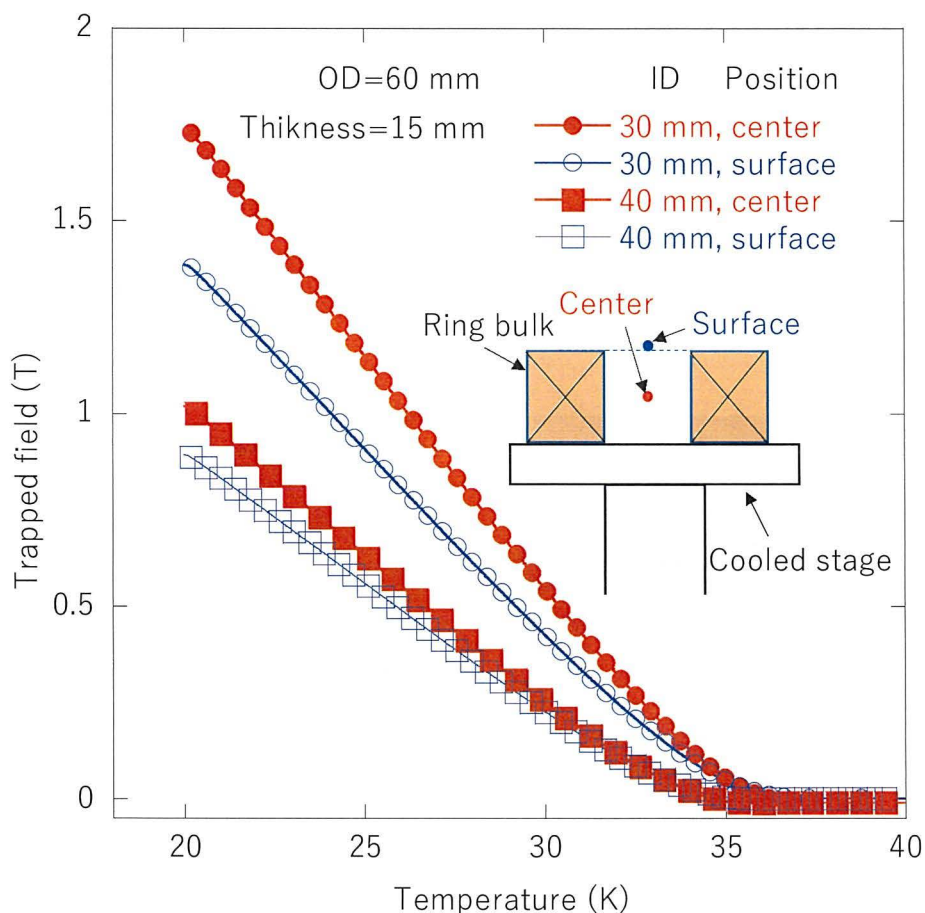


図 4.5 作製した外径 60 mm、内径 40 mm または 30 mm、厚さ 15 mm のリングバルクの表面中心およびボア中心の捕捉磁場の温度依存性

4.3.3 大径厚肉リングバルク作製の再現性

Mg 粉末を事前混合した前駆体 B ペレットを用いることで厚さ 15 mm のバルクを 900°C、24 h の熱処理で作製可能なことが分かった。厚さ 15 mm のリングバルクが作製できるとこれを複数個積層して高さ 30 から 60 mm 程度のバルク磁石ユニットにすることが視野に入ってきた。本節では同程度の品質のバルクが再現性良く作製できるかを調査するために同条件で外径 60 mm、内径 40 mm、厚さ 15 mm のバルクを追加で 2 個作製して評価した。

図 4.6 に同条件で作製した外径 60 mm、内径 40 mm、厚さ 15 mm のリングバルクの外観写真を示す。それぞれのリングバルクを No.2 バルク、No.3 バルクと呼ぶ。両方のバルクにおいて緻密な MgB_2 であることが確認できた。

図 4.7 に No.2 バルクと No.3 バルクのボア中心における捕捉磁場の温度依存性を示す。また、No.2 バルクと No.3 バルクを重ねて厚さ 30 mm とした積層バルクのボア中心における捕捉磁場の温度依存性も併せて示す。ここで No.3 バルクの 24 から 35 K と積層バルクの 30 から 36 K のデータは測定中にフラックスジャンプが発生したために測定できなかった。図 4.7 より No.2 バルクと No.3 バルクの捕捉特性はよく一致した。また、積層バルクの着磁に成功し、バルク高さの増大によってボア中心の捕捉磁場値は単体バルクよりも 1.4 倍向上した。

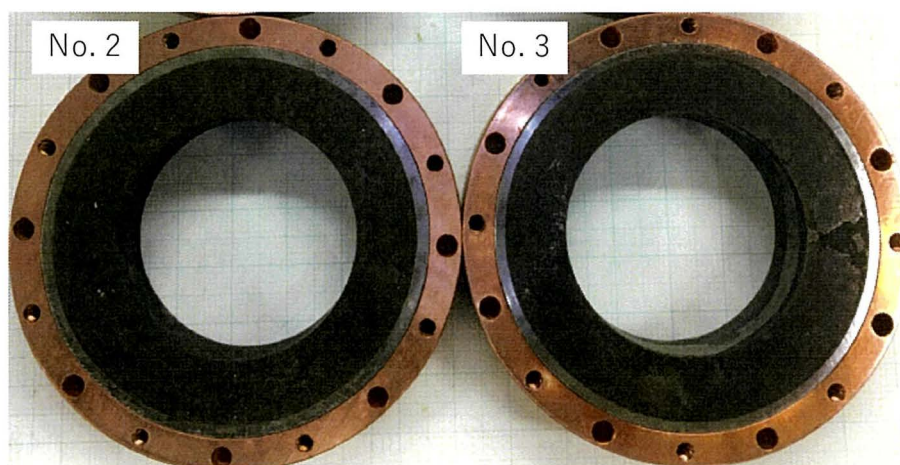


図 4.6 同条件で作製した二個の外径 60 mm、内径 40 mm、厚さ 15 mm リングバルクの外観写真

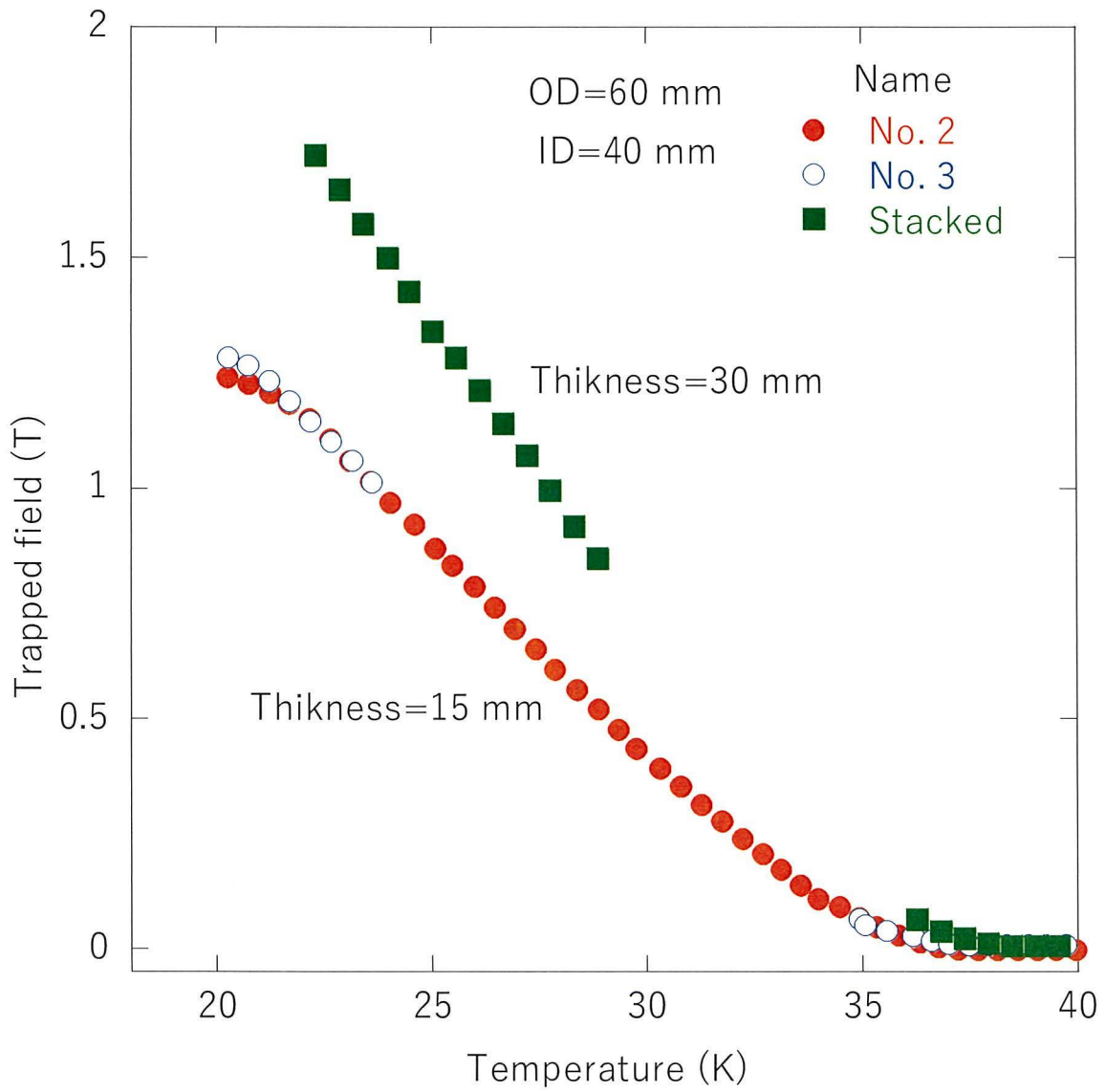


図 4.7 No.2 バルクと No.3 バルクのポア中心における捕捉磁場の温度依存性および No.2 バルクと No.3 バルクを重ねて厚さ 30 mm とした積層バルクのポア中心における捕捉磁場の温度依存性

4.4 4章のまとめ

MgB₂ バルク磁石でコンパクト NMR 装置を実現させるためには大径円筒状 MgB₂ バルクが必要となる。そこで外径 60 mm のリングバルクの作製に取り組んだ。まず 3.2 節の知見を基に回転速度 600 rpm でボールミル粉碎した結晶 B 粉末を用いて厚さ 5 mm のリングバルクを作製することにした。その結果以下の結論を得た。

1. リングバルク作製用に改良した自製カプセルを用いて外径 60 mm、内径 20 mm または 40 mm、厚さ 5 mm の浸透法 MgB₂ リングバルクの作製に成功した。しかし、バルク表面の状態より 3.2 節で作製した直径 20 mm バルクより低品位、つまりバルク全体の平均 J_c が低いと予想される。
2. その捕捉磁場特性は 3.2 節で作製した直径 20 mm のバルクよりも低かった。これは中空ボアの存在とバルクの低い J_c に起因すると考えられる。

コンパクト NMR 装置の磁極として MgB₂ バルクを利用するためには、現状の作製方法では厚さ 5 mm のバルクを大量に作製して積層する必要があるが、バルク一個あたりを作製する手間を考慮するとこれを大量に作製することは現実的ではない。また、品質もこれまで作製してきたバルクに比べて劣ることが分かった。そこで一体でより厚肉のバルクを作製可能にするために 3.3 節と同様に前駆体 B ペレットに Mg を添加することで Mg 融液の浸透を容易にし厚さ 15 mm のバルク作製に挑戦した。得られた主な結果を以下に示す。

1. 前駆体 B ペレットに Mg を添加することで通常の浸透法では 5 mm しか浸透させられなかった熱処理条件で 15 mm の浸透距離を実現した。このバルクの最大捕捉磁場は外径 60 mm、内径 30 mm、厚さ 15 mm のバルクにおいて 20 K で 1.74 T (ボア中心) を示した。
2. 本作製法を使用することで同じ品質のバルクを再現性良く作製できた。
3. その捕捉磁場特性は 3.2 節で作製した直径 20 mm のバルクよりも低かった。これは中空ボアの存在に由来する。

第 5 章

捕捉磁場分布測定装置の開発

5.1 緒言

超伝導バルク磁石を NMR 装置に応用するためにはあらかじめ捕捉磁場の均一度を調査する必要がある。また、材料開発においてもバルクの捕捉磁場分布を測定し、バルクのどこに磁束がピン止めされているかを明らかにすることは磁束ピン止め特性向上のために重要である。著者の所属研究室ではいくつかの捕捉磁場分布測定装置を保有しているが、液体窒素中での測定に限定されるものや、真空容器の外側でホール素子を走査しバルク表面から数ミリ離れた場所の磁場を測定するため、真空容器の中でバルク表面やボア内の捕捉磁場分布の測定を必要とする本研究には適さない。世の中の磁場分布測定手法を眺めてみると真空容器の外側で測定したデータや、あらかじめ複数のホール素子をバルク表面に貼り付けておいて簡易的な磁場分布測定する手法などがある。中でも最も本研究の目的に合致した磁場分布測定法はホール素子を直径方向に複数個貼り付けた円盤を真空容器の内側に配置し、外側から円盤を回転させる方法である。図 5.1 に磁場分布測定法の概略図を示す。この測定方法を参考に捕捉磁場分布測定装置を新規に制作した。

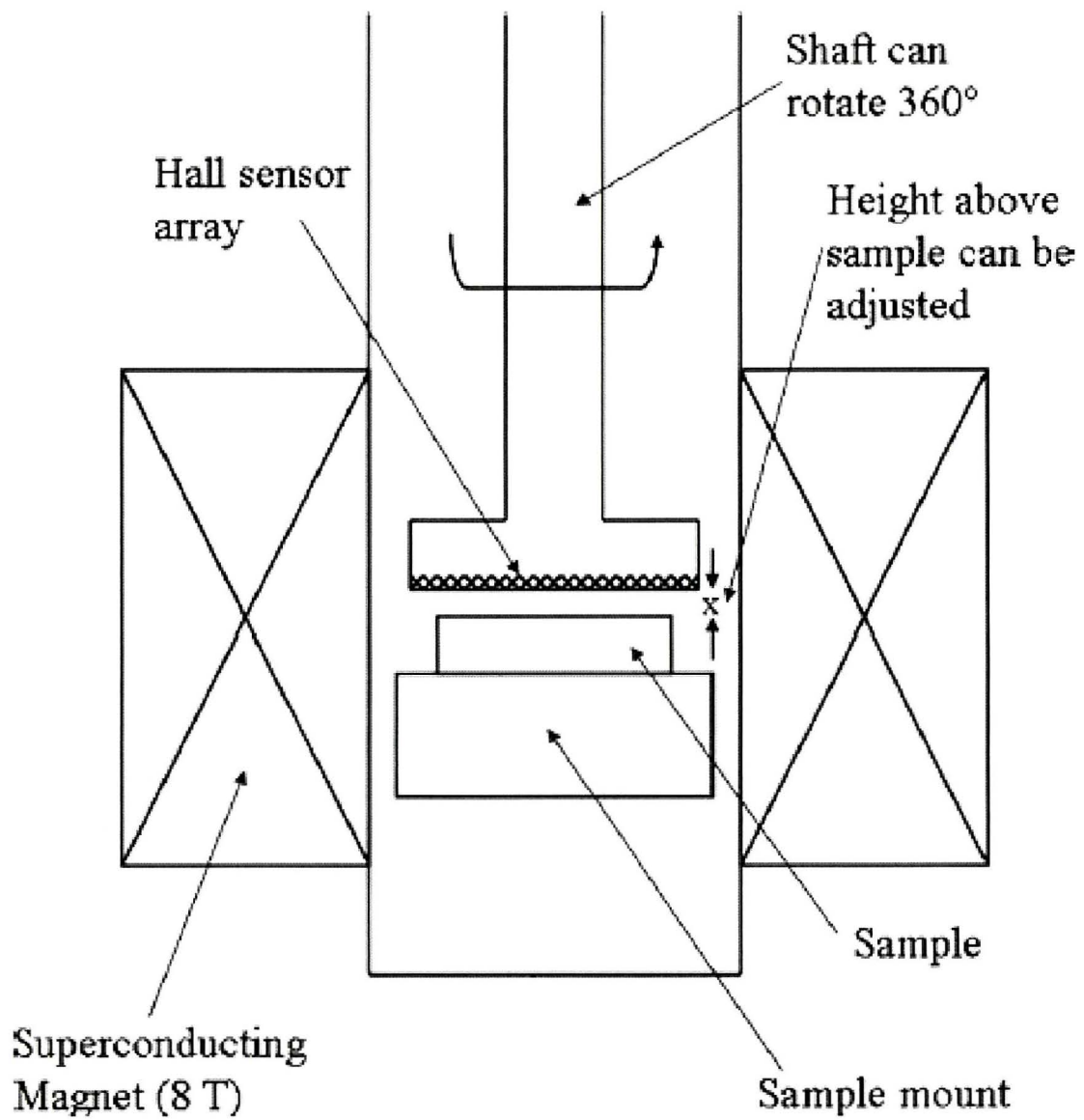


図 5.1 参考にした磁場分布測定法の概略図

5.2 磁場分布測定装置の概要

図 5.2 に本研究で制作した磁場分布測定装置の概略図を示す。本装置は超伝導バルクの冷却に GM 冷凍機 (SRDK-408, Sumitomo Heavy Industries. Ltd.) を用いており伝導冷却でありながらバルクを 6 K 程度まで冷却することができる。面内の捕捉磁場分布は参考文献と同じく、円盤の径方向に複数のホールセンサーを配置したホールセンサーユニットを回転させることで測定する。ホールセンサーユニットの回転にはステッピングモーター (RKS569BA, ORIENTAL MOTOR CO.,LTD.) を採用したため最小ステップ角は 0.72° で、これは回転中心から 30 mm 離れた場所で周方向の解像度が 0.38 mm と十分な解像度を有する。

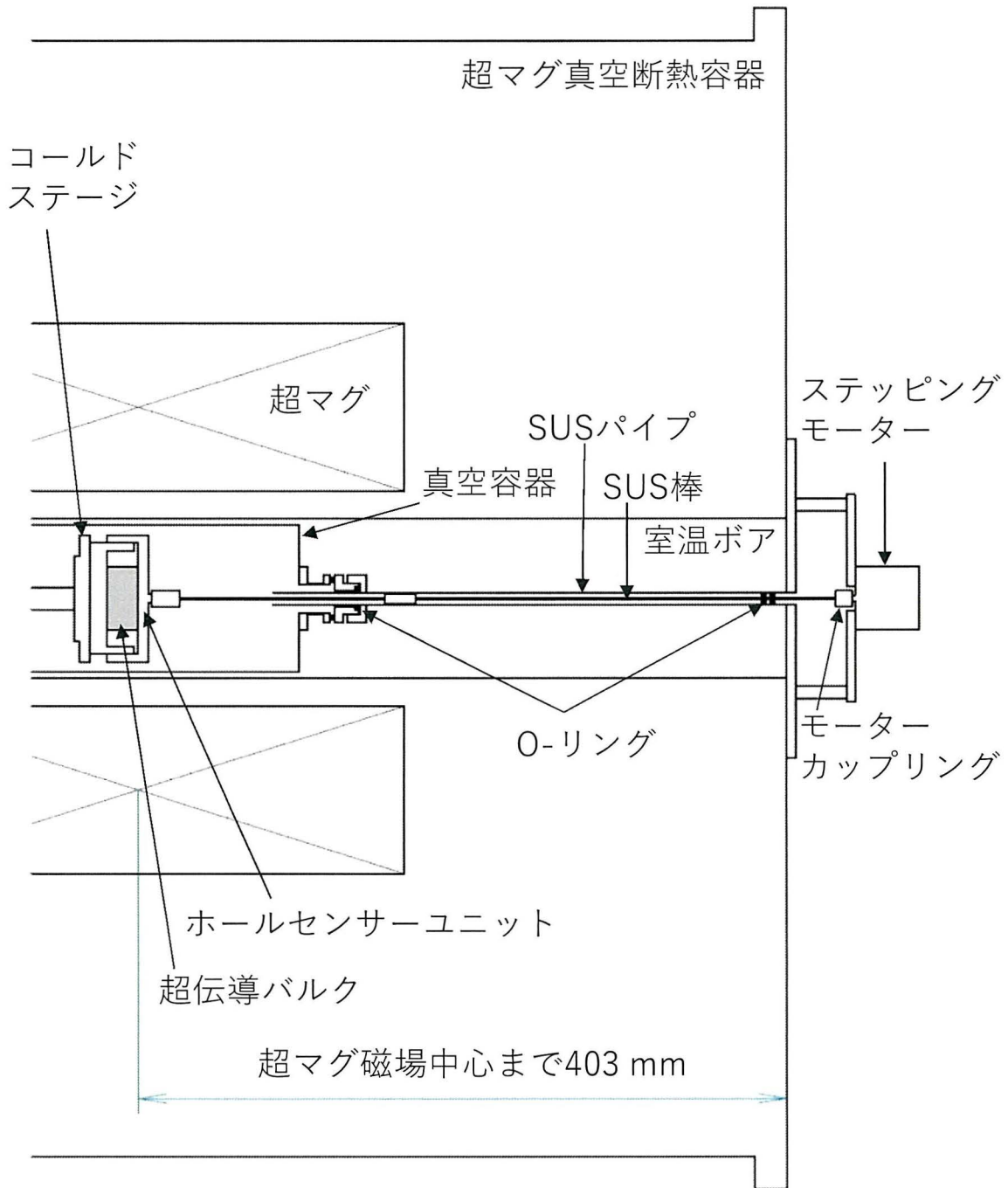


図 5.2 本研究で作製した捕捉磁場分布測定装置の概略図

5.2.1 バルクの冷却

当初、本装置ではホールセンサーユニットを回転させるための SUS 棒からの熱流入によって期待の温度までバルクが冷えない問題が発生した。冷凍機の 2nd ステージ直上は 5 K 程度まで冷却されているのに、バルク温度が 15 K 程度にとどまったことからバルクを超マグの磁場中心まで挿入するためにコールドステージを延長している延長ステージの熱伝導に問題があると判断し、この部品を新たに無酸素銅で作製した。作製した延長ステージの図面を図 5.3 に示す。各部品は良好な熱コンタクトのために銀ロウで接合した。その結果、バルクの到達温度は 6 K まで低下し、十分な冷却能力が得られた。

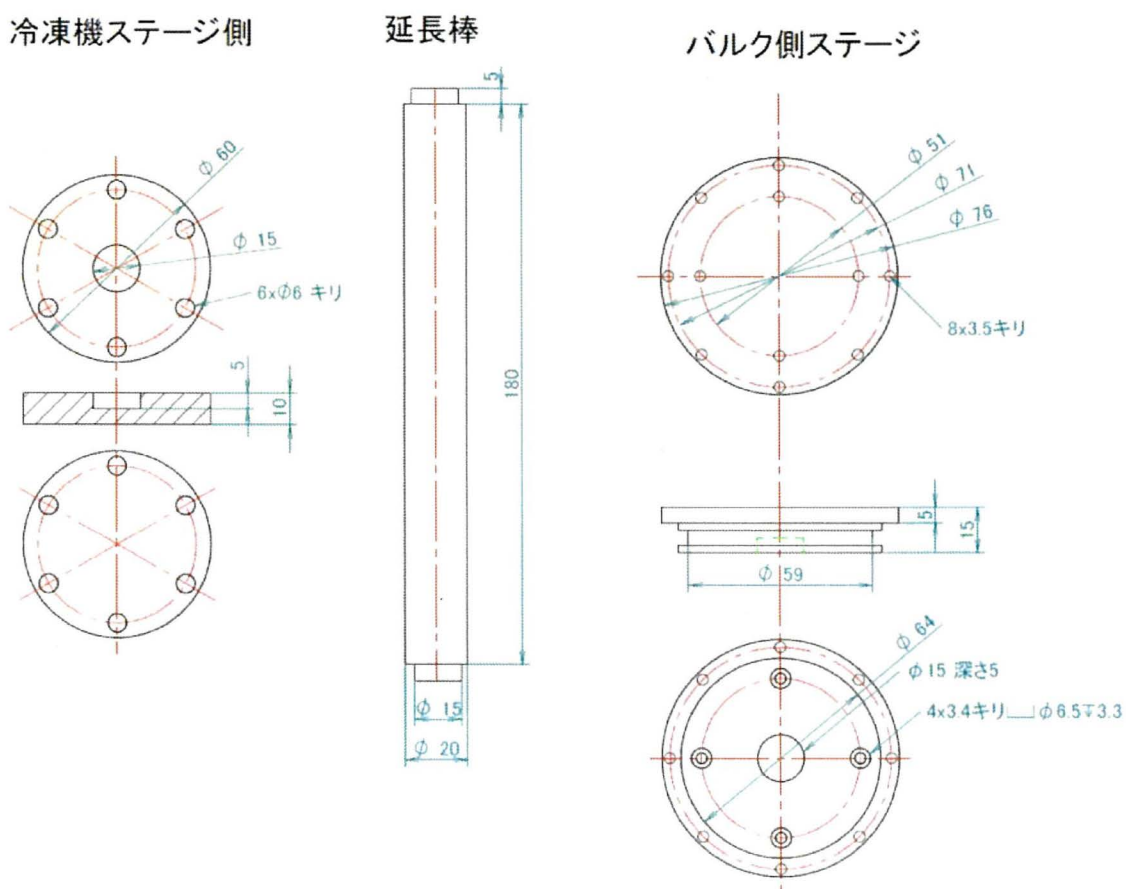


図 5.3 本研究で作製した延長ステージの設計図

5.2.2 ホールセンサーユニット

図 5.4 に (a) バルク表面の捕捉磁場分布を測定するためのホールセンサーユニットと (b) リングバルクのボア内捕捉磁場分布を測定するためのホールセンサーユニットを示す。ホールセンサー (HG-106C, Asahi Kasei Microdevices Corp.) にツイストしたリード線をはんだ付けした後、表面測定用では 30 mm の半径上に均等に 6 個、ボア内測定用 (写真は内径 40 mm のリングバルク用) は 20 mm の半径上に均等に 6 個ワニスで固定した。ホールセンサーの数やピッチは任意に変更できる。

(a) 表面測定用

(b) ボア内測定用



図 5.4 (a) バルク表面の捕捉磁場分布を測定するためのホールセンサーユニット (b) リングバルクのボア内捕捉磁場分布を測定するためのホールセンサーユニット

5.2.3 バルクホルダー

図 5.1 の参考文献で使用されている捕捉磁場分布測定装置ではホールセンサーアレーの中心とバルク中心が一致しているか、とホールセンサーアレー表面とバルク表面が平行か

の二点が保証されない。そこでバルクホルダーの外径と表面測定用ホールセンサーユニットの内径が接しながら滑らかに回転する機構を考案した。表面測定用ホールセンサーユニットを使用する場合は必ずこの治具を使用する必要がある。これによって測定するバルクを治具の中央にセットするだけで確実な測定が可能になる。

5.2.4 真空シール

可動部の真空シールには o-リングを採用した。ホールセンサーユニットを介してコールドステージや超伝導バルクと接触している SUS 棒は低温になる可能性があるため、可能な限りコールドステージから離れた位置で o-リングを使用した。実際に測定中に o-リング付近の SUS 棒は常温だった。

5.2.5 捕捉磁場分布測定手順

図 5.5 に磁場分布測定の準備手順を表した写真を示す。以下に手順の説明を記す。

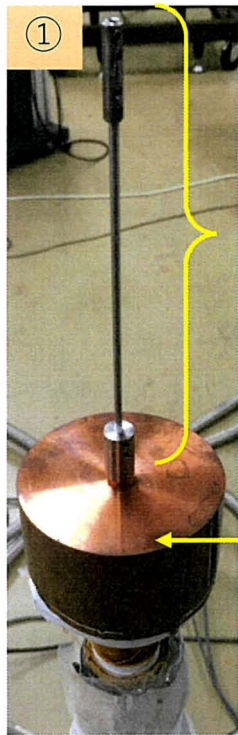
1. 測定するバルクをバルクホルダーの中央に固定しホールセンサーユニットをセットし、ホールセンサーユニットと一段目 SUS 棒を結合する。
2. バルク周辺をスーパーインシュレーション (SI) で覆い真空容器をかぶせる。この時 SUS 棒が真空容器上部の穴を通るよう慎重に作業する。一段目 SUS 棒が真空容器から数センチ出るので二段目 SUS 棒を結合する。
3. o-リング部分を確認し、SUS パイプをかぶせる。
4. バルクを超伝導マグネットの磁場中心まで挿入し、SUS 棒とステッピングモーターをモーターカップリングを介して結合する。

① 測定するバルクをバルクホルダーの中央に固定しホールセンサーユニットをセットし、ホールセンサーユニットと一段目 SUS 棒を結合する。

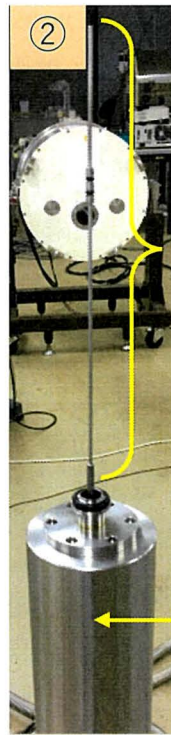
② バルク周辺をスーパーインシュレーション (SI) で覆い真空容器をかぶせる。この時 SUS 棒が真空容器上部の穴を通るよう慎重に作業する。一段目 SUS 棒が真空容器から数センチ出るので二段目 SUS 棒を結合する。

③ o-リング部分を確認し、SUS パイプをかぶせる。

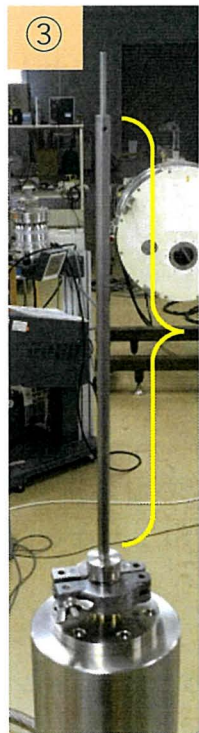
④ バルクを超伝導マグネットの磁場中心まで挿入し、SUS 棒とステッピングモーターをモーターカップリングを介して結合する。



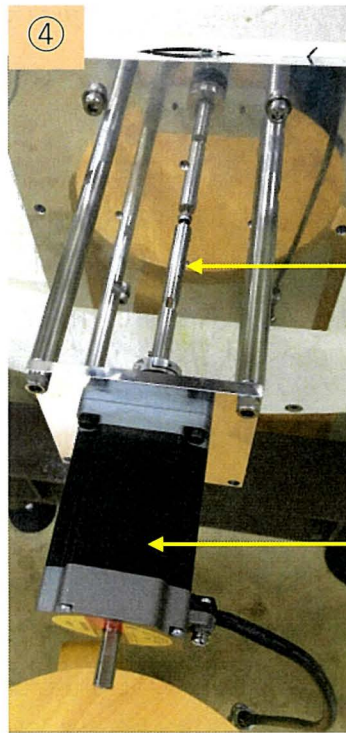
①
ホールセンサー
ユニット
一段目SUS棒



②
真空容器
二段目SUS棒



③
SUSパイプ



④
スプリング
モーター
モーター
カップリング

図 5.5 磁場分布測定の前準備手順を表した写真

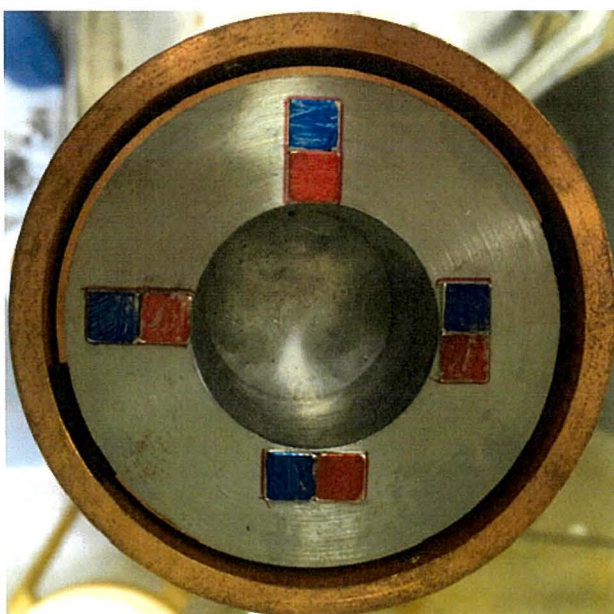
5.2.6 リングバルクの厚さ方向の捕捉磁場分布

リングバルクを NMR 応用する際、厚さ方向の中心軸上分布が重要になる。本装置ではボア内測定用ホールセンサーユニットを使用して厚さ方向の磁場分布測定も可能になっている。厚さ方向の磁場分布を測定する場合はステッピングモーター部分を取り外し、SUS 棒を手動で任意の位置に移動させながら測定する。

5.3 磁場分布測定テスト

ステッピングモーターからホールセンサーユニットまでは複数の部品が結合しており、閉ざされた真空容器内でステッピングモーターの回転が正確にホールセンサーユニットにまで伝達されているかを確認する必要がある。そこで永久磁石を使用して測定テストを行った。図 5.6 にテストに使用した永久磁石配列とその測定結果を示す。ホールセンサーは図 5.4 (a) のように半径上に 5 mm ピッチで配置し、測定間隔は 2.88° とした。図 5.6 より、ホールセンサーユニットは期待通り回転しており磁場分布を測定できることが分かった。

(a) テスト用永久磁石配列



(b) テスト測定結果

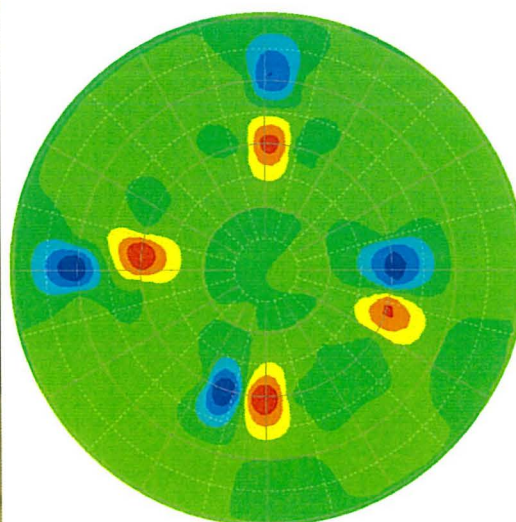


図 5.6 (a) テストに使用した永久磁石配列 (b) テスト測定の結果

5.4 5章のまとめ

超伝導バルク磁石の NMR 装置応用には事前にバルクの捕捉磁場分布を測定することが不可欠であるが、著者の所属研究室や近隣の施設ではこの目的に合致する装置を所有していない。そこで参考文献*を参考に新規に測定装置を設計することにした。作製した装置の仕様を以下にまとめる。

1. 測定温度範囲：6～300 K
2. 分解能：周方向に 0.72°、径方向に 1.5 mm
3. 超伝導マグネット：JM TD-10T100, Japan Superconductor Technology Inc.

第 6 章

プロトタイプ NMR 用バルク磁石ユニットの作製と NMR 実証実験

6.1 緒言

コンパクト NMR 装置は従来の NMR 装置が数メートルサイズなのに比べて卓上サイズまでダウンサイジングでき、超伝導バルク磁石を冷凍機冷却するので液体ヘリウムを必要としない使いやすい装置として理研の仲村らによって考案された。仲村らは初め外径 37 mm、内径 7 mm、高さ 16 mm の SmBaCuO 超伝導バルクを 2 個積層したバルク磁石ユニットを用いてシリコンゴム中の ^1H スペクトルの検出に成功し、超伝導バルク磁石ユニットを用いたコンパクト NMR 装置の実現可能性を示した。この時のスペクトルの共鳴周波数は 123 MHz で半値幅は 228 kHz (1854 ppm) だったが、その後大型バルク作製技術の進展によって外径 60 mm のバルクが使用可能になると外径 60 mm、内径 28-36 mm、全高 120 mm の REBaCuO バルク磁石ユニットを用いて共鳴周波数が 202 MHz で半値幅が 19.4 ppm のスペクトルが得られた。さらに内挿超伝導円筒を用いることで半値幅は 0.45 ppm まで向上することが示されている。近年では 4.7 T に着磁した超伝導バルク磁石ユニットをトラックで運搬するなど、実用化により近い実験結果が報告されている。このように REBaCuO 超伝導バルク磁石ユニットを用いたコンパクト NMR 装置は実用にかかなり近いところまで開発が進んでいるように思われる。しかし、高品質な大型 REBaCuO 超伝導バルクの製造難易度は非常に高い。そこで我々はコンパクト NMR 装置の磁石ユニットに容易に製造可能な多結晶 MgB_2 バルクを使用することを提案する。 MgB_2 バルク磁石を NMR 装置に用いることの利点は作製の容易さ以外にも多結晶体に由来する高い磁場均一性や時間安定性がある。現在のところ MgB_2 バルク磁石の最高捕捉

磁場が 5.6 T であることから MgB_2 バルク NMR の目標は 4.7 T (200 MHz) と考えられる。本章では円筒状 MgB_2 バルク磁石を用いて NMR 信号を検出する実証実験を行った。

6.2 円筒状 MgB_2 バルク磁石と磁束ピン止め特性

6.2.1 MgB_2 バルク磁石の概要

実験にはイタリアの Experiments Projects Constructions 社製円筒状 MgB_2 バルクを使用した。図 6.1 に MgB_2 バルクの外観写真を示す。バルクの大きさは外径 60 mm、内径 40 mm、高さ 60 mm である。また、バルクの微細組織は緻密で主相の MgB_2 相の他に Mg_2B_{25} と金属 Mg が不純物相として存在している。図 6.2 にメーカー資料の SEM 像を示す。1 から 6 の点で元素分析を行った結果、点 1、3、4 は MgB_2 、点 2 は Mg_2B_{25} 、点 5 と 6 は金属 Mg であった。



図 6.1 円筒状バルクの外観写真

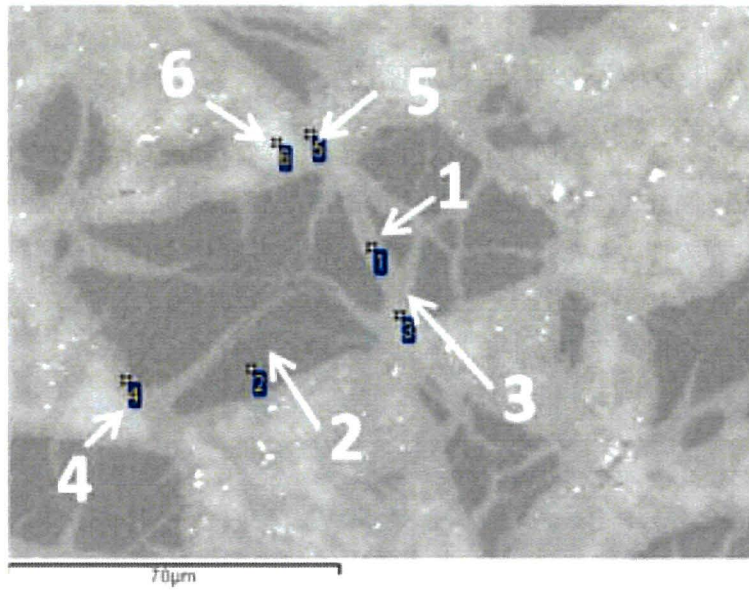


図 6.2 円筒状バルクの典型的な微細組織

6.2.2 MgB₂ バルク磁石の臨界電流密度

メーカーよりバルク端部から切り出した小片をサンプルとして提供してもらい、臨界電流特性を測定した。図 6.3 にイタリアバルクの臨界電流密度の磁場依存性を示す。参考のために著者が第 3 章で作製したバルクの臨界電流密度も併せて示す。イタリアバルクは岩手大バルクに比べて低い J_c を持つことが分かった。これは 6.2.1 節の微細組織で見られたように大きな不純物相の存在によると考えられる。

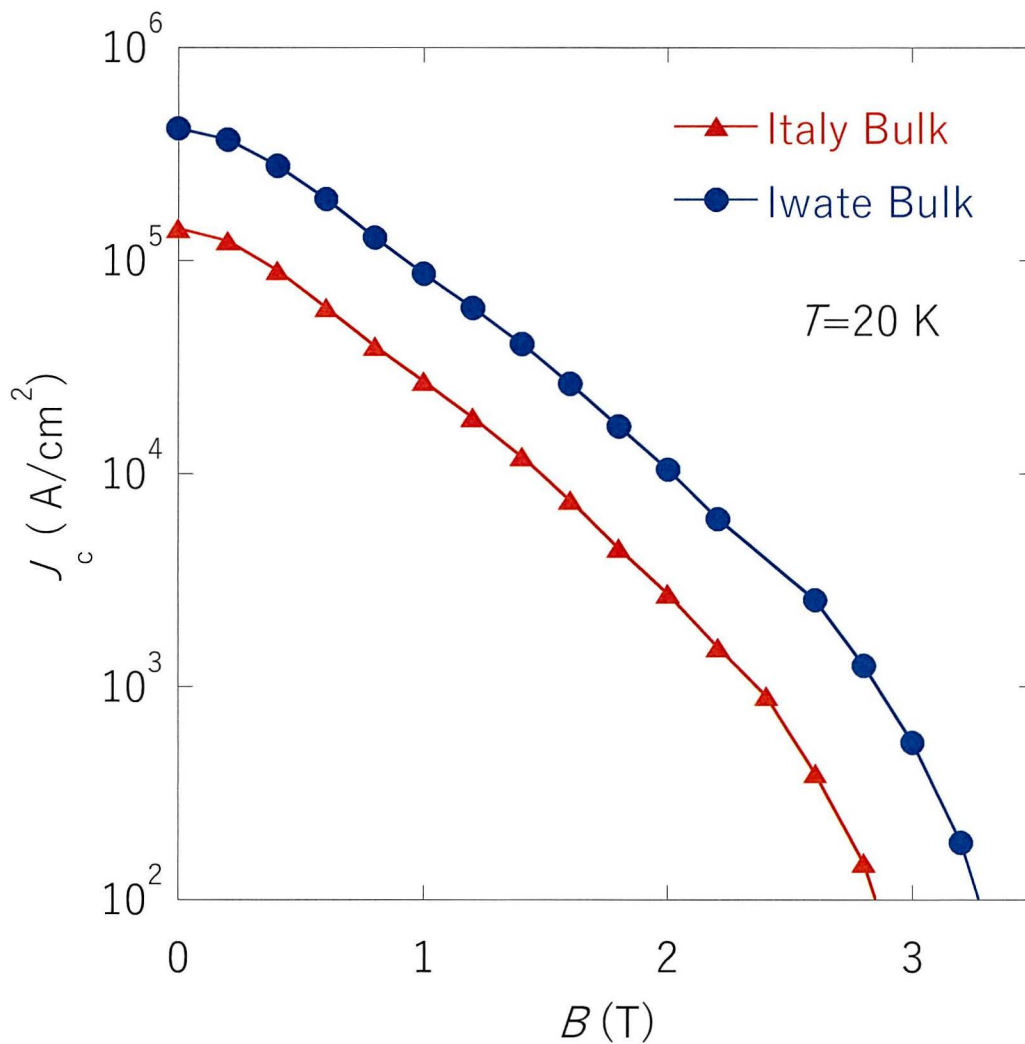


図 6.3 円筒状バルクの 20 K における臨界電流密度の磁場依存性

6.2.3 MgB₂ バルクの捕捉磁場分布

第 5 章で制作した磁場分布測定装置を用いてバルクの捕捉磁場特性を評価した。着磁条件は温度 25 K、印加磁場 0.47 または 2 T、減磁速度 0.01 T/min とした。着磁後は磁束クリープを抑制するため着磁後に温度制御用ヒーターを切ってバルクを約 18 K に過冷却した。着磁温度を 25 K としたのは当時の冷却ユニットの最低到達温度が約 18 K だったためである。図 6.4 に印加磁場 2 T で着磁した際の減磁中の印加磁場とバルクボア中心 ($z = 0, r = 0$) における磁場とバルク上部の温度の時間依性を示す。減磁中のバルク温度は 25 K で一定だった。バルクに捕捉された磁場は 1.39 T でこの時バルクは完全着磁状態にあると考えられる。次に部分着磁状態にした際の捕捉磁場特性を調べるために 0.47 T 着磁を行った。図 6.5 に 0.47 T 着磁の減磁中の印加磁場とバルクボア中心 ($z = 0, r = 0$) における磁場とバルク上部の温度の時間依存性を示す。0.47 T 着磁の場合バルクボア中心における捕捉磁場は 0.46 T で印加磁場と同等の捕捉磁場値が得られた。

それぞれの印加磁場で着磁したのち、ボアの中心軸上でホールセンサーを走査して捕捉磁場分布を測定した。図 6.6(a) に 2 T (完全着磁) と 0.47 T (部分着磁) で着磁した際の規格化磁場 ($b_T = B_T / B_{T,max}$) と $B_{T,max}$ からの偏差の z 依存性を示す。また、図 6.6(b) に均一領域の拡大図を示す。完全着磁の場合、ピーク状の磁場分布で均一領域は極めて狭いことが分かる。また、ピーク位置が $z = +8$ にシフトしているのはバルクの不均一に起因すると考えられる。実際に実験後、バルク下部にクラックの存在が確認された。つまりクラックによりバルク下部に J_c の低い領域が生じて分布のピークがバルク上部にシフトした。一方部分着磁の場合、中央部がフラットな形状をしており $z = -2$ mm から $+2$ mm の領域で 100 ppm 以下の均一な領域が得られた。したがって NMR 実験は 0.47 T で着磁した本バルクを用いて行うこととした。

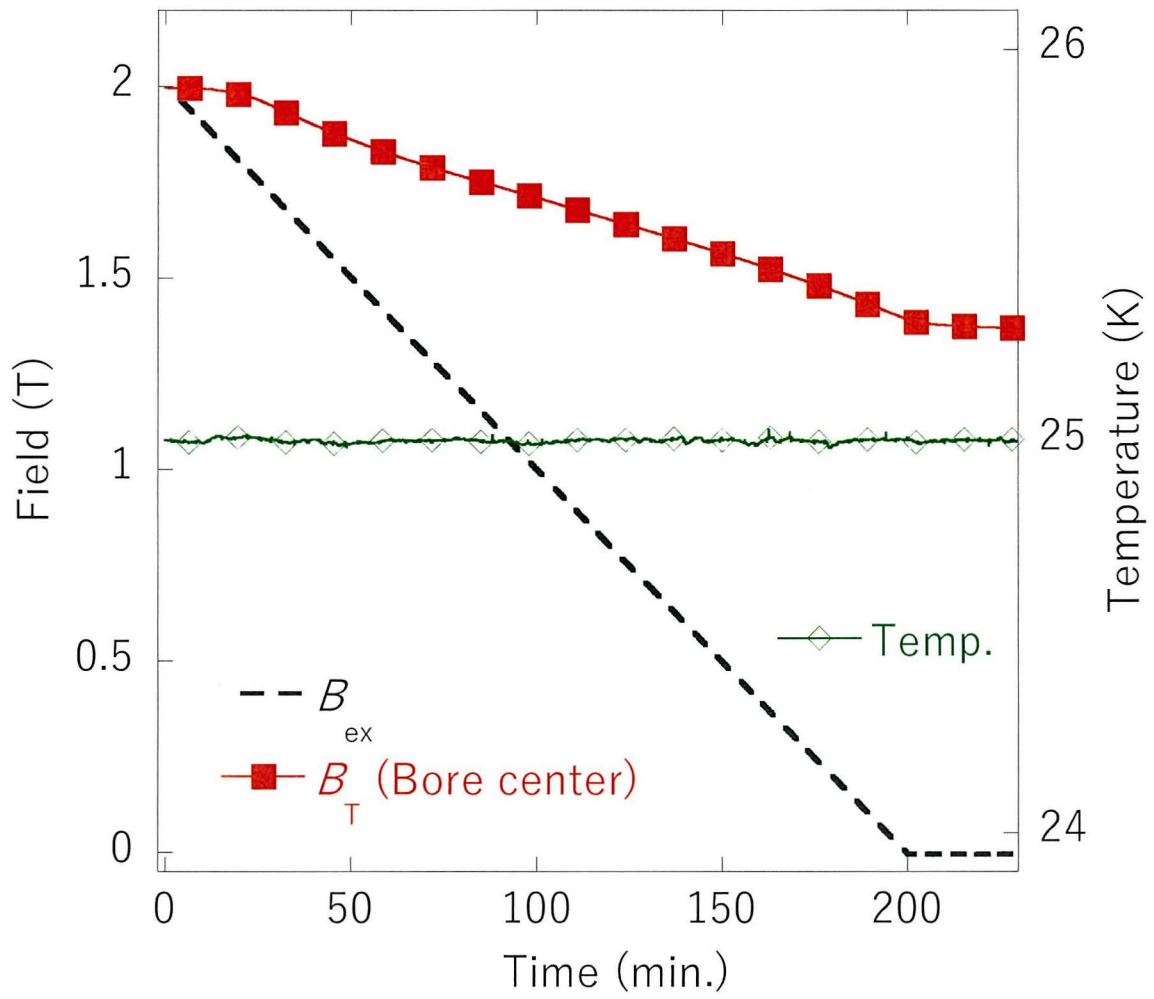


図 6.4 印加磁場 2 T で着磁した際の減磁中の印加磁場とバルクボア中心 ($z = 0, r = 0$) における磁場とバルク上部の温度の時間依性

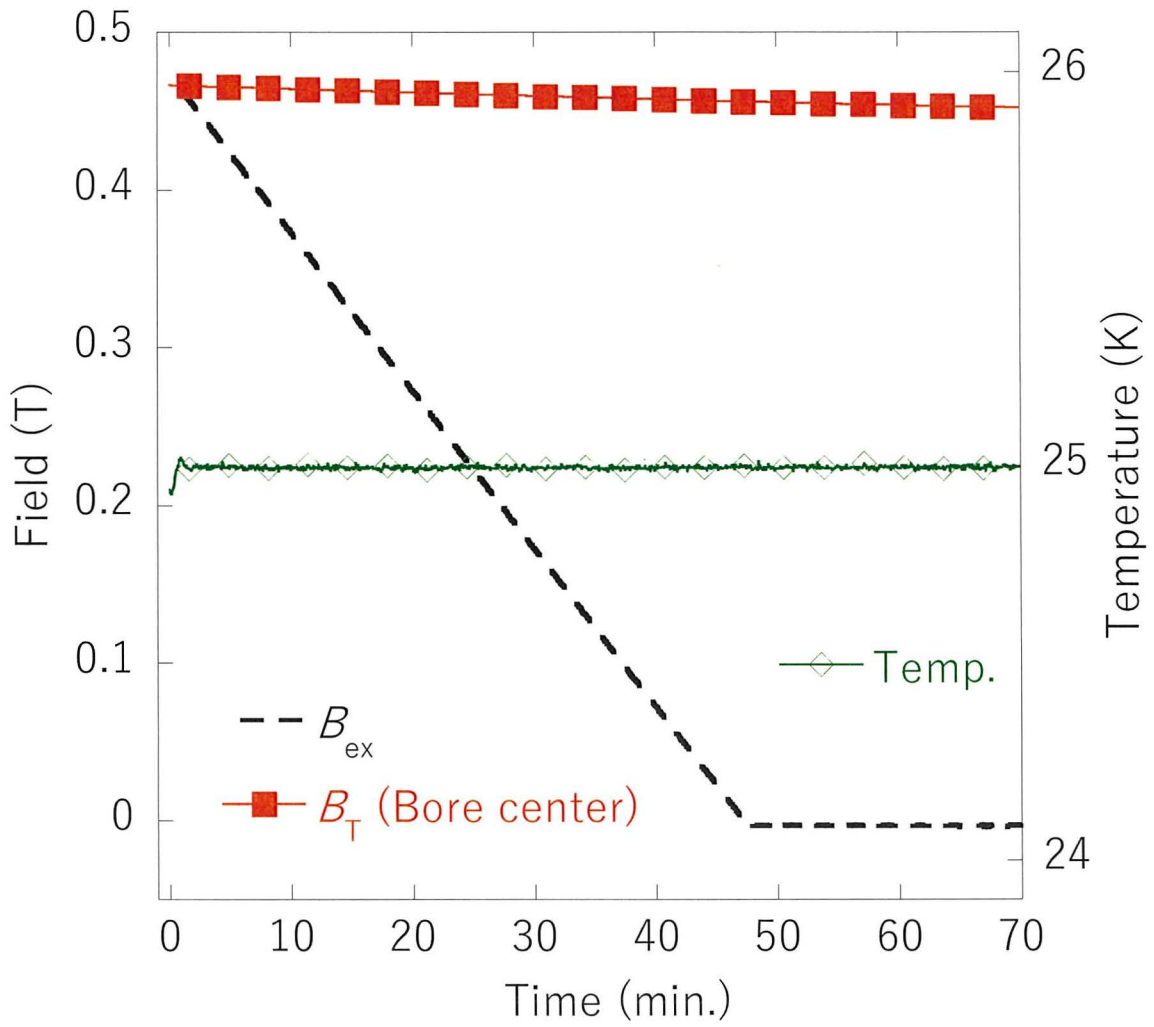


図 6.5 印加磁場 0.47 T で着磁した際の減磁中の印加磁場とバルクボア中心 ($z = 0, r = 0$) における磁場とバルク上部の温度の時間依性

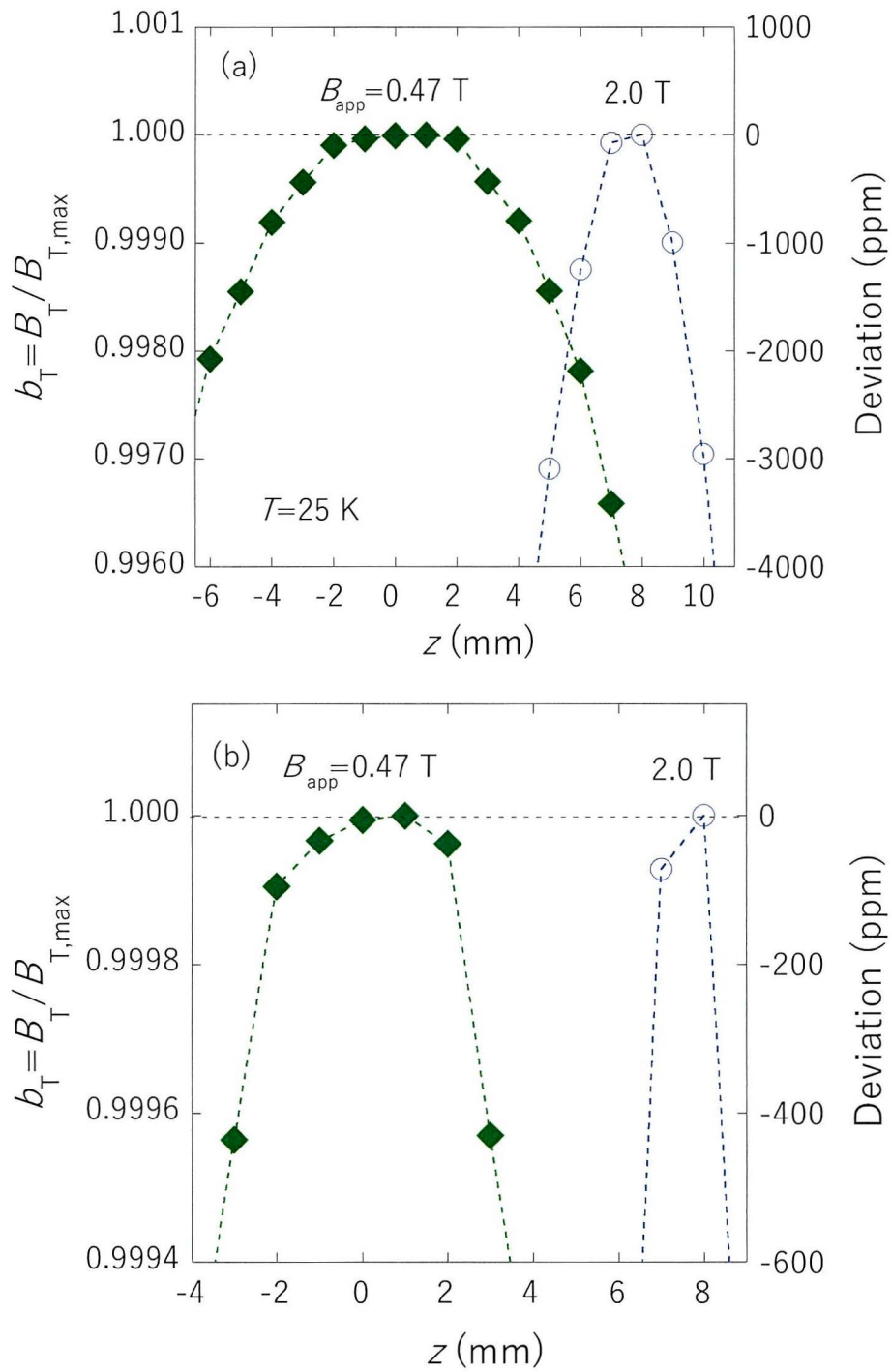


図 6.6 (a) 2 T と 0.47 T で着磁した際の規格化磁場 ($b_T = B_T / B_{T, \max}$) と $B_{T, \max}$ からの偏差の z 依存性 (b) 均一領域の拡大図

6.3 バルク磁石ユニットの作製

バルク磁石ユニットは冷凍機、延長ステージ、 MgB_2 超伝導バルク、真空容器で構成される。バルク磁石ユニットの概略図を図 6.7 に示す。延長ステージは冷凍機の 2nd ステージとバルク間の熱伝導を最大化するために部品 4、5、6 を銀蝋付けした。 MgB_2 超伝導バルクは温度勾配を最小限にするために無酸素銅の治具で支持した。真空容器は磁性の影響がないアルミ合金を用いた。各部品の詳細は図 6.8 と図 6.9 に示す。

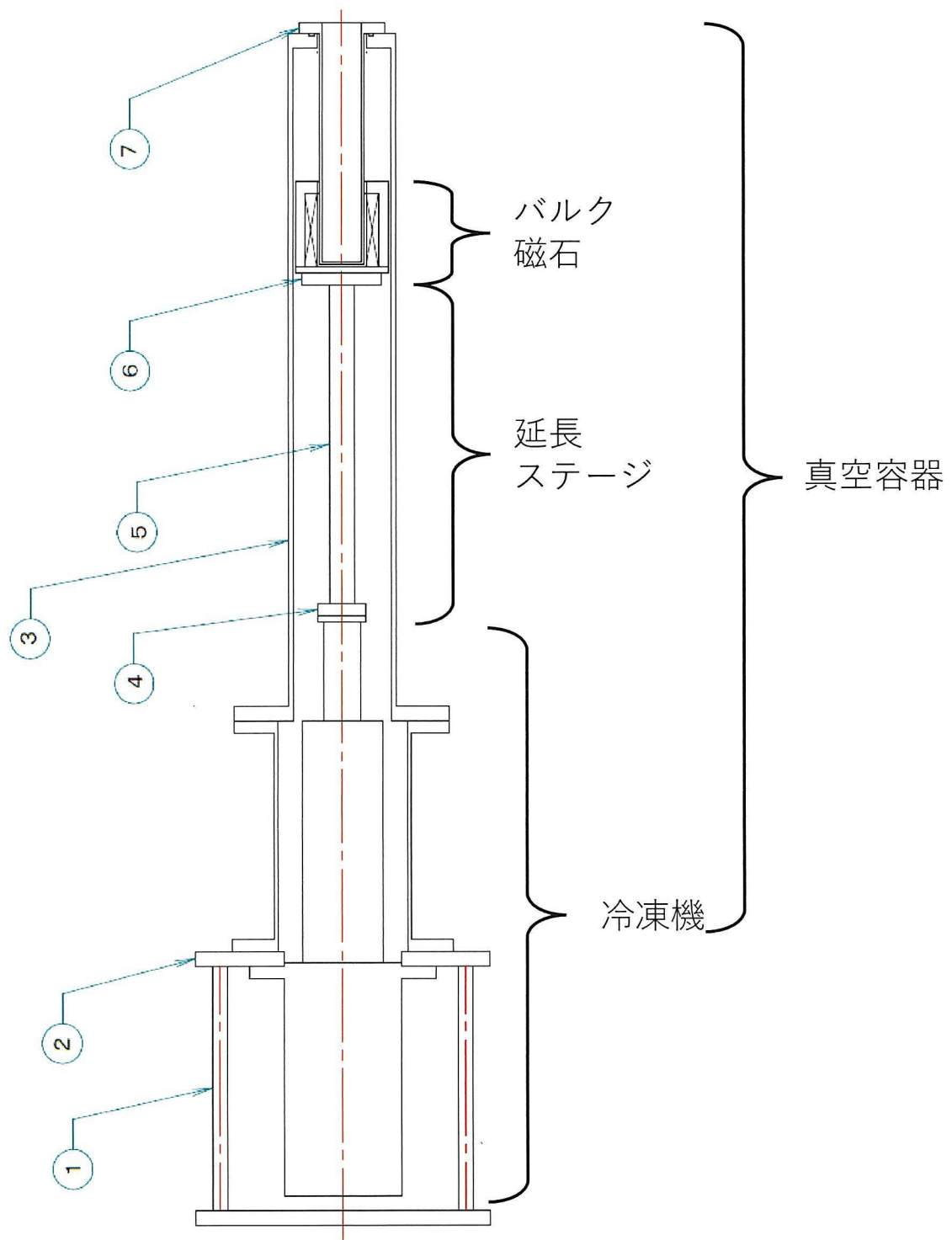


図 6.7 バルク磁石ユニットの概略図

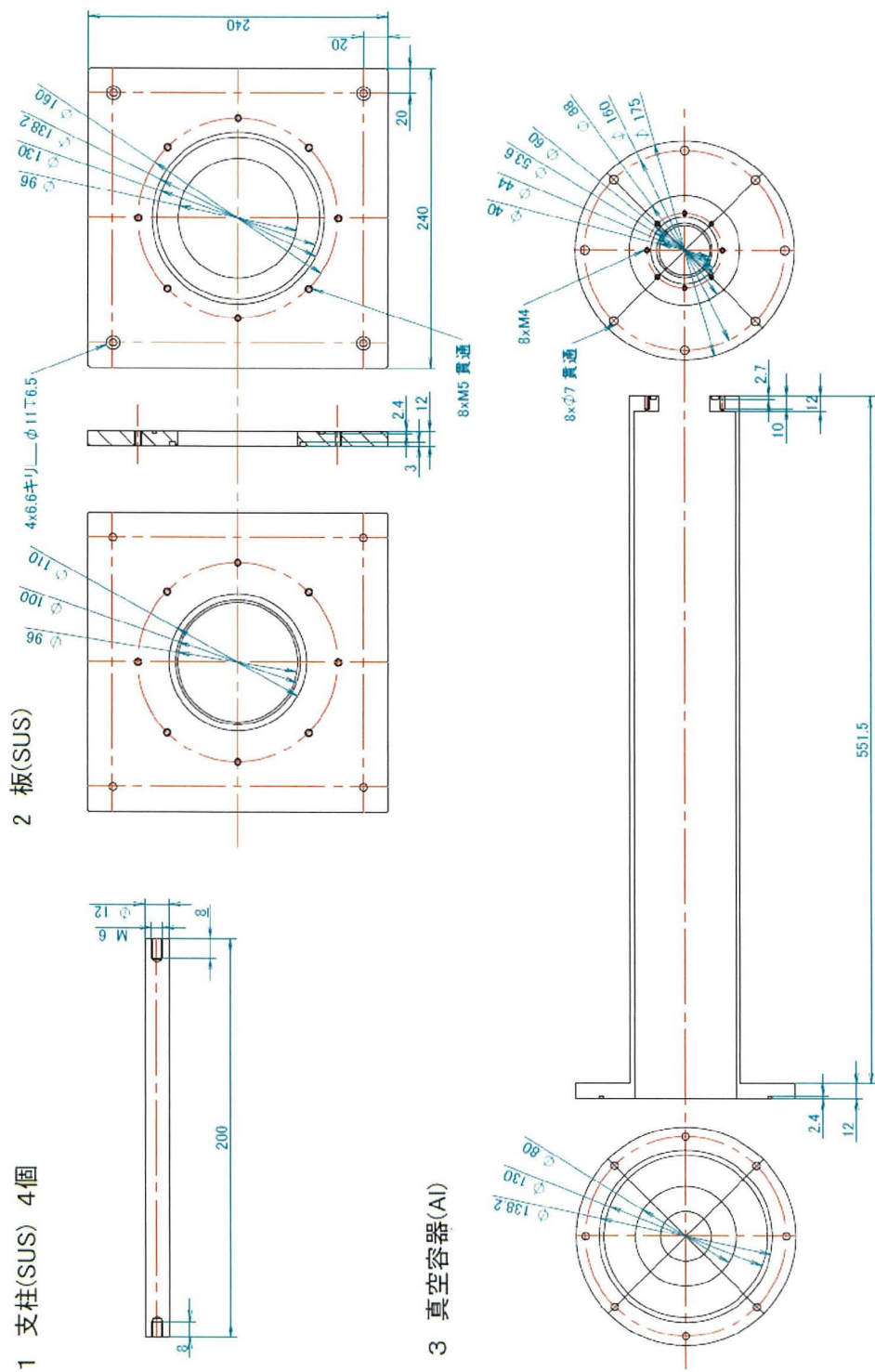
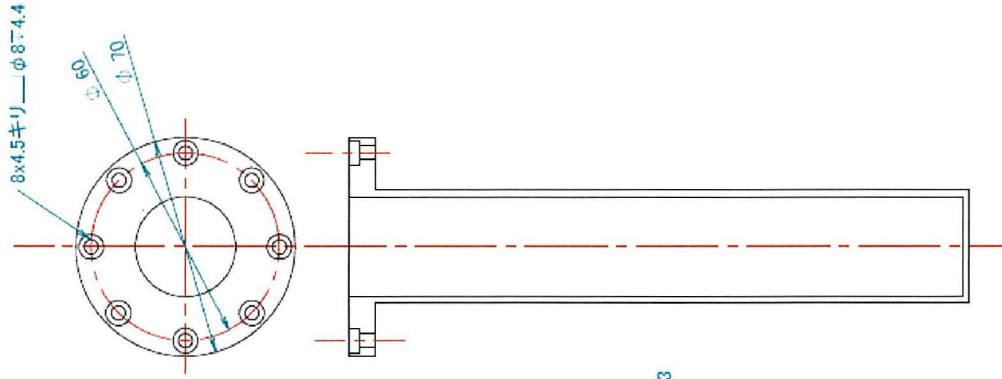
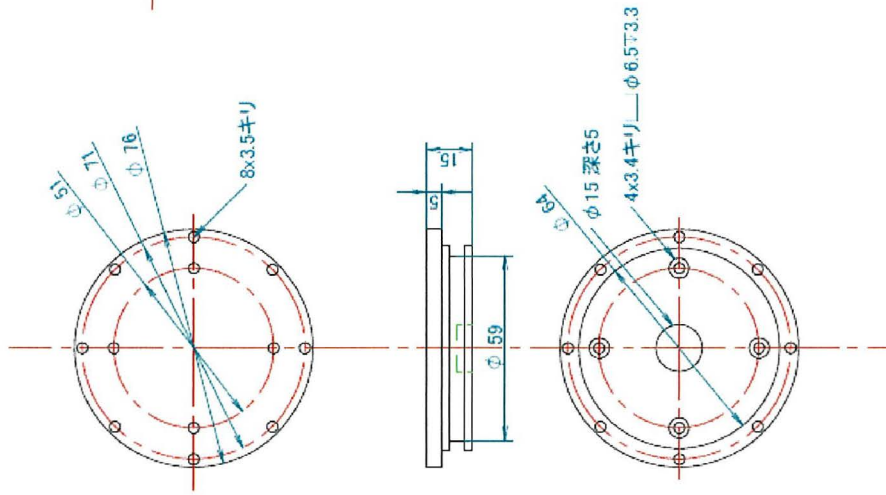


図 6.8 部品の詳細 (1)

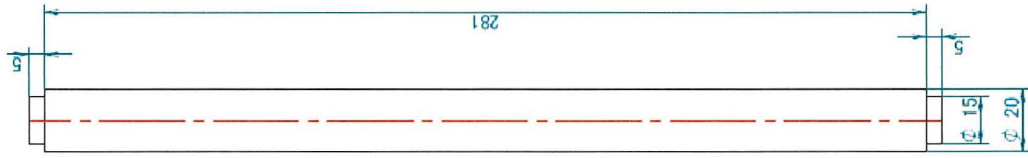
7 真空器室温ボア(AI)



6 ステージ(Cu)



5 ロッド(Cu)



4 ステージ(Cu)

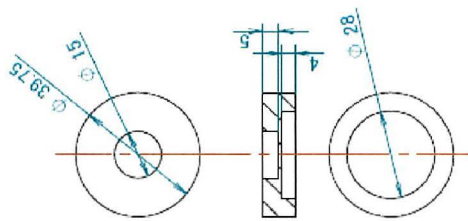


図 6.9 部品の詳細 (2)

6.4 NMR 実証実験

6.3 節のバルク磁石ユニットを共同研究先の理研に運搬し、理研の 300 MHz-NMR と仲村らの自製プローブを用いて NMR 実験を行った。図 6.10 に自製プローブの外観写真を示す。NMR 測定は 48 ターンの励起および検出用ソレノイドコイルの中に挿入した直径 3.4 mm、長さ 11.4 mm の円柱状シリコンゴムの ^1H スペクトルを測定した。

図 6.11 に各 z 位置で測定した NMR スペクトルを示す。参考のために着磁に用いた超伝導マグネットでも測定された NMR スペクトルも併せて示す。 $-4 \leq z \leq +5$ の広い範囲で NMR スペクトルを検出することができた。0.4778 T (20.344 MHz) の磁場で着磁した MgB_2 バルクは最終的に 0.4771 T (20.314 MHz) の磁場を捕捉した。0.7 mT の減少はあるものの着磁場とほぼ等しい強度の磁場を捕捉したことが分かった。また、図 6.12(a) に共鳴周波数 (f_R) と最大 f_R からの偏差の z 位置依存性を示す。図 6.12(a) より捕捉磁場の均一度は $-2 \leq z \leq +2$ の領域で 100 ppm 以内であった。またバルク中央で捉磁場が最も高く、外側に向かって磁場強度が低下している。図 6.12(b) に半値幅 (FWHM) と半値幅から算出した磁場の空間均一度の z 位置依存性を示す。最もシャープなスペクトルは $z=-1$ mm の位置で観測され、その半値幅は 7.944 kHz (394 ppm) であった。半値幅は $z=-1$ mm の位置から離れるにしたがって大きくなった。半値幅はサンプル空間の磁場均一性によって決まるので z 軸上の磁場均一度が 100 ppm に比べて大きな不均一はサンプルの長さが 11.4 mm と大きいことに由来する。

次に NMR 測定後、 $z=-1$ mm の位置に NMR プローブを固定し、3 週間連続測定を行って磁場の時間安定性を調査した。図 6.13(a) に $z=-1$ mm における捕捉磁場の時間依存性を示す。着磁後、9.4 h は磁場値が減衰したが、その後は 596 h の間磁場の減衰は検出されなかった。図 6.13(b) に着磁してから 10 h 後から 600 h 後までの磁場の時間依存性と $T=10$ h を基準として 0.1-10 ppb/h で減衰した場合の磁場の時間依存性を示す。図 6.13(b) より本実験において磁場安定性は少なくとも 0.1 ppb/h より高いことが分かった。この値は先行研究における EuBaCuO バルクを用いた先行研究で報告された磁場安定性 (3.8 ppb/h) を上回っており MgB_2 バルク磁石が NMR 用磁極として高いポテンシャルを持つことを示している。

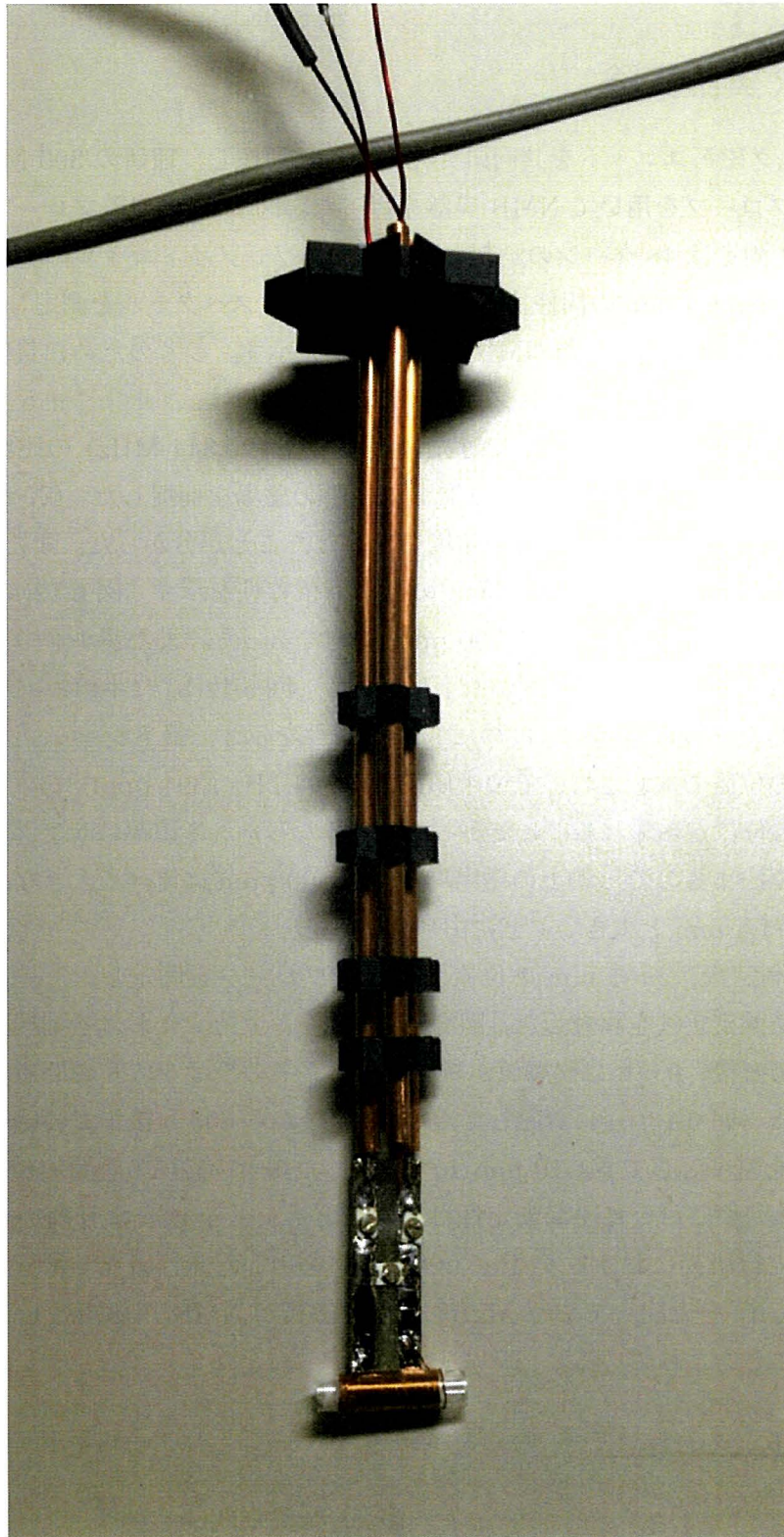


図 6.10 自製プローブの外観写真

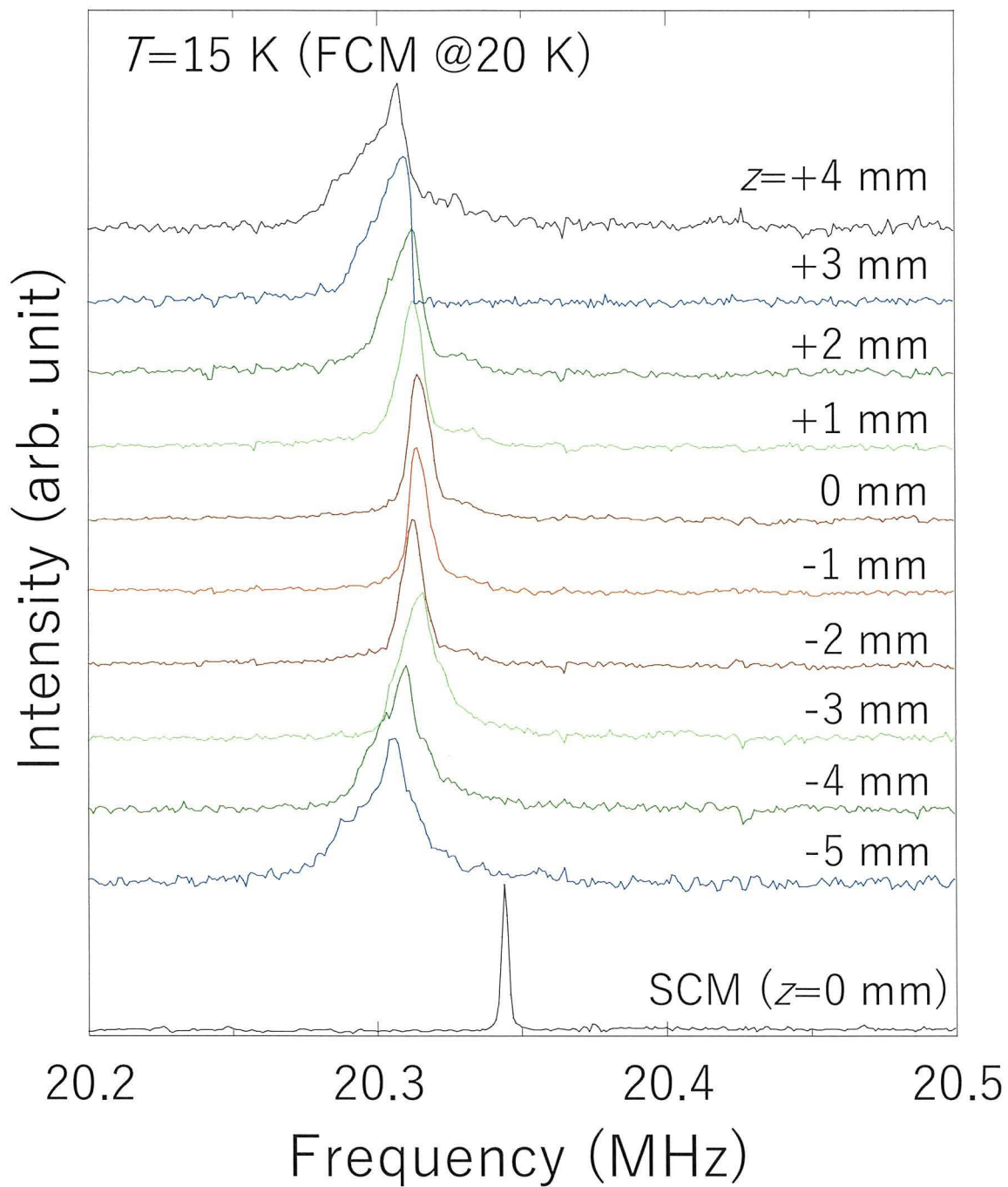


図 6.11 各 z 位置で測定した NMR スペクトルと着磁に用いた超伝導マグネットで測定された NMR スペクトル

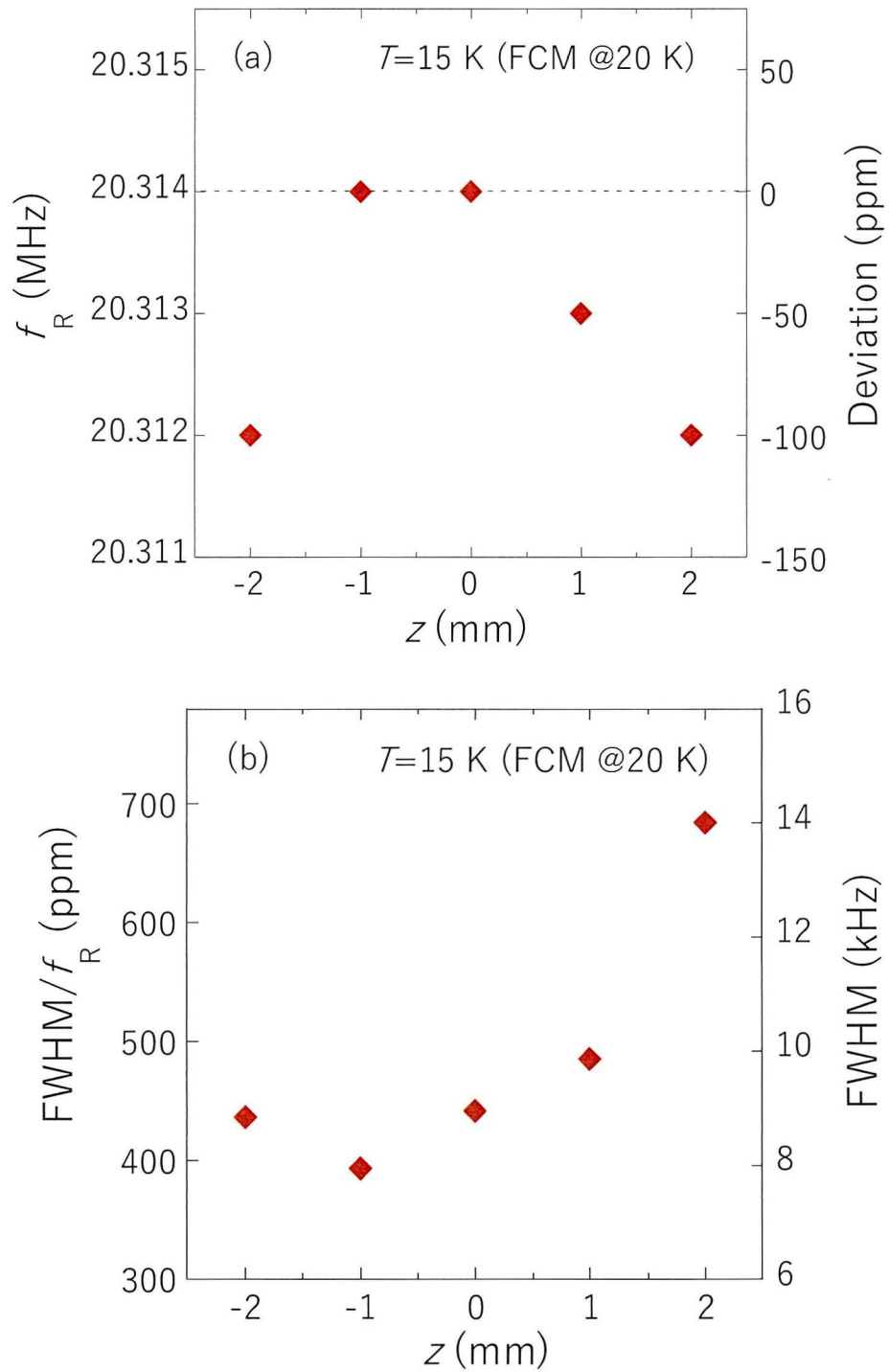


図 6.12 (a) 共鳴周波数 (f_R) と最大 f_R からの偏差の z 位置依存性 (b) 半値幅 (FWHM) と半値幅から算出した磁場の空間均一度の z 位置依存性

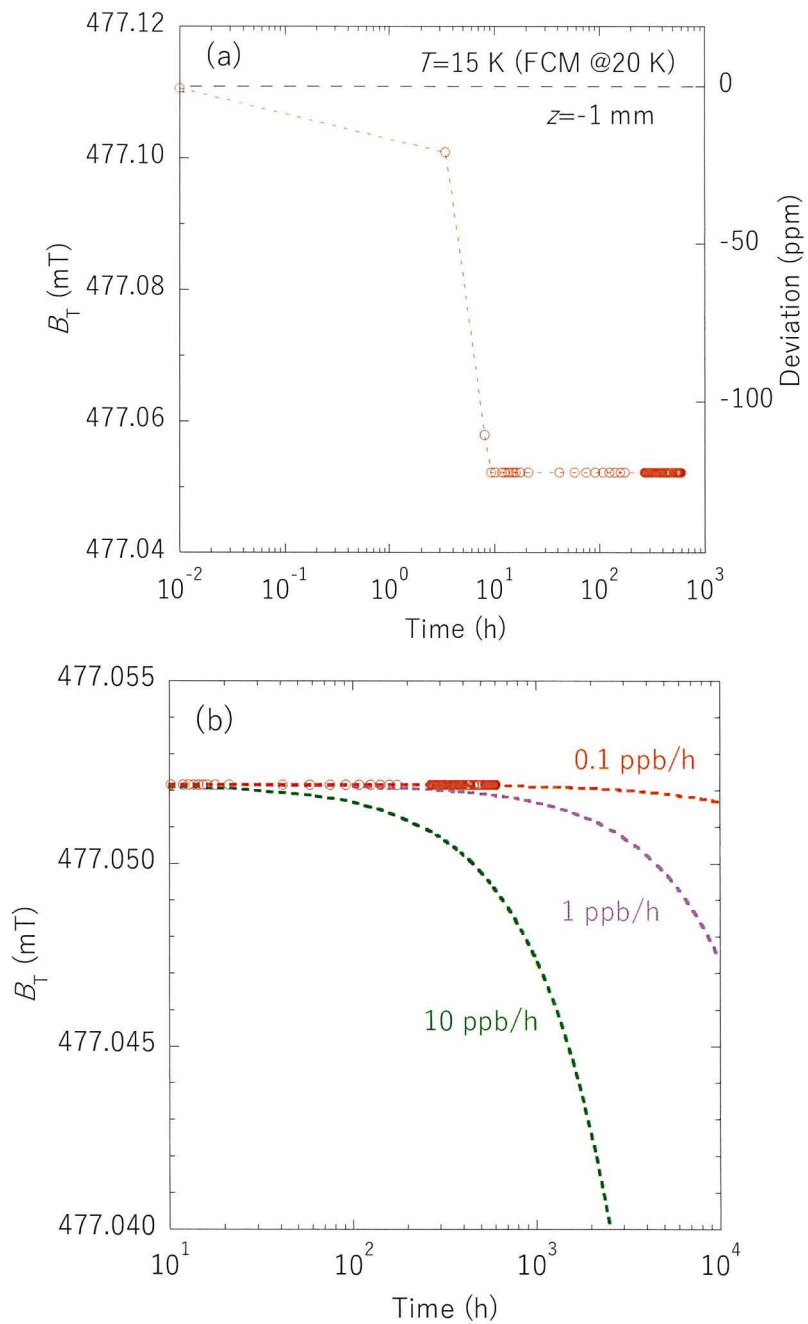


図 6.13 (a) $z=-1$ mm における捕捉磁場の時間依存性 (b) 着磁してから 10 h 後から 600 h 後までの磁場の時間依存性と $T=10$ h を基準として 0.1-10 ppb/h で減衰した場合の磁場の時間依存性

6.4.1 6章のまとめ

本章では MgB_2 超伝導バルク磁石のコンパクト NMR 装置応用を目指して円筒状 MgB_2 バルクに捕捉した磁場で NMR 信号を検出する実証実験を行った。実験にはイタリアの Experiments Projects Constructions 社製円筒状 MgB_2 バルクを使用した。バルクのサイズは外径 60 mm、内径 40 mm、高さ 60 mm とした。まず、予備実験としてバルクの磁束ピン止め特性について評価した。その結果以下の結論を得た。

1. 20 K、自己磁場における J_c は $1.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ であった。この値は高充填率 MgB_2 バルクと比較すると低く、例えば著者が作製したバルクの 20 K、自己磁場における J_c は $4.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ である。したがって超伝導特性は高圧焼結バルクや研究室レベルで作製した小型バルクに劣るが、当時自製の大型バルクをすぐに準備できなかったため NMR 実験にはこのバルクを使用することにした。
2. 岩手大における着磁実験の結果、25 K において完全着磁状態にしたとき 1.39 T の磁場を捕捉することが分かった。しかし、その際の z 軸上の捕捉磁場分布はピーク状となり NMR 測定をするための均一磁場領域を得られなかった。
3. 0.47 T で着磁し、部分着磁状態とすることでバルク中央部に z 軸に沿って 4 mm の空間で 100 ppm の磁場均一度を生成できることが分かった。

以上の結果を踏まえて製作したバルク磁石ユニットを理研に持ち込み NMR 実験を行った。その結果以下の結論を得た。

1. 円筒状 MgB_2 バルクに捕捉した磁場で NMR 信号の検出に成功した。
2. 検出できた NMR 信号は共鳴周波数 20.314 MHz (0.4771 T)、半値幅 7.944 kHz (394 ppm) だった。バルク中心から離れるにつれて共鳴周波数は低下、半値幅は拡大した。共鳴周波数の z 位置依存性すなわち z 軸上の磁場均一性は $-2 \leq z \leq +2$ の範囲で 100 ppm 以内だった。一方半値幅は最もシャープな位置 ($z = -1 \text{ mm}$) で 394 ppm と z 軸方向に比べて均一度が悪い。これはサンプルが横方向に長い形状をしているため、 r 方向の磁場分布の影響によるものである。
3. 捕捉磁場は着磁後最初の約 9 h だけクリープによって減衰したが、その後 596 h に亘って極めて安定であった。着磁して 10 h 後の捕捉磁場値を基準とすると少なくとも 0.1 ppb/h の時間安定性を持つことが分かった。この値は EuBaCuO バルクを用いた先行研究の値よりも小さく、 MgB_2 バルク磁石が NMR 装置の磁極として

高いポテンシャルを持つことを示している。

第7章

総括

本研究の目的は、「MgB₂ バルク磁石を用いて 200 MHz (4.7 T) コンパクト NMR 装置を実現する」ことである。本論文では浸透法を用いて高充填率かつ円筒状大型バルクの開発を行った。また、最終的に NMR 用の MgB₂ バルク磁石ユニットのプロトタイプを製作し、世界で初めて NMR 信号の検出を成功させた。

本研究で MgB₂ バルク磁石の NMR 応用に着目したのは、先行して研究されている (RE)BaCuO 系超伝導体が疑似単結晶バルクを要するのに対して MgB₂ 超伝導体が多結晶バルクでテスラ級磁場を捕捉かのためである。多結晶体であることは単結晶体に比べて容易に作製できるだけでなく、均質なため高い磁場の空間均一性が求められる NMR 応用に有利である。また、現在 MgB₂ バルク磁石の最高捕捉磁場が 5.6 T であることから 200 MHz (4.7 T)-NMR を目標とした。

まず、バルク開発について重要な結果を以下にまとめる。

1. 直径 20 mm、厚さ 5 mm の MgB₂ バルクを作製し、原料 B 粉末に対するボールミル粉碎効果を調べた。まず、ボールミル回転速度 0 rpm (未粉碎)、200 rpm、400 rpm、600 rpm で粉碎した結晶 B 粉末の粒度分布を測定した結果、200 rpm で粉碎した粉末はほとんど微細化されていなかったが、400 rpm と 600 rpm で粉碎した粉末は顕著な微粒子化が確認できた。また、400 rpm と 600 rpm で粉碎後の粒度分布の違いはわずかだが 600 rpm のほうが若干微細になっていることが確認できた。これらの粉末を用いて浸透法バルクを作製した結果、20 K における捕捉磁場は 1.05 T (0 rpm)、0.995 T (200 rpm)、1.07 T (400 rpm)、1.16 T (600 rpm) だった。200 rpm バルクで捕捉磁場が低下したのは T_c が 38.2 K (0 rpm) から 37.3 K (200 rpm) に低下したためである。 T_c の低下はボールミル粉碎によって歪

みが導入されたことを示唆する。400 rpm バルクと 600 rpm バルクでも同様の理由で T_c が 36.9 K (400 rpm) と 36.8 K (600 rpm) に低下したが、ボールミル粉碎によって B 粉末が微細化されたため不純物の低減と MgB_2 粒径の減少によって捕捉磁場は向上した。

2. B 前駆体にあらかじめ Mg 粉末を適量混合することで非晶質 B を用いて浸透法 MgB_2 バルクの作製に成功した。結晶 B よりも反応性の高い非晶質 B を用いることで浸透法特有の不純物である Mg_2B_{25} を低減させることができた。非晶質 B を使用した MgB_2 バルクの 20 K における最大捕捉磁場は 700°C で 9 h 熱処理したバルク (直径 20 mm、厚さ 10 mm) で 1.85 T だった。さらに不純物相のない MgB_2 バルクを作製するために熱処理時間を 24 h に延長したバルクを作製したが、熱処理中の粒成長によって捕捉磁場は低下し、20 K で 1.46 T の捕捉磁場値となった。今後、熱処理条件のさらなる改善によって捕捉磁場が向上する可能性がある。
3. これまでの知見を基に NMR 装置に実装する大型バルクの作製 (直径 60 mm) に取り組んだ。リング形状をした B 前駆体をカプセルに圧入しその上に金属 Mg 粉末を充填して熱処理を行った。非晶質 B バルクと同様にあらかじめ B 前駆体に適量の金属 Mg 粉末を混合することで高さ 15 mm の直径 60 mm、内径 40 mm バルクの作製に成功した。このバルクの 20 K における捕捉磁場は 1.29 T だった。また、高さ 15 mm のバルクを二個積層した場合その捕捉磁場は外挿すると 20 K で 1.98 T と予想される。

次に、NMR 実験について重要な結果を以下にまとめる。

1. MgB_2 バルクは市販品で外径 60 mm、内径 40 mm、高さ 60 mm の円筒状バルクを用意した。まず NMR 実験に先立って自製磁場分布測定装置で z 軸上の捕捉磁場分布を評価した。着磁は 25 K で行い、その後磁束クリープを抑制するために過冷却をした。印加磁場は 2 T (完全着磁) または 0.47 T (部分着磁) とした。このバルクは完全着磁状態で 1.39 T ($T=25$ K) の磁場を捕捉することが分かった。この時の z 軸上の捕捉磁場分布はピーク形状をしており NMR 測定に使える均一磁場領域が不十分だった。0.47 T で着磁し部分着磁状態にすることでバルク中央部分 ($-2 \leq z \leq +2$) に 100 ppm の均一領域が得られることが分かった。
2. B 前駆体にあらかじめ Mg 粉末を適量混合することで非晶質 B を用いて浸透法 MgB_2 バルクの作製に成功した。結晶 B よりも反応性の高い非晶質 B を用いることで浸透法特有の不純物である Mg_2B_{25} を低減させることができた。非晶質 B を使用した MgB_2 バルクの 20 K における最大捕捉磁場は 700°C で 9 h 熱処理し

たバルク (直径 20 mm、厚さ 10 mm) で 1.85 T だった。さらに不純物相のない MgB_2 バルクを作製するために熱処理時間を 24 h に延長したバルクを作製したが、熱処理中の粒成長によって捕捉磁場は低下し、20 K で 1.46 T の捕捉磁場値となった。今後、熱処理条件のさらなる改善によって捕捉磁場が向上する可能性がある。

3. これまでの知見を基に NMR 装置に実装する大型バルクの作製 (直径 60 mm) に取り組んだ。リング形状をした B 前駆体をカプセルに圧入しその上に金属 Mg 粉末を充填して熱処理を行った。非晶質 B バルクと同様にあらかじめ B 前駆体に適量の金属 Mg 粉末を混合することで高さ 15 mm の直径 60 mm、内径 40 mm バルクの作製に成功した。このバルクの 20 K における捕捉磁場は 1.29 T だった。また、高さ 15 mm のバルクを二個積層した場合その捕捉磁場は外挿すると 20 K で 1.98 T と予想される。

参考文献

- [1] 下山淳一. トコトンやさしい超伝導の本. 日刊工業新聞社, 東京, 2003.
- [2] 橘高俊一郎. 超伝導転移温度の推移, 2020. <https://www.phys.chuo-u.ac.jp/labs/kittaka/contents/others/tc-history/index.html>.
- [3] G.F. Hardy and J.K. Hulm. Superconducting silicides and germanides. *Phys. Rev.*, Vol. 89, pp. 884–884, Feb 1953.
- [4] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller, and E. Corenzwit. Superconductivity of nb₃sn. *Phys. Rev.*, Vol. 95, pp. 1435–1435, Sep 1954.
- [5] J. R. Gavaler. Superconductivity in nb–ge films above 22 k. *Applied Physics Letters*, Vol. 23, No. 8, pp. 480–482, 1973.
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, Vol. 108, pp. 1175–1204, Dec 1957.
- [7] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high T_c superconductivity in the ba-la-cu-o system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Vol. 64, No. 2, pp. 189–193, 1986.
- [8] K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki, and S. Tanaka. New high temperature superconducting oxides. (la_{1-x}sr_x)₂cuo_{4-δ} and (la_{1-x}ca_x)₂cuo_{4-δ}. *Chemistry Letters*, Vol. 16, No. 2, pp. 429–432, 1987.
- [9] J. Z. Sun, D. J. Webb, M. Naito, K. Char, M. R. Hahn, J. W. P. Hsu, A. D. Kent, D. B. Mitzi, B. Oh, M. R. Beasley, T. H. Geballe, R. H. Hammond, and A. Kapitulnik. Superconductivity and magnetism in the high- T_c superconductor ybacuo. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 58, pp. 1574–1576, Apr 1987.
- [10] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii, and H. Mazaki. High- T_c Phase promoted and stabilized in the bi, pb-sr-ca-cu-o

- system. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 27, No. Part 2, No. 6, pp. L1041–L1043, jun 1988.
- [11] Y.L. Zhang, G.C. Che, J.K. Liang, X.R. Chen, Q.S. Yang, D.N. Zheng, J.H. Wang, J.Q. Huang, S.L. Jia, Y.M. Ni, Z.X. Zhao, D.H. Shen, and S.S. Xie. High- T_c superconductivity above 110 K in the Tl-Ba-Ca-Cu-O system. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 1, No. 2, pp. 92–93, aug 1988.
- [12] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, and H.R. Ott. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, Vol. 363, No. 6424, pp. 56–58, 1993.
- [13] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *nature*, Vol. 410, No. 6824, pp. 63–64, 2001.
- [14] J.H. Durrell, A.R. Dennis, J. Jaroszynski, M.D. Ainslie, K.G.B. Palmer, Y-H Shi, A.M. Campbell, J. Hull, M. Strasik, E.E. Hellstrom, and D.A. Cardwell. A trapped field of 17.6 T in melt-processed, bulk Gd-Ba-Cu-O reinforced with shrink-fit steel. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 27, No. 8, p. 082001, jun 2014.
- [15] D. K. Finnemore, J. E. Ostenson, S. L. Bud'ko, G. Lapertot, and P. C. Canfield. Thermodynamic and transport properties of superconducting $Mg^{10}B_2$. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 86, pp. 2420–2422, Mar 2001.
- [16] S.L. Bud'ko and P.C. Canfield. Temperature-dependent H_{c2} anisotropy in MgB_2 as inferred from measurements on polycrystals. *Phys. Rev. B*, Vol. 65, p. 212501, May 2002.
- [17] M. Kambara, N.H. Babu, E.S. Sadki, J.R. Cooper, H. Minami, D.A. Cardwell, A.M. Campbell, and I.H. Inoue. High intergranular critical currents in metallic MgB_2 superconductor. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 14, No. 4, pp. L5–L7, mar 2001.
- [18] D.C. Larbalestier, L.D. Cooley, M.O. Rikel, A.A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X.Y. Cai, D.M. Feldmann, A. Gurevich, A.A. Squitieri, M.T. Naus, C.B. Eom, E.E. Hellstrom, R.J. Cava, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, T. He, J.S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru, and M. Haas. Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2 . *Nature*, Vol. 410, No. 6825, pp. 186–189, Mar 2001.
- [19] R.V. Viznichenko, A.A. Kordyuk, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H.Müller, T.A.

- Prikhna, W. Gawalek. Temperature dependence of the trapped magnetic field in MgB_2 bulk superconductors. *Applied Physics Letters*, Vol. 83, No. 21, pp. 4360–4362, 2003.
- [20] T. Naito, T. Sasaki, and H. Fujishiro. A proposal of new fabricating technique of large MgB_2 bulk by a capsule method. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 22, No. 3, pp. 4401703–4401703, 2012.
- [21] G. Fuchs, W. Häßler, K. Nenkov, J. Scheiter, O. Perner, A. Handstein, T. Kanai, L. Schultz, B. Holzapfel. High trapped fields in bulk MgB_2 prepared by hot-pressing of ball-milled precursor powder. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 26, No. 12, p. 122002, nov 2013.
- [22] A. Yamamoto, A. Ishihara, M. Tomita, and K. Kishio. Permanent magnet with MgB_2 bulk superconductor. *Applied Physics Letters*, Vol. 105, No. 3, p. 032601, 2014.
- [23] A. Ishihara, T. Akasaka, M. Tomita, and K. Kishio. Superior homogeneity of trapped magnetic field in superconducting MgB_2 bulk magnets. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 30, No. 3, p. 035006, jan 2017.
- [24] T. Naito, Y. Takahashi, and S. Awaji. A record-high trapped field of 5.6 t in the stacking of $\text{MgB}_2/\text{TiB}_2$ composite bulks prepared by an in-situ hot isostatic pressing method. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 33, No. 12, p. 125004, oct 2020.
- [25] 村上 雅 人. MgB_2 で 世 界 最 高 の 磁 場 発 生, 2003. <http://moniko.s26.xrea.com/shinbunhappyou/MgB2.htm>.
- [26] A. Yamamoto, H. Yumoto, J. Shiyomoyama, K. Kishio, A. Ishihara, and M. Tomita. Development of MgB_2 bulk superconducting magnet, abstract of 23rd int. In *Symp. On Supercond*, p. 219, 2010.
- [27] T. Naito, T. Sasaki, and H. Fujishiro. Trapped magnetic field and vortex pinning properties of MgB_2 superconducting bulk fabricated by a capsule method. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 25, No. 9, p. 095012, jul 2012.
- [28] J.H. Durrell, C.E.J. Dancer, A. Dennis, Y. Shi, Z. Xu, A.M. Campbell, N.H. Babu, R.I. Todd, C.R.M. Grovenor, and D.A. Cardwell. A trapped field of 3 t in bulk MgB_2 fabricated by uniaxial hot pressing. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 25, No. 11, p. 112002, oct 2012.
- [29] T. Sasaki, T. Naito, and H. Fujishiro. Trapped field and critical current density

- of MgB₂ bulk fabricated by a capsule method. *Proc. ICEC-ICMC*, pp. 875–878, 2013.
- [30] T. Sasaki, T. Naito, and H. Fujishiro. Trapped magnetic field of dense mgb₂ bulks fabricated under high pressure. *Physics Procedia*, Vol. 45, pp. 93–96, 2013.
- [31] T. Yoshida, T. Naito, and H. Fujishiro. Development of 4 t class MgB₂ bulk magnets doped by ti. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 25, No. 3, p. 6801204, 2014.
- [32] T. Naito, T. Yoshida, and H. Fujishiro. Ti-doping effects on magnetic properties of dense MgB₂ bulk superconductors. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 28, No. 9, p. 095009, 2015.
- [33] T. Naito, T. Yoshida, and H. Fujishiro. Trapped magnetic field properties of MgB₂ bulks doped with ti. *Physics Procedia*, Vol. 67, pp. 958–962, 2015.
- [34] G. Fuchs, W.Häßler, K. Nenkov, J. Scheiter, O. Perner, A. Handstein, T. Kanai, L. Schultz, B. Holzapfel. High trapped fields in bulk MgB₂ prepared by hot-pressing of ball-milled precursor powder. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 26, No. 12, p. 122002, nov 2013.
- [35] G. Giunchi. High density MgB₂ obtained by reactive liquid mg infiltration. *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 17, No. 04n06, pp. 453–460, 2003.
- [36] G. Giunchi, G. Ripamonti, T. Cavallin, and E. Bassani. The reactive liquid mg infiltration process to produce large superconducting bulk MgB₂ manufacts. *Cryogenics*, Vol. 46, No. 2-3, pp. 237–242, 2006.
- [37] G. Giunchi, A. F. Albisetti, L. Malpezzi, L. Saglietti, and E. Perini. High performance bulk MgB₂ obtained by the reactive mg-liquid infiltration process: New advancements and solutions. In *2011 International Conference on Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices*, pp. 313–317. IEEE, 2011.
- [38] A.G. Bhagurkar, A. Yamamoto, L. Anguilano, A.R. Dennis, J.H. Durrell, N. H. Babu, and D.A. Cardwell. A trapped magnetic field of 3 t in homogeneous, bulk MgB₂ superconductors fabricated by a modified precursor infiltration and growth process. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 29, No. 3, p. 035008, 2016.
- [39] T. Naito, A. Ogino, and H. Fujishiro. Potential ability of 3 t-class trapped field on MgB₂ bulk surface synthesized by the infiltration-capsule method. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 29, No. 11, p. 115003, 2016.
- [40] A. Ogino, T. Naito, and H. Fujishiro. Optimization of infiltration and reaction

- process for the production of strong MgB_2 bulk magnets. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 27, No. 4, p. 6800905, 2016.
- [41] U. Mizutani, H. Ikuta, T. Hosokawa, H. Ishihara, K. Tazoe, T. Oka, Y. Itoh, Y. Yanagi, and M. Yoshikawa. Applications of superconducting permanent magnets driven by static and pulsed fields. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 13, No. 6, p. 836, 2000.
- [42] T. Nakamura, Y. Itoh, M. Yoshikawa, T. Oka, and J. Uzawa. Development of a superconducting magnet for nuclear magnetic resonance using bulk high-temperature superconducting materials. *Concepts in Magnetic Resonance Part B: Magnetic Resonance Engineering: An Educational Journal*, Vol. 31, No. 2, pp. 65–70, 2007.
- [43] 仲村高志, 伊藤佳孝, 吉川雅章, 坂井直道, 成木紳也, 平林泉, 内海博明. バルク超電導体を用いた小型無冷媒磁石の nmr 応用—nmr 信号を用いたバルク磁石の評価. *低温工学*, Vol. 46, No. 3, pp. 139–148, 2011.
- [44] 伊藤佳孝, 柳陽介, 仲村高志. Nmr 用超電導バルク磁石の新しい積層構造と内挿超電導円筒による磁場均一性向上. *低温工学*, Vol. 52, No. 1, pp. 25–32, 2017.
- [45] H. Fujishiro, Y. Itoh, Y. Yanagi, and T. Nakamura. Drastic improvement of the trapped field homogeneity in a superconducting hollow bulk by the insertion of a high-jc superconducting cylinder for nmr bulk magnets. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 28, No. 9, p. 095018, 2015.

謝辞

本研究は岩手大学大学院 工学研究科 フロンティア物質機能工学専攻 博士後期課程 在学中に藤代・内藤研究室にて行った研究成果をまとめたものです。

本研究の遂行にあたり 多くの方々にご協力いただきました。

研究室の内藤智之准教授と藤代博之教授には学部時代から6年間にわたって指導教員として本研究の実施の機会をいただき、終始ご指導いただきました。ここに深く感謝いたします。

理化学研究所の仲村高志氏と高橋雅人氏には NMR 実験を行うにあたり事前の様々なディスカッションをはじめ、実験実施まで多くのご協力をいただきました。深く感謝いたします。

岩手大学高度加工試作センターの武田洋一氏、大志田宜明氏、太田敏貴氏にはバルクの加工や測定装置の設計・製作、冷却ユニットの設計・製作など様々な助言や助力をいただきました。深く感謝いたします。

岩手大学の佐々木邦明氏と村上武氏には微細組織観察の実施に当たり観察のご指導、ご助力、結果に対するご意見をいただきました。深く感謝いたします。