研究論文

in-situ/PIT 法で作製した MgB₂ 線材及び
コイルの臨界電流特性田中 和英^{*1,†}, 高橋 雅也^{*1}, 岡田道哉^{*1}, 北口 仁^{*2}, 熊倉 浩明^{*2},
山田 秀之^{*3}, 内山 順仁^{*3}Fabrication and Transport Properties of in-situ/PIT processed
MgB₂ Wires and CoilsKazuhide TANAKA^{*1,†}, Masaya TAKAHASHI^{*1}, Michiya OKADA^{*1}, Hitoshi KITAGUCHI^{*2},
Hiroaki KUMAKURA^{*2}, Hideyuki YAMADA^{*3} and Nobuhito UCHIYAMA^{*3}

Synopsis: This paper reports on the fabrication and testing of four MgB₂ coils made using a wind-and- react method. We made round 100 m-long class MgB₂ mono-core wires sheathed with a Cu/Fe composite. The SiC concentration was fixed at 0, 2.5, 5.0 and 10.0 atomic-%. The round SiC-doped MgB₂-superconducting wire was made using an in-situ PIT process. The 0 to 5% SiC-doped wire have J_c of the coil was almost equal to that of a short sample obtained at 4.2 K in external fields. This indicates that the 100 m-long class wire has a very homogeneous J_c distribution. The J_c degradation of the round mono-core wire occurred at the bending strain of as high as 0.53%. This shows that the react-and-wind method is reliable for large-size coils.

Keywords: MgB₂, in-situ PIT process, critical current density, magnetic field, solenoid coil

1. はじめに

2001 年に発見された二ホウ化マグネシウム（以下，MgB₂ と略す）は，金属系超電導材料としては最も高い 39 K の臨界温度（以下， T_c と略す）を有する¹⁾。この T_c は，現在超電導材料として主に用いられている NbTi ($T_c = 9.8$ K) や Nb₃Sn ($T_c = 18$ K) と比較して，20 K 以上も高い。また，マグネシウム (Mg) とボロン (B) からなる比較的簡素な化合物であるうえ，銅系酸化物（高温）超電導体で顕著に現れる超電導弱接合 (Weak Link) や大きな磁化緩和が小さいという報告がある²⁾⁻³⁾。これらは，実用上極めて大きな利点である。

実用化の際に重要な臨界電流密度（以下， J_c と略す）については，Dou らによってナノメートルサイズの SiC を添加することでピンニング特性が向上することが報告

され，無添加の場合よりも磁場中での J_c が 2～5 倍も高くなることが明らかにされた⁴⁾。SiC 添加による高磁場域での J_c 改善効果は，主に MgB₂ において超電導を担う B 面の C 置換によるコヒーレンス長の短縮とこれに関連する粒界ピンの強化によって説明できると考えられている。しかし，これを線材化に適用するためには，高い J_c を有し，かつ長手方向に均質な長尺線材を開発することが重要である。

現在，実用化されている超電導マグネットは，NbTi 線材や Nb₃Sn 線材が使用されている。これらは，いずれも液体ヘリウムを冷媒に使用しているため，マグネットシステムとして考えた場合の大幅なコスト低減は困難である。これに対し，MgB₂ 線材を用いたマグネットが実現すれば，液体ヘリウムを必要としない 15～20 K 近傍での応用に最も有望な超電導体になり得る。これにより，軽量化，コンパクト化，低コスト化等のユーザーメリットが生じる。特に，20 K という温度は冷凍機冷却を用いた場合，低負荷で実現可能な領域となる。また，将来，燃料電池等に使用が期待される液体水素の沸点温度でもある。このため，今後は一層汎用的な冷却温度になる可能性があり，新規な応用分野の拡大にもつながると考える。

我々は，これまでに，MgB₂ 単芯線材を用いてコイル化を検討し，4.2 K で 4 T，25 K でも 1 T を超える磁場を発生することに成功した⁵⁾。しかしながら，特に第 3 元素を添加した場合，長尺線材化が進むにつれて，添加し

Received August 29, 2006

^{*1} (株) 日立製作所日立研究所

〒319-1292 茨城県日立市大みか町 7-1-1

Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 7-1-1, Omika, Hitachi, Ibaraki 319-1292, Japan

^{*2} (独) 物質・材料研究機構

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

^{*3} 東海旅客鉄道 (株)

〒485-0801 愛知県小牧市大山 1545-33

Central Japan Railway Company, 1545-33, Ooyama, Komaki,

Aichi 485-0801, Japan

[†] E-mail: kazuhide.tanaka.je@hitachi.com

た粉末の分散状態の影響を受けて、線材長手方向における臨界電流（以下、 I_c と略す）の均質性が低下する可能性がある。そこで、本研究では、高磁場特性の改善が期待できる SiC 粉末の添加量を変えた 80~90 m 級 MgB₂ 単芯線材を作製し、各コイルの通電試験を行った。また、将来の大型コイル化に向け、熱処理してから巻線する（React & Wind, 以下 R&W 法と略す）によるコイル作製を想定し、MgB₂ 単芯線の許容曲げ歪特性を検討した結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 線材の作製方法

MgB₂ の線材化手法としては、主に量産化に優れた Powder-In-Tube（PIT）法が用いられる。この PIT 法は MgB₂ 超電導粉末を比較的強度の高いステンレス鋼、Ni 等の金属シース材に充填する ex-situ⁶⁾⁻⁸⁾、Mg と B の混合粉末を Fe 管等に充填し線材加工後、熱処理によって超電導化する in-situ^{4),9)-10)}の 2 方式に大別される。ex-situ 法では、熱処理が不要あるいは比較的低温で簡便なもので済むため製造コストの低減が期待される。しかし、充填する MgB₂ 超電導粉末の特性に左右されるところが大きく、特に高磁場中での J_c に課題がある。一方、in-situ 法では、MgB₂ 合成時の体積減少により線材コア中に空隙が生じる課題はあるものの、熱処理プロセスの改善等により上部臨界磁場（以下、 H_{c2} と略す）並びに J_c 向上の可能性が高く、現在では NbTi 線材に匹敵する性能が得られつつある¹¹⁾⁻¹²⁾。

本研究では、この中でも SiC 添加効果が顕著な in-situ 法に着目し、MgB₂ 単芯線材を作製することにした。使用した原料粉末は、Mg 粉末（粒径 45 μ m 以下）とアモルファス B 粉末及び SiC 粉末（ともに粒径 nm サイズ）である。原料粉末を所定の組成比に秤量した後、アルゴン（Ar）雰囲気中でボールミル混合した。SiC の添加量は、2.5%、5%及び 10%とした。また、比較のために SiC を添加しない無添加の線材も併せて作製した。

粉末を充填する金属管には、Mg や B との反応による I_c 劣化が比較的小さい純 Fe を用いた。また、Fe の外側には安定化材として Cu（無酸素銅）を被せた。これらを、拡散接合により一体化し、複合シース材とした。金属管の形状は、Fe が外径 15 mm、内径 11 mm、Cu が外径 17 mm、内径 16 mm である。長さは共に 500 mm とした。Fig. 1 に線材作製プロセスを示す。ボールミル混合した粉末を Cu/Fe 複合管に充填した後、線径 0.8 mm まで伸線加工した。なお、4 種類の線材は、途中で中間焼鈍を施さなくても無断線で加工することができた。作製した線材の横断面及び長手方向断面の典型例を Fig. 2 に示す。Cu と Fe の界面の接合状態、及び Fe と MgB₂ の界面におけるソーセージング等の問題は生じていないことが確認できた。

Fig. 1 Fabrication method for the MgB₂ mono-core wire.

Fig. 2 A typical cross sectional view of the MgB₂ mono-core wire (ϕ 0.8 mm).

2.2 コイルの作製方法

2.1 節で述べた工程により作製した SiC の添加量が異なる in-situ 線材を用いて、Table 1 に示す 4 個のソレノイドコイルを作製した。

線材表面の絶縁は、耐熱性ガラスを編組被覆するものとした。巻きボビンには、内径 30 mm、外径 60 mm、高さ 50~60 mm のステンレス鋼を使用した。コイル最内層部では、最大で 2.67%の曲げ歪が加わっているが、事前確認において曲げ径が 4%以内であれば、巻線後に熱処理を行うことで線材性能は低下しないことを明らかにしており、今回の曲げ径は許容値であるといえる。

コイル巻線は、線材に一定の張力をかけながら行った。巻線後のコイル外観を Fig. 3 に示す。熱処理条件は、Ar ガス気流中で、600℃、1 時間とした。熱処理後のコイルは、約 100℃で溶解した蜜蝋に浸した状態で、1 時間真空排気することにより含浸した。通電試験において、コイル層間の電圧を計測するために、コイル上フランジの径方向に 5 mm 幅の切り込みを入れ、電圧計測線を半田付けした。コイル巻線後及び熱処理後に室温で 250 V の絶縁耐圧試験を行い、巻線部における短絡などの問題は生じていないことを確認した。

Table 1 Specifications of the various MgB₂ coils.

Coil No.	1	2	3	4
SiC loadings	0	2.5at%	5.0at%	10.0at%
Wire Length (m)	86	78	92	82
Turns	642	590	722	698
Coil Inner dia. (mm)	30	30	30	30
Coil Outer dia. (mm)	54.3	52.3	51.4	52
Coil Height (mm)	60	50	60	60
Coil constant (T/A)	0.011	0.011	0.013	0.013

Fig. 3 A photograph of the MgB₂ solenoid coil.

2.3 評価方法

短尺線およびコイルの I_c は、直流四端子法を用いて測定した。 J_c は、 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ の電圧が発生した時の電流値を線材断面内の超電導コア部の面積で除することにより求めた。 40 mm 長及び 1.3 m 長の試料の I_c 測定には 7 T マグネットを用いた。 40 mm 長の試料は直線状、 1.3 m 長の試料は直径 25 mm (曲げ歪率: 3.2%) のステンレス鋼ボビンに 16 ターン巻きつけて熱処理した後、 4.2 K で I_c を測定した。

一方、コイル試料の I_c 測定は、 4.2 K は 15 T 用、 15 K から 25 K は温度可変 7 T 用を使用した。 冷却方法は、 4.2 K が液体ヘリウム浸漬、 15 K から 25 K がヘリウムガス冷却とし、 後者では、冷却ガス流量と、試料空間に取り付けたヒータ電流を調整することで温度制御した。 試料の温度は、試料に直接取り付けけたセルノックス温度センサーで測定した。 線材の T_c 測定は、試料に 100 mA を通電した状態で、温度を室温から 4.2 K まで変化させて、その抵抗変化を計測した。 ここでは、抵抗ゼロとなる点を T_c とした。 コイルの発生磁場は、コイルのボア中心に設けたホールセンサーにより計測した。

3. 結果と考察

3.1 I_c の SiC 添加量依存性

(1) 短尺特性

Fig. 1 に示す工程を用いて、 SiC 添加量が $0 \sim 10\%$ 、線径が 0.8 mm の MgB₂ 線材を 4 種類作製した。 各々を 600°C 、 1 時間で熱処理し、線材コア部から粉末を取り出し、X 線回折を行った。 Fig. 4 に XRD パターンを示す。 また、Table 2 に各線材の XRD パターンから求めた MgB₂ のピーク強度に対する (Mg₂Si+SiC) のピーク強度比、及び T_c を示す。

主相はいずれも MgB₂ であるが、 SiC の添加量が増加するに伴い、 SiC や Mg₂Si のピーク強度も増大し、 SiC を 5% 添加することにより、 (Mg₂Si+SiC) のピーク強度は MgB₂ のそれに対して 22% 、 10% 添加では 28% となった。 また、 T_c を比較すると、無添加の 36.1 K に比べて 5% 添加では 2.2 K 、 10% 添加では 3.4 K 低下した。 SiC を添加する

ことによる T_c の低下は、従来から報告されている結果と一致する¹⁰⁾。 これは、 SiC 添加により MgB₂ 結晶構造の B 面が C 置換されたためと推察される。

次に、各線材を 40 mm に切断し、 4.2 K で I_c の磁場依存性を測定した。 その結果を Fig. 5 に示す。 $5 \sim 8 \text{ T}$ の磁場中においては、 SiC を添加することで、無添加に比べて I_c が $1.5 \sim 5$ 倍に向上した。 SiC 添加線材同士で比較すると、 5% 添加の場合が最も高い I_c を有し、 8 T 中で 48 A 、 6 T 中で 102 A が得られた。 また、添加量が 2.5% 添加の場合は、 I_c の磁場依存性が 5% のそれとほぼ同様の傾向を示したが、 5 T 以下では 2.5% 添加よりも I_c が低くなった。 この原因としては、Table 2 のように、 SiC 添加量を増やすことで T_c が低下したためと考えられる。 この結果も従来から報告されているものと一致する¹⁰⁾。

Fig. 4 XRD patterns of the non-doped and SiC-doped MgB₂ wires heated at 600°C for 1 hr .

Table 2 Non-superconducting ratio and T_c of the various MgB₂ wires.

Wires	(Mg ₂ Si+SiC)/MgB ₂	$T_{c \text{ zero}}$ (K)
Non-doped	0	36.1
2.5%SiC	0.17	34.3
5%SiC	0.22	33.9
10%SiC	0.28	32.7

Fig. 5 Magnetic field dependence of I_c for the MgB₂ wires heated at 600°C for 1 hr .

(2) 長尺特性

4種類の線材をソレノイド状に巻線し、Table 1 に示すコイルを作製した。そして、4.2 K で各コイルの J_c の磁場依存性を測定した。Fig. 6 (a)~(d)に各コイルのロードラインと4.2 K での短尺性能、およびコイルの J_c の磁場依存性を示す。横軸は、印加した磁場とコイル自身が発生した磁場との和である。

無添加、2.5%添加及び5%添加においては、短尺とコイル性能が概ね一致していることから、80~90 m にわたって優れた長尺均質性を持つ線材が得られていることが明らかになった。最も高い J_c が得られた5%添加においては、印加磁場と自己磁場の合計が4.6 T 中で 1000 A/mm^2 を超えており、実用化されている NbTi と比較しても遜色ない値が得られた。また、無添加の場合は、印加磁場と自己磁場の合計が3.5 T 中で 1000 A/mm^2 の J_c が得られた。

これに対し、10%添加においては、短尺に比べてコイル性能が低く、印加磁場と自己磁場の合計が5~7 T 中のコイルの J_c は短尺の約1/2まで低下した。この原因を明らかにするために、4種類の線材をそれぞれ1.3 m 長に切断し、4.2 K で中尺特性を評価した。仮に10%添加において、線材の長手方向で J_c が不均質であれば、短尺及び長尺の中間の値になると予想される。4.2 K, 7 T 中での各線材の I_c の線材長さ依存性を Fig. 7 に示す。その結果、40 mm 長と1.3 m 長の間では、どの線材も I_c の大幅な低下は確認できなかった。

Fig. 8 (a)~(d)にコイル冷却温度が4.2 K, 15 K, 20 K 及び25 K のときの各温度におけるコイルの I_c の磁場依存性を示す。10%添加コイルでは、15~25 K までの温度において、低磁場域では、無添加及び5%添加コイルより大幅に I_c が低い。しかし、高磁場域では各温度とも5%添加コイルの I_c と一致していることがわかる。5%添加コイルと10%添加コイル間で I_c に差が現れる電流レベルに着目すると、15~25 K では I_c が20 A 付近でコイル性能に不具合が発生しているように見える。10%添加コイルにおいて、局部的に線材性能が低い部分が存在するのなら、磁場の大きさに関わらず、5%添加コイルの I_c と一致することは考えにくい。このことから、コイルに加わる電磁力があるしきい値を超えると、電圧が発生した可能性も否定できないと考える。この特異な I_c の磁場依存性の原因はまだわかっていない。

無添加コイルと5%添加コイルの I_c を比較すると、4.2 K, 15 K 及び20 K では明確な SiC の添加効果が確認された。しかし、25 K まで温度を上昇させると、 T_c が高く温度マージンが有利な無添加コイルの方が I_c は高くなる。以上より、実用化の際には、適用される磁場や温度等の環境を考慮したうえで、無添加線材あるいは第3元素添加線材を使い分ける必要がある。

Fig. 6 Load-lines and J_c of the various solenoid coils together with the J_c - B curve of the short sample. (a) Non-doped, (b) 2.5%SiC, (c) 5%SiC and (d) 10%SiC.

Fig. 7 Relationship between the wire length and I_c of the various MgB_2 wires at 4.2 K and 7 T.

Fig. 8 Magnetic field dependence of I_c for the various MgB_2 coils. (a) 4.2 K, (b) 15 K, (c) 20 K and (d) 25 K.

3.2 線材の耐曲げ歪特性

将来のコイルの大型化を想定すると、熱処理炉の制約などにより、R&W法を用いたコイル作製が有効と考えられる。また、応用機器の設計の際には、冷却による熱的歪や電磁力に起因する歪等の影響を考慮する必要がある。そこで、熱処理した無添加のCu/Fe複合シース単芯線（線径：0.8 mm）の許容曲げ歪特性を評価した。

ここでは、直状で熱処理した線材を各曲げ径の金属管に巻き付け、一分間保持した後、その状態を保ったまま、4.2 K、6 T中で I_c 測定した。その結果をFig. 9に示す。

曲げ歪（ ε ）は線径（ t ）と曲げ半径（ r ）より、以下の(1)式を用いて算出した。

Fig. 9 Relationship between the normalized I_c and bending strain for MgB_2 mono-core wire.

$$\varepsilon = (t/2r) \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

単純曲げ（曲げを一度だけ加える）の場合と、再度曲げ戻し（曲げを一度加えた後に再び直状にする）した場合について測定した。後者は、実際のコイル巻線工程での不具合等により、線材を巻き戻すことを想定している。なお、縦軸は曲げなしの状態における I_c で規格化している。

上記の2条件において、曲げ歪が0.53%までは、約10%の I_c 分布は有するものの、顕著な I_c の低下は認められなかった。このことから、少なくとも0.53%までの曲げ歪であれば、一度の曲げ戻しを行っても影響はないといえる。しかし、曲げ歪が0.8%になると I_c の分布が大きくなることがわかった。以上より、熱処理後の線材の許容歪は0.53~0.8%の間と見積もられる。

許容歪が3%以上のNbTi線材には及ばないものの、0.2~0.3%の曲げ歪で J_c が低下する Nb_3Sn 線材やBi-2212線材に比べると、 MgB_2 線材の耐曲げ特性は優れていることが明らかとなった。今後、線材の多芯化を行ってフィラメント径の細線化を進めることで、曲げ特性が改善する可能性もある。以上のことから、 MgB_2 線材によるR&W法を用いたコイル化の可能性を実証した。

3.3 100 m級線材を用いたコイル性能

これまでに作製したコイルにおける I_c の線材長さ依存性をFig. 10に示す。100 m級の線材を用いて、600℃の熱処理を行ったコイルは合計6個（無添加：2個、SiC添加：4個）である。図では、短尺線（40 mm長）と長尺線（100 m級）における4.2 K、6 T中の I_c をプロットしている。3.2節で述べたように、無添加、2.5%添加及び5%添加の場合は、短尺線と長尺線の I_c は同等の性能を有する。具体的には、SiCを2.5~5%添加し、600℃で熱処理することによって、4.2 K、6 T中で87 A~95 A（ $J_c=530\sim600$ A/mm²）の I_c を得ている。以上より、上記3条件で

は、 I_c 均質性の高いコイルを高い信頼性のもとで作製できることを明らかにした。

これに対し、10%添加の場合は、短尺線と長尺線の I_c に大きな差が生じた。今後、この原因を明らかにする必要があるが、適切な SiC の添加量であれば、現状で 100 m 級線材の製造技術は確立できたと考えている。

MgB₂ 線材は、実用化されている超電導線材と同様の加工条件が適用でき、かつ製造にかかる期間を短縮できる可能性を持つ。このため、製造コストの大幅な低減が期待できる。これらは、NbTi や Nb₃Sn などの従来材と競合するうえで極めて大きな利点である。

我々は、これまでに MgB₂ 線材と NbTi 線材の超電導接続に成功し、MgB₂ が医療用 MRI (Magnetic Resonance Imaging) に不可欠な永久電流モードで運転できることを実証した¹³⁾。今後、更なる高 J_c 化を達成し、MgB₂ 線材を用いた永久電流スイッチ (PCS) が実用化できれば、従来材に比べて熱的に安定で、高い信頼性を持つ素子となり得ると考える。さらに、20 K 近傍で使用する冷凍機冷却マグネット等に適用することができれば、全く新規な超電導応用を切り開く可能性があると考えられる。

今後、km 級線材の開発を念頭においた長尺化の検討を進めていく予定である。また、オーバーオール J_c を向上させることも不可欠であるため、長尺線材化と並行して素線性能を一層向上させるための検討を加速していく予定である。

4. まとめ

SiC 粉末の添加量を変えた Cu/Fe 複合シース MgB₂ 線材及びソレノイドコイルを作製した。また、R&W 法によるコイル化を想定し、MgB₂ 単芯線の許容曲げ歪特性を検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (a) 無添加、2.5%SiC 添加及び 5%SiC 添加の3条件において、600℃で熱処理することにより、 I_c の均質性に優れるコイルが作製できた。これにより、現状で 100 m 級線材の製造技術は確立したと考える。
- (b) 5%添加コイルでは印加磁場と自己磁場の合計が 4.6 T 中、無添加コイルでも印加磁場と自己磁場の合計が 3.5 T 中で 1000 A/mm² を超える J_c が得られた。
- (c) MgB₂ 線材の許容曲げ歪は 0.53%以上であった。これは、Nb₃Sn や Bi 系線材よりも優れており、R&W によるコイル化が可能であることを確認した。

最後に、本研究を進めるにあたり、実験のご指導並びに実験結果に関しご討論いただいた物質・材料研究機構の松本明善博士、中根茂行博士、東海旅客鉄道株式会社の中島洋博士に感謝の意を表します。

Fig. 10 Relationship between the wire length and I_c of the various MgB₂ wires at 4.2 K and 6 T.

参考文献

- 1) J. Nagamatsu, et al.: "Superconductivity at 39K in magnesium diboride," Nature **410** (2001) 63-64
- 2) C. Buzea and T. Yamashita: "Review of the superconducting properties of MgB₂," Supercond. Sci. Technol. **14** (2001) 115-146
- 3) H. Kijoon et al.: "Negligible effect of grain boundaries on the super current density in polycrystalline MgB₂," Physica C **370** (2002) 13-16
- 4) S. X. Dou, et al.: "Transport critical current density in Fe-sheathed nano-SiC doped MgB₂ wires," IEEE Trans. Appl. Supercond. **13** (2003) 3199-3202
- 5) K. Tanaka, et al.: "Development of 2T-class MgB₂ solenoid coil," Advances in cryogenic engineering, **52B** (2006) 662-669
- 6) H. Kumakura, et al.: "High transport critical current density obtained for powder-in-tube processed MgB₂ tapes and wires using stainless steel and Cu-Ni tubes," Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2435
- 7) K. Tanaka, et al.: "Fabrication and transport properties of MgB₂ wire and coil," Physica C **382** (2002) 203-206
- 8) K. Tachikawa, et al.: "Effect of Metal powder addition on the structure and critical current of Ni-sheathed PIT MgB₂ tapes," IEEE Trans. Appl. Supercond. **13** (2003) 3269-3272
- 9) S.X. Dou, et al.: "Enhancement of the critical current density and flux pinning of MgB₂ superconductor by nanoparticle SiC doping," Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 3419-3421
- 10) A. Matsumoto, et al.: "Effect of SiO₂ and SiC doping on the powder-in-tube processed MgB₂ tapes," Supercond. Sci. Technol. **16** (2003) 926-930
- 11) H. Kumakura, et al.: "Improved superconducting properties of in-situ PIT-processed MgB₂ tapes," IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 3184-3187
- 12) H. Yamada, et al.: "Effect of aromatic hydrocarbon addition on in situ powder-in-tube processed MgB₂ tapes," Supercond. Sci. Technol. **19** (2006) 175-177
- 13) M. Takahashi, et al.: "Relaxation of trapped magnetic field in a 100m long class MgB₂ solenoid coil in persistent current mode operation," Supercond. Sci. Technol. **18** (2005) 373-375