

論文審査の結果の要旨

氏名 許 子萬

本論文では、 MgB_2 線材の作製において、 Mg 棒から B 粉末への拡散後の反応を使うことによって、 Mg 粉末と B 粉末のその場での反応を使う一般的なPIT (Powder in Tube)法に比べ、臨界電流を数倍大きくすることに成功した。光学および電子顕微鏡観察とVickers硬さ試験により、その理由が緻密な組織であることを明らかにした。さらに、より最適なシース材料や熱処理条件とその理由を明らかにした。シースは、ボロンと反応し難く、より緻密な組織を得るために硬い材料が良い。熱処理条件は、温度上昇や時間増加による緻密化と粒成長の競合により、臨界電流が最大となる温度と時間が存在する。論文は10章からなる。

第1章は序論であり、超伝導についての一般的性質と超伝導体の応用例について述べている。超伝導の臨界温度、臨界磁場、臨界電流密度、マイスナー効果、第I種および第II種超伝導体、ジョセフソン効果について説明している。超伝導の大規模な応用として送電線やリニャーモーターカーがあり、電子デバイスへの応用として各種センサーや検出器があることを述べ、特に大規模な応用には臨界電流密度を高くすることが必要であることを指摘している。

第2章は背景であり、 MgB_2 超伝導体の位置付けや MgB_2 線材に関する従来の研究について概観し、本研究の目的を述べている。特に、直前に行われた戸叶等の $Mg-Li$ 合金棒を使った研究との違いを明確にしている。 MgB_2 の有利な特徴として、臨界温度が高く歪みに鈍感であること、結晶の配向が必要無いこと、低価格で軽量であることを挙げている。ただし、これまでに報告されてきた MgB_2 線材の臨界電流は、実用線材である $Nb-Ti$ や Nb_3Sn に及ばないことが問題であるとしている。これまでに実施されてきた臨界電流向上の試みとしては、ドーパントの添加、新しいプロセスの適用、シース材料の探索を挙げている。次に、従来のも最も一般的な MgB_2 線材作製プロセスであるPIT法と最近試みられているIMD (Internal Mg Diffusion)法について述べている。比較的高い臨界電流が得られているIn-situ PIT法では、 Mg 粉末と B 粉末を押し固めてから反応させるため、押し固めにより生じる空隙と反応による体積収縮により、 MgB_2 の充填率は50%以下になる。一方、IMD法では、押し固めた B 粉末中に中心の棒から Mg が拡散して MgB_2 を生じるため、中心に大きな穴は生じるが、より緻密な組織が得られる。ただし、戸叶等の研究では、 Mg の供給源として、中心の棒材として加工性に優れた $Mg-Li$ 合金を使ったため、作製された MgB_2 中に Li 化合物が混入した。また、シース材料の Fe と B 粉末が反応して FeB_2 も生成した。以上から、本研究は、IMD法を用いて、実用線材である $Nb-Ti$ や Nb_3Sn と同程度の臨界電流を持った MgB_2 線材を作製することを目的とした。中心の棒材としては純 Mg を用い、これまでで最も有望な SiC をドーパントとし、シース材としては Fe の他により硬い Ta や外シースとして $Cu-Ni$ 合金を試し、熱処理温度と保持時間を変えて最適な条件を探した。また、単芯の線材と共に、実用化を念頭に7芯の多芯線材の作製も行った。

第3章は実験方法であり、本論文の第4章から7章までに共通する線材の評価方法と

熱処理について述べている。評価には、光学顕微鏡、X線回折、走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型X線スペクトルを用いている。臨界電流密度とVickers硬さの求め方について詳細を述べている。章毎に異なる線材の作製方法は、各章の始めの部分で述べている。

第4章は、Feシース単芯線材についての結果である。加工性の悪い純Mg棒材を使ったにもかかわらず、全体を直径6mmから1.2mmまで室温で線引きしてもMgは切れ切れになることは無く一様に細くなっており、その理由を加工性の良いシース材による束縛の効果であるとしている。熱処理後、中心に大きな穴は開くが、熱処理温度がMgの融点(650°C)より高い場合は1時間以上で、融点より低くても3時間以上でB層に完全に拡散し、MgB₂の緻密な組織が得られている。臨界電流密度は、他の条件が同じPIT法で作製された線材に比べて大きく上昇したことが示されている。

第5章は、FeまたはTa内シースとCu-20wt%Ni外シースを使った単芯線材の結果である。Cu-20wt%Ni外シースは、安定化と半田付けを可能にするために使ったとしている。最大の臨界電流密度は、Ta内シースを使い640°Cで0.5時間熱処理した場合に、4.2K、7TでPIT法による過去の報告の最大値の約3倍である300kA/cm²を得ることに成功している。Vickers硬さは熱処理温度とともに緻密化により上昇し1000から1700となったが、これは通常のPIT法線材の値である約400よりもはるかに高く、高圧合成したバルク材の値に近いとしている。熱処理条件は、温度上昇や時間増加による緻密化と粒成長の競合により、臨界電流が最大となる温度と時間が640°Cで0.5時間になったとしている。FeよりTa内シースで臨界電流密度が高くなった理由は、Taの方が硬いため室温での線引き後のB粉末の充填率がより高く、Mgとの反応後もより緻密な組織が得られたためと考えられるとしている。

第6章は、Feシースの多芯線材の結果である。多芯線材の最終的な線引き後の直径は1.3mmと単芯線材(1.2mm)とほぼ同じであり、B粉末層の厚さが小さいためにMgの拡散距離が短く、臨界電流が最大となる温度と時間が600°Cで1時間と、より低く短い時間になったとしている。

第7章は、Ta内シースとCu-20wt%Ni外シースを使った多芯線材の結果である。多芯線材と単芯線材の臨界電流密度の熱処理温度依存性は、ほぼ同じであるが、熱処理温度がMgの融点より低くなるほど1時間の熱処理では単芯線材のMgB₂層の断面積は小さくなるが、B粉末層の厚さが小さくMgの拡散距離が短い多芯線材では常に完全に拡散・反応が終了し断面積はほぼ一定である。このため、低温熱処理では多芯線材は単芯線材より臨界電流を大きくすることに成功している。同じ径の線材で臨界電流が大きくなることは、実用的には重要な結果である。

第8章は今回のIMD法における拡散機構のまとめ、第9章は本論文の結論、第10章は今後の展望である。

なお、本論文第4、5、6、7章は、熊倉浩明、和田 仁、松本明善、戸叶一正、木村 薫との共同研究であるが、論文提出者が主体となって測定および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上本論文は、IMD法によるMgB₂線材の最適な作製条件を検討し、従来のPIT法に比べ臨界電流密度を大幅に改善することに成功し、その理由を明らかにしており、物質科学および材料工学の発展に寄与するところが大きく、よって博士(科学)の学位を授与できると認める。