

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：63902

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420892

研究課題名(和文)核融合中性子照射環境場を許容する低放射化MgB₂超伝導導体の開発研究課題名(英文)Development of low activation MgB₂ superconducting wires under the fusion neutron irradiation environment condition

研究代表者

菱沼 良光 (HISHINUMA, Yoshimitsu)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：00322529

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：中性子による核変換が皆無で中性子照射に対して安定なB-11同位体を原料としたMgB₂超伝導線材を開発した。Jc特性は、結晶化B-11同位体粉末よりも非晶質B-11同位体粉末を用いることで格段に向上し、更にB-11同位体粉末の粒径が細くなるに従って改善された。本研究で得られたJc特性は、4.2K、3Tの磁場下にて1,000A/mm²以上であった。低放射化MgB₂線材のホウ素原料として、粒径の細かい非晶質微粉末が適していると示唆された。

一方、一様引張変形印加後のJc特性は、500MPa程度の応力印加まで増加した。これは、MgB₂部の内部応力が引張変形によって緩和されたためであると考えられる。

研究成果の概要(英文)：MgB₂ wire is one of the alternative superconducting materials of Nb-Ti wire for the low activation superconducting magnet system to an advanced fusion reactor. We succeeded to fabricate in-situ MgB₂ wire using the B-11 isotope powder without nuclear transformation in order to enhance the stability against the neutron irradiation. Jc value was improved with smaller average particle size of the B-11 isotope powder, and the amorphous B-11 isotope powder sample was obtained to above 1,000A/mm² at 4.2 K under 3 T. Jc-B performance of the amorphous B-11 isotope sample was higher than that of the crystallized B-11 isotope powder. We found that the finer particle amorphous isotope powder was preferable as the boron source material of the low activation MgB₂ wires.

On the other hand, Jc property under the tensile deformation was improved until 500 MPa of tensile stress. This was caused by the internal compressive stress mitigation around the MgB₂ core region due to the tensile deformation.

研究分野：超伝導材料工学

キーワード：MgB₂ ホウ素同位体 臨界電流特性 核融合応用 引張変形

1. 研究開始当初の背景

先進核融合炉による発電は重水素-トリチウムの核燃焼プラズマによって生成される 14 MeV の中性子エネルギーを電気エネルギーに変換する。更に、将来の高エネルギー-物理における超伝導加速器は核融合を超える TeV オ-ダ- の中性子が発生するとされる。このような高エネルギー-を持った中性子場に曝される超伝導応用において、我々は Nb、Ag、Ni 等の長い半減期を持つ元素を一切含まない低誘導放射化特性に優れた「低放射化超伝導材料」を提案している。

MgB₂ 超伝導線材は、V 系超伝導線材と同様に「低放射化超伝導線材」の 1 つで、誘導放射能減衰時間が 1 年未満であるという特徴を有する。そして、その磁場中での超伝導特性から、中性子照射環境場での Nb-Ti 合金線材の代替材料として位置付けて、¹¹B 同位体 (B-11) 粉末を新たなホウ素原料としての可能性を探りながら MgB₂ 素線の高性能化を目指す。一般的に、ホウ素は ¹⁰B (天然存在比: 20%) と ¹¹B (天然存在比: 80%) という 2 つの同位体を有することが知られている。特に、B-11 同位体には中性子による核変換がなく、中性子に対して非常に安定である。つまり、B-11 同位体によって生成された MgB₂ 結晶は中性子照射による特性劣化が抑制されるものと考えられる。

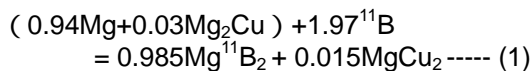
一方、MgB₂ 素線の高性能化と並行して、核融合応用を想定した大型導体設計に資する基礎的知見を得る。

2. 研究の目的

MgB₂ 超伝導線材の低放射化特性と臨界電流密度特性 (J_c) の向上を目的に、in-situ 法におけるホウ素原料粉末の見直しとして B-11 同位体粉末粒径の最適化を行う。平行して MgB₂ 大型導体化に向けて、MgB₂ 導体設計に資する要因の 1 つである J_c 特性の引張りずみ印加効果を明らかにする。

3. 研究の方法

Mg 金属粉末と種々の粒度分布をもつ B-11 同位体粉末 (純度: 95% 及び 98%) を用意し、以下の反応式(1)に基づいて秤量及び混合を行った。また、Cu 添加源は Mg₂Cu 化合物とし、3 at% 相当の添加量とした。



混合の前駆体粉末を、高純度の Ta 金属管 (外径: 10 mm-内径: 7 mm) に充填し、通常の線材加工を行って、MgB₂/Ta 単芯の前駆体線材を得た。その後、19 本の前駆体線材を無酸素銅管 (外径: 14 mm-内径: 10 mm) に組み込んで、単芯線と同様な線材加工を直径 1.04 mm まで行って多芯線材を得た。得られた多芯構造の前駆体を Ar 雰囲気での低温にて 200 時間の熱処理を実施した。

熱処理後の MgB₂/Ta/Cu 多芯線材の臨界温度 (T_c) 及び磁化率の測定は SQUID (超伝導干渉素子) 磁力計を用いて評価した。 J_c 特性は、磁場下での直流 4 端子法による通電試験にて評価し、クライテリオンは 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ とした。また、本研究では臨界電流 (I_c) を MgB₂ コア断面積で除した Core- J_c にて評価した。一部の多芯線材については、線材長手方向に引張応力を印加しながら、直流 4 端子法による通電試験を東北大金研の設備を用いて実施した。

熱処理後の MgB₂ コア領域の断面及び長手方向における微細組織変化は、電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM) にて観察した。また、一部の試料については、集束イオンビーム加工装置 (FIB) による薄片化加工を実施し、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) にて観察した。

4. 研究成果

図 1 に本研究にて用意した B-11 同位体粉末の粒度分布を示す。本研究では結晶化された B-11 同位体粉末と非晶質 (アモルファス) 状態の B-11 同位体粉末を用意した。結晶化された粉末の粒度は非晶質状態の粉末よりも比較的広い粒度分布を持つ傾向が示唆された。これは、製法上の違いによるものと考えられる。そして、粒度分布測定結果から求めた結晶化 B-11 同位体粉末の平均粒径は 5.70 μm 、1.44 μm であった。同様に、非晶質 B-11 同位体では 0.863 μm であった。本研究では、表 1 に示すように B-11 同位体を用いた線材試料を平均粒径の大きい順に

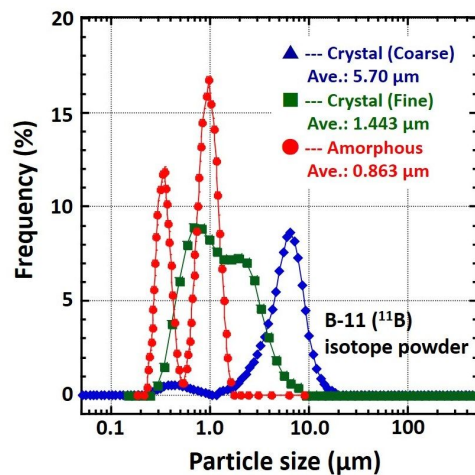


図 1. 各種 B-11 同位体粉末の粒度分布

表 1. 本研究における MgB₂ 線材試料

Code	B-11 Powder (Purity)	Ave. Grain size
Sample-A	Crystallized (98%)	5.70 μm
Sample-B	Crystallized (98%)	1.44 μm
Sample-C	Amorphous (95%)	0.863 μm

Sample-A (結晶化-5.70 μm)、Sample-B (結晶化-1.44 μm)そして Sample-C (非晶質-0.86 μm)と称することとする。

図2に、100m級のSample-C線材における代表的な断面SEM像を示す。本研究での100mを越える線材加工において、Sample-Aにて数回の断線が起こった。一方、Sample-B及びCではSample-Aで経験した断線は一切起こらなかった。これは、原料で用いたB-11同位体の粒径の違いによるものと考えられる。Mg金属粉末は、線材加工において、長手方向に変形することは可能であるが、B-11同位体粉末はセラミックスのように非常に硬く変形をしない特徴がある。つまり、長手方向に引き抜く線材加工では、大きい粒径を持つB-11同位体粉末はスム-ズな移動や変形が起こらず局所的に凝集している可能性がある。この凝集したB-11同位体粉末がソ-セジングの起点になり、TaやCuの加工限界を超えた時に断線していると考えている。線材加工性を考えた場合、可能な限り粒径の小さいB-11同位体粉末を用いることが推奨される。

図3に非晶質B-11同位体粉末を経由した MgB_2 結晶のSTEM-HAADF像を示す。回折図形解析から、生成した結晶は MgB_2 であることが確認された。非晶質B-11同位体粉末

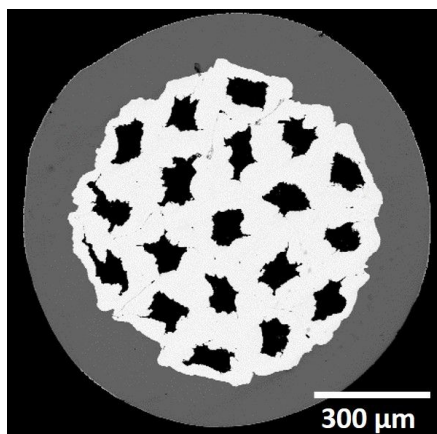


図2. B-11同位体粉末を用いた $\text{MgB}_2/\text{Ta}/\text{Cu}$ -19芯多芯線材の断面写真(Sample-C)

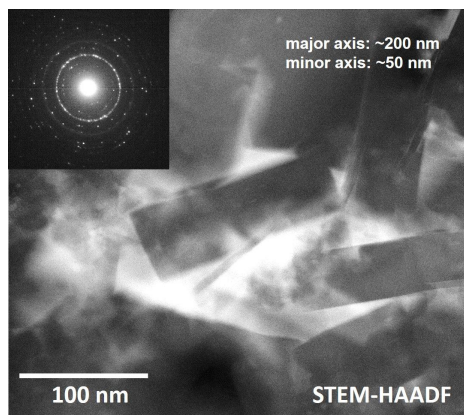


図3. 非晶質B-11同位体粉末を用いた MgB_2 結晶のSTEM-HAADF像 (Sample-C)

を用いると、長方形(長辺:200nm、短辺:50nm)のような MgB_2 微結晶が生成することが分かった。これらの傾向は、結晶化B-11同位体粉末を用いても見られた。つまり、長方形のような MgB_2 微結晶の生成は、B-11同位体粉末の材質によるものでなく、低温・長時間という特異な熱処理の影響によるものと考えられる。

図4にSQUIDを用いた磁化法で見積もった各種 MgB_2 線材の T_c 特性における熱処理依存性を示す。結晶化B-11同位体を用いた MgB_2 の T_c はおよそ37Kであった。一方、非晶質B-11同位体を用いた MgB_2 の T_c はおよそ34Kであった。これらの T_c 特性は MgB_2 の理論 T_c である39Kと比較して低い値となった、特に、非晶質B-11同位体を用いた MgB_2 線材の34Kは著しく低い特性に相当する。これは非晶質B-11同位体の純度が95%程度と低いためであると考えられ、B-11同位体の純度管理は重要な因子であることが示唆され

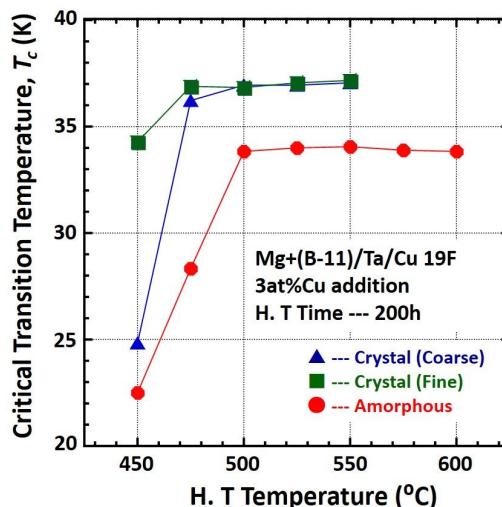


図4. 種々のB-11同位体粉末を用いた $\text{MgB}_2/\text{Ta}/\text{Cu}$ -19芯多芯線材の T_c 特性における熱処理温度依存性(磁化法)

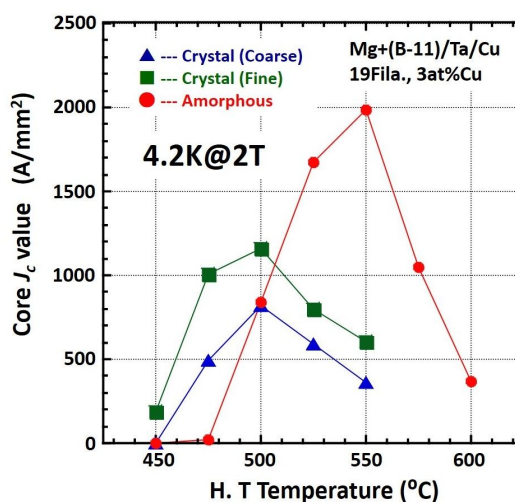


図5. 種々のB-11同位体粉末を用いた $\text{MgB}_2/\text{Ta}/\text{Cu}$ -19芯多芯線材の J_c 特性における熱処理温度依存性(4.2K@2T)

た。

図5に直流四端子法による通電試験で求められた各種 MgB_2 線材の J_c 特性における熱処理依存性を示す。測定条件は 4.2 K で 2 T の磁場中である。非晶質 B-11 同位体の J_c 特性は、結晶化 B-11 同位体よりも高くなる傾向が見られた。これは、非晶質 B-11 同位体の平均粒径が小さく、生成した MgB_2 超伝導相の体積分率が上昇したためであると考えられる。一般的に、in-situ 法では MgB_2 超伝導相は Mg 原子が B 原子に拡散して生成され、Mg 原子が B 原子に拡散する距離はおよそ 600 nm と見積もられている。つまり、B 粉末の粒径が 1 μm よりも大きくなると未反応ホウ素が残存することになり、結果的に MgB_2 超伝導相の体積が相対的に少なくなると考えられる。これを裏付けるデータとして、最大の J_c 特性が得られる熱処理後の Sample-A (平均粒径: 5.70 μm) と Sample-C (平均粒径: 0.86 μm) の磁化幅を比較した図を図6に示す。試料間の形状を補正するために、磁化をコア部の体積で除している。また、前述のとおり、粒径の細かい B-11 同位体を使用している Sample-C の磁化幅は粒

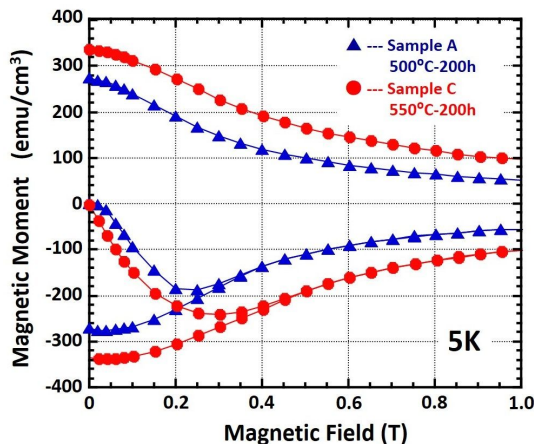


図 6. SQUID にて測定した Sample-A と Sample-C の 5K での磁化履歴曲線

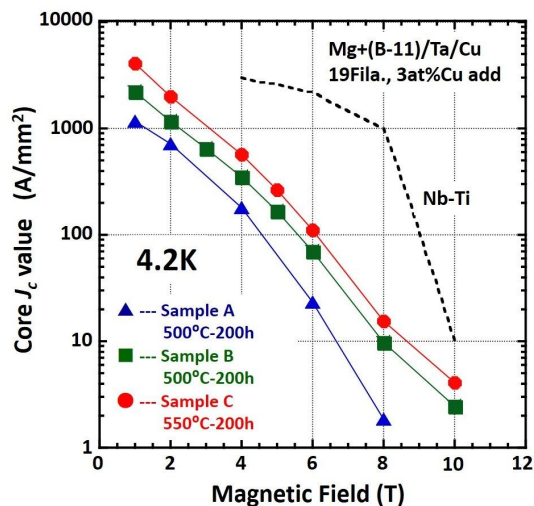


図 7. B-11 同位体粉末を用いた MgB_2 線材と Nb-Ti 線材の J_c -B 特性

径の大きい Sample-A よりも大きくなっていることが分かる。このように、細かい粒径の B-11 同位体粉末は、 MgB_2 超伝導相の体積分率を向上させ、 J_c 特性の向上に寄与している。一方、最大の J_c 特性が得られる最適熱処理温度が非晶質 B-11 同位体では 50 $^{\circ}C$ ほど高温側にシフトした。これは、非晶質 B-11 同位体の低い純度が影響していると考えられる。Mg 原子が B 原子に拡散して MgB_2 超伝導相が生成することから、純度の低い B 原子に Mg が拡散するには、より高い熱エネルギーが必要になるのであろうと考えている。

図 7 に、種々の B-11 同位体粉末を用いた MgB_2 線材の J_c -B 特性と Nb-Ti 線材の比較を示す。各種それぞれ MgB_2 線材は図 5 に基づいて最大の J_c 特性が得られる温度で熱処理したものである。B-11 同位体粉末の平均粒径が細くなるに従って、 J_c -B 特性が向上した。これは、図 6 で説明したように、粒径が細くなることで、生成する MgB_2 超伝導相の体積分率が増加したためであると考えられる。さらに、高磁場領域での J_c -B 特性も粒径が細くなることで向上していた。一般的に、 MgB_2 のような多結晶で構成する線材では、結晶粒界がピン止め点として作用して高磁場での特性改善に寄与している。図 3 に示したように、本研究での平均粒径が細かい B-11 同位体を用いることで MgB_2 微結晶が生成しており、ピン止め点として作用する粒界が増加したためであると考えている。

本研究での B-11 同位体粉末を用いた MgB_2 線材と Nb-Ti 線材の J_c -B 特性を比較した図を図 7 に示す。4 T 以上の磁場下での J_c 特性は Nb-Ti 線材よりも低いものとなり、今後更なる J_c 特性の改善が必要である。しかしながら、2 T 以下の磁場領域では Nb-Ti 線材よりも高くなる傾向が見られ、2,000 A/mm^2 以上の J_c 特性が得られた。現状の B-11 同位体粉末を原料とした低放射化 MgB_2 線材の J_c -B 特性では、例えば核融合プラズマを閉じ込めるための磁場を補正する磁場補正コイルへの応用が期待される。現状、国際熱核融合実験炉 (ITER) の磁場補正コイルは Nb-Ti で作製されることになっているが、中性子照射や廃棄物処理の観点から Nb-Ti に替えて MgB_2 線材を補正コイルに応用することは有意義であると考えている。

将来の J_c 特性の改善に向けてのヒントの 1 つとして、微細組織の改善が考えられる。図 8 に、Sample-C 線材の粉末充填部における未反応ホウ素粒子周辺の微細組織を示す。平均粒径が 0.86 μm の B-11 同位体粉末を用いても、1 μm 以上のホウ素粒子が存在し、粉末充填部に介在している様子が分かる。これらの粒子は、 MgB_2 結晶粒間の結合を弱くするだけでなく、超伝導電流パスの障壁にもなる。また一方で、未反応ホウ素粒子の周辺に MgB_2 相が形成していることが分かる。つま

り、本研究での MgB_2 超伝導相の生成機構が従来と同様で Mg - B 原子間の拡散によって MgB_2 相に変態している。これらのことから、 J_c - B 特性の更なる改善に向けて、 B -11 同位体の粒径調整だけでなく、 $1\ \mu m$ 以上の粒径を持つ B -11 同位体粒子を完全分級することが効果的であると考えられる。

低放射化 MgB_2 大型導体化に向けて、 MgB_2 導体設計に資する J_c 特性の引張りひずみ印加効果を明らかにする目的で、一様な引張応力を線材に印加した場合の J_c 特性の変化を測

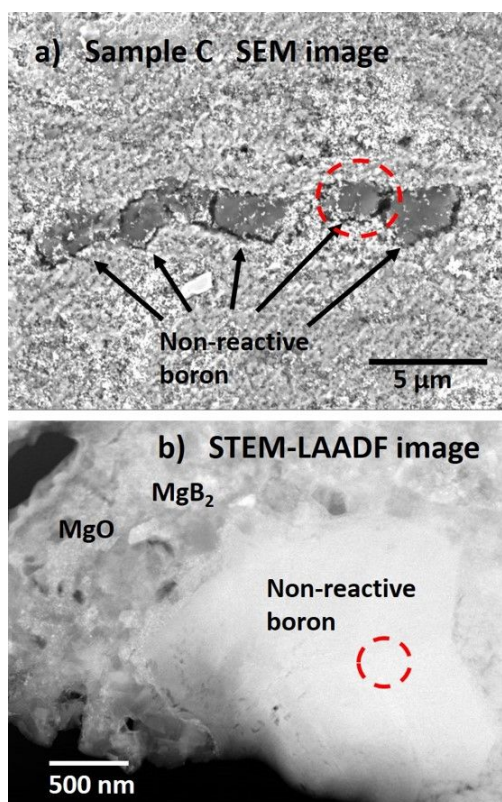


図 8. Sample-C 線材の長手断面 SEM 像と未反応ホウ素粒子周辺の STEM-LAADF 像

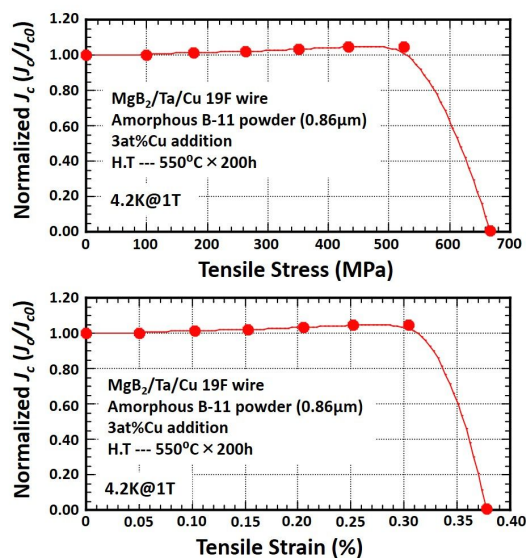


図 9. B -11 同位体粉末を用いた MgB_2 線材の一様引張変形に伴う J_c 特性の変化 ($4.2K@1T$)

定した。図 9 に引張りひずみ印加量と J_c 特性の変化を示す。 $4.2\ K$ で $1\ T$ の磁場下で J_c 特性を測定し、 J_c/J_{c0} は各引張応力を印加した時の J_c 値を引張応力印前の J_c 値で規格化したものである。引張変形を加えると、 J_c 特性が向上する傾向が見られた。これは、 MgB_2 超伝導相が生成している線材の粉末充填部内部に圧縮応力が印加されており、一様な引張変形によって、圧縮応力が解放されたためであると考えられる。この圧縮応力は、室温から $4.2\ K$ まで冷却され、 Ta や Cu の金属部材と粉末充填部との間の熱収縮率の違いによって生じている。加えて、前述の反応機構では MgB_2 超伝導相を $1\ mol$ 生成するように秤量しているが、 MgB_2 超伝導相の他に Cu 添加のための Mg_2Cu 化合物が変態し $MgCu_2$ 化合物が生成する。そして、 $MgCu_2$ 化合物生成のために Mg 当量が減少し、それに伴って MgB_2 超伝導相の生成も減少してしまう。この体積変化のミスマッチも内部圧縮応力が印加される要因の一つであると考えられる。

一方、 $500\ MPa$ の引張応力及び $0.3\ \%$ の引張りひずみを印加しても J_c 特性の劣化がないため、大型大電流導体を作製する際には、強いテンションをかけた撚線加工が可能であることが明らかになった。これは、線材の金属シース材に高強度の Ta 金属を用いたためであると考えられる。今後は、引張変形だけでなく、曲げ変形による J_c 特性の変化の検討も必要になるであろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Shimada, T. Kashiwai, S. Hata, S. Yamada, T. Muroga and A. Sagara, "Development of MgB_2 superconducting wire for the low activation superconducting magnet system operated around core D-T plasma", Fusion Engineering and Design, Vol. 98-99, (2015), p. 1076-1080, doi: 10.1016/j.fusengdes.2015.05.005, 査読有。

〔学会発表〕(計 6 件)

菱沼 良光、菊池 章弘、嶋田 雄介、波多 聡、山田 修一、室賀 健夫、"核融合応用を指向した ^{11}B 同位体を用いた低放射化 MgB_2 超伝導線材の作製と超伝導特性"、日本金属学会秋期大会、2015 年 9 月 16 日 - 18 日、九州大学伊都キャンパス椎木講堂、福岡市 (日本)

Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Shimada, S. Hata, S. Yamada, T. Muroga and A. Sagara, "Superconductivity and microstructure of Cu additional MgB_2 multifilamentary wires using different

kinds of boron powders”, European Conference on Applied Superconductivity 2015 年 9 月 6 日 - 10 日, Lyon (France)

Y. Hishinuma, A. Kikuchi, K. Matsuda, T. Shinkawa, K. Kondo, Y. Shimada, S. Hata, T. Kashiwai, H. Taniguchi, S. Yamada, T. Muroga and A. Sagara, “Progress of the low activation superconducting material development for an advanced fusion reactor application”, International Toki Conference, 2014 年 11 月 4 日 - 7 日, セラトピア土岐, 土岐市 (日本)

Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Shimada, T. Kashiwai, S. Hata, S. Yamada, T. Muroga and A. Sagara, “Development of MgB₂ superconducting wire for the low activation superconducting magnet system operated around core D-T plasma”, Symposium on Fusion Technology 2014, 2014 年 9 月 28 日 - 10 月 3 日, San Sebastian (Spain)

Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Shimada, T. Kashiwai, S. Hata and S. Yamada, “Microstructure and superconductivity of in-situ Cu addition MgB₂ multifilamentary wires using classified nano-particle boron powder”, Applied Superconductivity Conference, 2014 年 8 月 11 日 - 19 日, Charlotte (USA)

Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Shimada, S. Hata, T. Takeuchi, S. Yamada and A. Sagara, “Effect of Boron particle size on microstructure and superconducting properties of in-situ Cu addition MgB₂ multifilamentary wire”, European Conference on Applied Superconductivity 2013, 2013 年 9 月 15 日 - 19 日, Genova (Italy)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

菱沼 良光 (HISHINUMA Yoshimitsu)
自然科学研究機構 核融合科学研究所
ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：00322529

(2)研究分担者

山田 修一 (YAMADA Shuichi)
自然科学研究機構 核融合科学研究所
ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：50249968

(3)連携研究者

菊池 章弘 (KIKUCHI Akihiro)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
超伝導線材ユニット・主席研究員

研究者番号：50343877