

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21560764
 研究課題名（和文） マグネシウム拡散法による高性能二ホウ化マグネシウム超伝導線材の開発
 研究課題名（英文） Development of high performance MgB₂ wires by Mg diffusion method
 研究代表者
 熊倉 浩明 (KUMAKURA HIROAKI)
 独立行政法人物質・材料研究機構・強磁場ステーション・ステーション長
 研究者番号：90354307

研究成果の概要（和文）： 内部 Mg 拡散法によって単芯から 37 芯までの MgB₂ 線材を作製した。Mg 棒/B 粉末/金属シースからなる複合体は室温における機械加工によって径が 1-1.5mm の均一な線材に加工することができた。熱処理によってフィラメントの中心に位置している Mg は B 層に拡散して行き、B と反応して MgB₂ が生成される。得られた MgB₂ 層の充填率は通常の PIT 法による MgB₂ の充填率よりもはるかに高いことが分かった。7 芯の線材においては、最適な熱処理温度は 640°C であり、この時の臨界電流密度 J_c は 4.2K、10T で $\sim 1 \times 10^3 \text{ A/mm}^2$ 、3T、20K で $1.3 \times 10^3 \text{ A/mm}^2$ であった。これらの J_c は MgB₂ 線材としては現在最も高い値である。19 芯ならびに 37 芯線材の J_c は 7 芯線材の J_c よりも若干低い、これは線材長手方向の反応層の均一性が低いと考えられる。

研究成果の概要（英文）： We have fabricated single- to 37-filamentary MgB₂ wires applying an internal Mg diffusion process. The billet composed of Mg rod/B powder layer/metal sheath could be uniformly cold worked into wire with 1-1.5mm diameter at room temperature. During the heat treatment Mg at the center of filaments diffused to B layers and reacted with B to form MgB₂ layers. The packing density of this MgB₂ layer was much higher than that of conventional PIT processed MgB₂ wires. The optimum heat treatment temperature for 7-filamentary wire was 640°C, and critical current density J_c value reached to almost $1 \times 10^3 \text{ A/mm}^2$ at 4.2K and 10T and $1.3 \times 10^3 \text{ A/mm}^2$ in 3T at 20K. These J_c values are now the highest value among the MgB₂ wires. 19- and 37-filamentary wires showed somewhat lower J_c values than 7-filamentary wire due to less uniformity of reacted layers along the wire length.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：拡散法、塑性加工、充填率、空隙、多芯線材、臨界電流密度

1. 研究開始当初の背景

二硼(ほう)化マグネシウム (MgB₂) は、約 40K という、金属系の化合物としては非常に

高い超電導転移温度 (T_c) を有するため、基礎・応用にわたって多くの研究がなされている。超伝導マグネットや送電ケーブルなどへ

の応用が必要となる線材化の観点から MgB_2 の利点を挙げると、 T_c が高いことに加え、一つの結晶粒からとなり結晶粒へ大きな超伝導電流を流すのに、高温酸化物超伝導体のような結晶粒の向きを揃えること（配向化）が不必要と考えられること、また資源的にも豊富で原料が比較的安価であること、機械的にタフであること、軽量であること、などが挙げられる。このため、超伝導の発見以来、線材化の研究が、世界的に活発に行われている。

最も一般的な線材化法は、粉末を金属管に詰め込んで加工・熱処理をする、パウダー・イン・チューブ(PIT)法であり、すでに外国においては 1km を超す線材の試作も行われている。PIT 法は基本的には Mg とホウ素との混合粉末の焼結反応によって生成されるが、 MgB_2 の密度は Mg やホウ素の密度よりも高いので、反応によって MgB_2 が生成する時に体積の収縮が起こり、高い充填率の MgB_2 を得ることは困難で、通常 MgB_2 コアの充填率は 50%程度であるとされている。このために、PIT 法線材の場合、実用的に重要な臨界電流密度 J_c は一般的に低く、実用レベルにははるかに及ばないのが現状である。 MgB_2 線材の J_c を向上させるには、 MgB_2 の充填率を向上させる必要があるが、上述したように純然たる PIT 法では、これは困難である。

そこで、我々は Mg 粉末の代わりに Mg 棒を用い、この Mg 棒から B 層に Mg を拡散によって供給し、 MgB_2 を生成させるマグネシウム拡散法を提案した。

2. 研究の目的

本研究では、純 Mg 棒を用いた Mg 拡散法による超伝導線材開発を進め、実用化の基盤を確立することを目的とする。まず最初に熱処理温度や熱処理時間などの各種パラメータの最適化を図る。また加工した単芯線材を 7-37 本束ねてさらに別の金属管に挿入し、線材加工をすることで多芯線材の作製を試みる。さらに用いる金属管についても検討する。PIT 法で最も一般的な金属管は鉄チューブであるが、拡散法の場合は B 層と鉄チューブが反応して界面に FeB_2 が生成してしまうので、鉄以外の種々の金属管を用いて線材を作製し、臨界電流特性を評価する。作製した線材の微細組織を観察し、微細組織と超伝導特性との関係を考察する。

3. 研究の方法

図 1 に Mg 拡散法による多芯線材作製法を示す。種々の金属の中心に種々の径の Mg 丸棒を配置し、金属管と Mg 丸棒との隙間に B 粉末あるいは B 粉末に 5~10mol% の SiC ナノ粉末を添加した混合粉末を充填した。これを溝ロールならびにダイス線引きにより、室温

において中間焼鈍なしに径 1-1.5mm の丸線材に加工した。次にこの丸線材から長さが約 40mm の線材を切り出し、7 から 37 本を束ねてさらに金属管に挿入した。この複合体をさらに溝ロール、ダイス線引きにより径 1mm 前後のワイヤーに加工し、最後にアルゴン雰囲気中において種々の温度、時間で熱処理を行った。

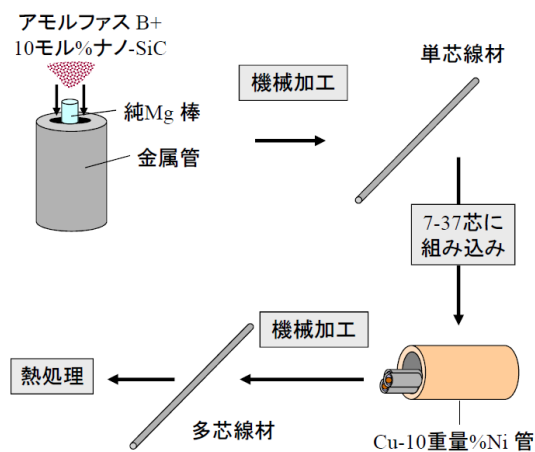


図 1 Mg 拡散法による線材作製法

加工直後の線材の縦断面ならびに横断面の構造を光学顕微鏡ならびに SEM で観察し、多芯コアの形状、ならびに Mg コアが均一に加工されていることを確認した。また熱処理後の断面構造も同様に観察し、熱処理で生成した化合物相の構造を確認した。さらに EDAX により化合物層の組成分析を行うと共に、線材から化合物層を取り出し、X線回折により化合物層を同定した。

線材の超伝導転移温度は SQUID を用いた磁化測定により行う。臨界電流密度 J_c は、通常四端子抵抗法により超伝導マグネットを用いて種々の磁界、ならびに温度において行った。

4. 研究成果

加工後の 7 芯線材の断面組織を図 2 に示す。加工は中間焼鈍無しに行うことができた。最終線材の Mg コアの断面減少率は最初の単芯線材の Mg 棒の時から計算して 99.77% に達するが、加工後の線材の組織観察から、Mg コアは均一に線材長手方向に加工されていることがわかった。Mg は六方晶の結晶構造を持ち、室温においては加工性が良好でないことが知られているが、図 2 に示したような断面構造においては、Mg 棒は周囲の混合粉末、あるいはその外側の Ta 管に拘束されて自由な変形とそれに伴う破壊が抑制され、均一な加工が達成されるものと考えられる。なお、外側の金属管を Ta ではなく Cu-Ni 管とした理由の一つは、線材の臨界電流を抵抗法で測

定するためには、電流端子を線材にハンダ付けする必要があるからである。

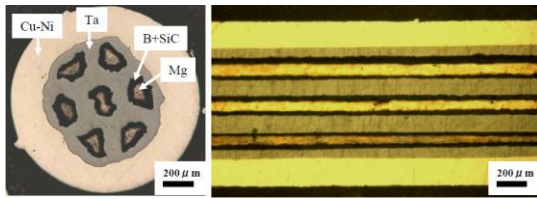


図2 拡散法で作製した7芯線材の縦ならびに横断面写真。

図3(a)に、640°Cで1時間熱処理した線材の横断面全体の光学顕微鏡写真を、また図3(b)にはコアの拡大写真を示す。また比較のために640°Cで1時間熱処理した単芯線材の横断面を図3(c)に示す。熱処理によってMgはB層に拡散して行き、Bと反応してMgB₂を生成する。MgB₂はTaシースの周囲に10-30μmの厚さで形成されている。一方、各コアの中心部にはカーケンドールボイドが形成され空隙となるが、熱処理前に中心部分に存在したMgは完全にはなくならないでコアの一部存在することがわかる。これは最初のMg棒とB粉末との比がMgリッチであったことから理解できる。図3(b)からわかるように、生成したMgB₂反応層は緻密であり、密度の高いMgB₂が得られていることがわかる。実際、MgB₂層のビッカース硬さHvを測定したところ、Hvは熱処理温度とともに上昇するが640°Cのときで1300程度あり、これは通常のPIT法によるMgB₂コアの値である~500よりもはるかに高く、むしろ高压合成したMgB₂バルクの値に近い。

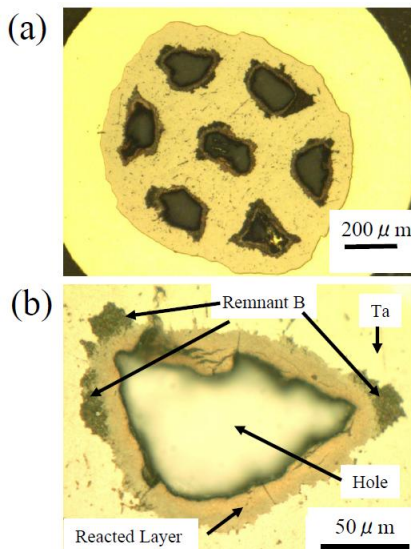


図3 (a)640°Cで熱処理した7芯線材の横断面写真。(b)640°Cで熱処理した7芯線材のフィラメントの拡大写真。

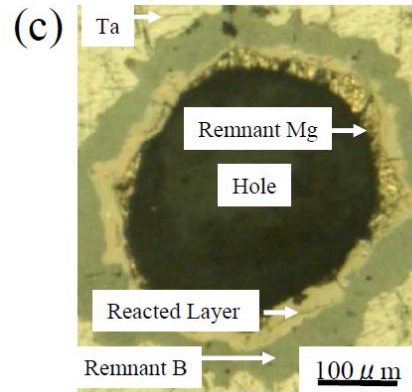


図3(c) 640°Cで熱処理した単芯線材の横断面写真。

7芯線材においては、640°Cで熱処理をした場合は、B層はほぼ完全にMgと反応してMgB₂層が形成される。一方、単芯線材では、B層が厚いためにMgがB層全体に拡散するには時間がかかり、図3(c)に示すように640°Cで1時間の熱処理ではMgと接したB層の一部がMgと反応してMgB₂を生成する。ただし、7芯線材の断面を数多く観察した結果から、700°C以上の熱処理温度では、MgB₂層が薄く生成したり、あるいはMgと接するB層にMgB₂がまったく生成していないコアも存在することがわかった。700°CはMgの融点よりも高く、熱処理によってMgコアの融解が起こり、Mg融液の表面張力によってMgの凝集が起こって線材長手方向のMg分布が不均一になるためと考えられる。後述するように、このようなMg分布の不均一性は臨界電流特性にも悪影響を及ぼすため、熱処理はMgの融点以下で行う必要のあることが判った。

図5には、種々の温度で1時間熱処理をした7芯線材の4.2KにおけるJ_c-B特性を示す。なお低磁界側ではI_cが大きくなり、電極における発熱によって試料の温度が上昇して正確なI_c測定が不可能であった。熱処理温度が640°Cの時に最高のJ_cが得られ、その値は10Tの磁界中で9.9x10⁴A/cm²であった。熱処理温度が645°Cの時もほぼ同様の値が得られており、最適熱処理温度が640°C近傍にあることがわかる。この値は通常のPIT法によるMgB₂線材に比べてはるかに高く、MgB₂線材としては世界最高の値である。このように拡散法によって高いJ_cが得られた理由は、MgB₂が主相である化合物層の充填率が通常のPIT法線材に比べてはるかに高く、超伝導電流のパスがより多く確保されるためであると考えられる。実際、上で述べたように反応層のビッカース硬さは通常のPIT法MgB₂線材の値に比べてはるかに高く、高い充填率が達成さ

れていることが推定される。

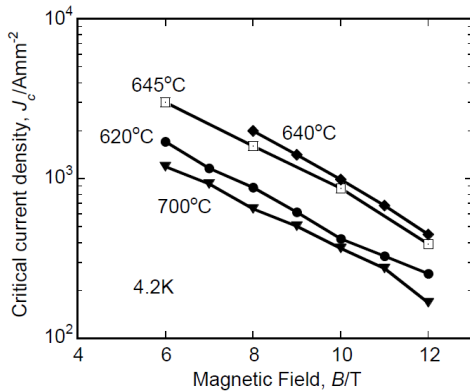


図5 7芯線材の4.2Kにおける J_c - B 曲線の熱処理温度依存性。

熱処理温度が700°Cでは J_c はかなり低くなってしまいが、この理由は生成する MgB_2 結晶の成長が速まって結晶粒が粗大化するためと考えられる。 MgB_2 においては、結晶粒界が有効なピン止めセンターであり、結晶粒の粗大化はピン止め点の減少を意味し、 J_c の減少をもたらす。同様な熱処理温度依存性は、拡散法による鉄シース材を用いた単芯線材、ならびにPIT法による MgB_2 線材でも認められる。700°Cで熱処理をした線材においては、より低温で熱処理をした場合と比べて J_c の再現性が劣ることがわかったが、これは上の組織のところでも述べたように、Mgコアの融解に伴う線材長手方向の MgB_2 生成量の不均一性に原因があると考えられ、これより、線材の熱処理はMgの融点以下で行うのが望ましいと言える。

熱処理時間については、600°Cなどの比較的低い温度では、 J_c の時間依存性は大きくはないが、700°Cなどの高温になると長時間熱処理で J_c は低下する。これは MgB_2 結晶粒の粗大化が原因と考えられる。

使用した金属管に関しては、鉄管は鉄とBが反応して Fe_2B が形成されるので、 J_c 特性は必ずしも良好ではない。本研究で最も高い J_c を示した線材はTa管を用いた線材である。熱処理によるTaとBとの反応は認められなかった。Nb管もBとの反応は認められなかったが、 J_c 特性はTa管の場合よりもやや劣る結果が得られた。Nb管を用いた場合はTa管に比べてやや線材への加工性が悪く、フィラメント形状がやや不規則となり、これが J_c を低下させていると考えられる。

図6には、今回の研究で4.2Kにおいて最も高い J_c を示した、640°Cで熱処理した7芯線材の J_c - B 特性の温度依存性を示す。比較のために、通常のPIT法による線材の4.2Kならびに20Kにおける特性も示した。温度とともに J_c は低下し、また J_c の磁界依存性が大きくなるが、20Kにおいても3Tの磁界中で

$1.3 \times 10^3 A/mm^2$ 、5Tでも $3 \times 10^2 A/mm^2$ とPIT法の J_c に比べてはるかに高い J_c が得られた。これらの J_c 値も現在のところ MgB_2 線材としては最高の値である。この図からわかるように、拡散法線材の J_c - B 曲線の傾きは、PIT法線材の傾きとほぼ等しいことから、拡散法で高い J_c が得られるのはPIT法に比べて磁束線のピン止め特性が変化したためではなく、電流パスが増大したためであると考えられ、これは充填率の向上によってもたらされたと考えられることができる。

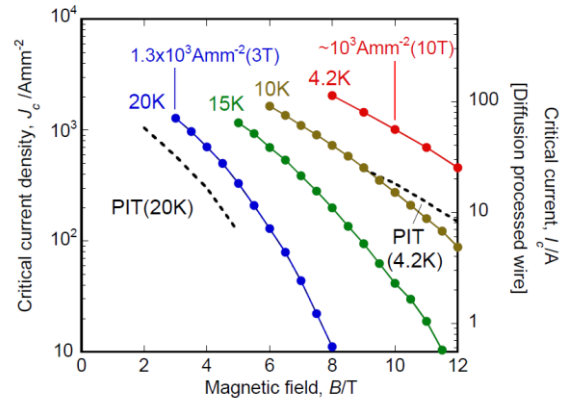


図6 640°Cで熱処理した7芯線材の J_c - B 曲線の温度依存性。比較のためにPIT法線材の4.2Kならびに20Kにおける特性も示す。

このMg拡散法による MgB_2 線材の問題点の一つは、各フィラメントの中心にMgが拡散してMgが無くなった後にポイド（カーケンドールポイド）が形成されることである。従ってポイドも含めた線材全断面あたりの J_c はそれほど高くはない。したがって今後の課題としては、このポイドの形成を極力抑制して線材全断面あたりの J_c をできるだけ高めることがあげられる。また、さらにフィラメント数を増大することによってフィラメントの径を減少させ、交流損失を低下させることも実用化のための課題である。

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7件)

- ① Mechanical properties of Mechanical properties of MgB_2 superconducting wires fabricated by internal Mg diffusion process, G. Nishijima, S-J. Ye, A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi and H. Oguro, Supercond. Sci. Technol. **25**(2012) 054012(4pp).査読有
- ② Superconducting Properties of Diffusion-Processed Multifilamentary MgB_2 Wires, H. Kumakura, J.M. Hur, K. Togano, A.

Matsumoto, H. Wada and K. Kimura, IEEE Trans. Appl. Supercond. **21** (2011) 2643-2648. 査読有

- ③ Enhancement of the critical current density of internal Mg diffusion processed MgB₂ wires by the addition of both SiC and liquid aromatic hydrocarbon, S-J. Ye, A. Matsumoto, K. Togano and H. Kumakura, Physica C-Superconductivity and its applications **471** (2011) 1133-1136. 査読有
- ④ 拡散法による 7 芯 MgB₂ 線材の作製とその超伝導特性、熊倉浩明、許子萬、戸叶一正、松本明善、和田仁、木村薫、日本金属学会誌 第 74 巻(2010) 439-443. 査読有
- ⑤ Microstructures and critical currents of single- and multi-filamentary MgB₂ superconducting wires fabricated by an internal Mg diffusion process, K. Togano, J. Hur, A. Matsumoto and H. Kumakura, Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 085002(7pp). 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① Structure and properties of internal Mg diffusion processed MgB₂ wires、H. Kumakura, International Cryogenic Materials Conf. 2012, Fukuoka, May 17-19, 2012.
- ② MgB₂線材における MgB₂コア充填率と臨界電流特性、熊倉浩明、応用物理学会 東京、2012 年 3 月 15-18 日。
- ③ Progress of MgB₂ wires and tapes, H. Kumakura, 24th International Symposium on Superconductivity, Tokyo Oct. 24-26, 2011.
- ④ Mg 拡散法により作製した MgB₂線材の組織と超伝導特性、熊倉浩明、低温工学・超電導学会、鹿児島市、2010 年 12 月 1-3 日。
- ⑤ Superconducting Properties of Diffusion-Processed Multifilamentary MgB₂ Wires, H. Kumakura, Applied Superconductivity Conf. Washington DC, August 1-6, 2010.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊倉浩明 (KUMAKURA HIROAKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・強磁場ステーション・ステーション長

研究者番号：90354307

(2) 研究分担者

松本明善 (MATSUMOTO AKIYOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット・主幹研究員

研究者番号：50354303

戸叶一正 (TOGANO KAZUMASA)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット・研究業務員

研究者番号：60361169

(3) 連携研究者

なし