

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3月31日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22860019

研究課題名（和文） MgB₂ 超伝導体の結晶粒界と臨界電流特性の評価研究課題名（英文） Evaluation of grain-boundaries and critical current properties in MgB₂ superconductors

研究代表者

山本 明保（YAMAMOTO AKIYASU）

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：20581995

研究成果の概要（和文）：二ホウ化マグネシウム(MgB₂)超伝導体の応用に向けて、MgB₂多結晶材料の臨界電流特性の向上を目的として研究を行った。本研究では、合成方法として潜在的に高い臨界電流特性が期待できる *ex-situ* 法に着目した。高純度の *ex-situ* 法 MgB₂ 多結晶バルク体試料について、微細組織観察と電磁特性評価を行った。以下に得られた成果を示す。

1. 既製の MgB₂ 粉末を容器に充填後、加工・熱処理を加えることで MgB₂ 多結晶体を得る *ex-situ* 法において、900℃程度の高温で長時間の熱処理を行うことによって、試料のコネクティビティと臨界電流密度が向上することを見出した。

2. 結晶粒界における結合状態に関する組織観察を行い、特性向上がみられた試料では結晶粒同士の結合が強く、結合面積が増加していることを見出した。すなわち、高温・長時間の熱処理により自己焼結が生じたことが示唆された。常圧下における MgB₂ 多結晶体の自己焼結は報告例がほぼ無く、本成果は MgB₂ 高特性化に向けた新しい指針の一つになるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：We have studied the microstructure, normal-state electrical connectivity and critical current density of *ex-situ* MgB₂ polycrystalline bulks prepared using systematically varied heating conditions under ambient pressure. The samples heated at high-temperatures of ~900°C for a long period showed an increased packing factor, a larger intergrain contact area and a significantly improved electrical connectivity, all of which show the evidence of solid-state self-sintering of MgB₂. The sintered *ex-situ* MgB₂ bulks from the laboratory-made prereacted MgB₂ powder showed largely enhanced connectivity of ~20%, which is the highest among pressureless *ex-situ* MgB₂ bulks, wires and tapes. Owing to the improved inter-grain coupling, high critical current density exceeding 0.3 MA/cm² at 20 K under self-field was achieved. This study shows that moderately high-temperature, long-time processing is a simple but forcible way to extract the superior current carrying potential of high bulk density *ex-situ* MgB₂ through strengthening of inter-grain coupling by the self-sintering.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,260,000	378,000	1,638,000
2011年度	1,160,000	348,000	1,508,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,420,000	726,000	3,146,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：超伝導材料、ナノ材料、環境材料

1. 研究開始当初の背景

金属系超伝導体で最高の超伝導転移温度 ($T_c \sim 40$ K) を持つ MgB_2 は、液体ヘリウムを冷媒として必要としない 15-20 K の温度領域での応用が期待されている。一方で、現状の MgB_2 線材は実用材料である NbTi、 Nb_3Sn 線材と比較すると臨界電流密度 (J_c) が低く、その原因として多結晶体における低いコネクティビティ (電気的結合度) の問題が指摘されている。すなわち、 MgB_2 多結晶体の電気抵抗率は単結晶の値よりも大幅に高く、多結晶体中で電流が流れることが可能な領域 (コネクティビティ) が結晶粒界において制限されていると考えられる。

MgB_2 多結晶体の作製法には、Mg と B の混合原料から熱処理によって MgB_2 を生成させる *in-situ* 法と、既製の MgB_2 を容器に充填後、加工・熱処理によってバルク・線材を得る *ex-situ* 法がある。*in-situ* 法では粒間の結合が強く、比較的高い J_c が容易に得られることから盛んに研究が行われてきたが、原理的に低い充填密度 ($\sim 50\%$) がコネクティビティを抑制していることが明らかになっている。一方、*ex-situ* 法では高密度、組織が均一などのメリットがあるが、*in-situ* 法と比較すると粒間結合が弱いことが問題であった。

2. 研究の目的

本研究では、 MgB_2 超伝導体実用化への課題の一つである臨界電流の改善を目指し、以下 3 項目を研究目的とした。

- (1) MgB_2 多結晶体の結晶粒界における電流輸送制限機構の評価。
- (2) とくに *ex-situ* 法により作製した MgB_2 多結晶体における、粒間結合改善指針の発見。
- (3) (1),(2) で得られた知見を生かし、*ex-situ* 法 MgB_2 多結晶体の J_c の改善。

3. 研究の方法

セラミックス等で用いられる高温・常圧下における固相自己焼結プロセスを応用することで、*ex-situ* 法 MgB_2 多結晶体の粒間結合性を強化することを試みた。予察的な検討から、平衡蒸気圧の高い金属 Mg の精密な組成制御が自己焼結プロセスに必須であることを見出したため、試料の合成反応を以下に示す密閉環境下で実施した。

まず、Mg と B の混合粉末を Nb 管に封入し、石英管に真空封入後、 900°C で 2 h 熱処理することにより高純度 MgB_2 バルクを作製し、粉碎して自製 MgB_2 粉末を得た。この自製 MgB_2 原料粉末を SUS316 管に封入し、一軸プレスによって両端を封じるとともにテープ状に成型後、石英管に真空封入し、 900°C 程

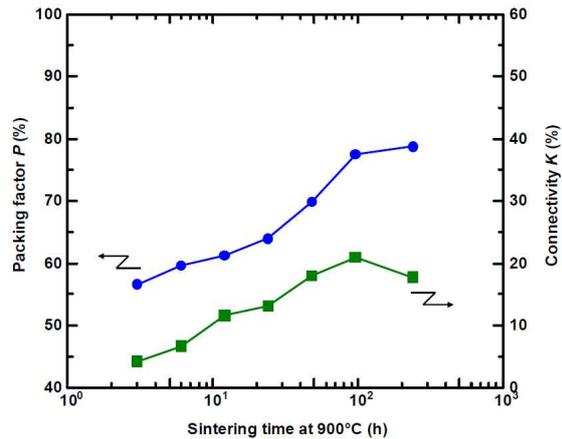


Fig. 1 Sintering time t dependence of packing factor P and connectivity K for the *ex-situ* bulks sintered at 900°C .

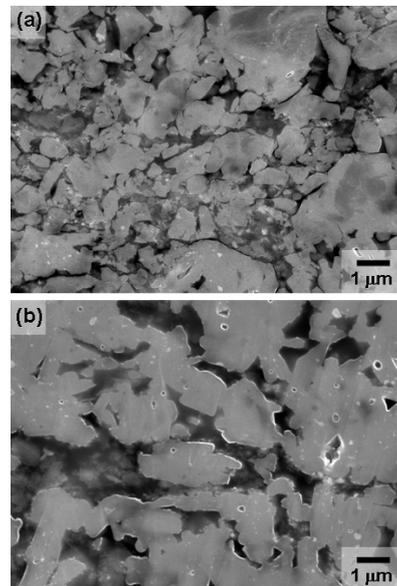


Fig. 2 High-magnification secondary electron images for the polished surface of MgB_2 polycrystalline bulks. (a) *ex-situ* bulk without heat treatment (as-pressed) and (b) *ex-situ* bulk sintered at 900°C for 24 h.

度の高温で 0-240 h までの様々な時間熱処理を行った。SUS316 管を取り除いて得た焼結体バルク試料について、X 線回折測定により構成相を、SQUID 磁束計による磁化測定から超伝導特性を、交流四端子法により常伝導状態の電気抵抗率 ρ とコネクティビティ K ($K = 6.32 \mu\Omega\text{cm}/\Delta\rho$, $\Delta\rho = \rho_{300\text{K}} - \rho_{40\text{K}}$) を評価し、電界放射型走査電子顕微鏡により微細組織観察を行った。

4. 研究成果

自製 MgB_2 を原料として、様々な温度で熱

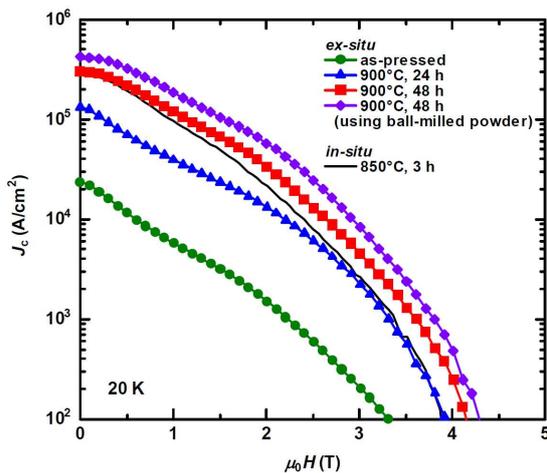


Fig. 3 Magnetic field dependence of J_c at 20 K for the *ex-situ* MgB₂ bulk samples heated at 900°C for 24 and 48 h. The as-pressed *ex-situ* MgB₂ bulk sample and *in-situ* bulk sample heat-treated at 850°C for 3 h are shown for comparison.

処理を行い *ex-situ* 法 MgB₂ バルクを作製したところ、900°Cで熱処理を行った試料において最も電気抵抗率が低く、優れた粒間結合性が得られた。そこで、熱処理温度を 900°Cとして、様々な時間熱処理を行い、熱処理条件が微細組織と結晶粒界特性に及ぼす影響を調べた。

900°Cで熱処理を行った *ex-situ* 法 MgB₂ バルクの充填密度 P とコネクティビティ K の熱処理時間依存性を Fig. 1 に示す。長時間の熱処理により充填密度の向上、すなわち焼結が進み、コネクティビティにも系統的な改善がみられた。得られたコネクティビティ $K \sim 20\%$ は典型的な *in-situ* 法で作製したバルク・線材試料と比較しても高い値である。

一軸プレスのみを施した熱処理前試料と 900°Cで 24 h の熱処理を施した試料の断面研磨面の 2 次電子像を Fig. 2 に示す。熱処理前試料(Fig. 2(a))において、粒径が数百 nm から数 μm の MgB₂ 粒子同士は互いに弱く接触しており、粒子間の境界を見分けることは容易である。一方、熱処理後試料(Fig. 2(b))においては MgB₂ 粒子同士の接触面積が増加し、結晶粒界面の結合性が改善している。

900°Cで異なる時間熱処理を行った *ex-situ* 法 MgB₂ バルク試料の 20 K における臨界電流密度 J_c の磁場依存性を Fig. 3 に示す。熱処理前(as-pressed)試料と比較して、24, 48 h 熱処理試料ではすべての磁場領域で J_c に改善がみられた。また、遊星ボールミル粉砕により微細化した自製 MgB₂ 粉末を原料とすることで J_c にさらなる改善が得られることを見出し、20 K、自己磁場下における J_c は 0.3 MA/cm² 以上に達した。

以上の結果より、高温・長時間の熱処理により MgB₂ 結晶粒の自己焼結反応が生じてい

ることが示唆され、これは *ex-situ* 法 MgB₂ バルク試料においてコネクティビティと臨界電流密度の向上に有意に寄与することが示された。

一方、2010 年度には上記研究に加えて、より微視的な MgB₂ 結晶粒界における電流制限機構の評価を意図した薄膜を用いた電流輸送特性測定の予察的な検討、及び MgB₂ の新しい材料形態での応用を意図した MgB₂ バルク磁石の試作を行った。直径 20 mm ϕ の MgB₂ バルク磁石を試作し、冷凍機冷却下 20 K における発生磁場を評価したところ、1 テスラ以上の捕捉磁場が得られることを見出した。

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 3 件)

- ① T. Matsushita, M. Kiuchi, E. S. Otabe, A. Yamamoto, J. Shimoyama, K. Kishio, Critical current properties at high magnetic fields in polycrystalline MgB₂ superconductors, *Physica C*, 査読有り、470 巻、2010、1406-1410
- ② 望月利彦, 山本明保, 荻野拓, 下山淳一, 岸尾光二, 堀井滋, 和田恭輔, 山田豊、磁場配向法による c 軸配向 MgB₂ バルクの開発、*日本金属学会誌*、査読有り、74 巻、2010、444-452
- ③ A. Yamamoto, H. Tanaka, J. Shimoyama, H. Ogino, K. Kishio, and T. Matsushita, Towards the realization of higher connectivity in MgB₂ conductors - in-situ or sintered ex-situ?, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有り、51 巻、2012、010105 1-6

[学会発表] (計 12 件)

- ① A. Yamamoto, M. Putti, A. Polyanskii, F. Kametani, D. Abaimov, A. Gurevich, D. Larbalestier, C. Zhuang, X. Xi, Understanding the multi-band effects on current transport in tilted MgB₂ films, *Applied Superconductivity Conference 2010*, 2010 年 8 月 2 日、ワシントン DC、米国
- ② A. Yamamoto, T. Mochizuki, H. Tanaka, H. Ogino, J. Shimoyama, K. Kishio, S. Horii, K. Wada, Y. Yamada, Y. Shimada, S. Hata, K. Ikeda, H. Nakashima, Novel c-axis oriented ex-situ MgB₂ conductors, *Applied Superconductivity Conference 2010*, 2010 年 8 月 5 日、ワシントン DC、米国
- ③ A. Yamamoto, H. Yumoto, J. Shimoyama, K. Kishio, A. Ishihara, M. Tomita, Development of MgB₂ Bulk Superconducting Magnet, 23th International Symposium on

Superconductivity、2010年11月3日、つくば、日本

④ 山本明保, Marina Putti, Anatolii Polyanskii, Fumitake Kametani, Dmytro Abramov, Alexander Gurevich, David Larbalestier, Chenggang Zhuang, Xiaoxing Xi, 下山 淳一, 岸尾 光二、HPCVD 法により作製したチルト MgB₂ 薄膜の輸送臨界電流特性、第 83 回 2010 年度秋季低温工学・超電導学会、2010 年 12 月 1 日、鹿児島、日本

⑤ 山本明保, 田中裕也, 下山淳一, 湯本英宏, 荻野拓, 岸尾光二、Ex-situ 法 MgB₂ 多結晶体のコネクティビティ、第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011 年 3 月 9 日、日本

⑥ 山本明保, 田中裕也, 下山淳一, 伊藤明植, 荻野拓, 岸尾光二、Ex-situ 法 MgB₂ 多結晶体のコネクティビティ(2)、第 68 回応用物理学学会学術講演会、2011 年 9 月 1 日、山形、日本

⑦ H. Tanaka, A. Yamamoto, J. Shimoyama, H. Ogino, K. Kishio、Microstructure and critical current density of sintered ex-situ MgB₂ polycrystals、24th International Symposium on Superconductivity、2011 年 10 月 24 日、東京、日本

⑧ A. Yamamoto、MgB₂ Bulk Superconducting Magnet、The 15th Japan-US Workshop on Advanced Superconductors、2011 年 10 月 29 日、大阪、日本

⑨ 伊藤 明植, 山本明保, 田中 裕也, 下山 淳一, 荻野拓, 岸尾 光二、MgB₄ を介した MgB₂ バルクの作製、第 85 回 2011 年度秋季低温工学・超電導学会、2011 年 11 月 11 日、金沢、日本

⑩ 田中 裕也, 山本明保, 伊藤 明植, 下山 淳一, 荻野 拓, 岸尾 光二、Ex-situ 法 MgB₂ バルクの臨界電流特性における原料 MgB₂ 粉末依存性、第 85 回 2011 年度秋季低温工学・超電導学会、2011 年 11 月 11 日、金沢、日本

⑪ 山本明保、MgB₂超電導線材および単結晶・バルク材の磁束ピンニング機構とJc制限因子、低温工学・超電導学会 第2回 材料研究会／九州・西日本支部合同研究会、2011年12月26日、福岡、日本

⑫ 山本明保, 田中裕也, 下山淳一, 伊藤明植, 荻野拓, 岸尾光二、高温焼結ex-situ法によるMgB₂線材の作製、第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月17日、東京、日本

[図書] (計1件)

① A. Yamamoto, J. Shimoyama, K. Kishio、Nova Science Publishers、Advances in Condensed Matter and Materials Research, Volume 6, Chapter 4. Development in materials processing of MgB₂ -

microstructure, chemical doping and critical current properties -, 2010、33 頁

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: Mg B 2 超電導バルク磁石の製造方法、およびMg B 2 超電導バルク磁石

発明者: 山本明保、富田優、岸尾光二、石原篤、下山淳一

番号: 特願 2010-244166

出願年月日: 平成 22 年 10 月 29 日

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 明保 (YAMAMOTO AKIYASU)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 20581995

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし