

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04718

研究課題名(和文) 微細構造情報を駆使した高均一テスラ級磁場を発生するMgB₂超伝導バルク磁石の開発研究課題名(英文) Development of a MgB₂ superconducting bulk magnet generating strong Tesla-class magnetic fields with high homogeneity using various microstructural analysis techniques

研究代表者

内藤 智之(Naito, Tomoyuki)

岩手大学・理工学部・准教授

研究者番号：40311683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高均一かつテスラ級磁場を発生可能なMgB₂超伝導バルク磁石(疑似永久磁石)の開発を目的として実施し、以下の成果を得た。1)加圧機構を有する等方圧加圧焼結法や放電プラズマ焼結法に加えて、特別な加圧機構不要の浸透法でも充填率90%以上の緻密バルクを作製出来た。2)ポールミリングを用いた粒径制御により磁束ピン止めに最適な粒径を見出した。3)電子線後方散乱回折法など電子顕微鏡を用いた微細構造解析によりチタン族添加が磁束ピン止めを大きく向上させること、およびその起源を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aim to produce a MgB₂ superconducting bulk magnet (quasi-permanent magnet) generating strong Tesla-class magnetic fields with high homogeneity, and obtained the following results successfully; 1) the dense MgB₂ bulk with the relative density over 90% was fabricated by a infiltration method without physical pressing mechanism, 2) the pinning of grain boundaries was optimized by controlling the grain size of MgB₂, 3) the pinning properties was enhanced by doping the titanium group elements, and the origin of which was clarified by various microstructural analysis techniques such as the electron backscattered diffraction.

研究分野：超伝導理工学

キーワード：超伝導バルク磁石 磁束ピン止め

1. 研究開始当初の背景

本研究で開発する超伝導バルク磁石は、次の超伝導固有の性質を利用するものである。超伝導体に磁場を印加すると磁場は量子化された磁束として超伝導体内部に侵入する。その後、外部磁場を取り除いても一旦侵入した磁束はエネルギー利得から超伝導体内に留まる。この磁束ピン止め現象と呼ばれる超伝導特有の性質を利用して着磁された超伝導体はテスラ級疑似永久磁石になる。超伝導を利用した磁石応用としては超伝導線材を使用したソレノイド型コイル磁石が一般的であるが、超伝導バルク磁石にはコンパクトかつ開放空間でテスラ級磁場を利用可能にするというメリットがある。これら特徴を利用した環境浄化用磁気分離装置、医薬品搬送システム、有機薄膜成膜装置など従来型永久磁石や超伝導コイル磁石では実現できない新しいアプリケーションが実際に考案され実用化に向けた開発が始まっている。また、バルク磁石を用いた卓上型の超コンパクト核磁気共鳴(NMR)装置の開発が行われているなど、超伝導バルク磁石は従来型永久磁石の代替に留まらない大きな可能性を秘めている。これまで研究の主流であった RE-Ba-Cu-O 系超伝導バルク磁石に替わって金属系超伝導体 MgB_2 (超伝導転移温度 $T_c = 39K$) が軽量性や脱レアアースなどの観点から注目を浴びている。 MgB_2 はコヒーレンス長が長く弱結合の問題がないために多結晶体を超伝導バルク磁石にすることが出来る点(均質、作製が容易)が最大の長所である。

本研究グループはこれら MgB_2 の性質に着目し、RE-Ba-Cu-O 系の代替を目的として世界に先駆けて 2009 年頃から MgB_2 を用いた超伝導バルク磁石の開発を実施していた。当初 1.5 テスラであった捕捉磁場を緻密化および不純物ドーピングによって 4.6 テスラまで向上させることに成功していた。一方、国内外の状況としては、偶然にも同時期から MgB_2 バルク磁石の研究が盛んになってきていた。国内では東大と鉄道総研のグループが常圧焼結バルクにおいて 3 テスラ(14K)の捕捉磁場を報告した。また、海外では、IFW ドレスデン(ドイツ)のグループがホットプレス法で作製した緻密バルクで 5.4 テスラの捕捉磁場を報告した。両者ともボールミル粉碎した微細原料粉末を使用していた。 MgB_2 では結晶粒界が主たる磁束ピン止め中心(場所)であることから機械的な粉末微細化は有効である。また Ti にも結晶粒微細化の効果があると言われているがその機構は明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

上記から MgB_2 バルク磁石開発の現状として以下のことが言える。1) 捕捉磁場競争(材料開発)の真最中にあるが、更なる高捕捉磁場化のためには材料開発指針を与えるナノサイズレベルでの磁束ピン止め機構を明ら

かにする必要がある。2) 5 テスラ級磁場が視野に入ってきたことから具体的な応用用途を考え始める段階にある。そこで、本研究では MgB_2 バルク磁石の具体的な応用用途として卓上型 NMR 装置を想定する。NMR の要求レベルを満足する高均一強磁場を発生する MgB_2 バルク磁石を開発することを第一の目標、開発したバルクを用いて NMR 装置用磁石ユニットのプロトタイプ製作・動作試験を実施し NMR 信号を検出することを第二の目標とした。

3. 研究の方法

・高緻密 MgB_2 バルクの作製

常圧下で作製した MgB_2 バルクの充填率は 50-75% である。熱間等方圧加圧焼結(Hot Isostatic Pressing: HIP) 法、放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: SPS) 法および浸透法を用いて高緻密バルクを作製した。HIP 法は一度に複数個のバルクを作製可能である。SPS 法は自己焼結反応を用いることから短時間(数分間)焼成が可能であり粒成長を抑制できるメリットがある。浸透法は上記の HIP 法や SPS 法と異なり、圧力印加機構を用いることなく常圧下で高充填率バルクを作製することが可能である。

・物性および微細構造評価方法

MgB_2 バルクの磁石化は磁場中冷却着磁(Field Cooled Magnetization: FCM)法およびパルス磁場着磁(Pulsed Field Magnetization: PFM)法で実施する。また、バルクを小片試料に切り分けた後、SQUID 磁束計を用いて微視的な臨界電流密度 J_c の分布を評価した。走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)に電子線後方散乱回折法(EBSD)を組み合わせて微細構造を観察した。

4. 研究成果

(1) 浸透法による MgB_2 バルクの作製と高捕捉磁場の実現

まず、溶接工程不要な密閉カプセル法で高緻密 MgB_2 バルクを作製することを試みた。結晶 B 粉末をペレット状に圧粉成型した後、粉末 Mg とともに Ar 雰囲気中でカプセルに密閉した。密閉カプセルは 900 °C で 3 時間熱処理された。Fig.1 にこの方法で作製したバルク #1 の写真を示す。茶色の母体に白い筋があるの分かる。X 線回折実験から主相(茶色部分)は MgB_2 であり、白色部分は未反応の Mg であることが分かった。バルク全体が MgB_2 と仮定して見積もった充填率は 90% 程度であり、充填率としては十分なレベルであったが、バルク #1 の捕捉磁場は 20K で 1.3T と HIP バルクの 60% 程度であった。残留 Mg 領域による超伝導周回電流経路の障害が捕捉磁場の低下を招いたと考えて、カプセル形状および B および Mg 前駆体の配置を改良した。その結果、未反応 Mg 残留物がほとんどない MgB_2 バルクの作製に成功した。Fig.2 に改良型カプセル



Fig.1: Photograph of the MgB₂ bulk #1.

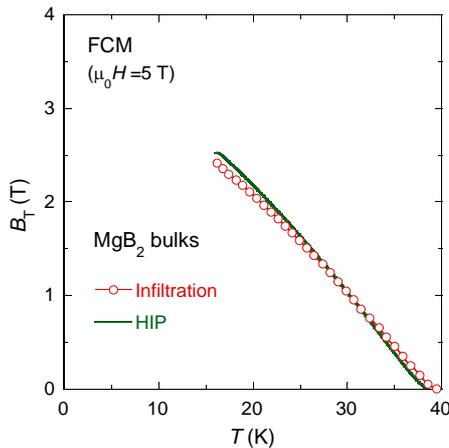


Fig.2 : Temperature dependence of the trapped field of the infiltration-processed and HIPed MgB₂ bulk.

を用いて作製した浸透法 MgB₂ バルク (直径 30 mm、厚さ 9 mm) の捕捉磁場の温度依存性を示す。また、HIP 法 MgB₂ バルク (直径 38 mm、厚さ 7 mm) の捕捉磁場を参照データとして示す。浸透法バルクの最低温度 15.9 K での捕捉磁場値は 2.4 T であった。このように浸透法バルクで HIP バルクと同等の捕捉磁場を得ることに成功した。

(2) SPS 法で作製した MgB₂ バルクの磁束ピン止め特性と結晶粒微細化効果

作製プロセスが簡便かつ低コストで圧力下焼結が可能な放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) 法で高緻密 MgB₂ バルクを作製した。Fig.3 に SPS 法で作製した MgB₂ バルク (SPS#20) の捕捉磁場の温度依存性を示す。また、参考データとしてカプセル法バルク (CAP#20、直径 20mm、厚さ 7mm) および HIP 法バルク (S-HIP#23、直径 23mm、厚さ 26mm) のデータを併せて示す。SPS#20 の最低温度 20.9K での捕捉磁場値は 1.92T であり、S-HIP#23 の 1.85T と同程度の捕捉磁場を得ることに成功した。次に、MgB₂ の主要なピン止め中心である粒界を増やすために MgB₂ 粉末をボールミル粉砕により微細化することを試みた。ボールミリングによって用意した結晶子サイズ τ の異なる MgB₂ 粉末 (ボールミリングによって用意した結晶子サイズ τ の異なる MgB₂ 粉末 ($\tau = 50, 27, 6$ nm) から SPS 法でバルク体を作製し、磁束ピン止めに対す

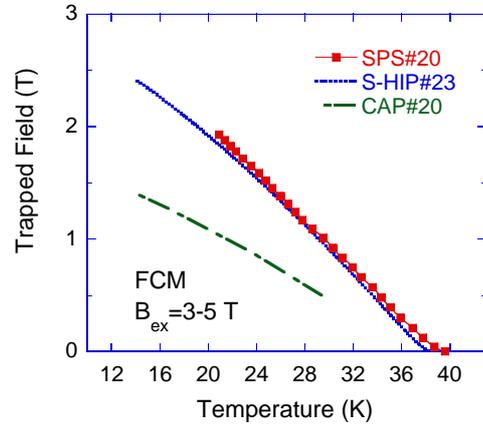


Fig.3: Temperature dependence of the trapped field of MgB₂ bulks.

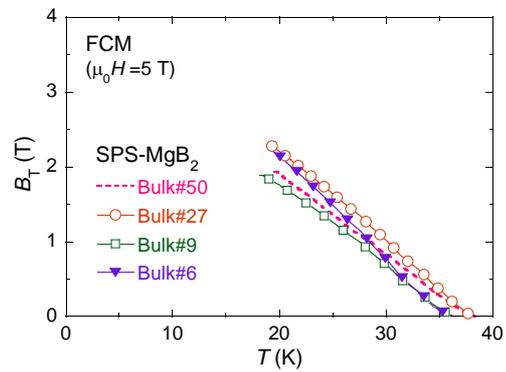


Fig.4: Temperature dependence of the trapped field of the SPSed MgB₂ bulks with various grain size.

る粒微細化効果を調べた。Fig.4 に粒径が異なる MgB₂ バルクの捕捉磁場の温度依存性を示す。結晶子サイズ 27 nm の MgB₂ バルク (Bulk#27) で捕捉磁場が最大となった。また、ピン力密度のスケーリング解析からピン止め中心の次元性変化 (2 次元な表面ピンから 0 次元的な点状ピンに変化) がその起源であることが明らかとなった。

(3) チタン族元素ドーピングによる磁束ピン止め特性の向上

チタン族元素 (Ti, Zr, Hf) が MgB₂ の磁束ピン止め特性を向上させることは知られているが、最適元素および最適ドーピング量についてはコンセンサスが得られていなかった。そこで、本研究では高ドーピング (最大ドーピング量 50%) した MgB₂ の臨界電流特性と微細組織観察から最適ドーピング元素およびドーピング量を明らかにすることを目的とした。Fig.5 にチタン族元素 TGE をドーピングした (Mg_{1-x}TGE_x)B₂ (PICT 法で作製) の臨界温度 (転移の midpoint で定義) のドーピング量依存性 $T_{c,mid}(x)$ を示す。 $T_{c,mid}(x)$ は 50% ドーピングでやや低下するが、30% ドーピング以下では全てのドーピング元素でほとんど変化しない。これはチタン族元素が Mg サイトを置換してい

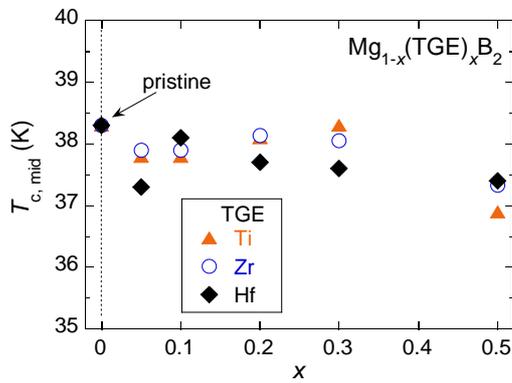


Fig.5: Critical temperature defined at the midpoint, $T_{c,mid}$, as a function of the TGE doping level, x .

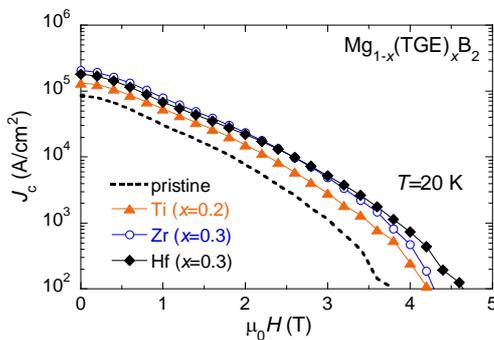


Fig.6: Magnetic-field dependence of the critical current density at 20 K for the pristine and TGE-doped samples.

ないことを示唆している。Fig.6 に $(Mg_{1-x}TGE_x)B_2$ の 20K における臨界電流密度の磁場依存性を示す(各ドーブ元素で最大の臨界電流密度を示す x について示した)。これより、Ti に比べて Zr および Hf が臨界電流密度の向上に有効であり、特に Hf が高磁場領域で有効であることが分かった。

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 1 2 件)

Y. Takahashi, T. Naito, H. Fujishiro, Vortex pinning properties and microstructure of MgB_2 heavily doped with titanium group elements, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol.30, 125006 (7pages), 2017, 査読有

DOI:

<https://doi.org/10.1088/1361-6668/a6d14>

T. Naito, Y. Endo, H. Fujishiro, Optimization of vortex pinning at grain boundaries on ex-situ MgB_2 bulks synthesized by spark plasma sintering,

Supercond. Sci. Technol., Vol.30, 095007 (8pages), 2017, 査読有

DOI:

<https://doi.org/10.1088/1361-6668/a91ed>

T. Naito, A. Ogino, H. Fujishiro, Potential ability of 3 T-class trapped field on MgB_2 bulk surface synthesized by infiltration-capsule method, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol.29, 115003 (6pages), 2016, 査読有

DOI:

<https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/11/115003>

[学会発表](計 2 8 件)

内藤智之、当摩悠希、藤代博之：放電プラズマ焼結法で作製した MgB_2 超伝導体の捕捉磁場特性と粒間結合性の相関 (18a-P6-22)、2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学、2018/3/18

内藤智之、高橋裕平、藤代博之：チタン族元素を高ドーブした MgB_2 超伝導体の臨界電流特性と微細組織 (6p-S42-9)、2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場、2017/9/6

内藤智之、遠藤友理、藤代博之、 MgB_2 バルク超伝導体の磁束ピン止め特性に対する粒微細化効果 (20aD32-1)、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)、2017/3/20

内藤智之、荻野 新、藤代博之、浸透法で作製した MgB_2 バルク超伝導体の磁束ピン止め特性 (14p-D63-15)、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ(新潟県新潟市)、2016/9/14

T. Naito, A. Ogino, H. Fujishiro, Trapped magnetic-field properties of dense MgB_2 bulks synthesized by infiltration-capsule method (EP13.2.05), 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit, Phoenix Convention Center, Phoenix, Arizona, 2016/3/30

T. Naito, T. Yoshida, H. Mochizuki, H. Fujishiro, Trapped magnetic-field property and microstructure of highly dense MgB_2 bulk doped with Ti (1A-M-P-01.07), 12th European Conference on Applied Superconductivity, Lyon, France, 2015/9/7

T. Naito, A. Ogino, H. Fujishiro, Trapped magnetic-field properties of dense MgB_2 bulks synthesized by MgRLI method (G09P), 9th International Workshop on Processing and

Applications of Superconducting
(RE)BCO Large Grain Materials, Liège,
Belgium, 2015/9/4

ホームページ等

<http://ikebehp.mat.iwate-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 智之 (NAITO, Tomoyuki)

岩手大学・理工学部・准教授

研究者番号：40311683

(2) 研究分担者

藤代 博之 (FUJISHIRO, Hiroyuki)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：90199315

(3) 連携研究者

仲村 高志 (NAKAMURA, Takashi)

理化学研究所・環境資源科学研究センタ

ー・専任技師

研究者番号：60321791