

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目： 基盤研究（C）  
 研究期間： 2007～2008  
 課題番号： 19560716  
 研究課題名（和文） 複合体の界面拡散反応を利用した二硼化マグネシウム超伝導線材の作製  
 研究課題名（英文） Fabrication of magnesium di-boride superconductor applying a interface diffusion of composite material  
 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・超伝導材料センター・センター長  
 研究者番号： 90354307

## 研究成果の概要：

マグネシウム（Mg）棒とホウ素（B）粉末を金属管内に配置して加工した線材において、熱処理によって界面拡散反応を起こさせて  $MgB_2$  超伝導層を生成させる方法により  $MgB_2$  線材を作製した。生成した  $MgB_2$  層は従来の線材化法であるパウダー・イン・チューブ法の場合よりも充填率ははるかに高く、そのために実用的に重要な超伝導電流密度については、従来法の二倍以上の良好な特性が得られ、この線材化法が実用的に有望であることがわかった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

## 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：超伝導材料・素子、材料・加工処理、拡散反応、臨界電流、線材

## 1. 研究開始当初の背景

2001年に発見された二ホウ化マグネシウム ( $MgB_2$ ) 超伝導体は、39K と金属系超伝導体では最も高い超伝導転移温度  $T_c$  を有し、液体水素や冷凍機を冷却手段とする新たな超伝導応用に向けて、その線材化技術の開発が進められている。しかし  $MgB_2$  は金属間化合物に属し、自身は塑性変形能をまったく有さないために線材化にあたっては特殊な技術開発が必要である。

研究開始当初において世界的に主流となっていた線材化法は、超伝導体の原料混合粉末を金属管に充填して線材に加工後、熱処理

をする PIT(Powder-In-Tube)法である。しかしながら PIT 法で  $MgB_2$  線材を作製した場合は、生成される  $MgB_2$  の密度が Mg と B の密度よりも大きいために、反応時に 27%もの体積収縮が起こり、内部に空隙が生成されることが避けられない。このために得られる  $MgB_2$  超伝導層の充填密度が十分に高くならず、超伝導電流のパスが細くなって肝心の臨界電流密度が実用上十分でない、という問題点があった。

## 2. 研究の目的

この PIT 法の欠点を克服する手段として、

線材の長手方向に配列させた複合体構成物間の拡散反応によって  $MgB_2$  を層状に形成させることが考えられる。このような複合体の形成は、例えば蒸着法のような高度な技術によって可能であるが、将来の実用化を考えた場合は、冷間加工のような単純なプロセスで実現できることが望ましい。そこで本研究では、PIT法のかわりに、線材の長手方向に金属マグネシウム合金棒とボロン (B) 粉末とを配列させて複合体を作製し、構成物間の拡散反応によって密度の高い  $MgB_2$  層を形成させて高い臨界電流密度を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

複合体の作製法としては、PIT法を改良した以下の方法によった。図1に線材作製法を示す。

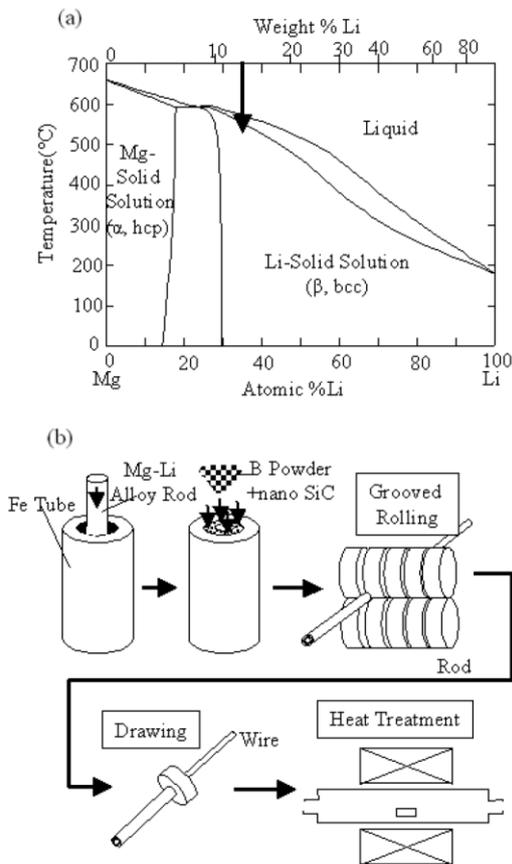


図1 (a) Mg-Li 二元状態図。(b)本研究で採用した線材作製法。

純 Mg は六方結晶構造で加工性が悪く、線材に加工できないと考えられるので Mg-Li 合金を用いた。図1(a)に状態図を示すように 10wt%以上の Li を含む Mg-Li 合金は bcc の結晶構造を有するので良好な加工性が期待できる。そこで図1(b)に示すように金属(鉄)管の中心に Mg-14wt%Li 合金棒を配置し、鉄

管と合金棒との隙間に、B粉末あるいは B に 5モル%の SiC を添加した混合粉末を充填して溝ロール圧延ならびにダイス線引きによって線材に加工後、アルゴン雰囲気中、種々の条件下で熱処理をした。得られた線材の組織を光学顕微鏡や走査電子顕微鏡、X線回折等で解析し、また臨界電流密度  $J_c$  を 4.2K-25K の温度、12 テスラの磁界中で通常の四端子抵抗法で測定した。臨界電流  $I_c$  は  $1 \mu V/cm$  のクライテリオンで定義した。

### 4. 研究成果

図2ならびに図3に Mg-Li 合金を用いて作製した加工直後ならびに  $700^\circ C$  で1時間熱処理した後の線材の断面を示す。

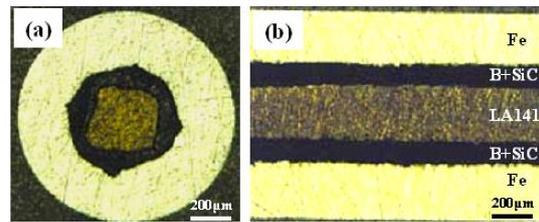


図2 加工直後の線材断面(Mg-Li 合金コア)。

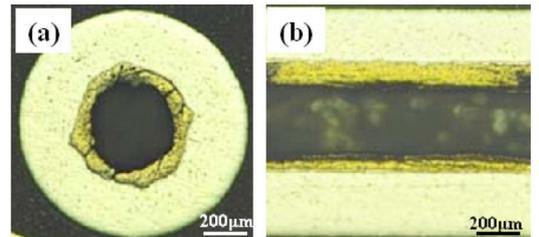


図3 熱処理後の線材断面(Mg-Li 合金コア)。

図2より、線材加工中に Mg-Li 合金コアは断線することなく均一に加工されていることがわかる。また図3より熱処理によって Mg-Li コア中の Mg が周囲の B 粉末のところに拡散して行き、反応が起こって化合物が生成していることがわかるが、X線回折からこの化合物層は  $MgB_2$  であることがわかった。また走査電子顕微鏡観察から  $MgB_2$  層の充填密度は PIT 法による  $MgB_2$  層の充填密度に比べてはるかに高いことも判明した。しかしながら臨界電流密度  $J_c$  を測定したところ、4.2K、10 テスラで  $300 A/cm^2$  程度と、PIT 法による  $J_c$  である  $3,000 A/cm^2$  と比べてはるかに低いことも判明した。この理由として Mg-Li 合金を用いたために  $MgB_2$  層に Li が不純物として混入して超伝導特性を低下させていることが原因であると考えられた。

そこで、線材加工中に破碎されることを覚悟の上で Mg-Li 合金の代わりに純 Mg 棒を用いたところ、予想に反して Mg 棒は破碎されることなく、均一に加工され、良好な断面構造が得られることが判明した。図3(a)ならびに(b)に、純 Mg 棒を使って作製した加工直後

ならびに 700°C で 1 時間熱処理した後の線材の断面を示す。図 2 の Mg-Li 合金の場合と同様に Mg 棒が均一に加工されて良好な断面構造が得られていることがわかる。前述のように Mg は六方晶の断面構造を持ち、加工性が悪いことで知られているが、図 3 のような断面構造では、周りの B 粉末ならびにその外側の金属管によって変形が制限され、破碎することなしに塑性変形すると考えられる。

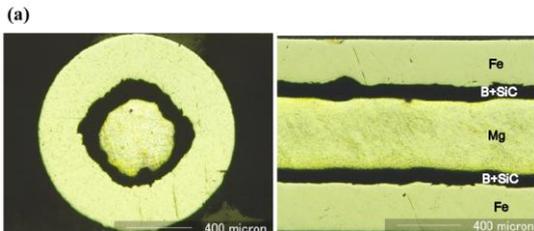


図 3 (a) 加工直後の線材断面(純 Mg コア)。

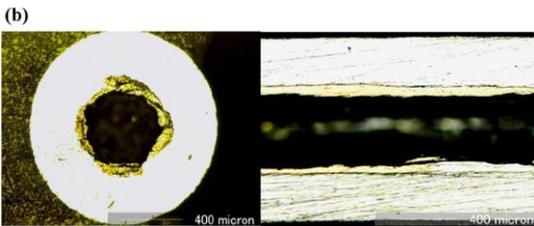


図 3 (b) 熱処理後の線材断面(純 Mg コア)。

図 4 に 5 モル%の SiC を添加し、700°C で 1 時間熱処理した線材から取り出した反応生成物の X 線回折パターンを示す。大きな Fe に対応するピークが観測されるが、これは化合物層を線材から機械的に取り出すときに Fe シース材から混入したものである。また純 Mg のピークは残留 Mg コアからのものである。MgO 不純物もかなり認められる。この MgO は熱処理時においてアルゴン雰囲気中に微量存在していた酸素が Mg コアと反応して生成したものと考えられる。以上のピークを除くと大部分のピークは MgB<sub>2</sub> のピークと同定され、MgB<sub>2</sub> が主たる生成物であることがわかる。

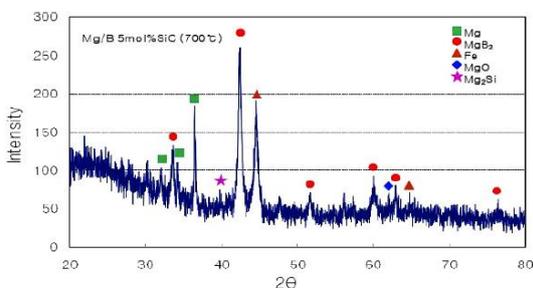


図 4 線材から取り出した反応生成物の X 線回折パターン。

図 5 (a) には 5 モル%の SiC を添加し、700°C で 1 時間熱処理した線材の MgB<sub>2</sub> 破断面の走査電子顕微鏡写真を示す。比較のために、図 5 (b) には、通常の PIT 法による線材の破断面の組織を示す。通常の PIT 法線材では粒状の MgB<sub>2</sub> 組織が得られ、また多くの空隙が存在しているが、これは PIT 法による MgB<sub>2</sub> 線材の典型的な組織である。一方拡散法線材の組織は PIT 法線材とは明らかに異なっており、PIT 法に比べてはるかに充填率の高い組織となっている。これより、Mg 拡散法が高い MgB<sub>2</sub> 充填率を得る有効な方法であることがわかる。

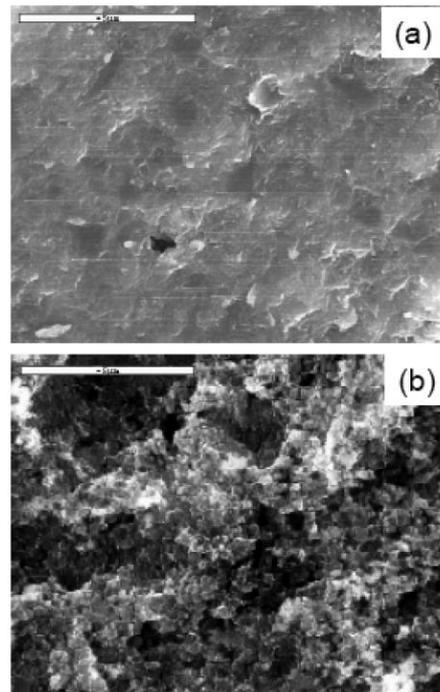


図 5 5 モル%の SiC を添加し、700°C で 1 時間熱処理した線材の破断面。(a) Mg 拡散法による線材。(b) 通常の PIT 法による線材。

得られた線材の T<sub>c</sub> を SQUID による磁化測定により評価したところ、5 モル%の SiC を添加し、700°C で 1 時間熱処理した線材では 36K の T<sub>c</sub> が得られたが、これは同じ条件で熱処理をした PIT 法による線材の値にほぼ等しい値である。

図 6 に純 Mg 棒を用いて作製した拡散法 MgB<sub>2</sub> 線材の 4.2K における J<sub>c</sub>-磁界特性を示す。なお、J<sub>c</sub> は I<sub>c</sub> を反応層の断面積で割って定義した。比較のために通常の PIT 法による線材の値も示した。拡散法線材では、熱処理温度が低下すると共に J<sub>c</sub> が向上するが、同様な傾向は PIT 法線材においても報告されている。SiC を添加した拡散法線材では無添加線材に比べて J<sub>c</sub>-磁界曲線の傾きが小さくなっているが、これは MgB<sub>2</sub> において B サイト

のカーボン置換が起き、この置換によって  $MgB_2$  の上部臨界磁界  $B_{c2}$  が増大したためと考えられる。実際、X線回折により生成した  $MgB_2$  の a 軸の格子定数を測定すると  $0.3081nm$  であり、この値は無添加試料の場合の  $0.3093nm$  よりも小さく、Bサイトのカーボン置換の起きていることがわかる。

SiC を 5% 添加し、 $670^\circ C$  で 3 時間熱処理した線材においては 8 テスラの磁界中で  $10^5 A/cm^2$ 、10 テスラの磁界中では  $41,000 A/cm^2$  の  $J_c$  が得られ、これらの値は PIT 法による線材の  $J_c=15,000 A/cm^2$  の二倍以上の高い値である。Mg 拡散法でこのように高い  $J_c$  が得られた理由は、図 5 に示したように、拡散法によって高い  $MgB_2$  の充填率が得られるためと考えられる。

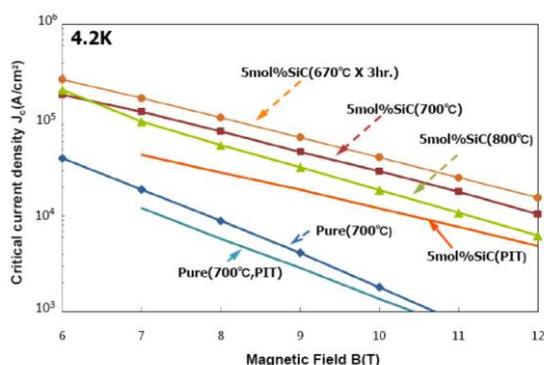


図 6 純 Mg 棒を用いた拡散法により作製した  $MgB_2$  線材の 4.2K における  $J_c$ -磁界特性。比較のために PIT 法による線材の特性も示す。

以上により、Mg 拡散法が高い  $J_c$  を有する  $MgB_2$  線材を作製する方法として極めて有望であることが判明した。今後は、熱処理条件、Mg フィラメント径、B 粉末への不純物添加など、種々の作製条件の最適化を計ると共に、多芯線材の作製を進め、本方法による  $MgB_2$  線材作製法を確立して実用化に結び付けたい。

## 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 2 件)

- ① J. M. Hur, K. Togano, A. Matsumoto, H. Kumakura, High critical current density  $MgB_2/Fe$  multicore wires fabricated by an internal Mg diffusion process, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, in press. 査読有
- ② J. M. Hur, K. Togano, A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Wada and K. Kimura,

Fabrication of high-performance  $MgB_2$  wires by an internal Mg diffusion process, Superconductor Science and Technology, 21(2008) 032001(4pp) 査読有

[学会発表] (計 5 件)

- ① J. M. Hur, 戸叶一正、松本明善、熊倉浩明、和田 仁、木村薫、内部拡散法により作製した  $MgB_2$  線材の構造と  $J_c$  特性、低温工学・超伝導学会、2009 年 5 月 15 日、早稲田大学 (東京)
- ② 熊倉浩明、新超伝導材料の可能性 —  $MgB_2$ 、鉄系超伝導、その他の新展開—、応用物理学会、2009 年 3 月 30 日、筑波大学 (つくば市)
- ③ 熊倉浩明、Densification of  $MgB_2$  layers in  $MgB_2$  tapes and wires, International Workshop on Electronic Materials and Their Applications, 2009 年 3 月 19 日、Wollongong University, オーストラリア
- ④ J. M. Hur, 戸叶一正、松本明善、熊倉浩明、和田仁、木村薫、High critical current density  $MgB_2/Fe$  multi-core wires fabricated by an internal Mg diffusion process, 2008 Applied Superconductivity Conference, 2008 年 8 月 20 日、シカゴ、米国
- ⑤ J. M. Hur, 戸叶一正、松本明善、熊倉浩明、和田 仁、木村薫、内部拡散法による  $MgB_2$  線材の作製、低温工学・超伝導学会、2007 年 11 月 22 日、宮城県民会館、仙台

## 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・超伝導材料センター・センター長  
研究者番号：9 0 3 5 4 3 0 7

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

戸叶一正 (TOGANO KAZUMASA)  
独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導材料センター・研究業務員  
研究者番号：6 0 3 6 1 1 6 9  
松本 明善 (MATSUMOTO AKIYOSHI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導材料センター・主任研究員

研究者番号：50354303  
許子萬 (HUR JAHMAHN)  
東京大学・新領域創成科・大学院生