

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25420696

研究課題名(和文) 強固な粒間結合を有するex situ法MgB₂線材の開発研究課題名(英文) Development of ex situ processed MgB₂ conductors with strong grain connectivity

研究代表者

藤井 宏樹 (FUJII, Hiroki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・高温超伝導線材グループ・主席研究員

研究者番号：80354306

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)：ex situ法MgB₂線材に於いて、結晶粒間結合を改善するために、焼結反応の阻害となるMgB₂粒表面層のMgO除去を行った。弱酸性溶液による溶解除去、Ca化合物添加による還元除去、粉碎処理による機械的除去のうち、臨界電流密度(Jc)特性の改善に最も有効であったのが機械的除去であった。この手法を用いた研究は既に報告されているが、粉碎処理による活性粉末の取り扱いに注意することによって、これまでの報告値と比較して、温度-269 (4.2 K)、磁束密度10 T(テスラ)でのJc値は2倍、線材の最適加熱処理温度は100 以上低下した。

研究成果の概要(英文)：In order to improve grain connectivity in ex situ processed MgB₂ conductors, we have made attempt to remove MgO layers on the surface of MgB₂ grains. Among three methods, the dissolution in weak acid solutions, reduction by the addition of Ca compounds and mechanical removal through ball milling process, the most effective method was the mechanical removal. Although this method is already studied by several authors, with paying attention to the highly reactive milled powders, the Jc value at 4.2 K and 10 T was doubled and the optimized heat-treatment temperature decreased by more than 100 degree, compared with the previously reported values.

研究分野：超伝導線材

キーワード：二硼化マグネシウム ex situ法線材 臨界電流密度特性 結晶粒間結合 MgO層除去

1. 研究開始当初の背景

二硼化マグネシウム(MgB₂)超伝導体は臨界温度(T_c)39 Kを示し、線材としてはニオブチタン合金(NbTi)の代替材や20 K近傍での応用が期待されている。MgB₂線材の一般的な作製法として、内部マグネシウム拡散(IMD)法とパウダー・イン・チューブ(PIT)法とがある。IMD法では、金属管にMg源としてMg棒を挿入し、金属管とMg棒との隙間にB源としてB粉末を充填して、線材形状に加工後加熱処理してMgB₂を生成させる。

一方、PIT法は金属管に粉末を充填して線材形状に加工するものであるが、充填粉の種類によってin situ法とex situ法とに分けられる。In situ法ではMg+Bなどの原料粉を充填、加工後に加熱処理してMgB₂を生成させる。一方ex situ法では予めMgB₂粉を充填する。加熱処理しなくても超伝導電流は流れるが、臨界電流密度(J_c)特性を改善するために加熱処理を行う。

上記3手法のうち、最もJ_c特性が優れているのはIMD法で、ex situ法が最も劣っている。これは結晶粒間の弱結合によるものである。一方、超伝導コア層の密度が最も高いのは逆にex situ法である。MgとMgB₂は同じ六方晶系で、MgB₂が生成する際にはBがMgの六方晶格子の隙間に入り、30%近くの体積減少が必然的に起こる。即ち、IMD法やin situ法でのコア層の密度改善は非常に困難である。対して、容易ではないものの、ex situ法における結晶粒間結合の改善の余地はあり、現時点で劣っているJ_c特性も更なる改善が期待できる。

2. 研究の目的

上述したようにex situ法ではコア層の密度が高く、結晶粒の弱結合を克服できればJ_c特性の改善が期待できる。そこで、本課題に於いては、結晶粒間結合の改善という観点から、ex situ法MgB₂線材のJ_c特性がどの程度まで改善可能かを調べることが目的である。

Ex situ法での弱結合の主な要因は、MgB₂粒表面のMgO層などの不純物相である。この層は大気中の酸素や水分によって形成され、ex situ法線材の加熱焼結時に障害となる。そこで、種々の方法でこのMgO層を除去し、結合の改善を試み、線材試料のJ_c特性の改善を図った。

3. 研究の方法

(1) 充填粉作製原料の検討

充填粉にはMgB₂を用いるが、市販MgB₂粉にはMgOやMgB₄などの不純物が混入している。高純度の充填粉を得るには市販品を精製するか、自作粉末を精製する必要がある。とりわけ、炭素置換されたMgB₂粉、MgB_{2-x}C_x(MBC)は市販されておらず、自作が必須となる。そこで、出発原料であるMg粉とB粉について、種々の市販試薬を用いて高純度のMBCの作製を試みた。こうして得られた粉末を用いて線材試料を作製し、評価を行った。

Mg源として、粒径の異なる市販Mg粉末(-20+100メッシュ及び325メッシュ)を、B源として純

度の異なる3種の市販アモルファス粉末(純度95.0、95-97、98.8%)を用い、C源としてカーボンブラックを用いた。これらをMg:B:C=1.1:1.95:0.05のモル比に混合し、900°Cで焼成した。得られた粉末を弱酸性溶液で処理し、MgO層を除去して充填粉とした。

(2) 還元剤添加

MgO層を酸性溶液で溶解除去する上述した手法の他、別手法として還元剤の添加によるMgO層の除去を試みた。古典的にMgOの還元はCaC₂で行われており、本研究ではCa化合物の添加でMgOの還元除去を行い、線材試料のJ_c特性に及ぼす影響を調べた。還元剤としてCa化合物CaC₂(純度80%)及びCaH₂(純度95%)を選択した。

市販MgB₂粉にCaC₂(CaH₂)をMgB₂:CaC₂(CaH₂)=100:y(y=1, 3, 6, 10)のモル比で添加し、混合して充填粉とした。また一部の混合粉については粉碎処理を行った。

(3) 機械的粉碎

充填粉の粉碎処理による粒表面の汚染層の機械的除去は既に報告されているが、粉碎によって粉末の活性度は増すと同時に大気中の酸素や湿気などにより劣化し易くなる。粉碎によってJ_c特性は改善されるが、その値は報告者によりまちまちで、且つ線材の最適加熱処理温度も800-950°Cに亘っている。この違いは、報告者によって粉碎条件が異なる他、これまで活性粉末の取り扱いに十二分な注意が払われていなかったためであると思われる。そこで、粉碎処理粉末の取り扱いに注意しながら、改めて機械的粉碎によるJ_c特性の改善の効果について調べた。

市販MgB₂粉に種々の条件で遊星ボールミル装置で粉碎処理を施し、Fe管に充填して線材形状に加工、加熱処理を施し、評価を行った。線材の最終加熱処理まで、粉碎粉、加工線材は、Arガス雰囲気グローブボックス内で取り扱った。

4. 研究成果

(1) MgB₂作製原料粉の影響

各B粉末のXRDを測定すると、純度の低い安価な2種では結晶化硼素の量が多く、最も高価で純度の高い粉末では、微量のB₂O₃の存在のみが確認された。また、その粒径も他の2種に比べて際だって小さく、数百ナノメートル以下であった。

焼結後の粉末のX線回折(XRD)を測定すると、粗いMg粉末を用いた場合には、B粉末の種類に関わらず、MgOの存在がほとんど確認できなかったのに対し、微粉末を用いると、MgOが明確に存在していた。これはMg微粒子の表面に薄いMgO層が形成されており、焼成によってMgOが結晶化したためだと思われる。

焼結後に生成したMgO相を除去するには酢酸による処理が必須であったが、最も高純度なB粉末を用いた場合は、酢酸よりも弱い有機酸で十分であった。

線材試料の J_c 特性に関しては、Mg 微粒子の場合、純度の最も低い B 粉末以外の 2 種の B 粉末を用いると、同等の優れた特性が得られた。一方、Mg 粗粒子の場合、高純度 B 粉末では、他の 2 種の B 粉末を使用した場合と比べて極めて劣っていた。これは高純度 B 粉末は、他の B 粉末と比べて粒径が極めて小さく、Mg 粗粒子との均質混合がされていなかったためと考えられる。即ち、Mg 源としては、混合という観点から微粒子を用いた方が良いことが明らかとなった。得られた J_c 値は、4.2 K、10 T において、最高で 60 A/mm^2 程度であった。

(2) 還元剤添加効果

還元剤添加粉末焼結体の XRD から、添加によって CaB_6 と Mg が生成し、無添加試料では存在する MgB_4 は除去されることがわかった。また、 MgO については体積分率の減少が、 MgB_2 については増加が認められた。

線材試料の J_c 特性は添加によって改善したが、その傾向は添加物によって異なっていた。 CaC_2 添加では高磁界特性が、 CaH_2 添加では低磁界特性が改善した。これらの改善は、両添加試料に於いて、 MgB_2 の増加が一因であると思われる。これに加えて、 CaC_2 添加に関しては、炭素置換による上部臨界磁界 (H_{c2}) の向上が高磁界特性の改善に寄与していると思われる。しかしながら、 CaC_2 は高純度の試薬が入手できず、使用した市販品に混入している不純物が弱結合を招き、低磁界特性の劣化を引き起こしているものと思われる。

得られた J_c 値は、4.2 K、10 T において、最高で 15 A/mm^2 程度であった。

(3) 機械的粉碎効果

粉碎エネルギーが増大すると、結晶粒径と結晶子の微細化が起こり、それと同時に粉碎容器材の混入量も増加した。結晶子サイズは従来報告されている値よりも半分以下になっており、5 – 6 nm であった。また、線材の最適加熱処理温度 (T_{opt}) は、図 1 に示すように、優れた J_c 特性を示す試料では、 $700 - 750^\circ\text{C}$ となり、4.2 K、10 T での J_c 値は 200 A/mm^2 であった。これまでに報告されている同手法によって作製した線材試料の T_{opt} と同環境下での J_c 値は、それぞれ $800 - 950^\circ\text{C}$ 、 100 A/mm^2 であり、本課題では、より低温での作製並びに J_c 特性の更なる改善を得ることができた。

この改善の理由としては、 T_{opt} の低下の寄与が大きいと考えられる。粉碎した高活性粉末は大気で汚染されると焼結に要するエネルギーが高くなり、 T_{opt} が高くなる。加熱処理温度が高くなると、超伝導コア層内の MgB_2 の分解に伴う MgB_4 や MgO 等の異相の析出が多くなり J_c 特性の低下を引き起こす。また、 T_{opt} の低下はコア層とシース材との界面での反応を抑制すると同時に結晶子の成長を抑える。結晶子サイズの低下は H_{c2} の上昇をもたらすという報告があり、結晶子成長の抑制は、 H_{c2} の低下を抑えるのに有効となる。

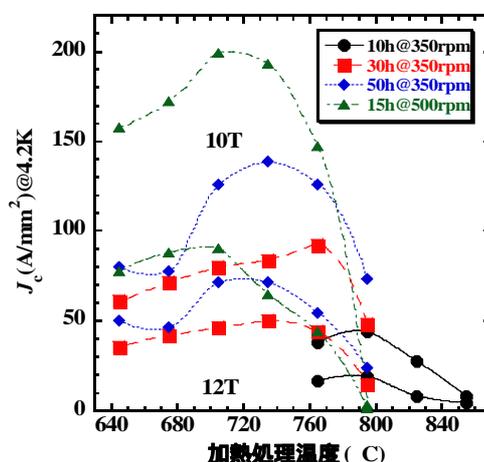


図 1 回転数 350 及び 500 rpm で 10 – 50 h 粉碎した MgB_2 粉を用いて作製した ex situ 法線材の 4.2 K、10 及び 12 T での J_c 値。線材の加熱処理温度に対する分布を表す。

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)

[全雑誌査読有]

(1) “Improved critical current density in ex situ processed MgB_2 tapes by the size reduction of grains and crystallites by high-energy ball milling”

H. Fujii, A. Ishitoya, S. Itoh, K. Ozawa and H. Kitaguchi: *Cryogenics* 82 (2017) 15–24.

DOI: 10.1016/j.cryogenics.2017.01.002

(2) “Effect of additions of Ca compounds to the filling powder on the reduction of MgO and the critical current density properties of ex situ processed MgB_2 tapes”

H. Fujii, A. Ishitoya, S. Itoh, K. Ozawa and H. Kitaguchi: *J. Alloys Comp.* 664 (2016) 650–656.

DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.01.027

(3) “The effect of refinement of carbon-substituted MgB_2 filling powder using various starting powders on the microstructure and critical current density of ex situ processed superconducting tapes”

H. Fujii, K. Ozawa and H. Kitaguchi: *Supercond. Sci. Technol.* 27 (2014) 035002.

DOI: 10.1088/0953-2048/27/3/035002

[学会発表] (計 6 件)

(1) 藤井 宏樹、石戸谷 章、伊藤 真二、北口 仁、「活性粉末を使用した ex situ 法 MgB_2 線材の最適加熱処理温度」、2017 年度春季低温工学・超伝導学会、2017 年 5 月 22 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

- (2) 藤井 宏樹、石戸谷 章、伊藤 真二、小澤 清、北口 仁、「活性粉末を使用した ex situ 法 MgB₂ 線材の作製と臨界電流密度特性」、2016 年度春季低温工学・超電導学会、2016 年 5 月 31 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)
- (3) 藤井 宏樹、石戸谷 章、伊藤 真二、小澤 清、北口 仁、「還元剤添加による ex situ 法 MgB₂ 線材の臨界電流密度特性の改善」、2015 年度秋季低温工学・超電導学会、2015 年 12 月 2 日、姫路商工会議所(兵庫県姫路市)
- (4) 藤井 宏樹、小澤 清、北口 仁、「ex situ 法 MgB₂ 線材の臨界電流密度特性に及ぼす充填粉への還元剤添加効果」、2015 年度春季低温工学・超電導学会、2015 年 5 月 27 日、産業技術総合研究所つくばセンター 共用講堂(茨城県つくば市)
- (5) 藤井 宏樹、小澤 清、北口 仁、「精製した MgB_{2-x}C_x 粉を用いて作製した ex situ 法線材の超伝導特性」、2014 年度春季低温工学・超電導学会、2014 年 5 月 27 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)
- (6) 藤井 宏樹、小澤 清、北口 仁、「ex situ 法炭素置換 MgB₂ 線材の作製と超伝導特性」、2013 年度春季低温工学・超電導学会、2013 年 5 月 14 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 宏樹 (FUJII, Hiroki)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構・高温超伝導線材グループ・主席研究員

研究者番号: 80354306