

令和 3 年 8 月 13 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01699

研究課題名（和文）新高温超伝導体の応用に向けたバルク材料基盤の創出

研究課題名（英文）Study on emerging bulk materials for application of new high-temperature superconductors

研究代表者

山本 明保（Yamamoto, Akiyasu）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：20581995

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：マグネシウム蒸気をホウ素に作用させてMgB₂超伝導多結晶バルクを得る、マグネシウム気相輸送法（MVT法）を開発した。得られた円盤状のMgB₂バルクは高い充填率と高い相純度を有していた。臨界電流密度は従来法で作製した試料の約2倍に向上した。これらの結果から、MVT法は、強磁場磁石に不可欠な循環超伝導電流とバルクサイズを向上させることで、MgB₂超伝導多結晶バルクの優れた磁場性能を引き出す有効な手法の一つであることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、日本で発見された新しい高温超伝導体の応用に向けて、バルク（塊状）材料の合成に関する研究を行った。マグネシウムの蒸気を活用してバルク材料を合成する新しいプロセスを発明し、従来よりも高性能な超伝導体のバルクを得ることに成功した。この成果は、希少な寒剤を必要とせずに高温で動作可能な、コンパクトな超伝導機器の応用につながるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：Magnesium Vapor Transport method (MVT method) has been developed, in which magnesium vapor is treated with boron to obtain MgB₂ superconducting polycrystalline bulks. The obtained disk-shaped MgB₂ bulk had high packing factor and high purity. The critical current density J_c is about twice as high as a sample produced by the conventional in situ technique, due to the reduction of voids and impurities. Trapped field of 1 T was measured at 10 K. Our results show that MVT method is one of the most effective techniques to extract superior trapped field performance of polycrystalline bulk MgB₂ magnets through enhancing circulating supercurrent density and bulk size both of which are essential for high field trapped field magnets.

研究分野：無機材料および物性関連

キーワード：超伝導材料 バルク

1. 研究開始当初の背景

金属系超伝導体最高の臨界温度 ($T_c = 39$ K) と高い上部臨界磁場をもつ MgB_2 は、ヘリウム温度 (4.2 K) よりも高温での応用が可能な超伝導材料として注目されている。超伝導バルク磁石としての応用を考えた場合、 MgB_2 は粒界弱結合の影響がなく、無配向多結晶体であっても巨視的な超伝導電流を得やすいため、多結晶形態のバルクに高磁場を捕捉することが期待できる。また、 MgB_2 多結晶バルクでは、粒界が高密度かつ一様に分布し、量子化磁束のピンニングセンターとして働くため、捕捉磁場の空間的・時間的均一性に優れていることが報告されている [1]。プロセスの観点では、多結晶型の MgB_2 バルクは、熔融凝固法で作製される REBCO 単結晶バルクに対して、比較的簡便なセラミックス作製技術を適用することが可能で、作製プロセスがシンプルなことが利点である。

一方で、 MgB_2 バルクの捕捉磁場 (B_T) は、REBCO バルクの B_T と比較すると現状では十分ではない。一般的に、バルク内に環状超伝導電流 (電流密度 J) が一様に流れると仮定すると、超伝導バルク磁石の中心捕捉磁場は、

$$B_T = \mu_0 J r k$$

と表される。 r はバルクの半径で、 k はバルクの半径と厚みに依存するジオメトリカルパラメータである。 B_T には J と r が強く作用することから、作製プロセスの検討による高電流密度化やバルクの大型化が試みられている。従来の *in situ* 法では、反応前にマグネシウムが存在した箇所が反応後に空隙として残存するため MgB_2 の充填率が 50% 程度と低い。また、原料マグネシウムに由来する MgO 等の酸化物不純物も多いため、コネクティビティが抑制される。電流密度の向上には、 MgB_2 の高充填率化と不純物の低減が有効なアプローチの一つとなる。

2. 研究の目的

本研究では、高純度、高充填率な大型 MgB_2 バルクを常圧下で合成できる新しいプロセスとして、マグネシウム蒸気の輸送、拡散による Mg Vapor Transport (MVT) 法を検討した。マグネシウムの融点は約 650°C 、沸点は約 1091°C であり、融点以上で比較的高い金属平衡蒸気圧 (4750 Pa@ 800°C) を有する。Mg-B 二元系では、マグネシウムの平衡蒸気圧下において、少なくとも 900°C 以下の温度で MgB_2 が安定相として存在する。また、高融点を持つ MgO の蒸気圧はマグネシウムと比較して低いため、 MgO を含まない高純度なマグネシウム蒸気のみがマグネシウム蒸気源からホウ素部に輸送されることを期待した。

3. 研究の方法

マグネシウム気相輸送法による試料合成の概略を Fig. 1 に示す。マグネシウム蒸気源と MgB_2 の前駆体となる円盤状ホウ素源ペレットとを分離して配置した。系全体を加熱し、マグネシウム蒸気源から蒸発した高純度なマグネシウム蒸気を、三角格子状に配されたピンホールを有する多孔隔壁を介してホウ素部へ輸送、拡散、反応させ、 MgB_2 バルクを得た。多孔隔壁は円盤状ホウ素源ペレットを固定するために設置した。熱処理中に熔融したマグネシウム蒸気源とホウ素源ペレットとが直接接触するのを防ぐため、防液堤をホウ素源ペレットの両側に設置した。反応系はマグネシウム蒸気の漏出、及び酸素等との反応を防ぐために金属容器内に密閉し、熱処理は不

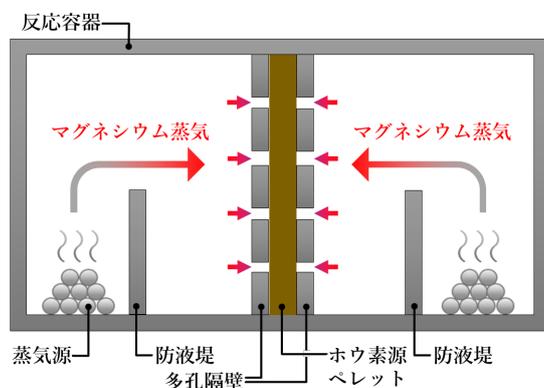


Fig. 1 Conceptual diagram of the Mg Vapor Transport (MVT) method.



Fig. 2 Appearance photograph of MgB_2 bulk produced by the MVT process. The central part is bulk MgB_2 (diameter 20 mm, thickness 2 mm). The outer part is a reinforced steel ring. Hexagonal structures developed around circles corresponding to the Mg diffusion holes can be observed.

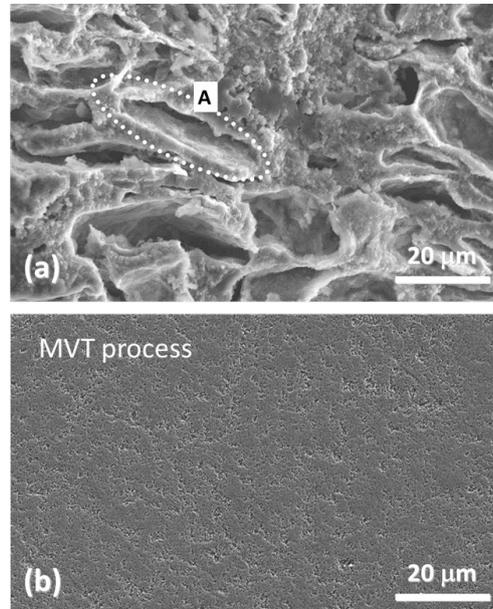


Fig. 3 Secondary electron images for the fractured surfaces of the MgB_2 bulks produced by *in situ* method (a) and the MVT method (b). In (a), a region surrounded by a white dotted oval (“A”) indicates a void.

活性アルゴン雰囲気下で行った。金属マグネシウム（とくに熔融マグネシウム）は、大気中の酸素、窒素、水、二酸化炭素等とも容易に反応し得るため、取り扱いや熱処理、熱処理後の試料取出し等は、必ず十分な検討と安全対策を施した上で行う必要がある。

マグネシウム蒸気源には金属マグネシウム（純度 99.9%）を用いた。また、ホウ素源ペレットには、ホウ素（純度 98.5%）を一軸プレスによって直径 20 mm、厚み 2 mm の円盤状にしたものを用いた。熱処理条件はアルゴン雰囲気下で 800°C、72 h とし、充填率（試料密度を MgB_2 の理論密度 2.624 g/cm³ で除した値）が 80% の MgB_2 バルクを得た。また、参照試料として、1 : 2 のモル比で混合したマグネシウムとホウ素の混合粉末を用いて *in situ* 法 MgB_2 バルク体を PICT 法[2]により作製した。

得られた円盤状の MgB_2 バルク体に対して捕捉磁場測定を行った。小型 GM 冷凍機を用いて試料を T_c 以下に冷却し、超伝導マグネットを用いて静磁場下冷却条件により 6 T の磁場下で着磁を行った。バルク体の捕捉磁場特性はバルク体両表面中心に配置した極低温トランスバース型ホール素子を用いて測定し、捕捉磁場の温度依存性等を評価した。捕捉磁場測定後に円盤状バルク体試料を短冊状に切り出し、構造及び磁化特性の評価を行った。構成相の評価は XRD 解析により、バルク断面及び表面における微細組織は SEM により、化学組成は EDX により評価した。バルクから切り出した小片試料 (0.5 × 1 × 1.5 mm) に対して、SQUID VSM を用いて磁化測定を行った。10 Oe 下における磁化の温度依存性より、完全反磁性を示す磁化の 10% となる温度を T_c と定義して導出した。拡張ビーンモデルを用い、ヒステリシスループ幅 ΔM から 20 K における J_c を導出した。

4. 研究成果

MVT 法により得られた MgB_2 バルク（直径 20 mm、厚み 2 mm）の外観を Fig. 2 に示す。研磨後のバルク表面は、茶味がかかった黒色で金属光沢を有していた。バルク表面には多孔隔壁のマグネシウム拡散孔と接していた箇所を中心に六角形状の構造もみられた。質量から見積られた MgB_2 バルクの充填率は 80% であり、*in situ* 法で作製した MgB_2 バルク（約 50%）と比較して約 1.6 倍高く、高密度であった。

Fig. 3 に *in situ* 法 (a) と MVT 法 (b) により作製したバルクの破断面における二次電子像を示す。*in situ* 法により作製したバルクにおいては、数十マイクロメートルのサイズの扁平形状の空隙が多くみられた（例えば、白点線 “A” で囲まれた領域）。粗大な空隙は、熱処理前にマグネシウムが存在した箇所と対応していると考えられ、低い充填率に帰結する。一方、MVT 法により作製したバルクにおいては、*in situ* 法で見られるような粗大な空隙は認められず、比較的緻密で、均一性に優れた微細組織が観察された。

Fig. 4 に *in situ* 法と MVT 法により作製したバルク試料の粉末 X 線回折パターンを示す。いずれにおいてもほぼ単相の MgB_2 相が得られているが、MVT 法により作製した試料では MgO 不純物

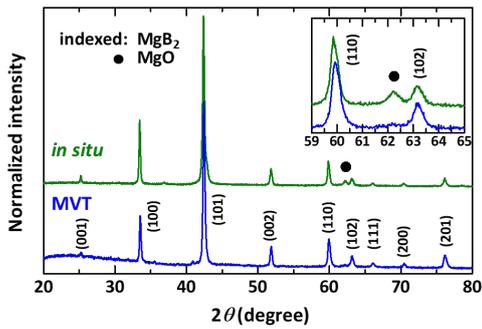


Fig. 4 Powder X-ray diffraction patterns for the MgB_2 bulk samples produced by *in situ* method and the MVT method. Inset shows an enlarged view of the 59–65 degree area.

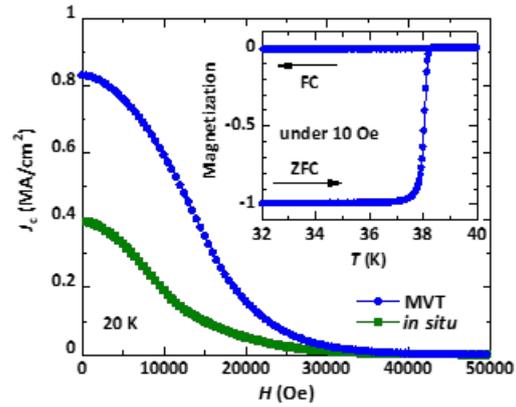


Fig. 5. Critical current density as a function of external magnetic field at 20 K for the MgB_2 bulk samples produced by *in situ* method and the MVT method. Inset shows temperature dependence of normalized magnetization under 10 Oe for the zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) sample produced by the MVT method.

相のピークはほぼみられず、Rietveld 解析より MgO 量は *in situ* 法と比較して約 70% 減少していた。MVT 法により作製したバルク試料が高純度であった理由としては、蒸気源である金属マグネシウム粉末中に含まれる MgO は融点が 2000°C 以上と高く、熱処理温度 (800°C) における蒸気圧が低いため、蒸気源部に固相として残存し、原理的に MgB_2 部に輸送されなかったことが挙げられる。

MVT 法により作製した MgB_2 バルク小片試料の磁化の温度依存性を Fig. 5 内挿図に示す。38 K で超伝導転移を示しており、転移幅は 0.5 K 以下とシャープであった。*in situ* 法と MVT 法により作製した MgB_2 バルク小片試料の 20 K における臨界電流密度 J_c の磁場依存性を Fig. 5 に示す。MVT 法により作製した試料の自己磁場下における J_c は 0.8 MA/cm² を超えており、*in situ* 法と比較して 2 倍以上高い値が得られた。MVT 法試料における J_c の向上は、充填率の増加と不純物の減少によりコネクティビティが改善したことによると考えられる。

MVT 法により作製した MgB_2 円盤状バルク試料における捕捉磁場の温度依存性を測定した。静磁場着磁後、10 K においてバルク表面で 1 T を上回る磁場を捕捉し、温度の上昇とともに捕捉磁場は減少した。20 K、30 K においては、10 K における捕捉磁場の約 77%、約 38% の磁場をそれぞれ捕捉し、超伝導転移温度である 38 K において消失した。バルクの両面での捕捉磁場の差は数% 程度であり、この結果は循環電流の均一性が良好であることを示唆する。

以上より、超伝導バルク磁石の高捕捉磁場化に必須な高超伝導電流密度と大型化とを同時に達成できる可能性を持つ MVT 法は、 MgB_2 多結晶バルク磁石の開発に向けた有効な手法の 1 つであると結論できる。

参考文献

- [1] A. Yamamoto et al., Applied Physics Letters 105, 032601 1–4 (2014).
- [2] A. Yamamoto et al., Superconductor Science & Technology 17, 921–925 (2004).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Sanogawa Yu, Yamamoto Akiyasu	4. 巻 83
2. 論文標題 Development of Highly Pure Polycrystalline Superconducting MgB2 Bulks by Mg Vapor Transport (MVT) Method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Metals and Materials	6. 最初と最後の頁 341 ~ 345
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.JA201907	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tokuta Shinnosuke, Yamamoto Akiyasu	4. 巻 7
2. 論文標題 Enhanced upper critical field in Co-doped Ba122 superconductors by lattice defect tuning	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 111107 ~ 111107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5098057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計54件（うち招待講演 12件 / うち国際学会 29件）

1. 発表者名 山本明保
2. 発表標題 高温超電導バルクの 材料研究開発における最近の展開
3. 学会等名 電気学会 超電導機器研究会 超電導バルクの産業応用フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中里佳, 山本明保
2. 発表標題 Mg気相輸送(MVT)法によるMgB2バルクの作製と捕捉磁場特性の評価
3. 学会等名 第99回低温工学・超伝導学会研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Uemura, A. Yamamoto
2. 発表標題 Synthesis of Ba122 thick films by vapour diffusion method
3. 学会等名 14th European Conference on Applied Superconductivity (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本明保
2. 発表標題 多結晶型超伝導バルク材の組織制御と応用に向けた課題
3. 学会等名 東北・北海道支部 第3回 材料研究会合同研究会 第18回高温超伝導バルク材「夏の学校」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Yamamoto, S. Tokuta, T. Obara, Y. Okada, A. Ishii, A. Yamanaka, Y. Shimada, S. Hata, K. Iida
2. 発表標題 Understanding routes for controlling inter- and intra-granular structure of polycrystalline Ba122 superconducting materials
3. 学会等名 10th ACASC/2nd Asian ICMC/CSSJ Joint Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 A. Yamamoto, Y. Sanogawa, K. Ishikawa, M. Michishita, N. Shimazaki
2. 発表標題 Exploring the potential of MgB2 superconducting bulk magnet
3. 学会等名 Applied Superconductivity Conference 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Sanogawa, A. Yamamoto
2. 発表標題 Synthesis and trapped field properties of dense MgB ₂ bulks by Magnesium Vapor Transportation (MVT) method
3. 学会等名 31th International Symposium on Superconductivity (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	国立強磁場研究所			
英国	ケンブリッジ大学	ブルーネル大学		