

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560312

研究課題名(和文) 化学溶液処理によるPIT法MgB<sub>2</sub>超伝導線材の高性能化研究課題名(英文) Enhancement of performance in PIT-processed MgB<sub>2</sub> superconducting tapes by chemical solution process

研究代表者

藤井 宏樹 (FUJII HIROKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導材料センター・主幹研究員

研究者番号：80354306

研究成果の概要(和文)：

パウダー・イン・チューブ(PIT)法による MgB<sub>2</sub> 超伝導線材において、充填する MgB<sub>2</sub> 粉を予め処理する有機酸溶液の温度や濃度を変化させた。高濃度ほど、線材の臨界電流密度( $J_c$ )特性は向上したが、逆に高温では特性の向上の度合いは小さくなった。また予め炭素置換した充填粉末を用いると、未反応の炭素が弱結合として働き、特性は劣化した。この他、米国輸出規制によって入手困難な高品質アモルファス硼素を用いない、MgB<sub>2</sub> の作製法を確立した。

研究成果の概要(英文)：

The parameters of temperature and concentration of organic acid solutions with which filling MgB<sub>2</sub> powder is treated for powder-in-tube (PIT)-processed tapes were investigated. With increasing the concentration, the improvement in critical current density ( $J_c$ ) property of tapes is enhanced. On the other hand, the  $J_c$  improvement is smaller at high temperature. The use of MgB<sub>2-x</sub>C<sub>x</sub> powder as filling powder deteriorates the  $J_c$  property of tapes because unreacted carbon acts as weak coupling. We have also established an alternative preparation route for MgB<sub>2</sub> using B source except high-quality amorphous B on which US export controls are imposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：超伝導材料

科研費の分科・細目：電気電子工学

キーワード：電子・電気材料工学

## 1. 研究開始当初の背景

2006-2007年度の科研費基盤研究(c)「微細組織制御による高性能 MgB<sub>2</sub> 線材の開発」では、パウダー・イン・チューブ(PIT)法で作製する MgB<sub>2</sub> 超伝導線材において、金属シース材に充填する MgB<sub>2</sub> 粉を予め有機酸溶液で

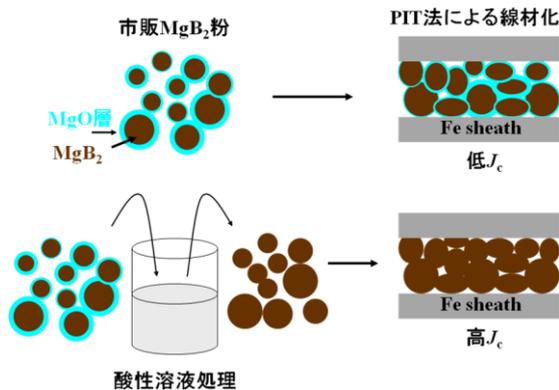
処理すると、線材の臨界電流密度( $J_c$ )特性が高磁界で1桁向上することを明らかにした。前課題では、処理は、所定の濃度溶液を用いて室温で行っており、本課題ではこれを更に進めて、溶液濃度や温度が  $J_c$  特性に及ぼす影響を調べた。また、 $J_c$  向上の原因として溶媒か

らの炭素置換が挙げられるが、その置換量は微量であり、特性向上は限られる。そこで予め炭素置換させた粉  $MgB_{2-x}C_x$  を充填粉として用いて線材作製を行い、その特性についても調べた。

## 2. 研究の目的

PIT 法  $MgB_2$  線材の作製において、充填粉である  $MgB_2$  は、その粒表面に酸化層が形成され、劣化している。この酸化層は焼結の際に障害となり、弱結合、即ち  $J_c$  特性の劣化を導く。そこで、この酸化層を除去するために、有機酸溶液で処理を行った (図 1)。この処理粉末を使用した線材試料の  $J_c$  特性が大幅に向上することをこれまでに報告した。その原因として、ブロッキング層として働いていた酸化層の除去による、溶媒からの炭素置換の促進があるが、それでも、その置換量は微量であった。炭素置換は上部臨界磁界 ( $B_{c2}$ ) を向上させ、線材の  $J_c$  の高磁界特性を改善させる。そこで、炭素置換量を増やした充填粉を用いて線材を作製し、その特性を調べることが目的とした。

また、これとは別に活性な Mg-B(-C-H)系粉



を作製し、その使用による線材の  $J_c$  特性の改善を図ることも目的とした (図 2)。

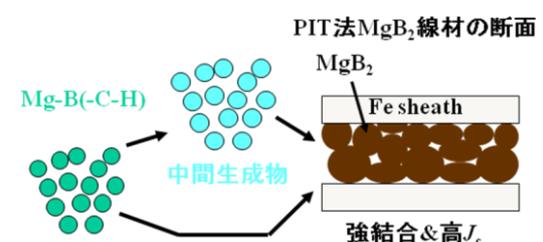


図 1.  $MgB_2$  粉末の溶液処理による線材試料の  $J_c$  特性改善

図 2. Mg-B(-C-H)系物質からの線材作製

## 3. 研究の方法

有機酸溶液処理はこれまで、所定の溶液濃度、室温で行われた。そこで、溶液濃度や温度のパラメータが、線材の炭素置換量や  $J_c$  特性に及ぼす影響を調べた。また、これとは別

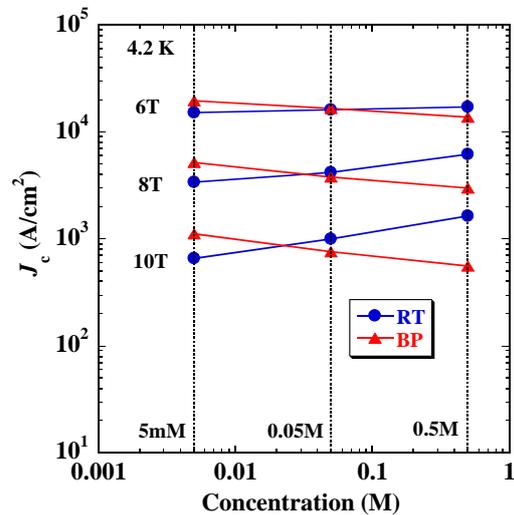
に予め炭素置換させた粉末  $MgB_{2-x}C_x$  を作製し、それを用いて作製した線材試料の組織や特性を調べた。

一方、Mg-B(-C-H)系物質の分解から  $MgB_2$  を生成させると、分解による中間生成物及び  $MgB_2$  粒表面の劣化が、市販の Mg、B、 $MgB_2$  粉などと比べて抑えられ、強結合が図られるものと期待される。本研究ではこのような物質のうち、Mg と B が 1:2 の比で含まれている物質の一つ、 $Mg(BH_4)_2$  の加熱分解による生成物を調べ、PIT 法による線材試料の試作も行った。

## 4. 研究成果

(1)有機酸溶液の濃度及び温度が  $J_c$  特性に及ぼす影響

有機酸溶液として、濃度調製が容易な安息香酸/ベンゼン溶液を用いた。溶液濃度が高いほど、炭素置換量は増加し、逆に高温 (沸点) では減少した (図 3)。即ち、 $J_c$  特性の改善に



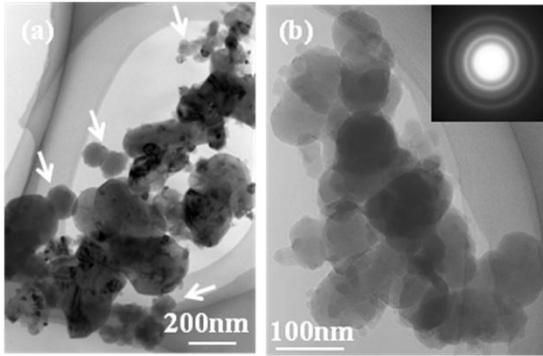
は高濃度、室温が有利であった。他の溶液でも同様な傾向が見られた。

図 3. 種々の濃度(0.005(5m)M, 0.05M, 0.5M)の安息香酸/ベンゼン溶液を用い、室温(RT)及び沸点(BP)で処理した粉末を用いた  $MgB_2$  線材の  $J_c$  特性

(2)炭素置換  $MgB_{2-x}C_x$  粉末使用線材の  $J_c$  特性

$MgB_{2-x}C_x$  ( $x = 0.05, 0.1$ )粉末を自作し、PIT 法で線材作製を行った。 $x = 0$  の線材と比較して、 $J_c$  の磁界依存性は、炭素置換による  $B_{c2}$  の向上のために小さくなった。一方、 $J_c$  値は高磁界側では向上したものの、低磁界側では低下した。磁化測定の結果とから、これは弱結合によるものであると推察される。

炭素置換粉には  $MgB_2$  の他、アモルファス状の微粒子が、透過電子顕微鏡で多数観察された (図 4)。この炭素由来によると考えられる微粒子が弱結合を引き起こしているもの

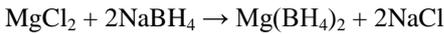


と考えられる。即ち、炭素置換粉末の充填粉としての使用は、 $J_c$  特性の大幅な向上には繋がらないことが明らかとなった。

図 4. 炭素置換  $MgB_{1.9}C_{0.1}$  粉末の(a)電子顕微鏡像。矢印で示したのは不純物粒子。(b)不純物粒子の拡大像と、それに対応する電子線回折図。アモルファス状であることを示す。

### (3) $Mg(BH_4)_2$ の熱分解挙動と PIT 法による線材作製

以下の反応式に従い、 $MgCl_2$  と  $NaBH_4$  との複分解反応から  $Mg(BH_4)_2$  を得た。



こうして得られた  $Mg(BH_4)_2$  を加熱分解させると、ほぼ単相の  $MgB_2$  が得られた。

この反応は、エチルエーテル( $Et_2O$ )中で行うが、 $NaCl$  を分離した後の粘性溶液を加熱乾燥する際、真空中で行う場合と、不活性ガス気流中で行う場合とで、最終生成物として得られる  $Mg(BH_4)_2$  粉末中に残る溶媒  $Et_2O$  の量が異なっていた。即ち、加熱分解によって生成した  $MgB_2$  の  $a$  軸長が異なっており、それは残留溶媒  $Et_2O$  に起因する炭素置換量の違いによるものと推察される。真空中で乾燥させた場合は、溶媒がほぼ完全に除去され、 $a$  軸長の縮小は見られず、炭素置換は確認できなかったが、ガス気流で乾燥させた場合は、 $a$  軸長が縮小し、 $x = 0.03-0.04$  ( $MgB_{2-x}C_x$ )相当の炭素置換が確認された。

$Mg(BH_4)_2$  を充填粉として PIT 法で線材を作製したところ、その臨界温度( $T_c$ )は、低い結晶性のために 35K 程であった。また、4.2K、自己磁界中では 20A の臨界電流( $I_c$ )が得られたが、1T の印加磁界で  $I_c$  は 0A となった。これは  $Mg(BH_4)_2$  から  $MgB_2$  が生成する際に体積が 1/3 程度に減少するために引き起こされる弱結合によるものと考えられる。

そこで、この体積収縮を避けるため、真空中 230°C で加熱乾燥させた  $Mg(BH_4)_2$  粉末を、350-450°C で煅焼したものを充填粉として用いた。得られた線材コア層の生成相はほぼ  $MgB_2$  単相であり (図 5)、 $J_c$  特性は大幅に改善され、通常の  $Mg+B$  粉末使用線材と同程度

の特性となった (図 6)。また、交流磁化率の振幅依存性は小さく、結晶粒間結合はかなり強固であるものと考えられる (図 7)。

$J_c$  特性の更なる向上には出発原料の高純度化や劣化しやすい煅焼粉の高品質化をすること、また、炭素置換によって  $B_{c2}$  を向上させることが有効であるものと考えられる。

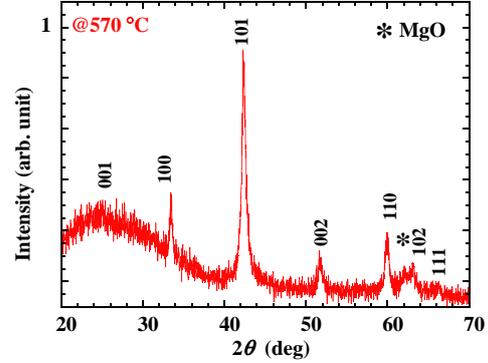
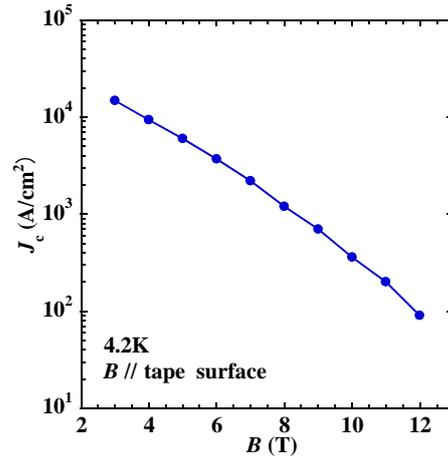


図 5. 400°C で煅焼した  $Mg(BH_4)_2$  を用いて作製した PIT 法線材のコア層の X 線回折(XRD) 図。線材は、アルゴンガス気流中、570°C で加熱処理した。 $MgB_2$  の XRD ピークには指数



付けが施されている。

図 6. 図 5 で示した線材の  $J_c$ -磁界( $B$ )特性。4.2K で線材面に平行に磁界を印加して測定した。

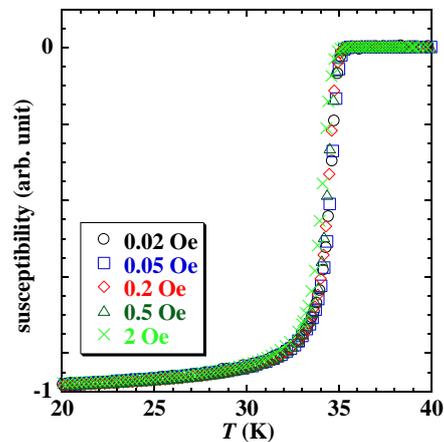


図7. 図5で示した線材の交流磁化率の実数部の振幅依存性。およそ35Kの $T_c$ を示す。

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6件)

(1) “Detrimental Effects Depending on the Sheath Materials in Ex Situ Processed Heat Treated  $MgB_2$  Wires and Tapes”

H. Fujii, K. Togano, K. Ozawa and H. Kumakura: IEEE Transactions on Applied Superconductivity (ASC'10) in press.

(2) 「有機酸溶液処理を施した  $MgB_2$  粉を用いて作製した ex situ 法線材における炭素置換と超伝導特性」

藤井 宏樹：低温工学 46 (2011) 2-9. 査読有

(3) “Critical temperature and carbon substitution in  $MgB_2$  prepared through the decomposition of  $Mg(BH_4)_2$ ”

H. Fujii, K. Ozawa: Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 125012(1)-125012(5). 査読有

(4) “Effect of temperature and concentration of solution in chemical treatment for  $MgB_2$  powder on the  $J_c$ - $B$  property of ex situ processed  $MgB_2$  superconducting tapes”

H. Fujii, K. Ozawa: Physica C 470 (2010) 326-330. 査読有

(5) “Improved critical current densities in ex-situ processed  $MgB_{2-x}C_x$  tapes using powders treated in chemical solutions”

H. Fujii, K. Togano, H. Kumakura and K. Ozawa: IEEE Transactions on Applied Superconductivity (ASC'08) vol. 19, No. 3 (2009) 2698-2701. 査読有

(6) “Grain coupling and critical current density in Fe-sheathed carbon-substituted  $MgB_2$  tapes fabricated through an ex situ process using chemically treated powder”

H. Fujii, K. Togano and K. Ozawa: Supercond. Sci. Technol. 21 (2008) 095018. 査読有

[学会発表] (計9件)

(1) 藤井 宏樹ら：「 $Mg(BH_4)_2$  粉末を用いて作製した PIT 法  $MgB_2$  線材の超伝導特性」

2010 年春季低温工学・超伝導学会

2011 年 5 月 19 日

物質・材料研究機構ならびに研究交流センター

(2) 藤井 宏樹ら：「 $Mg(BH_4)_2$  の熱分解による  $MgB_2$  の作製」

2010 年秋季低温工学・超伝導学会

2010 年 12 月 2 日

かごしま県民交流センター

(3) 藤井 宏樹ら：「 $Mg-B-H(-C-O)$ 系前駆体の熱分解による  $MgB_2$  の作製」

2010 年日本金属学会秋期大会

2010 年 9 月 25 日

北海道大学

(4) H. Fujii et al. : “Improved critical current densities in ex-situ processed  $MgB_2$  tapes sheathed with various metals using powders treated in organic acid solutions”

2010 Applied Superconductivity Conference

2010年8月4日

The Omni Shoreham Hotel, Washington, D.C.

(5) 藤井 宏樹ら：「溶液処理した粉末を用いて作製した ex-situ 法 Ta シース  $MgB_2$  超伝導線材の特性」

日本金属学会 2010 年春期大会

2010 年 3 月 28 日

筑波大学

(6) 藤井 宏樹ら：「種々の温度及び濃度で溶液処理した粉末を用いて作製した ex-situ 法  $MgB_2$  線材の特性」

2009 年秋季低温工学・超伝導学会

2009 年 11 月 19 日

岡山大学

(7) 藤井 宏樹ら：「種々の温度で溶液処理した ex-situ 法  $MgB_2$  超伝導線材の特性」

日本金属学会 2009 年秋期大会

2009 年 9 月 16 日

京都大学

(8) 藤井 宏樹ら：「ex-situ 法による炭素置換  $MgB_2$  超伝導線材の作製と特性」

日本金属学会 2008 年秋期大会

2008 年 9 月 24 日

熊本大学

(9) H. Fujii et al. “Improved critical current densities in ex-situ processed  $MgB_{2-x}C_x$  tapes using powders treated in chemical solutions”

2008 Applied Superconductivity Conference

2008 年 8 月 18 日

Hyatt Regency, Chicago

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 宏樹 (FUJII HIROKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導材料センター・主幹研究員

研究者番号：80354306

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし