

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560885

研究課題名(和文) 集合組織の形成による異方的臨界電流特性を示す硼化マグネシウム超伝導線材の創製

研究課題名(英文) Effects of textured micro-structure on the critical current anisotropy of MgB2 superconductor tapes

研究代表者

黒田 恒生 (Kuroda, Tsuneo)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット・フレッシュキャリア

研究者番号：70354305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：硼化マグネシウム超伝導体は、超電導マグネット用線材としての応用が期待されている。本研究においては、従来、臨界電流の制限因子と考えられてきた異方性に着目し、異方性を高磁界における臨界電流の改善に利用するため、臨界電流と集合組織との相関を調べることを目的とした。テープ線材の作製において、圧延加工条件を最適化し、その集合組織を制御することで臨界電流の改善に資する可能性があることを実証した。また、集合組織を持つ粉末の作製に、磁場中スリップキャスト法を利用することを検討した。

研究成果の概要(英文)：The MgB2 superconductor has been regarded as a promising material for superconducting magnet uses. In this study, we investigated the correlation between the critical current anisotropy and the microstructure of the ex situ powder-in-tube processed MgB2 tapes for obtaining a clue to some improvements in the critical current properties from the viewpoint of making use of the critical current anisotropy. The hard sheath material enhanced the critical current in high magnetic fields through the roll-induced texturing of the tape core, with respect to different orientation relations between the tape and the applied field. Additionally, results of using the slip casting method for fabricating textured powders are reported.

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：結晶・組織制御 硼化マグネシウム 臨界電流 異方性 集合組織

1. 研究開始当初の背景

39 K の高い臨界温度を示す硼化マグネシウム (MgB_2) 超伝導体は、結晶粒間の弱結合性が無い等、磁気共鳴診断装置や磁気浮上列車等の超電導機器への応用に有利な基礎的物性的特性を持ち、超電導マグネット用線材として実用化が期待されている。しかし、従来報告されている MgB_2 の臨界電流は、未だ実用には十分なレベルに達していない。 MgB_2 線材の作製法としては、簡便な方法で比較的高い特性が得られることから、パウダー・イン・チューブ法が最も広く研究されている。本方法には、金属管に充填する粉末が、Mg と B あるいは MgB_2 化合物であるかによって、それぞれインシチュー法、エクスシチュー法の2つの方法がある。従来の研究結果では、インシチュー法線材がエクスシチュー法線材よりも高い臨界電流特性が得られることが報告されている。これは主に、インシチュー法で作製される MgB_2 化合物の上部臨界磁界が、エクスシチュー法で 사용되는 MgB_2 粉末の上部臨界磁界よりも高いことに起因する。一方、最近 Eisterer 等は、上部臨界磁界の異方性が、高磁界における臨界電流の制限因子になっていることを報告し、臨界電流の改善への1つの指針を示した。

2. 研究の目的

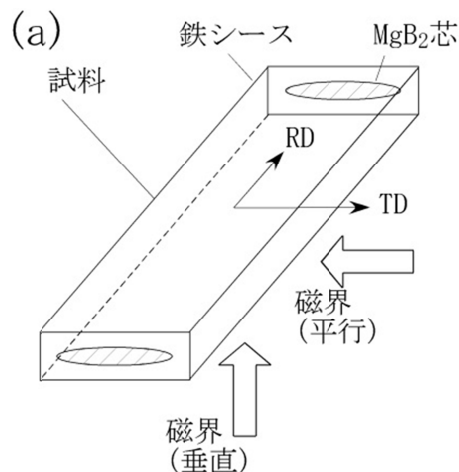
本研究では、 MgB_2 超伝導体の上部臨界磁界の異方性が、高磁界における臨界電流の制限因子であることに着目し、上部臨界磁界の異方性を利用して、高磁界における臨界電流特性を改善することを目的とした。そのために、(1) エクスシチュー法により作製したテープ材の臨界電流と微細組織との相関を調べることおよび(2) 集合組織の集積度を制御することを目標として、磁場中スリップキャスト法を利用して、集合組織を持つ粉末の作製を行うことを試みた。

3. 研究の方法

(1) エクスシチュー パウダー・イン・チューブ法により、 MgB_2 テープ材を作製した。金属管に充填する粉末として市販の MgB_2 粉末と MgB_2 化合物の硼素(B)の一部を炭素(C)で置換した $MgB_{2-x}C_x$ 粉末を準備した。 $MgB_{2-x}C_x$ 粉末の作製では、市販の MgB_2 粉末に B 粉末と鉱油を混ぜ、ボールミルにより、粉碎混合処理を行った。この混合粉を真空中、600 で2時間熱処理を施し、粉末表面に吸着した鉱油の量を調整した。一方、粉末を充填する金属管として、長さが70 mm、内径3.5 mm、外径6.2 mmの純鉄およびS45C炭素鋼製の管を準備した。これら2種類の粉末と管それぞれから構成される、計4種類の複合体を作製した。これらの複合体は、溝ロー

ルにより、2 mm角に圧延後、平ロールを使用して、厚さが0.5 mm、幅が4 mmから6.5 mmのテープ状に加工した。最後に、テープ材から長さ50 mmの試料を切り出し、アルゴンガス雰囲気中において、900 から950 の温度で30分から2時間熱処理を施し、超伝導特性の測定試料とした。上記の試料に関し、臨界温度及び臨界電流を測定した。臨界温度は、複合テープ材のシース部分を機械的に除去した後、芯部について0.02 から2.0 Oe の交流振幅の磁界中で帯磁率法により評価した。また、臨界電流値は、4.2 K の温度で12 Tまでの磁界中で4端子法により測定した。この測定では、テープ状試料と印加磁界との方位に関し、テープ状試料の幅広面と磁界が平行な場合と垂直な場合について臨界電流値の評価を行った。臨界電流値は、 10^{-4} V/m の電界が生じる電流値として定義し、臨界電流をテープ材の断面積で除した値を臨界電流密度値とした。一方、テープ材の芯部の微細組織に関し、シュルツの反射法により、 MgB_2 結晶の(001)面の極点図を作成した。図1(a)及び(b)にテープ材試料と印加磁界との方位関係及び極点図測定のためのシュルツの反射法の模式図を示す。

(2) 集合組織を持つ粉末の作製実験では、磁界中でスリップキャスト法を使用して行った。純度の高いアルコールの溶媒中に市販の MgB_2 粉末(300 mesh)を溶解し、懸濁液とした。懸濁液中の MgB_2 粒子同士の合体を防止し、液中に均一に分散させるための分散剤を添加した。さらに、超音波揺動を印加して、分散度を高める処理を施した。スリップキャストは、本懸濁液を収めた円筒形の鋳込み容器の底面に垂直に12 Tの磁界を印加し、一晚保持して行った。このように作製した円板



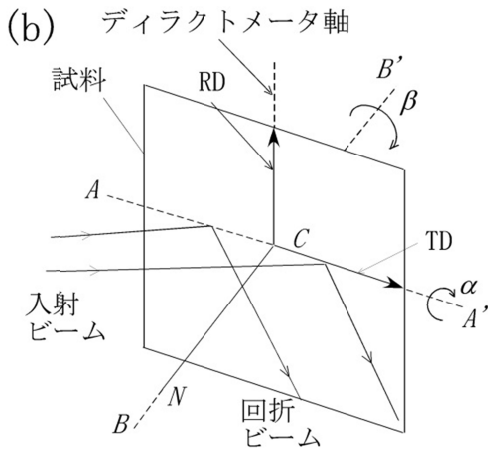


図 1. (a)MgB₂テープ材と印加磁界との間の方位関係及び(b)シュルツの反射法による極点図測定の様式図

状のバルク体を粗く粉碎し、(1)で記した方法で MgB₂ テープ材を作製した。

4. 研究成果

(1) 図 2 は、純鉄シース材の MgB₂ テープ材、S45C シース材の MgB₂ テープ材及び純鉄シース材の MgB_{2-x}C_x テープ材の交流帯磁率の測定結果である。純鉄シース材の MgB₂ テープ材では、38 K 近傍に比較的鋭い超伝導遷移曲線が得られた。また、S45C シース材の MgB₂ テープ材では、超伝導遷移の開始温度が若干低温側にずれ、遷移が生じる温度範囲が顕著に大きくなった。これは、S45C シーステープ材では、純鉄シーステープ材に比較して、超伝導特性の不均一性が大きくなったことを示すと考えられる。一方、純鉄シース材の MgB_{2-x}C_x テープ材では、2つの MgB₂ テープ材に比べ、超伝導遷移温度が約 2 K 低くなった。

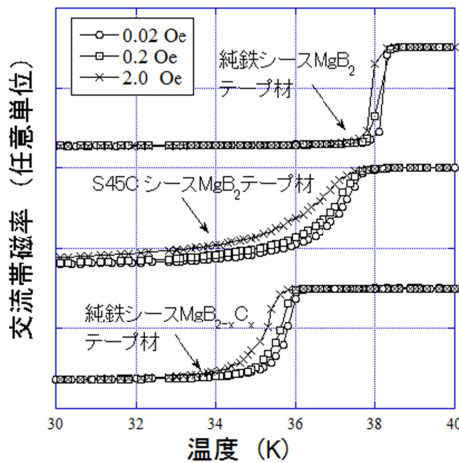


図 2. 3 種類のテープ材の交流帯磁率の温度依存性

図 3 は、純鉄シース材の MgB₂ テープ材、S45C シース材の MgB₂ テープ材及び純鉄シース材の MgB_{2-x}C_x テープ材の臨界電流密度 (J_c) の磁界依存性を示す。この 3 種類のテープ材すべてにおいて、テープ面と印加磁界の方向が平行な場合と垂直な場合で J_c の磁界依存性が異なる異方性が見られた。また、 J_c 値は、テープ面と印加磁界の方向が平行な場合の方が垂直な場合よりも大きな値が得られた。また、3 種類のテープ材の間で比較すると、テープ面と印加磁界の方向が平行な場合、純鉄シース材の MgB₂ テープ材の J_c 値が一番小さく、S45C シース材の MgB₂ テープ材、純鉄シース材の MgB_{2-x}C_x テープ材の順に J_c 値は、増加した。ここで、異方性の観点から、純鉄シース材の MgB₂ テープ材、S45C シース材の MgB₂ テープ材を比較すると、テープ面と印加磁界の方向が垂直な場合、 J_c 値は、6 T 以上の磁界では、純鉄シース材の方が、S45C シース材よりも少しではあるが、大きくなっている。また、テープ面と印加磁界の方向が平行な場合、 J_c 値は、7 T 以上の磁界で S45C シース材が純鉄シース材よりも大きくなり、その差は磁界の増加とともに顕著になっている。12 T の磁界では、S45C シース材で小さくはあるが、超伝導電流が保持されているのに対し、純鉄シース材では超伝導性が失われていた。ここで J_c 値の異方性因子を、テープ面と印加磁界の方向が平行な場合の J_c 値の、垂直な場合に対する比として定義すると、7 T において純鉄シース材の MgB₂ テープ材、S45C シース材の MgB₂ テープ材の異方性因子の値は、それぞれ 13 と 89 であった。次に、純鉄シース材の MgB₂ テープ材と純鉄シース材の MgB_{2-x}C_x テープ材の異方性を比較する。この場合、MgB_{2-x}C_x テープ材

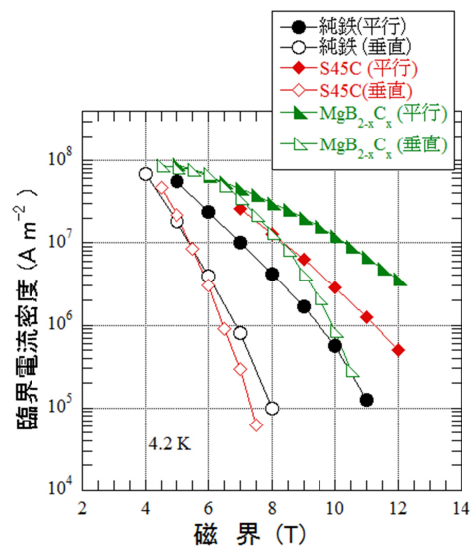


図 3. 3 種類のテープ材の臨界電流密度の磁界依存性

の J_c 値は、テープ面と印加磁界の方向が平行な場合と垂直な場合の両方において、純鉄シース材の MgB_2 テープ材の J_c - 磁界曲線を約 3 T 高磁界側に移動させた特性になっている。図 4 (a)及び(b)は、純鉄シース材の MgB_2 テープ材と純鉄シース材の $MgB_{2-x}C_x$ テープ材の異方性因子をそれぞれ磁界、及びテープ面と印加磁界の方向が垂直な場合の臨界電流値の関数として示した場合である。図 4(a)に示されているように、純鉄シース材の MgB_2 テープ材と純鉄シース材の $MgB_{2-x}C_x$ テープ材の異方性因子 - 磁界曲線は相似な形状をしており、図 4(b)に示されているように、異方性因子をテープ面と印加磁界の方向が垂直な場合の臨界電流値の関数として整理すると両テープの異方性因子の曲線は、ほぼ一致した。この結果は、純鉄シース材の MgB_2 テープ材と純鉄シース材の $MgB_{2-x}C_x$ テープ材の異方性の大きさは、ほぼ同程度であることを示している。このように、純鉄シース材の MgB_2 テープ材と純鉄シース材の $MgB_{2-x}C_x$ テープ材の J_c の異方性は、S45C シース材の MgB_2 テープ材の示す異方性とは異なることが明らかになった。

上記の3種類のテープ材の J_c の異方性の相違について、微細組織との相関を調べるため、テープ材の芯部の X 線極点図を作成した(2つの図においては、同じ色が同じ極密度を示すものではない)。図 5 に純鉄シース材の MgB_2 テープ材と S45C シース材の MgB_2 テープ材芯部の MgB_2 結晶の(001)結晶面の極点図を示す。両極点図共、概ね極点図の中心に向かう程、極密度が増加しており、圧延加工により、(001) 集合組織が生じていることを示している。図 6 (a)及び(b)に純鉄シース材の MgB_2 テープ材と S45C シース材の MgB_2 テープ材芯部の(001)極密度の圧延面からの傾き角度(α)に関する分布状態を示す(この図では、 α が 90 度するとき、(001)面が圧延面に傾き角度(α)に関する分布状態を示す(この図では、 α が 90 度するとき、(001)面が圧延面に平行であることを示す)。 α の範囲が 40 度か

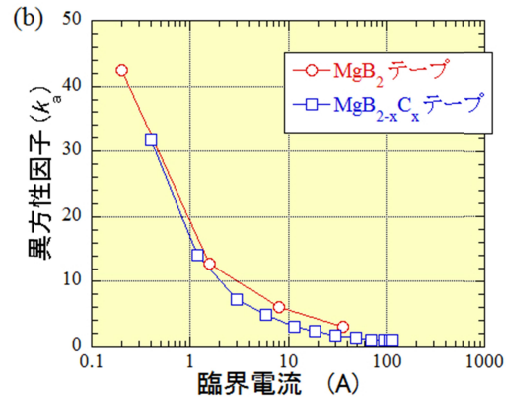
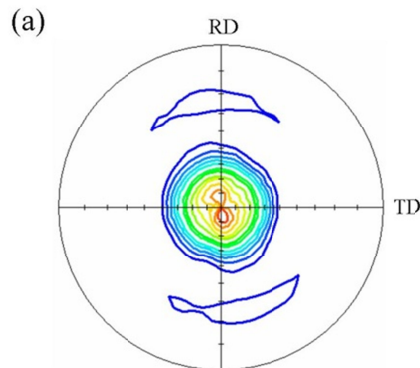
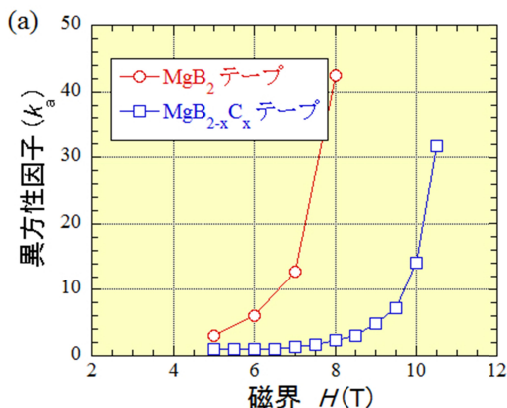


図 4. 2 種類のテープ材の異方性因子の(a)磁界及び(b)外部磁界がテープ面に垂直な場合の臨界電流依存性

ら 70 度するとき、純鉄シース材の MgB_2 および S45C シース材の MgB_2 両テープ材において、(001)極密度の相対的割合は、 α の増加とともに大きくなった。しかし、S45C シース材の MgB_2 テープ材では、(001)極密度の相対的割合は、 α が 90 度まで引き続き増加を続けたが、純鉄シース材の MgB_2 テープ材では、 α が 85 度で飽和した。 α が 30 度以下の低い値の領域では、純鉄シース材の MgB_2 テープ材が、S45C シース材の MgB_2 テープ材よりも大きな(001)極密度の値を示した。(001)極密度の相対的割合は、 α が 90 度で純鉄シース材の MgB_2 テープ材と S45C シース材の MgB_2 テープ材について、それぞれ 14.7%、16.8%であった。さらに、 α が 85 度プラス 90 度の場合、純鉄シース材の MgB_2 テープ材と S45C シース材の MgB_2 テープ材について、それぞれ 29.6%、32.4%であった。もし、(001)結晶面の方位が無秩序であった場合、(001)極密度の相対的割合は、 α が 90 度及び 85 度プラス 90 度で、それぞれ 6.3%、12.5%である。上記の結果、S45C シース材の MgB_2 テープ材では、純鉄シース材の MgB_2 テープ材に比較し、高い集積度を持つ



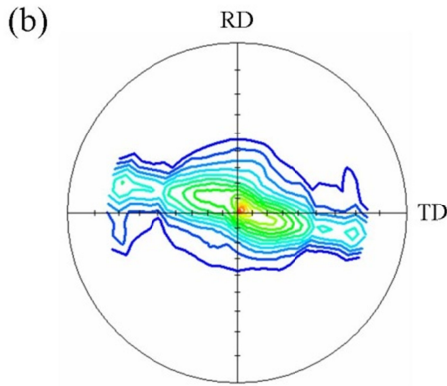


図5. (a)純鉄及び(b)S45C シース MgB₂ テープ材芯部の極点図

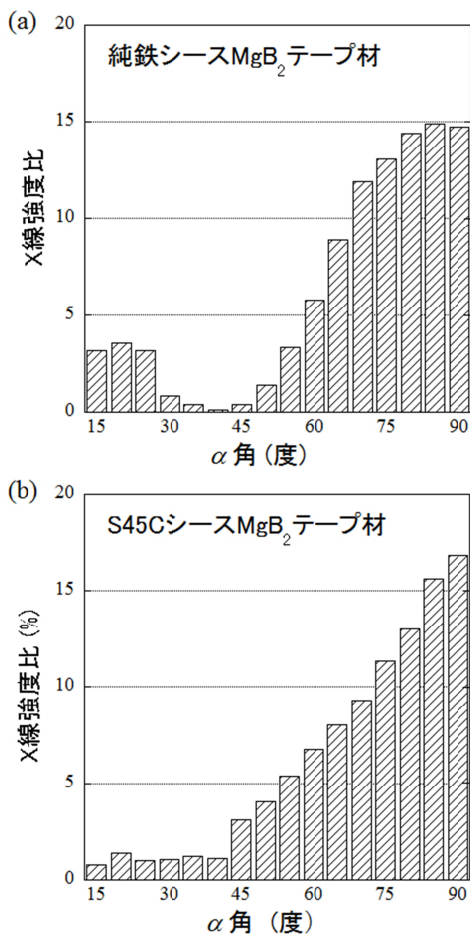


図6. 2種類のテープ材の極密度比のα角度依存性

テープ材が作製されたことが実証された。
MgB_{2-x}C_x テープ材の作製において、S45C炭素鋼をシース材とするテープ材の作製に関し、テープの一部に割れ等の欠陥を持たない1 m以上の長さの線材を作製することはできなかった。この線材作製では、表面に鉱油を吸着したMgB₂粉末を管に充填し、圧延加

工を行う。このとき、粉末表面に吸着した鉱油の影響により、MgB₂粉末の粘度が増加し、加工時の流動性が低下したと考えられる。その結果、複合体の芯部の硬さが増加した場合と同等の効果が生じ、シース材は、より大きな負荷にさらされる結果になった。そのため、純鉄に比べ、硬くて脆いS45Cシース材に、割れが発生し、長尺の線材の作製が難しくなったと考えられる。MgB₂テープ材の結果から明らかなように、S45C炭素鋼をシース材とするMgB_{2-x}C_xテープ材は、純鉄をシース材とするよりも芯部の集合組織をより発達させ、テープ面と磁界が平行な場合の臨界電流値を改善する可能性がある。したがって、今後、加工度や焼鈍条件等の作製条件を最適化し、S45C炭素鋼をシース材とする長尺テープ材の作製方法を開発することが期待される。

(2) 磁界中でスリップキャスト法により作製したMgB₂バルク体について、外部磁界に垂直なバルク体の表面のX線回折図形を調べた。その結果、(001)ピークの(101)ピークに対する相対強度比は、結晶方位が無秩序な場合の値よりは大きいものの、S45Cシースを持つテープ材の値に比べて小さな値しか得られなかった。このバルク体を粗く砕いた粉末を純鉄製の管に充填して作製したテープ材の臨界電流値は、無磁界中で1.5 Aという低い値であった。

磁場中スリップキャスト法を利用して集合組織を持つ粉末を作製する試みでは、作製したMgB₂バルク体の集合組織の(001)結晶面の集積度に関し、S45C炭素鋼をシース材とするテープ材の場合の集積度を越える値は得られなかった。本研究では、300メッシュの大きさの粉末を使用したが、より小さな粉末を使用することが、集積度を増加させる点において有効である可能性がある。また、本研究では磁場中スリップキャスト法を利用したが、磁場中電気泳動法を使用することも検討課題である。さらに、本研究で得られたテープ材のJ_c値が劣っていた点に関しては磁場中スリップキャスト法及びその後の実験において、粉末の酸化に対する対策を講じる必要がある。今後の検討課題である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

T. Kuroda, H. Fujii, S. Ye and H. Kitaguchi, "Correlation between the critical current anisotropy and the microstructure of *ex situ* processed MgB₂ tapes using carbon-substitution treatment", Physics Procedia (2014). 査読有(掲載決定)

〔学会発表〕(計2件)

T. Kuroda, H. Fujii, S. Ye and H. Kitaguchi, "Correlation between the critical current anisotropy and the microstructure of *ex situ* processed MgB₂ tapes using carbon-substituted powder", The 26th International Symposium on Superconductivity, 2013年11月19日, Tower Hall Funabori, (東京都)

T. Kuroda, T. Nakane and H. Kitaguchi, "Effects of the texture on the critical-current anisotropy of powder-in-tube processed MgB₂ tapes", The 25th International Symposium on Superconductivity, 2012年12月4日, Tower Hall Funabori, (東京都)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

黒田 恒生 (KURODA TSUNEO)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット・フレッシュキャリア

研究者番号：70354305

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし