

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：32665

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2011

課題番号：23860050

研究課題名（和文） 炭素のナノコーティングと Mg の展性による MgB₂ 超伝導線の臨界電流密度改善研究課題名（英文） Improvement of critical current density for MgB₂ superconducting wire due to carbon encapsulation and Mg ductility

研究代表者

前田 穂 (MAEDA MINORU)

日本大学・理工学部・助手

研究者番号：80610584

研究成果の概要（和文）：

本研究では、次世代 MRI 装置の超伝導マグネットの材料候補である二硼化マグネシウム (MgB₂) 線材の超伝導特性を改善する方法の探究と確立を試みた。その結果、芳香族炭化水素のピレン粉末添加により、MgB₂ の結晶格子が歪み、超伝導応用の重要な指標となる不可逆磁場の向上が明確になった。さらに、この添加剤の気化による炭素の拡散と Mg の展性を利用することにより、磁場下の臨界電流密度の著しい増大が明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we have explored and attempted to establish an effective method to improve superconducting properties of magnesium diboride (MgB₂) wire which is a promising material for the next generation of magnetic resonance imaging (MRI) magnet. The result makes it clear that the addition of pyrene (C₁₆H₁₀) powder leads to disorder in MgB₂ lattice and an increase in irreversibility field which is one of the most important criterions for superconducting application. The findings also show that the in-field critical current density is considerably improved by carbon distribution due to pyrene gas and the ductility of coarse Mg powder.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011 年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	300,000	90,000	390,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：超伝導材料・素子、二硼化マグネシウム、超伝導線、臨界電流密度、格子欠陥、炭素、MRI

1. 研究開始当初の背景

医療分野で使われる MRI 装置は、高質な健康管理として、我々に必要不可欠なものであるが、この超伝導機器は、人類の約 10% のみが利用している現状である。世界中へ広く普

及させる妨げとなる最も深刻な問題は、MRI 超伝導マグネットを動作するために、液体ヘリウムを必要とするである。液体ヘリウムは、高価で取り扱いが困難であり、また、枯渇性資源である。空気中からヘリウムを採取する

技術もあるが、莫大なコストを必要とする。この背景により、液体ヘリウムを必要としない小型で軽量の次世代 MRI 装置の実現は、我々人類にとって極めて重要な課題である。この次世代の超伝導材料候補には、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ や $\text{Bi}_{1.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_x$ 、 MgB_2 の 3 種類の超伝導体が挙げられている。特に、2001 年にその超伝導性が発見された MgB_2 は、軽元素から構成された単純な結晶構造を有するため、実用的な応用材料に非常に適している。また、比較的高い超伝導転移温度を示すため、液体ヘリウムを用いずに、冷凍機での運転も可能である。この優れた長所を有するため、 MgB_2 材料は、世界中で応用研究が行われている。

現在、超伝導応用の重要な指標の一つとなる臨界電流密度 (J_c) が高い値を示す MgB_2 線材は、非晶質で高純度の硼素粉末から作製されている。しかしながら、この粉末は、安価な結晶質の硼素粉末に比べて非常に高価であり、製造コスト低減への課題となっている。また、 J_c を増大させる課題として、効率的な炭素添加方法と空隙の制御方法が挙げられている。具体的に、炭化ケイ素 (SiC) などの炭素化合物の固体粉末添加は、 MgB_2 の超伝導特性を著しく改善させるが、 MgB_2 材料内部に、炭素を均質に分布させることが困難である。この不均質な分布が、 J_c のさらなる改善を抑制している。もう一つの課題である MgB_2 材料内部に存在する多数の空隙は、マグネシウムと硼素の化学反応によって引き起こされ、その生成を抑制することが、非常に困難であることが知られている。この空隙も同様に J_c を制限する原因の一つである。

2. 研究の目的

本研究では、炭素の均一分散と空隙の制御に対処し、結晶質の硼素粉末を用いて、高い J_c を示す MgB_2 線材を作製・研究することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、 MgB_2 線材に炭素を均一分散させるために、添加剤として、ピレン ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$) に着目した。この炭素化合物は、芳香族の炭化水素であり、非常に低い沸点 404°C を有する。このピレンを硼素粉末と 600°C で 1 時間の熱処理を加えることで、ピレンガスに含まれる炭素が硼素粉末へ均一に拡散し、炭素で被包

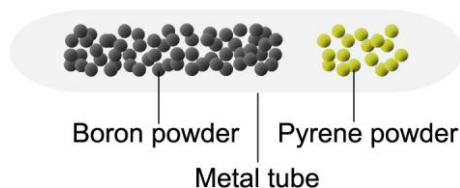


図 1 炭素で被包された硼素粉末の作製方法

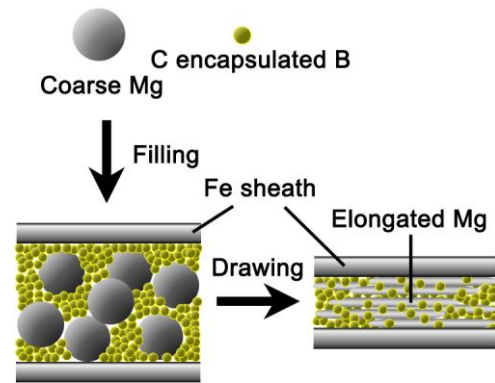


図 2 粗大なマグネシウム粉末と炭素で被包された硼素を用いた MgB_2 超伝導線の作製

された硼素粉末の生成が期待できる (図 1)。したがって、この炭素で被包された硼素粉末を原材料として使用することで、 MgB_2 線材に炭素の均一分散が期待できる。一方、マグネシウムと硼素の化学反応によって生成される空隙の制御方法として、その空隙を排除することは困難であるが、その形や方向は、マグネシウムの展性によって制御することができる。 MgB_2 線材を作製する際、粗大なマグネシウム粉末を原材料として使用することで、細線加工の工程で、マグネシウムが圧延方向に伸長し、焼結後に形成される空隙の形と方向の制御が可能である (図 2)。また、マグネシウムの融点は、 650°C 程度と非常に低く、気化しやすい性質を有している。よって、マグネシウムの融点以下で、 MgB_2 線材の熱処理を行えば、試料密度の低下を抑制する効果が期待できる。

MgB_2 超伝導線の作製方法は、In-situ powder-in-tube 法を使用した。具体的には、まず、原材料の粉末 (硼素、マグネシウム、ピレン、ピレンガス中で熱処理した硼素等) を混合する。その混合粉末を、金属管に充填する。金属管は、鉄管を使用する。この混合粉末が充填された鉄管を、圧延溝ロールやダイスを用いて、圧延加工と細線加工を行うことで、最終的に、外形 0.8 mm 程度まで減面する。この細線した線材に、 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ の温度、 $0.5\text{--}16$ 時間の熱処理を加えることで、 MgB_2 超伝導線を得る。

本研究では、まず、ピレンが MgB_2 線材の J_c の改善に有効な添加剤であるか調べるために、ピレン、非晶質の硼素とマグネシウムの混合粉末から、超伝導線材を作製した。次に、ピレンガス処理の効果を調べるために、ピレンガス中で熱処理した結晶質の硼素とマグネシウムの混合粉末から、超伝導線材を作製した。線材の組成及び組織は、粉末 X 線回折 (XRD) 測定や走査型電子顕微鏡等を用いて評価した。また、臨界電流は、 $1\ \mu\text{V}/\text{cm}$ のクライテリオンで定義し、その測定は 4 端子法を用いて、 $4.2\text{--}30\text{ K}$ の温度で行った。 J_c は、線

材のコア面積で算出した。不可逆磁場(B_{irr})は、 J_c が 100 A/cm²のクライテリオンで定義した。

4. 研究成果

図 3 に、ピレン、非晶質の硼素とマグネシウムの混合粉末から作製した MgB₂ 線材の 4.2–30 K における J_c の磁場依存性を示す。比較のため、同図に、無添加の MgB₂ 線材が示す J_c の磁場依存性をプロットした。ピレンを添加した線材は、無添加の線材に比べて、高磁場下の J_c が改善した。特に、15, 20, 25 K の J_c が、それぞれ、10, 7, 4.5 T の磁場下まで、10³ A/cm² より高い値を示すことは、注目すべきである (図 3(a))。また、興味深いことに、その磁場下の J_c は、熱処理温度の上昇によっ

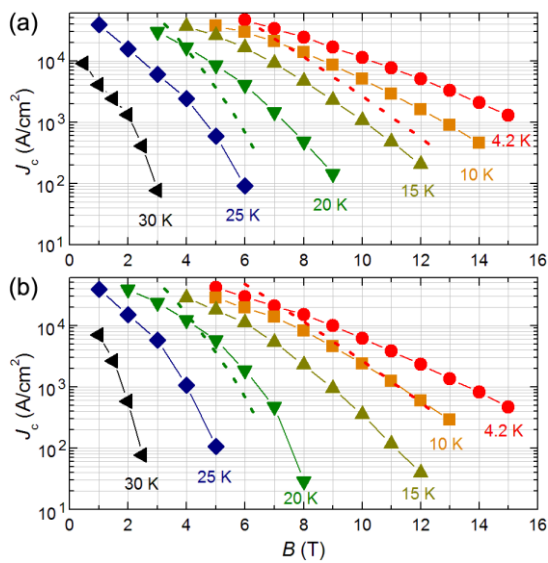


図 3 ピレン、非晶質の硼素とマグネシウムの混合粉末から作製した MgB₂ 線材の 4.2–30 K における J_c の磁場依存性。(a) 熱処理条件 600 °C–4 時間。(b) 熱処理条件 800 °C–0.5 時間。図中の点線は、650 °C–0.5 時間で熱処理した無添加の MgB₂ 線材の J_c 。

て、著しく低下していることがわかる (図 3(a), (b))。この熱処理温度の変化は、表 1 に示すように、MgB₂ 結晶構造に差異を引き起こす。

ピレンを添加した線材の MgB₂ 結晶構造の格子定数は、リートベルト解析から得られた (表 1)。無添加の MgB₂ の格子定数 a と c は、それぞれ、3.083–3.086 Å と 3.521 Å であることが知られている。しかしながら、ピレンを添加した線材の格子定数 a は、3.0707 Å まで収縮している (表 1)。この格子収縮は、硼素サイトへの炭素の置換により引き起こされた硼素サイトの空孔が原因であると考えられる。

炭素置換の効果による格子定数と空孔形成の関係を詳細に調べるために、

Projector-augmented wave 法を用いて第一原理計算を行った。その結果、一つの炭素原子が硼素サイトへ置換すると、その底面の格子定数 a が 0.73 % 減少したが、格子定数 c は、何も変化せず、元の値とほぼ同じであった。したがって、格子体積が、炭素置換により 1.43 % 収縮することが明らかになった。さらに、硼素格子上の空孔形成の傾向を調べるために、炭素置換する場合と炭素置換しない場合で計算を行った。その計算結果から得られた空孔形成のエネルギーは、炭素置換する場合の方が、炭素置換しない場合に比べて、0.37 eV 低いことがわかった。これは、炭素置換によって、空孔形成が引き起こされやすいことを明確にしており、実験結果とも一致している。硼素サイトへの炭素置換 Mg(B_{1-x}C_x)₂ において、その置換の割合 x は、本実験で得られた格子定数を MgB₂ 単結晶の格子定数と比較することによって、間接的に見積もることができる。ピレンを添加した線材において、置換の割合 x は、0.034–0.039 程度であることがわかった。したがって、炭素置換によって硼素格子上に形成される空孔は、格子定数 a の収縮を引き起こし、その結果、結晶構造の秩序が低下することが考えられる。

表 1 ピレンを添加した MgB₂ 線材のリートベルト解析の結果

熱処理条件		600 °C, 4 h	800 °C, 0.5 h
格子定数	a (Å)	3.0725 (5)	3.0707 (4)
	c (Å)	3.5231 (5)	3.5206 (3)
ピーク広がり係数	X	0.21 (1)	0.18 (2)
	Y	0.52 (23)	0.20 (16)
重量分率	MgB ₂ (%)	81.5	82.3
	MgO (%)	18.5	17.7

この構造秩序の低下を調べるために、表 1 に、リートベルト解析から得られた XRD ピークの半値幅に依存する係数 X と Y を示す。この係数 X と Y は、それぞれ、結晶子サイズと格子ひずみに起因するピーク半値幅の広がりによって決まる。 X 値は、0.18–0.21 程度の範囲内であり、この係数から見積もられた MgB₂ 結晶子の平均サイズは、およそ 38 nm であった。対照的に、もう一つの係数 Y は、熱処理温度によって大きな変化を引き起こした。具体的に、誤差の値が比較的大きいことを考慮すべきであるが、600 °C で焼結した線材の Y 値は、800 °C で焼結した線材に比べて、2 倍以上大きいことが明らかになった。この格子歪みによる構造秩序の低下は、格子欠陥を導入し、電子散乱を増加させ、電子の

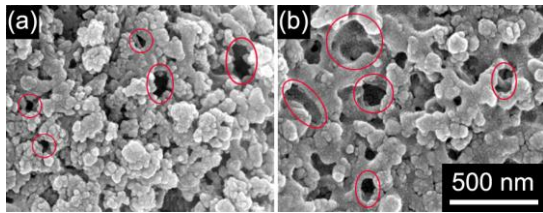


図4 ピレンを添加した MgB₂ 線材の断面 SEM 像。(a) 熱処理条件 600 °C-4 時間。(b) 熱処理条件 800 °C-0.5 時間。いくつかの空隙を赤い円で示す。

平均自由行程とコヒーレンス長を短縮させるので、結果として、超伝導応用の重要な指標である上部臨界磁場 B_{c2} 、 B_{irr} 及び磁場下の J_c の改善が期待できる。

格子欠陥だけでなく、線材コアの組成や断面組織も J_c に大きな影響を与えることが知られている。図4に、ピレンを添加した MgB₂ 線材の断面 SEM 像を示す。600 °C で形成された空隙の大きさは、800 °C で形成された空隙に比べて小さいことがわかる。これは、低温熱処理が、空隙の制御につながることを示唆している。しかしながら、これとは対照的に、不純物相 MgO の重量分率は、表1に示すように、熱処理温度に依存しないことがわかる。これは、マグネシウム粉末の表面が、線材作製工程の混合及び細線過程で、すでに酸化したことが原因であると考えられる。

図5に、ピレンを添加した MgB₂ 線材における B_{irr} の温度依存性を示す。低温熱処理によって、 B_{irr} が増大していることがわかる。 B_{irr} は、理論的に、 B_{c2} の増大または異方性の低下によって改善されることが知られている。結果として、格子歪みによって引き起こされた B_{c2} の増大が、図3に示すように、磁場下の J_c の著しい増大に寄与している。したがって、ピレンは、MgB₂ 線材の J_c 改善に効果的な添加剤であることが明確になった。

この有効な添加剤を気化させ、結晶質の硼素粉末との熱処理から得られた粉末と粗大なマグネシウム粉末から作製した MgB₂ 線材の 20 K 下における J_c の磁場依存性を、図6に示す。その J_c は、未処理の結晶質の硼素粉

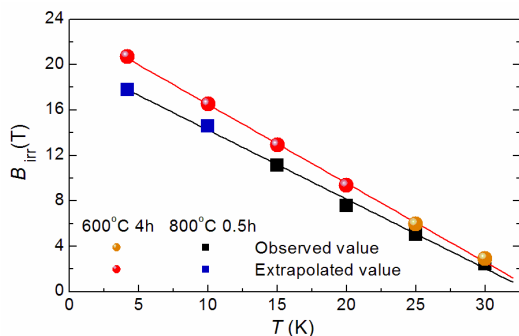


図5 ピレンを添加した MgB₂ 線材における B_{irr} の温度依存性。熱処理条件は、600 °C-4 時間と 800 °C-0.5 時間。

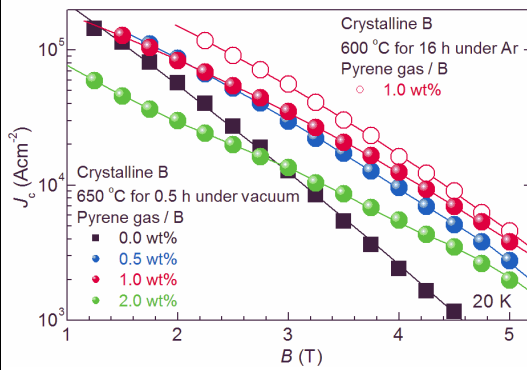


図6 ピレンガス中で熱処理した結晶質の硼素粉末と粗大マグネシウムから作製した MgB₂ 線材の 20 K 下における J_c の磁場依存性。

末から作製した線材に比べて、著しく増大していることがわかる。特に、ピレンガスと硼素粉末の比が 1.0 wt% の条件で作製された線材の J_c は、4 T の磁場下で、 10^4 A/cm² より高い値を示している。一方、ピレンガスと硼素粉末の比を 2.0 wt% まで増加させると、低磁場下の J_c は減少した。これより、現段階では、 J_c を改善させるピレンガスと硼素粉末の最適な比が 1.0 wt% であることがわかる。また、非晶質と結晶質の硼素粉末の違いは考慮すべきであるが、ピレンの固体粉末添加は、20 K の温度条件で、4 T 以上の高磁場下における J_c の改善を引き起こし(図3)、一方で、ピレンガス中での熱処理は、同温度条件で、1.5 T 以上の低・高磁場下の J_c を改善させる優れた長所を有する。これは、ピレンガスに含まれる炭素が硼素粉末へ均一に拡散したためであると考えられる。

以上より、芳香族炭化水素のピレン粉末添加は、MgB₂ の格子定数 a を収縮させ、格子の歪みを引き起こす。この構造秩序の低下は、硼素サイトに空孔を形成させ、電子散乱の増大とコヒーレンス長の短縮に至り、その結果、 B_{c2} 、 B_{irr} 及び磁場下の J_c が改善される。また、結晶質の硼素粉末から、ピレンガス中での熱処理法を用いて、20 K の温度、4 T の磁場下で、 10^4 A/cm² 以上の非常に高い J_c を示す MgB₂ 線材を作製することが可能になった。今後、走査型透過電子顕微鏡や電子エネルギー損失分光法の実験結果をまとめ、原子スケールにおける機構と J_c 増減の関係についての知見を得る。また、最適な熱処理条件の研究を行うことで、さらなる J_c の増大が期待でき、次世代の MRI 装置の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 1 件)

① Minoru Maeda, Jung Ho Kim, Yoon-Uk Heo,

Se Kyun Kwon, Hiroaki Kumakura, Seyong Choi, Yoshitake Nakayama, Yoshiki Takano and Shi Xue Dou, "Superior MgB₂ Superconducting Wire Performance through Oxygen-Free Pyrene Additive", Applied Physics Express, 査読有り, 5, 013101 (2012).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 穂 (MAEDA MINORU)
日本大学・理工学部・助手
研究者番号 : 80610584

(2) 研究協力者

Jung Ho Kim
ISEM, University of Wollongong
ARC 研究員
Yoon-Uk Heo
Pohang University of Science Technology
助教授
中山 佳威 (NAKAYAMA YOSHITAKE)
日本大学・理工学部・大学院生