

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760259

研究課題名(和文)次世代超伝導応用装置用の高臨界電流特性をもつ高密度 MgB<sub>2</sub> 線材の作製に関する研究研究課題名(英文) Study of dense MgB<sub>2</sub> wire to enhance the critical current density for the next generation of superconducting application

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000 円、(間接経費) 720,000 円

研究成果の概要(和文)：二硼化マグネシウム(MgB<sub>2</sub>) 線材は、従来の超伝導線材に比べて十分高い超伝導転移温度を有しており、さらに軽量化と潜在的に作製コストの低減が見込めるため、次世代の超伝導装置の応用に期待が持たれている。そこで本研究では、この材料の課題の一つである、線材コア内に形成する空隙の制御と輸送臨界電流特性の改善研究に従事した。その結果、Mgの展性と加圧装置によるプレス加工を利用することにより、線材コア内の空隙の減少及び高密度化につながる事が明確になった。また、結晶粒間のつながりと格子歪みの両方を改善することにより、高密度MgB<sub>2</sub>材料の臨界電流特性をさらに増大できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Magnesium diboride (MgB<sub>2</sub>) wire shows higher critical transition temperature, lower weight, and potentially cheaper manufacturing cost compared with conventional Nb-based superconducting wires. These superior characteristics offer an exciting opportunity for the development of the next generation of superconducting applications. Here we have undertaken the study and attempted to control the size of voids formed inside the MgB<sub>2</sub> core for improving the critical current density, which is one of the most important criterions for its real application. The result makes it clear that cold high pressure densification technique combined with the use of ductile magnesium coarse powder as a starting material leads to the control and reduction of voids and thus its core densification. The other findings show that the critical current density can be further enhanced by the control of grain connectivity and lattice disorder.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：超伝導材料・素子 二硼化マグネシウム 超伝導線材 臨界電流密度 材料加工・処理 MRI

### 1. 研究開始当初の背景

超伝導磁石を用いた“MRI装置(磁気共鳴画像装置)”は、人体に傷をつけず非侵襲で体内の内部構造を可視化できるため、我々の健康管理にとって欠かせない診断装置になりつつある。しかしながら、この超伝導応用装置は、人類の約10%のみしか利用できない現状であり、世界中へ普及する妨げとなる最も深刻な問題は、ほぼ全ての装置の稼働に液体ヘリウムを必要とすることである。この寒剤は、高価で取り扱いが困難であり、また、その資源は有限で、現在、深刻な供給不安定と枯渇問題の状況にある。これは、医療だけではなく様々な分野で利用している、液体ヘリウムが必要な全ての超伝導応用装置にとって差し迫った脅威である。これらの背景により、次世代の超伝導応用装置は、液体ヘリウムを必要とせず、従来よりも十分高い温度で稼働できることが望ましい。この条件を満たす材料として、現在、酸化物である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、そして、金属間化合物である $\text{MgB}_2$ の三つ超伝導体が挙げられている。 $\text{MgB}_2$ の優れた特長を以下にまとめる。

- (1)  $\text{MgB}_2$ はその超伝導転移温度が従来の材料(NbTiや $\text{Nb}_3\text{Sn}$ 超伝導体)に比べて十分高いため、冷凍機冷却で容易に到達可能な20 K付近で稼働する超伝導応用装置の実現が可能。
- (2)  $\text{MgB}_2$ は二元化合物であるため、多元化合物である酸化物超伝導体に比べて作製が比較的容易。
- (3)  $\text{MgB}_2$ は軽元素からなるため、従来よりも超伝導応用装置の小型・軽量化が可能。

これらの優れた特長により、 $\text{MgB}_2$ を用いた超伝導線材( $\text{MgB}_2$ 線材)は、特に次世代のMRI装置への応用に期待が持たれている。

現在、 $\text{MgB}_2$ 線材をMRI装置用の超伝導磁石などへ応用するためには、主に作製コストの改善と線材コア内に形成する空隙の制御・排除が挙げられている。まず、応用上最も重要な指標となる“輸送臨界電流特性”の高い $\text{MgB}_2$ 線材を作製するためには、原材料として、高価で非晶質な硼素の微細粉末が必要不可欠であり、作製コスト低減への一つの課題となっている。次に空隙はMgとBの化学反応によって、 $\text{MgB}_2$ 線材コア内に多数形成され、結果として、 $\text{MgB}_2$ の密度は理論密度の40-50%程度となり、輸送臨界電流密度の低下につながる。これらの課題に対処するために、2011年度に科学研究費補助金を頂いて、粗大なMg粉末から作製した $\text{MgB}_2$ 線材に関する研究に従事した(研究課題名:炭素のナノコーティングとMgの展性による $\text{MgB}_2$ 超伝導線の臨界電流密度改善)。この研究で、粗大なMg粉末の展延性を利用することにより、 $\text{MgB}_2$ 線材内に形成する空隙の形と方向をある程度制御できることが確認できた。しかしながら、こ

の方法は、空隙の形と方向の制御法であり、その大きさを減少させる方法ではない。空隙の大きさも同様に輸送臨界電流特性を制限する最も大きな原因の一つであることが知られている。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、高価な非晶質の硼素粉末だけでなく安価な結晶質の硼素粉末を原材料とし、さらに線材コア内に形成する空隙の形と方向だけでなくその大きさまで制御する方法を考案・導入することで、高密度 $\text{MgB}_2$ 線材の作製方法の検討・確立を目的とした。この空隙制御法に加えて炭素添加法を組み合わせることで、磁場下の輸送臨界電流密度のさらなる改善方法の検討・確立も同様に目的の一つとした。また、線材より容易に作製可能な高密度 $\text{MgB}_2$ バルク材の構造と超伝導特性を評価することにより、 $\text{MgB}_2$ 線材技術の今後の開発指針に必要な高密度 $\text{MgB}_2$ 材料に関する知見の深化・拡大を目的とした。

### 3. 研究の方法

まず、 $\text{MgB}_2$ 線材内に形成する空隙の大きさを制御する方法として、2009年にUniversity of Genevaの研究グループが提案したCold High Pressure Densification (CHPD)法に着目した。このCHPD法は、アンピルを用いて室温で線材を加圧することにより、線材コアに形成する空隙を減らして高密度化する方法である。本研究では、日本で初めてCHPD装置の設計・導入に取り組み、我々の提案した粗大なMg粉末を用いてその金属の展延性を利用する方法と組み合わせることで、線材コア内に形成する空隙の形と方向及びその大きさのさらなる制御を試みた(図1)。

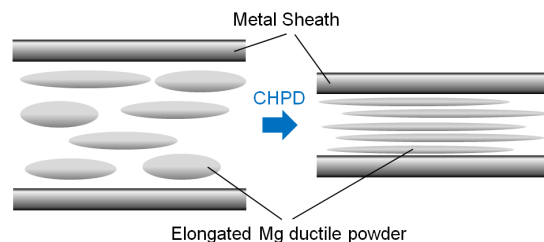


図1 粗大なMg粉末を用いた $\text{MgB}_2$ 線材(焼結前)の縦断面(CHPD法を適用することにより伸長したMgの形と方向及びその大きさのさらなる制御を図る。)

$\text{MgB}_2$ 線材の作製方法として、原材料粉末を金属管に充填して焼結する方法を用いた。具体的には、まず、マグネシウム粉末及び硼素粉末またはピレン( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ )ガス処理した硼素粉末を原材料として使用した。本研究ではマグネシウム粉末として、その展延性を利用するために、大きさの異なる3種類の粉末を用いた。また、ピレンガス処理した粉末は、 $\text{MgB}_2$ 線材への炭素添加を行うために使用した。これらの原材料粉末を混合して金属管に充填

し、細線加工と CHPD 装置によるプレス加工を行った。この加工処理後に、600 °C の温度で焼結することにより、 $MgB_2$  線材を得た。一方、 $MgB_2$  バルク材 ( $MgB_2$  多結晶体) の作製方法として、マグネシウム拡散法を用いた。具体的には、まず、硼素粉末を短冊状にプレス成型し、マグネシウム粉末といっしょに金属管に入れ、その両端をアルゴンガス中で溶接した。この金属管を 1100 °C の高温熱処理と 660 °C の低温熱処理を加えることで、高密度  $MgB_2$  多結晶体を得た。

線材とバルク材の組織及び構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察とラマン散乱測定及び X 線粉末測定により評価した。線材の臨界電流は 4.2 K の温度で測定し、輸送臨界電流密度 ( $J_c$ ) をコア面積で算出した。バルク材 (多結晶体) の臨界電流密度 ( $J_{cm}$ ) は、4.2-20 K の温度範囲で磁化測定を行い、Bean モデルから算出した。また、バルク材の上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ ) と不可逆磁場 ( $B_{irr}$ ) は、電気抵抗測定から評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) CHPD 装置の設計と改良及び導入

$MgB_2$  線材のコア内の空隙制御を図るために、本研究で設計及び導入を試みる CHPD 装置は、プレス機 (図 2) と加圧及び減圧時に線材を固定する CHPD セルから構成される。

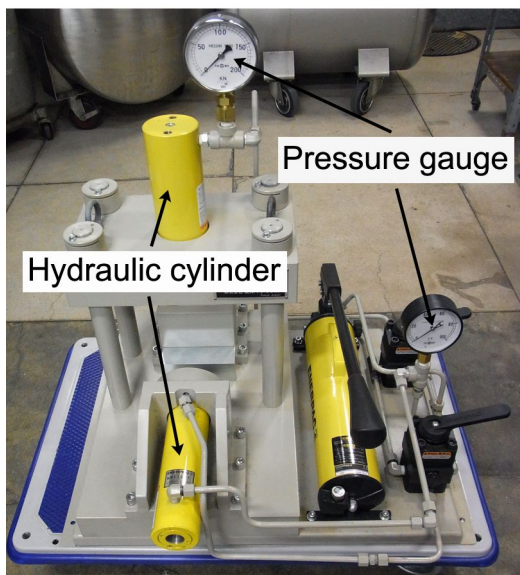


図 2 CHPD セル用に改良したプレス機 (二方締めプレスで最大 3.9 GPa まで加圧が可能)

まず、CHPD セルの材質には、SKD11 と超硬合金を用いた。このセルの中心に線材を置くスペースをつくり、その大きさは直径 1 mm 程度で長さ 90 mm の短尺線材を挟み込むことが可能となるように設計した。また、CHPD セルに線材を入れて組み立てた後、ノックピンで固定が可能となるように設計した。このノックピンは、CHPD セル内の線材の位置調整と CHPD セルが加圧及び減圧時に分解することを防ぐ役割を担っている。CHPD セルをノック

ピンで固定後、プレス機で加圧及び減圧を行い、線材をプレス加工する仕組みが従来の短尺線材用 CHPD 装置となる。しかしながら、従来の CHPD 装置では、加圧時に線材を挟み込む CHPD セルの一部にわずかな隙間が生じ、その結果、最悪のケースで線材の破壊に至るという欠点が明らかになった。この原因として、CHPD セルを固定するのにノックピンだけでは不十分だということが判明した。この欠点を克服するために、プレス機の加圧機構を一方締めプレスから二方締めプレスに変更した (図 2)。この加圧機構の改良により、線材が破壊されることなく、最大 3.9 GPa までの加圧の下、線材をプレス加工することが可能となった。したがって、本研究の目的の一つである線材コア内の空隙の制御・排除に必要な CHPD 装置の設計と導入に成功した。

##### (2) 粗大な Mg 粉末を原材料として CHPD 法から作製した $MgB_2$ 線材の組織と臨界電流密度

原材料として Mg 粉末の粒径サイズと CHPD 法によるプレス加工の効果を知るために、異なる条件から作製した  $MgB_2$  線材の  $J_c$  の磁場依存性を測定した (図 3)。測定条件は、温度が 4.2 K で磁場が 4-10 T の範囲とした。

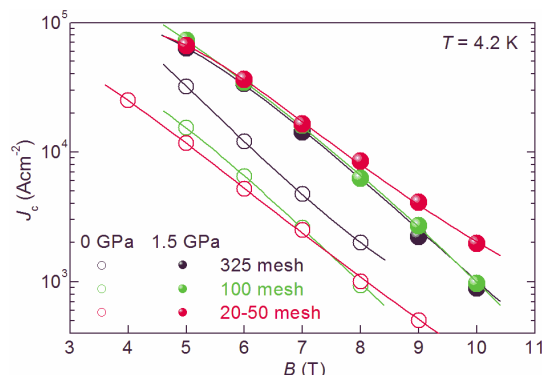


図 3 大きさの異なるマグネシウム粉末から作製した  $MgB_2$  線材と、さらに 1.5 GPa の加圧でプレス加工した  $MgB_2$  線材の輸送臨界電流密度 ( $J_c$ ) の磁場依存性

CHPD 法を適用する前の線材では、粒径の大きい粉末 (20-50 mesh 及び 100 mesh) を用いた線材の方が粒径の小さい粉末 (325 mesh) を用いた線材に比べて  $J_c$  が低い。しかしながら、CHPD 法を適用した後では、全ての線材の  $J_c$  に著しい増大が見られた。具体的には 8 T の磁場中において、粒径サイズが 325 mesh と 100 mesh 及び 20-50 mesh の粉末から作製した線材の  $J_c$  は、それぞれ、 $2.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> と  $9.3 \times 10^2$  A/cm<sup>2</sup> 及び  $1.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> の値を示すが、CHPD 法によるプレス加工後では、それぞれ、 $6.2 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> と  $6.2 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> 及び  $8.5 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> の値まで増大した。ここで特筆すべきことは、このプレス加工による  $J_c$  の増大率が、Mg 粉末の粒径が大きくなるとともに向上しており、一番粒径の大きい粉末を

原材料として用いた場合、最大で 8.5 倍増大したことである。

この増大率の著しい上昇の原因を探るために、20-50 mesh の Mg 粉末から作製した  $MgB_2$  線材と、さらに CHPD 法を用いてプレス加工した  $MgB_2$  線材の構造について、SEM を用いた組織観察から評価した(図 4)。

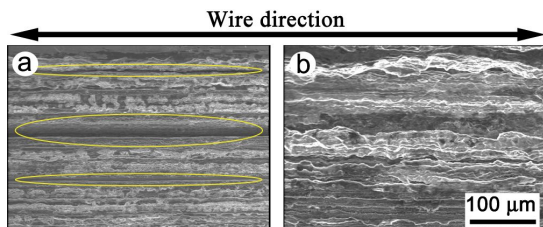


図 4  $MgB_2$  線材(焼結後)の縦断面の SEM 像(二次電子像) (a) 20-50 mesh の Mg 粉末から作製した線材と、さらに(b) CHPD 法を用いてプレス加工した線材 (黄色の線で囲まれた領域は  $MgB_2$  線材内に形成する空隙を示す。)

まず、CHPD 法を適用する前の線材では、マグネシウムの展性により線材方向(電流を流す方向)に伸びた空隙が存在していることがわかる(図 4(a))。この空隙の大きさは、原材料の Mg 粉末の粒径に依存しており、結果として、粒径の小さい粉末(例えば 325 mesh)から作製した線材に比べて  $J_c$  の低下を招く原因になりうる(図 3)。しかしながら、CHPD 法を適用した線材では、これらの大きな空隙が排除されていることがわかる(図 4(b))。この線材コアの高密度化により電流の流路が増え、 $J_c$  増大率の著しい向上につながったと考えられる。

磁場下の  $J_c$  をさらに改善するために、炭素添加剤として、ピレンガス処理した硼素粉末を用いて同様の工程で作製した  $MgB_2$  線材の  $J_c$  の磁場依存性を図 5 に示す。測定条件は、温度が 4.2 K で磁場が 4-10 T の範囲とした。

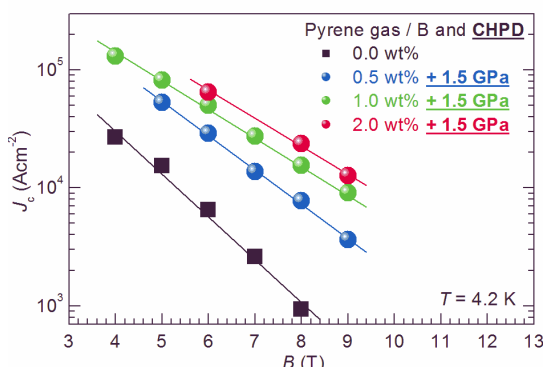


図 5 ピレンガス処理した硼素粉末を原材料とし、1.5 GPa の加圧によるプレス加工から作製した  $MgB_2$  線材の輸送臨界電流密度( $J_c$ )の磁場依存性 (均一な混合粉末を比較的得られやすい観点から、粗大な Mg 粉末として、20-50 mesh ではなく 100 mesh の粉末を選択した。また、比較のために、ピレンガス処理なしの粉末から作製した線材も作製した。)

CHPD 法に加えて、ピレンガスを用いた炭素添加を行うことで、臨界電流特性は、さらに改善していることがわかる。具体的には、硼素粉末に対するピレンの添加量を、0.5 wt%、1.0 wt%、2.0 wt%と増やしていくことで、8 T の磁場中における  $MgB_2$  線材の  $J_c$  は、それぞれ、8.3 倍、16.6 倍、25.4 倍まで増大した。したがって、CHPD 法と粗大な Mg 粉末の展性を利用する方法を組み合わせることにより、 $MgB_2$  線材に形成する空隙の形と方向だけでなく大きさも制御することが可能となり、さらに炭素添加法を組み合わせることにより、輸送臨界電流特性の改善につながる事が明らかになった。

### (3) 高密度 $MgB_2$ バルク材の組織と構造及び超伝導特性

高密度  $MgB_2$  材料に関する知見を深めるため、マグネシウム拡散法から作製した高密度  $MgB_2$  多結晶体の SEM 像(二次電子像)を図 6 に示す。

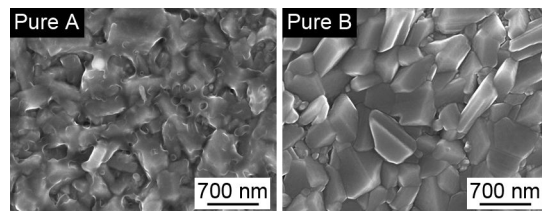


図 6 マグネシウム拡散法から作製した、2 つの高密度  $MgB_2$  多結晶体の SEM 像

2 つの試料ともマグネシウム拡散法から作製した高密度  $MgB_2$  多結晶体であるが、その構造は互いに大きく異なる。具体的には、一方の多結晶体は、不規則な形をしたナノサイズの結晶粒からなるが、この結晶粒同士のつながりは非常に良い構造を有している。これに対して、もう一方の多結晶体は、規則的な形をしたナノサイズの結晶粒からなり、その結晶粒界が明確に識別できる構造となっている。以下、不規則な形をしたナノサイズの結晶粒からなる多結晶体を Pure A と、規則的な形をしたナノサイズの結晶粒からなる多結晶体を Pure B と名付ける。

これらの構造の差異が、超伝導応用上の指標の一つとなる上部臨界磁場( $B_{c2}$ )と不可逆磁場( $B_{irr}$ )にどのような影響を及ぼすか調べるために、電気抵抗測定による評価を行い、その結果を図 7 に示す。Pure A は、Pure B に比べて低温側で  $B_{c2}$  と  $B_{irr}$  が増大していることがわかる。この原因を調べるためにラマン散乱測定を行い、その結果を図 8 に示す。Pure A は、Pure B に比べて  $\omega_1$  と  $\omega_3$  のピークの半値幅(FWHM)が広いことがわかった。これは、Pure A が Pure B に比べて結晶格子の歪みが大きいことを示唆している。X 線粉末回折パターンを用いた結晶構造解析からも同様の結果が得られた。この格子歪みの増大により、 $B_{c2}$  と  $B_{irr}$  の温度依存性が改善したと考えられる。また、電気抵抗の測定結果から、

試料断面に対して電流が流れることができる有効断面積の割合 (active cross-sectional area fraction) を評価した結果、Pure A が Pure B に比べて 2 倍以上高いことがわかった。これは、Pure A が有する結晶粒同士のつながりが良い構造に起因していると考えられる (図 6)。この結晶粒間のつながりの改善と格子歪みの増大により、Pure A は Pure B に比べて、磁化測定から得られた臨界電流密度 ( $J_{cm}$ ) が増大していることがわかった。したがって、空隙が少ない高密度  $MgB_2$  材料においても、その結晶粒の形態・構造を制御することで、臨界電流特性のさらなる改善につながる事が明らかになった。

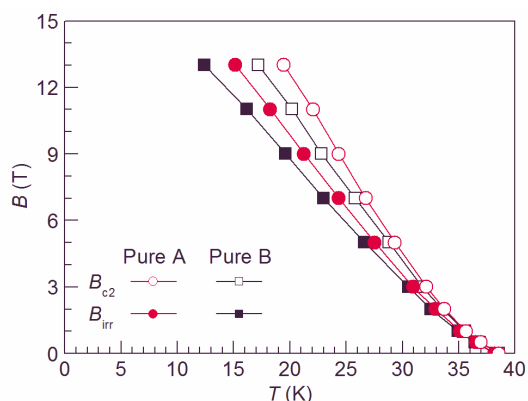


図 7 マグネシウム拡散法から作製した高密度  $MgB_2$  多結晶体の上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ ) と不可逆磁場 ( $B_{irr}$ ) の温度依存性

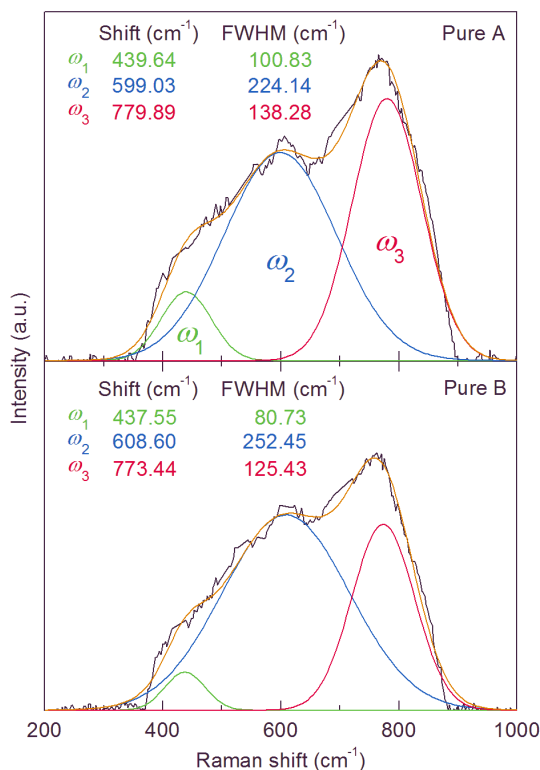


図 8 マグネシウム拡散法から作製した高密度  $MgB_2$  多結晶体のラマンスペクトル

以上より、粗大な Mg 粉末を原材料とし、CHPD 法を導入することで、 $MgB_2$  線材のコア内に形成する空隙の制御とそのコアの高密度化を引き起こし、さらに炭素添加法を組み合わせることにより、輸送臨界電流特性の改善につながる事が明らかになった。また、高密度  $MgB_2$  材料の臨界電流特性を増大するためには、結晶粒間のつながりと格子歪みの両方の制御が重要であることが明確になった。今後は、熱処理・加圧条件や炭素添加量の最適化を図ることで、さらなる輸送臨界電流特性の改善につながる事が期待できる。本研究で得られた知見は、今後の  $MgB_2$  線材技術の開発 (研究課題名: 次世代 MRI 装置を実現する  $MgB_2$  線材技術の開発) に結び付けられる。

## 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 2 件)

Minoru Maeda, Jung Ho Kim, Sangjun Oh, Wen Xian Li, Kouichi Takase, Yoshihiro Kuroiwa, Shi Xue Dou, Yoshiki Takano, "Enhancing the Superconducting Properties of Magnesium Diboride Without Doping", *Journal of the American Ceramic Society*, 査読有り, 96 (2013) 2893.

Minoru Maeda, Md. Shahriar Al Hossain, Ashkan Motaman, Jung Ho Kim, Anna Kario, Matt Rindfleisch, Mike Tomsic, Shi Xue Dou, "Synergetic Combination of LMD with CHPD for the Production of Economical and High Performance  $MgB_2$  Wires", *IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY*, 査読有り, 23 (2013) 6200704.

[学会発表] (計 6 件)

前田 穂, Jung Ho Kim, Md. Shahriar Al Hossain, Shi Xue Dou, 高野良紀, "ピレンガスによる炭素添加と Cold high pressure densification による  $MgB_2$  線材の輸送臨界電流特性の改善", 第 88 回 2013 年度秋季低温工学・超伝導学会, 2013 年 12 月 4-6 日, ウィンク愛知, 愛知.

Minoru Maeda, Md. Shahriar Al Hossain, Jung Ho Kim, "Transport  $J_c$  improvement of  $MgB_2$  wires by core densification and pyrene gas treatment", *26th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERCONDUCTIVITY*, November 18-20 (2013), TOWER HALL FUNABORI, Tokyo, Japan.

Minoru Maeda, Jung Ho Kim, Yoon-Uk Heo, Sangjun Oh, Shi Xue Dou, "Improvement of critical current density for  $MgB_2$  materials: Methods and role of carbon

doping”, 26th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERCONDUCTIVITY, December 3-5 (2012), TOWER HALL FUNABORI, Tokyo, Japan (招待講演).

兼田貴洋, 前田穂, Jung Ho Kim, 渡辺忠孝, 高瀬浩一, 高野良紀, “Cold High Pressure Densification プロセスによる MgB<sub>2</sub> 線材の作製 Mg 粒径依存性”, 平成 24 年度(第 56 回)日本大学理工学部学術講演会, 2012 年 11 月 28 日, 日本大学理工学部 1 号館, 東京

兼田貴洋, 前田穂, 高野良紀, Jung Ho Kim, Md Shahriar Al Hossain, Shi Xue Dou, “Cold High Pressure Densification プロセスによる MgB<sub>2</sub> 線材の作製 Mg 粒径依存性”, 第 86 回 2012 年度秋季低温工学・超伝導学会, 2012 年 11 月 7-9 日, いわて県民情報交流センター, 岩手

M. Maeda, J. H. Kim, S. X. Dou, Y. Nakayama, Y. Takano, “Superior performance of MgB<sub>2</sub> wire prepared from carbon treated boron nanopowder”, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012, September 23-28 (2012), Pacifico Yokohama, Japan (招待講演).

## 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 (KIM, Jung Ho)  
University of Wollongong・ISEM・准教授  
兼田 貴洋 (KANEDA, Takahiro)  
日本大学・理工学部・学部生