PIT 法による線材開発 — 高 J_C 線材の開発 —

松本 明善[†], 藤井 宏樹, 畠山 秀夫, 北口 仁, 熊倉 浩明

物質・材料研究機構 超伝導材料研究センター つくば市千現 1-2-1
([†]E-mail: MATSUMOTO.Akiyoshi@nims.go.jp)

(2003 年 10 月 3 日受理)

The Development of the MgB_2 Tapes and Wires Using the PIT Method — The development of high J_C tapes —

Akiyoshi MATSUMOTO, Hiroki FUJII, Hideo HATAKEYAMA,
Hitoshi KITAGUCHI and Hiroaki KUMAKURA

National Institute for Materials Science, Superconducting Materials Center, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, 305-0047

(Received October 3, 2003)

Synopsis: The effects of various impurity additions have been investigated for MgB_2 tapes fabricated by the in-situ process of the powder-in-tube method. As impurities, we tried SiO_2 , SiC and ZrB_2 . These powders were added to powder mixtures of Mg and B and MgH_2 and B. The powder mixtures were then stuffed into Fe tubes and cold worked into tapes using a combination of groove rolling and flat rolling. Heat treatment was performed at the relatively lower temperature of 600 °C for 1 h with argon flowing and in an Ar gas atmosphere in a closed chamber after evacuating up to 10^{-5} Torr. From the XRD observation of each tape, Mg_2Si was formed for tapes to which SiO_2 and SiC were added. ZrB_2 did not react with Mg and B. We obtained J_C enhancements for all of the additives in the Mg + B in-situ processed tapes. Much higher J_C values were obtained using the MgH_2+B powder. A high J_C value of 1.6×10^4 A/cm² at 4.2 K and 10 T was obtained for the MgH_2+B powder mixture to which 10 at%SiC was added. J_C values in the high magnetic fields were increased, while the J_C values in the low magnetic fields were decreased by the addition of SiC. The irreversibility field of MgB_2 tape was enhanced from 17 T to 23 T by the addition of SiC. However, at low fields of ~4T, the J_C enhancement resulting from the addition of SiC seemed to be very small. The highest J_C value, 2.1×10^4 A/cm² at 10 T, was achieved with the 5at% SiC-doped tape heated in an atmosphere with very small oxygen impurity.

Keywords: MgB_2 , J_C , powder-in-tube, ex-situ, in-situ

1. はじめに

青山学院大学の秋光研究室における MgB_2 超伝導体の発見からすでに 2 年が経過し、基礎、応用両面からの数多くの研究が報告されてきた。 MgB_2 超伝導体の転移温度は 39 K と金属超伝導体としては比較的高い温度を有している¹⁾。さらに酸化物超伝導体にみられ

るような結晶粒間同士の弱結合の問題も小さい²⁻³⁾。また、構成元素は軽元素であるマグネシウム、ボロンのわずか 2 種類であり、かつ安価であることから、応用面への適用は大きな魅力である。 MgB_2 超伝導体の応用のためには、線材化を行う必要がある。 MgB_2 の発見後すぐに線材化を行ったのは Canfield らのグループで、ボロンファイバーをマグネシウム蒸気中で熱処理

を行うという手法であった⁴⁾。その後、Grasso らによってパウダー・イン・チューブ法で線材の作製が行われた⁵⁾。その臨界電流密度 (J_c) は決して高くないが、この ex-situ 法と呼ばれる手法は熱処理不要で超伝導電流が流せるという画期的なものであった。Ex-situ 法においてはシース材の硬さによって線材の J_c 特性が依存する⁶⁾。つまり、硬いシース材で押し固めることによって、中に入っている MgB_2 粉末の充填密度を上げて、粒間の結合性を向上することができる。これに対して in-situ 法は初期粉末に MgB_2 を用いず、熱処理による反応によって MgB_2 を作製するものである。in-situ 線材は加工後熱処理を加えるために ex-situ 線材に見られるような異質性は小さく、応用上優位な点である。これは Mg と B が反応するとき、その成長方向がランダムであることによる。この in-situ 法による線材作製にはシース材となる金属管として、マグネシウムやボロンと反応しにくい Nb, Ta, Fe, 等の金属を選択する必要がある。Soltanian らは Fe 管を利用して 4.2 K, 9T の磁場中で約 2.0×10^4 A/cm² の J_c 値を達成した⁷⁾。しかしながら、彼らの熱処理時間は短いものの温度は 800 °C を超える高いものであった。このような高い温度では、Mg の酸化や Mg の蒸発が考えられ、工業的にもコスト増大が避けられない。藤井らは MgB_2 粉末における表面の MgO によって線材の特性が大幅に劣化することを報告した⁸⁾。 MgB_2 の表面酸化を避けることは線材特性を向上させる上で重要である。我々のグループでは MgB_2 の酸化を防ぐ目的で MgH_2 粉末を利用し、高 J_c を有する線材作製に成功している⁹⁾。

一方、 MgB_2 超伝導体においてはこれまでに様々な添加物の効果が報告されている。バルク材においては Ti 添加がピニングサイトとして有効であることが報告されている¹⁰⁾。Dou らのグループはナノ SiC 微粉末を線材に導入することによって従来にない高い臨界電流密度特性を高磁界側で達成した¹¹⁾。

本研究ではパウダー・イン・チューブ法における in-situ 法による線材作製を行い、初期混合粉末への添加物の効果について報告する。

2. 実験方法

MgB_2 線材は In-situ-PIT 法によって作製した。Mg と B の原料粉末として純度 99% の金属マグネシウム粉末と純度 99.99% アモルファスボロン粉末、さらに、純度 90% の MgH_2 および B 粉末を使用した。それぞれの粉の粒径は金属 Mg および MgH_2 粉末が 30-50 μ m 程度、

アモルファス B 粉末が 3 μ m 程度であった。添加元素としては数十 μ m 程度の ZrB_2 および 30-100nm サイズの粒径の SiC および SiO_2 粉末を用意した。Mg+B 粉末および MgH_2 +B 粉末に添加物を混入した出発原料を乳鉢で均等になるように混合させる。このときの混合比は Mg:B が 1:2 となるように化学量論組成によって混合した。この混合粉末を純鉄の金属管(外径 6.2mm×内径 3.5mm)に充填し、溝ロールおよび平ロールを用いて幅 5mm×厚さ 0.5mm 程度のテープ線材を作製した。これらの線材を適当な長さに切断し、アルゴン気流中、600°C の温度で 1 時間の熱処理を施した。1 時間保持後、炉内で冷却を行った。さらに酸素の混入を極力減少させるために、炉内を 10^{-5} Torr の高真空に引いた後、アルゴンガスで置換を行い、炉内の酸素をできるだけ除去する無酸素熱処理も行った。アルゴン気流中で熱処理を行った線材のシース表面は明らかに Fe が酸化していることがわかる黒色をしている。一方、この無酸素熱処理を行った試料においては加工後と同様の金属光沢を保ったままであり、酸化が進んでいないことがわかる。作製した線材は 4.2 K, 種々の磁場中で直流四端子法によって臨界電流 (I_c) 測定を行った。 I_c 測定用のサンプルの長さは全長で 3cm とし、電圧タップ間距離は 5mm とした。 I_c 測定のクライテリアは 1 μ V/cm とした。組織評価は X 線回折 (XRD) 測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) にて行った。XRD 測定や SEM 観察に用いたサンプルは MgB_2 コアを覆っているシース材をニッパーなどで切断し、コアだけを取りだ

Fig.1 X-ray diffraction patterns for the Mg+B and MgH_2 +B in-situ processed tapes heated at 600 °C for 1h. The data were obtained after peeling off the Fe-sheath. The XRD peaks of MgB_2 are indexed, and the peaks of MgO are marked by asterisks.

して観察を行った。

3. 実験結果

3.1 in-situ 線材の組織

Fig.1にMg+B混合粉末から作製した線材とMgH₂+B混合粉末から作製した線材の熱処理後のX線回折図形を示す。作製した線材は両者ともにMgB₂が主相であることがわかる。特にMgH₂+B線材からはMgH₂やMgのピークは観察できないことから、この温度ではすべてのMgH₂は分解し、MgB₂あるいはMgOを生成したと考えられる。このX線回折からの結果からMgB₂コアは配向していないことがわかる。Mg+B線材とMgH₂+B線材の違いとして主相であるMgB₂のピーク強度の違いの他に、MgOとMgB₂の強度比が異なっており、MgH₂+B線材でMgO比率が減少していることがわかる。このことから、MgH₂を用いることによって酸素の混入をふせぐことが可能であることがわかる。また、SEM観察の結果から、MgH₂+B線材におけるMgB₂結晶粒は隣接する結晶粒間の結合性が良好であることもわかっている⁹⁾。

Fig.2にそれぞれの混合粉末にZrB₂、SiC、SiO₂を添加した線材のX線回折図形をそれぞれ示した。Mg+B粉末にZrB₂粉末を添加した場合、主相はMgB₂が生成されており、ZrB₂もそのまま残存していることがわかる。ZrB₂は600℃、1時間の熱処理では分解せず、MgやBとも反応しない。また、MgH₂+B粉末に対してもほぼ同様の結果が得られた。MgH₂から分解したMgは非常に活性であることが予想されるが、そのMgとも反応しないことがわかった。次に、SiO₂およびSiCを添加した線材からのX線回折図形は明らかに前者のZrB₂とは異なり、SiO₂およびSiCのピークは全く観察されることはなかった。Fig.2より、これらのピークの代わりにMg₂Siが形成されていることがわかる。また、SiO₂とSiC添加の違いはMgOのピーク強度がSiCよりSiO₂の方が大きく、熱処理中に分解したO₂がMgと反応していることが予想される。Mg₂Siの生成はMgH₂+B粉末においても観察され、その生成に関した顕著な違いは見られなかった。

SiCやSiO₂添加線材についてはEDS分析によってその分布状態を調べたが、偏せき等は観察することがで

Fig.2 X-ray diffraction patterns for the Mg+B and MgH₂+B tapes with SiC, SiO₂ and ZrB₂ doping. The XRD peaks of MgB₂ are indexed, and the peaks of Mg₂Si, MgO, and ZrB₂ are marked by open circles, asterisks and solid squares, respectively.

Fig. 3 J_c -B properties of non-doped, SiO_2 , SiC and ZrB_2 doped Mg+B tapes heated at 600 °C for 1h. The measurements were performed in magnetic fields parallel to the tape surface.

きなかった。XRD 観察からは Mg_2Si が観察されていることから、EDS 分析では検出されない程度に分散している可能性があり、TEM などでの確認が必要であろう。一方、 ZrB_2 に関してはほぼ初期状態と同じ大きさで周辺と反応しないまま存在していることがわかった。これは ZrSi_2 や WB を添加したものと同様であった¹²⁾。

3.2 in-situ 線材の臨界電流特性

Fig. 3 は Mg+B 粉末にそれぞれの添加物を加えた線材および無添加線材の 4.2 K での磁場依存性を示す。無添加線材は 10 T の磁場中で $1 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ を下回る値しか得られておらず、決して高い値ではないことがわかる。しかしながら、この値は ex-situ 法で得られている最高値に近い値を有している。この無添加線材に比べて添加物を加えた線材は一樣に高い J_c 値が得られていることがわかる。どの線材においても 10 T では $1 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ を越える値が得られる。特に SiC 添加線材は高磁界側で最も優れた特性を有していることがわかる。ところが、 $\sim 5 \text{ T}$ 付近になると SiC 添加線材の J_c は SiO_2 添加線材や、 ZrB_2 添加線材とほぼ同程度になる。測定の関係上さらに低磁界での特性評価はできなかったが、それぞれ J_c の磁場依存性から、さらに低磁界側では SiC 添加線材の J_c は SiO_2 や ZrB_2 線材の J_c に比べて低くなることが考えられる。同じ添加量で比較すると、 ZrB_2 添加線材は全磁場領域において高い特性を有していることがわかる。低磁界での J_c は T_c に依存することが考えられるが、SiC 添加線材では無添加線材

Fig. 4 J_c -B properties of non-doped, SiO_2 , SiC and ZrB_2 doped MgH_2 +B tapes heated at 600 °C for 1h. The measurements were performed in magnetic fields parallel to the tape surface.

に比べて 2 K 近くも減少していることがわかっており、これが SiC 添加材で低磁界での J_c が低い理由と考えられる⁹⁾。一方、 SiO_2 や ZrB_2 添加線材もまた、 T_c の低下が起こるが、その減少は SiC に比べて小さく、低磁場側でも高い J_c 値が得られた要因と考えられる。我々の Mg+B 線材では他のグループで得られている線材より、 J_c 値が低いが、これは市販の Mg の酸化や粒径が原因と考えられる。これらの要因を除去することによって、より高い J_c 値も得られる可能性がある。

次に MgH_2 +B 線材および添加線材の J_c の磁場依存性を Fig. 4 に示す。 MgH_2 +B 無添加線材においては J_c が 10 T の磁場中で $3 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ であり、高い Mg+B 線材に比べて値を示していることがわかる。この値は Mg+B 線材に ZrB_2 を添加した線材に匹敵する。Mg+B と MgH_2 +B 線材の結晶粒径の違いを比較すると、 MgH_2 +B の方が大きく成長している。結晶粒界がピン止め点として働くなら、Mg+B の方がピン止め点としては有効であり、磁場依存性に違いが出てくるはずである。ところが、実際は磁場依存性がほぼ同様で、 MgH_2 +B の方が高い J_c 特性を示す。以上のことから MgH_2 +B 線材の高い J_c は、電流経路の阻害要因である MgO 生成の抑制、および結晶粒間の結合性の向上に起因すると考えられる。この MgH_2 +B 粉末にそれぞれの添加物を加えた結果もまた同じグラフに記述した。これらの添加物線材の J_c -B 特性は MgH_2 +B 無添加線材と異なることがわかる。まず、 ZrB_2 添加線材では無添

Fig.5 J_c -B curves in the high magnetic fields of SiC-doped and non-doped tapes heat treated under an Ar gas atmosphere. The closed squares and triangles show heat treatment in flowing Ar gas, and the closed circles show heat treatment in a closed Ar gas chamber after evacuating up to 10^{-5} Torr.

加線材とはほぼ同様の特性を示しているが、多少高い J_c 特性を有している。このことは最初に添加した粉末の粒径が数十ミクロン程度と比較的大きく、X線回折図形の結果からも Mg や B と反応もせず、そのままに残存していることが予想され、ピン止め点としてもあまり有効に働いていないことがわかる。これに対して、 SiO_2 添加線材は無添加線材に比べて、大幅に J_c 値が劣化していることがわかる。 SiO_2 は熱処理中に分解し、Si は MgH_2 から分解した Mg と結合し、 Mg_2Si を形成する。その一方で、 O_2 は MgO 生成のための酸素導入源となりうる可能性があるが、 $\text{Mg}+\text{B}$ 線材においては J_c の劣化が起こらなかったことから、 MgH_2 から分解した H_2 との反応が結晶粒間の結合性の劣化を引き起こし、 J_c 値の低下が起こったと考えられる。これらの添加物に対して、最も顕著な J_c 特性の向上が得られたのは SiC 添加であった。その特性向上は高磁界側において顕著で、10 T において 10^4 A/cm^2 を越え、12 T においても $7 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 程度の高い特性を有していることがわかった。しかしながら、低磁界側では、 $\text{Mg}+\text{B}$ 線材と同様に無添加線材とほぼ同程度になることが予想される。これは転移温度の測定から無添加線材に比べて大幅に T_c が減少しているためと考えられる⁹⁾。このように高磁界側で高い J_c 値が得られていることか

ら、SiC 添加線材についてさらに高磁界側の特性の測定を行った。無添加線材および添加量を 10at% にした線材の結果を Fig.5 に示す。無添加線材においても 17 T の高磁界で 10 A/cm^2 程度の電流が流れることを確認した。一方、SiC 添加線材では 23 T 以上にまで不可逆磁界が向上しており、無添加線材を大幅に上回る特性が得られていることがわかる。これらの結果からも明らかに SiC 添加によってピン止め点が導入されていることがわかる。さらに Fig.5 には 5at%SiC 添加線材を低酸素熱処理した結果も示している。Fig.4 でもわかるように 10 T で $1.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 程度であった J_c が同じ磁場で $2.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ まで上昇していることがわかる。この特性は 10 T で 10at%SiC の値を越える高い特性であることがわかる。XRD 測定の結果から、 MgB_2 に対する MgO のピーク比は減少しており、低酸素熱処理によって、酸素の混入が低減できることがわかった。しかしながら、 MgO のピークは完全に消失したわけではなく、かなりの量が残存していることもわかった。今後さらなる酸素低減処理を行うことによって、より高 J_c 線材の作製も可能であると考えられる。

4. まとめ

本研究では MgB_2 線材の J_c 特性向上のために in-situ-PIT 法による線材作製を行った。初期粉末としては $\text{Mg}+\text{B}$ および MgH_2+B 粉末を用いた。添加元素としては ZrB_2 、 SiO_2 および SiC の添加を行った。 $\text{Mg}+\text{B}$ 線材においてはどの添加材も J_c 向上に有効であることがわかった。その中で、高磁界特性に関しては SiC 添加が有効であり、低磁界側も含めた特性改善には Mg や B と反応しにくい ZrB_2 が有効である。一方、 MgH_2+B 線材においては SiC、 ZrB_2 は特性改善に有効であるが、 SiO_2 は発生した H_2O によると考えられる特性劣化が見られた。高磁界特性で有効である SiC を添加することによって 23 T もの高磁界でも超伝導電流が流れることを示した。さらに、高 J_c 化には熱処理中の酸素の低減が有効であり、低酸素熱処理によって 10 T で 3 倍近い特性向上が得られた。

本研究は、文部科学省の科学技術振興調整費の研究課題「ホウ素系新超伝導物質の線材化基礎研究」の一環として行ったものである。

参 考 文 献

- 1) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, Y. Zenitani, and J. Akimitsu: Nature 410 (2001) 63
- 2) D. C. Larbalestier, M. O. Rikel, L. D. Cooley, A. A. Polyanskii, J. Y. Jiang, S. Patnaik, X. Y. Cai, D. M. Feldmann, A. Gurevichi, A. A. Squitieri, M. T. Naus, C. B. Ecom, E. E. Hellstrom, R. J. Cava, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru, and M. Haas, 2001 Nature 410 186
- 3) M. Kambara, N. HariBabu, E. S. Sadki, J. R. Cooper, H. Minami, D. A. Cardwell, A. M. Campbell, and I. H. Inoue, 2001 Supercond. Sci. Technol. 14 L5
- 4) H. Kumakura, Y. Takano, H. Fujii, and K. Togano 2001 Physica C 363 179
- 5) G. Grasso, A. Malagoni, C. Ferdeghini, S. Roncallo, V. Braccini, M. R. Cimberle, and A. S. Siri 2001 Appl. Phys. Lett. 79 230
- 6) H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fujii, and K. Togano 2001 Appl. Phys. Lett. 79 2435
- 7) S. Soltanian, X. L. Wang, I. Kusevic, E. Babic, A. H. Li, H. K. Liu, E. W. Collings, and S. X. Dou 2001 Physica C 361 84
- 8) H. Fujii, H. Kumakura, and K. Togano 2002 Supercond. Sci. Technol. 15 1571
- 9) A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi and H. Hatakeyama 2003 Supercond. Sci. Technol. 16 926
- 10) Y. Zhao, Y. Feng, C. H. Cheng, L. Zhou, Y. Wu, T. Machi, Y. Fudamoto, N. Koshizuka and M. Murakami, Appl. Phys. Lett. 79 1154
- 11) X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, S. H. Tomsic 2002 Appl. Phys. Lett. 81 3419
- 12) A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi, and H. Hatakeyama, (to be submitted)