In Situ パウダー・イン・チューブ法で作製した MgB₂ 線材の組織と臨界電流に及ぼす Mg 粉末粒径の影響

熊倉 浩明 葉 術 軍 松本 明 善 新田 隆 二*

国立研究開発法人 物質・材料研究機構超伝導線材ユニット

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 7 (2016), pp. 452-456
Special Issue on High Performance Superconducting Materials —Progress of Microstructure Control—
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Influence of Particle Size of Mg Powder on the Microstructure and Critical Currents of *In Situ* Powder-in-tube Processed MgB₂ Wires

Hiroaki Kumakura, Shujun Ye, Akiyoshi Matsumoto and Ryuji Nitta*

Superconducting Wires Unit, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

We fabricated *in situ* powder-in-tube (PIT) MgB₂ wires using three kinds of Mg powders with particle size of ~45 μm, ~150 μm and 212~600 μm. Mg particles were elongated to filamentary structure in the wires during cold drawing process. Especially, long Mg filamentary structure was obtained for large Mg particle size of 212~600 μm. Critical current density, J_c , increased with increasing Mg particle size for 1 mm diameter wires. This is due to the development of filamentary structure of high density MgB₂ superconducting layer along the wires. This MgB₂ structure is similar to that of the internal Mg diffusion (IMD) processed MgB₂ wires. However, J_c of the wires fabricated with 212~600 μm Mg particle size decreased and the scattering of J_c increased with decreasing wire diameter, while the J_c of the wires with ~45 μm Mg particle was almost independent of the wire diameter. The cross sectional area reduction of the Mg particles during the wire drawing is smaller than that of the wire. When using large size Mg particle, the number of Mg filaments in the wire cross section is small. These two facts statistically lead to the larger scattering of Mg areal fraction in the wire cross section with proceeding of wire drawing process, resulting in smaller volume fraction of MgB₂ in the wire and lower J_c with larger scattering along the wire. SiC nano powder addition is effective in increasing J_c for all Mg particle sizes. [doi:10.2320/jinstmet.JC201606]

(Received January 8, 2016; Accepted February 26, 2016; Published June 25, 2016)

Keywords: magnesium di-boride, magnesium powder, particle size, filamentary structure, packing density, critical current density

1. は じ め に

MgB₂ は従来の金属系超伝導体と同様に機械的特性が良好であり、また他の金属系超伝導体と比べて超伝導転移温度が高いにも関わらず、高温酸化物超伝導体で問題となるような結晶粒間の弱結合が存在しないと考えられ、この点で実用上有利である。また、資源が豊富で原料の価格が低いことや比較的簡便な線材作製法が適用できるため、低コスト化が可能なこと、なども MgB₂ の有利な点である。MgB₂ の最も一般的な線材化法は、Mg や B の混合粉末を金属管に充填し、線材に加工後、熱処理をする powder-in-tube (*in situ* PIT) 法である¹⁻⁴⁾。 *In situ* PIT 法では、熱処理によって Mg と B が反応して MgB₂ が生成する際に、密度の増大に伴う体積の収縮が起こるので、通常の *in situ* PIT 法による線材の MgB₂ コアの充填率は 50% 前後と、かなり低いのが普通であり、これに伴って実用的に最も重要な臨界電流密度 J_c が実用レベルには達しないという難点がある。

一方で、MgB₂ 線材を作製する方法として、Mg の拡散反

応を利用した internal Mg diffusion (IMD) 法がある⁵⁻⁷⁾。 *In situ* PIT 法が Mg + B の混合粉末を用いるのに対して、IMD 法では B 粉末層に外部から Mg を拡散反応させることで、高い MgB₂ の充填率を得ようとするものである。金属管の中心に純 Mg 棒を配置し、Mg 棒と金属管との隙間にアモルファスボロン粉末を、なるべく密になるように充填する。これを線材に加工し、最後に熱処理をする。Mg は六方晶の結晶構造を有し加工性が悪いことで知られているが、このように Mg が B 粉末に囲まれた状況では、Mg は焼鈍等を必要とせず断線することなく線材長手方向に加工され、細長いファイバー状の Mg が B 粉末に囲まれた断面構造の線材ができることがわかっている。最後に熱処理をすると Mg がボロン層に拡散して行き、やはり線材長手方向に細長い MgB₂ 層が形成される。この IMD 法では Mg を B 層の外部から供給するために、充填率の高い MgB₂ 層が得られ、これによって PIT 法よりも高い J_c が得られるという特徴がある。

PIT 法においては、一般的に線材加工によって Mg 粒子は線材長手方向に引き伸ばされてファイバー状となるが⁸⁾、特に粒径の大きな Mg 粒子を使った場合に、これが顕著に認められて細く長い Mg 繊維が得られるようになる⁹⁾。すな

* 現在：有限会社川本製作所 (Present address: KAWAMOTO Manufacturing Co., Ltd.)

わち、用いる Mg 粉末の粒径を大きく(粒の数を少なく)していくと、Mg 粒子は長いファイバー状に加工され、この Mg ファイバーに沿ってその周囲には B 粉末が存在する形状となり、組織的には IMD 法と類似の状況が出現する。そして Mg 粒径をさらに大きく(数を少なく)して行き、最終的に Mg が一個(一本)になった極限が IMD 法であると考えられる。したがって PIT 法において用いる Mg 粒の径が大きくなると、線材長手方向にファイバー状で充填率の高い MgB₂ 層が形成されるようになり、IMD 法と同様に J_c が上昇することが期待される。

そこで本研究では、PIT 法において Mg 粉末の粒径を変化させて線材を作製し、組織と J_c 特性との関係を調べて J_c を高くする組織について考察した。

2. 実験方法

MgB₂ 単芯線材を PIT 法で作製した。本研究で用いた原料粉末の諸元を Table 1 に示す。Mg の粉末粒径として $\sim 45\ \mu\text{m}$ 、 $\sim 150\ \mu\text{m}$ 、 $212\sim 600\ \mu\text{m}$ の三種類を選択した。これらの Mg 粉末とアモルファスのナノ B 粉末とを乳鉢を用いて均一に混合し、得られた混合粉末を、外径 6.2 mm、内径 3.5 mm、長さ 48 mm の純鉄の管に充填した。この複合体を最初に溝ロールで径 $\sim 2\ \text{mm}$ の角材に圧延加工し、次にカセットローラーダイスを用いて径 0.6 $\sim$ 1.0 mm のワイヤーに線引き加工した。加工はいずれも室温で行い、中間焼鈍等を必要とすることなく最終の線材径にまで加工することができた。また、ここで加工した外径 1 mm の単芯線材を 7 本束ねてさらに同じ鉄管に挿入し、単芯線材と同様に溝ロールとダイス線引きで線材に加工して径 1 mm の 7 芯線材を作製した。MgB₂ 線材の作製においては、SiC 粉末を添加することで特に高磁界における J_c 特性が大幅に向上することが知られている^{10,11)}。そこで、上述の Mg と B の混合粉末に 20 nm サイズの SiC 微粉末を B に対して 10 原子%添加した混合粉末を用いて、同様な方法で単芯線材を作製した。

これらの線材から長さが 40 mm の短尺線材を切断し、管状炉を用いて 600 $\sim$ 750 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間、真空中にて熱処理をした。線材をジルコニウム箔で包んで管状炉に挿入し、温度は室温から目的の温度まで 1 時間で上げ、この温度で 1 時間保持し、その後室温まで炉冷した。なお、線材は同じ熱処理条件に対して 3 本の短尺線材を熱処理した。

熱処理した線材に対して、臨界電流 I_c を四端子抵抗法により、4.2K にて 12T までの磁界中で測定した。磁界は通電方向に垂直に印加した。 I_c は $1\ \mu\text{V}/\text{cm}$ のクライテリオンで定義し、臨界電流密度 J_c は I_c を MgB₂ コアの断面積で除し

て求めた。 I_c はそれぞれの条件で作製した線材 3 本について測定した。 I_c 測定の後、線材の組織を光学顕微鏡ならびに走査電子顕微鏡で調べた。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 には、三つの Mg 原料粉末の粒径に対して、650 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理をした場合の、1 mm 径の単芯線材の 4.2 K での J_c の磁界依存性を示す。Fig. 1 にはそれぞれ 3 本の線材のデータを示してある。 J_c データにはバラツキが認められるが、Mg の粒径が増大するに従って J_c が増大する傾向にあることがわかる。他の熱処理温度に対してはほぼ同様の傾向が認められた。 J_c は印加磁界とともに低下するが、この J_c の磁界依存性は Mg の粒径が変化してもほとんど変化しない。

Fig. 2 には、4.2K、10T における 1 mm 径単芯線材の J_c

Fig. 1 J_c - B properties at 4.2K of *in situ* PIT mono-core MgB₂ wires fabricated with 45 μm , 150 μm and 212-600 μm size Mg particle and heat treated at 650 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h.

Fig. 2 Heat treatment temperature dependence of J_c - B properties at 4.2K for *in situ* PIT mono-core MgB₂ wires fabricated with 45 μm , 150 μm and 212-600 μm size Mg particle.

Table 1 Specifications of B, Mg and SiC powders used in this study.

B	Mg			SiC
	$\sim 45\ \mu\text{m}$	$\sim 150\ \mu\text{m}$	212~600 μm	20 nm
Amorphous nano boron 98.5%	powder, -325 mesh, 99.8%	Powder -100 mesh	Powder, 212-600 μm , 99.9%	Silicon carbide, β -phase

の熱処理温度依存性を示す．やはり J_c にはバラツキが認められるが，いずれの熱処理温度においても，Mg 粒径が増大するに従って J_c が上昇するのがわかる．また，いずれの Mg 粒径においても，熱処理温度が高くなるにしたがって J_c はやや低下する傾向にあることがわかるが，これはこれまでの PIT 法¹²⁾ならびに IMD 法¹³⁾の結果と一致している．以上，Fig. 1, Fig. 2 の結果により 1 mm 径線材の場合は，原料粉末としての Mg 粒径は大きい方が高い J_c の得られることがわかった．

Fig. 3(a), (b), (c) に，三種類の粒径の Mg 原料粉末を用いて作製した，熱処理前の 1 mm 径の単芯線材の，光学顕微鏡による線材長手方向の断面組織を示す．ここで，明るく見える領域が Mg であり，暗く見えているのが B である．いずれの Mg 粒径の場合も，Mg 粉末は線材長手方向に加工されて引き伸ばされているのがわかる．特に粒径が 150 μm 以上の場合，線材の長手方向に長く加工されてフィラメント

状になっているのがわかり，これらの組織はこれまでの Uchiyama らによる報告と一致している⁹⁾．212–600 μm の粒径では，60–120 μm 径のかなり太い Mg フィラメントが見られ，その周囲に B 粉末が存在している様子がわかる．

Fig. 4(a) および (b) には，45 μm の Mg 粉末ならびに 212–600 μm の Mg 粉末を用いて作製した線材について，600°C で熱処理した後の線材長手方向の光学顕微鏡写真を示す．両者ともに，熱処理時に Mg は B 層に拡散して行き，B と反応して MgB_2 が生成するとともに，Mg の存在した領域にはボイド(カーケンドールボイド)が形成される．45 μm の粒径の場合，Mg 粒子は線材長手方向に加工されているものの，そのフィラメント径と長さの比は小さく，形成される MgB_2 は粒状であって， MgB_2 粒子の周辺にボイドが形成されている．これは *in situ* PIT 法で作製した MgB_2 線材の典型的な組織である．一方，212–600 μm の Mg 粉末の場合は，Mg 粒子はフィラメント状に線材長手方向に加工されてお

Fig. 3 Optical micrographs of longitudinal cross section of *in situ* PIT mono-core Mg/B wires fabricated with 45 μm , 150 μm and 212–600 μm Mg particle size (before heat treatment).

Fig. 4 Optical micrographs of longitudinal cross section of *in situ* PIT mono-core MgB_2 wires fabricated with 45 μm and 212–600 μm Mg particle size and heat treated at 600°C for 1 h.

り、これにともなって B も線材長手方向に層状に存在している (Fig. 3(c)). ここで熱処理を行うと Mg が周囲の B 層に拡散して行き、反応が起こって MgB_2 が生成されるが、 Mg 層と B 層の形状を反映して得られる MgB_2 層も線材長手方向に伸びたフィラメント状となる. この場合、B 層には外部から Mg が供給されることになるので、IMD 法と同様に充填率が高くて長い MgB_2 フィラメントが得られ、 MgB_2 のフィラメント間は Mg がほとんど存在しない空隙となる. このようにして、大きな Mg 粒を使った場合は、 Mg が線材長手方向に長いフィラメント状に加工されることを反映して、 Mg 棒を使って作成した IMD 法に類似した MgB_2 線材組織の得られることがわかった.

Fig. 1 に示すように、用いる Mg 粒径が大きくなるに従って J_c が向上する理由は、 Mg 粒径が大きくなるに従って線材加工によって Mg のフィラメント状の組織が発達し、生成される MgB_2 層もフィラメント状になって超伝導電流のパスがそれだけ数多く確保されるためであると考えられる. このようにして、PIT 法において用いる Mg 粉末の粒径を大きくすることにより、 MgB_2 の線材組織を IMD 法線材に類似の組織とすることができ、これによって J_c を高めることが可能であることが判明した.

ただし、Fig. 4(b) の MgB_2 フィラメントにおいては、フィラメント周辺部よりもフィラメント中心部の方が明るさが暗くなっているのがわかるが、これは B 層の中心部にまで Mg が十分に拡散して行かないために、 MgB_2 以外の MgB_4 などの B に富んだ化合物が生成しているためと考えられる¹³⁾. 実際、走査電顕によって分析を行うと Mg の濃度は周辺部に比べて中心部分の方が低いことがわかる. IMD 法では、 600°C で熱処理をした場合、 Mg の拡散距離は $20\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり¹⁴⁾、Fig. 4(b) のフィラメント径である $\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ は、 Mg 拡散距離の二倍よりも大きく、反応で生成したフィラメントの中心部分が B リッチ (Mg が欠乏した組織) であることが理解される. Fig. 1 の $212\text{--}600\text{ }\mu\text{m}$ Mg 粉末の場合の J_c が IMD 法線材と比べてかなり低いのも、 MgB_2 層の生成が十分でないためと考えられる. 生成される化合物の層厚を減少させるためには、線材を更に細く加工することが有効と考えられるが、以下に述べるように、線径を細くしても高 J_c 化には必ずしも結び付かないことがわかった.

Fig. 5 には、 $45\text{ }\mu\text{m}$ と $212\text{--}600\text{ }\mu\text{m}$ の二つの Mg 粒径に対して、線材を径 1 mm 、 0.8 mm 、 0.6 mm と細く加工した場合の 4.2 K 、 10 T における J_c を示す. また、径 1 mm の 7 芯線材のデータも示した. 粒径 $45\text{ }\mu\text{m}$ の場合は、線材の径が小さくても J_c は変わらないか上昇するのに対して $212\text{--}600\text{ }\mu\text{m}$ の場合は、線材加工とともに J_c は大きく減少し、また J_c のバラツキが大きくなる傾向を示した. Mg 粒は線材加工と共に線材長手方向に引き伸ばされるが、 Mg フィラメントの加工による断面積の減少率は線材自身の断面積の減少率よりも小さい. Mg が $212\text{--}600\text{ }\mu\text{m}$ の場合は、線材断面における Mg フィラメントの数が少ないために、線材加工が進むにつれて統計的にこの数のバラツキが大きくなり、 Mg フィラメントの占有率が高い部分と低い部分が形成され、これに対応して B 存在量は減少あるいは上昇する. したがっ

Fig. 5 J_c at 4.2 K and 10 T of *in situ* PIT mono-core MgB_2 wires with different cross sections fabricated with $45\text{ }\mu\text{m}$ and $212\text{--}600\text{ }\mu\text{m}$ Mg particle size and heat treated at 650°C for 1 h . The data of seven-core wire with 1 mm diameter are also shown for comparison.

Fig. 6 J_c - B properties at 4.2 K of pure and SiC added *in situ* PIT mono-core MgB_2 wires fabricated with $45\text{ }\mu\text{m}$, $150\text{ }\mu\text{m}$ and $212\text{--}600\text{ }\mu\text{m}$ Mg particle size and heat treated at 650°C for 1 h .

て、このような部分では組成が Mg リッチあるいは Mg プアとなり、いずれにしても十分な MgB_2 が生成されずに J_c が低下すると考えられる. このような Mg と B の比率は線材の場所によって異なると考えられるので、 J_c には大きなバラツキが生ずることも理解される.

Fig. 6 には、 10% の SiC を添加した 1 mm 径単芯線材の 4.2 K における J_c - B 特性の Mg 粒子サイズ依存性を Fig. 1 の無添加線材のデータと比較して示す. 無添加線材の場合と同様に、 Mg 粒径が大きくなるにしたがって J_c が向上することがわかり、これは無添加の場合と同様に充填率の高い MgB_2 層が線材の長手方向にフィラメント状に生成されるためと考えられる. また、SiC 添加によっていずれの Mg 粒径の場合も J_c - B 曲線の傾きが小さくなり、特に高磁界側の J_c が向上しているのがわかるが、これはこれまでの PIT 法

MgB₂ 線材と同様に, SiC 添加によって MgB₂ の B サイトの一部の C 置換が起こり¹⁵⁾, これによって上部臨界磁界 B_{c2} が向上して高磁界での J_c が向上したものと考えられる¹⁶⁾.

4. ま と め

In situ PIT 法において, Mg 原料粉末の粒径を変化させて MgB₂ 単芯線材を作製し, 組織と J_c 特性との関係を調べた. 線材加工時に Mg 粒子は線材長手方向に加工され, フィラメント状になるが, この傾向は Mg 原料粉末の粒径が大きくなるにしたがって顕著になることがわかった. J_c は線材径が 1 mm の場合, Mg の粒径が大きくなるにしたがって上昇するが, これは加工された細長い Mg フィラメントに対応して細長く充填率の高い MgB₂ 層が形成され, IMD 法線材に類似した線材組織が得られるためであると考えられる. しかしながら大きな Mg 粒径の場合は線材径が小さくなるとともに J_c が低下し, また J_c のバラツキが増大する傾向にあることがわかった. 一方, 小さい Mg 粒径の場合は, J_c は線材径にほとんど依存しない. 大きな Mg 粒の場合は, 線材断面における Mg フィラメントの数は少ないが, 線材加工時において Mg フィラメントは変形されにくく, Mg フィラメントの断面減少率は, 線材の断面減少率よりも小さい. このために, 線材加工が進むにつれて, 統計的に線材断面積に占める Mg の割合のバラツキが大きくなり, これによって生成する MgB₂ の量が低下して J_c が低下するとともに J_c のバラツキが増大すると考えられる. SiC 添加に対しては Mg 粒径に関係無く J_c 向上の効果が得られ, 1 mm 径線材の場合, 無添加線材と同様に Mg 粒径が大きくなるにつれて J_c の向上することがわかった.

本研究は, 科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)により助成を受けたものである.

文 献

- 1) S. Jin, H. Havoori and R. B. van Dover: Nature **411**(2001) 563–565.
- 2) G. Grasso, A. Malagoli, C. Ferdeghini, S. Roncallo, V. Braccini and A. S. Siri: Appl. Phys. Lett. **79**(2001) 230–232.
- 3) H. Suo, C. Beneduce, M. Dhalle, N. Musolino, J. Y. Genoud and R. Flukiger: Appl. Phys. Lett. **79**(2001) 3116.
- 4) A. Matsumoto and H. Kumakura: J. Japan Inst. Metals **71**(2007) 928–933.
- 5) G. Giunchi, S. Geresara, G. Ripamonti, A. Di Zenobio, S. Rossi, S. Chiarelli, M. Spadoni, R. Wesche and P. L. Bruzzone: Supercond. Sci. Technol. **16**(2003) 285–291.
- 6) H. Kumakura, J. M. Hur, K. Togano, A. Matsumoto, H. Wada and K. Kimura: J. Japan Inst. Metals **74**(2010) 439–443.
- 7) H. Kumakura, J. M. Hur, K. Togano, A. Matsumoto, H. Wada and K. Kumura: IEEE Trans. Appl. Supercond. **21**(2011) 2643–2648.
- 8) M. A. Susner, T. W. Daniels, M. D. Sumption, M. A. Rindfleisch, C. J. Thong and E. W. Collings: Supercond. Sci. Technol. **25**(2012) 065002.
- 9) D. Uchiyama, K. Mizuno, T. Akao, M. Maeda, T. Kawakami, H. Kobayashi, Y. Kubota and K. Yasohama: Cryogenics **47**(2007) 282–286.
- 10) S. X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, S. H. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu, P. Munroe and M. Tomsic: Appl. Phys. Lett. **81**(2002) 3419.
- 11) A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi and H. Hatakeyama: Supercond. Sci. Technol. **16**(2003) 926–930.
- 12) H. Kumakura, A. Matsumoto, T. Nakane and H. Kitaguchi: Phys. C **456**(2007) 196.
- 13) H. Kumakura, J. M. Hur, K. Togano, A. Matsumoto, H. Wada and K. Kumura: IEEE Trans. Appl. Supercond. **21**(2011) 2643–2648.
- 14) K. Togano, J. M. Hur, A. Matsumoto and H. Kumakura: Supercond. Sci. Technol. **23**(2010) 085002.
- 15) S. Lee, T. Masui, A. Yamamoto, H. Uchiyama and S. Tajima: Phys. C **412**(2004) 31.
- 16) H. Kumakura, H. Kitaguchi, A. Matsumoto and H. Yamada: Supercond. Sci. Technol. **18**(2005) 1042.