マグネシウム気相輸送法による高純度 MgB_2 超伝導多結晶バルクの開発

佐野川 悠* 山本 明保

東京農工大学大学院工学府物理システム工学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 9 (2019), pp. 341-345
Special Issue on The Front Line of Superconducting Materials -Advances in Organizational Control Techniques toward Practical Use
© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

Development of Highly Pure Polycrystalline Superconducting MgB_2 Bulks by Mg Vapor Transport (MVT) Method

Yu Sanogawa* and Akiyasu Yamamoto

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei 184-8588

Magnesium Vapor Transport method (MVT method) has been developed, in which magnesium vapor is treated with boron to obtain MgB_2 superconducting polycrystalline bulks. The obtained disk-shaped MgB_2 bulk with 20 mm in diameter and 2 mm in thickness had high packing factor of 80% and high phase purity. The critical current density J_c reached 800000 A/cm² at 20 K under self-field, which is about twice as high as a sample produced by the conventional *in situ* technique, due to the reduction of voids and impurities. Trapped field of 1 T was measured at 10 K at the surfaces of the thin disk-shaped bulk. Our results show that MVT method is one of the most effective techniques to extract superior trapped field performance of polycrystalline bulk MgB_2 magnets through enhancing circulating supercurrent density and bulk size both of which are essential for high field trapped field magnets. [doi:10.2320/jinstmet.JA201907]

(Received May 7, 2019; Accepted June 27, 2019; Published August 25, 2019)

Keywords: superconductor, magnet, trapped field, polycrystalline bulk materials, MgB_2 , magnesium vapor transport

1. 研究背景

金属系超伝導体最高の臨界温度 ($T_c = 39$ K) と高い上部臨界磁場 ($H_{c2} > 30$ T) をもつ MgB_2 ¹⁾ は、ヘリウム温度 (4.2 K) よりも高温での応用が可能な超伝導材料として注目されている²⁾。超伝導バルク磁石としての応用を考えた場合、 MgB_2 は粒界弱結合の影響がなく、無配向多結晶体であっても巨視的な超伝導電流を得やすいため³⁾、多結晶形態のバルクに高磁場を捕捉することが期待できる。また、 MgB_2 多結晶バルクでは、粒界が高密度かつ一様に分布し、量子化磁束のピンニングセンターとして働くため、捕捉磁場の空間的・時間的均一性に優れていることが報告されている⁴⁾。プロセスの観点では、多結晶型の MgB_2 バルクは、溶融凝固法で作製される REBCO 単結晶バルクに対して、比較的簡便なセラミックス作製技術を適用することが可能で、作製プロセスがシンプルなのが利点である。

一方で、 MgB_2 バルクの捕捉磁場 (B_T) は、REBCO バルクの B_T ⁵⁾ と比較すると現状では十分ではない。一般的に、バルク内に環状超伝導電流 (電流密度 J) が一様に流れると仮定すると、超伝導バルク磁石の中心捕捉磁場は、 $B_T = \mu_0 J r k$ と

表される。 r はバルクの半径で、 k はバルクの半径と厚みに依存するジオメトリカルパラメータである。 B_T には J と r が強く作用することから、作製プロセスの検討による高電流密度化やバルクの大型化が試みられている。

MgB_2 バルクの作製プロセスには、マグネシウムとホウ素の混合粉末を反応させる *in situ* 法^{4,6-10)}、既成の MgB_2 を焼結させる *ex situ* 法¹¹⁻¹⁵⁾、高圧合成法¹⁶⁻¹⁹⁾、溶融マグネシウムを用いた拡散法²⁰⁻²⁵⁾ 等が報告されている。従来の *in situ* 法では、反応前にマグネシウムが存在した箇所が反応後に空隙として残存するため MgB_2 の充填率が 50% 程度と低い。また、原料マグネシウムに由来する MgO 等の酸化物不純物も多いため、コネクティビティが抑制される。電流密度の向上には、 MgB_2 の高充填率化と不純物の低減が有効なアプローチの一つとなる^{26,27)}。

本研究では、高純度、高充填率な大型 MgB_2 バルクを常圧下で合成できる新しいプロセスとして、マグネシウム蒸気の輸送、拡散による Mg Vapor Transport (MVT) 法を検討した。マグネシウムの融点は約 650℃、沸点は約 1091℃であり、融点以上で比較的高い金属平衡蒸気圧 (4750 Pa@800℃) を有する。 Mg-B_2 元系では、マグネシウムの平衡蒸気圧下において、少なくとも 900℃ 以下の温度で MgB_2 が安定相として存在する²⁸⁾。また、高融点を持つ MgO の蒸気圧はマグネシウムと比較して低いため、 MgO を含まない高純度なマグネシウム蒸気のみがマグネシウム蒸気源からホウ素部に輸送され

* 東京農工大学大学院生 (Graduate Student, Tokyo University of Agriculture and Technology)

ることを期待した。

2. 実験方法

マグネシウム気相輸送法による試料合成の概略を Fig. 1 に示す。マグネシウム蒸気源と MgB_2 の前駆体となる円盤状ホウ素源ペレットとを分離して配置した。系全体を加熱し、マグネシウム蒸気源から蒸発した高純度なマグネシウム蒸気を、三角格子状に配されたピンホールを有する多孔隔壁を介してホウ素部へ輸送、拡散、反応させ、 MgB_2 バルクを得た。多孔隔壁は円盤状ホウ素源ペレットを固定するために設置した。熱処理中に熔融したマグネシウム蒸気源とホウ素源ペレットとが直接接触するのを防ぐため、防液堤をホウ素源ペレットの両側に設置した。反応系はマグネシウム蒸気の漏出、及び酸素等との反応を防ぐために金属容器内に密閉し、熱処理は不活性アルゴン雰囲気下で行った。金属マグネシウム(とくに熔融マグネシウム)は、大気中の酸素、窒素、水、二酸化炭素等とも容易に反応し得るため、取り扱いや熱処理、熱処理後の試料取出し等は、必ず十分な検討と安全対策を施した上で行う必要がある。

マグネシウム蒸気源には金属マグネシウム(フルウチ化学(株)、純度 99.9%)を用いた。また、ホウ素源ペレットには、ホウ素(Baiko Metal Chemical 社、純度 98.5%)を一軸プレスによって直径 20 mm、厚み 2 mm の円盤状にしたものを用いた。熱処理条件はアルゴン雰囲気下で 800°C、72 h とし、充填率(試料密度を MgB_2 の理論密度 2.624 g/cm³ で除した値)が 80% の MgB_2 バルクを得た。また、参照試料として、1:2 のモル比で混合したマグネシウムとホウ素の混合粉末を用いて *in situ* 法 MgB_2 バルク体を PICT 法²⁶⁾により作製した。

得られた円盤状の MgB_2 バルク体に対して捕捉磁場測定を行った。小型 GM 冷凍機を用いて試料を T_c 以下に冷却し、超伝導マグネットを用いて静磁場下冷却条件により 6 T の磁場下で着磁を行った。バルク体の捕捉磁場特性はバルク体両表面中心に配置した極低温トランスバース型ホール素子を用いて測定し、捕捉磁場の温度依存性等を評価した。

捕捉磁場測定後に円盤状バルク体試料を短冊状に切り出し、構造及び磁化特性の評価を行った。構成相の評価は

XRD 解析により、バルク断面及び表面における微細組織は SEM により、化学組成は EDX により評価した。バルクから切り出した小片試料(0.5 mm × 1 mm × 1.5 mm)に対して、SQUID VSM を用いて磁化測定を行った。10 Oe 下における磁化の温度依存性より、完全反磁性を示す磁化の 10% となる温度を T_c と定義して導出した。拡張ビーンモデルを用い、ヒステリシスループ幅 ΔM から 20 K における J_c を導出した。

3. 実験結果・考察

MVT 法により得られた MgB_2 バルク(直径 20 mm、厚み 2 mm)の外観を Fig. 2 に示す。研磨後のバルク表面は、茶味がかった黒色で金属光沢を有していた。バルク表面には多孔隔壁のマグネシウム拡散孔と接していた箇所を中心に六角形状の構造もみられた。質量から見積られた MgB_2 バルクの充填率は 80% であり、*in situ* 法で作製した MgB_2 バルク(約 50%)と比較して約 1.6 倍高く、高密度であった。

Fig. 3 に *in situ* 法(a)と MVT 法(b)により作製したバルクの破断面における 2 次電子像を示す。*in situ* 法により作製したバルクにおいては、数十 μm のサイズの扁平形状の空隙が多くみられた(例えば、白点線“A”で囲まれた領域)。粗大な空隙は、熱処理前にマグネシウムが存在した箇所と対応していると考えられ、低い充填率に帰結する。一方、MVT 法により作製したバルクにおいては、*in situ* 法でみられるような粗大な空隙は認められず、比較的緻密で、均一性に優れた微細組織が観察された。

Fig. 4 に *in situ* 法と MVT 法により作製したバルク試料の粉末 X 線回折パターンを示す。いずれにおいてもほぼ単相の MgB_2 相が得られているが、MVT 法により作製した試料では MgO 不純物相のピークはほぼみられず、Rietveld 解析より MgO 量は *in situ* 法と比較して約 70% 減少していた。MVT 法により作製したバルク試料が高純度であった理由としては、蒸気源である金属マグネシウム粉末中に含まれる MgO は融点が 2000°C 以上と高く、熱処理温度(800°C)にお

Fig. 1 Conceptual diagram of the Mg Vapor Transport (MVT) method.

Fig. 2 Appearance photograph of MgB_2 bulk produced by the MVT process. The central part is bulk MgB_2 (diameter 20 mm, thickness 2 mm). The outer part is a reinforced steel ring. Hexagonal structures developed around circles corresponding to the Mg diffusion holes can be observed.

Fig. 3 Secondary electron images for the fractured surfaces of the MgB_2 bulks produced by (a) *in situ* method and (b) the MVT method. In (a), a region surrounded by a white dotted oval ("A") indicates a void.

Fig. 4 Powder X-ray diffraction patterns for the MgB_2 bulk samples produced by *in situ* method and the MVT method. Inset shows an enlarged view of the 59–65 degree area.

ける蒸気圧が低いため、蒸気源部に固相として残存し、原理的に MgB_2 部に輸送されなかったことが挙げられる。

MVT 法により作製した MgB_2 バルク小片試料の磁化の温度依存性を Fig. 5 内挿図に示す。38 K で超伝導転移を示しており、転移幅は 0.5 K 以下とシャープであった。 *in situ* 法と MVT 法により作製した MgB_2 バルク小片試料の 20 K における臨界電流密度 J_c の磁場依存性を Fig. 5 に示す。MVT 法により作製した試料の自己磁場下における J_c は 0.8 MA/cm² を超えており、*in situ* 法と比較して 2 倍以上高い値が得られた。MVT 法試料における J_c の向上は、充填率の増加と不純物の減少によりコネクティビティが改善したことによると考えられる。

Fig. 6 に MVT 法により作製した MgB_2 円盤状バルク試料における捕捉磁場の温度依存性を示す。静磁場着磁後、10 K

Fig. 5 Critical current density as a function of external magnetic field at 20 K for the MgB_2 bulk samples produced by *in situ* method and the MVT method. Inset shows temperature dependence of normalized magnetization under 10 Oe for the zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) sample produced by the MVT method.

Fig. 6 Trapped magnetic field as a function of increasing temperature for a disk-shaped MgB_2 bulk sample (diameter 20 mm, thickness 2 mm) produced by the MVT method. Trapped magnetic field was measured at the center of surfaces.

においてバルク表面で 1 T を上回る磁場を捕捉し、温度の上昇とともに捕捉磁場は減少した。20 K、30 K においては、10 K における捕捉磁場の約 77%、約 38% の磁場をそれぞれ捕捉し、超伝導転移温度である 38 K において消失した。バルクの両面での捕捉磁場の差は数%程度であり、この結果は循環電流の均一性が良好であることを示唆する。

MVT 法による MgB_2 相、微細組織の生成過程については、ミリメートルスケールで現れる六角形構造を含め、現段階では不明な点が多く、解明は今後の課題である。とくに、今後の大型化に向けてはバルク内部へのマグネシウムの拡散過程や拡散速度についての詳細な検討が不可欠であると考えられる。ここでは MVT 法 MgB_2 試料でみられる特徴的な微細組織を幾つか紹介したい。

Fig. 7(a) に示すのは、意図的に熱処理時間を 12 h と短くした、 MgB_2 の生成反応が完了していない試料、すなわちマ

Fig. 7 (a), (c) Back scattered electron images and (b) EDX magnesium mapping image for the polished surface of a rare MgB_2 bulk produced by the MVT method in which the reaction has not been completed. (c) is higher magnification image of the area surrounded by the white dotted rectangle "B" in (a). In (c), "C" and "D" correspond to the points where EDX point analysis was performed. "E" indicates a micro-crack.

グネシウムが浸透、拡散途中で未反応領域が存在する試料の反射電子像である。Fig. 7(b)に示すEDXによるMg元素マッピングとの比較から、Fig. 7(a)における白色コントラストはMg濃度が高い位置に対応していることが分かる。また、Fig. 7(a)中の"B"の領域を拡大したFig. 7(c)中の"C"、"D"部の点分析結果より、白色コントラストは MgB_4 相、濃灰色コントラストは MgB_7 相であることが示唆された。 MgB_4 相は数 μm のアイランド状に MgB_7 領域内に分散して存在している様子がみられた。また、Fig. 7(c)中の"E"に示すクラックは、右側の MgB_4 が主の領域と左側の MgB_7 が主の領域とを分断するように上下方向に発達していた。これらの結果は、MVT法による MgB_2 の生成は MgB_7 、 MgB_4 等の中間相の生成を介しており、マイクロクラックの起源は $\text{MgB}_4/\text{MgB}_7$ の相変化に由来することを示唆する。

Fig. 8に示すのは、多孔隔壁を用いずにMVT法により作製した試料のバルク表面の2次電子像である。表面には数十 μm のサイズの凝集体が多数みられた(Fig. 8中の白点線で囲まれた領域)。内挿図に示す"F"部の高倍率像から、凝集体は六角形状の結晶が折り重なった構造をしており、六方晶の MgB_2 結晶が異常成長したものと考えられる。

4. 結 論

金属マグネシウム蒸気をホウ素に反応させて MgB_2 超伝導多結晶バルクを得る、マグネシウム気相輸送法(MVT法)を開発した。MVT法で作製した直径20 mm、厚み2 mmの

Fig. 8 Secondary electron image for the intact surface of a MgB_2 bulk produced by the MVT method without using holed division walls. Inset shows higher magnification image of the area surrounded by the white dotted rectangle "F".

MgB_2 バルク体は、粗大な空隙が無いために充填率は80%と高く、原料マグネシウム粉末に含まれる MgO が原理的に混入しないために高純度であった。コネクティビティ低下の原因である空隙や不純物が減少したことに由来し、臨界電流密度 J_c は20 K、自己磁場下において 800000 A/cm^2 に達し、従来の*in situ*法で作製した試料と比較して約2倍高かった。将来の MgB_2 バルク大型化に向けては、バルク径の2乗に比例して必要圧力が増加する高压合成に対して、熱処理時に高压を要しないMVT法では比較的容易に大型化ができる可能性が期待される。超伝導バルク磁石の高捕捉磁場化に必須な高超伝導電流密度と大型化とを同時に達成できる可能性を持つMVT法は、 MgB_2 多結晶バルク磁石の開発に向けた最も有効な手法の一つであると結論できる。

本研究を遂行するにあたり、磁化測定のを機会を頂いた東京工業大学の飯村壮史博士、半沢幸太博士、細野秀雄教授、及び、マグネシウム実験について貴重な御助言を頂いた東京大学の岡部徹教授、東北大学の山根久典教授に厚く感謝申し上げます。本研究は、文部科学省元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型 電子材料拠点>、並びに日本学術振興会科学研究費補助金(JP15H05519, JP18H01699)及び科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業CREST(JPMJCR18J4)より一部支援を受けて行われたものである。

文 献

- 1) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: *Nature* **410** (2001) 63–64.
- 2) For example, Extended Abstract of the Joint Symposium of Materials Research Division, Cryogenics and Superconductivity Society of Japan and Forum of the Development and Applications of Liquid Hydrogen Cooled MgB_2 Superconducting Wires, June 9th, 2015, Sanjo Kaikan, the University of Tokyo, Japan (2015).
- 3) D.C. Larbalestier *et al.*: *Nature* **410** (2001) 186–189.
- 4) A. Yamamoto, A. Ishihara, M. Tomita and K. Kishio: *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014) 032601.
- 5) J.H. Durrell, A.R. Dennis, J. Jaroszynski, M.D. Ainslie, K.G.B. Palmer, Y.-H. Shi, A.M. Campbell, J. Hull, M. Strasik, E.E. Hellstrom and D.A. Cardwell: *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 082001.
- 6) S. Sugino, A. Yamamoto, J. Shimoyama and K. Kishio: *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 055016.
- 7) Y. Takahashi, T. Naito and H. Fujishiro: *Supercond. Sci. Technol.* **30** (2017) 125006.
- 8) K. Ozturk, C.E.J. Dancer, B. Savaskan, C. Aksoy, B. Guner, P. Badica,

- G. Aldica and S. Celik: J. Alloy. Compd. **724** (2017) 427–434.
- 9) M. Muralidhar and M. Murakami: J. Supercond. Novel Magn. **31** (2018) 2677–2681.
- 10) M. Maeda and S. Choi: J. Alloy. Compd. **787** (2019) 1265–1271.
- 11) G. Aldica, M. Burdusel and P. Badica: Phys. C **505** (2014) 18–23.
- 12) K. Berger, M.R. Koblishka, B. Douine, J. Noudem, P. Bernstein, T. Hauet and J. Lvque: IEEE Trans. Appl. Supercond. **26** (2016) 6801005.
- 13) T. Naito, Y. Endo and H. Fujishiro: Supercond. Sci. Technol. **30** (2017) 095007.
- 14) A. Murakami, A. Iwamoto and J.G. Noudem: IEEE Trans. Appl. Supercond. **28** (2018) 8400204.
- 15) L. Gozzelino, R. Gerbaldo, G. Ghigo, F. Laviano, D. Torsello, V. Bonino, M. Truccato, D. Batalu, M.A. Grigoroscuta, M. Burdusel, G.V. Aldica and P. Badica: Supercond. Sci. Technol. **32** (2019) 034004.
- 16) J.H. Durrell, C.E.J. Dancer, A. Dennis, Y. Shi, Z. Xu, A.M. Campbell, N.H. Babu, R.I. Todd, C.R.M. Grovenor and D.A. Cardwell: Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 112002.
- 17) T. Prikhna *et al.*: IEEE Trans. Appl. Supercond. **23** (2013) 8001605.
- 18) G. Fuchs, W. Hbler, K. Nenkov, J. Scheiter, O. Perner, A. Handstein, T. Kanai, L. Schultz and B. Holzapfel: Supercond. Sci. Technol. **26** (2013) 122002.
- 19) Y. Yamada, H. Ohuchi, A. Yamamoto and K. Kishio: J. Japan Inst. Met. Mater. **80** (2016) 457–461.
- 20) S. Ueda, J. Shimoyama, I. Iwayama, A. Yamamoto, Y. Katsura, S. Horii and K. Kishio: Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 222502.
- 21) G. Giunchi, G. Ripamonti, T. Cavallin and E. Bassani: Cryogenics **46** (2006) 237–242.
- 22) A.G. Bhagurkar, A. Yamamoto, N.H. Babu, J.H. Durrell, A.R. Dennis and D.A. Cardwell: Supercond. Sci. Technol. **28** (2015) 015012.
- 23) T. Naito, A. Ogino and H. Fujishiro: Supercond. Sci. Technol. **29** (2016) 115003.
- 24) A.G. Bhagurkar, A. Yamamoto, A.R. Dennis, J.H. Durrell, T.A. Aljohani, H.B. Nadendla and D.A. Cardwell: J. Am. Ceram. Soc. **100** (2017) 2451–2460.
- 25) A.G. Bhagurkar, A. Yamamoto, L. Wang, M. Xia, A.R. Dennis, J.H. Durrell, T.A. Aljohani, N.H. Babu and D.A. Cardwell: Scientific Reports **8** (2018) 13320.
- 26) A. Yamamoto, J. Shimoyama, K. Kishio and T. Matsushita: Supercond. Sci. Technol. **20** (2007) 658–666.
- 27) T. Matsushita, M. Kiuchi, A. Yamamoto, J. Shimoyama and K. Kishio: Supercond. Sci. Technol. **21** (2008) 015008.
- 28) Z.-K. Liu, D.G. Schlom, Q. Li and X.X. Xi: Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 3678–3680.