研 究

Ti と B の生成熱を利用した MgB_2 超電導体の燃焼合成法による製造

小黑 信高, 海江田義也

物質・材料研究機構, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.

Production of MgB_2 Superconducting Material by Combustion Synthesis with Heat of Formation of Ti and B

Nobutaka Oguro and Yoshinari Kaieda

National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba Science City 305-0047.

Received May 22, 2002

SYNOPSIS

It is revealed recently that the familiar chemical compound MgB_2 is a superconducting material and the superconducting transition temperature T_c is 39 K. It is not easy to produce the good MgB_2 by conventional production method. The simple method to produce the MgB_2 in a short time is developed by means of a combustion synthesis process with the heat of formation of elements. MgB_2 is not able to be produced by a direct combustion synthesis process of Mg and B. Some main reasons are that the heat of formation of MgB_2 is small, Mg tends to vaporize, and the Mg powder is very rough but B powder is very fine. On the other hand, MgB_2 is able to be produced by the combustion synthesis process of Mg and B using the combustion synthesis of Ti and B proposed in the present paper. The oxidation and the vaporization of Mg are suppressed because the production is done in a very short time in a high vacuum. Moreover, the ratio of Mg and B is stabilized. Therefore, the superconducting properties are assumed to be improved and the production process of MgB_2 becomes simple.

KEY WORDS

MgB_2 , superconducting material, combustion synthesis, Ti B₂

1 緒 言

ありふれた化合物である MgB_2 が超電導材料であること, またその超電導遷移温度 T_c が 39 K であることが秋光ら^{1,2)}によって明らかにされた。 MgB_2 は 96 MPa の高圧アルゴンガス中で 973 K, 10 時間焼成して作成されている³⁾。Mg の融点は低く (650°C), B の融点は高い (2080°C) こと, Mg は蒸発しやすいことなどのため MgB_2 の製造は難しい。今までには, 市販の MgB_2 粉末を BN カプセルに封じ, キュービック・アンビル・プレスで 3.5 GPa の圧力下で 1000°C, 2 時間保持する高圧焼結⁴⁾や Mg と B の混合粉末を Fe, Ta, W などのカプセルにアルゴンガス 1/2 気圧で封じて, 1200°C で, 8 時間焼結する方法などが試みられてきた⁵⁾。著者らは Ti と C の生成熱を利用する燃焼合成法⁵⁻⁷⁾を利用して, MgB_2 を短時間で容易に製造する方法を開発して^{8,9)}発表した。元素の生成熱を利用する場合, Ti と C の組み合わせ以外にも大きな生成熱を利用できる組み合わせがあるはずである¹⁰⁾。たとえば, ZrB_2 では $\Delta H = -326.6 \text{ kJ/mol}$, HfB_2 では $\Delta H = -328.9 \text{ kJ/mol}$, ZrC では $\Delta H = -196.6 \text{ kJ/mol}$, NbC

では $\Delta H = -140.6 \text{ kJ/mol}$, HfC では $\Delta H = -218.8 \text{ kJ/mol}$ などである。しかし, このような組み合わせの場合, 原料粉末がきわめて高価であったり, 粉末の形状での入手が困難であったりして, 現実的ではない場合が多い。そこで著者らは可能な限りの元素の組み合わせを実験して, Ti と C 以外にも MgB_2 を製造できる現実的な元素の組み合わせを探索した。その結果, もう一つの可能性のある元素の組み合わせとして, 入手可能な粉末で比較的安価な Ti と B の生成熱を利用して, MgB_2 を製造する方法を開発した¹¹⁾ので, その結果を明らかにする。

2 実験方法

2.1 実験材料

本研究で使用した原材料粉末は, 以下の通りである。

Mg: 山石金属製 Mg30-45,

純度: 99.9% 以上, 粒度: 500 μm 以下

B: Hermann C. Starck 製, アモルファスボロン,

純度: 96.06%, 粒径: 0.89 μm

Ti: 住友チタニウム製 TSP-350,

純度: 99.5% 以上, 粒度: $44\mu m$ 以下

MgB_2 : フルウチ化学製, 純度: 99%, 粒度: $150\mu m$ 以下

以上の粉末から, Mg と B の粉末を MgB_2 の化学量論組成になるように秤量して, 100g を金属製カプセルにアルゴンガスで封じて, TURBULA シェーカー・ミキサー T2C 型で 48 時間混合し, 真空中で保存して原料とした。また, Ti と B は TiB_2 の化学量論組成になるように秤量して, 150g を同様に混合して, MgB_2 の燃焼合成のための補助材料とした。市販の MgB_2 粉末はそのまま比較試料として使用した。

2.2 燃焼合成実験

燃焼合成の実験方法としては, 次の 2 種類の方法を用いた。

2.2.1 Mg と B の直接燃焼合成実験

黒鉛るつぼの中に Mg と B の混合粉末をタップ充填し, 粉末の上面に非接触で直径 0.5mm のタングステン線の平コイルを接近させておき, $1 \times 10^{-3} Pa$ の真空度に保って, タングステンコイルに電流 (最大 30 A) を流して粉末の上端部を強熱して, 点火し, 反応を開始させる燃焼合成実験⁹⁾を行った。試料の質量は, 10g と 15g の 2 種類とした。試料の環境温度は, 室温, $100^\circ C$, $200^\circ C$, $300^\circ C$, $400^\circ C$ と $100^\circ C$ おきに行った。

2.2.2 Ti と B の生成熱を用いた Mg と B の燃焼合成実験

既発表の燃焼合成装置⁹⁾を用いて, Ti と B の混合粉末を内寸法で直径: 16mm, 高さ: 37mm の黒鉛るつぼに入れ, その粉末中に, Mg と B の混合粉末圧粉体を埋設し, 外側の Ti と B の混合粉末の上面に, 非接触で直径 0.5mm のタングステン線の平コイルを接近させておき, 反応容器の中は $1 \times 10^{-3} Pa$ の真空度に保ち, タングステンコイルに電流 (最大 30 A) を流して点火し, Ti と B の反応を開始させ, 燃焼合成を行った。このときに発生する熱で, 内側の Mg と B の燃焼合成を起こさせるものである。なお, 内側に埋設する Mg と B の混合粉末は, 内寸法が直径 10mm, 高さ 10mm のポリウレタン製のゴム型に封じ, 冷間等方圧プレス (CIP) で 300MPa の圧力に 1 分間保持して, 成形したものである。試料の質量は 1.3g, 周囲の Ti と B の混合粉末の質量は, 15g である, 実験の際の環境

温度は, 室温, $65^\circ C$, $100^\circ C$, $150^\circ C$, $200^\circ C$, $250^\circ C$, と $50^\circ C$ おきに行った。

Fig.1 に CIP で圧粉成形した Mg+2B の混合粉末を示す。きわめて粗大な Mg 粉末に微細な B 粉末がまぶされた状態で成形されている。なお, 本実験で用いた Ti と B の混合粉末は, 事前に $1 \times 10^{-3} Pa$ の真空中で $200^\circ C$ に 12 時間保持して乾燥させ, 真空中で保存した。

2.3 超電導特性の測定

製造した試料の超電導特性は, 住友重機械工業製超電導測定装置 (10K ~ 300K) で交流法による帯磁率の測定で行った。測定電圧は 100mV, 周波数は 313Hz である。測定コイルの内寸法は, 直径 10.5mm, 高さ 13.5mm である。

3 実験結果

3.1 Mg と B の直接燃焼合成実験

実験方法に示した Mg と B の直接燃焼合成の実験では, 燃焼合成は成功しなかった。条件として試料の質量を変えても, 実験温度を変化させても成功しなかった。燃焼合成出発時の温度を $300^\circ C$ 以上にすると, タングステンコイルで点火操作を行う前に, すでに, 容器内の低温部分に Mg が白く蒸着する現象がみられた。

3.2 Ti と B の燃焼熱を用いた Mg と B の燃焼合成実験

この方法で行った実験では, 室温から $250^\circ C$ の温度範囲の実験で, すべての試料の全体が MgB_2 に燃焼合成で作製できた。燃焼合成した MgB_2 の試料はまわりを取り囲む TiB_2 を壊して, 中から取り出す。Fig.2 にこのようにして取り出した試料を示す。この試料は $150^\circ C$ で燃焼合成を行った試料であり, これをこのままの状態, 超電導測定装置のコイルに挿入して, 帯磁率を測定した。

Fig.3 は電気炉内を室温に保持して作製した MgB_2 焼結体の帯磁率の温度変化をプロットした図である。超電導遷移温度 T_c は 39K であり, 帯磁率の変化が大きく, したがって, 良好な超電導性能を示していることが確認される。Fig.4 は, 電気炉内を $150^\circ C$ に保持して作製して Fig.2 に示した MgB_2 焼結体

Fig.1 Mg and B mixed powder formed by CIP.

Fig.2 MgB_2 specimen removed from the TiB_2 sample.

Fig.3 Susceptibility of the MgB_2 specimen combustion synthesized at room temperature against temperature.

Fig.5 Susceptibility of the MgB_2 specimen combustion synthesized at 200°C against temperature.

Fig.4 Susceptibility of the MgB_2 specimen combustion synthesized at 150°C against temperature.

Fig.6 Susceptibility of the MgB_2 specimen combustion synthesized at 250°C against temperature.

の帯磁率の温度変化をプロットした図である。超電導遷移温度 T_c は 39 K であり、帯磁率の変化が大きく、したがって、良好な超電導性能を示していることが確認される。Fig.5は、電気炉内を 200°C に保持して作製した MgB_2 焼結体の帯磁率の温度変化をプロットした図である。超電導遷移温度 T_c は 39 K であり、帯磁率の変化が大きく、したがって、良好な超電導性能を示していることが確認された。 250°C で行った実験では、Fig.6に示すように $T_c = 39\text{ K}$ の MgB_2 はできるが、少量しかできないことがわかった。

4 考 察

4.1 Mg と B の直接燃焼合成実験

従来法による MgB_2 の製造では、第一に、原料の Mg 粉末は、保存中の酸化を少しでも抑えるために、粗い粉末が用いられているが、その結果として、 MgB_2 焼結体を得るまでの熱処理時間が長くなっている。これは、 MgB_2 超電導材料の製造工程

及び製造コストに反映する。第二に、Mg は高温で蒸発しやすく、したがって、あまり高温で長時間の熱処理により焼結体中の Mg と B の組成比率が変わってしまい、超電導性能に影響を及ぼす。第三に、熱処理中の雰囲気が良い非酸化性雰囲気であれば、Mg の酸化が起こりやすくなる一方、この酸化を防止するために真空にすると、Mg の蒸発を助長することになる。

著者らは、 MgB_2 以外のホウ化物をはじめとする種々の化合物の燃焼合成の開発に携わり、すでに成功している⁵⁾。そこで、前述の課題の解決のために、本研究において、 MgB_2 超電導材料についても実験結果で述べたように、上記燃焼合成の適用を様々に試みたが、成功には至らなかった。その原因を検討したところ、 MgB_2 の生成熱が他のホウ化物の生成熱に比べ $1/3$ 位にしかないことが主因として考えられる。たとえば、 TiB_2 の生成熱は $-279.9\text{ kJ/mol}^{10)}$ 、 ZrB_2 の生成熱は $-326.6\text{ kJ/mol}^{10)}$ 、 HfB_2 の生成熱は $-328.9\text{ kJ/mol}^{10)}$ であるのに対し、 MgB_2 の生成熱は $-92.0\text{ kJ/mol}^{10)}$ しかない。したがって、 $\text{Mg} + 2\text{B} \rightarrow$

MgB_2 で示される反応とその伝播は、生成熱が小さいので、起こりにくいと考えられる。

他の要因としては、やはり Mg が蒸発しやすいこと¹²⁾が考えられる。すなわち、初期反応を起こさせるために原料の粉末混合物の一端部を強熱し点火しようとするとき、Mg が蒸発してしまい、この時の蒸発が $\text{Mg} + 2\text{B} \rightarrow \text{MgB}_2$ に必要な熱を奪ってしまう。しかも、Mg の蒸発により Mg と B の組成比率が変化し、その結果燃焼合成が難しくなっていると考えられる。

もう一つの原因としては、B は微粉末なのに Mg があまりに粗大な粉末で、Fig.1 に示したように大きな Mg 粒子の周りを B 粉末が付着した状態にあり、仮に Mg 粒子の表面で燃焼合成が起こっても、Mg と B の生成熱が小さいので、Mg 粒子内部に伝播しにくいことが考えられる。仮に Mg が B と同等な位の微粉末ならば、燃焼合成が起こるとも考えられるが、現状では、微粉末の Mg は入手できない。一方、既に発表したように⁹⁾、Ti と C の生成熱は $\Delta H = -184.1 \text{ kJ/mol}$ ¹⁰⁾ であり、この大きな生成熱を利用して、Mg と B の反応を助けてやり、 MgB_2 の燃焼合成を起こさせるのに成功した。

4.2 Ti と B の生成熱を用いた Mg と B の燃焼合成実験

TiB_2 の生成熱は -279.9 kJ/mol であり¹⁰⁾、燃焼合成が容易に起こる。この時の断熱温度は 3190 K であり¹³⁾、 $\text{Ti} + \text{B}_2 \rightarrow \text{TiB}_2$ で示される反応及びその燃焼合成時の生成熱により Mg と B の燃焼合成が誘起される。すなわち、 MgB_2 の生成熱は前述の通り小さいが、Mg と B の燃焼合成のために必要な熱が TiB_2 の生成熱により補われるのである。また、Mg と B の燃焼合成に要する時間は、本研究程度の寸法の場合、1 秒以下の短時間である。したがって、Mg の酸化及び蒸発を最小限に抑えることができると考えられる。

2.1 に示した市販の MgB_2 を内径 5.5 mm 、高さ 11.2 mm の薄いプラスチック・カプセルに入れて、帯磁率を測定した結果を Fig.7 に示す。縦軸は、拡大して帯磁率を適当な単位でとっているが、燃焼合成した試料の $1/20$ の測定値しかでなかった。また、超電導遷移後のカーブの立ち上がりも緩い。従って、本研究で示した燃焼合成で作成した試料は良好な超電導性能を示していると考えられる。既に発表した Ti と C の生成熱を利用する方法⁹⁾ に比べ、Ti と B の生成熱は Ti と C のそれより約 1.5 倍も大きい。このため、実際に燃焼合成の実験を行うと、点火がしやすく、燃焼合成の伝播も順調に進むなどの実際の利点があった。

5 結 言

MgB_2 を直接燃焼合成で作製させることはできなかった。その理由として、 MgB_2 の生成熱が小さいこと、Mg が蒸発しやすいこと、Mg が粗い粉末しか入手できないので B との粒径の差が大きすぎて、燃焼合成は起こらないと考えられた。

一方、本研究で提案した Ti と B の燃焼合成を利用して Mg と B の燃焼合成を起こさせて MgB_2 を製造することができる。真空中できわめて短時間で製造できるので、Mg の酸化及び蒸発をできる限り抑制することができ、 MgB_2 超電導材料の製造

Fig.7 Susceptibility of the MgB_2 powder obtained in the market against temperature.

が容易化され、また、Mg と B の組成比率がほぼ安定化し、超電導性能の向上が望める。しかも、室温で製造された MgB_2 と電気炉を使用して温度を上げて製造された MgB_2 の性能の差はほとんどない。従って、製造に要する時間が短縮され、 MgB_2 超電導材料の製造コストの低減が図られる。

文 献

- 1) 秋光純: "新しい金属系超電導体の発見", 日経サイエンス, 6 月, (2001)36-42.
- 2) J.Nagamatsu, N.Nakagawa, T.Muranaka, Y.Zenitani and J.Akimitsu: "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride", Nature, 410(2001)63-64.
- 3) Y.Takano, H.Takeya, H.Fujii, H.Kumakura, T.Hatano, K.Togano, H.Kito and H.Ihara: "Superconducting properties of MgB_2 bulk materials prepared by high-pressure sintering", Applied Physics Letters, 78(2001)2914-2916.
- 4) H.Kumakura, Y.Takano, H.Fujii, K.Togano, H.Kito and H.Ihara: "Critical current densities and irreversibility fields of MgB_2 bulks", Physica C, 363(2001)179-183.
- 5) 海江田義也, 尾家正, 志手秀司: "化合物の製造方法", 特許第 1816876 号 (1994).
- 6) 海江田義也: "金属間化合物の製造方法", 特許出願公告: 2000-26925.
- 7) 海江田義也: "燃焼合成法による金属間化合物製造の現況と展望", まてりあ, 35(1996)613-615.
- 8) 海江田義也, 小黒信高: " MgB_2 超電導材料の製造方法", 特願 2001-350292
- 9) 海江田義也, 小黒信高: "Ti と C の生成熱を利用した MgB_2 超電導体の燃焼合成法による製造", 粉体および粉末冶金, 49(2002)588-592.
- 10) 機械学会編: 燃焼工学ハンドブック, (1995)270.
- 11) 海江田義也, 小黒信高: " MgB_2 超電導材料の製造方法", 特

願 2002-109031.

- 12) 日本金属学会編: "金属工学データブック改訂3版", 丸善,
(1993)17.

- 13) Z.A.Munir and U.A.Tamburini: "Self-Propagating Exothermic
Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by
Combustion", Mater. Sci. Reports, 3(1989)277-365.