Superconducting properties and structures of MgB_2 wires prepared by external diffusion method

外部拡散法 MgB_2 超伝導線材の組織と超伝導特性

Masataka SON, Naoya KANEDA, Masaya KANAZAWA, Yutaka YAMADA and Kyoji TACHIKAWA

Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: +81-463-58-1211 FAX: +81-463-50-2096 e-mail: 7aer1115@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received 15 February, 2012 Accepted 10 January, 2015)

MgB_2 wires have been prepared through diffusion process in pure Mg metal tube. Amorphous B powder mixed with 5 mol% SiC nano-sized powder addition was encased in a Mg tube, and then the tube was inserted into a pure iron tube to form the Fe/Mg/B(powder) composite wires. The composite was initially drawn into around wires of 1.0 ~ 0.8 mm in diameter without intermediate annealing. The composite wires were heat treated at 630°C for 5 h in Ar gas atmosphere. Some of the specimens were hot isostatic pressed (HIP treated) under 100 MPa during heat treatment. The MgB_2 core was synthesized through the diffusion reaction between outside Mg metal tube and inside B powder with SiC addition. The MgB_2 core forms denser structure without voids and cracks in comparison with conventional in-situ powder in tube (PIT process) MgB_2 wires. The I_c values at 4.2 K for MgB_2 wire of 1.0 mm and 0.8 mm in diameter with HIP reach to 145 A and 164 A at 5 T, which correspond to the J_c of 1680 A/mm² and 2930 A/mm², respectively. These values are much higher than that of PIT processed MgB_2 wire.

Keywords: MgB_2 wire, Fe/Mg/B(powder) composite wire, External diffusion process, Hot isostatic pressing, Critical current density

I. INTRODUCTION

MgB_2 は 2001 年に 39 K の高い臨界温度(T_c)を持つ金属系の超伝導体の一つとして発見され、冷却および製造コストの低減が期待されている。これは今まで冷却に使用していた高価な液体ヘリウムを液体水素に代用できる事、組成がマグネシウム(Mg)とホウ素(B)の2元系からなっていることから比較的合成が容易であるためである。 MgB_2 線材は主に Powder In Tube(PIT)法によって作製される。しかし PIT 法は MgB_2 合成時に多数の空孔(Void)が形成されるため、臨界電流特性の低下の一因となっている。本研究では外部拡散法を用いて MgB_2 超伝

導線材を作製し、一部の線材には熱処理中に等方加圧する Hot Isostatic Pressing(HIP)処理を行って、 MgB_2 組織と臨界電流特性について調べる。

II. EXPERIMENTAL

Figure 1 に外部拡散法による MgB_2 線材の試料作製方法を示す。外径 12.0 mmφ、内径 6.0 mmφ、長さ 250 mm の純鉄管に、外径 6.0 mmφ、内径 3.5~4.0 mmφ、長さ 60 mm の Mg チューブを挿入し、5 mol% の SiC 粉末を添加したアモルファス B 粉末を Mg チューブ内に充填した。線引き加工により直径 1.0 mmφ~0.8 mmφ の

MgB₂線材を作製した。630℃×5 h、Ar 雰囲気中で熱処理を行った試料と 100 MPa で 630℃×5 h、Ar 雰囲気中で HIP 処理を行った試料を作製した。作製した試料を光学顕微鏡、SEM を使用して組織観察を行い、EPMA による定性分析及び定量分析を行った。物質・材料研究機構(NIMS)にて 4.2 K における臨界電流値(I_c)の磁場依存性について測定を行った。

Fig. 1. Preparation procedure of MgB₂ wires by external diffusion process using Mg tube.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 2 に Mg6.0/4.0 mmφ 線径 0.8 mmφ 試料横断面の光学顕微鏡写真を示す。(a)に熱処理前の試料の断面写真を示す。Mg の室温における加工は難しいと言われているが、本試料は Mg チューブがほぼ均一に同心円状に加工されていることが分かる。(b)に 630℃×5 h 熱処理後の試料の断面写真を示す。Mg と B が反応してコアに MgB₂ が生成され、MgB₂ コアの周りに Mg の拡散によって生じた Gap が確認できる。Gap は線材への通電を妨げ臨界電流特性に影響を与えると考えられる。(c)に HIP 処理後の試料の断面写真を示す。等方加圧によって Gap が押し潰されている事が確認できる。

Figure 3 に Mg6.0/4.0 mmφ 線径 0.8 mmφ 試料縦断面

の光学顕微鏡写真を示す。(a)の熱処理前では Gap が MgB₂ コアと Mg チューブあるいは純鉄シース間に広がっているが、(b)の HIP 処理した試料では Gap が圧力によって押し潰されていて、線材内の MgB₂ コアと残留 Mg 間が密接していることが分かる。

Figure 4 に Mg6.0/4.0 mmφ 線径 0.8 mmφ HIP 処理試料後の破断面 SEM 写真を示す。試料の純鉄シース部にノッチを入れ、液体窒素で冷却して破断した。(a)の試料破断面の SEM 写真を見ると、外側に純鉄シース、そして中央に MgB₂ コアが生成されているのがわかる。こちらでも MgB₂ コアと Mg 間に生じる Gap が押し潰されている事が確認できる。(b)に MgB₂ コア拡大写真を示す。拡散反応で MgB₂ を生成したことにより、ほぼ空孔の無い緻密な組織が生成していることが確認できる。

Fig. 2. Cross-sections for MgB₂ wires of 0.8mm in diameter started from Mg tube of OD/ID 6.0/4.0 mm.

(a) As drawn, (b) Heat-treated, (c) HIP treated.

Fig. 3. Longitudinal sections for MgB₂ wires of 0.8mm in diameter started from Mg tube of OD/ID 6.0/4.0 mm.
(a) Heat-treated, (b) HIP treated.

Fig. 4. Cross-section SEM images of the HIPed MgB₂ wire of 0.8 mm in diameter.
(a) Macrostructure of the MgB₂ wire, (b) MgB₂ core.

Figure 5、Fig. 6 に Mg6.0/4.0 mmφ 線径 0.8 mmφ の HIP 処理後の試料の EPMA による分析結果を示す。MgB₂ コア中の Mg と B の分布は共に比較的均一であり、定量分析では、Mg : B=1 : 2.2~2.5 とやや B rich であった。コア周囲に未反応で残留している Mg を考えると、コアが B rich であるのは理論的にも成り立つ。また、Fig. 6 から同試料に含有する B はコア内部に比較的均一に分布しており、Mg もコア外部に残留したもの以外は均一に分布している事がわかる。

Figure 7、Fig. 8 に 4.2 K における I_c、臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性を示す。I_c 値は 5T において Mg6.0/4.0 mmφ 線径 1.0mmφ 試料が 145 A、Mg6.0/4.0 mmφ 線径 0.8 mmφ 試料が 164 A、また Mg6.0/3.5 mmφ 線径 0.8 mmφ 試料が 71 A となり、10 T ではそれぞれ 33 A、31 A、10 A とな

Fig. 5. EPMA mapping and line scanning chart on the cross-section of the HIPed MgB₂ wire of 0.8 mm in diameter.

Fig. 6. B and Mg EPMA mapping chart on the cross-section of the HIPed MgB₂ wire of 0.8 mm in diameter.

った。Jc 値は 5 T において Mg6.0/4.0 mmφ 線径 1.0 mmφ 試料が 1680 A/mm²、Mg6.0/4.0 mmφ 線径 0.8 mmφ 試料が 2930 A/mm²、また Mg6.0/3.5 mmφ 線径 0.8 mmφ 試料が 1970 A/mm² となり、10 T ではそれぞれ 430 A/mm²、550 A/mm²、280 A/mm² となった。ここで PIT 法により作製した試料の Jc 値と比較すると、5 T において 110 A/mm²、10 T において 20 A/mm² 程度であるので、HIP 処理を施した外部拡散法で作製した試料が大きく上回っている事が分かる。これより、外部拡散法で作製した MgB₂ 線材に HIP 処理を行うことによって、Gap が生じることなく Mg から B への拡散が連続して行われ、化学量論比組成に近づいたため、臨界電流特性が向上したと考えられる。

熱処理のみを行う PIT 法で作製する試料は Mg と B の粉末同士の充填率が低い、また MgB₂ 生成時の体積減

少のため、一般的に空孔と Gap が生じるとされている。そこでホットプレス(H.P)によりこれらの空孔を押し潰す事ができるが、加重方向以外では Gap が残留する上、線材への加圧で線が円形を保てなくなる難点がある。HIP 処理では Gap のない緻密なコアを形成すると共に、丸線を維持できたため、今回このような高い臨界電流特性を示すに至った。

IV. CONCLUSIONS

外部拡散法により MgB₂ 線材を作製し、熱処理中に等方加圧する HIP 処理を線材に行った。これにより空孔のない緻密な MgB₂ コアが生成するとともに、MgB₂ コアと残留する Mg あるいは純鉄シース間に形成される Gap を押し潰す事ができ、通電性能が大幅に改善されたものと考えられる。

4.2 K、5 T における Jc 値は HIP 処理を行って外部拡散法で作製した試料が 2930 A/mm²、PIT 法で作製した試料が 110 A/mm²、10 T では 550 A/mm² に対して 20 A/mm² であり、共におよそ 25 倍の値を示した。

V. REFERENCES

- ¹ K. Wada, M. Kanazawa, Y. Yamada, K. Tachikawa, (Tokai University), H. Kumakura, A. Matsumoto (NIMS); "Superconducting properties and structures of MgB₂ wires prepared by external diffusion process using Mg tube. Effect of microstructures on critical current properties.", TEION KOUGAKU, 81 (2009) 221 (in Japanese).
- ² M. Kanazawa, T. Ohno, Y. Yamada, K. Tachikawa, (Tokai University), F. Yamashita (Furukawa Techno Material), H. Kumakura, A. Matsumoto (NIMS); "Superconductive property and organization of MgB₂ wires made by external diffusion method", TEION KOUGAKU, 83 (2011) 88 (in Japanese).
- ³ H. Kumakura, A. Matsumoto, K. Togano, H. Wada (NIMS), J. Hur, K. Kimura (Tokyo University); "The superconducting properties and microstructure of MgB₂ tapes fabricated by Mg diffusion process", TEION KOUGAKU, 83 (2010) 89 (in Japanese)

Fig. 7. Magnetic field dependence of Ic at 4.2 K for the HIPed MgB₂ wires of 1.0 mm and 0.8 mm in diameter.

Fig. 8. Magnetic field dependence of Jc at 4.2 K for the HIPed MgB₂ wires of 1.0 mm and 0.8 mm in diameter.