

# 低融点の Mg 化合物を原料とした MgB<sub>2</sub> 超伝導体の新しい合成法

物質・材料研究機構 超伝導材料研究センター

主任研究員 菊池 章弘

## 【なぜマグネシウム化合物を使ったのか】

二ホウ化マグネシウム (MgB<sub>2</sub>) 超伝導体を合成する際、マグネシウム (Mg) とボロン (B) のそれぞれ単体粉末を混合し反応させる手法が一般に用いられている。MgB<sub>2</sub> 超伝導体の単一相を得るには、Mg と B の均一な混合体から出発することが望ましい。この均一な混合体を得るには、原料粉末はできる限り細かい方が好ましい。しかし、微粉化に伴い原料の酸化が一層顕著となり、酸化物 (不純物相) が多く混入することが避けられず、超伝導特性が劣化することが問題であった。特に純 Mg は非常に酸化され易い金属であり、この問題は深刻である。液体 Mg を高速のガス気流で噴霧するガスアトマイズ法により Mg の微粉末を作製することができるが、爆発的な酸化を押さえるために粉末表面をわざと酸化させなければ安全に取り扱うことができない。また、延性を有する純 Mg は機械的な粉碎による均一な微粉化は容易ではない。

今回開発した新しい手法は、出発原料の Mg 粉末を、Mg 基化合物粉末に置き換えて、この粉末と B を拡散反応させて MgB<sub>2</sub> 超伝導体を合成するというものである。Mg 化合物は一般的な溶解法により容易に作製することができる。作製した化合物インゴットは非常にもろいため、乳鉢やボールミル等で機械的に粉碎して数ミクロン径の微粉末が簡単に作製できる。また、Mg 基化合物は大気中で安定な物質であり、純 Mg と比較して格段に酸化しにくい物質である。大気中で安定な Mg 化合物を原料に用いれば、酸化物の混入を低減することが期待できる。

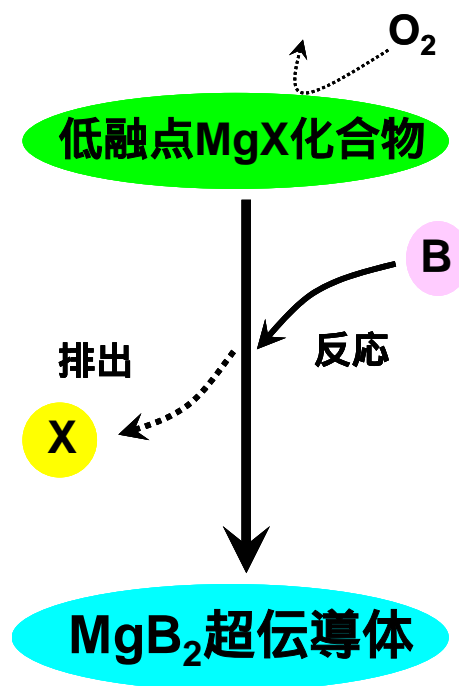


図 1. マグネシウム合金を原料とした MgB<sub>2</sub> 超伝導体の新しい合成法

## 【マグネシウム化合物とボロンの反応】

Mg 基化合物を  $MgB_2$  超伝導体の原料とする場合の問題点は、Mg とすでに化合した金属元素 (X) が、 $MgB_2$  合成の際の障害にならないかということであった。ところが、例えば  $Mg_2Cu$  化合物を原料に用いた場合、純 Mg を用いた場合より、**低温で  $MgB_2$  超伝導体が合成でき、反応が促進される**ことがわかった。

図 2 に示すように、 $Mg_2Cu$  化合物を用いた場合、550 の熱処理ですでに 37K 程度で超伝導に転移する  $MgB_2$  が合成でき、さらに  $Mg_2Cu$  の融点である 570 近傍で合成できる  $MgB_2$  は 38K 程度で超伝導に転移し、単結晶の  $MgB_2$  と同等である。一方、純 Mg を用いた場合では、純 Mg の融点である 650 近傍まで高温にならないと 38K 程度の  $MgB_2$  は合成できない。また、合成するために必要な熱処理時間も、 $Mg_2Cu$  化合物を用いた場合では 1 時間程度と短時間で可能であるのに対し、純 Mg を用いた場合では 5 時間以上の長時間の熱処理時間を必要とする。このように、 $MgB_2$  超伝導体の生成が促進されたのは、 $Mg_2Cu$  化合物の融点が高いことが影響しており、より**拡散反応が活発になる液相が多く介在**することが理由の一つとして考えられる。

さらに**余分な金属元素である Cu は、 $MgB_2$  超伝導体の合成とともに外部に排出**されることがわかった。また、 $Mg_2Cu$  化合物の代わりに  $Mg_4Ag$  化合物を原料に用いた場合にも、同様に、余分な Ag は  $MgB_2$  の外部に排出された。このような現象は、現在、NMR スペクトロメータ等の強磁場超伝導マグネットに使用されている**ブロンズ法  $Nb_3Sn$  線材での Cu の拡散促進効果の挙動に類似**している。ブロンズ法の場合、ブロンズ合金 (Cu-Sn) とニオブ (Nb) との低温・短時間での拡散反応により  $Nb_3Sn$  を合成している。 $Nb_3Sn$  の外部に排出される Cu は、超伝導線材の安定化のために機能したり、線材の機械的強度を保つ役割を果たしている。

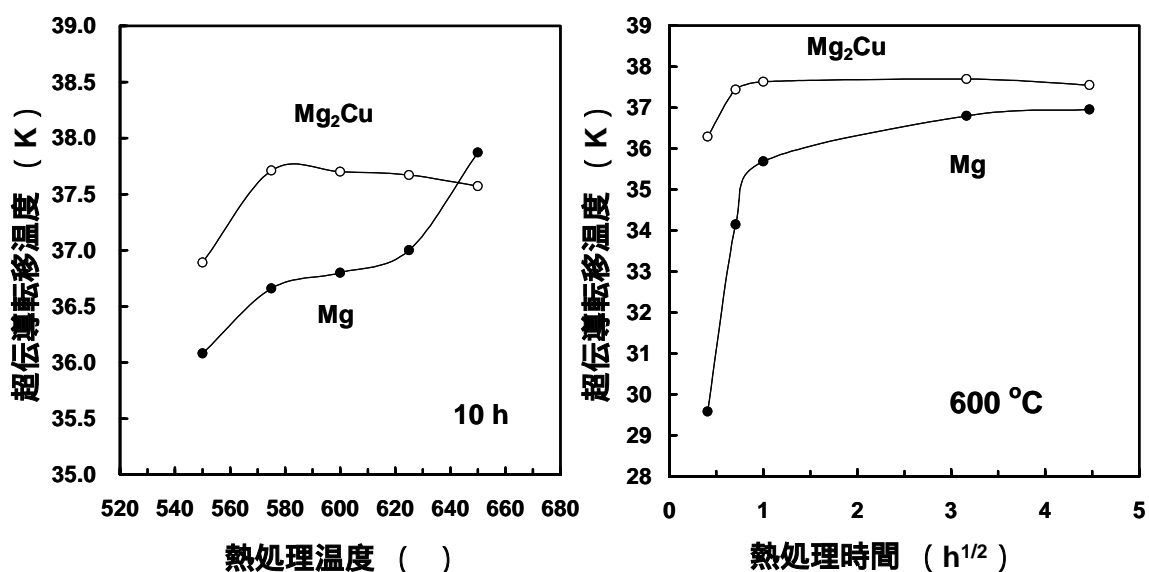


図 2. 低融点  $Mg_2Cu$  化合物を用いたことによる反応促進の効果

## 【この新しい合成法の発展】

### 超伝導線材の作製

マグネシウム化合物粉末とボロン粉末を混合する。この混合粉末を金属管に充填して伸線加工を行うパウダー・イン・チューブ法を用いれば線材が作製できる。図3は線材作製のフローチャートであり、今回は  $Mg_2Cu$  粉末とアモルファス B 粉末を混合して Fe 管に充填して作製した。図4は今回作製した線材の超伝導臨界電流密度の外部磁場による変化である。現在のところ、得られる超伝導臨界電流密度は、純 Mg 粉末と B 粉末を混合して充填し作製した、開発初期段階の  $MgB_2$  線材と同程度である。しかしながら熱処理温度はずっと低温である。また、図5の線材断面の写真からもわかるように、線材のコア（混合粉末充填部分）中には未反応相や反応後の残留生成物が多く存在し、生成した  $MgB_2$  は少量であることがわかる。超伝導電流の通電パス（超伝導結晶が結合している部分）はまだまだわずかであると思われる。従って、本来の  $MgB_2$  相当りの超伝導電流容量特性は数十～数百倍であることが期待できる。今後、線材作製条件の最適化で電流容量特性の向上を試みる。一方、残留生成物を積極的に微細分散させることで、磁界特性の向上に必要な磁束線のピン止め点を効果的に導入できる可能性もある。

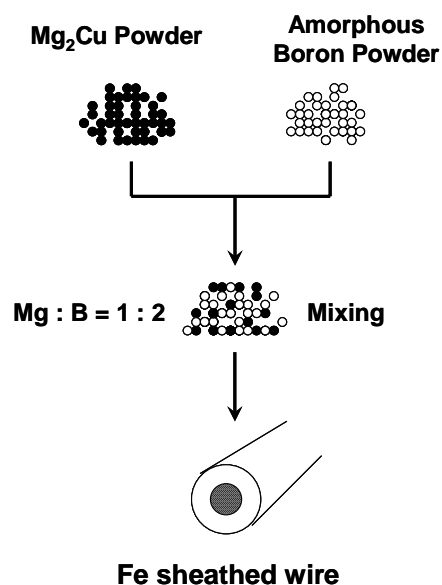


図3. 線材作製のフローチャート

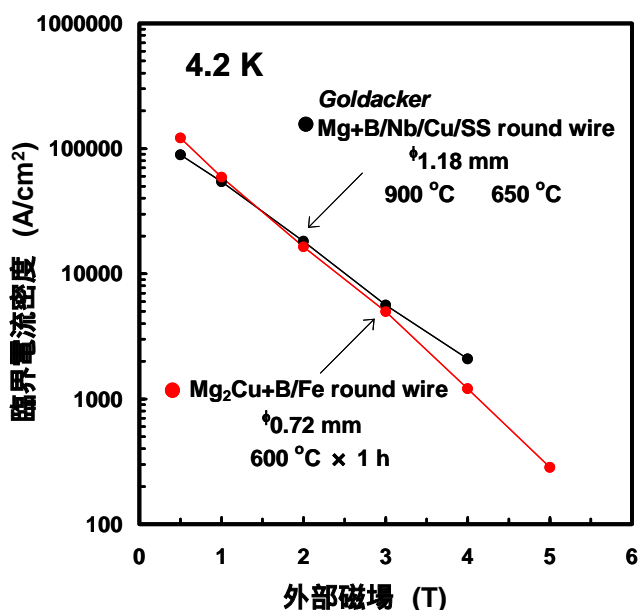


図4. 臨界電流密度と外部磁場の関係  
(本製法で作製した線材と独・カールスルーエ研究所で作製された線材との比較)

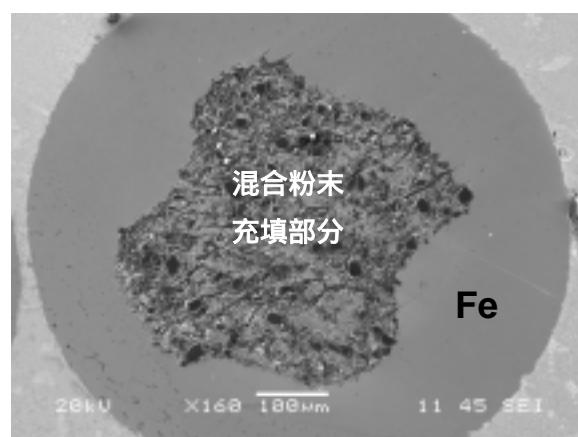


図5. 新製法による線材の断面写真

## 超伝導厚膜の作製

構造材となる金属基体の表面にまずボロン単体の膜を被覆し、さらにその上にマグネシウム化合物のスラリーを被覆する。被覆する方法は、ドクターブレード法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、プラズマスプレー法等、多種多様な中から目的にあわせて適用することができる。これを熱処理して反応させることで、 $MgB_2$  超伝導体の厚膜を作製することができる。

図 6 は、今回、本製法により作製した  $MgB_2$  超伝導厚膜の断面写真である。まず、金属構造基体の表面に、プラズマスプレー法によりボロン膜を被覆する。溶融したボロン粒子が付着したポーラスな組織を有している。その後、ボロン膜の表面に  $Mg_2Cu$  化合物のペーストをディップコートして熱処理を行うと、緻密な組織をもった  $MgB_2$  膜が約 50 ミクロンと厚く合成できる。条件によれば、さらにもっと厚い膜を作製することも可能である。また、Cu は  $MgB_2$  膜の表面に押し出されて堆積しており、ブロンズ法  $Nb_3Sn$  の Cu の挙動に類似している。この  $MgB_2$  厚膜は、脳磁計等に必要な超伝導磁気シールドや、高エネルギー粒子加速器でのキャビティ(加速共振空洞)への応用が考えられる。

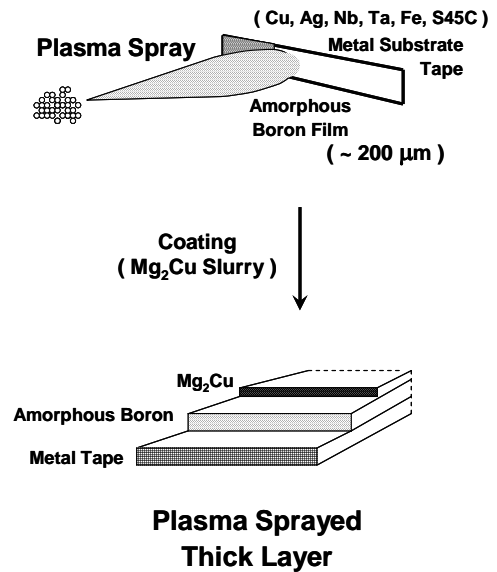


図 6. 新製法による厚膜作製のフローチャート

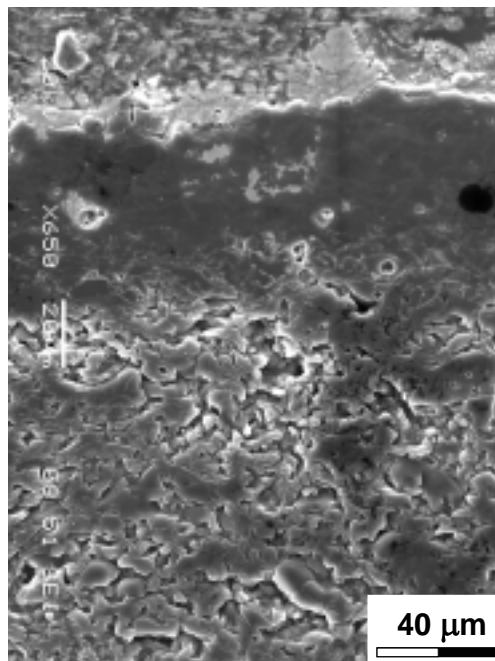


図 7.  $Mg_2Cu$  化合物層 / プラズマ溶射ボロン層との拡散反応で合成した  $MgB_2$  厚膜の断面写真