

# スパークプラズマ焼結法で作製した MgB<sub>2</sub>超伝導バルクの捕捉磁場特性

フロンティア材料機能工学専攻 藤代・内藤研究室 2221405 遠藤友理

## 1. Introduction

これまで、超電導バルクを用いた磁石応用では RE-Ba-Cu-O 系(RE:希土類元素)が主流であったが、近年 MgB<sub>2</sub>バルクを用いた研究が盛んに行われている。MgB<sub>2</sub>は金属間化合物の中で最も高い超伝導転移温度  $T_c=39$  K をもつ超電導体である。MgB<sub>2</sub>は RE 系超電導体と比較して電磁気的異方性が低いことやコヒーレンス長が長いことから、弱結合の問題がなく多結晶体で高い臨界電流密度  $J_c$  が得られるという特徴がある。

本研究室ではこれまで、常圧合成法であるカプセル法や高圧下合成法である熱間等方圧加圧(HIP)法により高密度 MgB<sub>2</sub>超電導体バルクを作製してきた。HIP 法バルクは充填率が 90%以上となり、その捕捉磁場  $B_T$  はカプセル法の約 1.7 倍まで向上した。このように、MgB<sub>2</sub>では充填率を向上させることでピンニングセンターである結晶粒界の密度が増大し、 $J_c$  や  $B_T$  が向上することが示されてきた。さらに、高圧下合成法以外にも MgB<sub>2</sub> の  $J_c$  や  $B_T$  の向上を図るために、不純物ドープ多くの研究者により報告されている。これまでの研究から、Ti は MgB<sub>2</sub> 結晶粒界の間に TiB<sub>2</sub> 相を形成しピンニングセンターとなりうることや、MgB<sub>2</sub> 粒を微細化する効果があることから有効なドーパントであることが知られている。本研究室でも、HIP 法により Ti ドープ MgB<sub>2</sub> バルクが作製され、バルク単体表面で 3.6 T@13.0 K の捕捉磁場値を実現した。しかし、高性能な MgB<sub>2</sub> バルクを作製するための HIP 法や Hot Press 法では、外部から熱を加えて合成するため、反応に時間を使い粒成長を起こす可能性がある。また、従来の手法は装置が大型であることや試料作製のコストが非常に高いことから、大量生産を踏まえた応用化へは不向きである。そこで本研究では、粒成長の抑制を目的とした試料作製の短時間化、さらに低コスト化のため、スパークプラズマ焼結(PS)法を用いて試料作製を行った。また、同時に Ti をドープし、捕捉磁場特性の更なる向上を目的とした。

## 2.Experiment

SPS 法では焼結時に試料の密封が困難であり Mg の蒸発が激しいという問題から、本研究では次に述べる 2 種類の出発原料を用意して Ti ドープを試みた。一つは、市販の MgB<sub>2</sub> 粉末(純度 99%,  $\leq 150$   $\mu\text{m}$ )に Ti または TiB<sub>2</sub>をそれぞれ 10 % 添加した Powder A、もう一つは Mg、B に Ti または TiB<sub>2</sub>をそれぞれ添加した混合粉(モル比 Mg:B:Ti = 0.9:2:0.1, Mg:B :TiB<sub>2</sub> = 0.9:1.8:0.1)を 800 °C、6 時間の常圧焼結を施した Powder B を出発原料とした。各原料粉末は遊星式ボールミル(250-400 rpm, 1-12 h, Ar 中)により粉碎された。原料粉末をカーボンダイス(直径 20 mm)に充填し、一軸加圧成形した後、20-100 Pa の真空中において 950-1050°C で 5-15 min の SPS 処理を行った。最大印加電流は 1000 A とし、印加圧力は 50 MPa とした。試料の直径は 20 mm であり、厚さは 8-11 mm であった。伝導冷却型超電導マグネットを用いて 5 T の磁場中で MgB<sub>2</sub> バルクを冷却した後、外部磁場を取り除いて磁場を捕捉させ、バルク表面中心にセットした極低温用ホール素子により捕捉磁場の測定を行った。粉碎前後の MgB<sub>2</sub> 粉末の構造は X 線回折法(XRD)で評価した。また、臨界電流密度  $J_c$  は SQUID 磁束計で測定した磁気ヒステリシス曲線から拡張型ビーンモデルにより算出した。微細組織は EPMA により観察した。

## 3.Results and discussion

Fig. 1 に各 SPS バルクの粉末 XRD パターンを示す。全てのバルクにおいて、不純物相として MgB<sub>4</sub> 相や MgO 相が観測された。また、Ti または TiB<sub>2</sub> ドープバルクでは不純物相として TiB<sub>2</sub> 相のピークを観測をした。TiB<sub>2</sub> ドープバルクでは Ti ドープバルクより TiB<sub>2</sub> 相が強く出現したが、これは未反応の TiB<sub>2</sub> がそのまま観測されたものであると考える。さらに、Ti ドープバルクでは TiB<sub>2</sub> が生成されていることから、SPS 処理時に以下の反応が生じたと考える。

- ①  $2\text{MgB}_2 \rightarrow \text{MgB}_4 + \text{Mg}$
- ②  $\text{MgB}_4 \rightarrow \text{Mg} + 4\text{B}$
- ③  $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$
- ④  $\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$

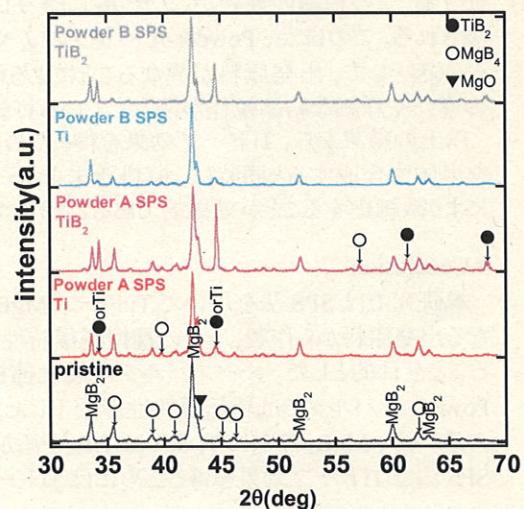


Fig.1 各バルクの粉末 XRD パターン

Fig.2に各バルクの捕捉磁場の温度依存性を示す。ここで注意すべきは、pristine バルクと Powder-A バルクは SPS 处理前に同条件でボールミル処理を行っているが、Powder-B バルクでは行っていないことである。Powder-B バルクにおいて、ボールミル処理をしていないにも関わらず  $B_T$  はボールミル処理をした pristine バルクと同程度となり、17 K で捕捉磁場  $B_T = 2.4$  T を示した。これに対し、Powder-A バルクでは pristine バルクよりも  $T_c$ 、 $B_T$  が低下した。図中にボールミル未処理の pristine バルクの  $B_T$  も示しているが、Powder-A バルクの  $B_T$  は未処理のバルクよりも低下していることがわかった。

Fig.3 に 20 K における各バルクの  $J_c$  の磁場依存性を示す。Powder-A バルクの  $J_c$  値は pristine バルクよりも低下し、4 T において 0.27 倍程度となった。Powder-B バルクでは  $B_T$  値は pristine バルクと同程度であったことに対し、高磁場側の  $J_c$  はわずかに劣ることがわかった。しかし、ボールミル未処理のバルクと比較するとゼロ磁場での  $J_c$  は向上していることが分かった。Powder-B バルクにおいて、ボールミル処理を施すことで  $J_c$  はより向上する可能性があることが示唆される。

Powder-B バルクでわずかにドープ効果を確認したことに対し、Powder-A バルクでは  $B_T$ 、 $J_c$  共に低下した。この原因を探るため、微細組織観察を行った。

Fig.4 に pristine バルク、各 Ti ドープバルクの倍率 2000 倍の COMP 像を示す。画像中の灰色領域は  $MgB_2$  母相、濃い灰色領域は B-rich 相、白色領域は Ti 化合物相である。各 Ti ドープバルクの Ti 含有相は、10  $\mu m$  以上の大きな粒として存在することが分かる。使用した Ti 粉末の粒径は  $\leq 45 \mu m$  であったことから、原料粉末の粒径と同程度の粒が多いことが分かった。また、Powder-A バルクの組織を観察すると、灰色領域の上に濃い灰色領域が多数存在することが分かる。これは、 $MgB_2$  母相上に B-rich 相が点在する組織であることを意味する。Pristine バルクや Powder-B バルクではこのような組織は観察されず、 $MgB_2$  母相と B-rich 相は単独で存在する。この組織の違いが、 $J_c$  や  $B_T$  に寄与していると示唆される。このほか、Powder-A バルクの  $J_c$  や  $B_T$  の低下の原因として、出発原料が異なることによる粒間結合性の違いや詳細な結晶粒径が関与している可能性がある。

以上の結果から、Ti ドープ効果を得るために各元素を単体で合成すると同時に、原料粉末をボールミル処理により微細化することが効果的であることが示唆された。

#### 4. Conclusion

本研究では SPS 法を用いて Ti ドープ  $MgB_2$  バルクを異なる出発原料から作製し、その捕捉磁場特性を明らかにすることを目的とした。ドープバルクの最大捕捉磁場は Powder-B の Ti ドープバルクで 17 K で 2.4 T であった。Powder-A バルクでは超伝導特性が低下した。この原因として、pristine バルクや Powder-B バルクとの微細組織の違いや、 $MgB_2$  粉末に Ti または  $TiB_2$  を添加したことによる粒間結合性の低下などが挙げられる。本研究から、SPS 法で Ti ドープ効果を得るために Ti ドープされた原料粉末を用いることが重要であることが分かった。

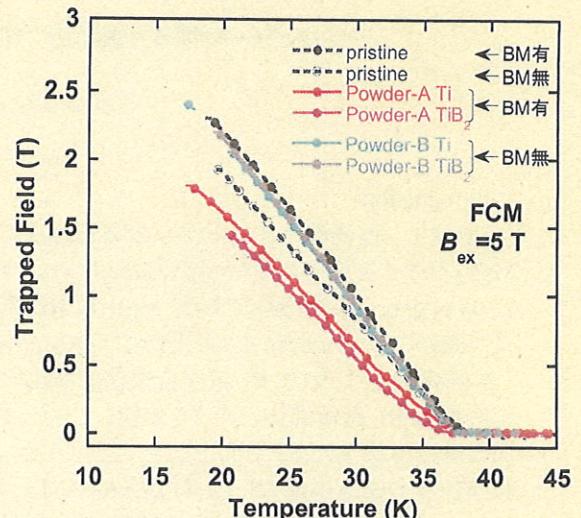


Fig.2 各バルクの捕捉磁場の温度依存性

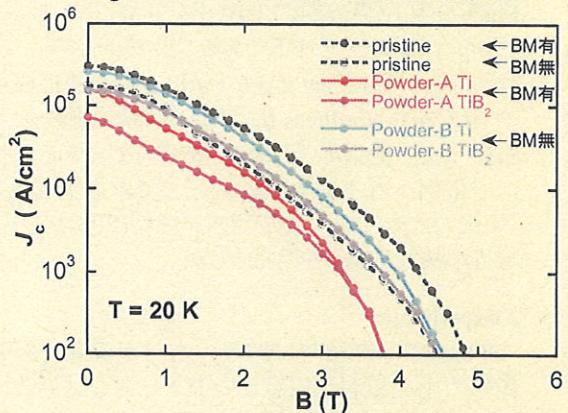


Fig.3 各バルクの臨界電流密度の磁場依存性

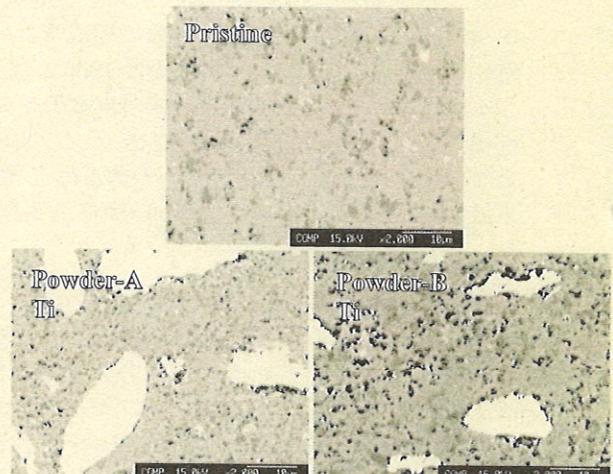


Fig.4 Pristine/Powder-A/Powder-B の Ti ドープバルクの COMP 像