

フォーカス 26 <第 17 回> : 成果事例クローズアップ (九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク)

## MgB<sub>2</sub> 超伝導材料のナノ組織制御と高性能化

物質・材料研究機構 松本明善  
九州大学 波多 聡



物質・材料研究機構 松本明善 (左)  
九州大学 波多 聡 (右)

### 1. はじめに

超伝導応用技術は 21 世紀の福祉社会を実現するキーテクノロジーのひとつとして期待されており、超伝導材料の性能を向上させることでエネルギー、環境、医療、生命科学、情報通信、運輸などのいろいろな分野における技術革新が可能となります。本課題の外部ユーザ (松本) が所属する独立行政法人 物質・材料研究機構 超伝導材料センターでは、新超伝導材料の探索・開発、高品質超伝導材料の合成と特性評価、高温酸化物超伝導体を用いた高性能線材の開発など、超伝導材料に関わる広範な研究開発を行っています [1]。

本課題では、新規超伝導体 MgB<sub>2</sub> の実用化を目指した研究の一環として、電子顕微鏡を用いたナノ組織解析へのニーズが外部ユーザ側から提案されました。このニーズに対して、ナノネット機関側では、透過電子顕微鏡法を駆使した超伝導体のナノ組織解析およびナノ組織と超伝導特性との関係に関する研究を行ってきた実績 [2][3][4] を基に、シーズ/ニーズのマッチングによる事業の推進がなされました。お互いの専門領域の理解や研究協力関係が良好で、着実な研究成果が得られています。本稿では、その共同研究成果の一部を紹介します。

\*問い合わせ：  
九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク  
九州大学  
〒 819-0395 福岡市西区元岡 744  
九州大学 伊都キャンパス W2-618  
電話：092-802-2548  
E-mail：nano\_office@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

### 2. MgB<sub>2</sub> 超伝導体

2001 年に青山学院大学の秋光教授らが発見した MgB<sub>2</sub> 超伝導体 [5] は、超伝導線材等への応用が見込まれている新規材料の 1 つです。39K で超伝導体になるために、高価で資源的に限りがある液体ヘリウム (4.2K) の代わりに液体水素 (20K) を冷媒として使えること、2 種類の元素で構成され結晶構造も単純な化合物であること (図 1)、Y-Ba-Cu-O 等の酸化物超伝導体と違って無配向多結晶でも超伝導電流が流れること、原料であるマグネシウム Mg とホウ素 B が比較的安価でしかも軽量であること、といった長所が MgB<sub>2</sub> 実用化への期待につながっています。MgB<sub>2</sub> 超伝導体は粉末として購入可能であり、そのまま金属管に充填して圧延処理を施すだけでも超伝導電流を流せます。しかし、その最大値、すなわち、臨界電流値は実用レベルに達していません。特に、実用の観点からは、超伝導マグネットに代表される強磁場環境下での臨界電流特性が重要となり、10T (テスラ) の磁場中で 10<sup>6</sup>A/

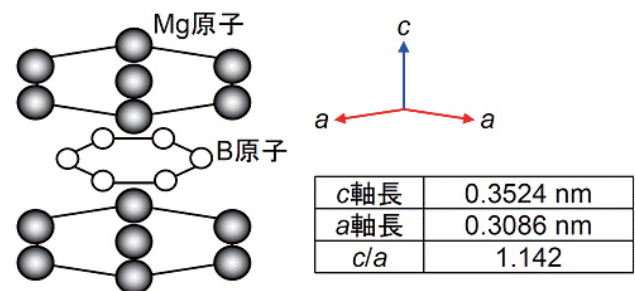


図 1 MgB<sub>2</sub> 超伝導体の結晶構造 [5].

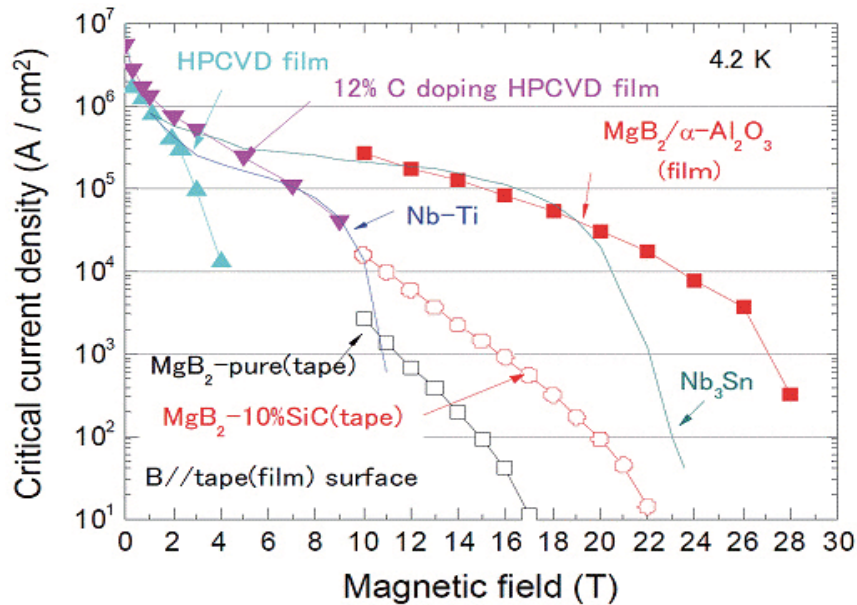


図2 種々の方法で作製した MgB<sub>2</sub> 超伝導体および実用超伝導体 Nb-Ti, Nb<sub>3</sub>Sn の臨界電流密度の磁場依存性 [6]. MgB<sub>2</sub> 薄膜 (film) の特性は実用超伝導体の特性を凌いでいる.

cm<sup>2</sup> 程度の臨界電流密度を達成することが求められています.

MgB<sub>2</sub> は磁束線が超伝導体内に侵入しても超伝導状態が維持される第二種超伝導体であり、臨界電流特性は超伝導体内部の微細組織に大きく左右されることがわかっています. そのため、MgB<sub>2</sub> 粉末を金属管にそのまま充填して線材化する *ex-situ* 法よりも、Mg と B を反応させて微細組織に手を加えつつ MgB<sub>2</sub> 超伝導体を得る *in-situ* 法による作製が主流です. 本課題でも、様々な *in-situ* 法で作製した MgB<sub>2</sub> 超伝導体の微細組織を観察し、臨界電流特性との関係を調べています. 図2 は代表的な超伝導体の臨界電流密度を比較したものです [6]. これからわかるように、薄膜 (film) 状の MgB<sub>2</sub> では、実用超伝導体の Nb-Ti や Nb<sub>3</sub>Sn を超える臨界電流が得られるようになってきています. これは、薄膜試料のサイズが小さく、微細組織のコントロールが比較的容易なためです. 今後は、長尺化が可能なテープ (tape) やワイヤー形状の高性能 MgB<sub>2</sub> 長尺線材を作製できるようにすることが焦点の一つです. 以下では、最も一般的な *in-situ* パウダー・イン・チューブ (PIT) 法を用いた MgB<sub>2</sub> 線材作製プロセスにおける微細組織の形成過程を紹介します.

### 3. MgB<sub>2</sub> の原料粉末

MgB<sub>2</sub> の原料となる Mg と B は空気中の酸素や水分と反応し易く、こうした原料の純度や反応時の環境が MgB<sub>2</sub> の出来を大きく左右します. 図3 は、原料粉末を金属管に充填、圧延したままの熱処理前の状態を観察したものです [7]. (a) では、粒径 50nm 程度の非晶質 B 粒子、臨界電流の向上を目的として添加した粒径約 20nm の SiC 粒子、および粒径数百 nm 以上の Mg 粒子が認められます.

粒子間の白く抜けた領域は空隙あるいは低密度の非晶質酸化物です. 粉末原料から作製する MgB<sub>2</sub> 線材ではこのような空隙が体積分率にして 1 ~ 3 割存在すると言われています. (a) の正方形で囲んだ領域における構成元素の分布を測定したものが (b ~ f) です. これを見ると、不純物元素である酸素 (d) の分布に特徴が認められます. まず、Mg (b) と酸素 (d) の分布は似通っており、これは MgO の生成を意味しています. 一方、B (c) や Si (e) の分布と比べると、酸素は B および SiC 粒子の界面に沿って濃化していることがわかります. これは、B や SiC 粒子の表面に酸素または水や水酸基が存在していることを示すものです. このように、MgB<sub>2</sub> 線材の作製過程でほぼ不可避に混入する酸素の挙動を理解することは重要です. 実際、MgO の粒径や分布状態は出発原料や熱処理の条件で大きく異なることが、最近の研究 [8] で明らかになっています. 幸いなことに、*in-situ* PIT 法による MgB<sub>2</sub> 作製の過程で生成する MgO は 5 ~ 50nm の微結晶であることが多く、これらの微細な非超伝導介在物は超伝導体に侵入した磁束をピン止めし、臨界電流を向上させる働きがあると考えられます [7][9]. したがって、MgO 粒子のサイズと分散状態を制御することが、特に磁場中での臨界電流向上につながると予想されます.

### 4. Mg と B の反応プロセス

図4 は、図3 の初期材をアルゴン雰囲気中で 600℃ に加熱し、1 分間保持した後、室温まで徐冷したものの観察結果です. この段階での MgB<sub>2</sub> 生成量はまだわずかです. しかし、Mg (b) と B (c) の分布が似通っている点が、図3 の熱処理前と明らかに異なっています. これは、融点が低い Mg (650℃) が非晶質 B 粉末に浸透したことを

示しています。図 4 (b) に矢印で示したように、粒径が 100nm を超える B 粒子では中心部で Mg 濃度が低くなっており、Mg が非晶質 B 粒子の表面から内部に浸透していく様子が捉えられています。

結晶 B を出発原料に用いると、未反応 B と MgO が多量に生成し、臨界電流が著しく低下してしまいます [8]。このことから、非晶質 B 粉末への Mg の浸透は、600℃

という比較的低温で MgB<sub>2</sub> の合成が実現するための重要なプロセスであると考えられます。残念なことに、近年、高純度の非晶質 B 粉末の入手が難しくなっており、MgB<sub>2</sub> 研究に影響が出てきています。見方を変えれば、MgB<sub>2</sub> の実用化には高品質な非晶質 B 粉末が不可欠で、そこにはビジネスチャンスの可能性があります。

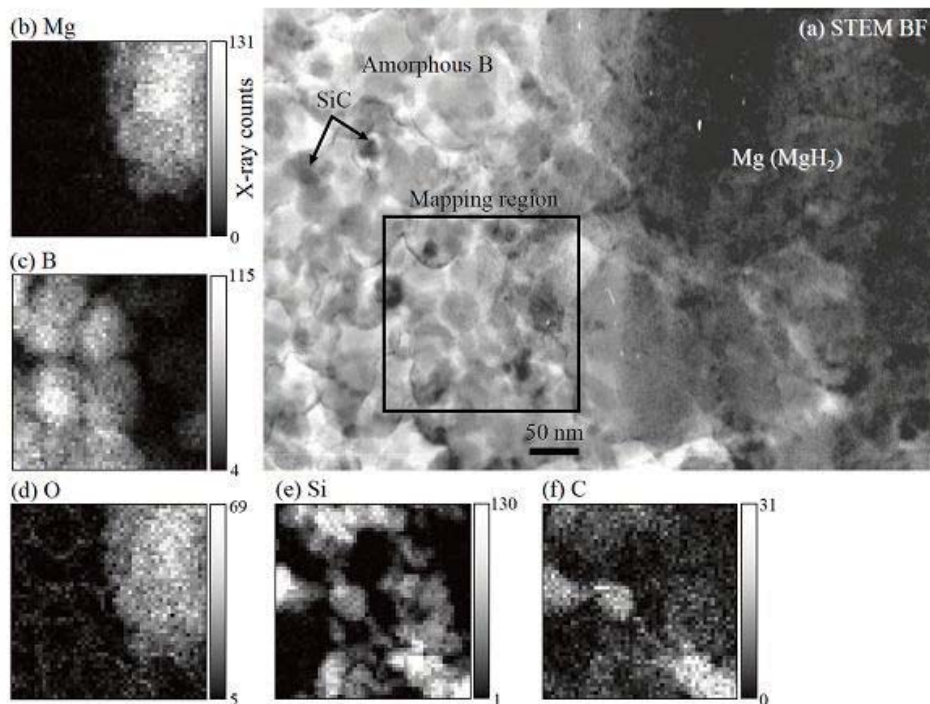


図 3 熱処理前の *in-situ* MgB<sub>2</sub> 線材の走査透過電子顕微鏡明視野像 (a) および各構成元素の特性 X 線強度マップ (b ~ f) [7].

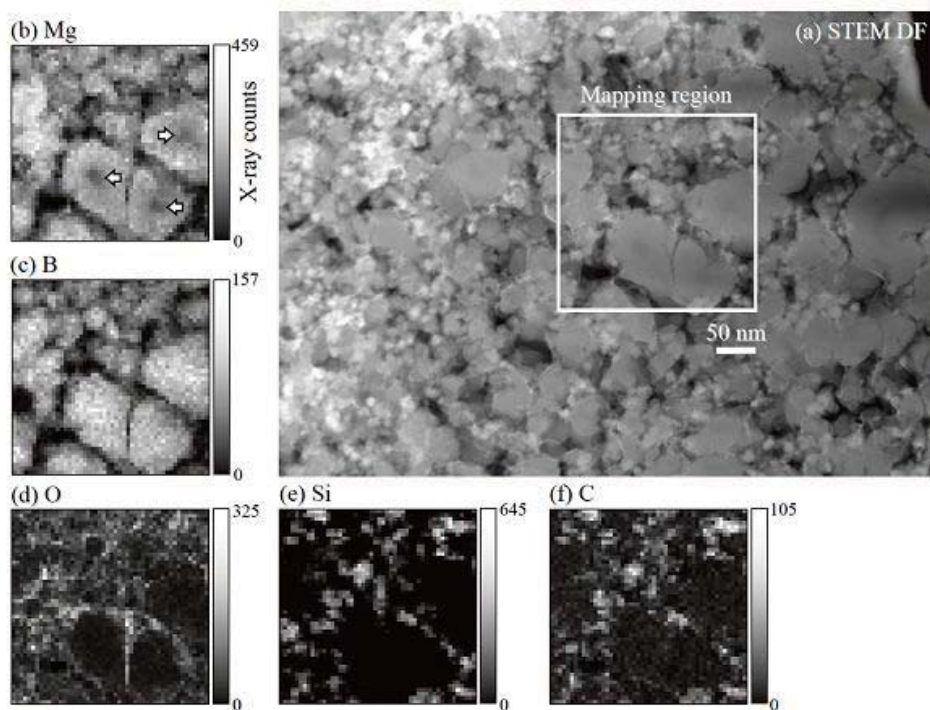


図 4 600℃まで加熱し、同温度で 1 分保持後、徐冷した *in-situ* MgB<sub>2</sub> 線材の走査透過電子顕微鏡暗視野像 (a) および各構成元素の特性 X 線強度マップ (b ~ f)

## 5. 未反応 B の存在

図 5 は、SiC を添加していない試料 (a) および 10mol% の SiC を添加した試料 (b) をそれぞれ 600℃ で 1 時間保持後、徐冷した微細組織です [10]。各図左側の透過電子顕微鏡暗視野像において、結晶領域の一部が明るく見えています。50 ~ 200nm の大きめの結晶が  $MgB_2$ 、10nm 程度の微細な結晶が MgO や  $Mg_2Si$  です。SiC を添加すると (b)、無添加の場合 (a) に比べて  $MgB_2$  結晶粒が微細になり、しかも等方的な形をしていることがわかります。これは、SiC の添加によって  $MgB_2$  結晶の粗大化が抑制されていることを示すものです [11]。

無添加材 (a) では、 $MgB_2$  結晶が高密度に生成した領域 (Crystallized  $MgB_2$  region) と、 $MgB_2$  がほとんど生成していない未反応 B の領域 (Residual B region) が明瞭に区分されています。一方、SiC 添加材 (b) では、そのような 2 つの領域の明瞭な区分はなく、両者は混在しています。この差は電子回折図形にも表れています。すなわち、SiC 添加材 (b) の方が結晶からの回折 (デバイリング) 強度が弱く、動径方向の強度分布に連続的な広がり (ハロー) が認められ、結晶粒径が小さいことと非晶質 B が多く存在していることに対応しています。これは、SiC の

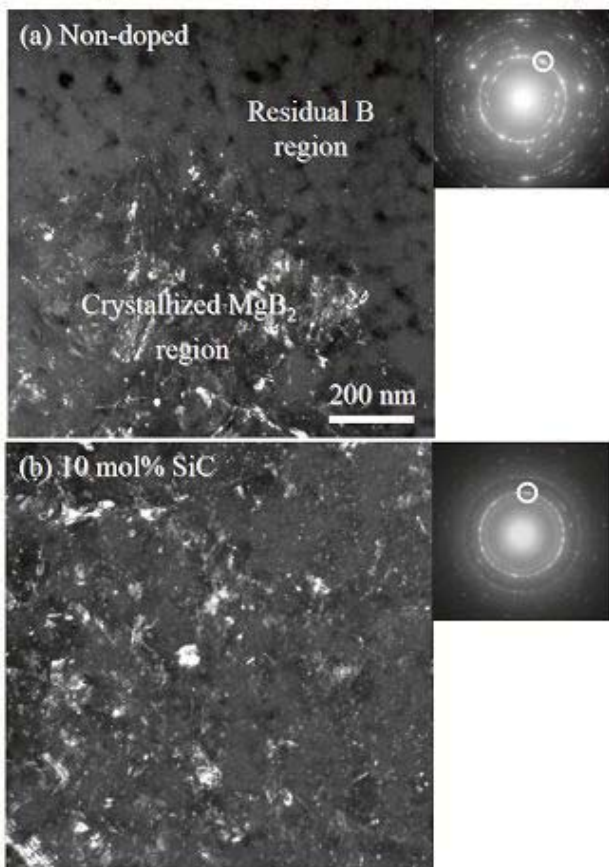


図 5 無添加線材 (a) および 10mol% SiC 添加線材 (b) の 600℃、1 時間保持後の微細組織の透過電子顕微鏡暗視野像と電子回折図形 [10]。電子回折図形の○印は暗視野像の結像に用いた  $MgB_2$  の  $hkl=101$  および MgO の 200 回折波を示している。

添加により MgO や  $Mg_2Si$  といった Mg 系化合物が生成し、 $MgB_2$  を生成するための Mg が不足する結果、未反応 B の量が増えたと解釈されます。暗視野像 (a) で確認される未反応 B 粒子のサイズは、図 3 や図 4 で見られた B 粉末と同程度の 50 ~ 100nm であり、MgO などの不純物粒子よりも 10 倍程度大きいものです。これより、未反応 B 粒子は  $MgB_2$  結晶同士の連結性の低下、ひいては超伝導電流経路の減少を招いていることが考えられます。

## 6. おわりに

本稿では、実用化が期待されている  $MgB_2$  超伝導体の微細組織の観察例を紹介しました。2 元系で結晶構造もシンプルな  $MgB_2$  ですが (図 1)、その微細組織の形成は複雑で、作製条件により様々に変化することがわかってきました。これは、構成元素である Mg と B の化学的性質に主な要因があることが、電子顕微鏡によるナノ組織観察から明らかとなりました。

実用化が主目的の超伝導材料の研究においては、定性的な画像情報だけでなく、定量的な実験解析データを材料製作者に提供し、理論的な枠組み [12] の中で超伝導特性とナノ組織の相関を明らかにしていくことも重要です。最近では、本稿で紹介したような局所的なナノ構造観察に加えて、ミクロンオーダーの広範囲観察と多結晶組織の定量的解析を行い [8]、 $MgB_2$  超伝導体の作製プロセスの最適化と実用化に向けて更なる研究を進めています。

## 謝辞

本稿で紹介した研究成果は、熊倉浩明氏ならびに北口仁氏 (物質・材料研究機構) との共同研究によるものです。電子顕微鏡観察は、文部科学省の「ナノテクノロジー・ネットワーク」委託事業の一環として九州大学超高压電子顕微鏡室において実施されました。ハリニソシアティ氏 (現インドネシア大学)、吉留健氏 (現キヤノン)、杠直哉氏 (現パイオニア)、大橋徹也氏 (現住友金属工業) には、同室での電子顕微鏡観察においてご協力いただきました。実験結果の解釈においては、下山淳一氏 (東京大学)、土井俊哉氏 (鹿児島大学) より助言をいただきました。ここに謝意を申し上げます。

## 参考文献

- [1] 独立行政法人 物質・材料研究機構ホームページ (超伝導材料センター)
- [2] Z. Akase, Y. Tomokiyo, E. Tanaka and M. Watanabe: Physica C 338 (2000) 137.
- [3] Z. Akase, Y. Tomokiyo, E. Tanaka and M. Watanabe: Physica C 339 (2000) 1.

- [4] Y. Tomokiyo, Y. Tanaka, D. Koga and Z. Akase: *Philos. Mag.* 84 (2004) 2809.
- [5] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: *Nature* 410 (2001) 63.
- [6] A. Matsumoto, Y. Kobayashi, K. Takahashi, H. Kumakura and H. Kitaguchi: *Appl. Phys. Express* 1 (2008) 021702.
- [7] 吉留健, ハリニ ソシアティ, 波多聰, 桑野範之, 松本明善, 北口仁, 熊倉浩明: *低温工学*, 第 41 卷 11 号 (2006) 510.
- [8] 嶋田雄介, 大橋徹也, 波多聰, 池田賢一, 中島英治, 望月利彦, 下山淳一, 堀井滋, 岸尾光二: *低温工学*, 第 44 卷 12 号 (2009) 613.
- [9] S. Hata, T. Yoshidome, H. Sosiati, Y. Tomokiyo, N. Kuwano, A. Matsumoto, H. Kitaguchi and H. Kumakura: *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) 161.
- [10] S. Hata, H. Sosiati, T. Yoshidome, N. Kuwano, A. Matsumoto, H. Kitaguchi and H. Kumakura: *Eng. Sci. Rep. Kyushu Univ.* 30 (2008) 20.
- [11] Y. Zhu, A. Matsumoto, B. J. Senkowicz, H. Kumakura, H. Kitaguchi, M. C. Jewell, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier and P. M. Voyles: *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 013913.
- [12] T. Matsushita, M. Kiuchi, A. Yamamoto, J. Shimoyama and K. Kishio: *Supercond. Sci. Technol.* 21 (2008) 015008.

(九州大学 波多 聰)