

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18254

研究課題名(和文) MgB<sub>2</sub>超伝導体の組織形成のマルチスケール追跡による粒間構造制御と臨界電流向上研究課題名(英文) Controlling of inter-granular structure of MgB<sub>2</sub> superconducting material for enhancement of critical current property

研究代表者

嶋田 雄介 (Shimada, Yusuke)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：20756572

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導材料はその特異性から、電流ロスのない送電線などの社会基盤エネルギー材料からMRIなどの医療機器材料として期待されている。そのなかでも本研究で注目した二ホウ化マグネシウム超伝導体はレアメタルフリーかつ作製も容易な材料である。しかし、超伝導特性の一つである臨界電流特性が実用において十分ではない。

本研究では、電子顕微鏡法を用いて臨界電流特性に重要な粒間組織の解析と制御を試みた。その結果、銅の添加が粒間の磁束ピンニング力を高め、臨界電流特性を向上させる可能性を見出した。また解析技術としてFIB-SEM法により粒間の結合を妨げる不純物相や空隙の分布の三次元イメージングに成功した。

研究成果の概要(英文)：Superconductors are promising materials for using energy, medical and infrastructure materials because of the remarkable properties. Particularly, an MgB<sub>2</sub> can be fabricated easier than other high transition temperature superconductors. However, the critical current property of MgB<sub>2</sub> wire is insufficient for practical use. In this study, we investigated to estimate and control inter-granular structure, which influences on the critical current property, using electron microscopy. Our microstructural observation results suggested that a copper addition for MgB<sub>2</sub> is effective for flux pinning because the MgCu<sub>2</sub> phase in size of approximately 3 nm precipitates on grain boundaries. On the other hand, we tried to apply the three-dimensional imaging for MgB<sub>2</sub> materials, and then we succeeded to obtain dispersion of impurity phases and pores. It is indicated that the three-dimensional observation method is effective to estimate macroscopic grain connectivity of superconducting materials.

研究分野：材料組織学

キーワード：組織制御 超伝導材料 電子顕微鏡 多結晶材料

## 1. 研究開始当初の背景

(1)二ホウ化マグネシウム ( $MgB_2$ ) は、液体水素温度下 (20 K) で使用可能かつ作製が他の高温超伝導体と比較して容易なレアメタルフリー超伝導体である。しかし、線材のような焼結材において実用するうえで重要な指標である臨界電流が実用超伝導体であるニオブ系超伝導体のおよそ 1/10 に留まっている (濱島ら 低温工学 49, 566-575, 2014)。一方で、組織制御を行った  $MgB_2$  薄膜において、実用値に達する臨界電流が報告されている (C. G. Zhuang *et al.* J. Appl. Phys. 104, 013924, 2008) ことは、焼結材においても組織制御による臨界電流の大幅な向上の可能性を示唆している。しかし、ここ数年あまり臨界電流の向上は見られず、組織制御法の確立が必要とされているのが現状である。

(2) $MgB_2$  の主な作製方法の 1 つで、Mg と B を反応焼結させる In-situ 法では、焼結体全体の  $MgB_2$  体積率は理論的にも 60% 程度で頭打ちである。このときの超伝導電流が流れる有効断面積は 10% 程度と試算されており、 $MgB_2$  の持つポテンシャルをほとんど引き出していない (A. Yamamoto *et al.* Supercond. Sci. Technol., 20, 658-666, 2007)。 $MgB_2$  体積率は臨界電流と正の相関があり、密度をわずかに 10% 向上させるだけで臨界電流密度が約 20% 向上すると予測されているため、緻密化の実現は高臨界電流  $MgB_2$  線材を作製するうえで解決が不可欠な最も大きな課題といえる。

## 2. 研究の目的

(1)本研究で作製方法として注目している  $MgB_2$  粉末を自己焼結させる Ex-situ 法では、バルク全体にわたって 80% 以上の  $MgB_2$  体積率を持たせることが比較的容易に可能である。しかし、臨界電流は In-situ 法と同等かそれ以下に留まっている。その要因として研究代表者の電子顕微鏡を用いたマルチスケール組織観察により結晶粒同士の結合面積が狭いことが初めて見出された (Y. Shimada *et al.* J. Alloys. Compd. 656, 172-180, 2016) (図 1)。

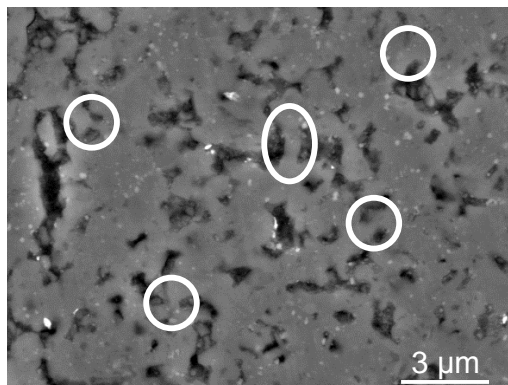


図 1 Ex-situ  $MgB_2$  の SEM 反射電子像。白丸で示すように  $MgB_2$  結晶粒同士の結合面積の狭い領域が多数存在する。

そこで本研究では、焼結体作製プロセスに前

例の少ない三次元での組織観察を取り入れ、マイクロスケール (電流パス) からナノスケール (粒界構造) までの粒間構造形成過程のマルチスケール追跡を行い、粒間構造の制御による  $MgB_2$  超伝導線材の臨界電流特性向上を目指す。

## 3. 研究の方法

多結晶  $MgB_2$  超伝導体は、最終的には ex-situ 法をによる作製を目的としているが、このときの組織は原料粉末に大きく依存する。そのため、まずは in-situ 法にて原料となる  $MgB_2$  粉末について組織制御を試みながら作製することとした。組織解析手法として、主に走査電子顕微鏡法 (SEM: Scanning electron microscopy) によるマイクロスケール組織解析と透過電子顕微鏡法 (TEM: Transmission electron microscopy) によるナノスケール組織解析を行った。

(1)In-situ 試料は、マグネシウムとホウ素を化学量論比で混合したタンタル管に充填後、冷間圧延を行いアルゴン雰囲気中にて熱処理を施すことで作製した。このとき、元素添加による粒間組織制御を試みるため、金属間化合物  $Mg_2Cu$  の添加を行った。

(2)Ex-situ 試料の原料粉末には、in-situ 法で作製した  $MgB_2$  粉末と市販の  $MgB_2$  粉末をボールミリングにより混合および微細化を行ったものを用いた。ここで得た初期粉末に元素添加効果を知るために種々の元素を添加し、さらに銅管に充填した。これを研究協力者の菱沼准教授からの助言をもとに空隙低減のために熱間等方加圧 (HIP: hot isostatic pressing) 法により焼結を施した。

(3)マイクロスケール組織解析には SEM を用いた。試料は機械研磨により作製した。装置には NB5000 (日立ハイテクノロジーズ製) を用い、加速電圧を 5 ~ 30 kV とした。表面情報およびマクロな相分布を二次電子 (SE: Secondary electron) 像および反射電子 (BSE: Back scatter electron) 像により得た。またそれらの相について、含まれる元素を同定するためにエネルギー分散 X 線分光法 (EDS: Energy dispersion X-ray spectroscopy) を行った。さらに反応領域の三次元情報取得のため、集束イオンビーム (FIB: Focus ion beam) を用いて、試料を削りながらその断面の SEM 観察を行った。

(4)ナノスケール組織解析には TEM を用いた。観察用の試料は機械研磨のちにイオンミリングまたは FIB (Versa 3D: FEI 製) により作製した。TEM には ARM-200F (日本電子製) を、加速電圧 200 kV にて使用した。結晶相の同定には、明視野 (BF: Bright field) 法、暗視野 (DF: Dark field) 法および制限視野電子回折 (SAD: selected area electron diffraction)

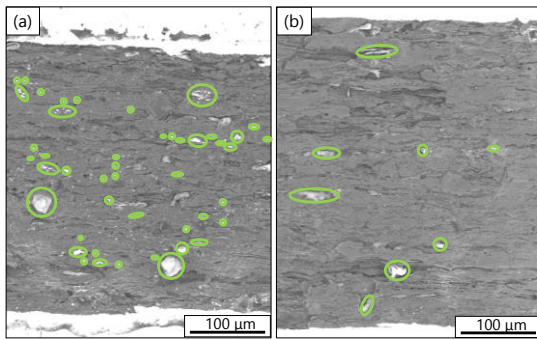


図 2 500°C(a)および 550°C(b)で焼結した Mg<sub>2</sub>Cu 添加 In-situ MgB<sub>2</sub> の SEM-BSE 像。それぞれの図中の丸で囲んだ領域は Mg-Cu 化合物を示している。

法により行った。また、原子レベルの観察には高角度散乱環状暗視野 (HAADF: High angle annular dark field) 走査透過電子顕微鏡法 (STEM: Scanning transmission electron microscopy) を、組成分布には STEM-EDS を用いた。

#### 4. 研究成果

(1) In-situ 法による MgB<sub>2</sub> 超伝導体は、アルゴン雰囲気下において反応焼結により作製した。このとき、添加物として銅を検討し、その添加方法として菱沼らが報告している Mg<sub>2</sub>Cu を初期粉末に混合する方法 (Y. Hishinuma *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* 19 1269-1273, 2006) を選択した。得られたバルクのマイクロスケール組織は示すようにこれまでの報告にあるように MgB<sub>2</sub> 相のほか、空隙と未反応ホウ素により構成されていた (例えば S. Hata *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 48, 1, 132-139, 2013 など)。それに加え銅添加の影響として、図 2 に示すように粗大な Mg-Cu 化合物が分布していた。これは焼結温度の上昇と共に数およびサイズが減少したことから、初期に添加した Mg<sub>2</sub>Cu の未反応残留物であると考えられた。また、未反応ホウ素については、焼結温度の上昇に伴う減少の効果が小さかった。そのため、図 3 に示すように初期粉

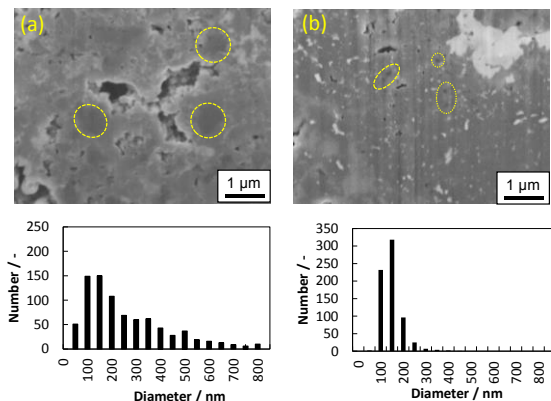


図 3 未分級(a)および分級(b) 初期ホウ素粉末を用いた 500°C 焼結 Mg<sub>2</sub>Cu 添加 In-situ MgB<sub>2</sub> の SEM-SE 像と未反応ホウ素の粒度分布。

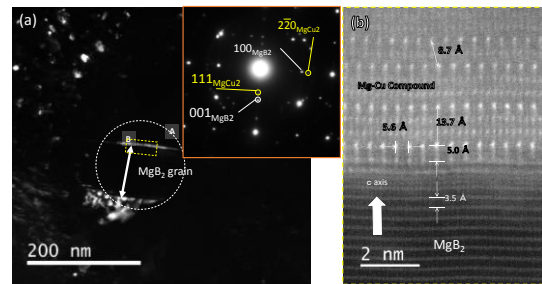


図 4 Mg<sub>2</sub>Cu 添加 MgB<sub>2</sub> バルクの TEM-DF (222<sub>MgCu2</sub>) 像と領域 “A” から得られた SAD パターン(a)および領域 “B” の原子分解能 HAADF-STEM 像。図(a)中、領域 “A” のなかで明るく示される領域が MgCu<sub>2</sub> と対応する。

末中の粗大なホウ素を分級により除去することでその体積率を下げることに成功した。一方で、ナノスケール組織における銅添加効果を検討した結果、図 3(a) の TEM-DF (222<sub>MgCu2</sub>) および領域 “A” からの SAD パターンから示されるように、MgCu<sub>2</sub> が MgB<sub>2</sub> の 0001 面上に厚さ数 nm で形成していることがわかる。図 3(b) に領域 “B” の原子分解能 STEM-HAADF 像を示す。MgB<sub>2</sub> と Mg<sub>2</sub>Cu は 2 次元的に方位関係を有しひずみなく形成していることから、銅添加が MgB<sub>2</sub> の臨界電流特性に重要な要素である粒界における磁束のピンニングの効果を高める有用な方法であることが見出された。

(2) (1) で得られた in-situ 法 MgB<sub>2</sub> を用いて三次元組織解析の手法を検討した。具体的には、まず三次元情報を FIB-SEM により取得する。ここで実際に観察する面は xy 面であるが、構築した三次元像を用いることで他の xz および yz 面の像を得ることができる。本研究では、本手法を MgB<sub>2</sub> バルクに初めて適用し、図 5 に示す三次元 SEM-SE 像を得ることに成功した。ここから、三次元的な結晶粒のつながりを議論するため空隙の分布に着目し解析を行った。その結果、熱処理前では冷間圧延によりマグネシウムが変形することで他の粉末間との隙間を埋めていた。しかし、ホウ素粉末同士が接している領域では、空隙が存在していた。一方で熱処理後は、マグネシウムが溶解し反応を進めるため、圧延方向に伸びた空隙が多くみられた。このとき、空隙から未反応ホウ素までの距離から、500°C 200 時間の熱処理でマグネシウムはホウ素に対して最大で約 150 nm 浸透していることが考えられた。これは、ここから未反応ホウ素を減少させるためには熱処理条件の高温長時間化あるいは初期粉末中のホウ素のサイズの微細化が必要であることを示唆している。

また、申請当初の手法の一つであった後方散乱電子回折 (EBSD: Electron back-scattered diffraction pattern) 法による三次元結晶方位解析について MgB<sub>2</sub> への適用を試みたが、FIB

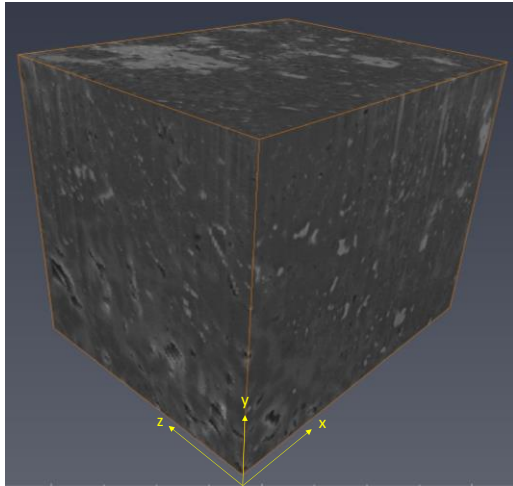


図 5 600°C焼結 Mg<sub>2</sub>Cu 添加 In-situ MgB<sub>2</sub> の三次元 SEM-SE 像。実際の観察面は xy 面のみである。

による照射ダメージにより菊池線が明瞭に得られず、特に重要となる粒界において解析に足るデータの取得が難しかった。しかし、MgB<sub>2</sub> と同じ多結晶金属系超伝導体である鉄系超伝導体に試みたところ、完全ではないが解析が可能な領域も得られた。このことは、MgB<sub>2</sub> においてもイオンビーム条件の最適化により本解析手法が適用できる可能性を示している。

(3)Ex-situ 法による MgB<sub>2</sub> 超伝導体の作製について、まずは HIP による MgB<sub>2</sub> バルク作製法の確立を行った。焼結時の温度均一性や、狙いとするシース材からの元素添加のため作製法を工夫し、銅管の一方を溶接後、原料粉末を充填、その後にもう一方を溶接で閉じた試料を作製し HIP 法を行った。しかし、充填した粉末が加圧により移動し、加圧焼結の失敗があった。そこで、初期粉末を冷間等方加圧 (CIP : Cold isostatic pressing) 法によりあらかじめ固めるプロセスを導入することで失敗なく加圧焼結ができるようになった。ただ、このとき狙いとする空隙の劇的な減少は見られず、次への改善点として挙げられた。次に、確立した作製手法によりバルク体を作製、添加元素の効果を検討した。その効果は、ニッケルやチタンといったマグネシウムと反応しにくく融点が高い金属については焼結後もそのまま残留し組織に影響を及ぼさなかった。一方で融点の低く反応性の高いスズはマグネシウムやシースの銅と合金を作りポアを埋めていた。ただし、優先的に粒界を被覆する様子もなかったため、加圧焼結条件の最適化によりポアの体積が減少したときに有効なプロセスであることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① Yusuke Shimada, Satoshi Hata, Ken-ichi Ikeda, Hideharu Nakashima, Akiyoshi Matsumoto, Kazumasa Togano, Hiroaki Kumakura, Infiltration behavior of molten Mg and its influence on microstructural evolution in SiC-doped MgB<sub>2</sub> wires prepared by internal Mg diffusion process, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol. 740, pp 350-311  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.012

〔学会発表〕 (計 3 件)

- ① Yusuke Shimada, Masaki Harada, Yoshimitsu Hishinuma, Satoshi Hata, Toyohiko J. Konno, Multi-scale interstructure of Mg<sub>2</sub>Cu addition MgB<sub>2</sub> polycrystalline wire, CCMR 2017, 2017/06/26, Jeju, Korea (招待口頭)
- ② Yusuke Shimada, Akiyasu Yamamoto, Satoshi Hata, Toyohiko J. Konno, Influence of synthesis condition on grain structure of Ba(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> polycrystalline bulks, PRICM-9, 2016/08/03, Kyoto (ポスター)
- ③ 嶋田雄介, 波多聰, 山本明保, 今野豊彦, 多結晶超伝導材料の臨界電流特性と結晶粒構造, 第 72 回日本顕微鏡学会, 2016/06/14, 仙台 (口頭)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

嶋田 雄介 (SHIMADA, Yusuke)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号 : 2 0 7 5 6 5 7 2

### (2)研究協力者

波多 聰 (HATA, Satoshi)  
九州大学・総理工学府・教授

山本 明保 (YAMAMOTO, Akiyasu)  
東京農工大学・工学府・准教授

菱沼 良光 (HISHINUMA, Yoshimitsu)  
核融合科学研究所・准教授