

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14012

研究課題名（和文）MgB₂超伝導材の緻密化と構造制御による材料組織学に基づいた臨界電流向上の試み研究課題名（英文）Enhancement of critical current property on MgB₂ superconducting material by densification and microstructure control

研究代表者

嶋田 雄介（Yusuke, Shimada）

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）：超伝導体はその特異な性質より、送電線からMRIまで多岐にわたる用途が期待されている。その中でも二ホウ化マグネシウムはレアメタルフリーかつ多結晶体での応用が可能ため、作製プロセスが極めて容易な超伝導材料である。ただ一方で体積率の低さにより臨界電流特性が低いという問題がある。本研究では熱間等方圧加圧を作製プロセスに導入し緻密化を図るとともに、緻密化の指標の抽出を試みた。その結果、熱間等方圧加圧の効果は前熱処理により変化させることが可能であること、また三次元組織解析からポアの体積率やサイズなどを数値化する手法を見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題は、材料組織学を基にした超伝導材料開発を目的とし、そのなかでも組織制御と組織解析それぞれにおいて熱間等方圧加圧やマクロスケール三次元組織解析といった新規手法を取り入れたものである。その成果として、粉末焼結における熱間等方圧加圧の有用性や注意すべき点を、また電子顕微鏡を用いた三次元組織解析の複雑組織の定量化の可能性を示すことに成功している。さらには、これらの手法は今回注目した多結晶超伝導体の他の材料系においても応用が可能であることを示しており、今後の効率的な材料開発において意義のある成果といえる。

研究成果の概要（英文）：Superconductors are expected materials for using as an MRI, a power cable and a high magnetic field magnet because of the remarkable properties. In particular, an MgB₂ can be used as polycrystalline materials, and the fabrication process of MgB₂ is easier than that of other high temperature superconducting materials. However, the transport current property is insufficient for practical using, which is caused by low volume fraction of sintered MgB₂ bulk. In this study, we tried to densify an MgB₂ bulk by the introduction of HIP method in a sintering process. Our microstructural observations suggest the influence of HIP method is enhanced by pre-sintering process. On the other hands, we tried to evaluate the progression of densification by three dimensions observation, and we succeeded the imaging pore distribution and digitation of the MgB₂ volume fraction.

研究分野：材料組織学

キーワード：組織制御 電子顕微鏡 超伝導材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

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) で超伝導遷移するほか、多結晶でも使用が可能なため、焼結という非常に容易な作製プロセスを適用することができるレアメタルフリー超伝導体である。しかし、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 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、臨界電流が実用レベルに達している (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、最近においては臨界電流の目立った向上は見られず、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)蒸着法と焼結法それぞれの方法で作製された MgB_2 についての組織的特徴の違いのなかで、最も影響が大きいとされる要素が超伝導体積率の違いである。蒸着法で作製した MgB_2 の体積率はほぼ 100%である一方で、焼結法では 60~80%に留まる。超伝導体積率は 10%の向上で臨界電流が 20%程度向上することが見込まれている (A. Yamamoto et al. Supercond. Sci. Technol., 20, 658-666, 2007) ことから、超伝導体積率の向上により 1.5~2 倍の臨界電流向上が期待される。また、体積率の向上は磁束のピンニングセンターである結晶粒界の面積を増やす、といった他の組織因子の効果を向上させる可能性もあるなど、 MgB_2 の緻密化は高臨界電流 MgB_2 バルク・線材実現に避けられない最重要課題となっている。

2. 研究の目的

(1)本研究の材料組織学的な目的として、臨界電流特性向上に向けた MgB_2 の緻密化と構造制御を両立した作製プロセスの提案が挙げられる。構造制御は代表者の過去の科研費研究 (若手研究 B) において、液相を介した In-situ 法、また Cu の添加が有効と見出されている (図 1) ため、こちらを採用した。そのうえで本研究では超伝導体では過去に例の少ない熱間等方圧加圧 (HIP: hot isostatic pressing) 法を焼結プロセスに取り入れることで MgB_2 バルクの緻密化を目指す。

(2)得られたバルクを評価するうえで、各種電子顕微鏡を用いた材料組織観察が有用である。ただ一方で、これまで多結晶超伝導体の組織は難焼結体であることに由来し非常に複雑で、定性的な比較や結晶粒径などのわかりやすい情報のみ抽出されることが多いのが実状であった。特にマクロスケールでは二次元の走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy) 像のみで議論され、実際のバルクという三次元的な組織を観察した例は極めて少ない。そこで、本研究の組織解析学的な目的として、 MgB_2 バルクを用いてバルク組織評価におけるマクロスケール三次元組織観察の有用性を検討する。

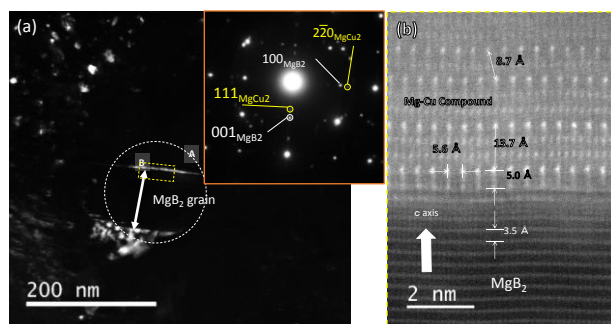


図 1 Mg_2Cu 添加 MgB_2 バルクの TEM-DF (222_{MgCu_2}) 像と領域 “A” から得られた SAD パターン(a)および領域 “B” の原子分解能 HAADF-STEM 像。図(a)中、領域 “A” のなかで明るく示される領域が $MgCu_2$ と対応する。

3. 研究の方法

(1)本実験で用いた MgB_2 バルクは、モル比 $Mg : Mg_2Cu : B = 0.94 : 0.03 : 1.97$ で各原料粉末を混合し、単軸プレスによりタブレット形状に成形後、Ar 雰囲気中にて $450^\circ C$ 、 $500^\circ C$ および $550^\circ C$ で 20 時間の仮焼結を施し、HIP を用いて $800^\circ C$ で 3 時間、Ar 雰囲気 $200 MPa$ 下での熱処理を施し作製した。ここで、粉末として Mg_2Cu を用いたのは、Cu 添加効果の他に Mg との共晶反応により融点を下げることで液相の生成を促進させるためである (Y. Hishinuma et al., Supercond. Sci. Technol. 19 1269-1273, 2006)。さらに仮焼結は、 MgB_2 の緻密化を実現するうえで課題となるマグネシウム反応後に残留する粗大なポアを HIP 前に形成させ、HIP 焼結によって消滅させることを目的としている。

(2)三次元マクロスケール組織観察は、集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) を装備した SEM を用いたシリアルセクション法により実施した。このとき、FIB の線源は Ga イオンを用い、加速電圧は $40 kV$ としてミリングのステップ幅を $23.6 nm$ とした。SEM 観察には加速

表 1 MgB_2 バルクの焼結に伴う重量変化

組成: 3at% MgB_2		HIP条件: $800^\circ C$ -3 h at 200 MPa		
仮焼結条件	プレス成型後質量(g)	仮焼結後質量(g)	HIP焼結後質量(g)	
$450^\circ C$ -20 h	0.316	0.320	0.325	
$500^\circ C$ -20 h	0.296	0.285	0.297	
$550^\circ C$ -20 h	0.314	0.307	0.311	

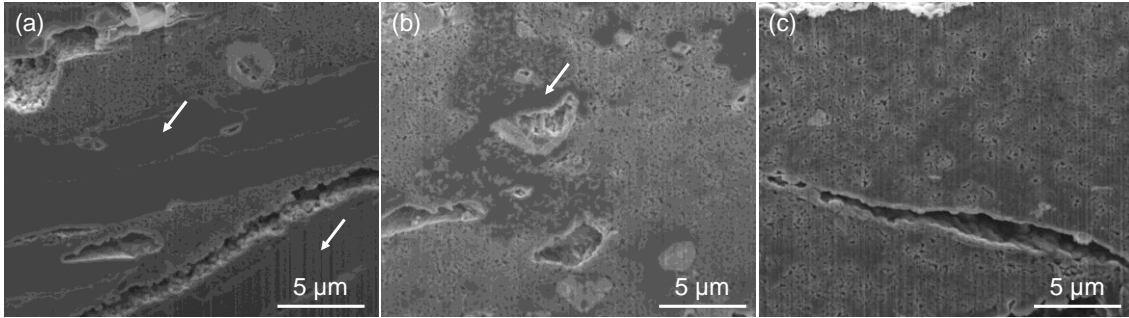


図2 仮焼結バルクの断面 SEM 二次電子像。仮焼結温度はそれぞれ 450°C (a)、500°C(b)および 550°C (c)となっている。プレス方向は像面上下方向であり図中矢印は Mg 粉末を示している。

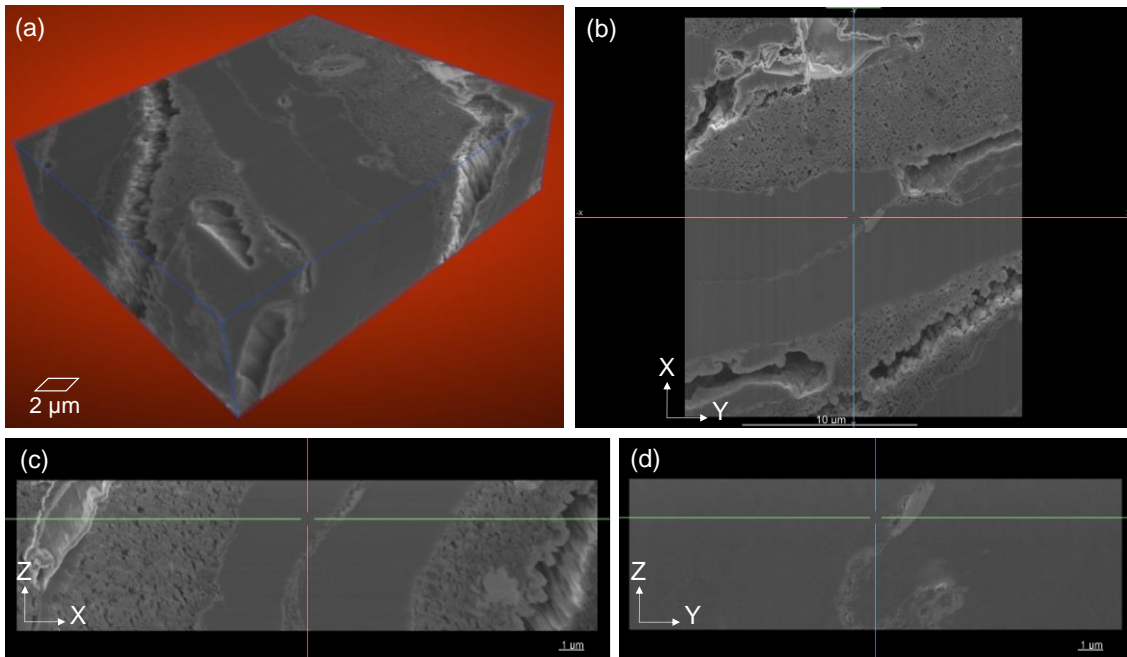


図3 450°C仮焼結バルクの三次元 SEM 二次電子像(a)と XY 面(b)、XZ 面(c)および YZ 面(d)スライス像。(b)-(d)中の実線は各スライス像の断面位置を示す。例えば(b)中の横方向線は YZ 面(d)と対応している。

電圧は 10 kV、結像には二次電子 (SE: Secondary Electron) 検出器を用いた。シリアルセクションニング後にエネルギー分散型 X 線分光 (EDS: Energy Dispersion X-ray Spectroscopy) を用いることで構成相の組成分析を行った。得られた連続二次元断層像について、FIB 研磨による研磨傷をフィルタリング処理で除去し位置合わせを行うことで三次元像を得た。

4. 研究成果

(1)作製したバルクのプレス成型後、仮焼結後さらには HIP 焼結後の重量を示す。全行程において大きな重量の変化はみられないことがわかる。一方でいずれのバルクも HIP 後にわずかに重量が増加しているが、これは HIP 焼結時に雰囲気ガス中に存在するわずかな酸素と反応し酸化物が形成したことを示唆している。

(2)図2に仮焼結バルクの断面 SEM 像を示すように、450°Cでは一部 Mg 溶解によるポアがみられるもののほとんど反応が起きておらず、Mg がプレス方向に対して垂直面上に延びていることがわかる。また元素分析の結果、Mg 中の明るい領域は Cu が濃化しており、添加した Mg_2Cu 粉末であることが示唆された。500°Cでの仮焼結では粗大な Mg 粒は減少しており、Mg が反応したためと思われる粗大なポアの形成がみられた。ただ一方で B 粉末については 450°Cの仮焼結と差はなく MgB_2 形成反応はあまり起きていないことが考えられた。一方で 550°C仮焼結では粗大なポアが増え、仮焼結中に Mg 粒がほとんど溶解したことが示された。さらに B 粉末領域においても焼結後のような組織を有しており仮焼結において MgB_2 が形成していることを示す結果が得られた。さらに焼結領域において数十ナノメートルの明るい領域がみられるが、これまでの研究よりこれらは MgB_2 の 0001 面上に形成し粗大化した $MgCu_2$ 粒であることが考えられる。図3に 450°C仮焼結バルクの三次元組織結果を示す。観察方向 (XY 面) と垂直な YZ 面、XZ 面での観察も可能となることから例えば先に述べた Mg_2Cu が Mg 粉末に沿って塑性変形し延びていることが初めての知見として観察できている。

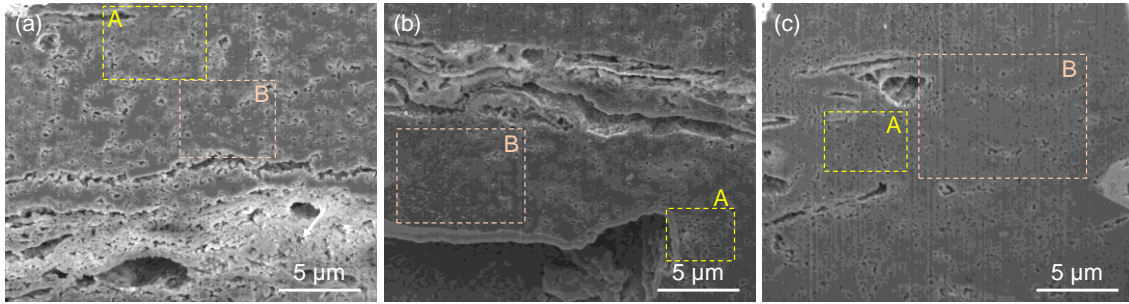


図4 HIP 焼結バルクの断面 SEM 二次電子像。仮焼結温度はそれぞれ 450°C (a)、500°C (b) および 550°C (c)となっている。プレス方向は像面上下方向。図中“A”、“B”はそれぞれ MgB_2 体積率の低い領域 A と体積率の高い領域 B を示す。

(3)仮焼結後に 800°C焼結したバルクの断面 SEM 像を図4に示す。いずれのバルクも Mg 溶解由来の粗大なポアが形成している。550°C仮焼結したバルクではポアのサイズが他の2つのバルクと比較して小さい傾向にあるが、これは仮焼結の段階で Mg が反応しポアが形成していたことによって HIP の効果を受け小さくなっていることが示唆される。ただ一方で、これらほとんどの粗大なポアの周囲には明るい領域が形成しており、これは組成分析の結果から MgO であることがわかった。これはこれらのポアが外部と接していることを示唆しており、つまりは HIP 焼結時にタブレット外周の Ar ガスが内部に侵入することで試料に正しく圧力が加わっていないことを意味している。本来はこれらのポアを HIP にて縮小させる狙いがあったが、今回の実験ではシース材を用いない最も簡単な手法を選択したことで HIP による緻密化については一部の効果という結果であった。一方でペレットの作製には成功しており、Ta など Mg と反応しないシースに封入し、内部にガスが侵入しない工夫を施すことで HIP による緻密化の実現への可能性を示す成果は得られたといえる。

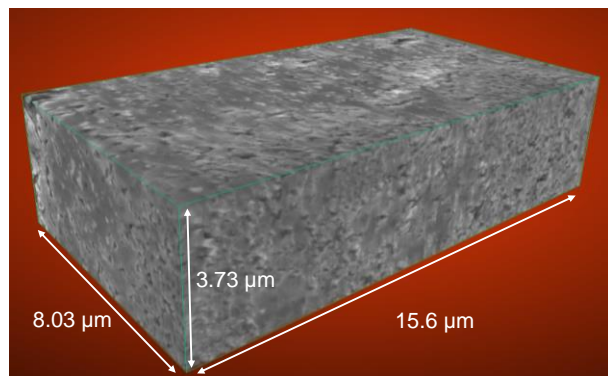


図5 500°C仮焼結後 HIP 処理後バルクの MgB_2 形成領域のみ抽出した三次元像。ここから体積率やポアのデータを数値化する。

MgB_2 形成領域に注目すると、ポアのサイズや分布などがもとの B 粉末領域と同様な領域 A と体積率の高い領域 B がみられている。また領域 B は仮焼結温度が 500°C 以上で広くみられ、 $MgCu_2$ と思われる析出物も存在することから高圧環境下にて液相反応が起きたことで緻密となったことが考えられる。この傾向は図5に解析例として示す MgB_2 形成領域を抽出した三次元組織観察結果にもあらわれており、450°C仮焼結バルクでは体積率が 77%に留まっている一方で、500°C以上の仮焼結バルクにおいて MgB_2 の体積率が 90%を越えるほどの緻密さをもっていることがわかった。また、ポアの情報のみを抽出することでこれらのポアはほぼすべて外部と繋がっていない数十ナノメートルのサイズを持つ非連通ポアであることがわかった。これらのポアは MgB_2 結晶の優先成長方向でない c 軸方向への粒成長不足に起因するものと考えられる焼結材料における本質的なものであり、その低減は MgB_2 緻密化への最終目標となるものである。本研究ではこれらポアのデータ抽出あるいは MgB_2 体積率の数値化に成功しており、これは今後の焼結体作製、組織制御プロセスにおいて、非連通ポアのサイズや体積率の評価は緻密化効果の度合いの評価に応用できること示唆している。つまり、本成果により FIB-SEM シリアルセクションを用いた三次元組織観察が焼結体組織の定量的比較・評価において非常に有用な手法となる可能性を見出すことに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shimada Yusuke, Yamamoto Akiyasu, Hayashi Yujiro, Kishio Kohji, Shimoyama Jun-ichi, Hata Satoshi, Konno Toyohiko J	4. 巻 32
2. 論文標題 The formation of defects and their influence on inter- and intra-granular current in sintered polycrystalline 122 phase Fe-based superconductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Superconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 084003 ~ 084003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab0eb6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 嶋田雄介, 山本明保, 岸尾光二, 下山淳一, 波多聡, 今野豊彦
2. 発表標題 Ba-122多結晶バルク体の結晶粒組織解析
3. 学会等名 第98回低温工学・超電導学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	菱沼 良光 (Hishinuma Yoshimitsu) (00322529)	核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授 (63902)	