

研究報告書

「粒界エンジニアリングで創る超高保磁カユビキタス磁石」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 山本 明保

1. 研究のねらい

輸送(モーター、磁気浮上列車)、医療(磁気共鳴画像診断: MRI、粒子線治療)、計測(核磁気共鳴: NMR)、加速器などの先端分野で用いられる強力磁石には、使用温度・磁場下での高い磁束密度(保磁力)と磁場均一性、長期にわたる安定性が求められる。本研究では、新しいタイプの強力永久磁石候補として、ナノ多結晶高温超伝導体を用いるコンセプトを提案し、結晶粒界の構造・電磁的制御を通じて、磁石性能と磁束密度 5 テスラの実証を目指した。

スピンベースの強磁性永久磁石は鉄、レアアース等の磁性元素と不可分であるのに対し、巨視的量子効果を磁力の起源とする超伝導永久磁石は元素選択、材料設計の幅が広がるが、従来材料では冷却に希少な液体ヘリウムが必要であった。現在研究開発が進んでいる高温超伝導体では、磁力の源となる超伝導電流が粒界で数%以下に減衰する弱結合問題を克服するため、結晶配向による単結晶化プロセスを基軸としている。一方、これは高度な結晶成長制御を要し、多結晶材料と比べるとつくりにくく、電磁的異方性に由来して計測機器等に要求される高い磁場均一性を実現するのが難しいという課題があった。そこで、発想を転換し、単結晶を用いずに無配向ナノ多結晶に着目し、超伝導フラクチュエーションの核を材料サイズからみて極小化(ナノ化)、完全にランダム化することで平均化し、マクロな電磁特性の均一化を実現することを主眼においた。材料として金属系高温超伝導体、鉄系とニホウ化マグネシウム(MgB_2)を選択し、液体ヘリウムを冷却に要さず、かつレアアースを含まない、これら日本発の新世代材料の強力磁石としてのポテンシャルを、世界に先駆けて実証することも意図した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の成果は、超伝導ナノ多結晶の粒界特性の理解(研究テーマ A)と制御(研究テーマ B)、バルク永久磁石の試作と磁石性能の評価(研究テーマ C)の 3 つに分けられる。

研究テーマ A「理解」では、人工的に結晶方位を制御したエピタキシャル薄膜を用いた結晶粒界基礎特性の評価、そして多結晶体中における自然粒界の生成機構とパーコレーション伝導に与える影響を評価した。まず、 MgB_2 ab 面が基板に対して傾斜して堆積した瓦状のチルト薄膜において、傾斜方向に対して平行・垂直方向の臨界電流が磁場に対して異なる挙動を示すことを見だし、 σ , π マルチバンド伝導が粒界輸送機構に及ぼす影響を明らかにした[主要論文 2]。次に、鉄系超伝導体、とくに 122 系多結晶体の自然粒界を対象とした。モデル材料として Co ドープ系について、生成温度、プロセス、ドーピングを系統的に変化させて試料を合成し、粒界構造やキャリア濃度が粒界輸送電流に及ぼす影響を明らかにした[論文 3,4]。

研究テーマ B「制御」では、 MgB_2 多結晶体の自然粒界を検討対象とした。難焼結性とされていた高融点 MgB_2 多結晶体について、界面と金属蒸気圧の精密制御を通じて熱力学的融点

の 50%以下での低温・常圧下での自己焼結に初めて成功した[主要論文 5]。また、焼結条件を系統的に変化させた一連の試料の解析を通じて、物質移動機構を定性的に把握し、これにより多結晶中の自然粒界形成を質的・量的にマクロに制御することが可能になった。

研究テーマ C「実証」では、A,B で得た知見を元に直径数センチメートルの円盤形状バルクへスケールアップを行い、小型 GM 冷凍機冷却下での磁場捕捉性能を評価した。MgB₂を用いたバルク磁石ではネオジウム磁石を上回る 5.03 テスラの磁束密度が得られた。また、温度 20 ケルビンにおいて一週間にわたる実用レベルの磁場の安定保持に世界で初めて成功した[主要論文 1]。さらに、磁束密度分布は従来の単結晶バルクと比較して極めて均一性が高く、無配向ナノ多結晶超伝導バルク磁石が強力、安定、均一な磁力を持つことを実証した。

(2) 詳細

研究テーマ A「理解」

2008 年に発見された鉄系超伝導体は、高い転移温度と臨界磁場を持つが、銅酸化物系と似た粒界弱結合によって粒界を流れる臨界電流が強く抑制されることが知られる。一方で、活性の高い元素、複数のアニオンを含む鉄系単相試料の合成は容易ではなく、粒界に存在する外因性の構造欠陥によっても輸送電流が抑制される。そこで、本テーマでは、高純度鉄系多結晶試料の合成プロセスと自然粒界の臨界電流特性制御指針の確立を目的とした。

まず原料の調整、成型、熱処理の一連の合成プロセスを不活性雰囲気下で行えるように装置を立ち上げ、高エネルギー混合を施した単体金属微細粉末を用いることで、粒界をコヒーレンス長オーダーで濡らしていた異相の無い高純度 122 多結晶を得た。次に Co ドープ 122 系(Ba(Fe,Co)₂As₂)をモデル材料として、相・組織形成と粒界電流の関係を評価した。122 系の微細組織は生成温度に鋭敏であり、例えば結晶粒径は 500°Cから 1000°Cに変わること約 1000 倍変化することがわかった。また、ある温度(600-700°C)を境に粒界電流が消失し、局所循環電流が増大するクロスオーバーがみられた(図 1)。さらに、ドープ量を系統的に変えた試料において、転移温度が極大をとるオプティマルドープよりもオーバードープ側で粒界電流が 2~3 倍に向上した(図 1)。以上から、ほぼ単相で、1万 A/cm²を上回る高い粒界電流と転移温度を持つ鉄系無配向多結晶の再現性良い合成指針を得た。

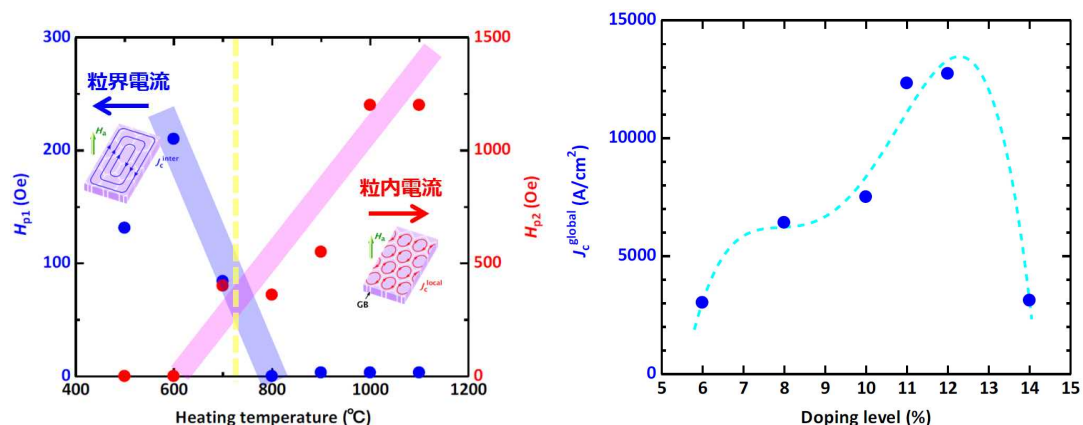


図1. (左) 鉄系超伝導多結晶の残留磁化ピークの合成温度依存性。粒界を流れる臨界電流に由来するピーク磁場は低温でより大きくなる一方、粒内電流に由来するピーク磁場は温度とともに上昇しクロスオーバーを示した。(右) 粒界臨界電流密度のキャリアドープ量依存性。オプティマル(~8%)よりもオーバードープ側で粒界を流れる臨界電流が増大した。

研究テーマ B「制御」

本テーマでは *ex-situ* 法 MgB_2 を対象に、粒界形成機構の理解と制御を通じて、磁力の起源となる高輸送臨界電流を得ることを目指した。 MgB_2 多結晶体の製法は、 Mg と B の混合原料から熱処理・その場反応を行う *in-situ* 法と、既製の MgB_2 を用いる *ex-situ* 法の二種類がある。*in-situ* 法では粒界の結合が強いが、原理的に低い充填率がコネクティビティ(電気的結合度)を抑制し、輸送臨界電流を抑制する。一方、*ex-situ* 法は高密度の長所を持つが、結晶粒間の構造・電気的結合が極めて弱いことが問題であった。

粒界制御の手法として、古典的な焼結反応に着目した。 MgB_2 焼結については、英 Oxford 大等で詳細な検討が行われたが、スパークプラズマ焼結等の高圧下以外では生じないとされてきた。これは、共有結合性の強い定比金属間化合物である MgB_2 の融点が $2000^{\circ}C$ 以上と高い一方、焼結に適する高温で Mg 蒸気圧が高く、分解することに由来すると考えた。大型化をとまなうバルク磁石への適用を前提に、常圧下での焼結を実現するため、密閉環境を活用した Mg 蒸気圧制御を行った。予察的検討において開発した PICT(Powder-in-Closed-Tube)法によって、比較的高温 $\sim 900^{\circ}C$ でも MgB_2 分解を抑制し、数日以上の高時間の熱処理を行うことで MgB_2 の常圧下焼結に初めて成功した(図2)。さらに、系統的研究から以下の知見を得た。

まず、 MgB_2 焼結には金属 Mg 蒸気圧の制御が致命的に重要である。次に、長時間熱処理しても異常粒成長が生じないケースが存在する。従来、 MgB_2 の長時間熱処理は粒成長を促し、磁束ピンニングセンターとなる粒界密度を減少させ好ましくないとされていたが、本実験では 10 日間以上の焼結処理後も粒径変化は 10%以下であり、*in-situ* 法とは明らかに異なる。そして、初期粒径の微細化により焼結が促進され、焼結時間を 2-3 桁制御できるが、巨視的収縮には至っておらず、粒界形成のみに寄与した。粒界形成により電気抵抗率は約 2 桁低下し、多結晶体の電機伝導度の指標となるコネクティビティは *in-situ* 法の 3 倍以上に達した。

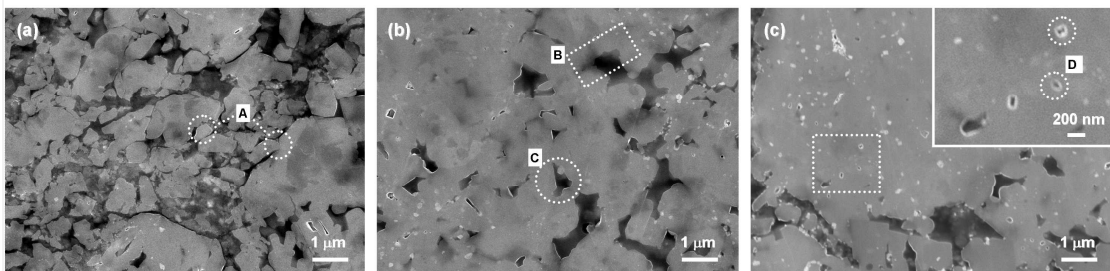


図2. MgB_2 バルク体断面研磨面の二次電子像。(a)焼結前、(b) $900^{\circ}C$ 、24 h 焼結後、(c) $900^{\circ}C$ 、240 h 焼結後。(c)の内挿図は白点線領域の拡大像。熱処理により焼結が進行し、結晶粒界の生成、成長、緻密化領域の形成がみられる。図中の A, B, C, D は焼結の特徴的領域。A はネック・粒界形成の核となる粒子間接触。B と C はそれぞれネックと開気孔。D は閉気孔。

研究テーマ C「実証」

本テーマでは、A,B で得た知見を元にバルク磁石へスケールアップを行い、小型 GM 冷凍機冷却下での磁場捕捉性能を評価した。材料として MgB_2 を用いた。

MgB_2 バルク体は原料粉末を直径 10-40 mm、厚さ 10 mm の円盤状に加圧成型後、アルゴン雰囲気下で熱処理を行うことで作製した。熱処理後の試料表面にクラックやドメイン構造は観察されず、粉末 X 線回折からほぼ単相の MgB_2 が得られたことを確認した。また、バルク体

から切り出した試料片に対して磁化、輸送測定を行ったところ、転移温度などの超伝導特性はバルク体内の位置、バルク体の大きさに依存せず、均一な特性を維持したままスケールアップが行えたことを確認した。

次に円盤状バルク体を小型 GM 冷凍機内に配置し、6テスラ程度の外部磁場下で転移温度以下の温度に冷却後、外部磁場を取り除くことでバルクを磁化(着磁)できることを確認した。着磁後のバルクに対して、バルク表面中心に配置したホール素子を用いて捕捉磁束密度の温度、外部磁場、時間依存性の測定を行った。バルクの捕捉磁場は温度 10, 20, 30 ケルビンにおいてそれぞれ 4.0, 2.9, 1.3 テスラに達した。これは MgB₂を用いたバルク、コイル等の磁石として同温度で最高値であり、ネオジム磁石の残留磁化の約 3 倍であった。次に外部磁場(|H| < 8 テスラ)をサイクリックに印加し B-H ヒステリシス曲線を得た。超伝導バルクの磁場発生の原理はスピンをベースとした永久磁石とは異なるが、強磁性体と同様に残留磁束密度 Br、保磁力 Hc、最大エネルギー積(BH)max 等の巨視的パラメータを明確に定義することができた[図 3a]。また、超伝導体の特性から残留磁束密度と保磁力はほぼ等しく、いずれも約 4.0 テスラであった。次に磁力の安定性を評価するため、着磁後のバルクの捕捉磁場の時間依存性を評価した。温度 20 ケルビンにおける 24 時間後の磁束密度の減衰は 2%以内であり、超伝導体として極めて小さいことを見いだした。さらに、量子化磁束バンドルの熱擾乱に由来する巨視的磁力減衰を抑制するため、磁束フリージング法により 1 週間にわたって実用レベルの約 3 テスラを減衰無く安定的に保持することに成功した[図 3b]。医療用 MRI の仕様値に相当する 0.1 ppm/h オーダーの減衰率を達成した。さらに、協力研究機関において走査型ホール顕微鏡観察から磁束密度分布は従来の単結晶バルクと比較して均一性が極めて高く、周方向でネオジム磁石と同等であることが確認された。以上より、ナノ多結晶高温超伝導体を用いたバルクが永久磁石としての性能を有し、強力が強力、安定、かつ均一であることを実証した。

また、大型化、粒界制御により磁石性能の向上が可能であり、無配向ナノ多結晶バルク特有の磁力向上指針を示した。とくに粒径・粒界制御により世界最高の 5.03 テスラを達成した。

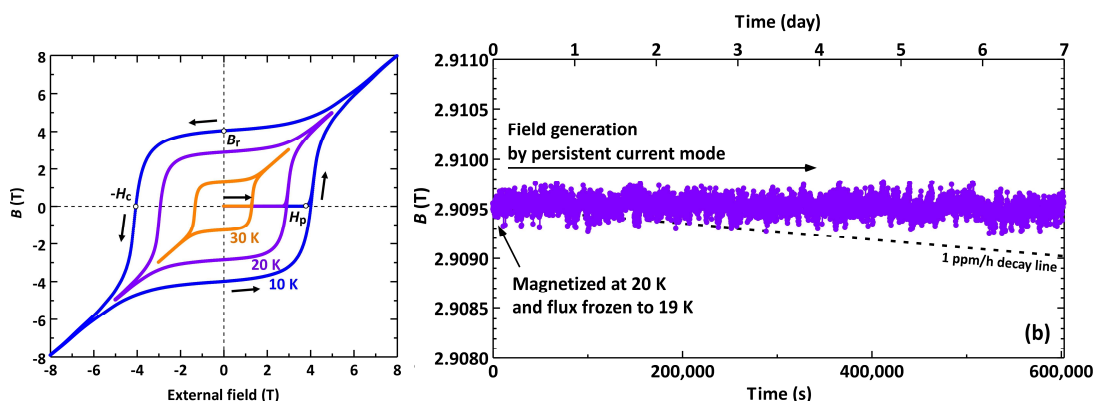


図3. (左)無配向ナノ多結晶超伝導バルク磁石の B-H ヒステリシス。残留磁化、保磁力 4.02 テスラが得られた。(右)磁束フリージング処理後の磁束密度の経過時間依存性。一週間にわたり実用レベルの高い磁場の安定保持に成功した。

3. 今後の展開

結晶粒界特性制御による無配向ナノ多結晶超伝導体のバルク永久磁石化という世界で初め

での試みにおいて、数テスラに及ぶ磁場強度とともにネオジム磁石と同等の空間的、時間的均一性が得られることを明らかにした。構成元素にレアアースが必要でないほか、高圧合成等の特殊なプロセスを用いることなく、製造が容易な無配向多結晶バルク体で実現した。また、従来の超伝導磁石の課題であった冷却について、液体ヘリウムを必要としない小型冷凍機冷却で容易に到達可能で、液体水素の沸点にもあたる 20 ケルビン程度の温度域で強力磁石として動作することを明らかにした。

多結晶ナノ超伝導バルク磁石は運転に冷凍機のみが必要、デスクトップサイズのコンパクト、ポータブルな特長があるため、永久磁石と同様のパルス着磁による *in-situ* 磁化技術の進展とともに、上述の医療、輸送、計測等への応用が期待できる。とくに、従来の電磁石、永久磁石が比肩し得ない高い磁気エネルギー密度、磁場の空間的・時間的均一性を生かし、小型 NMR 分析器、粒子加速器等への展開が視野に入ってくる。また、より超伝導転移温度の高い新材料の開発、液体水素環境や磁場精密制御手法の整備がなされれば、より汎用利用できる領域での強力磁石応用への展開が期待できる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では高温超伝導材料として、従来の単結晶形態ではなく、無配向のナノ多結晶形態を用いるコンセプトを提案し、超伝導バルクとして永久磁石の設計と開発を行った。とくに、応用の上で重要でありながらこれまでフォーカスがなされていなかった多結晶体におけるバルク物性とマクロ電磁特性とその乖離に着目して、複雑系のパーコレーション伝導の定量的理解と地道なプロセス検討による結晶粒界制御によってネオジム磁石の 3 倍の磁力を持つ永久磁石として結実できた。この結果は Applied Physics Letters 誌に掲載されるとともに、報道機関でも取り上げられた。また、英ケンブリッジ大、独 IFW など、10 以上の機関で追試、検討が始まっており、従来の単結晶化の材料開発とは一線を画す、新しい超伝導磁石の展開をもたらすことが期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、新しいタイプの強力永久磁石候補として、ナノ多結晶高温超伝導体を用いるコンセプトを提案し、結晶粒界の構造・電磁的制御を通じて、磁石性能と磁束密度5テスラの実証を目指したものである。具体的には、金属系高温超伝導体、鉄系とニホウ化マグネシウム (MgB_2) を選択した。Tcの高い銅酸化物高温超伝導体では、磁力の源となる弱結合問題を克服するため、単結晶化プロセスを基本としているため、多結晶材料と比べるとつくりにくく、計測機器等に要求される高い磁場均一性を実現するのが難しい。

結果として、直径数センチメートルの円盤形状バルクへスケールアップを行い、小型GM冷凍機冷却下での磁場捕捉性能を評価した。 MgB_2 を用いたバルク磁石ではネオジム磁石を上回る5.03テスラの磁束密度が得られた。また、温度20ケルビンにおいて一週間にわたる実用レベルの磁場の安定保持に世界で初めて成功した。さらに、磁束密度分布は従来の単結晶バ

バルクと比較して極めて均一性が高く、無配向ナノ多結晶超伝導バルク磁石が強力、安定、均一な磁力を持つことを実証した。この成果は、現時点で世界最高のデータとなっている。この成果は超伝導ナノ多結晶の粒界特性の理解と制御、特に難焼結性とされていた高融点 MgB_2 多結晶体について、界面と金属蒸気圧の精密制御を通じて融点の50%以下での低温・常圧下での自己焼結に初めて成功したことが重要な基礎となっている。

液体ヘリウムの高騰は、今や大きな元素リスクとなっており、液体ヘリウムを使わない強力な永久磁石の実現は、NMR装置のコンパクト化と初期投資額の低減など産業的に大きな恩恵に繋がる。実用的に汎用性の高い200MHzの装置には5テスラの磁場が必要であるが、300MHzへの対応や余裕を考慮すると10テスラの磁場を実現する磁石が望まれる。今後、異方性が小さく、粒界特性に優れた鉄系122物質を使うことでこのレベルを達成して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. A. Yamamoto, A. Ishihara, M. Tomita, and K. Kishio. "Permanent magnet with MgB_2 bulk superconductor". Applied Physics Letters. 2014, vol. 105, no. 032601 1-4.
2. A. A. Polyanskii, F. Kametani, D. Abaimov, A. Gurevich, A. Yamamoto, I. Pallecchi, M. Putti, C. Zhuang, T. Tan, and X. X. Xi. "Roles of intrinsic anisotropy and band pairbreaking effects on critical currents in tilted- c -axis MgB_2 films probed by magneto-optical and transport measurements". Physical Review B. 2014, vol. 90, no. 214509 1-12.
3. Y. Hayashi, A. Yamamoto, H. Ogino, J. Shimoyama, and K. Kishio. "Influences of material processing on the microstructure and inter-granular current properties of polycrystalline bulk $Ba(Fe,Co)2As_2$ ". Physica C. 2014, vol. 504, 28-32.
4. J. H. Durrell, C.B Eom, A. Gurevich, E. E. Hellstrom, C. Tarantini, A. Yamamoto, and D. C. Larbalestier. "The behavior of grain boundaries in the Fe-based superconductors". Reports on Progress in Physics. 2012, vol. 74, no. 124511 1-23.
5. A. Yamamoto, H. Tanaka, J. Shimoyama, H. Ogino, K. Kishio, and T. Matsushita. "Towards the realization of higher connectivity in MgB_2 conductors". Japanese Journal of Applied Physics. 2012, vol. 51, no. 010105 1-6.

ほか関連原著論文 計 22 報。

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. A. Yamamoto. "Can we realize self-assembled, strongly connected grain-boundaries in high performance MgB_2 bulks and wires?". International Conference "Superconductivity for Energy 2014", Savoy Beach Hotel, Paestum (Italy), 2014.5.

2. A. Yamamoto. "Development of MgB₂ superconducting bulk permanent magnet". International Conference on Superconductivity and Magnetism 2014, Kervansaray Lara-Convention Center&SPA, Antalya (Turkey), 2014.4.
3. A. Yamamoto. "Synthesis of MgB₂ bulks and their field trapping properties". 25th International Symposium on Superconductivity, Funabori Tower Hall, Tokyo (Japan), 2012.12.
4. A. Yamamoto. "Understanding the routes to superior intergrain connectivity and critical current density in MgB₂ superconductor". International Union of Materials Societies Int'l Conf. on Electronic Materials, PACIFICO Yokohama, Yokohama (Japan), 2012.9.
5. A. Yamamoto, Y. Hayashi, H. Ogino, J. Shimoyama, K. Kishio. "Intergranular current transport property of polycrystalline Co doped Ba122 bulks with improved phase purity". 2013 MRS Spring Meeting & Exhibit, Moscone West and San Francisco Marriott, San Francisco (USA), 2013.4.

ほか関連口頭発表 計 105 件(国内 53 件、国際 52 件)。

受賞

1. 山本明保.低温工学・超電導学会 奨励賞 (2014 年 5 月).
2. 林雄二郎、山本明保、荻野拓、下山淳一、岸尾光二. "Ba122 多結晶体における相・組織形成と粒界臨界電流特性の評価". 低温工学・超電導学会 2014 年度優良発表賞 (2014 年 5 月).
3. A. Ito, A. Yamamoto, H. Tanaka, J. Shimoyama, H. Ogino, K. Kishio. "Synthesis of dense MgB₂ bulks using MgB₄ precursor". 24th International Cryogenic Engineering Conference-International Cryogenic Materials Conference CSSJ Best Poster Presentation Award, ICEC-ICMC Outstanding Poster Presentation Award (2012 年 5 月).

紹介記事

1. 日経産業新聞 2012 年 12 月 19 日(マグネシウム化合物の超電導磁石 東大など開発).