

研究論文

異なるホウ素-11 同位体粉末を用いた Cu 添加低放射化 MgB₂ 多芯線の
超伝導特性と微細組織菱沼 良光^{*1,4†}, 嶋田 雄介^{*2}, 波多 聡^{*3}, 田中 照也^{*1}, 菊池 章弘^{*4}Superconducting Properties and Microstructure of In-situ Cu Addition Low Activation
MgB₂ Multifilamentary Wires Using Different Boron-11 Isotope PowdersYoshimitsu HISHINUMA^{*1,4†}, Yusuke SHIMADA^{*2}, Satoshi HATA^{*3}, Teruya TANAKA^{*1} and Akihiro KIKUCHI^{*4}

Synopsis: MgB₂ compound is one of the low activation superconducting materials because the half-life time of the MgB₂ phase is much shorter than that of the Nb-based superconductors, such as Nb-Ti and Nb₃Sn. The natural boron powder as the boron source of the in-situ MgB₂ wire and bulk consists of two kinds of stable isotope materials, which are B-10 (¹⁰B:19.78 %) and B-11 (¹¹B: 80.22 %) isotopes. The ¹¹B isotope is a promising raw material for the further improvement of the neutron irradiation effect on the low activation MgB₂ wire. This study focused on the quality effect of the ¹¹B isotope raw powder on the superconducting properties of the ¹¹B isotope-originated MgB₂ (Mg¹¹B₂) wire. We found that the nano-order particle size and the higher purification of the ¹¹B isotope raw powder would be efficient in the improvement of the superconducting properties of the low activation Mg¹¹B₂ wire.

Keywords: MgB₂ wire, ¹¹B isotope powder, particle size, *J_c-B* property

1. はじめに

2001年にMgB₂超伝導体が発見されて以来¹⁾、これまでにMgB₂線材やバルクの実用化に向けて多くの研究開発が活発に行われてきた。これは、MgB₂超伝導体を持つ39 Kという高い臨界温度(*T_c*)や2元素というシンプルな化学組成が非常に魅力的であるためである。また、原料となるマグネシウム(Mg)やホウ素(B)は比較的安価な材

料であり、幅広い民生応用への波及効果が期待できる。また、MgB₂超伝導体は種々のバナジウム(V)系超伝導体(V-Ti, V₃Ga, V₂(Hf, Zr))と同様に低放射化特性に優れた超伝導体の1つであることが知られている²⁾。例えば、MgB₂を核融合炉に適用した場合の中性子照射による半減期は約1ヶ月程度と見積もられており、メンテナンスや材料リサイクルの観点で大きなメリットとなる。今後の核融合科学や高エネルギー物理学などの巨大科学の進展に伴って、より厳しい放射線や中性子環境下での超伝導マグネット応用を求められた場合にMgB₂線材は種々のV系超伝導線材と同様に貴重な存在となり得る可能性があり、MgB₂線材を将来の核融合炉用の低放射化超伝導線材として位置付けて超伝導特性の改善及び線材化プロセスの最適化研究を進めている³⁻⁵⁾。

このような放射線や中性子等の照射環境下でのMgB₂応用において、構成するMg元素やB元素の核特性が低放射化特性に大きな影響を及ぼす。特に、B元素の核特性は重要である。天然B元素はB-10(¹⁰B)とB-11(¹¹B)の2種類の安定同位体で構成され、これらの安定同位体の天然存在比はそれぞれ19.78%と80.22%とされている。従って、天然B粉末を原料とした場合では、¹⁰B同位体由来のMgB₂相(Mg¹⁰B₂)と¹¹B同位体由来のMgB₂相

Received July 1, 2021

^{*1} 自然科学研究機構 核融合科学研究所
〒509-5292 岐阜県土岐市下石町322-6
National Institute for Fusion Science, 322-6, Oroshi-cho, Toki,
Gifu 509-5292, Japan

^{*2} 東北大学金属材料研究所
〒311-1313 茨城県東茨城郡大洗町成田町2145-2
Institute for Materials Research, Tohoku University, 2145-2,
Narita-cho, Ooarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki 311-1313,
Japan

^{*3} 九州大学大学院総合理工学研究院
〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1
Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1
Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

^{*4} 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba,
Ibaraki 305-0047 Japan

† E-mail: hishinuma.yoshimitsu@nifs.ac.jp
DOI: 10.2221/jcsj.57.31

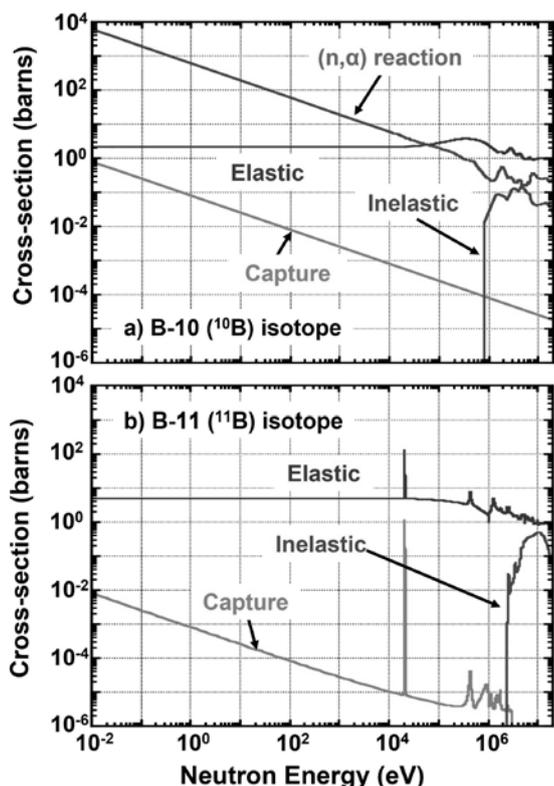
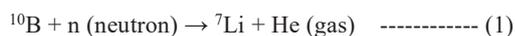


Fig. 1 Comparison of the neutron absorption reactive cross section between boron-10 (^{10}B) and boron-11 (^{11}B) isotopes. Figs. 1 (a) and (b) are shown to ^{10}B and ^{11}B isotopes, respectively.

(Mg^{11}B_2) が天然存在比に応じて生成すると考えられる。

Fig. 1 に ^{10}B 及び ^{11}B 同位体における中性子照射による核反応断面積の比較を示す。Fig.1 に示す核反応断面積の比較は、Japanese Evaluated Nuclear Data Library Version 3 Revision-3 (JENDL-3.3) を基にした結果である⁶⁾。 ^{10}B 同位体では低エネルギー領域において (n, α) 反応が非常に大きな核反応断面積を持つため、一般的には原子炉制御用の中性子捕捉材や先進がん治療のホウ素中性子捕捉療法 (Boron Neutron Capture Therapy; BNCT) に適用されている。また、この反応により、 ^{10}B 同位体は中性子重照射にて (1) の核反応式のように Li-7 同位体 (^7Li) とヘリウム (He) ガスに核変換される。



従って、 ^{10}B 同位体由来の Mg^{10}B_2 結晶構造は最終的に分解されて超伝導特性を消失する可能性がある。一方、 ^{11}B 同位体では ^{10}B 同位体で見られた低エネルギー領域における (n, α) 反応は無く、中性子補足特性も 1/100 まで低下するために中性子照射に対して非常に安定であり、中性子重照射による MgB_2 相の分解を大幅に抑制することが可能である。加えて、典型的な核融合マグネット領域における中性子照射による核発熱も 2.58 mW/cm^3 から 0.13 mW/cm^3

となり、約 1/20 程度まで低減すると見積もられ、コイル冷却における熱負荷の低減を可能とし、将来的な液体水素冷却も期待できる。以上のことにより、将来的により厳しい放射線や中性子環境下での MgB_2 応用を見据えて、これまで原料とされている天然 B 粉末ではなく、同位体分離を経由した中性子照射に安定な ^{11}B 同位体による Mg^{11}B_2 線材を試作した⁷⁾。そして、現在では ^{11}B 同位体による Mg^{11}B_2 線材化研究が拡がりを見せている^{8,9)}。

一方で、比較的高い臨界電流密度 (J_c) 特性が得られる in-situ 法 MgB_2 線材化プロセスにおいて、 Mg_2Cu 化合物を Mg 源として適用することで、熱処理によって Mg_2Cu 相は Mg と MgCu_2 相に相分解し、そして放出された Mg 成分が T_c 特性の高い MgB_2 相生成に寄与することが報告されている¹⁰⁾。これは、ブロンズ法 Nb_3Sn 線材で明らかになった Cu 添加による Nb_3Sn 相の拡散生成促進効果と類似した効果であり、 MgB_2 線材への Cu 添加が有効に作用することを示唆している。実際に、 Mg_2Cu 化合物を Cu 添加源とした in-situ 法 MgB_2 線材では、最適熱処理温度が著しく低下し、 MgB_2 相の拡散生成が促進されている^{11,12)}。

そこで、本研究では ^{11}B 同位体由来の Mg^{11}B_2 相の線材化とその超伝導特性向上を目的に、市販されている種々の ^{11}B 同位体粉末をホウ素原料とした Mg_2Cu 化合物による微量 Cu 添加 in-situ 法 Mg^{11}B_2 多芯線材を作製し、 ^{11}B 同位体由来の Mg^{11}B_2 相の超伝導特性と微細組織における ^{11}B 同位体原料粉末の影響について検討した。

2. 試料作製及び実験方法

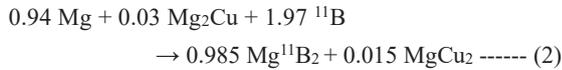
2.1 ^{11}B 同位体粉末を用いた MgB_2 前駆体多芯線材の作製

金属 Mg 粉末 (純度: 99.9 %, -200 mesh) と市販されている天然ホウ素から同位体分離した種々の ^{11}B 同位体粉末を用意した。Table 1 は、本研究で使用した種々の ^{11}B 同位体原料粉末の仕様とそれらをホウ素原料として用いた線材試料のコードを示す。本研究では 2 種類の結晶化及び非晶質 ^{11}B 同位体粉末を用意した。計 3 種類全ての ^{11}B 同位体の純度は 95 % 以上であった。一方、Cu 添加源として Mg_2Cu 金属間化合物を用意した。硬くて脆い Mg_2Cu 金属間化合物を前駆体粉末に均一に分散させるために微粒子化が有効であり、本研究においてもボールミルを用いた機械粉碎を行うことで Mg_2Cu 微粒子を得た。前駆体粉末への Cu 添加組成は過去の報告で最適化された 3 at%Cu 相当

Table 1 Sample code in this study and the specification of the boron-11 (^{11}B) isotope powder as the raw boron source.

Sample code	Precursor powder	Purity (^{11}B)	^{11}B Supplier
A	Mg + Crystallized ^{11}B	> 99 %	Cambridge Isotope Lab
B	Mg + Crystallized ^{11}B	> 98 %	Ceradyne
C	Mg + Amorphous ^{11}B	> 95 %	Pavezyum

とした^{4,11,12}。Cu 添加 Mg¹¹B₂ 前駆体混合粉末は、(2) の反応式に従って金属 Mg 粉末、¹¹B 同位体粉末及び Mg₂Cu 微粉末を混合して作製した。



Cu 添加 Mg¹¹B₂ 前駆体混合粉末を、外径 10 mm、内径 6 mm の金属タンタル (Ta) 管に充填して、パウダー・イン・チューブ (Powder in Tube: PIT) 法にて作製した。線材のシース材として金属 Ta を選択した理由は、低放射化特性を有し、且つ Mg や B との反応性が低いためである。最初に、単芯前駆体をカセットローラーダイスを用いて六角形状の線材に伸線加工を行った。次いで、六角単芯線を整直に切断し、無酸素銅管 (外径: 14 mm、内径: 10 mm) に 19 本の六角単芯前駆体線材を組み込んだ。作製した複合体を最終直径である 1.04 mm までカセットローラーダイスを用いて伸線加工を行い、異なる ¹¹B 同位体粉末を用いた 3 種類の Cu 添加 Mg¹¹B₂/Ta/Cu 前駆体多芯線材を得た。Fig. 2 に ¹¹B 同位体粉末による Cu 添加 Mg¹¹B₂/Ta/Cu 19 芯多芯線材の断面 SEM 像を示す。作製された Mg¹¹B₂/Ta/Cu 19 芯多芯線材は (2) の反応式に示す低温拡散プロセスにて熱処理を実施した¹²。低温拡散条件として、Ar 雰囲気下で 450 °C から 600 °C の熱処理温度とし、200 時間の熱処理時間とした。

2.2 超伝導特性評価及び微細組織解析

低温拡散熱処理を経た Mg¹¹B₂/Ta/Cu 19 芯多芯線材の *T_c* 特性及び磁場下での *J_c* 特性を評価した。*T_c* は SQUID 磁力計による磁化 (*M*) - 温度 (*T*) 曲線を測定し、*M*-*T* 曲線の反磁性転移した温度を *T_c* と定義した。磁場下での *J_c* 特性は種々の磁場下にて臨界電流 (*I_c*) を測定し、*I_c* 値を線材

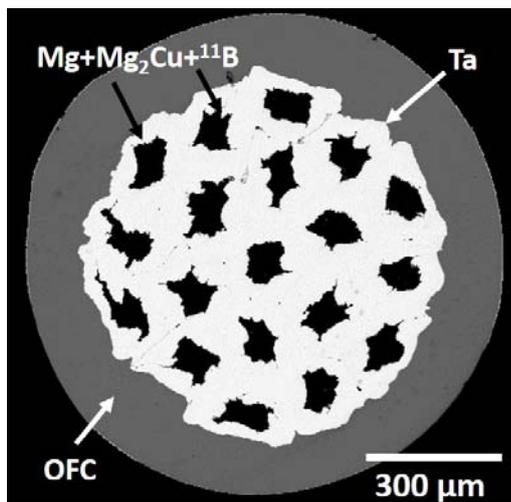


Fig. 2 Typical image of the cross-sectional area on the PIT processed in-situ Mg¹¹B₂/Ta/Cu multifilamentary wire using ¹¹B isotope as the boron source.

断面における粉末充填領域の面積で除した値 (core-*J_c*) にて評価した。種々の短尺試料を超伝導マグネットに挿入し 4.2 K 中で 12 T までの印加磁場下で、直流四端子法にて電流 (*I*) - 電圧 (*V*) 特性を測定し、1 μV/cm の電界発生基準にて *I_c* 値を見積もった。

一方、種々の ¹¹B 同位体粉末及び生成した Mg¹¹B₂ 領域の詳細な相同定は、X 線回折 (XRD) によって行った。また、電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope: FE-SEM; JEOL JSM-7800F) 及びエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (Energy Dispersed X-ray Spectroscopy: EDS) を用いて、Mg¹¹B₂ 粉末充填域及び線材長手方向の微細組織を観察した。

一部の試料については、集束イオンビーム加工機 (FIB; Thermo Fisher Scientific 社製, Quanta 3D 200i, 加速電圧: 30 kV) にて薄膜試料を作製した。続いて、透過電子顕微鏡 (TEM; Thermo Fisher Scientific 社製, TECNAI G2-F20, 加速電圧: 200 kV) を用いて、高角散乱環状暗視野 (High-Angle Annular Dark-Field: HAADF) - 走査透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) 観察を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 種々の ¹¹B 同位体粉末の粒度分布と微細組織

Fig. 3 に Mg¹¹B₂ 相生成におけるホウ素源として使用した各種 ¹¹B 同位体粉末の粒度分布を示す。結晶化した ¹¹B 同位体粉末 (Sample-A および-B) の場合、粒子径は 20.0 μm から 0.2 μm の間の広い範囲に分布していた。これらの粉末の平均粒子径は、それぞれ 5.700 μm (Sample-A) と 1.443 μm (Sample-B) であった。一方、非晶質の ¹¹B 同位体粉末 (Sample-C) の場合、粒子径は 2.0 μm から 0.2 μm

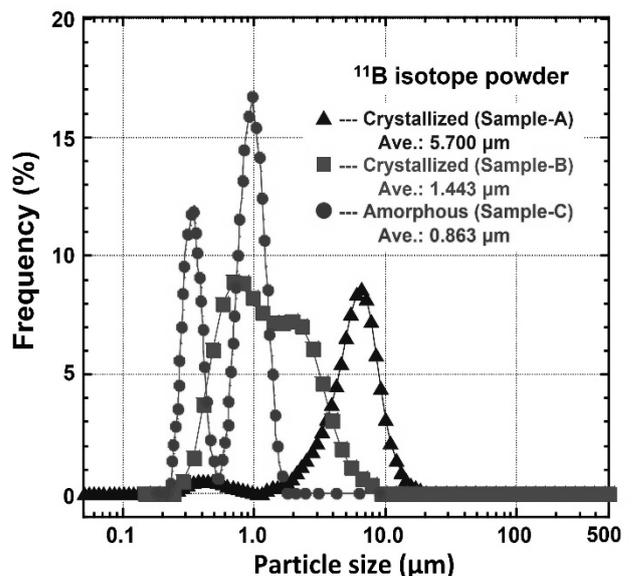


Fig. 3 The particle size distributions of various types of ¹¹B isotope powders as the boron source to form Mg¹¹B₂.

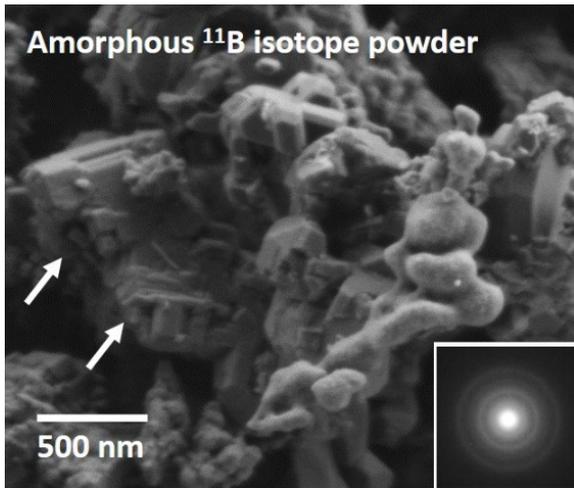


Fig. 4 SEM image and electron diffraction pattern of the amorphous ^{11}B isotope raw powder (Sample-C).

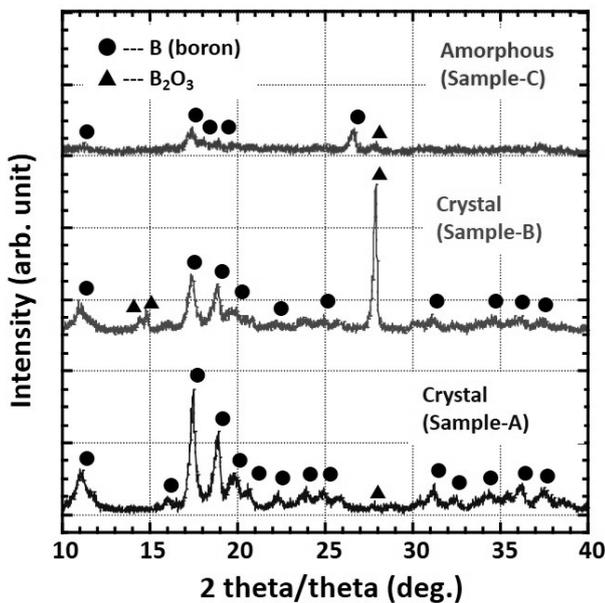


Fig. 5 Comparisons of the X-ray Diffraction (XRD) patterns between various ^{11}B isotope powders.

の狭い範囲に $0.2\ \mu\text{m}$ から $0.5\ \mu\text{m}$ までの粒度と $0.5\ \mu\text{m}$ から $1.2\ \mu\text{m}$ までの粒度の明確な 2 つの粒度分布が存在することが認められ、その平均粒子径は $0.863\ \mu\text{m}$ であった。以上の結果より、線材試作に用いた ^{11}B 同位体粉末原料の初期粒径や純度に違いが存在することが明らかとなった。Fig. 4 に Sample-C に用いられた非晶質 ^{11}B 同位体粉末の SEM 像を示す。粉末は主にナノサイズの球状粒子の凝集体と考えられ、非晶質特有の電子回折パターンが得られた。一方、矢印に示すようなマイクロサイズの粒子も確認されており、Fig. 3 に示した 2 つの粒度分布と良く一致した結果が得られた。

本研究にて用意した ^{11}B 同位体粉末の XRD 回折パターンの比較を Fig. 5 に示す。粒径の大きい結晶化 ^{11}B 同位体粉

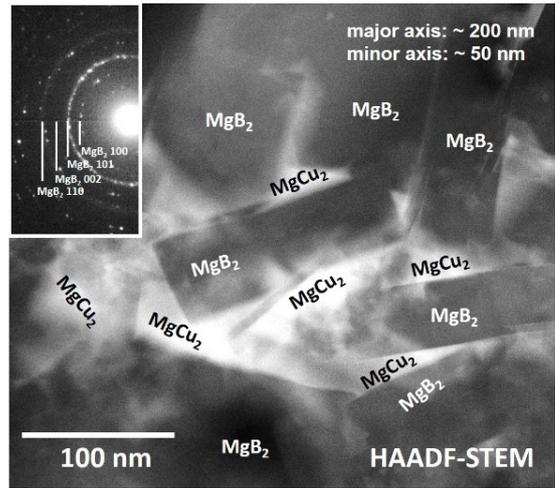


Fig. 6 Typical HAADF-STEM and electron diffraction pattern of the Mg^{11}B_2 grains using amorphous ^{11}B isotope powder (Sample-C).

末 (Sample-A) では、主な回折ピークはホウ素と同定され、酸化ホウ素 (B_2O_3) のピークも認められた。粒径の小さい結晶化 ^{11}B 同位体粉末 (Sample-B) では、 B_2O_3 の回折ピークが著しく大きくなり、相対的に B_2O_3 相の生成が増加した。これは、粒径が小さくなることで ^{11}B 同位体粒子の表面積が増加し、粒子表面での酸化反応が促進されたためであると考えられる。一方、非晶質の ^{11}B 同位体粉末 (Sample-C) の場合、明瞭な回折ピークは認められないものの、一部で結晶化したホウ素と考えられるブロードな回折ピークも同時に観察された。Fig. 4 で観察されたマイクロサイズの粒子は、結晶化した ^{11}B 同位体粒子であると考えられる。このように、本研究で用いられた ^{11}B 同位体粉末では、初期粒径及び純度等の物性や微細組織の違いがあることが明らかになり、金属 Mg 粉末とこれらの ^{11}B 同位体粉末との反応にて生成する Mg^{11}B_2 相の微細組織及び超伝導特性への影響について検討した。

3.2 種々の ^{11}B 同位体粉末を用いた Mg^{11}B_2 超伝導線材の微細組織と超伝導特性

Fig. 6 に、熱処理後の Sample-C における前駆体粉末コア領域の典型的な HAADF-STEM 像および電子回折パターンを示す。長軸が約 $200\ \text{nm}$ 、短軸が約 $50\ \text{nm}$ の矩形板状の結晶が形成された。また、観察した結晶の電子線回折パターンから生成した結晶は非晶質 ^{11}B 同位体を用いて形成された MgB_2 (Mg^{11}B_2) 相であることが明らかとなった。このことは、結晶化 ^{11}B 同位体粉末を用いた他の試料でも同様に確認され、 ^{11}B 同位体粉末の材質に関わらず、 Mg^{11}B_2 相が生成した。一方で、非晶質天然ホウ素を用いた Cu 添加 MgB_2 相も低温拡散熱処理にて板状結晶を呈していた¹¹⁾。これらにより、いずれの ^{11}B 同位体を用いても、天然ホウ素を用いた場合と同様な反応経路で Mg^{11}B_2 相が生成していることが明らかになった。加えて、 Mg^{11}B_2 結晶間の隙間に

は、 $MgCu_2$ (HAADF 像の明るい領域) 相が観察された。板状の $Mg^{11}B_2$ 結晶の周囲に $MgCu_2$ 相が形成されたことから、 $MgCu_2$ 相は添加した Mg_2Cu 化合物の相変態によって生成し、相変態によって Mg_2Cu 化合物から解離した清浄な Mg 成分 (液相) がナノスケールの $Mg^{11}B_2$ 結晶の生成に関与していると考えられる。

種々の ^{11}B 同位体粉末をホウ素源として用いた Cu 添加 $Mg^{11}B_2/Ta$ 多芯線材における熱処理温度と T_c 特性の関係を図 7 に示す。非晶質の ^{11}B 同位体粉末を用いた試料 (Sample-C) の T_c 特性は、熱処理温度の上昇とともに上昇し、 $550^\circ C$ で熱処理したときに最大の T_c 特性である $34.5 K$

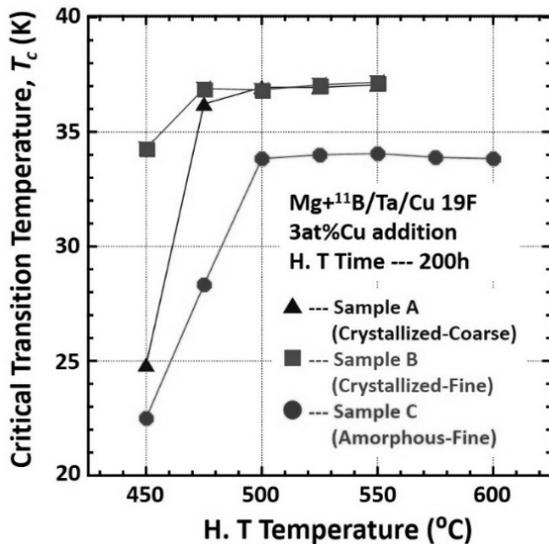


Fig. 7 The relationship between the T_c property and heat treatment temperature in $Mg^{11}B_2/Ta/Cu$ multifilamentary wires using various ^{11}B isotope powders.

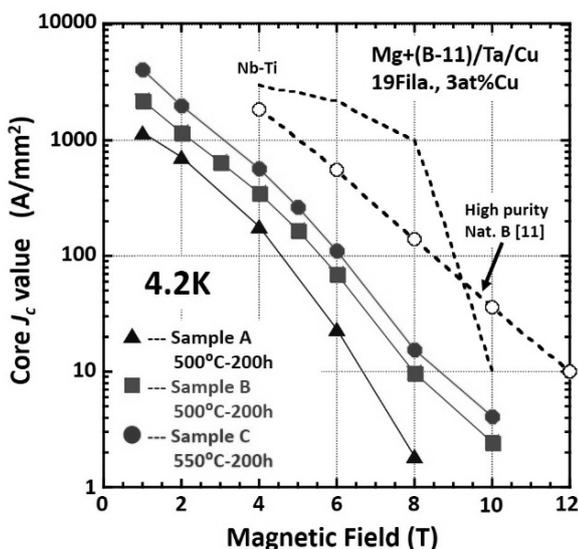


Fig. 8 Comparisons of core J_c - B property in Cu addition $Mg^{11}B_2/Ta/Cu$ multifilamentary wires using various ^{11}B isotope powders.

が得られた。この T_c 特性は、非晶質の天然ホウ素粉末 (純度: 99 %) を用いた試料と比較して約 $2 K$ ほど低い特性であった¹²⁾。さらに、結晶化 ^{11}B 同位体粉末を用いた試料 (Sample-A 及び Sample-B) と比較しても低い特性であった。Sample-C で用いた非晶質 ^{11}B 同位体による T_c 特性の低下は、主に ^{11}B 同位体粉末の純度が低いことに起因していると考えている。また、Sample-C の最適熱処理温度は、他の試料よりも高くなる傾向を示した。これは、低純度の ^{11}B 同位体によって、 $Mg^{11}B_2$ 相形成により高いエネルギーを要するためであると考えている。一方、D. K. Finnemore らは同じホウ素同位体である ^{10}B 同位体を用いた $Mg^{10}B_2$ 相の T_c 特性は $40.2 K$ であることを報告した¹³⁾。 ^{11}B 同位体由来の $Mg^{11}B_2$ 相の T_c 特性は ^{10}B 同位体由来の $Mg^{10}B_2$ 相と比較して相対的に低く、 T_c 特性における同位体依存性が存在することが示唆された。

種々の ^{11}B 同位体粉末を用いた Cu 添加 $Mg^{11}B_2/Ta/Cu$ 多芯線材の J_c - B 特性を図 8 に示す。比較として、非晶質の天然ホウ素微粉末 (サブミクロン径) を用いた Cu 添加 MgB_2 線材の J_c - B 特性も示す¹¹⁾。Sample-C の J_c - B 特性が最も高く、次いで Sample-B、そして Sample-A となった。これは、 ^{11}B 同位体粉末の平均粒径が小さいほど J_c - B 特性が高くなることを示唆していた。 J_c - B 特性における ^{11}B 同位体原料粉末の平均粒径の影響について考察した。一般的に、本研究のような in-situ 法にて生成する MgB_2 相は Mg と B の固体拡散反応によって形成されるために Mg と B の拡散挙動は重要な情報である。J. D. DeFouw らの報告によれば、 Mg の B への拡散距離は反応速度定数から $600^\circ C$ にて約 $140 nm$ と推定されている¹⁴⁾。このことは、 B 原料粉末の微粒子化が MgB_2 相の拡散生成に効果的であることを示唆しており、 ^{11}B 同位体原料粉末においても同様であると考えられる。つまり、Sample-C にて最も高い J_c - B 特性を示したのは平均粒径の小さい ^{11}B 同位体原料粉末を用いたことで $Mg^{11}B_2$ 相生成が促進され、相対的に $Mg^{11}B_2$ 相の体積分率が向上したためと考えている。

次いで、 J_c - B 特性における ^{11}B 同位体粉末材質の影響について考察した。前述のように、更なる J_c - B 特性の向上には ^{11}B 同位体原料粉末の微粒化は重要である。 ^{11}B 同位体原料粉末の微粒化に対して、非晶質という同位体粉末の材質は重要であると考えている。Fig. 5 に示した各種 ^{11}B 同位体粉末の XRD 解析でも分かるように、結晶化された ^{11}B 同位体微粉末において、微粒化によって B_2O_3 相の生成が著しく促進されて、 MgB_2 相生成反応の妨げになる可能性がある。一方、非晶質 ^{11}B 同位体粉末はいずれの結晶化 ^{11}B 同位体粉末よりも粒径が小さい微粒子であるにも関わらず、 B_2O_3 相の生成が少ない。これは、非晶質 ^{11}B 同位体粉末と酸素との反応性が低く、非晶質 ^{11}B 同位体微粉末の酸化抑制を示唆するものである。この酸化抑制は $Mg^{11}B_2$ 相の体積分率向上による J_c 特性改善に対して有利に作用する可能性

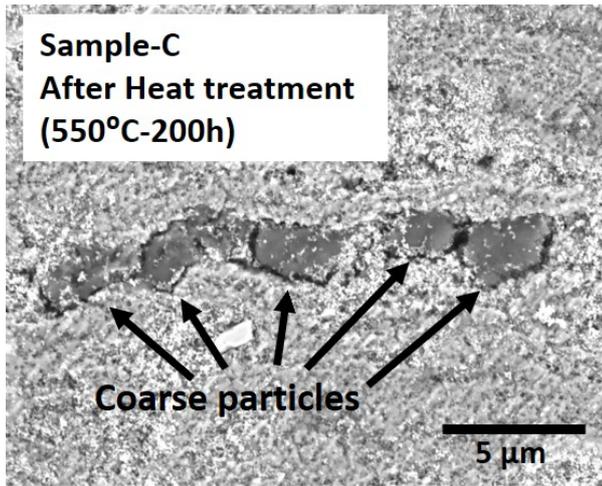


Fig. 9 Typical cross-sectional SEM image of the $Mg^{11}B_2$ core region on the wire sample using amorphous ^{11}B isotope powder (Sample-C) after heat treatment.

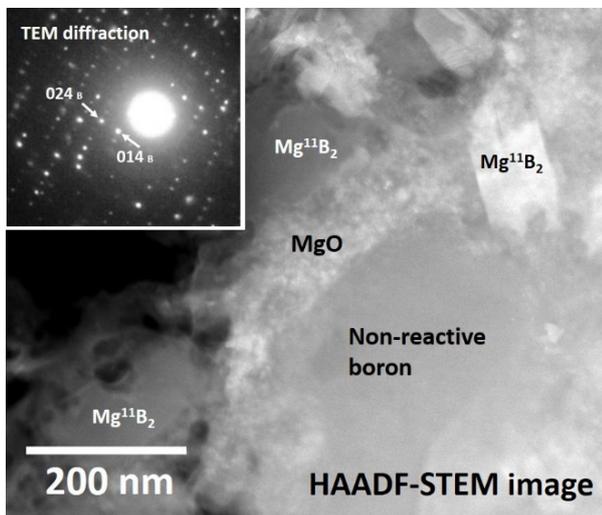


Fig. 10 Typical HAADF image around the coarse particles in the $Mg^{11}B_2$ core region and electron diffraction patterns of the coarse particle on the wire sample using amorphous ^{11}B isotope powder (Sample-C) after heat treatment.

があり、 ^{11}B 同位体微粉末の材質として非晶質の方が適していると考えられる。

また、非晶質天然ホウ素粉末を用いた Cu 添加 MgB_2 線材の J_c - B 特性と比較して、非晶質同位体粉末を用いた線材 (Sample-C) の J_c - B 特性は低い結果となった¹²⁾。これは、Sample-C に用いた ^{11}B 同位体粉末 (純度: 95%) が非晶質天然ホウ素粉末 (純度: 99%) と比較して低い純度であることが影響していると考えられ、非晶質 ^{11}B 同位体粉末の高純度化に向けたホウ素同位体分離技術の更なる改善が待たれる。

Fig. 8 に示す J_c - B 特性から、Sample-C において、4.2 K、3 T の条件で 1,000 A/mm² 以上の J_c 特性が得られた。しかしながら、 $Mg^{11}B_2$ 線材を Nb-Ti 線材における低放射化超伝導線材として位置付けた場合に更なる J_c - B 特性の改善が重

要である。そこで、 J_c 特性向上に向けた知見を得るために、 J_c - B 特性の高い非晶質 ^{11}B 同位体微粉末による $Mg^{11}B_2$ 相領域 (Sample-C) の微細構造を観察した。Fig. 9 に非晶質 ^{11}B 同位体粉末を用いた $Mg^{11}B_2$ 相領域周辺における線材長手方向の断面 SEM 像を示す。マクロ組織において、マイクロオーダーの空隙 (voids) と粗粒子が明瞭に存在し、これらの生成は輸送電流経路を阻害する方向に作用するために、更なる J_c 特性の改善には微細組織の最適化が重要になる。

次いで、粗粒子周辺の詳細な微細組織解析を行った。

Fig. 10 に粗粒子周辺の HAADF-STEM 像を示す。粗粒子の周囲に $Mg^{11}B_2$ 結晶および MgO 微結晶が生成していることが観察された。加えて、中央部の濃い灰色で識別される粗粒子を TEM 電子回折パターンにて解析した結果、結晶化を示す明確なスポットパターンが観察され、そのスポットパターンから求めた格子間隔は約 1.7 nm と見積もられた。スポットパターンと大きな格子間隔は、非晶質から結晶化したホウ素粒子であることを示唆している。本研究における $Mg^{11}B_2$ 相は非晶質 ^{11}B 同位体粉末と Mg 成分との拡散反応で生成していると考えている。つまり、 $Mg^{11}B_2$ 相生成熱処理過程の中で、初期段階にマイクロサイズの粗い粒径の非晶質 ^{11}B 同位体粒子が Mg と反応しきれずに結晶化されながら未反応ホウ素粒子として残存していると考えられる。Fig. 3 に示すように、本研究で用いた非晶質 ^{11}B 同位体粉末には、ナノサイズとマイクロサイズの 2 つの粒径分布が存在していた。つまり、 J_c 特性向上へのアプローチとして、非晶質 ^{11}B 同位体粉末の微粒化だけでなく、ナノサイズのみでの粒径分布になるように分級することも重要である。最後に、同元素で質量のみが異なる同位体の質量差によって拡散挙動や拡散速度に差異が生じることが知られており、拡散生成させる熱処理条件の検討も必要であると考えられる。

以上のことから、 ^{11}B 同位体を用いた $Mg^{11}B_2$ 線材の超伝導特性は不十分で特性改善の余地は十分にあり、特性改善に向けて非晶質 ^{11}B 同位体粉末の更なる高純度化とナノサイズの微粒子化が効果的に作用すると考えている。

4. おわりに

MgB_2 超伝導体の低放射化特性を向上する目的で市販されている種々の ^{11}B 同位体粉末を原料とした Cu 添加 $Mg^{11}B_2$ 多芯線材を作製し、 ^{11}B 同位体原料由来の $Mg^{11}B_2$ 相の超伝導特性及び微細組織を評価した。結晶化及び非晶質という材質に関わらず、全ての ^{11}B 同位体原料粉末を用いても $Mg^{11}B_2$ 相は生成することが分かった。しかしながら、 $Mg^{11}B_2$ 相の超伝導特性は天然ホウ素由来の MgB_2 相と比較して相対的に低いことが明らかであり、実用化に向けて更なる特性改善が必要である。 $Mg^{11}B_2$ 線材の超伝導特性の改

善に向けた方策として、非晶質 ^{11}B 同位体粉末をホウ素原料とし、その更なる高純度化と微粒子化が重要であると考えられる。

なお、本研究は NIFS 核融合工学プロジェクト研究 (UFFF036) のもとに実施されたものであり、一部、NIFS 一般共同研究の支援を頂いた。加えて、科学研究費補助金 (基盤研究 (C) 25420892) の助成も頂いた。また、SQUID による磁化測定は文科省ナノテクプラットフォーム事業 (分子研) の協力にて実施させて頂いた。強磁場中での臨界電流測定については国立研究開発法人物質・材料研究機構強磁場センター (NIMS-TML) の 18 T 汎用マグネットを使用させて頂いた。ここに深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride", *Nature* **410** (2001) 63-64
- 2) T. Noda, T. Takeuchi and M. Fujita: "Induced activity of several candidate superconductor materials in a tokamak-type fusion reactor", *Journal of Nucl. Mater.* **329-333** (2004) 1590-1593
- 3) Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Iijima, Y. Yoshida, T. Takeuchi and A. Nishimura: "Fabrication of MgB_2 superconducting wires as low activation superconducting materials for an advanced fusion reactor application", *Fusion Eng. Des.* **81** (2006) 2467-2471
- 4) Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Iijima, Y. Yoshida, T. Takeuchi and A. Nishimura: "Superconducting properties of Mg_2Cu -doped MgB_2 wires with several metal sheath for fusion reactor application", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17** (2007) 2798-2801
- 5) Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Shimada, T. Kashiwai, S. Hata, S. Yamada, T. Muroga and A. Sagara: "Development of MgB_2 superconducting wire for the low activation superconducting magnet system operated around core D-T plasma", *Fusion Eng. Des.* **98-99** (2015) 1076-1080
- 6) K. Shibata, T. Kawano, T. Nakagawa, O. Iwamoto, J. Katakura, T. Fukahori, S. Chiba, A. Hasegawa, T. Murata, H. Matsunobu, T. Ohsawa, Y. Nakajima, T. Yoshida, A. Zukeran, M. Kawai, M. Baba, M. Ishikawa, T. Asami, T. Watanabe, Y. Watanabe, M. Igashira, N. Yamamuro, H. Kitazawa, N. Yamano and H. Takano: "Japanese Evaluated Nuclear Data Library Version 3 Revision-3: JENDL-3.3", *J. Nucl. Sci. Technol.* **39** (2002) 1125-1136
- 7) Y. Hishinuma, A. Kikuchi, K. Matsuda, K. Nishimura, Y. Kubota, S. Hata, S. Yamada and T. Takeuchi: "Microstructure and superconducting properties of Cu addition MgB_2 multifilamentary wires using boron isotope powder as the boron source material", *Physics Procedia* **36** (2012) 1486-1491
- 8) F. Cheng, Y. Liu, Z. Ma, H. Li, M. Shahriar and A. Hossain: "Superior critical current density obtained in Mg^{11}B_2 low activation superconductor by using reactive amorphous ^{11}B and optimizing sintering temperature", *Journal of Alloys. Comp.* **650** (2015) 508-513
- 9) Q. Cai, Q. Guo, Y. Liu, Z. Ma, H. Li, W. Qiu, D. Patel, H. Jie, J. H. Kim, M. Somer, E. Yanmaz, A. Devred, V. Luzin, A. Fatehmulla, W. A. Farooq, D. Gajda, Y. Bando, Y. Yamauchi, S. Pradhan, M. Shahriar and A. Hossain: "Doping-Induced Isotopic Mg^{11}B_2 Bulk Superconductor for Fusion Application", *Energies* **10** (2017) 409

- 10) A. Kikuchi, Y. Yoshida, Y. Iijima, N. Banno, T. Takeuchi and K. Inoue: "The synthesis of MgB_2 superconductor using Mg_2Cu as a starting material", *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) 781-785
- 11) Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Iijima, Y. Yoshida, T. Takeuchi and A. Nishimura: "Microstructure and superconductivity of Cu addition MgB_2 wires using Mg_2Cu compound as additional source material", *Supercond. Sci. Technol.* **19** (2006) 1269-1273
- 12) Y. Hishinuma, A. Kikuchi and T. Takeuchi: "Superconducting properties and microstructure of MgB_2 wires synthesized with a low-temperature diffusion process", *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) 1178-1183
- 13) D. K. Finnemore, J. E. Ostenson, S. L. Bud'ko, G. Lapertot and P. C. Danfield: "Thermodynamic and transport properties of superconducting Mg^{10}B_2 ", *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 2420-2422
- 14) J. D. DeFouw and D. C. Dunand: "Mechanisms and kinetics of MgB_2 synthesis from boron fibers", *Acta Mater.* **56** (2008) 5751-5763

菱 沼 良 光 1994 年東海大学工学部金属材料工学科卒業。1996 年同大学大学院工学研究科博士前期課程 (金属材料工学専攻) 修了。1999 年筑波大学大学院工学研究科物質工学専攻修了。2001 年文部科学省核融合科学研究所助手。2014 年大学共同利用機関法人自然科学研究機構核融合科学研究所ヘリカル研究部准教授。主に先進核融合装置を指向した A15 型化合物系及び MgB_2 超伝導線材に関する研究開発に従事。低温工学・超電導学会、日本金属学会、プラズマ・核融合学会会員。博士 (工学)。

嶋 田 雄 介 1986 年 1 月生。2008 年九州大学工学部エネルギー科学科卒業。2010 年同大学大学院総合理工学府 (物質理工学専攻) 修士課程修了。2013 年同大学院博士後期課程修了。2015 年東北大学金属材料研究所助教。主に電子顕微鏡によるバルク組織解析に従事。低温工学・超伝導学会、日本金属学会、日本鉄鋼協会、日本顕微鏡学会、日本物理学会、日本応用物理学会、日本原子力学会会員。博士 (工学)。

波 多 聰 1969 年 7 月生。1992 年九州大学工学部鉄鋼冶金学科卒業。1994 年同大学大学院総合理工学研究科修士課程 (材料開発工学専攻) 修了。2015 年同大学教授。主に電子顕微鏡による材料微細構造解析に従事。低温工学・超電導学会、日本金属学会、日本鉄鋼協会、日本顕微鏡学会、日本結晶学会、日本応用物理学会会員。博士 (工学)。

田 中 照 也 1996 年大阪大学工学部原子力工学科卒業。2002 年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程 (電子情報エネルギー工学専攻) 修了。同年核融合科学研究所助手。2010 年より核融合科学研究所准教授。主に核融合中性子工学、核融合炉用機能材料、核融合発電ブランケット工学研究に従事。日本原子力学会、プラズマ・核融合学会会員。博士 (工学)。

菊池章弘 1996年米国ブルックヘブン国立研究所訪問
研究員。1998年東海大学大学院工学研究科博士課程後期修了。
同年科学技術庁金属材料技術研究所（現物質・材料研究機構）に
入所。2006-2007年米国フェルミ国立加速器研究所訪問研究員。
現在、物質・材料研究機構低温超伝導線材グループグループリー
ダー。主に Nb₃Al 等 A15 型化合物系超伝導線材に関する研究開
発に従事。低温工学・超電導学会、日本金属学会、日本応用物理
学会会員。博士（工学）。