

超電導用ホウ素の開発

秋 池 良^{*1}
下 山 淳 一^{*2}

Development of Boron Powder for Superconductivity

Ryo AKIIKE
Jun-ichi SHIMOYAMA

We have been developing fine boron powders for superconducting materials. We report on the successful development of boron powder that can improve the superconducting critical current density (J_c) of magnesium diboride (MgB_2). By using our boron as a raw material, J_c of 1.5 MA/cm^2 (0T, 15K) was achieved in the synthesized MgB_2 bulk MgB_2 . This value is extremely high among the currently reported in the case of polycrystalline MgB_2 bulk.

1. 序論

超電導は、特定の物質が固有の臨界温度 (T_c) 以下に冷却された際、電気抵抗が完全にゼロとなる現象である。これは単なる抵抗の低減ではなく、抵抗値が文字通りゼロとなる点で、通常の導体と明確に区別される。この現象は1911年、Kamerlingh Onnesにより水銀で発見された¹⁾。

超電導の二つ目の特徴は、マイスナー効果として知られる現象である。これは、超電導体が磁場を内部から完全に排除する現象であり、このとき超伝導体は完全反磁性体となっている(図1)。このゼロ抵抗と完全反磁性が、超電導の根幹的な現象とみなされている。後者の現象は、我々の前に磁気浮上として現れ、その原理は重力計などに利用されるが、さまざまな産業(薬剤非接触攪拌、フライホイールなど)では磁束ピンニングに基づくより安定した磁気浮上現象が利用されている。

超電導現象のメカニズムを説明する理論としては、1957年にジョン・バーディーン、レオン・クーパー、

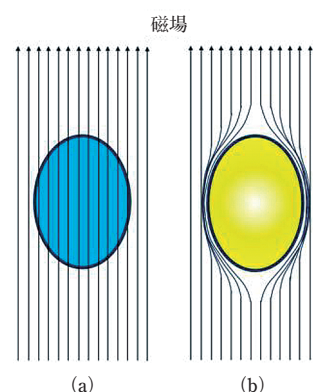


図1 マイスナー効果の模式図
(a) 常電導状態、(b) 超電導状態

ジョン・シュリーファール (J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer) により提唱されたBCS理論が知られている²⁾。BCS理論では、電子と格子振動(フォノン)の相互作用を通じて、二つの電子が互いに引き合い、クーパー対を形成するという考え方である。通常、電子は負の電荷を持つため互いに反発するが、BCS理論では、ある電子が結晶格子をわずかに歪ませ、その歪みが別の電子を引き寄せ、結果的に電子間に引力が生じる(図2)。この引力により結合した電子のペアがクー

*1 先端融合研究センター 先端材料研究所 調査企画グループ
*2 青山学院大学 理工学部 物理科学科 教授

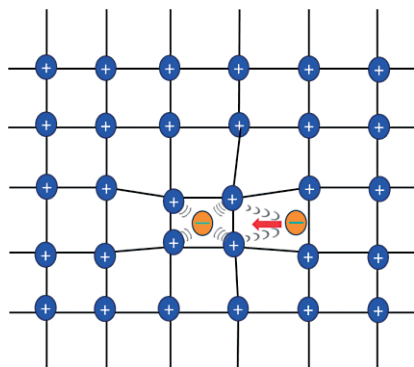


図2 クーパー対形成の模式図

パー対である。これらのクーパー対は、フェルミ粒子である電子とは異なり、ボーズ粒子として振る舞うことが可能である。そして、極低温では、クーパー対が全て同じ最低エネルギー状態に凝縮し、散乱されることなく結晶中を移動できるようになる。結果として、電位差のない電荷の流れが生じる、つまりゼロ抵抗での通電が可能になり、閉じた回路には永久電流が流れることになる。この理論に当てはまる物質は多く、水銀 (Hg)、鉛 (Pb)、ニオブ (Nb)、スズ (Sn)、アルミニウム (Al) 等の金属や合金が挙げられるが、銅酸化物超伝導体など十分に説明できない超伝導体も存在する。しかしながら、ゼロ抵抗およびそれに由来する永久電流の性質は変わらない。

上記の特性は、産業利用の観点から極めて有用であるため、様々な分野で応用が進められている^{3) 4)}。応用のほとんどはTcが低いNb系など金属系超伝導材料を用いたものであるため液体ヘリウム（沸点 4.2 K）で冷却される。以下に代表的な応用の事例を列挙する。

[1] 医療分野：高精度診断と治療

磁気共鳴画像診断装置 (MRI) は、超伝導磁石により強力に均一かつ時間変化が極めて小さい磁場空間を生成することで、人体の内部構造を非侵襲的に画像化することを可能にする。これにより、癌の早期発見、脳疾患の診断など幅広い医療診断に不可欠な手法である。

[2] エネルギー分野：効率的な電力供給と新エネルギー開発

(1) 超伝導送電ケーブル

電気抵抗がゼロであるため、直流送電であれば原理的に送電ロスはない。交流送電においては交流損失と呼ばれるロスが生じるが、銅などの金属ケーブルのロスよりはるかに小さい。よって超伝導ケーブルでは、

発電所から消費地までの送電効率が飛躍的に向上し、電力網の安定化と省エネルギー化に貢献する。

(2) 核融合炉

国際熱核融合実験炉 (ITER) のような核融合炉では、超高温プラズマを閉じ込めるために強力な磁場が必要であり、そのような強磁場の発生には超伝導磁石が不可欠である。核融合は、新たなクリーンエネルギー源として期待されている。

[3] 交通分野：高速輸送システム

リニアモーターカーは、超伝導磁石の反発力を利用して車両を浮上させ、非接触で推進することで、時速 500km を超える超高速走行を可能にする。JR 東海が開発を進める超伝導リニア計画が進行中。

[4] 情報通信分野：次世代コンピューティング

超伝導量子コンピューター：超伝導回路を用いた量子ビットは、量子コンピューターの実現に向けた有力な候補の一つである。超伝導量子ビットは、コヒーレンス時間を長く保持しやすく、集積化が比較的容易である。

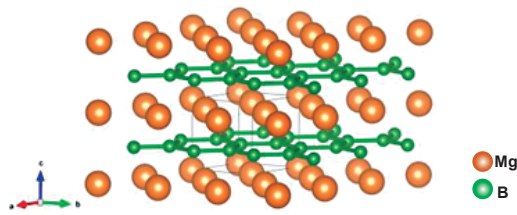
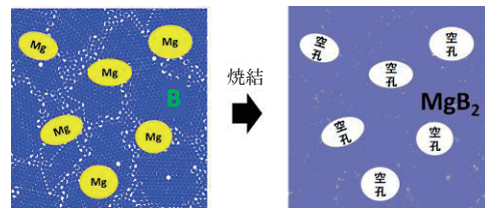
本開発の意図は、超伝導技術の広範な適用であり、希少資源となったヘリウムを用いることなく超伝導を発現する物質 (MgB_2) を高性能化、安定生産可能にすることを目的としている。このことにより、地球上の全人類が公平かつ高度なインフラのもとに生活を送れるようにし、人類の叡智を結集してイノベーションを生み出す環境を創り上げることが可能となる。

2. ニホウ化マグネシウム (MgB_2)

[1] 概論

ニホウ化マグネシウムは、2001 年青山学院大学の秋光等によって発見された超伝導物質であり、その超伝導転移温度 Tc は 39K を示し、金属系超伝導体において最も高い転移温度を有している⁵⁾。このことから、従来の金属系超伝導材料と比較して運用温度に大きなマージンが生まれ、安定運用が可能となっただけでなく液体ヘリウムではなく冷凍機冷却による 10 ~ 20 K での応用も期待されている。

ニホウ化マグネシウムの構造は、図 3 に示す六方晶系の構造でありホウ素の面とマグネシウムの面が交互に積層した構造を有している。特にホウ素部分は、ベンゼン環同様のハニカム構造を有しており、面内を σ 電子が、面間を π 電子が、それぞれバンドを形成して


 図 3 二ホウ化マグネシウム (MgB_2) の結晶構造

 図 4 In-situ 法模式図
(左) 粉末成形体、(右) MgB_2 焼結体

存在している。このとき π 電子は、面間方向に Mg イオンを介しての電導が可能であると同時に、 π 電子雲として面内方向にも電導することが可能である。

一方、ゼロ磁場においては高い J_c が達成されているが、高磁場条件においてはそれが急激に低下することが問題になっている⁶⁾。これは、磁場中の臨界電流特性を決定する量子化された磁束に対するピンニング力が弱いためであり、主たるピンニングサイトである結晶粒界の高密度化がその改善に有効である。一方、マグネシウムおよびホウ素中に含有される酸化物などの不純物により、結晶粒界に MgO として分布し電気的結合を低下させてしまうことから、磁場の有無にかかわらず J_c を低下させてしまい好ましくない。また空隙の存在も同様である。よって、高粒界密度、高純度、高密度が臨界電流特性に優れる MgB_2 多結晶材料の開発の指針となる。

[2] MgB_2 合成方法

高性能な二ホウ化マグネシウムを合成する方法は、主に以下の二種類がある。

(1) In-situ 法

マグネシウムとホウ素の粉末を混合したのちに熱処理を行い、反応焼結により二ホウ化マグネシウムを合成。線材の合成方法として主に用いられる手法である(図 4)。

デメリットとして、反応時にマグネシウムがホウ素中に拡散して MgB_2 が生成するため Mg が占めていた部分が空隙として残り、電流パスの減少を引き起こす点がある。

(2) Premix-PICT (Powder-In-Closed-Tube) 拡散法
ホウ素と二ホウ化マグネシウムの混合粉末にマグネシウムの液相や蒸気を反応させることで、高品質な二ホウ化マグネシウムを合成する方法(図 5)。

マグネシウムを外部からホウ素(二ホウ化マグネシウム)と反応させるため、空隙のない緻密なバルク体が合成可能。バルク体としての最高性能を達成できるメリットがある。

本研究では主に後者の Premix-PICT 拡散法による実験評価を行った。

3. 超電導用微細ホウ素粉末 (TB-1G) MgB_2 バルク体合成

東ソーで開発した TB-1G (BET: $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量: 3.6 wt%) を用いて MgB_2 バルク体合成を検討。Premix-PICT 拡散法は、市販の MgB_2 粉末を用いて、 $\text{Mg} : \text{B} : \text{MgB}_2 = 1.2 : 2 : 1$ のモル比となるようにそれぞれの原料を秤量したのち SUS316 管に封入。1.5 GPa の中間一軸プレスを施し、石英管封管内で 800°C 、24 時間焼成した。微細組織は SEM 観察、超電導特性評価は SQUID 磁束計を用いた磁化測定にて評価した。 J_c は磁化ヒステリシス幅から拡張 Bean モデルを用いて算出した。

また比較として粉末粒度が粗大である市販品ホウ素 (BET: $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量 1.8 wt%) を使用してリファレンス用 MgB_2 を合成した。

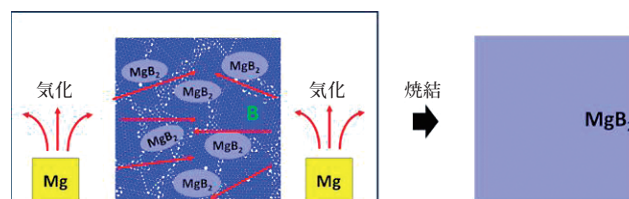


図 5 Premix-PICT 拡散法模式図

4. TB-1G を用いた MgB_2 バルク体物性評価

[1] TB-1G

TB-1G を用いて Premix-PICT 拡散法により合成した MgB_2 バルク体の SEM 画像を図 6 に示す。粗大粉末を用いたバルク体の相対密度は 74% を示し、一方 TB-1G を用いたバルク体では相対密度 94% を示した。このことから現行品を用いたサンプルに対して欠陥の少ないバルク体となっていることが明らかになった。

図 7 (左) に各バルク体の磁化率の温度依存性を示す。粗大粉末品が 38 K での超電導転移温度を有しているのに対して、TB-1G を用いたバルク体は約 36.5 K であり、低い値を示した。これは、TB-1G 中に微量の Mn が不純物として含有されていることに起因すると考えられる。図 7 (右) に臨界電流密度 J_c の磁場強度依存性を示す。TB-1G を用いた MgB_2 は、0 磁場における J_c が約 1 MA/cm^2 を示し、粗大粉末を用いた MgB_2 と比較して著しく高い値を示した。また、この傾向は高磁場領域においても維持されており、3 T において $4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ を示した。

以上のことから、当社開発ホウ素粉末 TB-1G を用いた MgB_2 バルク体は、市販の現行品を用いたものよ

り高い J_c を示すことが明らかになった。この理由は、不純物の低減と焼結体の高密度化の結果、 MgB_2 間の電氣的結合が強くなったためと推察される⁷⁾。

[2] TB-1G + 粗大粉末混合

TB-1G 粉末に市販の粗大粉末 (BET: $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量 1.8 wt%) を重量比 3:7 で混合したホウ素原料を用いて MgB_2 バルク体を合成した。この方法には、ホウ素原料の成型時に形成される粒子間の隙間を、微細な TB-1G を補填することで減らし熱処理後に残る空隙を低減するという意図がある。

得られた MgB_2 バルク体の SEM による組織観察結果を図 8 に示す。粗大粉末と微細粉末の組み合わせを用いることでバルク内の欠陥が減少していることが確認できる。相対密度は 95% であり、TB-1G のみを用いた場合と比較してわずかに増大する結果であった。

図 9 (左) に合成したバルク体の磁化率の温度依存性を示す。TB-1G 単独で合成したサンプルと比較して超電導転移温度の低下はわずかしき見られず、ほぼ参照サンプルと同等であった。これは、粗大粉末を混合したことで、不純物 Mn に起因する超電導転移温度の低下が相対的に抑制されたことが原因と考えられる。

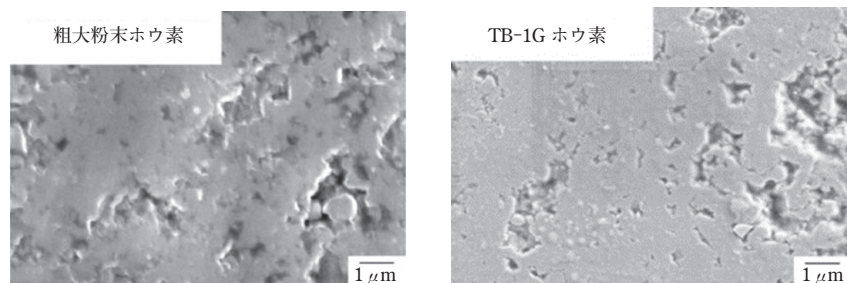


図 6 MgB_2 バルク体の断面 SEM 画像 (左) 粗大粉末から合成、(右) TB-1G から合成

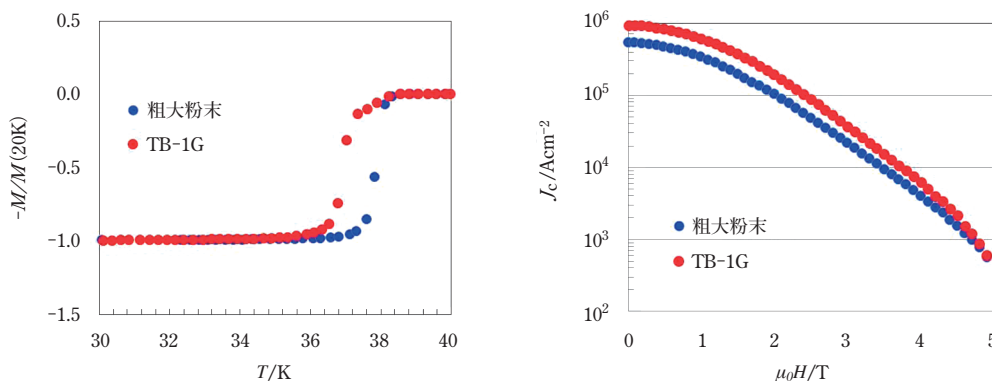


図 7 MgB_2 バルク体の超電導特性 (左) 磁化率の温度依存性、(右) 15K における臨界電流密度の磁場依存性

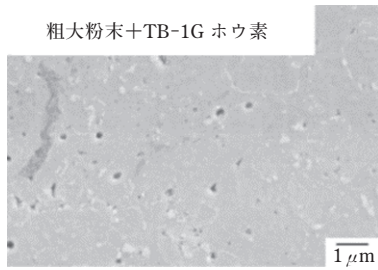

 図8 MgB₂ バルク体の断面 SEM 画像

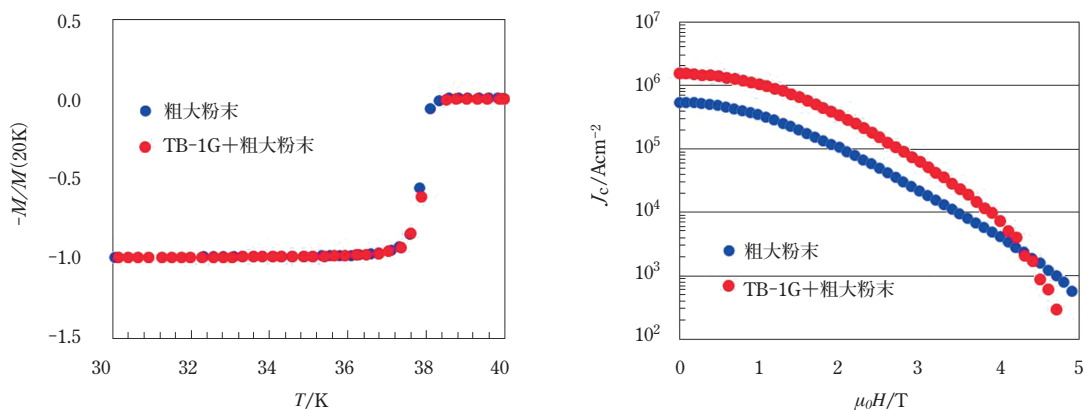
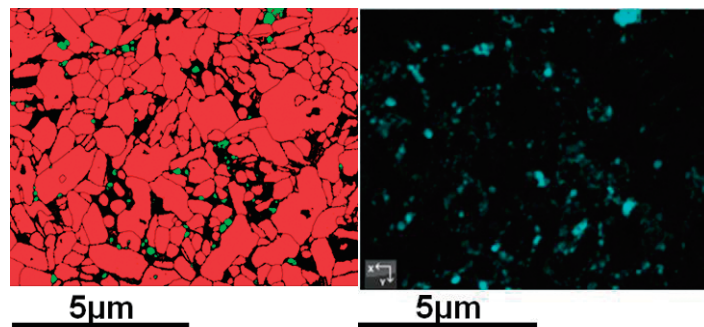
図9 (右) に 15 K における J_c の磁場強度依存性を示す。TB-1G を用いたサンプルでは、低磁場領域において高い J_c (0 T にて 1.5 MA/cm²) を示し、1 T 程度まで 1 MA/cm² 以上の電流密度を示している。また、3 T における J_c は 6.2×10^4 A/cm² を示した。

以上のことから、TB-1G+粗大粉末を混合したサンプルの J_c は、バルクとしては極めて高い数値⁸⁾を示し、高品質な MgB₂ バルク体を合成可能であることが明らかになった。

5. MgB₂ バルク体組織分析

上記の性能向上原因を解析するため各バルク体の組織解析を SEM-EBSD、SEM-EDS 分析により行った。その結果を図10に示す。図10 (左) SEM-EBSD の比較では両者に差異は見られないが、図10 (右) の SEM-EDS では MgO 由来の酸素分布に特徴的な差がみられた。粗大粉末のみから合成された MgB₂ では、結晶粒界を包囲するように酸素が分布しているのに対して、粗大粉末+TB-1G から合成されたバルクでは、結晶粒界に分布する酸素が各所で分断されて点在した構造となっている様子が観測された。このことから、本来は結晶粒界の絶縁相である MgO に阻害されていた J_c が、絶縁相が寸断されたことで導電パスが形成されたことで J_c の向上が起きた可能性が考えられる。

しかしながら、現時点において上記のような構造の違いが生じた理由は不明であり、引き続き解析を進めている。


 図9 MgB₂ バルク体の超電導特性 (左) 磁化率の温度依存性、(右) 15K における臨界電流密度の磁場依存性

 図10 TB-1G+粗大粉末ホウ素から合成した MgB₂ バルク体の (左) SEM-EBSD、(右) 酸素の SEM-EDS

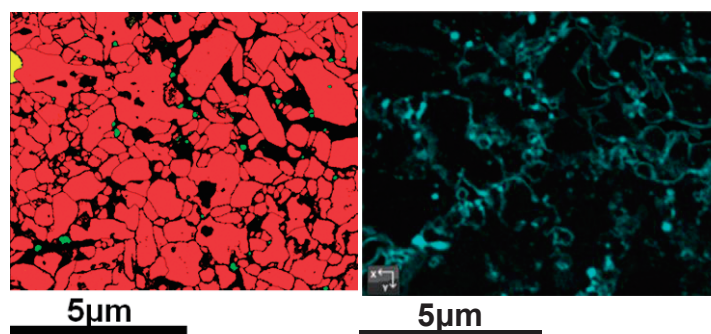


図 11 粗大粉末ホウ素から合成した MgB_2 バルク体の
(左) SEM-EBSD、(右) 酸素の SEM-EDS

6. 総括

本研究では、超電導用微細ホウ素粉末 (TB-1G) の開発を行った。本材料を用いて MgB_2 のバルクを合成し、超電導特性の評価を実施した結果、現行の粗大なホウ素粉末との併用により、バルク体としては極めて高い臨界電流密度を達成できることを見出した。

本開発は引き続き、性能向上を目指すとともに、性能向上メカニズムを明らかにするべく解析を進める予定である。

7. 謝辞

本研究を担当して進めてくださった青山学院大学岩崎響氏に深く感謝いたします。また、バルク体組織解析を実施していただいた株式会社東ソー分析センター松村賢氏に厚くお礼申し上げます。

8. 参考文献

- 1) H. Kamerlingh Onnes, *Akad. van Wetenschappen* **14**, 113, 818 (1911)
- 2) J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957), **108**, 1175 (1957)
- 3) “超電導で拓くカーボンニュートラル社会” 産業競争力懇談会 2022 年度プロジェクト最終報告
<http://www.cocn.jp/report/14298fae4df0494e94777e0adc5f4ac237560173.pdf>
- 4) “量子コンピューターの産業化に向けた開発の加速及び環境整備事業説明資料” 経済産業省 令和 7 年度 行政事業レビュー
https://www.meti.go.jp/information_2/publicoffer/review2025/kokai/0602_3gaiyo.pdf
- 5) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y.

- Zenitani and J. Akimitsu: *Nature* **410**, 63 (2001)
- 6) J. Shimoyama et al., *TEION KOGAKU* **56**, 301 (2021)
- 7) Y. Katsura et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **43**, 119 (2006)
- 8) I. Iwayama et al., *Physica C* **460-462** 581 (2007)