

超電導バルクのパルス着磁における応力解析シミュレーション

Stress analysis in superconducting bulk during pulsed field magnetization

下屋敷 郁陽, 藤代 博之, 内藤 智之 (岩手大); Ainslie Mark (Cambridge 大)

SHIMOYASHIKI Fumiya, FUJISHIRO Hiroyuki, NAITO Tomoyuki (Iwate Univ.); AINSLIE Mark (Univ. of Cambridge)

E-mail: g0317083@iwate-u.ac.jp

1.はじめに

超電導バルクは磁場中冷却着磁(FCM)により高い着磁性を持つ一方で、着磁過程において電流磁気相互作用により電磁応力を受けて破壊挙動を示す。バルクの破壊挙動のメカニズムの理解は、今後の超電導バルク応用や更なる捕捉磁場向上において重要な課題である。一方、応用を目指した着磁においては、装置が比較的安価で小型化が可能であるため、パルス着磁(PFM)の利用が望ましい。Wu らはパルス着磁中のバルクの破壊挙動についてシミュレーション解析を行っている[1]。その中でバルクの超電導電流密度 J_c には Kim モデルを用いているが、 J_c の決定には実際のバルクの J_c を再現した Jirsa モデルを用いることで、現実のバルクの破壊挙動の推定が可能と考えられる。本研究では有限要素法を用いて、パルス着磁過程における超電導バルクの捕捉磁場・発熱・電磁応力を算出し、Wu らの結果を確認し、さらに現実的な J_c における解析を行った。これにより、パルス着磁中のバルクの破壊挙動を解析的に明らかにし、効果的な補強方法の検討を行う。

2.実験方法

試料として GdBaCuO バルク($\Phi 65$ mm \times $H 20$ mm)を想定し、着磁には solenoid コイル(内径 99 mm, 外径 121 mm, 高さ 50 mm)を用いた。バルクはインジウム薄板を挟んで cold stage の上に設置し、バルクの c 軸方向への冷却を仮定した。PFM 中の電磁場・温度-応力シミュレーションには(株)フォソンの PHOTO-series を用い、実験環境を再現するように 3 次元有限要素モデルを構築し解析を行った。最大印加パルス磁場 B_{ex} を 6.25 T(立ち上がり時間 13 ms, パルス終了時間 300 ms)、着磁温度 $T_s = 30$ K で行った。また、臨界電流密度 J_c の磁場依存性は Wu の結果との比較のため Kim モデルを用いた。

3.結果と考察

Figs. 1(a), 1(b)に増磁過程(0~5step)及び減磁過程(6~12step)のバルク中心($z=0$ mm)における GdBaCuO バルクの捕捉磁場分布 B_T をそれぞれ示す。増磁過程では磁束は外周からバルク中心に侵入し、減磁過程では磁束は外周から次第に減少した。最終的(12 step)な最大捕捉磁場は $r=5$ mm において 2.83 T であった。

Figs. 2(a), 2(b)に増磁過程及び減磁過程でのバルク中心($z=0$ mm)における GdBaCuO バルクの径方向の電磁応力 σ_r 分布をそれぞれ示す。(a)より、増磁過程において、 σ_r は常に負の値を示した。これは増磁過程ではバルク内部では圧縮応力が働いていることを示している。また、 σ_r は時間経過に伴い圧縮応力が增大する傾向にあった。また、Fig. 1 との比較から、どの時間においても σ_r の最大値は捕捉磁場の立ち上がりと同じ位置で見られた。

Fig. 2(b)より、減磁過程において σ_r は時間経過に伴って増加した。これは、減磁過程では増磁過程と異なり、印加磁場が徐々に減衰するため、バルク内の誘導電流が逆方向に流れることに起因して、バルク内に働くローレンツ力の方向が変化していることを示す。また、 σ_r は 7step (40 ms) において、 $r=18$ mm で最大値 (11.6 MPa) を示し、その後 σ_r は減衰し、バルク全体で正の値を示した。これは減磁過程において、バルク内で引張応力が働いていることを示す結果である。また、Fig.

2(a)と異なり、 σ_r は捕捉磁場の最大値と同じ位置で最大となった。以上の結果は Wu らの結果を定性的に再現し、PFM 中におけるバルクに働く電磁応力は増磁過程では圧縮応力、減磁過程では誘導電流の方向が変化するために引張応力が働くことが分かった。Ag 添加 REBaCuO バルクの破壊強度は 50~70 MPa 程度と考えられ[2]、今回の解析結果では破壊強度に達していないが、さらに大きな磁場を印加する場合には、金属リングなどの機械的補強を検討する必要がある。

講演では円周方向の電磁応力 σ_θ 分布、金属リングをはめた場合の解析、及びバルクの J_c の磁場依存性として Jirsa モデルを用いた場合の結果についても報告し、PFM におけるバルクに印加される応力について議論する。

参考文献

- [1] H. Wu *et al.*, Supercond. Sci. Technol. 31 (2018) 045008
 [2] H. Fujishiro *et al.*, Supercond. Sci. Technol. 30 (2017) 085008.

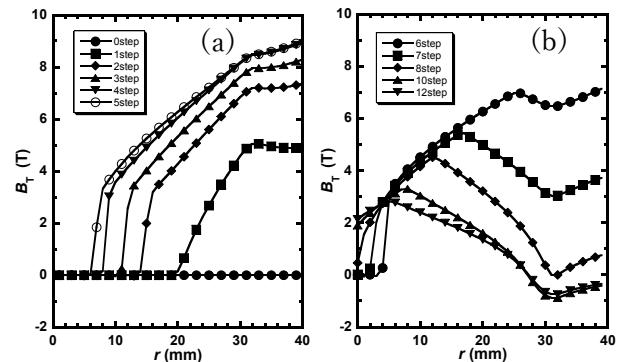


Fig. 1. Time step dependence of the trapped field profile, B_T , at the center of the bulk ($z=0$) for the (a) ascending and (b) descending stage during PFM from 6.25 T at 30 K.

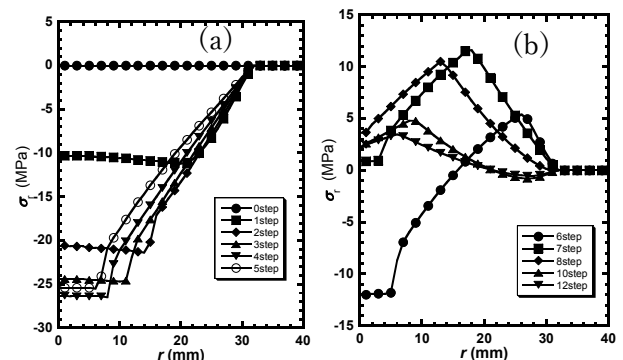


Fig. 2. Time step dependence of the radial stress profile, σ_r , at the center of the bulk ($z=0$) for the (a) ascending and (b) descending stage during PFM from 6.25 T at 30 K.

磁場中冷却着磁における REBaCuO ディスク及びリングバルクのひずみ測定

Magnetic strain measurements on disk- and ring-shaped REBaCuO superconducting bulks during field-cooled magnetization

難波 空, 藤代 博之, 内藤 智之 (岩手大); AINSIE Mark (Cambridge 大)

NAMBA Sora, FUJISHIRO Hiroyuki, NAITO Tomoyuki (Iwate Univ.); AINSIE Mark (Univ. of Cambridge)

E-mail: g0318128@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

強磁場着磁中の REBaCuO 系超電導バルクの破壊はバルク応用における最重要課題のひとつである。破壊の克服に向けて、バルク内の力学的挙動の理解は必須であり、バルクのひずみ測定は小試料片を用いた曲げ試験よりも正確に応力を見積もることができる。バルクに作用する主応力は周方向に作用するフープ応力であるとして、周方向のひずみ測定が主に行われてきた[1]。しかし、実際の着磁過程では周方向だけでなく、径方向にもひずみが生じ、これらの相関関係によって応力は決定される。また、リング形状とディスク形状のバルクでは、着磁中の応力挙動が異なることが解析的に明らかとなっているが[2]、実験による比較・検討は行われていない。本研究では、FCM 中のリング及びディスクバルクに対して周方向と径方向のひずみを同時に測定し、バルクに働く応力について考察する。

2. 実験方法

EuBaCuO リングバルク (外径 64 mm, 内径 28 mm, 厚さ 20 mm, Nippon steel) の外周に厚さ 5 mm のアルミ合金リングをスタイクキャストで接着し、試料を準備した。Fig. 1 に示すように、バルク上面にひずみゲージ (Tokyo Sokki, CFLA-1-350-11) を周方向に 4 つ ($r = 17, 23, 30, 35$ (Al ring))、左右対称な位置の径方向に 4 つ貼りつけた。バルクの c 軸方向に 5 T の磁場を印加し、 -0.5 K/min で 50 K まで冷却した後、 -0.222 T/min で減磁した。バルク中心の捕捉磁場をホールセンサーにより測定した。

3. 測定結果

Fig. 2 に 5 T, 50 K の FCM におけるリングバルクの周方向ひずみ ε_{θ} のステップ依存性を示す。減磁開始、及び終了をそれぞれ TS = 0, 10 と定義する。周方向ひずみ ε_{θ} はバルク内周ほど大きく増加し、TS = 7 付近でピークを迎える。また、Al リング ($r = 35$ mm) のひずみも正に変化していることから、冷却過程における Al リングの収縮によって生じるバルクへの圧縮応力を超える電磁的引張応力がバルクに働いていることが分かる。

Fig. 3 に 5 T, 50 K の FCM におけるリングバルクの径方向ひずみ ε_r のステップ依存性を示す。すべての測定位置において、 ε_r は ε_{θ} よりも小さい値であることが確認できる。バルク内縁 ($r = 17$ mm) のひずみは、Fig. 2 とは対照的に着磁中において負の値を示した。これはバルクが周方向に伸びた分、ポアソン比によって径方向に収縮したためであると考えられる。また、外周からの変位拘束を受けない Al リングも負のひずみを示した。バルク中間 ($r = 23$ mm) のひずみは着磁初期において正の変化を示しており、この傾向は解析によって再現されている。この原因はバルク全体のひずみとポアソン比の相関によるものと考えられる。バルク外縁 ($r = 30$ mm) は Al リングにより変位が制限されており、かつバルク内周側から引張方向の電磁的応力が印加されるために大きな負のひずみが生じた。

ディスクバルクのひずみ測定結果、及び実験結果と解析結果との比較については当日報告する。

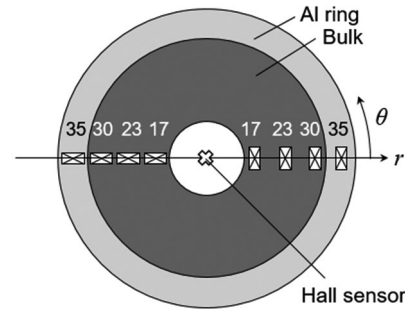


Fig. 1. A schematic view of EuBaCuO ring bulk reinforced by the Al alloy ring and the measuring configuration of eight strain gauges.

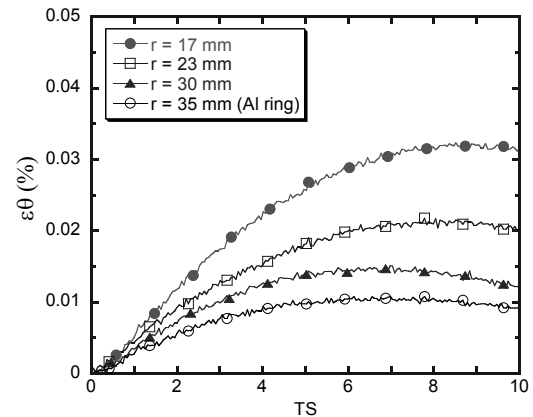


Fig. 2. Time step dependence of the magnetic strain, ε_{θ} , along the θ -direction on the bulk during the FCM process from 5 T at 50 K.

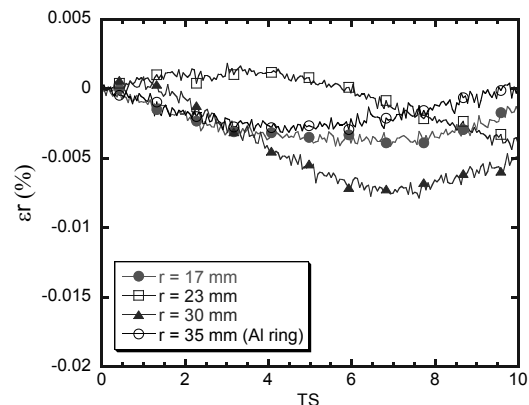


Fig. 3. Time step dependence of the magnetic strain, ε_r , along the r -direction during the FCM process from 5 T at 50 K.

参考文献

- [1] T. Miyamoto *et al.*: Phys. C, Vol.340 (2000) pp.41-50.
- [2] K. Takahashi *et al.*: accepted in IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 28 (2018) 6800705.

リング状 QMG[®] バルクマグネットの 15T 級着磁 15T class magnetization of QMG ring bulk magnet

森田 充, 手嶋 英一, 成木 紳也(新日鐵住金); 淡路 智(東北大学)

MORITA Mitsuru, TESHIMA Hidekazu, NARIKI Shinya(NSSMC); AWAJI Satoshi(Tohoku University)

E-mail: morita.d98.mitsuru@jp.nssmc.com

1. はじめに

優れた特性を有するQMG[®](単結晶状の123相中に211相が微細分散したバルク状酸化物超電導材料)は、1988年に初めて開発された[1-4]。その後、希土類元素(RE)を置換した種結晶を使用する単結晶育成技術により大型のQMGが製造可能となり種々の応用開発が進められた[5-6]。バルクマグネット応用は、1989年に提案されRE置換種結晶技術によりその基本形が完成した[7,8]。最近では、特に低温・強磁場での着磁により数Tの磁場が捕捉可能となり、各種のバルクマグネット応用例が報告されている。

最近の進展として、新しい補強方法(MSR-QMG: Metal Sheet Reinforced-QMG)の開発により割れを抑制し、直径60mmの大型のMSR-QMGリングを用いた10T着磁の成功が挙げられる[9,10]。今回、MSR-QMGリングによるより高磁場の着磁を目指し、15T無冷媒マグネットを用いて15T着磁を行い成功したので報告する。

2. 実験方法

2-1 試料準備: Fig.1に示したように外径26.5mm, 内径11.0mm, 厚さ4.0mmのQMGリングを積層し、それらにステンレス鋼および無酸素銅を配置し、さらに内周リング, 外周リング, 最内周リングおよび最外周リングを半田で接続することによって作製した。

2-2 着磁方法: 100Kで15Tの外部磁場を印加した後、28K, 24K, 20Kで、種々の減磁速度で減磁し着磁を行った。その時の試料中央に配置したホール素子により捕捉磁場を測定した。

3. 実験結果

28Kでは、0.079T/分の減磁速度で減磁を完了し、クエンチすることなく着磁することができた。24Kでは、0.079T/分の減磁速度で減磁したところ、約9Tでクエンチが発生したが、試料にダメージはなく、再度、15T印加後、0.039T/分で減磁した。その結果、クエンチすることなく着磁を完了することができた。20Kでは、15T印加後、0.046T/分で減磁したところ、約9Tでフラックスジャンプによる僅かな温度上昇が見られたもののクエンチすることなく着磁することができた。

Fig.2に28Kで着磁後、55Kまで0.1K/分、続いて100Kまで0.4K/分で消磁した時の捕捉磁場の温度変化を示す。

4. 考察

28Kでは0.079T/分の減磁速度でクエンチせずに着磁できたが、24Kでは、0.079T/分でクエンチが発生し、0.034T/分では、クエンチしなかった。このことから、減磁速度の低減は試料内の電界を下げ、クエンチ抑制に有効であると思われる。

また、15Tから約9Tへのクエンチに対し、損傷がなかったことから、MSR-QMGは、クエンチによる衝撃に対し、ある程度の耐久性があることが分かった。また、着磁後の捕捉磁場の温度依存性からクエンチが発生しなければ、今後、20K以下の温度領域で20T級着磁が可能になるものと思われる。

謝辞

着磁実験は強磁場超伝導材料研究センターにて実施した。

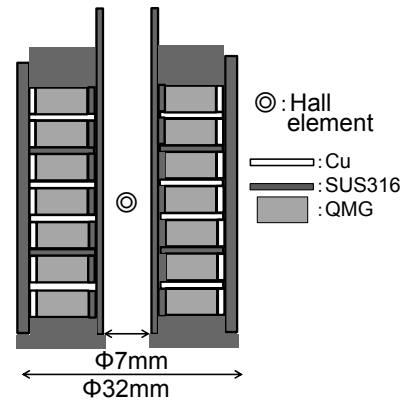


Fig. 1 Cross-sectional structure of sample.

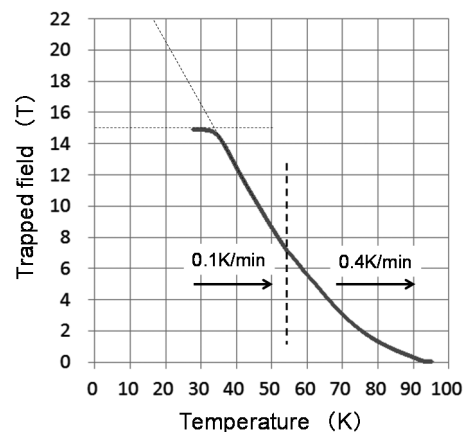


Fig. 2 Temperature dependence of trapped magnetic field

参考文献

1. 森田充, 松田昭一: New Superconducting Materials Forum News, No.10(1988) 15
2. M. Morita, et al.: Patent No. US-5508253, Priority date: 06.06.1988.
3. M. Morita, et al.: Physica C 172(1990)383-387 [参考文献 1.の英訳]
4. 森田 充: 博士論文「溶融成長法による大型酸化物超伝導体の作製と高臨界電流密度化に関する研究」北海道大学学術成果コレクション(HUSACP) <http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/statistics/statslist.php?staturl=fma3serq5o2379t>
5. 森田 充等: 特許登録番号:2556401
6. M. Morita et al.: Advances in Superconductivity III (1991)733
7. 森田 充: 特許登録番号:2055511
8. M. Morita, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 41 (1989) p.14
9. M. Morita, et al.: Abstracts of ICMC-CSSJ Conference (2016) p.108
10. 森田 充等: 新日鐵住金技報 第407号(2017)

スプリット型コイルを用いた2段階パルス着磁における REBaCuOバルクの捕捉磁場特性

Trapped field properties of REBaCuO superconducting bulk magnetized by double-pulsed field using split coil

平野 達也, 藤代 博之, 内藤 智之 (岩手大); Mark Douglas Ainslie (Cambridge 大)

HIRANO Tatsuya, FUJISHIRO Hiroyuki, NAITO Tomoyuki (Iwate Univ.); Mark Douglas Ainslie (Univ. of Cambridge)

E-mail: g0318132@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

バルク超電導体の特徴的な応用の一つである超電導バルク磁石は強力な磁場発生源としての実用化に向け、バルク作製技術及び着磁技術の研究が進んでいる。簡便なパルス着磁法 (PFM: Pulsed field magnetization) は、超電導バルク磁石の広い応用において適するが、急激な磁束運動に伴う発熱が原因で、PFM の捕捉磁場特性はバルク本来の特性より低下することが知られている。ソレノイド型コイルを用いて着磁温度と印加磁場の最適化を行ったマルチパルス着磁により、直径 45 mm の GdBaCuO バルクに対して PFM では最高となる 5.2 T (30 K) を達成した[1]。また、バルクの上下にコイルを配置するスプリット型コイルを用いることにより捕捉磁場の向上が報告されている[2]。本研究では GdBaCuO バルクに対してスプリット型コイルを用いた 2 段階パルス着磁を適用し、単一パルス着磁の捕捉磁場特性との比較を行った。また、着磁シミュレーションにより磁束運動と温度上昇の両面から着磁過程を解析し、2 段階パルス着磁による捕捉磁場特性を検討した。

2. 実験方法

直径 41 mm、厚さ 12 mm の GdBaCuO バルク (Cambridge 大学で作製) に対して、スプリット型コイルを用い PFM を行った。本研究における 2 つの着磁条件を Fig. 1 に示す。単一パルス着磁となる Fig. 1(a)において、着磁温度 $T_{s1} = 65$ K、または 25 K に冷却し、パルス磁場を印加した。2 段階パルス着磁となる Fig. 1(b)において、着磁温度 $T_{s1} = 65$ K に冷却し、 $B_{ex1} = 3$ T のパルス磁場を印加後、着磁温度 $T_{s2} = 25$ K に冷却し、再度パルス磁場を印加した。着磁中の捕捉磁場はバルク表面中心において、ホールセンサにより測定した。また、温度測定はバルクを固定している真鍮製の治具上で、セルノックス抵抗温度計により測定した。また、電磁界-熱伝導シミュレーションには PHOTO-series (株) フォトン) を用い、実験環境を再現するように 2 次元軸対称モデルを構築し解析を行った。

3. 結果と考察

Fig. 2(a)に、単一及び 2 段階パルス着磁における捕捉磁場の印加磁場依存性を示す。単一パルス着磁において、着磁温度を下げると最高捕捉磁場 B_t^{\max} は向上し、 $T_s = 25$ K において $B_t^{\max} = 3.96$ T を示した。 $T_{s1} = 25$ K での単一パルス着磁において印加磁場 $B_{ex} = 4.60$ T で捕捉磁場 B_t が増加するのに対して、2 段階パルス着磁では B_{ex} の増加した $B_{ex} = 4.99$ T で B_t は増加し $B_t^{\max} = 3.29$ T を示した。 $B_{ex} \geq 5.0$ T において、 B_t は単一パルス着磁では増加し B_t^{\max} を示すが、2 段階パルス着磁では減少したため、さらなる向上を得られなかった。Fig. 2(b)に、各着磁条件における温度上昇の印加磁場依存性を示す。2 段階パルス着磁において同等の印加磁場では単一パルス着磁と比較して温度上昇は抑制した。Fig. 3 に各着磁条件における最高捕捉磁場での印加磁場と捕捉磁場の時間依存性を示す。Fig. 3(a)に示すように単一パルス着磁における B_t^{\max} ($T_{s1} = 25$ K, $B_{ex1} = 5.43$ T) では、 B_t は磁場印加後、急激に上昇しピークを迎える。この磁場を侵入磁場 B_{in} と定義すると $B_{in} = 5.10$ T を示し、 $B_{in}/B_{ex} = 93.9\%$ となった。2

段階パルス着磁における B_t^{\max} ($T_{s2} = 25$ K, $B_{ex2} = 4.99$ T) では、Fig. 3(b)に示すように $B_{in} = 4.32$ T, $B_{in}/B_{ex} = 86.6\%$ であり、2 段階パルス着磁において単一パルスより磁束侵入は減少することが分かった。実験結果より、2 段階パルス着磁により温度上昇の抑制を得られるが、磁束侵入が減少するために、さらなる捕捉磁場の向上を得られないことを明らかとした。講演では、これらに解析結果を加え、スプリット型コイルを用いた 2 段階パルス着磁による捕捉磁場特性について議論する。

参考文献

1. H. Fujishiro, et al.: Physica C, Vol. 445-448 (2006) p.334-338.
2. M. D. Ainslie, et al.: Supercond. Sci. Technol., Vol. 29 (2016) 29074003.

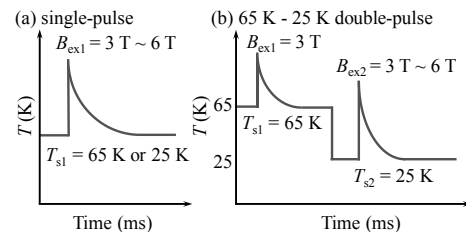


Fig. 1 Time sequences of the schematic temperature change in this study for (a) 65 K or 25 K single-pulse, (b) 65 K-25 K double-pulse.

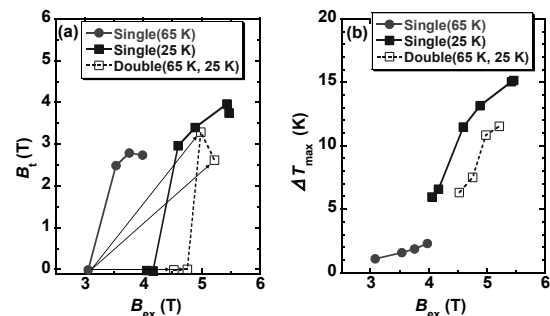


Fig. 2 (a) Applied pulsed field, B_{ex} , dependence of the trapped field, B_t , at the center of the bulk surface. (b) Maximum temperature rise, ΔT_{\max} , during PFM, as a function of applied pulsed field, B_{ex} , using the split-type coil for various sequences.

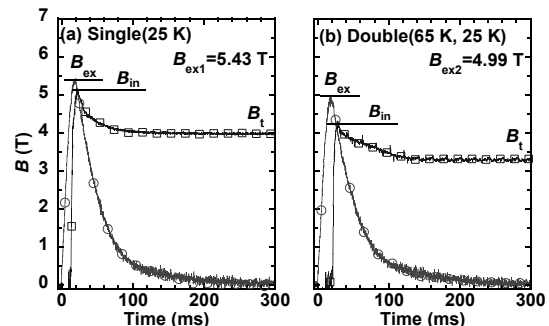


Fig. 3 Time evolution of the applied field, $B_{ex}(t)$, and trapped field, $B_t(t)$, at the center of the bulk surface for (a) Single(25 K) for $B_{ex1} = 5.43$ T, (b) Double(65 K, 25 K) for $B_{ex2} = 4.99$ T.

大型ヨークを用いたパルス着磁によるバルク磁石の捕捉磁場の評価

Trapped field evaluation of bulk magnet excited by pulsed field magnetization using large-size soft-iron yoke

横山 和哉(足利大);岡 徹雄(芝浦工大)

YOKOYAMA Kazuya (Ashikaga Univ.); OKA Tetsuo (SIT)

E-mail: k-yokoyama@ashitech.ac.jp

1. はじめに

バルク磁石は小型・安価な装置で 2 T を超える磁場を発生でき、様々な応用が検討されている。バルク磁石の着磁方法の一つであるパルス磁化法は、汎用の装置を用いて簡便に着磁できるため、実用化において有効な手法である。一方で捕捉磁場が小さい問題があり、その要因の一つとしてパルス幅が数十 ms 程度と短く、試料が短時間しか磁場に曝されることがある。そこで、軟鉄ヨークを用いて印加磁場の立下りを遅らせる方法がある。本研究室の従来の装置にも軟鉄ヨークを取り付けているが、以前の試料は $\phi 36$ mm と小さく、それに合わせたヨークを用いていた。本文では、現在の試料の大きさに合わせた大型の軟鉄ヨークを製作し、それを用いた時の磁束密度等を測定して、ヨークの大きさが捕捉磁場特性に及ぼす影響を検討する。

2. 実験方法

Fig. 1 に着磁コイルを取り付けた状態でのバルク磁石装置の磁極部分の概要を示す。 $\phi 60 \times 20$ mm の GdBCO バルク体(新日鉄住金製)を 2 つのヨークで挟む形になっている。上部のヨークに関して、従来は $\phi 40 \times 47$ mm に対し、今回は $\phi 64 \times 47$ mm を新たに製作した。材料は両者とも快削純鉄である。

実験は、試料を 2 段 GM 冷凍機 (RM20, アルバック製) により、20, 30, 40, 50 K に冷却する。各温度において 3.1~6.2 T のパルス磁場(立上時間: 10 ms, 全パルス幅: 100 ms)を 1 回印加し、試料表面の中央に貼り付けたホールセンサ (BHT-921) により、着磁中の磁束密度の時間変化を測定した。着磁コイルを取り外した後、三次元ホールセンサ (BH-703) を用いて磁極表面(試料表面から約 4 mm)の磁束密度分布を測定した。さらに、実測した磁場密度の値から総磁束量を算出した。

3. 結果及び考察

Fig. 2 に (a) 試料表面中央における磁束密度、及び (b) 磁極表面における最大磁束密度の印加磁場依存性を示す。印加磁場が 3.1~5.4 T において、いずれの場合も大型ヨーク (L-yoke) の値が大きくなっている。試料表面において、小型ヨーク (S-yoke) の場合の最大値が 3.59 T であったのに対し、大型ヨークの場合は 3.85 T と約 7% の増加がみられた。ただし、印加磁場 6.2 T の時はフラックスジャンプのため、値が大きく減少している。

Fig. 3 に総磁束量の印加磁場依存性を示す。Fig. 2 の結果と同様に、いずれの印加磁場でも大型ヨークの値が大きくなっている。大小ヨークとも印加磁場 5.4 T の時に最大値をとり、小型ヨークの場合が 2.89 mWb、大型ヨークの場合が 3.28 mWb となり、約 13% の向上が確認できた。

4. まとめ

本文はパルス着磁の際に用いる軟鉄ヨークに注目し、その大きさが捕捉磁場特性に及ぼす影響を検討した。従来の $\phi 40$ mm のヨークと今回新たに製作した $\phi 64$ mm のものを用いて、温度及び印加磁場を変えて単一パルス磁場を印加する実験を行った。その結果、大型ヨークを用いた場合に、最大磁束密度及び総磁束量の改善を確認した。今後、複数回着磁などを行い、捕捉磁場の向上を目指したい。

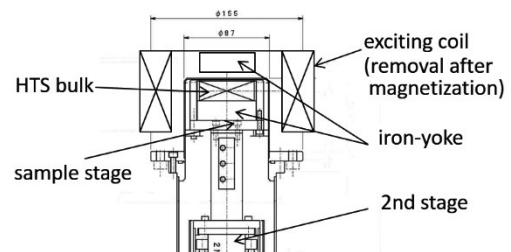


Fig. 1. Schematic of bulk magnet system when a magnetizing coil with a soft-iron yoke is attached.

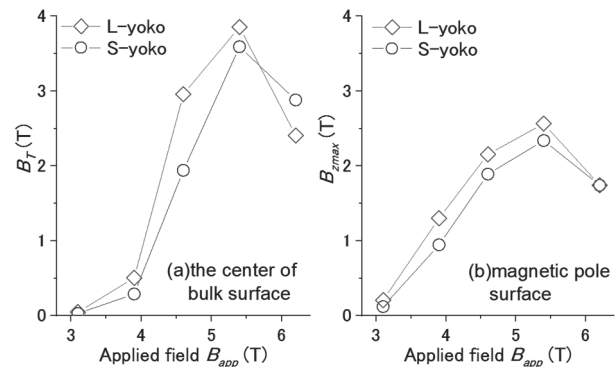


Fig. 2. Magnetic flux density at (a) bulk surface and (b) pole surface for $B_{app}=3.1-6.2$ T

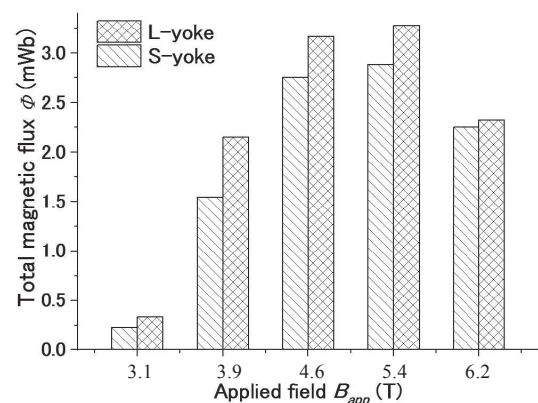


Fig. 3. Total magnetic flux as a function of applied field

バルク超電導磁石へのマルチシムコイルの実装

Implementation of multi-shim coil on bulk superconducting magnet

仲村 高志 (理研) ; 玉田 大輝 (山梨大)
 NAKAMURA Takashi (RIKEN); TAMADA Daiki (Yamanashi Univ)
 E-mail: takashi.nakamura@riken.jp

1. はじめに

我々は高分解能 NMR を観測可能とするバルク超電導磁石を開発している。NMR 磁石の開発に重要な課題で、特にバルク磁石で開発ポイントになっているのは観測のための試料空間を非常に均一な磁場空間を形成する技術である。このため従来の線材をコイルにした超電導磁石は高分解能 NMR 観測を可能とする高均一磁場が生成されるよう精密に設計し、製作されている。このため、円周方向に非対称な不均一性が問題となることはなく、円筒状の試料が挿入された際に生じる磁場不均一性を補正するために室温シムコイルが実装されている。しかし、バルク体の場合は必ずしもそうではない。我々が前年に報告している高分解能 NMR スペクトルには製品化のためのハードルとなるブロードな成分[1]が残っており、これを補正する手法が必要となってくる。これは従来型のコイルでは考慮されてこなかった周方向の不均一性に起因すると考えられる。従来のシムは高均一磁場を生成するために設計、製造された超電導磁石の対称成分の磁場補正を行うために開発されており、円周方向の非対称成分には対応できない。そこで、円周方向に非対称なモデルコイルを作成し、均一性に対する評価を実施することにした。

2. マルチシムコイル

マルチシムコイルのオリジナルのアイデアは NMR のシムコイルとしてではなく、ボアサイズの大きいより大きなサンプル（小動物、人頭）が挿入された際に生じる磁場の不均一を多数の小コイルを組み合わせて磁場補正し、より鮮明な MRI 画像を得るために開発された MRI の技術である[2][3]。このアイデアは大きな試料によって生じる不均一性のみならず、NMR 試料管のような円柱形状の試料空間でも円周方向に非対称な不均一な成分がある場合に、これらの補正にも適応可能であることを示しており、バルク磁石が円周方向に不均一な成分を持てば、これらを補正することができる。したがって、図 1 に示すように前回報告した従来型シムコイル（内径 16 mm）とその内側に 2 ターン 5 mm 角コイルを円周に 6 分割する形で配置し、Z 方向の磁場中心位置とその上下に配置された 6 X 3 の合計 18 個の小コイルを作製し、前年度に報告した従来型シムの内側に組み込むことで磁場補正の効果を評価する。

3. コンパクト電源

我々が目標としているのは卓上に置けるような非常にコンパクトな超電導磁石であり、現在市販されている分光計では大きすぎ、小型化は必須である。しかし、マルチシムコイルによってシム項数が増加すればシム電源は増強する必要がある。このため我々は新規の小型シム電源の開発を行う。バイポーラで 2 A の駆動で安定した定電流を発生し、磁場補正を安定にできるかの基礎評価を開始した。

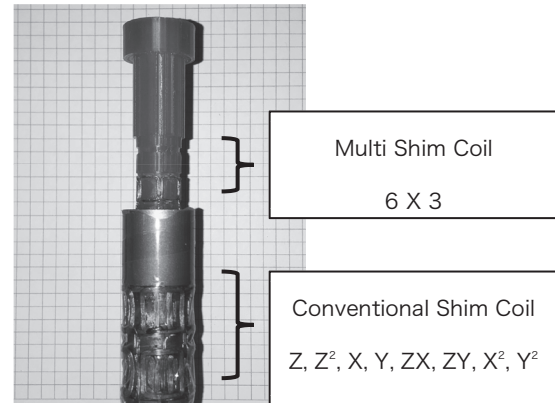


Fig. 1 Photograph of Multi Shim Coil

4. 実験

試作のコンパクト電源とマルチシムコイルを接続してテストを行う前に NMR 装置のシム電源からマニュアルで磁場補正操作ができるように配線し、前年同様シゲミの 5 mm マイクロボトムチューブのボトム径 4 mm の試料管に、クロトン酸エチル（重溶媒アセトン）を試料として実験した。シミングは、シングルパルス法で取得したフーリエ変換後のスペクトルを観測しながら実施した。

5. 結果、考察

マルチシムコイルを付加することにより、試料の回転機構が使えなくなったので、シムのみでの補正ではシグナルの変化が顕著に現れるだけのスペクトルの先鋭化が現れる結果は得られていない。前年度はごく微小な変化を試料回転で発生するサイドバンドの先鋭化から高分解能 NMR スペクトルを取得したので、回転機構なしでは適正なバルク磁石内部の磁場補正が行なわれているのか、判断できない状態である。

6. まとめ

バルク磁石の内部に磁場均一な領域を確保するための新たな磁場補正方法としてマルチシムコイルを考案し、実装を行なった。有効性の検証は現在進行中であるが、従来の超伝導磁石に比較して圧倒的にボア内部の空間が少ないため、シム、試料回転装置および検出器をより効果的に配置し、組み込むことが装置を市販化するための課題である。

参考文献

1. T. Nakamura, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 95 (2017) p.170
2. C. Juchem, et al. (2011) *J. Magn. Reson.* **212** 280-288
3. C. Juchem, et al. (2011) *Magnetic Resonance in Medicine* **66** 893-900

カプセル法により作製した FeSe 多結晶バルクの超伝導特性

Superconducting properties of FeSe polycrystalline bulks fabricated by the capsule method

澤田 溪人, 内藤 智之, 藤代 博之 (岩手大学)
 SAWADA Keito, NAITO Tomoyuki, FUJISHIRO Hiroyuki (Iwate Univ.)
 E-mail: g0318088@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

鉄系超伝導体は銅酸化物超伝導体と比較して結晶粒界による弱結合の問題が小さいため、多結晶体でのバルク応用が期待される物質である。その中でも鉄カルコゲナイド系のブロック層が存在せず、FeとCh元素 (Ch = S, Se, Te) からなる伝導層のみのシンプルな結晶構造は応用上有利と考えられる。ただし鉄カルコゲナイド系には超伝導を抑制する過剰鉄の問題がある。過剰鉄の除去には再度の熱処理が必要であり、真空中や低酸素濃度下でのアニールが有効であることが知られている[1,2]。またFeSeには複数の相が存在し、超伝導を示すのは正方晶の β -FeSeである。この β 相は300-450°Cの温度範囲において安定であり、それ以下の温度域では六方晶の α -FeSeが安定である[3]。そのためFeSeの超伝導発現には、層間の過剰鉄の除去に加え、400°C付近での熱処理が必要になる。

FeSeは通常、石英管を用いて真空封入で作製されるが、本研究ではセンチメートルサイズのバルク試料が必要なバルク磁石応用を想定して、SUS製容器を用いたカプセル法によってAr雰囲気中でFeSeの作製を試みた。

2. 実験方法

原料粉末であるFeとSeをAr雰囲気中のグローブボックス内で1:1に秤量・混合した後、SUS製カプセル内に充填・密閉した。その後、680°Cで24時間焼成することでFeSe多結晶粉末を作製した。得られたFeSe粉末を0.5g秤量し50 MPaで一軸プレスすることで5 mm ϕ のペレット状に成型した。このペレットを再びAr雰囲気カプセル内に入れ、340°Cで1時間、ポストアニールを行った。得られた試料の磁化の温度依存性をSQUID磁束計で測定し、超伝導特性を評価した。

3. 結果と考察

Fig.1 に一次焼成後(as prepared)およびポストアニール後(post-annealed)のFeSe多結晶粉末のX線回折結果を示す。一次焼成後試料の主相は β -FeSeであり、Ar雰囲気中でもFeSeが作製できることが分かった。ただし、不純物として主にFe₇Se₈が存在することを確認した。ポストアニール後の試料でも β -FeSeのピークが確認されたが、主ピークが β -FeSeからFe₇Se₈に変化した。これはカプセル内に残存しているO₂が層間の過剰鉄に加えて β -FeSe中のFeとも反応したためと考えられる。試料はポストアニールを施すことで初めて超伝導転移を示した。

Fig.2 にポストアニール後のFeSeのゼロ磁場冷却後の磁化

の温度依存性を示す。印加磁場は1mTであった。超伝導転移温度 T_c はオンセットで6.1 Kであり、これは従来の石英管封入により真空で作製したものと同程度の値である[4]。

講演当日はFeSeの超伝導特性におけるポストアニールの効果について、熱処理温度と時間に注目して議論する。

参考文献

1. S. Komiya, et al.: Journal of the Physical Society of Japan **82** (2013) 064710
2. J. Liu, et al.: Physica C **527** (2016) 68-73
3. T. M. McQueen, et al.: PHYSICAL REVIEW B **79** (2009) 014522
4. Z. Li, et al.: J Phys Chem Solids **71** (2010) 495-498

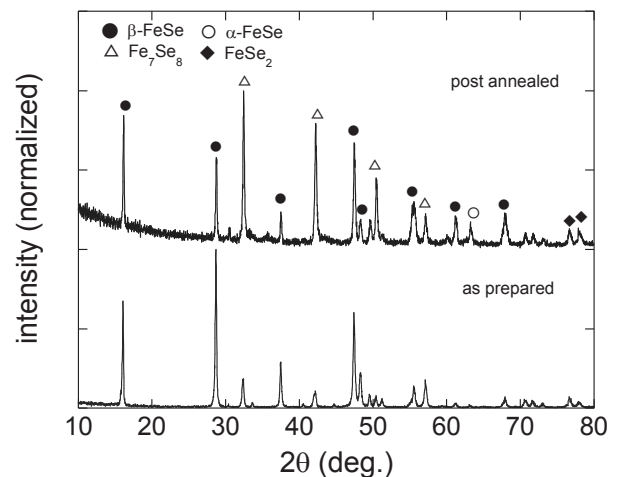


Fig.1 XRD patterns of FeSe synthesized at 680°C for 24 h and post annealed at 340°C for 1 h.

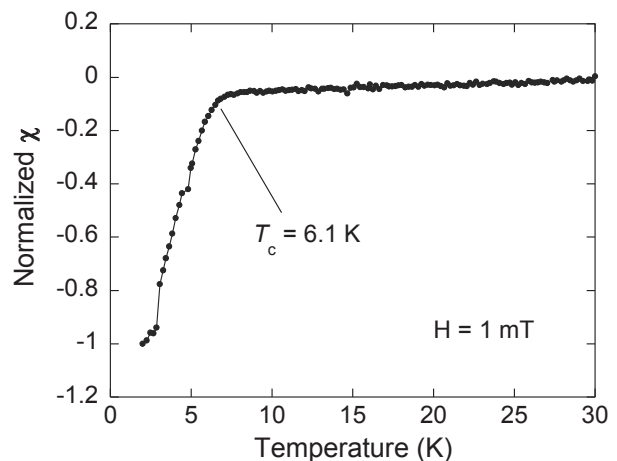


Fig.2 Temperature dependence of magnetization of FeSe post annealed at 340°C for 1 h.

浸透法で作製した MgB₂ バルクの磁束ピン止め特性に対する 原料 B 粉末の微細化効果

Refining effects of B powder on vortex pinning property of MgB₂ bulk
fabricated by infiltration method

高橋 裕平, 内藤 智之, 藤代 博之(岩手大)

TAKAHASHI Yuhei, NAITO Tomoyuki, FUJISHIRO Hiroyuki (Iwate Univ.)

E-mail: t5518001@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

MgB₂ は比較的容易に作製可能だが、化学反応 (Mg + B → MgB₂) に伴う体積収縮が生じるため多孔質なバルク (充填率 50%程度) となる。そのため MgB₂ バルクで高い捕捉磁場を実現するには緻密化が必須である。高圧合成法は高充填率の MgB₂ バルクを得るのに非常に効果的な方法だが高コストである。一方、浸透法は特別な加圧炉を用いることなく、低コストで高充填率バルクを作製可能で、15.9 K においてバルク表面の捕捉磁場が 2.4 T[1]と高圧合成法によって作製されたバルクと同程度の捕捉磁場を達成している。しかし、浸透法で作製されたバルクには数十μm の Mg₂B₂₅ が不純物として存在し、磁束ピン止め特性を制限していることが明らかになっている[2]。Mg₂B₂₅ は MgB₂ 生成時の中間生成物であるが、大きな B 粒の中心まで十分に Mg が拡散しないことが Mg₂B₂₅ 残存の原因と考えられる。そこで我々は原料 B 粉末を微細化することによって上述の問題を克服すると同時に、MgB₂ 粒の微細化による磁束ピン止め特性の向上が期待できると考えた。前回の学会ではボールミルを用いて原料 B 粉末を微細化することで、MgB₂ 試料中の Mg₂B₂₅ の割合が減少することを報告した[3]。今回は微細化した B 粉末を用いて直径 20 mm のバルクを作製し、捕捉磁場特性を評価したので報告する。

2. 実験方法

原料粉末は結晶 B 粉末 (純度 99%、粒径 45 μm以下)、Mg 粉末 (純度 99.5%、粒径 180 μm以下) を用い、B 粉末のボールミルは回転速度 200-600 rpm で 1 h 行った。カプセルに B 粉末を充填した後、その上に Mg 粉末を充填し、アルゴン雰囲気中で密閉した。熱処理は 900°C で 24 h 行った。作製した MgB₂ バルクは直径 20 mm、厚さ 5 mm の円盤状で、捕捉磁場を磁場中冷却着磁の後、バルク表面中心に設置したホール素子により測定した。また、SEM (scanning electron microscope) を用いて微細組織観察を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に未粉碎および 200-600 rpm でボールミルした B 粉末を用いた MgB₂ バルクの捕捉磁場の温度依存性を示す。未粉碎バルクに比べて 400 と 600 rpm バルクの捕捉磁場は向上した。一方で 200 rpm バルクの捕捉磁場は未粉碎バルクに比べてわずかに低下した。Fig. 2 に捕捉磁場がゼロになる温度で定義される転移温度 (T_c) のボールミル回転速度依存性を示す。 T_c がボールミル回転速度の増加に伴い低下した。これはボールミルによって MgB₂ 結晶中に歪みが導入された可能性を示唆する。すなわち、200 rpm バルクにおいて捕捉磁場特性の低下は T_c が低下した一方で磁束ピン止め特性が向上しなかったことを示し、400 と 600 rpm バルクにおける捕捉磁場特性の向上は T_c の低下と同時に磁束ピン止め特性が向上したことを示す。以上の磁束ピン止め特性の起源について MgB₂ の微細組織から考察する。

Fig. 3 に未粉碎および 200 と 600 rpm バルクの二次電子像を示す。すべての試料で母相 MgB₂ の中に濃いグレーで表される Mg₂B₂₅ の塊が存在している。Mg₂B₂₅ の割合は未粉碎バ

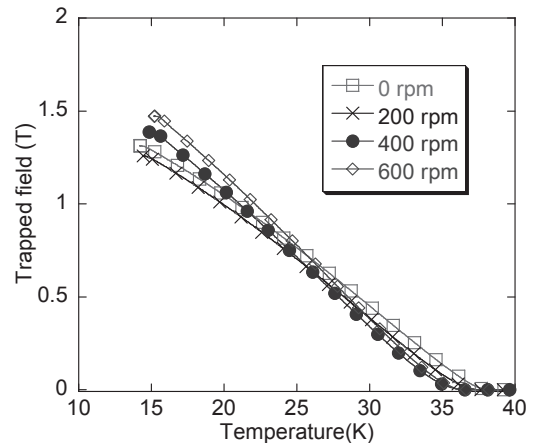


Fig.1 Temperature dependence of the trapped field for four infiltration processed MgB₂ bulks.

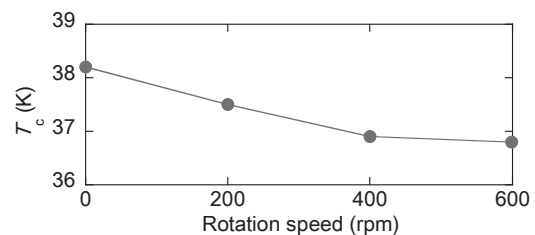


Fig.2 Rotation speed of the ball-milling dependence of the critical temperature.

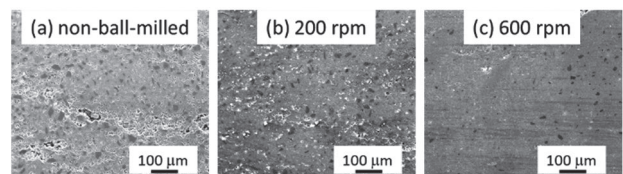


Fig.3 Secondary-electron images of the infiltration processed MgB₂.

ルクに比べて 200 rpm バルクがわずかに小さく、600 rpm バルクでは極めて小さい。すなわち 200 rpm バルクで磁束ピン止め特性が向上しなかったのはボールミルによって MgB₂ 分率がほとんど変化なかったためである。一方で 400 と 600 rpm バルクにおいては MgB₂ 分率の顕著な改善によって磁束ピン止め特性が向上したと考えられる。講演では EBSD (electron back scatter diffraction) による MgB₂ 粒の粒径解析など、さらに詳細な微細組織観察の結果を交えて議論する。

参考文献

1. T. Naito *et al.*: Supercond. Sci. Technol., **29** (2016) 115003
2. A. Ogino *et al.*: IEEE Trans. Appl. Supercond., **27** (2017) 6800905
3. Y. Takahashi *et al.*: Abstracts of CSSJ Conference, **96** (2018) p.96

気相輸送(MVT)法による高密度 MgB₂ 大型バルクの作製

Fabrication of highly dense and large MgB₂ bulks by the Magnesium Vapor Transportation (MVT) method

佐野川 悠, 山本 明保 (東京農工大学)
 SANOGAWA Yu, YAMAMOTO Akiyasu (TUAT)
 E-mail: s172422y@st.go.tuat.ac.jp

1. はじめに

MgB₂ 超伝導体[1]は、金属系として最高の 39 K の臨界温度(T_c)を持つことから、ヘリウム沸点以上の比較的高温(10–20 K)における応用が期待されている。一方、MgB₂ の一般的な合成手法である *in situ* 法($Mg + 2B \rightarrow MgB_2$)では、Mg 熔融時に生じる空隙が反応後も残存し、充填率が低く(~50%)、コネクティビティが抑制されることが知られている[2]。我々は、高密度・大型 MgB₂ バルク体の新しい作製法として Mg 気相輸送法(MVT: Mg Vapor Transportation method) [3]を提案、検討している。MVT 法で作製した MgB₂ バルクは高純度かつ高密度で、臨界電流密度(J_c)は *in situ* 法と比較して約 2 倍高かった。一方で、MVT 法におけるマグネシウム拡散機構について評価したところ、拡散過程で生じる巨視的クラックの生成を抑制することが課題であることがわかった[4]。そこで、本研究では、MVT 法バルクの組織均質化に向けて、前駆体のホウ素中にあらかじめ MgB₂ を一部添加する Premix 法[5]を検討し、高密度大型 MgB₂ バルクの作製と評価を行った。

2. 実験方法

試料の作製 ホウ素と MgB₂ を 2:1 のモル比 ($B + 0.5MgB_2$) で混合した粉末に対してボールミル混合を施し、前駆体粉末とした。円盤状前駆体ペレットと Mg 源を分離して配置して加熱し、Mg 源から蒸発した高純度な Mg 蒸気を、複数の Mg 拡散孔を持つ多孔隔壁を介して前駆体部へ輸送、拡散・反応させ、直径 30 mm、厚み 2 mm の円盤状バルク体を得た。熱処理条件は 800°C、72 h とした。

試料の評価 試料密度は、円盤状バルク体の質量と体積から求めた。X 線回折により構成相を、SEM/EDX により微細構造・化学組成を、自製磁気特性評価システムにより捕捉磁場を、SQUID VSM より臨界電流密度 J_c 、臨界温度 T_c を評価した。

3. 結果と考察

作製した MgB₂ バルク体の外観を Fig. 1 に示す。MVT 法バルクの充填率は 80%と高く、バルク表面において巨視的クラックや異相は観察されなかった。

Fig. 2 は MVT 法バルク断面の反射電子像を示しており、灰色のコントラストが MgB₂ 相に対応し、白色のコントラストは不純物相(MgNi_{2.5}B₂ 等)に対応する。バルク断面においても試料を横断するクラックは観察されず、Premix により MVT 法の課題であった巨視的クラックの抑制に成功した(Fig. 2(a))。また、Fig. 2(b)に示すように MgB₂ の粒間結合の強い緻密な領域が観察された一方で、Fig. 2(c)に示すような疎な領域(数十 ~ 数百 μm)が局所的に存在することが分かった。これらは、生成時に体積膨張を伴うホウ素から生成した MgB₂ ではなく、Premix した MgB₂ の二次粒子に対応していると考えられる。

MVT 法バルク内における超伝導特性の均一性を評価するため、異なる位置から切り出した小片試料に対して磁化測定を行った。Fig. 3 (a)に 20 K における J_c の外部磁場依存性を、Fig. 3 (b)に磁化の温度依存性を示す。バルク中心部から端部にかけて、 J_c 特性は全ての磁場領域においてほぼ同等であり、 T_c についても位置依存性はほとんどみられなかった。これらは Premix を施した MVT 法で作製した MgB₂ バルク体の良好な均一性を示唆している。一方で、Premix を施した MVT 法バルクは Premix を施さな

った場合と比較すると、 J_c と T_c が共に低下した。バルク内の疎な領域(Fig. 2 (b))に由来すると考えられ、これを無くすることによって更なる特性向上が期待できる。

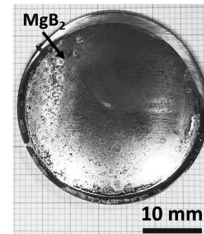


Fig. 1 The appearance of the MgB₂ bulk prepared by MVT.

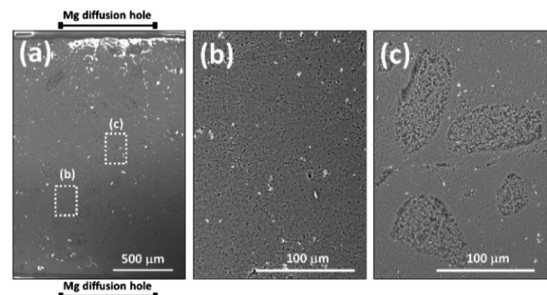


Fig. 2 (a) Back scattered electron image of the cross section near Mg diffusion hole. (b),(c) Higher magnification back scattered electron images at the positions indicated by white dotted rectangular in (a). The grey color contrast corresponds to MgB₂ phase. The white one corresponds to impurity phases.

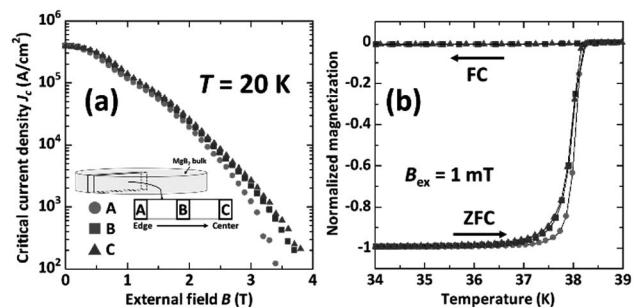


Fig. 3 (a) External field dependence of critical current density (J_c) at 20 K and (b) temperature dependence of normalized magnetization for three small specimens cut from the different positions in the bulk shown in the inset of Fig. 3 (a).

参考文献

1. J. Nagamatsu *et al.*, *Nature* **410**, 63 (2001).
2. A. Yamamoto *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **20**, 658 (2007).
3. 佐野川悠ら、第 94 回春季低温工学・超電導学会、講演概要集 p.23 (2017).
4. 佐野川悠ら、第 95 回秋季低温工学・超電導学会、講演概要集 p.175 (2017).
5. I. Iwayama *et al.*, *Physica C* **460-462**, 581-582 (2007).

謝辞 本研究は JSPS 科研費 JP18H01699 の助成、並びに文部科学省「元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>」の支援を得て行われたものである。

仕込金属組成が異なる Gd123 溶融凝固バルクにおける J_c -B 特性と捕捉磁場

J_c -B properties and trapping field of Gd123 melt-solidified bulks synthesized from various metal cation compositions.

松丸 周佑, 箭内 優, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大)

MATSUMARU Shusuke, YANAI Yu, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.)

E-mail: c5617058@aoyama.jp

1. はじめに

REBa₂Cu₃O₇ (RE123)溶融凝固バルクは液体窒素温度 77 K を超える高い臨界温度 T_c を有し、高磁場下においても高い J_c 特性を示すことから強力超伝導磁石としての応用が期待されている。RE123 溶融凝固バルクの捕捉磁場の向上には J_c -B 特性の改善やバルクの大型化^[1]、機械的強度の向上が有効である。これまでに我々は仕込金属組成における Gd123/Gd211 モル比や Ba 組成を系統的に変化させることによる Gd123 溶融凝固バルクの結晶成長速度の増大や J_c 特性の改善について報告してきた^[2]。本研究では、Gd123 : Gd211 = 7.5 : 2.5 の組成に対し、Ba 組成制御だけでなくピンニングセンターの導入を目的とした BaSnO₃(BSO) を添加したバルクを作製し超伝導特性と捕捉磁場特性に及ぼす影響を系統的に調べた。

2. 実験方法

前駆体粉末となる Gd123/Gd211 混合粉末は低温固相反応により同時合成した。原料粉末の仕込組成は最終的な組成がモル比で Gd123 : Gd211 = 7.5 : 2.5 となるよう調整した。さらに Ba 過剰、Ba 欠損となる前駆体粉末を作製し、得られたそれぞれの粉末に Ag₂O 10 wt%, Pt 0.1 wt%、一部の粉末に BSO 1 wt% を添加し、混合した粉末を一軸プレス(100 MPa)により 20 mmφ × 10 mm^l のペレットに成型した。Nd123 単結晶を種結晶としてペレットの上面中央に置き、底面加熱式の電気炉を用いて、空气中で溶融凝固を行い、シングルドメインの Gd123 溶融凝固バルクを得た。磁化測定用の試料は板状に切り出し、350°C まで酸素アニールを十分に行った後急冷を行い、1 mm × 1 mm × 1 mm^l の小片試料に切り出し、SQUID 磁束計を用いて超伝導特性の評価を行った。捕捉磁場測定用のバルクは 350°C まで酸素アニールを十分に行った後炉冷し、ホールプローブを用いて捕捉磁場特性の評価を行った。測定後、試料を 3 mm × 3 mm × 3 mm^l の小片試料に切り出し VSM を用いた磁化測定より超伝導特性を評価した。また、SEM を用いた微細組織観察、EDS による元素マッピング、粉末 X 線回折測定による格子定数をそれぞれ評価した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に BSO 添加 Gd123 溶融凝固バルクの上面の外観を示す。BSO 添加バルクでは定比、Ba 過剰、Ba 欠損の全ての組成でシングルドメインの Gd123 溶融凝固バルクが得られたが、無添加バルクでは多くの試料で一部がマルチドメインとなった。これまでの報告と同様に BSO 添加バルクにおいても仕込組成を Ba 過剰とすることで結晶成長速度が低下している様子や、Ba 欠損組成では平坦な表面を有するバルクが得られることを確認した。切り出した小片試料の研磨面の元素マッピングよりバルク全体に Sn が分布していることが分かった。しかし、

多くの Sn が Ag と同じ領域に分布していたことから添加した BSO の一部は分解し Ag-Sn 合金を形成していることが示唆された。Fig. 2 に Ba 欠損組成から育成したバルクの様々な領域から切り出した試料の 77 K における J_c の磁場依存性を示す。BSO 添加試料では無添加試料に比べ磁場中における J_c が低下したことから Gd123 溶融凝固バルクへの BSO 添加はピンニング力密度の向上に有効ではないことが考えられる。一方で BSO 添加バルクでは試料の切り出し位置に依らず同程度の J_c 特性を示したことから均一な特性を有するバルク作製に有効と考えている。

講演では捕捉磁場測定より大きく切り出した試料を用いて磁化測定を行った結果を報告し、捕捉磁場と J_c の関係についても議論する。

参考文献

- [1] S. Nariki *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **29** (2016) 034002.
 [2] S. Matsumaru *et al.*, *Abstracts of CSSJ Conference 96* (2018) 95.

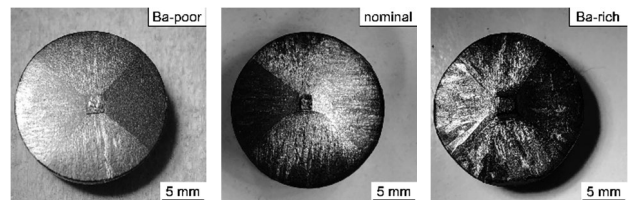


Fig. 1 Top view photographs of BaSnO₃ added Gd123 melt-solidified bulks synthesized from Ba-poor (left), standard (center), and Ba-rich compositions (right).

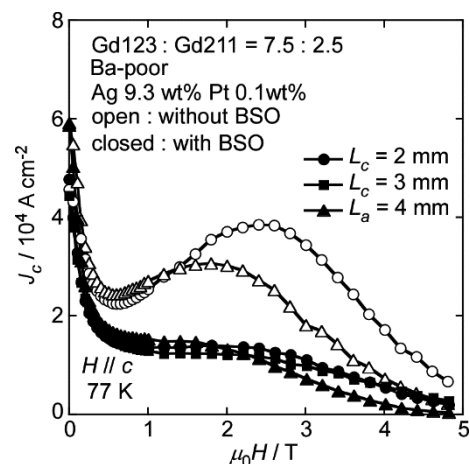


Fig. 2 Magnetic field dependence of J_c at 77 K of BaSnO₃ added Gd123 melt-solidified bulks synthesized from Ba-poor compositions.

大型 Gd123 溶融凝固バルクを種結晶とした Y123 溶融凝固バルクの育成

Growth of melt-textured Y123 bulks on large Gd123 melt-solidified bulks

箭内 優, 松丸 周佑, 布川 航太, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大)

YANAI Yu, MATSUMARU Shusuke, NUNOKAWA kouta, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama gakuin Univ.)

E-mail: c5618059@aoyama.jp

1. はじめに

REBa₂Cu₃O_y (RE123)溶融凝固バルクは液体窒素温度 77 K を超える高い臨界温度 T_c を有し、高磁場下においても高い J_c 特性を示すことから強力超伝導磁石としての応用が期待されている。RE123 溶融凝固バルクの捕捉磁場はバルクの直径に比例すること[1]が知られているが、育成時の温度条件の決定が難しく、種結晶以外からの核生成が起こりやすいため大型化が難しい。大型化の手法としては種結晶を複数個置き、それぞれから結晶成長を促すマルチシード法やバッファーペレットを用いた溶融凝固バルクの作製法が挙げられるが実用技術にはなっていない。そこで本研究では新たな大型バルクの作製法の確立を目的とし、新日鐵住金社製 Gd123 バルク上に自作の Y123 焼結体を置き、包晶温度の違いを利用して Y123 溶融凝固バルクの育成を試みた。この手法は形状の自由度の高いバルク作製に有用であるだけでなく、Gd123 の結晶方位を変化させた Y123 の成長方位と微細組織、臨界電流特性の関係などの解明に有用である。

2. 実験方法

前駆体粉末となる Y123 と Y211 は Y₂O₃, BaCO₃, CuO を出発原料としてエタノールによる湿式混合後、Y123, Y211 ともに 880°C, 12 h の 2 回焼成により合成し、Y123 : Y211 = 7 : 3 の混合粉末を作製した。得られた粉末に Ag₂O 10 wt%, CeO₂ 0.5 wt% を添加し、混合した粉末を一軸プレス(100 MPa)により 16 mmφ × 8 mm のペレットに成型し Y123 焼結体を作製した。新日鐵住金社製の Gd123 溶融凝固バルクを種結晶として Gd123 溶融凝固バルクの [001], [100], [110] 方位の表面上に Y123 焼結体を置き、空气中で溶融凝固することで Y123 バルクを作製した。作製したバルクを切り出し、400 °C で 200 h, 375°C で 100 h 酸素アニールを行った後、小片試料に切り出し、SEM, EDS を用いて Y123/Gd123 界面の微細組織と元素分布を調べ、SQUID 磁束計を用いた磁化測定より超伝導特性を、X 線回折の解析により Y123 の配向度を評価した。

3. 結果と考察

いずれの方位においても Gd123 溶融凝固バルクを種結晶として Y123 が結晶成長した様子が確認できた。Fig.1 に溶融凝固後の Y123 の表面 XRD パターンを示す。例えば Gd123[100]方位に結晶成長させた Y123 では $h00$ ピークのみが見られており、強く配向していることが分かる。さらに、 ϕ -scan 測定で 4 回対称のピークが見られたことから 2 軸配向が確認できた。Y123 / Gd123 界面での元素分布を調べたところ、Y と Gd の間に相互拡散がなかったことから、界面を切断して種結晶である Gd を再度利用して Y123 を結晶成長できることが示

唆された。Fig. 2 に各方位に結晶成長させた Y123 溶融凝固バルクの J_c の磁場依存性を示す。いずれの成長方位の試料も第 2 ピークがなく磁場中の J_c がやや低いことからキャリアの弱いアンダードープ状態にあることが考えられる。講演では、追加酸素アニールの効果を報告し、本手法を用いた大型バルク作製の可能性について議論する。

参考文献

- [1] Nariki, *et al.*, *Supercond Sci. Technol.* **29** (2016) 034002.

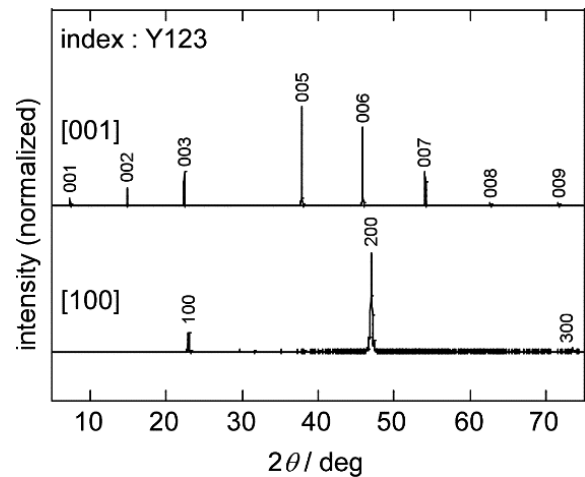


Fig. 1 Surface XRD patterns of Y123 grown on Gd123 melt-solidified bulks with various crystallographic planes.

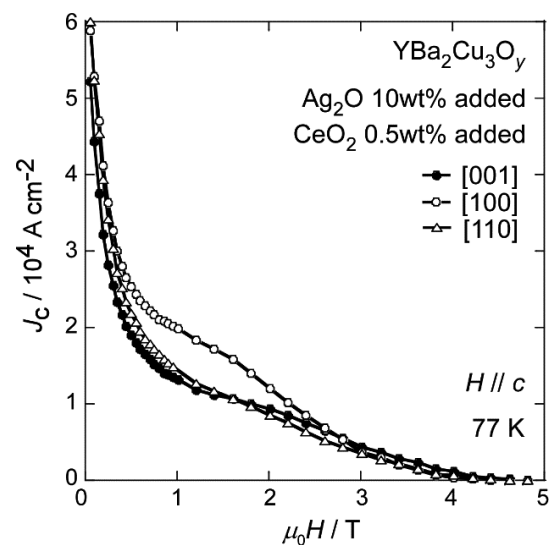


Fig. 2 Magnetic field dependence of J_c of Y123 grown on Gd123 melt-solidified bulks with various crystallographic planes.

簡便な新規結晶配向体作製法

A new and simple method for the synthesis of grain oriented materials

下山 淳一, 齋藤雄仁(青学大); 武田泰明(東大院工); 岩見壮徒, 田中智之, 元木貴則(青学大)
 SHIMOYAMA Jun-ichi, SAITO Yujin (Aoyama Gakuin Univ.); TAKEDA Yasuaki (Univ. of Tokyo);
 IWAMI Taketo, TANAKA Tomoyuki, MOTOKI Takanori (Aoyama Gakuin Univ.)
 E-mail: shimo@phys.aoyama.ac.jp

1. はじめに

1990年代半ば以降、ある程度大きな室温ボアを持つ伝導冷却方式の超伝導磁石が普及し、磁気科学と呼ばれる研究分野が生まれた。これは超伝導磁石によって作られる強磁場が常磁性体であるものの磁気異方性を有する物質の結晶配向を促進し、また大きな磁気力を持つ磁場勾配が弱磁性物質を動かすためである。前者の場合、個々の結晶が自由に方位を変えられる状態にあれば磁化容易軸が印加磁場の方向と平行になるように結晶配向が進む。銅酸化物超伝導体の場合、CuO₂面の磁化容易軸がこの面に垂直であり、一般に印加磁場方向にc軸が揃う、つまりc軸配向が進む。但し、希土類元素など小さくない磁性を持つ元素を含む場合にはその磁気異方性がCuO₂面のそれより大きいと、磁化容易軸はa軸やb軸方向になる。このような基礎的な銅酸化物超伝導体の磁気異方性については、主に超伝導体の粉末を分散させたエポキシ樹脂を磁場下で凝固させ、結晶配向の評価から磁化容易軸、磁化困難軸を決定し、また磁化測定から磁気異方性の大きさ(=磁化率の差)が調べられた。

一方、銅酸化物超伝導材料の開発はその電気的磁気的異方性、d波対称性、短いコヒーレンス長に由来する粒間の弱結合の問題を軽減または解決しながら進められてきたが、構成、形状、製法の制約は大きい。しかし、Bi2223テープ線材のように圧延過程でのc軸配向組織の形成だけでも実用に十分な臨界電流特性が実現できる。但し、圧力印加による結晶配向は表面から20 μm程度までに限られる。以上の背景のもと、本研究では磁気異方性を有する物質に有効な新しい結晶配向法を探索した。磁場配向組織形成後の材料化の可能性を考えてバインダーや分散剤を含まないスラリーを調製すること、永久磁石を用いて低温で結晶配向することが特徴である。小さい粒子が沈降するときの終端速度はストークスの式で定義され、

(粒径)² × (粒子と溶媒の密度差) / 溶媒の粘度
 に比例する。銅酸化物超伝導体の比重は一般に6以上であり沈降は必ず起こる。しかし、溶媒の粘度は低温で大きくなり、特にエタノールの粘度は融点(159 K)直上で、常温(300 K)での約100倍、273 Kの水の約50倍と高く沈降が遅くなる。また、磁場による結晶配向エネルギーは、

(磁束密度)² × (磁化率の差) × (粒子の体積)
 に比例するが、磁化率の差は一般に低温ほど大きくなる。これらから、低温、高粘度溶媒下という条件が磁場配向に有利であり、脱煤過程が必要となるバインダーや分散剤の代わりに低融点溶媒を用いればよいことがわかる。

2. 実験

あらかじめ調製したDy123, Y123, Bi2223粉末(磁化容易軸は全てc軸)に対して、エタノールを加え混合した。エ

タノールを液体窒素で冷却した銀やプラスチックの板上などに滴下し凍らせた後、永久磁石上(B=0.14~0.4 T)に置いて昇温、乾燥させた。得られた粉末堆積物について表面XRDにより結晶配向度を調べ、一部の試料に対しては一軸プレスの後、焼成し再度結晶配向性を調べた。試料内部の配向度については表面を平行に削った試料に対するXRD測定やSEMを用いた組織観察により評価した。超伝導特性はSQUID磁束計を用いた磁化測定および4端子法による抵抗率やI-V測定により調べた。

3. 結果と考察

Dy123, Y123, Bi2223 全てにおいて、永久磁石と低温エタノールを用いるだけでc軸配向した粉末堆積物が得られた。なお、Dy123については磁化率の絶対値が大きく、磁気力によって粉末が永久磁石に吸い寄せられるため、あらかじめエタノールを薄く板の上に載せて凍らせたあと、その後に滴下する方法や2つの永久磁石の間の磁場勾配が小さい空間で堆積させる方法が有効であることがわかった。Fig. 1に2つの永久磁石の間(B~0.28 T)で結晶配向を試みたDy123、および磁石から離れた場所で堆積させたDy123の一軸プレス後の磁石側表面のXRDパターンを示した。明らかに磁場下で堆積した試料はc軸配向しており、焼結後も配向組織を維持した。また磁石と反対側の表面も同様に配向した。Y123は磁化率、磁気異方性ともDy123より小さいが0.4 Tの永久磁石上で、Bi2223についても0.14 T以上の磁場下でc軸配向組織が形成できた。講演ではこれらの試料の微細組織、超伝導特性の評価結果も加えて本手法の可能性を議論する。

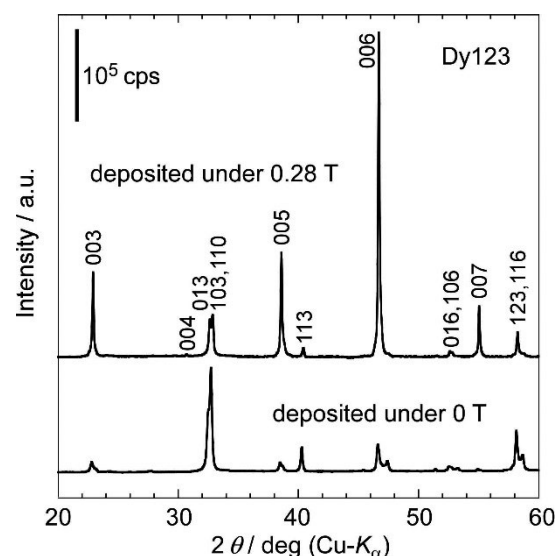


Fig. 1 Surface XRD patterns of Dy123 deposited powder under magnetic fields of 0.28 T and 0 T after uniaxial pressing.

Bi 系超電導線材 DI-BSCCO の開発概況 Development of Bi2223 superconducting tape DI-BSCCO

岡田 朋之, 小林 慎一, 長部 吾郎, 菊地 昌志, 山出 哲, 中島 隆芳, 武田 宗一郎, 二木 健太, 林 和彦,
加藤 武志 (住友電工)

OKADA Tomoyuki, KOBAYASHI Shinichi, OSABE Goro, KIKUCHI Masashi, YAMADE Satoru, NAKASHIMA Takayoshi,
TAKEDA Soichiro, NIKI Kenta, HAYASHI Kazuhiko, KATO Takeshi (Sumitomo Electric Industries, LTD.)
E-mail: okada-tomoyuki1@sei.co.jp

当社では(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi2223) の長尺線材を開発してきた。現在では、伸線、圧延といった古典的な冷間加工をベースとした加工工程により、劈開性を持った Bi2223 結晶が一軸配向した線材を、~km 級で製造している。さらに、加圧焼成 (CT-OP) 法に代表される焼結手法の導入により、線材組織の緻密化や化学組成の精緻なコントロールを実現し、臨界電流特性の高性能化を達成してきた。

また、線材高強度化、絶縁、接続といったオプション工程の開発も進めてきた。

線材高強度化に対しては、金属補強材テープとの 3-ply 加工を行っている。プリテンション技術開発や補強テープ材料の検討を進め、これまでに Cu 合金と集合させた Type HT-CA、ステンレスと集合させた Type HT-SS を製品化して、各種用途に提供してきた。さらに近年では、Ni 合金を使用することで、強磁場マグネット応用に必要な引張り強度 400 MPa を有する Type HT-NX の製品化に成功した[1]。現在、この Type HT-NX を内層に使用した高磁場マグネットの製作・運用が進められており[2][3][4]、使用実績を着実に積み重ねている。

接続に対しては、線材端末同士を貼り合わせるスプライス技術を、いかに簡便に行い、かつ高機械強度と低抵抗接続を実現できるかに注力して開発を行ってきた。当社が提供しているポータブルスプライサーは、簡便なスプライスを実現しており、1ヶ所のスプライスを行うのにかかる時間は数分で済む。また、補強材を線材の片面のみ剥ぎ取り、銀シース露出面同士が向かい合うようにスプライスすることで接続抵抗の低減に成功した。スプライス部中央にできる隙間には Cu テープを介在させることで、最も補強材の比抵抗が大きい HT-NX において、機械強度をほぼ犠牲にすることなく、引張り強度 389 MPa、接続抵抗 73 nΩ を達成した[5]。また、スプライス部の疲労試験を実施し、実際の運用における機械強度の信頼性も確認している[6]。さらに、線材を曲げたままスプライスできるスプライサー

(曲げスプライサー)を開発し、スプライス部の曲げ特性も大きく改善させた。φ200mm に曲げた状態でスプライスすることで、許容片曲げ径はφ50mm まで小さくすることができている [7]。

当日の発表では、これらの開発の詳細を紹介するとともに、最新の線材開発状況についても報告する。

参考文献

- [1] <http://www.sei.co.jp/company/press/2015/04/prs027.html> (2015)
- [2] Y. Yanagisawa *et. al.*, SuST 28 125005 (2015)
- [3] Y. Yanagisawa *et. al.*, IEEE/SCS & ESAS SNF global edition (2016)
- [4] S. Awaji *et. al.*, SuST 30 065001 (2017)
- [5] G. Osabe *et. al.*, MEM16 (2016)
- [6] T. Okada *et. al.*, CSSJ Conference Vol. 94 3D-p01 (2017)
- [7] S. Kobayashi *et. al.*, EUCAS 2017 2MO4-10 (2017)

DI-BSCCO Type HT-NX の低温・磁場中における臨界電流の歪効果

Effect of strain for critical current of DI-BSCCO Type HT-NX at low temperature under magnetic fields

酒井 康平, 岡田 達典, 淡路 智(東北大)

SAKAI Kohei, OKADA Tatsunori, AWAJI Satoshi (Tohoku Univ.)

E-mail: k.sakai@imr.tohoku.ac.jp

1. はじめに

超伝導マグネットにおいて線材は径方向外向きの電磁力 (hoop 力) を受ける。Bi2223 線材では液体窒素温度や液体ヘリウム温度における磁場中臨界電流のひずみ依存性は測定されている[1]が、マグネット応用で想定される冷凍機冷却温度におけるこれらの特性は、測定の複雑さから明らかになっていない。よって、超伝導線材のマグネット応用には臨界電流の磁場とひずみに対する依存性を調べる事が重要となる。本研究では高強度である DI-BSCCO Type HT-NX の 66 K、磁場中 (< 1 T) における臨界電流の引っ張りひずみ (< 0.6%) 依存性を測定したので報告する。

2. 実験方法

磁場中における臨界電流の引っ張りひずみ、および引っ張り応力依存性測定にはレバー式引っ張り試験装置[2]を用いた。この装置では上端に続くロッドを引っ張ることで下部のカムとレバーが動き、レバーと装置本体に両端を固定した試料に引っ張り方向の力が加わるようになっている。この時ロッドに印加する荷重をロードセルで測定し、これを試料断面積で割ることで試料に生じる応力を計測できる。ひずみはひずみゲージを用いて測定したが、曲げ方向成分を除去するために試料の両面にひずみゲージを取り付け、二つのひずみゲージの平均値を印加ひずみとした。

温度は液体窒素を用いて 66 K および比較として 77 K に冷却し測定した。低温では臨界電流が大きくなるため、無冷媒超伝導マグネットを用いて最大 1 T の外部磁場を印加し、臨界電流を抑えて測定を行った。電流は最大 240 A を印加し、四端子法によって電圧-電流特性を測定して電界基準を $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ とし臨界電流を算出した。

3. 実験結果

Fig.1 に 66 K, 77 K における応力-ひずみ曲線を示す。ヤング率はひずみを 0.4% 印加した後に戻し、再びひずみを印加した際のマイナー曲線において、0.1-0.2% のひずみ領域から求めると、それぞれ 138 GPa, 120 GPa となった。二つの曲線はよく一致しており、66 K と 77 K において応力-ひずみ特性の変化は小さいと考えられる。

Fig.2 に臨界電流の引っ張り歪依存性を、Fig.3 に臨界電流の引っ張り応力依存性を示す。許容引っ張りひずみは 66 K, 77 K 共に約 0.45%、許容引っ張り応力は約 470 MPa となり、大きな変化は無かった。ひずみを約 0.48%、応力を約 490 MPa 印加した際、77 K と比べ 66 K において臨界電流の低下が大きいが、これが温度変化に依るものであるかを検討するにはより低温での測定が必要であると考えられる。また、66 K、各磁場において、臨界電流が低下し始めるひずみの値に変化は無かった。

参考文献

1. Y. Miyoshi, *et al.*: Supercond. Sci. Technol., **28** (2015) 075013.
2. G. Nishijima, *et al.*: IEEE Trans. Appl. Supercond., **20** (2010) 1391.

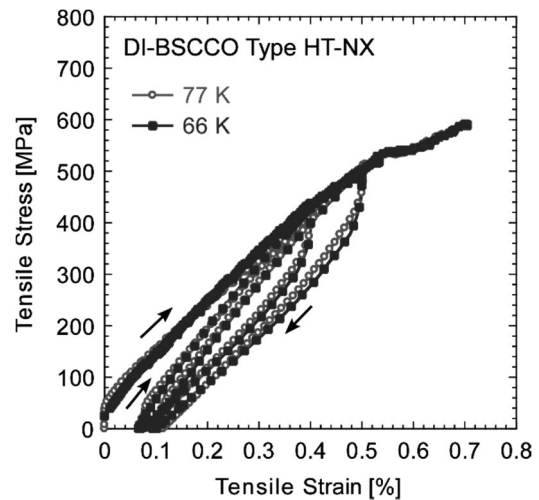


Fig.1 Tensile Stress-Strain Curve of DI-BSCCO Type HT-NX.

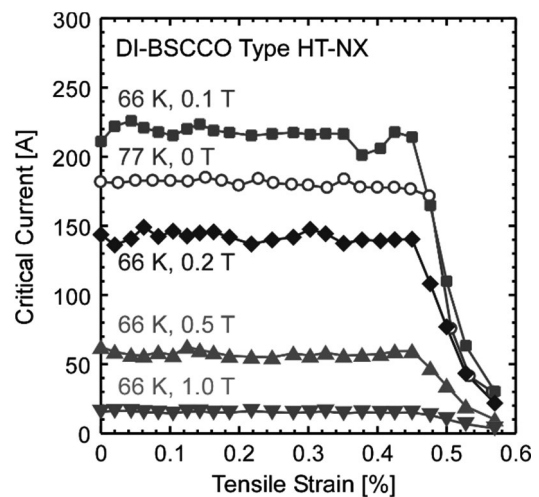


Fig.2 Tensile Strain Dependence of Critical Current.

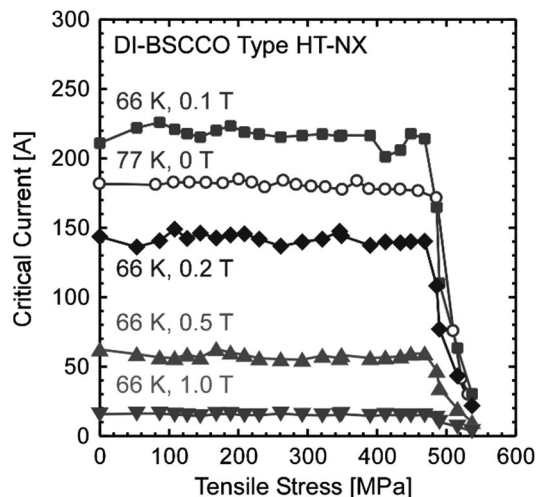


Fig.3 Tensile Stress Dependence of Critical Current.

Bi 系超伝導線材の引張り時損傷過程の観察

Observations of damage process by a tensile load of BSCCO superconducting wires

大田 諒, 笠場 孝一, 久森 真 (富山大工); 長部 吾郎 (住友電工)
 OHTA Ryo, KASABA Koichi, HISAMORI Shin (Univ. Toyama); OSABE Goro (SEI)
 E-mail: s1570415@ems.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

Bi 系超伝導線材の静的な,あるいは繰り返しの応力/ひずみに対する臨界電流(I_c)の劣化は,これまでも著者らのみならず,他の研究機関からも報告がある.現在,応力が作用している状態で, I_c が初期の95%を維持することが許容値の目安になっている. 実用上その基準で問題がないものの,もう少し手前の除荷した状態で I_c が 99%を下回ると,フィラメント破断が始まっているとも言われている.ただ実際にそれらを直接的に示した観察像などは報告されていない.本研究では,同一フィラメントの同一位置を観察し, I_c の劣化と対応させた考察を行った.

2. 供試材と実験方法

本実験で使用した供試材は BSCCO テープ線材 TYPE HT-NX の開発線材である.基本となる TypeH(裸線)線材に Ni 基合金の補強層を 100N 以上のプリテンションを加えて裏表にはんだ付けし,結果として,フィラメント部に予め圧縮応力が加わっているものである.そのため 400MPa を超える許容応力を有する(Fig.2).それを, Fig.1 のように側面から数 mm 削り,フィラメント層を露出させた.最初は 800 番のサンドペーパーで大きく削り,順次番号を大きくして最後はアルミナ粉 $1\mu\text{m}$ で仕上げた.長さ方向 20mm の範囲を光学顕微鏡を使い,約 200 枚の写真に分けてくまなく撮影する(Fig.3-①).その後 Fig.2 のように,負荷を加えて除荷時 I_c を 95%まで落として同一箇所を撮影した(Fig.3-②).さらに,85%以下に落として,撮影した.(Fig.3-③)

3. 実験結果

Fig.3-①から Fig.3-②へ進むと,フィラメントの所々に空隙が現れてくるが,この間に研磨などの表面処理は一切していない.よってこれは,77K 下での負荷によってフィラメントの一部が脱落した結果である.この脱落は自由表面だから起きたもので,銀パイプに囲まれた未露出層では,組織損傷やそれによる僅かな電気抵抗の増加はあるかもしれないが,脱落までは至らないと考える.なお,脱落痕に異相組織が見える場合がある. Fig.3 の3枚の横断面の横座標を合わせるために l_1, l_2 のラインを入れるが,その間の○で囲った領域に注目する. I_c が 85%まで落ちると,脱落とは別に,フィラメントを横断する多数のき裂が発生していた.ただし今回の露出断面で撮影した約 200 枚の写真の中では,このような箇所は,ほんの数箇所過ぎない.このようなき裂が, Fig. 2 などに示す,急激な I_c 劣化の原因だと思われるが,補強層のおかげでその損傷が,まだ局所に限定されている.

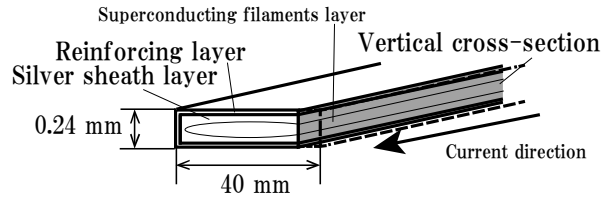


Fig.1 Exposed wire

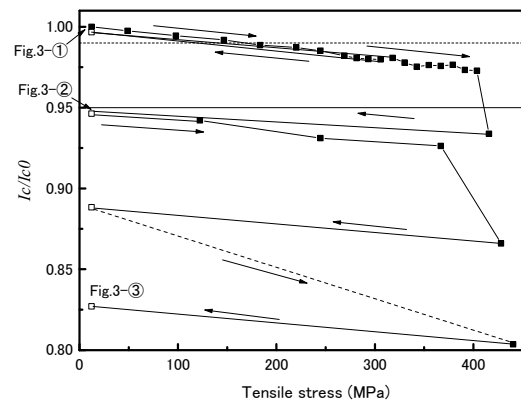


Fig.2 I_c degradation depending on applied stress

4. まとめ

フィラメント部を一部露出させた線材の,負荷前後の定点観察を行った. I_c の5%程度の劣化では,観察のための自由表面に,組織脱落の空隙はあるものの,まだき裂などは見つからない.脱落は弱結合部などに起こると思われるが,空隙部の底に異相が観察される場合があり,異相界面も弱い場所の1つであると言える.その後の440MPaの負荷で,初期より I_c が15%以上落ちると,一部の限定されたフィラメントであるが, Fig.3-③'のように電流パスを寸断するような,多数のき裂が見られるようになる.

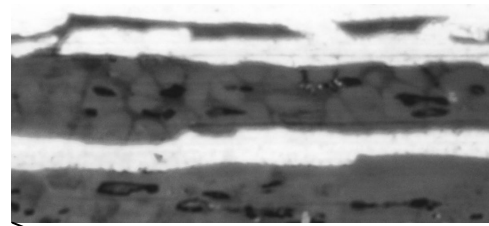


Fig. 3-③' Enlarged view

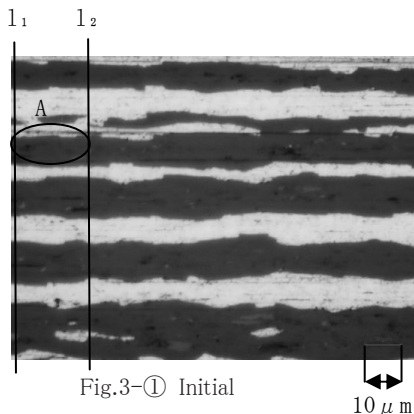


Fig.3-① Initial

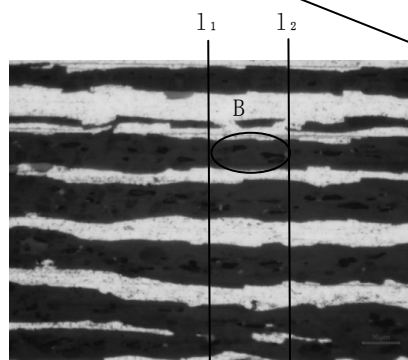


Fig.3-② $I_c/I_{c0}=95\%$

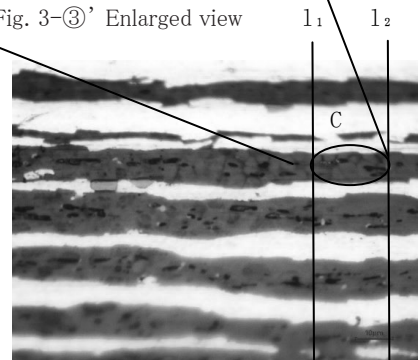


Fig.3-③ $I_c/I_{c0}=85\%$

Bi2223 線材の 1 次焼成における低温焼成効果

Effects of low temperature 1st sintering for Bi2223 tapes

小池 遼, 田中 智之, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大); 武田 泰明 (東大院工);
中島 隆芳, 小林 慎一, 加藤 武志 (住友電工)

KOIKE Ryo, TANAKA Tomoyuki, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.);
TAKEDA Yasuaki (The Univ. of Tokyo);

NAKASHIMA Takayoshi, KOBAYASHI Shin-ichi, KATO Takeshi (Sumitomo Electric Industries)
E-mail: c5617049@aoyama.jp

1. はじめに

現在、Bi2223 線材(DI-BSCCO[®])は相生成を目的とした大気圧 1 次焼成($P_{O_2} \sim 8$ kPa, $\sim 840^\circ\text{C}$, ~ 100 h)と、緻密化、配向度強化を目的としたロール圧延および結晶成長に伴う空隙発生を抑制する加圧雰囲気下での 2 次焼成($P_{\text{total}} \sim 30$ MPa, $P_{O_2} \sim 8$ kPa, $\sim 840^\circ\text{C}$, ~ 100 h)により製造されており[1]、長尺量産線材の I_c (77 K)は 200 A に達している[2]。一方、我々はこれまでに $P_{O_2} < 5$ kPa での焼成が Bi2223 相の生成を速やかにすることを報告してきた[3]。以上の背景のもと本研究では加圧 1 次焼成のみによる高 I_c 線材開発の可能性を追求している。前回までには、さまざまな酸素分圧と全圧下で相生成を行い、加圧 1 次焼成効果を議論した[4, 5]。今回は、結晶成長抑制に効果的な低酸素分圧・低温焼成を様々な全圧下で行い、加圧 1 次焼成のみによる高 I_c 線材の作製を目指した。

2. 実験方法

DI-BSCCO[®]用 1 次圧延線に対して様々な全圧($P_{\text{total}} = 0.1\text{--}3.0$ MPa)、酸素分圧($P_{O_2} = 3, 5$ kPa)、焼成温度($815\text{--}835^\circ\text{C}$)で焼成することにより試料を作製した。一部の試料には金属組成制御を目的とした $P_{O_2} = 500$ Pa, 760°C , 48 h の還元ポストアニールを施し、試料の酸素量は空气中 600°C からの炉冷により制御した。試料の微細組織、金属組成は SEM-EPMA により構成相および c 軸長は表面 XRD から評価した。超伝導特性は SQUID 磁束計を用いた磁化測定、交流または直流四端子法による通電測定より調べた。磁化測定においては磁場を線材表面に垂直に印加した。

3. 結果と考察

様々な条件で試料を焼成したところ、Bi2223 相生成割合(試料表面の XRD パターンにおける Bi2223 の 0014 ピーク強度と Bi2212 の 0012 ピーク強度を用いて算出)の焼成温度依存性から、これまでの報告と同様に $P_{O_2} = 3$ kPa においては 825°C 近傍で最も相生成が速やかであること、微細組織観察から低温焼成によって Bi2223 の結晶成長を抑制できていることを確認した。その後全ての試料に対して還元ポストアニールおよび酸素量制御を施したものの、 825°C 付近を境に高温焼成試料は c 軸が伸びる傾向が見られた。また、高温焼成試料では T_c 向上や H_{irr} 低下の傾向が見られ、キャリアの減少が示唆される。これらのことから相生成が最も速やかな温度以上での焼成においては Bi サイトへの Pb 置換量が減少することが考えられる。この原因については組成分析や不純物相の同定などにより調べている。一方、低温焼成試料は結晶成長抑制に加え、Pb 固溶量の増大に起因する高特性化が期待できる。しかし、Bi2223 相生成割合が低く留まっていることから焼成時間を延ばして単相化する必要がある。当日はこれらの試料の金属組成や I_c についても報告し、加圧 1 次焼成による高 I_c 化の可能性を議論する予定である。

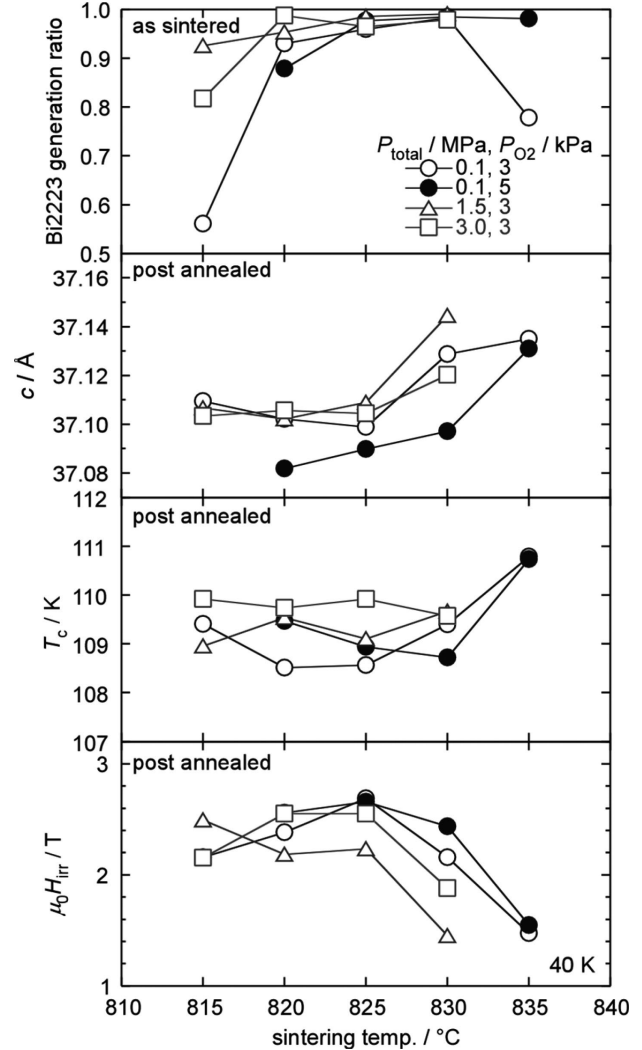


Fig. 1 Dependence of Bi2223 generation ratio (determined by X-ray peak intensities of Bi2223 and Bi2212), c -axis length, T_c ($M/M(20\text{ K}) = 10^{-4}$) and $\mu_0 H_{\text{irr}}$ on sintering temperature.

参考文献

- [1] K. Sato, S. Kobayashi, T. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 010006
- [2] T. Nakashima, S. Kobayashi, T. Kagiya, M. Kikuchi, S. Yamade, K. Hayashi, K. Sato, G. Osabe, J. Fujikami, *Cryogenics* **52** (2012) 713–718.
- [3] R. Tajima, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio, T. Nakashima, S. Kobayashi, K. Hayashi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 6400604
- [4] R. Koike *et al.*, Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 95 (2017) p.182.
- [5] R. Koike *et al.*, Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 96 (2018) p.25.

高 Pb 濃度 Bi2223 厚膜の合成と物性

Preparation and physical properties of heavily Pb doped Bi2223 thick films

田中智之(青学大); 武田泰明(東大); 岩見壮徒, 小池遼, 元木貴則, 下山淳一(青学大)

TANAKA Tomoyuki (Aoyama Gakuin Univ.); TAKEDA Yasuaki (The Univ. of Tokyo);

IWAMI Taketo, KOIKE Ryo, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.)

E-mail: c5618052@aoyama.jp

1. はじめに

これまで我々は $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [Bi2223] 多結晶材料における臨界電流特性の改善に向けた粒間結合強化手法を提案してきた[1]。最近では理想的な高密度・ c 軸配向組織の形成が可能な厚膜材料に注目しており、2017 年度秋季学会[2]では、Bi2223 厚膜において仕込 Pb 置換量を増大に伴って、実効置換量の増大、 c 軸の短縮を確認したと、Pb 置換量 $x \sim 0.39$ の厚膜試料が 4.2 K において $\sim 50 \text{ kAcm}^{-2}$ 、77 K においては $\sim 8 \text{ kAcm}^{-2}$ という高い J_c を記録したことを報告した。これらの事実は Pb 置換量の増大が粒間結合の強化に有効で臨界電流特性の向上を伴うことを示している。

しかし、これらの厚膜試料は $\sim 1 \text{ GPa}$ での一軸プレスと常圧焼結のみによって組織を制御しているため、試料全体では $\sim 15^\circ$ の配向ずれが生じている[3]。このため高濃度 Pb 置換試料の異方性や粒内 J_c を評価することが難しく、Bi2223 材料に対する Pb 置換効果の本質的な解明に至っていない。

これらの背景を踏まえ本研究では、Bi2223 材料に対する高濃度 Pb 置換効果の解明を目的とした。磁場配向法により c 軸配向した高濃度 Pb 置換 Bi2223 厚膜試料を作製し、微細組織や超伝導特性を評価した。

2. 実験方法

スラリー調製に用いる Bi2223 粉末は、 Bi_2O_3 、 SrCO_3 などの酸化物、炭酸塩の原料から、Bi: Pb: Sr: Ca: Cu = 2.05- x : 1.9: 2.0: 3.0 ($x = 0.35$ -0.55) の仕込組成で秤量、混合し、空气中 780°C で仮焼、ペレット成型後に $P_{\text{O}_2} = 3$ -5 kPa 下(3-5% O_2/Ar 気流中)で焼成することにより作製した。粉碎した粉末を EtOH とともに $\sim 24 \text{ h}$ ボールミル混合することでスラリーとした。表面磁場 0.4 T の永久磁石上で Ag 箔にスラリーを 30 μL 滴下し EtOH を気化させることで磁場配向体を作製した[4]。さらに Ag 箔で挟み、緻密化および c 軸配向度強化のための一軸プレス($\sim 1 \text{ GPa}$)と熱処理を行うことで Bi2223 厚膜試料 ($x \sim 0.35$ - 0.45, $\sim 100 \mu\text{m}^2$) を作製した。焼成は $P_{\text{O}_2} = 3 \text{ kPa}$ 下で行い、一部の試料に対しては $P_{\text{O}_2} = 500 \text{ Pa}$ での金属組成制御を目的とした還元ポストアニールを施した。試料の酸素量は酸素気流中 300°C でのアニールによりキャリアの弱いオーバードープ状態になるように制御した。

試料の微細組織は SEM により観察し、構成相・格子定数・Lotgering Factor (LF) は XRD により評価した。化学組成分析は試料研磨面に対して EMPA 付属の WDS により行い、超伝導特性は SQUID 磁束計を用いプレス面に垂直に印加した磁場下で磁化測定を行うことにより調べた。

3. 実験結果

Pb 置換量 x を標準的な 0.35 から 0.45 まで増加させた厚膜試料を作製したところ、Fig.1 内に示すように、ともに仕込組成に近い Pb 置換量を有する Bi2223 厚膜試料が得られた。また、構成相、Lotgering Factor (LF) に示すようにこれらの試料は永久磁石上での堆積により c 軸配向度が高く、さらに Fig. 2 に示したように厚膜内部全体に結晶配向した緻密な組織が形成されていることが分かった。

これらの結果は、高 Pb 濃度 Bi2223 厚膜に対して Pb 置換量と c 軸配向度の制御が可能であり、Pb 置換量の増大

や、より高磁場下での作製によってさらなる臨界電流特性の向上が見込めることを示唆している。

当日は、Pb 置換量に対する T_c や J_c 、電氣的磁氣的異方性の変化についても報告する予定である。

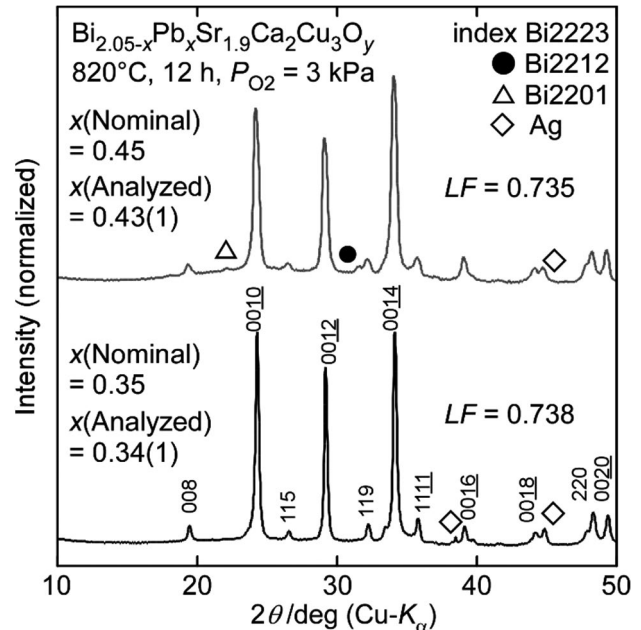


Fig.1 Surface XRD patterns of Bi2223 thick films deposited under 0.4 T and sintered at 820°C for 12 h in $P_{\text{O}_2} = 3 \text{ kPa}$. Nominal and analyzed Pb compositions and Lotgering Factor (LF) of the films are also shown.

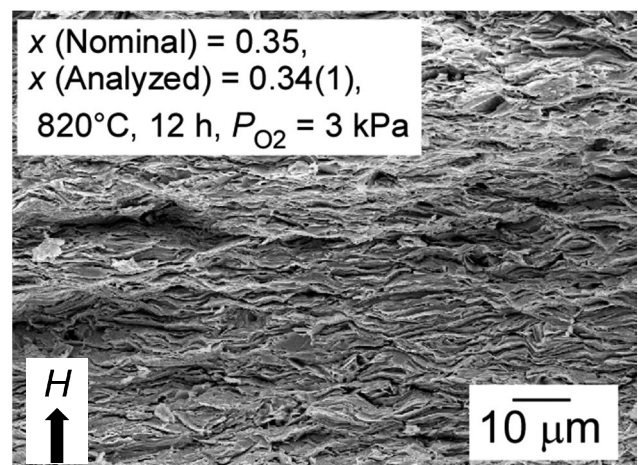


Fig.2 Secondary electron image of fractured cross-section of a c -axis oriented Bi2223 thick film through magnetic grain alignment process.

参考文献

- [1] Y. Takeda et al., *Physica C* **534** (2017) 9-12.
- [2] Y. Takeda et al., *Abstracts of CSSJ Conference* **95** (2017) 179.
- [3] Y. Takeda et al., *supercond. Sci. Technol.* **31** (2018) 074002.
- [4] J. Shimoyama *Abstracts of CSSJ Conference* **97** (2018) 1B-p06.

拡散法による鉄系高温超伝導 122 相の合成および相生成機構の評価

Synthesis of 122 phase iron-based superconductors by diffusion method and evaluation of their phase formation mechanism

植村 俊己, 山本 明保 (農工大)
 UEMURA Toshiki, YAMAMOTO Akiyasu (TUAT)
 E-mail: s186930v@st.go.tuat.ac.jp

1. 研究目的

2008 年に東工大の神原、細野らにより発見された鉄系高温超伝導体[1]は、銅酸化物系に次ぐ高い臨界温度($T_c = 58$ K)と上部臨界磁場($H_{c2} > 100$ T)を持つため、強磁場磁石などへの応用が期待されている。鉄系高温超伝導体の一種である $BaFe_2As_2$ (Ba122)は電磁的異方性が小さく[2]、単相試料の合成が比較的容易であることから、薄膜、線材、バルク磁石などの材料化研究[3]が盛んに行われている。一方で、実用化に向けた課題の一つとして、Ba122 の相生成機構や熱力学的特性が明らかでなく、組織制御の普遍的な指針が確立されていないことが挙げられる。そこで本研究では、Fe への Ba, As 拡散による Ba122 相の合成を検討した。具体的には、Ba と As を気相によって純 Fe 板に作用させて、拡散、反応を生じさせ、Fe 板表面に Ba122 相を生成させるプロセスを考案した。生成層・界面を評価することで Ba122 相の相生成機構に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

レーザー加工機を用いて 10 mm の長さ、5 mm の幅、及び、0.5 mm の厚さを有する板形状に純 Fe 板を加工したものを Fe 基材として用いた。Ar 雰囲気下で Ba:As = 1:2 (mol 比)で単体金属を秤量し、ボールミル混合した組成 $BaAs_2$ の固体原料を成型したものを、蒸気源ペレットとして用いた。純 Fe 基材と $BaAs_2$ 蒸気源ペレットとを分離して反応容器内に配置し、石英管中に真空封入をした後、熱処理を行った。Fe 基材表面に得られた反応生成層に対して、XRD による相、格子定数の評価、SEM・EDX による生成層、微細組織、化学組成の評価を行った。

3. 結果・考察

900°C、24 h の熱処理を行った後の試料について、Fe 基材表面生成層に対する XRD パターンを Fig. 1(A)に示す。Ba122 に起因するピークが観測され、ほぼ単相の Ba122 が得られたことが分かった。Rietveld 法による格子定数は $a = 0.39604$ nm, $c = 1.30033$ nm であり、ノドープ Ba122 の文献値 ($a = 0.39621$ nm, $c = 1.30178$ nm [4])とほぼ同等であることが確認できた。試料の断面研磨面の反射電子 (BSE) 像を Fig. 1(B)に、EDX 元素マッピングを Fig. 1(C)に示す。BSE 像では濃灰色 (中央部)と白灰色 (端部)の 2 種類のコントラストの領域がみられ、EDX 元素分析との対比から、それぞれ、Fe、生成層の Ba122 であることが分かった。生成層の Ba122 は、Fe 板の両表面に約数十 μm の厚みで層状に生成していた。Fig. 2 に試料断面 (Fig. 1(B))における EDX 元素線分析の結果を示す。Ba122 部の組成はほぼ一定であり、中央の Fe 部との界面で急激に組成が変化していた。Fe 部において、Ba はほぼ検出されなかった一方、As は界面から約 150 μm の深さまで濃度勾配をもって分布していた。二元系相図より、Ba は Fe と固溶せず、As は Fe に数%程度固溶することから、単体元素から Ba122 への生成過程においては、まず Fe と As が中間相を生成し、次いで Ba と反応して Ba122 が生じたことが示唆された。

謝辞 有益な御助言を賜った太刀川恭治博士(NIMS、東海大)に御礼申し上げます。本研究はJSPS科研費JP18H01699

の助成、並びに文部科学省「元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>」の支援を得て行われたものである。

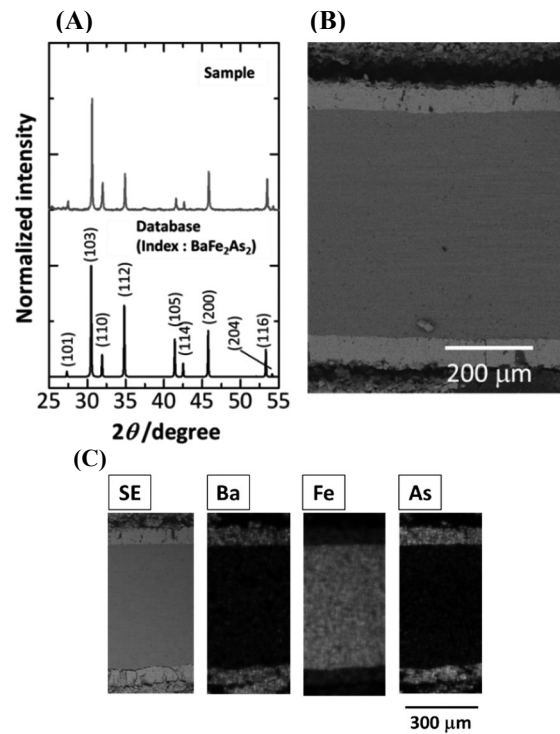


Fig.1 (A) XRD patterns for the sample surface. For reference, Ba122 simulation pattern is shown. (B) Cross-sectional backscattered electron image of the sample. (C) EDX elemental mapping images.

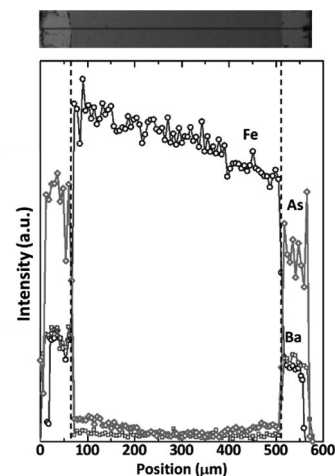


Fig. 2 EDX line scan analysis on a cross section of the sample. The inset shows BSE image of the cross section.

参考文献

1. Y. Kamihara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
2. A. Yamamoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 062511 (2009).
3. H. Hosono *et al.*, *Materials Today* **21**, 278 (2018).
4. N. Ni *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 214515 (2008).

磁界中磁気顕微法による(Ba,K)Fe₂As₂ 銀シース線材の 局所臨界電流分布評価と磁気緩和測定

Characterization of Local Critical Current Distribution and Magnetic Relaxation in Ag Sheath (Ba, K)Fe₂As₂ Based on In-field Magnetic Microscopy

呉 澤宇, 東川 甲平 (九大); 井上 昌睦 (福工大);

黄河, 姚 超, 馬 衍偉 (中国科学院电工研); 木須 隆暢 (九大)

WU Zeyu, HIGASHIKAWA Kohei (Kyushu Univ.); INOUE Masayoshi (Fukuoka Institute of Technology);

HUANG He, YAO Chao, MA Yanwei (IEE CAS); KISS Takanobu (Kyushu Univ.)

E-mail: kiss@sc.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

鉄系高温超伝導材料は、極めて高い臨界磁界と等方性など優れた物性を持ち、高磁界マグネットでの応用が期待されている。また、PIT法^[1]を用いた線材化において、銀以外のシース材も可能になってきており、低コスト化、量産性、耐放射化の点でも今後の展開が期待できる。一方、応用には線材作製プロセスの確立が不可欠であり、線材性能を支配する局所臨界電流の空間均一性の解明が重要となる。また、加速器等への応用を考えた場合には、発生磁界の時間安定性に影響する磁気緩和と特性の解明が重要となる。そこで本研究では、磁界中磁気顕微法によって、(Ba, K)Fe₂As₂ (Ba-122) 銀シース線材における局所臨界電流分布評価と磁気緩和測定を行った。

2. 実験方法

測定試料は、Powder-in-tube (PIT) 法とホットプレス法によって作製されたBa-122 線材である。線材幅は5.6mmで、走査型ホール素子顕微鏡 (SHPM) の観測ステージに合わせて、長さ11.5mmに切り出した。同試料を冷却後、印加磁界によって磁化させ、ホール素子で直上の磁界分布 (2D) を計測した。また、幅方向磁界分布 (1D) を連続走査することにより、磁気緩和特性を取得した。

3. 結果と考察

測定条件10 K, 4 Tで得られた磁場分布をFig. 1に示し、赤い矢印が緩和測定の位置に対応する。ルーフトップパターンの磁場分布はホットプレス法による当該線材の空間均一性を示している。緩和測定で得られた20 s ごとの磁場分布をFig. 2(a) に示す。緩和が極めて遅いから本試料は大きいピンポテンシャルを有することが分かる。逆問題で得られたシート電流密度の減衰をFig. 2(b)に示す、同図にAnderson-Kimモデルで解析した理論曲線を赤線で示す。両者は良く一致する事が分かる。加えて、ファラデーの法則に基づき、電界を導出した。Fig. 2(c) に他の測定条件も含めて、得られたE-J特性を示す。極めて急峻なE-J特性を有していることが分かった。

4. まとめ

四端子法では得られない線材内のJ_c分布に関する空間情報を取得し、緩和と特性の解析より、Anderson-Kimモデルと良く一致することを示した。また、超低電界におけるE-J特性を定量的に導出し、熱擾乱の影響は小さい急峻なE-J特性を有する事を明らかとした。

謝辞 本研究は、独立行政法人日本学術振興会と中国科学院(CAS)との二国間交流事業(共同研究)による支援を得た。

参考文献

[1] H. Huang et al., Supercond. Sci. Technol. 31 (2018) 015017.

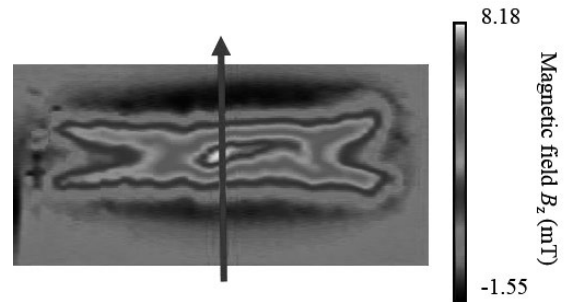


Fig. 1. Distribution of magnetic field (2D) obtained by SHPM at 10 K with the external magnetic fields 4 T. Red arrow shows the position of relaxation measurement (1D).

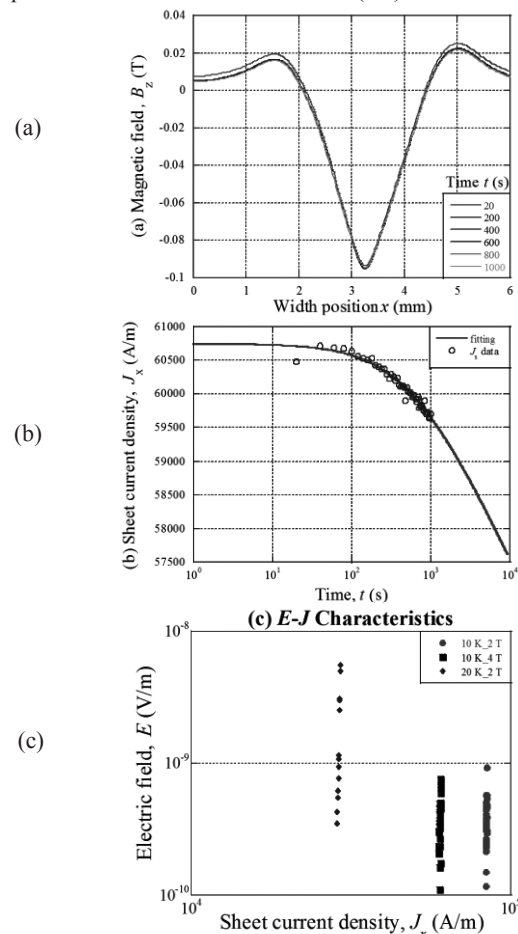


Fig. 2. Measurement by in-field SHPM at 10 K, 4 T and analysis of the relaxation property. (a) relaxation of magnetic field distribution where background field was subtracted; (b) decay of the sheet current density in comparison with theoretical analysis shown in red curve; (c) E-J characteristics obtained from the relaxation measurements.