伝導冷却環境における超伝導導体の熱電磁特性の評価

Thermal and electromagnetic properties of superconducting conductor under conduction cooling

<u>宮野 宏斗</u>、牧原 知広、川越 明史、住吉 文夫(鹿児島大・工) <u>MIYANO Hiroto</u>, MAKIHARA Tomohiro, KAWAGOE Akifumi, SUMIYOSHI Fumio (Kagoshima University) E-mail: k2280953@kadai.jp

1. はじめに

超伝導コイルの冷却を伝導冷却方式にすることで、超伝導 コイルの運転を容易にすることができる。近年では、パルスコ イルにも伝導冷却方式を採用しようとする研究が盛んに行わ れている[1]。伝導冷却を用いたパルスコイルは、交流損失に より導体の温度が上昇し、コイル内に温度分布が発生する。 そこで、伝導冷却型パルスコイルを作製する場合、伝導冷却 環境における超伝導導体の特性を把握した上で、コイルの設 計を行う必要がある。そのため、伝導冷却環境にある超伝導 大型導体の熱的・電磁的特性の評価が重要である。

本研究では、伝導冷却環境における超伝導大型導体の特 性評価を行うことを目的とし、冷凍機を使用しないで伝導冷却 の測定空間を構築するための検討を行った。

2. 20K の伝導冷却環境の構築方法

大型導体の特性を評価するためには、数十センチのサン プルに、一様な外部磁場を印加する必要がある。現在我々が 所有している大型導体の特性評価装置の概観図を Fig.1 に 示す。この装置は、40cm の一様磁場空間があり、サンプル空 間の温度は 4.2K、66K および 77K にすることができる。MgB2 導体や YBCO 導体の使用温度としては、20K 程度も考えられ ているため、サンプル空間の温度を 20K にコントロールするこ とを目的としている。

超伝導大型導体の特性評価の際には、外部磁界印加マグ ネットを使用する。我々の使用マグネットは液体へリウム浸漬 冷却で運転する。したがって実験時にはサンプル周囲に液体 ヘリウムが必ずある。そこで、液体へリウム中に密閉された測 定室を設置し、液体ヘリウムで冷却された測定室との熱伝導 と測定室内の冷却ガスによる熱伝達によってサンプルを冷却 する方法を採用する。温調は、サンプルホルダの両端に取り 付けたヒーターによって行う。また、サンプルホルダの長手方 向の温度分布を均一にするために、サンプルホルダには伝 熱パスを設置し、サンプルホルダ長手方向の熱伝導率を確保 することとした。

今回はまず、測定室内に冷却ガスがある状態で、小さい温 度差でサンプルを冷却できるかどうかを確かめるために、小型 の試作装置を作製して冷却実験を行った。この測定値と計算 値の比較を行い、実際の定定使用する装置の設計を行う。

3. 小型試作装置の冷却実験

今回製作した試作装置の外観図を Fig.2 に示す。ベイクライトで作製した円筒形の測定室の中に、長さ10cmのサンプルホルダを設置している。伝熱パスには、平編銅線を使用した。また、サンプルホルダの両端にヒーターを設置し、温度コントローラーで両端の温度を制御することにより、サンプルホルダの温度コントロールを可能にしている。

液体窒素中でこの装置の冷却試験を行い、測定結果と計 算結果の比較を行った。上部と下部のヒーターを直列に接続 し、上部の温度を85K、90K、95K、100K、に制御した。上部ヒ ーター、下部ヒーター、その中間の3箇所に温度計を設置し、 サンプルホルダの温度分布を測定した。計算式は、サンプル ホルダの横断面に温度分布がつかないとして、1次元の定常 熱伝導方程式から求めた。ガスとの熱伝達率は、流体中に垂 直に置かれた平板の熱伝達率とし、境界条件として、両端温 度の測定値を与えている。Fig.3 に冷却試験の結果と温度分 布の計算値を示す。同図より、今回用いた計算式は、サンプ ルホルダの温度分布を表せていることがわかる。

4. 本装置の設計

次に、サンプル長 40cm、サンプル温度 20K の実現を目指 した装置の設計を行った。小型装置同様に、測定室はベイク ライトで作成する。サンプルホルダの伝熱パスとして、窒化ア ルミニウムを用いる。また、小型装置同様にヒーターをサンプ ルホルダの両端に設置する。本発表は、この装置の冷却試験 について報告する予定である。

参考文献

[1]川越明史 他, 第 74 回 2006 年度春季低温工学·超電導 学会講演概要集, p71



Fig.1 A system to measure electromagnetic properties of large superconducting conductor



Fig.2 Schematic of a test system for conduction cooling





MgB,/Fe/SUS 線材を用いた液体水素用液面計の実験的評価 Experimental characterization of a superconducting level sensor for liquid hydrogen with an MgB₂/Fe/SUS wire

<u>井上 拓郎</u>, 柁川 一弘(九大);山田 豊(東海大);小林 弘明, 成尾 芳博(JAXA);青木 五男(ジェック東理社) INOUE Takuro, KAJIKAWA Kazuhiro (Kyushu Univ.); YAMADA Yutaka (Tokai Univ.); KOBAYASHI Hiroaki, NARUO Yoshihiro (JAXA); AOKI Itsuo (Jecc Torisha) E-mail: takuro@sc.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

将来の水素エネルギー社会において、水素は圧縮ガスとし ての利用も考えられるが、輸送や貯蔵においてより密度の大 きな液体水素としての利用の方が優位である。すでに、ロケッ トの推進剤として液体水素が利用されているが、そのタンク内 の液体の残量は、測温抵抗体を用いた離散的な計測となっ ている。そこで、高精度で連続的測定が可能な液面計が必要 とされている。液体水素の沸点は大気圧下で約20Kであり、 臨界温度が約39KのMgB,超電導体が液体水素用の液面計 として応用できる可能性がある。従来の研究では、線径 0.3 mmのMgB2/CuNi線材を用いた液面計を液体水素中で試験 したところ、1 mm 以下の精度で液位を測定可能であった[1]。 しかし、正常動作させるには発熱量が 10 W 以上となり、実用 化のためにはその低減が課題となった[1]。また、数値計算と 理論的考察の両方から、細線化および臨界温度の低減が省 電力化に有効であることも分かった[1]。そこで、本研究では、 別シース材の適用可能性を検証するために、MgB₂/Fe/SUS 線材を用いて超電導式液面計を試作し、その動作特性を液 体へリウム及び液体水素中で実験的に評価した。

2. 液体ヘリウムを用いた予備実験

試料線材は、線径 0.1 mm の MgB₂/Fe/SUS 線材であり、臨 界温度は自己磁場中で約36 K である[2]。この線材をベーク ライトの中空パイプ内に配置し、有効長 300 mm の超電導式 液面計を試作した。MgB2線材の上端には、マンガニン線のヒ ータを取り付けた。

予備実験として、液体ヘリウム中で液面計の動作確認を行 った。予備的評価の結果から、ヒータ線へは 350 mA もしくは 400 mA、MgB₂線材へは 1.0~1.2 A の直流電流を通電した。 測定は、液の充填時と自然蒸発時に行った。自然蒸発時の 実験結果の一例を Fig.1 に示す。MgB2線材への通電電流が 1.0 A のとき、不連続な結果が得られた。しかし、通電電流を 1.1 Aもしくは 1.2 A に増加すると液位と出力電圧が 1 対 1 で 対応し、液面計として動作することが確認できた。ただし、液 面計上端から60 mmと190 mmの位置にバッフル板があり、 出力電圧がその影響を多少受けていることも確認できる。

液体水素を用いた本実験

液体水素中で液面計としての動作確認を行った。予備的 評価の結果から、ヒータ線へは300 mAもしくは400 mA、MgB。 線材へは 0.5~0.7 A の直流電流を通電した。測定は液の充 填時に行い、再充填開始時にタンク内に液が残っている場合 と残っていない場合があった。なお、タンク内には測温抵抗体 を取り付け、離散的に正確な液位を把握した。液充填時の実 験結果の一例をFig.2に示す。MgB,線材への通電電流が0.5 Aのとき、不連続な結果が得られた。しかし、通電電流を0.6 A もしくは 0.7 A に増加すると液位と出力電圧が1対1で対応し、 液面計として動作することが分かった。しかし、液の再充填開 始時にタンク内に液が残っている場合と残っていない場合で 出力電圧の再現性が良くなかった。そして、測温抵抗体の出 力から、タンク内に液が残っている場合は、液が残っていない 場合と比較してタンク内のガス温度が低いことが分かった。こ のことから出力電圧の再現性が良くなかった原因として、液面 計の出力電圧がタンク内のガス温度に影響を受けやすいとい うことが考えられる。

参考文献

- 1. K. Tomachi, et al.: TEION KOGAKU, Vol.44 (2009) 366
- 2. Y. Nemoto, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol.81 (2009) p.217



Fig.1 Experimental results in LHe.



Fig.2 Experimental results in LH₂.

— 74 —

新しい動作原理に基づいた超電導式液面計の提案

Proposal of a superconducting level sensor based on a new principle of operation

<u>柁川 一弘</u>, 井上 拓郎(九大); 山田 豊(東海大); 青木 五男(ジェック東理社) <u>KAJIKAWA Kazuhiro</u>, INOUE Takuro (Kyushu Univ.); YAMADA Yutaka (Tokai Univ.); AOKI Itsuo (Jecc Torisha) E-mail: kajikawa@sc.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

液体水素用の超電導式液面計として、様々なシース材を 持つ MgB₂線材を適用したものがこれまでに試作、試験され ている[1-4]。通常の超電導式液面計の動作原理は、液体と 気化ガスの冷却特性の違いを利用しており、鉛直に配置した 超電導線に適切な直流電流を通電すると、ガス中の発熱と冷 却の熱的なバランスにより、ガス中に配置された部分のみが 抵抗を有する常電導状態となり、超電導線の両端電圧を測定 することで液面の位置(液位)を把握できる[5]。しかし、水素 は可燃性ガスのため、特に加圧排出の際に不活性ガスである ヘリウムが使用される状況も想定され、充填時の純水素ガス 雰囲気も併せて、複数の種類のガス中で液面計が正常に動 作することが要求される。そこで今回、冷却特性の異なるガス 中でも出力が一定となる新しい超電導式液面計を考案したの で、その構造と動作原理、および数値解析を用いた動作特性 の予備的検証の結果について報告する。

2. 新しい液面計の構造と動作原理

Fig. 1 に、新しい超電導式液面計の基本構造を示す。液 面計の感部は、近接して平行に鉛直配置した2本の線材(超 電導線Aと非超電導線B)で構成される。非超電導線Bにお ける抵抗の温度特性は、Fig. 2 に例示するように、臨界温度 以上にある超電導線 A の常電導抵抗と全く同一の特性を示 すが、冷媒温度下では電気抵抗ゼロの超電導状態に転移し ないものとする。この 2 本の線材を電気的に直列接続して適 切な直流電流Iを通電すると、超電導線Aは従来の超電導式 液面計と同様に動作して、液体に浸漬した部分は超電導状 態で電気抵抗ゼロとなって電圧降下がなく、またガス中の部 分は臨界温度以上の常電導状態(抵抗状態)となって電圧 V_Gを発生する。一方、非超電導線 B は、全長が常に抵抗状 態のままであり、液体中およびガス中のいずれの部分でも電 圧を発生する。ただし、ガス中の部分は超電導線 A と同一の 温度分布となり、結果として発生電圧も VGで同一となる。また、 液体中の部分については、圧力に応じた一定の冷媒温度 Th における抵抗 R(Tb) を生じ、結果として液体に浸漬した線材 長に比例した電圧 $V_L = R(T_b)$ Iが発生する。そこで、超電導線 Aの発生電圧 $V_A = V_G$ と非超電導線Bの発生電圧 $V_B = V_G +$ V_L の差分 $V_B - V_A$ をとれば、非超電導線 Bの液体に浸漬した 部分の電圧 VLのみが観測され、液位を決定できる。

3. 数値解析による動作検証

Fig. 3 に、数値シミュレーション[3]による結果を示す。ただし、線材全長は 300 mm である。超電導線 A の出力 V_A (破線)は、従来の液面計と同様にガス中の線材長と1 対 1 に対応するが、Fig. 2 に示すような常電導抵抗の温度変化に起因して線形性を示さない。一方、非超電導線 B の出力 V_B (点線)との差分である新しい液面計の出力(実線)は液体中の線材長に比例し、液面計として非常に優れていることがわかる。

- 1. Ch. Haberstroh, et al.: Adv. Cryo. Eng. 51 (2006) 679
- 2. M. Takeda, et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond. 19 (2009) 764
- 3. K. Tomachi, et al.: TEION KOGAKU 44 (2009) 366
- 4. T. Inoue, et al.: Abst. CSJ Conf. 83 (2010) 1D-a02
- 5. M. Ishizuka, et al.: TEION KOGAKU 3 (1968) 131







Fig. 2 An example of temperature dependence of resistances per unit length for SC wire A and non-SC wire B.



Fig. 3 Numerical results of terminal voltages for SC wire A and non-SC wire B, and their difference as a function of wire length located in cryogenic liquid.

HPCVD 法により作製したチルト MgB₂薄膜の輸送臨界電流特性

Transport critical current properties of tilted MgB₂ films synthesized by HPCVD method

 山本 明保 (東大); マリナ・プッティ (イタリア学術会議 CNR-SPIN, ジェノバ大); アナトリー・ポリヤンスキー, 亀谷 文健, ドミトロ・アブライモフ, アレクサンダー・ギュレビッチ, デビッド・ラバレスティエ (米国立強磁場研); チェンガン・チュアン, シャオシン・シ (米テンプル大); 下山 淳一, 岸尾 光二 (東大)
 <u>YAMAMOTO Akiyasu</u> (Univ. of Tokyo); PUTTI Marina (CNR-SPIN, Genova Univ.); POLYANSKII Anatolii, KAMETANI Fumitake, ABRAIMOV Dmytro, GUREVICH Alexander, LARBALESTIER David (NHMFL); ZHUANG Chenggang, XI Xiaoxing (Temple Univ.); SHIMOYAMA Jun-ichi, KISHIO Kohji (Univ. of Tokyo)

E-mail: yamamoto@appchem.t.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

金属系超伝導体で最も高い臨界温度(*T*_c~40 K)を持つ MgB₂ は,液体へリウムフリーの 20 K 近傍での応用に向けて積極的に 研究が進められている. MgB₂ は低い異方性と長い超伝導コヒー レンス長に由来して,多結晶体においても輸送電流は容易に流 れると考えられてきた.しかし,近年の研究から MgB₂ 多結晶体 の輸送特性は単結晶等から予想される特性と比較して抑制され ていることが明らかとなってきている.一方, MgB₂ は 2 バンド超 伝導体であり, *c* 軸方向の輸送を主に担うπバンドの挙動は多 結晶体の輸送特性に強い影響を与えると予想されるが,電流 輸送特性におけるマルチバンド効果はよく分かっていない.

本研究では c 軸が 19 度傾いたエピタキシャル MgB₂薄膜 を作製し、その輸送臨界電流特性を評価した.この薄膜はチ ルト方向と垂直に発達した階段状のステップ構造を有し、ス テップに対し平行に ab 面を流れる J_L と、垂直方向に ab 面 と c 軸方向の両方を流れる J_T の 2 種の電流を生じる.両バ ンドが伝導に寄与する J_L に対して、 J_T は σ バンドが擬 2 次元 的であることに由来して主に π バンドによって担われると考 えられることから、これら 2 種の電流を温度、磁場を変化さ せて測定することで、 π バンドの輸送特性に及ぼす影響を評 価することを目指した.

2. 実験方法

HPCVD(Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition)法によ り MgO(211)基板上に c 軸が 19 度傾いたエピタキシャル MgB₂薄膜(膜厚 100 nm)を作製した.この薄膜をマイクロブ リッジ形状に加工し, PPMS を用いて 16 T までの磁場下での 電流-電圧特性をパルス通電による四端子法で測定した.臨界 電流 I_c の電界基準としては 1 μ V/cm を用いた.また,磁気光学 (MO)法により薄膜試料内の磁束密度分布及び J_c を評価した.

3. 結果と考察

チルト MgB₂ 薄膜の 10 K における 2 種の超伝導電流 $J_L と J_T$ の J_c の磁場依存性を Fig. 1(a), (b)に示す.薄膜表面に垂直に外 部磁場を印加した場合(a), J_L は J_T よりも常に高い J_c を示した. 一方,平行磁場下(b)においては,低磁場下で J_{cL} が高く,高磁 場下では J_{cT} が高くなる挙動がみられ, 2 T 付近にクロスオーバー が生じた.これは J_T のジオメトリでは磁場は ab 面に対して平行で あるのに対し, J_L では 19 度ずれているため,上部臨界磁場が J_L と J_T で異なることに由来すると考えられる.規格化磁場(H/H_{irr})に 対してプロットすると, J_{cL} は J_{cT} と比較して常に高い.一方で,低 磁場下において J_{cT} は J_{cL} と異なる特異な磁場依存性を示した.

Fig. 2 に 0.1 T の平行, 垂直磁場下における $J_L \geq J_T$ の温度依存性を示す. J_L , J_T いずれも平行磁場下の方が垂直磁場下よりも J_c が高く, J_c は低温で 10^7 A/cm² 以上に達する. 一方, $J_L \geq J_T$ を比較すると, J_{cL} は温度, 磁場方向に関わらず常に J_{cT} よりも高



Fig. 1. Magnetic field dependence of J_{eL} and J_{eT} at 10 K for the 100 nm MgB₂ tilted film in field perpendicular (a) and parallel (b) to the film. Inset of (b) shows J_{eL} and J_{eT} as a function of normalized field H/H_{irr} .



Fig. 2. Temperature dependence of J_{cL} and J_{cT} under 0.1 T in field perpendicular and parallel to the 100 nm MgB₂ tilted film.

い. これらは, 温度, 磁場強度, 磁場方向によらず J_{cL}は J_{cT}よりも 高いことを示すが, この起源について磁束ピンニング機構, マル チバンド効果の観点から今後より詳細な検討を行う予定である.

In-situ MgB₂バルクを介した MgB₂線材の超電導接続 Superconducting Joints of MgB₂ Wires using In-situ MgB₂ Bulks

<u>一木 洋太</u>,田中 和英,和久田 毅(日立) ICHIKI Yota, TANAKA Kazuhide, WAKUDA Tsuyoshi (Hitachi) E-mail: yota.ichiki.rj@hitachi.com

1. はじめに

MgB₂は、従来の金属系超電導材料に対して高い臨界温 度を有するため、10 K 以上(ヘリウムフリー)で運転する超電 導マグネットの実現が可能である。特にMRIのように高い磁場 安定度が要求されるマグネットへの応用が期待されており、マ グネットを永久電流モードで運転するための技術開発が進め られている[1][2]。我々はこれまでに4.2 K において、MgB₂製 コイルおよび MgB₂製永久電流スイッチを含む回路の永久電 流運転を実証した[3][4]。ただし、超電導接続には超電導は んだを用いており、10 K 以上の運転には未対応である。本報 では、Mg と B の混合粉末を加圧・焼結したバルクを介した MgB₂線材の超電導接続を試作し、その臨界電流特性を評価 した。

2. 実験方法

接続サンプル作製方法の概略を図1に示す。接続する線 材には、Powder-In-Tube 法で作製した外径 φ 0.7 mm の Cu/Fe シース単芯線を用いた。なお線材に充填した粉末は MgとBをボールミル混合した粉末であり、接続前は未熱処理 の状態である。線材端部のコア部を露出させ、SUS 製カプセ ルに挿入した後、MgとBの混合粉末をカプセルに充填してピ ンを挿し込み、プレス機で加圧した。Ar 雰囲気中で 600~ 760℃にて1時間熱処理し、MgとBを反応させ、MgB₂を合成 した。作製した接続サンプルの線材部分に電圧端子を取付 け、四端子法により臨界電流(*I*_c)を測定した。*I*_cは 1 μ V の電 圧が発生した電流値とする。また測定は液体へリウム中(4.2 K)で行った。



Fig. 1 Fabrication procedure of MgB₂ superconducting joint.

3. 実験結果

図 2 に外部磁場ゼロのときの電流-電圧特性を示す。いず れのサンプルも *l*。は数 A であった。ただし、熱処理温度が 710℃, 760℃のサンプルについては、電圧が発生し始めた後 もしばらくは微小な抵抗で電流が流れており、それぞれ 40 A, 70 A 付近で大きな抵抗が発生した。その微小な抵抗は約 1.0 ×10⁻⁴ Ωであり、電流がシースを介して流れたことによるシー スの抵抗が現れていると考えられる。つまり、*l*。として測定され た値は、線材コア部とバルクの界面の *l*。であり、大きな抵抗が 発生し始める電流値がバルクの *l*。である。したがって、線材端 部の断面積を拡大し、線材コア部とバルクの接触面積を十分 に確保することが *l*。向上に有効である。また各サンプルの断 面を観察したところ、いずれも線材端部周囲のバルク密度が低いことがわかった。そこで、線材端部のコア部露出方法等を工夫し、さらに MgB_2 合成時の体積減少によって生じる空隙を減らすことを目的として、バルクを加圧しながら熱処理したサンプルを作製した(熱処理温度:660℃)。その結果、図3に示す通り、熱処理時に加圧しないサンプルでも I_c は大幅に向上した。また熱処理時の加圧が30 MPa のサンプルでは I_c の改善効果が見られなかったが、120 MPa ではコア密度が上昇し、 I_c が約2倍に向上した。



Fig. 2 I-V curves of MgB₂ superconducting joints at 4.2 K in self-field.



Fig. 3 I_c -B characteristics of MgB₂ superconducting joints at 4.2 K.

- R. Penco et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 17, No. 2 (2007) pp. 2291–2294
- W. Yao et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 19, No. 3 (2009) pp. 2261–2264
- M. Takahashi, et al.: Supercond. Sci. Technol., Vol. 18 (2005) pp. 373-375
- M. Takahashi, et al.: TEION KOGAKU, Vol. 41, No. 11 (2006) pp. 525-530

全超電導モータにおける固定子巻線用の低交流損失MgB2線材の提案 Proposal of MgB2 wire with low AC loss for stator winding in fully superconducting motor

<u>久家</u>広嗣, 尾坂 亮太, 柁川 一弘(九州大学); 中村 武恒(京都大学); 和久田 毅(日立製作所) KUGA Hirotsugu, OSAKA Ryota, KAJIKAWA Kazuhiro (Kyushu Univ.);

NAKAMURA Taketsune (Kyoto Univ.); WAKUDA Tsuyoshi (Hitachi)

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

1. はじめに

昨今のエネルギー問題や環境問題を改善する先進技術の1つとして、水素利用社会の可能性が検討されており[1]、 我々の研究グループでは、液体水素を移送するためのポン プを駆動する超電導誘導/同期モータを提案している[2].本 研究では、超電導モータの固定子巻線への利用を想定した、 低交流損失のMgB2線材を提案し、差分法を用いた数値解 析により、従来型に対する損失低減効果を確認する.

2. 低交流損失超電導線材の提案

我々が検討している液体水素ポンプ駆動用の全超電導モ ータは,回転子巻線と固定子巻線がともに鉄心スロット内に分 散配置されるため,他のスロット内の巻線に流れる電流が作る 磁束はほぼ鉄心ティース部を通り,自己磁界が主体となる[2]. そこで、巻線の一候補として想定する MgB,線材の交流通電 時の交流損失を実験的に評価し,数値解析と理論解析を併 用して通電損失の発生機構を解明した[3]. 通電損失を評価 した MgB2線材は、MgB2単芯フィラメントの周囲に Nb シース が配置され、その外側にさらにCuシースが配置された三層構 造線である.このような構造をもつ線材の通電損失は,Bean モデルに基づく MgB2 フィラメント部の履歴損失と, Cu シ 部の渦電流損失の和で与えられる[3]. つまり, 比較的大きな 抵抗率をもつ Nb シース部の損失は非常に小さく無視できる が、MgB2 フィラメント部に流れる大部分の通電電流により、比 較的小さな抵抗率をもつ Cu シース部に渦電流が誘起され, Bean モデルによる理論表式よりも大きな交流損失が生じる.

そこで、Fig.1 に示すような構造にすることで、中心の低抵抗部に渦電流が誘起されず、渦電流損の低減が可能となる. また、超電導部の内半径を R_0 、外半径を R_1 とすると、Bean モデルに基づく単位長当たりの履歴損失Qは、次式のように表される[4].

$$Q = \frac{Q_0}{c^2} \left[(1 - ci_m) \ln (1 - ci_m) + \frac{(2 - ci_m) ci_m}{2} \right]$$

$$\approx Q_0 \frac{c}{6} i_m^{-3} \qquad (ci_m << 1) \qquad (1)$$

ここで, i_m は臨界電流 I_c で規格化した通電電流振幅であり,また $Q_0 = \mu_0 I_c^2 / \pi$, $c = 1 - R_0^2 / R_1^2$ である. (1)式より, 超電導部の損失は幾何学的係数 c に比例しており, 超電導部を中空にすることで, その外半径 R_1 が相対的に大きくなって c が小さくなるため, 履歴損失の低減も可能となることが分かる.

3. 差分法による交流損失の数値解析

新提案する線材構造を採用することによる損失低減効果 を確認するために、従来型との比較を行った.まず、超電導 部のE-J特性としてn値モデルを仮定し、更に今回提案する線 材に関しては、各構造材の断面積を従来型と同じとする条件 でFig.1に対応するように設計し、臨界電流及びn値も従来型 と同じと仮定している.数値解析には、円柱座標系の径方向 を等間隔に離散化した1次元差分法を用いて電磁界分布の 時間変化を求めた.差分法により得られた電磁界分布より、 交流損失は局所的電界と電流密度の積の径方向の空間積 分、さらに1周期にわたる時間積分により求められる. 解析結果の例として26.4 K, 100 Hzにおける単位長当たり の線材全体の交流損失計算結果を比較したものをFig.2に示 す. ただし,線径は0.8 mm,臨界電流Icは192 A, n値は116で ある. Fig.2より,新提案の線材において,全体の通電損失は ほとんど超電導部の損失で表され,さらに従来型に比べ3分 の1程度まで小さくなることが分かる.



Fig.1 Schematic diagram of the proposed MgB₂ wire.



Fig.2 Comparison between AC losses for conventional and proposed structures of MgB₂ wires.

謝辞

本研究は,新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)の平成20年度産業技術研究助成事業(課題番号: 08B38006a)の一環として実施したものである.

- 1. 平林洋美:低温工学 40 (2005) 276.
- 2. K.Kajikawa et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond. 19 (2009) 1669.
- 3. K.Kajikawa et al.: Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 045026.
- 4. G.Vellego et al.: Supercond. Sci. Technol. 8 (1995) 476.

絶縁あり MgB₂ 並列導体で巻き線したコイルの開発2-交流損失特性— Development of an MgB₂ Coil wound with a parallel conductor composed of tapes with insulation 2 - AC loss properties -

文 太俊, 吉留 佑介, 松島 健介, 川越 明史, 川畑 秋馬, 住吉 文夫(鹿児島大学); 柳 長門, 三戸 利行(核融合研); 木内 勝, 小田部 荘司, 松下 照男(九工大), 田中 和英, 和久田 毅(日立); <u>MOON Taejun</u>, YOSHIDOME Yusuke, MATSUSHIMA Kensuke, KAWAGOE Akifumi, KAWABATA Shuma, SUMIYOSHI Fumio(Kagoshima University); YANAGI Nagato, MITO Toshiyuki(NIFS); KIUCHI Masaru, OTABE Edmund Soji, MASTUSITA Teruo (Kyushu Institute of Technology); TANAKA Kazuhide, WAKUDA Tsuyoshi(HITACHI) E-mail: k9810801@kadai.jp

1. はじめに

我々は、MgB₂線材の高性能化のために、丸線ではなく圧 延したテープ線を使用することを提案しており、実際に臨界電 流密度の向上や交流損失の低減が得られることを示している [1]。さらに、このテープ線を束ねた大容量導体開発のために、 2本のテープ線で構成される並列導体によるコイルを開発し、 その試験を行っている。このテープ線は、断面アスペクト比が 2の単芯線であり、2本のテープ間は絶縁している。これまで に本コイルが設計値通りの臨界電流まで安定して通電できた ことを示した[2]。今回は、交流通電時の特性評価を行うため に、交流損失の測定を行った。

2. コイル構造

本コイルは、Fig. 1 に示すように、2 本の絶縁されたテープ 線で構成された並列導体で巻線されていて、2 つのコイルを 同軸に配置し直列接続したものである。テープ線間で電流分 布が均一になるように、コイル間の接続部で 2 本のテープ線 に転位を施している。コイルのターン数は、全体で 540 ターン であり、インダクタンスは 16.4mH であった。使用したテープ線 材は、MgB₂/Nb/Cu で構成された単芯線で、線材外形の断 面寸法は、1.05mm×0.504mm とアスペクト比は 2 である。 MgB₂フィラメント部は、0.71mm×0.23mm となっており、断面 アスペクト比は 3.1 である。

コイルの熱処理は、ステンレス製のボビンに巻線を行った 後に行った。熱処理後に、ステンレス製のボビンからコイルを 取り外して FRP 製のボビンに取り付け、通電試験を行った。

3. 実験方法

本コイルの交流損失を明らかにするために、交流通電をお こない、交流損失の測定を電気的に行なった。コイルの冷却 は、液体ヘリウムの浸漬冷却である。

巻線に使用した線材には、バリア材のNbが使用されている が、実際の応用条件ではNbは常伝導状態にあると考えられ る。そこで、Nbが超伝導状態であることによる交流損失への 影響を避けるため、直流100Aを通電し、その直流電流に交 流電流を重畳させた状態で交流損失の測定を行った。100A 通電時には、巻線部の大部分が0.3Tを超える磁場が印加さ れる。交流電流は、1~14A_{rms}、周波数1~20Hzとした。

4. 結果および検討

測定結果を Fig. 2 に示す。交流電流1サイクル当たりの交流損失を縦軸にとり、交流電流の実効値を横軸にとっている。 2Ams以上ではほとんど周波数依存性は観測されておらず、ヒステリシス損失が支配的であると考えられる。また 1Amsの時に周波数依存性が観測されている。周波数に依存しない成分を求めると、この成分は電流の2.3 乗に比例していた。周波数に比例する成分は、安定化材の Cu の渦電流損失であると考えられる。

ヒステリシス損失を理論的に計算すると、電流の約3乗に比例する。測定値の電流依存性の傾きはこれよりも小さい。この ことは、MgB₂フィラメントの断面形状の凹凸などによる影響や、 巻線内の磁界の乱れなどが影響していると考えられる。今後、 短尺サンプルの交流損失を実測し、これらの影響を調べる。

5. まとめ

絶縁あり MgB2 並列導体で巻線したコイルの交流損失測定 を行った。その結果、ヒステリシス損失が支配的であり、低電 流領域では Cu の渦電流損失も観測された。しかしながらヒス テリシス損失の理論値との乖離が観測されたので、短尺サン プルの交流損失を行い、そのデータを基に、本コイルの交流 損失特性を定量的に明らかにする。

参考文献

- 1. K. Matsushima, et al.: Abstracts of Conference, Vol 81 (2009) p.216.
- 2. Y. Yoshidome, et al.: Abstracts of Conference, Vol 82 (2010) p.71.



Fig.1 MgB_2 coil wound with a parallel conductor composed of tapes with insulation conductor composed of tapes with insulation



Fig.2 AC losses in MgB₂ coil

粉末チューブ法線材を連続急熱急冷処理して作製した各種 A15 型線材 の超電導特性

Superconducting Properties of Several A-15 Conductors Fabricated through PIT Process and RHQ Treatment

<u>井上廉</u>、伴野信哉、竹内孝夫、飯島安男、瀧川 弘幸(物材機構) <u>INOUE Kiyoshi</u>, BANNO Nobuya, TAKEUCHI Takao, IIJIMA Yasuo, TAKIGAWA (NIMS) E-mail: INOUE.Kiyoshi@nims.go.jp

1. はじめに

連続急熱急冷処理(RHQ)装置は Nb₃Al 線材の熱処理方 法として開発された装置で、高温短時間熱処理と急冷を連続 的に行うことができ、Nb₃Al の過飽和固溶体を作ることで、化 学量論組成に近い優れた超電導特性を得ることができる事が 知られている。この装置を他の A15 型化合物に適用したらど のような線材が得られるかを検討してみた。RHQ 装置にかけ る前駆体線材としては Ta 管に各種 A15 化合物粉末を詰め込 んだものを使用した。粉末法は各種 A15 型化合物の線材化 に適用が簡単であるからである。まず、V₃Ga と Nb₃Al の線材 化を試みた。この 2 種類の化合物は高温から急冷すると過飽 和固溶体ができることが知られている。なお、粉末法 Nb₃Al を 使った RHQ 処理の研究は初めてである。

ついで、Nb₃Ga と Nb₃Ge の線材化も試みた。Nb₃Ga と Nb₃Ge は高温から急冷すると、20 Kを越す高い T₀を示すこと が知られている。高温からの急冷下でのみ化学量論組成に 近い化合物が生成するからである。

2. 試料製造法及び特性測定法

外径 20 mm、内径 8 mm、長さ 60 mm の Ta のパイプに。 V₃Ga、Nb₃Al、Nb₃Ga 及び Nb₃Ge の粉末を詰め込み、溝ロー ル加工、カセットローラーダイス加工により、0.82 mm Φ の長尺 線材に加工した。この線材を RHQ 装置にセットし、移動速度 0.4 m/sec、通電加熱長さ 30 m で RHQ 処理を行った。通電 電圧は徐々に増加させ、到達温度を増加させた。また、同一 条件で 600 mm のサンプルが取れるよう通電条件を制御した。

RHQ 処理後、線材表面から電極及び冷媒として使用した Ga を塩酸で除去し、600~800℃で、過飽和固溶体→A15 型 化合物への変態もしくは結晶秩序度向上のための熱処理を 行った。

これらの試料はCuメッキをした後、抵抗法で、臨界温度T。 及び臨界電流I。を測定し評価した。

3. 測定結果および考察

Fig. 1 に V₃Ga 線材で得られた T_o値の RHQ 処理時の最 高到達温度 (Attainable Temperature) 依存性を示した。なお、 最高到達温度は RHQ 処理時に線材に加えられた電力が全 て温度上昇に使われたと仮定して計算したもので、オーバー な見積もりとなっているであろう。

RHQ 処理したままの V_3 Ga線材は到達温度1800℃以下ではA15型化合物相が若干残っているが、1800℃以上となると全て、過飽和固溶体(T_c は4K以下)に変化するため、線材外壁のTaのT_を示す。さらに650℃で追加熱処理すると過飽和固溶体→A15型化合物への変態が起こり、14.2~14.8Kの V_3 GaのT_を示すようになる。この V_3 Gaの変態温度650℃はNb₃Alの変態温度800℃に比べかなり低い。

粉末法による Nb₃Al 前駆体線材を使った場合でも類似し た過飽和固溶体の生成と過飽和固溶体→A15型化合物への 変態が観察された。

変態熱処理後のV₃Ga線材及びNb₃Al線材のI_cの磁界依存性をFig.2にしめした。残念ながらI_c値は従来のNb3Al線

材のジェリーロール法前駆体線材を使った場合に比べるとか なり低いが、前駆体製造法が圧倒的に簡単、低コストになるこ とを考えると、より詳細な検討が望まれる。

なお、磁界増加による I。減少率は V₃Ga 線材の方がずっと 小さく、過去に拡散法線材で得られた傾向と一致している。

Nb₃GaとNb₃Ge前駆体線材を使った場合に得られた超電 導特性についても報告する予定である。



Fig.1 T_c vs. attainable temperature for V₃Ga wires.



Fig. 2 I_c vs. B curves for Nb₃Al and V₃Ga wires.

改良したバリア型 Cu 内部安定化・急熱急冷変態法 Nb₃Al 線材 Modified barrier-type Cu internally stabilized RHQT Nb₃Al wires

竹内 孝夫, 二森 茂樹, 瀧川 博幸, 伴野 信哉, 飯嶋 安男, 菊池 章弘(NIMS); 土屋 清澄, 中本 建志 (KEK);中川 和彦(日立電線)

<u>TAKEUCHI Takao</u>, NIMORI Shigeki, TAKIGAWA Hiroyuki, BANNO Nobuya, IIJIMA Yasuo, KIKUCHI Akihiro (NIMS); TUSCHIYA Kiyosumi, NAKAMOTO Tatsushi (KEK); NAKAGAWA Kazuhiko (Hitachi Cable)

E-mail: TAKEUCHI.Takao@nims.go.jp

1. はじめに

優れた耐歪み特性のため核融合・加速器等への利用が期 待される急熱急冷変態法 Nb₃Al 線材の解決すべき課題の一 つに低コスト・量産性が挙げられる。フィラメント間の電磁気的 結合を断ち切って低磁界不安定性を解消するために導入さ れたTaフィラメント間バリア構造は、原材料コストを押し上げる だけでなく、多芯ビレットの押し出し・伸線工程において Ta/Ta 間の十分な界面強度が実現できていないことに由来し て、Taフィラメントバリア部を起点とした断線を頻発させ[1]、そ の後の製造工程を煩雑化させている。また、急冷後に別途 Cu安定化材を複合する必要があるが、現在実施されているイ オンプレーティング前処理の後に電解メッキする方法と急冷 後複合加工(リスタック)する方法は、両者ともに改善すべき点 が多い。

一方、TaとCuが~1950℃の高温でもほとんど固液拡散反応しないことに着眼して、多芯線中央部にTa被覆Cuフィラメントの形で集中配置させることにより、はじめから安定化材を線材断面内部に組み込んで(図 1(a))急冷後の安定化材複合工程が省ける低コスト・安定化材複合技術(内部安定化技術[2])が開発されている。もし、この内部安定化技術をフィラメント間バリアにも拡張適用しCuフィラメント間バリア構造(図 1(b))を実現できるならば、バリア部においてTa/Ta界面がなくなる(Ta/Cu/Cu/Ta界面に変更する)ことから前駆体製造における断線を抑止でき、また、内部に含むCu安定化材・体積比を相当程度増大できることから急冷後に別途安定化材を複合する必要もなくなり、低コスト化が期待できる。

このような観点から、昨年度は、Cu/Ta/(Nb/Al)六角シング ル線222本と中心ダミーCu/Ta六角線19本をTaシースの中 に配置したバリア型 Cu 内部安定化・前駆体多芯線を試作し た[3]。期待していたとおりに無断線での伸線加工が可能にな ったものの、急熱急冷処理すると各 Nb/Alフィラメントの周りに 配置した約 1.6µm 厚さの Ta 層を貫通してフィラメント間バリア 部の Cu が Nb/Al フィラメント内側に拡散し、結局、Al が Nb に過飽和に固溶した bcc 相フィラメントを生成することができな かった。本研究では Ta 層の厚さを 1.6µm→5µm に厚くし、改 良を試みた。

2. 改良したバリア型 Cu 内部安定化線材の組織と特性

図 2(a)に Ta 層を厚く改良したバリア型 Cu 内部安定化線材 (ϕ 1.36mm)の急熱急冷処理前の断面写真を示す。 Cu/non-Cu 比は 0.16、Ta(Nb)/Nb₃Al 比は 1.47、JR(Nb/Al) フィラメント径は 59µm、各 Nb/Al フィラメント周りの Ta バリア層 厚は 5.0µm、フィラメント間の Cu バリア厚は 6.6µm である。は じめに短尺試料 (120mm)を用いて簡便に実験ができる急熱 急冷シミュレータを利用して、過飽和固溶体が生成する急熱 急冷条件を調べた。その結果、電極間距離が 105mm、通電 する一定電流値が 191-193A、通電保持時間が 1.096 秒の条 件のときに bcc 相過飽和固溶体が生成する条件を見出した。 次いで、過飽和固溶体が生成する条件を見出した。 がいで、過飽和固溶体が生成する条件に関するシミュレータ と reel-to-reel 急熱急冷装置間の換算係数を求め、改良した バリア型 Cu 内部安定化線材を reel-to-reel 装置を用いて 297A と 300A の通電電流値(I_{RHQ})で急熱急冷処理して bcc 相過飽和固溶体多芯線を生成することができた。 I_{RHQ} が 300A の試料の一部は 0.35mm 厚さのテープ状に平ロールで 圧延成形後、変態熱処理を施し曲げひずみ試験試料とした。 変態熱処理した丸線(図2(b))で、4.2K、1.8Kの両温度でフラ ックスジャンプが抑制できていることを確認した(図3)。







Fig. 2 Cross sections of manufactured modified barrier-type Cu internally stabilized RHQT Nb₃Al wires. (a) before RHQ operation, (b) after RHQ operation (I_{RHQ} =300 A).





謝辞 本研究は科研費(特定領域研究 20025008)の助成を受け たものである。

[1] 菊池ら 2010 年度春季低温工学・超電導学会講演概要集, p. 62.

[2] T. Takeuchi et al, IEEE Trans. Appl. Supercond. 16 (2006) 1257-1260.

[3] 竹内ら 2009 年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集, p.152.

中性子回折による RHQ-Nb₃Al 超伝導素線の残留歪み測定

Neutron diffraction measurement of residual strain for RHQ-Nb₃Al superconducting wires

金新哲,徐慶金,中本建志,获津透,土屋清澄,山本明(KEK);菊池章弘,竹内孝夫(NIMS);

ハルヨ ステファヌス, 伊藤 崇芳, 辺見 努(原子力機構);小黒 英俊, 淡路 智(東北大)

<u>Xinzhe Jin</u>, Qingjin Xu, Tatsushi Nakamoto, Toru Ogitsu, Kiyosumi Tsuchiya, Akira Yamamoto (KEK); Akihiro Kikuthi, Takao Takeuchi (NIMS); Stefanus Harjo, Takayoshi Ito (JAEA), Tsutomu Hemmi, Hidetoshi Oguro, Satoshi Awaji (Tohoku Univ.) E-mail: shintetsu.kin@kek.jp

1. はじめに

加速器用超電導磁石の超電導線材の中で、今まで開発 が進められてきた NbTi と Nb₃Sn⁽¹⁾に比べ、Nb₃Al の基礎物性 及び応用に関する研究はまだ不十分のままである。我々は CERN の LHC 加速器アップグレードに向け、急熱急冷法 (RHQ)-Nb₃Al⁽²⁾線材を用いた超電導磁石の開発を進めてお り、Nb₃Al 線材の基礎的特性のさらなる理解は不可欠である。

そこで本研究では、マトリックス材料の種類や安定化銅の 有無に違いがある7種類のRHQ-Nb₃Al超伝導素線について、 中性子回折法を用い、熱処理後の素線の結晶格子内残留歪 み測定を行った。実験は、J-PARC 中性子ビームライン「匠」 において実施した。

2. 中性子回折測定

J-PARCの「匠」はパルス中性子を用いた飛行時間型回折 装置であり、その特徴は固定した検出器で複数の hkl 回折ピ ークを同時に測定することができることである。J-PARC の中 性子源は 1MW 運転で設計されており、現在は既に 120kW で 運転している。入射ビームに対して散乱角が 90°及び-90° になっている2つの検出器バンクが備わっている。そのため、 素線を入射ビームに対して45°傾けて設置することにより、素 線の横及び軸方向の格子定数を同時に測定できる。実験に 用いた素線ではNb₃AIの体積分率が小さいため、匠での測定 は高強度モード(歪み測定精度が 0.01%以下)で行った。

 Table 1 に測定した試料の特徴を示す。試料5のみは素線の中心部(Nb)がマトリックス(Ta)と異なる材料である。

 Table 1 素線試料の特徴

	メッキ	マトリックス	注釈
試料1	Cu	Та	メッキしてから焼成
試料 2	-	Та	メッキなしで焼成
試料 3	-	Та	試料1のCuメッキなし
試料 4	-	Nb	Cu メッキなし(φ 0.7)
試料 5	-	Та	Cuメッキなし
試料 6	Cu	Nb	メッキしてから焼成
試料 7		Nb	試料6のCuメッキ除去

例として、Fig.1に試料6の断面図を示す。Cuメッキ以外、マトリックスはすべてNbを使用している。





素線をすべて 20mm にカットし、各試料を 7 本ずつ束ねて、 7つの試料が連続に測定できるように試料台に並べて固定し た。1つの試料の1回のビーム照射時間は、およそ 20 分間で あった。試料1から試料7までビーム照射位置を移動しながら 測定した後、また元に戻って試料1から試料7まで測定を繰り 返した(3~5回)。

3. 測定結果及び解析

Fig. 2 に、例として試料 1 の横方向(North バンク)からの 1 回目の中性子回折の測定結果を示す。211 面のピークフィ ッティングによる格子定数の解析から、複数回の測定での標 準偏差は約 0.005%以下であった。銅メッキ除去前後である試 料 1 と試料 3 の結果を比較すると、熱収縮率の大きい Cu メッ キによって、素線内の Nb₃Al は横方向と軸方向でそれぞれ 0.051%と 0.043%の圧縮歪みが加算されていることが判った。 試料 3 と試料 7 の比較からは熱収縮率の小さい Ta と大きい Nb マトリックスの違いがはっきりと見られた。その他の詳細考 察については学会において報告する。



Fig. 2 Neutron diffraction pattern of the sample 1

4. まとめ

今回は211面のピークの解析を行い、Nb₃Al素線のCuメッ キの有無及びマトリックス材(Ta、Nb)の違いにより残留歪みが 異なることがわかった。その残留歪みはマトリックス材依存性 が大きく、Cuメッキによる影響はそれよりも小さかった。

5. 今後の予定

Nb₃AI粉末試料の常温及び低温における格子定数測定、素線の格子定数及びJ_cの引張依存性の測定、素線の高温での引張試験を今度の課題としている。

- S. Awaji, et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 16 (2006) p. 1228.
- A. Kikuchi, et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 15 (2005) p. 3372.

過飽和固溶体再スタック法による Nb₃AI 線材の長尺化試作結果 Drawability test results of long length Nb₃AI wire by metastable solid-solution-strand restacking method

<u>中川和彦</u>, 櫻井 義博(日立電線); 伴野 信哉, 竹内 孝夫(NIMS); 土屋 清澄(KEK) <u>NAKAGAWA Kazuhiko</u>, SAKURAI Yoshihiro (Hitachi Cable); BANNO Nobuya, TAKEUCHI Takao(NIMS); TSUCHIYA Kiyosumi(KEK) E-mail: nakagawa.kazuhiko@hitachi-cable.co.jp

1. はじめに

急熱急冷・変態(RHQT)法 Nb3A1線材にとって最大の課題である安定化材の複合化方法として、過飽和固溶体の再スタック法の開発を進めてきた。^{1,2}

再スタック法は過飽和固溶体線材を多数本銅管に組込んで、 伸線により複合化するもので、これまでの他の安定化材複合 法に比べて強固に複合化できる特徴を持っている。しかし、こ れまでは実用レベルの長尺加工が困難だった。

本報告では実用レベル長尺化の初期段階として実施した 100m級再スタック法線材試作について報告する。

2. 実験方法

タンタル外被の Nb/Al 複合多芯線材を RHQ 処理し過飽和 固溶体線材を製作した。タンタル外被線材を使用する理由は、 ニオブ外被線材に比べて、RHQ 処理時に線材表面にガリウ ムとの化合物を生成しにくく、その後の伸線においても加工性 に影響が少ない為である。

次に表面のガリウムを除去して六角成型した 6 本の過飽和 固溶体線材と、同じサイズで六角成型した銅線を中心に配置 して合計 7 本の線材を銅管に挿入して組込んだ。

組込後は引抜き伸線により縮径加工をして、安定化材である銅管と過飽和固溶体線材とを複合化させた。

再スタック法の試作線材仕様を Table 1 に示す。

また、本試作で組込んだ過飽和固溶体線材は、RHQ 処理 条件を従来の定電流モード処理から定電圧モード処理に変 更して用いた。

3. 実験結果と考察

試作線材の組込では、使用する銅管と組込材とのギャップ の設定が重要で、長尺組込のためには組込材の挿入が容易 であることと、組込過程で線材同士の組合せが崩れないことを 両立するようなギャップとして、0.5mmに設定した。

準備した10m長の銅管に組込材7本を挿入することができ、 これを引抜き伸線により複合化加工した。引抜き伸線により線 径φ1.00mm まで加工した結果、途中で一回の断線が発生し たものの、線材長は102mとなり目標長さをクリアした。

その後さらに、この線材を ϕ 0.808mm まで伸線加工を継続 した結果、再度一回断線が発生したが、それ以降は無断線で 伸線でき、ツイスト加工も加えた状態で ϕ 0.808mm で 102m 長 の線材となった。Fig1には製作した 100m 級線材の外観写真 と、Fig2にはその断面写真を示す。

本試作での組込長 10m は、現状の組込法のほぼ限界と考 えられるが、再スタック法線材の安定化銅の複合状態は、汎 用超電導線材と同様のレベルであり、今後組込方法の改善を 進め、km 級長さが実現できるようになれば、様々な用途への 適用可能性が高いと考えられる為、長尺組込法を含めた実用 レベルの長尺化を進めていく。

4. 参考文献

- 1 伴野信哉他、2008 年度秋季低温工学・超電導学会、 1P-p06
- 2 伴野信哉他,2010 年度春季低温工学·超電導学会, 1D-a08

尚、本研究の一部は平成21年度産業技術研究助成事業の 一環で行われた

Table 1.	Specification	of restacke	d wire

number of solid-solution-strand	6
number of central copper dummy	1
diameter of restack wire	ϕ 1.00mm
length of restack wire	102m
number of filament	468
diameter of filament	22μ m
copper ratio	1.3



Figure 1 Over view of 100m-length restacked wire



Figure 2 Cross sectional view of 100m-length restacked wire

1D-a12

過飽和固溶体強加工試料の相変態 Nb₃Al 微細組織観察 Microstructural observation of transformed Nb₃Al phase with severe plastic deformation on the supersaturated solid solution mother phase

<u>伴野信哉</u>,竹内孝夫(物材機構);土屋清澄(KEK);佐枝昌彦(東レリサーチセンタ-);中川和彦,櫻井義博(日立電線) <u>BANNO N</u>, TAKEUCHI T (NIMS); TSUCHIYA K (KEK); SAEDA M (TRC); NAKAGAWA K, SAKURAI Y (Hitachi Cable) E-mail: banno.nobuya@nims.go.jp

1. はじめに

相変態 Nb₃Al 線材の J_c特性は,急熱急冷処理により生成 した母相の Nb-Al 過飽和固溶体への加工によって向上する。 加工によって相変態後の結晶粒サイズが減少することで, 磁束ピン止め点となる粒界が増えたことが大きな要因と 考えられている。一方最近開発された"リスタック法" Nb₃Al 線材では,過飽和固溶体が 99%近い強加工を経験した後で 相変態するため,これまでにない微細組織が観察される可 能性があった。今回このリスタック法 Nb₃Al 線材を対象に EBSD (Electron Backscatter Diffraction) 観察および TEM・STEM・EDS 観察を実施し特徴的な結果が得られたので, J_c特性と合わせながらその組織構造について報告したい。

2. 実験方法

リスタック法 Nb₃A1 線材は, 急熱急冷処理により形成さ れた準安定の Nb-A1 過飽和固溶体線材を安定化材となる無 酸素銅管に再スタック・伸線して製作される [1-2]。その ため相変態前に,母相となる過飽和固溶体相に従来にない 強加工が施されることが特徴となる。これまでの研究から, 過飽和固溶体への加工は結晶粒を微細化するとともに J。 向上の効果があることがわかっている [3]。そういう意味 で,リスタック法 Nb₃A1 線材の組織観察は非常に興味深い。

今回リスタック法 Nb₃A1 線材の微細組織を詳細に観察するため EBSD 観察ならびに透過電子顕微鏡 (TEM) 観察・EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)分析を行い,結晶粒径・結晶方位・組成揺らぎ・板状欠陥組織等の結果を得た。観察した試料の断面図を Fig. 1 に示す(試料名: ME490)。線径,フィラメント数,フィラメント径はそれぞれ1 mm, 1512, 13.6 µm である。

3. 結果と考察

Fig. 2 に EBSD 解析で得られた結晶方位マップ(Inverse Pole Figure) と粒径分布チャートのグラフを示す。単純 な面積平均による粒径 d_N は 237 nm,各面積の重みつき平均 で定義される d_{AF} は 527 nm となり、同じ EBSD 分析で得ら れた従来線材の d_{AF} が 2.6 μ m であるのに比べ [4],格段に 微細化していることがわかる。一方で化合物あたりの Jc @4.2 K-18 T は約 800 A/mm² であり微細化の効果はほとん ど見られなかった。変態法 Nb₃A1 の場合には、粒界密度だ けでなく粒界の方位差も影響があるのかもしれない。

Fig. 3 には Nb₃A1 結晶粒の STEM の明視野像を示す。TEM 観察の場合でも観察される結晶粒は平均して 300 nm 程度 であることが確認された。加えて結晶粒の中には板状欠陥 を含む領域と含まない領域をもつ粒があることも観察さ れた。EDS 分析から,板状欠陥を含まない領域 1,4 では A1 濃度が 22%-25%なのに対し,含む領域 2,3 では 28%近い 値を示すことも確認された。これらのことから,急冷後の A1 リッチ相が板状欠陥を発生させる母体となっている可 能性が高い。一方でこうした領域が磁束ピン止め点になっ ている可能性もある。







Fig. 2. Inverse Pole Figure map and grain size distribution.



Fig. 3. BF-STEM image of Nb₃Al grain of Restack wire.

- N. Banno et al.: 2006 Strain tolerance in technical Nb3Al superconductors Supercon. Sci. Technol. 19 1057.
 N. Banno et al.: 2008 Minimization of the hysteresis loss and low
- Banno et al.: 2008 Minimization of the hysteresis loss and low field instability in technical Nb3Al conductors SuST 21 115020 (7pp).
- 3 N. Banno et al.: 2007 Relationship between bcc-deformation, transformation temperature and microstructure in Nb3Al wires *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 17 2688.
- 4 T. Takeuchi et al.: presented at Applied Superconductivity Conference 2010.

なお本研究の一部は平成21年度産業技術研究助成事業の一環で行われた。

Ex-situ 法 MgB₂ バルクにおける焼結条件と臨界電流特性の関係

Relationship between sintering conditions and critical current properties of ex-situ MgB₂ bulks

田中裕也,山本明保,湯本英宏,荻野拓,下山淳一,岸尾光二(東大)

TANAKA Hiroya, YAMAMOTO Akiyasu, YUMOTO Hidehiro, OGINO Hiraku, SHIMOYAMA Jun-ichi, KISHIO Kohji (Univ. of Tokyo) E-mail : tt106670@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

金属系超伝導体で最高の T_c (~40 K) を持つMgB₂材料は、 液体へリウムフリーの 15-20 K で実用が可能で永久電流回路 の構成も容易なことから、医療用 MRI などへの応用が期待さ れている。しかし、現状のMgB₂線材はNbTi線材、Nb₃Sn線材 と比較して J_cが低く、その原因として多結晶体における低いコ ネクティビティが指摘されている。

MgB2多結晶材料の作製方法には、MgとBの混合原料から熱処理によって MgB2を生成させる *in-situ* 法と、既製の MgB2を反応容器に充填後、加工・熱処理によって線材、バル クを得る *ex-situ* 法がある。*in-situ* 法からは粒間の結合が強く、比較的高い J_cが容易に得られることから盛んに研究が行われ てきたが、原理的に低い焼結密度(約 50%) がコネクティビ ティ抑制の原因であることが明らかになっている[1]。一方、*ex-situ* 法では高密度、組織が均一などのメリットがあるが、*in-situ* 法よりも粒間結合が弱いことが問題であった。

本研究ではex-situ法 MgB_2 多結晶体の結晶粒間の結合を 改善することを目的とし、熱処理条件を系統的に変えた試料 を作製し、それらの微細組織、超伝導特性とコネクティビティ の評価からex-situ法 MgB_2 バルクの焼結機構と臨界電流特 性の関係を考察した。

2. 実験方法

Mg (99.6%、325mesh) と B (99%、300mesh) の混合粉末 をNb 管に封入し、石英管に真空封入後、900℃で2h焼成す ることにより MgB₂バルクを作製した。得られたバルクを粉砕後 SUS316 管に入れ、一軸プレスによって両端を封じるとともに テープ状に成型後、石英管に真空封入し、900℃で240hま での様々な時間熱処理を行った。SUS 管を取り除いて得た焼 結体バルク試料について、SQUID 磁束計による磁化測定か ら超伝導特性を、X 線回折 (XRD) 測定により構成相を、交 流四端子法により常伝導状態の抵抗率とコネクティビティを評 価し、FE-SEM により微細組織観察を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、焼成時間と充填率の関係を示す。なお、充填率 は理論密度に対する試料の密度の割合とした。焼成時間を 長くすることにより充填率は 57%から 79%へ改善がみられた。 これは、900℃という高温での焼成により焼結が進み、多結晶 体内部の空隙が減少したことを示唆する。

Fig. 2 に、焼成時間とコネクティビティ、20 K における J_cの 関係を示す。焼成時間を長くすることによりコネクティビティが 系統的に高くなったことから、焼結が進み結晶粒間の結合が 改善したことが示唆される。とくに、48 h 焼成試料のコネクティ ビティは 18%であり、これは *in-situ* 法で作製したバルク試料 (5~15%)と比較しても高い。また、焼結の進行に伴い J_cも向 上し、最も J_cの高かった 48 h 焼成試料は、3.0×10⁵ A/cm²と いう無配向の *ex-situ* 法バルクとしては高い J_cを記録した。

Fig. 3 に、未焼成試料、24 h 焼成試料、240 h 焼成試料の 研磨面の二次電子像を示す。結晶粒同士が結合していない 未焼成試料と比較して、24 h、240 h と焼成時間が長くなるとと もに、結晶粒間の結合が強くなっていることが確認できた。こ れは 900℃程度の高温で長時間熱処理を施すことにより MgB₂の自発的な焼結が進み、高圧を用いずに粒間結合を改 善可能なことを意味する。一方、240 h 焼成試料には 10 µmを 超える板状の結晶が見られたことから、この試料の J_c が低い 原因として、結晶粒の粗大化によって粒界の密度が低下、す なわちピンニング力が低下したことが考えられる。

 A. Yamamoto, J. Shimoyama, K. Kishio and T. Matsushita, Supercond. Sci. Technol. 20 (2007) 658–666.



Fig. 1. Sintering time dependence of packing factor for *ex-situ* MgB₂ bulks sintered at 900°C.







Fig. 3. SEM images for polished surface of MgB₂ bulk samples; (a,b) before sintering, (c,d) sintered at 900℃ for 24 h and (e,f) sintered at 900℃ for 240 h.

MgB2バルク超電導体の開発

The development of MgB₂ bulks

<u>富田 優</u>, 石原 篤 (鉄道総研); 山本 明保, 湯本 英宏, 下山 淳一, 岸尾 光二 (東大) <u>TOMITA Masaru</u>, ISHIHARA Atsushi (Railway Technical Research Institute); YAMAMOTO Akiyasu, YUMOTO Hidehiro, SHIMOYAMA Jun-ichi, KISHIO Kohji (University of Tokyo) E-mail: tomita@rtri.or.jp

1. はじめに

冷凍機冷却による 20-30 K で応用可能な超電導バルク磁 石として MgB_2 バルク体を検討した。金属系超電導体としては 最高の転移温度 T_c (40 K)を持つ MgB_2 [1]は、超電導コヒーレ ンス長が長く電磁的異方性が低いことから、無配向の多結晶 体においても 10⁵ A/cm²以上の比較的高い臨界電流密度 J_c を持つ巨視的超電導電流が得られる[2]。この結晶粒間にお ける弱結合の不在は、多結晶試料全体にわたっての均一な 超電導電流分布を可能とする[3]。また、 MgB_2 バルク体はマグ ネシウムとホウ素の混合粉末に熱処理を施す *in-situ* 法などに より比較的容易に、かつ低コストで作製可能である。

MgB₂ は線材化研究が積極的に行われているが、弱結合 フリーに由来する特徴は RE 系溶融凝固バルクで研究が進ん でいる超電導バルク磁石としても最適である。すなわち、40 K 以下で動作可能な強力磁石として、輸送・医療等への応用が 期待でき、とくに、高い磁場均質性が求められるMRIなどへの 応用に適すると考えられる。

最近我々はクラックの無い均一な組織を持つ MgB₂ バルク 体を作製する技術を開発し、比較的大型のバルク体の作製 が可能となった。本研究では、MgとBの混合粉末の圧粉成型 体を熱処理することにより円盤型 MgB₂ バルク体を作製し、そ の捕捉磁場特性を評価した。

2. 実験方法

Mg (99.6%、325mesh) とB (99%、300mesh)の混合粉末 を10 mm ϕ または20 mm ϕ 、厚さ5 mmの円盤形に成型し、 熱処理を行うことで MgB₂ バルク体を得た。一部のバルク体に ついては、機械的強度を高めるために MgB₂ バルク体/金属 (SUS)複合体とした。

得られた MgB₂バルク体をヘリウム冷凍機で20 K 以下まで 冷却し、超電導マグネットを用いて無磁場下冷却(ZFC)、ま たは磁場下冷却(FC)条件により5 T の磁場下で着磁を行っ た。バルク体の捕捉磁場特性に関してはバルク体表面、ない し一定ギャップをもって配置したホール素子を用いて測定し、 捕捉磁場の温度依存性、時間依存性などを評価した。なお、 試料温度はバルク体を設置した冷凍機コールドステージの温 度とした。また、バルク体から切り出した試料片に対して、 SQUID 磁束計により磁化測定を行った。

3. 結果と考察

20/22 mm ϕ の MgB₂バルク/SUS 複合体の外観を Fig. 1 に 示す。光学顕微鏡ではマクロスケールのクラック、ボイド等は みられず均一な組織が観察された。バルク体から切り出した 試料の磁化特性を調べたところ、 T_c は約 39 K であり、 J_c は 30 K において 1×10⁵ A/cm²以上であった。

10 mm ϕ バルク体について ZFC 及び FC 条件で5 T の磁 場下で着磁後、バルク体表面中心の直上 5 mm の位置にお いて測定した捕捉磁場のステージ温度依存性を Fig. 2 に示 す。ZFC, FC いずれの着磁条件下でも、ステージ温度が 13 K において 0.25 T を超える捕捉磁場が得られた。また、バルク 径のより大きな 20 mm ϕ バルク体について捕捉磁場を測定し たところ、13 K において試料表面で約 1.5 T の捕捉磁場が得 られた。



Fig. 1. Photograph of a disk-shape MgB₂ bulk/SUS composite $(20/22 \text{ mm}\phi, 5 \text{ mm}^{4})$.



Fig. 2. Trapped field as a function of cold-stage temperature for a MgB₂ bulk with 10 mm $\phi \times 5$ mm^{*l*}. The bulk was field-cooled (FC) in 5 T to 13 K or zero-field-cooled (ZFC) to 13 K followed by an application of 5 T. Trapped field of the bulk was masured after removal of the external field by a hall-sensor which locates 5 mm over the center of the bulk surface.

4. 結論

 MgB_2 バルク体を作製し、超電導バルク磁石としての可能 性を検討した。20 mm ϕ MgB₂ バルク体において約 1.5 T の捕 捉磁場(ステージ温度 13 K)が得られた。バルク体の臨界電流 密度、微細組織の改善により捕捉磁場の向上は可能で、 MgB₂ バルク体は数テスラ級の強力超電導バルク磁石候補と して有望であるといえる。

- J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, *Nature* 410, 63 (2001).
- [2] D. C. Larbalestier et al., Nature 410, 186 (2001).
- [3] 山本明保, アレクサンダー・グレビッチ, デビッド・ラバレス ティエ, 下山淳一, 岸尾光二, 応用物理 79,48 (2010).

MgB₂ バルク体におけるホットプレス条件と臨界電流密度の関係 Relation between hot pressing condition and curitical current density in MgB₂ bulks

山本 佳昭,池田 博 (筑波大)

YAMAMOTO Yoshiaki, IKEDA Hiroshi (University of Tsukuba)

E-mail: ikeda@bk.tsukuba.ac.jp

1.Introduction

MgB₂ 超伝導体は、金属間化合物超伝導体で最高の超伝 導転移温度 (T_c =39K)を持ち、高い上部臨界磁場を示すこ となどから、液体水素で到達可能な 20K 付近での様々な実 用化が構想されている。一方で、実用線材として用いられ ている NbTi や Nb₃Sn などと比べ高磁場下での臨界電流 密度 (J_c)特性が低いことが実用上の課題である。それに対 して様々な MgB₂線材で、ホットプレス (HP) 加工による J_c 特性の改善が報告されている[1][2]。これは、HPにより MgB₂ 試料中の空隙がつぶされ高密化したことで、電流阻 害因子が減少したことに起因する。一方で本研究室で圧力 200~700kg/cm²・温度650~750 ℃の範囲で HP したとこ ろ、HP 条件の高温・高圧化によって試料の密度が変化しない にも関わらず、 J_c 特性の低下が見られた。本研究では、HP 条件の高温・高圧化による J_c 特性低下の要因について報告 する。

2.Experimental

原料となる Mg 粉末と B 粉末をに秤量し、in-situ PICT 法によって MgB₂ バルク試料を作製した。焼成温度は最も 高い J_c 値を得られた 690 ℃を用いた。焼成した MgB₂ 試 料をアルゴン雰囲気中で加熱しながら一軸性 ($\parallel H_a$) のプ レス (HP) を施した。HP 条件は、圧力 200~700kg/cm²・ 温度は 650~750 ℃の範囲で行った。得られた試料に対し て PPMS(Physical Property Measurement System)装置 を用いた比抵抗測定と、MPMS(Magnetization Property Measurement System)装置を用いた磁化測定を行った。ま た、X 線回折装置を用いて半値幅の比較を行った。得られた 結果から、異方性・粒間結合性・結晶性の観点から HP 条件 と J_c 特性の関係を考察した。

3.ResultsandDiscussion

Fig.1 に 750 °Cで HP した試料における、試料密度と $J_{c}(20K, 2T)$ 、(100) ピークの半値幅の HP 圧力との関係を 示す。Fig.1(a) から HP 圧力の高圧化に伴い、試料密度が 改善されることが見て取れる。また、non HP 試料の 40K における比抵抗 $\rho(40K)$ は 101 μ Ωcm であったのに対して、 400kg/cm² で HP した試料の $\rho(40K)$ は 27 μ Ωcmにまで減 少した。これらのことから、HP により試料が高密度化し、 電流経路が増加したと考えられる。事実、Fig.1(b) において 400kg/cm² で HP した試料の $J_{c}(20K, 2T)$ 値は non HPの 試料と比べて、およそ 3 倍にまで改善されている。

一方で、*J*_c の値は 400kg/cm² をピークにそれより高圧側 では低下している。これに対して粉末 XRD パターンから得 られた半値幅は 400kg/cm² 以上の範囲では低下しており、 結晶性の向上を示している。これは HP 圧力の高圧化により 粒成長が促進され、粒径が大きくなったことに起因すると考 えられる。

Fig.2に上部臨界磁場 H_{c2} と不可逆磁場 H_{irr} の温度依存性

を示す。non HPの試料と比べ、400kg/cm² で HP した試料 の H_{c2} と H_{irr} にはほとんど変化が見られなかった。それに 対して、700kg/cm² で HP した試料は、 H_{c2} 、 H_{irr} がとも に低下している。20Kにおける H_{irr} で比較すると、約 0.5T の低下が見られた。これは、粒成長に伴うピンニングの減少 に起因していると考えられる。

以上の結果は、HPによる粒成長を抑制できれば、さらに *J*。 特性は改善される可能性があることを示唆するものである。 本報告では、粒間結合性や異方性についても議論する予定で ある。



Fig. 1: HP Puressure dependence of the density, the FWHM of the (100)peak and J_c under 2T at 20K for MgB₂ bulks.



Fig. 2: Temperature dependence of H_{c2} and H_{irr} for MgB₂ bulks.

- K. Shinohara, T.Futatumori and H.Ikeda., Physica C, 468 (2008) p.1369-1371.
- [2] A. Matsumoto, et al.:Abstracts of CSJ Conference, Vol.81(2009)p.223

Mg 金属管を用いた外部拡散法 MgB2線材の組織と超伝導特性

Superconducting properties and structures of ${\rm MgB}_2$ wires prepared by external diffusion process using Mg tube

<u>金澤 昌哉</u>,大野 高弘,小笠原 典宏,山田 豊,太刀川 恭治(東海大); 熊倉 浩明,松本 明善(NIMS) <u>KANAZAWA Masaya</u>, OHNO Takahiro, OGASAWARA Norihiro, YAMADA Yutaka, TACHIKAWA Kyoji (Tokai University); KUMAKURA Hiroaki, MATSUMOTO Akiyoshi (NIMS) E-mail :qyyqr273@ybb.ne.jp

1. はじめに

Mg 金属と B 粉末との拡散反応により合成される MgB₂ は、空孔の少ない緻密な組織を呈しており、高い臨界電流密 度が期待される。本研究では、Mg 管の内側に B 粉末を充填 する外部拡散法により作製した MgB₂ 丸線の組織と超伝導特 性について報告する。先の研究では材料の加工に溝ロール を用いたため、Mg 管が四角く加工され、熱処理後四隅に未 反応の Mg が多く残留することが見られので、本実験では溝ロ ールを行わず全て円形ダイスを用いた引き抜き加工を行っ た。

2. 実験方法

Fig. 1 に外部拡散法による MgB₂線材の試料作製方法を示 す。外径/内径が 12/6 mm φ の純鉄管に、外径/内径:6.0/3.5~ 4.0 mm φ の Mg 金属管を挿入後、5 mol%の SiC 粉末を添加し たアモルファス B 粉末を充填し、冷間で線引きして直径 1.0~ 0.8 mm φ の丸線材を作製した。630℃×5 h、Ar 雰囲気中で熱 処理を行い、一部の試料において熱処理の後半 30 min、10 MPa のホットプレス処理を行った。4.2 K における臨界電流 (Ic)の磁場依存性については物質・材料研究機構(NIMS)に おいて測定した。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に、Mg 金属管外径/内径:6.0/4.0 mmφ の試料を冷間 引き抜き加工により作製した、線材直径 0.8 mmφ 試料の横断 面光学顕微鏡写真を示す。前報では溝ロール加工により、 Mg 金属管が四角く加工され、四隅に Mg が残留していたが、 本報では全て引き抜きでの加工を行うことでほぼ均一に Mg 金属管が丸く加工された。(b)の熱処理後の写真を見ると、中 央に拡散反応により生成した MgB₂ があり、その周りには Mg の拡散により、空孔が生じていることがわかる。MgB₂ コアにお ける Mg と B の EPMA 分析によると、MgB₂コア中央部と外周 部との差はほとんど見られず、Mg:B=1:2.5~2.2 とやや B rich であるが、前報に比べて化学量論比に近い値となった。

Fig. 3 に 4.2 K における臨界電流密度 (J_C) の磁場依存性を示す。Mg 金属管、外径/内径:6.0/3.5、6.0/4.0 mmφ ともに線材直径 0.8 mmφの試料の方が、5~12 T それぞれで約2 倍程度 J_C 値が高くなった。10 T における J_C 値は 420 A/mm² (I_C = 21 A)、5 T における J_C 値は 3700 A/mm² (I_C =187 A)といずれも高い値を示した。



Fig. 1 Preparation procedure of MgB_2 wires by external diffusion process using Mg tube.



Fig. 2 Macrostructures of cross sections in MgB_2 wires of 0.8 mm ϕ in diameter. (a) as drawn, (b) heat-treated at 630°C for 5 h.



Fig. 3 Magnetic field dependence of $J_{\rm C}$ at 4.2 K for the MgB_2 wires heat-treated at 630°C for 5 h.

Mg 拡散法により作製した MgB₂線材の組織と超伝導特性 The superconducting properties and microstructure of MgB₂ tapes fabricated by Mg diffusion process

<u>熊倉 浩明</u>、松本 明善、戸叶一正、和田 仁(物材機構)、許 子萬、木村 薫(東大) <u>KUMAKURA Hiroaki</u>, MATSUMOTO Akiyoshi, TOGANO Kazumasa, WADA Hitoshi(NIMS), HUR Jahmahn, KIMURA Kaoru(Tokyo Univ.) E-mail: KUMAKURA.Hiroaki@nims.go.jp

【諸言】 MgB₂線材の作製法としては、原料の混合粉末 を金属管に充填して加工・熱処理をする、いわゆるパウダ ー・イン・チューブ法 (PIT) 法が一般的であるが、PIT 法では MgB₂ コアの充填率がかなり低いために、高い臨界 電流密度 J_c を得ることが困難である。そこで我々は Mg を B 層の外部から拡散によって供給する方法により MgB₂線材を作製し、高い J_c 特性を得ることに成功してい る。本研究では、この Mg 拡散法によって単芯、7 芯なら びに 19 芯の丸線材を作製し、線材の組織と臨界電流特性 を調べた。

【実験方法】 内径 3.5mm、外径 6mm の Ta 管の中心に 径 2mm の純 Mg 棒を配置し、Ta 管と Mg 棒との隙間に B(+SiC)混合粉末を充填した後、溝ロールならびにローラ ーダイスにより径 1.3mm のワイヤーに加工した。また、 このワイヤーを7本または 19本束ねてさらに Cu-Ni 管に 挿入し、径 1.3mm の 7 芯あるいは 19 芯のワイヤーに加 工した。これらの線材から長さが 50mm の短尺線材を切 り出し、600-800°C で 15 分から 10 時間熱処理した。こ れらの線材の組織を調べると共に MgB2反応層の Vickers 硬さを測定した。また種々の温度、磁界中で臨界電流 I_c を測定した。

【結果】 反応層あたりの J_cを最高にする熱処理温度は 640°C 近傍であり、また最適熱処理時間は1時間程度であ る。熱処理温度が Mg の融点である 650°C を越えると I_c の再現性が悪くなるが、これは Mg コアの融解が起こると Mg の表面張力によって線材長手方法の Mg の分布が不均 ーになるためと考えられる。640°C で1時間 熱処理した 線材は、いずれも 10⁵A/cm² に近い J_c値を示すが、I_cは多 芯線材の方が単芯線材よりも高い。

図1に10mol%のSiCを添加し、640°Cで1時間熱処 理した Taシース単芯線材、7芯線材、ならびに 19芯線材 の断面の光学顕微鏡写真を示す。単芯線材では B の充填 層が Mgの拡散距離に比べてはるかに厚いために、Mgコ ア近傍の B 層しか Mg と反応しておらず、外側の B 層は 未反応のままである。7芯線材においては、B層の厚さが 単芯線材に比べてはるかに薄いために大部分のB層はMg と反応して MgB2 が生成しているが、一部にまだ未反応の B が残留している。19 芯線材では、B 層厚がさらに薄く なり、B 層は完全に Mg と反応して MgB2となっている。 単芯線材においては熱処理温度を上げたり、熱処理時間を 長くすると反応相の厚みは増大するが、結晶粒の粗大化が 起きて反応層当りの Ja特性は低下してしまう。すなわち、 640°C という比較的低温の温度で短時間熱処理するのが 高い反応層あたりの J_cを得るために有効であり、線材の 電流容量である Icを上げるためには、Mg コアと B 層との 界面の面積を増大させて生成する MgB2 化合物の量を増 大させるのが有効である。このために、単芯線材よりも多 芯線材の方が高い Leを示す。

MgB₂反応層の Vickers 硬さは熱処理温度とともに上昇 するが、640℃ では約 1300 となった。これは通常の PIT 法線材の値である~400 よりもはるかに高く、高圧合成した充填率 100%のバルク材の値である~1700 に近い。これより Mg 拡散法では十分に緻密な MgB2層が形成されていると考えられる。

100µm



Mono-filament wire

7-filament wire



19-filament wire



Fig. 1 Optical microscope images of the cross sections of mono-filament, 7-filament and 19-filament wires fabricated with Mg diffusion process. Heat treatment condition: $640^{\circ}C \times 1hr$.

内部 Mg 拡散 MgB2線材のマクロ組織に及ぼす熱処理条件の影響

Influences of heat treatment conditions on macrostructure in MgB2 wires

prepared by an internal Mg diffusion method

<u>嶋田 雄介</u>,久保田 雄貴,波多 聰,池田 賢一, 中島 英治(九州大学);

松本 明善, 戸叶 一正, 熊倉 浩明(NIMS)

<u>SHIMADA Yusuke</u>, KUBOTA Yuki, HATA Satoshi, IKEDA Ken-ichi, NAKASHIMA Hideharu (Kyushu University); MATSUMOTO Akiyoshi, TOGANO Kazumasa, KUMAKURA Hiroaki (NIMS) E-mail: nk-y-shimada@mms.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

MgB2 超伝導体の問題点として、磁場中において臨界電 流密度(*J*c)が大きく低下することが挙げられる。最近開発され た内部 Mg 拡散(IMD: internal Mg diffusion)法により、10T 以 上の高磁場領域においても高い *Jc* を示す MgB2線材が作製 可能となった⁽¹⁾が、実用には更なる *Jc* の向上が求められる。*Jc* は内部組織の影響を受けるため、熱処理条件の最適化等が 重要となる。例えば、640°C-1 hの熱処理で作製した IMD線 材は全磁場領域で高い *Jc* を示すが、800°C-1 hの熱処理で作 製した IMD線材の *Jc* はゼロである。本研究では、IMD線材の マクロ組織に及ぼす熱処理条件の影響を明らかとすることを 目的とし、走査電子顕微鏡法を用いて熱処理条件の異なる MgB2線材のマクロ範囲での組織観察を行った。

2. 試料作製および実験方法

ロッド状の純 Mg を Ta パイプに挿入後、非晶質 B 粉末 (Mg: B=1.3:2(mol 比))とSiC 粉末(10 mol% SiC)の混合粉 末を、MgとTaの隙間に充填した。その後、溝ロール加工およ び線引き加工を行い、単芯線を作製した。次に、単芯線を Cu-10 wt% Ni パイプに7本挿入し、溝ロール加工と線引き加 工を行い、7 芯線を作製した。これに、Ar 雰囲気中で 640°C-1h または 800°C-1h の熱処理を施し、Mg 原子を B 粉 末側に浸透させ、MgB2 多芯線材を得た。

エタノールを用いて湿式研磨した線材断面試料を、走査電 子顕微鏡(SEM) (加速電圧: 5-10 kV, Working Distance = 5-10 mm)により観察した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、640°C-1h の熱処理により作製した IMD 線材の SEM 像を示す。像の左右方向が線引き方向である。Ta 被覆 管 (Ta sheath) に沿って暗いコントラストの領域が見られる。 これは線材中心側の MgB2 結晶化領域 (Crystallized MgB2 region) に対して MgB2 結晶がほとんど存在しない未結晶化 領域(Uncrystallized region)に対応している⁽²⁾。このような未結 晶化領域は線引き方向に均一な厚さで存在している。また、 Fig. 1 中に矢印で示した明るい領域には、元素分析の結果、 Mg が多く存在していることが分かった。これは、クラックに浸 透した Mg が酸化して形成した MgO である可能性がある。

Fig. 2 に、800°C-1h の熱処理により作製した IMD 線材の SEM 像を示す。640°C 熱処理線材とは異なり、結晶化 MgB2 および未結晶化領域の分布が均一ではない。例えば、場所 によっては線材の中心側にも未結晶化領域が分布しており、 Fig. 2 右側のように MgB₂結晶化領域がほとんど存在しない領 域もある。

ここで、熱処理温度の影響を考える。Mgの融点は650°Cであるため、640°C熱処理時のMgの反応は基本的に固相反応であり、線材中心側のMgとBの接している領域から徐々にMgB2を形成しながら線材外側へ反応が進行すると考えられる。一方、800°C熱処理時のMgは液体のため、線材中心側でMgB2が形成するだけでなく、B粉末間の空間や、熱処理

炉内で下側に位置する領域に溶けたMgが流れ込み、結果としてMgB2の不均一な分布をもたらしている可能性がある。

いずれの試料においても、電気的結合度の低下の要因となり得るクラックが線引き方向に沿って観察された。しかも、それらのクラックは未結晶化領域にも観察された。そのため、クラックは熱処理前の機械加工時に発生していることが示唆された。また、クラックの幅は 800°C 熱処理線材のほうが広い傾向にあり、クラックの成長に熱処理が影響していることがわかった。



Fig. 1 Cross-sectional SEM image of the wire heated at 640°C for 1 h.



Fig. 2 Cross-sectional SEM image of the wire heated at 800° C for 1 h.

- 1. K. Togano et al.: Supercond. Sci. Technol., 22 (2009), 015003.
- 2. 嶋田 雄介ら: Abstracts of CSJ Conference, 82 (2010) 117.

In−situ 法 MgB₂/Nb/Monel 線材の臨界電流密度 *J*_c — 線径依存性 — Critical Current Density of *In−situ* MgB₂/Nb/Monel Wire

-Outer Diameter Dependnce-

<u>中山 佳威</u>, 鈴木 康正, 尾崎 泰文, 吉田 史治(日大理工); 前田 穂(UOW); 久保田 洋二(日大理工) <u>NAKAYAMA Yoshitake</u>, SUZUKI Yoshimasa, OSAKI Yasufumi, YOSHIDA Fumiharu, (CST, Nihon Univ.); MAEDA Minoru (UOW); KUBOTA Yoji(CST, Nihon Univ.) E-mail: MPD@nihon-u.ne.jp

1. はじめに

臨界温度 $T_{\rm C}$ =39K の金属系超伝導体の MgB₂は、20K 近 傍での実用化に向けた研究が盛んに行われている。そのた めにはMgB₂の高L化が必要である。

ここでは、In-situ 法を用いて、 $MgB_2/Nb/Monel$ 線材を作製 し試料断面のSEM画像、 J_C の線径依存性^[1]を調べ、その結 果を報告する。

2. 実験

試薬の Mg (99.9%, 300-760µm)と B (95%, 0.85µm)を化学 量論比 Mg/B = 1/2 に秤量する。これらを Ar ガス中で 40 分混合した後、 φ 5.3 の圧粉型に入れ、4tの重さを 10 分間加 えて圧粉体に成型する。これを長さ 40mm、外径 φ 9.5、肉厚 2mm の Nb シースに詰め、溝ロールで外径 φ 3.47 まで圧延加 工を施す。この外側に外形 φ 6.0、肉厚 1.265mm の Monel パ イプを装着する。これを再び溝ロールで外径 φ 0.93 まで圧延 加工し、その後丸ダイスを用いて外径 φ 0.87、 φ 0.602、 φ 0.400、 φ 0.206 まで縮径する。これらを 650℃-0.5, 1, 2, 4h の熱処 理を行い試料とした。

試料の I_c は超伝導マグネットを用いて最大5T まで、温度 20K で、 I_c 測定装置を用いて測定した。 I_c は試料に 1 μ V/cm の電場が発生した電流で定義した。 J_c は I_c を MgB₂ コアの断 面積で割って求めた。また試料表面を観察するために SEM を用いた。

3. 結果

Fig.1.に 650℃-2h で熱処理した Ø0.87 の試料の横断面イメ ージを示す。中心部の黒色の濃い部分より内側が MgB2 コア 領域である。コア部の形状は相似でありほとんど線材径には 依存していない。

Fig.2.に外径 ϕ 0.87、外径 ϕ 0.602、外径 ϕ 0.206 を 650℃で 熱処理した試料の $J_{\rm C}$ vs. $B_{\rm ex}$ を示す。外径 ϕ 0.87 の試料は 熱処理時間(*time*)2h で炉冷、 ϕ 0.602 の *time* が 1h で炉冷、 ϕ 0.206 は 1h でクエンチによりそれぞれ作製した。Fig.2.より線 材系が小さくなればなるほど、外部磁場の値によらず $J_{\rm C}$ が向 上していることが分かる。



Fig.1. SEM image of $\phi 0.87$ wire after heat treatment.

Fig.3.に外径 ϕ 0.206 の 650°Cで作製した試料の J_c vs. time のグラフを示す。炉冷とクエンチした試料を比較すると、 外部磁場が低い場合、クエンチで作製した場合の方が高い J_c を示している。しかし、外部磁場が高くなると、炉冷とクエン チ試料で J_c の差は少なくなる。5Tでは、炉冷で作製した試料 の J_c がクエンチのものよりも大きくなっている。これらより、低 磁場側で高い J_c を示すのはクエンチした試料である。一方、 高磁場側で高い J_c を示すのは炉冷の試料のようである。詳細 な検討は当日報告する。



Fig.2. $J_{\rm C}$ at 20K vs. $B_{\rm ex}$.



Fig.3. $J_{\rm C}$ at 20K vs. time.

参考文献

 Y. Watanabe, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol.81 (2009) p.166

In-situ 法による MgB₂/Nb/Monel 線材の臨界電流密度 *J*_C — Mg 粒径依存性 — Critical Current Density of *In-situ* MgB₂/Nb/Monel Wire -Magnesium Size Dependence-

<u>尾崎 泰文</u>,中山 佳威, 鈴木 康正,吉田 史治(日大理工);前田 穂(UOW);久保田 洋二(日大理工) <u>OSAKI Yasufumi</u>, NAKAYAMA Yoshitake, SUZUKI Yoshimasa, YOSHIDA Fumiharu (CST, Nihon Univ.); MAEDA Minoru (UOW); KUBOTA Yoji (CST, Nihon Univ.) E-mail: MPD@nihon-u.ne.jp

1. はじめに

金属系超伝導体の中で最も高い臨界温度を持つMgB₂は、 J_cを向上させるための様々な研究が行われている。

本研究では、MgとBの混合粉を充填した金属シースを圧延加工後、熱処理を行う*In-situ*法を用いて MgB2/Nb/Monel 試料を作製した。試料断面の SEM 画像、 J_C の Mg 粒径及び線径依存性^[1]を調べたので、その結果を報告する。

2. 実験

実験に用いたMg試薬の純度と粒径は、それぞれ99.99% 3000-5000µm、99.9% 300-760µm、99.9% 150µm、99.8% 50µmの4種類である。試薬のMgとB(95% 0.85µm)を化学量 論比Mg:B=1:2で秤量した。これをArガス中で40min混合した 後、 φ5.3の円柱状の圧粉型に入れ4tで10minの加重で圧粉 体に成型する。これを長さ40mm、外径 φ 9.5、内径 φ 5.5のNb シースに詰め、溝ロールで外径 φ 3.47まで圧延加工を施し、さ らに外側に外径 φ 6.0、内径 φ 3.5のMonelパイプを装着する。 これを再び溝ロールで外径 φ 0.93まで圧延加工した後、丸ダ イスを用いて外径 φ 0.87と φ 0.602の線材を作製した。 φ 0.87の 線材は650℃-30、60、120、240minの熱処理を、φ 0.602の線 材は650℃-30、60、120minの熱処理を行い試料とした。

試料表面を観察するためにSEMを用い、MgB₂ Coreの断 面積はSEM画像のNbより内側の面積で定義した。試料の 20Kでの I_c は超伝導マグネットを用いて最大5Tまで測定した。 I_c は試料に1 μ V/cmの電場が発生した電流で定義した。 J_c は I_c をMgB₂ Coreの断面積で割って求めた。

Table 1. Specifications of samples

Sample	O.D. (mm)	Mg Size (µm)	Core Area (10^{-2} mm^2)
#1-1	0.87	3000-5000	5.7
#1-2	0.87	300-760	6.2
#1-3	0.87	150	6.8
#1-4	0.87	50	5.8
#2-1	0.602	3000-5000	2.5
#2-2	0.602	300-760	3.0
#2-3	0.602	150	3.3
#2-4	0.602	50	3.5

3. 結果

試料の諸元をTable 1.に示す。

Fig.1. に熱処理条件650℃-120minで作製した#1-1~#1-4 試料の20KにおけるJ_C対磁場依存性グラフを示す。#1-1と #1-2試料は、#1-3と#1-4試料に比べて5T付近ではJ_Cが高く、 逆に低磁場側では、#1-3と#1-4試料の方が#1-1と#1-2試料よ りJ_Cが高くなっている。

Fig.2. に熱処理条件650℃-60minで作製した#2-1~#2-4試 料の20KにおけるJ_C対磁場依存性グラフを示す。試料作製時 のMgサイズが大きいほどJ_Cが高くなっている。

Fig.3. に熱処理条件650°C-60minで作製した#2-1~#2-4試 料の20Kにおける磁場1T、2T、3T、4T、5Tでの J_c 対Mgサイズ のグラフを示す。試料作製時のMgサイズが大きいほど J_c が高 くなっている。詳細な検討は当日報告する。





Fig.2. $J_{\rm C}$ at 20K vs. $B_{\rm ex}$.



Y. Watanabe, et al.:Abstracts of CSJ Conference, Vol.81 (2009) p.166

MgB₂テープ線材における J_cの磁場温度依存性 J_c-B-T dependence of MgB₂ tapes fabricated by PIT method

<u>松本 明善</u>, 北口 仁, 熊倉 浩明(物質・材料研究機構) <u>MATSUMOTO Akiyoshi</u>, KITAGUCHI Hitoshi, KUMAKURA Hiroaki (NIMS) E-mail: matsumoto.akiyoshi@nims.go.jp

1. はじめに

MgB₂ 超伝導体の研究は現在、実用化を目指して世界各 国で活発に進められており、MRI 用マグネット等への実用化 の研究も行われつつある。そのような状況の中、臨界電流密 度(*J*_c)特性の向上はさらなる応用範囲の拡大のために重要 である。我々のグループではホットプレス法によって作製した MgB₂線材において高い *J*_cが得られている事を報告してきた。 これはテープコア部の充填率の増加に伴うコネクティビティー の上昇が要因の一つであることがわかった。本研究では、通 常のパウダー・イン・チューブ(PIT)線材における *J*_cの温度依 存性および異方性について検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

MgB₂線材は通常の PIT 法によって作製した。MgH₂ (99.8%)とアモルファス B(99.99%)の混合粉末を用いた無添加 混合粉末、およびこれらの粉末にさらにナノサイズ SiC (30nm)、 エチルトルエンの2つの不純物を同時添加した混合粉末を用 意した。これらの粉末をそれぞれ外径 6.3mm φ、内径 3.5mm φの Fe 管に詰め込み、溝ロール圧延、および平ロール圧延 を施した。以後、無添加線材および C 添加線材と呼ぶ。得ら れた両線材をアルゴンガス雰囲気下で 630℃、1 時間の熱処 理を行った。得られた試料については SEM や XRD による組 織観察、および電気抵抗率測定や臨界電流特性測定等の超 伝導特性評価を行った。臨界電流密度特性評価のために温 度、磁場および磁場印加方向を変化させながら、測定を行っ た。

3. 結果と考察

Fig.1 は無添加線材とC 添加線材のそれぞれの線材を厚 さ方向に研磨しながら X 線回折図形を得たデータから MgB。 の I002 と I110 のピーク強度を厚さ方向依存性として得た結果を 示す。比較のために MgB2 粉末における I002/ I110 は 0.7 であっ た(図中に直線で示した)。これに対して、テープ線材ではい ずれも1を超えており、c 軸配向する傾向が見られていること がわかる。ただし、00/ピークだけ観察されるわけではない。 方、この図は厚さ方向に研磨をしているため、両端部が鉄シ ースに近い領域となる。Fig.1 からはその両端部が中央部に 比べて I002/ I110 の値が高い傾向が見られる。つまり、鉄シース 部付近ではやや配向度が高いことを示唆している。Fig.2 にテ ープ上面から観察した SEM 像を示す。この図から c 軸配向し た板状の結晶も見られるが、それとは全くランダムな方向に成 長している結晶も多数観察される。以上のデータより、 in-situMgB,テープ線材においても c 軸配向の傾向が見られ るが、その配向度は極めて緩やかであると考えられる。

Fig.3 に無添加テープ線材における J_cの温度磁場依存性 の結果を示す。図中には磁場をテープ面に対して垂直 (90deg と表示)と平行(0deg)に印加方向を変化させた結果を 示した。組織的には緩やかな配向傾向にあることを示したが、 J_c は低温高磁界では磁場印加方向に強く依存していることが わかった。一方、ホットプレスを行った線材についても同様の 測定を行った。それらの結果もホットプレスを行っていない線 材とほぼ同様の結果が得られた。つまり、ホットプレスによって 配向化も進むが、通常の PIT 法と比べても大きな変化は見ら



Fig.1 Relative intensity ratio of I_{002}/I_{110} of MgB₂ peaks in pure and C-doped MgB₂ samples.



Fig.2 Typical SEM image of MgB₂ grains in pure MgB₂ tape.



Fig.3 J_c -*B*-*T* curve of pure MgB₂ tape.

れなかった。このことは J。特性向上の主要因がホットプレスによる充填率の向上であることを示唆している。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金 19760016 の助成を受けて実施されたものである。

ブロック層が厚い鉄系超伝導体の臨界電流特性 Critical current properties of Fe-based superconductors with thick blocking layers

<u>下山淳一</u>、获野拓、佐藤伸也、川口直登、清水保章、町田健次、山本明保、岸尾光二(東大院工、JST-TRIP) SHIMOYAMA Jun-ichi, OGINO Hiraku, SATO Shinya, KAWAGUCHI Naoto, SHIMIZU Yasuaki, MACHIDA Kenji, YAMAMOTO Akiyasu, KISHIO Kohji (Univ. of Tokyo, JST-TRIP) E-mail: shimo@sogo.t.u-tokyo.ac.jp (J. Shimoyama)

【はじめに】これまでに鉄ニクタイド系超伝導体において、銅酸化物超伝導体に匹敵する多様な結晶構造を有する物質が発見されている。これは逆ホタル石型構造を持つ鉄ニクタイド層の柔軟性にもよるが、ブロック層がペロブスカイト型構造類縁の酸化物層でも構成できることが大きい。我々は、昨年よりこのようなペロブスカイト類縁構造の厚い酸化物層を有する数多くの新規鉄系超伝導体を設計、合成してきた[1-7]。その結果、Fe面間の距離は銅酸化物超伝導体 CuO2 面間距離よりも大きく変化することが明らかとなり、本系の混合状態におけるピンニング、臨界電流特性と結晶構造の関係の研究に銅酸化物超伝導体との対比を含めて興味が深まった。

ブロック層が厚くなるなるとともに電気的磁気的異方性が大きくなることが銅酸化物超伝導体ではよく知られており、 T_c で規格化した温度で比較した場合、異方性の増大とともにH // cにおける不可逆磁場が系統的に低下すること、磁場中での J_c もほぼ同様な傾向を示すことがわかっている。銅酸化物超伝導体で異方性が大きな代表的物質 Bi 系超伝導体の CuO₂面間距離は12.1 Å であるが、鉄ニクタイド超伝導体においては、はるかに長い Fe 面間距離($d_{\text{Fe-Fe}}$)を持つ物質群を我々は発見している。Fig. 1 には 22438、2254<u>11</u>相と呼んでいる鉄ニクタイド超伝導体の結晶構造を示した。



Fig. 1 Crystal structures of layered iron pnictides with thick blocking layers, 22438 and 2254<u>11</u> phases. [AE : Ca, Sr, Ba, M : Sc, (Mg,Ti), (Sc,Ti)]

以上の背景のもと、我々はブロック層が厚い鉄ニクタイド超 伝導体の焼結体試料の磁化特性を調べており、前回はブロッ ク層の厚さと不可逆曲線の関係を報告した。今回はさらにブロック層が厚い 2264<u>12</u>相まで含めて、不可逆曲線に加えて粒 内J_cの評価を行ったので報告する。 【実験】一連の焼結体試料は石英封管内における固相反応 法により作製した。これらの試料について SQUID 磁束計を用 いた磁化測定を行った。不可逆磁場の決定に用いた閾値は 0.02 G で、粒内 J_cとしておよそ 300 A/cm²に相当する。粒内 J_cの温度磁場依存性は磁化ヒステリシス曲線の幅から Bean モ デルにより算出した。ここで粒径は SEM による微細組織観察 結果より 3 µm とした。

【結果と考察】本研究では、(Fe₂As₂)(Ca₄(Mg,Ti)₃O₈) [T_c = 42 K, $d_{\text{Fe-Fe}} = 16.7 \text{ Å}$, (Fe₂As₂)(Ca₅(Sc,Ti)₄O₁₁) [33 K, 20.6 Å], および(Fe₂As₂)(Ca₆(Al,Ti)₄O₁₂) [32 K, 22.7 Å]の磁化特性を 評価した。粒内 Jc の温度、磁場依存性の一例として、Fig. 2 に(Fe₂As₂)(Ca₅(Sc,Ti)₄O₁₁)について調べた結果を示した。こ れら3 試料の5K、低磁場下での J_c は6.5~9 x 10^5 A/cm²の 間であり、ブロック層の厚さとの明瞭な相関は認められなかっ た。粒径評価の曖昧さを考慮すると、厚いブロック層を持つ、 即ち2次元性が極めて強い物質群では、粒内J。はもはやブロ ック層の厚さに依存せず、Fe2As2 モノシートにおける臨界電流 特性を反映したものであることが示唆された。また、温度や磁 場の上昇に伴う粒内J。の減衰はいずれの試料においてもFig. 2 に示したように急激であり、T。で規格化した温度における不 可逆磁場は、Bi 系 2212 相銅酸化物超伝導体と同程度もしく はそれ以下であるなど、これらの系では本質的にピンニング力 が弱いことが確認できた。講演では、他の鉄ニクタイド超伝導 体の特性も紹介し、銅酸化物超伝導体と比較しながら、ブロッ ク層の厚さと臨界電流特性の関係を議論する。



Fig. 2 Intragrain J_c vs H plot for (Fe₂As₂)(Ca₅(Sc,Ti)₄O₁₁).

【参考文献】[1] H. Ogino *et al*, *SuST* **22** (2009) 075008. [2]. H. Ogino *et al.*, *SuST* **22** (2009) 085001. [3] S. Sato *et al.*, *SuST* **23** (2010) 045001. [4] N. Kawaguchi *et al.*, *Appl. Phys. Exp.***3** (2010) 63102. [5] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Exp.***3** (2010) 63103. [6] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 072506. [7] H. Ogino *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 115005

— 94 —

鉄オキシニクタイド多結晶バルク体の微細組織と粒間臨界電流特性

Microstructure and inter-granular critical current properties of polycrystalline iron-oxypnictide bulks

山本 明保 (東大); ジャニー・ジャン, 亀谷 文健, アナトリー・ポリヤンスキー, ジェレミー・ワイス, エリック・ヘルストロム, デビッド・ラバレスティエ (米国立強磁場研究所); アルベルト・マルティネリ, アンドレア・パレンゾーナ, マッテオ・トロピアーノ, マリナ・プッティ (イタリア学術会議 CNR-SPIN, ジェノバ大)

<u>YAMAMOTO Akiyasu</u> (Univ. Tokyo); JIANG Jianyi, KAMETANI Fumitake, POLYANSKII Anatolii, WEISS Jeremy, HELLSTROM Eric, LARBALESTIER David (NHMFL); MARTINELLI Alberto, PALENZONA Andrea, TROPEANO Matteo,

PUTTI Marina (CNR-SPIN, Genova Univ.) E-mail: yamamoto@appchem.t.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

鉄ニクタイド系超伝導体は、ZrCuSiAs型(1111系)の層状オキ シニクタイドで最高 55 K の高い超伝導転移温度を有し、低温で 非常に高い上部臨界磁場と粒内臨界電流密度を示す[1,2]. 一 方で 1111 系鉄オキシニクタイドは 4 または 5 元系からなる化学 的、材料科学的に複雑な物質であり、現在までに報告されてい る多結晶体試料はいずれも不純物相を含み、単相試料の合成 は容易ではない[3]. このような不純物相の存在、および結晶粒 界における粒間弱結合は、多結晶体における粒間臨界電流密 度が粒内臨界電流密度と比較して 2,3 桁低い原因となっている と考えられる.本研究では SmFeAs(O,F)について、焼結処理、 等方加圧熱処理を施すことにより不純物の少ない緻密な多結晶 バルク体試料を作製し、これらの処理が微細組織と臨界電流特 性に及ぼす影響について調べた.

2. 実験方法

Sm, As より作製した SmAs と, Fe, Fe₂O₃, FeF₂を混合後, ペレット成型し, 石英封管中で 1000°C, 24 時間の熱処理を行い SmFeAsO_{0.85}F_{0.15}バルク体を作製した(As-prepared: A1 試料). 得られたバルク体の一部に対して 1250°C, 24 時間の常圧下焼結 処理(Sintered: S1 試料), 200 MPaの圧力下において900°Cで10 時間の HIP 等方加圧熱処理(HIPed: H1 試料)を施した. 試料は 粉末 X線回折により構成相を, FESEM(走査型電子顕微鏡)によ り微細組織を, SQUID 磁束計により磁化及び残留磁化を, 磁気 光学法により磁束密度分布及び臨界電流密度(J_c)を評価した.

3. 結果と考察

X線回折結果よりS1,H1 試料ではA1 試料と比較して不純物 相SmOF,FeAs が減少した.一方で,S1,H1 試料では格子定数 の微増がみられ,焼結,HIP処理中にSm1111相中のフッ素量が 減少したことが示唆された.図1に各試料のFESEM像を示す. 焼結,HIP処理を施すことで試料内の空隙が減少し,とくにH1 試料では緻密な組織が観察された.S1 試料では焼結により結晶 粒径の増大がみられ,結晶粒界にクラックが認められた.焼結, HIP処理後には,A1 試料で存在した結晶粒間のFeAs濡れ相が みられず,組織の純度が向上したことが分かる.

図2に残留磁化の印加磁場依存性を示す. A1 試料では結晶 粒間と粒内の臨界電流に対応する明瞭な二段転移が認められ た. S1 試料では粒間 J_c に対応する低磁場側の転移が消失し, 粒内 J_c に対応する高磁場側の転移が増大した. これは,結晶粒 径の増大が粒内電流に寄与する一方,粒界のクラックが粒間電 流を抑制したことを示唆する. H1 試料では低磁場側の転移の増 大がみられ,粒間 J_c は A1 の 300 A/cm²から 400 A/cm² に改善し た. 一方で, HIP 処理試料は不純物相が少なく緻密な微細組織 を持つことを考慮すると得られた J_c の増加は少ないといえる. こ の理由として,磁化から見積もった T_c は A1, S1, H1 試料でそれ



Fig. 1. Low (a,c,e) and high (b,d,f) magnification secondary electron microscopy images for A1 (a, b) S1 (c, d) and H1 (e, f).



Fig. 2. Remanent m agnetization (m_R) as a f unction o f m aximum applied field (H_a) for all the samples.

ぞれ 50,45,37 K であり、低い T_c が考えられる. Sm1111 多結晶 体で最高の J_c を持つ試料の T_c が 55 K[1]であることを考慮すると、 T_c すなわちドープ量が J_c に強い影響を与えることが示唆される.

4. まとめ

焼結, HIP 処理により Sm1111 多結晶バルク体の微細組織の 緻密化と高純度化に成功した. とくに HIP 処理試料は既に報告 された試料中で純度, 緻密度が最も高いものの一つといえる. 一 方で, 緻密かつ高純度試料で粒間 J_c が低かったことは, オキシ ニクタイド多結晶体における本質的弱結合をより強く示唆する.

- [1] A. Yamamoto et al., Supercond. Sci. Technol. 21, 095008 (2008).
- [2] 山本明保 ほか, 第79回低温工学・超電導学会 講演概要集p.57.
- [3] 亀谷文健, 山本明保, A. A. Polyanskii, D. Abraimov, P. Li, and D. C.
 - Larbalestier, 日本金属学会誌 74, 444-452 (2010).

Fe122 単結晶の臨界電流特性

Critical current characteristics of Fe122 single crystals

<u>筑本 知子</u>,田辺 圭一 (ISTEC);平田渉,宮坂茂樹,田島節子(阪大理) <u>CHIKUMOTO Noriko</u>, TANABE Keiichi (ISTEC); Wataru Hirata, Shigeki Miyasaka, Setsuko Tajima (Osaka Univ.) E-mail: chiku@istec.or.jp

1. はじめに

鉄ニクタイド系高温超電導体は比較的高い T_c及び B_{c2}をもっていることから、応用上注目を集めている。実用材料化のためには当該材料の臨界電流密度(J_c)特性の把握および適切なピン止め中心の導入による高 J_c化が必要である。

鉄ニクタイド系高温超電導体のうち BaFe₂As₂ (Fe122)は Fe サイトの Co 置換、Ba サイトの K 置換、あるいは As サイトの P 置換により超電導特性が現れ、T_c 値はそれぞれの置換量に 依存することが知られている。一方、その臨界電流特性につ いては、系統的な研究が行なわれていない。

そこで、本研究では、Co置換及び P置換した Fe122 単結 晶について、臨界電流特性評価を行い、比較を行なったので、 その結果について報告する。

2. 実験方法

測定には Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ (x=0.06, 0.1, 0.15) 及び BaFe₂(As_{0.65}P_{0.35})₂ の4種類の組成(仕込み)の単結晶を用いた。磁化率測定から求めた T_c (オンセット)はそれぞれ約 12.5K、23.3K、12.2K、29.2K であった。

磁化測定は SQUID 磁束計 (Quantum Design 社)を用いて、 すべて結晶の c 軸に平行に磁場を印加して行い、磁気ヒステ リシスの大きさから、拡張 Bean モデル¹を用いて J_c値を算出し た。

3. 実験結果

Fig. 1 に Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂(x=0.1)の J_c -B曲線の温度依存 性を示す。測定した全温度領域にわたって YBC0 系で報告 されているようなピーク効果がみられている。同様なピ ーク効果は x=0.06 及び 0.15 の試料においてもみられた。

Fig. 2 に規格化したピン力密度 $(F_p/F_{p, max})$ を b = B/B_{irr} に対してプロットした結果を示すが、非常によくスケー リングされることがわかる。また、 $F_p/F_{p, max}$ =Ab^p(1-b)^q の式を用いた fitting を行なったところ (図中実線)、 p=1.46 及び q=2.11 となった。さらに、同様の解析を Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ (x=0.15) についても、行なったところ、 p=1.53 及び q=1.69 (Fig. 3)であった。

これらの値は NdBa₂Cu₃0_y溶融凝固試料と非常に近い値² であり、類似のピン止め機構が働いていることが示唆さ れる。

一方、BaFe₂(As_{0.65}P_{0.35})₂においては、ピーク効果は観察されなかった。

当日は以上の結果をもとに詳しい考察を行なう。

4. 謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託及び日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムにより助成を受けて実施したものである。。



Fig.1 Field dependence of J_c for a Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂(x=0.1) single crystal.



Fig.2 Plots of scaled volume pinning forces $F_p/F_{p,max}$ versus reduced field $b=B_a/B_{irr}$ for a $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2(x=0.1)$ The line is a fit with $F_p/F_{p,max} = Ab^p(1-b)^q$.



Fig.3 Plots of scaled volume pinning forces $F_p/F_{p,max}$ versus reduced field $b=B_a/B_{irr}$ for a $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2(x=0.15)$ The line is a fit with $F_p/F_{p,max} = Ab^p(1-b)^q$.

- 1. E.M. Gyorgy, et al., Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 283.
- 2. M.R. Koblischka, et al., Phys. Rev. B 58 (1998) 2863.

FeTe_{0.5}Se_{0.5}超伝導線材の電流輸送特性と微細構造観察 Transport properties and microstructure of FeTe_{0.5}Se_{0.5} superconducting wires

<u>尾崎 壽紀</u>,出口 啓太,水口 佳一,熊倉 浩明,高野 義彦(物質・材料研究機構) <u>OZAKI Toshinori</u>, DEGUCHI Keita, MIZUGUCHI Yoshikazu, KUMAKURA Hiroaki, TAKANO Yoshihiko (NIMS) E-mail: OZAKI.Toshinori@nims.go.jp

1. はじめに

LaFeAs(O,F)などの鉄ヒ素化合物と比較して FeSe などの 11 型鉄系超伝導体は結晶構造が最も単純であり毒性も低い。 また、上部臨界磁場(H_{c2})が高いことなどから応用への可能性 が期待される。しかしながら、これまで鉄系超伝導線材におい て transport J_c を観測した報告は少ない。我々は、鉄シースを 用いた in-situ Powder-In-Tube (PIT)法で作製した Fe(Te,Se) 線材の超伝導電流の通電に成功した[1]。そこで今回、11 型 鉄系超伝導体の線材化を目指して ex-situ PIT 法を用いて FeTe_{0.5}Se_{0.5} 超伝導線材を作製した。また、熱処理が超伝導特 性に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法

FeTe_{0.5}Se_{0.5}超伝導線材は鉄シースを用いた ex-situ PIT 法 で作製した。鉄シースに詰める FeTe_{0.5}Se_{0.5}粉末は固相反応 法を用いて作製した多結晶体を粉砕した。粉末を充填した鉄 シースを、まず溝ロール圧延で、約 2.5 mm 角のロッドに加工 し、ついでダイス線引きにより約 1.1 mm 径のロッドに加工した。 加工後、約 4 cm の短尺試料を切り出し、1 atm アルゴンガス 雰囲気中で石英ガラスに封入した後、150-500°C で 2 時間、 熱処理を行った。Fig. 1 に 200°C で 2 時間熱処理を行った FeTe_{0.5}Se_{0.5}線材の断面図を示す[2]。

評価方法は、結晶構造を X 線回折法(XRD)で、また超伝 導特性は物理特性測定装置(PPMS: Physical properties measurement system)を用いて直流四端子法で測定した。 Transport J_c の電界基準は 1 μ V/cm とした。微細組織観察は 走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning electron microscope)を用 いて行った。

3. 結果及び考察

FeTe_{0.5}Se_{0.5}多結晶体は、XRDの結果からほぼ単相を示し、 $T_c^{onset} = 15.7 \text{ K}$ 及び $T_c^{zero} = 12.8 \text{ K}$ を示した。

Fig.2 に ex-situ PIT 法で作製した FeTe_{0.5}Se_{0.5} 超伝導線材 の電気抵抗率の温度依存性を示す[2]。FeTe_{0.5}Se_{0.5} の粉末を 鉄シースに詰めて加工するだけで、3.2 K でゼロ抵抗が得ら れ、 $J_c = 2.8 \text{ A/cm}^2$ (2 K)を示した。更に 200°C で 2 時間、熱処 理を行うことで $T_c^{\text{zero}} = 9.1 \text{ K}$ まで向上し、 J_c は 2 K 及び 4.2 K でそれぞれ、82.5A/cm² 及び 64.1 A/cm²を示した。これは、熱 処理を行うことで粒界特性が改善されたためと考えられる。し かしながら、 T_c^{onset} は多結晶体と比較して 4 K 以上低い。これ は圧延加工によってFeTe_{0.5}Se_{0.5}結晶に歪が導入されたためと 推察される。

Fig.3 に 200°C で 2 時間、熱処理を行った FeTe_{0.5}Se_{0.5} 超伝 導線における J_c の磁場依存性(4.2 K)を示す。比較として in-situ 法で作製した Fe(Te,Se)線材の J_c の磁場依存性(4.2 K) を示す。ex-situ 法で作製した FeTe_{0.5}Se_{0.5}線材は in-situ 法で 作製した線材より、自己磁場において約 5 倍高い J_c を示し、 磁場中における J_c の低下も低い。今後作製プロセスを改善し、 J_c を向上させることで鉄系超伝導線材の応用への可能性が 広がると期待される。

4. 謝辞

本研究の一部は(独)日本学術振興会の特別研究員奨励 費(22・10227)の助成を受けて実施されたものである。



Fig.1 Optical micrograph of the cross section of $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$ wire after heat treatment at 200°C for 2 h.[2]



Fig.2 Temperature dependence of resistivity for FeTe_{0.5}Se_{0.5} superconducting wires for different annealing temperatures T = 150-500°C.[2]



Fig.3 Magnetic field dependence of transport J_c at 4.2 K for Fe(Te,Se) wire using ex-situ and in-situ PIT method.

- Y. Mizuguchi, et al.: Appl. Phys. Express 2 (2009) 083004.
- T. Ozaki, et al: IEEE Trans. Appl. Supercond. (in press)