

# 高温超伝導 SQUID を用いた DC/AC 複合小型磁化率計の開発

## Development of a Compact Magnetometer with a DC/AC Magnetic Field using a HTS- SQUID

高木 竜輝, モハマド マワルディ サーリ, 石原 優一, 堺 健司, 紀和 利彦, 塚田 啓二(岡山大自然)  
 Ryuki Takagi, Mohd Mawardi Saari, Yuichi Ishihara, Kenji Sakai, Toshihiko Kiwa, Keiji Tsukada(Okayama Univ.)  
 E-mail: en420472@s.okayama-u.ac.jp

### 1. はじめに

物質はそれぞれ固有の磁化率を持ち、磁化率を計測することで物質を特定すると同時に、各物質の含有量評価が可能である。従来の磁化率測定装置には、直流磁場強度を変化させ B-H 特性を計測する DC 磁化率計や、交流磁場の周波数を変化させ磁化率変化を計測する AC 磁化率計がある[1]。

すでに我々は、高温超伝導 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)を用いた試料振動方式の小型 DC 磁化率計について報告した[2]。本研究では、装置の付加価値を高めるため交流機能を複合化した小型磁化率計の開発を行なった。サンプルから発生する二次的磁場を検出する交流ピックアップコイルの最適設置方式について検討し、交流磁場応答を計測、比較を試みた。

### 2. DC/AC 複合磁化率の構成

Fig. 1 に開発した DC/AC 複合磁化率計の概略図を示す。システムは主に振動機構、電磁石、磁場検出部、および HTS-SQUID より構成される。試料は 10 mm × 30 mm × 10 mm のアクリル製のケースに充填し、アクチュエータに固定されたアクリルプレートに乗せた。装置の全体を電波シールドで覆うことで環境磁場ノイズの影響を低減させた。

DC 計測機能では、直流磁場中に置かれたサンプルを振動させることで、サンプルから発生する二次的磁場をサンプル下部に置かれたピックアップコイルにより検出した。検出した信号をピックアップコイルに直列に接続されたインプットコイルを通して HTS-SQUID に伝達する。HTS-SQUID で検出した信号はロックインアンプに入力され、磁場強度と位相を測定した。また、サンプルの移動変位を光位置センサにより検出し、ロックインアンプに参照信号として入力することで、振動周波数成分を検波した。光位置センサの出力信号をそのまま使用した場合、出力信号ははずみ成分をもち、正確な検波ができないため、ヒステリシス比較回路を用いて矩形波 (TTL) に変換することで正確な検波を可能にした。

AC 計測機能としては、DC 計測と同様の電磁石より交流磁場を印加し、ロックイン検波には交流磁場印加時の発信器の信号を用いた。また、DC 計測用ピックアップコイルとは別に、印加磁場に対して直交して AC 計測用ピックアップコイルを配置した。

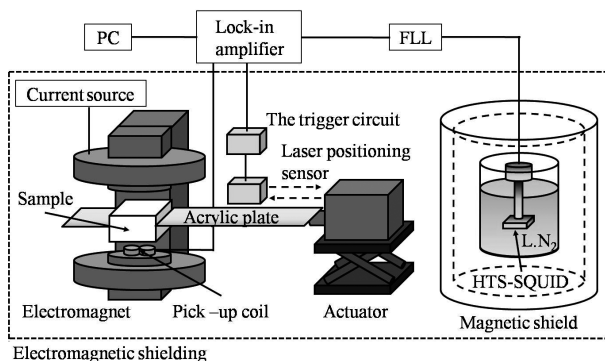


Fig. 1 Schematic View of the compact DC/AC magnetic susceptibility meter.

### 3. 実験方法

開発した DC/AC 複合磁化率計の AC 機能を評価するため、ピックアップコイルの設置方法によって出力信号を計測し、最適条件を検討した。(a)軸型、(b)平面型の二種類の AC 計測用ピックアップコイルの設置方法を提案した。ピックアップコイルは電磁石磁極面に対して鉛直方向に設置し、1 辺 7 mm の正方形コイルを採用することにした。サンプルはポリスチレン樹脂中に 1 vol% の酸化鉄を均一に分散させたテストサンプルを使用した。測定条件は直流磁場 0 mT、交流磁場 10 mT<sub>pp</sub>、周波数 40 Hz、測定間隔 1 mm とし、ライン測定を行った。

### 4. 実験結果および報告

Fig. 2 に(a)軸型と(b)平面型ピックアップコイル設置方式での出力信号を示す。軸型と平面型の設置方式において、テストサンプルを用いて交流磁場応答のライン測定を行なった結果、軸型の方が平面型に比べ、約 3 倍の高い出力信号を示した。これはサンプルの形状に大きく影響を受けるものであり、軸型には面積の大きいサンプル底面からの磁束が鎖交するため大きな信号強度になったと考えられる。また二つのコイルを逆向きに接続する一次微分コイルを用いているため、コイル間の中心 23-24 mm 付近で両方のコイルに同強度の磁束が鎖交し、出力信号を打ち消しあっていることが分かる。出力信号を打ち消しあった後、多くの磁束が鎖交するコイルが切り替わるので位相が反転することが確認できた。

以上の結果より、本研究で開発したシステムを用いることで、従来の M-H 特性と合わせて磁化率変化を検出でき、本システムの有用性を示した。

本研究は産業イノベーション加速事業により実施したものである。

### 参考文献

- [1] K. Tsukada, T. Kiwa, H. Tahara, E. Miyake, H. Yamada, A. Tsukamoto, and A. Kandori: IEEE Trans. Appl. Supercond. 19 (2009) 878.
- [2] M. M. Saari, K. Sakai, T. Kiwa, A. Tsukamoto, S. Adachi, K. Tanabe, A. Kandori, and K. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys 51 (2012) 046601.

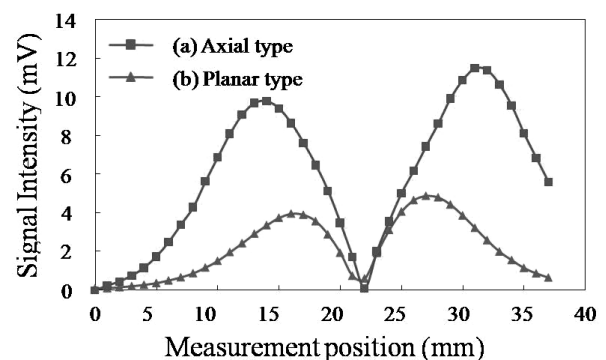


Fig. 2 Magnetic signal from test sample detected by SQUID.

# 三角形管内を流動するスラッシュ窒素の圧力損失低減、伝熱劣化特性 Pressure-drop reduction and heat-transfer deterioration of slush nitrogen in triangular pipe flow

大平 勝秀、奥山 惇、高橋 幸一 (東北大 流体研)

OHIRA Katsuhide, OKUYAMA Jun, TAKAHASHI Koichi (Institute of Fluid Science, Tohoku University)

E-mail: ohira@luna.ifs.tohoku.ac.jp

## 1. 緒言

極低温液体中に液体と同成分の固体粒子が混在する固液二相スラッシュ流体は、高密度流体、融解熱を利用する機能性熱流体として優れた特徴を持っている。実用化に向け様々な断面形状をもつ管内での流動・伝熱特性を把握することは重要である。発表者は Fig. 1 に示すスラッシュ水素を利用した高効率水素エネルギーシステムを提案して研究開発を行っている。本発表では、固液二相スラッシュ窒素が三角形管内を流動する際の圧力損失低減、伝熱劣化特性、および可視化実験で得られた結果について報告する。

## 2. 実験装置および実験条件

流動試験装置はランタンク、テストセクション (伝熱試験部と可視化部)、キャッチタンクから成る。伝熱試験部を Fig. 2 に示す。伝熱試験部は一辺20 mm (水力直径11.55 mm) の無酸素銅製正三角形管であり、長さ800 mmの管外壁に巻いたニクロム線により一定の熱流束で加熱する。長さ550 mmでの圧力損失を測定する。バルク温度および局所熱伝達率測定のため、温度センサを8個取り付けている。実験時の平均流速0.6~4.1 m/s ( $Re$ 数 $2.0 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ )、固相率0.4~22 wt.%、熱流束 $q = 10, 20 \text{ kW/m}^2$ である。

## 3. 実験結果および考察

非加熱時においては、流速1.8 m/s以上の全ての固相率において圧力損失低減が現れた。同一流速の液体窒素と比較して最大低減量は16%である (固相率11 wt.%)。円管 (内径10 mm) の最大低減量23%に対して、三角形管の低減量が小さくなる理由として、前報の正方形管 (一辺12 mm、最大低減量12%)と同様に、液体の乱流エネルギーが大きく、低減効果が相対的に小さくなるためと考えられる。加熱時 ( $q = 10 \text{ kW/m}^2$ ) の流速と単位長さ当たりの圧力損失および局所熱伝達率を Fig. 3 に示す。熱伝達率は温度センサ  $T_6$  での測定値である。流速1.8 m/s以上の全ての固相率において、圧力損失低減が発生している。最大低減量は18%である (固相率13 wt.%)。液体窒素と比較した熱伝達率は、圧力損失低減と同様、流速1.8 m/s以上のほぼ全ての固相率において熱伝達劣化が現れ、最大劣化量は15%である (固相率12 wt.%)。熱流束 $q = 20 \text{ kW/m}^2$ および温度センサ  $T_3, T_4, T_5$  においても、 $T_6$ と同様の熱伝達劣化が現れた。加熱時においても、非加熱時と同様な圧力損失低減、伝熱劣化を定量的に示している。圧力損失低減、伝熱劣化が現れる現象として、これまで報告した円管、正方形管と同様な現象が考えられる。即ち、管内流速が増加し擬均質流になると、固体粒子が管中央部に移動し、固体粒子と管壁面との干渉が減少する。更に、管中央部に移動した固体粒子群が管壁面での乱流の発達、管壁面から管中央部への熱の拡散を抑制する。スラッシュ窒素/液体窒素の圧力損失比 ( $r_{dp}$ )、熱伝達率比 ( $r_h$ ) を Fig. 4 に示す。円管 (内径10 mm)、正方形管 (一辺12 mm) と比べ、三角形管の  $r_h$  は全般に  $r_{dp}$  よりも大きい傾向を示す。スラッシュ流体の配管内圧力損失、伝熱のいずれの特性に重点を置くかにより配管断面形状を選定することが考えられる。

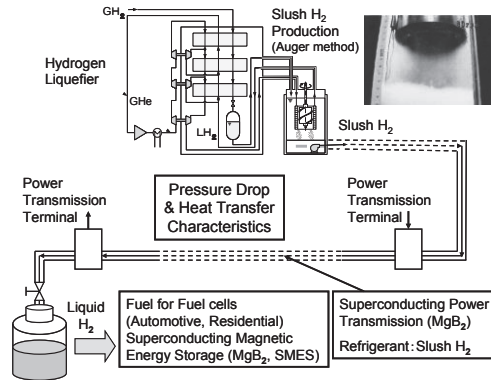


Fig. 1 Synergetic effect when combining the slush hydrogen and superconducting equipment.

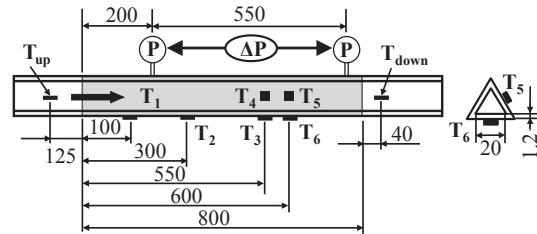


Fig. 2 Details of the heat transfer pipe.

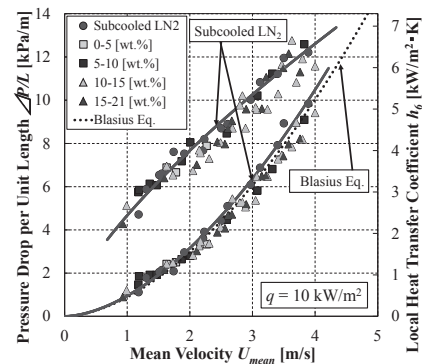


Fig. 3 Pressure drop and local heat transfer coefficient at  $T_6$  of slush  $N_2$  ( $q = 10 \text{ kW/m}^2$ ).

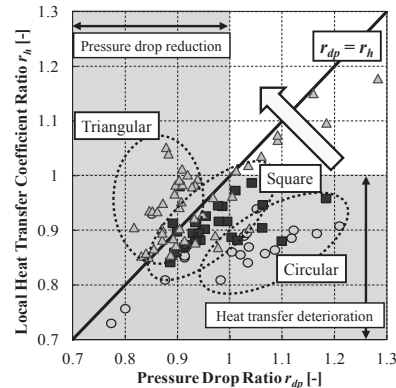


Fig. 4 Correlation between the pressure drop ratio and the heat transfer coefficient ratio of slush  $N_2$  ( $q = 10 \text{ kW/m}^2$ ).

# 超流動ヘリウムヒートパイプにおける臨界熱流量の形状依存性 Geometry effect on the critical heat flux of Superfluid heat pipe

高田 卓(NIFS), 石井聡(住友重機), 村上 正秀 (筑波大学)  
Suguru Takada(NIFS), Soh Ishii(SHI), Masahide Murakami (Univ. of Tsukuba)  
E-mail: takada.suguru@LHD.nifs.ac.jp

## 1. はじめに

超流動ヒートパイプは、超流動特有の現象であるフィルムフローを用いたヒートパイプであり、高い熱コンダクタンスをもつ極低温下における熱輸送デバイスである。一般流体を使用したヒートパイプとは違い、パイプの一端に凝縮部を持ち、凝縮部で凝縮した液体が蒸発部へフィルムフローによって運ばれるという特長を持つ。このため、簡便であり、その熱コンダクタンスは非常に高い<sup>1,2)</sup>。

しかしながら、超流動ヒートパイプに関して研究事例は少なく、様々な場面への適用を考えた実験的研究が必要である。本報告では、ヒートパイプの使用限界である臨界熱流量における内部の形状による依存性について、充填率、濡れ周囲長をパラメータに計測した結果について報告する。

## 2. 実験方法

超流動ヒートパイプには、その熱伝達特性をより顕著にみる為、薄肉のステンレスパイプ(OD=6, t=0.5, L=120 mm)を使い、片端を銅のキャップを銀ロウ付けし、もう一方に取り付けた銅細管を押し切る事でヘリウムガスを封じ切り作成した。また、Fig1のようなセットアップの Test Chamber を液体ヘリウム槽に浸け、飽和超流動の減圧による温度コントロールで凝縮部の温度はコントロールされた。

超流動ヒートパイプの熱輸送量は式(1)で示され、その臨界熱流量は超流動成分の臨界速度と濡れぶち長さが決める。

$$Q_c = P_w \rho_s \delta V_c (sT + \lambda) \quad (1)$$

ここで、フィルムフローの臨界流速  $V_c$ 、濡れ周囲長  $P_w$ 、エントロピー  $s$ 、潜熱  $\lambda$ 、絶対温度  $T$  としている。

この濡れぶち長さに変化を与える為に、球状のガラスビーズ ( $d=3 \text{ mm}$ ) と比較のため、空隙率・平均濡れぶち長さを合わせたステンレスワイヤ( $d=1.5\text{mm}$ )を封入した系を準備した。

これらのヒートパイプに対して、端の銅キャップ部から熱流を印加し、銅キャップ部の温度が大きなジャンプが示す印加熱流量をもって臨界熱流量として計測した。

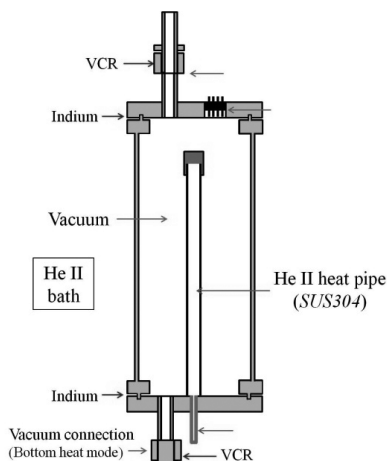


Fig.1 Schematic Illustration of Test chamber of He II Heat pipe

## 3. 実験結果

実験の結果、ヒータが凝縮部に対して上 Top Heat Mode で、得られた臨界熱流量についてそれぞれ比較すると Fig.3 の様になる。ステンレスワイヤを封入した系については概ね式(1)の通り、濡れぶち長さの増加分臨界熱流量が増加したが、ガラスビーズを入れた系については平均濡れぶち長さが増したものの、臨界熱流量はほぼ変わらない。このことから、濡れぶち長さの下限によって臨界流量が制限される事が分かる。

一方でヒータ部が凝縮部に対して下部にある(Bottom Heat Mode)においては、臨界熱流量はおおよそ十倍の値をとる事が分かった。これは、重力による液膜の駆動力の増加では、解説出来ない大きさであり、液膜自身の厚さが増加したと捉えられる。

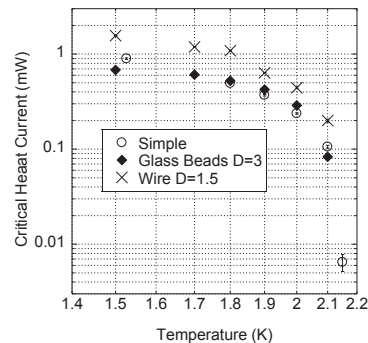


Fig.3 The Critical Heat Current of the several He II heat pipes at Top Heat mode

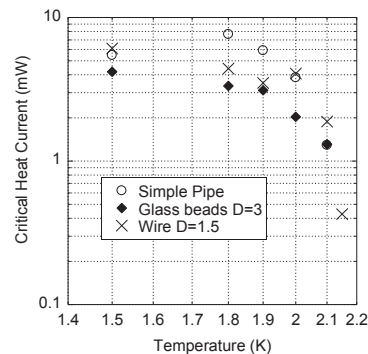


Fig.4 The Critical Heat Current of the several He II heat pipes at Bottom heat mode

## 4. 結論

超流動ヒートパイプにおいて濡れ周囲長を増加させる効果は平均濡れぶち長さで決まるのではなく、濡れぶち長さの最低の箇所が律則になる。また、重力アシストのある凝縮部が上に位置する場合には、液膜増大によってその臨界熱流量が約 10 倍に達する。

## 参考文献

- 1) M. Murakami, N. Kaido, Proc. of ICEC 8, pp.223-226 (1980)
- 2) M. Murakami et.al. Proc. of ICEC9, pp. pp.45-48(1982)

# 液体水素用外部加熱型 MgB<sub>2</sub> 液面センサーの温度分布 -シミュレーション解析-

## Temperature distribution of external-heating-type MgB<sub>2</sub> level sensor for liquid hydrogen – Simulation analysis –

前川一真, 奈良洋行, 武田実(神戸大学); 松野優, 藤川静一(岩谷瓦斯); 黒田恒生, 熊倉浩明(物材機構)

MAEKAWA Kazuma, NARA Hiroyuki, TAKEDA Minoru (Kobe University);

MATSUNO Yu, FUJIKAWA Shizuichi (Iwatani Ind.Gas.); KURODA Tsuneo, KUMAKURA Hiroaki (NIMS)

E-mail: 101w522w@stu.kobe-u.ac.jp

### 1. はじめに

本研究では、液体水素用外部加熱型 MgB<sub>2</sub> 液面計を開発中であり、これまでに MgB<sub>2</sub> 液面センサーの外部ヒーターに対する熱応答性及び静的液面検知特性、それらのセンサー長依存性、センサーの温度分布などについて報告した [1][2]。本研究では、船用液体水素用タンクに搭載するための MgB<sub>2</sub> 液面センサーの長尺化の知見を得るために、これまでに報告した全長 200 mm センサーの実験結果を基にして、センサーの温度分布をシミュレーション解析によって再現した。さらに、外部ヒーターの最適化に向け、巻き数およびヒーターの巻線間隔を途中で変更したときの温度分布についても調べた。

### 2. 解析モデル

本解析では、直径 0.32 mm、全長 200 mm MgB<sub>2</sub> 液面センサーに外部ヒーターを 2 mm 間隔で巻きつけ (100 回巻)、これを Fig.1 に示すように、クライオスタットのサンプル槽の中心に挿入したモデルを用いている。ここで、外部ヒーターの発熱量は単位体積あたりの発熱量として与えており、らせん状に巻かれている外部ヒーターをらせんの巻き数と同じ数の輪が一定間隔で巻かれているものとしてモデル化している。Fig.1 に示すように、センサーは 200 mm の内、60 mm が気体水素中にある場合を考えている。Fig.2 に液面付近のメッシュ形状を示す。本解析では、メッシュ分割には、6 節点三角形要素を用い、節点数は 14291 個、要素数は 5413 個であった。

### 3. 解析条件

クライオスタットのサンプル槽内は完全に断熱されており、外部からの熱侵入は起こらないとした。さらに、サンプル槽内の圧力は大気圧 (1 気圧) で変動せず、液体水素、およびセンサーの液相に浸されている部分の温度は 20.4 K で一定としている。また、解析の簡略化のため、液体水素の蒸発や気体水素の対流は考慮しておらず、センサーの中心軸に対する軸対象モデルを使用している。初期条件には、サンプル槽内の気相部分に過去の実験で測定した温度分布の値を与えている。そして、境界条件として外部ヒーターの発熱と、センサー及びヒーターと気体水素間の熱伝達率を与えている。なお、気体水素とセンサー間の熱伝達率は九州大学の研究グループが解析した際に使用した値を設定し、ヒーターと気体水素間の熱伝達率はヒーター 100 回巻の実験値に近い値となるよう設定した。解析モデルに全体で 3 W、6 W、9 W、12 W、15 W のヒーター入力を与えた場合の温度分布解析を行った。

### 4. 解析結果

Fig.3 に一例として、ヒーター入力値 3 W におけるセンサー及び液面付近の温度分布図を示す。この図より、ヒーターに近い部分では、温度が高くなっていることが分かる。次に、Fig.4 にヒーター入力値をパラメータとした液面からの距離に対するセンサー温度を表したグラフを示す。Fig.4 から、センサーの温度分布は液面付近で急激に上昇し、それより上部

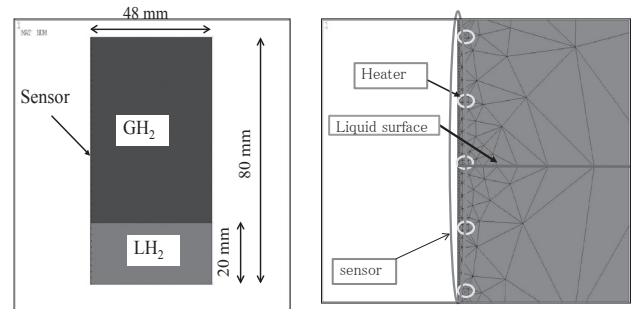


Fig.1 Analytical Model

Fig.2 Mesh shape near liquid surface

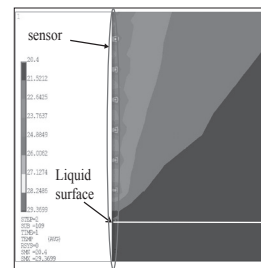


Fig.3 Temperature distribution near liquid surface (Heater input : 3 W)

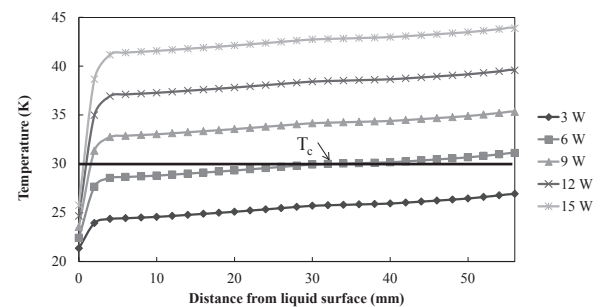


Fig.4 Temperature versus distance from liquid surface

では一次関数的に上昇していることがわかる。ヒーター入力値 6 W 以上において、超伝導転移温度 ( $T_c = 30$  K) を超える部分が出てきていることがわかる。この解析結果は、過去に行った実験結果をおおむね再現できていた。その他の解析結果については学会にて報告する予定である。

### 謝辞

本研究に対して、科学研究費 (23656550, 24246143) の援助を受けました。ここに感謝の意を表します。

### 参考文献

1. K.Maekawa, *et al.*: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 85 (2011) p.43
2. K.Maekawa, *et al.*: Proc. ICEC24-ICMC2012 (2013) pp.59-62

## 2000 L 液体水素タンクの輸送を対象としたシミュレーション解析 Simulation analysis of 2000 liter liquid hydrogen tank for transportation

奈良洋行, 前川一真, 武田 実(神戸大学); 松野 優, 藤川静一(岩谷瓦斯); 黒田恒生, 熊倉浩明(物材機構)  
NARA Hiroyuki, MAEKAWA Kazuma, TAKEDA Minoru (Kobe University);  
MATSUNO Yu, FUJIKAWA Shizuichi (Iwatani Ind. Gas.); KURODA Tsuneo, KUMAKURA Hiroaki (NIMS)  
E-mail: takeda@maritime.kobe-u.ac.jp

### 1. はじめに

近年、地球温暖化問題や福島第一原子力発電所での事故を受け、化石燃料や原子力に替わるエネルギー源として太陽光や風力などの再生可能エネルギーが注目されている。これらの再生可能エネルギーは地球上で広範囲に分布しているので、これから得られた電気エネルギーを水素に変換し、極低温の液体水素状態で海外から日本へ海上輸送する計画が立てられている。大量の液体水素を安全に海上輸送するためには、船用大型タンク内部のスロッシング(液面揺動)現象を把握することが非常に重要である。

本研究室では、これまでに小型容器を対象とした液体水素の液面減衰振動の基礎研究、液体水素用  $MgB_2$  液面計の研究開発、2000 L 液体水素タンクのトラック走行試験などを行ってきた。前回より、2000 L タンクの輸送を対象として、温度分布・液面振動・圧力などの時間変化に関する同時解析モデルの構築を目指して、シミュレーション解析を進めている[1]。今回は、解析モデルのメッシュ形状を変えたり、初期の液面位置が滑らかになるようにメッシュ分割に工夫を施して、シミュレーション解析を行ったので報告する。

### 2. 解析モデルおよび条件

シミュレーション解析には、汎用熱流体解析ソフト ANSYS CFX を使用した。Fig.1 に 2000 L タンクのモデル形状を示す。このタンクは、直径 1300 mm、長さ 2083 mm の横型円柱形状をしており、タンクの容積は 2764 L (計算値) となる。タンク内の液体水素の初期液面位置は、トラック走行試験の条件に合わせて、タンクの底から 600 mm とした。

有限要素法に基づいて解析に用いたメッシュは、四面体形状とした。液相と気相を別々にメッシュ分割して、液面とメッシュが交わらないようにすることにより、初期の液面位置を滑らかにした。メッシュの接点数は 30 万個、要素数は 166 万個、メッシュサイズは最大で 16.5 mm である。

シミュレーション解析では、Fig.1 の矢印の方向(x 軸の正方向)に 0.3 G の加速度を与え、その後 40 km/h の等速運動をさせ、次に  $-0.3$  G の加速度を与えて停止させた。解析において、タンク内の壁面から均等な入熱(17 W)があるとして、液面からの気体の蒸発を考慮した。また、タンク内の気体の初期温度分布には、実験データを基にして静止状態で熱解析した結果を用いた。

### 3. 解析結果

一例として、加速中 ( $t = 2$  s) におけるタンク内の温度分布図を Fig.2 に示す。液面が跳ね上がることで、タンク内の上部の温度が下がっていることがわかる。

Fig.1 の Line 上におけるタンクの底から 1200 mm (初期液面位置から 600 mm) 上方の位置の温度および液面高さの時間変化図を Fig.3 に示す。ここでは、12 s 間を 0.01 s のタイムステップで解析したものを 0.1 s 毎にプロットしている。Fig.3 より、液面振動の平均周期は 2.2 s であり、Line 上の液面は最大で 1054 mm まで上昇していることがわかる。これらは、トラック走行試験結果とよく似た値であった。気相の平均圧力および平均温度の時間変化は、学会で報告する予定である。

### 謝辞

本研究に対して、科学研究費(23656550, 24246143)の援助を受けました。ここに感謝の意を表します。

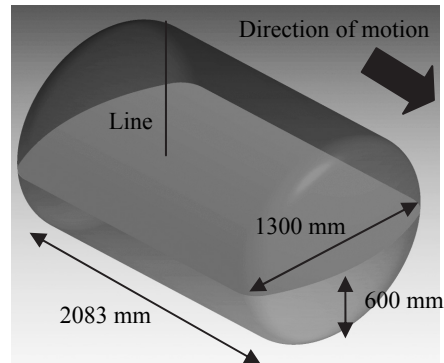


Fig.1 Analytical model of a 2000 liter LH<sub>2</sub> tank.

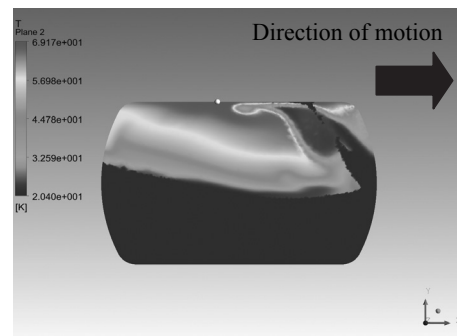


Fig.2 Temperature distribution inside the tank in accelerated condition ( $t = 2$  s).

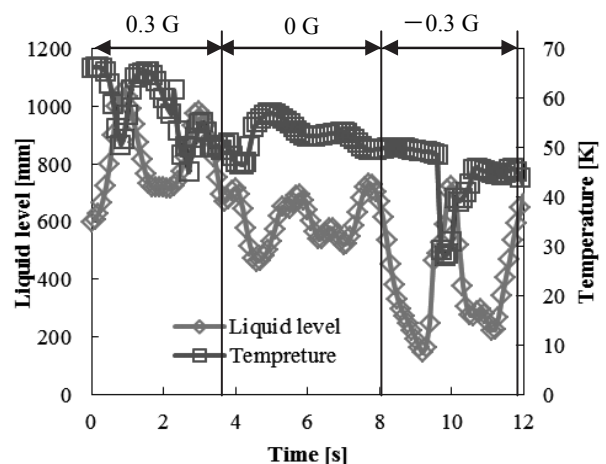


Fig.3 Time chart of liquid level and temperature of GH<sub>2</sub> inside the tank.

### 参考文献

1. H. Nara, *et al.*: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 86 (2012) p.144

# 固体ヘリウムや他の系で予測される「固体超流動」など新規超流動の研究

新規超流動現象の探査 ---調査研究会発足に際して---

Search for new types of superfluidity

久保田 実 (芝浦工大); 原田 修治 (新潟大工)

KUBOTA Minoru (Shibaura Inst. Techn.); HARADA Shuji (Niigata Univ.)

E-mail: pbkubota@me.com, sharada@eng.niigata-u.ac.jp

## 1. はじめに超流動、超伝導現象とは何か？

超流動現象は前世紀はじめの 1908 年オランダ、ライデン大学のカマリン・オネスに依って、ヘリウムが液化され、その後、この液体を更に減圧する事によってより低い温度を実現する過程で、オネス達に依って地球上で初めて実現されたと考えられます[1]。只、液体ヘリウムで起こるこの奇妙な現象が、巨視的量子現象であるボーズ凝縮と関連して理解されるのは 1938 年になってからです[2]。一方、固体中の電子の超流動現象である超伝導現象は、同じくライデン大のオネス達に依って 1911 年に電気抵抗が突然消失する現象として見出されました。それが電子がフォノンを媒介としてクーパー対を作り、ボーズ凝縮して超伝導を引き起こす、とする BCS 理論が出現したのは、1957 年の事です[3]。

この BCS 理論は、最も単純な、スピンも角運動量も持たない s 波クーパー対からなるものから、その後、スピンや角運動量と言った内部自由度を持つ p 波や d 波と言ったクーパー対からなる超流動、超伝導へと拡張されて行きました[4]。

一方、それ迄、巨視的位相相関や、超流動性の基礎と考えられて来た「ボーズ凝縮」は、元々構成する粒子間に相互作用のない理想気体で起こる量子現象と考えられて来ました。が、実験的に見出される、超流動、超伝導現象は、液体であったり、固体中の電子気体(電子液体)のもので、超流動を担う粒子間に相互作用が働いて見出されて来ました。実は、1950 年代から、ボーズ凝縮 BEC と、粒子間の相互作用との関係を押し詰めて、固体状態で、同時に超流動状態が出現するかに就いては理論的な議論がありました。そして量子性の強い固体、量子固体中では、結晶の特性と超流動の特性を併せ持つ「固体超流動状態」が可能であると言う議論が 1960 年代後半と 1970 年に出揃いました[5]。

## 2. 新しいタイプの超伝導体[6]と、量子渦状態

さて、1986 年に見出された銅酸化物の高温超伝導体を初めとする、その後発見された殆どの超伝導体は、所謂「新しいタイプの超伝導体」[6]と呼ばれ、幾つかの共通の状況が見出される様です。私どもの目には、その重要な点は、従来の第一種超伝導体、及び第 2 種超伝導体、とは異なって、一般に量子渦状態と呼ばれる、量子渦の固体状態(結晶及びガラス状態)と、渦液体状態が存在すると言う特徴を持っている事です。「新しいタイプの超伝導体」は、A. Leggett 先生の「Quantum Liquids」と言う本に纏められています。

## 3. 固体ヘリウムの異常と、固体超流動状態、量子渦状態

上記 1. で紹介した量子固体での超流動状態の実験的探査は、理論的提唱が行われた 1970 年前後からこの奇妙な状態を見出そうと日本を含む世界各地で始まりました。この御陰で固体ヘリウムの研究が進み、格子欠陥等を研究する系として理解が進んだそうです。しかし、肝心の「固体超流動」を見出す試みは、各地での様々な試みにも拘らず、35 年近い間、見出されませんでした。状況が一変したのは、2004 年 1 月号の Nature 誌で、米国ペンシルバニア大学の Kim と Chan に依る論文[7]で、「Probable observation of a supersolid helium phase」と言うものでした。約 200 mK 以下の温度で、超流動に

特有の「非古典的慣性モーメント」が見出されたのではないかと、試料中に欠陥が出来やすい、Vycor ガラスと言う多孔質中に固体ヘリウムを形成したものが試料です。

この論文を契機に世界中の幾つものグループが研究を再開或は、新たに始めました。しかし、この問題は今も決着を見ていません。只、久保田らは、独特の回転冷凍機を駆使して、最近、固体ヘリウムで確かに超流動や量子渦状態[8]が存在する事を明らかにするに至りました。最近、当の Chan のグループが、2004 年 1 月の論文の Vycor 中固体ヘリウムの結果は、誤りであった、と言う再実験結果を報告しています[9]。が、久保田らのバルク試料の解析で、その事さえ導く事が出来る事が明らかになって来ました。この系は又、量子渦系の研究環境としてユニークな特徴を持つ事も判明しつつあります[10]。

## 4. 金属水素系での新たな展開の予兆

固体中の超流動現象は、固体ヘリウムだけに特有な現象なのでしょう。荒木、原田、久保田らは、十数年来金属水素 MHx 系で、あたかも固体金属中に原子状態で存在する水素に関心をもち、PdHx 系で、水素濃度-温度 (x-T) 相図を調べ、水素の動特性の研究と超流動性についての探査を続けて来ました[11]。ここにも、高密度の量子粒子系が存在する事を確かめて来ましたし、その超流動の可能性を示唆する結果も報告して来ました[12]。同時に、この系が、水素濃度に依って様々な特性を変える事も知られて居り、更なる解明が必要です。

## 5. 新規超流動現象の探査 調査研究会の活動と展望

上に見て来た様に、固体ヘリウムや、金属水素系での予備的な実験で、新たな超流動の実像も浮かび上がりつつある現状です。これらを基に低温工学的展開がどの様にして出来るかを調査研究するのが、新規超流動現象の探査 調査研究会の活動です。これには理論的な考察や見積から、実験研究の様々な問題、又、可能な応用に付いての調査検討も含まれます。皆様の御支援、積極的な参加をお願い致します。

## 参考文献

1. 例えば、益田義賀「超流動と超伝導」丸善 1989, p.19. を見よ。
2. F. London: *Phys. Rev.*, Vol. 54 (1938) p.947.
3. Bardeen, Cooper, and Schrieffer, *Phys. Rev.* Vol. 108, 1175 (1957).
4. p-type Cooper 対による超流動は、液体ヘリウム 3 の系で、d-type Cooper 対は銅酸化物高温超伝導体等で議論されています。
5. L. Reatto, and G. V. Chester. *Phys. Rev.*, 155(1):88 - 100, 1967; G. V. Chester. *Phys. Rev. A*, 2(1):256-258, 1970; A. F. Andreev and I. M. Lifshitz. *JETP*, 29:1107-1113, 1969; A. J. Leggett. *Phys. Rev. Lett.*, 25(22):1543-1546, 1970.
6. A. J. Leggett, "Quantum Liquids", Oxford University Press, 2006.
7. E. Kim and M. H. W. Chan, *NATURE*, 427:225-227, 2004.
8. A. Penzev, Y. Yasuta, and M. Kubota, *Phys. Rev. Lett.* 101: 065301, 2008.
9. D. Y. Kim and M. H. W. Chan, *Phys Rev Lett* 109, 155301 (2012).
10. M. Kubota, *J Low Temp Phys* (2012) 169, 228-247, and References therein ; Kubota, et al., 日本物理学会が異様集.
11. H. Araki, M. Nakamura, S. Harada, T. Obata, N. Mikhin, V. Syvokon, & M. Kubota, *J Low Temp Phys* (2012) 134, 1145-1151.
12. S. Harada, et al., *J Low Temp Phys* (2011) 162: 724-732.

# Alloy718 板材の高サイクル疲労特性に及ぼす組織の影響

## Effect of microstructure on high-cycle fatigue properties of Alloy718 plate

小野 嘉則, 由利 哲美, 長島 伸夫, 緒形 俊夫 (物質・材料研究機構); 砂川 英生 (宇宙航空研究開発機構)  
 ONO Yoshinori, YURI Tetsumi, NAGASHIMA Nobuo and OGATA Toshio (National Institute for Materials Science);  
 SUNAKAWA Hideo (Japan Aerospace Exploration Agency)  
 E-mail: ONO. Yoshinori@nims.go.jp

### 1. 緒言

Alloy 718 Ni 基超合金は、優れた強度-延性バランスを有し、溶接性も良いことから、航空・宇宙機器に多用されている。同合金は、液体ロケットエンジンの部材としても使用されており、種々の製造状態(鍛造材、鋳造材、溶接材)や使用温度での強度特性データの蓄積が図られている[1]。一方、同合金では、製造時の加工熱処理条件によっては混粒 $\gamma$ 組織が形成されることが報告されており[2]、その結果、各種力学特性に影響することが予想される。本研究では、混粒 $\gamma$ 組織が得られた Alloy718 板材の高サイクル疲労特性について調査を行い、均一な $\gamma$ 組織を有する板材のデータとの比較を行った。

### 2. 実験方法

供試材は、AMS5596 に準拠して作製された 2 枚の Alloy718 板材である。鋳塊を熱間鍛造、熱間圧延したのち、Plate1 は 1228K で 3.6ks、比較材として用いた Plate2 は 1228K で 1.8ks の溶体化処理後空冷した。その後、どちらも 993K で 28.8ks および 898K で 28.8ks の時効処理を施し、空冷した。引張試験片と高サイクル疲労試験片は、板幅方向(TD)に平行に採取した。引張試験と高サイクル疲労試験は、室温(293 K)と液体窒素温度(77 K)で行った。引張試験は、初期ひずみ速度  $4.2 \times 10^{-4}$  /s の条件下で行った。高サイクル疲労試験は、周波数 10 Hz の正弦波軸荷重で行い、応力比は-1 とした。

### 3. 結果

Fig. 1 は、Plate1(a)と Plate2(b)の光学顕微鏡組織である。Plate1 では、 $\gamma$ 粒径が約  $30\mu\text{m}$  の細粒部と約  $100\mu\text{m}$  の粗粒部が観察され、混粒 $\gamma$ 組織が形成されている。なお、反射電子像観察の結果、濃くエッチングされている $\gamma$ 粒は、同一粒内でコントラストの変化が確認されたことから、未再結晶粒と考えられる。一方、Plate2 では、Plate1 に比べてほぼ均一な細粒 $\gamma$ 組織が得られており、それらの粒径は  $40\mu\text{m}$  程度である。Table1 には、両板材の 77 K での引張特性を示している。混粒 $\gamma$ 組織を有する Plate1 は、均一細粒 $\gamma$ 組織を有する Plate2 に比べて、0.2%耐力、引張強度、伸び値が低いものの、それらに顕著な差はない。Fig. 2 は、両板材の 77 K での S-N 線図である。混粒組織を有する Plate1 の高サイクル疲労強度は、Plate2 に比べて 100 MPa 程度低い。破断した試験片の破面観察を行ったところ、どちらの板材でも起点部に平坦部(ファセット)が確認された。Plate1 の破断した試験片について、起点部直下の組織観察を行った結果、ファセットは粗粒に対応していることがわかった。すなわち、Plate1 では粗粒部で疲労き裂が発生していることが判明した。疲労き裂の発生は、結晶粒径が大きいほど早いことが報告されている[3]。Plate1 と Plate2 は異なる板材のため、単純に比較することはできないが、Plate1 では、粗粒部分で早期にき裂が発生するため、結果として均一細粒組織を有する場合よりも疲労強度が低くなると推察される。

#### 参考文献

- [1] Space Use Materials Strength Datasheet, National Institute for Materials Science, Nos.2, 4, 5, 8, 9, 10, 15, 18.
- [2] M. J. Donachie, et al.: "SUPERALLOYS - A Technical Guide (2nd Edition)," ASM International, Ohio (2003), pp. 94-106.
- [3] N. Kawagoishi et al.: TRANS. OF JSME, A74, 743 (2008), pp. 1000-1005.

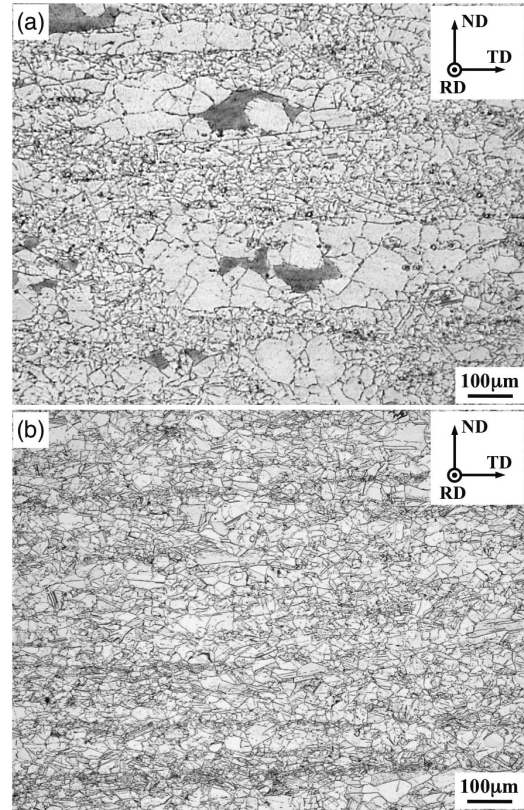


Fig. 1 Optical micrographs of Plate1 (a) and Plate2 (b), respectively.

Table 1 Tensile properties of Alloy718 plates at 77 K.

	0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$ / MPa	Tensile strength $\sigma_B$ / MPa	Elongation (%)	Reduction of area (%)
<b>Plate1</b> (Bimodal-grained)	1,310	1,757	21	30
<b>Plate2</b> (Normal-grained)	1,393	1,816	26	30

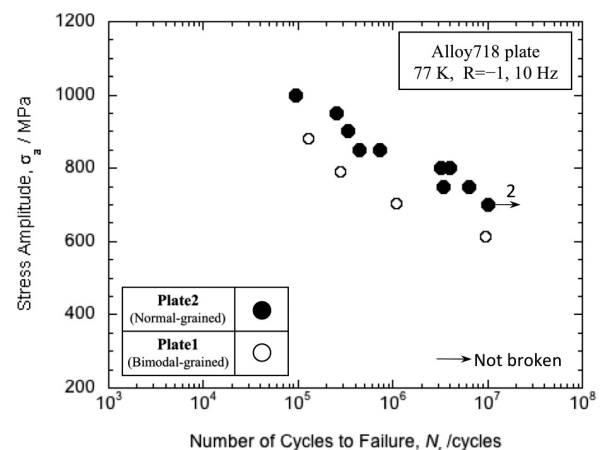


Fig. 2 S-N curves of Alloy718 plates at 77 K.

# Nb<sub>3</sub>Sn および Nb<sub>3</sub>Al 線材中の超電導フィラメントに生起する熱歪の温度依存性 Thermal Strain Exerted on Superconductive Filaments in Practical Nb<sub>3</sub>Sn and Nb<sub>3</sub>Al Strands

長村 光造 (応科研), 町屋 修太郎 (大同大), 土屋 佳則 (NIMS), 鈴木 裕士, 菖蒲 敬久, HARJO Stefanus (原子力機構), 佐藤 眞直 (JASRI/Spring-8), 宮下 克己, 和田山 芳英 (日立電線), 落合 庄治郎 (京大), 西村 新 (ITER IO)  
OSAMURA Kozo (RIAS), MACHIYA Shutaro (Daido Univ), TSUCHIYA Yoshinori (NIMS), SUZUKI Hiroshi, SHOBU Takahisa, HARJO Stefanus (JAEA), SATO Masugu (JASRI/Spring-8), MIYASHI Katsumi, WADAYAMA Yoshihide (Hitachi Cable), OCHIAI Shojiro (Kyoto Univ), NISHIMURA Arata (ITER IO)  
E-mail: kozo\_osamura@rias.or.jp

## 1. はじめに

Nb<sub>3</sub>Sn および Nb<sub>3</sub>Al 線材中の超電導フィラメントに生起する熱歪は臨界電流の歪依存性を考察するときに直接に影響するので、その定量的な理解が重要である。我々は量子ビームにより熱歪の温度依存性を精密に計測するとともに、理論的に精度よく計算する方法を開発したので報告したい。

## 2. 実験方法

供試料として日立電線製作の 11000 芯を含むブロンズ法 Nb<sub>3</sub>Sn 線材および 90 芯を含むジェリーロール法による Nb<sub>3</sub>Al 線材を用いた。歪測定のため量子ビームを用いた回折実験を行った。J-PARC TAKUMI において電気炉で試料を加熱中の熱歪の変化を Spring-8 BL46XU では室温で引張荷重下での歪の変化を測定した。また応用科学研究所で室温引張試験を行った。

## 3. 実験結果

各試料に加わる熱履歴は Fig.1 のようなものであった。超電導相生成温度(T<sub>f</sub>)から冷却され室温(RT)に持ちこたされる(この過程を step A とする)。この段階で引張試験中の局所歪を測定する。さらに別の試料を用いて室温から高温(T<sub>h</sub>)まで加熱して、その過程(step B)での熱歪の温度依存性を測定した。加熱の最高温度は T<sub>h</sub>=700K とした。

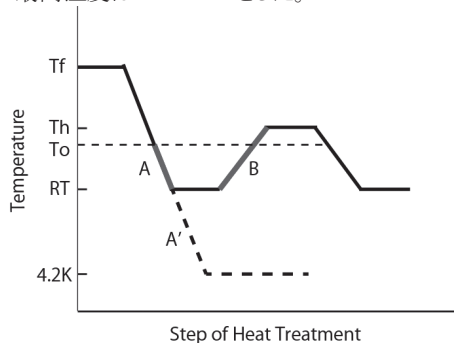


Fig.1 Sequence of thermal history

線材中の超電導フィラメントに生起する局所歪は熱歪と引張荷重により加わる格子歪の和となる。線材軸方向(axial)と径方向(transverse)の局所歪を計測したが、今回は主として軸方向の熱歪について考察する。

Fig.2 に Nb<sub>3</sub>Sn および Nb<sub>3</sub>Al 線材の軸方向の熱歪の室温および加熱過程での変化を示す。室温では  $A^T < 0$  つまり Nb<sub>3</sub>Sn, Nb<sub>3</sub>Al いずれも圧縮の歪が生起している。これは超電導相に比べて金属基成分の熱膨張係数が大きいことに原因する。室温における熱歪は Nb<sub>3</sub>Sn のほうが Nb<sub>3</sub>Al より大きい。その原因は Nb<sub>3</sub>Al の熱膨張係数が Cu および Cu-Sn 合金に比較的近いことによる。室温から加熱してゆくと熱歪は圧縮性からゼロとなり反転して引張性( $A^T > 0$ )に変化する。Fig.1 の T<sub>0</sub> という温度を境にして超電導相に生起する熱歪は高温では引張性、低温では圧縮性になる。このような複雑な熱歪の原因を明らかにするため、計算により熱歪の温度依存性を評価した。

熱歪の計算方法の概要は文献[1]に報告したが、複合体中の各成分に生起する熱応力の和がゼロになるという拘束条件を解くことにより各成分の熱歪を求めることができる。なおここで対象とする温度範囲で超電導相と Nb は弾性的に、Cu と Cu-Sn は弾塑性的挙動を示すものとして計算を行った。

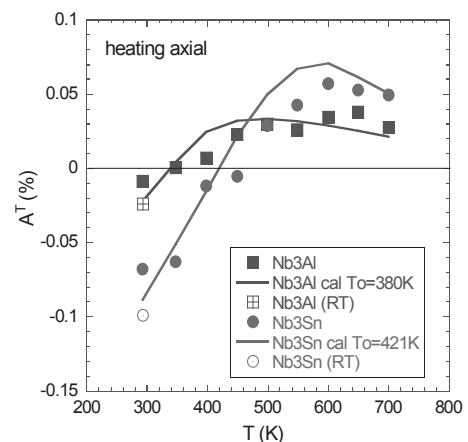


Fig.2 Change of thermal strain exerted on SC filaments for Nb<sub>3</sub>Sn and Nb<sub>3</sub>Al strands.

一般に超電導相を生成させる高温では純銅は十分焼きなまされているので耐力が非常に低く、容易に塑性変形する状態にある。これを冷却すると純銅と超電導相や Nb との熱収縮の差から局所応力が高まり純銅は塑性変形する。また場合によっては Cu-Sn 成分の Sn 濃度は低くなっているため塑性変形する。Fig.1 に示した step A により室温状態にある純銅はすでに塑性変形していることが計算からも示されている。次に室温から加熱するとほぼ逆の過程をたどるが、純銅の熱膨張が超電導相や Nb より大きいので、超電導相に引張性の熱歪を生来するようになる。さらに今回は高温では純銅はクリープ変形を起こす効果を考慮した。これらの要素を組み込んだプログラムにより計算した結果が Fig.2 の実線である。

## 4. まとめ

従来から温度 T<sub>0</sub> 以下で圧縮性の熱歪が超電導相に生起するとして、T<sub>0</sub> の値を推定してきたが、本研究では Nb<sub>3</sub>Sn および Nb<sub>3</sub>Al 線材に対してそれぞれ T<sub>0</sub>=421K および 380K となることを明らかにした。本計算方法を延長すれば 4.2K 付近の極低温での熱歪の推定は可能となる。

本研究は核融合科学研究所平成22-24年度LHD計画共同研究の一環として実施されたものである。

## 参考文献

1. K. Osamura, S. Machiya, Y. Tsuchiya, H. Suzuki, T. Shobu, M. Sato, T. Hemmi, Y. Nunoya and S. Ochiai, "Local Strain and Its Influence on Mechanical - Electromagnetic Properties of Twisted and Untwisted ITER Nb<sub>3</sub>Sn Strands", SUST 25 (2012) 054010(9pp).



# アトムプローブによる相変態 Nb<sub>3</sub>Al 相内の Al 偏析の分析 Observation of Al precipitation in transformed Nb<sub>3</sub>Al phase by Atom Probe Tomography

伴野信哉, 竹内孝夫 (物材機構); 土屋清澄 (KEK)

BANNO N, TAKEUCHI T (NIMS); TSUCHIYA K (KEK)

E-mail: banno.nobuya@nims.go.jp

## 1. はじめに

拡散法 Nb<sub>3</sub>Sn 超伝導線材では、バルクピンニング力すなわち  $J_c$  が粒径の逆数に比例することから、粒界が主なピンニングセンターとして働いていると考えられている。一方、Nb (Al)<sub>ss</sub> 過飽和固溶体から相変態を経由して生成された同じ A15 型化合物超伝導体である Nb<sub>3</sub>Al では、 $J_c$  と粒径の明確な関係が見られず、粒界とは別のピンニングセンターの可能性が示唆されている。

本研究では、相変態 Nb<sub>3</sub>Al 相にあって一般的な拡散反応により生成される Nb<sub>3</sub>Al 相には見られない板状の積層欠陥に着目し、3次元アトムプローブ解析により、相変態 Nb<sub>3</sub>Al 相内の Al 偏析を原子レベルで調べた。Al の偏析は、相変態 Nb<sub>3</sub>Al 超伝導線材に付加的なピンニング力を与える要素となりうる。本研究では、透過電子顕微鏡 (TEM) 像も参照しながら、組織とピンニング特性の関係について探る。

## 2. 実験方法

3次元アトムプローブ分析 (Atom Probe Tomography, APT) は高い空間分解能と感度を有する手法で、微小領域における不純物の分布やばらつき、濃度プロファイルを得ることができる。また、データ解析により界面やクラスタなどの従来では困難であった情報を得ることが可能となった。

APT では先端径 100 nm 程度の先鋭な針状試料に 10 kv 程度の正電圧を印加する。このとき試料最先端で高電界となり電界蒸発現象 (試料表面の中性子原子が+イオン化した表面から脱離する現象) が発生する。電界蒸発したイオンは2次元検出器により原子配列が、飛行時間測定によりイオン種が同定される。それを3次元的に再構築することで3次元の原子マップを得ることができる。今回 APT の試料には、最適な生成条件により作製しピンニング力が高いものを準備した (加工有) (試料 1)。

またこの試料の他に、標準的な1回相変態試料 (未加工) (試料 2) と、ピンニング力が極めて低い2回相変態試料 (未加工) (試料 3)、および2回目の相変態の前に BCC 相に加工を加えた2回相変態試料 (加工有) (試料 4) について TEM 観察を行った。

またこれらの試料についてソレノイド状プローブを用い低磁界まで  $J_c$  測定を行い、ピンニング特性を得た。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に試料 1 の3次元原子マップ、積層欠陥を含む領域の等濃度面 (28.27at%) を示す。Al 原子が板状の面に偏析している。この面の間隔は 20 nm 程度であり、TEM により観察される板状欠陥の間隔とほぼ一致することから、積層欠陥部と同定される。このように APT によって、相変態 Nb<sub>3</sub>Al 相内に見られる積層欠陥部分には強い Al 偏析があることが明らかとなった。Fig. 2 には各試料のバルクピンニング特性を示す。凡例にある 1R、2R は相変態の回数を表し、AR は最終的な相変態前の Area Reduction を表している。また Fig. 3 には、試料 1 とピンニング力が極めて低

い試料 3 の TEM 像を比較した。試料 3 では、間隔の狭い積層欠陥領域が減って、代わりに間隔の広い積層欠陥領域が多数確認された。以上のことから、積層欠陥がピンニング力に深く関わっているように思われる。

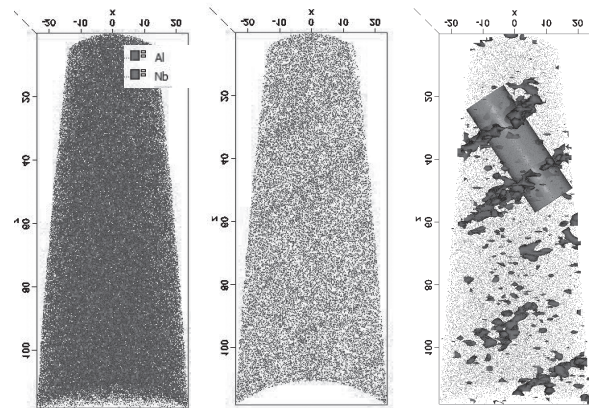


Fig. 1. 3D atom map (left; all, center; Al atom) and iso-concentration surface (28.27at%) of Al.

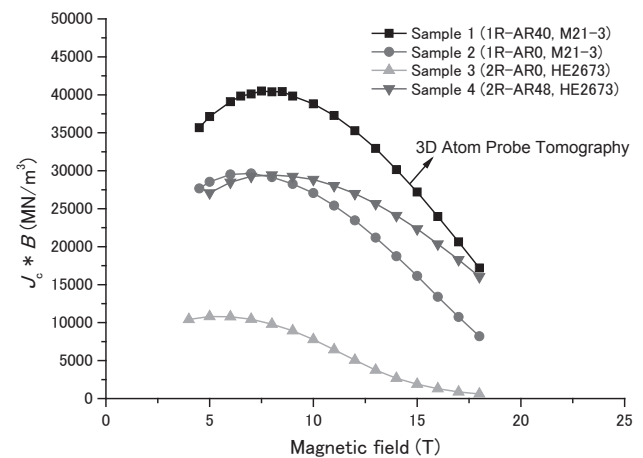


Fig. 2. Bulk pinning force as a function of magnetic field for each sample.

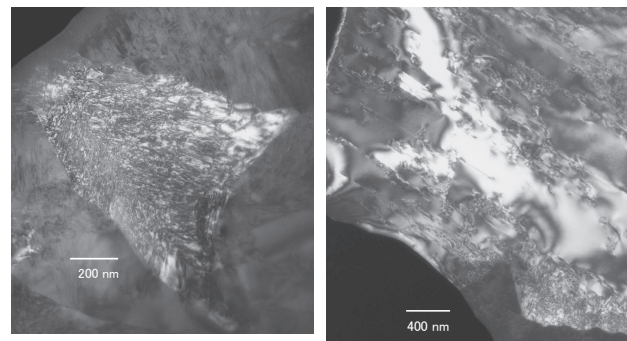


Fig. 3. TEM (dark-field) images of Nb<sub>3</sub>Al phase of sample 1 (left) and 3 (right).

なお本研究の一部は平成 21 年度産業技術研究助成事業ならびに科研費補助金 (基盤研究 (C), 23560379) により実施された。

# Gd/Ba 組成制御による BaHfO<sub>3</sub> 添加 Gd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 線材の 超伝導特性及び微細構造観察

## Superconducting properties and microstructures of BaHfO<sub>3</sub> doped Gd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> wires with controlling the Gd/Ba composition

樋川 一好、吉田 隆、一野 祐亮 (名大); 吉積 正晃、和泉 輝郎、塩原 融 (SRL); 加藤 丈晴 (JFCC)

HIKAWA Kazuyoshi, YOSHIDA Yutaka, ICHINO Yusuke, (Nagoya Univ.);

YOSHIZUMI Masateru, IZUMI Teruo, SHIOHARA Yuh, (Superconductivity Research Lab.); KATO Takeharu (JFCC)

E-mail: hikawa-kazuyosi12@ees.nagoga-u.ac.jp

### 1. はじめに

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE : Rare Earth) 薄膜において、RE の原子半径が大きい SmBCO では Sm/Ba 置換による固溶体が生成し、この固溶体が 3 次元ピンニングセンターとなることで磁場中  $J_c$  が向上することが報告されている [1]。また BaSnO<sub>3</sub> (BSO) 添加 Sm<sub>1+x</sub>B<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (SmBCO) 薄膜において SmBCO 母相の組成を変化させることにより BSO ナノロッドの密度や形状が変化し、磁束ピンニング特性が大きく変化することが報告されている [2]。これまで、我々は IBAD-MgO 基板上に BaHfO<sub>3</sub> (BHO) 添加 GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜を作製し、成膜温度や BHO 添加量を最適化し、直線的なナノロッドを導入することにより磁場中で高い  $J_c$  を示すことを報告した [3]。そこで本研究では、BHO ナノロッドを導入した GdBCO 薄膜において Gd/Ba 組成を変化させ、固溶体の生成及びナノロッドの密度や形状を変化させることで、さらなる磁場中  $J_c$  向上を目的とし、BHO を導入した Gd<sub>1+x</sub>B<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (GdBCO) 薄膜の Gd 組成  $x$  を増加させた試料を作製し、超伝導特性の評価を行った。

### 2. 実験方法

KrF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー蒸着法により、IBAD-MgO 基板上に BHO を導入した GdBCO 薄膜を作製した。成膜は基板温度 780 °C、酸素分圧 53 Pa、ターゲット-基板間距離 60 mm、繰り返し周波数 10 Hz の条件の下で行った。Gd/Ba の組成制御は GdBCO 焼結体の Gd/Ba の組成を変化させることで行った。また、BHO の添加方法は GdBCO 焼結体に扇状に加工した薄い BHO 焼結体を乗せて成膜を行う修飾ターゲット法を用い、扇状 BHO の角度を変化させることで BHO 添加量の制御を行った。

作製した薄膜は X 線回折 (XRD) 法により結晶構造を、直流四端子法を用いて超伝導特性の評価を行った。また、薄膜の微細構造観察に透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。

### 3. 実験結果及び考察

Fig. 1 に BHO 添加量 (2.2 vol.%) 一定で  $x$  を増加させた時の  $T_c$  及び自己磁場における  $J_c$  ( $J_c^{\text{self}}$ ) を示す。Fig. 1 より  $x$  を増加させると  $T_c$  及び  $J_c^{\text{self}}$  は極大値を取る傾向を示し、それぞれ  $x=0.04$  で最大値  $T_c=89.8$  K 及び  $J_c^{\text{self}}=2.1$  MA/cm<sup>2</sup> を示した。

Fig. 2 に BHO 添加量 (2.2 vol.%) 一定で  $x$  を増加させた時の、77 K における  $B//c$  方向に対する  $J_c$  の磁場依存性を示す。特に GdBCO ( $x=0.04$ ) 薄膜は全磁場で高い  $J_c$  を示し、 $B=6$  T において巨視的ピン力密度  $F_p=23$  GN/m<sup>3</sup> と高磁場で高い値を示した。次に、GdBCO ( $x=0.08$ ) 薄膜は GdBCO ( $x=0$ ) 薄膜と比較すると高磁場 (6 T 以上) では  $J_c$  が低下している。また、 $J_c-B$  曲線における平坦領域の終端磁場は GdBCO ( $x=0$  及び  $x=0.04$ ) 薄膜では 6 T 付近までであるのに対して、GdBCO ( $x=0.08$ ) 薄膜では 5 T 付近と 1 T 程度低くなっていることから、これまでの報告と同様に [2]、BHO ナノロッドを導入した GdBCO 薄膜においても、Gd/Ba の組成を変化させた事によってナノロッドの密度及び傾きなどの形状が変化した可能性がある。

今後、 $J_c$  の磁場印可角度依存性や Br メタノールエッチングから Gd/Ba 置換の有無やナノロッドの形状変化などを議論する予定である。

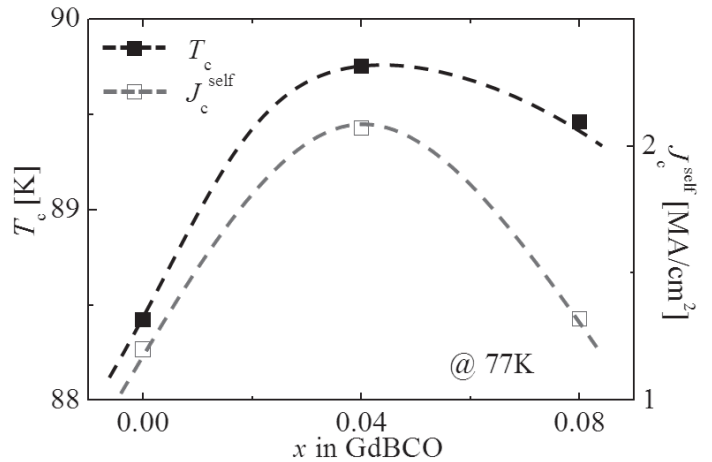


Fig. 1  $x$  in 2.2 vol.% BHO doped GdBCO dependence of  $T_c$  and  $J_c^{\text{self}}$  at 77K.

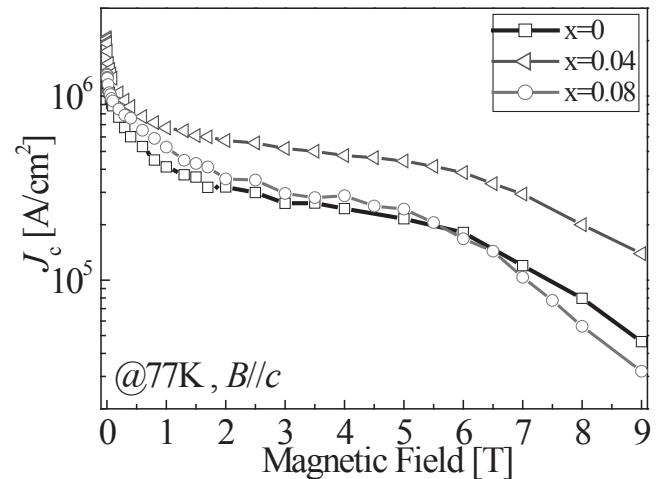


Fig. 2 Magnetic field dependence of  $J_c$  for the 2.2 vol.% BHO doped GdBCO thin films.

### 4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 (23226014, 19676005, 25289358) からの助成及び、ISTEC を通じて NEDO から委託を受けて実施したものである。

### 5. 参考文献

1. M. Miura, *et al.*: IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 (2005) 3078
2. A. Tsuruta, *et al.*: TEION KOGAKU 48 (2013) 119-126
3. 樋川ら: 第 74 回応用物理学会春季学術講演会 29P-G3-1 (2013)

# Control of the flux pinning properties on BaHfO<sub>3</sub>-doped SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> films by changing deposition temperature

TSURUTA Akihiro, YOSHIDA Yutaka, ICHINO Yusuke (Nagoya Univ.); ICHINOSE Ataru (CRIEPI); MATSUMOTO Kaname (Kyushu Inst. Tech.); AWAJI Satoshi (Tohoku Univ.);

E-mail: tsuruta-akihiro11@ees.nagoya-u.ac.jp

## 1. Introduction

It has been known that the anisotropic flux pinning properties of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (REBCO: RE=rare earth) films were depending on the form of BaMO<sub>3</sub> (BMO: M=Zr, Sn) nanorod within the films. Additionally, it was reported that the form of BMO nanorod was controlled by changing the substrate temperature ( $T_s$ ) during the deposition of BMO-doped REBCO films [1]. Recently, BaHfO<sub>3</sub> (BHO) nanorod has attracted attention as an excellent flux pinning center compared with other BMO nanorods [2]. We also had reported the BHO-doped SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (SmBCO) film fabricated on single crystal substrate [3].

In this study, we aimed to understand the flux pinning properties depending on the  $T_s$  of BHO-doped SmBCO films, we fabricated BHO-doped SmBCO films at various  $T_s$ s and investigated  $T_s$  dependence of the superconducting properties and microstructures.

## 2. Experimental

The BHO-doped SmBCO films were deposited on LaAlO<sub>3</sub>(100) (LAO) single crystal substrates by conventional pulsed laser deposition method using a KrF ( $\lambda = 248$  nm) excimer laser. We used an alternating targets (ALT) technique to introduce BHO into a SmBCO film. We changed  $T_s$  from 880 to 960 °C. Here, all samples include 3.7 vol.% of BHO. The resistivity and critical current at various magnetic fields were measured by standard four-probe method and the microstructure of the films was investigated by using high-resolution transmission electron microscope (TEM).

## 3. Result and discussion

Fig. 1 (a) and (b) show cross-sectional TEM images of the BHO-doped SmBCO films deposited at 880 °C and 960 °C, respectively. In the sample deposited at 880 °C which is showed in fig.1 (a), we observed that the BHO nanorods broke off during growth and inclined from the  $c$ -axis direction of the SmBCO matrix. The diameter ( $d_{\text{BHO}}$ ) and number density ( $\rho_{\text{BHO}}$ ) of the BHO nanorods were about 7.1 nm and 1805 / $\mu\text{m}^2$ , respectively. On the other hand, in the sample deposited at 960 °C in fig.1 (b), the BHO nanorods showed continuous and straight growth without inclining. The  $d_{\text{BHO}}$  and  $\rho_{\text{BHO}}$  were 13.5 nm and 708 / $\mu\text{m}^2$ , respectively. Therefore, BHO nanorods became narrow and dense by lowering  $T_s$ . Additionally, we found that BHO nanorods were inclined by low  $T_s$ .

In order to check anisotropy of the flux pinning by the BHO nanorods, we discuss the magnetic field angular dependence of  $J_c$ . Fig. 2 shows the magnetic field angular dependence of  $J_c$  at 77 K in 1 T for the BHO-doped SmBCO films deposited at 880, 900, 940 and 960 °C. All of the BHO-doped SmBCO films have  $J_c$  peaks at  $B//ab$  and  $B//c$ . It is well known that the  $J_c$  peak at  $B//ab$  are caused by the intrinsic pinning of REBCO matrix. From fig. 2, we observed that the  $J_c$  values at  $B//ab$  and the shape of peaks around  $B//ab$  of all films were almost the same.

On the other hand, for  $B//c$ , the  $J_c$  values and the shape of  $J_c$  peaks differed among the films. The  $J_c$  peaks became higher and sharper with increasing  $T_s$ . This fact indicates that the flux pinning force at  $B//c$  of the BHO nanorods in the films deposited at higher  $T_s$  is stronger than that of lower- $T_s$  samples because of the continuous and straight BHO nanorods.

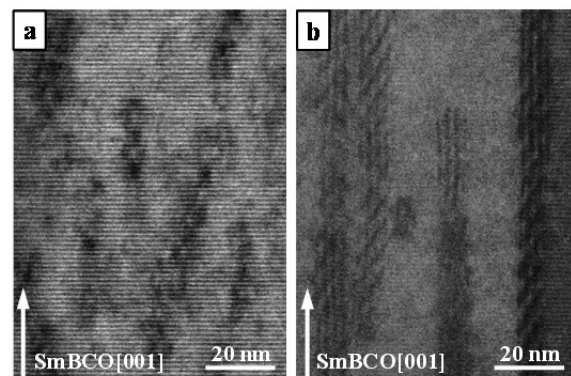


Fig. 1 Cross-sectional TEM images of the BHO-doped SmBCO films deposited at (a) 880 °C and (b) 960 °C.

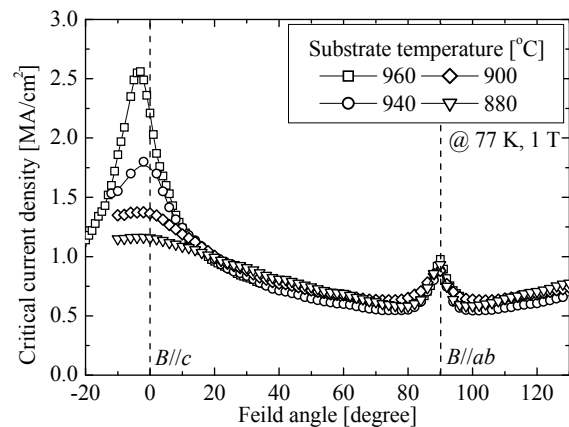


Fig. 2 Magnetic field angular dependence of  $J_c$  at 77 K in 1 T for the BHO-doped SmBCO films deposited at various temperature.

## Acknowledgement

This work was partly supported by Grant-in-Aid for Scientific Research (20686065, 19676005 and 25289358).

## Reference

- [1] T. Ozaki et al.: J. Appl. Phys. 108 (2010) 93905.
- [2] H. Tobita et al.: Supercond. Sci. Technol. 25 (2012) 062002.
- [3] A. Tsuruta et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond. 23 (2013) 8001104.

# 低温成膜法を用いて異なる成膜温度で作製した BaHfO<sub>3</sub> 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の磁束ピンニング特性

## Flux pinning properties of BaHfO<sub>3</sub> doped SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> films fabricated by Low Temperature Growth technique at various substrate temperatures

三浦 峻, 吉田 隆, 一野 祐亮(名大工); 松本 要(九工大); 一瀬 中(電中研); 淡路 智(東北大)  
 MIURA Shun, YOSHIDA Yutaka, ICHINO Yusuke (Nagoya Univ.); MATSUMOTO Kaname (Kyushu Inst. Tech.);  
 ICHINOSE Ataru (CRIEPI); AWAJI Satoshi (Tohoku Univ.)  
 E-mail: miura-syun12@ees.nagoya-u.ac.jp

### 1. はじめに

これまでの我々の研究から、低温成膜 (LTG: Low Temperature Growth) 法を用いて低温で成膜することにより BaMO<sub>3</sub> (BMO; M=Zr, Sn, Hf) ナノロッドを細く高密度に導入でき[1]、また、成膜温度の低下に伴い BMO ナノロッドが母相である SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (SmBCO) の *c* 軸方向に対して傾斜し、かつ短くなるということが明らかになった[2]。磁場中で動作する様々な超伝導機器に超伝導線材を応用するためには、BMO ナノロッドの形状、密度を制御する必要があり、その為にも成長条件に対する BMO の成長機構に関して理解する必要がある。そこで本研究では、BMO ナノロッドの成長機構を明らかにすることを目的に、LTG 法を用いて成膜基板温度を幅広く変化させた BaHfO<sub>3</sub> (BHO) 添加 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (SmBCO) 薄膜を作製し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて微細構造を観察した。また、その電気特性より磁束ピンニング特性を評価した。

### 2. 実験方法

BHO 添加 LTG-SmBCO 薄膜は SmBCO と BHO の 2 つのターゲットを使用し、KrF エキシマレーザーを用いた PLD 法により LaAlO<sub>3</sub> (LAO) 基板上に作製した。作製方法として基板温度 (*T<sub>s</sub>*) 850°C で SmBCO seed layer を膜厚約 70 nm で作製し、その上に *T<sub>s</sub><sup>upper</sup>* = 680~850°C で約 3.0 vol.% 程度の BHO を添加した SmBCO upper layer を膜厚約 500 nm 作製した。BHO の導入方法としてはターゲット交換法を用いた。作製した薄膜の表面観察を原子間力顕微鏡 (DFM)、超伝導特性を直流四端子法で測定し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて微細構造観察を行った。

### 3. 実験結果及び考察

Fig. 1 に LTG 法で作製した *T<sub>s</sub><sup>upper</sup>* = 750 °C、BHO 添加量 2.7 vol.% の SmBCO (LTG-SmBCO+BHO) 薄膜の (a) 断面 TEM 像と (b) 平面 TEM 像を示す。断面 TEM 像より導入された BHO はナノロッドを形成しており、かつある部分を中心に放射状に傾斜していることが確認できる。また、平面 TEM 像より算出した BHO ナノロッドの直径は 5.7 nm、数密度は 2300 /μm<sup>2</sup> とこれまでに我々の報告した BHO ナノロッドと比較して細く高密度であった[3]。そして、平面 TEM 像からも BHO はある部分を中心に放射状に広がっていることが観察され、その領域の直径は約 250~500 nm 程度であった。

Fig. 2 に LTG-SmBCO+BHO 薄膜の表面 DFM 画像を示す。観察された SmBCO のステップの高さは約 1.2 nm であり、SmBCO の *c* 軸方向の単位格子長さと一致する。また、SmBCO の結晶粒径は約 100~700 nm であった。また、Fig. 2 より SmBCO のステップが花びら状になっていることが観察され、これは SmBCO ステップの前進が BHO にピン止めされたためであると考察される。

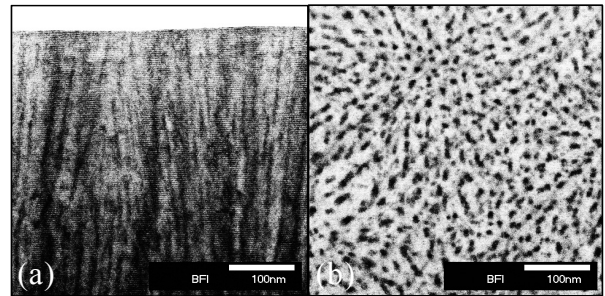


Fig. 1 (a) cross-sectional and (b) the planar view TEM images of 2.7 vol.% BHO doped LTG-SmBCO film grown at *T<sub>s</sub><sup>upper</sup>* = 750 °C.

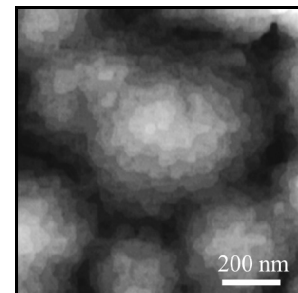


Fig. 2 DFM image of the 2.7 vol.% BHO doped LTG-SmBCO film grown at *T<sub>s</sub><sup>upper</sup>* = 750 °C.

これまでに M. Mukaida らは BaZrO<sub>3</sub> 添加 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (YBCO+BZO) 薄膜を作製し、BZO ナノロッドが YBCO 結晶粒の中心から外方向に放射状に傾斜していると推察している[4]。本研究で作製した LTG-SmBCO+BHO 薄膜においても平面 TEM 像から観察された放射状 BHO 領域の直径と DFM 画像から観察された SmBCO の結晶粒径の直径は同程度であることから、BHO ナノロッドは SmBCO 結晶粒の中心から放射状に傾斜していると推察される。また、当日は薄膜作製時の *T<sub>s</sub><sup>upper</sup>* を変化させることで BHO ナノロッドの形状、密度の変化を調べるとともに、その磁束ピンニング特性について報告する。

### 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 (23226014, 19676005, 25289358) からの助成を受けて実施したものである。

### 参考文献

1. T. Ozaki *et al.* : J. Appl. Phys. Vol. 108 (2010) pp. 093905.
2. T. Ozaki *et al.* : 日本金属学会誌 vol. 74 (2010) 422.
3. A. Tsuruta *et al.* : IEEE. Trans. Appl. Supercond. Vol. 23 (2013) p. 3.
4. M. Mukaida *et al.* : Physics Procedia 36 (2012) 1631.

# 高品質 Bi2212 エピタキシャル薄膜の透過電顕観察と磁束ピン止め機構

## TEM observations and flux pinning mechanism in high-quality Bi2212 epitaxial thin films

山崎 裕文(産総研); 遠藤 和弘(金沢工大)  
 YAMASAKI Hirofumi (AIST); ENDO Kazuhiro (Kanazawa Ins. Tech.)  
 E-mail: h.yamasaki@aist.go.jp

### 1. はじめに

前回、単結晶基板上に作製した高品質なc軸配向 Bi2212 薄膜の熱励起磁束運動の影響の少ない低磁界における  $J_c$  が  $H_c(T) \sim (1 + T/T_c)^2(1 - T/T_c)^2$  に近い温度依存性を示すことを報告した [1]。積層欠陥周辺部の転位(線状ピン)が主要ピンとなるフッ素フリー MOD 法 YBCO 薄膜で同様の温度依存性が観測されていることから [2]、この Bi2212 薄膜でも  $ab$  平面内の線状ピンが主要ピンであることを示唆する結果であった。今回、薄膜断面の透過電顕(TEM)観察を行い、磁束ピン止め機構に関する考察を行ったので報告する。

### 2. 薄膜の作製方法及X線回折、表面状態

固体を原料とする独自の化学気相蒸着法(MOCVD 法)により、SrTiO<sub>3</sub> (100) 単結晶基板上に Bi-2212 薄膜(膜厚: ~110 nm)を作製した [3]。X線回折測定で Bi2212 相のc軸配向を示す(00X) ピークの他に小さな不純物ピークが観測されたが、 $T_c(R=0) \approx 83$  K の高品質薄膜である [1]。集束イオンビーム加工観察装置(FIB)を用いて TEM 断面観察用の試料を作製した。薄膜表面のイオン励起二次電子像を図1に示すが、表面が非常に平坦であることが分かる。

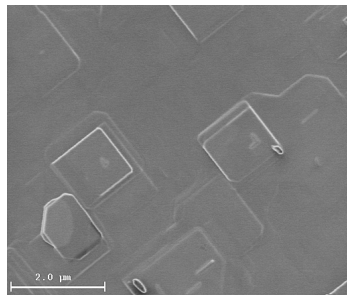


Fig. 1 Surface image of a Bi2212 thin film.

### 3. 薄膜断面の透過電顕観察結果

基板に平行な結晶面にのみ平行に電子線を入射させた一軸励起の TEM 像を図2に示す。本薄膜試料が、 $b$ 軸方向の非整合変調に起因するフリッジが観測されるドメインと観測されないドメインが存在する双晶であることが分かった [4]。破線で示す双晶界面の一部に転位(黒矢印、// $ab$ )が観測され、また、積層欠陥(// $ab$ )に伴う転位も観測された(黒丸内)。

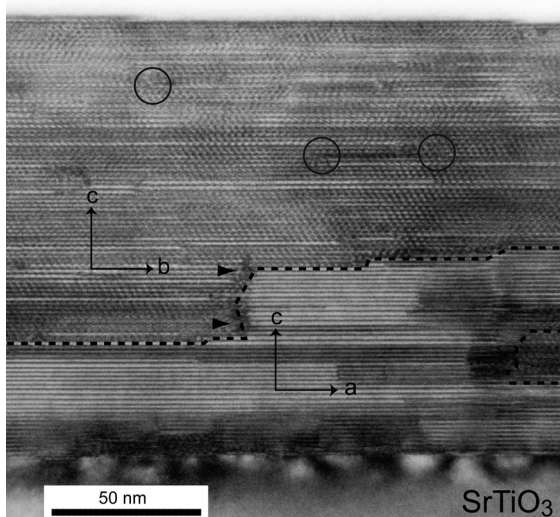


Fig. 2 Cross-sectional TEM image of the Bi2212 thin film.

同じ薄膜の別の部分を図3に示すが、積層欠陥(// $ab$ )周辺部の転位(黒丸内)以外に、基板界面付近に逆位相境界(白矢印)も観測された。TEM 試料の広域にわたる観察によって、積層欠陥周辺部や双晶界面における転位ループがかなりの濃度で存在すること、X線回折の小さな不純物ピークに対応する Bi を含まない異相が存在することがわかった。

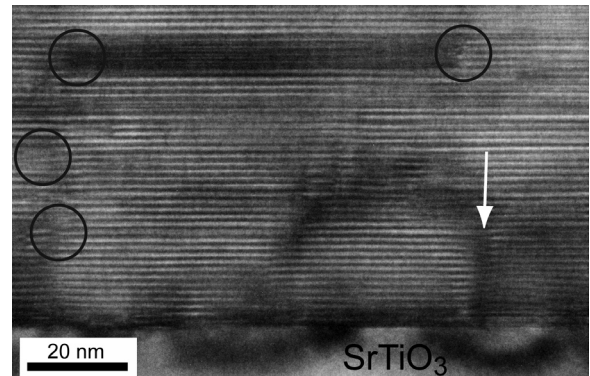


Fig. 3 TEM image for another part of the film. Dislocations (// $ab$ ) associated with stacking faults (black circle) and an anti-phase boundary (white arrow) are observed.

### 4. 転位ピンの要素的ピン止め力と磁束ピン止め機構の考察

重要なピンである  $ab$  平面内の転位ループ(線状ピン)について、その要素的ピン止め力  $f_p$  を計算する。転位ピンで超電導性が失われている部分の直径を  $a = 1$  nm と仮定し、低温度での熱力学的臨界磁界について、文献5-7などから  $\mu_0 H_c(0) = 0.9$  T [5] を採用すると、 $H // c$  のとき、

$$f_p = (\mu_0/2)H_c^2(\pi/2)a^2\xi_{ab}/\xi_{ab} = \pi\mu_0H_c^2a^2/4 = 5.6 \times 10^{-13} \text{ N} \quad (1)$$

一方、長さが  $L = 110$  nm の  $c$ 軸方向の磁束線にかかるローレンツ力は、(10 K、低磁界 における)  $J_c = 10^{10}$  A/m<sup>2</sup> のとき、

$$f_L = J_c \Phi_0 L = (2.068 \times 10^{-5}) \times (1.1 \times 10^{-7}) = 2.3 \times 10^{-12} \text{ N} \quad (2)$$

(1)、(2) 式を比較すると、1つの磁束線に4個程度の転位ピンが作用すれば観測された  $J_c$  を実現できることが分かる。なお、CuO<sub>2</sub>層にあるパンケーキ磁束が  $c$ 軸方向に Josephson 効果で結合しており、低温度においてはパンケーキ磁束が個別に動くことはない、と仮定している。以上の考察から、TEM で観察された積層欠陥周辺部や双晶界面における転位ループや基板界面付近の逆位相境界が主要ピンであると考えられる。

### 参考文献

1. H. Yamasaki and K. Endo: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 86 (2012) p. 208.
2. H. Yamasaki, et al.: Physica C, Vol. 478 (2012) p.19
3. K. Endo, H. Yamasaki, et al.: Nature, Vol. 355 (1992) p. 327
4. X. F. Zhang, et al.: PhysicaC, Vol. 183 (1991) p. 379; Vol. 194 (1992) p. 253.
5. M. Däumling and G. V. Chandrashekar: Phys. Rev. B, Vol. 46 (1992) p. 6422.
6. Lu Zhang, J. Z. Liu and R. N. Shelton: Phys. Rev. B, Vol. 45 (1992) p. 4978.
7. T. Matsushita, et al.: Supercond. Sci. Tech., Vol. 19 (2006) p. 200