

大型 MgB₂ 超伝導バルク磁石の開発

Development of large MgB₂ superconducting bulk magnets

杉野 翔 (東大); 山本 明保 (東大, JST さきがけ); 下山 淳一, 岸尾 光二 (東大);
石原 篤, 赤坂 友幸, 富田 優 (鉄道総研)

SUGINO Sho (The University of Tokyo); YAMAMOTO Akiyasu (The University of Tokyo, JST-PRESTO);
SHIMOYAMA Jun-ichi, KISHIO Kohji (The University of Tokyo);

ISHIHARA Atsushi, AKASAKA Tomoyuki, TOMITA Masaru (Railway Technical Research Institute)

E-mail: 6199551401@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

金属系超伝導体として最高の転移温度 T_c (~40 K) を持つ MgB₂ は、超伝導コヒーレンス長が長く電磁的異方性が小さい。このため無配向の多結晶体においても 10^5 A/cm² 以上の高い臨界電流密度 (J_c) が実現することが特徴である。また、MgB₂ バルク体はマグネシウムとホウ素の混合粉末を熱処理により反応させる *in-situ* 法などによって比較的容易に、かつ低コストで作製可能である。

弱結合フリーに由来する MgB₂ の特徴は超伝導バルク磁石の開発においても有利であると考えられ、MgB₂ バルク体は冷凍機冷却による 5-30 K で応用可能な超伝導バルク磁石として期待されている[1]。

超伝導バルク磁石の捕捉磁場向上の指針として、高 J_c 化と大型化がある。MgB₂ バルク磁石の捕捉磁場のバルク径依存性においては、MgB₂ の磁束ピンニング力が磁場中で減衰するため、直径 30 mm 以上の大型試料で飽和傾向がみられるという課題があった[2]。一方、我々は前報で結晶粒界密度を制御することにより MgB₂ の高磁場下でのピンニング力の強化に成功したことを報告した[3]。本研究では、MgB₂ バルク磁石の捕捉磁場の向上を目的として、粒径を制御した MgB₂ バルクの大型化について検討した。

2. 実験方法

MgB₂ バルク体は、遊星式ボールミルによる粉碎を施した粒径数百 nm 程度のマグネシウムとホウ素の混合原料粉末を直径 20, 30, 40 mm、厚さ 10 mm の円柱状に成型後、アルゴン雰囲気下 850°C、3 h の熱処理を行うことで作製した。得られた MgB₂ バルク体は、GM 冷凍機を用いて超伝導マグネットによる外部磁場のもと磁場中冷却(FC)により着磁し、外部磁場をゼロとした後にバルク体が捕捉した磁場を表面中心に配置したホール素子を用いて測定した。また、得られたバルク体から切り出した試料に対して、粉末 X 線回折による相同定、SQUID 磁束計による磁化測定、交流四端子法による電気抵抗率と不可逆磁場の評価を行った。

3. 結果と考察

作製した直径 20, 30 mm、厚さ 10 mm の MgB₂ バルク磁石の捕捉磁場の温度依存性を Fig. 1 に示す。直径 20, 30 mm の試料はそれぞれ 5 K で 2.70, 3.72 T の捕捉磁場を示した。これらの値は、ボールミル粉碎による粒径制御を施していないバルクと比較すると直径が 20 mm のものでは 20%、30 mm のものは 35% 上昇している。Fig. 2 に 20 K における捕捉磁場のバルク径依存性を示す。バルク径の増大にともない系統的に捕捉磁場も上昇しているが、そのサイズ依存性は我々が以前報告した結果[2]とは異なっており、径の増大とともに捕捉磁場がより大きく向上した。その理由として、バルク全体にわたる J_c - B 特性の改善、特に粒径制御の効果により高磁場下でのピンニング力が従来の MgB₂ バルクよりも向上したことが考えられる。

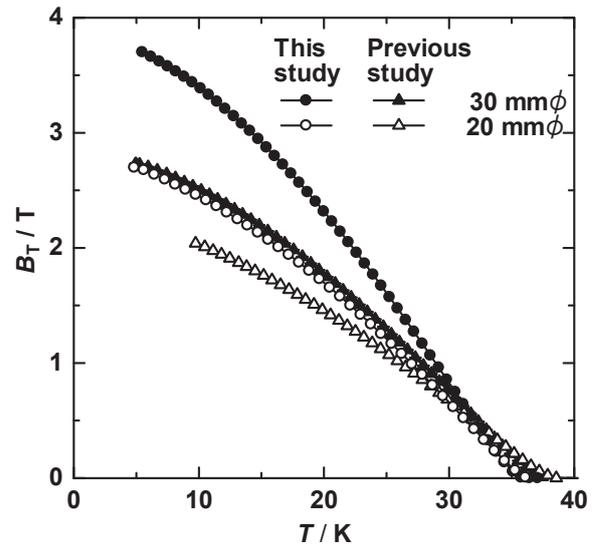


Fig. 1 Temperature dependence of trapped field measured for MgB₂ bulk samples with 20, 30 mm in diameter

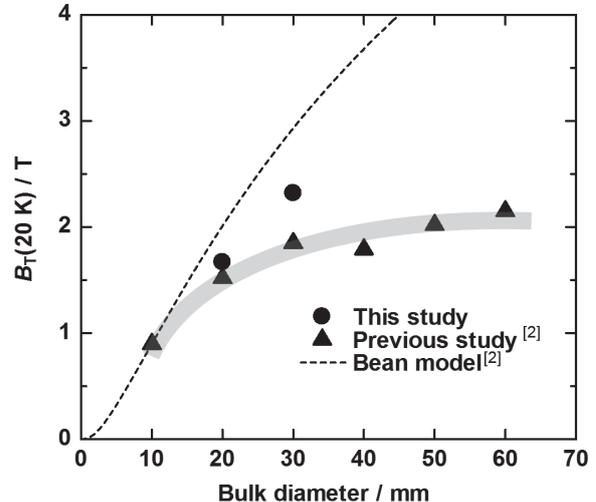


Fig. 2 Bulk diameter dependence of trapped field at 20 K for the MgB₂ bulk samples with 20, 30 mm in diameter (this study) and 10-60 mm in diameter (our previous study)[2]

当日は直径 40 mm のバルク磁石の捕捉磁場特性、及び試作した直径 100 mm 以上の MgB₂ バルク体の特性についても報告する予定である。

参考文献

- [1] 例えば、A. Yamamoto *et al*, Appl. Phys. Lett. **105** 032601 (2014)
- [2] 杉野 ほか, 第 88 回低温工学・超伝導学会 p149 (2013)
- [3] 杉野 ほか, 第 89 回低温工学・超伝導学会 p177 (2014)

HIP 法で作製した MgB₂ 超電導バルクの Ti ドープ効果

Effects of Ti doping on the trapped field properties of MgB₂ superconducting bulk magnets fabricated by HIP method

吉田 卓史, 遠藤 友理, 内藤 智之, 藤代 博之(岩手大)
 YOSHIDA Takafumi, ENDO Yuri, NAITO Tomoyuki, FUJISHIRO Hiroyuki (Iwate Univ.);
 E-mail: t2213027@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

MgB₂ は、金属間化合物の中で最も高い超電導転移温度 $T_c=39\text{K}$ を持つ。RE-Ba-Cu-O 系 (RE:希土類元素) と比べるとコヒーレンス長が長いいため弱結合の問題がない。そのため、多結晶でバルク磁石が作製可能であり、テスラ級の捕捉磁場が実現されている[1]。これまでの報告で我々は HIP 法を用い、不純物として Ti を 5-20% ドープした高密度 MgB₂ 超電導バルクを作製し、13 K で 3.6 T の高い捕捉磁場値を得た。また、バルクの微細組織観察から Ti 相の外周部に B-rich な相が析出するという振る舞いが確認できた[2]。

本研究では、焼結温度を 900°C から 700°C に変え、Ti ドープ量が 0, 1, 5, 10, 20, 30, 50% の試料を用意した。その後、物性評価とバルク表面の組織観察を行い、ピン止め点の強化における Ti ドープの効果を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

バルクは Mg と B, Ti の混合粉 (モル比 Mg:B:Ti = 0.5-1.0 : 2 : 0-0.5) を 196 MPa の印加圧力で CIP 成型したものを前駆体とした。前駆体を真空中でステンレス容器に電子ビーム溶接で密封した後、700 °C で 3 時間 HIP 処理を行った。印加圧力は 98 MPa であった。試料の直径は約 38 mm、厚さは約 7 mm であった。

伝導冷却型超電導マグネットを用いて 5 T の磁場中でバルクを冷却して磁場を捕捉させ、バルク表面中心にセットした極低温用ホール素子で捕捉磁場の温度依存性を測定した。臨界電流密度 J_c は SQUID 磁束計で測定した磁気ヒステリシス曲線から拡張型ピンモデルを用いて算出した。微細組織観察は EPMA を用いて行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に各バルクの捕捉磁場 B_t の温度依存性を示す。最大捕捉磁場は、Ti 10% ドープ試料において 16.8 K で 3.0 T であった。挿入図に 20 K における捕捉磁場の Ti ドープ量依存性を示す。これより、ドープ量が 10% までは値が増加するが、20% 以降は減少する傾向が確認できた。

Fig.2 に各バルクの 20 K における臨界電流密度 J_c の磁場依存性を示す。また、挿入図に 20 K における J_c の Ti ドープ量依存性を示す。0 T において、Ti 0-30% ドープバルクの値に大きな差は見られなかった。しかし、4 T では Ti 10-30% においてピークが見られ、ノンドープバルクの約 3 倍の値となった。Ti 50% での著しい低下は、MgB₂ の体積分率が半分になることが原因であると考えられる。これらの結果

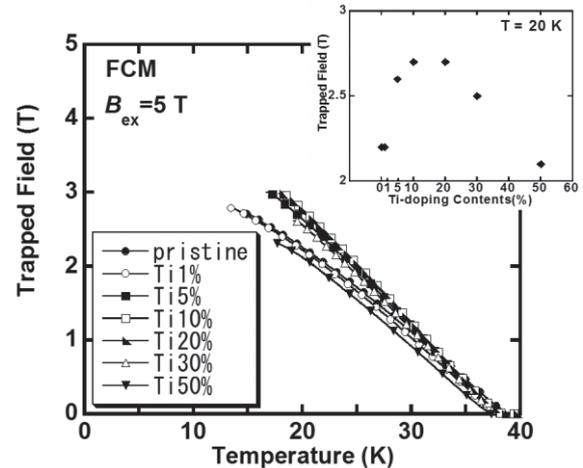


Fig.1 Temperature dependence of the trapped field for the pristine and Ti doped MgB₂ bulks. The inset shows doping contents dependence of the trapped fields at 20 K.

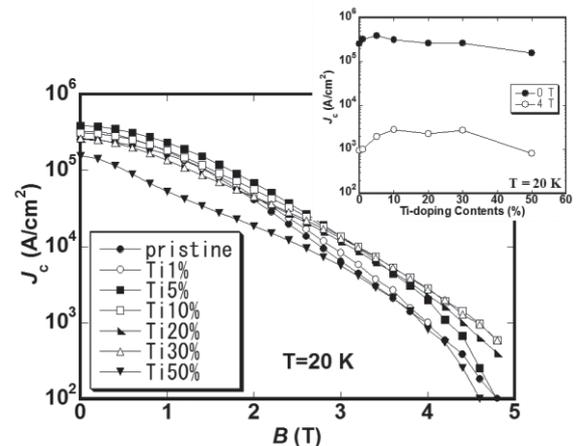


Fig.2 Magnetic field dependence of the critical current density J_c at 20 K for the pristine and Ti doped MgB₂ bulks. The inset shows doping contents dependence of J_c at 20 K.

より、ドープ量が 10-30% の時、磁束ピンニングに効果的に作用することが分かった。

講演では、EPMA によるバルク中の元素分布の結果などを併せて、Ti ドープ効果について議論する予定である。

謝辞

HIP 法による MgB₂ バルク作製に関しては新日鉄住金 (株) にご協力頂いた。

参考文献

- [1] 例えば, T. Naito *et al.*: Supercond. Sci. Technol. 25 (2012) 095012
- [2] 吉田, 他: 低温工学・超電導学会講演概要集 89 (2014) 3C-a08

SPS 法による MgB₂ バルクの作製と捕捉磁場特性に関する研究

Studies on the trapped field properties and fabrication of MgB₂ bulk by SPS method

遠藤 友理, 吉田 卓史, 内藤 智之, 藤代 博之 (岩手大)

ENDO Yuri, YOSHIDA Takafumi, NAITO Tomoyuki, FUJISHIRO Hiroyuki (Iwate Univ.)

E-mail: t2214005@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

MgB₂ は金属間化合物の中で最も高い超電導転移温度 $T_c=39$ K を持つ超電導体である[1]。さらに、MgB₂ は RE-Ba-Cu-O 系(RE:希土類金属元素)超電導体と比較して、電磁氣的異方性が低いことや長いコヒーレンス長を持つという理由から弱結合の問題がないため多結晶体で高い臨界電流密度 J_c を得ることが可能である。

MgB₂ において、充填率を向上させることで、ピンニングセンターとして働く粒界の密度及び粒間結合性が増大し、臨界電流密度及び捕捉磁場が向上することが期待される。これまで、本研究グループでは常圧焼結法である CAP 法や高圧焼結法の HIP 法を用いて MgB₂ 超電導体バルクの作製を行ってきた。HIP 法では充填率が 90%以上となり、捕捉磁場は CAP 法で作製したバルクの約 1.7 倍まで向上した[2]。SPS (Spark Plasma Sintering)法は、機械的な一軸加圧下における焼結法であり、短時間で試料作製や試料の高密度化に有効である。本研究では HIP 法と比べ作製プロセスの簡便な SPS 法を用いて高密度 MgB₂ バルクを作製し、その捕捉磁場特性を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

市販の MgB₂ 粉末(純度 99%、 ≤ 150 μm)を自動乳鉢により空气中で 0-600 min 混合し、カーボンダイス(内径 10 mm、20 mm)に充填後、1000-1400 °C で 5-15 min 間、約 20 Pa の真空中で焼結を行った。印加電流はそれぞれ 700-1000 A、印加圧力は 50MPa であった。試料直径は 10-20 mm、厚さは 4-11 mm であった。

伝導冷却型超電導マグネットを用いて磁場中冷却着磁法で MgB₂ バルクに磁場を捕捉させ、バルク表面中心にセットした極低温用ホール素子を用いて捕捉磁場を測定した。バルクの構造は X 線回折法(XRD)で評価した。電気抵抗率はバルクから切り出した短冊型の試料片を用いて直流四端子法で測定した。また、臨界電流密度 J_c は SQUID 磁束計で測定した磁気ヒステリシス曲線から拡張型ビーンモデルにより算出した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各 MgB₂ バルクの 20 K における臨界電流密度 J_c の温度依存性を示す。未混合の MgB₂ 粉末を用いたバルクと比較し、30-120 min 混合した粉末を用いたバルクにおいて J_c の向上が確認された。しかし、600 min 混合のバルクの J_c は低下した。

Fig. 2 に 0、60、600 min 混合を行って作製したバルクの粉末 XRD パターンを示す。主相である MgB₂ の他に不純物として MgB₄ や MgO のピークが観測された。挿入図は MgB₂(101) 面の拡大図である。混合時間が長くなるにつれ、高角側の MgO のピーク強度が増加した。

これらの結果から、MgB₂ 粉末を混合したことにより粒径が小さくなり粒界の面積が増加し、 J_c が向上したと考えられる。

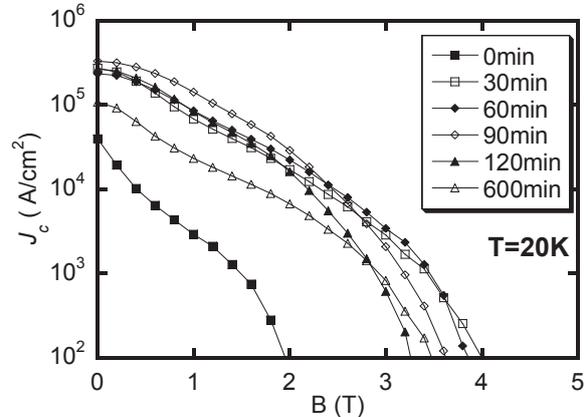


Fig. 1 Magnetic field dependence of the critical current density J_c at 20 K for the MgB₂ bulks for various mixing periods.

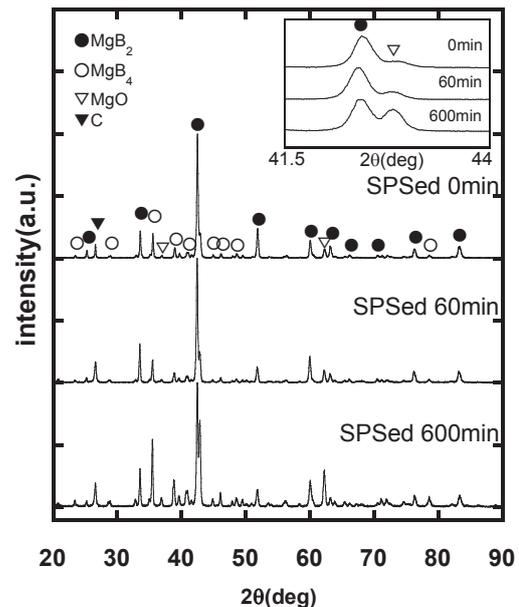


Fig. 2 XRD patterns of the MgB₂ bulks using MgB₂ powder with different mixing time. The inset shows a magnified view of the MgB₂(101) peak.

600 min 混合のバルクにおける J_c の低下の原因として、長時間の混合のため空気中に含まれる酸素が MgB₂ 粒子表面に付着した可能性が示唆される。粒子表面に付着した酸素が SPS 処理時に Mg と反応し MgO となったことで MgB₂ バルク内の電流の流路が減少し、 J_c が低下したと考えられる。

講演では、試料の混合による粒度分布の変化や各バルクの捕捉磁場の温度依存性、粒間結合性の相関について議論する予定である。

参考文献

1. J. Nagamatsu *et al.* : Nature 410 (2001) 63.
2. T. Sasaki *et al.*, Physics Procedia, Vol. 45, (2013) 93-96.

Mg-RLI 法で作製した同心円 MgB₂ バルクにおける捕捉磁場特性Trapped magnetic field of concentric circle MgB₂ bulk composite fabricated by Mg-RLI method

望月 豪彦, 内藤 智之, 藤代 博之 (岩手大); Alessandro figini Albisetti (EDISON S.p.A.);

Giovanni Giunchi (Materials Science Consultant)

MOCHIZUKI Hidehiko, NAITO Tomoyuki, FUJISHIRO Hiroyuki (Iwate Univ.); Alessandro figini Albisetti (EDISON S.p.A.);

Giovanni Giunchi (Materials Science Consultant)

E-mail: t2214035@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

MgB₂は金属間化合物の中で最も高い転移温度($T_c=39$ K)を持ち、レアアース系超電導体に比べ電磁的異方性が低く、コヒーレンス長が長いことから、弱結合の問題がなく、多結晶体でのバルク作製が可能である。本研究では、B 粉末に Mg 融液を拡散させる Mg-RLI 法[1]で作製した大型で高密度なバルクに対し、パルス着磁特性やシールド特性を報告した[2]。また、パルス着磁では、ピン止め損失や粘性力損失によるバルク内の不均一な発熱により、捕捉磁場分布に不均一が生じるが、レアアース系バルクにおける多重リング化は、超電導電流を周方向に限定することにより均一な磁場分布が得られ、磁場均一性の要求が厳しい NMR 応用に対して有効であるという報告がある[3]。

本研究では EDISON 社で Mg-RLI 法により作製した同心円 MgB₂ バルクに対し、磁場中冷却着磁(FCM)とパルス着磁(PFM)を行い、捕捉磁場特性を評価した。

2. 実験方法

本研究で用いた Mg-RLI 法で作製した同心円 MgB₂ バルクは、中心のバルク円柱と 36 個の周辺のリングから構成されている。FCM は 5 T の磁場下で同心円 MgB₂ バルクを冷凍機で伝導冷却し磁場を捕捉させた。捕捉磁場はバルク表面中心に設置したホールセンサーで測定し、温度はバルク表面に設置したセルノックス抵抗温度計により測定した。

PFM はバルクを冷凍機により伝導冷却し、各初期温度において、ソレノイド型コイルを用い、パルス磁場を印加した。捕捉磁場はバルク表面中心に設置したホールセンサーを用いて測定し、磁場分布測定の際にはこのホールセンサーを 1 mm 上方で走査測定した。温度はリング側面に設置したセルノックス抵抗温度計により測定した。

3. 実験結果

Fig. 1 に FCM による捕捉磁場の温度依存性を示す。最大捕捉磁場は 11.9 K で 1.03 T の磁場を捕捉した。Mg-RLI 法で作製した円盤状バルク(A, B)よりも低い捕捉磁場であり、 $T_c=36.4$ K であることからバルク性能が悪いことや、MgB₂ 体積分率が約 22 %と低いことが原因であると考えられる。

Fig. 2 に PFM による捕捉磁場の印加磁場依存性を示す。初期温度の低下により捕捉磁場のピークが高磁場側へシフトした。これは臨界電流密度の増加によりピン止め力や粘性力が増加し遮蔽されるために高い印加磁場が必要であるためである。各初期温度における最大捕捉磁場は 15 K で 0.29 T、20 K で 0.26 T であった。

Fig. 3 に $T_s=15$ K, $B_{ex}=1.6$ T の PFM における 1 mm 上方での捕捉磁場分布を示す。捕捉磁場は低いものの、非常に同心円状の磁場分布である。これは超電導電流が周方向に限定しているためであり、Mg-RLI 法で作製した同心円バルクは磁場均一性が要求されるバルク応用において有効であると考えられる。

講演では、FCM と PFM の捕捉磁場特性と磁場分布測定の結果とともに、同心円 MgB₂ バルクのバルク応用の有効性や MgB₂ の PFM における有効性を議論する予定である。

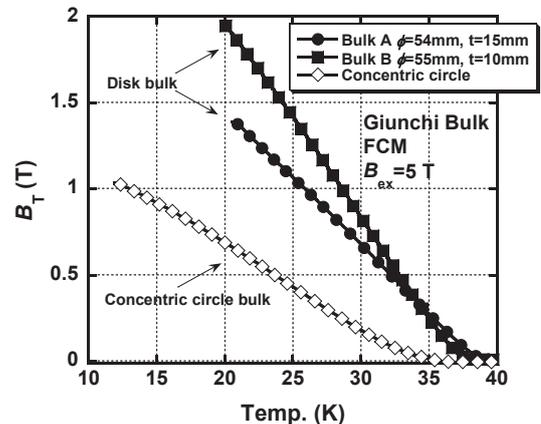


Fig. 1 Temperature dependence of the trapped field by FCM for the concentric circle MgB₂ bulk composite.

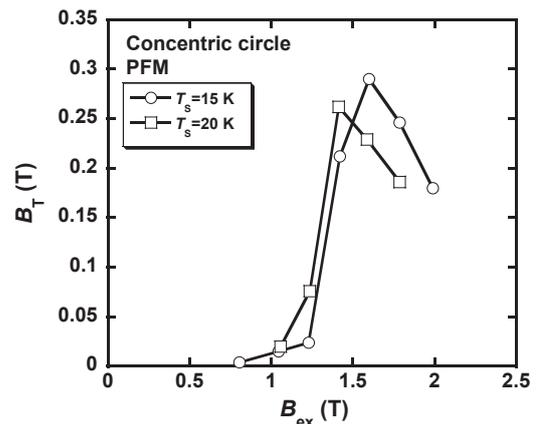


Fig. 2 Applied field dependence of the trapped field by PFM for the concentric circle MgB₂ bulk composite.

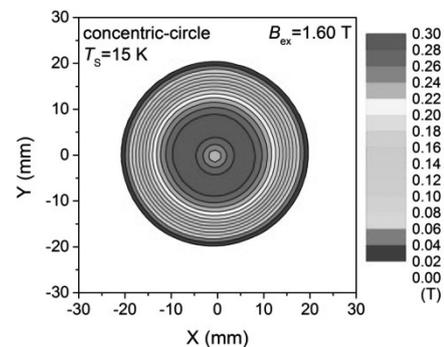


Fig. 3 Trapped field profile on the bulk 1mm above the bulk surface for $T_s=15$ K and $B_{ex}=1.60$ T.

参考文献

- [1] G. Giunchi : IEEE Trans. Appl. Supercond. **21** (2011) 1564
 [2] 氏家 他:低温工学・超電導学会概要集 **87** (2013) 3C-a10
 [3] 森田 他:低温工学・超電導学会概要集 **87** (2013) 1C-a05

BaHfO₃ ナノロッドを添加した SmBa₂Cu₃O_y 薄膜のピンニング特性Flux pinning properties of SmBa₂Cu₃O_y films with BaHfO₃ nanorods

吉田 隆, 三浦 峻, 鶴田 彰宏, 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)

YOSHIDA Yutaka, MIURA Shun, TSURUTA Akihiro, ICHINO Yusuke (Nagoya Univ.);

MATSUMOTO Kaname (Kyushu Inst. Tech.); ICHINOSE Ataru (CRIEPI); AWAJI Satoshi (Tohoku Univ.)

E-mail: yoshida@nuee.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

最近、BMO 材料の中でも BHO を導入した REBCO 薄膜において高い磁束ピンニング特性を示すことが報告されている[1]。我々の作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜においても世界記録に匹敵する $F_p=28.0 \text{ GN/m}^3 @ 77 \text{ K}$ を示すことが確認された[2]。

これまでの研究で低温成膜手法(LTG technique)を用いて比較的低い成膜温度で作製することにより、BaMO₃(BMO; M=Zr, Sn, Hf)ナノロッドを細く高密度に REBCO 膜内に導入できることがわかっている[3]。さらに、BMO 添加量を増大させることで、膜内のナノロッドの数をより増大させることができると考えられる。そこで、本研究では REBCO 薄膜の磁束ピンニング特性の飛躍的向上を目的として、様々な添加量の BHO をドーピングした LTG-SmBCO 薄膜を作製し、その微細構造観察及び超伝導特性を評価した。

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 LaAlO₃(LAO)単結晶基板上に LTG 手法を用いて作製した。作製方法として基板温度(T_s)850 - 870°C で SmBCO seed layer を膜厚約 50 nm で作製し、その上に $T_s^{\text{upper}}=750^\circ\text{C}$ で 1.6 - 7.2 vol.% 程度の BHO を添加した SmBCO upper layer を膜厚 300 nm 作製した。BHO の導入方法としてはターゲット交換手法を用いた。作製した薄膜の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 (a) 通常の PLD 法で作製した 3.7 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜(PLD 膜)[2]、(b) LTG 法を用いて作製した 4.1 vol.% BHO 添加 SmBCO 薄膜(LTG 膜)の平面 TEM 観察像を示す。断面 TEM 観察から両試料内に SmBCO の c 軸方向に向かって成長したナノロッドが導入されていることが確認されている。またこれら平面 TEM 観察から PLD 膜には直径 10-14 nm、数密度 708 / μm^2 と比較的太く、低密度なナノロッドが成長していることが分かった。一方、LTG 膜には直径 5-7 nm、数密度 2830 / μm^2 と比較的細く、高密度なナノロッドが成長している。BHO の添加量がほぼ同程度にも関わらず、LTG 膜においてナノロッドの数密度は約 4 倍高密度化していることが明らかになった[4]。さらにナノロッドを高密度化するために BHO 添加量を増大させた LTG 膜を作製した結果、5.6 vol.% BHO 添加した LTG 膜で 4775 / μm^2 の数密度を示した。その時のマッチング磁場は 9.9 T である[5]。

作製した LTG 膜(BHO 添加量 1.6 - 7.2 vol.%)の T_c は 90 - 92 K を示し、無添加 LTG 膜($T_c = 92.3 \text{ K}$)と比較してわずかに低下した。Fig. 2 にこれら LTG 膜の液体窒素温度(77 K)における J_c の磁場依存性($B//c$)を示す。いずれの LTG 膜においても磁場の増大に対して J_c の低下の少ない平坦領域が確認できる。またその平坦領域の終端磁場は BHO 添加量増大に伴い強磁場へシフトしている。これは BHO 添加量増大に伴い、膜内のナノロッドの数密度が増大し、そ

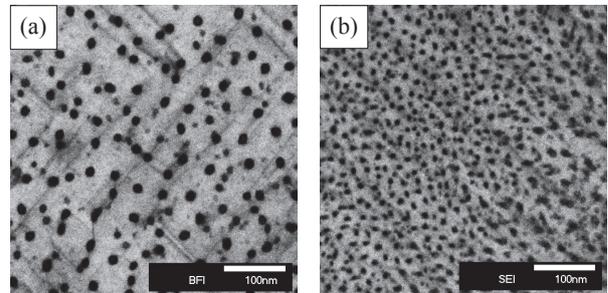


Fig. 1 Plan-view TEM images of (a) PLD and (b) LTG-film under the same magnification.

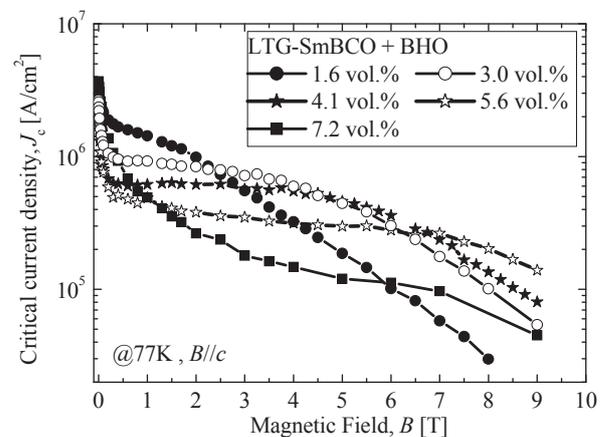


Fig. 2 Magnetic fields dependence of critical current densities of LTG-films with various doping level of BHO at 77 K.

れら高密度に成長したナノロッドが強磁場中において磁束を有効にピンニングしているためだと考えられる。77K における F_p の値としては 3.0 vol.% BHO 添加 LTG 膜で最大を示し、その値は $24.8 \text{ GN/m}^3 (@ 4 \text{ T})$ であった。また本研究において最大測定磁場である 9 T において最も高い $J_c(0.14 \text{ MA/cm}^2)$ 示した 5.6 vol.% BHO 添加 LTG 膜の 77 K における不可逆磁場を測定したところ、15.1 T とこれまでに報告されている高不可逆磁場試料(14.8 T, @ 77 K, $B//c$)[6]を上回る値を示した。

謝辞

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

参考文献

1. H. Tobita *et al.*: Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 062002
2. A. Tsuruta *et al.*: Supercond. Sci. Technol. **27** (2014) 065001
3. T. Ozaki *et al.*: J. Appl. Phys. **108** (2010) 093905
4. S. Miura *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **53** (2014) 090304
5. S. Miura *et al.*: J. Supercond. Nov. Magn. to be published
6. A. Xu *et al.*: APL Mater. **2** (2014) 046111

IBAD-MgO 基板上に成膜した BaHfO₃ 添加 GdBa₂Cu₃O_y 薄膜の 外部応力による結晶構造およびナノロッドへの影響

Influence of external strain during the deposition on crystal structure and nanorod in the BaHfO₃ doped GdBa₂Cu₃O_y thin films on IBAD-MgO substrates

浅野 純, 一野 祐亮, 吉田 隆(名大); 吉積 正晃, 和泉 輝郎 (ISTEC-SRL)

ASANO Jun, ICHINO Yusuke, YOSHIDA Yutaka (Nagoya Univ.); YOSHIZUMI Masateru, IZUMI Teruo (ISTEC-SRL)

E-mail: asano-jun13@ees.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

GdBa₂Cu₃O_y (GdBCO) 線材において、O₂ アニール中に外部応力を印加することで双晶境界が減少し、超伝導特性が変化することが報告されている[1]。さらに、我々の研究では、GdBCO 薄膜中の結晶が成膜時の外部応力によって *ab* 面方向に圧縮したことを報告している[2]。このように、REBa₂Cu₃O_y (RE: Rare Earth) 線材の結晶構造は外部応力に影響される。近年、磁場中超伝導特性の向上を目的に、REBCO 薄膜内に BaHfO₃ (BHO) ナノロッド等の APC が導入されている[3]。成膜時の外部応力とナノロッド導入の影響を解明することは、APC 導入線材の作製において非常に重要である。そこで、本研究では無添加および BHO 添加 GdBCO 薄膜を reel-to-reel PLD システムを用いて IBAD-MgO 基板上に引張応力を印加した状態で成膜し、成膜時の外部応力による結晶構造および超伝導特性への影響を検討した。

2. 実験方法

GdBCO 薄膜はパルスレーザー蒸着法 (PLD 法) を用いて IBAD-MgO 金属基板上に作製した。ヒーター部における基板の支持台として bending 治具 (曲率半径約 38 cm) と flat 治具の二種類を使用し、bending 治具によって外部引張応力を印加した状態で成膜を行った。全ての試料は成膜後に酸素気流中で 350°C の O₂ アニールを行った。また、BHO は GdBCO に BHO を 3.5 mol.% 混ぜた混合ターゲットを用いて添加した。作製した薄膜の結晶性、配向性を X 線回折法 (XRD)、超伝導特性を直流四端子法で測定した。なお、bending 治具を用いて印加した引張量は 0.013 % である。これは試料の厚さ (約 100 μm) と曲率直径を用いて算出した。

3. 実験結果及び考察

XRD の結果から作製した全ての薄膜は良好な 2 軸配向であり、線材の長さ方向に対して GdBCO の [100] あるいは [010] が平行であることを確認した。

図 1 に各試料の *B*//*c* 方向に対する *J_c* の磁場依存性を示す。無添加膜において、外部応力の有無に関わらず磁場中 *J_c* は同様の傾向であった。一方、BHO 添加膜においては異なる傾向を示した。外部応力を印加した BHO 添加膜は、外部応力を印加していない BHO 添加膜と比較して 4 T 以上の高磁場において *J_c* が向上した。さらに同サンプルの *J_c* の磁場印加角度依存性では *B*//*c* 方向のピークが、より鋭くなっていることが確認された。

BHO 添加膜における磁場中 *J_c* の挙動が成膜時の外部応力の有無により変化した。これは母相のひずみが BHO の形態に影響を与えていることが考えられる。そこで、GdBCO のひずみを調べるため、逆格子マッピングを用いて各試料の *a*、*b* 軸長から求めた。図 2 に各試料の O₂ アニール後の *a*、*b* 軸長に対してバルクの *a*、*b* 軸長 (*a*₀ = 3.84 Å, *b*₀ = 3.90 Å) [4] より算出した *a* 軸のひずみ量 ϵ_a と *b* 軸のひずみ量 ϵ_b を示す。図より、外部応力を印加した無添加膜には圧縮応力が、外部応力を印加していない無添加膜には引張応力がかかっていることが分かった。さらに BHO を添加することで、*a*、*b* 軸に印加されるひずみ量の絶対値が小さくなった。各試料の 2θ-ω スキャンの測定結果を用いて Williamson-Hall プロット

[5] より算出した結晶子サイズは、BHO 添加によって小さくなる傾向にあった。つまり、結晶子サイズが小さくなることによって歪みが緩和された可能性がある。また、BHO 添加により、外部応力を印加した試料は *ab* 面の圧縮応力が緩和されている。一方、外部応力を印加していない試料は *ab* 面の引張応力が緩和されている。磁場中 *J_c* の結果より、GdBCO が緩和される応力に応じて、BHO の形状および密度が変化している可能性がある。BHO の自己組織化は GdBCO が受ける応力に影響されていると推察される。

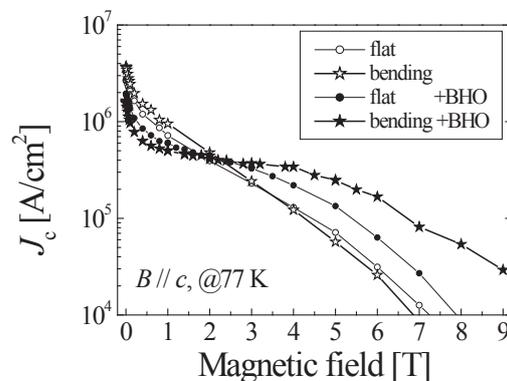


Fig. 1 Magnetic field dependence of *J_c* for each film at 77 K in *B*//*c*.

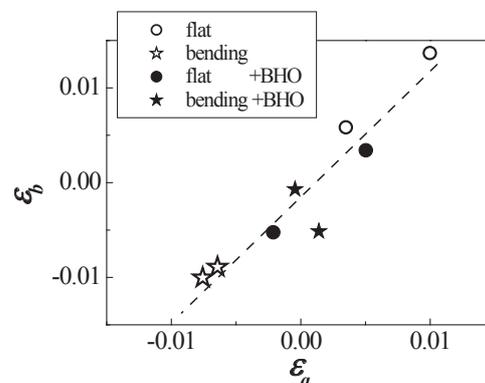


Fig. 2 Strain for *a* and *b*-axes of each film.

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 (23226014 及び 25289358) の助成および高温超電導コイル基盤技術開発プロジェクトの一環として、経済産業省の委託及びイットリウム系超電導電力機器技術研究開発の一環として NEDO の委託により実施したものである。

参考文献

1. T. Suzuki et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. **23** (2013) p. 8000104.
2. J. Asano et al.: Abstracts of CSSJ Conference, Vol. **88** (2013) p.78.
3. H. Tobita et al.: Supercond. Sci. Technol. Vol. **25** (2012) p.060002.
4. J. M. Tarascon et al.: Phys. Rev. B, Vol. **36** (1987) p. 229.
5. A. Llordés et al.: nature mater. Vol. **11** (2012) p.329

J_c の異方性改善に向けた $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 線材へのハイブリッド型人工ピンの導入

Introduction of the hybrid APC to $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ for the improvement of J_c anisotropy in magnetic fields

石川 一成, 一野 祐亮, 吉田 隆(名大); 吉積 正晃, 和泉 輝郎(SRL-ISTEC); 加藤 丈晴(JFCC)
 ISHIKAWA Kazunari, ICHINO Yusuke, YOSHIDA Yutaka (Nagoya Univ.); YOSHIZUMI Masateru, IZUMI Teruo (SRL-ISTEC);
 KATO Takeharu (JFCC)
 E-mail: ishikawa-kazunari13@ees.nagoya-u.ac.jp

1. 諸言

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (REBCO)線材の実用化には磁場中超伝導特性の向上が必須である。線材応用では、磁場中 J_c だけでなくその異方性の改善が大きな課題となる。また、更なる J_c の向上や異方性の改善などを目的として、ナノロッドとナノパーティクルなどを組み合わせた、ハイブリッド型人工ピンを導入した薄膜が作製されその有効性が報告されている[1], [2]。

そこで本研究では、 J_c の異方性の改善を目的として、BHO ナノロッドとBHO層という二種類の人工ピンをハイブリッド型として導入したGdBCO薄膜を作製し、幅広い角度での J_c の向上、及び J_c^{min} の向上を試みた。さらに超伝導特性や微細構造などを評価し、BHO層がピンニング特性に与える影響について考察した。

2. 実験方法

Nd:YAGレーザーを用いたPLD法によって、IBAD-MgO基板($\delta\phi = 1.45^\circ$, $\delta\omega = 0.71^\circ$)上にGdBCO薄膜を作製した。人工ピンの導入方法としては、BHO添加GdBCO(BHO添加量3.5 mol%)とBHOの二つのターゲットを用い、交互に成膜することでBHO添加GdBCO層とBHO層の積層膜を作製し、BHOが薄膜に垂直方向と平行方向に導入された構造を作製した。基板温度を780°C、酸素分圧を60 Paに固定し、それぞれのターゲットに照射するパルス数比を変えることで各層の厚さを制御した。BHO層厚 t_{BHO} を0.5、1、2、3 nm、またGdBCO層厚 t_{GdBCO} を30、60 nmと変化させた。積層単位を($t_{\text{GdBCO}}/t_{\text{BHO}}$)と表現した場合、(60/ t_{BHO}) \times 5層、(30/ t_{BHO}) \times 10層とし、膜全体の厚さは330~370 nmに固定した。なお、最表面にはGdBCO層を成膜した。超伝導特性は直流四端子法を、薄膜の配向性はX線回折法を用いて測定した。ICP発光分析法を用いて薄膜の組成及び膜厚を測定した。薄膜の微細構造は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。

3. 実験結果と考察

X線回折より、作製した全ての薄膜は c 軸配向を示した。 $\text{GdBCO}(102)$ の $\delta\phi$ は $1.2 \sim 1.6^\circ$ で4回対称であることを確認した。一方、 $\text{GdBCO}(005)$ の $\delta\omega$ は、BHO層が1 nm以下の場合 $0.6 \sim 0.8^\circ$ 、2 nm以上の場合 1.4° 程度となった。BHO層が2 nm以上となったことで、GdBCO層が受ける歪みの影響が大きくなり結晶性が低下した可能性が考えられる。

次に各薄膜の超伝導特性について述べる。多くの薄膜において T_c は90~92 Kと高い値を示したが、(60/3)については88 Kと大きく低下した。また77 Kにおける自己磁場 J_c は、(60/3)が 0.1 MA/cm^2 、(30/3)では 0.6 MA/cm^2 と他と比べて低い値を示した。非超伝導層であるBHO層が増加したことで J_c が低下したと考えられる。Fig. 1(a)に(60/2)、(b)に(30/2)の薄膜のTEM観察画像を示す。(a)、(b)ともに、暗いコントラストで示されるBHOナノロッドとBHO層が、それぞれ薄膜垂直方向と平行方向に存在していることが分かる。Fig. 2に1 Tにおける J_c の磁場印加角度依存性を示す。比較として、BHO添加GdBCOターゲットのみを使用して同条件で作製した、単層試料のデータも示す。(60/2)は単層試料と同様に $B//c$ 方向にピークが見られる。また $B//ab$ 方向に単層試料よりも大きな値の

ピークが確認され、 $J_c(B//ab)$ が2.5倍程度向上した。それぞれのピークは、GdBCO層内のBHOナノロッド、BHO層によるピンニングの効果と考えられ、全磁場印加角度において単層試料よりも高い J_c を示し異方性が改善された。特に $B//ab$ 方向のピンニングについて、GdBCO層に歪みが生じBHO層厚以上のピンニング領域を形成していると推察される。また、 J_c^{min} は 0.38 MA/cm^2 から 0.55 MA/cm^2 まで向上した。

一方で(30/2)では $B//c$ 方向にピークが確認されなかった。この原因としては、非超伝導層の導入により磁束の運動が促進され、 $B//c$ 方向の J_c が低下したと考えられる。非超伝導層が増加することで磁束が運動し易くなり、 c 軸相関ピンが存在しても J_c が向上しなかったと考えられる。当日は、微細構造観察やX線回折により、BHOの形状や歪みが超伝導特性に与える影響を考察する。

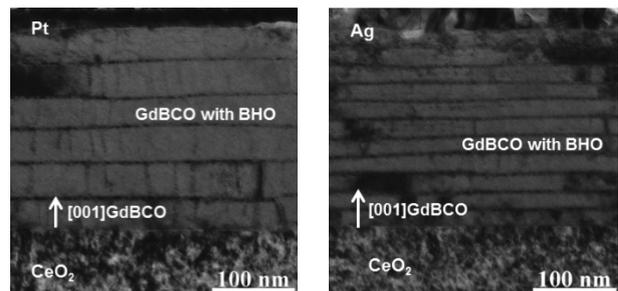


Fig. 1 Cross-sectional TEM images of GdBCO films consisted of (a) five BHO layers and (b) ten BHO layers.

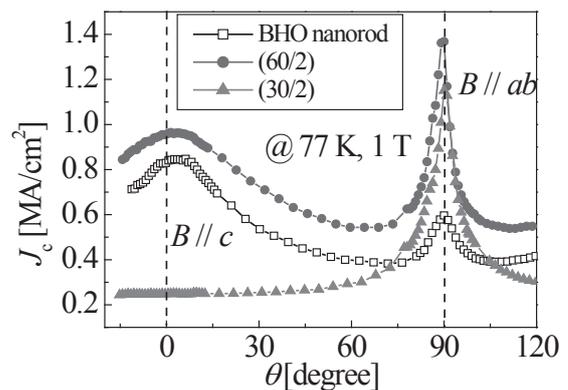


Fig. 2 Magnetic field angular dependences of J_c of GdBCO films consisted of BHO layers.

謝辞

本研究の一部はJSPS科研費(23226014及び25289358)の助成、及び高温超電導コイル基盤技術開発プロジェクトの一環として経済産業省の委託、及びリットリウム系超電導電力機器技術研究開発の一環としてNEDOの委託により実施したものである。

参考文献

1. T. Horide, et al.: Supercond. Sci. Technol. 26 (2013) 075019
2. T. Horide, et al.: J. Appl. Phys. 114 (2013) 073903

Seed層を用いて成膜温度を変化させたBaHfO₃添加SmBa₂Cu₃O_y薄膜の磁束ピンニング特性

Flux pinning properties of BaHfO₃-doped SmBa₂Cu₃O_y films by changing growth temperature during the deposition on the seed layer

渡邊 優太郎, 一野 祐亮, 吉田 隆 (名大)

WATANABE Yutaro, ICHINO Yusuke, YOSHIDA Yutaka (Nagoya Univ.)

E-mail: watanabe-yuutaro14@ees.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

REBa₂Cu₃O_y (REBCO)薄膜の磁場中特性を向上させるBaMO₃ (BMO: M= Zr, Sn, Hf)ナノロッドはREBCOのc軸方向に自己組織化して強いピンニング力を持つことや、その形状が成膜基板温度に依存することがわかっている[1-2]。低温成膜(LTG)法を用いて成膜したBHOナノロッドは高温で成膜したものとは比べ、より細く高密度に傾いて導入されることがこれまでの知見として得られているが、その機構の多くは明らかになっていない[3]。細く傾いた放射状のBHOナノロッドを高密度に導入できれば、様々な角度から印加された磁場に対して良好な臨界電流をもつ超伝導材料となる。したがって、本研究ではBMOナノロッド形状の制御を目的とし、成膜中における基板温度の変化がナノロッド形状に与える影響について検討した。

2. 実験方法

基板には成膜後の降温時に構造相転移が発生しない(LaAlO₃)₆(Sr₂AlTaO₆)₇ (LSAT) (100)単結晶を用いた。BaHfO₃(BHO)ナノロッドを導入したSmBa₂Cu₃O_y (SmBCO)超伝導薄膜は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LTG法を用いて成膜した。従来のLTG法ではSeed層の成膜後、一定温度下でUpper層を成膜する。一方、本研究では、Upper層の基板温度を高温および低温からステップ状に昇温、降温させた。基板温度はSeed層がT_s^{seed}=870°C、Upper層がT_s^{upper}=800°Cから870°Cの間で温度変化をさせた。成膜中の酸素分圧は53 Pa、ターゲット-基板間距離60 mm、繰り返し周波数10 Hzで成膜した。BHOの添加にはSmBCOとBHO焼結体を5 vol.%の比率で混合したターゲットを用いた。

作製した薄膜の超伝導特性は、直流四端子法を用いて計測した。BHOナノロッドの数密度は薄膜表面をBrメタノールエッチングし、母相とBHOナノロッドのエッチングレートの違いにより相対的に突出するBHOナノロッドの数をAFM (Atomic Force Microscope)観察像から算出した。

3. 実験結果及び考察

Fig. 1にLTG法を用いて作製したBHO添加SmBCO薄膜の、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。全てのSeed層の基板温度はT_s^{seed}=870°Cであり、LTG-step-downは成膜時にUpper層の基板温度をT_s^{upper}=870°Cから800°Cに降温し、LTG-step-upはT_s^{upper}=800°Cから870°Cにステップ状に昇温している。

2 TではLTG、LTG-step-down、LTG-step-upのJ_cはそれぞれJ_c=0.18 MA/cm²、0.15 MA/cm²、0.29 MA/cm²であり、LTG-step-upがLTG、LTG-step-downと比べ、それぞれ約1.6倍、1.9倍程度のJ_cを示した。一方、6 TにおいてはLTG-step-downがJ_c=0.014 MA/cm²であるのに対してLTG、LTG-step-upはそれぞれJ_c=0.085 MA/cm²、0.050 MA/cm²であり、それぞれ約6倍、3.6倍程度の高いJ_cを示した。また、それぞれの条件でBHOがc軸方向に自己組織化していることはJ_cの磁場角度依存性から確認している。

Brメタノールエッチングから求めた各薄膜表面での数密度はLTGが1600 /μm²、LTG-step-downが875 /μm²、LTG-step-upが1300 /μm²であり、それらから算出されるマッチング磁場はそれぞれ3.3 T、1.8 T、2.7 Tである。LTG、LTG-step-upが高磁場領域において良好なJ_c特性を示したのはBHOナノロッドが細く高密度に導入されているためと考えられる。一方、LTG-step-downはBHOナノロッドが太く低密度に導入されており、その数密度はPLD法によって870°Cで成膜した薄膜の数密度(800 /μm²)とほぼ同等であった。また、B//c方向の高磁場中で良好なJ_c特性を示したLTG、LTG-step-upのJ_c磁場角度依存性の結果より、B//c方向におけるJ_cのピーク半値幅はほぼ等しく、急峻なピークであることからBHOは直線に近い形状で導入されていることが推測される。

これらの結果から、BHOナノロッドの成長はステップ状での基板温度変化に依らず、初期に形成されたupper層のBHOナノロッドの数密度に大きく依存する可能性が示唆された。

今後、upper層の基板温度を急激に変化させた条件などを検討し、成膜中における基板温度の変化がBHOナノロッド形状に与える影響をJ_cの磁場依存性、薄膜表面のBrメタノールエッチングなどから評価する。

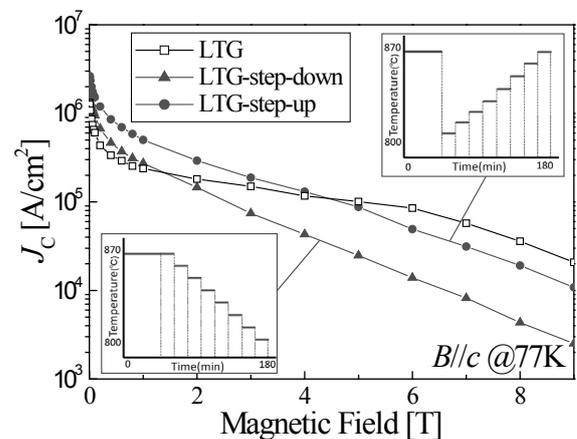


Fig. 1 Magnetic field dependence of J_c for the BaHfO₃-doped SmBa₂Cu₃O_y films prepared by the low temperature growth technique by changing the growth temperature during the deposition (77 K, B // c.)

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(23226014 及び 2528935)からの助成を受けて実施したものである。

参考文献

1. P. Mele, *et al.*: Supercond. Sci. Technol. 21 (2008) 032002
2. 甲斐英樹 他 低温工学 44 (2009) 535-542
3. Shun Miura, *et al.*: 11th European Conference on Applied Superconductivity J. Phys: Conf. Ser., 507, 022021(2013)

コイル用途RE系高温超電導線材の磁場中特性

In-field performance of RE based HTS wire for coil applications

安永 紳也, 山野 聡士, 福島 弘之, 佐々木 宏和, 大出 真, 高木 亮, 福島 徹(古河電工);
中崎 竜介, 坂本 久樹(SuperPower inc.); 小黑 英俊, 淡路 智, 渡辺 和雄(東北大);

YASUNAGA Shinya, YAMANO Satoshi, FUKUSHIMA Hiroyuki, SASAKI Hirokazu, OIDE Makoto, TAKAGI Akira,
FUKUSHIMA Toru (Furukawa Electric co., ltd.) NAKASAKI Ryusuke, SAKAMOTO Hisaki(SuperPower inc.),
OGURO Hidetoshi, AWAJI Satoshi, WATANABE Kazuo(Tohoku Univ.)
E-Mail: yasunaga.shinya@furukawa.co.jp

1. はじめに

現在、国内外企業および研究機関において、RE系高温超電導線材を用いた高磁場コイル機器の開発が進められている。機器の設計に応じて、様々なコイル形状、運用温度、磁場強度などが要求されるので、これらの各条件に応じて、使用するRE系高温超電導線材の臨界電流を把握する事がコイル設計上の検討要件である。しかし、使用する超電導線材の全ロットおよびロット内全長に対し、臨界電流-温度-磁場特性を通电測定する事は極めて困難であり、コイル設計に活用可能な代替データや、温度・磁場を関数とした換算法が望まれている。また、超電導線材のロット間およびロット内における特性分布を把握する事も重要である。

今回、MOCVD法により製造したBZOナノロッドを含むRE系高温超電導線材において、複数の手法により磁場中臨界電流特性評価を実施した。線材の磁場中特性について、BZOナノロッドがもたらす磁束ピンニング効果を考察し、コイル設計に適用可能な特性について検討した。

2. 実験

測定試料は SuperPower 社製 RE系高温超電導線材(MOCVD法Zr添加BZOナノロッド入り)である。線材には、銀保護層及び銅安定化層が付加されており、磁場中の臨界電流を通电測定した。

線材をマイクロブリッジ(細線化)加工した試料と、全幅線材(4mm)とを用い、測定を実施した。マイクロブリッジ加工試料の測定では、東北大学設備を使用し、4.2~77K、最大17Tの温度・磁場条件において臨界電流測定を実施した。また、4mm幅線材の測定では、温度条件は液体ヘリウム温度(4.1K)のみではあるが、50個以上のサンプルに対して最大17Tの磁場中にて測定を実施した。また、TEM像などによるBZOナノロッドの形状と、磁場中特性との比較も行った。

3. 結果、考察

SuperPower社製超電導線(Type AP)のTEM観察により、REBCO膜中に自己組織化したBZOナノロッドを確認した。このナノロッドはピンニングセンターとして有効な4~6nmの直径を有し、ナノロッド数密度は $0.6\sim 1.2 \times 10^{11}$ 本/cm²であった。この数密度は1.2~2.5Tのマッチング磁場に相当する。また、Fig.1に示すとおり、Zrドープ量の増大した試作品においては、ナノロッドの密度をより増加することができた。

BZOナノロッドを導入した超電導線材の臨界電流-磁場依存性の一例をFig.2に示す。低磁場で一定の傾きとなる直線域が存在し、Zrドープ量が多い試料ではこの傾きが減少する。また、直線傾向から外れる磁場の値は、TEM像などより計算されたマッチング磁場の値と対応する。これら事実はBZOナノロッドによって臨界電流が向上することを示している。

77K-自己磁場中と4.1K-17T/cの臨界電流値の相関、および30K-2T/cと4.1K-17T/cの臨界電流値の相関をFig.3に示す。77K-自己磁場中の臨界電流と4.1K-17Tの臨界電流との相関は低く、一方で30K-2Tと4.1K-17Tとにおける臨界電流値には正の相関がみられる。現在製造されているナノロッド導入線材においては、ナノロッド構造制御のばらつきにより、77K-自己磁場中の臨界電流値から、実際のコイル運用条件(動作温度・磁場)における臨界電流を正確に推定(あるいは換算)することは困難である。しかし、マッチング磁場付近である2T、および動作温度に極力近づけた測定温度(30K)において臨界電流を評価することで、コイル設計に必要な臨界電流値を推定・換算できる見通しが得られた。

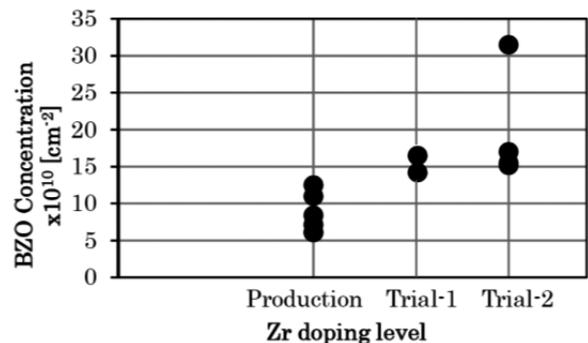


Fig.1 BZO nanorods concentration

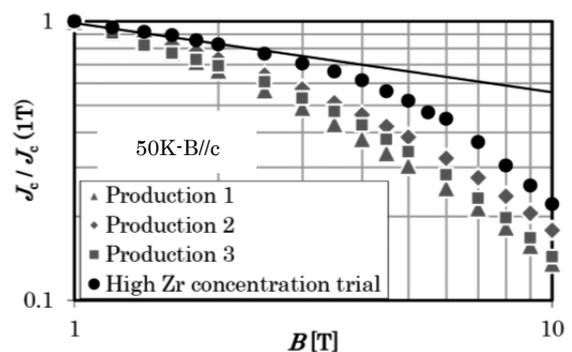


Fig. 2 Magnetic field dependence of I_c (50K-B/c)

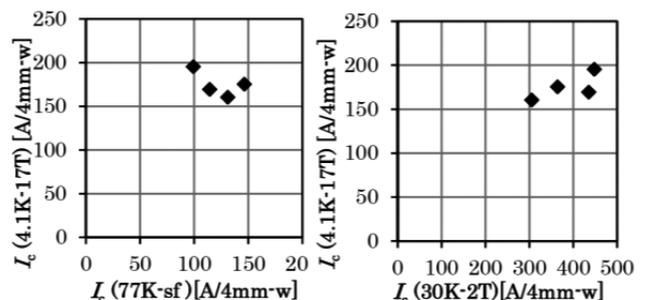


Fig. 3 Correlation of I_c (B/c)

Left: 4.1K-17T vs 77K-sf, Right: 4.1K-17T vs 30K-2T

レーザスクライビング加工の進展

Improvement of laser scribing technique for fabrication of multi-filamentary coated conductors

町 敬人, 劉 勁, 吉積 正晃, 和泉 輝郎(超電導工学研究所, 産業用超電導線材・機器技術研究組合)

Takato MACHI, Jin Liu, Masateru Yoshizumi, Teruo Izumi (SRL-ISTEC, iSTERA)

E-mail: machi@istec.or.jp

1. はじめに

REBa₂Cu₃O_{7-d} (REBCO)をMRIや医療用加速器のマグネットコイル等に応用する場合には、発生磁場の変動を低減させるため遮蔽電流効果と交流損失を低減することが重要である。低温超電導マグネットによく知られているように、遮蔽磁場の影響や交流損失を低減するためには、線材をマルチフィラメント化することが最も効果的である。我々はREBCO線材においてマルチフィラメント構造を実現するためにレーザを用いたスクライビング加工技術の開発を行っている^[1]。

昨年報告したように、化学エッチングを含むプロセスでは、超電導層のオーバーエッチを妨げることができず、加工による I_c 低下および剥離強度の低下を招くことが明らかになったため、化学エッチングを用いずレーザ照射だけでスクライビングする手法を新たに開発した^[2]。本報告では、レーザスクライビング法により細線化されたスクライブ線材の遮蔽磁場の影響を調べるため、磁化緩和測定を行った結果を報告する。

2. 実験方法

(1) スクライビング線材作製

ハステロイ金属基板上に中間層を介してPLD法で成膜したGdBCO線材およびTFA-MOD法で成膜したYBCO線材を用いた。Ag安定化層の膜厚は約10 μ mであった。レーザスクライビングの光源として、Excimer KrF ($\lambda=248$ nm)を用い、光学マスクにより長方形に整形したレーザビームを照射することによって幅約50 μ mの溝を形成した。溝で区切られたフィラメント幅は約450 μ mであり、これは5mm線材を10分割したことに相当する。

(2) 磁化緩和測定

SQUID磁束計(Quantum Design, MPMS-R2)を用いて磁化の時間変化を測定し、磁化緩和を評価した。SQUID磁束計の試料スペースは限られているため、試料はすべて3.1mm角に切出してから評価を行った。切り出しには、ガルバノスキャナを装備したファイバーレーザーを用い、切断時に導入される欠陥等をなるべく押さえるような工夫を行った。切断した試料の写真を図1, 2の中に示す。65Kまでゼロ磁場冷却した試料に3T ($H//c$, 永久電流モードにて一定)の外部磁場を印加した後に、時間とともに磁化を測定した。

3. 実験結果および考察

磁化緩和の測定結果を、図1, 2に示す。SQUID磁束計では、測定時間が長い場合、最初の数十秒の緩和を測定することができなかった。また初期状態の磁化の絶対値はSQUID磁束計では測定できないため、 $M-H$ 曲線を測定した際の磁化の値が50%まで緩和していると仮定し、磁化の値を規格化した。緩和終了の値(図中のゼロライン)は、 $M-H$ 曲線の上下の象限の平均値とした。

図1はPLD線材の緩和の様子である。スクライブ加工していない線材は 5×10^4 [s]経過後に30%程度に緩和しただけであったが、スクライブ加工した試料は 10^4 [s]でほぼゼロまで緩和し、スクライブ加工により遮蔽電流消失までの時間短縮が可能である事が分かった。図2のTFA-MOD線材

でも同様に、 10^4 [s]でほぼゼロまで緩和しており、線材の種類に関わらずスクライブ加工が有効であることが分かった。

許ら^[3]がスクライブ線材で作製したパンケーキコイルで報告したように、スクライブ加工が遮蔽電流の影響を低減するために有効であることを3Tでの磁化緩和測定からも示すことができたと言えよう。今後は分割数の効果、通電特性やピックアップコイル法との相補的な評価を行っていく。

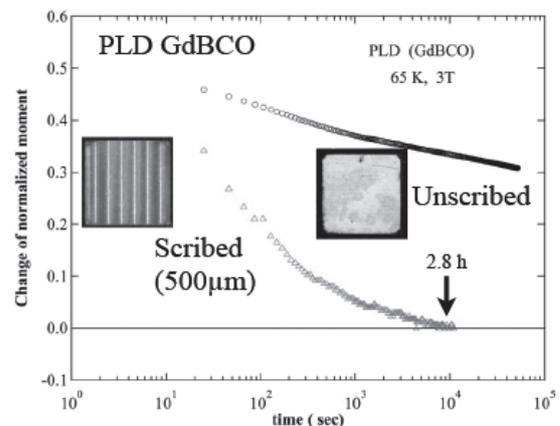


Fig.1 The difference of magnetic relaxation by presence of scribing in the case of PLD GdBCO coated conductors.

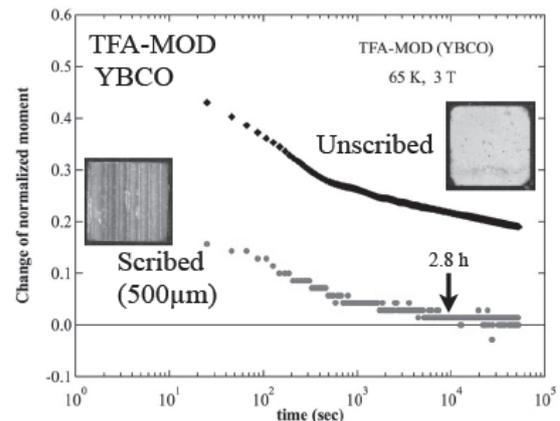


Fig.2 The difference of magnetic relaxation by presence of scribing in the case of TFA-MOD YBCO coated conductors.

4. 謝辞

本研究は、高温超電導コイル基盤技術開発プロジェクトの一環として、経済産業省の委託により実施したものである。

5. 参考文献

- [1] T. Machi, et al., Supercond. Sci. Technol. 26 (2013).
- [2] T. Machi, et al., Abstracts of CSSJ Conference, 88(2013)180.
- [3] Xu Yi, et al., Abstracts of CSSJ Conference 88(2013)144.

YBCO テープ線材用鉄基板の作製(3)

Fabrication of Iron Substrate for YBCO Coated Conductors (3)

岡井 大祐(兵庫県立大, JST-ALCA); 信川 和毅(兵庫県立大); 山本 厚之(兵庫県立大); 土井 俊哉(京大, JST-ALCA); 堀井 滋(京大, JST-ALCA); 一瀬 中(電中研, JST-ALCA)
 OKAI Daisuke (Univ. of Hyogo, JST-ALCA); NOBUKAWA Kazutoshi (Univ. of Hyogo); YAMAMOTO Atsushi (Univ. of Hyogo); DOI Toshiya (Kyoto univ., JST-ALCA); HORII Shigeru (Kyoto univ., JST-ALCA); ICHINOSE Ataru (CRIEPI, JST-ALCA)
 E-mail: okai@eng.u-hyogo.ac.jp

1. はじめに

二軸配向した鉄テープとしては、Goss 方位 ($\{110\}\langle 001\rangle$) 配向した電磁鋼板がある。一方で、Cube 方位 ($\{100\}\langle 001\rangle$) または、Rotted Cube 方位 ($\{100\}\langle 011\rangle$) 配向した Fe テープは実現されていない。YBCO テープ線材用 Fe 金属基板として、我々は RABiTS 法により Cube 方位、または、Rotted Cube 方位配向した Fe 金属基板の作製を試みている。

二軸配向した Fe 金属基板の作製を圧延と熱処理により試みている。YBCO テープ線材用金属基板として、Cube 方位 ($\{100\}\langle 001\rangle$) または、Rotated Cube 方位 ($\{100\}\langle 011\rangle$) 配向した Fe テープが求められる。

一般的に、圧延などの手法により変形させた金属材料を熱処理により再結晶化させた再結晶集合組織は、微量化学成分、加工条件、熱処理条件に影響を受け、多様な再結晶集合組織となる。本研究では、室温で圧下率 98% の圧延を施した純鉄テープに対して、熱処理を施した後、テープ面の再結晶集合組織を調べた。Fe の集合組織は SEM-EBSD (Scanning Electron Microscope-Electron BackScattered Diffraction pattern) により観察した。

2. 実験方法

試料は純度 99.99% の Fe を用いた。圧延を行う前に試験片の組織均質化を目的に、700°C、1 時間の熱処理を施した。室温で圧下率が約 98% になるまで多段階で圧延を施した。その後、800°C で焼鈍処理を施した。圧延後、および焼鈍後の試料に対して、SEM-EBSD 法により集合組織観察を行った。

3. 実験結果と考察

圧延後の Fe テープの圧延集合組織は、歪が多く蓄積した微細組織領域が支配的で、結晶方位を同定できないほどの巨大歪が導入されていた。また、部分的に結晶配向した領域も観察された。圧延集合組織は $\{510\}$ 、 $\{100\}$ 、 $\{211\}$ 面が主な優先面方位であった。Fig. 1 に圧延集合組織の 100 極点図を示す。RD は圧延方向、TD は板幅方向を示している。98% 圧延を施した Fe テープの圧延集合組織では、 $\{100\}\langle 011\rangle$ 配向性が弱く形成されていることがわかる。95% 圧延を施した Fe テープの圧延集合組織⁽¹⁾では、 $\{110\}$ 、 $\{211\}$ 面方位が主な優先面方位であることから、95% 圧延と 98% 圧延の圧延集合組織では圧延面に形成される結晶面に大きな変化が生じていることになる。

圧延試料を 800°C × 1h で熱処理を施した再結晶集合組織は、 $\{111\}$ 面、 $\{211\}$ 面、 $\{100\}$ 面-粒から形成された。 $\{111\}$ 面に関しては弱い γ ファイバ集合組織を形成した。 $\{100\}$ 面-粒は、圧延組織での $\{100\}$ 面-粒と $\{100\}$ 面に近い $\{510\}$ 面-粒が存在する領域から粒成長が生じた。また、圧延組織の高歪領域から主に $\{211\}$ 面、 $\{111\}$ 面-粒の粒成長が生じた。Fig. 2 の再結晶集合組織の 100 極点図から、 $\{100\}$ 集合組織が部分的に形成されていることがわかる。

$\{100\}$ 面の方位は圧延組織で形成された $\{100\}\langle 011\rangle$ 配向に近い方位であった。95% 圧延と 98% 圧延後の 800°C 再結晶集合組織を比較すると 98% 圧延を施した方が $\{100\}$ 集合組織をより強く形成させることができた。

4. まとめ

98% 冷間圧延と 800°C 熱処理を組み合わせることで、Fe 板材の板面に $\{100\}$ 集合組織を部分的ではあるが形成させることができた。

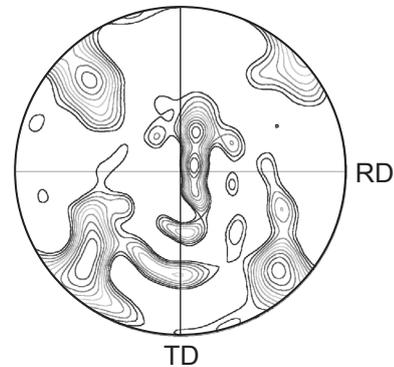


Fig. 1 100 pole figure of iron cold-rolled at 98% reduction.

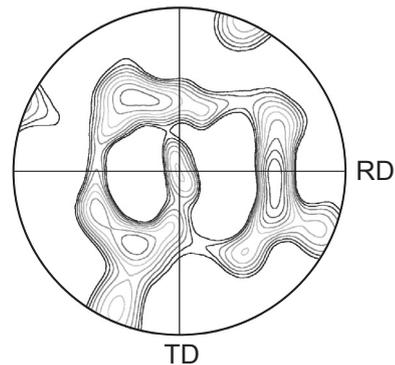


Fig. 2 100 pole figure of iron annealed at 800°C after 98% rolling.

参考文献

- [1] D. Okai, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 86 (2012) p. 114.

{110}<001>集合組織鉄テープ上に作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 膜の微細構造

Microstructures of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ films deposited on {110}<001> textured Fe tapes

一瀬 中 (電中研, JST-ALCA); 中 順平, 内間貴之 (京大); 堀井 滋, 土井俊哉 (京大, JST-ALCA)

ICHINOSE Ataru (CRIEPI, JST-ALCA); NAKA Junpei, UCHIMA Takayuki (Kyoto Univ.)

HORII Shigeru, DOI Toshiya (Kyoto Univ., JST-ALCA)

E-mail: ai@criepi.denken.or.jp

1. はじめに

これまでに Y 系高温超電導テープ線材の開発が進み, IBAD 法あるいは RABiTS 法による高性能線材が市販されている。しかし, 超電導機器開発において, 機器によっては臨界電流密度等の十分な性能が得られていても, 線材の価格は未だ高く, 超電導機器の実用化のためには, 線材の更なる低コスト化が不可欠である。Y 系高温超電導線材の中で, 大きなコストを占める部分が原材料の価格の点で体積が最も大きい金属基材であることがわかっている。したがって, 金属基材のコストの低減を図ることで, 容易に Y 系高温超電導線材の低コスト化につなげられる。

そこで, 金属基材に安価なコモンメタルである配向鉄を使用することを検討している。今までに, 配向鉄基材上に二軸配向したカルシア安定化ジルコニア (CSZ), CeO_2 の中間層の作製に成功している。さらに, 中間層上に二軸配向した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) 層の作製に成功している。今回, 透過型電子顕微鏡を用いて, 配向鉄基材上の二軸配向した中間層, YBCO 層の断面微細構造を観察した。

2. 実験方法

金属基材として日本金属(株)製の{110}<001>集合組織鉄テープを使用した。配向鉄テープは表面を機械研磨した後, 成膜装置内で Ar イオンビーム照射を行い, 表面の酸化膜を除去した。その後, 第1中間層の CSZ, 第2中間層の CeO_2 を作製し, その上に YBCO 層を作製した。全ての層は, KrF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー蒸着法 (PLD 法) を用いた。

得られた試料の評価は, X線回折による結晶配向の測定, 液体窒素浸漬による直流四端子法による臨界電流の測定後, 集束イオンビーム装置を用いて Ga イオンで薄片化し, 透過型電子顕微鏡観察試料を作製した。断面の微細組織観察は透

過型電子顕微鏡 (JEM-2100F) を用いて行った。

3. 実験結果および考察

得られた試料の断面の走査透過電子顕微鏡 (STEM) 像を図 1(a) に示す。図 1(b) と 1(c) は, 図 1(a) 内の白い四角で囲った領域の拡大図で, 図 1(b) は明視野像 (Bright-field image, BFI), 図 1(c) は暗視野像 (Dark-field image, DFI) である。図 1(a) の断面 STEM 像から, 金属基材と CSZ の界面にコントラストの明るい薄い層が観察されたが, 基材表面に大きく酸化層が生成している様子は見られなかった。また, CSZ と CeO_2 の界面, CeO_2 と YBCO の界面は平坦であった。一方, 図 1(b), (c) に矢印で示した様に, YBCO の表面は, ところどころに大きく窪んだ部分が観察された。図 1(c) の暗視野像 (組成を反映する像) では, 大きく窪んだ部分の下 (白丸で囲んだ部分) にコントラストの暗い領域が存在した。おそらく, YBCO 層の成長時に不純物が生成し, その部分で YBCO の成長が阻害されたため, 大きな窪みが生成したと考えられる。さらに, 元素分析を実施した結果, コントラストの暗い部分は Y_2O_3 であることがわかった。

この試料の臨界電流密度は, 約 $4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ と, かなり低い値である。これは, 断面組織観察から YBCO 層の成長初期に Y_2O_3 が生成していることから, YBCO 層の最適作製条件が得られていないことが主な要因と考えられる。

参考文献

1. T. Doi, *et al.*: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 89 (2014) p.11
2. Y. Uchima, *et al.*: Abstracts of the 61st JSAP spring meeting (2014) p.11-086
3. J. Naka, *et al.*: Abstracts of the 75th JSAP autumn meeting (2014) p.11-094

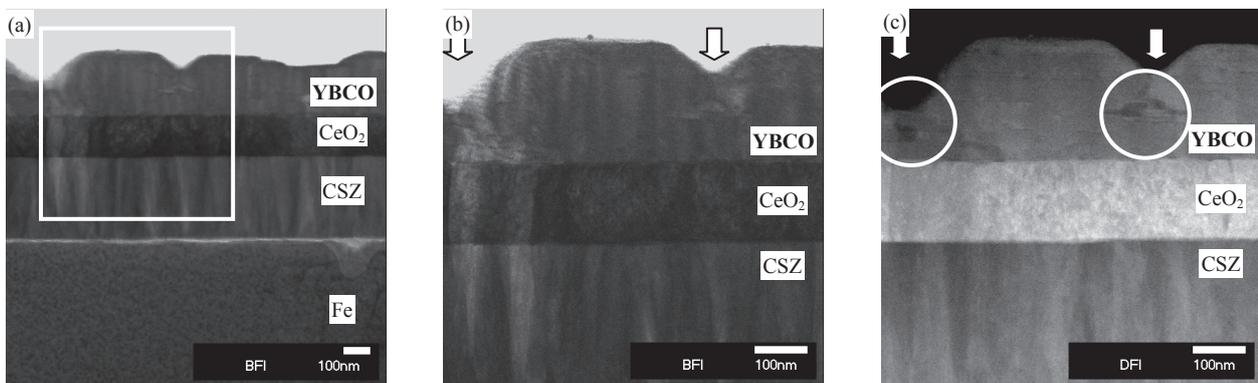


Fig. 1. An STEM Bright-field image of YBCO / CeO_2 / CSZ / Fe tape (a), a magnified STEM Bright-field image of a white square region (b) and a magnified STEM Dark-field image of the same region (c), respectively. The parts with a dark contrast are observed in white circles in Fig. 1(c), which are lying under the hollows of YBCO layer.

安定化層形成を不要にした低コストY系高温超伝導線材の提案

Low-cost HTS wire using textured Cu tape

土井 俊哉 (京大, JST-ALCA), 堀井 滋 (京大, JST-ALCA)

DOI Toshiya, HORII Shigeru (Kyoto Univ., JST-ALCA)

E-mail: doi.toshiya.8c@kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

液体窒素冷却で使用可能な Y 系線材の開発が進み、現在 IBAD 法もしくは RABiTS 法によって製造された Y 系超伝導線材が市販されている。しかし、どちらの線材も非常に高価格であるため、一般への普及が進まない状況にある。これら Y 系線材の中で基材テープ、および安定化層は大きなコストウェートを占めていると考えられる。この部分の大幅なコスト低減を図るためには、 Hastelloy や Ni-W 合金テープを安価なコモンメタルを用いた基材テープに変更すること、および安定化層の形成を不要にする線材構造の採用が有効であると考えられる。

我々はこれまでに、高価な Hastelloy や Ni-W 合金テープではなく、安価な純 Cu を圧延と熱処理のみで配向させ、 $\{100\}<001\}$ 集合組織を得て、基材テープとして使用することを提案してきている。配向 Cu テープは Ni-W 合金テープに比べて結晶配向度が高く、また結晶粒界部分でグループが発生しにくいという利点も有する。中間層に $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ を用いて YBCO 層を形成した場合、 $3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ (at 77 K, 自己磁場中) を越える高い J_c が得られている。

実用線材においては、線材の電気的安定化およびクエンチ発生時の線材保護のため、電気抵抗が低い純 Cu が安定化層として必ず具備される。現在 IBAD 法もしくは RABiTS 法によって製造された Y 系超伝導線材においては、基材テープの電気抵抗が大きいと、超伝導層の上部に Ag 層を形成し、さらにその上に Cu 層が形成されなければならない。そして、この Ag と Cu からなる安定化層の素材費とプロセス費は大きなコスト部分を占めていると考えられる。

ここで、基材に電気抵抗の低い配向 Cu テープを使用し、中間層を導電性物質で形成することができれば、Cu テープが結晶の 2 軸配向のテンプレートとして働くと同時に、安定化層として働くことができる為、線材コストの大幅な低減が可能になると考えられる。

今回、 $\{100\}<001\}$ 集合組織を有する純 Cu テープ上に、導電性中間層として Ni と $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_3$ (Nb:STO) を形成し、その上に YBCO 層を形成することで、安定化層を別途形成することを不要にした新しい Y 系高温超伝導線材が作製できることを提案する。

2. 実験方法

基板には田中貴金属工業(株)製の Ni めっき Cu/SUS316 貼合わせテープを使用した。Ni めっき層の上に PLD 法を用いて、 $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_3$ を形成し、更にもうその上に YBCO 層を成膜した。得られた薄膜試料の各層における結晶配向性は CuK α 線を用いた X 線回折測定および極点図により評価し、臨界電流

密度(J_c)は液体窒素中における直流四端子法により決定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に作製した試料の 77 K、自己磁場中の I - V 曲線を示す。図中には比較のために、中間層に絶縁性物質である $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ を介して YBCO 層を形成した試料の結果も併せて示した。YBCO/Nb:STO/Ni/Cu/SUS316 試料の J_c は $1.2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ であった。抵抗が発生した領域での I - V 曲線の立ち上がりを比較すると、YBCO/Nb:STO/Ni/Cu/SUS316 試料は非常に緩やかであることが分かる。 n 値を計算したところ、YBCO/ $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{Ni}/\text{Cu}/\text{SUS316}$ は 17 であったのに対し、YBCO/Nb:STO/Ni/Cu/SUS316 試料では 2.9 と非常に小さな値であった。ノーマル状態にある YBCO/Nb:STO/Ni/Cu/SUS316 試料の抵抗率は $5.5 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、この値は 77 K における純 Cu の抵抗率にはほぼ等しい。この結果から、 J_c 以上の電流を流した場合、電流は導電性中間層を通じて YBCO 層から基材である純 Cu テープに流れ込んでいることが分かる。

以上の結果より、 $\{100\}<001\}$ 集合組織を有する純 Cu テープを基材とし、中間層に導電性の Ni および $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_3$ を使用することで、安定化層を追加形成する必要のない新しい構造を有する低コスト Y 系高温超伝導線材の作製が可能となることが分かった。

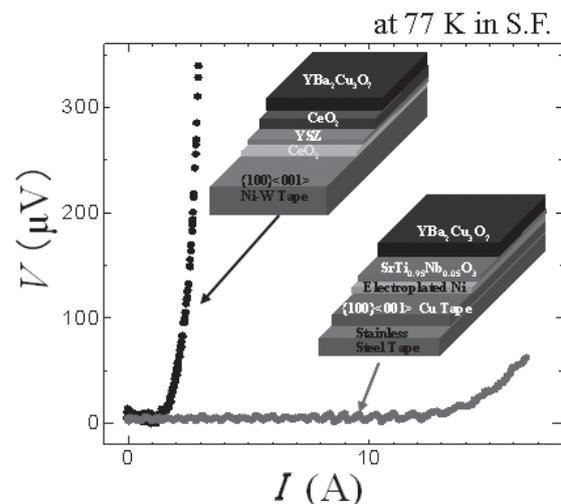


Fig.1 The I - V curves of the YBCO/Nb:STO/Ni/Cu/SUS316 and the YBCO/ $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{Ni}/\text{Cu}/\text{SUS316}$ measured at 77 K in self field.

Ca ドープ Y123 溶融凝固バルクにおける Ca 濃度の分布と超伝導特性

Distribution of Ca concentration and superconducting properties of Ca-doped Y123 melt-solidified bulks

太田 仁孝, 下山 淳一, 瀬戸山 結衣, 山木 修, 山本 明保, 荻野 拓, 岸尾 光二 (東大院工)

OHDA Yoshitaka, SHIMOYAMA Jun-ichi, SETOYAMA Yui, YAMAKI Shu, YAMAMOTO Akiyasu, OGINO Hiraku, KISHIO Kohji (Univ. of Tokyo)

E-mail: 3985702757@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

REBa₂Cu₃O₇ (RE123)に対する Ca ドープはキャリアのオーバードープを促し、電気的磁氣的異方性を低下させ、また粒界部の J_c を改善することが知られている[1]が、 T_c の低下を伴うこともあり RE123 溶融凝固バルクに対する Ca ドープ効果はほとんど調べられていない。我々は前回、Ca 2% ドープ Y123 バルクの育成と超伝導特性を報告したが[2]、その後、部分溶融後の徐冷開始温度を高くすることによって Ca 5%、10% ドープ Y123 バルクの育成に成功した。今回は 5% ドープバルクを中心に、バルク体内の様々な部位における超伝導特性の位置依存性を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

Y₂O₃, BaCO₃, CuO, CaCO₃ の原料粉末を湿式混合後、大気中で焼成し Ca ドープ Y123 粉末と Y211 粉末を合成した。得られた粉末をモル比で Y123 : Y211 = 7 : 3 となるように秤量し、Pt を 0.5 wt% 添加、混合後、一軸プレス(100 MPa)により 20 mmφ × 7 mm^t のペレットに成型した。Nd123 単結晶を種結晶とし、底面加熱式の電気炉にて、空气中で溶融凝固法によりバルクを育成した。得られたバルクより 1 mm × 2 mm × 1 mm^t 試料片を切り出し、425~550°C、酸素気流中で 100 h 以上アニールを行った後、SQUID 磁束計による磁化測定から超伝導特性を評価した。

3. 結果と考察

5%ドープ Y123 バルクではシングルドメインの結晶成長に成功したが、10%ドープ Y123 バルクでは端部まで結晶が成長しない領域が存在した。5%ドープ Y123 バルクの様々な部位から切り出した試料の 450 °C で酸素アニールを行った後の ZFC 磁化率の温度依存性を Fig. 1 に示す。 T_c^{onset} は種結晶に近い領域で 85 K 程度と低く、一方バルクの端に近づくとともに ~88 K に上昇する傾向にあることがわかった。この結果はバルク全体に Ca が固溶しており、種結晶に近い領域において Ca 固溶量が多く、種結晶から離れるとともにそれが低下することを意味している。

Fig. 2 に 60 K における J_c の磁場依存性を示した。 a -growth 領域のほうが c -growth 領域よりも低磁場では J_c が高い傾向にあり、また、種結晶の近くより、動径方向のバルクの端の方が J_c が高い。低磁場においては $L_a = 4$ mm, $L_c = 2$ mm の領域から切り出した試料が 2.0×10^5 Acm⁻² を超える J_c を示し、 $L_a = 6$ mm, $L_c = 2$ mm のから切り出した試料とともに、4 T でも 10^5 Acm⁻² 以上の値を維持した。

講演では、Ca-free Y123 溶融凝固バルクとの臨界電流特性の比較を行うほか、定量的な Ca 濃度分布、異なる形状から育成した Ca 5% ドープ Y123 バルクの超伝導特性の位置依存性、さらに酸素量制御の効果についても報告する。

参考文献

- [1] A. Schmehl, *et al.*, *Europhys. Lett.* **47** (1999) 110-115.
 [2] Y. Kuriyama, *et al.*, *Abstracts of CSSJ Conference*, **89** (2014) 171.

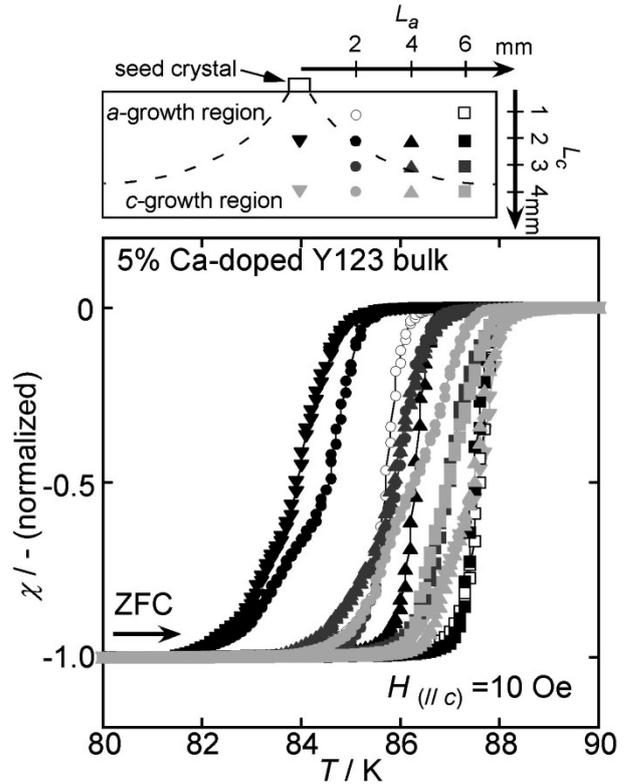


Fig. 1 A schematic illustration of a 5% Ca-doped Y123 melt-solidified bulk and ZFC magnetization curves of samples cut from various positions of the bulk.

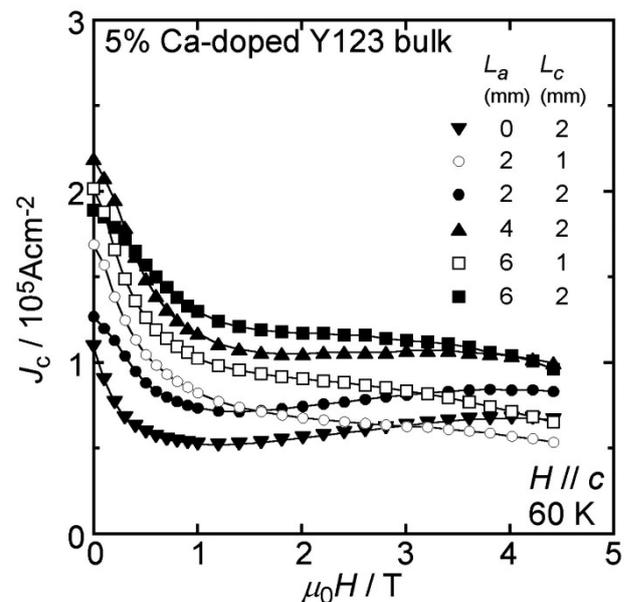


Fig. 2 J_c - H curves at 60 K for samples cut from various positions of a 5% Ca-doped Y123 melt-solidified bulk.

低温固相反応原料を用いた Ga 添加 Y123 溶融凝固バルクの J_c - B 特性

J_c - B characteristics of Ga-doped Y123 melt-solidified bulks starting from raw powder prepared by solid-state reaction at low temperature

山本 修, 下山 淳一, 瀬戸山 結衣, 山本 明保, 荻野 拓, 岸尾 光二 (東大院工)
 YAMAKI Shu, SHIMOYAMA Jun-ichi, SETOYAMA Yui, YAMAMOTO Akiyasu, OGINO Hiraku,
 KISHIO Kohji (Univ. of Tokyo)
 E-mail: 3450281928@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

REBa₂Cu₃O₇(RE123)溶融凝固バルクは高磁場下でも高い J_c を示すことから、強力な超伝導磁石として様々な応用が期待されている。冷凍機技術の発達により強力超伝導磁石としての応用の多くは液体窒素温度以下で運転することを想定しているが、これまでの研究では主に 77 K において J_c の最適化が行われてきた。77 K で最も良い特性を示す条件が、低温でも最も良い特性を示すとは限らないことは既にわかっていることから[1]、RE123 バルクの用途拡大や機能向上には、20~60 K の温度域での J_c の改善が必要である。そこで本研究では低温で高い捕捉磁場特性を有する小型超伝導バルクの開発を目的とし、磁場中での J_c の改善に有効であることをこれまでで示してきた、Ga や Sr の微量添加[2]による Y123 溶融凝固バルクのさらなる J_c の向上を目指した。

2. 実験方法

本研究では原料粉末に Y123 と Y211 を低温固相反応により同時生成させたものを用いた。具体的には、出発原料をモル比で Y₂O₃ : BaO₂ : CuO = 13 : 34 : 48 となるように秤量し、さらにバルクによって Ga₂O₃ や SrCO₃、Pt 粉末を添加、混合後 1% O₂ / Ar 気流中、800°C で 48 h 焼成することにより Y123 と Y211 を 7 : 3 の比で含む原料粉末を作製した。得られた粉末を一軸プレス(100 MPa)により 10 mmφ × 8 mm^t のペレットに成型し、Nd123 単結晶を種結晶としてペレットの上面中央に置き、底面加熱方式の電気炉にて空气中で溶融凝固を行った。作製した溶融凝固バルクから小片を切り出し、所定の温度にて 100 h の酸素アニールを行った後、SQUID 磁束計による磁化測定から J_c を評価した。

3. 結果と考察

前回の発表[3]において、Y123 バルクのさらなるピンニング力向上を目的とした、Ga と Sr を共添加したバルクは J_c の改善には至らず、不純物濃度が過剰となっている可能性があることを報告した。今回、Sr のみの微量添加効果を調べる目的で、Pt 無添加 Y123 溶融凝固バルクに対し、Sr を 0.3 mol% 添加した試料を作製した。Fig. 1 に Ag₂O を 10 wt% 加えた、Sr 添加 Pt 無添加 Y123 溶融凝固バルクの 40 K における c -growth 領域の J_c の磁場依存性を示す。Sr は Ba サイトを置換するため、Ga の微量添加と同様に磁場中でピンニングセンターとして機能することが知られているが、40 K、3 T において $J_c \sim 4.2 \times 10^5$ A cm⁻² と今回の実験では J_c の改善は認められなかったが、今後、より高磁場までの評価を予定している。Fig.2 に Ga を微量添加した Y123 バルクの磁化率の温度依存性を示す。図中で 4.4×10^{15} e-irrad. と示している試料は Ga 添加 Pt 無添加 Y123 バルクに対して電子線を 4.4×10^{15} e cm⁻² 照射した試料である。この試料の J_c は 40 K、3 T において 8.9×10^5 A cm⁻² であった。Ga の微量添加や電子線照射により T_c はわずかに低下しているものの、まだ 91 K 程度を保っていることから、ピンニングセンターのさらなる導入が可能であると考えられる。

当日はボールミル粉砕した原料を用いた Y123 バルク作製の結果や、電子線を照射した Pt 無添加 Ga 添加試料に対して追加で電子線照射を行った結果についても報告する。

参考文献

- [1] Y. Ishii *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **19** (2009) 3487-3490.
- [2] Y. Ishii *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 202513.
- [3] S. Yamaki *et al.*, *Abstracts of CSSJ Conference* **89** (2014) p.173.

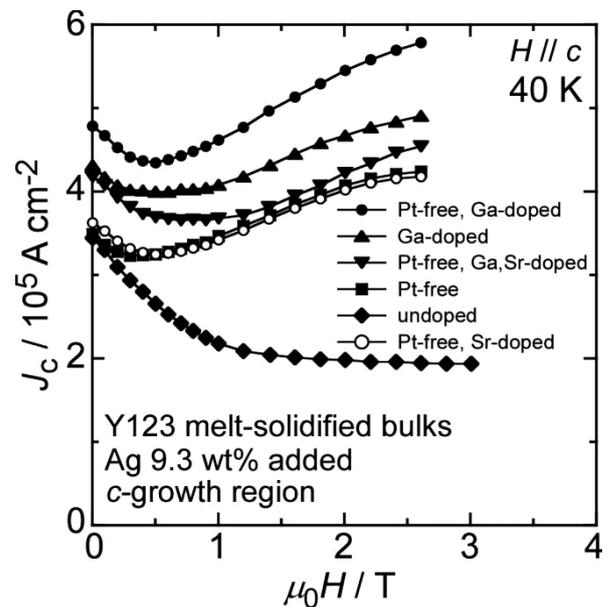


Fig. 1 Magnetic field dependence of J_c at 40 K for undoped and Ga and/or Sr doped Y123 melt-solidified bulks.

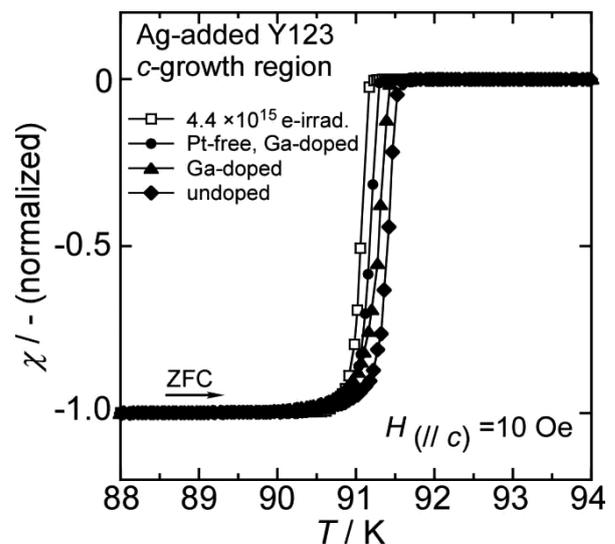


Fig. 2 Temperature dependences of ZFC magnetization for undoped and Ga-doped Y123 melt-solidified bulks.

RE123 溶融凝固バルクの臨界電流特性に対する原料粒径と CIP 成型の効果

Effects of particle size of starting powder and CIP on critical current properties of RE123 melt-solidified bulks

瀬戸山 結衣, 下山 淳一, 山木 修, 山本 明保, 荻野 拓, 岸尾 光二(東大院工); 今 康一, 市川 直樹(ティーイーピー)

SETOYAMA Yui, SHIMOYAMA Jun-ichi, YAMAKI Shu, YAMAMOTO Akiyasu, OGINO Hiraku,
KISHIO Kohji (The University of Tokyo); KON Kouichi, ICHIKAWA Naoki (TEP Corporation)
E-mail: 6071721904@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

REBa₂Cu₃O₇ (RE123)溶融凝固バルクにおいて、結晶育成時に試料内に残存した気体により生成するポイドは、機械的強度低下および超伝導特性劣化の一因である。これまで樹脂や低融点金属の含浸^[1]、純酸素雰囲気下育成^[2]などがポイドの修復、生成抑制に効果的であると報告されてきた。本研究ではポイドの低減を目的とし、平均粒径の異なるY123相原料粉末から作製した2種類の前駆体に対し、200もしくは300 MPaの冷間等方圧加圧(CIP)を行い、溶融凝固後の微細組織および超伝導特性を評価した。

2. 実験方法

Y₂O₃, BaCO₃, CuOの原料粉を混合し、Y123粉末とY211粉末を固相反応法により合成した。これらをモル比で Y123 : Y211 = 7 : 3となるように秤量しPtを0.5 wt%添加して混合後、一軸プレス(100 MPa)により20 mmφ × ~8.2 mm^lのペレットに成型した。Y123粉末には原料A(平均粒径4.58 μm)、もしくは、ボールミル粉碎により微細化した原料B(同0.71 μm)を用いた。成型したペレットはKOBELCO Dr. CIPにより200, 300 MPaの静水圧プレスを行った後、種結晶にNd123単結晶を用い、底面加熱式の電気炉にて空気中で溶融凝固を行った。育成したバルクの様々な部分から~2 mm × 2 mm × 1 mm^{lc}の薄片を切り出し、450°Cの酸素気流中で100 h以上アニールした。得られた試料片について、SEMによる微細組織の観察、SQUIDによる磁化測定からの超伝導特性評価を行った。

3. 結果と考察

前駆体ペレットの大きさは原料Aを用いた場合20 mmφ × ~8.2 mm^lであったが、原料Bの使用や200 MPa以上の静水圧プレスにより収縮し、原料BからCIP(300 MPa)を行い作製した前駆体は~18.8 mmφ × 7.5 mm^lになった。

Fig. 1に原料Aから作製した溶融凝固バルクにおいて種結晶直下3 mmの位置(c-growth領域)から切り出した試料片の研磨したab面の二次電子像を示す。Fig.1 (a)は前駆体に一軸プレスのみ、(b)は一軸プレス後300 MPaのCIPを行ったバルクである。300 MPaプレスによりバルクに残存したポイドの大きさが全体的に小さくなったことがわかる。原料Bから作製したバルクでは、Aから作製したバルクよりもポイドがさらに縮小していることが観察された。しかし原料Bから作製したバルクでは、高圧でのCIPによるポイド縮小の顕著な効果は確認できなかった。これは微細な原料粉の使用によって、一軸プレス(100 MPa)のみで空隙領域が少ない成型体が得られるためと考えられる。バルク表面部分(a-growth領域)では全ての試料でポイドが少なく、原料粉の粒径やCIPの有無による違いは見られなかった。これは表面近傍では部分溶融-凝固過程において気体が外部に逃げやすいためと説明できる。

種結晶直下3 mmの位置では1 mmの位置とは異なり、超伝導特性にも変化が見られた。原料Aを用いるよりBを用いた試料の方が~0.1 K高いT_c(~92.25 K)を示した。種結晶から離れた位置でのT_cが改善したことは、バルク内部の均一性が改善したことを意味する。Fig. 2に種結晶直下3 mmの試料片の77 KにおけるJ_cの磁場依存性を示す。微細な原料粉の使用により特に2 T以下のJ_cが大きく向上した。また同じ原料

粉から作製したバルクでは、高圧でCIPを行った試料ほど高いJ_cを示した。以上の結果より、前駆体における粉末の充填率が、微細組織および超伝導特性の均一性に影響することが明らかとなった。高圧CIPの効果はDy123溶融凝固バルクにおいても同様に認められた。

原料AおよびBから作製し300 MPaのCIPを行った後に、900-950°C, 24 hの前焼成過程を追加した前駆体を用いたY123溶融凝固バルクの育成も試みたところ、ポイドが大きく減少し、T_cはさらに0.1~0.2 K向上し~92.4 Kとなった。しかし、磁場中のJ_cは低下し、2 Tで2~3 A cm⁻²となった。緻密化が進み酸素拡散距離が長いバルクに対しては酸素アニールが不十分であったことが示唆された。現在、最適なアニール条件を探索している。

前回までに報告したRE混合バルク^[3]についても微細原料粉を用いる効果を調べており、当日はその結果も含めてRE混合による、より本質的なJ_c改善効果についても議論したい。

参考文献

- [1] M. Tomita *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **17** 78–82.
- [2] H-W. Park *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **9** 694–705.
- [3] Y. Setoyama *et al.*, *Abstracts of CSSJ Conference* **89** (2014) 172.

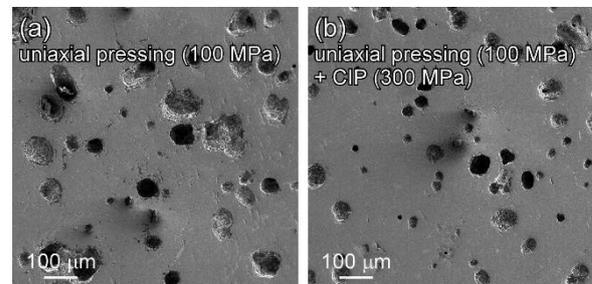


Fig. 1 Secondary electron images of polished a/b-surfaces of Y123 melt-solidified bulks synthesized from Y123-A powder with/without pressing by CIP at 300 MPa.

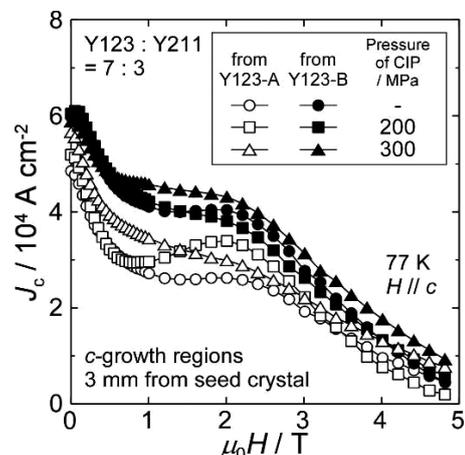


Fig. 2 Magnetic field dependence of J_c at 77 K for Y123 melt-solidified bulks.

逆磁場を用いた複数回パルス着磁の検討

Multiple pulse magnetization examination with reverse magnetic field

下田 竜也, 太田 博之, 原 健介, 佐藤 孝雄, 小川 純, 福井 聡, 岡 徹雄(新潟大学); 横山 和哉(足利工業大学)
 SHIMODA Tatsuya, OTA Hiroyuki, HARA Kensuke, SATO Takao, OGAWA Jun, FUKUI Satoshi,
 OKA Tetsuo (Niigata University); YOKOYAMA Kazuya (Ashikaga Institute of Technology)
 E-mail: fl3c065e@mail.cc.niigata-u.ac.jp

1. はじめに

超伝導バルクはその微細組織にピン止め点が導入されており優れた磁場捕捉性能を有する。バルクに磁場を捕捉させる方法としてパルス着磁法があり、装置が簡便であるという利点を持つ。しかしこの方法は、磁場の侵入過程の急速な磁束線の運動により、捕捉磁場が低下するという問題がある[1]。そこで、本研究では、より強い磁場を効率的にバルクに捕捉させることを目的とし、正方向とそれに対して逆向きの負方向のパルス磁場をバルクに印加させ、磁場侵入挙動に関して検討を行った。

2. 実験方法

試料は $\phi 30\text{mm} \times t10\text{mm}$ の Gd123 系超伝導バルクを用いた。バルクは GM 冷凍機 (AISIN 製 GD101S) を用いた磁極中に Fig. 1 の様に設置し、最低 30K まで冷却した後、ヒーターを用いてバルク表面温度 60K になるよう加熱した。印加するパルス磁場の大きさは 3 - 4T まで変化させ、1 回目の磁場の向きを負方向とした時、2 回目はそれに対し、逆向きの正方向の磁場を印加させて着磁を行った。また、磁場の観測にはホール素子 (F.W.Bell 製, BHT921T) を用い、バルク表面中心 $r=0\text{mm}$ 地点にて測定を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 2, Fig. 3 の A にバルクにそれぞれ -3.5→3.5T と磁場を印加した時の着磁 1 回目, 2 回目の磁場侵入挙動を示す。Fig.2 より、-3.5T の磁場をバルクに印加することで、約 -1.1T 程度の磁場がバルク表面 $r=0\text{mm}$ 地点に侵入していると分かる。そこに、正方向の磁場 3.5T を印加すると、Fig. 3 の A に示したように約 2.1T 程度の磁場が侵入し、1 回目着磁と比較して、侵入磁場の大きさが約 1.0T 増加している。このことから、あらかじめ逆向きの磁場を捕捉させることで侵入磁場が増加することが分かる。また、捕捉磁場においても着磁 1 回目では -0.98T, 2 回目では 1.3T と、約 0.3T の磁場が増加した。これは侵入磁場の増加によって生じたと考えられる。次に、Fig. 3 の B に印加磁場を -4→3.5T と変化させて印加した時の磁場侵入挙動を示す。その結果、2 回目着磁時の最大侵入磁場は約 2.6T となり、Fig. 3 の A に示した 1 回目に -3.5T を印加した場合と比較して、約 0.5T 侵入磁場が増加した。2 回目着磁前の捕捉磁場は、印加磁場 -3.5T では -0.98T, 印加磁場 -4T では -1.8T であり、1 回目着磁による捕捉磁場が大きい程、2 回目着磁時の磁場の侵入量は大きくなった。これは、1 回目着磁時の捕捉磁場が増大したことにより、バルクの J_c が低下し、磁場が侵入しやすくなったためと考えられる。

4. まとめ

本研究では、逆磁場を用いて複数回着磁を行い、検討を行った。それらより得られた結果を以下に示す。

複数回着磁において、バルクに2回目の着磁と逆向きの磁場を1回目着磁時に印加しておくことで、2回目着磁時の侵入磁場は増加することが分かった。また、この時1回目着磁時の捕捉磁場の大きさにより、2回目磁場侵入挙動は変化し、1回目着磁時の捕捉磁場が大きい程、2回目着磁時の磁場の侵入量も大きくなった。以上の結果から、1回目着磁時の捕捉磁場の大きさや形状を調整することで、バルクにより強い磁場を捕捉させられる可能性があると考えられる。

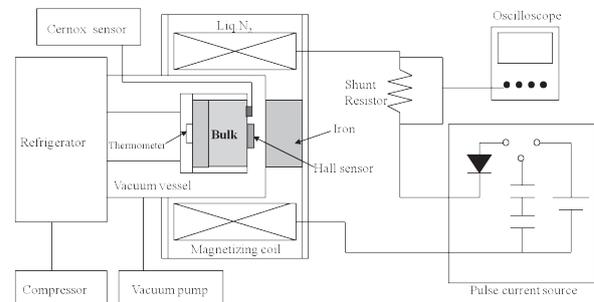


Fig. 1 Illustration of experimental setup

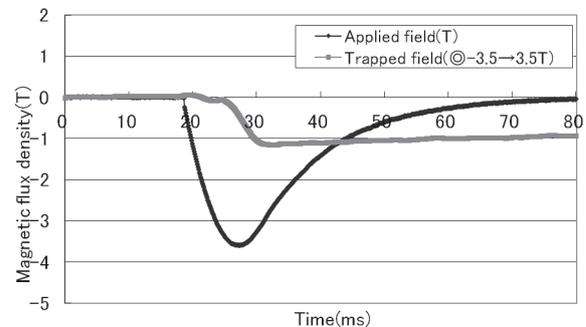


Fig. 2 Magnetic flux penetration behavior of first Magnetization

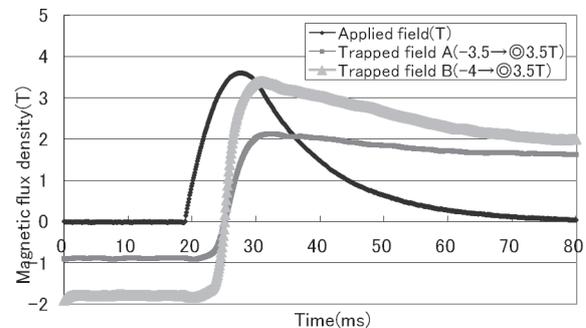


Fig. 3 Magnetic flux penetration behavior of second Magnetization

参考文献

- U. Mizutani et al.: 低温工学 Vol. 34 No. 11 (1999) p.116-123

温度測定による細孔ありバルク体の冷却効果の評価

Evaluation of a cooling effect on a holed bulk superconductor by temperature measurement

五十嵐 僚太, 戸ヶ崎 亮介(足利工大); 岡 徹雄(新潟大); 横山 和哉(足利工大)

IGARASHI Ryota, TOGASAKI Ryosuke (A.I.T.); OKA Tetsuo (Niigata Univ); YOKOYAMA Kazuya (A.I.T.)

1. はじめに

近年の超伝導バルク体(以下, バルク体と呼ぶ)の大型化・高特性化に伴い, パルス着磁による大きな磁場の捕捉が難しくなりつつある。著者らは, パルス着磁を容易にするために, バルク体に細孔を開けた試料を考案し, 基礎的な実験を行ってきた。その結果, 低磁場で磁束が侵入しやすくなることを確認した。また, 低温において高印加磁場で磁束フローが抑制される現象も確認できた。本文では, 細孔に充填したハンダによる冷却効果の影響について検証する。

2. 実験

これまで用いてきた $\phi 60 \times 20$ mm の $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バルク体に $\phi 2$ mm の細孔を4個加工した試料からハンダを取り除き, それを2段式のGMサイクル冷凍機に取り付けた。温度コントローラで $20 \sim 50$ K に調整し, $3.1 \sim 7.0$ T のパルス磁場を各1回印加した。着磁中の試料表面における磁束密度及び温度の変化をホールセンサ及び熱電対を用いて測定する。さらに磁場印加後の磁極表面(バルク体表面との間隔: 4 mm)の磁場分布を, 三次元ホールセンサを用いて測定した。これらの結果からハンダを除去する前のデータと比較して, ハンダによる冷却効果を検証した。

3. 結果および考察

図1に 20 K において 7.0 T の磁場を印加した時の試料表面における磁束密度の時間変化を示す。左図の H1 が細孔と細孔の間, 右図の H2 が細孔と試料中心の間に貼り付けたホールセンサのデータである。また, 四角が細孔にハンダが充填されている試料, 丸はハンダを取り除いた試料を表している。いずれの結果も, パルス磁場印加後の磁束の急激な減少に続き, 磁束密度が再び上昇していることが確認できる。ただし, H1, H2 ともハンダを充填した試料の方が, 早く再上昇が始まり, またその値も大きくなっている。

図2に 20 及び 50 K において, 5.4 及び 7.0 T の磁場を印加した時の試料表面における温度の時間変化を示す。細孔と細孔の間に取り付けられた熱電対のデータである。また, 四角が細孔にハンダが充填されている試料, 丸はハンダを取り除いた試料を表している。この結果から, ハンダを充填した試料の方が温度上昇のピークが低いことが確認できた。

これらの結果から, 磁束フローの抑制にハンダによる冷却効果が影響している可能性があることが考えられる。

4. まとめ

本文は細孔をあけたバルク体のパルス着磁において, 高印加磁場で磁束フローが抑制される現象の要因を検証するために, 細孔に充填されたハンダを除去してパルス着磁実験を行った。磁束密度の時間変化の結果から, ハンダを充填している試料の方が磁場印加後の磁束の減少が早く止まることが確認できた。また, バルク体表面における温度の時間変化から, ハンダを充填している試料の方が温度上昇のピークが小さいことが確認できた。これらの結果から, ハンダによる冷却効果が影響している可能性を示した。

本研究はJSPS 科研費 24560343の助成を受けたものである。

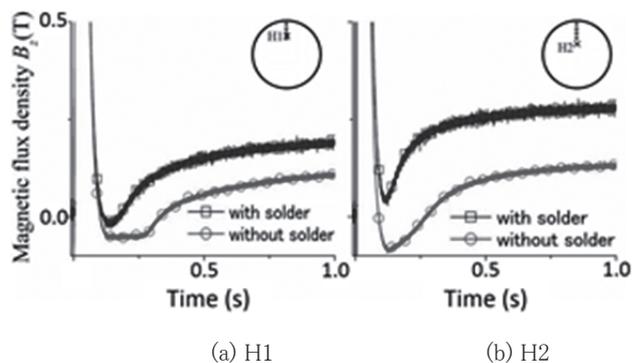
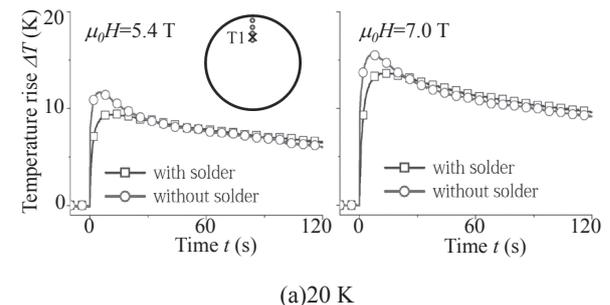
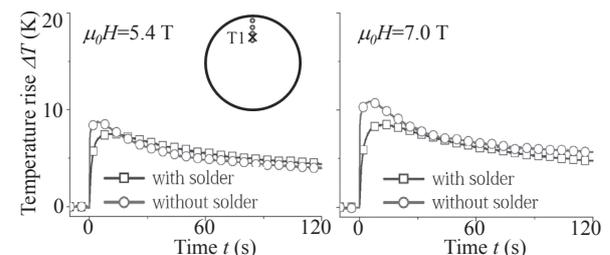


図1 試料表面における磁束密度の時間変化

Fig.1. Time responses of magnetic flux density on the bulk surface



(a) 20 K



(b) 50 K

図2 バルク体表面における温度の時間変化

Fig.2. Time responses of temperature rise on the bulk surface.

細孔バルク体の細孔のサイズと着磁特性の関係

Relationship between a hole size and magnetization characteristic of a holed bulk superconductor activated by pulsed field magnetization

戸ヶ崎 亮介, 五十嵐 僚太(足利工大); 岡徹雄(新潟大); 横山和哉(足利工大)

Ryosuke Togasaki, Ryota Igarashi (A.I.T.); OKA Tetsuo (Niigata Univ); YOKOYAMA Kazuya (A.I.T.)

1. はじめに

大型・高特性の超伝導バルク体(以下, バルク体と呼ぶ)に細孔を加工することで磁束を侵入し易くする手法を考案し, これまでに直径1 mmの細孔を試料の端部に1個加工した試料を用いて着磁実験を行った。加工前の試料と着磁特性を比較した結果, 低印加磁場で捕捉磁場の上昇が確認できたが, 高印加磁場では磁束侵入に影響がみられなかった。本文では細孔の直径を2 mmに広げて実験を実施したので, その結果を報告する。

2. 実験

$\phi 60 \times 20$ mmのGdBaCuOバルク体を2段式のGM冷凍機の2ndステージに接続した銅ロッドの先端に取り付け, 真空断熱した後に冷却し, 温度調整器で20~50 Kに調整した。着磁コイルを取り付けた後, 3.1~7.0 Tのパルス磁場を各1回印加した。磁場印加後, 磁極表面(バルク体表面から4 mm)の磁場分布を, 三次元ホールセンサを用いて測定した。さらに, 磁場分布から総磁束量を算出し, 細孔加工前と細孔の直径1 mmの場合, 直径2 mmの場合を比較した。

3. 結果および考察

図1に20 Kにおける印加磁場3.9, 5.4, 7.2 Tの時の細孔加工前, 直径1 mm及び2 mmの細孔を1個加工した場合の磁場分布を示す。印加磁場3.9 Tでは細孔を加工することにより磁場を捕捉する場所が現れた。また, 細孔の大きさが2 mmのものでは1 mmの時より磁束密度の最大値が増加していることがわかる。印加磁場5.4 Tの結果を見ると, 磁場を強く捕捉している部分に大きな違いは見られないが, 1 mmと2 mmを比較すると, 後者の方が磁束密度の高い部分が広がっていることがわかる。印加磁場7.0 Tでは細孔加工した試料の捕捉磁場が小さくなっており, 直径2 mmの方がより多く減少している。

図2に20 Kにおける磁束密度と総磁束量の比較を示す。印加磁場3.1 Tでは細孔加工による着磁特性の影響は見られないが, 3.9 Tでは細孔加工した試料において磁束密度, 総磁束量共に上昇した。5.4 Tでは, 細孔を1 mmから2 mmに広げても総磁束量の減少は見られなかった。6.2 Tで磁束密度, 総磁束量共に大きく減少しているが, フラックスジャンプが発生したためである。

4. まとめ

本文は細孔を直径2 mmに追加工してパルス着磁実験を行い, 直径1 mmの場合及び加工前の場合と捕捉磁場を比較した。印加磁場3.9 Tにおいて直径1 mmの場合よりも磁束が侵入し易くなり, 5.4 Tでは捕捉磁場が向上した。今後, 更に磁束侵入を容易にするため, 細孔の大きさや数を検討する予定である。

本研究は JSPS 科研費 24560343 の助成を受けたものである。

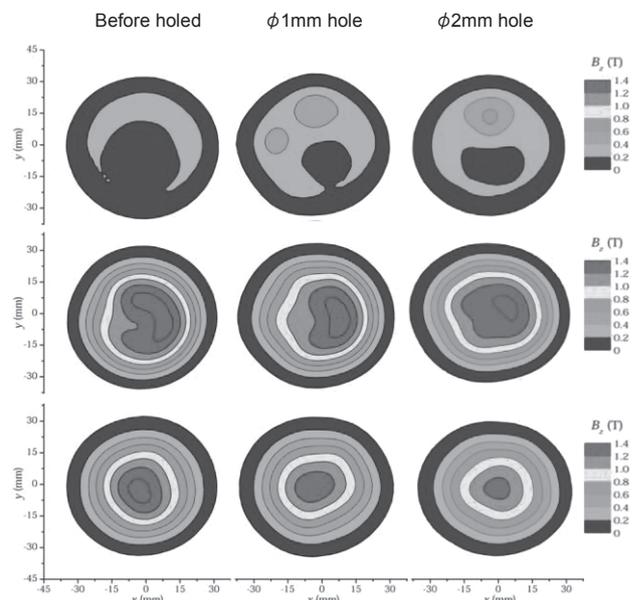


Fig.1 Trapped field distributions on the vessel surface in applied fields of 3.9, 5.4 and 7.0 T.

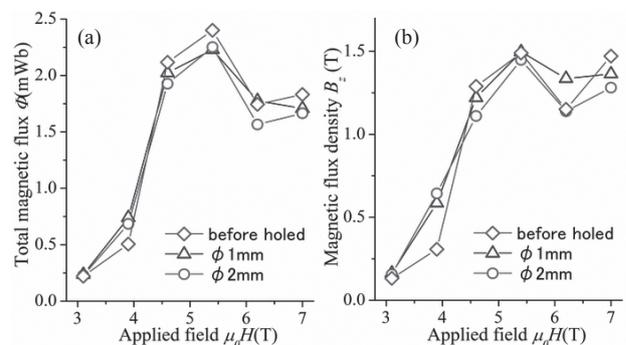


Fig. 2. Comparison of (a)magnetic flux density and (b)total magnetic flux between “before holed,” “ ϕ 1-mm hole,” and “ ϕ 2-mm hole.”