

回転変調磁場下における REBa₂Cu₃O_y 粉末の配向挙動

Behaviors of REBa₂Cu₃O_y powders under modulated rotating magnetic fields

堀井 滋、西岡寛広、藤岡祥太郎(京大); 下山淳一(青学大); 岸尾光二(東大); 土井俊哉(京大)
 HORII Shigeru, NISHIOKA Tomohiro, FUJIOKA Shotaro (Kyoto Univ.); SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.);
 KISHIO Kohji (Univ. Tokyo); DOI Toshiya (Kyoto Univ.)
 E-mail: horii.shigeru.7e@kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

希土類(RE)系高温超伝導体は液体窒素温度を超える臨界温度($T_c \sim 90$ K)と磁場下で優れた臨界電流特性を有し、液体窒素で冷却する超伝導送電線や強磁場発生装置への応用が期待されている。しかし、実用化には層状構造および粒間弱結合の問題から三(二)軸結晶配向が求められる。

磁場配向は室温で適用可能なエピタキシー技術を使わない新しい三軸結晶配向法[1,2]である。実用超伝導物質 REBa₂Cu₃O_y (RE123)は斜方晶構造を有し三軸結晶磁気異方性が存在する可能性がある[2]ので、強磁場環境を利用した磁場配向によって常磁性である RE123 の三軸結晶配向が期待される。しかし、RE123 では y の増加に伴う正方晶-斜方晶転移により導入される結晶粒内の双晶組織により、現実的には結晶粒レベルでの三軸磁気異方性が低下・消失する可能性があり、三軸磁場配向が困難であると考えられる。但し、RE123 相の三軸磁場配向の実験的検証はほとんど行われていないため、双晶の影響について理解されていない。

本研究では、磁場配向法による RE 系高温超伝導体 (RE123)の三軸結晶配向に向けた材料科学的知見を得ることを目的とした。そこで、第一磁化容易軸の結晶方位や c 軸磁気異方性[3]の大小関係が異なる RE123 (RE=Y, Nd, Sm, Dy, Er)について、これらの粉末を様々な間欠回転磁場下で配向させ、磁場配向挙動を明らかにした。

2. 実験

通常の固相反応法を用いて、REBa₂Cu₃O_y (RE=Y, Nd, Sm, Dy, Er)を合成した。なお、本焼成は圧粉成型したのち行い、焼成温度も RE 種に依存した包晶温度を考慮した。得られた RE123 焼結体を O₂ 雰囲気中 400°C のアニールあるいは Ar 雰囲気中 700°C でアニールしたのち急冷を施したものを乳鉢で粉砕し、粉末:エポキシ樹脂=1:10の重量比で混合し、試料回転方式の間欠回転磁場 (Fig. 1 参照)下で、室温にて配向させた。得られた粉末配向体の α 、 β 、 γ 各面の X 線回折(XRD)パターンから磁化軸を、ロックングカーブおよび極図形[(103), (005)]から配向状態を明らかにした。

3. 結果および考察

図 2(a)および 2(b)に、10 T の間欠回転磁場下で配向させた RE123 粉末配向体(RE=Sm, Dy)の α 、 β 、 γ 面における XRD パターンを示す。いずれも α 、 β 、 γ 面でそれぞれ(00 l)、($h00$)、($0k0$)ピークが強められ、分子レベルの磁化率の関係は $\chi_c > \chi_a > \chi_b$ であった。但し、CuO₂ 面内の結晶軸(a , b 軸)が配向する γ 面および β 面では a 軸と b 軸は完全に分離できず、(110)、($h00$)、($0k0$)ピークが混在した XRD パターンが得られた。(103)極図形の結果と併せると、($h00$)、($0k0$)ピークの混在は配向粒子内に存在する双晶組織によるものであり、双晶が存在しても 10 T の回転変調磁場下では 2 軸配向することがわかった。一方、(110)ピークの大小関係は面内配向性と相関し、(110)ピークが強められるほど、磁場による a 、 b 軸の配向が不完全である、すなわち、面内配向度が低いことがわかった。この結果は双晶構造の不均質性および結晶磁気異方性の大小関係の複合効果によるものと考えられる。

当日は、他の RE123 での結果や様々な印加磁場下で配向させた RE123 粉末配向体の結果についても報告する。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(24550236)、岩谷科学技術研究助成および日本板硝子工学助成会の助成を受けて実施したものである。

参考文献

1. Kimura *et al.*: Langmuir 22 (2006) 3464.
2. Fukushima, Horii *et al.*: APEX 1 (2008) 111701.
3. Ishihara, Horii *et al.*: APEX 1 (2008) 031701.

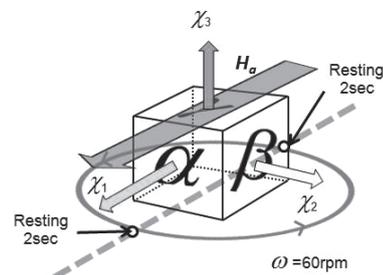


Fig. 1 Experimental configuration in a modulated rotation magnetic field (MRF).

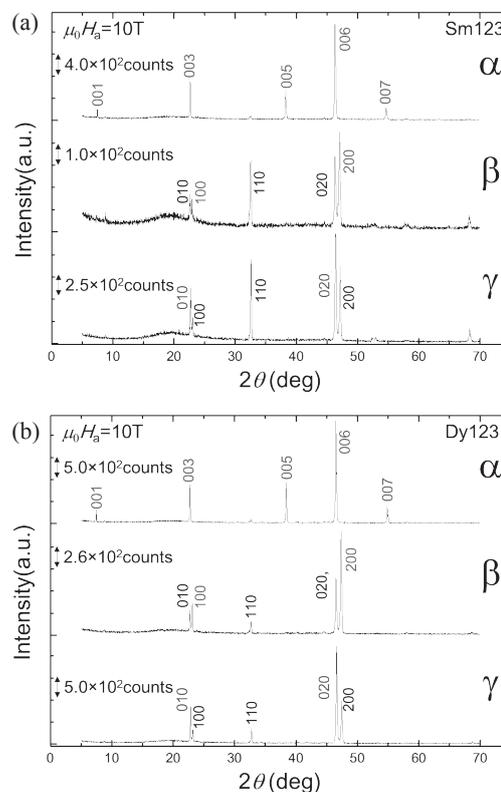


Fig. 2 XRD patterns at α , β , and γ planes for the (a)Sm123 and (b)Dy123 powder samples aligned under a MRF of 10 T.

Y123 溶融凝固バルクの粒界特性に対する Ca ドープ効果

Doping effect of Ca on grain boundary characteristics of Y123 melt-solidified bulks grown from two seeds

太田 仁孝, 瀬戸山 結衣, 山本 明保, 荻野 拓, 岸尾 光二 (東大院工); 下山 淳一 (青学大)

OHDA Yoshitaka, SETOYAMA Yui, YAMAKI Shu, YAMAMOTO Akiyasu, OGINO Hiraku, KISHIO Kohji (Univ. of Tokyo); SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.)
E-mail: 3985702757@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

REBa₂Cu₃O₇ (RE123)溶融凝固バルクの大型化の方法としてマルチシード法が挙げられる。しかし粒界部ではしばしば J_c が低下し捕捉磁場も低下する問題がある。一方、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、電氣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]。以上の背景のもと、我々は前回までに、Ca 5% ドープ Y123 バルク及び2つの種結晶を用いた Ca 2% ドープ Y123 バルクの育成と超伝導特性を報告し[2,3]、その後、2つの種結晶を用いた Ca 5% ドープ Y123 バルクの育成に成功した。今回はこのバルクの粒界部の超伝導特性の評価結果を報告する。

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、上面に1つもしくは2つ配置し、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、450°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。また SEM 観察及び EDX 分析より粒界部の組織、組成を調べた。

3. 結果と考察

結晶育成条件の最適化を経て 2 つの種結晶を用いた Ca 5%ドープバルクの作製に成功した。種結晶距離は 3 mm となり、成長した2つのドメインのフェセットラインの方向より、ドメイン間の $a(b)$ 軸のずれ角は 13.4°であることがわかった。このバルクから粒界を含まない試料(ドメイン内部, without GB)と粒界を含む試料(粒界部, with GB)を切り出し、磁化測定を行った。それらの 40 K における J_c の磁場依存性を Fig. 1 に示す。粒界部はそれぞれの種結晶から 1.5 mm 程度離れた距離に存在した。粒界を含む試料は粒界を含まない部分より低い J_c を示した。またこれらの J_c から全体の磁化に対する粒間の磁化の割合を計算し、粒間 J_c を算出した。以前報告したノンドープの試料に比べ、粒間 J_c は全磁場領域で向上しており、低磁場下では $\sim 1.4 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ 、3 T で $\sim 1.0 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ であった。

Fig.2 には粒界部の ac 面における微細組織を示す。上に低倍率の図を、その下に黒線で囲った部分をさらに拡大した図を示す。このバルクはドメイン間の $a(b)$ 軸のずれ角は 11°であり、種結晶距離は 6.4 mm であった。バルクの表面から c -growth 方向に白い点線で囲った 1 mm 程度の不純物が析出していることがわかる。この粒界部の不純物を EDX により分析したところ、Ba₂CuO₃ であることがわかった。一方 Ca は Y123 の粒界部においても均一に存在しており、Ca によるオーバードープ効果が粒界特性に現れたことの傍証となった。

講演では磁気光学像観察の結果や Ca ドープバルクに対する還元ポストアニール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.
- [3] Y. Ohda, *et al.*, *Abstracts of CSSJ Conference*, **90** (2014) 50.

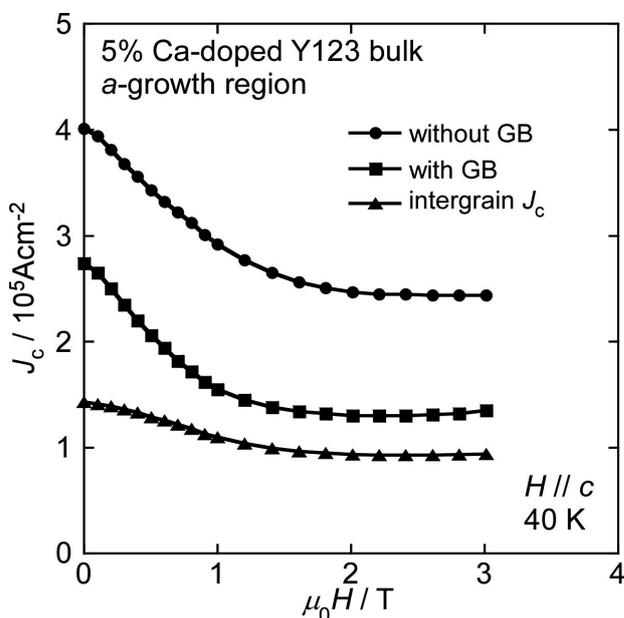


Fig. 1 Magnetic field dependence of J_c at 40 K for a 5% Ca-doped Y123 bulk with and without grain boundaries.

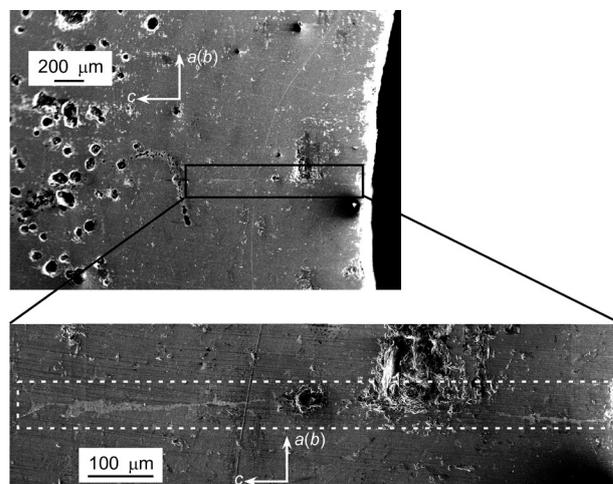


Fig.2 Secondary electron images at a grain boundary in ac -plane of a 5% Ca-doped Y123 bulk.

小型 MRI 応用を想定した円筒形超電導バルク体の着磁解析

Numerical Analysis of Magnetized Cylindrical Superconducting Bulks for Small MRI Applications

松田 和也(日立)

MATSUDA Kazuya (Hitachi, Ltd.)

E-mail: kazuya.matsuda.wy@hitachi.com

1. はじめに

近年、小域空間に高い磁束密度を発生できる高温超電導バルク磁石(以下、バルク磁石と記す)を使用し、磁性幹細胞の非侵襲誘導[1]や小型 NMR/MRI[2]などでの応用を目的とした開発が盛んに行われている。筆者らはこれまでに、磁性幹細胞の誘導用途として、手のひらサイズの超小型バルク磁石を開発した[3]。

前報[4]では、銅酸化物系超電導バルク体(以下、バルク体と記す)を円筒形に成形し、軸方向に複数個積層したときの、磁場中冷却着磁(FCM)の数値解析を行った。その結果、軸方向の電流分布を考慮することで、数値解析は実験での円筒バルク体内部の分布と外部の磁場低下傾向を良好に再現できることを確認した。そこで本報告では、円筒形バルク体を用いた小型 MRI 応用を想定し、現状のバルク磁石により NMR および MRI を行い、画像が撮像可能か検証した。

2. 数値解析および実験方法

本研究では、前報[4]と同様に FCM を対象としている Takashima らの方法[5]により数値解析を行った。基礎式は、次式の Maxwell の方程式である。

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t} \quad \dots(1)$$

$$\text{rot}\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{J} \quad \dots(2)$$

$$\text{div}\mathbf{B} = 0 \quad \dots(3)$$

ここで、 \mathbf{B} , \mathbf{E} , \mathbf{J} , μ_0 はそれぞれ磁束密度、電界、電流密度、真空の透磁率を示す。計算は円筒座標系軸対称を仮定した。また、バルク体の臨界電流密度は、Bean model を用いて一定と仮定し、Gd-Ba-Cu-O バルク体を 43 K に冷却し、5 T の静磁場下で FCM を行った実験から、 $8.0 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ とした。

実験に用いたバルク磁石を Fig. 1 に示す。冷凍機は圧縮機一体型のスターリング式冷凍機を用いた。冷凍機のコールドヘッドをアルミ製の熱伝導体を介してバルク体と接続し、バルク体を冷却した。バルク磁石の着磁は、NMR 用のワイドボア超電導磁石(JASTE C JRTC-300/89)を用いてバルク体積層方向に $B_{\text{ex}} = 4.7 \text{ T}$ の静磁場を印加し、FCM により行った。着磁したバルク磁石の室温ボア内に、1 mm 角 \times 3 mm のシリコンゴムを試料とし、内径 2.6 mm のソレノイドプローブを用いて NMR を行い、軸方向磁場分布を測定した。また、同様に磁場中心にて、 $\phi 6 \times 8 \text{ mm}$ の RF コイルを用いて MRI を行った。

3. 結果と考察

まず、これまで使用していた外径 60 mm、内径 35 mm、厚さ 20 mm の Gd-Ba-Cu-O バルク体を 3 層積層し、バルク体軸方向に着磁して MRI を試みた。しかし、磁場不均一により MRI は行えず、NMR による磁場分布の測定しか行えなかった。この原因として、(1)バルク体積層数の不足(2) Gd-Ba-Cu-O バルク体の磁化率の 2 点が問題であると考え、次に外径 60 mm、内径 35 mm、厚さ 20 mm の Eu-Ba-Cu-O バルク体を 6 層積層し同様の試験を行った。Fig. 2 にバルク体中心位置での磁場を基準とした磁場分布について、数値計算と NMR による測定結果を示す。Z=5 mm までの範囲では、数値計算結果は測定結果と定性的に一致した。Gd-Ba-Cu-O バルク体を 3 層積

層した結果に比べて、Eu-Ba-Cu-O バルク体を 6 層積層することで、磁場の均一性が大きく向上した。Gd-Ba-Cu-O バルク体を 3 層積層したバルク磁石は Z=1 mm で磁場中心から 100 ppm 以上均一性が低下しているのに対し、Eu-Ba-Cu-O バルク体を 6 層積層することにより、Z=5 mm においても 50 ppm 以内の均一性を維持することができた。これより、Eu-Ba-Cu-O バルク体を 6 層積層したバルク磁石を用いて MRI を試みた。撮像結果については、講演にて報告する。なお、バルク磁石の着磁および NMR/MRI による磁場測定は、国立研究開発法人理化学研究所の支援により実施した。ここに謝意を記す。

参考文献

1. G. Kamei, et al.: Am. J. Sports Med., Vol.41(2013) pp.1255-64.
2. T. Nakamura, et al.: TEION KOGAKU, Vol. 46 (2011) 139-148(in Japanese)
3. N. Saho, K. Matsuda, N. Nishijima: TEION KOGAKU Vol. 47 (2012) 430-435(in Japanese)
4. K. Matsuda: Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 89 (2014) p.175
5. H. Takashima, M. Tsuchimoto, T. Onishi: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40 (2001) pp.3171-3175

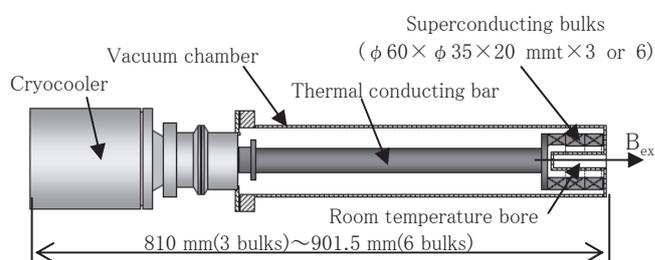


Fig. 1 Schematic overview of HTS bulks Magnet

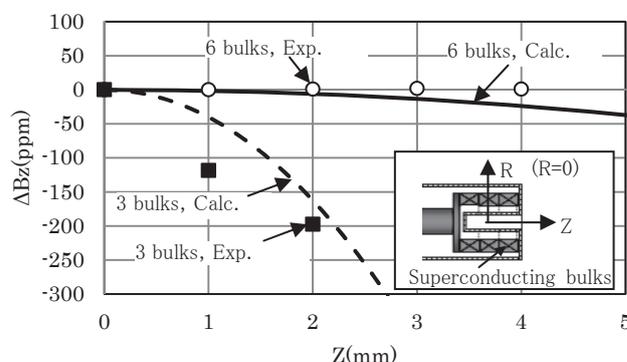


Fig. 2 Calculated and measured results of trapped magnetic field distributions on superconducting bulks

QMG[®]リングの 10T 級着磁とひずみ特性

Trapped field and strain properties on QMG ring during the 10 T class of magnetization process

森田 充, 手嶋 英一, 成木 紳也(新日鐵住金)

MORITA Mitsuru, TESHIMA Hidekazu, NARIKI Shinya (NSSMC)

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

1. はじめに

優れた特性を有する QMG[®](単結晶状の 123 相中に 211 相が微細分散したバルク状酸化物超電導材料)は、1988 年に初めて開発された[1-3]。その後、希土類元素(RE)を置換した種結晶を使用する単結晶育成技術により大型の QMG[®]が製造可能となり、種々の応用開発が進められた[4,5]。バルクマグネット応用は、1989 年に提案され、RE 置換種結晶技術によりその基本形が完成した[6,7]。最近では、特に低温・高磁場での着磁により数 T の強磁場が捕捉可能となり、各種のバルクマグネット応用例が報告されている。

強磁場を着磁する場合、大きなフープ力により試料がひずみ、やがて破壊にいたる可能性がある。しかしながら、着磁時のひずみに関する報告は殆どない[8]。今回、NMR および医療応用を念頭にリング形状の QMG[®]を用いて、種々の温度および印加磁場での着磁過程における捕捉磁場と QMG リングのひずみとの関係を調べたので報告する。

2. 実験方法

2-1 試料準備: 外径 60mm, 内径 36mm, 厚さ 20mm の Gd 系リング試料を作製。肉厚 10mm のステンレスリングを嵌め補強した。上面の内側および外側の 2 箇所にはひずみゲージを貼りつけた。また、リングの穴の中心にホール素子を配置した。Fig.1 に試料の模式図を示す。試料は下面を冷凍機のクールドヘッドにグリースで固定した。

2-2 着磁方法: 95K で所定の磁場を印加し、所定の温度に冷却した。この時のひずみゲージの値を基準に、0.5T/分で減磁した時の着磁過程でひずみの変化量および磁束密度を記録した。

3. 実験結果・考察

各温度および印加磁場での着磁過程における内側ひずみ変化を Fig.2 に、また、リング内の磁束密度から外部磁場を差し引いた QMG リングが捕捉している磁場を Fig.3 に示す。Fig.2 から同一温度で減磁前の印加磁場を変化させた場合、着磁完了後のひずみは一致している。また、同一印加磁場を変化させた場合、より低温ほど、ピークが高く、低磁場側にシフトすることが分かる。また Fig.3 からは、各減磁過程の初期で外部磁場に対する捕捉磁場の傾きがほぼ一定であり、また、フル着磁になる比較的高温では着磁完了時の捕捉磁場が予測できることが分かる。さらに、リングの内側および外側に張ったひずみ変化量の違いから、リングの外側に対し内側には、より大きなひずみが生じるとともにひずみ量変化のピークが低印加磁場側にシフトしていることが分かった。

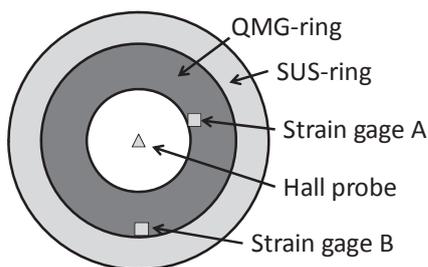


Fig.1 Arrangement of QMG sample and probes

今後は、より低温の高 Jc 領域で着磁し、高磁場を捕捉させるとともに、割れが発生した場合、QMG リングの割れとひずみとの関係を詳細に調べる予定である。

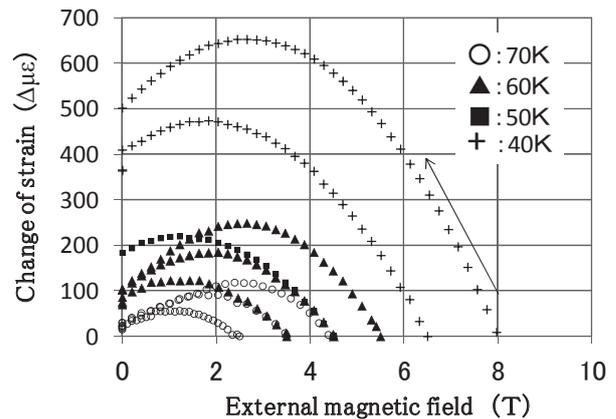


Fig.2 Change of strain in each magnetization process

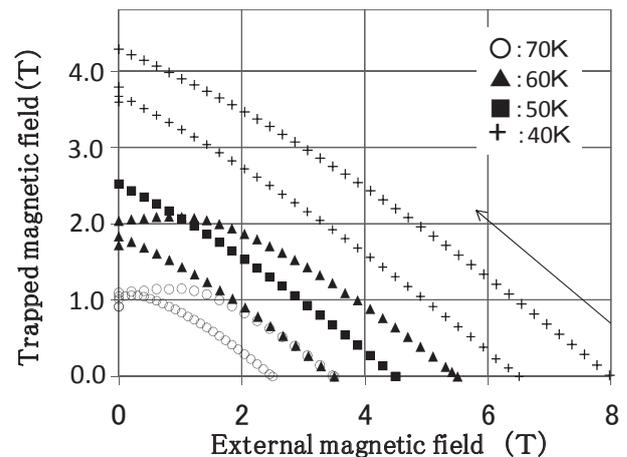


Fig.3 Change of trapped field in each magnetization process

参考文献

1. 森田充, 松田昭一: New Superconducting Materials Forum News, No.10 (1988) 15
2. M. Morita, et al.: Patent No. US-5508253, Priority date: 06.06.1988
3. M. Morita, et al.: Physica C 172(1990)383-387 [参考文献1の英訳]
4. 森田 充等: 特許登録番号:2556401
5. M. Morita, et al.: Advances in Superconductivity III (1991)733
6. 森田 充: 特許登録番号:2055511
7. M. Morita, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 41 (1989) p.14
8. 宮本 毅: 博士論文「大型超電導バルク体の機械的特評価に関する研究」第4章(2001)

段階的に Y211 相濃度を変化させた前駆体を用いて作製した YBCO バルクの捕捉磁場特性

Trapped field properties of YBCO bulk using graded Y211/Y123 precursor powders

望月 豪彦, 内藤 智之, 藤代 博之 (岩手大); Wei Zhai, Yun-hua Shi, Mark Douglas Ainslie (Cambridge 大)
 MOCHIZUKI Hidehiko, NAITO Tomoyuki, FUJISHIRO Hiroyuki (Iwate Univ.);
 Wei Zhai, Yun-hua Shi, Mark Douglas Ainslie (Univ. of Cambridge)
 E-mail: t2214035@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

REBCO系(REはYまたは希土類元素)は高い磁場を発生できることから磁気分離、磁気浮上およびNMRの応用が期待されている。バルク応用において大型化や臨界電流密度 J_c の向上を目的としたバルク作製が必要になっている。REBCO系超電導バルクは種結晶を用いてc軸配向させる溶融法での作製が一般的である。しかし、成長速度や成長方向により一部のY211相が液相へ押し出される。この結果、種結晶からの距離に依存してピン止め点であるY211相濃度が高くなり、バルク側面やバルク底面において超電導特性が劣化することが大型化やバルク性能向上を妨げる問題の1つとなっている[1]。そこで本研究ではY211相濃度の均一化を目的に、段階的にY211相濃度を変化させた前駆体を用いてCambridge大でTSMG法により作製したGraded YBCO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

Fig. 1にGraded YBCOバルクの概略図を示す。Graded YBCOバルクは中心にY123とY211の質量比を60:40、その外側に70:30、最外側に80:20となる前駆体を用いてバルク成長した[2]。また比較のためY123とY211の質量比を70:30の前駆体を用いて結晶成長させたStandard YBCOバルクの測定も行った。FCMは7Tの静磁場下で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、バルク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、立ち上がり時間13msの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axial型ホールセンサーを用いて測定し、磁場分布はこのホールセンサーを1mm上方で走査し測定した。バルク温度は補強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. 2にFCMによる捕捉磁場の温度依存性を示す。Gradedバルクは39.4Kで6.0T、Standardバルクは39.3Kで5.3Tの磁場を各々捕捉した。Gradedバルクの捕捉磁場はStandardバルクよりも約13%向上しており、Graded構造は側面や底面における超電導特性がStandardバルクよりも改善されていると考えられる。

Fig. 3にPFMによる捕捉磁場の印加磁場依存性を示す。バルクの表面中心での各初期温度での最大捕捉磁場は1.1T($T_s=65$ K)、1.8T($T_s=40$ K)であった。またStandardバルクに比べ急激な立ち上がりを示し、捕捉磁場のピークが低磁場側にシフトしている。Standardバルクに比べGradedバルクは中心部の J_c が低く、外周部では J_c が高いという報告がある[2]。このため磁束は外周から侵入しにくく、入った磁束が逃げにくくなっていることも示唆される。

講演では、FCMとPFMの捕捉磁場特性と磁場分布の結果とともに、Graded構造が磁場侵入に与える影響について議論する予定である。

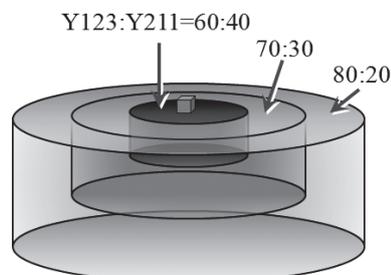


Fig. 1 Schematic view of graded Y211/Y123 precursor powders.

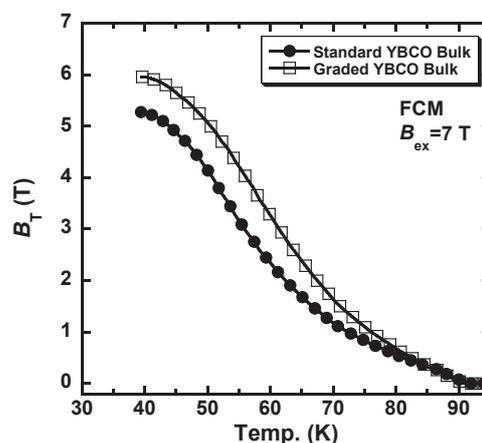


Fig. 2 Temperature dependence of the trapped field by FCM for the standard and graded YBCO bulks.

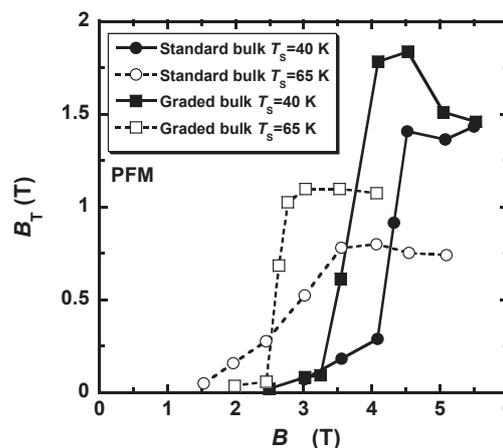


Fig. 3 Applied field dependence of the trapped field of standard and graded YBCO bulks by PFM at 40 and 65 K.

参考文献

- [1] 例えば, J.C.L.Chow *et al.*: Mater. Sci. Eng. B53 (1998) 79-85
- [2] W. Zhai *et al.*: Supercond. Sci. Technol. 26 (2013) 125021

高温超伝導バルク磁石のパルス着磁における捕捉磁場の散逸現象の評価

Estimation of Scattering Phenomenon of Trapped Field of HTS Bulk Magnet Activated in Pulsed Field Magnetization Process

岡徹雄, 太田博之, 下田竜也, 原健介, 小川純, 福井聡, 佐藤孝雄(新潟大学); 横山和哉(足利工大)
 OKA Tetsuo, OTA Hiyoruki, SHIMODA Tatsuya, HARA Kensuke, OGAWA Jun, FUKUI Satoshi,
 SATO Takao (Niigata University); YOKOYAMA Kazuya (Ashikaga Inst. Tech.)
 E-mail: okat@eng.niigata-u.ac.jp

1. はじめに

強磁場を捕捉する高温超伝導バルク磁石を広く応用するために、コンパクトで簡便なパルス強磁場を用いた着磁工程を考案し、この磁場印加過程における磁束侵入の挙動とその後の磁場捕捉性能を詳細に測定して評価した。パルス着磁における磁場捕捉が磁場中冷却に劣るのは磁束の運動による発熱が原因である。Gd123系バルク磁石に対しパルス磁場の印加によって侵入する磁束量子は、その温度や磁場強度、試料形状などにより特徴的な挙動を示し、その運動によって生じる発熱によって、侵入した磁場を保持せずに瞬間的な散逸現象を示す¹⁾。この特異な現象を6 T以上の強磁場領域で詳細に測定して、磁束フローによる磁場減少とは異なった挙動として評価する。

2. 実験方法

小型 GM 冷凍機により真空容器内部で接触によって 30 K に冷却された、図1に示す Gd123系超伝導バルク磁石 ($\phi 30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) の研磨表面に、その結晶成長領域GSRの2か所にホールセンサ (BELL; BHT921) を設置して、120 mF のコンデンサバンクから最大 6.0~7.0 T で、立ち上がり時間 10 ms のパルス磁場を放電印加した。ホールセンサは2か所のGSRの位置 (①と②) について、バルク磁石の表面中心から、周辺への 0, 3, 6, 9, 15 mm にわたって設置した。

3. 実験結果と考察

図 2 に磁場捕捉結果を示す。パルス磁場の印加により磁束は外部から侵入するが、6 T では試料中央への磁場侵入は十分でなく、6.8 T で初めて中心への磁場侵入が見られた。強いピン止め力をもつ Gd 系において²⁾、7.0 T では円錐形の分布となるが、すでに周辺部の捕捉磁場は減少し、発熱の影響が現れた。図3のように、磁場侵入は印加磁場に対して系統的に遅れる。6.0 T のパルス印加では観察されないが、6.2 T では捕捉磁場の散逸現象 (以後フラックスジャンプと呼ぶ) が発生し、磁場捕捉の局所的な不安定性が観察された。フラックスジャンプは中心部よりも外側部分で発生して磁場侵入とその捕捉は大きく歪んだ分布を示した。しかも同じ GSR でも異なった位置①と②で異なった振る舞いとなって、そのため、捕捉磁場性能を大きく低下させた。フラックスジャンプが起こる領域よりも強磁場領域ではより顕著な発熱により磁束は定常的に流出して磁束フローを呈した。これは、もっとも効率的でより強磁場の捕捉条件がこのフラックスジャンプが発現する条件の近傍にあると示唆できる。

4. 結論

パルス着磁での磁場減少過程でおこる捕捉磁場の散逸現象 (フラックスジャンプ) は捕捉磁場性能が低下させるが、異なる GSR 上でも異なった挙動を示す。これはマイクロな材料性能の不均質に起因すると考えられ、選択的な磁場侵入の経路が材料の J_c の微細な分布に影響されることが分かる。この現象の抑制によって磁場捕捉性能の向上が期待できる。

参考文献

- 1) Y. Yanagi, Y. Itoh, M. Yoshikawa, T. Oka, H. Ikuta, U. Mizutani, Superconductor Sci. Tech., 18 (2005) 839-849.
- 2) 藤代博之他, 第 78 回 2008 年度春季低温工学・超電導学会, 1A-a02 (2008)

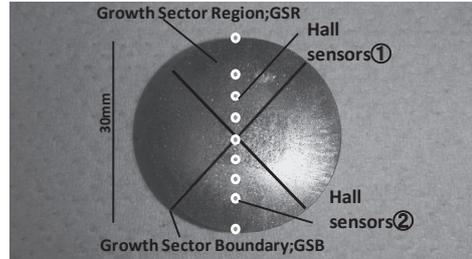


Fig.1 A view of bulk magnet surface and sensor positions

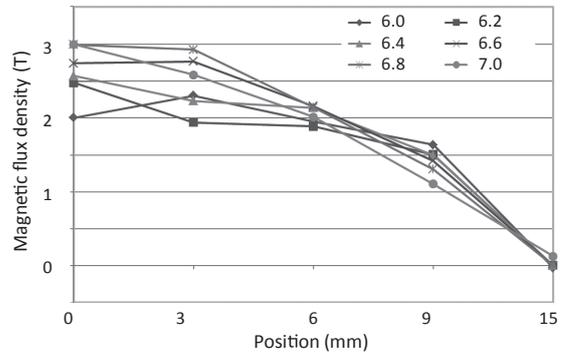


Fig.2 Trapped flux distribution after 6.0-7.0 T PFM

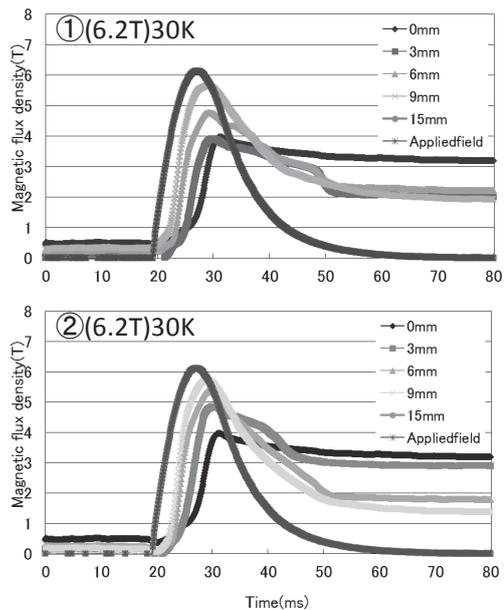


Fig.3 Flux penetration profiles into the bulk magnet, showing different flux-jump behavior

SPS 法で作製した MgB₂ バルクにおける粒径制御による捕捉磁場の向上

Enhancement of trapped field of SPSed MgB₂ bulks by controlling grain size

遠藤 友理, 内藤 智之, 藤代 博之(岩手大)

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

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

1. はじめに

MgB₂ は $T_c=39$ K という金属間化合物の中で最も高い超電導転移温度を持つ超電導体であり[1]、RE-Ba-Cu-O 系(RE: 希土類元素)超電導体と比較して長いコヒーレンス長を持つことから弱結合の問題がなく、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。前回の学会で我々は高圧焼結法である SPS 法を用いた MgB₂ 超電導体バルクの作製に関して報告した[2]。原料粉末を自動乳鉢を用いて混合することにより結晶粒径が減少し、臨界電流密度 J_c が未混合バルクと比較して向上した。本研究では、ボールミルを用いて結晶粒径の更なる微細化を行い、ピンニングセンターとして働く粒界面積の増大による MgB₂ バルクの高捕捉磁場化を目的とした。

2. 実験方法

市販の MgB₂ 粉末(純度 99%, ≤ 150 μm)を遊星式ボールミル(0-600rpm, 1-12 h, Ar 中)により粉碎したものを原料粉末とした。原料粉末をカーボンダイス(直径 20 mm)に充填し一軸加圧成形した後、約 20 Pa の真空中において 950-1050°C で 5-15 min の SPS 処理を行った。最大印加電流は 1000 A とし、印加圧力は 50 MPa とした。試料の直径は 20 mm であり、厚さは 8-11 mm である。伝導冷却型超電導マグネットを用いて 5 T の磁場中で MgB₂ バルクを冷却した後、外部磁場を取り除いて磁場を捕捉させ、バルク表面中心にセットした極低温用ホール素子により捕捉磁場の測定を行った。粉碎前後の MgB₂ 粉末の構造は X 線回折法(XRD)で評価した。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(a)にボールミル粉碎を施した MgB₂ 粉末の XRD パターンを示す。ボールミル粉碎により不純物として MgB₄ や MgO のピークが観測された。また、ボールミル粉碎を施した粉末では、ピークがブロード化していることが確認される。Fig. 1(b)に MgB₂(101)回折面の拡大図を示す。scherrer の式 $\tau = K\lambda / (\beta\cos\theta)$ を用いて結晶子サイズを算出した(ただし K は定数、 λ は X 線波長、 β は半値幅)。未粉碎粉末の結晶子サイズ τ は約 47 nm であったのに対し、ボールミル処理を 12 h 施した粉末では約 25 nm とボールミル効果により粒径が減少していることが分かった。また、12 h 以上の粉碎では粒径に大きな変化は見られなかった。

Fig.2 に 20 K におけるボールミル無しの SPS バルク(BM0 h)とボールミル SPS バルク(BM12 h, BM48 h, 250rpm)、HIP 法(高圧焼結)と CAP 法(常圧焼結)バルクの臨界電流密度 J_c の磁場依存性を示す。BM12 h バルクにおいて、自己磁場で約 3.0×10^5 A cm⁻² を示した。さらに、HIP 法バルクや BM0 h と比較し、高磁場側で J_c の向上が確認された。BM48 h バルクでは、自己磁場における J_c は CAP 法バルクと同程度であったものの、高磁場側では向上した。ボールミル粉碎により結晶粒径が小さくなり、粒界の面積が増加することで高磁場側での J_c が向上したと考えられる。

また、ボールミル粉碎を施した粉末を用いたバルクは未粉碎粉末を用いたバルクに比べ捕捉磁場の向上が確認されている。講演では、ボールミル粉碎を施したバルクの捕捉磁場

の温度依存性と J_c の磁場依存性、粒間結合性の相関について議論する予定である。

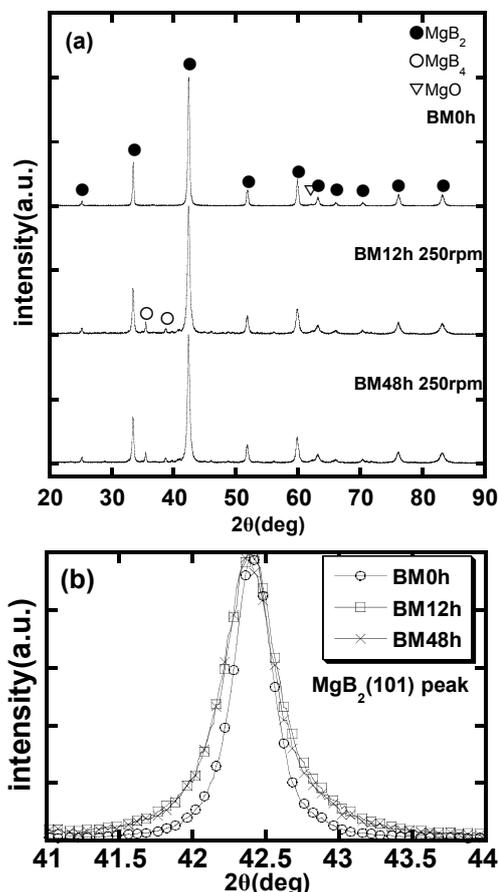


Fig.1 (a)XRD patterns of MgB₂ powder with different ball milling time. (b)Enlarged (101) peaks of MgB₂ powders.

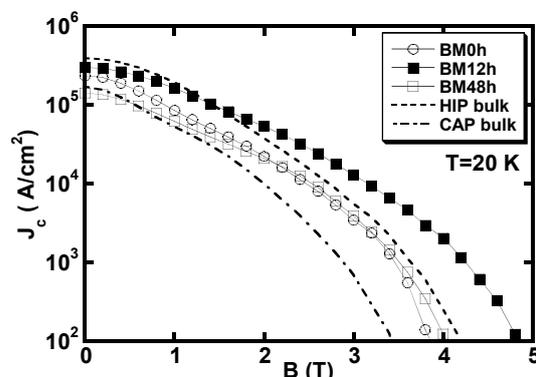


Fig. 2 Magnetic field dependence of the critical current density J_c at 20 K for various MgB₂ bulks.

参考文献

1. J.Nagamatsu *et al.* : Nature 410 (2001) 63.
2. Y. Endo *et al.* : Abstract of CSSJ Conference, vol. 90, (2014) 1C-a03

MgB₂ 超伝導バルク磁石の高捕捉磁場化

Development of MgB₂ superconducting bulk magnets

山本 明保, 杉野 翔, 下山 淳一, 岸尾 光二 (東大); 石原 篤, 赤坂 友幸, 富田 優(鉄道総研)
 YAMAMOTO Akiyasu, SUGINO Sho, SHIMOYAMA Jun-ichi, KISHIO Kohji (The University of Tokyo);
 ISHIHARA Atsushi, AKASAKA Tomoyuki, TOMITA Masaru (Railway Technical Research Institute)
 E-mail: yamamoto@appchem.t.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

金属系超伝導体で最高の転移温度 T_c (40 K)を持つ MgB₂は、無配向多結晶においても高い臨界電流密度が得られることが特徴である。これは巨視的に一様な循環臨界電流をもたらし、空間的均一性に優れた磁束密度分布を与える [1]。また、MgB₂ バルク体はマグネシウムとホウ素の混合粉末の熱処理反応により比較的容易に、かつ再現性よく作製可能であることから、5–30 K で運転可能な小型クライオ超伝導永久磁石としての応用が期待される。本研究では粒界ピンニング機構の制御による MgB₂ 超伝導バルク磁石の高捕捉磁場化を検討した。

2. 実験方法

MgB₂ バルク体は、遊星式ボールミルによる微細粉砕を施したマグネシウムとホウ素の混合原料粉末を直径 30 mm、厚さ 10 mm の円盤状に成型後、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、走査型電子顕微鏡による微細組織・化学組成評価、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

微細組織観察より、ミリングを施した試料では MgB₂ 結晶粒径が 1 μm 以下に微細化されていることを確認した。種々混合条件下の原料を用いて作製した MgB₂ バルクの巨視的磁束ピンニング力 (F_p) の外部磁場依存性を Fig. 1 に示す。混合エネルギー増大とともに、高磁場下における F_p が大幅に向上したほか、 F_p^{\max} にも約 2 倍の向上が認められた。

捕捉磁場の温度依存性を Fig. 2 に示す。混合エネルギー増大とともに、 T_c は欠陥導入により系統的に低下したが、捕捉磁場 B_T の温度依存性 $-dB_T/dT$ は改善する傾向を示した。 B_T は混合エネルギー 2.1 MJ/kg で極大の 3.72 T に達した。一方、過剰混合は $-dB_T/dT$ の低下を招いた。高エネルギー混合による捕捉磁場の向上は、粒径微細化、及び欠陥導入による粒界ピンニング力の強化に由来すると考えられる [2]。

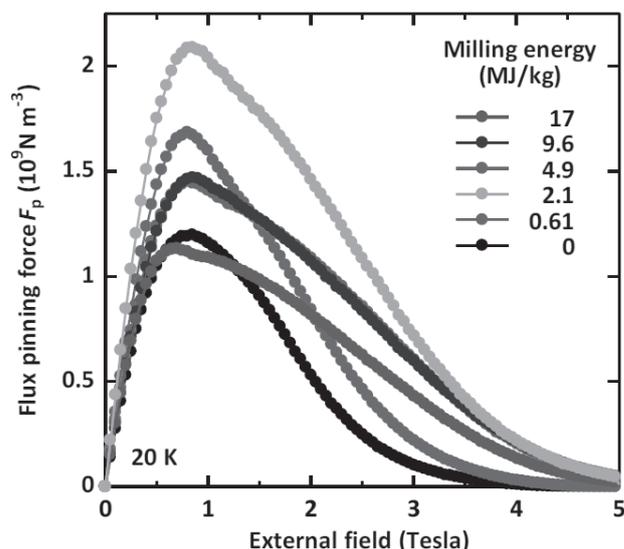


Fig. 1. External field dependence of global flux pinning force at 20 K for the MgB₂ bulk samples with different milling condition.

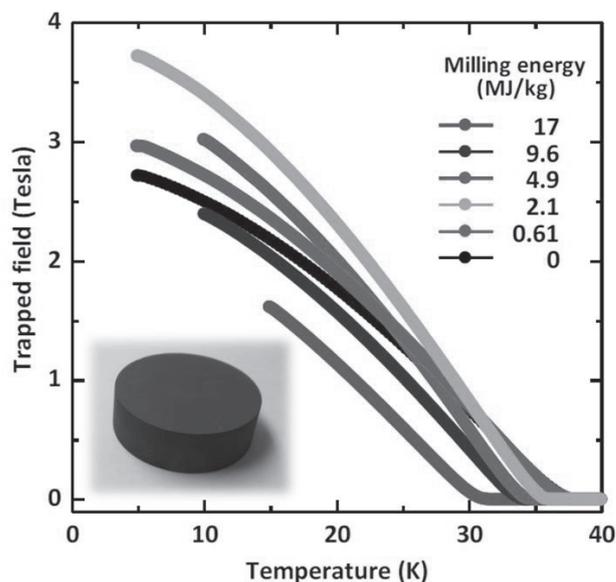


Fig. 2. Temperature dependence of trapped field measured at the center of bulk surface for the MgB₂ bulk samples with different milling condition. Inset shows appearance of a bulk.

参考文献

- [1] A. Yamamoto, A. Ishihara, M. Tomita, and K. Kishio, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 032601 1–4 (2014).
- [2] S. Sugino, A. Yamamoto, J. Shimoyama, and K. Kishio, *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 055016 1–7 (2015).

ナノロッドを導入した YBCO 薄膜の T_c メカニズム

T_c mechanism in YBCO films containing nanorods

堀出 朋哉, 北村 貴典, 松本 要(九工大)

HORIDE Tomoya, KITAMURA Takatori, MATSUMOTO Kaname (Kyushu Institute of Technology)

E-mail: horide@post.matsc.kyutech.ac.jp

1. はじめに

YBa₂Cu₃O₇(YBCO)超伝導線材は高い臨界電流密度(J_c)が求められている。YBCO 薄膜にナノロッドやナノ粒子を導入することにより J_c が増加する技術(Artificial pinning center: APC)が開発され、さまざまなグループにより APC 技術開発が進められてきた。BaMO₃(BMO; M=Zr, Sn, Hf)ナノロッドを導入することにより J_c が大きく増加することが報告されており、BMO ナノロッドが現時点では最も有望なピンニングセンターの一つである。BMO 導入量を変化させて J_c が最適化されているが、導入量に応じて臨界温度(T_c)が低下していくことがわかってきた。 T_c はピンニング力や不可逆磁場に大きく影響し、BMO ナノロッドの磁束ピンニング機構の解明やさらなる高い J_c 特性を有する YBCO+BMO 構造の設計のためには、 T_c の劣化機構を明らかにする必要がある。

高温超伝導体ではキャリアが T_c に対して大きな影響を及ぼす。また圧力効果により T_c が大きく変化することも知られている。電子状態を直接変化させる圧力効果に加えて、ひずみによる組成(酸素量)変化なども T_c に影響する。このように YBCO+BMO 薄膜の T_c 機構を明らかにするには、ひずみ、酸素量、電子状態などの解析が不可欠である。実験的手法だけではこのような複数の現象が関係する T_c 機構を解析するのは難しく、シミュレーションと実験を比較していくことが有効である。過去の研究で有限要素法による弾性解析や第一原理計算を用いた酸素空孔形成エネルギーやバンド計算の手法を確立してきた [1, 2]。これらの手法を用いて、本研究では YBCO+BMO 薄膜の T_c 機構を明らかにすることを目的に研究を行った。

2. 実験及び計算方法

YBCO+BMO 薄膜の作製は単結晶 SrTiO₃ 基板を用いてパルスレーザー蒸着(PLD)によって行った。YBCO+BMO 混合ターゲットを用いて PLD を行い、M=Zr, Hf, Sn, BMO 添加量を 2–8wt%とした。温度、酸素分圧は 830°C、0.26 mbar と一定とし、ナノロッド材料と添加量のみを成膜時にパラメータとして変化させた。作製した薄膜の格子定数を評価するために X 線回折(2θ - ω スキャン、逆格子マッピング(RSM))を行った。Physical Property Measurement System(PPMS)において 4 端子法を用いて抵抗-温度曲線を測定し、YBCO+BMO 薄膜の T_c を求めた。

シミュレーションを用いてひずみや T_c 機構を解析した。まず弾性ひずみ機構を明らかにするために汎用ソフト Marc を用いて有限要素法弾性計算(FEM)を行った。計算モデルではナノロッドサイズを 5 nm、10 nm とし膜厚を 200 nm とした。ナノロッドの間隔を変化させて、ナノロッド体積率が弾性ひずみに及ぼす影響を求めた。またひずみ印加時の酸素空孔形成エネルギーを計算するために VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)を用いた全エネルギー計算を行った。ひずみに応じて格子定数を変化させた 4 ユニットセルの YBCO からなるスーパーセルモデルを作成し、酸素空孔があるモデルとないモデルのエネルギーを比較し、弾性ひずみが酸素空孔形成に及ぼす影響を議論した。

3. 結果

XRD 結果では 2θ - ω スキャンにおいて BMO による強いピークがみられ、ナノロッドの形成が示唆された。RSM でも

YBCO、STO のピークに加え、BMO のピークがみられた。BMO では面内方向の格子定数が面直方向の格子定数よりも大きくなっており、YBCO から c 軸方向に圧縮応力を受けていることが分かった。YBCO では BMO から c 軸方向に引張応力を受け BMO 添加量とともに c 軸長は大きくなった。YBCO、BMO の格子定数の BMO 濃度依存性は FEM の結果でよく説明ができ、格子定数は弾性ひずみに支配されていることが分かった。

図 1 に酸素空孔形成エネルギーのひずみ依存性を示す。ここでは c 軸方向にひずみを与え、Poisson 効果に応じて a 軸長、 b 軸長を変化させた。 c 軸引張ひずみが大きくなるにしたがって酸素空孔形成エネルギーは小さくなった。一方、 c 軸圧縮ひずみでは酸素空孔形成エネルギーが大きくなった。酸素空孔形成エネルギーが小さくなることは酸素空孔量が増加し、ホール濃度が減少し、 T_c が減少することを意味している。つまり図 1 は c 軸長が長くなるにしたがって T_c が減少することを示しており、その程度を定量的に議論することができる。

YBCO+BMO の T_c は BMO の添加量の増加に伴い減少した。BMO を添加しない YBCO では約 90 K であったが、BMO 添加により $T_c = 90$ –85 K となった。BMO 添加により c 軸長は長くなっている、つまり引張ひずみをうけていることから、 T_c の挙動は図 1 の酸素空孔形成エネルギーのひずみ依存性と定性的には一致する。

当日は FEM 計算結果、VASP 計算結果、XRD 実験結果、 T_c 測定結果を総合的に解析し、YBCO+BMO 薄膜の T_c 機構を定量的に議論する。

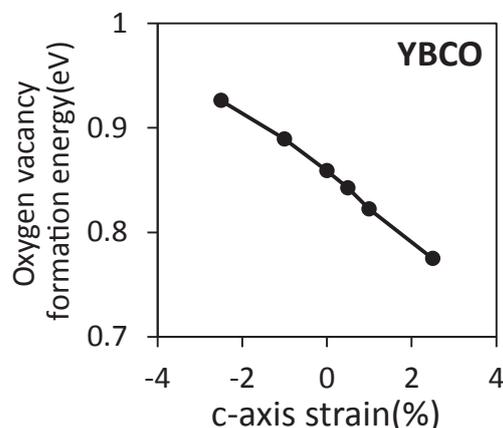


Fig.1 c -axis strain dependence of oxygen vacancy formation energy in YBCO.

参考文献

1. T. Horide et al.: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 53 (2014) p. 101
2. T. Horide et al: Supercond. Sci. Technol. Vol. 27(2014) p. 115013

ダブルペロブスカイト構造を持つ Ba₂SmNbO₆ 添加 SmBa₂Cu₃O_y 薄膜の高 J_c 化

Improvement of J_c in SmBa₂Cu₃O_y films doped with the Ba₂SmNbO₆ with double perovskite structure

草深 佑真, 一野 祐亮, 吉田 隆(名大); 一瀬 中(電中研)

KUSAFUKA Yuma, ICHINO Yusuke, YOSHIDA Yutaka (Nagoya Univ.); ICHINOSE Ataru (CRIEPI)

E-mail: kusafuka-yuma15@ees.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

気相法で REBa₂Cu₃O_y(REBCO) 薄膜を作製する際に Ba-M-O(BMO: M= Zr, Sn, Hf など)を添加するとナノロッドが形成される。この BMO 種によってナノロッドの数密度、直径に差が生じ、超伝導特性に影響を与えることが知られている[1]。しかし、ダブルペロブスカイト構造を持つ Ba₂RENO₆(BRENO)ナノロッドを導入した研究報告は少なく、最適条件の探索は十分でない。これまでの報告例では、BaNb₂O₆(BNO)や Nb の金属片を用いて薄膜中に Nb を添加することにより、BRENO が生成されることが確認されている[2, 3]。このとき、母相の REBCO は RE が不足するため、薄膜中に Cu-O や Ba-Cu-O などの析出物が生成し、超伝導特性が低下すると予想される。そこで、本研究では Ba₂SmNbO₆(BSNO) ターゲットを用いて SmBa₂Cu₃O_y(SmBCO)に BSNO を添加することで母相の組成比ずれを防ぐことを試みた。また、BSNO 添加量に対する超伝導特性についても評価した。

2. 実験方法

BSNO 添加 SmBCO 薄膜は、Nd:YAG レーザーを用いた PLD 法により、成膜温度 880°C、ターゲット-基板間距離 42 mm、繰り返し周波数 2 Hz で成膜した。基板は、SmBCO との格子ミスフィットの小さい(100)LaAlO₃(LAO)基板を選択した。BSNO はターゲット交換法により添加し、添加量は Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)を用いて測定した組成比から算出した。このとき、検出した Nb は全て BSNO を生成していると仮定した。作製した薄膜の超伝導特性は、直流四端子法により測定した。薄膜表面に Br メタノールエッチングを施すことで、SmBCO と BSNO ナノロッドのエッチングレートの違いにより BSNO ナノロッドの先端が突出する。この先端を AFM (Atomic Force Microscope)像から計数することで BSNO ナノロッドの数密度を算出した。また、BSNO の数密度と添加量より BSNO ナノロッドの直径を算出した。特に、BSNO 27.4 vol.% 添加 SmBCO 薄膜については、TEM 像から膜厚及びナノロッドの数密度、直径、形状を評価した。

3. 実験結果

XRD 測定より、作製した全ての試料において SmBCO が c 軸配向していることを確認した。また、薄膜中に BSNO が生成していることを確認した。

Fig. 1 に BNO 及び BSNO ターゲットを用いた BSNO 添加 SmBCO 薄膜の添加量に対する J_c^{self} 及び SmBCO 母相の Sm に対する Cu の組成比を示す。BSNO ターゲットを用いることで母相の組成比ずれが抑制され、同程度の添加量における J_c^{self} が向上することが示された。また、他の BMO 添加薄膜では、10 vol.% 程度の高い添加量の薄膜において急激に T_c 及び J_c^{self} が低下することが報告されている[4]。しかし、BSNO 添加薄膜では 8.0 – 27.4 vol.% の非常に高い添加量にも関わらず、2MA/cm² 程度の高い J_c^{self} を示すことが確認された。

Fig. 2 に BSNO ターゲットを用いた BSNO 27.4 vol.% 添加 SmBCO 薄膜の(a)平面 TEM 像と(b)断面 TEM 像を示す。平面 TEM 像より求めたナノロッドの直径、数密度はそれぞれ 40 nm、200/μm² 程度であった。他の BMO ナノロッド

の直径が数 nm であり、2000 /μm² 程度まで導入されるのに対し、低数密度で太いナノロッドが形成されている。さらに、断面 TEM 像より c 軸方向に平行にナノロッドが成長することが確認された。

当日はこれらの薄膜の磁場中超伝導特性についても報告する。

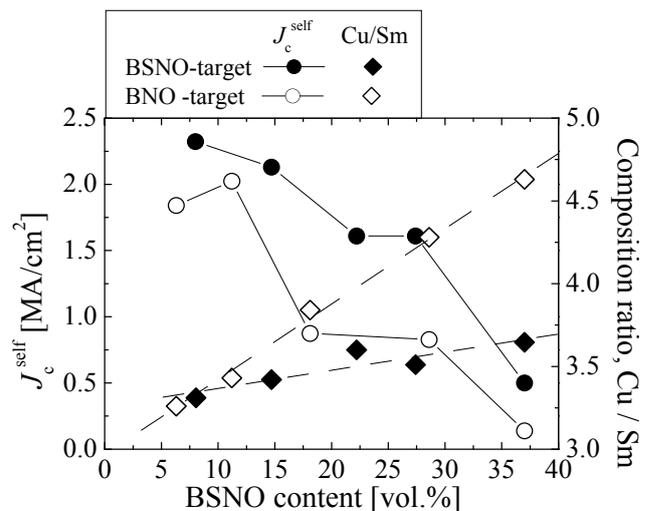


Fig. 1 Additive amount dependence of J_c^{self} and composition ratio of Cu to Sm for BSNO-doped SmBCO films in which BSNO are doped by using BNO and BSNO targets.

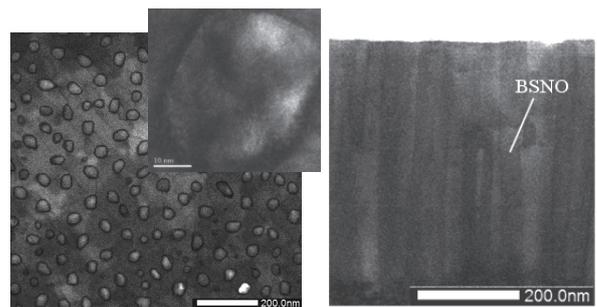


Fig. 2 (a) Planar and (b) cross-sectional TEM images of the 27.4 vol.% BSNO-doped SmBCO film in which BSNO is doped by using BSNO target.

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(23226014, 25289358, 15H04252, 15K14301 及び 15K14302)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. 向田 昌志 他 低温工学 44 (2009) 25-31
3. S. H. Wee et al. Appl. Phys. Express 3 (2010) 023101
4. P. Mele, et al. Supercond. Sci. Technol. 21 (2008) 125017

Nb 薄膜への AFM ナノ電極リソグラフィー技術を用いた APC 作製

Fabrication of artificial pinning centers to niobium film by means of nano-scaled electrical lithography technique.

中村 貞治, 一野 祐亮, 吉田 隆(名大)

NAKAMURA Joji, ICHINO Yusuke, YOSHIDA Yutaka (Nagoya Univ.)

E-mail: nakamura-jouji14@ees.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

これまで、磁場中超伝導特性にとって最適な人工ピンニングセンター(APC)導入のために様々な研究が行われてきた。その中でも Nb や Al といった金属系の超伝導体薄膜において規則的もしくは部分的に不規則な配置の APC がフォトリソグラフィーや収束イオンビームなどを用いて作製されてきた[1, 2]。しかし、前者はマスクが必要となるため、APC の形状及び配置パターン変更の自由度が低く、後者は大型の設備が必要となる。今回我々が用いたナノ電極リソグラフィー (NEL, Nano-scaled Electrical Lithography) 技術は、試料と AFM 探針間にパルス電流を印加することで、試料表面に局所的酸化を引き起こす。この NEL では、マスクパターンを必要とせず、イオンビーム装置よりも装置が小型で簡便である[3]。そのため、APC の形状及び配置パターンの高速なスクリーニングへの適用が期待できる。

我々は、APC の形状や配置が磁場中超伝導特性に与える影響を明らかにすることを目的とし、本発表では AFM ナノ電極リソグラフィー技術を用いることで Nb 薄膜中に様々な形状の APC を多様な配置で導入することを試みた。

2. 実験方法

DC スパッタ法を用いて常温で Nb 薄膜を(100)Si 基板上に成膜した。成膜条件はターゲット基板間距離 150 mm、カソード電力 150 W、Ar 分圧 0.2 Pa であり、膜厚は成膜時間を変えることで制御した。 I - V 測定のために、ボトムアップフォトリソグラフを用いて、幅、長さ共に 25 μm のブリッジ形状に Nb 薄膜を加工した。成膜した試料のブリッジ部分の表面に NEL によってパターンニングした。パターンニングの際の加工条件は、印加電流は数十～数百 pA、一パルスの電流印加時間は数百 msec とし、APC の設定条件は四角格子、格子間隔 $a=1 \mu\text{m}$ 、ドーナツ形状では直径 $R=0.5 \mu\text{m}$ 、ドット形状では直径 $R=0.2 \mu\text{m}$ のとした。これらの直径の設定は、NEL に因らない突起物との判別をしやすくすることを意図したものである。膜厚は白色光干渉顕微鏡を、電気特性は PPMS (Physical Properties Measurement System) を用いて評価した。評価した電気特性は、 T_c^{onset} から T_c^{zero} の温度範囲における抵抗率の磁場依存性である。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 は、光学顕微鏡で観察した膜厚約 260 nm の Nb 薄膜のブリッジ観察像である。上部の細い二本が電圧端子 (V_+ , V_-)、下部の太い二本が電流端子 (I_+ , I_-) である。また、Fig. 2 は Fig. 1 中央のブリッジ部分の表面 AFM 像を示している。更に set はその拡大図であり、酸化物(酸化ニオブ)のサイズ、直径、格子間隔が示してある。NEL の結果、直径 $R=0.5 \mu\text{m}$ 、線幅約 $W=0.2 \mu\text{m}$ 、高さ約 5 nm のドーナツ形状の酸化物が間隔 $a=1 \mu\text{m}$ で四角格子状に規則的に作製できていることが確認された。また、NEL の加工設定条件を変更し、直径 $R=0.2 \mu\text{m}$ とす

ることで導入形状を変更し、ドット形状での酸化物作製も行い、その直径は約 0.5 μm であった。更に、膜厚約 60 nm の試料にも格子間隔 $a=1 \mu\text{m}$ 、直径約 0.5 μm 、高さ約 5 nm の四角格子ドット形状酸化物を規則的に作製することも実現した。発表では NEL 加工を施したサンプルの磁場中特性についても述べる予定である。

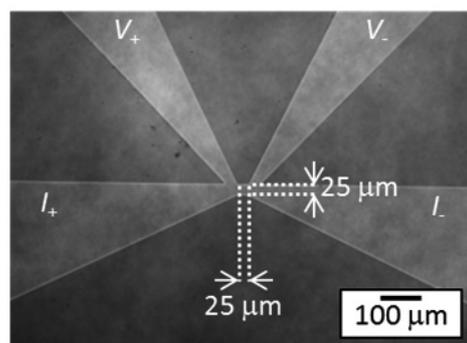


Fig. 1 Optical microscopic image around bridge of Nb thin film prepared by usual photo lithography.

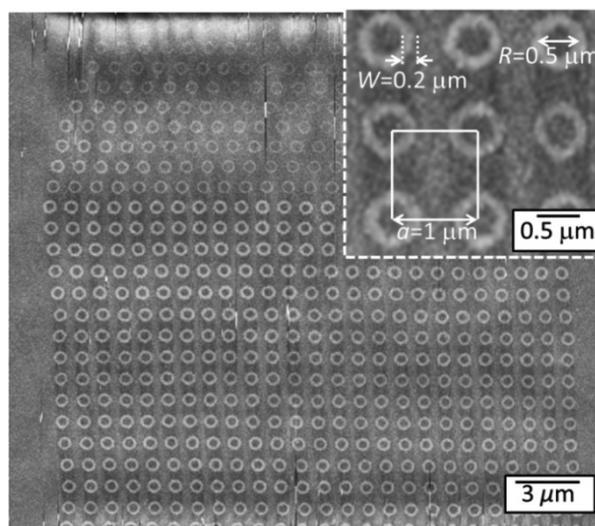


Fig. 2 AFM image of the anodized patterns on the Nb thin film surface. Inset shows the magnified image of the patterns.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 23226014、25289358、15H04252、15K14301 及び 15K14302 の助成を受けたものである。

参考文献

1. M. Kemmler, et al.:PRB **79** (2009) 184509
2. J. Van de Vondel, et al.:PRL **94** (2005) 057003
3. J Shirakashi, et al.:JJAP. **35** (1996) L1524-L1527

RE247 の合成条件、微細組織と材料化の可能性

Synthesis conditions and microstructure of RE247 and their potential as for materials

下山 淳一(青学大)、堀井 滋(京大院エネ科)、岸尾 光二(東大院工)
 SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.), HORII Shigeru (Kyoto Univ.), KISHIO Kohji (Univ. of Tokyo)

E-mail: shimo@phys.aoyama.ac.jp

1. はじめに

RE123($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)のCuO鎖が一層おきに2重鎖となったRE247($\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{13}$)、CuO鎖が全て2重鎖となったRE124($\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$)はキャリア濃度の調節によってRE123同様に90 K級の超伝導を示すことが知られているが、材料化に向けた研究例は極めて少なく、多結晶体の T_c 以外の物性はほとんど明らかにされていない。その主因はRE247やRE124が比較的高い酸素分圧下で生成する相であり、RE123よりも合成に手間がかかる割に T_c が変わらないことである。RE123の焼結体では直方体状の結晶が成長し結晶粒間の結合面積が小さくなりやすく、機械的手法による配向も難しいため、高い粒間 J_c の実現は容易でない。我々は合成方法の最適化とCaドーピングによって適度な密度を持つY123焼結体において20 K、低磁場下で従来のY123焼結体より1桁以上高い $\sim 6 \text{ kA cm}^{-2}$ の粒間 J_c を達成したが^[1]、さらなる改善には新たな工夫が必要である。

一方、我々は最近、これまでにない簡便なRE247の合成法を開発した。これによりRE247焼結体が容易に合成できるようになり、様々な系統的な研究が可能になった。以上の背景のもと、本研究ではRE247焼結体の相純度の観点から合成条件の最適化を進め、後熱処理を含めて超伝導特性の改善を試み、新規高温超伝導材料としての可能性を探っている。

2. 実験方法

RE247焼結体は RE_2O_3 (RE=Y, La, Nd)または Pr_6O_{11} 、 BaO_2 、CuOを出発原料とし、RE:Ba:Cu = 2:4:7のモル比になるように秤量、混合後、焼成しRE123を主相とする前駆体を作製した。焼成の最終過程では 850°C 、 $P_{\text{O}_2} = 0.1 \text{ kPa}$ の O_2/Ar 気流中で16時間保持することで、RE123のBaサイトへのREの置換を抑制し、さらに酸素アニールを 450°C 以下 250°C まで行い、RE123の酸素量 y を ~ 6.95 まで増やした。この前駆体を粉砕後、一軸プレスによりペレット成型し、その一部をアルミナのタンマン管に入れ、石英管に真空または大気中で封入した。焼成は $930\sim 980^\circ\text{C}$ で18時間行い、石英管を炉外の耐火煉瓦上に置き急冷し、さらに様々な条件でポストアニールを行った。この方法では前駆体のRE123相におけるCuの価数が高く、高温でRE123から脱離する酸素の量によって石英管内の酸素分圧が制御できる。よって前駆体重量、石英管内のガス体積、焼成温度の調整によりRE123、RE247、RE124各相を作り分けることができ、さらにHIPを用いるような従来法では困難であった相生成条件からの急冷が可能であることも特徴である。試料の構成相は粉末XRD、微細組織はSEM、磁化特性はSQUID磁束計により調べた。また粒間 J_c は残留磁化法により調べた。

3. 結果と考察

合成条件の最適化によりほぼ単相のY247、Pr247、Nd247が合成できたが、La247については生成条件が見出せていない。微細組織を観察したところ、Fig. 1に示したようにRE247はRE123と全く異なる組織を持つことがわかった。RE247では

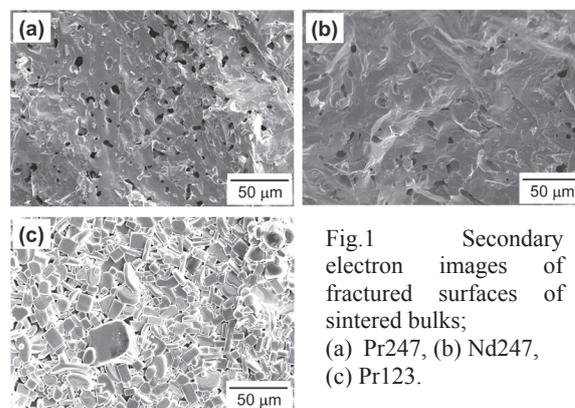


Fig.1 Secondary electron images of fractured surfaces of sintered bulks; (a) Pr247, (b) Nd247, (c) Pr123.

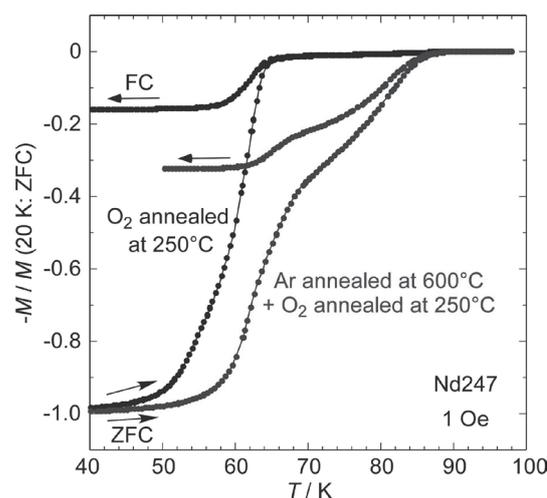


Fig.2 ZFC and FC magnetization curves for oxygen annealed Nd247 bulks synthesized at 960°C for 20 h.

直方体状の結晶が生成せず、粒界が不明瞭で数十 μm 以上の大きな結晶が成長している。銅酸化物超伝導体ではこのような組織が観察された例は少なく、粒間の接触面積が大きいことは高い臨界電流特性が実現する可能性を示唆している。

Pr247は 600°C 付近での還元アニール後にバルクの超伝導を示し T_c は約18 Kであった。Fig. 2にNd247の磁化率の温度依存性を示す。これらの試料は最後に 250°C まで酸素気流中でアニールしたものであるが、 600°C 、16 hの還元アニールを経た試料では T_c の上昇が認められた。同様な傾向はY247についても確認できている。RE247においては合成時の雰囲気酸素分圧が高いためBaサイトへのREの置換が起こりやすく、247相が分解しない温度での還元アニールによってそれが抑制され T_c が上昇したと解釈できる。

参考文献

- [1] N. Ichikawa *et al.*, Abstracts of CSSJ Conference, Vol. 90 (2014) p.144.

122 系鉄系超伝導体の臨界電流のドーピング依存性

Doping dependence of critical current properties of 122-type iron-based superconductors

石田 茂之, 宋 東俊, 木方 邦宏, 永崎 洋(産総研); 中島 正道(阪大); 下山 淳一(青学大)
 ISHIDA Shigezuki, SONG Dongjoon, KIHOU Kunihiro, Eisaki Hiroshi (AIST); NAKAJIMA Masamichi (Osaka Univ.);
 SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.)
 E-mail: s.ishida@aist.go.jp

1. Introduction

The iron-based superconductors discovered in 2008 [1] are promising material for high-field magnet applications because of their large upper critical fields ($H_{c2} > 100$ T) with small anisotropy ($\gamma \sim 1-2$). Indeed, the superconducting wires/tapes have been fabricated by the powder-in-tube method using iron-based superconductors [2]. Because the superconducting properties of iron-based superconductors depend on the chemical compositions (or doping levels), the knowledge of doping dependence of the critical current properties will become necessary for further improvement in the performance of wires. In this work, we investigate the doping dependence of critical current properties of doped-BaFe₂As₂ single crystals.

2. Experimental procedure

The single crystals of doped-BaFe₂As₂ were prepared by the self-flux method [3]. The elemental analysis was performed using energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. The X-ray diffraction measurements were performed using Cu K α radiation at room temperatures. The actual chemical compositions determined by EDX and *c*-axis length were in good agreement with each other. The samples were cut into rectangular shapes with typical dimensions of 1 mm (length) \times 0.8 mm (width) \times 0.02 mm (thickness). The magnetic susceptibility (χ) and in-plane resistivity (ρ) measurements were performed in a magnetic property measurement system (MPMS) and a physical property measurement system (PPMS), respectively. The magnetization hysteresis loops (MHLs) were measured on the single crystals with the magnetic fields (*H*) along *c* axis.

3. Results and discussion

First, we show the doping dependence of superconducting transition temperature (T_c) of Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ determined based on both χ -*T* and ρ -*T* measurements. The obtained *x*- T_c curve is plotted in Fig. 1 (●). It shows a well-defined dome shape with a broad maximum ($T_c = 38.5$ K) around $x = 0.33-0.39$. Next, we show the doping dependence of critical current density (J_c). The magnitude of J_c was estimated using the Bean model [4] based on the MHL measurements; $J_c = 20\Delta M/[w(I-w/3I)]$, where ΔM is MHL width in emu/cm³, and *w* and *I* are the sample dimensions in rectangular shape ($w < I$). In Figure 1, the *x*- J_c curve under the conditions of $T = 5$ K and $H = 6$ T is plotted (◆). We revealed that the magnitude of J_c shows drastic *x* dependence in contrast that of T_c . The *x*- J_c curve shows a sharp peak around $x = 0.30$, which corresponds to the slightly underdoped region on the basis of *x*- T_c curve.

In Figure 2, we plotted the *H* dependence of J_c for slightly underdoped ($x = 0.30$) and overdoped ($x = 0.41$) samples. In the case of $x = 0.30$, J_c first decreases and successively increases with *H*, which is known as the fish-tail effect. In contrast, for $x = 0.41$, J_c shows monotonous decrease with *H*.

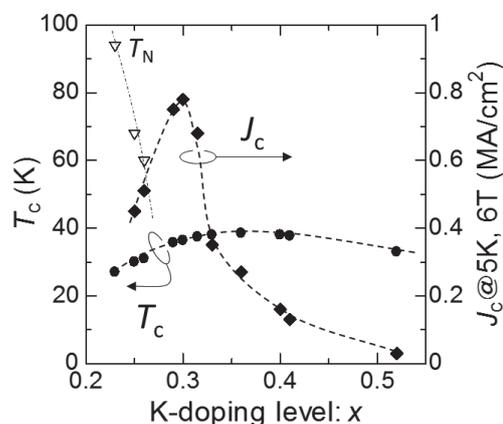


Fig.1 The *x* dependence of J_c at 5 K and 6 T (◆) and T_c (●) of Ba_{1-x}K_xFe₂As₂. The magnetic/structural transition temperature (T_N) is also plotted (▽).

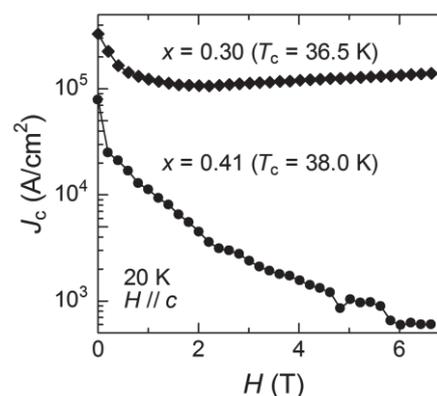


Fig.2 The *H* dependence of J_c of Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ at 20 K for $x = 0.30$ (◆) and 0.41 (●).

Thus, J_c properties show qualitative change around $x = 0.36$, where T_c attains a maximum. This indicates that some specific pinning mechanism works in the underdoped region, which gives rise to the large enhancement of J_c .

Our results indicate that the fine tuning of the doping level in BaFe₂As₂ system will become a key factor to improve the performance of wires/tapes.

References

1. Y. Kamihara, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296-3297 (2008).
2. Y. Ma, *Supercond. Sci. Technol.* **25**, 113001 (2012).
3. K. Kihou, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 124713 (2010); M. Nakajima, et al., *Phys. Rev. B* **81**, 104528 (2010); M. Nakajima, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 104710 (2012).
4. C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 31 (1964).

^{144}Sm 置換した $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_y$ の同位体効果評価 ^{144}Sm isotope effect of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_y$

中島 祥, 酒井 雄樹, 福村 憲二, 的場 正憲, 神原 陽一(慶大)

Nakajima Sho, Sakai Yuki, Fukumura Kenji, Matoba masanori, Kamihara Yoichi(Keio Univ.)

E-mail: sho61115384@z5.keio.jp

1. 研究背景と目的

鉄系超伝導体[1]の発見以降, その超伝導転移温度(T_c)を上昇と機構解明の研究は盛んに行われている. 鉄系超伝導体の一つである SmFeAsO (Sm1111)は, 酸素欠陥導入, 圧力印加, 水素ドーピングにより超伝導相が出現し, その T_c は $T_c = 58$ K に上る[2]. 本研究は, 天然同位体組成の $\text{Sm}(\text{NatSm})$ の一部を ^{144}Sm に部分置換することで生じる T_c に対する質量変化による同位体効果を定量し, 鉄系超伝導体の機構解明の指針を得ることを目的とする[3].

同位体効果における同位体効果係数 α は以下の式で表わされる[4].

$$\alpha = -d \ln T_c / d \ln M \quad (1)$$

Sm1111 多結晶において Fe の同位体効果は -0.024 ± 0.015 と非常に小さいことが報告されている[5]. 一方, Sm は Fe に比べ大きな質量変化が実現できるため, 同位体効果を大きく観察可能である. われわれは ^{144}Sm を部分置換した Sm1111 の格子定数と磁化測定について報告する.

2. 実験方法

高圧合成[4]を用いて $\text{NatSmFeAsO}_{1-x}\text{H}_y$ と ^{144}Sm enriched $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_y$ の多結晶試料を作製した. SmAs 前駆体, Fe, $\text{Sm}(\text{OH})_3$, Fe_2As を出発原料とし, Sm : Fe : As : O : H = 1 : 1 : 1 : 1-x : y の化学量論比に $^{144}\text{Sm}_2\text{O}_3$ (同位体組成 147.48), NatSm_2O_3 を加え, 混合磨砕した.

混合した2つの粉末試料は円柱状に加压成型し, 2つを同一の BN カプセル中に, 隔離して入れ, 3.5 GPa の圧力下, 1373 K の温度下で 3 h の熱処理を施し同時に作製した.

X 線回折(XRD)装置(Rigaku, RINT-2500V)を用いた結晶の相同定を行った. 最小二乗法による格子定数の精密化を行った.

超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計により, 磁化温度依存性を測定した.

3. 結果

作製した多結晶の XRD パターンの代表値を Fig. 1 に示す. 作製した多結晶試料は主相として Sm1111 相を含む. 異相として BN と SmAs が析出した.

磁化温度依存性から求めた T_c と最小二乗法により求めた格子体積(V)の関係を Fig. 2 に示す.

T_c は $1-x = 0.77, y = 0.14$ の ^{144}Sm を部分置換した試料で 53.29 K, NatSm のみの試料で 53.75 K であった.

4. まとめ

Fig. 2 より V の縮小とともに T_c は上昇し, $V = 0.1295 \text{ nm}^3$ 付近では T_c の体積に対する変化は小さくなる.

この傾向は, 過去の報告と矛盾しない[5]. $1-x = 0.77, y = 0.14$ での負の同位体効果を示す.

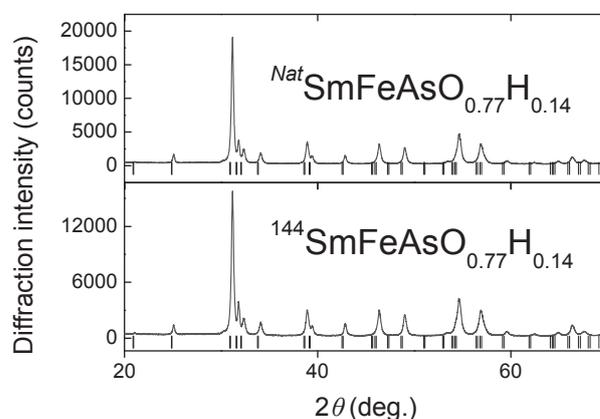


Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns for $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_y$. Vertical bars at the bottom the calculated positions of Bragg diffractions of SmFeAsO .

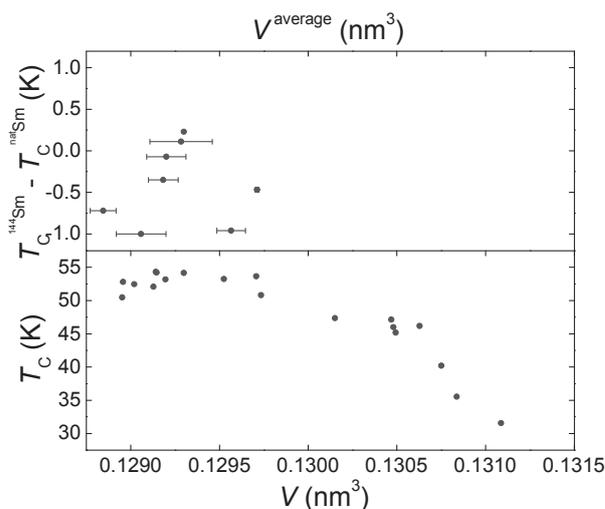


Fig. 2 Cell volume (V) dependence of superconducting transition temperature (T_c) for $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_y$.

謝辞

本報告で用いた試料は酒井, 福村両名が, 産業技術総合研究所(AIST)の伊豫彰博士, 永崎洋博士両名の指導の下で作製したものです. 御厚意とご協力に心より感謝いたします.

参考文献

- [1] Y. Kamihara et al.: J. Am. Chem. Soc., Vol. 130 (2008) p.3296.
- [2] M. Fujioka et al., Supercond. Sci. Technol., Vol. 26 (2013) p.085023.
- [3] Z. A. Ren et al., Europhys. Lett., Vol. 83 (2008) p.17002.
- [4] C. A. Reynolds et al., Phys. Rev., Vol. 83 (1951) p.691.
- [5] M. Shirage et al., Phys. Rev. Lett., Vol. 105 (2010) p.037004.

コロネン(C₂₄H₁₂)を用いて処理した硼素粉末により作製した高 J_c MgB₂ 線材

High J_c MgB₂ wires fabricated by using B powder treated with coronene (C₂₄H₁₂)

葉 術重、長谷川 明、松本明善、瀧川 博幸、熊倉 浩明 (物質・材料研究機構)

YE Shujun, SONG Minghui, MATSUMOTO Akiyoshi, TAKIGAWA Hiroyuki, KUMAKURA Hiroaki (NIMS)

E-mail: YE.Shujun@nims.go.jp

1. はじめに

MgB₂ 超伝導線材の応用のためには、磁場中での臨界電流密度 J_c を向上させることが必要不可欠である。硼素サイトのカーボン置換によって MgB₂ 線材の磁場中 J_c を上げる方法は最も一般的である。カーボン置換 (添加) については、下記関連性がある三点の注意が必要である。: ① 反応性 (その環境で十分反応してカーボン置換が行われること)、② 副産物 (カーボン添加に伴う他の元素が少ないこと)、③ 均一性 (均一に混ざること)。カーボンナノ粒子は、反応性が良く、副産物も無いが、ナノ粒子は凝集性があるため、均一性に難点がある。これまで、多く使われてきたナノ SiC にもこの問題がある。また、硼素の粒径は生成した MgB₂ 粒径と正の相関があるが [1]、ナノ硼素とナノ粒子との均一混合は難しく、特に、長尺線の場合は、大きな問題になる。その他有機酸、エステル、アルデヒド、アルコール、糖などの添加が試みられたが、これらの有機物では、酸素があるため、副産物が問題になる。

我々は多環芳香族炭化水素の一つである C₂₄H₁₂ を使って、高い J_c 特性を持つ powder-in-tube (PIT) 法 MgB₂ 線材と internal-Mg-diffusion (IMD) 法 MgB₂ 線材を得た [2]。高い J_c が得られた主な原因は、C₂₄H₁₂ は 600°C くらいで全部ナノグラフアイトに熱分解すること (反応性がいい)、C₂₄H₁₂ は 96wt% のカーボンと 4wt% 水素の組成であること (副産物が少ない)、更に C₂₄H₁₂ は 438°C の融点 (分解温度 600°C より低い) 近傍での加熱より硼素の表面に均一にコーティングされること (均一性がいい) などである。この均一性については、最近我々は 100メートル級長尺 IMD 法 MgB₂ 線材で確認している。

最近我々は、この C₂₄H₁₂ を真空中で熱分解することにより、硼素表面に均一なナノメートルレベルのアモルファスカーボンコーティングができることを発見した [3]。本研究では、この C₂₄H₁₂ 熱分解によるカーボンコーティングした硼素、また、以前に報告した C₂₄H₁₂ を直接添加した硼素及び C₂₄H₁₂ をコーティングした硼素を用いて、MgB₂ 線材を作製し、臨界電流特性を比較した。

2. C₂₄H₁₂ を用いた硼素の処理

① C₂₄H₁₂ 直接添加: 硼素と C₂₄H₁₂ を乳鉢で 30 分混合した。

② C₂₄H₁₂ coating した硼素: C₂₄H₁₂ と硼素の混合物を石英管に真空封入し、融点 (438°C) と分解温度 (約 600°C) の間である 520°C で 1 時間熱処理した。

③ C₂₄H₁₂ 熱分解によるカーボンコーティングした硼素: C₂₄H₁₂ と硼素の混合物を石英管に真空封入し、630°C で 3 時間熱処理した。

Fig. 1 は pure 硼素, C₂₄H₁₂ コーティングした硼素、及び C₂₄H₁₂ 熱分解によるカーボンコーティングした硼素の透過電子顕微鏡像を示す。熱処理による硼素粒子同士の結合は確認されないが、粒子間には C₂₄H₁₂ 層あるいは carbon 層がはっきり認められた。これは C₂₄H₁₂ が最初液体となって、硼素表面 (特に粒子間) に浸透するためである。このように、数ナノの C₂₄H₁₂ 層あるいは carbon 層が全ての粒子表面に均一にコーティングされる。これはカーボンコーティングでよく使われる chemical vapor deposition (CVD) でも困難である (液体浸透がないため)。このカーボンコーティング法は、いろいろな粒子に適用可能な汎用性のある方法と考えられ [3]、導電性カーボンが多く含まれるため、リチウム電池など使えることを確認した [4]。

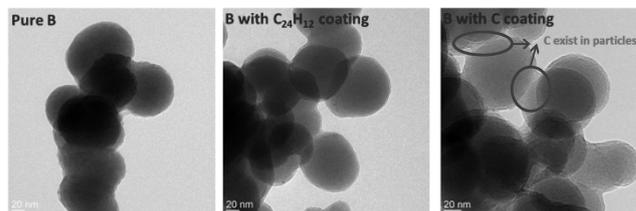


Fig.1 TEM images of pure B, B with C₂₄H₁₂ coating, and B with carbon coating by pyrolysis of C₂₄H₁₂.

3. C₂₄H₁₂ を用いて処理した硼素粉末で作製した MgB₂ 線材の臨界電流特性

① C₂₄H₁₂ 直接添加と② C₂₄H₁₂ coating した硼素を用いて作製した MgB₂ 線材では、[2] に記載したように殆ど差が見られない。これは、C₂₄H₁₂ を直接添加した後、試料の加工途中でのアニール及び最終熱処理の昇温中において硼素粉末への C₂₄H₁₂ coating ができるためである。ただし、C₂₄H₁₂ coating においては石英管内壁に C₂₄H₁₂ が付着するため、同じ添加量では、C₂₄H₁₂ coating した試料の方が実際のカーボン量はやや少なくなる。Fig. 2 には直接添加した場合のデータを示すが、4.2K, 10T では最高 1.1 x 10⁵ A/cm² の J_c が得られた。C₂₄H₁₂ の熱分解により carbon coating が得られ高い J_c が期待されるが、現時点では 8.6 x 10⁴ A/cm² (4.2K, 10T) が最高である。熱処理による硼素の結晶化の影響、或いはコーティングしたカーボンが MgB₂ 粒子間にも存在して、connectivity を低下させる、などの理由が考えられる。前者の場合は、より低温での熱分解、あるいは他の低い熱分解温度の多環芳香族炭化水素の使用が考えられる。後者では、より薄いカーボンコーティング層を作るなどの対策が考えられる。

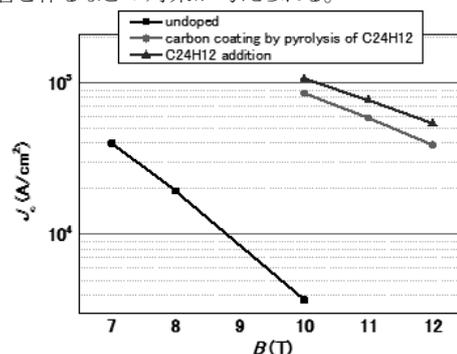


Fig.2 J_c-B curve of IMD MgB₂ wires (Φ0.6 mm)

参考文献

1. A. Bateni, et al.: *Applied physics letters* 105 (2014) 202605
2. S. Ye, et al.: *Supercond. Sci. Technol.* 27 (2014) 085012 (highlights of 2014)
3. S. Ye, et al.: *Nanotechnology*. 26 (2015) 045602 (highlights on <http://nanotechweb.org/cws/article/lab/59758>)
4. S. Ye, et al.: 2015 年春応用物理学学会 講演番号: 12p-D7-15

謝辞

本研究は JST 先端的低炭素化技術開発事業 (ALCA) の助成を受けた。

Fabrication and J_c properties of Ta/monel double-sheathed PIT MgB₂ wires

張云超, 葉術軍, 熊倉浩明, 高野義彦 (NIMS)

ZHANG Yunchao, YE Shujun, KUMAKURA Hiroaki, TAKANO Yoshihiko (NIMS)

E-mail: ZHANG.Yunchao@nims.go.jp

1. Introduction

Although MgB₂ has the highest critical temperature (T_c) of known metallic superconducting materials, 39K, the critical current density J_c values of *in-situ* powder in tube (PIT) processed MgB₂ wires are still below that of the present commercial superconducting wires (Nb-Ti and Nb₃Sn).

Compared to other fabrication process, such as internal Mg diffusion (IMD) and *ex-situ* method, one of the serious problems in *in-situ* PIT MgB₂ wires is the low packing density of MgB₂ core, which directly affects the critical current density J_c values. To improve the MgB₂ core density, we could use sheath materials with higher hardness instead of iron. In this study, we used tantalum (Ta) tube as sheath. Outside the Ta sheath, monel alloy tube was also used as a double sheath, which mainly helped measure the critical current (I_c).

2. Experiment

The MgB₂ wires were all fabricated by *in situ* PIT method. Mg powder (99.8%, 325mesh) and boron powder (amorphous, 98.8%) were mixed and milled for 1 hour in argon atmosphere glove box. Then the mixed powders were filled into pure Ta tube with a 6.0mm outer diameter and a 3.5mm inner diameter. The tube was groove rolled to fit a monel tube (outer: 6.35mm, inner: 4.35mm). The Ta tube was inserted into the monel tube and the cold-rolling process we continued using groove-rolling and drawing machines. The final diameter of Ta/monel double-sheathed PIT MgB₂ wire is 1.4mm. For comparison, we also fabricated samples using Fe/monel tube with the same procedure. Heat treatment was carried out at different temperatures for 1 hour under a flowing argon gas atmosphere. The transport critical current, I_c , and SEM image was measured and observed.

3. Results and discussions

Figure 1 shows J_c versus H curves at 4.2K of Fe-mono, Fe/monel and Ta/monel sheath MgB₂ wires heat-treated at 650°C for 1 hour. Fe-mono and Fe/monel sheath wire had the same reduction during the fabrication and had almost the same J_c values. That meant the monel sheath had few effect on improving the J_c properties. Ta/monel sheath MgB₂ wires got about 2 times of J_c values comparing to Fe/monel sheath

sample.

Figure 2 shows the SEM images of MgB₂ cores made with Ta/monel and Fe/monel sheath. Ta/monel sheath MgB₂ core (Fig.2-A) shows better agglomeration and form bigger MgB₂ block. This means higher density and less boundaries, which have important effect on improvement of the J_c properties of PIT MgB₂ wires.

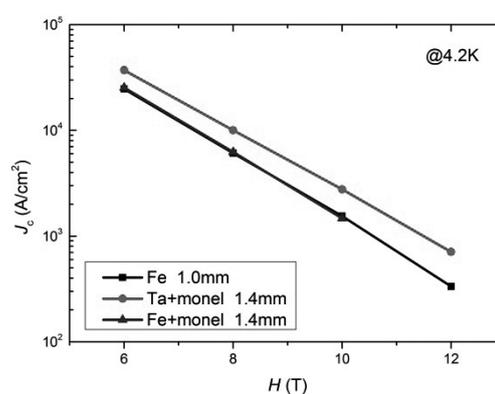


Fig.1 J_c - H characteristics of PIT-processed MgB₂ wires made by Fe/monel, Ta/monel sheath heat-treated at 650°C for 1hr

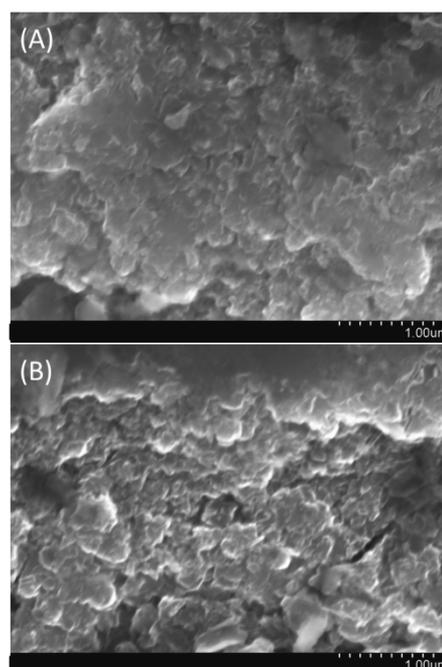


Fig.2 SEM images of MgB₂ cores
(A) Ta/monel sheath (B) Fe/monel sheath

X 線マイクロ CT による MgB₂ 線材の微細組織構造解析Three dimensional microstructural analysis of MgB₂ wires by use of the X-ray micro-CT

井上 昌睦, 鱈 海志, 原田 一孝, 東川 甲平, 木須 隆暢(九大);
葉 術軍, 松本 明善, 熊倉 浩明(物材機構); 田中 秀樹(日立)

INOUE Masayoshi, TATARA Hiroshi, HARADA Kazutaka, HIGASHIKAWA Kohei, KISS Takanobu (Kyushu Univ.);
YE Shujun, MATSUMOTO Akiyoshi, KUMAKURA Hiroaki (NIMS); TANAKA Hideki (Hitachi)
E-mail: inoue@ees.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

MgB₂ 線材の開発においてフィラメントやシース構造の把握は不可欠であり、一般には断面形状の観察によって解析が行われる。しかしながら、2 次元断面形状による解析のみでは、実際の 3 次元フィラメント構造の情報を十分に把握する事が困難である。本研究では、X 線マイクロ CT を用いて MgB₂ 線材内部のフィラメント構造を非破壊にかつ 3 次元で観察することを試みたので報告する。

2. 実験及び考察

Fig.1 に、内部拡散 (Internal Mg diffusion, IMD) 法により作製された MgB₂ 線材の X 線透過像 (線材長手方向の縦断面) を示す。X 線透過像では構成材料の X 線の吸収率と体積を反映した像が得られる。当該線材ではシース材に Fe が用いられていることから、線材の外部の方が内部に比べて暗く観察されている。X 線透過像で得られるのは、観察面に対する X 線の全透過量に対応した信号強度であるため、単独の像では奥行き方向の情報は得られない。そこで、試料を断続的に回転させながら X 線透過像を撮影した後、画像処理により断層画像を得る、X 線マイクロ CT (X-ray μ -CT Skyscan1272, Bruker 社製) による構造観察を行った。

Fig.2 に X 線マイクロ CT により得られた横断面像を示す。Fig.2(a)を見ると、シース材である Fe と内部構造物との境界が明確に観察できていることが分かる。しかしながら、IMD 法 MgB₂ 線材で特徴的な MgB₂ と空隙の構造については、明確な区別がつかない。これは、MgB₂ の X 線吸収率が低いのが原因と考えられる。そこで、X 線透過像の平均化等により S/N 比の向上を図った。その結果、Fig.2(b)に示すような、MgB₂ と空隙を識別する画像の取得に成功した。同一線材の異なる部位で得られた X 線 CT 像を示したのが Fig.3 である。MgB₂ フィラメントが全体的に同一方向の楕円状になっていることが分かる一方、シース材との境界の形状やフィラメントの厚みが局所的には異なっている様子が確認できる。

X 線 CT 像では、横断面像が連続的に得られていることから、フィラメントの 3 次元構造を得ることができる。Fig.4 は、Fe シースを半透過し、MgB₂ フィラメントの表面構造を可視化した例である。同図より線材長手方向に筋状の構造が存在していることが分かる。これらは線引き加工に伴うものと考えられる。また、局所的な凹凸部も確認できる。

以上より、X 線マイクロ CT による MgB₂ 線材の 3 次元構造解析は、線材内フィラメントの詳細構造を非破壊に明らかとする手法として有効であることが明らかとなった。今後、プロセス条件の最適化にも資することが期待できる。

当日は、フィラメントの断面積の長手方向分布等の定量的評価についても報告する。

謝辞

本研究の一部は、JST 先端的低炭素化技術開発 (ALCA) 「未来の水素利用社会を支える低コスト高性能 MgB₂ 線材の開発」の一環として行ったものである。

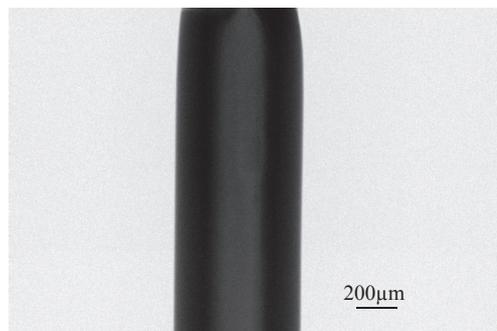
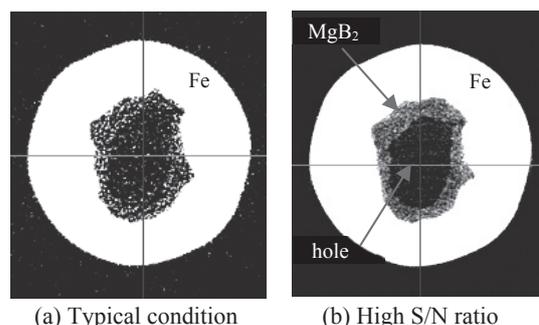


Fig. 1 X-ray image of IMD processed MgB₂ wire



(a) Typical condition (b) High S/N ratio
Fig. 2 X-ray micro-CT images of IMD processed MgB₂ wire

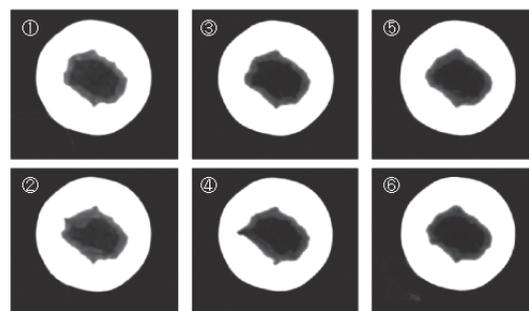


Fig.3 Cross-sectional X-ray micro-CT images at various position of IMD processed MgB₂ wire

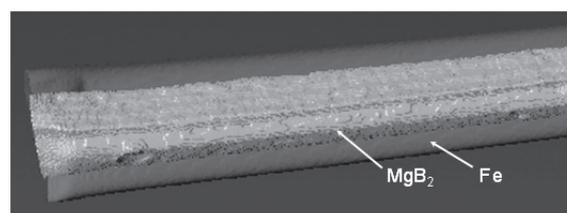


Fig. 4 Three dimensional X-ray CT image for IMD processed MgB₂ wire