

## バルク磁石の高分解能 NMR 観測

## Measurement of high resolution NMR using Superconducting Bulk Magnet

仲村 高志(理研);内海 博明 (JEOL RESONANCE);柳 陽介, 伊藤 佳孝 (イムラ材研);内藤 智之, 藤代 博之 (岩手大)  
 NAKAMURA Takashi (RIKEN); UTSUMI Hiroaki (JEOL RESONANCE); YANAGI Yousuke, ITOH Yoshitaka (IMRA);  
 NAITO Tomoyuki, FUJISHIRO Hiroyuki (Iwate Univ.)  
 E-mail: takashi.nakamura@riken.jp

## 1. はじめに

高温超電導バルク(Eu-Ba-Cu-O)を用いた外径 64 mm, 内径 32 mm, 高さ 26 mm の上下端に、中心部が外径 64 mm, 内径 40 mm, 高さ 82 mm の中心部を持つバルク材を準備し、その内径部分に外径 26.5 mm の銅ボビンに Gd-Ba-Cu-O テープを 4 層巻いた円筒を配置して、それを磁石構成とした。この高温超電導体を NMR 用ワイドボア超電導磁石で 4.75 T(水素原子の核磁気共鳴周波数 202 MHz)に磁場中冷却法(Field Cooling)で着磁した。このバルク磁石で、市販の NMR 装置に付属している試料回転とアクティブシムを組み合わせることで、高分解能 NMR に必要なピーク半値幅で分解能 0.5 Hz のスペクトル観測に成功した。

## 2. NMR 用バルク磁石の設計、製作

超電導を用いることで市販されている機器は、現時点でも NMR と MRI である。NMR と MRI は、均一かつ安定で強い磁場を必要とするため、永久電流モードで稼働できる超電導コイルを必要とした。NMR 磁石の開発は、いま転換期にあると行って良い、これは今まで開発の中心にあった金属超電導線材(NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn)が臨界磁場による限界に達し、それ以上の強磁場へは高温超電導を用いるしか方法はなく、最近その可能性が示された[1]からである。一方、世界的なヘリウムの需要の増大による供給不足と値段の高騰が問題になっており、永久磁石型の NMR 装置にも注目が集まっている[2]。

我々は、高温超電導バルク体を用いた磁石で分析装置として利用可能な NMR 観測できる磁石開発に取り組んでおり、中心部の内径を拡大する方法と、内径部分に超電導薄膜による円筒を配置することで磁場均一性が高められること[3]を見だし、前述の磁石を製作した。

## 3. 高分解能 NMR 観測のための装置

分析用の NMR では、静磁場空間に試料管が入るだけでも試料とガラス管によってできる空気との磁化率の差で、磁場空間の均一性の再調整が必須となる。このため試料空間の磁場分布を変えられる円筒に巻かれたコイル(シムコイル)が装備されている。我々はその室温シムコイル(Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, X, Y, ZX, ZY, XY, X<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>)と、磁石の中心軸で試料回転し、径方向の磁場分布を時間平均する装置、そして時間的な磁場変動を抑える磁場ロックという市販の高分解能 NMR 装置に付属しているすべての装置を開発した[4]。

## 4. 実験

試料は、シゲミの 5 mm マイクロボトムチューブのボトム径 4 mm の試料管に、重溶媒アセトンにクロトン酸エチルを溶解させたもの準備した。この試料は永久磁石型の装置で分解能の性能を示す試料として用いられている。測定は、高分解能 NMR 観測では一番簡単なシングルパルス法で 4 回積算したスペクトルを取得した。

## 5. 考察

Fig.1 は、今回開発したバルク磁石に NMR 試料管をセットする俯瞰の写真と、a)バルク磁石(202 MHz)で取得したクロトン酸エチルの <sup>1</sup>H NMR スペクトルと b)日本電子が永久磁石型

(60 MHz)の装置を販売していた当時(1970年代)のスペクトルを比較したものである。スピニングの分解能は同等で、化学シフトの分離能は、磁場が 3 倍以上強いので、大変良好であり、現在主流となっている 400 MHz のスペクトルに近い品質のスペクトルが観測されており、バルク磁石で高分解能 NMR の観測に成功した。

## 6. まとめ

現在設置されている NMR 用の超電導磁石とは比較にならないくらい小さなバルク磁石で高分解能 NMR の観測に成功した。ただし、現在は分析機器として主流となっている NMR 用の超電導磁石は前項にもあげた 400 MHz(9.4 T)である。化学シフトの分離能も、さらに 2 倍引き上げねば、同じ性能とまらない。したがって、磁場均一性などの品質はこのままで、磁場強度あげていくことが、今後の課題である、昨年の国際会議でも示した[5]ように、バルク磁石の強磁場化には電磁応力に耐える機械強度の補強が必要となる。

バルク磁石の NMR は、既存の概念とは全く違った価値を持っており、新しい NMR の技術がこれから提案されてくることを、大いに期待している。

## 謝辞

本研究は国立研究開発法人日本医療研究開発機構(AMED)の先端計測分析技術・機器開発プログラムに支援されたものであり、深く謝意を表する。

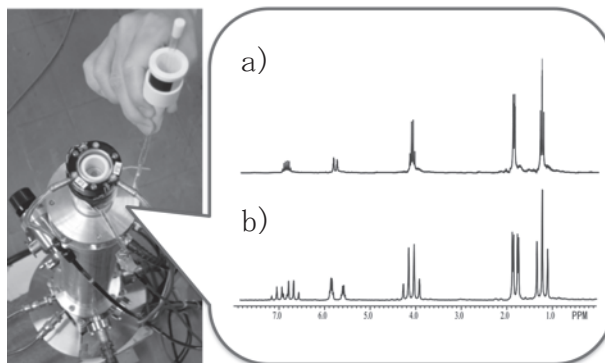


Fig.1 Left side: Photo of Bulk Magnet (include RT Shim device and Sample spinning System), Right side: Comparison of Ethyl Crotonate <sup>1</sup>H NMR Spectra of a) a Bulk Magnet (202 MHz) and b) a Permanent Magnet (60 MHz)

## 参考文献

1. K. Hashi, et al.: *J. Magn. Reson.* **256** (2015) 30-33.
2. J.C. Edwards.: *Magn Reson Chem.*, **54** (2016) 6, p. 492-3.
3. H. Fujishiro, et al.: *Superconductor Science & Technology*, **28** (2015) 9.
4. T. Nakamura, et al.: *J. Magn. Reson.* **259** (2015) 68-75.
5. T. Nakamura, et al.: Abstracts of CSSJ 50<sup>th</sup> Anniversary Conference, (2016) p.262

## リング状QMG<sup>®</sup>バルクマグネットのクエンチ現象 Quench phenomena of ring shape QMG bulk magnets

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<sup>®</sup>(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年に発明された[1-4]。その後、希土類元素(RE)を置換した種結晶を使用する単結晶育成技術により大型のQMGが製造可能となり種々の応用開発が進められた[5-6]。バルクマグネット応用は、1989年に提案されRE置換種結晶技術によりその基本形が完成した[7,8]。最近では、特に低温・強磁場での着磁により数Tの磁場が捕捉可能となり、各種のバルクマグネット応用例が報告されている。

最近の進展として、新しい補強方法の開発により割れを抑制し、直径60mmの大型QMGリングを用いた10T着磁の成功が挙げられる[9,10]。今回、機械的応力による割れの他に熱・磁気的な不安定性によるクエンチで割れが発生する場合があることが分かった。このようなクエンチ現象の機構と対策に関し検討したので報告する。

### 2. 実験方法

2-1 試料準備: 外径60mm, 内径36mm, 厚さ20mmのGd系Ag10wt%のQMGに肉厚10mmのステンレスリングをはめ込み補強した。QMGとステンレスリングのわずかな隙間には真空グリースを充填した。試料はFig.1内の図に示したようにコールドヘッドにグリースで固定し各センサーを配置した。また、試料はHeガス中で冷却した。

2-2 着磁方法: 100Kで外部磁場を印加し20Kに冷却した後、0.05T/分で減磁し着磁した。また、着磁後、コールドヘッドの温度および試料上表面の温度、捕捉磁束密度、ひずみ量の値を記録した。

### 3. 実験結果・考察

20Kにおいて5T, 6T, 7Tの各外部磁場中で着磁後、1K/分の速度で昇温した時の試料上表面温度( $T_s$ )からコールドヘッドの温度( $T_{ch}$ )を差し引いた温度差をFig.1に示す。5T着磁では約63Kに、6T着磁では約59Kにピークを有し、さらに7T着磁では、クエンチに伴う急激な増大が見られた。

Fig.2に、このときの捕捉磁束密度の変化を示す。7T着磁時のクエンチに伴う急激な捕捉磁場の減少が見られる。また、温度差のピークおよびクエンチは、フル着磁状態でない状態から点線で示すフル着磁状態になるタイミングで発生していることが分かる。このことから、フル着磁状態に変化する時に試料中を移動する磁束の量が急激に増加し、試料の発熱量に対し、温度制御が対応できなくなるため温度差が増し、さらには試料の $J_c$ 低下、磁束移動量増加、発熱、温度上昇のサイクルが瞬時に起きクエンチに至るものと考えられる。

このような機構により発生するクエンチを抑制する方法には、磁束の移動による発熱量の抑制、試料の抜熱の効率化等が挙げられ、実際に昇温速度を0.5K/分にすることによって7T着磁においてクエンチを防ぐことができ、また、無酸素銅製の補強リング等による冷却効率の改善によっても9T着磁後の昇温でクエンチは発生しなかった。

これらのことから、着磁後の昇温条件に関しては、着磁条件、試料の冷却・温度制御方法に対応して、十分注意払いクエンチが発生しない条件で昇温する必要があることが分かった。

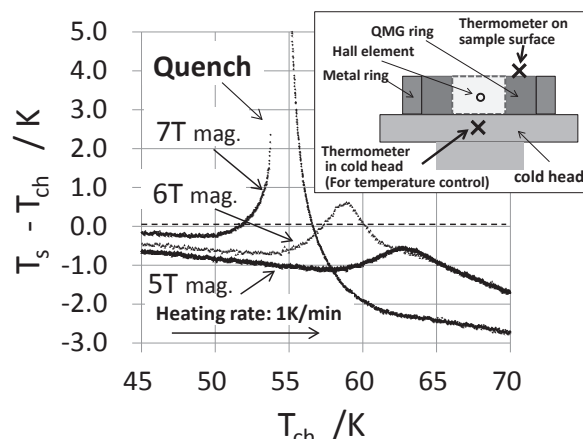


Fig. 1 Temperature difference between sample surface and cold head during heating process after the magnetization.

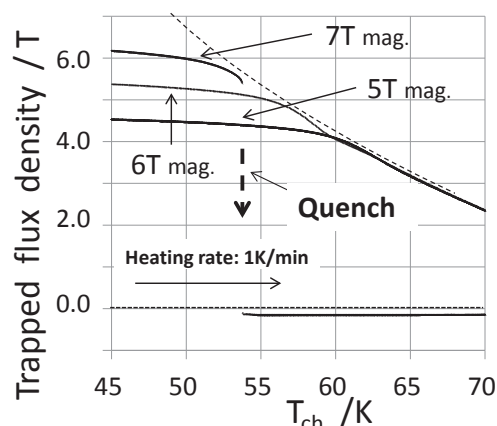


Fig. 2 Change of trapped flux density during heating process after the magnetization.

### 参考文献

- 森田充, 松田昭一: New Superconducting Materials Forum News, No.10 (1988) 15
- M. Morita, et al.: Patent No. US-5508253, Priority date: 06.06.1988.
- M. Morita, et al.: Physica C 172(1990)383-387 [参考文献 1.の英訳]
- 森田 充: 博士論文「溶融成長法による大型酸化物超伝導体の作製と高臨界電流密度化に関する研究」北海道大学学術成果コレクション (HUSACP) <http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/statistics/statslist.php?sturl=fma3serq5o2379t>
- 森田 充等: 特許登録番号: 2556401
- M. Morita et al.: Advances in Superconductivity III (1991)733
- 森田 充: 特許登録番号: 2055511
- M. Morita, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 41 (1989) p.14
- M. Morita, et al.: Abstracts of ICMC-CSSJ Conference (2016) p.108
- 森田 充等: 新日鐵住金技報 第407号(2017)p36

# Ba の仕込組成が異なる Gd123 溶融凝固バルクの育成と超伝導特性

## Synthesis of Gd123 melt-solidified bulks starting from various Ba compositions and their superconducting properties.

松丸 周佑, 佐藤 巧望, 箭内 優, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大)

MATSUMARU Shusuke, SATO Takumi, YANAI Yu, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama gakuin Univ.);  
E-mail: c5617058@aoyama.jp

### 1. はじめに

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE123)溶融凝固バルクは液体窒素温度 77 K を超える高い臨界温度  $T_c$  を有し、高磁場下においても高い  $J_c$  特性を示すことから強力超伝導磁石としての応用が期待されている。円盤状 RE123 溶融凝固バルクの捕捉磁場は直径が大きいほど上昇すること[1]が知られているが、大型化は結晶成長の長時間化や種結晶以外からの核生成などのため容易ではない。また、RE123 溶融凝固バルクでは超伝導特性が本質的に劣化する RE/Ba 固溶が自発的に生じるため、溶融凝固前の BaO<sub>2</sub> 添加[2]、還元雰囲気下でのバルク育成・ポストアニール[3,4]、RE 混合[5]などの方法によって RE/Ba 固溶を抑制することも重要である。本研究では、Gd123 溶融凝固バルクの超伝導特性の改善と大型化を目的とし、通常の RE123 溶融凝固バルク全体の組成が RE123-RE211 タイライン上にあるのに対し、これより Ba が欠損もしくは過剰となるような仕込組成からのバルク結晶の育成や還元ポストアニールによる Gd/Ba 固溶の抑制を試みた。

### 2. 実験方法

前駆体粉末となる Gd123 と Gd211 の混合粉末は低温固相反応により同時合成した。Ba 量が欠損から過剰の組成になるよう出発原料をモル比で Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : BaCO<sub>3</sub> : CuO = 1.3 : 3.4 + 2x : 4.8 (x = -0.20 - 0.35)となるよう秤量、混合後、焼成を空气中で 890°C、12 時間で 2 回行い、Gd123 と Gd211 のモル比が 7 : 3 の混合粉末を作製した。得られた粉末に Ag<sub>2</sub>O 10 wt%, Pt 0.1 wt%を添加、混合した粉末を一軸プレス(100 MPa)により 20 mmφ × 8 mm<sup>t</sup> のペレットに成型した。Nd123 単結晶を種結晶としてペレットの上面中央に置き、底面加熱方式の電気炉を用いて、空气中で溶融凝固を行い、Gd123 溶融凝固バルクを得た。作製したバルクを板状に切り出し、350°C まで酸素アニールを十分に行った後、1.5 mm × 1.5 mm × 1 mm<sup>t/c</sup> の小片試料に切り出し、走査型電子顕微鏡により微細組織を観察し、SQUID 磁束計を用いた磁化測定より超伝導特性を、粉末 XRD パターンの解析より格子定数を評価した。

### 3. 結果と考察

Ba 過剰量 x = -0.20 - 0.35 の範囲でほぼシングルドメインの Gd123 溶融凝固バルクが得られた。Fig. 1 に Gd123 溶融凝固バルクの上面の外観を示す。Ba 過剰組成からの育成ではバルク端まで結晶が到達しにくくなる傾向があり、結晶成長速度が低下したことを意味する。そこで徐冷時間を延ばしところ、バルク端まで結晶成長しシングルドメインになることを確認した。これらの結果は、逆に Ba 欠損の仕込組成からバルクを育成

することで、結晶成長速度が増大し大型のバルク作製が容易になることを示唆する。前回の報告で Ba 過剰組成からの育成により Gd/Ba 固溶が抑制され、c-growth 領域、a-growth 領域ともに超伝導特性が x の増加とともに系統的に改善することを報告した。一方、Ba 欠損組成からの育成では、Fig. 2 に示すピンニング力密度  $F_p$  が Ba 組成の減少に伴い系統的に低下したことから、Gd/Ba 固溶量の増大が示唆された。これに対しては、Fig. 2 において▲で示すように、Gd/Ba 固溶量を低下させる 1%O<sub>2</sub>/Ar 雰囲気中での還元ポストアニール(PA)の導入が有効であることが示された。

当日は、Ba 組成と格子定数の関係や微細組織、組成分析についても報告する。

### 参考文献

- [1] Nariki, *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **29** (2016) 034002.
- [2] A. Hu *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) 545 - 548.
- [3] S.I. Yoo *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L1000 - L1003.
- [4] T. Akasaka *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21** (2011) 2706-2709.
- [5] Y. Setoyama *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 015014.

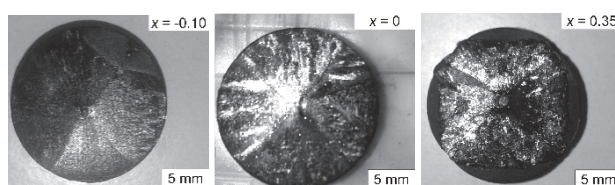


Fig. 1 Top view photographs of Gd123 bulks with x = -0.10 (left), x = 0 (center) and x = 0.35 (right).

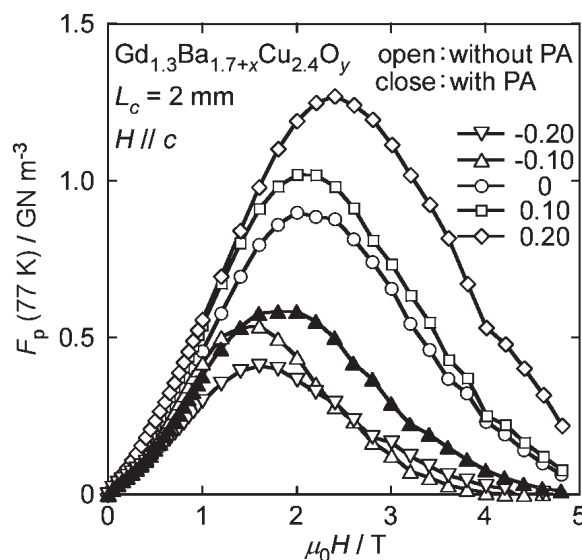


Fig. 2 Magnetic field dependence of  $F_p$  (77 K) of Gd123 melt-solidified bulks starting from various Ba compositions.

# (Y, Dy)211 を用いた YBaCuO 溶融凝固バルクの 超伝導特性と酸素アニール温度の最適化

## Superconductive characteristics and optimization of oxygen annealing temperature for YBaCuO melt-solidified bulks using (Y, Dy)211

高橋 勇矢, 内藤 智之, 藤代 博之 (岩手大学)

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

E-mail: t2216019@iwate-u.ac.jp

### 1. はじめに

これまで REBaCuO 超伝導バルクの臨界電流密度  $J_c$  向上のため、様々な手法がなされている。REBaCuO 超伝導バルクにおいて、低濃度の RE/Ba 固溶領域は磁場誘起型のピン止め点となり  $J_c$  を向上させることが知られている[1]。最近、様々な RE を 2 種類組み合わせさせた RE 混合バルクにおいて、磁束ピン止め特性が向上することや RE/Ba 固溶を制御できることが報告された[2]。しかし、RE 混合効果のメカニズムは十分に理解されていない。前回の発表で、Y211 と Dy211 を様々な割合で混合した YBaCuO 溶融凝固バルク母相中における RE 元素の割合が系統的に変化していることを報告した。今回、様々な温度で酸素アニールした (Y, Dy)BaCuO バルクの超伝導特性から、RE 混合が磁束ピン止め特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験方法

Y123 粉末と RE211 (RE = Y, Dy) 粉末をモル比 10:3 で混合し、CeO<sub>2</sub> を RE211 微細分散のため 0.5 wt% 添加した。RE211 は Y211:Dy211 = 3:0, 2:1, 1:2, 0:3 で混合したものを用いた。(以下、作製したバルクを (Y, Dy)BaCuO[Y211:Dy211] と表記する。) その後、20 mm φ のペレット状に圧粉成形した。種結晶に NdBaCuO を用いて溶融凝固を行った。成長したバルクの種下 1 mm の部分から約 2 mm × 2 mm × 1 mm の小片を切り出し、390°C - 490°C で 120 h 酸素アニールした。その後、SQUID 磁束計によって磁化の温度及び磁場依存性を測定した。SEM による微細組織観察を行った。また、粒径測定ソフトにより RE211 の粒径及び粒度分布を見積もった。

### 3. 実験結果

Fig. 1 に (Y, Dy)BaCuO バルクの磁化の温度依存性を示す。全てのバルクにおいてシャープな転移が確認できる。(Y, Dy)BaCuO[3:0] の転移温度が 91.0 K と低いため、酸素量がアンダードーピングかオーバードーピングであると考えられる。Dy の割合増加による  $T_c$  の系統的な変化は確認できない。さらに、Dy 添加による  $T_c$  の変化量は小さく、RE/Ba 固溶量への影響は小さいと考えられる。

Fig. 2 に (Y, Dy)BaCuO の臨界電流密度  $J_c$  の磁場依存性 (30 K, 50 K, 77 K) を示す。それぞれの温度領域において (Y, Dy)BaCuO[3:0] が最も高い  $J_c$  を示した。Dy 添加量の増加による系統的な変化は確認できない。この結果は、先行研究の Dy 添加によって YBaCuO 溶融凝固バルクの  $J_c$  が向上した結果と異なる。さらに  $J_c$ - $B$  特性と  $T_c$  の相関は見られない。そのため、Dy 添加による  $J_c$  の減少は、RE/Ba 固溶量ではなく別の要因が影響していると考えられる。Dy を添加したバルクが低い  $J_c$  を示した要因として、RE211 の粒径の増加、結晶性の低下が考えられる。

講演では、RE211 の粒径等を併せて Dy を添加した YBaCuO 溶融凝固バルクの  $J_c$ - $B$  特性について議論する。

さらに、酸素アニール温度の最適化を行うことで、より厳密に (Y, Dy)BaCuO 超伝導バルクにおける RE 混合効果を考察していく。

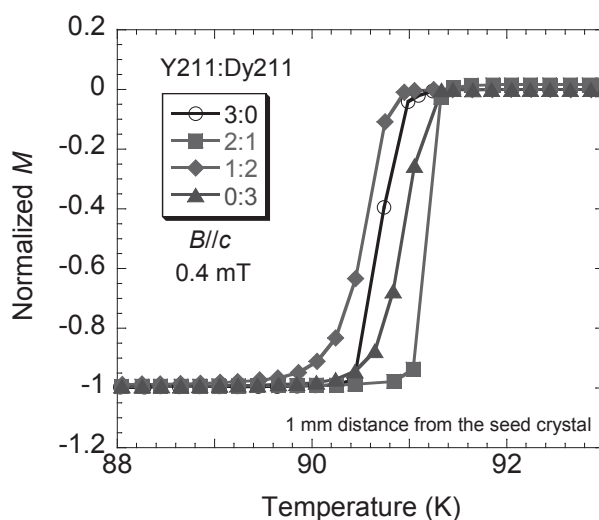


Fig.1 Temperature dependence of normalized magnetization for the (Y, Dy)BaCuO[Y211: Dy211] bulks.

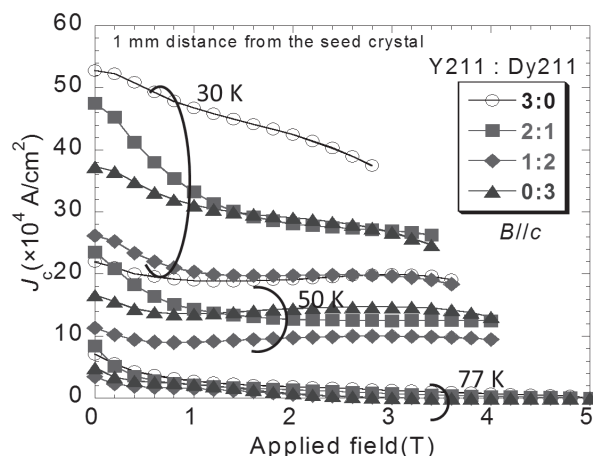


Fig.2  $J_c$  -  $B$  curves at various temperatures of 30, 50, 77 K for the (Y, Dy)BaCuO[Y211: Dy211] bulks.

### 参考文献

1. M. Murakami et al.: Supercond. Sci. Technol. **9** (1996) 1015
2. Y. Setoyama et al.: Supercond. Sci. Sci. Technol. **28** (2015) 015014

# 非晶質ボロン粉末を用いた浸透法による MgB<sub>2</sub>バルクの作製と捕捉磁場特性

## Fabrication process and trapped field properties of MgB<sub>2</sub> bulk prepared by infiltration method using amorphous boron powder

内藤 智之, 荻野 新, 富樫 遥太, 藤代 博之 (岩手大)

NAITO Tomoyuki, OGINO Arata, TOGASHI Yota, FUJISHIRO Hiroyuki (Iwate Univ.)

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

### 1. はじめに

MgB<sub>2</sub>バルクの捕捉磁場を向上させるためには緻密化が不可欠である。従って、通常 MgB<sub>2</sub>バルクは圧力下焼結法(熱間等方圧加圧法、ホットプレス法、放電プラズマ焼結法)や浸透(拡散)法によって作製される。我々は熱間等方圧加圧(HIP)法で作製された MgB<sub>2</sub>バルク(充填率約90%)が4テスラ級磁場を捕捉出来ることを示した[1]。HIP法は MgB<sub>2</sub>バルク磁石の高性能化に非常に有効であるが高コストである。一方、Giunchiらは加圧炉を用いない Reactive Liquid-Mg Infiltration 法で充填率93%の MgB<sub>2</sub>バルクの作製に成功した [2]。ただし、未反応 Mg 等によるコネクティビティの抑制により、捕捉磁場はHIPバルクに比べて低かった[3]。我々は、浸透法と密閉カプセル法を組み合わせて高充填率 MgB<sub>2</sub>バルクを作製している。最近、未反応 Mg 残留物がほとんどない MgB<sub>2</sub>バルクの作製に成功し、15.9Kにおいてバルク表面で2.4テスラの捕捉磁場を得た[4]。この値は HIP バルクに匹敵する。ところで、一般的な *in-situ* 法では非晶質ボロンが用いられるが、浸透法によるバルク作製では結晶ボロン粉末が使用されている。これは非晶質ボロン粉末を用いるとフレーク状の MgB<sub>2</sub>が出来、ボロン前駆体の円盤形状が維持されないためである。しかし、同じく浸透法である Internal Mg diffusion (IMD)法では非晶質ボロンが用いられ、高  $J_c$  の線材が実現されている。そこで、本研究ではより高い捕捉磁場が得られると期待される非晶質ボロンを用いた MgB<sub>2</sub>バルクの作製を試みた。

### 2. 実験方法

片方を閉じた SUS 管(外径 10 mm, 内径 8 mm)を用意し、まず 非晶質 B 粉末(純度 99%, 粒径 45 μm)を5 MPaの加圧下で充填した。その B 層の上に Mg 粉末(純度 99.5%, 粒径 180 μm)を B と同様の手順で充填した。その後、アルゴン雰囲気中で密封し熱処理した。Mg と B のモル比は 1.1:2、各層厚は 15 mm とした。熱処理温度は 900–1100°C、保持時間は 9 時間とした。生成物を短冊状もしくは小片に加工して、X線回折(XRD)による相同定、SEM や EBSD による組織観察や SQUID 磁束計による磁化測定を行った。その後、直径 20–30 mmのバルクを作製し、磁場中冷却着磁法で捕捉磁場を測定した。

### 3. 実験結果と考察

Fig.1 に熱処理温度 900 および 1000°C、保持時間 9h で作製した MgB<sub>2</sub>バルクの捕捉磁場の温度依存性を示す。熱処理温度 900°Cで作製したバルクは、直径 20 mmバルクが 20 K において 1.6 T、直径 30 mmバルクが 1.8 T の捕捉磁場を示した。後者の捕捉磁場値は結晶ボロン粉末を用いて作製した同サイズの浸透法バルクの 2 T より 10%程度低かった。一方、熱処理温度 1000°Cで作製したバルクの捕捉磁場は 20K で 1 T 程度であった。これは、粒成長によるピン止め中心の減少によると考えられる。

講演では、微細組織や臨界電流密度のデータ等と併せて非晶質ボロンを用いた浸透法 MgB<sub>2</sub>バルクの可能性について議論する予定である。

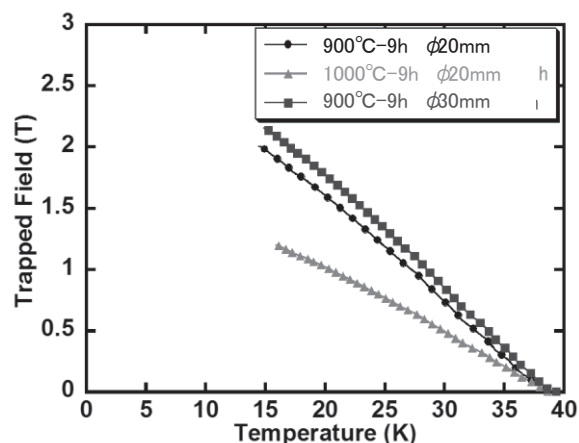


Fig.1: Temperature dependence of the trapped field for the MgB<sub>2</sub> bulks fabricated at 900 and 1000 °C for 9 h.

### 謝辞

本研究の一部はJSPS科研費15K04718, 15K04646の助成を受けて実施した。

### 参考文献

1. T. Naito *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **28** (2015) 095009.
2. G. Giunchi *et al.*, Int. J. Mod. Phys. B **17** (2003) 453.
3. H. Mochizuki *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **28** (2015) 105004.
4. T. Naito *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **29** (2016) 115003.

## 気相輸送(MVT)法におけるマグネシウム拡散機構の評価

## Evaluation of magnesium diffusion into boron pellet by the Magnesium Vapor Transportation (MVT) method

佐野川 悠 (東京農工大学); 山本 明保 (東京農工大学・東京工業大学)

SANOGAWA Yu (TUAT); YAMAMOTO Akiyasu (TUAT, TITECH)

E-mail: s172422y@st.go.tuat.ac.jp

## 1. はじめに

MgB<sub>2</sub>超伝導体[1]は、金属系として最高の39 Kの臨界温度( $T_c$ )を持つことから、ヘリウム沸点以上の高温(10–20 K)での応用が期待されている。一方、MgB<sub>2</sub>の一般的な合成手法である *in situ* 法(Mg+2B→MgB<sub>2</sub>)では、Mg 溶解時に生じる空隙が反応後も残存し、充填率が低く(~50%)、コネクティビティが抑制されることが知られている[2]。我々は、高密度・大型 MgB<sub>2</sub>バルク体の新しい作製法を開発することを目指し、Mg 気相輸送法(MVT: Mg Vapor Transportation method)[3]を検討している。MVT 法 MgB<sub>2</sub>バルクは高純度かつ高密度で、 $J_c$ は *in situ* 法と比較して約2倍高かった。一方で、MVT 法バルクには六角形構造と巨視的クラックがみられ、捕捉磁場に向うの余地があることが分かった[3]。そこで本研究では、MVT 法による MgB<sub>2</sub>バルク大型化と組織均質化に向けた基礎的知見を得ることを目的とし、気相輸送したマグネシウムのホウ素ペレット中への拡散現象を評価した。

## 2. 実験方法

MVT 法の概念図を Fig. 1(a)に示す。前駆体となる円盤状ホウ素ペレットと Mg 源を分離して配置して加熱し、Mg 源から蒸発した Mg 蒸気を、孔を持つ隔壁を介してホウ素部に輸送、拡散・反応させた。本研究では、中心に直径1 mmの Mg 拡散孔を持つ単孔隔壁を用いた。前駆体となるホウ素の充填率  $P_B$  を50%として、円盤状にプレス成型後、700, 800, 900, 1000°Cにおいてそれぞれ12, 24, 48 hの熱処理を施すことで直径10 mm、厚み10 mmの円盤状バルク体を得た。また、比較対象として、2 mm離れた二つの Mg 拡散孔を持つ二孔隔壁を用いて、800°Cにおいて12, 24, 48 hの熱処理を施した直径10 mm、厚み10 mmの円盤状バルク体を同様に得た。試料の構成相は X線回折により、微細構造・化学組成は SEM・EDXにより評価した。バルク体の反応率  $\mu$  は

$$\mu (\%) = \frac{\text{拡散した Mg の質量 (g)}}{\text{MgB}_2\text{生成完結に必要な Mg の質量 (g)}} \times 100$$

と定義して見積もった。

## 3. 結果と考察

Fig. 1(b)は単孔隔壁を用いて作製したバルク体の Mg 拡散面表面外観である。単孔隔壁を用いた場合は、熱処理条件によらず、Mg が同心円状に拡散していく様子がみられ、多孔隔壁を用いたバルク体において観察された六角形構造は生成しなかった。700°Cでは Mg の拡散はほとんどみられなかったが、1000°C, 48 hの熱処理では顕著に Mg の拡散がみられた。反応率  $\mu$  の熱処理時間依存性を Fig. 2に示す。熱処理時間とともに  $\mu$  は増大する傾向がみられた。また、高温ほど  $\mu$  が大きくなる傾向にあり、700°Cでは非常に小さく、1000°Cでは800, 900°Cと比較して約2-3倍大きかった。高温で  $\mu$  が高い理由の一つとして、金属 Mg の平衡蒸気圧が沸点1100°Cに近づくにつれて上昇することが挙げられる。

Fig. 3(a)は二孔隔壁を用いて作製したバルク体の Mg 拡散面表面外観である。二孔隔壁を用いた場合も、二孔の中心部から同心円状に広がるように Mg は拡散しており、六角形構造の生成は観察されなかった。Fig. 3(c)は二つの Mg 拡散孔を通して切断した断面(Fig. 3(b)中の点線

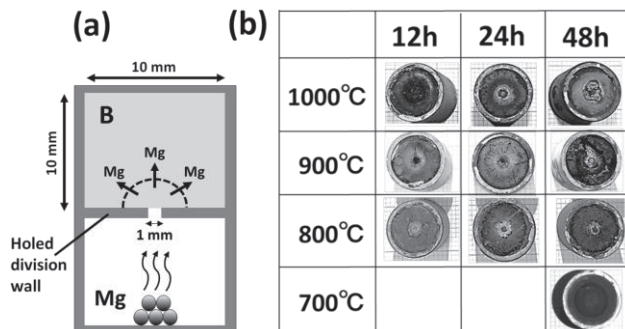


Fig. 1 (a) Conceptual diagram of the MVT method. (b) Appearance of the surfaces for the bulks prepared with “1” holed division wall with various heating conditions.

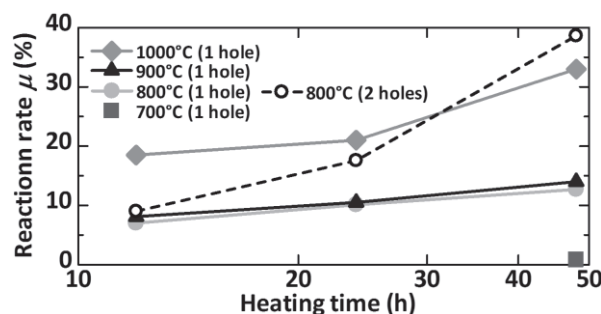


Fig. 2 Heating time dependence of reaction rate  $\mu$ .

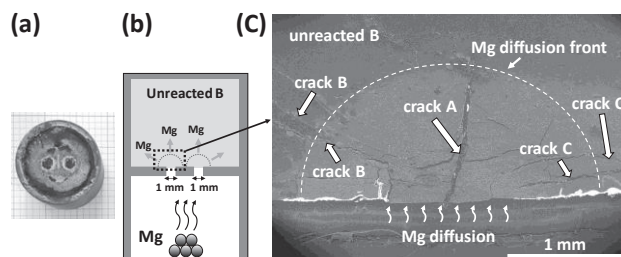


Fig. 3 Appearance and microstructure of a bulk prepared with “2” holed division wall heated at 800°C for 24 h. (a) Photograph of the bulk. (b) Conceptual diagram of the MVT with “2” holes. (c) Back scattered electron image of the cross-sectional area indicated by dotted box in (b).

囲った部分)の反射電子像である。中央下部の Mg 拡散孔を起点に同心円状に Mg が拡散した領域(明るい灰色)がみられるが、もう一つの拡散孔がある右側で Mg 拡散領域が拡大しており左右非対称であった。Mg 拡散孔を起点に発達したクラック A、白破線で示した Mg 拡散フロントに対して垂直に、拡散孔から放射状方向に発達したクラック B、バルク表面に対して平行に発達したクラック Cが生じた。Mg 拡散が重なった領域に存在するクラック Cは二孔隔壁を用いた際に生じる特徴的クラックであると考えられる。Fig. 2に示すように、二孔隔壁を用いて作製したバルク体の  $\mu$  は、単孔隔壁を用いた場合と比較して約1.2-3倍大きかった。

## 参考文献

1. J. Nagamatsu *et al.*, *Nature* **410**, 63 (2001).
2. A. Yamamoto *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **20**, 658 (2007).
3. 佐野川悠ら、第94回低温工学・超電導学会 p.23 (2017).

# MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> を炭素源に用いた MgB<sub>2</sub> バルクの物性

## Physical Properties of MgB<sub>2</sub> Bulks using MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> as Carbon Source

澤田 百々子, 高木 菜摘, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大); 児玉 一宗, 田中 秀樹 (日立)

SAWADA Momoko, TAKAGI Natsumi, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.);

KODAMA Motomune, TANAKA Hideki (Hitachi)

E-mail: c5617051@aoyama.jp

### 1. はじめに

MgB<sub>2</sub>は無配向の多結晶体でも高い $J_c$ を示すが、磁場下で急激に減衰することが課題である。MgB<sub>2</sub>では粒界が主要なピンニングサイトであることから、磁場中 $J_c$ の改善方法としては結晶粒の微細化や粒成長の抑制<sup>[1]</sup>、BサイトへのCドーピング<sup>[2]</sup>が知られている。しかし、Cの実効置換量は仕込組成より少ないことが多く、粒間結合の劣化や未反応不純物の残存を伴う。すなわち、超伝導特性や微細組織は炭素材料の反応性によって大きく変化することから、ドーピング量や焼成条件の最適化だけでなく、炭素材料の選択が磁場下での $J_c$ の改善に重要である。炭素源としてSiCやコロネンなどの炭化水素を用いた研究例が多いが、必ず副生成物を生じるため、今回我々はMg-B-C系に着目した。本研究では、MgB<sub>2</sub>と似た結晶構造を持つMgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>や高濃度CドーピングMgB<sub>2</sub>を新たな炭素材料として用いることで磁場中 $J_c$ の向上を試みている。従来MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>は1000°C以上の高温高圧力下で生成する物質と考えられていたが、MgB<sub>2</sub>と同様にPIT法により常圧下で焼成することで純度は低いもののMgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>が合成できることを見出し、前回報告した<sup>[3]</sup>。今回は、さらに純度の高いMgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>の合成を目指すとともに、MgB<sub>2</sub>に対する新しい炭素源としての特徴を調べた結果を報告する。

### 2. 実験方法

本研究では、Mg、Bおよび炭素原料の粉末を混合し焼成するin-situ法によりMgB<sub>2-x</sub>C<sub>x</sub>( $x=0-0.06$ )バルクを作製し超伝導特性を比較した。具体的には上記の混合粉末をSUS316管に充填後、両端を封じ、一軸プレスにより板状に成型し、石英管に空气中で封入し750–850°C、12–24hの様々な条件で焼成を行った。炭素源にはMgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>や予め合成した高濃度CドーピングMgB<sub>2</sub>を用い、比較として研究例の多いB<sub>4</sub>Cや微粒子C(カーボンブラック)を用いた試料も作製した。試料の微細組織と元素分布はSEM-EPMAにより調べ、構成相や格子定数、結晶性は粉末XRD測定により、超伝導特性はSQUID磁束計を用いた磁化測定と交流四端子法による抵抗率測定を行い評価した。また試料の実効C置換量 $x_A$ を以下の式を用いて算出した<sup>[4]</sup>。

$$x_A = 47.6 \times (0.3087 - a) \quad a [\text{nm}]: \text{試料の } a \text{ 軸長}$$

### 3. 結果と考察

PIT法によりMgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>を作製する際に、BとCの混合粉末をMgと分けて金属管に充填する拡散法の採用により900°Cという比較的低温での熱処理によりMgOなどの不純物が少ない高純度のMgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>が得られた。作製したMgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>粉末とそれをドーピングした3%CドーピングMgB<sub>2</sub>バルクの研磨面の二次電子像をFig. 1に、様々な炭素源をドーピングしたMgB<sub>2</sub>バルク(850°C、

12h焼成)の20Kにおける $J_c$ の磁場依存性をFig. 2に示す。高純度のMgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>粉末の粒径はせいぜい0.5 $\mu\text{m}$ と小さいことがわかった。また、実効C置換量は小さいもののMgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>ドーピングMgB<sub>2</sub>は比較的優れた磁場中 $J_c$ 特性を示した。

また高濃度CドーピングMgB<sub>2</sub>を炭素源として3%CドーピングMgB<sub>2</sub>を作製する場合には、実質的に原料粉末に既製のMgB<sub>2</sub>を混合するpremix法となるため、premix比が1:1となるようにノンドーピングMgB<sub>2</sub>を混合し調整した。講演では、C濃度の不均一分布や微細組織制御と超伝導特性との相関についても報告する。

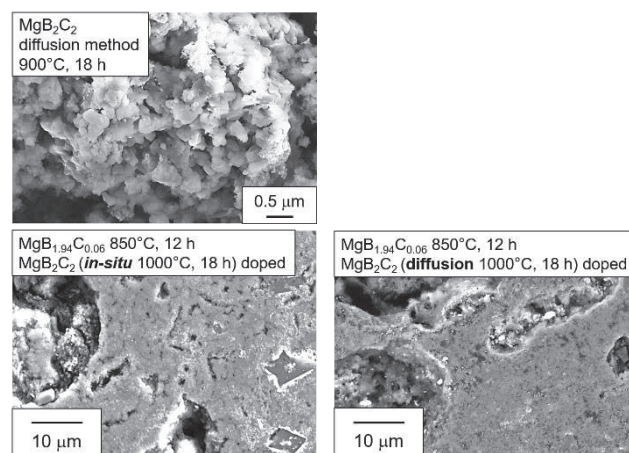


Fig. 1 Secondary electron images of MgB<sub>2</sub> powder and MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> doped MgB<sub>2</sub> bulks.

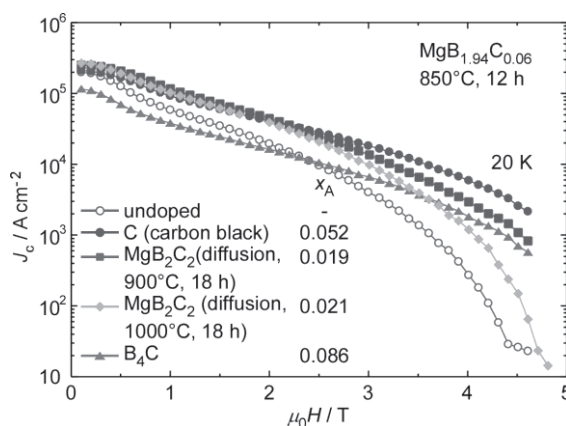


Fig. 2  $J_c$ - $H$  curves at 20 K of MgB<sub>1.94</sub>C<sub>0.06</sub> bulks prepared from various carbon sources.

### 参考文献

- [1] R.M. Scanlan *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **46** (1975) 2244-2249.
- [2] S.X. Dou *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3419-3422.
- [3] M. Sawada *et al.*, *Abstracts of CSSJ Conference*, **94** (2017) 85.
- [4] A. Yamamoto *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 1323-1328.

# Premix-PICT-Diffusion 法により作製した高密度 MgB<sub>2</sub> バルクの微細組織制御 Control of microstructure of dense MgB<sub>2</sub> bulks prepared by Premix-PICT-Diffusion method

高木 菜摘, 澤田 百々子, 伊藤 晃, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大); 児玉 一宗, 田中 秀樹 (日立)

TAKAGI Natsumi, SAWADA Momoko, ITO Hikaru, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.);

KODAMA Motomune, TANAKA Hideki (Hitachi)

E-mail: c5617053@aoyama.jp

## 1. 緒言

MgB<sub>2</sub> は原料が豊富、合成が比較的容易でかつ化学的に安定であるなどの長所を持ち、その線材は MRI、磁気浮上列車用の磁石や送電などへの応用が期待されているが、MgB<sub>2</sub> 材料の広範な応用に対しては特に磁場中の臨界電流特性の改善が不可欠である。一方、基礎的な MgB<sub>2</sub> 多結晶体の臨界電流特性を決定する様々な複合的な因子の理解も十分ではない。無配向 MgB<sub>2</sub> 多結晶体の臨界電流特性の主な支配因子は、純度、充填率、粒界密度であり、充填率が 100%に近い粒間結合に優れる多結晶体の作製には B と MgB<sub>2</sub> の混合粉末の圧粉体に Mg を拡散させる Premix-PICT-拡散法[1]が適している。また結晶粒界は MgB<sub>2</sub> における主なピンニングセンターであり、粒界の高密度化には微細な原料 B 粉末の使用や低温焼成による粒成長の抑制が有効である。本研究では、Premix-PICT 拡散法により高純度、高充填率の MgB<sub>2</sub> バルクを作製し、その臨界電流特性、微細組織の評価より、臨界電流特性決定因子の理解を深めることを目指している。

## 2. 実験方法

Premix-PICT 拡散法により充填率~80%を超える高密度 MgB<sub>2</sub> バルクを様々な焼成条件下で作製した。まず、あらかじめ B と混合する MgB<sub>2</sub> は *in-situ* 法および PICT 拡散法 [2]により合成した。これと B の混合比を系統的に変えた混合粉末の圧粉体と Mg(#200 および 粒径 1 mm)を SUS316 管内に封入し、さらに石英管に封入し熱処理を行った。PICT 拡散法での Premix する MgB<sub>2</sub> の合成、および Premix-PICT 拡散法での高密度 MgB<sub>2</sub> バルクに対するプレアニールは、最終的に得られる MgB<sub>2</sub> バルクに含まれる MgO を減らすことを目的として行ったものである。得られた試料の微細組織は SEM により観察し、超伝導特性は SQUID 磁束計による磁化測定により評価した。

## 3. 結果と考察

800°C、72 h の熱処理により様々な MgB<sub>2</sub>(*in-situ* 法)と B の混合比の圧粉体に Mg を拡散させたところ、Fig. 1 に示すように混合粉末中の MgB<sub>2</sub>: B = 1 : 3 で充填率は~96.8% になり、同時に  $J_c$  特性が改善することがわかった。一連の結果は拡散反応で生成した MgB<sub>2</sub> が主に高い  $J_c$  を担う強い粒間結合を作ること示唆している。そこで Premix する MgB<sub>2</sub> の純度を高めるために PICT-拡散法で作製したところ、MgO の含有量が低減した。さらに MgO の生成を抑制するため Premix-PICT 拡散法による高密度 MgB<sub>2</sub> バルクの作製においてプレアニール(650~700°C, 12 h)過程の追加を行った。Fig. 2 に様々な条件下で作製した試料の 20 K における  $J_c$ - $H$  特性を示す。 $J_c$  の顕著な改善はこれまでのところないが、 $J_c$  の再現性は良く、また、高密度 MgB<sub>2</sub> バルク

に含まれる MgO は大きく低減した。研磨面の微細組織の解析より求めた粒界密度と焼成条件、純度および  $J_c$  の関係についても報告する。

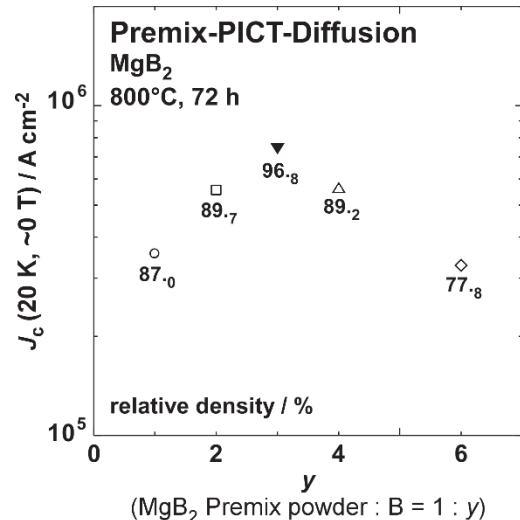


Fig. 1 Relationship between premix ratio  $y$  and  $J_c$  (20 K, ~0 T). Relative density is shown below each plot.

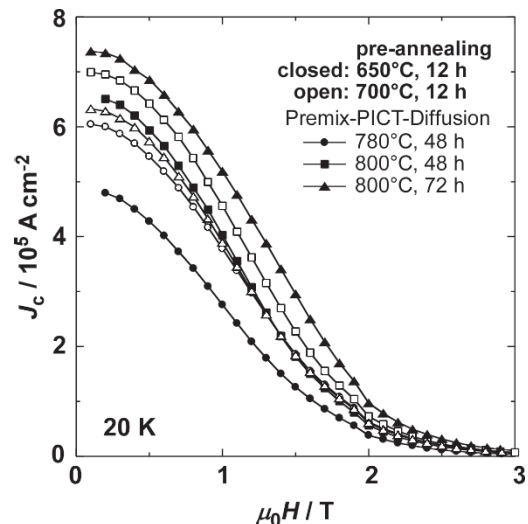


Fig. 2  $J_c$ - $H$  curves at 20 K of dense MgB<sub>2</sub> bulks prepared with pre-annealing process at 650°C or 700°C before Premix-PICT-Diffusion. Premixed MgB<sub>2</sub> powders were prepared by PICT-Diffusion at 900°C for 12 h.

## 参考文献

- [1] I. Iwayama, *et al.*, *Physica C* **460-462** (2007) 581-582.  
[2] S. Ueda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 222502.



# スウェージ加工を適用して作製した *in situ* PIT 7 芯 MgB<sub>2</sub> 線材の組織と特性

## Microstructure and superconducting properties of *in situ* PIT 7-filamentary MgB<sub>2</sub> wires fabricated with swaging

熊倉浩明(NIMS), 齊藤 祐亮, 村上 雅人(芝浦工大)

KUMAKURA Hiroaki, SAITO Yusuke, MURAKAMI Masato (Shibaura Institute of Technology)

E-Mail:KUMAKURA.Hiroaki@nims.go.jp

### 1. はじめに

最も一般的な MgB<sub>2</sub> 線材作製法である *in situ* PIT 法においては、得られる MgB<sub>2</sub> コアの充填率が低いために、高い臨界電流密度  $J_c$  が得られないという難点がある。我々はこれまでに、*in situ* PIT 法による MgB<sub>2</sub> 単芯線材において、鉄チューブに Mg と B の混合粉末を充填したピレットに対して、ピレットから最終径の線材にいたるまでスウェージングマシンによって加工すると Mg 粒がフィラメント状に加工されるとともに、また Mg+B コアの充填率が向上して高い  $J_c$  が得られることを発表した。今回は同様のスウェージング加工によって 7 芯線材を作製し、通常の溝ロール加工+ダイス加工による 7 芯線材と組織ならびに臨界電流特性を比較した。

### 2. 実験方法

外径 6mm、内径 3.5mm の純鉄チューブに 4.5%のカーボンをコートしたボロン B(CCB)と Mg の混合粉末を充填し、スウェージング加工のみで径 1mm の線材に加工した。また、C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> を添加した B 粉末を用いて同様に 1mm 径の線材を作製した。これららの線材から長さ 50mm の短尺線材を切り出し、7 本を束ねてさらに外径 6mm、内径 3.5mm の鉄チューブに挿入してスウェージ加工によって径 1mm の 7 芯線材に加工した。また溝ロール圧延とローラーダイス線引を用いて同様に 7 芯線材を作製した。加工した線材を 600-700°C においてアルゴン雰囲気下で 1 時間熱処理した。線材の臨界電流  $I_c$  を 4.2K、磁界中で 4 端子抵抗法により測定した。作製した線材の組織は光学顕微鏡 (OM) および走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。MgB<sub>2</sub> 充填率の評価として、熱処理後の MgB<sub>2</sub> コアの硬さをビッカース硬さ試験器により調べた。

### 3. 結果と考察

スウェージ加工並びに溝ロール+ダイス加工した熱処理後の横断面組織を Fig.1 に、長手方向の断面組織を Fig. 2 に比較して示す。横断面においては、いずれも MgB<sub>2</sub> フィラメントは不規則な形状をしており、これはスウェージ加工した単芯線材においては円状のフィラメント断面構造が得られる点で異なっている。しかしながら線材長手方向では、スウェージ加工した線材では Mg 粒は細長いフィラメント状に加工されることに対応して、フィラメント状の MgB<sub>2</sub> が得られており、単芯線材と同様の結果が得られた。溝ロール+ダイス加工においても Mg 粒は多少は細長く加工され、フィラメント状の MgB<sub>2</sub> が得られるが、フィラメント組織は明らかにスウェージ加工した線材の方が溝ロール+ダイス線引よりも優れていることがわかる。また、スウェージ加工ならびに溝ロール+ダイス線引した B(CCB)線材の MgB<sub>2</sub> コアのビッカース硬さは、それぞれ平均値で 303、198 であり、スウェージ加工によってはるかに高いビッカース硬さが得られた。これは、スウェージ加工によって MgB<sub>2</sub> コアの高い充填率が得られることを示している。

Fig. 3 には今回の実験で作製した MgB<sub>2</sub> 線材の 4.2K における  $J_c$ - $B$  特性を示す。カーボンコートした B 粉末の場合は 600°C で、また C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> 添加した場合は 700°C で最も高い  $J_c$  が得られた。両者ともに溝ロール+ダイス線引に比べてスウェージ加工によってはるかに高い  $J_c$  の得られることがわかる。C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> 添加した線材の  $J_c$  はカーボンコート B 粉末を用いて作製した線材よりも低いが、これは熱処理

温度が 700°C と高く、結晶粒の粗大化が進むためと考えられる。これらの結果は単芯線材と同様であり、スウェージングによる線材加工が多芯線材に対しても有効であることがわかった。

講演では、少し大きな径のピレットから出発してスウェージングによる線材加工率を上げた場合の結果についても報告する。

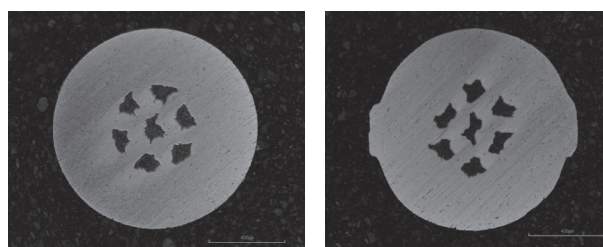


Fig. 1 Transverse cross sections of 7-filamentary MgB<sub>2</sub> wires cold worked with swaging(left) and groove rolling and roller drawing(right). The wires were heat treated at 600°C for 1 hr.

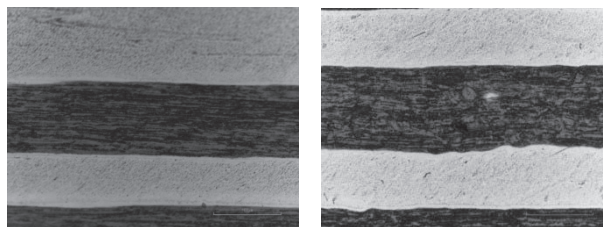


Fig. 2 Longitudinal cross sections of 7-filamentary MgB<sub>2</sub> wires cold worked with swaging(left) and groove rolling and roller drawing(right). The wires were heat treated at 600°C for 1 hr.

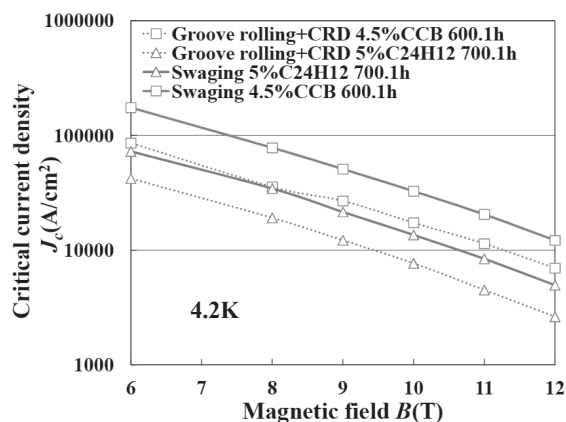


Fig. 3  $J_c$ - $B$  curves at 4.2K of 7-filamentary MgB<sub>2</sub> wires cold worked with swaging and groove rolling + roller drawing. 4.5% carbon coated B(CCB) and 5% C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> added B were used.

### 謝辞

本研究は JST 先端的低炭素化技術開発事業 (ALCA) の助成を受けて実施したものである。

# 磁性シース MgB<sub>2</sub> 多芯線材における局所臨界電流分布の 非破壊評価に関する検討

## Nondestructive Characterization of Local Critical Current Distribution in MgB<sub>2</sub> Multi-filamentary Wire with Magnetic Sheath

坊地 修平, モハン シヤム, 東川 甲平, 井上 昌睦(九大);

鈴木 孝明, 西 和也, 児玉 一宗, 田中 秀樹(日立製作所); 木須 隆暢 (九大)

BOUCHI Shuhei, MOHAN Shyam, HIGASHIKAWA Kohei, INOUE Masayoshi (Kyushu Univ.);

SUZUKI Takaaki, NISHI Kazuya, KODAMA Motomune, TANAKA Hideki (Hitachi Ltd.); KISS Takanobu (Kyushu Univ.)

E-mail: s.bouchi@super.ees.kyushu-u.ac.jp

### 1. はじめに

現在応用に向けて長尺の MgB<sub>2</sub> 線材の研究が盛んに行われている。長尺の MgB<sub>2</sub> 線材の特性は局所特性低下部により制限されるため、局所的な特性の評価が必要とされる。また、長尺線材の品質管理まで考えた場合には、非破壊的な評価技術の確立が不可欠となり、磁気的手法はその候補として挙げられる。しかし、現在商用の MgB<sub>2</sub> 線材は主に磁性シースを有しているため、磁気的手法では特性の評価が困難であった。そこで我々は、磁性シース材の飽和磁場領域を利用した手法を提案しており、既に単芯線材の局所臨界電流分布の評価に成功している。そこで本研究では、商用では一般的となる多芯線材について、本手法の適用可能性を検証した。

### 2. 方法

評価対象とした試料は、in-situ PIT 法によって作製された MgB<sub>2</sub>10 芯線であり、Fig. 1(a)にその断面図を示す。この線材は鉄やモネルといった磁性体をシースとして有している。10 mm 長の線材を走査型ホール素子磁気顕微鏡システムの冷却ステージに Fig. 1(b)のように設置し、外部磁界を印加した際の線材表面の磁界分布を測定した。得られた磁界分布を再現するフィラメントの臨界電流密度  $J_c$  をフィッティングパラメータとすることで、線材の臨界電流を評価した。

### 3. 結果・考察

Fig. 2 に試料温度 5 K において外部磁界 3 T を印加した際に得られた磁気像を示す。減磁時と増磁時の結果を示しているが、増磁時においても線材部の磁界強度が高いため、この磁気像の大部分は磁性シースの影響によるものであるためこのままでは超伝導フィラメント由来の磁気信号の観察が困難である。上記外部磁界強度において磁性体は飽和しているため、超伝導フィラメントの磁化が反転している両者の差分を取ることで磁性シースによる影響を除することができる。よって差分による磁気像 Fig. 2(c)は超伝導フィラメント由来の磁界分布となり、これによりこの線材は均一な特性を有していることが分かる。Fig. 3 に示す様に、線材直上における幅方向の磁界分布を理論解析と比較し、フィラメントの  $J_c$  をフィッティングパラメータとして決定した。理論解析において、各フィラメントの  $J_c$  は等しいと仮定し、フィラメントのサイズならびに位置は試料の断面観察の結果をもとに決定した。この結果から線材の臨界電流を求め、四端子法の測定結果と比較したものを Fig. 4 に示す。両者には定量的に良い一致が見られ、この結果は本解析の妥当性を示している。さらに、四端子法では評価の困難な高い臨界電流値を有する領域も評価できることがわかる。以上により、商用線材の評価において不可欠となる磁性シースと多芯構造への対応が可能となり、本手法は MgB<sub>2</sub> 線材の非破壊品質評価の基盤技術になるものと期待できる。

#### 参考文献

[1] H. Tanaka *et al.*: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **27** (2017) 4600904.



Fig. 1. Photographs of the sample: (a) the cross section [1], and (b) a 10-mm-long piece for the measurement.

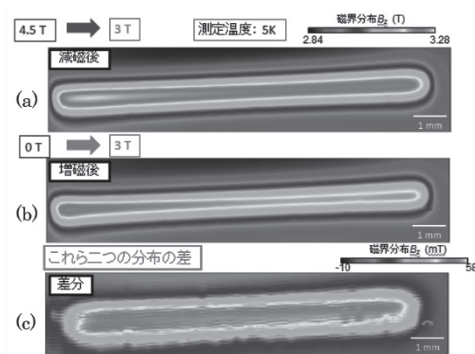


Fig. 2. Experimental results on magnetic micrographs at 5 K (a) with external magnetic field history of 4.5 → 3 T, (b) with 0 → 3 T, and (c) the difference between (a) and (b).

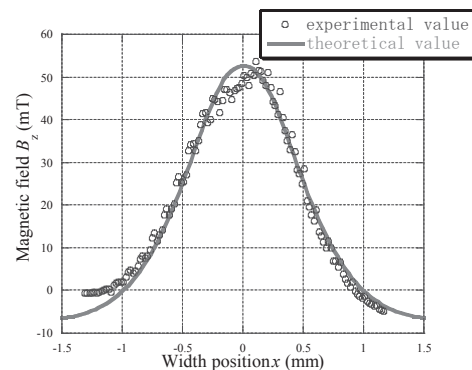


Fig. 3. Comparison of magnetic field distributions in width direction at a longitudinal position between the experimental and analytical results.

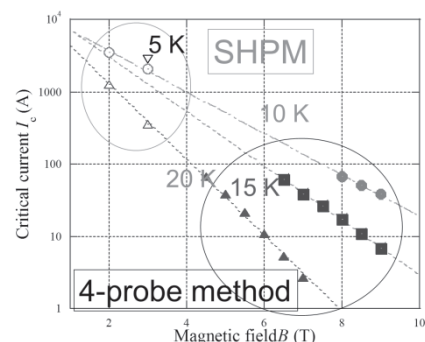


Fig. 4. Comparison of the estimated critical current value with that by the four-probe method.

# 高密度 MgB<sub>2</sub> 線における機械的負荷耐性の実験的検討

## Experimental study of tolerance to mechanical load on dense MgB<sub>2</sub> wire

田中秀樹, 鈴木孝明, 児玉一宗, 小瀧博司 (日立製作所)

TANAKA Hideki, SUZUKI Takaaki, KODAMA Motomune, KOTAKI Hiroshi (Hitachi, Ltd.)

E-mail: hideki.tanaka.cj@hitachi.com

### 1. はじめに

MgB<sub>2</sub>線材は液体ヘリウムを必要としない中温(20K前後)で使用可能な超電導線材として期待されているが、磁場中 Jc 特性に改善の余地がある。また、MgB<sub>2</sub>への焼成反応後にコイル状に巻線する React & Wind 法にてコイルを作製する場合、線材の I<sub>c</sub> 劣化を避けるために、I<sub>c</sub>の張力/曲げひずみ依存性を把握しておくことが重要である。先行研究において、MgB<sub>2</sub>線材の冷却中のひずみ依存性は多数報告されている[例えば1]が、室温で印加したひずみに対する検討は多くない。そこで本研究では、一般的な In-situ PIT 法で作製した MgB<sub>2</sub>線材と、我々が提案している高密度 MgB<sub>2</sub>線材[2]とを対象に、室温で印加した引張り/曲げひずみと I<sub>c</sub>との関係を実験的に検討した。

### 2. 実験方法

In-situ PIT 線と、高密度 PIT 線の2種類の MgB<sub>2</sub>線材に対して、室温中で機械負荷を印加した後に、除荷してから I<sub>c</sub>特性を測定した。引張り負荷印加には、オートグラフ(島津製作所, AG-100kNXplus)を用いた。その際、線材両端のチャック間距離を 50 mm とした。引張り力を増加させつつ線材に貼り付けたひずみゲージ(FBY-06, 東京測器研究所)の応答を観測した。曲げ負荷印加には、外径の異なる複数のボビンを用いた。曲げ回数は3回であり、曲げ負荷の印加と除荷の繰り返し中に線材の位相が変化しないよう、線材端部をボビンに固定し、固定端から他端に向かって線をボビンに沿わせることで所望の曲げ負荷を与えた。I<sub>c</sub>測定は電圧タップ間距離を 5 mm とし、一般的な四端子法を用いて実施した。

### 3. 結果

Fig.1 に、室温で引張り負荷を印加・除荷した In-situ PIT 線(線径 1.5 mm)に対する、液体ヘリウム冷却中での I<sub>c</sub>測定における電流電圧曲線を示す。室温で加えた引張りひずみ  $\varepsilon_T = 0.17\%$ と  $0.19\%$ の間で、電界基準 1 uV/cm に基づく I<sub>c</sub>の低下を確認した。また、 $\varepsilon_T = 0.19\%$ においては、電流掃印途中から電流電圧曲線におけるノイズ的な波形を観測した。これは部分的に劣化したフィラメントとから健全なフィラメントへの電流の分配に起因すると推測している。

Fig.2 に曲げ負荷を印加・除荷した場合の測定結果を示す。曲げひずみ  $\varepsilon_B = 0.19\%$ と  $0.22\%$ の間で、電界基準 1 uV/cm に基づく I<sub>c</sub>は低下しており、さらに  $\varepsilon_B = 0.22\%$ の線材においてノイズ的な波形を取得した。Fig.3 に同試験結果から得た I<sub>c</sub>(曲げなしサンプルで規格化)と n 値の曲げひずみ依存性を示す。曲げひずみ 0.19%の線材は、I<sub>c</sub>の値は曲げ無し線材と比べて 13%程度高いが、n 値が低下し始めており、これはフィラメントが局所的に傷んでいることを示唆している。

このように、本報告で用いた In-situ PIT 法で作製した MgB<sub>2</sub>線材は、室温での機械的負荷に対して 0.18%~0.19%の引張り・曲げひずみで、フィラメントの一部が劣化することが明らかとなった。高密度 MgB<sub>2</sub>線材におけるひずみ耐性特性は当日合わせて報告する。また、MgB<sub>2</sub>線材のひずみ耐性は、熱処理条件にも依存するという報告[3]があり、熱処理条件に対する検討は今後の課題である。

### 謝辞

本研究の一部は、科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素化技術開発(ALCA)の支援を受けて行われた。

### 参考文献

1. G. Nishijima *et al Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012) 054012.
2. M. Kodama *et al Supercond. Sci. Technol.* **30** (2017) 044006.
3. P. Kováč *et al Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 105028.

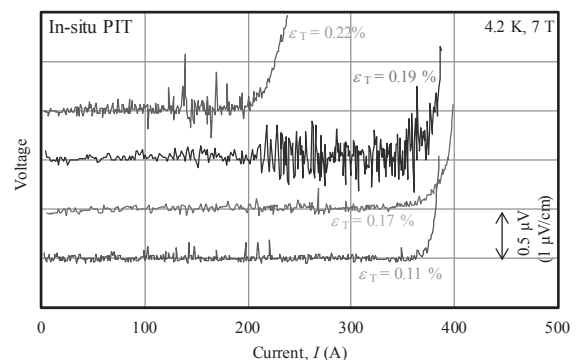


Fig.1 I-V curves on tensioned sample wires.  $\varepsilon_T$  means the tensile strain at RT measured by strain gages.

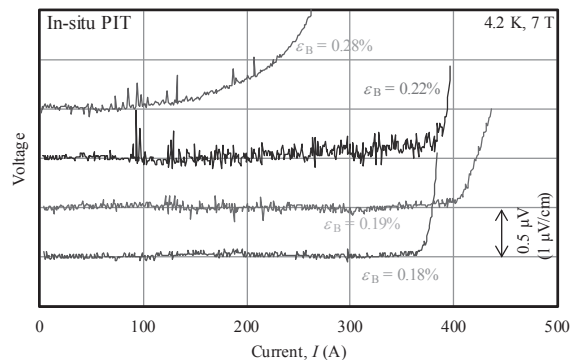


Fig.2 I-V curves on bended sample wires.  $\varepsilon_B$  means the bending strain calculated by  $\varepsilon_B = r_F / (r_B + r_W)$ , where  $r_F$  is the radius of the outer circle of the filament area as shown in the insertion of Figure 3, and  $r_B$  is the outer radius of the bobbin used for wire bending and  $r_W$  is the radius of the wire.

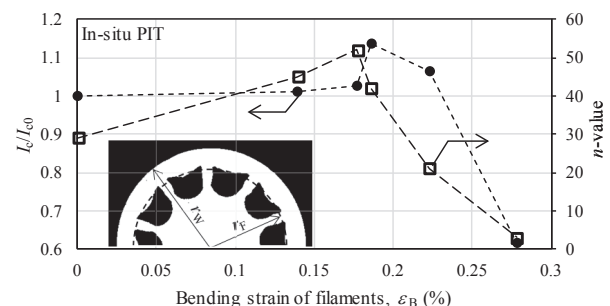


Fig.3 Bending strain dependence of I<sub>c</sub> and n-value on bended sample wires. I<sub>c0</sub> means the I<sub>c</sub> of non-bended wire and n-values were measured at  $E = 10^5 - 10^4$  V/m.

## 熱処理前の曲げ歪が MgB<sub>2</sub> 素線の臨界電流に及ぼす影響

### Influence of bending strain before heat treatment on critical current of MgB<sub>2</sub>

上林 昌弘, 水落 空, 神保 茉那, 桑原 優介, 高尾 智明, 谷貝 剛(上智大学); 新富 孝和, 槇田 康博(KEK); 濱島 高太郎, 駒込 敏弘, 塚田 謙一(前川製作所); 平野 直樹(中部電力); 富田 優, 恩地 太紀(鉄道総合研究所);

Kamibayashi Masahiro, Mizuochi Sora, Jimbo Mana, Kuwabara Yusuke, Takao Tomoaki, Yagai Tsuyoshi (Sophia Univ.); Shintomi Takakazu, Makida Yasuhiro (KEK); Hamajima Takataro, Komagome Toshihiro, Tsukada Kenichi (Mayekawa MFG Co., LTD.); Hirano Naoki (Chubu Electric Power Co., Inc.); Tomita Masaru, Onji Taiki (RTRI)

E-mail: mskm235711@gmail.com

#### 1. はじめに

MgB<sub>2</sub>線は、臨界温度 39 K であり、安価で資源が豊富であることから、エネルギー貯蔵装置用のコイルなど将来の実用化が期待されている。また、超電導応用機器に利用するためには、撚線作製による大容量化も必要となる。しかし、コイルや撚線作製の際、曲げ歪による素線の劣化が懸念される。そこで、フィラメントにかかる熱処理前の歪み率を変えたサンプルを作製し、臨界電流の変化を測定することで、臨界電流-歪み率特性の調査を行った。

#### 2. 加えた曲げ歪

Hyper Tech 社の公表する熱処理前の許容曲げ歪は 4% であり、本実験ではストレート線と最外層フィラメントにかかる歪み率が 2~5% のサンプルを用意した。ストレート線は 85 mm、歪を加えたサンプルは、曲げ歪み部を 15 mm に固定し、曲率半径と中心角を決めた。Fig. 1 を参照し、素線の中心から最外層フィラメントまでの距離を  $r$  [mm]、曲率半径を  $\rho$  [mm] とした時の線に加わる曲げ歪  $\varepsilon$  は次式のように表される。

$$\varepsilon = \frac{r}{\rho} \times 100$$

$r$  は個々のフィラメントの位置によって若干のばらつきがあるが、平均すると 0.3 mm であった。よって、上の式において  $r = 0.3$  とし、 $\varepsilon$  を 2~5% まで変化させることで曲率半径  $\rho$  を算出した。用意したサンプルのパラメータを Table 1 に示す。

Table 1. Bending strain and curvature radius

Bending strain [%]	Curvature radius [mm]	Central Angle [degree]
0		
2.0	15	57.3
3.0	10	85.9
4.0	7.5	115
5.0	6.0	143

#### 3. サンプル作製

サンプルには Hyper Tech 社製の MgB<sub>2</sub> 線材(線径 0.83 mm, 30 フィラメント, フィラメント占有率 20%, モネル被覆)を使用した[1]。個々のサンプルの曲率に沿った溝加工を施した SUS 板を用意し、溝に MgB<sub>2</sub> 線を添わせて固定した。I<sub>c</sub> 基準となるストレート線と、SUS 板に固定したサンプルを同時に熱処理した。

#### 4. 測定条件

4 端子法により、それぞれのサンプルへの通電を行った。用意された GFRP のホルダには、サンプルを乗せるための溝加工、及びその中央付近直下に、セルノックス温度センサ用の深い溝が施された。溝に設置されたサンプルはグリースで埋められ、セルノックス温度センサはサンプルとカプトンテープを挟んで隣接していた。外部磁場は 0T であり、冷凍機による伝導冷却でサンプルの設定温度は 29 K とした。測定区間は、ストレート線は中央の 40 mm、曲げ歪を加えたサンプルは曲げ部分の 15 mm であり、I<sub>c</sub> 基準は 1 μV / cm であった。

#### 5. 測定結果

0T, 29 K における測定結果を Fig. 2 に示す。ストレートのサンプルの臨界電流を 100% とし、最外層フィラメントにかかる 2, 3, 4, 5% の曲げ歪を加えたサンプルの規格化臨界電流は、それぞれ 98, 83, 79, 48% となった。Hyper Tech 社の公表する許容曲げ歪 4% までは大きな劣化がみられなかったが、5% で大きな劣化がみられた。

#### 6. まとめ

MgB<sub>2</sub> 線に熱処理前に歪を加え、臨界電流を測定することで特性が劣化するかどうかを調査した。その結果、加えた歪が大きくなると臨界電流の劣化も大きくなった。また、5% の曲げ歪を加えた時に I<sub>c</sub> が急激に劣化した。以上の結果から、撚線時やコイル巻き線加工時に、熱処理前の歪みが 4% 以下になるように制御する必要がある。

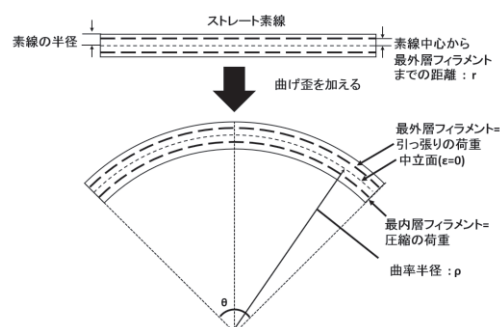


Fig. 1. Strand condition when strain was applied.

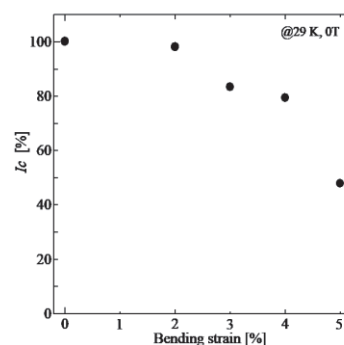


Fig. 2. Normalized critical currents at 29 K, 0T

#### 参考文献

- M. Tomsic et al. : "Development of magnesium diboride (MgB<sub>2</sub>) wires and magnets using in situ strand fabrication method," Physica C, vol. 456, 2007, pp. 203-208.

## Bi2223 線材に対する加圧 1 次焼成効果

## Effect of over pressure on 1st sintering process of Bi2223 tapes

小池 遼, 田中 智之, 元木 貴則, 下山 淳一 (青学大); 武田 泰明 (東大院工);

中島 隆芳, 小林 慎一, 加藤 武志 (住友電工)

KOIKE Ryo, TANAKA Tomoyuki, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama Gakuin Univ.);

TAKEDA Yasuaki (The Univ. of Tokyo);

NAKASHIMA Takayoshi, KOBAYASHI Shin-ichi, KATO Takeshi (Sumitomo Electric Industries)

E-mail: c5617049@aoyama.jp

## 1. はじめに

現在、Bi2223 線材(DI-BSCCO<sup>®</sup>)は相生成を目的とした大気圧 1 次焼成( $P_{O_2} \sim 8$  kPa,  $\sim 840^\circ\text{C}$ ,  $\sim 100$  h)と、緻密化、配向度強化を目的としたロール圧延および結晶成長に伴う空隙発生を抑制する加圧雰囲気下での 2 次焼成( $P_{\text{total}} = 30$  MPa,  $P_{O_2} \sim 8$  kPa,  $\sim 840^\circ\text{C}$ ,  $\sim 100$  h)により製造されており[1]、長尺量産線材の  $I_c$  (77 K)は 200 A に達している[2]。一方、我々はこれまでに  $P_{O_2} < 5$  kPa での焼成が Bi2223 相の生成を速やかにすることを報告してきた[3]。そこで本研究は高  $I_c$  線材の作製プロセス短縮を目的として、Bi2223 線材に対する低  $P_{O_2}$  下での加圧 1 次焼成が相生成および超伝導特性に与える影響を調べている。

## 2. 実験方法

通常の銀シース 1 次圧延テープに対して様々な全ガス圧下 ( $P_{\text{total}} = 0.1\text{--}30$  MPa)で 1 次焼成のみを行い Bi2223 線材を作製した。焼成温度は Bi2223 相の生成が最も速やかな  $825^\circ\text{C}$  とした。加圧焼成には  $O_2$ -Dr. HIP を用い、 $825^\circ\text{C}$  での酸素分圧は 3 kPa に固定した。一部の試料には金属組成制御を目的とした  $P_{O_2} = 500$  Pa,  $760^\circ\text{C}$ , 48 h の還元ポストアニールを施し、試料の酸素量は空气中  $600^\circ\text{C}$  からの急冷によりキャリアの最適ドーピング状態となるように制御した。試料の微細組織および局所組成は EPMA により、構成相および  $c$  軸長は表面 XRD から評価した。超伝導特性は SQUID 磁束計を用いた磁化測定、四端子法による通電測定より調べた。磁化測定においては磁場を線材表面に垂直に印加した。

## 3. 結果と考察

XRD パターンの  $2\theta \sim 33.8^\circ$  の 0014 (Bi2223)ピークと  $\sim 35.0^\circ$  の 0012 (Bi2212)を用いて算出した Bi2223 生成割合の焼成時間・全圧依存性を Fig. 1 に示す。全圧の増加に伴い、Bi2223 相生成の反応速度が低下していることがわかる。通常、Bi2223 相生成時には体積の増加が見られ、大気圧下での 1 次焼成によって線材の厚さが  $\sim 5\%$  増加する。一方、加圧雰囲気下で 1 次焼成を行った線材の厚さの増加は 1-3% に留まり、大気圧下で作製した試料と比較して小さかった。このことは、加圧によって焼成中の体積増加の抑制、つまり結晶間の空隙発生の抑制が、2223 相の生成を遅くすることを示唆する結果である。逆に加圧 1 次焼成でもフィラメントの高密度化による  $I_c$  の向上が期待できる。加圧 1 次焼成した試料は ZFC 磁化の温度依存性においてより鋭い超伝導転移を示し、これは高密度化に由来した粒間結合の改善を意味している。

Fig. 2 に様々な全圧下で相生成した Bi2223 の  $c$  軸長の全圧依存性を示す。焼成時の全圧が高いほど  $c$  軸長が短くなる傾向が認められ、標準的な Bi2223 線材( $c = 37.08\text{--}37.10$  Å)より短くなることがわかった。 $c$  軸長の短縮は Sr サイトへの Ca, Bi 固溶や Bi サイトへの Pb 固溶量の増加を示唆しており、加圧雰囲気での相生成は固溶を促進することが考えられる。これまでのところ、加圧 1 次焼成によって作製した線材の  $I_c$  は大気圧下で作製した試料より低い、これには金属組成の違いが影響している可能性が高い。当日

は微細組織および金属組成と超伝導特性の関係についても議論する。

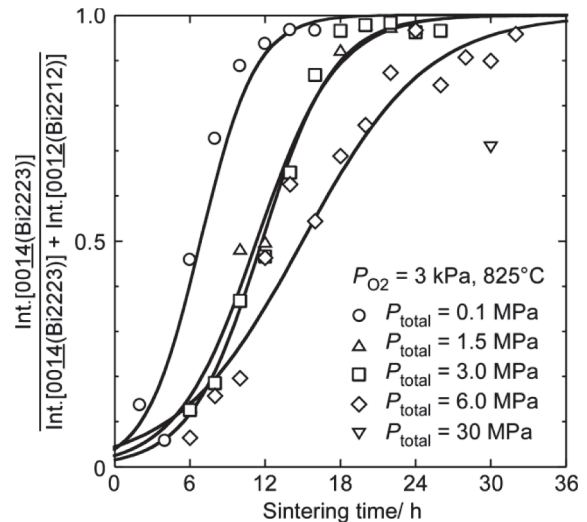


Fig. 1 Dependence of X-ray peak intensity ratio of Bi2223 on  $P_{\text{total}}$  and sintering time.

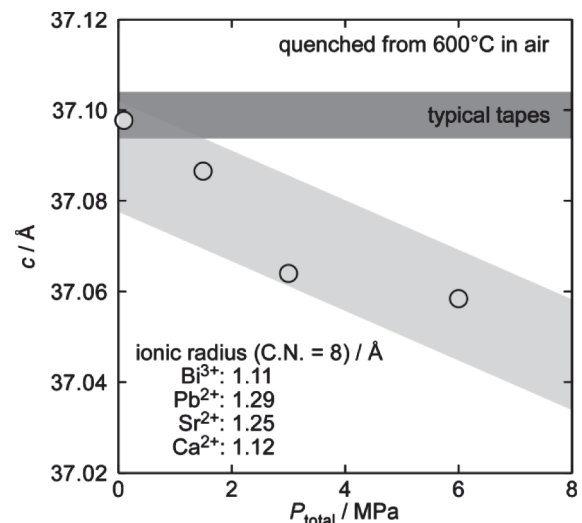


Fig. 2  $P_{\text{total}}$  dependence of  $c$ -axis length of Bi2223.

## 参考文献

- [1] K. Sato, S. Kobayashi, T. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012).
- [2] T. Nakashima, S. Kobayashi, T. Kagiya, M. Kikuchi, S. Yamade, K. Hayashi, K. Sato, G. Osabe, J. Fujikami, *Cryogenics* **52** (2012) 713–718.
- [3] R. Tajima, J. Shimoya, A. Yamamoto, H. Ogino, K. Kishio, T. Nakashima, S. Kobayashi, K. Hayashi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013)

# 高強度 DI-BSCCO 線材の実用化開発

## Practical development of DI-BSCCO wire with high strength

山出 哲, 長部 吾郎, 山崎 浩平, 菊地 昌志, 中島 隆芳, 武田 宗一郎, 岡田 朋之, 二木 健太, 小林 慎一, 林 和彦, 加藤 武志(住友電工); 長村 光造(応用科学研); 笠場 孝一(富山大学)

YAMADE Satoru, OSABE Goro, YAMAZAKI Kohei, KIKUCHI Masashi, NAKASHIMA Takayoshi, TAKEDA Soichiro, OKADA Tomoyuki, NIKI Kenta, KOBAYASHI Shin-ichi, HAYASHI Kazuhiko,

KATO Takeshi(Sumitomo Electric Industries, LTD.); OSAMURA Kozo(RIAS); KASABA Koichi(Univ. of Toyama)

E-mail: yamade-satoru@sei.co.jp

### 1. はじめに

当社では、1988 年に(Bi, Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (以降 Bi2223)の研究開発を開始し、DI-BSCCO(Dynamically-Innovative BSCCO)線材の臨界電流値(以降  $I_c$ )向上、高強度化開発を進めてきた。

$I_c$ の向上においては2004年に加圧焼結炉を導入し、現在までフィラメント中の Bi2223 の c 軸配向性の向上、加圧焼結炉での Bi2223 内の粒内組成制御、キャリア量制御等の様々な対策を進めてきた。

高強度化では、DI-BSCCO 線材の両面に補強材を張り合わせ半田接合をすることで線材の強度向上を進めてきた。補強材に銅合金、ステンレス鋼を用いて半田接合した HT-CA, HT-SS は、超電導ケーブルや船舶用モータで広く採用されている。一方で、20 テスラを超える高磁場マグネットや大口径マグネットの応用では、線材の引張強度は 400MPa 以上を必要とされており、2015年にHT-NX(Ni合金)を商品化に成功した[1]。

HT-NX の開発では、銅合金やステンレス鋼に比べて飛躍的に高い降伏応力を有する Ni 合金を補強材に用い、半田接合する時に補強材に高いテンションを加えること[2]で、半田接合後に残留圧縮歪みが増加し、引張歪み、引張応力に対して優れた耐性を与えることに成功した。その結果、引張試験後の  $I_c$  が引張前と比較して 95%を維持する許容引張応力は、443MPa となった。

今回、HT-NX の諸特性、疲労試験結果、比抵抗の高い HT-NX のスパイス方法の開発について報告する。

### 2. HT-NX の緒言

Type HT-NX の緒言を Table 1 に示す。引張強度、許容曲げ径ともに Type HT-CA, Type HT-SS を大きく上回る性能を有する。

### 3. Type HT-NX の引張疲労特性

液体窒素中で繰り返し速度 3cycle/s で疲労試験を 100,000 回行った。 $I_c$  は 4 端子法で試験前、各引張応力で印荷中に  $I_c$  測定し、 $I_c$  維持率を算出した。液体窒素中での許容引張応力が 400MPa に対して、100,000 回の繰り返し試験後も 370MPa の引張応用までは、 $I_c$  維持率は 0.95%以上であった (Fig. 1)。

### 4. スパイス方法の開発

Type HT-NX の補強材であるニッケル合金は、他補強材に比べて比抵抗が高く、同一スパイス長では、Type HT-CA の 20 倍も高い。この課題を解決するため、スパイスの方法の検討を進めている。方式としては、Splice A (従来型)、Splice B (開発)である (Fig. 2)。

77K における接続抵抗は、Splice A は 361nΩ に対して、Splice B では、52nΩ となり、Splice A に対して Splice B では、86%低減した。

Table 1. Specifications of Type HT-NX

	Type HT-CA	Type HT-SS	Type HT-NX
Average Width	4.5±0.1mm	4.5±0.1mm	4.5±0.2mm
Average Thickness	0.34±0.02mm	0.29±0.02mm	0.31±0.03mm
Reinforcement tape	Copper alloy (0.05mm <sup>1</sup> )	Stainless steel (0.02mm <sup>1</sup> )	Nickel alloy (0.03mm <sup>1</sup> )
$I_c$ (77K, Self Field)	170A, 180A, 190A, 200A		
Critical Wire Tension * (RT)	280N **	230N **	410N **
Critical Tensile Strength * (77K)	250 MPa **	270 MPa **	400 MPa **
Critical Tensile Strain * (77K)	0.3% **	0.4% **	0.5% **
Critical Bending Diameter * (RT)	60mm **	60mm **	40mm **

\* 95% 1 retention, \*\* Typical Value

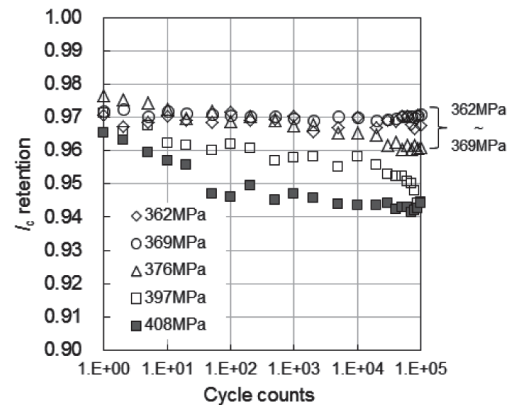


Fig.1 Variation of  $I_c$  measured at the loading step as function of number of stress cycle for each applied fatigue stress in HT-CA

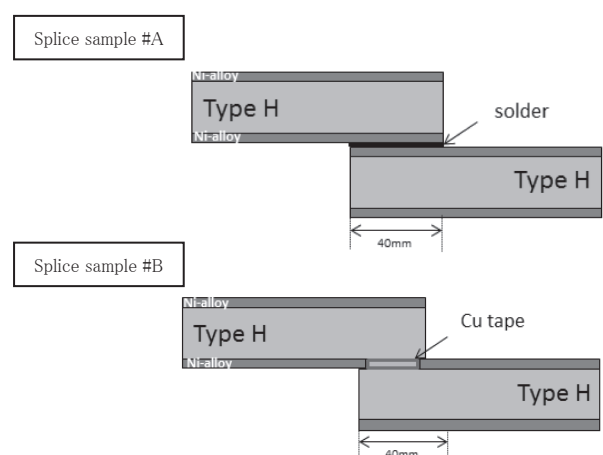


Fig.2. Schematic illustrations of spliced samples

### 参考文献

1. Nakashima, et.al. ASC2014, preprint
2. K.Yamazaki, et.al: Supercond. Sci. Technol., Vol 25(2012)p.054015

# 高強度BSCCO-2223線材の開発

## Development of High-Strength BSCCO-2223 Tapes

長村 光造 (応用科学研); 町屋 修太郎 (大同大); 長部 吾郎, 山崎 浩平, 加藤 武志 (住友電工);

HAMPSHIRE Damian (Durham 大)

OSAMURA Kozo (RIAS); MACHIYA Shutarou(Daido Univ); OSABE Goro, YAMAZAKI Kouhei, KATOU Takeshi (SEI);

HAMPSHIRE Damian(Durham Univ)

E-mail: kozo\_osamura@rias.or.jp

### 1. はじめに

先進 NMR および MRI の開発のためには現状の BSCCO-2223 および REBCO テープ線材を大きなフープ力に耐えるようにさらに高強度化することが求められる。本講演では BSCCO-2223 テープについて機械-超電導特性を改良する方法について検討した結果を報告する。

### 2. 試験方法

供試料には SEI で作製された3種類の SUS 及び 1 種類の Ni 合金テープ(NX30)をラミネートした BSCCO-2223 テープを用いた。引張応力下での臨界電流測定のためにテープを引張試験機に装着し絶縁した試料グリップを通して電流を流し、25mm 離れた電圧タップ間の電圧が 1  $\mu\text{V}/\text{cm}$  になった時を臨界電流とした。必要部分を液体窒素で冷却した。歪は Nyilas 型の伸び計で計測した。測定は例えばテープに引張応力  $R=350\text{MPa}$  印加した状態で臨界電流を測定し初期値との比  $I_c/I_{c0}$  を求める。次に応力をゼロ  $R=0$  の状態に戻し測定した値を  $I_{cr}/I_{c0}$  とする。順次応力を増加させながらこれら 2 つの規格化された臨界電流を測定した。

### 3. 実験結果

Fig.1 に BSCCO-NX30 テープについての  $I_c/I_{c0}$ ,  $I_{cr}/I_{c0}$  の引張歪依存性を示す。 $I_c/I_{c0}$  は歪増加とともに徐々に減少し、 $I_c/I_{c0}=0.95$  で定義される  $A_{ret}$ (retention)から急激に減少する。一方  $I_{cr}/I_{c0}$  は歪が増加してもほぼ unity のままである。つまり引張応力をゼロに戻したときテープ内に破断のような不可逆変形が起こっていないことを示している。 $I_{cr}/I_{c0}=0.99$  で定義される  $A_{rec}$ (recovery)辺りから急激に  $I_{cr}/I_{c0}$  が減少するのは超電導フィラメントの破断によるものである。

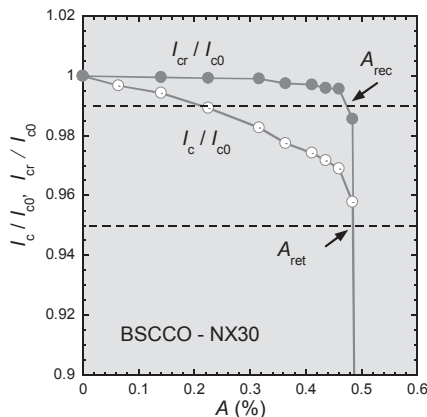


Fig. 1 Normalized  $I_c$  and  $I_{cr}$  as a function of tensile strain for BSCCO NX30 tape

つまり  $A_{rec}$  とそれに等価な応力  $R_{rec}$  を臨界電流の可逆限界歪および応力とすることができる。Fig. 2 に数種類の BSCCO テープについての臨界電流の可逆限界歪・応力が REBCO テープの結果とともに示されている。

### 4. 考察

臨界電流の可逆限界歪・応力は超電導線材を実際に使用するときの安全限界を示すものとして重要である。例えば先進的 NMR では 31T の磁場発生が求められているが、ある設計ではフープ力は 400MPa に達する。Fig. 2 に示すように BSCCO テープでより高強度化が求められる。

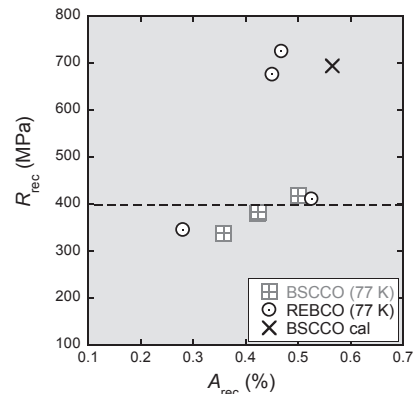


Fig.2 Reversible stress / strain limit for critical current of BSCCO and REBCO practical wires

BSCCO テープの可逆限界歪は高温におけるラミネーション時に導入される予歪 ( $A_{pre}$ )、冷却時に発生する熱歪 ( $A_t$ )、および超電導フィラメント自身の破断歪 ( $A_{sc}$ ) の 3 つの要素の和になる。ここでラミネーションする金属テープの熱膨張係数 ( $\alpha_s$ )、ヤング率 ( $E_s$ ) および体積分率 ( $V_{fs}$ ) とし、対応する BSCCO フィラメントの値を  $\alpha_1$ ,  $E_1$  としたとき熱歪は近似的に次式で与えられる。

$$A_t \cong \frac{(\alpha_s - \alpha_1)E_s V_{fs}(T - T_B)}{E_c} \quad (1)$$

Table 1 に代表的なラミネーションに使用可能な金属テープの物性が示されている。なお BSCCO の CTE は  $15.4 \times 10^{-6}/\text{K}$  である。これら 3 種類のテープについて計算を行ったところ、Brass-(YY)系テープにおいて Fig. 2 中に X で示したように特性の高い計算結果が得られた。なおここで  $A_{sc}=0.26\%$ ,  $A_{pre}=0.2\%$  とした。

Table 1 Young modulus and CTE of metallic sheets

Alloy	$E$ (GPa)	CTE ( $10^{-6}/\text{K}$ )
SUS	182	17.3
Ni alloy(NX)	210	12.8
Brass-(YY)	218	17.1

### 参考文献

1) K. Osamura, S. Machiya and G. Nishijima; "Reversible Stress and Strain Limits of Critical Current of Practical REBCO and BSCCO Wires", Supercond. Sci. Technol. 29(2016) 094003 (9pp)

# 高強度 Ni 合金補強を施した長尺 Bi-2223 線材における 局所臨界電流の長手方向分布の評価

## Characteristics of Longitudinal Distribution of Local Critical Currents in Long Ni-alloy Reinforced High-strength Bi-2223 Tape

呂 琳, 大藤 大明, 西宮 悠平, 熊谷 征久, 東川 甲平, 井上 昌睦, 木須 隆暢(九大)  
 LYU Lin, OFUJI Hiroaki, NISHIMIYA Yuhei, KUMAGAI Yukihisa, HIGASHIKAWA Kohei,  
 INOUE Masayoshi, KISS Takanobu (Kyushu Univ.)  
 E-mail: l.lyu@super.ees.kyushu-u.ac.jp

### 1. はじめに

Bi-2223 線材は、PIT 法による量産性および加圧焼成法による高い臨界電流輸送特性を持つ高温超伝導線材であり、最近ではニッケル合金等による補強によって電磁力対策も進展したことから、高磁界マグネットへの応用が期待されている。一方、マグネット応用においては、線材の局所的な臨界電流の低下は、局所焼損などの事故につながる可能性があり、局所臨界電流の均一性の把握が重要となっている。そこで本研究では、ニッケル合金を用いて補強した長尺の Bi-2223 線材に対して、長手方向臨界電流分布を評価した。

### 2. 実験

測定試料は、ニッケル合金によって補強が施された 130 m 長の DI-BSCCO Type HT-NX である。リール式走査型ホール素子顕微鏡 (RTR-SHPM) により、同試料を液体窒素中にて長手方向に搬送させながら連続的に磁化させた際の磁界分布を測定した。なお、この際の空間分解能は長手方向に 827  $\mu\text{m}$ 、幅方向に 33  $\mu\text{m}$  とした。得られた磁界分布に対して Biot-Savart 則の逆問題を解き、磁化電流分布を可視化し、その結果をもとに局所臨界電流  $I_c$  の長手方向分布を評価した。

### 3. 結果および考察

その結果を Fig. 1 に示す。130 m 長にわたって、827  $\mu\text{m}$  ほどの局所  $I_c$  分布を評価できていることがわかる。ここで、電界基準は  $10^{-8}$  V/m のオーダーである。Fig. 1 の結果より全長にわたって均一な線材であることがわかる。 $I_c$  の変化が超伝導部の有効断面積の揺らぎに起因すると仮定すると、パーコレーション遷移モデルで記述される素過程の電界-電流密度特性と組み合わせ、任意の区間の電流-電圧特性を記述することが可能となる[1]。発生電圧が平均で  $10^{-4}$  V/m の電界となる条件で解析した結果を Fig. 2 に示すが、最大電界発生部でも平均の 5 倍程度に収まっており、応用上も優れた均一性を有する線材と認めることができる。

さらに、本線材に関しては、3 m 長の区間ごとに四端子法による臨界電流値の評価が行われており、Fig. 3 にはその分布を示している。高解像度で測定した RTR-SHPM による結果と比較すると、さらに均一に見えるが、上記の手法により、四端子法と同じ区間距離に対して臨界電流値を求めたところ、分布の幅がほぼ一致していることがわかる。すなわち、本手法は定量的な妥当性を有しており、局所臨界電流分布の空間分解能依存性まで評価できるとともに、四端子法では評価の困難な高分解能での局所特性が評価できていることが明らかとなった。

謝辞: 本研究は、日本学術振興会の科研費 (16H02334) の助成を得て行ったものである。

参考文献 [1] T. Kiss *et al.*, *Cryogenics* **80** (2016) 221-228.

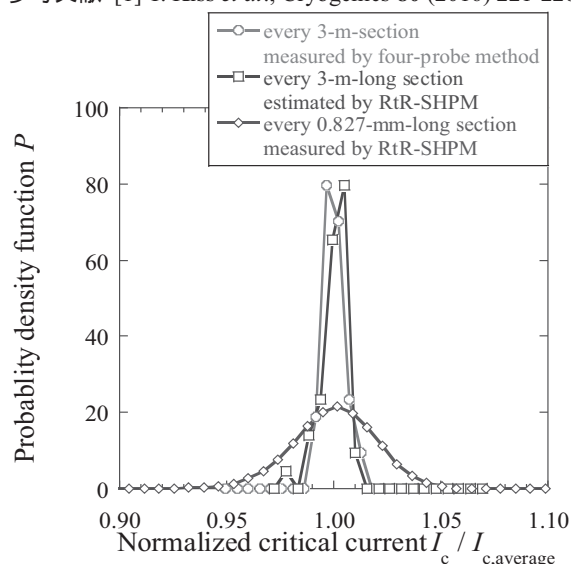


Fig. 3 Comparison of the local  $I_c$  distribution between four-probe method and RTR-SHPM.

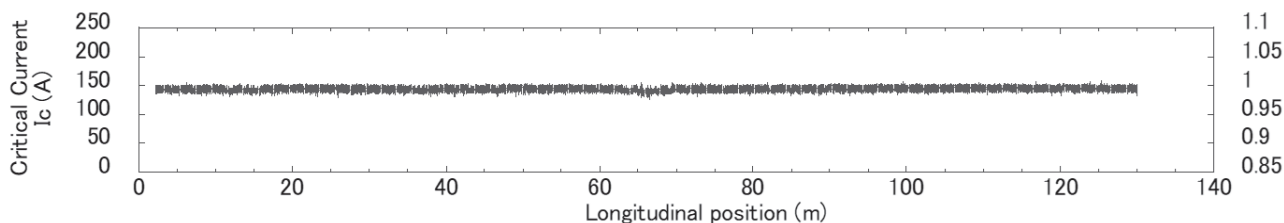


Fig. 1. Longitudinal variation of local  $I_c$  in a 130-m-long DI-BSCCO Type HT-NX tape. The right axis shows the corresponding effective cross-sectional area ratio.

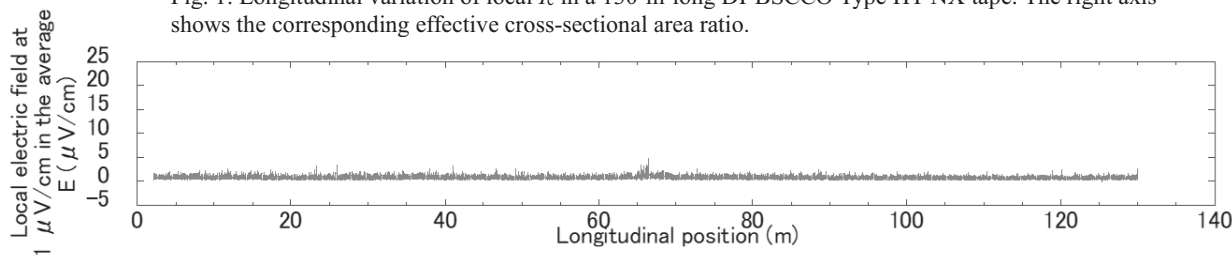


Fig. 2. Spatial variation of local electric field when the global electric field reaches 1  $\mu\text{V}/\text{cm}$ .



# 低酸素分圧下焼成による Bi2223 厚膜材料の開発

## Development of Bi2223 thick film materials by sintering under low $P_{O_2}$ atmospheres

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

TAKEDA Yasuaki (The Univ. of Tokyo);

TANAKA Tomoyuki, KOIKE Ryo, MOTOKI Takanori, SHIMOYAMA Jun-ichi (Aoyama gakuin Univ.);  
NAKASHIMA Takayoshi, KOBAYASHI Shin-ichi, KATO Takeshi (Sumitomo Electric Industries)

E-mail: ytakeda@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

### 1. はじめに

これまで我々は  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [Bi2223] 多結晶材料における臨界電流特性の改善に向けた粒間結合強化手法を議論してきた[1]。最近では理想的な高密度・ $c$  軸配向組織の形成が可能な厚膜材料に注目しており、前回の本学会[2]では、Bi2212 を主相とする前駆体粉末に Bi2223 主相の粉末を 2 割程度混合することで、理想的な配向組織を有した高  $J_c$  厚膜材料が作製できることを報告した。今回は Pb 置換量が Bi2223 多結晶の超伝導特性・粒間結合に与える影響を明らかにすることを目的とし、Pb 置換量の異なる Bi2223 焼結体・厚膜試料を作製し、それらの超伝導特性や化学組成などを調べた。

### 2. 実験方法

焼結体試料は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$  などの酸化物、炭酸塩の原料から、Bi: Pb: Sr: Ca: Cu = 2.05-x: x: 1.9: 2.0: 3.0 ( $x = 0.35-0.55$ )の仕込組成で秤量、混合し、空气中 780°C で仮焼、ペレット成型後に  $P_{O_2} = 1-3$  kPa 下(1-3%  $\text{O}_2/\text{Ar}$  気流中)で焼成することにより作製した。

厚膜試料の作製においては、まず Bi2212 などの前駆体からなる粉末 ( $x \sim 0.35$ ) に対して、上記の Bi2223 を主相とする焼結体( $x \sim 0.35-0.55$ ) をよく粉砕した粉末をモル比で 2 割混合した。この粉末を有機溶媒、バインダーなどとともに ~50 h ボールミル混合することでスラリーを調製し、ドクターブレード法によって厚さ約 400  $\mu\text{m}$  のグリーンテープとした。これを空气中で 500°C まで昇温することにより有機物を分解した後、Ag 箔で挟み、緻密化および  $c$  軸配向度強化のための一軸プレス(1 GPa)と熱処理を行うことで Bi2223 厚膜試料 ( $x \sim 0.35-0.39$ , ~40  $\mu\text{m}^2$ ) を作製した。焼成は  $P_{O_2} = 3$  kPa 下で行い、一部の試料に対しては  $P_{O_2} = 500$  Pa での金属組成制御を目的とした還元ポストアニールを施した。試料の酸素量は酸素気流中 300°C でのアニールによりキャリア濃度が弱いオーバードープ状態になるように制御した。

試料の微細組織は SEM により観察し、構成相・格子定数は XRD により評価した。化学組成分析は試料研磨面に対して EMPA 付属の WDS により行い、超伝導特性は交流四端子法による電気抵抗率測定と SQUID 磁束計を用いた磁化測定により評価した。粒間  $J_c$  [ $J_{c(\text{intergrain})}$ ] は残留磁化法により調べ、これら測定では磁場はプレス面に垂直に印加した。

### 3. 結果と考察

$P_{O_2} = 1-3$  kPa 下の焼成により、ほぼ単相の Bi2223 焼結体( $x \sim 0.35-0.55$ ) 試料が得られた。Fig. 1 に示した局所組成分析結果より、焼結体中の Pb 置換量が仕込組成とほぼ同じであることが確認できた。さらに Pb 置換量の増大に伴い、格子定数から算出する直方晶性が増大し、 $T_c$  がやや低下することもわかった。しかし  $x$  が 0.4 より大きい場合には局所 Pb 置換量の分布が大きく、また微細な不純物の析出も顕著となった。一方、厚膜試料においては  $x$  を標準的な線材の組成である 0.35 近

傍で増加させたところ、Fig. 1 に示したように Pb 置換量の均一性が高い試料が得られた。さらに、これらの  $x$  がやや大きい厚膜においても、これまでの試料作製の知見[2]を生かすことで  $c$  軸配向度の高い Bi2223 単相試料が作製できた。このほか Pb 置換量の増大に伴う異方性の低減を反映した、磁場中臨界電流特性の改善や Fig. 2 に示すような特に低温での粒間  $J_c$  の向上が確認できている。当日は、Pb 置換量の大きい厚膜試料に対する還元ポストアニールによる金属組成制御効果についても報告する。

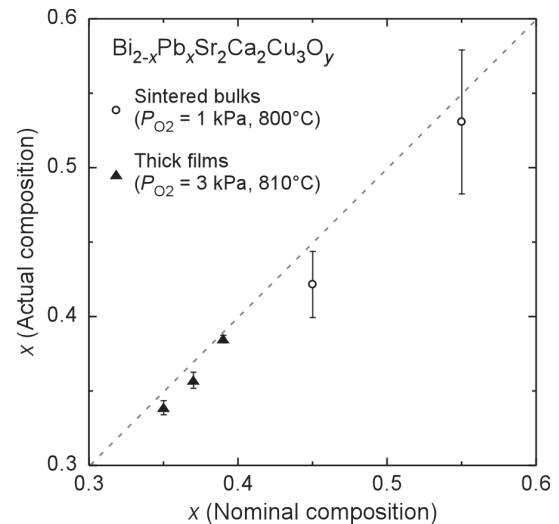


Fig. 1 Relationship between nominal composition and actual composition of lead for Bi2223 polycrystalline materials.

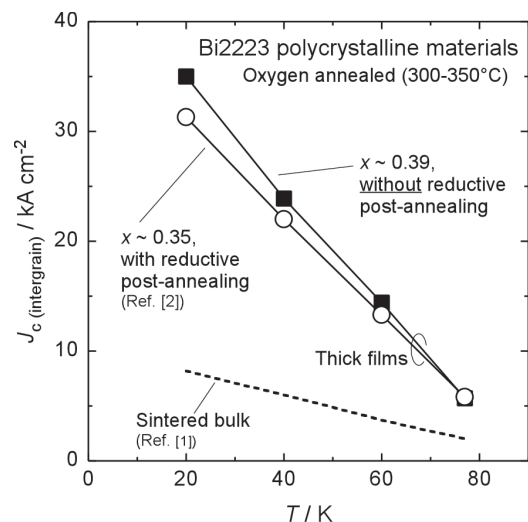


Fig. 2 Temperature dependence of intergrain- $J_c$  for Bi2223 polycrystalline materials.

### 参考文献

- [1] Y. Takeda et al., *Physica C* **534** (2017) 9-12.  
[2] Y. Takeda et al., *Abstracts of CSSJ Conference* **94** (2017) 179.