

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06286

研究課題名(和文) 強磁場NMR超伝導磁石開発のための大電流高温超伝導線材磁場印加角度依存性評価

研究課題名(英文) Angular dependence evaluation of high current HTS conductors for high field NMR magnet development

研究代表者

西島 元 (NISHIJIMA, Gen)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：30333884

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導スプリット磁石の水平磁場中で試料を鉛直に設置し回転することができるプローブ(縦型プローブ)と、超伝導ソレノイド磁石の鉛直磁場中で試料を水平に設置し回転することができるプローブ(横型プローブ)の2本を開発、設計、製作を行なった。超伝導磁石の不具合、温度可変インサート真空断熱槽の不具合等が発生したため、目標には到達しなかったが、希土類系超伝導線材の超伝導接合部分の超伝導特性については、ピンニング特性の知見を得ることができた。また、温度可変インサート真空断熱槽の不具合調査の過程でヘリウム漏れ試験についても知見を広げた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高温超伝導のマグネット応用における最大の弱点であった超伝導接続が少しずつ発展しているが、これを工学応用可能な技術に育て上げるためには、その材料科学的側面からの理解だけでなく、電磁気現象論的側面からの理解が必要である。本研究は、現象論的理解を進めることに貢献する。

研究成果の概要(英文)：Two probes to measure angular dependence of superconducting properties were designed and constructed. One was a vertical type, on which the sample was set vertically in a horizontal magnetic field generated by a superconducting split-pair magnet. The other one was a horizontal type, on which the sample was set horizontally in a vertical field by a superconducting solenoid magnet. Because faults were happened frequently not only in the superconducting magnet but also the variable temperature insert (VTI), targets were not achieved. Knowledges about superconducting properties of RE-based superconducting joint samples were obtained from a pinning mechanism point of view. Knowledges about helium leak tests were expanded during the frequent tests of vacuum chamber of VTI.

研究分野：応用超伝導

キーワード：高温超伝導 臨界電流

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

今や薬品開発や食品スクリーニングに欠かせない分析機器である NMR は、非晶質物質や分子の化学構造解析可能、溶液の場合に少量でも分析可能、高い元素識別能といった特徴を有する。これらの特徴は、高感度かつ周期構造に敏感ではあるが、隣接する原子番号に不利、非晶質に不利(結晶試料が必要)、可干渉長よりも微細な構造に不利という特徴を有する X 線回折や電子顕微鏡と相補的關係にある。NMR の感度 (S/N 比) は磁場強度の 3/2 乗に比例し、分解能も磁場が強くなるほど向上する。したがって、強磁場であればあるほど精密な NMR 測定が可能となり、測定時間も短くできる。

応募者らのグループは 2015 年、1020 MHz (24.0 T) NMR システムの開発に成功した。24.0 T は NMR 超伝導磁石の発生磁場としては世界記録である。この超伝導磁石開発は、物質・材料研究機構 (NIMS) 既設の 920 MHz (21.6 T) NMR 超伝導磁石の最内層コイルをビスマス系 (Bi-2223) HTS コイルに置き換える改造であった。

従来、我々は NbTi と Nb₃Sn を用いて超伝導マグネットを開発してきた。Nb₃Sn は 10 T を超えるマグネットのほぼ全てに用いられていると言っても過言ではない。しかし、図 1 に示すように、20 T を超えると急激に特性が低下するため、23.5 T を超える磁場を 4.2 K 運転の Nb₃Sn マグネットで発生することは困難である。一方、Bi-2223 や希土類系の高温超伝導線は 4.2 K における上部臨界磁場が非常に高く、30 T でも臨界電流を保持している。したがって、現在市販されている超伝導線を用いて 1 GHz を超える NMR マグネットを製作する場合には高温超伝導線を使うことになる。

HTS 線材はテープ形状であり、超伝導特性の異方性が強い。このために磁場印加角度によって特性が変化する。図 2 に示すように、磁場印加方向がテープ面に平行 (B_{\parallel}) な場合の特性は垂直 (B_{\perp}) な場合に比べて顕著に高い特性を示す。実際のコイルでは、図 3 に示すようにコイル端部でコイル径方向の磁場成分 (B_{\parallel}) が強い。線材にとってはこれが B_{\perp} に相当する。したがって、線材使用効率の良いコイル設計のためには HTS 線材特性の磁場印加方向の詳細把握が重要である。Bi-2223 HTS 線材の場合は磁場印加角度依存性がシンプルで、 B_{\parallel} で特性最大、 B_{\perp} のときに特性最小だったため、2 方向測定データのみでもコイル設計が可能であった。しかし、最近の希土類系 HTS 線材には人工ピン (c 軸相関ピン) が導入されているため、磁場印加角度依存性が複雑で、 B_{\parallel} と B_{\perp} の 2 方向のみの測定では特性の詳細把握が難しくなっている。なおかつ人工ピンの種類によってピンが有効な温度領域が異なるため、温度依存性の測定も重要である。

通常、磁場印加角度依存性評価には HTS 線材を幅 0.1 mm ~ 1 mm 程度にマイクロブリッジ加工した試料を用いる。最大電流を数 A 程度に制限して測定し易くするためである。しかし、この加工には以下の問題点がある。

- ・ 希土類系線材は薄膜なので加工可能だが、Bi-2223 線材は多芯線のため加工不可能。
- ・ 線材に局部的欠陥が存在する場合、その影響が加工前の線材に比べて顕著になる。
- ・ 線材のアスペクト比 (幅対厚さ比) が変化するために線材内磁場分布が変化する。

HTS マグネット設計の観点からはこれらの問題点を排除するために、加工しない実導体での測定データ蓄積が望まれる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高温超伝導線材の臨界電流の磁場印加角度依存性を低温・強磁場中で測定評

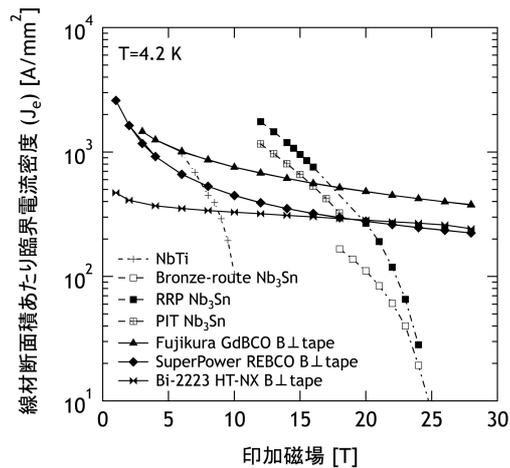


図 1 市販超伝導線材の臨界電流密度比較[1]

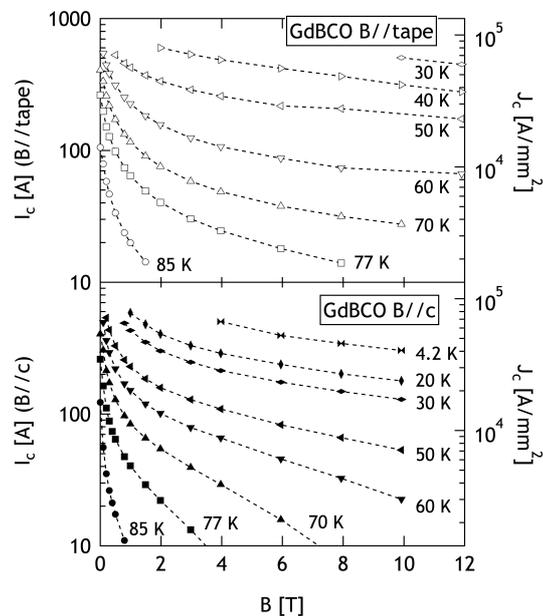


図 2 Gd-Ba-Cu-O HTS 線材の B_{\parallel} および B_{\perp} における臨界電流の磁場・温度依存性[2]

価する装置を開発し、超強磁場 NMR 超伝導磁石を設計するためのデータを蓄積することである。1H 共鳴周波数 1 GHz (磁場 23.5 T に相当) を超える NMR 超伝導磁石開発には高温超伝導 (HTS) 線材を用いた強磁場内層コイルが不可欠である。HTS 線材は磁場印加方向によって超伝導特性に異方性があるので、HTS 内層コイル設計のためには、線材特性の磁場印加角度依存性を把握する必要がある。本研究では 1 kA 級の臨界電流-磁場印加角度特性を測定可能な装置を開発し、HTS 強磁場内層コイル設計に必要な工学フィッティング式を導出する。

3. 研究の方法

5 T 超伝導スプリット磁石と VTI と組み合わせるプローブを製作する。一般的な回転プローブでは図 3 (b) の方式が用いられる。それはソレノイド磁石のほうが広く普及しており、その制約からである。しかし、空間的な制約から、回転機構が複雑になることと、電流端子および電圧端子間距離が十分に確保できないという欠点がある。本研究では図 3 (a) の方式を用いる。つまり超伝導スプリット磁石中でプローブ全体を回転させる。この方式では、試料は縦方向になるので、空間的制約は緩和される。ただし、VTI はヘリウムガス冷却であるため、冷却構造については慎重な検討を要する。

本研究では 1 kA 級プローブを製作する。大電流通電時の熱侵入抑制のため、銅製電流リードに希土類系 HTS 線材をハンダ付けする工夫をする。これにより、ヘリウムガスの場合には試料の温度上昇を抑制し、液体ヘリウムの場合にはヘリウム消費量を低減できる。従来 (b) タイプでは実験空間の制約から 100 A 程度のプローブが限度であったが、本研究では (a) タイプのため、大電流化が可能である。

プローブを回転させる機構としては、ステッピングモータを用いた回転ステージを利用する。試料取り付けにはハンダ付けを用いず、銅ブロックを用いた圧着式とする。これまでの経験から、圧着式電流端子で 1 kA 級通電が可能ながわかっていて、最新の高強度 Bi-2223 線材では補強材が張力印加状態でハンダ付けされているため、測定のためのハンダ付け作業で補強材が剥離してしまうことを避けるためである。

超伝導線材の臨界電流測定とは磁場中における微小電圧計測である。したがって、磁場起因のノイズ低減が計測上の最重要課題である。このことについては、これまでの研究 [2]-[5] で水冷磁石 (超伝導磁石に比べて桁違いにノイズが大きい) を用いた場合のノイズ低減方法について知見を得ており、本研究にも十分に生かすことができる。

4. 研究成果

5 T 超伝導スプリット磁石と組み合わせるプローブを製作した。通電電流容量は、購入した直流電流源の容量 (875 A) を目標とした。このために、銅リードに高温超伝導テープを半田付する場合、銅パイプを用いてヘリウムガス冷却電流リードを作製する場合、市販の高温超伝導電流リードを購入する場合のそれぞれについて検討を行った。プローブを回転させる機構にはステッピングモータを用いた回転ステージを用いた。

5 T 超伝導スプリット磁石は導入後長く使用されていなかったこともあり、不調が多発した。予定通り実施できない可能性が出てきたため、途中から通常の鉛直ボア超伝導磁石と組み合わせるプローブ製作も進めた。鉛直ボア用プローブでは回転部分に高温超伝導テープを用いることとした。

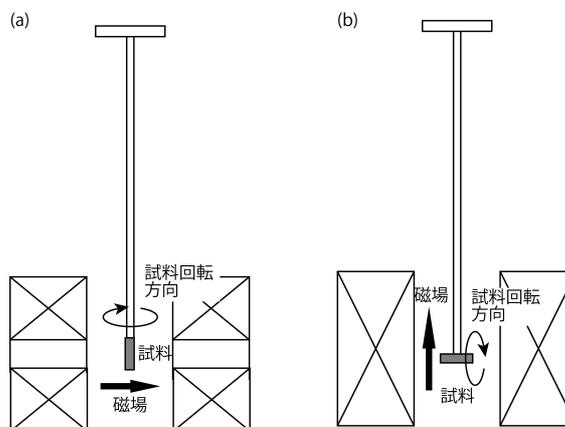


図 3 (a) 5 T 超伝導スプリット磁石用および (b) 18 T 超伝導ソレノイド磁石用プローブの磁場方向および試料回転方向

試料として、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (REBCO, RE=希土類) 超伝導テープ同士を結晶成長により超伝導接続した試料[6]を用いて、測定を行った。試料写真を図 4 に示す。この試料は液体窒素 (77 K) 浸漬では自己磁場中で 53 A の臨界電流 (I_c) を示した。VTI 中で温度 4.2 K から 77 K、磁場 6 T までの I_c 測定結果を図 5 に示す。なお、測定シーケンスは、室温でプローブを挿入した後に 77 K に温度調節し、ゼロ磁場 (超伝導磁石の残留磁化の影響により、完全なゼロ磁場にはならない) から磁場を増加していき、一連の測定後に温度を下げ、ゼロ磁場から測定を行った。 B_{\perp} と B_{\parallel} はそれぞれ、試料幅広面に対する磁場印加方向を示し、 B_{\perp} は垂直と B_{\parallel} は並行方向である。一般的な REBCO 線材では $I_c(B_{\parallel}) > I_c(B_{\perp})$ であり[7]、最近の人工ピンを導入した REBCO 線材であっても、低温では $I_c(B_{\parallel}) > I_c(B_{\perp})$ である[8]。図 5 でも大部分のデータは $I_c(B_{\parallel}) > I_c(B_{\perp})$ であり、これは一般的な HTS 線材と同じ傾向である。すなわち、 ab 面内の I_c が c 軸方向の I_c よりも大きい。しかし、例えば、4 K において 3 T 以上の領域では顕著に $I_c(B_{\parallel}) < I_c(B_{\perp})$ であった。

異方性の傾向を見るために、図 6 に $I_c(B_{\parallel})$ と $I_c(B_{\perp})$ の比の温度依存性を示す。20 K 以下の温度域では顕著に $I_c(B_{\parallel}) < I_c(B_{\perp})$ であった。77 K における $I_c(B_{\parallel})$ と $I_c(B_{\perp})$ の比は 1.9 であり、これは、Jia ら[9]が報告した値と概ね一致する。しかし、20 K 以下の温度域で異方性が逆転することの理由是不明である。超伝導接続部分の I_c 異方性については、柳澤らの報告[10]では 77 K において 1.6–4.5 が得られているが、彼らの報告では低温での異方性逆転は見られない。一方、金らの報告[11]では、77 K において、 $I_c(B_{\parallel}) < I_c(B_{\perp})$ を示している。

REBCO 線材の I_c - B は、一般に、 I_c が磁場にほとんど依存しない低磁場領域、 I_c が B^{α} に比例して減少する中磁場領域、 I_c が急峻に減少する高磁場領域に分けることができる[12]。低磁場領域では、超伝導体に侵入した磁束は free pinning site にピン止めされていると考えられており[13]、 $I_c \propto B^{\alpha}$ と表すことができる中磁場領域では、ノンドーパ GdBCO や YBCO では $\alpha \sim 0.5$ であり、ランダムピンが支配的、 c 軸相関人工ピンニングセンタが導入された REBCO では $\alpha \sim 0.2$ が報告されている[7][14][15]。そこで、図 7 に $I_c \propto B^{\alpha}$ における B の冪の温度依存性を調べたところ、80 K までの測定範囲では、 α は 0.4 から 0.55 の範囲内でありであった。このことから、中磁場領域ではこの REBCO 接続試料の I_c はランダムピンが支配的であると考えられる。

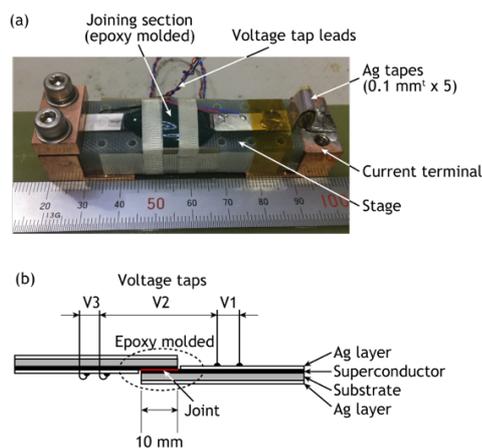


図 4 REBCO 接続試料写真

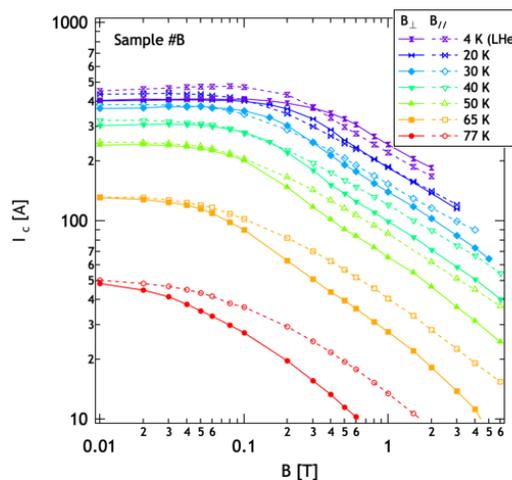


図 5 REBCO 接続試料の I_c - B - T

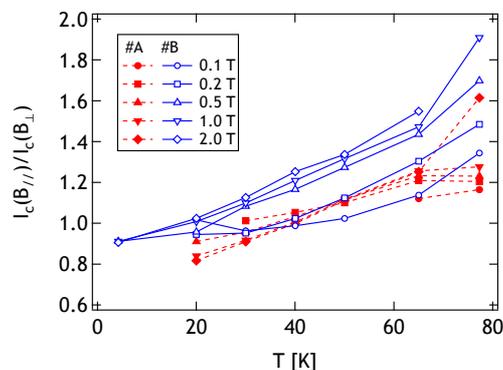


図 6 REBCO 接続試料の異方性 $I_c(B_{\parallel})/I_c(B_{\perp})$

これらのさらなる理解のためには詳細な角度依存性計測が必要であったが、VTIの不具合のために実施できなかった。具体的には、VTIの真空断熱槽へのヘリウム微量漏れであり、これにより、真空断熱槽の断熱が悪化し、温度調節どころか、マグネット槽へのヘリウム供給すら不可能となった。真空断熱槽へのヘリウム微量漏れであることを突き止めたのは、マグネット槽へのヘリウム供給が不可能になったあと、全体を昇温して漏れ試験を行なったからである。漏れ試験はフード法により行なった。まず、疑わしい箇所をビニール袋で覆い、中にヘリウムガスを充填する(図8)。なお、このとき、真空断熱槽は真空排気後封じ切りの状態である。その後、フードを封じ切って数日放置した後に、真空断熱槽を再度真空排気し、排気ガス中の微量ヘリウム量を調べた。その結果、ヘリウム微量漏れであることが判明した。その後、真空断熱槽の修理に取り組んだ。具体的にはインジウムシールの施工を行なったが、施工直後は復帰するものの、昇温→冷却を繰り返すと徐々に劣化していくことがわかり、本質的な解決に至ることができなかった。

参考文献

- [1] G. Nishijima *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **26** (2016) 4303007.
- [2] G. Nishijima and H. Kitaguchi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **22** (2012) 6600304.
- [3] Y. Miyoshi *et al.*, *Physica C*, 516 (2015) 31-35.
- [4] Y. Miyoshi *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, 28 (2015) 075013.
- [5] Y. Miyoshi *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, 27 (2014) 025003.
- [6] S. Mukoyama *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 1054 (2018) 012038.
- [7] S. Awaji *et al.*, *Appl. Phys. Express*, 4 (2011) 013101.
- [8] Y. Iijima *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 27 (2017) 6602804.
- [9] Y. Jia *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, 23 (2010) 115017.
- [10] Y. Yanagisawa *et al.*, presented at Mon-Af-Po1.09-20, MT-25, 2017
- [11] S.B. Kim *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 26 (2016) 4301704.
- [12] C. Cai *et al.*, *Phys. Rev. B*, 69 (2004) 104531.
- [13] D.R. Nelson and V.M. Vinokur, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 13060.
- [14] B. Majorov *et al.*, *Nat. Mater.*, 8 (2009) 398-404.
- [15] K. Schlesier *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 19 (2009) 3407-3411.

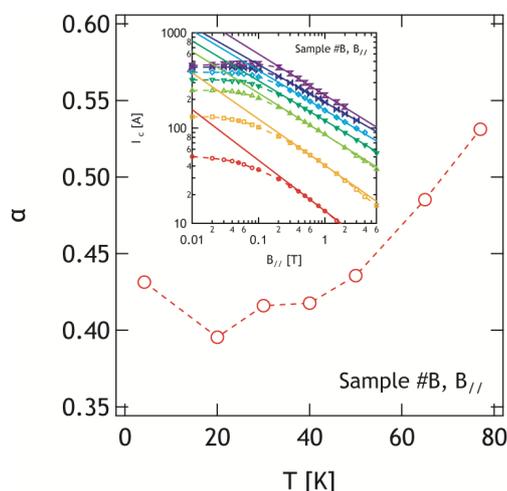


図7 REBCO 接続試料における α の温度依存性

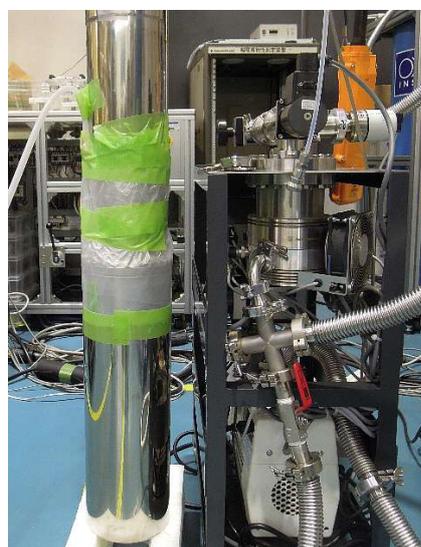


図8 フード法によるVTI真空断熱槽漏れ試験

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Gen Nishijima, Shinji Matsumoto, Akinobu Nakai, Hisaki Sakamoto, Shinichi Mukoyama, Yasuyuki Miyoshi, Kazuyoshi Saito, and Mamoru Hamada	4. 巻 29
2. 論文標題 Transport Property of REBCO Superconducting Joints in Magnetic Fields at Various Temperatures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY	6. 最初と最後の頁 6602105
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TASC.2019.2907713	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gen Nishijima, Hitoshi Kitaguchi, and Kazuyuki Takeda	4. 巻 28
2. 論文標題 Development of Liquid Nitrogen Cooled RE-Ba-Cu-O (RE = Rare Earth) Superconducting Magnet for NMR Use	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY	6. 最初と最後の頁 4300405
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TASC.2017.2782230	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Gen Nishijima, Hitoshi Kitaguchi, and Kazuyuki Takeda
2. 発表標題 Development of Liquid Nitrogen Cooled RE-Ba-Cu-O Superconducting Magnet for NMR Use
3. 学会等名 25th International Conference on Magnet Technology（国際学会）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----