

博士論文（要約）

Bi2223 における
粒間臨界電流特性制御と
超伝導接合の創製

武 田 泰 明

1. 緒言

【Bi2223 線材】

Bi 系銅酸化物高温超伝導体（銅酸化物 HTS）の一つである $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223 , $x \sim 0.35$, $\delta \sim 0.2$) は高い臨界温度 (T_c) ~ 110 K を有し、多結晶材料として応用されている。特に Ag と複合化した多芯テープ線材 ($\sim 4 \text{ mm}^w \times 0.25 \text{ mm}^t$, 最長 $\sim 2 \text{ km}$)¹ は、ゼロ抵抗で流せる電流の最大値：臨界電流 (I_c) が高く、77 K (液体 N_2 の沸点) での電力輸送¹ や 25 T 以上の高磁場発生への応用^{2,3} が進められている。先行研究において、線材の I_c を決める粒間臨界電流の特性制御は、高純度化に加え、高密度化や超伝導電流が流れる CuO_2 面を揃える c 軸配向化などの微細組織に焦点をあてて行われてきた¹。

【超伝導磁石と超伝導接合】

超伝導材料のほとんどは、線材をコイルにした超伝導磁石として応用されている⁴。コイル端末の線材を超伝導材料でつなぐ「超伝導接合」の技術開拓により、外部電源を切り離しても減衰しない電流（永久電流）がコイルに流れることで、実質的な永久磁石として利用されている。コイル電流に比例して磁場が高くなる超伝導磁石において、現行の金属系低温超伝導線材（金属系 LTS 線材、 $T_c < 20$ K）は、高温・磁場中で I_c が顕著に低下するという課題を抱えている。このため、使用温度は 4.2 K (液体 He の沸点) に限定され、発生磁場も 25 T が限界である。一方、Bi2223 線材は、20 K 以上の比較的高い温度、さらに 4.2 K では高磁場 (30 T 以上) でも高い I_c を示す¹ ため、広範な超伝導磁石への応用が期待されている。しかし、実用的な超伝導接合技術が未開発⁵ であることが、応用展開へのボトルネックとなっている。

【課題および目的】

Bi2223 線材間の超伝導接合は、接合の中間層にバルク形状の Bi2223 多結晶を用いることで実現できると期待される。しかし、その接合部を介して流れる臨界電流（接合 I_c ）は線材の I_c に比べ 1/10 以下と極端に低い値に留まっている⁶。この主な要因は、接合中間層の I_c が低いことにある。接合 I_c を線材 I_c 程度に改善する接合技術を開発するには、バルク形状の多結晶にも適用できる粒間臨界電流特性の普遍的な制御指針を確立することが必須である。

そこで本研究では、Bi2223 多結晶における粒界臨界電流特性の普遍的な制御指針を確立し、それを活用した開発により実用的な超伝導接合技術を創製することを目的とする。また、その接合機構の解明も目指す。

【粒間臨界電流特性の普遍的な制御指針の確立にむけて】

これまで線材での粒間臨界電流特性制御は、純度と微細組織に焦点を当てて行われてきた。特にロール圧延という強い加工によって微細組織制御を行うことで、高密度で c 軸配向した組織を形成させ高い特性を達成した¹。一方、上述の接合中間層などのバルク形状に近い材料では、ロール圧延のような強加工を行うことが難しい場合がある。そこで、純度

と微細組織以外の観点として、粒界特性、不定比化学組成、キャリアドープ状態などに注目した。Bi2223 の相生成温度は低酸素分圧 (P_{O_2}) 下ほど低温になる傾向にある⁷。そこで低温、低 P_{O_2} 下焼成によって結晶粒の微細化することで、焼結性の高い組織になることが期待できる。また、焼結後の Bi2223 は Bi^{3+} の Sr^{2+} サイト置換による Sr 欠損・Bi 過剰組成になる傾向にある。線材ではこの金属組成のずれを抑制し、組成を定比に近付けることで超伝導特性を改善する効果がある還元ポストアニールが知られている⁸。このアニール効果は、バルク形状の材料に対してはほとんど調べられておらず、普遍的な特性制御指針になりうると考えた。その他にも、ホールである超伝導キャリアの濃度を上昇させる効果のある Bi^{3+} サイトへの Pb^{2+} 置換や過剰酸素量を増加させる酸素アニールにも注目した。

形状によらない特性評価指標として、単位断面積当たりの I_c である**臨界電流密度 (J_c)**を採用した。その粒間の値である粒間 J_c に注目し、その向上を試みた。

【線材間の超伝導接合の開発目標】

JST 未来社会創造事業の大規模プロジェクト型技術テーマの 1 つに「エネルギー損失の革新的な低減化につながる高温超電導線材接合技術」があり、採択された「高温超電導線材接合技術の超高磁場 NMR と鉄道き電線への社会実装」が 2017 年 11 月から 10 年計画で開始した。このプロジェクトでは LTS 線材と Bi2223 を含めた HTS 線材を超伝導接合して永久電流によって 30.5 T という超高磁場を発生させる NMR 装置の開発を目指している⁹。このプロジェクトが筆者の博士課程在学期間中に開始したこと、また筆者が研究指導委託先として所属する青山学院大学理工学部物理・数理学科下山研究室もこのプロジェクトに参加しており、主に Bi2223 線材間の超伝導接合技術の開発を担当することになったことから、本論文の研究における接合技術の開発はこの装置への接合への要求値を満たすことに設定した。この磁石の設計では、**4.2 K, 1 T で接合 $I_c > 200$ A, 接合抵抗 $R_{joint} < 10^{-12} \Omega$** が接合部分に求められる。またこの NMR 装置では接合部は多数にわたるため、termination joint と呼ばれる形状⁵でコイル中心から離れた磁場の弱い空間に接合部をまとめて配置することを計画している。従って本論文の研究でも最終的には termination joint で上述の接合特性を達成することを目指した。

2. 実験方法

焼結体、厚膜、接合の 3 種類の Bi2223 多結晶試料を作製した。原料粉末には、Bi2212 $[(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}]$ 、 Ca_2PbO_4 、 CuO など未反応相から構成される前駆体 (特に断らない場合は仕込 Pb 置換量 $x \sim 0.35$) の粉末を用いた。一部では前駆体に Bi2223 粉末を加えた原料粉末を使用した。焼結体の作製にあたり、原料粉末を Ag 管内へ封入した。厚膜および接合は、原料粉末と EtOH などを混合してスラリーにし、それぞれ Ag 箔内および多結晶材料間にドクターブレード法やディップコート法で成膜を行った。これらを 0.1–1 GPa で一軸プレスし、3% O_2/Ar 気流中 ($P_{\text{O}_2} = 3 \text{ kPa}$)、 $> 800^\circ\text{C}$ で焼成することで試料を作製した。一部の試料では一軸プレスと焼成を繰り返して高密度な微細組織を形成させた。焼成後の試料に対しては、金属組成を定比に近付ける還元ポストアニール ($P_{\text{O}_2} = 0.2\text{--}1 \text{ kPa}$, $740\text{--}760^\circ\text{C}$) と、過剰酸素量 δ の増加によりキャリア密度を上昇させる酸素アニール ($P_{\text{O}_2} \sim 100 \text{ kPa}$, $300\text{--}350^\circ\text{C}$) を行った。作製した試料に対し、構成相、格子定数、化学組成、微細組織および超伝導特性を評価した。

3. 結果と考察

【第 3 章 粒間臨界電流特性制御指針の確立】

まず Ag 管内で $\sim 1 \text{ mm}^2$ の焼結体を作製し、磁化特性から自己磁場下での粒間 J_c を調べた。一軸プレス圧力が $\sim 100 \text{ MPa}$ と低かったため、焼結体はほぼ無配向で、相対密度も $\sim 65\%$ と比較的低かった。一方、低温焼成による結晶粒の微細化と、還元ポストアニールと酸素アニールによる不定比化学組成の制御によって、標準的なバルク材料¹⁰の約 3 倍もの高い粒間 $J_c \sim 2 \text{ kA cm}^{-2}$ (77 K 自己磁場下) を達成した。

次に焼結体で粒間 J_c の向上に有効だった低温焼成によって、Ag 箔内で $\sim 40 \mu\text{m}^2$ の厚膜を作製した。一軸プレス圧力を $\sim 1 \text{ GPa}$ として作製することで、相対密度 $\sim 90\%$ の高密度な多結晶が合成できた。表面 XRD 測定から、Ag 界面近傍ではよく c 軸配向した組織が形成されていることがわかった。原料粉末における構成相が、約 2 割が Bi2223、約 8 割が前駆体である際に、Bi2223 相が速やかに合成され、粒間 J_c も高くなることを明らかにした。一方、厚膜の粒間 J_c は線材に比べ 1 桁程度低かった。これは、粒子間の c 軸配向のずれ角度が $\sim 15^\circ$ と線材 ($\sim 6^\circ$) に比べて大きいことに起因しており、 c 軸配向化の点で粒間 J_c に大きな改善の余地があった。

続いて上記の厚膜作製で得られた知見を活用し、高濃度 Pb 置換試料 ($x \sim 0.35\text{--}0.39$) を作製した。表面 XRD から単相であることが確認された。 x の増加に伴い Bi2223 の c 軸長および実効的 Pb 置換量 (WDS により評価) が系統的に変化した。高濃度 Pb 置換と酸素アニールという、キャリア密度を上昇させる 2 つの手段を組み合わせることで粒間 J_c が大きく向上することがわかった。図 1 に酸素アニールした厚膜の磁場中電気抵抗率測定から調べた不可逆磁場 H_{irr} (粒間 $J_c \sim 0 \text{ A cm}^{-2}$ となる磁場) を示す。annealed は還元ポストアニールも施した試料である。 x が大きい試料ほど高い H_{irr} を、また Pb 組成にかかわらず annealed が高い H_{irr} を示した。図 2 に厚膜の粒間 J_c の温度依存性を示す。 H_{irr} と同様に、 x が大きく還元ポストアニールを施した試料が高い粒間 J_c を示した。以上より、Pb 置換量の増大、還

元ポストアニール、酸素アニールという不定比化学組成の複合的な精密制御により、粒間 J_c が大きく改善することを見出した。

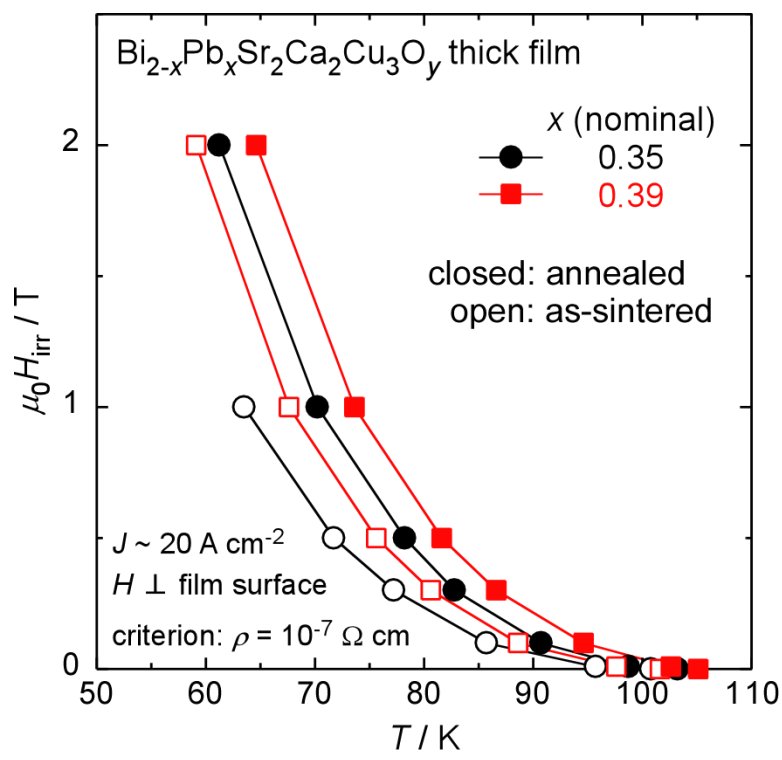


図 1 厚膜の不可逆磁場の温度依存性

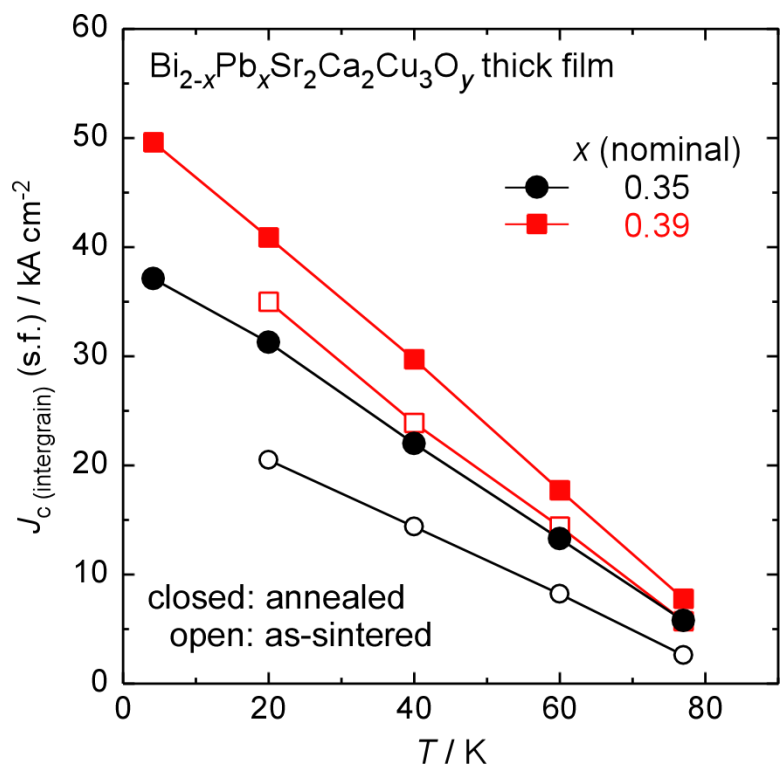


図 2 厚膜の粒間 J_c の温度依存性

【第 4 章 線材間の超伝導接合の創製】

線材の表面 Ag 層を除去して超伝導相を露出させた上で、前章と同様の作製方法で $\sim 100 \mu\text{m}^2$ の Bi2223 厚膜を接合中間層として形成させることで、線材間の超伝導接合が可能であることを見出した。図 3 に作製した接合試料の外観の一例を示す。

ここで線材は 121 本の超伝導細線（フィラメント）が Ag 母材に埋まった構造をしており、表面 Ag 層を除去するだけでは全体の $\sim 10\%$ のフィラメントしか露出、接合できない。そこで線材を $< 1^\circ$ の浅い傾斜面で研磨することによりほとんど全てのフィラメントを露出させる手法を考案した。この露出方法の工夫により、ほとんど全てのフィラメントを超伝導接合することに成功した。表 1 に接合試料の作製条件と諸元、図 4 に 77 K 自己磁場下で接合試料に通電し、接合部をまたいだ領域で測定した電界 E (1 cm あたりの電圧) を示す。接合フィラメント本数の増加に伴って接合 I_c が向上し、100 本以上のフィラメントを接合した試料では $\sim 60 \text{ A}$ までゼロ抵抗が観測された。この試料の接合 I_c の温度依存性では図 2 の厚膜の粒間 J_c と極めてよく似た傾向が見られた。4.2 K 自己磁場下では接合 $I_c > 400 \text{ A}$ であった。一方、接合部（面積 $\sim 1 \text{ cm}^2$ ）での $J_c \sim 400 \text{ A cm}^2$ (4.2 K) は前章の図 2 の結果に比べ 2 桁近く低かった。

次に、コイル末端の線材に適した termination joint 形状の接合技術を開発した。接合中間層の厚膜の J_c が高くなるように作製条件を検討したところ、 $\sim 1 \text{ cm}^2$ の接合面積において 77 K 自己磁場下で $\sim 100 \text{ A}$ までゼロ抵抗を示す試料が作製できた。この試料の 4.2 K での接合 I_c は自己磁場近傍では $> 700 \text{ A}$ 、線材に平行な 1 T の磁場中でも $> 300 \text{ A}$ と高かった。この I_c 値は、Bi2223 線材を超伝導接合し、永久電流によって 30.5 T の発生を目指した超伝導磁石における接合への要求基準⁹を満たしている。一方、この試料においても接合部の $J_c \sim 1 \text{ kA cm}^2$ (4.2 K 自己磁場下) は図 2 の結果に比べ 1 桁以上低かった。

さらに、 $\sim 2 \text{ m}$ の線材 1 本の両端を接合した小型コイル試料を作製した。 $I(t) = I(0)\exp(-R_{\text{joint}}t/L)$ (L : コイルの自己インダクタンス) を用いて、ホール素子電圧から見積もった電流の減衰から接合抵抗 R_{joint} を算出した。4.2 K、接合部の磁場が $\sim 1 \text{ T}$ 、接合 I_c より低いコイル電流において、 R_{joint} は $\sim 10^{-14} \Omega$ と極めて低かった。上記の超伝導磁石の接合への要求基準 ($R_{\text{joint}} < 10^{-12} \Omega$)⁹ に比べて二桁低い R_{joint} を実現した。

以上のように、超伝導磁石への実装が期待される接合技術の創製に成功した。

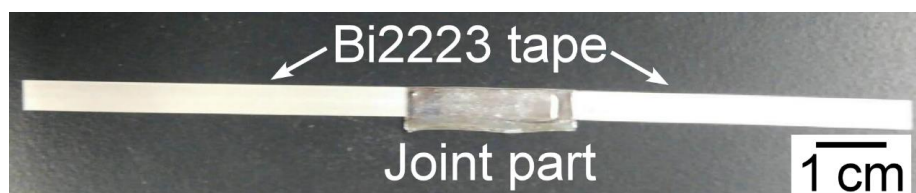


図3 接合試料の外観 (一例)

表1 接合試料の作製条件と諸元

Joint	Joint area (mm ²)	Exposing filaments	The number of connected filaments	Heat-treatment condition ($P_{O_2} = 3$ kPa)
A	~ 60	Peel-off of Ag sheath	~ 15	810°C, 12 h + 6 h
B	~ 60	Low-angle polishing	~ 50	810°C, 12 h + 6 h
C	~ 100	Low-angle polishing	> 100	810°C, 24 h

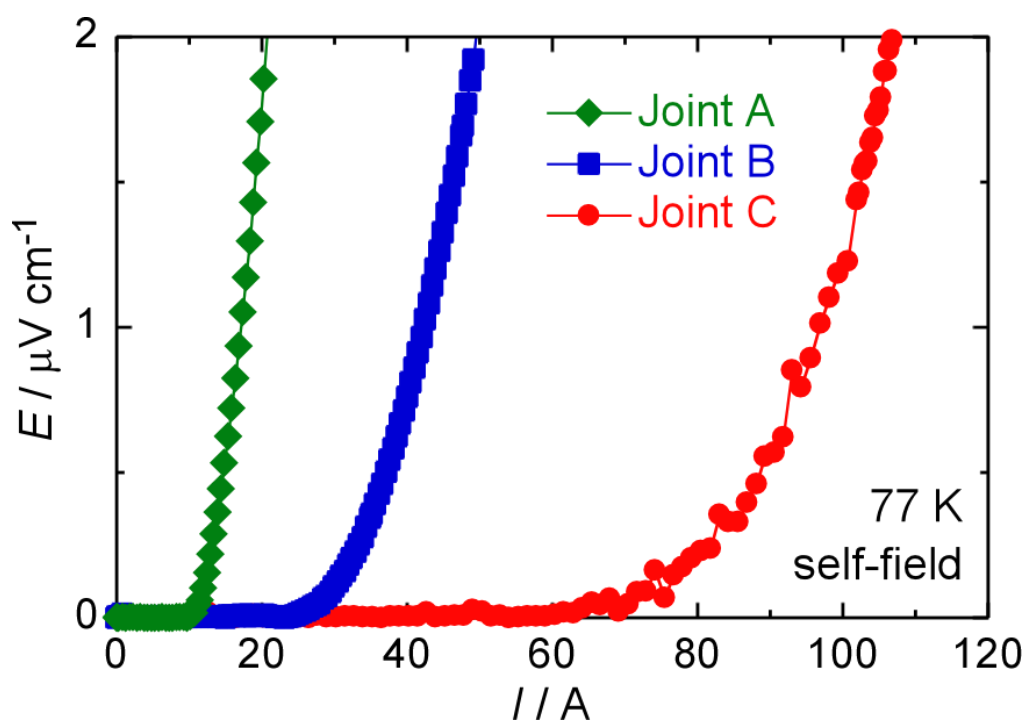


図4 3つの線材間接合試料の77 K 自己磁場下における通電特性

【第 5 章 超伝導接合における接合機構の解明】

前章で行った線材間の接合において、接合 I_c と厚膜の粒間 J_c の温度依存性はよく似た傾向を示した。また、接合中間層での粒間 J_c の向上によって接合 I_c も高くなった。これらより、接合界面での粒間 J_c が接合 I_c の決定因子であることが示唆された。一方、接合機構は解明されておらず、線材間での接合では形状の問題から多角的な物性評価が難しいという課題もあった。そこで、前章の線材間接合と同様の $\sim 100 \mu\text{m}^2$ の厚膜の接合中間層を使って、 $\sim 2 \text{ mm}$ 角の多結晶バルクを接合した。

接合部を介した領域での電気抵抗測定の結果から、超伝導接合が達成されていることを明らかにした。微細組織観察から、界面付近でも粒子どうしがよく接触した多結晶バルクと類似の微細構造が発達していたことがわかった。また、界面をまたいで成長した結晶粒子が多数観測された。従って、電氣的に観測された超伝導接合は、良好な粒子接触領域の形成と界面をまたいだ粒子成長という多結晶で一般的な微細構造の発達により達成されたことを見出した。また、この接合機構を反映して、Bi2223 多結晶における粒間 J_c 制御指針が接合においても適用できることが示唆された。

【第 6 章 超伝導接合の高機能化にむけて】

本章では 2 つの研究を行った。まず Bi2223 多結晶における Bi サイトへの高濃度 Pb 置換効果の解明を目指した。Pb 置換が進行することが知られている低 P_{O_2} 下焼成により従来よりも Pb 置換量が大きな Bi2223 をほとんど単相で合成できた。Bi 系超伝導体に共通する結晶学的および電磁氣的な Pb 置換効果の一部を Bi2223 でも実証した。従って第 3 章の厚膜よりもさらに高濃度の Pb 置換が、接合を含めた Bi2223 多結晶の粒間臨界電流特性の改善に有効である可能性を指摘した。

次に、超伝導磁石への実装にむけた Bi2223 線材間の接合技術の開発を行った。コイル端末の線材への適用で想定される、長尺線材間でも高い接合 I_c が実現することを示した。また上記の 30.5 T NMR 装置の超伝導磁石にも用いられることになっている高強度な Bi2223 線材間の超伝導接合も行った。複数の技術を組み合わせることで、Bi2223 線材の I_c への影響を小さく抑えつつ、高強度線材に用いられている補強材料を除去でき、超伝導接合が可能であることを示した。一方、その接合 I_c は補強材料がない第 4 章で使った線材間の接合 I_c に比べ低い値であった。この点で、接合技術の超伝導磁石への実装には、高強度線材間での接合 I_c の向上という課題があることを指摘した。

4. 総括

本論文では、まず粒間臨界電流特性の制御を試みた。焼結体の作製において、低温、低 P_{O_2} 下焼成による結晶粒の微細化により、焼結性が高い組織となり粒間 J_c が向上した。厚膜の作製において、Bi2223 をわずかに含んだ原料粉末から作製することで結晶粒を微細化させ、かつ短時間で高純度試料が合成できた。ホールである超伝導キャリアの密度を上昇させ電磁氣的な異方性を低減させる効果がある Bi サイトにおける高濃度 Pb 置換によって粒間 J_c が向上した。焼結体と厚膜に共通して、過剰酸素量の増加によりキャリア密度を上昇させる酸素アニール、および金属組成を定比に近付ける組成制御が可能である還元ポストアニールによって粒間 J_c が大きく向上した。こうした結晶粒の微細化、最適な出発構成相からの合成、複合的な化学組成の精密な制御が、粒間臨界電流特性の制御指針であることを見出した。

こうした指針は、粒間 J_c 向上に対して線材で最適化されてきた高純度化および微細組織の制御とは異なる視点を与えるものである。その意味で、線材間の接合中間層などのバルク形状の試料にも有効な普遍的な特性制御指針である。制御指針は確立できた一方、そのメカニズムについては考察が不十分な点も多く、今後の考察が待たれる。

これらの指針を踏まえ、厚膜中間層を用いた線材間の超伝導接合を行った。作製条件の最適化により、termination joint 形状で、高い接合 $I_c > 300$ A (4.2 K, 1 T) と低い磁場中接合抵抗 $R_{joint} \sim 10^{-14}$ Ω (4.2 K) を達成した。これらの成果は、永久電流で 30.5 T の発生を目指した超伝導磁石の接合への要求基準⁹を満たしており、世界に先駆けて実用的な Bi2223 線材間の超伝導接合を実現した。また、線材間の超伝導接合の I_c の決定因子である接合界面部分の粒間 J_c の値には大きな改善の余地があった一方、本超伝導接合は、多結晶材料と接合中間層の界面での、多結晶に特徴的な微細構造の発達により達成されていることを明らかにした。従って上述の特性制御指針のさらなる活用によって高い接合 I_c の達成が待たれる。

超伝導磁石に用いられる高強度線材間の接合にむけては技術課題が存在することを示した。本研究での高い接合 I_c の達成に向けては、固体化学、材料学、工学など様々な学術的背景および研究が必要であった。こうした総合的な議論が、高強度線材間の接合に対しても行われれば、高い接合 I_c を達成できるようになるとと思われる。

本研究において、電磁氣的特性の点では超伝導磁石への実装が期待される Bi2223 線材間の超伝導接合技術の創製に成功した。しかし、この超伝導接合技術を活用した永久電流回路の設計と超伝導磁石の作製、それに続く永久電流磁石システムの開発はまだ取り組まれていない。本研究の接合技術によって、Bi2223 線材を使った永久電流の超伝導磁石を搭載した磁石システムが開発でき、例えば医療用 MRI や NMR 分析装置のような形で社会実装が進むためには、この接合技術を使った永久電流の超伝導磁石を作り、使うための総合的な技術が必要になる。今後は、この総合的な磁石技術を開発し、永久電流の超伝導磁石を実現させることが求められるだろう。

また、本研究での接合 I_c は線材 I_c に比べ低い値であり、特に磁場中特性には大きな差が

あった。> 20 K の高温や磁場中での接合 I_c についての議論は不十分である。超伝導磁石のコイル端末の線材を高い I_c で接合するためには、前項で議論したように、メカニズムまで含めた粒間臨界電流特性の制御指針のさらなる考察、線材間の接合 I_c 向上指針の開拓、高強度線材間における高 I_c 接合手法の確立が待たれる。こうした研究が奏功した先には、コイル端末の高強度線材間の接合 I_c が線材 I_c に匹敵する値になることが期待される。接合 I_c の飛躍的な向上によって、Bi2223 線材の実用可能な温度、磁場の領域のほとんどで使用できる、永久電流の超伝導磁石の開発が可能となることになる。高温での高い接合 I_c は、高温運転の磁石の開発を可能にし、冷却コストの大幅な低減につながる。また磁場中接合 I_c の向上は、超伝導磁石の設計において大きなメリットを持ち、接合部を磁場から遠ざける必要性がなくなるので、磁石システムとしての小型化が可能になる。従って Bi2223 線材を使った永久電流の超伝導磁石の応用や設計の幅を大きく広げられるような、コイル端末の線材での高い接合 I_c の実現も今後の展望として重要である。

銅酸化物 HTS の発見から 30 年が経つが、その超伝導磁石応用を長年にわたり最も妨げてきたのが超伝導接合技術である。以上に述べたような展望が達成されれば、Bi2223 線材を使った様々な永久電流の超伝導磁石システムが開発可能になる。これは金属系 LTS 線材の超伝導磁石に比べ本質的に優れている点が多く、幅広い分野での応用が期待される。銅酸化物 HTS を使った超伝導磁石として初めての本格的な社会実装につながり、超伝導磁石応用の分野を「銅酸化物 HTS の活用」という次の段階へ導く。これは様々な分野での技術革新をもたらし、科学技術社会の発展に大きく貢献する。

5. 論文発表状況

1. Y. Takeda, T. Motoki, H. Kitaguchi, T. Nakashima, S. Kobayashi, T. Kato, J. Shimoyama, **“High I_c superconducting joint between Bi2223 tapes”**, *Appl. Phys. Express* **12** (2019) 023003. (Selected as “Spotlights 2019”)
2. Y. Takeda, J. Shimoyama, T. Motoki, S. Nakamura, T. Nakashima, S. Kobayashi, T. Kato, **“Development of high J_c Bi2223/Ag thick film materials prepared by heat treatment under low P_{O_2} ”**, *Supercond. Sci. Technol.* **31** (2018) 174002.
3. Y. Takeda, J. Shimoyama, T. Motoki, K. Kishio, T. Nakashima, T. Kagiya, S. Kobayashi, K. Hayashi, **“Fabrication of Bi2223 bulks with high critical current properties sintered in Ag tubes”**, *Physica C* **534** (2017) 9–12.

参考文献

- ¹ K. Sato, S. Kobayashi, T. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 010006.
- ² G. Nishijima, S. Matsumoto, K. Hashi, S. Ohki, A. Goto, T. Noguchi, S. Iguchi, Y. Yanagisawa, M. Takahashi, H. Maeda, T. Miki, K. Saito, R. Tanaka, and T. Shimizu, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **26** (2016) 4303007.
- ³ S. Awaji, K. Watanabe, H. Oguro, H. Miyazaki, S. Hanai, T. Tosaka, S. Ioka, *Supercond. Sci. Technol.* **30** (2017) 065001.
- ⁴ M. N. Wilson, *AIP Conf. Proc.* **1435** (2012) 11–35.
- ⁵ G. D. Brittles, T. Mousavi, C. R. M. Grovenor, C. Aksoy, S. C. Speller, *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 093001.
- ⁶ Y. Ebara, T. Tsurudome, T. Morie, K. Nishine, H. Oguro, S. Awaji, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **28** (2018) 6400203.
- ⁷ U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1476–L1479.
- ⁸ M. Watanabe, J. Shimoyama, K. Obata, K. Kishio, S. Kobayashi, K. Hayashi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21** (2011) 2812–2815.
- ⁹ H. Maeda, J. Shimoyama, Y. Yanagisawa, Y. Ishii, M. Tomita, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **29** (2019) 4602409.
- ¹⁰ M. Ishizuka, J. Sakuraba, *Physica C* **433** (2006) 173–181.