博士論文（要約）

高温超伝導バルク磁石の高品質化

石原 篤

目次

第 1 章 序論 1

1.1 超伝導体の歴史 1

1.1.1 気体液化の歴史 1

1.1.2 超伝導体の発見と臨界温度上昇の歴史 1

1.1.3 超伝導体の基本性質とパラメータ 3

1.1.4 超伝導体の磁化特性 5

1.1.5 超伝導材料の種類と特性 8

1.2 銅酸化物超伝導体 10

1.2.1 結晶構造 10

1.2.2 作製法 10

1.2.3 酸素アニール 12

1.3 二ホウ化マグネシウム 13

1.3.1 MgB_2 超伝導体の発見 13

1.3.2 結晶構造と電子構造 13

1.3.3 作製法 14

1.4 各種磁石による磁場発生 17

1.4.1 永久磁石 17

1.4.2 定常磁場マグネット 18

1.4.3 パルス磁場マグネット 20

1.4.4 超伝導バルク磁石 20

1.5 本論文の目的 22

1.6 本論文（要約）の構成 23

第 2 章 MgB_2 超伝導バルク磁石の創製 31

2.1 背景と目的 31

2.2 実験方法 32

2.2.1 作製方法 32

2.2.2 測定装置 32

2.2.3 評価法 32

2.3 結果と考察 34

2.3.1 表面捕捉磁場測定装置の開発 34
2.3.2 焼成条件依存性 34
2.3.3 超伝導特性の試料内依存性 36
2.3.1 臨界電流密度の温度依存性 37
2.3.2 再現性 38
2.3.3 ヒステリシス曲線 38

2.4 まとめ 40

第 3 章 MgB_2 超伝導バルク磁石の高品質化 42

3.1 背景と目的 42

3.2 実験方法 43
3.2.1 測定装置 43

3.3 結果と考察 44
3.3.1 3 次元磁場分布測定装置の開発 44
3.3.2 MgB_2 高温超伝導バルク磁石の磁場強度 44
3.3.3 MgB_2 超伝導バルク磁石の磁場均一性 45
3.3.4 MgB_2 超伝導バルク磁石の磁場安定性 46

3.4 まとめ 51

第 4 章 多種形状 MgB_2 超伝導バルク磁石の創製 53

4.1 背景と目的 53

4.2 実験方法 54
4.2.1 測定装置 54

4.3 結果と考察 55
4.3.1 大型 MgB_2 超伝導バルク磁石の開発 55
4.3.2 多種形状 MgB_2 超伝導バルク磁石の開発 55

4.4 まとめ 60

第 5 章 総括 62

5.1 本研究で得られた知見のまとめ 63

5.2 総合討論 64

第1章　序論

1.1 超伝導体の歴史

1.1.1 気体液化の歴史

フランス革命の犠牲者となってしまった科学者 A. L. Ravoisier (1743-1794) は生前、「物質を冷却することでこれまでに見たこともないような新しい液体がつくられるだろう」と予言していた。その予言通り M. Faraday (1791-1867) によって、加圧冷却法を用いて塩素、アンモニア、エチレンなどが次々と人工的に液化されていった[1], [2]。しかし酸素、窒素、水素、ヘリウムなどの液化はなかなか成功せず、これらは永久気体と呼ばれていた。ところが 1877 年にフランスの L. P. Cailletet (1832-1913) とスイスの R. P. Pictet (1846-1929) がそれぞれ独立に別の方法で、酸素と窒素の液化に成功したのである[3], [4]。こうして極低温での気体液化レースの幕が切って落とされた。1883 年には、ポーランドの Z. F. Wroblewski (1848-1888) と K. S. Olszewski (1846-1915) らは酸素、窒素の大量液化に成功し、1884 年には水素の液化に成功している[5], [6]。1898 年にはイギリスの J. Dewar (1842-1923) が、ジュール＝トムソン効果(Joule-Thomson effect) [7]を利用して気体を冷却する技術を開発し、水素の大量液化に成功した[8]。そして 1908 年オランダの H. K. Onnes (1853-1926) がヘリウムの液化に成功し[9]、気体液化レースを終わらせたのだった。Onnes の勝利は気体液化レースのうえではゴールであったが、液体ヘリウムを使った極低温下での物理学の研究にとっては、今日に続く輝かしい出発点を意味していたのである。

1.1.2 超伝導体の発見と臨界温度上昇の歴史

液体ヘリウムの出現により低温物性研究が可能になったが、液体ヘリウムが世界に普及するには時間がかかった。その間、様々な金属の電気抵抗の低温での挙動を調査していた Onnes は 1911 年に液体ヘリウム中の純度を限りなく高めた Hg の抵抗率測定から 4.19 K という低温で電気抵抗が突然ゼロ*になる、超伝導現象を発見した[10]-[13]。その後、Hg だけでなく Sn や Pb などの単体[14], [15]、さらには多数の合金において同様の現象を示す物質が数多く見つかり[16]、超伝導になる温度（臨界温度, critical temperature, T_c）は上昇した。しかしながら、1957 年に J. Bardeen (1908-1991), L. N. Cooper, J. R. Schrieffer により提案された BCS 理論[17], [18]により T_c は 40 K を越えないという結果（BCS の壁）が導き出され、さらに 1950 年代までに発見されていた超伝導体は臨界磁場（critical magnetic field, H_c）が高くても 0.1 T 程度と低く、低い磁場でも超伝導が壊されるため、実用化には程遠かった。1960 年代に入り磁場下での特性の良い Nb-Ti[19]などの合金系や Nb_3Sn[20]などの磁場に強い第 2 種超伝導†が発見されたことで応用開発競争が始まり、日本でも超

* この時の Onnes の実験では電気抵抗が 10^{-5} Ω以下であることが確認されただけである。Onnes は 1914 年にリング状の Pb 超伝導体に電磁誘導により電流を誘起させて減衰を調べ電気抵抗がゼロであることを確認している。
H. K. Onnes, “Further experiments with liquid helium. J. The imitation of an ampere molecular current or of a permanent magnet by means of a supraconductor,” *Proc. R. Netherlands Acad Arts Sci.* **17 I** (Apl. 1914) 12-20, 278-283.

† 超伝導体は磁場に対する応答によって、第 1 種超伝導体と第 2 種超伝導体に分類される。第 1 種超伝導体では、マイスナー状態が H_c まで維持され、H_c を境に常伝導状態に転移する。一般には、第 1 種超伝導体の H_c は非常に低く、超伝導体に流した電流によって生じる磁場がこの値に達すると常伝導となる。第 2 種超伝導体では、H_c より小さいある大きさの磁場（下部臨界磁場、lower critical magnetic field, H_{c1}）を越えると一部が常伝導状態となることで磁場を超伝導体内部に侵入させた方が系全体のエネルギーが低くなるために、超伝導状態と常伝導状態が共存する混合

電導磁気浮上方式鉄道（超電導リニア）[21]が産声を上げる。

1986 年 4 月に IBM チューリヒ研究所の J. G. Bednorz と K. A. Müller により 30 K の T_c をもつ La-Ba-Cu-O 系の酸化物超伝導体が発見され[22]、これが銅酸化物超伝導体の歩みの一歩目となる。この物質を東京大学の田中研究室が K_2NiF_4 型構造を持つ $(La, Ba)_2CuO_4$ (La(Ba)214)と同定し確かに超伝導を示すと確認した[23]。このことは銅酸化物というまったく新しい領域における超伝導体群の発見であると同時に、T_c の記録を更新し T_c を新たな局面へと移行させた。さらに東京大学の K. Kishio らが La(Ba)214 の Ba を Sr で置換した物質で 40 K の T_c を達成したという報告が出た[24]。さらに 1987 年 2 月にはヒューストン大学の C. W. P. Chu らのグループが $YBa_2Cu_3O_y$ (Y123) を合成し[25]、T_c を一気に 90 K まで上げついに BCS の壁を越えるどころか液体窒素温度下 77 K で利用できる超伝導体として世界の注目を集めた。その後、1987 年 12 月に金属材料技術研究所の H. Maeda (1936-2014)らにより T_c = 110 K を示す $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_8$ (Bi2223) が発見され[26]、T_c の壁はついに 100 K を越えた。さらにアーカンソー大学の A. M. Hermann らによる $TlCa_2Ba_2Cu_3O_y$(Tl1223) (1988 年 3 月、T_c = 125 K)[27]、チューリッヒ工科大学の A. Schilling らによる $HgCa_2Ba_2Cu_3O_y$(Hg1223) (1993 年、T_c = 135 K)[28]など、より高い T_c の超伝導体が次々と発見されると同時に、CuO_2 面が超伝導の発現に関することが明らかにされた。常圧下においての現在までの世界最高の T_c は Hg1223 に Tl をドープしたことによる 138 K である[29]。また Hg 系の超伝導体は 15 GPa の高圧下で T_c が 153 K[30]であることが確認されており、また 31 GPa の高圧下ではゼロ抵抗は観測されていないが、T_c^{onset}が 164 K[31]を示すことが報告されている。

2006 年 7 月には東京工業大学の H. Hosono らによってオキシニクタイド化合物 LaOFeP が約 4 K の超伝導体になることが発見され[32]、さらに 2008 年 2 月には LaFeAs(O,F)が約 32 K の超伝導体になることが発見された[33]。この系では GdFeAs(O,F)に Th をドープすることで 56 K の T_c が達成されている[34]。この鉄を含むオキシニクタイド化合物は金属系超伝導物質、銅酸化物系超伝導物質とは異なる新系統の高温超伝導物質と考えられている。

一方で、BCS 理論[17],[18]に基づいた新物質の発見は現在も続いており、フラーレンに K を加えた K_3C_{60} で 17 K の超伝導が発見されたり[35]、2001 年青山学院大学の J. Akimitsu らによって金属の MgB_2 で 39 K の超伝導体が発見されている[36]。さらに 2015 年にはマックス・プランク研究所の M. I. Eremets らによって硫化水素が 150 GPa の圧力下において 203 K という世界最高の T_c を示すことが報告された[37]。従来から水素化合物は、水素原子の高いフォノン振動数と電子格子相互作用によって高い T_c を持つことが予想されていた[38]-[40]が、それが実験的に確認されたことになる。硫化水素は低圧側の low-T_c 相である H_5S_2 結晶[41]から中間状態である Magneli 相 H_xS ($2 < x < 3$)[42]を経て、高圧側の high-T_c 相である H_3S 結晶[40]へと連続的に転移すると考えられている。Fig.1.1 に超伝導体の T_c の推移を示す。

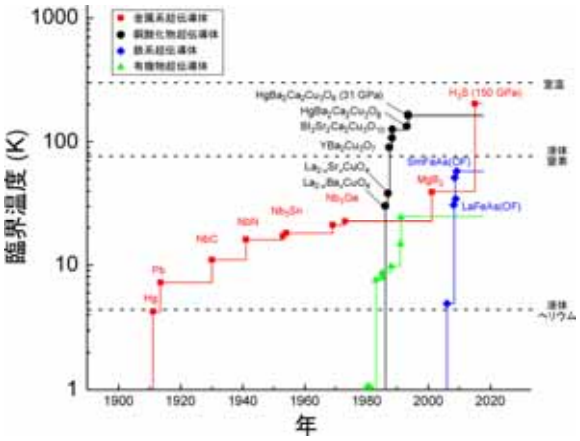


Fig.1.1　超伝導体の T_c の推移

状態をとるようになり、最終的に H_{c2}（上部臨界磁場、upper critical magnetic field）を超えると常伝導状態に転移する。Nb、V、2 種類以上の金属元素からなる合金は第 2 種超伝導体になり、それ以外の単体金属元素は第 1 種超伝導体に含まれる。

1.1.3　超伝導体の基本性質とパラメータ

超伝導体の基本的な性質を Table1.1 に示す。新規超伝導体と認められるには、ゼロ抵抗を示す材料の作製、Meissner 効果の発現、結晶構造の同定、再現性、の 4 つが満たされることが必要とされる（田中の 4 原則）[47]。このような超伝導現象は量子力学的な効果が巨視的に観察された結果であると言える。今日では BCS 理論や GL 理論[48]などを用いて*、超伝導の現象論的性質を特徴づける基本パラメータが求められている[49]-[51]。

Table1.1　超伝導体の基本的性質

ゼロ抵抗	超伝導状態では厳密に電気抵抗がゼロとなることをいう。すなわち、電流を流すと減衰することなく流れ続ける（永久電流）。
Meissner 効果[43]	超伝導状態の物質から磁場が完全に排除されるという効果をいう。
磁束の量子化[44]-[46]	超伝導体に穴をあけると、その穴を貫く磁束は磁束量子$\Phi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-15}$ Wb の整数倍に限られる現象をいう。

1.1.3.1 臨界磁場

BCS 理論[17], [18]によれば、T_cは

$$T_c = \frac{1.13\hbar\omega_D}{k_B}\exp\left\{-\frac{1}{N(0)V}\right\} = 1.13\Theta_D\exp\left\{-\frac{1}{\lambda}\right\} \tag{1.1}$$

で与えられる。ここで$\hbar\omega_D$はフォノン 1 個のエネルギー、Θ_Dはデバイ温度（$\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$）、$N(0)$はフェルミ面近傍の電子密度、$V$ は電子間の引力相互作用、λは電子フォノン結合定数を表す。$\omega_D \propto 1/m$ なので、高 T_c 化合物の合成にはフェルミ電子濃度が高い物質と質量が軽い物質の組み合わせが良いという予想が立てられる。式(1.1)は$\lambda \ll 1$ の弱結合の範囲で成立し、$T_c \ll \Theta_D$ である。一方で、$\lambda \sim 1$ の強結合では Allen–Dynes の式[52], [53]で与えられる。

$$T_c = \frac{\langle\Theta_D\rangle}{1.45}\exp\left\{-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right\} \tag{1.2}$$

μ^*は電子間のクーロン斥力の強さを表すパラメータで、通常は~0.1 程度とされている。T_cはこれらのパラメータに極めて敏感なので、これらの式は T_c の予想より、観測された T_c から電子フォノン結合定数を推定するのに使われている。

* BCS 理論は Hartree-Fock 近似を一般化したものであり、量子力学的な理論で空間一様性仮定して導かれているのに対し、GL 理論は相転移に関する L. Landau の一般的理論[1]を超伝導現象に適用させたものであり、現象論的なモデルである。両理論を繋ぐのが Gor'kov 方程式[2]であり、Gor'kov らは BCS 理論から空間構造を議論できるように変形し、ある極限で GL 方程式を導出することに成功している。

[1] L. Landau, "ON THE THEORY OF PHASE TRANSITIONS," *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **7** (1937) 19-32.

[2] L.P. Gor'kov, "Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity," *Sov. Phys. JETP* **9** (1959) 1364-1367.

1.1.3.2 磁場侵入長

1935 年に F. London と H. London が London 理論を提唱し、磁場侵入長（λ_L）という超伝導状態を特徴づける重要なパラメータを導出した[54]。London 理論によれば、超伝導体が$x \geq 0$の半無限空間にあり、磁場が z 軸方向にかかり、磁場と垂直な y 軸方向に電流が流れている場合、超伝導体内の電流と磁場は

$$\begin{cases} B_z(x) = B_z(0)\exp\left(-\dfrac{x}{\lambda_L}\right) \\ j_y(x) = j_y(0)\exp\left(-\dfrac{x}{\lambda_L}\right) \end{cases} \tag{1.3}$$

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^{*2}}} \tag{1.4}$$

で与えられ、磁場は超伝導体表面からλ_L程度しか侵入できず、それ以上侵入しないようにλ_Lの範囲には電流 j_y が流れて遮蔽している。なお、m^*は超伝導電子の質量、e^*は超伝導電子の電荷、n_sは単位体積あたりの超伝導電子の数を意味する。

1.1.3.3 コヒーレンス長

GL 理論[48]によれば、コヒーレンス長ξは、平均自由行程 l を用いて、

$$\xi(T,l) = \begin{cases} 0.739\xi_0\left(1-\dfrac{T}{T_c}\right)^{-1/2} & (l >> \xi_0, \text{clean limit}) \\ 0.86(\xi_0 l)^{1/2}\left(1-\dfrac{T}{T_c}\right)^{-1/2} & (l << \xi_0, \text{dirty limit}) \end{cases} \tag{1.5}$$

で与えられる。コヒーレンス長は超伝導秩序パラメータの変化に必要な空間距離であり、超伝導状態では長さξにわたって相互作用できるということを示している。

$T \to 0$の極限において、Pippard の非局所論[55]を BCS 理論に適用すれば、

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi\Delta(0)} = 0.180\frac{\hbar v_F}{k_B T} \tag{1.6}$$

で与えられ、ξ_0は超伝導対の空間的な拡がりを表し、Pippard の長さと呼ばれる。

1.1.3.4 臨界磁場

GL 理論によれば、各種臨界磁場は

$$H_{c1}(T) = \frac{\Phi_0}{4\pi\mu_0\{\lambda(T)\}^2}\log\frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \frac{\Phi_0}{4\pi\mu_0\{\lambda(T)\}^2}\log\kappa(T) \tag{1.7}$$

$$H_{c2}(T)=\frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0\{\xi(T)\}^2} \tag{1.8}$$

$$H_c(T)=\frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi\mu_0\xi(T)\lambda(T)}=\frac{H_{c2}(T)}{\sqrt{2}\kappa(T)} \tag{1.9}$$

$$\kappa(T)\equiv\frac{\lambda(T)}{\xi(T)}\quad\text{（GL パラメータ）} \tag{1.10}$$

で与えられる。$H_{c2}<H_c$ となる $\kappa<1/\sqrt{2}$ を満たす超伝導体は第 1 種超伝導体に、$H_{c2}>H_c$ となる $\kappa>1/\sqrt{2}$ を満たす超伝導体は第 2 種超伝導体に分類される。

1.1.3.5 臨界電流密度

究極の臨界電流密度は超伝導対の形成そのものが破壊されるような電流密度、すなわち超伝導電流を運ぶ電子の運動エネルギーが超伝導凝集エネルギーを超える場合であり、

$$J_0=\frac{\Phi_0}{3\sqrt{3}\pi\mu_0\lambda^2\xi} \tag{1.11}$$

で与えられ、対破壊電流密度と呼ばれる。

一方、混合状態で抵抗が発生するのは、電流が磁束線に及ぼすローレンツ力によって磁束線が動く場合である。よって磁束のピンニング力 F_p と Lorentz 力がつりあう電流密度が最大となり、

$$J_c=\frac{F_p}{B} \tag{1.12}$$

で与えられる。

1.1.3.6 異方性パラメータ

電気的磁気的異方性パラメータは

$$\gamma\equiv\left(\frac{m_c^*}{m_{ab}^*}\right)^{1/2}=\frac{\lambda_L^{//c}}{\lambda_L^{//ab}}=\frac{\xi^{//ab}}{\xi^{//c}}=\frac{H_{c2}^{//ab}}{H_{c2}^{//c}} \tag{1.13}$$

で与えられ、臨界磁界の異方性の測定などによって求められる。

1.1.4　超伝導体の磁化特性

1.1.4.1 臨界状態モデル

Table1.2 に提唱されている様々な臨界状態モデルを示す。この中で最も単純なモデルは J_c が磁場によらず一定とする Bean モデルであるが、ゼロ磁場近傍を除いては、第一近似として現象を十分捉えており実験とも良く一致する。

Table1.2　提唱されている臨界電流モデル

Model	$J_c(B)$	備考
Generalized[56], [57]	$J_{c0}(\lvert B\rvert/B_{\mathrm{K}})^{-n}$	$\lvert B\rvert = B_{\mathrm{K}}$の時、Bean と一致
Bean[58]	J_{c0}	Generalized の式で$n = 0$
Square Root[59]	$\dfrac{J_{c0}}{\lvert B/B_{\mathrm{K}}\rvert^{1/2}}$	Generalized の式で$n = 1/2$ $\lvert B\rvert = B_{\mathrm{K}}$の時、Bean と一致
Fixed Pinning[60]	$\dfrac{J_{c0}}{\lvert B\rvert/B_{\mathrm{K}}}$	Generalized の式で$n = 1$ $\lvert B\rvert = B_{\mathrm{K}}$の時、Bean と一致
Irie-Yamafuji[61]	$J_{c0}(\lvert B\rvert/B_{\mathrm{K}})^{\gamma-1}$	$n = 1-\gamma$
Generalized[62], [63]	$\dfrac{J_{c0}}{(1+\lvert B\rvert/B_{\mathrm{K}})^{\beta}}$	$\lvert B\rvert \ll B_{\mathrm{K}}$の時、Bean と一致
Kim[64]	$\dfrac{J_{c0}}{1+\lvert B\rvert/B_{\mathrm{K}}}$	$\lvert B\rvert \gg B_{\mathrm{K}}$の時、Fixed Pinning と一致 $\lvert B\rvert \ll B_{\mathrm{K}}$の時、Bean と一致
Linear[65]	$J_{c0} - J_c'\lvert B\rvert/B_{\mathrm{K}}$	$\lvert B\rvert < B_{\mathrm{K}}$かつ$J_{c0} = J_c'$の時、Triangular Pulse と一致 $\lvert B\rvert \ll B_{\mathrm{K}}$かつ$J_{c0} = J_c'$の時、Bean と一致
Triangular Pulse[66]	$J_{c0}\left(1-\dfrac{\lvert B\rvert}{B_{\mathrm{K}}}\right)$ $\times\,\Theta(B_{\mathrm{K}} - \lvert B\rvert)$	$\Theta(B_{\mathrm{K}} - \lvert B\rvert)$は Heaviside の階段関数 $\lvert B\rvert \ll B_{\mathrm{K}}$の時、Bean と一致
Quadratic[67]	$\dfrac{J_{c0}}{1+(\lvert B\rvert/B_{\mathrm{K}})^2}$	$\lvert B\rvert \ll B_{\mathrm{K}}$の時、Bean と一致
Exponential[68]	$J_{c0}\exp(-\lvert B\rvert/B_{\mathrm{K}})$	$\lvert B\rvert \ll B_{\mathrm{K}}$の時、Bean と一致

1.1.4.2 磁化ヒステリシス

平板超伝導体に磁場を印加したときの磁化ヒステリシス曲線を、Bean モデルを用いて表すと Fig.1.2、Kim モデルを用いて表すと Fig.1.3 のようになる。

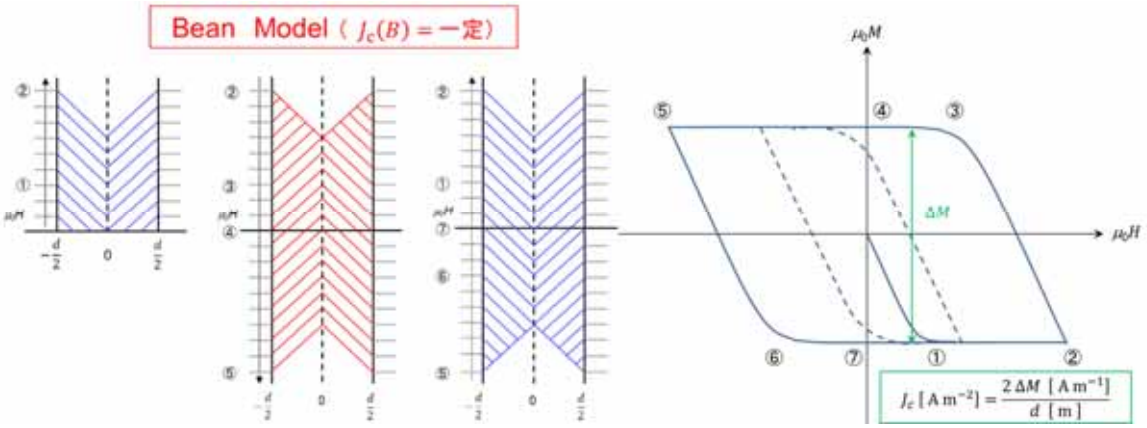


Fig.1.2　Bean モデルを仮定した際の磁化ヒステリシス曲線

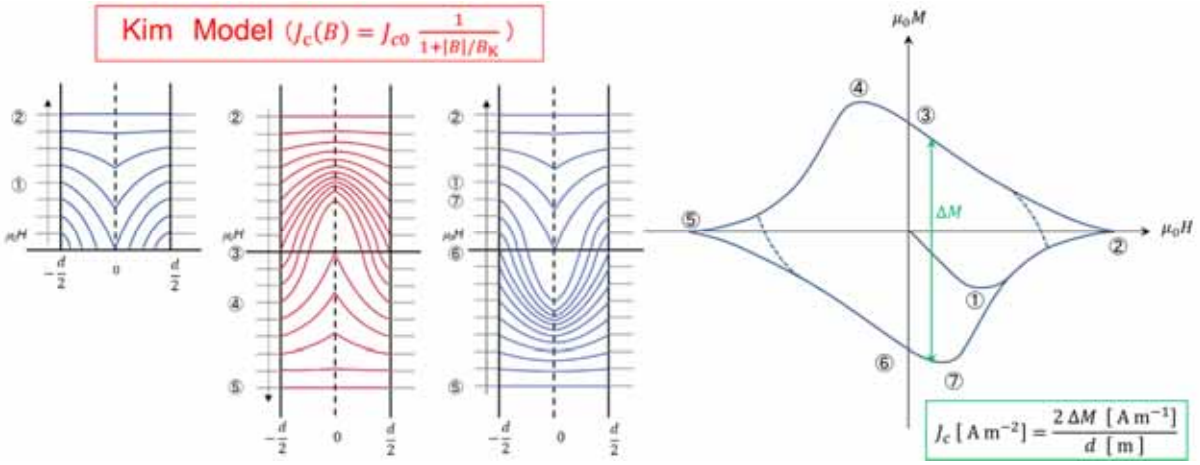


Fig.1.3　Kim モデルを仮定した際の磁化ヒステリシス曲線

1.1.4.3 磁束クリープと磁束フロー

第 2 種超伝導体では、H_{c1} 以上では量子化磁束が超伝導体内に侵入し、混合状態を取る。この状態で電流が流れると磁束線に Lorentz 力 $\boldsymbol{F}_{\mathbf{L}}(=\boldsymbol{J}_{\mathbf{c}}\times\boldsymbol{B})$が働くが、同時にピンニングセンターによって発生するピンニング力 $\boldsymbol{F}_{\mathbf{p}}$ により磁束線の運動は止められる。この磁束線がピンニングセンターに捕まった状態は、 自由エネルギーの局所的な極小に対応した準安定状態であり、真の平衡状態への緩和が起こる。この磁束線が外れる現象をデピンニング、磁束線の運動を磁束クリープ、運動する磁束線の集団を磁束バンドル(flux bundle)と呼ぶ。磁束クリープ状態からさらに電流を流したとき、ピン力が Lorentz 力を支えきれなくなり全ての磁束線が連続的に運動している状態となり、この状態を磁束フローと呼ぶ。最終的に H_{c2} 以下でも電流をわずかでも流せば $F_L > F_p$ となり抵抗が発生する場合があり、この時の磁場は不可逆磁場 H_{irr} (irreversibility magnetic field)と呼ばれ、H_{irr} 以上では $J_c = 0$ になる。

Fig.1.4 に磁束に対するピン止めポテンシャルの模式図を示す。

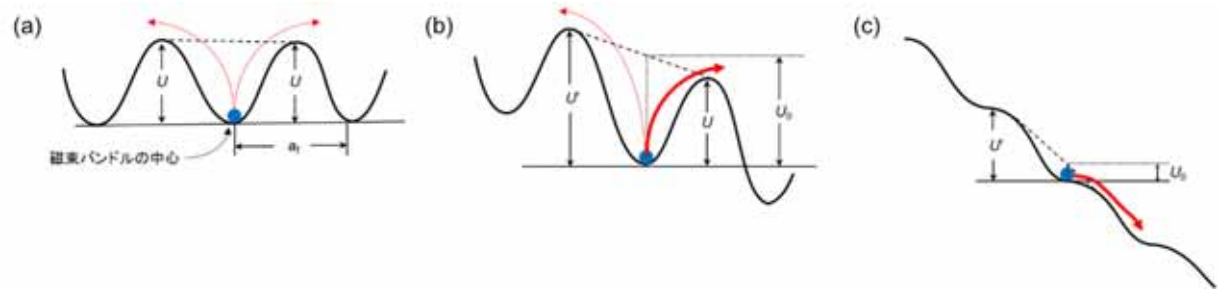


Fig.1.4　磁束に対するピンポテンシャルの模式図。(a)輸送電流が流れていない場合、(b)輸送電流によるローレンツ力が働いている場合、(c)ローレンツ力がピン止め力を上回る場合。

磁束フロー・クリープモデル[69]によれば、磁束線の振動周波数 ν_0、規格化電流密度 j、エネルギー・バリア U、フロー比抵抗ρ_fを用いると、発生電界は以下の式で与えられる。

$$E = \sqrt{E_{\mathrm{cr}}^2 + E_{\mathrm{ff}}^2} \tag{1.14}$$

$$E_{\mathrm{cr}} = \begin{cases} Ba_f v_0 \exp\left\{-\dfrac{U(j)}{k_B T}\right\}\left\{1-\exp\left(-\dfrac{\pi U_0 j}{k_B T}\right)\right\}(j<1) \\ Ba_f v_0 \left\{1-\exp\left(-\dfrac{\pi U_0}{k_B T}\right)\right\}(j \geq 1) \end{cases} \tag{1.15}$$

$$E_{\mathrm{ff}} = \begin{cases} 0(j<1) \\ \rho_f (J - J_{c0})(j \geq 1) \end{cases} \tag{1.16}$$

$j<1$ では磁束クリープのみの電界、$j \gg 1$では磁束フローによる電界が支配的になる。ここで無限平板に対し、Maxwell 方程式$\mathrm{rot}\, B = \mu_0 J, E = \frac{\partial \Delta B}{\partial t}$を用いると、$j<1$ の領域では、$j \to 0$とした時の見かけのピン・ポテンシャル・エネルギーU_0^*を用いて、

$$-\frac{d}{d\log t}\left(\frac{J}{J_{c0}}\right) = \frac{k_B T}{U_0^*} \tag{1.17}$$

と表せる。電流密度 J が磁気モーメント m に比例することから、

$$\frac{1}{m(t_0)}\frac{dm(t)}{d\log t} = -\frac{k_B T}{U_0^*} \tag{1.18}$$

となり、磁気モーメントの緩和率は時間の対数に比例し、磁化緩和測定からU_0^*を評価できる。

1.1.5　超伝導材料の種類と特性

超伝導材料としての応用が期待されている超伝導体の諸特性を Table1.3 に、構造欠陥と物性値の長さスケールの比較を Fig.1.5 に、J_c の磁場依存性を Fig.1.6 に、J_c の温度依存性を Fig.1.7 に示す。

Table1.3　超伝導材料としての応用が期待されている超伝導体の諸特性[70]

Material	Crystal structure	Anisotoropy	T_c (K)	H_{c2} (T) @4 K	H_{irr} (T)	ξ_{ab} (nm)	λ_L^{ab} (0) (nm)	J_0 (A cm^{-2}) @4.2 K	J_c (A cm^{-2}) @4.2 K	ρ (T_c) (μΩ cm)
Nb47wt%Ti	Body-centered cubic	~ 1	9	12	10.5 (@ 4 K)	4	240	3.6×10^7	3.6×10^7 (@5 T)	60
Nb_3Sn	A15 cubic	~ 1	18	27	24 (@ 4 K)	3	65	7.7×10^8	~ 10^6	5
MgB_2	P6/mmm hexagonal	2-2.7	39	15	8 (@ 4 K)	6.5	140	7.7×10^7	~ 10^6	0.4
YBCO	Orthorhombic layered perovskite	7	92	> 100	5-7 (@ 77 K)	1.5	150	3×10^8	~ 10^7	~ 40-60
Bi-2223	Orthorhombic layered perovskite	~ 50-100	108	> 100	~0.2 (@77 K)	1.5	150	3×10^8	~ 10^6	~ 150-800

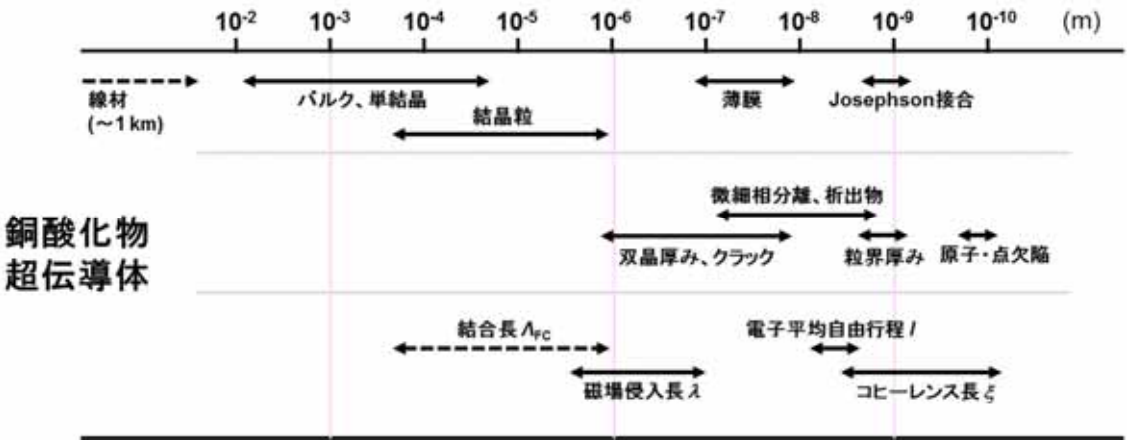


Fig.1.5　銅酸化物超伝導体の構造欠陥と物性値の長さスケールの比較[49]

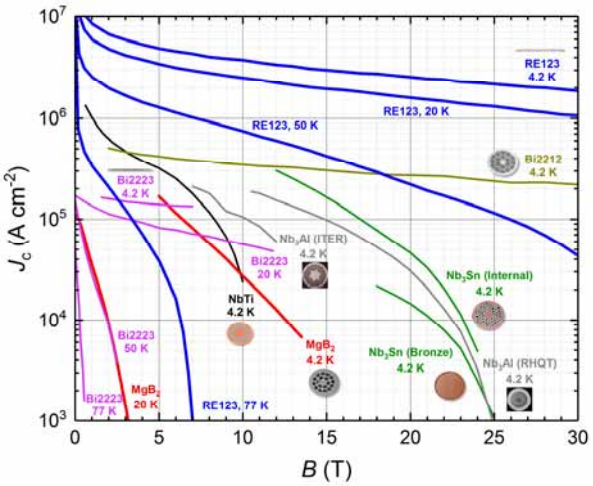


Fig.1.6　様々な超伝導材の J_c の磁場依存性[71], [72]

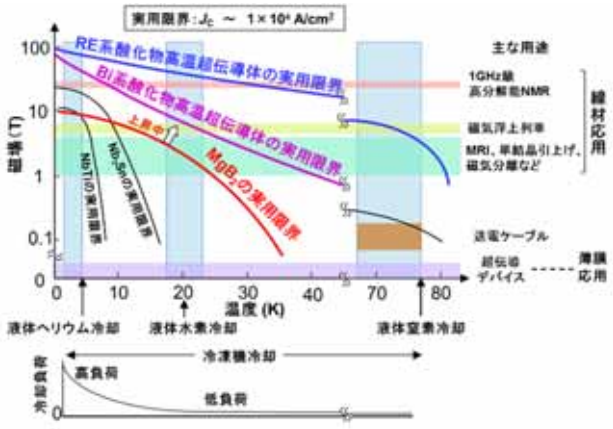


Fig.1.7　様々な超伝導材の J_c の温度依存性[73]

1.2　銅酸化物超伝導体

1.2.1　結晶構造

酸化物超伝導体のうち、2 次元正方格子である CuO_2 面を構造中に持つものを、特に銅酸化物超伝導体と呼ぶ。酸化物超伝導体はごく少数を除き、すべてこの部類に属している。銅酸化物高温超伝導体は全て正方晶、または直方晶*の層状の結晶構造を持ち、超伝導を担う 2 次元に広がる CuO_2 面とそこにホールをドープするブロック層と呼ばれる層で積層構造を作っている。これを結晶構造で示すと $M_mA_2B_{n-1}Cu_nO_y$（$m = 0, 1, 2$； $n = 1, 2, 3,\cdots$）で表され、超伝導層は CuO_2-(B-$CuO_2)_{n-1}$[B = Ca(n = 1, 2, 3,・・・), RE^{3+}(n = 1)]（RE：希土類元素†）と、ブロック層は AO-($MO_x)_m$-AO（A = Ba, Sr, RE^{3+}）と表される。超伝導特性に大きく影響するのが M の元素、その層数 m と CuO_2 面の枚数 n なので、銅酸化物超伝導体の略称として M 系 $m2(n\text{-}1)n$ 層または $Mm2(n\text{-}1)n$ という表現が広く使われている。Fig.1.8 に $CuBa_2RECu_2O_y$(Cu1212-Ba)の結晶構造を示す。この系は $m = 1, n = 2$ に当たる物質であるが、慣習的に $REBa_2Cu_3O_y$ (REBCO, RE123) と表記される。RE123 は超伝導相と呼ばれる CuO_2 面と、電荷供給層と呼ばれるブロック層からなる層状ペロブスカイト構造をしている。ブロック層の CuO 鎖の酸素が不定比性をもち、酸素欠損が大きい場合には非超伝導相である正方晶をとり、酸素欠損が小さい場合には超伝導相である直方晶をとり、液体窒素沸点を超える 90 K 級の T_c を示す。

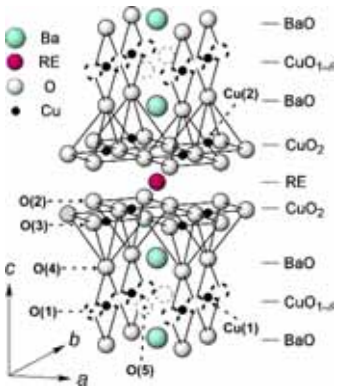


Fig.1.8　RE123 の結晶構造

1.2.2　作製法

1.2.2.1　焼結法

組成比を制御した原料粉（酸化物や炭酸塩、硝酸塩など）を混合し、仮焼により炭酸などを除去した後、ペレットなどの形状に成型して再び適当な温度で固相反応する方法である。比較的簡単な方法であり、形状を簡単に変えられるなどの利点を持つので、その製法は広く利用されている。しかし、作製される試料は多結晶体となり粒間の弱結合があるため J_c を高くできないという問題点がある[74], [75]。

1.2.2.2　溶融法（バルク製造法）

RE-Ba-Cu-O 系を半溶融状態から温度勾配下で凝固させると結晶方位のそろった結晶が生成し、弱結合の問題が解消できる（Melt Textured Growth; MTG）[76]。例えば、RE : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 の

---

* 2014/11/1 に開かれた日本結晶学会の総会において、Orthorhombic の訳語が直方晶系とすることが決議された。
大橋 裕二, “『斜方晶系』をやめて『直方晶系』を使おう,” 日本結晶学会誌 **57** (2015) 131-133.

† Ln（ランタノイド）とは Lanthanoid の略で La ~ Lu までの 15 種類の元素のことを言い、ランタニドは Ce ~ Lu までの 14 種類の元素のことを言い、RE（希土類元素）とは Rare Earth elemnts の略で Ln に Sc, Y を加えた 17 種類の元素のことを言う。特に La ~ Sm までを軽希土類（Light Rare Earth elements, LRE）、Eu ~ Lu までを重希土類（Heavy Rare Earth elements, HRE）と呼び、Sm ~ Ho までを中希土類（Middle Rare Earth elements）と呼ぶ。

初期組成に調製した成型体を加熱溶融した後、RE_2BaCuO_5(RE 211)と液相が共存する部分溶融状態を経て、徐冷することにより最終的に以下の包晶反応によって RE 123 相を成長させることができる(Fig.1.9)。

RE 211＋Liquid ($3BaCuO_2$＋2CuO) → 2RE123

ここで Liquid は液相であり、成分となっているものを参考までに書いたが相としてはこれがそのまま存在するわけではない。Table1.4 に RE123 の包晶温度を示すが、イオン半径の大きな RE ほど、包晶温度が高くなっている。

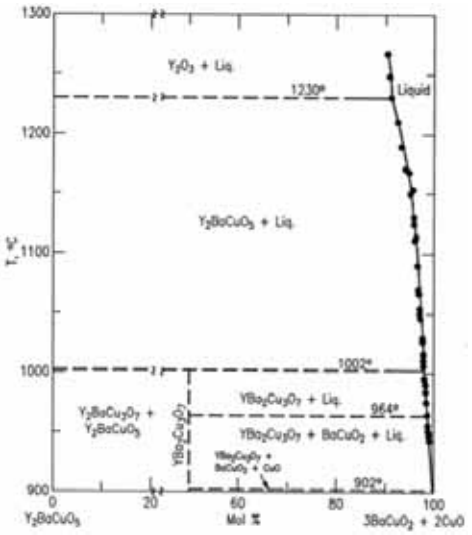


Fig.1.9　Y-Ba-Cu-O 擬二元相図[77]

Table1.4　RE123 の包晶温度[78]

RE	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Y	Dy	Gd	Eu	Sm	Nd	La
T (°C)	880	900	960	980	990	1000	1010	1030	1050	1060	1090	1090

焼結法とは異なりはじめの混合比を $RE_{1+2x}Ba_{2+x}Cu_{3+x}O_y$ としておけば、余った RE が RE211 の形でバルク体内に残りピンニングセンターとして働く。また、はじめに RE123 と RE211 の粉末を別々に作っておき、溶融凝固をする際にそれらを混ぜ合わせるという手法もよく行われている。このとき、高温で安定な RE211 はバルク体の形状保持にも役立つ。このように製造されたバルクは強力磁石などの応用として期待されている。J_c の向上のためには RE211 の平均粒径をなるべく小さくし、RE123/RE211 界面の大きさを増やすことが有効であり、RE211 の粒径を粉砕により小さくするという方法の他に、QMG(Quench Melt Growth)[79]、MPMG(Melt Powder Melt Growth)[80]、PMP(Powder Melting Process)[81]といった溶融凝固バルク作製手法が考え出されている。さらに Pt などを極微量添加(0.5~1 wt%程度)することで、RE211 の粒径を小さく抑える手法(Platinum Doped Melt Growth; PDMG)[82]や RE/Ba 固溶*を抑制する手法(Oxgen Controlled Melt Growth; OCMG)[83]、種結晶を用いエピタキシャル成長でバルク体を作製する手法(Top Seeded Melt Growth; TSMG)などが開発されている。また TSMG 法には、はじめに種結晶を載せる cold seeding 法、溶融状態で後から種結晶を載せる hot seeding 法の 2 種類ある。前者は操作が簡単であるが、高融点の RE123 や大型バルクの作製には不向きである。後者は種付けの方法に工夫が必要であるが、cold seeding 法では作製が難しい高融点の RE123 や大型バルクの作製に適用できる。

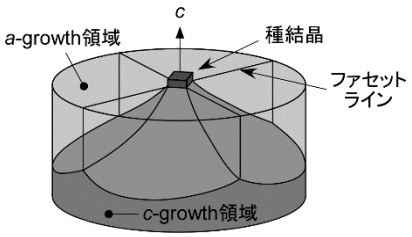


Fig.1.10　RE123 溶融凝固バルクの成長領域

TSMG 法によって作製された溶融凝固バルクは Fig.1.10 のように、種結晶の下方向に *ab* 面に垂直な *c*-growth 領域（*c* 軸

* イオン半径の大きな中軽希土類元素において、RE^{3+}イオンと Ba^{2+}イオンの間に不定比性があり $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ で表わされる固溶体を形成する。この RE/Ba 固溶は Ba^{2+}のイオン半径と RE^{3+}のイオン半径が近いために起こる。還元雰囲気中で育成すると酸素量が小さなるため、カチオンの価数も小さくならなくてはならず、RE^{3+}による Ba^{2+}サイトへの置換は抑制できる。

成長領域）が、動径方向には *ab* 面に平行な *a*-growth 領域（*a* 軸成長領域）が成長する。これらの領域では結晶の凝固する温度に差があるため、超伝導特性、微細組織、結晶性に大きな違いが生じることが分かっている[84]。

1.2.3　酸素アニール

Fig.1.11 に RE123 のキャリア状態、構造転移温度とアニール温度の関係[85]を、Fig.1.12 にそれぞれの RE イオンの酸素拡散定数の温度依存性[86]を示す。RE イオン半径が大きいほど酸素拡散定数は大きくなるが、optimal な酸素量を達成するためにより低いアニール温度が求められることが分かる。すなわち、イオン半径が大きい RE では高い T_c を得るためには膨大なアニール時間が必要となるため、RE123 の実用化を考えたとき RE の選択は重要となる。

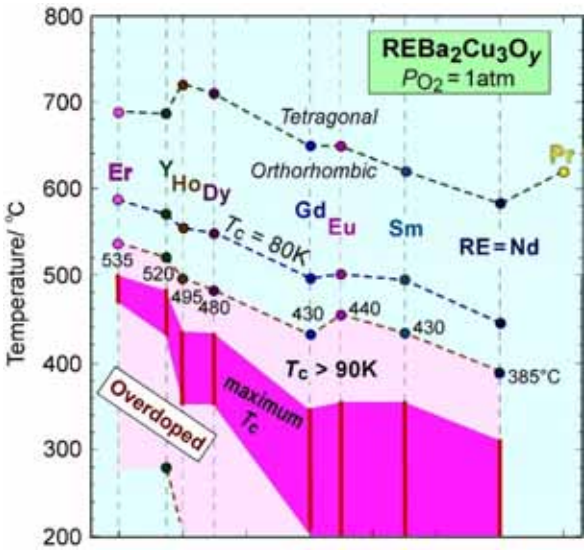


Fig.1.11　RE123 のキャリア状態、構造転移温度とアニール温度の関係[85]

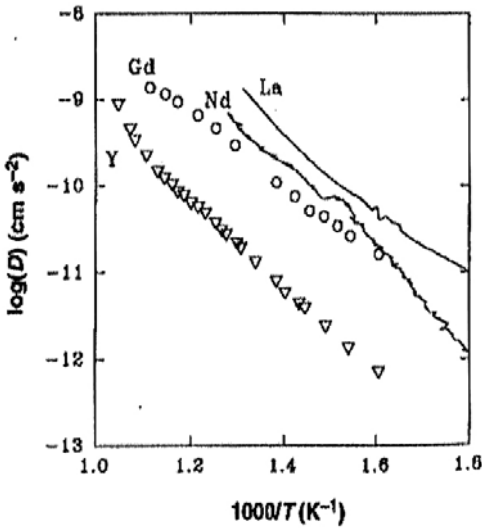


Fig.1.12　RE123 の酸素拡散定数の温度依存性[86]

1.3 二ホウ化マグネシウム

1.3.1 MgB_2 超伝導体の発見

MgB_2 が超伝導を示すことは、Akimitsu らによって 2001 年に報告された[35]*。市販されている物質が高い T_c を持つ超伝導体であったという事実は驚くべきことであり、Nature の News and View で「Genie in a bottle」と評されたほどである[87]。MgB_2 は AlB_2 タイプの結晶構造を持つ化合物であるが、B. T. Matthias (1918-1980) やその弟子たちによってほとんど合成されていた[88]にも関わらず、不思議なことに Matthias は MgB_2 を合成していなかったのである†。Table1.5 に主な B 化合物の超伝導性の有無を示す。

Table1.5　B 化合物の超伝導体[89]

Compound	T_c (K)	Structure
TaB	4	αTII
NbB	8.25	αTII
ZrB	2.8-3.4	
HfB	3.1	
MoB	0.5	
MgB_2	40	AlB_2
NbB_2	0.62	AlB_2
$NbB_{2.5}$	6.4	AlB_2
$Nb_{0.95}Y_{0.05}B_{2.5}$	9.3	AlB_2
$Nb_{0.9}Th_{0.1}B_{2.5}$	7	AlB_2
MoB_2	-	AlB_2
$MoB_{2.5}$	8.1	AlB_2
$Mo_{0.9}Sc_{0.1}B_{2.5}$	9	AlB_2
$Mo_{0.95}Y_{0.05}B_{2.5}$	8.6	AlB_2
$Mo_{0.85}Zr_{0.15}B_{2.5}$	11.2	AlB_2
$Mo_{0.9}Hf_{0.1}B_{2.5}$	8.7	AlB_2
$Mo_{0.85}Nb_{0.15}B_{2.5}$	8.5	AlB_2
TaB_2	9.5	
BeB_2	-	AlB_2
$BeB_{2.75}$	0.7	not AlB_2
ZrB_2	5.5	
$ReB_{1.8\text{-}2}$	4.5-6.3	
TiB_2	-	
HfB_2	-	
VB_2	-	
CrB_2	-	

Compound	T_c (K)	Structure
Mo_2B	5.07	θ-$CuAl_2$
W_2B	3.22	θ-$CuAl_2$
Ta_2B	3.12	
Re_2B	2.8	
Re_3B	4.7	
Ru_7B_3	2.58	
YB_6	7.1	CaB_6
LaB_6	5.7	CaB_6
ThB_6	0.74	CaB_6
NdB_6	3	
ScB_{12}	0.39	UB_{12}
YB_{12}	4.7	UB_{12}
LuB_{12}	0.48	UB_{12}
ZrB_{12}	5.82	UB_{12}
$YRuB_2$	7.8	$LuRuB_2$
$Y_{0.8}Sc_{0.2}RuB_2$	8.1	$LuRuB_2$
$LuRuB_2$	9.99	$LuRuB_2$
$ScOsB_2$	1.34	$LuRuB_2$
$YOsB_2$	2.22	$LuRuB_2$
$LuOsB_2$	2.66	$LuRuB_2$
Mo_2BC	7.5	Mo_2BC
$Mo_{0.13}Rh_{0.2}BC$	9	Mo_2BC
$Nb_2BN_{0.98}$	2.5	Mo_2BC
YB_2C_2	3.6	YB_2C_2
LuB_2C_2	2.4	YB_2C_2

Compound	T_c (K)	Structure
$Ca_{0.67}Pt_3B_2$	1.57	$Ba_{0.67}Pt_3B_2$
$Sr_{0.67}Pt_3B_2$	2.78	$Ba_{0.67}Pt_3B_2$
$Ba_{0.67}Pt_3B_2$	5.6	$Ba_{0.67}Pt_3B_2$
$LaRh_3B_2$	2.82	$CeCo_3B_2$
$LaIr_3B_2$	1.65	$CeCo_3B_2$
$LuOs_3B_2$	4.67	$CeCo_3B_2$
$ThRu_3B_2$	1.79	$CeCo_3B_2$
$ThIr_3B_2$	2.09	$CeCo_3B_2$
$Sc_{0.65}Th_{0.35}Rh_4B_4$	8.74	$CeCo_4B_4$
YRh_4B_4	11.34	$CeCo_4B_4$
$NdRh_4B_4$	5.36	$CeCo_4B_4$
$SmRh_4B_4$	2.51	$CeCo_4B_4$
$ErRh_4B_4$	8.55	$CeCo_4B_4$
$TmRh_4B_4$	9.86	$CeCo_4B_4$
$LuRh_4B_4$	11.76	$CeCo_4B_4$
$ThRh_4B_4$	4.34	$CeCo_4B_4$
$DyRh_2Ir_2B_4$	4.64	$CeCo_4B_4$
$HoRh_2Ir_2B_4$	6.41	$CeCo_4B_4$
$Y_{0.5}Lu_{0.5}Ir_4B_4$	3.21	$CeCo_4B_4$
$Ho_{0.1}Ir_4B_{3.6}$	2.12	$CeCo_4B_4$
$ErIr_4B_4$	2.34	$CeCo_4B_4$
$TmIr_4B_4$	1.75	$CeCo_4B_4$

Compound	T_c (K)	Structure
$ErRh_4B_4$	4.3	$LuRh_4B_4$
$TmRh_4B_4$	5.4	$LuRh_4B_4$
$LuRh_4B_4$	6.2	$LuRh_4B_4$
$ScRu_4B_4$	7.23	$LuRh_4B_4$
YRu_4B_4	1.4	$LuRh_4B_4$
$LuRu_4B_4$	2.06	$LuRh_4B_4$
YRh_4B_4	10	$LuRh_4B_4$
$Y(Rh_{0.85}Ru_{0.15})_4B_4$	9.56	$LuRh_4B_4$
$Pr(Rh_{0.85}Ru_{0.15})_4B_4$	2.41	$LuRh_4B_4$
$Eu(Rh_{0.85}Ru_{0.15})_4B_4$	2	$LuRh_4B_4$
$Dy(Rh_{0.85}Ru_{0.15})_4B_4$	4.08	$LuRh_4B_4$
$Ho(Rh_{0.85}Ru_{0.15})_4B_4$	6.45	$LuRh_4B_4$
$ErRh_4B_4$	7.8	$LuRh_4B_4$
$Er(Rh_{0.85}Ru_{0.15})_4B_4$	8.02	$LuRh_4B_4$
$Tm(Rh_{0.85}Ru_{0.15})_4B_4$	8.38	$LuRh_4B_4$
$Lu(Rh_{0.85}Ru_{0.15})_4B_4$	9.16	$LuRh_4B_4$
YRu_2B_2C	9.7	$LuNi_2B_2C$
$DyNi_2B_2C$	6.2	$LuNi_2B_2C$
$HoNi_2B_2C$	8.7	$LuNi_2B_2C$
$ErNi_2B_2C$	10.5	$LuNi_2B_2C$
$TmNi_2B_2C$	11	$LuNi_2B_2C$
$LuNi_2B_2C$	16.1	$LuNi_2B_2C$
YNi_2B_2C	15.6	$LuNi_2B_2C$
$ScNi_2B_2C$	15.6	$LuNi_2B_2C$
$ThNi_2B_2C$	8	$LuNi_2B_2C$
YPd_2B_2C	23	$LuNi_2B_2C$
YPt_2B_2C	10	$LuNi_2B_2C$
$LaPt_2B_2C$	10	$LuNi_2B_2C$
$ThPt_2B_2C$	6.5	$LuNi_2B_2C$
$PrPt_2B_2C$	6	$LuNi_2B_2C$

1.3.2 結晶構造と電子構造

MgB_2 は、Fig.1.13 のような六方晶 AlB_2 構造（空間群 P6/mmm, a = 3.086 Å, c = 3.524 Å）を有する層状の超伝導体であり、ハニカム格子からなる B 面と三角格子からなる Mg 面が層状に積層した特徴的な二次元格子を形成している。Mg 原子は 1 つあたり 2 つの電子を B 面に供与し、Mg^{2+} イオンとなっており、B 原子は 1 つあたり 1 つの電子供与を受け、B^{-1} イオンとなっている[90]-[93]。すなわち、B 面は $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 軌道より構成される共有

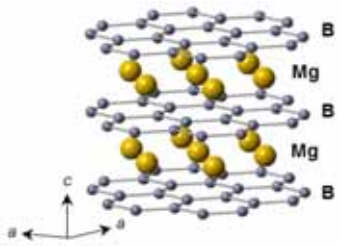


Fig.1.13　MgB_2 の結晶構造

* 正確には Akimitsu によって科研費特定領域研究「遷移金属酸化物」の研究成果報告会において 2001/1/10 に初めて公表された。2001/1/24 には雑誌 Nature に投稿され、2001/2/5 に受理され、2001/3/1 に出版されている。一方で、この研究成果報告会の発表内容を聞きつけた P. C. Canfield らは MgB_2 超伝導体の同位体効果に関する論文を雑誌 Physical Review Letters に 2001/1/30 に投稿し、2001/2/26 には出版され、Akimitsu らの論文より先に公開されている。
S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson and P. C. Canfield, "Boron Isotope Effect in Superconducting MgB_2," *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1877-1880.

† Matthias 以外にも M. Swift らも MgB_2 の発見に肉薄していた。Swift らは 1957 年、MgB_2 比熱測定をカロリーメーターにより実施したが、比熱の転移を観測できなかったのである。
M. Swift and M. Robinson, "Low Temperature Heat Capacities of Magnesium Diboride (MgB_2) and Magnesium Tetraboride (MgB_4)", *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3641–3644.

結合的なσバンド、及び B 面の面間方向に伸びる $2p_z$ 軌道からなる金属結合的なπバンドを構成することになる。MgB_2 の Fermi 面近傍の電子状態を Fig.1.14 に示す[94]。πバンドが Mg^{2+}イオンによって安定化された結果、σバンドとπバンドのエネルギーが重なり、両バンドに Fermi 面が現れている。σバンドは c 軸に平行な円筒形の Fermi 面を形成するので、正孔の B 面内の伝導にのみ寄与する。一方で、πバンドは正孔と電子の 2 つの三次元的な Fermi 面を形成するので、正孔と電子の三次元的な伝導を担うことが分かる。また Fermi 面を 2 つのバンドが横切っているため、MgB_2 は大小 2 つの超伝導ギャップが共存することになる。これは電子－格子相互作用がσバンドでは強く、πバンドでは弱く、バンド間の相互作用が小さいことによるものであり、トンネルスペクトル[95]、比熱[96]、角度分解光電子分光(Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy; ARPES)[97]、ドハース・ファンアルフェン効果(de Haas–van Alphen effect; dHvA 効果) [98]、ラマン分光[99]などによって実験的に確認されている。

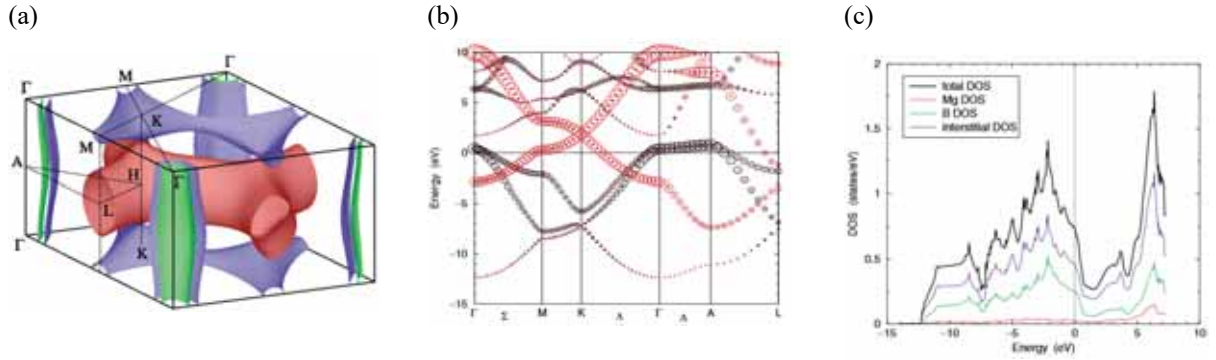


Fig.1.14　MgB_2 の(a) フェルミ面, (b)バンド分散図, (c)電子状態密度図[94]

1.3.3　作製法

Mg-B 系の相図[100]を Fig.1.15 に示す。MgB_2 は不定比性を持たず、Mg と B を 1: 2 で混合することで得られる物質である。Mg の融点と B の融点はそれぞれ 650, 2071°C であり、融点の差が非常に大きいため、MgB_2 の合成時には Mg が B に拡散して反応が進行する。また組成比の異なる MgB_4, MgB_7, MgB_{20} が存在しており、Fig.1.16 に Mg-B 系における圧力―温度相図[101]に示すが、減圧下で焼成すると、熱処理時の最高温度での安定化合物が MgB_4, MgB_7 などに変化してしまうので、注意が必要である。

MgB_2 材料の作製方法は大きく分けて 2 つあり、原料 Mg と B を 1: 2 のモル比で混合し、混合粉を目的形状に成型し焼成する方法（*in-situ* 法）と、予め作製した MgB_2 粉末を目的形状に成型し焼成する方法（*ex-situ* 法）である。*ex-situ* 法は最密充填率に近い相対密度が得られる一方で、化学反応による作製ではないた

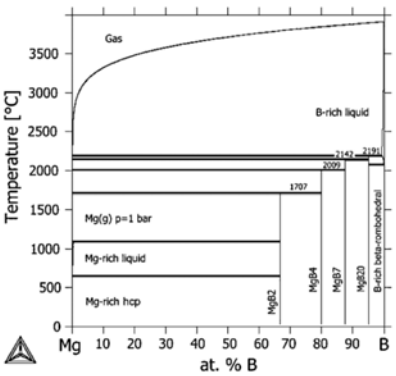


Fig.1.15　Mg-B 系の大気圧下における相図[100]

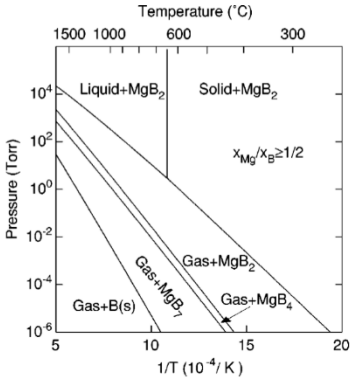


Fig.1.16　Mg-B 系における圧力－温度相図[101]

め、粒間結合が弱くなる問題がある。*in-situ* 法は目的形状において、化学反応によって MgB_2 を生成させるため粒間結合が非常に良好であるが、MgB_2 生成時に 23.4%の体積収縮を伴うこと、Mg が存在していた箇所が空隙となるため、相対密度が約 50%になってしまう問題がある。相対密度を上げる方法としては、加圧焼成法（焼成時に圧力をかけ、空隙をなくす手法）、拡散法（原料 Mg と B を分離して配置し、Mg を B 部に拡散させることによって作製する手法）、*Premix* 法（Mg と B にあらかじめ MgB_2 粉末を一部添加して原料粉末として作製する手法）、前駆体法（Mg と前駆体 MgB_x を原料粉末として作製する手法）などが知られている。

Fig.1.17, Fig.1.18 に Mg と B の平衡蒸気圧の温度依存性を示す[102]が、低融点（約 650°C）、低沸点（約 1100°C）の金属である Mg は、MgB_2 の焼成温度でも平衡蒸気圧が高く、Mg が飛散して組成がずれを起こし B リッチな相になりやすいため、容器などに封入し、密閉系で行うことが望ましい。

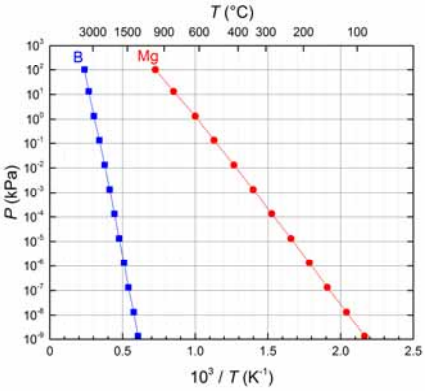


Fig.1.17　Mg と B の平衡蒸気圧と温度依存性[102]

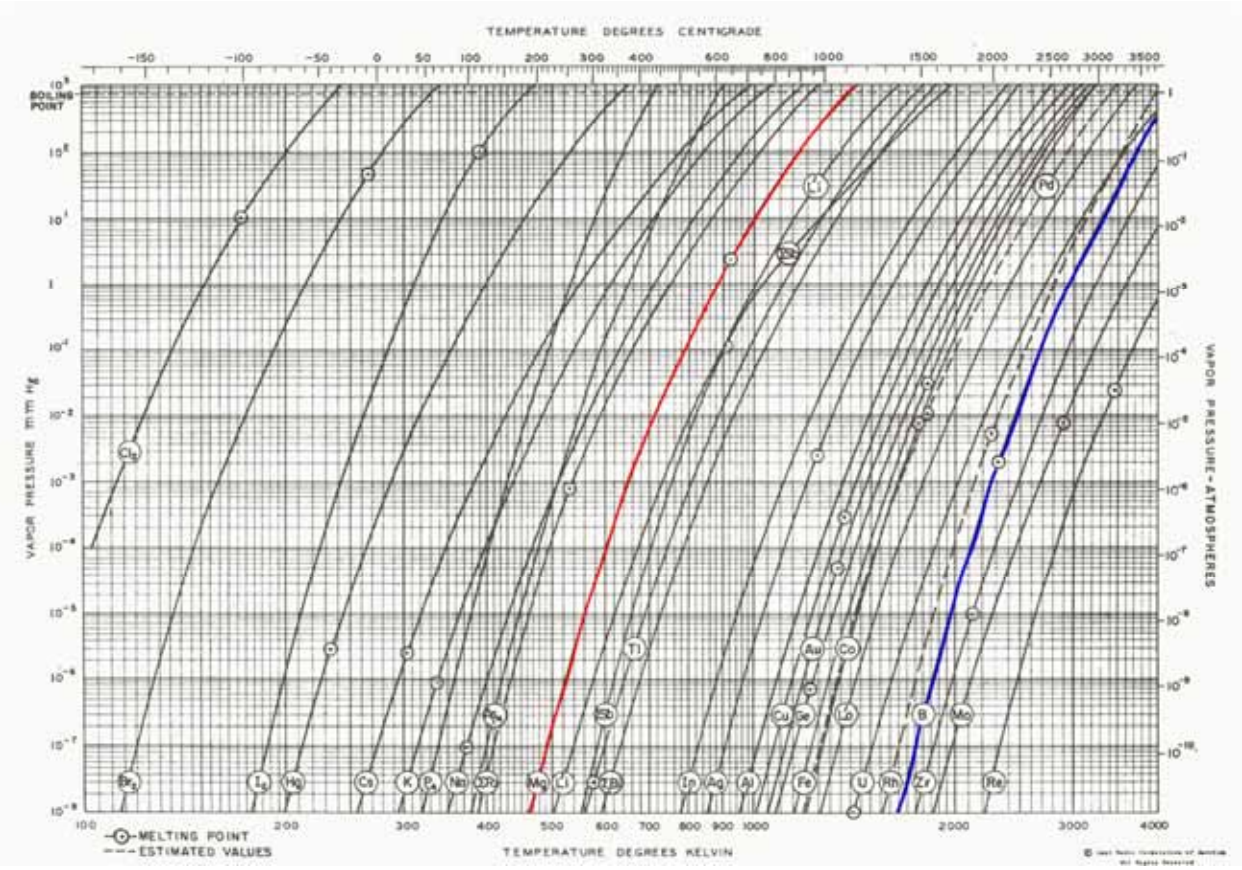


Fig.1.18　金属の平衡蒸気圧と温度依存性[102]

Fig.1.19 に Mg と B 酸化物の Ellingham 図を示す[103]。原料となる Mg は化学的反応性に富み、通常表面は MgO で覆われており、MgB_2 合成後も不純物して残ってしまう。原料となる B も化学的反応性に富み、B_2O_3 や水和物 HBO_2(=$B_2O_3 \cdot H_2O$), H_3BO_3(=$B_2O_3 \cdot 3H_2O$, $B(OH)_3$)を形成しており、MgB_2 合成時に Mg と反応して MgO を生成する。H_3BO_3 は約 170°C で HBO_2 へ、HBO_2 は約 250°C で B_2O_3 へ分解する[104]。

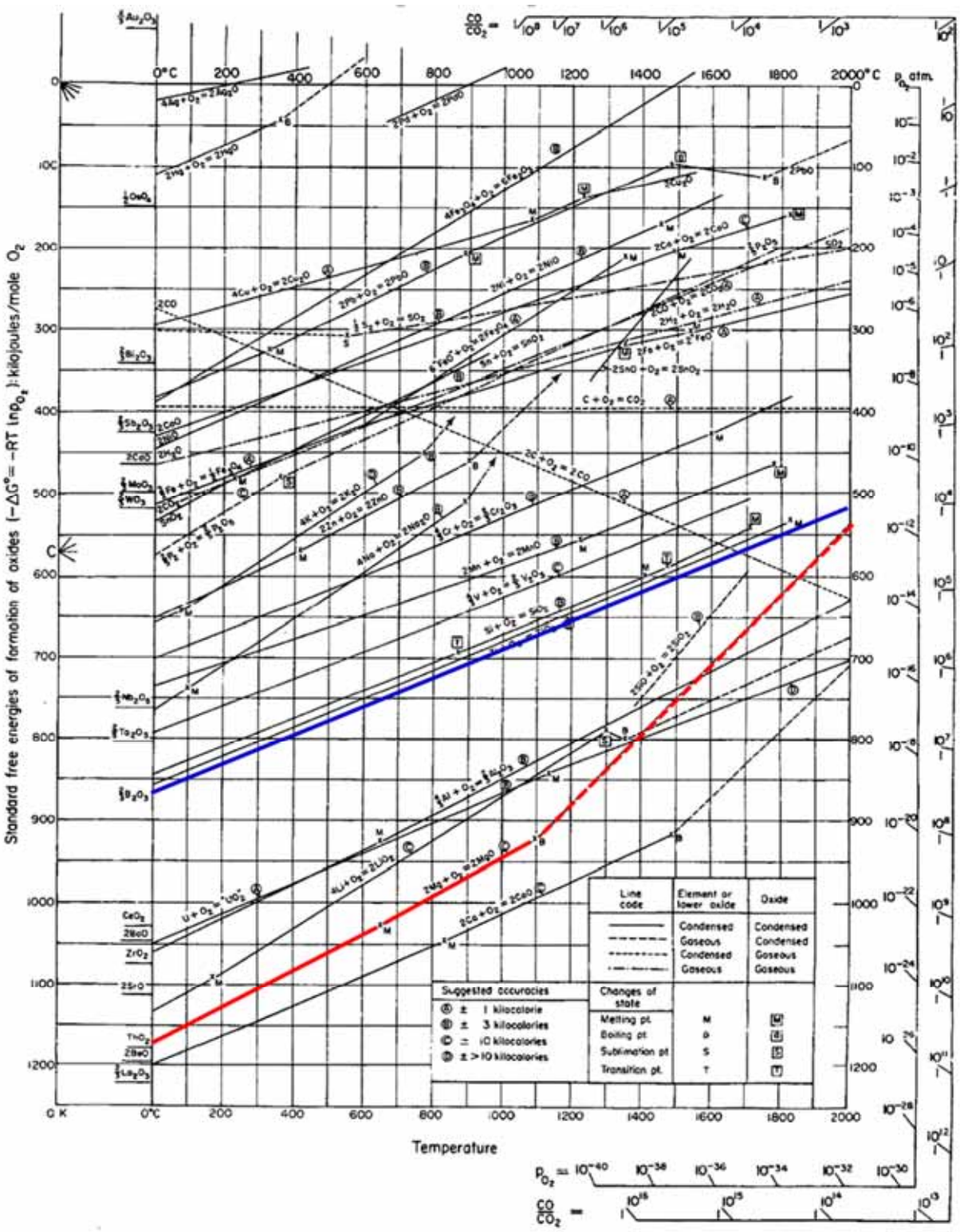


Fig.1.19　様々な酸化物の Ellingham 図[103]

1.4 各種磁石による磁場発生

1.4.1 永久磁石

永久磁石*の歴史は古く、紀元前 600 年頃にマグネシア地方†で、落雷などにより着磁された天然の磁鉄鉱‡が発見されたのが始まりと言われ、紀元前 239 年に編纂された呂氏春秋によれば、中国では春秋戦国時代にすでに方位磁石として永久磁石が利用されていたとの記載もある[105]。永久磁石の本質的な理解は 1600 年の W. Gilbert (1544-1603)の磁石論[106]に始まり、1750 年の J. Michell (1724-1793)の人工磁石の論文[107]§が続く。1905 年には P. Langevin (1872-1946)により常磁性理論[108]が発表され、ミニ磁石という概念が提唱され、1906 年には P. Weiss (1865-1940)により強磁性体のキュリー・ワイスの法則(Curie-Weiss law)が発見されている[109]。さらに 1907 年に Weiss は分子場理論を提唱し[110]、強磁性体に平均場近似を用いることで分子磁界の存在を理論的に明らかにし、「強磁性体はミニ磁石が揃った物質」という結論を導くとともに、磁区の存在も予測した。これによりミクロの世界での磁石理論は急速に進展していき、人工的な永久磁石材料の開発の歴史が始まった。そして 1917 年には K. Honda (1870-1954)らにより鉄磁石（KS 鋼; Co-Fe）[111]、1930 年には Y. Kato (1872-1967)と T. Takei (1899-1992)によりフェライト磁石（OP 磁石）[112]、1932 年には T. Mishima (1893-1975)によりアルニコ磁石（MK 鋼; Al-Ni-Fe）[113]、1966 年には G. Hoffer と K. Strnat により Sm-Co 磁石[114]、1983 年には M. Sagawa によりネオジム磁石（$Nd_2Fe_{14}B$）[115]が発明された。Fig.1.20 にエネルギー積の向上の歴史を示すが、最強の永久磁石であるネオジム磁石のエネルギー積の理論限界は 525 kJ/m^3 である。

なお強磁性は”物性”であるのに対し、永久磁石は物質と巨視的な構造の組み合わせがもたらす複合的”性質”である。永久磁石は室温以上のキュリー温度と大きな磁化、磁気異方性を持った物質がミクロな粒構造を形成することによってはじめて発現する性質である**。Fig.1.21 に磁気異方性 K_1 と飽和磁化 J_S で整理した永久磁石の位置づけを示す。

---

* 永久磁石とは外部からエネルギーを加えることなく、自発的かつ定常的に磁場を外部に発生させる物体といえる。

† 現在のギリシアのテッサリア地方のエーゲ海沿岸地域を指す。水酸化マグネシウムとケイ酸塩からなる鉱物の滑石がこの地域で産出し、マグネシアと呼ばれていたことにちなんでいる。またマグネシウムやマンガンもこの地名に由来している。

‡ 地名にちなんで「マグネス」と呼ばれていたが、長い時を経て「マグネット」に変化したと言われている。

§ 磁荷におけるクーロン法則にあたる。C. A. Coulomb (1736-1806)より約 30 年早く見つけていたことになる。
C. A. Coulomb, “Second mémoire sur l’électricité et le magnétisme,” *Histoire de l’Académie Royale des Sciences* (1785) 578-611.

** 強磁性体では、原子が持つ磁気モーメントが交換相互作用により向きが揃い、結晶方位などとの関係からある方向に固定されている（磁区）。微細な磁区はランダムな配置をしており、巨視的には磁力を発生しないが、強磁性体のもつ磁気異方性が十分に大きければ、外部磁場を印加することによって磁区が整列し単一磁区になり、その後、外部磁場を取り除くことで、永久磁石となる。

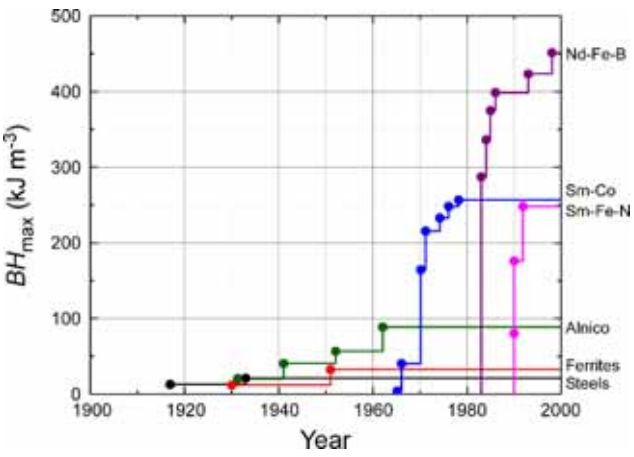


Fig.1.20　永久磁石のエネルギー積の歴史[116]

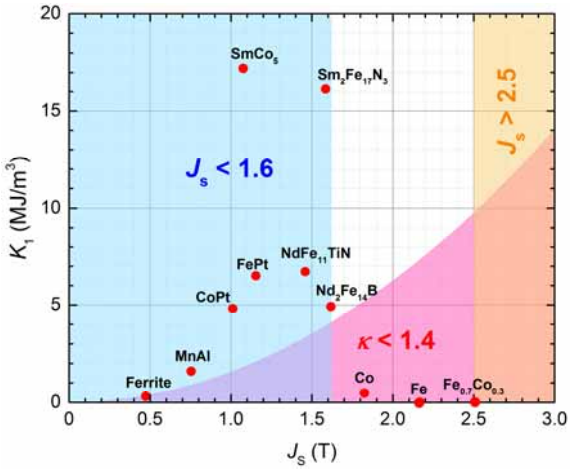


Fig.1.21　磁気異方性 K_1 と飽和磁化 J_S で整理した永久磁石[105]

1.4.2　定常磁場マグネット

1.4.2.1 常伝導マグネット

H. C. Ørsted (1777-1851) は 1820 年に、電流により磁場が発生できることを発見した[117]。そして W. Sturgeon (1783-1850) は 1824 年にワニス絶縁した鉄心に非絶縁銅線を巻いて、世界初の電磁石を発明し[118]、さらに J. Henry (1797-1878) は 1830 年に鉄心に絶縁銅線を用いるという、現在の電磁石の基本形を開発した[119], [120]。

常伝導体の空芯コイルで定常的に 10 T 級の強磁場を発生させるとき、ジュール熱としてコイルで消費される電力は数 MW に達するので、大量の水による冷却が必要である。1936 年に F. Bitter (1902-1967)が Bitter 盤を積層する Bitter 型マグネットを考案し[121], [122]、1939 年に 10 T の磁場を発生させた[123]。一方で同時に Bitter により考案された、円筒コイルを同心円上に配置する Polyhelix 型マグネット[122]は、コイルの働く応力を一定に保ち、かつ均等な冷却を行うことができ、原理的に優れていたが、製作が極めて難しいという欠点があった。1960 年代になると Polyhelix 型の 10 T 級マグネットの開発が進められ[124]-[126]、1971 年には 29.3 T という磁場の発生に成功している[127]。

現在では径の異なる Bitter 型コイルを数個同軸に組み合わせた Polyhelix コイルが主流となっており、特に強磁場応用では Florida Bitter 型、それ以外では 2 個組み合わせただけの Double Bitter 型が採用されている[128]。米国国立高磁場研究所には 1995 年に 30 T、2005 年には 35 T の水冷銅マグネットが設置され、2014 年にはオランダ・ナイメーヘンのラドバウド大学に世界最高磁場である 37.5 T の水冷銅マグネットが設置された。

1.4.2.2 超伝導マグネット

1912 年、Onnes は Pb 線を用いた世界初の超伝導コイルを試作し、1913 年には「直径 300 mm の超伝導マグネットで 10 T 級の磁場を発生させる」という夢を国際会議で発表したが[129]、僅か 0.06 T で抵抗が発生してしまった[130]。この結果は 1914 年の臨界磁場の発見に繋がったが[131]、同時に超伝導は磁場に弱く、マグネットには応用できないという固定観念を生んだのであった。

長い時を経て、1955 年には G. B. Yntema は Nb (T_c = 9 K, H_c = 0.4 T) 線を鉄心に巻いたコイル

で 0.71 T の磁場を発生することに成功し[132]、同年 J. K. Hulm (1923-2004) らによっても追試された[133]。さらに S. H. Autler が 1959 年に空芯で 0.43 T、1960 年に鉄心を用いて 1.4 T の磁場の発生に成功している[134]。一方で、J. E. Kunzler は 1960 年に Mo-Re 線材を用いて 1.5 T の超伝導マグネットを作製し[135]、世界初の超伝導マグネットの特許を取得している[136]。さらに 1961 年には第 1 回強磁場国際会議が開催され、NbZr 線材を用いて Hulm らは 5.6 T[137], [138]、R. R. Hake らは 5.9 T[139], [140]の磁場を報告し、Kunzler は Nb_3Sn 線材を用いて、6.8 T の超伝導マグネットの報告を行った[141], [142]。そして 1963 年には D. L. Martin が NbTi 線材を用いて 10 T の超伝導マグネットに成功した[143]。その後、NbTi、Nb_3Sn 線材の開発が進められ、10 T 級までは NbTi 線材、20 T 級までは NbTi / Nb_3Sn 線材を用いた超伝導マグネットが市販されるようになった。更に高温超伝導体が発見されて以降は、最内層に高温超伝導コイルを用いたマグネットの開発が進められ、2015 年に Bi2223 を用いた 24.6 T の無冷媒超伝導マグネット（NbTi/Nb_3Sn/Bi2223）が東北大で完成し[144]、液体ヘリウム冷却では 2015 年に米国国立高磁場研究所が 27.0 T（NbTi/Nb_3Sn/RE123）[145]、2016 年には理化学研究所が 27.6 T の磁場発生に成功している[146]。特に米国国立高磁場研究所は 2016 年度中に 32 T（NbTi/Nb_3Sn/RE123）の超伝導マグネットの一般利用を開始予定である[145]。

また米国国立高磁場研究所は S. Hahn によって提案された非絶縁コイルを用いて、RE123 線材のみで 26.4 T[147]の磁場を、また 31 T の水冷銅マグネットと組み合わせることで、40.2 T[148]の磁場発生にも成功している。

1.4.2.3 ハイブリットマグネット

1966 年超伝導マグネットの内側に水冷銅マグネットを組み合わせたハイブリットマグネットが考案され[149]、1972 年には MIT に 20.0 T(=超伝導マグネット 5.8 T+水冷銅マグネット 14.2 T, 以下同じ)[150]の世界初のハイブリットマグネットが製作された。その後、超伝導マグネットと水冷銅マグネット技術の向上に伴い、1979 年に MIT で 30.4 (=7.5+22.9) T[151]、1986 年に東北大で 31.1(=11.7+19.4) T[152]、1987 年には仏国グルノーブル強磁場研究所で 31.4(=11.0+20.4) T[153]、1992 年に MIT で 35.2(=12.2+23.4) T[154]、1995、1999 年に物質・材料研究機構（NIMS）で 36.5(=15.0+21.5) T[155]、37.3(=14.2+23.1) T[156]、2000 年に米国国立高磁場研究所で 45.2 T(=11.5+33.7)[157]のハイブリットマグネットが開発された。

現在 30 T を超える定常磁場を有する施設は、国内では東北大と NIMS、海外では米国国立高磁場研究所、オランダ・ナイメーヘンのラドバウド大学、仏国グルノーブル強磁場研究所の国立科学研究センター、中国・合肥である。Fig.1.22 に発生磁場強度の向上の歴史を示す。

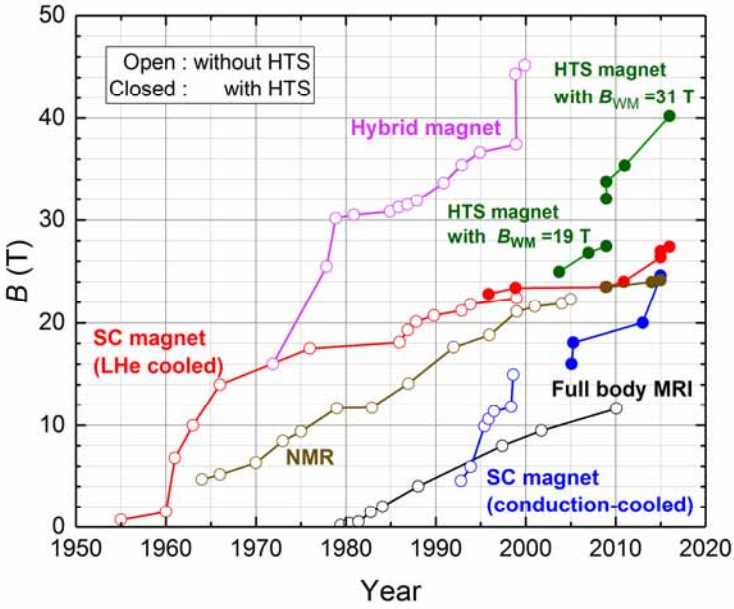


Fig.1.22　発生磁場強度の向上の歴史

1.4.3　パルス磁場マグネット

非破壊型パルス磁場マグネットは定常磁場で発生しえない強磁場を手軽に発生できる。1923 年に P. L. Kapitza (1894-1984)が発電機により 30 T のパルス磁場を発生したのに始まり[158], [159]、1957 年には S. Foner がパルス幅 0.1 ms オーダーで 75 T[160]、1986 年にはパルス幅 1 ms オーダーで 68.2 T[161]を達成したのが続く。さらに 2001 年に米国ロスアラモス研究所がパルス幅 1 s オーダーで 60 T[162]長時間パルスの発生に成功し、2007 年には長時間パルスに 10 ms オーダーのパルスを重畳させる手法で 89 T[163]のパルス磁場の発生に成功している。現在では 50~60 T の磁場が再現性良く容易に得られており、80~100 T を目指した開発が進められている。

破壊型パルス磁場マグネットとしては 1950~1960 年代に爆縮法、一巻きコイル法、電磁濃縮法などが次々に開発された。爆縮法は弱い種磁場を印可した金属円筒を押しつぶしてその中に磁束を濃縮する、円筒型爆縮法が主に用いられている。1960 年には C. M. Fowler が 1400 T[164]、1968 年には A. D. Sakharov が 2500 T[165]、1993 年には A. I. Pavlovskii が 2800 T[166]の磁場発生に成功している。

一巻きコイル法は、一巻きだけのコイルに最大数百万アンペアの大電流を流し、誘導磁場を発生させる手法であり、1957 年に H. P. Furth が 200 T[167]、2001 年に N. Miura らが 300 T[168]を超える磁場発生に成功した。さらに、一巻きコイルの中に銅リングを入れ、外側の一巻きのコイルに大電流を流し、銅リングを押しつぶし、磁束を濃縮する電磁濃縮法（θピンチ法）を用いて、1966 年に E. C. Cnare が 200 T[169]、2002 年に N. Miura らが 622 T[170]という磁場発生に成功した。

Fig.1.23 に各種強磁場発生法と最高磁場を、Fig.1.24 に国内拠点をまとめた。

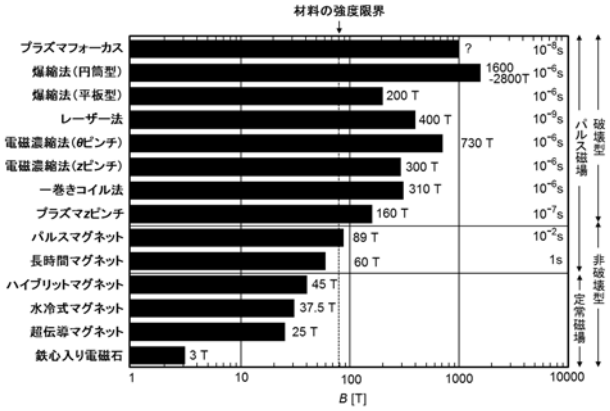


Fig.1.23　各種強磁場発生法と最高磁場[171]

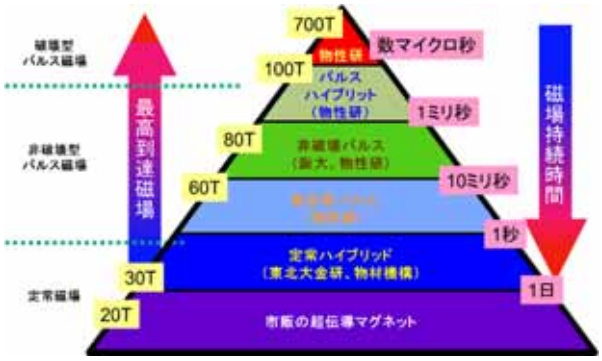


Fig.1.24　各種強磁場発生法の位置づけと国内拠点[172]

1.4.4　超伝導バルク磁石

1.4.4.1 超伝導バルク磁石の着磁

超伝導バルク磁石は、超伝導体がゼロ抵抗であることを利用し、磁場により試料内部に誘導電流を生じさせ、誘導電流がほぼ減衰しないので、磁石として使えるようにしたものである。この超伝導バルク磁石の着磁方法として、磁場冷却法(Field Cooling, FC)法、パルス着磁法が用いられている（Table1.6）。

Table1.6　超伝導バルク磁石の着磁方法

FC 法	常伝導状態のバルク体を静磁場中で冷却し、超伝導状態にした後に磁場を取り除く手法である（Fig.1.2, Fig.1.3 の第一象限に相当）。超伝導バルク磁石の捕捉磁場と同レベル以上の磁場を発生する着磁マグネットが必要である。
パルス着磁法	ゼロ磁場冷却法(Zero Field Cooling, ZFC)による着磁法の一種であり、外部磁場としてパルス磁場を印加する方法である。着磁系を単純化・小型化できるメリットがあるが、パルス磁場により超伝導体内に大きな電界が誘導され、磁束フロー状態（1.1.4.3 参照）となって発熱が発生し、温度上昇が避けられず、捕捉磁場が低下する欠点がある。

1.4.4.2 超伝導バルク磁石の補強技術

超伝導バルク磁石は、着磁過程においては誘導された超伝導電流と印加磁場によって、着磁後は誘導された超伝導電流と捕捉磁場によって、ローレンツ力が外向きに加わっている。また着磁過程においては磁束の運動に伴う発熱により局所的な温度上昇が起こり、最大捕捉磁場が低下している。特に RE123 はセラミックス材料であるため、最大捕捉磁場は機械強度と熱伝導特性の制約を受けていることになる。機械的強度改善のためには、金属リング補強[173]、銀添加[174]、樹脂含浸[175]などが、熱伝導特性向上のためには、小さな穴をあけ、アルミニウム線と低融点合金の含浸[176]などが行われている。

1.4.4.3 超伝導バルク磁石の磁場強度

RE123 超伝導バルク磁石では、2001 年に S. Nariki によって Gd123(65 mmϕ)で 3.05 T (@77 K)[177]が達成された。また 2 つのバルクを対向させることで、2003 年に M. Tomita によって Y123(26 mmϕ)で 17.24 T (@29 K)[176]、2014 年には J. H. Durrell によって Gd123(25 mmϕ)で 17.6 T (@26 K)[178]が達成された。

1.5　本論文の目的

本論文では、高温超伝導バルク磁石の各種応用に向け、磁石特性として「磁場強度」、「磁場均一性」、「磁場安定性」など、機器材料として「加工性」「形状自由度」「生産性」などの多角的な観点から、高温超伝導バルク磁石の創製・高品質化を目的とし、特に多結晶 MgB_2 バルク体による新規高温超伝導バルク磁石の創製を行った。MgB_2 超伝導体は、低い電気的磁気的異方性、長い超伝導コヒーレンス長を持つことから（Table1.3 参照）、無配向の多結晶体においても粒間の弱結合の問題が少なく[179]、強力な超伝導バルク磁石として働くことが期待できる。Fig.1.25 に本論文で開発を行った MgB_2 超伝導バルク磁石と、既存の超伝導バルク磁石、超伝導マグネット、永久磁石の位置づけを示す[180]。永久磁石は低コスト、低磁場領域を、超伝導マグネットは、高コスト、高磁場領域をカバーするので、超伝導バルク磁石は永久磁石と超伝導マグネットがカバーしない、中央の領域を実現することが求められ、MgB_2 超伝導バルク磁石は、RE123 超伝導バルク磁石より低コスト、低磁場側をカバーできる可能性がある。また Fig.1.26 に運転温度と磁場強度の関係を示すが、液体ヘリウム温度以上で 30 K 程度までの間の領域において、MgB_2 超伝導バルク磁石がカバーできる可能性がある。

具体的な開発数値目標としては、磁石特性としては、永久磁石を基準に考え、

・磁場強度は永久磁石の自発磁化の最高記録を上回る 2.5 T 以上

・磁場均一性は永久磁石と同等の円形度以上（95 %以上, 3.3.3 で実測）

・磁場安定性は永久磁石と同等[181]で、かつ冷凍機応用を想定し 10 年で減衰率 1 %以下（0.115 ppm/h 以下）

とした。また機器材料として、RE123 超伝導バルク磁石を基準に考え、

・加工性はセラミックスの RE123 ではできない、汎用機械加工による加工の実現

・形状自由度は結晶成長の制約を受ける RE123 ではできない、任意形状の実現

・生産性は結晶成長の制約を受ける RE123 ではできない、高歩留まり、高再現性の実現

とした。これら全てを同時に満たすことにより、Fig.1.25, Fig.1.26 に示した領域を充分にカバーできる。

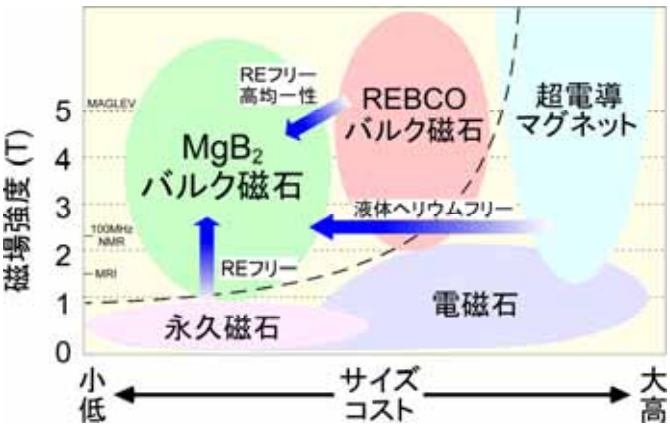


Fig.1.25　各種磁場発生法とサイズ、コストと磁場強度の関係[180]

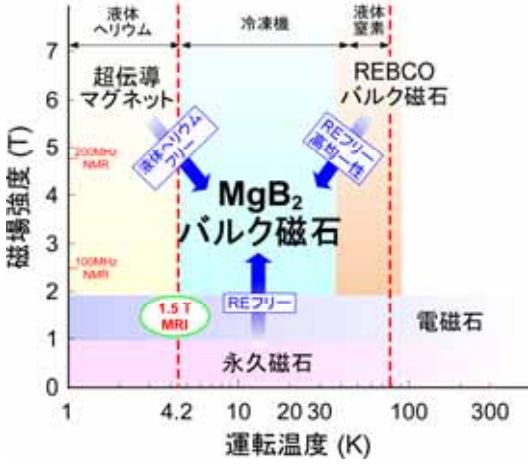


Fig.1.26　各種磁場発生法と運転温度と磁場強度の関係

1.6 本論文（要約）の構成

本論文（要約）は以下の 5 章より構成され、第 2 章から第 4 章が本論文（要約）の本体に当たる部分である。各章はお互いに補完関係にあるため、一部やむを得ず議論が前後する部分があることを断っておく。

第 1 章『序論』では、超伝導体の基礎特性を述べるとともに、本論文で扱った MgB_2 について詳細を述べた。さらに永久磁石、常伝導マグネット、超伝導マグネット、超伝導バルク磁石の特徴を述べ、最後に本論文の目的と構成について述べた。

第 2 章『MgB_2 超伝導バルク磁石の創製』では、多結晶 MgB_2 バルク体による新規高温超伝導バルク磁石の創製を目的とし、熱処理条件の最適化、磁化曲線による磁石特性評価などを行なった結果について述べた。

第 3 章『MgB_2 超伝導バルク磁石の高品質化』では、創製した MgB_2 超伝導バルク磁石の高品質磁場の実現を目的とし、「磁場強度」、「磁場均一性」、「磁場安定性」の観点からの超伝導バルク磁石の開発について述べた。

第 4 章『多種形状 MgB_2 超伝導バルク磁石の創製』では、任意の磁場空間を創製するのに必要な任意形状の MgB_2 超伝導バルク磁石の実現を目的に、大型化、汎用機械加工による任意形状化などを行なった結果について述べた。

第 5 章『総括』では、本研究で得られた知見を総括・討論し、今後の課題と展望について述べた。

References

[1] M. Faraday and H. Davy, "On Fluid Chlorine," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **113** (1823) 160-165.

[2] M. Faraday, "On the Liquefaction and Solidification of Bodies Generally Existing as Gases," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **135** (1845) 155-177+i.

[3] L. P. Cailletet, "De la condensation de l'oxygène et de l'oxyde de carbone," *Compt Rendu* **85** (1877) 1213–1214.

[4] R. Pictet, "Expériences de M. Raoul Pictet sur la liquéfaction de l'oxygène," *Compt Rendu* **85** (1877) 1214–1216.

[5] S. Wroblewski and K. Olszewski, "Sur la liquéfaction de l'oxygène et de l'azote, et sur la solidification du sulfure de carbone et de l'alcool," *Compt Rendu* **96** (1883) 1140–1142.

[6] S. Wroblewski, "Sur la liquéfaction de l'hydrogène," *Compt Rendu* **98** (1884) 304–305.

[7] J. P. Joule and W. Thompson, "On the Thermal Effects of Fluids in Motion (Part I)," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **143** (1853) 357-366.

[8] J. Dewar, "Preliminary Note on the Liquefaction of Hydrogen and Helium," *Proc. R. Soc. Lond.* **63** (1898) 256-258.

[9] H. K. Onnes, "The liquefaction of helium," *Proc. R. Netherlands Acad Arts Sci*. **11** (1908) 168-185.

[10] H. K. Onnes, "Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures, etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures," *Proc. R. Netherlands Acad Arts Sci*. **13 II** (April 1911) 1274-1276.

[11] H. K. Onnes, "Further experiments with liquid helium. D. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures, etc. V. The disappearance of the resistance of mercury," *Proc. R. Netherlands Acad Arts Sci*. **14 I** (May 1911) 113-115.

[12] H. K. Onnes, "Sur les résistances et électriques," *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl*. **29** (Nov. 1911) 1-11.

[13] H. K. Onnes, "Further experiments with liquid helium. G. On the electrical resistance of pure metals, etc. VI. On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears," *Proc. R. Netherlands Acad Arts Sci*. **14 II** (Dec. 1911) 818-821.

[14] H. K. Onnes, "Further experiments with liquid helium. H. On the electrical resistance of pure metals, etc. VII. The potential difference necessary for the electric current through mercury below 4.19 K," *Proc. R. Netherlands Acad Arts Sci*. **15 II** (Feb.-Mar. 1913) 1406-1430 & **16 I** (May. 1913) 113-124.

[15] H. K. Onnes, "Further experiments with liquid helium. H. On the electrical resistance etc. (continued). VIII. The sudden disappearance of the ordinary resistance of tin, and the superconductive state of lead," *Proc. R. Netherlands Acad Arts Sci*. **16 II** (May. 1913) 673-688.

[16] H. G. Smith and J.O. Wilhelm, "Superconductivity," *Rev. Mod. Phys.* **7** (1935) 237-271.

[17] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, "Microscopic Theory of Superconductivity," *Phys. Rev.* **106** (1957) 162-164.

[18] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity," *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175-1204.

[19] J. K. Hulm and R. D. Blaugher, "Superconducting Solid Solution Alloys of the Transition Elements," *Phys. Rev.* **123** (1961) 1569-1580.

[20] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit, "Superconductivity of Nb_3Sn," *Phys. Rev.* **95** (1954) 1435.

[21] 京谷好泰, "超高速鉄道について," 電氣學會雜誌 **91** (1971) 581-587.

[22] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system," *Phys. B* **64** (1986) 189-193.

[23] H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka, "High T_c Superconductivity of La-Ba-Cu Oxides. II---Specification of the Superconducting Phase," *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L123-124.

[24] K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka, "New High-Temperature Superconducting Oxide. $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ and $(La_{1-x}Ca_x)_2CuO_4$," *Chem. Lett.* **2** (1987) 429-432.

[25] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. N. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure," *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908-910.

[26] H. Maeda, Y. Tanaka, N. Fukutomi and T. Asano, "A New High-T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element," *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209-210.

[27] Z. Z. Sheng and A. H. Hermann, "Bulk superconductivity at 120 K in the Tl–Ca/Ba–Cu–O system," *Nature* **332** (1988) 138-139.

[28] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, "Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system," *Nature* **363** (1993) 56-58.
[29] P. Dai, B.C. Chakoumakos, G.F. Sun, K.W. Wong, Y. Xin, and D.F. Lu, "$Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$ (highest critical temperature of any material)," *Physica* ***C*** **243** (1995) 201-206.
[30] N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo and H. Eisaki, "Zero Resistivity above 150 K in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ at High Pressure," *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 023711.
[31] L. Guo, Y. Y. Sue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramierz, C. W. Chu, J. H. Eggert and H. K. Mao, "Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ (m = 1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures," *Phys. Rev.B* **50** (1994) 4260-4263.
[32] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono, "Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP," *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10012-10013.
[33] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, "Iron-Based Layered Superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ (x = 0.05−0.12) with T_c = 26 K," *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296-3297.
[34] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo and S. Jiang, "Thorium-doping–induced superconductivity up to 56 K in $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$," *Europhysics Letters* **83** (2008) 67006.
[35] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan, "Superconductivity at 18 K in potassium-doped C60," *Nature* **350** (1991) 600-601.
[36] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride," *Nature* **410** (2001) 63-64.
[37] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov and S. I. Shylin, "Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system," *Nature* **525** (2015) 73-76.
[38] N. W. Ashcroft, "Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor ?," *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 1748-1750.
[39] N. W. Ashcroft, "Hydrogen Dominant Metallic Alloys: High Temperature Superconductors ?," *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 187002.
[40] D. Duan, Y. Liu, F. Tian, D. Li, X. Huang, Z. Zhao, H. Yu, B. Liu, W. Tian and T. Cui, "Pressure-induced metallization of dense $(H_2S)_2H_2$ with high-Tc superconductivity," *Sci. Rep.* **4** (2014) 6968.
[41] T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, H. Katayama-Yoshida, T. Oda and N. Suzuki, "Superconducting H_5S_2 phase in sulfur-hydrogen system under high-pressure," *Sci. Rep.* **6** (2016) 23160.
[42] R. Akashi, W. Sano, R. Arita and S. Tsuneyuki, "Possible "Magnéli" Phases and Self-Alloying in the Superconducting Sulfur Hydride," *Phys. Rev. Lett.* **117** (2016) 075503.
[43] W. Meissner and R.Ochenfeld, "Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit," *Naturwissen* **21** (1933) 787-778.
[44] F. London, "Superfluids Vol. 1," *New York, John Wiley and Sons* (1950).
[45] B. S. Deaver and W. M. Fairbank, "Experimental Evidence for Quantized Flux in Superconducting Cylinders," *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 43-46.
[46] R. Doll and M. Nabauer, "Experimental Proof of Magnetic Flux Quantization in a Superconducting Ring," *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 51-52.
[47] 田中昭二, "新しい酸化物超伝導体," 日本物理学会誌 **42** (1987) 560-564.
[48] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, "On the Theory of superconductivity," *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20** (1950) 1044-1062.
[49] 立木 昌, 藤田 敏三 編, "高温超伝導の科学," 裳華房 (1999).
[50] 田沼 静一, 家 泰弘 編, "高温超伝導体とエキゾチック超伝導体," 共立出版 (1999).
[51] 丹羽雅昭, "超伝導の基礎," 東京電機大学出版局 (2002).
[52] W. L. McMillan, "Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors," *Phys. Rev.* **167** (1968) 331-344.
[53] P. B. Allen and R. C. Dynes, "Superconductivity at very strong coupling," *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **8** (1975), L158-163.
[54] F. London and H. London, "The Electromagnetic Equations of the Supraconductor," *Proc.Roy.Soc.* **A149** (1935) 71-88.
[55] A. B. Pippard, "An experimental and theorical study of the relation between magnetic field and current in a superconductor," *Proc. R. Soc. London* **A216** (1953) 547-568.
[56] Y. Yeshurun and A. P. Malozemoff, "Giant Flux Creep and Irreversibility in an Y-Ba-Cu-O Crystal: An Alternative to the Superconducting-Glass Model," *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2202-2005.

[57] T. R. Askew and R. B. Flippen, "Local magnetic field distribution in poly crystalline $YBa_2Cu_3O_y$ and its influence on bulk critical currents," *J. Mater. Res.* **6** (1991) 1135-1147.
[58] C. P. Bean, "Magnetization of hard superconductors," *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250–253.
[59] D. LeBlanc and M. A. R. LeBlanc, "ac-loss valley in type-II superconductors," *Phys. Rev. B* **45** (1992) 5443 – 5449
[60] L. Ji, R. H. John, G. C. Spalding, C. J. Lobb and M. Tinkham, "Critical-state model for harmonic generation in high-temperature superconductors," *Phys. Rev. B* **40** (1989) 10936-10945.
[61] F. Irie and K. Yamafuji, "Theory of flux motion in non-ideal type-II superconductors," *J. Phys. Soc. Jpn.* **23** (1967) 255–268.
[62] Q. H. Lam, Y. Kim and C. D. Jeffries, "Nonlinear electrodynamics in granular $YBa_2Cu_3O_7$: Measurements and models of complex permeability," *Phys. Rev. B* **42** (1990) 4846-4849(R).
[63] M. Xu, D. Shi and R. F. Fox, "Generalized critical-state model for hard superconductors," *Phys. Rev. B* **42** (1990) 10773-10776(R).
[64] Y. B. Kim, C. F. Hempstead and A. R. Strnad, "Critical persistent currents in hard superconductors," *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962) 306–309.
[65] J. H. P. Watson, "Magnetization of Synthetic Filamentary Superconductors. B. The Dependence of the Critical Current Density on Temperature and Magnetic Field," *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3406-3413.
[66] H. Dersch and G. Blatter, "New critical-state model for critical currents in ceramic high-T_c superconductors," *Phys. Rev. B* **38** (1988) 11391-11404.
[67] F. Lera, R. Navarro, C. Rillo, L.A. Angurel, A. Badía and J. Bartolomé, "Critical state models for inter and intragranular flux pinning in HTS ceramics: universal scaling laws," *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107** (1992) 615-616.
[68] W. A. Fietz, M. R. Beasley, J. Silcox and W. W. Webb, "Magnetization of Superconducting Nb-25%Zr Wire," *Phys. Rev.* **136** (1964) A335-345.
[69] P. W. Anderson and Y. B. Kim, "Hard Superconductivity: Theory of the Motion of Abrikosov Flux Lines," *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 39-43.
[70] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann and A. Polyanskii, "High-T_c superconducting materials for electric power applications," *Nature* **414** (2001) 368-377.
[71] Website of Applied Superconductivity Center, National High Magnetic Field Laboratory (https://nationalmaglab.org/magnet-development/applied-superconductivity-center/plots).
[72] 堀上 徹, "超電導と MRI / NMR（その 4-高磁界化）," 超電導 Web21 **8** (2009) 27.
[73] 一般社団法人未踏科学技術協会 超伝導科学技術研究会, "これ一冊でわかる 超伝導実用技術," 日刊工業新聞社 (2013).
[74] D. Dimos, P. Chaudhari, and J. Mannhart, "Superconducting transport properties of grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_7$ bicrystals," *Phys. Rev.* B **41** (1990) 4038-4049.
[75] R. Held, C. W. Schneider, J. Mannhart, L. F. Allard, K. L. More and A. Goyal, "Low-angle grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with high critical current densities," *Phys. Rev. B* **79** (2009) 014515.
[76] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, M. E. Davis, G. W. Kammlott and R. A. Fastnacht, "Melt-textured growth of polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with high transport J_c at 77 K," *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7850-7853.
[77] Ch. Krauns, M. Tagami, M. Sumida, Y. Yamada and Y. Shiohara, "Liquidus Compositions of RE-Ba-Cu-Oxides (RE = Y, Sm)," *Adv. Supercond., Proc.* (1994) 767-769.
[78] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchiz and S. I, Yoo, "Melt-processed light rare earth element–Ba–Cu–O," *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1015–1032.
[79] M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto, "A new process with the promise of high J_c in oxide superconductors," *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 1189-1194.
[80] H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, Y. Shiohara, N. Koshizuka and S. Tanaka, "Melt Processing of YBaCuO Oxide Superconductors," *Adv. Supercond.* **II** (1989) 285-288.
[81] L. Zhou, P. Zhang, P. Ji, K. Wang, J. Wang, and X. Wo, "High J_c YBCO superconductors prepared by the 'powder melting process'," *IEEE Trans. Magn.* **27** (1991) 912-913.
[82] N. Ogawa, I. Hirabayashi, and S. Tanaka, "Preparation of a high-J_c YBCO bulk superconductor by the platinum doped melt growth method," *Physica C* **177** (1991) 101-105.
[83] S. I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. Tanaka, "Enhanced T_c and Strong Flux Pinning in Melt-Processed $NdBa_2Cu_3O_y$ Superconductors," *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L1000-1003.
[84] 中島隆芳, "希土類 123 系超伝導大型結晶材料の組織制御と臨界電流特性," 博士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (2008).
[85] J. Shimoyama, unpublished (2002).

[86] J. L. Tallon and B. E. Mellander, “Large Enhancement in Oxygen Mobility in the Superconductors $RBa_2Cu_3O_7$ with Increasing Rare-Earth Size,” *Science* **258** (1992) 781-783.
[87] R. J. Cava, “Genie in a bottle,” *Nature* **410** (2001) 23-24.
[88] B. T. Matthias, E. Corenzwit, J. M. Vandenberg and H. E. Barz, “High Superconducting Transition Temperatures of New Rare Earth Ternary Borides,” *Proc. Nat'/.Acad. Sci.* **74** (1977) 1334-1335.
[89] C. Buzea and T. Yamashita, “Review of the superconducting properties of MgB_2,” *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) R115–R146.
[90] J. K. Burdett and G. J. Miller, “The Fragment Formalism in Main Group Solids: Applications to AlB_2, $CaAl_2Si_2$, $BaAl_4$, and Related Materials,” *Chem. Mater.* **2** (1990) 12-26.
[91] A. L. Ivanovskii and N. I. Medvedeva, “Interatomic Interactions and Electronic Structure of Hexagonal Magnesium, Aluminum and Silicon Diborides: Ab Initio Full-potential LMTO Calculations,” *Russ. J. Inorg. Chem.* **45** (2000) 1234-1240.
[92] K. D. Belashchenko, M. van Schilfgaarde and V. P. Antropov, “Coexistence of covalent and metallic bonding in the boron intercalation superconductor MgB_2,” *Phys. Rev.* ***B*** **64** (2001) 092503.
[93] E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Tanaka, T. Muranaka and J. Akimitsu, “Bonding Nature in MgB_2,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 2252-2254.
[94] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov and L. L. Boyer, “Superconductivity of Metallic Boron in MgB_2,” *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4656-4659.
[95] G. Rubio-Bollinger, H. Suderow and S. Vieira, “Tunneling Spectroscopy in Small Grains of Superconducting MgB_2,” *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 5582-5585.
[96] Y. Wang, T. Plackowski and A. Junod, “Specific heat in the superconducting and normal state (2–300 K, 0–16 T), and magnetic susceptibility of the 38 K superconductor MgB_2: evidence for a multicomponent gap,” *Physica C* **355** (2001) 179-193.
[97] H. Uchiyama, K. M. Shen, S. Lee, A. Damascelli, D. H. Lu, D. L. Feng, Z. X. Shen and S. Tajima, “Electronic Structure of MgB_2 from Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 157002.
[98] I. Felner, “Absence of superconductivity in BeB_2,” *Physica C* **353** (2001) 11-13.
[99] D. P. Young, R. G. Goodrich, P. W. Adams, Julia Y. Chan, Frank R. Fronczek, F. Drymiotis and L. L. Henry, ”Superconducting properties of $BeB_{2.75}$,” *Phys. Rev. B* **65** (2002) 180518(R)
[100] G. Balducci, S. Brutti, A. Ciccioli, G. Gigli, P. Manfrinetti, A. Palenzona, M. F. Butman and L. Kudin, “Thermodynamics of the intermediate phases in the Mg-B system,” *J. Phys. Chem. Solids* **66** (2005) 292-297.
[101] Z. K. Liu, D. G. Schlom, Q. Li and X. X. Xi, “Thermodynamics of the Mg–B system: Implications for the deposition of MgB_2 thin films,” *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3678-3680.
[102] R.E. Honig, “Vapor Pressure Data for the More Common Elements,” *RCA Review* **18** (1957) 195-204.
[103] H. J. T. Ellingham, “Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes,” *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **63** (1944) 125-160.
[104] S. Kocakuşak, K. Akçay, T. Ayok, H.J. Koöroğlu, M. Koral, Ö.T. Savaşçi and R. Tolun, “Production of anhydrous, crystalline boron oxide in fluidized bed reactor,” *Chem. Eng. Proc.* **35** (1996) 311–317.
[105] 赤井久純, "磁石の秘密," *日本物理学会誌* **71** (2016) 377-381.
[106] W. Gilbert, “De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure,” *Peter Short, London* (1600).
[107] J. Michell, “A Treatise of Artificial Magnets,” *Cambridge* (1750).
[108] P. Langevin, “Sur la théorie du magnétisme,” *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* **139** (1905) 1204-1207.
[109] P. Weiss, “La variation du ferromagnetisme du temperature,” *Comptes Rendus* **143** (1906) 1136-1149.
[110] P. Weiss, “L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique,” *J. Phys. Theor. Appl.* **6** (1907) 661-690.
[111] K. Honda and S.Saito, “On K.S. magnet steel,” *Science Reports* **9** (1920) 417-422.
[112] 加藤與五郎, 武井武, “酸化金屬磁石の特性,” 電氣學會雜誌 **53** (1933) 408-412.
[113] T. Mishima, “Nickel-aluminum steel for permanent magnets,” *Ohm* **19** (1932) 353.
[114] G. Hoffer and K. Strnat, “Magnetocrystalline anisotropy of YCo_5 and Y_2Co_{17},” *IEEE Trans. Magn. MAG* **2** (1966) 487-489.
[115] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y.Matsuura, “New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe,” *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 2083-2087.

[116] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar and J. Ping Liu, "Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient," *Adv. Mater.* **23** (2011) 821–842.
[117] H. C. Ørsted, "Experimenta Circa Effectum Conflictus Electrici in Acum Magneticam," *Typis Schultzianis, Hafniae, Copenhagen*, 1820.
[118] W. Sturgeon, "Improved Electro Magnetic Apparatus," *Trans. Soc. Arts* **43** (1825) 37-52.
[119] J. Henry, "On the application of the principle of the galvanic multiplier to electro-magnetic apparatus, and also to the development of great magnetic power in soft Iron, with a small gavanic element," *Am. J. Sci.* **19** (1831) 400-408.
[120] J. Henry and T. Eyck, "An account of a large Electro-Magnet, made for the Laboratory of Yale College," *Am. J. Sci.* **20** (1831) 201-208.
[121] F. Bitter, "The Design of Powerful Electromagnets Part I. The Use of Iron," *Rev. Sci. Instrum.* **7** (1936) 479-481.
[122] F. Bitter, "The Design of Powerful Electromagnets Part II. The Magnetizing Coil," *Rev. Sci. Instrum.* **7** (1936) 482-488.
[123] F. Bitter, "The Design of Powerful Electromagnets Part IV. The New Magnet Laboratory at M. I. T.," *Rev. Sci. Instrum.* **10** (1939) 373-381.
[124] E. S. Bettis, "Magnetic coil design for DCX-1," *Proc. Symp. on Magnetic Field Design in Thermonuclear Research ORNL-2745* (1959) 8–9.
[125] W. F. Giauque and D. N. Lyon, "Design of a 100 kilogauss 4 inch core solenoid for continuous operation," *Rev. Sci. Instrum.* **31** (1960) 374-390.
[126] M. F. Wood, "The high-field magnets at Oxford," *High Magnetic Fields, Proc. Int. Conf., MIT, 1961* (1962) 387-392.
[127] P. O. Carden, "Testing the ANU 30 T high field magnet at Canberra," *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **5** (1972) 667-668.
[128] B. J. Gao, H. -J. Schneider-Muntau, Y. M. Eyssa, and M. D. Bird, "A new concept in Bitter disk design," *IEEE Trans. Magn.* **32** (1996) 2503-2506.
[129] H. K. Onnes, "Report on researches made in the Leiden cryogenic laboratory between the Second and Third International Congress of Refrigeration," *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl.* **34b** (1913) 55-70.
[130] H. K. Onnes, "Further experiments with liquid helium. I. The Hall-effect and the magnetic change in resistance at low temperatures. IX. The appearance of galvanic resistance in supraconductor, which are brought into a magnetic field, at a treshold value of the field," *Proc. R. Netherlands Acad Arts Sci.* **16** (1914) 987-992.
[131] H. K. Onnes, "Further experiments with liquid helium. J. The imitation of an Ampère molecular current or of a permanent magnet by means of a supra-conductor," *Proc. R. Netherlands Acad Arts Sci.* 17 (1914) 12-20, 278-283.
[132] G. B. Yntema, "Superconducting winding for electromagnets," *Phys. Rev.* **98** (1955) 1197.
[133] G. B. Yntema, "Niobium superconducting magnets," *IEEE Trans. Magn.* **23** (1987) 390-395.
[134] S. H. Autler, "Superconducting Electromagnets," *Rev. Sci. Instrum.* **31** (1960) 369-373.
[135] J. E. Kunzler, E. Buehler, F. S. L. Hsu, B. T. Matthias and C. Wahl, "Production of Magnetic Fields Exceeding 15 Kilogauss by a Superconducting Solenoid," *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 325-326.
[136] J. E. Kunzler, and B. T. Matthias, "High field superconducting magnet consisting of a niobium-zirconium composition," U. S. Patent 3281736 A, 1966-10-25.
[137] H. Riemersma, J. K. Hulm, A. J. Venturino and B. S. Chandrasekhar, "A Variable Composition, High Field Superconducting Solenoid," *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3499-3504.
[138] J. K. Hulm, M. J. Fraser, H. Riemersma, A. J. Venturino and R. E. Wien, "A High-Field Niobium-Zirconium Superconducting Solenoid," *High Magnetic Fields, Proc. Int. Conf., MIT, 1961* (1962) 332.
[139] T.G. Berlincourt and R.R. Hake, "Pulsed-Magnetic-Field Studies of Superconducting Transition Metal Alloys at High and Low Current Densities," *Bull. Am. Phys. Soc.* **II 7** (1962) 408.
[140] R.R Hake, T.G Berlincourt, and D.H Leslie, "A 59-Kilogauss Niobium-Zirconium Superconducting Solenoid," *High Magnetic Fields, Proc. Int. Conf., MIT, 1961* (1962) 341.
[141] J. E. Kunzler, E. Buehler, F. S. L. Hsu and J. H. Wernick, "Superconductivity in Nb3Sn at High Current Density in a Magnetic Field of 88 kgauss," *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 89-91.
[142] J. Kunzler, "Superconductivity in High Magnetic Fields at High Current Densities," *Reviews of Modern Physics* **33** (1961) 501-509.
[143] D. L. Martin, M. G. Benz, C. A. Bruch and C. H. Rosner, "A 101,000 Gauss Niobium-Tin superconducting solenoid," *Cryogenics* **3** (1963) 161-166.

[144] S. Awaji, H. Oguro, K. Watanabe, H. Miyazaki, T. Tosaka, S. Ioka, M.Sugimoto and H. Tsubouchi, “Achievement of 24.6 T by Cryogen-free Superconducting Magnet at Sendai HFLSM,” *IEEE/CSC & ESAS SUPERCONDUCTIVITY NEWS FORUM (global edition)* (2016) HP111.

[145] H. W. Weijers, W. D. Markiewicz, A. V. Gavrilin, A. J. Voran, Y. L. Viouchkov, S. R. Gundlach, P. D. Noyes, D. V. Abraimov, H. Bai, S. T. Hannahs and T. P. Murphy, “Progress in the Development and Construction of a 32-T Superconducting Magnet,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **26** (2016) 4300807.

[146] Y. Yanagisawa, K. Kajita, S. Iguchi, Y. Xu, M. Nawa, R. Piao, T. Takao, H. Nakagome, M. Hamada, T. Noguchi, G. Nishijima, S. Matsumoto, H. Suematsu, M. Takahashi and H. Maeda, “27.6 T Generation Using Bi-2223/REBCO Superconducting Coils,” *IEEE/CSC & ESAS SUPERCONDUCTIVITY NEWS FORUM (global edition)* (2016) HP112.

[147] S. Yoon, J. Kim, H. Lee, S. Hahn and S. Moon, “26 T 35 mm all-$GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ multi-width no-insulation superconducting magnet,” *Supercond. Sci. Tech.* **29** (2016) 04LT04.

[148] S. Hahn, I. Dixon, S. Kim, K. Kim, G. Miller, W. S. Marshall, U. Trociewitz, J. Jaroszynski, D. Abraimov and D. Larbalestier, “Superconducting insert magnet generates new record field of 40.2 teslas,” *NHMFL homepage: ASC Science Highlights* (2016)

[149] M. F. Wood and D. B. Montgomery, “Combined superconducting and conventional magnets,” *Colloq. Int.*, *Les Champs Magnétiques Intenses, Grnoble, 1966* (1967) 91-100.

[150] R. J. Weggel and D. B. Montgomery, “HYBRID MAGNETS,” *Hybrid magnets Proc. 4th Int. Conf. On Magnet Technology* (Brookhaven, 1972) 18–28.

[151] M. Leupold, J. Hale, Y. Iwasa, L. Rubin and R. Weggel, “30 Tesla hybrid magnet facility at the Francis bitter national magnet laboratory, Massachusetts Institute of Technology,” *IEEE Trans. Magn.* **17** (1981) 1779-1782.

[152] Y. Muto, Y. Nakagawa, K. Noto, S. Miura, A. Hoshi, K. Watanabe, G. Kido, H. Ichikawa, T. Fujioka, Y. Sato, O. Osaki and H. Takano, “General Survey of Tohoku Hybrid Magnet System,” *Sci. Rep. RITU* **A33** (1986) 221-237.

[153] H. J. Schneider-Muntau and J. C. Vallier, “The Grenoble hybrid magnet,” *IEEE Trans. Magn.* **24** (1988) 1067-1069.

[154] Y. Iwasa, M. G. Baker, J. B. Coffin, S. T. Hannahs, M. J. Leupold, E. J. McNiff and R. J. Weggel, “Operation of Hybrid III as a facility magnet,” *IEEE Trans. Magn.* **30** (1994) 2162-2163.

[155] K. Inoue, T. Kiyoshi, M. Kosuge, T. Takeuchi, F. Matsumoto, H. Maeda, S. Hanai, M. Tezuka and K. Matsutani, “First test operation of 40 tesla class hybrid magnet system,” *IEEE Trans. Magn.* **32** (1996) 2450-2453.

[156] T. Asano, K. Koyanagi, S. Matsumoto, T. Kiyoshi, M. Kosuge, M. Yuyama, A. Sato, H. Wada, M. Hoshino, and Y. Dozono, “Resistive insert magnet for a 37.3-T hybrid magnet,” *Physica B* **294–295** (2001) 635–638.

[157] M. D. Bird, S. Bole, I. Dixon, Y. M. Eyssa, B. J. Gao and H. J. Schneider-Muntau, “The 45 T hybrid insert: recent achievements,” *Physica B* **294-295** (2001) 639-642.

[158] P. L. Kapiza, “A Method of Producing Strong Magnetic Fields,” *Proc. Roy. Soc. A* **105** (1924) 691-710.

[159] P. L. Kapiza, “Further Developments of the Method of Obtaining Strong Magnetic Fields,” *Proc. Roy. Soc. A* **115** (1927) 658-683

[160] S. Foner and H. K. Kolm, “Coils for the Production of High-Intensity Pulsed Magnetic Fields,” *Rev. Sci. Instrum.* **28** (1957) 799-807.

[161] S. Foner, “68.4-T-long pulse magnet: Test of high strength microcomposite Cu/Nb conductor,” *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 982-983.

[162] G. S. Boebinger, A. H. Lacerda, H. J. Schneider-Muntau and N. Sullivan, “The National High Magnetic Field Laboratory's pulsed magnetic field facility in Los Alamos,” *Physica B* **294-295** (2001) 512-518.

[163] S. A. Crooker and N. Samarth, “Tuning alloy disorder in diluted magnetic semiconductors in high fields to 89T,” *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 102109.

[164] C. M. Fowler, W. B.Garn and R. S. Caird, “Production of Very High Magnetic Fields by Implosion,” *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 588-594.

[165] A. D. Sakharov, R. Z. Lyudaev, E. N. Smirnov, Yu. I. Plyushchev, A. I. Pavlovskii, V. K. Chernyshev, E. A. Feoktistova, E. I. Zharinov and Yu. A. Zysin, “MAGNETIC CUMULATION,” *Sov. Phys. Doki.* **10** (1966) 1045-1047.

[166] A. I. Pavlovskii, M. I. Dolotenko, N. P. Kolokol’chikov, A. I. Bykov, O. M. Tatsenko, and B. A. Bojko, "Cascade Magnetocumulative Generator of 20 MG Range Magnetic Fields," *in Proc. 6th Megagauss Magnetic Field Generation and Pulsed Power Applications* (1993) 141.

[167] H. P. Furth, M. A. Levine and R. W. Waniek, “Production and Use of High Transient Magnetic Fields. II,” *Rev. Sci. Insturm* **28** (1957) 949-958.
[168] N. Miura, Y. H. Matsuda, K. Uchida, S. Todo, T. Goto, H. Mitamura, T. Osada and E. Ohmichi, “New Megagauss Laboratory of ISSP at Kashiwa,” *Physica B* **294-295** (2001) 562-567.
[169] E. C. Cnare, “Magnetic Flux Compression by Magnetically Imploded Metallic Foils,” *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 3812.
[170] Y. H. Matsuda, F. Herlach, S. Ikeda and N. Miura, “Generation of 600 T by electromagnetic flux compression with improved implosion symmetry,” *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 4288-4294.
[171] 三浦 登 編, “強磁場の発生と応用,” 共立出版 (2008).
[172] 日本学術会議, “学術の大型施設計画・大規模研究計画マスタープラン ２０１１～ 強磁場コラボラトリー計画（次世代強磁場施設）”
[173] 森田充, 特許 4012311（特願平 10-160019, 特開平 11-335120）.
[174] H. Ikuta, A. Mase, Y. Yanagi, M. Yoshizawa, Y. Itoh, Y. Oka, and U. Mizutani, “Melt-processed Sm-Ba-Cu-O superconductors trapping strong magnetic field,” *Supercond. Sci. Technol.* **11** (1998) 1345-1347.
[175] M. Tomita, and M. Murakami, “Mechanical properties of bulk superconductors with resin impregnation,” *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 808-812.
[176] M. Tomita and M. Murakami, “High-temperature superconductor bulk magnets that can trap magnetic fields of over 17 tesla at 29 K,” *Nature* **421** (2003) 517-520.
[177] S. Nariki, N. Sakai and M. Murakami, “Melt-processed Gd-Ba-Cu-O superconductor with trapped field of 3 T at 77 K,” *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) S126-130.
[178] J. H. Durrell, A. R. Dennis, J. Jaroszynski, M. D. Ainslie, K. G. B. Palmer, Y. H. Shi, A. M. Campbell, J. Hull, M. Strasik, E. E. Hellstrom and A. D. Cardwell, “A trapped field of 17.6 T in melt-processed, bulk Gd-Ba-Cu-O reinforced with shrink-fit steel,” *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 0820001.
[179] D. C. Larbalestier, L. D. Cooley, M. O. Rikel, A. A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X. Y. Cai, D. M. Feldmann, A. Gurevich, A. A. Squitieri, M. T. Naus, C. B. Eom, E. E. Hellstrom, R. J. Cava, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru, and M. Haas, “Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2,” *Nature* **410** (2001) 186–189.
[180] after T. Oka, “Processing and applications of bulk HTSCO,” *Physica C* **463** (2007) 7-13.
[181] 次世代高性能磁石と応用調査専門委員会, “次世代高性能磁石と応用－次世代高性能磁石の不完全着磁状態での経時変化評価とその応用に関する調査－,” *電気学会技術報告* 1011 (2005).

第2章　MgB_2 超伝導バルク磁石の創製

2.1　背景と目的

RE123 高温超伝導バルク磁石は、溶融凝固法を用いるので、数十 mm の磁石を作製するのに 1 週間程度、100 mm 級では 1 ヶ月程度の製作日数が必要とされ、その後の酸素アニール処理にも 1 ヶ月程度の日数が必要となるため、製作に長期の時間を要する。さらに結晶成長プロセスを採用しているため、歩留まりなどの問題もあり、本質的に「生産性」に大きな課題を抱えていると言わざる得ない。

一方で MgB_2 は、異方性が小さいので（Table1.3 参照）、無配向の多結晶体で超伝導バルク磁石として機能することが期待され、もし実現できれば無配向の多結晶体なので、「生産性」に優れた超伝導バルク磁石となる。本研究では、多結晶 MgB_2 バルク体による新規高温超伝導バルク磁石の創製を目的とし、熱処理条件の最適化、磁化曲線による磁石特性評価を行い、MgB_2 が新規超伝導バルク磁石になりうるのかを検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 作製方法

Fig.2.1 に実験のフローチャートを示す。Mg 粉末と B 粉末を 1: 2 のモル比で混合し、一軸加圧（100 MPa）により、20-30 mmϕ×10 mm^t の円柱状に成型し、Ar 雰囲気下で 650-1000°C, 0-24 h の熱処理条件で焼成し、多結晶 MgB_2 バルク体を作製した。

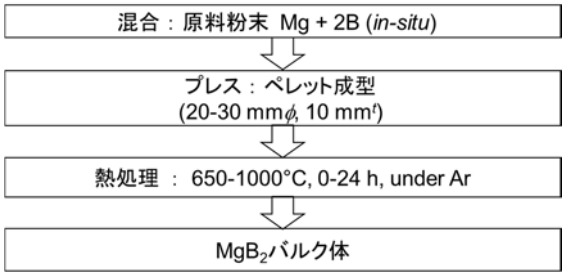


Fig.2.1　MgB_2 バルク体の作製手順

2.2.2 測定装置

2.2.2.1 粉末 X 線回折装置

相の同定に用いた、粉末 X 線回折は、X 線源には Cu の K_α線(λ = 1.5406 Å)を用いて、2θ = 10 ~ 80º の角度範囲で測定した。本研究では、微量の粉末で測定可能なスミアマウント法を採用し、ガラス板への粉末の接着には揮発性の高い有機溶剤(コロジオン)を用いた。なお、X 線回折装置はリガク製試料水平型多目的 X 線回折装置 Ultima IV を使用し、測定後 XRD パターンは全てスムージングと $K_{\alpha2}$線除去を行ってデータを処理している。

2.2.2.2 磁化率測定装置

磁化測定は、バルク体から直方体の小片試料を切り出し、SQUID(Superconducting Quantum Interference Device : 超伝導量子干渉素子)磁束計(Quantum Design 社製 MPMS-XL)を用いて測定した。

2.2.2.3　表面捕捉磁場測定装置

60 mmϕまでの超伝導バルク磁石の表面捕捉磁場を測定できる装置を開発した（詳細は 2.3.1 を参照）。なお外部磁場印加用超伝導マグネットは 10 T/ 100 mm ボア、8 T/ 150 mm ボア、5.5 T/ 400 mm ボア、を使用した。

2.2.3 評価法

2.2.3.1　T_c の決定

T_c の一般的な定義として、T_c^{onset}、T_c^{mid}、T_c^{zero} が挙げられる。超伝導転移し始めた温度が T_c^{onset}、抵抗率がゼロとなった温度が T_c^{zero}、超伝導が発現しており完全に転移が終わるまでの抵抗率（磁化）の転移幅の上下 10%を除いたとき、その中間をとる温度が T_c^{mid} (mid = midpoint)である。単結晶やバルクなどを用いた測定の場合には試料全体が均質な組成であることから非常にシャープな転移が見られ転移幅としては$\Delta T \approx 0.5$ K 程度である。この場合はよく T_c^{mid} が用いられる。その一方で、多結晶体においては扱う系にもよるが転移がブロードなものが多い。するとどの測定

点から転移が始まり、どの点で転移が終了したのか見極めるのに測定者の主観が入り転移幅の上下 10%を除くといえども T_c^{mid} に大きな誤差が生じる。そこで本研究においては T_c^{onset} を T_c として定義した。なお磁化率の温度依存性(M-T)は SQUID により 30~40 K の領域で ZFC, FC で測定した。

2.2.3.2　J_c の決定

SQUID により最大-1~5 T の領域で測定した磁化ヒステリシス（M-H 測定）から拡張ビーンモデルにより以下の式を用いて求めた。

$$J_c = \frac{2\Delta M}{a\left(1-\frac{a}{3b}\right)} \tag{2.1}$$

なお、ΔM は増磁過程と減磁過程の磁化の差、a と b ($a < b$)は直方体型にした試料の印加磁場に垂直な面の縦と横の長さである。

2.3 結果と考察

2.3.1 表面捕捉磁場測定装置の開発

100 mmϕの超伝導マグネットと組み合わせて使う表面捕捉磁場測定装置を開発した。本装置は輻射シールドと真空多層断熱を用いることで、試料部への熱侵入を抑え、最大 60 mmϕの試料を 10-15 K 程度から測定することが可能となっている。試料は伝導冷却により冷却し、試料底面のステージに設置されたヒータにより目的温度に温調がかけられるようになっている。捕捉磁場は上面と底面に設置されたトランスバース型のホール素子を用いて測定しており、試料表面からの距離は約 0.74 mm となる。J_c が一定と仮定すると、バルク体の捕捉磁場は

$$B_T = \frac{\mu_0 J}{2}\left\{(h+t)\ln\frac{b+\sqrt{b^2+(h+t)^2}}{a+\sqrt{a^2+(h+t)^2}} - h\ln\frac{b+\sqrt{b^2+h^2}}{a+\sqrt{a^2+h^2}}\right\} \tag{2.2}$$

$$\left(\begin{array}{l} 2a: \text{内径} \\ 2b: \text{外径} \\ h: \text{バルク表面からの高さ} \\ t: \text{バルクの厚み} \\ \mu_0 = 4\pi\times10^{-7}[\mathrm{Wb/A\bullet m}] \\ [\mathrm{T}] = [\mathrm{Wb/m^2}] \end{array}\right)$$

で与えられるので、捕捉磁場の距離依存性は Fig.2.2 のようになる。例えば、30 mmϕの試料でホール素子の設置が±0.2 mm ずれた場合、捕捉磁場に約 5 %の誤差が発生する。

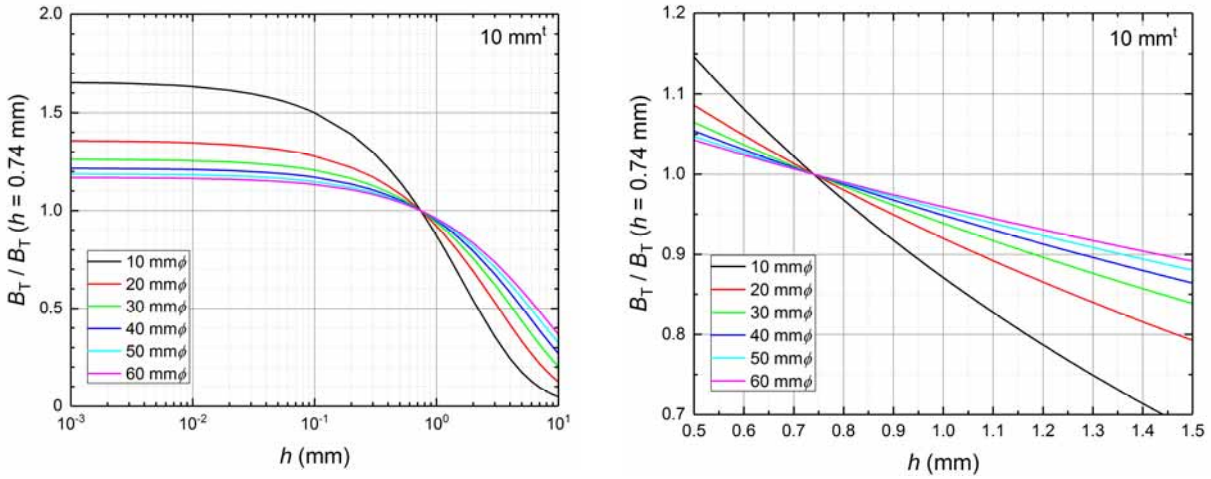


Fig.2.2　ホール素子の表面からの距離による捕捉磁場の変化

2.3.2 焼成条件依存性

20 mmϕ, 10mm^t の粉末成形体を各種熱処理条件で焼成し、熱処理条件の最適化を行った。Fig.2.3 に検討した焼成条件を、Fig.2.4 に作製した MgB_2 バルク体の外観図を示す。作製した MgB_2 バルク体試料の表面を光学顕微鏡で観察したところ、マクロスケールのクラック、ドメイン等はみられなかった。

Fig.2.5 に 650-950°C までの焼成した MgB_2 超伝導バルク体の XRD パターンを示す。なお、最高温度維持時間は 3 h に固定した。700-950°C の広い温度領域で、原料由来の微量の MgO 不純物は観測されたが、ほぼ単相の MgB_2 が得られた。Mg の融点は大気圧下で 650°C なので、それを超える温度域では反応時間が 3 時間で十分反応が進行し、単相の MgB_2 が得られたと考えられる。

Fig.2.6 に 850°C で焼成した MgB_2 超伝導バルク体の XRD パターンを示す。0-24 h の広い焼成温度域でほぼ単相の MgB_2 が得られていることが分かる。なお昇温・降温過程においても反応が進行しているため、0 h でも相が生成していると考えられる。

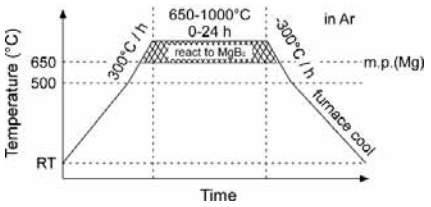


Fig.2.3　MgB_2 バルク体の焼成条件

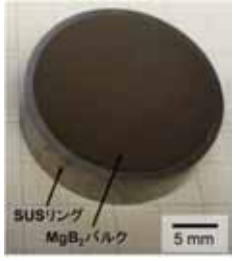


Fig.2.4　作製した MgB_2 バルク体の外観図

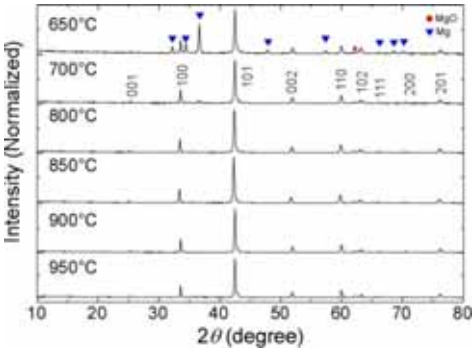


Fig.2.5　MgB_2 バルク体の各焼成温度における XRD パターン

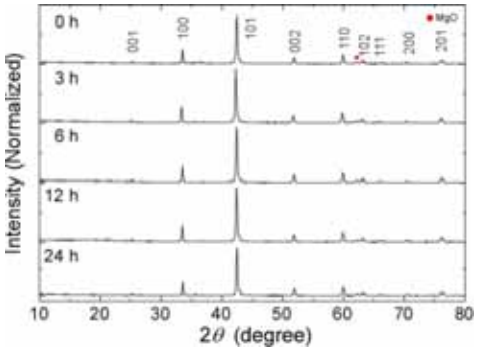


Fig.2.6　MgB_2 バルク体の各焼成時間における XRD パターン

Fig.2.7 に 650-1000°C, 3 h で焼成した MgB_2 超伝導バルク磁石の絶対値ならびに規格化した捕捉磁場の温度依存性を、Fig.2.8 に焼成温度依存性を示す。700-1000°C の広い温度域で 1.5 T@15 K を超えるバルク体を得られていることが分かる。20 K で規格化した捕捉磁場の温度依存性をみると、すべての焼成条件においてほぼ一致しており、MgB_2 のマクロ超伝導特性が焼成温度に依存せず、ほぼ同じであることを示している。また 850°C 焼成において最大の磁場強度が得られていることが分かる。

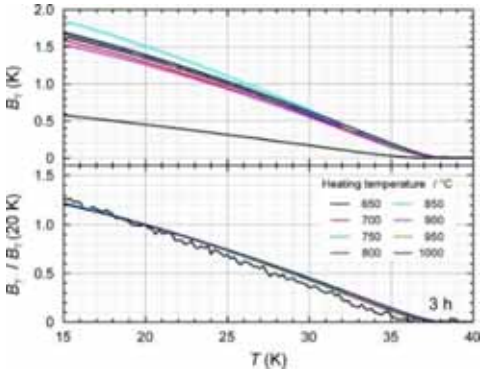


Fig.2.7　3 h 焼成した MgB_2 超伝導バルク磁石の捕捉磁場の温度依存性

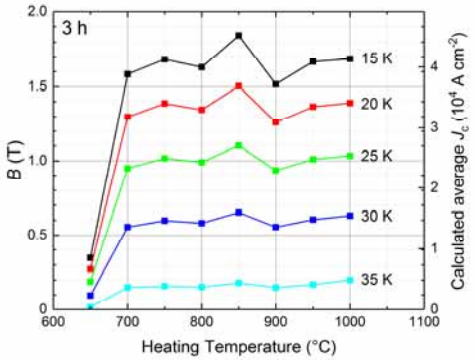


Fig.2.8　3 h 焼成した MgB_2 超伝導バルク磁石の捕捉磁場の焼成温度依存性

Fig.2.9 に 850°C, 1-12h で焼成した試料の絶対値ならびに規格化した捕捉磁場の温度依存性を、Fig.2.10 に焼成時間依存性を示す。1-12 h の広い焼成時間で 1.5 T@15 K を超えるバルク体を得られていることが分かる。20 K で規格化した捕捉磁場の温度依存性をみると、すべての焼成条件においてほぼ一致しており、MgB_2 のマクロ超伝導特性が焼成時間に依存せず、ほぼ同じであることを示している。また 3 h 焼成において最大値が得られていることが分かる。

以上のことから、850°C, 3 h という熱処理条件が捕捉磁場の観点からは最適であることが明らかになった。これは温度が低い、もしくは焼成時間が短いと MgB_2 結晶粒間の結合が不十分であり、温度が高い、もしくは焼成時間が長いと粒成長が進み、ピニングセンターである粒界が減少してしまうためと考えられる。

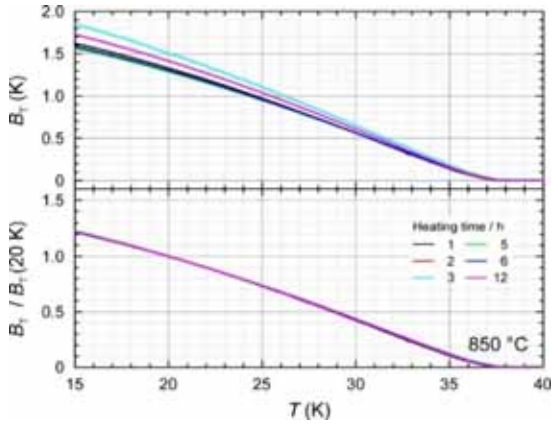


Fig.2.9　850°C で焼成した MgB_2 超伝導バルク磁石の捕捉磁場の温度依存性

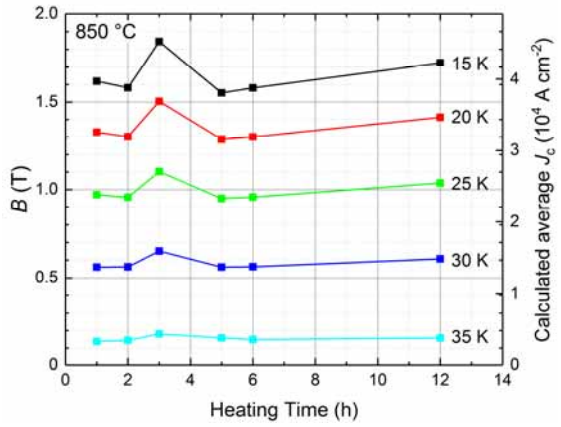


Fig.2.10　850°C で焼成した MgB_2 超伝導バルク磁石の捕捉磁場の焼成時間依存性

2.3.3　超伝導特性の試料内依存性

Fig.2.11 に T_c と J_c の試料内の位置依存性を示すが、全ての位置において T_c が 38 K を超える鋭い転移が観測され、誤差は 0.5%以下であった。また J_c は典型的な線材材料と同等の無磁場下で 2.5×10^9 A/m^2、誤差は 10%以下であった。すなわち、試料内でほぼ一様の超伝導特性を有していることが明らかになった。

なお、J_c が試料位置によってわずかに異なるのは、本実験では一軸加圧をしているため、実効プレス圧と粉末成形体の試料密度は C > A = B > D となっており[1]、粉末成形体密度に応じた大小関係が焼結後も維持されていると考えれば妥当な結果であると言える。すなわち試料内の均一性をさらに高めるためには、試料内の実効プレス圧の差をなくす必要があり、CIP 成形（Cold Isostatic Pressing, 冷間静水圧加圧）などを用いればよいことが分かる。

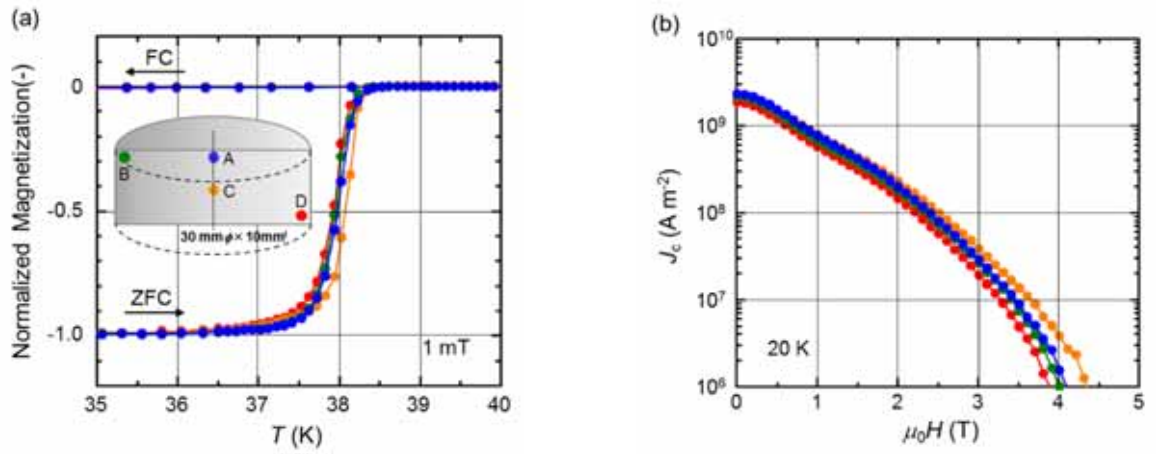


Fig.2.11　(a)磁化率と(b)J_c の試料内の位置依存性

2.3.4　臨界電流密度の温度依存性

最適熱処理条件で作製した MgB_2 超伝導バルク磁石の J_c の温度依存性を詳しく調べたところ、Fig.2.12-Fig.2.14 のようになった。特に注目したいのが、ロードラインの傾きに関わらず温度依存性が一致している点である。超伝導バルク磁石内の各断面に印加されている磁場は、位置によって異なり、超伝導バルク磁石は Fig.2.13 に示すような傾きの異なるロードライン上の動作点で電流密度が決定されている断面の集合と考えられる。すなわち、ロードラインの傾きに関わらず温度依存性が一致してということは、超伝導バルク磁石内のどの位置の誘導電流の温度依存性も一致することを意味している。つまり、超伝導バルク磁石の捕捉磁場は誘電電流に比例するので、温度依存性は Fig.2.14 に与えられる依存性と一致することになる。

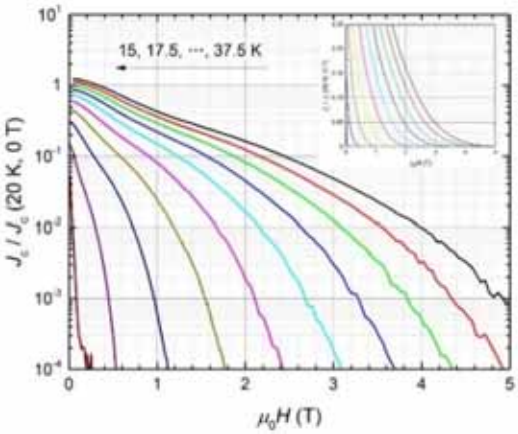


Fig.2.12　MgB_2 超伝導バルク磁石の J_c-B-T 特性

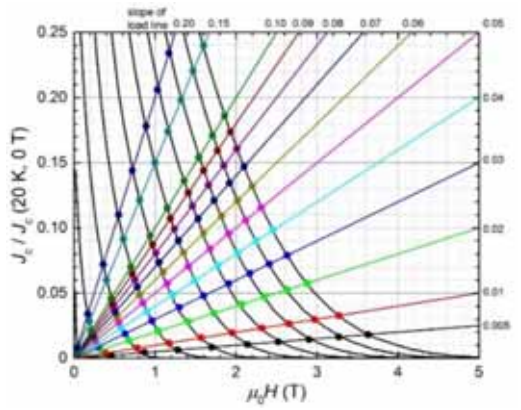


Fig.2.13　MgB_2 超伝導バルク磁石のロードライン

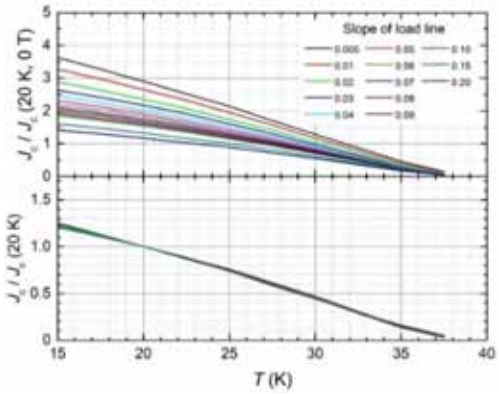


Fig.2.14　MgB_2 超伝導バルク磁石の
ロードラインの温度依存性

2.3.5　再現性

最適化された熱処理条件（850°C, 3 h）で複数の MgB_2 バルク体を作製し、捕捉磁場の再現性を確認した。5 種類のバルク体は同じ原料粉末を用いているが、試料作製者や使用した焼成炉（縦型炉、横型炉）、捕捉磁場測定者、試料冷却方法（伝導冷却、ガス冷却）、着磁条件（印加磁場の大きさ、減磁速度）、温度依存性測定法（ヒータ制御による連続測定、各温度で毎回着磁）などの条件を変えて製作・測定してある（Table2.1）。結果を Fig.2.15 に示すが、全ての試料でほぼ同じ捕捉磁場が得られており、再現性に優れていることを明らかになった。

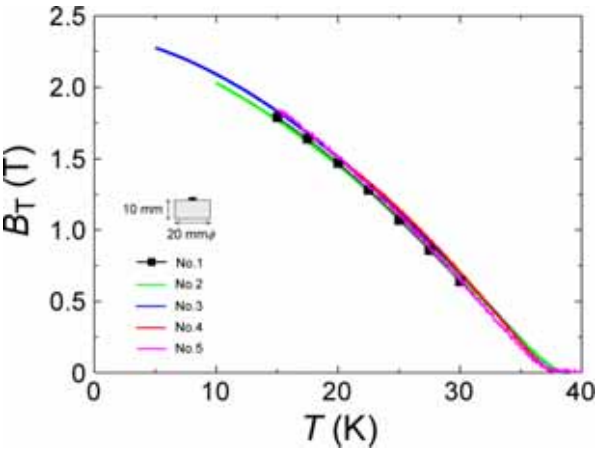


Fig.2.15　MgB_2 超伝導バルク磁石の捕捉磁場の再現性

Table2.1　試料の作製条件と測定条件

試料	作製者	測定者	電気炉	冷却方法	着磁方法	B_T @20 K
No. 1	A	D	縦型炉	伝導冷却	FC, 5~6 T, 15~30 K, 毎回着磁	1.47 T
No. 2	B	B	縦型炉	ガス冷却	FC, 5.5 T, 10 K, 連続測定	1.50 T
No. 3	A	A, B	縦型炉	ガス冷却	FC, 6.0 T, 5 K, 連続測定	1.53 T
No. 4	C	D, E	横型炉	伝導冷却	FC, 6.0 T, 20 K, 連続測定	1.49 T
No. 5	D, E	D	横型炉	伝導冷却	FC, 5.0 T, 15 K, 連続測定	1.50 T

2.3.6　ヒステリシス曲線

MgB_2 超伝導バルク磁石が“擬似永久磁石”として使えるかは、磁石曲線（ヒステリシス曲線の第 2 象限）で評価することができる。Fig.2.16 にヒステリシス曲線を示す。

増磁過程（初磁化曲線）では、永久磁石では外部磁場を印加すると交換相互作用により磁気モーメントが磁場印加方向に揃い、巨視的な磁化が発生しており、$B > \mu_0 H$ の領域を通りながら最終的に傾きが 1 となり、外部磁場($\mu_0 H$)と自発磁化($\mu_0 M$, M_1)の合計が B として観測されている。一方で超伝導バルク体はシールディング効果により H_{c1} まで完全に磁場をはじき、その後、試料の外部から徐々に磁場が侵入し、常に $B < \mu_0 H$ の直線の下側を通りながら、最終的に外部磁場と B がほぼ一致する（$4\pi M << \mu_0 H$）。

減磁過程では、永久磁石は$\mu_0 H + \mu_0 M$ 観測されているので、B-H ループでは印加磁場の減少に応じた磁場 B が観測されており、ほぼ傾きが 1 のまま下がり、自発磁化$\mu_0 M$ に対して- $\mu_0 H$ が同程度になると急激に B が負になり、最終的に $B < \mu_0 H$ の領域を通りながら傾きが 1 となり、外部磁場と磁化の合計が B として観測されている。一方で、M-H ループでは外部磁場の低下に関わらず、ほぼ一定の磁化を維持し続け、真の保磁力 H_{cj} 近辺で急激に磁化の向きが変わり、最終的に- M_1 の磁化を持つ。一方で超伝導バルク磁石の B-H 曲線ではピニングによって磁束が捕捉され始まる前は、永久磁石同様に印加磁場に減少に応じた B の減少が確認されているが、磁束が捕捉

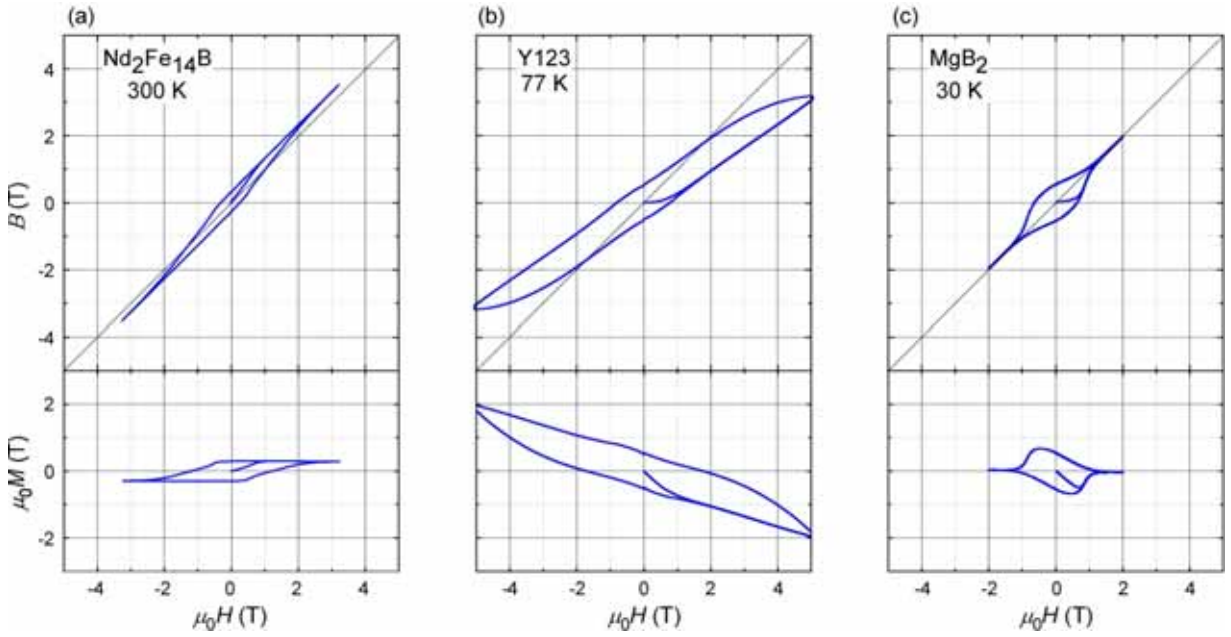


Fig.2.16　各種磁石のヒステリシス曲線（(a) $Nd_2Fe_{14}B$ (30 mmϕ×10 mm^t) @300 K, (b) Y123 (20 mmϕ×15 mm^t) @ 77 K, (c) MgB_2 (30 mmϕ×10 mm^t) @ 30 K）.

され始めると減少は抑えられ、残留磁場（捕捉磁場）に向かって飽和し、さらに逆磁場をかけてもほぼ一定の値を維持し続け、保磁力 H_{cj} 近辺で急激に捕捉磁場の向きが変わり、試料の外部から徐々に磁場が侵入し、常に $B > \mu_0 H$ の領域を通りながら、最終的に外部磁場と B がほぼ一致する。一方で M-H ループでは減磁に伴い磁化が段々と大きくなっていっており、これは印加磁場が小さいほど超電導特性が優れていることに起因しており、捕捉磁場の向きが変わる近辺まで磁化が大きくなり続ける。これはすでに入っている磁束を追い出すのに大きなエネルギーが必要であることを反映しており、最終的には磁束が逆向きに入り、外部磁場と B がほぼ一致する（$4\pi M << \mu_0 H$）。

その後の増磁過程では、磁石によらず、磁化曲線を原点対称にした曲線が得られている。注目したいのは永久磁石の指標となっている磁気エネルギーBH_{max} は超伝導バルク磁石のほうが、永久磁石では実現できないある意味理想的な形状となっている点である。さらに永久磁石はサイズによらず BH_{max} は変化しないが、超伝導体の場合、通常サイズに応じて捕捉磁場が大きくなるので、BH_{max} を大きくすることが可能であり、また単位体積当たりの BH_{max} を大きくするという観点では、J_c-B 曲線の低磁場部しか使わず、平均 J_c が大きくなる、サイズの小さい試料が適していることになる。

2.4 まとめ

本章では新規高温超伝導バルク磁石として無配向の多結晶 MgB_2 超伝導バルク磁石の可能性を検討した。その結果、以下に示す 2 つのことが明らかになり、「生産性」に優れた MgB_2 超伝導バルク磁石の開発に成功した。

・MgB_2 は無配向の多結晶において超伝導バルク磁石として使えることが明らかになった。また MgB_2 超伝導バルク磁石は理想的な磁石特性を示し、擬似永久磁石として使えることが明らかになった。

・MgB_2 超伝導バルク磁石は Ar 雰囲気 700-1000°C, 1-12 h という広い熱処理条件において作製可能であること、磁場強度の観点からは 850°C, 3 h の熱処理条件が最適であることが明らかになった。また非常に再現性良く作製できることが分かった。

References

[1] D. Train, “AN INVESTIGATION INTO THE COMPACTION OF POWDERS,” *J. Pharm. Pharmacol.* **8** (1956) 745–761.

.

第3章　MgB_2 超伝導バルク磁石の高品質化

3.1　背景と目的

第 2 章では、開発した無配向の多結晶 MgB_2 超伝導バルク磁石は理想的な磁石特性を示し、“擬似永久磁石”として使えることが明らかになった。しかしながら磁石特性としては、「磁場強度」、「磁場均一性」、「磁場安定性」などの観点からも優れている必要がある。Fig.3.1 に高品質磁場の要求仕様を示す。

本章では MgB_2 超伝導バルク磁石の高品質磁場の実現を目的とし、「磁場強度」、「磁場均一性」、「磁場安定性」の観点から高特性化を行った。具体的な開発数値目標としては、永久磁石を基準に考え、

・磁場強度は永久磁石の自発磁化の最高記録を上回る 2.5 T 以上

・磁場均一性は永久磁石と同等の円形度以上（95%以上）

・磁場安定性は永久磁石と同等で、かつ冷凍機応用を想定し 10 年で減衰率 1 %以下（0.115 ppm/h 以下）

とした。

Fig.3.1　高品質磁場の要求仕様

3.2 実験方法

3.2.1 測定装置

3.2.1.1 磁化率測定装置

磁化測定は、SQUID(Superconducting QUantum Interference Device : 超伝導量子干渉素子)磁束計(Quantum Design 社製 MPMS-XL)を用いた。直方体に成型した試料を薬包紙に包み、折り曲げたストローで試料を挟みストロー内に固定した。

3.2.1.2 表面捕捉磁場測定装置

開発した 60 mmϕまでの超伝導バルク磁石の表面捕捉磁場を測定できる装置を使用した（詳細は 2.3.1 を参照）。

3.2.1.3 3 次元磁場分布測定装置

60 mmϕまでの超伝導バルク磁石の捕捉磁場分布を測定できる装置を開発した（詳細は 3.3.1 を参照）。なお外部磁場印加用超伝導マグネットは 10 T/ 100 mm ボアを使用した。

3.3 結果と考察

3.3.1 3 次元磁場分布測定装置の開発

ボアが 100 mmϕの超伝導マグネットの上方にボールネジタイプの 3 軸ステージを組み、10 mmϕのホールプローブを 3 次元で駆動できるシステムを開発した。3 軸ステージは *x-y-z* 駆動であり直方体スキャンしかできないため、最大約 60 mm 角までしか測定できず、冷凍機冷却した超伝導バルク磁石においてはサンプル直上 2 mm が最も近い距離になる。

3.3.2 MgB_2 超伝導バルク磁石の磁場強度

20, 30 mmϕ, 10 mm^t の MgB_2 超伝導バルク磁石 2 個を対向させ、その中心と表面の捕捉磁場の温度依存性を伝導冷却で測定したところ、Fig.3.5 のようになった。

30 mmϕ の対向した超伝導バルク磁石では、3.1 T@17.5 K, 2.8 T@20 K, 2.0 T@ 25 K で 2 T を超える捕捉磁場が確認された。また超伝導バルク磁石の直径、高さに関わらず、同じ温度依存性を示した。これは 2.3.4 で述べたように J_c の温度依存性がロードラインに関わらず一致していることから定性的に理解できる。一方で本測定では捕捉磁場が 0 になるのが 37 K 前後となっているので、試料温度とステージ温度に約 2 K の差があると考えられる。そこで超伝導バルク磁石の温度がステージ温度より 2 K 高いと仮定すると、Fig.2.14 で算出した温度依存性（$B/B(20\,K) = -5.3816\times10^{-4}T^2 - 2.1622\times10^{-2}\,T + 1.6478$）と完全に一致する。この場合、想定される温度依存性は Fig.3.6 のようになり、5 T@1 K, 4 T@12 K, 3 T@20 K, 2 T@25 K, 1 T@33 K となる。

以上のことから、30 mmϕ の MgB_2 超伝導バルク磁石においては2.5 Tを達成するには、表面磁場では運転温度15 K以下で、中心磁場では運転温度25 K以下で達成できることが明らかになった。

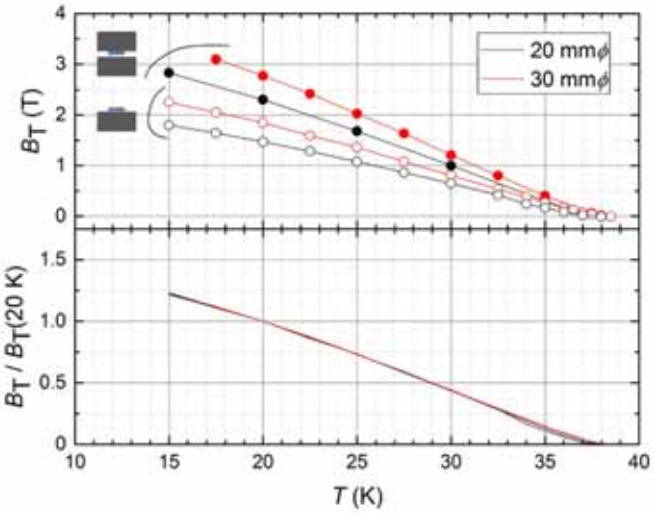


Fig.3.5　MgB_2 超伝導バルク磁石 2 個を対向させた際の捕捉磁場の温度依存性（伝導冷却）

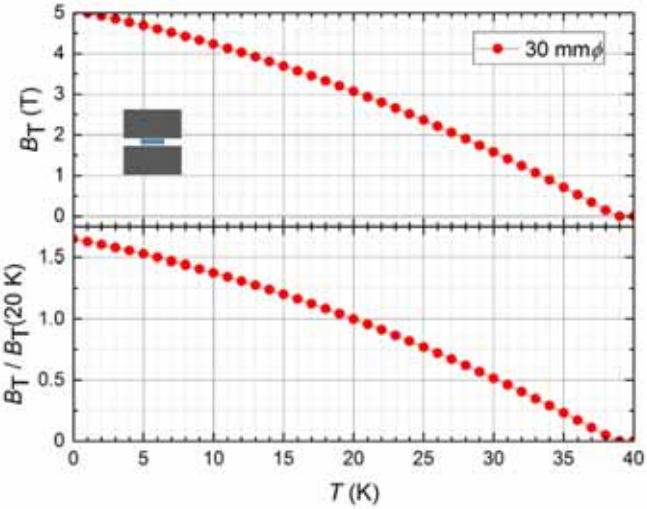


Fig.3.6　30 mmϕ, 10 mm^t の MgB_2 超伝導バルク磁石 2 個を対向させた際の想定される捕捉磁場の温度依存性

3.3.3　MgB_2 超伝導バルク磁石の磁場均一性

3 次元磁場分布測定装置を用いて、MgB_2 超伝導バルク磁石の表面から 3 mm 上方の空間磁場分布を測定したところ、Fig.3.7 のようになった。比較のため、永久磁石（$Nd_2Fe_{14}B$）と RE123 バルク磁石の分布も併せて示した。$Nd_2Fe_{14}B$ は円錐台型、RE123 は四角錐型、MgB_2 は円錐型の分布が得られている。

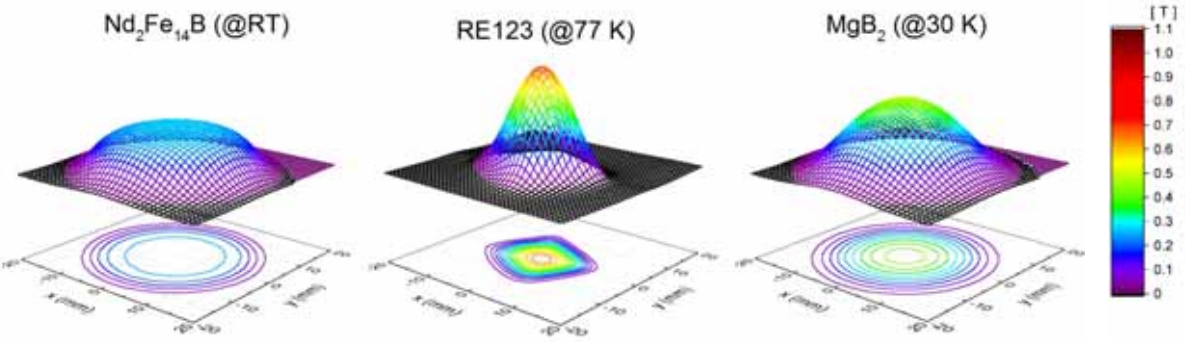


Fig.3.7　永久磁石と超伝導バルク磁石の表面から 3 mm 上方の空間磁場分布

Fig.3.8 に試料の外観図と磁場発生原理のイメージを示す。$Nd_2Fe_{14}B$ は磁気双極子により、形状効果が大きく効く端部以外でほぼ一定の磁場が得られており、RE123 は結晶成長方向に応じて四角形型の電流により磁場分布が得られており、MgB_2 は試料形状に応じた円形の電流により磁場分布が得られていることが分かる。

MgB_2 超伝導バルク磁石の均一性をさらに評価するために、Fig.3.9 に MgB_2 の各温度における空間磁場分布の動径方向依存性を示す。なおθは方位角を示す。測定データは 0.5 mm 間隔で測定し、それ以外の点はスプライン補間によりデータ補間して求めた。動径方向の分布をみてみると、方位角によらず同じ分布になっていることが分かる。また温度が高くなるほど、磁場強度が弱くなっているが、均一性はほぼ維持されていることが分かる。

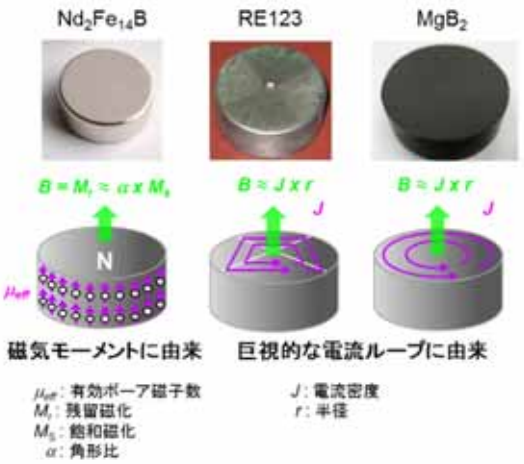


Fig.3.8　永久磁石と超伝導バルク磁石の外観と磁場発生原理のイメージ

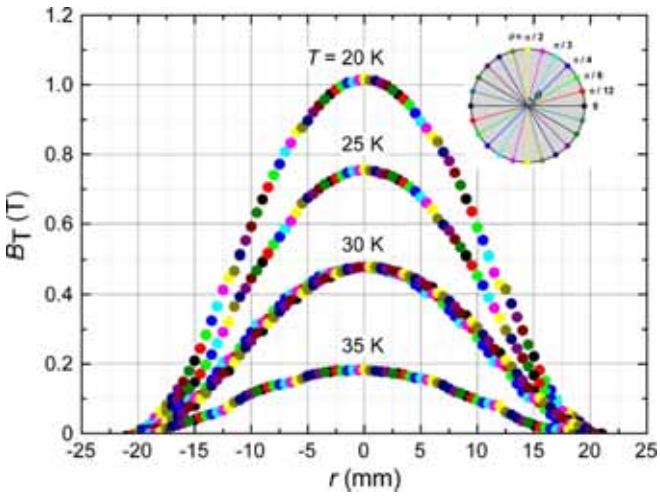


Fig.3.9　各温度における MgB_2 超伝導バルク磁石の磁場強度の r 断面

そこで r = 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 のみに着目し、MgB_2 バルク磁石の 20 K における θ 依存性を Fig.3.10 に示す。一定の動径距離でみると、θ に依存せず、高い直線性を示しており、均一性が高いことが分かる。

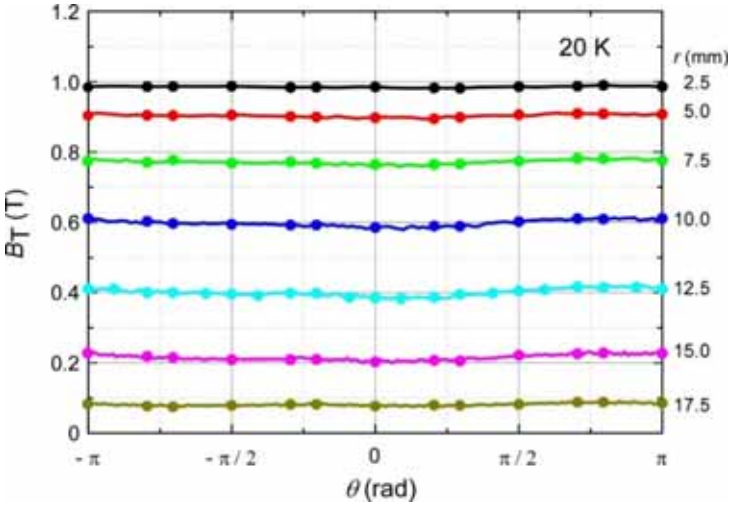


Fig.3.10　20 K における MgB_2 超伝導バルク磁石の磁場強度の r 断面

次に MgB_2 の各温度における空間磁場分布の平面分布、すなわち等高線図を Fig.3.11 に示す。等高線がきれいな円になっており、均一性が高いことが分かる。そこで、円形度*と呼ばれるパラメータを用い、どの程度、真円に近いか評価したところ、Fig.3.12 のようになった。円形度は 1 に近いほど真円に近いことを示し、例えば、正三角形なら $\frac{\pi}{3\sqrt{3}}$(~0.605)、正方形なら $\frac{\pi}{4}$(~0.785)、正 n 角形なら $\frac{\sin(2\pi/n)}{2\pi/n}/(\frac{\sin(\pi/n)}{\pi/n})^2$、真円なら 1 となる。$MgB_2$ 超伝導バルク磁石は全温度域において円形度が 97.4%を超えていることが分かる。RE123 超伝導バルク磁石と永久磁石の円形度はそれぞれ 87, 95%となっているので、MgB_2 超伝導バルク磁石は永久磁石と同等以上に均一な分布であると言える。

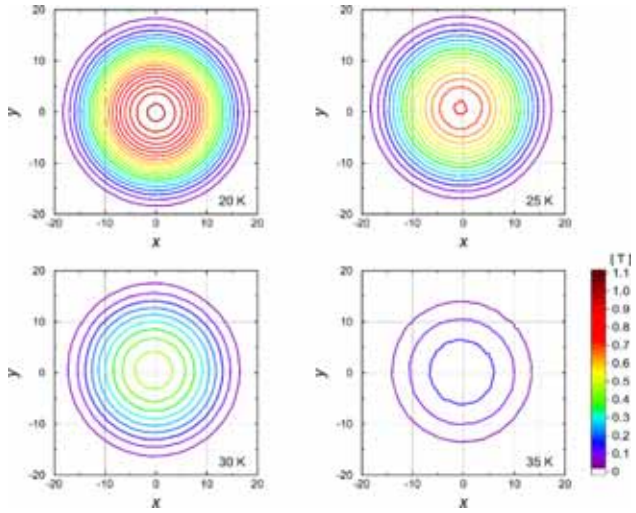


Fig.3.11　各温度における MgB_2 超伝導バルク磁石の磁場強度の等高線図（0.05 T 刻みで表示している）

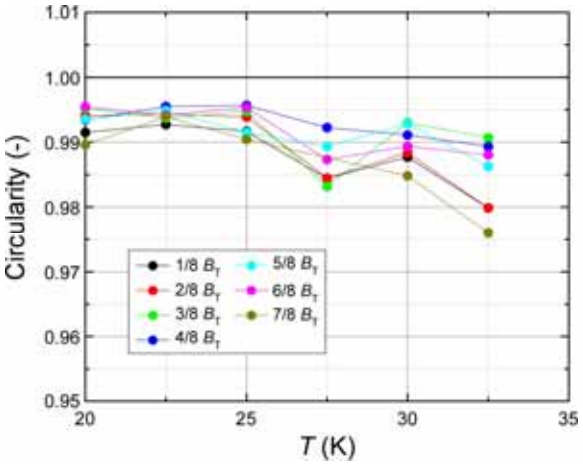


Fig.3.12　MgB_2 超伝導バルク磁石の円形度の温度依存性

3.3.4　MgB_2 超伝導バルク磁石の磁場安定性

1.1.4.3 で述べたように、磁束線がピンニングセンターに捕まった状態は準安定状態であり、真

* 円形度は等高線の囲う曲線の、断面積 S と周の長さ L を用いて、$4\pi\frac{S}{L^2}$ で定義される。
H. Wadell, "Sphericity and Roundness of Rock Particles," *Journal of Geology* **41** (1933) 310-330.

の平衡状態への緩和が起こる。これは超伝導バルク磁石でも同様で、時間の経過とともに捕捉磁場の減衰が確認される。約 12 G/s の減磁速度で着磁した MgB_2 超伝導バルク磁石のクリープ特性を Fig.3.13 に示す。比較のため、RE123 のデータも併せて示してある。

10^4 秒を経過すると、磁場減衰が経過時間の対数に比例する、磁束クリープ状態になっていることが分かる。また温度が上昇するほど磁場の減衰率が高くなっているが、77 K の RE123 と比較すれば、充分小さいレベルであることが分かる。

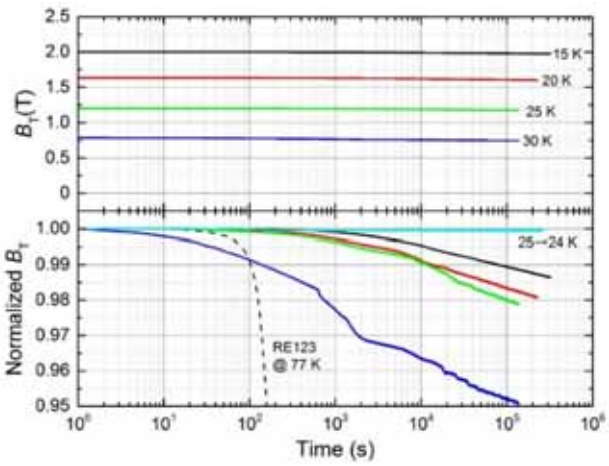


Fig.3.13　伝導冷却による MgB_2 超伝導バルク磁石の磁場安定性

これはフラックス・クリープモデルによれば、緩和の起こる確率は Arrhenius equation を用いて

$$R = \omega_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \qquad \begin{pmatrix} \omega_0 : \text{vibration frequency of bundle} \\ U : \text{barrier free energy} \end{pmatrix} \tag{3.1}$$

と記述できる[1]。ここで、温度が上昇すると熱エネルギー$k_B T$ が高くなり、さらに超伝導特性が低下するので、U も小さくなる。すなわち$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$、が大きくなるので、減衰率が大きくなったと理解できる。

また運転温度を 1 K 下げることで、減衰を完全に抑制できている（10 年で減衰率 1 %以下(0.115 ppm/h)）ことが分かる。この現象を理解するために、SQUID を用いて、小片試料の 15-30 K, 0-2 T の磁化緩和特性の測定を行ったところ Fig.3.14-Fig.3.16 にようになった。また 19-21 K, 0-2 T の磁化緩和特性の測定を行ったところ、Fig.3.17 のようになった。温度が高くなるほど、磁場が大きくなるほど、磁化緩和が大きくなっていることが確認できる。

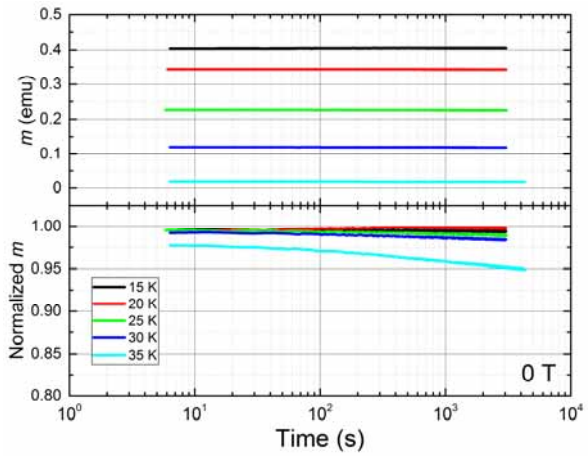


Fig.3.14　SQUID による磁化緩和特性（15-35 K, 0 T）

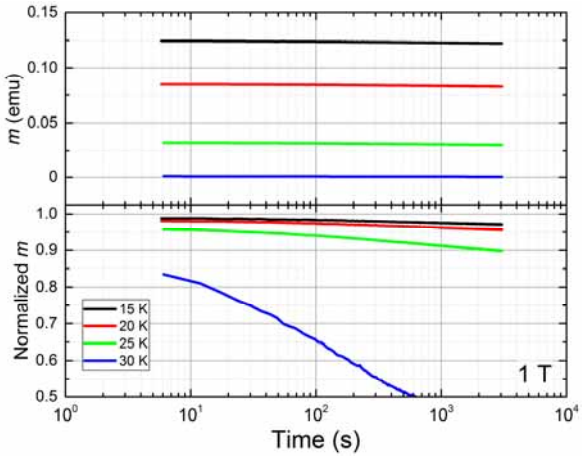


Fig.3.15　SQUID による磁化緩和特性（15-30 K, 1 T）

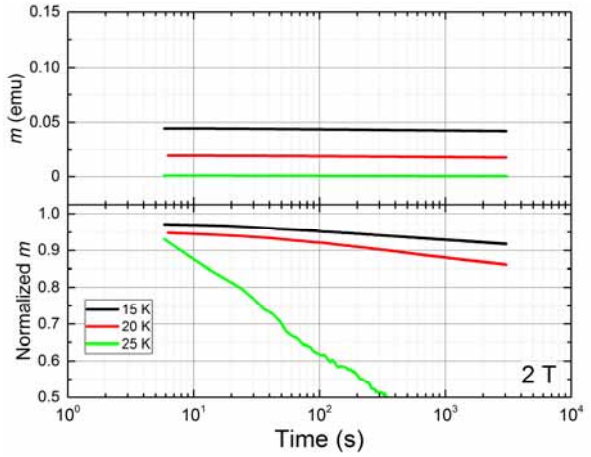


Fig.3.16　SQUID による磁化緩和特性
（15-25 K, 2 T）

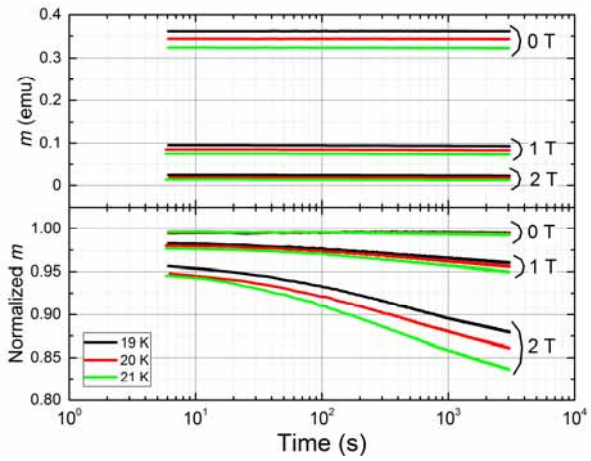


Fig.3.17　SQUID による磁化緩和特性
（19-21 K, 0-2 T）

次に 20 K から運転温度を 1 K 変化させたときの磁化緩和特性を Fig.3.18-Fig.3.20 に示す。運転温度を 20 K から 21 K に上げると、21 K の磁化緩和曲線に漸近することが分かる。一方で、運転温度を 20 K から 19 K に下げると、臨界電流値が上昇することで電流負荷率が低下し、磁化緩和がほとんど観測されなくなる。その後、時間の経過と共に再び臨界状態に漸近し、19 K の磁化緩和特性に漸近していっているかは、計測時間が短くて不明である。

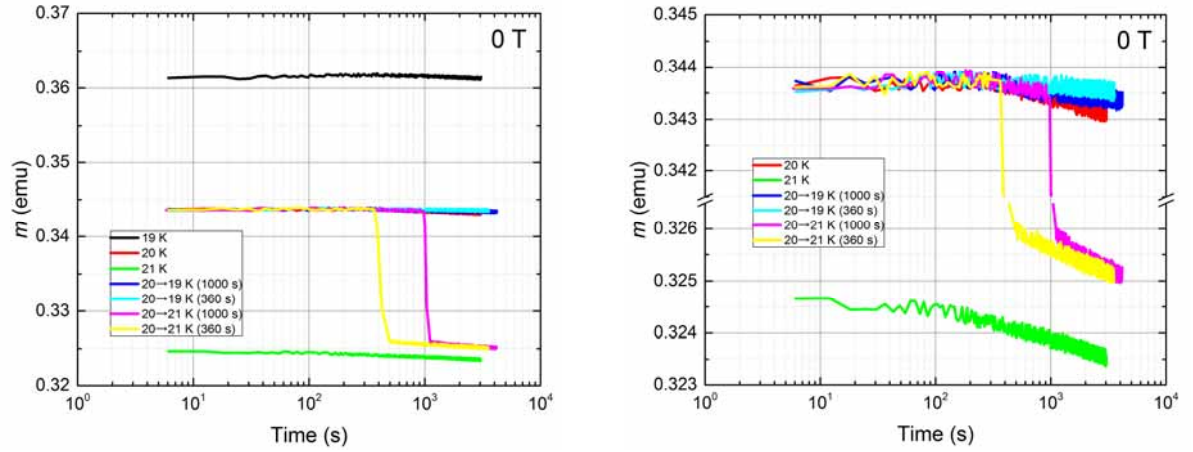


Fig.3.18　SQUID による磁化緩和特性（19-21 K, 0 T）（運転温度変更の影響）

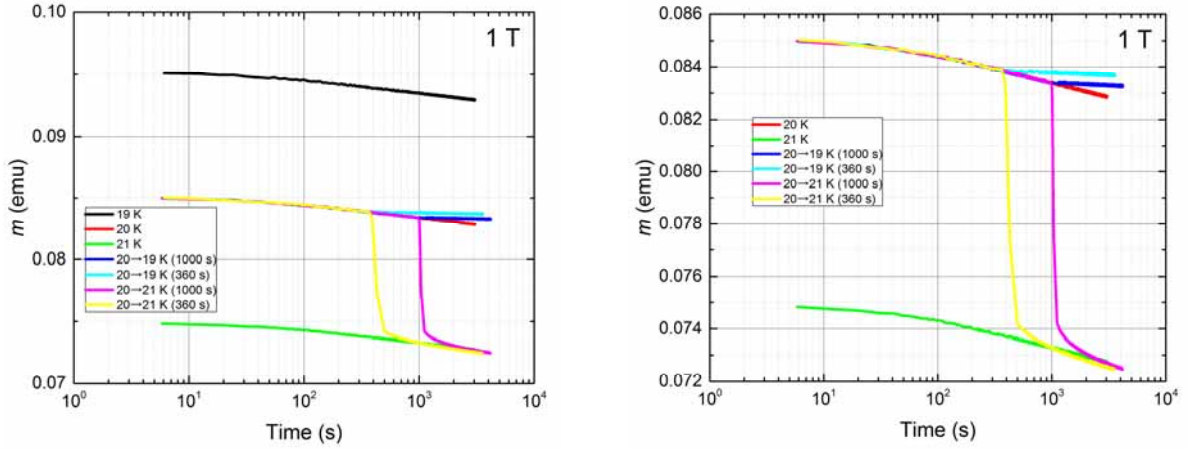


Fig.3.19　SQUID による磁化緩和特性（19-21 K, 1 T）（運転温度変更の影響）

そこで運転温度の変化幅を 0.02 K と小さくし、磁化緩和特性を測定したところ、Fig.3.21, Fig.3.22 に示す結果が得られた。運転温度を 20 K から 19.98 K に下げると、19.98 K の磁化緩和曲線に漸近することが分かる。すなわち磁化緩和特性は運転温度を変化させることで、変化後の運転温度の磁化緩和曲線に漸近する挙動を示すことが明らかになった。

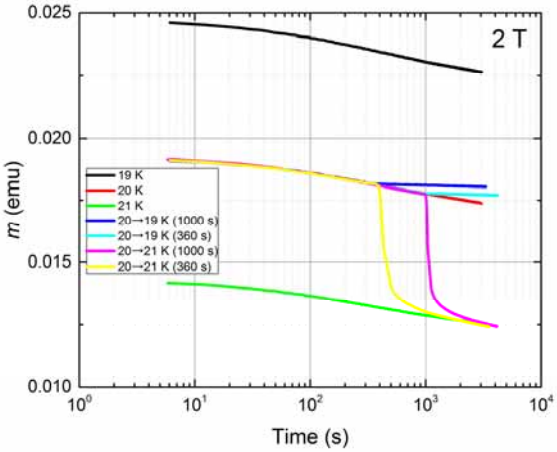


Fig.3.20　SQUID による磁化緩和特性性（19-21 K, 2 T）（運転温度変更の影響）

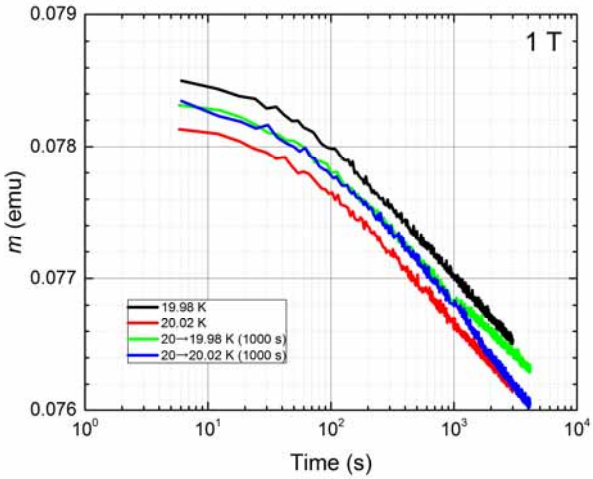


Fig.3.21　SQUID による磁化緩和特性性（19.98-20.02 K, 1 T）（運転温度変更の影響）

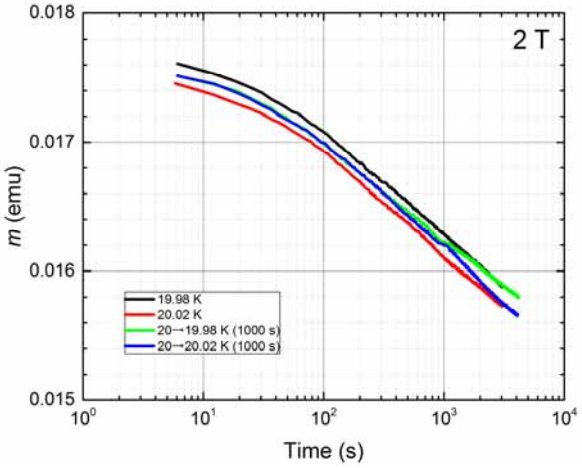


Fig.3.22　SQUID による磁化緩和特性性（19.98-20.02 K, 2 T）（運転温度変更の影響）

以上の結果を踏まえ磁化緩和特性の模式図を Fig.3.23 に示すが、運転温度を 1 K 下げることで、超伝導バルク磁石の減衰を完全に抑制できる理由が定性的に説明できる。Fig.3.23(a)に各運転温度における磁化緩和曲線を示しているが、前述したように温度が低いほど、磁場の絶対値は高く、また磁化緩和率が低くなっている。Fig.3.23(b)に運転温度を変更した場合の磁化緩和曲線を示しているが、温度変更時間が充分に短い場合、温度変更時の磁場値のまま、温度変更先の磁化緩和曲線に移ることになる。すなわち、この模式図の場合、運転温度を下げれば、T-2ΔT の磁化緩和曲線の 10 年経過後のところに飛び移るので、ほぼ磁化緩和がない領域を使用することができる。逆に運転温度を上げると、T+2ΔT の磁化緩和曲線の約 300 s のところに飛び移るので、磁化緩和が大きい領域を使用することになる。

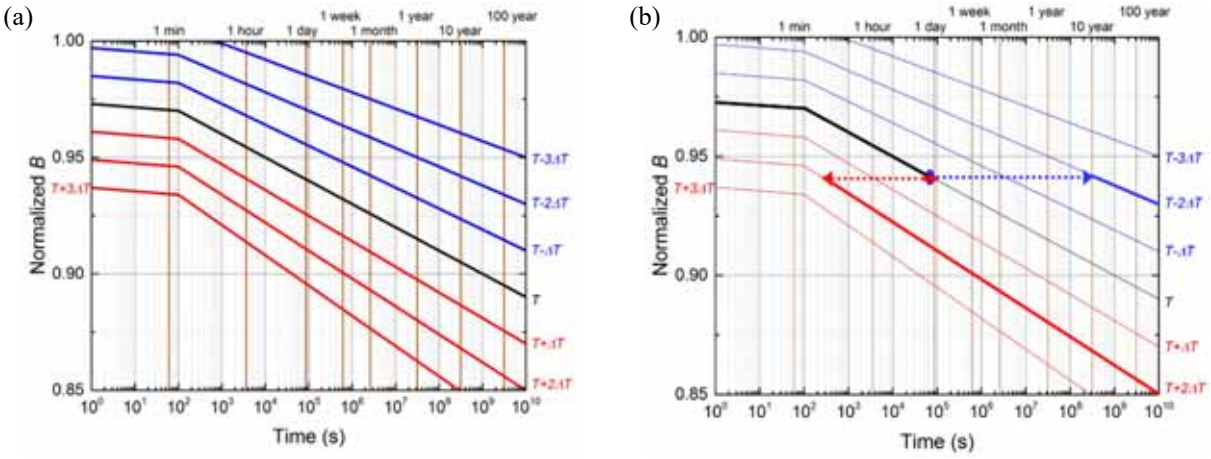


Fig.3.23　超伝導バルク磁石の磁化緩和の模式図
（(a)各温度における緩和曲線, (b)運転温度を変更した時の緩和曲線）

3.4 まとめ

本章では高温超伝導バルク磁石の高品質化を目指し、磁石特性としては、「磁場強度」、「磁場均一性」、「磁場安定性」の目標値をそれぞれ以下のように設定し、MgB_2 超伝導バルク磁石の開発を行った。

・磁場強度は永久磁石の自発磁化の最高記録を上回る 2.5 T 以上
・磁場均一性は永久磁石と同等の円形度以上
・磁場安定性は永久磁石と同等で、かつ冷凍機応用を想定し 10 年で減衰率 1 %以下（0.115 ppm/h 以下）

その結果、以下に示す 3 つのことが明らかになり、磁場特性に優れた MgB_2 超伝導バルク磁石を製作できることを明らかにした。

・MgB_2 超伝導バルク磁石の磁場強度の温度依存性は 20 K を 1 とすると、おおよそ 1.5@5 K, 1.4@10 K, 1.2@15 K, 0.75@25 K, 0.5@30 K, 0.2@35 K であることを明らかにするとともに、例えば 30 mmϕ の MgB_2 超伝導バルク磁石においては2.5 Tを達成するには、表面磁場では運転温度15 K以下で、中心磁場では運転温度25 K以下で達成できることを実証した。

・MgB_2 超伝導バルク磁石は理想的な円錐型の磁場分布を有し、表面 3 mm 上方の円形度が永久磁石の 95%を上回る 97.4%を示すことを明らかにした。

・超伝導バルク磁石の磁化緩和を抑制する手法として、着磁温度より運転温度を低くする手法を開発し、MgB_2 超伝導バルク磁石では運転温度を 1 K 下げることで、目標値である 10 年で減衰率 1 %以下（0.115 ppm/h）の磁場安定性を達成した。

References

[1] P. W. Anderson and Y. B. Kim, "Hard Superconductivity: Theory of the Motion of Abrikosov Flux Lines," *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 39-43.

第4章　多種形状 MgB_2 超伝導バルク磁石の創製

4.1 背景と目的

磁石の各種応用を考えた場合、任意の磁場空間を創製できることが望まれる。例えばコイルの場合、コイルに流れる電流は一様なので、目的磁場空間が得られるコイル形状を計算し、決定している。また超伝導線材を用いる場合でも、許容電流や温度依存性が最大磁場の印加された部分の超伝導線材の特性で制限されるだけで、流れる電流は一様なので、やはりコイルの形状で発生する磁場空間は一様に決まる。

一方で超伝導バルク磁石は、誘導される電流分布は J_c -B 特性から臨界状態モデルに基づいて決定されるので、各断面に流れる電流密度は異なり、運転温度を変えた場合は発生磁場の強度だけでなく、磁場分布も変化してしまう恐れがある。しかしながら、2.3.4 で述べたように MgB_2 の J_c–B-T 特性はどのロードラインにおいても同様な温度依存性を示すので、運転温度を変えても発生磁場分布は変化しないと考えられる。すなわち、MgB_2 超伝導バルク磁石では発生磁場空間の設計が可能ならば、任意の磁場空間が創製できることになる。近年、各種形状の超伝導バルク磁石を用いた磁場分布制御法が開発されつつあり[1],[2]、材料側には解析に基づく任意形状の超伝導バルク磁石を製作できることが要求されている。

本研究では、機器応用の際に要求される、多種形状の超伝導バルク磁石の創製を目的とし、「加工性」、「形状自由度」に優れた超伝導バルク磁石の開発を行った。RE123 高温超伝導バルク磁石は溶融凝固法を用いて 2 軸配向する必要があるため、大型化が困難であり、またセラミックス材料であるため、加工性に乏しい。一方で、MgB_2 超伝導バルク磁石は焼結法で作製可能なため、大型化が容易で、さらに金属間化合物であるため、汎用的な機械加工を適用できる可能性がある。

そこで MgB_2 超伝導バルク磁石を対象とし、機器材料の観点から、RE123 超伝導バルク磁石を基準に考え、

・加工性はセラミックスの RE123 ではできない、汎用機械加工による加工の実現

・形状自由度は結晶成長の制約を受ける RE123 ではできない、任意形状の実現

の 2 つを目標に研究を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 測定装置

4.2.1.1 微細組織観察装置

走査型電子顕微鏡(SEM : Scanning Electron Microscope, HITACHI, 3400N)、レーザー顕微鏡(LEXT OLS4500, OLYMPUS)を用いて観察した。

4.2.1.2 表面捕捉磁場測定装置

開発した 60 mmϕまでの超伝導バルク磁石の表面捕捉磁場を測定できる装置を使用した（詳細は 2.3.1 を参照）。

4.2.1.3 3 次元磁場分布測定装置

開発した 60 mmϕまでの超伝導バルク磁石の捕捉磁場分布を測定できる装置を使用した（詳細は 3.3.1 を参照）。

4.2.1.4 ビッカース硬度計

ビッカース硬度計（MV-1s, 松沢精機）を用いてビッカース硬さを計測した。

4.2.1.5 万能試験機

万能材料試験機（Instron 5566, インストロン）を用いて圧縮強度を計測した。

4.3 結果と考察

4.3.1 大型 MgB_2 超伝導バルク磁石の開発

2.3.2 で最適化した熱処理条件（Ar 雰囲気中 850°C, 3 h）で、直径 60 mmϕまでの大型超伝導バルク磁石を作製した。作製した MgB_2 超伝導バルク磁石の表面を光学顕微鏡で観察したところ、マクロスケールのクラック、ドメインなどの欠陥がみられず均一な組織を有しており、XRD パターンからもほぼ単相の MgB_2 が得られていることから、MgB_2 超伝導バルク磁石の大型化に成功していることが分かる。Fig.4.1 に作製した直径 10-60 mmϕの円柱状バルク体の表面捕捉磁場の測定結果を示す。

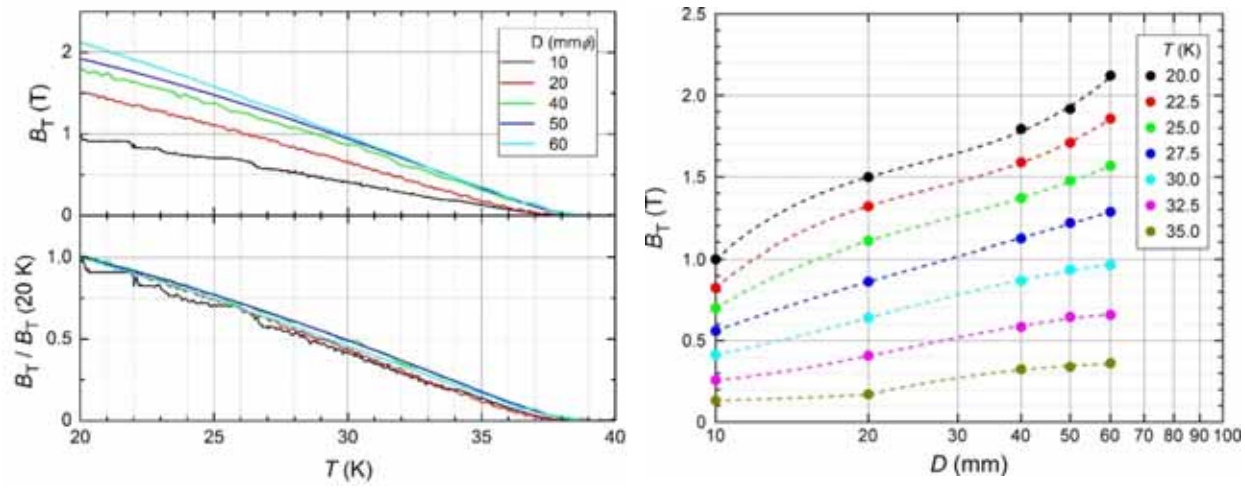
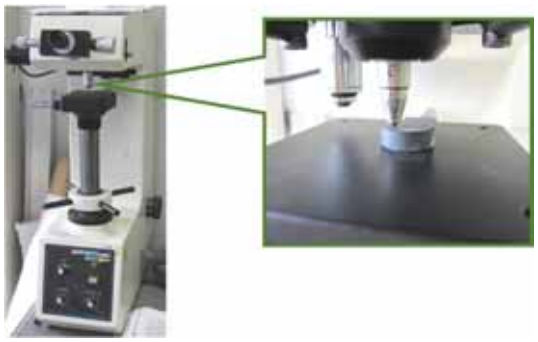


Fig.4.1　MgB_2 超伝導バルク磁石の捕捉磁場の直径依存性

表面捕捉磁場は直径が大きくなるほど捕捉磁場が大きくなっているが、直径 50 mm 以上だとやや飽和しているのが分かる。捕捉磁場は拡張 Bean モデルが成立するならば、平均 J_c とアスペクト比を変数とする係数の積に比例するので、サイズが小さい領域では、臨界電流 J_c に応じて捕捉磁場が変化しており、サイズが大きい場合は、不可逆磁場の影響で平均 J_c が抑制されていることが分かる。一方で 2.3.4 に述べたように、20 K の捕捉磁場で規格化した結果をみると、試料直径によらず温度依存性はほぼ一致していることが分かる。同じ熱処理条件で大型化できるということは MgB_2 超伝導バルク磁石の応用機器実現に向けて、素晴らしい結果であると言える。

4.3.2 多種形状 MgB_2 超伝導バルク磁石の開発

応用機器の実現を考えた場合、任意形状の超伝導バルク磁石を作製する必要がある。そこで多種形状超伝導バルク磁石を作製するために、焼結後に機械加工する手法（後加工）の検討を行った。まず MgB_2 バルク体のビッカース硬さを計測したところ 5~8 GPa であり(Fig.4.2)、また圧縮強度を測定したところ、85 MPa 程度であった(Fig.4.3)。すなわち、汎用機械装置の固定に耐えられる圧縮強度、汎用機械装置で加工可能なビッカース硬さであることが確認できた。



$$H_V = 0.102\frac{F}{S} = 1.8544\frac{F}{d^2}$$

F:試験荷重 [kgf]
S:くぼみの表面積 [mm^2]
d:くぼみの対角線長さ の平均 [mm]

Fig.4.2　MgB_2 超伝導バルク磁石の
ビッカース硬さ試験

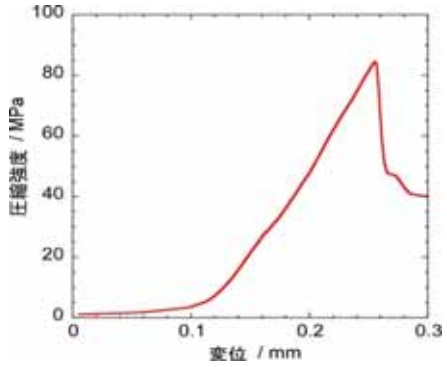


Fig.4.3　MgB_2 超伝導バルク磁石の圧縮試験

そこで MgB_2 超伝導バルク磁石に汎用的な機械加工を施したところ、Fig.4.4 のようになった。切り出し加工においては光学顕微鏡で観察したところ、マクロスケールのクラック等はみられず、二次電子像でも加工面を含めミクロクラック等は観測されなかった(Fig.4.4 (a)-(c))。一方で、穴あけ加工においては Fig.4.4 (g)から分かるように、150 μm 程度のわずかな削れが発生していることが明らかになった。

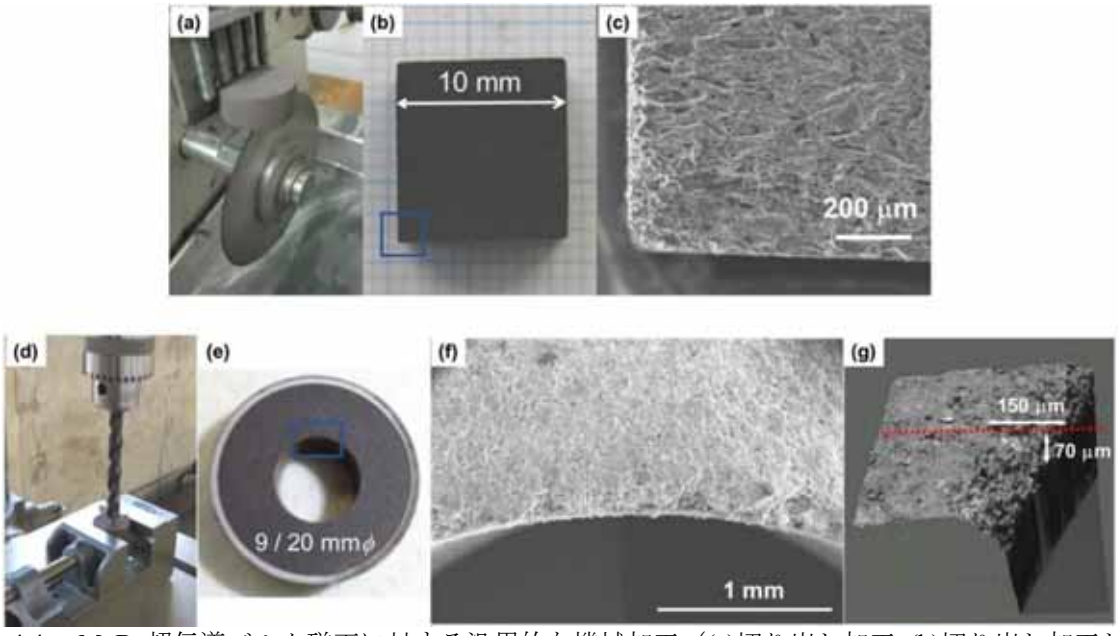


Fig.4.4　MgB_2 超伝導バルク磁石に対する汎用的な機械加工（(a)切り出し加工, (b)切り出し加工した四角柱, (c)切り出し面の SEM 像, (d)穴あけ加工, (e)穴あけ加工したリング状バルク体, (f)穴あけ面の SEM 像, (g)穴あけ面のレーザー顕微鏡像）

次に多種形状に加工した超伝導バルク磁石の磁場分布を評価した。まず、20 mmφの円柱状バルク磁石を四角柱、三角柱と順に加工していき（Fig.4.5）、捕捉磁場の変化を測定したところ、Fig.4.6 のようになった。円柱状バルク磁石と比較して、四角柱が約 87.5 %, 三角柱は約 65%の捕捉磁場を示したが、四角柱と三角柱の外接円を仮定すると、それぞれ断面積が円柱状バルク磁石と比較して 85 %と 55 %となっており、捕捉磁場の割合とよく一致していることが分かる。また表面中心捕捉磁場が大きくなっているのは、外接円相当の円柱状バルク磁石の周回電流が内接する四角形や三角形に圧縮された結果と考えることができる。さらに 20 K の捕捉磁場で規格化した温度依存性が完全に一致しているのは、元々は同一試料であること、加工により大きな劣化が発生していないことを反映している。

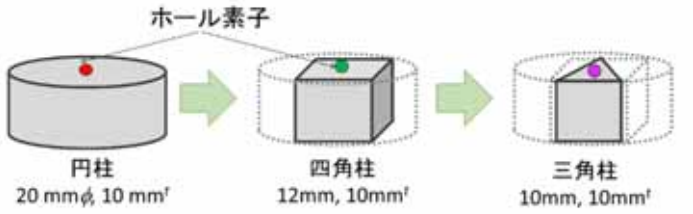


Fig.4.5　多種形状に加工した MgB_2 超伝導バルク磁石の寸法

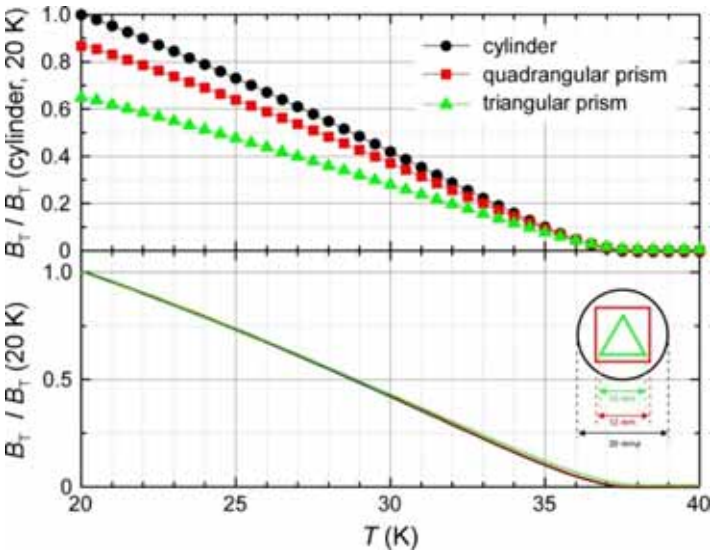


Fig.4.6　円柱、四角柱、三角柱の MgB_2 超伝導バルク磁石の捕捉磁場の温度依存性

Fig.4.7 に 30 mmφの円柱状バルク磁石から切り出した 1 辺 17 mm の三角柱バルク磁石の、25 K における磁場分布を示すが、等高線はやや丸みがかってはいるが、三角形になっていることが分かる。すなわち、任意形状のバルク磁石を切り出し加工により作製できれば、任意形状の磁場空間を創製できることが示唆された。

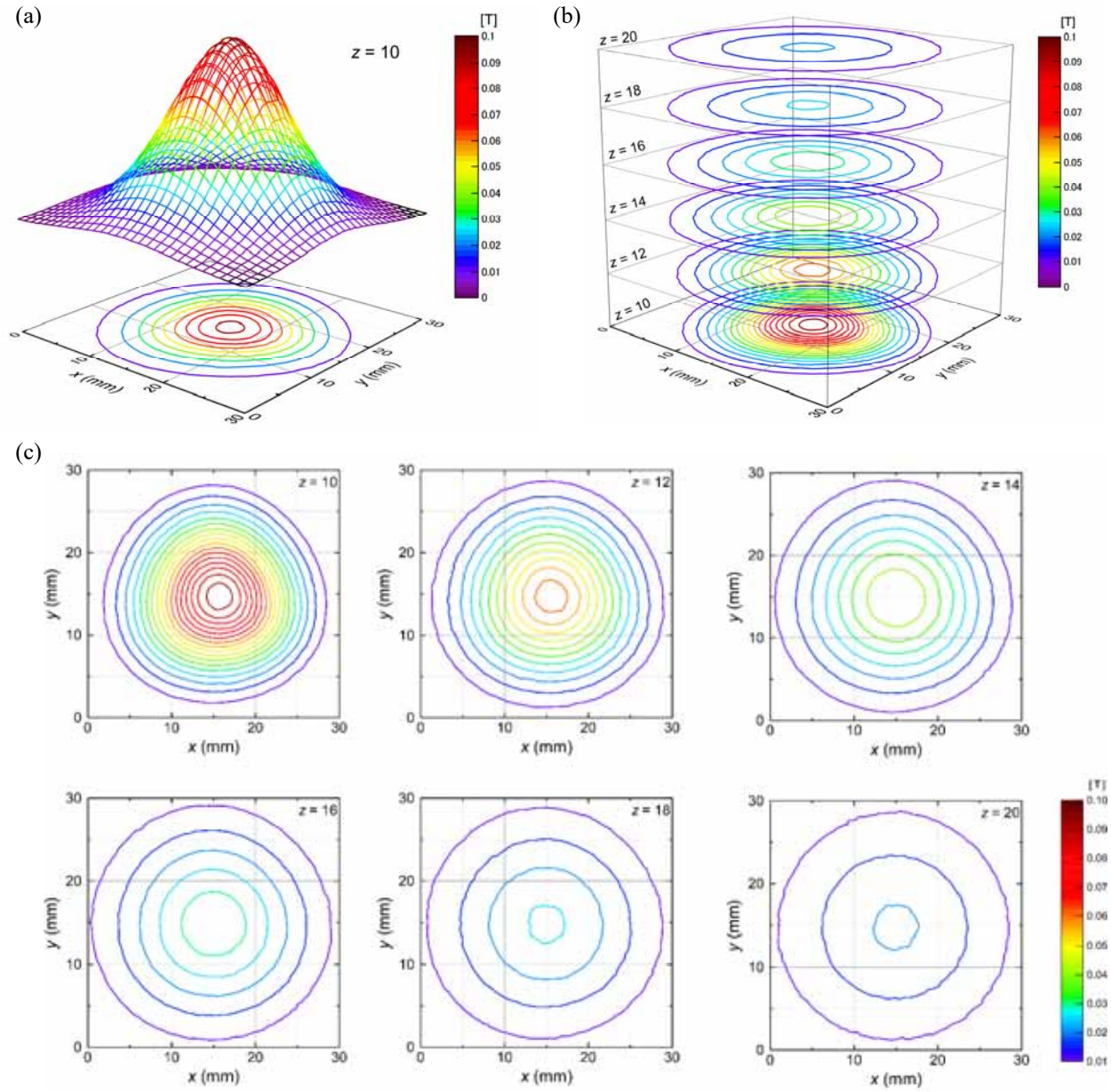


Fig.4.7　三角柱 MgB_2 超伝導バルク磁石の 25 K における磁場分布
（z は試料中心からの距離を指し、$z = 5$ mm が試料表面となる）

次にリング状に加工した MgB_2 超伝導バルク磁石の表面 2 mm 上方の磁場分布を測定した結果を Fig.4.8 に、z 軸上の依存性を Fig.4.9 に示す。サイズの違いはあるが、中心対称な分布が得られていることが分かる。また Fig.4.9 のリング加工前の超伝導バルク磁石(ϕ40×10 mm^t)の表面中心磁場値は 25 K において 1.4 T であり、加工後(ϕ22/40×10 mm^t)のリング中心磁場値は 0.63 T であり、ビオ・サバールの法則から推定される値と同等の値が得られており、加工によるダメージが入ってないことが分かる。Fig.4.10 に外部磁場が磁場均一性に与える影響を評価した結果を示すが、フル着磁かどうかに関わらず、中心部では同様な磁場均一度が得られていることが分かる。

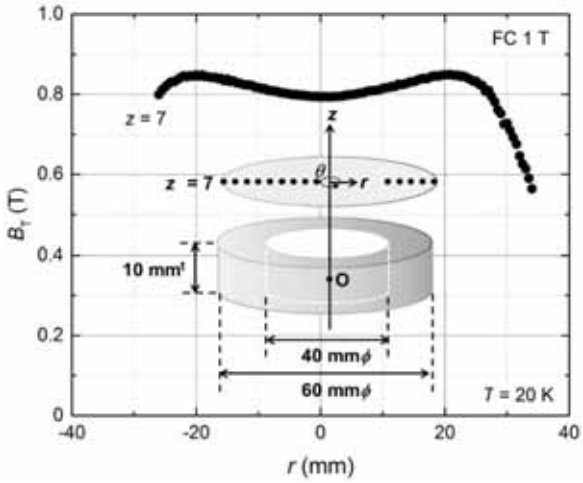


Fig.4.8　リング状 MgB_2 超伝導バルク磁石の表面 2 mm 上方の磁場分布

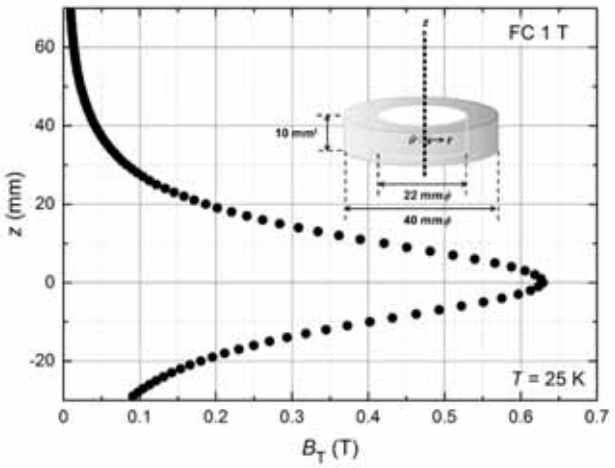


Fig.4.9　リング状 MgB_2 超伝導バルク磁石の軸上の磁場分布

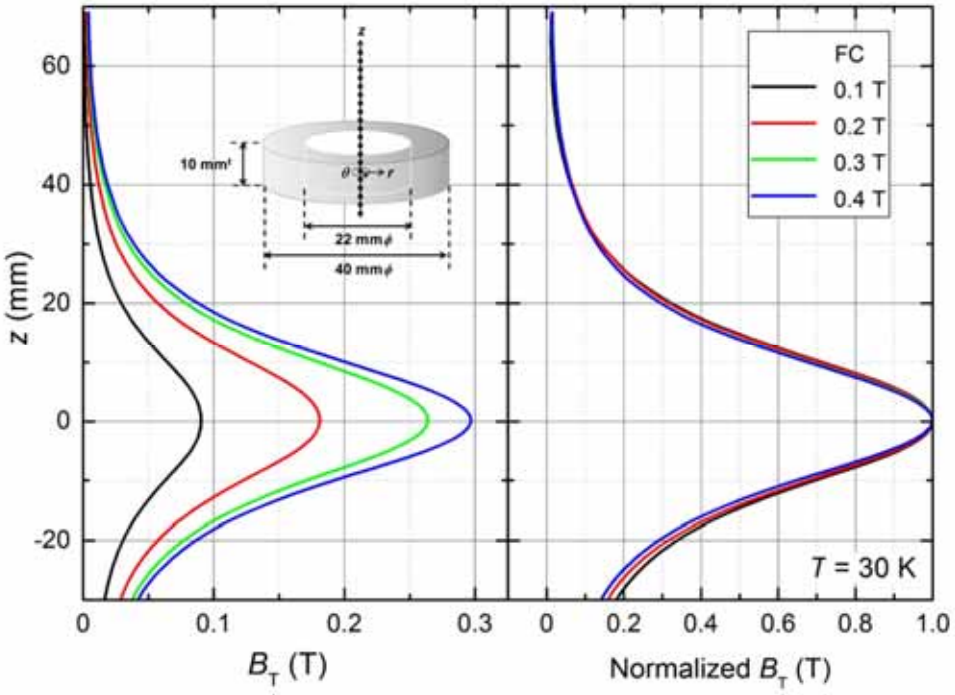


Fig.4.10　リング状 MgB_2 超伝導バルク磁石に与える印加磁場の影響

4.4 まとめ

本章では、機器応用の際に要求される、多種形状の超伝導バルク磁石の創製を目的とし、「加工性」、「形状自由度」の目標値をそれぞれ以下のように設定し、MgB_2 超伝導バルク磁石の開発を行った。

・加工性はセラミックスの RE123 ではできない、汎用機械加工による加工の実現

・形状自由度は結晶成長の制約を受ける RE123 ではできない、任意形状の実現

その結果、以下に示す 2 つのことが明らかになり、MgB_2 超伝導バルク磁石が「加工性」、「形状自由度」に優れていることを実証した。

・MgB_2 超伝導バルク磁石は汎用機械加工によりダメージを与えることなく、任意形状に加工ができることが明らかになった。また任意形状の MgB_2 超伝導バルク磁石はその形状に応じた磁場分布が得られることも明らかになった。

・試料のサイズに関わらず、同じ熱処理条件で作製できることを明らかにした。すなわち、目的形状の粉末成形体を作製すれば、目的形状の超伝導バルク磁石が得られることが明らかになった。また熱処理前の粉末成形体においても汎用機械加工が施せ、専用の金型を用いずに任意形状の粉末成形体を作製できることも明らかになった。

References

[1] 紀井俊輝, 吉田恭平, Negm Hani, Torgasin Konstantin, Suphakul Sikharin, 栂村勇輔, 犬飼元晴, 村田友哉, 全炳俊, 増田開, 大垣英明, “バルク超伝導体アレイによる磁場分布制御法,” 第 90 回 2014 年度秋季低温工学・超電導学会 講演概要集 (2014) 92.

[2] 紀井俊輝, “流体力学的手法を用いた超伝導電磁解析,” 第 92 回 2015 年度秋季低温工学・超電導学会 講演概要集 (2015) 142.

第5章　総括

この章では、本論文（要約）を締めくくるにあたって各章で得られた知見を総括し、本研究で得られた結論から高温超伝導バルク磁石の高品質化の指針を議論し、今後の課題などについて述べる。

5.1　本研究で得られた知見のまとめ

第 2 章『MgB_2 超伝導バルク磁石の創製』

本章では、「生産性」に優れた MgB_2 超伝導バルク磁石の開発に成功した。得られた知見の中で更なる高品質化の指針に繋がるものは、以下の 2 点である。

・MgB_2 は無配向の多結晶において超伝導バルク磁石として使え、広い熱処理条件において再現性良く作製可能である。

第 3 章『MgB_2 超伝導バルク磁石の高品質化』

本章では、「磁場強度」、「磁場均一性」、「磁場安定性」に優れた MgB_2 超伝導バルク磁石を製作することに成功した。得られた知見の中で更なる高品質化の指針に繋がるものは、以下の 3 点である。

・MgB_2 超伝導バルク磁石の磁場強度の温度依存性は 20 K を 1 とすると、おおよそ 1.5@5 K, 1.4@10 K, 1.2@15 K, 0.75@25 K, 0.5@30 K, 0.2@35 K となる。

・着磁温度より運転温度を低くすることで、超伝導バルク磁石の磁化緩和を抑制できる。

第 4 章『多種形状 MgB_2 超伝導バルク磁石の創製』

本章では、「加工性」、「形状自由度」に優れた MgB_2 超伝導バルク磁石を製作することに成功した。得られた知見の中で更なる高品質化の指針に繋がるものは、以下の 3 点である。

・MgB_2 超伝導バルク磁石は試料の形状や大きさに関わらず、同じ熱処理条件で作製できる。

・熱処理の有無にかかわらず、汎用機械加工により目的形状に加工ができる。

・任意形状の MgB_2 超伝導バルク磁石はその形状に応じた磁場分布が得られる。

5.2 総合討論

高温超伝導バルク磁石の高品質化とは、磁石特性としては「磁場強度」、「磁場均一性」、「磁場安定性」の観点から、また機器材料としては「加工性」、「形状自由度」、「生産性」、の観点から、高特性化を図るということである。このなかで、MgB_2 超伝導バルク磁石においては「磁場安定性」、「加工性」、「形状自由度」、「生産性」に関しては本論文で述べたようにすでに充分な性能が得られているので、ここでは「磁場強度」と「磁場均一性」の向上指針について議論することにする。MgB_2 超伝導バルク磁石は磁場強度の観点では RE123 超伝導バルク磁石（17 T@30 K）[1], [2]を上回ることはほぼ不可能なので、磁場均一性を維持した上で如何に磁場強度を向上させるのが大前提条件となる。

まずは周辺機器からの要件を述べた後に、高特性化の指針について以下に述べる。

「周辺機器からの要件」

現状、MgB_2 超伝導バルク磁石に対するパルス着磁技術が構築されていないので、着磁には超伝導マグネットが必要となる。実用化を想定するなら、汎用の無冷媒マグネットで着磁が行えることが条件となり、室温ボアが 50 mmϕで15 T, 100 mmϕで10 T, 150 mmϕで8 T程度が超伝導マグネットの仕様となる。すなわち磁場強度が 8 T までなら 100 mmϕまでの超伝導バルク磁石が着磁可能な寸法である。また持ち運び可能な小型冷凍機（重量<5 kg）では冷凍能力 1.5 W@25.5 K 程度のものが技術的にはすでに達成されており[3]、運転温度を 25 K 以上で運用できればコンパクトなシステムを構築することができる。それ以下の運転温度では 2 段冷凍機を使用する必要があり、設備が大掛かりになるが冷凍能力 1 W@4 K 程度のものが汎用品として入手可能である。

「磁場均一性の向上」

2.3.3 で述べたように MgB_2 超伝導バルク磁石は試料内でほぼ一様な超伝導特性を有しており、わずかなズレは一軸プレスによる試料内の実効プレス圧の差と Mg 蒸気の表面からわずかに流出と起因すると考えられる。前者は試料内の実効プレス圧の差をなくす必要があり、CIP 成形（Cold Isostatic Pressing, 冷間静水圧加圧）などを用いれば解決できる。後者は高さ方向に厚く製作し、組成ズレが起きている上面、底面部分を捨てるという対策が考えられる。「試料の形状や大きさに関わらず、同じ熱処理条件」で作製できる MgB_2 だからこそ、比較的簡単に本手法を採用できる。また容器を溶接で完全密封する手法なども有効である。いずれの手法においてもコストが増加する方向になるので、必要な磁場均一性とコストの関係で最適な手法は決定される必要がある。

「磁場均一性を維持したままの磁場強度の向上」

超伝導バルク磁石の磁場強度は大まかには電流密度と磁石の直径に比例するので、電流密度と直径を大きくすればよいと考えられる。詳細について以下にまとめる。

<u>大型化</u>

MgB_2 超伝導バルク磁石は「試料の形状や大きさに関わらず、同じ熱処理条件」で作製可能な

ので、機器側の裕度があるならば、直径を大きくするのは良い手法と思える。しかしながら 4.3.1 で述べたように、直径が 50 mm より大きい場合は不可逆磁場の影響で平均 J_c が抑制されており、厚み 10 mm で考えた場合、100 mmϕの試料でも最大でも 2 T@25 K 程度の磁場強度しか得られないと思われる。また運転温度を下げても、温度依存性から 4 T@5 K 程度の磁場強度しか得られないと思われる。すなわち厚みを厚くすることで少し磁場強度が稼げるとしても、大型化による磁場強度の向上は 5 T@5 K, 3 T@25 K 程度が限界と考えられる。

電流密度向上

4.3.1 で述べたように、大型化した際の捕捉磁場の抑制因子は不可逆磁場となっている。そのため不可逆磁場を向上させるには、高磁場領域の J_c を向上させる、もしくは全体の J_c を向上させる、の 2 つの手法が考えられる。

前者は、試料に欠陥を導入して平均自由行程を短縮することにより向上するので、元素置換が有効であり、特に C 置換が MgB_2 に対し、広く行われている。しかしながら B_4C, SiC などを用いた C 置換の予察実験では試料内で C 置換が均一には起こらなかったので、C 置換が試料全体に均一に分散する工夫を行う必要がある。筆者が有望と考えているのは、あらかじめ B 粉末に C をコーティングする手法[4], [5]で、MgB_2 の B 原子サイトの C 原子置換が均一に得られると考えられ、磁場均一性も維持することが期待される。

後者はピニングセンターである粒界を増やすこと、コネクティビティを高くすること、相対密度を高くすること、運転温度を下げることが有効であると考えられる。まず原料粉末の B の粒径が小さいもの[4]を使うことで、MgB_2 粒の粒径も小さくなり、粒界が増え、またコネクティビティも接触面積が大きくなることからよくなると考えられる。またプレス圧力を高くするほど、また原料粉末の粒径比を大きくするほど[6]-[13]、相対密度の向上、コネクティビティの向上が図れると考えられる。

premix 法（MgB_2 や MgB_4 の混合）は相対密度の向上に寄与するが、磁場均一性を下げる方向にも寄与するので、お勧めできない。また拡散法は Mg 粉末による空隙が発生せず、相対密度が高くなるが、融液の拡散と MgB_2 の生成が同時に起こるため、バルク磁石のような大きな試料の場合、内部まで反応が起こりづらく、磁場均一性が低下するという問題がある。また予察実験で行った ex-situ 法の超伝導バルク磁石は、相対密度は高かったが、コネクティビティが悪く、磁場強度が低かった。MgB_2 粉末自体を粒径の小さい B から作製することでコネクティビティが向上した報告[14]があり、今後の進展次第では有望な手法となる可能性がある。

ホットプレス（1 軸加圧）、HIP（等方加圧）、SPS（真空中焼成）法などの加圧焼成法を用いれば原理的には相対密度が 100%に近い試料が得られ、磁場強度も最大 2 倍程度の値が得られることが期待される。しかしながら、作製プロセスが複雑になることに加え、試料が不均一になりやすいので磁場均一性を維持する工夫も必要となる。

「応用機器に向けて」

超伝導バルク磁石の各種機器応用を想定した場合、機器システムとしての高特性化が求められる。しかしながら、機器として高特性化を求めることが、必ずしも超伝導バルク磁石の高品質化

が求められているわけではないことに注意したい。すなわち、当然機器ごとに超伝導バルク磁石に要求される仕様は異なってくるので、どの要素がどこまで悪くても許容されるかという観点も非常に重要になる。例えばドラッグデリバリーシステム応用では、磁場均一性を犠牲にしても、高い磁場強度を必要とする。そういった観点で考えると、本論文の結果から、創製した MgB_2 超伝導バルク磁石だけが有するセールスポイントは「磁場均一性が高いこと」、「多種形状バルク磁石が作製可能であること」、「高い生産性でバルク磁石が作製可能であること」になる。これら特徴を磨き、さらに小型冷凍機でシステムが成立させることが、MgB_2 超伝導バルク磁石の各種応用機器の実現に繋がるものと思われる。

References

[1] M. Tomita and M. Murakami, "High-temperature superconductor bulk magnets that can trap magnetic fields of over 17 tesla at 29 K," *Nature* **421** (2003) 517-520.

[2] J. H. Durrell, A. R. Dennis, J. Jaroszynski, M. D. Ainslie, K. G. B. Palmer, Y. H. Shi, A. M. Campbell, J. Hull, M. Strasik, E. E. Hellstrom and A. D. Cardwell, "A trapped field of 17.6 T in melt-processed, bulk Gd-Ba-Cu-O reinforced with shrink-fit steel," *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014) 0820001.

[3] D. E. Keiter, R. Z. Unger and K. B. Wilson, "Sunpower Cryotel™ Cryocoolers and Pulse Tube Cryocoolers," *Website of Sunpower Inc.* (2005).
(http://sunpowerinc.com/wp-content/uploads/2014/08/Doc0095-Sunpower-Cryotel%E2%84%A2-Cryocoolers-and-Pulse-Tube-Cryocoolers.pdf)

[4] Website of Pavezyum (http://www.pavezyum.com/)

[5] 熊倉浩明, 葉術軍, 松本明善, 長谷川明, "コロネン熱分解でカーボンコートした硼素粉末により作製した MgB_2 線材," 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 (2015), 10-107.

[6] 伊藤孝至, 鰐部吉基, 板尾弘, "2 成分粒子群のランダム充てんモデルによる充てん密度の解析," 日本金属学会誌 **50** (1986) 475-479.

[7] 鰐部吉基, 伊藤孝至, "粉末冶金法の物理化学における原点—粉粒体の製品化プロセスにおけるキャラクタリゼーション—," 鉄と鋼 **74** (1988) 1526-1534.

[8] 中尾隆志, 藤田睦博, "等球径ランダム充填の配位数と間隙率関係について," 水工学論文集 **39** (1995) 273-278.

[9] M. Suzuki, H. Kada and M. Hirota, "Effect of Size Distribution on Relation Between Coorination Number and Void Fraction of Spheres in Randomly Packed Bed," *Adv. Pow. Tech.* **10** (1999) 353-365.

[10] M.Suzuki, H.Sato, M.Hasegawa and M.Hirota, "Effect of Size Distribution on Tapping Properties of Fine Powder," *Pow. Tech.* 118 (2001) 53-57.

[11] 岡屋克則, 玉井雄一朗, 定木淳, 藤田豊久, "形状と粒度分布による 2 次元粒子の充填特性," 粉体工学会誌 **45** (2008) 213-219.

[12] F. Zamponi, "Packings close and loose," *nature* **453** (2008) 606-607.

[13] C. Song, P. Wang and H. A. Makse, "A phase diagram for jammed matter," *nature* **453** (2008) 629-632.

[14] 水谷俊介, "微細組織制御による *ex-situ* MgB_2 材料の高特性化," 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (2015).

謝辞

本研究は東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻 岸尾研究室と公益財団法人鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 超電導応用研究室の共同研究のもとで実施されたものであり、本研究の一部は日本学術振興会 科学研究費助成事業（23246110, 24300185, 16H01860）の助成を受けて実施したものである。

本研究を遂行するにあたり、岸尾光二教授、下山淳一准教授（現：青山学院大学 教授）、鉄道総合技術研究所の富田優研究室長より賜りました御指導と御鞭撻、並びに多くの御配慮に対し、心より感謝申し上げます。

またご多忙のおり、幅広い視点から本論文を精査していただくとともに、有益なご教示を賜りました東京大学大学院工学系研究科 宮山勝教授、野口祐二准教授、同新領域創成科学研究科 大崎博之教授、九州工業大学情報工学研究院小田部荘司教授に深く感謝の意を表します。

本研究に対して貴重なご助言及び技術指導を賜りました荻野拓講師、山本明保助教（現：東京農工大学 特任准教授）に感謝致します。また本研究の数多くの実験を共同で実施した鉄道総合技術研究所の赤坂研究員には何とお礼を申し上げてよいのか、感謝の言葉もありません。

本研究を遂行し、学位論文をまとめるにあたり協力、激励して下さいました岸尾研究室の皆様、鉄道総合技術研究所の職員、実習生の皆様に感謝致します。特に明星大学博士後期課程の西原太一氏には本研究の黎明期からご協力頂き、試行錯誤していた時代を乗り越えられたのも、偏に氏のご協力の賜物と心から感謝申し上げます。

最後に私事であることをご容赦頂き、私を温かく見守り続けてくれました父、母、兄、姉、妹、祖父、祖母、叔母、従弟、姪に心から感謝申し上げます。

2017 年 2 月

石原　篤

発表論文リスト

1. “Rare-earth-dependent magnetic anisotropy in $REBa_2Cu_3O_y$”
A.Ishihara, S. Horii, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, H. Ogino, J. Shimoyama, K. Kishio
Applied Physics Express **1** (2008) 031701.

2. “Elucidation of crystal-chemical determination factor of magnetic anisotropy in HTSC”
A. Ishihara, S. Horii, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, H. Ogino, J. Shimoyama, K. Kishio
IEEE Transactions on Applied Superconductivity. **19** (2009) 2965-2969.

3. “Optimization of the fabrication process for high trapped field MgB_2 bulks”
M. Muralidhar, A. Ishihara, K. Suzuki, Y. Fukumoto, A. Yamamoto, M. Tomita
Physica C **494** (2013) 85-88.

4. “Recent developments in melt processed Gd-123 and MgB_2 materials at RTRI”
M. Muralidhar, A. Ishihara, K. Suzuki, Y. Fukumoto, A. Yamamoto, M. Tomita
Physica C **496** (2014) 5-10.

5. “Permanent magnet with MgB_2 bulk superconductor”
A. Yamamoto, A. Ishihara, M. Tomita, K. Kishio
Applied Physics Letters **105** (2014) 032601.

6. “Evaluation of Temperature Dependence of Magnetic Field Distributions of Bulk Superconductor Annuli”
M. Tomita, Y. Fukumoto, A. Ishihara, T. Akasaka, H. Ohsaki, M. Sekino
IEEE Transactions on Applied Superconductivity **26** (2016) 8801304.

7. “Superior homogeneity of trapped magnetic field in superconducting MgB_2 bulk magnets”
A. Ishihara, T. Akasaka, M. Tomita, K. Kishio
Superconductor Science and Technology **30** (2017) 035006.

8. “小型 NMR マグネット用超電導磁石の開発”
富田優, 石原篤, 岩佐幸和, 福本祐介, 赤坂友幸
低温工学 **52** (2017) 18-24.

参考論文リスト

1. "Tri-axial Grain Orientation of $Y_2Ba_4Cu_7O_y$ Achieved by the Magneto-science Method"
T. Fukushima, S. Horii, H. Ogino, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, A. Ishihara, J. Shimoyama, K. Kishio
Applied Physics Express **1** (2008) 111701.

2. "3-dimensional grain orientation of RE-Ba-Cu-O superconductors using a modulated oval magnetic field"
T. Fukushima, S. Horii, T. Uchikoshi, H. Ogino, A. Ishihara, T. S. Suzuki, Y. Sakka, J. Shimoyama, K. Kishio
IEEE Transactions on Applied Superconductivity **19** (2009) 2961-2964.

3. "Magnetic orientation and magnetic anisotropy in paramagnetic layered-oxides containing rare-earth ions"
S. Horii, A. Ishihara, T. Fukushima, T. Uchikoshi, H. Ogino, T. S. Suzuki, Y. Sakka, J. Shimoyama, K.Kishio
Science and Technology of Advanced Materials **10** (2009) 014604.

4. "A low-cost batch process for high-performance melt-textured GdBaCuO pellets"
M. Muralidhar, M. Tomita, K. Suzuki, M. Jirsa, Y. Fukumoto, A. Ishihara
Superconductor Science and Technology **23** (2010) 45033.

5. "Novel seeds applicable for mass processing of LRE-123 single-grain bulks"
M. Muralidhar, K. Suzuki, A. Ishihara, M. Jirsa, Y. Fukumoto, M. Tomita
Superconductor Science and Technology **23** (2010) 124003.

6. "Mass Production of Low-Cost GdBaCuO Bulk Superconductors Using a Novel Seed in the Batch Process"
M. Muralidhar, K. Suzuki, Y. Fukumoto, A. Ishihara, M. Tomita
IEEE Transactions on Applied Superconductivity **21** (2011) 2702-2705.

7. "High performance batch production of $LREBa_2Cu_3O_y$ using novel thin film Nd-123 seed"
M. Muralidhar, K. Suzuki, Y. Fukumoto, A. Ishihara, M. Tomita,
Physica C **471** (2011) 834-839.

8. "Non-destructive magneto-strain analysis of $YB_2Cu_3O_y$ superconducting magnets using neutron diffraction in the time-of-flight mode"
M. Tomita, M. Muralidhar, K. Suzuki, A. Ishihara, Y. Fukumoto, K. Osamura, S. Machiya, S. Harjo
Journal of Applied Physics **112** (2012) 63923.

9. “Magnetic Alignment in $REBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ Compounds”
   S. Horii, T. Ugawa, M. Haruta, A. Ishihara, J. Shimoyama
   IEEE Transactions on Applied Superconductivity **23** (2013) 7200904-7200908.

学会発表リスト

（国内会議）

1. “MgB_2 超電導バルク磁石の熱処理条件の最適化”
   富田優, 赤坂友幸, 石原篤, 山本明保, 下山淳一, 岸尾光二
   2012 年度第 86 回秋季低温工学・超電導学会（いわて県民情報交流センター［アイーナ］）
   ポスター発表（2P-p12）, 2012 年 11 月 8 日

2. “MgB_2 超電導バルク磁石の捕捉磁場の熱処理温度依存性”
   赤坂友幸, 石原篤, 富田優, 山本明保, 下山淳一, 岸尾 光二
   2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会（神奈川工科大学）
   ポスター発表（28a-PB1-1）, 2013 年 3 月 28 日

3. “4 テスラ級 MgB_2 超電導バルク磁石の開発”
   石原篤, 赤坂友幸, 富田優, 山本明保, 杉野翔, 岸尾光二
   2013 年度第 88 回低温工学・超電導学会研究発表会（ウィンクあいち）
   口頭発表（1D-p07）, 2013 年 12 月 4 日

4. “MgB2 超電導バルク磁石の捕捉磁場分布”
   石原篤, 赤坂友幸, 富田優, 山本明保, 杉野翔, 岸尾光二
   2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会（青山学院大学）
   ポスター発表（19a-PG2-2）, 2013 年 3 月 19 日

5. “MgB2 超電導バルク磁石の磁束密度分布の評価”
   2014 年度第 89 回低温工学・超電導学会研究発表会（タワーホール船堀）
   石原篤, 赤坂友幸, 富田優, 山本明保, 杉野翔, 岸尾光二
   ポスター発表（2P-p07）, 2014 年 5 月 27 日

6. “MgB_2 超電導バルク磁石の機械加工と捕捉磁場特性”
   2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会
   石原篤, 赤坂友幸, 富田優, 山本明保, 杉野翔, 岸尾光二
   ポスター発表（18a-PB6-20）, 2014 年 9 月 18 日

7. “MgB2 超電導バルク磁石の捕捉磁場の距離依存性”
   2014 年度第 90 回低温工学・超電導学会研究発表会（コラッセふくしま）
   石原篤, 赤坂友幸, 富田優, 山本明保, 杉野翔, 岸尾光二
   ポスター発表（1P-p18）, 2014 年 11 月 5 日

8. “多種形状 MgB_2 超電導バルク磁石の捕捉磁場分布”
2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会（東海大学）
石原篤, 赤坂友幸, 富田優, 山本明保, 岸尾 光二
ポスター発表（12a-P9-13）, 2015 年 3 月 12 日

9. “リング状バルク超電導体における空間磁束密度分布の温度依存性評価”
2015 年度第 91 回低温工学・超電導学会研究発表会（産総研共同講堂）
石原篤, 赤坂友幸, 福本祐介, 富田優, 禹泰城, 関野正樹, 大崎博之
ポスター発表（1P-p10）, 2015 年 5 月 27 日

10. “冷凍機冷却によるリング状 MgB_2 超電導バルク磁石の性能評価”
2015 年第 76 回応用物理学会秋季学術講演会（名古屋国際会議場）
石原篤, 赤坂友幸, 富田優, 岸尾光二
ポスター発表（14a-PA3-21）, 2015 年 9 月 14 日

11. “多種形状 MgB_2 超電導バルク磁石の空間磁束密度分布評価 (2)”
2015 年度第 92 回低温工学・超電導学会研究発表会（姫路商工会議所）
石原篤, 赤坂友幸, 富田優, 岸尾光二
ポスター発表（2P-p06）, 2015 年 12 月 2 日

12. “冷凍機冷却による半円状 MgB_2 超電導バルク磁石の性能評価”
2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会（東工大）
石原篤, 赤坂友幸, 富田優, 岸尾光二
ポスター発表（20a-P3-18）, 2016 年 3 月 20 日

13. “MgB_2 バルク磁石の捕捉磁場の試料密度依存性”
2016 年度第 93 回低温工学・超電導学会研究発表会（タワーホール船堀）
石原篤, 赤坂友幸, 恩地太紀, 富田優, 岸尾光二
ポスター発表（2P-p06）, 2016 年 5 月 31 日

14. “MgB_2 バルク磁石の超電導特性の試料密度依存性”
2016 年 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会（朱鷺メッセ）
石原篤, 赤坂友幸, 恩地太紀, 富田優, 岸尾光二
ポスター発表（14a-P4-39）, 2016 年 9 月 14 日

（国際会議）

1. “MgB_2 superconducting bulk for permanent magnet applications”
   11th European Conference on Applied Superconductivity (Magazzini del Cotone, Genova, Italy)
   M. Tomita, A. Ishihara, T. Akasaka, M. Muralidhar, A. Yamamoto, K. Kishio
   Oral (2A-MA-O), September 17th, 2013

2. “Development of MgB_2 superconducting bulk for novel permanent magnet applications”
   Applied Superconductivity Conference 2014 (Charlotte Convention Center, Charlotte, America)
   A. Ishihara, T. Akasaka, M. Tomita, A. Yamamoto, S. Sugino, K. Kishio
   Oral (4MOr2C-03), August 17th, 2014

3. “Evaluation of trapped field property in MgB2 superconducting bulk”
   The 15th IUMRS-International Conference in Asia (Fukuoka University, Fukuoka, Japan)
   M. Tomita, A. Ishihara, T. Akasaka, A. Yamamoto, S. Sugino, K. Kishio
   Oral (C9-O28-003), August 28th, 2014

特許

1. “MgB_2 超電導バルク磁石の製造方法、および MgB_2 超電導バルク磁石”
   富田優, 石原篤, 山本明保, 下山淳一, 岸尾光二
   特許 5602588, 特開 2012-099564, 特願 2010-244166