

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6775215号
(P6775215)

(45) 発行日 令和2年10月28日(2020.10.28)

(24) 登録日 令和2年10月8日(2020.10.8)

(51) Int. Cl.		F I			
H01F	6/06	(2006.01)	H01F	6/06	140
B22F	3/00	(2006.01)	B22F	3/00	F
C22C	1/04	(2006.01)	C22C	1/04	F

請求項の数 21 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-551334 (P2017-551334)	(73) 特許権者	515254998
(86) (22) 出願日	平成28年4月1日(2016.4.1)		ザ フロリダ ステイト ユニバーシティー
(65) 公表番号	特表2018-512737 (P2018-512737A)		ー リサーチ ファウンデーション, イン
(43) 公表日	平成30年5月17日(2018.5.17)		ンコーポレイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/025648		THE FLORIDA STATE U
(87) 国際公開番号	W02016/161336		NIVERSITY RESEARCH
(87) 国際公開日	平成28年10月6日(2016.10.6)		FOUNDATION, INCORPO
審査請求日	平成31年4月1日(2019.4.1)		RATED
(31) 優先権主張番号	62/141,659		アメリカ合衆国 フロリダ州 32310
(32) 優先日	平成27年4月1日(2015.4.1)		タラハシー, レビー アベニュー 2
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(73) 特許権者	503360115
			国立研究開発法人科学技術振興機構
			埼玉県川口市本町四丁目1番8号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄系超伝導永久磁石およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

超伝導多結晶バルクを含む超伝導永久磁石であって、
前記超伝導多結晶バルクは、アルカリ土類金属と、鉄原子と、1つ以上のプニクチドとを含み、

前記超伝導多結晶バルクの結晶粒は、1.0 μmより小さく、

前記超伝導永久磁石は、4.0 Kより低い温度で、最大で1 Tより大きい磁場を捕捉でき

る。
前記超伝導多結晶バルク中には、BaXO₃ [Xは、Zr、Sn、Hf及びTiからなる群から選択される少なくとも一種の元素である。]で表される化合物からなる粒径30 nm以下のナノ粒子が、1 × 10²¹ m⁻³以上の体積密度で分散していない、
超伝導永久磁石。

【請求項 2】

前記超伝導永久磁石は、超伝導多結晶バルクディスクのスタックを含む、
請求項 1 に記載の超伝導永久磁石。

【請求項 3】

前記超伝導多結晶バルクは、層状構造を構成する鉄原子の正方格子を含む、
請求項 1 に記載の超伝導永久磁石。

【請求項 4】

前記超伝導多結晶バルクは、1つ以上の多結晶円筒のスタックを更に含む、

請求項 1 に記載の超伝導永久磁石。

【請求項 5】

前記超伝導多結晶バルクは、非テクスチャ構造の多結晶化合物を含む、
請求項 1 に記載の超伝導永久磁石。

【請求項 6】

前記超伝導多結晶バルクは、テクスチャ構造の多結晶化合物を含む、
請求項 1 に記載の超伝導永久磁石。

【請求項 7】

前記永久磁石の所定領域内で、空間的かつ時間的に、略均一に磁場が分布している、
請求項 1 に記載の超伝導永久磁石。

10

【請求項 8】

前記超伝導多結晶バルクは、ビッカース硬度が 1 GPa より大きい多結晶化合物を含む

請求項 1 に記載の超伝導永久磁石。

【請求項 9】

前記超伝導多結晶バルクは、 $1 \text{ MPa m}^{0.5}$ より大きい破壊靱性を示す多結晶化合物
を含む、

請求項 1 に記載の超伝導永久磁石。

【請求項 10】

磁力線群に対して垂直な平面において、磁力線群の中心から前記平面のエッジまでの最
短距離が 1 mm 以上 10000 mm 以下である、

20

請求項 1 に記載の超伝導永久磁石。

【請求項 11】

導電体材料または絶縁体材料との複合材を形成する、

請求項 1 に記載の超伝導永久磁石。

【請求項 12】

超伝導多結晶バルクを含む超伝導永久磁石であって、

前記超伝導永久磁石の前記超伝導多結晶バルクは、少なくとも 1 つの超伝導多結晶バルク
ディスクをさらに含み、

前記少なくとも 1 つの超伝導多結晶バルクディスクは、

30

層状構造を構成する鉄原子の正方格子と、

1 つ以上のプニクチドと、

アルカリ土類金属とを含み、

前記少なくとも 1 つの超伝導多結晶バルクディスクの結晶粒は、 $1.0 \mu\text{m}$ より小さく、

前記超伝導永久磁石は、 40 K より低い温度で、最大で 1 T より大きい磁場を捕捉でき

前記超伝導多結晶バルク中には、 BaXO_3 [X は、Zr、Sn、Hf 及び Ti からなる群から選択される少なくとも一種の元素である。] で表される化合物からなる粒径 30 nm 以下のナノ粒子が、 $1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 以上の体積密度で分散していない、

超伝導永久磁石。

40

【請求項 13】

前記少なくとも 1 つの超伝導多結晶バルクディスクは、2 つ以上の超伝導多結晶バルク
ディスクを含む超伝導多結晶バルクディスクのスタックを含む、請求項 12 に記載の超伝
導永久磁石。

【請求項 14】

前記超伝導多結晶バルクの半径は、 5 mm 以上である、

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の超伝導永久磁石。

【請求項 15】

請求項 1 又は請求項 12 に記載の超伝導永久磁石の製造方法であって、

鉄系粉末を準備するステップと、

50

前記鉄系粉末を第1容器内で圧縮するステップと、
 前記鉄系粉末を第2容器内で熱処理して前記超伝導多結晶バルクを得るステップと、
 4.0 Kより低い温度で前記超伝導多結晶バルクを磁化して前記超伝導永久磁石を得るス
 テップと、を含む
 方法。

【請求項16】

前記第1容器と前記第2容器は同じ容器である、
 請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記第1容器と前記第2容器は異なる容器である、
 請求項15に記載の方法。

10

【請求項18】

前記超伝導多結晶バルクを磁化して前記超伝導永久磁石を得るステップは、
 磁場、パルス磁場、電場または電磁場を用いて前記超伝導多結晶バルクを磁化するス
 テップをさらに含む、
 請求項15に記載の方法。

【請求項19】

前記超伝導多結晶バルクは、層状構造を構成するFeの正方格子を含む、
 請求項15に記載の方法。

【請求項20】

前記超伝導多結晶バルクは、As、P、S、Se、Te、FまたはOを含むアニオン原
 子の1つ以上をさらに含む、
 請求項15に記載の方法。

20

【請求項21】

請求項1～14のいずれか1項に記載の超伝導永久磁石を備える磁気共鳴装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2015年4月1日に出願され、発明の名称が "Iron Pnictide Bulk Super
 conducting Magnet and Method of Manufacture" である米国仮出願（出願番号：第62
 / 141, 659号）を基礎とする優先権を主張する。同仮出願は、参照によりその全体
 が本明細書に組み込まれる。

30

【0002】

（米国政府の利益に関する声明）

本発明は、米国国立科学財団の材料研究所により与えられた認可番号DMR1306785、DMR1
 157490の下に、米国政府の支援によりなされた。米国政府は、本発明に一定の権利を有す
 る。

【0003】

本発明は、超伝導材料、特に、鉄系超伝導永久磁石材料に関する。

【背景技術】

40

【0004】

永久磁石が生成可能な磁場は最大1テスラ程度であり、ジェネレータ、モータ、フライ
 ホイール、磁気浮揚、磁気共鳴映像法(MRI)および研究用の磁石といったより高磁場
 が必要となる用途には不十分である。1テスラを超える磁場を生成するためには電磁石を
 利用する必要があるが、こうした技術を実現するにはコストが大幅に増大する。

【0005】

2008年に鉄系超伝導体が発見されてから、この超伝導体の合成と研究に多くの研究
 が行われてきた。研究の多くは、鉄系超伝導体を持つさまざまな用途に対する非常に魅力
 的な特性の報告、例えば異方性が小さいこと(約1~2)、臨界磁場が大きいこと(90
 Tより大きい)、および、固有の臨界電流密度(1MAcm⁻²(0T, 4.2K)より

50

大きい)が動機になって行われている。残念なことに、発見されたすぐ後、鉄系超伝導材料では、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO)などの希土類バリウム Cuprate (REBCO)材料と同様に、粒界が電流をブロックすることがわかった(ただし、REBCOよりブロックの程度は低い)。注目すべきことに、細粒の、ランダム配向のKドーブ $BaFe_2As_2$ ($Ba122$)が合成されて、約 10 kA cm^{-2} (4.2 K , 10 T)の巨視的(global)臨界電流密度を有し、Kドーブ $Ba122$ および $SrFe_2As_2$ ($Sr122$)のテクスチャ構造の(textured)テープが現在製造されて、 J_c がさらに1桁増加している。

【0006】

機械的に強化された超伝導REBCO (Gd-Ba-Cu-O)材料が記録的なレベルの捕捉磁場(最大17.6テスラ)を生成することが当業者に知られているが、これら磁氣的に強化された超伝導材料では、当該材料内では粒界が電流をブロックすることから大きさが制限され(半径50mm以下)、当該材料から成るサンプルは単結晶として成長させざるを得ず、これにより粒界がなくなる。超伝導体と対照的に、 MgB_2 は、固有の電流ブロックを受けないため、直径が大きい多結晶バルクとして製造でき、磁場を捕捉することができる。一方、 MgB_2 の捕捉磁場は約3Tに制限されることが示されている。これは高磁場用途としては不相当である。

【0007】

したがって、高い形状自由度(geometric versatility)を有し、低温での高磁場の捕捉性が向上した超伝導材料が必要とされている。

【発明の概要】

【0008】

本発明は、ドーブされた超伝導化合物(AE) Fe_2As_2 から合成された多結晶材料を提供する。ここで、AEはアルカリ土類金属(Ba、Sr、MgおよびCa)を表す。本発明のバルク材料は、超伝導状態で誘導電流によって磁化され、これによりバルク材料の大きさに対応するバルク捕捉磁化を生じさせることができる。捕捉磁場の大きさは、1Tを超えることが実証されており、技術の進歩により10Tを超えると予想されている。これは、永久磁石および現在知られている他の超伝導多結晶バルクの能力を大きく凌ぐものである。本発明の鉄系多結晶超伝導永久磁石では、超伝導状態に入ると、内部に磁場を励起するための外部電力を加えなくとも、磁場が自発的に励起される。

【0009】

具体的な実施形態では、本発明は、約40Kより低い温度で約1Tより大きい磁場を生じさせる鉄系多結晶超伝導永久磁石を提供する。

前記鉄系多結晶は、層状構造を構成するFeの正方格子を含む。

前記鉄系多結晶は、As、P、S、Se、Te、FまたはOを含む、1つ以上のアニオン原子をさらに含んでもよい。

【0010】

追加的な実施形態では、鉄系多結晶を含む超伝導永久磁石の製造方法であって、鉄系粉末を準備するステップと、

前記鉄系粉末を第1容器内で圧縮するステップと、

前記鉄系粉末を第2容器内で熱処理するステップと、

約40Kより低い温度で前記鉄系多結晶を磁化して鉄系多結晶超伝導永久磁石を得るステップと、を含む

方法が提供される。

前記鉄系多結晶を磁化して鉄系多結晶超伝導永久磁石を得るステップは、磁場、パルス磁場、電場または電磁場を用いて前記鉄系多結晶を磁化するステップをさらに含んでもよい。

【0011】

したがって、本発明は、高い形状自由度を有し、低温での高磁場の捕捉性が向上した超伝導材料を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

本発明を十分に理解するために、添付の図面に関連付けつつ、以下の詳細な説明を参照する。

【0013】

【図1A】本発明の実施形態に係る例示的な超伝導永久磁石の多結晶を示す。

【図1B】本発明に係る鉄系多結晶超伝導永久磁石の結晶構造を示す。

【図2】本発明の実施形態に係る例示的な鉄系多結晶超伝導永久磁石の磁場に対する寸法を示す。

【図3A】本発明の実施形態に係る、ディスク形状を有するKドープBa122バルクサンプル（直径10mm、厚さ3.7mm）の研磨表面の光学顕微鏡画像を示す。

【図3B】本発明の実施形態に係る、サンプルが120mTの下で磁場中冷却された、11Kにおける残留（Happ=0）磁気光学画像を示す。

【図3C】本発明の実施形態に係る、サンプルが120mTの下で磁場中冷却された、20Kにおける残留（Happ=0）磁気光学画像を示す。

【図4】5Kで磁場中冷却されたバルクサンプルスタックについての、増加する温度の関数としての捕捉磁場と、サンプルおよびホールプローブの配置の簡易模式図を示す。

【図5】本発明の実施形態に係る、5Kで得られた磁気ヒステリシスループを示す。

【図6A】本発明の実施形態に係る、H2での、5Kにおける、捕捉磁場の磁気クリーブの時間依存性を示す。

【図6B】本発明の実施形態に係る、H2での、時間の関数としての、5, 10および20Kにおける、正規化された捕捉磁場の磁気クリーブを示す。

【図7A】本発明の実施形態に係る、Ba122、アンドープMgB2、およびCドープMgB2バルクについての、印加された磁場に対する臨界電流密度を示す。ここで、破線は、外挿されたデータである。

【図7B】本発明の実施形態に係る、図7A中のデータから算出された、KドープBa122およびMgB2の多結晶バルクについての、半径に対する最大捕捉磁場を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

永久磁石は、その磁気飽和により制限を受けるので、1Tより大きい磁場を生成することはできない。ただし、超伝導体の内部では誘導永久電流がトラップ（捕捉）され、バルク内を流れる電流ループの大きさに相当する磁場（ $B^{trapped}$ ）が生成する。

【0015】

【数1】

$$B^{trapped} = A\mu_0 J_c^{bulk} r$$

【0016】

ここで、Aは幾何学的因子であり、 μ_0 は真空の透磁率であり、 J_c^{bulk} はバルク臨界電流密度（または巨視的に循環する(globally circulating)臨界電流密度）であり、 r はサンプルの半径である。

高磁場バルク磁石は、高い J_c^{bulk} と大きい r を有し、明確に定義された形状を有していることが必要である。したがって、磁場捕捉能力は、 $J_c(H)$ （Ba122について $H_{c2} > 90T$ ）と機械的強度により大部分が制限される。

【0017】

現在、機械的に強化されたREBCO材料は、適度な温度（20Kより高温）で17Tより大きい磁場を生成することが記録されている。ただし、粒界（GB）が電流をブロックするため、当該サンプルは単結晶として成長せざるを得ないから、当該材料の大きさは制限される（ $r \leq 50mm$ ）。

対照的に、MgB2は、固有の電流ブロックを受けず、また、直径が大きい多結晶バル

クとして製造できる。しかし、現在のところ、 MgB_2 は、 H_{c2} (限界 $J_c(H)$)が十分に高くなく、高磁場用途に関して $YBCO$ と張り合うことができない。

$Ba_{1.2}Mg_{0.8}B_2$ は、 $YBCO$ および MgB_2 よりも T_c と J_c が低いにもかかわらず、 MgB_2 の形状自由度を有し、高磁場においてより良好な $J_c(H)$ 特性を示す。

【0018】

本発明の具体的な実施形態では、 Ba 、 K 、 Fe および As を $0.6 : 0.42 : 2 : 2$ のモル比で組み合わせ、メカノケミカル反応を生じさせ、その後熱間等方圧加圧法(HIP)により $600^\circ C$ で焼結させた。

2つのHIP熱処理を実施してから再度ミリング加工を実施し、その後、約3gから約5gの $Ba_{1.2}Mg_{0.8}B_2$ の粉末を圧縮して直径 15.9 mm のペレットとし、 276 MPa での冷間等方圧加圧法(CIP)によりさらに圧縮した。

次に、これらを Ag 箔でラッピングし、鋼管内に挿入した。鋼管は、予めペレットと箔を合わせた直径を有するように慎重に加工し、真空下で両端に栓をして溶接したものをを用いた。

栓は、ペレットに向かって面取りし、鋼管がペレットの周囲を圧縮しやすくなるようにした。

次に、溶融チューブを揺動させかつ冷間等方圧加圧し、サンプルの直径を約10%低下させた。

最後に、熱間等方圧加圧法により、 $600^\circ C$ で10時間、再度熱処理を行った。熱処理の後、ダイヤモンドソーを用いて鋼管をスライスし、ペレット表面を露出させた。

25 g から 2000 g の負荷を用いて、ペレットの表面に対して室温でビッカース硬度(HV)の測定を行った。

光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いて、微小なくぼみ(micro indentations)の検討、測定を行った。

【0019】

磁気光学(MO)イメージングを使用して、 120 mT をバルクサンプルの表面に垂直に印加した状態で、超伝導状態への磁場中冷却によって誘導された磁化電流によって生成された局所的磁場の形状を画像化した。

クライオスタットの大きさが限られているので、MOイメージングは厚さ 3.7 mm のサンプルに対して実施した。

次に、スペーサの片面に、トランスバース型極低温ホールセンサを含む直径約 10 mm 、総厚さ約 18.4 mm のディスク形状 122 のバルクを積層し、ペレット間の磁束密度を測定した。

スタックの外側端に別のホールセンサを取り付けた。 8 T の外部磁場を印加した状態で、ギフォードマクマホン極低温冷却器により約 5 K まで冷却し、その後、外部磁場を取り除いた。

磁化を磁場中冷却し、外部磁場をゼロまで低下させた後、バルク内に捕捉された磁束密度を、スペーサの中心で、温度を上昇させつつ(0.2 K/分 の割合で)、さらに、これとは別に時間の関数として測定した。

磁気ヒステリシスループの測定について、サンプルを 5 K まで零磁場冷却し、サンプルスタック中の磁束密度を、増減する外部磁場の関数として記録した。

【0020】

具体的な実施形態では、スケラブルパウダーインチューブ技術を用いた熱間等方圧加圧法により、本発明の超伝導体を製造した。

ビッカース押し込み(Vickers hardness indentation)の結果は、バルク材料が約 1 GPa より大きい高硬度と約 $1\text{ MPa m}^{0.5}$ より大きい破壊靱性を有することを示している。

サンプル直径が比較的小さく、高磁場中で大きな不可逆磁場($>90\text{ T}$)と小さな J_c の減衰とを示す $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ を用いると、より大きなバルクは、 10 T を超える非常に高い磁場を捕捉すると予想される。

【0021】

10

20

30

40

50

図 1 A は、本発明の実施形態に係る、F e 系超伝導永久超伝導体の多結晶 1 0 0 を示す。永久磁石の多結晶 1 0 0 は、不規則に配列した多結晶 1 0 5 を含んでいる。

多結晶は、テクスチャ構造であっても非テクスチャ構造であってもよい。

図 1 B は、F e 系超伝導体 (1 2 2 相) 1 1 5 の多結晶構造を示す。

多結晶構造は、F e 原子 1 2 5、アルカリ土類金属 1 3 0 およびプニクチド原子 1 3 5 を含んでいる。

【 0 0 2 2 】

図 2 を参照して、本発明の鉄系多結晶超伝導永久磁石 2 0 0 は、磁力線群に対して垂直な平面において、磁力線群 2 0 5 の中心から平面 2 1 5 のエッジまでの最短距離 2 1 0 が約 1 mm 以上約 1 0 0 0 0 mm である。

【 0 0 2 3 】

B a 1 2 2 バルクの機械的特性を調べるために、室温でビッカース硬度を測定した。

H V の平均値は 3 . 5 (± 0 . 2) G P a であった。

くぼみの角からクラックが伝播するのが観察された。これは、脆性材料では一般的に起こる。

図 3 A は、厚さ 3 . 7 mm のバルクの 1 つの光学像を示している。

サンプル全体にわたって循環するバルク電流が生成する磁束密度を、磁気光学イメージングにより、図 3 B と図 3 C に示している。

図 3 B と図 3 C は、1 2 0 m T の磁場を印加し、その後サンプルを T_c からそれぞれ 1 K と 2 0 K まで磁場中冷却し、続けて磁場を取り除いたことにより捕捉された誘導電流により生じる残留磁束密度 ($H_{app} = 0$) を示している。

画像は、巨視的に見て均一である、周縁部での捕捉磁場勾配を示している。

図 3 B と図 3 B に示す淡いコントラストは、サンプルの表面に対して垂直な方向の磁束密度が大きいことに対応している。

【 0 0 2 4 】

図 4 は、表面の上に配置されたホールセンサ (H 1) と B a 1 2 2 スタックのバルク磁石間に配置されたホールセンサ (H 2) とにより、磁場中冷却 ($H_{app} = 8 T$) の後に温度を上昇させつつ測定した捕捉磁場 ($H_{app} = 0$ での) のグラフを示している。

H 2 は、H 1 から 3 . 7 mm 離れた位置 (最大の磁場が生じると予測されるスタックの中央から 5 . 5 mm の位置) に配置した。

5 K で、バルクスタックは、外側表面上 (H 1) で 0 . 6 8 T の磁場を捕捉し、バルク間 (H 2) で 1 . 0 2 T の磁場を捕捉した。

捕捉磁場の大きさは、温度の上昇とともに低下し、 T_c (約 3 3 K) で消失した。

磁石スタックの全厚さと実験的に H 1 から得た捕捉磁場を用いて、ビオサバール近似により巨視的電流密度の平均値を求めたところ、約 5 0 k A c m² であった。

これは、 $T = 4 . 2 K$ 、 $H_{app} = 0 . 6 T$ で小さいバルクサンプルに対して局所的磁化測定を行うことにより得られた J_c に合う。

【 0 0 2 5 】

磁場中冷却においては、傾斜率 1 . 8 T / h では、磁束密度のジャンプは観察されなかった。

一例では、磁化した磁石の予期しない急冷により、外部磁場が、2 T / s e c より大きい傾斜率に対応する、 $H_{app} = 1 . 5 T$ から 0 T まで急速に (1 秒以内で)、除去された。磁束が急激に除去されたにもかかわらず、予想される臨界状態に素早く移行した捕捉磁場の値および磁気クリープの挙動は、 H_{app} がゆっくりと除去された制御プロセス中のデータと同一であった。

【 0 0 2 6 】

図 5 は、当初ゼロ磁場冷却されたバルクサンプルのスタック内部の磁束密度を、外部磁場の大きさを上昇、低下させつつ測定した結果を示す。

この実施形態では、サンプルを 5 K までゼロ磁場冷却し、サンプルスタック内部 (H 2) での磁束密度を、外部磁場の大きさを上昇、低下させつつ記録した。

10

20

30

40

50

差し込み図は、測定した最大磁場（8 T）を超えてもヒステリシスループが開いた状態を維持していることを示している。

サンプルは、0.7 Tの H_{app} よりも小さい磁場で良好な遮蔽挙動を示した。また、ヒステリシスループは、8 T（磁化した磁石の最大印加磁場である）より大きい H_{app} で開いた状態を維持した（差し込み図を参照）。

【0027】

図6Aは、5 Kでの捕捉磁場の時間依存性を示している。

捕捉磁場は、5 Kの状態でも1日経過させた後、約3%減衰した。

図6Bは、5 K、10 Kおよび20 Kでの捕捉磁場の緩和を正規化して時間の関数として示したグラフである。

磁石のクリープ速度は、熱的に活性化された磁束密度のデピンニングに起因して、維持する温度の上昇とともに増加した。

捕捉磁場は、20 Kの状態でも1日経過させた後、約7%減衰した。

図6Aと図6Bに示す磁束のクリープ状態では、大きいKドープBa122の固有の特性に起因して生じる磁場が若干減衰していることが示されている。

超伝導永久磁石として実際に利用する場合、この臨界状態からの調整を行って磁束の状態を熱的に安定化させて約0.1 ppm/h未満とし、これにより減衰を大幅に小さくする。

したがって、磁場を捕捉した後、温度、電流および磁場のうち何れかまたはすべてを制御し、臨界状態で生じる磁場よりも安定化した磁場を生成させることができる。

【0028】

バルク磁石は、産業上使用されている一般的なセラミック加工技術である、フライス加工（milling）、CIPおよびHIPを使用したスケラブルかつ多用途な低コスト技術によって加工された。

パウダーインチューブ技術とその後に行う低温反応により、幾つかのバルクを1回で製造できる。

次に、バルクをスライスして所望の厚さとしてもよい。ここで、HIPの長さおよび直径により、最大バルク寸法が制限される。

さらに、鋼チューブには補強リングを追加する。この補強リングは、バルクの機械的強度をさらに向上させるように容易に設計可能なものであってよい。バルクの機械的強度の向上は、REBCOバルクを用いた高強度磁場を捕捉する上で非常に重要であることが照明されている。

捕捉磁場と電流との相互作用により $J_c \times B$ に比例して大きくなる機械的な力が生じるので、高強度バルクと外部補強が重要である。

高い破壊靱性（ K_c ）を有する超伝導体は、その脆性破壊する構造に起因して、高磁場用途で用いられることが望ましい。

微小なくぼみの角部から伝播する微小クラックの長さから、以下の式に従って、 K_c は大まかに約2.35（±0.14） $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であると計算した。

【0029】

【数2】

$$K_c = 0.0726 \frac{P}{c^{3/2}}$$

【0030】

ここで、Pは印加する力（単位はN）、Cは、くぼみの中心からクラックの先端までの距離（単位はm）、0.0726は補正係数である。

この破壊靱性は、単結晶MnドープBa122、熱間等方圧加圧法により製造した MgB_2 、トップシード溶融成長(top seeded melt grown)法により製造したバルクYBCOを凌ぎ、ほぼ多結晶 Al_2O_3 に等しい。

表1には、YBCOと MgB_2 のバルクと比較した場合のBa122の特性をまとめて

10

20

30

40

50

いる。

【 0 0 3 1 】

M O イメージングで見られる磁束の分布は、バルク内で捕捉された電流がバルクサンプル全体にわたって巨視的に分布していることを示している。

磁化プロセス中、磁化している磁石を急冷したときであっても、ホール効果の測定で磁束なだれ (flux avalanche) は観測されなかった。上述のとおり、これは、B a 1 2 2 が、M g B 2 や Y B C O のバルクと比べて磁束ジャンプや磁束なだれを起こしにくいことを示している。

これは、金属 B a 1 2 2 バルクの高い熱伝導率に、または、ここでテストされたサンプルのサイズが小さいことに起因する良好な熱安定性に起因する可能性がある。

10

図 3 によって支持された高い H_{in} は、高磁場を捕捉するために B a 1 2 2 バルクを使用する可能性を示唆しているが、磁気クリープ速度 (5 K で、1 日後に 3 % 未満) は、依然として M g B 2 の場合 (20 K で 1 . 5 % 未満) より高い。

【 0 0 3 2 】

図 7 A は、文献から得られた $J_c (H)$ のデータ比較を示す。

図 7 B は、図 7 A に示すバルク $J_c (H)$ のデータを用いて計算した K ドープ B a 1 2 2 と M g B 2 の最大 $B^{trapped}$ を r の関数として示している。

この計算は、無限に長い円筒に対して行ったものであり、径方向の磁場依存性 J_c を考慮している。

無限に長い円筒形状 ($A_0 = 1$) では、局所的電流密度 $j (x)$ は自己場に起因して径

20

方向 x ($0 < x < r$) で変化するが、周方向および長さ方向では変化しない。

したがって、局所的磁束密度 $b (x)$ と $j (x)$ は以下の式を用いて計算できる。

【 0 0 3 3 】

【 数 3 】

$$b(x) = \int \mu_0 j(x) dx, \quad j(x) = J_c(b(x))$$

【 0 0 3 4 】

バルク中央での最大 $B^{trapped}$ は $b (r)$ で与えられる。

30

文献での M g B 2 バルク磁石は通常はドープされておらず、図 7 (b) に示した 4 . 2 K での高磁場捕捉能力は実証されていないが、C ドープ M g B 2 バルク材料について J_c のデータを含めたものとした。

低磁場で r が小さい場合には、M g B 2 は B a 1 2 2 を凌いでいるが、B a 1 2 2 バルクは、低温で、Y B C O の大きさ制限を超えて ($r > 50$ mm) 非常に高い性能を有し、 $r = 92$ mm のサンプルでは 20 K であっても M g B 2 よりも高強度の磁場を捕捉できるだろう。

このような大きなバルクは、エネルギー貯蔵用途における磁気浮上に有用であり、コンパクト磁気共鳴装置において高磁場を提供することができる。

【 0 0 3 5 】

40

磁化された B a 1 2 2 スタックのバルクの表面で捕捉磁場は、 H_1 で測定して 0 . 6 8 T であった。

スタック中央での磁場の大きさは、この値の約 2 倍 (約 1 . 3 6 T) であると考えられる。

H_1 とスタック中央との間に位置する H_2 で測定した値は 1 . 0 2 T であった。これは、0 . 6 8 T と 1 . 3 6 T の間の値である。

5 mm までの半径の、予測される 1 . 3 6 T までの中央の捕捉磁場は、図 7 B に示された理想的な最大捕捉磁場の約 6 5 % である。これはおそらく、サンプルの有限の厚さと、図 7 A に示されたものよりもわずかに低い $J_c (H)$ の挙動とが原因である。

【 0 0 3 6 】

50

【表1】

材料	形態	T_c (K)	$H_{c2}(0K)$ (T)	硬度 (GPa)	破壊靱性 (MPa m ^{0.5})	制限サイズ (mm)
YBCO	単結晶	92	>100	7-8	1.4-1.6	r ~ 50
MgB ₂	多結晶	39	~ 30	10-12	1.3-1.4	制限なし
Ba122	多結晶	38	~ 90	3.5 (± 0.2)	2.35 (± 0.14)	制限なし

【0037】

表1：YBCO、MgB₂およびKドープBa122の超伝導特性、機械特性の比較

【0038】

十分に大きいバルクサンプルを用いる場合、Ba122では高磁場用途が非常に有用であるようにも思えるが、現在のBa122のバルクは、磁気クリープ速度がより大きく、低磁場での J_c がより小さいことにより、低磁場ではMgB₂に比べて劣っている。

ただし、文献で報告されているBa122、Sr122の J_c 特性が改善していることに鑑みれば、加工と粒子の部分配置をより良好に行うことにより、 J_c を改善する余地がまだ十分に存在する。

以下に留意することが重要である。つまり、図7Bに示す値は $J_c(H)$ に比例して大きくなるので、Ba122が低磁場であってもMgB₂に十分匹敵するために必要なことは、 $J_c(H)$ が適度に改善することである。

【0039】

本発明の方法は、細粒多結晶材料と、より大きなサンプルを生成することができるスケラブルな技術とを使用することによって、1T(5K)および0.5T(20K)以上の捕捉が可能な第1バルク鉄-プニクチドデモンストレーション磁石の合成に成功している。

磁気光学イメージングは、新規材料が、サンプル全体にわたって循環する巨視的電流を有することを提示している。

捕捉磁場の時間依存性は、磁気クリープ速度が小さいことを示している(5Kで24時間経過させた後、約3%)。

ビッカース押込みは、バルク材料が3.5GPaまでの硬度と、2.35MPa m^{0.5}までの破壊靱性とを有することを示している。

大きいバルクでは、KドープBaFe₂As₂の H_{c2} が大きくなることを考えれば、より大きい磁場を捕捉することが期待される。

$J_c(H)$ を適度に改善することにより、Ba122バルクは、永久磁石用途において、REBCOおよびMgB₂に対して非常に高い競争力を持つであろう。

【0040】

上で述べた利点および上の説明から明らかとなる利点が効果的に達成されることがわかるだろう。また、上記構成では、本発明の範囲から逸脱することなく特定の変更が成されてよいので、上の説明に含まれ、または添付の図面に示されたすべての事項は説明的であって非制限的であると解釈されることがわかるだろう。

【0041】

また、以下のクレームは、本明細書で説明した本発明の一般的な特徴および具体的な特徴のすべて、言い換えれば、それらの間にあると言える本発明の範囲のすべての記述を包含することを意図していることが理解される。

10

20

30

40

【 図 1 A 】

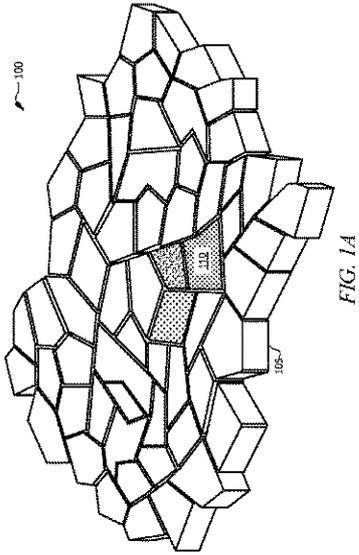


FIG. 1A

【 図 1 B 】

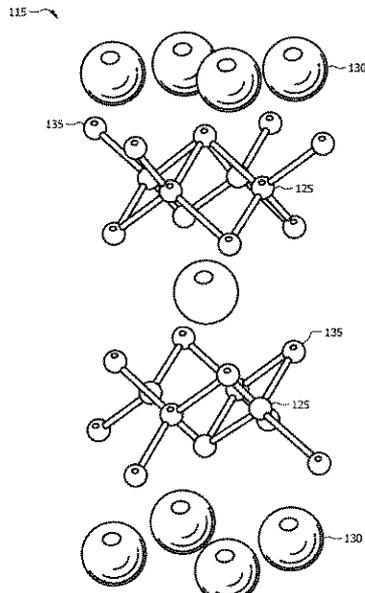


FIG. 1B

【 図 2 】

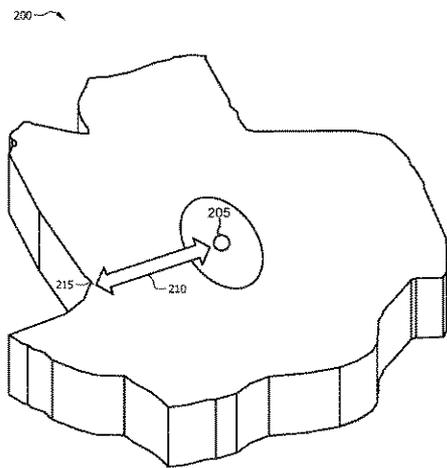


FIG. 2

【 図 3 A 】

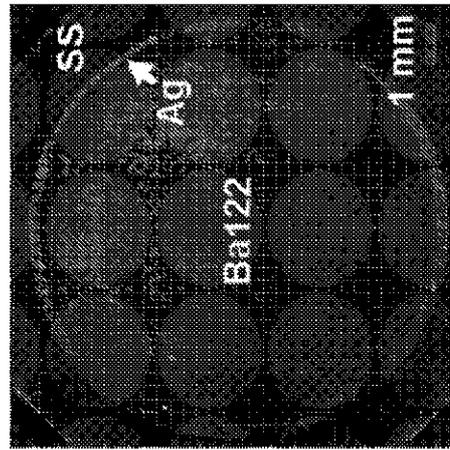


FIG. 3A

【図 3 B】

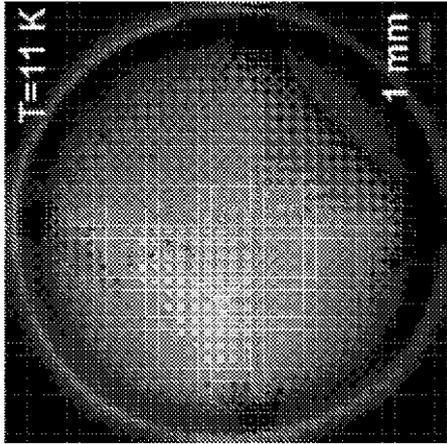


FIG. 3B

【図 3 C】

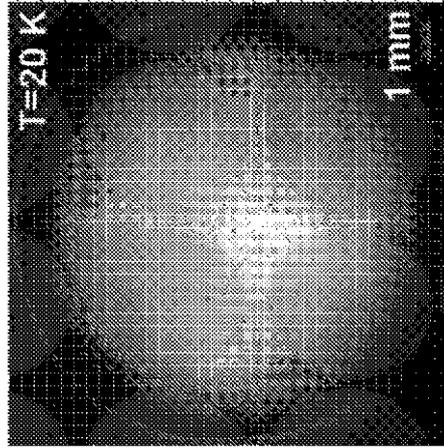
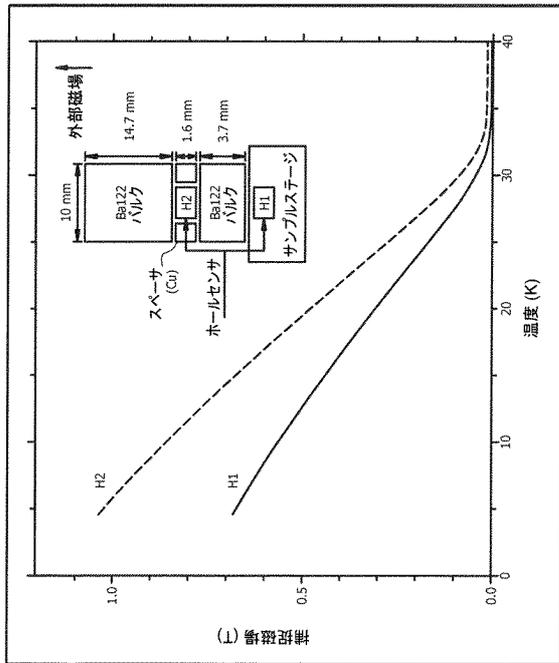
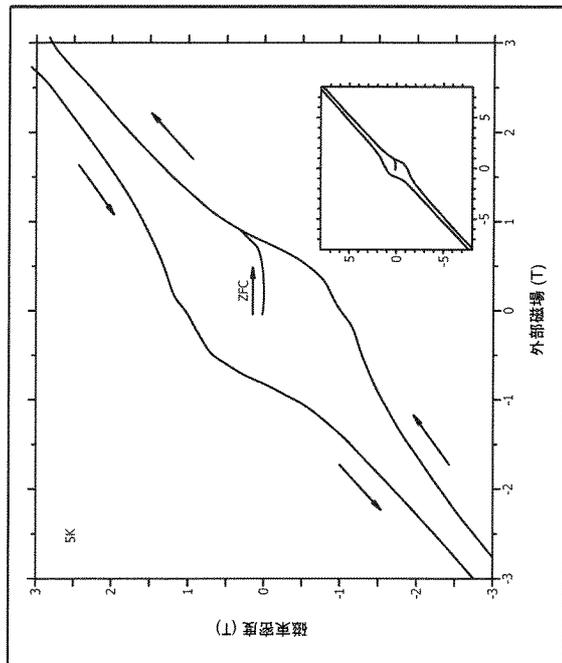


FIG. 3C

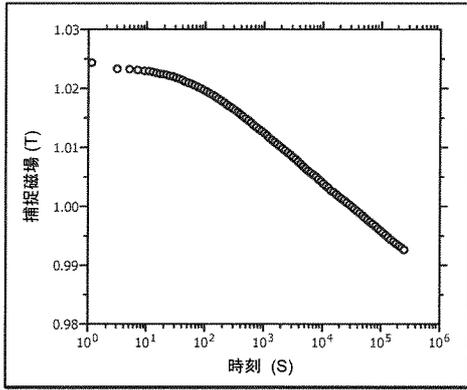
【図 4】



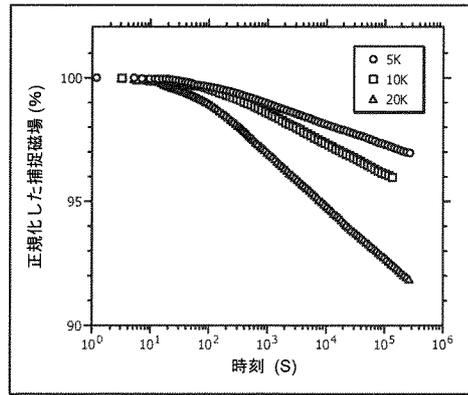
【図 5】



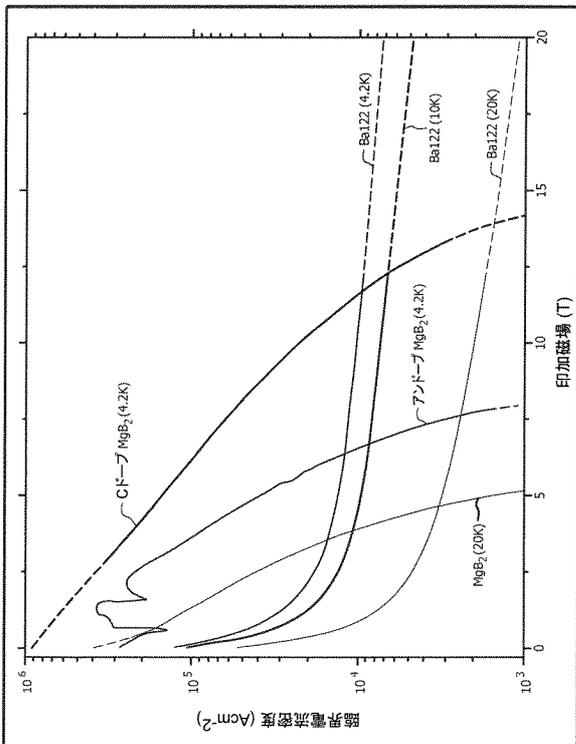
【図 6 A】



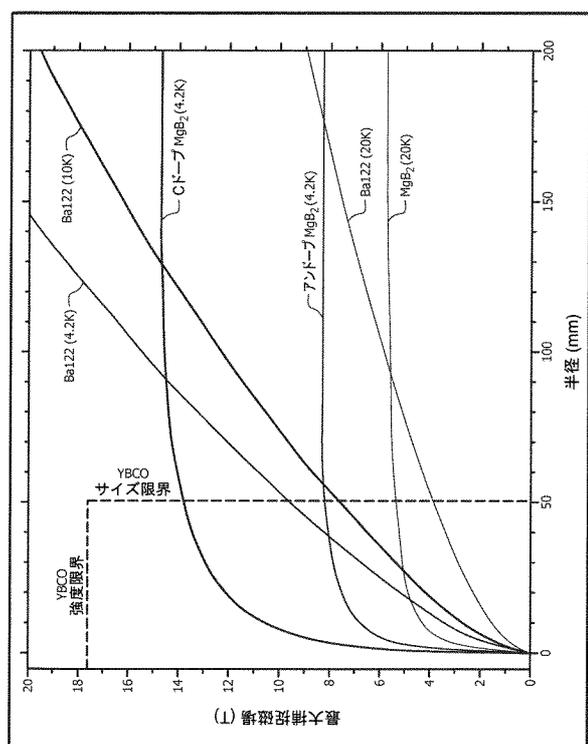
【図 6 B】



【図 7 A】



【図 7 B】



フロントページの続き

(74)代理人 100101454

弁理士 山田 卓二

(74)代理人 100081422

弁理士 田中 光雄

(74)代理人 100112911

弁理士 中野 晴夫

(72)発明者 ジェレミー・ワイス

アメリカ合衆国32305フロリダ州タラハシー、ブラッグ・ドライブ800番

(72)発明者 山本 明保

東京都小金井市中町2-24-16

(72)発明者 エリック・ヘルストロム

アメリカ合衆国32308フロリダ州タラハシー、ビュー・ケア・ドライブ1484番

審査官 鈴木 孝章

(56)参考文献 特開2014-227329(JP,A)

特開2014-240521(JP,A)

特開2012-214329(JP,A)

特開2008-034692(JP,A)

特開平10-087328(JP,A)

特開2010-070441(JP,A)

J. D. Weiss, Evidence for composition variations and impurity segregation at grain boundaries in high current density polycrystalline K and Co doped BaFe₂As₂ superconducts, Appl. Phys. Lett., 米国, AIP, 2014年10月23日, vol.105,no.16, p.162604

J. D. Weiss et al, Mechanochemical synthesis of pnictide compounds and superconducting Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ bulks with high critical current density, Superconducting Sci. Tech., 米国, IOP Publishing, 2013年, vol.26,no.7, p.74003

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 6/06

B22F 3/00

C22C 1/04

H01B 13/00