

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	イットリウム系高温超伝導線材のNMR磁石への適用に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	松田徹郎
Author(English)	Tetsuro Matsuda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10848号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岡村 哲至,奥野 喜裕,河野 俊之,末包 哲也,長崎 孝夫
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10848号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 29 年度 学位論文

イットリウム系高温超伝導線材の
NMR 磁石への適用に関する研究

東京工業大学 大学院総合理工学研究科 創造エネルギー専攻
松田 徹郎

指導教員
岡村 哲至 教授

平成 30 年 2 月

目次

第1章	序論	1
1.1	NMR分光技術の概要と課題	1
1.1.1	NMR分光法の原理とその意義	1
1.1.2	NMR分光法の課題	2
1.1.3	強磁場の必要性	2
1.2	高温超伝導体の概要とその課題	3
1.2.1	超伝導体の開発の経緯	3
1.2.2	高温超伝導体 (HTS) 線材の NMR 磁石コイルへの適用	5
1.3	研究の目的と論文の構成	9
第2章	エポキシ含浸による YBCO 線材コイルの特性劣化を防ぐ技術の開発	12
2.1	研究の背景および目的	12
2.2	実験方法	12
2.2.1	YBCO コイルの製作方法	12
2.2.2	YBCO コイルに種々の材料を含浸する作業	14
2.2.3	YBCO 線材へのポリイミドコーティング作業	15
2.2.4	YBCO コイルの臨界電流 (I_c) 測定	16
2.2.5	YBCO コイルの外観顕微鏡観察	17
2.2.6	YBCO コイルの電流-電圧特性を求める実験装置	17
2.3	実験結果と考察	18
2.3.1	エポキシプレポリマーと硬化剤の混合比の影響	19
2.3.2	ブチルゴムによる含浸	25
2.3.3	ポリイミド極薄電着した YBCO 線材を巻いたコイルの特性	27
2.4	第2章のまとめ	31
第3章	電磁力による YBCO コイル劣化への対応	33
3.1	減圧・加圧法によりエポキシを含浸させた YBCO コイル の検討	34
3.1.1	減圧・加圧法によるコイルの作製	34
3.1.2	減圧・加圧含浸コイルの通電試験結果	36
3.1.2.1	77K における通電特性 ($I-V$ 特性)	36
3.1.2.2	4.2K における通電試験 ($I-V$ 特性)	37
3.1.3	劣化の箇所および原因の追究	39

3.1.4	まとめ	41
3.2	塗り込み法によりエポキシを含浸させた YBCO コイルの検討	41
3.2.1	塗り込み含浸法によるコイルの作製	42
3.2.2	塗り込み含浸コイルの通電試験結果	44
3.2.2.1	77 K における通電特性 ($I - V$ 特性)	44
3.2.2.2	4.2 K における通電特性 ($I - V$ 特性)	45
3.2.3	劣化の原因追究	47
3.2.3.1	コイルの巻き戻し	47
3.2.3.2	劣化箇所の顕微鏡観察	50
3.2.3.3	劣化のメカニズム	52
3.2.4	まとめ	53
3.3	第 3 章のまとめ	56
第 4 章	内部スプリット法による YBCO 線材の多芯化の開発と YBCO コイルの評価	58
4.1	研究の背景と目的	58
4.2	実験方法	59
4.2.1	スプリット装置の構造と他の方法との差異	60
4.2.2	スプリットを入れた短尺 YBCO 線材の $I - V$ 特性測定	66
4.2.3	コイルの作製	68
4.2.4	スプリットを入れた YBCO コイルの $I - V$ 特性測定	69
4.2.5	スプリットの遮蔽電流磁場に与える効果	70
4.3	実験結果と考察	72
4.4	第 4 章のまとめ	74
第 5 章	結論	75
補遺 I	NMR のシグナルの強さ	78
補遺 II	超伝導コイルに発生するローレンツ力(電磁力)	80
補遺 III	データ：材料の収縮率	83
補遺 IV	カップリング時定数計算	84
参考文献		85
謝辞		92

第1章 序論

1.1 NMR 分光技術の概要と課題

NMR 分光法は、磁場中に置かれた試料物質（通常 数 mg—数 100 mg）の原子核が、固有の周波数の電磁波を吸収・放出する共鳴現象を利用した分析法であり、ライフサイエンス、マテリアルサイエンス、化学分野において不可欠な分析手法である。とくにライフサイエンス分野でたんぱく質などの立体構造解析、機能解析および分子間の相互作用の解明などに使用されている[1.1-1.3]。

立体構造の決定には、分子量の大きな分子には X 線回折法も広く行われているが、NMR 法では、結晶化できない構造の物質も水溶液の状態での解析が可能である。現在タンパク質の構造決定には、NMR 法と X 線回折法は相補的に利用されている。NMR 法は、他の分析装置に比べ、測定サンプルの対象となる原子核の種類が多く、選択性（同位元素の区別等）に優れ、また、物質の分子構造等を非破壊的に解析することが出来る事が特徴とされている。

1.1.1 NMR 分光法の原理とその意義

供試試料の原子核は核スピンを持っており、外から磁場がかかっていない場合、ランダム方向に核スピンが一定の周波数（ラーモア周波数）で歳差運動をしているが、外部静磁場の中に置かれた試料の原子核は、外部静磁場方向にエネルギーの高低に応じて、上下に歳差運動の方向が分かれる（ゼーマン分裂）。そのエネルギー差に応じた電磁波（ラジオ波、RF）を RF コイル（プローブ：アンテナの役割）から照射すると、エネルギーの低い核スピンの原子核がエネルギーを吸収し RF コイルに垂直方向に向けて励起状態となる。そして励起状態になった核スピンは歳差運動をしながら吸収したエネルギーを放出してゆく。

この、ある特定のエネルギーを吸収し放出すること、即ち共鳴する事を NMR 現象と言う。放出されるエネルギー（信号）を自由誘導減衰（FID, Free Induction Decay）といい、励起状態の核スピンの原子核が放出した FID を誘起電圧として RF コイルがとらえ、フーリエ変換することで NMR シグナルとして得ることができる。

シグナルの応答、すなわち共鳴エネルギー（周波数）は、核スピンの置かれた分子内の微妙な磁気的環境、例えば近接する原子や原子団により影響を受ける。したがって、逆に、シグナルを処理することにより試料の分子構造の解析や、原子団の隣接関係の解析が可能となる。

上記外部静磁場により生ずるゼーマン分裂によるエネルギー準位を占める占有数のわずかな差が観測にかかるので、検出感度を上げるためには、外部磁場強度を上げることが必要である[1.1, 1.3]。

MRI について

NMR の原理を利用した MRI (Magnetic Resonance Imaging、核磁気共鳴画像法) について触れると、人体組織を構成する細胞内の水分子や脂質等に存在する原子核、すなわちプロトンからの NMR 信号をとらえて計算機処理を行い、プロトンの濃度分布や状態を画像化している。信号強度は生体内の組織の緩和時間の違い、水素原子の密度・流速によって決まる。臨床的応用としては、心・血管系を立体的に画像化できるほか、血流状態や壁運動異常を知ることが出来る。特に脳や、脊椎、四肢、また子宮、卵巣、前立腺等の骨格内に生じた病変に関して描出能力に優れている [1. 4, 1. 5]。

1. 1. 2 NMR 分光法の課題

現時点において、NMR 分光装置のユーザーから、NMR の課題として挙げられるのは、次の通りである [1. 3]。

- (1) 感度の低さ： 試料が数 mg から十数 mg 必要で、高感度検出が可能なクロマトグラフィーやマススペクトルに比べて数桁多い量である。
- (2) 測定に時間を要す： 寿命の短い反応、中間体の検出、不安定な化合物の測定等が困難である。
- (3) NMR 法だけでは最終的な構造は得られない。： 通常、マススペクトル測定および、IR (infrared rays) スペクトル測定あるいは元素分析法が、構造決定の手がかりや確認のために併用される。

上記 (1)、(2) は、ほぼ同じ内容であるが、感度が低いため、一つのサンプルの測定のため数週間を要することもまれではない。

1. 1. 3 強磁場の必要性

以上のごとく NMR 分光法を高感度にする事を求める要求は極めて大である。そのため高磁場が得られる磁石が必要であることを明らかにする必要がある、NMR の原理を少し詳しく述べる [1. 1, 1. 3]。

スピンの 0 でない原子核 (^1H , ^{13}C , ^{14}N など) は磁気モーメント μ を有し、磁場 B_0 の中で核のエネルギーは次のようになる。

$$E_m = \mu B_0 = (\gamma_N h m_I / 2 \pi) B_0$$

ここで、 h はプランク定数あり、 γ_N は核の磁気回転比 (nuclear magnetic ratio)、 m_I は I , $I-1$, $I-2$, \dots , $-I$ である。 I は核スピン量子数でこれらは原子核の種類によって、決まった値をとる。

例えば、プロトン (^1H) の場合には、スピンの $I = 1/2$ なので m_I は $-1/2$ と $1/2$ の二つのエネルギー準位をとる。これらを α 準位および β 準位と称し、 α 準位が β 準位よりも

下にある。これらは、外部磁場と平行 (α) と反対方向 (β) の核磁気モーメントである。この 2 準位のエネルギー差は、

$$\Delta E = E_{\beta} - E_{\alpha} = 1/2 \gamma_N \hbar B_0 - (-1/2 \gamma_N \hbar B_0) = \gamma_N \hbar B_0$$

となる。外部磁場中における核磁気モーメントのエネルギー準位の分裂(ゼーマン分裂)間隔をゼーマンエネルギーと云う。

試料に振動数 ν の電磁波を当てると、その振動数が共鳴条件、

$$h\nu = \gamma_N \hbar B_0 \quad \text{つまり} \quad \nu = \gamma_N B_0 / 2\pi \quad (\text{式 1.1})$$

を満たすとき、エネルギー間隔が電磁波と共鳴を起こす。共鳴点では核スピンと電磁波との間に強いカップリングがあって、スピンの α から β に飛び移るとき強い吸収が起こる。この遷移を核磁気共鳴 (NMR) 遷移という。

NMR シグナルの強さは、多数の因子によって決まるが (式の導出は補遺 I 参照)、エネルギーが吸収される時間率すなわち吸収強度は共鳴条件より、次の様になる。

$$\text{吸収強度} \propto h\nu (N_{\alpha} - N_{\beta}) = \gamma_N \hbar B_0 (N_{\alpha} - N_{\beta}) = K (N_{\alpha} - N_{\beta}) B_0 \quad (\text{式 1.2})$$

ただし、 K は比例定数である。

一方、 α 準位および β 準位の占有数 N_{α} 、 N_{β} は、ボルツマン分布則より

$$N_{\alpha} - N_{\beta} \doteq N \gamma_N \hbar B_0 / 2kT \quad (\text{式 1.3})$$

となる。ここで、 $N = N_{\alpha} + N_{\beta}$ (スピン全数) である。

(式 1.3) を (式 1.2) に代入することにより吸収強度は B_0^2 に比例することが分かる。これより、外部磁場強度を増加させることが NMR 遷移を増加、すなわち NMR の感度を高められることに大きな役割を果たす事が分かる。

なお、NMR の高感度化には、以上述べた外部磁場強度の増加の他に、①サンプル量を増やす。これはスピンの数を増やす事になる。②プローブの性能向上。例えば極低温プローブ(アンテナ・受信系の冷却)等が挙げられる。プローブの開発については理化学研究所で進められている。

1.2 高温超伝導体の概要とその課題

NMR 分光法への応用

1.2.1 超伝導体の開発の経緯

NMR 装置の感度を上げるため、すなわち磁石の磁束密度を高めるため、必須の材料である超伝導体につき、その概要を述べる。1911 年、Heike Kamerlingh Onnes により超伝導現象が発見されて以来、超伝導を示す材料が数多く発見・開発されてきたが [1.8, 1.9]、大きく分類すると、表 1.1 のごとくである。

表1.1 超伝導体の比較					
第一種超伝導体		第二種超伝導体			
		低温超伝導体 (LTS)		高温超伝導体 (HTS)	
		第一世代高温超伝導体		第二世代高温超伝導体	
		第三世代高温超伝導体			
特徴(外部磁場を加えた時)	超伝導が壊れるまで磁束が内部に侵入できない(完全反磁性)	超伝導状態のまま、磁束が線材の内部に侵入し、線材の不均質な個所に捉えられる(ピン止め効果)			
代表例	Hg, Pb	NbTi, NbSn, MgBa, 鉄ニクタイト	Bi-2223	YBCO(REBCO)	Bi-2212
構造					
製法			PIT法	IBAD-PLD法 IBAD-MOCVD法	PIT法
製造メーカー 手先		古河電工、神戸製鋼、SHカップアーク他	住友電工	SuperPower, フジクラ、Bruker, SuNAM他	Oxford
臨界温度(K)	0.00~7.19	5.38~23.2	80~115	92	91
臨界磁場(T)	0.000~0.083	0.142~23.2	30	>30	>30
臨界電流密度 (A/mm ²)@12T)		2000	500	3000	800
長所	製造が容易		遮蔽電流磁場が少	電流密度が高い 引張強度大>700MPa	遮蔽電流磁場が少
短所	臨界温度が低い 臨界電流・磁場が低い		I_c が温度上昇により低下、ピン止め効果小。	遮蔽電流が大	引張強度小
応用例		NMR, MRI, 加速器、SQUID	MRI		
(開発中)		リニア新幹線[27]、送電線	Si単結晶化装置[8]	NMR, SMES	NMR
(注)	IBAD法(Ion-Beam-Assisted-Deposition法) PLD法(Pulse-Laser-Deposition法) MOCVD法(Metal-Organic-Chemical-Deposition法) PIT法(Poeder-In Tube法) SQUID素子(Superconducting QUantum Interference Device)				
(参考資料)	https://nationalmaglab.org/magnet-development/applied-superconductivity-center/plots				

前項 1.1.3 で述べたごとく NMR の感度、分解能を高めるために、NMR 装置の磁石の磁束密度を高める必要がある。Onnes が発見した超伝導体は、高磁場磁石への適用が期待されたが、その材料 (Hg, Pb, In など) の臨界磁束密度が小さく、印加磁場の増加に伴って、完全反磁性が壊れ常伝導に転移してしまい、高磁束密度の磁石は得られなかった (0.1T 以下)。この特性を有する超伝導体を、第 1 種超伝導体と呼ぶ。

1935 年、De Haas と Casimir-Jonkerl によって見出された合金超伝導体においては、印加磁場の増加に伴って完全反磁性が壊れた後も徐々に常伝導に転移してゆく現象が観測された。この材料は、完全反磁性状態が壊れる臨界磁束密度 (B_{c1}) と完全導電性が壊れる臨界磁束密度 (B_{c2}) を有し、この「二つの臨界磁束密度」をもつ超伝導体を「第 2 種超伝導体」と称している。第 2 種超伝導体は、1986 年 J.G. Bednorz, K. Muller により、合金系よりも、さらに高温で超伝導を示す銅酸化物のセラミック材料が報告された

[1.10]。合金系を、低温超伝導体 (Low Temperature Superconductor: LTS)、セラミック材料系を高温超伝導体 (High Temperature Superconductor: HTS) と区分されている。現在、HTS 線材では表 1.1 に示す如く、3 種類が入手可能である。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ (Bi2223) 多芯テープ線材、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) コーテッド・テープ線材および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ (Bi2212) 多芯丸線である。当報告ではイットリウム系高温超伝導体を YBCO と略称する事にする。イットリウム元素以外のレア・アース元素 (rare earth) でも超伝導性を示す事が見いだされて、REBCO と云う略称も使われている。

なお、高温超伝導体として 1986 年、最初の YBCO が報告されたが、その後 30 年を経過している。しかし、高温超伝導体を、それたらしめている要件としては、2 次元的な Cu_2O 面を含めて、13 項目余りが挙げられており、その後も、鉄系 HTS の発見もなされたが、HTS の伝導メカニズムはまだ明らかでない [1.11-1.14]。

1.2.2 高温超伝導体 (HTS) 線材の NMR 磁石コイルへの適用

初期(1940 年代)の NMR 磁石は、鉄心に銅線を巻いた電磁石で、得られる磁束密度は 2 T 以下であった。その後、合金系の LTS (NbZr , Nb_3Sn) が出現し、1962 年に米 Varian 社から売り出された超伝導線材を用いた最初の NMR は 5.2 T (220MHz) であった。その後高磁場化が進み、2016 年現在、商用の NMR 装置で最高磁場の得られるのは 23.5T (1GHz) である (Burker 社製)。使用されている磁石は、その後開発された合金系の NbTi と Nb_3Sn が組み合わせられたもので、いずれも LTS である。

LTS 磁石では、超伝導材料の上部磁束密度 (B_{c2}) によりその発生磁場は制限され、現時点では 23.5 T が限界と考えられている (図 1.1 参照)。

High current density characteristics of HTS above 1 GHz

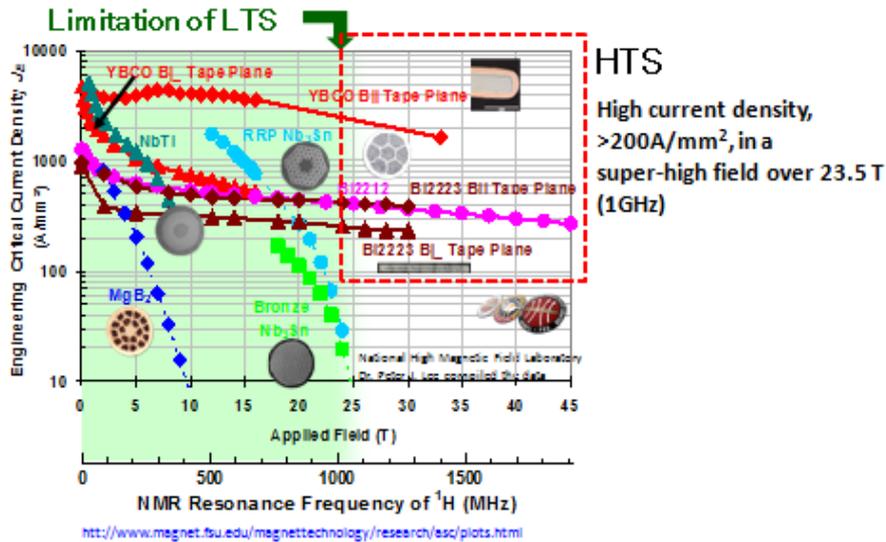


図 1.1 超伝導線材の臨界電流密度

他方、高温超伝導体 (HTS) には Bc_2 の制約はない (25 T 以上) ことから、上記 3 種類の HTS 線材を用いれば、23.5 T を大きく上回る事が可能と考えられる。過去の NMR 磁石の経緯、現状、および今後の見通しを図 1.2 に示す。なお、NMR 装置では、プロトン (1H) の共鳴周波数で装置の仕様を表す事が行われる。例えば、23.5 T の NMR 装置を 1 GHz と称する。

HTS を用いた NMR の利点を挙げると、

- (1) 今後の 1 GHz を超える超高磁場の NMR を実現する可能性がある。
- (2) 高電流密度線材になるので、コンパクトな磁石設計が可能となる。

そのために HTS を使用した NMR 用磁石の開発が、日米 (MIT、高磁場研究所) 独 (Burker 社) 他ですすめられている [1. 15-1. 22]。日本では、2015 年に物質・材料研究機構、理化学研究所、(株) 神戸製鋼所、日本電子 (株) の開発チームが HTS の Bi2223 コイル (内層) と LTS コイル (外層) の組み合わせにより、1.02 GHz (24 T) NMR を開発した [1. 18]。HTS を用いて、1GHz をこえた最初の NMR である。

High Temperature Superconductors (HTS)

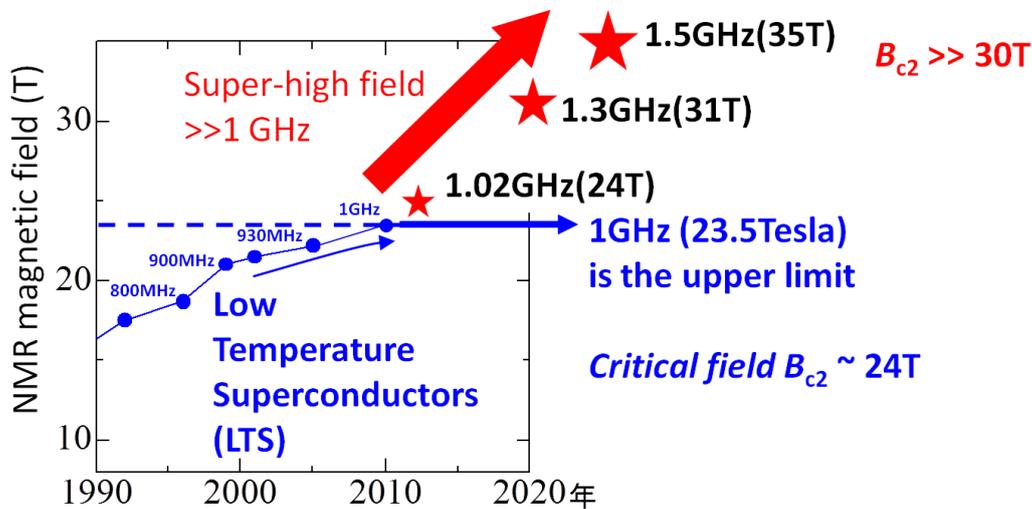


図 1.2 HTS による NMR の高磁場化 Y. Yanagisawa Feb 2, 2016. CLST Seminar

NMR の超高磁場化（～1.3 GHz）によって、可能と思われる点は[1.6]；

- ① スペクトルの高分解能化により正確な解析が実現できる。
- ② 感度向上により、より微量な成分の検出ができ、また、測定時間の短縮によるスループットの向上が挙げられる。

以上の二点についてはすでに述べてきたが、近年特に超高磁場化への期待として注目されているのは[1.6、1.7]、

- ③ これまで避けてきた核種及び試料形態からのアプローチが要望されている。
 - ・より高感度な、高分解能 NMR の実現で、四極子核の測定が可能となる。例えば、 ^{14}N 、 ^{23}Na 、 ^{35}Cl 、 ^{25}Mg 、 ^{17}O 等が挙げられる（元素の周期表を見ると、従来対象であった双極子*¹核よりも四極子核*²の方が多）。無機材料の研究にも適用出来るようになる[1.6、1.7]。

*¹ 双極子核 (dipole nucleus)：核スピン量子数 I が $1/2$ の原子核。 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 等。

*² 四極子核 (quadrupolar nucleus)： I が 1 以上の原子核。

- ・材料・医薬品研究の分野から固体（溶媒にとけない）NMR の利用のため、超高磁場化の要望が大である。

上述の如く、Bi2223 線材により、1.02GHz (24 T) の磁場を発生し得たが、Bi2223 線材は長手方向の引張強度が大きくなく (200 MPa)、強磁場の中で電流密度を大きくすると、電磁力のため線材が劣化してしまう。これに対して YBCO 線材の引張強度は、700 MPa 以上あり、しかも限界電流密度も大きい (図 1.1 参照) ので、コンパクトで高

磁場の NMR 磁石を作製するには有利である。

しかしながら、YBCO 線材を NMR 磁石コイルに適用しようとする、現時点で(2016 年)、次の様な課題がある[1. 23]。

- (1) コイルの形状維持のため、エポキシを含浸させると、コイルの冷却時に生ずる熱応力により超伝導特性が劣化してしまう[1. 24, 1. 25]。(コイル作製の問題 第 2 章で検討)
- (2) 未知の問題として、高磁場下、高電流によって発生する電磁力による線材あるいはコイルへの悪影響が懸念される。(コイル作製の問題 第 3 章で検討)
- (3) 励磁中に YBCO 超伝導層に誘導される遮蔽電流のため、発生する磁場の精度が低下してしまう。(線材の問題 第 4 章で検討)
- (4) 線材同士の超伝導接続が未開発なため、永久電流モードによる精度のよりよい磁石の実現が困難である。溶液 NMR により、たんぱく質の解析を行うには、超伝導接続による磁場安定性が必要である(固体 NMR では必ずしも永久電流は要しない)[1. 26]。
- (5) 高電流密度運転時において熱暴走が起きた場合に、コイル保護が困難である。
- (6) 安定的な運転のために、クエンチ・熱暴走の防止と保護および停電時のバックアップ・システムの構築が課題として挙げられる。

超高磁場・超コンパクト NMR 磁石を実現するには、これらの課題の解決が重要であり、筆者の所属する開発グループにおいて、総合的な研究開発が進められている[1. 20, 1. 25, 1. 27, 1. 28]。

NMR 装置の開発は、必ずしも大型の技術開発とは言えないが、その中には、種々の技術要素を含むので、その技術は大型の開発につながる。その波及効果を図 1. 3 に示した。

MRI 装置においても①高解像度化(高磁場化)、②ヘリウム枯渇問題、③システムの低価格化等の要請により、超伝導マグネットの HTS に向けての研究開発がすすめられている[1. 5]。

なお、高磁場化に HTS を適用しようという努力は、NMR および MRI に留まらず、リニア新幹線、加速器、超伝導電力貯蔵(SMES: Superconducting Magnet Energy Storage system)、核融合その他の分野で続けられている[1. 20, 1. 29]。

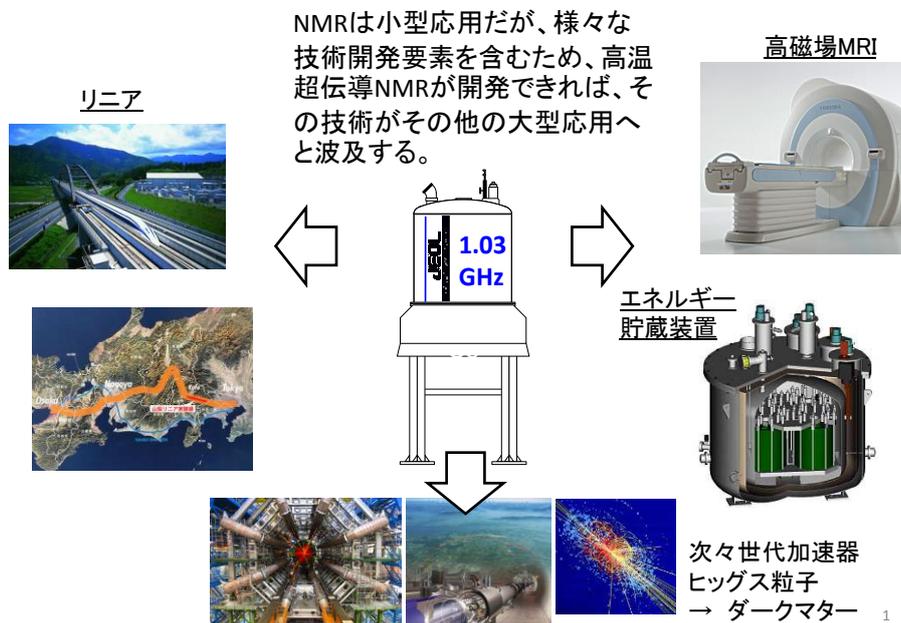


図 1.3 NMR 開発の波及効果

1.3 研究の目的と論文の構成

1.1 節で述べたように、NMR 装置の感度を上げるために、その磁石コイルを従来の低温超伝導体 (LTS) から、高温超伝導体 (HTS) に変換することが必須であると考えられる。まずは、磁石コイルの一部でも転換する意味は非常に大きい。特に YBCO 線材は、機械的抗張力が大きく、高磁場における電流密度が高いことから、変換の効果が大きい。しかしながら YBCO 線材を NMR 磁石コイルにするためには、上記の如く課題も多く、YBCO 線材を用いた高磁束密度の市販の NMR 装置は存在しないのが現状である。

このような背景において、本論文の流れを示すと次のようになる。

まず、YBCO 線材を用いて小型コイル(内径 30mm)を作製し、エポキシ含浸による劣化のメカニズムを推定し、その考え方を新たな材料(ブチルゴム他)にて確認する。ついで、複数の対応策より、一つを選択して、実用域の中型コイルを作製し、実用状況に近い外部磁場の中において特性を確認した。つぎには、新たな課題、遮蔽電流磁場の低減の検討に入った。

この研究の流れの中で、次の 3 点を取り上げ、研究目的とした。

- (1) エポキシ樹脂を含浸させたコイルが冷却時に劣化してしまう原因を解明し、対応策を検討する。

- (2) 実用サイズの中型コイルにて、外部磁場の下、励磁を行い電磁力の影響によるコイルの劣化、あるいはスケールの違いによる問題点を摘出し、対応策を提案する。
- (3) 遮蔽電流磁場を軽減するために、テープ状の YBCO 線材を多芯化する新しい方法をこころみ、得られた多芯線で作製したコイルにつき遮蔽電流磁場の低減の度合いを検討する。

本論文の構成

上記研究目的に沿って本論文の構成を以下に示す。

第 1 章 序論

本章では、NMR 分光装置の概要を述べ、現在 NMR 装置に要求されている強いニーズ、すなわち高感度化を実現するために必要な強磁場を発生する超伝導体につき触れた。高温超伝導体を用いた NMR の開発の現状を述べ、残されている課題より、研究目的を絞り込んだ。

第 2 章 エポキシ含浸による YBCO 線材コイルの特性劣化を防ぐ技術の開発

本章では、YBCO 線材を巻いたコイルにおける課題の一つ、コイルの形状を維持するためにエポキシ樹脂を含浸させた場合、冷却時に、コイル特性の劣化が生じる事を取り上げた。その原因を小型コイルにて検討し、対応策を提案する。

第 3 章 電磁力による YBCO コイルの劣化原因の追及

本章では、第 2 章で得られた結果を基礎に、複数の対応策の中から、一つを選びだして、実用化サイズである中型コイルを作製し、外部磁場の下、励磁を行い電磁力の影響によるコイルの劣化、あるいはスケールの違いによるその他の問題点を摘出し、その対応策を提案する。

第 4 章 内部スプリット法による YBCO 線材の多芯化の開発と YBCO コイルの評価

本章では YBCO 線材の形状から来る、次なる課題の遮蔽電流磁場を軽減するために、テープ状の YBCO 線材を多芯化する新しい方法（内部スプリット法）を提案した。試作装置を製作し、これにより作製した多芯線でコイルを巻き、遮蔽電流磁場の低減の度合いを実験で求めた。さらに低減の度合いの意味を検討する。

第 5 章 結論

本章では、第 1 章から第 4 章までの総括を行い、残された課題の現状について述べ、それらを含めた今後の展望についての考えを述べる。

筆者の属する研究グループでは、1.3 GHz (30.55 T) 磁石の開発を構想しており [1.30]、線材の種類、磁石の製作方法、あるいは磁石の保護方法等については、これから検討し決めてゆく事になるが、当報告の成果が反映されるものと考えている。

第2章 エポキシ含浸によるYBCO線材コイルの特性劣化を防ぐ技術の開発

2.1 研究の背景および目的

高温超伝導体である、YBCO 線材は引っ張り強度が 700 MPa 以上と非常に大きく [2. 1]、23. 5 T(1 GHz)を超える高磁場中でも高い電流密度で NMR 装置の運転が可能と思われる。YBCO 線材のコイルを用いれば、現行の 600 MHz LTS・NMR 磁石と同程度のサイズで 1. 1 GHz NMR 磁石が、また現行 800 MHz NMR 磁石と同程度のサイズで 1. 3 GHz NMR 磁石が実現できる可能性がある。

しかしながら YBCO コイルは、第 1 章で述べた如く幾つかの課題がある[2. 2]。 その中から第 2 章において取り上げたのは次の課題である。

「コイルの形状維持のため、エポキシを含浸させると、コイルの冷却時に生ずる熱応力により超伝導特性が劣化してしまう」[2. 3-2. 6]。

上述の課題に関して、コイルの冷却時、熱応力により発生する超伝導特性の劣化を引き起こさない方策を見いだすべく、基本的な実験・検討を行うのが本章の研究目的である。

- ① エポキシ含浸がもたらす劣化のメカニズムの探索。
- ② 劣化をもたらさない含浸材の候補。
- ③ エポキシ含浸による劣化を防ぐポリマー絶縁材の確認。
- ④ 方策の選択。

なお、この課題は、YBCO コイルを柔らかいポリマーであるパラフィン・ワックスで含浸することで防ぐことができることが明らかになっている。本研究室で開発を進めている YBCO コイルを用いた NMR 磁石においても、パラフィン含浸した YBCO コイルを用いて 400 MHz NMR において測定に成功している[2. 7]。しかし、今後の開発動向において、高磁場中で印加されるコイル軸方向の電磁力などを考慮すると、コイルの形態を維持するためにエポキシなどのある程度硬いポリマーによる含浸が必要になると考えられる。

2.2 実験方法

YBCO 線材を用いてコイルを作製し、それに各種樹脂を含浸させたものを、乾燥あるいは固化する。次いでこのコイルを液体窒素温度まで冷却し、電流を印加して、コイルに発生する電圧を測定し、超伝導特性の劣化の度合いを示す臨界電流、および n 値をもとめる（臨界電流、 n 値については後述）。実験前後の外観は必要に応じて、顕微鏡で観察する。個々の実験方法の詳細を以下に記す。

2.2.1 YBCO コイルの製作方法

使用した線材は、SuperPower 社製 YBCO 線材(SCS4050)である。テープ形状の線材であり、絶縁なしの裸線材の幅と厚みは、それぞれ 4 mm、約 0.1 mm である。裸線材は図 2.1 に示す如く、ハステロイ (Ni 合金) 基板、バッファ層 (MgO, LMO layer)、YBCO 超伝導層、銀層からなり、厚さはそれぞれ 50 μm 、0.1-0.2 μm 、約 1 μm 、約 2 μm であり、さらに厚さ 20 μm の銅安定化材で上下左右が覆われている。LMO とは LaMnO_3 の略称である。

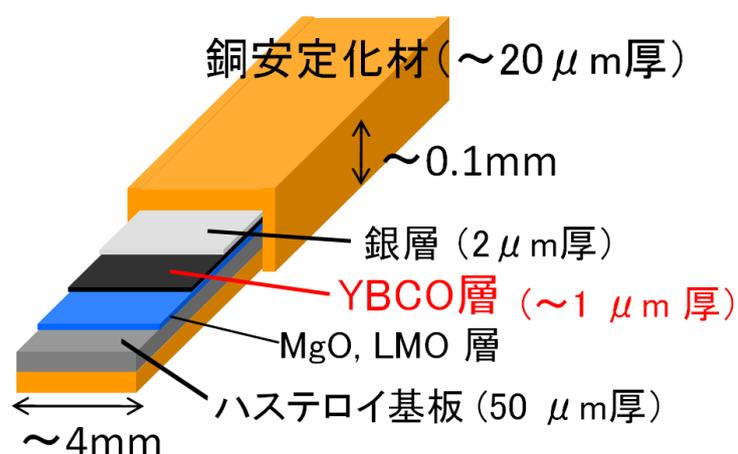


図 2.1 YBCO 線材の構造模式図

線材を 5.6 m の長さに切り取り、線材面上に絶縁体として粘着材付きカプトンテープを貼り付けた。カプトンテープの厚みは 35 μm (粘着材込み) である。その際カプトンテープは線材の超伝導層側に貼り付けた。この 2 層構成のテープを、外径 30 mm のガラスエポキシ製の円筒型卷枠に、超伝導層が外側になるように巻き、ダブルパンケーキコイルを製作した。ここで、パンケーキとはセロハン・テープのように、同軸状に次々に超伝導線材を巻いたものであり、これを逆巻きに二つ並べたものがダブルパンケーキである。製作したコイルの外観及び諸元を表 2.1 に示す。

表2.1 コイルの諸元



項目	仕様
	ダブル・パンケーキ コイル
REBCO線材テープ	SuperPower SCS 4050
REBCO線材テープの厚さと幅	110-112 μ m, 4mmw
REBCO線材テープの長さ	5.6m
巻き取り方法	ダブル・パンケーキ, 26巻x2, 張力無し巻き取り
径	内径:30mm, 外径:37.2mm
絶縁体(共巻)	カプトンテープ(35 μ m)
臨界電流(短片)	110A(at 77K)

2.2.2 YBCO コイルに種々の材料を含浸する作業

含浸材として用いた材料は(1)パラフィン、(2)エポキシプレポリマーと硬化剤の混合物、および(3)ブチルゴムである。非含浸コイルおよびパラフィン含浸コイルでは、冷却時に線材を剥離させる熱応力がかからないため、劣化が起こらないことが既に明らかである。しかしコントロールグループとして、必要に応じて比較データを採取した。

(1) パラフィンの含浸

使用したパラフィンは日本精蠟製 F125 と称するもので、原油の減圧蒸留留油部分から結晶性の良い炭化水素を分離抽出したものである。その主成分は直鎖状炭化水素(ノルマルパラフィン)でガスクロ法による平均分子量は約360であり、融点は53℃である。

ビーカに溶解させた80℃のパラフィン中に上記コイルを浸漬させ、含浸させた後、取り出して固化させた。

(2) エポキシプレポリマーと硬化剤の重量比を変えた混合物の含浸

Henkel 社製エポキシ接着剤(Stycast1266)の2液、エポキシプレポリマーおよび硬化剤の調合割合を変えた(重量比100:0~28)混合物を10分間スパチュラにて混合す

る(表 2.3)。この混合液の中に、表 2.1 仕様のコイルを 1 時間浸漬させ(アスピレータで減圧 15 分)室温で 24 時間放置した。なお、重量比 100 : 28 (*Ratio* = 100%) は正規の調合比で、通常のエポキシ含浸に相当する。100 : 0 (*Ratio* = 0%) の場合は硬化剤を全く含まないエポキシプレポリマーのみである。図 2.2 に重量比 100 : 28 の正規のエポキシ樹脂を含浸させた模式図を示す。

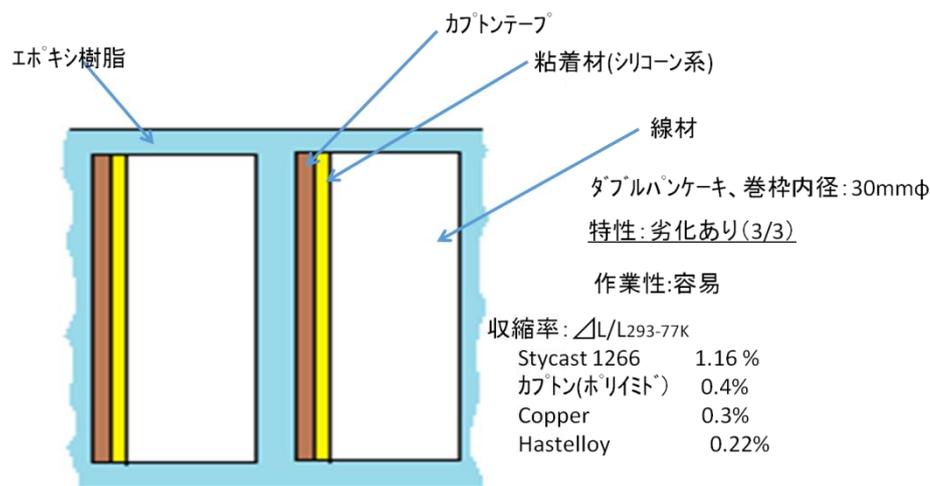


図 2.2 YBCO コイルにエポキシ樹脂(Stycast1266)含浸させた模式図
エポキシと線材の間に大きな収縮率の差→大きな歪み

(3) ブチルゴムの含浸

トルエン、ノルマルヘキサン、キシレン等の有機溶剤に溶かしたブチルゴム溶液(共和電業製コーティング剤 C-5)に、表 2.1 仕様のコイルを 1 時間浸漬した後、取り出し室温にて 6 時間乾燥・固化させ、ブチルゴム含浸コイルとした。

2.2.3 YBCO 線材へのポリイミドコーティング作業

エポキシ含浸による YBCO コイルの特性劣化を防ぐ手法として、YBCO 線材に約 $20 \mu\text{m}$ 厚のポリイミドコートを実施する手法を当研究室で開発してきた[2.4]。ポリイミドは主鎖の中にイミド結合を持つ樹脂で耐熱性、耐候性に優れており、従来電線等の絶縁皮膜コート材として多く使用されている。実験に使用したポリイミドは、その分子構造の中にシロキサン骨格を有していることが特徴で、そのために通常のポリイミドと比較して、可とう性が増し、エポキシ樹脂との親和性、接合性を弱めている。

コート方式として三菱電線工業（株）の持つ電着（electrodeposition）プロセス技術を採用した。電着コートプロセスは、YBCO 線材を陽極に、コロイド状のポリイミドを陰極として直流電界の下でコートする。この方式は膜厚を均一にすることが容易であるが、尖った部分には厚くなる傾向があるので、電着コートのプロセス条件に注意が必要である。

本研究では、コーティングプロセスの最適化により、製作した $4\mu\text{m}$ レベルの厚さのポリイミド電着 YBCO 線材を用いて 2.2.1 と同じ方法・作業でダブルパンケーキコイルを作製した。但しこの場合、カプトンテープは巻かずにコイルを作製し、エポキシ含浸（通常の調合比）を行った。図 2.3 にコイルにエポキシを含浸した材料構成の模式図を示した。ポリイミドの収縮率がエポキシと線材の間の値になっており、両者の接合時の歪の緩和に寄与していると考えられる。

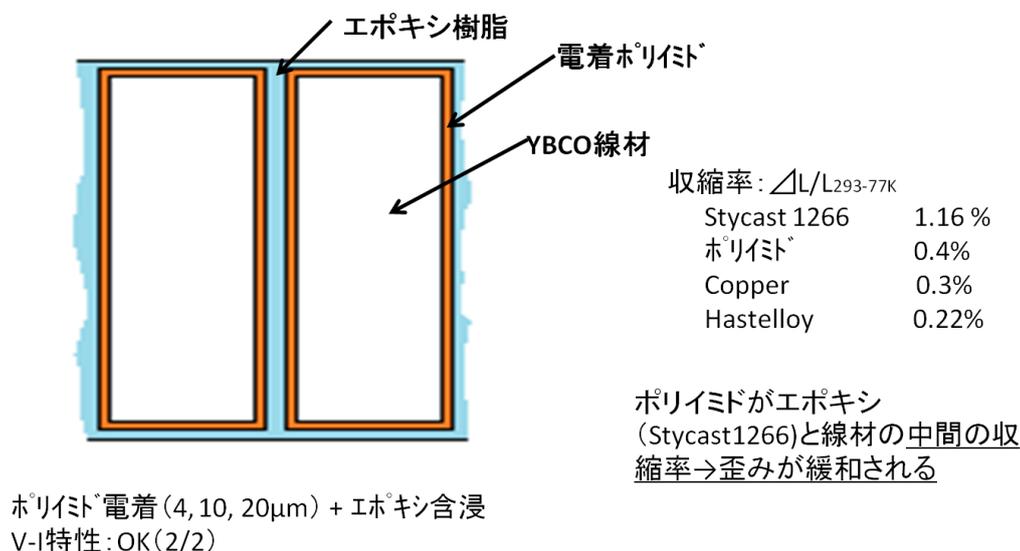


図 2.3 ポリイミドを電着コートした YBCO 線材のコイルにエポキシを含浸させた模式図

2.2.4 YBCO コイルの臨界電流 (I_c) 測定

上記方法により製作したコイルに電圧タップ、電流端子をはんだ付けした後、断熱容器に入れ、全体を徐々に冷却しながら、液体窒素中に漬ける。超伝導状態になったことを確認した後、電流をゼロから 10 A ずつ増加させ、端子間の電圧-電流特性を測定して、臨界電流 I_c および n 値を求め、劣化の有無・程度を評価する。

理想的な超伝導体では、電圧-電流特性において、電圧が臨界電流値から急峻に立ち上がるが、実際の高温超伝導体では超伝導状態/常伝導状態の転移が連続的であり、電圧は

比較的なだらかに立ち上がる。本論文では、教科書[2.8]等で使われている $0.1 \mu\text{V}/\text{cm}$ に相当する電圧 (V_c) に達したときの電流をもってコイル臨界電流 (I_c) とした。また電圧の立ち上がりの振る舞いを次式で表わし、

$$V = V_c (I / I_c)^n \quad (\text{式 2.1})$$

指数 n を n 値と呼ぶ。 n 値は超伝導体の「超伝導らしさ」を表わす値であり、大きいほど超伝導状態/常伝導状態の転移が急峻になる。YBCO 線材の 77 K における n 値は 20-30 程度である。コイルの特性劣化は、臨界電流および n 値の減少となって表れる。なお、実験装置については 2.2.6 に記す。

2.2.5 YBCO コイルの外観顕微鏡観察

反射型デジタル顕微鏡 (KEYENCE 製 VHX-500F, 倍率: 250-2500 倍) にて、各種試料に見られる性状あるいは生じるクラック等の有無およびその進展状況を観察する。焦点を垂直方向に移動させ、画像を合成し、3次元の画像を得ることもできる。

2.2.6 YBCO コイルの電流—電圧特性を求める実験装置

本報告の検討、すなわちコイルの劣化の有無を判定するために、電流—電圧特性を求めるが、その実験の装置につき述べる。

主要な装置は以下の通りである。

- (1) 超高安定化電源 (IDX 社製) および
電流測定センサー-DCCT (Danfysik 社製 Ultrastab827-4001)
- (2) 電圧測定装置
- (3) データ処理装置
- (4) 供試コイルを収納し液体窒素による冷却のための断熱容器

以上の装置及び供試コイルの結線を図 2.4 に示す。なお、供試コイルの結線時、電流端子から最初の電圧タップまでの距離 (Current-transfer length) を十分に取らねばならない[2.8]。この距離が短いと電圧-電流特性を求めた際に電圧のベースが電流とともに上がってしまう。本実験では、この距離を 20 mm 以上に設定して測定を行った。

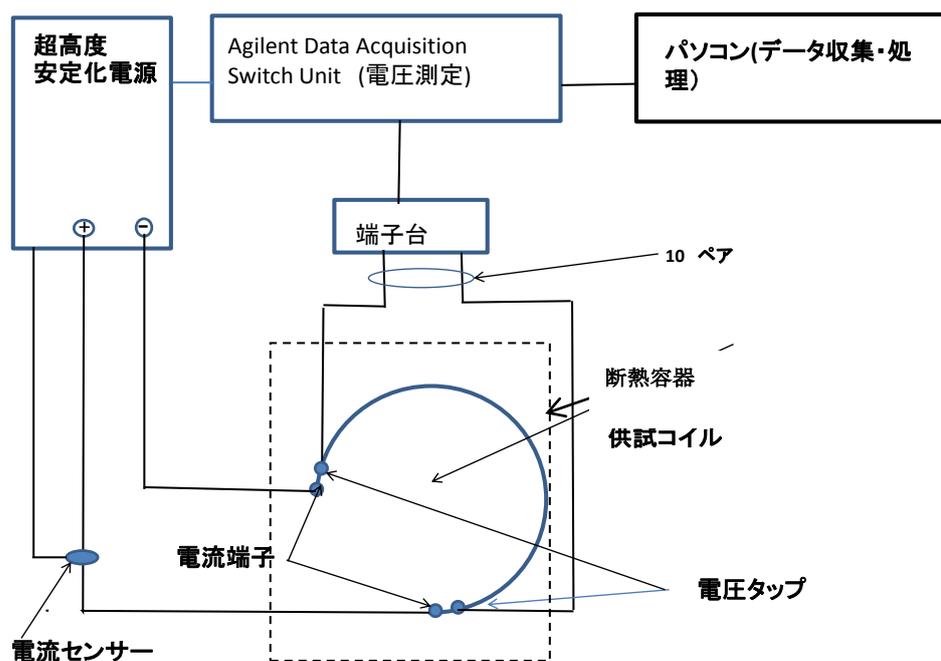


図 2.4 電流—電圧特性を求める供試コイルと装置の結線図

2.3 実験結果と考察

小型（内径 30 mm）の YBCO コイルに関して、既に分かっていることとして次の点が挙げられる [2.4-2.6]。

- (1) YBCO 線材に絶縁層としてカプトンテープを共巻きした（以後断りのない限り共巻きとする）コイルの臨界電流の測定において、 I_c および n 値に、劣化は見られない（無含浸）。但し、大きな電磁力が働いた際、コイルの形状は維持しがたい。
- (2) コイルにパラフィンを含浸させたコイルにおいても、劣化はないが、(1) と同じく、コイルの形状を保ち難い。
- (3) エポキシを含浸したコイルにおいては、劣化が見られ、コイルの表面に生じたクラックが線材にまで及んでいる。ここまでは、柳澤らが実験を行い、また冷却時に、コイルの上下端に劈開応力が発生することが有限要素法による応力解析によって明

らかにされている[2.3]。

2.3.1 エポキシプレポリマーと硬化剤の混合比の影響[2.9]

(1) 実験結果：

同じポリマーでありながら、パラフィンを含浸させたコイルにおいて劣化が起こらず、エポキシを含浸させたコイルに劣化が起こる。この差異は、含浸材の強度(剛性)や線材への接着力により、線材に加わる熱応力の大きさの違いが生じるためであると推察される。すなわち、熱収縮率の大きい含浸材の剛性が大きく、しかも接着強度が大であれば、線材に与える影響は大きくなる。因みに関係する材料の熱収縮率($\Delta L/L$ (293-77K) [%])は、次の通りである。エポキシ Stycast1266:1.03%、Cu:0.30%、ハステロイ:0.2-0.1%、YBCO:0.2% (なお、その他の材料の収縮率は補遺Ⅲに示した)。ここで、含浸材の物性変化の影響を知るために、エポキシプレポリマーと硬化剤の混合比を変化させた混合液を YBCO コイルに含浸させ、コイルの通電特性に与える影響を調べた。使用した YBCO 線材と、製作したダブルパンケーキコイル 5 個 (Coil #A - #E) の諸元は表 2.1 の通りである。

エポキシプレポリマーと硬化剤の混合比を変化させた混合液とコイル番号との対応を表 2.2 に示す。ここで R の値は、エポキシプレポリマーと硬化剤を調合する際に、硬化剤として正規に決められている値を 100% とし、全く硬化剤を含まない場合を 0% とした。

表 2.2 に示すように、含浸前の状態では、全てのコイルにおいて臨界電流 I_{co} が 57 ± 2 A、 n 値が 25 であり劣化は見られない。エポキシプレポリマーと硬化剤の割合を変えた混合物を含浸した後の、それぞれのコイルの電圧-電流 ($I-V$) 特性を図 2.3 に示す。

Coil #A ($R=0\%$ 、すなわちプレポリマーのみ) では、含浸前後で臨界電流と n 値は変わらず、劣化は見られない。

しかし、硬化剤の割合が増すと、劣化が起こる。Coil #B ($R=15\%$) では、含浸前後で、臨界電流が 56 A から 48 A に、 n 値が 25 から 20 に低下した。Coil #C ($R=50\%$) では、含浸前後で、臨界電流が 58 A から 15 A に、 n 値が 25 から 4 に低下し、エポキシ含浸コイルで頻繁に見られる顕著な特性劣化[2.3]が起きた。Coil #D ($R=100\%$ 、すなわちプレポリマーと硬化剤が正規の適正配合の場合) では Coil #C と同程度の劣化が見られた。また、Coil #E (硬化剤のみでは、含浸前後で臨界電流と n 値に変化はなく劣化していない。これらの実験結果を、表 2.2 に纏めて示した。

表 2.2 劣化に対するエポキシプレポリマーと硬化剤の混合比の影響

THE CRITICAL CURRENTS AND n VALUES BEFORE AND AFTER IMPREGNATION

Sample	R (%)	I_{c0} (A)	I_c (A)	n_0	n
#A	0	57	57	25	25
#B	15	56	48	25	20
#C	50	58	15	25	4
#D	100	57	13	25	5
#E	No epoxy	57	57	25	25

The R shows a ratio of the curing agent amount to the stoichiometric amount.

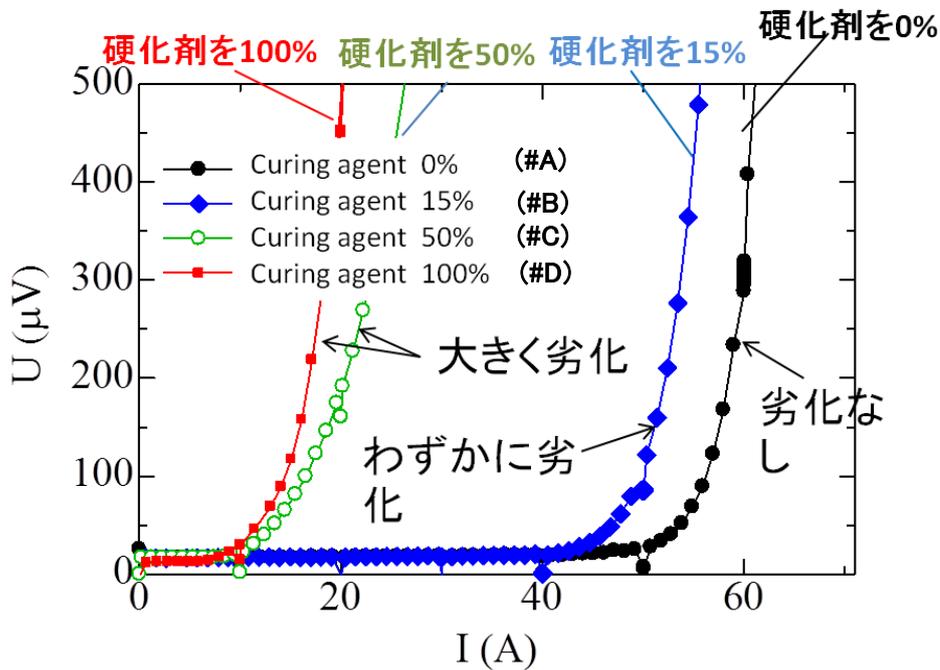


図 2.5 エポキシプレポリマーに加える硬化剤の比率が YBCO コイルの通電特性に与える影響
 ・エポキシプレポリマーと硬化剤の割合を変えると YBCO コイルの劣化の度合いが変化する。
 ・エポキシポリマーと YBCO 線材間の接合強度が弱いことが線材へのストレスを少なくしている。

(2) 考察：

通常、エポキシ含浸した YBCO コイルでは、冷却時、線材とエポキシの熱収縮率の差に起因する熱応力によって、多層構造の線材が剥離して、コイルの通電特性に顕著な劣化が起こる [2.4, 2.5]。

図 2.5 に示す如く、Coil #D (硬化剤 100% : 適正比) では、この現象が起きている。Coil #B (硬化剤 15%) , Coil #C (硬化剤 50%) でも、エポキシが架橋して網目構造の固体になることで、同様の剥離が起き、通電特性の劣化が起きる。

一方で、Coil #A のようにエポキシに硬化剤を混ぜない場合 (プレポリマーのみ) には、劣化が起こらない。エポキシプレポリマーのみの場合の室温における液体状態と 77 K における固体状態をそれぞれ図 2.6(a)、2.6(b) に示す。77 K の場合にはエポキシプレポリマーに多数のクラックが入っている。これは、冷却時に発生する熱応力が、発生したクラックにより緩和され、多層構造の線材に剥離力が加わらなくなることを示している。これはパラフィン含浸による劣化防止のメカニズムと同様のものである。

このような観測結果を、各混合比について、表 2.3 にまとめた。



図 2.6 エポキシプレポリマー含浸 YBCO コイルの室温および冷却時の外観
(a) 室温で液体状態。(b) 冷却・固化した中に生じたクラック

表 2.3 エポキシと硬化剤の混合比による変化(観察結果)

	通常の エポキシ #D	#C	#B	エポキシ プレポリマー #A	硬化剤 #E
	混合物1	混合物2	混合物3	混合物4	混合物5
エポキシ・ プレポリマー	100	100	100	100	0
硬化剤	28 (規定の100%)	14 (50%)	4.2 (15%)	0 (0%)	100
24時間後の外観	透明固体	液体(ゲル)	液体(ゲル)	透明液体	透明液体
液体窒素中での エポキシ外観	(クラック無し)	粗いクラック少 数有り	細かいクラック 多数有り	細かいクラッ ク多数有り	-
REBCO線材 との接着力	強い	弱い	弱い	弱い	
コイル特性 の劣化	あり	あり	少しあり	なし	なし

通常エポキシ含浸では、一度硬化をさせた後に、作業をやり直すことはできない。ここで示した液体のエポキシ・プレポリマーで含浸する手法は、含浸材が極低温における運転時には一定の強度を持った固体状態である一方、昇温すれば液体になるため、含浸作業のやり直しが可能である。但し、この手法では、コイルを液体の含浸材とともに容器に封じ込める必要がある。

越智等[2.10]によると、エポキシ・プレポリマーと硬化剤である脂肪族アミンの反応は、図 2.7 に示すごとく、まず出発物質である (図 2.7 (a)) プレポリマーが脂肪族アミンを介して、直鎖状に重合し (図 2.7 (b))、ついで、図 2.7 (c) のように 2 級アミンの反応が確認され側鎖を持つ鎖状高分子となり、最終的には 3 級アミンの触媒作用により、図 2.7(d) の 3 次元的な網目構造が出来あがると説明している。

以上は、エポキシプレポリマー、硬化剤および YBCO 線材間の力学的な影響につき述べたが、化学反応を伴うエポキシの含浸では、これら 3 者の化学反応による劣化が懸念される。反応性に富むと考えられる硬化剤のみの含浸コイル #E において劣化が見られな

い事より少なくとも実験期間(10日)内には、化学変化はなかったと考えられる。また、X. Jimらによると、YBCO層が露出していること(例えば線材のパンチ加工)がなければ、数時間の硬化反応では劣化はないとされている[2.9]。したがって、ここでの議論では、化学変化の要素は、考慮していない。

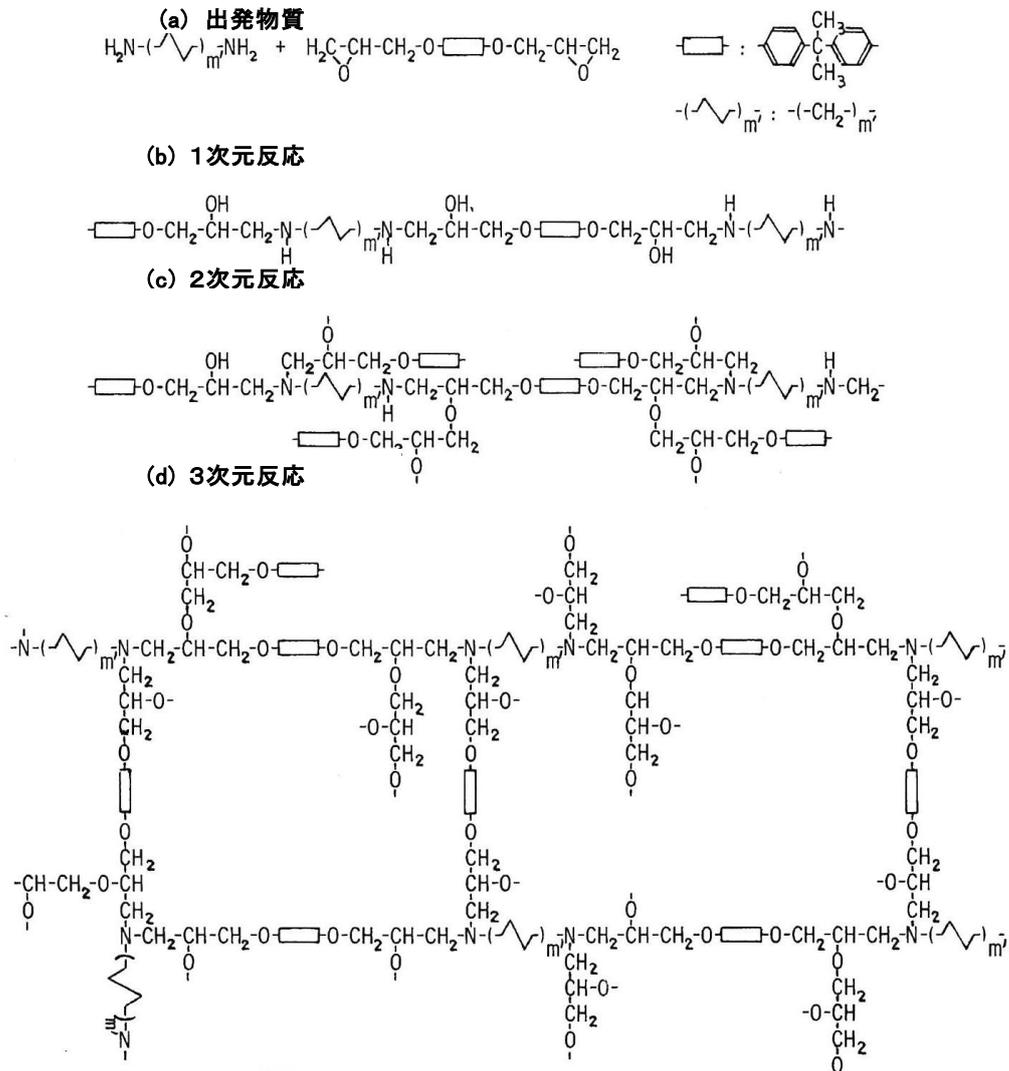


図 2.7 エポキシプレポリマー + 硬化剤の硬化過程における推定構造変化[2.10]

(a) 出発物質:硬化剤(脂肪酸アミン)+エポキシプレポリマー (b) 1次元反応

(c) 側鎖が生じる2次元反応 (d) 3級アミンの触媒作用による3次元反応

ここで、筆者は、通常のエポキシ含浸を行ったコイルで劣化が起こるのは、越智等[2.10]の説明の如く、硬化剤の存在により、直鎖状のポリマー間に、1次元、2次元、次いで3次元の架橋構造が生じ、含浸材全体に剛性が高まり、線材との接着強度が増すためであり、そのために、冷却中に強固な含浸樹脂と、線材の多層構造が競り合って、熱応力のために YBCO 層の剥離が起きるからであると考えた。一方、パラフィンおよびエポキシプレポリマーに劣化が生じない理由は、3次元の架橋構造がない、あるいはあっても少ないので、剛性も接着力も大きくなり、熱応力が発生しても、クラックの発生の

ため緩和されてしまうからであると考えた。

したがって、「架橋構造が生じない、或いは生じても、架橋の密度の少ない樹脂」を含浸材として用いれば、樹脂の剛性が高まらず、線材との接着力も大きくなり、線材に印加される引っ張り応力が抑制され、コイルの特性劣化が防止できる」と考えた。

2.3.2 ブチルゴムによる含浸

2.3.1 節で述べた考え方を実証するために、含浸材としてブチルゴムを取り上げた。ブチルゴムは、3次元の架橋構造を取りにくく、また金属に対する接着性も、あまり大きくないゴム系コーティング剤の一種である [2.11]。ブチルゴムの分子構造は図 2.8 に示す如く直鎖状である。

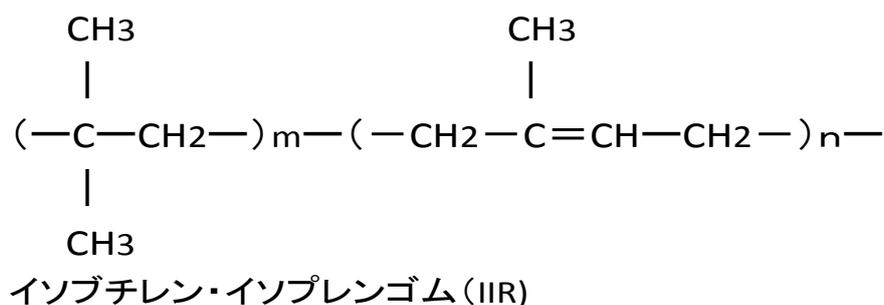


図 2.8 ブチルゴム(=イソブチレン・イソプレンゴム)の構造[2.11]

溶剤に溶かしたブチルゴムでコイルを含浸し、室温にて乾燥硬化させた後、通電特性を測定した。含浸前後におけるコイルの電圧-電流特性を図 2.9 に示す。

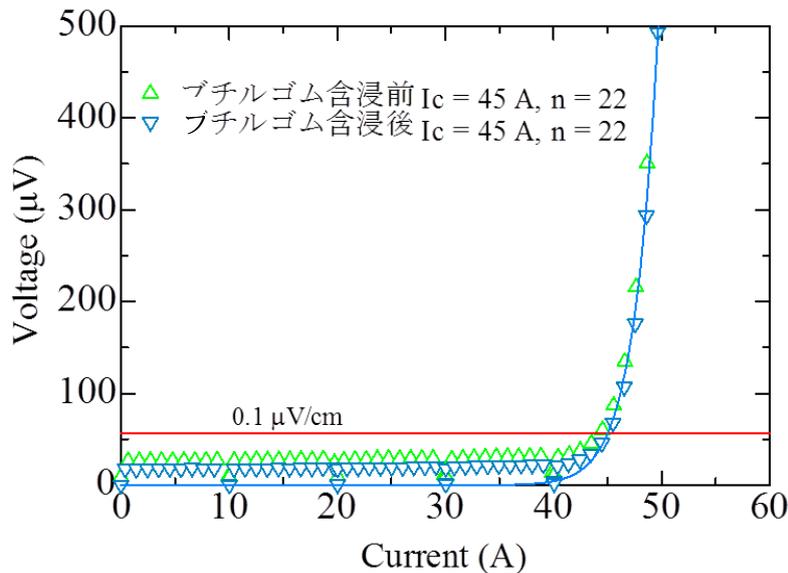


図 2.9 ブチルゴムで含浸した YBCO コイルの電流-電圧特性(77 K)

図において緑の上向き三角形のプロットはブチルゴムを含浸する前のコイルの特性を示す ($I_c=45$ A, $n=22$)。また青の下向きの三角形のプロットはブチルゴムを含浸させ乾燥後のコイルの特性を示す ($I_c=45$ A, $n=22$)。これより、含浸前後のコイル臨界電流および n 値に変化がないことから、ブチルゴムを含浸したコイルの劣化はないと考えられる。

なお、使用したブチルゴム溶液（コーティング剤 (C-5)）は、ストレイン・ゲージ防湿処理剤（共和電業）で、その特徴としては次の点が挙げられている [2. 11]、

長所：

- ① 気体透過性が小さい。
- ② 電気絶縁性が高い。
- ③ 衝撃吸収、エネルギー吸収性に優れる。
- ④ 耐侯性・耐熱性に優れる。
- ⑤ ポリマーが結晶化しにくい。
- ⑥ 高温における力学特性に優れる。

短所：

- ⑦ 架橋が遅い。
- ⑧ 金属や他のゴムに対する接着性に劣る。
- ⑨ 耐油性に劣る。

この中で注目した特徴は、②、⑤、⑦および⑧である。

架橋の密度が非常に小さい直鎖構造の高分子からなる樹脂であるブチルゴムでは劣化

が生じないことが明らかになった。これは、溶剤が揮発して、高分子が凝固した状態になるためと考えられる。ブチルゴムの結果より、エポキシ含浸による劣化の原因が、硬化反応中の架橋反応による接着強度の増加によるものであることが逆の意味で、裏付けられた。

以上の事から、エポキシのような熱硬化樹脂(エポキシ樹脂、メラミン樹脂等)、よりも、熱可塑性樹脂(ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等)の方が、劣化が起きにくいという推察もできる。熱硬化樹脂でも、架橋密度をコントロールすれば、劣化が防ぎえるとも想像される。これらを実証するためには、更に、極低温における物性に関する定量的な実験が必要ではある。

2.3.3 ポリイミド極薄電着した YBCO 線材を巻いたコイルの特性

これまで検証してきたように、線材と含浸材の接着強度が小さい系では、線材の内部での大きな剥離力が生じないため、劣化が起こらない。この観点から、エポキシ含浸による劣化を防ぐ方法として YBCO 線材とエポキシを分離 (decouple あるいは debond) する考え方が提案されている。Trociowitz ら[2.12] は YBCO 線材をポリエステル熱収縮チューブで覆うことで、エポキシから YBCO 線材を分離させる手法を考案し、報告している。一方、我々の研究室では、20 μ m 厚のポリイミドを電着コーティングした YBCO 線材のコイルにおいて、エポキシ含浸をしても劣化が起きないことを報告している[2.13, 2.14]。この手法も、エポキシと線材の接着による剥離力を防ぐものである。ポリイミド電着膜の役割は次の如く挙げられる

- (1) ポリイミドの収縮率 (0.43%) がエポキシ (STYCAST 1266) (1.03%) と YBCO 線材 (銅: 0.302%、ハステロイ: 0.216%) との間である。しがって、歪み発生の緩衝材になっている。ここで収縮率は $\Delta L/L$ (293K \rightarrow 77K) で、補遺Ⅲに他の材料のデータとともに示した。

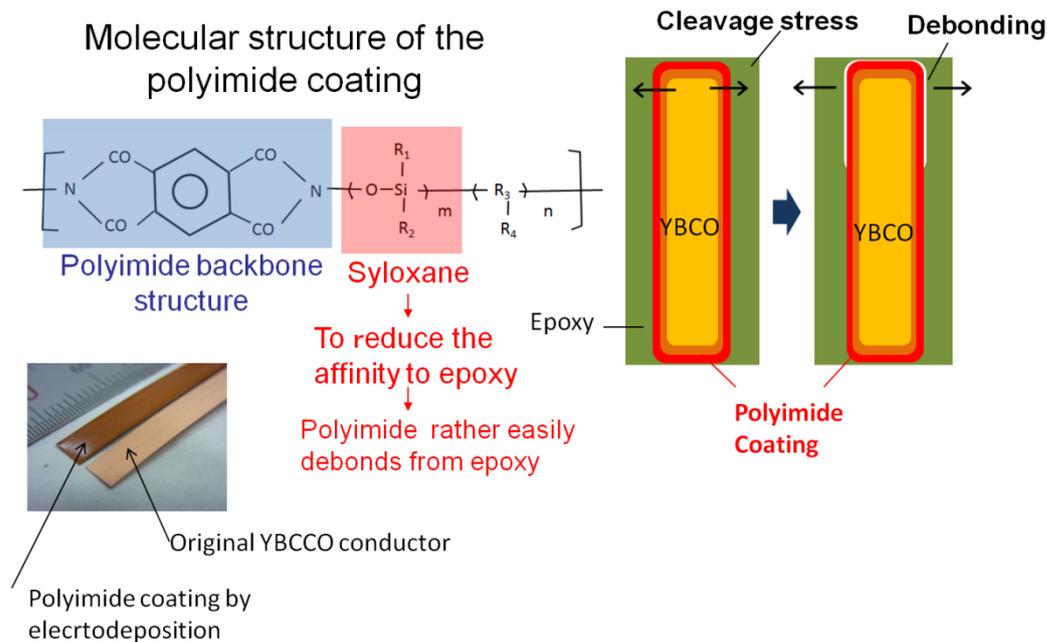


図 2.10 コーティングしたポリイミドの分子構造と劣化防止のメカニズム [2. 15]
 エポキシとポリイミドとの接合力の弱まり (debonding) が線材内部の剥離を抑え、その劣化を防止している。

- (2) 図 2.10 に示す如く、我々が用いているポリイミドには、その分子構造の中に、シロキサン構造を有しているので、エポキシとの親和性が少ない。したがって、ポリイミドとエポキシとの接着力が、ポリイミドと線材(銅表面)との接着力に比べて弱いので、線材の剥離に至らない。
- (3) 3.2 節にて後述する塗り込み含浸に用いたエポキシ (STYCAST 2850) は収縮率がさらに小さい (0.40%) ので、劣化防止には有利に働いていると考えられる。

ポリイミド電着コーティング膜の性状(場所による膜厚のバラツキ他)は、コーティング条件により左右される。ポリイミドの厚みを現状、最も薄い $4\mu\text{m}$ レベルまで減じた電着コート YBCO 線材を用いたコイルを作製し、その I_c 測定の結果を図 2.11 に示す。これより厚み $4\mu\text{m}$ レベルの厚さのポリイミドコーティングでも、エポキシの含浸による劣化を防ぐことが出来ることが分かる。ポリイミドの厚みを $20\mu\text{m}$ から $4\mu\text{m}$ に減らすことにより、コイルの電流密度が向上し、コンパクトなコイルで大きな磁場を発生させることができる。

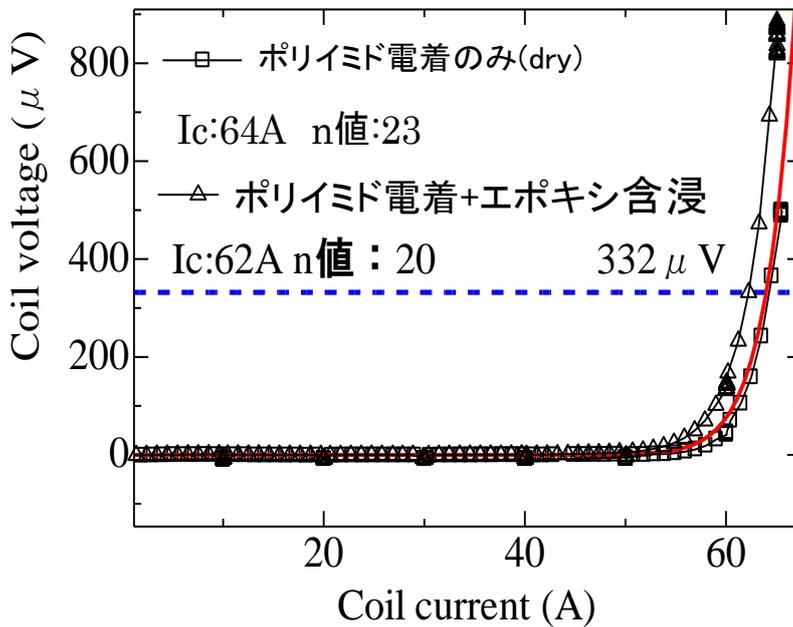


図 2.11 ポリイミド(4 μm 厚)電着コート YBCO コイルの電流-電圧特性
赤線は $I_c = 64\text{A}$, $n = 23$ における計算値

ポリイミド電着膜が 20 μm 厚の YBCO 線材、4 μm 厚の YBCO 線材、さらにポリイミド膜の無い YBCO 線材の 3 種の線材を用いて、シングルパンケーキコイルを作製し、コイルの端部から顕微鏡で観察した写真を図 2.12 に示す[2.16]。これより、線材寸法とコイル巻線の寸法からコイル内部における導体占有率を求めた。図 2.12(a)の 20 μm 厚ポリイミド電着線材で巻いたコイルの導体占有率は 73%であるが、図 2.12(b)の 4 μm 厚の場合、その占有率は 90%になる。裸線材でも、占有率は 96%であるから (図 2.12(c))、それに迫る値である。また、3 次元図から、ポリイミドの膜厚が薄い方が、膜厚変動によるコイル作製中の線材の暴れも少ないことが分かる。

この手法は、コーティング線材を巻きながら、エポキシで含浸するだけの最も基本的な工程であるため、優れた手法と言える[2.16]。

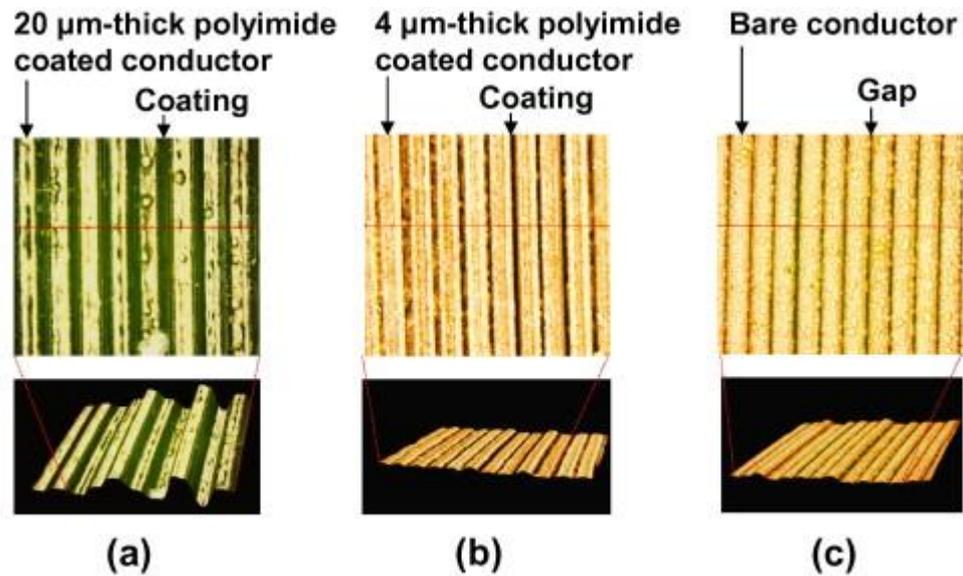


図 2.12 ポリイミド電着 YBCO 線材によるコイルの端面の顕微鏡写真(平面と 3 次元)
 (a) ポリイミド電着厚:20 μm (b) ポリイミド電着厚:4 μm (c) 裸 YBCO 線材

以上の結果より、現状の YBCO 線材を使用した小型コイル(内径 30mm)の劣化を回避するために、提案できる方法は、大きく次の 2 方法である。

- (1) 含浸材として、パラフィン、エポキシプレポリマーあるいはブチルゴムを用いて、線材が、電磁力その他の応力により移動しないように、その剛性と、YBCO 線材との接着強度を調整すればよい。
- (2) YBCO 線材に緩衝材として ポリイミドを 4-20 μm 厚で電着コートすればエポキシを含浸してもコイルの劣化は見られない。

一方、他の研究機関からも劣化を回避する方法が、種々提案されており [2.12, 2.17-2, 21]、われわれも、以上述べてきたように複数の選択肢を手にできた。次の段階に進むにあたり、ポリイミドを 10 μm 厚で電着コートした YBCO 線材を用いて、第 3 章の大型化および高磁場の実験を進めることにした。

ポリイミド電着コート法に絞った理由は、次の通りである。①ポリイミドが冷却時に発生する熱応力の緩衝材になるばかりでなく、線材間の絶縁材としての役割を兼ねられる。②電着コート技術が工程として確立しており、量産が可能な状態である。数 km の長尺の線材にも加工可能である。③我々の研究室における経験 (20 μm 厚) も多く、とくに問題は無かった。④更にポリイミド電着コート法は、無含浸を含めて、

パラフィン、エポキシおよびブチルゴム等の含浸材に適用できる利点がある。

2.4 第2章のまとめ

1GHzを上回るコンパクトなNMRの実現のために、現時点で最も高磁場の可能性の高いイットリウム系高温超伝導体(YBCO)をNMR装置に適用する場合に、いくつかの課題が存在する。その中でまず、YBCOコイルにエポキシ含浸すると、コイルの特性劣化を引き起こす問題を追及し、その解決の見通しが次の如く得られた。

(1) コイルの含浸材として用いられる2液調合のエポキシ樹脂において、エポキシポリマーと硬化剤の割合を変えると、YBCOコイルの劣化の度合いが変化する。そして硬化剤の割合を減らすと、劣化が小さくなる。これは、エポキシポリマー間の架橋反応が減り、エポキシポリマーとYBCO線材間の接合強度が弱くなるため、YBCO線材に及ぼすストレスを少なくしているためと考えられる。

(2) 劣化防止のため、エポキシに代わる含浸材として、パラフィン、エポキシ・プレポリマー、ブチルゴムが挙げられる。これらの材料は、高分子が低温で凝固するが、高分子間の架橋は、生ぜず3次元的な構造とならないため、冷却時の熱応力の発生が少なく、発生する応力はクラックとなって緩和される。特にブチルゴムを含浸したものは、室温でも固化した状態なので取り扱いも容易である。

(3) 絶縁材および緩衝材として、シロキサン骨格を有するポリイミドを電着法によりYBCO線材にコートすると、エポキシを含浸しても劣化しない。ポリイミド・ポリマー中のシロキサン骨格は可とう性を有し、また、含浸させたエポキシとの接合性が弱いためである。この点はわが研究室からすでに報告されているが、以上(1)、(2)および(3)の考え方には共通するところがある。すなわちエポキシとYBCO線材との間の接合強度を弱めている点である。

筆者は、ポリイミドのコート厚を $20\mu\text{m}$ から $4\mu\text{m}$ まで下げることが示し得た。この線材を用いて、コイルの体積を減じ、磁場強度を高めることが出来る。

以上の結果より含浸材料の選択の方向付けは出来たが、定量的に接合強度の最適値、および剛性の最適値あるいは両者の関係は求められていない。しかしながら、コイルの大きさ、発生させる磁束密度等により、要求される含浸材の剛性あるいは線材の接合力等は変化すると考えられる。

今後、NMR装置の設計には、定量的な、検討が必要である。その際、接着強度についていえば、測定方法により、大きく数値が変わります。引っ張り強度、剥離強度および

せん断強度 で 100 : 1 の違いがあるので、当面している破壊モードを見極める必要がある。

この「耐破壊力」とも言うべき接着強度は、力の方向、被着体の形状、環境条件(77 K)等によって変わるので、それらの条件を揃えた上で、定量化を図る必要がある。我々が求めているのは、ある意味で、逆説的であるが、「壊れやすい接着物」を求めていることになる。

第3章 電磁力による YBCO コイル劣化への対応

第2章において YBCO 線材を NMR 磁石に適用するにあたっての課題の一つ「冷却時の熱応力によるコイルの劣化」を克服するため、小型コイル(内径 30 mm) を作製し、評価・検討し、その対応案を提案してきた。ここでは、これら提案の一つポリイミド電着線材を取り上げる。NMR の実用化に近いコイル(内径約 80 mm)までに拡大し、高磁場中で動作させて、その状況下における可能性と課題を明らかにすることが、第3章の研究目的である。大型コイルに、高磁場中で通電すると、大きな電磁力が生じ、線材に影響をもたらすことが懸念されるので[3.1-3.3]、おもにこの点を中心に追究を行った。

コイルに通電すると、磁場が発生し、コイル半径を広げようとする電磁力、フープ応力 F_r が働き、この力を支えるため線材の電流方向に引っ張り応力が生じる。一方、コイルの軸方向(高さ方向)には電磁力 F_z が発生し、コイルの軸方向に圧縮応力が生じる。

フープ応力は、コイル内にある点における経験磁場の軸方向成分と電流密度およびコイル半径の積で与えられる。

$$\sigma_{hoop} = B_z \times J \times r$$

ここで、 B_z : 経験磁場の z 方向成分[T]、 J : 電流密度[A/mm²]、 r : 半径[m]である。(電磁力については、補遺II参照)

なお、コイルの作製において、YBCO 線材のようなテープ形状線材の巻き方には、ダブルパンケーキ巻きとレイヤー巻きの2種類がある(図 3.1)。第2章では、作製の簡便さゆえにダブルパンケーキ巻き(2層1単位)を採用したが、第3章では、実用化を前提に、レイヤー巻きを選んだ。その理由は、次のごとき利点を有するからである[3.3]。

- ① NMR 磁石に要求される均一度の高い磁場に適合する製作精度が得られる。
- ② コイル断面積当たりの線材密度を高められるので、磁石がコンパクトな構造になる。
- ③ 線材同士の接合点が少ないので、将来の永久電流運転につながる。

また、コイルの形状を保持するため、エポキシ樹脂を含浸させる方法には、コイルを巻いた後に減圧・加圧により含浸させる方法と、線材を巻きながらエポキシを塗布してゆく塗り込み含浸の方法がある。本章 3.1 節では、減圧・加圧により含浸させる方法を採用し、3.2 節では塗り込み含浸の方法を採用し検討を加えた。

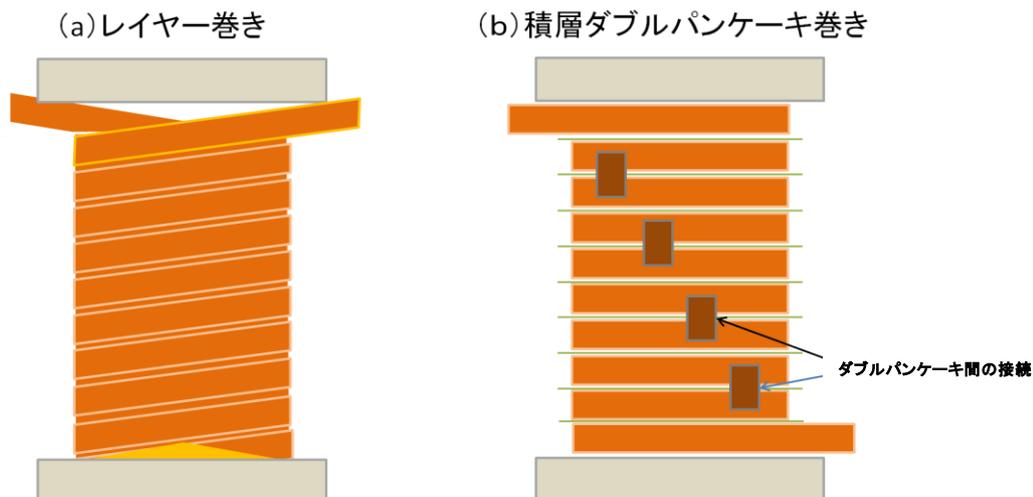


図 3.1 コイルの巻き方：模式的比較

(a)レイヤー巻(線材が隙間なく整列、ただし、コイルの両端は線材の重なりは不均一)、
 (b)積層ダブルパンケーキ巻き

3.1 減圧・加圧法によりエポキシを含浸させた YBCO コイル の検討

3.1.1 減圧・加圧法によるコイルの作製

使用した YBCO 線材は SuperPower 社の SCS4050 (幅 4 mm, 厚さ 0.1 mm) である。ポリイミドの被覆は三菱電線(株)で、電着法により行われた。図 3.2(a)にはポリイミド被覆された YBCO 線材の断面を示している。ポリイミド被覆の厚さは $10\ \mu\text{m}$ である。コイルは径 80 mm の SUS 製の巻枠にテフロンシートを巻いて絶縁し、その上にポリイミド被覆された YBCO 線材をレイヤー巻で巻いて作製した。線材長は 47 m である。その上をガラス繊維布で巻き、更に真鍮製のバインド線で巻いた。 図 3.2(b), (c) はコイルの巻作業プロセスを示す。

作製したコイルの諸元を表 3.1 に示す。

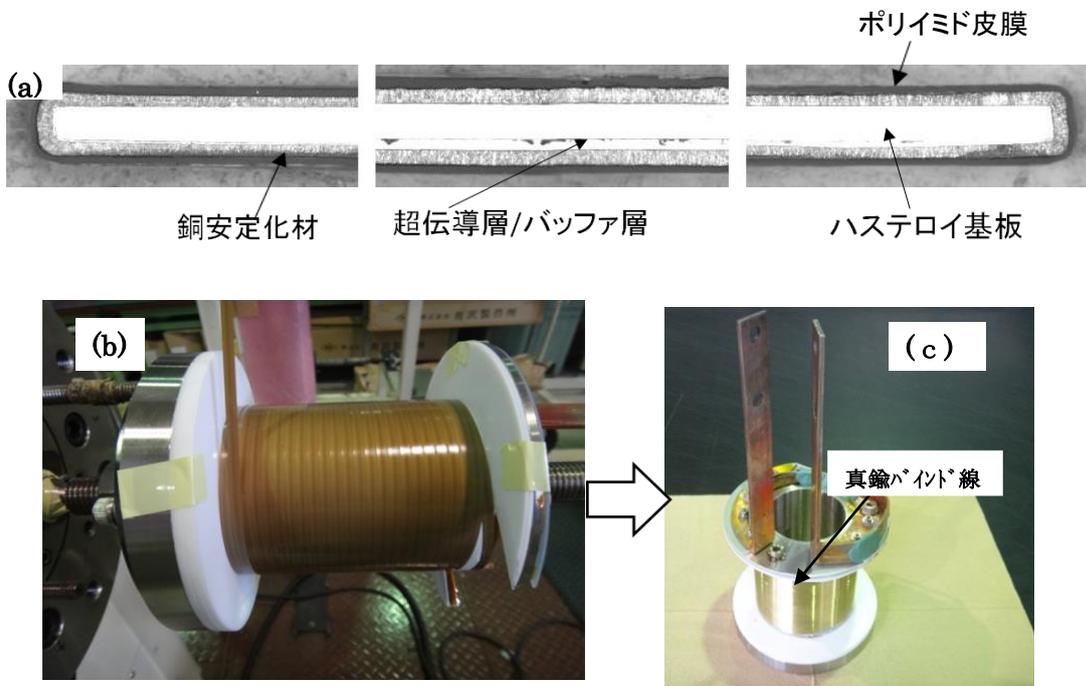


図 3.2 ポリイミド電着 YBCO コイルの作製
(a)10 μm 厚ポリイミド電着 YBCO 線材の断面、
(b)レイヤー巻線作業(c)コイルの完成

まず、コイルが作製された時点で、コイルを液体窒素中(77K)で、エポキシ樹脂含浸前の I - V 特性を求めた。

ついで、エポキシプレポリマーと硬化剤を混合したエポキシ (Stycast1266) を真空中で脱泡(10 min)し、真空中におかれたコイルを脱泡したエポキシに浸して保持(100 Pa、10 min)したのち、昇圧(5 min)、加圧(0.05 MPa、15 min)し、常圧まで減圧(5 min)して、コイルをエポキシより引き上げて、余分なエポキシを拭き取り、温風乾燥(40 $^{\circ}\text{C}$ 、2 hr)後、室温硬化(48 hr)した。

再度、コイルを液体窒素中(77K)で、エポキシ樹脂含浸後の I - V 特性を求めた。

表 3.1 コイルの仕様

コイルパラメータ	
線材	SuperPower SCS4050
線材幅 (mm)	4.0 mm
線材厚さ (mm)	0.095
絶縁	ポリイミド電着 (10 μ m厚)
巻線内径 (mm)	80.0
巻線外径 (mm)	81.8
巻線の高さ (mm)	94.8
総ターン数	184
レイヤー数	8
使用線材長 (m)	46.9

3.1.2 減圧・加圧含浸コイルの通電試験結果

3.1.2.1 77Kにおける通電特性 (I - V 特性)

図 3.3 はポリイミド電着 YBCO コイルのエポキシ樹脂を含浸させる前後における I - V 特性をしめす。白丸はエポキシ含浸前で、臨界電流は 70 A で、 n 値は 22 である。他方、黒三角は同じコイルにエポキシを含浸後の特性であるが、臨界電流および n 値は同じであり、ポリイミドを電着した YBCO 線材を使用したコイルの場合、77 K において、自己磁場では劣化しないことを再確認したことになる [2.13-2.15]。なお、 I_c 電流以下の電圧増加は、電極の銅の抵抗によるものである。

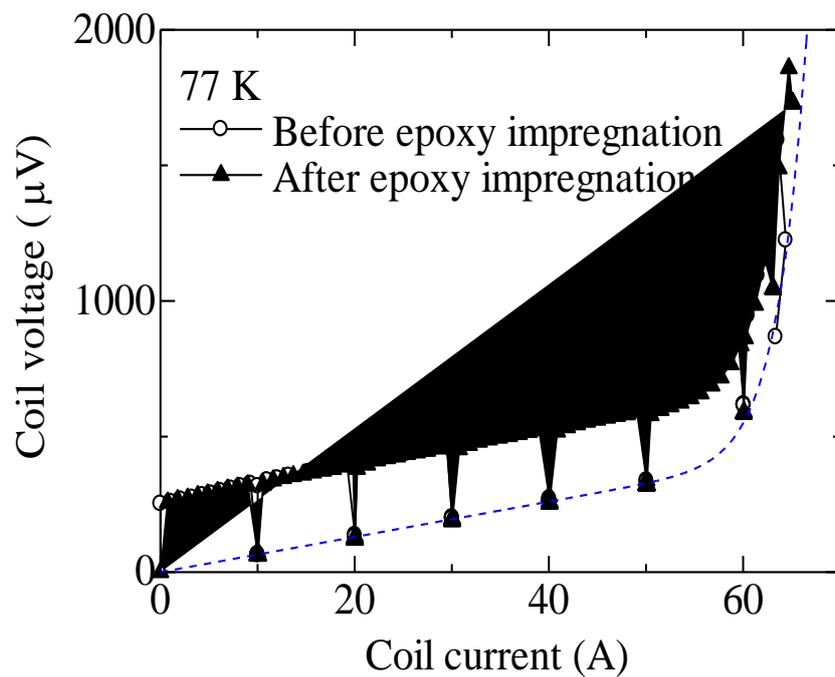


図 3.3 ポリイミド電着 YBCO コイルのエポキシ樹脂を含浸させる前後における I - V 特性 (77K)
77K では、エポキシ含浸による劣化はない

3.1.2.2 4.2K における通電試験 (I - V 特性)

77 K の通電試験で劣化が見られなかったため、4.2 K における通電試験の検討に入った。

図 3.4 にポリイミド電着した YBCO コイルの 17 T 中のロードラインを示した。

ポリイミド電着した YBCO コイルの 17.2 T 中における I_c - B 曲線とロードラインの交点より臨界電流は 480 A となる。

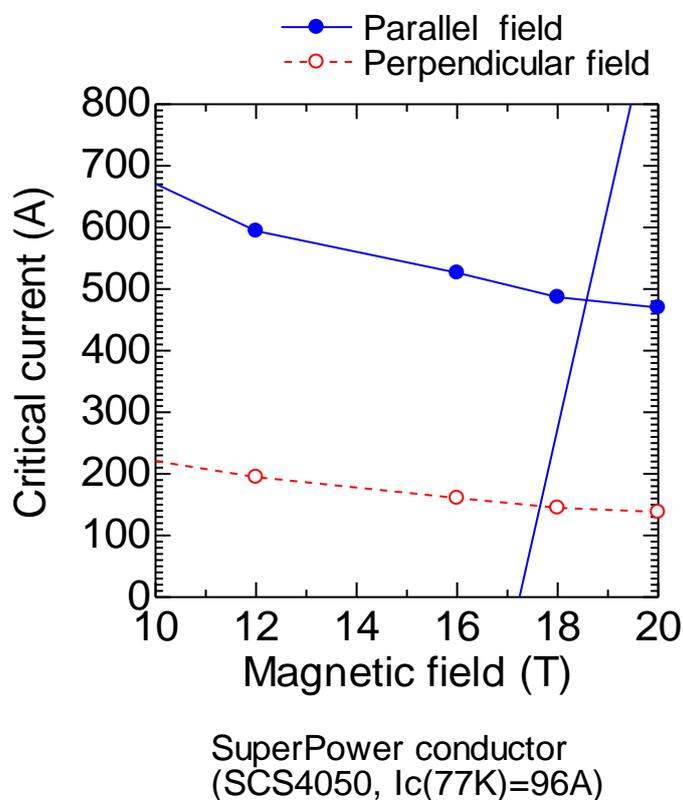


図 3.4 ポリイミド電着 YBCO コイルの 17 T 中ロードライン

図 3.5 (a) の (1) は、同コイルを、4.2 K において自己磁場通電を行った I - V 特性である。410 A まで通電し、常伝導転移は見られなかったため、劣化は生じていないと考えられる。ポリイミド電着した YBCO コイルが 4.2 K まで冷却しても、熱応力による劣化が生じない事が確認された (図 3.5(a) の (1))。次に、17 T の外部磁場中における励磁実験に入った。180 A に至ると、コイル電圧が、ある勾配をもって増加し、321 A で熱暴走に至った (図 3.5 (b) の (2))。同コイルを再度自己磁場で通電を行ったところ、直線的な電圧 (常伝導) が発生し、コイルが劣化していることが確認された (図 3.5(a) の (3))。

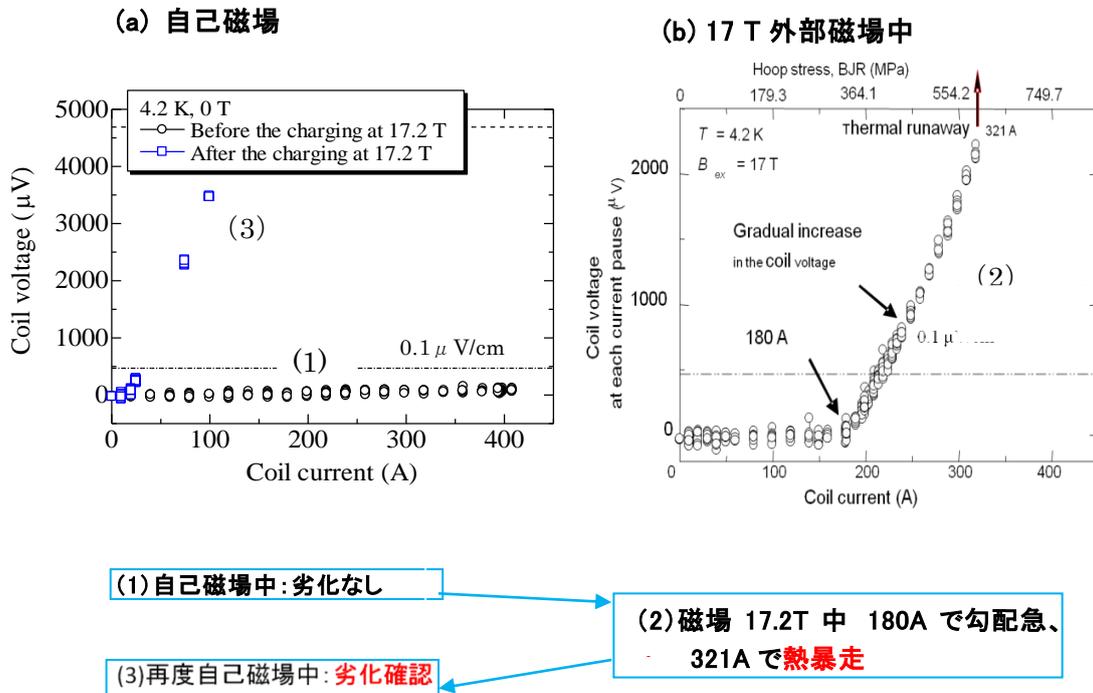


図 3.5 減圧・加圧によりエポキシを含浸したコイルの 4.2 K における通電試験結果
実験手順:(1)→(2)→(3)

- (1) 自己磁場中では:410 A まで劣化なし。
- (2) 17 T 外部磁場中では 180 A から電圧上昇し劣化、321 A で熱暴走に至る。
- (3) 再度自己磁場中で通電すると劣化している事が分かった。

3.1.3 劣化の箇所および原因の追究

劣化の原因を追究するため、コイルを巻き戻し、観察及び試験を実施した[3.4]。まず、バインド線を巻き戻し、エポキシの侵入していない部分のガラス・クロスを取り取った状態が、図 3.6(a)の写真である。ポリイミド電着 YBCO 線材は、テープ状の形体をしており、レイヤー巻を行うと、整列状態が良いためにエポキシが浸透しにくい。そのためエポキシは、コイルの上端および下端付近にしか入っていなかった。また、コイルの表面には、上下一列に連なった座屈が見られた。座屈の山谷の最も深いところは、第 8 レイヤー層(最外層)の上から第 12 ターン目で、その深さは 0.3mm であった。

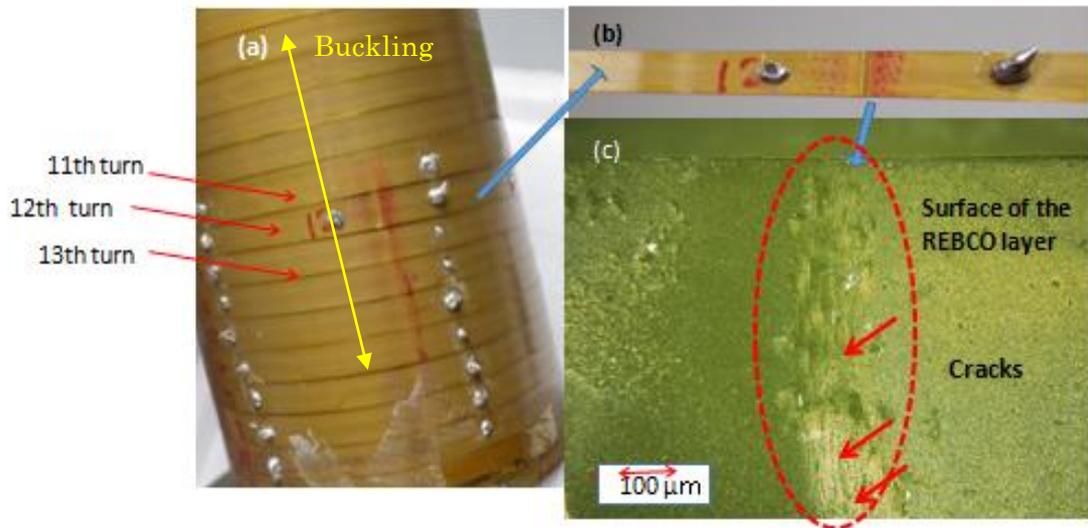


図 3.6 減圧・加圧によりエポキシを含浸したコイルの通電試験後の外観
 (a)コイル全体 (b)第12ターン目の座屈箇所近傍:ポリイミド表面にガラス布の織り目が転写されている (赤マジックで強調) (c)座屈箇所の顕微鏡写真:YBCO 層にクラックが見られる。

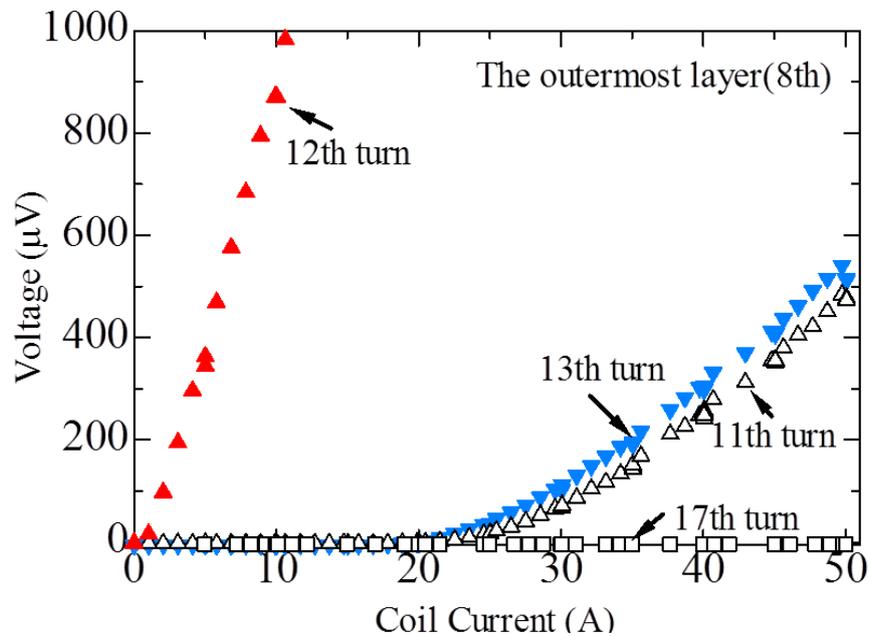


図 3.7 最外層(第8レイヤー)の座屈近傍の I - V 特性
 第12ターンの劣化が著しい

熱暴走が起きた個所を探すため、さらに、コイル外周のエポキシ層を、旋盤にて切削し、各レイヤー、各ターンに、50 mm間隔で電圧タップを設け、77 Kで通電して、 I - V 特性を求めた。

結果的には、図 3.7 に示すごとく、最外層の第 12 ターンに顕著な劣化が見られた。隣接する第 11, 13 ターンも第 12 ターンに比べれば、相対的に軽微な劣化をしていた。第 12 ターンの座屈箇所には、図 3.6 (b) の写真のように、上に巻かれていたガラス・クロスの織り目が、ポリイミド被覆に転写していた(赤マジックで強調している)。これは、熱暴走により線材が 300°C を超える温度を経験したと推定される。隣接する第 11, 13 ターンには、この転写は見られなかった。

この部分の銅安定材と銀層を化学エッチングして、YBCO 層の表面を観察したところ、図 3.6 (c) のように、クラックが生じていた。このクラックは、YBCO 線材を鋭利な金属板で曲げた時に生ずるクラック(スプリット：第 4 章参照)に類似しており、熱応力による劣化に見られる YBCO 層の剥離[2.3, 2.4]と様相を異にしている。

3.1.4 まとめ

エポキシ含浸が不十分なため、巻線の拘束状態が不均一となり、このため、本来均一な電磁力による引張応力に、偏りが生じ、曲げ剛性の低いテープ状線材である YBCO 線材を座屈させた。自己磁場中では、コイル電流 410 A まで劣化がなかったが、17 T の外部磁場中では、座屈により励磁中コイル電流 180 A から電圧上昇、劣化が進行し、321 A で熱暴走に至った。座屈部分には、長さ数十 μm の細かいクラックが多数生じていた。

形状が薄く、剛性の低い YBCO 線材からなるコイルに大きな電磁力が働くと巻線の一部で座屈が生じ、熱暴走に至ることが、初めて認められたのである[3.4]。

エポキシ含浸の不備自体は製作上の問題であるが、「巻線の拘束状態に不均一性がある状態では、本来一様なフープ応力に、偏りが生じ、曲げ剛性の低いテープ線材が座屈を起こす」という点が注目される。

3.2 塗り込み法によりエポキシを含浸させた YBCO コイルの検討

前節 3.1 において、ポリイミド電着 YBCO コイルに減圧・加圧法によりエポキシを含浸させたところ、含浸の不均一が生じ、電磁力により劣化が生ずることが分かった。そこで、含浸の均一性が期待できる塗り込み含浸法(wet winding method)により YBCO コイルを作製した。このコイルを 4.2 K、外部磁場 11T において励磁実験を行った。塗り込み含浸法の採用により供給電流値(408 A)、許容フープ・ストレス(440 MPa)となり、前節 3.1 のエポキシの減圧・加圧含浸によるコイルよりも、改善されたものの(180 A→408 A; 327 MPa→440 MPa)、408 A 以上の電流で、やはり劣化と考えられる現象も見られたので報告し検討を行う。

3.2.1 塗り込み含浸法によるコイルの作製

SUS製の巻枠にテフロンフィルムを巻き、その上に調合混合したエポキシ樹脂 STYCAST 2850 FT をぬりながら、同時にポリイミド電着 YBCO 線材を巻いてゆく。第1層が巻き終わると、第1層の上にエポキシ樹脂を塗り、折り返し第2層を巻いてゆく(図3.8)。後はこの繰り返しである。その際、余分のエポキシ材を拭き取りながら線材を巻いてゆく。巻き終わると線材の端を銅板電極にはんだ付けする。その後室温で48時間静置して硬化させる。コイルの内径80.0mm、外径80.1mm、層数は4である。コイルの物理諸元は、表3.2に示す。得られたコイルのロードラインを図3.9に示す。11Tの外部磁場における臨界電流は B_2 によって決まり、621Aとなる。ここで注意しておかなければならないのは、3.1.1で用いたエポキシはStycast 1266(収縮率： $\Delta L/L(\text{at } 4\text{K})=1.16\%$)であり、3.2.1で塗り込み含浸に用いたエポキシはStycast 2850(同0.44%)であることである。Stycast 2850の方が収縮率が線材及びポリイミドに近くなっており、熱歪みにおいて有利であると言えるが、実際には、いずれの場合もYBCO線材には、ポリイミド電着がなされているので、冷却中には、劣化は起きていない。



図 3.8 塗り込み含浸法によるコイルの作製

SUS製巻き枠と10 μm 厚ポリイミド電着線材はテフロンシートで分離。

エポキシ STYCAST2850 は刷毛にて塗布(第1層目)。

第2層目は第1層目にエポキシを塗布して巻く。

表 3.2 コイルの仕様

Items	Parameters
REBCO conductor	
Manufacture	SuperPower
Width/Thickness (mm)	4.0 / 0.1
Critical Current at 77 K (A)	66
The n-value at 77 K	24
Length (m)	24
Coil winding	
Inner Diameter (mm)	80.0
Outer Diameter (mm)	81.0
Coil Length (mm)	94.8
Number of Turns	92
Number of Layers	4
Central Magnetic Field (T)	0.371 at 400 A
Maximum Hoop Stress (MPa)	440 at 400 A
Inductance (mH)	0.413

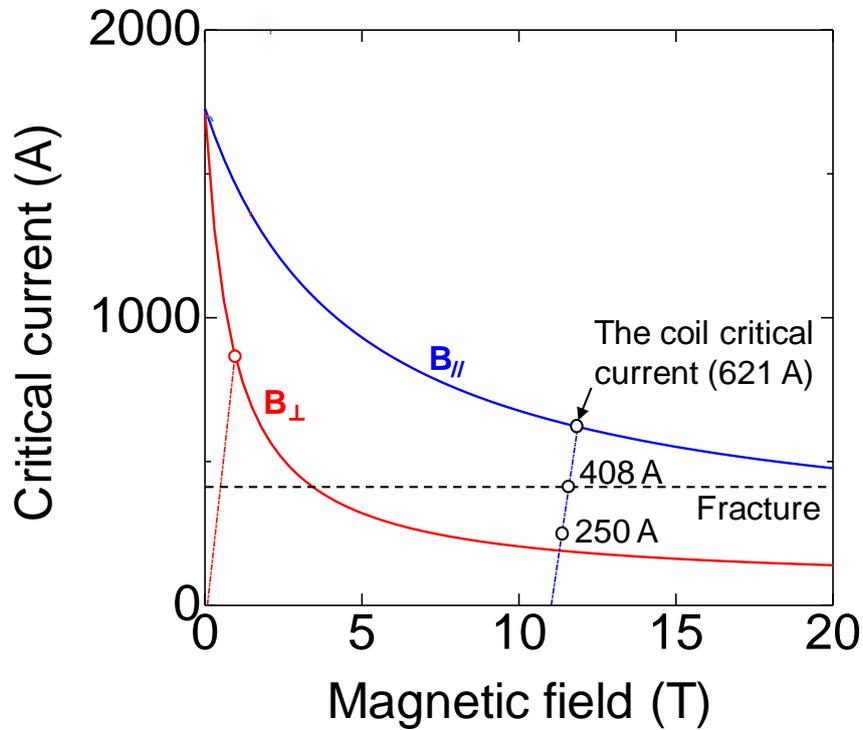


図 3.9 YBCO レイヤー巻コイルの11T 外部磁場におけるロードライン

3.2.2 塗り込み含浸コイルの通電試験結果

3.2.2.1 77 K における通電特性 ($I - V$ 特性)

図 3.10 に、コイルの全体と、そのコイルの 77 K における $I - V$ 特性を示した。 I_c は 65 A、 n 値は 24 であり、これよりエポキシの塗り込み含浸によるコイルには劣化が認められなかった。

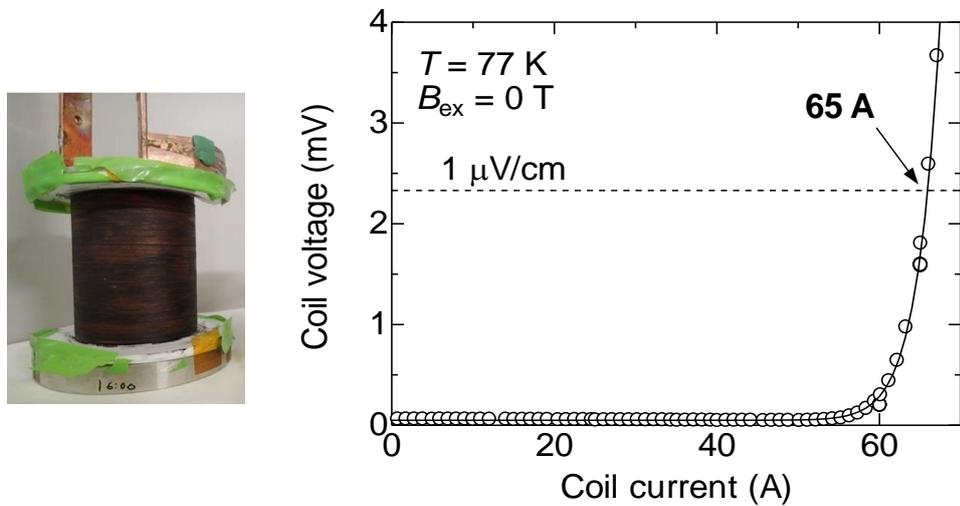


図 3.10 ポリイミド電着 YBCO コイルの全体とその自己磁場における I - V 特性(77 K)
冷却時における劣化は認められなかった。

3.2.2.2 4.2 Kにおける通電特性 ($I = V$ 特性)

このコイルを図 3.11 に示すごとく、LTS の NbTi コイルおよび Nb₃Sn コイルからなる 11 T の磁場中に設置して励磁を行った。図 3.12 から分かる通り、406 A まで、劣化の電圧は発生せずに、BJR 計算で 440 MPa のフープ応力まで通電できた。さらに励磁をつづけたところ、408A で、急激に電圧が発生した。消磁したところ、不可逆な電圧を示したので、電磁力によって、永久的な劣化が生じたことが分かる。これを時間軸で見ると、その様子は、20-40ms の間に劣化が生じたといえる。ここで注目すべきなのは、3.1 節で記した減圧・加圧によりエポキシを含浸させたコイルの劣化(図 3.5)の起こり方が、電流増加とともに徐々に電圧が発生するのと対照的な変化である [3.5]。

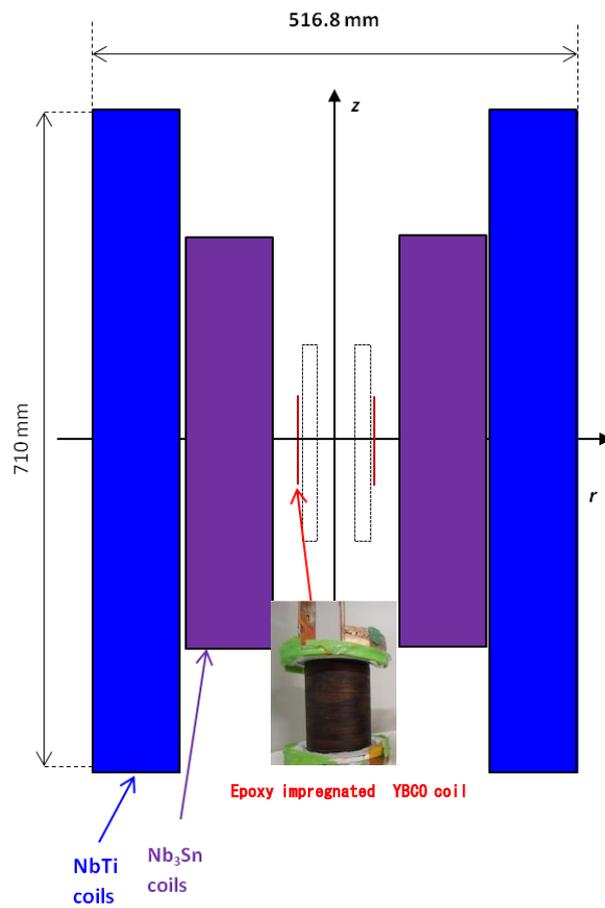


図 3.11 LTS の磁場中に設置した塗り込み含浸エポキシ YBCO コイル[3.5]

LTS(NbTi/Nb₃Sn)コイルの諸元:

コイル内径/外径(mm):135/517、コイル高さ(mm)710、
 運転電流(A)、154.4、中心磁場(T):11.0

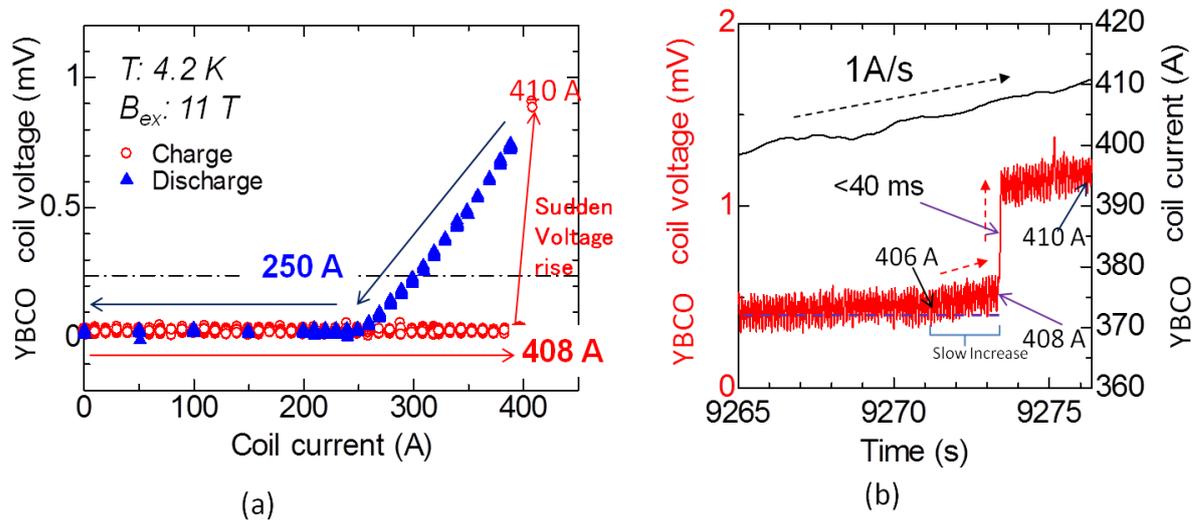


図 3.12 外部磁場 11 T における I-V 特性及び時間変化[3.5]

(a) 406 A 以下では、電圧は発生せず 408 A で急激に立ち上がった。その時点で消磁を始めたところコイル電圧はコイル電流の低下とともに直線的に低下し、410 A から 250 A となった。
 (b) 408 A における急激なコイル電圧の変化を時間軸で見ると、410 A で一定となっており、これは通常の意味での熱暴走ではない。線材の劣化は、電圧の急激な変化の時に生じ、その時間は 40 ms 以下である。

3.2.3 劣化の原因追究

3.2.3.1 コイルの巻き戻し

試験後、劣化が起きた箇所を探すためコイルを巻き枠から取り外した。旋盤にてフランジを取り去り、中心部はルータを用いて割れ目を入れた。

その外観を図 3.13 に示す。各レイヤー、各ターンに電圧タップを付けて液体窒素中(77 K)で通電した。結果的には、第二レイヤーの最上ターンにおいて局所的な劣化があることが分かった(図 3.14)。

第二レイヤーの最上ターンの特徴は、第一レイヤー(最内層レイヤー)と十分に重ならず(20-30%)、また第三レイヤーとも重なり不十分である。その理由は、YBCO 線材が幅広いテープ状であるため、平面方向の曲げに対する自由度が少ないためである。第 1 レイヤーは電流供給端子から、巻枠のフランジの厚さの分、急な角度で下りて来、また第三レイヤーは、コイル上端で第四レイヤーへの折り返し点になるので、第二層と重なり

が不完全な箇所である。第2レイヤーの最上ターンにつき劣化箇所を特定するため、該当する線材部分に2cmから3cm間隔で、電圧タップを設け(図3.15参照)、77Kで I - V 特性を測定したところ図3.16のように、 I_1 の箇所において、30A付近で常伝導を示し、劣化していることがわかった。

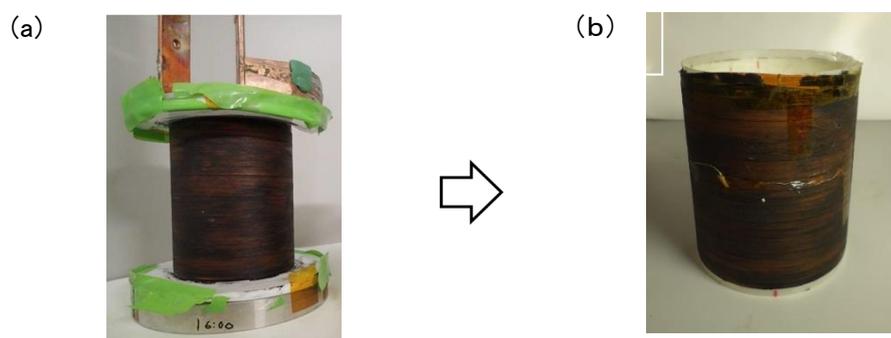


図 3.13 SUS 製の巻き枠よりコイルを取り出す。

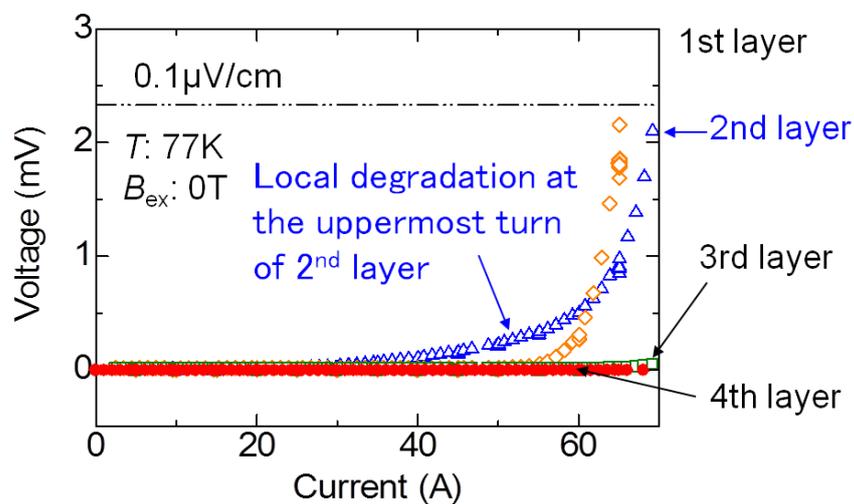


図 3.14 取り出したコイル劣化部位の特定
 第2層の最上ターンに部分的劣化が生じていた。

The upper end of the 2nd layer

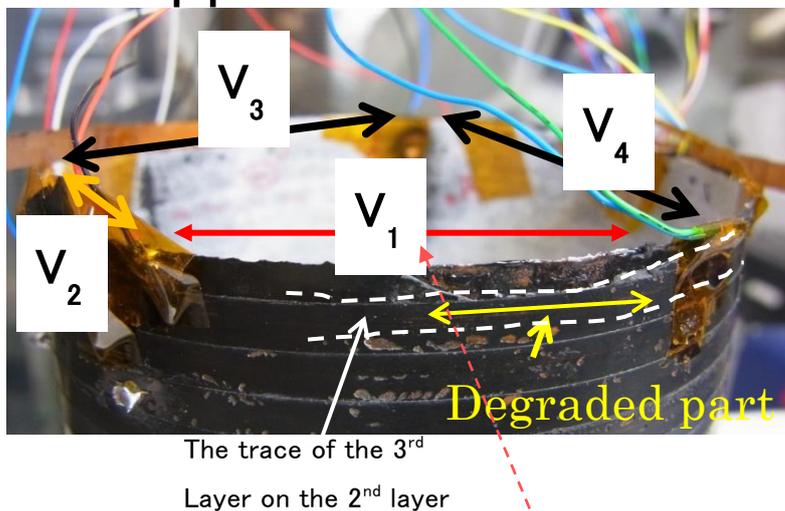


図 3.15 第 2 層上端ターンの劣化部位の特定のために電圧タップをはんだ付け

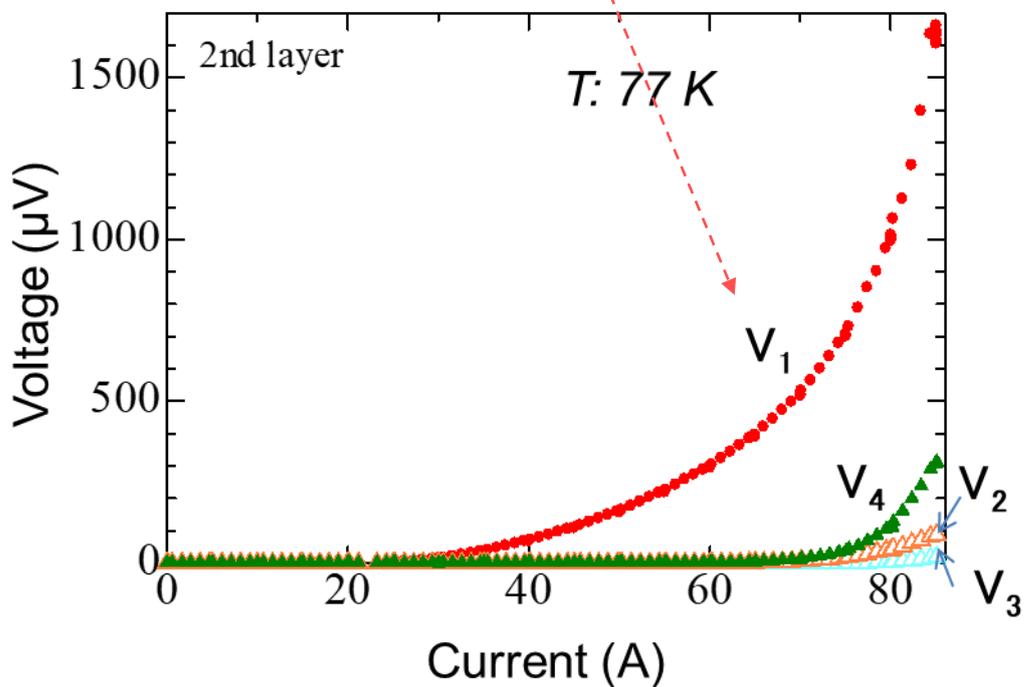


図 3.16 タップ間の $V-I$ 特性測定
 V_1 の部分が劣化している

3.2.3.2 劣化箇所の顕微鏡観察

図 3.15 の V_1 の箇所における劣化の様子を調べるため、まずエポキシ樹脂及びポリイミドを取り除くため剥離剤ネオリバーS801 に 25 時間漬け、膨潤させて線材を取り出した。つぎに、この線材の問題の箇所を含む近傍を切断し、アンモニア水にひたし、過酸化水素水を少量滴下して、銅安定材を、ついで銀層を化学エッチングした。銅層を取り去ると、図 3.17 のごとく銀層に線材方向と垂直に、エッジから屋根のようにクラックが生じているのが認められた。更に銀層のエッチングを進めると、YBCO 層が現れ、クラックの箇所の YBCO 層が複雑な形状で剥離しているのが認められた (図 3.18(c))。剥離した下には、緑色のバッファー層が見られる (図 3.18(d))。クラックの長さは線材幅の 65% で、これは、図 3.12(a) における急激な劣化にともなう電流値の低下 (621 A \rightarrow 250 A) に見合う値である。

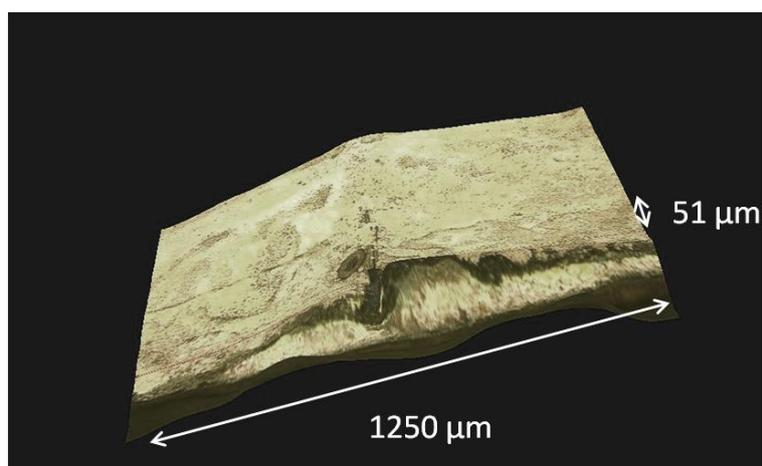


図 3.17 銅層をエッチングで取り去ると、線材のエッジから銀層に屋根状のクラックが認められた。

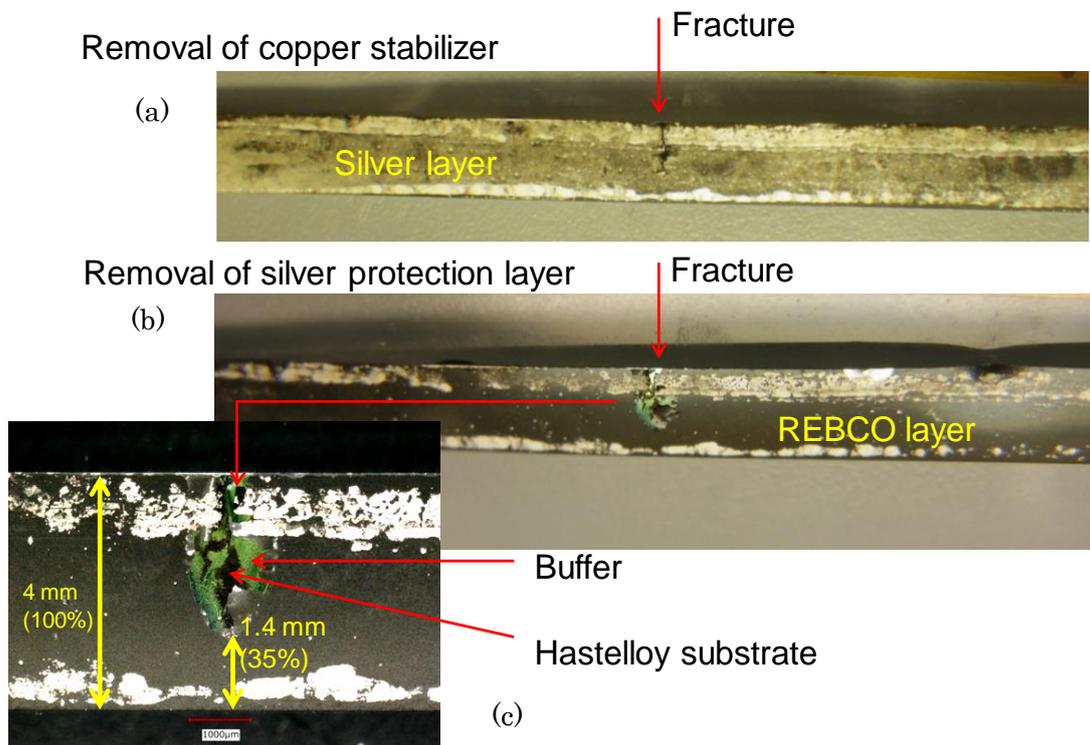


図 3.18 問題個所のエッチング

- (a) 銀層に線材エッジから垂直に断裂、(b) YBCO(:REBCO)層の断裂と剥離、
 (c) 断裂部先端の拡大、緑色の部分はバッファー層

3.2.3.3 劣化のメカニズム

第3章の冒頭で述べたごとく、コイルの作製においてレイヤー巻きは、ダブルパンケーキと比較して、長所が多いが、短所としてコイルの両端部において線材同士の重なりが均一にならない事が挙げられる。特にテープ状のYBCO線材においては、テープ平面上の曲げに対して、自由度が少ない(図3.19. 図3.20)。両端部、特に上部の特殊性を挙げると次のようになる。第1層目は電極端子より急角度で降りてき、また、第3層目は第4層目への折り返し点になるため、第2層目の頂上部分は、重なりが少ない。塗り込み含浸では、この箇所においてエポキシが十分に供給されず、軸方向の磁場(B)とコイル電流(I)からなる電磁力(408 Aにおいて469MPa)は、線材を外側に折り曲げる力となり、線材のエッジ部分から短時間にクラック(断裂)が生じたと考えられる。仮にコイル径が、0.24 mm増加すれば、付加される引っ張り応力は0.3%で、線材の劣化を十分もたらす[3.6]。YBCO線材が曲げ剛性が低いことと合致する。

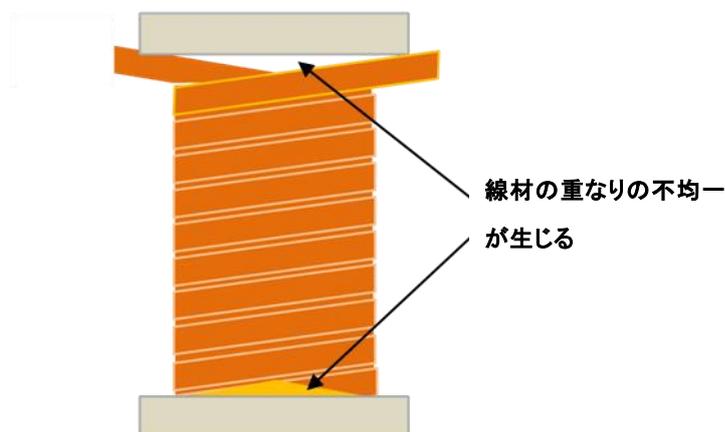


図 3.19 レイヤー巻コイルの問題箇所

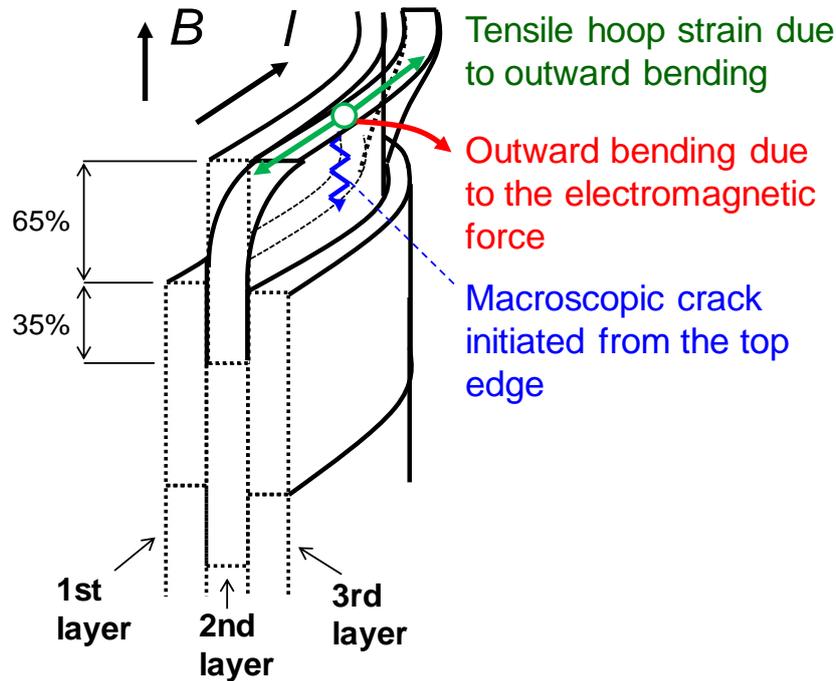


図 3.20 レイヤー巻き YBCO コイルの上端部の模式図
第 2 層の最上端は重なりが少ない。

コイルの端における巻線の重なり具合の不均一は、コイル作製上(巻き方)の問題であるが、「巻線の拘束状態に不均一性がある状態で強い電磁力がかかることで、薄く剛性の低い YBCO テープ線材が劣化を起こす」ということが分かった。

3.2.4 まとめ

YBCO コイルのエポキシ含浸においてエポキシの均一性が期待できる塗り込み含浸法を採用し、77 K における自己磁場および、4.2 K における自己磁場および 11T の外部磁場下で励磁したところ、劣化が生じ、その原因の追究を行った。その結果を纏めると次の様になる。

- (1) 77 K における自己磁場の励磁では劣化は見られなかった。ポリイミド電着コートの冷却時の熱応力による劣化防止効果を再確認できた。
- (2) 4.2 K, 11T の外部磁場下で励磁したところ、減圧・加圧エポキシ含浸コイルと比較して、限界電流において 2 倍以上の改善が見られた。しかし 408 A で劣化が生じた。
- (3) 劣化原因を顕微鏡で追究したところ、線材の重なり不均一により線材に折り曲げが生じ、線材の長手方向に直角にクラックが生じていることが分かった。

上記劣化を防ぐための方策としては次のものが挙げられる。

- (1) 第1レイヤーの電極端子への取出し角度を小さくして、次の第2レイヤーとの重なりを大きくする。
- (2) コイルの両端部の線材の折り返しに工夫を施して、重なりを減らす。
- (3) 塗り込み含浸の作業時、コイルの両端部においてエポキシの充填量を増し、ギャップを減らす。

3.1 および 3.2 の不良解析の結果から言える類似点及び相違点は；

- (1) エポキシ含浸コイルでは、巻線全体が剛体となるので応力集中が起こりにくいと考えられる。しかしながら、「YBCO 線材の拘束条件に不均一性がある状態（エポキシの含浸量の不均一、線材の重なり不均一等）で、強い電磁力がかかることにより、薄く、剛性の小さい YBCO テープ線材が屈曲および折れ曲がりをおこす」という事が分かった。
- (2) 電磁力による YBCO コイルの劣化の進行状況を大きく二つのタイプに分けることができる。

タイプ A は図 3.5 (b) に見られたように、コイル電流の増加とともにコイル電圧が徐々に増加するものである。同様な現象はパラフィンを含浸させた場合にもみられている [3.5, 3.6]。

タイプ B は図 3.12 (b) の如く、あるコイル電流に至った時にコイル電圧が急激に立ち上がっているものである。これらを概念図で示したものが、図 3.21 である。

タイプ A は、線材の拘束力が弱い場合（パラフィン含浸、不均一なエポキシ含浸、エポキシ無含浸）に、強い電磁力に対して、線材が移動あるいは変形して、剥離あるいは小さいクラックが生じ、電流増に伴い剥離の成長あるいはクラックの数の増加により、劣化が逐次進行したと考えられる。

タイプ B は、線材の拘束力は、エポキシにより高められているが、重なり不均一のため、強いフープ応力により、折れ曲がりが生じ、短時間に大きな亀裂が生じたと考えられる。

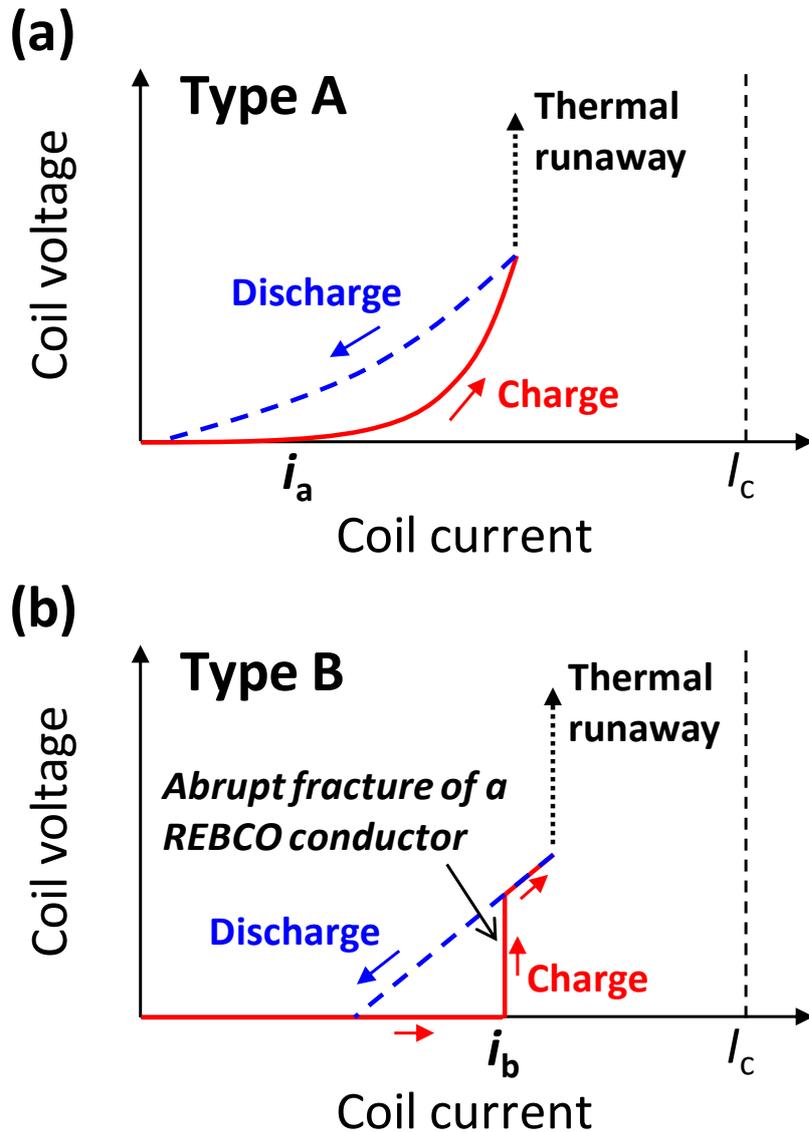


図 3.21 (a) タイプ A(無含浸、パラフィン含浸): 常伝導電圧が i_a 以上で現れ、電流増とともに電圧が増す。その原因は線材の欠陥の、ゆっくりとした進行による。電圧は最終的には、ジュール発熱により熱暴走に至る。(b) タイプ B(エポキシ含浸): 常伝導電圧は i_b 以下では現れず i_b で急激に表れ、それは線材の急激な破壊による。

(3) コイル作製時の留意点 ;

- ① 塗り込み含浸法を採用する際、レイヤー巻きコイルの両端の部分における重なり不均一に対処する必要がある。エポキシ樹脂を十分に供給するののも一つの方法である。
- ② 巻線作業時に、テフロンシートあるいはガラス繊維布を巻くときに、張力をか

けながら、きつく巻く必要がある。さもないと、空間的に余裕のある部分で、超伝導体線材の座屈が生じてしまい、劣化、熱暴走に至る。

3.3 第3章のまとめ[3.7, 3.8]

第2章における小型コイルの経験を踏まえて、実用寸法に近いコイル(内径80mm)を作製し、高磁場におかれた際に生じる問題を抽出するべく検討を行った結果、強い電磁力による応力集中が引き起こすコイルの劣化が見られた。

その検討結果より、次の様な結論を得た。

- (1) コイルにエポキシを含浸させることは、線材のマクロな移動・変形を抑制して、それに伴う劣化を防止する。
- (2) エポキシを含浸させる方法として、減圧・加圧含浸と塗り込み含浸とを比較すると、含浸の均一性において、後者が優る。両者の比較を表3.3に示す。

表 3.3 エポキシ含浸法の比較

	長所	短所
減圧加圧法	小型コイル作製:OK	大型コイル:?(容器) 含浸確認:?
塗り込み含浸法	小型/大型コイル:OK 含浸確認:OK 自動化 :OK	膜厚制御:?

- (3) 線材の重なり不均一によって、線材が隣り合うターンと分離している部分は、電磁力による折り曲げに対して弱い箇所となり、亀裂を生じ、早期クエンチに至る。

- (4) エポキシをコイルに含浸させる際に、十分浸透させることが、この種の劣化を防ぐのに肝要である。

なお、コイルに含浸させる他の方法には、含浸材を浸み込ませた絶縁材で超伝導線材を被覆し、巻線後、加熱固化させる方法があるが、工数が多いので本報告では採用しなかった。

また、筆者の実験の範囲では、小型コイルから中型コイルへの寸法拡大による問題は、電磁力によるもの以外は、認められなかった。

更に言えば、コイル作製のための2種類の巻き方、すなわち、ダブルパンケーキ巻きとレイヤー巻の得失を、電磁力の影響、遮蔽電流磁場発生の度合い、線材間の接続等、種々の技術の煮詰まり具合を勘案して、見直す必要が出てくると考えられる。表 3.4

に、定性的であるが、筆者の考え方を参考までに示した。

表 3.4 コイルの巻き方の比較(参考)

	レイヤー巻	ダブルパンケーキ巻き
コイルの製作精度	○	△
線材密度	○	△
線材の接合点の多少	○(少ない)	×～△(多い)
エポキシの減圧・加圧含浸の適用	×～△	○
線材の重なり不均一性	△	△～○
コイル端におけるエッジワイズ曲げ	△(有)	○(無)
空中配線(電極への取出し部)	△	△

○:良 △:要工夫 ×:課題

第4章 内部スプリット法による YBCO 線材の多芯化の開発と YBCO コイルの評価

4.1 研究の背景と目的

第1章で述べたごとく、高温超伝導体の一種である YBCO 線材は、高い電流密度 (3000 A/mm² at 12 T) と高い軸方向強度 (>700 MPa) のゆえに、NMR、MRI 他の用途に有望視されている。しかしその問題点の一つとして、「遮蔽電流磁場 (screening current induced field) の発生」が挙げられる。

YBCO コイルに電流を流すと、コイルの内部に生じた磁場が超伝導層に加わる (図 4.1)。その磁場の径方向成分は線材に垂直に、すなわち超伝導層に垂直に印加され、テープ形状の YBCO 超伝導層に遮蔽電流が誘導される。これは渦電流と同じメカニズムであるが、超伝導層では減衰に長時間を要する。生じた遮蔽電流は、中心磁場と反対の極性を持った遮蔽電流磁場を発生する。

コイルの中心における超伝導体の遮蔽電流磁場 B_s は次の式により、得られる (図 4.1) [4.1]。

$$B_s = B_c - B_0$$

ここで、 B_0 は、実際に計測される磁場、 B_c は非超伝導コイルの磁場、 B_s は遮蔽電流によって発生する磁場である。

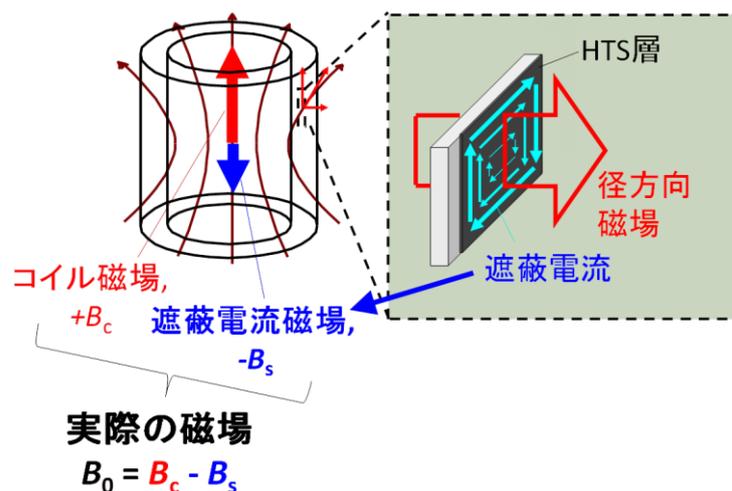


図 4.1 遮蔽電流磁場の説明図

遮蔽電流磁場によってもたらされる弊害には、次のものが挙げられる [4.2]。

- (1) 中心磁場の減少[4. 3]。
- (2) 磁場の時間的ドリフト [4. 4]。
- (3) 磁場の空間的均一性の低下[4. 6]。
- (4) 磁場のヒステリシス効果[4. 5]。
- (5) 磁場補正シムコイルの働きの阻害[4. 6]。

これらの問題は、磁場における時間的、空間的均一性を必要とする NMR や MRI の応用には、重大な弊害である。

これまで、遮蔽電流に関しては、YBCO コイルの電流操作を行って、生じた遮蔽電流の影響を減少させる手法が提案されている。すなわち、電流掃引逆転法やデマグネタイゼーション法である[4. 7, 4. 8]。これらは、遮蔽電流が発生し存在する状況において、その影響を少なくするためのアプローチである。

遮蔽電流そのものを低減するためには、幅広いテープ状である YBCO 線材中の YBCO 層を、長手方向の幾つかのパス、すなわち多芯に分けるのが基本的な解決方法の一つである。この目的のために、機械的加工法、レーザ・スクライブ法あるいは化学的エッチング法が用いられるが[4. 9, 4. 10]、往々にして作製中に、YBCO 線材の機械的強度が落ちてしまう。これらの方法で作られた多芯線材の引張強度は、我々の実験では 300 MPa 以下であった[4. 11]。

この研究の目的は、多芯 YBCO 線材を作製するため、比較的簡易な機械的製造プロセス (ESBS method, Electrical separating by bending stress) を考案・開発し [4. 11, 4. 12]、これにより作製した多芯線材を巻いたコイルを用いて、線材の劣化を余り引き起こすことなく、遮蔽電流磁場の減少を確認する事にある。

考案の内容は、YBCO 線材が多層構造線材の長手方向に平行に折り目が入るように、曲げ応力をかけ、内部の YBCO 層にスプリット (inner split : 割れ線) を生じさせるが、銅安定層、銀層およびハステロイ基板層は切れずに、つながったままにするというものである。線材中の YBCO 層のみをスプリットできるのは、セラミックスである YBCO 層およびバッファー層と、金属であるハステロイ層、銅層および銀層との靱性の差を利用しているためである。

曲げ応力を変化させることにより、スプリット線を連続的なもの、あるいは断続的 (鎖線状) を作製できるが、今回の報告では、線材の変形を避け、長尺の多芯線を得るため、曲げ応力を小さくして、スプリット線が断続になる条件を選んだ[4. 13]。

4.2 実験方法

長さ 6 m の 6 芯の YBCO 線材を作り、それでコイルを巻き、試験を行った。なお、コイルの巻き方は、ホール素子の磁場測定の精度を高めるため、コイルの長さの長くなるレイヤー巻 (ヘリカル巻) を採用した。

4.2.1 スプリット装置の構造と他の方法との差異

SuperPower 社製の 4mm 幅の YBCO 線材をスプリットするのは、図 4.2 に示す一重のスプリット装置、即ち スプリッターを用いてである。図 4.2 の模式図には、鋼鉄製のローラ・スプリッターと剛性の小さいプラスチック製のガイディング・ローラの間、YBCO 線材を挟み、ローラ・スプリッターには長さ可変のスプリングにより上から負荷がかかる機構を示している。線材にわずかな曲げを生じさせながら、線材を引き出してサンプルとする。この際、ハステロイ基板、銀オーバーレイ層及び銅安定層の金属層と、YBCO 層及びバッファー層のセラミックス層の靱性の差により、セラミックス層には割れ目(スプリット)が生じるが、金属層には破断が生じない。

スプリットする幅方向の位置は、ガイディング・ローラーを保持している回転軸のワッシャーの厚みの組み合わせにより変えることができる。

また、ガイディング・ローラの材料として、種々のプラスチック以外に、金属に変えて、材質の硬度の影響をテストできる。この研究では材質として、POM(ポリアセタール)を使用した。

スプリット法とスクライブ法の違いを図 4.3 (a, b, c) に示した。スプリット法の特徴は、線材を切削したり、研削する場合と異なり、YBCO 層を剥離させるような摩擦力が働かない点である。その理由は、スプリッターと線材の動きが同一であるため、線材に折り曲げるだけの負荷がかかるだけだからである。したがって、線材の機械的強度が維持されると同時に、YBCO 層の劣化も少なくなる。

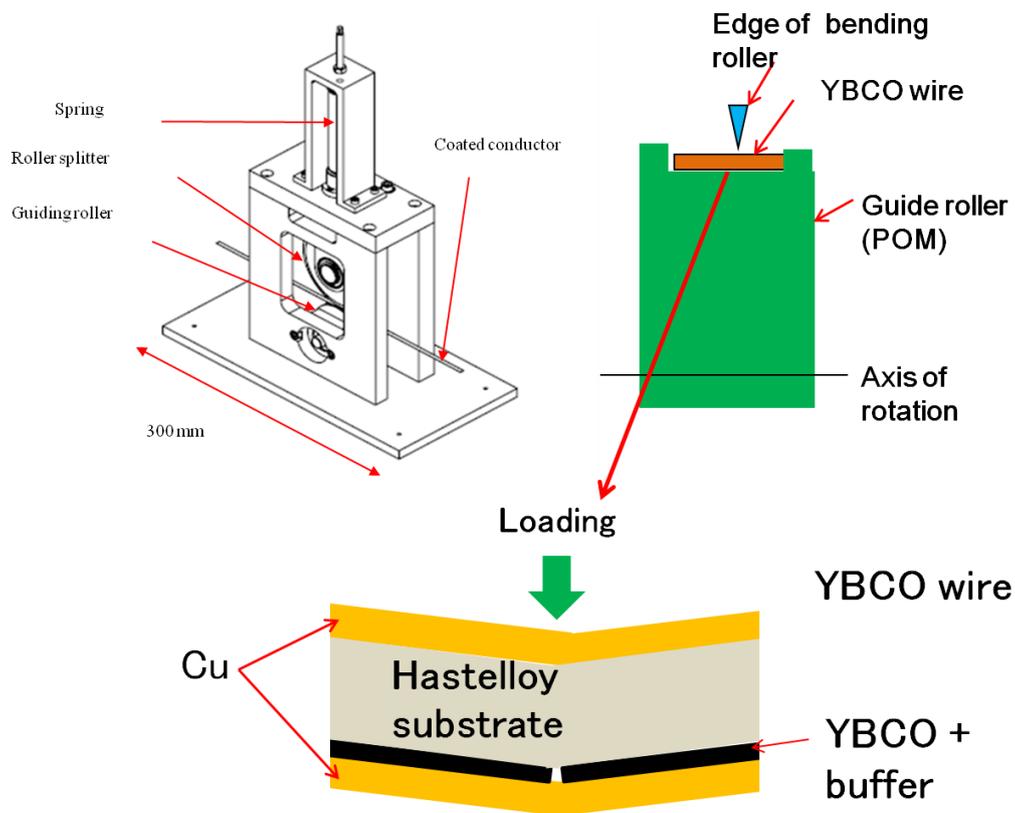


図 4.2 YBCO 多芯線材作製のための一重のスプリット装置

Hastelloy基板側から負荷をかけることにより曲げて、内部スプリットを生じさせる原理を示す。

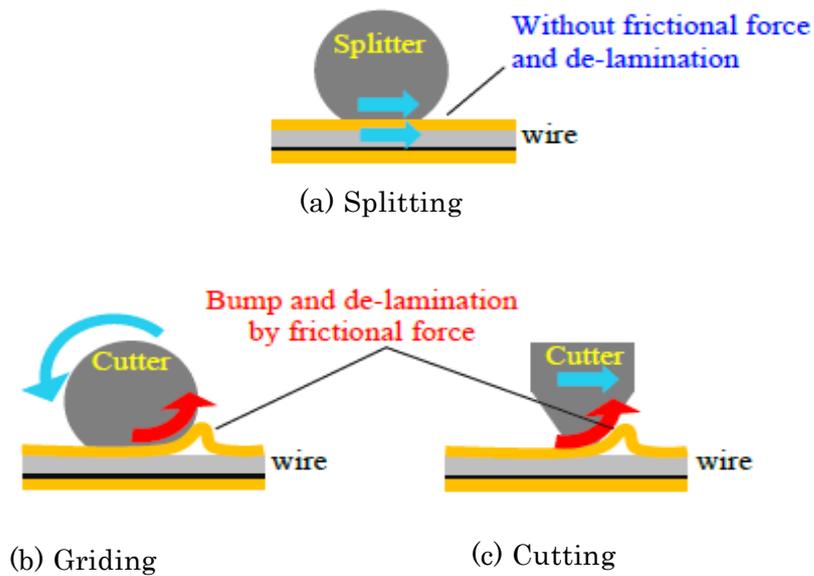


図 4.3 スプリット装置と他の機械的方法の差異

(a)スプリット法では、線材とスプリッターが同じ方向に同時に動くため摩擦が生じないので、YBCO 層は剥離しない。この点が(b) グライディング (c) カッティングと異なっており、機械的強度を維持している理由である。

スプリット装置のスプリングの長さを変え、スプリッターを通して線材にかかる荷重を変化させる。その荷重が臨界電流に与える影響を調べた。この際線材の長さ方向とスプリッターとの角度は 90° である。その結果を図 4.4 に示す。これより曲げにより線材をフィラメント化、すなわち多芯化できることが分かる。

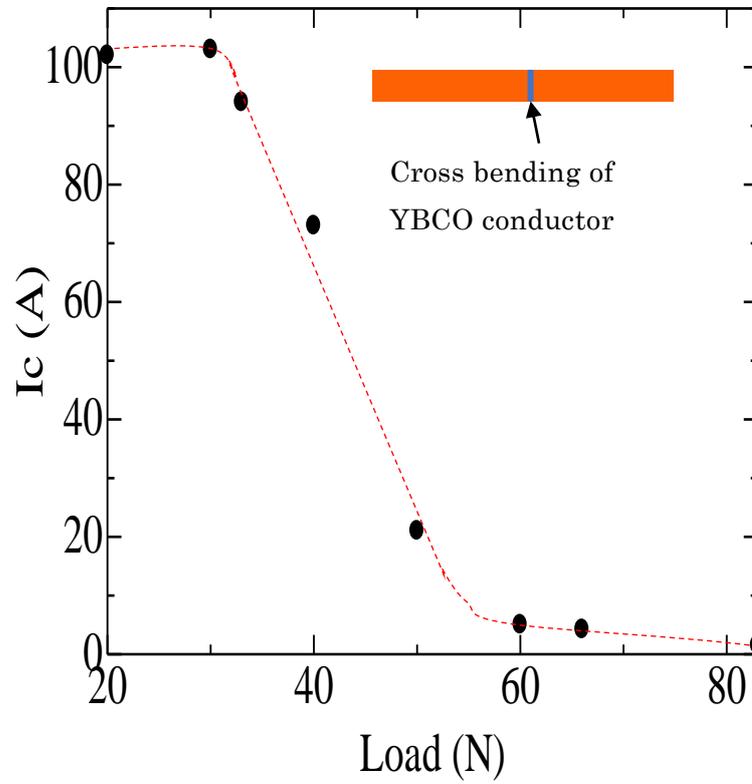


図 4.4 スプリッターの荷重と臨界電流の関係

荷重を増やすと超伝導が見られなくなり、曲げにより多芯化が可能である。

使用した YBCO 線材は SuperPower 社製の SCS4050 で、幅は、4mm 厚さ 0.1mm. その構造は $1\ \mu\text{m}$ 厚の YBCO 層が、 $2\ \mu\text{m}$ バッファ層を介して、 $50\ \mu\text{m}$ 厚の Hastelloy 基板の上に真空法によりコートとされている。全体は $20\ \mu\text{m}$ の電気メッキされた銅によっておおわれている (図 2.1 参照)。

YBCO 表面の曲げローラ・スプリッターのトレース (跡) をデジタル顕微鏡 (Keyence VHX-500F) で観察した。図 4.5 は、曲げ加工した後のトレースの外観、3D 像及び断面図を示している。これらの写真から、曲げにより、YBCO の銅層の表面に破断が生じていないことが分かる。図 4.5(b)に見られる凹みの幅、 $28\ \mu\text{m}$ はローラ・スプリッターの刃先の幅 $20\ \mu\text{m}$ に相当する。また図 4.5(c)、(d)に見られる凹みの深さ $10\ \mu\text{m}$ は線材の銅層の元の厚み $20\ \mu\text{m}$ の半分に相当し、他の層には大きな変化は見られない。

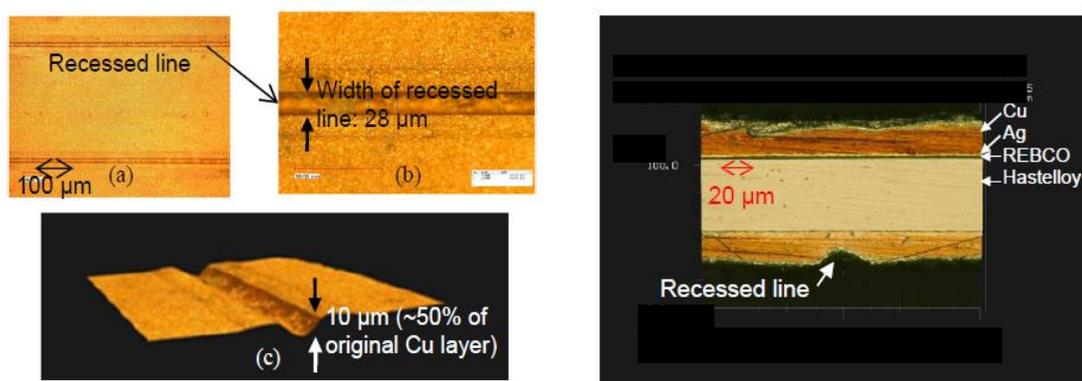


図 4.5 スプリット装置による曲げ加工後の YBCO 線材外観及び断面

- (a) 曲げローラ・スプリッターのトレース (b) 拡大図、トレースの幅は $28\ \mu\text{m}$
- (c) トレースの 3 次元像、トレースの深さ $10\ \mu\text{m}$ は加工前の Cu 層厚の半分である (d) 断面図においては、銅層以外ほとんど変化は見られない。

YBCO 線材は 8 層以上の積層構造になっている (図 2.1 参照)。しかしその層は重なり方において、上下対称ではない。そこで、曲げの方向を、曲げローラ・スプリッターに近い方から、“YBCO 層側”と“ Hastelloy 基板側”とに区別する (図 4.6(a) 参照)。

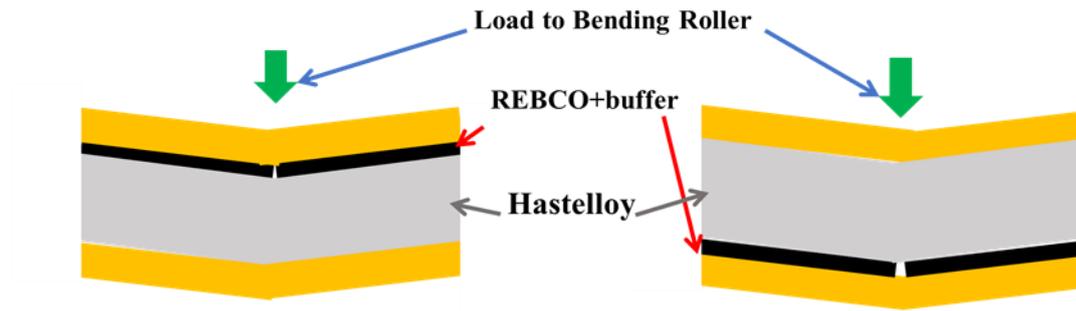


図 4.6. YBCO 線材の曲げ方向による差異(模式図)
 (a) YBCO 層側からの曲げ. (b) ハステロイ基板側からの曲げ.

曲げ方向による差異をさせるために、両方向から 50 N の荷重でスプリットを生じさせて観察することとした。

線材中のスプリットを観察するため、銅安定化層および銀層を、化学エッチング法およびピンセットを用いて手により機械的に取り去る方法の、二つの方法で試みた。化学エッチングのためには、アンモニア水と過酸化水素水の 1 : 2 の構成比の混合物を用いた。その結果を図 4.7 に示す。

YBCO 側から曲げると、ローラー・スプリッターの軌跡の内部には、スプリット以外に YBCO 層がはがれて、下地のバッファ層が見えている。図 4.7 (b) はその拡大図で、バッファ層の様子が良く分かる。ハステロイ基板側から曲げると、図 4.7 (c)、(d) に見られる如く、スプリットのみが観察される。

その理由は、 $50\ \mu\text{m}$ 厚のハステロイのみかけの剛性が $1\ \mu\text{m}$ の YBCO 層より大きいため、ハステロイ側から曲げると、YBCO 層に引張応力が生じ、YBCO 層のみにスプリットが生ずる。他方 YBCO 層から曲げると、YBCO 層に、より複雑な応力が生じる為と考えられる。当実験では、ハステロイ側から曲げることとする。なお、ピンセットで機械的に銅層をはがすとよりスプリットの様子が分かりやすい (図 4.7(d))。

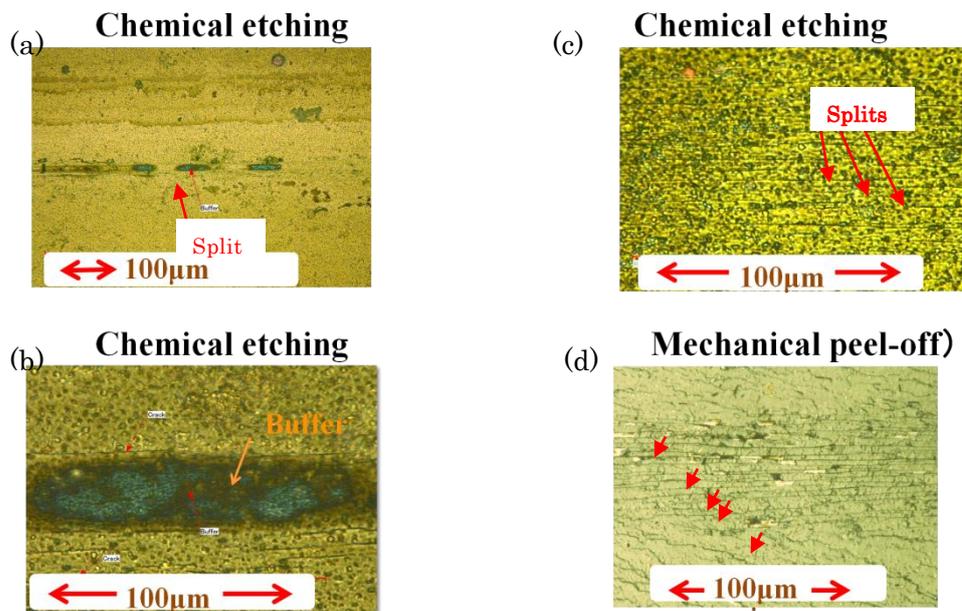


図 4.7 YBCO 線材の曲げ方向による差異. (YBCO 層の表面)
 (a), (b): YBCO 層からの曲げ. (c),(d): ハステロイ層からの曲げ.

4.2.2 スプリットを入れた短尺 YBCO 線材の I - V 特性測定

長さ 50mm の YBCO 線材に一本のスプリットの入った線材を用意して、スプリットを挟んで、77K における I - V 特性を測定した。スプリットを入れる際線材に対する荷重を変えた。その目的は、電気的分離の度合いを知るためである。

図 4.8 は、ハステロイ側から曲げた線材の I - V 特性を線材に、かける荷重を変えて求めた。

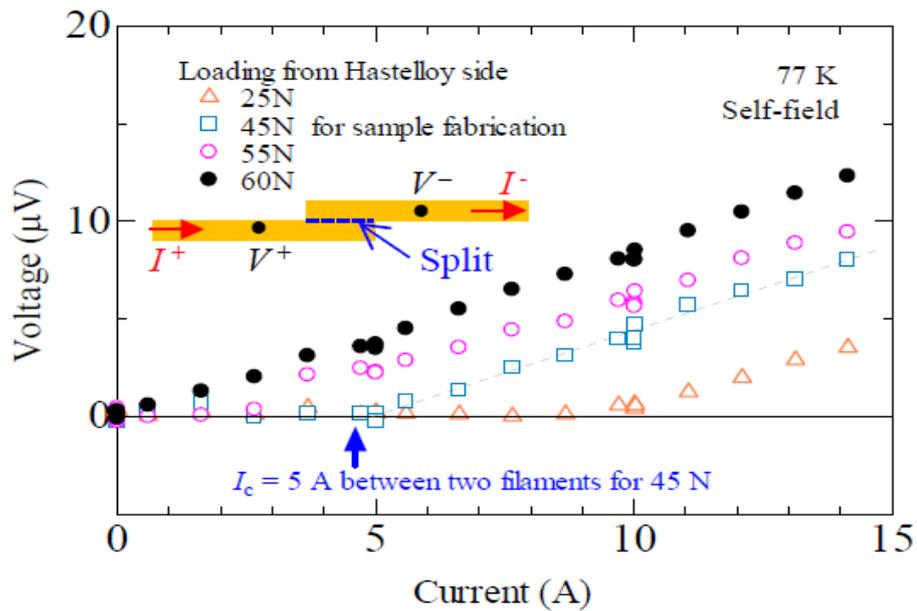


図 4.8 内部スプリット線材の I - V 特性
 (曲げ方向:ハステロイ層側より、荷重を変化: 25→60N)

内部スプリットを観察するために、ピンセットを用いて手により機械的に銅および銀層を剥離し、YBCO 層を露出させた。図 4.9 は YBCO 層の表面を示している。図からわかるように、トレース (凹み) の中に約 10 本の破線の如くみえる断続的内部スプリットが形成されている。内部スプリットの個々の線幅は細く $1\mu\text{m}$ 以下であり、その長さは、数十～数百 μm である。

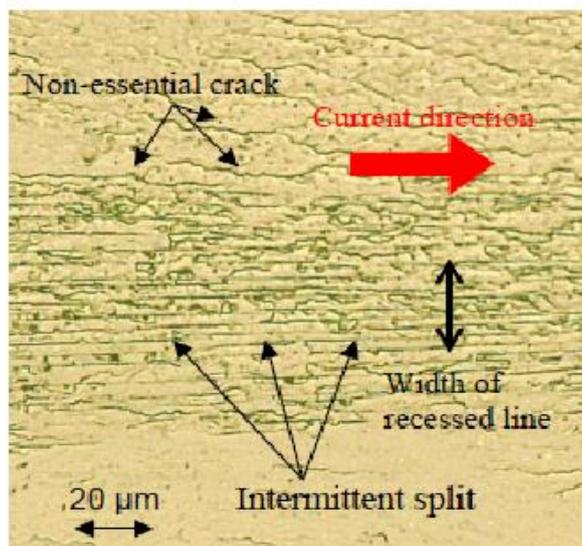


図 4.9 YBCO 層の内部断続スプリット(機械的剥離により露出した面)。
直線状のものは断続スプリットで、曲がったものは、剥離作業時に生じたものである。スプリットは電流方向に平行である

4.2.3 コイルの作製

スプリットの入った YBCO 線材と、比較のためのスプリットの入らない線材を用いて、外径 30mm の FRP 製円筒を使用し、小型レイヤー巻きコイルを作製した。レイヤー巻き(ソレノイド巻き)を採用したのは、遮蔽電流磁場を測定するホール素子の位置精度を上げるために長いコイルを必要とするからである。表 4.1 にそれらコイルの物理的諸元を示す。なお、線材に厚さ $35\mu\text{m}$ の粘着カプトンテープを共巻きすることで、ターン間の絶縁をとった。

表 4.1 コイルの物理的諸元

	Coil A	Coil B
Type of wire	SuperPower SCS 4050	
Thickness of wire (mm)	0.094	
Width of tape wire(mm)	4.0	
Total length of wire (m)	6	
Load for inner split (N)	—	45
Core number of wire	1 (non-inner split)	6 (5 inner splits)
Coil winding shape	Solenoid	
Coil I.D./O.D. (mm)	30.0/31.5	
Coil turn number/layer	11/5	
Coil height (mm)	47	
Insulation	Co-winding with 0.035 mm thick Kapton tape	

4.2.4 スプリットを入れた YBCO コイルの通電特性測定 (I - V 特性)

コイルの電流—電圧特性を求めるため、液体窒素温度、外部磁場の無い状態で、電流を 10 A 間隔で、6 段階に増加させた。臨界電流の定義としては、電圧基準を用いた ($V_c = 1 \mu\text{V}/\text{cm}$) [4. 14]。

図 4.10 には、スプリットした YBCO 線材によるコイルの液体窒素温度 (77 K) におけ

る電流—電圧特性を示している。5本のスプリットの入った線材(6芯)の臨界電流 (I_c)の劣化度合いは5%以下である。この値は、他の多芯化方法よりも小さい。その理由は、スプリットが線材に平行で、細く、広がらないため、線材に与える損傷が少ないからである。このESBS法においては、機械的スクライブ法による皺や、LASERスクライブ法の高温によるYBCO層からの酸素の飛散による劣化やドロスの発生もない。

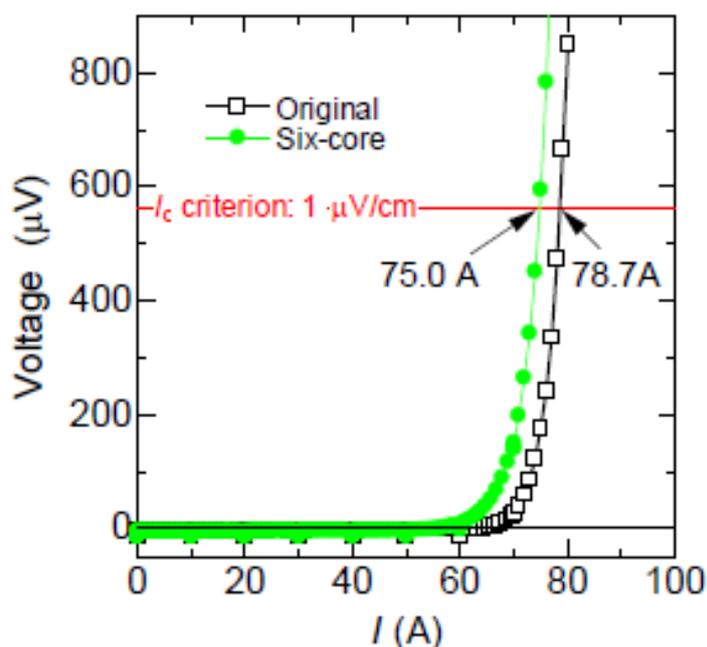


図 4.10 スプリット線材によるコイルの電流—電圧特性
臨界電流の劣化は5%以下である。

これらスプリットされた線材の n 値は、オリジナルの単芯および6芯において、20である。このことから、スプリッティングは、線材の幾何学的に細い筋で通路を分割するが、線材の本来の特性を劣化させるものではないと考える。

4.2.5 スプリットの遮蔽電流磁場に与える効果

内部断続スプリット (intermittent split) 加工を施した線材および加工をほどこさない線材で作製したコイルの物理的諸元を表 4.1 に示した。その中の Coil B の写真を図 4.11 に示す。Hall 素子 (F.W. Bell Ltd) をコイルの中心に設置して、コイルの軸方向の磁場を測定した。

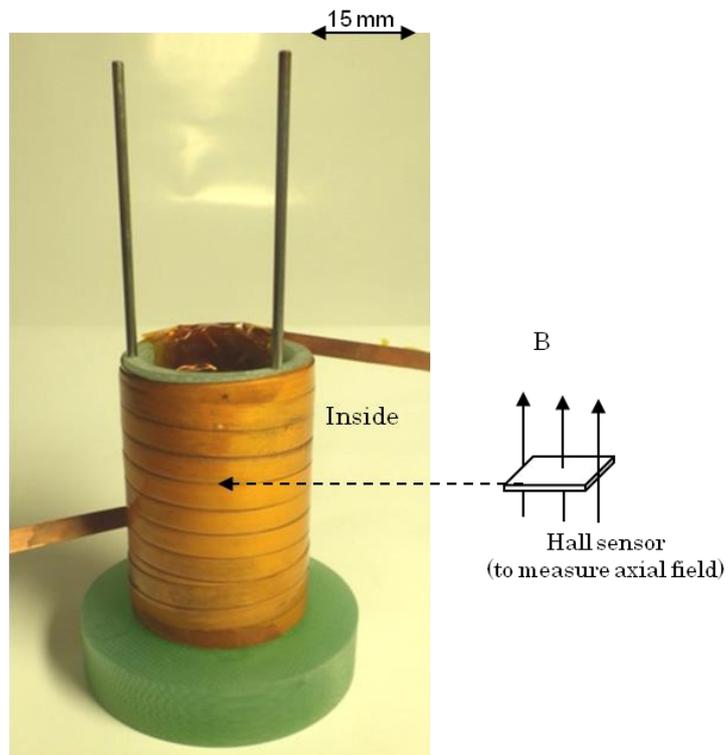


図 4.11 スプリット線材のレイヤー巻きコイル。
Hall 素子はコイル内部の中心に設置した。

コイルに通電する方法は図 4.12 に示すように、電流を零から、10 A 刻みで増加させ、
 臨界電流に達すると、減少させ、0 A になると反転させて電流を流して、マイナスの臨
 界電流に至ると、電流を増加させて 0 A に至らせる。

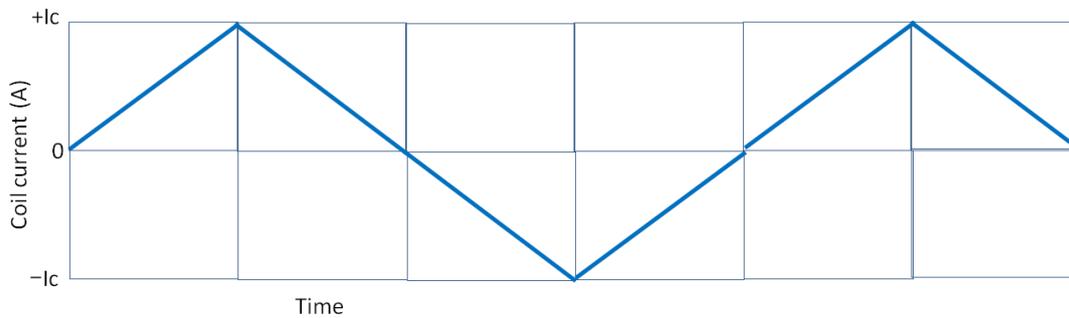


図 4.12 コイルの通電手順

4.3 実験結果と考察

図 4.13(a)は、二つのコイルにつき、 B_0 の全磁場と I / I_c の関係を示した。この図より、ヒステリシスが認められ、遮蔽電流磁場が存在する事を示していると考えられる。非超伝導コイルの磁場 B_c は直線関係にあり、 $B_c = k(I / I_c)$ で表わされる。 k は I_c 以上の I の測定より求まる。

遮蔽電流磁場 B_s は図 4.1 に示した式を用いて計算され、その結果を図 4.13(b) に示す。6 芯のコイルと単芯コイルとを比較すると、前者は、後者よりも、遮蔽電流磁場において 59%に減じている。これにより、遮蔽電流磁場は断続的なスプリットによりかなり改善されると考えられる。

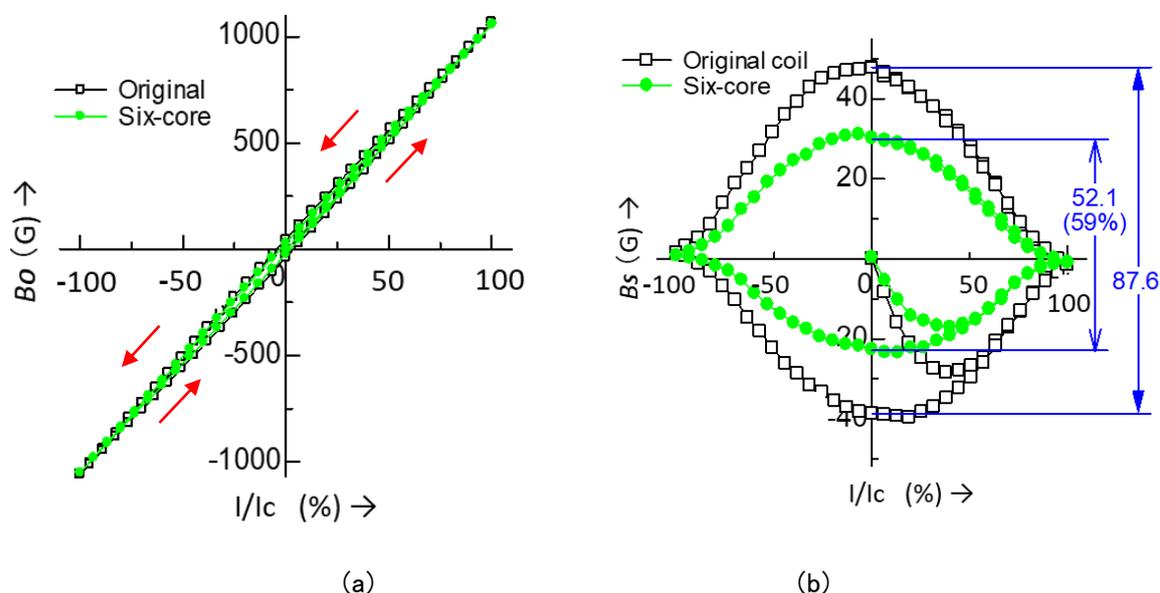


図 4.13. 単芯および 6 芯の YBCO 線材のレイヤー巻きコイルにおける磁気特性
 (a)Hall 素子によるコイル中心の全磁場：遮蔽電流磁場により生じたヒステリシスが見られる。
 (b)遮蔽電流磁場：6 芯線材は単芯の 59%まで減じている。

得られた 59%の意味は、実用サイズのコイルを作製し、NMR 装置として評価する必要があると考える。ここで間接的ではあるが、NMR 用磁石への応用として先行している Bi2223 と比較する事を考えた。

柳澤等の報告[4.9]によれば、カッターにより作製した YBCO 多芯線材のコイルと Bi2223 のコイルとを比較したところ、フィラメント幅 0.6-0.9mm の YBCO 多芯線材であれば、遮蔽電流磁場を Bi2223 のレベルまで下げることができる。我々の 6 芯の線材の幅は、約 0.7mm である。従って、内部断続スプリット加工を施した YBCO 6 芯線材は Bi2223 のレベルまで、遮蔽電流磁場下げ得ているのではないかと推定される。

また、金グループによるとスプリットした YBCO 線材と Bi2223 線材について磁化の磁

場特性を求めたところ 7 T の磁場において、5 芯の YBCO 線材の反磁性は、単芯の YBCO 線材よりも 85% も小さく、Bi2223 線材より小さいと報じられている [4. 11]。これもスプリットした YBCO 線材の傾向を示していると考えられる。

Bi2223 のコイルが、LTS/Bi2223 NMR の磁石として使うことに開発・成功しているように [4. 4, 4. 15-4. 19]、スプリットした YBCO 線材が NMR 磁石として適用出来る見通しが得られたと言える。

更に言えば、断続的なスプリットは、逆にフィラメントが部分的につながっていることを意味し、単に、多芯であることに加えて、Bi2223 が遮蔽電流の程度が小さいことと同じ現象 (partially bridged filaments) [4. 1] が起きていることが想像される (図 4. 14 模式図参照)。

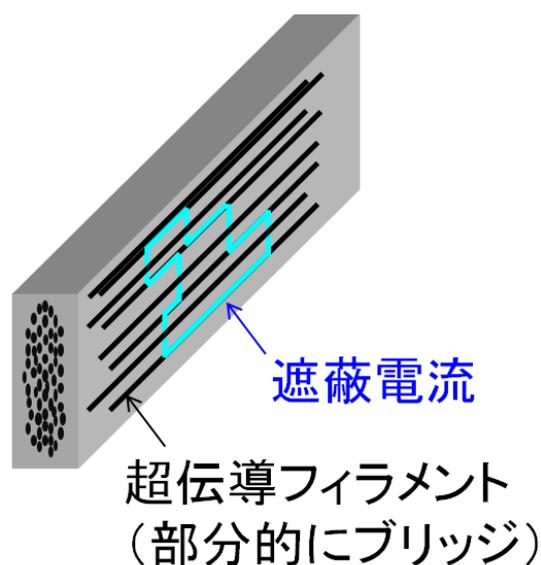


図 4.14 Bi2223 における遮蔽電流の模式図

部分的にブリッジしたフィラメントを介して遮蔽電流のパスが形成される。

スプリット法の特徴と今後の課題を纏めると次のようになる。

・スプリット法のメリット

- (1) 限界電流の減少が少ない。
- (2) 遮蔽電流が減少する。
- (3) 機械的強度が大きい(幅方向のクラックが無い、ドロスが出来ない)。

(4) 製造コスト安価（製造スピード速い、装置構造簡単）。

・スプリット法の未検討課題

(1) 長尺モノの実績なし（6 m → 100-500 m）。

(2) 高磁場、高電磁力の影響確認。

(3) エポキシ含浸の影響確認。

(4) NMR 磁石として実証確認：感度試験、タンパク質の 2D NOESY 試験等

4.4 第4章のまとめ

高温超伝導 YBCO 線材の課題である遮蔽電流磁場を低減するために、テープ状の YBCO 線材を多芯化する事を試みた。

(1) 線材を多芯化するために、簡単な曲げ方法による試作装置（スプリッター）を考案・開発して、多芯 YBCO 線材を作製した。

(2) ハステロイ基板、銅安定層および銀層を切断・分離することなく、内部の YBCO 層のみを分離する事が出来た（顕微鏡観察と電流－電圧特性測定により確認）。

(3) 低荷重（45 N）で折り曲げにより断続的な内部スプリットを生成させ、長さ 6m の 6 芯の線材を用いてレイヤー巻きコイルを作製した。このコイルの電圧－電流特性により限界電流を求めたところ、その劣化度合いは 5% と少なかった。他の多芯化方法よりも、限界電流の劣化が少ない。これは、幅方向へのクラックが少なく、レーザ法のようにドロスの発生が無いいため、機械的に強く、限界電流の劣化が少ないからであると考える。

(4) このコイルの磁場を測定したところ、遮蔽電流磁場を、スプリットの無い単芯のものとの 59% までに減じることが出来た。

(5) 内部スプリット法は構造的に簡単な装置で曲げ加工が出来、処理スピードも速いと考えられるので、安価な製造コストになると予想できる。

以上より、超伝導層の断続的分離（内部断続スプリット法）により、臨界電流を余り減じることなく、遮蔽電流磁場を減じることが出来た。この方法が将来の NMR, MRI 他精密な高磁場用途に必要な高性能をもたらすと期待される。

今後、YBCO 線材を用いた超高磁場・高精度 NMR 磁石を実現させるためには、以下の課題があり、検討する必要がある。

(1) 長尺（10-90 m 以上）のスプリット（多芯化）YBCO 線材を作製し、本報告の知見を基に、実用寸法のコイルを設計・作製して遮蔽電流磁場の低減と電磁力の影響の度合いを確認する。その際、スプリット線材に対するポリイミド電着コートおよびエポキシ含浸の影響についても確認する必要がある。

(2) 線材をコイルに巻く方法、すなわちレイヤー巻および積層ダブルパンケーキ巻きの得失について、他の課題の解決の進捗をにらみ、今一度の見直しを行う。

第5章 結論

商品化されている NMR 装置の磁石には、低温超伝導体が用いられている。近年、NMR 装置のユーザーからは、装置の高感度化という強い要求があり、そのためには磁石の高磁場化が必須となる。この要求は、低温超伝導体における臨界磁束密度の制約により、対応できないレベルの高磁場化である。そこで低温超伝導体に比べて臨界磁束密度の高い高温超伝導体を利用することが考えられる。高温超伝導体のなかでも、イットリウム系超伝導体 (YBCO)、Bi2223 および Bi2212 が候補として挙げられる。これらを NMR 用磁石として適用するべく開発が、日米独他で進められている。

本研究では、その中でも臨界磁束密度が大きな YBCO に着目した。NMR 磁石への YBCO の適用における課題を抽出し、実用化に向けて必要となる線材およびコイルの特性を明らかにするとともに、それを満たすための方策を明らかにすることを研究の目的とした。

本研究では、まず、YBCO 線材を巻線したコイルにエポキシ樹脂を含浸すると、特性劣化を引き起こす課題を取り上げた。これは、YBCO 線材が多層構造であるために、冷却時に径方向に働く熱応力により、線材中の YBCO 層とその下地であるバッファー層間に剥離が生じるためである。これに対して二つの方策を検討した。第一に、含浸材の材料あるいは組成を変化させて、解決可能であることを示した。また、第二に、既知であるが、YBCO 線材にポリイミドを電着コートする事により、劣化が防げる。ポリイミドが線材の絶縁材となるばかりでなく、その分子構造にシロキサン骨格を含むことにより、可とう性を増し、エポキシとの接合性を弱めるため、線材とエポキシの緩衝材となるためである。NMR 磁石をコンパクトにするため、ポリイミドの厚さを 20 μm から薄くする事を試みた結果、コートむらやピンホールなきコート条件で、4 μm にまで減じても緩衝材としての効果があり、劣化しない事を確認した。これら劣化防止策の比較検討を行い、ポリイミド電着コートした YBCO 線材を選択した。

次に、NMR 磁石の実用サイズである中型 YBCO コイル (内径 80 mm) においては、ポリイミドを電着コートした線材は重なるの密着性が高まるため、減圧・加圧法により、エポキシを含浸させた際に、その侵入が不均一になった。この状態で大きな電磁力が働くと、引張応力に偏りが生じ、線材が劣化して、熱暴走に至った。含浸法を塗り込み含浸に切り替える事により、その効果がある事を実証した。

次の課題として、線材が幅広のテープ状ゆえに励磁した際、線材に遮蔽電流が発生し、その磁場が本来の磁場の空間的、時間的な安定性を損なう点を取り上げた。この問題点に対しては、線材テープ幅を長手方向に折り曲げ分割する方法により、複数のフィラメントからなる多芯線材を作製した。そして、この多芯線材を用いたコイルの特性を検討した。

以下に得られた結論を纏める。

- (1) YBCO コイルにエポキシを含浸させると、劣化する問題は、含浸材の架橋度合いを減らし、接合力、剛性を低下させることにより解決可能であること示した。これより、エポキシポリマーおよびブチルゴムも劣化を生じない含浸材となりうる事を示した。また、劣化を防ぐ緩衝材としてのポリイミドの厚さを、現行の作業条件下、最低の $4\mu\text{m}$ まで薄くしても劣化を起こさない事を実証した。
- (2) 減圧・加圧により、エポキシを含浸させたコイルでは I - V 特性測定中、低いコイル電流で劣化して、熱暴走に至ったが、塗り込み含浸法に切り替える事により電磁力の影響を軽減でき、コイル電流を 2 倍以上に高めることが出来た。しかしその電流以上で、線材のエッジから中心に向かって断裂が生じ、やはり劣化してしまった。
考えられる対策としては、コイル両端における、線材の重なり不均一な部分において、すなわち孤立する部分の線材をエポキシで補強することである。
- (3) YBCO 線材が、靱性が異なる材料（金属とセラミクス）からなる積層構造であることを利用して、折り曲げにより靱性の小さい YBCO 層及びバッファ層のみにスプリットを入れ分割した（内部断続スプリット法）。多芯化により、遮蔽電流磁場を単芯の 59% まで軽減できた。この値は、更に、小さい方が好ましいと考えられるが、NMR 磁石として開発実績（1GHz）のある Bi2223 線材を開発目標とみなすと、Bi2223 線材と YBCO 線材のフィラメント幅との関係、あるいは両者の磁化の磁場依存性の比較により、スプリット法による多芯 YBCO 線材は NMR 磁石に適応できる見通しが得られた。

以上を要するに本研究では、YBCO 線材で作製したコイルにエポキシ樹脂を含浸した場合に、コイル性能が劣化する原因を明らかにし、劣化を防ぐ含浸材料や含浸方法および線材に施す緩衝剤についての知見を得た。また、NMR 装置の測定精度を低下させる原因となるテープ線材であることによって生じる遮蔽電流磁場を減少させる方法として、YBCO 層及びバッファ層にスプリットを入れてテープ線材の幅方向に分割する方法を提案した。提案した方法により作製した多芯化線材では遮蔽電流磁場が減少し、NMR 磁石に適応できる見通しを得た。

これらの研究成果を基に、今後の「YBCO 線材の NMR 磁石への適用に関しての展望」を述べる。第 1 章でも論じたように、低温超伝導体から高温超電導体に移行せざるを得ないが、高温超電導体の中で現在工業的に入手できる Bi2223、YBCO、Bi2212 の 3 種類の中で、YBCO は、電流密度が 2000 A 以上で最高に高く、さらに引っ張り強度 700 Mpa 以上と、これまた最高である。したがって、YBCO 線材を用いれば、高磁束密度のコイルをコンパクトに作製することが可能となる。エポキシ含浸の問題はポリイミドを電着コートすることにより、 $10\mu\text{m}$ 以下の厚みで可能である。また、実用サイズにおけるコイルへ

の電磁力の影響は、エポキシを塗り込み含浸することにより均一に含浸させ、コイル端部の重なる均一でない部分に、十分に注入すれば解決できる。遮蔽電流に関しては、方向が見出された段階であるが、スプリット装置の精度を上げ、必要に応じて、スプリット数を増やせば、実用化する考えられる。

残された問題の「超伝導接続」に関しては、2013年に韓国でYBCO線材の接続に成功して以来、日本でも理化学研究所、線材メーカー等で開発が進められているので[5.1-5.6]、3種類の高温超伝導体の中ではYBCO線材が先行しており、早く、NMRに適用できるレベルにいたるであろうから、NMR磁石への適用に関して、目途が立ったといえる。近い将来1.3 GHz (30.5 T)あるいはそれ以上の高磁束密度かつコンパクトなNMR用磁石がYBCO線材により、実現されると考えている。

補遺 I NMR のシグナルの強さ [h. 1]

NMR シグナルの強さは、どれだけの数の核スピンの電磁波を吸収して上のエネルギー準位に上がったかによって決まる。電磁波の吸収率は、低エネルギー状態の占有数 (N_α) に比例し、誘導放射の率は高エネルギー状態の占有数 (N_β) に比例する。正味の吸収率は占有数の差に比例し

$$\text{吸収率} \propto N_\alpha - N_\beta$$

となる。なお、ここで磁気共鳴は低周波数なので、自然放出は非常に遅いので無視できる。

エネルギーが吸収される時間率すなわち吸収強度は、この吸収率に光子 1 個のエネルギー ($h\nu$) を乗じたものに比例するので、共鳴条件より (本文 $h\nu = \gamma_N \hbar B_0$ (式 1.1))、次のようになる。

$$\text{吸収強度} \propto h\nu (N_\alpha - N_\beta) = \gamma_N \hbar B_0 (N_\alpha - N_\beta) = K(N_\alpha - N_\beta) B_0 \quad (\text{式 1.2})$$

ただし、 K は比例定数である。

α 準位および β 準位の占有数 N_α 、 N_β は、ボルツマン分布よりそれぞれは、 $e^{-E_\alpha/kT}$ 、 $e^{-E_\beta/kT}$ に比例するから、平衡における占有数の比は次の様になる。ここで k はボルツマン定数である。

$$N_\alpha : N_\beta = e^{-E_\alpha/kT} : e^{-E_\beta/kT}$$

比の値をとって

$$N_\beta/N_\alpha = e^{-\Delta E/kT} \doteq 1 - \Delta E/kT = 1 - \gamma_N \hbar B_0/kT$$

核スピンでは、 $\Delta E \ll kT$ なので、

$$\begin{aligned} (N_\alpha - N_\beta)/(N_\alpha + N_\beta) &= N_\alpha(1 - N_\beta/N_\alpha)/N_\alpha(1 + N_\beta/N_\alpha) \\ &= (1 - N_\beta/N_\alpha)/(1 + N_\beta/N_\alpha) \\ &\doteq (1 - (1 - \gamma_N \hbar B_0/kT))/(1 + (1 - \gamma_N \hbar B_0/kT)) \doteq (\gamma_N \hbar B_0/kT)/2 \end{aligned}$$

ここで、 $N_\alpha + N_\beta = N$ (スピン全数) とおけば、

$$N_\alpha - N_\beta \doteq N\gamma_N \hbar B_0/2kT \quad (\text{式 1.3})$$

占有数の差は外部磁場 B_0 に比例し、また、温度を下げると大きくなる。

(式 1.3) を (式 1.2) に代入することにより吸収強度は B_0^2 に比例することが分かる。

すなわち、外部磁場 B_0 の強さを上げる事が、NMR シグナルの強度すなわち感度を上げるのに大きな役割を果たす事が分かる。

また、この式より、大きな磁気回転比 (γ_H) を持つ原子核、たとえばプロトンの信号は、小さな磁気回転比を持つ原子核、たとえば ^{13}C の信号よりも強いことが理解できる。また、高磁場を使うと、スペクトルが単純化される事も知られている。

補遺 II 超伝導コイルに発生するローレンツ力(電磁力)[h.2]

B1 電荷を持つ粒子が磁場から受ける力

電荷をもつ粒子(電荷)が、磁場の中を移動するとき、その粒子が磁場から受ける力をローレンツ力と云う。磁束密度 B [T]の磁場の中を電気量 q [C]を持つ粒子が速度 v [m/s]で移動し、磁場の方向と、粒子の速度の方向のなす角度が θ とすると、ローレンツ力 f [N]は；

$$f = q v B \sin \theta$$

となる。

B2 電流が磁場から受ける力

磁束密度 B [T]の磁場の中に長さ l [m]、断面積 S [m²]の導線があり、流れる電流を I [A]、自由電子の電荷を $-e$ [C]、自由電子の速度を v [m/s]、導線内に存在する自由電子の数密度を n [個/m³]、磁場の方向と、導線の方向のなす角度が θ とすると、自由電子 1 個に働くローレンツ力は；

$$f = -e v B \sin \theta$$

この導線の中に自由電子は、 nSl 個存在するので、それら全てに働くローレンツ力 F [N]は；

$$F = f \times nSl = -e v B \sin \theta \times nSl = -enSvB l \sin \theta$$

ここで電流 $I = -envS$ を代入すると、電流が磁場から受けるローレンツ力は；

$$F = I B l \sin \theta$$

となる。

B3 ローレンツ力の向き：フレミングの左手の法則に従う。

B4 超伝導コイルに発生するローレンツ力

空芯の超伝導コイルに電流を流すと図 B1 のような磁場が発生する。この磁場は、コイルの軸方向に平行な磁束密度 B_z と径方向に平行な磁束密度 B_r に分解される。磁場の中を電流が流れるので電流すなわち導体(線材)にローレンツ力が生じる。

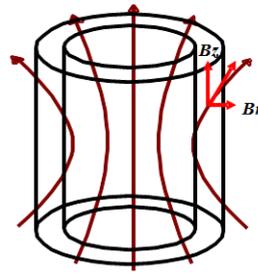


図 B1 超伝導コイルに発生する磁場

B4.1 軸方向磁場成分 (Bz) により線材に印加されるローレンツ力

図 B1 に示す如く軸方向磁場成分 (Bz) により線材に生ずるローレンツ力は、構造力学における内圧を受けるシリンダーと同じ考え方をあてはめることができる。

この時、生ずるローレンツ力は、径方向にコイルを拡張しようとする力となり、線材に対しては引っ張りのフープ応力 (σ_{hoop}) と釣り合う応力 $Fr/2\pi rw$ となる。ただし、Fr は半径 r での全周のローレンツ力、w は線材の軸方向の幅である。

この時、図 B 2 の微小区間 $r d\theta$ において、半径方向の力の釣り合いの関係より、

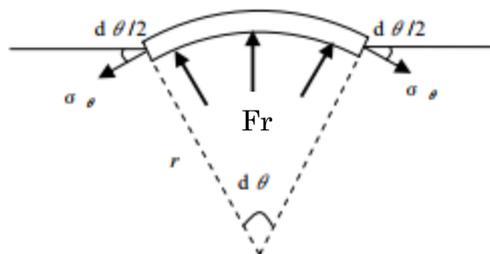


図 B2 ローレンツ力を受ける微小線材

$$Fr/2\pi r w \times r d\theta = 2 \sigma_{hoop} t \sin(d\theta/2)$$

が成り立つ。ただし、t は、線材の厚さである。ここで、 $\sin(d\theta/2) = d\theta/2$ を用いて

$$\sigma_{hoop} = Fr / 2\pi t w$$

である。

ここで流れている電流を I とすれば、

$$Fr = IBz \cdot 2\pi r \quad (\text{電流のローレンツ力})$$

よって、フープ応力は；

$$\sigma_{hoop} = IB_z \cdot 2\pi r / 2\pi t r w = B_z J r$$

となる。ここで $J = I / tw$: 電流密度である。

B4.2 径方向磁場成分 (B_r) により線材に印加されるローレンツ力

図 B1 から分かるように B_r はコイルの上下で反転するので、線材は軸方向に圧縮力をうける。ここで、線材の長さを l とすれば、ローレンツ力は；

$$F_z = IB_r l$$

となる。 F_z は B_r の大きいコイルの端部で大きな値を示すが、コイルの両端から中心に向かって累積されるため、コイルの中心部で最も大きな圧縮力となる。

補遺Ⅲ データ: 材料の収縮率

$\Delta L/L$ at 4 K and 77 K [Ekin 他] [2.8]

Material	$\Delta L/L$ at 4K	$\Delta L/L$ at 77K
Epoxy (Stycast 1266)	1.16	1.03
Epoxy (Stycast 2850)	0.44	0.40
Copper	0.324	0.302
Hastelloy	0.218	0.216
Polyimide(Kapton)	0.44	0.43
YBCO at a-axis	—	0.12
YBCO at b-axis	—	0.16
YBCO at c-axis	—	0.34
G-10CR epoxy/glass(normal)	0.706	0.690

補遺IV 多芯線材のコイルの場合に問題となるカップリング(結合電流)の影響を知るために、その時定数を計算した結果を示す。

カップリング時定数計算

- $\tau_c = \mu L^2 / 8 \pi^2 \rho$ (M.N. Wilson)[h.3]
 μ :真空透磁率(1.26×10^{-6} H/m)
 L :線材長さ (5.6m)
 ρ :有効横方向抵抗率= 1.45×10^{-7}
 (接続体の測定結果)

線材長さ	τ_s
2 km	5.1 日
1 km	1.3 日
0.5 km	7.6 h
100 m	18 min
50 m	4.6 min
5.6 m	3.4 s

ここで ρ は線材の銀とREBCO層の界面抵抗により大きい値となる。
 これより、5.6mのREBCO線材における τ_c は3.4秒となる。
 500mの場合でも、数時間であるので、NMRの実用上問題にならないと考えています。

25

多芯 YBCO コイルでは結合電流が減衰した後、遮蔽電流の低減効果が得られるという実験事実もある[h. 4]。

参考文献

第1章 序論

- [1.1] P. Atkins, J. Paula “Physical Chemistry for the Life Sciences” Oxford Univ. Press (2006)
- [1.2] 竹腰清乃理 “磁気共鳴-NMR-核スピン分光学” サイエンス社 (2011)
- [1.3] 安藤喬志、宋宮 創 “これならわかる NMR” 化学同人(1997)
- [1.4] アトキンス “一般化学 (下)” 東京化学同人 (2014)
- [1.5] 石山敦士 “超伝導の医療応用” 工業材料 Vol.64 No.1 p53 (2016)
- [1.6] 産業技術総合研究所 “次世代 NMR シンポジウム “高温超電導が拓く新世界” (2015)
- [1.7] 朝倉哲郎編 “広がる NMR の世界” コロナ社 (2011)
- [1.8] Carmine SENATORE “30 years to HTS” 4PL-02 ASC2016 (2016)
- [1.9] Devid Larbalestier “Superconductors for the Future—from the Perspective of the Past” 1PL-01 ASC2016 (2016)
- [1.10] J. G. Bednorz, K. A. Muller, Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Zeitschrift für Physik B*, Vol. **64**, p. 189-193, 1986.
- [1.11] 和光 純 “高温超伝導と結晶構造” 現代化学 p44 (2014.10)
- [1.12] 内田慎一 “銅酸化物はどこまでわかったか” パリティ vol.23 No.04 (2008)
- [1.13] 家 泰弘 “銅酸化物はどこまでわかったか 特集：高温超伝導” パリティ Vol.22 No.04 p1(2008)
- [1.14] G.P. コリンズ “高温超電導 鉄が握る解明のカギ” 日経サイエンス (2009.11)
- [1.15] K. Ohkura, K. Sato, M. Ueyama, J. Fujikami and Y. Iwasa, Generation of 24.0T at 4.2K and 23.4T at 27K with a high-temperature superconductor coil in a 22.54T background field, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 1995, 1923-1925.
- [1.16] Yoshinori Yanagisawa et al. Development of a 28 T ultra-high field superconducting magnet comprising a REBCO inner coil, a high-strength Bi-2223 middle coil and a LTS outer coil” 1L0r2A-07 ASC2016
- [1.17] Y. Yanagisawa, H. Nakagome, K. Tennmei, M. Hamada, M. Yoshikawa, A. Otsuka, M. Hosono, T. Kiyoshi, M. Takahashi, T. Yamazaki, and H. Maeda, “Operation of a 500 MHz high temperature superconducting NMR: Towards an NMR spectrometer operating beyond 1 GHz ”, *J. Magn. Reson.*, vol.203, pp.274-282, 2010
- [1.18] Kenjiro Hashi, Yoshinori Yanagisawa, Hideaki Maeda, Tadashi Shimizu et al., “Achievement of 1020 MHz NMR” Journal of Magnetic Resonance Volume 256, July 2015, Pages 30-33

- [1.19] 前田秀明、清水 禎 “超 1GHz NMR システムの開発—高磁場 NMR の将来に向けた超 1GHz NMR システムの役割と成果” 低温工学 51 (2016) 324-328
- [1.20] イットリウム系高温超電導マグネット技術調査専門委員会編“イットリウム系高温超電導マグネット技術の研究開発動向”電気学会技術報告 第 1375 号(2016.03)
- [1.21] 柳澤吉紀 “高温超伝導を用いた超高磁場 NMR の開発” 工業材料 Vol.64 No.1 p48 (2016)
- [1.22] 高橋雅人、柳澤吉紀、前田秀明 “高温超電導を用いた超高磁場 NMR の開発— 1.03 GHz NMR からさらなる高磁場を目指して” 固体 NMR・材料フォーラム (2013)
- [1.23] 柳澤吉紀、前田秀明 “超高磁場・超コンパクト LTS/HTS NMR 磁石の実現へ向けた開発状況と見通し”第 3 回超電導応用研究会シンポジウム 高温超電導 NMR/MRI システム開発の最先端 (2014)
- [1.24] T. Takematsu, R. Hu, T. Takao, Y. Yanagisawa, H. Nakagome, D. Uglietti, T. Kiyoshi, M. Takahashi, and H. Maeda, “Degradation of the performance of a YBCO coated conductor double pancake coil due to epoxy impregnation” Physica C 470(2010) 674-677.
- [1.25] 柳澤吉紀、前田秀明 “REBCO コイルの機械的な要因による超伝導特性の劣化” 低温工学 48 巻 4 号 p151 (2013)
- [1.26] 清水 禎 “超電導と NMR” 低温工学 50 巻 7 号 p353 (2015)
- [1.27] H. Maeda, Y. Yanagisawa, “Recent Developments in High-Temperature Superconducting Magnet Technology” Plenary talk of MT23(2013)
- [1.28] 高橋雅人他 “高温超電導を用いた超高磁場 NMR の開発—1.03GHzNMR からさらなる高磁場を目指して—” 固体 NMR・材料フォーラム(2013)
- [1.29] 式町浩二 “イットリウム系コイルの開発状況—電力・産業応用のためのエネルギー貯蔵部・マグネット” 技術開発ニュース No138 (2010.4)
- [1.30] Hideaki Maeda et al., “Development of Super-High-Field NMR Operated Beyond 1 GHz Using High-Temperature Superconducting Coils” eMagRes 5 (2016) 1109-1120

第 2 章

- [2.1] D. W. Hazelton et. al. “Recent Developments in 2G HTS Coil Technology” IEEE Trans. Appl. Supercond, 19 p2218-2222 (2009)
- [2.2] 柳澤吉紀、前田秀明 “超高磁場・超コンパクト LTS/HTS NMR 磁石の実現へ向けた開発状況と見通し” 第 3 回超電導応用研究会シンポジウム 高温超電導 NMR/MRI システム開発の最先端 (2014)
- [2.3] T. Takematsu, R. Hu, T. Takao, Y. Yanagisawa, H. Nakagome, D. Uglietti, T. Kiyoshi, M. Takahashi, and H. Maeda, “Degradation of the performance of

- a YBCO coated conductor double pancake coil due to epoxy impregnation”
Physica C 470(2010) 674-677.
- [2.4] 柳澤吉紀、前田秀明 “REBCO コイルの機械的な要因による超伝導特性の劣化” 低温工学 48 卷 4 号 p151 (2013)
- [2.5] H. Maeda, Y. Yanagisawa, “Recent Developments in High-Temperature Superconducting Magnet Technology” Plenary talk of MT23(2013)
- [2.6] 高橋雅人他 “高温超電導を用いた超高磁場 NMR の開発—1.03GHzNMR からさらなる高磁場を目指して—” 固体 NMR・材料フォーラム(2013)
- [2.7] Y. Yanagisawa, R. Piao et al., “Operation of a 400 MHz NMR magnet using a (RE:Rare Earth)Ba₂Cu₃O_{7-x} high-temperature superconducting coil: Towards an ultra-compact super-high field NMR spectrometer operated beyond 1 GHz” Journal of Magnetic Resonance 249 (2014) 38-48
- [2.8] J. W. Ekin “Experimental Techniques for Low Temperature Measurements” Oxford Univ. Press (2006)
- [2.9] X. Jin, T. Matsuda et al. “Study on the Mechanism of Preventing Degradation in the Performance of REBCO Coils” IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, VOL. 24, NO.3 4600104 (2014)
- [2.10] 越智光一等 “脂肪族 α , ω -ジアミンによるエポキシ樹脂の硬化機構” 日本接着協会誌 14 (6) p205 (1978)
- [2.11] 日本ゴム協会編 “新版 ゴム技術の基礎 改訂版” 日本ゴム協会 (2002)
- [2.12] U. Trociewitz, M. Dalban-Canassy, D. Hilton, J. Jiang, E. Hellstrom, P. Noyes, Y. Viouchkov, H. Weijers, and D. Larbalestier “Layer-wound ReBCO and Bi2212 coils for Superconducting high field magnet applications”, Presented at 22nd International Conference on Magnet Technology, 11O2-8, Marseille, France, 11-16 Oct. 2011.
- [2.13] Y. Yanagisawa et al. “Removal of degradation of the performance of an epoxy impregnated YBCO-coated conductor double pancake coil by using a polyimide-electrodeposited YBCO-coated conductor” Physica C 476(2012) 19-22
- [2.14] K. Sato, T. Matsuda, Y. Yanagisawa “The performance of a practical size epoxy impregnated pancake coil wound with a polyimide electro-deposited (PIED) YBCO-coated conductor ” IEEE Transactions on Applied Superconductivity (Volume: 23, Issue: 3, June 2013)
- [2.15] Y. Yanagisawa, K. Sato, R. Piao, H. Nakagome, T. Takematsu, T. Takao, T. Matsuda, and H. Maeda, “Removal of degradation of the YBCO coil performance by electrodepositing polyimide coating onto the YBCO conductor”, ASC 2012

- [2.16] Y. Yanagisawa, K Sato, T Matsuda, T Nagato, H. Kamibayashi, H. Nakagome, X. Jin, M. Takahashi, H. Maeda “An ultra-thin polyimide insulation coating on REBCO conductors by electrodeposition produces a maximum overall current density for REBCO coils” *Physica C: Superconductivity* Volume 495, 15 December 2013, Pages 15-18
- [2.17] 宮崎寛史等“劣化を回避する REBCO 含浸コイル開発(1)-REBCO 線材の許容剥離応力評価方法” 2013 年度秋季低温工学・超電導学会 2A-a05 (2013)
- [2.18] 岩井貞憲等“劣化を回避する REBCO 含浸コイル開発(2)-市販線材の許容剥離応力” 2013 年度秋季低温工学・超電導学会 2A-p06 (2013)
- [2.19] 戸坂泰造等“劣化を回避する REBCO 含浸コイル開発(3)-コイル径方向熱応力の低減評価方法” 2013 年度秋季低温工学・超電導学会 2A-p07 (2013)
- [2.20] C Barth, N Bagret, K-P Weiss, C M Bayer and T Bast “Degradation free epoxy impregnation of REBCO coils and cables” *Supercond. Sci. Technol.* 26 (2013) 055007
- [2.21] 水野 克俊他(鉄道総研) “5 T 発生可能な単段冷凍機冷却による RE 系高温超電導磁石” 低温工学 48 巻 5 号 p220 (2013)

第 3 章

- [3.1] S. Matsumoto, S. Choi, T. Kiyoshi, A. Otsuka, M. Hamada, H. Maeda, Y. Yanagisawa, H. Nakagome, and H. Suematsu, “REBCO layer-wound coil tests under electromagnetic forces in an external magnetic field of up to 17.2 T”, *IEEE Transaction on Applied Superconductivity*, **22**, 9501604 (2012)
- [3.2] 柳澤 吉紀、前田 秀明、“HTS コイル技術の新しい展望 第 3 世代 HTS コイル技術/電磁力による劣化” 2015 年度秋季低温工学・超電導学会 1B-a01
- [3.3] 松本真治 “超電導磁石の世界最高磁場 24T を発生—酸化物高温超伝導線材を用いた小型・強磁場 NMR 装置への道—” SAT テクノロジー・ショーケース 2014
- [3.4] 松田 徹郎、岡村 哲至、濱田 衛、松本 真治、末松 浩人、柳澤 吉紀、高橋 雅人、前田 秀明、“電磁力による応力集中が引き起こす劣化 (1) ~エポキシ含浸の不均一性に起因する線材の座屈~” 2015 年度秋季低温工学・超電導学会 1B-a04 (2015)
- [3.5] 柳澤吉紀他“高磁場中におけるパラフィン含浸/エポキシ含浸 REBCO レイヤー巻コイルの劣化特性” 第 93 回 2016 年度春季低温工学・超電導学会 1A-p01 (2016)
- [3.6] K. Kajita, T. Takao, H. Maeda, Y. Yanagisawa, “Degradation of a REBCO conductor due to an axial tensile stress under edgewise bending: A major stress mode of degradation in a high field REBCO coil performance”,

Supercond. Sci. Technol., **30** (2017) 074002 (8pp)

- [3.7] T. Matsuda, T. Okamura, K. Kajita, S. Iguchi, T. Ueno, R. Piao, M. Hamada, S. Matsumoto, T. Noguchi, G. Nishijima, H. Suematsu, Y. Yanagisawa, M. Takahashi, H. Maeda, “High field performance of epoxy-impregnated solenoid using polyimide-electrodeposited REBCO coated-conductors” 3LPo1G-11 [55] ASC2016 (2016)
- [3.8] T. Matsuda, T. Okamura, M. Hamada, S. Matsumoto, T. Ueno, R. Piao, Y. Yanagisawa, H. Maeda, “Degradation of the performance of an epoxy-impregnated REBCO solenoid due to electromagnetic forces” *Cryogenics* 90 (2018) 47-51

第4章

- [4.1] H. Maeda and Y. Yanagisawa, “Recent Developments in High-Temperature Superconducting Magnet Technology (Review)”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 24(2014) 1-12
- [4.2] Yoshinori Yanagisawa, Yi Xu, Xinzhe Jin, Hideki Nakagome, and Hideaki Maeda “Reduction of Screening Current-Induced Magnetic Field of REBCO Coils by the Use of Multi-Filamentary Tapes” *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 25, no. 3, 2015 6603705
- [4.3] Yanagisawa et al., “Magnitude of the screening field for YBCO coil” *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 21, no. 3, pp 1640-1643, 2011
- [4.4] Y. Koyama, T. Takao, Y. Yanagisawa et al., “Towards beyond 1 GHz NMR: Mechanism of the long-term drift of screening current-induced magnetic field in a Bi-2223 coil” *Phys. C, Supercond.*, vol. 469, no. 13, pp. 694-701, Jul. 2009
- [4.5] Y. Yanagisawa, H. Nakagome, D. Uglietti, T. Kivoshi, R. Hu, T. Takematsu, T. Takao, M. Takahashi, and H. Maeda, “Effect of YBCO-Coil Shape on the Screening Current-Induced Magnetic Field Intensity”, *IEEE Appl. Supercond.*, 20, 744-747, (2010).
- [4.6] Y. Yanagisawa, R. Piao et al., “Operation of a 400 MHz NMR magnet using a (RE:Rare Earth)Ba₂Cu₃O_{7-x} high-temperature superconducting coil: Towards an ultra-compact super-high field NMR spectrometer operated beyond 1 GHz” *Journal of Magnetic Resonance* 249 (2014) 38-48
- [4.7] Y. Yanagisawa et al. “Effect of current sweep reversal on the magnetic field stability for a Bi-2223 superconducting solenoid,” *Phys. C, Supercond.*, vol. 469, no. 22, pp. 1996-1999, Nov. 2009.

- [4.8] W.V. Delsolaro et al., “Degaussing and decay reduction in the short superconducting dipole method models for LHC” , IEEE Trans. Appl. Supercond. , vol. 12, pp. 291-294, 2002
- [4.9] Yoshinori Yanagisawa, Yi Xu, Xinzhe Jin, Hideki Nakagome, and Hideaki Maeda “Reduction of screening current-induced magnetic field of REBCO coils by the use of multifilamentary tapes” IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, VOL. 25, NO. 3, JUNE 2015
- [4.10] T Machi, K Nakao, T Kato, T Hirayama and K Tanabe “Reliable fabrication process for long-length multi-filamentary coated conductors by a laser scribing method for reduction of AC loss” Supercond. Sci. Technol. 26 (2013) 105016
- [4.11] Xinxhe Jin et al “Development of a REBa₂Cu₃O_{7-δ} multi-core superconductor with ‘inner split’ technology” Supercond. Sci. Technol. 29 (2016) 045006 (8pp)
- [4.12] Xinzhe Jin, and Hideaki Maeda, Japanese patent application No. 2014-164590 , (2014.08.12)
- [4.13] Tetsuro Matsuda, Xinzhe Jin, Tetsuji Okamura, “Screening current induced magnetic field in REBCO superconducting coil wound by using split wire having intermittent inner split” Cryogenics 86 (2017) 38-41
- [4.14] J.W. Ekin, “Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements” , Oxford, (2006)
- [4.15] Y. Yanagisawa, H. Nakagome, K. Tenmei, M. Hamada, M. Yoshikawa, A. Otsuka, M. Hosono, T. Kiyoshi, M. Takahashi, T. Yamazaki, and H. Maeda, “Operation of a 500 MHz high temperature superconducting NMR: Towards an NMR spectrometer operating beyond 1 GHz ” , J. Magn. Reson., vol.203, pp.274-282, 2010
- [4.16] 前田秀明、清水 禎 “超 1GHz NMR システムの開発—高磁場 NMR の将来に向けた超 1GHz NMR システムの役割と成果” 低温工学 51 (2016) 324-328
- [4.17] 西島 元 “超 1GHz NMR システムの開発—ビスマス 2223 最内層コイルを用いた 24T 超伝導磁石” 低温工学 51 (2016) 329-333
- [4.18] 端 健二郎他 “超 1GHz NMR システムの開発—マグネットの評価と NMR 測定への応用” 低温工学 51 (2016) 357-360
- [4.19] Kenjiro Hashi et al, “Achievement of 1020 MHz” Journal of Magnetic Resonance 236 (2015) 30-33

第 5 章

- [5. 1] 清水 禎 “超電導と NMR” 低温工学 Vol. 50, No. 7. p 353 (2015)
- [5. 2] 前田秀明、柳澤吉紀、永石竜起、濱田 衛 “HTS 内層コイルを使用した永久電流 NMR の開発 (1) —取り組みの概要” 2017 年度春季低温工学・超電導学会 1A-p06
- [5. 3] 大木康太郎、山口高史、柳澤吉紀、前田秀明他、“HTS 内層コイルを使用した永久電流 NMR の開発 (2) —REBCO 線材の超電導接合” 2017 年度春季低温工学・超電導学会 1A-p07
- [5. 4] 柳澤吉紀他、“HTS 内層コイルを使用した永久電流 NMR の開発 (3) —REBCO 線材の超電導接合体の永久電流評価と I_c -B 特性” 2017 年度春季低温工学・超電導学会 1A-p08
- [5. 5] J. B. Song, Y. H. Choi, D. G. Yanga, Y. G. Kima, K. L. Kim, H. G. Lee “Review of core technologies for development of 2G HTS NMR/MRI magnet: A status report of progress in Korea University” Results in Physics Volume 7, 2017, Pages 3264-3276
- [5. 6] K Ohki, T Nagaishi, T Kato, D Yokoe, T Hirayama, Y Ikuhara, T Ueno, K Yamagishi, T Takao, R Piao “Fabrication, microstructure and persistent current measurement of an intermediate grown superconducting (iGS) joint between REBCO-coated conductors” Supercond. Sci. Technol., 30, (2017) 115017 (7pp)

補遺

- [h. 1] P. Atkins, J. Paula “Physical Chemistry for the Life Sciences” Oxford Univ. Press (2006)
- [h. 2] <http://wakariyasui.sakura.ne.jp/p/elec/ro-renn/ro-renn.html>
- [h. 3] M. N. Wilson, “Superconducting Magnets” CLARENDON PRESS (1983)
- [h. 4] 上野健志ら “高フープ応力耐性と低遮蔽電流性を両立する HTS コイル技術に向けて (1) ” 2015 年秋季低温工学・超電導学会 1B-a02

謝辞

本研究は東京工業大学と国立研究開発法人理化学研究所の二つの研究機関の共同研究として行われたものです。本研究を進め、また本論文を纏めるにあたり、数多くの方々のご指導とご協力を賜りました。ここに心から感謝の意を表します。

本論文の主査であられる東京工業大学創造エネルギー専攻 岡村 哲至教授には、この研究を進めるにあたり、適切なアドバイス、勇気づけられるご意見を頂きました。私の仕事に不可欠なものでした。厚く御礼申し上げます。栗山 透連携教授（当時）には、ゼミナール等におきましてご指導いただきました。感謝申し上げます。

本論文の研究の多くは、国立研究開発法人理化学研究所ライフサイエンス技術基盤研究センター構造・合成生物学部門 NMR 施設で実施した内容になります。

理化学研究所 NMR 施設 施設長 前田 秀明博士には、大学院前期の時より、教育、指示、議論に多くの時間を割いて頂き、また本研究全てにわたり、重要な指針をご教示いただき、本論文作成、雑誌投稿や学会発表にあたり、多大なご支援を頂きました。深く御礼申し上げます。理化学研究所 上級研究員柳澤 吉紀博士には、研究を進めて行く上で必要な知識、考え方、論文執筆、プレゼンテーションの方法等丁寧にご指導頂きました。深く感謝いたします。理化学研究所 高橋 雅人博士には、広くかつ高い知識、実験機器に関するノウハウを教えて頂き、深く感謝いたします。理化学研究所 金 新哲博士（現在室蘭工業大学助教）には、具体的な実験のほか新しい考え方、投稿原稿の執筆等につきご指導頂きました。深く感謝いたします。

本研究の一部は、独立行政法人物質・材料研究機構（筑波）にある LTS 磁石を、外部磁場として用い測定を行いました。その際には、松本真治博士の技術指導の下、実施されました。心より感謝いたします。

また、ジャパン スーパーコンダクタ テクノロジー株式会社の濱田 衛博士には、中型コイルの作製につきご支援いただいたほか、投稿論文につきご丁寧なコメントをいただき誠に有難うございました。感謝申し上げます。

理化学研究所 NMR 管理室の皆様、東京工業大学岡村研究室の皆様、理化学研究所ライフサイエンス技術基盤研究センターの皆様、千葉大学中込研究室の研修生の皆様、上智大学高尾研究室の研修生の皆様には、日々の研究から日常の生活まで大変お世話になりました。有難うございます。特別研究員朴 任中博士には、先輩として種々教えて頂きました。感謝しております。実験のパートナーとなって頂いた上智大学高尾研究室の梶田 健太郎様、上野 健志様には、実験、ディスカッション等でお世話になりました。ありがとうございます。

栄信工業株式会社 宮本 喬社長には大学院進学のお機会を頂きました。大変感謝してお

ります。

なお、本研究は科学技術振興機構（JST）の研究成果展開事業「戦略的イノベーション創出推進プログラム」（S-イノベ）の支援によって行われたことを申し添えます。最後に、私をサポートしてくれた家族に感謝します。

2018年2月 松田 徹郎

