

23. 焼結法による超伝導物質の作製

静岡市立高等学校 科学探究科

3 年 辻 拓仁 杉山聖典

古橋美裕 室伏達也

1 研究目的

焼結法で Y 系 123 超伝導体を作製した。しかし、市販の超伝導物質ほどに明瞭なマイスナー効果が見られなかったことを受け、超伝導特性をより示す超伝導体の作製を本研究の目的とした。

2 超伝導物質について

超伝導状態とは、超伝導物質の温度を臨界温度まで下げると電気抵抗がゼロになる状態である。超伝導物質には多くの種類があり、作製方法も異なるが、私たちは Y 系 123 超伝導体と呼ばれる Y、Ba、Cu が 1 : 2 : 3 の比率でできる超伝導体の作製を行った。理論上、Y123 は 90 K が臨界温度である。

3 Y123 系超伝導体の作製方法

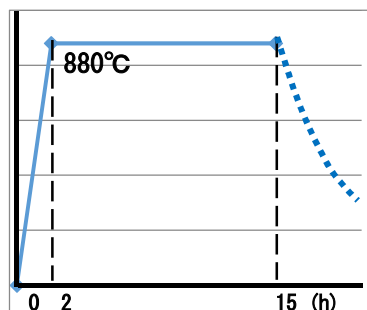
以下の方法で $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{BaCO}_3 : \text{CuO} = 1 : 4 : 6$ の超伝導体を作製した。

＜使用した試料＞

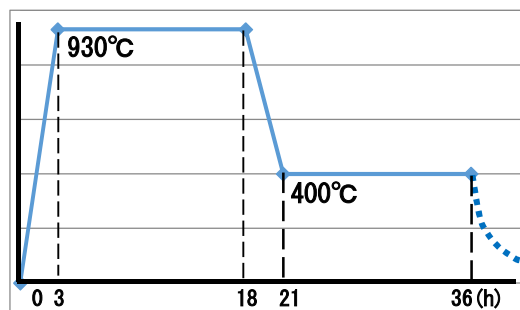
Y_2O_3 (3.613 g) BaCO_3 (12.630 g) CuO (7.636 g)

＜作製手順＞

- ① 試料を電子天秤で量り取る
- ② 測った試料を乳鉢に入れて、1.5 時間混ぜる
- ③ 混ぜた試料を電気炉で仮焼きを行う
- ④ 試料を万力でプレスし、直径 3 cm のペレット状にする。
- ⑤ プレスした試料を電気炉で本焼きを行う



③仮焼きのヒートパターン



⑤本焼きのヒートパターン

これは、「焼結法」と呼ばれる作製方法のヒートパターンである。

4 測定方法

超伝導特性の程度は、ネオジム磁石を近づけた時の反発力と電気抵抗値をもとに比較した。反発力は、バルサ材と滑車およびセンサーを組み合わせた装置を製作して測定し、電気抵抗値

は「四端子法」を用いて測定した。いずれも、液体窒素下で超伝導状態にして測定を行った。下図は測定の概念図である。反発力は大きな値を示すほど、また抵抗値はより小さい値を示すほどよりよく超伝導特性を示すとした。(図1、2内の「SPARK」は島津製作所のデータロガー装置である。)

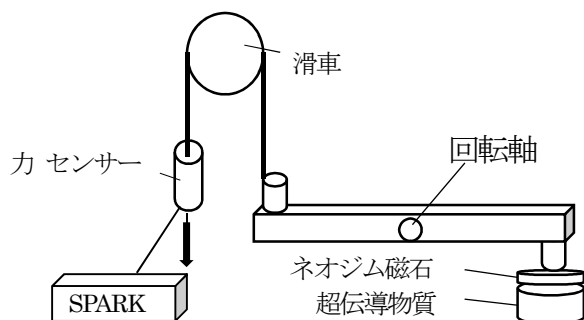


図1 反発力の測定

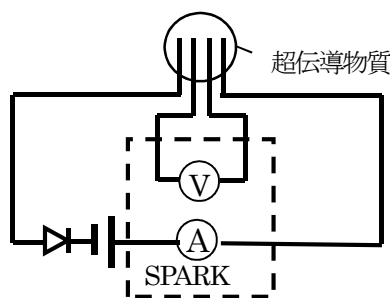


図2 四端子法

以上の方法を用いて超伝導体を作製したが、その超伝導特性は市販の超伝導体（中信理化製作所製）に遠く及ばなかった。この結果を受け、より超伝導特性を示す超伝導体の作製に挑戦することにし、5の実験1から実験3を行った。なお、考察は6でまとめることとする。

5 研究

(1) 実験1 BaCO_3 と BaO_2 の比較

超伝導体作成の材料として用いる BaCO_3 を BaO_2 に替えて超伝導体を作成し、超伝導特性を比較することにした。 BaCO_3 には、Y123 系に必要な C (炭素) が含まれているため、C を排除した材料で超伝導体の作成すれば超伝導特性が上がるのではないかと考えたからである。

ア 仮説

BaCO_3 を BaO_2 に替えると超伝導特性が上がる。

イ 実験方法

BaCO_3 を使用した超伝導体と BaO_2 を使用した超伝導体を作製し、超伝導特性を比較した。1 : 4 : 6 のモル比はそのままに BaCO_3 (12.630 g) から BaO_2 (10.838 g) に組成を変更した。また、ヒートパターンは変えていない。

ウ 結果

BaCO_3 と BaO_2 を比較すると、反発力、抵抗値ともに超伝導特性が上がった。よって、仮説は正しいと言える。

	反発力 (N)	抵抗値 (Ω)
BaCO_3	0.05	14.6
BaO_2	0.24	6.7

(2) 実験2 るつぼとセッターの比較

本焼き後、るつぼに青い物質が付着していたことから、るつぼの成分であるアルミナが焼成中に超伝導体内に侵入し、超伝導特性の低下を招く可能性を考えた。



青い物質が付着したるつぼ

ア 仮説

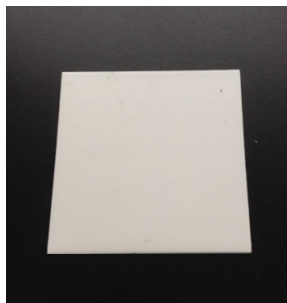
本焼き時における超伝導体とアルミナとの接地面積を減らすと超伝導特性が上がる。

イ 実験方法

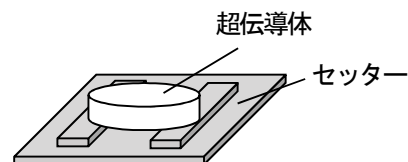
本焼き時、超伝導体との接地面積を減らすためにセッター（アルミナ製）を用いた超伝導体を作製し、比較した。材料は、 BaCO_3 を用いたものと BaO_2 を用いたものを作製した。ヒートパターンは変えていない。



るつぼ（アルミナ製）



セッター（アルミナ製）



セッターの使用法

ウ 結果

◎反発力について

材料に BaCO_3 を用いても BaO_2 を用いても、反発力の結果にほとんど差が現れなかった。

	反発力(N)	抵抗値(Ω)
BaCO_3 ・るつぼ	0.05	14.6
BaCO_3 ・セッター	測定不可	3.6
BaO_2 ・るつぼ	0.24	6.7
BaO_2 ・セッター	0.23	1.8

◎抵抗値について

どちらの材料を用いた場合も、るつぼよりセッターを用いたほうがより高い超伝導特性を示した。

(3) 実験3 プレスの強さの比較

芝浦工業大学の村上研究室を訪問した際、プレス仕方が我々の方法と大きく違うことを知った。我々は、下図に示す万力を使っているが、芝浦工大では大きなプレス機を使っており、圧縮の方法を大きくすれば超伝導特性が上がるのではないかと考えた。

ア 仮説

圧縮する力を大きくすると超伝導体の内部の密度が大きくなり、粒子同士の間隔が狭くなるため反応が良く進み、超伝導特性が上がる。

イ 実験方法

万力でプレスした超伝導体とプレス機でプレスした超伝導体を作製し、超伝導特性を比較した。実験1・2を受け、材料は BaO_2 を、るつぼではなくセッターを使用して焼成した。ヒートパターンも変えていない。



万力



プレス機（静岡県立科学技術高校より）

ウ 結果

◎反発力について

材料に BaCO_3 を用いても BaO_2 を用いても、反発力の結果にほとんど差が現れなかった。

	反発力(N)	抵抗値(Ω)
BaO_2 ・ セッター ・ 万力	0.23	1.8
BaO_2 ・ セッター ・ プレス機	0.24	8.1

◎抵抗値について

万力のほうが値が小さくなり、仮説とは反対の結果が出た。

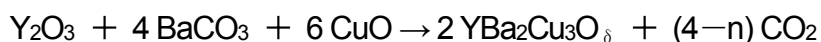
6 考察

実験 1 から 3 の結果について考察するが、最初に、すべての実験における抵抗値の測定において、私たちは“液体窒素下での測定”しか行っていないことを最初に述べておく。いわゆる臨界温度での抵抗値測定ではないため、本実験の結果から超伝導特性の比較をすることはできない。また、抵抗値の測定において、銀ペーストを使った測定をしていない点、測定時の温度（液体窒素冷却下のため -196°C と予想するが）を測定していない点を不備として挙げることができる。よって、以下、反発力のデータをもとに実験結果の考察を試みることにする。

<実験 1>

材料を BaCO_3 から BaO_2 に変更すると大きな反発力が生まれた原因として以下の 2 点が考えられる。

- ① 融点は BaO_2 が 450°C 、 BaCO_3 が 811°C であり、融点の低い BaO_2 の方が焼成時の反応が進みやすかったのではないだろうか。そもそも固相反応であるため反応しにくいことに加え融点が高いこともあり、未反応の BaCO_3 が超伝導体の内部に残留した。このことにより、超伝導体内で結晶と結晶の境界に C（炭素）が不均一に存在したため、電流の妨げとなり、超伝導特性の低下を招いたのではないだろうか。
- ② 以下の反応によりペレット内部に CO_2 が発生したため、超伝導体の密度が低下したのではないだろうか。



<実験 2>

アルミナが超伝導物質へ侵入してしまう現象（青い物質の出現）は、仮焼き時から起こっていたため、本焼き時のるつぼをセッターに変えただけでは超伝導特性に影響を及ぼさなかったと考える。

<実験3>

万力とプレス機の圧力を測定できなかったため、プレスの圧力の違いによる比較は困難である。しかし、結果から圧力成型方法の変更による影響はほとんどなかったため、万力とプレス機の圧力の差は、芝浦大学で見たプレス機ほど大きな差がなかったのではないかと考えた。

7 感想

超伝導物質を作製することがとても難しく苦勞したが、苦勞から得られることも多かった。この研究に取り組んだことで大学教授のもとを訪れる機会に恵まれ、教授や大学生と超伝導物質について議論することもできた。高校では見ることでできない装置を見たりすることで、今後行っていきたい実験について具体的に考えることができたのは幸運であった。東海フェスタ（於：名城大学）、SSH 生徒研究発表会（於：インテックス大阪）で発表会に参加することもでき、たくさんの方からたくさんの視点で研究について考えることもできたのは大きな収穫であった。

8 今後の展望

焼結方法の改善として、仮焼きの回数を増やすこと、酸素アニールの実施により、組成に必要な酸素を十分に組み込むことを考えている。測定方法の改善としては、考察でも述べたとおり、四端子法の改善、さらに反発力測定器の目視で測定していた部分の改善を考えている。今回の研究では焼結法を用いて超伝導体の作製を行ったが、今後の研究では包晶反応を用いた作製を行っていききたい。また、応用として超伝導フライホイールの作製をしたいと考えている。超伝導フライホイールとは、フライホイール装置を回転させ、電力を運動エネルギーとして貯蔵し、必要に応じて回転力を再び電力に変換するシステムである。この装置のモデルの作製はすでに行っているが、完全なモデルは作製できていないので改善していききたい。さらに、超伝導物質に必要とされる CuO_2 面を異なる金属で置換するという研究も考えている。今までに、 CuO を ZnO または NiO で置換した超伝導体の作製は行ったが超伝導体にはならなかった。よって、他の金属での置換も検討していききたい。

9 参考文献

超伝導の謎を解く（C&R 研究所）

ウエスト固体化学入門（講談社サイエンティフィク）

熔融法による YBaCuO の合成と臨界電流特性（低温工学 Vol. 25 No. 2（1990））

焼結法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の酸化物超伝導材料の作製（弓削商船高等専門学校 紀要 第 24 号（平成 14 年））

10 謝辞

本研究に当たり、芝浦工業大学学長 村上雅人氏、並びに村上研究室の皆様、静岡大学理学部 嶋田大介教授、中信理化製作所様には多くのご教示をいただきました。プレス機を貸して下さった静岡県立科学技術高等学校、ロボット工学科の大石隆史先生および生徒の皆さんには、ペレット作成に欠かせない金型を作っていただきました。皆さまにはここに厚く御礼申し上げますとともに、ご指導いただいたことを深く感謝申し上げます。