

実践報告・資料

酸化物超電導体を用いたマイスナー効果実験法

浜松職業訓練短期大学校 小川 優

An Experiment of Meissner Effect and How To Make Oxides of Superconductivity State

Masaru Ogawa

要約 超電導の価値観は次世代のテクノロジーと言われる程だが、現在は特に高温超電導体、その中でもイットリウムYを含む酸化物を主体にした酸化物高温超電導体の研究が、未曾有の勢いで進展している。

磁場の中に超電導体を入れたとき、超電導体内部に入ろうとする磁場を完全に排除して内部の磁場をゼロに保つ性質のことをマイスナー効果というが、結果としてその超電導体は、磁石のN極とN極が反発しあうように磁気浮上の現象が見られる。

マイスナー効果は、超電導確認のための条件と言われている (1)結晶構造の決定 (2)マイスナー効果 (3)電気抵抗ゼロ (4)再現性の中の一つの現象なのである。

この一端を幾つかの実験を通して認識することは、この発展的な分野に一步足を踏み入れることであり、将来に向けて何かの手掛かりをつかんでおくということが教育上大切と考え、イットリウム系酸化物高温超電導体の試料試作、並びにマイスナー効果によって引き起こされる磁気浮上現象についての実験を行った。

その実験結果を得たのでここに報告する。

I. 目的

現在注目をあびている酸化物超伝導体の中では La_2CuO_4 を母体とし、この中の3価のLaを2価のBa、Srなどのアルカリ土類金属元素で約10%程度置換した物体、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (δ は0~0.4)を主体にした物質に特に強い関心が集まっている。

これらとともに、Cuと2O (CuO_2)によって構成された2次元正方格子の層をもち、酸素欠損3重ペロブスカイト型構造をもっており、前者は35~40Kの転移温度 T_c を持ち、後者は90Kの T_c を示す。⁽¹⁾

ここではイットリウム系酸化物高温超電導体を取りあげ、マイスナー効果が顕著に現われしかも再現性のある、各酸化物の配合比と焼成条件を実験的に検討するために、その試作と超電導現象の確認に重要なマイスナー効果によって引き起こされる磁気浮上現象についての実験法及び実験結果を報告する。

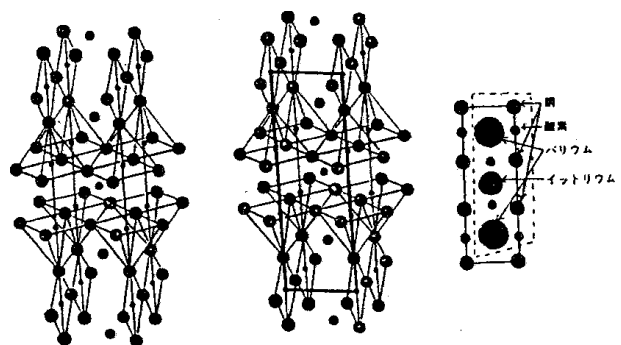


図1 酸素欠損3重ペロブスカイト型の結晶構造⁽²⁾

表 1 各原子の原子量

原子記号	原子番号	価電子数	原子量
Y	39	3 (3B)	88.9059
Cu	29	1 (1B)	63.546
Ba	56	2 (2A)	137.333
O	8	6 (6A)	15.999
C	6	4 (4A)	12.011

ここで Y_2O_3 の分子量は225.81、 CuO の分子量は79.54、 $BaCO_3$ の分子量は197.34である。

II. 実験方法

1. 試料調整法

製作を試みるイットリウム系超電導体の結晶構造は、図1に示すようなものである。

Y : Cu : Baはモル比で1 : 3 : 2となっている。

これは原料として使用する Y_2O_3 、 CuO 、 $BaCO_3$ に換算すると重量比で1 : 2.11 : 3.50となる。

酸化物としての通常の3重ペロブスカイト型結晶構造から酸素原子がぬけた構造をしているから、最適な材料を作るために表2に示すような組成で原料調整を行った。

なお、各試料の純度は Y_2O_3 99.99%、 CuO 99.9%、 $BaCO_3$ 99.9%、である。

表 2 13種類の原料調整

$Y_2O_3 : CuO : BaCO_3$	
モル比	重量比
1 : 5.68 : 3.43	1 : 2 : 3
1 : 8.52 : 2.29	1 : 3 : 2
1 : 1.42 : 1.72	2 : 1 : 3
1 : 4.26 : 0.57	2 : 3 : 1
1 : 0.94 : 0.77	3 : 1 : 2
1 : 1.90 : 0.38	3 : 2 : 1
1 : 2 : 3	1 : 0.71 : 2.62
1 : 3 : 2	1 : 1.06 : 1.75
1 : 3.5 : 2.5	1 : 1.23 : 2.19
1.2 : 3.4 : 2.4	1 : 1.00 : 1.75
1 : 4 : 3	1 : 1.41 : 2.62
1 : 6 : 4	1 : 2.11 : 3.50
1 : 23.9 : 2.98	1 : 8.4 : 2.6

まず、860℃、900℃、915℃、950℃の4種類の温度と、2h、3h、4h、4.5h、6hの5種類の時間を設定して無酸化加熱炉で一次焼成を行なった。

焼成後、熱歪みによる残留応力を防ぐために試料を3時間以上炉内に放置した。

次に超電導材料を乳鉢により粉碎した。

その後、試料10gに1.25cc程度の水を加え、さらに練り合せた。

さらに、これを内径10mm、20mmの2種類のS45C炭素鋼製の型を用いて成型して、それぞれ直径10mm、20mmのペレットを作成する。

直径10mmのペレットの重量は350mgに統一した。

成型後、試料を再度、無酸化加熱炉内で2次焼成した。

焼成条件は860℃、900℃、950℃の3種類の温度と、1h、2h、3h、4hの4種類の時間を組み合わせて決定した。

焼成後、一次焼成の時と同様の理由で試料は3時間以上炉内に放置した。

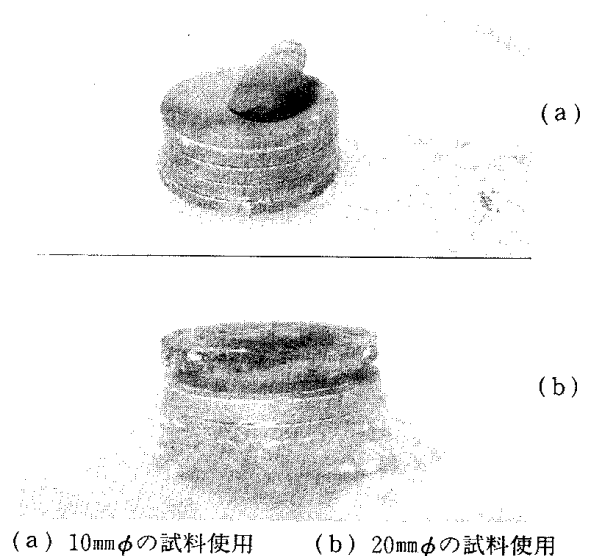
2. マイスナー効果による磁気浮上現象の測定

マイスナー効果により試料に生じる反磁性の程度を調べるために、液体窒素により冷却した試料を4枚に重ねた19φ×2mmの希土類磁石(SmとCoの合金)の側に、静置した時の反発距離を測定した。

なお、磁石表面における磁束密度は0.3Wb/m²=3Kgaussであり、試料は成型時に同一重量になるように#240の紙ヤスリを使用して調整された。

図2にマイスナー効果による試料の磁気浮上の実際例を示す。

また、試料の調整条件と反磁性の程度を関係を表3に示す。



(a) 10mmφの試料使用 (b) 20mmφの試料使用

図2 マイスナー効果による磁気浮上の例

III. 実験結果

組成はモル比で $Y_2O_3 : BaCO_3$ が1 : 5.68 : 3.43と1 : 3 : 2の試料がマイスナー効果が顕著に現われたので、それぞれの最適焼成条件をまとめた。

モル比が $Y_2O_3 : CuO : BaCO_3 = 1 : 5.68 : 3.43$ (重量比1 : 2 : 3) の場合の結果は、1次焼成を900°Cで4時間行った後2次焼成を行なった。

2次焼成条件は最適な900°C、3時間であった。

モル比が1 : 3 : 2 (重量比1 : 1.06 : 1.75) の場合には、1次焼成条件は900°Cで3～4時間、2次焼成条件は900°C、2～3時間が最適条件であることが分かった。

Y_2O_3 の重量が1/3以上占める時は、焼成後の試料表面が緑色を呈し、このような試料は磁気浮上を起こしにくい。

磁気浮上実験結果が顕著である試料としては、焼成表面が平滑で堅くかつ黒色を呈するものを挙げるができる。

磁気浮上をうまく引き起こすには、用いる磁場の強さは3Kgauss程度が良い。

文 献

- (1) 芳田奎：数理学者：サイエンス社
No. 298, APRILL 1988 P22
- (2) 前川禎通・戸叶一正：Newton：教育社
1987年 11月号 P41, 48, 49

表 3 59資料の調整条件、反磁性の程度、外観の関係一覧表

NO	重量比			モル比			1次焼成 (°C) (h)	2次焼成		反磁性程度		外 観			
	A	B	C	A	B	C		1	2	浮	判 定 mm	荒	色	堅	
1	1	2	3	1	5.68	3.43	860-2	860-1	•	×	□ 4.9	○	◎	○	
2	"	"	"	"	"	"	"	"	900-4	×	□ 3	○	◎	◎	
3	"	"	"	"	"	"	860-3	860-3	•	×	×	0	○	◎	×
4	"	"	"	"	"	"	900-3	"	•	×	×	0	×	◎	△
5	"	"	"	"	"	"	"	900-3	•	×	×	0	○	◎	◎
6	"	"	"	"	"	"	900-4	860-4	•	×	○ 6	×	◎	○	
7	"	"	"	"	"	"	"	900-3	•	○	◎ 10	○	◎	◎	
8	"	"	"	"	"	"	"	900-4	•	×	×	0	○	◎	○
9	"	"	"	"	"	"	900-6	860-4	•	×	□ 3	×	◎	△	
10	"	"	"	"	"	"	"	900-3	•	×	○ 6	×	○	△	
11	"	"	"	"	"	"	950-3	900-4	•	×	×	0	×	○	△
12	1	3	2	1	8.52	2.29	860-2	860-1	•	×	×	0	○	◎	○
13	"	"	"	"	"	"	"	"	900-4	×	×	0	○	◎	◎
14	"	"	"	"	"	"	900-3	860-3	•	×	×	0	×	○	○
15	"	"	"	"	"	"	950-3	900-4	•	×	×	0	×	○	△
16	2	1	3	1	1.42	1.72	860-2	860-1	•	×	×	0	○	△	×
17	"	"	"	"	"	"	"	"	900-4	×	×	0	○	△	×
18	2	3	1	1	4.26	0.57	"	"	•	×	×	0	○	△	×
19	"	"	"	"	"	"	"	"	900-4	×	×	0	○	○	◎
20	3	1	2	1	0.94	0.77	"	"	•	×	×	0	○	×	×
21	"	"	"	"	"	"	"	"	900-4	×	×	0	○	×	×
22	3	2	1	1	1.90	0.38	"	"	•	×	×	0	○	×	×
23	"	"	"	"	"	"	"	"	900-4	×	×	0	○	×	×
24	1	0.71	2.62	1	2	3	900-4	860-2	•	×	×	0	○	◎	×
25	"	"	"	"	"	"	"	"	860-2	×	×	0	○	○	×

酸化物超電導体を用いたマイスナー効果実験法

N O	重量比			モル比			1次焼成		2次焼成		反磁性程度		外 観				
	A	B	C	A	B	C	(°C) (h)		1	2	浮	判 定 mm	荒	色	堅		
26	1	1.06	1.75	1	3	2	860-3		860-3	•	×	□ 4	○	◎	◎		
27	"	"	"	"	"	"	"		"	950-3	×	×	0	○	◎	◎	
28	"	"	"	"	"	"	900-3		"	•	×	×	0	×	◎	△	
29	"	"	"	"	"	"	"		"	860-3	×	×	0	×	◎	△	
30	"	"	"	"	"	"	"		"	950-3	×	×	0	○	◎	◎	
31	"	"	"	"	"	"	"		900-3	•	○	◎ 7	○	◎	◎		
32	"	"	"	"	"	"	900-3	860-3	"	•	×	×	0	×	○	△	
33	"	"	"	"	"	"	900-4		860-2	•	×	□ 4	×	◎	△		
34	"	"	"	"	"	"	"		860-3	•	×	□ 3	×	○	△		
35	"	"	"	"	"	"	"		860-4	•	×	○ 5	×	◎	○		
36	"	"	"	"	"	"	"		860-2	860-2	○	◎ 9	○	◎	◎		
37	"	"	"	"	"	"	"		900-2	•	○	◎ 8	○	◎	◎		
38	"	"	"	"	"	"	"		900-3	•	○	◎ 11	○	◎	◎		
39	"	"	"	"	"	"	"		900-4	•	×	×	0	○	○	△	
40	"	"	"	"	"	"	900-4.5		•	•	×	×	0	×	○	△	
41	"	"	"	"	"	"	"		900-3	•	×	○ 5	○	◎	◎		
42	"	"	"	"	"	"	"		900-4	•	×	○ 6	○	◎	◎		
43	"	"	"	"	"	"	900-1	900-3	860-2	•	×	×	0	×	○	△	
44	"	"	"	"	"	"	"	"	860-3	•	×	×	0	×	○	△	
45	"	"	"	"	"	"	"	"	860-2	860-2	×	△ 2	×	○	○		
46	"	"	"	"	"	"	"	"	860-2	860-2	860-3	×	×	0	×	○	○
47	"	"	"	"	"	"	900-6		860-4	•	×	×	0	×	○	△	
48	"	"	"	"	"	"	"		900-3	•	×	×	0	○	○	◎	
49	"	"	"	"	"	"	915-4		"	•	×	○ 6	○	◎	◎		
50	"	"	"	"	"	"	950-3		900-4	•	×	×	0	×	○	△	
51	1	1.23	2.19	1	3.5	2.5	900-3		860-3	•	×	×	0	×	◎	○	
52	"	"	"	"	"	"	"		"	860-3	×	×	0	×	◎	○	
53	"	"	"	"	"	"	900-3	860-3	"	•	×	×	0	×	◎	△	
54	"	"	"	"	"	"	900-4		900-3	•	×	×	0	×	◎	○	
55	1	1.00	1.75	1.2	3.4	2.4	860-3		"	•	×	×	0	×	○	○	
56	1	1.41	2.62	1	4	3	900-4		"	•	×	×	0	×	◎	○	
57	1	2.11	3.50	1	6	4	"		"	•	×	×	0	×	◎	○	
58	"	"	"	"	"	"	915-4		"	•	×	△ 2	×	◎	△		
59	1	8.4	2.6	1	23.9	2.98	900-4		"	•	×	×	0	○	○	○	

注

1. A : Y_2O_3 (酸化イットリウム) B : CuO (酸化第 2 銅) C : $BaCO_3$ (炭酸バリウム)
2. 浮………× (浮く) ○ (浮かない)
(ただし、磁場の強さが 3 Kgaussにおいて)
3. 判定………× (0 mm) △ (1~2.9mm) □ (3~4.9mm) ○ (5~6.9mm) ◎ (7 mm以上)
4. 外観と外観上の判断による。
 - 4-1 荒………× (きめが荒い) ○ (きめが滑らか)
 - 4-2 色………× (黄緑) △ (緑) ○ (緑がかった黒) ◎ (真っ黒)
 - 4-3 堅………× (柔らかい) △ (ぼろぼろ) ○ (中) ◎ (堅い)