

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02179

研究課題名(和文) 鉄系高温超伝導体を用いた無冷媒高磁場強度バルク磁石の開発

研究課題名(英文) Development of cryogen-free high field bulk magnet using iron-based high-temperature superconductor

研究代表者

永崎 洋 (Eisaki, Hiroshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・首席研究員

研究者番号：20242018

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：対象物質である $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ に対して、申請者がこれまで培ってきた多結晶試料合成技術を活用・発展させることにより、良好な超伝導特性と機械的特性を有する $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 多結晶バルク試料の合成プロセスを確立した。特に、鉄ヒ素系超伝導体として初めて放電プラズマ焼結法によって超伝導バルクの作製に成功した。同試料の臨界電流密度 (J_c) はこれまでに報告された鉄系超伝導バルクの中で最も高い値であった。さらに、バルク試料の大型化に取り組み、相対密度97%を有する、鉄系バルクとしては世界最大の 65mmバルクの作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、超伝導バルク磁石応用の出口として最も期待されているのが、核磁気共鳴(NMR) / 磁気共鳴画像(MRI)での利用を想定した、小型冷凍機で動作する強力かつポータブルな超伝導磁石の実現である。現行のNMR/MRIでは、磁場発生源としてコイル型の常伝導/超伝導電磁石が使われているが、これを超伝導バルク磁石に置き換えることによって、システムの小型化・低価格化が可能となり、医療現場や工場ラインでの手軽なオンサイトNMR / MRI測定・診断といった、新しい利用法が拓けてくる。本研究で得られた鉄系高温超伝導体バルク試料は、高温超伝導体の産業応用に大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)：By utilizing and developing the polycrystalline sample synthesis technology that the applicant has cultivated for the target material $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$, we have established a synthesis process for $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ polycrystalline bulk samples with good superconducting and mechanical properties. In particular, we succeeded in fabricating the first iron-arsenide superconductor bulk by the discharge plasma sintering method. The critical current density (J_c) of the bulk sample was the highest among all iron-based superconducting bulks reported so far. Furthermore, we have succeeded in producing the world's largest iron-based bulk of 65 mm in diameter with a relative density of 97% by enlarging the size of the bulk sample.

研究分野：高温超伝導体

キーワード：鉄系高温超伝導体 バルク試料 臨界電流密度

1. 研究開始当初の背景

工学的な見地からの超伝導の最大のメリットは、強力かつ安定な磁場を発生・保持できる点にある。従来型の低温超伝導体は、コイル型電磁石の線材として活用され、医療用 MRI やリニアモーターカー等において実用化が進んでいる。一方、高温超伝導体では、線材応用だけでなく、超伝導体をバルク（塊）状に成型し、疑似永久磁石として利用するという試みが行われている。超伝導体は、試料内に侵入した磁束線を捕捉する性質を有しているため、一旦磁束線を取り込んだバルク試料は、超伝導状態が維持される限り磁石として機能する。補足できる磁場（ B ）は、最大で 20T 近くと、一般の強磁性体で作られる永久磁石の飽和磁化と比べて一桁高く、コンパクトな強磁場源として優れたポテンシャルを有している。これまで超伝導バルク磁石の開発は、銅酸化物高温超伝導体 $REBa_2Cu_3O_7$ （ RE は希土類イオン、以下 REBCO 系）および MgB_2 を主たる対象として発展してきた。REBCO 系では 25mm Φ のディスク状試料において、温度 29K の下で捕捉磁場 17.7T が達成されており、又、 MgB_2 では 20mm Φ の試料で 12K における捕捉磁場の最高値 5.4T が記録されている。但し、REBCO 系は疑似単結晶化が必要なため、複雑な試料作製プロセスに起因する高コストや低い歩留まり、大型化・形状制御が困難であること、均一な磁場分布の実現が原理的に不可能であることといった問題点が顕わになりつつある。一方、 MgB_2 は、多結晶粉末の成型、熱処理という簡便な手法によってバルク超伝導体を作製できるが、物質固有の性質として、臨界磁場（ H_{c2} ）および J_c が低いという、強磁場応用に対しては本質的な欠点を有する。一方 2008 年に発見された鉄ヒ素系高温超伝導体に関する応用研究は、高い T_c （ $\sim 40K$ ）と高い H_{c2} （ $>100T$ ）を併せ持つ $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ （122 系と略す）を中心に行われ、2015 年には 5K で 1T の捕捉磁場が報告されている。表 1 にそれぞれの特徴を示すように、多くの点で、鉄ヒ素系超伝導体の特性が REBCO や MgB_2 と同等、もしくは上回っている。これまで多くの研究がなされている REBCO および MgB_2 では、大幅な特性の向上は難しいと考えられる一方、鉄ヒ素系を対象としたバルク磁石開発は開始されたばかりで、新物質の発見や新合成手法の開発によって、特性の飛躍的向上も十分に起こり得る。

このような状況の下、本課題申請者は、新たな鉄ヒ素系超伝導体の探索を行い、2016 年に新超伝導体 $CaKFe_4As_4$ （1144 系と記す）を発見した（Iyo *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **138**, 3410 (2016)）。本物質は、122 系と同等の高い T_c と H_{c2} を有しており、更に、その J_c が 122 系よりも一桁高く、かつ、高温（ $\sim 20K$ ）、高磁場（ $\sim 10T$ ）においても維持されるという、バルク磁石材料として優れた特性を示すことが明らかとなってきた。又、Ba と K が固溶する不定比化合物である $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ では、 J_c を最適化するためには K 濃度 x を試料全体にわたって最適値（ $x \sim 0.35$ ）に合わせ込む必要がある（ $x \sim 0.4$ で J_c は半減する：Ishida *et al.*, Phys. Rev. **B95**, 014517 (2017)）のに対し、Ca と K がそれぞれ異なる格子位置を占める 1144 系では、その比は厳密に 1 : 1 に固定されており、組成ゆらぎやそれに伴う J_c の不均一は起こり得ない。均一で高い J_c を有する試料の作製が容易であるという点で、1144 系は 122 系に比べて優位性をもつ。

表 1. 高温超伝導バルク磁石の特性比較

	REBCO	MgB_2	鉄ヒ素系
臨界温度			
臨界磁場			
臨界電流密度			
磁場強度			○
磁場均一性			
試料サイズ			
加工性	×		
コスト	×		

2 . 研究の目的

上記の背景に基づき、本研究では、鉄系高温超伝導体 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ を対象とした高性能超伝導バルク磁石の開発を行うことを目的とした。現在、超伝導バルク磁石応用の出口として最も期待されているのが、核磁気共鳴(NMR)/ 磁気共鳴画像(MRI)での利用を想定した、小型冷凍機で動作する強力かつポータブルな超伝導磁石の実現である。現行の NMR/MRI では、磁場発生源としてコイル型の常伝導/超伝導電磁石が使われているが、これを超伝導バルク磁石に置き換えることによって、システムの小型化・低価格化が可能となり、医療現場や工場ラインでの手軽なオンサイト NMR/MRI 測定・診断といった、新しい利用法が拓けてくる。そこで本研究では、小型 NMR・MRI への実装が現実味を帯びる、高温 (~20K) で高い磁場 (~2T) を捕捉し得るバルク磁石の作製技術の確立と、同磁石のリング形状への加工技術の確立をその目的と定める。目的到達に向けた達成課題として、(1) 純良試料の大量合成技術の確立、(2) 高密度バルク試料の作製技術の確立、(3) 超伝導特性 (T_c, H_{c2}, J_c) の向上、(4) バルク試料の大型化技術の確立、(5) 機械加工技術の確立 を設定し、以下の計画に沿って研究を遂行する。

3 . 研究の方法

申請者がこれまで培ってきた多結晶試料合成技術を活用・発展させることにより、良好な超伝導特性と機械的特性を有する多結晶試料の合成プロセスを確立する。具体的には、種々の原料化合物 (CaAs , Ca_3As , KAs , Fe_2As , FeAs 等) を前駆体として試料合成を行い、得られた 1144 粉末試料の特性 (不純物の有無、粒径、 T_c 等) を比較することで、最適な粉末試料の合成ルートを見いだす。さらに、粉末試料のバルク体焼結加工に当たっては、高密度化に有効であると考えられる放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering, SPS) 法、熱間等方加圧 (Hot Isostatic Pressing, HIP) 法、ホットプレス法 (Hot Pressing, HP) によってバルク焼結体を作製する。磁化率と電気抵抗率の測定から、 T_c 、 H_{c2} 、 J_c の評価を行う。達成目標として、10mmΦ のディスク試料において、 $T_c > 35\text{K}$ 、 $H_{c2} > 10\text{T}$ (@30K)、 $J_c > 10^5\text{A/cm}^2$ (@4.2K, ゼロ磁場) の実現と定め、目標達成をもって、1144 系が超伝導バルク磁石材料として有望であることを定量的に示す。また、現有の超伝導マグネットと無冷媒クライオスタット、三次元磁場分布測定装置を組み合わせ、5T までの静磁場で磁束を印加した後に 20K において捕捉磁場の空間分布が測定可能な走査型ホール素子顕微鏡システムを構築する。様々な合成条件の下で作製されたバルク試料のミクロ構造を SEM-EDX 観察によって観察し、 J_c 阻害要因として働く可能性のある構造 (粒界弱結合、 FeAs 等の不純物、空隙等) がどのような合成条件で出現しやすいか、又、それらが超伝導特性にどのように影響を与えるかを評価する。この工程により、主たる J_c 阻害要因が同定され、又、阻害要因を産み出しやすい合成条件が特定される。その情報を元に、阻害要因の出現を抑えるために合成条件の更なる調整を行う。試料のミクロ構造を改善することで、10mmΦ のディスク試料において、高磁場(10T) 中で高い $J_c > 10^4\text{A/cm}^2$ (@4.2K) の実現を図る。又、前年度の小型バルク試料作製において有効性が確認された合成装置 (SPS 法、HIP 法もしくは HP 法) を、約 50mmΦ の試料の作製に対応できるように調整し、同装置を用いて大型バルク試料を試作する。一方、測定・評価については、前年度に構築した走査型ホール顕微鏡システムを用い、捕捉磁場の空間分布測定を開始する。年度目標としては、50mmΦ のディスク試料において、小型試料と同等の特性を実現すること、および、同試料の磁場捕捉能力を実証することを目指す。

小型試料において実証された J_c 特性向上指針を大型バルク試料に適用することで、大型 (>50mmΦ) で優れた高磁場特性 ($J_c > 10^4\text{A/cm}^2$ @10T, 4.2K) を有する超伝導バルク磁石を作製する。

4. 研究成果

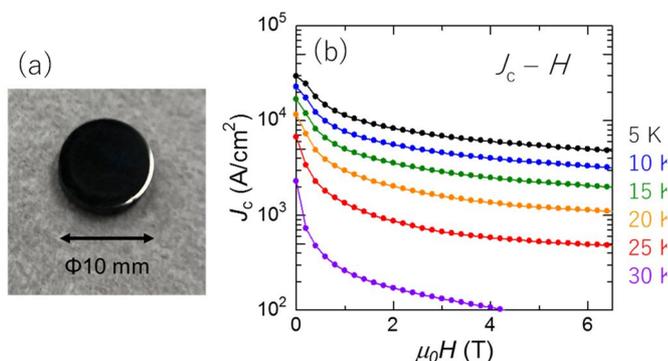
1. CaKFe₄As₄ 高品質多結晶試料の作製条件の確立

CaKFe₄As₄ を用いて超伝導バルクを作製するに当たり、まず良質な多結晶試料の作製条件の確立を目指した。申請者がこれまで培ってきた多結晶試料合成技術を活用・発展させることにより、良好な超伝導特性と機械的特性を有する CaKFe₄As₄ 多結晶バルク試料の合成プロセスを確立した。具体的には、前駆体 (CaAs, Ca₃As, KAs, Fe₂As, FeAs 等) の組み合わせと合成温度の最適化を行うことで良質の粉末試料の合成に成功した。出発組成と相生成との関係を検討し、最適な出発組成を見出した。一方で原料の酸素分析を行い、微量のコンタミネーションがあることを確認した。SEM 観察によりこのような酸化物は粒界に析出しやすいことが明らかになった。このような粒界の酸化物は粒間結合を悪くすると考えられるため、バルク作製プロセス中の酸素混入抑制が重要と考えた。原料に含まれる酸素量を低減するため、比較的融点の低い金属 Ca や FeAs 先駆体について、溶解による酸化物の分離を試みた。また原料および多結晶試料を取り扱うグローブボックスについて、酸素濃度を 0.5 ppm 程度に保てるように改良した。SEM 観察の結果から、バルク体に含まれる酸化物の析出量の低減に成功したことが確認された。一方で、この原料を用いて合成した超伝導バルクの臨界電流特性・捕捉磁場特性には大きな改善が見られなかった。この要因としては、マイクロクラックの発生による粒界結合の劣化が考えられる。更に多結晶体の TEM 観察を行い、単結晶で報告されているものと類似の積層欠陥を確認した。一方で厚い積層がないことや、欠陥密度がやや低いなどの違いも見られ、これらの結果と超伝導特性との関連について分析した。また、出発原料にスズ (Sn) を添加することで、多結晶試料の合成温度を通常より 100 °C 近く下げられること、無添加の場合と比較して J_c が二倍近く向上することも見出した。

2. バルク試料の作製と評価システム構築

粉末試料のバルク体焼結加工に当たっては、高密度化に有効であると考えられる放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering, SPS) 法によって焼結体を作製した。温度プロセスの最適化により、鉄ヒ素系超伝導体として初めて SPS 法による超伝導バルクの作製に成功した (図 1(a))。同手法で得られたバルク試料 (SPS バルク) の密度は 5.02g/cm³ と高く、CaKFe₄As₄ の理論密度の 96.2% に相当する。SPS バルクの T_c は 35.6K であり、通常得られる多結晶試料の T_c (34.3K) よりも高いことが確認された。SPS バルクの電気抵抗率は通常のバルク試料と比較して約 1 桁小さく、結晶粒の接続性が向上していることが示された。

図 1. 作製した SPS バルクの(a)外観及び(b) J_c - H 特性



磁化ヒステリシスループから計算した SPS バルクの J_c は、4.2K、5T で 1.8×10^4 A/cm² に達し (図 1(b))、これまでに報告された鉄系超伝導バルクの磁氣的 J_c の中で最も高い値であった。更に、SPS を用いた熱間加工法により CaK1144 バルクの作製を行い、結晶粒配向への影響および物性への効果を検証した。熱間加工法で作製したバルクの XRD 測定、SEM 観察および電子線後方散乱回折分析により、結晶粒配向が促進することが確認された。熱間加工バルクから小片を切り出して局所 J_c を磁化法により評価したところ、無配向バルクと比較して J_c の向上が見られた。

また、現有の超伝導マグネットと無冷媒クライオスタット、三次元磁場分布測定装置を組み合わせ、5T までの静磁場で磁束を印加した後に 20K において捕捉磁場の空間分布が測定可能な走査型ホール素子顕微鏡システムを構築した。

3. 大型バルク試料の作製と加工方法開発

鉄系バルクとしては世界最大の φ65mm バルク (約 250g) の作製を行い、相対密度 97% の高密度バルクが得られた。一方で、視認できるクラックの発生が見られた。大型化しても局所 J_c に大きな低下は見られないが、捕捉磁場はスケールアップしない結果となった。クラックの発生を防ぐ手法の開発 (HIP、補助リング、アニール等) が今後の課題であることが確認された。更に、バルクへの穴開け加工設備を整備し、バルクを破損することなく、穴開け加工 (あるいは大型バルクからの小型バルクの切出し加工) が可能であることを確認した。バルクの加工性が比較的良いことから、実装の際に求められる形状に対応可能であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sugali Pavan Kumar Naik, Ishida Shigeyuki, Kimoto Koji, Yanagisawa Keiichi, Kamiya Yoshihisa, Tsuchiya Yoshinori, Kawashima Kenji, Yoshida Yoshiyuki, Iyo Akira, Eisaki Hiroshi, Nishio Taichiro, Ogino Hiraku	4. 巻 23
2. 論文標題 Intrinsic defect structures of polycrystalline CaKFe4As4 superconductors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 19827 ~ 19833
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP02613E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 6件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 石田茂之
2. 発表標題 Unique Superconducting Properties of 1144-type Iron-based Superconductors
3. 学会等名 7th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2020/21) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田茂之
2. 発表標題 Unique Vortex Pinning Properties of 1144-type Iron-based Superconductors
3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (MRM2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Ogino, S. Ishida, Sugali P.K.N., Y. Kamiya, K. Kawashima, A. Iyo, H. Eisaki
2. 発表標題 Superconducting properties of 1144-type iron pnictide superconductors
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Ogino, S. Ishida, Sugali P.K.N., Y. Kamiya, K. Kawashima, A. Iyo, H. Eisaki
2. 発表標題 Characteristics and potential of application for 1144-type iron pnictide superconductors
3. 学会等名 International Workshop on the Iron-based Superconductors(IBS2app) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Ishida, A. Iyo, H. Ogino, H. Eisaki, N. Takeshita, K. Kawashima, K. Yanagisawa, Y. Kobayashi, K. Kimoto, H. Abe, M. Imai, J. Shimoyama, M. Eisterer
2. 発表標題 Unique defect structure and advantageous vortex pinning properties in CaKFe4As4
3. 学会等名 32nd International Symposium on Superconductivity (ISS2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Ishida, A. Iyo, H. Ogino, N. Takeshita, H. Eisaki, K. Kawashima, K. Yanagisawa, Y. Kobayashi, K. Kimoto, H. Abe, M. Imai, J. Shimoyama, D. Kagerbauer, S. Holleis, M. Eisterer
2. 発表標題 Unique vortex pinning properties in iron-based superconductors
3. 学会等名 10th ACASC/2nd Asian-ICMC/CSSJ Joint Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 超伝導バルク体、および超電導バルク体の製造方法	発明者 石田茂之、荻野拓、 伊豫彰、永崎洋、他5 名	権利者 産総研
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/025479	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 超伝導バルク体、および超伝導バルク体の製造方法	発明者 石田茂之、荻野拓、 伊豫彰、永崎洋、他5 名	権利者 産総研
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-156060	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	伊豫 彰 (Iyo Akira) (50356523)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・上級主任研究員 (82626)	
研究分担者	荻野 拓 (Ogino Hiraku) (70359545)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	石田 茂之 (Ishida Shigeyuki) (90738064)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------