

平成21年 5月 31日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18560642

研究課題名（和文）非超電導ナノ粒子添加による熔融成長バルク超電導体の特性制御

研究課題名（英分）Properties of Melt-growth Bulk Superconductor
with non-superconductor nano-sized particles

研究代表者

和泉 充（IZUMI MITSURU）

東京海洋大学・海洋工学部・教授

研究者番号：50159802

研究成果の概要：

本研究は液体窒素温度で実用が始まっている酸化物高温超電導体の結晶の塊であるバルク高温超電導体として比較的磁石性能の高い $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ について、空气中で熔融成長により、新たな磁束を安定的に捕捉保持させることができるナノサイズをはじめとする粒子を添加することによって磁石性能の向上を目指したものである。結晶構造内部で Gd と Ba とが固溶体を形成するがこれの超電導特性を向上させるためにはアニール処理が有効であることを示し、様々な常磁性金属酸化物のナノ粒子を添加することによって固溶体形成が抑制され臨界電流やピン止め特性が向上することを明らかにしてきた。まず、さらに20年度にいたり、われわれの独創により、新規な磁束ピン止め中心材料として、軟磁性粒子の添加効果を調べた。バルク体から切り出した一部の領域とではあるが、Fe/Si 系の軟磁性微粒子を適用して、臨界電流の磁場依存性において顕著なピン止め効果の増大を発見した。この効果の軟磁性粉添加量の増減による臨界電流の磁場中変化を精密に調べ、磁場中の臨界電流密度の最大値を見出した。また、単なる酸化鉄の添加では得られない幅広い磁場下での臨界電流値の向上を見出した。高臨界電流密度の領域が磁石全面に均一化された素材を得ることが今後の次の段階の課題となる。この研究の過程で、均一化された素材を得ることと均一化された着磁を行うことが今後の次の課題となる。また、本年度は研究の最終年度にあたることから、応用の可能性のひとつである大電流リードを試作して、電流耐性と発熱特性の測定を試行した。その結果、磁場中でも、より発熱が少なく、モータ等における極めて短い距離で熱侵入を遮断して大電流を通電できる電流導入素子を実現できることを実証した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
18年度	1,900,000	0	1,900,000
19年度	700,000	210,000	910,000
20年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	450,000	3,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：超電導磁石、バルク高温超電導体、ナノ粒子、磁束ピン止め

1. 研究開始当初の背景

高温超電導体の結晶を熔融成長させたバルク材料（結晶の塊：直径20–140mm、厚さ20mm程度）は、実装機器の研究が急速に進んでいる。理由は、液体窒素温度での永久磁石を凌ぐ磁石性能（現在では最大3テスラ）による。

このような磁石性能は、バルクが第2種の超電導体として、超電導転移温度以下で、磁束を内部に高密度な捕捉が可能であり、バルク材の大きさの局所的な領域に強力な磁界を生成保持できることに由来する。

磁束捕捉量は、母体の超電導体とともに非超電導物質を第2相として母体結晶中に生成分散させることによって増加する。この第2相物質が磁束のピン止め中心として働き侵入磁束をより数多く捕捉する役割を担う。バルク材の超電導のコヒーレンスの長さはナノ領域にあり、ナノサイズの粒子の分散でナノサイズのピン止め中心が有効に生成できれば捕捉磁束は高密度となり磁石磁場の増大が期待できる。申請者らは、ごく最近、金属酸化物のナノ粒子を添加して臨界電流を30%増大させることに成功した。

そこで、非超電金属酸化物やフラーレンなどのナノサイズの微粒子を母体内部に一樣に最適に分散・生成させて、磁場中の臨界電流など高温超電導バルク体の磁石性能を格段に向上させると期待された。

2. 研究の目的

母体の高温超電導物質としてGd（ガドリニウム）を希土類イオンとする90K級超電導体、 $GdBa_2Cu_3O_{7-z}$ （以下Gd-123）を対象として絞り、すでに添加により臨界電流の向上を示したものを含めて3種類の注目すべき金属酸化物のナノ粒子および新たな微粒子を熔融成長プロセスにおいて添加する。作成したバルク試料におけるナノ粒子の分散状態を透過顕微鏡や走査型電子顕微鏡により磁場中の臨界電流値やピン止め力との相関と均一性を調べて、磁石性能を向上させる糸口をつかむことを目的とした。

3. 研究の方法

初年度は、この研究の端緒となった、Gd-123高温超電導母相とGd211第2相粒子の出発原料で作成したバルク磁石材料の分析電顕観察と測定、ついで、これに加えて ZrO_2 ナノ粒子を添加して作成したバルク磁石材料について同様の顕微鏡的手法によって比較し

ながら集中的に研究を行う。

第一の目標は、30%におよぶ臨界電流密度の増大が見られた作成バルク材中におけるGd-211相粒子の分散状態と ZrO_2 ナノ粒子の分散状態を顕微鏡的手法によって明らかにすることにある。

具体的には透過電子顕微鏡（TEM）について30%に達する臨界電流密度の増大が、 ZrO_2 ナノ粒子のどのような分散・集合状態によって生じているのか、またこれがどのようにGd-211第2相の分散・集合状態に影響を与えた結果、臨界電流を向上させるようなピン止め中心の分布に至っているのかを考察するとともに磁場中における臨界電流のピーク効果（2.5テスラ領域での臨界電流値の極大現象）についても調べて、新たなピン止め中心材料を探索、バルク材の実用性能を向上させる。

4. 研究成果

液体窒素温度で実用が始まっている酸化物高温超電導体の結晶の塊であるバルク高温超電導体について、空气中で熔融成長により、磁石性能の向上を目指したものである。研究は原子レベルからマイクロ構造組織にわたる領域で行われ、まず、この物質では結晶構造内部でGdとBaとが固溶体を形成するがこれの超電導特性を向上させるためにはアニール処理が有効であることを示した。次にあらかじめ熔融成長プロセスの前段階で BaO_2 、 $BaCuO_{2-x}$ 、 $BaCO_3$ などを添加することによって固溶体形成が抑制され臨界電流やピン止め特性が向上することを明らかにした。

次に、バルク体における磁束ピン止め中心として添加される第2相物質 Gd_2BaCuO_5 の粒子サイズに注目して微細化を試みる一方、新たな第2相物質として $Gd_2Ba_4CuMO_x$ （ $M = Mo, Zr$ etc.）を新たに合成して磁束ピン止めにも有効であることを示した。超電導体中に侵入ピン止めされる磁束はナノメートルの大きさであるが著者は、 ZrO_2 などのナノ粒子の添加を熔融成長に導入して臨界電流密度を99,300 A/m²と約10⁵ A/m²まで向上させることに成功したばかりか電子顕微鏡観察によってバルク磁石中のナノ粒子の生成・挙動を明らかにした。

バルク磁石は超電導体の連続体であることから線材を電線に加工してコイル化したものに比べて狭い空間に高密度の磁束を発生させることが可能であり、バルク体から切り出した一部の領域といえどもこのような結果を得たことの意義は大きい。しかしなが

ら、臨界電流の著しい向上はバルク磁石の部分に留まっており、磁石全面にわたって均一に高い臨界電流密度が得られたわけではない。今回達成した高臨界電流密度の領域が磁石全面に均一化された素材を得ることが今後の次の課題となる。このように本研究では空気中の製造プロセスによっても従来の酸素ガス雰囲気等のコストのかかる設備なしに高性能の磁石を作製できる端緒を得たと言える。

次に、新たな第2相物質として $Gd_2Ba_4CuMO_x$ ($M = Mo, Zr$ etc.) を新たに合成して磁束ピン止めに有効であることを示した。超電導体中に侵入ピン止めされる磁束はナノメートルの大きさであるが著者は、 ZrO_2 などのナノ粒子にあわせて ZnO や磁性ナノ粒子を溶融成長に導入して臨界電流密度の磁場依存性を測定して解析した。バルク体から切り出した一部の領域とではあるが、磁場中の臨界電流密度の大きな上昇を見出した。高臨界電流密度の領域が磁石全面に均一化された素材を得ることが今後の次の課題となる。また、このようなバルク磁石は最近大型化されるつつあり、最大140mm程度の直径までが作製可能である。磁石全面にわたって均一に高い捕捉磁場を得て強力な磁石を得るためには大きな臨界電流密度を得るとともに均一に磁束を捕捉させる着磁技術が必要である。今回バルク材で得られた高臨界電流密度の領域に十分磁束を捕捉できるようにモータの回転界磁にとりつけた磁石における最適着磁の研究もあわせて相補して行った。均一化された素材を得ることと均一化された着磁を行うことが今後の次の課題となる。

平成20年度においては、これまでの成果にもとづき、われわれの独創により、新規な磁束ピン止め中心材料として、軟磁性粒子の添加効果を調べた。バルク体から切り出した一部の領域とではあるが、Fe/Si系の市販の軟磁性微粒子を適用して、臨界電流の磁場依存性において顕著なピン止め効果の増大を発見した。この効果の軟磁性粉添加量の増減による臨界電流の磁場中変化を精密に調べ、磁場中の臨界電流密度の最大値を見出した。高臨界電流密度の領域が磁石全面に均一化された素材を得ることが今後の次の段階の課題となる。この研究の過程で、均一化された素材を得ることと均一化された着磁を行うことが今後の次の課題となる。また、本年度は研究の最終年度にあたることから、応用の可能性のひとつである大電流リードを試作して、電流耐性と発熱特性の測定を試行した。その結果、本研究で得られたピン止め効果が電流リードを構成する素片に一様に獲得できれば、磁場中でも、より発熱が少なく、大電流を通電できる電流導入素子ができる

ことがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件) すべて査読あり

① Transmission Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy Observation of Air-Processed $GdBa_2Cu_3O_{7-d}$ Superconductors Doped with Metal Oxide Nanoparticles (Metal = Zr, Zn, and Sn), Caixuan Xu, Anming Hu, Masaki Ichihara, Mitsuru Izumi, Yan Xu, Naomichi Sakai, and Izumi Hirabayashi, Japanese Journal of Applied Physics, 48, 023002-023008 (2009).

② Effect of ZrO_2 and ZnO nanoparticles inclusions on superconductive properties of the melt-processed $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bulk superconductor, Y. Xu, A. Hu, C. Xu, N. Sakai, I. Hirabayashi, M. Izumi, Physica C, 1363-1365, (2008),

③ T. Sano, Y. Kimura, D. Sugyo, K. Yamaguchi, H. Matsuzaki, M. Izumi, T. Ida, H. Sugimoto and M. Miki, Pulsed-field Magnetization Study for Gd_{123} Bulk HTS Cooled with Condensed Neon for Axial-gap Type Synchronous Motor, Journal of Physics: Conference Series, 97, 12194-12198 (2008).

④ K. Yamaguchi, Y. Kimura, M. Izumi, S. Nariki, N. Sakai, I. Hirabayashi and M. Miki, Pulsed Field Magnetization Properties for a Large Single-grain $Gd-Ba-Cu-O$ High-Temperature Superconductor Bulk with a Diameter of 140 mm by using a New Type of Pulsed Copper Split coil, Journal of Physics: Conference Series, 97, 12278-12284 (2008),

⑤ T. Ida, Y. Kimura, T. Sano, K. Yamaguchi, M. Izumi, M. Miki and M. Kitano, Trapped Field Measurement of $Gd-Ba-Cu-O$ Bulk Superconductor in Controlled Pulsed Field Magnetizing, Journal of Physics: Conference Series, 97, 12292-12294 (2008).

⑥ Y. Kimura, K. Yamaguchi, T. Sano, D. Sugyo, M. Izumi, T. Ida, S. Nariki, N. Sakai, I. Hirabayashi and M. Miki, Practical Techniques of Pulsed Field Magnetization for Bulk HTS Application, Journal of Physics: Conference Series, 97, 12295-12301 (2008).

⑦ C. Xu, A. Hu, N. Sakai, M. Izumi and I. Hirabayashi, Enhanced superconducting

properties of air-processed $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single domains with $\text{BaCO}_3/\text{BaCuO}_{2-x}$ addition, Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 20, 309-314 (2007).

⑧C. Xu, A. Hu, N. Sakai, M. Izumi and I. Hirabayashi, Microstructure and superconducting variation of melt-processed Gd123 bulk single domain with $\text{Gd}_2\text{Ba}_4\text{CuMO}_y$ (M=Mo and Zr) addition, Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of ICMC, 152, 779-785, (2006).

⑨C. Xu, A. Hu, M. Ichihara, N. Sakai, I. Hirabayashi and M. Izumi, Transmission electron microscopy of air-processed Gd123 bulk superconductors with the addition of $\text{Gd}_2\text{Ba}_4\text{CuO}_x$, J. of Supercond. Sci. Technol., 19, 1285-1290 (2006).

⑩A. Hu, C. Xu, M. Izumi, M. Ichihara, Enhanced flux pinning of air-processed $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors with addition of ZrO_2 nanoparticles, Applied Physics Letters, 89, 192508-192512, (2006)

[学会発表] (計 14 件)

①M. Izumi, C. Xu, A. Hu, M. Ichihara, Y. Xu, E. Morita, Y. Kimura, M. Murakami, Materials Processing and Application to Propulsion Motor of Gd123 Bulk Superconductors, 6th International Workshop on Processing and Applications of Superconducting [RE]BCO Large Grain Materials, 英国ケンブリッジ大工, 13, September, 2007 Cambridge, UK, AbstractsAIV-6

②Y. Kimura, K. Yamaguchi, T. Sano, D. Sugyo, M. Izumi, T. Ida, S. Nariki, N. Sakai, I. Hirabayashi and M. Miki, Pulsed Field Magnetization Method for Bulk HTS Application, 6th International Workshop on Processing and Applications of Superconducting [RE]BCO Large Grain Materials, 13, September, 2007, 英国ケンブリッジ大工 Cambridge, UK, Abstracts A0-5 p56

③ K. Tsuzuki, D. Sugyo, Y. Kimura, M. Izumi, N. Sakai, M. Miki, H. Hayakawa, Study of HTS Bulk Current Lead with Metal Alloy Impregnation under Vacuum, 応用超電導国際会議 (ASC2008) 2008年8月19日, シカゴ (米国)

以下省略

[図書] (計 2 件)

新材料・新素材シリーズ 超電導の応用最新技術 監修: 塚本修己, 第 14 章 超電導モータ, シーエムシー出版 pp. 175-184 (2008).

先端科学技術要覧(OHM HEADLINE REVIEW 2006), 推進用バルク高温超電導モータの高出力化、北野雅裕、和泉 充、杉本英彦 pp. 290-291 (2006).

[その他]

受賞: 2007 PASREG Award of Excellence

<http://www.ewh.ieee.org/tc/csc/europe/newsforum/highlightsPASREG.html>

研究室 URL:

<http://www2.kaiyodai.ac.jp/~izumi/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和泉 充 (IZUMI MITSURU)
東京海洋大学・海洋工学部・教授
研究者番号: 50159802

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

村上 雅人 (MURAKAMI MASATO)
芝浦工業大学・工学部・教授
研究者番号: 00365545

平林 泉 (HIRABAYASHI IZUMI)
超電導工学研究所・材料物性研究部・
バルク材料開発室長
研究者番号: 80126151

坂井 直道 (SAKAI NAOMICHI)
超電導工学研究所・材料物性研究部・
バルク材料開発室長輔佐
研究者番号: 00415936

井田 徹哉 (IDA TETSUYA)
広島商船高等専門学校・電子制御工学科・
准教授
研究者番号: 80344026