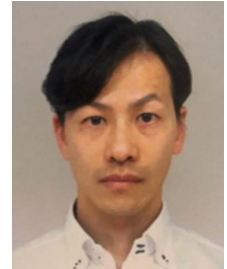


■受領No.1356

## 液体ヘリウム温度以上で動作可能な希土類元素 フリー強力超伝導バルク磁石の開発

代表研究者

石田 茂之 産業技術総合研究所 主任研究員



### 1. 研究目的

超伝導磁石は医療現場 (MRIや医療用加速器等) や研究開発 (NMR、磁場中物性評価装置、研究用加速器等) において欠かせない存在であるが、最も普及しているニオブ系超伝導磁石では超伝導状態を維持するために液体ヘリウムを用いた冷却が必要である。ランニングコストの高さに加え、昨今のヘリウム資源の枯渇問題も考慮すると、超伝導磁石の液体ヘリウムフリー化に向けた研究開発は急務といえる。鉄系高温超伝導体は $MgB_2$ と同等の超伝導臨界温度と、銅酸化物高温超伝導体に匹敵する大きな上部臨界磁場を併せ持つ。さらに超伝導特性の異方性も小さいため、銅酸化物高温超伝導体よりも取り扱いが容易と考えられる。従って、希土類元素を含まない鉄系高温超伝導体を選ぶことで、低コストで強力な超伝導磁石の材料になると期待される。鉄系高温超伝導体の発見以来、主に超伝導コイル電磁石化を目指した超伝導線材開発が行われてきたが、本研究ではコイル電磁石に比べて作製プロセスが簡便な超伝導バルク磁石に着目し、鉄系高温超伝導体の実用可能性を検証した。

### 2. 研究内容

#### 2.1. 鉄系超伝導体 $CaKFe_4As_4$ 多結晶粉末合成

鉄系超伝導バルク磁石の材料として、 $CaKFe_4As_4$  (産業技術総合研究所から2016年に報告した鉄系超伝導体) を用いた。不純物の少ない良質な多結晶粉末を得るため、出発組成比および熱

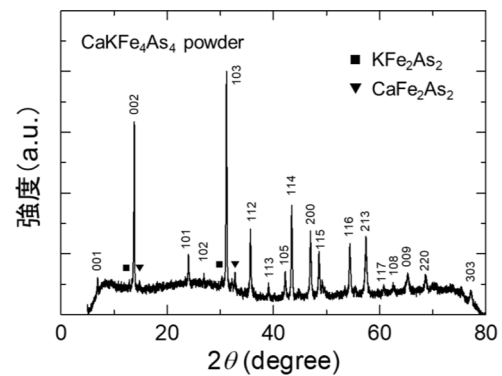


図 1.  $CaKFe_4As_4$  多結晶粉末の X 線回折パターン

処理温度を調整する必要がある。本研究では、まず前駆体  $CaAs$ 、 $KAs$ 、 $Fe_2As$  を作製し、 $CaKFe_4As_4$  を合成した。 $K$  や  $As$  が熱処理中にロスしやすいので、少量の  $KAs$  を過剰に加え、 $CaAs : KAs : Fe_2As = 1 : 1.05 : 1$  の比率で混合した。混合粉末をペレット化し、タンタル箔に包み、ステンレス製の反応容器に封入した。試料が酸化しないように、これらの工程は窒素雰囲気グローブボックス内で行った。900°Cで3時間焼成した後、試料を再粉砕・混合し、920°Cで3時間焼成した。焼成を2回行うことで、試料の均一性を高めることができる。図1に、得られた  $CaKFe_4As_4$  多結晶粉末の X 線回折パターンを示す。指数付けされたピークは  $CaKFe_4As_4$  に対応し、わずかに  $KFe_2As_2$  (■)、 $CaFe_2As_2$  (▼) が含まれるものの、単相に近い試料が得られた。

## 2.2. CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> バルク作製

バルクの超伝導特性、特に磁場強度の決定要因である臨界電流密度(ゼロ抵抗状態を維持できる最大の電流密度)を高めるには、バルクを高密度化する必要がある。本研究では、放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering (SPS)) 法を用いてバルクの高密度化を図った。約1gの多結晶粉末を内径10mmのカーボン型に充填し、50MPaの一軸圧を印加した状態で通電加熱した。昇温レートは約50°C/minとした。500~600°Cで焼結(試料の収縮)が始まり、700~800°Cで焼結が完了した。室温までは炉冷した。図2は作製したバルク試料の写真である。バルクの密度は5.02g/cm<sup>3</sup>であり、CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>の密度(5.22g/cm<sup>3</sup>)の約96%に相当することがわかった。バルク試料表面のX線回折パターンを図3に示す。元の粉末と比較し、FeAs(\*)の不純物の析出が見られるものの、主相はCaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>のままである。SPS法

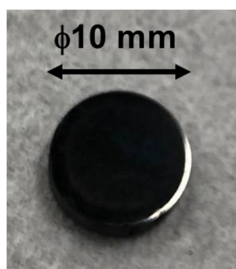


図 2. SPS 法で作製したバルク試料

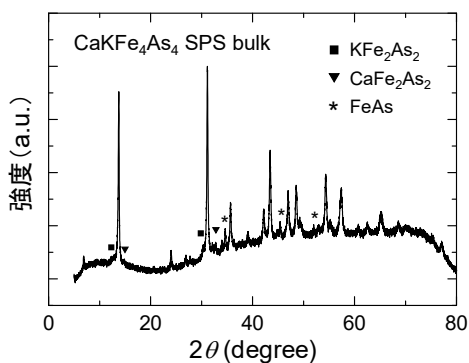


図 3. バルク試料の X 線回折パターン

は焼結時間が短いため(約10分で完了する)、加熱によるCaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>相の分解を抑制できたと考えられる。このように、高密度かつ比較的純物の少ないCaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>バルクを作製することができた。

## 2.3. CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> バルク特性評価

SPS法で作製したCaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>バルクを数mm角の小片にカットし、磁化測定により超伝導臨界温度 $T_c$ および臨界電流密度 $J_c$ を評価した。図4に示すように、バルク試料の $T_c$ は約35Kであり、元の多結晶体の $T_c$ (約34K)よりわずかに高かった。これは、多結晶合成の際に結晶粒内に残留した歪み(鉄系超伝導体の $T_c$ に影響する)が、合成時より低い温度でSPS焼結を行ったことにより緩和されたためと考えられる。続いて図5に、4.2Kから25Kにおける磁化曲線から求めた $J_c$ の印加磁場依存性を示す。 $J_c$ の値は、4.2Kにおいて、ゼロ磁場では80kA/cm<sup>2</sup>、5T

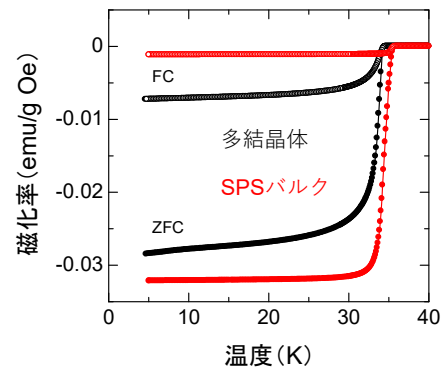


図 4. 多結晶体およびバルク試料の磁化率の温度依存性

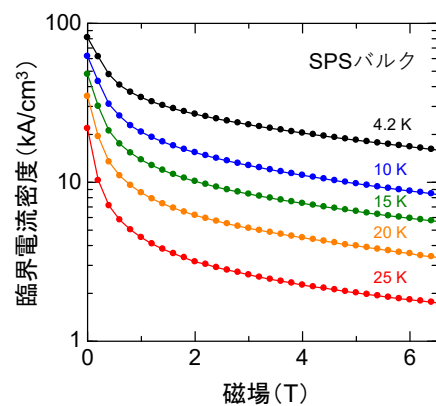


図 5. バルク試料の臨界電流密度の磁場依存性

の磁場中で18kA/cm<sup>2</sup>のであった。これまでに報告されている鉄系超伝導体バルク試料の $J_c$ の最高値は4.2K、5Tの条件で12kA/cm<sup>2</sup>であり、これを上回る $J_c$ を得ることができた。本研究成果は、Superconductor Science and Technology誌に掲載されている。

本研究により、希土類元素を含まないCaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>がバルク磁石材料として有望であることを示すことができた。一方で、液体ヘリウムフリー強力バルク磁石を実現するにはさらなる $J_c$ 向上が必須である。図3のX線回折パターンに見られるように、SPS焼結過程でFeAs等の不純物が生じている。また、密度も96%とかなり高くなっているが、粒界にミクロな亀裂が生じている可能性がある。これらは $J_c$ 特性を律速する要因となっていると考えられ、いかに抑制するかが今後の課題である。

### 3. 発表 (研究成果の発表)

- (1) Unique defect structure and advantageous vortex pinning properties in CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, 石田茂之、伊豫彰、荻野拓、永崎洋、竹下直、川島健司、柳澤圭一、小林由河、木本浩司、阿部英樹、今井基晴、下山淳一、Michael Eisterer, 32nd International Symposium on Superconductivity (ISS2019) (みやこめっせ、2019年12月4日)
- (2) 1144型鉄系超伝導体の特異な物性、石田茂之、伊豫彰、荻野拓、竹下直、永崎洋、川島健司、阿部英樹、今井基晴、下山淳一、Daniel Kagerbauer, S. Holleis, Michael Eisterer, つくば-柏-本郷 超伝導かけはしプロジェクトワークショップ (3) (物質材料研究機構 (つくば)、2020年1月16日)
- (3) Unique critical current properties in 1144-type CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> superconductor, 石田茂之、荻野拓、宋東俊、竹下直、伊豫彰、永崎洋、川島健司、柳澤圭一、小林由河、木本浩司、阿部英樹、今井基晴、中島正道、下山淳一、Daniel Kagerbauer, Johannes Hecher, Michael Eisterer, Iron-based

Superconductors: advances towards applications (サンタマルゲリータリグレ、2020年2月14日)

- (4) Synthesis of CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> bulk samples with high critical current density using a spark plasma sintering technique, Shigeyuki Ishida, S. Pavan Kumar Naik, Yoshinori Tsuchiya, Yasunori Mawatari, Yoshiyuki Yoshida, Akira Iyo, Hiroshi Eisaki, Yoshihisa Kamiya, Kenji Kawashima, Hiraku Ogino, Supercond. Sci. Technol. 33, 094005 (2020).