

超伝導セラミックス教材化の試み

県立湘南高等学校 山本 明 利

《高温超伝導体新発見のインパクト》

1986年IBMチューリッヒ研究所のミュラーとベドノルツは $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ という酸化物セラミックスにおいて、30Kで超伝導の徴候をつかんだ。11月に東大の田中らがその追試に成功したことを報じると、世界中に反響を呼び、新物質発見のラッシュとなった。その中で、超伝導臨界温度の記録は次々とぬりかえられ、ついに87年2月、ヒューストン大のチューらがイットリウム・バリウムを含む同種の酸化物、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ で液体窒素温度(77K)を楽に上回る90K台で超伝導を確認するに及んで騒ぎは最高潮に達した。マスコミでも大々的に報じられたので、われわれの記憶にも新しいところである。一時は臨界温度が室温に達するのではないかとさえ思われたが、結局、安定で再現性のある物質としては、チューらの発見したものが最高であるということになり、騒ぎは一応の終息をみた。87年秋には、騒動の火付け役を果たしたミュラー、ベドノルツのノーベル物理学賞受賞が決まった。発見以来一年半という異例のスピード受賞が、事の重大性を端的に表している。

それまでの超伝導体がいずれも超伝導の達成に液体ヘリウムによる冷却を必要としたのに対し、チューらの発見した新物質、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (以下YBCOと略記)では、液体窒素温度でこれを実現できる。経費の面からも、取り扱い上の手軽さの面からも、超伝導はYBCOの発見によって一気に身近になったと言えよう。

《超伝導体教材化の動機》

理科教育という視点から見ると、今度の新物質の発見は、二つの大きな意義をもって考えると考える。まず、超伝導という、それまで別世界の事のように思われていた不思議な物理現象が学校の教室でも観察可能になったこと。教材会社も早速、超伝導観察セットの販売を始めたようである。そしてもうひとつ、何よりも大きな意義は、誰にでも作れそうなありふれた物質群の中に、技術革新につながる歴史的な大発見が潜んでいるという、物性研究の醍醐味を若い人たちに劇的に示したことであろう。

このようにドラマチックな材料を目前にして、これを理科教育に利用しない手はない。そのように考えて、私

たちは、超伝導物質YBCOを教材化する取り組みを始めた。87年5月、折しも週刊朝日¹⁾が編集部での実験成功を報じたところのことである。具体的な情報が欠乏している中で手探りでスタートした取り組みだったが、12月にはどうやら生徒実験というところまでこぎつけたので、以下にその概略を報告する。

《YBCOの合成過程》

YBCO超伝導体はすでにできあがったものも市販されているが、生徒が自分たちの手で話題の新物質を合成するところにこそ教育的な意味があると考え、その過程を実験の中心にすえることにした。

YBCOの合成法で最も手軽なものは固相反応法である²⁾。原料物質の酸化イットリウム(Y_2O_3)、炭酸バリウム(BaCO_3)、酸化第二銅(CuO)をモル比で1:4:6の割合に混合し、900℃程の温度で焼けばよい。この過程を焼成といい、そのようにして得られたものがセラミックス(焼結体)である。

12月の生徒実験では目標物質を0.01モル得るために、

$$\text{Y}_2\text{O}_3 \quad 225.81 \times 0.0050 = 1.1 \text{ g}$$

$$\text{BaCO}_3 \quad 197.37 \times 0.020 = 3.9 \text{ g}$$

$$\text{CuO} \quad 79.54 \times 0.030 = 2.4 \text{ g}$$

を天秤で計量し、乳鉢で十分に混合させた(図1)。混合の完了した粉末は燃焼ボートに盛り、電気炉に入れる(図2)。電気炉は本校美術室より借用した七宝焼用のものをを用いた。なお、燃焼ボートは、園芸用の素焼皿や神

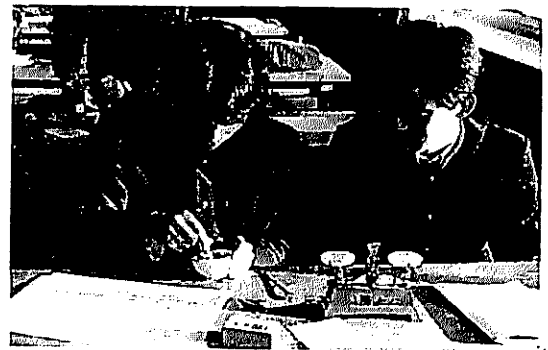


図1 「こんなので超伝導体ができるのかなあ。」



図2「貴重な試料、こぼさないようにね。」

前に供える素焼の杯(かわらけ)でも代用できる。ここまでの作業を第1日目(12/15)に行なった。

翌日、職員が炉を管理して仮焼を行なった。仮焼は予備的な焼成で、850℃～900℃で5時間保ったのち徐冷する。時間は長い程良いとされるが、²⁾上記の時間で妥協した。回数も1回のみとした。

第2日目(12/17)には、仮焼の終わった試料を再び乳鉢で粉砕し混合する作業を行なった。できた粉末に時計皿の上で少量のエタノールを滴下し、練り固める。YBCOは水と反応して分解するので、このバインダーに水を用いることは禁物である。²⁾練り方、湿った砂のような感じがよい。練った試料はプレス成型器に入れてピストンで狭み、万力でプレスする。プレス成型器は、内径12～20mmの鉄管にぴったりはまるようなピストンをアクリルやポリエチレン樹脂を旋盤加工して自作した。こうして一円玉よりやや小さいくらいの思い思いの大きさ、厚さの円盤ができあがる(図3)。

翌日、職員が炉を管理して焼成を行なった。焼成条件は900℃で7時間、その後徐冷して530℃で4時間半保

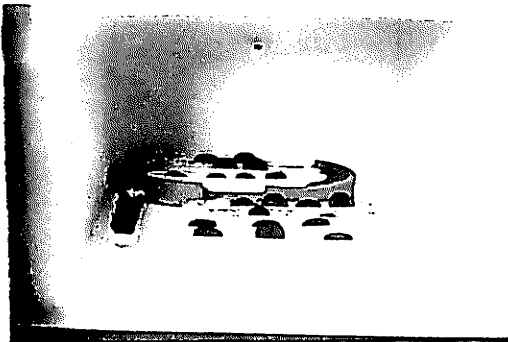


図3「うまく焼けたかな。」

持した後、室温まで冷やした。焼き上がったYBCOのセラミックスは、真っ黒な固い錠剤といった感じである。

《超伝導性の確認》

第3日目(12/19)には焼き上がった試料の超伝導性の確認を行なった。もとより十分なことはできないが、超伝導の演示としてよく用いられるマイスナー効果を確認してみた。超伝導状態にある物質は内部に侵入する磁力線を排除するので、完全反磁性を示す。反発力が十分であれば超伝導体が磁石の上に浮く現象も観察できる。

この日の生徒実験ではまず、糸の先に結びつけたプラスチック製クリップに試料をはさみ、スチロールカップにとった液体窒素中に浸して冷却した後、アルニコ磁石を近付けて反発する様子を観察した(図4)。上述の合成法では、全体が超伝導性を示すような良質の試料を作るのは難しく、磁気浮上はあまり期待できない。しかし、試料を糸でつるす方法は、反発力の存在を示すには効果的である。試料は暖まって臨界温度を越えると超伝導性を示さなくなり、磁石に対する反発力を失う。この変化も観察させた。

このテストで好成绩を示した試料は、さらに磁気浮上にも挑戦した。強力な磁力を持つネオジム磁石の上に、液体窒素中で冷却した試料のをせてみる(図5)。その結果、製作した試料のうち数個は、磁石との間に0.5ミリ程の空間をへだてて宙に浮いた(図6)。惜しくも浮上しなかった試料で

も、図7のようにネオジム磁石にたてかけると接触せずに静止するものが多くあった。それらも含めて、ヒット率は約7割程だった。実験中、磁石を近付けては一喜一憂する生徒の姿が印象的だった。

別に、職員が行なった抵抗測定の結果を図8

に示す。温度の



図4「うん、反発しているみたい。」

測定は銅コンスタンタン熱電対によったが、更正は十分でない。測定は試料に定電流を流し、2点間の電位差をデジタルテスタで測る方法によった。

《実験のノウハウ》

高校で超電導の実験を行なう場合、まず第一の壁になるのが冷却用の液体窒素の入手と保存である。本校では



図5 「オッ／浮かんだ・・・かな？」

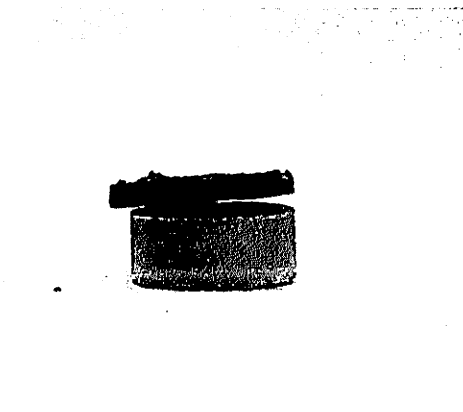


図6 磁石の上に浮いた試料(生徒作品)
磁石の直径は14mm



図7 もたれかかると静止した試料(生徒作品)

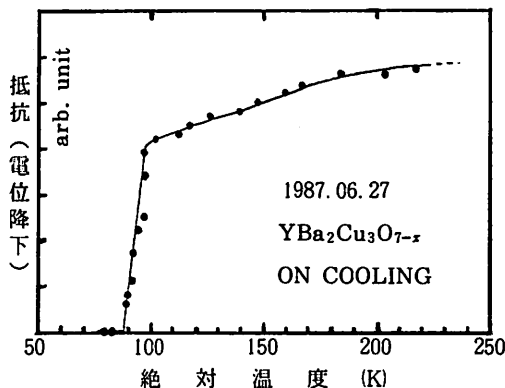


図8 YBCOの抵抗の温度変化

県教育センターの小澤寛彦先生のご指導で、日本酸素京浜支社 (Tel. 044-276-3301) に連絡をとり、学校近くの代理店を紹介してもらった。液体窒素自体は少量の小売でも1ℓ 350円程度(配達料込み)で高価なものではないが、保存には専用のジュワービンが必要で、これは5ℓ用でも6~7万円とかなり値が張る。家庭用の摩法びんでは1日ともたないので、この保存容器は必備である。本校では幸い、高校教育会館の教育研究助成をうけることができたので、助成金をその購入にあてた。業者によっては貸容器を用意している店もあるようなので代理店に相談してみるとよい。

超伝導体の合成にあたって、最も注意しなければならない条件は焼成温度である。温度が950℃を越えると、メルトを生じて試料の組成が変化してしまう。本校で使用した七宝焼の炉に付属していた温度メータは50度程度の誤差があるらしく、炉内の温度分布も不明であるので、結局のところ試行錯誤によって判断せざるをえない。焼成時間は長い程良いらしいが、決定的な要素ではないようである。品質向上のためには、粉碎・混合と仮焼の過程をくり返すのが効果的らしい。2)4)

その他の要素、例えば原料物質の配合比や純度、乳鉢の材質などは、あまり神経質にならなくてもよい。生徒使用の上皿天秤と磁製の乳鉢でも前述した程度の試料は作れる。なおYBCOは水分により分解するので、試料は乾燥剤と共に保存する。

マイスナー効果の確認に使う磁石はできる限り強力なものを用意する。ネオジウム磁石、コバルト・サマリウム磁石(中村理科工業)などが入手可能である。アルニコ磁石程度では図4のような実験となる。

《今後の課題》

今回の生徒実験は初めての試みでもあったため、準備が遅れ、実施が年末になってしまった。3年生の希望者による放課後実験の形をとったが、受験を目前に控えた生徒諸君にはやや気の毒だったかもしれない。次回は時期を早めて、より多くの生徒に機会を与えたい。

実験を3回に分けるのは焼成のプロセスから考えてやむをえない。各回1時間程度で量的には手ごろだったと思う。3回目、超伝導性の確認を行なう実験には、是非とも抵抗の測定を加えたいと思うが、試料への電極取り付けや、実際の測定にかなりの時間がかかるため、今回は見送った。測定方法、サンプルホルダーに工夫をして生徒実験にできるものを開発したいと思っている。

本校にとって、今回の取り組みの最大の成果は、超伝導の達成よりもむしろ液体窒素の利用に足がかりを作ったことだと思っている。液体窒素を用いた授業実践はいくつか紹介されているが、本校でも超伝導とは別に、これを積極的に授業に用いていきたいと思う。

《謝辞》

本稿を結ぶにあたり、液体窒素の入手に道を開いてくださった県教育センターの小澤寛彦先生にまず感謝したい。また、本実験を実行し得たのは、高校教育会館の教育研究助成事業に負うところが大きい。本校美術教室の沢昌男先生には七宝焼の電気炉を長期にわたり快く貸していただいた。最後に、本校物理教室の松山辰男先生、段木武先生、後藤信夫先生には、この取り組みを強力に支援していただいた。ここに深く感謝の意を表して筆を置く。

《参考文献》

- 1) 週間朝日 87年5月22日号 P. 20
- 2) 日本金属学会会報 第26巻 第10号 87年
- 3) 田中昭二：「超伝導とは何か」日本経済新聞社
- 4) 長谷川安利：「超伝導セラミックス」工業調査会
- 5) 工業材料臨時増刊号「超伝導材料開発への挑戦」

日刊工業新聞社 87年