樹脂含浸によるバルク超電導体の機械的特性の改善

富 田 優, 村 上 雅 人

(財) 国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所 東京都港区芝浦 1-16-25

(1999 年 7 月 2 日受理)

Improvement of the Mechanical Properties of Bulk Superconductors
by the Impregnation of Epoxy Resins

Masaru TOMITA and Masato MURAKAMI

Superconductivity Research Laboratory, ISTE, 1-16-25 Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-0023

(Received July 2, 1999)

Synopsis:

Large single-grain bulk rare earth element (RE)-Ba-Cu-O superconductors can trap large fields exceeding several teslas and thus can function as very strong quasi-permanent magnets. however, the maximum trapped field is essentially limited by the mechanical strength of the bulk superconductors. The stress produced by refrigeration sometimes causes cracking. A large electromagnetic force also acts on superconductors when they trap large magnetic fields, and this occasionally leads to device failure. We have recently found that epoxy resin can penetrate into bulk superconductors under certain conditions. Microstructural observation revealed that microcracks as well as porosities can be impregnated with epoxy resin, which greatly improves the mechanical properties of bulk RE-Ba-Cu-O and thus results in the improvement of field trapping capability.

Keywords: bulk superconductor, epoxy resins, mechanical strength, trapped magnetic field

1. 結 言

近年、バルク超伝導体の特性向上と大型化に伴ってバルク体に捕捉できる磁場の大きさが飛躍的に向上し、5 テスラを超える磁場が捕捉されるようにまでなっている¹⁾。しかしながら、捕捉磁場が増加すると、電磁力も増大するため、最近では材料強度で捕捉磁場が制限されるという新たな問題が浮上してきている²⁾。よって、捕捉磁場を利用したバルク超伝導磁石の性能向上のためには、材料の機械的特性向上が重要となっている。バルク体の強化方法としては、Ag の添加³⁾や金属リングによる補強⁴⁾が提案され、有効な手段として活用されている。

本研究では、バルク超電導体の機械的強度向上を目的として、エポキシ系樹脂を真空中でバルク体に含浸する手法を考案し、その有効性について検討を行った。

2. 実験および実験結果

2.1 供試材および樹脂含浸処理

供試材としては、低酸素分圧 (Ar+1%O₂) 下で熔融法により作製した Sm-Ba-Cu-O (超電導結晶内に Sm₂BaCuO₅:Sm211 相を 30 モル%分散して含有したバルク材料) と Gd-Ba-Cu-O (超電導結晶内に Gd₂BaCuO₅:Gd211 相を 40 モル%分散して含有したバルク材料) を用いた⁵⁾。

エポキシ系樹脂は主剤としてビスフェノール A

型エポキシ樹脂，硬化剤として芳香族ポリアミンを使用し，それぞれ 30℃まで予熱した状態で，配合組成（重量比）100：32 で混合させ，真空中で脱気を行った。次に，バルク超電導体を 70℃まで予熱し，真空槽の中で減圧した後，バルク体表面を約 0.5mm の樹脂で覆い，大気圧以上に加圧した。最後に 80℃において 6 時間，120℃において 2 時間，加熱した。

Table 1 に本実験に供した試料をまとめてある。試料 A および D は，比較のために樹脂含浸処理を施していない。その他の試料は，すべて樹脂含浸を施している。また，試料 B と C は，再現性の確認のため同条件で処理を施している。

2.2 バルク超電導体の捕捉磁場測定

Fig.1 に磁束密度測定装置の構成図を示す。測定用のバルク超電導体は 3 T の定常磁場中において，液体窒素（77 K）に浸漬冷却された後，外部磁場を取り除いて磁化する。次に，ホール素子によって，バルク体表面を二次元的に走査させることにより，捕捉磁場分布を測定した。測定後，液体窒素を取り除きバルク体を室温まで昇温した。上記の測定過程を 5 回繰り返し，捕捉磁場の再現性について調べた。

3. 実験結果

Fig. 2 は樹脂含浸を施す前のバルク試料と，樹脂含浸を施した後のバルク試料の外観写真を示す。図に示すように，樹脂含浸により試料全面にわたって完全に樹脂で覆うことが可能である。

Fig. 3 に，Sm-Ba-Cu-O および Gd-Ba-Cu-O バルク体について，捕捉磁場測定を繰り返し行った時

Fig. 1 Schematics of the experimental setup for trapped field measurements.

Table 1 Sample of bulk superconductor.

Sample		Composition	Atmosphere
A	Sm-Ba-Cu-O	Sm123 : Sm211=10:3	in 1%O ₂ +Ar
B with resin impregnation	Sm-Ba-Cu-O	Sm123 : Sm211=10:3	in 1%O ₂ +Ar
C with resin impregnation	Sm-Ba-Cu-O	Sm123 : Sm211=10:3	in 1%O ₂ +Ar
D	Gd-Ba-Cu-O	Gd123 : Gd211=10:4	in air
E with resin impregnation	Gd-Ba-Cu-O	Gd123 : Gd211=10:4	in air

Fig. 2 Optical micrographs of bulk superconductors before and after resin impregnation.
(Sample B : Sm123 Sm-Ba-Cu-O)

の、測定回数による変化を示す。樹脂含浸を施していないSm試料Aは、1回目の捕捉磁場が0.20 Tあったが、5回目では0.13 Tまで低下する。また、樹脂含浸を施していないGd試料Dも、測定回数とともに捕捉磁場が低下し、1回目の測定では0.53 Tという値を示したが、5回目では0.15 Tまで低下する。

一方、樹脂含浸処理を施したバルク体（試料B,C,E）では、いずれも5回目まで捕捉磁場の低下はほとんど見られなかった。以上の結果から、エポキシ系樹脂含浸は、バルク超伝導体の機械的特性の向上に有効であることがわかる。

4. 考 察

バルク酸化物超伝導体は疑似単結晶状のセラミックス熔融凝固体であるが、実際には半熔融状態における酸素ガス発生による気孔の生成や、酸素アニール時の正方晶から斜方晶への相変態にともなうクラック生成などにより、欠陥が内在している。このような微小クラックや気孔を有するバルク体に、急激な温度変化による熱衝撃力や大きな

Fig. 3 Trapped field values versus the number of measurement tests.

電磁力（ローレンツ力）が加わると、これら欠陥を起点としたクラックが進展する⁶⁾。

本実験においても、樹脂含浸を施していない試料では、実験ごとに熱応力やローレンツ力の影響で、クラックが発生し、捕捉磁場が大きく低下したものと考えられる。一方、樹脂含浸処理を施したバルク体では、捕捉磁場の低下が見られない。これは、樹脂がこれら欠陥に浸透した可能性を示している。

Fig. 4 は樹脂含浸を施した試料の断面の組織写真を示す。バルク体内部に、クラックや気孔の存在が確認できる。また、バルク体内部の微小クラックや気孔を通じ、樹脂が浸透していることが

Fig. 4 Optical micrographs of bulk superconductor cross sections after resin impregnation.
(Sample B : Sm123 Sm-Ba-Cu-O)

わかる。バルク超伝導体は、溶融法によって製造されているために材料密度が高く、樹脂の内部浸透が起こり難いと予想されていたが、減圧雰囲気下において液状樹脂を接触させた場合には、表面に開口した微小クラックを通してバルク内部に樹脂が浸透し、バルク材料の機械的特性を改善したものと考えられる。

また、バルク体の表面が液体窒素浸漬冷却等で急激に冷却されると、表面と内部に大きな温度差を生じ、表面近傍に熱応力が衝撃的に加わる。本実験で使用したエポキシ系樹脂と超電導バルク体の熱伝導率（サンプル温度条件 20℃）は、Sm123 の c 軸方向は 2.13 W/(Km), ab 面方向は 4.81 W/(Km), Gd123 の c 軸方向は 1.94 W/(Km), ab 面方向は 4.04 W/(Km)である。また、使用したエ

ポキシ系樹脂は 0.18 W/(Km)であり、それぞれのバルク体の c 軸方向に比べ 1/10, ab 面方向に比べ、約 1/25 である。よって、バルク超電導体表面をエポキシ系樹脂で覆うことにより浸漬冷却のような急激な温度差が発生しても、樹脂層を流れる熱流はバルクに比べ極めて少ない。この結果、バルク体そのものが受ける熱衝撃を緩和する。この熱的効果も繰り返し実験に対するバルク体の耐性を高めているものと考えられる。

また、バルク超電導体が長時間にわたって湿気や炭酸ガスの多い腐食性雰囲気に曝されるような場合、通常の破壊応力以下の静的応力でも、バルク体表面からクラックが発生、成長することがある⁷⁾。しかし、樹脂含浸を施したバルク体は、その処理過程での真空脱気により、バルク体表層部および内部のガスを排出したうえ、樹脂で覆っているため、腐食性雰囲気下においても、外部絶縁された状態にあり、長期的な防止効果が期待できる。

5. 結 言

バルク超電導体の機械的特性向上を目的とし、バルク体をエポキシ系樹脂で真空中にて含浸する手法を考案した。Sm-Ba-Cu-O 系、Gd-Ba-Cu-O 系ともに、樹脂含浸により機械的特性が大きく改善できることを確認した。組織観察の結果、バルク材料の微小なクラックや気孔に樹脂が浸透し、樹脂含浸層が形成されており、その結果、機械的特性が改善されたものと考えられる。また、表面を樹脂で覆うことで、急激な温度変化で発生する熱応力の緩和や、耐食性の向上など、応用にとって重要な副次効果も得られる。

本研究は通商産業省工業技術院のニューサンシャイン計画のもと、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から同機構の「超電導応用基盤技術研究開発」プロジェクトの一環として委託された。

参 考 文 献

- 1) H. Ikuta, A. Mase, Y. Yanagi, M. Yoshikawa, Y. Itoh, T. Oka and U. Mizutani: Supercond. Sci. Technol. 11 (1998) 1345

- 2) 生田博志, 岡 徹雄, 水谷宇一郎: 応用物理 **68** (1999) 403
- 3) F. Yen and K.W. White: Jpn. J. Appl. Phys. **70.09** (1991) 4989
- 4) M. Morita, K. Nagashima, S. Takebayashi, M. Murakami, T. Kaneko and T. Tokunaga: Proceedings of International Workshop on Superconductivity (1998) 115
- 5) 比内 浩, 成木紳也, 徐 石宗, 坂井直道, 村上雅人, 大塚正久: 春季低温工学・超電導学会講演概要集 **60** (1999) 218
- 6) H. Ikuta, A. Mase, T. Hosokawa, Y. Yanagi, M. Yoshikawa, Y. Itoh, T. Oka and U. Mizutani: Proceedings of the 11th International Symposium on Superconductivity (1998) 657
- 7) M. Ullrich, A. Leenders and H.C. Freyhardt: Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 19