バルク超電導体の樹脂含浸処理による 機械特性の改善

富田 優¹⁾ 根本 薫^{**} 村上雅人²⁾

1. はじめに

現在、高温超電導材料は、その実用化に向けて活発な応用開発が進められている。中でも、RE-Ba-Cu-O 超電導体 (RE は希土類元素) は、高温高磁場中でも高い臨界電流密度を有することから、バルク応用や線材応用などで大きな注目を集めている。

近年、バルク高温超電導体の応用として、その強いピン止め力を利用し、大きな磁場を捕捉させて、永久磁石型の強力超電導バルク磁石として各種の磁場応用に供する分野が脚光を浴びている。これは、永久磁石では、その磁場強度がせいぜい 1 テスラ (1 万ガウス) 程度であるのに対し、超電導バルクでは 10 テスラ 近く の磁場発生が可能になるからである⁽¹⁾。

しかし、最近になって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⁾。このような強磁場では大きな電磁力が働き、バルク体がしばしば破壊される。また、液体窒素の浸清冷却時の熱衝撃によっても、バルク体の破壊が進行する。本来バルク体は陶器と同じセラミックス材料であるため、金属に比べて機械的特性が大きく劣る。さらに、RE-Ba₂Cu₃O_y では正方晶から斜方晶への相転移による歪の影響で、*ab* 面に沿ってクラックが発生するため、機械強度が低下するという問題を有している。よって、バルク超電導体の応用開発においては、機械的特性向上が急務となっている。そこで、エポキシ樹脂を真空中でバルク体に含浸する手法を開発したところバルク超電導体の機械特性が飛躍的に向上することが明らかになった。

2. バルク超電導体の樹脂含浸処理

(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) 下で溶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 mol% 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 mol% 分散して含有したバルク材料) を用いた⁽³⁾。

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 303 K まで予熱した状態で、配合組成 (質量比) 100:32 で混合させ、真空下で脱気を行った。次に、バルク超電導体を 343 K まで予熱し、真空槽の中で減圧した後、バルク体表面を約 0.5 mm の樹脂で覆い、大気圧以上に加圧した。最後に 353 K において 6 h、393 K において 2 h、加熱した。

(2) バルク超電導体および樹脂の熱膨張率

液体窒素の浸清冷却時、急激な熱衝撃により、超電導バルク体と樹脂との接触面に過剰な力が働き、樹脂が損傷を受ける。この損傷を防ぐためにはそれぞれの熱膨張率が、各温度域で一致しなければならない。熱膨張をそれぞれ比較するため、熱機械分析装置 (TMA) により線膨張率を測定した。測定温度条件は 77~373 K までとし、バルク超電導体の試料は供試材と同様の Sm-Ba-Cu-O とした。樹脂については、添加剤 (フィラー) を質量配合別に混ぜ合わせたもの (樹脂との配合比 0~200) を用い予備検討を行った。図 1 に測定結果を示す。フィラーの添加によって熱膨張率が小さくなっている。この実験方法からフィラーの種類と添加量を選定した。

3. 特性評価

(1) バルク超電導体の捕捉磁場

測定用のバルク超電導体は 3T 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

* 財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所
1) 主任研究員, 2) 研究部長

** 財団法人鉄道総合技術研究所: 主任技師
Improvement of the Mechanical Properties of Bulk Superconductors by the Impregnation of Epoxy Resins; Masaru Tomita*, Kaoru Nemoto**, Masato Murakami* (*Superconductivity Research Laboratory, ISTEC. **Railway Technical Research Institute)
1999年11月19日受理

図1 バルク超電導体(Sm-Ba-Cu-O)と樹脂の線膨張率。

表1 バルク超電導体試料。

試料	樹脂含浸	組 成	アニール条件
A	無し	Sm-Ba-Cu-O Sm123 : Sm211=10 : 3	in 1%O ₂ +Ar
B	有り	Sm-Ba-Cu-O Sm123 : Sm211=10 : 3	in 1%O ₂ +Ar
C	無し	Gd-Ba-Cu-O Gd123 : Gd211=10 : 4	in air
D	有り	Gd-Ba-Cu-O Gd123 : Gd211=10 : 4	in air

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。表1に本実験に供した試料をまとめてある。試料BおよびDは、樹脂含浸を施しており、試料AおよびCは、比較のために樹脂含浸処理を施していない。

(2) 樹脂含浸処理の効果

図2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-Ba-Cu-Oについては1回目の捕捉磁場と比較し2回目で約8割、5回目で6割近くまで低下する(試料A)。Gd-Ba-Cu-Oでは2回目で約6割、5回目で3割近くまで低下する(試料C)。一方、樹脂含浸処理を施したバルク体(試料B、D)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

バルク酸化物超電導体は疑似単結晶状のセラミックス溶融凝固体であるが、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

(a) Sm-Ba-Cu-O Sm123

(b) Gd-Ba-Cu-O Gd123

図2 捕捉磁場測定結果。

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⁽⁴⁾。

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。

図3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 293 K)は、

図3 バルク超電導体(Sm-Ba-Cu-O)内部の顕微鏡写真。

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 面方向と比べ、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。この熱的效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。

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中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⁽⁵⁾。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。

その他、樹脂含浸処理は各種用途に応じた成形が可能である。例えば、フライホイール軸受に使われるような寸法制約のある比較的複雑な形状にも容易に成形できる。また作成方法や添加剤の混入により、樹脂の諸特性を変えることも可能であり、バルク体超電導の必要目的に応じ、樹脂の性質を選定することができる(図4)。

図4 樹脂含浸処理を施した超電導バルク体。

5. おわりに

バルク超電導体の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、機械的特性が飛躍的に向上できることを確認した。この開発により、今後のバルク応用が促進されるものと期待できる。

バルク応用としては、フライホイール電力貯蔵装置、搬送装置の他、強磁場利用である磁気断層撮影装置、励磁装置、強力磁気浮上装置、資源回収などに使用される磁気分離装置など、将来的には次世代型磁気浮上列車(リニアモーターカー)への応用も考えられる。

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, 水谷字一郎: *応用物理*, **68**(1999), 403.
- (3) 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.
- (4) 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*, Springer-Verlag Tokyo, (1998), 657.
- (5) M. Ullrich, A. Leenders, and H. C. Freyhardt: *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 19.