

# 高温超電導体の樹脂含浸・金属含浸による 高磁場特性の向上

富田 優\*

## Improvement of the Superconducting Properties of High-temperature Superconductors with a Technique to Impregnate Bi-Pb-Sn-Cd Alloys and Resins

Masaru TOMITA

Bulk RE-Ba-Cu-O materials have significant potential for various industrial applications. The maximum trapped-field values of bulk high-temperature superconductors are restricted by poor mechanical properties and low thermal conductivity rather than their superconducting properties. An improvement in mechanical properties and cryostability were essential to realize such applications. We developed a novel technique to dramatically improve the mechanical properties of bulk RE-Ba-Cu-O superconductors, for which epoxy resin was impregnated. We also developed a technique to impregnate Bi-Pb-Sn-Cd alloys into bulk superconductors with the aim of improvement of cryostability through increasing the thermal conductivity of bulk superconductors. As a result, 17.24T could be trapped, without fracturing, in a bulk Y-Ba-Cu-O sample at 29K. This is the highest trapped-field ever recorded in high-temperature superconductors.

キーワード：超電導バルク体, 低融点金属, エポキシ樹脂, 含浸, 機械的特性, 熱的特性, 捕捉磁場

### 1. はじめに

希土類酸化物を使った熔融法による高温超電導バルク体<sup>1, 2)</sup>は、リニアモーターカー、NMR、MRI等の応用に使われているNbTi（ニオブチタン）合金等の超電導線材とは異なり、セラミックの塊である。つまり日常ある永久磁石の超電導版と想像してほしい。フェライトやネオジボロン系の永久磁石では元素の磁気モーメントで磁場の大きさが決まってしまうため、発生できる磁場はせいぜい1テスラ程度である。しかし、このバルク磁石となると、強い磁束ピン止め効果を利用し臨界電流密度が高いため、永久磁石の10倍以上もの磁場を発生することが可能である。

近年の材料研究で熔融バルク材料の臨界電流密度は飛躍的に高くなり、それによる発生磁場値はより向上しはじめていく<sup>3)</sup>。ところが、それに伴って超電導材料が受ける電磁力も増大し、材料強度の負担が大きくなり始めた。発生磁場値は強度の限界値に準じるほどにもなっており、発生磁場特性の劣化に通じる深刻な問題である<sup>4)</sup>。また、極めて高い磁場の場合、着磁の際に磁束の移動による発熱が顕著にあらわれ、常電導と化し磁場捕捉が困難となる。このように、年々これまで達成してき

た高い超電導特性は、同時にこれまで知り得なかった新たな課題を見出している。1998年よりこの実用上不可欠な発生磁場向上の課題に取り組み<sup>5)</sup>、高温超電導で世界最高の17.24テスラの発生磁界を持つ超電導磁石を開発し、科学誌Natureに発表した<sup>6)</sup>。

現在の超電導材料は、国内外の材料研究者の優れた成果によって極めて高い物性を示し、高い完成度を示している。この積上げてきた材料技術を実用面へ有効に生かすことを目的とし、応用からの課題を捕らえながら研究を進めてきた。高磁場発生に成功に至るまでの過程で得られた超電導材料の樹脂含浸<sup>5)</sup>と金属含浸<sup>7)</sup>の両技術は、発生磁場向上を図る上で、合理的な強化・低温安定化法として世界的に注目を受けている。これらの技術について論じる。

### 2. 超電導バルク体の磁場発生課題

#### 2.1 電磁力の問題

近年、バルク体は臨界電流密度の向上から、材料強度で捕捉磁場が制限されるという問題が浮上している。これは、機械強度が不十分であると図1に示すように、磁場中で励磁を行う際、電磁力が働き、バルク体内部に破損が生じるからである。小さな破損は1テスラ以下でも見られ、より高い磁場となるとバルク全体にまで、割れ

\* 材料技術研究部 超電導応用

特集：材料技術

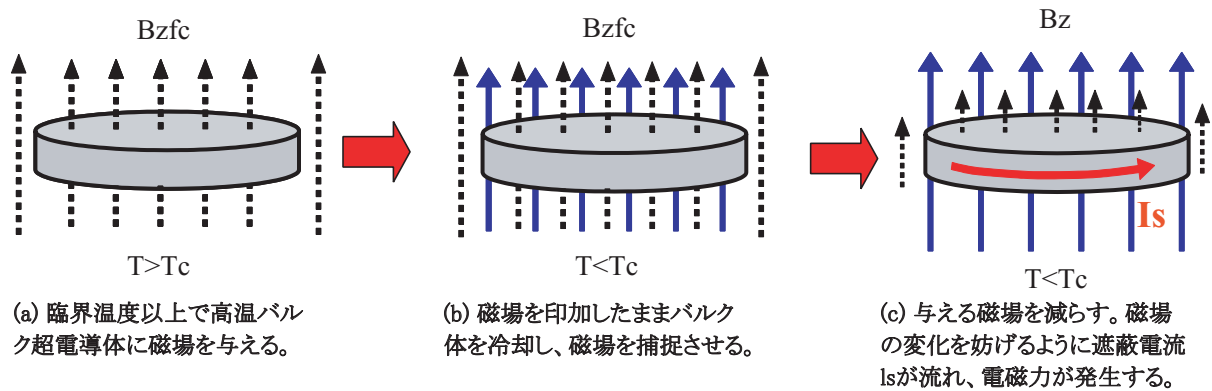


図1 バルク体の電磁力発生メカニズム

が生じやすくなる。また、冷却および昇温時の熱ひずみによっても内部応力が発生する。その結果、発生磁場特性の劣化を引き起こし、超電導バルク磁石の実用化の妨げになっている。

2.2 ボイドやクラックの存在

超電導バルク材料は正方晶から斜方晶への相転移による歪の影響で、結晶方向 (ab 軸方向) に微小クラックが生成しやすい。また、バルク体は熱膨張係数が大きくかつ熱伝導率が小さいことと、異方性が強く劈開しやすいことから、製造の冷却過程に試料内部と外部の間で引張応力が発生し、微小クラックが形成されてしまう問題がある。

そこで、バルク材に繰り返し負荷を与え、バルク材が破壊に至るまでの内部観察を試みた。図2はその時の内部をX線によって観察した様子を示している。またこの間、バルク体の捕捉磁場を計測し、観察による内部クラックの進行と捕捉磁場値の劣化度合いから両者の相関性を確認し、クラックの進行が発生磁場の低下を招くことを明確化した。国内外でこれまで、強度不足の抜本的な対策がなく、バルク体を鉄等の金属で覆い、補強を行っている。しかし、この方法では、磁場は密閉空間でしか得られず、自由空間で利用できない。また、バルク体の外部からの補強では材料マトリクスそのものを強化していないため、ボイドやクラック部に集中して発生する局所的な内部応力を緩和することができない。

3. 樹脂含浸による機械的特性向上

3.1 エポキシ系樹脂による真空含浸

これまでの強化手法では、内部の微小クラックの進行を防ぐことは困難で、発生磁場の劣化が進行しやすい。そこで、ボイドや微小クラック部を直接強化する含浸法を提案した。含浸材料としてはバルク体が超電導を損なわない 200℃以下の温度、すなわち 150℃以下で低粘

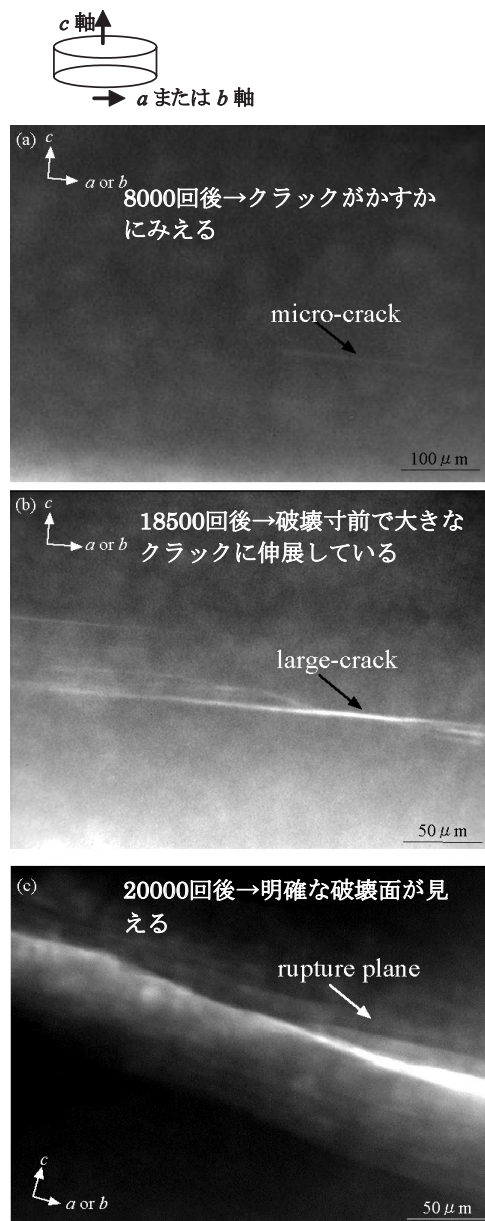


図2 X線観察による内部クラックの変化

度が得られ、バルク材とのなじみ性がよく、超電導状態への阻害も少ないビスフェノールA型に基づくエポキシ

系樹脂が適していると考えた。骨格のビスフェノールAが対称性の分子構造を持っており、ベンゼン核がイソプロピリデン基により強く結合されていて、ベンゼン核の自由回転がほとんどできない。このため、強靱性、機械的特性、高低温特性に優れている。また、硬化剤として芳香族ポリアミンを使用し、バルク超電導体の含浸に要求される最終性能に適合するように調製をしている。また、フィラー（石英粉体： $\phi$ 約5 $\mu$ m）および繊維（ガラス+カーボン： $\phi$ 約10 $\mu$ m）を含有し、バルク材と樹脂の線膨脹率の整合性を高めている。両者の線膨脹率は全く等しいのが理想だが、フィラーの含有率を上げると粘度が増して十分な含浸ができなくなるため、適合値を導き出している。含浸工程は含浸材料となる主剤樹脂と硬化剤のそれぞれを30℃まで予熱した状態で、配合組成（重量比）100：32で混合させ、真空下で脱気を行う。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、バルク体を脱気後の樹脂に浸し、この状態で、大気圧以上に加圧する。最後に80℃において6時間、120℃において2時間加熱をする。この主剤樹脂の特徴を以下に示す。①強靱性、機械的特性、高低温特性に優れている。②接着性に優れている。③広範囲の物性と硬化物が得られ、他の熱硬化樹脂に比べて硬化収縮が小さいので、フィラー等の添加物を混入できる。これらの特徴はバルク超電導体を含浸処理する場合、重要なファクターとなる。具体的には、①は樹脂の機械強度、②はバルク体と樹脂との接着強度、③はバルク体と樹脂の線膨脹係数に関係する。

### 3.2 機械的特性

これら樹脂含浸の検証実験のため、バルク材にクラックを模擬したノッチを入れ、曲げ強度を測定した。結果は、*ab*軸方向の荷重で31.9MPa、結晶方向に直交方向（*c*軸方向）で27.7MPa、ノッチ部分に樹脂を流し含浸処理を施した場合は、*ab*軸方向荷重で63.6MPa、*c*軸方向でも41.1MPaという高い値を示すことがわかった。樹脂の強度は179.7MPaであり、含浸を施すことによって、強度が*ab*軸方向では約2倍、*c*軸方向では約1.5倍も高くなる。ノッチを埋めた樹脂の接着効果によって、いわゆるブリッジ効果が働き、クラックの開口が抑制されたのである。主剤樹脂は、本質的にリニアな構造であり、しかも親水性の水酸基と、疎水性の炭化水素基とが規則的に分布している。このため、接着性が極めて大きくなっている。接着力は、表面の水酸基同士の水素結合に起因しているが、バルク体の場合、その表面に例外なく酸素や水が化学的な吸着層をつくっているため、非接着体に樹脂がおかれたときは、水素結合をもって結合し、高い結合エネルギーを示し、優れた接着性の因子となっている。

### 3.3 機械的特性向上と磁場特性

バルク体の破壊は、磁場の捕捉過程による電磁気力（ローレンツ力）と液体窒素の浸漬冷却による熱応力の二つの原因が考えられる。捕捉磁場が高くなるにつれ、次第に前者の電磁気力の破壊要因が支配的となってくる。バルク超電導体の巨視的な電磁現象はマックスウェルの方程式で記述される。

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}, \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1)$$

$\mu_0$ ,  $E$ ,  $B$  はそれぞれ真空の透磁率、電界、磁束密度である。磁束密度  $B$  は超電導体を流れる遮蔽電流  $J_{SC}$  と外部電流  $J_{ex}$  から生じる。

試料表面を完全に固定する条件下ではフープ・半径方向応力のピーク時における最大値がバルク中央に引張応力として生じる。この時、直径46mm厚さ15mmのバルク体の場合、樹脂が充分浸透できるバルク表面より約5mmの深さで最大応力が生じる。このことから、樹脂含浸をその領域まで施すことによって、超電導バルク体の内部ひずみが抑制でき、捕捉磁場特性が向上できる。さらに大型のバルク体の場合は人工削孔することによって、応力発生領域への含浸による樹脂充てんが可能である。

図3に超電導バルク体表面の実測による応力変化を示す。ここでは、外部磁場7テスラ、温度65Kの条件下において、バルク体に歪みゲージを取り付け、その値から応力換算している。この実験では、外部磁場を減少させた後に、バルク表面に引張り方向の応力が発生し、クラックの発生音とともに急激な降下を示している（図3(a)）。これは、バルク体の捕捉過程での内部クラックの発生や進行を表している。また、樹脂含浸を施した場合は、対照的に外部磁場の減少によるバルク表面の発生応力は低く推移する（図3(b)）。このように、樹脂含浸によって、捕捉過程でのバルク体そのものに生じる応力は大きく緩和される。また、樹脂層を有しているため、冷却時に内部の熱変化による最大応力値も低下する。

## 4. 超電導バルク体の高磁場発生の課題

### 4.1 低温域の不安定性

超電導を極めて強い磁石として使おうとすると、図4に示すような低温域不安定性という問題が生じる。バルク体を着磁しようとするとき、外部から量子化磁束が超電導体内部に侵入していくことになるが、この磁束の運動に伴って必ず微小発熱が生じる。この熱が外部の冷媒によって、すぐに取り去られれば問題はないが、発熱が続くと、局所的に温度が上昇してしまう。その結果、その部分の臨界電流密度が下がることによって、超電導特性

特集：材料技術

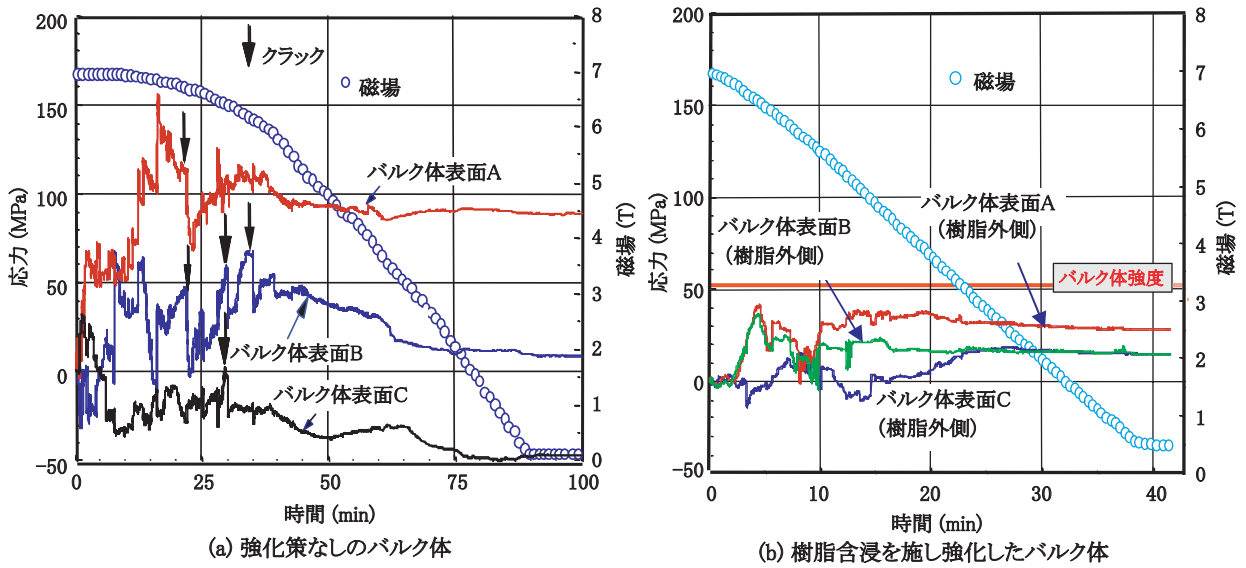


図3 7テスラの着磁過程のバルク体表面の応力

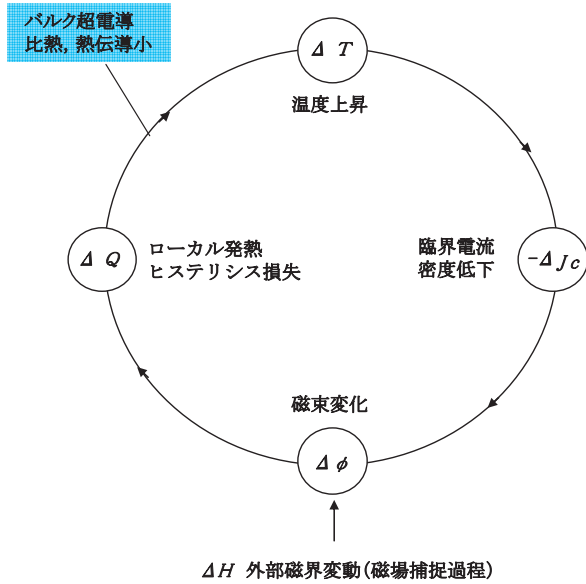


図4 超電導の低温域不安定性のサイクル

が低下し、磁場がこの超電導の弱い部分になだれのように突入する。その際、周辺では磁束移動が誘発され、さらに温度が上昇する。高い磁場下では、この磁束なだれ現象が生ずると、深刻な問題を引き起こす。それは、超電導が破れるだけでなく、局所的かつ急激な磁場変化による大きな電磁力で、超電導磁石自体が破壊してしまうという致命的な問題である。

4.2 発熱の問題

これまでに述べたように、樹脂含浸により超電導バルク体の強度は向上し、その捕捉磁場値は飛躍的に伸びた。ところが、未知の領域である約14テスラの磁場値を超えたところで、いくら強化策を施しても、磁場を着磁する際、図5に示すように急激な温度上昇を伴い、磁場を

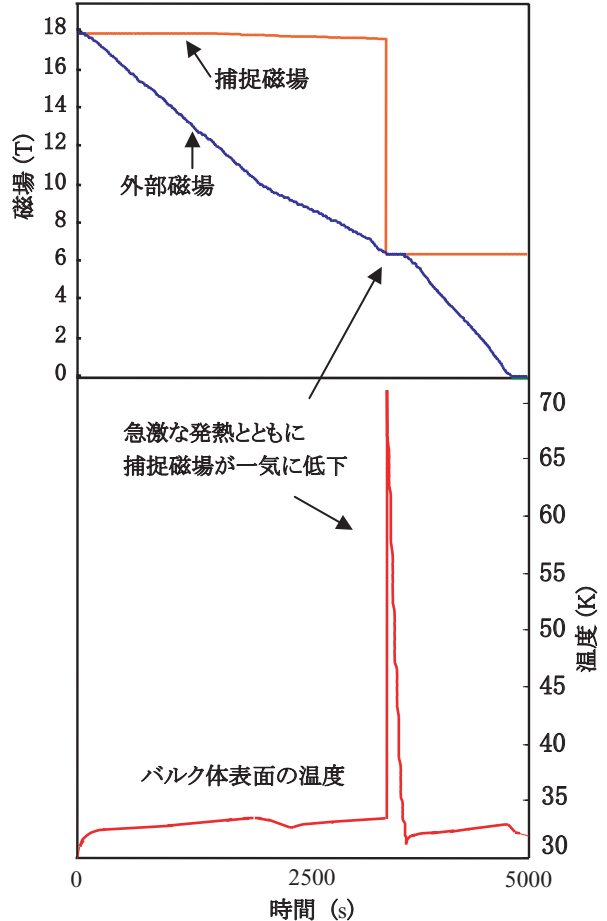


図5 高磁場捕捉時の発熱と捕捉磁場変化

捕捉できない事態が生じた。

つまり、14テスラの磁場領域を境にこの現象が顕著に現れ、磁場捕捉ができなくなったのである。高温超電導の量子化磁束移動に伴う発熱現象を実験的に捕らえたのは、国内外ではじめてである。

## 5. 金属含浸による熱的特性の向上

### 5.1 低融点合金による真空含浸

超電導バルク体の場合の不安定性は、その熱伝導率の低さに起因している。加えて、樹脂材の熱伝導率も低い。しかも、高磁場捕捉に必要な温度50K以下では、低温になるに従って一般に物性の熱伝導率は一層低下する。

樹脂の熱伝導性が劣るならば、含浸材料に伝熱に富んだ物質を使い、逆に含浸技術で内部の発熱を外部に逃がす方法を考えた。物質選定には最低3つの条件が必要であった。①熱伝導性が高い物質であること。②バルク体の超電導特性を維持できる温度は200℃であり、その温度以下で粘性の低い液状物質であること。③常温以下で固化できる物質であること。これらの条件を満たす物質は、低い融点を有する金属(合金)に他ならなかった。あらかじめ樹脂含浸したバルク体の中心部に削孔して、低温下で高熱伝導率のアルミ物質を挿入し、低融点合金のBi-Pb-Sn-Cd合金(融点100~105℃)について温度150℃下での含浸を施した。これまでと同様の検証実験から、金属含浸は樹脂含浸より機械的特性が劣ってしまうことから、両者のそれぞれの技術を取り入れた含浸バルク体の作製を行った。

### 5.2 熱的特性向上と高磁場特性

高磁場特性金属含浸を施した超電導バルク体について、発熱が顕著に現れる14テスラ付近をさらに超える着

磁実験を行った。図6に使用した試料の内部構造とその断面顕微鏡写真を示す。実験試料は直径26.5mmのイットリウム系超電導バルク体を使用した。バルク体周辺にはあらかじめ含浸した樹脂の浸透が認められ、バルク材本体が強化されている。真空含浸によって、低融点合金がバルク内のクラック内部まで侵入し、バルク材とアルミ材の間の熱を伝達するための重要な役割を担う構造である。発熱時においても素早く熱が伝達され、その熱は外部に導かれる。

その結果、高磁場の着磁が可能となり、図7に示すように温度29Kにおいて、17.24テスラの極めて高い磁場捕捉に成功した。

## 6. おわりに

超電導バルク体を樹脂含浸によって強化し、発生磁場特性を向上させた。磁束移動による発熱現象を確認し、金属含浸を施す工夫によって、問題となる熱的特性を改善した。これらの複合技術によって、バルク体の機械的特性と低温安定性向上を図り、驚異的な17.24テスラの磁場捕捉(発生)に成功した。バルク超電導磁石を汎用の冷凍機で冷却することで、高磁場を自由に持ち運ぶことができ、多くの応用分野へ波及効果が見込まれる。この技術は、電流リード<sup>8)</sup>、フライホイール<sup>9)</sup>、磁気分離装置<sup>10)</sup>、超電導モータ、NMRやMRI<sup>11)</sup>、永久電流スイッチ<sup>12)</sup>等の開発に活用されている。

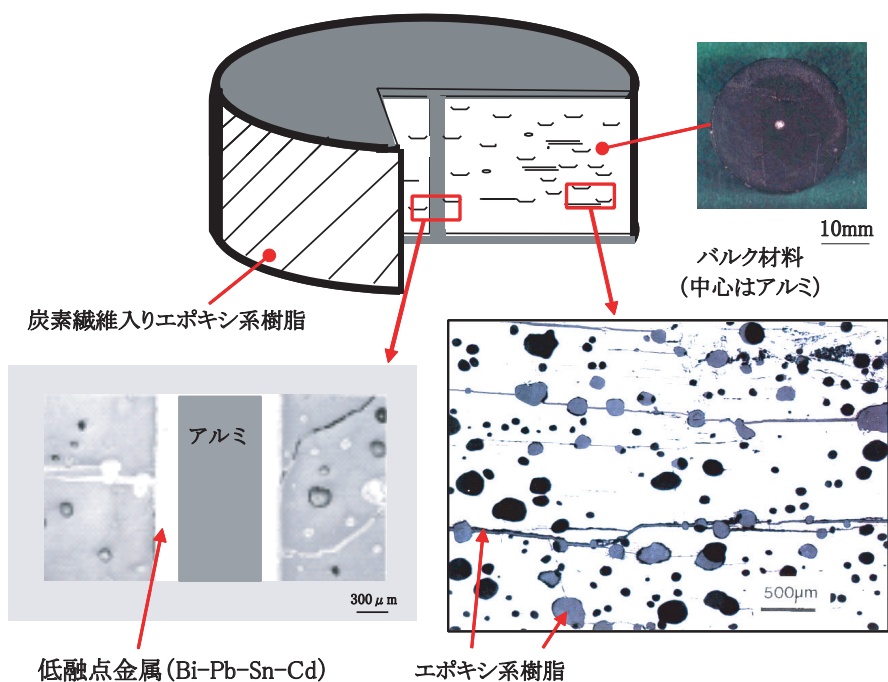


図6 樹脂含浸と金属含浸を施した高温超電導バルク磁石

特集：材料技術

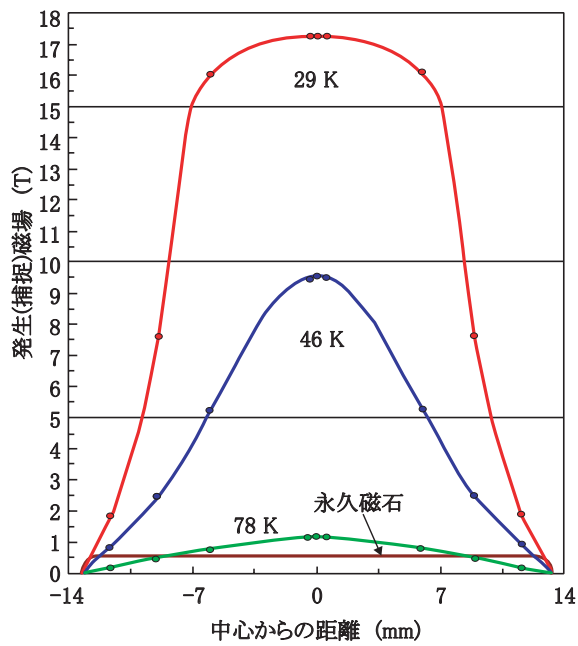


図7 樹脂と金属の真空含浸を施した超電導バルク磁石 (イットリウム系、直径 26.5mm) の発生磁場

謝辞

本研究において、超電導工学研究所の村上部長(現、芝浦工大)、物質材料研究機構の和田センター長(現、東京大学)他、ご協力頂いた関係各位に心より謝意を表します。

文献

1) S. Jin, et al.; Stress and field dependence of critical current

in Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> superconductors, Appl. Phys. Lett., 51, 855-857, 1987.

2) M. Murakami et al.; Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O, Supercond. Sci. Technol., 9, 1015-1032, 1996.

3) S. Nariki, et al.; Refinement of RE211 particles in melt-textured RE-Ba-Cu-O bulk superconductors, Supercond. Sci. Technol., 15, 679-682, 2002.

4) 富田優; 樹脂含浸技術による高温超電導体の特性向上と超電導応用, 鉄道総研報告, 17, 5, 35-40, 2003

5) 富田優他; 酸化物超電導体及びその製造方法 特願平 10-361722, 1998

6) M. Tomita, et al.; High temperature superconductor bulk magnets that can trap 17.24 T at 29K, Nature., 421, 517-520, 2003.

7) 富田優; 高温超電導バルク材製高温超電導磁石及びその製造方法 特願 2002-171336, 2002

8) 富田優 他; 樹脂含浸したREBaCuOの磁気浮上式鉄道用パワーリードへの応用, 電気学会リニアドライブ LD-00-76 49-54 2000

9) N. Koshizuka, et al.; Construction of the stator installed in the superconducting magnetic bearing for a 10 kWh flywheel, Physica C 412-414, 756-760, 2004.

10) 佐保典英他; 高温超伝導バルク磁石を応用した水浄化用磁気分離装置, 低温工学 37,11 36-42.

11) Y. Iwasa, et al.; A "persistent-mode" Magnet Comprised of YBCO Annuli, IEEE Trans. Appl. Supercond.15 2352-2355, 2005.

12) K. Fukuda, et al.; Quenching Characteristics of electrical contacts using YBaCuO Bulk superconductor, Physica C, 2008 (to be published).