

論文の内容の要旨

論文題目 Enhancement of the superconducting performance through
 improvement of the mechanical properties and cryostability
 of bulk superconductor with impregnation technique

含浸技術を用いたバルク超電導体の機械的特性および
熱的安定性の改善による超電導特性の向上

氏 名 富 田 優

以下に本論文の概要を示す。

バルク高温超電導体の応用として、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。しかし、近年バルク超電導体は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り、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。これは、機械強度が不十分であると、強磁場中で励磁を行う際に、大きな電磁力が働き、バルク体が破壊されるからである。また、冷却および昇温時の熱ひずみによっても、バルク体の破壊が進行することも報告されている。さらに、REBa₂Cu₃O_y系超電導体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生成する。このため、機械強度が低下するという問題を有している。よって、バルク超電導体の強磁場利用等、応用開発においては、機械特性の向上が急務となっている。

そこで、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、超電導材料の機械特性の改善を試みる。バルク超電導体に及ぼすエポキシ系樹脂の真空含浸の効果について機械的特性と捕捉磁場特性について評価する。

また、強磁場応用において、バルクを励磁しようとする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、この磁束の運動にともなって発熱が生じるといった問題がある。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がないが、発熱が続くと、局所的に温度が上昇してしまう。そして、その部分の超電導特性が低下し、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フラックスジャンプが発生する。

強い磁場下では、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バルク自体が破壊してしまうという致命的な問題がある。この要因の一つとして、バルク超電導体の低熱伝導性があげられる。そこで、人工孔を設けたバルク体に低融点合金の Bi-Pb-Sn-Cd 合金を流し込み含浸処理を施し、人工孔を通じてクラックや内部の空孔などの欠陥に合金が浸透することによって、熱はけに優れた構造を持つバルク超電導体を考案する。低融点合金を含浸したバルク超電導体の強磁場捕捉特性について評価する。

また、含浸技術を使ったバルク応用技術（磁気浮上式鉄道用電流リード、機械式永久電流スイッチ、電力貯蔵用フライホイール、磁気分離装置）について記述し、それぞれ適合性の評価をする。

以下に本論文により得られた成果について示す。

○ バルク超電導体の樹脂含浸技術

樹脂含浸の樹脂は主としてビスフェノール A 型に基づくが、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た。また、硬化剤として芳香族ポリアミンを使用した。含浸工程は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、真空下で脱気を行った。次に、バルク超電導体を 7℃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 時間加熱した。

顕微鏡観察によって、樹脂含浸を施したバルク体内部に、クラックや気孔の存在が確認できた。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った。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、バルク体の強度改善の可能性を示唆した。

○ バルク体と樹脂の線膨張係数

熱機械分析装置（TMA）で、熔融 Y-Ba-Cu-O 材料とエポキシ系樹脂の線膨張率を測定した。樹脂については、添加剤（フィラー）を重量配合別に混ぜ合わせたもの（樹脂との配合比 0~200）を示しているが、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とがわかった。

○ バルク体と樹脂との接着強度

含浸用樹脂を 2 個のバルク試料で挟み接着させ、バルク同士の接着力を ab 軸方向と c 軸方向の引張試験で評価した。 ab 軸方向の接着強度は 20MPa 以上（測定範囲外）で、 c 軸方向の強度は、13.9MPa であった。ただし、 c 軸方向ではバルク本体の劈開面で破壊が起り、樹脂および樹脂との接着面での破壊は生じなかった。バルク超電導体そのものの ab 軸方向の引張強度は約 12MPa であるのに対し、樹脂で接着した試料の ab 軸方向の引張強度は 20MPa を越えた。 ab 軸方向の接着強度が、バルク超電導体そのものの強度より高い値を示すことがわかった。

また、 c 軸方向の接着強度試験では、樹脂とバルク体の接着強度が、バルク体のへき開強度よりも高いことが確認できた。バルク体と樹脂間の接着力はバルク体の強度そのものよりも高いことが確認できた。つまり、クラック内に浸透した樹脂は、その強い接着力によってクラックの開口を抑制する効果を有することがわかった。

○ 樹脂含浸バルクの機械強度

Y-Ba-Cu-O 材料について 3 点曲げ試験による強度測定を行った。室温でのバルク体の強度は 56.1MPa、77K での強度は 76.7MPa であった。また、室温での樹脂含浸バルクの強度は 84.6MPa、77K での強度は 115.1MPa であった。バルク超電導体の強度は 77K に冷却することにより、室温の約 1.37 倍となった。バルク体の強度は含浸処理を施すことにより、室温で約 1.51 倍、77K で同じく約 1.51 倍となった。このように、バルク超電導体は低温域で強度が増し、さらに樹脂含浸処理の効果は低温においても高い効果を示した。また、室温のバルク体に比べ含浸処理を施し 77K まで冷却したバルク体の強度は 2 倍以上も向上した。

○ 樹脂含浸バルク体の捕捉磁場特性

磁場捕捉と冷却による特性劣化を調べるため、2T から下げる磁場中冷却着磁、液体窒素 (77K) の浸漬冷却の条件で測定を繰り返した。Sm-Ba-Cu-O 材料の場合、樹脂含浸を施していないバルク体は、1 回目の捕捉磁場と比較し 2 回目で約 8 割、5 回目で 6 割近くまで低下した。一方、樹脂含浸処理を施したバルク体は、5 回目まで捕捉磁場の低下はほとんど見られなかった。樹脂含浸処理によって、バルク超電導体の捕捉磁場特性は改善された。

○ バルク内の応力分布計算

外部磁場を 2T から下げる磁場中冷却着磁では外部磁場 0.3T で全領域に遮蔽電流が流れ、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っ張り応力として生じることがわかった。また、樹脂が浸透している深さ 5mm の境界で最大応力が生じることがわかった。

○ 磁場捕捉によるバルク体の破壊挙動

外部磁場を 7T から下げる磁場中冷却着磁においてバルク表面に発生する歪みを測定した。7T から磁場を減少させた直後に、バルク表面に引張方向の歪みが発生し、引張応力は 169MPa になった。応力は上昇したのちクラック発生音とともに急激に低下しながら徐々に低下することがわかった。含浸を施していない場合とは対照的に、樹脂含浸を施したバルク体は外部磁場の減少によるバルク表面の歪み量は低く推移した。

○ 冷却による熱衝撃力計算

バルク超電導体表面を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とがわかった。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とがわかった。

○ 低融点合金の含浸バルクによる強磁場捕捉

樹脂含浸バルク体に人工孔を設け、低融点合金の Bi-Pb-Sn-Cd 合金を流し込み含浸した。人工孔とつながっているクラックを通じて内部の空孔などの欠陥をも浸透することを確認した。さらに、熱伝導率を高めるために、孔にあらかじめ熱伝導率の高いアルミニウム棒を差込み低融点合金で含浸した。この手法により、機械的強度向上のみならず、バルク体の熱的不安定性の問題を解決した。強磁場の捕捉実験を行い、直径 2.6cm の YBCO バルク体において、温度 29K で極めて強い磁場 17.24 T の捕捉を記録することができた。

○ 樹脂含浸バルクを利用した工業的応用

(浮上式鉄道用電流リードへの応用)

樹脂含浸バルクを使用した浮上式鉄道用電流リードを試作した。通電電流 500A においてリードの両端電圧は $100\ \mu\text{V}$ であり、1000A においては $425\ \mu\text{V}$ であった。通電電流 500 A の発熱量は 0.05W であり、その適合性について確認できた。

(永久電流スイッチへの応用)

樹脂含浸バルクを使用した機械式永久電流スイッチを試作した。基礎的試験を行い *ab* 面同士に 500N の接触荷重をかけることで通電化できることがわかった。通電電流 13.5A で $0.3\text{m}\Omega$ の通電特性が得られた。

(フライホイールへの応用)

樹脂含浸を施したバルク体は施していないバルク体にくらべ比較的高い載荷力を有することがわかった。この理由として、樹脂含浸バルクが熱的負荷による材料劣化が少ないためと考えられる。また、バルク体の受ける荷重は表面層の高い磁場の影響で荷重も表面に集中し、バルクの劈開面方向に大きな力が加わるため載荷力維持のためにもバルクの含浸強化は有用である。

(磁気分離への応用)

角形の樹脂含浸バルクを磁気分離装置へ組み込み、伝導冷却 34K の条件下で 3.2T の磁場を発生することができた。この方式により、汚濁粒子の除去率は、従来の凝集沈殿ろ過は、98%以上まで高められる。また、汚泥回収までの時間は、20 倍以上の高速化が実現できる。