

## 高温超電導バルク体の特性向上技術～材料から応用への橋渡し

(財)鉄道総合技術研究所 浮上式鉄道開発本部研究開発部 極低温技術 主任研究員  
富田 優(とみたまさる)

### 1. はじめに

高温超電導バルク体は、磁束ピンニング力が大きいことから、高温高磁場中でも高い臨界電流密度を有するという優れた特長を持っており、強力な磁界を発生可能なため、多くの超電導応用分野で期待されている。ところが、機械的強度が低く、使用時に熱応力や電磁力による内部クラックの発生・進行や、本体が破損するなど、実用化を図る上で問題があることがわかった。

樹脂の真空含浸による高温超電導バルク体のクラックの抑制について検討し、バルク冷却時の熱応力解析及び磁場を捕捉する際の電磁力による内部応力解析等のクラック発生メカニズムを解明し、これを基盤として充填樹脂・配合剤の選定及び含浸方法等の検討を行い、これを真空中で含浸させることによって、高温超電導バルク体の高強度化および耐久性の向上を実現した。さらに、バルク体中心部に熱的安定性と過大電磁力を低減するための高熱伝導率金属を挿入した後、低熱融点金属を含浸することによって、保持磁界の向上を図り、世界最高値の 17 テスラを超える高磁場の捕捉を可能にした。本研究成果は昨年、科学誌ネイチャーに掲載<sup>1)</sup>され、発生磁場向上のための合理的な高強度化・高耐久性化法として世界的に注目を受けている。現在、磁気分離装置、フライホイール(電力貯蔵)、超電導モータ等の磁石部や電流リードの導体部などの次世代機器開発の超電導バルク体に採用され、超電導応用技術の進展を加速するものとして期待されている。

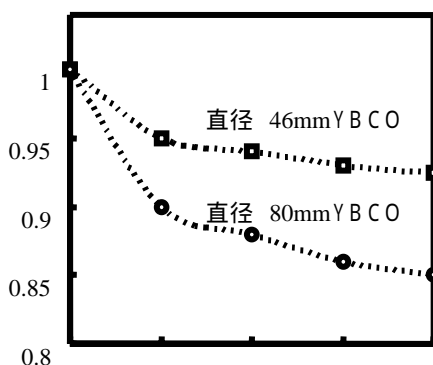
現在の超電導技術は、国内を中心とした材料研究の優れた成果によって、極めて高い物性を示し、学術的に高い完成度を示している。この積上げてきた材料技術を実用面から有効に生かすことを目的に、応用分野からの課題や要求を捕らえ本研究を進めてきた。

### 2. バルク超電導磁石特性劣化の課題

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、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わかってきた。これは、機械強度が不十分であると、高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<sup>2)</sup>。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わかってきた。その結果、図1に示すよう発生磁場特性の劣化を引き起こし、バルク超電導の実用化の妨げになっている。

### 3. 高磁場捕捉の課題

超電導を強い磁石として使おうとすると、低温不安定性という問題があらわれる。高温超電導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。バルク磁石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、この磁束の運動に伴って必ず発熱が生じる。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。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、超電導磁石自体が破壊してしまうという致命的な問題である（図2）。



(YBCO)

### 4. 従来の強度不足の対策

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>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。また、バルク超電導体は熱膨張係数が大きくかつ熱伝導率が小さいこと、異方性が強く、*a, b*面で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で引張応力が発生し、結果クラックが生じる。このクラックがバルク材料の強度を低下させている（図3）と考えられていたが、推定の域を出なかった。

これまでも、強度不足の対策として鉄で超電導体を覆う方法がある（ドイツの研究グループ）が、この方法では、材料マトリクスそのものを強化していないため、内部クラックの進行は防げられず、磁場の劣化が生じる。また、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といった致命的な欠点がある（図4）。

また、この技術では、より高磁場を捕捉するための発熱対策が考慮されていないため、強い磁場捕捉ができないといった問題があった。

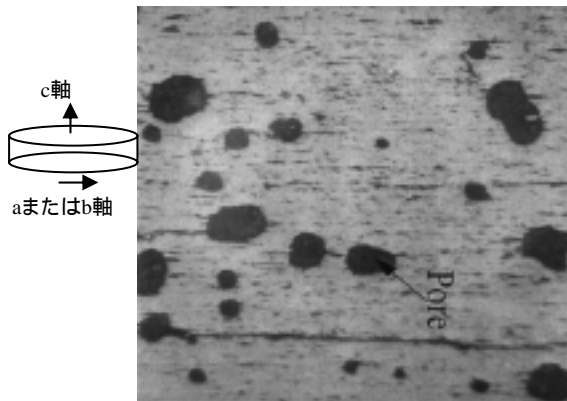


図3 バルク超電導体(YBCO)の  
光学顕微鏡写真

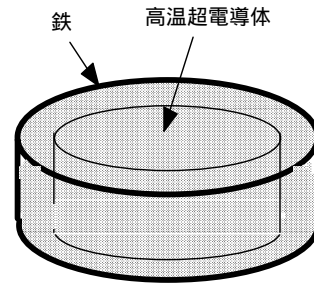


図4 従来の鉄で覆う強化法(ドイツ)  
(発生磁場は密閉空間内)

## 5. 樹脂含浸による機械的特性向上

バルク体の外部を金属等で補強してもポ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はできない。そこで、ポイドやクラック部を直接強化する含浸法を提案し<sup>3)</sup>、含浸材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 以下で低粘度が得られ、バルクとのなじみ性がよく、超電導状態への障害も少ないエポキシ系樹脂が適していると考えた。使用する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する。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 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。

これらの有効性を実証するため、まず、バルク体の耐久性試験(繰り返し荷重:補捉磁場)を実施した(図5)。樹脂含浸していないサンプルA、Bは2万回弱で破壊している。図6は同試験におけるX線によるサンプルBのクラック進行観察結果を示す。この試験でバルク超電導体の劣化が内部クラックの進行によるものと確認した。また、図5には樹脂含浸をした結果(C)も示しているが、クラックの進行が抑制され、 $10^5$ 回まで破壊しなかった。

次に、ノッチを導入したバルク体の3点曲げ試験結果を表1に示す。まず、比較材として供したバルク体の曲げ試験強度は51.7MPa、樹脂の強度は179.7MPaであった。このように樹脂の強度はバルク体よりもはるかに高い値を有している。

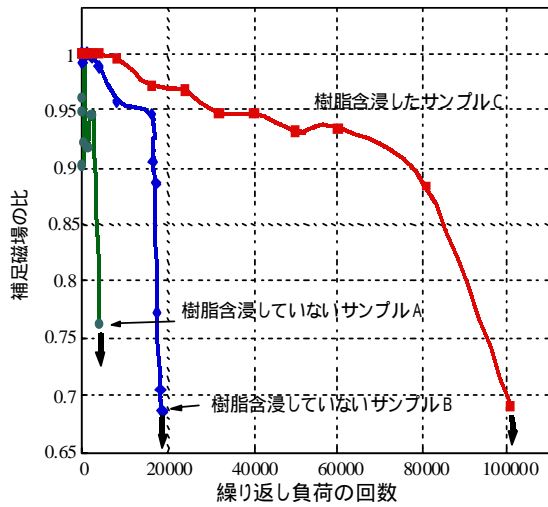


図5 樹脂含浸バルク体の耐久性  
(繰返し荷重:補捉磁場)

表1. バルク材および樹脂の破壊時の応力. 3点曲げ式  
試料 (3×4×16mm)

試料	方向	破壊時応力 (MPa)
ノッチ入りバルク材	<i>c</i>	27.7
ノッチ入りバルク材	<i>ab</i>	31.9
ノッチ内樹脂入りバルク材	<i>c</i>	41.1
ノッチ内樹脂入りバルク材	<i>ab</i>	63.6
バルク材	<i>ab</i>	51.7
エポキシ系樹脂	-	179.7



図6 超電導バルク体の繰返し  
負荷とX線によるクラック進行観察

次にノッチを導入したバルク体の強度は *ab* 軸方向の荷重で 31.9MPa、*c* 軸方向で 27.7MPa であった。このノッチ部分に樹脂含浸処理を施したバルク体の強度は *ab* 軸方向荷重で 63.6MPa、*c* 軸方向でも 41.1MPa という高い値を示した。樹脂含浸処理を施すことによって、曲げ強度が、*ab* 軸方向では約 2 倍、*c* 軸方向では、約 1.5 倍高くなったことになる。図 7 はノッチ部に樹脂含浸を施した場合と施していない場合の試験結果の一部を応力-歪み線曲線で表したものである。この図からもノッチ部に樹脂含浸を施すことによって、強度が飛躍的に向上していることがわかる。これは、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ためと考えられる。

一方、ノッチのないバルク体の強度は *ab* 軸方向荷重で 51.7MPa であった。よって、樹脂含浸処理を施したノッチ入りバルク体は、ノッチを入れていないバルク体に比べ、高い強

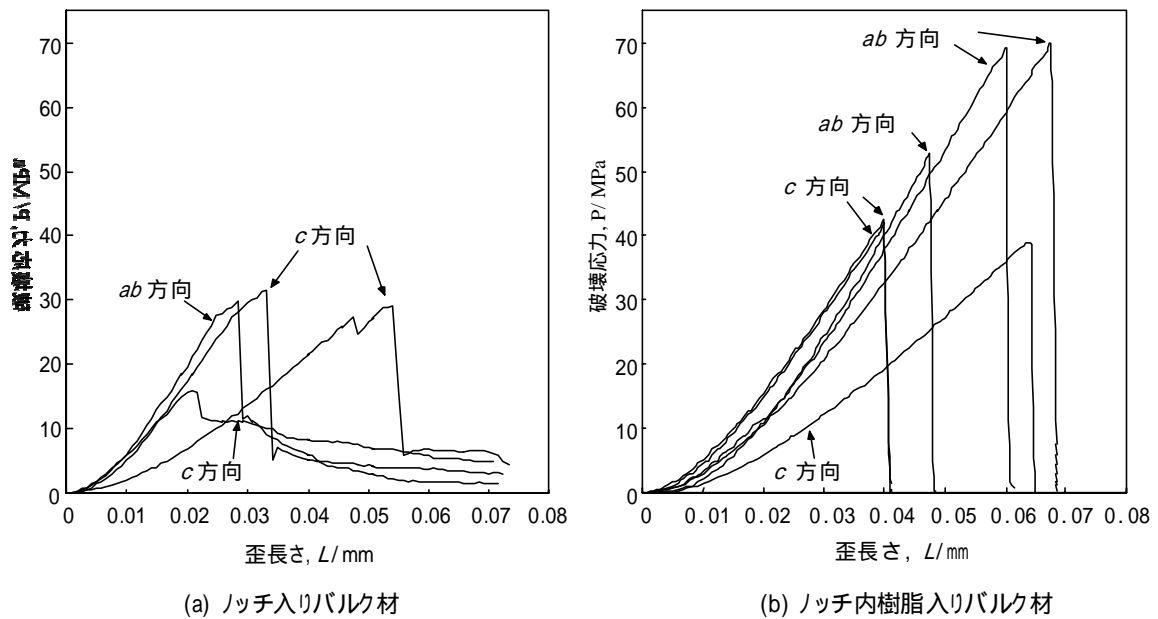


図7 超電導バルク材(3×4×16mm試料)の破壊応力 歪線図

度を示している。以上より、ノッチを導入したバルク体の強度は大きく低下するが、ノッチ部に樹脂含浸を施すことで、その強度がノッチなしの状態に回復するに止まらず、それよりも向上することが明らかになった。この原因は、ノッチ近傍の空孔や微細なクラックなど、破壊の起点となる欠陥に樹脂が浸透し、クラック進展を抑制する効果によって、ノッチなしの状態よりも強度が向上したためと考えられる。

図7の応力-歪み線曲線より、樹脂含浸を施していない全てのバルク試料において、破断後に応力がゆらぎながら緩やかに低下していく挙動が確認できる。一方、樹脂含浸を施した場合には、このような挙動は見られない。これは、樹脂含浸を施していないバルク試料では、曲げ試験の破壊時に劈開面に沿って亀裂が進行するためと考えられる。

外力の主応力方向がへき開面に平行な場合でも、破壊過程でへき開面に沿ってのクラック進展が生じ、それが機械特性の低下につながると考えられる。よって、へき開面に沿ったクラック進展を防ぐことが材料強度の向上に効果的であると予測される。樹脂含浸を施した場合、へき開面のクラックに樹脂が浸透することで、クラック進展が抑制された結果、機械特性が大きく向上するものと推察できる<sup>4)</sup>。

図8は樹脂含浸を施した試料の断面の組織写真である。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、樹脂が内部に浸透していることがわかる。このように、欠陥に浸透したエポキシ樹脂は、樹脂そのものの強度が高い効果と、バルク体との強い接着力により、外部応力に対して、クラックの発生や進展を抑制する効果がある。これが、エポキシ樹脂含浸によって機械特性が向上する原因である。

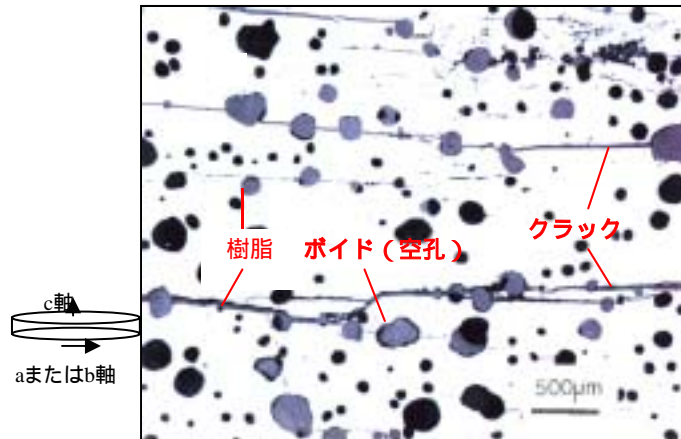


図8 樹脂含浸を施した超電導バルク体(YBCO)の断面光学顕微鏡写真

## 6. 捕捉過程での樹脂含浸の効果

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。ここでは、樹脂含浸を施したバルク超電導体の捕捉磁場が及ぼす電磁気力によるバルク内の応力分布を解析的に考えてみる。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。

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

$\mu_0$ 、 $E$ 、 $B$ 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。

円柱状バルク材の半径  $R=23.0$  mm・厚さ  $h=15.0$  mm、ビーンモデルにおける臨界電流密度  $1.0 \times 10^8$  A/m<sup>2</sup> で、全領域に遮蔽電流が流れている時の最大捕捉磁場はバルク中心で  $B^*=1.73$  Tとなる。図9斜線部に示す様に樹脂は表面から 5.0mm 浸透し、樹脂含浸領域のポアソン比、ヤング率をそれぞれ 0.35 と 1.2、その他の領域では 0.3 と 1.0 と仮定した。応力値は最大捕捉磁場を用いて  $B^{*2}/2\mu_0$  で規格化した。図10に励磁時の電磁力変化を示す。外部磁場を 2.0 T から下げる磁場中冷却では外部磁場 0.3 T 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。この時の図8の実線部におけるフープ・半径方向応

力の応力分布を図 1 1 に示す。樹脂が浸透している境界で最大応力が生じることがわかる<sup>5)</sup>。このことから、樹脂含浸を施すことによって、バルク超電導体の内部ひずみが抑制でき、捕捉磁場特性が向上できると結論できる。

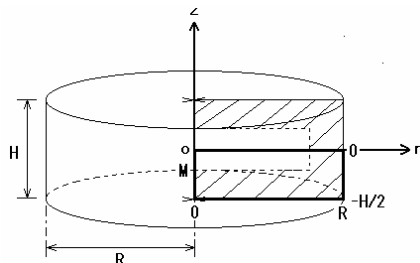


図 9 円柱状バルク超電導体の樹脂含浸モデル

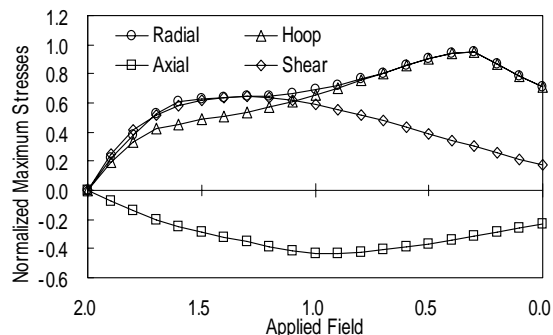
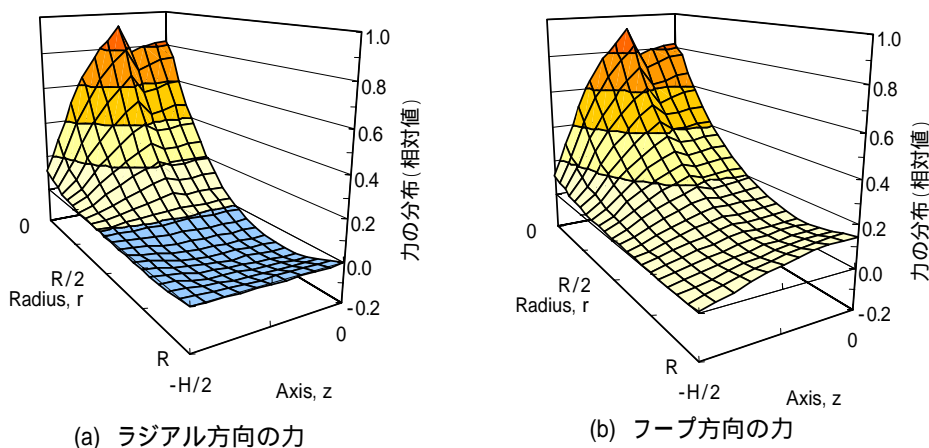


図 10 バルク体の励磁時の電磁力変化



(a) ラジアル方向の力

(b) フープ方向の力

図 1 1 外部磁場 0.3 T でのラジアル・フープ方向の応力分布

図 1 2 に超電導バルク体表面の実測による応力変化を示す。外部磁場 7 T、温度 65 K 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た（実験では電磁力による歪を観測するためには比較的高い外部磁場を必要とするため 7 T とした）。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ながら、徐々に低下した（図 1 2 (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示している。また、樹脂含浸を施していない場合とは対称的に、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した（図 1 2 (b)）。これらの実験より、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が緩和されることを確認した<sup>6)</sup>。

図 1 3 は樹脂含浸の有無による高温超電導バルク体の冷却時（液体窒素）の内部熱応力分布である。樹脂層があると、周辺層の応力値が低下していることが判る。また図 1 4 は

フィラー（石英粉体： 約  $5\mu\text{m}$ ）および繊維（ガラス+カーボン： 約  $10\mu\text{m}$ ）含有量を変えた時のバルクと樹脂の線膨張率を測定したものである。実線はフィラーを含む樹脂であり、斜線帯は繊維を含む樹脂である。バルクと樹脂の線膨張率が等しいのが理想だが、

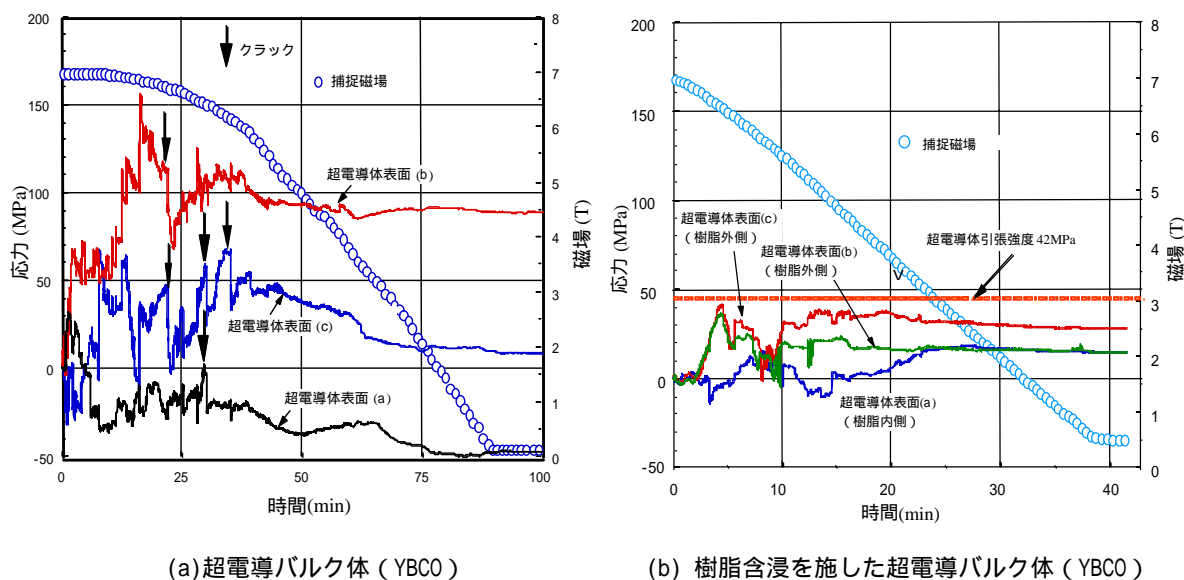


図 1 2 捕捉過程での超電導バルク体(YBCO)表面の応力変化(外部磁場 7 T)

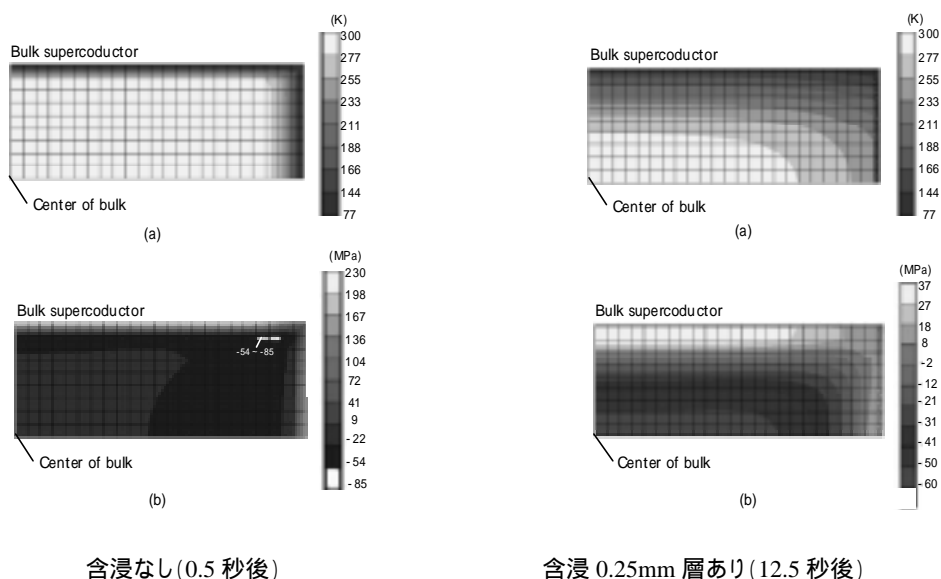


図 1 3 バルク体の冷却時の内部熱応力分布

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。その限界が丸い点印で示した領域である。



このような電磁解析、熱解析、実験および樹脂の特性を検討してバルク体への樹脂含浸の最適な手法を決定した。

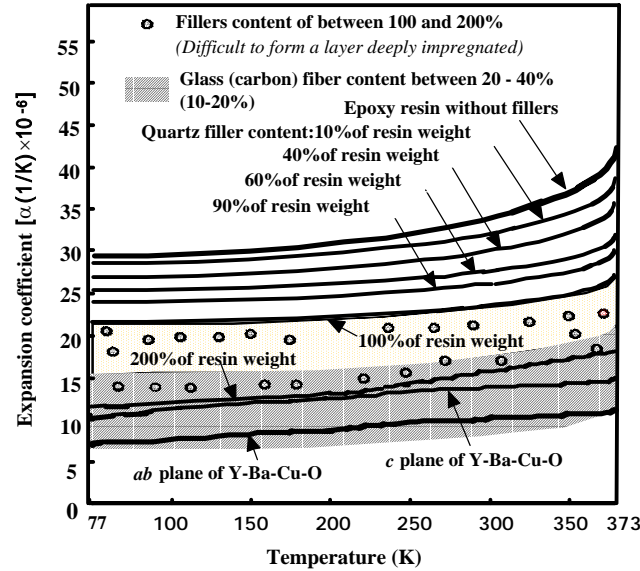
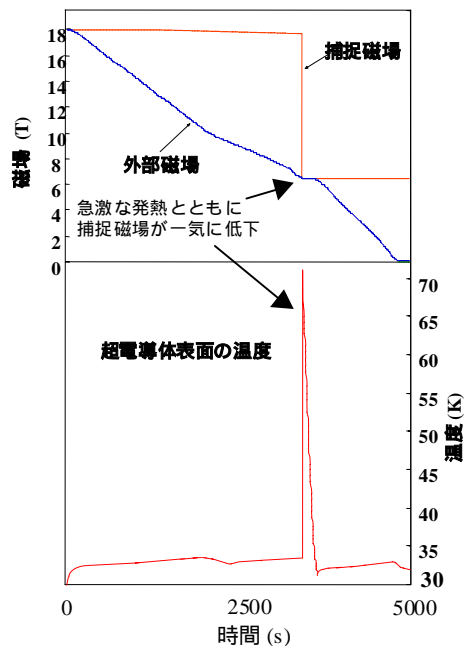


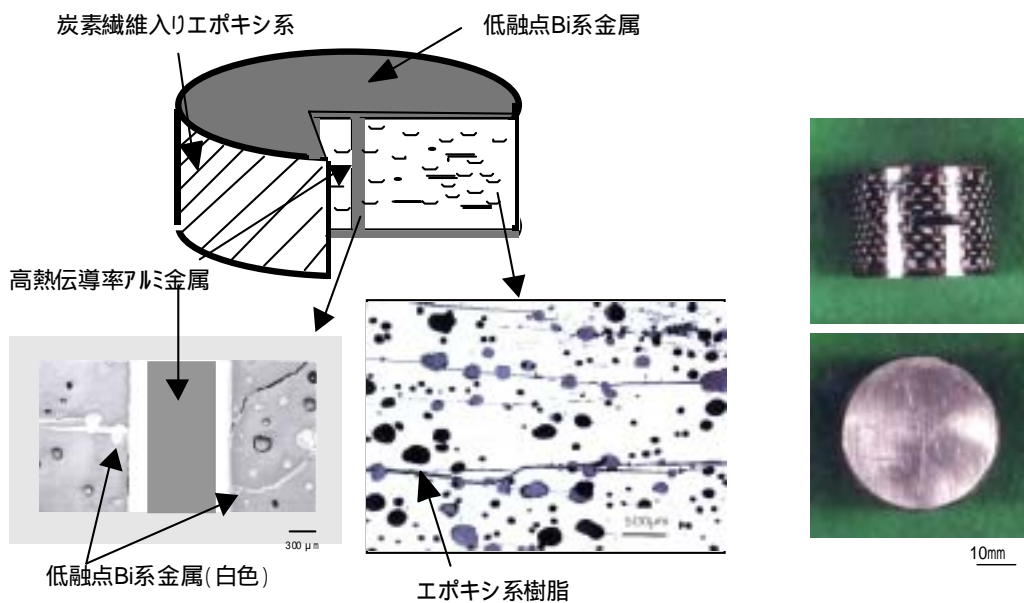
図14 バルク超電導体と樹脂の線膨張係数

## 7. 樹脂及び金属含浸による熱安定性の向上

これまでに述べたよう、樹脂含浸によりバルク体の機械強度が向上し、超電導体の捕捉磁場はより高くなった。しかし、14 Tを超えると機械強度が高いにも関わらず、破損が生じ捕捉できない事態が生じた。実験によって、超電導体内部に磁束の移動に伴う発熱を観測することに成功し、この発熱によって、バルク体が常電導化し高磁場捕捉ができなくなっていることがわかった(図15)。前にも述べたが、磁束なだれ現象である。そこで、発



**図 1 7 樹脂含浸した新強化技術による超電導バルク磁石(YBCO)の高磁場捕捉測定結果**  
 熱を抑制するために、あらかじめ、樹脂含浸したバルク体の中心部に削孔してアルミ物質の高熱伝導率金属を挿入し、低融点合金(Bi-Pb-Sn-Cd : 融点 100~105 )を含浸して、熱伝導率の向上と、金属・バルク間の熱接触面積の増加を図った。図 1 6 にその内部構造とその断面および概観写真を示す。低融点金属がバルク内部に侵入し、金属・バルク間の熱接触面積が増加している様子が判る。また、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る。



**図 1 6 樹脂及び金属含浸を施した新技術の超電導バルク磁石の内部構造と概観写真**

## 8. 本技術による効果

### (1) 機械的特性向上

磁場励磁をを行う際に電磁力や熱応力が働き、強度が不十分であると超電導体が破壊を受け、磁場特性の劣化が生じる。エポキシ系樹脂を真空中で超電導体内のクラックに含浸する技術により、機械的特性が飛躍的に改善し、実用性に耐えうる特性を得ることができた。図 1 7 に磁場捕捉の繰り返し測定による捕捉磁場特性の変化と磁場分布を示す。樹脂含浸バルク体の特性劣化はほとんど認められない。

### (2) 熱伝導特性の向上

極めて強い磁場を励磁しようとする、超電導の特殊な現象（磁束線の移動）に伴って発熱が生じる。熱はけが悪いことから超電導体内に熱がこもり、超電導が破れ磁場の捕捉ができなくなる。低融点合金を含浸する技術により超電導体の熱的安定化を実現した。

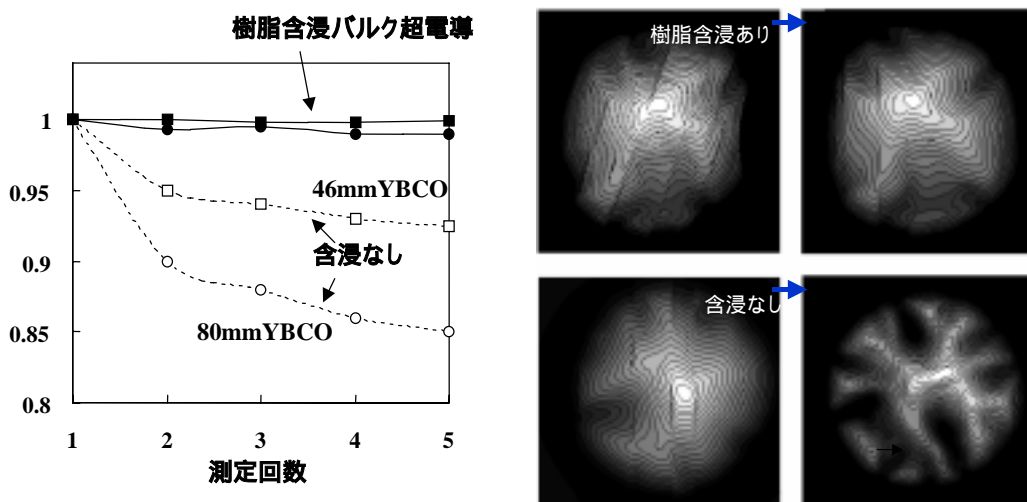
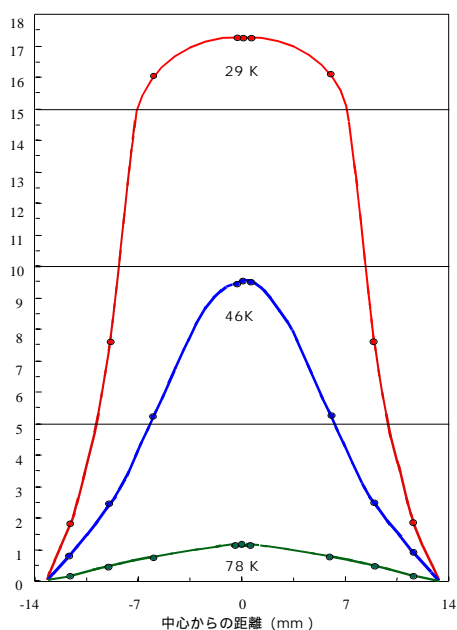


図 1 7 超電導バルク体(YBCO)の磁場捕捉の繰り返し励磁による相対的着磁変化(左)と磁場分布(80mm 径) (右)

本技術により、これまで実用上大きな問題とされてきた機械的特性と熱的特性の両問題を解決し、その結果、図 1 8 に示すような世界最高である17.24テスラ (29K) の磁場を捕捉(発生)できるようになった<sup>1)</sup>。バルク超電導磁石を汎用の冷凍機で冷却することで、17テスラを超える高磁場を自由に持ち運ぶことができ、多くの応用分野へ画期的な成果として、波及効果が見込まれる。



**図 1 8 樹脂および低融点合金含浸を施した新技術による超電導バルク磁石  
(YBCO直径26.5 mm)の高磁場捕捉測定結果**

## 9. 本技術の実用化と展望

現在、これらの効果が認められ、磁気分離装置、フライホイール（電力貯蔵） 電流リード等の磁石部分に本技術を採用した高温超電導バルク体が使用されはじめている（図 1 9）。

### （ 1 ）磁気分離への応用

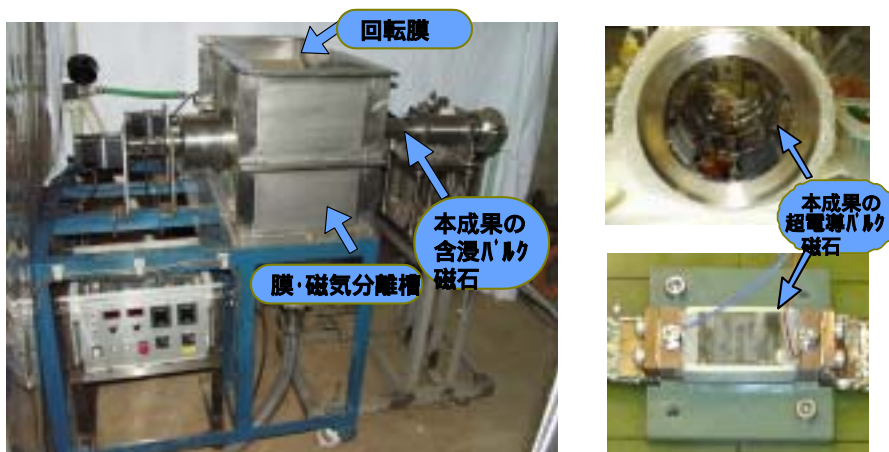
高磁場応用の一つとして、水浄化等を目的に本技術の超電導バルク磁石を用いた磁気分離装置の開発<sup>7)</sup>を進めている。超電導バルク磁石は、大きな磁場勾配を有することから、磁気分離に適している。本技術によって、装置組み込み状態時、34 Kの伝導冷却下で 3.2 Tの磁場を発生することに成功した。この方式により、汚濁粒子の除去率は、従来の凝集沈殿ろ過が 80-90%であったのに対し、93%以上まで高められる。また、汚泥回収までの時間は、従来の方法では 120-180 分であったのに対し、4 分まで短縮し 25 倍以上の高速化が実現される。

### （ 2 ）フライホイールへの応用

磁気浮上応用の一つとして、10 kWh 級電力貯蔵用フライホイール開発<sup>8)</sup>の超電導軸受部分に本技術の超電導バルク磁石が活用され、回転試験で高い評価を受けている。

### （ 3 ）浮上式鉄道用電流リードへの応用

現状の超電導磁石の浮上式鉄道用電流リードは、銅合金製である。従って熱伝導率が高い。また、超電導磁石の励磁時、即ち電流リード通電時はジュール発熱を低減するため、多くの冷却用のガスヘリウムを必要とする。また、冷却時の熱応力をはじめコイル磁場によって受ける力や浮上式鉄道の走行振動などによる力が加わる。そこで、本技術の超電導バルク磁石を使用した発熱量の極めて少ない電流リードの開発<sup>9)</sup>が進み、期待されている。



(4) その他

超電導モータ、アクチュエーター、スイッチ素子として本技術を採用した開発が進められている。

10. 本成果のまとめと効果 **図18. 超電導磁石部分に本技術を採用した実用技術例。磁気分離装置(左)、フライホイール軸受(右上)、電流リード(右下)**

(1) 本成果のまとめ

- ・従来技術の問題点が高温超電導バルク体内部に存在するクラックの進行にあることをX線観察にて確認し、クラックの進行を抑制するため、高温超電導バルク体内部のポイドおよびクラック内に樹脂を真空含浸させる方法を提案した。
- ・バルク体に樹脂含浸するために、バルク冷却時の熱応力解析、磁場を捕捉する際の電磁力による内部応力解析およびフィラー等の充填剤配合時の特性を検討し、耐久性に優れ、かつ取扱いが容易で実用可能な高温超電導バルク体を開発した。
- ・高磁場を捕捉することができなかった原因がバルク体の発熱によるものであることを実証し、バルク体の中心部に高熱伝導率金属を挿入し、低融点金属を含浸することにより、バルク体の熱伝導率を向上と、金属・バルク間の熱接触面積の増加を図った。その結果、発熱が抑制され、樹脂含浸による強化と併せて高磁場の捕捉が可能となった。

(2) 本成果の効果

- ・高温超電導バルク体の機械的強度、耐久性および捕捉磁場も大幅に向上し、バルク体の取り扱いも非常に容易になった。
- ・高温超電導磁石で世界最高の発生磁場 17.24 テスラを実現することができた。
- ・本成果が、磁気分離装置、電力貯蔵装置(フライホイールの軸受)電流リード等に、超電導応用技術として優れた技術として利用されはじめた。

謝辞

本技術の利用活用に対し日立製作所佐保典英様、四国電力松永晃治様、新日鉄平野芳生様、同和鋳業村上法史様、東海旅客鉄道平川正澄様、東京大学助教授大崎博之様、慶應大教授澤孝一郎様、早稲田大教授石山敦士様、横浜国大教授塚本修巳様、東京海洋大教授和泉充様、能開大講師福岡克弘様に心より感謝致します。本研究に対し超電導工研所長田中昭二様、特別研究員村上雅人様、本研究解析に対し北工大助教授の槌本昌則様にご指導および多大なるご支援を頂き心より感謝致します。実験では物質・材料研究機構の18Tマグネットを使用させて頂き同強磁場センター長和田仁様にお礼申し上げます。

<参考文献>

- 1) M. Tomita, and M. Murakami, Nature.,421,517-520,2003
- 2) Y. Ren, R. Weinstein, R P. Sawh, J. Liu and C. Foster, PhysicaC 251,15-26,1995
- 3) 富田優ら, 低温工学 34,616-620,1999
- 4) 富田優ら, 日本金属学会誌 66,274-278,2002
- 5) M. Tsuchimoto H. Takashima, M. Tomita and M. Murakami, PhysicaC 378,718-721,2002
- 6) M. Tomita et al. Supercond. Sci. Technol.,15,803-807,2002
- 7) 佐保典英ら, 低温工学解説 34,622-628,2002
- 8) K. Matsunaga, M. Tomita, N. Yamachi, K. Iida, J. Yoshioka and M. Murakami, Supercond. Sci. Technol.,15,842-845,2002
- 9) M. Tomita, K. Nagashima, M. Murakami and T. Herai, PhysicaC 357,832-836,2001

(本文7538文字)