

シアネート樹脂を用いた新しい耐放射線性電磁石の開発

DEVELOPMENT OF NEW RADIATION-RESISTANT MAGNETS USING CYANATE ESTER RESIN

高橋仁^{#, A)}, 田中万博^{A)}, 広瀬恵理奈^{A)}, 小松雄哉^{A)}, 武藤史真^{A)}, 齋藤真慶^{B)}

Hitoshi Takahashi^{#, A)}, Kazuhiro Tanaka^{A)}, Erina Hirose^{A)}, Yusuke Komatsu^{A)}, Fumimasa Muto^{A)}, Masayoshi Saito^{B)}

^{A)} Institute of Particle and Nuclear Studies, High Energy Accelerator Research Organization

^{B)} Department of Physics, Tohoku University

Abstract

We have been developing radiation-resistant warm magnets insulated by a Cyanate ester resin. We developed a glass fiber cloth prepreg tape using Cyanate-ester pre-polymers supplied by Mitsubishi Gas Chemical Corporation INC. The high voltage breakdown test on the cured prepreg samples showed good insulation performance of our Cyanate-ester prepreg. We also developed a Cyanate-ester putty to use in a coil molding. In order to evaluate the radiation hardness, we prepared cured resin samples of Cyanate ester, Bismaleimide-Triazine (BT), and epoxy resins, and performed a tensile test after the proton beam irradiation. The 70 MeV proton beam was irradiated to the resin samples up to 10^9 Gy at Cyclotron and Radioisotope Center, Tohoku University. The result of the tensile test showed that the radiation resistance of the Cyanate ester resin was almost same as that of the BT resin and more than 10 times higher than that of the epoxy resin.

1. 電磁石コイルの絶縁樹脂

大強度ビームを用いる実験施設において、ビームライン機器の耐放射線性能は、施設の安定運転を支える基幹技術である。中でも、電磁石はビームラインの最も基本的な構成要素であること、大電力装置の絶縁劣化は最悪火災事故にもつながることから、電磁石の耐放射線性の向上は特に重要である。そのために我々は、通常使われるエポキシよりも耐放射線性が高いビスマレimid・トリアジン (BT) 樹脂を用いた電磁石や、完全無機絶縁導体 (Mineral Insulation Cable, MIC) を使った電磁石を開発、実用化してきた[1, 2]。

MIC 電磁石は、一般に放射線に弱い有機物を一切排除することで最高の耐放射線性を達成した電磁石ではあるが、その分コストが非常に高いのが難点である。また、AC 駆動では銅被覆に逆電流が流れるため適用できない。一方、有機物の中では耐放射線性の高い BT 樹脂を絶縁材として用いたコイルは、1980 年代末に我々のグループが日本でいち早く実用化を達成したもので、その後 J-PARC 加速器にも全面的に採用されるなど、大きな成功をおさめた[3, 4]。しかしながら、一般に、BT 樹脂はエポキシに比べ取り扱いが難しいことで知られ、特に重合反応での発熱が大きく、いわゆる「熱暴走」を起こしやすいため、コイルの絶縁性能を決定する硬化処理において、温度や時間など非常に慎重なプロセス管理が求められる。一般的なエポキシコイルの処理方法に比べて多くの手間と時間がかかるので、当然コストも高価になっていた。

このような中で近年、シアネート・エステル樹脂が、エポキシよりも耐熱性と耐放射線性に優れる、新しいコイル絶縁樹脂として注目を集めている。シアネート樹脂は、シアナト基 (-O-C≡N) を持つ熱硬化性樹脂化合物で、加

熱により 3 つのシアナト基がトリアジン環を形成して硬化する。シアネート樹脂を用いた電磁石コイルは、欧州原子核研究機構 CERN の HL-LHC や FCC 計画でも技術検討課題の 1 つとして挙げられている[5, 6]他、国際熱核融合実験炉 ITER のトロイダルコイルに採用される[7, 8]など、世界中で開発が進められている。シアネート樹脂の利点は、

- 超電導電磁石のような低温領域から、250°C 程度までの広い温度範囲で、高い機械強度と絶縁性能を持つこと
- エポキシの 10 倍以上と、BT 樹脂に匹敵する耐放射線性を持つこと
- 多様な加工処理に対して従順で取り扱いが容易であること

である。しかしながら、これまでのシアネート樹脂の適用例は主に低温の超伝導電磁石であり、常伝導電磁石コイルの絶縁材として適用された例はほとんどなく、耐放射線性に関しても中性子とγ線照射のデータがあるのみで陽子ビームを照射したデータはない。そこで我々は、シアネート樹脂を用いた常伝導電磁石を世界に先駆けて実現するための技術開発を行った。

2. プリプレグテープとパテ材の開発

2.1 プリプレグテープ

加速器用電磁石コイルの一般的な絶縁方法では、プリプレグテープと呼ばれる、ガラス繊維テープに半硬化させた絶縁樹脂を含浸させたものを使用する。我々は、シアネート絶縁電磁石を実現するために、まずシアネート樹脂製プリプレグテープの開発を行った。

開発当初、シアネート樹脂のモノマーからプリプレグテープを製造することを目指したが、試作試験を終えて量産化する段階で、大量のシアネート樹脂を処理する際の熱暴走の抑制に困難を生じていた。しかしながら、三

[#] hitoshi.takahashi@kek.jp

菱ガス化学株式会社が最近、TA-500 と TA-1500 という粘度の異なる 2 種類の半硬化シアネート樹脂(プレ・ポリマー)の提供を開始し、これらを混合することで適当な粘度の樹脂を作ることが可能になったため、プリプレグテープの製造に成功した[9]。前節でシアネート樹脂は ITER のトロイダルコイルで使用されたと述べたが、その製造方法では導体に巻き付ける絶縁テープはプリプレグではなくてドライテープを使用し、最後にシアネートとエポキシを 4:6 の割合で混合した樹脂を塗布させる手法が採られた[8]。純シアネート樹脂製のプリプレグテープの開発に成功したのはこれが世界で初めてとなる。

開発したシアネート樹脂製プリプレグテープ(厚さ 0.18 mm、幅 30 mm)を 12 mm 角の銅有孔導体の周りに 1/2 ラップで 1 回巻き付け、硬化処理を行った。硬化温度は 150°C-1h + 200°C-3h + 230°C-3h である。硬化させた後の試験サンプルの写真が Fig. 1 である。このサンプルに対して、AC 絶縁破壊試験を行った結果が Table 1 である。比較のため、同じ S ガラステープを用いた BT 樹脂のプリプレグテープも用意して同様に硬化後の絶縁破壊試験を行った。「>5kV」という表記は、5 kV まで電圧をかけても絶縁破壊に至らなかったことを表している。シアネート樹脂は若干のばらつきがあるものの、BT 樹脂とほぼ同等の高い数値を示した。この結果のばらつきについては、ガラス繊維中の樹脂の不均一性によるものと考えられ、今後効果処理のパラメータを最適化することで改善できると見込んでいるが、現状の数値でも我々の電磁石コイルには十分な耐電圧性を有している。



Figure 1: Photograph of Cyanate-ester prepreg tapes after wound on hollow conductors and cured.

Table 1: Measured AC Breakdown Voltage

| | |
|---------------|---------------------------------|
| Cyanate ester | 4.8kV, 4.4kV, 3.4kV |
| BT | 4.7kV, 5.0kV, 4.5kV, >5kV, >5kV |

2.2 パテ材

最終的に 1 個のコイルとして成型する際に隙間を埋めるために使用するパテ材についても、シアネート樹脂製のものを開発した。使用したシアネート樹脂は三菱ガス化学株式会社の P-201 モノマーと TA-500 プレ・ポリマーの混合で、粘度等の調整のためにエポキシ樹脂とシリカを混ぜ合わせている。

開発したパテ材を使用して、コイルを成型して硬化させる試験を行った。素線絶縁としてシアネート製プリプレ

グテープを巻いた有孔導体を 11 本用意し、わざと隙間ができるように 3×4 列から 1 列省いた形で積層させ、その外周にパテ材を塗りつけながら同じプリプレグテープを巻いて対地絶縁を施した。このコイル模擬体を硬化させた後、切断して断面を観察したところ(Fig. 2)、外周部は隙間なくパテ材で埋められ成型されていることが確認できた。導体同士の間には僅かな隙間が見られたが、これは今回の試験では粘性の高いパテ材のみを使用したためであり、含侵用の粘性の低いシアネート樹脂を併用することで解決できると思われる。

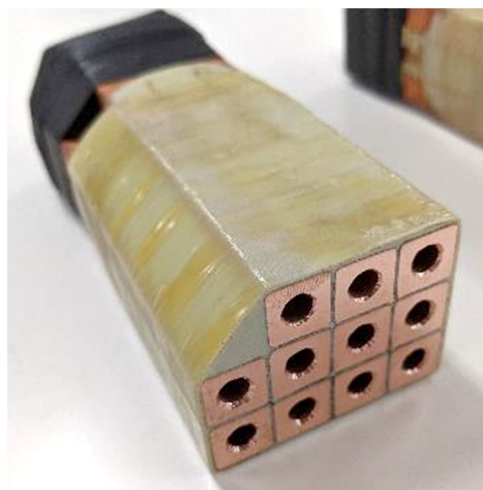


Figure 2: Photograph of the cross section of stacked hollow conductors as a mock up of a coil, which was insulated using Cyanate-ester prepreg and putty.

3. 耐放射線性の測定

3.1 ビーム照射

エポキシ樹脂を上回る耐放射線性が期待されているシアネート樹脂であるが、これまでに行われた耐放射線性の測定は中性子とガンマ線照射によるもののみ[5, 7, 8]で陽子ビームを照射したデータはない。我々は J-PARC の陽子ビームラインへの適用を考えているため、陽子照射によるシアネート樹脂の耐放射線性を測定した。具体的には、開発したプリプレグテープを硬化させてビーム照射用サンプルを作成し、陽子ビームを照射した後の引張強度の変化を測定した。

陽子ビーム照射は、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター(CYRIC)の 930 型 AVF サイクロトロンからの 70 MeV 陽子ビームを用いて行った。照射した樹脂サンプルは、シアネート樹脂の他、比較対象としてエポキシ樹脂と BT 樹脂を含めた 3 種類で、吸収線量は 1×10^7 、 1×10^8 、 4×10^8 、 1×10^9 Gy の 4 種類である。サンプル数は、各樹脂、各吸収線量ごとに 5 枚ずつで、計 $3 \times 4 \times 5 = 60$ 枚を用意した。照射方法としては、各吸収線量ごとに、樹脂 3 種類×5枚 = 15 枚を Fig. 3 のような 1 つのホルダーに固定し、それを 4 セット並べて串刺しでビームを照射、各吸収線量分だけ照射が完了する度に 1 台ずつホルダーを抜き取る、というやり方で行った。

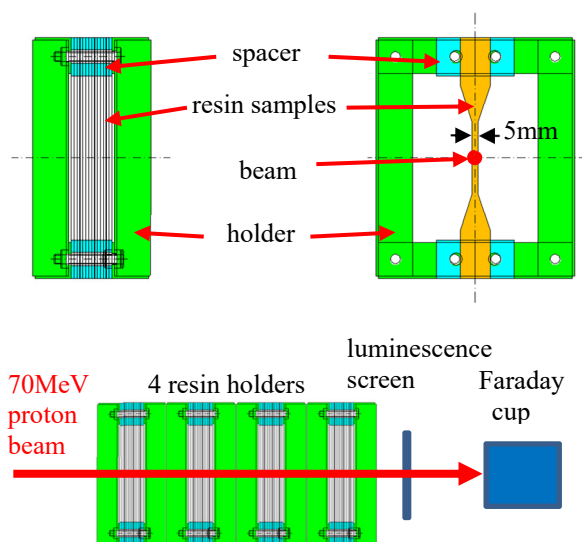


Figure 3: Schematic drawing of the resin samples holder.

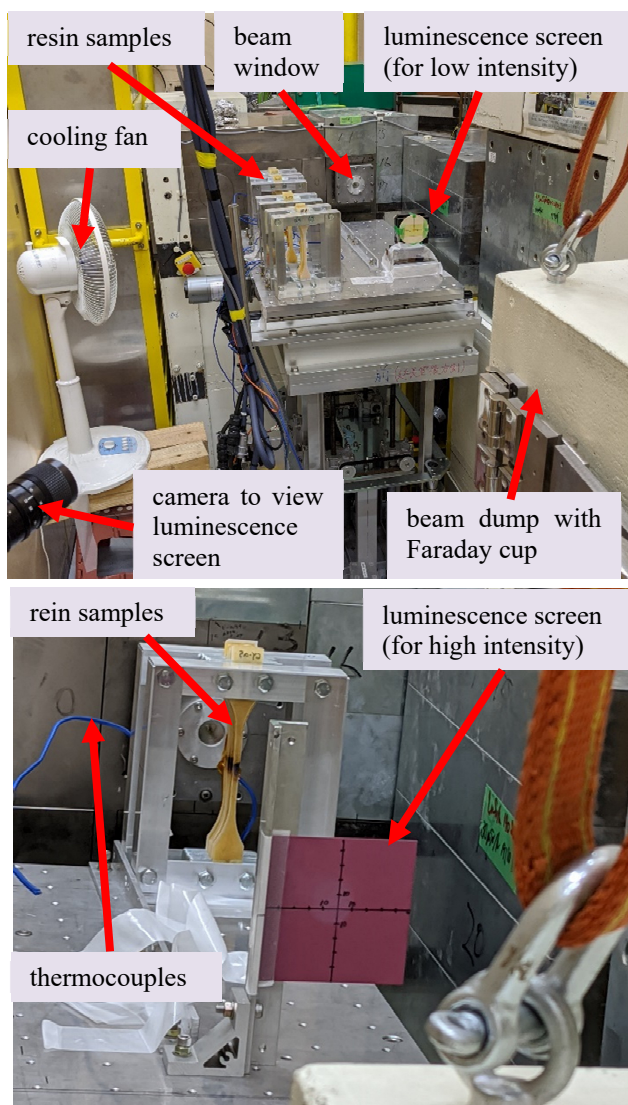


Figure 4: Photograph of the beam irradiation test setup.

Figure 4 が、ビーム照射を行った CYRIC 32 コースでの実験セットアップの写真である。上は、一度アライメントした後、ビーム調整のために照射サンプルを退避させた状態の写真で、下は、1 台のホルダーだけ最後までビームを照射した後の写真である。各サンプルがビーム発熱によって過度に高温になるのを防ぐため、ホルダーに固定する際にスペーサーを挟んでサンプル同士に隙間をあけ、ビーム照射中は横から扇風機で強制空冷した。また各ホルダーで 1 点ずつ照射位置に熱電対を取り付けて温度をモニターした。室温約 25°C に対し、照射中のサンプルの温度は最大 45°C であった。ビーム照射量は、ビームダンプに内蔵されたファラデーカップとカレント・インテグレータで測定した。照射中のビーム電流は約 0.5 μA であった。ビーム照射中は、このビーム量と、熱電対で測定したサンプル温度、蛍光板の映像を常に監視し、ビームの軌道や強度に変化がないことを確認した。ビームの幅はサンプル群の中央でイメージングプレートを用いて測定した結果、ガウス分布でフィットして縦横ともに $\sigma = 3 \text{ mm}$ であった。このビーム幅の測定結果に加え、サンプルを通過することによるビームのエネルギー損失や多重散乱の影響を粒子輸送シミュレーションコード PHITS[10]で計算して、各樹脂サンプルの位置に応じて個別にビーム量から吸収線量への変換を行った。

ビーム照射のマシントイムは 2020 年 6 月 16 日 8 時から 19 日 8 時にかけて行われ(ビーム調整の時間含む)、残留放射線量がある程度落ち着いた後の 2020 年 8 月 6 日に引張試験を行った。

3.2 引張試験結果

引張試験を行った後の照射サンプルの写真を Fig. 5 にまとめた。各サンプルがどの位置で破断したかに着目すると、照射量の低いうちは破断箇所がバラバラなのに対し、照射量が増えると照射部で破断する割合が増えている。各樹脂、各照射量の 5 枚のサンプルのうち、照射部で破断した枚数をまとめたのが Table 2 である。照射部で破断したということはそこが脆くなっている証拠であるので、エポキシ樹脂は $1 \times 10^8 \text{ Gy}$ で明らかに劣化が見られるのに対し、BT 樹脂とシアネート樹脂は $1 \times 10^8 \text{ Gy}$ までは劣化が見られず、 $4 \times 10^8 \text{ Gy}$ から劣化が見え始めて、と言える。

Table 2: Number of Samples Broken at the Irradiated Position out of 5 Samples for Each Resin and Absorbed Dose

| Absorbed dose (Gy) | 1×10^7 | 1×10^8 | 4×10^8 | 1×10^9 |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Epoxy | 1 | 5 | 5 | 5 |
| BT | 1 | 0 | 4 | 5 |
| Cyanate ester | 0 | 1 | 2 | 5 |

引張試験で測定した、各サンプルの破断荷重をプロットしたのが Fig. 6 である。上のグラフの縦軸が破断荷重 (N) で、下のグラフの縦軸はそれを未照射のサンプルの破断荷重で規格化したものである。BT 樹脂は、過去に行われた 12 GeV 陽子ビーム照射後の引張試験の結果 [1]をほぼ再現している。エポキシ樹脂は $1 \times 10^8 \text{ Gy}$ で強

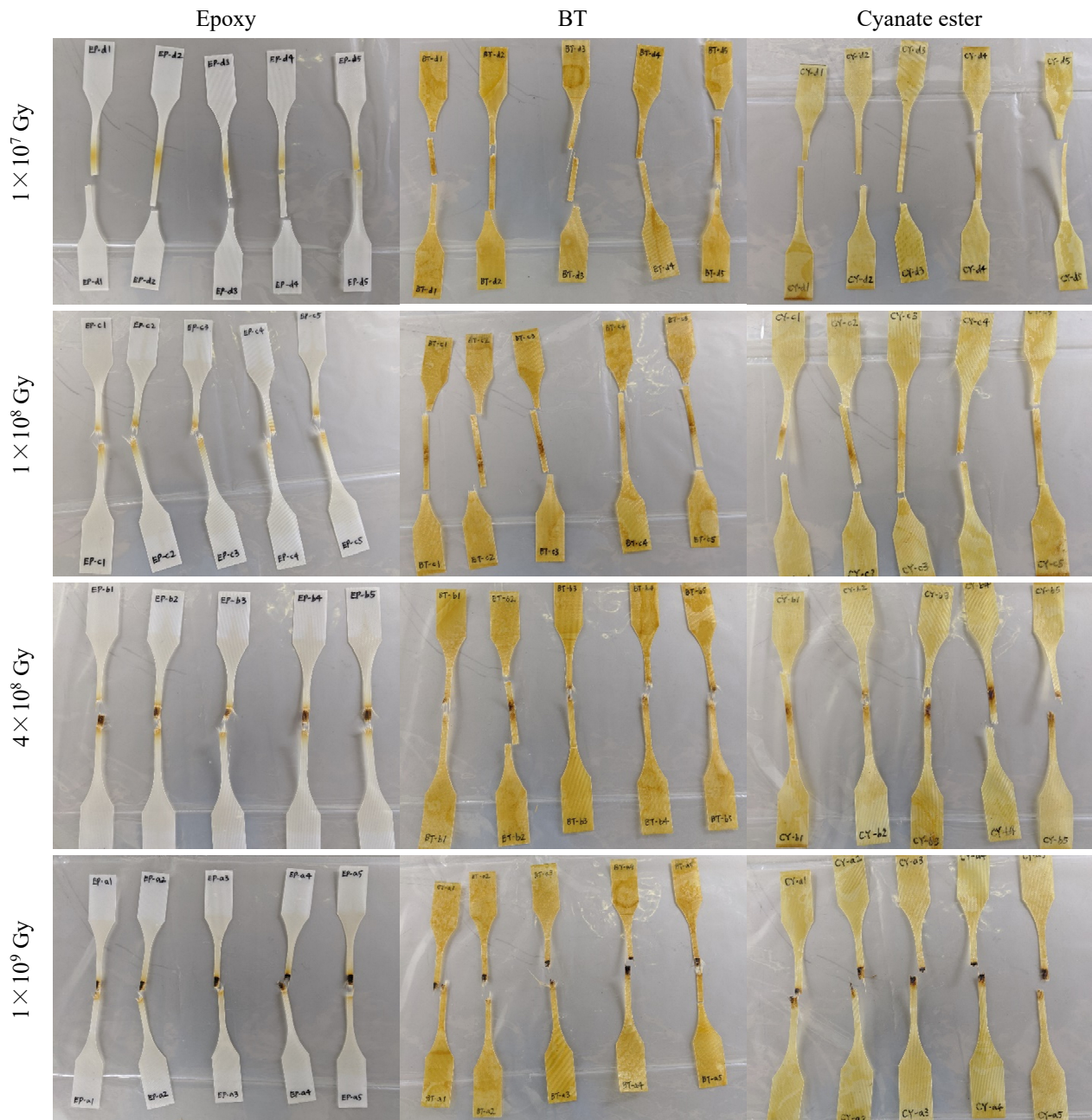


Figure 5: Photographs of the irradiated samples after the tensile test.

度が落ちているのに対し、シアネート樹脂はBT樹脂とほぼ同等で 4×10^8 Gy 程度まで強度を保持するという結果となった。

以上より、破断する場所の違いにおいても、破断荷重の数値においても、シアネート樹脂はエポキシ樹脂よりも耐放射線性が高く、BT樹脂と同程度であることが確認できた。

4. まとめ

新しい耐放射線性有機材料として世界的に注目されているシアネート樹脂を使った電磁石を実用化するための技術開発を行っている。我々は、まずプリプレグテープの開発を行った。試作したシアネート樹脂製プリプレ

グテープをコイル導体に巻き付けて硬化させ絶縁破壊試験を行った結果、優れた絶縁性能が確認された。次に、最終的にコイルとして成型する際に隙間を埋めるためのパテ材についてもシアネート樹脂製のものを開発し、実際にそれを用いてコイル模擬体を成型する試験を行った。シアネート樹脂の耐放射線性については、これまでに測定されたのは中性子やガンマ線照射によるもののみで、陽子を照射したデータはない。そこで我々はプリプレグを硬化させたサンプルを用いて、陽子照射によるシアネート樹脂の耐放射線性能の測定を世界で初めて行った。シアネート、エポキシ、ビスマレイミド・トリアジン(BT)の3種類の樹脂サンプルに対して、東北大学サイクロtron施設の70MeV陽子ビームを最大 10^9 Gyまで照射し、引張強度の変化を測定した結果、シアネート

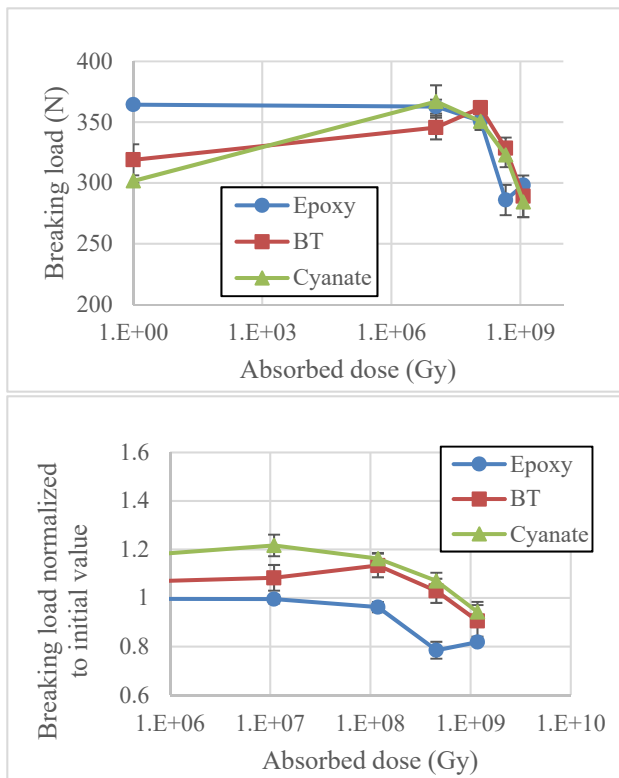


Figure 6: Breaking load of irradiated epoxy, BT, and cyanate ester resin samples measured by tensile tests.

樹脂はエポキシ樹脂よりも耐放射線性が高く、BT樹脂と同程度であることが確認できた。

謝辞

本研究は、三菱ガス化学株式会社、株式会社日本理化学工業所、株式会社トーキンのご協力により進めることができました。また、東北大学サイクロトロン施設での実験では、伊藤正俊氏、田中香津生氏をはじめ同施設スタッフに大変お世話になりました。深く感謝いたします。本研究は JSPS 科研費基盤研究(B) JP16H03989 及び挑戦的研究(萌芽) JP17K18788 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] K.H. Tanaka *et al.*, “Development of Radiation-Resistant Magnets for High Intensity Beam Lines”, Proceedings of 11th International Conference on Magnet Technology (1989), pp.725-730.
- [2] K.H. Tanaka *et al.*, “Radiation Resistant Magnets for J-PARC”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 26, No. 4 (2016), pp.4000804, DOI: 10.1109/TASC.2016.2516648. Most references are there in.
- [3] High-intensity Proton Accelerator Project Team, “Accelerator Technical Design Report for High-intensity Proton Accelerator Facility Project, J-PARC”, JAERI-Tech 2003-044 or KEK Report 2002-13.
- [4] N. Tani *et al.*, “Design and Fabrication of an RCS Magnet Coil Using a Stranded Conductor of J-PARC 3-GeV Synchrotron”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 18, no. 2 (2008), pp. 314-317.
- [5] A. Idesaki *et al.*, “Development of high radiation-resistant

glass fiber reinforced plastics with cyanate-based resin for superconducting magnet systems”, Fusion Engineering and Design 112 (2016), pp.418-424.

- [6] J.L. Abelleira *et al.*, “FCC-hh Experimental Insertion Region Design”, arXiv:2007.12058v1.
- [7] K. Humer, R. Prokopec, H.W. Weber, H. Fillunger, R.K. Maix, “Characterization and qualification of advanced insulator for fusion magnets”, Fusion Engineering and Design 88 (2013), pp.350-360.
- [8] T. Hemmi *et al.*, “Evaluation of inter-laminar shear strength of GFRP composed of bonded glass/polyimide tapes and cyanate-ester/epoxy blended resin for ITER TF coils”, AIP Conference Proceedings 1574 (2014), pp. 154-161.
- [9] K.H. Tanaka *et al.*, “New Types of Organic Resins for Insulation of Warm Magnets”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol.30, No.4 (2020), 7700105.
- [10] T. Sato *et al.*, “Features of Particle and Heavy Ion Transport code System (PHITS) version 3.02”, Journal of Nuclear Science and Technology 55(5-6) (2018), pp.684-690.