外部加熱型液体水素用 MgB_2 液面センサーの熱応答性に対する センサー長の影響*

前 川 一 真** 武 田 実*** 松 野 優****
藤 川 静 一**** 黒 田 恒 生***** 熊 倉 浩 明*****

Effect of Sensor Length on Thermal Response of External-heating-type MgB_2 Level Sensor for Liquid Hydrogen

By Kazuma Maekawa **, Minoru Takeda ***, Yu Matsuno ****, Shizuichi Fujikawa ****,
Tsuneo Kuroda *****, Hiroaki Kumakura *****

Hydrogen is attracting attention as an alternative energy source to fossil fuels and nuclear power. Liquid hydrogen (LH_2) with a density of about 800 times that of gaseous hydrogen is suitable for transportation and storage. The precise measurement of liquid level is important for liquid hydrogen management. The authors have developed an external-heating type superconducting MgB_2 level sensor and previously reported the thermal response of an 800-mm-long MgB_2 level sensor. However, the effect of sensor length on thermal response is not clear. To clarify the effect of sensor length, the authors examined the thermal response of a 200-mm-long MgB_2 level sensor as parameters of heater input and liquid level. It was found that the thermal response of the MgB_2 level sensor was independent of both parameters regardless of the sensor length. Moreover, the thermal response of the MgB_2 level sensor was excellent at a heater input of 6 W and above.

1. はじめに

化石燃料や原子力に替わるエネルギーとして水素が注目されている。水素は酸素と化学反応して燃焼しても水しか生成しないクリーンエネルギーである。さらに、水素は水が原材料となり得ることから、様々な場所で製造することが出来る。また、再生可能エネルギーの二次エネルギー媒体としても期待されている⁽¹⁾。従って、水素を液化して、海外から日本へ海上輸送し、エネルギーとして輸入する WE-NET 計画⁽²⁾が再び脚光を浴びている。水素を大量に効率良く貯蔵・輸送することを考えた場合、気体水素 (0 °C, 1 atm) の密度の約 800 倍となる液体水素 (LH_2 : 沸点 20 K) が有

利である。

液体水素を管理する場合、容器内の液量を液面センサーで正確に把握することが重要である。現在、液体水素用電気抵抗式液面センサーとして、 MgB_2 (ニホウ化マグネシウム) 線材を用いた超伝導センサーの研究開発が行われている。この超伝導センサーには蒸発ガスの冷却によって気相部のセンサーが超伝導状態にならないよう、センサーを加熱する 2 種類の方式がある。一つは Haberstroh や Kajikawa らの研究開発で、センサー自身に大電流を流し、ジュール発熱させる自己発熱型である^{(3)~(6)}。自己発熱型の場合、安定した液面検知を可能にするためには、通電電流を大きくしなければならず、また、センサー出力が一定になるまでかなりの時間を要する。

他の一つは我々の研究開発で、上記の問題を解決するためセンサーに外部ヒーターを巻き付けることによりセンサーを効率よく加熱する外部加熱型である^{(7)~(11)}。

当研究室では超伝導センサーの線材に求められる条件を満足するため、センサーの作製条件およびシース

*原稿受付 平成 26 年 2 月 24 日。
** 神戸大学大学院海事科学研究科。
*** 正会員 神戸大学大学院海事科学研究科 (兵庫県神戸市東灘区深江南町 5-1-1)
**** 岩谷産業株式会社中央研究所 (兵庫県尼崎市次屋 3-3-16)
***** 物質・材料研究機構 (茨城県つくば市千現 1-2-1)

材の検討, 不純物の添加などを施してきた⁽¹⁰⁾. また, センサー出力およびセンサー温度の外部ヒーターに対する熱応答性について, 全長 800 mm のロング MgB₂ センサーの良好な結果を報告した⁽¹²⁾. さらに, これまでに, センサー長を変えた場合のセンサー温度分布および有効液面検知長さについても明らかにした⁽¹³⁾.

現在, 船用大型液体水素タンクに搭載する液面センサーの開発を目指し, センサーの長尺化の研究を行っている. しかし, 実用化において非常に重要なセンサー長を変えた場合の外部ヒーターに対するセンサー出力およびセンサー温度の熱応答性は不明である. また, 液面位置の違いによる熱応答性についても不明である.

そこで, 本研究では, 全長 200 mm のショート MgB₂ センサーを対象とし, ヒーターを入力してからセンサー出力およびセンサー温度が定常状態になるまでの時間を調べ, 先の全長 800 mm センサーの結果と比較, 検討した.

2. 外部加熱型電気抵抗式 MgB₂ 液面センサー

外部加熱型電気抵抗式 MgB₂ 液面センサーに用いた MgB₂ 線は液体水素中において超伝導状態であるが, 液面より上部は常伝導状態となり任意の抵抗値を示す. すなわち, 液面高さによってセンサー全体の抵抗値が変化するので, センサー全体の抵抗値を測定することで液面位置を求めることができる. しかし, 蒸発ガスによって気相部のセンサーが冷却されて一部が超伝導状態となるため, 外部加熱型では外部ヒーターを巻き付けてセンサーを加熱する.

本研究で用いた MgB₂ 線材の抵抗値と温度の関係を Fig. 1 に, 線材の特性を Table 1 に示す. Fig. 1 に示すように, センサーの電気抵抗値の温度依存性は約 34 K 以上で非常に小さい. また, Table 1 に, 今回用いた線材の特性を示す. 線材は Powder-in-tube 法ベースの In-situ 法で作製し, 873.15 K×1 hr 焼成, 添加物として SiC を 10% 添加した. シース材は 7Cu-3Ni を使用した. なお, 外部ヒーターとして線径 0.2 mm のマンガン線線を 2 mm 間隔で螺旋状に巻き付けた.

3. 実験装置および実験方法

3.1 実験装置

Fig. 2 に本実験で用いたクライオスタットを示す. クライオスタットは全高約 1200 mm, 断熱真空槽, 液体窒素槽, 液体水素槽, サンプル槽で構成されている. Fig. 3 はセンサーと熱電対の取り付け状況を示す. 熱電対はセンサーに 4 箇所取り付けられており, 一番上の 200 mm の位置から 40 mm 間隔で熱電対①から

Fig. 1 Temperature dependence of resistance per unit length of MgB₂ wire.

Table 1 Properties of fabricated MgB₂ wire.

Heat treatment temperature	873.15K
$T_{c\text{on}}$	33.79 K
$T_{c\text{off}}$	32.08 K
ΔT_c	1.71 K
R_{on}	5.01 Ω/m
dR/dT	2.01E-03 $\Omega/(\text{m} \cdot \text{K})$
Diameter	0.32 mm
Total length	200 mm

熱電対④まで取り付けられている. センサーと熱電対は糸で固定している. Fig. 4 に計測システムを示す. 計測システムは, クライオスタット, MgB₂ センサー, 金+0.07%鉄対クロメル温度計 (岩谷瓦斯株式会社製), デジタル圧力センサー (長野計器社製; KJ16 圧力トランスミッター), センサー測定電流用の定電流電源 (ADVANTEST 社製; R6142), 外部ヒーター用定電流電源 (菊水電子工業社製; PAK35-30A), データロガー (KEYENCE 社製; NR-600) で構成されている. なお, データロガーは, ひずみ計測ユニット (KEYENCE 社製; NR-ST04) ×2, 高速アナログ計測ユニット (KEYENCE 社製; NR-HA08), 高精度温度電圧計測ユニット (KEYENCE 社製; NR-TH08) で構成されている. また, データロガーを遠隔で操作するための PC (Dell 社製; DIMENTION 3000), 光学観測窓から液面を観測するための CCD カメラ (東芝テリー株式会社製; CS3960DCL), サンプル槽内部を照らす光源の LED Light で構成されている. データロガーのサンプリング周期は 10 ms とした. なお, 電気機器はすべて袋で覆い, 中に窒素ガスを流し続け, 防爆対策とした. Fig. 5 に光学観測窓から見たセンサーの写真を示す.

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 3 Schematic diagram of enlarged sample space.

3.2 実験方法

実験手順は次のとおりである。

MgB_2 センサーが取り付けられたプローブをクライオスタットに取り付けた後、断熱真空槽、液体水素槽、サンプル槽を真空引きし、その後、液体水素槽およびサンプル槽を液体窒素で予冷した。予冷後、再び液体水素槽およびサンプル槽を真空引きし、ヘリウムガス置換を行った後、液体水素槽およびサンプル槽に液体水素を充填した。サンプル槽へ液体水素槽から液体水素を移送した後、測定電流としてセンサーに 10 mA の電流を流した。

実験は、外部ヒーター入力値を 3 W, 6 W, 9 W, 12 W, 15 W の値に設定し、液面位置が 20 mm, 60 mm, 100 mm, 140 mm において、ヒーターを瞬間的に入力してから、センサー出力電圧および 4 箇所の MgB_2 センサーに取り付けた熱電対の温度がそれぞれ一定になるまでの時間を計測した。

Fig. 4 Measurement system.

Fig. 5 Photograph of MgB_2 sensor seen from optical window.

4. 実験結果

4.1 センサー出力およびセンサー温度の熱応答性

Fig. 6, Fig. 7 に液面位置が 100 mm で、ヒーター入力値 3 W に対しヒーターを入力してからセンサー出力およびセンサー温度の時間変化を示す。なお、表示の都合上、データを適時間引いている。Fig. 6, Fig. 7 より、ヒーター入力値が一定になるまでの時間は 0.11 秒、センサー出力が定常状態になるまでの時間は 0.70 秒で、ヒーターに対してセンサー出力は 0.59 秒以内で応答している。また、センサー温度が定常状態になるまでの時間は、最も遅い熱電対①が 3.8 秒でありセンサー出力の応答時間に比べて遅い。

次に、Fig. 8, Fig. 9 に液面位置が 100 mm で、ヒーター入力値 9 W に対しヒーターを入力してからセンサー出力およびセンサー温度の時間変化を示す。

Fig. 8 より、ヒーター入力値が一定になるまでの時間は 0.11 秒、センサー出力の応答時間は 0.23 秒で、ヒーターに対してセンサー出力は 0.12 秒以内で応答している。これらの結果は、ヒーター入力値 6 W 以上ではほぼ同様の傾向で、6 W では 0.14 秒以内、12 W で

Fig. 6 Time chart of output voltage at a heater input of 3 W with a liquid level of 100 mm.

Fig. 8 Time chart of output voltage at a heater input of 9 W with a liquid level of 100 mm.

Fig. 7 Time chart of temperature at a heater input of 3 W with a liquid level of 100 mm.

Fig. 9 Time chart of temperature at a heater input of 9 W with a liquid level of 100 mm.

は 0.12 秒以内であった。すなわち、ヒーター入力値 6 W 以上では、応答時間が非常に早いことが分かる。

一方、Fig. 9 に示すセンサー温度が定常状態になるまでの時間は、最も遅い熱電対①が 5.8 秒であり、センサー温度の応答時間に関しては、どのヒーター入力値においても同様の結果であった。Fig. 1 に示したように、これらの結果はセンサーの電気抵抗値の温度依存性が小さいことを表している。すなわち、センサー温度の上昇にも関わらず、センサー出力の値はほぼ一定である。なお、Fig. 7 および Fig. 9 において、液面より最も近い熱電対③とそれより 40 mm 上の熱電対②の温度は逆転した。これは実験の都合上、プローブを上げ下げして液面位置を変化させたため、ちょうど熱電対②がサンプル槽より少し上の細い管の中に位置し、冷却ガスの効果を大きく受けたためと考えられる。

4.2 各ヒーター入力値における液面位置の違いによるセンサー出力の熱応答性

各ヒーター入力値に対する液面位置の違いによるセンサー出力の熱応答性の結果を Fig. 10, Fig. 11, Fig.

Fig. 10 Time chart of output voltage at a heater input of 3 W as a parameter of liquid level.

12 に示す。ヒーター入力値 3 W においては、Fig. 10 より液面位置の違いによりやや応答時間にばらつきがあり、平均 0.6 秒で応答していた。これは、ヒーター入力値 3 W では液面上部のセンサーへの加熱効果がやや弱いためと考えられる。Fig. 11 に示すヒーター入力値 6 W ではどの液面位置においても応答時間に差はほとんどなく、平均 0.35 秒で応答していた。また、

Fig. 11 Time chart of output voltage at a heater input of 6 W as a parameter of liquid level.

Fig. 13 Time chart of output voltage with a liquid level of 20 mm as a parameter of heater input.

Fig. 12 Time chart of output voltage at a heater input of 9 W as a parameter of liquid level.

Fig. 14 Time chart of output voltage with a liquid level of 140 mm as a parameter of heater input.

Fig. 12 に示すヒーター入力値 9 W では平均 0.28 秒で応答していた。なお、ヒーター入力値 6 W 以上では同様の傾向を示し、12 W では平均 0.28 秒、15 W では平均 0.28 秒で応答していた。すなわち、ヒーター入力値 6 W 以上では、液面上部のセンサーへの加熱効果が大きく、どの液面位置にも関わらず、効率よくセンサーを加熱出来ていたと考えられる。

4.3 各液面位置におけるヒーター入力値の違いによるセンサー出力の熱応答性

各液面位置に対するヒーター入力値の違いによるセンサー出力の応答時間の結果を Fig. 13 および Fig. 14 に示す。

Fig. 13 に示す液面が最も低い 20 mm の場合、ヒーター入力値 3 W ではセンサー出力は 0.53 秒で応答していたのに対し、6 W では 0.35 秒、9 W では 0.30 秒となっており、ヒーター入力値の増加に伴って応答速度が速くなっていた。

一方、Fig. 14 に示す液面が 140 mm の場合、ヒーター入力値 3 W では 0.44 秒、6 W では 0.40 秒、9 W では 0.33 秒、12 W では 0.32 秒、15 W では 0.28 秒

となっており、9 W 以上ではその応答時間に差は認められなかった。液面位置が 60 mm や 100 mm においても同様の傾向あり、液面位置が 60 mm の場合、ヒーター入力値 3 W では 0.73 秒、ヒーター入力値が 6 W では 0.30 秒、ヒーター入力値 9 W では 0.27 秒、また液面位置が 100 mm の場合、ヒーター入力値 3 W では 0.70 秒、ヒーター入力値 6 W では 0.35 秒、ヒーター入力値 9 W では 0.23 秒、ヒーター入力値 12 W では 0.23 秒であった。すなわち、ヒーター入力値 9 W まではヒーター入力量の増加に伴い応答時間は早くなったが、それ以上ではあまり効果がなかった。

4.4 長尺センサーとの比較

センサーの応答性能にセンサー長の依存性があるかどうか検証するため、前報で報告した全長 800 mm センサーとの比較を行った。Fig. 15, Fig. 16 にその比較結果を示す。

Fig. 15 および Fig. 16 の結果によれば、いずれのヒーター入力値においても、センサー出力が定常状態になるまでの時間はセンサー長によってほとんど変わらなかった。これは、ヒーター入力値 6 W、12 W に

Fig. 15 Time chart of output voltage at a heater input of 3 W as a parameter of sensor length.

Fig. 16 Time chart of output voltage at a heater input of 9 W as a parameter of sensor length.

いても同様であった。従って、センサーの応答性能にセンサー長依存性がないものと考えられる。

センサー長依存性がない理由は、次のように説明できる。液面上部のセンサーは蒸発ガスによって冷却され、超伝導状態となっていたが、ヒーターを入力することで常伝導状態になったと考えられる。すなわち、センサーの応答時間は液面上部のセンサーが超伝導状態から常伝導状態になるまでの時間であり、従って、センサー長はセンサーの応答時間に大きく影響しないものと考えられる。

5. まとめ

外部加熱型電気抵抗式 MgB₂ 液面センサーのセンサー長を変えた場合の熱応答性を明らかにするため、ヒーター入力値および液面位置をパラメータとして、外部ヒーターに対するセンサー出力およびセンサー温度の応答時間について検討した。主な結果をまとめると次のようになる。

- (1) センサー出力の応答時間はセンサー温度の応答時間に比べて非常に短い。また、センサー温度の応答時間はヒーター入力値に依存しない。

- (2) センサー出力の応答時間はセンサー長および液面位置に依存しない。
- (3) センサー出力の応答時間はヒーター入力値 6 W 以上で良好である。なお、航海中など液面が揺動する場合、最も応答性の良いヒーター入力値 9 W を使用することが望ましい。
- (4) 液面が比較的揺動しないような場合、ヒーター入力値は 6 W で十分である。ヒーター入力値を抑え、かつ安定して液面検知を行うためにもヒーター入力最適値は 6 W である。

謝辞

本研究の一部に対して、科学研究費挑戦的萌芽研究(23656550)および基盤研究 A (24246143)の援助を受けました。ここに謝意を表します。

参考文献

- (1) 伊藤直次, 水素製造・貯蔵輸送と反応分離膜 (2008), 日刊工業新聞社
- (2) World Energy Network; 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術研究開発成果報告書(1998)
- (3) C. Haberstroh and G. Zick, Adv. Cryo. Eng. 51 (2006), 679-684
- (4) C. Haberstroh and G. Dehn and D. Kirsten, Proc. Cryo Prague 2006 51, (2007) 357-360
- (5) K. Kajikawa, et al, International Cryogenic Engineering Conference / International Cryogenic Materials Conference-22 Seoul (2009), 425-430
- (6) 戸町恭平ら, 低温工学 44 (2009), 366-372
- (7) M. Takeda, Y. Matsuno, I. Kodama, and H. Kumakura, Adv. Cryo. Eng. 53 (2008), 933-939
- (8) M. Takeda, Y. Matsuno, I. Kodama, H. Kumakura, and C. Kazama, IEEE Trans. Appl. Supercond. 19 (2009), 764-767
- (9) M. Takeda, S. Yagi, Y. Matsuno, I. Kodama, S. Fujikawa, H. Kumakura, and T. Kuroda, Adv. Cryo. Eng. 55 (2010), 311-318
- (10) 松野優, 児玉格, 藤川静一, 武田実, 熊倉浩明, 黒田恒生, 第 79 回 2008 年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集 (2008), 58
- (11) M. Takeda, S. Fujikawa, Y. Matsuno, K. Maekawa, T. Kuroda and H. Kumakura, Proceedings of ICEC24-ICMC 2012 (2013),

311-314

- (12) K. Maekawa, M. Takeda, Y. Matsuno, S. Fujikawa, T. Kuroda and H. Kumakura, Proceedings of ICEC24-ICMC 2012 (2013), 59-62
- (13) 前川一真, 武田実, 松野優, 藤川静一, 黒田恒生, 熊倉浩明, 低温工学 49 (2014), 69-75