極低温用高分子材料を求めて

野口卓也

Takuya Noguchi, 電子技術総合研究所

1. は し が き

極低温用材料の研究は、米国では、宇宙開発のための材料研究として精力的になされ、次いで超電導関係の研究がなされてきた。これに対して、日本では超電導機器の開発のために新しく着手された感が強い。

いままで、極低温を対象とした金属材料¹⁾、絶縁材料^{2),3)}、材料試験法⁴⁾などについての解説があり、また“Mechanical, thermal and electrical properties of selected polymers”⁵⁾などのデータ集もある。これらは、極低温における材料の性質に関するものであるが、本展望では高分子材料を使用する立場から、“極低温においてどんな特性が要求されるか”を主として述べる。

ここでは個々の場合についてでなく、全体について考えたい。個々の場合については参考文献をみられたい。

2. 本論での極低温の定義

サイエンスとしては、どこまで絶対零度に迫れるかが問題の一つなので、限りなく絶対零度に近づくことが極低温のテーマであり、今日 10^{-6} K 以下を目指している。しかし、エンジニアリングの立場における極低温とは、実用化の対象となる機器の動作温度のうち最も低い温度を意味する。今日では、それは超電導機器⁶⁾の動作温度で 5 K 付近である。次に低いのが、ロケットエンジン⁷⁾の燃料である液体水素の温度 (1 atm, 20 K) である。実際の低温工業は、鉄鋼業方面で大量に用いられる酸素を得るための空気分離⁸⁾である。このとき、液体酸素 (1 atm, 90 K) と液体窒素 (1 atm, 77 K) ができる。後者は、食品冷凍、土壌凍結などに用いられる。

液体窒素程度の低温液体の場合は、水のようにバケツにためることができる。しかし、液体ヘリウム (1 atm, 4.2 K) や液体水素の極低温液体の潜熱は極め

て小さいので、これを入れる容器は特に高い断熱性を要する。したがって、本論では、それを得るのに特別の技術を要する温度を極低温といい、5~20 K を指すことにする。

3. 本論で対象とする機器

液体水素を用いる極低温機器としては、宇宙開発用のロケットエンジン⁷⁾があり、そのための液体水素製造、輸送、貯蔵などの機器も必要となる。ヘリウムを用いた極低温機器には、宇宙通信用の低雑音増幅器⁹⁾や天体観測用の赤外線検知器¹⁰⁾などがあるが、超電導機器が主である。

超電導現象には、温度、磁界、電流に関して臨界値があって、どれか一つが、これらの値を超すと、超電導状態はこわれてしまう。今日では、臨界温度が 20 K 付近のものもあるが、エンジニアリングの対象としての動作温度¹¹⁾は、まだ 10 K 以下である。

超電導現象の利用としては、従来機器の導体の部分を超電導導体に置き替える場合と、スイッチング素子の部分を超電導導体を利用したジョセフソン素子に置き替える場合とが考えられる。前者は主として、電力機器⁶⁾を、後者は計算機¹²⁾を対象としている。

以上の機器の中で、高分子材料が主として問題となるのは超電導電力機器においてである。そこで本論では、これを主対象とする。

4. 材料の発展段階

合成高分子材料も、合成超電導材料も、天然にない

野口卓也 電子技術総合研究所 (305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4) 極限技術部高エネルギー研究室・主任研究官 工博 昭和 39 年東北大学大学院修士課程修了。同年電気試験所 (現電総研) 入所、現在に至る。44 年 9 月から 1 年間カラム研究所にて研究。専門は高電圧、絶縁技術、現在は超電導送電の研究に従事。
<趣味>囲碁, ダンス。

という意味で同じく画期的である。しかも、前者は絶縁材料に、後者は導体材料に、同じく大きなインパクトを与えた。また、絶縁体と導体は電力機器の両輪であるので、ここではこれらについて、材料の面からみた発展を比較する。

材料は、初め天然のものを、そして技術の進歩とともに少し加工したものをを用いた（幼少年期）。ここまでは、技術の進歩だけである。さらに高度の材料を製作するには、技術の他に科学の力も必要となる。超電導では、その科学は量子論であり、Bardeen-Cooper-Schrieffer (1972 年ノーベル賞) によって BCS 理論が作られ、高分子材料では Staudinger (1953 年ノーベル賞) らによって、高分子化学が体系化された。この科学と技術の協力によって製作されたものでも、初めは高価で、実験室や軍需品に用いられたにすぎない（青年期の前半）。超電導現象は、1911 年に発見されたのであるが、実用化の対象となるようなものはなかなか発見されず、その芽は 1957 年の Nb₃Sn の出現まで待たなければならなかった。しかし、今日においても、まだ実用化された超電導機器は少なく、青年期の前半にとどまっている。それは主として、超電導導体の動作温度が低すぎるためであり、いま一つの革新が期待される場所である。合成高分子材料の場合、初めてベークライトが製造されたのは 1907 年であるが、これはすぐ工業化された（青年期後半）。そして第二次大戦中からアメリカで石油化学工業が発展し、戦後世界的になり、プラスチックは大衆に親しみ深いものとなった（壮年期前半）。そしてさらに発展し、替わるところは、軌拗に可能な限りプラスチックに替わり、生活に革命的变化をもたらした（壮年期後半）。

表 1 材料の発達段階

	幼少年期 (天然・ 半合成)	青年期 (高加工度 材の使用)	壮年期 (高加工度材 の大衆化)
導電材料	～1960年 銅や銅合金	1960年～ 1957年Nb ₃ Sn 超電導物理	いつに なるか？
絶縁材料	～1910年 紙, 布, ゴム	1910～1950年 1907年ベーク ライト 高分子化学	1950年～ プラスチック 時代 石油化学

以上をまとめると表 1 のようになる。

超電導材料は、歴史が浅いために、素材から線材の設計、製造、評価法まで、すべて新しく開発される必要があった。しかし、高分子材料は、すでに有用なものが数多くあったので、電気機器の分野では、既存材料のうちから適当な材料を選択してきただけであった。つまり、その選択（評価）方法の開発に主力が注がれてきた。もちろん、電気材料は、他の工業材料に比して、性能として要求される事項は厳しいので、単に既存のものを流用するわけではなく、種々の改良がなされてきたのは当然である。しかし、技術の進歩とともに、後述するように、高分子材料も過酷な環境で用いられることが要請され、単に既存のものを改良するだけでなく、新しい材料の開発も必要となろう。

5. 高分子材料の用途

高分子材料の用途の一つは、絶縁材料としてである。絶縁の第一の役目は、二つの異なるポテンシャルを維持することであり、ポテンシャルとして電位、温度、圧力をとればそれぞれ電気絶縁^{2), 3)}、熱絶縁^{13), 14)}、

表 2 極低温用構造材の熱的、機械的特性¹⁸⁾

Material	Temperature Region (K)	Density ρ (g·cm ⁻³)	Tensile Strength σ (kg·mm ⁻²)	Average Thermal Conductivity $\bar{k}$ (mW·cm ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\sigma/\bar{k}$	$\sigma/\rho\bar{k}$
Carbon-Fiber Reinforced Plastics, CFRP-T60	300～77	1.5	123.5	27.2	4.5	3.0
	77～4.2		107.1	1.5	71.4	47.6
Carbon-Fiber Reinforced Plastics, CFRP-N	300～77	1.54	91.3	13.1	7.0	4.5
	77～4.2		90.4	3.3	27.4	17.8
Glass-Fiber Reinforced Plastics, GFRP-P	300～77	2.0	84.2	8.0	10.5	5.3
	77～4.2		99.8	2.9	34.4	17.2
Glass-Fiber Reinforced Plastics, GFRP-K	300～77	1.9	7.2	4.0	1.8	0.9
	77～4.2		15.0	3.8	3.9	2.1
Stainless Steel, SUS316	300～77	8.03	23	107	0.22	0.03
	77～4.2		49	50	0.98	0.12
Titanium Alloy, Ti-5Al-2.5Sn ELI	300～77	4.46	72	60	1.2	0.27
	77～4.2		124	35	3.5	0.79

表3 超電導電力機器の分類

具 体 例	
磁界を直接利用する機器	MHD 発電用 ¹⁶⁾ , 核融合炉用 ¹⁷⁾ , 磁気浮上式鉄道用 ¹⁸⁾ , 発電機用 ¹⁹⁾ , 変圧器 ²⁰⁾ などのマグネットないしはコイル
上に属さない機器	超電導ケーブル

圧力絶縁(シール)⁶⁾となる。超電導電力機器では、極低温を利用するので、室温からの熱絶縁が、また電気機器であるので電気絶縁が、それぞれ必要となる。また、真空断熱や冷媒として高気圧ヘリウム(5~15 atm)を利用する場合があるので、圧力シールも重要である。絶縁の第二の役目は、酸素や湿気などによる素子、部品などの劣化を防止するために、これらを覆って、ふんい気から絶縁することである。しかし、極低温冷媒のヘリウムは不活性なので、その心配はない。ただし、ヘリウムが機器に供給されるまでは空気にはさらされる。

高分子材料は、また構造(骨格、基盤、支持、スペーサー、モールド)材の役もするので、電流による力や熱収縮力が作用するときには、それにも耐えなければならない。

この他にも、高分子材料には電子材料としての用途などいろいろあるが、ここでは電力機器を対象とするので、絶縁材や構造材として、どのような要請があるかを以下で概観する。

6. 断熱容器(クライオスタット)

超電導機器は、すべて断熱容器の中にセットされる。現在、よい断熱方式は、真空にして気体による熱伝導を抑え、かつ多数の金属シートで輻射による熱伝導を抑える方法である¹⁴⁾。この場合、輻射シールドやその間のスペーサーに高分子材料が用いられる。また、低温機器では、低温部を室温部で支持する、いわゆる断熱支持体が必要である。この場合、断熱特性の他に機械的強度も問題となる。いま支持体の熱伝導率を $\bar{k}$ 、降伏強さを σ とすると、熱侵入量を減少させるには $\sigma/\bar{k}$ の大きい材料が望ましい。表2より各種の繊維強化プラスチック(FRP)はかなり大きい $\sigma/\bar{k}$ を持つことがわかる。

クライオスタットは耐衝撃性が必要なため一般に金属製のものが用いられてきた。しかし、軽さや非導電性が要求されるときは、FRP製¹⁵⁾が望ましい。例えば、衛星に搭載する場合は軽量であることが必要であり、パルスマグネットの場合には、パルス電流による渦電流損が生じないように、絶縁性であることが必要である。この場合、FRPに対して、ヘリウムガスの

透過、表面からのガス放出、外圧容器としての強度などが問題となる。

7. 超電導電力機器

超電導電力機器は、超電導コイルあるいはマグネットで発生させた磁界を直接利用するものと、そうでないものとに分けることができる。ほとんどのものが前者に属し、後者は今のところ超電導ケーブル程度である(表3)。

超電導電力機器において、高分子材料は、次のような環境で使用される。

- (イ) 極低温(5K)
- (ロ) 高電界(10 kVmm^{-1})
- (ハ) 高磁界(10^7 ATm^{-1})
- (ニ) 放射線照射(速中性子 10^{18} ncm^{-2} , γ 線 10^8 rad)

例えば、超電導ケーブルの場合、主に問題となる環境因子は(イ)、(ロ)であり、MHD(magnetohydrodynamic)発電用マグネットの場合は(イ)、(ハ)であり、核融合用マグネットの場合は(イ)、(ハ)、(ニ)である。使用環境が多く環境因子から成るほど、高分子材料に要求される性能は厳しくなる。

7-1. 熱的性質

室温から液体ヘリウム温度にまで冷却した場合、一

図1 比誘電率の温度依存性²⁶⁾

般の金属導体の熱収縮は 0.2~0.5% であるが、高分子材料の場合 1% を超すものが多い。収縮率の差による熱応力が生じないようにするためには、高分子材料の収縮率を導体のそれに等しくするとよい。そのためには、熱収縮の小さい材料（シリカ、石英、炭酸カルシウムなど）の粉末をエポキシ樹脂などの高分子材料に充てんすることが行なわれており、超電導線やステンレスと同じ熱収縮率のものが作られている²¹⁾。

電気絶縁材、構造材として用いられるときは、冷却や熱応力の面から熱伝導率は大きい方がよい場合がある。そのためには、やはり粉末や繊維を入れることが行なわれている。このように、熱収縮率や熱伝導率の制御はできるが、そうすることによって、例えば粉末充てん材によって、機械的強度などの他の性質をそこなうことがあってはならない。

7-2. 電気的性質²⁾

超電導電力機器の中では、超電導電力ケーブルの使用電圧 (77 kV, 154 kV, 275 kV など) が最も高い。一般の高分子材料自身の絶縁破壊耐力は 100 kVmm⁻¹ 程度以上であるが、実際の絶縁システムは構造が複雑であり、耐圧はこれより小さくなる。ケーブルの設計電界は 10~20 kVmm⁻¹ 程度である。

テープ巻き超電導ケーブルのように、絶縁システムが高分子テープとヘリウムとから成る場合、ヘリウムの電界分担が大きくならないように、これらの誘電率は等しいのが好ましい。しかし、現在のところ、高分子材料の比誘電率は 2~3 である (図 1)。これに対してヘリウムは 1 と小さいので、ヘリウムの方に強い電界がかかり、部分破壊が生じやすいのが問題となっ

図 2 誘電体損の温度依存性 (75 Hz)²⁶⁾
記号は図 1 と同じ

PET: Polyethyleneterephthalate
PPMI: Polypyromellitimide

図 3 抗張力の温度依存性⁵⁾

図 4 圧縮試験の破断応力のひずみ速度依存性²³⁾

ている。つまり、誘電率のより小さい高分子材料が望まれている。

絶縁物に交流電圧が印加されると、誘電体損が生ずる。せっかく、超電導導体を用いて導体損を小さくしても、これが大きくては意味がない。最も大規模に超電導ケーブルを研究しているブルックヘブン国立研究所²²⁾では、送電電圧 138 kV で誘電正接 $\tan \delta = 2 \times 10^{-5}$ を目標にしている。ポリエチレン、ポリプロピレンなどは、この目標に達している (図 2)。

以上より、絶縁耐圧が無限で、誘電率が 1 で、誘電体損が零である絶縁材料が理想的である。

7-3. 機械的性質

マグネットの蓄積エネルギーが大きくなるにつれて、電流による力も大きくなってきた。磁界が 10⁷ ATm⁻¹ となるような電流が流れたときの力は 600 kgcm⁻² ぐらいである。これによりコンポーネントには圧縮力と張力が作用する。一般に高分子材料は温度が下がるほど抗張力は増加し (図 3)、また圧縮試験の破断応力は引張り試験のそれよりも著しく大きい。

したがって、 600 kgcm^{-2} 程度の圧縮力に対しては、一般には高分子材料は耐えうる。問題は、図 4, 5 からわかるように、ひずみ速度が大きくなると弱くなることや、低温になると、破壊時の伸びが極端に小さくなることである。

核融合用のパルスマグネットは約 100 秒間に 1 回の割で励磁されるので、炉の寿命を 20 年間として 5×10^8 回の励磁が行なわれる。つまり、絶縁材料には、これだけの繰返し応力が作用することになる。低温における疲労試験の例は極めて少ないが、一例を図 6 に示した。図 4, 6 から、材料の機械的強度は温度に対して一様な関係ではない。

7-4. 放射線耐力

核融合用のマグネットの受ける放射線の量は、炉の寿命を 20 年として、速中性子 10^{18} ncm^{-2} 、 γ 線 10^8 rad と見積られている。したがって、安全性などを考えて、これより二桁程度大きい耐力をもつ材料が必要である。現在、このような強力な照射のできる（放射）線源はないので、原子炉照射を用いている。放射線照射についての研究は、これまで室温・空気中という条件のものであり、極低温・ヘリウムふんい気中のものはまだ少ない。

図 7 には、液体ヘリウム温度で圧縮試験を行なった場合の未照射および $1.1 \times 10^9 \text{ rad}$ の吸収線量における破断応力が示してある。エポキシ樹脂では、照射によって破断応力が約 30~40% 減少しているが、繊維強化は耐照射性に極めて有効であることがわかる。ただし、この種の実験は、吸収線量の総和が 10^9 rad 程度であるから、今後これ以上の高い照射量での実験が

TFE : Polytetrafluoroethylene
FEP : Copolymer of TFE with hexafluoropropylene
CTFE : Polychlorotrifluoroethylene

図 5 伸びの温度依存性⁵⁾

図 6 エポキシ樹脂の応力振幅対疲労寿命²⁴⁾

望まれている。

7-5. その他の必要条件

機器は、製造、輸送、組み立てののち、使用される。上述の環境は、使用時の環境であるから、使用のときに高分子材料に要求される条件である。実際には、この他に製造、輸送、組み立てのときに要求される条件も重要である。例えば、材料の製造やそれを成形するに要するコストが高くないという条件などが要求される。これらの条件も同じく重要であるが、本論では、与えられた題名を狭義に解釈して、環境に適合するための条件についてのみ論じた。

8. おわりに

科学技術の進歩とともに、材料は過酷な環境下でも使用される。高分子材料もその例外ではない。したがって、この環境にいかに対応させるかが大きな課題になっている。これに対処するには、単なる高分子材料では、現在のところ不十分なところがある。しかし、高分子材料は、成形性、軽量性、電気絶縁性、熱絶縁性に極めて優れているので、これを利用する方向に進んでいる。つまり、この長所を生かしながら、短所を補うために、高分子材料に強化材、充てん材などの

図 7 破断応力に及ぼす放射線照射効果²⁵⁾

副資材を組み合わせ、改良を試みている。

上述した過酷な複合環境での実験は、費用、時間、労力がかかるので、実験例が少なく、今後より一層のデータ蓄積の努力が望まれている。

文 献

本論の内容は広範囲なので、どんな論文がどこに出ているかを知るとは、大変な労力を要する。そのためには、“極低温データ・ブック・ガイド”〔柳井正誼；低温工学，12 [3] 109 (1977)〕は大変役立つ。本論の読者としては専門でない方が圧倒的に多いと思われるので、なるべく研究論文でなく，“解説”を参考文献にあげた。また、いろいろの雑誌から引用すると、参考にするとき不便であるので、ここでは、できるだけ“低温工学”から引用した。

- 1) 津谷和男：低温工学，11 [4] 149 (1976)
 - 2) 石井 格，野口卓也：同上，10 [5] 161 (1975)
 - 3) 西嶋茂宏，岡田東一：同上，14 [3] 99 (1979)
 - 4) 津谷和男：同上，12 [6] 215 (1977)
 - 5) R.P. Reed, R.E. Schramm, A.F. Clark: *Cryogenics*, 13 [Feb.] 67 (1973)
 - 6) ICEC9-ICMC 展示委員会：低温工学，17, [別冊] 5 (1982)
 - 7) 十亀英司：同上，15 [2] 84 (1980)
 - 8) 橋井一雄：同上，11 [5] 201 (1976)
 - 9) 塩谷 光：同上，17 [5] 275 (1982)
 - 10) 村上正秀：同上，17 [2] 65 (1982)
 - 11) 福山秀敏：同上，17 [3] 143 (1982)
 - 12) 蓮尾信也：同上，16 [1] 1 (1981)
 - 13) 川手剛雄，堀内健文，園井英一，多井 勉：同上，14 [4] 164 (1979)
 - 14) 稲井信彦：同上，13 [2] 53 (1977)
 - 15) 低温工学，17 [6]，強化プラスチック製クライオスタット，住友 (p. 322)，東芝 (p. 326)，ほくさん (p. 332)
 - 16) 梅田政一：低温工学，13 [4] 187 (1978)
 - 17) 等々力達：同上，9 [5] 209 (1974)
 - 18) 浮上式鉄道の超電導極低温技術特集，同上，16 [5] 255 (1981)
 - 19) 岩本雅民：同上，16 [2] 69 (1981)
 - 20) 堤 泰行，乾 芳彰，坂元 健：同上，11 [3] 95 (1976)
 - 21) 石橋健二，小林次雄，工藤 昇，小林嶺夫：同上，15 [6] 349 (1980)
 - 22) 石井 格：同上，16 [6] 357 (1981)
 - 23) 西嶋茂宏，岡田東一：同上，14 [3] 111 (1979)
 - 24) 上田真三，西嶋茂宏，岡田東一：同上，16 [6] 315 (1981)
 - 25) 加藤輝雄，高村三郎：同上，13 [5] 243 (1978)，14 [4] 179 (1979)；15 [3] 173 (1980)
 - 26) M.J. Chant: *Cryogenics*, 7, 351 (1967)
-
- (341 頁より続く)
- 16) G. Capaccio, I.M. Ward: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 1107 (1982)
 - 17) W.N. Taylar, E.S. Clark: *Polym. Eng. Sci.*, 18, 518 (1978)
 - 18) D. Acierro, F.P. Lamantia, G. Pdizzotti, G.C. Alfonso, A. Cefferi: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 15, 323 (1977)
 - 19) H. Kiho, K. Asai: *J. Macromol. Sci.-phys.*, in press
 - 20) T. Kunugi, I. Akiyama, M. Hashimoto: *Polymer*, 23, 1193 (1982)
 - 21) N.E. Weeks, R.S. Porter: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 13, 2049 (1975)
 - 22) P.D. Griswold, R.S. Porter, C.R. Desper, R.J. Farris: *Polym. Eng. Sci.*, 18, 537 (1978)
 - 23) B. Appelt, R.S. Porter: *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 2841 (1981)
 - 24) P.S. Hope, A. Richardson, I.M. Ward: *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 2879 (1981)
 - 25) P. Smith, P.J. Lemstra, B. Klab, A.J. Pennings: *Polym. Bull.*, 1, 733 (1979)
 - 26) B. Kalb, A.J. Pennings: *J. Mater. Sci.*, 15, 2584 (1980)
 - 27) J. de Boer, A.J. Pennings: *Polym. Bull.*, 2, 309 (1982)
 - 28) W. Wu, W.B. Black: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 18, 751 (1980)
 - 29) L. Fischer, R. Haschberger, A. Ziegeldorf, W. Ruland: *Colloid Polym. Sci.*, 260, 174 (1982)
 - 30) J.C.M. Torfs, A.J. Pennings: *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 303 (1981)
 - 31) A. Blumstein: *Liquid Crystalline Order in Polymers*, Academic Press (1978)
 - 32) S.R. Allen, A.G. Filipov, R.J. Farris, E.L. Thomas, C.P. Wong, G.C. Berry, E.C. Chenevey: *Macromolecules*, 14, 1135 (1981)
 - 33) S.R. Allen, A.G. Filipov, R.J. Farris, E.L. Thomas: *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 291 (1981)
 - 34) W.W. Adams, T.E. Helminiak, A. Viswanathan, W.F. Hwang, D.R. Wiff: *IUPAC Macro 82 Preprint*, (1982) p 827, p 828
 - 35) T. Kajiyama, T. Oono, F. Kumamaru, M. Takayanagi: *Polym. Compos.*, 4, 135, 141 (1983)
 - 36) 甲斐 丘，梶山千里，高柳素夫：高分子論文集，39, 441 (1982)