

## 液体水素用液位センサに要求されるニホウ化マグネシウム超伝導線材の特性

柁川, 一弘  
九州大学大学院システム情報科学研究院超伝導科学部門

戸町, 恭平  
九州大学大学院システム情報科学府電気電子システム工学専攻 : 修士課程

田中, 和英  
九州大学大学院システム情報科学府電気電子システム工学専攻 : 博士後期課程

船木, 和夫  
九州大学大学院システム情報科学研究院超伝導科学部門

<https://doi.org/10.15017/1517958>

---

出版情報 : 九州大学大学院システム情報科学紀要. 14 (1), pp.25-30, 2009-03-26. 九州大学大学院システム情報科学研究院  
バージョン :  
権利関係 :

# 液体水素用液位センサに要求される二ホウ化マグネシウム超伝導線材の特性

柁川 一弘\* · 戸町 恭平\*\* · 田中 和英\*\*\* · 船木 和夫\*

## Characteristics of Magnesium-Diboride Superconducting Wires Required for a Liquid Hydrogen Level Sensor

Kazuhiro KAJIKAWA, Kyohei TOMACHI, Kazuhide TANAKA and Kazuo FUNAKI

(Received December 9, 2008)

**Abstract:** Possibilities of the future society with hydrogen utilization have been discussed as one of the advanced technologies for the improvement of the energy and environmental problems in recent decades. In order to go on generating the effective energies by oxidizing the hydrogen with a fuel cell etc., it is necessary to establish the total system for producing, transporting, storing and transferring the hydrogen safely and stably. At that time, it can also be essential to use the hydrogen as a liquefied gas as well as a compressed gas. In this study, the operation of a superconducting level sensor for liquid hydrogen with a magnesium-diboride wire is numerically simulated on the basis of experimental results carried out previously. The time evolution of temperature distribution along the wire is calculated with a heat balance equation including the cooling effects of liquid hydrogen and its vaporized gas. The influences of the wire size and material properties on minimum propagating current and power consumption in the gaseous hydrogen are evaluated toward the optimal design of the level sensor.

**Keywords:** Liquid hydrogen, Superconducting level sensor, Magnesium-diboride superconductor, Metal sheath, Optimal design, Numerical simulation, Heat balance equation, finite difference method, Thermal stability, Minimum propagating current

### 1. はじめに

エネルギー問題や環境問題を是正する先進技術の1つとして、将来の水素利用社会の可能性が検討されている<sup>1,2)</sup>。燃料電池などで水素を酸化しエネルギーを得るためには、水素を安全にかつ安定的に製造・輸送・貯蔵・移送する必要があり、圧縮ガスとしてだけでなく液化ガスとして水素を利用する形態も不可欠である。つまり、体積密度が一般に小さい水素の効率的な貯蔵に関して、現行の水素自動車用ボンベの圧力として設定されている350気圧下における常温の水素の密度は、大気圧下における液体水素の密度よりもかなり小さいため、それぞれに必要な耐圧構造物と断熱真空容器を考慮しても、液体水素の方が貯蔵容積としては小さくて済む。

現在、衛星打上げ用ロケットの推進剤として液体水素が主に利用されているが、水素タンク内の液体と気化ガスの界面(液位)を判別する方法として、静電容量式や測温抵抗体が使用されてきた。しかし、静電容量式液位センサは、

水素の液相と気相の間の比誘電率にあまり違いがなく、かつ密度自身も小さいために、その使用には別の手段による再較正が必要であるという自己矛盾を含んでいる。また、上下方向にある間隔で複数個配置する測温抵抗体を用いた場合には、離散的にしか液位を知ることができず、安全率を考慮すると貴重で高付加価値を持つ液体水素燃料を無駄に使用することとなる。従って、液位を連続的にかつ高信頼度を持って測定する技術の確立が切望されている。そこで、大気圧下で約20Kの沸点を持つ液体水素の液位センサとして、約39K以下で電気抵抗がゼロとなる二ホウ化マグネシウム(MgB<sub>2</sub>)超伝導体<sup>3)</sup>の利用が考えられる。

極低温液体用の超伝導式液位センサとして、大気圧下で約4Kの沸点を持つ液体ヘリウム用のものが既に市販化されており、幅広く使用されている<sup>4)</sup>。センサの感部には超伝導転移温度(臨界温度)が約9KのNbTi合金の裸線を配置しており、その動作電流は75mAである。このような超伝導式液位センサの動作原理は、容器内に鉛直に配置した超伝導線材に適当な直流電流を通電すると、液体に浸された部分は超伝導状態のまま電圧降下がなく、気化ガス中では自己発熱で臨界温度以上に温度上昇することにより抵抗状態となる。そこで、超伝導線材の両端に発生する電圧が液位と1対1に対応し、液体と気化ガスの境界位置を判別可能となる。この液位センサの正常動作に必要な

平成20年12月9日受付

\* 超伝導科学部門

\*\* 電気電子システム工学専攻修士課程

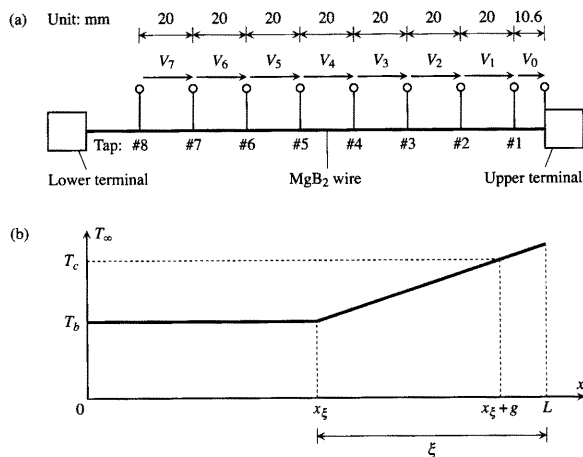
\*\*\* 電気電子システム工学専攻博士後期課程

電流値については、複合超伝導体の熱的安定性理論<sup>5,6)</sup>に基づいて、気化ガス中の最小伝播電流以上、液体中の回復電流以下に設定すれば良いことが実験的に示されている<sup>7)</sup>。我々はこれまでに、MgB<sub>2</sub>超伝導線材を用いた液体水素用液位センサを試作し、その実現可能性を実験的に検証した<sup>8)</sup>。しかし、正常動作には比較的大きな電流通電が必要であり、結果として極低温環境での消費電力も大きくなるため、その低減が実用化に向けての課題となっている。

そこで、本研究では、これまでに得られた実験結果<sup>8)</sup>を数値的に再現するプログラムコードを作成する。次に、この数値解析コードを用いて、液体水素用液位センサにおける通電電流や消費電力の低減に向けたMgB<sub>2</sub>線材の設計指針を提案する。その際、化合物であるMgB<sub>2</sub>超伝導体の線材化にはシース材が不可欠なため、このシース材の候補として考えられる複数の金属材料の物性値（特に、電気抵抗率）が液位センサの動作に与える影響についても検討する。

## 2. モデル化および数値解析方法

**Fig. 1 (a)**に、以前実施の動作確認試験<sup>8)</sup>で使用した液体水素用液位センサ試料の概略図を示す。実験に使用した試料線材は、単芯のMgB<sub>2</sub>超伝導体の周囲にCu-30wt%Ni (Cu-30Ni)合金シースを配置した構造を有し、線径 $d$ は0.3 mm、長さは200 mmである。このMgB<sub>2</sub>線材を細長いベークライトの平坦部に直線状に配置し、両端を電流端子にハンダ付けた。常伝導部伝播に伴う常伝導フロント位置を正確に把握するために、信号線の配置が測定に極力影響を与えないように考慮して、低熱伝導率の非常に細かいコンスタンタン線（線径70  $\mu$ m）から成る8つの電圧タップを20 mm間隔でMgB<sub>2</sub>線材に取り付け、上から順



**Fig. 1** (a) Schematic diagram of fabricated level sensor for liquid hydrogen with several potential taps and (b) background temperature along MgB<sub>2</sub> wire used for numerical simulation.

番に# 1 から# 8までの番号を付与した。さらに、**Fig. 1 (a)**に示すように、隣接タップ間の電圧を順に $V_1$ から $V_7$ とした。また、もう1つの電圧タップを上部電極にも取り付けており、最上部の2つのタップ間電圧 $V_0$ に対する有効長は10.6 mmである。この試作センサ全体を液体水素を充填したガラスデュワー内部に鉛直に配置し、液位に対して各電圧タップの位置が重なるように真横から目視で確認しながら上下方向に手で微調整し、試験を実施した。

上記のような細い超伝導線材を直線状に配置し、その断面内の温度が均一とみなせる場合、次のような線長方向を $x$ 軸とする1次元の熱平衡方程式を用いて温度分布の時間変化 $T(x,t)$ を評価できる<sup>9)</sup>。

$$\gamma C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + G - Q \quad (1)$$

ここで、 $\gamma$ は密度、 $C$ は比熱、 $\kappa$ は熱伝導率である。また、単位体積当たりの発熱 $G$ は、通電電流 $I$ と線材断面積 $A$ を用いて、次式で与えられる。

$$G = \rho \frac{I^2}{A^2} \quad (2)$$

ここで、 $\rho$ は超伝導線材の抵抗率であり、

$$\rho = \begin{cases} 0 & (T \leq T_{cs}) \\ \rho_n \frac{T - T_{cs}}{T_c - T_{cs}} & (T_{cs} < T < T_c) \\ \rho_n & (T \geq T_c) \end{cases} \quad (3)$$

と近似できる。ただし、 $\rho_n$ は超伝導線材の常伝導抵抗率、 $T_c$ は臨界温度である。電流分岐温度 $T_{cs}$ は、基準温度 $T_0$ における臨界電流 $I_0$ を用いて、

$$T_{cs} = T_c - \frac{I}{I_0} (T_c - T_0) \quad (4)$$

と表現できる。一方、(1)式中の $Q$ は単位体積当たりの冷却を表しており、次式で与えられる。

$$Q = \frac{P}{A} h (T - T_{\infty}) \quad (5)$$

ここで、 $P$ は冷却周囲長、 $h$ は冷媒の熱伝達係数、 $T_{\infty}$ は線材から十分離れた位置におけるバックグラウンド温度である。

(1)式を数値的に解くために、差分法により離散化した。**Fig. 1 (b)**に示すように、全長 $L$ のMgB<sub>2</sub>線材に対して下端を原点とし、上方を $x$ 軸の正の向きとする。このとき、線材両端に関して次のような境界条件を設定した。

$$T(0,t) = T_b \quad (6a)$$

$$\frac{\partial T(L,t)}{\partial x} = 0 \quad (6b)$$

ここで、 $T_b$ は液体水素の沸点である。(6a)式を採用するに際し、数値解析対象としてMgB<sub>2</sub>線材の下端が常に液体水素中に配置されている状況を想定した。また、**Fig. 1 (b)**に示すように、線材上端と液位の距離を $\xi$  ( $0 < \xi < L$ )とおくと、その $x$ 座標 $x_{\xi}$ は $x_{\xi} = L - \xi$  ( $0 < x_{\xi} < L$ )で与えられる。液体水素を用いた実験<sup>8)</sup>より、液位の約70

mm 上の位置における初期温度が超伝導線材の臨界温度  $T_c$  に等しいことが推察されるので、バックグラウンド温度  $T_\infty$  を次のように設定した。

$$T_\infty(x) = \begin{cases} T_b & (0 \leq x \leq x_\xi) \\ T_b + \frac{T_c - T_b}{g}(x - x_\xi) & (x_\xi < x \leq L) \end{cases} \quad (7)$$

ただし、ギャップ長  $g$  は 70 mm である。

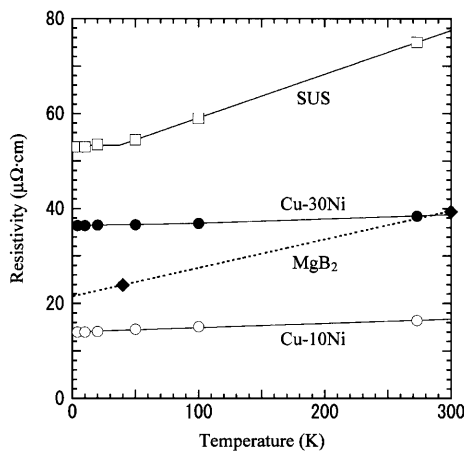
### 3. 数値計算パラメータ

液体水素の液位センサに用いる  $MgB_2$  線材について、そのシース材の候補として、ここでは 3 種類の金属材料 (Cu-30Ni, Cu-10Ni, SUS) を選定した。なお、Cu-30Ni は、以前の実験<sup>8)</sup> で使用した  $MgB_2$  線材のシース材である。

**Fig. 2** に、文献 10, 11) より得られた各シース候補材料に対する抵抗率の温度特性とその近似曲線を示す。また、初期冷却過程で測定した  $MgB_2$  線材の抵抗値より換算した  $MgB_2$  超伝導体の常伝導抵抗率も、参考のために併せてプロットしている。液体水素液位センサ用の  $MgB_2$  線材におけるシース材料として、 $MgB_2$  超伝導体の常伝導抵抗率と同程度の値を持ち、かつ抵抗率の温度変化が少ないものを条件に選んだ。

3 種類の金属シース材料における比熱と熱伝導率の温度特性、および体積密度は、文献 10–15) を参照した。また、 $MgB_2$  超伝導体における比熱と熱伝導率の温度特性についても、文献 16, 17) に記載の測定値を基に近似曲線を求めた。一方、 $MgB_2$  超伝導体の密度について、線材内の超伝導単芯コアにおける  $MgB_2$  結晶粒のパッキングファクターを 50% と仮定した<sup>18)</sup>。ただし、この仮定が、本論文で述べる全ての数値計算結果にほとんど影響を与えないことは、事前に確認済みである。

次節で述べる実験結果の数値的再現に用いたその他の計算パラメータを、**Table 1** にまとめて示す。 $MgB_2$  超伝導体の臨界温度  $T_c$  は 36 K、水素の沸点  $T_b$  は 20.4 K とした。



**Fig. 2** Temperature properties of resistivity for three kinds of metals and  $MgB_2$  superconductor in normal state.

**Table 1** Basic parameters for numerical reproduction of previous experimental results<sup>8)</sup>.

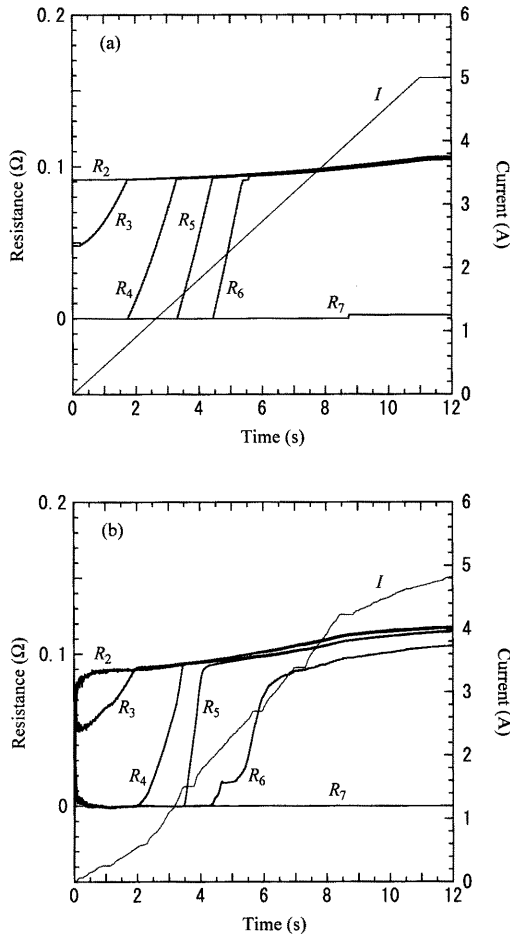
Parameter	Value
Diameter of wire, $d$	0.3 mm
Total length of wire, $L$	200 mm
Volume fraction of superconductor	0.25
Critical temperature, $T_c$	36 K
Boiling temperature of hydrogen, $T_b$	20.4 K
Reference temperature, $T_0$	20 K
Critical current density at $T_0$ , $J_{c0}$	100 kA/cm <sup>2</sup>
Heat transfer coefficient for LH <sub>2</sub>	1 W/cm <sup>2</sup> ·K
Heat transfer coefficient for GH <sub>2</sub>	0.07 W/cm <sup>2</sup> ·K

また、参照温度  $T_0 = 20$  K における  $MgB_2$  超伝導体の臨界電流密度  $J_{c0}$  を 100 kA/cm<sup>2</sup> と仮定したが、この影響はほとんどないことが後の 5 節で示されている。液体水素の熱伝達係数は、文献 19) に記載の核沸騰状態における熱流束特性から 1 W/cm<sup>2</sup>·K と概算した。水素ガスに対する熱伝達係数の値については、次節で説明する。

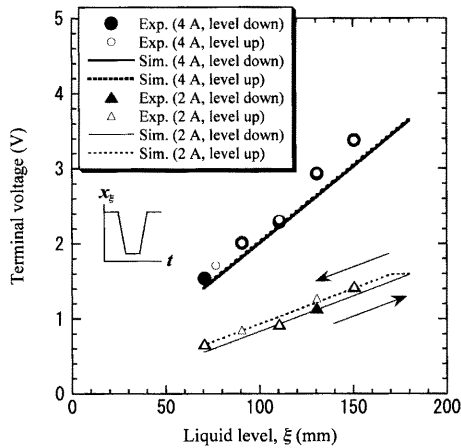
### 4. 実験結果の数値的再現

**Fig. 3** に、液位を固定した状態で通電電流を徐々に増加した場合における常伝導部伝播現象の数値計算結果と実験結果<sup>8)</sup> の比較を示す。ただし、**Fig. 1** (a) に示すような各タップ間に発生する電圧を通電電流の瞬時値で除算することにより、それぞれの部位の発生抵抗に換算した。水素ガス中の熱伝達係数については不明なことから、ここでは調整パラメータとし、数値計算結果が実験結果とほぼ一致するように試行し、**Table 1** に示す値 (0.07 W/cm<sup>2</sup>·K) を決定した。**Fig. 3** より、実験結果における抵抗  $R_0$  の不連続な変化を除いて、両者が良く一致していることがわかる。この実験結果における不備の原因については、常伝導部伝播が抑制されていることから、試料準備中に当該箇所にかかる冷却効果を強める方策を施したものと推察されるが、実験実施後の目視では何も確認できなかった<sup>8)</sup>。

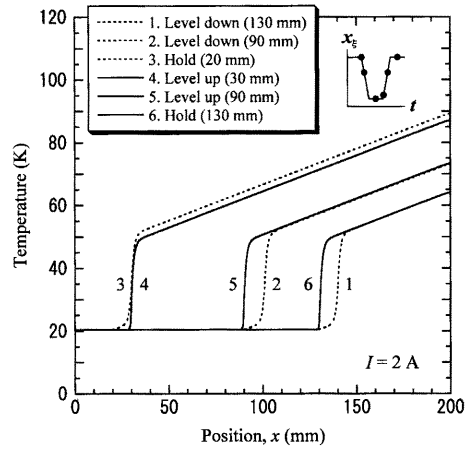
次に、2 A もしくは 4 A の一定電流を通電した場合における液位センサの出力電圧の数値計算結果を、実験結果<sup>8)</sup> と比較して **Fig. 4** に示す。液位は、**Fig. 4** の挿絵のように時間変化させた。ただし、液位の変化速度は 4 mm/s であり、熱的な準平衡状態が実現されていることを確認した。**Fig. 4** より、4 A 通電の場合、液位の下降時と上昇時でほぼ同一の両端電圧が発生していることがわかる。一方、2 A 通電の場合、出力電圧に明瞭なヒステリシス特性が観測された。**Fig. 5** に、2 A 通電の場合に関して、幾つかの代表時刻における試料線材に沿った温度分布の数値計算結果を示す。ただし、凡例および曲線に付随する番号は、わかりやすいように時系列の順番を表している。**Fig. 5** より、液位が単調に下降する場合、超伝導状態と常伝導状態の境



**Fig. 3** (a) Numerical reproduction of normal zone propagation and (b) corresponding experimental results<sup>8)</sup>.



**Fig. 4** Comparison between experimental and simulation results of output voltage of sensor during liquid level operation for constant transport current of 2 A or 4 A.



**Fig. 5** Numerical results of temperature distribution along sample wire with constant transport current of 2 A during liquid level operation illustrated in inset.

界位置を表す常伝導フロントは液位まで決して到達せず、液位より約 10 mm 上で追隨して変化することがわかる。その後、液位の下降を止めて上昇に転ずると、液位と接するまで常伝導フロントの位置はほとんど動かない。さらに液位を上昇すると、常伝導フロントは液位とほぼ同じ位置で追隨する。このような数値解析における出力電圧のヒステリシス特性は、通電電流値を 2.3 A 以上に設定するとほぼ消滅するため、本研究ではこの電流値を最小伝播電流と定義することにする。

### 5. 線材設計指針の提案

複合超伝導体における完全安定化理論より、Stekly パラメータ  $\alpha$  は

$$\alpha = \frac{\rho_n I_c^2}{PAh(T_c - T_b)} \quad (8)$$

で与えられる<sup>5)</sup>。この Stekly パラメータ  $\alpha$  を用いて、

Maddock の等面積則より、最小伝播電流  $I_p$  は

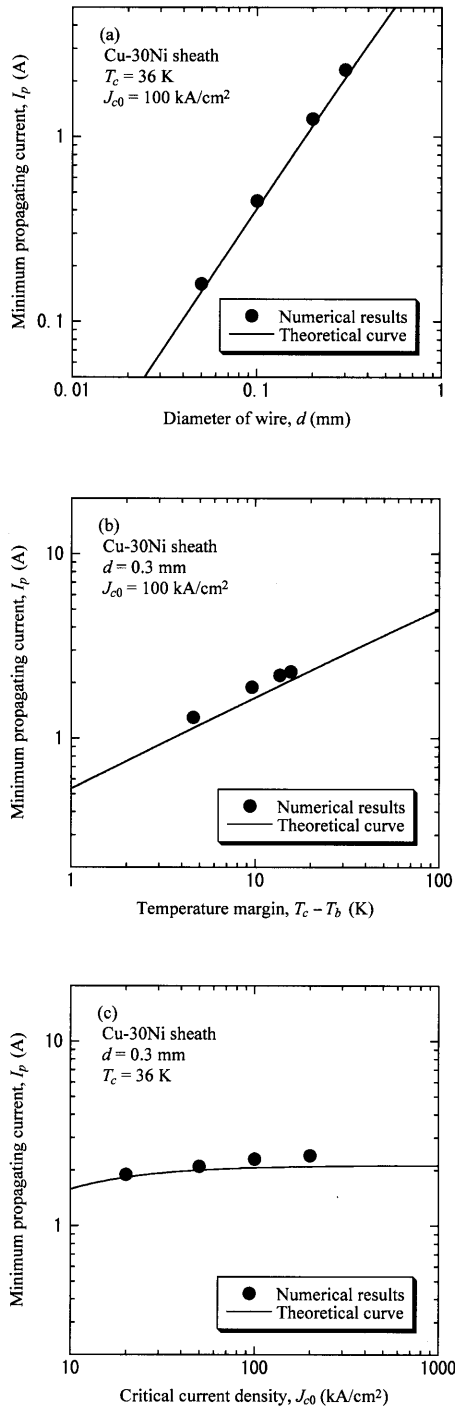
$$I_p = I_{c0} \frac{-1 + \sqrt{1 + 8\alpha}}{2\alpha} \quad (9a)$$

と求まる<sup>6)</sup>。(9a) 式より、Stekly パラメータ  $\alpha$  が非常に大きい場合の最小伝播電流  $I_p$  と単位長さあたりの最小発熱量  $G_{\min}$  はそれぞれ

$$I_p \approx I_{c0} \sqrt{\frac{2}{\alpha}} = \sqrt{\frac{2PAh(T_c - T_b)}{\rho_n}} \quad (\alpha \gg 1) \quad (9b)$$

$$G_{\min} = \frac{\rho_n}{A} I_p^2 \approx 2Ph(T_c - T_b) \quad (\alpha \gg 1) \quad (10)$$

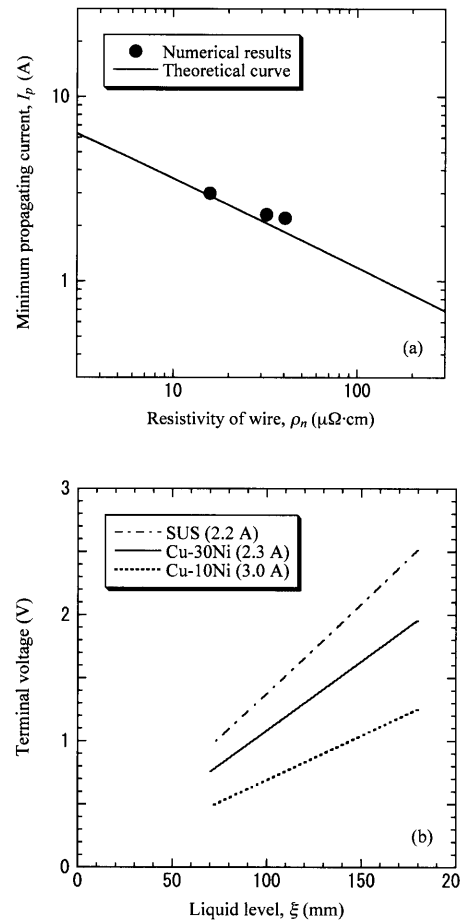
となる。(9b) 式より、Stekly パラメータ  $\alpha$  が大きい場合、線径  $d$  の低減による冷却周囲長  $P$  と断面積  $A$  の減少、臨界温度  $T_c$  の低減による温度マージン  $(T_c - T_b)$  の減少、および線材の常伝導抵抗率  $\rho_n$  の増加により、液位センサの正常動作に必要な電流値を小さくできることがわかる。しかし、(10) 式より、常伝導抵抗率  $\rho_n$  は最終的な発熱量の



**Fig. 6** Dependence of minimum propagating current on (a) diameter of wire, (b) temperature margin and (c) critical current density.

抑制には全く寄与せず、線径  $d$  と臨界温度  $T_c$  の低減のみが有効に作用することもわかる。

(9b) 式の妥当性を検証するために、数値計算により得られた最小伝播電流に与える各パラメータの影響を個別に評価した。その結果を、**Fig. 6** にプロットしている。ただ



**Fig. 7** (a) Dependence of minimum propagating current on resistivity of wire and (b) output voltages of sensors during liquid level operation with optimum current for three kinds of sheath materials.

し、参考のため、線材の常伝導抵抗率  $\rho_n$  として臨界温度  $T_c$  における値  $\rho_n(T_c)$  を (9a) 式に代入して求めた理論曲線も示している。**Fig. 6** より、最小伝播電流は線径  $d$  の約  $3/2$  乗と温度マージンの約  $1/2$  乗にほぼ比例し、臨界電流密度  $J_{c0}$  の増減にはあまり影響を受けないことから、(9b) 式による予測がほぼ正しいといえる。一方、シース材料を変更することにより、線材の常伝導抵抗率  $\rho_n$  を変化させた場合の最小伝播電流の数値計算結果と (9a) 式による理論曲線を、**Fig. 7** (a) に示す。ただし、その他のパラメータは、**Table 1** に示す通りに設定した。**Fig. 7** (a) より、最小伝播電流については、常伝導抵抗率  $\rho_n$  の約  $1/2$  乗に反比例することがわかる。しかし、**Fig. 7** (b) に示すように、液位変化に対する発生電圧は常伝導抵抗率とともに大きくなり、結果として消費電力量はシース材の種類にほとんど影響を受けない。これは、(10) 式の子測と一致する。**Fig. 7** (b) より、全ての場合で出力電圧の線形性は良好なため、消費電力量の観点からは今回対象とした3種類の

シース材の優劣を判断できない。

## 6. ま と め

MgB<sub>2</sub>線材を用いた液体水素用超伝導式液位センサについて、熱平衡方程式を差分法で離散化して数値的に解くことにより、その動作を模擬した。本数値解析により、以前実施した常伝導部伝播現象や液位センサ動作試験に対する実験結果を良好に再現することができた。また、冷却安定性に基づく理論解析と併せて、液位センサの正常動作中に消費する電力を抑制するためには、臨界電流密度やシース材の抵抗率を変化させるのではなく、線径を細くし、かつMgB<sub>2</sub>超伝導体の臨界温度を低減することが有効な方策であることを明らかとした。

## 謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金（課題番号：20560304）の一環として実施したものである。

## 参 考 文 献

- 1) 電学誌 125 (2005) 336-355.
- 2) 平林：低温工学 40 (2005) 276-283.
- 3) J. Nagamatsu et al.: Nature 410 (2001) 63-64.
- 4) <http://www.americanmagnetics.com/hesensors.php>
- 5) Z.J.J. Stekly et al.: IEEE Trans. Nucl. Sci. 12 (1965) 367-372.
- 6) B.J. Maddock et al.: Cryogenics 9 (1969) 261-273.
- 7) 石塚, 安河内：低温工学 3 (1968) 131-135.
- 8) K. Kajikawa et al.: J. Phys. Conf. Ser. 97 (2008) 012140.
- 9) 船木, 住吉：「多芯線と導体」, 産業図書, 東京 (1995) 139-144.
- 10) "Handbook on materials for superconducting machinery," Columbus Laboratories, Columbus (1974)
- 11) R.H. Bogaard et al.: Thermochemica Acta 218 (1993) 373-393.
- 12) I. Estermann et al.: J. Appl. Phys. 23 (1952) 578-588.
- 13) V.J. Johnson: "Properties of materials at low temperature," Pergamon Press, Oxford (1961) Part II.
- 14) J.W. Loram et al.: J. Phys. F 13 (1983) 1519-1537.
- 15) <http://www.matweb.com/>
- 16) Y. Wang et al.: Physica C 355 (2001) 179-193.
- 17) E. Bauer et al.: J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) L487-L493.
- 18) A. Yamamoto et al.: Supercond. Sci. Technol. 20 (2007) 658-666.
- 19) E.G. Brentari et al.: Adv. Cryo. Eng. 10 (1965) 325-341.

