

超電導材料及びその応用に関する調査研究*

超電導調査研究グループ**

Survey of the Superconductors and those Applications by The Members of Research Group for the Survey

Abstract

Owing to the discovery of ceramic superconductors with higher transition temperatures than the boiling-point of nitrogen, it is expected that various conventional instruments in engineering field could be improved in size and capacity remarkably, and lots of new technologies might come out.

The ceramic superconductors and those applications were surveyed in S.R.I. to cope with the above mentioned trend. Besides the summary of up-to-date technologies, lots of new ideas are proposed in the fields of ship and marine technologies, and some practical subjects to be investigated are indicated. In addition, an experiment on plasma sprayed coatings of the ceramic superconductor was conducted.

The results of investigation are presented on the following six fields. (1) Fabrication of the ceramic superconductors in each state of bulk, thin film, thick film and wire, (2) Low temperature technologies, such as a FPR-made cryostat and cooling method with low temperature fluids, (3) Applications to such sensors as SQUID and NMR, (4) Applications to fluid and combustion controls, and magnetic fluid related technologies, (5) Applications to ship power systems, such as an electric motor, energy storage and load suspension, (6) Applications to ship and marine systems, such as canal navigation control, ship caisson control, a moduled ship, ship maintenance robots, a wave energy transducer and a mooring system.

*「超電導」の表記については、運輸省内の使用例に従って統一した。

**グループ構成員

推進性能部：日夏宗彦

運動性能部：上野道雄

構造強度部：松岡一祥

機関動力部：塚田悠治、波江貞弘、青木修一、
平岡克英、高井元弘(現材料加工部)、
春海一佳、汐崎浩毅

材料加工部：天田重庚、島田道男、秋山 繁、
勝又健一、植松 進、千田哲也

装 備 部：勝原光治郎、山之内 博

システム技術部：有村信夫

原子力技術部：松岡 猛(現システム技術部)

海洋開発工学部：吉元博文、影本 浩(元)

水海技術部：在田正義、前田利雄、桜井昭男

大阪支所：山根健次

原稿受付：平成元年6月30日

目 次

1. まえがき	塚田	3
2. 超電導技術の概要	汐崎・波江	3
2.1 経緯と現状		3
2.2 超電導現象の物理機構		5
2.2.1 超電導物質の性質		5
2.2.2 BCS理論		5
2.2.3 高温超電導に対する理論		5
2.2.4 第1種超電導物質と 第2種超電導物質		6
2.3 超電導技術の応用分野の概要		6
3. 超電導材料		7
3.1 製造法の現状と課題		7
3.1.1 バルク材	高井	7
3.1.2 薄膜の作成	高井・秋山	8
3.1.3 厚膜および線材の作成	千田	11
3.1.4 超電導材料の特性測定技術	天田	11
3.2 プラズマ溶射法による超電導皮膜の作製	植松・千田	12
4. 超低温技術		17
4.1 FRPクライオスタット	桜井・前田	17
4.1.1 極低温用FRP		17
4.1.2 極低温断熱		20
4.1.3 クライオスタット構造		21
4.1.4 今後の研究課題		21
4.2 低温流体による冷却技術	波江・汐崎	21
4.2.1 冷却技術の背景		21
4.2.2 極低温流体による冷却方法と 伝熱特性		22
4.2.3 超電導体の安定化設計		24
4.2.4 冷却性能改善による超電導体の 高性能化		25
4.2.5 今後の検討課題		27
4.3 低温用材料	松岡(一)	27
4.3.1 熱的性質		27
4.3.2 機械的性質		30
5. 超電導を利用した新計測技術		35
5.1 強力な磁場を利用する計測法	高井	35
5.2 SQUIDなどを利用する計測法	島田	38
5.2.1 ジョセフソン効果と計測技術		38
5.2.2 SQUIDの原理及び特長		38
5.2.3 微弱磁界の計測		40
5.2.4 SQUID計測技術の工学的応用		41
6. 流体・燃焼場などへの応用		44
6.1 超電導電磁推進および流場制御	日夏・春海	44
6.1.1 諸論		44
6.1.2 数値計算		45
6.1.3 結果及び考察		45
6.2 燃焼制御	青木	52
6.2.1 はじめに		52
6.2.2 燃焼に及ぼす電場の効果		52
6.2.3 プラズマの利用		56
6.2.4 燃焼に及ぼす磁場の効果		58
6.2.5 まとめ		60
6.3 磁気分離及び選別	山之内	60
6.4 磁性流体	青木	63
6.4.1 はじめに		63
6.4.2 磁性流体軸シール		64
6.4.3 エネルギー変換装置		65
6.4.4 磁性流体比重差選別		67
6.4.5 磁性流体のその他の応用		67
6.4.6 まとめ		71
7. 船用機関への応用		77
7.1 超電導電動機	高井	77
7.2 超電導コイルによるエネルギー貯蔵	天田	80
7.3 軸受等荷重支持への応用		81
7.3.1 磁気軸受	高井	81
7.3.2 磁気浮上	高井	82
7.3.3 フライホイールへの応用	天田	82
7.4 超電導電気推進とその原動機	平岡	83
7.4.1 はじめに		83
7.4.2 ディーゼル機関とガスタービン 機関の現状		83
7.4.3 燃料電池		88
7.4.4 推進システムの重量と容積		90
7.4.5 まとめ		91
8. 船舶・海洋システムへの応用		94
8.1 運河航行への応用	上野	94
8.2 浮力制御および磁力接合	影本・吉元	95
8.2.1 ケーソンの出し入れによる浮力制御		95
8.2.2 磁力接合モジュール船		95
8.3 磁気吸引作業ロボット	山根	96
8.3.1 壁面移動ロボットの現状		96
8.3.2 超電導磁石吸着型の船体側壁作業 ロボット		97
8.4 波力発電	天田	99
9. むすび	塚田	101

1 まえがき

最近の高温超電導材料の目ざましい発展は、船舶、海洋技術の将来に強烈なインパクトを与え、研究開発の分野にも大きな影響があるものと予想される。当所では、昭和62、63年度にわたり、将来の研究計画に資することを目的として、調査研究を行った。対象を推進装置に限定せず、船舶や海洋の幅広い分野について技術の現状調査とそれに基づく研究テーマの発掘を行った。本報告はその結果をまとめたものである。

現時点での船舶海洋部門における超電導技術開発は、推進装置への応用に限られており、わが国はかなり進んでいる。推進法には2種類あり、第一の超電導電磁推進は超電導電磁石による電磁推進力を利用したもので、実証実験船の建造が進行中である。第二の超電導電気推進は超電導モーターによりプロペラを駆動するもので、数百KW級のモーターの試作が行われた。船舶以外の工業分野においても開発の進んでいるものは、電力、鉄道など限られた部門だけである。

当所においては、既に（超電導）電磁推進に関連して、理論的な研究が行われている。このうち、流れ場の制御については、幾つか報告がなされている。また極低温技術、セラミック溶射技術などの関連技術の研究も進んでいる。

本調査研究は、まず文献調査を中心とした技術の現状の調査、分析を行った。具体的な技術開発例が限られているので、調査範囲を磁気利用技術などまで広げ、今後、超電導利用の可能性のあるものを、できるだけ抽出するように努めた。調査結果を基に今後の研究テーマの提案を行ったが、この際、新しいアイデアもできるだけ拾い出すようにした。この様なアイデアは、現在は可能性が低くても、技術の進歩や社会状況の変化により、将来の開発対象として生きてくるものもあり、技術の発展の激しい現段階では大事にすべきであると判断した。

調査対象は、(1)超電導材料 (2)極低温技術 (3)超電導利用計測技術 (4)流体・燃焼場への応用 (5)船用機関 (6)船舶・海洋システムの6項目に分類した。

(1)新しい酸化物系高温超電導材料関係の研究は、材料特性の向上と加工技術に集中している。現時点では、実用に供し得る材料は現れていない。この調査の範囲で材料開発を直接扱うことは少ないと思われるが、全ての開発の出発点になるので、まず取り上げた。従って、解説的内容が主体である。また、当所で酸化物超

電導材料のプラズマ溶射を試みた結果についても若干触れた。

(2)は、新素材製のクライオスタット及び低温流体による冷却技術を主体に述べている。開発が進んでいる分野であり、当所の研究実績も豊富である。

(3)磁気利用計測技術、特にNMR、SQUIDを中心に記載した。超電導利用技術の中でも実用化が進んでいる分野であり、生体、材料、海洋への応用が期待される。

(4)流体への応用は、基礎的な電磁力による流れ場への影響及びその研究手法の数値計算方法について述べている。特に、船体まわりの流れ場の制御についてその可能性、問題点を論じている。開発の進んだ電磁推進は、簡単に触れるだけにした。燃焼場の電磁場による制御については、多くの報告があるが、系統的に研究は行われていない。ここでは今までの報告の紹介にどどめた。効果の確認はこれからの問題である。

(5)船用の機関に関しては、超電動モーター、磁気軸受けなど要素と、動力システムの問題に分けられる。動力システムについては、検討例は僅かである。ここでは、超電導電気推進システムについて紹介し、組み合わせる原動機の特性とシステムの重量の試算例を示した。

(6)この部門は、殆ど未開拓の分野である。そのため、内容は新しいアイデアで占められている。実用化には問題も多いが、将来のテーマとしては検討に値するであろう。

以上見られるように、分野毎に開発の進行、技術レベルに著しい違いがあるので、各章の構成、記述スタイルは、まったく異なっているが、強いて統一しないことにした。また、当所で研究実績のあるものは、なるべく項を別にして詳しく説明した。

2 超電導技術の概要

2.1 経緯と現状^{1),2),3)}

1911年、オランダのカメリン・オンネスは、ヘリウム液化温度(4.2K)まで冷却した水銀の電気抵抗が0になることを発見した。この現象は超電導と名付けられ、以来水銀以外にも同様の性質を示すいくつかの物質が見いだされた。しかしそれらの物質の臨界温度 T_c (超電導現象が維持される最高温度)は最も高いものでも23K程度であり、超電導は超低温の世界での固有の現象と考えられていた。1957年には超電導現象を物理的に説明した初めての理論(Bardeen-Cooper-Schrieffer

によるいわゆるBCS理論)が発表され、そこからは T_c の上限として30~40Kという値が導かれた(BCSの壁)。

ところが1986年、IBMチューリッヒ研究所のミュラー、ペドノルツらは、ランタン系の酸化物(La-Ba-Cu-O)が、従来にない高い温度で超電導を示すことを発見した。続いて、イットリウム系の酸化物(Y-Ba-Cu-O)がBCSの壁をはるかに越える高い T_c (95K前後)を持つことが発見された。特にイットリウム系の T_c は窒素液化温度(77K)を越えており、超電導維持のための冷却には液体窒素を用いばすむため、従来の液体ヘリウム冷却に比べ格段に冷却装置規模及びコストが小さくなり、超電導の工学的応用の可能性が広がって、産業界の注目を集めるところとなった。

その後、125Kという高い T_c をもつタリウム系酸化物や、酸化物の超電導には不可欠と言われていた銅を含まずに高い T_c を示すバリウム-カリウム-ビスマス酸化物など、様々な組成の酸化物超電導材料が発見された。また研究対象も一時の T_c の高さを競うものから、より実用的に、臨界電流密度 J_c (超電導を維持した状態で流すことのできる最大電流/単位面積)、臨界磁場 H_c (同、加えることのできる最大磁界)を向上させるためのものへと移りつつある。

超電導状態と温度、電流密度、磁界にはFig.2.1.1のような関係がある。図から明らかなように、ある大

きさの電流を流して使用するためには、 T_c よりかなり低い温度まで冷却して使わなければならない。逆に窒素液化温度で使おうとすれば、それよりかなり大きな T_c をもつ物質が必要である。

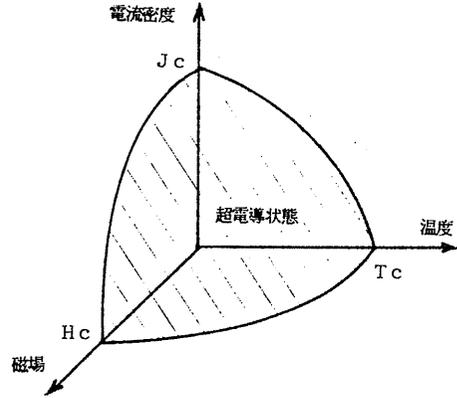


Fig.2.1.1 超電導状態と温度、電流密度、磁界の関係の概念図

現在開発されている酸化物超電導材料の、窒素液化温度における電流密度のトップデータをFig.2.1.2に示す(これを臨界電流密度 J_c と呼ぶことも多い)。図には、従来の代表的な超電導材料であるニオブ合金のデータも併記している。

酸化物超電導物質には結晶に電流が流れやすい方向があり、このため線材に比べ結晶方向をそろえやすい薄膜材料が大きな電流密度を示している。

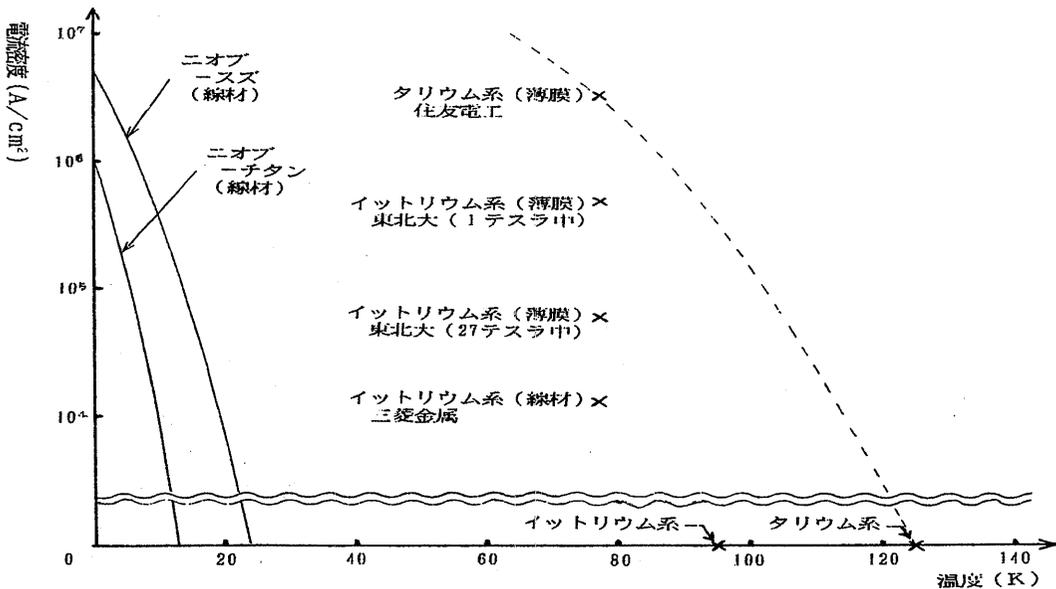


Fig.2.1.2 電流密度のトップデータ (1989年2月1日現在)

2.2 超電導現象の物理機構^{1),3),4),5)}

2.2.1 超電導物質の性質

超電導物質には4つの重要な性質がある。

第1は電気抵抗が0であることで、最も基本的な性質である。

第2はマイスナー効果と呼ばれる、超電導物質が外部磁場を完全に排除して、内部磁界を常に0に保つ性質である(完全反磁性)。電気抵抗が0であることから、超電導物質内部の磁場が変化しないことが理論的には導かれる。しかし、内部磁場が常に0になることまでは導かれない。すなわちマイスナー効果は電気抵抗0とは別の性質である。

第3は、ジョセフソン効果と呼ばれる、超電導電流が薄い絶縁膜を通り抜けて流れる性質である(トンネル効果)。この電流は加える磁界の大きさによって流れたり流れなかったりする。これを利用してスイッチング素子をつくることができる。

第4は磁束の量子化と呼ばれる現象である。超電導物質でリングをつくり、そこに電流を流すと、中心の穴には磁束が発生する。ところがその大きさは、あるとびとびの値に限られる(量子化)。これは次節で述べるように、リングを流れる全電子がある秩序にしたがっており、同じ波に乗って運動しているために、その特徴が巨視的レベルにまで現れたものである。

2.2.2 BCS理論

BCS理論では、電子が結晶格子との相互作用によって2つづつ対をつくる(これをクーパー対と呼ぶ)ことから超電導現象を説明する。

結晶格子の間を電子が通過する際、負の電荷をもつ電子は、正の電荷を持つまわりの格子イオンを引き付ける。格子イオンは電子に比べて質量が大きく(慣性が大きく)、ゆっくり動く。このため電子が通過した後にも正電荷の偏りが残り、ここにもう1つの電子が引き付けられる。こうして格子イオンの振動を仲立ちとして間接的に2つの電子に引力が働き、対が形成される。一方このように電子対が形成されると、パウリの排他原理と呼ばれる、電子相互の存在位置にある種の制約を課す原理によって、1組の電子対は他の電子対と無関係に運動することができなくなる。すなわち、電子全体が1つの秩序に従って運動するようになる(具体的には、全ての電子対の波が同じ波長、位相を持つようになる)。

一般に電気抵抗は、個々の電子が格子イオンに衝突し、散乱されることから生じる。ところが電子全体が

秩序を持って運動している場合は、1つの電子が散乱されることは、他の全ての電子が同時に散乱されることを意味する。これは確率的にほとんど起こり得ないことであり、実際には電子が格子によって散乱を受けない超電導状態となる。

絶対零度では格子イオンは静止しているが、温度が上がるにしたがって格子イオンは大きく振動するようになる。従って電子が対をつくる原因となる格子イオンの振動は、温度上昇と共に激しくなる格子振動に打ち消されて現れなくなり、電子は対を作れなくなる。これが T_c の存在する理由である。

この電子対を壊すのに必要なエネルギーをエネルギーギャップという。これが大きいほど超電導状態は安定であることになる。電子対を壊すエネルギーは、磁場によって与えることができる。 H_c が存在するのはこのためである。また物質に電流が流れると、そのまわりには磁界が生じる。電流がある大きさ以上になると、自ら作り出す磁界によって超電導状態は壊される。これが J_c の存在する理由の一つである。

銅、銀などの良導体は、もともと電子-格子イオンの相互作用が小さい。それが抵抗が小さい理由であるが、逆に電子は対をつくることができず、超電導状態になることはない。一般に超電導物質が絶縁体またはそれに近い物質であるのはこのためである。

2.2.3 高温超電導に対する理論

酸化物超電導の高い T_c は、BCSの壁を大きく上回っている。また、電子対の引力を格子イオンの振動に基づくとするBCS理論によれば、ある格子イオンを、化学的性質が同じで質量が異なる同位体で置き換えれば、電子間引力に影響が現れ、 T_c が変化するはずであった(同位体効果)。しかしランタン系酸化物ではその影響が現れたものの、イットリウム系酸化物ではほとんど差がみられなかった。これらのことから、BCS理論に代わる新たな理論がいくつか提案された。

ただし、電子対そのものが超電導の原因であることを疑ったものは見られない。電子対の存在は実験的にも明らかであり、この電子対を形成する引力が何に起因するかが問題となっている。

エキシトン(励起子)理論と呼ばれる理論では、1つの電子が通過する際に、格子イオンそのものが引き寄せられて動くのではなく、格子イオン内に電荷の分極が起こり、それによって正電荷が集中するとしている。従ってイオンの質量は関係なく、同位体効果が現れないことも説明される。

一方引力の原因を、格子と電子の相互作用でなく電子のスピンの求め、互いに逆向きのスピンを持つ2つの電子が、共鳴状態電子結合と呼ばれる特殊な状態下で結び付き運動するとして説明する理論（アンダーソン理論）もある。

しかし逆にこれらの理論では、同位体効果を示す物質（ランタン系酸化物など）の説明がつかない。

また酸化物系超電導材料については、電流の担い手は通常正孔（ホール）であるが、物質によっては電子である場合も報告されている。

こうしたことから、様々な物質の超電導現象がおの別の物理機構に従っているのではないかという見方もあり、決定的な理論が無いまま現在に至っている。

2.2.4 第1種超電導物質と第2種超電導物質

超電導物質に加える磁界を徐々に強くしていくと、ある強さで物質への磁界の侵入が起こる。このとき、いきなり全体にわたって超電導状態が失われる物質（第1種超電導物質）と、物質内が磁束貫通部（常電導状態）とそうでない部分（超電導状態）に分かれ、さらにある磁界強さまで両者が共存する物質（第2種超電導物質）とがある。実用的な超電導材料はすべて第2種である。

第2種超電導物質において、電流がある程度大きく、自ら作り出す磁束が物質を貫通しているときを考える。このとき磁束には、電流との相互作用により力が働き、動こうとする。磁束が動くとき、それを妨げる方向に起電力が生じる（電磁誘導）。この起電力によって常電導部（抵抗を持つ）に電流が流れ、発熱が起こり、超電導部分が壊される。ところが結晶中に不純物や格子欠陥などがあると、磁束はこれに「ピン止め」されて動かなくなり、発熱が防止される。これを利用して J_c を向上させることが行われている。

超電導材料に交流を流す場合はこのピン止めが逆に邪魔になる。電流が変化するには電流も変化したがって磁束も変化するが、このときピン止めのために追従遅れが起き、ヒステリシス損が生じて発熱が起こる。この磁束変化の追従遅れは、例えば導線であれば、線が細いほど減少する。そこで冷却面のメリットとも合わせ、実際の導線には多心細線が用いられている。

2.3 超電導技術の応用分野の概要^{2),5)}

現在一般に用いられている電磁石では、鉄心の物性からくる限界（飽和障壁）により、2テスラ以上の磁場を作り出すことはできない。この障壁はいくつかの

手法によって実験室レベルでは乗り越えられているものの、投入する電力のほとんどが発熱及びその冷却に費やされることになり、実用性はない。従って高磁場の利用は発熱の無い超電導コイルを用いて初めて実用化されるものと言える。

MHD発電は、導電性をもたせた高温燃焼ガスを磁界中に流し、フレミングの法則によって運動方向、磁界双方に垂直な方向に電位差を生じさせ、電力を取り出すものである。実用的な効率を得るためには高磁界が必要となる。

高エネルギー物理学の実験に用いられる粒子加速器では、高速帯電粒子を円運動させるため磁界によって進路を曲げている。磁界を強くしてより大きく曲げれば、この円の半径を小さくすることができ、用地、建設、運用コスト面で大きなメリットがある。

核融合実験においては、超高温のプラズマを壁面に触れさせることなく封じ込める必要があり、高磁界によるプラズマの制御が不可欠である。

リニアモーターカーは磁気反発力・吸引力を利用して浮上する。特に地震国である日本では軌道との隙間を広くとる必要があり、超電導磁石の高磁界にメリットがある。

超電導電磁推進船は、MHD発電とは逆に磁界と電流の相互作用から推進力を取り出すしゅみの船舶である。投入電力を効率よく運動エネルギーに変換するために高磁界が必要となる。

高磁界を利用した医療用センサーであるNMR-C Tでは、磁界が大きいほどより詳細な情報を取り出すことができる。

発電機及びモーターの電磁石に超電導磁石を使用すれば、磁束密度が大きくなり、鉄心も不要となって、大幅に小型軽量化することができる。

高磁界の応用には、多くの場合磁気シールドが問題となる。磁気をシールドするには、対象を厚い鉄板で覆う方法、カウンターコイルによって逆向きの磁界を作り打ち消す方法などがあるが、いずれも完全なものではなく、今後の課題となっている。

一方、超電導材料の電気抵抗が0であることをそのまま利用したものとしては、超電導コイルによる電力貯蔵や、大電力送電用の無損失ケーブルがある。

また、現在のLSI技術においては、既に電流の速度が高速化の壁になっており、さらに高速化を図るには、配線の絶対長さを短くすることが必要になっている。ところが従来の配線材料では、仮に技術的に小型

化できたとしても、結果として発熱が集中することになり焼けてしまう。これを解決するには発熱の無い超電導材料を用いるしかない。

超電導物質のジョセフソン効果を利用したものとしては、前述のジョセフソン素子や、微細な磁気のセンサーであるSQUIDがある。SQUIDは、超電導技術の応用分野としては、NMR-CTと並んで現在最も実用性が高いものである。

参考文献

- 1) 別冊サイエンス：高温超伝導，日経サイエンス社，初版（1987）
- 2) 別冊サイエンス：超伝導応用，日経サイエンス社，初版（1987）
- 3) 日本経済新聞社主催：日米高温超伝導シンポジウム講演集，日本経済新聞社，（1987）
- 4) 菅原 昌敬：超伝導の謎，森北出版，初版（1988）
- 5) 萩原 宏康：応用超伝導，日刊工業，初版（1986）

3. 超電導材料

3.1 製造法の現状と課題

La系酸化物が約30Kで超電導を示すことが発表されて以来、Y系、Bi系、Tl系と T_c が液体窒素温度を越える材料が次々と発見され、これらの材料の結晶構造や組成式の決定、超電導機構の解明、及び再現性のある試料の作成が進められてきたが、これらの材料が実用化されるためには、成膜化や線材化のプロセスの確立が不可欠である。そこで本章では、薄膜、厚膜、線材化の手法について調査し、検討した。

3.1.1 バルク材

酸化物超電導体の作成法は^{1),2),3),4)}、気相、液相、固相よりの方法で行われるが、バルク材の作成法としては、結晶生成速度の早い固相および液相からの作成が一般的である。いずれの酸化物超電導体も最初は固相法によって作成されており、操作は比較的簡単である。

原料となる希土類(La、Y、Erなど)やアルカリ土類(Ca、Sr、Ba、Biなど)の酸化物や炭酸塩とCuOあるいはCuO₂を秤量、混合後、400~900℃、数時間仮焼する。

仮焼体を粉碎、混合後プレスし、La-Ba-Cu-O系では、1100℃、Y-Ba-Cu-O系で900℃、Bi-Sr

-Ca-Cu-O系で800~880℃、数時間から数十時間保持し、炉冷する。原料を調整する方法として粉末を使う粉末攪はん法のほかに、成分元素の酸化物、酢酸塩などを水または酸に溶解し、共沈法などで沈澱させて得る方法もある。原理的には、後者の方が優れており、より均一な調整が可能となるが、バリウムのように沈澱が悪く、安定した試料が得られない場合もある。

固相法によって作成されたバルク酸化物超電導体は、焼結時の温度、雰囲気、焼鈍温度や時間などによって異なった超電導特性を示す。特に結晶中の酸素の量が重要とされ、酸素量により結晶構造が微妙に異なり、超電導特性に大きな影響を及ぼすとしている。(Fig.3.1.1、Fig.3.1.2)

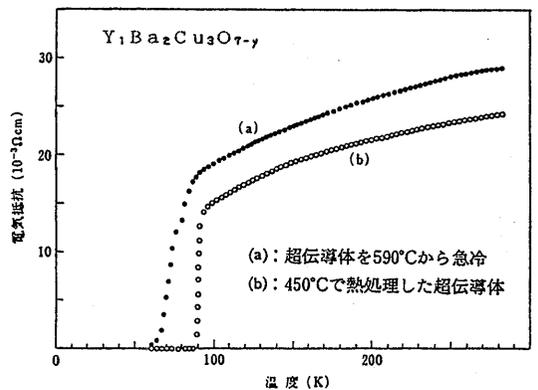


Fig.3.1.1 Y-Ba-Cu-O系の超電導遷移曲線¹⁾

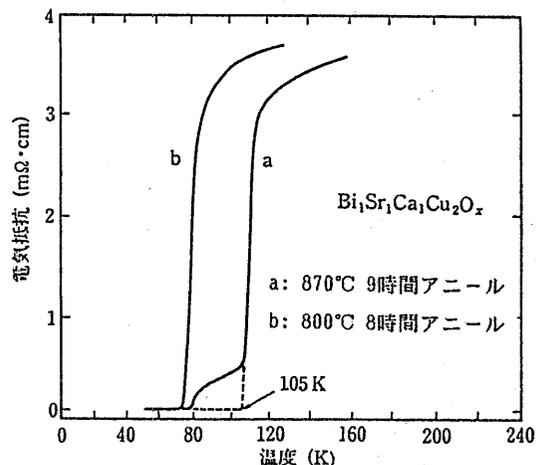


Fig.3.1.2 Bi-Sr-Ca-Cu-O系の超電導遷移曲線²⁾

実用の面からは、酸化物超電導材は金属材料系の超電導材と同様に線材としてまた薄膜としての使用が基本と考えられるが、バルク材としての焼結材は、現状では再加工が不可能に近い。しかし焼結材は構造材料としても強度が高いと考えられ、直接マグネットとしてあるいは、マイスナー効果を利用した浮力材、磁気遮蔽材として成形し、利用することも考えられる。

液相からの作製法は、原料を酸化物の溶液またはフラックス(材料によりCuやCuO+BaOが用いられる)に溶解させ、温度差により固相を析出させるものであるが、酸化物超電導体の単結晶の育成法としてよく用いられている。⁵⁾ 例えば、Y系の単結晶については、CuOあるいはCu+BaOを用いたフラックス

法により、無機材研(日)、NTT(日)(Fig.3.1.3)⁶⁾、ATT(米)(Fig.3.1.4)⁷⁾が、固相反応法によりIBM(米)⁸⁾が、また、東大・物性研が部分熔融条件下の固相反応を用いて成功している。育成された単結晶は、一部のものを除いて、育成後のAs-grown状態では、超電導の開始から完全に超電導を示すまでの温度幅が大きく、育成後、酸素アニールを行うことにより非常に鋭い超電導転移を示すようになる。T_cは、85Kから95Kとなっている。

単結晶の育成は、超電導機構の解明、物性の測定に不可欠であるとして、より良質かつ大型の結晶育成の努力が続けられている。

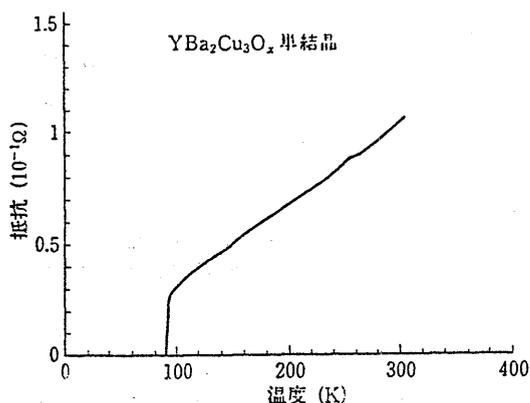


Fig.3.1.3 Y-Ba-Cu-O系単結晶の抵抗の温度変化⁶⁾

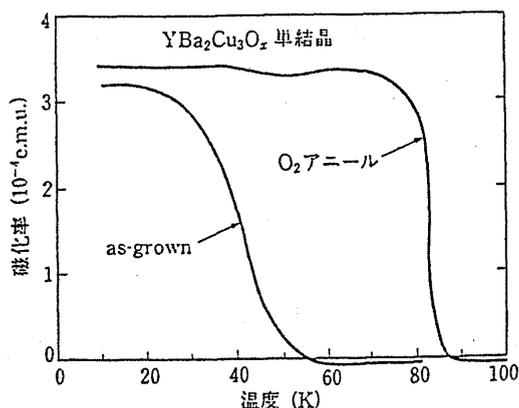


Fig.3.1.4 Y-Ba-Cu-O系単結晶の磁化率-温度曲線⁷⁾

3.1.2 薄膜の作成

(1) スパッタリング法

スパッタリング法は、加速したイオンや中性原子をターゲット(標的の意)と呼ばれる固体材料に衝突させ、ターゲットから飛出した粒子を基板に付着させる方法である。

スパッタリングのメカニズムについては、Starkに始まる運動量転移説、von Hippelの提唱したヒートスパイク理論などがあるが、現在ではカスケード理論が考えられている。カスケード理論は、固体面へ入射した粒子が固体の原子に衝突し、格子点からはじき飛ばされた原子が次の原子に衝突するといった状態を繰返している間に何個かの原子が固体面から放出される

というものである。

初期のスパッタリング装置は構造的には現在とほとんど変わらないが、膜付着速度が遅い上に真空の質も悪く、膜中への不純物ガスの捕捉が多く、真空蒸着より歴史は古いが実用化は遅かった。しかし、高速マグネトロンスパッタリング法の開発より、従来のスパッタリング法の欠点であった膜付着速度が飛躍的に高速化され、その結果スパッタリング法が各方面で応用されるようになった。スパッタリング法は種々あり、その代表的な方式と特徴をTable 3.1.1⁹⁾に示す。他の成膜法と比較して、低温で緻密な膜を作ることができ、基板への付着力が強く、高融点物質や合金、化合物の薄膜形成も容易である。

Table 3.1.1 スパッタリング法の比較⁹⁾

スパッタ方式	スパッタ材料	アルゴン圧力 (Pa)	スパッタ電圧 (kV)	生成速度 (Å/s)	特徴
直流 2 極	導電体	1~10	1~7	~1	構成が簡単
直流 3 極 または 4 極	"	0.1~1	0~2	~数	低圧力, 低電圧, 4 極は 3 極より放電開始電圧低い
高周波	ほとんどすべての材料	~1	0~2	~20	金属のスパッタには電極に直列にコンデンサを入れる
マグネトロン	"	~0.1	0.2~1	数+~300	高速, 低温, 電場と磁場直交, 強磁性体には工夫要す
直流バイアス	導電体	1~10	1~7	~1	基板を陽極に対し 0~500V の範囲でバイアス, 高純度膜
非対称交流	"	1~10	1~5	~1	高純度膜
ゲッタ	活性金属	1~10	1~7	~1	プレススパッタで活性ガスを除去
イオンビーム	ほとんどすべての材料	$\leq 10^{-2}$	~5	~数	差動排気を用いる
反応性スパッタ	"	0.1~10	~7	~数	アルゴンに活性ガスを混入, 化合物膜をつくる

一般的に、スパッタリング法の中では、(高周波)マグネトロンスパッタリング法と反応性スパッタリング法が用いられ、Y系、Bi系、Tl系、BKBO系、Pb系、Nb系、Nd系等の酸化物高温超電導薄膜の作成の報告がなされている。また、基板には、サファイア、MgO、SrTiO₃、YSZ、石英等が用いられている。薄膜の組成比、結晶性は、基板の種類と温度、入力電力、スパッタガスの酸素分圧等により大きく左右される。高T_c(超電導転移温度)膜を作成するためには、それらの要因を制御する必要がある。

(2) CVD(化学気相成長)法

CVD(Chemical Vapor Deposition)法による膜作成は、揮発製原料物質をArやH₂のキャリアガスで基板上に輸送し、熱、プラズマ、光励起などにより化学反応させ、基板上に酸化物超電導体の膜を成長させる方法である。短時間に大面積の膜を成長させることが可能であり、かつ、生産性、制御性に優れた方法であることから、超電導薄膜作成のための研究が進められている。(Fig.3.1.5) また、光励起によるプロセス(光CVD)では、低温での製膜が可能となるため、

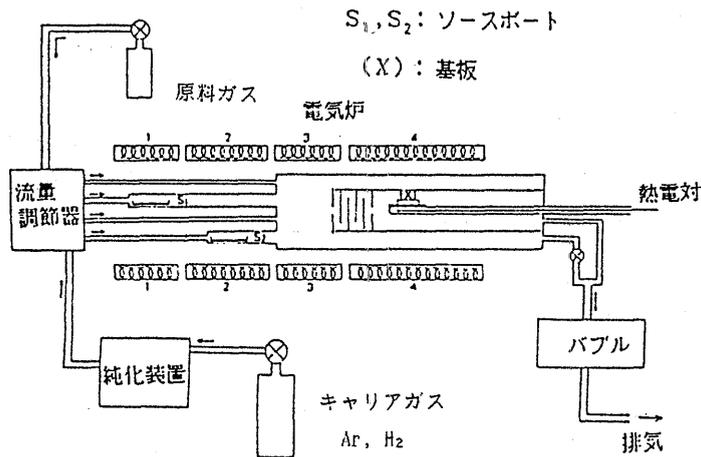


Fig.3.1.5 熱CVDシステム

作成された膜への熱による損傷や不純物の混入が少なくなるため、高集積化エレクトロニクスデバイスへの応用が期待される。しかし、適当な揮発性原料物質が得られないことから、CVD法による高温超電導膜の作製例は見当たらなかった。¹⁴⁾ 1988年6月、富士通研究所(日)が熱CVD法によりBi系の単結晶薄膜の作成に成功している。¹⁵⁾ ハロゲン化合物の原料ガスを用いて、820°Cに加熱し、炭酸マグネシウム基板に厚さ0.3ミクロンのBi-Sr-Ca-Cu-O系の高温超電導体の単結晶薄膜を成長させたもので、 T_c は70~80Kを示したとしている。また、東北大金材研グループが有機金属化合物を原料としてMOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition)法によりY-Ba-Cu-O系の超電導薄膜の合成に成功したという報道も伝えられている。¹⁶⁾ MOCVD法による結晶成長技術は、1968年Manasevit¹⁷⁾により開発されたもので、原料ガスとして有機金属化合物および水酸化物を用い結晶を気相成長させるものである。CVD法より数百度低い温度でのプロセスが可能であるためメリットは大きい。

CVD法、MOCVD法による製膜は、一度に大面積、また連続的製膜プロセスが可能なることから、今後、実用化に向け、臨界電流密度の増大、プロセスの低温化、デバイスへの応用などに向けての研究が進められると思われる。

(3) MBE (分子線エピタキシー) 法

MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法は、約 10^{-9} Paの超高真空中で基盤にエピタキシャル膜の形成を行う。¹⁸⁾ (Fig.3.1.6参照) 原材料は、Knudsenセル (Kセル) と呼ばれる蒸発源セル中で蒸発され、分子

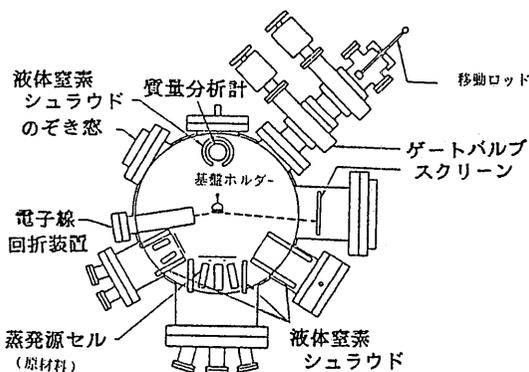


Fig.3.1.6 MBE装置の断面図

線として基盤に供給される。膜形成課程では、電子線回折装置(RHEED)により、その場観察され、化学量論比を保った多結晶が形成されるよう分子線強度、基板温度が制御される。MBE法は、主にGaHsなどの化合物半導体の人工格子製膜用に開発された手法であるが、酸化物超電導体の製膜用としても、超電導現象の再現性が良く、また低温での製膜が可能であるなどの長所から基礎研究用として使用されている。しかし、装置は、非常に高価であり、また膜成長速度も遅く、生産性は期待できない。

(4) 融液冷却法

融液冷却法による酸化物超電導体の作成は、長岡技科大の松下教授グループで試みられており、非常に簡便な方法としてY系、Bi系の高温超電導体膜の作成に成功している。¹⁹⁾

Y系では、原料のBaCO₃、Y₂O₃、CuOを混合し、1400°C1時間溶解後、鉄板上に流し、すばやくプレスし、2~3mmの厚さに仕上げ、750~950°Cで約10時間、空気中あるいは酸素雰囲気中で焼鈍する。 T_c は85~95Kが得られている (Fig.3.1.7)。同様な方法で、Bi系についても試みられているが、Bi系の場合は、熔融急冷後、ガラス (非晶質) 状態となり、これを820°C、酸素雰囲気中で24時間焼鈍し、液体窒素中で急冷することにより高温超電導体が得られるとしている。²⁰⁾ 超電導特性は、若干劣るが、ガラス状態での加工が容易なため、コイルや光ファイバーへの加工も可能であると期待されている。

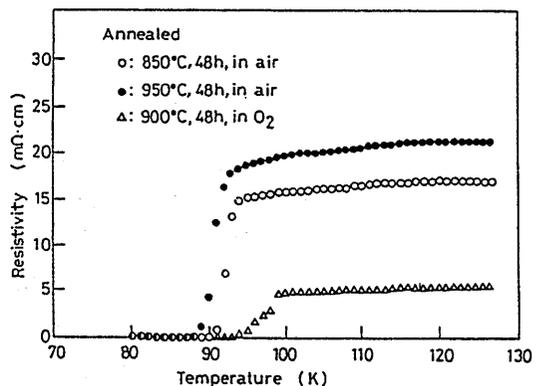


Fig.3.1.7 融液冷却法によって得られたY系の抵抗-温度変化¹⁹⁾

3.1.3 厚膜および線材の作成

超電導のエネルギー分野での応用は、主として大電流コイルによる高磁界の発生を利用するものである。超電導コイルの開発のためには、超電導材料の線材化が求められることになる。超電導線材に要求される特性は、高い臨界温度のほかに、10 T程度の磁場のもとで 10^4 A/cm^2 程度の臨界電流密度(J_c)²¹⁾ および高い安定性である。

超電導線材で問題になる不安定性には、磁界中の超電導材の中に進入した磁束が外乱により動き温度上昇を引き起こし急激な磁化エネルギーの開放が起こる磁束跳躍や、超電導体中でなんらかの原因による発熱がありその部分の温度が上がり常電導に戻るクエンチなどがある。このような不安定現象を防ぐため、金属系の超電導線材では、線径を $100 \mu\text{m}$ 以下、優れたものではサブミクロン ($0.5 \mu\text{m}$ 程度²²⁾) のフィラメント状にし、それを多いときには 10^7 本を無酸素銅に埋め込んでつくられる。細線化により磁束跳躍が防止され、クエンチが起こったときには銅シースを電流がバイパスすることにより温度上昇が抑制される。銅シースの金属超電導線材は、Nb-Ti、Nb₃Sbなどの金属間化合物超電導材を銅に埋め込んだものを冷間加工により線びきしてつくられる。シェブレル型化合物(PbMo₆S₈)では、原料粉末を銀管に詰め伸線加工後熱処理をして超電導相を生成させている²³⁾。

代表的な脆性材料であるセラミックスは、加工性も悪く一般に線材化は容易ではない。しかし、グラスファイバーや炭素繊維では、長繊維の製造が既に可能であり、セラミックス系の超電導材の線材化の試みもいくつかある。

金属系と同じように低電気抵抗金属のシース管により線材をつくる試みがある。Y-Ba-Cu-O系超電導材の焼結体は、各成分の粉末を混合したものを仮焼し、再度微粉化して焼結させる。この仮焼した粉末をシェブレル型と同じように銅シース管につめて線びきしたあと酸化雰囲気中で熱処理して超電導線材をつくることができる。線びき後、銅を除き超電導体単体の線材をつくったところ77 Kで電流密度 725 A/cm^2 を得たという報告²⁴⁾や、銅のかわりに銀を用いたところアニール時の化学的安定性が増し、90 K級の超電導相を生成したという報告²⁵⁾がある。

セラミック超電導体は、金属系に比べ比熱が3桁以上高く、線径が数mmでも安定であるという解析結果がある²⁵⁾。その程度の線径には、厚膜を生成し丸断面に

押し出す方法を適用することも可能である。磁界を発生させるためには、コイル状に巻いた基板に厚膜を生成することでもできる。厚膜を生成する方法には、プラズマ溶射法、溶剤と練り合わせシート状に焼成するドクターブレード法、基板上に印刷するスクリーン印刷法などがある。

仮焼した粉末を、大気中でアルゴンプラズマを用いて、合金を下地溶射した基板の上に溶射したところ、得られた厚さ 0.13 mm の皮膜は熔融状態から急冷されているため超電導性を示さなかったが、850から 1000°C でアニールすることにより超電導相が得られたという報告²⁶⁾がある。ニッケル合金上に溶射したY-Ba-Cu-O系の膜を 900°C と 500°C で1時間熱処理を施すことにより77 Kで 200 A/cm^2 の電流密度を得た²⁷⁾ものもある。

これらの方法で得た線材や厚膜では、粒子間に空孔が残る、結晶方位が超電導を担う面にそろった材料が得られない、粒界変質相が生成される等により J_c が目標値より2桁低い。しかし、出発原料を変えて異なる反応経路を選択することや、熔融状態から析出させること等により線材や厚膜の作成に適した形状やサイズの粉末をつくることも考えられており²⁸⁾、ち密で配向性のある高い J_c をもつ線材や厚膜の合成の可能性の検討が進められている。

3.1.4 超電導材料の特性測定技術

超電導材料の評価には、状態図の検討から結晶構造・組成・微細組織の評価に加えて、低温物性の測定が必要となる。

(1) 温度測定²⁹⁾

液体He温度までの範囲では抵抗測定型が最も広く用いられ、炭素抵抗温度計、Ge抵抗温度計、白金抵抗温度計等が代表的なものである。これに対し、熱電対型の温度計は、極低温での精度に問題がある点を除けば、常温から液体He温度まで連続的に使用できる利点を持つ。液体窒素までの温度ではCu-コンスタンタン、それ以下ではAu(0.07%Fe)-クロメルが、また磁場中でAu(0.07%Fe)-Agが使用できる。

(2) 電気抵抗測定²⁹⁾

超電導体の最も基本特性となるものでFig.3.1.8に示すように、細長い直方体状の試料を焼結体より切り出し、(a)のような外側の電流端子 [$I(+)$ 、 $I(-)$]、内側の電圧端子 [$V(+)$ 、 $V(-)$] の計4つを平行に設置する。試料が短かく片側に4つの電極が困難な時は()のようにする。できれば電極として金を蒸着したもの

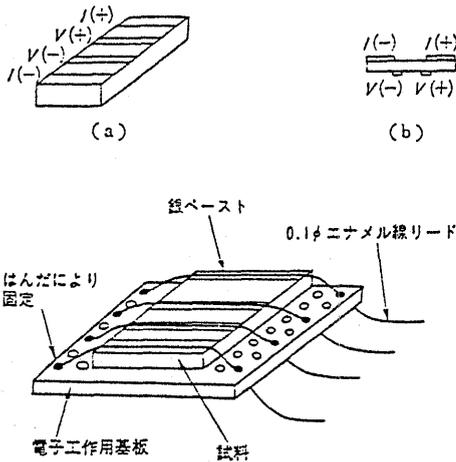


Fig.3.1.8 試料への電極の取り付け

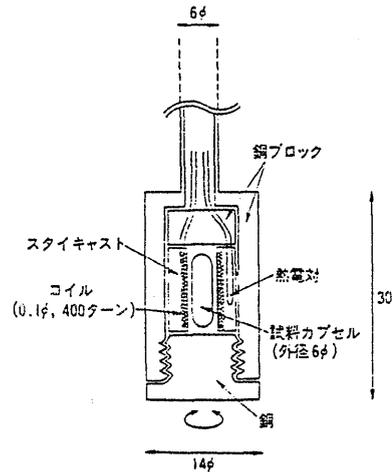


Fig.3.1.9 交流磁化率測定用プローブ

を用い、これにリード線としてエナメル線（～0.1φ）をハンダ付けすれば、四端子法による測定試料ができる。測定系は電流を試料に流し、発生した電圧を測るとい抵抗測定原理に基づき、基本的には電流源と電圧計により構成される。抵抗率 ρ は

$$\rho = \frac{V(+)-V(-)}{I(+)-I(-)} \times \frac{w \times t}{l} \quad (3.1.1)$$

によって算出できる。ただし、 w 、 t 、 l は試料の巾、厚さ、長さである。

(3) 磁化率の測定²⁹⁾

反磁性のシグナルを測定するもので、一般に交流法磁化率測定法が用いられる。特に、超電導転移温度と反磁性シグナルの大きさの相対比較程度の測定ならば、試料を含むコイルの自己インダクタンス L の変化を市販のLCRメータのアナログ出力端子から電圧計により読みとり、データ処理によって測定できる。Fig. 3.1.9にそのプローブの一例を示す。

(4) 臨界電流の測定²⁹⁾

臨界温度 T_c に加えて、臨界電流 J_c と臨界磁場 H_c が重要な材料の性能を示す値となる。 J_c の測定には、試料に大きな電流を通電し、超電導状態が保たれる最大の電流値を測定する。

(5) 外力に対する特性評価の測定³⁰⁾

超電導材料の実用化には必ず機械加工のプロセスが入る。したがって、応力あるいはひずみの付加によって、 T_c 、 J_c 、 H_c がどのような影響をうけるかを調べる必要がある。例えば、 Nb_3Sn の J_c 、 H_c に及ぼ

すひずみ効果を測定すると、付加するひずみ量によって J_c の増加が見込まれるので、酸化物超電導材料についても、このような検討が必要であろう。

(6) まとめ

前述の他に組成の同定用にX線回折³¹⁾、比熱の測定等が超電導材料の評価因子³²⁾としてあげられる。

3.2 プラズマ溶射法による超電導皮膜の作成

酸化物超電導体の成膜化では、前節までに述べられたようにスパッタリング、MBE、CVD、等により緻密で良質な薄膜が作成され、これらの臨界電流密度 J_c は、77Kで平方cm当り数百万Aの値にも達している。しかし、その堆積速度となるとCVDで数 $\mu\text{m/h}$ 程度であり、実用化にはさらに高速の成膜方法が望まれる。一方、プラズマ溶射法は緻密化の点ではCVD法等と比べて劣るが、数 cm/min 程度の高速成膜も可能であることから、テープ状材料、磁気シールド材料等の実用化のためには最も有望な方法と思われる。

これまで報告されている酸化物超電導体の溶射プロセスでは、ほとんどが直流(DC)アークプラズマ溶射を用いたものであるため、この方法を中心に述べ、後ほど高周波(RF)プラズマ溶射、フレーム溶射についてもふれることにする。

プラズマ溶射は、セラミック粒子等の材料を熱プラズマ中に導入し、溶融させるとともに高速度で、基板上に衝突させて皮膜を形成する手法である(Fig.3.2.1)。この皮膜形成に関係がある溶射のパラメータは数多くあるが、その中から代表的なもののいくつかを検討したい。

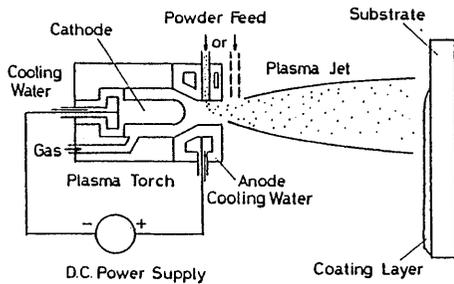


Fig.3.2.1 プラズマ溶射の概要

プラズマ溶射用ガスは、通常アルゴン、窒素が単独で用いられるか、水素、ヘリウムを加えた混合ガスで用いられ、速度を速くしたい場合は単原子ガスを、エンタルピーをあげたい場合は2原子ガスを主成分とする。³³⁾

アルゴン・水素系では皮膜中に含まれる超電導相の割合が減少し、水素と反応した相がみられた。³⁴⁾

超電導体を積層する基板には、金属の他、セラミックス材料も用いられている。ニッケル系超合金ハステロイ、ナイモニック基板が良く、銅または銀基板では皮膜が剝離しやすい。³⁵⁾ また、SUS304ステンレス鋼などではY-Ba-Cu-O層内にFeが拡散し、超電導性が劣化する。³⁶⁾ このような後熱処理時に基板側からの元素拡散を防ぐ目的で、基板にアルミナ等のセラミックス材料を使用したり、³⁷⁾ 鋼基板上をあらかじめスピネル($Al_2O_3 + MgO$)で被覆し、その上に超電導材料を溶射した例³⁴⁾もある。銅基板の方がセラミックス基板よりもより高温で T_c が始まるという報告³⁸⁾もある。

これまで行なわれている溶射雰囲気は、ほとんどの溶射が大気圧下で行われているが、減圧チャンバー内を低圧酸素雰囲気下(酸素分圧5200Pa)にして溶射した例³⁶⁾が報告されている。

使用される材料は $YBa_2Cu_3O_x$ 系の場合、 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO を出発原料にして $YBa_2Cu_3O_x$ の比になるように混合し、仮焼結状態または焼結後機械的に粉碎し、ふるいにて通常の溶射材料と同程度の粒径(数十~百 μm 程度粒度分布)に調整したものがほとんどである。また、粒子が溶射することにより組成が変化することを考慮したためか組成比を $Y_{0.3}Ba_{0.7}CuO_x$ としたものもあった。³⁶⁾

プラズマ入熱の大小は、プラズマ温度に大きく影響

する。超電導材料では粉末の融点が低いためか、プラズマトーチへの入力を20~40kwと変化させても皮膜特性にはほとんど差がみられなかった。³⁴⁾

プラズマ溶射により得られた皮膜のままでは、通常超電導を示さず数分~1時間程度の比較的短時間の後熱処理により、 T_c が80~90K前後の皮膜が得られている。一方、 J_c は77Kで200~530A/cm²程度であり^{35),36)}、皮膜に比べてはなはだ低い値である。プラズマ溶射では、皮膜中に多くの気孔や割れを含むため、これらの低減が望まれる。

超音速フレーム溶射はプロピレンと酸素をトーチ内で混合し、超音速燃焼炎を得る方法である。フレーム速度は500m/s以上になる。この溶射法により得られた皮膜表面はプラズマ溶射法のものよりも滑らかで、中に含まれる気孔も少なかった。³⁴⁾

これまでの溶射方法では他の超電導材料の作成と同様に後熱処理が必要である。それに対して、無電極放電型の高周波熱プラズマを用いた吉田らの方法³⁹⁾では後熱処理なしのAs-depo状態を超電導相が得られている。この方法では数 μm 以下の微粒子を酸素リッチなプラズマ中で蒸発させ、気相状態にしてから成膜するもので、液相から成膜する通常のプラズマ溶射と異なっている。皮膜はC軸に配向しており、87Kで完全に超電導状態になっている。(Fig.3.2.2)

これまでプラズマ溶射法を用いたプロセッシングについていくつかの項目について整理してきたが、これらと当研究所で行ってきた実験等の結果をふまえて現在問題にされている点について触れてみたい。

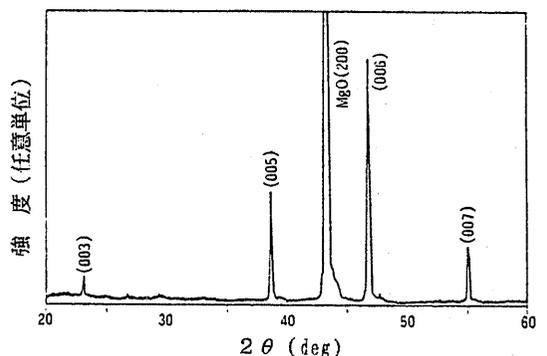


Fig.3.2.2 (a) 高周波熱プラズマにより気相状態から堆積させた $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 膜のAs-depo.状態でのX線回折パターン(Cu α 線)

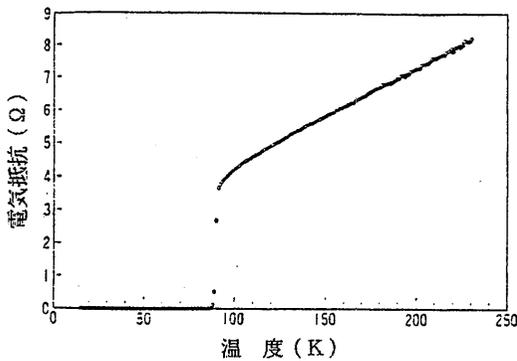


Fig.3.2.2 (b) 同じくAs-depo.状態での直流電気抵抗・温度変化³⁹⁾

まず、プラズマ溶射についての各メカニズムをはっきりさせることである。特にプラズマジェット中の材料間の反応、材料と作動ガスとの反応、すなわちプラズマ中での高温・高活性域での化学反応が十分知見として得られていない。また、一般に超電導材料の成膜においては、皮膜形成後そのままでは超電導を示さず、後熱処理により超電導性が生じてくるようであるが、溶射雰囲気酸素リッチな状態で行い、皮膜形成時に酸素を導入することによって、熱処理なしで超電導相が得られるかを調べてみる必要がある。

材料粉末はできるだけ細かいものを用いて緻密な皮膜形成をすることが臨界電流が高い皮膜を作成するために必要である。この場合パウダーの送給方式やプラズマガス組成の最適化をはかるとともに堆積速度を制御した皮膜形成ができるかがポイントとなる。しかし、プラズマのコア領域は、一般にある領域に限られて存在するので材料を確実に送り込むことは難しい。特にサブミクロン以下の超微粒子では高温へ効率よく送り、成膜するまでの間溶融状態で滞留させることが必要である。長時間滞留させるために回転アークを用いることも考えられる。

J_c値を向上させるには皮膜の割れや剝離を生じないようにする必要があり、皮膜と基板のマッチングも重要な問題である。そのため基板の温度、材質を選ぶ必要がある。

材料粉末の加熱効果を向上させるために近年、プラズマ体積を大きくすることにより均質な粒子加熱、粒子の高速化を得ることを目的とした減圧雰囲気下でのプラズマ溶射技術が開発された。当所でも試作導入し、

減圧下または雰囲気下でのプラズマ溶射に関する基礎データを集めている。今後これらを超電導材料の創製に適用したい。

均質な皮膜を形成させるためには粉体の供給精度が重要である。特に数 μm 以下の粉体は通常の粉体供給源装置では難しいが、局部流動床式とフィードバック制御によりサブミクロンパウダーの高精度送給が可能となった。しかし、そうした小さなパウダーはプラズマジェットにうまく乗りにくいいため注入方式に工夫が必要である。

これまでのプラズマ溶射は単にプラズマフレームを熱源として利用しているだけであるが、高活性という特性をうまく利用することができれば、短時間のうちに高機能性皮膜が作成できるようになると思われる。

その一例として、当質量のBaTiO₃の皮膜を作成したものをFig.3.2.3に示す。⁴⁰⁾X線の回折結果からほぼ完全なBaTiO₃の皮膜となっていた。同様なことが超電導材料でも行えるものと思われる。また、前述の高周波数プラズマで行われた気相合成は、皮膜の品質を向上させる意味で、アークプラズマでもやってみる価値があるであろう。

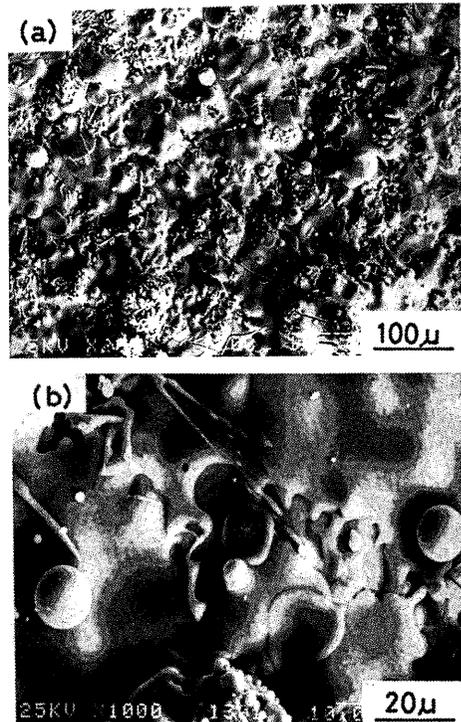


Fig.3.2.3 プラズマジェット中で反応させて生成したBaTiO₃皮膜のSEM写真

参 考 文 献

- 1) 長谷川安利、岡村富士夫、小野晃：超伝導セラミックス、工業調査会、(1987)
- 2) 前田弘他：新しい酸化物高温超電導体、固体物理、Vol.23、No. 3 (1988)
- 3) 笛木和夫、北沢宏一編：酸化物超伝導体の化学、講談社、(1988)
- 4) 村上陽太郎：高温超伝導体の開発と応用、第41回日本舶用機関学会学術講演会、(1987)
- 5) 武居文彦、竹尾浩幸：高温超電導体単結晶の作成、固体物理、Vol.23、No. 9 (1988)
- 6) 日高義和、村上敏明：酸化物高温超電導体単結晶の育成と物理、固体物理、Vol.23、No. 9 (1988)
- 7) L.F.Schneemeyer, J.V.Waszcak, et al : Nature, 328(1987), p.601
- 8) T.R.dinger, et al : Phys. Rev. Letters, 58 (1987), p.2687
- 9) 荒谷雄：PVD・CVD技術による薄膜のハイブリッド化、溶接学会誌、Vol.57、No. 4 (1988)、pp.30~37.
- 10) 福島志郎、細川直吉：スパッタリングの歴史と応用、金属表面技術、Vol.36、No.6(1985)、pp.218~228.
- 11) 寺田数男他：酸化物超伝導体薄膜の作製・超伝導性、電子情報通信学会技術研究報告、Vol.87、No.30(1987)、pp.19~23(CPM87-4).
- 12) 村上敏明他：酸化物超伝導体薄膜および単結晶の電気的・磁気的特性、電子情報通信学会技術研究報告、Vol.87、No.30(1987)、pp.25~30(CPM87-5)
- 13) 日経ニューマテリアル No.52(1988)、pp.81~94
- 14) 鯉沼秀臣：酸化物高温超伝導体のイオンおよびレーザ・プロセッシング、応用物理、Vol.23、No.2 (1988)
- 15) 超電導ワークショップ、新機能素子研究開発協会主催、蔵王、(1988)
- 16) 日刊工業新聞(1988年11月9日付)
- 17) H.M.Manasevit: Appl. Phys. Lett., 12(1968)
- 18) 科学技術庁科学技術振興調整費 調査研究報告書：II-VI族半導体の格子欠陥を利用した機能制御に関する調査、(1985)
- 19) 小松高行：Formation Mechanism of High TC Superconducting Ba-Y-Cu-O Oxides in Melt Quenching Method, 日本セラミックス協会学術論文集、96-4(1988)
- 20) 日刊工業新聞、(1988年3月16日付)
- 21) 荻原宏康：超電導体のエネルギー分野への応用、OHM、No.'87/9(1987) pp.32~36
- 22) たとえばT.Ogasawara et al. : Development of Multifilamentary NbTi and Nb₃Sn Composite Conductors with Very Fine Filaments, Design and Fabrication of Conductors, Vol.32, (1986), pp.723~30
- 23) T.Luhman and D.Dew-Hughes: Superconducting Wires of PbMo_{0.1}S₆ by a Powder Technique, Journal of Applied Physics, Vol.49, No.2(1978), pp.936~38
- 24) Y.Yamada et al.: Critical Current Density of Wire Type Y-Ba-Cu Oxide Superconductor, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.26, No.5 (1987), pp.L865~66
- 25) 村瀬暁、荻原宏康：高温超電導体の線材化について、素形材、No.'87.10 (1987), pp.7~11
- 26) R.A. Neiser et al.: Plasma Sprayed Superconducting Oxides, Materials Science and Engineering, Vol.91, (1987), pp.L13~15
- 27) 日経メカニカル 1987.7.27、(1987)、p.26.
- 28) 福長脩：高温超伝導酸化物の線材化、Sen-i Gakkai (繊維と工業)、vol.43、No.8(1987)、pp.325~28
- 29) 岸尾光二：セラミックスの評価法；III.S超電導セラミックス、セラミックス、Vol.23、No.6(1988)、pp.572~579
- 30) 庄子哲雄：超伝導セラミックスの機能性と構造成性、日本機械学会、第65期通常総会先端技術フォーラム資料集(1987)、pp.14~16
- 31) S,N,Song, et al.,: High Tc Superconductivity in Y-Ba-Cu-O System, Advanced Ceramic Materials, Vol.2, No.3B(1987), pp.480~489
- 32) 阿竹徹：低温での熱物性測定法、真空理工(株)、第12回最先端熱測定セミナー資料(1987)
- 33) 明石和夫ほか2名編：光・プラズマプロセッシング、日刊工業新聞社、(1986)
- 34) J.P.Kirkland et al: Thermal spraying Superconducting Oxide Coating, Advanced Ceramic Materials, Vol.2, No.3B, Special Issue, (1987), pp.401~410

- 35) 日刊工業新聞、1987.6.24または日経メカニカル、日経P B社、1987.7.27号、pp.26
- 36) 日経メカニカル、日経P B社、1987.11.2号、pp.18~19
- 37) L.S.Wen et al : Plasma-sprayed higt Tc superconductor coatings, Thin Solid Films, Vol.152, (1987), pp.L143~L145
- 38) J.J.Cuomo et al : Large Area Plasma Spray Deposited Superconducting $YBa_2Cu_3O_7$ Thick Films, Advanced Ceramic Materials, Vol.2, No.3B, Special Issue, (1987), pp.422~429.
- 39) 寺嶋和夫、吉田豊信 : 熱プラズマによる電気伝導性セラミックスの合成、セラミックス、Vol.24, No.5(1989)、pp.413~416
- 40) S.Uematsu: Basic Study of Plasma spray Synthesis, Papers of Ship Reserch Institute, Vol.24, No.3(1987), pp.69~77

4. 極低温技術

4.1 FRPクライオスタット

従来のクライオスタット（極低温断熱容器）は扱いやすさ、作りやすさ、安定性などの点で主として非磁性のステンレス鋼(SUS304等)やアルミニウム合金(A5083等)で作られてきた¹⁾。

しかしながら、核融合、大出力レーザー発振等に用いられるパルスマグネットや超電導発電機あるいは超電導モーター等の回転機では磁界が終始変動するため、金属製のクライオスタットでは電磁誘導により渦電流が発生し、これによる損失や温度上昇が問題となってきた²⁾。また、NMR-CT（核磁気共鳴断層撮影装置）やSQUID（量子干渉計測装置）等の超電導応用計測装置では磁界分布を精密に制御する必要があり、金属クライオスタットの電磁遮蔽効果はないほうが望ましい³⁾。これらの解決には電気絶縁性のクライオスタットの開発が必須であり、FRP製のクライオスタットの必要性が高まっている⁴⁻⁶⁾。

FRPクライオスタットは金属製に比べて次のような特徴を持っている⁷⁾。

- ① FRPは通常の極低温用金属材料に比較して比強度が大きく、軽量である。
- ② 電気絶縁性のため、渦電流によるジュール熱を発生しない。
- ③ 非磁性であるため、磁界分布に影響を及ぼさない。
- ④ 熱伝導率が小さいため、液体ヘリウムの蒸発率が少なく経済的である。また、金属クライオスタットでしばしば行われている液体窒素による中間の熱シールドが不要である。
- ⑤ 熱容量が金属よりも小さいので、液体ヘリウムの移送効率が低い。

しかし他方でFRPに特有の次の欠点があることも事実である^{4,7)}。

- ① マトリックス樹脂の分子間距離がヘリウム原子の直径より大きいいため、ヘリウムが透過する。
- ② FRPの材料選択を誤ると、極低温でクラックを生じることがある。
- ③ 金属に比べ表面からのガス放出が多く、真空断熱層の真空度に悪影響を及ぼす。
- ④ 金属のように溶接ができず、接着にたよることになるので、接合部のクラックやリークが問題となる。

FRPクライオスタットの技術はこれらの長所をいかに発展させ、また欠点をいかに解決するかである。

このため、FRPクライオスタット技術の中核をなす極低温用FRP、極低温断熱、クライオスタット構造の3項目を中心に文献及び技術資料を収集し、技術の現状調査及び問題点の分析、取り組むべき研究課題の抽出等を行った。以下に調査結果を述べる。

4.1.1 極低温用FRP

FRPには繊維と樹脂との組み合わせで種々のものがあるが、極低温用として最も広く用いられているのはガラス/エポキシ系であり、G-10CR、G-11CR^{8,9)}などは商業ベースで入手可能である。またFRPは繊維の配向方法や繊維の含有率を変えて、用途に応じた特性をもたせることが可能である。

クライオスタット用FRPに要求される性能として、①引張強度、圧縮強度、衝撃強度、疲労強度、破壊靱性値、ヤング率等の機械的特性。②熱伝導率、比熱、熱収縮率等の熱的特性。③絶縁強度、帯磁率等の電磁気的特性。④その他、真空特性、加工性、接合性、比重、材料入手の難易性等を挙げることができる^{10,11)}。

極低温用FRPの強度特性として、一般に繊維方向の引張強度は大きく、比強度は金属材料よりも優れている(Fig.4.1.1)。圧縮強度はそれほど強くないが、低温になるに従って疲労強度は向上し(Fig.4.1.2)、低温脆性はみられない(Fig.4.1.3)。また、熱的特性として、熱伝導率は金属よりもはるかに小さく(Table 4.1.1)、熱収縮率も同様であり(Fig.4.1.4)、熱衝撃に対する耐久性にも優れている⁷⁾。電気的特性ではカーボン繊維が繊維方向に導電性が高いという問題があるが一般に絶縁性能は高く、絶縁破壊特性も背後電極がある場合を除いて良好である(Fig.4.1.5)。

しかしながら、これらの材料特性に関する研究は試料となるFRPの分類が明確になっていないことから、必ずしも系統的な議論にはなっていない⁹⁾。このため、材料の規格化、試験方向の標準化を含めたデータベース化などソフト面の開発が必要である^{11,19)}。

FRPの機械的特性の最大の特徴は異方性である。一方的強化材では繊維方向であるか否かによって強度は大きく異なり(Fig.4.1.6)、また直交積層材では、層間のせん断強度は繊維と45°の角度をなす方向で最低になる(Fig.4.1.7)。このため、異方性を十分考慮した材料設計が必要となり、最近では強化繊維を三軸、四軸、五軸等の多次元織物とし、異方性の少ない複合材料の開発が着手されている²¹⁻²³⁾。さらに、複数種類の繊維で強化したハイブリッドFRPについてもクライオスタットの有望材料として極低温域における複

合則の適合性、強度特性の予測法等の検討が進められている²⁴⁾。

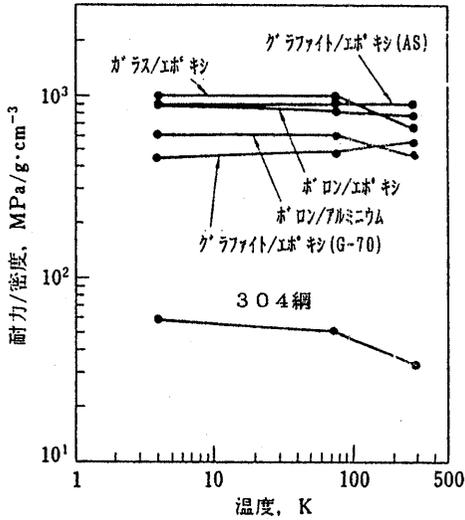


Fig.4.1.1 一方向強化材の耐力/密度¹²⁾

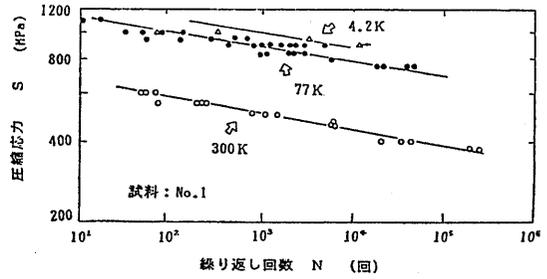


Fig.4.1.2 GFRPの圧縮疲労特性¹³⁾

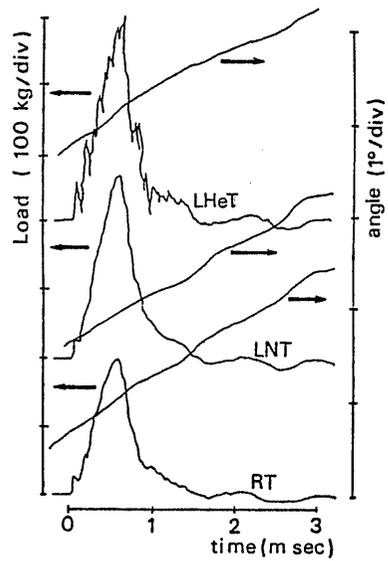


Fig.4.1.3 GFRPの衝撃強度特性⁹⁾

Table 4.1.1 各種断熱支持材の降伏強さと熱伝導率¹⁴⁾

	温度領域 [K]	密度 ρ [g/cm ³]	降伏強さ σ [kg/mm ²]	平均熱伝導率 \bar{K} [mW/cm·K]	$f (= \sigma / \bar{K})$	$\sigma / \rho \bar{K}$
ガラス繊維強化樹脂 GFRP	300~77	2.0	84	8.0	10.5	5.3
	77~4.2		100	2.9	34.5	17.2
炭素繊維強化樹脂 CFRP	300~77	1.5	124	27	4.6	3.1
	77~4.2		107	1.5	71.3	47.6
ボロン繊維強化樹脂 BFRP	300~77	2.0	130	15	8.7	4.3
	77~4.2		(125)	(8)	(16)	(8)
ステンレス鋼 SUS 316	300~77	8.0	23	107	0.22	0.03
	77~4.2		49	50	0.98	0.12
チタン合金 Ti-5Al-2.5Sn	300~77	4.5	72	60	1.2	0.27
	77~4.2		124	35	3.5	0.79

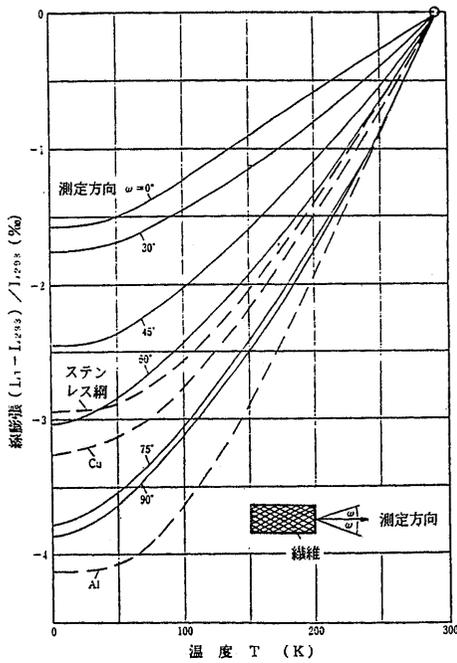
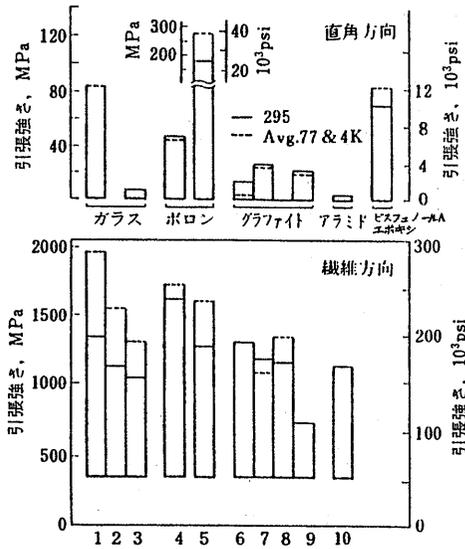


Fig.4.1.4 各種低温構造材の線膨張^{1,15,16)}



- ガラス繊維強化
 1-S-901/樹脂2,66vol.%
 2-R/ビスフェノールA,63vol.%
 3-E/ビスフェノールA,50.6vol.%
 ボロン繊維強化
 4-140 μ m(5.6mil)B 2387エポキシ,
 52vol.%
 5-140 μ m(5.6mil)ボロン/6061アルミ
 ニウム
 合金,47vol.%
 グラファイト繊維強化
 6-AS/樹脂2,64vol.%
 7-HM-S/934,62vol.%
 8-HM-S/ビスフェノールA,55vol.%
 9-GY-70/934,65vol.%
 アラミド繊維強化
 10-ケブラー49/934,67vol.%

Fig.4.1.6 一方向強化材の繊維方向及びそれと直角方向の引張強度 (上:直角方向、下:繊維方向)¹²⁾

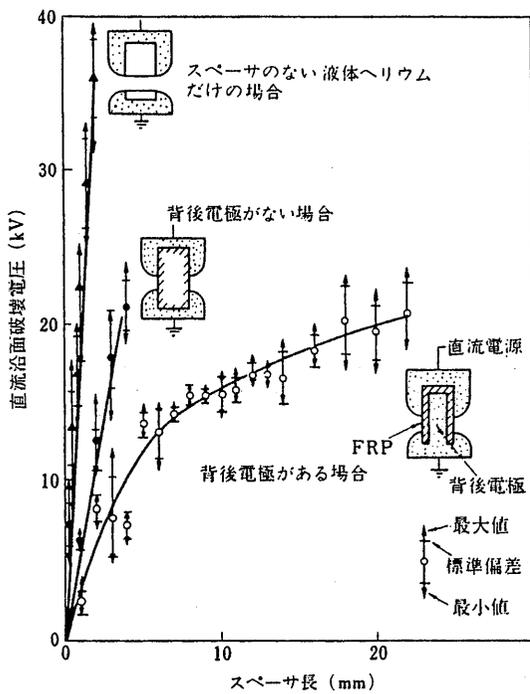


Fig.4.1.5 液体ヘリウム中におけるFRPの沿面破壊特性¹⁸⁾

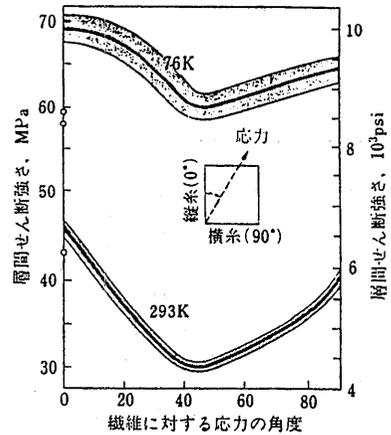


Fig.4.1.7 ガラス/エポキシ(G-10CR)の層間剪断強度²⁰⁾

4.1.2 極低温断熱

断熱技術において金属クライオスタットとFRPのそれとの基本的な違いはなく、一般に真空断熱方式がとられている。FRPのヘリウム透過による真空劣化についても材料の選択、吸着剤の取り付け、維持管理の適正化等によりかなり迎えることができる^{4,6,10,25}。通常は断熱真空層に適当な断熱材を挿入し、放射熱侵入を防止するとともに、この断熱材によって真空層を小さな領域に分割して自然対流を阻止し、高い断熱効果を得ている²⁶(Fig.4.1.8)。なかでも多く利用されているのは、アルミ蒸着フィルムとスペーサーとを何

層も重ねた多層断熱(積層断熱またはスーパーインシュレーションともいう)である。多層断熱を用いることにより、熱侵入量は真空パーライト断熱の1/50以下に減少する²⁶が、前述した真空度をはじめ、多層断熱材の種類(Tabie 4.1.2)、層密度(Fig.4.1.9)、施工法等への依存性が高いので、その最適化は重要な問題である。

新しい断熱方式としては、球径15~150 μ mの中空ガラス球²⁸を挿入断熱材に用いたマイクロスフェア断熱が注目されている。マイクロスフェアは多層断熱と比較して次のような利点がある。^{29,30}

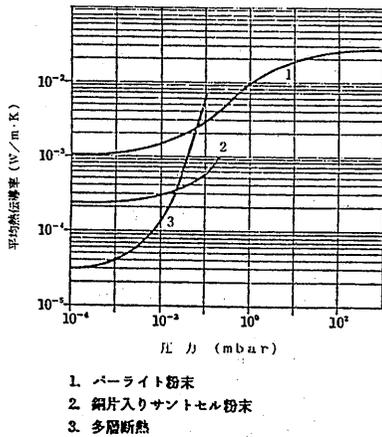


Fig.4.1.8 真空断熱の平均熱伝導率(77~300K)²⁶⁾

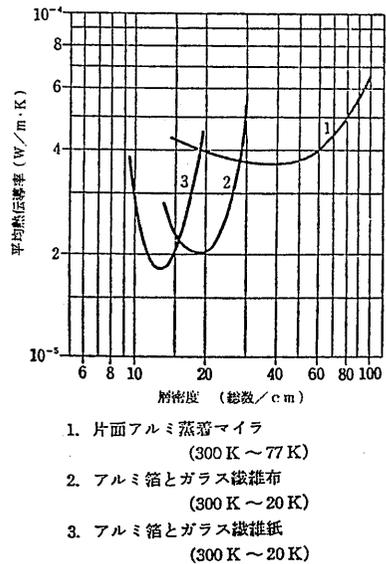


Fig.4.1.9 多層断熱の平均熱伝導率²⁶⁾

Table 4.1.2 スーパーインシュレーションの熱伝導度²⁷⁾

(293K→90K)

	厚み [mm]	熱伝導度 [mW/m·K]
アルミはくと 0.05mmガラス紙 (25層/cm)	18	0.030
アルミはくと 0.05mmガラス紙 (43層/cm)	20	0.090
アルミはくと 0.2mmガラス布 (15層/cm)	22	0.081
アルミ蒸着フィルムと 0.05mmガラス網 (60層/cm)		0.025
アルミ蒸着フィルムと 0.08mmガラス織布 (30層/cm)		0.055

- ① 施工が簡単である。
- ② 筒口や切り通しなどでも、断熱性能に全く問題はない
- ③ 断熱層中の支持材として使用するのに非常に適している。

このほか多層断熱のスペーサに活性炭を被覆したガラス紙を用い、多層断熱層内部の真空度を高めるスカールック断熱法²⁶⁾や液体ヘリウムのボイルオフガスを積極的に利用するガスシールド技術^{4,26)}等が研究されている。

4.1.3 クライオスタット構造

これまでに試作されたFRPクライオスタットは何種類もあり、ほとんどは筒型である^{4-7,10,25)}。Fig. 4.1.10はその一例である。

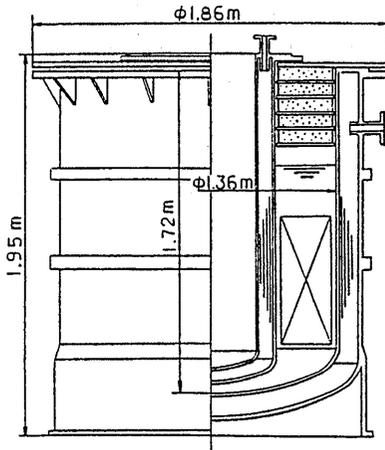


Fig.4.1.10 FRPクライオスタットの

クライオスタットの構造は円筒部、底板、フランジ等の部品を接着して一体化する方法と、一体成形する方法とがあり、前者は大型、複雑形状に向いているが、この場合、接着技術が重要であり、ねじこみ接着方式、リベット併用方式等が検討されている^{9,25,31)}。

クライオスタットの基本性能である断熱性能の向上のためにはいろいろな工夫がなされている。上部開口からの熱侵入を少なくし、ヘリウムガスの散逸を迎えるため、ウレタンブロックと金属板を組み合わせた断熱体を配置している^{10,32)}。また、蒸発したヘリウムガスのエンタルピーを利用する技術(サーマルアンカー)も研究されている^{4,33)}。さらに、真空断熱材は蒸着アルミ中の渦電流を切るためにスリットが設けられてい

る²⁵⁾。断熱支持材についても効果的な構造が検討されている³⁴⁾。

この他、クライオスタットの非破壊検査法としてAE法の検討が始められている³⁵⁾。

しかしながら、これらの研究は個別的であるとともに開発途上のものである。FRPクライオスタットの実用化にはさらなる検討が必要である。

4.1.4 今後の研究課題

FRPをはじめとする複合材料は異種の素材を組み合わせて、それらの中間の性質または新しい性能を持った材料を開発することが目的で作られる。したがって、ほとんど任意の性能を有する材料を開発することができるが、一方材料性能に大きな幅を持ち、また破壊モードが多様になる。このため、低温工学の研究方向としては、材料設計と構造設計とを有機的に結びつけた学問体系の発達とともに品質管理、検査技術の向上等が必要になってくる¹¹⁾。

船研においては、超電導推進船に搭載する軽量・高性能のFRPクライオスタットの開発研究という観点から低温工学発展の一翼を担うこととし、具体的には当面次のような問題に取り組むべきであると考えられる。

① 先進複合材による多層断熱技術の研究

船用クライオスタットの高性能・軽量化に必要な断熱技術として、繊維強化複合材の低熱伝導性を利用し、スーパーインシュレーション、ガラスバブル等を併用した経済的な多層断熱技術の開発を行う。

② 超低温用複合材の機能特性に関する研究

軽量、高強度、耐低温性、断熱性並びに磁気遮蔽性といった多機能要件を要求される超低温用先進複合材の開発の基礎となる機能特性の解明とその評価手法の開発を行う。

③ 超電導船用クライオスタットの適合化に関する研究

上記2課題の成果を踏まえ、超電導推進船に搭載する超電導推進装置のコンパクト化並びに高機能化を目指して、超電導コイルを極低温に冷却・保持する船用クライオスタットの適合化に関する研究開発を行う。

4.2 低温流体による冷却技術

4.2.1 冷却技術の背景

超電導体の冷却で対象となる極低温あるいは低温物質は、従来、液体ヘリウムHe I と超流動ヘリウムHe IIに限られていた。一方、近年の酸化物超電導体の出

現による超電導臨界温度の上昇によって、液体窒素の使用も可能となりつつある。

液体窒素は液体ヘリウムに比べて極めて安価で、資源的偏りの問題もないため、高温超電導体の実用化への期待が非常に大きい理由の一つとなっている。また、高温化がさらに進み、将来常温（大気温度付近）の超電導体の開発の可能性も皆無とはいえない。

このような状況を想定した場合、冷却の必要性の有無を含めて、今後どのような冷却技術（温度範囲、対象システムの形状、寸法、冷却方式など）を検討すべきかは議論を要する点と思われる。ただ、臨界温度の高温化の傾向も窒素温度付近で一段落の感があり、現在はむしろ臨界電流密度、臨界磁界の増大に開発努力が向けられているようである。また、仮に現状以上の高温化が図られたとしても、超電導体の安定化やマグネットシステムの保護、安全性の面から冷却技術の向上は必要と思われる。

4.2.2 極低温流体による冷却方式と伝熱特性

各種の超電導体の現時点での臨界特性値（温度、電流密度、磁界）については第2、3章で述べた。この導体を低温に保持するための極低温流体の物性値はTable 4.2.1³⁶⁾に示すとおりである。表中には比較のため、水の物性値も併記している。

超電導体の冷却方式³⁷⁾はマグネットシステム等、対象とする装置の寸法によって異なる。小型のシステムでは通常クライオスタットに浸漬する冷却方式が採られるため、伝熱形態もプール沸騰による熱除去となる。システムが大型化、高性能化するにつれ、必熱的に強制循環による冷却方式となる。強制循環冷却方式では流体の状態によって、超臨界液ならびに過冷却液による单相の強制対流伝熱の場合と、強制流動沸騰伝熱の場合がある。このうち、大型装置として実用化されているのは超臨界液によるものを中心で、過冷却液および流動沸騰による方式は研究段階にある。このほ

Table 4.2.1 極低温流体の物性値³⁶⁾

流 体 名	記 号(単位)	ヘリウム 4	窒 素	水(参考)
臨 界 圧 力	P_{tc} (MPa)	0.2275	3.400	22.12
温 度	T_{tc} (K)	5.201	126.2	647.3
(以下大気圧状態)				
沸 点 温 度	T_s (K)	4.22	77.3	373.15
蒸 発 熱	Δh (kJ/kg)	20.4	199	2257
表 面 張 力	σ (N/m)	0.105×10^{-3}	8.89×10^{-3}	59.5×10^{-3}
液 体 密 度	ρ_l (kg/m ³)	125	807	958
定 圧 比 熱	C_{p_l} (kJ/kg·K)	4.98	2.07	4.22
熱 伝 導 率	λ_l (W/m·K)	18.9×10^{-3}	135×10^{-3}	677×10^{-3}
粘 性 率	η_l (Pa·s)	3.17×10^{-6}	162×10^{-6}	291×10^{-6}
プラントル数	Pr_l (-)	0.836	2.49	1.81
蒸 気 密 度	ρ_v (kg/m ³)	16.9	4.63	0.598
定 圧 比 熱	C_{p_v} (kJ/kg·K)	9.78	1.12	2.02
熱 伝 導 率	λ_v (W/m·K)	9.14×10^{-3}	7.60×10^{-3}	24.5×10^{-3}
粘 性 率	η_v (Pa·s)	1.25×10^{-6}	5.39	12.2
プラントル数	Pr_v (-)	1.33	0.796	1.004

か、ヘリウム冷却の場合はHeIIの超流動による冷却の設計例もみられる。

一方、構造的には、飽和液による浸漬や低速の強制対流ではマグネットシステムなどの外部に液が存在する形となり、超臨界液と過冷却液の単相強制対流や強制流動沸騰ではシステム内部の流路を循環する形が一般的にとられる。

各流体及び各方式における伝熱特性は、通常超電導体表面から除去される熱の流束 q_w (W/m²) と導体表面・流体間の温度差 ΔT (K) との関係で表示される。Fig. 4.2.1はヘリウム、窒素および参考として併記した水に関する $q_w - \Delta T$ 図であり、沸騰の場合と単相強制対流の場合の両者を同時に示している。図中の各曲線の基になる計算式あるいは実験値はTable 4.2.2にまとめて示すとおりであり、図中と表中の番号がそれぞれ対応している。沸騰の場合、横軸の ΔT_s は導体表面温度または表面に接触する液体温度 T と液の飽和温度(沸点) T_s との差であり、壁面過熱温度と称される。また、単相強制対流の場合は導体表面温度 T と液体主流部の温度 T_l との差 ΔT_l をとる。前者(沸点)での $q_w - \Delta T$ の関係は沸騰曲線と称され、通常N字型に屈折した曲線となる。そして、各部の伝熱形態は図中、左からそれぞれ核沸騰、遷移沸騰、膜沸騰に対応している。さらに、核沸騰と遷移沸騰、遷移沸騰と膜沸騰

との境界点に対応する熱流束をそれぞれ限界熱流束(あるいはバーンアウト熱流束)および極小熱流束と称する。

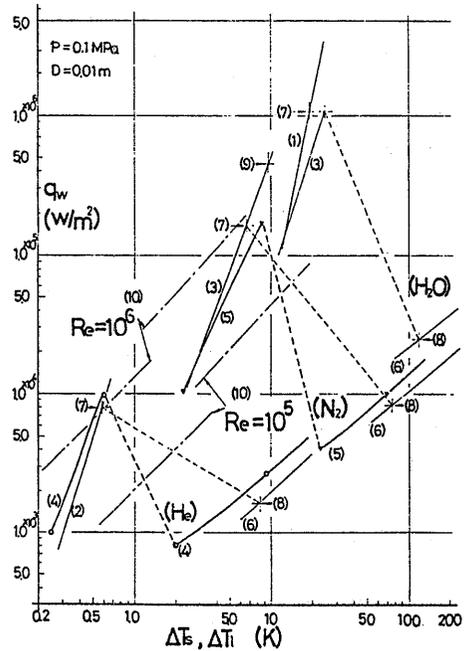


Fig.4.2.1 $q_w - \Delta T$ 相関図

Table 4.2.2 $q_w - \Delta T$ 相関の計算式及び実験値^{36,39,40)}

項目	番号	研究者名
ブール核沸騰伝熱	(1)	西川・藤田の式
	(2)	Kutateladzeの式
	(3)	Stephan-Abdelsalamの式
	(4)	西尾らの実験値 ³⁹⁾
	(5)	桜井らの実験値 ⁴⁰⁾
膜沸騰伝熱	(6)	Bromleyの式
限界及び極小熱流束	(7)	Zuberの式、Kutateladzeの式
	(8)	Zuberの式、Berensonの式
強制対流沸騰の限界熱流束	(9)	甲藤の式
強制対流伝熱	(10)	Dittus-Boelterの式、Giarratanoらの式

4.2.3 超電導体の安定化設計

超電導体は、導体内を直流が正常に流れる場合、ジュール発熱しないため冷却の必要性は少ない。しかし、導体の移動などの微小擾乱が加わった場合、僅かな熱発生に起因して超電導破壊（常電導への遷移）が進展する可能性があり、これを防ぐため通常は磁気化安定設計のほか、冷却による安定化設計が行われる。

冷却安定化とは、マグネットシステム等のごく一部分に常電導遷移が生じ、電流が超電導体の周囲の安定化材に流れてジュール発熱しても、それがさらに伝播するのを冷却によって防ぐ方法である。そして、この考え方はシステムが大型になるほど重要となる。

冷却安定化設計の代表的なものとしてはStecklyらの完全安定化、MaddockらやWilsonらの安定化などがある^{37),38)}。Stecklyらの考え方は、導線の全ての部分について、単位表面積当りに換算した内部発熱量 q_e を、冷媒による除去可能熱流束 q_w 以下に制限するものであり、導体に流せる最大許容電流値 $I_{max}(A)$ は次式で与えられる。

$$q_{emax} = rI_{max}^2 / (A \cdot p) = q_w \quad (4.2.1)$$

ここで、 $r (\Omega \cdot m)$ 、 $A (m^2)$ は安定化材の電気比抵抗および断面積、 $p (m)$ は導線の冷却周囲長である。

式(4.2.1)中の q_w の定め方は、Fig. 4.2.2 に示すとおりである。すなわち、沸騰伝熱の場合で、超電導体の臨界温度 T_c と冷媒の飽和温度との差 ΔT_c が膜沸騰の領域に対応する場合は ΔT_c に対する冷却熱流束、式(4.2.2)を用いる。また、 ΔT_c が極小熱流束点に対応する温度差 ΔT_{MHF} より小さい場合は極小熱

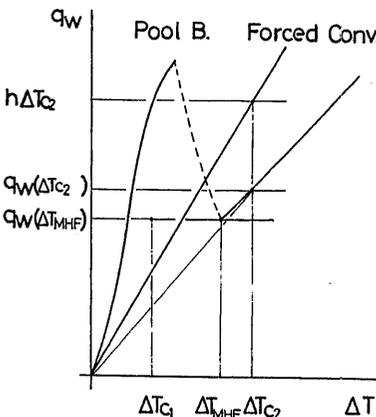


Fig.4.2.2 q_w の決定法(Steckly)

流束、式(4.2.3)を用いる。一方、単相強制対流の場合については特に記述されていないが、前者と同様な考え方ができ、超電導体の臨界温度 T_c と冷媒の主流温度との差 ΔT_c と冷媒熱伝達率 $h (w/m^2 \cdot K)$ を用いて式(4.2.2)で与えられる。

$$q_w = q_w (\Delta T_c) \quad \text{または、} \quad (4.2.2)$$

$$= h \Delta T_c$$

$$q_w = q_w (\Delta T_{MHF}) \quad (4.2.3)$$

Stecklyらの考え方は安全側の設計であるが、現実には導体の全ての部分で同時に発熱が生じるわけではない。そこで、Maddockらは沸騰伝熱における場合に関して、部分的に発生した常電導遷移が伝播しない条件の考察から熱伝導平衡による安定化を提案し、 q_w を次式で与えている。

$$q_w = q_w (A = B) \quad (4.2.4)$$

ここで、 A および B は Fig. 4.2.3 中の曲線に囲まれた面積であり、上式は両者が等しくなるように q_w を定めることを意味する。また、図中の ΔT_r は、超電導体から安定化材に電流が分流を開始する温度 T_r と冷媒主流温度 T_l との差であり、次式で与えられる。

$$\Delta T_r = \Delta T_c (1 - I/I_c) \quad (4.2.5)$$

I_c は超電導体の臨界電流、 I は実際に導体に流す電流である。

Maddockによる上記の式(4.2.4)は次のようにして導かれる。すなわち、安定化材の軸方向 $x (m)$ への熱伝導による熱流束 $\lambda dT/dx (w/m^2)$ 、導線の単位面積

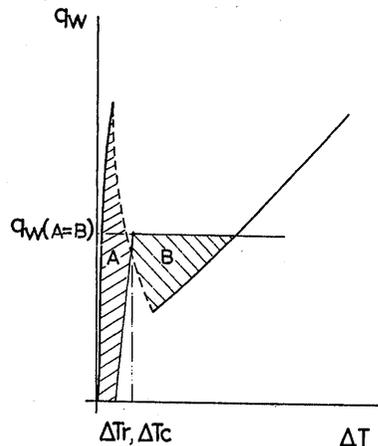


Fig.4.2.3 q_w の決定法(Maddock)

当りに換算した内部発熱量 q_e および導線表面の冷却による除去熱流束 q_w との間には式(4.2.6)が成立する。 λ (w/m·K)は安定化材の熱伝導率である。

$$\frac{A}{p} \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + q_e = q_w, \quad q_e = \frac{rI^2}{Ap} f(T) \quad (4.2.6)$$

ここで、 $f(T)$ は電流 I がすべて安定化材に流れた場合の内部発熱量 $rI^2/(A \cdot p)$ に対する q_e の比を意味し、超電導体の温度 T の関数であり、Current Sharingモデルと称される次式で与えられる。

$$f(T) = \begin{cases} 0 & T < T_r \\ 1 & T > T_c \\ (T - T_r)/(T_c - T_r) & T_r < T < T_c \end{cases} \quad (4.2.7)$$

式(4.2.6)を温度 T に関して、冷媒温度 T_l から発熱部の導体温度 T_h まで積分すると、

$$\int_{T_l}^{T_h} (q_w - q_e) dT = \frac{A}{\lambda p} \left[\frac{1}{2} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right)^2 \right]_{T_l}^{T_h} \quad (4.2.8)$$

となる。上式において、発熱部の熱量が熱伝導によってすべて低温側に除去され、温度勾配部が軸方向に移動しない（すなわち熱平衡の条件が成立する）場合、 dT/dx は $T = T_l$ 、 T_h において 0 となるため上式右辺は 0 となる。したがって、熱伝導平衡の条件は結局次式で表示される。

$$\int_{T_l}^{T_h} q_w dT = \int_{T_l}^{T_h} q_e dT \quad (4.2.9)$$

この関係をFig.4.2.3と対応させると式(4.2.4)の関係が得られる。

Maddockらの方法による設計ではStecklyらの考え方に比べて許容熱流束 q_w を60%程度高く採ることができ、電流密度に換算すると約30%高い値に設定できると云われている。³⁷⁾

4.2.4 冷却性能改善による超電導体の高性能化

(1) 存来型（ヘリウム冷却）超電導の安定性改善

超電導体に流せる電流の理論的上限は臨界電流 I_c であるが、実際には前節で述べた安定化設計を行うため、最大電流 I_{max} は式(4.2.1)で与えられる値に制限される。したがって、導体表面での冷却熱流束 q_w が低い場合、必要電流を得るためにはその分、安定化

材の断面積あるいは導体の本数を増加させなければならず、その結果マグネットシステム等の全体の質量や寸法が大きくなってしまふ。このため、冷却性能の算定ならびにその改善は超電導システムの高性能化に不可欠なものである。

ヘリウム冷却超電導体の冷却安定性改善に関しては、西尾ら³⁹⁾の浸漬冷却に関する研究例がある。まず、通常のプール沸騰伝熱で冷却した場合の検討結果をTable 4.2.3中に示す。対象とする超電導体は断面 A が $2.45 \times 1.4 \text{ mm}^2$ 、冷却周長さ p が 5.25 mm 、臨界電流 I_c が 1020 A (4.2 K 、 4 T での値)、安定化材と導体の比が $5 : 1$ のものである。Maddockの方法による式(4.2.4)を適用すると q_w は $2.8 \times 10^3 \text{ w/m}^2$ 、電流値 I_{max} は 205 A 程度となっている。さらに西尾らは、超電導体の表面に低熱伝導性のPTFE薄膜をコーティングすると、液体窒素の沸騰曲線の核沸騰域が高過熱温度側に移動する性質を利用し、 q_w の値、したがって式(4.2.1)による最大電流 I_{max} を増加させ得ることを提案している。Fig.4.2.4はその効果を示したものであり、コーティング膜の厚さ δ を 0 から $50 \mu \text{ m}$ に増加させると I_{max} が40%程度増加していることが判る。

一方、大型マグネットでは、許容熱流束 q_w を大きくとれること、二相流の不安定がないことなどの利点から、高速の超臨界ヘリウムや過冷却液による単相強制対流による冷却方式も用いられる。例えば、Fig.4.2.1中に示すヘリウム液の強制対流で、Re数が 10^5 の場合についてみると、 ΔT_l を $2-3 \text{ K}$ とすることができれば、式(4.2.2)より q_w は約 $5 \times 10^3 \text{ w/m}^2$ となるため、 I_{max} は34%大きくなることが判る。

(2) 高温超電導体の冷却安定性の検討

超電導体の高温化はこの一、二年の間に急激に進められたため、その冷却安定性に関しては検討例が皆無と云ってよい。前にも述べたように、線材、薄膜といった導体の形状が明確でなく、また将来冷却自体が必要でなくなる可能性もあるが、ここでは線材化されること、ならびに窒素冷却が当分必要であることを前提に議論することとする。

タリウム系ならびにイットリウム系の高温超電導体について、許容電流値を検討した例をTable 4.2.3およびFig.4.2.5に示す。これらの導体は、現時点で得られている臨界温度がそれぞれ 125 K 、 95 K であり、窒素冷却の場合 ΔT_c は 48 K 、 18 K となる。また、電流密度 I_c/A_s がタリウム系では、薄膜形状で 320 万 A/cm^2 、線材で 1.3 万 A/cm^2 程度とされている。したがって、仮に

Table 4.2.3 超電導体の冷却安定性評価

評価例	ヘリウム冷却超電導体		窒素冷却超電導体		強制対流及二相流冷却
	浸漬冷却 ³⁹⁾	強制対流冷却	浸漬冷却 (イットリウム系)	浸漬冷却 (タリウム系)	
臨界温度 T_c (K)	7.6	〃	95	125	〃
同電流密度 $\frac{I_c}{A_s}$ ($\frac{A}{cm^2}$)	1.78×10^5 (4T)	〃	4.7×10^5 (1T)	32×10^5 (0T, 薄膜) 0.13×10^5 (0T, 線材)	〃
同電流 I_c (A)	1020	〃	2690	18300, 74	〃
低温流体温度 T_s (K)	4.2	-	77.3	〃	-
冷却温度差 $\Delta T_c = T_c - T_s$	3.4	-	17.7	47.7	-
$\Delta T_s = T - T_s$	-	2~3	-	-	20~30
安定化材比抵抗 r ($\Omega \cdot m$)	0.1×10^{-4}	〃	0.2×10^{-4}	〃	〃
導線断面積 A_T (m^2)	3.43×10^{-6}	〃	} (同一寸法仮定)		
同冷却周長 p (m)	5.25×10^{-3}	〃			
安定化材・導体比 $\frac{A_T - A_s}{A_s}$	5	〃			
冷却熱流束 q_w ($\frac{W}{m^2}$)	2.8×10^3	5.0×10^3	1.8×10^4	2.2×10^4	1.0×10^5
許容電流 I_{max} (A)	205	270	370	410	870
同電流密度 $\frac{I_{max}}{A_s}$ ($\frac{A}{cm^2}$)	3.58×10^4	4.8×10^4	6.4×10^4	7.1×10^4	1.5×10^5

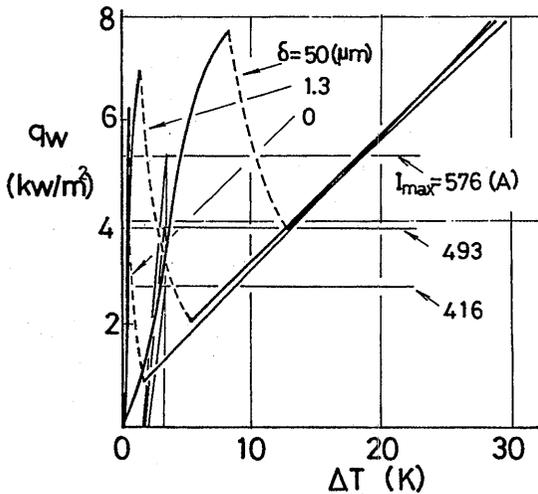


Fig.4.2.4 浸漬冷却における薄膜コーティングの効果³⁹⁾

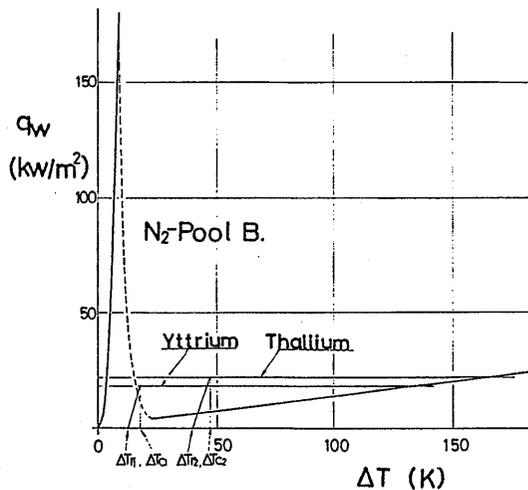


Fig.4.2.5 高温超電導体の許容熱流束 (浸漬冷却の場合)

表中のヘリウム冷却の場合と同等寸法の線材化ができ、電流密度も現在の薄膜程度まで増加させ得るとすると、臨界電流 I_c は 1.8×10^4 A となる。一方、浸漬沸騰伝熱で熱除去するとして、Maddockの方法により冷却性能を検討すると、Fig.4.2.5に示すように、許容熱流束 q_w はそれぞれ 2.2×10^4 および 1.8×10^4 w/m² 程度の値となる。したがって、式(4.2.1)を用いて最大電流を求めるといずれも400A(電流密度7万A/cm²)前後に制限されてしまう。

窒素冷却の場合に冷却性能を向上させる手法としては、まずヘリウム冷却と同様単相強制対流伝熱による方法が考えられる。液体窒素はヘリウムに比べて沸点が高く、過冷却液による単相強制対流での過冷却度を大きくとることが比較的容易である。Fig.4.2.1において、例えばRe数を 10^5 、 ΔT_l を20–30Kとすると、式(4.2.2)の考え方から q_w は約 1×10^5 w/m² となる。ただ、ヘリウムの動粘度が非常に小さい値であるのに対して、窒素は8倍程度であるため同一のRe数を実現するためには流速がその分大きくなり(Re= 10^5 で10m/s)、ポンプ動力が増大すると考えられる。なお、窒素では臨界圧力が3.4MPaとヘリウムに比べ極めて高いため、超臨界界による冷却は耐圧や漏れの面から現実的でないと思われる。

もうひとつの手段として、強制流動沸騰冷却(二相流冷却)が考えられる。Fig.4.2.1に示した窒素のプール沸騰の場合、限界熱流束は 1.5×10^5 w/m² 程度であるが、流路内を強制的に循環させると一般に限界熱流束は増加し、図中に示すように例えば質量流束 G を 10000 kg/m²·s とすると、 4.6×10^5 w/m² となる。ただし、これは流路長さが十分短い場合に限られる。通常システムでは長さが数m以上になると思われ、この様な場合には発生蒸気(蒸気クオリティ)が増加することによって限界熱流束は低下して結果的にプール沸騰と同程度になってしまう。したがって、Maddockの安定化設計を適用すると、 q_w も浸漬冷却の場合と比べてさほど改善されないことになる。

これに対して、同じ二相流冷却であるが、蒸気流によって導体表面上の液を増速させ、単相強制対流の場合と同程度の熱伝達率が得られれば、式(4.2.2)の考え方をを用いて高い q_w が得られる可能性がある。ただ、マグネットシステム内の流路は、冷却効果を上げ大型化をさけるため、通常狭あい流路となるが、そのような細管内で導体表面が常に液膜で覆われるかどうかと

いった点は検討課題と思われる。

いずれにしても、これらの手段によって許容熱流束 q_w を 1×10^5 W/m² 程度まで高めることができれば電流値を約二倍にまで増加させることが可能となる。この場合でも、冷却性能の向上による超電導システムの高性能化の余地はまだ大きく、冷却技術の検討がさらに必要であろう。なお、強制対流沸騰冷却に関連する研究としては、成合、稲板らによる狭あい流路内における過冷却液の限界熱流束の研究⁴¹⁾、波江、汐崎によるリブ付管内における液膜流の研究⁴²⁾など⁴³⁾、⁴⁴⁾がある。また、極最近になって液体窒素のプール沸騰冷却に関し、液体4弗化炭素を少量加えた混合冷媒が高温超電導体の電流密度向上に有効であることが報告されている⁴⁵⁾。

4.2.5 今後の検討課題

超電導体の大型化、高性能化、また現在開発が進められつつある酸化銅高温超電導体の冷却安定化のためには低温流体による冷却技術の向上が必要である。

特に、液体窒素による冷却技術に関しては狭あい流路内の冷媒の流動様式、伝熱特性などを含めた許容熱流束の検討が今後の課題と考えられる。

4.3 低温用材料^{46)–58)}

低温装置を設計製作するためには、材料の熱的性質、機械的性質などを考慮して材料を選択する必要がある。熱伝導率と比熱は冷却、温度保持システムの設計には不可欠な物性値である。また、異種材料を組み合わせる場合には、熱膨張係数も重要な物性である。機械的性質としては強度(降伏応力、引張強度など)、靱性、疲労強度などが重要であり、これらの機械的性質によって、低温領域で使用可能な材料が制限される場合がある。

4.3.1 熱的性質

材料の熱的性質は類推的な説明が可能である。以下に定性的な考察を行うが、個々の材料には一般則と異なる性質を持つ場合もあるので注意を要する。

(温度とエネルギー)

温度 T の固体のフォノンエネルギーは、この温度においてエネルギー $\hbar\omega$ で励起されているフォノンの数 $n(\omega, T)$ 、および、固体の振動スペクトル分布関数 $\mathcal{D}(\omega)$ により、

$$U_{ph}(T) = U_{ph}(0) + \int_0^{\omega_D} \hbar\omega n(\omega, T) \mathcal{D}(\omega) d\omega \quad (4.3.1)$$

と表される。ここに、 ω_D はデバイ振動数であって、デバイ近似により、 $\omega \leq \omega_D$ となる振動子の数が物体中の自由度の数に等しくなるように定められる。 n がボーズ-アインシュタインの分布関数で記述され、 $\bar{\omega}$ が ω^2 に比例するなら、(4.3.1)式は(4.3.2)式の形式になる。

$$U_{ph}(T) = U_{ph}(0) + f(\theta/T) \cdot (T/\theta)^4 \tag{4.3.2}$$

ここに、 θ はデバイの特性温度であって $\hbar \omega_D = K_B \theta$ (K_B はボルツマン定数)で定義される。関数 f は $T \ll \theta$ の低温領域では一定である。

固体中の自由電子も固体の熱エネルギーに寄与する。自由電子の熱的なエネルギーは定性的に

$$U_e(T) = U_e(0) + k_B T \cdot N \cdot (T/T_F) \tag{4.3.3}$$

となる。ここに、 N は電子の総数、 T_F はフェルミ温度である。

(比熱)

温度と熱エネルギーの関係から固体の比熱が求められる。低温における比熱へのフォノンの関与は、(4.

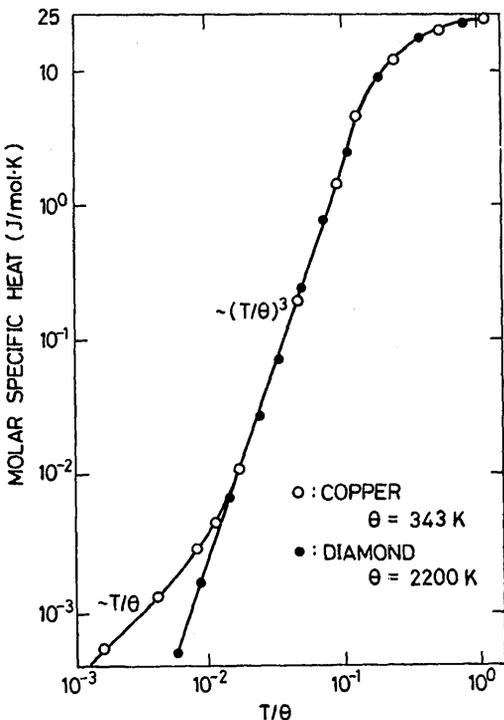


Fig.4.3.1 銅とダイヤモンドの比熱の温度依存性 (28)

3.2)式を温度で微分して求められる。

$$C_{ph} = \alpha(T/\theta)^3 \tag{4.3.4}$$

電子の比熱への関与は(4.3.3)式を微分して(4.3.5)式となる。

$$C_e = \gamma'(T/T_F) \tag{4.3.5}$$

(4.3.4)(4.3.5)式を併せると、低温でのフォノンと準電子による比熱は(4.3.6)式となる。

$$C = \gamma T + \alpha(T/\theta)^3 \tag{4.3.6}$$

準電子の影響は、導体が10K以下に冷却された時に現れて来る。Fig.4.3.1は銅とダイヤモンドのモル比熱を T/θ で整理して示したものである。 $T/\theta = 0.02 \sim 0.1$ では2つの物質の比熱は $(T/\theta)^3$ に比例し、よく一致する。しかし、導体である銅ではこの温度より低温では、温度に比例する曲線に沿うようになる。Fig.4.3.2には幾つかの構造材料の比熱を示している。有機材料の比熱もほぼ T^3 に比例すること、金属材料の比熱は10K以下では T に比例する曲線に沿うようになることがわかる。

複合材料の比熱は、材料の配合などにより変化し、所定の比熱の材料を作ることは可能である。

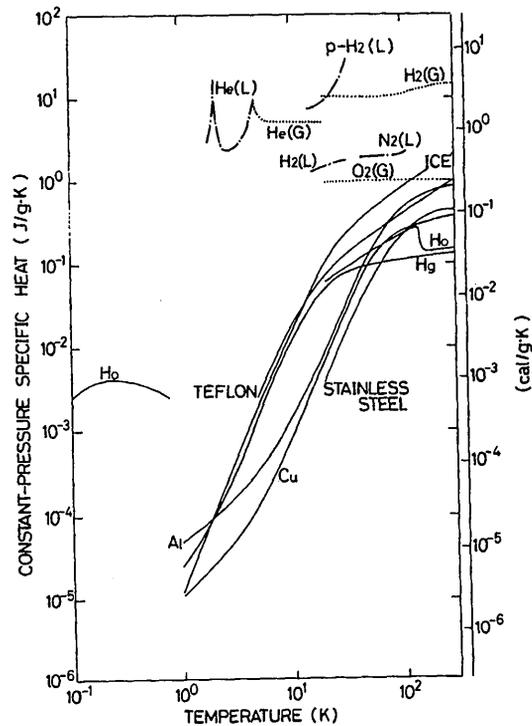


Fig.4.3.2 構造材料、ガスなどの比熱の温度依存性