

PDF issue: 2024-06-06

## 海上輸送のための液体水素用外部加熱型超伝導MgB2 液面センサーの開発研究およびスロッシング計測へ の応用

前川, 一真

<mark>(Degree)</mark> 博士(工学)

(Date of Degree) 2015-03-25

(Date of Publication) 2016-03-01

(Resource Type) doctoral thesis

(Report Number) 甲第6340号

(URL) https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006340

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



# 博士論文

海上輸送のための液体水素用外部加熱型 超伝導 MgB2液面センサーの開発研究 およびスロッシング計測への応用

## 平成 27 年 1 月

神戸大学大学院海事科学研究科

前川 一真

目	次
---	---

第1章 序論1
1.1 はじめに1
1.2 水素エネルギー
1.2.1 水素の特性
1.2.2 水素の製造
1.2.3 水素の貯蔵・輸送
1.3 超伝導 MgB <sub>2</sub> 液面センサー
1.3.1 極低温用液面計
1.3.2 電気抵抗式液面計
1.3.3 MgB <sub>2</sub> (ニホウ化マグネシウム)
1.3.4 MgB <sub>2</sub> 線材
1.4 超伝導 MgB <sub>2</sub> 液面センサーの測定原理10
1.5 本研究の目的17
第2章 外部加熱型超伝導 MgB <sub>2</sub> 液面センサーの最適化19
2.1 はしめに
2.2 关款表直
2.3 关款方位
2.3.1 温及万尔阅之
2.3.2 副前所因低风中的上 27   2.3.3 執応答性 27
2.4 実験結果 28
24.1 温度分布測定 28
2.4.2 静的液面検知特性
2.4.3 熱応答性
2.4.3.1 センサー出力およびセンサー温度の熱応答性
2.4.3.2 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.36
2.4.3.3 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.38
2.5 考察
2.5.1 静的液面検知特性
2.5.2 熱応答性
2.6 まとめ

第3:	章 外部加熱型超伝導 MgB <sub>2</sub> 液面センサーの個体差性能評価	4:
3.1	はじめに	4
3.2	実験装置	46
3.3	実験方法	53
3.4	実験結果	54
3.5	考察	63
3.6	まとめ	68
第4:	章 海上輸送のための液体水素タンク内部のスロッシング計測	70
4.1	はじめに	70
4.2	実験装置	80
4.3	実験方法	94
4.4	実験結果	90
4.5	考察	
4.6	まとめ	118
第5	章 結論	120
5.1	外部加熱型超伝導 MgB2液面センサーの最適化	120
5.2	外部加熱型超伝導 MgB <sub>2</sub> 液面センサーの個体差性能評価	121
5.3	海上輸送のための液体水素タンク内部のスロッシング計測	
5.4	今後の課題	
謝辞		124
参考	文献	12:
本研	究に関連して発表した論文	127

### 第1章 序論

#### 1.1 はじめに

今日、世界の人口の増加と、エネルギー消費、資源利用の増大にともなって、地球規 模でのエネルギー問題、環境問題に直面している。また、我が国においては、2011年3 月 11 日に太平洋三陸沖を震源として発生した東北地方太平洋沖地震(東日本大震災) に伴う福島第一原子力発電所事故以降、エネルギー問題は深刻であり、稼働されていな い原子力発電所の電力を補うために、火力発電などの化石燃料を使用した発電量が増え るとともに、我が国の化石燃料の依存度、温室効果ガスの排出量が増大している。こう いった中、我が国だけでなく、世界規模での自然エネルギーや再生可能エネルギーへの 期待は高まっており、太陽エネルギー、風力エネルギー、地熱エネルギー、海洋・河川 エネルギー、波浪・海洋温度差エネルギー、潮汐・海流エネルギーなどの研究が盛んに 行われている<sup>[1]</sup>。しかし、これらのエネルギーはエネルギー密度が低いため、地球規模 での大量利用を考えた場合、二次エネルギーに変換することが必要である。その二次エ ネルギーの媒体として、今、水素が最も注目されている。また、水素は酸素と化学反応 して燃焼しても水しか生成せず、二酸化炭素を排出しないことから、究極のクリーンエ ネルギーであり、環境問題を解決する上でも非常に有効である。この水素エネルギーを 普及させるためのインフラ整備、基盤技術の確立が将来の水素エネルギー社会の実現の ためには急務である。この水素エネルギーを製造・貯蔵・輸送・消費するまでの最適な 循環サイクルを確立することが重要である。エネルギー資源の乏しい我が国において、 水素エネルギーを普及させるためには、水素をどこでどのようにして製造するかが課題 である。そこで、海外における余剰再生可能エネルギーなどを利用して、現地で水素を 製造・液化し、我が国に船舶で液体水素の形で大量輸入する WE-NET 計画が再び脚光 を浴びている。また、オーストラリアで未利用の褐炭を利用して水素を製造し、現地で 液化し、液体水素の形で船舶によって海上輸送する計画が進められている。水素エネル ギーを普及させるためには、水素を安価に大量輸入し、消費地まで届けることが重要で ある。

水素エネルギー社会の実現は、我が国のエネルギー問題・環境問題を解決するだけで なく、世界規模での問題解決にも繋がると期待できる。

1

## 1.2 水素エネルギー

## 1.2.1 水素の特性

水素の特徴を以下に示す<sup>[2]</sup>。

- ・ 無色、無臭、無味である。
- ・ 腐食性なし。
- 毒性なし。
- 可燃ガスである。
- ・ 空気または酸素との混合ガスは広い混合比で爆発範囲に入る(空気中で水素の混合 比率が4%から75%の範囲で爆発)。
- ・ 火炎は無色で目では検知しにくい。
- ・ 着火エネルギーが小さい。
- ・ 液体水素の温度は大気圧下で-252.9 ℃(20K)と極めて低温である。
- 拡散しやすい・漏れやすい。
- ・ 空気より軽い。

また、水素(ノルマル水素)ガス及び一般に使用される燃料ガスの物性値の比較を表 1.1 に示す。

項目	単位	水素	メタン	プロパン
化学式		$H_2$	$CH_4$	$C_3H_8$
分子量		2.0158	16.043	44.096
比重	空気=1	0.0695	0.55	1.52
ガス密度(常圧,20℃)	kg/m <sup>3</sup>	0.0838	0.651	1.87
液密度(常圧,沸点)	kg/m <sup>3</sup>	71	423	582
臨界温度	°C	-240.174	-82.6	96.7
臨界圧力	MPa	1.298	4.596	4.250
臨界密度	kg/m <sup>3</sup>	30.1	162.8	217.0
沸点	$^{\circ}\mathrm{C}$	-252.9	-161.5	-42.0
三重点	°C	-259.2	-182.5	-187.7
蒸発潜熱(沸点)	kJ/kg	446	510	426
融解潜熱(三重点)	kJ/kg	58.2	58.5	95.0
定圧比熱(Cp) (常圧,25℃)	kJ/kg ∙ °C	14.4	2.31	1.67

表 1.1 水素及び一般に使用される燃料ガスの物性値の比較<sup>[3]</sup>

	単位	水素	メタン	プロパン	
			/ / •		
(常圧,25 ℃)	kJ/kg • °C	10.2	1.72	1.46	
粘度(常圧,20 ℃)	Pa•s	8.8×10 <sup>-6</sup>	10.8×10 <sup>-6</sup>	8.1×10 <sup>-6</sup>	
熱伝導率(常圧,20 ℃)	W/m • K	0.182	0.034	0.021(50 °C)	
総発熱量/高発熱量	MJ/m <sup>3</sup>	12.8	40	101.9	
GCV(gross calorific					
value )/HHV(higher	MJ/kg	142	55.9	51.8	
heating value)					
真発熱量/低発熱量	MJ/m <sup>3</sup>	10.8	35.9	93.6	
NCV(net calorific					
value )/LHV(lower	MJ/kg	120.0	50.1	47.6	
heating value)					
発火温度 (点)	°C	空気中:572	空気中:580	空気中:460	
		酸素中:450			
爆戏软田	V.210/	空気中:	<b>沱</b> /二中,5~15	空気中:	
漆光軋曲	V 01%0	4.0~75.0	至风中,5~15	2~10.5	
		酸素中:	礮妻山・5~60	→ → → → → → → → → → → → → → → → → → →	
		4.5~94.0	政帝下, 5, 500	政系十.2.55	
煋裏貓囲	Vo1%	空気中:	空気中:	空気中:	
A张車車 単凸 [27]	V 01/0	18.3~59	6.5~12	2.6~7.4	
		酸素中:			
		15.0~90			
拡散係数	$m^2/s$	6 1×10 <sup>-5</sup>	1.6×10 <sup>-5</sup>	1 2×10 <sup>-5</sup>	
(常圧,20 ℃,空気中)	III / 5	0.1 10	1.0 10	1.2 10	
音速	m/s	1 308	449	724(1.01 MPa)	
(0.101 MPa,25 °C)	111, 5	1,200	,		
最小着火エネルギー	mJ	0.02	0.28	0.25	
爆発時のエネルギー	MJ/m <sup>3</sup>	9.3	32.3	94.3	
理論混合比(空気中)	Vol%	29.53	9.48	4.03	
火炎温度	°C	空気中:2,045	空気中:1,875	空気中:2,112	
		酸素中:2,660			
最大燃焼速度	m/s	空気中:2.65	空気中:0.4	空気中:0.43	
(0.1MPa)		酸素中:14.36	酸素中:3.9	酸素中:3.9	
水への溶解度	M1(ガス)/I	18.2	33	35.8	
(常圧,20℃)	···· (/v / · )//	10.2	55		

## 1.2.2 水素の製造

水素は二次エネルギーであることから、エネルギーを投入して、様々な種類の原料から製造することになる。水素の製造方法としては化石燃料を利用した水蒸気改質法(原料:天然ガス、LPG、ナフサ、メタノール)、部分酸化法(原料:重質油、石炭)、オートサーマル法(原料:天然ガス、LPG、ナフサ、メタノール)、非化石燃料利用による 電気分解法:アルカリ水電解、固体高分子形水電解、高温水蒸気電解(原料:水)、熱 分解法(原料:水)、バイオマスからの水素製造法(原料:バイオマス)などが挙げら れる<sup>[4]</sup>。今後、低炭素社会である水素エネルギー社会を実現させるためには、水素製造 は非化石燃料利用による主に再生可能エネルギーを利用した製造を普及させる必要が ある。

#### 1.2.3 水素の貯蔵・輸送

現在、水素貯蔵技術として、高圧水素、液体水素、水素貯蔵材料を利用した技術があ る。これらの貯蔵技術の中で、水素を地球規模で大量に貯蔵・輸送することを考えた場 合、液体水素(LH<sub>2</sub>:沸点20K)が最も有効である。これは、液化することで密度が標 準状態(0  $^{\circ}$ C,1 atm)の気体水素の約800倍となるからである。極低温液体であるLH<sub>2</sub> は、表 1.1 で示した、液化天然ガス(LNG)の主成分である液体メタン(LCH<sub>4</sub>:沸点 112 K)と比較すると、液体密度に関しては、LCH<sub>4</sub>と比べて約1/6と小さく、このため 貯蔵重量が少ないメリットがある。しかし、LH<sub>2</sub>の蒸発潜熱は液体の同一容積でLCH<sub>4</sub> の約1/7であり、水素の場合、常温と沸点の温度差がLCH<sub>4</sub>の1.5倍であることを考慮 すると、LCH<sub>4</sub>に対して約10倍蒸発しやすいことになる<sup>[2]</sup>。また、表 1.2 寒剤の物性値 に示すように、表面張力に関してもLCH<sub>4</sub>の約1/7、粘性係数に関しても約1/7であるこ とから、LCH<sub>4</sub>と比較して、LH<sub>2</sub>の場合、タンク内部での揺動が大きいと予想される。 LH<sub>2</sub>の場合、タンク内部で液面が揺動するとタンク内壁との熱交換によって、液が蒸発 してしまう。そのため、LH<sub>2</sub>を輸送・貯蔵するためには、容器の断熱性能とタンク内部 での液面揺動を抑制する事が重要であり、少しでも蒸発ガス(BOG: Boil off gas)を低 減させなければならない。表 1.3 に参考例として、水の表面張力と粘性を示す。

物性値	記 号	単位	<sup>3</sup> He	<sup>4</sup> He	<b>р-</b> Н <sub>2</sub>	n-H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	空気	СО	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
表面張力 (沸点)	σ	$10^{-3}$ J/m <sup>2</sup>		0.093		1.91	8.8		9.4	13.6	14
気体 (273 K, 1 atm)	η	$10^{-7}$ kg/m • s	161	185.5		84	166.3	171	165.5	191.9	93.3
気体(臨界 温度, 1 atm)	η	$10^{-7}$ kg/m • s		13.2		17.5	86.2	92	88	115	74.5
蒸気(沸点)	η	$10^{-7}$ kg/m • s	12.1	13.0		11	55	55	54.3	70	44.5
液体(沸点)	η	$10^{-7}$ kg/m • s	19	35	133	124	1650	1700	1700	1900	980
熱伝導率											
気体 (273 K, 1 atm)	λ	$10^{-3}$ W/m • K		143	175	168	24.0	24.1	23.1	24.5	30.3
気体(臨界 温度, 1 atm)	λ	$10^{-3}$ W/m • K		10.9	25.0	25.0	12.6	12.2	11.7	14.0	19.0
蒸気(沸点)	λ	$10^{-3}$ W/m • K	13	9.0	15.8	15.8	7.5	7.6	7.1	8.1	9.0
液体(沸点)	λ	$10^{-3}$ W/m • K	17	27.2	119	119	139.8	142	140	148	193

表 1.2 寒剤の物性値<sup>[5]</sup>

表 1.3 水の表面張力・粘性[6]

	<b>半</b> 二毛十				
泪 座 (℃)	衣囬饭刀	粘性			
値度(し)	$(10^{-3} J/m^2)$	$(10^{-7} \text{kg/m} \cdot \text{s})$			
0		17940			
10	74.22	13100			
20		10090			
30	71.18	8000			
40		6540			
50	67.91	5490			
60		4700			
70	64.4	4070			
80		3570			
90		3170			
100	58.9	2840			

## 1.3 超伝導 MgB<sub>2</sub>液面センサー

ここでは、始めに一般的に極低温用液面計と知られている液面計の種類について述べ、 続いて、本研究で超伝導液面センサーとして用いる MgB<sub>2</sub>(二ホウ化マグネシウム)の 特性、国内外で研究開発が行われている超伝導 MgB<sub>2</sub>液面センサーの測定原理、本研究 室におけるこれまでの研究成果について述べる。

## 1.3.1 極低温用液面計

一般的な極低温液体の計測方法を以下に示す[7]。

- ・電気抵抗式:熱伝達係数の差を利用する。
- ・浮き子式:浮力の差を利用する。
- ・静水圧式:液体の静水圧を計測する。
- ・音響式:音速の差を利用する。
- ・静電容量式:誘電率の差を利用する。

極低温用液体の計測に望まれる条件を以下に示す。

- ・発熱・熱侵入が小さい。
- ・安全である(可燃性、支燃性液体の場合)。
- ・連続測定が可能である。
- ・外部擾乱に強い(磁界、遠心力、温度変化、圧力変化、気体の流れ)。

・低温脆性のない材料(ステンレス鋼、アルミニウム合金、GFRP等)を使用する。

なお、本研究で用いる超伝導 MgB<sub>2</sub>液面計は電気抵抗式液面計に分類される。

## 1.3.2 電気抵抗式液面計

気体中と液体中では熱伝達係数が大きく異なる。そこで、抵抗体に電流を流してジュ ール発熱させておくと、熱伝達係数の差によって気体中と液体中では抵抗体の平衡温度 が変化する。抵抗体に抵抗値の温度依存性が大きな物質を用いると、この変化は抵抗値 の変化として観測され、この変化量から液面の位置を求めることが出来る。この原理に 基づく測定法はポイント型と連続型に大別される<sup>[7]</sup>。

#### (i) ポイント型電気抵抗式液面計

抵抗の大きな抵抗体に通電しわずかに発熱させる。気体中と液体中では熱伝達係数に 大きな差があるので抵抗体の温度も変化する。そこで、4端子法などで抵抗値を測定し ながら抵抗体を動かすと、気体中から液体中、または液体中から気体中に入る際に抵抗 値の変化が観測でき、液面の位置を決定することが可能となる。

測定素子に用いられる抵抗体は、測定する温度領域で抵抗の温度依存性の大きなもの、 例えば、液体ヘリウムではカーボン抵抗体やシリコン抵抗体が使用される。また、タン タル(*T<sub>c</sub>* = 4.5 K)などの超伝導線のコイルが使用されることもある。LH<sub>2</sub>やこれ以上の温 度の液体では白金測温抵抗などが適当である。

この方法の長所としては、測定回路が簡単で安価であること、測定素子も安価なもの が使え小型であることが挙げられる。短所としては、連続した液面の計測が難しいこと、 測定中は発熱することが挙げられる。この測定法の適用範囲は、使用する抵抗体による が、原理的には液体ヘリウムから LNG まで広い範囲の極低温液体の液面測定が可能で ある<sup>[7]</sup>。

(ii) 連続型電気抵抗式液面計

連続型電気抵抗式液面計は、液面位置の変化方向に導体線を取り付けて通電し、この 導体線の抵抗から連続的に液面を求めるものである。抵抗と液面位置の関係はあらかじ め較正しておく。この方法には、(a)導体線に常伝導線を使用する方法と(b)超伝導線を 使用する場合がある<sup>[7]</sup>。

 $\mathbf{7}$ 

(a) 常伝導線を使用する方法

測定感度を良くするために抵抗の温度依存性の大きな物質、例えば白金線などを使用 する。この方法は気体中の温度勾配の影響を受けやすく、抵抗値と液面位置の関係も複 雑になる。また、液体中でのジュール発熱が問題になる。しかし、超伝導状態を実現で きないような温度の液体に有効である。

(b) 超伝導線を使用する方法

NbTi、NbZr 等の臨界温度の高い第2種超伝導体の線材を使用する。この測定方法の 長所としては、以下のような事項が挙げられる<sup>[7]</sup>。

- ・連続的な液面測定が可能である。
- ・液面センサーの構造が簡単で小型(外径 5 mm 程度)にできる。
- ・測定回路が簡単である。
- ・精度が高い。
- ・応答性が良い。

超伝導線の素材として以下の条件を満足するものが望ましい<sup>[7]</sup>。

- ・臨界温度が沸点に近い。
- ・超伝導遷移温度幅が小さい。
- ・臨界磁界が高い。
- ・磁気抵抗効果が小さい。
- ・沸点での抵抗値が大きい。
- ・抵抗値の温度依存性が小さい。
- ・素材径、材質が均一である。

本研究で用いる MgB<sub>2</sub>液面計は、この超伝導線を使用する方法に基づいている。

## 1.3.3 MgB<sub>2</sub>(ニホウ化マグネシウム)

 $MgB_2$  (二ホウ化マグネシウム) は 2001 年 1 月に青山学院大学の秋光純らのグループ が、超伝導転移温度  $T_c$ : 39 K で超伝導を示すことを発見した物質である。金属間化合 物では高い転移温度を有する物質である。 $MgB_2$ の結晶構造は図 1.1 に示すように、金 属間化合物の中ではよく知られている  $AlB_2$  (二ホウ化アルミニウム) タイプ構造をと る六方晶の層状物質で、B による (グラファイトのような) 蜂の巣格子が層状に積層し た間を Mg が三角格子を形成しながらインターカレートした結晶構造である。B-B 間の 最短距離は 1.78Åで、ホウ素固体での値 1.67Åよりもかなり長い<sup>[9][10]</sup>。



図 1.1 MgB<sub>2</sub>の結晶構造<sup>[8]</sup>

## 1.3.4 MgB<sub>2</sub>線材

 $MgB_2$ は化合物超伝導体の一つであり、硬くてもろくそのままでは加工できず特別の 線材化法が必要である。 $MgB_2$ の線材化法としては粉末を金属管に詰めて冷間加工する いわゆる Powder-In-Tube 法(PIT 法)が最も一般的である。PIT 法による  $MgB_2$ 線材作製法 には大きく分けて二つの方法がある。一つは、直接  $MgB_2$ の化合物粉末を金属管に詰め て加工するもので Ex-situ 法と呼ばれる。もう一つは、 $Mg \ge B \ge 1:2$  に混ぜた粉末を金 属管に詰めてテープや線材に加工し、熱処理によって  $MgB_2$ を生成する方法で In-situ 法 と呼ばれる。本研究で用いる  $MgB_2$ センサーはこの PIT 法の In-situ 法を用いて作製して いる<sup>[11]</sup>。

#### 1.4 超伝導 MgB,液面センサーの測定原理

水素は爆発範囲が広く、拡散性も高く、漏れやすいなど、その管理を厳重にしなけれ ばならない。特に、LH<sub>2</sub>を管理する場合、液面計を用いて、容器内の液量を正確に把握 する必要がある。しかし、LH<sub>2</sub>は軽く、また、ヘリウムに次ぐ極低温の液体であること から、従来 LH<sub>2</sub> ローリーで用いられている差圧式液面計では測定誤差が大きく(最大 ±10%程度)、より精度の高い液面計が求められる。

そこで、LH<sub>2</sub> 用液面計のセンサーとして、MgB<sub>2</sub> 線材を用いた電気抵抗式超伝導液面 センサーの開発が行われている。測定原理としては、すでに液体ヘリウム(LHe:沸点 4 K)用液面計として知られている超伝導 NbTi(*T<sub>c</sub>*:約9 K)液面センサーと測定原理 は同様である。

この MgB<sub>2</sub>線材を用いた LH<sub>2</sub>用液面センサーには自己発熱型と外部加熱型がある。 Haberstroh や Kajikawa らは自己発熱型の研究開発を行っており<sup>[12]-[16]</sup>、図 1.2 に自己発熱 型超伝導 MgB<sub>2</sub>液面センサーの原理図を示す。この液面計は、蒸発ガスの冷却によって 液面上部のセンサーが超伝導状態になるのを防ぐために、センサーに大電流を流して、 センサー自身をジュール発熱させることで液面検知を可能にする。すなわち、液中のセ ンサーは超伝導状態のため発熱しないが、液面より上部のセンサーは常伝導状態のため、 発熱する。主な特徴を以下に示す。

- 加熱方式: センサー自身に電流を流すことによるジュール発熱を利用する。
- 長所: 液中での発熱がないため、液が蒸発しない。
- 短所: 安定した液面検知を行うには通電電流を大きくしなければならない。
- センサー温度分布による影響が大きく、液面上昇時と下降時におけるセンサー出力の再現性が悪い。
- 液面検知に対する応答性が 10 秒程度であり、応答性が悪い。



図 1.2 自己発熱型超伝導 MgB2 液面センサーの原理図

本研究室では、自己発熱型超伝導 MgB<sub>2</sub>液面センサーの短所を解決するために、自己 発熱型ではなく、センサーにヒーターを巻きつけて加熱する外部加熱型超伝導 MgB<sub>2</sub>液 面センサーの研究開発を行っている<sup>[17]-[19]</sup>。図 1.3 に外部加熱型 MgB<sub>2</sub>液面センサーの原 理図、図 1.4 に外部加熱型 MgB<sub>2</sub>液面センサーの写真を示す。外部加熱型では自己発熱 型と違い、液面上部のセンサーが蒸発ガスによって超伝導状態になるのを防ぐために、 外部ヒーター(マンガニン線)を 2 mm 間隔で螺旋状に巻き付けている。この状態でセ ンサーに 10 mA の測定電流を流し、センサーの抵抗値を測定することで、液面位置を 高精度に検出することができる。自己発熱型と大きく違う点は、センサー自身ジュール 発熱させるわけではないので、センサー自身には僅かな電流を流すだけでよいことであ る。外部加熱型 MgB<sub>2</sub>液面センサーの主な特徴を以下に示す。

- 加熱方式: 外部ヒーター(マンガニン線)を利用する。
- 長所: 安定した静的・動的液面検知性能、良好な再現性、熱応答性・液面変化 に対する応答性が良い、センサー自身には大電流を流さない。
- 短所: 液中においても外部ヒーターが発熱しているため液が蒸発する。

本研究室では、これまでに、図 1.5 に示す超伝導センサーの線材に求められる 3 つの条件を満足するため、センサーの作製条件およびシース材の検討、不純物の添加などを施 してきた<sup>[20]</sup>。

まず、線材の作製条件の検討として、Powder-in-tube 法(PIT 法)の中の In-situ 法と Ex-situ 法、シース材の検討が行われた。引き続き、In-situ 法と Ex-situ 法の違い及びシ ース材と線径の違いによる MgB<sub>2</sub>線材の特性について調べられた。シース材の選定では、 SUS316、Fe、Nb、CuNi (9:1)、CuNi (7:3)の5種類のシース材を用いたサンプルで 超伝導特性を調べた結果、常伝導状態で電気抵抗値が最も大きいシース材が CuNi (7:3) であり、電気抵抗の温度依存性が最も小さいシース材も CuNi (7:3)であったことから、 シース材として CuNi (7:3)が選定された。その後、不純物(SiC)の添加割合、直径、 断面積に占めるシース材の割合をパラメータとした新たなサンプル(In-situ 法で作製、 CuNi (7:3)シース)の作製が行われ、MgB<sub>2</sub>線材作製の際に添加する不純物 SiC の割合 を検討した結果、約10%添加することにより、30 K付近まで超伝導転移温度を下げる ことが可能であることが分かった。またシース材の割合が上昇するとサンプルの常伝導 時抵抗、及び超伝導転移温度が低下し、直径が小さいと電気抵抗値は上がるが、抵抗-温度依存性が増大する事も分かった。さらに作製条件の検討を行い、最終的に線材とし て、焼成温度 873.15 K(焼成時間 1 h)、線径 0.32 mm、添加物として SiC を 10%添加 した線材が最も良好な特性を示したため、これが超伝導センサーの線材に選ばれた<sup>[20]</sup>。



図 1.3 外部加熱型 MgB<sub>2</sub>液面センサーの原理図



図 1.4 外部加熱型 MgB2 液面センサーの写真



図 1.5 MgB2線材に求められる条件

本研究で用いた MgB<sub>2</sub>線材の超伝導特性を表 1.4、図 1.6 に示す。本研究で用いた MgB<sub>2</sub> 線材は表 1.4 に示すように、直径 0.32 mm、Powder-in-tube 法ベースの In-situ 法で作製し、 焼成温度 873.15 K (焼成時間 1 h)、添加物として SiC を 10%添加し、超伝導転移温度 を LH<sub>2</sub>温度に近づけることで、ヒーター入力値の低減を可能にした。シース材には、こ れまでの研究で常伝導状態での電気抵抗値が最も大きかった CuNi (7:3)を使用してい る。また、図 1.6 に示すように、この線材は常伝導部の電気抵抗値 R の温度依存性が非 常に小さい。すなわち、センサー温度が上昇し続けても抵抗値がほとんど変わらないこ とから、センサー出力の再現性が良い。また、外部ヒーターとして線径 0.2 mm のマン ガニン線を 2 mm 間隔で螺旋状に巻き付けている。

873.15K
33.79 K
32.08 K
1.71 K
5.01 Ω/m
1E-03 Ω/(m • K)
0.32 mm

表 1.4 本研究で用いた MgB2線材の超伝導特性





### 1.5 本研究の目的

これまでに述べてきたように、水素エネルギーは究極のクリーンエネルギーであり、 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できる。しかし、エネル ギー資源に乏しい我が国においては、水素をどこでどのようにして製造するかが課題で あった。そこで、海外における余剰再生可能エネルギーなどを利用して、現地で水素を 製造、液化し、密度の高い極低温液体である LH<sub>2</sub>の形で安価に大量輸入する WE-NET 計画が再び脚光を浴びている。

本研究は、LH<sub>2</sub>を安全に海上輸送するための基盤技術の提供を目指している。LH<sub>2</sub>を 海上輸送するためには、舶用大型LH<sub>2</sub>タンクが必要であり、容器内の液量を管理するた めの液面計が必要である。しかし、従来LH<sub>2</sub>ローリーなどの大型タンクで用いられてい る差圧式液面計では、測定誤差が大きく(最大±10%程度)、本研究で対象としている 舶用大型LH<sub>2</sub>タンク(1250 m<sup>3</sup>)では、10%の誤差が125000 L にも相当する。また、差 圧式液面計は応答性が悪く(十数秒程度)、陸上施設から船のLH<sub>2</sub>タンクにLH<sub>2</sub>を移送 する際には、LH<sub>2</sub>タンク内部では液面が揺動(スロッシング)し、液量を正確に把握で きないため過充填を起こす危険性がある。さらに、LH<sub>2</sub>は膨張率が高いため、タンクへ の充填率は85%程度に抑える必要がある。そこで、測定誤差が小さく、応答性が良い新 たな液面計が必要となってきた。

そこで、これまで研究を行ってきた外部加熱型超伝導 MgB<sub>2</sub>液面センサーを長尺化し、 船舶で使用できるかどうか検証する必要が出てきた。センサーを長尺化する際に、この センサーにとって非常に重要である外部ヒーターのセンサーへの加熱効果がセンサー 長に依存するかどうか、すなわち最適ヒーター入力値のセンサー長依存性は明らかにさ れていなかった。また、センサー長を変えた場合における静的液面検知特性とヒーター 入力値の関係も明らかにされていなかった。これらは、センサーを長尺化する上で非常 に重要である。さらに、タンク内部の液面揺動時において液面検知を可能にするために は、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 の熱応答性を明らかにし、センサーの熱応答性から見た最適ヒーター入力値も調べる必 要がある。

さらに、極低温の液体であるLNGはタンカーでの海上輸送が行われているが、この LNGタンクで問題となるスロッシング現象はLH<sub>2</sub>においてその詳細が明らかにされて いないことから解明が急がれている。本研究で開発研究を行っている外部加熱型超伝導 MgB<sub>2</sub>液面センサーは、外部ヒーターを巻き付けていることにより、センサーを効率よ く加熱できることから、液面検知に対する応答性が良いことが明らかになってきた。そ こで、この液面センサーをLH<sub>2</sub>タンク内部に複数本設置し、液面を同時に計測すること で、LH<sub>2</sub>タンク内部の液面揺動を解明できると期待される。 本研究の目的は、舶用大型LH<sub>2</sub>タンクに搭載するための長尺液面センサー(測定誤差 ±1%以内、良好な応答性)の開発を目指し、外部加熱型超伝導MgB<sub>2</sub>液面センサーの最 適化としてセンサーのヒーター入力値をセンサー温度分布、静的液面検知特性、熱応答 性の3つの観点から求めるとともに、これらのセンサー長依存性の有無を調べることで ある。

さらに、実験的に詳しく調べられていない LH<sub>2</sub>のスロッシング現象を解明するために、 今までにない新手法である複数本の超伝導液面センサーを用いた液面同時計測(スロッ シング計測)を行うことも目的とした。

#### 第2章 外部加熱型超伝導 MgB,液面センサーの最適化

#### 2.1 はじめに

前章で述べたように、本研究は舶用大型LH<sub>2</sub>タンクに搭載する長尺液面センサーの開 発を目指している。船舶で使用するためには、静置時と違い、センサーの性能を最も発 揮することができる最適動作条件を知る必要がある。さらに、センサーを長尺化するた めには、センサー性能に対するセンサー長依存性も明らかにする必要がある。

そこで、本研究では、全長 200 mm MgB<sub>2</sub>液面センサーを対象として、センサー部に 低温用熱電対温度計である金+0.07%鉄対クロメル温度計を 4 箇所取り付け、センサー 温度分布、静的液面検知特性、熱応答性の 3 つの観点からセンサーが最適に動作するヒ ーター入力値を求めることを目的とした。さらに、全長 800 mm センサーおよび全長 1200 mm センサーの実験結果と比較し、センサー性能のセンサー長依存性を明らかにす ることも目的とした。

#### 2.2 実験装置

本研究で用いたクライオスタットは図 2.1 に示すように、全高約 1200 mm、断熱真空 槽、LN<sub>2</sub>槽(10.0 L)、LH<sub>2</sub>槽(13.6 L)、サンプル槽(3.8 L)で構成されている。図 2.2 に示すように、センサー部には、200 mmの一番上から 40 mm 間隔で熱電対温度計 を熱電対①から熱電対④まで 4 箇所取り付けている。また、熱電対とセンサー部分を電 気的に絶縁するために、GE ワニスを塗っている。LH<sub>2</sub>槽からサンプル槽への LH<sub>2</sub>の移 送は図 2.2 に示すニードル弁を通じて行っている。図 2.3 は今回使用したクライオスタ ットの写真である。また、図 2.4 は実際にセンサーに熱電対温度計を取り付けた写真で ある。

計測システムを図 2.5 に示す。計測システムは主に、クライオスタット、MgB<sub>2</sub>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)、センサー測定電流用の定電流電源 (ADVANTEST 社製; R6142 programmable DC voltage/current generator)、外部ヒータ ー用定電流電源(菊水電子工業社製; PAK35-30A コンパクト可変スイッチング電源)、 データロガー(KEYENCE 社製; NR-600)、加えて、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。さらに、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; High-Resolution B/W CCD Camera 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。温度、センサー出力電圧、ヒーター入力値、圧力はすべてデ ータロガーに収集され、PC では CCD カメラの映像とデータロガーで収集されたデータ をリアルタイムでモニタリングしている。なお、図 2.6 の計測システムの写真に示すよ うに、実験の際は、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。図 2.7 に光学観測窓から見た MgB<sub>2</sub>液面センサーの写真を示す。



図 2.1 本研究で用いたクライオスタット



図 2.2 MgB<sub>2</sub>センサーへの熱電対取り付け図



図 2.3 今回使用した光学観測窓付きクライオスタットの写真



図 2.4 MgB<sub>2</sub>液面センサーに熱電対温度計を取り付けた写真



図 2.5 計測システムの概略図



図 2.6 計測システムの写真



図 2.7 光学観測窓から見た MgB<sub>2</sub>液面センサー

## 2.3 実験方法

#### 2.3.1 温度分布測定

温度分布測定の実験では、測定電流を10mA流し、ヒーター入力値が3W、6W、9W のときに液面が0mmから200mmに上昇するまで、液面センサーの温度分布計測を行った。なお、熱電対温度計の参照温度槽にはシャーベット状の氷を入れ、氷定点とした。 この時、データロガーのサンプリング周期は100msとした。また、蒸発ガスのセンサ ーへの冷却効果を調べるために、ヒーター入力値0Wにおいて、液面を変化させて、 センサー部に取り付けてある熱電対①から熱電対③までの温度を計測した。

#### 2.3.2 静的液面検知特性

静的液面検知特性の実験では、測定電流を10 mA 流し、大気圧下(1 atm)で、ヒー ター入力値が3W、6W、9Wの時に光学窓から液面を観測しながら、液面を変化させ て、各液面位置におけるセンサー出力電圧を記録した。また、各液面位置において、測 定電流を反転させてその両方の値を記録した。これは、センサー出力電圧の平均値を求 めることにより熱起電力による影響を相殺するためである。

#### 2.3.3 熱応答性

熱応答性の実験では、測定電流を 10 mA 流し、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 3 箇所の MgB<sub>2</sub> 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。

### 2.4 実験結果

#### 2.4.1 温度分布測定

図 2.8、図 2.9 にヒーター入力値 3 W と 6 W における液面から各熱電対までの距離と 温度の関係を示す。ここで、例えば、液面から熱電対までの距離が 10 mm の場合、熱 電対①の温度は液面が 190 mm の時であり、熱電対②では液面が 150 mm、熱電対③で は液面が 110 mm となっている。

まず、すべてのヒーター入力値において、液面から熱電対までの距離が 0 mm の時、 すなわち液体と気体の境界上では、LH<sub>2</sub>温度(20 K)を示し、温度が正確に測定できて いる事が分かる。また、液面から熱電対までの距離が 10 mm の時、温度が高い方から 順に、熱電対③、熱電対②、熱電対①となっている。これは、液面から熱電対までの距 離が同じでも、液面上部のセンサー長が異なっているからであり、センサーへの加熱効 果に差が現れているということである。すなわち、液面位置が低い場合、気相部にある センサーは液面から離れるにしたがって温度が高くなっており、熱伝導によって液面付 近のセンサー温度も上昇しているということである。

また、液面からの距離が 10 mm では、ヒーター入力値 3 W の場合、どの熱電対もこのセンサーの  $T_c$  (約 32 K) 以下となっていることが分かる。また、ヒーター入力値 6 W 以上においても、液面からの距離が 10 mm では、一部の熱電対の温度が  $T_c$ を超えていなかった。一方、液面からの距離が 20 mm の場合、ヒーター入力値 6 W 以上では、すべての熱電対が  $T_c$ 以上の温度を示していた。このような液面直上のセンサーに  $T_c$ 以下の区間があるために、2.4.2 で述べる有効液面検知長さが多少短くなる。

図 2.10 はヒーター入力値をパラメータとした液面から熱電対までの距離と温度の関係を示している。なお、ここでの温度は、液面から熱電対までの距離が同じ場所での平均温度となっている。例えば、ヒーター入力値3Wにおける液面から60mmの温度は、図 2.8 における液面から60mmにおける熱電対①、熱電対②、熱電対③の温度の平均値となっている。また、実験の都合上、ヒーター入力値0Wにおけるデータが40mm間隔でしか取っていなかったため、ヒーター入力値0Wのデータは40mm間隔となっている。

図 2.10 に示すように、ヒーター入力をしていない場合、液面から約 120 mm までは *T*<sub>c</sub>以下になっていることが分かる。すなわち、ヒーターを入力しない場合、液面からの 蒸発ガスによってセンサーが冷却され超伝導状態となっていることが分かる。一方で、 120 mm より上部ではヒーターを入力しなくてもセンサーは常伝導状態であることが分 かる。容器形状や断熱性能の差によって、蒸発ガスの影響範囲は異なると考えられるが、 実際の LH<sub>2</sub>用タンクの断熱性能を考慮すると、今回用いたメタルのクライオスタットと 大きく異なるとは考えにくいことから、センサーへの加熱効果は図 2.10 に示す結果と 同様の傾向であると考えられる。また、平均温度において、液面からの距離が 20 mm 以上の場合、ヒーター入力値 6 W 以上ではセンサー温度は T<sub>c</sub>以上であった。すなわち、 センサー温度の観点からみた液面センサーの最適動作条件は、ヒーター入力値 6 W で あると言える。



図 2.8 ヒーター入力値 3 W における液面から各熱電対までの距離と温度の関係



図 2.9 ヒーター入力値 6W における液面から各熱電対までの距離と温度の関係



Distance from liquid surface to thermocouple (mm)



## 2.4.2 静的液面検知特性

図 2.11 に全長 200 mm MgB<sub>2</sub> センサーの静的液面検知特性の結果を示す。なお、実験 データは測定電流のそれぞれの向きの出力電圧を平均したものである。実験データが 140 mm までなのは、クライオスタットの光学窓から観測できる範囲の限界が 140 mm であったからである。

図 2.11 を見ると、ヒーター入力値 3 W の時から直線近似の相関係数が 0.99 以上と非常に直線性が良いことが分かる。このセンサーの直線性が非常に良い要因の一つとして、図 1.6 に示したように、このセンサーの常伝導部の抵抗値の温度依存性が非常に小さいことが挙げられる。

また、近似直線の X 軸との交点、すなわち抵抗値がゼロとなりセンサー全てが超伝 導状態になる時のセンサー長は、フルスケール 200 mm に対して、ヒーター入力値 3 W では約 187 mm、6 W では約 192 mm、9 W では約 193 mm であった。よって、フルスケ ール (200 mm) に対して液面検知が可能な長さ(有効液面検知長さ)の割合を考える と、3 W で 93.5%、6 W で 96%、9 W では 96.5%となっており、ヒーター入力値をある 値以上大きくしても効果がないことが分かる。

また、液面検知の誤差は±1 mm 以内であり、全長 200 mm 液面センサーで、測定誤 差 1%以内をクリアした。本研究で目指している 1250 m<sup>3</sup>の舶用大型タンクでは 1 mm の 誤差は約 140 L に相当する。故に、1 mm の誤差でも非常に大きいことが分かる。

静的液面検知特性の観点から見たセンサーの最適動作条件は、直線性においてはヒー ター入力値3Wの時から良好であり、有効液面検知長さの割合では、6W以上で変わら ないことから、最適なヒーター入力値は6Wであると言える。



図 2.11 全長 200 mm MgB<sub>2</sub> センサーの静的液面検知特性
# 2.4.3 熱応答性

### 2.4.3.1 センサー出力およびセンサー温度の熱応答性

図 2.12、図 2.13 に液面位置が 100 mm で、ヒーター入力値 3 W におけるヒーターを 入力してからの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。図 2.12 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、図 2.13 より、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、図 2.14、図 2.15 に液面位置が 100 mm で、ヒーター入力値 9 W に おけるヒーターを入力してからのセンサー出力およびセンサー温度の時間変化を示す。 図 2.14 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 以上でほぼ同様の傾向で、6 W では 0.14 秒以内、12 W では 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、図 2.15 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。図 1.6 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、図 2.13 および図 2.15 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。

33



Time (s)

図 2.12 ヒーター入力値 3 W におけるセンサー出力とヒーター入力値の時間変化 (液面 100 mm)



図 2.13 ヒーター入力値 3 W におけるセンサー温度分布の時間変化 (液面 100 mm)



図 2.14 ヒーター入力値 9 W におけるセンサー出力とヒーター入力値の時間変化 (液面 100 mm)



(液面 100 mm)

# 2.4.3.2 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 図 2.16、図 2.17、図 2.18 に示す。ヒーター入力値 3 W においては、図 2.16 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。

一方、図 2.17 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、図 2.18 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 一入力値 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。



図 2.16 ヒーター入力値 3 W 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



図 2.17 ヒーター入力値 6 W 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



図 2.18 ヒーター入力値 9W 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

# 2.4.3.3 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 図 2.19 および図 2.20 に示す。

図 2.19 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、図 2.20 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 も同様の傾向を示し、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。

すなわち、2.4.3.2 および 2.4.3.3 のセンサーの応答性の観点から見たセンサーの最適 動作条件は、センサーの応答時間が9 W 以上において、平均 0.28 秒で変わらないこと から、最適ヒーター入力値は9 W であると言える。しかし、液面が揺動しないような 場合では、ヒーター入力値6 W の応答時間平均 0.6 秒でも十分であると言える。



図 2.19 液面 20 mm におけ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



図 2.20 液面 140 mm におけ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

## 2.5 考察

全長 200 mm センサーによる最適動作条件は、センサー温度分布、静的液面検知特性、 熱応答性の3つの観点から得ることができた。しかし、センサー長を変えた場合におけ る最適動作条件は未だ明らかになっていない。そこで、静的液面検知特性では、全長 800 mm センサーと全長 1200 mm センサーの実験結果と比較検討を行った。また、熱応 答性においては、全長 800 mm センサーの実験結果と比較検討を行った。

#### 2.5.1 静的液面検知特性

静的液面検知特性のセンサー長依存性では、全長 800 mm センサーと全長 1200 mm センサー(正確には 1277 mm)の静的液面検知特性の結果との比較を行った。なお、全長 800 mm センサーおよび全長 1200 mm センサーは全長 200 mm センサーと同様、外部ヒ ーターとして線径 0.2 mm のマンガニン線を 2 mm 間隔で螺旋状に巻き付けている。図 2.21 にセンサー長をパラメータとした直線近似の相関係数とヒーター入力値の関係を 示す。全長 200 mm センサーと全長 800 mm センサーにおいては、ヒーター入力値 3 W の時から直線近似の相関係数が 0.99 以上と高く、全長 1200 mm センサーにおいても、 ヒーター入力値 6 W の時から直線近似の相関係数が 0.99 以上と、どのセンサー長にお いても非常に直線性が良いことが分かる。また、全長 800 mm センサーにおいて、ヒー ター入力値 12 W での、直線近似の相関係数がやや低いのは、液面が 800 mm の時に出 力電圧が 0 mV にならず、センサーの一部が常伝導となっていたためである。センサー の直線性においては、センサー長依存性はないことが分かった。

次に、図 2.22 にセンサー長をパラメータとした有効液面検知長さの割合とヒーター 入力値の関係を示す。どのセンサー長においても、有効液面検知長さの割合は、ヒータ ー入力値 6 W 以上ではほとんど変わらなかった。すなわち、有効液面検知長さの割合 において、センサー長依存性はないことが分かる。また、全長 1200 mm センサーにお いて、ヒーター入力値 10 W 以上では有効液面検知長さの割合が 100%を超えているが、 これは、センサーがすべて液中にあっても、ヒーター入力値が大きすぎるとセンサーの 一部が常伝導状態になっているからであると考えられる。すなわち、ヒーター入力値は 大きければよいといったものではないことが分かる。

以上より、静的液面検知特性において、センサーの最適ヒーター入力値にセンサー長 依存性はないことが分かった。



図 2.21 センサー長をパラメータとした直線近似の相関係数とヒーター入力値の関係



図 2.22 センサー長をパラメータとした有効液面検知長さの割合とヒーター入力値の 関係

# 2.5.2 熱応答性

熱応答性におけるセンサー長依存性を明らかにするために、全長 800 mm 液面センサーの実験結果と比較を行った。図 2.23 および図 2.24 に示すように、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 においても同様であった。

従って、センサーの熱応答性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、図 2.10 で示したように、液面から 120 mm 区間 までが超伝導状態であるので、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。

以上より、熱応答性において、最適ヒーター入力値にセンサー長依存性はないことが 分かった。



図 2.23 ヒーター入力値 3 W における 200 mm センサーと 800 mm センサーの センサー出力の時間変化比較



図 2.24 ヒーター入力値 9 W における 200 mm センサーと 800 mm センサーの センサー出力の時間変化比較

# 2.6 まとめ

本章での結果を以下にまとめる。

- (1) 温度分布測定により、液面直上 10 mm 程度の区間を除いて、液面上部のセンサー 温度がほぼ全域にわたって T<sub>c</sub>以上となるのは、ヒーター入力値 6 W 以上の時であ った。故に、センサー温度の観点からみた最適動作条件はヒーター入力値 6 W であ った。
- (2) 静的液面検知特性の実験により、センサー出力電圧と液面位置の直線近似の相関係数はヒーター入力値3Wの時から0.99以上と高かった。有効液面検知長さは6W以上ではほぼ変わらなかった。故に、センサーの直線性と有効液面検知長さの観点からセンサーの最適動作条件はヒーター入力値6Wであった。これは、過去の外部ヒーター形状が同じで、センサー長の異なる静的液面検知特性の結果と同様の傾向であり、このセンサーの直線性および有効液面検知長さの割合に関して、センサー長依存性がないことが分かった。よって、どのセンサー長においても安定した液面検知を行うには、ヒーター入力値6Wが望ましいことが分かった。また、このセンサーの液面検知誤差は±1mm以内であったことから、最小のセンサー(全長200mm)でも、目標の液面検知誤差1%以内をクリアした。
- (3) 熱応答性の実験により、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 て非常に短く、センサー温度の応答時間はヒーター入力値に依存しなかった。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かった。また、センサ ー出力の応答時間はヒーター入力値6Wで平均0.6秒であり、9W以上では平均0.28 秒であることから、液面揺動が大きい場合は、ヒーター入力値9Wを使用すること が望ましい。ただし、液面揺動が小さい場合は、ヒーター入力値6Wでも十分であ ると考えられる。故に、熱応答性よりみたセンサーの最適ヒーター入力値は9Wで ある。

以上より、センサー温度分布、静的液面検知特性、熱応答性の3つの観点からセンサーが最適に動作するヒーター入力値を明らかにした。また、センサー性能のセンサー長依存性が無いことを明らかにすることができた。故に、センサーの長尺化は可能であり、 舶用大型LH<sub>2</sub>タンクに搭載する液面計として適用可能であることが分かった。

#### 第3章 外部加熱型超伝導 MgB,液面センサーの個体差性能評価

#### 3.1 はじめに

前章では、舶用大型 LH<sub>2</sub>タンク用液面計の開発のための研究として、外部加熱型超伝 導 MgB<sub>2</sub>液面センサーの最適化を行った。その結果、外部加熱型超伝導 MgB<sub>2</sub>液面セン サーは液面検知誤差が±1%以内で、なおかつ、良好な応答性を示し、センサー長依存性 がないことからセンサーの長尺化も可能であることが分かった。故に、この液面センサ ーは舶用大型 LH<sub>2</sub>タンクや陸上輸送のための LH<sub>2</sub>トラックなどでの使用に適している と言える。1.5 節で述べたように、本研究の最終目標はこの液面センサーを複数本用い て、実験的に LH<sub>2</sub>タンク内部で発生するスロッシングを計測することである。そのため には、この液面センサーを複数本製作し、液面センサーとして使用するために、センサ ーを較正する必要がある。また、液面センサーを実用化する上で、同じ条件下で作製し た複数本の MgB<sub>2</sub>線材を用いて、外部ヒーターを巻きつけて作製した液面センサーの個 体差による性能評価を行う必要がある。

本研究では、同じ条件下で作製した 1.7 mの MgB<sub>2</sub>線材 3 本から、全長 500 mmの液 面センサーを新たに 5 本作製し、個体差による性能を正確に評価する。そのために、ガ ラスデュワーを用いた 5 本の液面センサーを同時に較正することが可能な、液面同時較 正システムを設計・製作し、実際に較正試験を行い、センサーの個体差による性能を明 らかにすることを目的とした。さらに、本研究で較正された 5 本のセンサーは次章で使 用する。

# 3.2 実験装置

本研究では、新たに全長 500 mm MgB2 液面センサーを 5 本製作するために、1.4 節で 述べた線材の作製条件と同じ条件で、新たに 1.7 mの MgB,線材を 3 本作製し、それぞ れ同じ条件で熱処理を行った。図 3.1 に熱処理前の MgB,線材の一例を示す。3本の MgB, 線材をそれぞれ A、B、C と名付け、それぞれ線材の両端 10 cm を取り除いた。これは、 PIT 法で線材を作製しているため、両端は MgB,の充填率が低い可能性があるためであ る。そして、全長 500 mm MgB2 液面センサーを 5 本作製するために、A の線材から 2 本、Bの線材から2本、Cの線材から1本切り出した。そして、それぞれの線材に、2mm 間隔で螺旋状に外部ヒーターであるマンガニン線を巻きつけ、A の線材から切り出して 作製したセンサーを A1、A2、B の線材から切り出して作製したセンサーを B1、B2、C の線材から切り出して作製したセンサーを C とした。本研究で製作した液面センサー は次章の実験で使用することをあらかじめ想定したうえでの設計となっており、今回製 作した液面センサーは、図 3.2 に示すように、外径 5 mm、内径 3 mm の GFRP 管に固定 具を用いて取り付けている。また、GFRP 管には、カプトンテープを用いて、紙のスケ ールを取り付けている。この、液面センサーを取り付けた GFRP 管のセットを5個製作 し、図 3.3 に示すように、ガラスデュワーのプローブに取り付けた。センサーからプロ ーブ上部までは外径 0.2 mm のポリエステル被覆の銅線を使用し、真空側のハーメチッ クコネクタに接続するためには、専用のピンとリード線を接続する必要があったため、 外径 0.2 mm の銅線ではピンと接続できないので、プローブ上部からハーメチックコネ クタまでは、極低温用で使用可能な外径 0.8 mm の Peek 被覆ケーブルと接続した。

今回の実験では、1本のセンサーあたり6本のリード線が必要であり、合計30本の リード線を接続するためのハーメチックコネクタが必要であった。また、センサーに流 す測定電流と、ヒーター用の電流を一つのハーメチックコネクタに5本のセンサー分流 さなければならず、また、極低温液体であるLH2での使用となるため、耐電流、耐圧、 極低温、高真空で使用可能なハーメチックコネクタを用いる必要があった。そこで、京 セラ社製電流導入端子の30ピン BURNDY 高電流タイプのハーメチックコネクタを使 用した。図3.4 に今回使用したハーメチックコネクタの写真とセンサーを取り付けたガ ラスデュワーの写真を示す。



図 3.1 熱処理前の MgB<sub>2</sub>線材



図 3.2 作製した全長 500 mm MgB<sub>2</sub>液面センサー



図 3.3 センサーをプローブに取り付けた様子



図 3.4 センサーをガラスデュワーに取り付けた写真

計測システムの概略図を図 3.5 に示す。計測システムは主に、ガラスデュワー、MgB<sub>2</sub> センサー×5、センサー測定電流用の定電流電源 (ADVANTEST 社製; R6142 programmable DC voltage/current generator)、(ADVANTEST 社製; TR6142 programmable DC voltage/current generator)×2、(ADCMT 社製; 6146 DC voltage current source)×2、外部 ヒーター用定電流電源(AND 社製; AD-8735D digital DC power supply)×5、高速度カメ ラ (KEYENCE 社製; VW-9000 High-speed microscope)、データロガー(KEYENCE 社製; NR-600)、データロガーは、ひずみ計測ユニット(KEYENCE 社製; NR-ST04)×2、 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。さらに、 データロガーと高速度カメラは同期されている。図 3.6 に計測機器の写真を示す。図 3.7 に計測システムの写真を示す。なお、実験の際は、計測機器はビニールハウスに入れ、 中に窒素ガスを流し、また、ビニールハウス外の電気機器は袋で覆い、窒素ガスを流し 続け、防爆対策とした。



図 3.5 計測システムの概略図



図 3.6 計測機器の写真



図 3.7 計測システムの写真

## 3.3 実験方法

実験方法は、2章で述べた静的液面検知特性と同様で、今回、液面センサーの較正試験として、まず、ガラスデュワーにLH<sub>2</sub>を400LLH<sub>2</sub>タンクから移送後、5本の液面センサーに測定電流を10mA流し、大気圧下(1 atm)で、ヒーター入力値が3W、6W、9Wの時に液面が500mmから0mmになるまで、各液面位置での電圧をデータロガーで記録した。また、各液面位置において、測定電流を反転させてその両方の値を記録している。なお、再現性を見るために、各ヒーター入力値に対して、2回計測を行った。

次に、5本のセンサーを同時に較正した場合、外部ヒーターによるLH<sub>2</sub>の蒸発が大きかったため、その影響の有無を調べるために、1本のセンサーのみでヒーター入力値6Wと9Wの場合における較正試験を行った。

最後に、出力電圧を向上するための研究として、測定電流を100mA流し、ヒーター 入力値6Wにおける較正試験を行った。

# 3.4 実験結果

図 3.8、図 3.10 にヒーター入力値 3 W における 5 本の MgB<sub>2</sub>液面センサーの静的液面 検知特性の結果を示す。また、図 3.9、図 3.11 は図 3.8、図 3.10 で示した静的液面検知 特性をより見やすくするために、直線近似による近似曲線のみを示し、さらに縦軸と横 軸を入れ替えている。実際に、センサー出力電圧から液面位置を求めるときには、図 3.9 および図 3.11 に示した近似曲線の数式を使用する。

図 3.8 および図 3.10 を見ると、どのセンサーにおいても直線近似の相関係数が 0.99 以上と非常に直線性が良いことが分かる。また、液面位置が 0 mm の時の出力電圧を見 ると、センサーA1 がやや他のセンサーに比べて最大で約 0.7 mV 電圧が高いことが分か る。また、図 3.9 および図 3.11 に示す、近似曲線の切片の値は、有効液面検知長さを示 している。図 3.9 および図 3.11 より、センサーA1 の有効液面検知長さが他の 4 本のセ ンサーに比べて最大で約 6 mm ずれていることが分かる。

図 3.12、図 3.13、図 3.14、図 3.15 にヒーター入力値 6 W における各センサーの静的 液面検知特性の結果を、図 3.16、図 3.17、図 3.18、図 3.19 にヒーター入力値 9 W にお ける静的液面検知特性の結果を示す。ヒーター入力値 6 W および 9 W においても、セ ンサーの直線性はヒーター入力値 3 W の時と同様の傾向であり、また、近似曲線を見 ると、センサーA1 がやや他のセンサーに比べてずれていることも同様であった。

次に、図 3.20、図 3.21 にヒーター入力値 6 W および 9 W におけるセンサーB2 のみで 行った静的液面検知特性の結果を示す。図 3.20 および図 3.21 の結果と図 3.12 から図 3.19 で示した、5 本のセンサーを同時に較正した場合との相違については、次節の考察で検 証する。

最後に、図 3.22、図 3.23 に測定電流 100 mA におけるヒーター入力値 6 W の結果を 示す。図 3.22 および図 3.23 より、測定電流を 100 mA においても、センサーの直線近 似の相関係数は 0.99 以上であり、非常に直線性が良いことが分かる。また、測定電流 100 mA においても、センサーA1 の結果が他のセンサーに比べて測定電流 10 mA の時 と同様にややずれていた。

また、センサーA2 以外の有効液面検知長さがフルスケールである 500 mm を超えて いるが、これは、液面が 500 mm 近辺の時に、測定電流 10 mA ではほぼ 0 mV 付近であ った出力電圧が測定電流 100 mA では約 10 倍増幅されたことにより、0 mV からずれた ことが原因であると考えられる。

54



図 3.8 ヒーター入力値 3Wにおける各センサーの静的液面検知特性(1回目)



図 3.9 ヒーター入力値 3Wにおける各センサーの静的液面検知特性(1回目)



図 3.10 ヒーター入力値 3Wにおける各センサーの静的液面検知特性(2回目)



図 3.11 ヒーター入力値 3Wにおける各センサーの静的液面検知特性(2回目)



図 3.12 ヒーター入力値 6 W における各センサーの静的液面検知特性(1回目)



図 3.13 ヒーター入力値 6Wにおける各センサーの静的液面検知特性(1回目)



図 3.14 ヒーター入力値 6 W における各センサーの静的液面検知特性(2回目)



図 3.15 ヒーター入力値 6Wにおける各センサーの静的液面検知特性(2回目)



図 3.16 ヒーター入力値 9 W における各センサーの静的液面検知特性(1回目)



図 3.17 ヒーター入力値 9Wにおける各センサーの静的液面検知特性(1回目)







図 3.19 ヒーター入力値 9W における各センサーの静的液面検知特性(2回目)



図 3.20 ヒーター入力値をパラメータとしたセンサーB2 単体の静的液面検知特性



図 3.21 ヒーター入力値をパラメータとしたセンサーB2 単体の静的液面検知特性



### 3.5 考察

本節では、前節の3.4節で示した静的液面検知特性の試験結果について考察する。

はじめに、センサー5本同時にヒーター入力してセンサーの較正を行った場合と、1本のセンサー単独でセンサーの較正を行った場合の違いについて考察する。図 3.24、図 3.25にセンサーB2のヒーター入力値6W、9Wにおける5本のセンサーを同時に較正した場合と単独で較正した場合の比較図を示す。図 3.24 および図 3.25 より、結果に差がほとんどないことが分かる。すなわち、5本のセンサーを同時に較正した場合、5本のセンサー分、ヒーター入力量が増加し入熱が増えたことにより液面の変動による影響と蒸発ガスの影響が大きくなると考えられたが、それらの影響はほとんどないことが分かった。故に、前節で示した5本のセンサーを同時に較正した試験結果は妥当であると言える。

次に、同時液面較正試験結果の妥当性が評価できたので、各センサーの試験結果が示 す個体差による性能のばらつきについて考察する。個体差性能評価の基準として、セン サーの直線性を示す直線近似の相関係数、センサーフルスケールに対して液面検知が可 能である有効液面検知長さの割合、液面位置が0mmにおける出力電圧の3つの観点か ら考察した。

図 3.26 に各センサーの直線近似の相関係数とヒーター入力値の関係を示す。なお、 この図のデータは 2 回の測定値の平均である。図 3.26 より、センサーの直線性におい ては、どのセンサーもヒーター入力値 3 W の時から直線近似の相関係数が 0.99 以上と 非常に直線性が良いことが分かる。よって、今回作製した 5 本のセンサーにおいて、直 線性は全て同様の傾向を示した。

次に、図 3.27 に各センサーの有効液面検知長さの割合とヒーター入力値の関係を示 す。なお、この図のデータは 2 回の測定値の平均である。図 3.27 より、ヒーター入力 値の増加に伴って、有効液面検知長さの割合が増加していることが分かる。また、セン サーの個体差による有効液面検知長さの割合のばらつきは、センサーA1 とセンサーA2 の結果が最大で約 1%程度の違いがあった。これは、フルスケールに対して、約 5 mm の誤差となる。

最後に、表 3.1 に室温時の出力電圧および単位長さ当たりの出力電圧、図 3.28 に液面 位置が 0 mm における出力電圧とヒーター入力値の関係を示す。なお、図 3.28 のデータ は 2 回の測定値の平均である。図 3.28 より、センサーA1 の出力電圧が他のセンサーに 比べて大きいことが分かる。センサーA2 や B2 と比較すると約 0.6 mV 程度大きい。表 3.1 に示した、単位長さ当たりの出力電圧はどのセンサーにおいても平均約 0.06 mV/mm であることから、センサー長に換算すると約 10 mm 程度ずれていることが分かる。こ れは、フルスケールに対して、約 2%程度の誤差であると言える。

センサーA1の結果がやや他のセンサーの結果と比べてずれた要因について以下に考 察する。液面センサーの性能に及ぼす要因としては大きく分けると、線材の個体差によ る影響、外部ヒーターの巻きつけの誤差による影響、電圧端子間距離の誤差による影響 の3つの要因が考えられる。線材の個体差による影響に関しては、静的液面検知特性の 試験結果が示したように、センサーA1以外の結果は同様の傾向であり、3 つの線材 A、 B、C の個体差による影響は考えにくいことから、線材の個体差による影響は小さいと 考えられる。次に、外部ヒーターの巻きつけの誤差による影響に関しては、厳密に外部 ヒーターを2mm間隔で巻きつけることは難しく、実際に、各センサーの外部ヒーター の抵抗値を測定したところばらつきが生じていた。図 3.28 に示した液面位置 0 mm にお ける出力電圧とヒーター入力値に示したように、センサーA1 は他のセンサーに比べる と出力電圧の差が約0.6 mV 生じており、外部ヒーターによる加熱効果による差が出た と考えられるが、表 3.1 に示した室温での出力電圧を見ると、センサーA1の出力電圧 が最大約0.6 mV ずれていることが分かる。すなわち、外部ヒーターを入力していない 室温での出力電圧と、ヒーター入力時の出力電圧のずれがほぼ同じであることから、外 部ヒーターによる加熱効果の差による影響は小さいと考えられる。よって、センサー A1 の結果が最もずれた要因は電圧端子間距離の誤差によるものだと考えられる。セン サーA1 は最初に作製したセンサーで、外部ヒーターを巻きつける際に、センサーをや やしならせてしまった。そのしなりの影響で、電圧端子間距離に約 10 mm 程度の誤差 を生じさせてしまったことが最も大きな原因であると考えられる。

今回、作製した5本のセンサーの性能評価試験において、性能のばらつきとしては、 センサーA1の2%の誤差が最大であった。この2%の誤差を0に近づけるためには、以 下のような方策を施すことが望ましいと考えられる。

- 外部ヒーターの巻線間隔を正確にし、ヒーター全体の抵抗値を揃える。
- 外部ヒーターを巻きつける際に、線材の両端を固定し、線材がしならないようにする。
- 電圧端子間距離が正確であるか確認するために、室温で測定電流を流し、出力電圧 にばらつきがないようにする。

以上の方策を施すことにより、センサーを作製した際に生じる誤差は小さくできると 考えられる。また、今回、5本のセンサーのうち4本に関しては、ばらつきが小さかっ たことから、このセンサーの量産は可能であり、このセンサーは再現性の非常に良いセ ンサーであると言える。



図 3.25 ヒーター入力値 9WにおけるセンサーB2の静的液面検知特性比較







図 3.27 各センサーの有効液面検知長さの割合とヒーター入力値の関係

	A1	A2	B1	B2	С
出力電圧(mV)	30.56	30.15	30.07	30.01	29.81
単位長さ当たりの	0.06112	0.0603	0.06014	0.06002	0.05962
出力電圧(mV/mm)					

表 3.1 室温時の出力電圧および単位長さ当たりの出力電圧



図 3.28 液面位置 0 mm における出力電圧とヒーター入力値の関係

### 3.6 まとめ

本章での結果を以下にまとめる。

- (1) 同条件下で作製した 1.7 m の MgB<sub>2</sub>線材 3 本から、全長 500 mm MgB<sub>2</sub>液面センサー を 5 本作製した。
- (2) 作製した5本のMgB<sub>2</sub>液面センサーを同時に較正するために、ガラスデュワーを用いた5本のMgB<sub>2</sub>液面同時較正試験システムを設計・構築した。
- (3) 構築した液面同時較正試験システムの有用性とセンサーの個体差による性能ばら つきを検証するために、全長 500 mm MgB<sub>2</sub>液面センサー5本同時に静的液面検知特 性試験を行った。
- (4) 5本のセンサーを同時に較正した場合と、1本のセンサーを単独で較正した場合の 試験結果が同様の結果を示したことから、今回構築した液面同時較正試験システム が有用であることが分かった。これにより、センサーを効率よく較正することが可 能になった。
- (5) センサーの個体差による性能を評価するために、個体差性能評価の基準として、センサーの直線性を示す直線近似の相関係数、センサーフルスケールに対して液面検知が可能である有効液面検知長さの割合、液面位置が0mmにおける出力電圧の3つの観点から考察を行った。
- (6) センサーの直線性を示す直線近似の相関係数においては、5本のセンサー全てにおいて、ヒーター入力値3Wから9Wの範囲で、0.99以上であり、良好な結果を得た。
- (7) 有効液面検知長さの割合とヒーター入力値の関係では、センサーA1 とセンサーA2の結果が最大で、約 1%程度の違いがあった。これは、フルスケールに対して、約5 mmの誤差であった。また、有効液面検知長さの割合はヒーター入力値の増加に伴って増加した。
- (8) 液面位置が 0 mm における出力電圧より、センサーA1 の出力電圧が他のセンサー に比べて約 0.6 mV 程度大きかった。これは、このセンサーの単位長さ当たりの出 力電圧がどのセンサーにおいても平均約 0.06 mV/mm であることから、センサー長
に換算すると約10mm程度のずれであった。これは、フルスケールに対して、約2%程度の誤差である。

- (9) センサーA1の結果がやや他のセンサーの結果と比べてずれた要因は、大きく分けると、線材の個体差による影響、外部ヒーターの巻きつけの誤差による影響、電圧端子間距離の誤差による影響の3つが考えられたが、線材の個体差による影響、外部ヒーターの巻きつけの誤差による影響は小さいと考えられ、センサーA1の結果が最もずれた要因は電圧端子間距離の誤差によるものだと考えられる。
- (10) 今回、作製した 5 本のセンサーの性能評価試験において、性能のばらつきとしては、 センサーA1 の 2%の誤差が最大であった。
- (11)2%の誤差を0に近づけるためには、外部ヒーターの巻線間隔を正確にし、ヒータ ー全体の抵抗値を揃える。外部ヒーターを巻きつける際に、線材の両端を固定し、 線材がしならないようにする。電圧端子間距離が正確であるか確認するために、室 温で測定電流を流し、出力電圧にばらつきがないようにするといった方策を施すこ とにより、センサーを作製した際に生じる誤差は小さくできると考えられる。
- (12)以上より、5本のセンサーのうち4本に関しては、ばらつきが小さかったことから、 このセンサーの量産は可能であり、このセンサーは非常に再現性の良いセンサーで あると言える。

## 第4章 海上輸送のための液体水素タンク内部のスロッシング計測

### 4.1 はじめに

すでに海上輸送が行われている LNG で問題となるスロッシング現象は LH<sub>2</sub>において、 いまだ実験的に詳しく調べられていない。1.5 節ですでに述べたが、LH<sub>2</sub>の場合、LNG に比べて重量が非常に小さいことから、スロッシング現象によるタンクの構造的破壊は 考えにくい。しかし、LNG に比べて約 10 倍蒸発しやすいことから、スロッシングが発 生すると、タンク壁面との熱交換によって LH<sub>2</sub>が蒸発し、BOG が増加することが問題 になる。BOG が増加すると、タンク内部の圧力を下げるために BOG を放出しなければ ならないため、BOG を少しでも減らすことが求められる。BOG を減らすためには、ス ロッシングを抑制するための最適な形状の揺動防止板が求められる。また、BOG を燃 料として再利用することも考えられており、スロッシング下においてもタンク内部の残 量を正確に把握する必要がある。そこで、LH<sub>2</sub>タンク内部のスロッシング現象を明らか にするために、その前段階として、陸上において、2000 L LH<sub>2</sub>タンクを用いたトラック による走行試験を行った。図 4.1 に実験装置の写真を示す。本実験では、全長 1200 mm MgB<sub>2</sub>液面センサーを 2000 L LH<sub>2</sub>タンクに装着した後、そのタンクをトラックに搭載し て、走行中に液面、タンク内部の温度、圧力の同時計測を行った。図 4.3 に走行試験全 結果を示す。図中の番号は走行試験の実施状況であり、以下に示す。

- ① 10:40~10:52 滋賀技術センター構内2周走行
- ② 10:55~11:15 滋賀技術センター周辺公道走行
- ③ 11:25~12:17 滋賀技術センター→滋賀ガスセンター移動
- ④ 13:15~14:45 LH<sub>2</sub>放出
- ⑤ 14:59~15:32 滋賀ガスセンター周辺公道(2周)走行
- ⑥ 15:48~16:52 滋賀ガスセンター→滋賀技術センター移動

図 4.3 を見ると、構内を走り出した段階で圧力(ゲージ圧)が 0.03 MPa から 0.02 MPa に低下していることが分かる。図 4.4 に 10 時 48 分からの 1 分間の走行試験①の液面・ 圧力測定の結果を示す。これより、大きな波の中に小さな波も存在していることが分か る。次に、図 4.5 に走行試験①~②の温度・圧力測定結果(液面約 600 mm)を示す。こ の時、液面位置が約 600 mm であるので、熱電対②は液面より約 50 mm 上にあり、液相 との温度差②は 3 K 程度であるのに対し、気相上部との温度差①は 40 K 以上の差とな っていることが分かる。10:48 分頃、温度差①が急激に下がるとともに、圧力も急激に 低下していることが分かる。これは、液が急激に跳ね上がり、気相の温度が急激に冷や されたためであると考えられる。



Level sensor

図 4.1 実験装置の写真



図 4.2 実験の様子の写真



図 4.3 走行試験全結果



陸上でのトラック走行試験により、輸送時における LH<sub>2</sub>タンク内部の液面、温度、圧 力の関係が少し分かってきた。また、本実験で、LH<sub>2</sub>タンク内部の液面、温度、圧力の データを取得することができたので、次に、同じ形状のタンクをモデルとして、汎用熱 流体解析ソフト ANSYS CFX を用いて、シミュレーション解析による実験データの再現 を行った。図 4.5 に 2000 L タンクの解析モデルとメッシュ形状を示す。2000 L タンク は図 4.5 に示すように、直径 1300 mm、長さ 2083 mm の円柱を横向けにした形状となっ ており、タンクの容積は計算すると 2764 L となっている。そして、先ほど述べたトラ ック走行試験の実験と条件を合わせるため、タンクには LH<sub>2</sub>が 1189 L (液面位置がタ ンクの底から 600 mm) 入っている状態で解析を行った。また、メッシュ形状は四面体 形状に分割されており、節点数は 30 万個、要素数は 166 万個、メッシュサイズは最大 で 16.5 mm となっている。

図 4.6 にタンク内部の温度分布の熱解析結果を示す。本解析では、タンクが静止して いる状態で、タンク壁面から 17 W の侵入熱が均等に入熱しているとした。17 W の侵入 熱量は、実験で計測した静置時の圧力上昇率から求めた。図 4.6 より、気相の温度は液 面から遠ざかるごとに高くなっていることが分かる。また、この温度分布解析の結果は 実際の実験結果を概ね再現できていたことから、これを振動熱解析の初期条件とした。

振動熱解析では、図 4.5 の矢印の方向に 0.3 G の加速度を与え、その後、40 km/h の等 速運動をさせ、さらに-0.3 G の加速度で停止させた。図 4.7 に t = 2.0 s (加速中)、t = 8.0s (等速運動中)、t = 10.0 s (減速中)の液面振動の様子を Z 軸正の方向からみた図と、 その時の z = 0 mm の温度分布図を示す。図 4.7 より、液面が跳ね上がった時に、周囲の 温度が下がっていることが分かる。これは、実際の実験結果と同様の傾向であり、本解 析が概ね再現できていると言える。



図 4.5 解析モデルと 2000 L タンクのメッシュ形状



図 4.6 タンク内部の温度分布



(a) t = 2.0 s (Acceleration)



(b) t = 8.0 s (Uniform velocity)



(c) t = 10.0 s (Deceleration)

図 4.7 液面位置と z=0 mm における温度分布

これまでに、海上輸送時のLH,タンク内部のスロッシング現象解明のための前段階の 研究として、陸上でのトラック走行試験とシミュレーション解析を行ってきた。また、 将来的には船に LH<sub>2</sub>タンクを搭載し、MgB<sub>2</sub>液面センサーを取り付け、海上での実証試 験を行いたいと考えており、そのための予備実験として、船上でのLH,実験システムの 構築を行った。図 4.8 に船上での実験装置の配置図を示す。図 4.9 に計測システムの写 真を示す。本実験で構築した LH<sub>2</sub>実験システムの有用性を評価することを目的として、 第 3 章で行ったセンサー出力電圧向上の実験結果のセンサー長依存性を明らかにする ために、全長 200 mm MgB<sub>2</sub>液面センサーで測定電流を 10 mA から 100 mA まで 10 mA 毎変化させて計測を行った。図 4.10、図 4.11 にヒーター入力値 3 W と 6 W における測 定電流をパラメータとした静的液面検知特性の試験結果を示す。図 4.10 より、ヒータ 一入力値 3 W の時から、どの測定電流値においても直線近似の相関係数が 0.99 以上と 非常に直線性が良いことが分かる。また、図 4.11 より、ヒーター入力値6W において も同様の傾向であった。さらに、測定電流による自己発熱の影響を調べるために、図 4.12に液面位置が0mmにおけるヒーター入力値をパラメータとした出力電圧と測定電 流の関係を示す。図 4.12 より、どちらのヒーター入力値においても直線近似の相関係 数が1であることから、測定電流による自己発熱の影響はないことが分かる。

以上より、船上での計測システムが構築でき、その有用性が評価できたことで、今後、 LH<sub>2</sub>の海上実験が可能であることが分かった。







図 4.9 計測システムの写真



図 4.10 ヒーター入力値 3 W における測定電流をパラメータとした静的液面検知 特性



図 4.11 ヒーター入力値 6 W における測定電流をパラメータとした静的液面検知 特性



図 4.12 液面位置 0 mm における測定電流による自己発熱の影響

LH<sub>2</sub>海上輸送のための研究の一環として、これまで陸上でのトラック走行試験、シミ ュレーション解析、船上でのLH<sub>2</sub>実験システムの構築を行ってきた。最後に、LH<sub>2</sub>輸送 時における LH<sub>2</sub>タンク内部のスロッシング現象を解明するために、前章で較正した 5 本の全長 500 mm 液面センサーによる液面同時計測を行うことにした。また、トラック 走行試験では、LH<sub>2</sub>タンク内部を光学的に観測しておらず、センサーが示した液面位置 と実際の液面位置のずれがどの程度かは明らかになっていない。そこで、新たに LH<sub>2</sub> 用光学観測窓付きクライオスタットを用いて、液面を光学的に観測しながら、センサー が示す液面位置との比較・検討を行うとともに、5本のセンサーによるスロッシング計 測を行うことを目的とした。

# 4.2 実験装置

本研究では、5 本の液面センサーが取り付け可能で、LH<sub>2</sub>用のクライオスタットが必要であった。そこで、新たに、全高 1327 mm、光学観測窓 5 個(有効径 60 mm)付きの クライオスタットを用意した。このクライオスタットは、図 4.13 に示すように、LH<sub>2</sub> 槽(20 L)、LN<sub>2</sub>槽(15 L)、断熱真空槽で構成されており、LN<sub>2</sub>槽より下には、77 K アルミシールドが取り付けられており、LN<sub>2</sub>槽より下のLH<sub>2</sub>槽も 77 K でシールドされ ている。また、このクライオスタットの最大の特徴は、クライオスタットのLH<sub>2</sub>槽の底 にも光学観測窓が取りつけられている。また、底以外の 4 個の光学観測窓は X 方向と Y 方向で位置を少しずらしており、Z 方向の観測範囲を広げている。実際のクライオスタ ットの写真を図 4.14 に示す。このクライオスタットは LH<sub>2</sub>用として設計されており、 バルブ、安全弁などは全て高圧ガス保安法に基づく認定品であり、本体は完成検査を受 けている。

まず、クライオスタットが完成したので性能評価試験を行った。LN<sub>2</sub>槽にLN<sub>2</sub>を充填 した状態で、LH<sub>2</sub>槽にLHeを充填し、LN<sub>2</sub>槽およびLHe槽の放出ガス出口に熱交換器 を取り付け、それぞれの蒸発ガスを積算流量計で計測し、蒸発量から熱侵入量を求めた。 その結果、LN<sub>2</sub>槽は平均 5.8 W、LH<sub>2</sub>槽は平均 0.72 W であった。特に、LN<sub>2</sub>槽は一度補 給すると、およそ丸一日補給しなくてもよいことが分かった。

次に、実験で使用する 400 L LH<sub>2</sub>タンク、トランスファーチューブ、クライオスタッ トを接続し、気密試験を行った。図 4.15 に気密試験の様子を示す。気密試験で問題な いことが確認されたので、続いて、5本の液面センサーを取り付けるためのプローブの 設計・製作を行った。図 4.16 にクライオスタットにプローブを取り付けた図を示す。 センサー5本に対して、プローブは3本あり、図 4.17 に示す中央のプローブにセンサー 3本、図 4.18 に示す左右のプローブにセンサー1本ずつ取り付けている。また、センサ ーの配置図は図 4.19 のようになっており、それぞれのプローブは回転、上下できるよ うになっている。図 4.20 に実際のプローブの写真を示す。また、図 4.20 に示したよう に、左右のプローブには耐圧、極低温、高真空で使用可能な京セラ社製電流導入端子 8 ピン BURNDY ハーメチックコネクタを、中央のプローブには 19 ピン BURNDY ハーメ チックコネクタを使用した。図 4.21 はプローブ装着後のクライオスタット上部写真で ある。

80



図 4.13 本研究で用いた光学観測窓付き LH<sub>2</sub>用クライオスタット



図 4.14 本研究で用いたクライオスタットの写真



図 4.15 気密試験の様子



図 4.16 プローブ取り付け図



図 4.17 中央プローブ図



図 4.18 左右のプローブ図



図 4.19 センサー配置図



図 4.20 実際のプローブ写真



図 4.21 プローブ装着後のクライオスタット上部写真

本研究での計測システムの概略図を図 4.22 に示す。計測システムは主に、クライオ スタット、MgB<sub>2</sub>センサー×5、センサー測定電流用の定電流電源(ADVANTEST 社製; R6142 programmable DC voltage/current generator)、(ADVANTEST 社製; TR6142 programmable DC voltage/current generator)×2、(ADCMT 社製; 6146 DC voltage current source)×2、外部ヒーター用定電流電源(AND 社製; AD-8735D digital DC power supply) ×5、高速度カメラ(KEYENCE 社製; VW-9000 High-speed microscope)、データロガー

(KEYENCE 社製; NR-600)、データロガーは、ひずみ計測ユニット(KEYENCE 社製; NR-ST04) ×2 で構成されている。さらに、データロガーと高速度カメラは同期されて いる。図 4.23 に計測機器の写真を示す。図 4.24 に計測システムの写真を示す。また、 図 4.25 は光学観測窓から見た MgB<sub>2</sub>液面センサーである。なお、実験の際は、計測機器 はビニールハウスに入れ、中に窒素ガスを流し、また、ビニールハウス外の電気機器は 袋で覆い、窒素ガスを流し続け、防爆対策とした。



図 4.22 計測システムの概略図



図 4.23 計測機器の写真



図 4.24 計測システムの写真



図 4.25 光学観測窓から見た MgB2 液面センサー

# 4.3 実験方法

実験方法について以下に述べる。まず、センサーが示す液面位置と実際の液面位置の 比較実験として、クライオスタットのLN<sub>2</sub>槽にLN<sub>2</sub>を充填後、LH<sub>2</sub>槽(真空引き後、He ガス置換済み)に400LLH<sub>2</sub>タンクからLH<sub>2</sub>を移送した。その後、中央プローブの3本 の液面センサー(A2、B1、B2)に測定電流を10mA流し、大気圧下(1 atm)で、ヒー ター入力値が6Wの時に、LH<sub>2</sub>タンクからGH<sub>2</sub>またはLH<sub>2</sub>を追加で移送し、強制的に 液面を揺動させて、液面揺動時に3本のセンサーのセンサー出力電圧と高速度カメラに よる液面位置を記録した。なお、高速度カメラとデータロガーは同期されており、エン ドトリガーを使用することで同期をとっている。また、データロガーのサンプリング周 期は10ms、高速度カメラのフレームレートは125 fpsとした。なお、センサーの配置を 図 4.26 に示す。

最後に、5本のセンサーによるスロッシング計測として、5本のセンサーに測定電流 10 mA 流し、ヒーター入力値 6 W と 9 W の時に LH<sub>2</sub> タンクから GH<sub>2</sub> または LH<sub>2</sub> を追加 で移送し、強制的に液面を揺動させて、5本のセンサーのセンサー出力電圧を記録した。 また、データロガーのサンプリング周期は 10 ms とした。なお、このとき、センサーの 配置図は図 4.27 のようにし、X、Y 方向および、Z 軸方向の液面揺動を観測できるよう にした。



図 4.27 センサー配置図 (上から見た図)

## 4.4 実験結果

図4.28 にヒーター入力値6Wにおける高速度カメラによる画像とセンサー出力の同 期を行った解析ソフトの画像の一例を示す。図4.28 にある channel 02、channel 03、channel 04 はセンサーA2、B1、B2 の出力電圧である。また、モーショングラフはカメラの画像 上での変位を表したものである。また、図4.29 は高速度カメラによる連続画像の一例 である。また、センサー出力電圧から液面位置を求める際は図4.30、図4.31 に示すヒ ーター入力値6Wおよびヒーター入力値9Wの時の順方向(+方向)電流時の静的液面 検知特性より求めた近似曲線を用いた。

図 4.32 は、ヒーター入力値 6 W におけるセンサーA2 が示した液面位置と高速度カメ ラで撮影した画像が示すスケール上の液面位置と比較したものである。同様に、図 4.33 はヒーター入力値 6 W におけるセンサーB1、図 4.34 はセンサーB2 のセンサーが示した 液面位置と高速度カメラで撮影した画像が示すスケール上の液面位置を比較したもの である。なお、図 4.32 から図 4.34 のデータの時刻は同一時刻となっている。図 4.32 を 見ると、センサーA2 が示す液面位置と実際の液面位置の差は最大で約 1 mm となって いることが分かる。また、図 4.33 を見るとセンサーB1 と実際の液面位置の差は最大で 約 2 mm となっていた。図 4.34 を見ると実際の液面がセンサーA2、B1 の位置に比べて 大きく揺動していることが分かる。センサーB2 が示す液面位置と比較すると、液面位 置の差は最大で約 4 mm となっており、また、波の最大振幅の位置での時間のずれは最 大で約 0.06 秒であった。また、今回、液面を揺動させるために、LH<sub>2</sub>タンクからタンク 内部の温かい GH<sub>2</sub>を入れて液面を変化させたため、クライオスタットの LH<sub>2</sub> 槽の温度 が上昇し、気相部にあるセンサーの抵抗値が増加したため、実際の液面位置より低い値 を示したものであると考えられる。

実際、船舶でこのセンサーを使用する際に問題となる、陸上施設から船のタンクまで 液を充填する際および航海中におけるタンク内部で液面が揺動するような条件下でこ のセンサーは十分ヒーター入力値 6 W で液面位置を正確に把握することができると言 える。また、液面位置の最大誤差は約4 mm であり、これはフルスケールに対して約0.8% であることから、その誤差は非常に小さいものであると言える。

96



図 4.28 解析ソフトの画像の一例



ファイル名:ex6w2avi 撮影日時:2014/12/23 17:56:29 単位:時間(ms)





図 4.31 ヒーター入力値 9 W における順方向電流時の静的液面検知特性



図 4.32 センサーA2 より求めた液面位置と実際の液面位置の比較



図 4.33 センサーB1 より求めた液面位置と実際の液面位置の比較



図 4.34 センサーB2 より求めた液面位置と実際の液面位置の比較

本研究で用いた外部加熱型 MgB,液面センサーは先ほどの実験結果が示したように、 液面揺動下においても正確に液面位置を示すことが明らかになった。最後の実験として、 液面センサー5 本による液面同時計測(3D 液面計測)を行った。なお、本実験におい ては、センサーの配置を図 4.27 に示したように配置し、クライオスタットの LH,槽の 液面揺動を X、Y、Z 方向すべてにおいて検知できるようにした。その際、事前に、液 面静止時において、5本のセンサーすべてが同じ液面位置を示していることを確認した。 図 4.35 から図 4.38 はヒーター入力値 6 W における 5 本のセンサーによる 12 秒間の液 面変化の様子を3秒毎に表示したものである。また、データはサンプリング周期である 10 ms で表示している。この時、液面を変化させるために、LH<sub>2</sub>タンクから GH<sub>2</sub>のみを 移送し、緩やかに液面が揺動するようにした。図 4.35 から図 4.38 を見ると、センサー が検知した波の最大振幅は約2mm であり、非常に細かい波を検知できていることが分 かる。また、波の周期も約0.2秒と非常に短いことが分かる。次に、図4.39に示すのは、 ヒーター入力値6WにおけるLH,を充填している際の30秒間の液面変動の様子である。 図は 30 秒間の液面揺動の様子を見やすくするために、データは間引いており、0.1 秒ご とのデータとなっている。図 4.39 より、液面位置は約 70 mm から約 100 mm までほぼ 直線的に上昇していることが分かる。液面上昇時において、センサーB2 が示すように、 大きな波が観測されており、センサーB2 では最大液面位置約 160 mm の波を検知して いることが分かる。さらに、液面揺動を詳細に見るために、図 4.39 に示した 30 秒間の データを3秒毎のデータに分割し、データの表示を0.1秒から0.01秒にしたものが図 4.40 から図 4.49 である。図 4.40 から図 4.49 が示すように、大きな波と共に、小さな波 を検知していることがわかる。また、液面変動が小さい位置にあるセンサーはほぼ同じ 液面位置を示しており、その差は 5 mm 程度であることが分かる。また、波の揺動周期 も最大で約 0.6 秒と長くなっていることが分かる。続いて、図 4.50 から図 4.53 はヒー ター入力値9Wにおける5本のセンサーによる12秒間の液面変化の様子を3秒毎に表 示したものである。また、データはサンプリング周期である 10 ms で表示している。こ の時、液面を変化させるために、LH<sub>2</sub>タンクからGH<sub>2</sub>のみを移送し、緩やかに液面が揺 動するようにした。図 4.50 から図 4.53 より、液面揺動が穏やかな場合、ヒーター入力 値6W の場合と同様の傾向を示していることが分かる。すなわち、波の最大振幅は約1 mm であり、周期は約 0.2 秒となっていることが分かる。次に、LH<sub>2</sub>充填時におけるヒ ーター入力値9Wの12秒間の結果を示したものが図4.54である。図は12秒間の液面 揺動の様子を見やすくするために、データは間引いており、0.1 秒ごとのデータとなっ ている。また、図 4.55 から図 4.58 は、図 4.54 の 12 秒間のデータを 3 秒毎に分割し、 データの表示を 0.1 秒から 0.01 秒にしたものである。図 4.54 より、液面が約 110 mm か ら約 130 mm までほぼ直線的に上昇していることが分かる。この時、図 4.55 から図 4.58 より、波はセンサーB2 が示した約 130 mm が最大となっており、ヒーター入力値 6 W

の場合と同様、大きな波と共に小さな波も検知していることが分かる。また、波の周期 に関しても最大で約0.6秒であり、ヒーター入力値6Wの場合と同様の傾向を示した。

以上より、液面揺動が穏やかな場合、LH<sub>2</sub>充填時のような液面揺動が大きい場合のどちらにおいても、液面センサーは波を精度よく検知していることが分かる。すなわち、このセンサーの動的液面検知特性が非常に良いことを示していることが言える。また、ヒーター入力値6Wと9Wの結果が同様の傾向を示し、実際の液面位置と液面センサーが示した液面位置を比較した実験でも示したように、液面検知誤差は最大で約4mm程度であり、また、波の最大振幅の位置での時間のずれに関しても約0.06秒と小さいことから、ヒーター入力値6Wでも十分であることが分かった。



図 4.35 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(0 s-3 s)



図 4.36 ヒーター入力値 6Wにおける各センサーが示した液面揺動(3s-6s)


図 4.37 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(6 s-9 s)



図 4.38 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動 (9 s - 12 s)



図 4.39 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中)



図 4.40 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (0 s-3 s)



図 4.41 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (3 s-6 s)



図 4.42 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (6 s-9 s)



図 4.43 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (9 s-12 s)



図 4.44 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (12 s - 15 s)



図 4.45 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (15 s - 18 s)



図 4.46 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (18 s-21 s)



図 4.47 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (21 s - 24 s)



図 4.48 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (24 s - 27 s)



図 4.49 ヒーター入力値 6 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (27 s - 30 s)



図 4.50 ヒーター入力値 9 W における各センサーが示した液面揺動(0 s - 3 s)



図 4.51 ヒーター入力値 9 W における各センサーが示した液面揺動(3 s-6 s)



図 4.52 ヒーター入力値 9 W における各センサーが示した液面揺動(6 s-9 s)



図 4.53 ヒーター入力値 9 W における各センサーが示した液面揺動 (9 s - 12 s)



図 4.54 ヒーター入力値 9 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中)



図 4.55 ヒーター入力値 9 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (0 s-3 s)



(3 s - 6 s)



図 4.57 ヒーター入力値 9 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (6 s – 9 s)



図 4.58 ヒーター入力値 9 W における各センサーが示した液面揺動(液充填中) (9 s - 12 s)

## 4.5 考察

LH<sub>2</sub>を海上輸送する際に、全長 100 m 級の一般的な船舶の揺動周期は Pitch が 5 秒、 Roll が 12 秒程度であり、今回の液面センサーが検知した波の周期は 1 秒以下と非常に 短い周期の波を検知したことから、この液面センサーを舶用大型 LH<sub>2</sub>タンク内に複数本 設置し、液面を同時に計測することで、タンク内のスロッシングを計測できると考えら れる。また、図 4.3、図 4.4 に示した 2000 L LH<sub>2</sub>タンクのトラック走行試験の結果を見 ると、1200 mm を超える大きな波と共に周期が約 2 秒の小さな波も検知しており、今回、 5本のセンサーを用いて液面を同時に計測した実験結果と同じような傾向を示している ことから、2000 L LH<sub>2</sub>タンクの試験の結果は妥当であると考えられる。

また、液面センサーが示した液面位置と高速度カメラが示した実際の液面位置を比較 したことで、高速度カメラのフレームレートである 125 fps の結果にほぼ追従できてい たので、このセンサーの動的液面検知特性が非常に良いことが明らかになった。第2章 で、センサーの熱応答性において、外部ヒーターを入力してからのセンサー出力の応答 時間は、ヒーター入力値6Wで平均0.6秒、ヒーター入力値9W以上では平均0.28秒 であった。本実験で、ヒーター入力値6Wにおいて、125 fps の画像が示す実際の液面 位置とセンサーが示す液面位置の最大のずれは約4mm(フルスケールの約0.8%)であ り、波の最大振幅の位置の時間のずれは約0.06秒であったことから、外部ヒーターを 入力した状態でのセンサー出力の応答時間は外部ヒーターを入力してからの応答時間 に比べて非常に早いことが明らかになった。

## 4.6 まとめ

本章での結果を以下にまとめる。

- (1) LH<sub>2</sub>の海上輸送のための前段階の実験として、陸上での 2000 L LH<sub>2</sub>タンクのトラック走行試験による液面・温度・圧力同時測定を行った。その結果、全長 1200 mm 液面センサー(正確には 1277 mm)は 1200 mm を超える大きな波と約 2 秒周期の小さな波を検知した。また、液面が大きく跳ね上がると、気相部の熱電対の温度が下がるとともに、圧力も低下した。
- (2) トラック走行試験で取得したデータを基に、シミュレーション解析によって、トラ ック走行試験の結果を概ね再現することができた。
- (3) LH<sub>2</sub>の海上輸送のための前段階の実験として、船上でのLH<sub>2</sub>実験システムの構築を 行った。
- (4) 船上でのLH<sub>2</sub>実験システムにより、全長 200 mm 液面センサーの測定電流をパラメ ータとした静的液面検知特性の試験を行った。その結果、測定電流 10 mA から 100 mA まで 10 mA 毎の静的液面検知特性は、すべてにおいて、直線近似の相関係数が 0.99 以上と高く、第3章での全長 500 mm センサーの結果と同様で、100 mA まで 測定電流として使用可能であることが分かった。また、測定電流による自己発熱の 影響がないことも明らかにした。
- (5) 5 本の全長 500 mm 液面センサーによる液面同時計測を行うために、新たに全高 1327 mm、光学観測窓5 個を有する LH<sub>2</sub>用クライオスタットを新たに製作した。
- (6) LH<sub>2</sub>用クライオスタットに液面センサーを 5 本取り付けるために、プローブの設計・製作を行った。
- (7) データロガーと同期可能な高速度カメラを用いて、液面揺動時において、液面セン サーが示す液面位置と実際の液面位置の比較を行った結果、ヒーター入力値6Wに おいて、液面位置の最大のずれは約4mm(フルスケールの約0.8%)であり、波の 最大振幅の位置の時間のずれは約0.06秒であったことから、このセンサーは液面 揺動時においても正確に液面を検知できることが分かった。また、高速度カメラの フレームレートが125 fpsであり、センサーが示す液面位置とのずれが小さかった ことから、このセンサーの動的液面検知特性が非常に良いことが明らかになった。

- (8) 5 本のセンサーを用いた同時液面計測(3D 液面計測)では、クライオスタットの LH<sub>2</sub>槽の3方向すべての液面揺動を検知できるようにセンサーを配置し、ヒーター 入力値6Wと9Wにおいて、液面を計測した。
- (9) 液面揺動が穏やかな場合、ヒーター入力値6Wにおいて、センサーが検知した波の 最大振幅は約2mmであり、非常に細かい波を検知できていることが分かった。ま た、検知した波の周期も最大で約0.2秒であり、非常に周期の短い波を検知するこ とができた。これは、ヒーター入力値9Wにおいても同様の傾向であった。
- (10) LH<sub>2</sub>タンクからクライオスタットのLH<sub>2</sub>槽にLH<sub>2</sub>を充填する際、液面は大きく揺動した。その際、5本の液面センサーで液面が約70mmから約100mmに上昇するまでの30秒間測定したところ、最大液面位置160mmの大きな波を検知するとともに小さな波も検知することができた。また、波の周期は最大で約0.6秒であり、液面揺動が穏やかな場合に比べて周期の長い波も検知することができた。これは、ヒーター入力値9Wにおいても同様の傾向であった。

## 第5章 結論

本研究は、我が国の水素エネルギー社会実現のための基盤研究として、舶用大型LH2 タンク用外部加熱型超伝導MgB2液面センサーの開発研究および開発した液面センサー を用いたLH5タンク内部のスロッシング計測を行った。本研究成果を以下にまとめる。

### 5.1 外部加熱型超伝導 MgB<sub>2</sub>液面センサーの最適化

#### 温度分布測定

- (1) 温度分布測定により、外部ヒーターを入力していない場合、液面から約 120 mm まではセンサー温度が *T*<sub>c</sub>以下となっていた。
- (2) 温度分布測定により、液面直上 10 mm 程度の区間を除いて、液面上部のセンサー 温度がほぼ全域にわたって T<sub>c</sub>以上となるのはヒーター入力値 6 W 以上であった。
- 故に、センサー温度の観点からみた最適動作条件はヒーター入力値6Wであった。

### 静的液面検知特性

- (1) 静的液面検知特性の実験により、センサー出力電圧と液面位置の直線近似の相関係 数はヒーター入力値3Wの時から0.99以上と高かった。
- (2) 有効液面検知長さの割合は、ヒーター入力値6W以上ではほぼ変わらなかった。

故に、センサーの直線性と有効液面検知長さの観点からセンサーの最適動作条件はヒ ーター入力値6Wであった。これは、過去の外部ヒーター形状が同じで、センサー長 の異なる静的液面検知特性の結果と同様の傾向であり、このセンサーの直線性および有 効液面検知長さの割合に関して、センサー長依存性がないことが分かった。よって、ど のセンサー長においても安定した液面検知を行うには、ヒーター入力値6Wが望まし いことが分かった。センサーの液面検知誤差は±1 mm 以内であったことから、最小の センサー(全長 200 mm)でも、目標の液面検知誤差1%以内をクリアした。

## 熱応答性

- (1) 熱応答性の実験により、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 て非常に短く、センサー温度の応答時間はヒーター入力値に依存しなかった。
- (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かった。
- (3) センサー出力の応答時間はヒーター入力値6Wで平均0.6秒であり、9W以上では 平均0.28秒であることから、液面が揺動する条件下ではヒーター入力値9Wを使 用することが望ましい。ただし、液面が揺動しない条件下では、ヒーター入力値6 Wでも十分である。

故に、熱応答性よりみたセンサーの最適ヒーター入力値は9Wである。

以上より、センサー温度分布、静的液面検知特性、熱応答性の3つの観点からセンサーが最適に動作するヒーター入力値を明らかにした。また、センサー性能のセンサー長依存性が無いことを明らかにすることができた。よって、センサーの長尺化は可能であり、舶用大型LH<sub>2</sub>タンクに搭載する液面計として適用可能であることを明らかにした。

# 5.2 外部加熱型超伝導 MgB<sub>2</sub>液面センサーの個体差性能評価

- (1) 構築した液面同時較正試験システムの有用性とセンサーの個体差による性能ばら つきを検証するために、全長 500 mm MgB<sub>2</sub>液面センサー5本同時に静的液面検知特 性試験を行った。
- (2) 5本のセンサーを同時に較正した場合と、1本のセンサーを単独で較正した場合の 試験結果が同様の結果を示したことから、今回構築した液面同時較正試験システム が有用であることが分かった。これにより、センサーを効率よく較正することが可 能になった。
- (3) センサーの個体差による性能を評価するために、個体差性能評価の基準として、センサーの直線性を示す直線近似の相関係数、センサーフルスケールに対して液面検知が可能である有効液面検知長さの割合、液面位置が0mmにおける出力電圧の3つの観点から考察を行った。

- (4) センサーの直線性を示す直線近似の相関係数においては、5本のセンサー全てにおいて、ヒーター入力値3Wから9Wの範囲で0.99以上であり、良好な結果を得た。
- (5) 有効液面検知長さの割合とヒーター入力値の関係では、センサーA1 とセンサーA2の結果が最大で、約 1%程度の違いがあった。これは、フルスケールに対して、約5 mmの誤差であった。また、有効液面検知長さの割合はヒーター入力値の増加に伴って増加した。
- (6) 液面位置が 0 mm における出力電圧より、センサーA1 の出力電圧が他のセンサー に比べて約 0.6 mV 程度大きかった。これは、このセンサーの単位長さ当たりの出 力電圧がどのセンサーにおいても平均約 0.06 mV/mm であることから、センサー長 に換算すると約 10 mm 程度のずれであった。これは、フルスケールに対して、約 2 % 程度の誤差である。
- (7) 今回、作製した5本のセンサーの性能評価試験において、性能のばらつきとしては、 センサーA1の2%の誤差が最大であった。

以上より、5本のセンサーのうち4本に関しては、ばらつきが小さかったことから、 このセンサーの量産は可能であり、このセンサーは非常に再現性の良いセンサーである ことを明らかにすることができた。

### 5.3 海上輸送のための液体水素タンク内部のスロッシング計測

- (1) 5 本の全長 500 mm 液面センサーによる液面同時計測を行うために、新たに全高 1327 mm、光学観測窓5 個を有する LH<sub>2</sub>用クライオスタットを新たに製作した。
- (2) データロガーと同期可能な高速度カメラを用いて、液面揺動時において、液面セン サーが示す液面位置と実際の液面位置の比較を行った結果、ヒーター入力値6Wに おいて、液面位置の最大のずれは約4mm(フルスケールの約0.8%)であり、波の 最大振幅の位置の時間のずれは約0.06秒であったことから、このセンサーは液面 揺動時においても正確に液面を検知できることが分かった。また、高速度カメラの フレームレートが125 fpsであり、センサーが示す液面位置とのずれが小さかった ことから、このセンサーの動的液面検知特性が非常に良いことが明らかになった。

- (3) 5 本のセンサーを用いた同時液面計測(3D 液面計測)では、クライオスタットの LH<sub>2</sub>槽の3方向すべての液面揺動を検知できるようにセンサーを配置し、ヒーター 入力値6Wと9Wにおいて、液面を計測した。
- (4) 液面揺動が小さい場合、ヒーター入力値6Wにおいて、センサーが検知した波の最 大振幅は約2mmであり、非常に細かい波を検知できていることが分かった。また、 検知した波の周期も最大で約0.2秒であり、非常に周期の短い波を検知することが できた。これは、ヒーター入力値9Wにおいても同様の傾向であった。
- (5) LH<sub>2</sub>タンクからクライオスタットのLH<sub>2</sub>槽にLH<sub>2</sub>を充填する際、液面は大きく揺動 した。その際、5本の液面センサーで液面が約70mmから約100mmに上昇するま での30秒間測定したところ、最大液面位置160mmの大きな波を検知するととも に小さな波も検知することができた。また、波の周期は最大で約0.6秒であり、液 面変動が穏やかな場合に比べて周期の長い波も検知することができた。これは、ヒ ーター入力値9Wにおいても同様の傾向であった。

以上より、本研究で開発した外部加熱型超伝導 MgB<sub>2</sub>液面センサーを用いて、今まで になかった新手法による LH<sub>2</sub> タンク内部のスロッシング計測への応用が可能であるこ とを明らかにした。

### 5.4 今後の課題

これまでに陸上でのトラック走行試験により、陸上でのLH<sub>2</sub>の輸送のための基礎デー タは取得することが出来た。続いて、実際の船舶による海上輸送時のLH<sub>2</sub>タンク内部の スロッシングを明らかにしなければならない。すでに、実船舶を用いた船上でのLH<sub>2</sub> 実験システムの構築は成功しており、また、本研究において、LH<sub>2</sub>小型タンクを模擬し たクライオスタットのLH<sub>2</sub>槽のスロッシング計測に成功したことから、今後の課題とし ては、実際の舶用大型LH<sub>2</sub>タンクに本研究で開発研究した液面センサーを複数本設置し、 航海時に液面を同時に計測することで、LH<sub>2</sub>タンク内部のスロッシングを計測し、最適 な揺動防止板等を開発することである。

### 謝辞

本研究は、2009 年度から始まった研究の集大成です。これまでに、多くの方々の御支援を頂き、遂行することができました。ここに感謝の意を申し上げます。

本研究を行うに当たり、学部生の頃を含めると6年間、ゼミ生の一年を加えると7年間 にわたり終始温かく御指導、御助言を頂き、研究遂行のために多くの御支援を頂きまし た武田 実教授に心より感謝申し上げます。

本研究科で大変お忙しい中、審査委員を引き受けて下さり、多くの貴重な御意見を頂き ました福田 勝哉教授、三村 治夫教授に心より感謝申し上げます。

本研究を行うに当たり、全面的に協力して下さった岩谷産業株式会社中央研究所の藤川 静一氏、松野 優氏、岩谷瓦斯株式会社の岩下 博信氏、アルバック・クライオ株式会 社の西谷 富雄氏、その他関係者の皆様に心より感謝申し上げます。

センサーの線材を御提供して下さいました物質・材料研究機構の黒田 恒夫博士、熊倉 浩明博士に心より感謝申し上げます。

クライオスタットの設計・製作で大変お世話になりましたクライオバック株式会社の福 居 滋夫氏、清水 義一氏に心より感謝申し上げます。

実験装置の設計・製作の際に御支援頂きました合同会社 TS・テクノサポートの田中 峰 雄博士、林野 正善氏に心より感謝申し上げます。

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。ここに感謝の意を表します。

# 参考文献

[1] 牛山泉、上宮成之、長藤佳夫、横山伸也、上原春男、稲葉敦、田原聖隆:風と太陽と海-さわやかな自然エネルギー(コロナ社、2001)

- [2] 水素エネルギー協会:水素の事典(朝倉書店、2014)
- [3] 新エネルギー・産業技術総合開発機構:水素の有効利用ガイドブック (エネルギー総合工学研究所、2008)
- [4] 山地憲治:水素エネルギー社会(エネルギー・資源学会、2008)
- [5] 低温工学協会関西支部、海外低温工学研究会訳:低温工学ハンドブック (内田老鶴圃新社、1982)

[6] 飯田修一、大野和郎、神前熈、熊谷寛夫、沢田正三:新版 物理定数表(朝倉書 店、1986)

- [7] 低温工学協会編:超伝導・低温工学ハンドブック,第2版 (オーム社,1993)
- [8] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, *Nature*. 410 (2001) 63.
- [9] 日本物理学会編:ボース アインシュタイン凝縮から高温超電導へ (日本評論社, 2003)
- [10] 福山秀敏,秋光純編:超伝導ハンドブック(朝倉書店,2009)
- [11] 仁田旦三: 超電導エネルギー工学(オーム社, 2006)

[12] C. Haberstroh, and G. Zick : A Superconductive MgB<sub>2</sub> Level Sensor for Liquid Hydrogen, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 51A (2006) pp679-684

[13] C. Haberstroh, G. Dehn, and D Kirsten: Liquid Hydrogen Level Sensors Based on MgB<sub>2</sub>,in *Proceedings of the Twenty-First International Cryogenic Engineering Conference / International Cryogenic Materials Conference 2006*, Prague (2007) pp357-360.

K. Kajikawa, K. Tomomichi, N. Maema, M. Matsuno, S. Sato, K. Funaki, H.Kumakura,
K. Tanaka, M. Okasa, K. Nakamachi, Y. Kihara, T. Kamiya, and I. Aoki: Fundamental
investigation of a superconducting level sensor for liquid hydrogen with MgB<sub>2</sub> wire, Journal of
Physics: Conference Series 97 (2008) 012140

[15] K. Kajikawa, K. Tomomichi, K. Tanaka, K. Funaki, T. Kamiya, M. Okada, and H. Kumakura: Numerical simulation of a superconducting level sensor for liquid hydrogen with MgB<sub>2</sub> wire, in *Proceedings of the Twenty-Second International Cryogenic Engineering Conference / International Cryogenic Materials Conference 2008* Seoul (2009)pp425-430

[16] K. Tomachi, K. Kajikawa, M. Matsuno, S. Sato, K. Tanaka, K. Funaki, H. Kumakura, M. Okada, K. Nakamichi, Y. Kihara, T. Kamiya and I. Aoki: MgB<sub>2</sub> Wire Optimization Guidelines for a Liquid Hydrogen Level Sensor, TEION KOUGAKU (J. Cryo. Soc. Jpn.) Vol. 44 No.8 (2009) pp.366-372

 [17] M. Takeda, Y. Matsuno, I. Kodama and H. Kumakura: "Characteristics of MgB<sub>2</sub> sensor for detecting level of liquid hydrogen," Adv. Cryo. Eng. 53 (2008) 933-939

[18] M. Takeda, Y. Matsuno, I. Kodama, H. Kumakura and C. Kazama:
"Application of MgB<sub>2</sub> wire to liquid hydrogen level sensor-external-heating-type level sensor," IEEE Trans. Appl. Supercond. 19 (2009) 764-767

[19] M. Takeda, S. Yagi, Y. Matsuno, I. Kodama, S. Fujikawa, H. Kumakura and T. Kuroda : "Liquid hydrogen experiment facility with system enabling observation under horizontal vibration", Adv. Cryo. Eng. **55** (2010) 311-318

[20] 松野優, 児玉格, 藤川静一, 武田実, 熊倉浩明, 黒田恒生: 「液化水素用超伝導液 面計の基礎研究(4) –試作液面計の液面検知特性–」, 第 79 回 2008 年度秋季低温工 学・超電導学会講演概要集 (2008) 58

## 本研究に関連して発表した論文

- <u>K. Maekawa</u>, M. Takeda, Y. Matsuno, S. Fujikawa, T. Kuroda and H. Kumakura : "Thermal response of MgB<sub>2</sub> level sensor for liquid hydrogen using external heater," Proceedings of ICEC24-ICMC 2012 (2013) 59-62
- (2) M. Takeda, S. Fujikawa, Y. Matsuno, <u>K. Maekawa</u>, T. Kuroda and H. Kumakura: "Synchronous measurements of liquid level, temperature and pressure inside a 2000 liter liquid hydrogen tank during a truck transportation," Proceedings of ICEC24-ICMC 2012 (2013) 311-314
- (3) <u>前川一真</u>,武田実,松野優,藤川静一,黒田恒生,熊倉浩明, 外部加熱型液体水素 用 MgB<sub>2</sub>液面センサーの最適化,低温工学 49 (2014) 69-75
- (4) <u>前川一真</u>,武田実,松野優,藤川静一,黒田恒生,熊倉浩明,外部加熱型液体水素 用 MgB<sub>2</sub> 液面センサーの熱応答性に対するセンサー長の影響,日本マリンエンジニ アリング学会誌 49 (2014) 122-128
- (5) <u>K. Maekawa</u>, M. Takeda, Y. Matsuno, S. Fujikawa, T. Kuroda and H. Kumakura : "Fundamental study of tank with MgB<sub>2</sub> level sensor for transportation of liquid hydrogen," Proceedings of ICEC25-ICMC 2014 (in print)
- (6) M. Takeda, H. Nara, <u>K. Maekawa</u>, S. Fujikawa, Y. Matsuno, T. Kuroda and H. Kumakura : "Simulation of liquid level, temperature and pressure inside a 2000 liter liquid hydrogen tank during truck transportation," Proceedings of ICEC25-ICMC 2014 (in print)