(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 19 日(19.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/179488 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 12/04 (2006.01) *C22C 30/00* (2006.01)
C01G 1/00 (2006.01) *G01F 23/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/014396

(22) 国際出願日: 2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-081394 2016 年 4 月 14 日(14.04.2016) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石田　茂之(ISHIDA Shigeyuki); 〒3058568 茨城県つくば市梅園１－１－１　中央第２　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 土屋　佳則(TSUCHIYA Yoshinori); 〒3058568 茨城県つくば市梅園１－１－１　中央第２　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 馬渡　康徳(MAWATARI Yasunori); 〒3058568 茨城県つくば市梅園１－１－１　中央第２　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 中納　暁洋(NAKANO Akihiro); 〒3058564 茨城県つくば市並木１－２－１　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 永崎　洋(EISAKI Hiroshi); 〒3058568 茨城県つくば市梅園１－１－１　中央第２　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 吉田　良行(YOSHIDA Yoshiyuki); 〒3058568 茨城県つくば市梅園１－１－１　中央第２　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

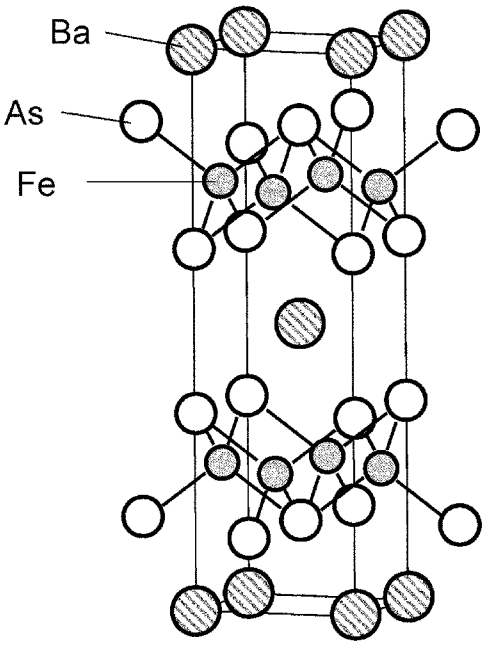
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) **Title**: SUPERCONDUCTING WIRE, LIQUID LEVEL SENSOR ELEMENT FOR LIQUID HYDROGEN, AND LIQUID LEVEL METER FOR LIQUID HYDROGEN

(54) 発明の名称 : 超伝導線材、液体水素用液面センサ素子、及び液体水素用液面計



(57) **Abstract**: The present invention realizes a superconducting wire with which it is possible to measure the liquid surface height of liquid hydrogen with high precision, and provides a liquid level sensor element and a high precision liquid level meter provided with said superconducting wire. This superconducting wire is provided with a superconducting portion, wherein the composition of the superconducting portion is expressed by the chemical formula $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, where x is in the range of 0.06 or more and 0.10 or less, a critical temperature at which the electrical resistance reaches zero is at least equal to 20 K and at most equal to 25 K, and a transition width, which is the difference between the critical temperature and the temperature at which the electrical resistance begins to decrease toward the critical temperature, is at most equal to 2 K. A liquid level meter for liquid hydrogen, which measures the liquid level of liquid hydrogen, is configured from a liquid level sensor element for liquid hydrogen, provided with the superconducting wire, an electric current source, and a voltmeter, and obtains the height of the liquid surface on the basis of a measured voltage.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/179488 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

液体水素用の液面高さを高精度で測定可能な超伝導線材を実現し、該超伝導線材を備える液面センサ素子、及び高精度な液面計を提供する。超伝導部を備える超伝導線材であって、超伝導部は、組成が化学式$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$で表され、ｘが０.０６以上で０.１０以下の範囲にあり、電気抵抗がゼロとなる臨界温度が２０Ｋ以上２５Ｋ以下であり、電気抵抗が臨界温度に向けて下がり始める時の温度と臨界温度との差である遷移幅が２Ｋ以下である。前記超伝導線材を備える液体水素用液面センサ素子と、電流源と、電圧計とで、液体水素の液面を計測する液体水素用液面計を構成し、測定された電圧に基づいて液面の高さを求める。

明　細　書

発明の名称 ：

超伝導線材、液体水素用液面センサ素子、及び液体水素用液面計

技術分野

[0001] 本発明は、高精度に液体水素の液面高さを計測する液体水素液面計に適する超伝導線材、該超伝導線材を備える液体水素用液面センサ素子及び液体水素用液面計に関する。

背景技術

[0002] 近年、クリーンエネルギー導入の観点から水素燃料が注目されている。水素の貯蔵方法としては、貯蔵密度が大きいことから、液体水素とすることは有効な利用形態の一つである。液体水素を貯蔵・運搬する際、液量の把握及び安全管理の面から、容器内の液面を計測できる液面センサ素子及び液面計が必要である。

[0003] 超伝導体であるMgB_2は３９Ｋの臨界温度を有するため、大気圧下で約２０Ｋの沸点を有する液体水素中で超伝導状態を発現できる。そこで、これまでに、MgB_2系超伝導体を液体水素用液面センサ素子として用い、貯蔵容器内における液体水素の量を外部から計測できる液体水素用液面計が提案されている(特許文献１、２参照)。特許文献１では、液体水素の液面を検出するための液面センサであって、液体水素の沸点で超伝導状態となる超伝導線材と、超伝導線材を被覆するシースとを備える液面センサが示され、超伝導線材としてMgB_2が挙げられている。その他にＬＳＣＯ($La_{2-x}Sr_xCuO_4$)が挙げられている。特許文献１では、シースは、超伝導線材を被覆し、超伝導線材よりも熱伝導率が低い材料で形成される。例えば、シースがセラミックス及び／又はステンレス鋼で形成される。

[0004] 本願に関連した先行技術文献調査によれば、鉄系超伝導体(超伝導材料および超伝導線材)に関して、次のような文献が公知である(特許文献３、４、非特許文献１、２参照)。いずれの文献も、高磁場発生マグネット応用を課題と

し、優れた臨界電流特性を有することを特徴としている。

[0005] 特許文献３では、組成が(Ｂａ，Ｋ)Ｆｅ$_2$Ａｓ$_2$または(Ｓｒ，Ｋ)Ｆｅ$_2$Ａｓ$_2$で代表される、いわゆる１２２系超伝導体に関し、優れた臨界電流特性を実現する製造方法が開示されている。特許文献３では、組成が(Ｂａ，Ｋ)Ｆｅ$_2$Ａｓ$_2$または(Ｓｒ，Ｋ)Ｆｅ$_2$Ａｓ$_2$は、最高で３８Ｋ程度のＴｃを示すＴｈＣｒ$_2$Ｓｉ$_2$型結晶構造をもつ１２２系化合物であると説明されている。

[0006] 特許文献４は、臨界電流密度の磁場角度依存性が小さい、鉄系超伝導材料、及びこれを用いた超伝導層や、当該超伝導層を備えた低温、高磁場で利用可能な線材の提供を目的とするものである。特許文献４には、ＴｈＣｒ$_2$Ｓｉ$_2$の結晶構造を持つ鉄系超伝導体と、ＢａＸＯ$_3$(ＸはＺｒ、Ｓｎ、Ｈｆ、Ｔｉのうち１種又は２種以上を表す)で示される粒径３０ｎｍ以下のナノ粒子とを有し、前記ナノ粒子が１×１０^{21}ｍ$^{-3}$以上の体積密度で分散している鉄系超伝導材料が開示されている。

[0007] 非特許文献１には、ＢａＦｅ$_{1.8}$Ｃｏ$_{0.2}$Ａｓ$_2$が２２Ｋにおいて超伝導状態に遷移することの発見に関して報告されている。非特許文献２には、Ｂａ(Ｆｅ$_{1-x}$Ｃｏ$_x$)$_2$Ａｓ$_2$の超伝導臨界温度が、含有されるＣｏ濃度ｘの値により０～２５Ｋの範囲で変化すること等に関して報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００９－１７５０３４号公報

特許文献2：特開２０１４－９８６５９号公報

特許文献3：特開２０１４－２４０５２１号公報

特許文献4：特開２０１４－２２７３２９号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：“Superconductivity at 22 K in Co-Doped BaFe2As2 Crystals”, Phys. Rev. Lett. 101, 117004, 2008.

非特許文献2：“Effects of Co substitution on thermodynamic and transport properties and anisotropic Hc2 in Ba(Fe1-xCox)2Asx single crystal

s" Phys. Rev. B 78, 214515, 2008.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 近年、液体水素の液面高さを高精度で計測することが望まれている。高精度な液体水素用液面計を提供するためには、液面センサ素子となる超伝導線材が、次の３条件を兼ね備えることが望ましい。

（条件１） 超伝導状態に遷移する(電気抵抗がゼロになる)臨界温度が液体水素の温度２０Ｋに近いこと。

（条件２） 電気抵抗が下がり始める温度と臨界温度の差(以下、遷移幅という。)が小さいこと。

（条件３） 常伝導状態における電気抵抗の温度依存性が小さいこと。

[0011] しかしながら、従来のMgB_2系水素液面計では、次の(１)～(４)の問題がある。

（１） 超伝導臨界温度が液体水素の沸点２０Ｋに対して高過ぎて(例えば２５Ｋを超える)、液体水素に浸かっていない部分(非浸漬部)まで超伝導化してしまうため、液面を実際よりも高く見積もってしまう。測定精度を向上させるため、ヒーター等により非浸漬部を加熱するなどして完全に常伝導化する必要がある。

（２） MgB_2にＣやＡｌなどを添加することにより、臨界温度を２０～２５Ｋに調整することも可能であるが、遷移幅が大きくなってしまい、測定精度が低下する。

（３） 添加したＣやＡｌの濃度が同じ場合でも、超伝導線材の臨界温度や遷移幅が圧延加工過程(例えば加工後の線材の直径)に依存し、再現性が低下する。

（４） 常伝導状態の電気抵抗の温度依存性が比較的大きく、気体中の温度分布により非浸漬部の電気抵抗が変化するため、測定精度が低下する。

[0012] 本発明は、これらの問題を解決しようとするものであり、本発明は、液体水素の液面高さを高精度で計測することができる液面センサ素子に適する超

伝導線材を、提供することを目的とする。また、本発明は、前記超伝導線材を備える液体水素用液面センサ素子、及び該液面センサ素子を備える液体水素用液面計を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、前記目的を達成するために、以下の特徴を有するものである。

[0014] （１） 本発明は、超伝導部を備える超伝導線材であって、前記超伝導部は、組成が化学式$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$で表され、ｘが０．０６以上で０．１０以下の範囲にあり、電気抵抗がゼロとなる臨界温度が２０Ｋ以上で２５Ｋ以下であり、電気抵抗が臨界温度に向けて下がり始める時の温度と臨界温度との差である遷移幅が２Ｋ以下であることを特徴とする。

（２） 前記(１)に記載の超伝導線材において、温度３００Ｋでの電気抵抗率をρ(３００Ｋ)、温度３０Ｋでの電気抵抗率をρ(３０Ｋ)とするとき、１－(ρ(３０Ｋ)／ρ(３００Ｋ))で表される常伝導状態での電気抵抗率の温度依存性の値が０．５以下であることを特徴とする。

（３） 前記(１)又は(２)に記載の超伝導線材において、前記超伝導線材は、直径が２ｍｍ以下であることを特徴とする。

（４） 前記(１)乃至(３)のいずれか１に記載の超伝導線材は、液体水素用液面センサ素子用であることを特徴とする。

（５） 本発明は、液体水素用液面センサ素子であって、前記(１)乃至(３)のいずれか１に記載の超伝導線材を備える。

（６） 本発明は、液体水素の液面を計測する液体水素用液面計であって、前記(１)乃至(３)のいずれか１に記載された超伝導線材を備える液体水素用液面センサ素子と、電流源と、電圧計とで構成され、測定された電圧に基づいて液面の高さを求めることを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明の超伝導線材によれば、液体水素の液面高さを高精度で測定することができる液面センサ素子を実現し、かつ、加熱装置を必要としないので、より小型で簡単な構造の液面計を提供できる。

[0016] 本発明によれば、超伝導線材を構成する超伝導体Ｂａ（Ｆｅ$_{1-x}$Ｃｏ$_x$）$_2$Ａｓ$_2$は、Ｃｏの含有量ｘにより超伝導臨界温度が変化するので、Ｃｏの含有量を制御することにより、臨界温度を２０～２５Ｋの任意の温度に調整することができる。また、本発明の超伝導線材を構成する超伝導体は、臨界温度の最大値が２５Ｋ程度であるため、２０～２５Ｋの範囲では、遷移幅が２Ｋ以下と非常に小さい。

[0017] また、本発明の超伝導線材は、ＭｇＢ$_2$に比べて常伝導状態の電気抵抗の温度依存性が小さい。よって、本発明の超伝導線材は、液体水素液面センサ素子用超伝導線材に求められる３つの条件を同時に満たすので、高精度かつ簡便な設計の液体水素液面計が得られる。

[0018] また、本発明の超伝導線材によれば、ヒーター加熱を行う必要がなく、また少ない通電電流で計測可能であるため、測定時の水素の蒸発を押さえられる。

[0019] また、本発明の超伝導線材において、熱処理等を施して、常伝導状態における電気抵抗の温度依存性をさらに小さくすることもできる。例えば、１－（ρ（３０Ｋ）／ρ（３００Ｋ））の値で０．５以下を達成することができた。

[0020] 実際に、液体水素を用いた性能検証を実施したところ、超伝導体Ｂａ（Ｆｅ$_{1-x}$Ｃｏ$_x$）$_2$Ａｓ$_2$の特性を反映して、ヒーターによる非浸漬部の過熱を行わなくても、電圧と液面高さに再現性の良い直線比例関係が得られ、特にｘ＝０．０９の組成では１：１対応が得られた。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の超伝導線材の超伝導部における鉄系超伝導体の結晶構造を示す図である。

[図2]本発明の実施の形態における超伝導線材の断面図である。

[図3]本発明の実施の形態の液面計の概念図である。

[図4]本発明の実施の形態における超伝導線材の電気抵抗の温度依存性(超伝導転移近傍)を示す図である。

[図5]本発明の実施の形態における超伝導線材の臨界温度のＣｏ含有量依存性

を示す図である。

[図6]本発明の実施の形態における超伝導線材の電気抵抗の温度依存性(超伝導転移近傍から３００(Ｋ)まで)を示す図である。

[図7]本発明の実施の形態における、目視による読み取り液面位置と規格化した電気抵抗測定値の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の実施の形態について以下説明する。

[0023] 本発明者は、超伝導線材を用いる液面計に適する超伝導体として鉄系超伝導体に着目して研究開発を行い、液面計用に優れた特性を有する超伝導線材を得るに到ったものである。

[0024] １２２系化合物の一例として知られる$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$は、超伝導臨界温度が２０Ｋ近傍にある。$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$は、Ｃｏの含有量ｘにより臨界温度が変化するが、その最大値が２５Ｋ程度であるため、２０～２５Ｋの範囲では遷移幅が０．７Ｋや０．８Ｋのように、０．５～２Ｋであり非常に小さくなる。また、この物質群はMgB_2に比べて常伝導状態の電気抵抗の温度依存性が小さい。従って、鉄系超伝導体$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$を超伝導部の超伝導材料に採用することにより、液体水素液面センサ素子用超伝導線材に求められる３つの要件を、同時に満たす。

[0025] 図１に、本発明の前提とするＴｈCr_2Si_2型結晶構造を示す。図１に、Ｂａ、Ｆｅ、Ａｓの配置を示したが、$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$では、Ｆｅの一部がＣｏで置換される。

[0026] 図２に、液面センサ素子を構成する超伝導線材の構造を示す。図２の(ａ)(ｂ)(ｃ)に示すように、超伝導線材は、少なくとも、超伝導体からなる長尺の棒状体のコア１と、該コア１を被覆する金属製(Ａｇ、Ａｇ－Ｓｎ合金等)のシース管２とからなる。図２(ａ)は、超伝導線材を、超伝導体のコア１と、シース管２とで構成した例である。図２(ｂ)は、金属製のシース管の外側に補強用被覆層３(ＦｅやＳＵＳ(ステンレス鋼)等)を配置した例である。図２(ｃ)は、超導電性線材を複数本束ねて撚り線とした例である。また、樹脂等で

絶縁一体成形してもよい。

[0027] 本実施形態の超伝導線材の構造は、図２に示すような、金属シース中に鉄系超伝導材料が超伝導コアとして充填された構造であってもよいし、図示しないが、金属テープ基材上に鉄系超伝導層が形成された鉄系超伝導テープ線材でもよい。金属テープ基材は、通常の超伝導線材の基材として知られているものを用いることができ、金属テープ基材上に、中間層を介して鉄系超伝導層をパルスレーザー堆積法(ＰＬＤ法)等により形成する。例えば、Ｎｉ系合金等の金属テープ基材上に、界面反応を防ぐ層(ベッド層、Y_2O_3等)や薄膜の結晶配向性を改善する層(配向層、ＭｇＯ等)を中間層として設けた後、超伝導層を形成し、該超伝導層上に、過電流保護や化学反応抑制のための安定化層を適宜設けるとよい。

[0028] 本実施形態における超伝導線材は、直径が２ｍｍ以下であることが好ましい。直径を細くするほど必要な通電電流を抑えることができ、また熱容量も小さくなるので応答が良くなる。後述する実施形態では、０．５ｍｍ－２ｍｍで作製したが、０．５ｍｍ以下であってもよい。また、線材の強度の観点からは、０．１ｍｍ以上が好ましい。

[0029] 超伝導線材を用いる液面センサ素子及び液面計について、図３を参照して説明する。図３は、液面計の概略図である。本実施の形態の液面計は、液体水素用の液面センサ素子１０と、前記液面センサ素子に電流を流す電源と、前記液面センサ素子の略両端(計測対象の液面高さを測定可能な長さで決定される)における電圧を測定する電圧計を備える。液面センサ素子１０は、本発明の超伝導線材から構成される。液面センサ素子を、液体水素が貯蔵された容器内に設置する。液面センサ素子１０のうち、液体水素１２中にある部分(超伝導状態)と、液体水素外にある部分(理想的には常伝導状態)とで、抵抗値が異なることを原理的に利用したものである。液体水素１２に一部浸漬した状態の液面センサ素子１０に、電流を流した際の電圧を電圧計で測定することにより、液面１１レベルを検出する。超伝導線材が超伝導状態になる領域と、常伝導状態にある領域との長さが、液面レベルに応じて異なるので、線

材の電圧を検出して電気抵抗を検出することにより、液面レベルが測定できる。

[0030] （第１の実施の形態）

本実施の形態では、超伝導線材として$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$を用いる場合を、図４、５、６、７を参照して説明する。

[0031] ［$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$多結晶体の作製］

Ｃｏ含有量ｘが０．０５－０．１１の範囲である$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$多結晶体を作製した。原料試薬(Ｂａ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｓ)をＢａ：Ｆｅ：Ｃｏ：Ａｓ＝１：(２－２ｘ)：２ｘ：２の比で混合し、９００℃、４８～７２時間で焼成して$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$多結晶体を作製する。または、前駆体ＢａＡｓ、Fe_2As、Co_2Asをあらかじめ作製した後、ＢａＡｓ：Fe_2As：Co_2As＝１：(１－ｘ)：ｘの比で混合し、９００℃で４８～７２時間で焼成してもよい。ＢａＡｓ、Fe_2As、Co_2Asは、それぞれＢａ：Ａｓ＝１：１、Ｆｅ：Ａｓ＝２：１、Ｃｏ：Ａｓ＝２：１の比で混合し、それぞれ６５０℃、８００℃、８５０℃で焼成することで得られる。いずれの場合も、焼成の際には、石英管に真空封入するか、不活性ガス(窒素、アルゴン等)中で金属管内に封入する。

[0032] ［超伝導線材の作製］

超伝導線材は種々の方法により製造することができ、特定の製造方法に限定されない。以下にパウダーインチューブ法による製造方法を例示する。

$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$多結晶体粉末を銀等の金属製パイプ(例、銀シース)に詰めて、圧延やスエージング等により伸線加工し、熱処理を行う。銀シースを使用する場合は、熱処理の際にシースと$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$との反応がないので、より好ましい。また、必要に応じて、銀シースの外側にさらに補強用被覆層を設けることもできる。また、線材を複数本束ねて撚り線としたり、樹脂等で絶縁一体成形してもよい。

加工前の銀シースの寸法は、例えば外径６ｍｍ、内径４ｍｍである。これを段階的に伸線加工することにより、断面の直径が０．５ｍｍ－２ｍｍ、長

さ１０００ｍｍ以上の線材を得る。その後、これに８００℃～９００℃の熱処理を１０時間～２０時間施すことにより、所望の超伝導線材が得られる。

[0033] ［超伝導線材の超伝導特性の評価］

Ｃｏ含有量ｘが０．０５－０．１１の範囲で異なるＢａ（$Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$からなる超伝導線材を、評価のために４ｃｍ程度に切断・短尺化し、四端子法を用いた電気抵抗測定を行った。図４は、超伝導線材の超伝導転移近傍における電気抵抗の測定結果を示す図である。図に、Ｃｏ含有量ｘの代表的値として０．０７、０．０８、０．０９、０．１０のそれぞれの場合において、およそ１９から２６．５の範囲の温度（Ｋ）に対応して、抵抗がゼロあるいは０．２８－０．４０ｍΩ程度の値をとることを示した。Ｃｏ含有量を０．０６以上０．１０以下に調整することより、臨界温度Ｔｃを２０Ｋ－２５Ｋの任意の温度に調整することが可能であることがわかる。

図５は、本実施の形態の超伝導線材における臨界温度のＣｏ含有量依存性を示す図である。図中の点線は、液体水素温度（略２０Ｋ）を示す線である。図からもわかるように、ｘが０．０６以上０．１０以下で、臨界温度が液体水素温度を超える。また、ｘ＝０．０６では２１Ｋ程度である。ただし、ｘ＝０．０７以下では、低濃度側に向かって、Ｔｃが大きく低下するため、ｘ＝０．０７以上の組成でＴｃを調整する場合よりも、精密な組成制御が必要になる。低濃度側では、Ｔｃの調整は難しくなるが、後述する、常伝導状態における１－（ρ（３０Ｋ）／ρ（３００Ｋ））が、より小さくなるという利点がある。

０．０６以上０．１０以下の範囲以外の場合（ｘ＜０．０６、０．１０＜ｘ）では、Ｔｃが２０Ｋを下回り、液体水素中においても超伝導状態に遷移しないため、水素液面計として用いることはできない。遷移幅は、０．５Ｋ－２Ｋの範囲内であり、従来のMgB_2線材に比べ非常に鋭い超伝導転移を示した。

また、長尺線材の複数の異なる箇所について測定したところ、臨界温度や遷移幅に有意な差は見られず、均質性の高い線材を得ることができた。

[0034] ［超伝導線材の常伝導特性の評価］

例えば、銀シースを用いる場合は次のように考えられる。銀シースとＢａ（

$Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$超伝導体コアからなる超伝導線材では、常伝導状態の$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$の電気抵抗率は、銀と比較して約１００倍大きいため、常伝導状態で超伝導線材の電気抵抗を測定すれば、銀の特性を反映すると考えられる。銀の電気抵抗は低温で非常に小さくなる。このように、銀シースを使用した超伝導線材は、常伝導状態と超伝導状態の電気抵抗の変化が小さくなり、液面計としては精度が出ないことが予想される。

本発明の実施の形態では、超伝導線材を伸線加工した後、適宜熱処理を施している。熱処理温度を８５０℃以上とすることにより、常伝導状態の抵抗の温度依存性をより小さくすることができる。

図６に、Ｃｏ含有量ｘ＝０．０９の場合の、約１０(Ｋ)から３００(Ｋ)の範囲における抵抗値を示す。常伝導抵抗の温度依存の程度を「１－(ρ(３０Ｋ)／ρ(３００Ｋ))」と定義するとき、その値が０．５以下になる。

[0035] ［長尺超伝導線材を用いた液体水素用の液面計の作製］

２００ｍｍ－５００ｍｍ程度の長尺の超伝導線材からなる液面センサ素子に、電流リード線および測定線を半田付け等して、電流電源及び電圧計と接続して、液体水素用液面計を作製した。ヒーター等は設置していない。

[0036] ［液体水素用の液面計の性能検証］

作製した液面計を、液体水素中に入れ、液面センサ素子の電気抵抗(出力電圧)と、スケールを用いた実際の液面高さとを比較した。図７に、比較結果の、目視による読み取り液面(ｍｍ)と規格化した電気抵抗測定値との関係を示す。図中、ｘ＝０．０９の組成の場合を黒丸印で示し、ｘ＝０．０８の組成の場合を白丸印で示し、理想的な特性線を点線で示す。ｘ＝０．０９でＴｃが２１．６Ｋの線材では、実際の液面の位置と電気抵抗を液面位置に換算した値が良く一致した。また、ｘ＝０．０８のＴｃが２３．５Ｋでは、４０％程度(例えば実際の液面位置が１００ｍｍの場合、液面計は１４０ｍｍを指示する)過大評価することがわかった。ｘ＝０．０８の場合も電気抵抗が液面位置に対して直線的に変化しているので、簡単な較正により使用できる。このことから、本実施形態の超伝導線材の場合は、従来必要としたヒーターを使用せずに、

高精度で液面が検知できることがわかる。

[0037] 超伝導線材のＣｏ含有量ｘが０．０７～０．１０の場合の、臨界温度、遷移幅、常伝導抵抗の温度依存の程度「１－(ρ(３０Ｋ)／ρ(３００Ｋ))」について調べた結果を表１にまとめて示す。

[0038] [表1]

試料No.	Co含有量 x	臨界温度 (K)	遷移幅 (K)	1-ρ(30K)/ρ(300K)
1	0.07	24.1	0.8	0.31
2	0.08	23.5	0.7	0.27
3	0.09	21.6	0.7	0.28
4	0.10	20.1	0.8	0.28

[0039] なお、上記実施の形態等で示した例は、発明を理解しやすくするために記載したものであり、この形態に限定されるものではない。

産業上の利用可能性

[0040] 本発明の超伝導線材は、液体水素の液面高さを測定する超伝導式の液面センサに適し、高精度の測定性能を有するとともに、簡単な構造の液面計を実現できる。よって、例えば、液体水素の製造・貯蔵・輸送時に使用される容器(定置式液体水素タンク、液体水素輸送用ローリー車・船舶等)に広く適用でき、産業上有用である。

符号の説明

[0041]
１ 超伝導コア
２ シース管
３ 補強用被覆層
１０ 液体水素用液面センサ素子
１１ 液面
１２ 液体水素

請求の範囲

[請求項1] 超伝導部を備える超伝導線材であって、

前記超伝導部は、組成が化学式$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$で表され、ｘが０．０６以上で０．１０以下の範囲にあり、電気抵抗がゼロとなる臨界温度が２０Ｋ以上で２５Ｋ以下であり、電気抵抗が臨界温度に向けて下がり始める時の温度と臨界温度との差である遷移幅が２Ｋ以下であることを特徴とする、超伝導線材。

[請求項2] 前記超伝導線材は、温度３００Ｋでの電気抵抗率をρ（３００Ｋ）、温度３０Ｋでの電気抵抗率をρ（３０Ｋ）とするとき、１－（ρ（３０Ｋ）／ρ（３００Ｋ））で表される常伝導状態での電気抵抗率の温度依存性の値が０．５以下であることを特徴とする請求項１記載の超伝導線材。

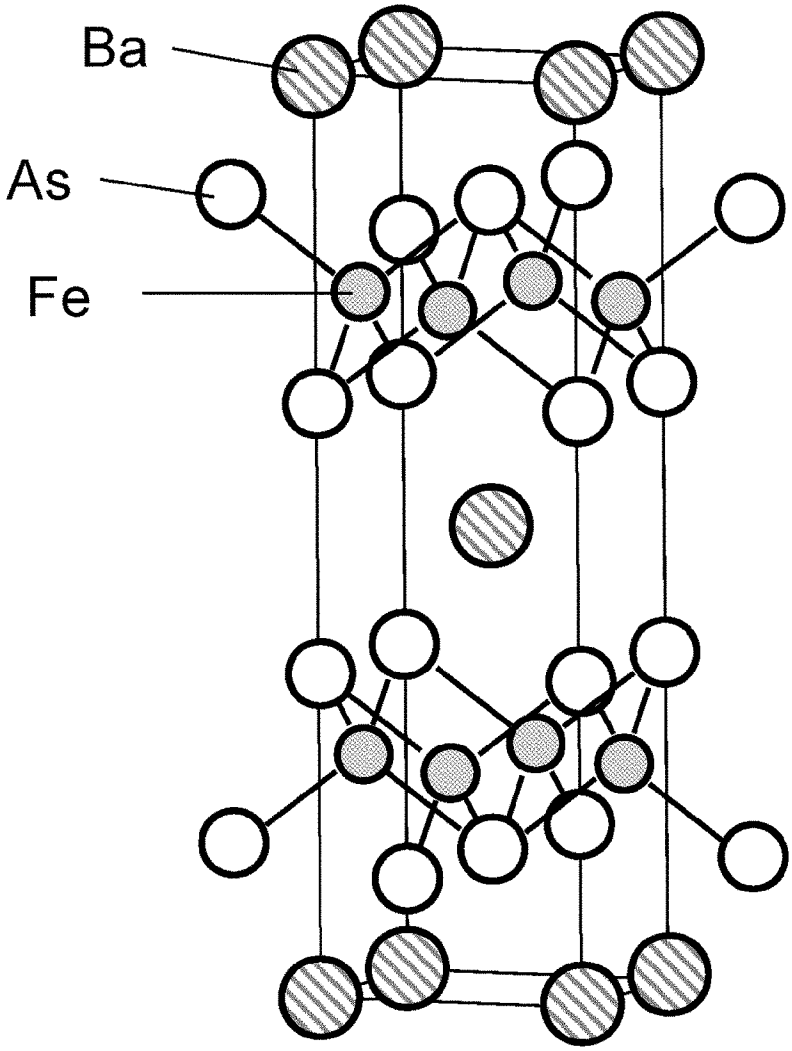
[請求項3] 前記超伝導線材は、直径が２ｍｍ以下であることを特徴とする請求項１又は２記載の超伝導線材。

[請求項4] 液体水素用液面センサ素子用であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項記載の超伝導線材。

[請求項5] 請求項１乃至３のいずれか１項記載の超伝導線材を備える液体水素用液面センサ素子。

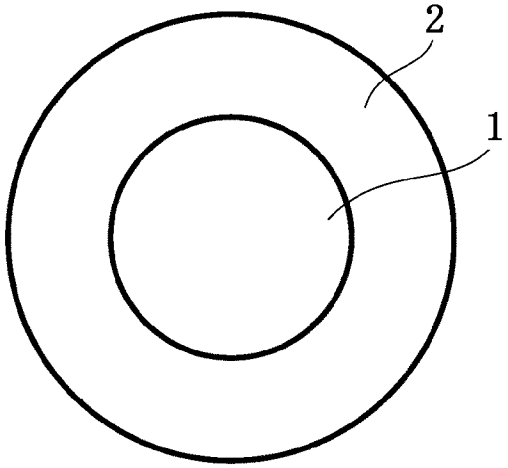
[請求項6] 液体水素の液面を計測する液体水素用液面計であって、請求項１乃至３のいずれか１項に記載された超伝導線材を備える液体水素用液面センサ素子と、電流源と、電圧計とで構成され、測定された電圧に基づいて液面の高さを求めることを特徴とする液体水素用液面計。

[図1]

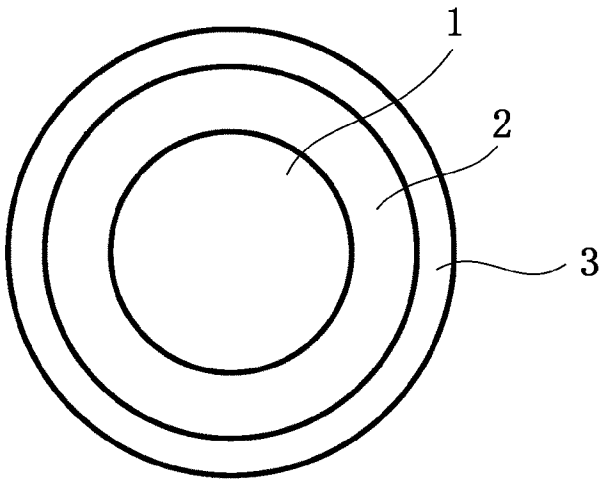


[図2]

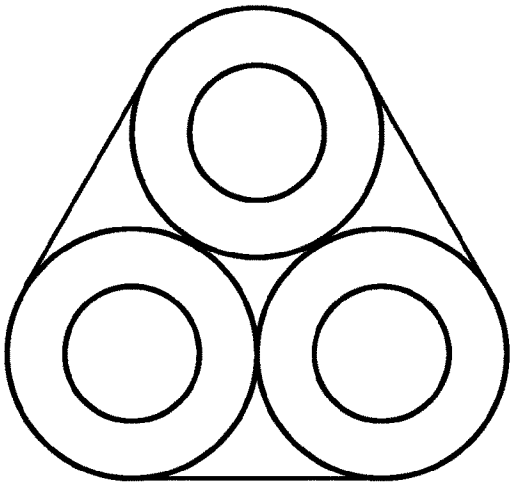
(a)



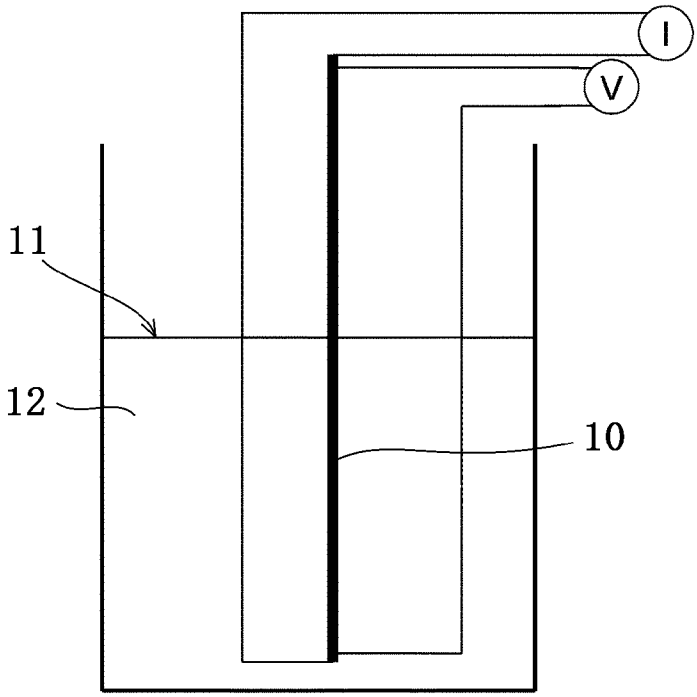
(b)



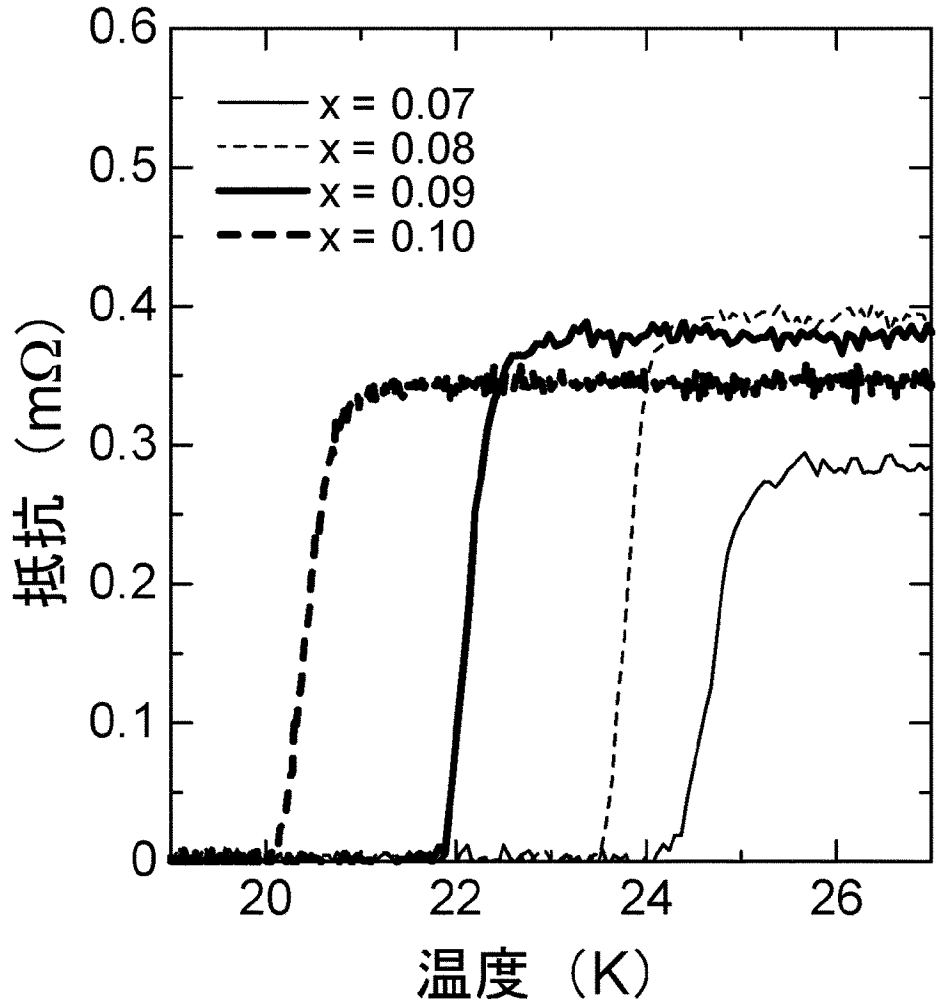
(c)



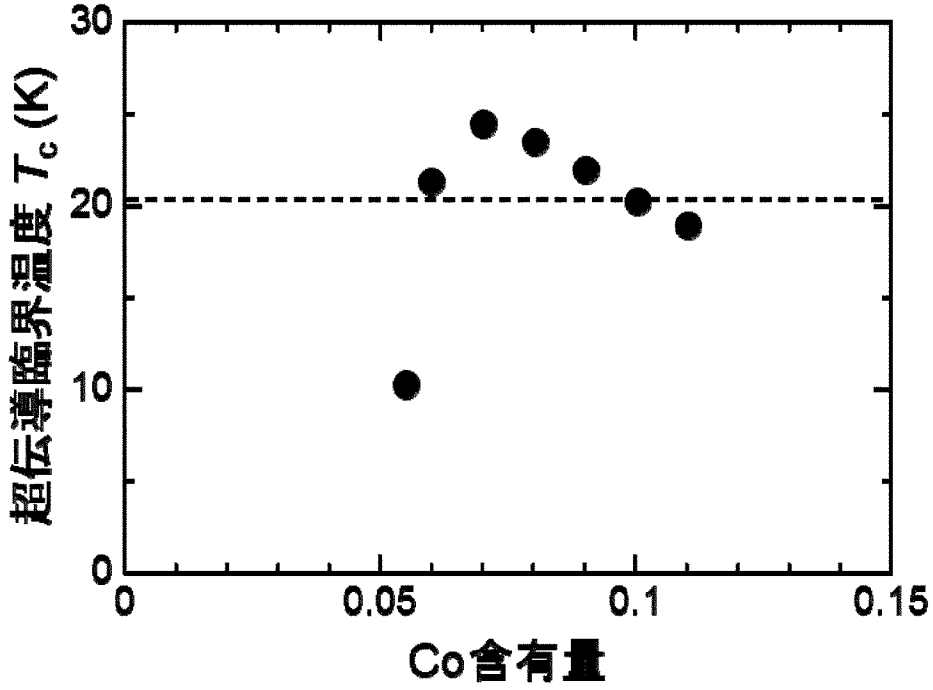
[図3]


I
V
11
12
10

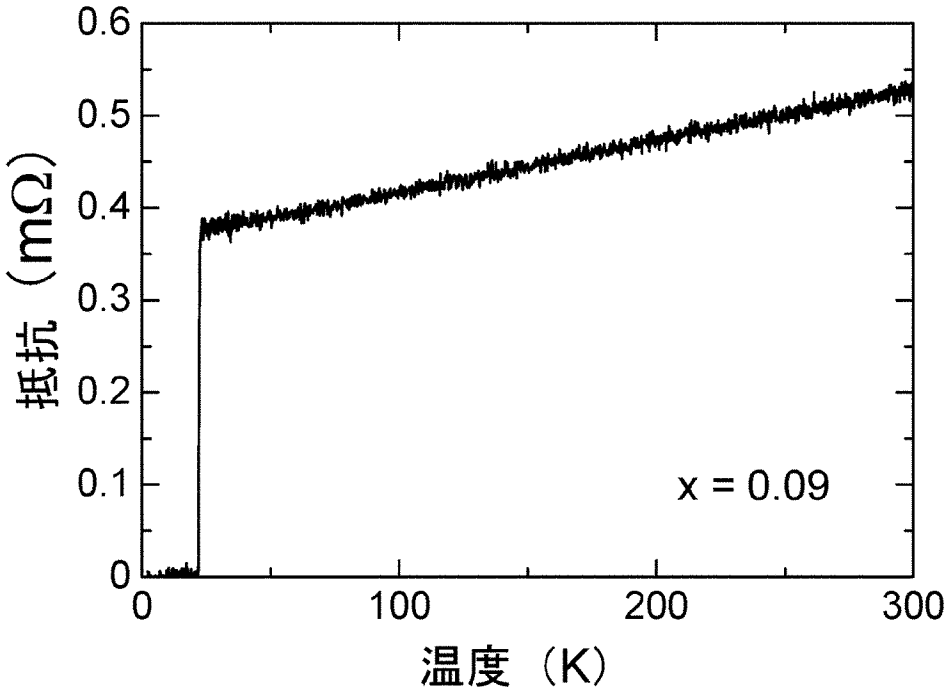
[図4]


0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
x = 0.07
x = 0.08
x = 0.09
x = 0.10
抵抗（mΩ）
20
22
24
26
温度（K）

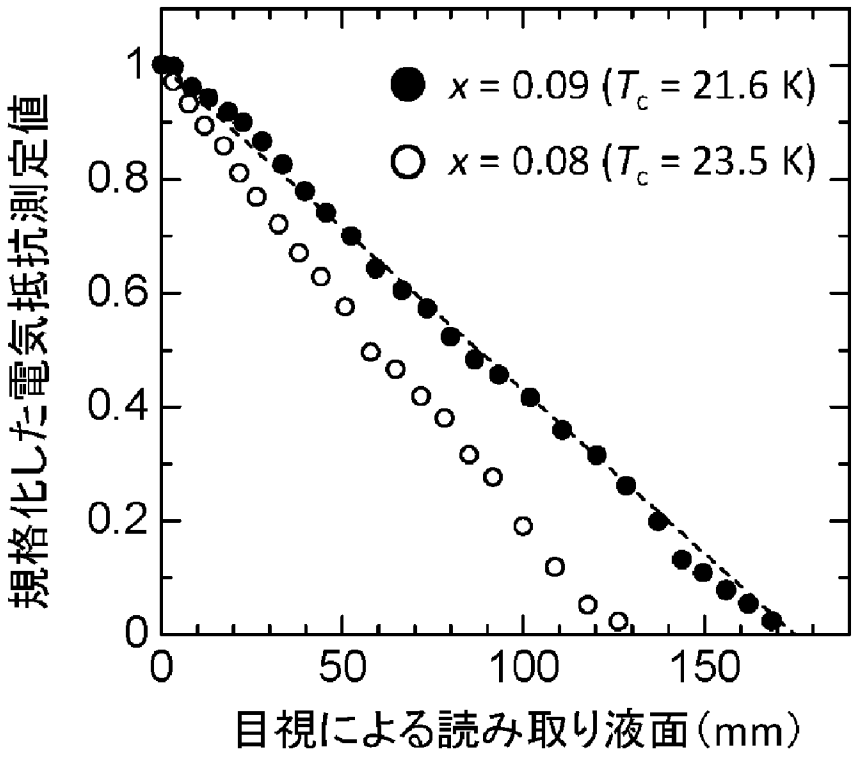
[図5]


超伝導臨界温度 T_c (K)
30
20
10
0
0
0.05
0.1
0.15
Co含有量

[図6]


抵抗（mΩ）
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
x = 0.09
0
100
200
300
温度（K）

[図7]


規格化した電気抵抗測定値
目視による読み取り液面（mm）
x = 0.09 (Tc = 21.6 K)
x = 0.08 (Tc = 23.5 K)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
0
50
100
150

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/014396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B12/04(2006.01)i, *C01G1/00*(2006.01)i, *C22C30/00*(2006.01)i, *G01F23/22*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01B12/04, C01G1/00, C22C30/00, G01F23/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Tsuyoshi TAMEGAI et al., "Ba (Fe, Co)$_2$As$_2$PIT Senzai no Kyojiba Rinkai Denryu Tokusei", Nenji Hokokusho 2011 Nendo, 12 October 2012 (12.10.2012)[retrieval date 21 April 2017 (21.04.2017)], Internet:<URL:http://www.hflsm.imr.tohoku.ac.jp/files/0102-11H0008-tamegai.pdf>	1-3 4-6
A	JP 2007-304074 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 22 November 2007 (22.11.2007), & US 2007/0266795 A1 & EP 1857785 A2	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 April 2017 (24.04.17)	09 May 2017 (09.05.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１４３９６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B12/04(2006.01)i, C01G1/00(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, G01F23/22(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B12/04, C01G1/00, C22C30/00, G01F23/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	為ヶ井強　ほか，Ｂａ（Ｆｅ，Ｃｏ）$_2$Ａｓ$_2$ＰＩＴ線材の強磁場臨界電流特性，年次報告書２０１１年度，2012.10.12［検索日2017.04.21］，インターネット：＜ＵＲＬ：http://www.hflsm.imr.tohoku.ac.jp/files/0102-11H0008-tamegai.pdf＞	1-3 4-6
A	JP 2007-304074 A（独立行政法人物質・材料研究機構）2007.11.22, & US 2007/0266795 A1 & EP 1857785 A2	1-6

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０４．２０１７	０９．０５．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｇ　９４５９
和田　財太
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５２６