

第26回 低温工学基礎技術講習会開催報告

関西支部

第26回低温工学基礎技術講習会を低温工学協会関西支部主催、日本真空協会関西支部、応用物理学会関西支部の協賛のもとに、大学・大学院学生、関係企業の若手技術者ら計15名（内実習受講者12名）の参加を得て、2010年9月8日～10日に開催した。一日目に座学講義で基礎的な関連項目を学習していただき、二、三日目は2グループに分かれ大阪市立大学と大阪大学で交互に、それぞれ「低温物性基礎実験」、「超伝導基礎物性の測定および磁気分離技術」のテーマで実習を行った。本講習会は、企業・大学の若手研究者や低温工学の初学者を対象として、寒剤の取扱い・低温生成・低温と安全・温度計測・低温用材料の性質・超伝導などの基礎的技術を習得していただくことを目的としている。以下に実習風景の報告をさせていただきます。

~~~~~実習風景1~~~~~

### 「超伝導基礎物性の測定および磁気分離技術」

#### 1. 「超伝導基礎物性の測定」

(大阪大学 川山巖)

大阪大学での実習は10:00～12:00の前半を、レーザーエネルギー学研究センター・斗内研究室で超伝導基礎物性の測定を行い、後半の13:00～17:00を工学研究科環境・エネルギー工学専攻・西島研究室で磁気分離に関する実験を行った。

前半の超伝導基礎物性の測定では、試料として  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の粉末をプレスして電気炉で焼結したバルク試料を用いた。実験に先立ち、寒剤を扱う際の注意点、熱伝導の形態とクライオスタットの構造等について説明した。その後、超伝導試料をGM型冷凍機のコールドヘッドに取り付けて、電気抵抗の4端子計測を行った。試料に厚みがあるので、全体が均等に冷えるように試料全体をアピエゾングリースで覆って取り付けた。講習では抵抗測定の基本である4端子計測について説明した後、直流電源を用いた測定方法と交流電源とロックインアンプを用いた交流法の2種類の方法を解説し、実際にそれぞれの手法で抵抗測定を行った。直流測定では、電流を反転させるなど、必ず複数の電流値で電圧を測定し、試料と電圧計との間に生じる熱起電力を取り除く必要がある事などを説明した。ロックインアンプを用いた交流法は、断面積の大きいバルク試料などで抵抗が非常に小さいときに有用であり、抵抗測定に限らず物理量の微小変化の計測に非常に有効な方法であることを説明した。ただし、交流法では交流電流による誘導電圧の影響を注意する必要があるため、また、一般に電流の安定性も直流電源より劣り精度が高くないため、絶対値の高精度な計測は難しいことなどを説明した。今回用いた試料の室温での抵抗は約  $7\text{m}\Omega$  であり、実験では交流法を用いて抵抗の温度変化を計測した。講習ではこれらの説明の後、温度が超伝導転移温度付近まで低下する間に、主に光学測定に使用されているギフォード・マクマホン型、

ジュール・トムソン型およびパルスチューブ型冷凍機の見学を行い、システムの特性やどのような用途に利用されているか等を説明した。その後、試料温度が 100K 程度から抵抗計測を行い、今回用いた試料では、転移点近傍で抵抗がアップターンしてから、約 80K でゼロ抵抗になるというアンダードープの銅酸化物超伝導体特有の振る舞いを示すことを確認した。

抵抗測定と並行して、超伝導体のマイスナー効果に関するデモンストレーションを行った。YBCO ディスクが埋め込まれた列車の模型が、磁石で作られたレールの上をマイスナー効果とピン止め効果により浮上しながら走行するデモンストレーションを行い、好評であった。この様に、約 2 時間と言う短い時間であったが、超伝導体のゼロ抵抗への転移の観測、マイスナー効果による磁気浮上のデモンストレーション、各種冷凍機や計測装置および試料の特性に関しての説明を行った。

## 2. 「磁気分離実習」

(大阪大学 西嶋研究室)

西嶋研究室では、「超電導基礎物性の測定および磁気分離技術」の実習の一つとして、磁気分離技術の基礎実験を行いました。今回の講習会では、生活排水などのモデルとなるエマルション排水と、発展途上国で問題となっている染料排水の模擬排水を対象として、永久磁石と超電導バルク磁石を用いた磁気分離実験を行っていただきました。

まず、A1 棟 5 階のセミナー室にて、西嶋教授が磁気分離の応用事例と原理の基礎的事項についての説明、秋山講師と三島助教が磁気シーディングの原理と実験概要の説明を行いました。次に 1 階の実験室に移動いただき、磁気分離実験を行いました。

実験では 3 名ずつのグループに分かれていただき、実験 1：高分子凝集法を用いたエマルション模擬排水の磁気分離実験と、実験 2：吸着法を用いた染料排水の磁気分離の実験を行っていただきました。

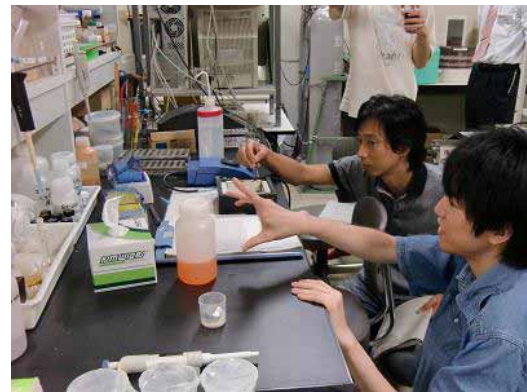
エマルションは無機凝集剤である硫酸バンドと有機凝集剤を併用した高分子凝集法を用いて磁気分離を行いました。エマルションの磁気分離では、pH の調整がポイントとなります。アルカリを少しずつ加えて pH を 6 から 7 の間に調整しました。アルカリを一気に加えすぎて pH が目標とする範囲より高くなってしまった方もいらっしゃいました。工業的にも pH の調整は重要なポイントであるとともに、難しい点でもあります。高分子凝集剤を加えると、目に見えて大きなフロック（凝集体）ができ、そこに強磁性粒子のマグネタイトを加えて永久磁石を近づけると、上澄みが澄んだ透明になります。さらに、マグネタイトを添加すると白いフロックが全体に黒くなり、永久磁石で自在に引っ張ることができます。このような磁気分離の体験は、参加者の皆様にとっては初めての経験だったようで、最後に感想をお聞きすると、最も印象深かったとおっしゃる人が多かったです。





模擬排水がどれだけきれいになったかを定量的に確かめるため、上澄み溶液を採取してCOD（化学的酸素要求量）の測定を行いました。COD測定では、参加者の皆さんがそれぞれ磁気分離をした模擬排水がどのくらいきれいになっているかを比較しました。同じように操作したつもりでも、CODの値は実験者によってかなり違っており、最もうまくいった方はCODを2ppm（川の上流の水レベル）まで低減させることができました。凝集剤の添加の仕方やかくはんの仕方にも影響されていることがうかがえました。

また染料排水の磁気分離実験では、まず磁石に引き寄せられる強磁性粒子（マグネタイト）のコロイド粒子を調製することから始めました。1人1個ずつのバッチ容器の中に、所定量の薬品を加えてゆき、水酸化第一鉄の青い沈殿が形成されて、酸化が進むとともに沈殿の色が変わっていく様子を皆さん興味深く見ておられました。酸化されすぎると沈殿が茶色になってしまうため、最も黒くなったときを見計らって酸化を停止させなくてはなりません。うまくいけば、黒いマグネタイト粒子が永久磁石にひきつけられる様子が確認できます。残念ながら失敗してやり直しとなったグループもありましたが、放置しているうちに結晶成長して磁石に引き寄せられるようになったものもあり、粒子生成の不思議に触れていただけたようです。その後、調製したコロイドを染料に加え、磁気分離を行いました。見た目にも染料のオレンジ色が消えていくことが分かりましたが、吸光度によって、実際に何%の染料が分離されたかを計算していただきました。



最後に、最初の実験で調製した磁性フロックを、超電導バルク磁石によって分離する実験を行いました。プラスチック製の樋に、実験1でエマルジョンを凝集させて形成した磁性フロックを流したところ、磁石の直上で強くフロックが引き寄せられて蓄積される様子が観察されました。また1円玉（アルミニウム）を超電導バルク磁石の上を立てるとゆっくりと倒れていく現象や、着色ガラスペレットの磁気浮上による分離の様子も観察いただき、超電導磁石についてもかなり興味を持っていただけたようです。

最後にゼミ室にお集まりいただき、一人ずつ実験の感想をうかがいました。今回は企業の方とともに学生さんもおられました。いずれも、多くの方は、磁気分離という言葉は聞いたことはあったけれども、実際に体験してみると、思った以上にすごい技術であった、との感想をいただきました。

## 「低温物性基礎実験」の実習

(大阪市立大学 畑 徹)

大阪市大では「低温物性基礎実験」の実習を行った。これは主にヘリウムの物性としての超流動を直接観測する。実習生全員が1つのグループとして取り組む。最初に、実際に目で見ると予定の超流動ヘリウム特有の現象をビデオで見てもらった。これは、以前に大阪市大の超低温研究室で教育用ビデオとして撮影されたもので、具体的には、液体ヘリウムの超流動状態でのフィルムフローと超熱伝導現象の2つの実験ビデオです。これを見ながら実験の説明を聞いてもらった。実際に行った実験課題を以下に示す。

### 「1. タコニス振動」

液体ヘリウムのたまっている魔法瓶の中に、内径 3.5φ のキプロニッケルパイプをゆくり差し込んで行きヘリウム液面の振動の様子を観測する。

### 「2. スーパーリークもしくはフィルムフローの実験」

ガラスのコップが先端にぶら下がったパイプが室温部から入っていて、それを上下させてコップに液を汲み取り、液面より上に引き上げた後、超流動状態でバイコールガラスの孔から液体が粘性なしに流れ出る様子、またはコップの縁をよじ登るフィルムフローを観測する。

### 「3. 超熱伝導の観測」

ガラスのコップの少し上の位置に豆電球のガラス部を取り除き、フィラメントを露出したものに電流を流し白熱させ、液体ヘリウムの常流動状態と超流動状態での沸騰の様子を観測する。

実験室へ移動後、実際の装置（クライオスタット）の説明を受けてもらった。実験装置は透明なガラスの魔法瓶を用いたクライオスタットです。通常は、液体窒素、液体ヘリウムの蒸発を少なくするために、魔法瓶の内側に銀鏡処理を施したものを使い、細かい銀鏡のないスリットからのみ液体ヘリウムを見るが、ここでは、液体ヘリウム中で起こっていることを観察してもらうために、全く銀鏡処理をしていない透明な2つのガラス魔法瓶（液体窒素用と液体ヘリウム用）を使用する。

まず、ヘリウム魔法瓶の断熱真空層を排気した後、窒素ガスを入れて閉じきる。目安はブルドン管圧力計で $\sim -70\text{cmHg}$ 程度。空気が入っているヘリウムバスを真空排気し、その後ヘリウムガス1気圧に置換する。次に、液体窒素魔法瓶へ液体窒素を注入した。液体窒素温度までの予冷の間、液体窒素の沸騰をとめる方法について紹介した。即ち、ヘリウムガスを液体窒素中に吹き出すと、10秒程度、沸騰がない状態を作ることができ、窒素の泡が消えるため中の様子が観察しやすくなる。これは、液中のヘリウムガスの泡は冷却されると、泡内の窒素の分圧がゼロであるため、泡に向かって液体窒素から蒸発が起こり、その結果、液体窒素の温度が数K過冷却されるためと考えられる。

ここで、昼食休み。

いよいよ液体ヘリウムの移送です。ヘリウム魔法瓶の断熱真空層に入れた窒素ガスを真空排気した後、ヘリウムベッセルからサイフォン（移送管）を使ってクライオスタットに液体ヘリウムを移送する。このとき、サイフォンの出口から液体ヘリウムが霧状に勢いよく飛び出てくる様子を観察した。移送終了後は、液体ヘリウムの蒸発を抑えるために、液体窒素の液面が液体ヘリウムの液面より常に上側にあるように、液体窒素を適宜補充し続けた。

液体ヘリウムがガラスの魔法瓶にたまったところで、「熱音響振動（タコニス振動）」を観測した。細いパイプの上部に短くて太い共鳴ボックスを取り付け、上部にシリコンゴム薄膜を張ったヘリウム液面計を上から挿入していく。パイプ先端がヘリウム液面に到達すると薄膜が振動し始めた。これは、パイプ中のヘリウムガスの上部、下部での温度差が気体の振動を引き起こすという「熱音響効果」の現れです。その後、一旦パイプを液面より上に引き上げると振動は小さくなるものの持続し、振動周波数も変化することがわかる。先端が液面の直上ときは液面が激しく暴れるので、振動の激しさがよくわかる。

また、これとは別に、同じ原理で説明できる「レイケ管」での空気の発振現象も見てもらった。ガラス管の中のある部分に数枚の金属のメッシュを詰めておき、メッシュをバーナーで真っ赤に熱した後、バーナーを離して管を鉛直にすると音波の発振が起こる。管の上部の開口端部に手をかざすと空気の振動を感じることが出来、管を横向きにすると音が消え、縦に戻すとまた発振し始める。メッシュを熱して、管を縦にしてもしばらくは何も起こらず、10秒程度遅れて音が出始めるというタイムラグがあるので音が鳴り出すと感動ものです。タコニス振動と呼ばれるこの温度勾配による気体振動は細管中に発生した温度差が急なほど強く誘起される。しかし、液体ヘリウムでは、クライオスタット内の液面が高いとき温度勾配の大きく、激しくなると思われるが、実際には、液面の低い方が激しく振動した。パイプにある程度の長さが必要なのかも知れない。

次に超流動状態の観測をした。液体ヘリウムの蒸発ガスの回収バルブを閉じ、真空ポンプで減圧していく。ヘリウムの圧力が約 $-72\text{cmHg}$ で超流動状態への相転移が起こる。実習生は相転移と共に液面が静かになる様子と沸騰が消えることを観測した。液面が静かになると実習生からはオーという驚きの声が出た。沸騰しなくなることは液体の熱伝導度が大変大きくなることを意味している。

この状態で、そこに数十ナノメートルの細孔が無数に空いたバイコールガラスをはめ込んだガラスコップに超流動の液を汲み、細孔から粘性のなくなった液体ヘリウムが流れ出す様子を観測しようとしたが、細孔が水分で詰まったせいかなか観測できなかった。初日の実習グループではスーパーリークがうまくいかなかったので、2日目のグループでは、このスーパーリークをあきらめ、ガラスコップから液体ヘリウムが壁をよじ登って流れ出るフィルムフロー現象の観測に切り替えた。ガラスコップを液中に浸し、超流動状態とします。十分に温度が下がったところでコップ下端が液面より上となるようにコップを引き

上げた。目を凝らして見るとすぼまったコップの下端から小さな液滴がぼたぼたと滴り落ちている様子が観測された。これはコップの内壁と外壁にヘリウムの薄膜（数十nmの厚み）ができ、フィルム状に超流動ヘリウムが流れた結果です。

この後、超熱伝導の実験のためヘリウムガス回収配管からヘリウムガスをもどし、1気圧にしたところ、空気で汚れていたため、魔法瓶のヘリウム層に空気の雪が降り積もったと同時に、ヘリウム層のガラスの内壁に空気の霜が大量に付き、中がよく見えなくなってしまうというハプニングが起こった。予想外のことが発生したため、結局、窒素魔法瓶を下げ、外から電球で照らし液体ヘリウムを全部蒸発させた。その後、霜が消えたのを確かめ、再度窒素の魔法瓶をかぶせ、液体ヘリウムの移送をやり直した。ヘリウム気体中で豆電球を小さく点してから液体につけ沸騰の様子を観測した。次に、減圧して超流動状態すると沸騰の泡が見えなくなった。超流動状態ではフィラメント部に供給された熱が液体の温度を上昇させるよりも格段に早く熱が液表面まで運び去られてしまうからです（超熱伝導）。実習生から感動の声が聞こえた。

研究室の施設見学（ヘリウム液化施設、希釈冷凍機など）は、1日目は上記のようなハプニング後の時間待ちのときに、2日目は、実習が終わった後に行った。午後5時前に終了する予定でしたが、2日間とも4時30分までに終了し解散した。

今回は、上記のハプニングがちょうど写真を撮りに行ったときに起こったため、カメラを現場の机の上に置いたままにし、実習風景の写真を撮り忘れてしまった。ハプニングの面白い写真がとれていたのに残念である。

#### ~~~~~ 追記 ~~~~~

基礎技術講習会終了後、関係者での反省会の折り、年代物のクライオミニ冷凍装置の話で盛り上がりました。実は筆者が JAXA 能代多目的試験場で見つけたもので、講師をお願いしております元大阪酸素工業の大嶋さんが、なんと昭和53年に設計されたと説明書に記載されておりました。ソルベーサイクルを基礎とした閉サイクル小型冷凍機です。長期間使われていなかったようでしたが、セットアップしておそるおそるスイッチをいれると、しっかり 12K まで冷えたのです。設計者ご本人に報告できてちょっとうれしい時間でした。

（京都大学 白井康之）