

低温の生成とその技術

菅 宏*

超伝導を利用した浮上列車や送電ケーブルの開発、天然ガスの液化輸送、低温脆化を利用した粗大ゴミの処理など、低温を利用したニュースがここ数年来の新聞をにぎわしている。これ以外にもクリーンエネルギー源としての水素の液化貯蔵の問題、MHD発電やSQUIDを利用した磁力計、超高感度の重力計などの精密測定器、あるいは低温生物学や低温医学など、低温工学として華々しく登場した分野のカバーする領域は広い。1960年頃まではわが国で低温といえば、殆んどが液体窒素温度までに限られており、それ以下の温度を実現する液体水素や液体ヘリウムを入手することは極く一部の大学、研究所を除いて極めて困難であった。それから15年、今日では高性能液化機の開発と工業レベルでの需要とが結びついて、大都市に近い所ではこれら冷媒は容易に入手する時代となった。とくに液体窒素は牛乳と同じ位の頻度と価格で各大学、研究所に配達される状況になり、貯蔵タンクからまるで蛇口をひねって水道水を出す位の感覚でとり扱われる時代になってきた。

他方、工業的規模での大事故の続発とも関連して最近では高圧ガス取締法の規制が厳しく、大学といえども液化機を設置する場合は作業主任者の資格をもつ人を置いて、高圧ガス製造事業所としての認可を得なければならなくなっている。これは単に圧縮ガスのみならず、われわれが日常扱っている大抵の冷媒もその対象となることは、あまり認識されていない。たとえ小規模の実験といえども常に「安全」を念頭におき、資源のないヘリウムにあってはできる限り純粋な形で「回収」することにも意を用い、また冷媒の性質をよく理解して「効率よく利用」するということが、資源の少ないわが国の研究者に課せられた最少限の努めであろう。

1. 常用冷媒の諸性質

表1は常用冷媒の一般的性質である。この中でとくに重要なものは冷媒の沸点と蒸発潜熱であって、目的とする実験を行う際の冷媒の選択や実験の持続時間の目安を与える。また、最後の欄は冷媒の強制排気によって自己冷却を起こさせる際の到達温度の目安を与えるもので、もちろん、その最低温度は真空ポンプの排気容量や外界

表1 常用冷媒の諸性質

	沸点 K	蒸発熱 kJ dm ⁻³	液体密度 g cm ⁻³	体積比	三重点 K	到達下 限/K
O ₂	90.19	243.6	1.14	800	54.36	~50
N ₂	77.35	161.3	0.81	800	63.15	~47
n-H ₂	20.40	31.6	0.07	780	13.96	~10
e-H ₂	20.28				13.81	
He	4.22	3.1	0.13	700		~1

から冷媒への熱リークの大きさによって異なる。液体ヘリウムの場合には超流動膜の生成のため、1Kを得るためには排気容量の大きいキューポンと超流動膜防止のための方法が必要であるが、他の冷媒では小型のポンプでも表に示した温度は比較的容易に達成される。しかし、一般に固体になると熱伝導が悪くなるので、三重点以下では急速に排気することは避け、ゆっくり時間をかけてだまじまし減圧するように注意する。筆者らの所では図1に示す金属製熱容量測定用クライオスタットを用い、液体窒素槽を一晚かけてゆっくりと排気し、内臓物全体を47K近くまで冷却している。なお、酸素を排気する時はポンプ内で爆発を起こすことがあるので不燃性のポンプ油を用いる必要があり、また液体窒素が不必要に空気中の酸素で汚染されないよう配慮も必要である。

1.1 液体ヘリウム

現在わが国で使われている⁴Heガスは殆んどカナダ、アメリカで産出する天然ガスより採取、輸入したもので、現在の需要の伸び率から考えると1980年代には供給能力を上まわることが推定されており、豊富とはいえない資源を大切にしたいものである。ちょっとした注意で回収率95%は容易に達成されるの

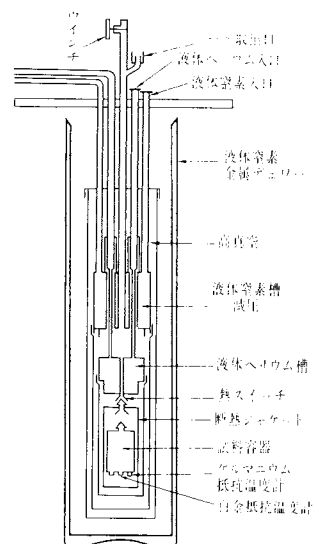


図1 熱容量測定用クライオスタットとその予冷

* 大阪大学理学部化学教室：豊中市待兼山町1-1

Hiroshi Suga: Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka

である。液体 ^4He は 2.17 K 以下で超流動現象を示し、スーパーリークの原因となつて悩まされることがある。即ち、室温でたとえヘリウムリーク検知器を用いて検出できなかったピンホールでも、粘性率のない超流動成分と接触すると真空洩れの原因となるのである。一度これが起こるとその対策は殆んどお手上げといつてもよく、新らしく作り変える方が早いので、このような部分の工作与材料の吟味は慎重に行なう必要がある。この点 ^3He は沸点 (3.19 K) も低く、少くとも 3 mK までは超流動現象を示さないのが有利であるが、原子炉でのみ製造される人工ガスのため、極めて高価であつて多量には用いることができない。これを使用する場合は完全密室系で用い、使用後も吸着ポンプを使って完全回収が図られる。強制排気によつて 0.25 K 程度の局所的低温が得られ、冷却能力が大きいので長時間、この温度に保つことができる。また、 ^4He 液体中への溶解が吸熱であることを利用した希釈冷凍機により、mK の低温生成にも用いられるなど、その用途は広い。

1.2 液体水素

現在、国産で得られるガスのうちで最も低い沸点をもつもので、蒸発熱が液体ヘリウムより一桁大きいため、殆んど液体窒素の感覚で扱うことのできる液体である。空間的制限などがある場合には一重のガラスデュワーだけでもかなり長時間の使用に耐えられる。ただし、その危険性を十分に熟知した上での話である。空気との混合爆発限界が 4 ~ 74% と非常に広く、また爆鳴ガスの爆発威力は学生実験、その他でよくご承知の通りである。この範囲は不活性ガスの共存によつて、かなり幅が狭くなるので、二重デュワー構造を取つて外側を液体窒素で包んでおくことは持続時間からいつても安全性の点からいつても好ましいことである。止むなく一重で使う場合にも、外側を金属ケースで囲うなどの注意が必要であろう。水素分子にはオルト水素とパラ水素があり、正常水素 (両者の 3 : 1 混合物) は沸点での平衡濃度比 (殆んど純粋のパラ水素) に達するように適当な触媒を用いて、液化中に転換を図ることが重要である。これは貯蔵中にデュワー中で転換が起こると、転換熱 (49.7 J dm^{-3}) が蒸発熱を上廻るため液体水素の蒸発損失が著しくなるのである。また、蒸気圧温度日盛を実現する場合、蒸気圧が組成によつてかなり変化するので、液化中に充分平衡濃度比にしておくことが非常に大切である。

1.3 液体窒素

空気を液化、分溜して製造されており、需要の多い酸素ガスの副産物として多量に得られている。近時は LNG タンカーで運ばれた液体を蒸発させる際の潜熱を利用して低コストで製造されるようになってきている。化学的に極

めて不活性であるので、液体窒素トラップまたはヘリウム、水素液化機の予冷用として広く使用されている。分溜によつてかなり純粋なものが得られるが、空気に触れると急激に酸素を吸込み、組成の変動、ひいては沸点の変化を伴う。酸素量の増加と共に純粋窒素の 77.35 K より純粋酸素の 90.19 K まで連続的に変化する。液体空気を冷媒として用いていた時代には、最後に残つて濃縮された殆んど純粋の液体酸素の著しい活性のため、有機物との接触その他の理由で惹き起こされた爆発によつて人命が失われるなどの事故があつた。液体酸素の沸点は温度定点の一つとして重要であるが、このような目的以外にはなるべく使用を避けた方が賢明であり、またこのような事態にならぬよう貯蔵デュワーの出口をパプラーに連結したり、逆流防止弁を設けるなどの工夫をして、酸素溶存が起こらぬよう注意すべきであろう。

2. 実験室の設備

液体窒素を小規模で扱う部屋には特別の設備は要らないが、液体水素やヘリウムを扱う実験室には、たとえ少量でもそれなりの設備が要求される。まず、液体ヘリウムの場合には当然、その回収配管が必要であり、さらに減圧して使用する場合にはキーンポンプへの配管も要求される。回収配管は一般に空気の混入を避けるため、常圧よりやや高くなつてゐるのが普通であるが、実験用クライオスタットとの接続管が不用意にはずれて多量のヘリウムガスが逃散しないよう、逆止弁を設ける必要がある。さらに、クライオスタットと回収管との間にはガスメーター (流量計) を設けておくことが推奨される。これは回収量を数字で示すので、クライオスタットの不備に基づく不用意なガス逃散の防止になる上に、液体ヘリウムを後述の貯蔵デュワーよりクライオスタットに移送する際速度をモニターする上に非常に有効である。最少目盛 100 cm^3 、最大流速が $20 \text{ dm}^3/\text{s}$ 程度のものが使い易い。不必要に移送速度が早いと蒸発気体のエンタルピーによる熱交換が有効に行われなため、冷たいままのガスが戻つて不経済である。

液体水素を扱う場合には、先ず実験室の構造から考えねばならない。水素ガスは空気より約 14 倍も軽く拡散速度も早いために、移送の操作中に洩れた水素ガスは直ちに天井に達する。従つて、天井に勾配をつけて水素ガスを導き、その先に強制換気ファンを設けて換気に特別の注意を払うことが何よりも大切である。また、クライオスタットより蒸発した水素ガスは太い管で戸外に導き、直ちに大気中に飛散するようにして室内には洩れないように注意する。この管はクライオスタットの真空洩れ、その他のトラブルで実験中に多量の水素が蒸発しても、

充分流しきれ程の余裕をもつ太さとする。止むを得ず実験中に開閉せねばならぬ電気スイッチ類は全て防爆型のもを使用し、この他実験室内には水素ガス検知器や消火器を設置し、また水素ガス使用中の旨を朱書した警戒標識を設けるなど、その安全対策に手抜きがあってはならない。また、電気機器類はアースをとっておくことも必要で、火気厳禁は勿論のこと、静電気の放電や実験装置のスパークにも充分気を付けねばならない。万一、ガラスデューワーが破損した場合にも、あわてて操作中の電気スイッチを切るようなことは避け、原則的にはなによりも先ず換気に最大の注意を払うべきであろう。また、消火器を開放して不活性気体を放出することも爆発限界を小さくする効果があるので、このような最少限度の活動をした上で直ちに避難することを考えた方がよいと思われる。冷媒類の安全取扱いについては次の書物が参考になる。

N. G. Zabetakis "Safety with Cryogenic Fluids",
Plenum Press, N. Y., 1967 :

G. G. Haselden "Cryogenic Fundamentals" Academic
Press, London N. Y., 1971.

しかし、繰返し述べるように適切な注意を払えば、液体水素は蒸発熱の点から極めて使い易い冷媒であることを強調しておきたい。

3. 冷媒の貯蔵

冷媒の貯蔵は通常、金属製の断熱容器が用いられ、10 dm³程度の実験室規模のものから5 m³程度大型貯蔵デューワーに至るまで種々の市販品が開発されている。貯蔵デューワーの寿命は蒸発量が少ないことはいうまでもないことであるが、各種市販品を比較するとその型式は類似のものでも性能にはかなりムラがあるので、同一会社の製品でもそれぞれの性能をよくテストしてから選ぶ必要がある。

液体窒素の保存は殆んど一重デューワー構造のもので、内球の底部には吸着によって真空度を高めるための活性炭容器がついている。貯蔵中の蒸発損失は5 dm³容量のもので約8%、0.1 m³容量のもので約3%が標準である。これより蒸発量が多い時は大抵は真空度の低下によるものと考えてよく、真空引き直しが必要である。貯蔵デューワーを乱暴に扱うと真空度低下が著しくなるので、とくに移動する場合には充分な注意が必要である。その構造から考えて頸部が最も力学的に弱いので、横に倒すようなことは厳に避けるべきである。貯蔵デューワーからの液体窒素の汲み出しは適当な加圧とサイフォンを用いて行われるが、最近では自分自身の液体の一部を強制蒸発させて加圧源として用い、補助ポンペを必要としない貯蔵デ

ューワーも開発されていて便利である。残存量の測定には大型秤りが用いられるが、簡便には竹の棒をさし込み、引き上げたのち竹の棒につく霜の生成の様子から大体の液面を知ることができる。

液体水素やヘリウムの貯蔵デューワーは殆んど二重デューワー構造であり、外側を密度の大きい液体窒素で囲むため頸部の力学的負担は増大し、従ってその取扱いはさらに慎重に行なうことが何よりも大切である。最近では外側の液体窒素をなくし、蒸発したヘリウム気体のエンタルピーを利用したフク射シールドをつけたもの、あるいは熱伝導の悪い微粉末と真空を併用した断熱方式などが開発されて貯蔵デューワーの軽量化が図られている。蒸発量は従来型のものに比して幾分か大きい、短期間の貯蔵には有効である。残存量を知るための液面計には、抵抗体の抵抗変化を利用する方式、キャパシタンスの変化、その他静水圧や屈折率変化を利用する方式など、さまざまな方法が開発されている。簡便法としては細長い管の内部で起こる熱振動をゴム膜の膜振動に変えて検出する方法があり、熟練すると±2 mm位の精度が得られる。

液体ヘリウムの貯蔵デューワーは勿論、回収管につながれている。液体水素の貯蔵はとくに火気がなく、換気の良い場所を選ぶことは勿論であるが、あまり多量を一時に貯蔵することは避け、必要最少限にしたいものである。

4. クライオスタットへの冷媒の移送

液体窒素の貯蔵デューワーよりクライオスタットへの窒素の移送はサイフォン(二重になっていなくてもよい)を通して直接行うか、あるいは小型のデューワー瓶を介しての間接的方法で行われる。後者の場合には良くガラス製のデューワー瓶が用いられるが、ポリウレタンのような発泡剤をバケツ型に成型したものを破損の恐れなしに使うことができる。ガラス製デューワー瓶を用いる場合、先ず内部を充分乾燥した上で貯蔵デューワーより少量の液体窒素を入れ、初めの激しい沸騰が収まってから追加していくことが大切で、室温のガラス容器にいきなり大量の液体窒素を投入すると、急激な局所的収縮のため破損することがあって危険である。また、ガラス製デューワー瓶の最も歪みのかかり易い口の部分まで入れることは、安全性の点からも避けるべきである。同様の理由から、このデューワー瓶を傾けて中の液体窒素をクライオスタットに移す際にも、口の部分を素早く通過させるよう、さらに口の部分を他人がいる方向に向けないよう、注意が肝心であろう。

液体ヘリウムは図2に示すような配置でクライオスタットに移送される。サイフォンは10分位かけてヘリウム貯蔵デューワーの底まで静かに挿入し、蒸発するヘリウム気

体とよく熱交換させる。急激に入
れると想像できない位の多量のヘ
リウムが蒸発する。なおこの際、
サイフォンに付着している水分を
あらかじめガーゼなどでよく拭き
とり、乾燥した状態で挿入しないと貯蔵デューワー内部で凍りつき、
トラブルの原因となる。サイフォ
ンの他端は、よく予冷されたクライオスタットの内部にできる限り
深い位置まで入れ、蒸発したヘリ
ウム気体のエンタルピーを利用す
ることを考える。

サイフォンのストップバルブM、
および回収管へのバルブAを閉じ、Dをあけて真空ポン
プでクライオスタット内部を排気する。静かにCを、次
いでBをあける。一定期間排気したのち、DおよびCを
閉じてリーク検知器の目盛変化をよみとる。これには比
重の小さいシリコン油などが便利である。レベルの経
時変化が僅かで顕著な洩れがないことを確かめる。われ
われの研究室ではこの実用限界を2mm/分としており、
それより大きい時には接続部を再点検して改良を図る。
合格ラインに達したならばBを閉じ、Mを徐々にあけて
クライオスタット内にヘリウム気体を充滿する。一気圧
を幾分か越えた時点でバルブAを開け、バブラーを通し
て回収管に導く。貴重なヘリウムガスを効率よく回収す
るためにも、また液体ヘリウムを減圧して使用する際に
空気を吸い込んで回収ガスを汚さないためにも、最少限
度ここに述べた程度の真空テストをしておくことは必要
であろう。

ストップバルブをあけすぎて不必要に早く液体ヘリ
ウムを送ることは、蒸発ガスとクライオスタットとの熱交
換が有効に行われなため不経済である。逆に移送速度
が遅すぎてもクライオスタットへの熱リークとの兼ね合
いで有効な冷却が行われず、それぞれのクライオスタッ
トに固有の適正速度がある。また、この速度はクライオ
スタットの温度の関数でもある。移送の始めは処女の如
く、液体がたまり出したら脱兎の如しというのが一般的
原則である。何度かの実験でこの適正速度を知っておく
のと、盲目的に移送するのでは使用量にかなりの差を
生じる。われわれの研究室で用いている³He領域熱容量
測定用クライオスタットはかなり熱容量の大きい内臓物
をもつ総金属製のものであるが、始めは0.1 dm³/s 程
度の移送速度でスタートし、徐々にスピードを上げていく。
図3はクライオスタット各部の温度と移送速度の経時変
化を示したものであり、一度このような曲線を作ってお

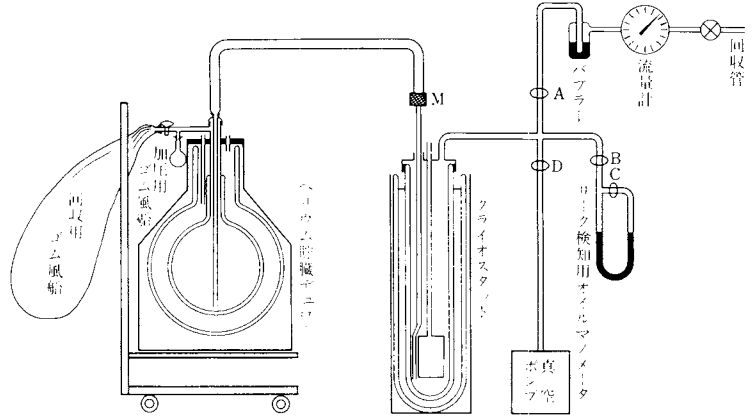


図2 ヘリウム貯蔵デューワーよりクライオスタットへの液体の移送

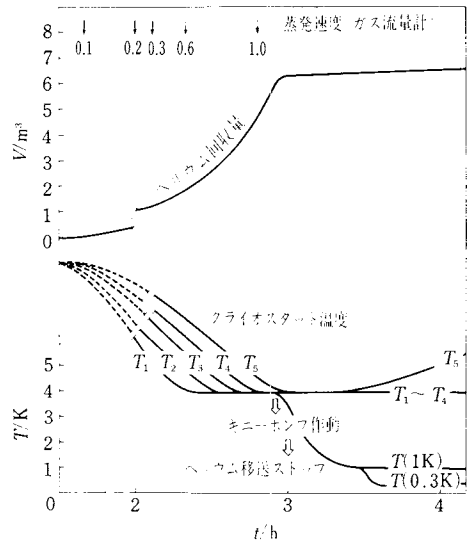


図3 ³He領域熱容量測定用クライオスタットへの³He
の移送速度とクライオスタット各部の温度の時間変化
 T_1 はクライオスタットの底部、 T_2 は底から45cm、
 T_3 は50cm、 T_4 は55cm、 T_5 は63cm、それぞれの高
さに設けられた温度計の温度、 $T(1K)$ は減圧⁴He
槽の温度、 $T(0.3K)$ は³He凝縮室の温度、上の数字
は流量計のよみから求めたガスの流速/dm³ s⁻¹

くと次の実験に便利である。

5. 温度制御

多くの物性研究にあつては特定の冷媒の沸点での実験
だけではなく、温度変化をさせながら物性の変化を追跡
することが要求される。この場合、連続的な温度走査を
行なうと、クライオスタット内部、あるいは試料内部に
温度勾配を生じ、どの部分の温度を測っていることにな
るのか不明な場合が多い。従って間欠的に温度上昇を行
ない、ある温度で一定時間、その温度を保つような制御

が要求される。最も代表的な例は熱容量測定であって、ここでは高真空と精密温度制御とを組合わせた方式で広い温度領域に亘り1mK/h以下の温度安定度を実現することができる。ここでは、多少精度はおちるがもっと簡便な方法を幾つか述べてみたい。

冷媒が液体として存在しうる温度領域内で温度変化を行わせるには、その蒸気圧を制御することによって温度制御を行なうのが最も簡単である。図4はその方法を示す一例であって、希望する圧力に達したならば主弁を閉じ、オイル圧力計のレベルが変動しないよう、可変ニードルバルブの開閉度を調節する。クライオスタットへの熱リンクとニードルバルブを通して蒸発する冷媒の蒸発熱とが釣り合う温度で短期間の定常の状態を比較的簡単に得ることができる。長期におよぶ安定度を得たい場合には手動制御では不十分で、マノメーターのレベルの変動を検出して電氣量に変え、その出力でバルブの開閉度を変える方式、あるいは機械的のマノスタットを用いる方式がある。これには種々の方法が開発されているが、筆者の経験では図5に示すマノスタットが比較的使い易い。マノスタットの内部には肉薄のゴム膜、またはポリエチレン薄膜がOリングを使って張られている。まず主弁、副弁をあけてポンプで排気し、所定の圧力 P_0 に達すると両者を閉じる。 $P > P_0$ ならば薄膜は下にふくらんで、ガスは自由にポンプの方に排気される。 $P < P_0$ に達すると薄膜は逆方向に引っ張られて排気ラインのコンダクタンスが減少する仕組みになっている。基準圧 P_0 の温度変化を避けるため、長期におよぶ場合にはマノスタットを恒温槽に入れる必要がある。

他方、冷媒の沸点以上の温度での制御には、ヒーターによる加熱と冷媒への適度の熱接触を組み合わせる方式がとられる。その1つは熱伝導率測定などに用いられる方法で、冷媒槽の下に熱伝導率の悪い材料で空間を作り、その中のヘリウムガスによる伝導で冷媒との熱的結合を図る方式である。その結合度はヘリウムの圧力を変えることにより調整されよう。銅ブロックの温度は適当な温度計で検出し、設定温度からの低温側への偏倚は増巾ののち、ヒーター電流の増加としてフィードバックされる。4~20Kの温度領域では比較的感度の良い半導体抵抗素子(カーボン、またはゲルマニウム)がよく、それ以上の温度では熱電対素子がこの目的のために用いられよう。図6には熱電対を用いた制御回路を示した。

冷媒との熱的結合には気体の代りに固体の熱伝導を用いることができる。図7はその原理を示したもので、肉厚の銅容器で試料室を作り、その下部は熱伝導率の悪い黄銅を介して数mmφの銅棒に接続する。この部分が冷媒と接しており、熱的結合の役割を果す。底部のヒーター

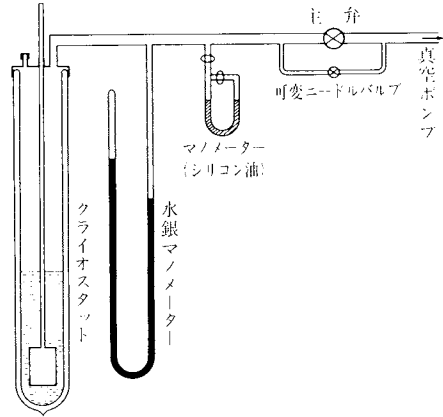


図4 蒸気圧の手動制御による温度コントロール

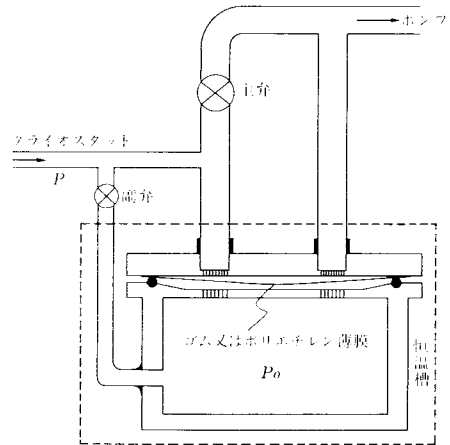


図5 薄膜を用いたマノスタット

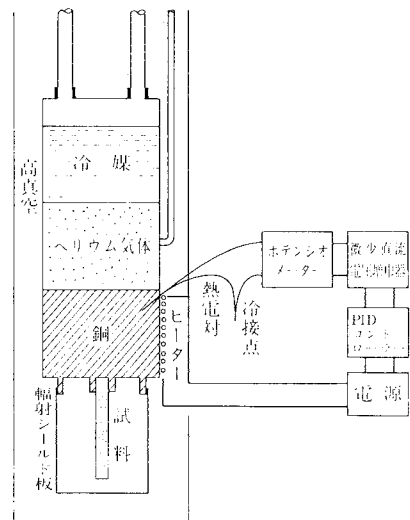


図6 気体の熱リンクを用いた温度可変クライオスタット

は、液の一部を強制蒸発させることにより液面の調節に用いることができる。

冷媒のエンタルピーを温度に対してプロットすると、液体部分や蒸発時のエンタルピー変化に比し、気体でのエンタルピー変化の大きいことに直ちに気付かれるであろう。繰返して強調してきたように、気体のエンタルピーを上手に利用することが低温技術をマスターする上に極めて大切である。これを沸点上での温度制御に効果的に利用することを考えたのがSwensonである。即ち、冷媒槽より蒸発したヘリウムガスは試料部のまわりに巻かれた熱交換器を通り、試料部、リーク弁、ポンプを通して回収管に導かれる。冷却能力はリーク弁の開閉度によって調節される。これと似た方法で、ヘリウム貯蔵デューワーよりサイフォンを通して別の貯蔵デューワーに冷たいヘリウム気流を送り、途中に設けたヒーターと流速の調節とで4.2~80Kの領域をカバーする方法もあり、このような原理に基づく市販品も幾つか開発されている。

以上はいずれも冷媒を用いた方法であるが、ヘリウム気体のみを用いた温度制御方式もある。気体を冷却するために断熱膨脹、自由膨脹の冷却プロセスを周期的に行わせる冷凍サイクルがいろいろ考案されている。例えばGifford-Mac Mahon サイクルによって冷却されたヘリウム気体を用いて蓄冷器を冷却し、この部分に試料をセットする。ガスの循環速度とヒーターとを組み合わせることで所定温度に制御しようとするもので、小型の圧縮器と冷凍機よりなり、ガスは循環して使われるので、例えば赤外線吸収装置を設置した恒温恒湿の小さい部屋の中でも用いることができる。

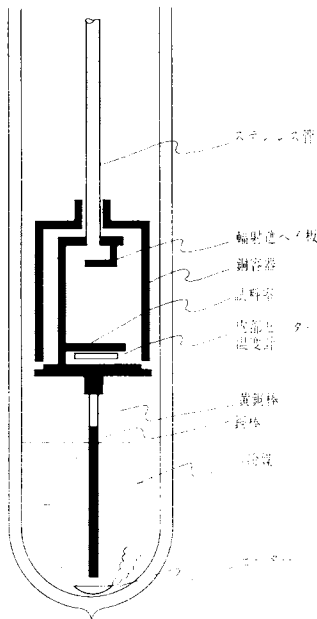


図7 固体の熱リンクを用いた温度可変クライオスタット

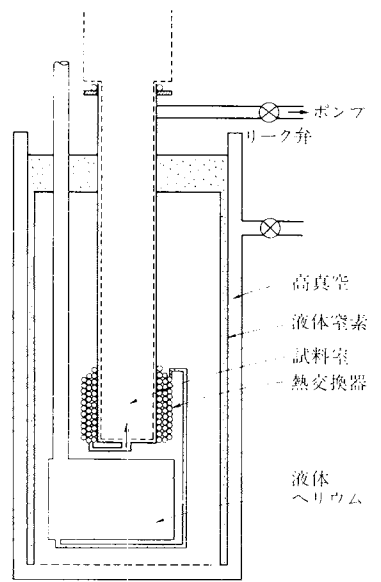


図8 蒸発ガスのエンタルピーを利用した温度可変クライオスタット

文 献

- 1) A.C. Rose-Innes, "Low Temperature Techniques", English Univ. Press, 1964.
- 2) G.K. White "Experimental Techniques in Low Temperature Physics" 2nd ed., Clarendon Press, 1968
- 3) O.V. Lounasmaa "Experimental Principles and Methods Below 1 K" Academic Press, London & New York, 1974.
- 4) 物性編集委員会編 "低温技術" 物性実験技術シリーズⅡ, 槇書店, 昭和44年.
- 5) 田沼静一編 "低温" 実験物理学講座15, 共立出版, 昭和49年.

入 会 案 内

日本熱測定学会では、(i) 会誌「熱測定」の発行(年4回, 会員無償配布), (ii) 熱測定討論会の開催(年1回, 参加費の会員割引), (iii) 「熱・温度測定と熱分析」の発行(年1回, 会員特価販売), (iv) 熱測定セミナー, 講習会の開催(会員割引), (v) 米国, 北米, ソ, 英, 仏, 西独, 北欧等の学会および国際学会組織(IUPAC, ICTA, CODATA等)

会費(会計年度は10月1日より翌年9月30日)
 正会員(個人) 年額 2,000円
 維持会員(法人) " 10,000円(1口)以上

との交流を事業として行なっておりますほか、熱分析用語法作業グループ、電算機利用研究グループ、BTT情報収集作業グループ、熱分析共同測定作業グループなどの各研究グループを設けて、会員の便宜をはかっております。

入会を希望される方は、事務局に入会申込書がありますので御利用下さい。

日本熱測定学会事務局
 〒113 東京都文京区湯島1-5-31
 第一金森ビル内 電話03-815-3988 振替東京110303