



東北大学
極低温科学センター

低温寒剤の取り扱いと危険防止

平成13年5月

目次

| | |
|-------------------|----|
| §1 予備知識 | 1 |
| 1 温度の単位 | 1 |
| 2 圧力の単位 | 1 |
| 3 寒剤の種類と性質 | 1 |
| §2 寒剤の容器と関連用具 | 2 |
| 1 シーベル | 2 |
| 2 セルファー (液体窒素容器) | 2 |
| 3 液体ヘリウム容器 (ベッセル) | 3 |
| 4 デュワー | 3 |
| 5 トランスファーチューブ | 4 |
| 6 液面計 | 5 |
| §3 安全に取り扱うために | 5 |
| 1 窒息 | 5 |
| 2 凍傷 | 6 |
| 3 容器の破裂 | 6 |
| 4 火災・爆発 | 7 |
| §4 寒剤の汲み出し方 | 7 |
| 1 液体窒素容器 (セルファー) | 7 |
| 2 液体ヘリウム容器 | 8 |
| (1) 予冷 | 8 |
| (2) 液体ヘリウムの汲み方 | 8 |
| 3 ヘリウムガスの回収 | 9 |
| §5 事故例 | 9 |
| §6 付録 | 10 |
| 1 法令 | 10 |
| 2 液体ヘリウムの申し込み方法 | 11 |
| 3 連絡先 | 12 |

§1 予備知識

1 温度の単位

絶対温度（単位はケルビン）は次の式で定義される。

$$\text{絶対温度 (K)} = \text{摂氏温度 ()} + 273.15$$

$$\text{水の凝固点 } 0() = 273.15(\text{K})$$

$$\text{絶対零度} = -273.15$$

2 圧力の単位

圧力の基準には絶対圧とゲージ圧の2種類ある。絶対圧は真空を、ゲージ圧は大気圧(1気圧)を基準としている。したがって絶対圧とゲージ圧の関係は、ゲージ圧 = 絶対圧 - 1気圧である。

圧力の単位は完全に統一されておらず、混乱を招きやすい。圧力計などでよく使われる単位を以下に示すので、単位換算の参考にさせていただきたい。

$$\begin{aligned} 1 \text{ 気圧} &= 1 \text{ kg/cm}^2 \\ &\sim 10^5 \text{ Pa} = 0.1 \text{ MPa} \\ &\sim 1 \text{ bar (1000 mbar)} \\ &= 760 \text{ Torr (mmHg)} \\ &= 76 \text{ cmHg} \\ 1 \text{ psi} &\sim 0.07 \text{ kg/cm}^2 \end{aligned}$$

現在は SI 単位系の Pa (パスカル) 表示に統一する方向である。

3 寒剤の種類と性質

寒剤を使うと低温で容易に一定の温度を保つことができる。各種寒剤の性質を下表にまとめる。

| 寒剤 | N ₂ | ⁴ He | H ₂ | O ₂ |
|--------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 分子量 | 28.02 | 4.00 | 2.02 | 32.0 |
| 沸点 | 77.4K | 4.2K | 20.4K | 90.2K |
| 液体の密度 (g/cc) | 0.808 | 0.125 | 0.059 | 1.14 |
| 体積比 (気体/液体) | 650 | 700 | 790 | 800 |

表 1: 主な寒剤の性質

低温寒剤として主に利用されるのは液体窒素および液体ヘリウムである。それぞれ沸点が違うため、用途によって使い分ける。通常窒素温度、ヘリウム温度というとき、それぞれ

沸点の 77K、4.2K を指す。その他に液体酸素や液体水素などがあるが、これらは爆発の危険性が伴うので、特殊な事情がない限り用いられることはない。

液体窒素は空気を冷却することにより生成される。原料が無尽蔵にあることと工業需要があるため比較的安価に入手できる。一方、液体ヘリウムは、元々地球上のヘリウム存在率が低く、100%輸入に頼っているため高価である。そのため本学では、蒸発したヘリウムガスを回収・精製し、再び液化を行っている。また、ヘリウムには同位体の ^4He と ^3He があり、化学的な性質に違いはないが、特に極低温での物理的な性質に著しい違いがあるため、低温では区別して用いられる。なお、 ^3He は天然ではほとんど存在せず、核分裂反応を用いて原子炉で人工的に作られるため、極めて高価である。したがって、通常液体ヘリウムという場合は ^4He を指す。液体ヘリウムを減圧排気すれば、 ^4He で 1.2K、 ^3He で 0.3K と、さらに低温を比較的容易に得ることができる。

§2 寒剤の容器と関連用具

1 シーベル

低温の寒剤を保存するための容器は、その寒剤が蒸発しにくいよう、外部からの熱の出入りが極力少ない構造にすることが必要である。熱の伝搬は、1) 伝導、2) 放射、3) 対流によっておこる。シーベルは液体窒素の分け取り用容器としてもっとも手軽に利用されている容器である。2重構造のいわゆる魔法瓶のようになっていて、2重の容器の間が断熱真空に保たれている。軽量化のために外側がアルミニウムを用いられることが多い。ふたは通常上からかぶせるだけで、密閉できないようになっている。容器の変形、破損などにより断熱が破れると、ふたの部分に霜が付き、中の液体を閉じ込めて、圧力の異常上昇を招く恐れがあるので、手軽だからといって粗雑に扱わないようにする。

2 セルファー (液体窒素容器)

セルファーとは自加圧容器のことをいい、主にシーベルより大きい容量の液体窒素容器として使用される。図 1 にセルファーの該略図を示す。

容器中に断熱真空層を作ることにより、外界からの熱の流入を小さくしている。加圧コイルは外界との熱接触が良くしてある部分で、加圧弁を開くと加圧コイルに流れ込んだ液体窒素が蒸発し、加圧弁を通して容器内部に窒素ガスとなって戻る。このことによって容器内部の圧力が上昇する。加圧コイル付近の容器外面に霜がつくことがあるが、これは容器の異常ではない。

液取出し弁は液体窒素を取り出すためのものである。ここは液体窒素によって直接冷やされる部分なので、熱収縮によって弁がロックされてしまうことがある。弁を開けるときは完全に開けきらずに、また閉めるときはきつく閉めないようにする。ガス放出弁は容器内部の窒素ガスを大気中に逃がすためのものである。ガス放出弁は、液体窒素を他の容器に移すとき以外は常に開放にしておく。安全弁と破裂安全板は容器内部の圧力が異常に高くなった時にガスを逃がし、容器自体の爆発を防ぐ。中央の液面計は液体の浮力を利用した簡単なものである。不要な熱流入を避けるため、取り外しているものもある。

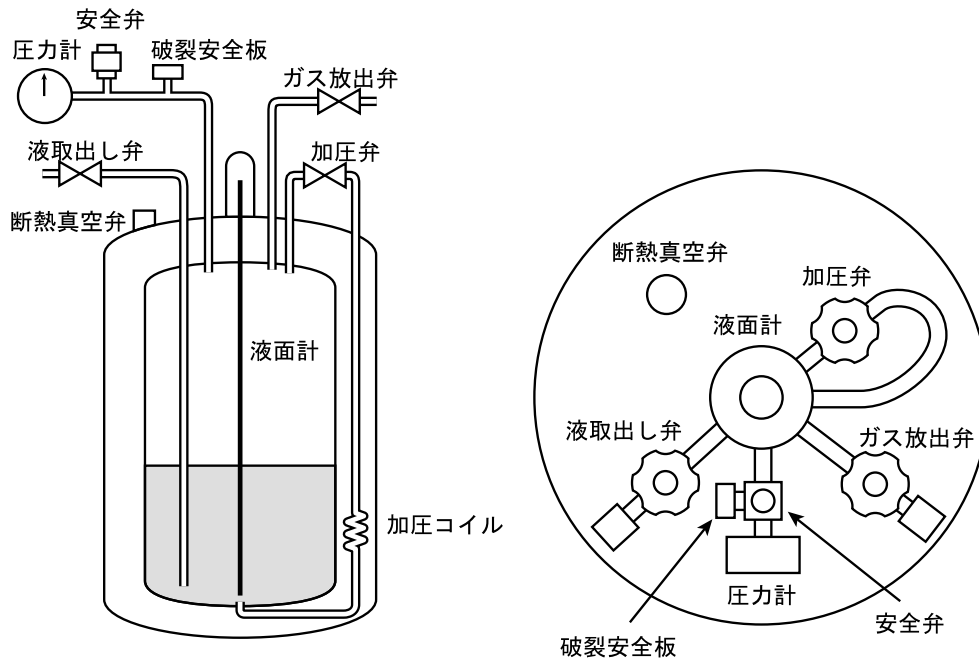


図 1: セルファー (自加圧式窒素容器)

3 液体ヘリウム容器 (ベッセル)

容器に真空層 (断熱真空層) を作ることにより熱の流入を防いでいる構造は、シーベルやセルファーなどの窒素容器と同様である。液体ヘリウムはわずかな熱でも容易に蒸発することから、断熱真空層内部にスーパーインシュレーションと呼ばれるアルミを蒸着した絶縁フィルムを何層にも重ねて挿入して輻射熱を防いでいる。さらに、容器の入り口から液体ヘリウムが貯まっている空間まで細い管 (この部分を首と呼ぶ) でつながれている (図 2)。首の部分は強化プラスチックなど熱伝導の悪い薄肉板でつくることにより、熱の流入を小さくする構造になっている。したがって、内側の容器は、首の部分のみによって支えられている。運搬中に過度の振動や横倒しがあった場合、この部分に簡単に亀裂が入り、断熱真空が破れてしまう。空の容器を運搬する時は横倒ししない。

通常は回収弁から回収ラインまたはガスバックにつなぎ、自然蒸発するヘリウムガスを回収する。他の容器に汲むときは、加圧弁にヘリウムガスポンプまたはバルーンをつないで加圧して、液体ヘリウムを移送する (図 5 参照)。液体ヘリウムの残量が少ない状態で容器を移動すると、熱容量が小さいため振動でヘリウムが蒸発し、容器の圧力上昇を招くことがある。また、残量がゼロになると、容器内部の温度が上昇し、液体ヘリウムが補充できなくなってしまうので、常に十分な残量を確保しておく必要がある。

4 デュワー

デュワーは昔はガラス製のものが多かったが、現在はメタルデュワー (ステンレス、アルミ合金等) 強化プラスチックデュワーが主流となっている。またスーパーインシュレーションがほどこされて、液体窒素槽のないデュワーも多く使われるようになってきてい

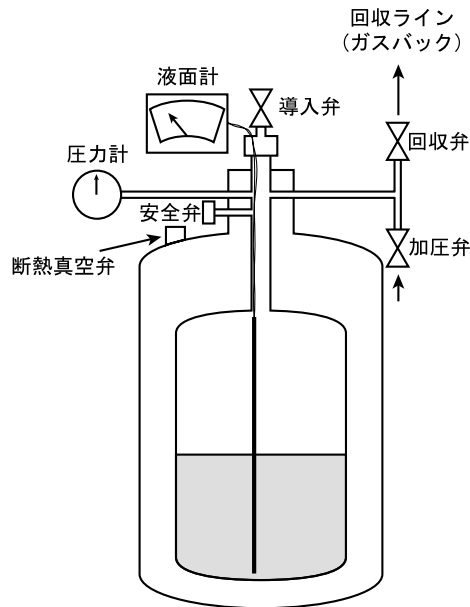


図 2: 液体ヘリウム容器 (ベッセル)

る。利点と欠点は

- (1) ステンレス製メタルデュワー
 重いが丈夫である。ステンレスはヘリウムガスを透過しないので、室温でデュワー内にヘリウムガスを残しておいても問題ない。
- (2) 強化プラスチックデュワー
 軽いが強度が弱い。過大な圧力をかけたり、横倒ししない。強化プラスチックは低温ではヘリウムガスを透過しないが室温では徐々に透過するので室温でデュワー内にヘリウムガスを残して放置しない。あたたまる前に窒素ガスでデュワー内のヘリウムガスを追い出す必要がある。なお、ガラス製のデュワーも同様にヘリウムガスが透過するので、窒素ガスで置換する必要がある。

スーパーインシュレーションのほどこされているデュワーの断熱真空層を引く場合には油拡散ポンプでひいてはならない。油が断熱真空層内に逆流してスーパーインシュレーションの性能を劣化させる恐れがある。真空が悪くなるなどどうしても引く必要のある時には液体窒素トラップを使うか、ターボポンプを使用する。

5 トランスファーチューブ

液体ヘリウムの蒸発熱は、液体窒素にくらべ非常に小さいため普通の一重管を使うと輸送中に蒸発してしまう。通常液体ヘリウムの輸送には断熱真空層を有する二重管(トランスファーチューブ)を用いる。トランスファーチューブの外面に露あるいは霜が着く場合は、断熱真空層の真空度が悪くなっている。この場合はトランスファーチューブを一旦あたたためて、付属のバルブを接続し、ロータリーポンプで断熱層を 30 分程度引いてやる。

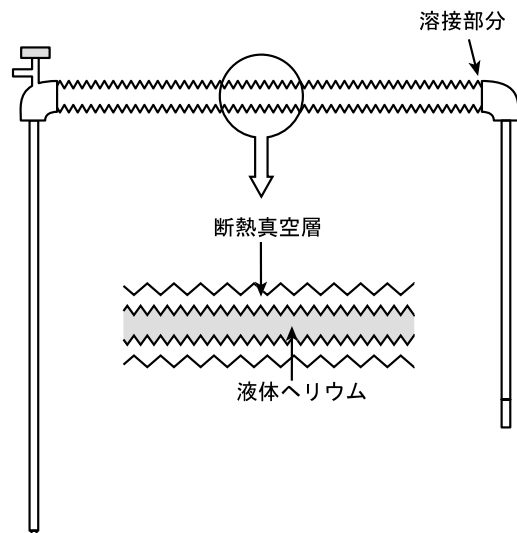


図 3: トランスファーチューブ

回復しない場合はチューブが破損している可能性がある。特に、溶接部分は液体ヘリウム温度に冷却されることにより、歪応力が大きくかかり、低温脆性も加わって、破損しやすくなっているため、無理な力をかけないように注意する。トランスファーチューブ自身も、他の容器にくみ出すときと同様に、最初に蒸発したヘリウムガスで十分冷却しておく、無駄にヘリウムを使わなくてすむ。

6 液面計

液体ヘリウムの液面測定には、気柱振動で振動数の変化から液面を読み取る方法と、超伝導線を用いて抵抗測定によって液面を測定する方法、差圧液面計、重量測定等が一般的にもちいられる。もっとも手軽で精度の高いのが超伝導式液面計であるが、液体ヘリウムの熱容量に対して大きな電流を流すため、電源を入れたままにしておくとも余計な消費をまねくので、必要なとき以外は測定しない。

§3 安全に取り扱うために

寒剤を取り扱う時の事故としては窒息、凍傷、爆発による負傷等がある。特に窒息は死亡事故に繋がる。

1 窒息

窒素ガス、ヘリウムガス自体には毒性はないが、空気中の酸素濃度(通常 21%程度)が、18%より低下すると酸欠症状があらわれ、7%程度以下では極めて短時間で意識を失う。酸素濃度の低いガスを肺の中に吸い込むと、血液中から肺の中に酸素が放出され、急速に窒息する。部屋のなかで多量に寒剤を扱うときは換気に勤める。CE(コールドエバポレー

夕、大形の液体窒素の貯槽)から窒素容器への組み出し場を屋内に作る場合には必ず送風量の大きな換気扇を設置し、くみ出し時には窓をあけるようにする。また、バルブの締め忘れで液体窒素が室内に溢れないように自動停止装置を設置することが望ましい。

超伝導磁石のクエンチ(超伝導の破れによる磁場消失)時には超伝導磁石に貯えられている磁場のエネルギーが熱エネルギーに一気になり、大量の液体ヘリウムが瞬間的に気化する。この場合も室内の酸素濃度が急激に下がる危険性がある。狭い部屋に超伝導磁石を設置する場合には換気装置をつける。研究、産業用のヘリウムガスは酸素の混入されていない純ガスなので吸い込まない。

2 凍傷

液体窒素を扱う時には軍手、布製の手袋など液体がしみ込む材質のものは使わない。液体窒素が手袋にかかった時、液が手の表面に長く留まるため、ひどい凍傷を起こす。むしろ素手で扱った方が安全である。素手だと液体窒素がかかっても流れ落ちるだけである。液体窒素で冷やした物体を直接手で掴む場合には、ハンカチを折り畳んで挟むか溶接用のダブダブの革手袋など液体のしみ込まない材質のもので、危険を感じた時にすぐに脱ぎ捨てられるものを使う。足にかかる場合もあるので靴下にサンダル履きは避ける。

蒸発ヘリウムガスは蒸発窒素ガスに比べてエンタルピー冷却能力が高い。このため、蒸発窒素ガスに短時間手をさらしても凍傷になる危険性は少ないが、吹き出している蒸発ヘリウムガスに手をさらすと凍傷を起こす。ヘリウムベッセル、デュワーなどから蒸発ヘリウムガスが激しく蒸発している場合は、放置して、ガスの勢いが弱まってから対処する。あわてて手を近づけると凍傷を起こす。

3 容器の破裂

寒剤は蒸発してガスになると体積が1000倍近く増加する。寒剤を入れる容器を封じ切らないように気をつける。封じ切ると内部の圧力が徐々に上昇し、容器が破裂する。空気の流入を防ぎたい場合などは容器に安全弁または一方弁をつける。超伝導磁石を使用するときにはクエンチによる急激な液体ヘリウムの蒸発ガスによる容器の破壊を防ぐため、口径の大きな安全弁をつける(市販のデュワーには付属品として取り付けられているのが普通である)。

ヘリウムベッセルの頭バルブを開けたままにすると、空気を吸い込んで図4のように首の部分が固体空気で塞がってしまう。こうなると蒸発ガスの逃げ場がないので中の圧力がどんどん上がってしまう。蒸発ガスの逃げ口はヘリウムガスの回収口につなぐ。回収しないで大気に逃がす場合は一方弁を付け空気を吸い込まないようにする。液体ヘリウムが入った容器からは蒸発ガスが流れ出すので内部には空気が入り込まないように思われるが、実際には空気が流入する。液体ヘリウムが入った容器は吸着ポンプである。

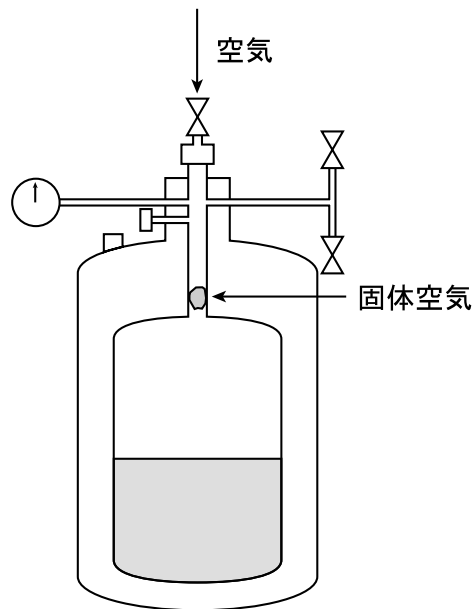


図 4: 固体空気がヘリウム容器の首をふさぐ例

4 火災・爆発

液体酸素などを使用する場合には注意が必要である。通常は液体酸素を用いることはないが、広口の容器に長時間液体窒素を放置しておくと、わずかに沸点の高い空気中の酸素と置換し、液体窒素に液体酸素が多量に含まれるようになり危険である。液体酸素と有機物が接すると発火する危険性がある。火の取り扱いには十分な注意が必要である。

§4 寒剤の汲み出し方

1 液体窒素容器 (セルフアー)

セルフアーから液体窒素を取り出すには

- (1) ガス放出弁を閉じる。
- (2) 圧力計を見ながら加圧弁を調整して容器内部の圧力をあげる。
- (3) 取出し弁を開ける。

液体の取り出し中は常に圧力計に注意し、過大な圧力がかからないよう加圧弁で調整する。終了したら、

- (1) 取出し弁を閉じ、加圧弁を閉じる。
- (2) ガス放出弁を開ける。

取出し弁が凍りついた場合はブローアータたためる。無理な力かけるとバルブのシール部を傷めるので取出し弁、加圧弁、ガス放出弁の開閉には工具等を使用してはならない。使用しない時は必ず加圧弁を閉じて、ガス放出弁を開けた状態にする。

2 液体ヘリウム容器

(1) 予冷

液体ヘリウムは高価であるので、原則的に液体ヘリウムを汲む前に安価な液体窒素で容器を予冷する。一般に物質の比熱は温度が下がると急激に減少するので、容器を液体窒素温度まであらかじめ冷やしておく、液体ヘリウムの使用量を劇的に減らすことができる。ただし、液体窒素は 66K で凍るので、液体ヘリウムを汲む前に予冷に使った液体窒素は完全に追い出さなければならない。特に超伝導磁石の場合は超伝導線材が液体窒素で凍り着くとクエンチ（磁場消失）の原因となることがあるので注意が必要である。自動測定のスキッド装置のように予冷のできない装置もある。このような装置は強化プラスチックを多用するなど容器の熱容量を小さくする工夫がされている。

(2) 液体ヘリウムの汲み方

寒剤を用いて物質を冷やす場合、その物質は 1) 液体が蒸発するときに奪う蒸発熱、2) 蒸発したガスの冷却力（エンタルピー冷却）の 2 つによって冷やされる。ヘリウムは窒素に比べて蒸発熱は非常に小さいが、エンタルピー冷却能力は高い。試料を直接液体ヘリウムにつけて冷やす時、最初ゆっくり試料をおろしながら、蒸発ガスにさらして十分冷やせば、液体ヘリウムの蒸発量（使用量）は少なくできる。貯蔵用の容器から他の容器（実験用容器など）にくみ出す場合も、最初はかける圧力を低くしてゆっくり液体を輸送し、蒸発したヘリウムガスで全体を冷やした後、圧力を上げて液体をためるようにすると、使う液体ヘリウムの量を少なくすることができる。

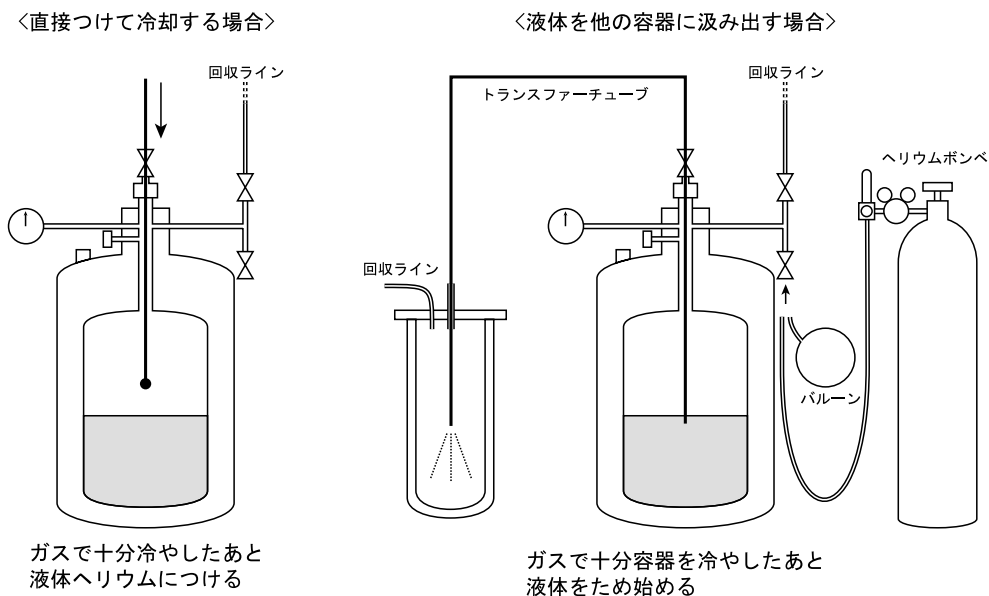


図 5: 液体ヘリウムによる冷却

3 ヘリウムガスの回収

ヘリウムは地中から天然ガスなどとともに採取される資源で、一旦空気中に放出されたヘリウムガスを採取することはできない。国内自給率がゼロであるため、国内では高価になっている。東北大学では使用したヘリウムガスのほとんどを回収、液化し、再利用している。無駄なく再利用するためには回収率を上げ(95%以上が望ましい)るだけでなく、回収ガスに空気などの不純物が入らないようにする努力が必要である。そのためには、回収配管にフローメーター(積算流量計)を取り付けたり、定期的にクライオスタットや配管のリーク(真空漏れ)テストを行うことが重要である。

§5 事故例

以下に低温寒剤に関する事故例をあげる。

H 大学窒息死事故(1992年8月)

室内の温度を下げようとして液体窒素をばら撒いたため酸欠状態になり、助手と大学院生の二名が死亡した。

食品工場液体窒素タンク破裂事故(1992年8月)

札幌市郊外の食品工場で、安全弁等すべての弁を閉じたために液体窒素貯槽(コールドエバポレータ)が破裂し、被害総額約4億3600万円が生じた。

セラミック工場爆発事故(1991年1月)

岐阜県のセラミック工場において、ベンゼンを含んだセラミックの粉末を、液体窒素で冷却し搬送していたところ、激しい爆発が起こり従業員二名が死亡、一名が軽傷を負った。原因は、液体窒素が液体酸素に置換してベンゼンと接し、爆発したものである。

また、以下に想定されるトラブル例とその対処法をあげる。

- <現象> ヘリウム移送後、トランスファーチューブをヘリウムベッセルから引き抜くとき、冷えたチューブが素手に触れ、凍傷を伴う低温やけどを負った。
<原因> 皮手袋をしていなかった。
<教訓> 必ず革手袋をする。できるだけ肌を露出しない。
- <現象> ヘリウム移送後にヘリウムポンベのガスを大気中に逃がしてしまった。
<原因> 加圧用ポンベの弁閉め忘れ。
<教訓> 操作後の指差し確認を怠らないこと。供給ガスの元バルブを閉じること。
- <現象> ヘリウムベッセルを移動させているとき急に内圧が高くなり安全弁が作動した。
<原因> ヘリウムベッセルの断熱真空層が破れた。何らかの衝撃で真空漏れが発生。ベッセルは使用不能。
<教訓> ヘリウムベッセルは大切に扱う。真空断熱層を支えているのは“首”の部分だけ。

- <現象> ヘリウムデュワーに液体ヘリウムが入っているのに回収バルブを閉じてしまい、デュワーのふた（厚さ 8mm 程度の真鍮製円盤）が、止めていた M6 のネジをひきちぎってねじまがる。
 <原因> 単純な操作ミス。
 <教訓> バルブの確認。密閉した液化ガスは燥弾。防爆弁（圧力逃がし弁）の装備。
- <現象> ヘリウムベッセルにトランスファーチューブを差し、チューブの中にヘリウムガスをとおしてやろうとしてニードル弁を開けようとしたが誤って、チューブの真空層のバルブを開けてしまい、断熱を破ってしまった。
 <原因> 単純な操作ミス。
 <教訓> 大量に空気が入った場合には真空槽をひきながら、または中の空気が膨張しても良いように風船などをつけてから、ベッセルから抜かないと危険。トランスファーチューブの真空層のバルブなど、普段使用しないバルブやうかつに開けてはいけないバルブなどは、封印するなどフルプルーフを徹底する。
- <現象> 超伝導マグネット付き希釈冷凍機用デュワーの窒素層の逃がし口が途中で凍りつき、窒素槽内圧力が上がりデュワーとともに座屈。
 <原因> 逆止弁が十分働いていなかった（プラスチック製の逆止弁は取り付け位置によっては逆流する場合がある）。
 <教訓> 逆止弁だけに頼らない。頻繁に凍りつきを確認する。
- <現象> CE からセルファーに液体窒素を汲み終えたあと弁を閉めようとしたが閉まらず、係員がくるまでの 10 分程度液体窒素が容器からあふれる状態が続いた。
 <原因> 液取り出し弁を開けきったための凍りつき。
 <教訓> 液取り出し弁のように冷える部分の弁は開けきらない。また冷えた状態で弁をきつく閉めると開かなくなるので注意すること。

§6 付録

1 法令

低温寒剤は使用条件によっては高压ガスとなり、下記に示す高压ガス保安法の摘要を受ける。高压ガスの法令上の定義を以下に示す。

- (1) 常用の温度（又は 35℃）においてゲージ圧が 1 MPa 以上となる圧縮ガス
- (2) 常用の温度においてゲージ圧が 0.2 MPa 以上となる圧縮アセチレンガス
- (3) 常用の温度においてゲージ圧が 0.2 MPa 以上となる液化ガス
- (4) 液化シアン化水素、液化プロピルメチル他、政令で定める液化ガス（圧力がかかっていなくても高压ガスとなる）

[（適用除外）高压ボイラー系の高压蒸気、鉄道車両のエアコン、船舶内、航空機内における高压ガス（船舶安全法、航空法）、電気工作物内における高压ガス（電気事業法）、原子炉における高压ガス（核原料、核燃料物質および原子炉の規制に関する法）、内容積 1 デシリットル以下の容器、非密閉の容器、例えば ガスライター、スプレー等。]

低温関係では、CE(大形の液体窒素の貯槽)内の液体窒素、ガスボンベ内のヘリウム、チッソガスなどが高圧ガスにあたる。これらの高圧ガスを液化、貯蔵、充填するには施設または貯槽の規模に応じて、事業所として都道府県知事の許可、または知事への届け出が必要となる。(例 CE、高圧コンプレッサーの設置、高圧コンプレッサーによるガスボンベの充填設備の設置等) 事業所内の高圧ガス設備の変更をする場合にも許可、届け出が必要となり、定期的な検査が義務付けられる。

2 液体ヘリウムの申し込み方法

液体ヘリウムの供給は極低温物理学部(青葉山地区)と低温科学部(片平地区)の2部局で行っている。それぞれ担当の部局が異なるので留意されたい。

- 極低温物理学部(青葉山地区)が担当する部局
 - － 理学部
 - － 工学部
 - － 薬学部
 - － 未来化学技術共同研究センター
 - － 学際科学研究センター
 - － サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター
 - － 破壊力学応用研究施設
- 低温科学部(片平地区)が担当する部局
 - － 金属材料研究所
 - － 素材工学研究所
 - － 反応化学研究所
 - － 電気通信研究所
 - － 科学計測研究所
 - － 加齢医学研究所
 - － 医学部附属病院
 - － 医学部
 - － 歯学部

具体的な申し込み方法や申込書は下記 URL にありますのでそちらをご覧ください。

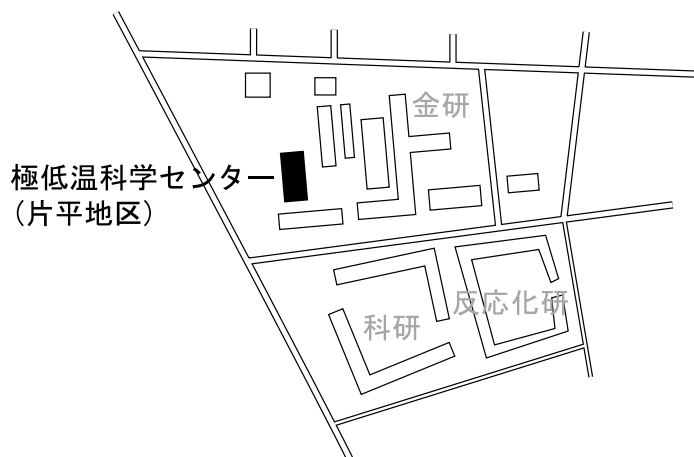
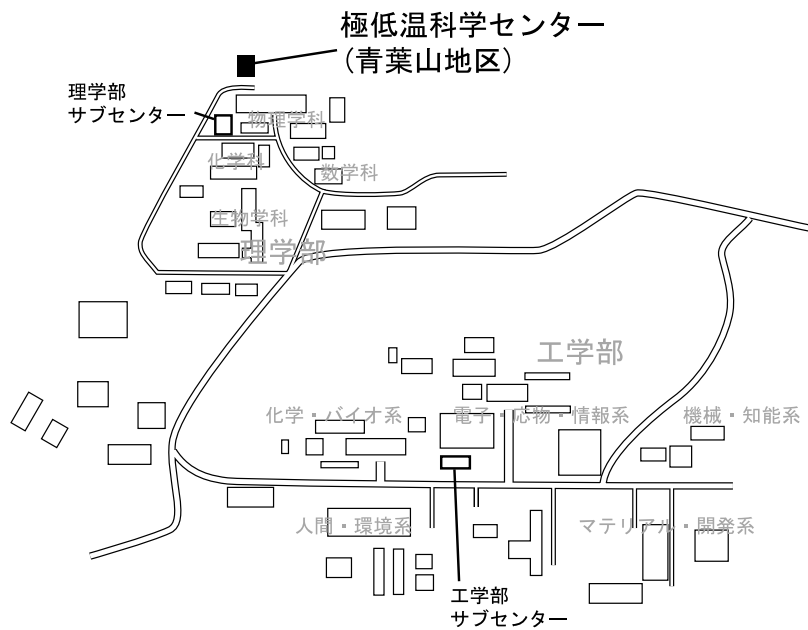
<http://www.clts.tohoku.ac.jp>

3 連絡先

- 極低温物理学部 (青葉山地区)
 - － 実験、技術上の問い合わせ (内 6476)
 - － ヘリウム供給に関する問い合わせ、液化室 (内 6731)
- 低温科学部 (片平地区)
 - － 実験、技術上の問い合わせ (内 2167)
 - － ヘリウム供給に関する問い合わせ、液化室 (内 2807)

関連施設として理学部低温サブセンター (内 6499)、工学部低温サブセンター (内 5897) がある。

極低温科学センター所在地



低温寒剤の取り扱いと危険防止
平成 13 年 5 月発行
発行者：東北大学極低温科学センター