

技術ノート

液体ヘリウムへの水素混入問題とその対策

極低温科学センター 野島 勉 (nojima@imr.tohoku.ac.jp)

1. はじめに

近年、液体ヘリウム中に固体水素と推測される不純物が混入し、フローインピーダンス（細管やフィルターによってヘリウムの流れを制限しながら温度制御する機構）を持つ低温装置のヘリウムフローを閉塞させてしまうという事例が、ヘリウム液化システムを更新した複数の大学から報告されている[1-3]。東北大学極低温科学センター低温科学部（片平地区）では、平成21年度にヘリウム液化システムを更新し（主力の液化機はLinde社製TCF50型からL280型へ更新）、平成22年度より運用を開始した。平成22年度末から23年度の東日本震災からの復興期間を経て、平成24年度より、年間約10万リットルまで供給量が回復したところで、同年の夏頃より、同様なインピーダンスの閉塞現象がセンター内の実験装置でも見受けられるようになった。

当初、この閉塞はデュワーに蓄積された固体空気や氷の混入によるものと考えたため、装置のウォームアップにより対応してきた。しかし24年度末には月に一度以上の頻度で起こるようになった。同時期に、この閉塞が、(1)フロー式クライオスタット、1Kポットのある希釈冷凍機や³He冷凍機を所有する複数の研究室で共通して頻繁に起ること、(2)装置をウォームアップして閉塞を解消しても、クールダウン後一定の期間を経て必ず再発すること、さらに(3)業者から購入したばかりの液体ヘリウムを汲み入れた装置では起こらないこと、といった傾向をもつことが判明し、この問題が当センターのヘリウム液化システムを含んだ片平地区ヘリウム系全体に蔓延する不純物によるものであることを認識するに至った。不純物について様々な観点から検討・調査した結果、やはり他大学と同様、液体ヘリウム中に混入した固体水素が閉塞を起こしているという結論に達してい

る。以下ではその侵入経路特定の経緯、除去対策、および現状について一部私見を交えながら報告する。

2. 水素閉塞の特徴

低温装置のインピーダンスの閉塞は一般には固体空気や氷による場合が多い。大気は装置のヘリウム槽や小分け容器の開閉時等にどうしても入ってしまうため、それらが固体空気や氷となって内部に長期間にわたって少しづつ蓄積され、何かの拍子にインピーダンスに侵入し閉塞を引き起こす。しかし固体空気や氷は、液体ヘリウムにくらべ密度が大きく、通常は装置や容器の底に溜まっていることから、トランスマーケーチューブの先を容器底に近づけないとやへリウム槽内に大きな流れを作らないよう注意することにより、閉塞は多くの場合回避できる（これが低温実験技術のひとつにもなっている）。これに対し、固体水素は密度が液体ヘリウムより小さいため勝手が違ってくる。これらは常にヘリウム液中又はその上層部に浮遊しているため、トランスマーケーチューブを通してヘリウムと区別なく装置内に移送され、装置内でもインピーダンスに自然に吸引され簡単に閉塞を起こすことになる。よって装置のウォームアップをしても一時的に問題は解消されるが、供給される液体ヘリウム中に固体水素がある限り閉塞が短期間周期で繰り返されることになる。

水素の融点と沸点はそれぞれ約14K、20Kなので、閉塞が起こった後、ウォームアップをしようと装置内の液体ヘリウムを蒸発させた直後にフローが復活する場合が多い。実際、筆者らのフロー式クライオスタットの閉塞が解消した時、試料の温度は30K程度であった。また、³He冷凍機の1Kポットのヘリウム吸入口も閉塞後、1.5 atm程度のヘリウムガスで数時間加圧するだけで復活した。これらの特徴は凝

固点の高い水、酸素、窒素による閉塞の可能性を排除するものである。

完全な閉塞に至るまでに、ある程度の時間がかかることも特徴のひとつに挙げられる。フロー式クライオスタットの装置のヘリウムフロー量を観測していると、正常時の値から数時間～数日かけて徐々に低下し、閉塞に至る場合が多かった。2 K 以下に保った温度可変インサート(VTI)のニードルバルブも詰まり始めから時間を追って徐々に開けるとある程度の時間低温を保持できた。これらの原因ははつきりとはわからないが、固体空気による閉塞では、あまり見られなかつた現象である。

よって、閉塞が徐々に起こり、かつ短い周期で繰り返される、さらに液体窒素温度まで上昇させなくともフローが復活するといった特徴がある場合、固体水素によるものと考えた方がよい。

3. 固体水素混入経路の特定

3-1. 液化機の構造と固体水素混入の関連

最近の液化機にはほとんどの場合、ヘリウムガス中の不純物を低温にしたフィルターで事前に取り除くための内部精製器が付属されている。このため、再液化前の回収ガスに含まれる不純物はここでほとんどが取り去られ（とはいっても回収ガス純度とし

て 90%以上は必要）、液化機の液化ラインに入ることになる。さらに液化ライン中にも低温フィルター（20 K と 80 K）があるため、液化機を通して作製された液体ヘリウム中には不純物がほとんど含まれない仕組みになっている（図1参照）。

更新前のヘリウム液化システムが働いていた平成21年以前は、少なくとも上記のような閉塞問題はほとんど報告されてこなかった。したがって固体水素に起源があると推測される今回の閉塞問題は、新しい液化機に含まれる内部精製機の水素除去能力が以前の液化機のものより低いことに関係すると考えられる（実際、本センターに導入された L280 型では TCF50 型の内部精製機中にあった 20 K フィルターが存在しない）。

通常、回収ガスに含まれる水素は大気から混入するものと考えられる（ロータリーポンプオイルの分解等によって発生するという考え方もあるが明確ではない）が、その濃度は 1 ppm 以下と小さい。しかし内部精製器で十分に除去できない場合、水素は液化ライン中に侵入しその 20 K 低温フィルターに吸着されることになる。液化ラインの低温フィルターは、日常の運転前（週3回程度の稼働の場合）はある程度冷えているため、これまでの慣例では、ポンプ排気等によるクリーニングを頻繁には行っていな

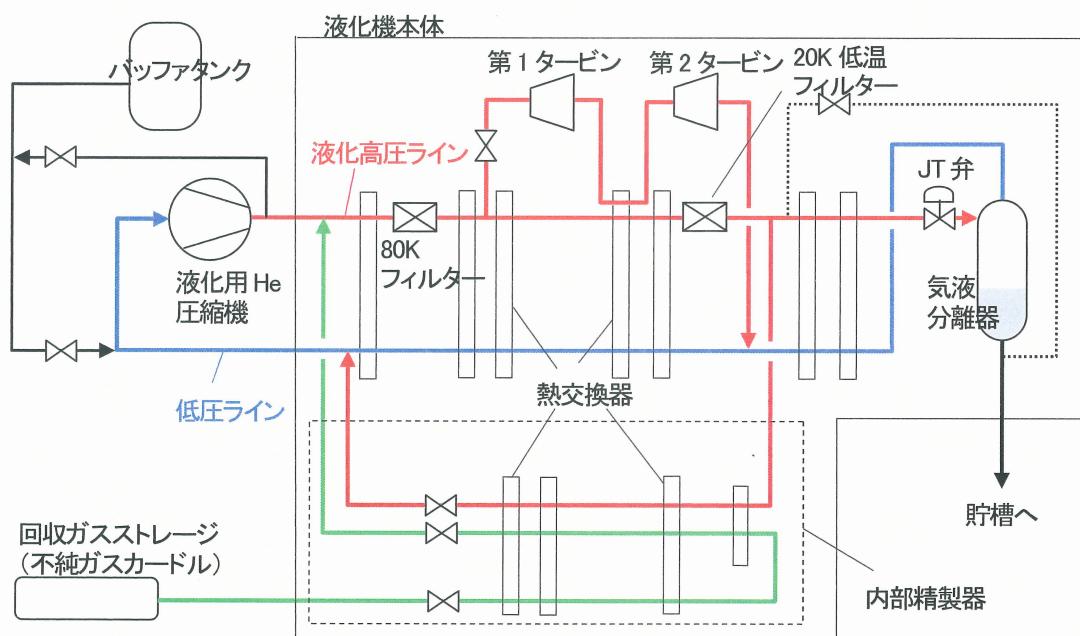


図1 液化機本体の液化ラインおよび内部精製器のガス回路概略図。

かった。このため 20 K 低温フィルターに吸着された固体水素が、長い時間をかけて蓄積され、その除去能力を超てしまい、結果として、液化ライン中の水素濃度上昇後 → ヘリウムの液化に伴う水素の固化 → 液体ヘリウム貯槽への水素の蓄積 → 研究室実験装置への混入という過程を経たものと推定される。

3-2. サンプリング調査

上記の推測が正しいかどうか確かめるために、運転終了後の液化システム中の、液化高圧ライン(20 K 低温フィルターの近く)、バッファタンク(液化用圧縮機吐出口付近)回収ガスストレージ(不純ガスカーボル)といった各配管中におけるヘリウムガスをサンプリングし、ガス分析を行った。その結果、水素濃度はバッファタンクで 0.1 ppm(測定限界)以下であったのに対し、回収ガスストレージで 0.3 ppm あり、液化ライン高圧側では 31 ppm もあった。この結果は、回収ガス中には確かに水素が存在し、それが精製器では取り切れず、液化ラインの 20 K 低温フィルターに蓄積したという§3-1 の推測とつじつまが合う。

4. 対策

この固体水素による閉塞問題を解消する最も簡単な手段は、当センターの液体ヘリウム貯槽(5000 L)内の汚れたヘリウムをすべて廃棄し、新しい液体ヘリウムと入れ替えることであろう。しかし、昨年度より続く、米国輸出制限に端を発する国内ヘリウムの枯渇により、大量の液体ヘリウムは入手困難である。よって、液化機からヘリウム貯槽内へのさらなる固体水素混入を防ぐこと、各研究室の装置への固体水素混入を水際で防ぐことの 2 点に注力した。これらにより、即効性はないものの、結果としてセンターで保有しているヘリウムの純化も期待できる。

4-1. 液化機の運転方法の改善

§3-2 のサンプリング調査で述べたよう、液化高圧ラインの水素濃度が 31 ppm と高いことは、この

ラインの低温フィルターが許容範囲を超えた(破過した)ことを意味する。よって液化運転開始前に毎回、液化高圧ラインを真空引きして、クリーニングを行うことにした。液化機を頻繁に運転する場合でも、始動時の低温フィルターの温度は 100 K 以上になっている場合が多く、前日の運転時に吸着した水素は、この真空引きでかなりの量が取れ、さらに毎回繰り返し行うことにより、破過した低温フィルターの水素吸着能力が完全に再生できると期待している。真空引きした後の液化ラインは、サンプリング調査で水素濃度が低かったバッファタンク中のヘリウムガスで置換することにした。

上記の真空引きに代えて、バッファタンクの不純物を含まないヘリウムガスを、液化低圧ライン JT 弁バイパス → 高圧ライン → 精製器 → ガスバッグの経路でパージする方法も有効であろう。

4-2. 各研究室で個別対策

上記に加え、多発する閉塞問題に短期的に対処するため、液体ヘリウムを汲み込む際のトランスファーーチューブの容器側の先端に、金属焼結フィルターを付け、固体水素の混入を装置直前で防ぐことを試みた。この際問題となるのが焼結フィルターのメッシュのサイズである。これまで固体水素があることは認識していても、その粒径に関してはほとんど情報がなかった。また閉塞を起こした低温装置のインピーダンスの隙間もそれほど明確でない。フィルターの効果を狙ってメッシュを小さくしすぎると、今度はトランスファーの効率が悪くなる。ある程度時間がかかるのを覚悟して、様々なメッシュサイズのフィルターを試作してみた(図 2)。その結果、意外にも早い段階で 5 μm 以下のメッシュサイズの焼結フィルターで効果が出ることがわかった。そこで閉塞問題を報告してきた研究室すべてに、図 2 のようなフィルター付き延長管の導入を勧めた。現状ではトランスファー時間は 1.5 - 2 倍程度長くなるものの、フィルターのメッシュを 2 μm まで細かくすると、ほとんど装置で閉塞の問題が改善されている。

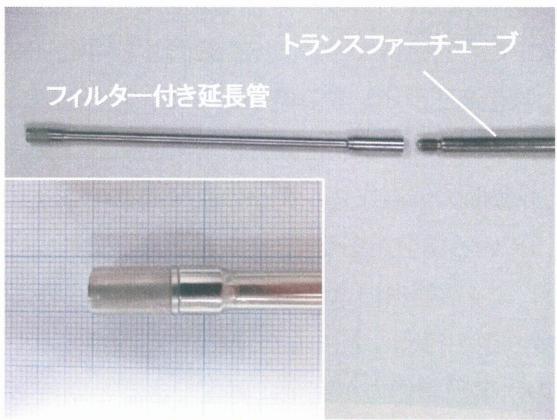


図 2 トランスファーチューブに取り付けた金属焼結フィルター付き延長管の試作品。挿入図：フィルター部の拡大図。

フィルターによって止められた固体水素は、トランスファーチューブを抜く際に、一部大気中へ放出すると考えられるが、多くは小分け容器内に残存することになる。この水素を除去するために、小分け容器を順次定期的に室温までウォームアップした。

4.3. ヘリウムガス回収系からの水素除去

§4-1 や §4-2 の対策では、液化システムの貯槽や実験装置への固体水素混入を一時的に阻止できるものの、片平地区のヘリウム回収系全体の水素量を減らす根本的な対策にはなっていない。特に最近では定期的に冷却している装置が学内で増えていることより、将来的には回収系の水素濃度が今以上に増加し、いずれは液化ラインの低温フィルターも短時間で破過する可能性も大いにある。そこで、現在、回収ヘリウムガス中の水素を直接的に取り去る室温動作型の水素吸着器の導入を検討中である。

5. 現状とまとめ

片平地区で平成 24 年度末より顕著となった、固体水素の閉塞問題への対策として、平成 25 年度 4 月以降、液化運転前の液化ラインのクリーニング (§4.1)、金属焼結フィルターによる固体水素除去と小分け容器の定期的クリーニング (§4.2) を行ってきた。フィルターの効果はすぐに現れ、試験後本格的に導入した 6 月より当センター内の装置の閉塞問題はほとんど発生しなくなった。9 月の段階で片平地区の研

究室から閉塞が起きたという報告も受けていない。液化ラインのクリーニングによる貯槽ヘリウム純化も順調に進んでいる。当センター所有のヘリウム小分け容器に直接装置を挿入するタイプのフロー式クライオスタットを用いて 8 月に行った冷却実験では、それまで 2 K 以下にすると 1 日で閉塞していたニードルバルブが問題なく調節できるようになった。9 月に VTI 付きクライオスタットへ金属焼結フィルターなしで液体ヘリウムトランスファーし実験を行ったが、ヘリウムフローをさせながら 2 K 以下の温度を閉塞なしに長時間保つことに成功している。よってこの問題は現在収束に向かいつつあると認識してよい。今後、回収系での水素濃度の経過観察、およびこれをさらに下げるための方策を実行したい。

謝辞

今回の閉塞問題への解決には、ヘリウムを液化する現場と実験で使う現場の間での綿密な連携が不可欠であった。液化運転の工夫や小分け容器のクリーニング、研究室別の細かい対応と情報収集は、本センター技術職員である丹野伸也、細倉和則、緒方亜里各氏によって行われた。金属焼結フィルターの試作と実験へのフィードバックは、金属材料研究所佐々木研究室（低温電子物性部門）、渡辺好治 WPI 技術職員、当センター中村慎太郎助教の協力によるものである。その他、片平地区各研究室のユーザーの方々には情報提供に協力いただいた。ここに感謝します。

参考文献

- [1] 木村一郎, 北陸先端科学技術大学院大学技術サービス部業務報告集 : 平成 22 年度, p63.
- [2] 戸田 亮, 第 18 会分子科学研究所技術研究会 (2012 年 3 月 8 日) 要旨集.
- [3] 西崎 修司, 平成 24 年度愛媛大学総合技術研究会 (2013 年 3 月 7 日 - 8 日) 報告書.