低 温 材 料

堀 内 健 文

(株)神戸製鋼所 浅田基礎研究所 神戸市灘区五毛字丸山 53-3

(1977年 4 月26日 受理)

Structural Materials for Cryogenic Uses

Takefumi HORIUCHI

Asada Fundamental Research Lab. Kobe Steel, Ltd.
53-3, Maruyama, Gomo, Nada-Ku, Kobe-shi

(Received April 26, 1977)

Synopsis :

Mechanical and physical properties of candidate structural materials for cryogenic service are described, and commented on an appropriate selection of materials.

On selecting materials, many factors are taken into consideration according as the systems that are compatible with the intended usage.

This article, therefore covers the criteria on allowable stress for materials, the evaluation method on fracture toughness of ductile materials, the weld strength of Austenite stainless steel (SUS 304, SUS 316) and the stress induced magnetization on these materials.

The joint efficiencies of Aluminium alloy 5083 welded by filler metal 5183 are also included.

As for thermal properties, average thermal conductivities of several kinds of Fiber Reinforced Plastics (FRP) utilized for support system are described and suggested on a combined use of carbon FRP and glass FRP for high strength structure with low heat input.

1. 低温材料

低温材料と呼ばれているものに、大別して2種類考えられる。一つは、低温専用あるいは低温ほど、その材料特性が発揮されるものであり、意図的に開発されたものである。液化天然ガス (LNG) 用輸送船、貯蔵タンクなどに用いられる9% Ni 鋼などは、その代表的なものである。この場合、需要量の多いことが特長であって、したがって、低コスト材であることが、まず材料選定の重要なウェイトを占めているとともに、大型溶接構造物材料として、溶接性、低温靱性などの諸特性とのバランスも常に考慮され、現在でもこの分野において、多くの研究開発がなされている¹⁾。

他の一つは、本来、低温用として開発されたもので

はないが、その低温特性が使用目的に支障なきため、あるいは都合良きため、低温材料…すなわち、低温で使える材料として分類されているものである。これらには、Al 合金、Cu 合金、Ni 合金、オーステナイト系ステンレス鋼など、低温脆性を起こさない面心立方格子の合金、およびテフロン、マイラー、エポキシ系樹脂など一部の有機材などが含まれる。

さきごろ(昭和51年7月30日)、一般高圧ガス保安規則の一部改正において、 -253°C 、 -268°C 以上で使用し得る材料の種類が掲示されたが、オーステナイト系ステンレス鋼においては、 -253°C 以上では SUS 304, SUS 316, -268°C 以上で使用されるものとして、SUS 304L, SUS 316L, 銅合金では、タフピッチ銅、リン脱酸銅(板、条では1種に限る)、無酸素銅、

黄銅(JIS H 3426 1種棒のみ可), パイプでは, リン脱酸銅, 無酸素銅で, いずれも継目無管であること, Al 合金では, 棒材として, 純アルミ (1050, 1070), Al-Mg 合金 (5052, 5083), Al-Mn合金 (3003, 3203), 管材としては, 上記以外に, Al-Mg 合金 (5154), 型材としては, Al-Mn 合金 (3003, 3203), Al-Mg 合金 (5052, 5083), 以上の指定がなされている。

本稿では, これら低温材料, 特に構造材として使える材料とは, どのような機械的, 物理的性質を有するものかを眺めてみることにする。上記以外の低温材料として, 断熱材, 電磁気材料など, 多くの材料が目的に応じて使用されるが, これらについては, 本シリーズの他の解説を参考にされたい。

2. 機械的性質の一般的傾向

低温における耐力, 引張強さの温度依存性は, 金属の場合, 結晶構造と密接に関係している。銅, ニッケル, アルミ合金, オーステナイト系ステンレス鋼のような面心立方格子の結晶構造をもつ金属は, 低温になるほど引張強さは大きく, 耐力の増加割合は少ないのが一般的である。

伸び, 絞り, は, 温度が低下するにしたがい, やや増加を示す。高強度材 (SUS 301) では, 液体窒素温度以下でやや低下する傾向がある。

体心立方格子の結晶構造をもつフェライト系の鉄鋼材料や高融点金属 (W, Mo, Nb, V など) においては低温程引張強さ, および降伏強さの増加が著しい。特に引張強さと降伏強さとの差が低温になるほど小さくなり, 伸び, 絞りが 0 となる。いわゆる低温脆性を示すようになる。

稠密六方格子系 (Mg, Sn, Zn など) のうち, 軸比 (c/a) の小さいチタンは, 面心立方格子系と体心立方格子系の中間的性格を示し, 耐力, 引張強さはともに低温になると大きく増加するが, 耐力比 (耐力/引張強さ) はほとんど変化しないのが特長である。

非金属材料のうち, 繊維強化樹脂 (FRP) は, 繊維長さ, 製造方法によって, 強度レベルはバラツキが大きい, 破断強さは低温度でわずかに大きくなるもの (ガラス繊維強化樹脂) と, やや小さくなるもの (炭素繊維強化樹脂) とに分れる²⁾。

これら複合材の引張破断は一気に生ぜず, 繊維の束が異なった位置で, 順次切断されてゆく。

また, 繊維自体の引張強さに対して, 繊維と樹脂間の層間せん断強さが引張強さの約 1/100 と小さく, 曲

げ, ねじりなどのくり返し応力が作用する荷重下での使用は, 敬遠する方が望ましい。

複合材料は比強度が大きく, 後述するように断熱性能が良いので, 低温容器材, 断熱支持材としての用途が期待されているが, 材料の寸法効果, 素材自体の不均質性などに起因して, 機械的性質は, 金属材料に比べてかなりバラツキが大きいことに注意し, できるだけ安全率を大きくとるように設計すべきであろう。

3. 材料の許容応力と機器設計基準

簡単な実験装置を手作りされる場合, 配管, フランジ等の寸法, 肉厚を, JIS 規格をひもときながら設計, 製作され, 実際に稼動してみれば, 別に異常も見られず, 機器設計, 材料選択など大したことはないぞ, と自信を得られた経験をお持ちの方があるやと思われる。それにはそれなりの根拠が考えられる。

まず, 材料については, 設計温度および使用温度における許容応力が定められていることである。例えば高圧ガス法規の特定設備設計において

- ①鉄鋼材料では, 設計温度における引張強さの 1/4 の値と, 常温におけるそれとの比較において小さい方の値をとること。(铸铁, 铸鍛鋼, ボルト用鋼材では, 最小降伏点, または 0.2%耐力)
- ②非鉄金属では, 上記引張強さ以外に最小降伏点, または 0.2%耐力の 2/3 のいずれか小さい方の値, がそれぞれ許容応力として与えられている。
- ③溶接部については, 母材の許容応力にさらに溶接継手の継手効率を考慮に入れる。例えば, 隅肉せん断応力が働く時は, 母材の許容応力の 1/2 以下にする。

ただ, この安全率の決め方にも, 荷重の種類によって変わってくる。衝撃的な重力荷重の場合は, さらに大きな安全率を見越す必要がある。

その他, 曲げ, せん断, 圧縮, 許容応力についても応力の基準はすべて許容引張応力に置かれている。外国例では, NASA における液体水素タンク設計の許容応力の定め方は, 21°C (70°F) でのその材料の最小降伏点の 1/2 以下であるべきとしている。

次に, 極低温機器には溶接部を含むことが多いが, これらの溶接構造物には, 母材も含めて各種の欠陥が皆無であるということは, まずない。これらの欠陥に不幸にして各種応力要因が重畳して作用すれば, 亀裂の発生とともに伝播して, 事故につながる危険性がある。そこで, 欠陥を人為的に導入した切欠試験片を用

いての各種材料試験データに基づいて、許容し得る欠陥の大きさととの関連において、材料の許容応力を決める方法がある。

これは、破壊力学に立脚して、破壊靱性値 K_{Ic} ($=\sigma \sqrt{\pi c}$: σ : 応力, c : 停止亀裂長さ) が温度により規定されていることを用い、停止亀裂長さ c を仮定して、許容される応力レベルを決める方法である。この方法は、そもそも造船、原子力压力容器、天然ガスパイプラインなどに対して、脆性破壊の発生、停止特性を基準にして鋼板の性能を規定するためのものであるが、大型の極低温構造物に対しても信頼性を高める上において今後十分検討されるべき課題であろう。

そこで、実際の機器設計における材料の許容応力は機械的性質の一般的傾向の項でも述べたように、低温では材料の引張強さ、降伏点とも大きくなるので、常温における許容応力値で設計すれば良いことになる。

ただし、溶接継手部を有する場合は、継手効率の温度依存性を考慮する必要がある、後述する。

次に、低温で問題になる脆性破壊 (Brittle Fracture) について簡単にふれておく。脆性破壊とは、材料もしくは構造物全体にわたって、材料の通常の降伏点以下の応力で、顕著な残留変形を伴わずに進行する急激な破壊と定義されている³⁾。脆性破壊の発生源となるのは、通常最も高い応力を受けている部分の欠陥である。金属の脆性評価として、V型あるいはU型の鋭い切欠 (応力集中域として) をもつ試験片に衝撃力を与えて試験片に吸収されるエネルギーの大きさから、その程度を判定する方法がとられている。(シャルピー、アイゾット衝撃試験)

このシャルピー衝撃試験は、構造用炭素鋼、低合金鋼など靱性破壊から脆性破壊に移る顕著な温度域をもっている材料の低温靱性評価法として適用できるものであり、高圧ガス取締法においてもこれらの材料に対する最低使用温度を定める上において、この試験に合格することを義務づけている。

しかるに、Al-, Cu-合金、オーステナイト系ステンレス鋼などの靱性材料に対しては、上述の理由からこの試験の意味がなく、評価法としては切欠試験片を用いて引張強さを求め、平滑試験片の降伏強さに対する割合 (切欠降伏比) から、靱性程度を判定するのが一般的である。すなわち、切欠降伏比が1以上のとき、降伏点以下の応力で脆性亀裂の発生、および伝播が生じないことを意味している。

4. 材料各論

4.1 オーステナイト系ステンレス鋼

−268°C まで使用許可されている鉄鋼材料は、18Cr-8Ni 系の SUS 304L, SUS 316L (2~3Mo入り) 2種類のオーステナイト系ステンレス鋼のみである。

L材は、成分的に Carbon 量を 0.03% 以下 (通常 0.08%以下) におさえ、溶接による粒界への炭化物析出を少なくすることによって、腐食しやすい環境にも耐えるとともに、クリープ抵抗を高めたものであるが、低温においても衝撃値の低下が少なく、低温靱性が優れている。

しかし、これらのステンレス鋼の Md 点 (加工によって強磁性体であるマルテンサイト相が誘起される最低温度) は、常温以上にあるため、冷間加工を受けたリ、低温で歪が生じると一部マルテンサイトに変態し、靱性の劣化とともに非磁性体でなくなってくる。

図1は、SUS 304, SUS 316 の溶接棒として用いられる Y 308, Y 316 について、77K, 4.2K で引張歪を受けたときに生ずる磁化の大きさを示した⁴⁾ ものだが、Y 319 が歪に対して、より安定していることが知れよう。無歪状態においても、すでに磁化が生じているのは、溶接棒には溶接後の冷却過程での割れ防止のために若干のフェライトを含ませているためであり、18-8ステンレスでも、少なくとも溶接部は強磁性体であることに注意しておこう。

図1 ステンレス溶接棒の磁化の大きさに与える引張歪の影響

図 2 溶接継手効率の温度依存性

それは、超電導マグネットを溶接構造ステンレス製クライオスタットの中で磁場掃引する場合、磁気ヒステレシスによる発熱がいく分生ずることを意味しており、大型マグネットでは問題にされていることである⁹⁾。SUS 304, SUS 316 溶接継手部の機械的性質は、図 2 にも示すように、低温になるにしたがい継手効率が向上し、設計上、安全さが増してくる⁹⁾。-L 材についてのデータは見当たらないが、より better であろうと思われる。4.2 K における疲労については、系統だった試験が行なわれていないため、一般的傾向はつかめないが、SUS 304 においてスキンプラス材が焼鈍材より 10^6 cycle 以下で疲労強度高く、低歪のときは -196°C において、 20°C のときの 2 倍の疲労限を有するとの報告がある⁷⁾。

表 1 -268°C まで使用可能なアルミニウムおよびアルミニウム合金

種別	成分	板及び条	棒及び線	継目無管	押出形材	用途
1050	99.5%	○	○	○		導電材 フィン材 溶接線
1070	純アルミ 99.7%	○	○	○		
1080	99.8%	○				
3003	1.0~1.5Mn	○	○	○	○	デコラ材 フィン材
3203	1.0~1.5Mn	○	○	○	○	
5005	0.5~1.1Mg	○				車輛、建築用
5052	2.2~2.8Mg	○	○	○	○	船舶、車輛 食品缶のエンド材
5083	4.0~4.9Mg	○	○	○	○	船舶、陸上構造材
5154	3.1~3.9Mg	○		○		5052 と同様 溶接線

4.2 アルミニウムおよびアルミニウム合金

銅合金などと同様、多くのアルミニウム合金は低温脆性を示さない。したがって、アルミニウム合金の材料選択にあたって、設計される機器の大きさ、構造に見合って、成型加工性、強度レベル、溶接性、押出性、入手可能な板幅、厚みなどを考慮に入れる。

表 1 は、 -268°C まで使用可能なアルミニウムおよびアルミニウム合金である。強度レベルを重視するとき高強度材の常として、靱性の劣化程度に注意しておかねばならない。図 3 は、各種アルミ合金の耐力と切欠耐力比（切欠引張強さ／平滑試験片耐力）を示したものであるが、Al-Cu 系 (2,000 シリーズ)、Al-Zn-Mg 系 (7,000 シリーズ) は耐力値は大きい、やや切欠耐力比に劣ることが知れよう。LNG タンクに優れている Al-Mg 系 (5,000 シリーズ) は、耐力と靱性にバランスのとれた合金である。

アルミニウム合金で、使用上、特に真空機器の製作において注意すべきことは、溶接性と out gas である。

溶接部は、結晶粒の粗大化、ならびに析出物の存在による靱性の劣化、また、溶接施行技術レベルに応じ、欠陥が発生しやすい個所であり、耐圧、気密性能に決定的な影響を与える。溶接継手において、継手部の強度が母材強度に比べて、どんな割合になるかを示す継手効率は、溶接構造物設計において重要であるが

低温の場合のデータは少ない。

図 4 は、5083 合金の溶接部の継手効率の温度依存性を示したものである⁹⁾。液体窒素温度領域までは、継手効率 90% 以上示すが、 -269°C では、80% 程度まで劣化する。この傾向は、6 mm までの板厚にはほとんど依存しないといえる。

アルミニウムからの out gas は、その大部分が H_2 gas であるため、液体窒素トラップによる凝縮効果は期待できない。したがって、真空機器に用いる場合、十分に時間をかけてベーキング

図 3 種々のアルミニウム合金の 4.2K における切欠耐力比と耐力との関係¹²⁾

図 4 5083合金溶接部の継手効率の温度依存性

を行ない、表面極薄酸化皮膜ならびにマトリックスから脱ガスを計るようにする。

4.3 銅および銅合金

実験室用のクライオスタット、機械部品などには黄銅 (Cu-28～45 Zn)をはじめとして、リン青銅 (Cu-5

Sn-0.2P)、キュプロニッケル (Cu-10～30Ni)、洋銀 (Cu-20Ni-20～15Zn) など数多くの銅合金が使われる。いずれも、面心立方の結晶構造を有しているので、低温脆性の心配がない上に、成形加工、ろう接がいずれも容易に行える。

これら銅合金の低温での熱的、機械的性質は、アル

表 2 黄 銅 の 種 類

JIS 規格番号	名 称	成 分								備 考
H3422 (-80℃)	快 削 黄 銅 1 種	Cu		Pb		Fe+Sn		Zn		ボルト， ナット， バルブ (展延性切削性)
		59～63		1.5～3.7		1.3以下		Bal.		
(-40℃)	2 種	56.5～61.5		1.5～3.7		1.5以下		"		
H3223 (-80℃)	鑄 造 用 黄 銅 1 種	Cu		Pb		Fe+Sn		Zn		弁 機 械 部 品 (熱間鑄造性)
		58.0～62.0		0.1～1.0		0.8以下		Bal		
(-40℃)	2 種	57.6～61.0		0.5～2.5		1.3以下		"		
H3424 (-196℃)	ネーバル黄銅 1 種	Cu		Sn		Pe+Pb		Zn		船 舶 用 部 品 シ ャ フ ト (耐海水性)
		61.0～64.0		0.7～1.5		0.8以下		Bal.		
		59.0～62.0		0.5～1.0		1.0以下		"		
H3425	高 力 黄 銅 1 種	Cu	Al	Fe	Mn	Sn	Pb	Zn	船 舶 用 ブ ロ ー ー ボ ン プ 軸 (高強度耐食性)	
		56.0 ～61.0	0.2～1.0	0.1～1.0	0.3～1.5	1.0以下	0.8以下	Bal.		
		56.0 ～60.0	0.2～2.0	"	0.5～2.5	"	"	"		
		55.0 ～59.0	"	"	0.7～3.0	"	"	"		
H3426 (-268℃)	黄 銅 1 種	Cu		Pb		Fe		Zn		機 械 電 気 部 品 な ど
		68.5～71.5		0.07以下		0.05以下		Bal.		
		63.0～67.0		"		"		"		
(-196℃)	2 種	63.0～67.0		"		"		"		
	3 種	59.0～62.0		0.10～		0.07		"		

ミ合金（非熱処理系）とオーステナイト系ステンレス鋼の大幅中間値をとる。特に、室温より低温の方が伸びが大きくなることが特長の一つである。

黄銅には、表2に示すように、JIS 規格上5種類あり、さらに1~3種に細分されていることに留意しておきたい。

高圧ガス取締法で-268℃まで使用許可されているのは、このうちH3426黄銅棒1種に限られている。

この合金は、Znを32.5wt%以下におさえられていて全温度域において、 α -単相の安定材のため、ろう接、焼鈍などの加熱によっても組織変態、析出などの材質的变化を生せず、したがって脆化傾向がみられない。

実験室で黄銅（一般に真鍮という）を何気なく使うと、大抵の場合、切削性の良好な快削黄銅（H3422）であることが多い。

この合金には切削性を良好にするため、Pbを固溶限以上に添加し、マトリックス内に微細に分散させている。したがって、7.2K以下でこの材料が使用されると、Pbの超電導遷移に伴う反磁性の影響を受けたり、薄肉パイプとして銀ロウ付けなどに用いると、Pb欠落によるピンホールを生じ易いなど、種々のトラブルの因となるので、よく材料を吟味して使用せねばならない。

5. 材料の物理的性質

5.1 熱伝導率

極低温機器の設計、製作は、熱との冷たい戦いといっても過言ではない。クライオスタット容器材はもちろん、超電導マグネットのサポート材、超電導回転機のトルクチューブサポート法、熱交換器の流れ方向の遮熱法、蓄冷器の断熱法、超電導線安定化のための被覆材など設計者の頭を痛める課題が多い。

図5は、極低温で使用頻度の高い材料について、熱伝導度の温度依存性をまとめたものである。電気の不良導体であるダイヤモンド、水晶は、低温になると銅、アルミに匹敵するほどの良熱伝導体であり、電気絶縁物と同時になめらかな温度分布を得たいときには貴重である。

一方、Teflon, Nylon などの高分子有機化合物は、断熱性能に優れ、これらに強度向上のためにガラス繊維を複合させた、いわゆる Fibre Reinforced Plastics (FRP) は、断熱支持体として欠かせないものである。

断熱支持体は、通常、高温部と低温部を連結するも

図5 各種材料の低温度における熱伝導度

のだが、この支持体を通しての熱侵入量は、これら両端の温度の平均熱伝導度を用いて計算するのが便利である。

図6に、いくつかの断熱支持材について測定した著

a) 低熱伝導材の平均熱伝導度

図6 低温度における低熱伝導材の平均熱伝導度

b) 供試材—繊維強化樹脂

繊維強化樹脂名	供試材記号	強化材	マトリックス樹脂	成形方法	備考
ガラス繊維強化樹脂	GFRP-P	ガラス繊維，長尺 75 vol%	ポリエステル+ エポキシ	一方向連続引抜成形	商品名“ポリグラス”（クラレ）
	GFRP-N	ガラス繊維，長尺 70 vol%	エポキシ	一方向連続引抜成形	—
	GFRP-K	ガラス繊維，短尺 70 vol%	ポリイミド	圧縮成形	商品名“KINEL 5504” （仏，ローヌプーラン社）
炭素繊維強化樹脂	CFRP-T	炭素繊維，長尺 60 vol%	エポキシ	一方向圧縮成形	ポリアクリロニトリル系黒鉛質繊維
	CFRP-N	炭素繊維，長尺 60 vol%	ポリエステル	一方向連続引抜成形	特殊ビッチ系炭素質繊維
P R D繊維強化樹脂	PFRP	P R D繊維，長尺 60 vol%	エポキシ	一方向連続引抜成形	アロマトニックナイロン繊維・商品名 “Kevlar Composite”（米，デュボン社）

図 6 低温度における低熱伝導材の平均熱伝導度

者らのデータを掲げておく⁹⁾。

金属材料では，チタン合金が最も断熱性能に優れている。SUS 材では，合金元素の比重和の大なるほど，熱伝導率は小さくなる傾向があり，SUS 304 より SUS 316 の方が平均熱伝導率 ($\bar{K}$) は小さい。

非金属材料の中で，CFRP（炭素繊維強化プラスチック）は，興味ある挙動を示す。すなわち，77～300 K では比較的大きい K を有しているが，4.2～77 K にいたって，GFRP（ガラス繊維強化プラスチック）に比べて 1/2 以下に減少する。

これらの性質を上手に使いこなす工夫によって，極低温機器の効率が，さらに進むのではなかろうか。

5.2 熱収縮

高温機器設計の場合と同様，極低温機器においても熱収縮に対する考慮は欠くことができない。

図 7 各種材料の低温度における熱収縮曲線

図 7 は，低温機器によく使われる材料の熱収縮曲線である。極低温機器においては，金属接合部が低温にさらされていることも多く，その溶接継手部は成分，組織が母材と異なっていることから，熱収縮に伴う熱応力を受け易い上に，溶接部の靱性は劣化している点に留意しなければならない。

ステンレス鋼と銅材は，熱収縮に大きな差がなく，異種金属接合の組み合わせとしては望ましいが，硬ロ

図 8 各種材料の低温度における比熱

ウ材はやや熱収縮が大きいので、そのロウ接強度を考慮に入れ、ロウ厚みは厚すぎないように注意せねばならない。

ステンレス鋼と軟鋼とは、熱収縮量に大きな差があるので、熱収縮の吸収手段（例えばベローを介す、曲部をつけるなど）を講じておくことが望ましい。

一般に、非金属材料は、金属材料に比べて熱収縮が大きいために、マグネットボビン材、スパーサ、コイル含浸、断熱支持材などに使用のときは、金属粉などで熱収縮量を調節する場合もある。

最後に、物性定数として重要な比熱について、使用頻度が高く、かつ興味深い材料のデータを掲げておく（図8）。

同じオーステナイト系ステンレス鋼でも、低温になると成分差の影響が顕著になる。特に、Ni/Crが大なるほど比熱は大きく、50 K以下では、各元素の比熱よりかなり大きくなる¹⁰⁾。

剛性率、電気伝導度、ならびに有機材料については紙面の都合上割愛したが、他の文献¹¹⁾を参考にされたい。

6. む す び

極低温機器、装置の構成エレメントとして、高圧容器、配管を含むものが多く、直接、間接、高圧ガス取締法に準拠して、材料選択、機器設計されているケースが多いと思う。

今回、高圧ガス取締法に新しく、最低使用温度-268°Cまで使用可能な金属材料が設定されたのに基づき、それらの材料の機械的、物理的性質について、他の低温材料との比較の上において解説を行ってきた。

材料はハサミと同じく、使い方で低温機器の信頼性、

経済性が左右される。

材料選択にあたって、機械的、物理的性質のみならず、市場性、コストなどの経済的要因のウェイトも大きく、その意味で極力、市販材料の中から、より低温適性のある材料発掘を心がけるべきであろう。

一方、高強度材、異種金属継手、低温疲労など、まだまだ材料発展されねばならない問題も多い。本稿が低温分野で活躍される材料専門外の方々に、低温材料について何か少しでもヒントになることがあれば、筆者の望外の喜びである。

参 考 文 献

- 1) 海田, 高野, 西見, 秋山: 神鋼技報22-2 (1972) 29
- 2) 堀内, 川手: 神鋼技報 25-4 (1975) 84
- 3) ノヴィコフ他: 低温度における構造用材料の機械的試験法 (1974)
- 4) 堀内, 川手, 園井: 第16回低温工学研究発表会 (1976)
- 5) D. C. Larbalestier, and H. W. King: Cryogenics 10 (1970) 410
- 6) 堀内, 川手, 園井: 第16回低温工学研究発表会 (1976)
- 7) Alleaume, Frondeville: Ad. in Cryo. Eng. 13 (1967) 309
- 8) 堀内, 園井: 第13回低温工学研究発表会 (1974)
- 9) 堀内, 川手: 神鋼技報 25-4 (1975) 84
- 10) J. M. Corsan and N. I. Mitchem: Proceeding ICEC 6 (1976)
- 11) 低温材料の選択と加工技術: 第3回講習会テキスト (1975) 低温工学協会発表
- 12) J. G. Kaufman and E. T. Wanderer: Adv. in Cryo. Eng. 16 (1970) 27