低温材料および断熱材*

石川 正治**・鳥居 晃**

は し が き

近年低温技術の進歩は著しく、大量のガスの輸送に低温液化方式がとられるようになり、液化ガスの種類もますます低沸点側へ拡大される傾向にある。

これらの低温液化ガスの装置の設計に際しては、安全性および経済性を十分考慮して、使用する低温液化ガスに最適の材料および断熱法を選定することが肝要である。

以下これまでに実用化されている主なる低温材料および断熱法について概説する。

1. 低温用金属材料

低温構造物用材料として最も問題となるのは低温脆性であって、このほかに溶接性、加工性および耐食性がよく、かつ材料費が低廉なことが必要とされる。

低温脆性といわれる性質は、温度の低下に従って、次第に材料がその延性を消失し、脆化する性質をいうのである。このような低温で脆くなる性質は、その結晶構造

に大いに関係があり、一般に体心立方格子（鉄、炭素鋼、フェライト系鋼など）、稠密六方格子（マグネシウム、亜鉛など）は低温において脆性を示し、面心立方格子（オーステナイト系鋼、アルミニウム、銅、ニッケルなど）は脆性を示さないで、低温ではかえって衝撃値を増す傾向さえみられる。

したがって、低温脆性のみを考慮すればもちろん面心立方格子のオーステナイト系ステンレス鋼や、アルミニウム合金、銅合金などがもっともすぐれた低温用金属材料といえるが、その使用温度によっては、強度、加工性、溶接性などですぐれており、十分な靱性を持つ、低価格なフェライト系鋼が使用されることが多い。表1に常圧下における各種液化ガスの液化温度と一般に使用される金属材料との関係を参考のために示す。

耐食性については、一般に低温になるほど腐食作用は小になるので、低温時の耐食性はあまり問題にならないが、低温構造物が常温になることを考慮して、特に LPG、LNG などの装置では硫化物の不純物に対する耐食性を検討する必要がある。

2. 代表的低温用金属材料の特性

2.1 フェライト系鋼

低温用鋼材の規格としては、アメリカの ASTM, A300 の規格がよく用いられる。この規格はそれぞれの鋼種ごとに定められた試験温度での 5mmU 型ノッチまたはキイホールノッチの衝撃値が 2.07kg・M 以上あればよいことになっている。わが国では日本溶接協会規格、WES-136「低温構造用鋼板判定基準」が用いられている。

アルミキルド鋼は Si 脱酸キルド鋼の Al の添加量をやや増し、結晶の微細化と Al による窒素の安定化により、低温での靱性を向上させた鋼である。焼入れ、焼もどしを行ない、切欠靱性を高度に改善したものもある。

アルミキルド鋼は高価な Ni を含有しないので、安価であり、加工性および溶接性がよいため LPG などの容器用材料として後述の調質高張力鋼とともによく使用されている。

調質高張力鋼は主として Ni, Cr, Mo, V の低合金鋼である。引張強さおよび降伏比が大であるため、大型圧

表1 各種ガスの沸点と低温用金属材料

ガス名	沸点 [°C]	低温用金属材料	
アンモニア	NH ₃	-33.4	アルミキルド鋼
プロパン	C ₃ H ₈	-42.1	調質高張力鋼
プロピレン	C ₃ H ₆	-47.7	(-50°C)
硫化水素	H ₂ S	-59.7	2.5% Ni 鋼 (-60°C)
二酸化炭素	CO ₂	-78.5	
アセチレン	C ₂ H ₂	-84.0	3.5% Ni 鋼
エタン	C ₂ H ₆	-88.6	(-100°C)
エチレン	C ₂ H ₄	-103.5	
メタン	CH ₄	-161.5	
酸素	O ₂	-183.0	
アルゴン	A	-185.8	
フッ素	F ₂	-187.9	
一酸化炭素	CO	-191.5	9% Ni 鋼
窒素	N ₂	-195.8	(-196°C)
水素	H ₂	-252.8	オーステナイトステンレス鋼
ヘリウム	He	-268.9	鋼、アルミニウムおよびその合金

* 昭和42年5月24日受理

** Masaharu Ishikawa and Akira Torii 日本化学機械製造(株)

力容器用材料として適当な鋼種である。一般に低温での切欠靱性が良好であるので、日本溶接協会の低温構造用鋼板の認定を受けているものが多く、高圧ガス取締法でも低温脆性を起こさない鋼として認定しているように、LPG など -50°C 前後までの使用条件のところによく使用されている。炭酸ガスの沸点は -78.5°C であるが、一般に低温貯蔵は $15\sim 20\text{ kg/cm}^2$ で行なわれているので、使用温度は -20°C 前後であるから、これらの鋼種が使用されている。

アメリカではこの種の鋼種は、ASTM の低温用鋼の規格に入っていないが、わが国と同様によく使用されている。

2.5% Ni 鋼および 3.5% Ni 鋼はそれぞれ -60°C 、 -100°C の最低使用温度で用いることができる。

鋼中の Ni 量が増すと、一般に遷移温度は低下し、切欠靱性が向上する。また C 量が減少すると遷移温度が低下する。これらの鋼は低炭素 Ni 合金鋼であって、焼ならしあるいは焼き入れ、焼きもどしによって、強度と切欠靱性を高めたものである。

9% Ni 鋼は -196°C までの低温に使用できる高張力鋼として新たに開発され、1950 年頃よりアメリカで実用化され、一躍注目されるようになった。わが国でも数年前より試作が開始され、加工技術、溶接工作法の研究が行なわれ、大型の液化酸素の貯槽に使用されている。

従来は -196°C までの低温に使用できる金属材料はオーステナイト系ステンレス鋼、アルミニウム合金、銅合金に限られていたが、9% Ni 鋼はこれらの材料と比較して、下記のような特徴を有し、後述するアルミニウム合金、5083 材とともに、LNG、液化酸素などの大型貯槽用材料として最適な材料といえる。

9% Ni 鋼の特徴

1. 引張強さおよび降伏比がきわめて大であるから、板厚を非常に薄くすることができる。
2. 材料費が低廉である。設計強度を考慮した場合、材料費はオーステナイト系ステンレス鋼の 1/2 になるといわれている。
3. 加工性がよい。ガス切断が行なえるので、特に現地工事などで有利である。
4. 溶接性がかなりよい。溶接は被覆棒による電弧溶接が普通であるが、MIG 溶接も行なえる。
5. 溶接後の熱処理が不要である。当初は ASME の規格では溶接後の熱処理が必要であったが、その後改正されて、現在では溶接後の熱処理は不要となった。

鋼材の熱処理としては 900°C と 790°C の 2 段階焼きならし後、 $570\sim 610^{\circ}\text{C}$ 焼きもどし処理 (NNT) と 800°C 焼き入れ、 $570\sim 610^{\circ}\text{C}$ 焼きもどし処理 (QT) の二つの方法がある。

図1 各ニッケル合金鋼の低温のシャルピー面撃値

図2 18-8 ステンレス鋼低温シャルピー試験結果
(川畑・栗瀬による)

2・2 オーステナイト系ステンレス鋼

オーステナイト系ステンレス鋼は結晶構造が面心立方格子のため、低温脆性が認められないので、液化ヘリウムや液化水素などのように絶対零度に近いものにも使用される。アルミニウムや銅に比べ、強度、靱性、溶接性がよいので、小型から中型の超低温容器に最もよく使用されている。

一般に使用される鋼種は JIS 記号で、SUS 27, SUS 28, SUS 32, SUS 33 などである。本鋼材はいずれも焼きなまし材であり、図 2 に示すごとく低温で良好な靱性を有するが、溶着金属については溶接棒の選定や熱処理の方法が不適當であると、低温における靱性が著しく低下することがある。低温用の場合、フェライト量の少ない溶接棒が望ましいが、溶接時の高温割れの防止のため、フェライトを数%含むものが使用されている。自動溶接にユニオンメルトを使用する場合、溶剤の選定をあやまってはならない。加工および溶接後の熱処理は 1050°C 程度で行なうことが望ましく、 $650\sim 930^{\circ}\text{C}$ の中間温度は避けるべきである。

オーステナイト系ステンレス鋼は低温強度の外に、下記のような長所と短所がある。①熱伝導率が小であるから、配管、サポートなどに使用すると、これらからの熱伝導が少ないので、全体の断熱性能をよくすることが容

易である。②耐食性が他の低温用金属材料に比し、もっともよく、スケールの発生がないので、不純物を極度にきらいミサイル燃料用装置などにも使用される。③線膨張係数が大であるから、低温時の収縮による応力避ける設計を行なう必要がある。④オーステナイト系ステンレス鋼ではないが、ハステロイ、インコロイ 700 などの超合金と呼ばれるものが、強度と熱伝導率との関係から、熱伝導を極度にきらいサポートに使用されることがある。

2・3 アルミニウムおよびその合金

アルミニウムはその結晶構造から低温脆性を示さず、比重が小であり、加工性がよく、熱伝導率が良いので、低温液化ガスの熱交換器用材料としてよく使用されてきたが、低温液化ガス貯槽用材料としては強度、溶接方法、熱伝導率などの点からあまり使用されなかった。しかしイナートガスアーク溶接法の採用により、溶接も容易となり、強度の点でも Al-Mg 系 5083 材など強度が大きく、非熱処理性のものが製造されるに及んで、低温用のみならず、軽量を主眼とした構造用材料としても使用されるようになった。またパイプやサポートからの熱伝導を少なくするためのアルミニウム-オーステナイト系ステンレス鋼の一体継手も開発されている。

高圧ガス取締法でも液化酸素、LNG などの超低温容器用材料として、オーステナイト系ステンレス鋼とともに、アルミニウム合金を認めている。アルミニウム合金の許容応力は材料の引張強さと耐力の和の 1/5 または耐力の 2/3 のいずれか小さいものに規定されており、溶接部の放射線検査は軽金属協会が定められたアルミニウム合金独自の基準によることになっている。なお溶接構造物では軟質材の引張強さおよび耐力を使用しなくてはならない。

アルミニウム合金は比重の小さい点から可搬式容器やタンクローリーに、またコストの面では、9% Ni 鋼とともに、LNG タンカーや大型貯槽に使用される。

2・4 銅および銅合金

銅は常温加工性がよく、低温脆性を起こさないで、液化酸素の貯槽用材料としても使用されていたが、貯槽の大型化および使用圧力の上昇などにより、強度および溶接性の点から、現在ではオーステナイト系ステンレス鋼が主に使用されており、貯槽用材料としてはほとんど使用されていない。

銅および銅合金は常温加工性、铸造性、熱伝導率等の点から、研究所用小型容器、貯槽の配管（熱伝導の問題にならない部分）、熱交換器、弁などに使用されている。これらの用途の場合、接合は困難な溶接は行なわれず、銀ロー付けによることが多い。ハンダは低温で脆性を示すので不可である。

3. プラスチック

低温に使用されるプラスチックはテフロン、KEL-F、ファイバーグラスのフィラメント使用の強化プラスチックなどがある。テフロン、KEL-F は低温での靱性がよいので、ガスケット材や断熱支持材などに使用される。

プラスチックは一般に低温では脆くなる性質があるが、ファイバーグラスのフィラメントを使った強化プラスチックは、低温での引張強さ、衝撃抵抗が大であり、熱伝導率が金属に比べきわめて小さいので、構造材や断熱支持材として使用される。

4. 断熱材

低温装置の断熱はその良否によって装置自体の性能が左右されるほど大切なものである。したがって低温断熱に要求される性能は高温装置の断熱、いわゆる保温に比べ非常に厳しいものである。

低温断熱材を選択する諸条件は次の通りである。

1. 熱伝導率が小さいこと。
2. 吸水、透湿性が小さいこと。空気中の水分が凝縮して水びたしや、氷漬になったら断熱性能は著しく低下する。
3. 不燃性ないしは難燃性であること。装置の内容物が低温であっても、内容物が可燃性あるいは支燃性の場合が多く、また周囲が火災の場合、断熱材が燃えると、内容物の急激な膨張による装置の爆発の危険がある。
4. 軽量であること。輸送機器および大型機器に使用するものについて特に必要である。
5. 熱容量が小さいこと。
6. 価格が低廉なこと。材料費のみでなく、施工費を含めて検討する必要がある。
7. 必要な強度があること。特に断熱支持材として使用される場合に重要である。

4・1 常圧断熱法

硅藻土、アスベスト、コルクなどが使われてきたが、最近ではさらに性能がよく使いやすい発泡プラスチックが -50°C 前後までの中型の装置の断熱に使われている。現場発泡が行なえるので、複雑な構造物の断熱の施行が容易となる。

大型の装置の断熱にはパーライトがよく使用される。また断熱支持材としては発泡ガラス、パーライトコンクリートなどが使われている。各種断熱材の熱伝導度を表 2 に示す。

4・2 真空断熱法

真空を利用した断熱方法には高真空断熱、粉末真空断熱および積層真空断熱がある。

表2 各種断熱材の-150°Cまでの熱伝導率

品 名	かさ比重 [g/cc]	熱 伝 導 率 [kcal/m·h·°C]				測 定 者
		-150	-100	-50	0°C	
炭化コルク板	0.144	0.024	0.028	0.032	0.036	Ratcliffe 編
ミネラルウール、合成樹脂接着	0.025	0.015	0.021	0.029	0.038	Cammerer
フォームポリスチレン	0.019	0.013	0.018	0.023	0.031	広 沢
スタイロフォーム	0.033	0.013	0.019	0.025	0.033	広 沢
硬質ウレタンフォーム R11 発泡	0.031	0.013	0.016	0.018	0.019	寺 尾
発泡ガラス	0.170	0.041	0.046	0.050	0.053	Wilkes
フォームラバー (硬質)	0.082	0.016	0.019	0.023	0.027	広 沢
パーライト粒 (常圧) 三井 A	0.068	0.019	0.023	0.028	0.033	寺 尾
静止空気 (伝導のみ)	—	0.010	0.013	0.017	0.021	Hilsenrath 編

表3 各種真空断熱の平均熱伝導度

輻射防止板			断 熱 材		密 度 [g/cm ³]	平均熱伝導度 [×10 ⁻⁴ kcal/m·hr·°C]
材 質	厚さ [mm]	1cm 当たりの枚数	材 質	厚さ [mm]		
—	—	—	シリカエアロゲル	—	0.10	18
—	—	—	シ リ カ	—	0.06	16
—	—	—	パーライト	—	0.06	18
—	—	—	"	—	0.10	16
—	—	—	"	—	0.14	9
銅 片	—	—	シリカエアロゲル	—	0.18	3.3
アルミ箔	0.006	21.5	デキスターペーパー	0.2	0.12	0.52
"	0.013	18.5	"	0.12	0.12	0.45
"	0.013	11.5	ポリスチレンで固めた ガラスファイバー	0.18	0.11	0.6
"	0.013	31.5	ナイロンネット	0.16	0.09	2.0
アルミ蒸着したポリ エスチルフィルム	0.013		デキスターペーパー	0.2	0.06	2.8

注1 両壁温度: 室温 27°C

冷壁 -196°C

注2 真空度: 粉末真空断熱 10⁻¹μ積層真空断熱 10⁻²μ

高真空断熱は断熱材を用いないで、断熱層を10⁻²~10⁻³μに排気する方法で、デュワー瓶がその一例である。真空排気により気体の熱伝導による侵入熱量は下がるが、輻射による侵入熱量を下げるために、壁面をよく研磨して輻射係数を下げる方法と輻射防止板を挿入する方法とがある。高真空断熱は高真空排気および輻射防止の困難さのため、小型の装置にその用途は限られている。

粉末真空断熱は断熱層に粉末を入れることによって、100~10μの真空度で十分よい断熱性能が得られるため、工業用の装置に使用される。粉末にはパーライトが最もよく使用されている。輻射防止のためにはアルミニウムや銅の粉末を混入する方法がある。真空排気には、断熱層に粉末を充填しているので、粉末の脱ガスおよび排気抵抗を十分考慮した排気設計が必要である。

断熱層を真空にするため、容器および外壁の板厚が厚くなるので、あまり大型のものには使用されず概して10

万/程度以下のものに使用される。

積層真空断熱は現在知られている断熱方法の中では最も効率のよい方法である。原理的には輻射防止のために断熱層にアルミニウム箔を多層に入れ、アルミニウム箔の接触防止のためにガラスファイバーペーパーを層間に入れている。真空度は10⁻³~10⁻⁴μに保持する必要があるため、通常ガラスファイバーや金属よりの脱ガスによる真空度の劣化を防止するために、吸着剤が入れられている。この方法は断熱性能がきわめてよいので、液体ヘリウムや液体水素用の超低温装置に用いられる。また、100~300l程度の可搬式液体酸素容器の断熱に、わが国でも用いられている。

液体ヘリウムや液体水素の断熱には前記の真空断熱に液体窒素の中間層やガスシールド板を設けることにより断熱性能を向上させたものも使用されている。

各種真空断熱の熱伝導度を表3に示す。

(特集終わり)