

# 水素社会に対応したバルブについて

吉田幸孝

株式会社宮入バルブ製作所

104-0061 東京都中央区銀座西 1-2

Valves For Hydrogen Society

Yukitaka YOSHIDA

Miyairi Valve Mfg.Co.,Ltd.

1-2, Ginza Nishi, Chuo-ku, Tokyo 104-0061

A valve is necessary for supply of water, sewage, pipe gas, liquefied petroleum gas, gasoline, light oil, and also for fueling industrial plants, whether the state of gas is vapor or liquid. The type and structure of valve varies from one application to another, and valves are roughly categorized into three types: globe valve, gate valve, ball valve, and butterfly valve. If classified by operation method, they are divided into self-operation type and actuator-operation type. Moreover, if classified by purpose, they are divided into stop valve, pressure-reducing valve, safety valve, etc. Although there is especially no classification of valve by the type of fluid, it matters what type of material is to be used for what part of the valve: what type of metal should be used for valve body and what type of material should be used for sealing. In this sense, the specification of hydrogen valve is special. In case of valve for compressed hydrogen, its structure and material is specially designed and selected for brittleness of compressed hydrogen, and in case of valve for liquefied hydrogen, its structure and material is so specially designed and selected that it can be used under cryogenic condition..

## 1. 緒言

京都議定書の発効にともない、2008年には日本の二酸化炭素排出量は1990年の6%以上の削減が義務付けられている。クリーン燃料といわれる天然ガスやDME、メタノール等は炭素を含んだ物質であり、燃焼すれば二酸化炭素を発生する、しかし、水素は燃焼しても水を発生させるのみであり、今後、水素の需要が伸びることは疑いの無いところである。

しかし、ご存知のように水素は分子量の最も小さい物質であり、その移送や貯蔵に他のバルブにない困難が付きまとうことになるため、水素専用のバルブが必要となっている。

以下に、現在、一般家庭や工場の配管設備等で広く使用されているバルブの種類、形式及び構造等の詳細

及び水素バルブの構造等詳細について述べる。

## 2. バルブの種類・形式

バルブは大きく操作方法とディスク（弁体）・シート（弁座）の形式により分類されている。

### 2.1 バルブの操作方式による分類

- 1) 手動弁  
手で開閉操作を行う弁類
- 2) 自動弁  
開閉操作・流量制御等の制御動作を電気、空気圧等で行う弁類で、バルブ内を通過する流体圧や流量等で操作を行う自力式と、操作に外部の電気や空気圧等を必要とする他力式とに分類される。
- 3) 自力式

- ・減圧弁
  - ・背圧弁
  - ・安全弁
  - ・他
- 4) 他力式
- ・電磁弁
  - ・電動弁
  - ・ダイヤフラム式コントロール弁
  - ・空気圧操作式緊急遮断弁
  - ・他

### 2.2 バルブディスク（弁体）・シート（弁座）形状による分類

手動弁を例にディスク（弁体）・シート（弁座）形状による分類を示す。

手動弁と自動弁とでは、弁の開閉等操作方法が異なるがディスク（弁体）・シート（弁座）形状は同一である。

#### 1) グローブ弁

最も汎用的なバルブで、水道の蛇口、LPガス容器の容器弁等に使用されている。

ハンドル等を回す事でステム（弁棒）のネジとボンネット（ふた）部のネジが勘合しており、ハンドルの回転につれてディスク（弁体）が上下する。ディスク（弁体）は平坦で、ステム（弁棒）の下部に接合されている。それを、シート（弁座）に押し付けて閉止させる。

流体抵抗は大きい、ディスク・シート間のゴミ噛みに強く、流体が漏れにくい、確実に閉止する必要のある場所に広く使用されている。構造例を図1に示す。

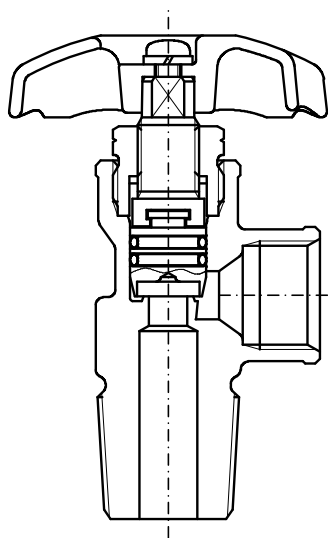


図1 グローブ弁構造例

#### 2) ボール弁

ディスク（弁体）であるボール（球）に流路（孔）を設け、ステム（弁棒）でボール（球）を回転させて閉止する。

90度回転することで開閉し、開閉が容易で流体抵抗が小さいため、開閉操作が多く流量が多い配管、例えば、家庭用ガス栓等に使用されている。構造例を図2に示す。

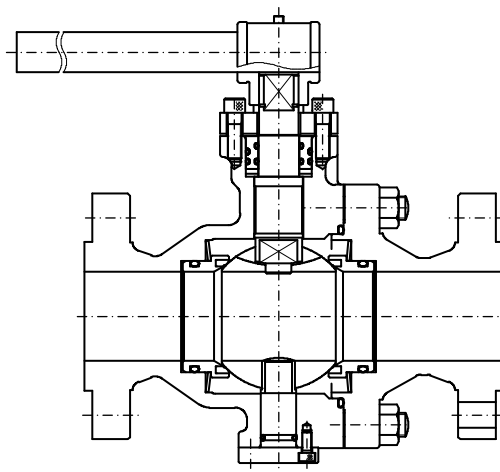


図2 ボール弁構造例

#### 3) バタフライ弁

円板状のディスク（弁体）の中央にステム（弁棒）を通し、ボール弁同様ステム（弁棒）を90度回転させることで開閉する、ボール弁と異なりバルブの面間（出入配管接続面の間隔）が小さい。

また、ボール弁と同様に流体抵抗が小さいため、上下水道の本管や都市ガスの本管等に広く使用されている。構造例を図3に示す。

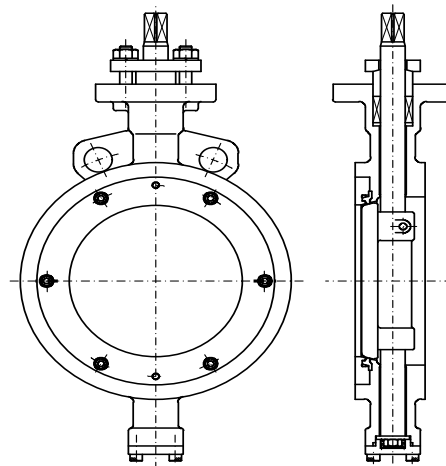


図3 バタフライ弁構造例

4) ゲート弁

上下水道等の液体に広く使用されている弁でディスク（弁体）は楔状で、流体圧力でディスク（弁体）を、出口側のシート（弁座）に押し付けて閉止する。

現在、大口径配管にはバタフライ弁が広く使用されているが、それ以前は、上下水道等の液体用バルブの主流として広く使用されていた、現在でも液体配管用として使用されている。構造例を図4に示す。

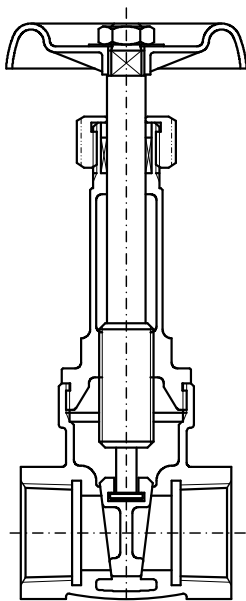


図4 ゲート弁構造例

2.3 自力・他力による分類

1) 自力式

バルブの開閉操作や圧力調整をバルブ内部を通過する流体の圧力、流量等を用いて実行するもので、以下のような種類がある。

①減圧弁

バルブ下流側（二次側）の圧力を、上流側（一次側）圧力より低い一定の圧力に保つバルブ。

作動は、バネの力でディスク（弁体）は通常開いている。流体が通過すると、二次側に流れ出た流体の圧力が、ダイアフラム下面に作用する、その圧力がバネの力より大きくなると、ばねを押し上げてディスク（弁体）が閉じ、二次側に流体が流れることを阻止して、二次側の圧力がバネの設定圧力以上に上昇することを防止し二次側の圧力が設定圧力以上にならないようにする。

二次側の圧力が下がると、ダイアフラム下部に作用する圧力が下がり、ばねの力が勝って、ディスク（弁体）を開き、二次側に流体を流し、二次側の圧力を上げる。

この作動の繰り返しにより、二次側の圧力を一定に保つ。LPガスの調整器が減圧弁である。構造例を図5に示す。

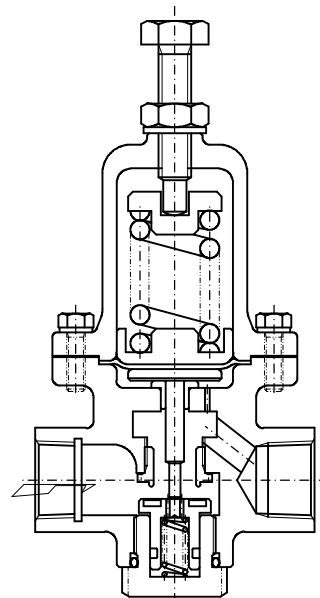


図5 減圧弁構造例

②背圧弁

バルブ下流側（二次側）の圧力が、一定圧力以上に上昇することを防止することで、配管や締切運転によるポンプの破損を防止するためのバルブ。

作動は、一次側の圧力が常にダイアフラムの下部に導入され、バネを押し上げる方向に作用している、一次側の圧力がバネの圧縮力（設定圧力）を超えて上昇すると、ディスク（弁体）がシート（弁座）から離れて開き、

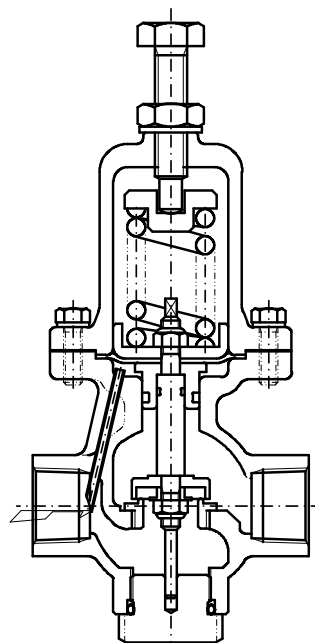


図6 背圧弁構造例

一次側の流体が二次側に流れ出して一次側の圧力の上昇を防止する。一次側の流体圧力が、バネの圧縮力（設定圧力）以下になると、再び、ダイヤフラムが下がり、ディスク（弁体）をシート（弁座）に押し付けて、弁は閉止する。構造例を図6に示す。

③安全弁

配管、貯槽等の内部圧力が一定以上になると圧力を外部に開放して、配管、貯槽の破損を防止するバルブ。

作動は、一次側の圧力がバネの設定圧力を超えて上昇すると、ディスク（弁体）がシート（弁座）から離れて開き、流体を外部に開放することで一次側圧力の上昇を防止する。

作動は、背圧弁と同様であるが、ディスク（弁体）の開き方が特殊で、ポップ作動と呼ばれるが、設定圧力に達すると一気にディスク（弁体）が上昇して、開弁することを特徴とする。

構造例を図7に示す。

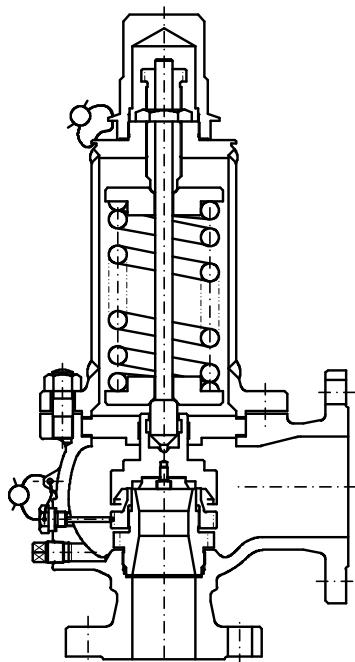


図7 安全弁構造例

④逆止め弁

配管の液の逆流を防止する弁で、リフト式、スイング式がある。

作動は単純で、正しい流れ方向に対してはディスク（弁体）が開くが、逆流した場合は、ディスク（弁体）に圧力が掛かってディスク（弁体）をシート（弁座）に押し付けて閉じるものである。リフト逆止め弁の構造を図8

に示す。

⑤その他

配管内を通過する流体の量をコントロールする流量調整弁、タンク内の液体の量（液位）をコントロールする液位調整弁等がある。

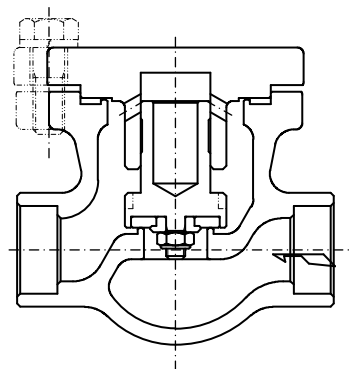


図8 リフト逆止め弁

2) 他力式

バルブの開閉操作や圧力調整を外部の電気、空気圧等で実行するバルブで、以下のような種類がある。

ディスク（弁体）・シート（弁座）の構造は、グローブ弁、ボール弁、バタフライ弁及びゲート弁と同様で、操作部の有無が自力式と異なる。

① 電磁弁

電磁石を用いて弁の開閉操作を行う弁で、瞬間的な開閉作動をするため、緊急遮断操作が必要な装置・配管等に使用されている。

② 電動弁

電動モータにより、弁の開閉や開度調整を行う弁で、緊急性を要しない遮断、流量、圧力の制御に使用されている。

③ ダイアフラム式コントロール弁（DCV）

密閉したダイヤフラム室に操作空気を導入してディスク（弁体）の開閉や開度調整を行い流量や圧力の調整を行う弁で、可燃性ガス等防爆の必要のある箇所で電気の使用できない際に使用されている。

④ 空気圧操作式緊急遮断弁

その名の通り、通常は流体を流し、緊急時瞬時にバルブを閉じて流体を遮断する弁作動は、正常時ピストンの下部に空気圧が導入され、ディスク（弁体）はシート（弁座）から離れて開弁している。

二次側配管の破損等緊急時やコンプレッサー（空気圧

縮機)の故障の際は、ピストン下部に導入されていた空気圧が無くなるため、ばねの力でディスク(弁体)がシート(弁座)に押し付けられて閉弁し、二次側への流体の流出を防止する。操作部は、ピストン式以外にダイヤフラム式がある。構造例を図9に示す。

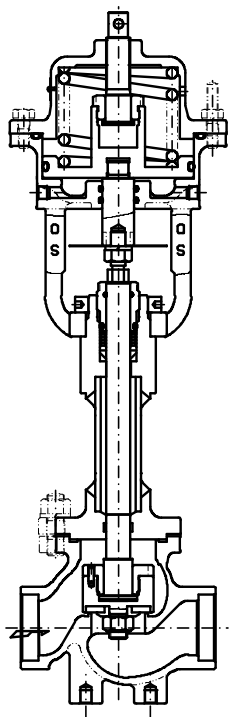


図9 空気圧操作式緊急遮断弁

#### ⑤ その他

蒸気による断冷房の際に、温度を検知し室内の温度を自動で調整する温度調整弁等がある。

### 2.4 流体による分類

#### 1) 非腐食性液体用

##### ① 水道用

飲料水等は特に錆びを嫌うため、ボディ材質を青銅铸件、鋳鉄に内面コーティング、ステンレス鋼またはステンレス鋼铸件、ディスクはゴム(NBR等)や樹脂を使用する。

バルブの種類としては、グローブ弁、ゲート弁及びバタフライ弁が主として使用されている。

##### ② 水以外の非腐食性液体用

ボディ材質は、鋳鉄、鋳鋼及び青銅铸件、ディスク(弁体)はゴム(NBR等)や樹脂を使用する。

バルブの種類としては、グローブ弁、ボール弁、ゲート弁及びバタフライ弁の全てが使用されている。

#### 2) その他液体用

ボディ材質は、鋳鉄、鋳鉄に内面コーティング、鋳鋼またはステンレス鋼铸件、ディスク(弁体)は、耐食性の高いゴム(IIR等)やフッ素樹脂を使用する。

液体水素、LNG(液化天然ガス)は、名前が示す通り液体ではあるが常温ではガスであり、高圧ガスの範疇に入るので、後述の非腐食性ガス・腐食性ガスで説明する。

バルブの種類としては、グローブ弁、ボール弁、ゲート弁及びバタフライ弁の全てが使用されている。

#### 3) 非腐食性ガス

窒素、酸素、空気等の非腐食性ガスの場合、ボディ材質は、黄銅、鋳鉄、鋳鋼、ステンレス鋼またはステンレス鋼铸件、ディスク(弁体)はゴム(NBR等)や樹脂を使用する。

バルブの種類としては、グローブ弁、ボール弁及びバタフライ弁が主として使用されている。

非腐食性ガスではあるが、DME(ジメチルエーテル)は、LPガスと液化のしやすさや蒸気圧等に類似性が見受けられるがエーテルであるため、ゴムや樹脂に悪影響を及ぼす場合があり、シール材料の選定に注意を要する。詳細は、3.「DME用バルブ」の項で別途説明する。

水素ガスの場合、常温・常圧における水素ガスは、腐食性が低く、上述の非腐食性ガス用のボディ、ディスク(弁体)材料と同様の、特殊でない材料を使用することができる。

#### 4) 圧縮水素ガス

高温・高圧の水素ガスは、常温・常圧の水素と異なり、金属を劣化させることがあり使用する材料に注意を要する。

これは、鉄の場合を例に採ると、鉄の結晶の格子間隔が約0.29nmであるのに対して、水素の原子半径が0.052nmと小さいため、水素は鉄の結晶格子に入ることができ、また、入った後の拡散速度は窒素、窒化炭素より早いために劣化を引き起こしやすいためである。

ただし、常温においては、圧力が15MPa程度の高圧でも鉄鋼材料はほとんど水素を溶解しない。

また、水素の浸入した金属を大気中に放置すると、金属中に溶解した水素は大気中に放出され時間とともに減少する。

このため、常温・常圧の水素では、他の非腐食性ガスと同様の材料を使用することができる。つまり、ボディ

材料に黄銅、鋳鋼、ステンレス鋼またはステンレス鋼鋳物、ディスク（弁体）にゴム（NBR等）を使用することができる。

バルブの種類としては、グローブ弁、ボール弁及びバタフライ弁が主として使用されている。

構造、材料等は5.「圧縮水素用バルブ」の項で別途説明する。

### 5) 液体水素

液体水素の特徴はその温度（ $-253^{\circ}\text{C}$ ）にある。そのため、直接液体水素の接触する部分に使用できる材料が限定される。

バルブの種類としては、グローブ弁、ボール弁及びバタフライ弁が主として使用されている。

この構造、材料については、6.項で別途説明する。

### 6) LNG（液化天然ガス）

LNG（液化天然ガス）の特徴も、液体水素ほどではないがその温度（ $-161.5^{\circ}\text{C}$ ）にある。

天然ガス（メタン）の場合、分子が水素原子と異なり大きいいため、金属格子に浸入する等の不具合は発生しないが、その温度のため、使用できる材料に制限がある。

バルブの種類としては、グローブ弁、ゲート弁、ボール弁及びバタフライ弁が使用されている。

構造、材料等については、4.「液化天然ガス用バルブ」の項で詳細に説明する。

### 7) その他のガス

その他ガス用腐食性ガスの場合、ボディ材質は、黄銅、鋳鉄、鋳鋼、ステンレス鋼、ステンレス鋼鋳物または内面にコーティング、ディスク（弁体）は耐食性の高いゴム（IIR等）やフッ素樹脂等を使用する。

バルブの種類としては、グローブ弁、ボール弁及びバタフライ弁が主として使用されている。

## 3. 「DME（ジメチルエーテル）用バルブ」

東京都の環境規制等からディーゼルエンジン自動車の排気ガスが問題となっているが、浮遊粉塵（PM）を出さず、また、 $\text{SO}_x$ や $\text{NO}_x$ の排出が少ない燃料のため、軽油の代替として、また、燃料電池用水素の改質材料として低温で改質可能で、かつ、LPガスのように硫黄分を含まない点からも注目を浴びているDME（ジメチルエーテル）である。

2.4 3) 非腐食性ガスの項でも触れたように、シール

材（ゴム部品）を除き、構造、材料ともに一般用のバルブと同様である。

### 3.1 構造

バルブの構造については、前述のように一般に使用されている弁類と同様であり、DME（ジメチルエーテル）専用と言うものではない。

弊社で製造している、DME（ジメチルエーテル）用バルブの構造を図9に示すが、外観、構造は一般に販売しているLPガス用グローブ弁と同一である。

ただし、以下の材料の項で触れるが、シール材（ゴム）に、LPガス用グローブ弁とは異なる材質のものを使用している。図10にDME（ジメチルエーテル）容器用液取出し弁の構造例を示す。

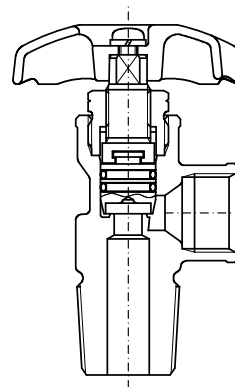


図10 DME用V-81BD型液取出し弁

### 3.2 材料

経済産業省や石油公団（現JOGMEC）の委託で高圧ガス保安協会及びLPガス振興センターが実施した、DMEの物性調査の結果等から、DMEの金属（アルミ、鉄及び銅）に対する腐食性はほとんど認められない、また、樹脂（PA、PTFE等）についても腐食性は認められないことが報告されている[1]。

しかし、Oリング等の材料として広く使用されているゴムに関しては、通常、LPガス等に使用されているNBR（ニトリルゴム）や対薬品性の高いFKM（フッ素ゴム）、11R（ブチルゴム）等では、膨潤（DME等の流体が、ゴムの内部に侵入し体積が変化すること）が大きい等の不具合が認められることが報告されている[1]。

一方、膨潤の小さいゴムとしてはFFKM（パーフロロゴム）が挙げられているが、非常に高価な材料であり、汎用は難しく、安価で膨潤の少ない材料の開発が待たれている。（添付資料に浸漬物性を示した。）

#### 4. 「LNG (液化天然ガス) 用バルブ」

##### 4.1 構造

都市ガス等に広く利用されている、天然ガス (メタン) も燃料電池用改質器の改質材料として使用されているものである。

LNG (液化天然ガス) は、天然ガス (メタンガス) を液化したものであるが、液温が $-161.5^{\circ}\text{C}$ と低いために、バルブの構造が特殊なものになっている。

特徴の一つは、液化天然ガス (LNG) が通過するボディと操作部 (アクチュエーター、ハンドル等) の位置が離れていることで、液化天然ガスが操作部付近まで上昇して、開閉等の操作に不具合をきたさない様にシール部から漏れ出した液化天然ガスが気化するのに十分な長さを持つと同時に、操作部の凍結を防止し開閉操作等の操作に不具合を生じないためである。

ハンドル下部に放熱 (吸熱) 用のフィンを設置するのも同様である。

表 1 に、ローリー車用に使用する弁の、呼び径毎の最小ボンネット長さを、図 11 にローリー車用バルブにおける最小ボンネット長さ位置を示す。

表 1 最小ボンネット長さ

単位 : mm

呼び径	15~25	40・50	80・100
最小ボンネット長さ	500	600	700

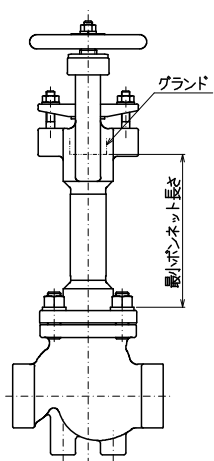


図 11 最小ボンネット長さ位置

特徴の二つ目は、その配管接続である、液体水素用バルブ液化天然ガス用バルブと同様であるが、他のガスや液体用バルブの配管への接続が、ねじ込み接続 (テーパ

のネジ同士の接触により漏れを防止する J I S B 0 2 0 3 管用テーパねじ等)、管フランジ接続 (フランジ (円板状の金属板) の間に弾性体でできたガスケットをはさみボルトで締め付けて漏洩を防止する J I S B 2 2 3 8 鋼製管フランジ通則他) 及び溶接接続 (バルブのボディに配管を直接溶接し漏洩を防止する、突合せ溶接、差込溶接等) などいろいろな種類があるが、液化天然ガスローリー車用バルブの接続は溶接接続となっている。

これは、液化天然ガスや液体水素の漏洩を極力防止するとともに、配管材料の膨張・収縮による変形が大きく、他の接続方法では、その変化に追従しがたいためである。構造例を図 12 に示す。

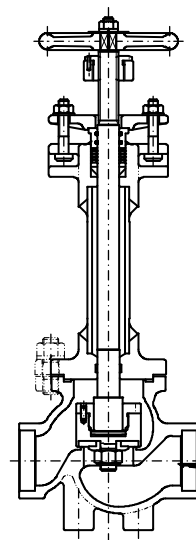


図 12 液化天然ガスローリー車用バルブ

##### 4.2 材料

ボディ材料としてはステンレス鋼 (SUS304, SUS316) やステンレス鍛造品 (SUSF304, SUSF316) ステンレス鋳物 (SCS13, SCS14) が一般的である。

各低温流体の沸点と使用可能材料を表 2 に示す。

また、ハンドル等他の金属材料についても凍結等により選定される。

ディスク (弁体) の材質は、一般弁に使用されているゴムや樹脂は硬化してしまい使用できないため、三弗化ポリエチレン樹脂 (PCTFE) 等の低温に強い樹脂を使用する。

その他のシール材としては、摺動部・固定には四弗化ポリエチレン樹脂 (PTFE)、固定部には膨張黒鉛等を使用する。

表2 沸点及び使用材料

ガス沸点	温度	使用可能材料
氷点 0℃	0℃	ニッケル鋼
DME -25℃	-50℃	
LPガス-42℃		
天然ガス (メタン) 61.5℃	-150℃	オーステナイトステンレス鋼
窒素 -196℃	-200℃	オーステナイトステンレス鋼 銅及び銅合金
水素 -253℃	-250℃	アルミニウム及びアルミニウム合金 チタン
ヘリウム-267℃		

## 5. 「圧縮水素用バルブ」

### 5.1 構造

バルブの構造は、一般の弁と同様であるが、流体が水素ガスであり圧力も高いため外部へ漏洩しやすく、シールの材料及び構造に注意を要する。

また、圧力が高いため、ディスク（弁体）をシート（弁座）に押し付けて弁を閉止する際、大きな力が必要になる、ハンドルとディスク（弁体）をつなぐステムやそのネジ部にも大きな捻り力が作用するため、開閉頻度を含め構造に配慮が必要になる。圧縮水素容器用容器弁の構造例を図13に示す。

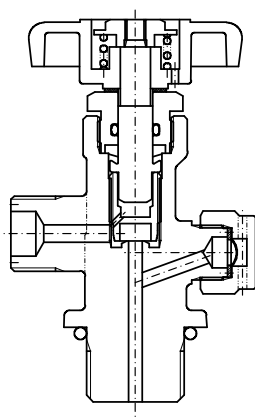


図13 圧縮水素用容器用弁

### 5.2 材料

常温においては、圧力が15MPa程度の高圧でも鉄鋼

材料はほとんど水素を溶解しないため、常温での使用の場合は、黄銅、鉄鋼等が使用可能である。

ただし、燃料電池自動車で使用されている35MPa以上の高圧の水素ガスでは、水素ガスによる金属の劣化が発生しやすい。

そのため、ボディ材料としては、水素金属劣化の少ない金属材料、ステンレス鋼ではJIS G 4303 SUS316L、アルミ材料ではJIS H 4000 A6061を使用している。

## 6. 「液体水素用バルブ」

### 6.1 構造

ローリー車に使用するバルブを例にする。

液体水素用バルブの構造における最大の特徴は、液化天然ガス用バルブ同様長いボンネット（ボディからハンドルまでの間）と、液体水素バルブ専用であるが液体水素の気化を防止するための真空ジャケットである。

シール材料とボディ等金属構造体の熱膨張量の違いが、常温と極低温という非常に大きな温度差によりシール部に大きな変形・歪みを生じるため、摺動部の隙間に十分な注意を払わないと、シール部を傷つけ、液体水素が上部グランド側まで漏洩する原因となる。

長いボンネットは、ボディを液体水素が流れた場合、そのシールはボディとボンネットの間にあるシール部で行うが、水素ガスは非常に漏れやすいためそのシール部を通過してしまい、ボンネット部に流入することが考えられる、その際、低温の水素ガスがボンネットを通過する間に温まり、ハンドル等が凍結することを防止することを目的としている。

ボンネットの長さは、4.「液化天然ガス用バルブ」の表1に示した長さと同じにしている。

真空ジャケットは、-253℃以下という液体水素の気化（ボイルオフ）を防止するために設けられている、バルブと真空ジャケットの間に断熱材を入れ、真空ポンプ等で真空引きを実施し、魔法瓶と同じ真空断熱としている。

真空ジャケット付バルブへの熱浸入には、以下のものが考えられる。

- a) ボンネット・ステム（弁棒）の伝熱
- b) ジャケットからの輻射熱
- c) ジャケット内部の残留分子による伝熱
- d) ボンネット内部の気体による伝熱



各浸入熱の計算方法は、以下の通りである。

1) ボンネット・ステム (弁棒) の伝熱

ボンネットやステム (弁棒) の固体を通して浸入する

熱量:  $Q_1$  (W)

$$Q_1 = \frac{\lambda}{L} (T_2 - T_1) A_L$$

$A_L$ : ボンネット・ステムの断面積 ( $\text{cm}^2$ )

$L$ : ボンネット・ステムの長さ (cm)

$\lambda$ : 平均熱伝導率 ( $\text{W/cm} \cdot \text{K}$ )

ステンレス鋼:  $0.109 \text{W/cm} \cdot \text{K}$

$T_2 \cdot T_1$ : 低温側・高温側の温度 (K)

2) ジャケットからの輻射による浸入熱量

ジャケット (表面積  $A_1$  が表面積  $A_2$  で覆われている場合) からの輻射により浸入する熱量:  $Q_2$  (W) は次式による

$$Q_2 = \frac{\sigma}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \left[ \frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right]} (T_2^4 - T_1^4) A_1$$

$\sigma$ : 放射係数 (ステファーン-ボルツマン係数)

$$= 5.67 \times 10^{-12} \text{W/cm}^2 \cdot \text{K}^4$$

$A_1 \cdot A_2$ : 弁箱 (低温側) ・ジャケット (高温側) の表面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\epsilon_1 \cdot \epsilon_2$ : 低温・高温側の表面の輻射率

ステンレス鋼 (研磨面) 300K  $\epsilon = 0.07 \sim 0.17$

ステンレス鋼 (薄板)  $\epsilon = 0.05$

アルミニウム (電解研磨)  $\epsilon = 0.03$

$T_1 \cdot T_2$ : 低温・高温側の温度 (K)

3) ジャケット内部の残留分子による浸入熱量

ジャケット内部の圧力が減少 ( $10^{-2} \text{mmHg}$  以下) した場合、高温側より直接低温側へ熱が持ち込まれるとすると、その浸入熱量:  $Q_3$  は次式による

$$Q_3 = 0.242 \alpha_{12} \left[ \frac{r+1}{r-1} \right] \frac{P}{\sqrt{M} \cdot \sqrt{T}} (T_2 - T_1) A$$

$\alpha_{12}$ : 平面における適応係数

相対する平行平板の場合

$$\alpha_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} - 1}$$

空気: 300K  $\alpha = 0.8 \sim 0.9$

20K  $\alpha = 1$

$r$ : 定圧比熱と定容比熱の比

$P$ : 圧力 (mmHg)

$M$ : 分子量

$T \cdot T_1 \cdot T_2$ : 分子・低温側・高温側の温度 (K)

通例  $T = (T_1 + T_2) / 2$

$A$ : 受熱面積 ( $\text{cm}^2$ )

真空度が  $10^{-5} \text{mmHg}$  程度の圧力であれば浸入熱量は、非常に小さくなり、省略してもよい値である。

4) ボンネット内部の気体による浸入熱量

気体自体の熱伝導率は、ボンネット・ステムの熱伝導率に比べ非常に小さいので省略してもよい値である [3]。

ローリー車用液体水素用真空ジャケット付グローブ弁の構造例を図 14 に、弊社製品の写真を写真 1 に示す。

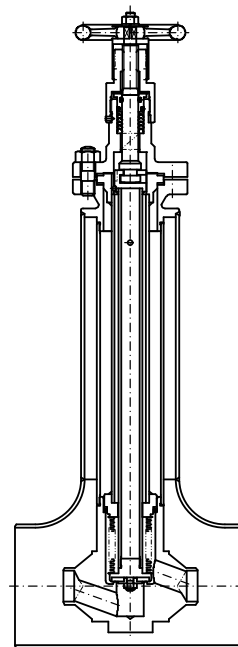


図 14 ローリー車用液体水素用真空ジャケット付グローブ弁

6.2 材料

1) 金属材料

温度と使用可能な材料の関係は、液化天然ガス用バルブの項の表 2 に示した通り、オーステナイト系ステンレス鋼、アルミ合金、銅合金及びチタンであるが、その耐久性・原料の入手性等からオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304 (L)、SUS316 (L) 等) が一般的に使用されている。

液体水素であるので、水素ガスによる金属の脆化はあまり問題にならないが、SUS304LやSUS316Lが広



写真 1 液体水素ローリー車用真空ジャケット付グローブ弁

く使用されている [2]。

一方、液体水素の貯槽は、ほとんどが SUS304 製である。

## 2) 樹脂材料

極低温の液体水素が流体である場合、十分な耐久性を維持するために、以下の点に考慮しなければならない。

- ・常温では弾性力を持つ高分子化合物もシール材であっても、極低温下では非常に硬くなるため、摺動によりシール部が傷ついたり、割れたりしやすくなる。
- ・高分子化合物のシール材と金属構造物の熱膨張率の違いによる変形等の歪みにより、シール材が破損しやすい。
- ・常温と極低温との温度サイクルにより、高分子化合物が塑性変形を起こすため、使用開始時は十分に確保されていたシール面圧が次第に低下する。
- ・極低温化で潤滑剤は固化してしまうため、使用することができず、摺動部の磨耗等を発生しやすい。
- ・水分や空気が混入した場合、それらが固化して、正常な機能が失われる。

上記の問題点を勘案した上で、現在使用されている低温用シール材料は、以下の 3 種類が上げられる。

### ① KEL-F

三弗化エチレン (PCTFE) を重合して得られる熱可塑性樹脂で、炭素主鎖の周囲に弗素原子及び塩素原子が結合した構造を有する。

#### ・機械的性質

圧縮強さが大きく、耐クリープ性が高く、コールドフ

ロー (冷間流動) を起こしにくい。弾性復元力も大きい。

#### ・熱的性質

融点は、210～212℃で、230℃での熔融粘度は約  $10^7$  ポイズ。

160～180℃で結晶化の影響による脆化を生じるため、使用上限温度は 150℃とされている。

#### ・低温特性

線膨張係数は、-200℃において 3mm/mm/℃。引張強さは、-250℃で  $20 \times 10^2 \text{kgf/cm}^2$  で、常温時の 5 倍に達する。

衝撃強さは、-250℃で 8.5kg·cm/cm である。

#### ・耐薬品性

熔融アルカリ金属、弗素、三弗化塩素に侵される、また、高温で塩素ガス、アンモニアガスにも若干侵される。

高温においてある種の芳香族化合物、高ハロゲン化合物などで膨潤する場合がある。

#### ・電気的性質

比誘電率、誘電正接が小さく、絶縁抵抗や絶縁破壊電圧も高い。温度・湿度の影響はほとんどない。

### ② Myler

熱可塑性ポリエステル種の 1 種でポリエチレンフタレート (PETP) ともいう。

吸水性が少なく、電気絶縁性に優れるので電気部品に多く用いられている。

ガラス繊維等の充填材入りのものは、機械的強度が大きく、寸法安定性も良い。

### ③ ポリイミド (PI)

現在市販されている有機高分子の中で最も耐熱性が優れたプラスチックで、芳香族環にイミド基を含むものをいう。

耐摩耗性 (限界 PV 値は PA (ナイロン) の約 3 倍)、耐摺動性、耐クリープ性、耐放射線性、高真空シール性に優れている。また、機械加工性に優れ、融点を示さず、ガラス転移点のような熱的变化も示さない。

非常に優れた材料であるが、価格が非常に高価である点が欠点である [2]。

## 6.3 低温試験

極低温用バルブの性能の確認項目として、低温での作動と弁座漏れ試験がある。

その試験方法として、通常図 15 に示すような装置で性能確認を行っている。

この試験装置は、液体窒素中に液体水素用バルブを沈

め、バルブの温度を液体窒素と同一にした状態で、ヘリウムを流して、バルブの作動及び弁座の漏れを確認するものである。

弁座の漏れ量は、ユーザーとの取り決めにより決定されるが、通常は、表3に示す数値を許容漏洩量としている。

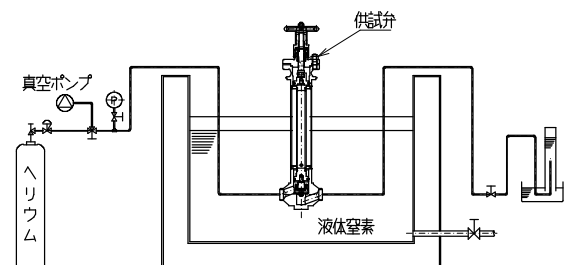


図15 低温試験装置

表3 バルブの許容漏洩量

流体	バルブの形式	許容漏洩量 (cc/min・in)	試験圧力 (MPa)
液化天然ガス	グローブ弁	5	1.0
	逆止め弁		
	リフト式 スイング式	50 20	
液体水素	グローブ弁	5	設計圧力
	逆止め弁	20~100	

## 7. あとがき

一般に使用されている、バルブの種類、構造、から、液体水素用の極低温バルブの種類、構造まで簡単に説明しましたが、今回説明しましたバルブ以外にも様々な種類のバルブがある。

ただし、どのようなバルブでもディスク・シート周りの構造は、今回説明したものと共通であり、それぞれの用途に合った操作部（アクチュエーター）や、流体に即したシール構造が使用されている点が異なるのみです。

水素用バルブの普及は、燃料電池自動車の普及と平行で進むものと考えられる、つまり、高圧の水素ガスを燃料とするのか、改質により水素を発生するのか、または、液体水素なのかによって使用されるバルブは、まったく違ったものとなる。また、圧縮水素用バルブ、液体水素用バルブとも、現在は、汎用のバルブに比べ高価である

が、燃料電池の普及にしたがって価格も、汎用バルブ程度になると思われる。

弊社の主力製品であるLPガスから圧縮水素や液体水素用バルブまで、今後一層安全なバルブを製造してまいります。しかし、高圧ガス保安法の適応を受ける可燃性の高圧ガスがバルブ内部を通過することを念頭に入れ、実際にバルブを使用されるユーザーにおいてもバルブについて知識を深められ、安全で事故発生のないよう使用されることを希望して、あとがきとします。

多少とも水素関係各位の参考になれば幸いです。

## 参考文献

1. 高圧ガス保安協会 液化石油ガス研究所  
DME燃料実用化基盤事業に関する報告書  
「DME燃料の安全性を確保する技術開発」  
平成15年度 経済産業省委託事業報告書
2. (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構  
平成12年度成果報告書 NEDO-WE-NET-0010「低温材料の開発」
3. 低温工学ハンドブック 「内田老鶴圃新社」

添付資料

各種Oリング材料の液化ガス浸漬物性

各種Oリング材料の物性(2mm<sup>2</sup>テストピース)

		B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	
		NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	HNBR	HNBR	HNBR	IR	FKM	FKM	
常態物性	引張強さ [MPa]	19.5	19.6	24.4	17.7	18.4	17.5	17.2	16.9	18.0	20.0	18.1	19.4	17.3	21.4	19.2	34.2	30.2	20.4	9.7	13.7	14.5	
	伸び [%]	360	320	320	340	380	260	220	310	450	410	160	490	650	240	360	140	230	160	480	140	230	
	硬さ [シャペA]	69	73	74	73	75	75	75	69	69	73	90	70	68	85	72	90	73	90	67	77	72	
浸漬試験 (LPガス)																							
23℃×168h 浸漬 取出し直後に測定	100%シヤース	3.5	4.6	5.0	5.0	4.1	3.9	6.4	2.9						2.5	5.9	4.6	21.0	6.4	9.2		0.0	3.8
	引張強さ [MPa]	15.8	17.9	20.2	14.6	13.6	12.2	15.6	10.4	13.5	14.7	15.7	13.0	13.8	16.7	13.1	24.3	22.8	20.3	3.8	5.7	9.8	
	引張強さ変化率 [%]	-19	-9	-17	-17	-26	-30	-9	-38	-25	-26	-13	-34	-20	-22	-32	-29	-24	0	-61	-58	-33	
	伸び [%]	320	270	300	280	280	220	220	230	360	280	150	380	610	200	250	120	200	180	160	100	170	
	伸び変化率 [%]	-10	-15	-9	-19	-26	-15	+2	-26	-20	-30	-4	-21	-6	-17	-30	-15	-16	+10	-67	-29	-27	
	硬さ変化	-9	-8	-6	-3	-5	-4	0	-6	-3	-6	-6	-8	-8	-14	-10	-4	-3	-1	-14	-13	-3	
	重量変化率 [%]	0	+4	+3	+1	+5	+3	+2	+5	-2	0	+1	0	+1	+1	+4	+3	+3	0	+15	+4	+1	
その後40℃×24h真空乾燥後に測定	100%シヤース	3.8	4.8	5.5	5.8	5.1	4.5	10.9	4.1						3.2	9.7	5.9	25.1	7.8	14.0		8.3	4.1
	引張強さ [MPa]	20.0	20.8	24.6	18.3	18.7	16.1	17.9	16.5	16.3	16.6	18.3	14.6	16.4	20.9	19.0	32.3	29.6	19.8	8.8	11.5	11.9	
	引張強さ変化率 [%]	+3	+6	+1	+4	+2	-8	+4	-2	-9	-16	+1	-26	-5	-2	-1	-6	-2	-3	-9	-16	-18	
	伸び [%]	420	330	350	340	360	290	240	300	440	330	180	370	630	220	310	140	240	160	430	120	230	
	伸び変化率 [%]	+17	+3	+8	0	-7	+12	+13	-5	-2	-18	+13	-23	-3	-7	-12	-1	+2	+3	-12	-11	-2	
	硬さ変化	+3	+3	+1	+6	+2	+3	+4	+3	+2	+1	+2	-2	+5	0	+2	+1	+1	+3	-5	-4	+2	
重量変化率 [%]	-5	-1	0	-5	-2	-4	-3	-2	-5	-3	-3	-2	-4	-8	-2	-1	-1	-5	0	+4	+78		
浸漬試験 (DME)																							
23℃×168h 浸漬 取出し直後に測定	100%シヤース	3.1	5.0	4.8	4.8	4.5	3.4	5.6	3.4						1.7	4.4	4.8	0.0	6.1	7.2		6.8	0.0
	引張強さ [MPa]	7.8	8.0	9.5	10.5	6.7	6.8	11.9	6.3	9.2	8.8	9.4	6.4	10.3	8.8	7.8	16.9	8.9	13.8	4.5	8.9	2.9	
	引張強さ変化率 [%]	-60	-59	-61	-41	-64	-61	-31	-63	-49	-56	-48	-67	-40	-59	-59	-51	-71	-32	-54	-35	-80	
	伸び [%]	170	140	150	180	130	150	170	150	190	150	80	170	360	140	140	100	110	150	220	110	50	
	伸び変化率 [%]	-52	-58	-54	-47	-66	-43	-22	-50	-58	-63	-49	-65	-45	-43	-61	-30	-52	-6	-55	-21	-77	
	硬さ変化	-17	-17	-26	-16	-17	-24	-32	-18	-19	-20	-20	-22	-29	-36	-20	-17	-20	-26	-17	-5	-22	
重量変化率 [%]	+34	+40	+33	+32	+39	+25	+31	+43	+19	+29	+20	+22	+32	+26	+37	+27	+29	+12	+16	+3	+78		
その後40℃×24h真空乾燥後に測定	100%シヤース	3.9	5.1	5.1	5.9	5.2	4.4	9.1	3.7						3.0	9.8	5.4	22.4	6.8	11.6		8.0	3.5
	引張強さ [MPa]	19.2	19.0	21.2	17.4	16.6	14.4	16.4	16.2	17.4	19.8	18.3	18.7	16.6	20.6	18.4	32.1	29.8	20.2	9.0	11.6	10.3	
	引張強さ変化率 [%]	-2	-3	-13	-2	-9	-18	-5	-4	-3	0	+1	-5	-4	-4	-5	-6	-1	-1	-7	-15	-29	
	伸び [%]	380	290	300	310	320	250	200	300	410	360	180	480	640	230	320	140	220	150	420	140	190	
	伸び変化率 [%]	+6	-9	-9	-8	-17	-4	-7	-5	-9	-10	+13	0	-2	-2	-9	0	-5	-6	-14	-4	-17	
	硬さ変化	+4	+2	0	+7	+2	+4	+4	+3	+11	+4	+5	+8	+3	+2	+4	-2	0	+3	-1	-4	-10	
重量変化率 [%]	-9	-5	-5	-7	-4	-7	-6	-6	-11	-8	-8	-9	-7	-8	-8	-2	-6	-6	-2	0	+1		
浸漬試験 (LPガス/DME)																							
23℃×168h 浸漬 取出し直後に測定	100%シヤース	3.3	5.3	4.9	4.7	5.0	4.0	6.6	3.0						2.5	6.3	4.4	20.3	5.8	8.3		0.0	3.6
	引張強さ [MPa]	13.2	11.6	14.3	12.3	12.0	9.6	13.9	7.9						11.8	11.8	11.1	22.2	19.1	17.8		5.8	4.1
	引張強さ変化率 [%]	-32	-41	-41	-31	-35	-45	-19	-53						-32	-45	-42	-35	-37	-13		-58	-72
	伸び [%]	270	180	220	200	210	180	200	180						480	160	210	100	180	180		80	100
	伸び変化率 [%]	-25	-44	-32	-40	-45	-31	-6	-41						-27	-31	-41	-29	-23	+10		-41	-55
	硬さ変化	-8	-10	-7	-7	-11	-8	-11	-11						-10	-15	-12	-6	-6	-7		-22	-9
重量変化率 [%]	+3	+9	+5	+4	+8	+3	+4	+8						+2	+3	+8	+5	+4	0		+4	+16	
その後40℃×24h真空乾燥後に測定	100%シヤース	4.1	5.1	5.1	5.5	5.7	5.8	10.3	3.9						3.6	10.1	5.3	23.2	8.5	12.8		9.7	3.6
	引張強さ [MPa]	19.7	21.0	22.5	17.6	17.7	16.3	18.1	16.7						15.8	20.5	18.7	33.5	29.3	19.0		12.6	9.2
	引張強さ変化率 [%]	+1	+7	-7	0	-4	-7	+5	-1						-9	-4	-3	-2	-3	-7		-8	-37
	伸び [%]	420	340	310	330	320	230	230	300						570	210	340	140	250	150		120	200
	伸び変化率 [%]	+14	+5	-3	-3	-16	-14	+4	-3						-12	-11	-3	+3	+8	-9		-15	-13
	硬さ変化	+6	+4	+2	+7	+2	+7	+4	+4						+7	+4	+1	+1	+4	+4		-11	+2
重量変化率 [%]	-6	-2	-2	-5	-2	-6	-4	-3						-5	-8	-5	0	-3	-6		+2	+16	

(備考) Aは試料提供不可のため測定実施せず 空欄はデータなし