695. 水素透過減少法に関する実験, (II)

カロライズ処理法

菱田 誠*, 佐野川 好母*, 大内 光男*,
滝塚 貴和*, 根小屋 真一*, 小川 益郎*, 江森 恒一*

(1979年 8月17日 受理)

Experiments on Reduction of Hydrogen Permeation, (II)

Calorizing Method

By Makoto HISHIDA, Konomo SANOKAWA, Mitsuo OUCHI,
Takakazu TAKIZUKA, Shinichi NEKOYA, Masuro OGAWA and Koichi EMORI

The protection of hydrogen permeation through the heat exchanger tubes of the high-temperature gas-cooled reactor into a primary coolant is one of the most severe problems. Also in a thermonuclear fusion reactor the protection of tritium diffusion is considered to be essential from the standpoint of environmental contamination, because tritium has radioactivity.

In the 2nd report, the calorizing method which was applied to the heat exchanger tubes of the hydrogen secondary gas loop in Japan Atomic Energy Research Institute, is described. The amount of hydrogen gas which was permeated through the heat exchanger was successfully reduced to approximately 1/50. This experiment was conducted about 7 weeks in all under the following condition: helium gas temperature 1,000°C, hydrogen gas temperature 900°C, helium gas and hydrogen gas pressures 40 atm, and no deterioration was observed.

After all the experiments were performed, the heat exchanger was cut and taken out of the loop to examine the micro-structure of the calorizing layer. The analyses by a microscope and an X-ray micro-analyzer proved that the calorizing layer was almost unchanged as far as the metallurgical structure was concerned.

This calorizing method could be said to be very applicable to the reduction of hydrogen permeation from the industrial point of view.

KEYWORDS: *hydrogen permeation, calorizing, heat exchangers, gas-cooled reactors, diffusion coatings*

1. ま え が き

水素ガス(H_2)が高温の金属材料を透過する性質を持っていることはよく知られている。多目的高温ガス炉で直接製鉄への利用を考える場合、この水素透過は大きな問題となる。すなわち、製鉄に用いる還元ガスは H_2 を含んでいるため、還元ガス加熱用の熱交換器の伝熱管を通して、原子炉の1次系のヘリウムガス(He)中に H_2 が入り込むことになる。この1次系に入

り込んだ H_2 は、炉心の燃料要素や黒鉛構造物と反応して腐食させるなどの問題を生ずる。多目的高温ガス実験炉の還元ガス加熱用熱交換器では、中間ループの H_2 の分圧をゼロとすると、約470 l/hもの多量の H_2 が透過することになるので、He精製装置にかかる費用は膨大なものになる。

したがって、熱交換器の水素透過率を可能な限り少

* 日本原子力研究所(Japan At. Energy Res. Inst.)

なくすることが望ましい。工業的に有効な水素透過減少法を確立することができれば、精製装置にかかる費用を低減するのに役立つばかりでなく、高温ガス炉の炉内における核反応によって生成されたトリチウムが、逆に熱交換器の管壁を透過して2次系に入り、プロセスガスが汚染されることを防ぐこともできる。また、核融合炉においても熱交換器や高温配管を通して放射性のトリチウムが系外に透過するのを減少させるのにも役立つ。

水素透過量を減少させるための方法として、従来いろいろな方法が考えられ、実験も行われてきたが、その効果や健全性が充分でなかったり、実用的な規模や形状への適用が困難であるなどの問題があった。

本報では、以上のような観点に立って、以前から開発を重ねてきた水素透過減少法の中のカロライズ処理法について、日本原子力研究所に設置されたHe-H₂ループの熱交換器に実際に用いて実験した結果をまとめたものである。

Ⅱ. 予備選定に使用した金属母材とコーティングの種類

一般に、水素透過を防止させる方法にはいろいろあるが、その中でもよく知られている代表的なものは、

- (1) H₂中に水蒸気を混入させる⁽¹⁾
- (2) 金属面にコーティングを施す⁽²⁾
- (3) 液体金属介在法⁽³⁾
- (4) 水素ガス中にCOを混入させる⁽⁴⁾

などがあること、およびそれらの利害得失については第I報⁽⁵⁾で述べたが、ここで報告するのは(2)の金属面にコーティングを施す方法である。コーティングといっても、その物質、方法などを考えると無数にあるが、その中から適当なものを選定するために行った実験の表面処理については、

- (i) ジルコニアコーティング
- (ii) アルミニウムパウダー溶射
- (iii) アルマー処理
- (iv) カロライズ処理

の方法と、母材は、(i)についてはハステロイX、インコイ800、(ii)、(iii)についてはインコイ800、HK 40、インコネル600、SUS 304、(iv)についてはインコイ800、HK 40、インコネル600、SUS 304、SUS 316を選んだ。

(i)の方法は金属への接着性が良好なので、高温での剝離試験は特に行わなかった。(ii)~(iv)については小試験片をH₂を封入した収納容器に入れ、電気炉でそれ

ぞれ600、800、1,000°Cの温度で48h保持した後、取り出して加熱する前との比較を行った。その結果(ii)については、インコネル600以外の金属は600°Cですでに溶融が始まり、1,000°Cでは完全に溶融脱落するが、インコネル600だけは母材表面に収縮して付着していた。(iii)はいずれも600°Cで剝離を生じたが、(iv)は1,000°Cになっても何の変化も生じていなかった。

Ⅲ. 水素透過予備実験

以上の実験により、高温におけるコーティングの健全性という点では、ジルコニア・コーティング、カロライズ処理が有望であるが、それらの水素透過特性が問題である。プラズマ溶射のコーティング材も多種多様であり、以前からいろいろなものを選んで実験してきたが、水素透過量は減少せず、中にはコーティングを施したために、わずかではあるがかえって水素透過量が増加したものさえあった。

ここでは、インコイ800を用いてジルコニア・コーティング(酸化ジルコニア93%、酸化カルシウム5%、酸化アルミニウム0.5%、二酸化ケイ素0.4%、その他の酸化物1.1%、粒度10~53 μ)を行ったものと、カロライズ処理を行ったものだけを取り上げて比較する。

Fig. 1 (a)に実験装置を示す。金属透過面はFig. 1 (b)に示すとおりで、直径35 mm ϕ 、厚さ1 mmのインコイ800の表面に、それぞれジルコニア・コーティング、カロライズ処理を約0.1 mm施した試験片を電気炉中に入れ、透過面の片側に0.5 kg/cm²のH₂を充填し、

Fig. 1 Apparatus and test specimen for H₂ permeation experiment

もう一方の面にはHeをわずかに流して、その中に透過してきたH₂をガスクロマトグラフによって測定した。

Fig.2は何も施していないインコイ800と、ジルコニア・コーティング、カロライズ処理を施した試験片の測定結果から求めた水素透過係数を、透過面の温度の関数として示したものである。ジルコニア・コーティングによるものも多少水素透過性能が落ちているが、カロライズ処理によるものはさらに低いことがわかる。

Fig. 2 Relationship between H₂ permeation coefficient and wall temperature

これまでも多くの人が、いろいろなコーティングや酸化、腐食を金属母材に施して、その水素透過特性に関する実験を行っている。それも水素透過防止ということより、金属母材の水素透過性能がどのように変化するか、ということを知ることに関心があつたようである。その実験の中に、Ruddら⁶がカロライズ処理について調べたものがある。金属母材はSUS 430で、温度は550, 590, 650°C、H₂の圧力は1.1, 1.5, 2.0 atmで実験しているが、この結果によると、カロライズ浸透層の薄いものの方が水素透過量が少なかったりして、常識で納得できるデータが得られていない。したがって、測定されたデータは図示されるに至らず、大体このくらいの値まで低下しそうだという範囲が示されているに過ぎない。

これは、カロライズ処理そのものの技術が現在ほど

進歩していなかったことなどが原因ではないかと思われるが、はっきりしたことはわからない。こうした意味で、高温高圧におけるカロライズ処理の水素透過特性に関する定量的なデータは、ほかにあまり測定されていないのが現状といって差し支えないと思う。

IV. カロライズ処理における Fe-Al 粉末混合比の選定

カロライズというのは商品名で、1915年にアメリカのゼネラル・エレクトリック社の研究所⁶が、Feの高温における耐酸化を目的として開発した方法で、主としてAlとFeの混合粉末中に鉄材を没入し、約1,100°Cの高温で数h加熱することにより、Fe材の表面にAlを拡散させてAlの合金層を形成させる処理法である。その後、多くの改良が行われて、各専門メーカーでは独自に開発した方法を用いており、商品名も各社で違っている。

カロライズ浸透層は、顕微鏡観察でもはっきりとわかるように、2つの層に分かれている(Photo. 1参照)。1つは母材にAlが拡散している、いわゆる拡散層で、もう1つは母材の金属表面に付着しているアルミナを主成分とする、いわゆるアルミリッチ層である。この浸透層の形成は母材の金属によって異なることが予想されるが、その予備実験として、SUS 304, HK 40, インコイ800, インコネル600につき、Fe-Al粉末比72%-28%でカロライズ処理を行ってみたところ、インコネル600, インコイ800, HK 40, SUS 304の順にカロライズ浸透層は厚くなった。Niの含有量はこの順に小さくなるので、形成されるカロライズ浸透層の厚さは、Ni含有量となんらかの関係があるのかも知れない。

水素透過特性は、カロライズ浸透層が厚いほど悪くなることは当然なので、Fe-Al粉末比について実験することにした。金属母材は、水素透過量の少ないインコイ800を選ぶことにした。試験片は、実際の熱交換器に使用する外径17.3mm、厚さ2.3mmのインコイ800の継ぎ目なし管を用い、Fe-Al粉末混合比はTable 1の4種類について行い、処理後、Fig. 3に示す位置でカロライズ浸透層の厚さを測定した。その結果は、Table 2に示すとおりで、Al粉末の割合が大きいほどカロライズ浸透層の厚さは厚くなっている。しかし、Alの量をあまり多くすると、金属母材に浸透するよりむしろ溶着するようになり、衝撃などで剥離するおそれも出てくる。また、カロライズ浸透層は均一であることが望ましいが、加熱炉内の温度の均一性が

Table 1 Percentage of Fe and Al powder

Specimen	Percentage of Fe and Al	Legend
No. 64		Original Incoloy-800
No. 65	75% Fe-25% Al	
No. 66	70% Fe-30% Al	
No. 67	65% Fe-35% Al	
No. 68	60% Fe-40% Al	

直接関係するようである。

Fig. 3 Measuring points of thickness of calorized layer

Table 2 Thickness of calorized layer

(Unit: mm)

Test piece	Thickness of calorized layer (outer side of test piece)				Average thickness		Thickness of calorized layer (inner side of test piece)				Average thickness	
	A	B	C	D	A~D E~H	A~H	I	J	K	L	I~L M~P	I~P
	E	F	G	H			M	N	O	P		
No. 65	0.154	0.150	0.162	0.155	0.155	0.148	0.120	0.130	0.130	0.130	0.128	0.127
No. 65'	0.142	0.140	0.135	0.140	0.140		0.120	0.120	0.120	0.130	0.125	
No. 66	0.168	0.160	0.125	0.190	0.161	0.169	0.160	0.162	0.160	0.165	0.165	0.161
No. 66'	0.170	0.175	0.182	0.180	0.177		0.150	0.170	0.160	0.160	0.160	
No. 67	0.145	0.170	0.190	0.190	0.174	0.180	0.162	0.165	0.170	0.140	0.159	0.164
No. 67'	0.190	0.170	0.198	0.180	0.186		0.160	0.175	0.170	0.175	0.170	
No. 68	0.180	0.201	0.190	0.190	0.190	0.193	0.160	0.185	0.175	0.165	0.171	0.175
No. 68'	0.200	0.200	0.195	0.190	0.196		0.175	0.170	0.185	0.188	0.179	

V. H₂ 2 次系の熱交換器の伝熱管におけるカロライズ処理

原研では多目的高温ガス実験炉の開発に伴って、高温高圧のHeを循環させる技術を確認させる必要から、1970年から小型高温Heループ、1972年から大型高温

Heループを建設した。H₂ 2 次系は、高温ガス炉において直接製鉄のために使用する還元ガスと1次系Heとの熱交換を模擬するために、大型高温Heガスループの2次系として設けたものである。その熱交換器の概要をFig. 4に示すが、伝熱面積は約1 m²である。材質はインコイロイ 800なので、そのままでは1,000°C、40 atmの条件で約100 l/hのH₂がHe側に透過することになる。

肉厚2.3 mm、面積約1 m²の伝熱面でさえこの程度の量のH₂が透過するので、多目的高温ガス実験炉で計画されている還元ガス加熱器(伝熱管の肉厚6 mm、面積130 m²、材質 SUS 316)や中間熱交換器(伝熱管の肉厚2.3 mm、面積663 m²、材質 ハステロイ X)における水素透過量はきわめて大きくなる。

H₂ 2 次系の熱交換器には、これまでに検討を重ねてきたいろいろな方法の中から、予備実験の結果とも併せてカロライズ処理を施すことにした。カロライズ処理の条件は次のとおりである。

Fig. 4 He/H₂ heat exchanger

浸透厚さ: 0.2mm 以上

熱処理条件: 加熱炉内温度 $1,050 \pm 20^\circ\text{C}$ で 4 h 保持

Fe-Al 粉末混合物: 60% Fe-40% Al

事後処理: サンドブラストをかけてパフ仕上げを行う。

Ⅶ. 伝熱管のカロライズ

浸透層の使用前検査

熱交換器の伝熱管にカロライズ処理を施す前に、伝熱管から Fig. 5 のような試験片を採取し、同一の収納ケースに入れてカロライズ処理を施した後、カロライズ浸透層の厚さと硬さについて測定を行った。Table 3 は試験片外面のカロライズ浸透層の厚さの測定結

Fig. 5 Measuring points of thickness and hardness of calorized layer

Table 3 Thickness of calorized layer (Unit: mm)

Test piece No. 69	Thickness of calorized layer (outer side of test piece)					Average thickness
	A F	B G	C H	D I	E J	A~E F~J
Al-rich layer	0.160	0.160	0.140	0.140	0.150	0.150
Diffusion layer	0.160	0.125	0.130	0.125	0.130	0.134
Total	0.320	0.285	0.270	0.265	0.280	0.284

果, Table 4 は硬さの測定結果を示したものである。また、硬さが表面からの距離によってどのように変化しているかを測定したものが Fig. 6 であり、これらの結果から次のことがわかる。

- (1) 金属母材の硬さはカロライズ処理後もほとんど変化せず、ビッカース硬さ(H_v)で約 150 である。
- (2) カロライズ浸透層の硬さは、Alリッチ層表面で $H_v \approx 850$, 拡散層の中で $H_v \approx 430 \sim 450$ である。

Table 4 Hardness of test piece
No. 69 (Point A) No. 69 (Point F)

764 H_v	Al-rich layer (A~E)	758 H_v
753 H_v		744 H_v
736 H_v		734 H_v
396 H_v	Diffusion layer (F~G)	377 H_v
412 H_v		388 H_v
403 H_v		411 H_v
154 H_v	Incoloy- 800	175 H_v
153 H_v		154 H_v
154 H_v		152 H_v

Fig. 6 Hardness distribution of calorized tube

すなわち、金属母材に与えるカロライズ処理の影響はほとんどないと考えられる。また、Photo. 1はカロライズ処理を行った試験片の顕微鏡写真である。この写真より、次のことがいえる。

- (1) カロライズ処理を行ったものは、処理を行わない金属母材に比べて双晶が観察されにくい。
- (2) カロライズ処理による結晶粒の粗大化は、ほとんど認められない。
- (3) カロライズ浸透層の厚さは、約 270μ (Al リッチ層約 150μ , 拡散層 120μ) である。

VI. H_2 2 次系の熱交換器 における水素透過実験

H_2 2 次系⁽⁷⁾⁽⁸⁾は、1976 年 5 月から建設を開始し 1977 年 1 月に完成した。その後 3 回にわたって積算 7 週間の高温運転 (He 温度 $1,000^\circ C$, H_2 温度 $900^\circ C$) を行い、低温の運転時間を含めて約 2,200 h の運転に成功した。

3 回の運転を通じて実験した条件は、全部で 219 ケースである。それを実験内容に従ってグループに分けてシリーズと呼ぶこととし、それに A から P の英字を付けた。各シリーズの実験内容は次のとおりである。

A シリーズ：水素透過の温度依存性に関する実験

B シリーズ：水素透過の圧力依存性に関する実験

C シリーズ：水素透過に及ぼす He 流量の影響に関する実験

D シリーズ：水素透過の温度急変に対する追従性の実験

E シリーズ：水素透過の圧力急変に対する追従性の実験

F シリーズ：水素透過に及ぼす熱交換器の温度分布の影響に関する実験

G～J シリーズ：熱交換器の伝熱特性に関する実験

K シリーズ：温度、圧力、流量一定の場合の水素透過の経時変化に関する実験

L シリーズ：配管内断熱材の性能に及ぼす温度の影響に関する実験

M シリーズ：配管内断熱材の性能に及ぼす流量の影響に関する実験

N シリーズ：配管内断熱材の性能に及ぼす圧力の影響に関する実験

O シリーズ：降温過渡時における水素透過実験

P シリーズ：温度、圧力、流量を K シリーズと同じく一定とした場合の水素透過の経時変化に関する実験

熱交換器は、Fig. 4 に示すように 5 本の二重管より構成されており、その内径、外径はそれぞれ 12.7, 17.3 mmφ である。内管には He 、環状流路には H_2 が流れ、 H_2 は肉厚 2.3 mm の管壁を通して環状流路側から内管側へ透過する。 He 中の H_2 濃度は、熱交換器の出口部から He を採取し、ガスクロマトグラフィー質量分析計により測定した。

1. 水素透過量に及ぼす H_2 圧力の影響

Fig. 7 は、 H_2 圧力の影響について実験を行った B シリーズの結果を主として、C, D, E, I シリーズのデータも含めて示したものである。活性化エネルギーは各シリーズごとに平均値を求めて計算したが、水素透過量は H_2 圧力のほぼ 1/2 乗に比例している。

2. 水素透過量に及ぼす He 流量の影響

水素透過の際、 H_2 が透過して行く先の He の流速が異なれば、 H_2 が金属表面近傍に滞留する時間に違いが出て、水素透過量に影響を与えることはないだろうかという疑問が生ずる。この点について、これまでに実験されたものがないわけではないが、あまりはっきりしていないので、一応の傾向を確かめる意味で実験してみることにした。この目的のために行ったのが、C シリーズである。

Fig. 7 Effect of pressure on H₂ permeation

Fig. 8は、Cシリーズの条件に近いAシリーズのデータも一緒に示したものである。流速が大きくなると多少増加するような傾向が見られるが、このループを用いてこれ以上のデータを取るのは無理であった。

Fig. 8 Relation between permeation constant and Reynolds number

3. 水素透過定数 c' と水素透過の活性化エネルギー Q_p

Fig. 9に示されるような内半径 r_1 、外半径 r_2 、壁面温度 T_w の単位長さ当たりの管壁を透過する H₂ の量 q は次式で与えられる。

$$q = c' \frac{2\pi}{\ln(r_2/r_1)} (\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}) e^{-Q_p/RT_w} \quad (1)$$

したがって、本実験で使用した熱交換器のように、壁温が流路方向に一樣でない伝熱管を透過する H₂ の

Fig. 9 H₂ permeation through heat transfer tube wall

総量 Q は、熱交換器を構成している各部分を Fig. 10 のようにモデル化して考えると、次式で表される。

$$Q = c' (\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}) 2\pi \left\{ \frac{1}{\ln(r_2^{(1)}/r_1^{(1)})} \int_0^{l_1} e^{-Q_p/RT_w} dx + \frac{1}{\ln(r_2^{(2)}/r_1^{(2)})} \int_0^{l_2} e^{-Q_p/RT_w} dx + \frac{1}{\ln(r_2^{(3)}/r_1^{(3)})} \int_0^{l_3} e^{-Q_p/RT_w} dx \right\} \quad (2)$$

Fig. 10 Conceptual composition of He/H₂ heat exchanger

実験で H₂ 分圧 p_1, p_2 、水素透過量 Q が測定されているので、伝熱管の壁温分布 T_w がわかれば、水素透過定数 c' 、水素透過の活性化エネルギー Q_p を求めることができる。伝熱管の壁温分布 T_w は、

- (1) 熱交換器の高温側、ベンド部、低温側の熱通過率はそれぞれ長さ方向に一定
- (2) 内部断熱材と外部保温材の有効熱伝導率、外部保温材の外側における自然対流熱伝達率は場所によらず一定
- (3) He, H₂ の比熱は一定
- (4) 熱放射による伝熱量は、対流による伝熱量に比べて無視
- (5) 流れ方向の熱伝導は無視

の仮定の下に、He, H₂ の出入口温度からエネルギー収

支の式を立て、伝熱管の平均温度はHe側とH₂側との管壁温度の算術平均を取り、この T_w を用いて c' 、 Q_p を決定した。

4. 代表平均温度 T^* と水素透過係数 C

熱交換器の伝熱管の平均温度 T_w は、流れ方向に分布を持っているが、同じ系において水素透過量が同じ値の Q となるような均一温度 T^* として定義する。すなわち、

$$Q = c' e^{-Q_p/RT^*} (\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}) 2\pi \left\{ \frac{l_1}{\ln(r_2^{(1)}/r_1^{(1)})} + \frac{l_2}{\ln(r_2^{(2)}/r_1^{(2)})} + \frac{l_3}{\ln(r_2^{(3)}/r_1^{(3)})} \right\} \quad (3)$$

とし、これと(2)式を等しいと置き

$$T^* = -\frac{Q_p}{R} \left\{ \ln \left[R_p \left\{ \frac{1}{\ln(r_2^{(1)}/r_1^{(1)})} \int_0^{l_1} e^{-Q_p/RT_w} dx + \frac{1}{\ln(r_2^{(2)}/r_1^{(2)})} \int_0^{l_2} e^{-Q_p/RT_w} dx + \frac{1}{\ln(r_2^{(3)}/r_1^{(3)})} \int_0^{l_3} e^{-Q_p/RT_w} dx \right\} \right] \right\} \quad (4)$$

として得られる T^* を、熱交換器の伝熱管の代表平均温度とする。ここで、

$$T_w = \frac{1}{2} (T_{w,H_2} + T_{w,He}) \quad (5)$$

$$R_p = 1 / \left(\frac{l_1}{\ln(r_2^{(1)}/r_1^{(1)})} + \frac{l_2}{\ln(r_2^{(2)}/r_1^{(2)})} + \frac{l_3}{\ln(r_2^{(3)}/r_1^{(3)})} \right) \quad (6)$$

である。この T^* を用いて、熱交換器の伝熱管における水素透過係数 C は、

$$C = c' e^{-Q_p/RT^*} \quad (7)$$

として求めた。代表平均温度 T^* は、 c' 、 Q_p の計算も含めて計算機を用いて求めたが、 T_w を長さ方向に算術平均した値と大差はなかった。つまり、全実験を通じて、伝熱管のほぼ中央の温度を代表温度としても差し支えないことを示している。

熱交換器の伝熱管の材質はインコイロイ 800 であり、母材そのものの水素透過係数を測定したが、大阪大学での測定結果⁽⁹⁾とほとんど変わらなかったため、それらのデータも含めて最小自乗法によって求めた式

$$C_0 = 2,689 e^{-18.85/RT^*} \quad (8)$$

を伝熱管の金属母材の水素透過係数として採用することにした。

カロライズ処理を施した伝熱管における水素透過量 Q と、何も施さない伝熱管における水素透過量 Q_0 との比 Q/Q_0 は、いうまでもなく C/C_0 に等しい。

Fig. 11は、日数を横軸に取って、第1～3回の実験を通して示したものであり、Fig. 12はそれらのデータから、水素透過係数 C と T^* の逆数の関係として示したものである。第1回目の実験は実験条件を可能な限り変化させて機器やループの特性実験を行ったため、伝熱管の温度分布がその都度変化してしまい、水素透過のデータとしては精度が良くないが、参考のために示したものである。それでも Q/Q_0 は約1/30に減少しており、第2回、第3回の実験では約1/50程度にまで下がっている上、劣化するような傾向もない。

特に注目すべき点は、これら3回の実験はそれぞれ違う時期に行っているのに、いったん常温に下げて再び1,000°Cに昇温しているが、その間にデータが不連続になっていない、つまり温度変化によってカロライズ浸透層がはがれたり割れるといった現象は、全く生じていないということである。水素透過減少法の1つに、H₂中に水蒸気を混入させる方法があることは前にも述べたが、西独のユーリッヒ原子力研究所でかなり以前から実験が行われている。しかし、水蒸気の酸化で形成された酸化被膜は温度変化により容易にヒビ割れを生じたり、はがれたりすることが報告⁽¹⁰⁾されており、健全性に欠ける。この点、カロライズ処理は拡散層があるため、温度変化に対して全く健全である。

Fig. 11 Measured results of H₂ permeation ratio

Fig. 12 Relationship between H_2 permeation coefficient C and $1/T^*$

Ⅶ. 熱交換器の解体とカロライズ浸透層の組織検査

実験終了後、熱交換器を解体して伝熱管の金属組織検査を行い、カロライズ浸透層がどのような変化を受けているかを調べた。伝熱管から試験片を採取した位置は、Fig. 13に示すA, B, Cの3個所で、採取した長さはいずれも約10cmである。

Fig. 13 Locations of specimens for EPMA analysis

1. 外観および巨視的な組織観察の結果

A, B, C 各部から採取した試験片は 2 つ割りにして、内外面の外観検査を行った。H₂ 側の外面は灰白色で、高温部分の方が白色に近い。He 側の内面は黒緑色を

呈していた。つまり、外面は還元性雰囲気のため酸化物はほとんど形成されず、当初のカロライズ処理面の変色は認められないが、内面は弱酸性雰囲気のため Cr, Mn 系の酸化物を形成したものと考えられる。また、巨視的な組織変化を観察したが、B 部のカロライズ浸透層近傍のマトリックス結晶粒にやや粗大なところが見られた。しかし、その部分を使用前後で正確

Photo. 2 Microphotography of specimen A ($\times 150$)

に比較したわけではないので、最初から粗大化していた可能性の方が大きい。しかも、全般的な観察では、当初の結晶粒に比較して特に粗大化しているような傾向はなかった。

2. 微視的な組織の観察と電子線

による面および線分析の結果

微視的な組織の写真の例を Photo. 2 に示す。管外面の H_2 側には黒く腐食された薄い層が見られるが、表面だけで内部にまで深く入り込んでいない。管内面の He 側には数 μ 程度の酸化物が付着しており、内部にもわずかながら酸化層が形成されている。このように多少の酸化は見られるものの、内部組織に大きな影響を与えるようなものではないと判断される。

電子線による面分析の結果の1例を Photo. 3 (a), (b) に示す。この写真から判断する限りでは、Al リッチ層には Al, Fe, Ni, Cr がかなり多量に認められる。拡散層には、Al と不均一に分布した Ni, Fe, Cr が多く認められるが Al リッチ層に比較すると Cr が多い。また、拡散層において Ni と Fe-Cr 層が、表面に対して直角方向に互い違いに分布しているのは興味深い。Photo. 3 (b) は管内面の面分析の写真であるが、表面に Mn 系酸化物が形成されているのがわかる。

ここには示さないが、電子線による線分析を行った結果でも、管外面において Al が表面から内部に拡散

している様子が確認できた。また管内面では、Cr, Mn, Al, O のピークが表面近くに見られ、酸化と対応している。これは、第1回、第2回、第3回と実験の回数を重ねるにつれて、水素透過減少率 Q/Q_0 が減って行ったことと関係があるものと考えられる。

3. 硬さの測定結果

硬さの測定結果を Fig. 14 に示す。表面近傍の硬さはピッカース硬さで500~600程度であり、コロライズ処理直後に測定したものは750程度であるから、硬さは多少低下している。これは、実験中に金属母材から Fe, Ni, Cr などが拡散して、Al リッチ層の変質をもたらしたことが原因と考えられる。もちろん、試験前の試験片と、試験後に採取した試験片とは同一のものではないので、厳密な意味での比較にはならないが、Fig. 6 に示したように硬さがコロライズ処理直後の試験片のように急激な変化を示さず、比較的緩やかな変化をしていることからしても、コロライズ浸透層への金属母材の元素拡散はあったといってよいだろう。

Ⅴ. 結論と今後の課題

このようにコロライズ処理を施した金属面の水素透過量が約1/50に減少したこと、しかも、高温運転中の金属母材の元素の移動により劣化する傾向は見られなかったこと、温度によるコロライズ浸透層の損傷やはがれなどが見られなかったことから、水素透過減少法としてのコロライズ処理は、実用上非常に有用な方法であると考えられる。

しかし、実験の期間は工業的に見れば短いし、実用化を考えた場合、次の点が今後の開発課題であろう。

- (1) さらに長時間の高温下でどのような特性を示すか、特にその寿命はどうか。
- (2) Al リッチ層に観測された、黒く腐食された薄い層は長時間の運転でさらに発達するのか、これ以上発達しないのか。
- (3) コロライズ処理法の改善によって、水素透過減少率をさらに低下させる方法はないか。

さらに、コロライズ浸透層の Al リッチ層、拡散層のどちらが水素透過を抑制するのに寄与しているのか、その寄与の大きさはどの程度か、ということ、コロライズ浸透層の水素透過機構に関する基本的な問題であり、別途実験する必要があると考えている。というのは、もしそのどちらか一方の層の方の寄与が大きいのであれば、その層をより厚く堅固に作る努力をすれば、あるいは水素透過抑制の効果をさらに高めることにつながるかもしれないからである。

Fig. 14 Hardness distribution of specimen C

X. あとがき

カロライズ処理は、鉄鋼、銅、真鍮などの高温における耐酸化を目的として利用されている。その意味では、ハステロイX、インコネル600、インコロイ800、HK40などの耐熱金属には元来カロライズ処理を施す必要がないため、これまで全く試みられたことはなかった。この技術を可能にしたのは、東洋カロライジング社(株)東京支店のご尽力によるものである。

熱交換器の水素透過実験には、日本原子力研究所の旧原子炉工学部伝熱流動研究室全員および三菱重工業(株)から外来研究員として来られた山尾裕行氏の協力を得た。また、水素透過の予備実験に使用したハステロイXの試料は、原研燃料工学部材料工学研究室 近藤達男室長より提供を受け、伝熱管の材料検査、組織検査については、川崎重工業(株)原子力部のご協力を得た。ここに記して感謝の意を表したい。

〔記号〕

C : 水素透過係数, c' : 水素透過定数

C_0 : 表面処理を施していない金属母材の水素透過係数

l_1 : 熱交換器二重管流路の高温部の長さ

l_2 : 熱交換器ベンド部の長さ

l_3 : 熱交換器二重管流路の低温部の長さ

P_1 : 水素透過面の表側における H_2 分圧

P_2 : 水素透過面の裏側における H_2 分圧

q : 単位長さの管壁を透過する H_2 の量

Q : 水素透過量

Q_0 : 表面処理を施していない金属母材の水素透過量

Q_p : 水素透過の活性化エネルギー

r_1 : 内半径

$r_1^{(1)}$: 熱交換器二重管流路の高温部における内管の内半径

$r_1^{(2)}$: 熱交換器ベンド部における内管の内半径

$r_1^{(3)}$: 熱交換器二重管流路の低温部における内管の内半径

r_2 : 外半径

$r_2^{(1)}$: 熱交換器二重管流路の高温部における内管の外半径

$r_2^{(2)}$: 熱交換器ベンド部における内管の外半径

$r_2^{(3)}$: 熱交換器二重管流路の低温部における内管の外半径

R : 気体定数, R_p : (6)式で定義される値

T^* : 代表平均温度, T_w : 壁温度

$T_{w,He}$: He 側の壁温度, T_{w,H_2} : H_2 側の壁温度

x : 流れの方向の座標

—参考文献—

- (1) FLINT, P.S.: KAPL-659, (1951).
- (2) STICKNEY, R.E.: "The Chemistry of Fusion Technology", (GRUEN, D.M. Ed.), p. 241~319 (1972).
- (3) 佐野川好母, 他: 原子力誌, 22(2), 121 (1980).
- (4) MORI, Y., et al.: BNES Conf. on the HTR & Process Appl., London, Paper No. 49 (1974).
- (5) RUDD, D.W., VETRANO, J.B.: NAA-SR-6109, (1961).
- (6) RUDER, W.E.: Trans. Amer. Electrochem. Soc., 27, 253 (1915).
- (7) 菱田 誠, 他: 原子力誌, 22(3), 181 (1980).
- (8) 菱田 誠, 他: 同上, 印刷予定.
- (9) 田辺哲朗, 他: 高温ガス炉耐熱材料研究会調査報告(第2集), 日本学術振興会第122-第123委員会合同高温ガス炉耐熱材料研究会, 17 (1974).
- (10) SERPEKIAN, T., HECKER, R.: Nucl. Technol., 34, 269~289 (1977).

○第8回液体の微粒化講演会○

共催 燃料協会, 本会, ほか8学協会

と き 5月29日(木), 30日(金)

ところ 日本学術会議講堂

(東京都港区六本木7-22-34. Tel. 03-403-6291)

研究発表 ()内は件数

微粒化機構(4), 噴霧特性(8), 測定法(4), 振動微粒化(4), 液滴の衝突(3), その他(3) 一合計25件—

特別講演

5月29日(木) 13:20~14:20

I. 粉末冶金用金属粉製造における噴霧技術の問題点。

(金材研)武田 徹

5月30日(金) 13:40~14:40

II. 新時代に即応する燃焼技術の問題点。 (東大)国井大蔵

懇談会 5月30日 14:50~16:50

「噴霧に関する最近の測定技術」(司会(群馬大)倉林俊雄)

参加費 無料, 前刷集1部 3,500円(送料共)

申込方法 5月16日(金)までに参加申込書(葉書大の用紙に氏名, 所属, 通信先, 所属学協会を明記したもの), 前刷集代金を添えて下記宛へ。

申込・連絡先 (〒101)東京都千代田区外神田6-5-4(信楽ビル)

燃料協会(Tel. 03-834-6456)

文部省学術用語集

原子力工学編

A 5 判, 318p.(1978)本会発行

定価1,700円(会員特価1,530円)・送費210円

ご希望の方は前金で事務局宛お申込み下さい。