技術報告

333. HTTR水素製造システムにおける ハステロイXRの水素同位体透過係数

武田 哲明*, 岩月 仁**, 稲垣 嘉之*, 小川 益郎*

*Permeability of Hydrogen Isotope through Hastelloy XR
in the HTTR Hydrogen Production System*

By Tetsuaki TAKEDA, Jin IWATSUKI,
Yoshiyuki INAGAKI and Masuro OGAWA

Permeation of hydrogen isotope through a high-temperature alloy as used heat exchanger and reformer tubes is an important problem in the hydrogen production system connected to be the high-temperature engineering test reactor (HTTR). The objective of this test is to investigate a governing process of hydrogen permeation and effective methods of reducing an amount of permeated hydrogen isotope through the tubes. This paper described the governing process of hydrogen permeation in the HTTR hydrogen production system and permeability of hydrogen and deuterium of Hastelloy XR. A diffusion process in a solid metal limited the amount of permeated hydrogen isotope in the HTTR hydrogen production system. An activation energy for hydrogen permeation of Hastelloy XR was almost equal to that of Hastelloy X. It was found that an oxide film produced during 140h heating under helium gas circumference has an effect of reducing the amount of permeated hydrogen isotope. We obtained the permeability of hydrogen and deuterium for Hastelloy XR as follows.

Hydrogen: Temperature = 570~820°C, Partial pressure = $1.06 \times 10^2 \sim 3.95 \times 10^3$ Pa

Activation energy, $E_0 = 67.2 \pm 1.2$ (kJ·mol⁻¹)

Pre-exponential factor, $F_0 = (1.0 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ (cm³(NTP)·cm⁻¹·s⁻¹·Pa^{-0.5})

Deuterium: Temperature = 670~820°C, Partial pressure = $9.89 \times 10^2 \sim 4.04 \times 10^3$ Pa

Activation energy, $E_0 = 76.6 \pm 0.5$ (kJ·mol⁻¹)

Pre-exponential factor, $F_0 = (2.5 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ (cm³(NTP)·cm⁻¹·s⁻¹·Pa^{-0.5})

KEYWORDS: permeability, hydrogen, deuterium, oxide film, Hastelloy XR, hydrogen production system, HTTR

I. 序 論

日本原子力研究所では、高温工学試験研究炉(High-Temperature Engineering Test Reactor: HTTR)に接続するメタンによる水蒸気改質水素製造システム(以下、HTTR水素製造システム)の技術開発⁽¹⁾を進めている。HTTR水素製造システムの技術開発では、設計研究⁽²⁾、制御性、操作性および安全性を実証するための炉外実証試験⁽³⁾、安全審査および数値解析コードの開発に必要な基礎データを取得するための機器要素試験として水素透過試験⁽⁴⁾と触媒管健全性試験⁽⁵⁾を進めている。

HTTR水素製造システムでの放射性物質の放出に関する課題として、トリチウム・水素透過の問題がある。Fig. 1に、HTTR水素製造システム内のトリチウム・水素移行過程の概略を示す。HTTRの炉心で発生したトリチウム⁽⁶⁾は、中間熱交換器の伝熱管を透過して1次冷却系から

2次冷却系へ移行し、さらに水蒸気改質器の触媒管を透過するため、製品として生成する水素中にトリチウムが混入することになる。

HTTR水素製造システムからのトリチウム放出量を数値解析により検討した結果⁽⁷⁾によれば、HTTR水素製造システムでは、最終的に生成した水素を燃焼させ空気中に放出させる予定であるが、トリチウム移行抑制対策を施すことにより、製品水素を使用しても被曝のリスクは十分低いことが示されている。しかしながら、将来の商用システムにおいて、製品として市場に出せる(非放射性物質とい

Fig. 1 Tritium and hydrogen permeation process in the HTTR hydrogen production system

* 日本原子力研究所大洗研究所 (Oarai Res. Establishment, Japan At. Energy Res. Inst.)

** 石川島播磨重工業(株) (Ishikawajima-Harima Heavy Ind. Co., Ltd.)

(1999年 5月19日 受理), (1999年 10月12日 再受理)

える)水素を作ることができることを示すために、トリチウム透過に対する低減対策を施した後の透過量を定量的に評価しておくことが必要である。

一方、HTTR から水蒸気改質器へのトリチウム透過とは逆に、水蒸気改質器で生成された水素が触媒管を透過して2次冷却系に移行し、さらには中間熱交換器の伝熱管を透過して1次冷却系のヘリウムガス中に混入することが予想される。この場合は、炉心部に水素が浸入し、炉心部の黒鉛と水素との反応による不純物の生成や1次冷却材中の不純物濃度上昇による純化能力低下等の問題が生じる可能性がある。現在のHTTR 1次ヘリウム純化設備では水素濃度を3ppm以下⁽⁸⁾に抑えられるよう設計されており、この濃度以下では炉心部の黒鉛構造物に対して悪影響を及ぼさないとしている。しかしながら、これはHTTR と水素製造システムとの接続を想定していない場合であり、今後、水素製造システムを接続するために、中間熱交換器伝熱管や水蒸気改質器触媒管を透過する水素量を定量的に評価できる技術開発が必要である。

金属中を水素が透過することはよく知られた現象であり、金属表面での吸着・脱離および金属中の拡散挙動が支配的な現象⁽⁹⁾であるとされているが、特に吸着から拡散に至る表面過程を速度論的に忠実に取り扱うのは困難であるとされ⁽¹⁰⁾、表面反応は物質拡散に比べて十分速い現象と仮定する場合が多い。これまでの研究^{(11)~(13)}では、水素透過の支配現象について、透過に対する2つの律速過程と酸化膜による透過低減効果がFig. 2のように示されている。比較的高分圧とされる圧力領域では、金属壁を透過する水素量は透過に対して、上流側と下流側水素分圧の平方根の差に比例する金属内拡散律速の領域であるとされ、比較的低分圧の場合は透過量が分圧の1乗の差に比例する化学吸着律速領域であるとされている。また、表面に酸化膜が形

Fig. 2 Rate-limiting steps for permeation⁽¹²⁾

成されている場合には水素分子が解離せずに吸着するため、水素は分子状態で酸化膜内を拡散し、酸化膜の形成状態により水素分圧の0.5から1乗の範囲内の値をとるとされている。

すでに得られている主な耐熱合金の水素透過係数をFig. 3に示し、アレニウス型にまとめられた透過係数の頻度因子と活性化エネルギーをTable 1に示す。インコロイ系の高温耐熱合金に対する水素・重水素の透過係数^{(11)(14)~(16)}については数多く報告されており、ハステロイ系合金に関する報告⁽¹¹⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾は数件見られる程度である。増井ら⁽¹⁶⁾は当時、高温ガス炉に使用される可能性があったHK 40、インコロイ 800、ハステロイ Xおよびインコネル 600の800~1,000℃における透過係数を求めており、合金中のニッケル含有率の増加に従ってニッケルの水素透過係数⁽¹⁸⁾に近づき、活性化エネルギーは小さくなるとしている。ところが、HTTRの中間熱交換器伝熱管に採用され、HTTR 水素製造システムの水蒸気改質器触媒管の

Fig. 3 Hydrogen permeability of high-temperature alloys

Table 1 Hydrogen permeability of high-temperature alloys

No.	High-temperature alloy	Pre-exponential factor K_0 ($\text{cm}^3(\text{NTP}) \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$)	Activation energy E_0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Temperature T ($^{\circ}\text{C}$)	Ref.
1	Nickel	7.73×10^{-5}	54.84	—	(18)
2	Inconel 600	2.22×10^{-4}	66.14	800~1,000	(16)
3	Incoloy 600	1.00×10^{-4}	64.05	700~ 950	(15) [†]
4	Incoloy 800	2.13×10^{-4}	69.07	800~1,000	(16)
5	Incoloy 800	5.45×10^{-5}	64.05	700~ 950	(15) [†]
6	Incoloy 800	2.31×10^{-4}	74.1	600~ 950	(14)
7	Incoloy 800	9.77×10^{-5}	74.1	649	(11) ^{**}
8	Hastelloy N	2.59×10^{-4}	77.99	605	(11) ^{**}
9	Hastelloy X	5.62×10^{-5}	58.2	400~ 600	(17)
10	Hastelloy X	2.00×10^{-4}	66.98	800~1,000	(16)

[†]Some oxide film influence suspected. ^{**}For deuterium

候補材としても検討されているハステロイ XR に対する水素同位体の透過係数は求められていない。したがって、HTTR 水素製造システム内のトリチウム・水素移行量および製品水素中のトリチウム混入量を定量的に評価するためには、高温条件下におけるハステロイ XR の水素同位体透過係数を HTTR 水素製造システムの製作に先立って取得する必要がある。本報では、HTTR 水素製造システムにおける透過現象の律速過程と得られたハステロイ XR の水素・重水素透過係数について述べる。

II. 水素同位体透過試験

1. HTTR 水素製造システム内の水素透過過程

HTTR 水素製造システムでは、水蒸気改質器触媒管内の圧力は約 4.5 MPa であり、生成する水素のモル分率を 0.5 とした場合、水素分圧は約 2.3 MPa となる。また、HTTR 1 次冷却系では不純物としての水素を 3 ppm 以下に抑えることとしているため、1 次冷却系の圧力が 4 MPa のとき水素分圧は最大で 12 Pa となる。さらに、1 次冷却系に放出されるトリチウム量⁽⁷⁾から、系内ではすべて同位体 (HT) の形で存在すると仮定して分圧を試算すると約 3×10^{-4} Pa となる。このように HTTR 水素製造システム内の水素同位体の分圧範囲は広い。

HTTR 水素製造システムでは、水素分子の解離エネルギーの大きさから、水素が原子状態で存在することはないと推測できる。例えば、水素 1 mol を 1,000 K 温度上昇させるためには約 29 kJ/mol- H_2 のエネルギーが必要であるが、解離エネルギーは約 431 kJ/mol- H_2 ⁽¹⁰⁾ であり、非常に大きな値であることがわかる。したがって、水素分子を解離させるには電磁波による分子の励起や電離などが必要であり、HTTR 水素製造システム内の熱エネルギーでは全く足りないことになる。これより、HTTR 水素製造システムでは水素同位体が金属表面で解離吸着して金属内を拡散することになる。したがって、酸化膜が形成される場合を除けば、低分圧領域においても透過量は分圧の平方根の差に比例する金属内拡散律速であると考えられることができる。

ここで、流体中の分子拡散が金属内拡散に対して律速過程となる可能性を検討する。水素分子が流体中を分子拡散のみで移動すると仮定すれば、800 $^{\circ}\text{C}$ (1,073 K)、4 MPa のヘリウムガス中の水素拡散係数は約 $D_F \approx 4.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁽¹⁹⁾ である。一方、ニッケル中の水素拡散係数は高温の極限で、ほぼ一定値を示し、620~1,600 K の場合は $D_S \approx 6.9 \times 10^{-7} \exp(-4.87 \times 10^3/T) \text{ m}^2/\text{s}$ ⁽²⁰⁾ とされている。HTTR の中間熱交換器伝熱管は、管内径 $d_F = 24.8 \text{ mm}$ 、肉厚 $d_S = 3.5 \text{ mm}$ であり、流体中と金属中の拡散による透過流束を考えると、濃度差 (ΔC) が等しいときは、常に $J_F (= D_F \Delta C / d_F) > J_S (= D_S \Delta C / d_S)$ の関係が成立する。したがって、HTTR 水素製造システムでは流体中の分子拡散が律速過程となる場合はないと考えられる。

2. 試験装置

試験装置は、透過試験管(内管)、測定管(外管)および電気炉からなる試験体、気体供給・パージ・排気系、濃度測定系、電気計装系等で構成されている。電気ヒータにより加熱された試験管から透過する水素同位体の分圧を質量分析計により測定する装置である。試験装置の概略図を Fig. 4 に、主要仕様を Table 2 に示す。

これまでの研究では、水素透過係数を求める金属壁で容器内を 2 つに仕切り、片方側から水素を注入して、もう一方の側で透過してきた水素を測定する方法⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ や一方を閉じた金属管内に水素を注入し、管外にパージ気体を流しながら管壁を通して透過してきた水素を測定する方法⁽¹¹⁾ などがあった。本試験で対象とする水素分圧条件では、熱交換器の伝熱管内外、改質器の触媒管内外に水素を含む混合気体が定常的に流れており、供給側の水素分圧を一定に保持することを容易にするため、測定管内に透過試験管を貫通させた二重管構造⁽²¹⁾ とし、試験管内外に一定の圧力、流量で気体を流す方法を採用した。内管側の透過試験管は内径 24.8 mm、肉厚 3.5 mm のハステロイ XR であり、HTTR の中間熱交換器伝熱管と同じ寸法である。外管の測定管は測定精度向上のために測定管外側への水素透過を防ぐ必要があったが、水素を含む混合気体の全圧が大気圧

Fig. 4 Experimental apparatus

Table 2 Main specification of test apparatus

Test section	Coaxial double tube and electric furnace
Permeation tube (inner)	24.8mm I.D., 31.8mm O.D. 3.5mm thickness, 1,000mm length
Tube alloy	Hastelloy XR
Measuring tube(outer)	50mm I.D., 56mm O.D. 3mm thickness, 1,000mm length
Tube alloy	Hastelloy X
Working fluid	Hydrogen, deuterium, helium, argon, nitrogen
Electric furnace	Main heater 2kW×3regions (vertical direction) Pre-heater 1kW×2parts (supply and purge lines)
Maximum temperature	900°C
Maximum pressure	1MPa
Flow rate of gas	100cc(NTP) [†] /min
Hydrogen concentration measuring system	Quad-pole mass spectrometer

[†] Standard condition (20°C, 0.1MPa)

以上の場合を模擬する必要があるため、すでに水素透過係数が得られているハステロイ X とし、内径は 50mm、肉厚は 3mm とした。電気炉出力は 6kW とし、加熱領域を鉛直方向に 3 分割して、それぞれ独立に制御することが可能である。

測定管内の不活性気体を定常流動させた状態で、試験管を透過してきた水素量を測定する際には流量を大きくすると検出量が小さくなり、その結果として測定精度が悪くなる。そこで、予備解析⁽²²⁾の結果から、数 10s で測定管内を気体流れる時の流量を最大値に設定して体積流量制御範囲を定め、20°C、1 気圧において 0~1,000cc/min とした。システムの配管材質はステンレス鋼に比べて水素吸着量が少ない銅を採用した。水素透過量の測定は 4 重極質量分析計を用いて行った。気体濃度は 1ppm、水分濃度は 500ppb まで

測定可能である。濃度測定点は、気体供給系出口、透過試験管出口、測定管出口の 3 点に設けた。装置各部の温度測定用に 0.4 級の K 型熱電対、ヒータ制御用に 0.25 級の R 型熱電対を使用し、温度測定精度は ±0.5°C 以内である。

試験は以下の手順で行った。まず、試験部を加熱しないで透過試験管と測定管との環状流路部に試験用混合気体を供給し、質量分析計から求めた水素分圧を水素濃度に変換する際の変換係数を求めた。次に、透過試験管および測定管に水素透過の場合はヘリウムガス、重水素透過の場合はアルゴンガスを流しながら、試験体を所定の温度まで加熱した。透過試験管の温度が設定値に達し、30min 以上温度が一定になった時点を定常状態とみなしてこれを確認した後、透過試験管内に混合気体を一定流量で供給した。試験条件を Table 3 に示す。試験はヒータ設定温度と透過試

Fig. 6 Wall temperature distribution of the test and measuring pipes

(1)式を(2)式に代入して積分すると下式となる。

$$J = \frac{K_p}{r_i \ln(r_o/r_i)} (\sqrt{p_i} - \sqrt{p_o}) \quad (3)$$

ここで、 p_i , p_o (Pa)はそれぞれ透過試験管内と測定管内の水素分圧であり、 r_i , r_o (cm)は試験管の内径と外径である。本試験では、試験管内を流れる流体中の水素分圧は一定と仮定し、測定管内水素分圧は測定管入口でゼロ、出口では質量分析計で測定した水素濃度から求めた分圧に等しいと仮定して、出入口での算術平均値を用いた。 K_p (cm^3 (NTP)・ cm^{-1} ・ s^{-1} ・ $\text{Pa}^{-0.5}$)は下式で表される透過係数である。

$$K_p = D_s S = F_0 \exp(-E_0/RT) \quad (4)$$

ここで、 F_0 (cm^3 (NTP)・ cm^{-1} ・ s^{-1} ・ $\text{Pa}^{-0.5}$)は水素透過に対する頻度因子、 E_0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)は活性化エネルギー、 R ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)は気体定数、 T (K)は円管の絶対温度である。

以上のことから、管長 l (cm)の円管に対する水素透過量 Q ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)は、内径を基準として次式で表わされる。

$$Q = 2\pi r_i l J = \frac{2\pi l K_{XR}}{\ln(r_o/r_i)} (\sqrt{p_i} - \sqrt{p_o}) \quad (5)$$

ここで、 K_{XR} はハステロイ XR の透過係数である。

本試験では、測定管を通して試験体外側に透過する水素量 Q_o を求め、水素透過量 Q を補正した。

$$Q_o = 2\pi R_i L J_o = \frac{2\pi L K_X}{\ln(R_o/R_i)} (\sqrt{p_o} - \sqrt{p_a}) \quad (6)$$

ここで、 J_o は測定管に対する透過流束、 K_X は測定管(ハステロイ X)の透過係数、 p_o , p_a は測定管内外の水素分圧である。測定管外雰囲気は大気であることから $p_a=0$ と仮定した。また、 L は測定管長さ、 R_i , R_o は測定管の内外径である。測定管の壁温度は透過試験管に等しいと仮定し、 K_X はこれまでに報告されているハステロイ X の水素透過係数⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾を用いた。酸化膜による低減効果は酸化膜の厚さ

や形成状態に依存するが、 $1/100 \sim 1/1,000$ ⁽¹⁴⁾⁽²⁴⁾であると報告されている。本試験装置では、測定管の外側は大気雰囲気であり、試験開始以前に約700°Cで50 h以上加熱されているため、すでに酸化膜が形成されている。試験部では測定管外への透過量を直接測定することはできないが、測定管内に水素を流した試験結果から、(6)式で計算した値の1/4以下になることを確認している。管外への透過量を大きく見積もることは透過係数を大きく評価することになり、HTTR 水素製造システムでは、水素透過に対して保守的に評価することになる。(6)式の値を1/4倍して求めた補正量は試験で得られた透過量に対して9%であったが、経時変化に伴い酸化膜が厚くなり、低減効果が增大することを考えると、補正量がこれ以上大きくなることはない。したがって、管外への透過量は(6)式の値を1/10倍することとし、この補正量が最大となる1/4倍とした場合との差および測定誤差を合わせて頻度因子の誤差として表示した。なお、管外への透過量が(6)式の1/10倍以下となるときは、試験で得られた透過量に対して約4%以下の補正量となった。

試験で得られた透過量 Q_o と(6)式の補正量 Q_o の和が(5)式の Q に等しいと仮定すると、 K_{XR} は

$$K_{XR} = \frac{(Q_o + Q_o) \ln(r_o/r_i)}{2\pi l (\sqrt{p_i} - \sqrt{p_o})} \quad (7)$$

となる。

本試験で得られた水素透過係数を Fig. 7 に示し、活性化エネルギーと頻度因子を Table 4 に示す。実線は3種類の水素分圧に対して求めた水素透過係数の平均値であり、点線はハステロイ X の水素透過係数⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾である。ハステロイ XR に対する水素透過係数の活性化エネルギーはハステロイ X に対する値⁽¹⁶⁾とおおむね一致した。

Fig. 8 に、重水素に対するハステロイ XR の透過係数を示す。透過係数の算出方法は水素の場合と同じである。これまでの報告⁽²⁵⁾によると、重水素の透過係数は水素に比べて約 $1/\sqrt{2}$ 倍になるとされている。Fig. 8 の点線は水素分圧が 3.95×10^3 Pa の場合の透過係数であり、実線は重水

Fig. 7 Hydrogen permeability of Hastelloy XR and Hastelloy X

Table 4 Activation energy and pre-exponential factor of H₂ and D₂ permeability

Gas species	Partial pressure (Pa)	Concentration (ppm)	Activation energy (kJ·mol ⁻¹)	Pre-exponential factor (cm ³ (NTP)·cm ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0.5})
H ₂	3.95×10 ³	3.95×10 ⁴	67.5	1.02×10 ⁻⁴
H ₂	1.01×10 ³	1.01×10 ⁴	68.1	1.01×10 ⁻⁴
H ₂	1.06×10 ²	1.06×10 ³	66.0	7.8×10 ⁻⁵
H ₂	Average		67.2±1.2	(1.0±0.2)×10 ⁻⁴
H ₂ [†]	1.06×10 ²	1.06×10 ³	70.2±2.0	(4.7±0.4)×10 ⁻⁵
D ₂	4.04×10 ³	4.04×10 ⁴	76.1	2.31×10 ⁻⁴
D ₂	9.89×10 ²	9.89×10 ³	76.9	2.63×10 ⁻⁴
D ₂	Average		76.6±0.5	(2.5±0.3)×10 ⁻⁴

[†]: Some oxide film influence suspected.

素分圧が4.04×10³ Pa(○)および9.89×10² Pa(×)の場合の透過係数を最小二乗法により求めた近似直線である。Table 4には試験で得られた重水素透過係数を示した。透過係数の同位体効果比($\beta(H/D)=K_{PH}/K_{PD}$)を求めると、

$$\beta(H/D) \approx (4.0 \pm 1.5) \times 10^{-1}$$

$$\times \exp \{ (9.4 \pm 1.7 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) / (RT) \}$$

となった。 $\beta(H/D)$ は670℃で約1.32, 820℃で約1.12となる。ステンレス鋼に対する同位体効果比については、高温になると小さくなる傾向⁽²¹⁾が確認されており、ハステロイXRについても同様の傾向が見られた。

本試験では透過試験管の酸化膜形成を防ぐため、パージ気体には高純度ヘリウムガス(99.9999%)およびアルゴンガス(99.995%)を用い、供給系、パージ系の両方にモレキュラーシーブトラップ(MST)を設けている。MSTを取り付けない場合は、約10数回程度試験を繰り返すと急に水素透過量は減少したが、これは酸化膜の形成による影響であると考えている。水分濃度が1 ppm以下の雰囲気中で、600~850℃の温度範囲の熱サイクルを1サイクル5h×28サイクルとして合計約140h加熱後の試験管に対する値をFig. 8の△に、平均値を1点鎖線で示す。活性化エネルギーと頻度因子をTable 4に示すが、酸化膜がない場合に

比べて頻度因子は約1/2となっており、活性化エネルギーは大きくなった。ここでは、定性的な酸化膜の効果を確認することが目的であり、試験後取り出した透過試験管は高温部が変色して酸化していることを確認したが、酸化膜の厚さは測定しなかったため定量的な評価は行っていない。

HTTRの中間熱交換器伝熱管では、1次、2次冷却材中の極めて微量な不純物により伝熱管表面に酸化膜が形成されている可能性が高く、本試験や従来の試験結果が示す通り、酸化膜が水素透過量を低減させる効果を持つことは、トリチウム透過量低減に対しても期待できる。

前述のように、水素分圧が低下しても律速過程は金属内拡散であるとするれば、水素分圧の平方根の差と透過量は比例関係にあり、実験値を結んだ直線は原点を通ると予想できる。そこで、Fig. 9に横軸に分圧の平方根の差をとって、水素透過量の分圧依存性を示す。各平均温度に対する実験値を結ぶ直線は原点の近傍を通ることから、HTTR水素製造システムでは、低分圧領域においても透過量は分圧の平方根の差に比例するとして求めることができると考えている。

IV. 結 論

HTTR水素製造システムにおける水素同位体透過現象の律速過程を調べ、ハステロイXRの水素・重水素透過係

Fig. 8 Hydrogen and deuterium permeability of Hastelloy XR

Fig. 9 Relationship between difference of partial pressure and amount of permeated hydrogen

数を求めるために水素透過試験を行い、以下の知見を得た。

- (1) HTTR水素製造システム内の水素同位体透過現象は、流体内の分子拡散が律速過程となることはなく、金属表面に酸化膜が形成される場合を除けば、金属内拡散律速である。したがって、金属内の水素同位体原子数が少なくなっても拡散現象は変わらないとすれば、本試験結果を低分圧側に外挿して、透過量を予測できると考えられる。

- (2) ハステロイXRの水素透過係数は、試験管平均温度570~820°C、水素分圧 $1.06 \times 10^2 \text{ Pa} \sim 3.95 \times 10^3 \text{ Pa}$ において、

$$\begin{aligned} \text{活性化エネルギー: } E_0 &= 67.2 \pm 1.2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \text{頻度因子: } F_0 &= (1.0 \pm 0.2) \times 10^{-4} (\text{cm}^3 (\text{NTP}) \\ &\quad \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}) \end{aligned}$$

であった。

- (3) ハステロイXRの重水素透過係数は、試験管平均温度670~820°C、重水素分圧 $9.89 \times 10^2 \text{ Pa} \sim 4.04 \times 10^3 \text{ Pa}$ において、

$$\begin{aligned} \text{活性化エネルギー: } E_0 &= 76.6 \pm 0.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \text{頻度因子: } F_0 &= (2.5 \pm 0.3) \times 10^{-4} (\text{cm}^3 (\text{NTP}) \\ &\quad \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}) \end{aligned}$$

であった。

- (4) 水素と重水素透過係数の同位体効果比は、高温になるに従い小さくなる傾向が見られ、670~820°Cの範囲において

$$\begin{aligned} \beta(\text{H/D}) &\approx (4.0 \pm 1.5) \times 10^{-1} \\ &\quad \times \exp \{ (9.4 \pm 1.7 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})) / (RT) \} \end{aligned}$$

であった。

- (5) 水分濃度が1ppm以下の雰囲気中で、600~850°Cの温度範囲の熱サイクルを1サイクル5h×28サイクルとして、合計約140h加熱後のハステロイXRについて、

$$\begin{aligned} \text{活性化エネルギー: } E_0 &= 70.2 \pm 2.0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \text{頻度因子: } F_0 &= (4.7 \pm 0.4) \times 10^{-5} (\text{cm}^3 (\text{NTP}) \\ &\quad \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}) \end{aligned}$$

であった。HTTRの中間熱交換器伝熱管でも、伝熱管表面に酸化膜が形成されている可能性が高く、水素同位体透過量の低減が期待できる。

終わりに、水素透過試験装置の製作にあたり、有益なご助言をいただいた九州大学工学部の西川正史教授に感謝の

意を表す。

なお、本研究は、科学技術庁から日本原子力研究所への委託により実施された電源特会「核熱利用システム技術開発」の「水素製造システムの技術開発」の成果である。

—参考文献—

- (1) Miyamoto, Y., et al.: *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, Global 97*, Yokohama, Japan, Oct. 5-10, Vol.1, p. 538 (1997).
- (2) Hada, K., et al.: *JAERI-CONF*, 96-010, p.229 (1996).
- (3) 稲垣嘉之, 他: 原子力誌, 41, 250 (1999).
- (4) Takeda, T., et al.: *Proc. 7th Int. Conf. on Nuclear Engineering*, Tokyo, Japan, April 19-23, ICONE-7102, (1999).
- (5) 高野 栄, 他: 原子力学会「1999春の年会」要旨集, H14, (1999).
- (6) Sawa, K., Mikami, H., Saito, S.: *Energy*, 16, 459 (1991).
- (7) 西原哲夫, 羽田一彦: 原子力誌, 41, 571 (1999).
- (8) Saito, S., et al.: *JAERI-1332*, p.109 (1994).
- (9) 例えば, 太田時男監修: 「水素エネルギー最先端技術」, NTS, (1995).
- (10) 深井 有, 他: 「水素と金属」, 内田老鶴圃, (1998).
- (11) Strehlow, R. A., Savage, H. C.: *Nucl. Technol.*, 22, 127 (1974).
- (12) Zarchy, A. S., Axtmann, R. C.: *Nucl. Technol.*, 39, 258 (1978).
- (13) Zarchy, A. S., Axtmann, R. C.: *J. Nucl. Mater.*, 79, 110 (1979).
- (14) Rohrig, H. D., et al.: *Nucl. Eng. Des.*, 34, 157 (1975).
- (15) Mori, Y., Nakada, T.: *BNES Conf. on the HTR and Process Appl.*, Inst. of Civil Eng., Westminster, London, Paper 49, (1974).
- (16) Masui, K., et al.: *Trans. ISIJ*, 19, 547 (1979).
- (17) 難波隆司, 他: 金属誌, 42, 374 (1978).
- (18) Robertson, W. M.: *Proc. Int. Meeting on Hydrogen in Metals*, Julich, Germany, Vol. II, p.449 (1972).
- (19) Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E.: 「*The Properties of Gases and Liquids*」, (4th ed.), McGraw-Hill, New York, p.577 (1987).
- (20) 深井 有: 金属学会会報, 24, 707 (1985).
- (21) 西川正史, 他: 原子力学会「1997春の年会」要旨集, C22, (1997).
- (22) Takeda, T., et al.: *Proc. 6th Int. Conf. on Nuclear Engineering*, San Diego, CA, U.S.A., May 10-15, ICONE-6125, (1998).
- (23) 菱田 誠, 他: 原子力誌, 22, 251 (1980).
- (24) Swansiger, W. A., Bastasz, R.: *J. Nucl. Mater.*, 85 & 86, 335 (1979).
- (25) Katsuta, H., Furukawa, K.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 18, 143 (1981).