ハロゲンリークテスト

土 屋 武 雄*

(昭和53年11月14日受理)

Halogen Leak Test

Takeo TSUCHIYA

(TOSHIBA CORPORATION, Fuchu Works, Fuchu-shi, Tokyo)

(Received November 14, 1978)

1. はじめに

世の中、リークで困っているのは何も真空の分野に限らない。高圧を扱う化学工業や、安全性の面から極めて微小なリークも許されない原子力工業等、それぞれ特有のリークテスト方法を用いて日常の保守点検を行っている。その中で冷凍機工業界で広く使用されているハロゲンリークテストについて紹介したい。

冷凍機、特に冷蔵庫やルームクーラ、カークーラ等の量産されている冷凍機器は、冷媒としてフロロカーボン系のガス、例えばフロン12 (CCl_2F_2)、フロン22 (CHClF_2) を使用している。

これらの機器は最終ユーザに対し3乃至5年間の性能保証をしているので、その期間に冷媒ガスのリークにより冷凍能力の低下を起こさないようリークテストを行って出荷される。このリークテストに用いられるのがハロゲンリークテストである。

ハロゲンリークテストに用いられるリークデテクタには、後述の如くその動作原理により何種類かがあるが、その中でも検出感度が高く (10^{-8} std./cc/s 程度) 広く使用されている陽イオン放出形ハロゲンリークデテクタを中心に話を進めたい。

2. 動作原理によるデテクタの分類

ハロゲンリークデテクタと称するものは数種類あるが特定の業界でしか使用できないものは除外し、汎用性のあるデテクタを取りあげると次の3種類になる。

2.1 陽イオン放出形リークデテクタ

陽イオン放出形リークデテクタの動作原理を図1に示

す。フロンガスを検出する電極は、図の如く陽イオン放出源となる中心部（陽極）と、円筒状のイオンコレクタ（陰極）とが同軸上に配置されたものである。

中心部は K, Na 等のアルカリ分を多く含むセラミックで、表面に巻かれた白金線フィラメントにより 800°C 程度に加熱されている。イオンコレクタは表面の酸化を防ぐために白金で出来た円筒である。

これは真空管の2極管と同じ構造であって、このため

図1 陽イオン放出形の動作原理

* 東京芝浦電気株式会社府中工場（東京都府中市東芝町1）

に ASME ではこのデテクタを Halogen Diode Leak Detector と呼んでいるが、真空管と異なるのは電圧のかけ方が全く逆で、中心部がプラス、イオンコレクタ部がマイナスになっていることと、大気圧中で動作することとである。

今この電極間にフロンガスのようなハロゲン化合物が飛来したとすると高温になったセラミック表面の Na, K 等のアルカリ類が電子親和力の強いハロゲン化合物との間で電子の授受を行い、 Na^+ , K^+ の陽イオンになってイオンコレクタへ流れ込み、図 1 の回路に電流が流れる。真空管の場合は電流のキャリアは電子であるが、この場合は陽イオンが電流のキャリアとなっている¹⁾。

このような陽イオン放出現象はかなり古くから知られており真空管の研究が盛んであった前世紀後期には、かなりの数の研究者がこの問題に取り組んでいたが²⁻³⁾、当時の実験技術のまずさに起因する実験結果の再現性の乏しさからいつのまにかすたれてしまったらしい。この経過については White⁴⁾ のレポートがある。

その後今世紀に入り前述の冷凍機用の冷媒としてフロンガスが開発され、このガスが顕著な陽イオン放出現象を呈することを Rice 等が発見し、GE社がハロゲンリークデテクタと称して発売を行った。

このデテクタではフロン12の 1 ppm 以下の濃度まで検出するが、陽イオンをいかに多く放出させるかは、セラミックの材質によって左右される。一般には Na, K の豊富なステアタイトが用いられているが、他にも、アルカリ金属のアルミノ珪酸塩は良い陽イオン放出源であることが知られている⁵⁾。

陽イオン放出形のデテクタは後述の他のデテクタに比べ高い感度を有しており、時定数が早く、携帯にも便利である等の長所があるが、他方このデテクタに特有の弱点もあるのでそれをわきまえて使用せねばならない。

その一つは、高濃度のフロンガスを検出するとその後暫くは感度が低下し、あるいは全く感度を失うという窒息現象を呈することである。これはセラミックの表面層の Na, K を一時的に大量に放出してしまうことによるもので、セラミック内部から Na, K が拡散してきて再び陽イオン放出の能力を回復するまでは感度が低くなるものである。二つ目としてはプローブガス以外のガスに対してもかなりの感度を有していることである。原理的に電子親和力の強いガスであれば陽イオン放出を起しうするためプローブガスのフロン以外のガスにも反応する。

このようなガスはかなりの数が存在し、トリクロルエチレン等の有機溶剤や自動車の排気ガス、はては煙草の煙まで程度の差はあれ反応する。これらのガスに対する感度はフロンガスに比べれば小さいものの、大量に存在

するとリークテスト時のバックグラウンドを上昇させて高感度のテストが出来なくなる。このためにリークテストを行う場合は事前に周囲の換気を充分に行い、バックグラウンドが無いことをチェックしてからテストする必要がある。また、リークテスト中も被試験体から洩れたフロンガスにより周囲が徐々に汚染されてくるので、時々換気やエアブローを行わねばならない。

このような作業の繁雑さを嫌う向きにはバックグラウンドを自動的にキャンセルする機構を備えたデテクタが数機種市販されているので、これを検討されるとよい。

さて上述のフロンガス以外のガスにも反応するという性質は具合の悪いことばかりではなく、穀物倉庫の燻蒸用殺虫剤 CH_3Br の残存濃度のチェック (10 ppm 以下まで検出できる) やドライクリーニング店からの有機溶剤パークレン (テトラクロルエチレン) の排出濃度のチェックにもハロゲンリークデテクタが応用できるというメリットがある。

また、同じフロンガスの中でもデテクタの感度に大小があり、一般的なフロン12, 22等に対しては 10^{-1} 乃至 1 ppm 程度の検出感度であるのに対して、フロン11² ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$) に対しては約50倍の 20 ppb 程度の検出感度が得られる*。

この種のデテクタは真空法によるリークテストには一般的に使用できないが、感度を落しても真空法でテストしたいという場合のテクニックについては後述する。

2.2 放電形ハロゲンリークデテクタ

放電形ハロゲンリークデテクタも陽イオン放出形のデテクタと並び広く使用されているもので、その動作原理を図 2 に示す。

フロンガス検出部は単純なスパークギャップで、ここに高電圧をかけて微小な放電を起させる。放電電流は放電停止寸前の微弱な値にしておく。ここへフロンガスがくると放電が停止し、これによりフロンガスのリークを検出するものである。

このデテクタはリーク量にして 10^{-4} std. cc/s 程度の

図 2 陽イオン放出形ハロゲンリークデテクタ

* 日本原子力研究所 私信

HIGH VOLTAGE

図3 放電形ハロゲンリークデテクタの動作原理

図4 放電形ハロゲンリークデテクタの外形図

検出が可能で、小形であるため、空調機器のサービス関係で使用されている。しかしリーク量の定量が不可能なのと、高感度のリークテストが極めて不安定であるという欠点がある。

これは高感度のリークテストを行うためには極力、放電を停止し易くする、すなわち放電電流を小さくせねばならず、このためフロンガス以外の原因によっても放電が止まり易くなってしまい、微弱的な風に対しても放電が停止する等の不具合がある。このように電極のスパークギャップ間に風を流すことができないのでガスの吸引機構を設けておらず、 10^{-4} std. cc/sのリークを検出するにはリーク箇所のごく近傍にプローブがこなければリーク

を検出できない。

また、陽イオン放出形のデテクタと同じく、他のガスに対しても若干の感度を有するため使用前にバックグラウンドのチェックが必要である。

図4に放電形リークデテクタの外形をあげた。

この他にも高周波放電を使用したリークデテクタがあるが SF_6 ガス専用の特殊機器なので割愛する⁵⁾。

2.3 電子捕獲形ハロゲンリークデテクタ

放電形のデテクタと原理的に似たものに電子捕獲形リークデテクタがある。このデテクタの動作原理を図5に示す。

電子捕獲形のデテクタでは、 β 線源により電離されたイオン化チェンバにキャリアガスとプローブの先端から吸い込んだ空気とを混ぜたものを流してやり、空気中に電子捕獲性のガス（例えばフロンガス）が入っているとイオン化チェンバを流れる電離電流が減少することを用いてリークを表示するようにしたものである⁶⁾。

このデテクタは主に重電の大形の変圧器や高電圧の機器に、絶縁油に代わって用いられる絶縁ガス SF_6 のリークの検出に用いられ、 SF_6 ガスに対しては 10^{-9} std. cc/s もの感度を有しているが、フロンガスに対しては陽イオン放出形と同程度の感度である。

欠点としては大気中の O_2 にも感じるため、キャリアガスとして酸素フリーの N_2 なり Ar を流さねばならず携帯に不向きなことで、時定数が割と長いことである。又、放射線源を使用しているため、科学技術庁に対し申請をせねばならない。

3. リークテスト方法

3.1 真空装置への応用

図5 電子捕獲形ハロゲンリークデテクタの動作原理

前項で紹介した陽イオン放出形リークデテクタを使用してリークテストを行う場合について説明する。

本誌の読者の多くは真空装置のリークテストにハロゲンリークデテクタを使用することを考えられるだろうが、ヘリウムリークデテクタによる真空法リークテスト、すなわち、被試験体の真空装置を真空中に排気し、外部よりプローブガスのヘリウムを吹きつけてトレースしていくようには、ハロゲンリークデテクタは使えない。

これはハロゲンリークデテクタが真空中で動作するようには作られていないからで、仮に真空用のアダプタを製作したとしても、電極を真空中に入れると陽イオンの暗電流が増加し検出感度が著しく低下することによる。

このため真空装置をハロゲンリークテストするには、一般の内圧のかかる容器や配管のリークテストと同じく、真空装置内にフロンガスを加圧充填し、外部へ漏れてくるフロンガスをトレースする方法を採るのが一般的であるが、図6のように真空法（ヘリウムリークデテクタによる真空法とは異なる）を実施することも可能である。

図6の方法は油回転ポンプの排気口にハロゲンリークデテクタのプローブを挿入するためのボックスを設け、被試験体をRPにより排気しながら外部にフロンガスを吹きつけてリーク箇所を探す方法である。RPとしては無給油のベーンポンプが望ましいが、一般の油回転ポンプでも使用は可能である。ただし油回転ポンプの場合、プローブガスがポンプ油に溶け込むためかなり大きいリ

図6 真空法によるハロゲンリークテスト

表1 フロンの物理的性質

名 称	分 子 式	分子量	沸点 ℃	蒸気 密度 g/l (沸点)	粘度 cP (25℃ 大気 圧)
フロン11	CCl_3F	137.4	23.8	5.86	0.011
12	CCl_2F_2	120.9	-29.8	6.33	0.013
13	CClF_3	104.5	-81.4	7.01	—
14	CF_4	88.0	-12.8	7.62	—
21	CHCl_2F	102.9	8.9	4.57	0.011
22	CHClF_2	86.5	-40.8	4.72	0.013
23	CHF_3	70.0	-82.0	4.66	0.016
112	$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$	203.8	92.8	7.02	—
113	$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	187.4	47.6	7.38	0.01
114	$\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$	170.9	3.8	7.83	0.011
115	$\text{CClF}_2-\text{CF}_3$	154.5	-38.7	8.37	0.013
116	CF_3-CF_3	138.0	-78.2	9.01	—

ークでないと見つからなかったり、逆に油中に溶け込んだプローブガスが再放出される等の不具合がある。なお、この方法で注意すべきことはデテクタのプローブを挿入するボックスの内圧を大気圧にすることで、被試験体を排気途中のポンプの吐出圧が高い状態や、ガスバラストを大量にかけた状態では使用しないことである。これはプローブ内の電極に規定量以上のガスを吸引させて感度を低下させたり、オイルミストを吸い込ませないためにも必要である。

この方法で 10^{-2} std. cc/s 程度のリークを検出することが出来る。

3.2 フロンガス

プローブガスとして用いるフロンガスには表1の如く種々のガスがあるので、リークテストの試験圧力に応じたガスを選択すればよい。ただし入手の容易なものに限られていてフロン11、12、22程度である。フロン12はシーズン中にはガソリンスタンドでもカークーラ用に販売している。前述のフロン112は一般市場には出まわっておらず、フロンガスの製造メーカーに直接依頼しないと入手は出来ない。

フロンガスは低毒性であるが²⁾ 火災で大量に熱分解されると有毒になるので注意せねばならない。

3.3 リークテスト

配管体や気密容器をハロゲンリークテストするには次の順序で行う。

(1) 配管内のエアバージを行う。(数 10 Torr 程度でよい。)エアバージが困難な場合はフロンガスにより配管内をフラッシングするが、この場合には排出された空気中に高濃度のフロンガスが存在するため必ず室外ヘダクトを用いて排出すること。これを怠ると後でバックグラ

ンドが上昇して微少なリークの検出が不可能になる。

(2) フロンガスを被試験体に充填する。予め被試験体の内容積を計算しておきフロンガスの所要量を算出しておくこと。フロンガスは 100%濃度とすることが望ましいが、金額的に許されない場合は空気又は炭酸ガス、窒素等の他のガスを用いて加圧を行う。この場合フロンガスは他のガスとの混合ガスとなるが、なるべく被試験体外で予め混合したガスを用いるようにすること。特に長い配管体の場合、ガスを順次充填し配管体内で混合しようとしてもまず均一な濃度は望めない。

(3) ガス充填を行ったら周囲の空気を換気して充填時に漏れたフロンガスをなくしておくこと。

(4) ハロゲンリークデテクタにより被試験体表面の漏れそうな箇所をトレースしていく。プローブの移動速度は毎秒 3 cm 程度、被試験体とプローブの距離は 3 mm 以下が適当である。なお同じ加圧法でもヘリウムリークデテクタの場合はサンプリングプローブとデテクタ本体を結ぶ真空ホースが長くなると時定数が長くなるが、ハロゲンリークデテクタでは検出部が先端にあるので、1 秒程度で応答する。

(5) リークを検出したらすぐにプローブをリーク箇所から遠ざけて清浄な空気を吸わせること。これは前述の窒息現象を起させないために必要である。

以上が加圧法によるリークテストの順序であるが、この他にも積分法と呼ばれるリークテスト方法がある(図 7)。

積分法はフロンガスを充填した被試験体を容器の中に入れ、一定時間リークをためて容器内のフロンガス濃度の上昇分からリーク量を求める方法であって、リーク量 Q は次式で与えられる。

$$Q = \frac{\Delta C \times V}{T}$$

Q : (std. cc/s), C : ガス濃度, V : 容器の空間部容積 (cc), T : 積分時間 (s)

容器はしっかりしたものでなくともよく、現場作業の場合は、アルミ箔を用いたり、厚手の塩ビシートでくるんだりすることもある。この場合 V は目安の値を用いて Q を求める。ガス濃度 C はハロゲンリークデテクタを規準のガス濃度を用いて検量線を作っておき、これから求

図 7 積分法によるハロゲンリークテスト

める。注意すべき点は長時間の積分の場合、容器の器壁から外部へフロンガスが透過して散逸しないようにすることと、検量線はなるべく濃度測定の前に行うことである。

〔文 献〕

- 1) H. A. Barton et al.: Phys. Rev. **27** (1926) 739.
- 2) J. J. Thomson: *Conduction of Electricity Through Gases* (Cambridge Univ. Press. Cambridge, Mass, 1906)
- 3) O. W. Richardson: *The Emission of Electricity from Hot Bodies* (Longmans, Green & Co. New York 1916)
- 4) W. C. White: Proc. I.R.E. **38** (1950) 852.
- 5) J. P. Blewett: Phys. Rev. **50** (1936) 464.
- 6) 高井宗三: 応用物理 **30** (1961) 430.
応用物理 **30** (1961) 466.
- 7) "The FREON compounds and safety" FREON technical bulletin S-16 E.I.DU PONT DE NEMOURS & CO. (Wilmington, Delaware)