

JAERI-Research
2000-057



JP0150179



水素同位体の金属中相互透過に関する研究
—インコネル 600 における水素と重水素の相互透過—

2001年1月

武田 哲明・岩月 仁

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布を行っております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

水素同位体の金属中相互透過に関する研究
—インコネル600における水素と重水素の相互透過—

日本原子力研究所大洗研究所核熱利用研究部
武田 哲明・岩月 仁*

(2000年10月23日受理)

高温工学試験研究炉(HTTR)に接続する水素製造システムでは、中間熱交換器や水蒸気改質器に使用される高温耐熱合金の水素同位体透過が重要な問題となる。本研究では、水素と重水素の相互透過過程が金属管を透過する重水素量に及ぼす影響を調べることが目的である。本報告では水素と重水素の相互透過に関する実験と数値計算結果について述べた。実験では管内の重水素分圧を10~100Pa、管外の水素分圧は管内の重水素分圧より高く設定した。実験の結果、相互透過における重水素透過量は重水素が単独で透過する場合に比べて減少した。また、管外の水素分圧の増大に伴い、重水素透過量は減少した。同位体HDの生成と金属表面での原子分率を考慮した計算モデルを用いて重水素透過量を定量的に予測することができた。

本研究は科学技術庁の受託研究「核熱利用システム技術開発」の成果である。

大洗研究所：〒311-1394 茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀 3607

*外来研究員：石川島播磨重工業(株)

Study on Mutual Permeation of Hydrogen Isotope through Metal
- Mutual Permeation of Hydrogen and Deuterium through Inconel 600 -

Tetsuaki TAKEDA and Jin IWATSUKI*

Department of Advanced Nuclear Heat Technology
Oarai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received October 23, 2000)

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 study is to investigate an effect of mutual permeation process of hydrogen (H_2) and deuterium (D_2) on an amount of permeated D_2 through a metallic tube. This paper described experimental and numerical results regarding of mutual permeation of hydrogen and deuterium through Inconel 600. In the present experiment, the partial pressure of D_2 in the tube inside was kept at 10~100Pa and the one of H_2 in the tube outside was maintained higher than the one of D_2 in the tube inside. From the results obtained in the experiment, the amount of permeated D_2 in the case of mutual permeation was less than the one in the case of single component permeation. The amount of permeated D_2 decrease with increasing the partial pressure of H_2 in the tube outside. The amount of permeated D_2 could predict quantitatively by the model, which is taking into account of the production of the hydrogen isotope (HD) and atom fraction at the tube surface.

Keywords: Permeability, Hydrogen, Deuterium, Mutual Permeation, Hydrogen Production System, HTTR, Metallic Tube, Experimental Study, Numerical Model, Atom Fraction

Present study is entrusted from Science Technology Agency of Japan.

*On leave from Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

目 次

1. 序論	1
2. 水素同位体の相互透過実験	3
2.1 実験装置と実験方法	3
2.2 実験結果と考察	4
2.3 拡散律速条件における水素－重水素相互透過の解析	5
3. 結論	16
謝辞	16
参考文献	17

Contents

1. Introduction	1
2. Experiments on Mutual Permeation of Hydrogen Isotope	3
2.1 Experimental Apparatus and Procedure	3
2.2 Experimental Results and Discussions	4
2.3 Analysis of Mutual Permeation of Hydrogen and Deuterium in Diffusion Rate-limiting Condition	5
3. Conclusion	16
Acknowledgement	16
References	17

This is a blank page.

1. 序論

日本原子力研究所では、高温ガス炉の熱利用系として、高温の核熱により水素を製造するシステムを検討している。その内の一つである高温工学試験研究炉(HTTR)を用いた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⁾では、設計研究⁽²⁾、炉外実証試験⁽³⁾、及び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。

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が、炉心で発生したトリチウムが1次冷却系から2次冷却系、さらに熱利用系へ透過する。一方、水蒸気改質器で生成した水素が2次冷却系から1次冷却系へ透過することが予想される。したがって、中間熱交換器の伝熱管や水蒸気改質器の触媒管内外では一方からトリチウムが、他方から水素が相互に透過する状態が生じる。

一般に、気相における2成分気体の相互拡散係数は気体温度の1.5乗に比例し、全圧に逆比例することがその推算式⁽⁶⁾に示されており、分子同士の衝突等が直接、拡散係数に影響している。しかしながら、ニッケル等の面心立方格子を持つ金属内の水素拡散は、気体中の拡散現象とはその機構が異なり、その拡散係数は熱活性化型で表されている⁽⁷⁾。したがって、気相中の場合と同様な相互拡散係数が容易に求められない。さらに金属内の水素透過では表面で水素原子に解離吸着する過程が固体内部の拡散過程に加わるため、水素同位体が相互に透過する現象は複雑なものとなる。

金属中の水素同位体の相互透過に関する研究では、金属膜内に水素の濃度勾配がなく、表面再結合過程が律速となる場合⁽⁸⁾や金属内拡散律速については 10^3 Pa以下の水素同位体のみを金属膜両面に導入した場合の報告⁽⁹⁾があるものの、それ以外に高水素分圧条件で行われた水素同位体相互透過について同位体各成分の透過量を定量的に調べた報告は著者らの知る限り見当たらない。そこで、高温耐熱合金の一つであるインコネル600製の円管を用いて、金属中を水素と重水素が相互に透過する実験を行い、相互透過現象時の水素透過が重水素透過量に及ぼす影響を調べた。

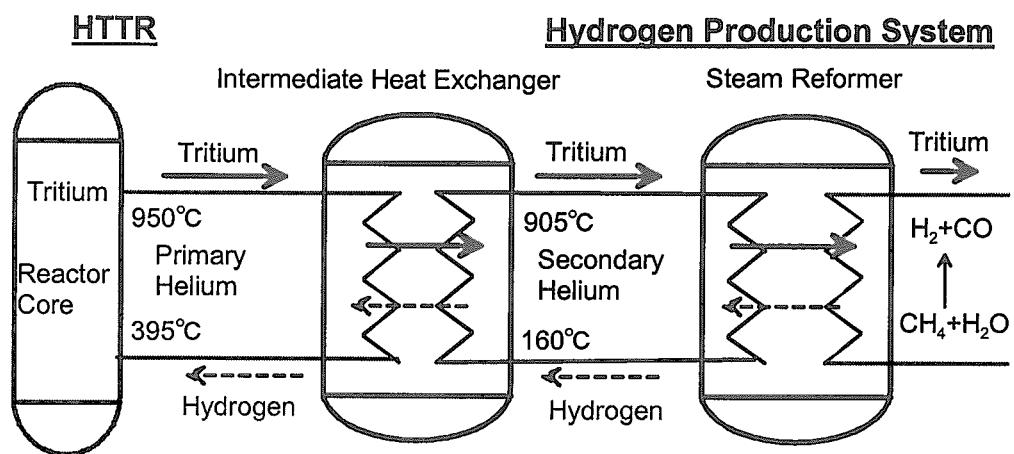


Fig. 1 Tritium and hydrogen permeation process in the HTTR hydrogen production system

2. 水素同位体の相互透過実験

2.1 実験装置と実験方法

実験装置は透過試験管、測定管及び電気炉からなる試験体、気体供給・ページ・排気系、濃度測定系、電気計装系等で構成されており、系統の概略をFig.2に示す。試験部以外の詳細は既報⁽⁴⁾を参照されたい。Fig.3に示す試験部は測定管内に透過試験管を貫通させた二重管構造であり、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ている。内管側の透過試験管には内径7mm、肉厚1.2mmのインコネル600製円管を用いた。水素が透過する表面積を大きくとるため、全長約2700mmの試験管をU字型に曲げて測定管内に挿入した。有効加熱長は約2250mmである。外管の測定管は内径50mm、肉厚3mmのハステロイXである。透過試験管及び測定管の出口部から気体をサンプリングし、4重極質量分析計を用いて気体の成分分析と定量分析を行った。

実験は以下の手順で行った。試験部の透過試験管及び測定管に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、30分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、透過試験管内に重水素を含むアルゴンベース混合気体を一定流量で供給した。まず、この状態で透過試験管及び測定管出口での重水素分圧を質量分析計(LEDA-MASS社製MINILAB, 1-5DType)にて測定し、定常値に達するまで測定を行った。次に重水素混合気体を流した状態で測定管側に水素を含むアルゴンベース混合気体を流した。質量分析計から求めた試験管及び測定管出口での水素・重水素分圧のピーク値が一定値を示し、定常になるまで実験を行った。実験条件をTable1に示すが、表中の番号は実験番号に対応している。

質量分析計による水素同位体各成分の定量分析は以下の方法で校正を行った。重水素-水素相互透過実験においてはベース気体をアルゴンガスとし、あらかじめガスクロマトグラフで定量分析されたアルゴンベースの水素または重水素の標準ガスを用意する。この標準ガスを常温に保持した透過試験管と測定管内にそれぞれ導入し、両管の出口部から混合気体を質量分析計にサンプリングして標準ガスの成分濃度から質量分析計の分圧ピーク値を校正する。本実験では水素同位体の分圧範囲が広いため、供給分圧の大きく違う実験を行う前には、従来報告されている高温耐熱合金に対する水素透過係数⁽¹⁰⁾から、あらかじめ予想される透過量に近い水素濃度の標準ガスを用いて質量分析計のピーク値を校正した。

次に、定量分析された標準ガスを用意できない水素同位体HDの分圧ピーク値に対する成分濃度の校正を以下の方法で行った。アルゴンガスをベースとして水素0.942%と重水素1%を混合した標準ガスを用意する。次に試験部を400°Cに加熱して標準ガスを測定管側に流し、定常状態における管出口の水素と重水素及びHDのピーク値を求めた。試験部の温度が400°Cの場合、試算では透過試験管を透過する水素量は大気圧で導入した1013Paの水素に対して0.1%以下と極めて小さく、酸化膜の形成が予想される測定管から透過する量を考慮しても定常状態においては導入した水素の99%以上が出口で検出されるはずである。また、導入された水素と重水素の一部は金属管表面の触媒作用により解離吸着し、表面からは水素:HD:重水素分子が1:2:1の割合で離脱するような平衡

状態が達成される⁽⁷⁾。そこで、質量分析計の水素と重水素のピーク値は1%の標準ガスで校正した際の係数を用いて濃度に変換し、測定管出口における水素と重水素の残量濃度を求めるとき、それぞれ、0.702%, 0.742%となつた。減少した水素と重水素量がHD分子の生成量と等しいので、試験管を通過する際に減少した水素0.24%と同濃度の重水素からHD分子が生成すると仮定すればHD濃度は0.48%となる。一方、質量分析計から得られるHDのピーク値を水素と重水素単体に対する変換係数の平均値を用いて濃度に変換すると0.526%となつた。これより、質量分析計を用いた本方法によるHD分圧測定値の誤差を求めるとき最大で9.7%となつた。ただし、水素濃度が10%(分圧換算で10⁴ Pa)以上の場合は質量分析計のHD分圧に対して質量数がほぼ等しいH₃が計測される可能性があるためにHDのピーク値に大きな誤差を生じることが予想される。したがつて、HD分圧はH₃の影響が現れない水素濃度が1%以下の場合についてのみ測定した。

2.2 実験結果と考察

水素と重水素の相互透過実験を行う前に、インコネル600に対する水素と重水素の透過係数を求めた。一般に金属内の水素透過係数は下式のアレニウス型の形にまとめられている。

$$K = K_0 \exp\{-E/(RT)\} \quad (1)$$

ここで、Kは透過係数、K₀は頻度因子、Eは活性化エネルギーである。Fig.4とTable2に本実験装置を用いて求めた透過係数とこれまでに報告されているインコネル600⁽¹⁰⁾とインコロイ800^(10,11)の透過係数を併せて示す。試験管の平均温度はFig.3のA～Kの温度を用いて積分平均温度を算出し、透過係数の算出にあたっては測定管からの透過を考慮した⁽⁴⁾。Table2に示すように水素及び重水素の透過係数における活性化エネルギーは従来の報告と良く一致した。インコネル600のニッケル含有率は同じ耐熱合金であるハステロイXRやインコロイ800より高く、透過係数も大きい⁽¹⁰⁾とされる。本実験で得られたインコネル600の水素拡散係数は文献(10)の値より小さい値を示しているが、これは試験部の構造や試験方法の違いによる誤差の範囲であると考えており、試験管の加熱時間が少ない実験初期段階における値であるため、酸化膜の影響はほとんどないと考えられる。

試験管に供給する重水素分圧が102.3Paの場合の実験結果をTable3, 55.5PaをTable4, 9.9PaをTable5に示す。左から実験番号、透過試験管の平均温度、測定管に供給した水素分圧、試験管出口における水素、HD、重水素分圧、HD分圧の半分を重水素に加算した重水素の分圧、供給した重水素から透過試験管出口での重水素分圧を減じた分圧値、測定管における水素、HD、重水素分圧、HD分圧の半分を重水素に加算した重水素の分圧、である。表中の各成分分圧はすべて定常状態における値である。本実験ではすべて流量は500cc/min、全圧は大気圧で一定に保持しており、各実験間の透過量の大小は分圧値で判断することができる。

表中の右端に示されている測定管内の重水素分圧(P_{Dm})は測定管出口において検出された重水素分圧(P_{D2M})にHD分圧(P_{HDM})の半分を加算した値であり、透過試験管を透過した重水素に相当する。Table3の実験3から5においては測定管に供給した水素分圧が1.0×10³Pa以上であるため、前述のようにHD分圧の測定値に大きな誤差が生じた(表中の+で示す)。そこで、実験の定常状態

においては測定管出口で検出される重水素は透過試験管内で減少した重水素を求めて評価することができると考えて、透過試験管内に供給した重水素分圧から試験管出口で検出された重水素分圧(P_{D2T})にHD分圧(P_{HDT})の半分を加算した値(P_{DT})を減じた値が測定管出口での重水素に相当するとした。Table5の実験17に試験管に供給した重水素分圧が9.9Pa, 測定管に供給した水素分圧が 1.05×10^3 Paの場合を示すが、透過試験管出口での各成分分圧から求めた値(9.9- P_{DT})と測定管出口の分圧値から求めた値(P_{DM})がほぼ一致しており、重水素単独透過の場合(実験1, 16)を含めて、試験管出口の測定値から求めた値は測定管での測定分圧に対して9.3%以内の誤差であった。

以上のことから、測定管出口での重水素分圧とHD分圧から求めた重水素量の測定誤差は供給する水素分圧が 1.0×10^3 Pa以下の場合は9.3%であり、測定管側に供給する水素分圧が 5.1×10^3 Pa以上の場合に透過試験管出口で得られた重水素とHD分圧から算出した重水素量の誤差は13.4%であった。これより、重水素単独透過の場合の測定誤差を含めるとそれぞれ、10.9%, 14.3%となった。したがって、本実験では測定管に供給する水素分圧が 1.0×10^3 Pa以下の場合は測定管出口、供給する水素分圧が 1.0×10^4 Paを超える実験では試験管出口における測定値を用いて重水素の透過量を求めた。

Table6に透過試験管の管外から水素が管内に透過する相互透過時の測定管出口における重水素分圧を重水素が単独で試験管を透過する場合の分圧で除した比を示す。透過試験管内に供給する重水分圧より高分圧の水素が測定管内に供給されている場合、Table3～5の測定値からもわかるように測定管出口において重水素はほとんど検出されず、試験管出口で検出した試験管に残存する重水素分圧から算出した重水素の透過量は重水素単独で透過する場合に比べて減少した。

水素同位体相互透過時の重水素透過量を重水素のみが透過する場合の透過量で除した相互透過による効果比を測定管に供給した水素分圧に対してプロットした図をFig.5に示す。横軸は測定管側に供給した水素分圧、縦軸は相互透過による効果比であり、(○, △, ◇)は供給した各重水素分圧に対する実験値である。これより、透過試験管内に供給する重水素分圧より測定管側の水素分圧が高い場合は水素分圧の増加に伴い、重水素の透過量が減少することがわかった。

2.3 拡散律速条件における水素ー重水素相互透過の解析

本実験結果を数値計算により予測するため、水素同位体が金属円管内外を相互透過する場合の透過モデルを以下の仮定の基に考えて計算を行った。

- (1) 水素同位体が金属円管を透過する際の律速過程は金属内拡散であると仮定し、一定分圧の重水素と水素を円管内外に供給した場合の定常状態を考えて、金属表面では解離吸着と離脱の平衡状態が達成されており、水素と重水素の解離吸着・離脱の速度は等しいとする。
- (2) 金属表面では化学吸着律速において提案されているブロッキング効果による透過抑制^(8,9)と同様な効果を考えて、金属表面で溶解しているH原子とD原子はそれぞれ互いの原子数に比例し

た表面占有割合に依存してブロッキングされると仮定し、金属内の重水素拡散に寄与するD原子は金属表面でのD原子数に表面占有割合である原子分率を乗じた値により求める。すなわち、

$$\text{試験管側表面: } f_{Di} = C_{Di} / (C_{Di} + C_{Hi}) \quad (2)$$

$$\text{測定管側表面: } f_{Do} = C_{Do} / (C_{Do} + C_{Ho}) \quad (3)$$

ここで f_{Di} , f_{Do} は重水素の原子分率であり、水素についても重水素と同様に定義した。また、 C_D は重水素原子のモル濃度、 C_H は水素原子のモル濃度であり、添字のiは試験管、oは測定管を表す。

(3) 透過試験管及び測定管出口における水素、重水素、HDの分圧を求めるに当たっては、金属表面においては解離吸着と離脱の平衡状態にあることから、透過してきた成分原子と吸着した供給成分原子との間で平衡状態が達成されていると仮定した。したがって、表面から離脱する気体分子の生成割合は金属表面での各原子数を用いた組み合わせの確率にしたがうと予測すれば、等モルの水素と重水素原子から、水素、HD、重水素分子は1:2:1の割合で生成され、このことは水素と重水素の吸着離脱の実験からも確認されている⁽⁷⁾。したがって、Nモルの水素とMモルの重水素原子から水素、HD、重水素分子が離脱生成する場合を以下のように予測した。Nモルの水素原子はx個、Mモルの原子がy個であるとすると、合計(x+y)個から2個を組み合わせる確率は、

$$H_2:HD:D_2 = \frac{x(x-1)}{(x+y)(x+y-1)} : \frac{2xy}{(x+y)(x+y-1)} : \frac{y(y-1)}{(x+y)(x+y-1)} \quad (4)$$

したがって、それぞれの分子が生成する個数は、生成する2原子分子の数(x+y)/2に式(4)の確率を乗じて、

$$H_2:HD:D_2 = \frac{x(x-1)}{2(x+y-1)} : \frac{xy}{(x+y-1)} : \frac{y(y-1)}{2(x+y-1)} \quad (5)$$

となる。ここで、本実験結果を予測するために、例えば1モルの原子数に対するアボガドロ数を考えた場合に、実験では低濃度の場合でも10ppm、分圧にして1Pa程度であり、原子数x,yは1より十分大きく、 $x \gg 1, y \gg 1$ と仮定すれば、式(5)を以下のようにできる。

$$H_2:HD:D_2 = \frac{x^2}{2(x+y)} : \frac{xy}{(x+y)} : \frac{y^2}{2(x+y)} = \frac{N^2}{2(N+M)} : \frac{NM}{(N+M)} : \frac{M^2}{2(N+M)} \quad (6)$$

以上の仮定を基に試験管を透過する重水素と水素の透過流束 J_D , J_H [cm(NTP)·s⁻¹]を以下のように

に求めた。前述のように水素同位体の透過過程は金属内拡散律速領域であるとして、気相中の重水素分圧と金属表面に溶解した重水素原子モル濃度との関係がSievert's則に従うとする。

$$C_D = S_D \sqrt{p_{D2}} \quad (7)$$

ここで、 C_D は重水素原子のモル濃度、 S_D [cm³(NTP)·cm⁻³·Pa^{-0.5}]は溶解度、 p_{D2} [Pa]は気相の重水素分圧である。円管の半径を r [cm]とすれば、透過流束は下式で近似できる。

$$J_D = -D_D (r/r_i) (dC_D/dr) \quad (8)$$

D_D [cm²·s⁻¹]は金属に対する重水素の拡散係数である。式(7)を式(8)に代入して積分すると下式となる。

$$J_D = \frac{D_D}{r_i \cdot \ln(r_o/r_i)} (C_{Di} - C_{Do}) \quad (9)$$

ここで、 C_{Di} 、 C_{Do} はそれぞれ透過試験管の内側と外側表面における重水素原子モル濃度であり、 r_i 、 r_o [cm]は透過試験管の内径と外径である。実験では定常状態を考えた場合、入口での重水素分圧を一定で供給することとすれば、出口の重水素分圧は測定管側に透過する重水素を減じた値となるため、解析では透過試験管内の重水素分圧は出入口の平均値を用いた。測定管内の水素分圧についても重水素の場合と同様に出入口の平均値とした。重水素が単独で透過試験管を透過する場合は、管長 l [cm] の円管に対する重水素・水素透過量 Q_D 、 Q_H [cm³·s⁻¹]は内径を基準として次式で表わされる。

$$Q_D = \frac{2\pi l D_D}{\ln(r_o/r_i)} (C_{Di} - C_{Do}) \quad (10)$$

ここで、式(10)に代入するD原子モル濃度に対して、仮定(2)の同位体による金属表面でのプロッキング効果を適用し、D原子とH原子の原子分率を用いると次式となる。

$$Q_D = \frac{2\pi l D_D}{\ln(r_o/r_i)} (f_{Di} C_{Di} - f_{Do} C_{Do}) \quad (11)$$

したがって、測定管から透過試験管側に重水素とは逆方向に透過する水素に対しても同様に考えると水素の透過試験管内への透過量は次式となる。

$$Q_H = \frac{2\pi l D_H}{\ln(r_o/r_i)} (f_{Ho} C_{Ho} - f_{Hi} C_{Hi}) \quad (12)$$

以上の式(10)～(12)から、透過試験管及び測定管出口での水素・重水素・HD分圧を以下のように計算した。

①初期条件は透過試験管に供給する重水素分圧 C_{Di1} を一定、測定管では $C_{Do1} = 0$ として透過量を計算し、求めた透過量から測定管出口での重水素分圧 C_{Do2} を求める。この C_{Do2} を用いて、供給側の分圧は C_{Di1} と $C_{Di2} = C_{Di1} - C_{Do2}$ の平均値、測定管側では C_{Do1} と C_{Do2} の平均値として、透過量を再計算する。これを透過量が一定値に収束するまで計算を繰り返す。

②測定管から透過試験管に透過する水素についても①と同様のプロセスで計算を行う。

③次に透過試験管側では供給する重水素、測定管側から透過してくる水素量を用いて、試験管内面での重水素・水素の原子モル濃度を求め、仮定(3)にしたがってモル濃度と平衡状態にある重水素・HD・水素分圧を計算する。同様に測定管側においては供給する水素、試験管側から透過してくる重水素量を用いて、測定管側の重水素・HD・水素分圧を算出する。

④以上の各成分分圧を用いて出入口での平均値を計算し、各成分の溶解度から原子モル濃度を計算して式(11)(12)から透過量を求め、一定値に収束するまで計算を繰り返す。

解析ではインコネル600に対する水素・重水素の拡散係数や溶解度が得られていないため、ここでは以下に示すニッケルに対する水素・重水素の拡散係数⁽¹²⁾を用い、溶解度は本実験で得られた透過係数から、式(15)の金属内拡散律速における透過係数の定義式を用いて算出した。

$$D_{HNi} = 6.9 \times 10^{-3} \exp\left\{-4.05 \times 10^4 / (RT)\right\} \quad (13)$$

$$D_{DNi} = 4.2 \times 10^{-3} \exp\left\{-3.86 \times 10^4 / (RT)\right\} \quad (14)$$

$$\text{透過係数(K)の実験値} = \text{溶解度(S)} \times \text{拡散係数(D)} \quad (15)$$

計算に用いたインコネル600に対する溶解度は実験で得られた拡散係数より大きな誤差を有しているが、本実験の温度範囲(720°C~820°C)では水素の溶解度が重水素よりも大きくなっている、定性的には正しい関係が得られている。また、HD分子に対する溶解度はこれまでに得られていないが、少なくとも水素と重水素の溶解度の範囲内にあると考えるのが妥当であり、ここでは水素と重水素の溶解度の平均値と仮定した。

重水素の透過量の計算結果から求めた効果比をFig.5の実線に示す。本計算から、金属管内の重水素が管外に透過し、同時にそれより高分圧の水素が管外から重水素と逆方向に透過するような水素同位体相互透過においては重水素の透過量が金属表面での水素によるブロッキング効果により透過量が低減される様子を定量的に示すことができた。したがって、ここで示した1点近似の計算でも定性的には十分実験結果を再現していると考えており、さらに詳細な定量計算を行うには流れ方向への分圧分布を考慮し、各成分気体のインコネル600に対する溶解度及び成分原子の拡散係数が必要であると考えている。

HTTR水素製造システムの水蒸気改質器触媒管内の水素分圧は約2MPaであり、重水素分圧が約10Paから1000Paの範囲である本実験では重水素透過量は単独の場合に比べて約1/5程度に低減されている。したがって、HTTR水素製造システムにおいては1次系から放出されるヘリウムガス中のトリチウム分圧は本実験で用いた重水素分圧より5桁以上も小さい値であると予測されており⁽¹³⁾、生成される水素に移行するトリチウムは水素同位体の相互透過による低減効果により、さらに現在の予測計算値の1/5以下に低減されると考えられる。

Table 1 Experimental condition (partial pressure and temperature)

D_2 partial pressure = 102.3 [Pa]					
H_2 partial pressure [Pa]	0	1.05×10^3	1.01×10^4	5.07×10^4	1.01×10^5
750[°C]	9	-	-	10	-
800[°C]	6	-	7	8	-
850[°C]	1	2	3	4	5
D_2 partial pressure = 55.5 [Pa]					
H_2 partial pressure [Pa]	0	4.18×10^3	1.01×10^4	3.11×10^4	5.07×10^4
850[°C]	11	-	12	13	14
					15
D_2 partial pressure = 9.9 [Pa]					
H_2 partial pressure [Pa]	0	1.05×10^3	4.18×10^3	1.01×10^4	
850 [°C]	16	17	18	19	

Table 2 Activation energy and pre-exponential factor of H_2 and D_2 permeability

Gas species	High-temperature Alloy	Temperature [°C]	Partial pressure [Pa]	Activation energy [kJ·mol ⁻¹]	Pre-exponential factor [cm ³ (NTP)·cm ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0.5}]
H_2	Inconel 600	669-819	1.05×10^3	69.1 ± 1.2	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-4}$
H_2	Inconel 600 ⁽¹⁰⁾	800-1000	-	66.14	2.22×10^{-4}
H_2	Incoloy 800 ⁽¹⁰⁾	800-1000	-	69.07	2.13×10^{-4}
D_2	Inconel 600	669-819	9.98×10^2	74.7 ± 0.5	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
D_2	Incoloy 800 ⁽¹¹⁾	649	-	74.1	9.77×10^{-5}

Table 3 Experimental results (D_2 partial pressure in the test tube = 102.3Pa)

No.	T_{ave} [°C]	Meas. tube P_{H_2} [Pa]	Test tube [Pa]				P_{DM} 102.3 $-P_{DT}$	Measuring tube [Pa]			
			P_{H2T}	P_{HDT}	P_{D2T}	P_{DT}		P_{H2M}	P_{HDM}	P_{D2M}	P_{DM}
1	818	0	0	0.4	82.3	82.5	19.8	0.4	0.4	19.7	19.9
2	819	1.05×10^3	-	-	-	-	-	885.3	42.3	0.5	21.7
3	819	1.0×10^4	323.0	125.3	21.4	84.1	18.2	R.O.	36.0 ⁺	0.1	
4	819	5.1×10^4	461.7	166.6	13.3	96.6	5.7	R.O.	176.7 ⁺	0.2	
5	821	1.0×10^5	656.8	168.0	9.0	93.1	9.2	R.O.	362.7 ⁺	0.6	
6	770	0	-	-	-	-	-	0	0.7	15.6	16.0
7	772	1.0×10^4	206.2	109.8	29.3	84.2	18.1	R.O.	27.5 ⁺	0.1	
8	772	5.1×10^4	653.2	156.1	13.8	91.9	10.4	R.O.	154.0 ⁺	0.2	
9	720	0	-	-	-	-	-	0	0.7	11.6	11.9
10	722	5.1×10^4	405.6	128.5	27.8	92.0	10.3	R.O.	140.6 ⁺	0.1	

+: Measurement error suspected by large amount of H_2 Table 4 Experimental results (D_2 partial pressure in the test tube = 55.5Pa)

No.	T_{ave} [°C]	Meas. tube P_{H_2} [Pa]	Test tube [Pa]				P_{DM} 55.5 $-P_{DT}$	Measuring tube [Pa]			
			P_{H2T}	P_{HDT}	P_{D2T}	P_{DT}		P_{H2M}	P_{HDM}	P_{D2M}	P_{DM}
11	819	0	-	-	-	-	-	0.30	0.42	5.52	5.74
12	819	1.01×10^4	121.7	78.4	11.1	50.3	5.25	R.O.	14.8 ⁺	0.08	
13	819	3.11×10^4	242.0	87.6	7.41	51.2	4.29	R.O.	49.6 ⁺	0.09	
14	820	5.07×10^4	328.2	93.8	6.10	53.0	2.53	R.O.	128.1 ⁺	0.06	
15	819	8.09×10^4	424.1	96.9	5.22	53.7	1.84	R.O.	340.9 ⁺	0.16	

+: Measurement error suspected by large amount of H_2 Table 5 Experimental results (D_2 partial pressure in the test tube = 9.9Pa)

No.	T_{ave} [°C]	Meas. tube P_{H_2} [Pa]	Test tube [Pa]				P_{DM} 9.9 $-P_{DT}$	Measuring tube [Pa]			
			P_{H2T}	P_{HDT}	P_{D2T}	P_{DT}		P_{H2M}	P_{HDM}	P_{D2M}	P_{DM}
16	818	0	0.30	0.38	7.68	7.88	1.99	0.31	0.39	2.05	2.24
17	819	1.05×10^3	39.7	13.5	1.03	7.77	2.10	907.2	4.33	0.05	2.21
18	819	4.18×10^3	100.1	16.6	0.75	9.05	0.82	R.O.	4.31 ⁺	0.04	
19	819	1.01×10^4	160.7	17.0	0.50	8.99	0.88	R.O.	8.74 ⁺	0.05	

+: Measurement error suspected by large amount of H_2

Table 6 Experimental results of the ratio of permeated D₂

No.	T _{ave} [°C]	Test tube	Meas. tube	Permeated of D ₂		Ratio of D ₂ D ₂ -mutual D ₂ -ordinary
				P _{D₂} [Pa]	P _{H₂} [Pa]	
3	819	102.3	1.0×10^4	18.2		0.922
8	772	102.3	5.1×10^4	10.4		0.655
5	821	102.3	1.0×10^5	9.2		0.467
12	819	55.5	1.01×10^4	5.25		0.916
13	819	55.5	3.11×10^4	4.29		0.749
14	820	55.5	5.07×10^4	2.53		0.497
15	819	55.5	8.09×10^4	1.84		0.412
19	819	9.9	1.01×10^4	0.88		0.404

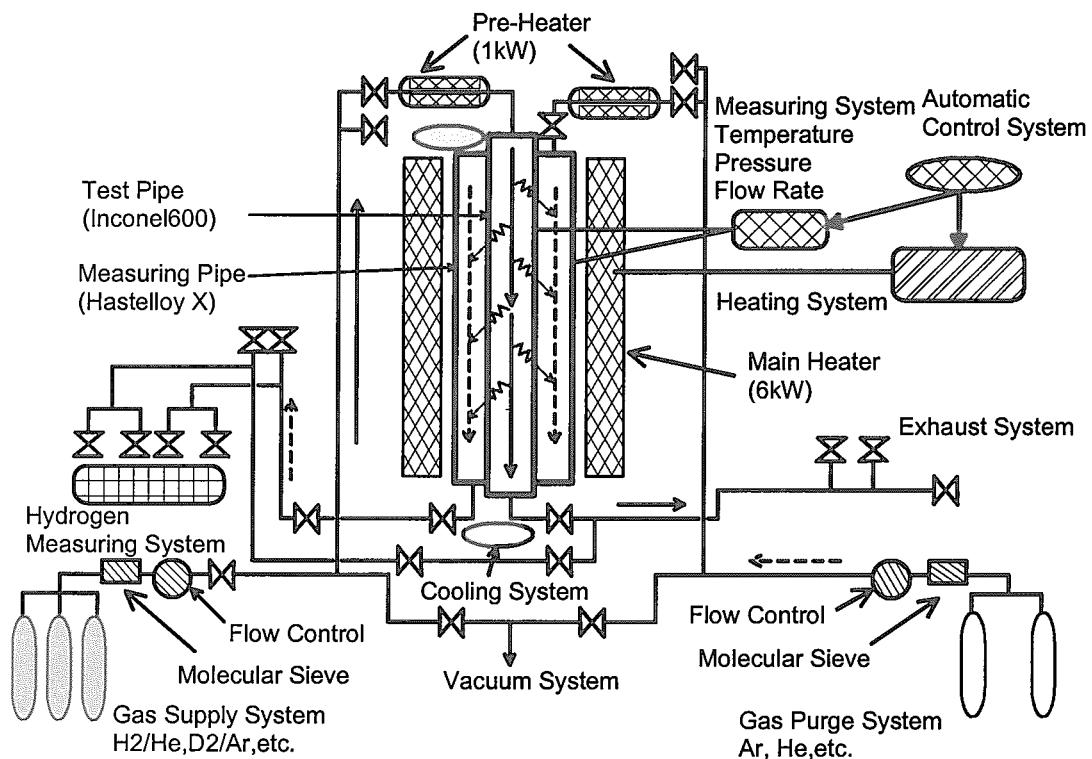


Fig.2 Experimental apparatus

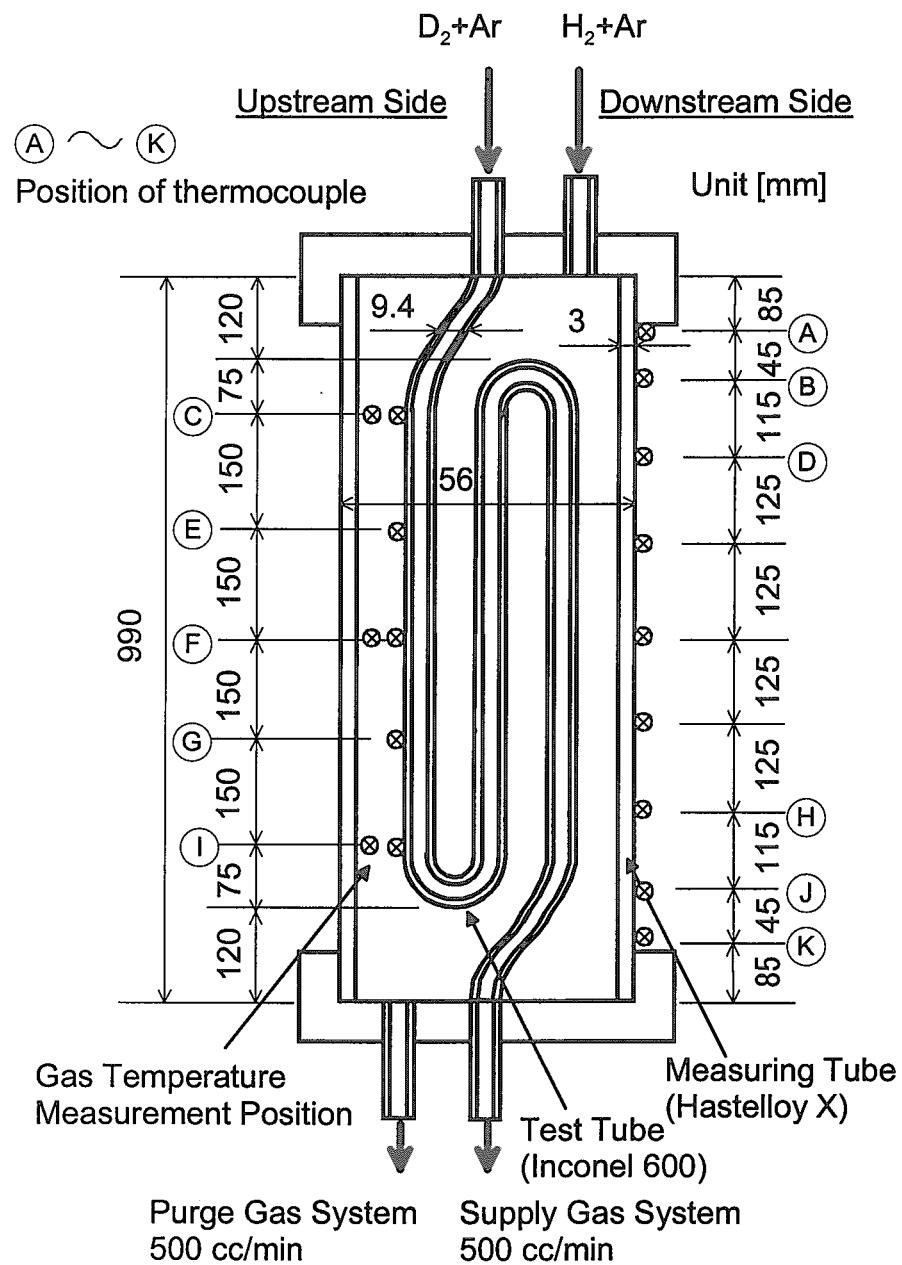


Fig. 3 Test section of apparatus and measuring points of wall and gas temperature

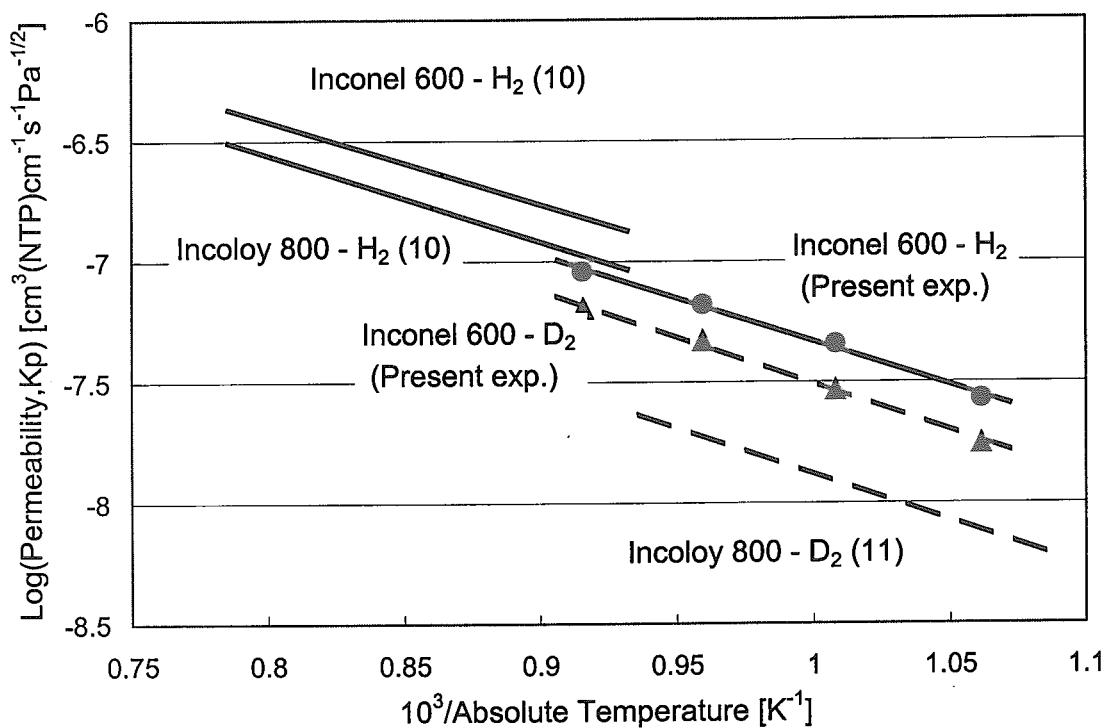
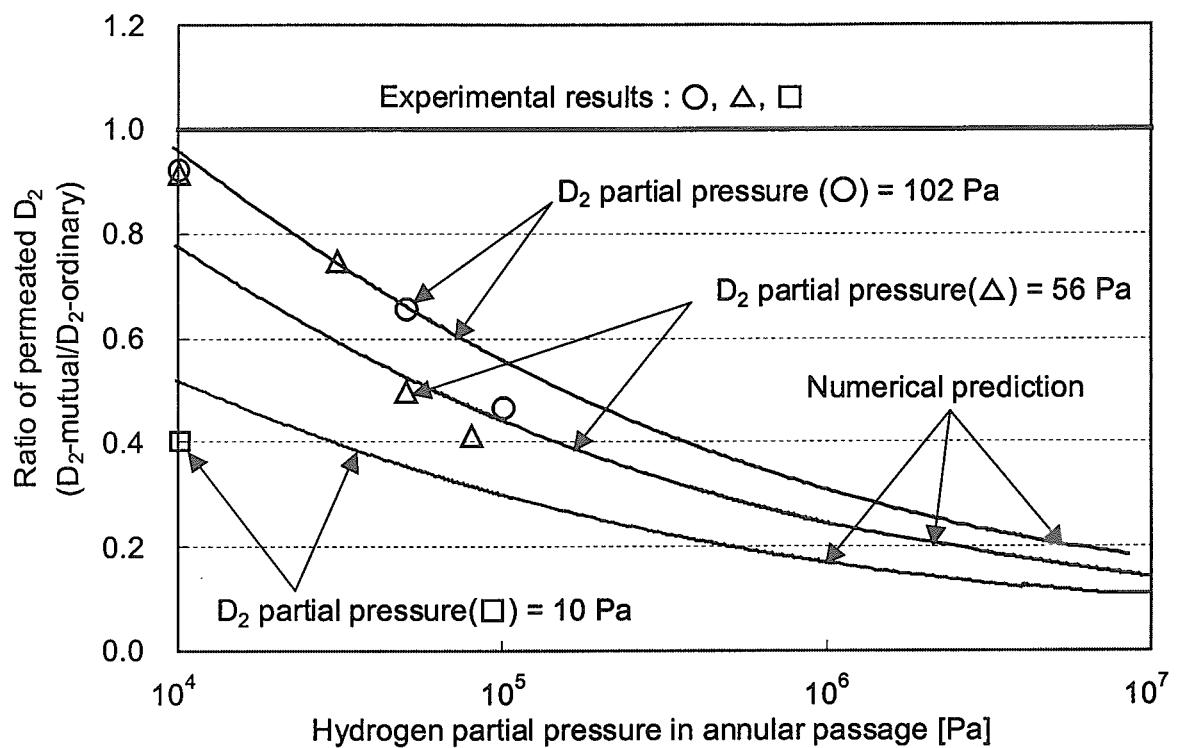


Fig. 4 Hydrogen and deuterium permeability of Inconel 600

Fig. 5 Ratio of permeated D_2 in mutual permeation of D_2 and H_2 for ordinary permeation

3. 結論

高温耐熱合金の一つであるインコネル600製円管の内外から重水素と水素が相互に透過する場合の実験と解析を行い、以下の知見を得た。

(1) インコネル600の水素透過係数は、試験管平均温度670~820°C, 1.05×10^3 Paにおいて、

$$\text{活性化エネルギー: } E_0 = 69.1 \pm 1.2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\text{頻度因子: } F_0 = (1.9 \pm 0.4) \times 10^{-4} (\text{cm}^3(\text{NTP}) \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5})$$

重水素透過係数は、試験管平均温度670~820°C, 9.98×10^2 Paにおいて、

$$\text{活性化エネルギー: } E_0 = 74.7 \pm 0.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\text{頻度因子: } F_0 = (2.5 \pm 0.3) \times 10^{-4} (\text{cm}^3(\text{NTP}) \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5})$$

であった。

(2) 水素と重水素が管の内外から相互透過する場合、管内に供給した重水素の透過量は管外に存在する水素分圧の条件によって変化することがわかった。供給した重水素分圧より高分圧の水素が透過の下流側に存在する場合の相互透過における重水素透過量は、重水素単独での透過量に対して減少した。

(3) 金属内拡散律速過程における重水素一水素相互透過現象において、金属中の水素・重水素原子の拡散量を求める拡散式中の原子モル濃度には各表面での原子数に吸着サイトの占有割合を示す原子分率を乗じた値を用いる計算モデルにより解析を行った。その結果、数値計算によって重水素一水素相互透過現象における重水素透過量が相互透過する水素により低減される実験結果を説明することができ、さらに金属表面から離脱生成するHD分子を考慮することで、本実験結果を定量的に予測することができた。

(4) 本実験結果からHTTR水素製造システムにおける水蒸気改質器の触媒管では、約2MPa以上の高分圧水素が存在するため、2次冷却系から触媒管を透過するトリチウムの製品水素への透過量に対しても重水素一水素の同位体相互透過と同様な低減効果があると考えられ、本計算結果から透過量は約1/5以下に低減されると予測できる。

謝辞

本試験結果の検討評価において、有益なご助言を頂いた核熱利用研究部の小川益郎次長、同部高温機器開発試験室の稻垣嘉之主任研究員に謝意を表す。また、本報告書をまとめるに当たり適切なるご助言を頂いた核熱利用研究部の宮本喜晟研究主幹に謝意を表す。

参考文献

- (1) Miyamoto, Y., et al., "Present Status of Nuclear Heat Utilization Systems Development for A High-Temperature Gas-Cooled Reactor in Japan", *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, Global 97*, Yokohama, Japan, Oct. 5-10, 1, p.538 (1997).
- (2) Hada, K., et al., "Design of A Steam Reforming System to be Connected to the HTTR", *JAERI-Conf.* 96-010, p.229 (1996).
- (3) 稲垣嘉之, 他, 「高温ガス炉HTTRを用いた水素製造システムの炉外実証試験計画」, 原子力誌, **41**, 250 (1999).
- (4) 武田哲明, 他, 「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」, 原子力誌, **42**, 204 (2000).
- (5) 西原哲夫, 高野栄: *JAERI-Tech*, 99-080 (1998).
- (6) Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E.: *"The Properties of Gases and Liquids"*, (4th ed.), McGraw-Hill, New York, p.582 (1987).
- (7) 深井有, 他: "水素と金属", 内田老鶴園, p105 (1998).
- (8) K. Kizu and T. Tanabe, "Counter-Diffusion and Counter-Permeation of Deuterium and Hydrogen through Palladium", *J. of Nucl. Mater.*, 258-263, 1133 (1998).
- (9) ibid., "Deuterium Permeation through Metals under Hydrogen Counter Flow", ibid., 266-269, 561 (1999).
- (10) Masui, K., et al., "Hydrogen Permeation through Iron, Nickel, and Heat Resisting Alloys at Elevated Temperatures", *Trans. ISIJ*, **19**, 547 (1979).
- (11) Strehlow, R.A. and Savage, H.C., "The Permeation of Hydrogen Isotopes through Structural Metals at Low Pressures and through Metals with Oxide Film Barriers", *Nucl. Technol.* **22**, 127 (1974).
- (12) 深井有, 「金属中の水素」, 金属学会会報, **24**, 707 (1985).
- (13) 西原, 他, 「高温ガス炉水素製造システムの製品水素へのトリチウム移行量評価」, 原子力誌, **41**, 571 (1999).

This is a blank page.

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$m \cdot kg/s^2$
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	$N \cdot m$
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	$A \cdot s$
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバー	Wb	$V \cdot s$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリイ	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	$^{\circ}C$	
光束度	ルーメン	lm	$cd \cdot sr$
照度	ルクス	lx	lm/m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
ト	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^9	ギガ	G
10^6	メガ	M
10^3	キロ	k
10^2	ヘクト	h
10^1	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1 eVおよび1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表す場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	\AA
バーン	b
バル	bar
ガル	Gal
キュリ	Ci
レンントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$$

換算表

圧	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^3	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10^{-4}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}
	6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-2}	6.80460×10^{-2}	51.7149	1

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(N\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ボアズ)} (\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)} (\text{cm}^2/\text{s})$$

エネルギー・仕事・熱量	J($=10^7 \text{ erg}$)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV
1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-4}	0.737562	6.24150×10^{-18}	$1 \text{ cal} = 4.18605 \text{ J (計量法)}$
9.80665	1	2.72407×10^{-6}	2.34270	9.29487×10^{-3}	7.23301	6.12082×10^{-19}	$= 4.184 \text{ J (熱化学)}$
3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^5	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{-25}	$= 4.1855 \text{ J (15 }^{\circ}\text{C)}$
4.18605	0.426858	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-3}	3.08747	2.61272×10^{-19}	$= 4.1868 \text{ J (国際蒸気表)}$
1055.06	107.586	2.93072×10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{-21}	仕事率 1 PS (仮馬力)
1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-3}	1	8.46233×10^{-18}	$= 75 \text{ kgf}\cdot\text{m/s}$
1.60218×10^{-19}	1.63377×10^{-20}	4.45050×10^{-26}	3.82743×10^{-20}	1.51857×10^{-22}	1.18171×10^{-19}	1	$= 735.499 \text{ W}$

放射能	Bq	Ci
1	2.70270×10^{-11}	1
3.7×10^{10}	1	

吸収線量	Gy	rad
1	100	
0.01	1	

照射線量	C/kg	R
1	3876	
2.58×10^{-4}	1	

線量当量	Sv	rem
1	100	
0.01	1	

(86年12月26日現在)

