

JAERI-Tech  
98-044



HTTR水素製造システムのトリチウム・  
水素透過に関する研究  
—(I)ハステロイXRの水素透過係数—  
(受託研究)

1998年11月

武田哲明・岩月 仁・稲垣嘉之・小川益郎

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。  
入手の間合わせは、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、お申し越してください。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おこなっております。

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.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1998

編集兼発行 日本原子力研究所

HTTR水素製造システムのトリチウム・水素透過に関する研究

－ (I) ハステロイXRの水素透過係数－

(受託研究)

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\*・稲垣 嘉之・小川 益郎

(1998年9月16日受理)

日本原子力研究所では高温工学試験研究炉 (HTTR) の建設を進めており、1998年後半期の初臨界を予定している。原子炉の性能試験、安全性実証試験に引き続き、天然ガスの水蒸気改質による水素製造システムを接続する予定であり、HTTR水素製造システムの安全性、制御性、及び性能等を実証するための炉外実証試験と要素試験が計画されている。

そこで、安全審査及び数値解析コード開発に資するため、要素試験の一つとして水素透過試験を実施した。本研究では水素透過量の低減が期待される水素同位体対向拡散による低減効果、酸化膜やコーティング等による低減効果等の定量評価を行うことを目的とし、試験においてはHTTRの中間熱交換器伝熱管やその熱利用系として接続する水蒸気改質器触媒管として採用されるハステロイXR等の高温耐熱合金の水素及び重水素透過係数を取得するものである。本報告書は、水素透過試験装置の概略と本試験装置を用いて得られた600℃～850℃の高温条件下に対するハステロイXRの水素透過係数についてまとめたものである。

---

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：〒311-13 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

Study on Tritium · Hydrogen Permeation in the HTTR Hydrogen Production System  
— ( I ) :Hydrogen Permeability of Hastelloy XR —  
(Contract Research)

Tetsuaki TAKEDA, Jin IWATSUKI\*, Yoshiyuki INAGAKI and Masuro OGAWA

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

(Received September 16, 1998)

The High-Temperature Engineering Test Reactor (HTTR) is under construction at Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), and the first criticality is scheduled in the second half of 1998. After the reactor performance and safety demonstration test will be performed for several years, a hydrogen production system by steam reforming of natural gas will be coupled with the HTTR. Prior to coupling of the steam reforming system with the HTTR, an out-of-pile test and essential tests are planned to confirm the safety, controllability and performance of this system under simulated operational conditions.

In order to obtain detailed data for a safety review and development of analytical codes, a hydrogen permeation test is carried out with a small-scale apparatus as one of the essential tests. The objective of this study is to evaluate the effectiveness of counter diffusion of hydrogen isotope and oxygen or coating film on the tube surface to reduce the amount of permeated hydrogen. The hydrogen and deuterium permeability of Hastelloy XR and other high-temperature alloys, which will be applied as the tube of an intermediate heat exchanger (IHX) and of a steam reformer (SR), can be obtained from the present test. This paper describes an outline of the hydrogen permeation test apparatus and the hydrogen permeability of Hastelloy XR under the high-temperature conditions ranging from 600°C to 850°C.

---

Present study is entrusted from Science Technology Agency of Japan.

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

**Keywords : HTTR, Hydrogen Production System, Hydrogen Permeation, Hydrogen Permeability, High-temperature Alloy**

This is a blank page.

## 目 次

1. 序論	1
2. トリチウム・水素透過現象と水素透過試験の概要	3
2.1 トリチウム・水素透過現象	3
2.2 水素透過試験の概要	6
3. 水素透過試験装置の概要	8
3.1 水素透過試験装置	8
3.2 試験条件と試験方法	11
4. 水素透過試験結果	13
5. 結論	16
謝辞	16
参考文献	17

## Contents

1. Introduction	1
2. Permeation Process of Tritium · Hydrogen and Outline of Hydrogen Permeation Test	3
2.1 Permeation Process of Tritium · Hydrogen	3
2.2 Outline of Hydrogen Permeation Test	6
3. Outline of Hydrogen Permeation Test Apparatus	8
3.1 Test Apparatus	8
3.2 Test Condition and Procedure	11
4. Experimental Results	13
5. Conclusion	16
Acknowledgement	16
References	17

This is a blank page.



## 1. 序論

日本原子力研究所（以下、原研）では、高温工学試験研究炉（HTTR）に接続する熱利用系としてメタンによる水蒸気改質水素製造システムの設計研究<sup>1)</sup>を進めている。このHTTRに接続する水素製造システムの安全性において、放射性物質の放出に関する課題として、HTTR水素製造システム内のトリチウム・水素移行の問題がある。Fig. 1.1は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したものである。Table 1.1にはHTTRで発生すると予想されるトリチウム量を示す。HTTRの炉心で発生したトリチウムは、中間熱交換器の伝熱管を通して1次冷却系から2次冷却系へ透過し、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。

これまでに検討した結果によると、HTTR水素製造システムでは、トリチウムを含んだ水素を燃焼させ空気中に放出させるが、このときのトリチウム放出量の予測計算値は  $26\text{Bq/g-H}_2$  であり、この放出量は放射線障害防止法で規定されたトリチウム濃度制限値  $56\text{Bq(HT)/g-H}_2$  ( $5 \times 10^3 \text{Bq(HTO)/cm}^3$  から換算して求めた) より小さく環境・人体に与える影響はほとんどないこと、また、安全審査上問題ないことがわかっている。しかしながら、HTTR水素製造システムで製造する水素中に混入する上記トリチウム放出量の予測計算値； $26\text{Bq/g-H}_2$  は、可能な限り低く抑えられる<sup>2)</sup>ことを示す必要がある。そこで、製品として市場に出せる（非放射性物質といえる）水素を作ることができることを示すために、Table 1.2に示すようなトリチウム透過に対する低減対策を施した後の予測計算値を目標に、透過低減効果を定量的に評価するための試験を進めることが必要である。

また、炉内から熱利用系へのトリチウム透過とは逆に、水蒸気改質器の触媒管を通して2次冷却系のヘリウムガス中に水素が透過し、さらには中間熱交換器の伝熱管を通して1次冷却系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の上昇による純化能力の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  $3\text{ppm}$  以下に抑えられるよう設計されていて、この濃度以下では炉心部黒鉛に対して悪影響を及ぼさない。しかしながら、将来のヘリウム純化設備の設計についても、熱利用系からの水素移行に対して、中間熱交換器伝熱管、水蒸気改質器触媒管を透過する水素量を定量的に把握しておく必要がある。

これまでインコイ系の高温耐熱合金等に対する水素・重水素の透過係数は実験により求められているが、HTTRの中間熱交換器の伝熱管に採用され、熱利用系としてHTTRに接続する水素製造システムの水蒸気改質器触媒管の候補材として検討されているハステロイXRに対する水素同位体（水素・重水素・トリチウム）の透過係数は求められていない。したがって、水素製造システム内のトリチウム・水素移行量及び製品水素中のトリチウム蓄積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のトリチウム及び水素の透過係数が必要であり、これらの基礎試験データをHTTR水素製造システムの製作に先立って取得することにより、現在、開発を進めているトリチウム・水素移行解析コードによるトリチウム・水素移行量の定量評価を行うことができる。また、将来炉の設計・解析に必要な原子炉-熱利用系内のトリチウム・

水素移行データは、HTTR水素製造システムにおいてしか得ることができず、その試験データにより、トリチウム・水素移行解析コードの検証を進める予定である。

以上のことから、本試験では、HTTR水素製造システム内のトリチウム・水素移行評価に関する安全性の実証と安全設計方針の確立を目的とし、水素及び重水素を用いて、600℃～850℃の高温条件下における Hastelloy X R、インコロイ等の高温耐熱合金に対する水素同位体透過係数を求めるとともに、水素透過量の低減が期待される、(i) 低水素同位体分圧領域での水素透過量低減効果、(ii) 水素同位体対向拡散による低減効果、及び (iii) 酸化膜やコーティング等による低減効果、の定量評価を行うものである。本報告書は水素透過試験装置の概要及びこれまでに報告されている高温耐熱合金に対する水素透過係数と平成10年5月までに本試験装置を用いて得られた Hastelloy X R の水素透過係数についてまとめたものである。

## 2. トリチウム・水素透過現象と水素透過試験の概要

### 2.1 トリチウム・水素透過現象

水素同位体が金属中を透過する際には、金属表面での吸着・脱離及び金属中の透過挙動が支配的な現象となる。金属中を水素が透過することは、パラジウム膜等において良く知られた現象であるが、金属中の水素の存在状態やその振る舞いについてはまだ不明な点が多い。水素透過現象は古くより多くの研究が主に材料分野と化学工学分野で進められてきたが、現在水素分離膜として実用化されているパラジウムや他の合金膜の水素透過現象については定性的に次のように説明されている。

水素分子がパラジウム膜表面に吸着し、水素原子への解離が起こる。この反応は吸熱反応であり、パラジウムあるいは原料気体を加熱することにより、原子状水素を容易に作ることができる。解離した水素原子からパラジウムが電子を奪うことによりプロトンが生じる。濃度勾配によりプロトンがパラジウム中を拡散するが、原料気体側の水素分圧が精製側の水素分圧より大きくなければ、プロトンは移動しない。精製側の膜表面においてプロトンと電子が再結合し、原子状となり、さらに、パラジウムの触媒能によって原子状水素が水素分子となる。最終的に水素分子が膜表面から脱離する。このように水素吸収型金属は水素を原子状に解離させて透過させるが、水素以外の分子はこの過程を経ることができない。

これまで、金属の種類によって水素透過係数が大きく異なることは良く知られているが、特に第VII属に属する金属は原子構造が面心立方格子（FCC）と呼ばれる形であり、原子核の周りに電子が一つ少ないために水素原子を捕らえやすい金属である。一方、同じ面心立方格子であっても銅（Cu）やアルミニウム（Al）は原子核の周りに電子が埋まっているために水素原子を吸着しにくいとされている。

Fig. 2.1 にトリチウム・水素分圧とトリチウム・水素透過量の関係を示す。これまでの研究から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を図に示した。比較的高分圧（約10Pa以上）とされる圧力領域は、金属内の拡散律速領域で、トリチウム・水素透過量は分圧の平方根（0.5乗）の差に比例するとされている。これは、水素の金属表面への化学吸着過程において得られるもので、気相中の水素分圧と金属表面での水素モル分率の関係が以下のSieverts則に従うとするものである。

$$C = S\sqrt{p} \quad (1)$$

ここで、 $C$ は水素のモル分率、 $S$ は溶解度、 $p$ は気相の水素分圧である。

一方、金属内を拡散によって水素が移動することを考えれば、金属の厚さを $d$ として、透過量 $Q$ は下式で近似できる。

$$Q = -D \cdot dC/dx = -D \cdot (C_2 - C_1)/d \quad (2)$$

添字の1は水素の供給側を、2は放出側を示す。 $D$ は金属に対する水素の拡散係数である。したがって、式(1)、(2)より

$$Q = K_p \cdot (\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}) / d \quad (3)$$

とできる。ここで $K_p (=D \cdot S)$ は水素透過係数で一般に下式の形で求められている。

$$K_p = K_0 \exp(-E/RT) \quad (4)$$

ここで、 $K_0$ は前指数部、 $E$ は水素透過に対する活性化エネルギー、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度である。前指数部は頻度因子であり、活性化エネルギーは水素分子の解離吸着と金属内拡散の障壁と考えることができる。

逆に、比較的 low 分圧 (約 10Pa 以下) の場合は金属表面での化学吸着律速領域とされ、透過量は分圧の 0.5 乗から 1 乗の差に比例するようになるとされている。

以上のことから、例えば、金属円管内を水素が流れるとき、金属を透過する水素量を求める際には、金属表面における吸着及び脱離過程と金属中を透過する拡散過程を合わせて水素透過係数を定義し、円管内外水素分圧の平方根の差から透過量を求めるのが通例となっている。

### 2.1.1 低水素分圧条件下での水素透過

HTTR 水素製造システムでは、改質器触媒管内の圧力は 4MPa 以上であり、生成する水素のモル分率を 0.5 程度と仮定しても水素分圧は 2MPa となって拡散律速領域に含まれる。また、HTTR 1 次冷却系では不純物としての水素を 3ppm 以下に抑えられることから、1 次冷却系の圧力を 4MPa とすれば水素分圧は 12Pa 以下であり、この場合は拡散律速領域か化学吸着律速領域かは正確に決められない。一方、1 次冷却系に含まれるトリチウムの分圧は、試算によると約  $6 \times 10^{-4}$  Pa (約  $5.2 \times 10^{13}$  Bq/y に相当) であり、化学吸着律速領域であると推定される。これまでの報告によれば、トリチウム・水素の分圧が 10Pa 以下の場合の透過係数を求めた実験はほとんどなく、0.01Pa 以下の場合のトリチウム・水素透過係数が核融合炉に関する研究の中でステンレス鋼等の金属について求められているものの、それらは真空中にトリチウム・水素が存在する場合であるために分子の平均自由行程は長く、本試験のように他の成分気体中にトリチウム・水素が低分圧で存在し、平均自由行程が短い場合とは金属表面での条件が異なる。したがって、同じ化学吸着律速領域であると仮定しても透過係数は異なる可能性があり、その場合は低分圧条件に対する実験が必要である。前章で述べたように、現在の予測計算値は拡散律速領域での水素透過係数を用いてトリチウムの透過係数を算出し、トリチウム移行量を評価しているため、今後、本試験によって Hastelloy X R に対する化学吸着律速領域での水素透過係数を求めることが必要である。

Fig. 2.2 は主な耐熱合金についてこれまでに得られている水素透過係数を温度に対して示したものであり、Table 2.1 は水素透過係数の前指数部と活性化エネルギーを示したものである。Hastelloy X については、難波ら<sup>[3]</sup>が 400°C~600°C における透過係数を求め、酸化被膜が水素透過に対する抑制効果を持つことを示している。その他の Hastelloy 系合金では、Hastelloy N<sup>[4,5]</sup>、重水素に対する Hastelloy N<sup>[6]</sup>、Inconel 600 及び 800<sup>[7,8]</sup>等について透過係数が求められている。また、増井ら<sup>[9]</sup>は当時高温ガス炉に使用される可能性があった耐熱合金である HK 40、

インコイロ 800、ハステロイ X、インコネル 600 について 800°C~1000°C における透過係数を求めている。彼らは、耐熱合金の水素透過係数は合金中のニッケル (Ni) 含有量が多いほど大きくなり、活性化エネルギーは逆に小さくなるとしている。またニッケル含有率の増加にしたがってニッケルの水素透過係数<sup>[10]</sup>に近づくとしている。これらの研究はいずれも拡散律速領域における水素透過係数を求めたものであり、律速段階が変化する 10Pa 前後の実験はステンレス系の金属について数ケース報告されているのみであり、化学吸着律速領域での透過係数は求められておらず、もちろんインコイロやハステロイ系合金等の高温耐熱合金のデータは得られていない。

### 2.1.2 水素同位体対向拡散

水素同位体対向拡散現象は、例えばある金属の片面側に水素がもう一方の側に重水素が存在し、互いに金属内を逆方向に拡散する場合の移動現象である。水素同位体対向拡散が透過低減効果を持つかどうかは、水素分圧や金属温度等の種々の条件が影響するため、定量的に明らかにされているとはいえず、またその現象についてもよく調べられていない。現在、予測計算で使用している式<sup>[2]</sup>は 1984 年ドイツの W. Steinwarz<sup>[11]</sup>らの報告による下式を使用している。

$$Q \approx \frac{A}{t} K_p \left\{ \left( \frac{P_{HT}}{\sqrt{P_{H_2}}} \right)_{up} - \left( \frac{P_{HT}}{\sqrt{P_{H_2}}} \right)_{down} \right\} \quad (5)$$

ここで、 $Q$  : 水素透過量、 $P_{HT}$  : トリチウム (HT) の分圧、 $P_{H_2}$  : 水素 ( $H_2$ ) の分圧、 $A$  : 表面積、 $t$  : 管の厚み、 $K_p$  : 透過係数である。添字の *up* は供給側 (1 次側) を表し、*down* は透過側 (2 次側) を表す。式(5)によれば水素が透過してくる側 (透過側) の水素分圧  $\left( \sqrt{P_{H_2}} \right)_{down}$  が大きくなるにつれて  $\left( P_{HT} / \sqrt{P_{H_2}} \right)_{down}$  が小さくなり、透過量  $Q$  が大きくなる。

ところが、最近、原子力学会で発表されたニッケル中の水素、重水素対向拡散による透過現象の実験結果<sup>[12]</sup>では 2 次側の水素分圧が大きくなると 1 次側から透過する重水素の透過速度が小さくなり、従来の圧力差で表現される濃度勾配に基づく拡散・透過モデルでは表現できない対向拡散現象が確認されている。この実験結果によれば 2 次側の水素分圧が大きくなると、透過量  $Q$  が小さくなるはずである。現段階では、この相互拡散についての現象は理論的にも十分解明されておらず、透過低減に対する定量評価もされていない。また、彼らの実験は真空中に  $1 \times 10^{-2}$  Pa 程度の水素を導入しているため、分子の平均自由行程は長く、本試験条件である低水素分圧領域は、他成分の分子が水素分子に比べて高分圧で存在するため、水素分子の平均自由行程は短く、同じ低水素分圧条件ではない可能性がある。また、数値解析においては、従来の水素透過係数を用いて水素・重水素分圧から透過量を求めるのではなく、固体表面での吸着・脱離過程、固体内の対向拡散現象等を個々に解析するような解析モデルを採用することによって、水素同位体対向拡散による低減効果を定量的に評価する必要があると考えられる。

### 2.1.3 酸化膜やコーティング等による水素透過量低減効果

金属表面に形成する酸化膜やコーティングにより水素透過量が減少することは、いくつかの研究により明らかにされている。Strehlow<sup>[6]</sup>らは酸化膜による低減効果について調べている。Fig. 2.1では、拡散律速領域である分圧領域から水素分圧の1乗に比例するような直線で酸化膜による透過低減効果が示されているが、これは酸化膜表面では水素分子が解離吸着せずに膜内を拡散することに対応しているものと予想される。膜内に欠損が生じた場合には直接金属表面で解離吸着するために再び拡散律速領域である0.5乗に比例するものとされている。高温ガス炉に関連した研究には水素中に水蒸気を混入させて酸化膜による水素透過の低減効果を調べたもの<sup>[13]</sup>や、佐野川ら<sup>[14]</sup>、菱田ら<sup>[15]</sup>の水素透過低減に関する報告があり、液体金属介在法、コーティングによる低減法について調べている。これらの実験的研究では、水素透過量は1/10から1/50程度に低減されると述べていて、定性的にはその効果が明らかになってはいるものの、広範囲な温度及び水素分圧において、定量的にしかも実用上その効果を示したものは見当たらない。

### 2.2 水素透過試験の概要

以上のことから、水素透過試験では次の3つの水素透過量低減効果について調べる予定である。

- (i) 低水素同位体分圧領域での水素透過量低減効果（低水素分圧試験）
- (ii) 水素同位体対向拡散による水素透過量低減効果（対向拡散試験）
- (iii) 酸化膜やコーティング等による水素透過量低減効果（表面状態試験）

以下に水素透過試験の具体的内容を示す。

(i) 低水素同位体分圧下での水素透過量低減効果に関する試験では、まず、試験管温度(600℃～850℃)、試験管内水素分圧(10Pa～4kPa)をパラメータとして、ハステロイXRの水素透過係数(活性化エネルギー及び前指数部)を求める。次に、重水素を用いて同じパラメータでの試験を行い、得られた重水素の透過係数から水素及び重水素単体での水素同位体効果を求め、理論値と比較する。Fig. 2.1に示したように、予想されるHTTR1次系のトリチウム分圧は約 $6 \times 10^{-4}$  Pa (約 $5.2 \times 10^{13}$  Bq/yに相当)であるが、実験上の分圧範囲は約1 Pa以上としている。水素同位体分圧が約10 Pa以下では、透過現象は化学吸着によって支配され、極低分圧においても支配現象は変わらないと予測しており、本試験結果を外挿して、HTTR条件でのトリチウム透過量を予測する。前述のとおり、これまでに報告されている実験は律速段階が変化する10 Pa前後の場合が数ケース行われているのみであり、もちろん高温耐熱合金のデータはまったく得られていない。したがって、本試験ではHTTR条件までの試験はできないものの、質量分析計による測定精度が20%を超えない範囲(1 Paが限界であると予測している)までの低水素分圧領域でのハステロイXRに対する透過係数を求める。

(ii) 水素同位体対向拡散による水素透過量低減効果に関する試験では、水素製造システム内で考えられる水素同位体が同時に存在する場合の透過量を評価し、同位体効果による透過量低減効果を調べる。特に試験管内外での水素と重水素の分圧勾配が逆になっている場合(実際の

中間熱交換器や水蒸気改質管における伝熱管あるいは触媒管の過渡流動状態におけるトリチウムを重水素で模擬した場合に相当している)の水素同位体透過挙動と透過係数を求める。

(iii) 酸化膜等の水素透過量低減効果に関する試験では、酸化膜の形成状況をパラメータとして水素透過量を求め、(i)の実験結果と比較することによって、透過量の低減効果を調べ、酸化に要した加熱時間や表面観察により定量的な評価を行うこととしている。

### 3. 水素透過試験装置の概要

#### 3.1 水素透過試験装置

水素透過試験装置は、HTTRの中間熱交換器伝熱管やその熱利用系として接続する水蒸気改質器触媒管として採用されるハステロイXRをはじめとする高温耐熱合金を試験管として、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を質量分析計等により透過量を測定するものである。水素透過試験装置の写真及び概略図を Fig. 3.1、Fig. 3.2 に示す。試験装置は、透過試験管（内管）、測定管（外管）及び加熱炉からなる試験部、気体供給・パージ・排気系、濃度測定系、真空系、冷却水系、電気計装系等で構成されている。試験装置の主要仕様を Table 3.1 に示す。

##### (1) 試験部

従来の研究では水素透過係数を求める金属板で一つの容器内を仕切り、片方側から水素を注入して、もう一方の側で透過してくる水素を測定する方法や金属を試験管のような形にして試験管内に水素を注入し、管外にパージガスを流しながら管壁を通して透過してくる水素を測定する方法などがあった。しかしながら、多くの場合水素のみを注入するため、低水素分圧条件を模擬する際には真空状態中に水素を導入するので、分子の平均自由行程が長くなり、第2章で述べたように本試験で対象とする低水素分圧条件とは異なる。すなわち、熱交換器の伝熱管内外、改質器の触媒管内外はそれぞれ水素を含んだ混合気体が常に流れており、他の分子が高分圧で存在するために水素分子の平均自由行程は短い。そこで、可能な限り実際の熱流動条件を模擬するため、本試験では透過試験管と測定管からなる二重管構造の試験体とし、これらを加熱する電気炉で試験部を構成した。また、本試験では定性分析ではなく、透過した水素の定量分析が要求されることから、精度向上のためには定常的に水素が透過する系を作り、一定時間内に透過してきた水素を測定できるような装置とした。最初に試験を行う透過試験管の材質はハステロイXRとした。外管の測定管は水素を含む混合気体の全圧が大気圧以上の場合を模擬するための金属（ハステロイX）製と大気圧条件下での試験に限定されるが、透過試験管内に重水素、管外に水素を導入した水素同位体対向拡散条件に対して測定管外側への水素透過を防ぎ、測定精度を向上するための石英ガラス製の2体を製作した。

試験体は Fig. 3.2 に示すよう、各種金属に対する透過係数が簡単に求められるように、測定管内に透過試験管を貫通させ、透過試験管と測定管が容易に交換可能な構造とした。本試験では熱交換器伝熱管及び改質器触媒管の雰囲気温度を模擬した場合の水素透過係数が必要であり、試験部の主ヒータは透過試験管を約 900℃まで昇温することが必要である。したがって、主ヒータの最高使用温度は 1000℃以上であることが要求され、これを達成するために材質はセラミックスで成型した抵抗線加熱ヒータ型式を採用し、ヒータ線材質をカンタル線とした。また、水素透過係数を評価するのに必要な金属管平均温度を積分平均操作により求める際の誤差を小さくするために、長さ方向温度分布をできるだけ均一とする必要がある。このため、加熱領域



は鉛直方向に3分割し、それぞれ独立に制御可能であるように設計・製作するとともに、特に、中央部付近の約400mmは平坦な温度分布を達成することができるよう試験運転時のヒータ制御に留意した。さらに、管内の気体を流動状態で容易に最高温度まで加熱するため、気体供給系及び気体パージ系の試験体入口部には容量が約1kWの予熱用補償ヒータを設けた。これにより、供給気体及びパージ気体流量を最大としたときに、透過試験管及び測定管入口気体温度を200℃まで昇温することが可能である。

## (2) 気体供給・パージ・排気系

気体供給・パージ系は、透過試験管及び測定管内にそれぞれ水素・重水素混合気体及び不活性気体を供給する系統である。気体供給・パージ系の流量制御では、マスフローコントローラを用いて質量流量を制御しているが、制御点の温度、圧力を同時計測し、体積流量に変換することで体積流量を一定に調節している。特にパージ系の不活性気体を流動させた状態で金属管を透過してくる水素の濃度を測定する際には流量を大きくすると水素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<sup>[16]</sup>の結果から数十秒で測定管内を気体が行く時の流量を最大とし、体積流量制御範囲は20℃、1気圧のとき、0~1000cc/minとした。透過試験管及び測定管入口遮断弁は、制御室から開閉操作が可能であり、異常時に水素混合気体の供給を遮断し、圧力の異常上昇を防ぐためのものであり、最高使用温度は600℃、使用圧力を1MPaで製作した。系統の配管材質はステンレスに比べて水素吸着量が少ない銅管を採用し、管外径は最大流量を確保するために10mmとした。

気体排気系は、透過試験管及び測定管へ導入した水素混合気体を大気放出する系統であり、今後の試験条件と対応させるため、大気放出直前で3系統に分割した。これは、水素同位体対向拡散や酸化膜による透過低減効果の試験において、水素濃度が4%を超える場合は水素を回収し水素濃度を爆発限界以下に下げ大気放出する必要があり、20%未満のときは1系統、20%以上のときは2系統を使って水素分離回収を行う。残りの1系統は水素濃度が4%以下の場合に分離回収をせずに大気放出する系統である。真空系は透過試験管及び測定管内を真空に引くための系統であり、ピラニー真空計により真空度を測定している。真空ポンプの排気速度は1,180 l/minであり、到達真空度は $1.5 \times 10^{-4}$  Paである。

## (3) 濃度測定系

本試験では化学吸着律速領域における水素透過係数を求めるため、低水素濃度測定が必要である。質量分析計による水素・重水素の検出限界は約1ppm(大気圧下では0.1Paの分圧)とされている。同じガス分析に使用されるガスクロマトグラフでは1回の分析に15分程度の時間を要することから、水素透過量が測定時間内に非定常な変化をする場合には追従できない。また、放射性物質であるトリチウムを用いる場合は、液体シンチレーションカウンター等によるppbオーダーの極低濃度まで測定が可能であるものの、放射性物質を扱うことで実験が煩雑になり、しかも測定を繰り返す度に測定用チャンバーが汚染されるため、極低濃度については測定精度が良いとはいえない。したがって、本試験では質量分析計による測定法を採用し、H

TTR条件までの試験はできないものの、測定精度が20%を超えない範囲での低水素分圧領域の Hastelloy X R に対する水素透過係数を求めることができるようにした。これは、水素同位体分圧が約 10Pa 以下においては、極低分圧においても透過現象が化学吸着律速領域から拡散律速領域に変わることはないと予測しており、本試験結果を外挿してHTTR条件での水素透過量からトリチウム透過量を推測できると考えていることによるものである。

濃度測定系は、ガスクロマトグラフ及び質量分析計へ試験体の各測定点から気体をサンプリングして水素透過量を測定するものである。濃度測定点は透過試験管への水素供給量、透過試験管出口での残留量、測定管出口での透過量を求めるために以下の点に設けた。

気体供給系出口	……………	1 点
測定管出口	……………	1 点
透過試験管出口	……………	1 点

質量分析計とガスクロマトグラフでの同時測定が可能であるようにそれぞれの測定点は途中から2系統に分けられている。気体のサンプリング流量を少なくしても、測定精度に影響を与えないことから、サンプリング配管は 1/4 インチ銅管とした。試験部の圧力上昇から濃度測定系を保護するため、濃度測定系入口には減圧弁を接続し、透過試験管または測定管から導入する気体圧力を 0.15MPa 以下に減圧することができる。

本分析計はトリプルフィルター付きの4重極質量分析計であり、このフィルターは検出限界と分解能を向上させるものである。検出器は一般的なファラディプレートと2次電子増倍管から構成され、広範囲にわたる濃度の検出が可能である。ステンレス製の真空チャンバー内に4重極分析部が入っており、真空チャンバーは高圧縮ターボ分子ポンプと2段ロータリーポンプで排気される。測定気体はガラス製のキャピラリーチューブを通して分析チャンバー内に真空状態で導入される。質量分析計ではキャピラリー内に導入された気体がイオンソースに流入してイオンを検出する。イオン化は気体分子とフィラメントからの放出電子との衝突の結果として起こるが、真空チャンバー内の残留気体分子の影響を抑えながら測定気体のイオン生成を最大にできるよう、気体漏洩のない条件下でイオンが生成される。電子エネルギーと放出電流は変化させることが可能であり、アルゴンガスのように2次ピークを抑えるときに有効となる。本分析計は通常の気体に対する検出限界は約 1ppm であり、水分濃度については 500ppb まで測定可能である。

#### (4) 冷却水系

冷却水系は透過試験管及び測定管から流出する水素混合気体及び試験体の両端を冷却するためのものであり、除熱量を考慮して配管材質は銅、配管径が 10mm で使用圧力は 0.6MPa 以下とした。本系統は、既設水道栓から冷却水ヘッダを介し、2系統の冷却水ラインに分けて行っている。機器の安全運転上、冷却水ラインには流量計を設けて、冷却水の通水状況を監視し、元弁にはリミットスイッチを設けて安全保護動作回路を設けた。冷却器と冷却水ヘッダー間の一部は耐圧 0.6MPa を満足するフレキシブルチューブにより、冷却器、ヘッダーのそれぞれとダブルエンドシャットオフのカプラで接続した。

### (5) 電気計装系

試験装置への動力電源（1Φ100V 及び 3Φ200V）の供給は、装置近傍に自立型の電源盤を設置し、この電源盤から分岐する方式を取っている。電源盤内の各負荷系統には、遠隔遮断操作のための電磁開閉器を設けるとともに、その系統を漏電、過電流から保護するための保護回路を設けた。保護回路は、それぞれの負荷の特性、容量、組合せを考慮し、全系として協調のとれた保護回路とした。試験装置のヒータ回路は、高い温度で安定した温度制御を行うことが求められるため、ヒータ回路の電力調整器としてサイリスタ式電力調整器を使用し、温度調節計との組合せで、ヒータ入力を連続的かつ安定に制御できるようにした。また、できる限りサイリスタから発生するノイズによって計測制御機器が悪影響（誤動作等）を受けないようにしている。ヒータ要素断熱材が高温時には電気絶縁性が低下することや測定管外側表面に水素透過による水蒸気の発生が懸念されるため、測定管とヒータ要素との間隔等に十分留意してヒータ要素を製作した。各ヒータ回路の負荷電流は、計測制御盤上に配置した電流計で監視できる。それぞれの負荷の投入並びに遮断は、計測制御盤上の照光型押しボタンスイッチで行い、運転中の負荷に異常が発生した場合には、計装制御盤上の表示ランプでその発生を表示して保護動作を行うことができる。

試験装置の計装制御盤は計測制御室に設置し、計装制御盤正面には、調節計、指示計、表示ランプとともに、各機器の操作スイッチ、警報表示コントロールスイッチなどを取り付けた。機器の安全上、制御系統信号線を容易に確認することができるよう、計装制御盤内には、入出力端子盤を設け、熱電対からの温度信号、交流電力調整器への制御信号、バルブ開閉入出力信号、データ収録処理装置への出力データ信号など、すべて入出力信号はこの端子盤を経由させた。温度測定精度を±0.5℃に保つため、熱電対は 0.4 級の K 型熱電対、ヒータ制御用はさらに制御精度を上げるため、0.25 級の R 型熱電対を使用した。計測制御点の内、機器の安全上常時記録させる項目については、測定値をデータ収録ユニットに接続し、AD変換カードを用いてパーソナルコンピュータに接続して、ディスプレイ上にアナログ電圧、温度を表示できるようにした。

温度調節については試験体の温度制御が様々な実験条件下でも十分な応答速度を持ち、安定した動作が行えるようにする必要がある。そのため、温度調節計はサンプリング周期が 0.1 秒以下であり、温度制御用計算機及び温度調節制御用プログラムによって R 型の制御用熱電対の温度を制御できる P I D 式温度調節計を用いた。全ての温度調節計はインターフェース機能を有し、計算機と R S - 2 3 2 C ラインでの通信（制御）が可能である。

## 3.2 試験条件と試験方法

### (1) 試験条件

試験条件として設定温度と水素濃度により分類した試験番号を Table 3.2 に、各試験番号における供給系とページ系流量を Table 3.3 に示す。表中①は試験管 1 による試験、②は試験管 2 による試験である。試験体の温度は 600℃～850℃を 50K 刻みで設定し、標準気体の水素濃

度は  $3.95 \times 10^4$  ppm、 $1.01 \times 10^4$  ppm、 $1.06 \times 10^3$  ppm、 $1.17 \times 10^2$  ppm とした。供給系の気体流量は 100cc(NTP)/min とし、パージ気体流量は 500cc(NTP)/min とした。ここで、(NTP)は 20°C、1 気圧における値を意味する。

## (2) 試験方法

試験を行う前に、試験における水素の検出精度を向上させるため、標準気体を用いて質量分析計から求まる水素分圧から水素濃度を求める際の変換係数を求める校正試験を行った。校正試験に使用した混合気体は Table 3.2 に示す 4 種類の気体であり、透過試験に用いた気体と同じである。校正試験は、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標準気体を流して行った。気体流量は、透過試験時にパージ気体として流す流量と等しい流量とし、質量分析計から出力される水素分圧値が安定するまで標準気体を流した。質量分析計で測定した水素分圧が標準気体中の水素濃度に等しいことから分圧-濃度変換係数を求めた。本質量分析計は試験条件である水素の測定分圧範囲においては分圧と濃度の間に直線性があるとされている。したがって、変換係数は 1 回の校正試験結果から求まる値を用いればよいことになるが、本試験では可能な限り測定精度を向上させるため、試験条件を変更するたびに校正試験を実施して変換係数を求め、その透過試験の変換係数として用いた。

以下に水素透過試験の手順を示す。

- ①透過試験管及び測定管にヘリウムガスを所定の流量で流しながら、試験体を所定の温度まで加熱する。
- ②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、透過試験管側のみ水素混合気体を一定流量で供給する。
- ③透過試験管と測定管との間の環状流路内の気体を質量分析計へ連続的にサンプリングすることにより質量分析を行い、ヘリウムガス中の水素濃度を測定する。
- ④水素分圧が一定値に安定すれば、水素濃度データを取得する。
- ⑤データ取得後、供給系にヘリウムガスを流し、水素混合気体を排気する。
- ⑥その後、気体供給・パージ・排気系を閉じる。
- ⑦ヒータ出力の自動制御により、試験体を冷却する。その際、試験体の冷却に伴い、試験部内圧力が大気圧以下にならないよう試験部にヘリウムガスを注入する。
- ⑧冷却終了後、試験部内にヘリウムガスを充填したまま、系内圧力を大気圧以上に設定して、実験を終了する。

#### 4. 水素透過試験結果

Table 3.3 に示したように、供給気体流量の水素透過量に及ぼす影響を調べるため、供給気体流量以外のパラメータを一定にした試験を、H-17 と H-22 において実施した。Table 4.1 に本試験結果を一覧表として示す。表中の各項目はそれぞれ左から、試験管の番号、有効加熱管部の積分平均温度、絶対温度の逆数、質量分析計から求めた水素濃度、濃度測定値を用いて求めた単位時間あたりに試験管を通して環状流路部に透過した水素の体積、測定管から装置外に透過していく水素量の推定値（後述）、水素透過係数及びその常用対数値である。Table 4.1 の H-17 と H-22 を見ると試験管からの水素透過量はそれぞれ  $5.18 \times 10^{-4}$  と  $4.92 \times 10^{-4}$  (cm<sup>3</sup>/s) でほぼ等しく、本試験結果から水素透過量に及ぼす供給気体流量の影響は認められなかった。これは本試験条件の範囲においては水素透過現象の律速過程が金属内拡散過程であることによると考えられる。H-24 の試験は供給系の水素濃度が 100ppm である場合に水素透過量を質量分析計により測定可能であるかどうかを調べた試験であり、その結果、十分な精度で測定可能であることがわかった。しかしながら、10ppm 以下の試験においては透過量がさらに少なくなり、測定誤差が 20% を超えてしまうため、今回は試験を行わなかった。低水素分圧試験における測定精度の向上は今後の検討課題である。

水素透過係数を求めるにあたっては、各試験における透過試験管の軸方向平均温度を次のように求めた。試験部の透過試験管（内管）及び測定管（外管）の壁温度と環状流路部の気体温度測定点を Fig. 4.1 に示し、実験 H-6 における試験管壁、測定管壁、環状流路部気体の軸方向温度分布を Fig. 4.2 に示す。Fig. 4.1 に示すように透過試験管には 5 点、測定管には 9 点、環状流路部には 5 点の温度測定点を設けているが、Fig. 4.2 から定常状態においては、試験体の半径方向に対して、透過試験管壁温度（■）、環状流路部気体温度（△）、測定管壁温度（◆）がほぼ等しくなることがわかる。このことより、透過試験管の壁温度は測定管の壁温度に等しいと仮定して、測定点 A～K の 11 点の試験結果を用いて各試験における透過試験管壁温度の軸方向温度分布を求めた。これを Fig. 4.3 に示す。以上の軸方向温度分布を用いて水素透過係数を求める際に必要な透過試験管の平均温度を算出するが、一例として Fig. 4.2 に示す実験 H-6 の軸方向温度分布を用いて平均温度を算出する場合を示す。図から透過試験管中央部の約 500mm については 850℃ でほぼ一様温度に保持されていることがわかる。Fig. 2.2 に示す高温耐熱合金の水素透過係数を見ると 850℃ から 600℃ に温度が低下した場合、透過係数は概ね 1/8 に減少することがわかる。この場合、透過試験管内の水素分圧は一定としていることから、水素透過量は水素透過係数に比例すると考えてよい。したがって、600℃ 以下の透過試験管部分を通して透過する水素量は 850℃ に保持された同じ面積部分から透過する水素量の 1/8 以下となる。また、600℃ 以下となる透過試験管部分の面積は全体の約 20% である。これらのことから、Fig. 4.2 において透過試験管中央部の壁温度から 250K を引いた温度（H-6 の場合は 600℃）以下の管壁を通して透過する水素量は 5% 以下であり、無視できると仮定した。したがって、600℃ 以上の透過試験管壁に対して試験で得られた壁温度から軸方向温度分布を仮定して、台形公式により積分平均温度を求めた。

Table 4.1 中の水素透過量は次のように求めた。

内径  $r_i$ 、外径  $r_o$ 、管長  $l$  の円管に対して、管内から管外へ透過する水素量は内径を基準として次式で表すことができる。

$$Q = 2\pi r_i l J = \frac{2\pi l K_p}{\ln(r_o/r_i)} (\sqrt{P_i} - \sqrt{P_o}) \quad (6)$$

ここで、

$J$  [cm(NTP)·s<sup>-1</sup>] : 透過流束、

$K_p$  [cm<sup>3</sup>(NTP)·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>·Pa<sup>-0.5</sup>] : 透過係数、

$P_i$  [Pa] : 透過試験管内の水素分圧、

$P_o$  [Pa] : 測定管内の水素分圧、

$Q$  [cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>] : 透過水素量

である。

次に測定管を通して試験体外側に透過していく水素量  $Q_o$  を求め、環状流路内の透過水素量  $Q$  を補正した。

$$Q_o = 2\pi R_i l J_o = \frac{2\pi l K_o}{\ln(R_o/R_i)} (\sqrt{P_o} - \sqrt{P_a}) \quad (7)$$

ここで、 $J_o$  は測定管に対する透過流束、 $K_o$  は測定管 (ハステロイ X) に対する透過係数、 $P_o$  は測定管内、 $P_a$  は測定管外の水素分圧である。また、 $R_i$  は測定管内径、 $R_o$  は測定管外径である。式(7)において測定管外雰囲気は大気であることから水素分圧は  $P_a=0$  と仮定した。 $K_o$  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<sup>[3]</sup>を用い、測定管外側は完全な酸化膜が形成されていることを考慮してその水素透過係数をさらに 1/10 と仮定した。

測定管内水素分圧 ( $P_o$ ) 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、これらの算術平均値を用いた。測定管の壁温度は透過試験管に等しいと仮定し、測定管中央部壁温度から 250K 減じた温度以下の管壁から透過する水素量は透過試験管の場合と同様に無視した。

試験で得られた水素量  $Q_e$  と式(7)の  $Q_o$  の和が式(6)の  $Q$  に等しいと仮定すると、 $K_p$  は

$$K_p = \frac{(Q + Q_o) \ln(r_o/r_i)}{2\pi l (\sqrt{P_i} - \sqrt{P_o})} \quad (8)$$

となる。

以上の方法で求めた水素透過係数を Fig. 4.4 にハステロイ X の水素透過係数<sup>[3,9]</sup>と合わせて示す。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る。各水素分圧条件に対して求めた活性化エネルギー及び前指数部と直線で近似した場合の値を Table 4.2 に示す。以上のことから本試験で得られた水素透過係数は以下のとおりである。

活性化エネルギー :	$E_0 = 67.20 \pm 5\% \text{ kJ/mol}$
前指数部 :	$F_0 = (9.97 \pm 10\%) \times 10^{-5}$
水素透過係数 :	$K_p = F_0 \exp(-E_0/RT)$

(R: 気体定数、T: 絶対温度)

Table 4.2 の値は、Fig. 2.1 の拡散律速領域における Hastelloy X R の水素透過係数であり、水素透過の活性化エネルギーは Hastelloy X に対する文献[9]の値と一致した。前指数部については少し小さな値を示したが、これについては実験上の誤差か、低分圧の状態に関係するものであるかを現在検討中である。

本試験では透過試験管の酸化膜形成を防ぐため、パージガスには高純度ヘリウムガス(99.9999%)を用いている。しかしながら、それでも約10回程度、試験を繰り返すと急に水素透過量が減少する。この酸化膜が形成されたと予想される実験値を Fig. 4.5 の◇及び△の一部に示す。いずれも12回目以降の試験で得られた値であり、予備試験と脱ガス処理を含め、水分濃度が1ppm以下の雰囲気、600°C~850°Cの温度範囲で熱サイクルを1サイクル5時間×28サイクルとして合計約140時間後の Hastelloy X R に対する水素透過係数である。H-13,18,20の値を用いて水素透過係数を求めると以下の値となった。

活性化エネルギー:  $E_0=70.21 \pm 5\% \text{ kJ/mol}$

前指数部:  $F_0=(4.74 \pm 10\%) \times 10^{-5}$

この試験では、酸化膜に関して定量的な評価ができなため、どの程度酸化膜が形成されているかは確認できなかった。前指数部は約1/2となっており、活性化エネルギーは酸化膜がない場合に比べ大きくなったが、これは酸化膜の形成による吸着脱離過程の障壁が大きくなったものと考えられる。

試験後取り出した透過試験管1の写真を Fig. 4.6 に示すが、加熱部が変色して酸化していることがわかる。実際の HTTR の IHX 伝熱管では、ヘリウムガスによる酸化が報告されており、また、1次冷却系内の水分量が本試験装置の水分量よりも多いため、明らかに酸化膜が形成されていると推測できる。したがって、酸化膜が水素透過量を低減させる効果を持つことは、従来の試験結果が示す通り、トリチウム透過量低減に対しても期待できる方法であると考えられる。本試験装置においても定性的な評価はできると考えているが、今後の試験においては可能な限り、酸化膜形成に対する定量的な評価を試みる予定である。

今回報告した水素透過試験においては、試験管1を取り出し後、供給系、パージ系の両方にモレキュラーシーブトラップを取り付け、試験管2からは系内の水分を除去して極力酸化膜の形成を防いだ。

Fig. 4.7 に水素分圧差に対する水素透過量の変化を示す。横軸の水素分圧差は前述の  $P_i$ ,  $P_o$  を用いて  $(P_i - P_o)$  とした。本試験では Fig. 2.1 に示す拡散律速領域の関係が得られている。化学吸着律速領域の試験データは得られていないが、今後、測定精度向上の検討と合わせて、水素分圧が100Pa以下の試験を行う予定である。また、酸化膜が形成された場合の試験データをプロットしたが、明らかに酸化膜による水素透過低減効果が現れた。

## 5. 結論

HTTRの中間熱交換器伝熱管やその熱利用系として接続する水素製造システムの水蒸気改質器反応管の候補材料であるハステロイXRをはじめとする高温耐熱合金の水素透過係数を取得するため水素透過試験装置を製作した。本試験装置を用いて、600℃～850℃の高温条件下におけるハステロイXRに対する水素透過係数を求めた。得られた知見は以下のとおり。

- (1) 試験で得られたハステロイXRの水素透過係数は、試験管温度 600℃～850℃、水素分圧差 10Pa～4kPaにおいて、

$$\text{活性化エネルギー：} \quad E_0=67.20 \pm 5\% \text{ kJ/mol}$$

$$\text{前指数部：} \quad F_0=(9.97 \pm 10\%) \times 10^{-5}$$

であった。水素透過に対する活性化エネルギーの値はこれまでに報告されているハステロイXの値と一致した。

- (2) 従来報告されている酸化膜形成による水素透過低減効果は、本試験においても確認することができた。水分濃度が 1ppm 以下の雰囲気中で、600℃～850℃の温度範囲で熱サイクルを 1 サイクル 5 時間× 2 8 サイクルとして合計約 1 4 0 時間後のハステロイXRについて、水素透過係数は約 1 / 2 に減少し、活性化エネルギーは酸化膜のない場合に比べて大きい値を示した。

$$\text{活性化エネルギー：} \quad E_0=70.21 \pm 5\% \text{ kJ/mol}$$

$$\text{前指数部：} \quad F_0=(4.74 \pm 10\%) \times 10^{-5}$$

最後に、機器要素試験における水素透過試験のスケジュールを Table 5.1 に示す。試験装置は平成 9 年 1 2 月に完成し、平成 1 0 年 1 月から水素・重水素透過試験に関する各種試験を実施している。試験計画では、平成 1 0 年度から、ハステロイXRに対する水素及び重水素透過に対する低水素分圧試験を行い、引き続き、平成 1 2 年度まで水素同位体対向拡散による透過低減効果を調べる対向拡散試験、金属管表面の酸化膜、コーティング等による透過低減効果を調べる表面状態試験を実施する予定である。

## 謝辞

水素透過試験装置の設計にあたり、有益なご助言を戴いた九州大学工学部、西川正史教授に感謝の意を表す。また、試験装置の運転にご助力いただいた原子力エンジニアリング(株)の斎藤英雄氏、柴田一之氏に謝意を表す。



## 参考文献

- [1] K. Hada, et al., JAERI-CONF, 96-010 (1996), p.229.
- [2] 西原、羽田、「高温ガス炉水素製造システムのトリチウム移行抑制対策」日本原子力学会「1998年春の年会要旨集」、Vol.2 (1998), p.426.
- [3] 難波、他「ニッケルおよびハステロイXの水素透過」日本金属学会誌、Vol.42 (1978) 374-380.
- [4] R.W. Webb, NASA-SR-10462.
- [5] C.J. Engberg, NASA-SR-TDR-12425.
- [6] R.A. Strehlow and H.C. Savage, The permeation of hydrogen isotopes through structural metals at low pressures and through metals with oxide film barriers, Nucl. Technol. Vol.22 (1974) 127-137.
- [7] H.D. Rohrig, et al., Studies on the permeation of hydrogen and tritium in nuclear process heat installations, Nucl. Engrg. Des. Vol.34 (1975) 157-167.
- [8] Y. Mori and T. Nakada, BNES Conf. on the HTR and Process Appl., 26-28 Nov. 1974, Inst. of Civil Eng., Westminster, London, Paper 49.
- [9] K. Masui, et al., Hydrogen permeation through Iron, Nickel, and heat resisting alloys at elevated temperatures, Trans. ISIJ, Vol. 19 (1979) 547-552.
- [10] W.M. Robertson, International Meeting on Hydrogen in Metals, March, 20-24, 1972, Julich, Germany, II, 449.
- [11] W. Steinwarz, et al., Distribution of tritium in a nuclear process heat plant with HTR, Nucl. Eng. And Des. Vol.78 (1984) 267.
- [12] 木津、田辺、「Ni中の軽水素・重水素相互透過」、日本原子力学会「1997年春の年会要旨集」Vol.1 (1997), p.121.
- [13] T. Serpekian, et al., Nucl. Technol. ,Vol. 34 (1977) 269.
- [14] 佐野川、他「水素透過減少法に関する実験、(I) 液体金属介在法」日本原子力学会誌、Vol. 22 (1980) 121-128.
- [15] 菱田、他、「水素透過減少法に関する実験、(II) カロライズ処理法」日本原子力学会誌、Vol. 22 (1980) 251-263.
- [16] T.Takeda, et al., Study on Hydrogen Permeation through High-Temperature Tube in the HTTR Heat Utilization System, Proceedings of The 6th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-VI), Paper No. 6125, San Diego, CA, May 10-14, 1998.

Table 1.1 H T T Rで発生すると予測されるトリチウム量

主なトリチウム発生源	
冷却材中のヘリウムからの放出	2.5 × 10 <sup>13</sup> Bq/y
黒鉛中の不純物リチウムからの放出	1.2 × 10 <sup>13</sup> Bq/y
ホウ素からの放出	9.6 × 10 <sup>12</sup> Bq/y
核分裂による放出	5.2 × 10 <sup>12</sup> Bq/y
合計 = 5.2 × 10 <sup>13</sup> Bq/y	

Table 1.2 トリチウム放出量の予測計算値と濃度制限値

トリチウム放出量の予測計算値	トリチウム濃度制限値 (放射線障害防止法)
26 Bq/g-H <sub>2</sub>	56 Bq/g-H <sub>2</sub>
<	
透過低減対策（水素同位体対向拡散、酸化膜等による低減効果）後の予測計算値	
3 Bq/g-H <sub>2</sub>	

Table 2.1 主な耐熱合金に対する水素透過係数の前指数部と活性化エネルギー

No.	耐熱合金 材料	前指数部 $K_0$ [ $\text{cm}^3(\text{NTP})\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-0.5}$ ]	活性化エネルギー $E_0$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	温度 T [°C]	Ref.
1	Nickel	$7.73\times 10^{-5}$	54.84	-	[10]
2	Inconel-600	$2.22\times 10^{-4}$	66.14	800-1000	[9]
3	Inconel-625	$1.37\times 10^{-4}$	62.12	800-1000	[9]
4	Incoloy-600	$1.00\times 10^{-4}$	64.05	700-950	[8]*
5	Incoloy-800	$2.13\times 10^{-4}$	69.07	800-1000	[9]
6	Incoloy-800	$5.45\times 10^{-5}$	64.05	700-950	[8]*
7	Incoloy-800	$2.31\times 10^{-4}$	74.1	600-950	[7]
8	Incoloy-800	$9.77\times 10^{-5}$	74.1	649	[6]**
9	Incoloy-807	$2.96\times 10^{-4}$	73.18	800-1000	[9]
10	Hastelloy-N	$2.59\times 10^{-4}$	77.99	605	[6]**
11	Hastelloy-X	$5.62\times 10^{-5}$	58.2	400-600	[3]
12	Hastelloy-X	$2.00\times 10^{-4}$	66.98	800-1000	[9]

\* 酸化膜の影響が認められる。

\*\* 重水素に対する値

Table 3.1 水素透過試験装置の主要仕様

試験体	: 二重管及び電気炉
透過試験管 (内管)	: 内径 24.8 mm、外径 31.8 mm、肉厚 3.5 mm、長さ 1000 mm
透過試験管材質	: ハステロイ X R
測定管 (外管)	: 内径 50 mm、外径 56 mm、肉厚 3 mm、長さ 1000 mm
測定管材質	: ハステロイ X (過渡条件試験部の測定管は石英ガラス)
使用気体	: 水素、重水素、ヘリウム、アルゴン、窒素
電気炉	: 主ヒータ 2 kW×3 領域 (鉛直方向) 補助ヒータ 1 kW×2 系統 (気体供給、気体パージ系)
最高使用温度	: 900 °C
最高使用圧力	: 1 MPa
気体供給、パージ系流量	: 100 cc (NTP) <sup>(*)</sup> /分
低水素濃度測定系	: 四重極質量分析計
	(*) 標準状態 (20 °C、0.1 MPa)

Table 3.2 試験条件（水素透過試験の水素濃度と設定温度）

水素濃度 (分圧) (ppm) (Pa)	設定温度(°C)					
	600	650	700	750	800	850
$3.95 \times 10^4$ ( $3.95 \times 10^3$ )	H-1①	H-2①	H-3①	H-4①	H-5①	H-6②
$1.01 \times 10^4$ ( $1.01 \times 10^3$ )	H-7①	H-8①	H-9①	H-10①	H-11①	H-12②
$1.06 \times 10^3$ ( $1.06 \times 10^2$ )	-	-	H-13① H-14②	H-15,16①	H-17~21① H-22②	H-23②
$1.17 \times 10^2$ ( $1.17 \times 10$ )	-	-	-	-	-	H-24②

Table 3.3 試験条件（水素透過試験における供給系流量とパーズ系流量）

試験番号	設定温度 (°C)	水素濃度 (ppm)	水素分圧 (kPa)	供給系流量 (cc/min)	パーズ系流量 (cc/min)
H-1	600	$3.95 \times 10^4$	$3.95 \times 10^3$	100	500
H-2	650	$3.95 \times 10^4$	$3.95 \times 10^3$	100	500
H-3	700	$3.95 \times 10^4$	$3.95 \times 10^3$	100	500
H-4	750	$3.95 \times 10^4$	$3.95 \times 10^3$	100	500
H-5	800	$3.95 \times 10^4$	$3.95 \times 10^3$	100	500
H-6	850	$3.95 \times 10^4$	$3.95 \times 10^3$	500	500
H-7	600	$1.01 \times 10^4$	$1.01 \times 10^3$	100	500
H-8	650	$1.01 \times 10^4$	$1.01 \times 10^3$	100	500
H-9	700	$1.01 \times 10^4$	$1.01 \times 10^3$	100	500
H-10	750	$1.01 \times 10^4$	$1.01 \times 10^3$	100	500
H-11	800	$1.01 \times 10^4$	$1.01 \times 10^3$	100	500
H-12	850	$1.03 \times 10^4$	$1.03 \times 10^3$	500	500
H-13*	700	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	100	500
H-14	700	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	500	250
H-15*	750	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	100	500
H-16	750	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	500	500
H-17	800	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	100	500
H-18*	800	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	100	500
H-19*	800	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	100	500
H-20*	800	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	100	250
H-21*	800	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	100	100
H-22	800	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	500	500
H-23	850	$1.06 \times 10^3$	$1.06 \times 10^2$	500	500
H-24	850	$1.17 \times 10^2$	$1.17 \times 10$	500	250

\* : 透過試験管表面に酸化膜の形成が予想される試験

Table 4.1 水素透過試験結果

試験番号	使用試験管 No.	試験管の平均温度 [°C]	絶対温度の逆数 [1000/K]	水素濃度 (実験値) [ppm/s]	水素透過量 (実験値) [cm <sup>3</sup> /s]	測定管からの水素透過量 Q <sub>0</sub> [cm <sup>3</sup> /s]	水素透過係数 cm <sup>3</sup> (NTP) / cm·s·Pa <sup>0.5</sup>	透過係数の対数 [log(Kp)]
H-1	①	565.00	1.193	0.95	8.14 × 10 <sup>-4</sup>	1.19 × 10 <sup>-5</sup>	7.33 × 10 <sup>-9</sup>	-8.135
H-2	①	615.36	1.126	1.62	1.38 × 10 <sup>-3</sup>	2.46 × 10 <sup>-5</sup>	1.27 × 10 <sup>-8</sup>	-7.897
H-3	①	667.00	1.064	2.79	2.35 × 10 <sup>-3</sup>	4.93 × 10 <sup>-5</sup>	2.21 × 10 <sup>-8</sup>	-7.655
H-4	①	716.66	1.010	4.03	3.39 × 10 <sup>-3</sup>	8.57 × 10 <sup>-5</sup>	3.26 × 10 <sup>-8</sup>	-7.487
H-5	①	767.26	0.961	5.85	4.89 × 10 <sup>-3</sup>	1.45 × 10 <sup>-4</sup>	4.82 × 10 <sup>-8</sup>	-7.317
H-6	②	818.61	0.916	8.31	7.00 × 10 <sup>-3</sup>	2.39 × 10 <sup>-4</sup>	7.01 × 10 <sup>-8</sup>	-7.154
H-7	①	565.35	1.193	0.30	2.52 × 10 <sup>-4</sup>	6.64 × 10 <sup>-6</sup>	4.56 × 10 <sup>-9</sup>	-8.341
H-8	①	616.01	1.125	0.51	4.31 × 10 <sup>-4</sup>	1.39 × 10 <sup>-5</sup>	7.99 × 10 <sup>-9</sup>	-8.097
H-9	①	666.45	1.064	1.02	8.63 × 10 <sup>-4</sup>	2.98 × 10 <sup>-5</sup>	1.65 × 10 <sup>-8</sup>	-7.783
H-10	①	716.87	1.010	1.56	1.31 × 10 <sup>-3</sup>	5.34 × 10 <sup>-5</sup>	2.57 × 10 <sup>-8</sup>	-7.590
H-11	①	767.53	0.961	2.44	2.04 × 10 <sup>-3</sup>	9.38 × 10 <sup>-5</sup>	4.15 × 10 <sup>-8</sup>	-7.382
H-12	②	818.15	0.916	3.71	3.12 × 10 <sup>-3</sup>	1.59 × 10 <sup>-4</sup>	6.46 × 10 <sup>-8</sup>	-7.190
H-13 *	①	667.01	1.064	0.11	9.45 × 10 <sup>-5</sup>	9.92 × 10 <sup>-6</sup>	5.95 × 10 <sup>-9</sup>	-8.226
H-14	②	666.40	1.065	0.28	2.38 × 10 <sup>-4</sup>	2.24 × 10 <sup>-5</sup>	1.63 × 10 <sup>-8</sup>	-7.788
H-15 *	①	717.46	1.010	0.24	2.05 × 10 <sup>-4</sup>	2.13 × 10 <sup>-5</sup>	1.35 × 10 <sup>-8</sup>	-7.870
H-16	②	717.03	1.010	0.50	4.28 × 10 <sup>-4</sup>	3.09 × 10 <sup>-5</sup>	2.86 × 10 <sup>-8</sup>	-7.544
H-17	①	767.56	0.961	0.62	5.18 × 10 <sup>-4</sup>	4.73 × 10 <sup>-5</sup>	3.63 × 10 <sup>-8</sup>	-7.440
H-18 *	①	768.37	0.960	0.25	2.09 × 10 <sup>-4</sup>	3.02 × 10 <sup>-5</sup>	1.43 × 10 <sup>-8</sup>	-7.844
H-19 *	①	768.22	0.960	0.26	2.16 × 10 <sup>-4</sup>	3.07 × 10 <sup>-5</sup>	1.48 × 10 <sup>-8</sup>	-7.831
H-20 *	①	768.22	0.960	0.22	1.87 × 10 <sup>-4</sup>	4.04 × 10 <sup>-5</sup>	1.42 × 10 <sup>-8</sup>	-7.848
H-21 *	①	768.37	0.960	0.22	1.88 × 10 <sup>-4</sup>	6.40 × 10 <sup>-5</sup>	1.75 × 10 <sup>-8</sup>	-7.758
H-22	②	769.33	0.959	0.58	4.92 × 10 <sup>-4</sup>	4.69 × 10 <sup>-5</sup>	3.42 × 10 <sup>-8</sup>	-7.465
H-23	②	818.47	0.916	0.92	7.71 × 10 <sup>-4</sup>	7.92 × 10 <sup>-5</sup>	5.71 × 10 <sup>-8</sup>	-7.243
H-24	②	818.27	0.916	0.23	1.90 × 10 <sup>-4</sup>	5.56 × 10 <sup>-5</sup>	7.05 × 10 <sup>-8</sup>	-7.152

\* : 透過試験管表面に酸化膜の形成が予想される試験

Table 4.2 水素透過係数の活性化エネルギーと前指数部

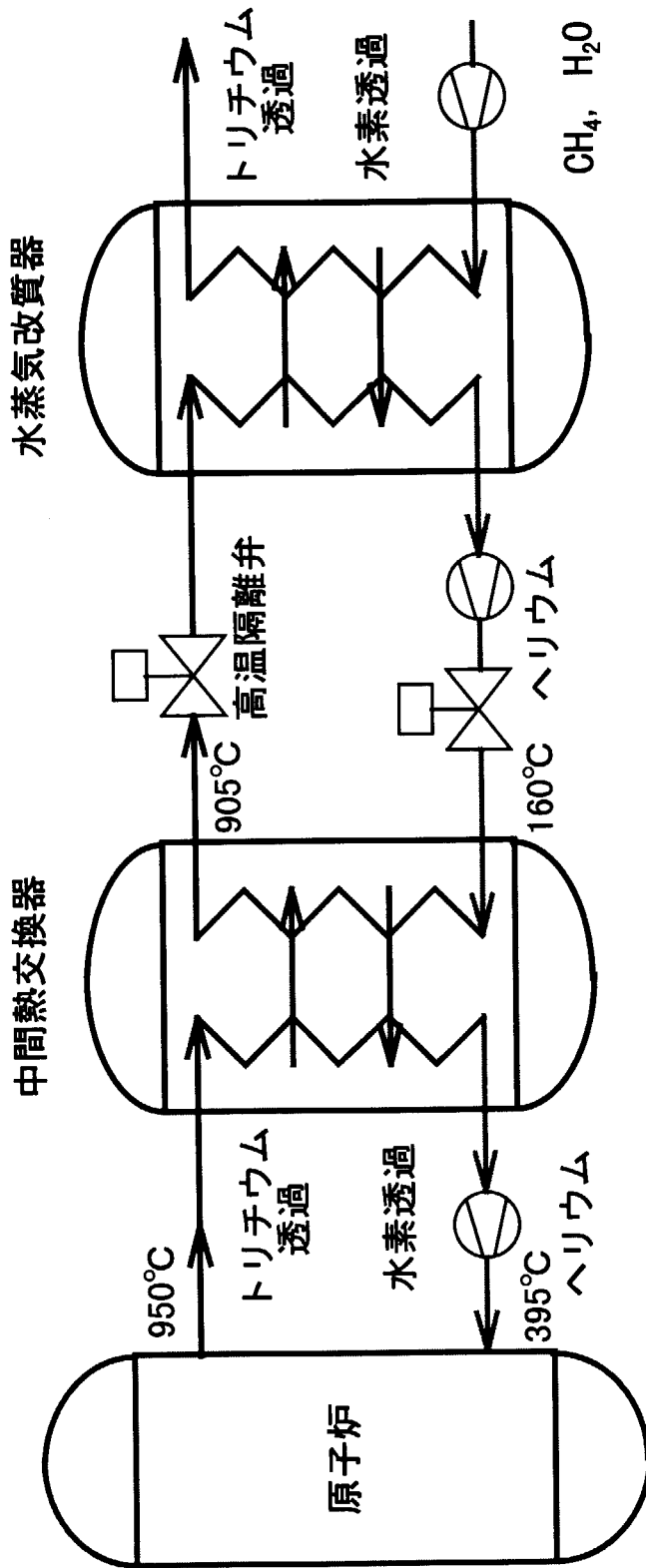
水素濃度(水素分圧) [ppm] (Pa)	活性化エネルギー [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	前指数部 [cm <sup>3</sup> (NTP)·cm <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>0.5</sup> ]
3.95 × 10 <sup>4</sup> (3.95 × 10 <sup>3</sup> )	67.54	1.20 × 10 <sup>-4</sup>
1.01 × 10 <sup>4</sup> (1.01 × 10 <sup>3</sup> )	68.10	1.01 × 10 <sup>-4</sup>
1.06 × 10 <sup>3</sup> (1.06 × 10 <sup>2</sup> )	65.97	7.82 × 10 <sup>-5</sup>
平均値	67.20	9.97 × 10 <sup>-5</sup>

Table 5.1 水素透過試験スケジュール

項目/年度	H9	H10	H11	H12	H13
試験装置完成	▲ 9年12月				
低水素分圧試験 温度・水素分圧・管材質	→				
対向拡散試験 重水素による模擬試験		→			
表面状態試験 酸化膜・コーティング			→		
				▼ 中間評価	
					終了

水蒸気改質システム

HTTR



トリチウム透過：中間熱交換器から2次冷却系、水蒸気改質器から生成・貯蔵する水素中へ移行  
 水素透過：水蒸気改質器から2次冷却系、中間熱交換器からHTTR 1次冷却系に移行

Fig.1.1 HTTR水素製造システム内のトリチウム・水素移行過程

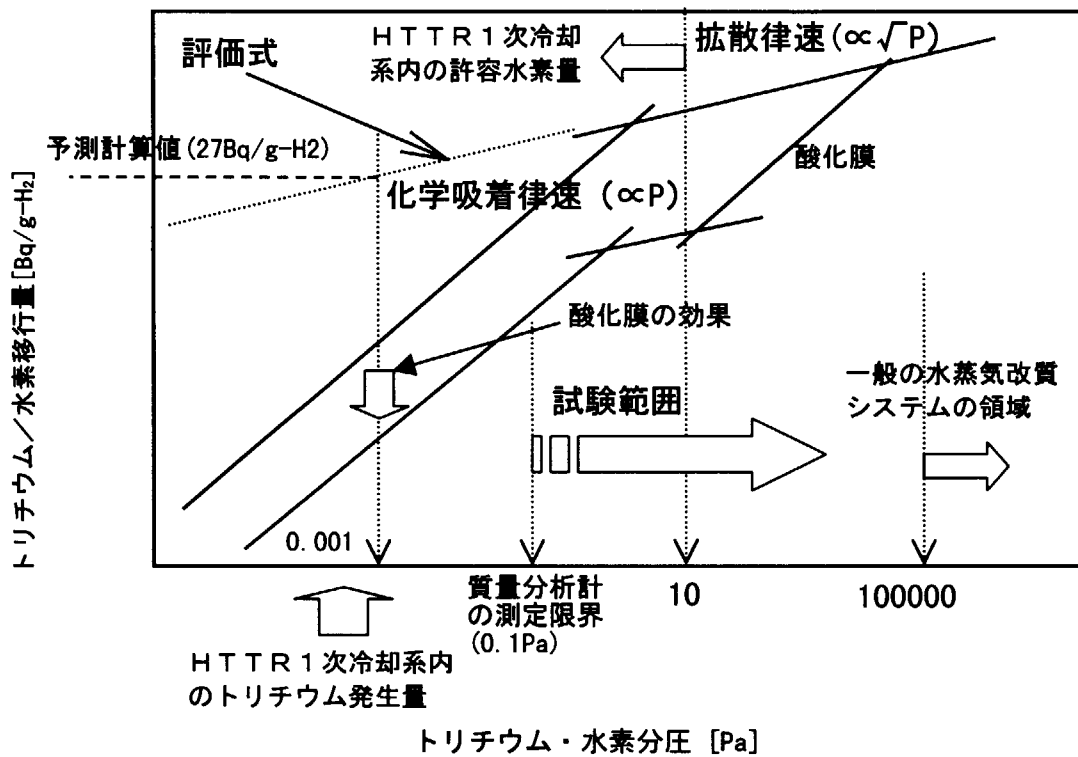


Fig. 2.1 トリチウム・水素分圧とトリチウム・水素移行量の関係



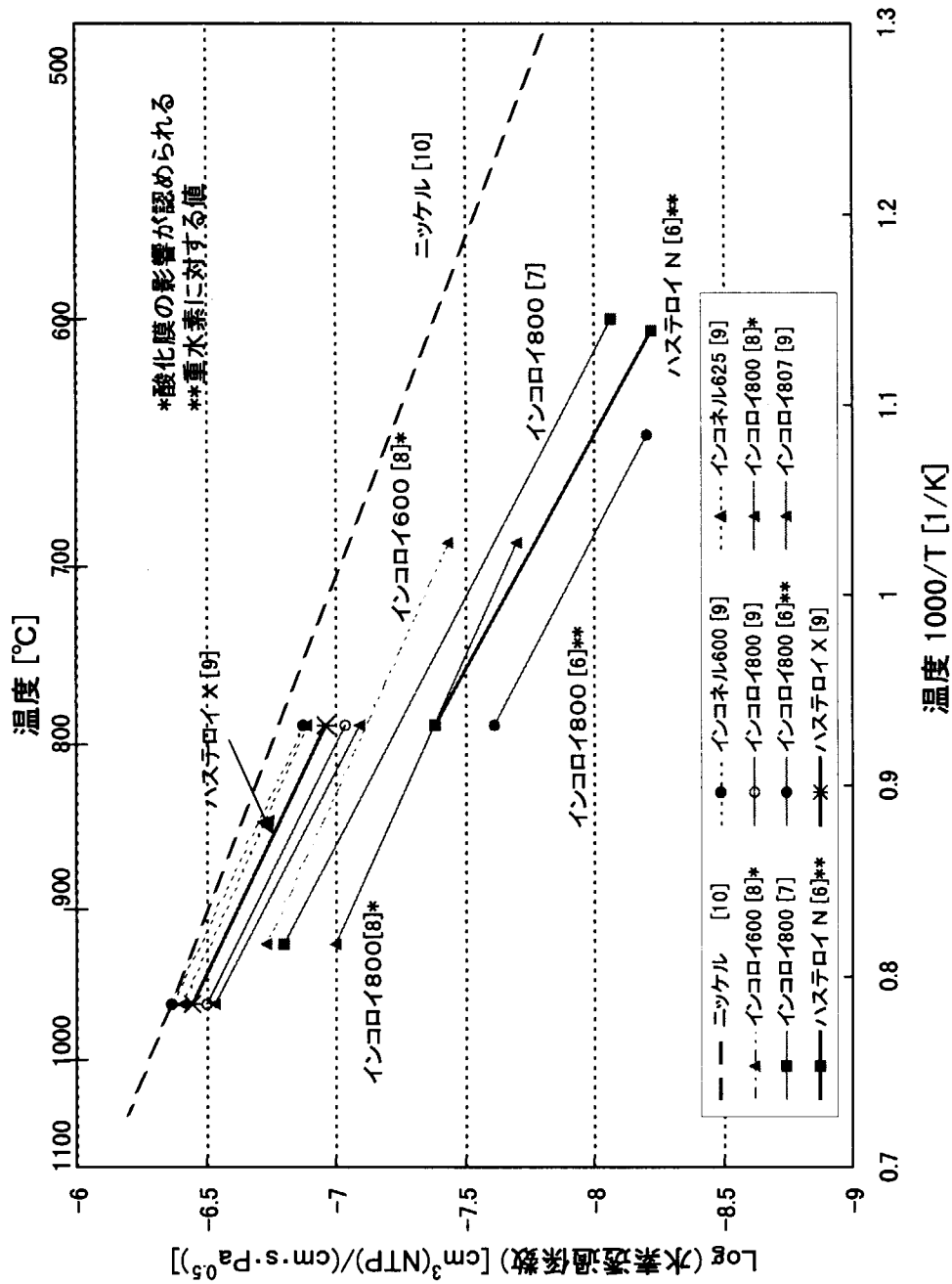
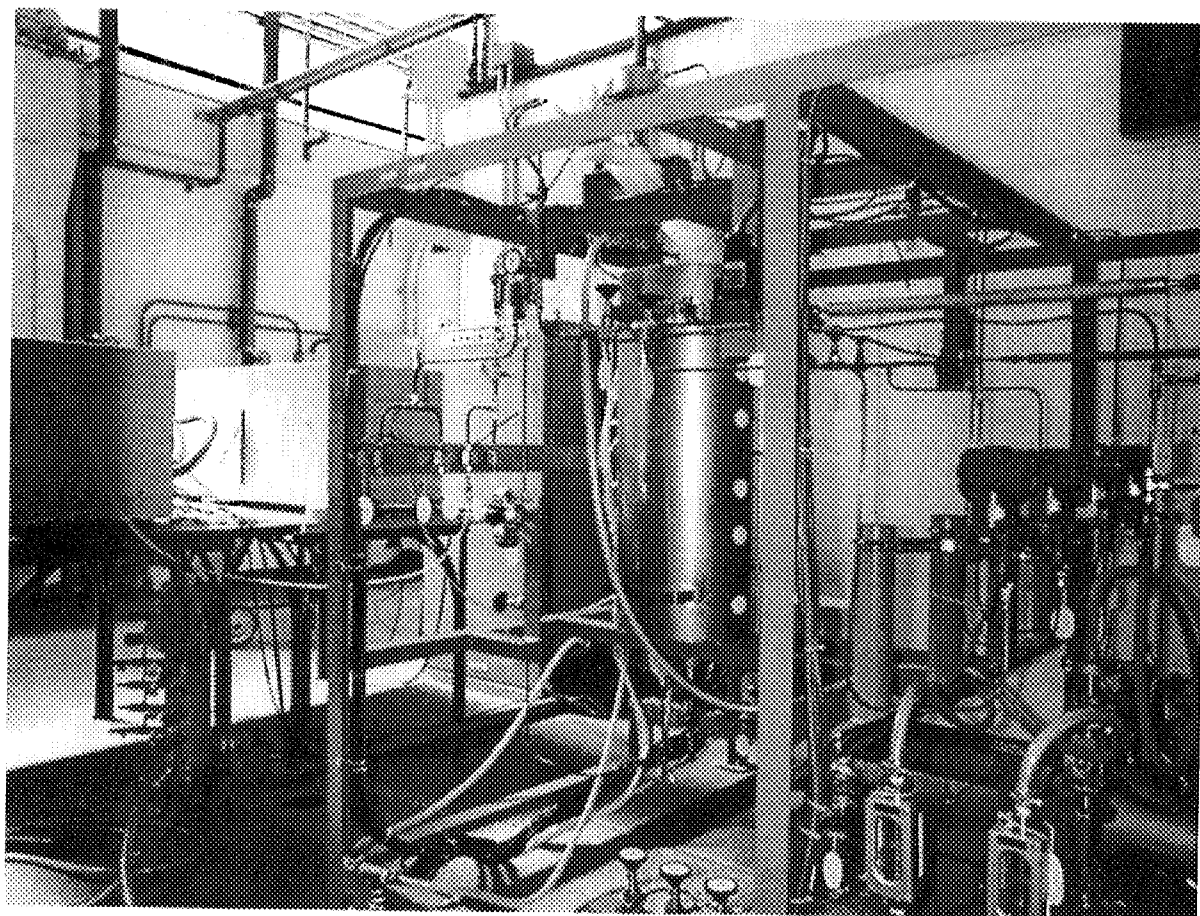


Fig. 2.2 主な耐熱合金の水素透過係数



約0.5m

Fig. 3.1 水素透過試験装置

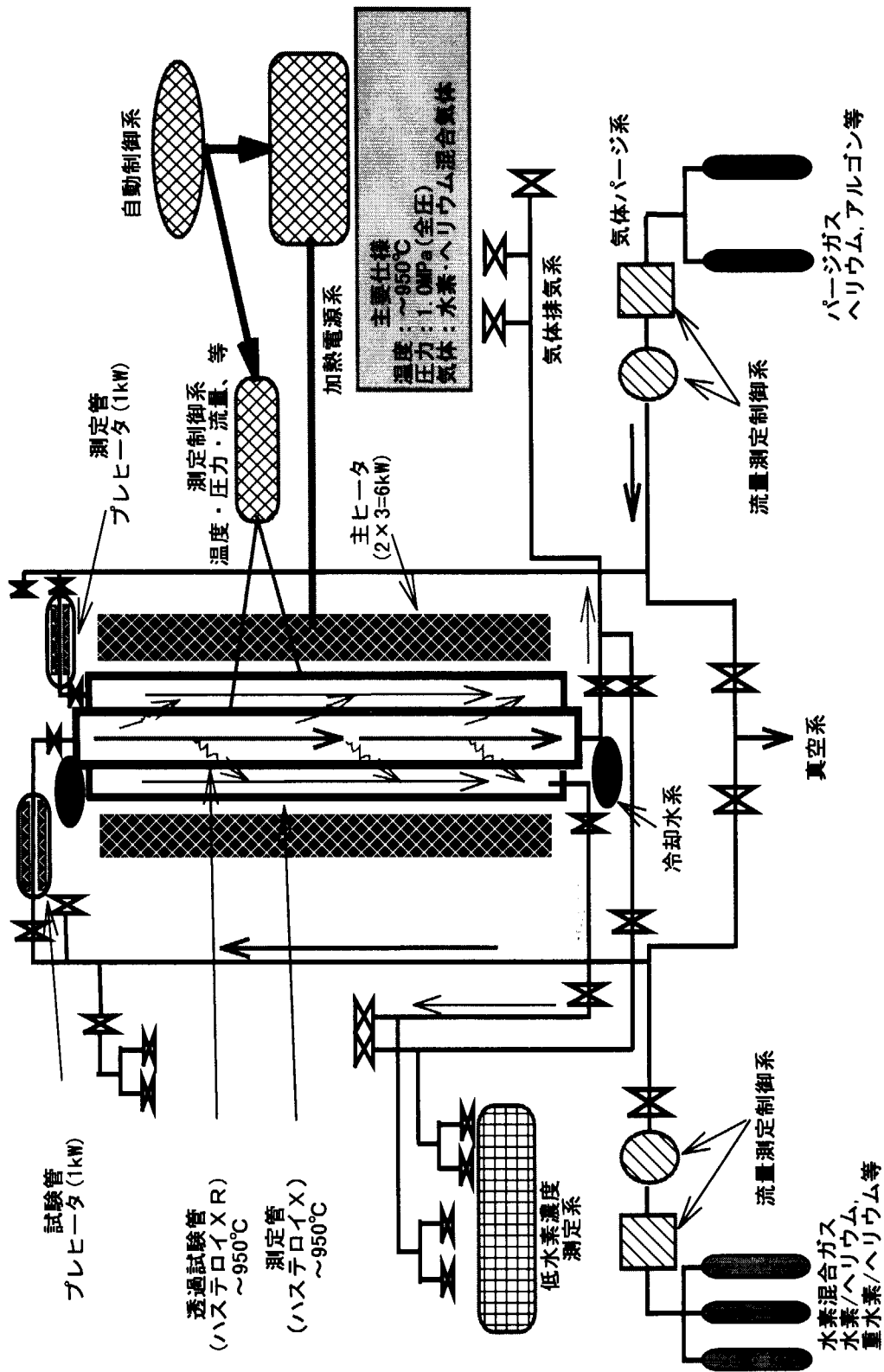


Fig. 3. 2 水素透過試験装置の概略図

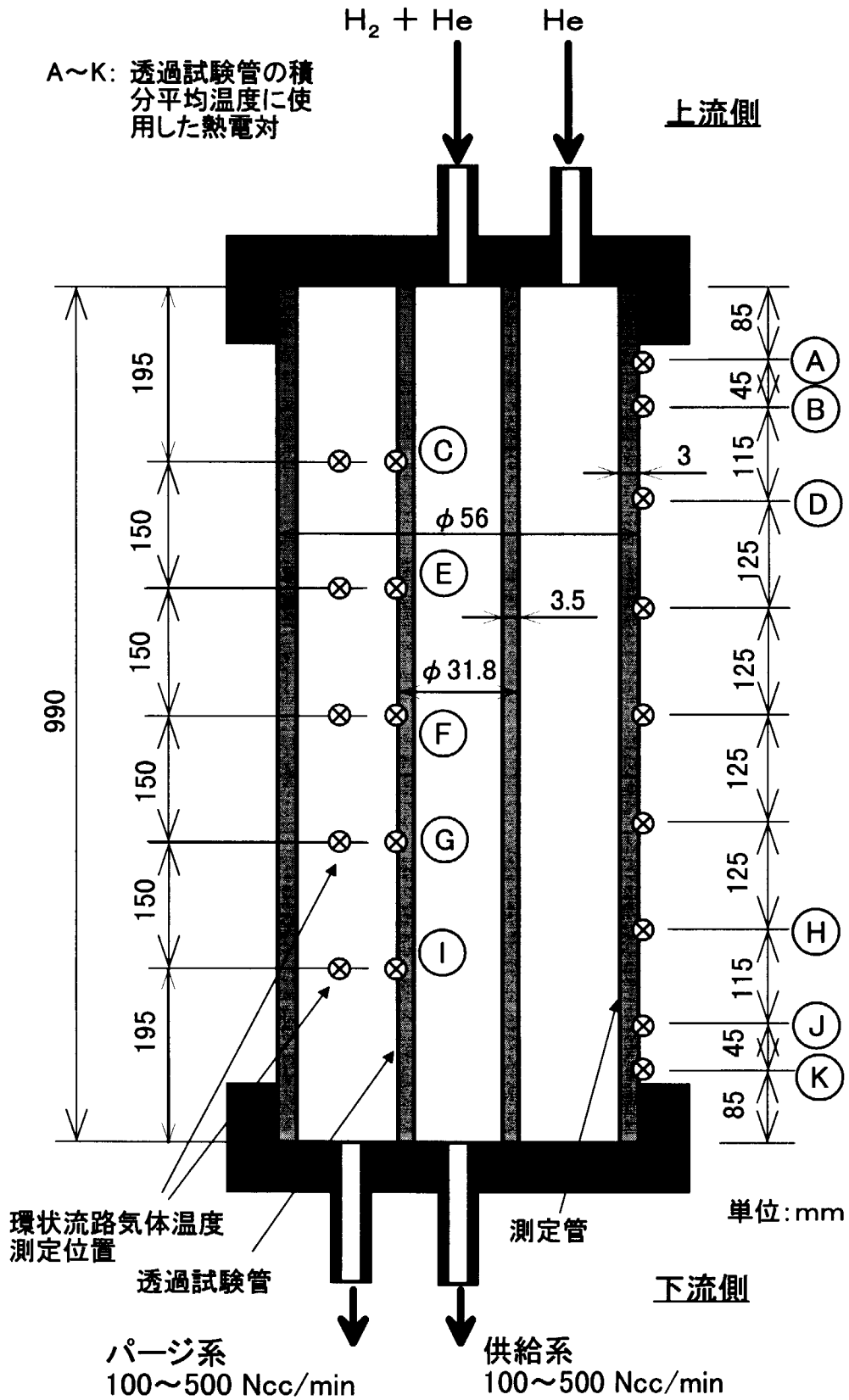


Fig. 4.1 透過試験管及び測定管の壁温度と環状流路部の気体温度測定点

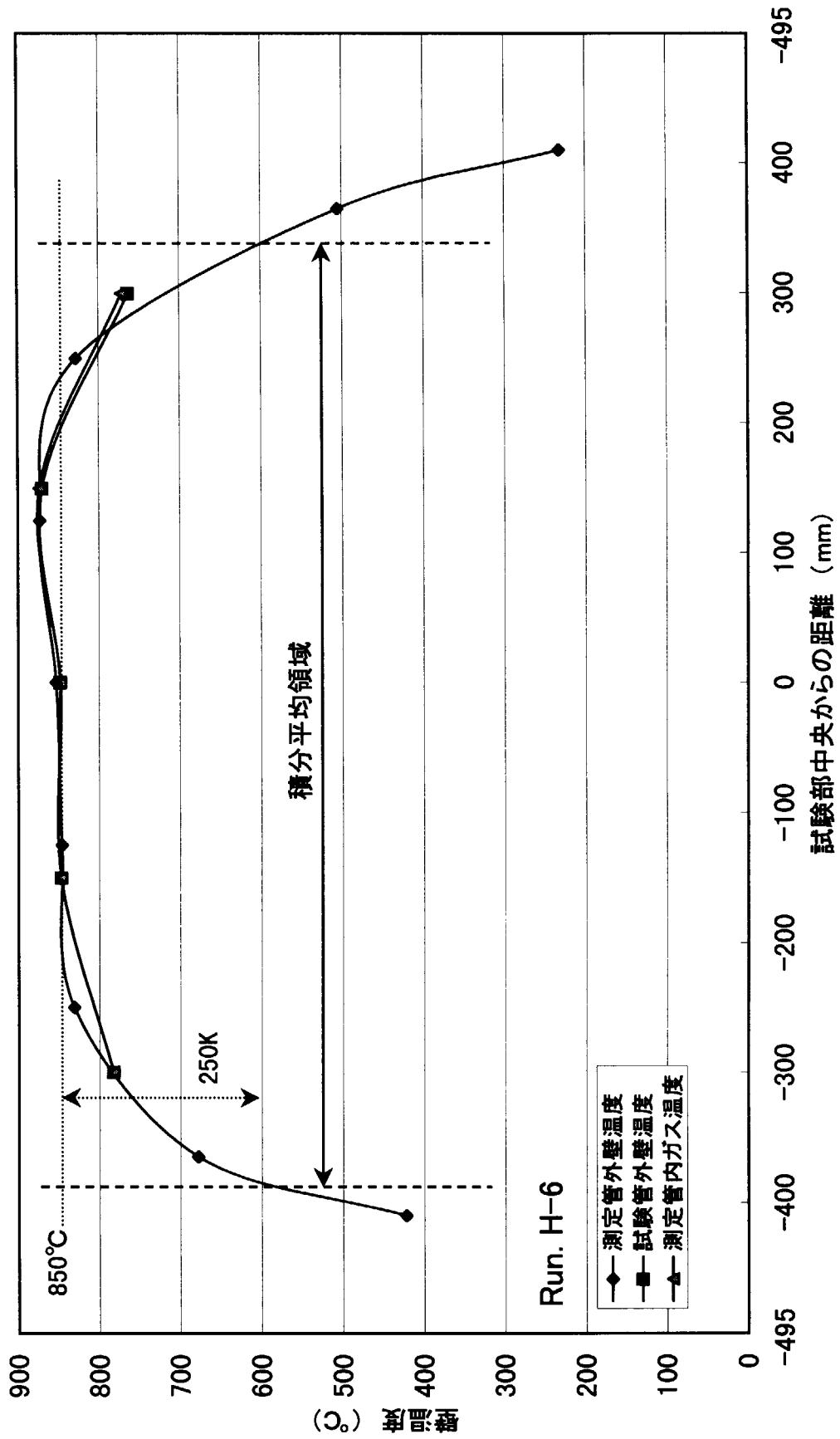


Fig. 4.2 透過試験管、測定管壁及び環状流路部気体の軸方向温度分布 (H-6)

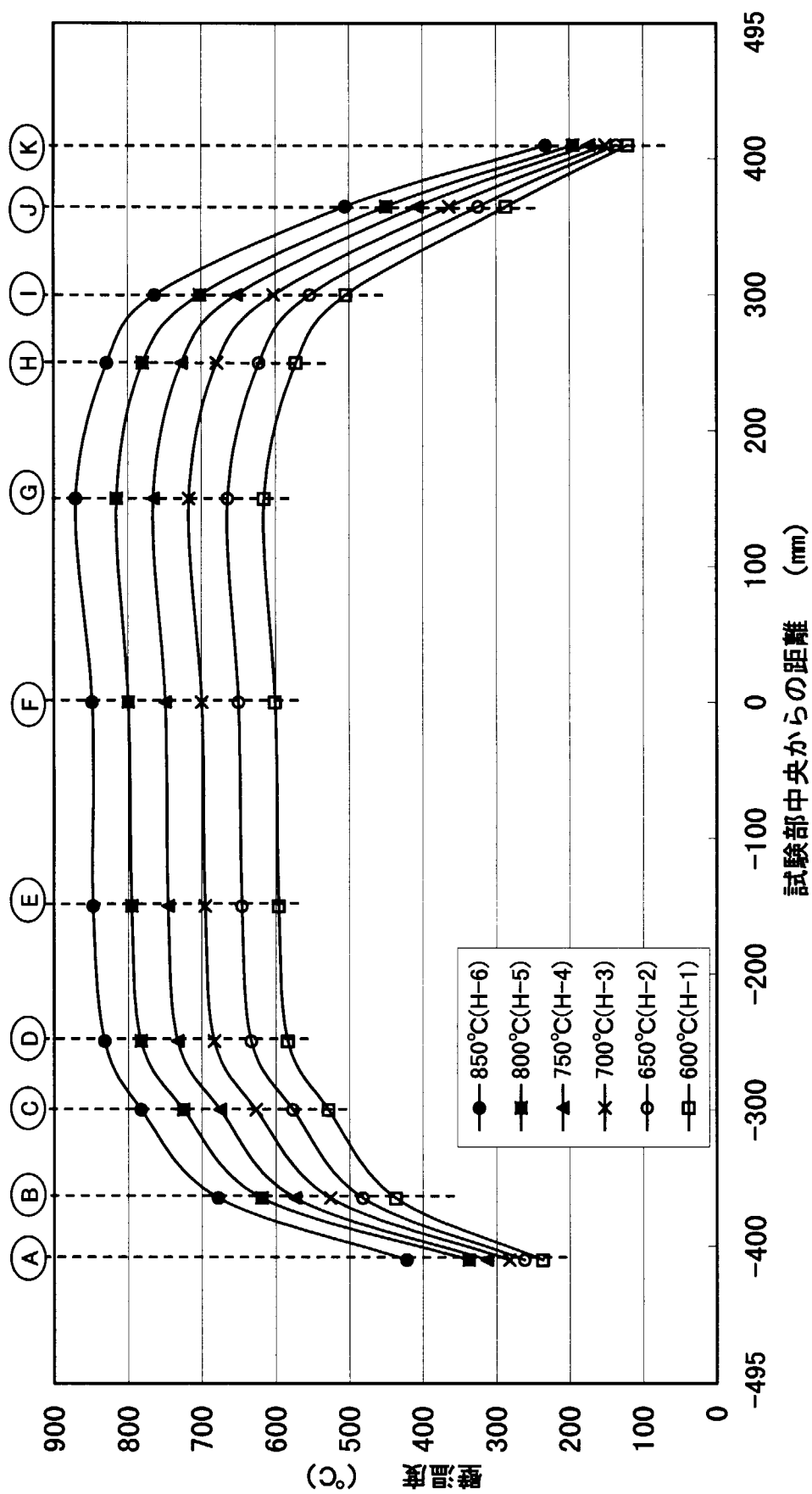


Fig. 4.3 各試験における透過試験管の軸方向温度分布

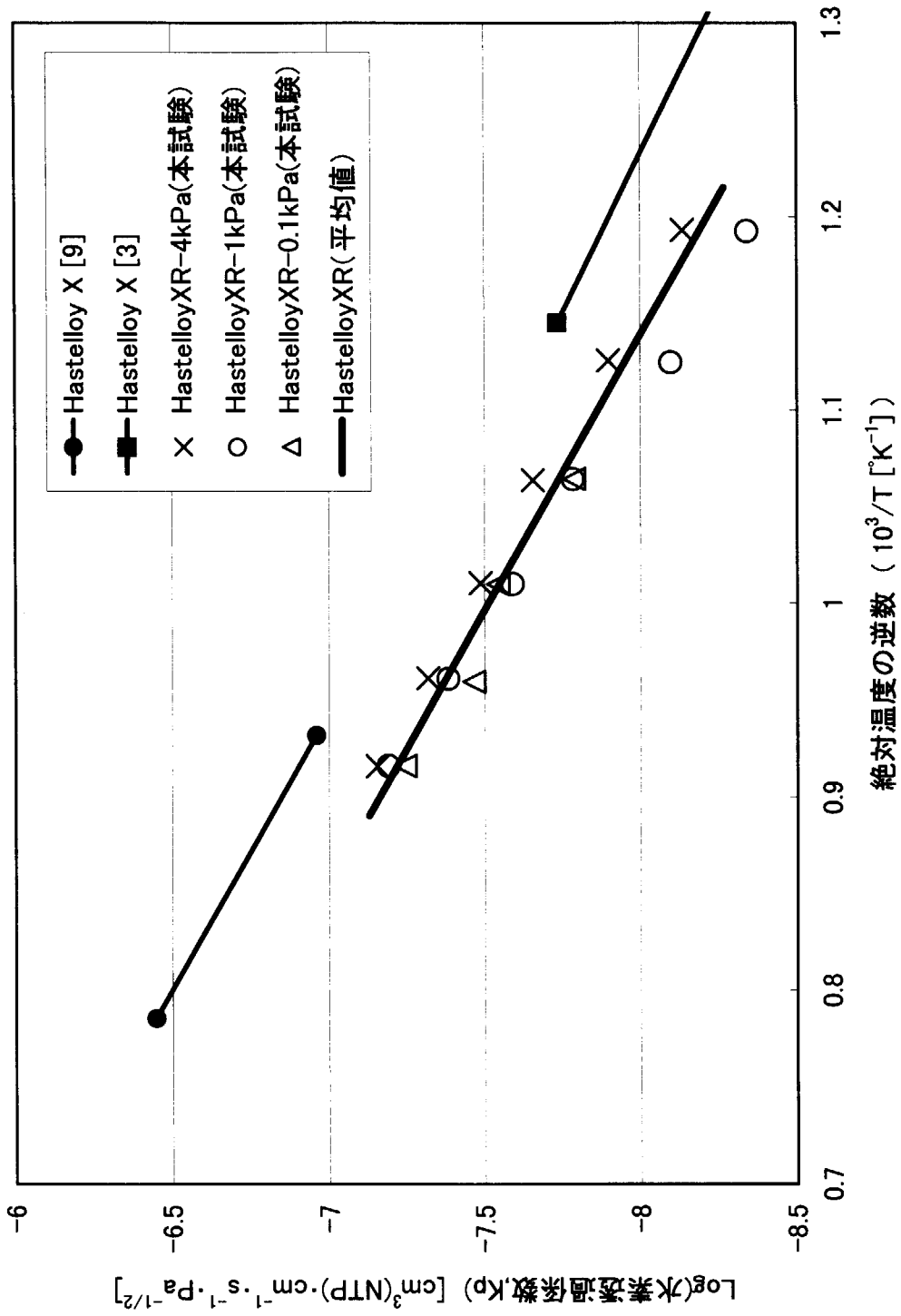


Fig. 4.4 ハステロイXRの水素透過係数

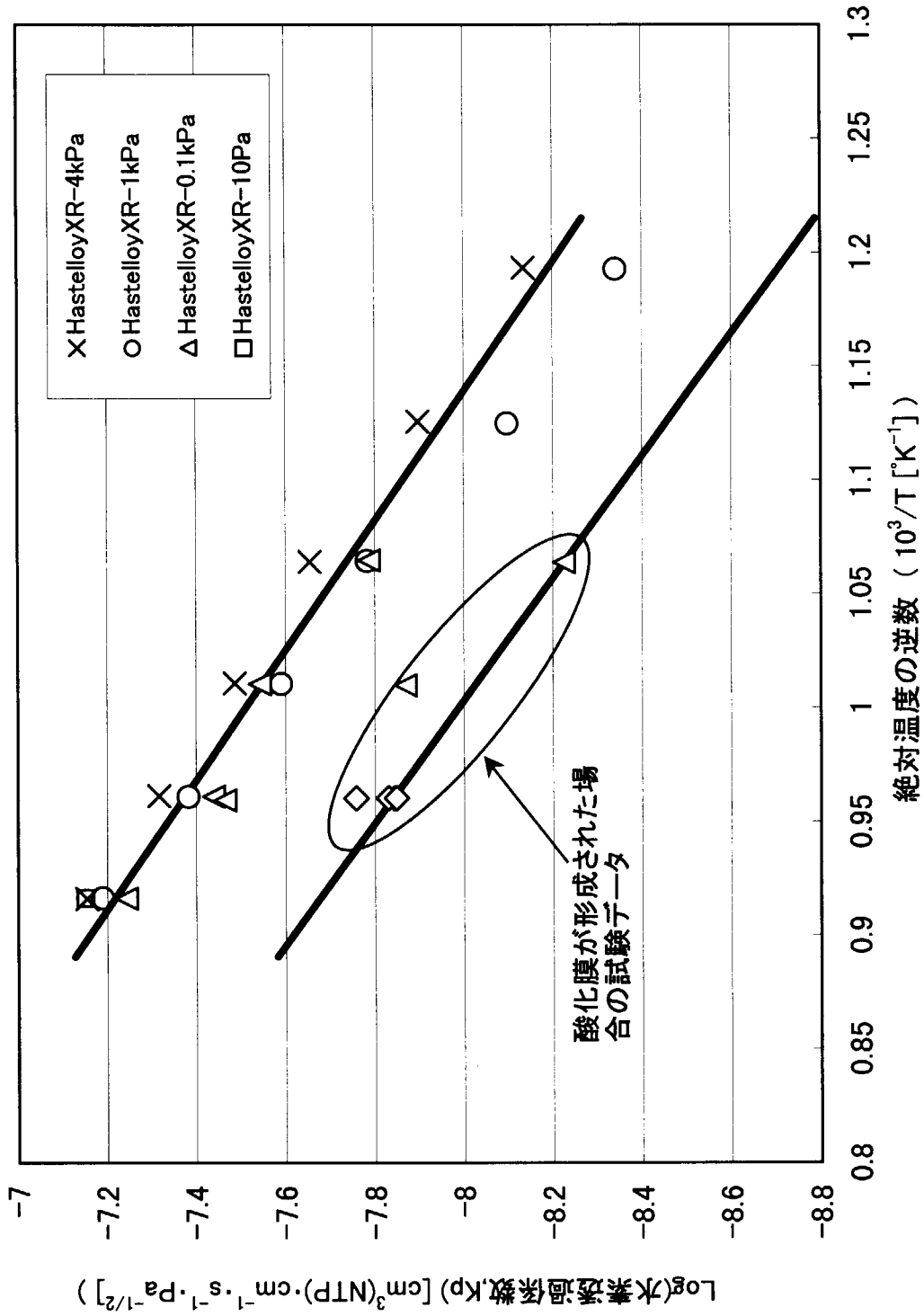


Fig. 4.5 酸化膜が形成された場合の水素透過係数



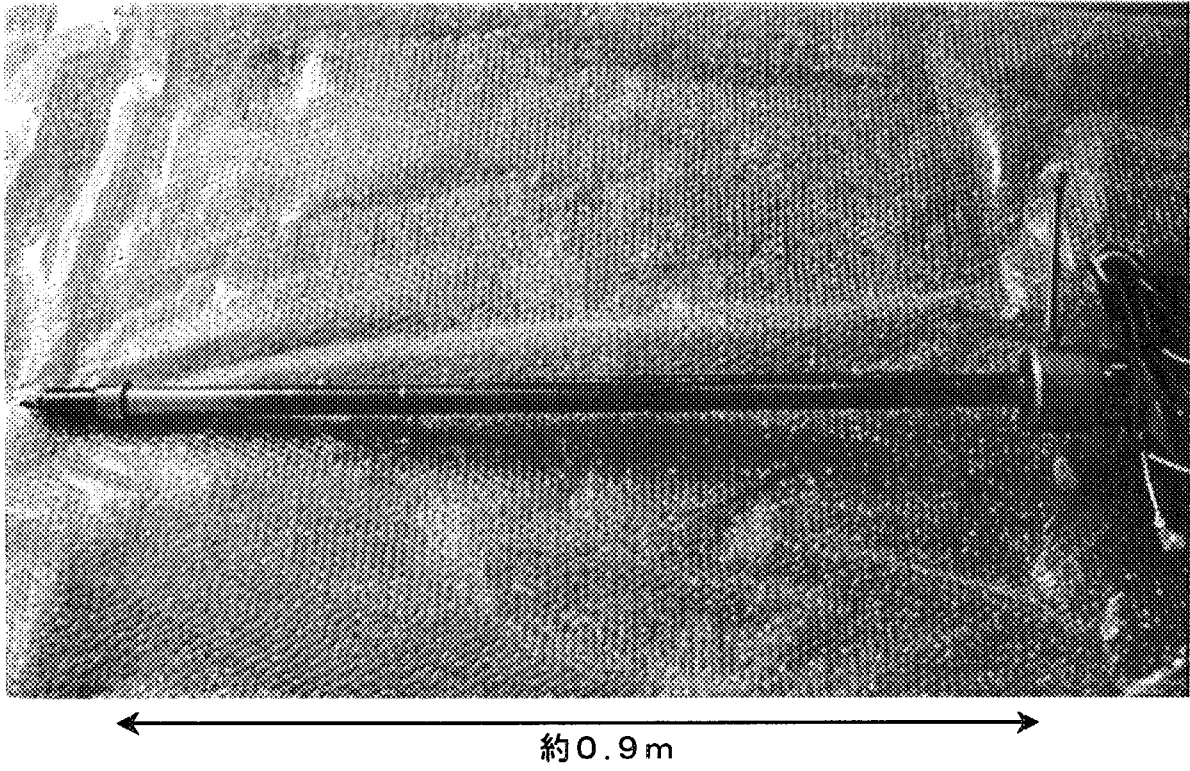


Fig. 4.6 試験後取り出した透過試験管①

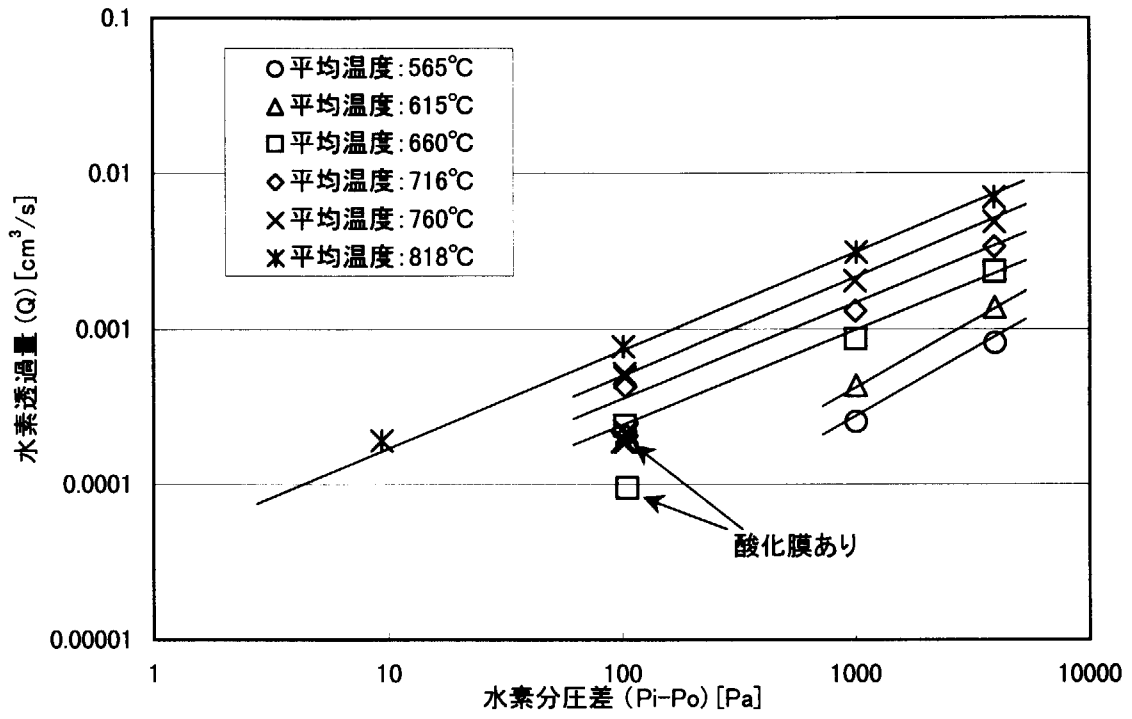


Fig. 4.7 水素分圧差と水素透過量の関係

# 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 <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
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
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10<sup>-19</sup> J  
 1 u = 1.66054 × 10<sup>-27</sup> kg

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	Å
バ	b
バル	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10<sup>-10</sup> m  
 1 b = 100 fm<sup>2</sup> = 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>  
 1 bar = 0.1 MPa = 10<sup>5</sup> Pa  
 1 Gal = 1 cm/s<sup>2</sup> = 10<sup>-2</sup> m/s<sup>2</sup>  
 1 Ci = 3.7 × 10<sup>10</sup> Bq  
 1 R = 2.58 × 10<sup>-4</sup> C/kg  
 1 rad = 1 cGy = 10<sup>-2</sup> Gy  
 1 rem = 1 cSv = 10<sup>-2</sup> Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	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わす場合に限り表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ない。

## 換算表

力	N (=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (N·s/m<sup>2</sup>) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))  
 動粘度 1 m<sup>2</sup>/s = 10<sup>4</sup> St (ストークス) (cm<sup>2</sup>/s)

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

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>16</sup>
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)  
 = 4.184 J (熱化学)  
 = 4.1855 J (15 °C)  
 = 4.1868 J (国際蒸気表)  
 仕事率 1 PS (仏馬力)  
 = 75 kgf·m/s  
 = 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

HTTR水素製造システムのトリチウム・水素透過に関する研究Ⅰ(Ⅰ)ハステロイXの水素透過係数Ⅰ(受託研究)