

Ni 膜型水素検出計設計における 水素透過率の圧力依存性に関する考察

小リークナトリウム水反応試験研究 第9報

50MW蒸気発生器試験施設における

ナトリウム水反応関係試験報告 第3報

1976年3月

動力炉・核燃料開発事業団
大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター

システム開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor
and Nuclear Fuel Development Corporation 4002, Narita O-arai-machi Higashi-
Ibaraki-gun, Ibaraki, 311-14, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)

1976年 3月22日

Ni膜型水素検出計設計における 水素透過率の圧力依存性に関する考察

(小リークナトリウム水反応試験研究 第9報)

(50MW蒸気発生器試験施設における
ナトリウム-水反応関係試験報告 第3報)

報告者	鐘ヶ江 直道*	法 月 照 芳**
	池 本 一 郎*	築 地 道 夫**
	橋 口 功*	火 山 邦 彦**
	堀 雅 夫*	高 橋 忠 男**

期 間 1975年1月～1976年3月

目 的 低圧における水素のNi膜透過現象において、透過量等がいわゆる $\frac{1}{2}$ 乗則に乗らないとの報告がこれまで内外でいくつかなされたが、この現象に対し SWAT-2 および 50MWS GTF で得られた試験結果を基に考察した。要 旨 水素のNi膜透過において、いわゆる $\frac{1}{2}$ 乗則が成立し測定される1次側水素分圧 P_{NH} と真空部圧力 P_{IP} の間には $P_{NH} \propto P_{IP}^{\frac{1}{2}}$ の関係が成り立つ筈であるがこれまで SWAT-2 からの報告も含めいくつかの報告に上式と異なる測定結果が提示されている。

この現象は水素検出計設計においてきわめて重要と考えられるが、50MWS GTF 用水素計 (Ni 膜厚 0.25 mm, 面積 $\approx 150 \text{ cm}^2$) を用いて実施したガス中試験 (水素分圧 $10^{-4} \sim 10^2 \text{ mmHg}$, 膜温度 216~505°C) から、以下のように透過度 K の低圧に於ける圧力依存補正式を導出することが出来た。

(1) $P > 0.5 \text{ mmHg}$ では圧力依存性はなく、透過率 K は次式のように表わされる。

$$K = k \exp(-E/RT)$$

ここで k は定数、 E は流活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。

(2) $P < 0.5 \text{ mmHg}$ における透過率 K^* は次式で表わされることが判った。

$$K^* = K \cdot b \cdot P_{NH}^{\frac{1}{m}}$$

ここで K は上記(1)で示した式であり、 b · m は定数である。これは、低圧においては Frecmdlich の着等温式 ($= b \cdot P_{NH}^{\frac{1}{m}}$) による補正が可能であることを示

しており、試験結果から補正式中の定数は各々次の値であることが判った。

$$b = 1.25$$

$$m = 2.8$$

(3) 今、測定された P_{NH} と P_{IP} の間に $\frac{1}{2}$ 乗則でなく

$$P_{IP} \propto P_{NH}^{\frac{1}{n}} (N \neq 2)$$

の関係が得られた時、 m と n との間には次の関係が成立する。

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{m} + \frac{1}{2}$$

上記 n の値に対し、SWAT-2, 50MWSGT F, SCTI および Phenix における Na 中水素計より報告された結果および、本ガス中試験結果を比較すると次の範囲でよい一致を見た。

$$1.1 < n < 1.5$$

* 大洗工学センター高速炉安全性試験室

** 大洗工学センター 50 MW 蒸気発生器試験室

Study of Pressure Dependence of Permeability in
Hydrogen-Nickel System to the Design of Hydrogen Detector

— Studies of Small Leak Sodium-Water Reaction(9) —

— Study Report of 50MWSGTF for Sodium-Water Reaction(3) —

Naomichi	Kanegae	*	Teruyoshi	Norizuki**
Ichiro	Ikemoto	*	Michio	Tukiji **
Ko	Hashiguchi*		Kunihiko	Hiyama **
Masao	Hori	*	Tadao	Takahashi**

ABSTRACT

Generally, in the phenomena of hydrogen permeation or diffusion through nickel membrane, the relationship between the measured pressure P_{IP} (pressure in vacuum side (mmHg)) and P_{NH_3} (partial pressure of hydrogen in sodium (mmHg)) should be according half-power law,

$$P_{\text{IP}} \propto P_{\text{NH}_3}^{1/2}$$

But some report indicated that the above equation is not realized, and the same phenomenon was also observed in our in-sodium experiments of the SWAT-2 and 50MWSGTF at PNC.

This phenomenon is very important in the design detectors.

An in gas experiment (range of P_{NH_3} ; $10^{-4} \sim 10^2$ mmHg, temperature; 5 stages of $216^\circ\text{C} \sim 505^\circ\text{C}$) was performed using the Nickel Membrane-Ionpump Type Hydrogen Detectors (Thickness: 0.25 mm, Area: $\sim 150 \text{ cm}^2$) in the 50MW Steam Generator Test Facility of PNC, and empirical results for the pressure dependence effect on the permeability K that could be employed in the design of hydrogen detectors were obtained as follow,

- 1) When $P_{\text{NH}_3} > 0.5$ Torr, K is found to be independent of pressure and the temperature dependence is expressed as

$$K = k \exp (-E/RT)$$

Where, K is a constant, R the gas constant, E the activation energy and T the temperature.

- 2) When $P_{NH} > 0.5$ Torr, permeability K^* is expressed as

$$K^* = K \cdot b P_{NH}^{1/m}$$

Where K is the same as above equation, b and m are constants.

This indicates that the pressure dependence of permeability in the low pressure range tends to be expressed by the Freundlich's adsorption isotherm equation.

From the experiments, b and m are determined as follows (these were found to be independent of temperature):

$$b = 1.25, \quad m = 2.8$$

- 3) If the relationship between P_{NH} and P_{IP} is written as

$$P_{IP} \propto P_{NH}^{1/n}$$

the combination of n and m yield the following equation

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{m} + \frac{1}{2}$$

The value of n was extracted from the data of in-sodium hydrogen detectors in SCTI, Phenix, PNC(SWAT-2, 50MWSGTF) and this work. A good agreement between them was found in the region.

$$1.1 < n < 1.5$$

* Fast Reactor Safety Section.

** 50 MW Steam Generator Section.

O-arai Engineering Center, Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corporation.

目 次

1. まえがき	1
2. 基礎事項	2
2. 1 水素の Ni 膜透過に関する基礎式	2
2. 2 Ni 膜 - イオンポンプ型水素計における関係式	5
3. 低圧における Ni 膜水素透過に関するこれまでの報告	8
3. 1 実用 Na 中水素計の使用経験からの報告	9
3. 1. 1 SWAT - 2 からの報告	9
3. 1. 2 50 MWS GT F からの報告	10
3. 1. 3 外国における報告	13
3. 2 透過量測定試験からの報告	14
3. 2. 1 SMITHLLS の報告	14
3. 2. 2 WEBB の報告	16
3. 2. 3 STREHLOW の報告	17
3. 2. 4 その他の報告	18
4. 透過率の圧力依存補正式の考察	19
4. 1 圧力依存補正式の導出	19
4. 1. 1 補正すべき項	19
4. 1. 2 適用補正式	19
4. 2 試験結果との比較による補正式の評価	21
4. 2. 1 定数 b および m (50 MWS GT F ガス中試験結果からの評価)	22
4. 2. 2 n 値の比較評価 (他の測定値との比較)	22
4. 3 検討	22
4. 3. 1 適用吸着等温式について	23
4. 3. 2 イオンポンプの効果について	23
4. 3. 3 酸化膜の効果について	24
4. 3. 4 透過率 K の絶対値について	24
5. まとめ	26
6. 参考文献	27

図・表目次

- 図 2 - 1 Ni 膜 - イオンポンプ型水素計概念図
- 図 3 - 1 バリアン型 Na 中水素検出計系統図 (SWAT-2用)
- 図 3 - 2 Na 中水素濃度とイオンポンプ電流の関係 (SWAT-2結果)
- 図 3 - 3 Ni 拡散膜の水素透過率と Na 中水素分圧の関係 (SWAT-2結果)
- 図 3 - 4 Na 中水素検出計系統図 (50MWSGT用)
- 図 3 - 5 Ni 膜構造図 (50MWSGT用)
- 図 3 - 6 ガス中水素分圧とイオンポンプ出力の関係 (EV) (50MWSGTガス中結果)
- 図 3 - 7 ガス中水素分圧とイオンポンプ出力の関係 (SH) (50MWSGTガス中結果)
- 図 3 - 8 透過率とガス中水素分圧の関係 (EV) (50MWSGTガス中結果)
- 図 3 - 9 透過率とガス中水素分圧の関係 (SH) (50MWSGTガス中結果)
- 図 3 - 10 透過率と温度の関係 (50MWSGTガス中結果)
- 図 3 - 11 Na 中水素濃度とイオンポンプ出力の関係 (EV) (50MWSGT Na 中結果)
- 図 3 - 12 Na 中水素濃度とイオンポンプ出力の関係 (SH) (50MWSGT Na 中結果)
- 図 3 - 13 透過率と Na 中水素分圧の関係 (EV) (50MWSGT Na 中結果)
- 図 3 - 14 透過率と Na 中水素分圧の関係 (SH) (50MWSGTNa 中結果)
- 図 3 - 15 SCTI 用 Na 中水素計の構造
- 図 3 - 16 Na 中水素濃度とイオンポンプ出力の関係 (SCTI の結果)
- 図 3 - 17 Smithells の報告例
- 図 3 - 18 Webb の報告例
- 図 3 - 19 透過に対する酸化膜の効果を示す模式図 (Strehlow の報告)
- 図 3 - 20 透過に対する酸化膜の効果を示す実験結果 (Strehlow の報告)
- 図 3 - 21 Chang の報告例
- 図 3 - 22 松岡らの報告例
- 図 3 - 23 田中らの報告例
- 図 4 - 1 n と m の関係
- 図 4 - 2 b および m と温度の関係
- 図 4 - 3 n と温度の関係
- 図 4 - 4 Freundlich と Langmuir の吸着式の比較
- 図 4 - 5 透過率の比較

表 3 - 1 バリアン型水素計の仕様

表 3 - 2 50MWSGT用 水素計の仕様

1. まえがき

Na 冷却高速増殖炉（以下 FBR）プラントに於ける主 2 次冷却系には、蒸気発生器（以下 SG）内で小リーク・Na - 水反応が発生した場合のリーク検出用機器として水素検出器が設置される。これまで多くの試作開発が行われたが、Na 中検出器としては Ni 膜を使用した型式が最も信頼性も高くまた実用機器としての経験も多い。しかし、近年その測定水素濃度範囲が例えば 50 ppb (Na 中水素分圧で約 7.5×10^{-5} mmHg) 程度まで必要とされて来るにともない、低分圧領域における水素の Ni 膜（あるいは金属膜）透過に関する種々の問題が提起されるようになつた。

この中で、水素の透過量（率）がいわゆる $1/2$ 乗則に乗らない現象が最も重要な項目の 1 つと考えられる。この現象に関しては比較的古く（1935 年）から実験的な評価がなされて来たが、1973 年からは実機の Na 中水素計の使用経験として同様の報告が出され、特に水素検出計上明確にせねばならない問題となつた。また、同時に核融合炉材料の水素透過の問題としても脚光をあびて来ており、各方面における研究が進められている。

本書は、動力炉・核燃料開発事業団（以下動燃団）所有の小リーク・Na - 水反応試験装置（以下 SWAT-2）および 50 MW 蒸気発生器試験施設（以下 50 MWS GTF）における実験結果を基に上記現象に対する検討を加え、透過率の圧力依存補正式を求めたものである。同時にこれまでの他の報告の要旨を記述し、それ等の結果と比較することにより補正式の妥当性を確認し、今後の Ni 膜使用の水素計設計のための一資料とするものである。

2. 基 础 事 項

本項では、以後の検討の基とするため、水素の Ni 膜透過に関する基礎式およびそれらを用いた Ni 膜 - イオンポンプ型水素検出計に於ける諸関係式を記述する。

これら基礎式に関してはこれまで多くの文献に記載されているが、ここでは特に上記型式の水素検出計への反映を主眼としてまとめ整理した。

2. 1 水素の Ni 膜透過に関する基礎式^{1) 2)}

固体の中に少量の異種原子（または分子）が存在して、その濃度に勾配があれば、異種原子は固体の中を通り移動する。この原子の固体中での流れ密度（単位時間に固体中の単位表面を通る原子の数） q はフィックの法則に従い、1 次元では次式で表わされる。

$$q = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.1)$$

但し、 c は原子の密度、 x は距離を表わし、 D は拡散係数である。この拡散係数 D は一般に温度とともに次式のように変化する。

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_D}{R T} \right) \quad (2.2)$$

但し、 E_D は拡散の活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は温度、 D_0 は定数である。

注） 上式は固体中の気体の動きを示す基本式であるが、実用的なものではなく、以下考察上実用的な式を用いて行くのでここでは特に単位については明示しない。

気体の金属膜透過を、Na 中水素検出計のような実用上の問題、あるいは実験等によって確認する場合には、気相の圧力（または Na 中の分圧）と、固体中の原子濃度の関係を結びつける必要がある。それは気体の固体中への溶解の程度を知ることと等しい。

気体の固体中への溶解は、固体中の気体分子（または原子）の濃度 C が低い間はヘンリ－の法則（2.3 式）にしたがう。

$$C = k P^n \quad (2.3)$$

但し、 C : 固体中の気体の濃度 [mmHg]

P : 外部の気体の圧力 [mmHg]

n : 定 数 [——]

k : 溶解度 (solubility) [mmHg¹⁻ⁿ]

2 原子分子である水素の場合、金属中に溶解するとき原子に分かれ。このときは質量作用の法則に従がって $n = 1/2$ となり、 k の単位は [mmHg^{1/2}] となる。以後水素を考察の対象とするため、(2.3) 式の n は次式で表わされるとする。

$$n = 1/2$$

(2.4)

厚さ d の金属板の両側の圧力が、 P_1 と P_2 とに保たれている場合、この板を通しての気体の透過を考えるには、板の表面のすぐ内側では溶解した気体の濃度が、気相の圧力と (2.3) 式の関係で平衡に達していると仮定し、拡散は (2.1) 式に従うとすれば、 q がどこでも一定である定常状態を考えて、

$$q \int_0^d dx = - D \int_{c_1}^{c_2} dc \quad (2.5)$$

が成立し、

$$c_1 = k P_1^{1/2} \quad (2.6)$$

$$c_2 = k P_2^{1/2}$$

であるから

$$Q = q \cdot A = \frac{D \cdot k \cdot A}{d} (P_1^{1/2} - P_2^{1/2}) = K \cdot \frac{A}{d} (P_1^{1/2} - P_2^{1/2}) \quad (2.7)$$

が成立する。

ここで、(2.5) 式から (2.7) 式まで用いた記号の説明は以下の通りである。

q : 気体の流速 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mmHg} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$]

Q : 気体の流量 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mmHg} / \text{sec}$]

d : 板 厚 [cm]

D : 拡散 係数 [cm^2 / sec]

c : 気体の濃度 [mmHg]

k : 溶 解 度 [$\text{mmHg}^{1/2}$]

K : 透過率 (permeability) [$\text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}^{1/2} / \text{sec}$]

A : 板面積 [cm^2]

P : 圧 力 [mmHg]

添字 {
 ¹ : 高圧側
 ² : 低圧側

上記の単位は以後の考察中に混乱しないよう、 $\text{cm} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{sec}$ で全て統一した。(例えば透過率 K などは一般的には、圧力差 1 atm のとき 1 cm の厚さの板の 1 cm^2 の面積を 1 sec 間に透過する気体の量を cm^3 (NTP; 273 °K, 1 atm) で表わし、(2.4) 式が成立する水素については [$\text{cm}^2 \cdot \text{atm}^{1/2} / \text{sec}$] を用いて表示される。また Q も一般的には [$\ell \cdot \text{mmHg} / \text{sec}$] 等で表示される場合が多い。)

(2.7) 式の中で特に注目すべき関係は、

$$K = D \cdot k \quad (2.8)$$

の関係があることであり、透過率Kは拡散率Dと溶解度kの積で表わされる。ここで“注目すべき”と記したのは、首題の“水素（気体）のNi膜（金属膜）透過”に関する多くの実験データの処理の場合、拡散率Dではなく、透過率Kに注目する方が実用的だからである。事実透過率Kは一般的に次式で表示され

$$K = C_p \exp \left(-\frac{E_p}{RT} \right) \quad (2.9)$$

ここで C_p : 透過常数 (permeability Const.)

[$\text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}^{1/2}/\text{sec}$]

E_p : 透過の全活性化エネルギー [Kcal/mol]

T : 膜部温度 [°K]

R : ガス定数 [Kcal/mol · °K]

この C_p あるいは E_p を実験的に求め、例えば

$$\begin{aligned} C_p &= 1000 [\text{CC (S T P)} \cdot \text{mm/hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}^{1/2}] \\ E_p &= 13.4 \text{ [Kcal/mole] } \end{aligned} \quad (2.10)$$

(注) C_p の単位は引用文献 3) のそのまま表示した。)

と言った測定値が報告³⁾されている。

(2.2) 式を (2.8) 式に入れれば、(2.9) 式と同様の型式が求められるが、この場合 (2.9) 式の E_p は (2.2) 式の E_p と等しいのでなく、 E_p を含んだものであることは吉田らが Schenck のまとめを引用し次のように水素透過の全活性化エネルギーについて整理したことからも良く理解できる。⁴⁾ すなわち水素ガスが金属材料中を透過する場合には、次の諸過程を経て行なわれる。

(1) ガスが侵入する側の表面に於いて

- (i) ガス分子の原子への解離
- (ii) ガス原子の金属表面への吸着
- (iii) 吸着原子の表面から内部への移動

(2) 金属の内部において

- (iv) 溶解した原子あるいはイオンの拡散

(3) ガスが放出される側の表面に於いて

- (v) ガス原子あるいはイオンの金属内部から表面への移動
- (vi) ガス原子の脱着
- (vii) 脱着したガス原子の再結合による分子の形成

これ等の過程を考慮し、水素透過の全活性化エネルギー E_p は、溶解、拡散、ガス侵入側お

よりガス放出側の表面反応のそれぞれの活性化エネルギー E_c , E_D , E_E , E_A の和で表わされる, すなわち

$$E_p = E_c + E_D + E_E + E_A \quad (2.11)$$

となり, (2.9) 式は

$$K = C_p \exp \left(-\frac{E_c + E_D + E_E + E_A}{R \cdot T} \right) \quad (2.12)$$

で表わされる。

この Schenck の考えは, その考え方が重要なのであって, (2.11) 式の各項目を詳細に追跡することはかなり困難なことであろうし, あまり設計的には実用的ではないであろう。

(2.8) 式における D は (2.2) 式で表わされ, また k も同様の型式で表示されることは一般的に知られていることであるが, D と k の値を各々 (実験的に) 求め (2.8) 式あるいは (2.12) 式に入れて K を算出することは, 透過の全過程 (前項に記述した(1)~(3) 項等) を含んで考えるべきであるという考え方を実証する意味では重要だが, 設計的にはあまり有用ではなかろう。しかし, (2.12) 式中の各活性化エネルギーを独立に求める実験は行われており, かなりの再現性ある値も提唱されてはいるが, この場合も, 拡散の活性化エネルギー E_D と他の値の和 ((2.12) 式では $(E_c + E_E + E_A)$) の 2 つを求めている場合が多い。^{3) 5)}

なお, 拡散係数 D を実験的に求めるためには, 非定常の場合の拡散方程式の解を求め, 下記 (2.13) 式による遅延時間 t_L あるいは (2.14) 式の各時間での気体の流速 q を測定する方法等がある。^{1) 6)}

$$t_L = \frac{d^2}{6D} \quad (2.13)$$

$$\frac{q - q_0}{q_\infty - q_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t}{d^2} \right) \quad (2.14)$$

t_L : 遅延時間 (Time Lag) [sec]

t : 時間 [sec]

d : 板厚 [cm]

q : 気体の流束 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mmHg}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$]

— : ステップ変化後時刻 t での値

∞ : ステップ変化後定常状態での値

o : ステップ変化前の値

D : 拡散係数 [cm^2/sec]

2.2 Ni膜-イオンポンプ型水素計における関係式

前項で記述した基礎式を実際設計の具体例として Na 中 Ni 膜 - イオンポンプ型水素計に適用した場合の関係式を整理すると以下のとおりとなる。同検出計の概念図は図 2-1 のとおりである。

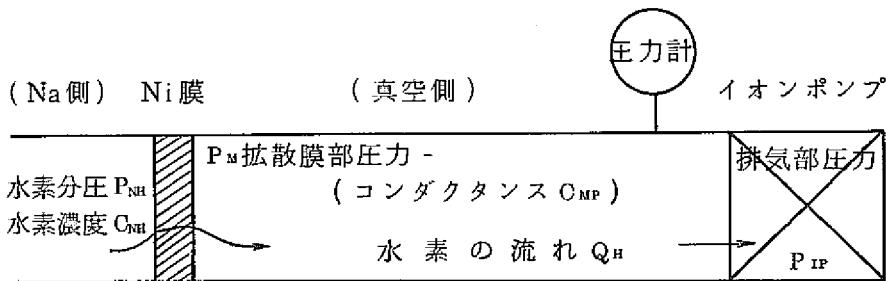


図 2-1 Ni 膜-イオンポンプ型水素計概念図

2.1 項では、図 2-1 に於ける Ni 膜前後の状態について記述した訳であり、本項ではさらに系統全体に成立する関係式を整理し記述する。

検出計の機能として最終的に必要な関係は、Na 中の水素濃度 C_{NH} とイオンポンプ部の圧力 P_{IP} の関係であるが、このためには P_{NH} と C_{NH} の関係を知る必要がある。これは次式により示される (Sieverts の法則)。

$$C_{NH} = K_H P_{NH}^{1/2} \quad (2.15)$$

ここで、 C_{NH} : Na 中水素濃度 [ppm]

P_{NH} : Na 中水素平衡圧力 [mmHg]

K_H : Sieverts 定数 [ppm/mmHg^{1/2}]

この K_H は実験的にいくつか求められており、たとえば次式で表わされる。⁷⁾⁸⁾⁹⁾

$$\log K_H = 0.86 - \frac{122.0}{T} \quad (2.16)$$

ただし T : Na 温度 [°K]

$30 \text{ ppb} \leq \text{Na 中水素濃度} \leq 1 \text{ ppm}$

また、 P_{NH}, P_M および Q_H の関係は前項で記述したとおり (2.7) 式が成立する。

$$Q_H = K \cdot \frac{A}{d} \left(P_{NH}^{1/2} - P_M^{1/2} \right) \quad (2.7)$$

P_M, P_{IP} および Q_H の間には次式が成立する。

$$Q_H = C_{MP} (P_M - P_{IP}) \quad (2.17)$$

P_{IP} と排気ポンプ (=イオンポンプ) の排気速度 S には次の関係が成立する。

$$Q_H = P_{IP} \cdot S \quad (2.18)$$

ここで、(2.7)式、(2.17)式、および(2.18)式

の記号説明を明記すれば、

Q_H : Ni 膜の水素ガス透過流量 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mmHg/sec}$]

K : 水素の Ni 膜透過率 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mmHg}^{\frac{1}{2}}/\text{sec}$]

A : Ni 膜面積 [cm^2]

d : Ni 膜厚 [cm]

P_{NH} : Na 中水素平衡圧 (分圧) [mmHg]

P_M : Ni 膜真空側圧力 [mmHg]

P_{IP} : イオンポンプ部圧力 [mmHg]

C_{MP} : 真空側コンダクタンス [cm^3/sec]

S : イオンポンプ排気速度 [cm^3/sec]

上記3式から Q_H , P_M を消去することにより P_{NH} と P_{IP} の関係が次式のように求まる。

$$P_{NH}^{\frac{1}{2}} = \frac{d}{K} \cdot \frac{S}{A} P_{IP} + \left(1 + \frac{S}{C_{MP}} \right)^{\frac{1}{2}} P_{IP}^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

(2.19)式を(2.15)式に入れることにより、当初の目的である C_{NH} と P_{IP} の関係を求めることが出来る。

$$C_{NH} = K_H \left\{ \frac{d}{K} \cdot \frac{S}{A} P_{IP} + \left(1 + \frac{S}{C_{MP}} \right)^{\frac{1}{2}} P_{IP}^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.20)$$

さらに、透過率 K に対する一般式である(2.9)式を入れれば次の式が求まる。

$$C_{NH} = K_H \left\{ \frac{d \cdot S}{C_p \cdot A} \cdot P_{IP} \cdot \exp \left(\frac{E_p}{R T} \right) + \left(1 + \frac{S}{C_{MP}} \right)^{\frac{1}{2}} P_{IP}^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.21)$$

この最終の式(2.20)式あるいは(2.21)式が、イオンポンプを作動させた状態での平衡状態を表わす式であり、Na 中 Ni 膜-イオンポンプ型水素計設計の基本式である。

3. 低圧におけるNi膜水素透過に関するこれまでの報告

2.1項、2.2項で整理した各式が、実験結果と一致するかが、工学的な実用上の面から問題となる訳だが、水素検出計として使用する場合の条件として P_{NH} (Na中水素分圧) が $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg (Na水素濃度で 50 ppb 位) までを考えると前項までに整理した式では説明ができない実験結果が得られており、本項ではその問題点の整理を実験結果と比較することにより記述する。

比較の対象となる関係式は次の各式である。

$$Q_H = K \cdot \frac{A}{d} (P_{NH}^{1/2} - P_M^{1/2}) \quad (2.7)$$

$$P_{NH}^{1/2} = \frac{d}{K} \cdot \frac{S}{A} \cdot P_{IP} + (1 + \frac{S}{C_{MP}})^{1/2} P_{IP}^{1/2} \quad (2.19)$$

上記に於いてそれぞれ右辺の第2項目、すなわち (2.7) 式では $P_M^{1/2}$ 項、(2.19) 式では、 $P_{IP}^{1/2}$ の項は、第1項目に比してほぼ無視出来る。この時上式はそれぞれ次式で書き直せる。

$$Q_H = K \cdot \frac{A}{d} P_{NH}^{1/2} \quad (2.7)'$$

$$P_{NH}^{1/2} = \frac{d}{k} \cdot \frac{S}{A} P_{IP} \quad (2.19)'$$

(2.7)' 式に Sieverts の関係式 (2.15) を入れれば

$$Q_H = \frac{K}{K_H} \cdot \frac{A}{d} C_{NH} \quad (3.1)$$

となる。

比較の対象となるのは (2.19)' 式と (3.1) 式であるが、今 Ni 膜部の温度 (接している Na 温度も) が一定の場合、(2.19)' 式の d, S, A, K は定数であるとすれば、

$$P_{IP} \propto P_{NH}^{1/2} \propto C_{NH} \quad (3.2)$$

が測定される筈であり、(3.1) 式に於いては、d, A, K, K_H が定数となるから、

$$Q_H \propto C_{NH} \propto P_{NH}^{1/2} \quad (3.3)$$

の関係が測定される筈である。

これらの関係が低圧では成立しないという報告のうち、(3.3) 式の関係に着目した研究は比較的多く系統的になされている。一方、(3.2) 式に着目した報告のうち本書 3.1.2 項で記述する動燃団における 50MW 蒸気発生器試験施設用水洩漏検出計 (水素検出計) から得られた結果以外は系統的なものは見当らない。これは前者が基礎実験を行ない、 P_{NH} と Q_H あるいは、

(2.7) 式で関係付けられる K を考察の対象としているのに対し、後者は水素検出計として完成した機器を実プラントあるいは実験装置に組み込み、 P_{NH} と P_{IP} の関係を実験的に求めてい るためである。

両者の意味する処は同じことではあるが、この 2 つの方向からの報告に大別し、以下記述す る。

3.1 実用 Na 中水素計使用経験からの報告

本項では、実用機器のうち主として Ni 膜一イオンポンプ型水素計の測定結果として (3. 2) 式が成立しない、すなわち、イオンポンプ部圧力 P_{IP} (あるいはイオンポンプ出力) が Ni 膜 1 次側 (Na 側) の水素分圧 P_{NH} の $1/2$ 乗に比例しないとの報告を記述する。

これらの報告の多くは Na 使用の実験装置 (SG を有する場合も含む) に設置された Na 中水素計の較正実験等で得られた結果の報告である。このうち動燃団で実施した実験結果の ^{12) 14)} 詳細は本一連の報告書の別冊で報告したとおりであるが、本書では、その要旨と本首題に関する実験結果のみを記述する。特に 50 MWS GT F 用水素計を用いたガス中較正試験は、膜 温度範囲、水素分圧範囲が広くかつこれまでになく系統的に実施されたもので、本書の主要 部にあたるため、多少詳細にわたり記載した。

3.1.1 SWAT-2 からの報告¹²⁾

SWAT-2 は動燃団所有の小リーク・Na-水反応試験装置であり、その系統等は参考 文献 10) 11) 12) 等に記載したとおりである。本 SWAT-2 に設置されたバリアン型水素計 の系統図は図 3-1 に示すとおりであり、その主要仕様は表 3-1 に示すとおりである。

本装置を用いて行われた水素計較正試験結果の例を図 3-2 に示す。

同図はイオンポンプ出力値 I_P (μA) と Na 中水素濃度 C_{NH} (ppb) の関係を示したもので、いわゆる使用水素計の較正曲線である。このうちイオンポンプ出力値 I_P とそこで の圧力 P_{IP} (Torr) は、同報告書 (文献 12) 中 (3.21) 式、すなわち、

$$P_{IP} = 2.2 \times 10^{-7} \cdot I_P \quad (3.4)$$

で関係付けられる (I_P と P_{IP} は比例関係にある)。

同図中に併記した計算値は本書 (2.20) 式および (3.1) 式から求まる C_{NH} と I_P の関 係すなわち (3.2) 式の関係を示したものである。

両者の比較から判るとおり、実験結果によれば C_{NH} と P_{IP} は (3.2) 式のような比 例 関係は成立せず、したがって P_{IP} と P_{NH} には

$$P_{IP} \propto P_{NH}^{\frac{1}{n}} \quad (3.5)$$

$$2 \geq n \geq 1$$

の関係が成立し、本 SWAT-2 結果によれば

$$n = 1.4$$

(3.6)

が得られる。

また、図 3-3 は、得られた実験結果から水素系の Ni 膜透過係数 K を求め図示したものである。この場合 K を求める方法としては 2 つあり、1 つは本書 (2.19) 式に測定値である P_{NH} , P_{TP} を入れ、既知の値 d , S , A , C_{MP} 等を用い K を算出する方法である。

他の 1 つは文献 12) の 3.1.1 項に記述したように、静的平衡圧測定時の真空部圧力 P と時間 t の関係すなわち

$$\sqrt{\frac{P}{P_{NH}}} + \ln \left(1 - \sqrt{\frac{P}{P_{NH}}} \right) = - \frac{K \cdot A}{2 \cdot V \cdot d \cdot P_{NH}^{1/2}} t \quad (3.7)$$

ここで、P : 時刻 t (sec) における真空部圧力 (Torr)

P_{NH} : Na 側水素分圧 (Torr)

A : Ni 膜表面積 (cm²)

d : Ni 膜厚 (cm)

V : 真空系容積 (cm³)

K : 透過率 (cm² · mmHg^{1/2} / sec)

から求められる。すなわち、静的平衡測定時の圧力一時間の関係から求まる (3.7) 式の左辺と時間 t の関係を図示した場合のその傾きから K を求めるものである。

図 3-3 中直線で示した結果が、上記の中で (2.19) 式から求めたもので、丸印で示したもののが (3.7) 式から求めたものである。

なお、同図中直線を 2 本 (イオンポンプ排気速度 S が 1 l/sec と 2 l/sec) 載せたのは、同文献 12) 中にも明記したとおり、本バリアン型水素計の水素排気量が明確になっていないためである。

以上の結果からも判るとおり、SWAT-2 の実験結果では Na 中水素分圧 P_{NH} が 10^{-1} Torr から 3×10^{-3} mmHg の範囲で、透過率 K に圧力依存性 (P_{NH} 依存性) が観測されている。この結果は、上記の 2 つの異なる方法で実験結果を整理したにもかかわらず、同様の傾向が出ている点で重要であり、特に後者の方法 ((3.7) 式による方法) ではイオンポンプ固有の特性には何ら影響を受けない状態で得られた結果であって、後述の他の研究結果との比較の上からも重要な測定値である。

13) 25) 26)

3.1.2 50 MW GTF からの結果

50 MW GTF 用の Na 中水素計とそれを用いて実施したガス中試験結果については参考文献 13) に詳細に記述し、また、Na 中較正試験結果については参考文献 14) に示した。

本項ではこれ等の報告のうち本書首題に関連する結果について、最も系統的に実施したガス中試験結果を中心に記述し、検討のための基礎資料とする。

50 MW SGT F 用の Na 中水素計は蒸発器 (EV) 用、過熱器 (SH) 用の 2 基あるが全く同型式のもので、その系統図および Ni 膜構造図をそれぞれ図 3-4, 図 3-5 に示す。また同水素計の各部仕様は表 3-2 に示すとおりである。

(1) ガス中試験結果

本ガス試験は、Ni 膜 1 次側に定量された水素ガスをアルゴンガスの混合状態で通し、静的平衡および動的平衡試験を行うことにより水素計のガス中較正曲線および透過率 K を求めたものである。

本試験の装置、試験手順等の詳細は参考文献 13) にくわしく記述したので、ここでは割愛する。

図 3-6, 図 3-7 はガス中水素分圧 P_{GH} (mmHg) とイオンポンプ出力 I_p (μA) の関係を EV 用、SH 用のそれぞれに分けて示したものである。

先の SWAT-2 の結果である図 3-2 と同様に P_{GH} が低圧（後述のように 5×10^{-1} mm Hg 以下）では $1/2$ 乗則に合っていないことが判る。本結果を基に本書 (2.19) 式を用いて（同式中 P_{NH} を P_{GH} でおきかえる）透過率 K を求めた結果が図 3-8, 図 3-9 である。なお算出にあたっては以下の点を考慮した。

(i) 図 3-6, 図 3-7 の横軸に示したイオンポンプ出力 I_p からイオンポンプバッグランド値を差引き真の水素のみによる出力値を求めた。

(ii) さらにイオンポンプ較正曲線（イオンポンプ部圧力 P_{IP} と I_p の関係を示す較正曲線）を用いてイオンポンプ部圧力 P_{IP} を求めた。

なお、本水素計に用いられた 2 種類の真空計およびイオンポンプは全て、水素による較正を行い使用範囲におけるそれぞれの較正曲線を得ている。これ等の結果の詳細は参考文献 13) を参照されたい。

(iii) 求められた P_{IP} 値と P_{GH} 値を本書 (2.19) 式に入れて K を求めた。ただし、計算式中の各定数は以下の値を用いた。

$$d : 0.025 \quad (\text{cm})$$

$$S : 31.5 \times 10^3 \quad (\text{cm}^3/\text{sec})$$

$$A : 147 \quad (\text{cm}^2)$$

$$C_{\text{MP}} : 40.4 \times 10^3 \quad (\text{cm}^3/\text{sec})$$

(iv) 上記値のうち、イオンポンプ排気速度 S の圧力依存度は、較正曲線（参考文献 13) に記載) から判断して、本考察範囲では無視した。

(v) Ni 膜 1 次側の水素分圧は定量されたものを用いたが、同時に静的平衡測定によっ

ても確認した。この際 Ni 膜部が 505 ℃～216 ℃ 真空計設置位置の温度が常温であるこ
とによるサーマルトランスピレーション較果の補正も加えた。¹⁵⁾

(vi) 得られた結果は次の条件範囲である。

$$10^{-4} < P_{\text{CH}_4} < 10^2 \quad (\text{mmHg}) \quad (3.8)$$

$$\text{Ni 膜温度} = 505, 406, 333, 304, 216 \text{ ℃}$$

以上得られた結果から透過率 K に着目し考察した結果は以下のとおりである。

(A) 基礎的評価

透過率 K とガス中水素分圧 P_{CH_4} の関係を、 EV, SH および各温度に対し図示した
図 3-8, 図 3-9 から次の事が判る。

- (a) 透過率 K は、約 $P_{\text{CH}_4} = 5 \times 10^{-1}$ (mmHg) 以上では、各膜温度に対し一定値
を示す。
- (b) $P_{\text{CH}_4} < 5 \times 10^{-1}$ (mmHg) では、対数図面上 K と P_{CH_4} は直線の関係があ
る。
- (c) したがって、K の圧力依存性は、本実験体系では 5×10^{-1} (mmHg) 以下で生ず
るといえる。

(B) 透過率 K の温度依存性

前項に記したように、 $P_{\text{CH}_4} > 5 \times 10^{-1}$ Torr の範囲では K は一定となるので、こ
の範囲の各温度に於ける全測定点を横軸を $1/T$ ($1/\text{°K}$) で図示したのが、図 3-
10 である。

一般に透過率 K は本書 (2.9) 式で示したように次式で表わされる (圧力依存性
のない領域で)。

$$K = C_p \exp \left(-\frac{E_p}{RT} \right) \quad (2.9)$$

但し、 C_p : 透過常数 $(\text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}^{1/2} / \text{sec})$

E_p : 透過の全活性化エネルギー (Kcal/mol)

T : 温度 ($^{\circ}\text{K}$)

R : ガス定数 ($\text{Kcal/mol} \cdot ^{\circ}\text{K}$)

上記 (2.9) 式の C_p , E_p を図 3-10 より求めると、以下のようになつた。

機器	値	C_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmHg} / \text{sec}$)	E_p (Kcal / mol)
E V 側		0. 656	10. 527
S H 側		0. 641	10. 815

この結果から次の事がいえる。

- (a) 透過率Kが一定の範囲(本試験では P_{GH} が0.5 mmHg以上の範囲)では従来いわれているように $\exp(-1/RT)$ にKは比例していることが確かめられた。
- (b) (2.9)式で整理した場合に求められた C_p , E_p はEV, SHで多少の相異があるが、ほぼ一致している。
- (c) 求められた C_p , E_p の値は、これまで提示されたNiに対する測定値である³⁾

$$C_p = 0.766 \quad (\text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}^{1/2} / \text{sec})$$

$$E_p = 13.4 \times 10^3 \quad (\text{Kcal/mol})$$

等の値とは、 C_p , E_p とも低い値を示している。

- (d) このうち E_p の値は本実験がガス \leftrightarrow Ni膜の体系で実施した実験であるため、透過の過程のうち、溶解の項を表わす活性化エネルギーに他の体系とは相違する値を示したのではないかと考えられる。

事実、参考文献5)によれば、

$$\begin{aligned} \text{拡散による活性化エネルギー } D &= 9.56 \times 10^3 \quad (\text{純Ni}) \\ &\quad (\text{cal/mol}) \\ &10.10 \times 10^3 \quad (\text{Ni}-4.4\text{V}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{溶解による活性化エネルギー } S &= 3.60 \times 10^3 \quad (\text{純Ni}) \\ &\quad (\text{cal/mol}) \\ &2.09 \times 10^3 \quad (\text{Ni}-4.4\text{V}) \end{aligned}$$

となり、本考察で求めた E_p と上記Dとは良い一致を見ており、今後の検討の対象とすべき点である。

(2) Na中試験結果

本試験に関する詳細報告は参考文献14)に記述したとおりであり、前述のSWAT-2に於ける較正試験と同様の方法で50MWSGT-Fを用いて実施したものである。

得られた結果の1例を図3-11, 図3-12に示す。同図はSWAT-2から得られた結果である図3-2と同様に(3.2)式の関係が成立しないことを示しており、(3.5)式中のnは次の値であることが判った。

$$n = 1.22 \text{ および } 1.32 \quad (3.9)$$

また前述と同様の方法から求まった透過率Kは図3-13, 図3-14のとおりである。

3.1.3 外国における報告

実機Na中水素計を用いた報告例としては、E.Cambillard¹⁶⁾らが報告した; Phenix原子炉プラント2次系に於ける実験結果と、J.M.McKee¹⁷⁾らがSCTI装置を用いて報告したものが挙げられる。

E.Cambillardの報告によれば本書(3.5)式中のnは次のとおりである。

$$1.13 \leq n \leq 1.49$$

(3.10)

ただし膜温度は 350 °C ~ 500 °C

一方, J·M·McKee は, 図 3-15 に示した 2 種類の機器, HYDROGEN DETECTOR と HYDROGEN METER を SCTI 装置に組込み, SWAT-2, 50MWS GTF と同様の較正曲線を求めた。図 3-16 が, その結果の 1 例であり, 本図等から, (3.5) 式中の n を算出すると次の値となる。

$$n = 1.3 \quad (\text{膜温度 } 900^{\circ}\text{F})$$

(3.11)

$$n = 1.2 \quad (\text{膜温度 } 950^{\circ}\text{F})$$

図 3-15 に示した検出計は, ARGONNE NATIONAL LABORATORY (ANL) で D·R·Vissers¹⁸⁾ らが開発したものである。彼はその報告書 (参考文献 18) 中で 1/2 乗則に乗らないのはイオンポンプ特性にその原因があると指摘し, 種々のイオンポンプによる実験結果を示している。彼の報告によれば, 例えば, 0.03 ppm に於けるイオンポンプ排気速度は 100 l/sec であるが 1 ppm では 20 l/sec に落ちる場合も有り, これが 1/2 乗則に乗らない結果の原因ではないかと指摘したものである。

しかし, SWAT-2 の実験結果の例として示した図 3-3 のうち, (3.7) 式を用いて透過率 K を算出した結果は, イオンポンプの影響が全く無い状態で求めたものである。さらに 50MWS GTF 用の水素計で求めたイオンポンプ排気特性 (参考文献 13) 中に記載) も, 上記のように排気速度が圧力により 5 倍も異って来ることは観測されていない。

したがって, この Vissers の指摘した理由は本実験からはうなづけないものである。

3.2 透過量測定試験からの報告

本項では主に (3.1) 式が成立しない, すなわち透過流量 Q_H が Ni 膜 1 次側 (Na 中水素計の場合は Na 側) の水素分圧 P_{NH} の 1/2 乗には比例しないと報告した例を挙げ, 各々の研究で行われた考察内容を簡単に記述し, 問題点の整理を行う。

ここで前半の 3.2.1, 2, 3 で記述する報告は, 実験結果とそれを基とした上記現象に対する原因考察を併記してあり, 以後の検討に役立つと考えられるので比較的詳細に記し, 3.2.4 項ではその他現象の報告のみに留っているものの数例を列挙することとした。

3.2.1 SMITHELLS の報告¹⁹⁾ (1935 年)

彼は, 実験によって種々の気体 \leftrightarrow 金属系に関し気体の流量 Q_H (注: 文献 19) 中には D の記号を用いている) を求め, 温度, 圧力, 金属材料の効果を評価している。

この結果, 温度による依存性は $\exp(-E_p/RT)$ に比例することは従来から指摘され

ているとおりの実験結果が得られたとしている。

一方、圧力の効果については次に記述するような、実験結果および考察を述べておりこの点が本文献の中心点である。

(1) 実験結果について

圧力 P_{eq} には (2.7)' 式の関係が成立することを前提とし、縦軸に Q_H 横軸に $\sqrt{P_{\text{eq}}}$ を取ってプロットすると、

高圧 ($\sqrt{P_{\text{eq}}} > 15 \text{ mmHg}^{1/2}$ 程度) では直線に乗るが

低圧側では直線に乗らない。

図 3-17 にその 1 例を載せるが、図中○印、×印が実験点で、直線が彼の提案した補正式 (3.12) 式である。

(2) 結果の評価について

彼は、上記実験結果に対し Langmuir の吸着等温式による補正を次式のようにあてはめることにより説明できるとしている。

$$Q_H = W \cdot P_{\text{eq}}^{1/2} \left(\frac{a P_{\text{eq}}}{1 + a P_{\text{eq}}} \right) \quad (3.12)$$

但し、 Q_H 、 P_{eq} ：既出の記号と同じ

W 、 a ：定数 (W は (2.7) 式の $K \cdot \frac{A}{a}$ に相当する)

(単位については略す)

この式を導入するまでの考察は次のとおりである。

- (i) 固体中の気体の溶解はヘンリーの法則 (2.3) 式が成立し、2 原子分子の場合 (2.4) 式が成立することは、疑う余地のないことであり、基本的には $Q_H \propto \sqrt{P_1}$ が成立する。
- (ii) 彼自身の実験上の経験から、膜表面の酸化、剝離等による表面状態の変化で、気体の流量に明らかな変化が生じており、表面状態が重要な因子となり、これに注目すべきである。
- (iii) さらに、他の文献でも指摘されているとおり、低圧における気体の透過については、拡散や溶解の効果より表面における吸着の効果の方がより影響力をもつものであると考えられている。
- (iv) (ii)(iii)を合わせ考え、さらに表面に於いて拡散に寄与する面積が、ある条件では全面積でなくなり、いわゆる被覆度 θ を乗じた項

$$A \cdot \theta \quad (3.13)$$

ここで、 A ：金属全面積

θ ：被覆度

が拡散に有効に働くとし、この θ が吸着の効果に依存すると考えている。

(v) この θ は、最も一般的なLangmuirの吸着等温式で次式のように表示される。

$$\theta = \frac{a P_{\text{CH}_4}}{1 + a P_{\text{CH}_4}} \quad (3.14)$$

(vi) この(3.14)式を(2.7)'式に入れれば(3.12)式が導かれる。

以上の評価を行っている訳だが、(3.12)と(2.7)又は(2.7)'式を比較すれば判るとおり、彼の結論は低圧部に於いては、

$$K \propto \frac{a P_{\text{CH}_4}}{1 + a P_{\text{CH}_4}} \quad (3.15)$$

が成立する、すなわち透過率 K は圧力にも依存することを指摘したのである。

彼の報告はかなり古いものであることもあって、次の欠点がある。

- (a) 彼は身が文献中で指摘しているとおり、Langmuir式の導入については、特に考察を加えず、他の多くの吸着式との比較はなされていない。
- (b) 低圧部と記しているが、(3.1)式との比較評価を行なったのは $P_{\text{CH}_4} = 1 \text{ mmHg}$ 程度まで、水素検出計としての実用範囲である 10^{-4} mmHg までは行われていない。
- (c) (3.1)式に於ける定数 a についての明確な(例えば設計的に用いることの可能な)系統的な値を明示していない。実験点との比較の場合も a を適当に選べばよく合うという表現に留まっている。

3.2.2 WEBB の報告 (1965年)

彼は、先ず一般的な説明として(2.7)(2.9)式等の成立することを記述し、低圧に於いてはSmithellsと同様に表面での吸着による効果が効いて来て、(3.14)式のLangmuirの式で表わされているのであろうと指摘している。

さらに実験によって(2.9)式の C_p , E_p を求め、他の実験データと比較すると同時に(2.7)又は(2.7)'式によるデータ整理を行い、例えば図3-18の結果を得ている。これは、Smithellsの結果とほぼ同様の傾向を示すものであり、興味ある一致を見ているが、Webbの結論は

高圧($P_{\text{CH}_4} > 10 \text{ mmHg}$)では Q_{H} と $\sqrt{P_{\text{CH}_4}}$ は比例する。

低圧では Q_{H} は P_{CH_4} に比例する。

としている。

すなわち、低圧部ではSmithellsが(3.15)式の関係を提唱したのに対し、Webbは、

$$Q_H = \frac{C_p}{d} \exp \left(- \frac{E_p}{RT} \right) \cdot P_{GH} \quad (3.16)$$

(記号はすべて既出のものと同じ)

が成立すると説明している。しかし、本研究の範囲もまた Smithells と同様に、低圧部と言っても $P_{GH} = 1 \text{ mmHg}$ 位までの実験しか行っていない。

3.2.3 STREHLLOW の報告²⁰⁾ (1973年)

彼は水素が金属膜を透過すると、その金属の表面状態特に酸化被膜の存在が透過量 Q_H の値を左右する、すなわち酸化膜の存在によって Q_H は低下する点に注目し、系統的評価を行った。

その結論として、一般に欠陥や孔を有する酸化膜でおおわれた金属中の水素透過には次の3つの領域が存在すると述べている。

- (1) 高圧領域（同文献では $\approx 10^2 \text{ Torr}$ 以上）：金属中の透過が律速となり、透過量 Q_H は1次側水素分圧 P_{GH} の $1/2$ 乗に比例する。
- (2) 中間領域（ $10^2 \sim 10^{-2} \text{ Torr}$ の範囲）：酸化膜透過が律速となり Q_H は P_{GH} の1乗に比例する。
- (3) 低圧領域（ 10^{-2} Torr 以下）：酸化膜中に存在する孔の中を通過してしまうため、結局は金属中透過が律速となり Q_H は P_{GH} の $1/2$ 乗に比例する。

この結果を模式化して示したのが図3-19である。上記3領域での透過量 Q_H を点線で示し、その合計として表わされる値を実線で示している。

さらに、彼自身の結果として図3-20を示し以下の説明を加えている。

- (a) 実験は重水素 (D_2) と Incoloy800 で実施し、酸化膜の無い状態での結果（同図中直線①②③）と酸化膜の有る状態での結果（同図中直線④⑤⑥）の比較をした。
- (b) 直線①は初期状態で $1/2$ 乗則に乗り、12時間後の値である直線②は $1/2$ 乗則からずれている。これはガス中に含まれている混入酸素による酸化膜形成の影響であろう。
- (c) 酸化膜形成後の結果である直線④⑤⑥は全体に透過量が $1/50$ 程度下り、しかも、 $1/2$ 乗則からずれている。

以上のように、STREHLLOWは透過量 Q_H の圧力依存性は、主に酸化膜とその中に存在する孔、欠陥の状態に左右されるものであると指摘した。

3. 2. 4 その他の報告

ガス透過の圧力依存性に関する報告は比較的多く提出されており、全てを記載し評価することは困難である。ここでは本書(3.3)式すなわち

$$Q_{\text{eff}} \propto P_{\text{ext}}^{1/2}$$

が成立しないという実験報告の中のいくつかを記述し検討の参考とすることとする。

なお、前記したとおり、本項で紹介する報告のほとんどはその現象の報告のみに留まり、その原因への追求は行われていない。

(1) Chang²²⁾の報告 (1952年)

図3-21例がその報告例である。

彼は4.36%Ni鋼の500°Cにおける透過度と $P_1^{1/2} - P_2^{1/2}$ (P_1 は膜1次側圧力、 P_2 は膜2次側圧力) の関係で整理したもので、低圧では透過量が $1/2$ 乗則には乗らないと報告した例である。曲線の形は前記の Smithells や Webb のものときわめて類似している。

(2) 松岡ら²³⁾の報告(1974年)

図3-22がその報告例である。

本報告はNi膜一質量分析計型の水素計のガス中較正結果として提示したものである。同図中に記したように理論値からのずれが、やはり前述の Smithells 等の曲線と同様な形で生じていると報告した。

(3) 田中ら²⁴⁾の報告(1975年)

図3-23がその報告例である。

本報告は、重水素D₂のNb膜(0.4 mm)における透過量と1次圧力の $1/2$ 乗値の関係を図示したものであり、これまで記述した他の報告と同様の傾向を示していることがわかる。

以上、Ni以外の金属も含め水素の透過に対し $1/2$ 乗則が適用できない領域があるとの報告を示したが、それらをまとめると以下の事が言える。

- ① H₂(又はD₂)の膜1次圧が低圧になると、透過量が $1/2$ 乗則に乗らなくなる。
- ② しかし共通して言えることは、この低圧領域 1 mmHg 以下のみに着目して実験は実施されていない。
- ③ したがって、 $1/2$ 乗則からのずれに対し、その原因追究の考察はほとんど行われていない。

4. 透過率の圧力依存式補正式の考察

4. 1 圧力依存補正式の導出

前項まで記述した事項から、低圧に於いて透過量が圧力の $1/2$ 乗には比例しないという事実に対し、その補正式を次の様な考え方を基にして導びくこととする。

4. 1. 1 補正すべき項

SWAT-2 等の実験結果である(3.6) (3.10) (3.11)式、すなわち P_{TP} は P_{NH} の $1/1.4$ 乗等に比例すると言う関係だけを見ると、最も根本的なヘンリー法則(2.3)式、(2.4)式あるいは、シーベルトの法則(2.15)式が低圧では成立しないという考え方におちいりやすいが、

(a) Smithells¹⁹⁾ がその報告書の中で多くの例を挙げているのを読むまでもなく、ヘンリーの法則で水素の場合(2.4)式、すなわち気体の固体への溶解は水素の場合、圧力の $1/2$ 乗に比例すると言う事は疑う余地のないと考えられる。

(b) また、シーベルトの法則も実験的に 30 ppb (3.5×10^{-5} mmHg) まで成立すること⁷⁾ が実験的にも確かめられており、(3.4)式が成立しないとする事は出来ない。したがって、透過の基礎式である(2.7)式で $P_1^{1/2}$ の項を例えば $P_1^{1/4}$ でおきかえたり、あるいは Webb²⁰⁾ が導いたように(3.13)式のように直すことは間違いないであろう。

この様に考えて、(2.7)式を見ると、A, d は形状から決る定数であるから、Smithell²¹⁾ が指摘したように、透過率 K に圧力補正が必要であると考えるのは妥当であり、(2.9)式は次の様に書き直されるべきであろう。

$$K = C_p \exp\left(-\frac{E_p}{R T}\right) \cdot F(P) \quad (4.1)$$

$F(P)$: 圧力による補正式

4. 1. 2 適用補正式

本書 3 章で記述した多くの実験結果のうち、最も系統的に行われたのは、50 MWSGTF によるガス中試験である。この結果を示した図 3-8, 図 3-9 から判ることは、K の圧力依存性を表わす実験式として

$$K \propto P_{NH}^{1/m} \quad (4.2)$$

が最も適当と考えられる。すなわち、上記 2 図からこの圧力依存に関して判ったことは以下の点であった。

- (1) 対数軸上, K と P_{NH} の関係は各膜温度とも一定ほぼ同一の傾きをもって示されている。
- (2) つまり, 補正式中には温度の項は含まないでよい。
- (3) したがって, (4.1) 式のように, P_{NH} とは指數関係を有する補正式が最も適当であろう。

一方, (4.2) 式はいわゆる Freundlich の吸着等温式に類似したものであり, Smithells (本書 3.2.1 項) が指摘したと同様に補正式として吸着等温式の適用が妥当であることが判る。(この吸着式には前述の Langmuir, Freundlich の他に Henry, BET, Temkin, Dubinin-Radushkevich の式があり, これらの詳細については文献 2) 等を参照されたい。)

さてこの Freundlich 等温式は次の様に示される。

$$F(P) = b P^{\frac{1}{m}} \quad (4.3)$$

b, m : 定数

本式を補正式として用いるとすると, 例えば (2.7)' 式は次の様になる。

$$Q_H = K \frac{A}{d} P_{NH}^{\frac{1}{2}} \cdot b P_{NH}^{\frac{1}{m}} \quad (4.4)$$

すなわち

$$Q_H \propto P_{NH}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{NH}^{\frac{1}{m}} \quad (4.5)$$

の関係が成立する。したがって, 低圧での実験結果として

$$Q_H \propto P_{NH}^{\frac{1}{n}} \quad (n \approx 2) \quad (4.6)$$

を得た場合, 透過率の圧力依存性の項が効いて来るため見かけ上は $1/2$ 乗則に乗らない測定値が得られる訳である。(4.5) (4.6) 式から

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{2} + \frac{1}{m} \quad (4.7)$$

が得られる, 上(4.7)式の n と m の関係を図示したものが図 4-1 である。

以上の考察を基にして, 透過率の圧力依存性に対する補正式に(4.3)式を用いると透過率 K は次の式で表わされる。

$$K = C_p \cdot b P_{NH}^{\frac{1}{m}} \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{R T}\right) \quad (4.8)$$

また, 透過率 Q_H を表わす(2.7)式, 水素検出系の圧力バランス式(2.19)はそれぞれ次の様に示される。

$$Q_H = C_p \cdot b \cdot P_{NH}^{\frac{1}{m}} \exp \left(-\frac{E_p}{R T} \right) \left(P_{NH}^{\frac{1}{2}} - P_M^{\frac{1}{2}} \right) \quad (4.9)$$

$$P_{NH}^{\frac{1}{2}} = \frac{d}{C_p} \cdot \frac{S}{A \cdot b} P_{NH}^{-\frac{1}{m}} \exp \left(-\frac{E_p}{R T} \right) \cdot P_{IP} + \left(1 + \frac{S}{C_{MP}} \right) P_{IP}^{\frac{1}{2}} \quad (4.10)$$

3章の始めに記述したように上式の第2項目はほとんど無視出来る故

$$Q_H \propto P_{NH}^{\frac{m+1}{2m}} = P_{NH}^{\frac{1}{n}} \quad (4.11)$$

$$P_{IP} \propto P_{NH}^{\frac{m+1}{2m}} = P_{NH}^{\frac{1}{n}} \quad (4.12)$$

が成立する。

ここで、補正式としてFreundlichの吸着等温式を適用することにより多くの報告結果を良く説明出来ることは、次項で記述する。しかし、この補正式はいわゆる実験式として得られたものであり、この透過率圧力依存性の原因として吸着効果のみを考えればよいとは結論出来ないであろう。すなわち前章で記述したとおり例えば酸化膜の効果等も含め更に検討を必要とすると考えられる。しかし、本補正是水素計設計等に於ける適用式としては有用な式と考えられ、以下その妥当性について考察を記述する。

4.2 試験結果との比較による補正式の評価

3章では、圧力依存性に関する多くの報告例を挙げ記述した、この中で最も系統的に実施された試験は、3.1.2項に示した50MW SGTFによるガス中試験であることは前にも述べたが、これから得られた透過率Kの圧力依存性に関する検討結果をまとめると以下のとおりとなる。

- (1) $P_{NH} < 0.5 \text{ mmHg}$ でKに圧力依存性が観測された。 (3.1.2項)
- (2) その圧力依存の補正式 $F(P_{NH})$ として、Freundlichの吸着等温式である本書(4.3)式すなわち

$$F(P) = b P_{NH}^{\frac{1}{m}}$$

の適用が妥当であろう。(4.1.2項)

- (3) 実験結果として、 P_{NH} と P_{IP} の間に本書(3.5)式すなわち

$$P_{IP} \propto P_{NH}^{\frac{1}{n}}$$

の関係が得られた場合、このnと上記mには(4.7)式である次の関係が成立する。(4.1.2項)

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{m} + \frac{1}{2}$$

これ等の妥当性を確認するため、先ず 50 MWSGT F の結果から上記(2)で示した定数 b および m について評価し、さらに得られた m の値から上記(3)で示した式を用いて得られる n の値と他の報告例との比較を記述する。

4.2.1 定数 b および m (50 MWSGT F ガス中試験結果からの評価)

4.1.2 項では、上記定数は温度には依存せず一定値をとるであろうとの定性評価のみを記述したが、その定量値を知るため $P_{NH} < 0.5 \text{ mmHg}$ における定数 b 、 m を以下の条件で求めた。

(1) (4.3) 式を補正式として適用する場合、透過率 K は (4.3) 式で示される。

$$K = C_p \cdot \exp \left(-\frac{E_p}{R \cdot T} \right) \cdot b \cdot P_{NH}^{\frac{1}{m}} \quad (4.8)$$

(2) 上式中の C_p 、 E_p の値は、本書 3.1.2 項(B)で求められた値を用いる。

得られた結果を横軸 $1 = 1/T$ (T : 温度)を取り図 4-2 に示す。同図から、定数 b および m は温度依存性はなくほぼ次の値であることがわかった。

$$\begin{aligned} b &= 1.25 \\ m &= 2.8 \end{aligned} \quad (4.13)$$

4.2.2 n 値の比較評価 (他の測定結果との比較)

本書 3.1 項では、SWAT-2, 50 MWSGT F, Phoenix, および SCTI の各装置で得られた Na 中試験結果として、(3.5) 式中の n がそれぞれ、(3.6)、(3.9)、(3.10) および (3.11) 式のように報告されたと記述した。ここで図 4-2 に示した 50MWSGTF のガス中試験結果から得られた各 m の値に (4.7) 式を用いて求めた n の値と、上記各装置からの報告値を比較すると図 4-3 のとおりとなる。

すなわち、全結果とも、次の範囲で良い一致を見ており、補正式として (4.3) 式を用いることにより、 K の圧力依存性について Na 中、ガス中ともよく説明出来ることが判った。

$$1.1 < n < 1.4 \quad (4.14)$$

しかし、同図を詳細に観察すれば判るとおり、ガス中試験結果の n の値の方が Na 中のそれより全般的に小さな値となっている。このことは、この圧力依存性も金属 \leftrightarrow 流体の条件によってさらに異って来る事を示しているとも考えられ、今後更に詳細な実験等により明確にせねばならない点であろう。

4. 3 検 討

本書では、水素の Ni 膜透過において、いわゆる $1/2$ 乗則からずれる現象が、動燃団および内外多くの実験結果から報告されていること、さらに主に 50 MWSGT F におけるガス中試験を基に透過率 K の圧力依存補正式（4.3）式を導出し、他の試験結果との比較も含め、上記現象の補正式として妥当であることを確認した。本補正式は求めた経過からも判るとおり一つの実験式であるが、いわゆる Freundlich の吸着等温式そのものであることは興味ある点である。これは 1935 年における Smithells の指摘、すなわち “ $1/2$ 乗則からの原因は表面吸着現象に在り、透過率 K の補正式として等温吸着式（彼の場合は Langmuir の式）が適用出来る” ことをさらに実験的に確かめ妥当な実験式を導いたものと言える。しかし、本書 3 章に記したように、多くの報告者のそれぞれの考えを読むまでもなく、単に吸着現象だけが原因とすることは本書の考察対象とした実験結果からは結論出来ないと考えている。^{21等)}

特に近年、核融合炉材料の水素透過の問題等から更に深い考察対象とした事象の原因に対する理論的実験的にもっと明確な解答が得られることも期待せねばならない。しかし Na 冷却 FBR プラントにおける SG 小リーク検出用機器としての水素検出器の設計等に於いては本書で求めた補正式の適用は有用であり、これ等実用面の利用を期待するものである。

本項では、本書 3 章に記述したもののうち $1/2$ 乗則からのずれの原因として挙げられた種々の考察と動燃団での実施した SWAT-2 および 50 MWSGT F による試験結果を比較し、原因考察のための一助とするとともに、検討のまとめとする。

4. 3. 1 適用吸着等温式について

本結果が Smithells の考え方と類似した結果となつた点は興味があることであるが、Langmuir の式（Smithells の指摘）が良いか Freundlich の式（本考察結果）が妥当かについてまず検討を加えることとする。¹⁹⁾

図 4-4 は両式の圧力依存性を 1 mmHg 以下の領域で比較図示したものである。

水素検出計等で対象となる圧力である 1 mmHg 以下の範囲は両者共対数軸上で直線になるが Langmuir の式の場合、定数 a を変えてもその傾きはほぼ一定であり、多くの実験報告に見られるように、 $n \approx 1.5$ の傾きを示す補正式としては不適当といえよう。

また、3.2.1 項に記述したように Smithells 自身も Langmuir 式の適用に際しては特に深い考察は行っておらず、したがって定数 a に対し系統的な（設計式として利用可能な）値は明示していない。これに対し、本書では膜温度を 505 ~ 206 °C の 5 段階、圧力を 10^2 から 10^{-4} (mmHg) の広範囲の実験を基とした実験式として Freundlich の式が適当であることを明示しており、この面からも本使用式が妥当であると言える。

4.3.2 イオンポンプの効果について

本書 3.1.3 項で記した Vissers 等の考察¹⁸⁾では、見かけの圧力依存（ $1/2$ 乗則からのずれ）はイオンポンプ排気量の圧力依存によるものではないかと指摘している。

しかし、3.1.1 項で SWAT-2 の結果について記述したとおり、イオンポンプの影響を全く受けない状態から求めた場合でも、この圧力依存性は確認されており、上記指摘は必ずしも妥当とは言えない。また 50 MWSGT F 用の水素計は参考文献 13) に詳細に記述したとおり、使用範囲で全て水素による較正を実施しているが、Vissers の指摘の様な現象（例えば本書 3.1.3 項参照）は観測されていない。

4.3.3 酸化膜の効果について

3.2.3 項で記述した Strehlow の考察に対する評価では深い評価を加えることは出来ない。しかし、彼の指摘した事項のうち、動燃団で実施した試験では得られなかった事象について 2, 3 列挙する。

- (1) 50 MWSGT F のガス中試験は約 3 週間を費し実施したものであるが、図 3-18 で彼が示したような現象（12 時間でガス中酸素による酸化膜形成により透過量が変わる）は観測されず図 3-8, 9 のように再現性ある結果を得た。
- (2) Ni 材は一般的に酸化されにくい材料であり、表面の酸化物などの汚染による表面効果の影響は受けにくいものである。さらに、50 MWSGT F のガス中試験と Na 中試験結果で透過率 K を比較すると（図 3-8, 9 と図 3-12），Na 中の方が低く測定されている。一種の還元剤である Na 中の方が酸化膜の影響は受けにくく、したがって透過率は高くなることが予想される。
- (3) 彼の検討は主に Incoloy 800 の実験を基としており、同種の現象が Ni 材にそのまま適用可能かは今後の問題であろう。

4.3.4 透過率 K の絶対値について

本書では主に透過率 K の圧力依存に対する補正式を求め評価して来たが、その絶対値については本文内で 2, 3 言及したものの中確な比較評価は行なわなかったので、本項で簡単にまとめておく。

K は一般に（2.9）式すなわち

$$K = C_p \exp \left(-\frac{E_p}{R T} \right) \quad (2.9)$$

で表わされる。このうち C_p の値はこれまで報告されている値は比較的良い一致を見ており、³⁾ 例えば Webb のまとめによれば $C_p = 0.766 (\text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}^{1/2} / \text{sec})$ となる。

一方、 E_p の値については種々の報告で異りそのため、K の値にして 1 ~ 2 オーダーも違っている。

図 4 - 5 は、報告された水素の Ni 膜透過率 K の値の数例を比較図示したものである。同図では、Ni 材の材質の詳細については異なるものも記載したが、いずれにせよ大巾に異っていることが判る。本書で検討の主対象とした 50 MW S G T F のガス中試験結果に於いても、全く同一条件である SH, EV 用機器にもかかわらず 20 ~ 30 % の差違が生じている。

この透過率 K は Ni 膜の材質、製造工程、加工度、および雰囲気条件によって異って来るものであり、今後はその面からの詳細な評価が必要と考えられる。さらに、実機水素計等に使用した場合、個々の計器による較正試験が是非必要であるという Vissers¹⁸⁾ らの指摘は重要と考えられ、今後の問題点としたい。

5 ま と め

水素の Ni 膜（あるいは金属膜）透過現象において、透過量等がいわゆる $1/2$ 乗則に乗らないとのこれまでの多くの報告と、動燃団で実施した SWAT-2 および 50MWS GTF 用水素検出計による Na 中およびガス中試験結果から以下の結論を得た。

- (1) $1/2$ 乗則に合わないのは、膜 1 次側 H₂ 壓力 P_{NH} が低圧の領域において、透過率 K に圧力依存性が有るためであろう。
- (2) この圧力依存の補正式 F (P_{NH}) として 50MWS GTF による一連のガス中試験から得られた実験式である次式が妥当である。

$$F(P_{NH}) = b p_{NH}^{1/m}$$

(b, m は定数)

本式は、いわゆる Freundlich の吸着等温式そのものである。

- (3) 50MWS GTF の試験結果ではこの圧力依存が P_{NH} < 0.5 mmHg の領域で観測され、その時の上記定数 b, m はそれぞれ温度依存性はなく次の値であることが判った。

$$b = 1.25 \quad (-)$$

$$m = 2.8 \quad (-)$$

- (4) Ni 膜 - イオンポンプ型水素計等を用いた実験結果として P_{NH} と真空排気部圧力 P_{IP} の間に $P_{IP} \propto P_{NH}^n$ ($2 \geq n \geq 1$) の関係が得られた時、n と上記 m の間には次の関係が成立し、それを図示すると図 4-1 のようになる。

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{m} + \frac{1}{2}$$

すなわち、k の圧力依存性が無い時には $m = \infty$ が成立し $n = 2$ となり $1/2$ 乗則に合って来ると考えられる。

- (5) 上記 n の値に対して、SWAT-2, SCTI, Phenix における実機 Ni 膜型水素計を用いた Na 中試験および 50MWS GTF におけるガス中、Na 中試験結果を比較すると、全て次の値の範囲に有り良い一致を見た。

$$1.1 < n < 1.4$$

- (6) 得られた補正式はいわゆる実験式と考えるのが妥当であり、その現象の原因を明確にする理論的、実験的検討が今後の問題として考えられる。

6 参 考 文 献

- 1) 熊谷, 富永 "真空の物理と応用" 裳華房
- 2) 富永, 辻 "真空工学の基礎" 日刊工業新聞社
- 3) R.W.Webb "Permeation of Hydrogen Through Metals" NAA-SR-10462(1965)
- 4) 吉田, 増井 "金属材料の水素透過について" 日本国金属学会会報 第11巻 7号 (1972)
- 5) Y.Ebisuzaki et.al "Diffusion and Solubility of Hydrogen in Single Crystals of Nickel and Nickel-Vanadium Alloy" The journal of Chemical Physics, UI 46,Nun6.4(1967)
- 6) D, R, Vissers et.al "A Hydrogen Monitor for Detection of Leaks in LMFBR Steam Generators" Nuclear Technology Vol 12(1971)
- 7) D, R, Vissers et.al "A Hydrogen Activity Meter for Liquid Sodium and its Application to Hydrogen Solubility Measurement" Nuclear Technology Vol 21(1971)
- 8) A, C, Whittingam "The liquid Sodium-Hydrogen System Equilibrium and Kinetic Measurements in the temperature Range 610~677K" CEGB RD/B/N2550 (1974)
- 9) S, A, Meacham et.al "The Solubility of Hydrogen in Sodium" APDA-241 (1970)
- 10) 根井, 大内, 大島, 堀 "小リーグ・ナトリウム水反応試験研究 第1報" 試験装置の概要 SN941 72-08(1972)
- 11) 根井, 大内, 氏原 大島, 井上, 堀 "小リーグ・ナトリウム水反応試験研究 第2報" リーク検出計の特性試験 SN 72-14(1972)
- 12) 池本, 大内, 橋口 井上, 鐘ヶ江, 堀 "Na中水素計の動的および静停平衡法による試験結果" (小リーグナトリウム水反応試験研究 第8報) SN941 76-26(1976)
- 13) 近刊 50MW蒸気発生器におけるNa水反応関係試験報告 (第1報)
- 14) 近刊 50MW蒸気発生器におけるNa水反応関係試験報告 (第2報)
- 15) 高石 "サーマルトランスピレーションについて" 真空 第6巻・第9号 (1962)

- 16) F, Cambillard et. al "Tests Carried out on the Penix Steam Generator Leak Detection System" IAEA Bensberg Meetsig Report (1979)
- 17) J, M McKee "Evaluation of Steam-to-Sodium Leak Detectors in The Sodium Components test Installation(SCTI)" IAEA Bensberg Meeting Report (1974)
- 18) D, R, Vissers et. al "HYDROGEN-METER LEAK DETECTOR FOR LMFBR STEAM GENERATORS" ANL-8047
- 19) G, J, Smithelle et. al "The Diffusion of Gases through Metals" Proc, Roy.Soc, p172, (1935)
- 20) R.A. Strehlow et. al "The Permeation of Hydrogen Isotopes Through Structural Metals at Low Pressures and through Metals with Oxide Film Barriers" Nuclear Technology Vol22 April 1974
- 21) 菅野 "核融合炉材料の水素透過について I, II, III" 新金属工業 1975年4月号, 6月号, 8月号
- 22) P.L.Chang et. al J.Iron Steel Inst.170(1952)205
- 23) 松岡, 三好, 山本 藍, 阿部 "蒸気発生器ナトリウム中水素検出計の開発(その2)
水素ガスによる校正" 日本原子力学会昭和49年秋の分科会 予稿集C-8
- 24) 田中, 武田, 清瀬 山本 "金属の水素透過(1) Nbの水素透過実験" 日本原子力学会 昭和50年秋の分科会 予稿集II H-47
- 25) 築地, 鐘ヶ江, 山本, 藍 "50MW蒸気発生器試験施設における水素挙動(第2報)
-Na中水素検出計の改良-" 昭和51年日本原子力学会年会要旨集 第1分冊 B-48
- 26) 藍, 山本, 築地 鐘ヶ江 "50MW蒸気発生器試験施設における水素挙動(第3報)
-検出計ガス中試験-" 昭和51年日本原子力学会年会要旨集 第1分冊 B-49
- 27) M, L, Hill et. al Acta Met., 3 (1955)
- 28) K, H, Lieser et. al Z. Phys. Chem. 202 (1954)
- 29) Y, Ebisuzaki et. al "Diffusion and Solubility of Hydrogen in Single Crystals of Nickel and Nickel-Vanadium Alloy" J. Chem. Phys. Vol. 46 No4 (1967)

- 30) P. Roy et. al "Characterization of a Detector in a Dynamic Sodium System"
Nuclear Technology Vol. 12 (1971)
- 31) H. Schenck et. al Arch Eisenhütte 37 (1966)

表3-1 バリアン型水素計の仕様¹²⁾

項目		バリアン型
拡散膜	材質	270grade Ni
	形状	半球形
	厚さ (mm)	0.025±20%
	面積 (cm ²)	10±10%
電離真空計	型式	ミリトルゲージ
	測定範囲 (Torr)	10 ⁻⁶ ~ 0.6
	エミッション電流 (μA)	10 (2~100可変)
イオンポンプ	型式	スパッタ・イオンポンプ
	排気速度 (l/sec)	~1 (N ₂ cqui.)
	作動電圧 (KV)	3.5
真空計仕様	配管内径 (mm)	15
	膜-隔離弁容積 (cm ³)	~70 ^{注1)}
	隔離弁コンダクタンス (l/sec)	5 (N ₂)
使用条件	拡散膜温度 (°C)	~500 ^{注2)}
	Na流量 (l/min)	~10

注1) 形状から推定

注2) 主要使用温度

表3-2 50MWSGTF用水素系の仕様¹³⁾

システム構成	Ni膜部 高真空系 計測系 あら引き系
レンジ	50ppb ~ 50ppm
感度	Na中水素濃度の10%変化
膜部仕様	材質 : Nikel 201 厚さ : 0.025mm 面積 : 146.7cm ²
温度	500°C (ナトリウム側) 50°C (真空系側)
圧力	10kg/cm ² (500°Cにて)
真空部体質	1.5l
ベーキング条件	全系 250°C

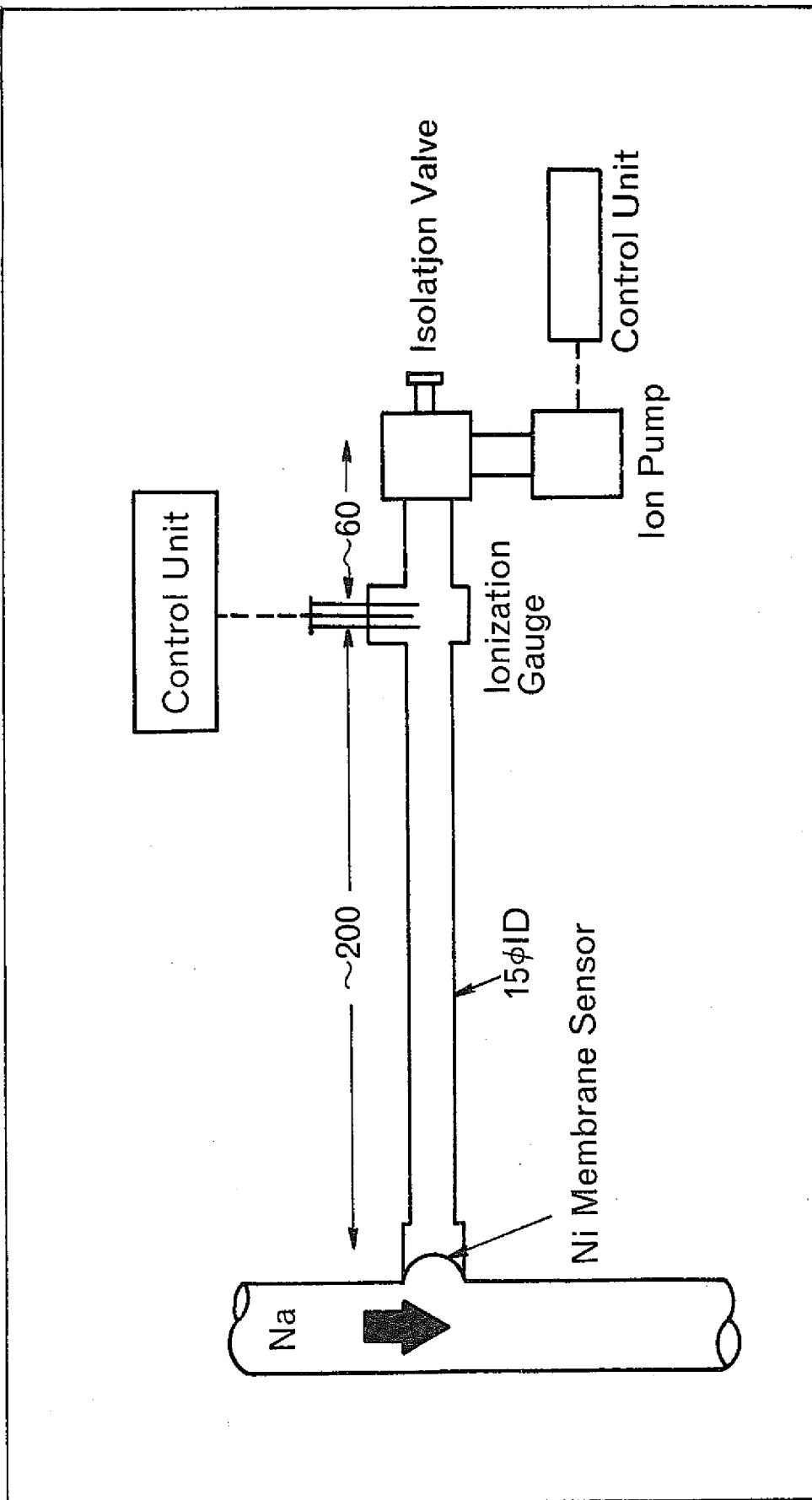


図3-1 バリアン型Na中水素検出系統図(SWAT-2用)¹²⁾

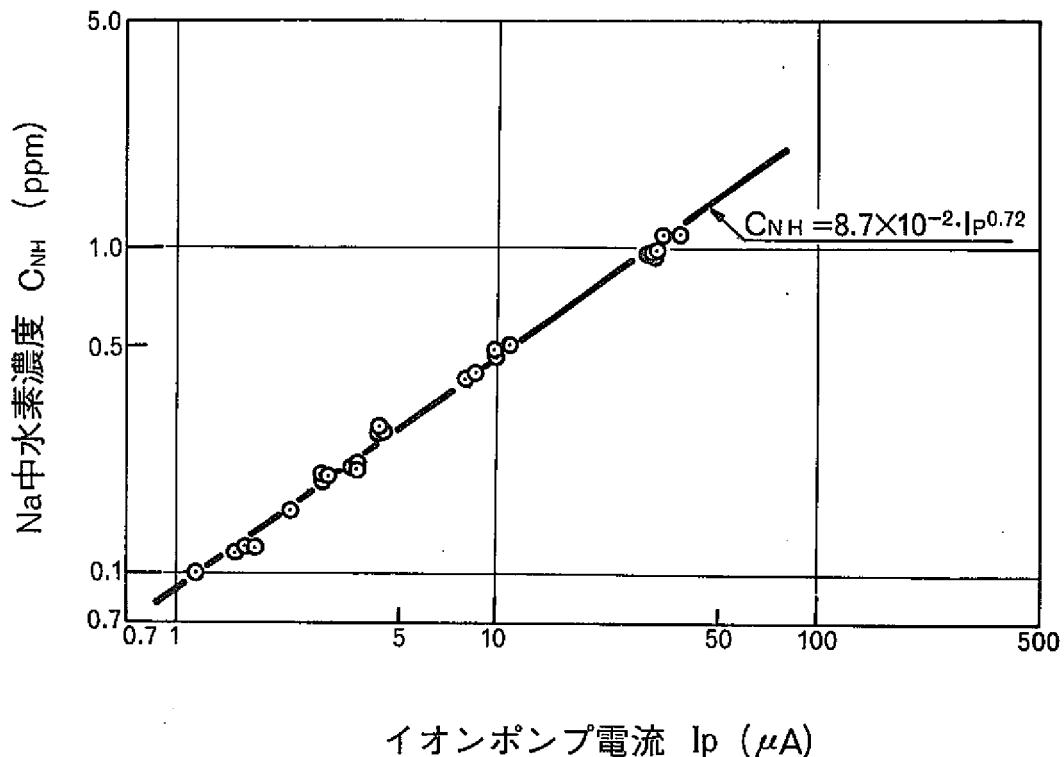


図3-2 Na中水素濃度とイオンポンプ電流の関係
(SWAT-2結果)¹²⁾

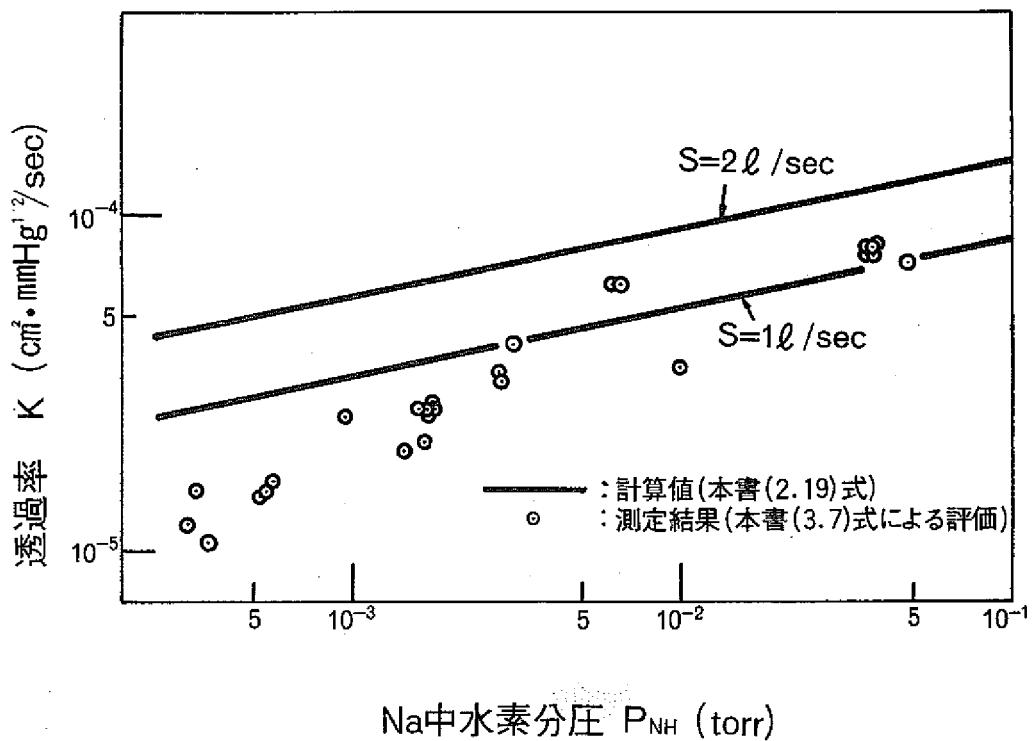


図3-3 Ni拡散膜の水素透過率とNa中水素分圧の関係
(SWAT-2結果)¹²⁾

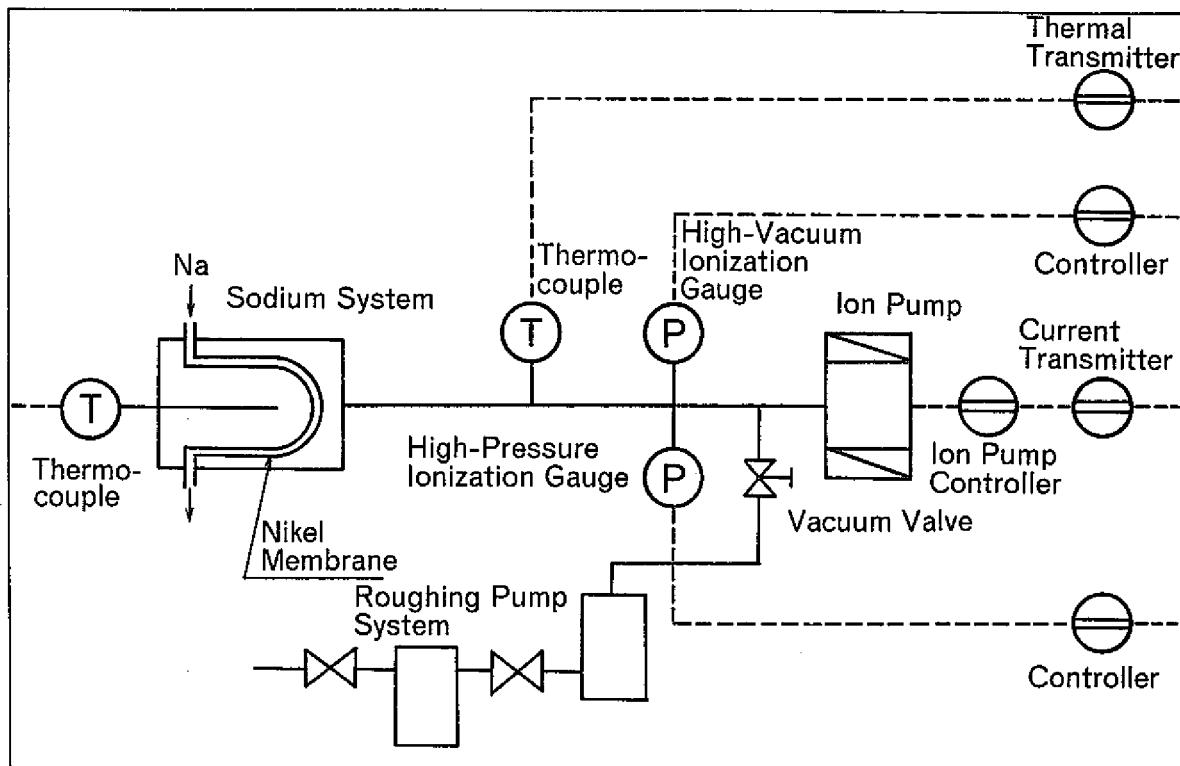


図3-4 Na中水素検出計系統図 (50MWSGTF用)¹³⁾

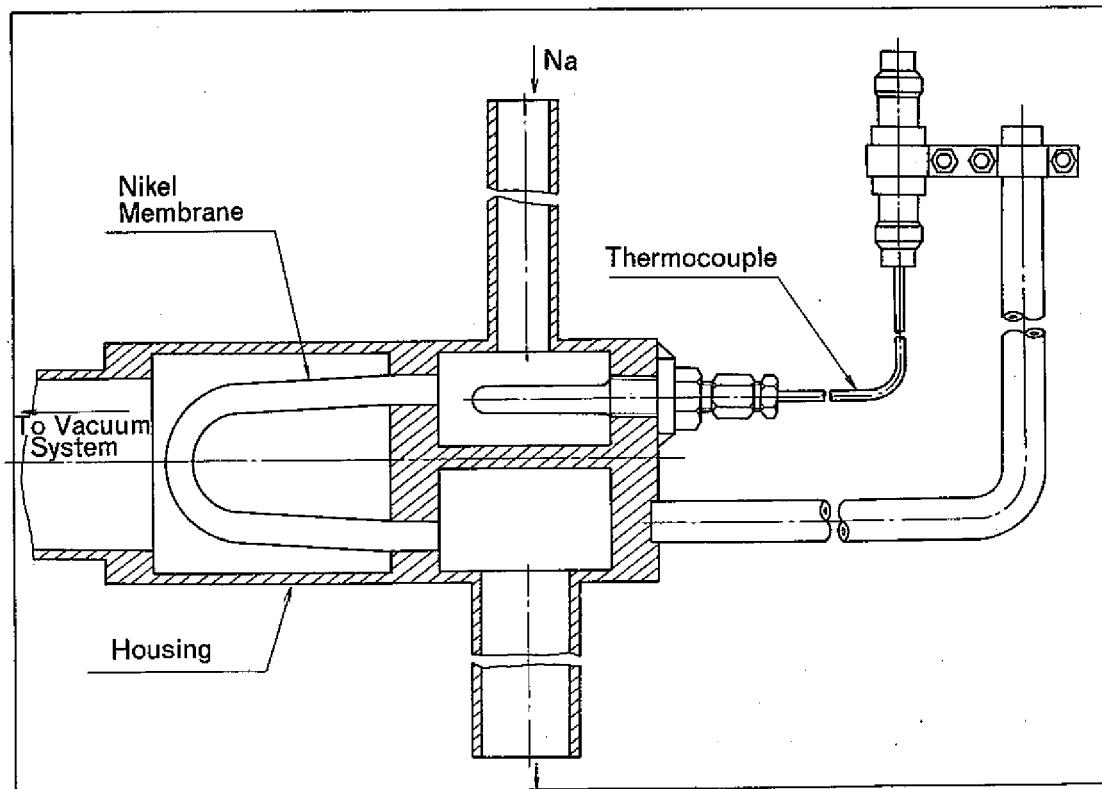


図3-5 Ni膜構造図 (50MWSGTF用)¹³⁾

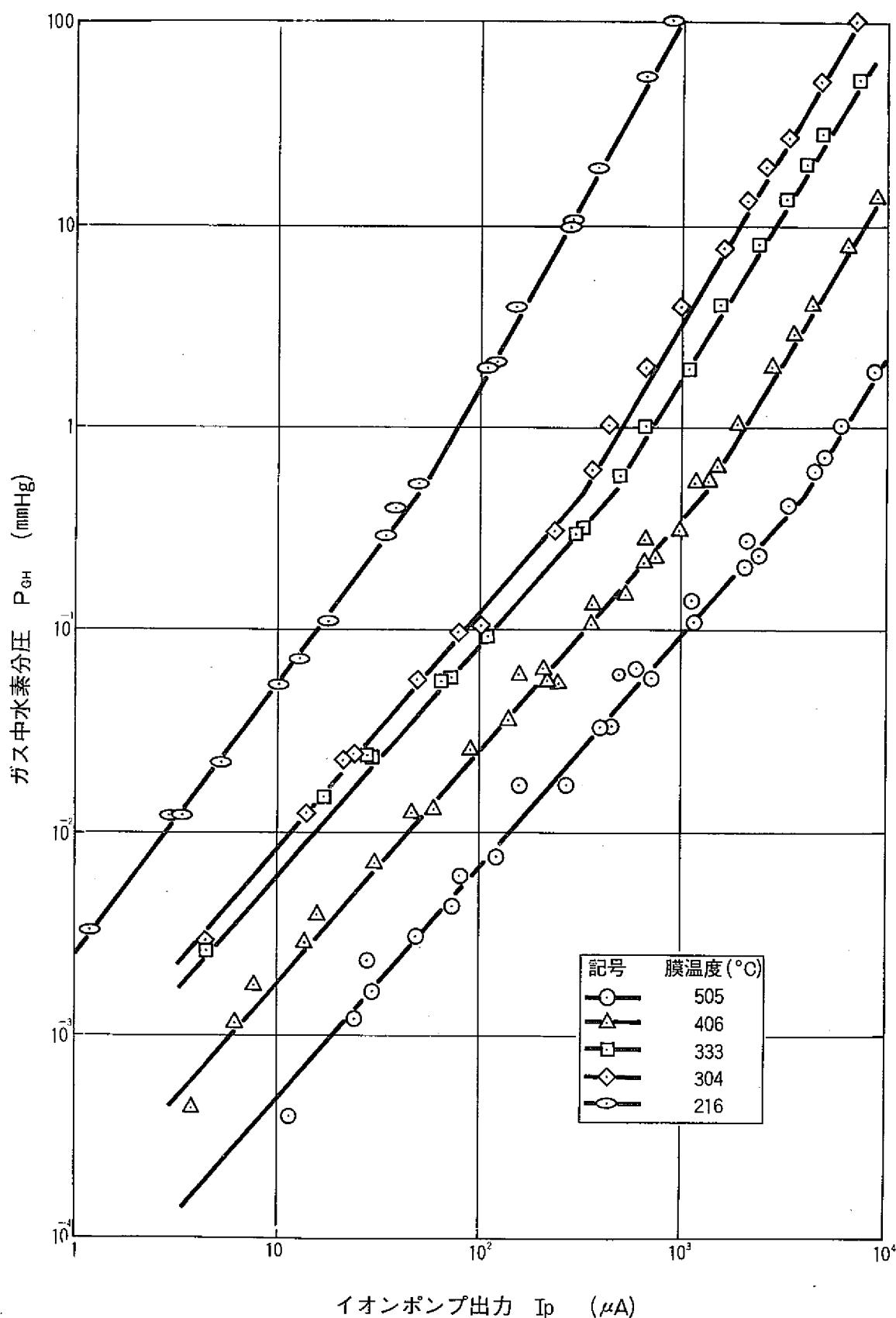


図3-6 ガス中水素分圧とイオンポンプ出力の関係 (EV)
(50MWSGTFガス中結果)¹³⁾

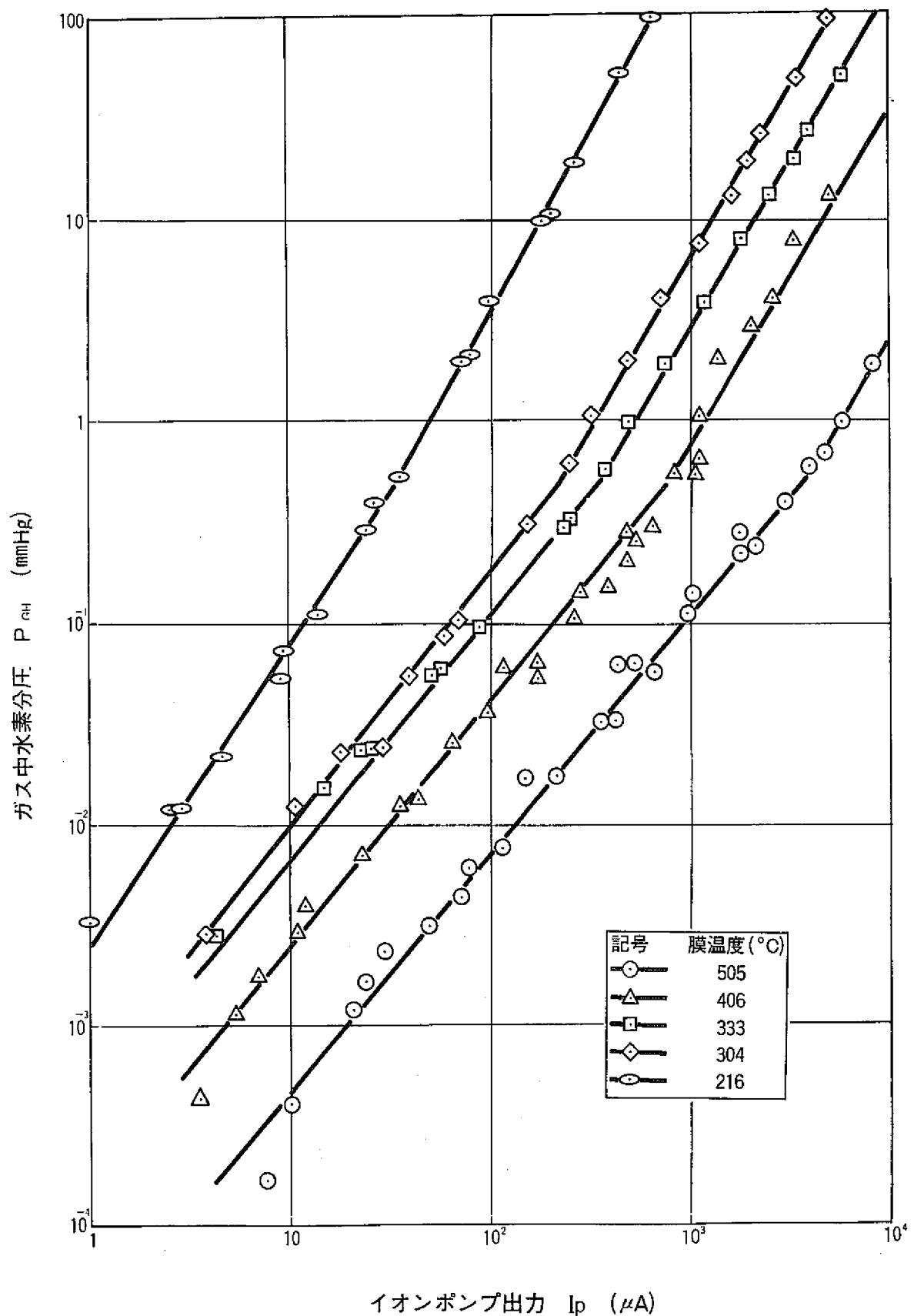


図3-7 ガス中水素分圧とイオンポンプ出力の関係(SH)
(50MWSGTFガス中結果)¹³⁾

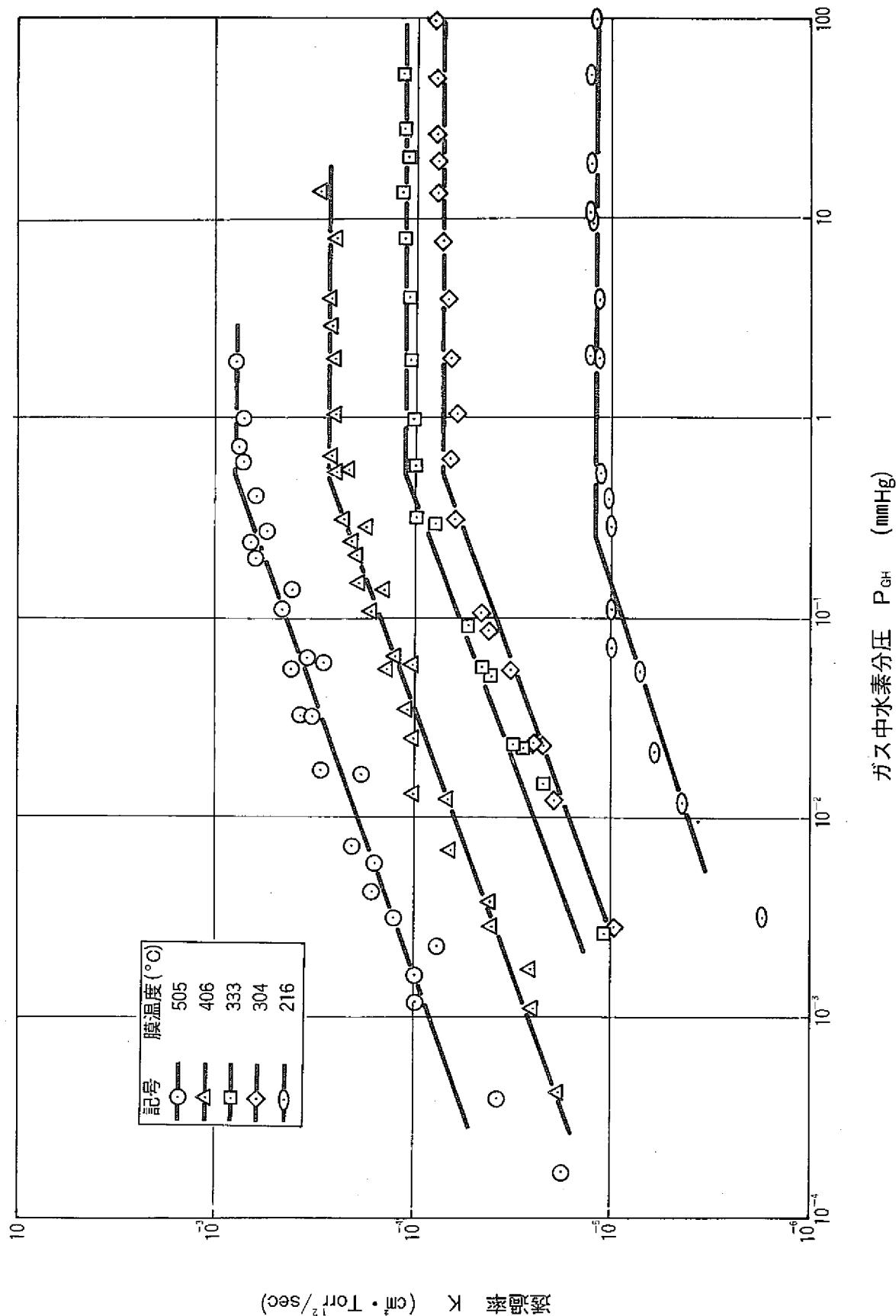


図3-8 透過率とガス中水素分圧の関係 (EV)
(50MW SGTFガス中結果)¹³⁾

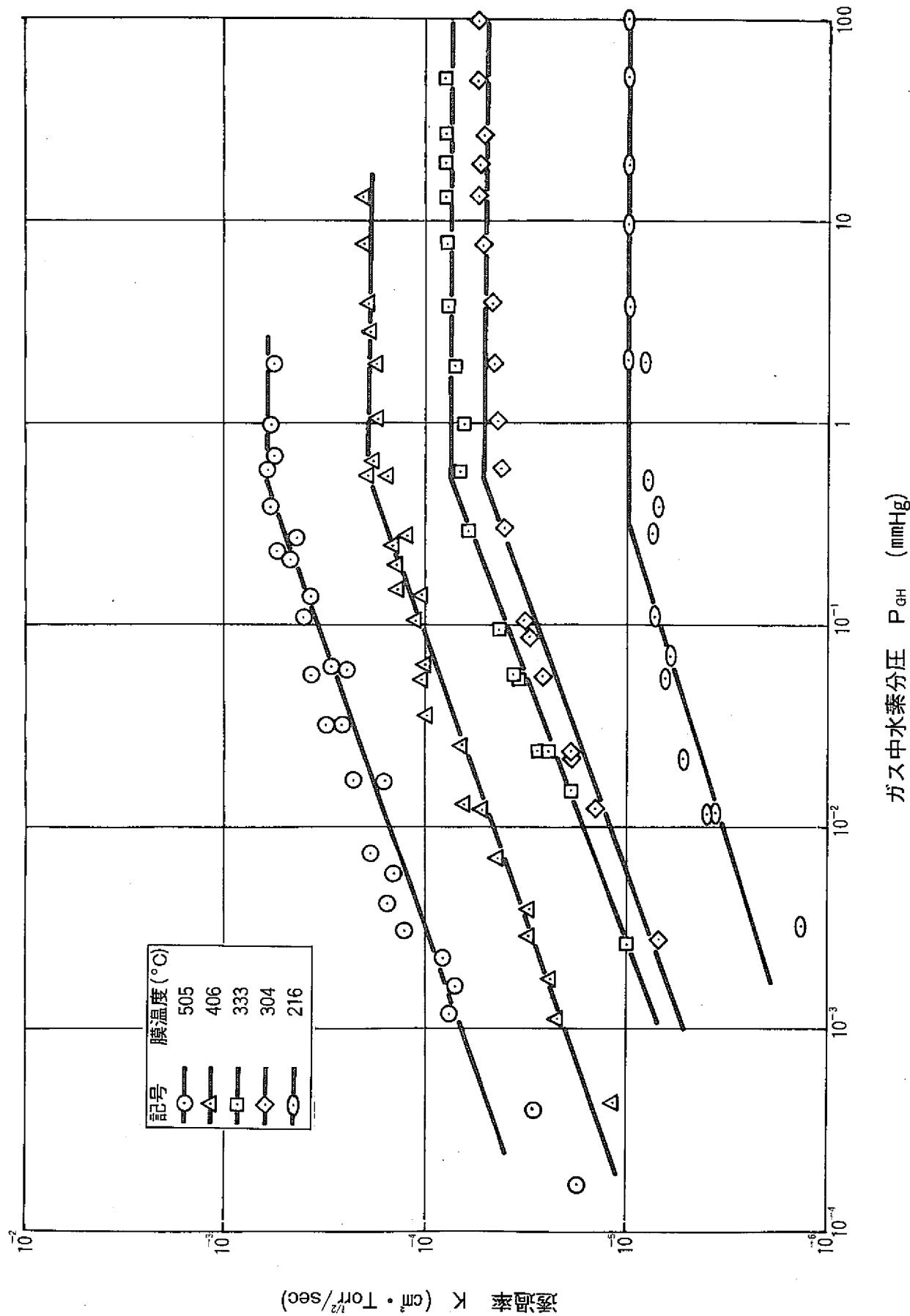


図3-9 透過率とガス中水素分圧の関係 (SH)
(50MW SGT-Fガス中結果)^[13]

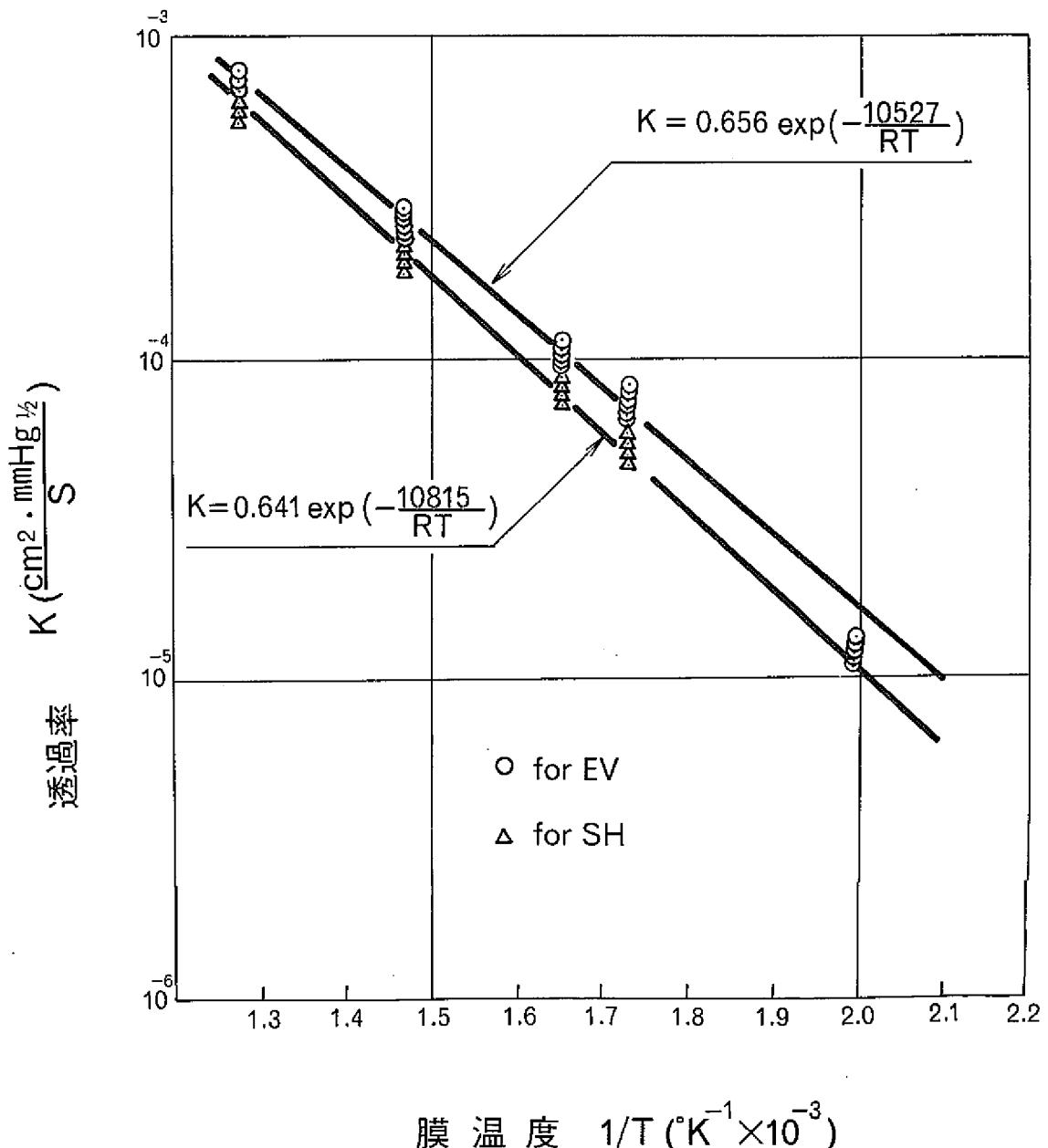


図3-10 透過率と温度の関係(50MW SGTFガス中結果)¹³⁾
(ガス中水素分圧が $5 \times 10^{-1} \text{ mmHg}$ 以上の場合)

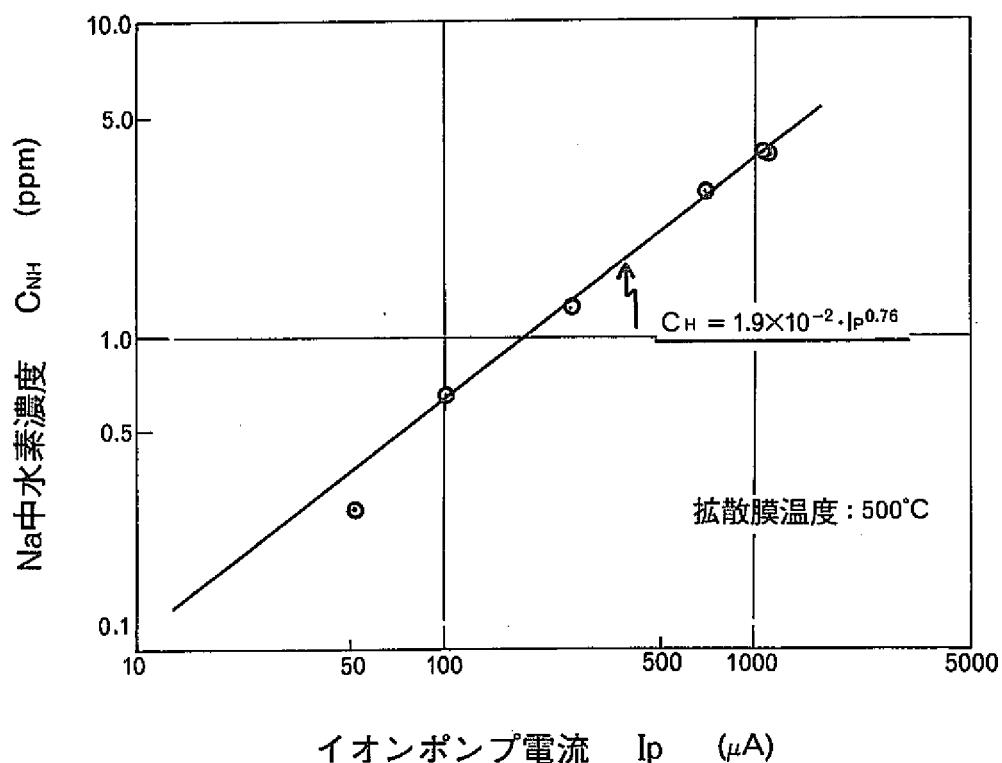


図3-11 Na中水素濃度とイオンポンプ出力の関係(EV)
(50MWTFNa中結果)¹³⁾

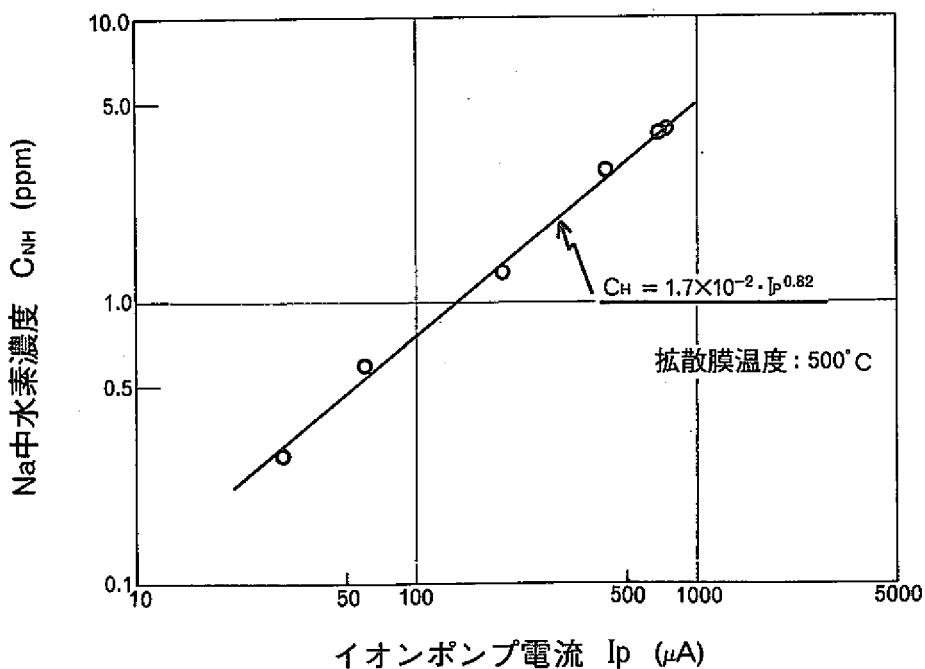


図3-12 Na中水素濃度とイオンポンプ出力の関係(SH)
(50MWSGTFNa中結果)¹³⁾

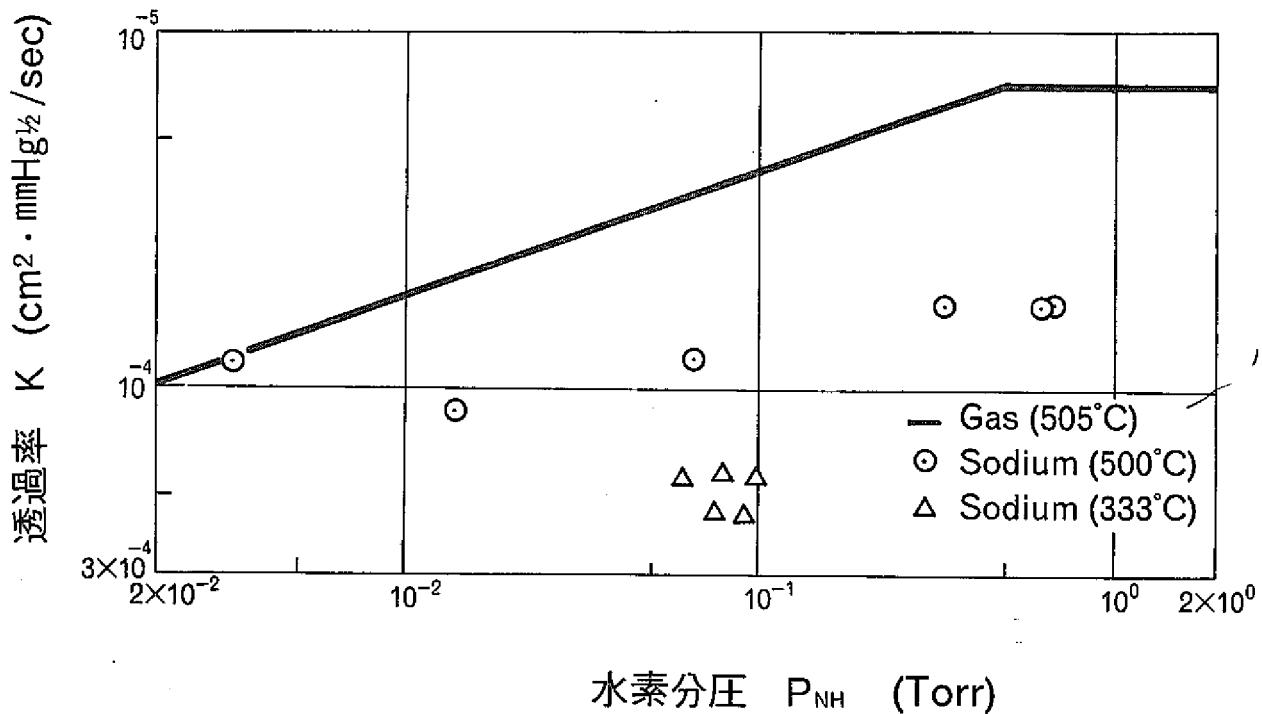


図3-13 透過率とNa中水素分圧の関係(EV)
(50MW SGTFHa中結果)¹³⁾

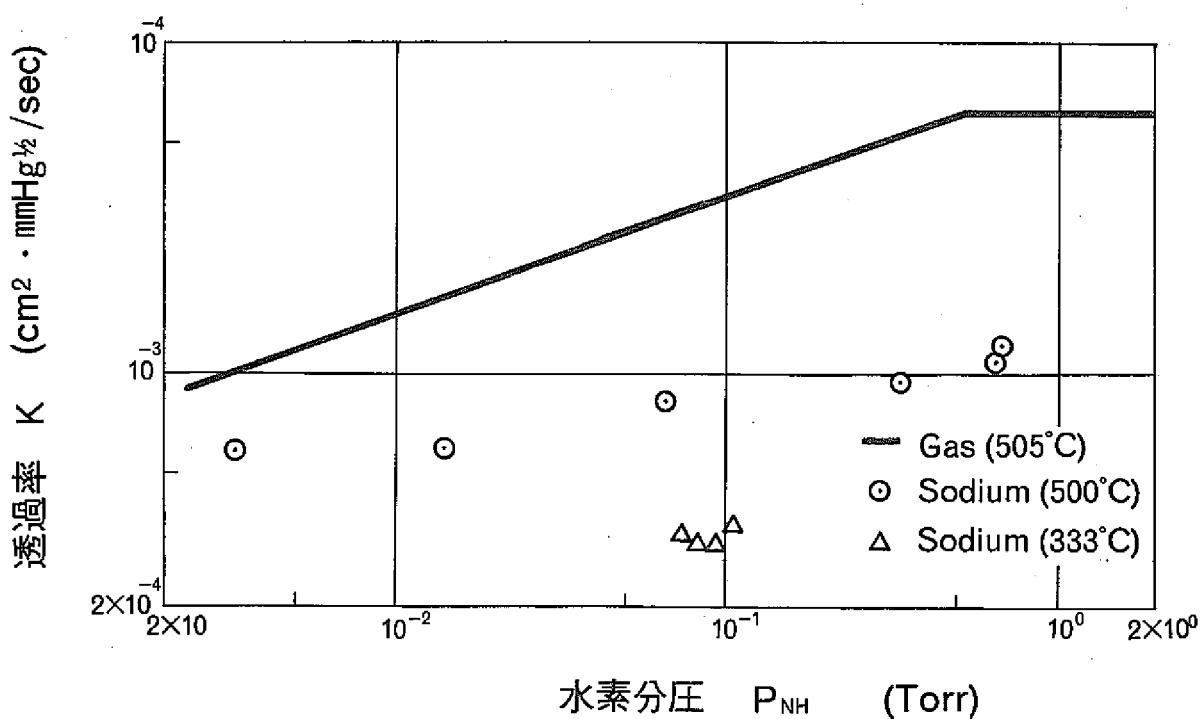


図3-14 透過率とNa中 H_2 分圧の関係(SH)
(50MW SGTFNa中結果)¹³⁾

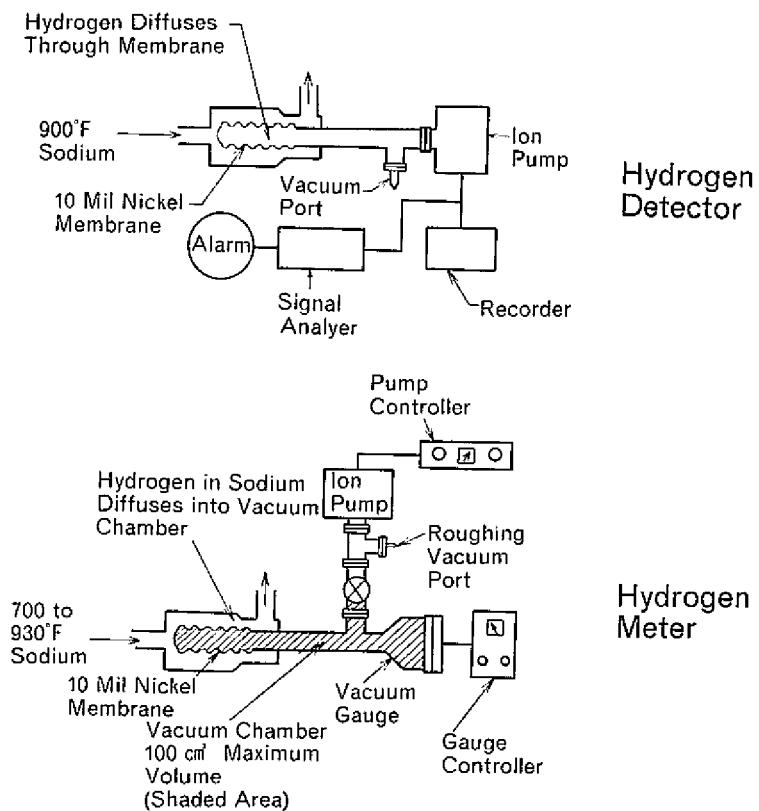


図3-15 SCTI用Na中水素計の構造¹⁷⁾

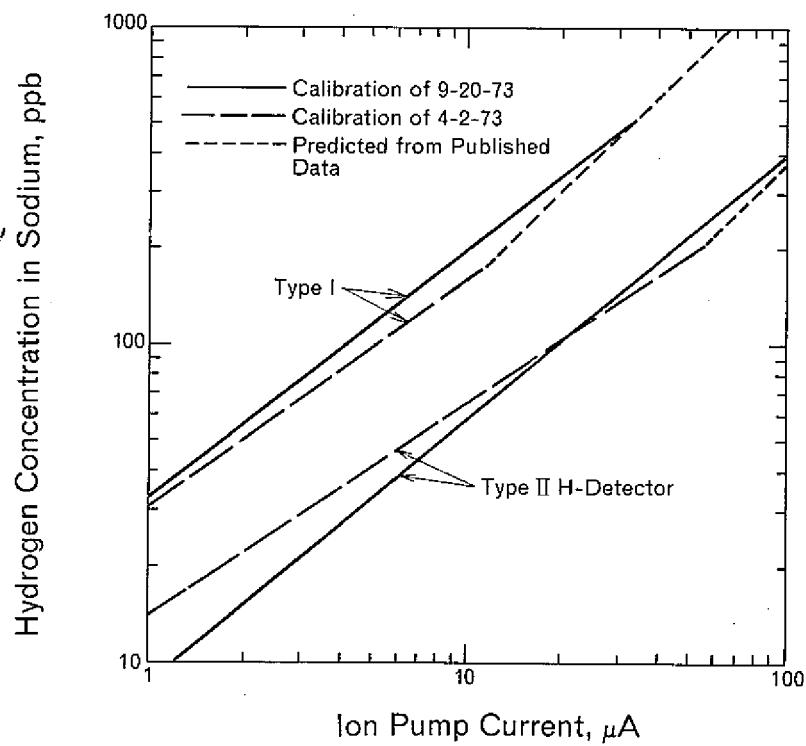
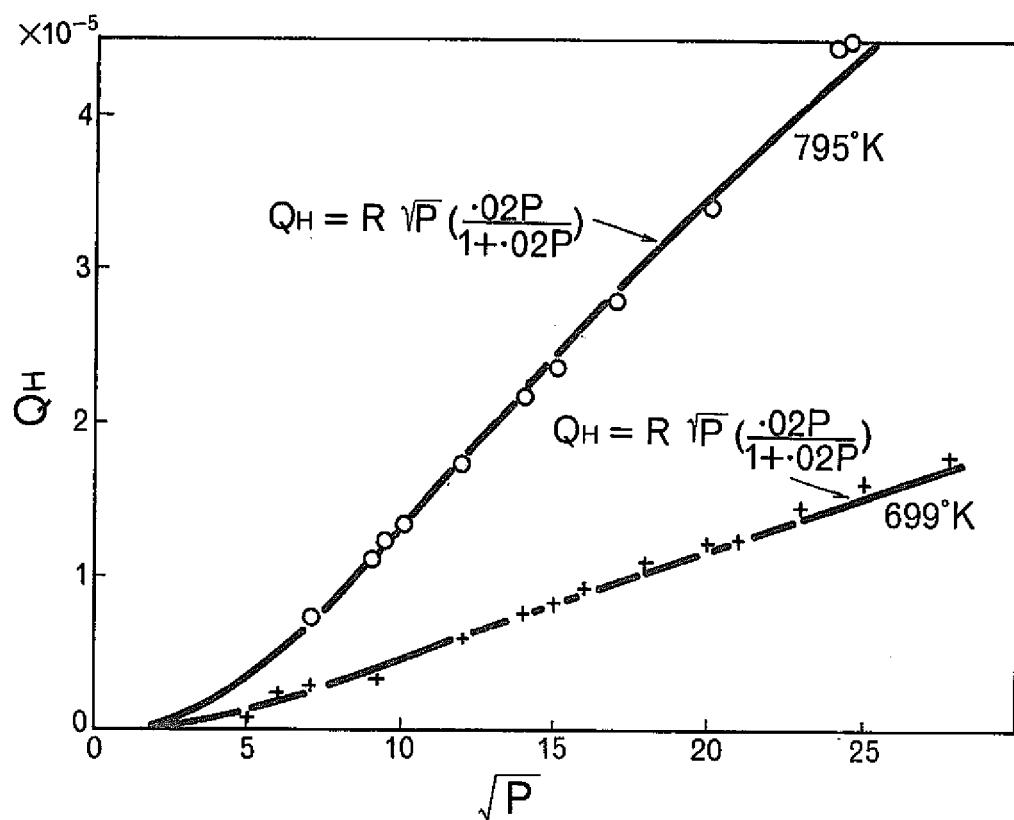
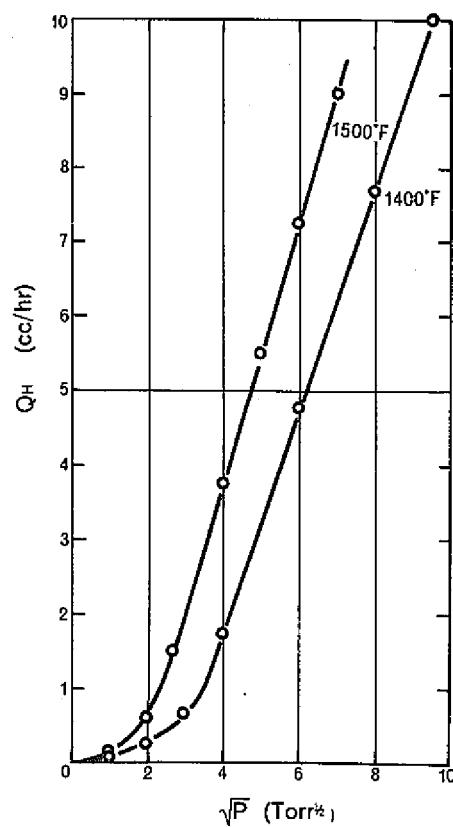


図3-16 Na中水素濃度とイオンポンプ出力の関係
(SCTIの結果)¹⁷⁾

図3-17 Smithellsの報告例¹⁹⁾図3-18 Webbの報告例³⁾

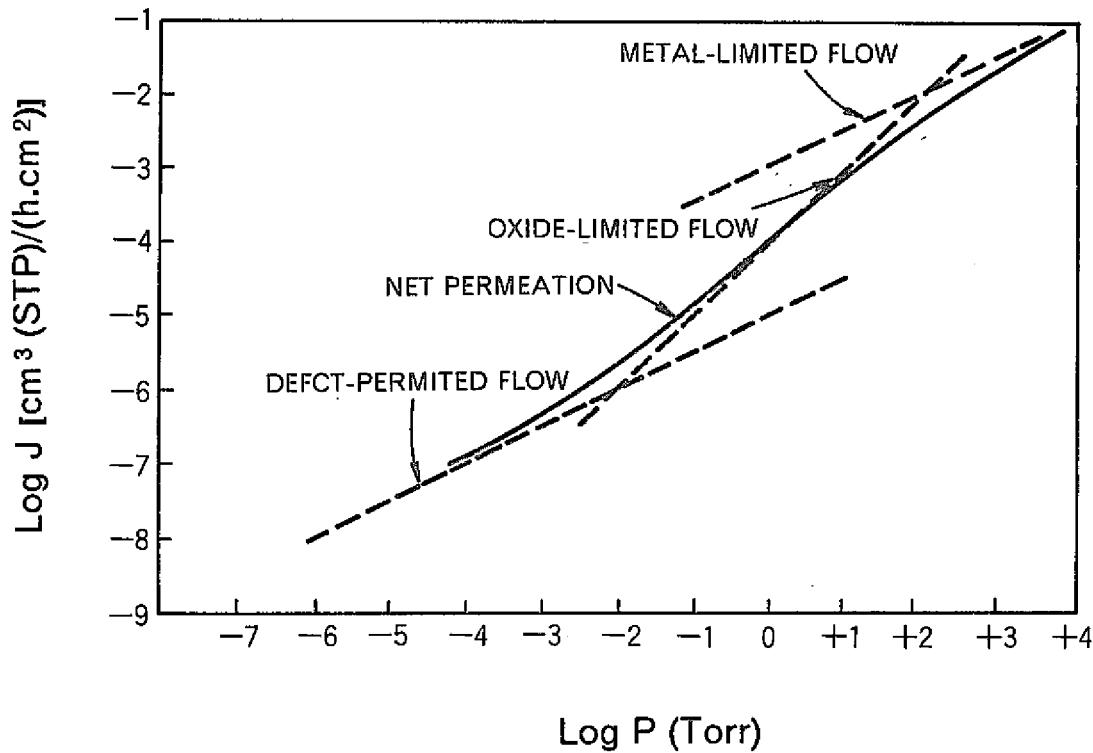


図3-19 透過に対する酸化膜の効果を示す模式図
(Strehlowの報告)²⁰⁾

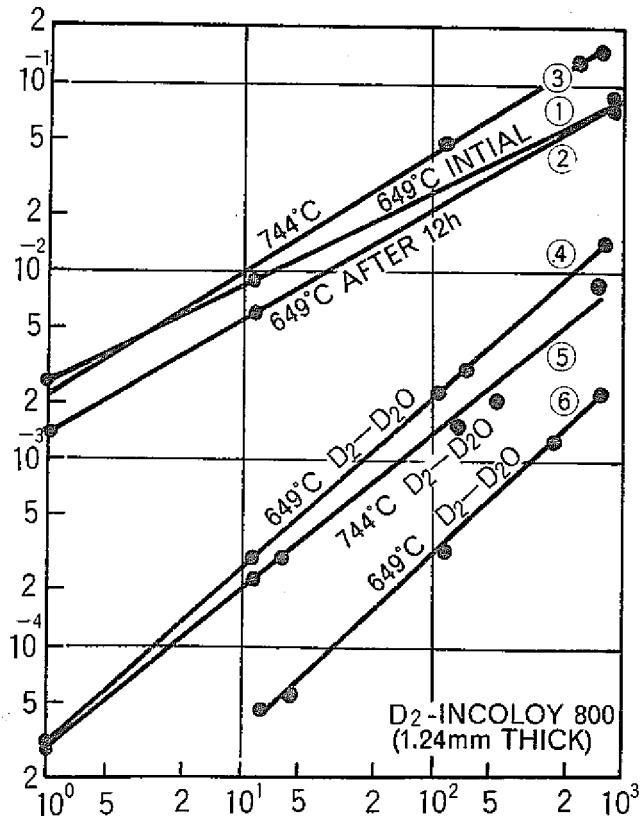


図-20 透過に対する酸化膜の効果を示す実験結果(Strehlowの報告)²⁰⁾

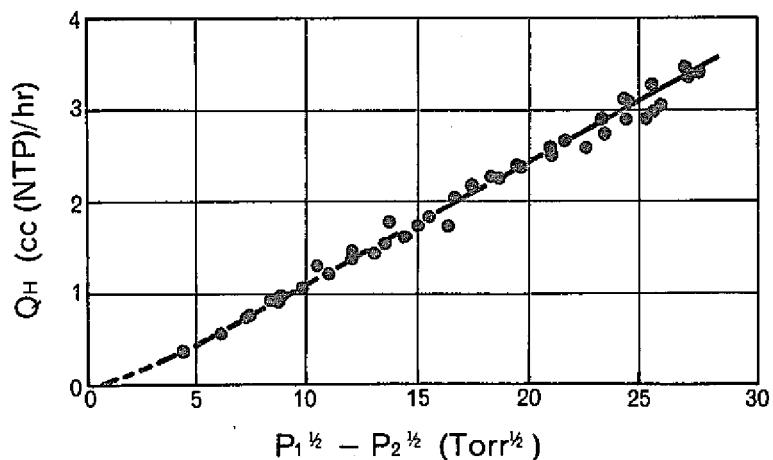


図3-21 Changの報告例²²⁾

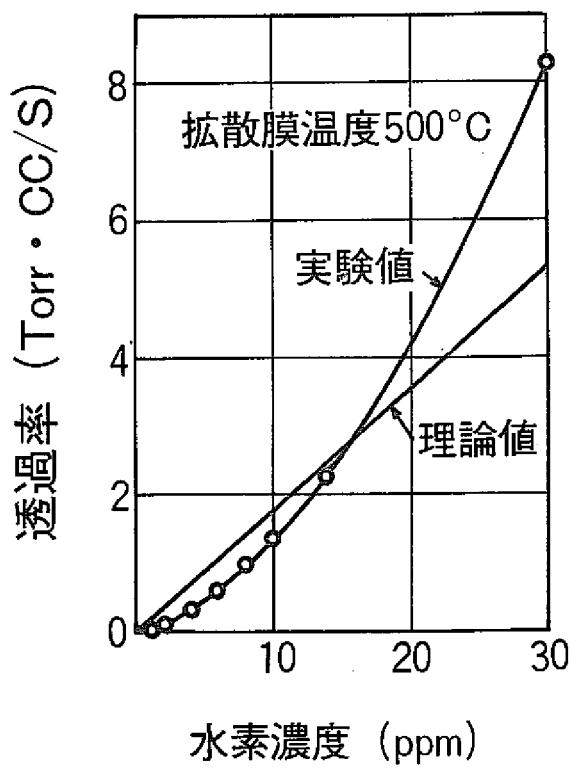


図3-22 松岡らの報告例²³⁾

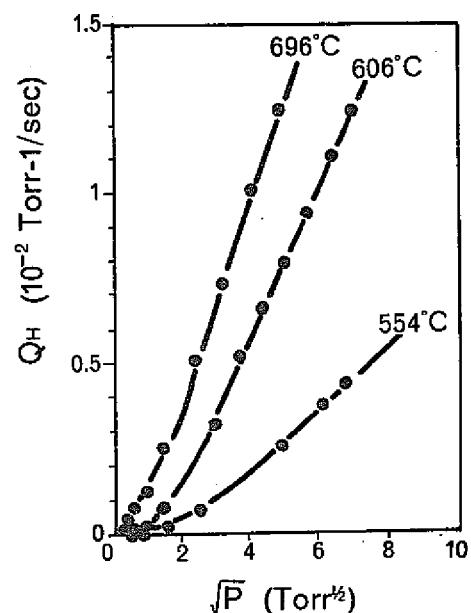


図3-23 田中らの報告例²⁴⁾

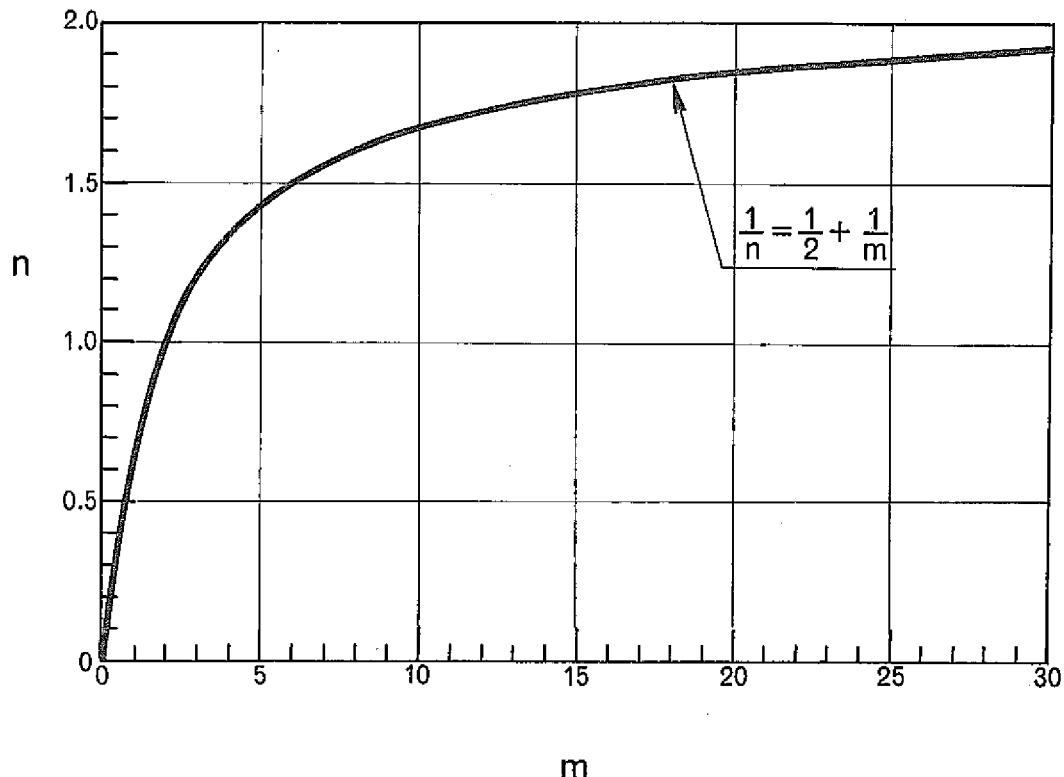


図4-1 n と m の関係

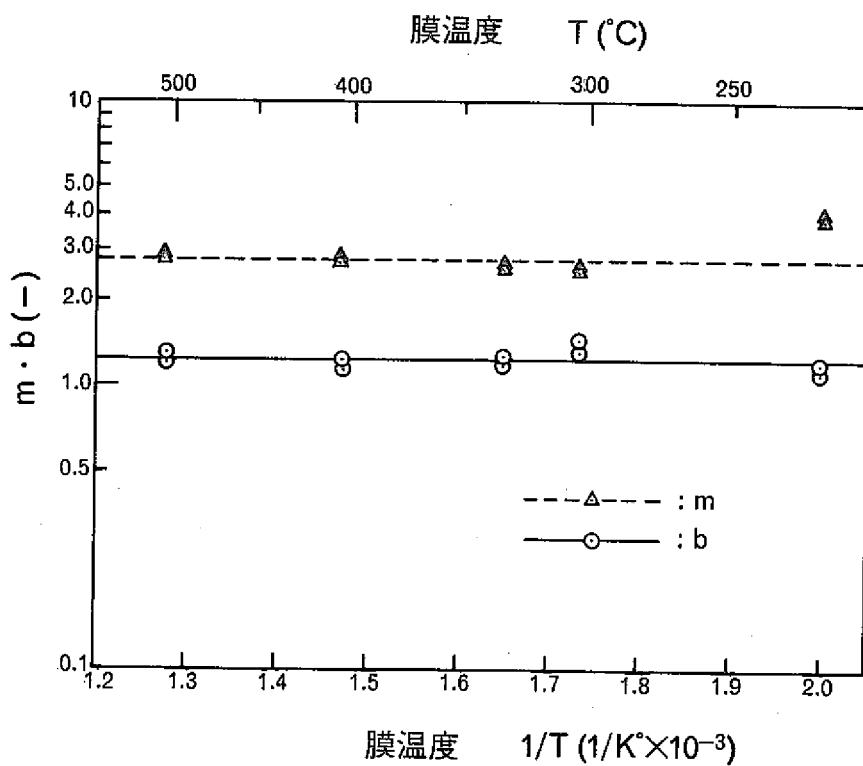


図4-2 b および m と 温度の関係

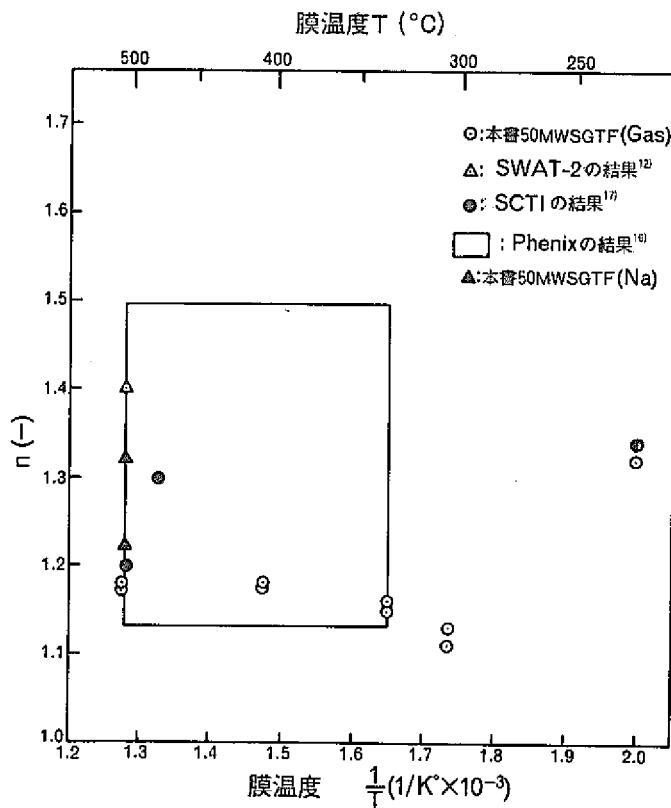


図4-3 nと温度の関係

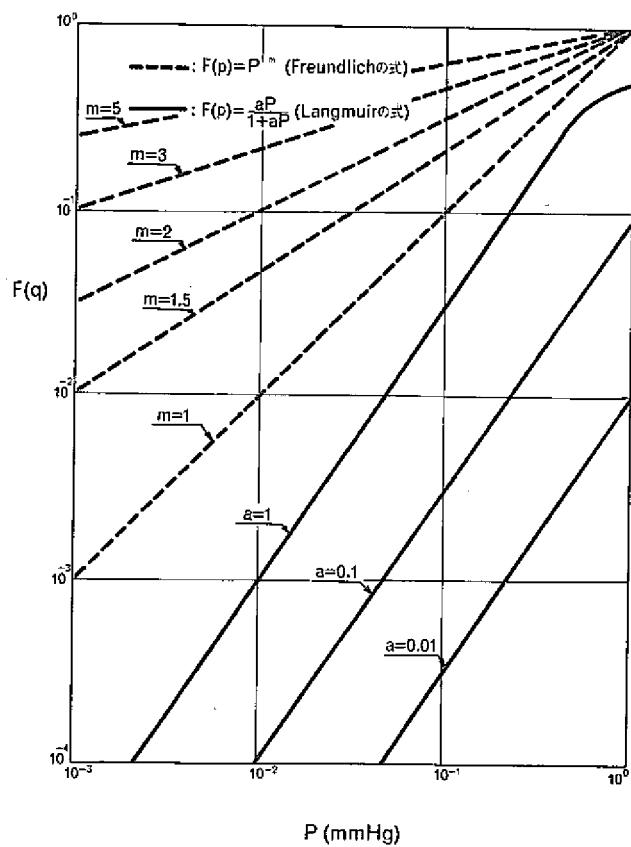
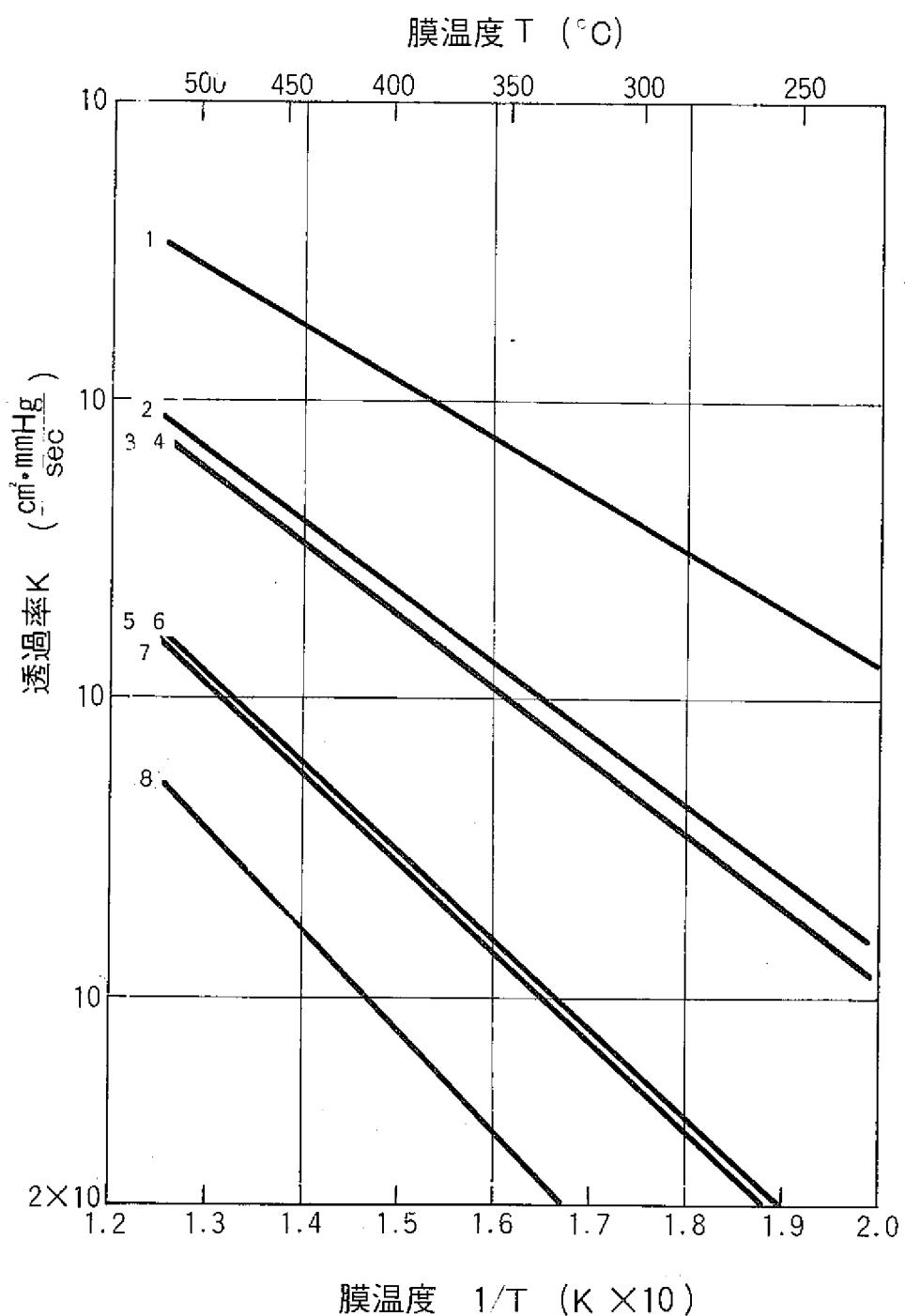


図4-4 FreundlichとLangmuirの吸着式の比較



直線No	報 告 者	出 典
1	Hill et. al.	参考文献 27)
2	50MWSGT用 (EV)	←本書(ガス中結果)
3	50MWSGT用 (SH)	←本書(ガス中結果)
4	Lieser et. al.	参考文献 28)
5	Webb	参考文献 3)
6	Ebisuzaki et. al.	参考文献 29)
7	Roy	参考文献 30)
8	Scheck et. al.	参考文献 31)

図4-5 透過率Kの比較