

委員会報告

UDC 621.039.534.669.124 : 536.245 : 539.217 : 539.434

## 原子力製鉄用高温熱交換器の基礎研究\*

池 上 平 治\*\*・森 康 夫\*\*\*

## Preliminary Study on High Temperature Heat Exchanger for Nuclear Steel Making

Heiji IKEGAMI and Yasuo MORI

## 1. 序 言

本報告は、社団法人日本鉄鋼協会が昭和 46 年度通産省重要技術研究開発補助金の交付を受けて行なった「原子力製鉄用高温熱交換器および還元ガス製造に関する研究」のうち、高温熱交換器の研究に関するものである。

発電用原子炉の一型式である、ヘリウムを 1 次冷却材に使用した高温ガス炉 (HTGR) は現在約 800°C の冷却材最高温度を達成しうる。したがってこれを改良し、約 1000°C の冷却材温度をえて、発電用の熱源としてのみならず製鉄用の熱源としても使用しようとする原子力製鉄の研究が、1968 年より、とくにイギリス、ドイツを中心にした先進工業国で開始された。

わが国においてもいち早く原子力製鉄が注目され、通産省、原子力委員会、日本原子力産業会議、日本鉄鋼協会、日本原子力研究所などが、数年前よりあいついで調査、研究に着手した。とくに日本鉄鋼協会および日本原子力研究所は原子力製鉄システム、主要機器の具体的な基礎研究を開始した。昭和 48 年度には、原子力製鉄が国家プロジェクト (通称大型プロジェクト) の 1 つとして取り上げられ、新設された原子力製鉄技術研究組合を中心に、高温熱交換器、耐熱材その他の熱利用系の主要機器の研究開発が 6 年間の予定で始まった。これとほぼ時期を同じくして、日本原子力研究所においても、原子炉に重点を置いた熱出力 50 MW の多目的高温ガス実験炉の計画が昭和 54 年度未臨界を目標にスタートした。今やわが国の原子力製鉄計画は単なる机上のプランにとどまらず、将来の実現を目ざして大きく第 1 歩を踏み出したと言える。

このような情勢の中で、原子力製鉄用高温熱交換器の

\* 本会共同研究会にて発表  
昭和 49 年 2 月 1 日受付

\*\* 原子力部会熱交換器小委員会・小委員長、日本鋼管(株)

\*\*\* 原子力部会第 4 小委員会・委員長、東京工業大学

基礎研究に先鞭をつけた本研究は有意義な成果をもたらしたと信ずるので、ここにその一端を紹介し、大方の参考に供することにした。

なお研究は日本鉄鋼協会原子力部会内の熱交換器小委員会に参加した企業の共同研究という形で、石川島播磨重工業株式会社横浜技術研究所内に据付けられた実験用装置を用いて実施された。共同研究参加企業は次の 17 社である。

新日本製鉄株式会社	日本鋼管株式会社
川崎製鉄株式会社	住友金属工業株式会社
株式会社神戸製鋼所	日新製鋼株式会社
大同製鋼株式会社	日立金属株式会社
太平洋金属工業株式会社	三菱重工業株式会社
川崎重工業株式会社	三井造船株式会社
日立造船株式会社	住友重機械工業株式会社
富士電機製造株式会社	株式会社日立製作所
石川島播磨重工業株式会社	

## 2. 研究目的

原子力製鉄に使用される高温熱交換器は、一般に 1 次冷却材ヘリウム温度約 1000°C、2 次冷却材ヘリウム(または水蒸気)温度約 900°C という条件下で、熱交換機能および圧力バウンダリとしての機能を果さなければならない。さらにシステムの設計によつては 2 次冷却材中に多量の水素および一酸化炭素を含有する場合があります。その際高温部伝熱管壁を通して、1 次冷却材中に水素が混入する水素透過現象が問題になる。

これらの基礎研究を行なうために、次の項目を研究目的として選定した。

- (1) 熱交換器特性
- (2) 耐熱材料の水素透過特性
- (3) 熱交換器伝熱管のクリープ試験
- (4) チタンスポンジによる水素除去試験

### 3. 装置概要

最大流量 25 kg/hr. (水蒸気)  
 配管径 25A (水蒸気用)  
 8A (水素, 一酸化炭素用)

#### 3.1 装置の主要仕様

装置の主要仕様は次のとおりである.

1次系：流体 ヘリウム  
 最高圧力 13 kg/cm<sup>2</sup>g  
 最高温度 約1000°C  
 最大循環量 20 kg/hr.  
 配管径 25A

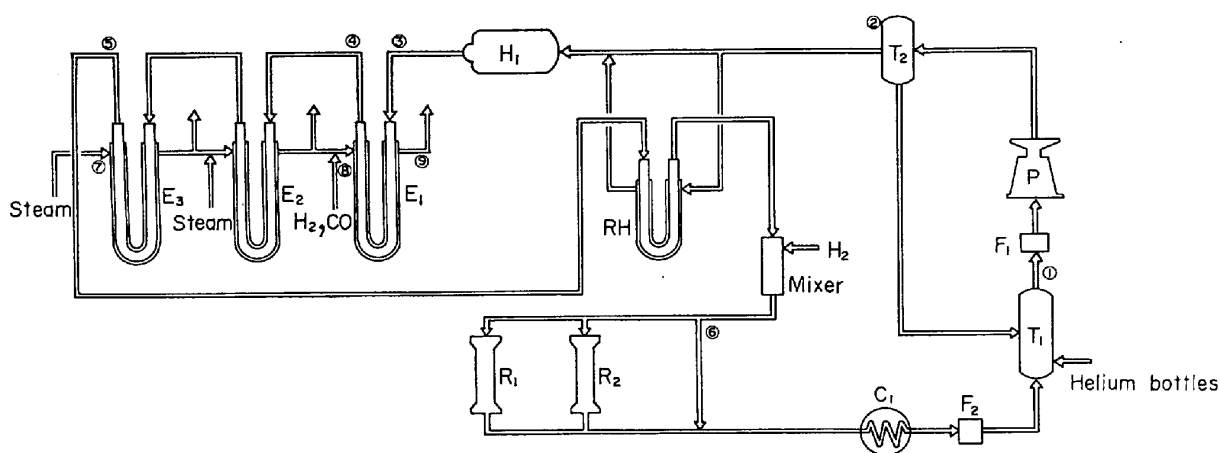
2次系：流体 水蒸気または水素, 一酸化炭素  
 最高圧力 5 kg/cm<sup>2</sup>g

適用法規：高圧ガス取締法（1次系のみ）

#### 3.2 装置の構成および作動 (Fig. 1 参照)

装置はヘリウムを循環される1次系と、このヘリウムと熱交換される水蒸気を流す2次系に大別される。主要構成機器は高温熱交換器（テストセクション）、中温熱交換器、低温熱交換器、水素除去装置、ヘリウム圧縮機、加熱器、ボイラなどで次のように作動される。

1次系：ヘリウムはヘリウムタンク (T<sub>1</sub>) からフィルタ (F<sub>1</sub>) を経て圧縮機 (P) に導かれ、加圧されてサー



(Note) E<sub>1</sub>: High temperature heat exchanger, E<sub>2</sub>: Medium temperature heat exchanger  
 E<sub>3</sub>: Low temperature heat exchanger, H<sub>1</sub>: Heater, T<sub>1</sub>: Helium tank, T<sub>2</sub>: Surge tank  
 P: Helium compressor, R<sub>1</sub>: Hydrogen absorber, R<sub>2</sub>: Auxiliary hydrogen absorber  
 C<sub>1</sub>: Helium cooler, RH: Regenerative heat exchanger, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>: Filter

Classification Item	Heat transfer and creep tests									Hydrogen permeation and				
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	①	②	③	④	⑤
Position	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	①	②	③	④	⑤
Fluid	He	He	He	He	He	—	—	STEAM	STEAM	He	He	He	He	He
Flow rate(kg/hr)	36	20	20	20	20	—	—	25	25	36	20	20	20	20
Temperature (°C)	50	50	1050	900	501	—	—	700	900	50	50	1030	980	440
Pressure(kg/cm <sup>2</sup> a)	10.6	13.1	12.0	12.0	12.0	—	—	2.01	2.00	10.6	13.1	12.0	12.0	12.0

Classification Item	carburization tests				Hydrogen absorption test								
	⑥	⑦	⑧	⑨	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
Position	⑥	⑦	⑧	⑨	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
Fluid	—	STEAM	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> CO	He	He	He	He	He	He	—	—	—
Flow rate(kg/hr)	—	25	0 (enclosed)	0 (enclosed)	26	20	20	20	20	20	—	—	—
Temperature (°C)	—	120	980	1030	50	50	555	515	465	450	—	—	—
Pressure(kg/cm <sup>2</sup> a)	—	2.03	2.0	2.0	10.6	13.1	12.0	12.0	12.0	12.0	—	—	—

Fig. 1. Process flow diagram.

ジタンク ( $T_2$ ) へ送られる。サージタンクを出たヘリウムは再生熱交換器 (RH) の2次側を通り、加熱器出口で約  $1100^{\circ}\text{C}$  に加熱され、高温熱交換器 ( $E_1$ ) へ送られる。これを通過した高温のヘリウムは中温熱交換器 ( $E_2$ )、低温熱交換器 ( $E_3$ ) により約  $600^{\circ}\text{C}$  に冷却され、再生熱交換器の1次側を経て水素除去装置 ( $R_1$  または  $R_2$ ) を通り、さらにヘリウム冷却器 ( $C_1$ ) により約  $50^{\circ}\text{C}$  に冷却されたのち、フィルタ ( $F_2$ ) を通つてヘリウムタンクへもどる。

ヘリウム圧縮機にはダイヤフラム式圧縮機を使用し、加熱器には発熱体にヘリウムガス流を直接接触させる電気加熱方式を採用している。水素除去装置は約  $2900^{\text{L}} \times 90^{\text{I.D.}}$  の寸法を有したタテ型円筒容器で、内部には約  $16 \text{ kg/基}$  のチタンスポンジ (水素吸収体) が充填されている。基数は2基で、そのうちの1基は予備である。

そのほか、ヘリウム供給系、ヘリウムサンプリング系、真空系、過圧保護装置などが付設されている。

2次系：2次系は水蒸気を供給する系と水素、一酸化炭素を供給する系から成る。水蒸気は小型ボイラにより

発生され、スーパーヒータにより過熱されて、熱交換器 ( $E_1, E_2, E_3$ ) に供給される。熱交換器を通過した高温水蒸気は冷却器に導かれて冷却されたのち、コンデンサにより復水され、排出される。そのほか、圧力、流量の制御装置、安全装置、純水装置などが付設されている。

水素および一酸化炭素を用いた実験を行なう場合には、水蒸気ラインは高温熱交換器の手前で切断、閉塞される。その代わり水素、一酸化炭素供給系が高温熱交換器2次側に接続される。同様に、冷却器へ向う水蒸気流出ラインに代わつて水素、一酸化炭素排出ラインが接続される。

#### 4. 研究経過

前述のように、研究は4項目に分けられる。このうち(1)、(2)および(3)は高温熱交換器を、(4)は水素除去装置を用いて行なわれた。高温熱交換器は同寸法のもの5基準備され、実験ごとに交換使用された (Fig. 2 および Table 1 参照)。

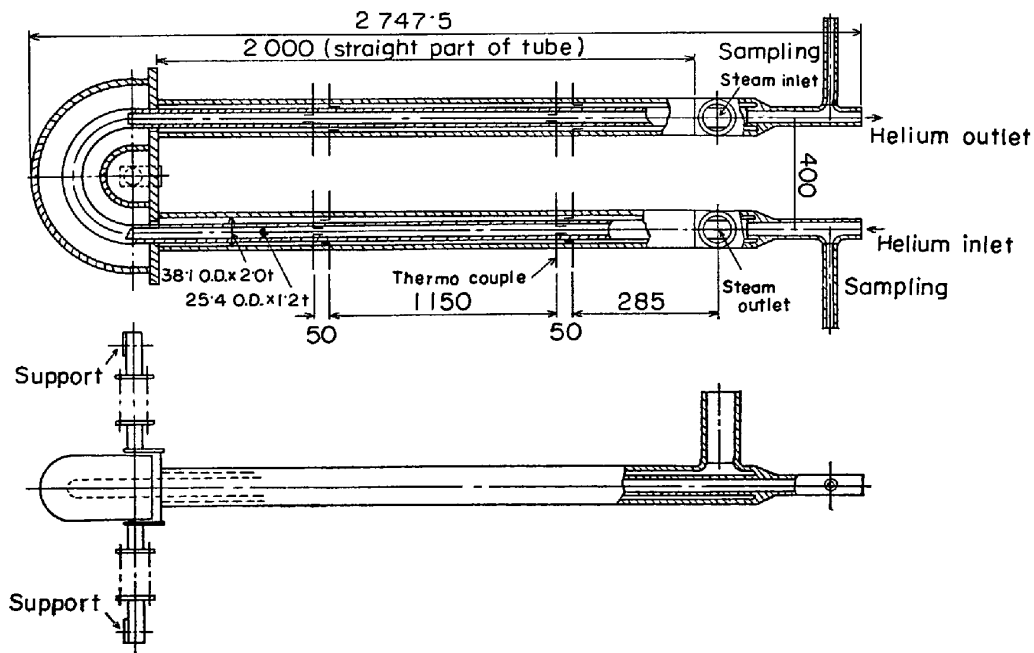


Fig. 2. High temperature heat exchanger.

Table 1. Heat exchangers.

Heat exchanger	Symbol	Item	Materials	Experimental tests and uses
High-temperature heat exchangers		$E_{1-1}$	INCOLOY-800	Heat transfer tests
		$E_{1-2}$	"	Creep test of INCOLOY-800
		$E_{1-3}$	INCONEL-600	Creep test of INCONEL-600
		$E_{1-4}$	INCOLOY-800	Hydrogen permeation test of INCOLOY-800
		$E_{1-5}$	INCONEL-600	Hydrogen permeation test of INCONEL-600

設計開始より成果報告書完了までの概略スケジュールは次のとおりであった。

昭和 46 年 4 月～昭和 47 年 3 月 装置設計製作および据付  
 昭和 47 年 4 月～昭和 47 年 6 月 試運転  
 昭和 47 年 7 月 伝熱実験  
 昭和 47 年 9 月～昭和 47 年 11 月 水素透過実験  
 昭和 48 年 2 月～昭和 48 年 4 月 クリーブ実験  
 昭和 48 年 6 月～昭和 48 年 7 月 水素除去実験  
 昭和 48 年 10 月 研究成果報告書提出

なおこの全期間を通じ、22回におよぶ熱交換器小委員会および同ワーキンググループを開催し、研究過程に検討を加えて、よりよい成果が得られるよう万全を期した。以下順次各研究成果の概要を述べる。

### 5. 熱交換器特性

#### 5.1 実験の目的

熱交換実験は原子力を利用した直接製鉄用高温熱交換器の伝熱特性に関する設計資料をえるとともに、高温化に伴う問題点を探るために行なわれたものである。実験用熱交換器としては、たて置U字形二重管式 (Fig. 2) を採用し、1次側流体 (内側管) としてヘリウム、2次側流体 (環状部) として水蒸気を使用して実験を行なった。実験条件は次のとおりである。

ヘリウム流量 : 10~27 kg/hr.  
 水蒸気流量 : 11~30 kg/hr.  
 ヘリウム入口温度 : 750~950°C  
 水蒸気出口温度 : 680~890°C

熱交換器の設計仕様は Table 2 に示すごとくである。また、熱交換器の断熱にはアルミナ-シリカ系の断熱材であるカオウールが使用され、約 150 mm 厚さの断熱が施されている。以下に実験結果の概要を説明する。

#### 5.2 熱伝達特性

本実験結果のうち最も興味ある現象の1つは、熱交換器半径方向の温度分布である。代表的な例を Fig. 3 に示す。図からわかるように、外側管の壁の温度が水蒸気の温度より高くなつており、通常の場合とは逆の傾向を示している。すなわち、本熱交換器においては外側管からも水蒸気に熱が伝達されていることになり、(1)ヘリウム→内側管→水蒸気という隔壁形熱交換器における通常の伝熱径路のほかに、(2)ヘリウム→内側管→外側管→水蒸気という径路が存在することを示している。(2)の径路のうち、内側管→外側管の熱伝達は、固体間輻射によつて行なわれるもので、比較的低温の領域では期待することはできない。本実験の場合、外側管が一種の熱伝達促進の役割を果たしているものと解釈できる。比較的低温で固体間輻射を考慮しない場合、熱交換器伝熱面を通しての熱通過率は(1)式で定義される。

Table 2. Specification.

Type		U-shape Double tube	
		Inner tube	Outer tube
Fluid		He	Steam
Pressure [kg/cm <sup>2</sup> abs]		10.6	2.0
Temperature [°C]		1 050/900	696/882*
Flow rate [ kg/hr. ]		20	25
Heat transfer coefficient [kcal/m <sup>2</sup> hr.°C]		292/281	127/133
Over-all heat transfer coefficient [ " ]		86.5	
Dimension	Outer dia. [ mm ]	25.4	38.1
	Thickness [ mm ]	1.2	2.0
	Length [ mm ]	4, 827	
	Heat transfer area [ m <sup>2</sup> ]	0.348	
Material		Incoloy 800	

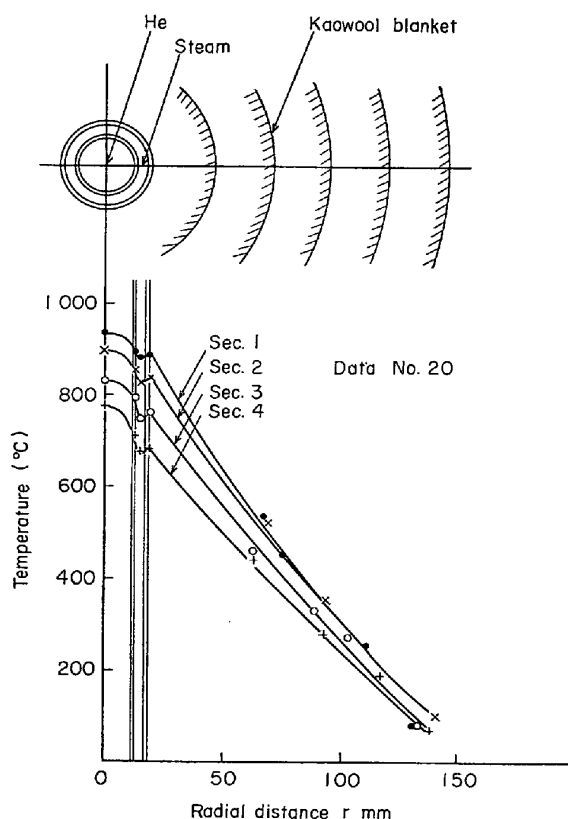


Fig. 3. Radial temperature distribution.

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_{ii}} + \frac{r_{io} - r_{ii}}{\lambda_m} \frac{A_{ii}}{A_1} + \frac{1}{h_{io}} \frac{A_{ii}}{A_{io}}} \dots\dots (1)$$

$$Q = UA_{ii} \Delta T \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 $h$ 、 $r$ 、 $A$ 、 $\lambda$ はそれぞれ熱伝達率、半径、伝

熱面積および内側管の熱伝導率を表わし、また、添字 ii, o, l, m はそれぞれ内側管の内表面, 外表面, 対数平均および相加平均の値を表わす。熱伝達率の算出には (3), (4) 式を用い、(1) 式から計算される値  $U_{cal}$  を横軸にとり、実測値を使つて (2) 式から求められた値を縦軸にとつて熱通過率を比較すると Fig. 4 のようになり、計算値に

$$Nu_{ii} = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4} (T_{w_{ii}}/T_b)^{-0.185} \dots\dots (3)$$

$$Nu_{io} = 0.0217 Re^{0.8} Pr^{0.4} (T_{w_{io}}/T_E)^{-0.2} \dots\dots (4)$$

比べて実験値が 20~40% 高い値となつてゐる。ここで熱通過率の計算に使用した (3), (4) 式の妥当性について検討する。円管内乱流熱伝達に関しては、古くから多くの研究がなされており、ヘリウム側の熱伝達率として (3) 式を使用することは十分可能である<sup>1)</sup>。環状部における熱伝達に関しては、外側管内表面に対しては円管内乱流に対する整理式が適用され、内側管外表面に対しては、円管内乱流の式に半径比による補正を加える必要がある<sup>2)</sup>。しかし、本実験の範囲 (半径比: 1.34) では、半径比による影響はほとんどないものと考えてさしつかえない。そこで、外側管内表面、内側管外表面における熱伝達率の値が同じであると仮定し、(5), (6) 式を用いて実験値を整理すると Fig. 5 のようになる。図には (3), (4)

$$h = \frac{Q}{A_{io}(t_{w_{io}} - t_{st}) + A_{oi}(t_{w_{oi}} - t_{st})} \dots\dots (5)$$

$$Nu_u = \frac{2h(r_{oi} - r_{ii})}{\lambda} \dots\dots (6)$$

式のほか、実験条件の類似した他の実験結果<sup>3)</sup>も併記しあり、本実験結果とよい一致を示している。これにより

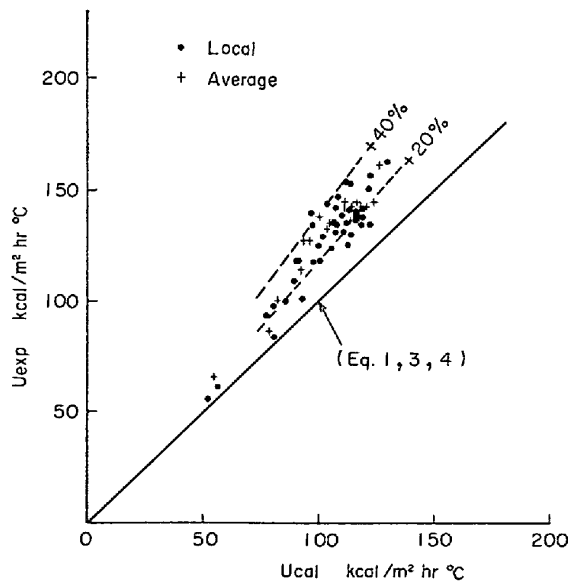


Fig. 4. Comparison between experimental and calculated over-all heat transfer coefficient.

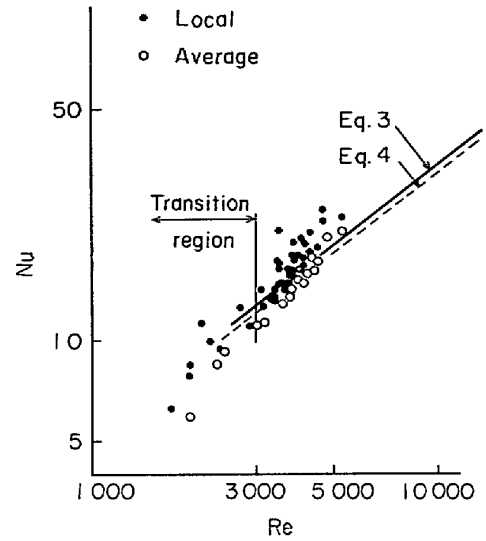


Fig. 5. Correlation of outer surface Nusselt number of the inner tube and Reynolds Number.

熱伝達率としては従来の式から求められた値を用いてよく、Fig. 4に見られる熱通過率の増加 (20~40%) は熱伝達特性が向上したものと考えてよい。輻射による熱伝達特性向上に対する効果は、内側管温度、外側管温度、水蒸気温度および外側管内表面熱伝達率によつて異なり、各因子の影響についてはさらに検討を加えられなくてはならない。

5.3 断熱特性

本実験における熱損失と熱交換器外管温度との関係を Fig. 6 に示す。横軸は熱交換器外管温度、縦軸は単位面積当たりの損失熱量である。図中の破線は、断熱材の熱伝導率 (温度の関数) を用い、1次元熱伝導を仮定した計算値を表わしている。熱交換器の低温部では、計算値と実験値はかなりよい一致を示しているが、高温部では差が広がる傾向が見られる。断熱構造においては高温域

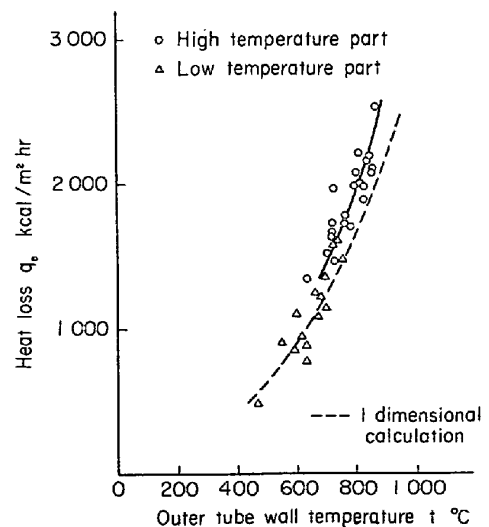


Fig. 6. Heat loss vs. outer tube wall temperature.

あるいは高温差のある場合、断熱材中に自然対流が発生し、1次元性が失われると言われている。今後、断熱材中の自然対流および輻射を考慮した断熱特性あるいは熱損失推定法に関する研究が必要であろう。

6. 耐熱材料の水素透過特性

6.1 実験目的

原子力製鉄用高温熱交換器として、耐熱金属製の隔壁型熱交換器を使用する場合、金属壁の温度が高いために還元ガス中の水素が金属壁を拡散透過し、ヘリウム側に移行する。その量は原子炉の安全上から実用上無視できない。このために高温における耐熱金属の水素透過特性について実用にできるだけ近い条件で、材質、水素圧力、隔壁温度、ヘリウム流速、還元ガス混合比などの影響による水素透過特性を実験的に調査した。

6.2 実験方法

実験は伝熱実験に用いた装置をそのまま利用して行なった。供試熱交換器(E<sub>1-4</sub>: Incoloy 800, E<sub>1-5</sub>: Inconel 600) 2重管の外側流路に水素または還元ガス(水素と一酸化炭素の混合ガス)を導入し、内管壁を透過した水素量を熱交換器入口、出口部のヘリウムガス側に設けられたサンプリング配管によつてガスクロマトグラフに導き測定した。壁温の測定は内管の外表面に取りつけたシーチ熱電対によつて行なった。ヘリウム系ループ内の不純物の量は、水分 1 ppm 以下、酸素 1 ppm 以下、窒素 5 ppm 以下におさえた。

6.3 実験結果と考察

(1) 水素透過について

Fig. 7 は水素圧力の水素透過に及ぼす影響を示したもので、ヘリウム流量、圧力および金属管壁温度を一定に

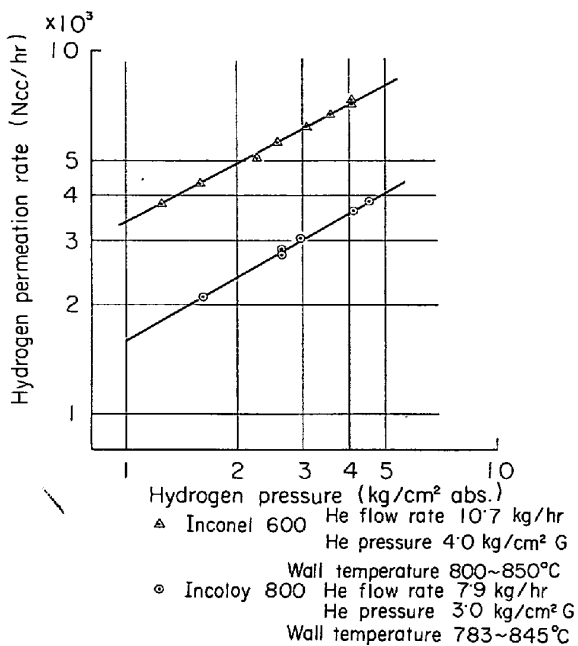


Fig. 7. Hydrogen permeation rate vs Hydrogen of pressure.

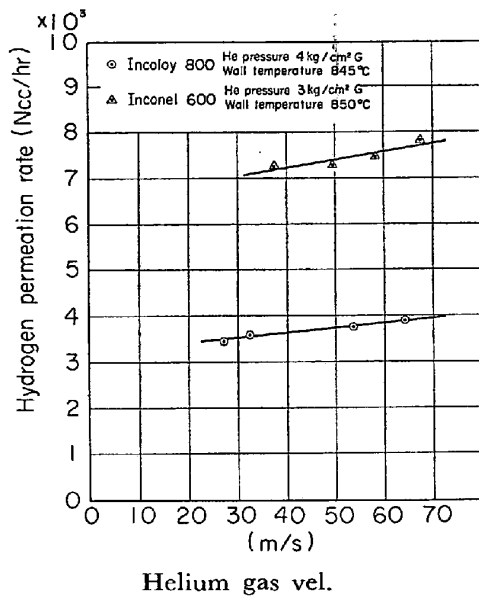


Fig. 8. Effect of helium gas velocity on hydrogen permeation rate.

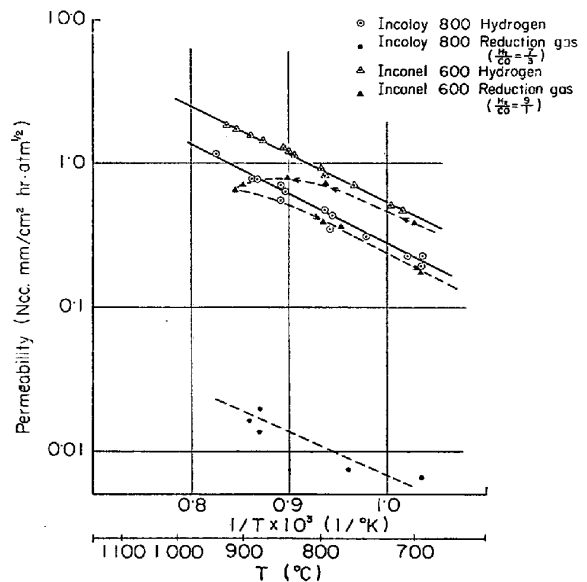


Fig. 9. Permeability of hydrogen through Incoloy 800 and Inconel 600 vs the reciprocal of the absolute temperature.

保ちながら水素圧力を約 1.5~4.0 kg/cm<sup>2</sup>abs の範囲で変化させたときの水素透過量を示したもので、得られた直線の勾配から Sieverts の法則がほぼ成立していることがうかがわれる。

Fig. 8 はヘリウム圧力、水素圧力、および管壁温度をほぼ一定に保持しながらヘリウム流量を変えた場合の水素透過量の変化を調べたものである。ヘリウム流速が倍になると透過水素量は 7~9% 増加している。これはヘリウムの流速の変化に対応して透過水素のヘリウム中への拡散抵抗が変化するためと考えられる。

Fig. 9 は水素および還元ガスの水素透過度\* におよぼす壁温の影響を示したもので、実線は水素の場合、点線

は還元ガスの場合である。E<sub>1-4</sub> 熱交換器による還元ガス（水素と一酸化炭素混合割合約 7:3）を用いた透過実験では実験開始から約 53 hr で、熱交換器還元ガス流路に炭素の析出が生じ流路の閉塞を起こした。測定値はばらつきが大きく十分な結果を得るにはいたらなかったが、還元ガスを用いた場合の効果ははつきり表われている。管壁温度 900°C 付近での水素透過度は純水素を用いた場合の約 1/80 に低下している。この原因としては表面酸化および浸炭の影響が考えられる。E<sub>1-5</sub> 熱交換器の透過特性は熱交換器に比較して計測値のばらつきが少なく、水素透過度は大きい。これらの事実から水素溶解度の大きい Ni を多量に含む耐熱合金は水素透過度も高くなる傾向を持つことが推定される。E<sub>1-5</sub> 熱交換器の混合ガスによる水素透過実験は炭素の析出が起りにくい条件として、水素と一酸化炭素の混合割合をほぼ 9:1 に選んで行なった。矢印は計測順序（時間経過）を示している、混合ガスを導入した最初の間は壁温の上昇にともなつて純水素に近い値を示すが、次第に水素の場合

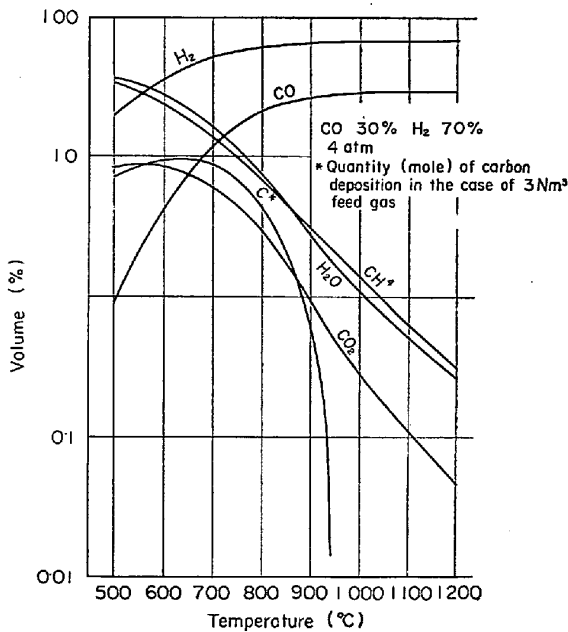


Fig. 10. Chemical equilibrium composition of reduction gas.

に比較して透過度が減少した。これは表面酸化などの影響と考えられる。E<sub>1-4</sub> 熱交換器の炭素析出の状況は Photo. 1 に示す。

(2) 炭素の析出について

還元ガスによる水素透過実験における炭素析出の問題は還元ガス加熱の上で重大な問題になる。そこで、H<sub>2</sub>+CO 系混合ガスから生成すると予想される CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> などの間の関係式を用いて化学平衡計算を行ない水素と一酸化炭素の混合割合が 7:3 の場合を Fig. 10 に、9:1 の場合を Fig. 11 に示した。Fig. 10 では炭素の析出が 650°C 付近で最大値を示しており、炭素の析出分布状態と管壁温度との間には対応のあることが確かめられた。Fig. 11 は E<sub>1-5</sub> 熱交換器の混合ガスに関する実験条件に合わせた平衡組成をグラフに示したもので、熱交換器の還元ガス出口部でガス分析を行なった結果を合わ

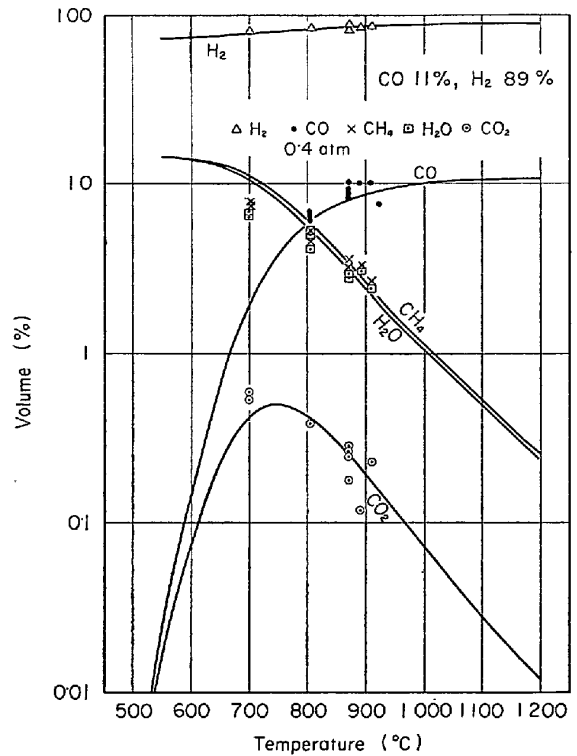


Fig. 11. Comparison of equilibrium and empirical chemical composition of reduction gas.

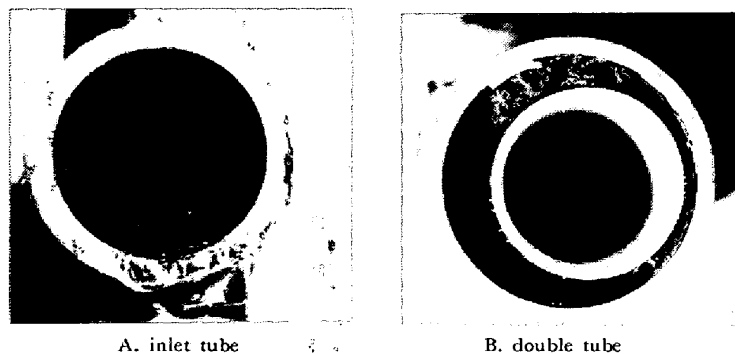


Photo. 1. Carbon deposition of reduction gas channel.

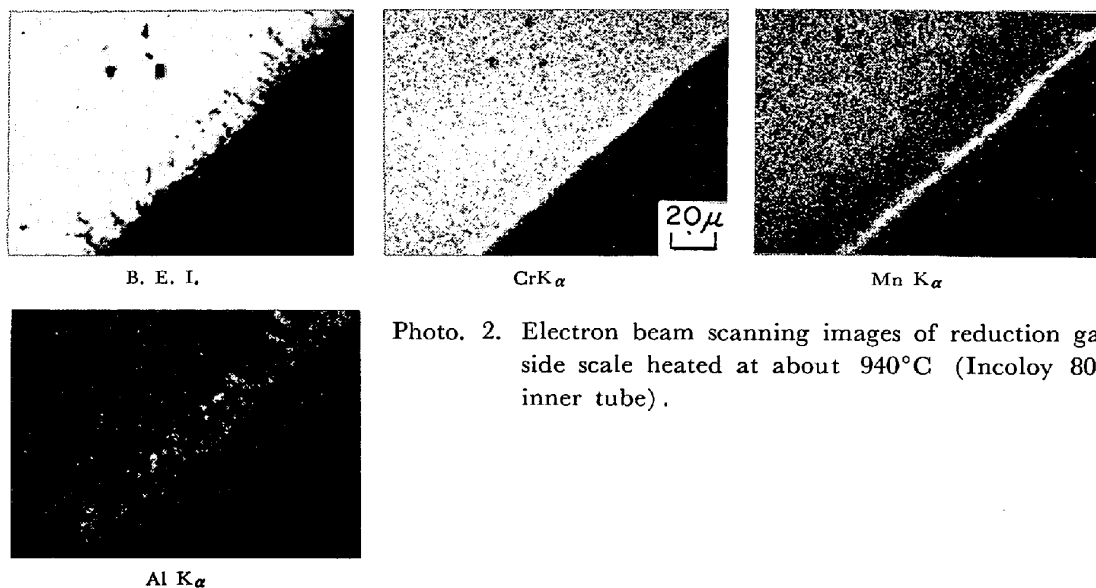


Photo. 2. Electron beam scanning images of reduction gas side scale heated at about 940°C (Incoloy 800 inner tube).

せて記入した。分析値は計算値と非常によい一致を示している。

(3) 高温酸化および浸炭について

E<sub>1-4</sub> 熱交換器, E<sub>1-5</sub> 熱交換器とも内管の酸化スケールはおもに Cr, Mn からなっており Al は粒界に酸化物として存在する。両合金とも酸化スケールは還元ガス側よりヘリウムガス側が厚く、また粒界酸化も著しい。Incoloy 800 (E<sub>1-4</sub>) の還元ガス側の酸化スケール中の Cr, Mn, Al の分布を Photo. 2 に示す。

つぎに E<sub>1-4</sub>, E<sub>1-5</sub> 熱交換器の内管高温部 (還元ガス出口より 120 mm 下の部分で最高加熱温度約 950°C), 内管低温部 (混合ガス入口より 120 mm 下の部分で最高加熱温度約 900°C) の炭素分析を行ない還元ガスによる浸炭の有無を調べた。その結果を Table 3 に示す。Incoloy 800, Inconel 600 とともに混合ガスによつて浸炭されているが、Incoloy 600 はヘリウムガス側では脱炭さ

れている。なお、Incoloy 800 の高温部ヘリウムガス側の炭素量は未使用材より増加しているが、これは分析試料の採取個所が肉厚の 2/3 にわたっており若干浸炭された部分を含んでいたためと思われる。

6.4 今後の問題

以上の調査・研究の結果から、今後の問題として(1)壁温分布がある場合の水素透過量の算定, (2)実用ガス雰囲気での長時間実験, (3)加工部の水素透過特性, (4)実機条件での炭素の析出, (5)耐水素透過対策, などの項目を十分調査・検討し, 原子力製鉄用高温熱交換器設計のための資料の蓄積を行なう必要がある。

\* 金属管を透過する水素量 Q

$$Q = \frac{2\pi hZ}{\left(\ln \frac{a}{b}\right)} (P_1^{1/2} - P_2^{1/2}) \quad (\text{N cm}^3/\text{hr})$$

h : 管の長さ (cm), a : 管外径 (mm), b : 管内径 (mm), P<sub>2</sub>·P<sub>1</sub> : 管内外の水素分圧 (atm), Z : 透過度 (Ncc·mm/cm<sup>2</sup>·h·atm<sup>1/2</sup>)

Table 3. Carbon content of inner tube at near surface.

Heat exchanger	Position		C %
E <sub>1-4</sub> (Incoloy 800) H <sub>2</sub> /CO=7/3	High temperature part	Reduction gas side*(0.5mm)	0.11
		He gas side (0.88 mm)	0.068
	Lower temperature part	Reduction gas side (0.6mm)	0.081
		He gas side (0.6 mm)	0.058
E <sub>1-5</sub> (Inconel 600) H <sub>2</sub> /CO=9/1	Higher temperature part	Reduction gas side (0.6 mm)	0.24
		He gas side (0.6 mm)	0.024
	Lower temperature part	Reduction gas side (0.6 mm)	0.048
		He gas side (0.6 mm)	0.017

\* ( ) thick for chemical analysis from inner tube surface.

7. 熱交換器伝熱管のクリープ試験

7.1 運転条件

クリープ試験用の E1-2, E1-3 熱交換器の外管はそれぞれ Incoloy 800, Inconel 600 であり, 内管は Incoloy 800 と Inconel 600 から合成されている。内管は, 全長約 5m で Fig. 12 に示す長さ 150 mm の内管管壁温度測定用熱電対取付管を除き, E1-2, E1-3 は, それぞれ Incoloy 800, Inconel 600 であり, 熱電対取付管は, それぞれ Inconel 600, Incoloy 800 である。

両熱交換器も, 内管側にヘリウム, 内外管の環状部に水蒸気が循環し, それぞれの圧力は, 12±0.4 kg/cm<sup>2</sup>G 2±0.3 kg/cm<sup>2</sup>G である。ヘリウムは, 6 ナインを使用し, 運転中 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> の分析を行なつたが, それぞれ 1, 1, 3 Vpm 以下である。CO などは分析しな



つた。

ヘリウム、水蒸気のガス温度は、ヘリウム入口ガスの温度測定点から約 1 200 mm 下の内管管壁温度が、1 000°C になるように調節した。ガス温度の実測値は次のごとくである。

	E1-2	E1-3
ヘリウム入口(°C)	1 075	1 100
水蒸気出口(°C)	1 015	1 030
ヘリウム出口(°C)	880	885
水蒸気入口(°C)	—	700

内管のフープストレスは、外径公式で算出すると約 1 kg/mm<sup>2</sup> である。

E1-2, E1-3 両試験とも、内管管壁温度が 1 000°C に達してからそれぞれ 67, 22 hr 後に内管が噴破した。噴破後 400°C に冷却するまでヘリウムを流し、その後は窒素に切り換え冷却した。

7.2 試験結果

7.2.1 噴破

試験に使用した Incoloy 800, Inconel 600 は、冷間仕上継目無管で、熱処理温度はそれぞれ 1 120, 1 030°C である。化学成分を Table 4 に示す。

E1-2, E1-3 試験の噴破位置はヘリウム入口ガス測温点からそれぞれ約 1 300, 130 mm 下でこの部分の管壁温度は、それぞれ 1 000°C, 1 030~1 010°C と推定される。いずれの噴破も Inconel 600 の母材で発生し、噴破口は、Photo. 3 に示すごとく約 45~60 mm の縦割れで、周方向ひずみは数 % で粒界破壊を示している。閉圧によるクリープ破壊と思われる。噴破部分の炭素量は E1-2, E1-3 両試験でそれぞれ 0.02, 0.003% であり新管の炭素量に比べ著しく低下している。噴破時間は、大気中における推定寿命の 1/10 以下と短い。ヘリウ

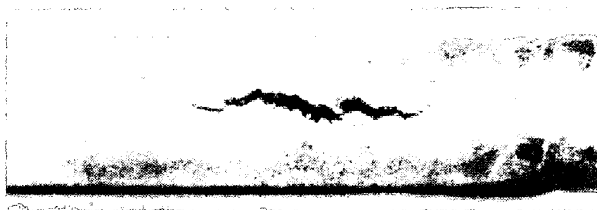


Photo. 3. Section of the heat exchange tube in the E1-3 showing the location of failure. Original outside diameter is 25.4 mm and wall thickness is 1.2 mm.

ム側から進行した著しい脱炭による強度低下のためと推定される。

7.2.2 脱炭

E1-3 運転後の内管 (Inconel 600) についての炭素分析結果を Fig. 12 に示す。内外殻と示されていない部分の分析試料は管の全厚さから採取した。脱炭は温度が高いほど、また内外殻に分けて分析した結果からヘリウム側から進行していることがわかる。

E1-2, E1-3 の Incoloy 800 について、Inconel 600 の場合と同じ要領で調べた結果では、脱炭は認められなかった。両材の相異の原因は明らかではない。

7.2.3 周方向ひずみ

E1-2, E1-3 の内管について、運転前後の外径変化から求めた周方向ひずみを Fig. 13 に示す。E1-2 の Inconel 800, E1-3 の Inconel 600 は、温度の高い部分ほど大きいひずみを示しているが、両者の比較では、脱炭の著しい Inconel 600 のひずみは Incoloy 800 より大きいことがわかる。1 000°C における Inconel 600 の

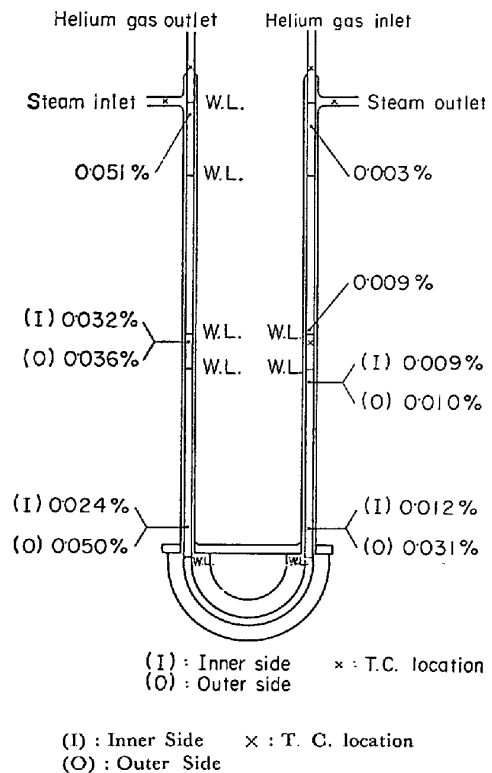


Fig. 12. Carbon content of the heat exchange tube after creep tests (E1-3)

Table 4. Chemical composition of the heat exchange tube (w%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	Ti	Fe
Incoloy 800	0.058	0.28	1.36	0.010	0.007	32.40	21.05	0.06	0.35	0.39	Bal
Inconel 600	0.06	0.31	0.37	0.003	0.005	75.40	15.75	0.01	*	*	7.67

(Vendor analysis)

\* undetermined

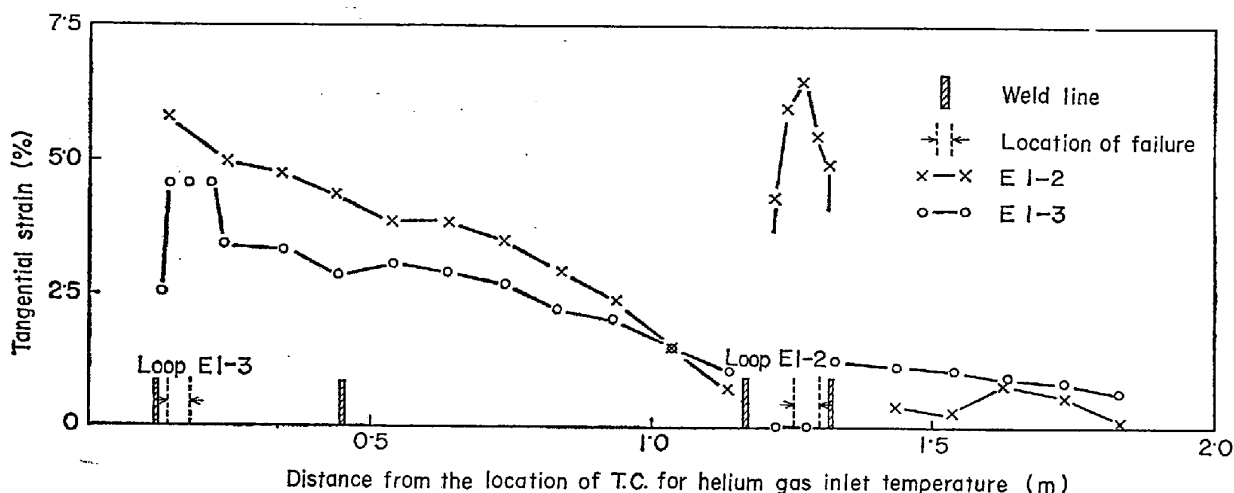


Fig. 13. Variation of the tangential strain of the heat exchanger tube with positions.

ひずみは 22 hr で 1%, 67 hr で数 % 程度であり, Incoloy 800 では 22 hr で ~0%, 67 hr で 0.5% 程度である。Incoloy 800 は, 周方向ひずみの程度から大気中の場合と大差のない強度を示していたと推定される。

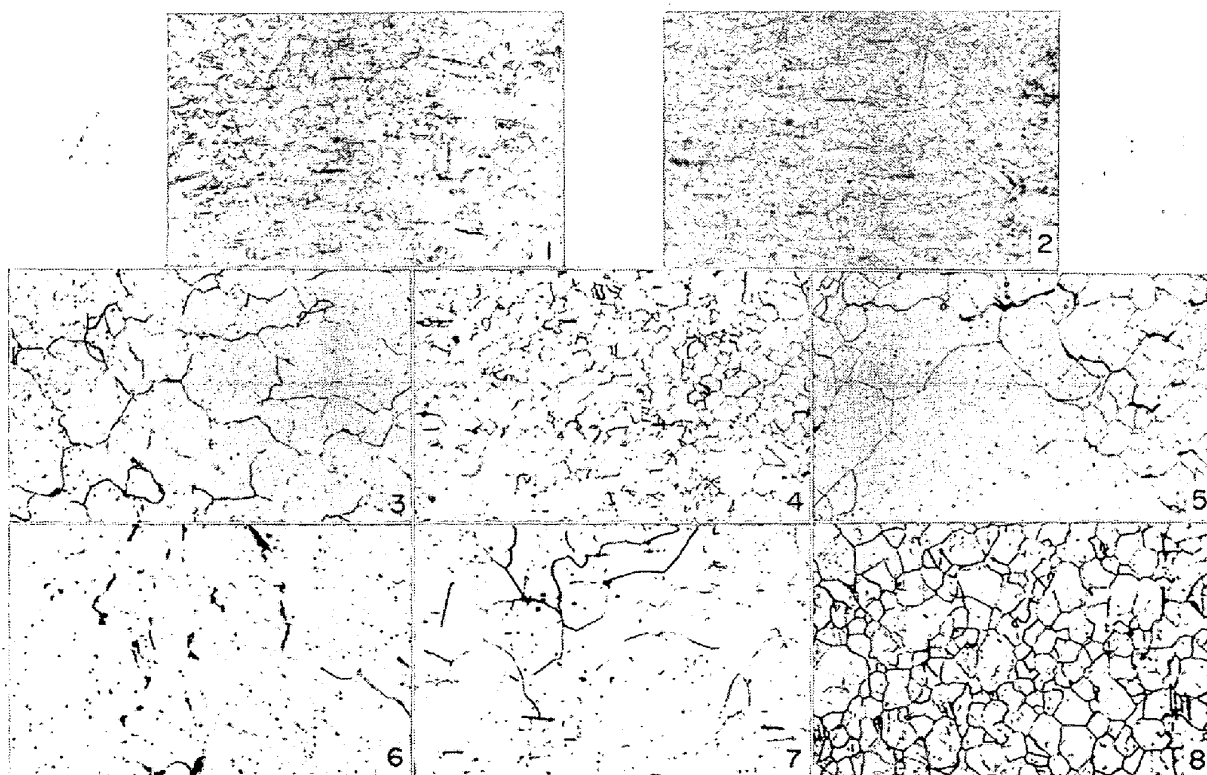
7-2-4 機械的性質

E1-2, E1-3 両試験の内管について調査した。

Incoloy 800 の新管のビッカース硬さは, 156 であり, E1-2 では, ヘリウム入口ガス測温点から 2m の部までが軟化し, 軟化の程度は温度が高いほど著しく高温部

で 110 である。Inconel 600 の新管の硬さは 160 であり, E1-3 では, ヘリウムガス出口近傍を除き全般的に軟化し, 高温部など軟化が著しい。E1-2, E1-3 の噴破部 (Inconel 600) の硬さは, とともに 100 程度である。

インストロン試験機による引張試験結果では, Incoloy 800, Inconel 600 の新管の引張強さ, 耐力, 伸びはほぼ同じでおおよそ 60 kg/mm<sup>2</sup>, 25~30 kg/mm<sup>2</sup>, 45% である。管壁温度が 900°C 以下と推定される低温部は両材とも新管と同じ値を示すが, 1000°C 以上の高温



1, 2: before test 3, 4, 5: 125, 1190, 1320mm apart from the location of T. C. for helium gas inlet temperature E1-2 4, 5, 6: the same as the above sampled from the loop E1-3 (1, 3, 4, 8: Incoloy 800 2, 5, 6, 7: Inconel 600)

Photo. 4. Microstructural changes of the heat exchanger tube during creep tests (100×0.5).

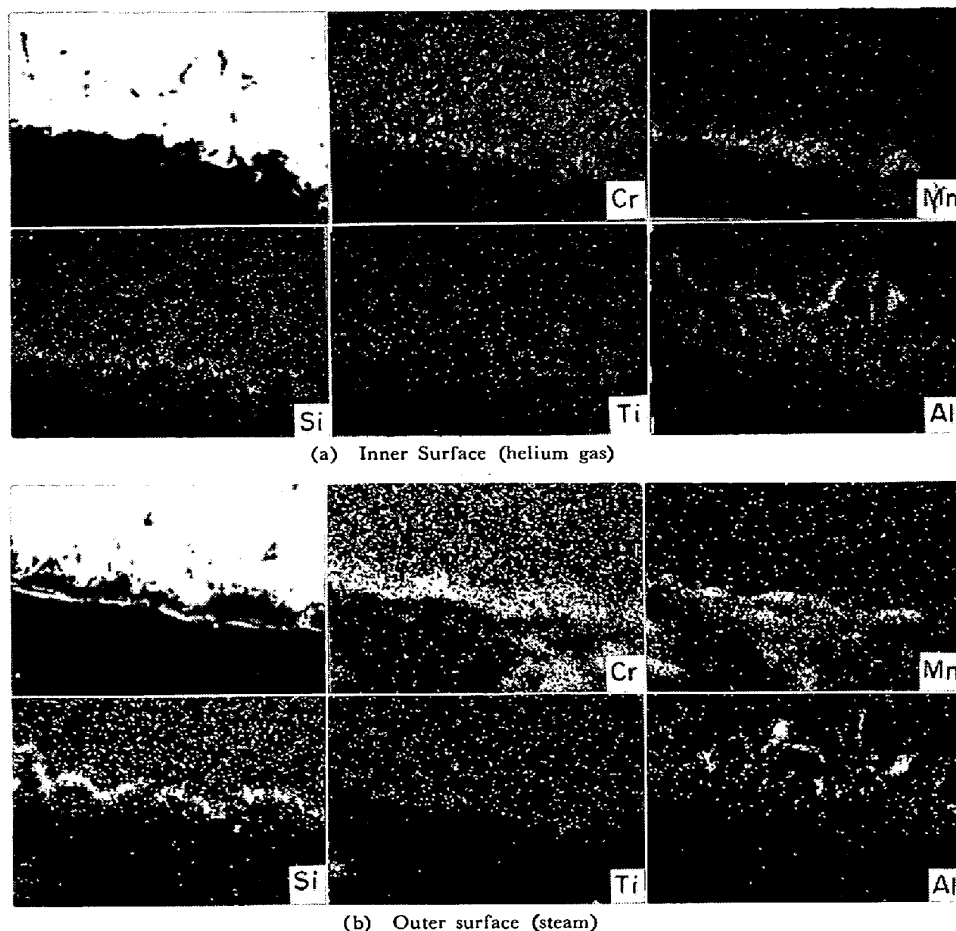


Photo. 5. Electron-beam scanning images of oxides in the Incoloy 800 tube heated at about 1000°C.

部は、脱炭のない Incoloy 800, 脱炭した Inconel 600 (0.003%) とも引張強さ, 耐力はそれぞれ 10.5 kg/mm<sup>2</sup> 程度低下し伸びの低下はわずかである。

Inconel 600, Incoloy 800 の 1000°C, 1 kg/mm<sup>2</sup> の大気中クリープ試験では, 160 hr 後肉眼で観察されるような割れは認められないが (クリープ破断時間は約 1000 hr と推定される) E1-3 で 0.025~0.05, 0.01~0.03% C に脱炭した Inconel 600 では, それぞれ 67~134, 88 hr 以内で割れが認められる。

#### 7.2.5 顕微鏡組織

内管の運転前後の顕微鏡組織を Photo. 4 に示す。Incoloy 800, Inconel 600の結晶粒は, 1000°C 以上の部分で粗大化が著しい。混粒組織は, 1000°C で 0.02% C に脱炭した Inconel 600 (噴破口) と冷間加工をうけ 900~1000°C に加熱された両Uベンド管で認められるが, 前者の場合が顕著で, 粒度番号で -2 から 4 の結晶粒が混存している。

#### 7.2.6 酸化

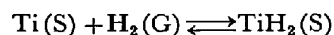
E1-2 熱交換器の内管, Incoloy 800 (ヘリウム入口ガス測温点より 1190mm) の酸化物中の元素分析を EPMA で調査した結果の一部を Photo. 5 に示す。ヘリウム側

管内の酸化物は, 水蒸気側管外より厚く, Cr, Mn リッチである。Si は酸化物と母相の間に, Al は粒界に偏析している。E1-3 熱交換器の同一箇所 Inconel 600 の酸化物は, Incoloy 800 とくらべ, 厚さが薄く, 元素の偏析が少ない。

## 8. チタンスポンジによる水素除去性能

### 8.1 実験目的

原子力製鉄用高温ガス炉では水素を含有する利用系還元ガス側から水素ガスが一次系に拡散透過してくる。このため, 一次冷却材であるヘリウム中の水素除去が重要な研究課題の一つになっている。数種の水素除去法の中からチタンスポンジ法を選択し, 水素除去性能試験を実施した。金属チタンは水素吸収容量が大きく, かつ容易に水素化物を生成する。Ti-H<sub>2</sub> 系では低温, 高水素分圧ほど次式の平衡は右方へ移行し, 逆の条件では左方へ移行する。本法はこの性質を利用してヘリウム中の水素除去およびチタンの再生を行なおうとするものである。



実験は水素吸収実験, 再生実験に大別される。

8.2 実験方法

水素吸収実験では水素除去装置に入っているヘリウム中の水素濃度を制御し、水素吸収温度とガス流速を所定の値に設定し、あらかじめ活性化処理を施したチタンスポンジに水素を吸収させる。水素除去装置の入口、中間および出口の3箇所からサンプリングし、ガスクロマトグラフにより水素濃度を計測した。チタンスポンジの再生は真空加熱法を採用し、850°Cで真空引きを行ない水素化チタンの分解を行なつた。

8.3 実験条件

水素除去装置内径	90 mm
チタンスポンジの純度	>99.6%
チタンスポンジの粒径	2.0~5.0 mm
充填密度	1 450 kg/m <sup>3</sup>
ヘリウム圧力	9.0 kg/cm <sup>2</sup> ・G

上記以外の諸数値を Table 5 に示す。

Table 5. Condition at the hydrogen absorption test.

Test No	Temp. °C	He flow rate kg/hr	H <sub>2</sub> conc. vpm	Bed height m
1	435	15.3	1 030	1.00
2	451	9.1	1 000	1.00
3	449	15.3	2 000	0.75

8.4 破過曲線の推算法

被吸収ガスが比較的希薄な場合、HOOGEN と WATSON<sup>4)</sup> によつて解法が示されているので、その方法により推算した。

物質収支式は(7)式のごとく表わせる。

$$G y d\tau = G \left[ y + \left( \frac{\partial y}{\partial Z} \right) dZ \right] d\tau + \rho_B dZ \left( \frac{\partial w}{\partial \tau} \right) dZ + \rho_G E_0 \left( \frac{\partial y}{\partial \tau} \right) d\tau dZ \dots \dots \dots (7)$$

ただし、E<sub>0</sub>は空隙率、Gは流体の質量速度(kg/m<sup>2</sup>hr)。

wは固相内水素濃度(kg/kg)、Zは層高(m)、ρ<sub>B</sub>は充填密度(kg/m<sup>3</sup>)、ρ<sub>G</sub>は気相密度(kg/m<sup>3</sup>)、τは時間(hr)である。

Ti-H<sub>2</sub>系における平衡関係が直線関係にあり、かつ境膜の物質移動が律速と仮定すれば最終的に(8)式を得る。

$$\frac{y - y_0^*}{y - y_0} = 1 - e^{-b\tau} \int_0^{az} e^{az} J_0(2i\sqrt{b\tau aZ}) d(aZ) \dots (8)$$

ただし、iは√-1、J<sub>0</sub>は第1種ベッセル関数、yは気相内水素濃度(kg/kg)、y<sub>0</sub>は入口ガス中の水素濃度(kg/kg)、y<sub>0</sub><sup>\*</sup>はτ=0での固相内水素に対する気相内平衡水素濃度(kg/kg)である。(8)式はHOAGENなどによつて図式化されている。

8.5 実験結果および考察

Fig. 14に水素吸収実験における代表的破過曲線を示した。Fig. 14には実験値とともに基礎実験結果に基づいて計算された破過開始時間と飽和時間の推定値を計算1として示し、また律速段階が境膜物質移動にあると仮定して算出した破過曲線を計算2および計算3として示した。計算2では粒径を3.14mmとし、計算3では1.74mmとした。ただし、平衡値は破過曲線の積分によつて得られた飽和吸収容量を使用した。Fig. 15に固相内水素濃度と水素の平衡圧との関係を示す。Fig. 15はR. M. HAGG<sup>5)</sup>らの静的実験値とともに基礎実験および本ヘリウムループによる動の実験結果から得られた値をプロットした。チタンスポンジの水素吸収容量は文献値に近い値を示し、また破過曲線は境膜物質移動速度律速と仮定して推算出来ることを暗示しておりチタンスポンジによる水素除去装置の設計および運転基準の推算が可能と思われる。チタンスポンジの再生は850°Cで行ない真空度を0.22 torrまで上げるのに約10日間を費した。チタン中の水素濃度は2.90% (再生前) から0.04%に低下し再生率は約99%であつた。

チタンスポンジによる水素除去法は基礎実験および本

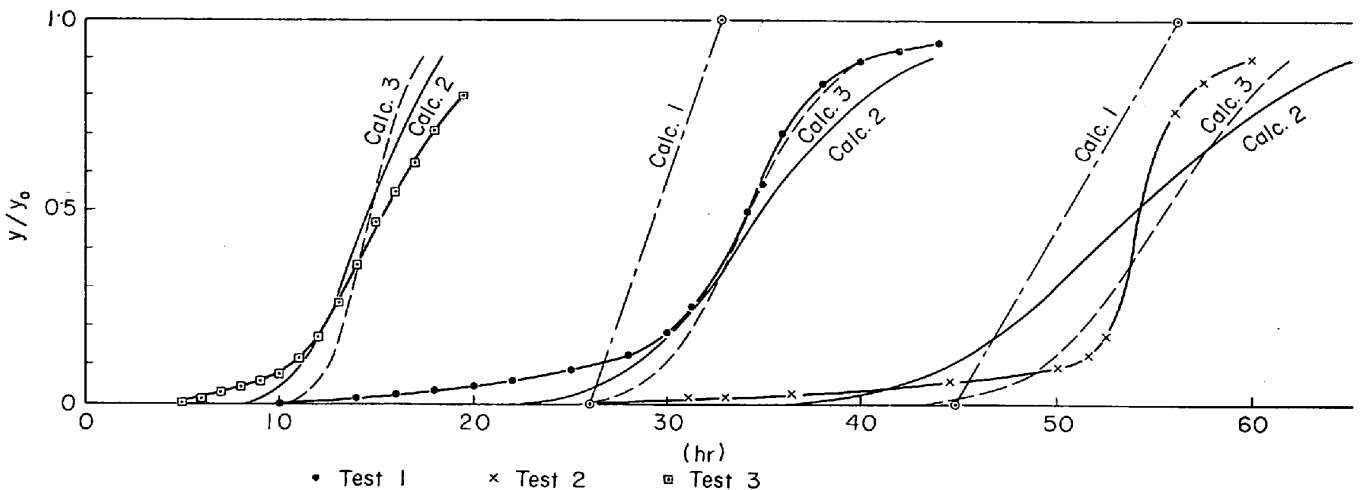


Fig. 14. Break through curve at the hydrogen absorption test.

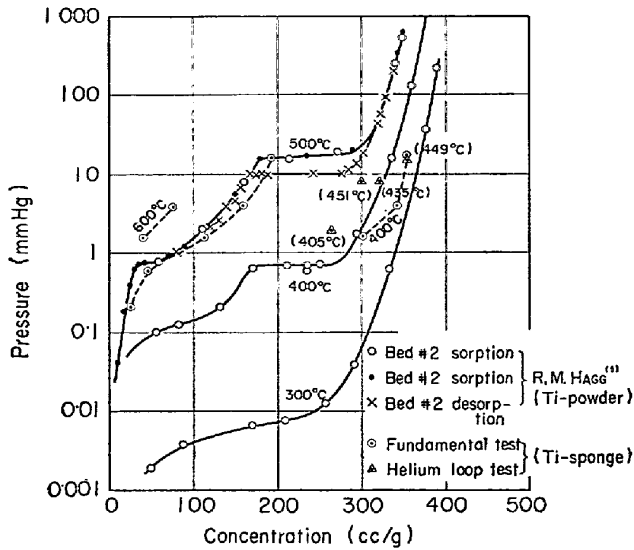


Fig. 15. Equilibrium pressure vs hydrogen concentration.

ヘリウムループによる性能試験によつて実用化の可能性が確認され、ヘリウム中の水素除去法の有力な一方法と判断される。しかし、酸素や水分などの不純ガスによる影響、チタン充填層内の化学工学的検討、効果的再生法の確立など今後更に研究を行なう必要がある。

なお、ヘリウム中の水素除去法の中でチタンスポンジ法が最適であるということではなく、現在酸化銅法についての基準研究も進めており、その結果を待つて両者の比較検討を行なう予定である。

## 9. 結 言

原子力製鉄では原子炉の核熱エネルギーを利用系である還元ガス製造装置、還元鉄製造装置に有効に利用する

ため、高温熱交換器の研究開発が最重要研究課題の一つである。このため本研究を実施したが、研究の結果は上述のように、熱交換特性、耐熱材料の水素透過特性、クリープ特性、チタンスポンジによる水素除去性能などについてはほぼ予定通りの成果が得られた。また原子力製鉄研究開発上重要な耐熱材料の高温ヘリウム雰囲気中での脱炭現象、熱交換器の伝熱特性向上のための輻射利用伝熱促進など従来考えていない新しい問題が提起され、これらについても今後の研究上非常に貴重な結果が得られた。さらに追加研究として実施中のヘリウム加熱による水蒸気改質炉の研究成果とともにこの種の研究の進展が期待される。

本研究成果は今後の原子力製鉄技術の開発に不可欠の重要な基礎的資料であり、原子力製鉄の今後の発展の一助となることを切望する。

終わりに、本研究の計画立案に尽力された原子力部会第4小委員会の委員各位、実験を担当された石川島播磨重工業(株)、熱交換器小委員会およびワーキンググループの委員諸氏に深甚なる謝意を表す。

## 文 献

- 1) 佐野川好母：日本鉄鋼協会原子力部会第4小委員会資料
- 2) 河村 洋：第9回日本伝熱シンポジウム講演論文集，(昭47-5)，p. 273
- 3) M. Danne DONNE and E. MEERWALD：Int. J. Heat Mass Transfer, **16** (1973), p. 787
- 4) HOUGEN and WATSON：Chemical Process Principles Part III, (1947), p. 1080 [John Wiley & Sons, Inc.]
- 5) R. M. HAGG and F. J. SHIPKO：J. Am. Chem. Soc., **78** (1956), p. 5155