

テフロン膜における水素同位体 および不活性気体の透過と拡散

三宅 均・松山 政夫・芦田 完
渡辺 国昭

富山市五福3190
富山大学トリチウム科学センター

Diffusion and Permeation of Hydrogen Isotopes and Inert Gases in/through Tetrafluoroethylene

By Hitoshi Miyake, Masao Matsuyama, Kan Ashida
and Kuniaki Watanabe

Tritium Research Center, Toyama University, Gofuku 3190 Toyama 930
(Received February 22, 1982)

Permeation rates and diffusion constants of hydrogen isotopes (H_2 , D_2 , T_2) and inert gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe) were measured for tetrafluoroethylene at room temperature by means of the time-lag method, and the solubilities were evaluated.

The diffusion constants of hydrogen isotopes decreased with their masses, while the relative values of the diffusion constants deviated from the square root of inverse mass ratio. Solubilities of hydrogen isotopes were increased with their masses. The diffusion constants and the solubilities of inert gases showed identical tendencies as the hydrogen isotopes: the diffusion constants of helium was the largest and the solubility was the smallest among them.

It was found that the diffusion constants and the solubilities of the inert gases were exponential functions of the heat of vaporization of each gas, while those for hydrogen isotopes deviated from these relations beyond experimental errors.

I 緒 言

核融合実験装置では大量のトリチウムが使用されるが、そのための二次トリチウム閉じ込めシステムでは種々の有機材料が使用される¹⁾。その中でも有機合成樹脂類は二次閉じ込め系のガスケット、グローブ等として使用されるのみでなく、防護衣などにも利用さ

れる。さらにある種の合成樹脂では、ヘリウムの透過速度は水素より数十倍も大きく²⁾ それらの分離にも利用できる。

トリチウム閉じ込めシステムの材料として、これらの合成樹脂を利用するためには、それぞれにたいするトリチウムの溶解度、透過係数及び拡散係数を知る必要がある。また、トリチウムの溶解による材料物性の変化を調べておくことも必要である。合成樹脂への気体の溶解・拡散及び透過の測定は数多く行われているが²⁾、トリチウムに対する測定は極めて少なく^{3,4)}、その挙動を予測できるような系統的な測定結果も報告されていない。

テフロン (tetrafluoroethylene, 以下 TFE と略記) はガスケットや潤滑性シールあるいは配管材料としてトリチウム取扱い用実験装置に広く用いられている。このような観点から、筆者らは TFE 中でのトリチウムとその同位体の室温における速度を測定し、これらの拡散係数の比は古典的な拡散理論による予測と合わないことを見出した¹⁾。

今回は、TFE での気体の溶解度及び拡散係数と、それぞれの気体の物性との関係をさぐるために、数種の気体を用い、各々の透過係数、拡散係数および溶解度を Time-lag 法⁵⁾により測定した。

II 実 験

(i) 装 置

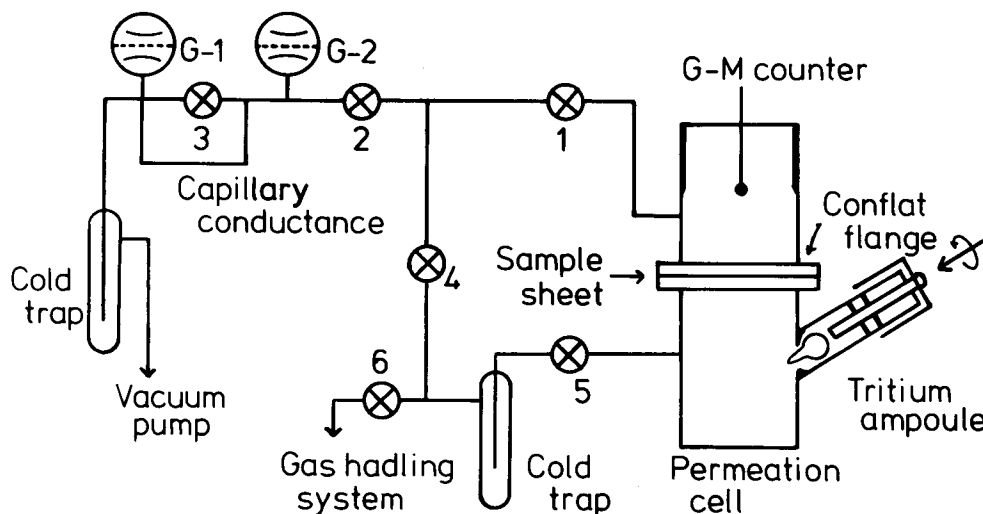


Fig.1 A schematic diagram of the experimental apparatus (The permeation cell is enlarged in comparison with the others); G-1, G-2: hot cathode ionization gauges.

用いた装置の概略を図1に示した。この装置はパイレックスガラス製で、油拡散ポンプにより 1×10^{-6} Torrまで排気できる。試料は2個のコーンフラットフランジに、バイトン-A-Oリングを用いて支持されている。これらのフランジはそれぞれ内径30mm長さ120mmのガラス管に接続されて、透過セルを構成している。透過セルの上流側はガス導入系に、

テフロン膜における水素同位体および不活性気体の透過と拡散

下流側は透過量測定系に連結している。測定系は二つの部分より構成されている。その一つは、閉鎖法による測定のために、透過セルの下流側にマイカ窓を取り除いた G-M カウンターを高真空用接着剤（トールシール）で接着してある。他の一つは、流通法による測定のためのもので、この部分は透過セルの下流側にとりつけた 2 個の電離真空計と内径 1.6 mm、長さ 13mm のガラス毛細管製の標準コンダクタンスより構成されている。

(ii) 試料

用いた TFE は日本アスベスト社製で、その平均分子量は約 700 万～1,000 万、密度は約 2.2 g/cm³、結晶化度は約 55～60%、膜厚は 50 μm であった。この膜の均一な厚みの部分を切りとり試料とした。試料の膜厚は 47 μm で、その相対的標準偏差は 1% 以下であった。また透過気体との幾何学的接触面積は 9.5 cm² である。

用いた非放射性的な気体は H₂(99.999%), D₂(99.5%), He(99.99%), Ne(99.99%), Ar(99.999%), Kr(99.95%), および Xe(99.9%) でいずれも高千穂化学社製のものである。トリチウムは、New England Nuclear 社製である。これをヘリウムで 17 Ci/mole (He) に希釈し、ガラス製のアンプルに分取して使用した。その際、1 個のアンプルに 40 μCi～5 μCi の範囲のトリチウムが封入されるようにした。

(iii) 操作

① 閉鎖法

トリチウムの透過速度は閉鎖法により測定した。系を 1×10^{-6} Torr まで排気した後、ガス導入系より Q-gas(He96% + butane4%) を透過セルの上流側および下流側に 1 気圧導入し、バルブ 3, 6 を閉じて透過セルを他から閉鎖した。このとき上流側へのイソブタンの流入を液体窒素トラップを用いて防止した。G-M カウンターのバックグラウンドレベルを測定したのち、透過セルの上流側に取り付けてあるトリチウムアンプルを付属の破碎器で粉碎した。室温に保った TFE 膜を透過してきたトリチウムの量は下流側に取り付けた G-M カウンターで測定した。なお、ここで用いた G-M カウンターの検出効率は 20.1% であった。

② 流通法

トリチウム以外の非放射性的な気体の透過速度は流通法により測定した。但し、いずれの気体についても測定は室温で行った。系を 1×10^{-6} Torr 以下に排気した後、バルブ 4, 5 を閉じ、一定圧の測定気体をこの仕切られた部分に導入した。次いでバルブ 5 を開き透過セル上流側に気体を導入した。このときの導入圧は、ガス導入系にとりつけた隔膜型真空計により測定した。下流側に透過してきた気体は、バルブ 1, 2, 3 を通って連続的に排気され、G-1 および G-2 により、その圧力が測定される。この気体に対する排気速度は、バルブ 3 を閉じ毛細管コンダクタンスを利用して測定した。

III 測定方法

(i) 流通法

流通系では、下流側に透過してくる気体の圧力は 10^{-4} Torr以下となるために、電離真空計を用いて測定した。これらの電離真空計の窒素に対する感度は、副々標準の電離真空計を用いて校正した。窒素以外の気体に対する感度は電離真空計の相対感度より求めた⁶⁾

流通法により、気体の流量を測定するためには系の排気速度を知る必要がある。筆者らは毛細管コンダクタンスを用いて排気速度を測定した。この際、電離真空計の排気作用の補正も同時に行った。

図2は、装置内の気体の流れを示したものである。電離真空計の排気作用が大きい場合、電離真空計(G-1及びG-2)を点燈したときに真空ポンプへ流れ込む気体の流量 q_1 は、試料膜を透過してきた気体の流量と等しくならない。

これらの関係を示すと、

$$q_0 = q_1 + q_1' \quad (1)$$

$$q_1 = C(P_1 - P_2) = (S_2 + S_2')P_2 \quad (2)$$

$$q_1' = S_1'P_1 \quad (3)$$

$$q_1' = S_2'P_2 \quad (4)$$

となる。但し、Cは毛細管のコンダクタンス、 P_1 、 P_2 はG-1、G-2で測定された気体の圧力である。 S_1 、 S_2 は図示した場所における排気速度である。 q_1' 、 q_2' は真空計の排気作用による真空計内へ流れ込む気体の流量で、 S_1' 、 S_2' はそれぞれに対応する排気速度である。

ここで、G-1を消し、G-2のみを点燈していたとすると、流れは

$$q_0 = (S_2 + S_2')P_2 \quad (5)$$

とあらわされる。定常状態では、G-1の点燈、消燈に関係なく q_0 は一定であるから

$$S_1 = (q_0 - q_1)/P_1 \quad (6)$$

となり、電離真空計の排気速度が求められる。したがって、時刻tにおける透過気体の流量 $q_0(t)$ は

$$q_0(t) = q(t) + q'(t) = S_1^*P_1 + V(dp_1/dt) \quad (7)$$

但し、 $S_1^* = S_1 + S_1'$ (8)

と求められる。これより、時刻tまでに下流側に透過してきた気体の流量 $Q_0(t)$ が以下のよう求められる。

$$Q_0(t) = \int_0^t q_0(t)dt = S_1^* \int_0^t P_1(t)dt + V \int_{P_0}^{P(t)} dP \quad (9)$$

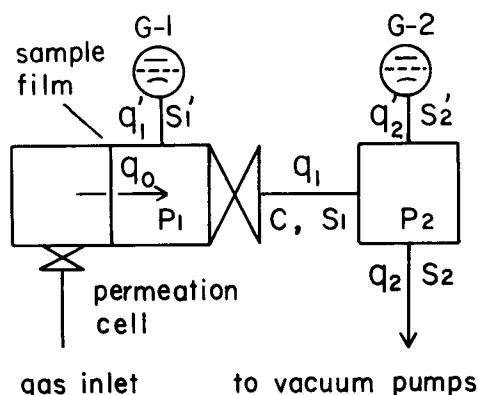


Fig.2 A schematic flowchart of the gas flow in the flow system.

(ii) 閉鎖法

閉鎖系ではトリチウムの圧力を G-M カウンターで測定した。この測定器には排気作用はないので時刻 t までに透過してきたトリチウムの全量は、

$$Q_0(t) = V \int_{P(0)}^{P(t)} d p \tag{10}$$

で求められる。但し、V は透過セル下流側の体積である。

IV 結果と考察

図3は、流通系での測定結果の一例である。透過気体はヘリウムで、その上流側の圧力は28.8Torrであった。図の横軸は上流側にヘリウムを導入してから時間、左縦軸はG-1で測定した透過してきたヘリウムの圧力である。また右縦軸は時刻 t までに透過してきたヘリウムの全量を示したものである。

図4は水素同位体についての同様の測定結果である。図中に示した圧力は上流側への導入圧である。用いた気体すべてについて、図3、4と同様の結果が得られている。図4でトリチウムの測定結果が他に比べてバラついているが、これは G-M カウンター固有のバックグラウンドノイズによるものである。トリチウムの測定点はきわめて多数になるので、その一部のみを図に示してある。図中の直線は、測定点の全てを最小二乗法で処理して得られたものである。

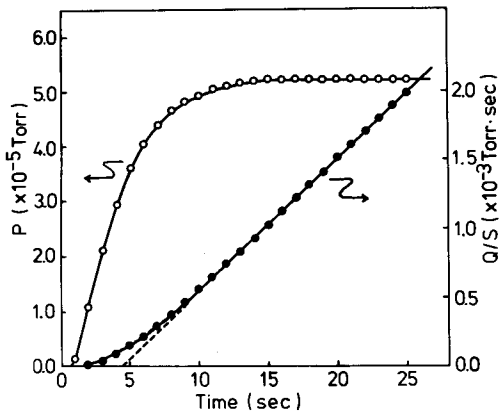


Fig.3 Variation of the helium pressure in the down stream side and the amount of helium permeation with time through the TFE sheet at room temperature.

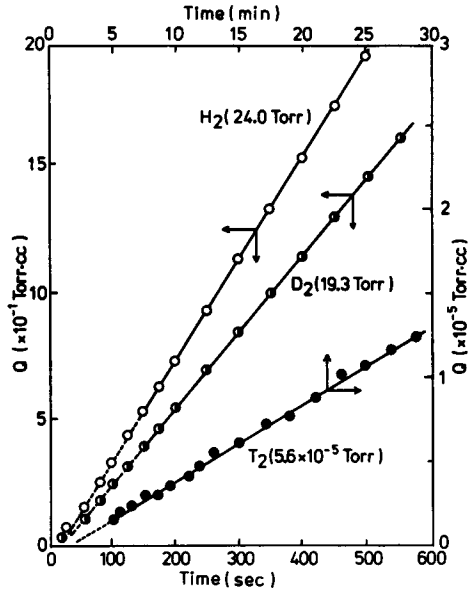


Fig.4 Variation of the amount of hydrogen, deuterium and tritium permeation with time through the TFE sheet at room temperature.

これらの図より、上流側に気体を導入してから一定時間後に、はじめて下流側に透過してきた気体が変わることがわかる。また、その速度は徐々に大きくなり、一定時間た

つと定常値になることが知られる。このような透過速度の経時変化は Time-lag 法による理論曲線と極めてよく一致した。Time-lag 法によれば、時刻 t の大きい場合には、それまでの透過量は、

$$Q = (C_1 D/d) [t - (d^2/6D)] \quad (11)$$

とあらわされる⁷⁾ 但し、 C_1 は上流側の試料表面における透過気体の濃度、 D は拡散係数、 d は試料の厚さである。したがって、 $Q-t$ 図の直線部分の勾配から $(C_1 D/d)$ が、また x 軸との交点から $(d^2/6D)$ が知れる。

図5はトリチウムとその同位体及び不活性気体の透過速度 $q (=dQ/dt)$ と上流側への導入圧との関係を示したものである。いずれの気体についても、透過速度は導入圧に比例することが知られた。したがって、これらの気体についてはHenryの法則が成立していることがわかる。これを $C_1 = KD$ と書くと (但し K は溶解度係数)、透過速度は $q = KD \times \Delta P/d$ となりこれより透過率 KD が求められる。

Time-lag 法では、拡散律速過程をモデルにしているが、このモデルと同様な関係式は、Grahamの法則が成立する場合、ないしはKnudsen流れとなる場合にも得られる。これらの場合には、気体の透過速度はその分子量の平方根の逆数に比例する。図6の直線は、この関係を示したものである。実測点はこの関係を満たさず、拡散にもとづく気体の透過が測定されていることを示している。

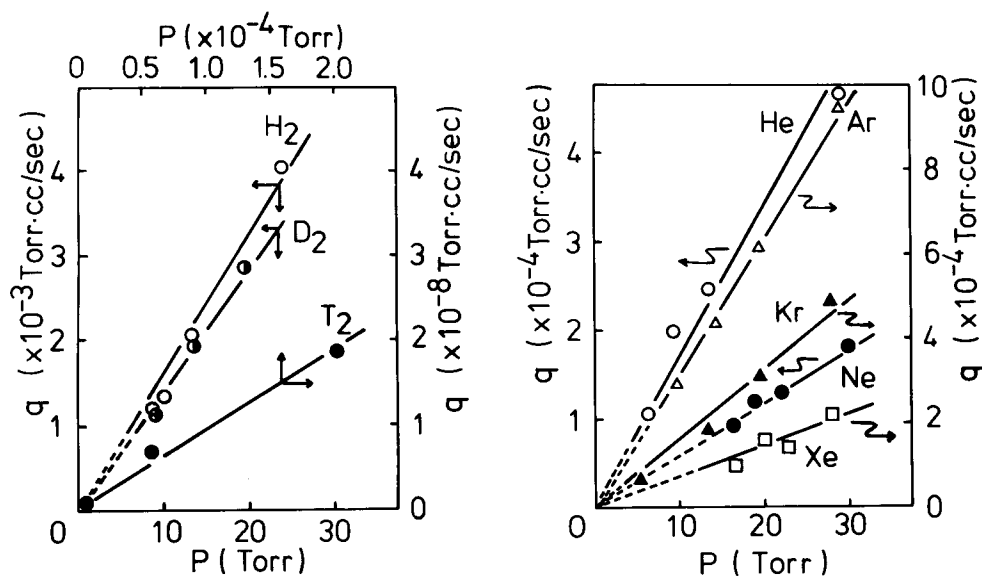


Fig.5 Variation of the permeation rate at room temperature with the pressure, at the up-stream side of (a) the hydrogen isotopes and (b) the inert gases.

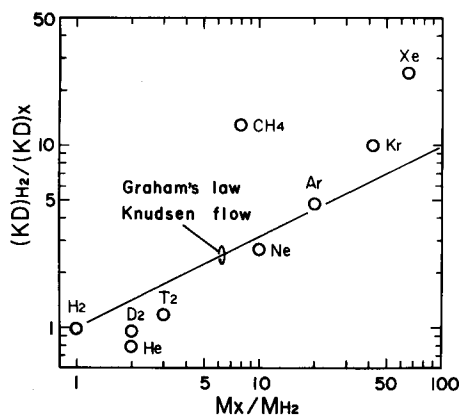


Fig.6 Correlation between the permeability constant at room temperature and the molecular weight of the gases.

図7は、拡散係数と溶解度係数の対数を、それぞれの蒸発熱に対してプロットしたものである。両者ともに蒸発熱に対して指数関数的に変化することが知られた。但し、トリチウム及びその同位体は、不活性ガスとは同列に比較できないことを示している。

不活性気体について認められた関係は、正則溶液理論及び古典的拡散モデルの予測と一致した。但し、定量的関係については、より広範な測定を行い検討する必要がある。水素同位体は、不活性気体でみられた規

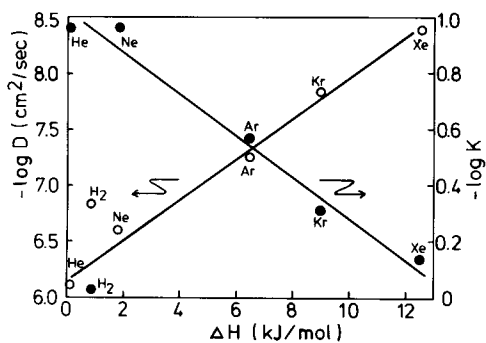


Fig.7 Variation of the diffusion constant and the solubility at room temperature with the heat of vaporization of the gas.

表1は、測定の結果をまとめたものである。これよりテフロン膜中における気体の透過係数および拡散係数は $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sce}$ で、これらの気体の透過と拡散が、きわめて速いことが知られる。一連の気体について、本研究のように系統的に透過速度を測定した例は数少ないが、ここで得られた値は、公表されているものと大略よく一致している²⁾。表にみられるように、不活性気体の拡散係数は原子番号の大きいものほど小さくなる傾向を示しており、他方溶解度係数は逆の傾向を示している。

Table 1 Summary of the permeation measurements.

	D ($\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$)	KD ($\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$)	K
H ₂	14.7 \pm 1.54	7.34 \pm 0.83	0.49 \pm 0.06
D ₂	11.6 \pm 0.40	7.58 \pm 1.10	0.65 \pm 0.10
T ₂	5.15 \pm 0.19	6.27 \pm 1.68	1.22 \pm 0.33
He	81.1 \pm 1.64	9.11 \pm 1.67	0.11 \pm 0.02
Ne	25.1 \pm 0.30	2.72 \pm 0.10	0.11 \pm 0.01
Ar	5.63 \pm 0.22	1.52 \pm 0.29	0.27 \pm 0.05
Kr	1.51 \pm 0.11	0.74 \pm 0.11	0.49 \pm 0.08
Xe	0.42 \pm 0.01	0.30 \pm 0.05	0.73 \pm 0.11

則性からはずれているが、このことは溶解した水素がテフロン膜と何らかの化学的相互作用をしていることを示唆している。また、水素同位体の拡散係数は、古典理論から予測される、 $D(\text{H}) : D(\text{D}) : D(\text{T}) = 1 : 1/\sqrt{2} : 1/\sqrt{3}$ の比率になっていない。同様な結果は他の系についても認められているが⁸⁻¹¹⁾本研究で認められた古典理論との不一致は、トリチウムの測定法及び条件と、他の同位体のそれとの相違による可能性もある¹¹⁾。

文 献

- 1) Maroni, V.A. and van Devenier, E.H., J. Nucl. Mater., **85/86** (1979) 257.
- 2) Holland, L., Steckelmacher, W. and Yarwood, J., "Vacuum Manual", Spon, 1974.
- 3) Witterberg, L.T., Wilkes, W.R. and Kershner, C.J., Topical Meeting on the Technol. Controlled Nucl. Fusion, CONF-760935-P4, p.1339.
- 4) Yoshida, H., Naruse, Y. and Iijima, T., J. Atomic Energy Soc. Japan, **21** (1979) 298.
- 5) Roger, W.A., Buritz R.S. and Alpert, D., J. Appl. Phys., **25** (1954) 868.
- 6) Nakayama, K., and Hojo, H., Japan. J. Appl. Phys. Suppl., **2** (1974) 113.
- 7) Carslaw, H.S. and Jeager, J.C., "Conduction of Heats in Solids", Oxford Univ. Press, 1959.
- 8) Katz, L., Guinan, M. and Borg, R. J., Phys. Rev. **B4** (1971) 330.
- 9) Bell, J.T. and Redman, J.D., J. Phys. Chem., **82** (1972) 2832.
- 10) Gregar, G. U., Munzel, J. D., Kunz, W. and Schwierczinski, A., J. Nucl. Mater., **88** (1980) 15.
- 11) Watanabe, K., Matsuyama, M., Ashida, K., and Takeuchi, T., J. Nucl. Mater., **99** (1981) 320.