

論 文

ポリカーボネート膜における水素同位体の透過と拡散

三 宅 均 ・ 松 山 政 夫 ・ 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 Polycarbonate

Hitoshi Miyake, Masao Matsuyama, Kuniaki Watanabe

Tritium Research Center, Toyama University, Gofuku 3190, Toyama 930

(Received January 14, 1983)

Diffusivity, solubility and permeability of three hydrogen isotopes and some inert gases were measured at room temperature by means of time-lag method for a polycarbonate (PC) film and PC film on which SS-304 film (100\AA) was coated by means of r-f sputtering. The diffusivity of hydrogen isotopes in the PC film and PC/SS304 film decreased with an increase in the isotopes mass, however, their ratio deviated from the square root of the inverse mass ratio: the diffusivity of tritium was significantly smaller than those of hydrogen and deuterium. In addition, the solubility of the isotopes also decreased with an increase in their mass. Consequently, the permeability of tritium was 1/30-1/40 of those of hydrogen and deuterium. A drastic change in the permeability of the gases took place due to the SS-304 coating: hydrogen isotopes permeated through PC/SS304 film, while inert gases did not. The results indicate that the PC/SS304 film will separate completely the hydrogen isotopes and helium from the exhaust gas of thermonuclear fusion devices, and further more, it will efficiently tritium and deuterium from the exhaust gases.

結 言

核融合実験装置には金属をはじめとする様々な材料が使われるが、有機合成樹脂もその中の一つであり、特に第二次トリチウム閉じ込めシステムにはガスケット、グローブあるいは絶縁材料等々のかたちで使用されることが考えられる¹⁾。また、ある種の有機合成樹脂

では気体の透過係数が気体の種類によって著しく異なり²⁾気体の分離にも利用できる。有機合成樹脂膜をこれらの用途に使用するためには合成樹脂それぞれに対するトリチウム (T_2) 水素 (H_2), 重水素 (D_2) 及びヘリウム (He) 等の気体の溶解, 拡散及び透過に関するデータの蓄積が必要である。

合成樹脂に対する気体の溶解, 拡散及び透過の測定は数多く行われているが²⁾, 水素同位体, ことにトリチウムについての測定は少ない³⁾。このような観点から, 筆者らは先にテフロン (TFE) 膜及びポリエチレン (PE) 膜に対するトリチウムとその同位体及び数種の不活性気体, さらにメタンについて透過速度を測定した。その結果, 水素同位体の拡散係数の比は古典的拡散理論からの予測とは異なること, 水素同位体及びメタンは不活性気体とは異なり, 透過の際にこれらの膜とある種の化学的相互作用をしていることなどを見出した。⁴⁻⁷⁾

本報では, ポリカーボネート (PC) 膜及びステンレス 304 (SS304) をコーティングした PC 膜 (PC/SS304) に対する水素同位体及び不活性気体の透過速度を測定した結果について述べる。

実 験

用いた装置及び測定方法は先に報告したものと同一である⁶⁾。PC 膜は帝人化成 (株) 製で平均分子量は 3×10^4 g/mol, 密度は 1.2 g/cm³, 厚さは $279 \mu\text{m}$ である。PC/SS304 膜は厚さ $500 \mu\text{m}$ の PC 膜の片面上に厚さ 100 \AA の SS304 の膜をスパッタリングで生成させたものである。なお, PC/SS304 膜は測定の際気体の透過方向からみて上流側に SS304 膜がくるように取り付けた。

用いたトリチウムは New England Nuclear 社製で, 使用前にヘリウムで約 3500 倍に希釈した。この混合気体の比放射能は 17 Ci/mol であった。この他の気体は, いずれも高千穂化学 (株) 製のガラスシリンダー入り高純度ガスを使用した。なお, 測定は全て室温で行った。

結果と考察

Fig.1 は水素同位体についての測定結果の一例である。(a)は PC 膜, (b)は PC/SS304 膜で得られた結果である。図中に示した圧力は上流側への気体の導入圧である。いずれの場合にも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あれば, 更にある時間経過すると透過速度が一定値に達した。Time-lag 法によれば透過速度が一定になった部分 (図中の直線) の時間軸への外挿値より $d^2/6D$ (但し, d は膜厚, D は拡散係数) を, また直線部分の勾配より $C_1 D/d$ (但し, C_1 は上流側における透過気体

ポリカーボネート膜における水素同位体の透過と拡散

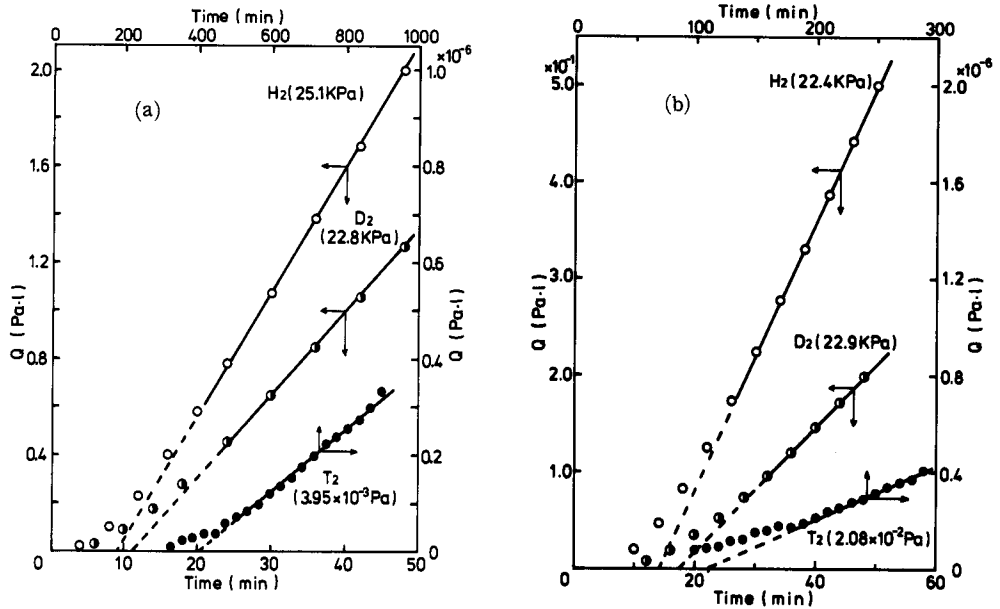


Fig.1: Variation of $Q(t)$ with time at room temperature for hydrogen isotopes through (a) the PC film and (b) the PC/SS304 film.

の膜中濃度)を知ることができる。外挿直線が時間軸と交わる点(t_c)は水素同位体の質量が大きいほど大きい,したがって質量の大きい水素同位体ほど拡散係数が小さいことが知られる。

Fig.2 は水素同位体の透過速度と上流側への気体の導入圧力との関係を示したものである。(a)がPC膜,(b)がPC/SS304膜で得られた結果である。PC膜においても,これに金

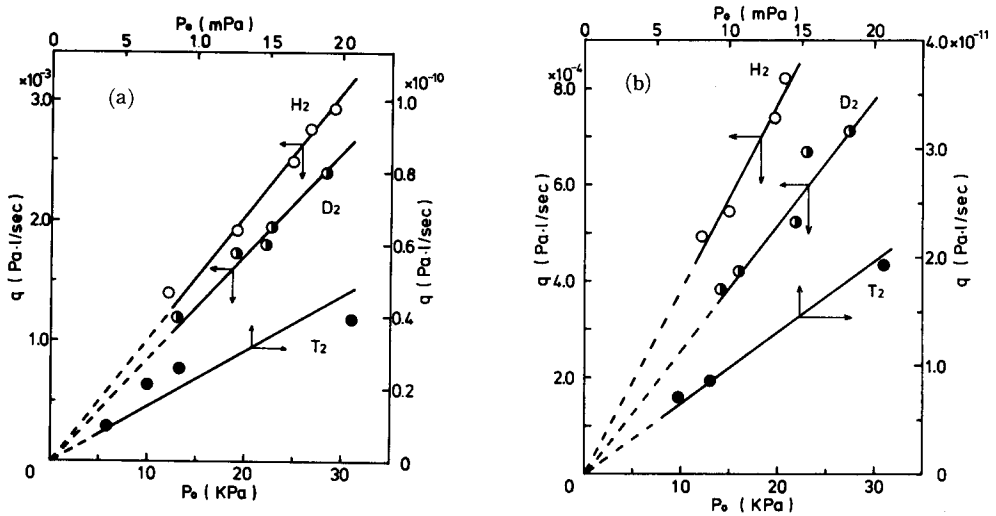


Fig.2: Pressure dependence of the permeation rate for: (a) the PC film (b) the PC/SS304 film.

属をコーティングした PC/SS304 膜においても透過速度は上流側への気体の導入圧力に比例した。したがって水素同位体のこれらの膜への溶解は Henry の法則 ($C_1 = KP$) にしたがることを示している。よって透過速度は $KD \times (P/d)$ と表わせ、Fig.1 の直線部分の勾配より透過係数 (KD) を求めることができる。またこの値と t_c より求めた拡散係数 (D) から溶解度係数 (K) を求めることができる。

このようにして得た二種類の膜に対する気体の拡散、透過及び溶解度係数の測定結果を Table.1 に示す。PC 膜における水素同位体の拡散及び透過係数は同位体の質量の増加にともない小さくなることが知られた。しかし、それらの比は $H_2 : D_2 : T_2 \approx 40 : 30 : 1$ とな

Table.1 : Summary of the permeation date for the PC and PC/SS304 films at room temperature.

Sample	PC			PC/SS304		
	D ($\times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$)	KD ($\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$)	K	D ($\times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$)	KD ($\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$)	K
H ₂	2.22±0.10	29.9±0.60	1.35±0.07	5.29±0.65	18.7±2.85	0.35±0.07
D ₂	1.91±0.21	25.7±1.10	1.35±0.16	4.31±0.19	14.4±1.90	0.33±0.05
T ₂	0.06±0.01	0.77±0.17	1.28±0.35	0.74±0.15	0.53±0.04	0.07±0.02
He	28.4±2.00	1.44±0.14	0.005±0.0006			
Ne	4.35±0.78	0.21±0.03	0.005±0.001			

り拡散理論から予測されるものとは異なりトリチウムの拡散及び透過は著しく遅い。このような大きな相違は TFE 膜及び PE 膜では認められていない⁷⁾。他方、溶解度係数は水素同位体についてはほぼ同じであった。ヘリウムについては、拡散係数はトリチウムの約470倍、水素の約14倍であったが、溶解度係数が小さいので透過係数はトリチウムの約2倍、水素の約1/20であった。ネオンの拡散及び透過係数はヘリウムよりもさらに小さかった。なお他の不活性気体 (Ar, Kr, Xe) 及びメタンについても同様の測定を行ったが、透過速度が装置の測定限界以下で、拡散係数等は測定できなかった。

PC 膜に SS304 をコーティングすると気体の透過能に著しい変化がみられた。まず PC 膜では測定されたヘリウム及びネオンの透過速度が測定限界以下となり、みかけ上これらの気体は PC/SS304 膜を透過しなくなった。また、水素同位体の透過係数は PC 膜の 2/3 程度に減少した。他方、拡散係数は水素及び重水素については PC 膜の約2倍、トリチウムについては約10倍に増加し、溶解度係数は逆に減少した。特にトリチウムの溶解度係数の減少は著しかった。このように SS304 のコーティングはトリチウムの溶解、拡散及び透過に対して特に著しい影響を与えている。

TFE 膜及び PE 膜に比べ PC 膜でトリチウムが水素及び重水素と著しく異なる挙動を示した理由、並びに PC 膜に SS304 をコーティングした際にみられたトリチウムの特異な挙動の原因は不明である。しかし、その一因としてトリチウムと水素及び重水素との測定方法が異なっていることが考えられる⁴⁾⁷⁾。このような測定方法並びに測定条件の影響を

明らかにするためには、同一方法及び同一条件での測定が必要である。しかし、本研究の結果によれば、合成樹脂に SS304 をコーティングすれば、水素同位体のみを選択的に透過させることが可能となる。このような性質は、核融合炉からの排ガス（主として D_2 , T_2 , He を含む）からの水素同位体の分離、回収に有効である。

ま と め

PC 膜及びこれに SS304 をコーティングした膜に対する水素同位体及び不活性気体の透過速度を測定し、次のような知見を得た。

- (1) PC 膜に対する水素同位体の拡散係数の比は $H_2:D_2 \approx 40:30:1$ となり、拡散理論から予測されるものとは著しく異なる。
- (2) PC 膜に SS304 をコーティングすると、不活性気体の透過はほぼ完全に阻止されるが、水素同位体の透過は若干遅くなる程度である。
- (3) PC/SS304 膜は、核融合炉からの排ガスより水素同位体を分離、回収するために有効であると考えられる。

謝 辞

本研究で使用した PC 膜及び PC/SS304 膜は帝人中央研究所の谷田部俊明氏より提供して戴いた。同氏に厚く御礼を申し上げる。

文 献

- 1) V.A. Maroni and E.H. van Devenier, J. Nucl. Mater. 85/86 (1979) 275.
- 2) L. Holland, W. Steckelmacher and J. Yarwood, Vacuum Manual (Spon, London 1974).
- 3) L.T. Witterberg, W.R. Wilkes and C.J. Kerschner, Topical Meeting on Technology for Control of Nuclear Fusion, CONF-760935-p4 (1976) p.1339.
- 4) M. Matsuyama, H. Miyake, K. Ashida and K. Watanabe, J. Nucl. Mater. 110 (1982) 296.
- 5) H. Miyake, M. Matsuyama, K. Ashida and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol. (1983) in press.
- 6) 三宅 均, 松山政夫, 芦田 完, 渡辺国昭: 富山大学トリチウム科学センター研究報告第 1 巻 第 1 号 (1981) p.33.
- 7) 松山政夫, 三宅 均, 芦田 完, 渡辺国昭: 真空 (1982) 印刷中.