

## 論 文

### ステンレスコーティングした ポリカーボネート膜での $H_2$ , $D_2$ 及び $T_2$ の透過

三 宅 均・松 山 政 夫・渡 辺 国 昭

富山大学トリチウム科学センター  
富山市五福3190

### Permeation of $H_2$ , $D_2$ and $T_2$ through Polycarbonate coated with Stainless Steel Film.

Hitoshi MIYAKE, Masao MATSUYAMA and Kuniaki WATANABE

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

(Received December 25, 1984)

#### Abstract

We have investigated the diffusion, solution and permeation of hydrogen isotopes in/through organic polymers to search for suitable membrane material for tritium separation. In our previous research, the permeation and diffusion constants of tritium for polycarbonate coated with stainless steel (SS) film, prepared by rf-sputtering, differed considerably from those of the other isotopes, where experimental methods and conditions for tritium differed from those for the others: tritium permeation was measured by means of  $\beta$ -ray counting, whereas the others were measured by ionization gauge. In this study, we measured the permeation of hydrogen isotopes at 0.4-10 KPa using a mass spectrometer by means of the time-lag method and investigated the mechanism of permeation so as to understand the previous results.

The large difference as observed previously was not detected in the present study. The ratio of the diffusion and permeation constants among the three isotopes were  $D(H_2):D(D_2):D(T_2) = 1.21 : 1.71 : 1$ , and  $KD(H_2) : KD(D_2) : KD(T_2) = 1 : 1.03 : 2.77$ , where  $D$ ,  $K$  and  $KD$  are the diffusion, solution and permeation constants, respectively. Three hydrogen isotopes appeared as  $H_2$ ,  $D_2$  and  $T_2$  after permeation through the SS film, which mainly consisted of oxides and/or carbides of Fe and Cr, as hydrogen atoms or ions. Then, they recombine at the down-stream side of the SS film to form hydrogen molecules and permeate through polycarbonate as they stand. The present

results indicate that the previous ones are due to the influence of the counting gas on the behavior of tritium in the polymer or the pressure dependence of the solution and/or diffusion constants.

## 1 結 言

実験室規模の小型トリチウム取り扱い装置では、ガスケット材、絶縁材あるいはグローブ材として種々の合成樹脂が用いられている。また、これらの材料は核融合反応実験装置のトリチウム二次閉じ込め系のような大型装置でも多用される<sup>1)</sup>。したがって、各種の合成樹脂材料に対するトリチウムの溶解、拡散及び透過係数に関するデータの蓄積が重要である。また、ある種の合成樹脂では気体の種類により透過係数が著しく異なるが<sup>2)</sup>、この性質を利用すれば気体中に混入しているトリチウムを分離一回収することも可能である。

これらの観点から、著者らは数種の合成樹脂膜に対する気体、主として水素同位体 ( $H_2$ ,  $D_2$ ,  $T_2$ ) と不活性気体の溶解、拡散及び透過係数を測定してきた<sup>3)-6)</sup>。その結果、ポリカーボネート (PC と略記) 膜では、水素同位体の透過係数は He を含む不活性気体に比べて著しく大きいこと及びこの膜にステンレススチール (SS と略記) を約  $100 \text{ \AA}$  コーティングすると、事実上不活性気体の透過を阻止できることを見出し、不活性気体中に混入しているトリチウムの分離一回収に有効であることを報告した<sup>4)</sup>。その際、 $H_2$  及び  $D_2$  に比較し、 $T_2$  の透過係数が異常に小さい現象が見出されたが、この現象がトリチウム独自の性質に基づくものか、測定条件あるいは方法の相違に基づくものかは明らかでなかった。

今回は、トリチウムの分離一回収に極めて有効な、この SS コーティングした PC (PC/SS304 と略記) 膜について、SS コーティング膜の特性を調べるとともに、トリチウムの透過係数が他の同位体に比較して異常に小さい原因を検討したので、その結果を報告する。

## 2 実 験

### (1) 装置

用いた装置の概略を図 1 に示した。この装置の透過セル上流側及びガス導入系はパイレックスガラス製、その他はステンレス製である。排気には水銀拡散ポンプ ( $100 \text{ l/sec}$ ) 及びスパッタイオンポンプ ( $8 \text{ l/sec}$ ) を用い、装置は通常  $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  以下に保たれている。透過セル上流側にはガス導入系とトリチウム回収系が接続されている。これらの部分は油拡散ポンプ—油回転

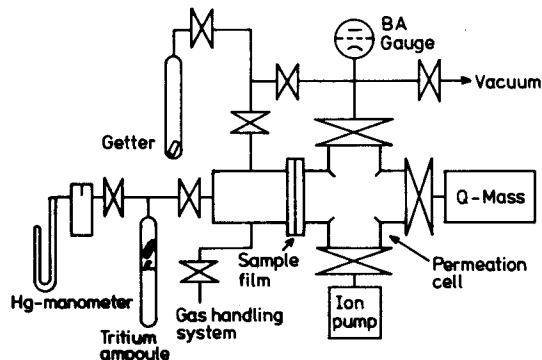


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus.

ポンプで構成された別の排気系でも排気できるようになっている。

トリチウム回収系は透過セル上流側に残ったトリチウムを回収するもので回収剤として  $Zr-V-Fe$  ゲッターを用いた。なお、このゲッターの特性については別に報告した<sup>7)</sup>。透過セル下流側はスパッターイオンポンプ及び四種極質量分析計(日本真空 QMS-150)に接続され、透過してきた水素同位体の化学形を測定するとともに、トリチウムを系外に排出しないようにした。

## (2) 試料膜及び気体

用いた試料膜は帝人化成(株)製で厚さ  $500\mu m$  の PC 膜の片面にスパッタリング法で SS をコーティングしたものである。この膜を直径約  $40mm$  に切り出し、内側の径  $37mm$  の超高真空用銅ガスケットに高真空用接着剤(トルシール)で接着し、SSコーティング膜が上流側となるようにして、コーンフラットフランジ付の透過セルに取り付けた。なお、透過気体に接する試料の幾何学的表面は  $10.7cm^2$  である。

使用した  $T_2$  は New England Nuclear 社製の  $2 Ci$  ガラスアンプル入り(純度  $99\%$ )であり、 $H_2$  及び  $D_2$  は日本酸素(株)製の高純度ガスで、それぞれの純度は  $99.999\%$ 、 $99.9\%$  である。これらの気体はいずれも液体窒素トラップで凝縮性不純物を取り除いた後使用した。

## (3) 操作

系を  $1 \times 10^{-5} Pa$  以下に排気した後、ガス導入系より透過セル上流側に  $0.4 \sim 10 KPa$  の範囲の圧力の透過測定気体を導入した。このときの導入圧はガス導入系に取り付けた水銀マンオメーターにより測定した。透過セル下流側に透過してきた気体はスパッターイオンポンプにより連続的に排気した。このときの排気速度は  $H_2$  で  $6.6 l/sec$ 、 $D_2$  で  $6.7 l/sec$ 、また  $T_2$  では  $5.6$

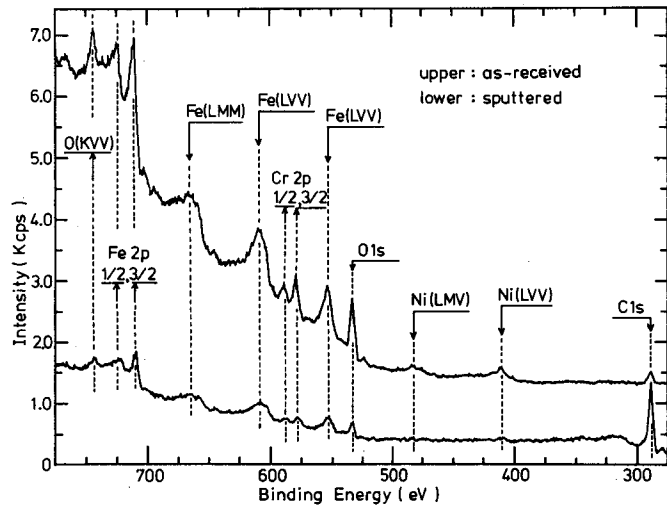


Fig. 2. XPS-spectra for the as-received and sputter etched PC/SS304 film.

$l/sec$  であった。下流側に透過してきた気体の化学形及び圧力は質量分析計により測定した。この質量分析計はあらかじめ副々標準の B-A 型真空計により校正してある。この際 B-A 型真空計の水素同位体に対する相対感度は  $H_2$  では  $S=0.49^8)$ 、 $D_2$  では  $S=0.4$  の値<sup>9)</sup>を用い、 $T_2$  は  $D_2$  と同じとした。なお測定は全て室温で行った。

### 3 結果と考察

SSコーティング膜の組成をXPSで測定した。その際スパッターエッチング法を併用し、深さ方向濃度分布及び膜厚を測定した。図2に、as-receivedのSSコーティング膜及びスパッターエッチングによりSSコーティング膜を除去した時のXPSスペクトルを示した。as-received膜ではSS成分のFe, Cr及びNiのピークの他に、O1sの大きなピークが認められた。他方、SS膜を除去した後ではC1s及びO1sピークの他に、SS成分のFe, Cr及びNiピークも若干認められた。ここで認められたC1s及びO1sは主としてPC膜の成分が出現したためであり、SS成分の残っている理由は、スパッターエッチングの際のクレーター周辺に残っている成分が検出されたためと考えられる。

図3は、上記のようなXPSスペクトルよりSSコーティング膜の組成を求め、これをスパッター時間に対してプロットしたものである。なお、各時点のSSコーティング膜の組成は、 $Fe2p_{3/2}$ ,  $Ni2p_{3/2}$ , C1s及びO1sの各ピーク面積分により求め、それぞれの相対感度を補正して求めた<sup>10)</sup>。図のようにSSコーティング膜の表面は多量の炭素及び酸素でおおわれ、SS成分ではFeがわずかに露出しているにすぎない。このコーティング膜をAr<sup>+</sup>でスパッターエッチングすると、炭素及び酸素の含有率がそれぞれ約40%、Fe及びCrがそれぞれ約10%の領域があらわれた。更にエッチングを繰り返し加えると、エッチング時間が4~5分のところで、SS成分及び酸素の含有率が急激に低下し、逆に炭素の含有率が増加し初め、ここでSSコーティング膜のエッチングがほぼ完了したことがわかる。その後、エッチング時間が5分以上のところでは組成の変化は比較的ゆるやかとなった。

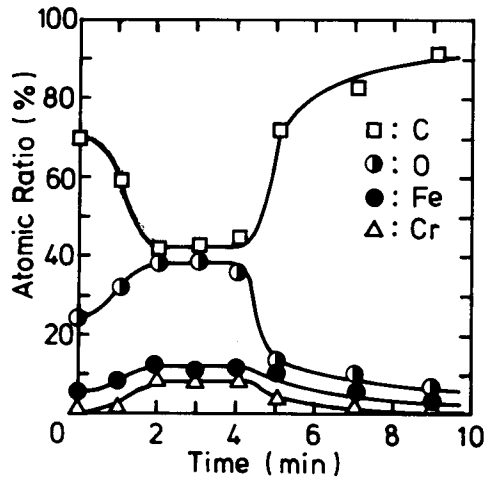


Fig. 3. Depth profiles of PC/SS304 film determined by XPS.

表面が多量の炭素あるいは酸素でおおわれる現象は一般の材料でも通常認められるもので、主として表面に吸着しているCO, CO<sub>2</sub>及び炭化水素によるものである。他方、表面下部でのSSコーティング膜の組成は、ほぼC≒40%, O≒40%, Fe≒12%, Cr≒8%で、この膜中には極めて多量の炭素及び酸素が含まれ、成分は主として酸化物あるいは炭化物の形で存在するものと考えられる。一般に金属材料をターゲットとしてスパッター法で薄膜を作る場合、薄膜中にはスパッタリング装置の残留ガス及びスパッター気体中の不純物(主としてH<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>)に基づ

く多量の酸素が混入する<sup>11)</sup>。図3で検出された多量の酸素も同様の原因に基づくものと考えられる。炭素不純物についても同様の原因が考えられるが、通常は図3で検出されたほど多くはない。ここで見い出された多量の炭素は、スパッターコーティング中に基板となるPC表面が一部分電子及びスパッター気体で衝撃、分解され<sup>12),13)</sup>、この分解生成物がSS成分とともに基板上に付着したことによると考えられる。

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 標準試料 (1000 Å) を用いたエッチング試験によれば、ここで使用したイオン銃によるエッチング速度は20 Å/min で、これよりSSコーティング膜の厚さは100~120 Å、また多量の炭素でおおわれた表面層は約20 Åと見積もられる。なお、エッチング時間5分以後で組成変化がゆるやかとなった理由は、ここでPC基板が出現しエッチング速度が低下したためであると考えられる。

図4は上記のPC/SS304膜についてH<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>及びT<sub>2</sub>の透過速度を測定した結果である。図の縦軸は時刻tまでに下流側に透過してきた気体の全量を示している。この際、後に述べるように、D<sub>2</sub>の場合にはHDとD<sub>2</sub>が、T<sub>2</sub>の場合にはHTとT<sub>2</sub>が検出されたので、全透過量は、 $Q_T(D_2) = 1/2Q(HD) + Q(D_2)$ 及び $Q_T(T_2) = 1/2Q(HT) + Q(T_2)$ として求めた。なおH<sub>2</sub>については、 $Q_T(H_2) = Q(H_2)$ である。Time-lag法によれば図の直線部分の勾配より透過速度  $C_1D/d$  (但し、dは膜厚体の濃度) を、直線部分と時間軸との交点( $t_L$ )より拡散係数( $t_L = d^2/6D$ )を求めることができる。透過速度は上流側の圧力に比例し、この膜に対するこれらの気体の溶解はHenry則に従うことが知られているので、 $C_1D/d = KDP/d$  (但し、Pは上流側の透過気体の圧力) より透過係数が知られる。したがって、図4の直線部分の勾配と直線部分と時間軸との交点より溶解度係数Kを求められる。

表1はこのように求めた三種の係数をまとめたものである。表中Aが今回の測定結果、

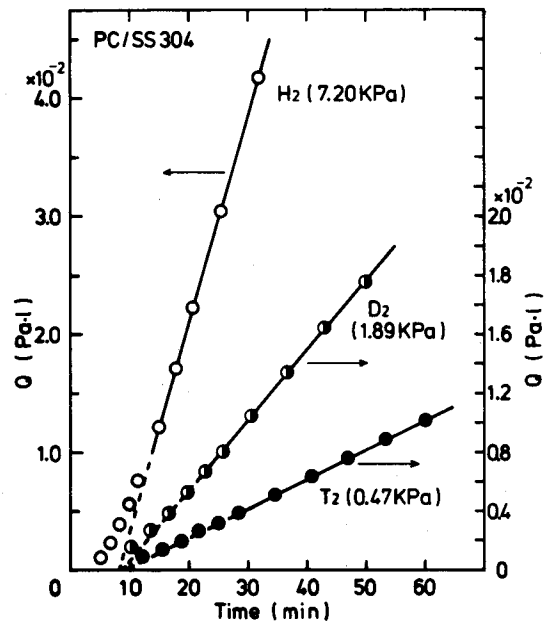


Fig. 4. Variation of the amount of permeation  $Q(t)$ , of hydrogen isotopes through PC/SS304 film at room temperature with time.

Table 1. Summary of the permeation data for the PC/SS304 film measured by Q-Mass(A) and G-M counter or ionization gauge(B).

Experimental Gas	A			B		
	D $\times 10^{-7}$ /cm <sup>2</sup> ·sec <sup>-1</sup>	KD $\times 10^{-8}$ /cm <sup>2</sup> ·sec <sup>-1</sup>	K	D $\times 10^{-7}$ /cm <sup>2</sup> ·sec <sup>-1</sup>	KD $\times 10^{-8}$ /cm <sup>2</sup> ·sec <sup>-1</sup>	K
H <sub>2</sub>	8.20 ( $\pm 0.14$ )	1.92 ( $\pm 0.01$ )	0.0234 ( $\pm 0.0004$ )	5.25 ( $\pm 0.65$ )	18.7 ( $\pm 2.86$ )	0.356 ( $\pm 0.070$ )
D <sub>2</sub>	7.98 ( $\pm 0.15$ )	1.98 ( $\pm 0.16$ )	0.0248 ( $\pm 0.0021$ )	4.31 ( $\pm 0.19$ )	14.4 ( $\pm 1.90$ )	0.334 ( $\pm 0.046$ )
T <sub>2</sub>	6.80 ( $\pm 0.79$ )	2.69 ( $\pm 0.49$ )	0.0396 ( $\pm 0.0085$ )	0.74 ( $\pm 0.15$ )	0.53 ( $\pm 0.04$ )	0.07 ( $\pm 0.02$ )

Bが従来法での結果<sup>4)</sup>である。後者で H<sub>2</sub> 及び D<sub>2</sub> と T<sub>2</sub> の間にみられる透過係数及び拡散係数の大きな相違は、測定方法及び測定条件を同一にすることによりみられなくなった。即ち、測定方法及び条件を同一にそろえた今回の測定によれば、拡散係数は、D(H<sub>2</sub>) : D(T<sub>2</sub>) = 1.21 : 1.71 : 1, 溶解度係数は、K(H<sub>2</sub>) : K(D<sub>2</sub>) : K(T<sub>2</sub>) = 1 : 1.06 : 1.69, 透過係数は、KD(H<sub>2</sub>) : KD(D<sub>2</sub>) : KD(T<sub>2</sub>) = 1 : 1.03 : 2.77, であった。他方、従来の測定では、H<sub>2</sub> と D<sub>2</sub> に対する測定方法及び条件は今回と同じであったが、T<sub>2</sub> では透過セル上流側への導入圧力が  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$  Pa と H<sub>2</sub> に比較しておよそ  $1/10^7$  であり、検出方法は窓なし G-M 管による放射能測定法と、他と著しく異なっていた。この場合の各係数の相対値は、D(H<sub>2</sub>) : D(D<sub>2</sub>) : D(T<sub>2</sub>) = 7.09 : 5.82 : 1, K(H<sub>2</sub>) : K(D<sub>2</sub>) : K(T<sub>2</sub>) = 5.08 : 4.77 : 1, KD(H<sub>2</sub>) : KD(D<sub>2</sub>) : KD(T<sub>2</sub>) = 35.3 : 27.2 : 1, であった。これらの結果を比較すると、従来認められていた T<sub>2</sub> の特異な挙動は T<sub>2</sub> の性質に起因するものではなく、測定条件あるいは方法の相違に基づくものである。即ち、① B の実験で使用されたカウンティングガス(He+イソブタン)の影響が無視できない、あるいは② 拡散係数もしくは溶解度係数に著しい圧力依存性があるかどちらかであると結論できるが、その詳細は現在検討中でその結果については別に報告する。

なお、同様の条件及び方法で今回得られた H<sub>2</sub> 及び D<sub>2</sub> に対する測定結果(A)と従来の結果(B)とで測定値が異っているのは、PC膜の履歴現象に基づくもので、加熱排気等で充分脱気した PC 膜では揮発生成分が失なわれ、拡散係数が増加し、逆に溶解度係数が著しく低下する性質があるためである<sup>14)</sup>。

ところで、下流側に透過してきた気体を質量分析計で分析すると、 $D_2$  の場合には  $HD(M/e=3)$  と  $D_2(M/e=4)$  が、また  $T_2$  の場合には  $HT(M/e=4)$  と  $T_2(M/e=6)$  が検出された。この様子を図5に示した。なおここに示した質量スペクトルは、いずれの気体についても透過速度が一定となった時のものであるが定常に達する以前でも同様の質量スペクトルが得られている。これらの測定時には透過セル下流側、すなわち質量

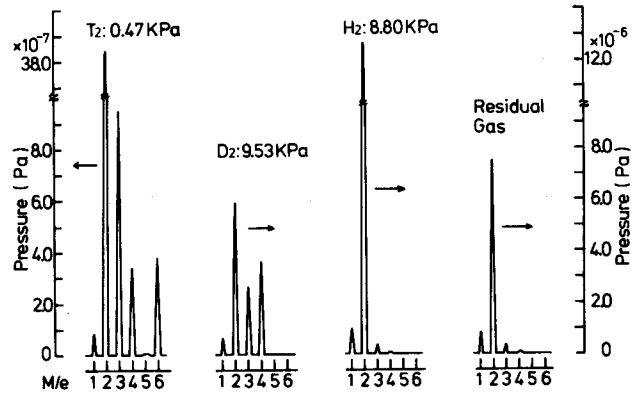


Fig. 5. Mass spectra of the permeated gases through the PC/SS304 film.

分析計はスパッターイオンポンプのみで排気されていたが、 $HD$  及び  $HT$  の生成原因を調べるため、排気系をスパッターイオンポンプから水銀拡散ポンプに切り換え、 $D_2$  の透過実験を行った。その結果、 $D_2$  のみが検出され  $HD$  は検出されなかった。したがって、イオンポンプ系で検出された  $HD$  は、 $D_2$  と試料膜との交換反応で生じたものではなく、スパッターイオンポンプの動作中に生成したものと結論される。 $T_2$  についても同様のことが起こり得るので、この場合にもイオンポンプの影響によるものであると言える。したがって、水素同位体の透過に際しては膜中での交換反応はないと結論できる。

この PC/SS304 膜は  $He$  の透過をほぼ完全に阻止するので、SSコーティング膜は密に詰まっており、細孔はないと言える。他方、一般に金属膜に対する水素の透過は、表面が清浄な場合には  $PH_2^{1/2}$  に、表面が酸化物等でおおわれている場合には  $PH_2^{1.0}$  に比例することが知られている<sup>15)</sup>。本研究で使用したSSコーティング膜は後者に相当し、表面での水素同位体の解離吸着平衡は成立しておらず、圧力依存性が一次になるものと考えられる。また、清浄でない表面を有する金属膜での水素の透過機構<sup>1)</sup>及び酸化物中<sup>1)</sup>での拡散機構を考慮すると、上流側の水素の化学形と下流側に透過してきた気体の化学形が同じであった理由は、上流側のSSコーティング膜表面に吸着した水素分子は、原子状又はイオン状に解離、溶解して、下流側に拡散するが、コーティング膜下流側の表面で会合し、水素分子としてPC膜中を拡散するためと考えられる。

#### 4 ま と め

以上の結果をまとめると、

- (1) S S コーティング膜には多量の酸素及び炭素が含まれており、S S コーティング成分は主として酸化物及び炭化物として存在するものと考えられる。
- (2) PC/SS304 膜を透過する水素同位体は透過の前後でその成分に変化がない。これは S S コーティング膜を原子又はイオン状で拡散した水素がコーティング膜の下流側表面で会合し分子状となり、P C 膜を拡散、透過するためと考えられる。
- (3) 測定方法及び測定条件を同一にすることにより、従来  $H_2$  及び  $D_2$  と  $T_2$  の間にみられた拡散係数と透過係数の著しい相違はみられなくなった。従来認められていた  $T_2$  の特異な挙動は  $T_2$  独自の性質によるものではなく、放射能計数の際に、使用したカウンティングガスの影響によるものか、拡散係数あるいは溶解度係数に著しい圧力依存性のあることによるものと考えられる。

#### 文 献

- 1) V.A. Maroni and E.H. van Deventer, J. Nucl. Mater. 85/86, 257(1979).
- 2) L. Holland W. Steckelmacher and J. Yarwood, Vacuum Manual (Spon, London 1974).
- 3) M. Matsuyama, H. Miyake, K. Ashida K. Watanabe, J. Nucl. Mater., 110, 296(1982).
- 4) 三宅均, 松山政夫, 渡辺国昭 : 富山大学トリチウム科学センター研究報告, 2, 39(1982).
- 5) H. Miyake, M. Matsuyama, K. Ashida and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., A1(3), 1447(1982).
- 6) 松山政夫, 三宅均, 渡辺国昭 : 真空, 26(5), 104(1983).
- 7) K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi, J. Vac. Sci. Technol., A2, 1341(1984) ; 井上直哉, 市村憲司, 渡辺国昭, 竹内豊三郎 : 富山大学トリチウム科学センター研究報告, 3, 33(1983).
- 8) K. Nakayama and H. Hojo, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2 Pt.1, 113(1974)
- 9) F. Nako, Vacuum, 25, 201, 431(1975).
- 10) C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J. F. Moulder and G.E. Muilenberg, Hand book of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer Co. U.S.A 1979).
- 11) K. Sato, M. Mori and T. Yamashina, J. Nucl. Mater., 103/104, 273(1981).
- 12) M. Braun, B. Emmoth, G.M. Mladenov and H.E. Satherblom, J. Vac. Sci. Technol., A1, 1383(1983)
- 14) 三宅均 他, 未発表.
- 15) R.A. Strehlow and H.C. Savage, Nucl. Technol., 22, 127(1974).
- 16) E.H. van Deventer, T.A. Renner, R.H. Pelto and V.A. Maroni, J. Nucl. Matr., 64, 241(1977).
- 17) J.V. Cathcart, R.A. Perkins, J.B. Bates and L.C. Maulry, J. Appl. Phys., 50, 4110(1979).