4. 炉壁材料—ガス放出を中心とした真空材料

赤 石 憲 也

(名古屋大学プラズマ研究所)

(1986年3月12日受理)

Particle Release Phenomena from Vacuum Wall Materials in Fusion Devices

Kenya Akaishi

(Received March 12, 1986)

Abstract

Many low-Z materials such as graphite, carbide, oxide, nitride and mixed compounds have been recently developed for the application to reactor wall. In this review particle release phenomena on such wall materials which are related to thermal gas desorption, chemical erosion, radiation induced evaporation and hydrogen isotope exchange desorption are introduced. Surface modification of vacuum wall by low-Z material deposition is one of recent topics. In-situ carbon coating by RF glow discharge in mixture gas of CH_4 and D_2 or H_2 in TEXTOR is a demonstration to achieve impurity free plasma. Hydrogen release from the carbon film is discussed.

1. はじめに

炉壁材料について講座を担当することになり執筆が重かった。炉壁材料というとあまりにも多くの分野に関連する。また現在、近未来、遠未来までの時間的流れで炉を考えるときの時間軸の設定がある。あらゆる高速粒子が振舞う Hot Vacuum あるいは Plasma Wall Interaction の環境下で材料に荷せられるパラメーターの多様さもある。幸い真空の講座であることから筆者のできる範囲として内容を絞り込んでガス放出を中心にして真空材料について書くことにした。

炉壁材料で検討されるべき特性を列挙するならば、真空特性(ガス放出)、水素特性(捕獲, リサイクリング, 拡散, 透過), 機械的熱的電気的特性(fracture toughness, 耐高熱流, 冷却, 加工熔接性), 低放射損失(低Z材料, 複合材料, 表面改質), 放射化特性, 照射損傷特性(スパッタリング, synergistic

effect, 表面改質) 等々があろう。これらのうちで材料のガス放出, 化学スパッタリングおよび照射誘起蒸発などの損傷, 水素粒子の捕獲と交換脱離, カーボンコーティングによる表面改質について解説する。

2. 真空特性

材料の真空特性は主にガス放出率によって評価される。ガス放出率に関係する要素に脱気性や表面粗さなどがある。ここではこれらについて考えてみる。

2.1 ガス放出率

ガス放出率は単位時間, 単位面積当たりのガス量で定義され, 通常 q ($\text{Torr } \ell \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) で表わされる。真空排気においてガスは真空容器の表面から放出されると考える。このガス放出率 q を用いると全表面積が A (cm^2) の容器壁からの全ガス放出率 Q は

$$Q = Aq \quad (1)$$

とかける。体積が V (ℓ) の容器が排気速度 S ($\ell \text{ s}^{-1}$) の真空ポンプで排気されるとき, 容器内圧力を P (Torr) とするとその時間変化は PV 値でガス量を取扱う次の排気方程式で記述される,

$$\frac{d(PV)}{dt} = V \frac{dP}{dt} = Q - SP. \quad (2)$$

十分長い時間排気を続けると定常状態に達するので $\frac{dP}{dt} = 0$ と置いて

$$Q = SP_u \quad (3)$$

の関係が成立する。 P_u はいわゆる到達圧力である。(1), (3) 式から

$$q = \frac{Q}{A} = \frac{SP_u}{A}$$

とかかれ P_u が測定されれば q が決定できる。大抵の真空技術の教科書には(4)式によって求められた各種材料のガス放出率が記載されている。また大気圧から真空排気を開始したときの到達圧力に到るまでの時々刻々のガス放出率もしばしば取扱われている。この場合の q 値は(2)式から

$$q(t) = \frac{1}{A} \left(SP(t) + V \frac{dP(t)}{dt} \right) \quad (5)$$

で与えられやはり圧力 $P(t)$ の測定から求められる。

より低い到達圧力を得る目的から真空構造材料を選択するときは(4)式の q 値が有効な指標となる。この q 値は種々の前処理によって変化することはよく知られている。ベーキングや放電洗浄は代表的な前処理方法である。一旦真空装置の真空を破り大気圧にしたのち再度排気を開始するとき, どれ位の排気時間で元の真空圧力にまで回復するかを問題にするときは(5)式の $q(t)$ 値が指標となる。

(5) 式の q 値については水野等¹⁾ による詳しい考察があるので紹介する。いま常温で真空排気している真空系において表面のガス吸着相と気相との間で平衡状態が成立していると仮定する。このときガス放出率 q はガス吸着量の関数である。表面の単位面積当たりのガス吸着量を $N=f(p)$ と表わすとガス放出率 q は

$$q = -\frac{dN}{dt} = -\frac{d}{dt}f(p) \quad (6)$$

とかける。この関係を用いると(2)式から真空ポンプによる排気ガス量は

$$-SP = \frac{d}{dt}(Af(p) + PV) = \frac{dP}{dt}(A\frac{df}{dP} + V) \quad (7)$$

とかける。(7)式を時間 t について解くと

$$t = -\frac{A}{S} \int \frac{1}{P} \frac{df}{dP} dP - \frac{V}{S} \int \frac{1}{P} dP \quad (8)$$

となる。第一項は壁表面に吸着しているガス分子を排気するのに要する時間を、第二項は気相に存在しているガス分子を排気するのに要する時間をそれぞれ表わしている。第二項は第一項に比べて無視できる。真空装置の排気において圧力 P が時間の関数 t^{-n} (n は 1 よりやゝ大きい定数) に比例して減少することはよく観察される。いまこの関数を

$$t = F(p) = kP^{-\frac{1}{n}}, \quad (k \text{ は定数}) \quad (9)$$

と表わすとこれが(8)式の右辺第一項に等しいと置くことによって表面のガス吸着量は

$$N=f(p) = \frac{S}{A} \frac{k}{(n-1)} P^{\frac{n-1}{n}} \quad (10)$$

とかかれる。吸着量が圧力のべき乗で表わされる吸着は Freundlich 型吸着としてよく知られており、(10)式をその吸着等温線とよぶ²⁾。(6)(10)式より、ガス放出率は

$$q = \frac{S}{A} k^n t^{-n} \quad (11)$$

で与えられる。

図 4. 1 に 304 ステンレス 鋼のガス放出率の測定例を示す。放出ガスの主成分は水分子であるとされている。表 4. 1 に各種金属材料について得られた結果を示す。表中の τ はガス分子の平均吸着時間、 E は脱離の活性化エネルギーでありそれらは次式のように与えられる。

図 4. 1 ガス放出率の時間変化の測定例：
試料 304 SS, $A = 1.28 \times 10^4 \text{ cm}^2$ 。
曲線 A 180 日間大気圧に放置後、曲線 B
大気中で加熱処理 (160°C , 24 時間) 後
使用ポンプ排気速度 $S = 3.35 \text{ l s}^{-1}$ 。

表 4.1 各種金属試料の吸着等温線, 吸着量, 平均時間および吸着エネルギー

SAMPLE	ISOTHERM f (q)	AMOUNT of ADSORPTION (molecs/cm ²)	τ (sec)	E (Kcal/mol)
Cu (PYRO)	$7.72 \times 10^{18} q^{0.0545}$	2.37×10^{16}	726	21.5
Cu (UBAC)	$1.34 \times 10^{17} q^{0.122}$	9.52×10^{15}	291	21.0
Cu (OFHC)	$1.32 \times 10^{17} q^{0.105}$	1.35×10^{16}	474	21.3
SUS (virgin)	$5.32 \times 10^{17} q^{0.142}$	2.44×10^{16}	487	21.3
SUS (24 h air)	$1.59 \times 10^{17} q^{0.0736}$	3.05×10^{16}	609	21.4
Al (6063 T6)	$2.11 \times 10^{17} q^{0.188}$	3.60×10^{15}	—	—
Al (6063)	$1.00 \times 10^{16} q^{0.073}$	3.52×10^{15}	13.8	19.2

$$E = R T \ell n \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (\tau_0 = 10^{13} \text{ s}, R \text{ は気体定数}, T \text{ は温度}) \quad (12)$$

2.2 脱気性

グラファイトの製造業者は製品の気密性を評価するのに脱気性を用いている。グラファイトを真空容器の中に一定量入れたのち排気して所定の圧力に達するまでの時間の長短から製品の気密性を比較判定するという。明らかにこの評価方法は前節に述べた排気に要する時間つまり表面のガス吸着性が念頭に入れられている。筆者の研究室においてもグラファイトのガス放出特性について研究がなされているが、試料片をアルコールで前処理したのちの真空排気においては洗浄しない試料と比べて長い排気時間を経験している。グラファイトの表面にある気孔がアルコール液により占められる結果であろう。まさに(9), (10)式による評価対象であろう。このように気密性を問題にする時はグラファイトの単なる幾何学的表面積でなく表面の微細構造まで考慮することがガス放出特性の理解につながろう。しかし面積の寄与は排気曲線の測定のみからは十分議論できない。真の表面積を排気曲線とは独立に知ることによって気密性がより一層明確に議論できよう。本来このような観点からの研究があるべきであるが、どういうわけか過去に表面積との関連からのガス放出率の定量的研究は見当たらない。今後の問題であるが、表面積の測定方法の紹介をしよう。

2.3 表面粗さ測定器

古くから活性炭や粉体の表面積の測定に物理吸着の原理が応用されてきている。その測定法はBET法としてよく知られている³⁾。この方法では丁度単分子層のガス吸着が完結する状態が検知できるため吸着ガス分子の断面積の尺度($\sim 25 \text{ \AA}^2$)で表面積を測定できる。渡辺等⁴⁾はBET法を用いる汎用型の表面粗さ測定

器を開発している。BET法を用いた各種真空材料の表面積測定結果はガス放出率への影響の観点から与えられている。それらは表面の前処理の効果の観点からであり、酸洗処理、あるいは研磨の有無などの条件に対して測定例がある。残念ながらこの表面粗さがガス放出率にどのように影響するかの定量的議論は皆無である。過去においては脱気性よりも到達圧

力に目がむけられたためであろう。グラファイトやその他の低Z候補材料のような核融合炉のための素材にあって気密性が問題視されるならば BET 法による真の表面積の測定と前節に述べた Freundlich 型吸着等温線との関係からより厳密な考察をすすめることはきわめて重要な研究となるであろう。図 4. 2 は筆者の研究室において設計製作した表面粗さ測定装置の模式図を示している。

図 4. 2 表面粗さ測定装置の模式図。

2. 4 昇温脱離測定器

真空材料がいつも常温で使用されるとは限らない。プラズマ・壁相互作用の環境下ではかなりの高温での使用が予想されている。このため核融合装置では新しい耐熱性の良い候補材料が考えられてきている。この場合使用材料の高温におけるガス放出率および放出ガスの種類を知っておく必要がある。候補材料が多い中である種類の材料を選定するとして多数の製品がある場合は、短期間内にどの製品を採用するかはユーザーとしても大きな問題である。この意味からするとガス放出現象の検討が当前の課題ではなく、高温加熱時にどんな不純物ガスが放出するか、気密性がどうかなどが早く知りたくなる。このような目的のために赤外加熱石英炉が最近使用されている。加熱最高温度は石英管の冷却に注意すれば1600℃位までは可能である。図 4. 3 は久保田⁵⁾の設計したグラファイト材料試験用高温炉の模式図である。昇温は温度調整器により制御でき通常10℃/min.の昇温速度で運転されている。放出ガスの種類はマスフィルターにより分析している。グラファイト試料片の寸法は10×10×50 mm³である。この試料の昇温時の放出気体の主成分は低温時に水蒸

図 4. 3 昇温脱離測定装置の模式図。

図4.4 グラファイトの昇温脱離スペクトルの例。

気、メタン等の炭化水素ガスおよび一酸化炭素ガスであり、高温($>800^{\circ}\text{C}$)になると全て水素ガスである。高温加熱を長時間保持するときは表面吸蔵ガスというよりも固体内吸蔵ガスの拡散放出となる。

図4.4 はグラファイトの昇温脱離スペクトルの一例を示している。表4.2 は as receivedグラファイトおよびその再加熱時に対して放出された全ガス量を集計している。元来炭素材料は良好な超高真空材料とされており⁶⁾、核融合炉の場合は熱と水素との特性がどちらかと言えば重要と考えられるが、真空特性としての確かなデータベースの確立もこの際重視したい。

表4.2 各種グラファイトの 1400°C までの加熱における全放出ガス量の第1回加熱と第2回加熱に対する比較

項目 サンプル名	サンプルの密度 (g/cc)	重さ当りのサンプルよりのガス放出量	
		A (Torr·l/g)	B (Torr·l/g)
Poco DFP (USA)	1.81	0.18	0.018
新日鉄化学 880	1.84	0.18	0.010
新日鉄化学 980	1.97	0.23	0.005
東洋炭素 I G11	1.78	0.32	0.010
イビ電 T-6P	1.86	0.15	0.008
イビ電 ETP10	1.66	0.06	0.006
Hitco (USA)	1.63	0.28	0.024
東洋カーボ AX-650	1.82	0.09	0.007

3. 照射損傷— 化学スパッタリングと照射誘起蒸発

各種の炭素材料および炭化合成材料が低Z性や耐熱性の理由から核融合装置の内壁に使用されてきている。表4.3に各種第1壁候補材料の例を示す。そしてプラズマ・壁相互作用の観点からこれら材料の損傷が研究されている。イオン照射による固体表面原子の物理スパッタリングの研究はほぼ完了した段階にあり、スパッタリング率を記述する一般式が与えられている⁷⁾。ただ上にあげた新しい材料と水素イオンとの組合せに対して従来実験データが不足していたためそのデータベースを作ることがすすめられている。ここでスパッタリングに触れるのは常温でイオン照射されるとき固体表面で起きる物理スパッタリングに対してでなく高温で起きる化学スパッタリングに対してである。炭素材料では表面に打込まれた水素イオンは高温下で炭素原子と化学反応してメタン(CH_4)を合成し分子ガスとして脱離する。この過程はいわばガス放出であり真空特性の一つとみなされよう。

第一壁へのプラズマ照射により起こる損傷過程には次のようなものがある。

- 1) D, Tおよび不純物イオン, 中性子, 電子による物理スパッタリング, 揮発性化合物の化学スパッタリングおよび照射誘起蒸発,
 - 2) プラズマと壁との間のアーキング
 - 3) 熱流パルスの局在による蒸発,
 - 4) 脆化, ブリスタリング, スパレーション(破碎), 機械的熱的歪によるクラック形成,
- などである。最近これらについてScherzerが解説⁸⁾しているのでこれから1)項の化学スパッタリングと照射誘起蒸発のデータを引用し紹介する。

表4.3 第1壁候補材料と融点

Material	Chem. Symbol	T_m [K]
Graphite	C	3 3925 (sub 1.)
Boron carbide	B_4C	2623
Silicon carbide	SiC	2973
Titanium carbide	TiC	3410
Boron nitride	BN	~3300 (sub 1.)
Titanium nitride	TiN	3220
Beryllium oxide	BeO	2823
Aluminium oxide	Al_2O_3	2318
Quartz	SiO_2	1140
Titaniumdiboride	TiB_2	3250
Vanadimdiboride	VB_2	—
Mixed compounds	$\text{TiB}_2 + \text{BN}$	—
	SiC + BeO	—
	C + 4% SiO_2	—

3.1 水素, 酸素による化学スパッタリング

温度をあげた状態での高速水素粒子の照射下ではカーボンのスパッタリング率は物理スパッタリング率をこえて増大し, 700 Kから900 Kの間で最大値をとることが観察されている。このスパッタリング率は常温における物理スパッタリング率よりも約10倍大きい。そしてこれが付加的に起こるのは炭化水素とくにメ

タンの合成と放出によることが明らかにされている。メタンの生成脱離の機構の解明は今後に残されているが現象をよく説明する模型はErentsら^{9), 10)}によって与えられている。それによればメタン形成によるカーボンの脱離率 Y は水素原子の表面濃度 n_s と化学反応率 $F(T) = A \exp(-E_1/kT)$ の積に等しいと仮定する

$$Y = n_s F(T) \quad (13)$$

ここで A は定数、 E_1 はメタン形成の熱的活性化エネルギーである。表面からの水素原子の脱離においてメタンの寄与を無視するならば n_s は次式で与えられる。

$$\frac{dn_s}{dt} = J - J_0 \sigma n_s - \frac{n_s}{\tau} \quad (14)$$

J_0 は水素原子イオンの入射粒子束、 J は固体中から表面へ移動してくる中性水素原子の粒子束、 σ は入射水素イオンによる表面水素原子の脱離の断面積、 τ は $\tau = \tau_0 \exp(E_2/kT)$ と表わされる表面での水素原子の平均滞在時間であり、 E_2 は H_2 分子の脱離に要する活性化エネルギーである。 H_2 分子の脱離に対しては右辺第三項の n_s は自乗 n_s^2 にとるべきであるがErentsは何故か n_s の一乗にとっている。定常状態において $\frac{dn_s}{dt} = 0$, $J = J_0$ とおき

$$n_s = \frac{J_0}{J_0 \sigma + \tau_0^{-1} \exp(-E_2/kT)}$$

これと(14)式とから

$$Y(T) = \frac{J_0 A \exp(-E_1/kT)}{J_0 \sigma + \tau_0^{-1} \exp(-E_2/kT)} \quad (15)$$

となる。脱離率が最大となる温度は(15)式から

$$T_{\max} = \frac{E_2}{k} \left[\ell_n \left(\frac{(E_2/E_1) - 1}{J_0 \sigma \tau_0} \right) \right]^{-1} \quad (16)$$

である。図4.5は多くの測定結果である。Roth¹¹⁾は実験値と(15), (16)式との合致性の検討から

$E_1 = 1 \text{ eV}$, $E_2 = 2 \text{ eV}$, $A = 1.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $1/\tau_0 = 3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ を得ている。この数値を使ったトカマク動作条件への外挿は H^+ イオンのエネルギー100 eV, イオン入射粒子束 $J_0 = 10^{18} \text{ H}^+ \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ に対して曲線 l に示されている。

実験値は約800 Kに最大値を示し、脱離率は $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ CH}_4/\text{ion}$ となっている。図4.6は最大脱離温度 $T_{\max}$ における脱離率のイオンエネルギー依存性を示している。

メタンの生成放出は熱運動水素原子がカーボンを照射するときにも観測されている。図4.7に示すように各実験結果の間に一致性はない。脱離率はイオン照射に比べて非常に小さい。ほとんどが $10^{-4} \text{ CH}_4/\text{H}$ の程度である。

水素以外では酸素による化学スパッタリングが観測されているそれらの結果も一緒に図4.5, 図4.7に並記されている。

図 4.5 H^+ および O^+ イオンによるカーボンの化学スパッタリング。

図 4.6 T_{max} における化学スパッタリング率のエネルギー依存性：曲線 a は (15), (16) 式依存性を、曲線 b は TRIM コードによる計算、白ヌキは H^+ イオン、黒ヌリは D^+ イオンの結果である。

図4.7 熱運動水素および酸素原子によるカーボンの化学損傷の温度依存性。

3.2 炭化物、酸化物における化学スパッタリング

図4.8はTiCとB₄Cの化学スパッタリングの温度依存性を示している。図ではPoyroliticグラファイトとの比較がおこなわれている。物理スパッタリング率も縦軸のスケールに比較のため示されている。この種の化合物では表面よりCがなくなれば合成金属の物理スパッタリングに回帰すると考えられている。すなわち周期的に表面組成が変りつつスパッタリングが進行する。

酸化物についても炭化物同様にH, D, Heによる照射において酸素が選択的にスパッタリングされることが観測されている。しかしほぼ物理スパッタリングの一般式によりスパッタリング率は評価できる。表4.4は1 keVのHe⁺イオン照射における各種酸化物の表面から酸素がなくなり表面原子組成が定常値に達する実

図4.8 温度の関数としてのTiCおよびB₄Cの化学スパッタリング率。

表4.4 酸化物の1 keVのHe⁺イオン衝撃における金属組成の飽和値(オージェピーク高さの相対比C_∞(金属/酸素), C₀は照射前の相対比)。

Material	C _∞ /C ₀
BeO	1.06
Al ₂ O ₃	2.3
Ta ₂ O ₅	5.0

験結果の例である。

以上高速あるいは熱運動粒子の照射に高温条件が加わった例をみてきた。炭素や炭化物からのメタンの放出および酸化物からの酸素の選択的脱離は放電洗浄における効果として有効利用されているところである。スパッタリングは次節以下に紹介する壁面表面改質にも密接に関係する。

3.3 照射誘起蒸発

H⁺, D⁺, He⁺ およびAr⁺のイオンの照射に対してグラファイトのスパッタリング率が900 K以上で温度と共に増加する。図4.9に実験結果の例を示す。この効果は化学反応によっては説明されない。希ガスイオンによっても同様に起こるからである。いまのところこの現象の説明に定説はなく、グラファイトの損傷が高温加熱により増幅される事実だけが受け入れられている。

図4.9 PAPHYEX カーボン紙と pyrolytic グラファイトのスパッタリング率の温度依存性、測定は重量損失、メタン合成放出も標示している。

4. 固体表面における水素同位体捕獲と交換脱離

トカマクのように高温プラズマを長時間閉じ込めて保持するとき水素粒子は拡散イオンあるいは荷電交換中性粒子としてプラズマから流出し壁に入射する。そして粒子のエネルギーに応じた飛程で固体内に打込まれ捕獲粒子としてその位置にとどまる。捕獲は無限に可能なわけではなく、固体内で一定の飽和状態が達成される時捕獲はなくなり入射粒子の反射が起きようになる。この反射過程は水素リサイクリングと呼ばれる。固体内での可能な飽和捕獲粒子数は材料に依って異なるが主として入射粒子のエネルギーで定められる。リサイクリングが重要なのは準定常運転を指向する装置で燃料粒子注入とプラズマ密度の制御に大きく関係してくるからである。

4.1 各種材料における捕獲と交換脱離

水素捕獲の実験的研究はスパッタリングの研究と同様に加速イオンビームを用いて行われている。打込みにとりまぬ捕獲水素粒子数および飛程の測定には重水素に対して $D(^3\text{He}, P)$ の核反応法が、軽水素に対して $H(^{19}\text{F}, \alpha r)$ の共鳴核反応法が使われている。捕獲実験においては打込みを H と D を交互に行うことにより入れ替え脱離現象も同時に研究されてきている。初期には主としてステンレス鋼などの金属材料について研究が行われたが、最近では低 Z 材料に興味が移ってきている。従来エネルギーが 1 keV 以上の単色イオンビームによる打込みであったがより低エネルギー領域における捕獲、交換脱離が今後の研究として残されている。ここでは現在までに理解されている捕獲と脱離の過程について述べる。

H と D の交換打込みにおける両原子の捕獲あるいは脱離は Möller¹²⁾ が導出した Local Mixing Model によって記述される。固体に水素イオンを打込み続けるとき固体内で飽和原子濃度 C_m (atoms cm⁻³) に達していなければ水素原子の捕獲は続き、飽和に達すると捕獲はなくなる。水素原子の濃度を $C(x, t)$ とかけば

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = \begin{cases} S(x) & C < C_m \\ 0 & C = C_m \end{cases} \quad (17)$$

と表わされる。 $S(x)$ は打込み原子の堆積関数、 x は飛程である。従って H と D を交互に打込むとき H 原子および D 原子の濃度をそれぞれ $C_H(x, t)$ 、 $C_D(x, t)$ とかくと、 H 濃度は

$$\frac{\partial}{\partial t} C_H(x, t) = \begin{cases} 0, & C_H + C_D < C_m \\ -\frac{S_D C_H \gamma}{(r-1) C_H + C_m}, & C_H + C_D = C_m \end{cases} \quad (18)$$

そして D 濃度は

$$\frac{\partial}{\partial t} C_D(x, t) = \begin{cases} S_D(x), & C_H + C_D < C_m \\ -\frac{\partial}{\partial t} C_H(x, t), & C_H + C_D = C_m \end{cases} \quad (19)$$

とかかれる。 γ は固体内での同位体の入替え交換確率であり Ti や Pd を除く金属については $\gamma = 1$ として

よい。上式で S が打込イオンの固体中への堆積関数であるが単純に言えばイオンの入射粒子束 ($\text{ions cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) である。 $r=1$ 。飛程 $x=x$ における H, D 濃度は上式を解いて

$$C_H(x, t) = C_H(x, 0) \exp\left(-\frac{S_D}{C_m} t\right) \quad (20)$$

$$C_D(x, t) = C_H(x, 0) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{S_D}{C_m} t\right) \right\} \quad (21)$$

となる。 $C_H(x, 0)$ は初期 H 原子濃度である。捕獲原子濃度は打込みにおいて指数関数的に増減することがわかる。Blewer は¹³⁾ 冷却したステンレス鋼についてイオンのエネルギーをパラメーターとした捕獲粒子密度 (atoms cm^{-2}) を打込みイオンの全粒子束の関数として得ている (図4.10)。この図中に比較のため筆者の実験結果¹⁴⁾も与えている。筆者の実験では RF グロー放電プラズマの入射でイオンのエネルギーは 40 eV から 300 eV と低い。捕獲粒子密度も核反応法でなく H, D の交換脱離における水素分圧の測定によって求めている。Blewer の実験のようにイオンエネルギーが高いときは捕獲は入射イオン束に対して

図4.10 ステンレス鋼における入射全イオン粒子束の関数で表わした 捕獲水素量。

注) 筆者の結果は分子換算なので原子換算では2倍するのでほぼ100%捕獲の線にくる。
また入射イオンが分子イオンとするとフルエンスも2倍され右に移動される。

100%おこなわれる。これに対して低エネルギーのプラズマイオンの入射に対しては高々50%位が捕獲され残りは反射している。当然ながら飽和密度も桁違いに小さい。Doyle¹⁵⁾は1.5 keVのD⁺イオンを用いて各種低Z材料における捕獲を実験している。図4.11にその結果を示す。飛程, ストラグリングは表4.5に示されている。材料構成のHost原子に対する捕獲水素の割合は低Z材料で必ずしも100%にならない。表中のステンレス鋼の値はBlewerの結果であり比較のためである。Doyleによればプラズマ粒子の照射条件下では単色エネルギーイオンの照射と異なり, マクスウェル分布と入射角依存性が考慮されるべきであるとしており図4.12に示すようにTiB₂へのD原子に対する模擬計算例を示している。これをみるとたしかに低エネルギーイオンで反射が無視できず筆者の実験結果と対比されよう。

図4.11 各種低Z材料に対する重水素粒子の飽和曲線。

図4.12 プラズマパラメーターを変えた場合のTiCにおける重水素飽和曲線(計算値)。

表4.5 1.5 keV D⁺イオンの打込みに対する捕獲パラメーター

Material	1.5 keV deuterium		Saturation concentration		
	Range (Å)	Stragglng (Å)	Saturation (10 ¹⁷ D/cm ²)	(10 ²² D/cm ³)	H/Host (%)
C	247	101	2.50	6.0	53
Si	335	161	1.91	2.5	50
B	216	95	3.40	5.9	45
B ₄ C	288	117	3.57	6.9	57
TiC	183	91	1.22	2.5	26
VB ₂	189	92	0.96	1.9	16
TiB ₂	208	102	1.00	1.8	16
315 SS ^{a)}	100	117	3.00	8.5	100

^{a)} - 120°C.

5. 第1壁の炭素コーティングによる表面改質

金属表面を炭化あるいは窒化することによりその表面の機械的強度を増したり耐摩耗性を改善したりする方法はいわゆる表面改質と呼ばれる。真空中でよく知られているのはアルミ合金製の超高真空フランジの開発であろう¹⁶⁾。核融合装置の炉壁材料としてプラズマ・壁相互作用で放出される不純物の放射損失を減らす目的から低 Z 材料が使用され始めていることは前節において述べた。もう一つの要請は耐高熱流特性であり、このためには炭化物が種々検討されてきている。 TiC コーティングしたグラファイトリミターは一つの例である。 TiC のコーティングはカーボン単体では水素照射に対して損傷が大きいためそれを保護するために採用されている。しかし TiC のコーティング膜が下地のグラファイトとの間で付着性が十分でないとか高い熱流の繰返し負荷のもとで歪みが発生し結果的には剥離してコーティングの意味をなさないといった問題を生じている。その場合 TiC コーティングの考え方はこのような剥離に対して表面を応急処置して修復するものである。 TiC のその場コーティングは原研において開発研究がおこなわれている¹⁷⁾。炭素そのものをトカマクの壁に対してその場コーティングすることはTEXTORにおいておこなわれている¹⁸⁾。その場炭素コーティングの結果プラズマパラメーターの向上がみられたという報告がなされている。この炭素膜では水素照射のため化学結合したメタンの放出により膜が次第になくなってしまいうので、定期的に炭素コーティングを行うことで常時一定厚さの膜で第1壁表面を被覆しておく。欠点の一つはメタンガスのRFグロー放電により炭素膜を形成するためきわめて水素含有率が高いことである。そのため放電中はげしく水素がリサイクリングする。通常の金属壁での水素リサイクリングでは前節にみたようにイオン入射粒子束と反射粒子束が等しいいわゆるリサイクリング係数 $R=1$ が想定される。これに対して炭素膜では多量の水素を保持しているため $R>1$ となるリサイクリングが起こる。この状態ではプラズマ密度は放電時間と共に増加せざるを得ず、ひどいときにはプラズマが安定に維持できなくなる。このように炭素コーティングは巧罪両方を合せ持つけれども研究の緒についた段階であり今後の研究がきわめて興味深い。

5.1 その場炭素コーティング

TEXTORのその場炭素コーティングでは水素に15%のメタンガスを混合した圧力 1.5×10^{-3} mbarのガス中でRFグロー放電を行っている。RFアンテナはアース電位の壁に対して+500Vの直流バイアス電圧が印加される。RFの周波数は $f=13.6$ MHzである。放電により生成される CH_4^+ , CH_3^+ 等のイオンは壁近傍にできるシース内で加速され壁に打込まれ、表面で解離し堆積する結果炭素膜が形成される。

$T_w=200$ °Cに加熱されたインコネルライナ壁に向うイオンの粒子束は $\phi=10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。

$3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の粒子束で毎分炭素の単原子層が成長する。通常300原子層の炭素膜を形成しトカマクにおけるコーティング膜の効果が研究されている。

Winterらがこの膜について評価した結果では①炭素膜は半透明である、②高硬度である、③非晶質(アモルファス)である、④水素濃度が高い($H/C>0.3$)、⑤Niを除く金属との付着性が良好、⑥大気中に

置いても酸素吸着が少ないなどであった。

この評価において水素濃度が高いことが $R > 1$ となるリサイクリングを誘起するので今後問題とされる。図4.13は2次イオン質量分析器によって炭素膜中のH, DおよびCを調べた結果である。縦軸で各原子濃度の絶対値は明らかでないが膜中に一様にH原子が分布するのがわかる。また10ショットのD₂トカマク放電を経験した炭素膜であるため深さ30 Åの範囲にD原子の捕獲が観測されている。酸素の吸着が少ないという結果は酸素不純物の制御の点で好ましい。

図4.13 炭素膜中の水素濃度のSIMSによる深さ分布分析例。

ステンレス鋼のリミターをもつTEXTORにおける炭素膜形成後の不純物に関しては以下のことが明らかになっている。① $\bar{n}_e = 2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上で Z_{eff} が1に近い、②しかしより低密度では Z_{eff} は大きくなる、③酸素は1/5減少、鉄は1/7減少、④コアの金属不純物濃度は 1×10^{-5} 、炭素は2%以下、⑤1 MWのICRFで特別不純物問題はないなどである。以上のように炭素コーティングの不純物制御に対する効用は歴然としているがICRFにおけるH原子の制御には苦労している。膜中のH原子を減らすのにD原子との置換脱離を試みている。そのシナリオは図4.14に示すように300単原子層の膜をつける過程でメタンと重水

図4.14 メタン+重水素と重水素の交互放電により形成した炭素膜中のH, DのSIMS分析。

素の混合ガスを用いる RF グロー放電を 30 分間行い、次に重水素のみの RF グロー放電を 30 分間行うそしてこれを交互に繰返している。 CH_4/D_2 放電で毎分 1 単原子層の炭素膜が表面に形成され引続く D_2 放電で逆に 1/10 単原子層だけ化学スパッタリングらにより膜の除去がなされる。厚い膜を最終的に得るのに要する時間が長くなるが、交換脱離のため H 原子の濃度を減らすことに成功している。図 4.15 はこのようにして H 原子の少ない膜での D_2 によるトカマク放電においてリサイクリングする H 濃度が 5% 以下に抑えられたことを示している。

図 4.15 トカマク放電における炭化膜からのリサイクリング軽水素のプラズマ内組成比

水素リサイクリングの問題は要するにメタンガスを用いることにある。壁表面全体に一樣な炭素膜をつくるには放電管内に一樣なプラズマをつくるのが重要でこの目的からガス体である炭化水素が用いられた。一方重水素メタン (CD_4) を使えば H のリサイクリングは解決されるという考え方がある。これは ICRF の放電ガスに D_2 を選んでいることから H_2 minority が要請されるのであって、プラズマ密度制御の観点からは膜中に H_2 や D_2 があって欲しくない。従って CD_4 のガスによる炭素コーティングはダイバーターやポンプリミターのような粒子除去装置を持たない核融合装置においてはあまり意味がないと思われる。このように炭素コーティングによる表面改質は今後に多くの研究課題を残している。

参 考 文 献

- 1) 水野 元, 堀越源一: 「真空装置の清浄化」日本真空協会昭和60年2月研究例会予稿集, P1.
- 2) S. Dushman: *Scientific Foundations of Vacuum Technique* (Second edition, New York, London, John Wiley & Sons, Inc) 1962, P.384.
- 3) S. Dushman: *Scientific Foundations of Vacuum Technique* (Second edition, New York, London, John Wiley & Sons, Inc) 1962, P.396.
- 4) 渡辺国昭, 山科俊郎: 真空 13 (1970) 327.
- 5) 久保田雄輔, 赤石憲也, 宮原 昭: 第26回真空に関する連合講演会講演予稿集 P.36.
- 6) G. A. Beitel: J. Vac. Sci. and Technol. 8 (1971) 647.
- 7) N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara: IPPJ-A-32, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, (1983).

- 8) B. M. U. Scherzer : *Induced Defect in Insulators, Proceedings of the Materials Research Society Meeting, Strasbourg, France*, 1984, ed. Mazzoldi, P.27.
- 9) S. K. Erents, C. M. Braganza and G. M. McCracken : *J. Nucl. Mater.*, **63** (1976) 399.
- 10) C. M. Braganza, S. K. Erents and G. M. McCracken : *J. Nucl. Mater.*, **75** (1978) 220.
- 11) J. Roth : *Nucl. Fusion, Special Issue* (1984) 72.
- 12) W. Möller : *Nucl. Instr. and Methods*, **209/210** (1983) 773.
- 13) R. S. Blewer, R. Berisch, B. M. V. Schezer and R. Schulz : *J. Nucl. Mater.*, **76/77** (1978) 305.
- 14) 赤石憲也, 久保田雄輔, 瓜谷 章, 堀洋一郎 : *真空* **29** (1986) 160.
- 15) B. L. Doyle, W. R. Wampler, D. K. Brice and S. T. Picrax : *J. Nucl. Mater.*, **93/94** (1980) 551.
- 16) H. Ishimaru, T. Momose, K. Narushima, H. Mizuno, H. Watanabe, T. Kubo, H. Yamaguchi, M. Kobayashi and G. Horikoshi : *IEEE, Nucl. Sci. NS-30* (1983) 2906.
- 17) 村上義夫 : *真空* **26** (1983) 489, 494.
- 18) J. Winter : *Report on US Department of Energy-Japan Workshop Q-52, Vol (# 8506177), 1985, P.452 (Carbonization Studies).*