各種グラファイトの昇温脱ガス特性の測定*

久保田 雄輔**・赤石 憲也**・宮原 昭**

(昭和61年1月6日受理)

Thermal Desorption from Graphite Samples

Yusuke KUBOTA, Kenya AKAISHI and Akira MIYAHARA

(Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Nagoya)

(Received January 6, 1986)

1. ま え が き

グラファイトは比重が小さい上融点が高く、かつ原子番号が小さいという優れた特徴を持っている。そのため一般産業界ばかりではなく、高い熱流速が入力し、高Z不純物の混入を嫌う核融合実験装置の第一壁材料(リミター、アーマ材)にも多く使用されている。しかし、国内外のメーカーにより多くのグラファイトが製造されているにもかかわらず、元来の製造目的が異なる事もあって、真空中に於ける特性については余り詳しくは調べられていない。

最近グラファイトをPWI(Plasma Wall Interaction)の研究を主に行う実験装置であるTEXTORのポンプリミターに使用しようとする計画がある。この計画を目標として、どのようなグラファイトをどのような方法で処理すれば真空中での使用に耐えるかのデータを得るためTDS(Thermal Desorption Spectrum)装置を製作した。そして、国内外より集めたグラファイトの真空加熱中に於ける放出ガス量、およびガス成分の測定を行ったので以下に報告する。しかし、今回の測定は本格的昇温脱ガス測定を行うに先立ちその必要データを得るためと問題点の洗い出しが主任務であったので測定方法や測定精度の面で必ずしも充分ではなかったし、本報告では理論的考察も行っていない。

2. 実験装置

昇温脱ガス測定に使用したTDSは北大・山科研の協

Fig. 1 Schematic diagram of TDS device. SP: sorption pump, QMF: quadrupole mass filter, IG: ion-gauge, S: sample, QT: quartz tube, IF: infrared furnace, TC: thermo-couple, DTC: digital temperature controller.

力を得て製作されたもので、その概略図はFig. 1に示される。グラファイトのサンプルはタンタルの薄板を使って加熱温度を測定する熱電対(白金-13%白金ロジウム)と共に固定され、熱電対のリード線(2×0.5mmφ)で加熱容器である石英管の中に吊り下げられている。そのサンプルはデジタル式温度コントローラーとSCR制御式交流電源により駆動される赤外線イメージ炉により最高1500℃まで加熱される事が出来るようになってい

この装置の真空排気は170 l/sの排気速度を持つターボ分子ポンプにより行われているが、電離真空計(IG)と四重極質量分析器(QMF)が取り付けられている場

* 昭和60年11月7日 第26回真空に関する連合講演会(7Aa-3)

** 名古屋大学プラズマ研究所(名古屋市千種区平不老町)

Table 1 Measured graphite samples

Sample name	Type	Density
Poco DFP 3-2	isotropic	1.81
Shinnitetsu 880	slightly anisotropic	1.84
Shinnitetsu 980	slightly anisotropic	1.97
Toyo Tanso IG-11	isotropic	1.78
Ibiden T-6P	isotropic	1.86
Ibiden ETP-10	isotropic	1.66
Hitco	carbon/carbon composite	1.63
Toray Torayca	carbon/carbon composite	1.83

所での実効排気速度は70 l/s, そしてサンプルが置かれている加熱容器内の実効排気速度は約10 l/sになっている。

3. 実験の方法

測定したグラファイトのサンプルは1 cm×1 cm×5 cm (一部0.7 cm×2 cm×2.5 cm) に加工された8種類で, Table 1 にその製造メーカー名, 製品番号, 及び比重を示す。そのサンプルの上部には熱電対を取り付け, 熱電対のリードを使って石英容器内にサンプルを格納し, その後真空排気する。真空度が大体 1×10^{-5} Pa 以下になった時, 温度コントローラーにより制御された赤外線イメージ炉を使って常温から10°C/1 分の割合で1400°Cまでサンプルを加熱する。その1400°Cの温度は30分間保持し, その後室温に下げる。真空排気を行う時間を除いた加熱1 サイクルに要する時間は約3 時間である。

これらのサンプルの加熱は前処理のない状態の試料 (as received) を加熱する第一加熱と, 一度加熱したサンプルを真空中に1 日保管し, その後再加熱する第二加熱, そして第二加熱後のサンプルを大気中に放置し, その後真空排気し加熱する第三加熱 (Pocoサンプルのみ) の3 通りについて行う。この加熱中にサンプルから放出されるガスはIG とQMF によりその量および成分が測定され, その測定信号は加熱温度の信号と共にX-T レコーダーに記録される。

4. 測定結果

Fig. 2 は世界的に広く使われている標準的等方性グラファイトであるPoco DFP 3-2の昇温脱ガス特性で, 全圧で測定した第一, 第二, 及び第三加熱を示す。第一加熱の場合, 加熱温度が上がるに従い急速に圧力が高くなり, 500°C付近で圧力のピークが出来る。そして, その後緩やかに高くなっていく。第二加熱の場合も一桁程低

Fig. 2 Logarithmic variation of the total pressures with temperature T for Poco DFP sample.

い値を示しているが, 第一加熱の場合と同じように変化している。それに対して大気中に1 日放置しておいたサンプルを加熱する第三加熱の場合は第一加熱の場合と同じように急速に高くなっていくが, 200°Cを越えると他の場合と異ってむしろ下がっていく。この場合800°Cを越える辺りから第二加熱の場合と同様な値で高くなっていく。この場合500°C付近での圧力のピークは見られない。

第一と第二加熱に関して他のサンプルの場合の特性と比較したのがFig. 3 とFig. 4 である。これからわかる事は第一, 第二加熱の場合ともサンプルによりガス放出量に多少差はあるが, 加熱温度に対する依存性に関してはほとんど同じ傾向を示している事である。第一加熱の場合500°C付近に於ける圧力ピークは全部のサンプルにおいて見られる。しかし, 第二加熱になるとそのピークはPocoのサンプルには見られるものの他のサンプルではほとんど見られなくなっている。この第二加熱の場合サンプルの圧力特性が平行的に変化しているが, これは加熱開始時に於ける真空度の違いにより生じたもので脱ガス量の大小を示すものではない。

Fig. 5, Fig. 6, そしてFig. 7 は各々第一, 第二, そして第三加熱の場合におけるPocoサンプルより放出されるガス成分の内, 主要な成分のピーク電流についてプロットしたものである。ここで, 第一加熱の場合加熱温度の増加と共に各成分の値が急速に増加しているが, 全

Fig. 3 Logarithmic variation of the total pressures with temperature T during 1st heating for several samples.

Fig. 4 Logarithmic variation of the total pressures with temperature T during 2nd heating for several samples.

圧で見られたように500°C付近に於いて M/e が28及び41など hidroカーボンによるシャープなピークが見られる。しかし、1000°C付近より同じ hidroカーボンによるものと思われるのに $M/e=28$ が温度と共に更に増加していくのに対し、 $M/e=41$ は下がっていく。この原因を明らかにするためマスペクトルを調べた所、 $M/e=28$ は1000°C位までの範囲では hidroカーボンが主であり、それ以上の温度になると hidroカーボンは減少して、CO が主となっていく事が判明した。500°C 付近での hidroカーボンのピークは第二加熱でも Poco サンプル (Fig. 6) の場合ばかりでなく、他のサンプルの場合にも全圧の場合と異って見られた。

第三加熱の場合特徴的な事は第二加熱の場合に比較し

て加熱温度の全領域で $M/e=18$ が多量に放出される事である。これはサンプルが大気中の水分をかなり吸収していた事を示している。

各々のサンプルの昇温脱ガス特性を見ると、第一加熱時にはほとんどのサンプルで主要なガス成分は加熱温度が低いと $M/e=18$ と41、そして加熱温度が高くなると2と28になる。又、第二加熱の場合は加熱温度が低いと2と18、そして加熱温度が高くなると2と28になる。

加熱中に於いてサンプルから放出されたガス量 Q は IG で測定で測定した全圧の変化 $P(t)$ とその場所に於ける排気速度 S_g を使って便宜的に次式より求めた。

$$Q = S_g \int_0^{t_1} \{P(t) - P(0)\} dt \quad (1)$$

Fig. 5 Logarithmic variation of the peak currents for main mass components desorbed from Poco sample with temperature T during 1st heating.

Fig. 6 Logarithmic variation of the peak currents for main mass components desorbed from Poco sample with temperature T during 2nd heating.

ここで、 t_i は各々加熱開始よりの経過時間及び加熱終了時間である。この式から得たガス放出量をサンプルの重さ、及び表面積で割った値を Table 2 に示す。

この表を見るとサンプルからのガス放出量はサンプルによりかなり差があり、第一加熱の場合約8から43

Fig. 7 Logarithmic variation of the peak currents for main mass components desorbed from Poco sample with temperature T during 3rd heating.

Table 2 Evolved gas amount from samples during
A) 1st heating B) 2nd heating

Sample name	Evolved gas amount per sample weight and surface area	
	A ($\text{Pa} \cdot \text{l/g}$) ($\text{Pa} \cdot \text{l/cm}^2$)	B ($\text{Pa} \cdot \text{l/g}$) ($\text{Pa} \cdot \text{l/cm}^2$)
Poco	24.0	2.40
DFP32	9.2	0.92
新日鉄880	24.0	1.30
	9.4	0.52
新日鉄980	31.0	0.67
	13.0	0.28
東洋炭素	43.0	1.30
IG-11	16.0	0.50
イビ電	20.0	1.10
T-6P	7.9	0.42
イビ電	8.0	0.80
ET-10P	2.8	0.28
Hitco	37.0	3.20
	13.0	1.10
東レ	20.0	0.67
Torayca	7.8	0.26

$\text{Pa} \cdot \text{l/g}$, 第二加熱の場合は0.67から3.2 $\text{Pa} \cdot \text{l/g}$ と最大のサンプルの場合と最小のサンプルの場合ではその比が数倍にも達している。又、第二加熱の場合のガス放出量は第一加熱の場合に比較して1桁以上も少ない。特に国内製のサンプルに於いてその減少の程度が大きい。

5. 考 察

国内外から集められた8種類のグラファイトについて昇温加熱中の脱ガス量、及びガス成分の測定を行ったが、我々にとって余り経験のない分野である事や、多くのサンプルを限られた時間内で処理する必要があったため、充分信頼性のある測定を行う事が出来なかった。それらのいくつかの問題点を取上げて見ると、

① 使用したTDS装置は構造を簡単にする為、サンプルを交換する度に加熱容器である石英管を大気にさらす方式になっている。その為、管壁には水など不純物が付着し、次に真空排気する場合真空度を良くするのに時間がかかるし、昇温加熱する時その管壁から放出される分も同時に測定してしまうので測定誤差が大きくなる。特に第二加熱の場合はサンプルからの脱ガス量が少ないので、その影響は大きい。そこで現在北大方式に習って、サンプル交換室を設け、石英管内部に直接外気が当たらないよう改造している。

② 今回の測定に使ったサンプルはメーカーから受入れた試料を普通の金ノコで加工し、前処理なしの状態で測定に使ったのであるが、保管状態、製造されてから脱ガス測定に使われるまでの時間、そして加工時の汚れ方の差異がサンプル表面に与える影響を考えると、その影響を除去するために何等かの前処理が必要と考えられる。そこでサンプルを一様に無水アルコールを使った超音波洗浄で処理する事を考えている。

③ サンプルからの放出ガス量を算出するのに使った排気速度 S_g は室素換算の数値であるのに、他のガスについて同じであると仮定した。正しいガス放出量を求めるには各々のガス成分について排気速度を求める事が必要であるが、実際問題としてはサンプルからハイドロカーボンが多く放出される事を考えると、それはかなり困難である。このような仕事はIGやQMFの比感度についても同じ事が言える。正しい排気速度や比感度を使って測定値の処理を行うにはコンピューターによるデータ処理が必要である。

④ 今回の測定ではサンプルからのガス放出量をサンプルの質量と表面積当りの両方で計算したが、他に体積

当りで計算する方法もあり、どの方法がサンプルからのガス放出量を評価するのに最適なのかは今後の研究の進展を待つ必要がある。又、実質的な表面積で評価しようとする場合は表面粗度の測定がどの程度の寸法で行われているかという事を更につめる必要がある。

6. 結 論

国内外より集められたグラファイトの昇温脱ガス特性をTDS装置を使って測定した。その結果以下に記述する事が結論される。

① 殆どのサンプルの第一加熱では加熱温度が500°C近くに於いて全圧に急激なピークが存在するが、これは質量分析の結果ハイドロカーボンの急激な放出によるものである事が判明した。しかし第二加熱の場合に於いては殆どのサンプルでこのピークは見られなくなる。

② サンプルからの放出ガス量は第二加熱の場合8から43 Pa·l/g、又第二加熱の場合0.67から3.2 Pa·l/gと広く分布していて、サンプル間の放出量にかなりの差があることがわかった。

③ 第二加熱に於ける放出ガス量は第一加熱の場合に比較して一桁以上も減少し、1400°Cの加熱処理でかなりの脱ガス効果があったと考えられる。

④ 加熱前に於けるサンプル及び真空系の状態が必ずしも同一でない事、又第二加熱の場合におけるベース圧力が十分に低くない点、容器自身からの脱ガス、そしてポンプの排気速度やIG、QMF比感度のガス成分による違い等を考慮すると、Table 2で示されているガス放出量、特に第二加熱の場合の値にはかなりの誤差が含まれている可能性がある。それ故、それらの数値を以って、グラファイトの脱ガス特性の適・不適を決定的に判断する事は出来ない。とは言え、今回の測定は今後の昇温脱ガス特性に関する本格的測定に有意な情報を提供すると共にいくつかの問題点を明らかにした。

謝 辞

今回の昇温脱ガス測定を行うに当って、各種のグラファイトを測定サンプルとして提供して下さいましたメーカーの方々に深く感謝いたします。