鉄不純物を含む黒鉛による水素同位体の捕獲と再放出*

芦田 完**・市村 憲司**・渡辺 国昭**

(昭和62年1月9日 受理)

Capture and Thermal Release of Hydrogen Isotopes
for Graphite Doped with Iron*

Kan ASHIDA**, Kenji ICHIMURA** and Kuniaki WATANABE**

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

(Received January 9, 1987)

1. はじめに

核融合炉第一壁における重水素及びトリチウムのリサイクリング及びインベントリーはプラズマ制御のための重要な因子であり、その定量的な解析、評価が不可欠である。そのためには、第一壁中での水素同位体の捕獲状態、拡散・透過ならびに表面における再結合等に関する基礎データと共に、照射損傷その他による材料の変質についても検討しなければならない。

第一壁材料としては多くの候補材料が考えられているが、不純物による放射損失を低減するために低原子番号材料の使用が不可欠である。黒鉛は低原子番号材料であるのみならず、熱的及び機械的性質も優れており有力な候補材料として注目され、リサイクリング及びインベントリー等に関する様々な研究がなされている^{1,2,3)}。

従来この種の研究は不純物含有量の少ない鈍黒鉛について行われてきたが、第一壁表面には構造材料のスパッタリングやアーキング等により金属不純物（例えば鉄、ニッケル、クロム等）が 10^{16} ~ 10^{18} atoms/cm²程度堆積することが報告されており^{4,5)}、重水素及びトリチウムの挙動、即ちそれらの存在状態、リサイクリング率及びインベントリーに及ぼす影響を評価する必要がある。

本研究では各種の金属不純物の影響を調べる第一段階として、現在のプラズマ実験装置で多く認められている鉄を取り上げ、鉄不純物存在下における黒鉛表面での水

素同位体の捕獲・脱離挙動を測定し、従来得られている純黒鉛の結果^{6,7,8,9)}と比較検討した。

2. 実 験

2.1 表面分析

試料として黒鉛（PAPYEX, 10×20×0.3 mm）表面に鉄を500 Åコーティングしたものを使用した（以下「試料」と記す）。なお、鉄のコーティングはRFスパッターにより行った。このために用いた装置は、ULVAC SBR-1104 (200 W) で、アルゴンを用いた。この試料をステンレス製のホルダーに取り付け、XPS-SIMSを装備した超高真空装置内で加熱し鉄を黒鉛表面層にドーブした。その際の表面状態の変化をXPSにより測定した。なお、試料は通電加熱により約1000°Cまで昇温出来る。温度は試料に取り付けたPt-Pt/Rh(13%)熱電対で測定した。

XPSのエネルギー分析器は、ダブルパス型のCMAでプローブとしてMg-K α 線(1253.6 eV, 400 W)を使用した。結合エネルギーは、Au4f_{7/2}ピークを83.7 eVとして校正した¹⁰⁾。同一ピークに対する結合エネルギーの再現性は、 ± 0.1 eV以内であった。他の実験条件の詳細は、既報⁹⁾の通りである。

2.2 昇温脱離スペクトルの測定

水素、重水素及びトリチウムの昇温脱離スペクトル（以下TDSと略記）は、トリチウム取り扱い専用に設計した超高真空装置で測定した。水素同位体イオンの照射には、通常型のイオン銃（PHI 04-191）を使用し、イオンの加速電圧は5 kV、イオン電流は25 μ A/cm²と

* 昭和61年11月13日 第27回真空に関する連合講演会で講演（13Ap-2）

** 富山大学トリチウム科学センター 〒930 富山市五福3190番地

した。なお、1回のイオン照射に要したトリチウムガスは約1 Ci (約300 Torr·cc)であった。水素同位体イオン照射後、2~8 K/secの一定昇温速度で試料を加熱し、脱離する水素同位体分子を四重極質量分析計 (ULVAC MSQ-150A) により測定・定量した。その際、質量分析計の水素同位体分子に対する感度は、BA型電離真空計により校正した。なお、BA型電離真空計の水素同位体分子に対する相対感度は別に測定した値を用いた^{11,12)}。他の実験条件は、既報⁹⁾と同様である。

3. 結 果

3.1 表面分析

Fig. 1は室温から1000°Cの各温度における10分間の真空加熱に伴う試料の表面組成の変化をXPSで測定した結果である。当初表面には炭素、鉄及び酸素が見いだされたが、500°Cでは表面の酸素は消失し、これ以上の高温領域では炭素と鉄のみの表面となった。1000°Cの真空加熱で、表面における炭素と鉄の原子比は97:3となり、この比率は加熱時間を変えても変化しなかった (以下 [Fe/C] 試料と記す)。

Fig. 2[A], [B]および[C]は、真空加熱に伴う鉄、炭素及び酸素の内殻電子の結合エネルギー変化を表している。室温から400°Cの領域では $\text{Fe}2p_{3/2}$ ピークは710.0 eVに観測されたが、500°Cの加熱により急激に低結合エネルギー側にシフトした。500~700°Cの領域では706.8 eVのピーク位置を保持し、800°C以上では逆に0.2 eV高結合エネルギー側にシフトし一定値707.0 eVを示した。一方、 $\text{C}1s$ ピークは当初285.1 eVに観測されたが、真空加熱に伴って徐々に低結合エネルギー側にシフトし、

Fig. 1 Changes in the surface composition of the sample with vacuum heatings.

800~1000°Cの領域では一定値284.3 eVを示した。また、 $\text{O}1s$ ピークは2本観測されたが、共に500°Cの真空加熱で消失した。なお、[Fe/C] 試料の表面組成ならびに $\text{C}1s$ 及び $\text{Fe}2p_{3/2}$ の結合エネルギーは、水素同位体イオンの照射によっても変化しなかった。

3.1 昇温脱離スペクトル

Fig. 3は [Fe/C] 試料及び黒鉛からの重水素のTDSの一例である。黒鉛のみの場合には、800~1200 Kの範囲に幅広なTDSが出現したのに対し、[Fe/C] 試料では1000 K付近に単一で強度の大きな脱離ピーク (以下 [Fe/C] ピークと記す) が観測された。なお、両者共昇温速度及び重水素イオン照射量は同じで、それぞれ4 K/sec 及び 1.5×10^{17} ions/cm² である。純黒鉛のTDS

Fig. 2 Changes of the binding energies of $\text{Fe}2p_{3/2}$; [A], $\text{C}1s$; [B] and $\text{O}1s$; [C] for the sample heated in vacuum.

Fig. 3 TDS of D_2 from [Fe/C] and graphite irradiated with deuterium ions.

Fig. 4 Dose dependence of [Fe/C] peak temperature.

は、イオン照射-TDS測定を繰り返す毎に徐々に変化し、 10^{19} ions/cm 2 以上の照射を行った後にはじめて再現性の良いTDSが得られたが⁸⁾、[Fe/C]試料のTDSはこの様な照射量依存性は示さず、当初からFig. 3のようなスペクトルが再現性良く観測された。

Fig. 4は[Fe/C]ピークについて、脱離ピーク温度の照射重水素イオン量依存性を調べた結果である。このときの昇温速度は4 K/secと一定で、照射重水素イオン

Fig. 5 Plots of $(1/T_p)$ vs. $\ln (T_p^2/\beta)$ for [Fe/C] peak of three hydrogen isotopes: $\sigma (H_2) = 1 \times 10^{16}$, $\sigma (D_2) = 1 \times 10^{16}$, $\sigma (T_2) = 3 \times 10^{15}$ [molecules].

量のみ変化させた。図のように、脱離ピーク温度は照射量の増加と共に低温側にシフトした。

このような脱離ピーク温度の照射重水素イオン量依存性は二次の表面反応が律速であることを示している。ここで、ピーク温度を T_p 、脱離の活性化エネルギーを E_d 、脱離の頻度因子を ν_d 、黒鉛に捕獲された水素同位体の量を σ 、昇温速度を β とすると、これらの間には以下の関係がなりたつ⁹⁾。

$$E_d/RT_p^2 = (2\nu_d\sigma/\beta) \exp(-E_d/RT_p) \quad (1)$$

両辺の対数を取ることで次式が得られる。

$$\ln (T_p^2/\beta) = (E_d/RT_p) + \ln (E_d/2R\nu_d\sigma) \quad (2)$$

(2)式は水素同位体の量を一定、即ち右辺第2項を一定にして β を変化させた場合、 $(1/T_p)$ に対して $\ln (T_p^2/\beta)$ をプロットすると直線になることを示している。この直線の傾きから脱離の活性化エネルギーが、一方、縦軸との交点から脱離の頻度因子が求められる。

Fig. 5に水素、重水素及びトリチウムについての結果を示す。図から明らかなように、何れの水素同位体についても直線関係が見出され、水素、重水素及びトリチウムについての脱離の速度定数は以下のように求められた。

$$k(H_2) = (7 \times 10^{-4}) \exp(-59 \times 10^3/RT) \quad (3)$$

$$k(D_2) = (4 \times 10^{-4}) \exp(-59 \times 10^3/RT) \quad (4)$$

$$k(T_2) = (1 \times 10^{-3}) \exp(-59 \times 10^3/RT) \quad (5)$$

ここで、頻度因子及び活性化エネルギーの次元は、それぞれ [1/molec·sec] 及び [cal/mol] である。

Fig. 6は重水素について得られた速度定数を用いて速度式、 $V_{des} = k\sigma^2$ により求めた計算スペクトル(破線)と実際に観測された脱離スペクトル(実線)を比較した結果の一例である。図から明らかなように、計算スペクトルは脱離ピーク温度及び強度ともに実測スペクトルをよく再現する。水素及びトリチウムについても同様の結

Fig. 6 Comparison of the calculated and observed spectra of [Fe/C] peak: $\sigma(D_2) = 1 \times 10^{16}$ [molec.], $v_d = 4 \times 10^{-4}$ [1/molec·sec], $E_d = 59 \times 10^3$ [cal/mol], $\beta = 2$ or 5 [K/sec].

果が得られている。

4. 考 察

4.1 試料の表面組成および状態

鉄をスパッタコーティングした試料を単に室温で排気したのみの表面では鉄の他に多量の酸素及び炭素が検出された。Fe2p_{1/2}-2p_{3/2}, C1s および O1s の報告値を考慮すると鉄は当初酸化鉄 (Fe₂O₃ 等) として^{13,14)}, また炭素は吸着炭化水素, CO および黒鉛として共存していると結論できる^{15,16)}。黒鉛状の炭素が検出されたのは鉄コーティング膜の亀裂などのためと考えられる。

500°Cの真空加熱による Fe2p_{3/2} ピークの急激なシフトは, 2p_{1/2}-2p_{3/2} ピークのスプリット幅が 13.2 eV であることを考え合わせると金属状態への変化に対応する¹³⁾。この状態変化は, 二つの O1s ピークの消失及び C1s ピークの低結合エネルギー側へのシフトと対応しており, 次のように説明され得る。

ちなみに, 反応式 (6) (固体炭素による鉄酸化物の還元) 及び反応式 (7) (CO による鉄酸化物の還元) の反応の自由エネルギー変化 (ΔG) は何れも 500°C 付近では負で

あり, 平衡論的には可能である¹⁷⁾。なお, 一部の CO は脱離するものと考えられる。

800~1000°Cの領域での Fe2p_{3/2} ピークの高エネルギー側へのシフトに関しては, 鉄炭化物 (Fe₃C) の Fe2p_{3/2} ピークの結合エネルギーが純鉄のそれよりも 0.2 eV 高く, 逆に Fe₃C の C1s ピークの結合エネルギーは黒鉛よりも 0.3 eV 低いことを考慮すると¹⁹⁾, 以下の反応によるものと考えられる。

ちなみに, この反応の自由エネルギー変化は 800~900°C で正から負に変化する¹⁸⁾。

4.2 捕獲および脱離挙動

Fig. 3 に示したような [Fe/C] 試料に特徴的な低温側のピークは, Fig. 6 および 7 に示した結果から二次の表面反応が律速であると結論される。ここで, 水素と重水素の頻度因子の相違は通常と同位体効果によるものであるが, トリチウムの頻度因子は他と比較して大きな値になった。この結果は β 線効果, さらにトリチウムガス中の不純物 (H, CO 等) に起因するものと考えられる。また, 上記の解析においては, トリチウム中に含まれていた軽水素の寄与を考慮していない, 即ち, 打ち込まれたトリチウムと軽水素の会合による副反応 (HT の生成・脱離) を無視したのもその一因と考えられる。但し, その詳細は今後の検討課題である。

筆者らはこれまでに, 純黒鉛の TDS は三つの脱離ピーク (低温側からピーク [I], [II] 及び [III] と呼ぶ) から構成されており, ピーク [I] は正常黒鉛の格子に, またピーク [II] は照射損傷部分に捕獲されたものであることを報告した^{20,21,22)}。他方, 本研究で見いだされた [Fe/C] ピークは, 純黒鉛の場合のようにイオン照射の繰り返し, 即ち照射損傷の蓄積, の影響を受けず, 測定当初から再現性良く観測された。従って, [Fe/C] ピークは純黒鉛のピーク [II] のような照射損傷に基づくものではなく, 明らかに鉄の存在によるものである。

[Fe/C] ピークの脱離のパラメータは純黒鉛でのピーク [II] に一致する。このことから鉄の存在により純黒鉛でみられたピーク [I] は消失するが, ピーク [II] は残存すると結論できる。

純黒鉛で得られた結論を考慮すると, [Fe/C] 試料におけるピーク [I] の消失は, この試料では黒鉛の正常格子部分が消失している, 正常格子部分はあるが水素同位体原子の捕獲能力を失っている, あるいはその部分に捕獲された水素原子の会合反応がピーク [I] の出現するような温度領域では阻害されていること等に起因するものと考えられる。

他方, [Fe/C] ピークの脱離のパラメータが純黒鉛の

ピーク[II]で得られたものと一致した現象は以下のように考えられる。XPS 測定の結果によれば、[Fe/C] 試料のC1s ピークは正常黒鉛のそれよりも約0.2 eV 低エネルギー側にシフトし、炭素原子上の電子密度が鉄の存在により増加したことを示している。同様のシフトは照射損傷を受けた鈍黒鉛について認められており⁹⁾、この状態の鈍黒鉛ではピーク[II]が出現する。鉄の存在と照射損傷の存在とでその原因は異なるが、両者共に黒鉛の炭素原子上の電子密度を増加させている点では異なるところはない。これらの結果を考慮すると、[Fe/C] ピーク及びピーク[II]の出現は、その原因を問わず黒鉛炭素原子の電子密度の増加に基づくものであると考えられる。

上記の鉄以外にもリミター等の第一壁には構造材料からスパッターされた金属が堆積する可能性がある^{4,5)}、黒鉛壁における重水素及びトリチウムのリサイクリングやインベントリーはこれらの不純物の存在により変化するものと予想される。他方、黒鉛上に適当な金属を添加することで黒鉛における水素同位体の捕獲・脱離挙動を制御し、黒鉛における大きなトリチウムインベントリーを低下させることも可能であると考えられる。

5. ま と め

- 1) 黒鉛表面に堆積した鉄は800°C程度の真空加熱により炭化物となる。
- 2) 鉄が表面に3 at.%程度存在するだけで、黒鉛の電子密度が増加する。
- 3) 水素同位体のTDSは鉄の存在により著しく変化し、鈍黒鉛でみられたピーク[I]は消失し、ピーク[II]に相当する強度の大きな[Fe/C] ピークが出現する。[Fe/C] ピークは鉄の存在により、またピーク[II]は照射損傷による黒鉛炭原子の電子密度の増加に起因するものである。
- 4) [Fe/C] ピークの出現過程では二次の表面反応が律速である。
- 5) 水素、重水素及びトリチウムについて [Fe/C] ピークの脱離の速度定数は以下のように求められた。

$$k(\text{H}_2) = (7 \times 10^{-4}) \exp(-59 \times 10^3/RT)$$

$$k(\text{D}_2) = (4 \times 10^{-4}) \exp(-59 \times 10^3/RT)$$

$$k(\text{T}_2) = (1 \times 10^{-3}) \exp(-59 \times 10^3/RT)$$

ここで、頻度因子及び活性化エネルギーのディメンジョンは、それぞれ [1/molec·sec] 及び [cal/mol] である。

謝辞

本研究にあたり、黒鉛試料を提供いただいた日本原子

力研究所曾根和穂博士、および鉄コーティングに便宜をはかっていただいた富山大学森 克徳教授に感謝いたします。なお、本研究は、一部文部省科学研究費・エネルギー特別研究(核融合)の補助を受けて行われた。

〔文 献〕

- 1) Proc. 1st Intern. Conf. on Fusion Reactor Mater., Tokyo, Japan (1984).
- 2) Proc. 6th Intern. Conf. on PSI in controlled Fusion Devices, Nagoya, Japan (1984).
- 3) Proc. 3rd Topical Meeting on Fusion Materials, Albuquerque, NM, USA (1983).
- 4) E. Taglauer: J. Nucl. Mater., **128/129** (1984), 141.
- 5) J. K. Gimzewski, S. Veprek, F. Hofmann, Ch. Hollenstein, J. B. Lister, A. Pochelon and P. Groner: J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986) 90.
- 6) K. Ashida, K. Ichimura and K. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol., **A1** (1983) 1465.
- 7) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama, H. Miyake and K. Watanabe: J. Nucl. Mater., **111/112** (1982) 769.
- 8) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe: J. Nucl. Mater., **128/129** (1984) 792.
- 9) K. Ashida, K. Kanamori, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe: J. Nucl. Mater., **137** (1986) 288.
- 10) V. L. Nefedov, Ya. V. Saiyn, G. Leonhardt and R. Sheibe: J. Electron Spectrosc., Relat. Phenom., **10** (1977) 121.
- 11) K. Watanabe, H. Miyake and M. Matsuyama: J. Vac. Sci. Technol., in press.
- 12) 三宅 均, 松山政夫, 渡辺国昭: 真空, this proceedings.
- 13) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer, Eden Prairie, M.N. 1979).
- 14) K. Kishi and S. Ikeda: Bull. Chem. Soc. Jpn., **46** (1973) 324.
- 15) L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. FAhlman and C. Nordling: J. Phys. Chem. Solids, **30** (1969) 1835.
- 16) P. R. Norton: Surface Sci., **44** (1974) 624.
- 17) 金属便覧: 日本金属学会編, 丸善, (1971) p. 299~303.
- 18) 金属データブック: 日本金属学会編, 丸善, (1974) p. 84.
- 19) I. N. Shabanova and V. A. Trapeznikov: J. Electron Spect. and Relat. Phenomena, **6** (1975) 297.
- 20) 芦田 完, 市村憲司, 渡辺国昭: 真空, **29** (1986) 369.
- 21) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe: J. Nucl. Mater., in press.
- 22) 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, **5** (1985) 31.