昇温脱離法によるグラファイト中の残留塩素の検出

久保田 雄輔*・赤石 憲也*・相良 明男*・宮原 昭*

(受付1989年2月13日, 掲載決定1989年4月8日)

Detection of Chlorine in Graphite
by Using Thermal Desorption Method

Yusuke KUBOTA, Kenya AKAISHI
Akio SAGARA and Akira MIYAHARA

(Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Nagoya)

(Received February 13, 1989, Accepted April 8, 1989)

1. はじめに

大型核融合実験装置であるJETの真空容器内から塩素が検出されたり, JT-60の真空部品が他の材料に含まれていた塩素により腐食し, 真空漏れを起こす¹⁾など, 最近真空容器内に存在する塩素が問題となっている. 塩素は, 金属を腐食するだけでなく, 中間Z(原子番号)物質である為プラズマの高温化に際して障害になる等, 核融合実験装置にとって望ましくない不純物である.

グラファイト等の炭素が, リミターやダイバータ等のプラズマ対向材料として現在大量に使われている. そこで, グラファイトを中心とする各種炭素について塩素残留の有無を昇温脱ガス装置²⁾を使って測定した. その結果, 幾つかの材料から塩素が検出された. 又, グラファイト材にフロン洗浄剤を使った超音波洗浄処理を施し, 乾燥処理後に脱ガス測定を行った所, フロン洗浄により材料中に塩素が取り込まれる事が明らかになった. 本報告では塩素含有に関連した材料の昇温脱ガススペクトルと, フロン洗浄の影響について述べる.

2. 測定サンプルと測定方法

今回測定に使ったサンプルは内外の製品で, 等方性グラファイトが23種類, 非等方性グラファイトが2種類, そしてC/C複合材が10種類の計35種類である. これら

のサンプルは形状がいずれも $1 \times 1 \times 5$ cmの直方体である. 脱離曲線の測定に際しては, これらのサンプルをFig. 1に示す昇温脱ガス装置の加熱容器の中心に熱電対を使って吊り下げる. 昇温脱離の加熱パラメーターとして次の値を使った.

- a) 昇温速度: $10^\circ\text{C}/1$ 分,
- b) 最高加熱温度: 1400°C
- c) 最高加熱温度維持時間: 30分

本測定に使った昇温脱ガス装置は, コンピューターによるデータ処理機能³⁾を持っているので, 実験終了後直ちに全圧と質量数 $M/e=1\sim60$ までの任意の放出ガスの脱離曲線, 及び任意の加熱温度における質量スペクトルをX-Yプロッター上に表示する事が出来る. 今回測定したガスについては, 質量分析器の感度校正が困難な為ガス分圧を求めるのに窒素換算値を使った.

質量分析器で塩素の放出を測定するため, 次のことを確認した.

① 単体塩素の測定の為には質量スペクトル上の質量数 $M/e=35$ と 37 (安定同位体で3:1の存在比を持つ) のイオン電流を観測すれば良い. しかし, 塩素は反応性が強いので, 大部分が化合物であるHClの形で放出する. 従って, 塩素同位体の化合物である $M/e=36$ と 38 のイオン電流を観測する必要がある. これは, 昇温脱ガス装置に直接塩素ガスを導入しHClが生成される事によっても確認した.

* 名古屋大学プラズマ研究所 (名古屋市中種区不老町)

Fig. 1 Block diagram of the thermal desorption spectrometer in which sample is capable of heating up to 1400°C.

② $M/e=36$ と 38 の2つのイオン電流がともに1200°C以上の加熱温度で急激に増加する事から、炭水化物のクラッキング成分と区別できる。

3. 実験結果

3.1 各種炭素材の塩素残留特性

上記の方法により測定してデータを調べた所、35種類のサンプル中で3種類のグラファイトと1種類のC/C複合材において明らかに塩素の放出が確認された。しかし、その他のサンプルからは特に塩素の放出は観測されなかった。Fig. 2は塩素の放出が比較的多く観測された等方性グラファイト(A)の加熱温度1400°Cにおける質量スペクトルである。このスペクトルで $M/e=2, 18, 28$, およびそれ等の随伴ピーク電流は、加熱炉やサンプルホルダーからの放出ガス及び一般の炭素材から発生する通常の放出ガスによるイオン電流である。しかし、 $M/e=36, 38$, および40の質量ピークは、バックグラウンド及び通常の等方性グラファイトの質量スペクトルには見られない放出ガス成分である。

Fig. 3に上記 $M/e=36, 38$ 及び40の脱離曲線を比較の為の $M/e=34$ 及び35と共に示す。ここで、 $M/e=36, 38$, 及び40の強度は共に他のピークと異なり加熱温度が1200°Cから急速に高くなっている。そして、1400°Cの温度を維持している間ほとんど同じ強度を保っている。 $M/e=36$ と 38 のイオン電流強度比は、同位体の存在比3:1にほぼ等しく、これらはHClによるガス放出と思われる。一方、 $M/e=40$ は、 $M/e=20$ においてサブピークが、また、 $M/e=44$ に同位体のピークが観測される事からCaと考えられる。このCaのピークは、同じように

Fig. 2 Mass spectrum of gas desorbed from isographite sample (A) during heating at 1400°C.

Fig. 3 Thermal desorption curves for total pressure (TP) and ion currents of $M/e=34, 35, 36, 38$, and 40 during the second run for isographite sample (A).

残留塩素の放出が観測された他の等方性グラファイト(B)には見られなかったが、Caは高純度化処理前のグラファイトに多く存在する不純物の一つであることが知られている⁴⁾。

二つのサンプルとも高温領域で見られる $M/e=36$ と 38 のイオン電流は第1回目の加熱ばかりでなく、数時間おきに繰り返し行なった第2, 第3, そして第4回目の加熱においてもほとんど減少せずに検出されている。この事は、グラファイト中に大量の塩化物が残留している可能性がある事を意味する。なお、グラファイト(A)にプラズマ対向材料として使う為のハロゲン処理及び脱ガス処理を施したグラファイト(C)からは塩素成分の放出は認められなかった。

Fig. 4 Thermal desorption curves of IG-110U isographite sample treated with freon solvent for total pressure (TP) and ion currents of $M/e=34$, 35, 36, and 38.

3.2 グラファイト中でのフレオン洗浄液の残留特性

材料洗浄用洗浄剤がグラファイト中にどの程度残留するのかを、サンプル材料としてグラファイト IG-110U を用い、前述の昇温脱ガス装置を使って調べた。まず、サンプルに対し1400°Cで30分間の脱気処理を施し、塩素系の洗浄液としてよく使われるフレオン液中で超音波洗浄を10分間行った。150°Cで30分間の乾燥処理を行った後、1400°Cまでの昇温脱離法で塩素の残留性を調べた。

Fig. 4 は全圧、 $M/e=36$ と38、及び比較の為の $M/e=34$ と35の昇温脱離曲線である。この曲線から判るように、 $M/e=36$ と38のイオン電流強度は900°Cにピークに持つゆるやかな曲線を示しながら、高温部は1400°Cまで及んでいる。これはフレオンを使って洗浄した場合は1400°C以上の高温で加熱脱ガス処理をしない限りグラファイト中に取り込まれた塩素成分が放出除去されない事を示している。タンタルとアルミナ材料についてもフレオン洗浄剤を使って超音波洗浄を施したが、この場合には塩素は検出されなかった。

4. 考察と結論

塩素がグラファイト中に存在する理由を考えてみる。原子炉材料や核融合第一壁材として使用するグラファイト材料の場合、材料中の金属不純物を塩素あるいはフッ素等と反応させて、高温状態でその不純物を除去するハ

ロゲン処理が行われる。この際の加熱温度又は加熱時間が不純物の塩化物を完全に気化させるのに不十分な場合にはグラファイト中に塩素成分が残留する。又、実験で明らかのように、フレオン等塩素系洗浄剤が後処理の不完全によりグラファイト中に残留する事も考えられる。

次に、塩素の質量分析を行った場合、放出ガスは質量スペクトル上に塩素の $M/e=35$ と37のイオン電流でなく、36と38のイオン電流として検出される理由を考えてみる。グラファイト中の塩素は、不純物との塩化物の形で残留するが、加熱温度の上昇と共に、グラファイトから放出する。この時、塩化物の形ばかりでなく、分解して塩素としてもガス放出が起り得るが、この塩素はグラファイト中の水素や真空壁あるいは真空中に残留している水素と反応して HCl を形成するものと考えられる。高温領域でグラファイトから $M/e=36$ のイオンが発生する事に関しては、 C_3 の昇華に起因する⁵⁾という説もある。しかし、これは $M/e=36$ と共に38のイオン電流が発生する事、又この温度領域で C_3 の昇華する可能性は非常に小さいという2点から支持し難い。

この実験で幾つかのグラファイトサンプルから塩素成分が検出される事がわかったが、幸いにも今日実際に第一壁材料として使われている主要なグラファイトを含む、大部分のサンプルからは塩素成分が検出されなかった。しかし、1400°Cまでの脱離曲線からは塩素が検出されなくても、より高温領域で塩素が検出される可能性はある。本脱ガス装置の最高加熱温度である1400°Cは、グラファイト中に残留する塩化物を完全に除去するにはまだ不十分な温度で、ここでは塩素の全含有量の測定は出来なかった。残留塩素の定量測定を可能にする為には2000°C程度まで加熱できる昇温脱ガス装置の製作が必要である。

【文 献】

- 1) 横倉賢治, 池田佳隆, 菅沼和明, 永島孝, 池田雅俊: 真空, 31 (1988) 945.
- 2) 赤石憲也, 久保田雄輔, 宮原昭: 真空, 32, 4 (1989) に掲載予定
- 3) Y. Kubota and J. Kodaira: to be published in Rev. Sci. Instr. 60 (1989).
- 4) 石川敏功, 長沖通: 新炭素工業 (近代編集, 1986), p. 32.
- 5) E. Hönig: J. Chem. Phys. 22 (1954) 126.