各種炭素材料の表面積と気体放出特性(Ⅱ)*

広畑 優子**・柳沢 亨**・中山 喜明**
日野 友明**・山科 俊郎**

(受付1989年11月30日, 掲載決定1990年2月3日)

The Surface Area and Outgassing Behavior
of Various Carbon Materials

Yuko HIROHATA**, Tohru YANAGISAWA**, Yoshiaki NAKAYAMA**,
Tomoaki HINO** and Toshiro YAMASHINA**

(Faculty of Engineering, Hokkaido University, 8-West 13-North Kitaku, Sapporo)

(Received November 30, 1989, Accepted February 3, 1990)

1. はじめに

炭素系材料は低原子番号物質で耐熱特性が良好なことから核融合炉第一壁の候補として使用され, 世界の大・中規模のプラズマ実験装置でプラズマ閉じ込め特性が向上したと報告されている¹⁻⁵⁾. また, 半導体工業分野においてSi単結晶熔融炉の加熱ヒーターとしても用いられている⁶⁾. 一方炭素は金属材料に比べて多孔性物質であるため真空容器内で用いる場合, 到達真空度の低下, プラズマの熱輻射による吸蔵気体の放出によるプラズマ温度の低下, 燃料粒子透過⁷⁻¹⁰⁾や, Si単結晶への不純物の混入等の問題が生ずることが考えられる.

本研究では, 炭素材料の表面積の測定を行なうとともに, 放出する気体の種類と量および加熱脱ガス後の吸着・脱離について検討した.

2. 実験方法

用いた炭素材料は嵩密度, 平均気孔径および不純物濃度の異なる7種類の等方性黒鉛と等方性黒鉛の全面に熱分解炭素を被覆した表面改質炭素材料である. ミクロ表面積はSRF(表面粗さ係数測定)装置を用い, 脱ガス処理を充分行なった上で¹⁾液体窒素温度下でのKrの物理吸着量から求めた¹²⁾. 放出気体の種類と量は昇温脱離分析(TDS)装置により行なった¹³⁾. 試料を10°C/minの昇

温速度で1000°Cまで直線的に加熱した. 放出する気体の全圧をBA型真空計および分圧を四重極質量分析計で測定し, 1000°Cまでの積算放出量を求めた.

3. 結果と考察

長期間大気中に放置した等方性黒鉛のTDSスペクトルの一例をFig. 1に示す. 放出する主な気体は水素, 水, CO, CO₂およびメタンをはじめとする炭化水素である. 等方性黒鉛を加熱すると150, 300, 500, 700, 1000°C近傍に大きな気体放出が認められ, 高温度領域では水素とCO, 炭化水素は500°C近傍で放出することが分った. 炭化水素は混合気体の質量スペクトルの分離分析法により定量化を試みた. 1000°Cまでの積算放出量をTable 1に示す¹⁴⁾. メタン以外の炭化水素ではエチレンやプロピレンなどの不飽和直鎖炭化水素の方が飽和炭化水素よりも多量に放出した¹⁵⁾. 放出気体の量は黒鉛化後のハロゲンや脱ガス処理により^{16,17)}, また, 測定にいたるまでの保存状態¹⁷⁾によって大きく変わることが報告されている. また, 同一処理を行なった黒鉛でも嵩密度が大きくなるにつれて放出量が多くなる傾向が認められた^{16,18)}. これは嵩密度が大きくなると気孔体積は小さくなるが, 小さい径を有する気孔の占める割合が多くなり表面積が大きくなるために吸着量が多くなること, また, 黒鉛を高密度化する工程で用いるバインダー材部分の黒鉛化度が低いために, 気体との化学反応性が高く分解放出することなどが考えられる^{20,21)}.

* 平成1年10月26日 第30回真空に関する連合講演会で講演

** 北海道大学工学部(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

Fig. 1 TDS spectra of gases desorbed from isotropic graphites exposed to air in long term. a) main gases b) hydrocarbons.

Table 1 Amount of different gas species desorbed from isotropic graphite with harogen and outgassing treatments

Gas Species	Amount of Desorbed Gas (molecules/cm ²)
H ₂	1.34×10^{17}
CH ₄	1.61×10^{16}
C ₂ H ₆	5.59×10^{15}
C ₂ H ₄	9.89×10^{16}
C ₃ H ₈	2.90×10^{15}
C ₃ H ₆	1.40×10^{16}
n-C ₄ H ₁₀	6.81×10^{15}
l-C ₄ H ₈	1.42×10^{16}
CO	5.65×10^{16}
CO ₂	1.77×10^{16}

Fig. 2 TDS spectra of gases desorbed from isotropic graphites with constant apparent density ($\rho = 1.79$ g/cm³).

そこで本研究では同一原料で嵩密度を一定にし、平均気孔径のみを変化させたイビデン社の等方性黒鉛材MX-01, MX-02, MX-03の気体放出特性について検討した。Fig. 2は全圧の変化を測定したもので縦軸は放出気体を窒素と仮定して放出速度に換算した。材料はいずれも黒鉛化後に高温ハロゲン・脱ガス処理を行い真空パックによる保存を行なったものである。表面積を測定するとそれぞれ0.09, 0.11, 0.13 m²/gとなり、平均気孔径と比表面積との間には相関性が認められなかった。また、長期間放置した材料と異なり高温領域で大きな気体放出が認められないことから、800°Cまでの積算気体放出量を求めるとそれぞれ4.04, 4.40, 5.95×10^{-4} Pa·m³/gとなり、比表面積が大きくなると放出量も増加する傾向が認められた。しかし、その差はほとんどなくほぼ3種類とも同程度であることが分かった。放出量に大きな

差が生じなかったのは、比表面積が3試料の間に大きな差がないこと、試料の作成後からTDS測定までの時間が短くまた保存状態が良く、吸着量が極めて少なかったことによるものと考えられる。

Fig. 3は不純物濃度の異なる東洋炭素社製の等方性黒鉛材の1000°Cまでの積算気体放出量Q, 350°Cまでの低温で放出する気体量Q', 比表面積および1000°Cで1時間加熱脱ガス後に20°Cの飽和水蒸気圧下で1カ月間水を吸着させたときの重量増加量を調べた結果を示したものである。これらの材料の不純物濃度は黒鉛化後無処理のもの(IG-11), 高温ハロゲン処理(IG-110)およびハロゲンと高温脱ガス処理(IG-110U)を行うことによって400 ppmから約2 ppmまで制御している。各試料は製造後真空パックにより保存を行なっている。積算気体放出量は不純物濃度が減少するとともに少なくなっており、久保田らの結果と一致している¹⁸⁾。プラズマ実験

Fig. 3 Effect of concentration of impurities against amount of desorbed gases and specific surface areas and weight gains after H₂O adsorption.

装置では容器の焼き出し温度として、トカマク型で約350°Cまで検討されている。低温で放出する気体量Q'と不純物濃度の関係を見ると、不純物濃度が増加するにともない気体放出量が多くなっていることが分かる。比表面積も不純物濃度により増加傾向を示していることから、単位面積当りの放出量を求めてみるとやはり不純物濃度が高いほど放出量が多くなっており、放出量が表面積だけではなく不純物濃度にも依存することが分かる。不純物濃度が大きくなると全放出気体種に増加傾向が認められるが、特にCOやCO₂などが多量に放出する¹⁷⁾。水の吸着による重量増加量をマイクロ天秤で測定すると不純物濃度が多いほど吸着量も増加し、比表面積の傾向に類似している。このうち不純物濃度の低いIG-110Uを24時間真空排気すると、吸着量の70%に相当する重量減少が認められた。さらに350°Cで加熱脱ガス処理を行なうと、吸着による水分量を越える重量減少がありCOなどの形で放出したためと考えられる。この結果はTDS測定に至る間に真空排気によって一部の吸着気体が脱離してしまうが、特に金属と異なり炭素材料の場合は気孔分布（比表面積）によってその脱離量が大きく異なることを示唆している。久保田は真空排気による重量減少の時間依存性を測定しておりほぼ20時間程度で飽和すること、TDS測定に当たっては真空排気による脱離量を制御するために排気時間を一定にすることを指摘している¹⁸⁾。

東洋炭素社製の等方性黒鉛ISO-880U（嵩密度1.90 g/cm³）を1000°Cで1時間加熱脱ガス処理を行いその後大気暴露および水蒸気暴露を行なった。その後20時間の真空排気を行なった後にTDS測定を行なった時の水のスペクトルをFig. 4に示す。いずれも加熱脱ガス後に水や大気に暴露させると、吸着量に依って低温領域の水の放出ピーク強度が大きくなっていることが分かる。こ

Fig. 4 TDS spectra of H₂O after exposure to air or water vapor on various condition.

Fig. 5 Effects of amount of desorbed gases and specific surface areas to thickness of pyrolytic carbon.

のことから真空排気の時間を制御すると、吸着量に比例する放出気体量をTDSで測定できることがわかる。また、COとCO₂のTDSスペクトルを測定すると、COは低温領域で水の吸着量に応じてシグナル強度がわずかに増加したがCO₂は全く変化がなく、炭素と水蒸気との水性化反応が生じているものと考えられる^{20,21)}。長期間大気中で放置した黒鉛材では低温での脱ガス処理だけでは吸蔵気体を取り除くことができないことが分かる。しかし一度高温で脱ガスした試料では短時間の水や大気暴露では、水は300°C程度の焼き出しで充分除去できることが考えられる。

等方性黒鉛IG-110U（平均気孔径3 μm）の全面に熱分解炭素膜を3, 5, 10, 20 μmと膜厚を変化させて被覆した材料の気体放出特性を調べた。熱分解炭素は六方網目の結晶がc軸方向に揃って配向して（黒鉛よりもc軸の面間隔が大きい）理想的に成長すると気孔がなく表面には網目構造（basal面）のみが出ていることになる。この面はprism面に比べて化学反応性が低いことが知られている²²⁾ことから黒鉛の微粒子の焼結体である等方性

黒鉛よりも熱分解炭素の方が気体の取り込み量が少ないものと考えられる。Vernikelらは熱分解炭素被覆等方性黒鉛の大気中での気体の取り込み量を重量法によって測定し、初期取り込み量は母材と変わらないが、時間経過に伴う重量増加量が小さいことを指摘している²³⁾。

Fig. 5は1000°Cまでのグラム当りの積算気体放出量と、比表面積を求めた結果である。なお比表面積は母材を含めた試料重量で換算した。熱分解炭素の膜厚が5 μm までの薄い膜厚の試料では、低温領域に大きな気体放出が認められ積算放出量も母材よりも多量の気体が放出した。放出した気体種を調べると水には大きな変化が認められないが、炭化水素系の気体が母材に比べて多いことが分かった。これは熱分解炭素の被覆過程で気孔中に混入した気体が弱く吸着し、塞ぎ切れなかった気孔を通路として放出されるためと考えられる。また、母材の等方性黒鉛材は黒鉛化後に高温脱ガス処理が施されているが、熱分解炭素被覆材ではこれらの処理を行っていないためと考えられる。しかし10 μm 以上では低温領域での気体放出量が急激に減少し、積算放出量も母材よりも1オーダー以下に減少することが分かった。比表面積も膜厚が増加すると減少していくことが分かる。膜厚に対する積算放出量と比表面積の関係が減少傾向にあるという点では類似しており、熱分解炭素を被覆することによって等方性黒鉛材の気孔を塞ぎ表面積を減少させ、気体放出量を減少させていることがわかる。

4. 結 論

各種の炭素系材料を用いて、加熱による気体放出特性を調べた結果、以下のことが分かった。

1. 高温で加熱脱ガス処理を行うと、短期間の水や大気暴露では、低温度領域の気体放出しか認められないこと。
2. 不純物濃度が高いほど気体放出量も再吸着量も多い。
3. 水を飽和吸着させたのち、真空排気するとほぼ70%程度の水が除去される。
4. 熱分解炭素を被覆すると、等方性黒鉛材の気孔を塞ぎ、表面積も気体放出量も減少させることができる。なお、本研究は科学研究費核融合特別研究の一環として

行なわれたものである。

〔文 献〕

- 1) E. B. Mesevey, et al.: J. Nucl. Mater. **93 & 94** (1980) 267
- 2) H. F. Dylla, et al.: J. Nucl. Mater. **155-157** (1988) 15
- 3) H. Takasu et. al.: J. Nucl. Mater. **155-157** (1988) 27
- 4) J. Ehrenberg et. al.: J. Nucl. Mater. **162-164** (1989) 63
- 5) J. Winter: J. Nucl. Mater. **145-147** (1987) 131
- 6) 稲垣道夫：炭素材料工学 日刊工業新聞社 (1985)
- 7) G. M. McCracken and P. E. Stott: Nuclear Fusion **19** (1979) 889
- 8) 福田 伸, 毛利 衛, 山科俊郎：機能性材料, **6** (1986) 5
- 9) 赤石憲也：真空, **31** (1988) 796
- 10) 雨宮 進, 田中幹章, 加藤敏郎, 山科俊郎：真空, **30** (1987) 411
- 11) 前田 滋, 広畑優子, 毛利 衛, 山科俊郎：真空, **23** (1980) 168
- 12) J. J. Meihuizen and C. A. Crommelin: Physica **4** (1937) 1
- 13) T. Satake, M. Mohri, T. Yamashina et. al.: J. Nucl. Mater. **128 & 129** (1984) 190
- 14) 中山喜明, 福田 伸, 山科俊郎：真空, **32** (1989) 415
- 15) 広畑優子, 柳澤 亨, 中山喜明, 山科俊郎：炭素材料学会年会要旨集 (1988) 202
- 16) 広畑優子, 隅田 寛, 福田 伸, 日野友明, 山科俊郎：真空, **30** (1987) 288
- 17) 久保田雄輔, 宮原 昭：名古屋大学プラズマ研究所報告書, IPPJ-DT-139 (1988)
- 18) 赤石憲也, 久保田雄輔, 宮原 昭：真空, **32** (1989) 436
- 19) 田辺哲郎：文部省科学研究費「核融合」研究成果報告書 (1988) 5月
- 20) 渡辺国昭, 芦田 完, 市村憲司：文部省科学研究費「核融合」研究成果報告書 (1988) 5月
- 21) A. Miyahara and T. Tanabe: J. Nucl. Mater. **155-157** (1988) 49
- 22) 山村禮次郎：化学総説 No. 12 (1976) 163
- 23) 今井 久：炭素材料学会編「炭素材料入門」第7章
- 24) H. Vernickel, J. Bohdanský, et. al.: Report of Max-Planck Institute IPP 1/239 (1987)