ボロン混合/被覆炭素系材料のガス放出特性*

六反田 崇**・広畑 優子**・日野 友明**,**
山科 俊郎**・曾我部 敏明****・黒田 浩二****

(受理1994年11月21日, 掲載決定1995年4月1日)

Gas Desorption Behavior of Boron-Mixed and -Coated Carbon Materials

Takashi ROKUTANDA**, Yuko HIROHATA**, Tomoaki HINO**,**
Toshiro YAMASHINA**, Toshiaki SOGABE**** and Kouji KURODA****

** (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, 060)

*** (National Institute for Fusion Science, Nagoya, 464)

**** (TOYO TANSO, Ltd., Oonohara-cho, Mitoyo-gun, Kagawa-ken, 769-16)

(Received November 21, 1994, Accepted April 1, 1995)

1. はじめに

現在, 核融合実験炉では, プラズマ中の酸素不純物の除去が重要な課題の一つとなっている. 酸素がプラズマ中に混入するとプラズマ閉じ込め時間が低下するばかりでなく, 酸素イオンによりプラズマ対向壁が損耗 (エロージョン) し¹⁾新たな不純物をプラズマ中に放出させる (酸素リサイクリング). この酸素不純物の源は核融合実験炉の構造材やプラズマ対向壁に吸着している水, 一酸化炭素, 二酸化炭素などである. これらのガスはベーキングや放電洗浄により除去することが行われているが, 完全に取り去ることは困難である. そこで, プラズマ中の酸素を除去し, かつ酸素リサイクリングによるエロージョンを抑制するために, 材料中に酸素をGetterすることが試みられている. 現在, 酸素Getter特性に優れ, かつ低原子番号物質であるボロンをin-situでコーティングしたり²⁻⁵⁾, B₄Cとして混合あるいは被覆した炭素系材料が開発され⁶⁻⁹⁾ボロンによる酸素Getter効果が確認されている¹⁰⁾. これらの酸素Getter材を核融

合プラズマ対向壁として用いる場合には, 他の特性, 例えば水素リテンション, エロージョン, ガス放出特性などの評価も行う必要がある.

本研究では, ボロンを混合・被覆した炭素系材料のガス放出特性を調べることを目的とした. ボロン改質炭素系材料は母材の炭素系材料に比べてガス放出量が多いことが報告されている¹¹⁾. そこで, 本研究ではボロン濃度を換えたボロン改質炭素系材料について, ボロン濃度とガス放出の関係を調べた. またこれらの材料を核融合実験炉のプラズマ対向壁に用いた場合, 真空容器の大気開放時に水が吸着し, その後の主放電中においてガス放出が生じ, プラズマ中の酸素不純物レベルの増加の原因となる. そこで, これらの試料に水を吸着させた後のガス放出特性についても評価した.

2. 実験方法

用いた試料は, 大きく2種類に分類できる. その一つは, 黒鉛にB₄Cを混合した試料であり, ボロン混合比は0 wt.% (母材黒鉛), 11 wt.%および22 wt.%である. 他方は, 黒鉛より熱的および機械的強度に優れている炭素繊維複合材 (CFC: Carbon Fiber Composite) にB₄Cを混合または被覆した試料である. 母材のCFCおよびボロン混合比が15 wt.%のB₄C混合CFC, および母材の表面をB₄Cで被覆したB₄C被覆CFC (膜厚; 10 μm)

* 平成6年10月26日 第35回真空に関する連合講演会で講演 (26Ap-14)

** 北海道大学工学部 (〒060 札幌市北区北13西8丁目)

*** 核融合科学研究所 (〒464 名古屋市千種区不老町)

**** 東洋炭素株式会社 (〒769-16 香川県三豊郡大野原町中姫2181-2)

である。なお、 B_4C の被覆は下に示す反応式により行われ、CFC材の表面の炭素が B_4C に変えられたものである。

本研究で用いた試料の寸法はいずれも $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ である。

試料のガス放出特性を昇温脱離分析 (TDS: Thermal Desorption Spectroscopy) 法で調べた。試料をTDS装置¹²⁾内に入れ、390 Kで12時間のベーキングを行った。この間、試料温度は約380 Kであった。ヒーターの脱ガスを1273 Kで30分間行った後、試料をヒーターに移し昇温速度を10 K/minで室温から1273 Kまでこの試料を加熱した。ヒーター下部に点溶接したアルメル・クロメル熱電対を用いて温度を測定した。放出ガスの分析には四重極質量分析計 (QMS) を用い、 $m/e=1\sim60$ の範囲で質量走査した。主な放出ガスの脱離率および1273 Kまでの積算放出量を求めた。

試料への水の吸着は、試料に1273 Kで30分間の加熱脱ガス処理を施した後、純水中に1週間浸漬させることにより行った。水吸着後の試料のガス放出特性を測定する際には、装置のベーキング中に試料が加熱され試料からガスが放出されることが考えられるため、装置のベーキングは施さなかった。装置を $8 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 以下まで排気した後、TDSスペクトルの測定を行った。

試料の実効表面積の測定をガス吸着法で行った。液体窒素温度下におけるKrガスの物理吸着量を表面積測定装置¹³⁾により測定し、BET法¹⁴⁾によって実効表面積を求めた。さらに、幾何学的表面積に対する実効表面積の比である表面粗さ係数 (SRF: Surface Roughness Factor) を求めた。

3. 結果と考察

3.1 供試材 (as-received) のガス放出特性

供試材から放出される主なガスは、 H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 であった。その他、脱離率は低いが炭化水素の放出も認められた。また、 B_4C 改質炭素材からはどの温度領域でもボロンを含むガス (例えば B_2H_6 など) の放出は検出されず、放出されたガスの種類は母材 (黒鉛, CFC) および等方性黒鉛¹²⁾と変わりがなかった。供試材の主な放出ガスのTDSスペクトルの一例をFig. 1(a), (b)に示す。(a)は母材の黒鉛、(b)はボロン混合比22 wt.%の B_4C 混合黒鉛である。各気体とも750 K近傍から脱離率が増加し始めており、この傾向は他の供試材でも同様であった。低温側にガスの放出が認められないのはベーキング中に試料が加熱されたためであると考えられる¹²⁾。 B_4C 混合黒鉛を母材の黒鉛と比べると、

Fig. 1 TDS spectra for mainly gases desorbed from as-received samples (B_4C mixed graphite).

a) Boron concentration: 0 wt. %.

b) Boron concentration: 22 wt. %.

H_2 は約100 K高温側の1100 K付近に鋭い脱離ピークが観測され、この脱離ピークの強度はボロン混合比が増加するとともに大きくなった。 H_2O 、 CO 、 CO_2 に関しては、母材黒鉛と同様に900 Kから1100 K付近にブロードな脱離ピークが観測された。

Table 1に、各試料の1273 Kまでの主な放出ガスの幾何学的表面積当りの積算放出量と総放出量を示す。熱的機械的強度の優れているCFCのガス放出量は、本実験に用いた黒鉛や高純度化処理された等方性黒鉛¹²⁾よりも少なく、ガス放出の面でも優れていることが分った。また、ボロンを混合あるいは被覆することにより、各ガスの放出量が増加し、特に水素の放出量が他のガスに比べて大幅に増加し、積算総放出量では母材の2から6倍程度に増加した。Table 1には測定した試料の表面粗さ係数 (SRF) も示している。母材に B_4C を混合・被覆するとSRFが大きくなる傾向が認められた。実効表面積当りの放出量を求めたが、幾何学的表面積当りの放出量 (Table 1) と同様に母材よりも B_4C を混合・被覆した試料の方がガス放出量が多いことが分った。これは、 B_4C 混合・被覆試料ではボロンの蒸発を抑制するために

Table 1 The amount of Gases desorbed from as-received samples and SRF values

Sample Gas species	Gas desorption amount ($\times 10^{15}$ molecules/cm 2) of as-received samples and SRF values					
	B $_4$ C mixed graphite			B $_4$ C mixed/coated CFC		
	B:0 wt. %	11 wt. %	22 wt. %	CFC	B $_4$ C mixed CFC	B $_4$ C coated CFC
H $_2$	13.0	37.0	63.0	3.8	15.0	28.0
H $_2$ O	2.3	8.0	15.0	3.4	8.2	21.0
CO	8.3	15.0	23.0	2.0	13.0	6.7
CO $_2$	2.7	3.4	4.6	0.7	7.3	1.0
Total	26.3	63.4	108.6	9.9	43.5	56.7
SRF	640	1110	1140	480	530	620

熱処理温度が低くなるため H $_2$ などの気体が除去されずに残ってしまうためと考えられる。

3.2 水吸着後の試料のガス放出特性

水吸着後の主な放出ガスは、供試材と同様に H $_2$, H $_2$ O, CO, CO $_2$ であった。Fig. 2(a), (b) に水吸着後の TDS スペクトルの一例を示す。試料は Fig. 1 と同様に (a) 母材黒鉛と、(b) ボロン混合比 22 wt.% の B $_4$ C 混合黒鉛である。各ガスとも約 500 K 前後で脱離率が増加し始めている。供試材より低温側から脱離率が増加し始めているのは、測定前に装置のベーキングを行わなかったためであると思われる。母材黒鉛では H $_2$ が、B $_4$ C 混合黒鉛では H $_2$ と H $_2$ O の脱離率がすべての温度領域で供試材に比べて大きく増加した。他の気体は、供試材の脱離率とほぼ同程度であった。

H $_2$ の TDS スペクトルでは母材および B $_4$ C 混合黒鉛とも、少なくとも二つの脱離ピークを有している。低温側のピークは、ボロン混合比が増加してもピーク温度に大きな変化が認められず、約 620 K であった。このピークは前報¹²⁾の等方性黒鉛では認められていないが、これは装置のベーキングの有無による違いであると思われる。高温側のピークは母材黒鉛では約 1000 K であり、前報¹²⁾とほぼ同じ温度に認められた。このピークは、ボロン混合比の増加とともに高温側にシフトする傾向があった。B $_4$ C 混合黒鉛では、1273 K 近傍でも脱離率が大きく増加していた。この傾向は、11 wt.% B $_4$ C 混合黒鉛でも同様に認められた。

H $_2$ O のピーク形状には、母材黒鉛と B $_4$ C 混合黒鉛との間に違いが認められた。母材黒鉛の H $_2$ O の脱離率は約 400 K 付近から増加し始め、1273 K までブロードなスペクトルであった。前報¹²⁾の等方性黒鉛や今回用いた

Fig. 2 TDS spectra for gases desorbed from B $_4$ C mixed graphite after H $_2$ O adsorption.

- a) Boron concentration: 0 wt.%.
- b) Boron concentration: 22 wt.%.

CFC (母材) では約 870 K に明瞭な脱離のピークを有していることから、母材の黒鉛にも同様の温度に脱離ピークがあるものと推測される。B $_4$ C 混合黒鉛は 620 K と 820 K に二つのピークを有している。低温側の H $_2$ O の脱離に関して、Dubinin は活性炭上に存在する O を含むラジカルに水素結合している H $_2$ O 分子が、570 K 近傍で脱離すると報告している¹⁵⁾。本研究の結果から、ボロンを含む試料にも、同様な形で吸着している H $_2$ O 分子が存在していると思われる。B $_4$ C 混合黒鉛の方が母材よりも脱離率が大きいことは、O を含むラジカルが表面に多数存在していることを意味する。(これは同時に B $_4$ C が C に比べて H $_2$ O のゲッター効果があることを示している。) また高温側のピーク (870 K) は、H と OH に解離吸着した水が再結合して、H $_2$ O として放出されたものであるとみなせる¹²⁾。

B $_4$ C 混合黒鉛の主な放出ガスの実効表面積当りの放出量とボロン濃度の関係を Fig. 3 に示す。いずれの気体でも、母材に比べて B $_4$ C 混合黒鉛は放出量が多くなり、表面積とは 1:1 に対応しなかった。これは先に述べたように、B $_4$ C 混合黒鉛では母材に比べ H $_2$ O 分子の、あ

Fig. 3 The relation between gas desorption amount of B₄C mixed graphite (after H₂O adsorption) per effective surface area and the concentration of boron.

るいは解離吸着 (H, OH) のサイトが多数存在することによるものと考えられる。このことから、B₄C 混合黒鉛は黒鉛よりも親水性であることが考えられる。

4. ま と め

核融合プラズマ実験装置の酸素ゲッター材として開発されている B₄C 改質炭素プラズマ対向材料のガス放出特性を調べた結果、以下のことが分った。

- (1) 供試材から放出される主なガスは H₂, H₂O, CO, CO₂ で、いずれの試料においても同じであった。
- (2) 黒鉛、炭素繊維材 (CFC) に B₄C を混合あるいは被覆すると、主な放出ガスの放出量は増加した。特に水素の放出量が大きく増加した。
- (3) 水を吸着した後の試料から放出される主なガスは供試材と同様であった。
- (4) 水を吸着させると、供試材と比べて母材黒鉛では H₂, B₄C 混合黒鉛では H₂ と H₂O の放出量の大幅な増加が認められた。
- (5) ガス放出量と実効表面積とは 1 対 1 に対応せず、ボロン混合比とともに、特に H₂, H₂O の放出量が大きく増加した。

酸素ゲッター特性を向上させるために開発された B₄C 改質炭素材は母材の炭素材料よりもガス放出量が大きくなったが、その量は 2~6 倍程度であった。実機で用

いる場合は適切なベーキング温度 (約 620 K) を設定すれば、低温側で脱離するガスを十分除去できる。従って、B₄C 混合・被覆材はガス放出特性の点からは、ほぼ黒鉛材料と同じであり、その上酸素ゲッター能力を有するため黒鉛よりもプラズマ閉じ込め特性の向上に寄与するものと考えられる。

謝辞

本研究は文部省核融合科学研究所の共同研究として遂行された。

〔文 献〕

- 1) E. Vietzke, T. Tanabe et al.: J. Nucl. Mater. 145-147 (1987) 425.
- 2) J. Winter et al.: J. Nucl. Mater. 162-164 (1989) 713, 176-177 (1990) 14.
- 3) G. L. Jackson, J. Winter et al.: J. Nucl. Mater. 196-198 (1992) 236.
- 4) M. Saidoh, N. Ogiwara, M. Shimada et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 327.
- 5) 岩本晃一, 藤田一郎, 橋場正男, 広畑優子, 日野友明, 山科俊郎, 相良明男, 他: 真空, 36 (1993) 494.
- 6) R. Zehring, H. Kunzli and P. Oelhafen: J. Nucl. Mater. 176-177 (1990) 370.
- 7) V. Kh. Alimov, R. Kh. Zalavutdinov et al.: J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 1461.
- 8) A. Refke, V. Philipps et al.: J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 1255.
- 9) N. Ogiwara, R. Jimbow et al.: J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 1260.
- 10) J. Phillips, T. Hodapp et al.: J. Vac. Sci. Technol. A10 (1992) 1252.
- 11) 後藤純考, 山本孝博, 安東俊郎: NBI 加熱研究室, 日本原子力研究所レポート, JAERI-memo 05-11 (1993) 122.
- 12) 沖田雅夫, 広畑優子, 日野友明, 山科俊郎: 真空, 36 (1992) 142.
- 13) 広畑優子, 隅田 寛, 福田 伸, 日野友明, 山科俊郎: 真空, 30 (1987) 288.
- 14) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller: J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 308.
- 15) M. Dubinin: "CHEMISTRY AND PHYSICS OF CARBON" Edited by P. L. Walker, Jr., Marcel Dekker, Inc. (New York) vol. 2 p. 111-118 (1988).