水素プラズマで損傷したプラズマ対向材としての 炭素の表面フラクタル次元測定

西野信博

(平成8年10月9日 受理, 平成9年5月19日 採択)

Evaluation of Surface Fractal Dimension of Carbon for Plasma-facing Material Damaged by Hydrogen Plasma

Nobuhiro Nishino

The surface structure of the plasma facing materials (PFM) changes due to plasma-surface interaction in a nuclear fusion reactor. Usually B_4C coated graphite block are used as PFM. In this report, the surface fractal was applied to study the surface structure of plasma-damaged PFM carbon. A convenient flow-type adsorption apparatus was developed to evaluate the surface fractal dimension of materials. Four branched alkanol molecules with different apparent areas were used as the probe adsorbates. The samples used here were B_4C coated isotopic graphite which were subjected to hydrogen plasma for various periods of exposure. The monolayer capacities of these samples for alkanols were determined by applying BET theory. The surface fractal dimension was calculated using the monolayer capacities and molecular areas for probe molecules and was found to increase from 2 to 3 with the plasma exposure time.

KEYWORDS : Surface Fractal, Adsorption, Plasma-surface interaction, Plasma facing material

1. 序 論

核融合炉開発の上でダイバータ材表面での水素や水素イオンの吸着率, 吸収率, 拡散率, 反射率などはリサイクリングに直接関係する重要なデータである。現在, 炭素系材料については水素についての基礎データが揃えられつつある。しかし, それらの基礎データが核融合プラズマ実験装置のリサイクリング評価にそのまま利用されている例は見られない。この理由としては主に周辺プラズマのフラックスが実験室レベルより一桁以上大きく, 材質と複雑な相互作用をする事, およびその結果として周辺プラズマと材質の相互作用 (主にスパッタリングや構成元素の再付着など) で材質そのものの表面構造が変化する事が挙げられる。

ところで, 最も単純に考えればプラズマ中のイオンによるスパッタリングは以下のような無限の離散的サイクルと考えられる。初め, プラズマのイオンが平均スパッタリング率 η で材料をスパッタリングすると考える。次のサイクルでは, 始めのプラズマのイオンと混入した材料のイオンがさらに材料をスパッタリングする。この時, 材料由来のイオンの平均スパッタリング率を f とする。その次のサイクルでも, そのまた次のサイクルでも同様なことが起こり続ける。 k サイクル目では, スパッタリング率が $\eta(1+f+f^2+f^3+\dots+f^{k-1})$

となる。この時, η, f を材質の構造変化を起こさせる写像と見做すと, このスパッタリング率は自己相似写像と考えられる。 $k \rightarrow \infty$ の極限でこの式はフラクタル¹⁾となるので, プラズマでのスパッタリングにより材料表面はフラクタル的な組織へと変化する事が予想される。現実ではプラズマと壁の相互作用が離散的なサイクルになっているはずはないので, これはあくまでも一つのモデルである。

再付着も同様に考えれば2サイクル目から構成原子が降ってくると考えると付着により形成される表面はフラクタル的であることが予想される。現に, ブラウン運動している粒子の付着によってできた構造はフラクタル次元を持つDLAモデルとして扱われている。

そこで, プラズマ-壁相互作用による第一壁の水素に関する特性の変化を表わす指標にこのフラクタル次元を使用できるかどうかを検討する事は意味がある事と思われる。今回, 我々はフラクタル次元計測用の吸着量測定装置を試作し, ダイバータ材に使用されている炭素材の表面フラクタル次元を評価したので報告する。

2. 実験方法

固体表面のフラクタル次元の求め方はいろいろ提案されているが^{2)・6)}, 本研究では小規模でできる吸着法を使用した。

代表直径 d の球状を仮定できる分子を吸着質として用いる場合、表面を覆うのに必要な吸着質のモル数 n （単分子層吸着量）と吸着分子の代表面積 σ （ $=\pi d^2/4$ ）との間には、試料表面のフラクタル次元を D とすると、

$$\log n = -\frac{D}{2} \log \sigma + \text{const} \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

の関係がある^{7), 8)}。したがって、表面のフラクタル次元を評価するには異なった代表面積の吸着質を用い試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量を測定すれば良い。また、吸着質が鎖状分子の場合でもランダムな向きで吸着する場合は、式(1)の σ を平均面積 $\langle\sigma\rangle$ に置き換えればよい。鎖状分子が整然と吸着した場合の n と平均面積 $\langle\sigma\rangle$ の関係式は

$$\log n = -\frac{3(D-1)}{2} \log \langle\sigma\rangle + \text{const} \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

となる⁷⁾。表面の次元が2~3の範囲であるから、 σ の指数の範囲は式(1)の $-D/2$ で -1 から $-3/2$ となり、式(2)の $3(1-D)/2$ では $-3/2$ から -3 となるため指数の範囲が異なる。このため、実験から得た指数から式(1)、式(2)のどちらにしたがって吸着しているかの判断は可能である。以上から、フラクタル次元を求める場合の吸着質としては、分子がなるべく球状で、吸着の仕方が特異でないものが望ましい^{7), 9), 10)}。そこで、本研究では分枝アルコール（メタノール、エタノール、iso-プロパノール、t-アミルアルコール）を選び、その代表面積については文献[9, 11]の値を選んだ。

吸着量測定方法は簡便な流通法を用い、TCD（Thermal Conductivity Detector, 熱伝導度検出器）による熱電測定とした。Fig.1に試作した装置の概要を示す。装置の主な構成は、TCD、試料を入れる試料管、吸着質を入れたフラスコ、吸着質のキャリアーガスであるHeの配管等からなる。TCDはガスクロマトグラフィー（Hitachi製、163型）のコラム部を直結して使用した。試料管は熱伝導性と死容積を考慮して厚さ約1mm、内径12mmのバイレックス管（Shibata製）とし、その試料管を断熱材でできた試料室の中に入れた。試料に吸着質を等温吸着させるために、試料の温度は試料管につけた熱電対でモニターし、試料室のヒーターとファンで制御した。また、Heガス温度は各フラスコ内に付けた熱電対（Fig.1中のT.C.）でモニターした。吸着質の蒸気圧の制御は、このHeガスの温度で制御している。測定時は試料の温度を30℃とし、多点のBETプロットを得るために、吸着質の蒸気圧 P と30℃の蒸気圧 P_0 の比を5, 10, 15, 20, 25, 30%の6点とした。そして、各吸着質毎に各圧力比を実現するHeガスの温度に制御した。Heガス温度が一定になって約30分で等温吸着平衡に達したと見做し、試料温度を上げて脱着曲線を得た。試料温度が300℃以上の状態を20分持続すると信号がほぼ零点に戻るため、この時点を超えて脱着完了とした。また、試料の前処理は 10^{-2} Pa程度の真空

Fig.1 An automatic flow-type apparatus.

中で300℃以上で30分ベーキングした¹²⁾。ただし、続けて同じ吸着質で測定する場合は、脱着曲線を得るためにすでに昇温しているのでベーキングは省いた。

使用した試料は、大型トカマクJT-60Uにおいてテスト使用された実績があるB,C材である。この材質は、ETP-10（等方性黒鉛、イビデン社製）を元に、表面をB,C変換処理した物で、試料の大きさは直径10mm、厚さは3mmである。試料表面をプラズマで損傷させるために、試料に水素ガスをDC放電させて作ったプラズマを照射した。この時、試料は放電用の電極上においた。電極は直径60mmで、ステンレス製である。放電条件は、電圧400~500V、水素ガス圧300~500Pa、電極間距離は4~5cmで電子温度2~3eV、イオン温度2~3eV、電子密度 $10^{15} \sim 10^{16} \text{ m}^{-3}$ であった。電子温度、密度はLangmuierプローブで測定し、イオン温度はH α 光のドップラー広がりから得た中性水素原子の温度と等しいとして求めた。このプラズマ温度はダイバータ材の表面付近のプラズマ温度と同程度である。したがって、本実験のプラズマでもダイバータプラズマによる表面の組織変化を予想できると思われる。

3. 結果と考察

プラズマ照射前試料でのエタノール吸着のBETプロットをFig.2に示す。各点での吸着量は $0.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (stp) 程度で、再現性は $\pm 5\%$ 程度である。各吸着質毎にLangmuirプロットもしたが、BETプロットの方が直線に載ったので、BET理論がなりたつと仮定して試料表面による各吸着質の単分子層吸着量を求めた。プラズマ照射前試料で得られた見かけの面積当たりの単分子層吸着量と吸着分子の大きさの関係をFig.3に示す。これらの測定点から式(1)を使ってフラクタル次元を求めると約2となった。この値は従来の炭素材の測定結果と一致する^{10), 13) - 15)}。次に、プラズマ照射した試料についても同様に測定し、式(1)からフラクタル次元を調べた。結果をFig.4に示す。Fig.4からプラズマ照射時間とともにフラクタル次元が増加している事がわかる。また、照射時間が50時間でフラクタル次元がほぼ3になった。式(1)で評価したフ

Fig. 2 A typical BET plot of ethanol on B₄C without plasma exposure.

Fig. 3 Monolayer values, n as a function of adsorbate cross-sectional area, σ for B₄C. [from left to right : methanol, ethanol, isopropanol, and tert-amyl alcohol.]

Fig. 4 Change of the surface fractal dimension of B₄C with plasma exposure time.

ラクトル次元は、2から3の範囲であり、合理的な結果となっている。同じデータを式 (2) で評価するとフラクタル次元は3から4の範囲となり、不合理な結果となる。これから本測定で使った分枝アルコールがB₄C試料に吸着している時は配向性がないと思われる。

今回の測定では、プラズマ照射により表面のフラクタル次元が変化することを確認できた。プラズマ照射していない試料は原子スケールでは平面に近いと言える。そして、プラズマ照射するとその値は増え、最終的にフラクタル次元は3に近い値となる。これは、プラズマ照射による何らかの機構（固体表面へのイオン・中性原子の衝突、あるいは電子による影響）により表面形状の原子スケールでの粗さ（複雑さ）が増

し、フラクタル次元が大きくなったものと考えられる。ただし、フラクタル次元が核融合炉の対向材の損傷の程度を表す指標になる得るかどうかを吟味するためには、さらに、いくつかの表面測定をし、水素の関与する特性（例えば、水素の拡散率、吸収率、反射率等）とフラクタル次元の関係を明らかにする必要がある。

4. 結 論

流通法を使った簡便な吸着装置を試作し、分枝アルコールによる炭素材の単分子吸着量をBET法で求めた。得られた値と吸着質の大きさの関係から表面フラクタル次元を算出した。使用した試料は、B₄C材（イビデン、ETP-10にB₄C変換表面処理）である。測定の結果、以下のことが結論できた。

- 1) プラズマ照射前の試料では表面のフラクタル次元は約2であった。すなわち、原子スケールでは試料表面は平坦である。
- 2) プラズマ照射した試料では、照射時間が長いほど表面のフラクタル次元が大きくなった。そして、最終的にフラクタル次元は3に近付いた。

今後、ダイバータ材となっている他の試料についても同様な測定を試みるとともに、フラクタル次元の変化と水素に関する特性についても明らかにして行く予定である。

文 献

- 1) 高安秀樹, フラクタル (1986) p131-144 朝倉書店. あるいは, 石村貞夫, 石村園子, フラクタル数学 (1990) p2-64 東京図書.
- 2) D. Pines, and D. Huppert, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 1177-1180.
- 3) D. Rojanski, D. Huppert, H. D. Bale, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2505-2508.
- 4) A. Hohn, H.-B. Neumann, P. W. Schmidt, and P. Pfeifer, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1462-1466.
- 5) U. Even, K. Rademann, J. Jortner, N. Manor, and R. Reisfeld, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 2164-2167.
- 6) D. Avnir編., *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry* (1989) John Wiley & Sons.
- 7) P. Pfeifer, and D. Avnir, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 3558-3565.
- 8) P. Pfeifer, and D. Farin, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 3566-3571.
- 9) D. Farin, and D. Avnir, *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry* (D. Avnir編) (1989) 271-293 John Wiley & Sons.
- 10) D. Farin, A. Volpert, and D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3368-3370.
- 11) David Avnir, Dina Farin, Peter Pfeifer, *J. Colloid Interface Sci.* **103** (1984) 112-123.
- 12) 近藤精一, 石川達夫, 安部郁夫, 吸着の科学 (1991) p145-147, 丸善株式会社
- 13) W. I. Friesen, and R. J. Mikula, *J. Colloid Interface Sci.* **120** (1987) 263-271.
- 14) A. Y. Meyer, D. Farin, and D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7897-7905.
- 15) Wei Xu, T. W. Zerda, H. Yang, and M. Gerspacher, *Carbon* **34**, (1996) 165-171.