HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ボロン混合黒鉛の熱負荷試験
Author(s)	藤田, 一郎; 日野, 友明; 山科, 俊郎; 久保田, 雄輔; 野田, 信明; 相良, 明男; 井上, 徳之; 本島, 修; 松田, 照生; 曽我部, 敏明; 黒田, 浩二
Citation	北海道大學工學部研究報告, 166, 51-58
Issue Date	1993-10-29
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/42383
Type	bulletin (article)
File Information	166_51-58.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第166号（平成5年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University No. 166 (1993)

ボロン混合黒鉛の熱負荷試験

藤田　一郎・日野　友明・山科　俊郎
久保田雄輔[1]・野田　信明[1]・相良　明男[1]・井上　徳之[1]・本島　修[1]
松田　照生[2]・曽我部敏明[2]・黒田　浩二[2]

（平成5年6月28日受理）

Heat Load Experiments for Bulk Boronized Graphite

Ichiro FUJITA, Tomoaki HINO, Toshiro YAMASHINA,
Yusuke KUBOTA[1], Nobuaki NODA[1], Akio SAGARA[1], Noriyuki INOUE[1], Osamu MOTOJIMA[1]
Teruo MATSUDA[2], Toshiaki SOGABE[2] and Koji KURODA[2]

(Received June 28, 1993)

Abstract

Bulk boronized graphite with different boron contents, GB-100, GB-103, GB-110 and GB-120, were exposed to the high heat flux up to 6MW/m^2 for 120 seconds, in the electron beam irradiation facility, ACT, of National Institute for Fusion Science. The sublimations of boron and carbon contents were measured after the heat load tests. The maximum surface temperature reached up to 2400 °C in a case of highest heat flux.

The sublimation amount both for carbon and boron were large for the bulk boronized grapnite with large boron content. In the early stage of the beam irradiation, the boron sublimation was dominated. Then, after most of the boron evaporated, the carbon sublimation occured.

In order to confirm the boron sublimation, the depth atomic composition was measured by using AES. In addition, the surface morphology after irradiation was examined by SEM.

1. まえがき

核融合装置のプラズマ対向壁は高温・高密度のプラズマに直接面し，種々のプラズマ－壁相互作用により不純物放出や水素リサイクリングの増大が生じている。また，高熱流束による対向壁のダメージも大きな問題となっている。より優れたプラズマ特性を得るためには，不純物放出やリサイクリングを極力減少させなければならない。不純物の増加によりプラズマは冷却し，さらに燃料が希薄になるため核融合出力密度も減少する。一方，リサイクリングの増大は，境界プラズマでMHD不安定性を誘起しプラズマ閉じ込め時間を著しく減少させてしまう。

原子工学科　高真空工学講座
[1]核融合科学研究所　名古屋市千種区不老町，464－01
[2]東洋炭素㈱　香川県三豊郡大野原町大字中姫2181－2，769－161.

不純物混入による電磁輻射は不純物元素の原子番号Zに依存する。輻射量は制動輻射の場合はZ^2に，線輻射の場合はZ^{3-4}に比例する。したがって，プラズマ照射を受けるプラズマ対向材料には低Z材料を用いることが望ましく，これまで原子番号6の炭素からなる黒鉛材料が広く用いられてきた。黒鉛は高融点で熱伝導性に優れているからである[1)-3)]。しかし，黒鉛はポーラスな物質であり，内部に吸着または吸収していたH_2, H_2O, CO, CO_2等の多量のガスをプラズマ中に放出する。このため酸素不純物がプラズマ中に混入することになる。酸素不純物は黒鉛壁に当たるとほぼ100%の確率でCOの形で放出されエロージョンを起こす。この酸素リサイクリングにより炭素不純物が増加する。

上記の理由により，現在の核融合装置では，酸素不純物を抑制することが不可欠な課題となっている。酸素不純物濃度を低減する方法として，対向壁に酸素ゲッタリング作用を有する材料を適用するという方法が検討されている。炭素よりも低原子番号物質であるボロン（またはボロンカーバイド）やベリリウムが候補材料として挙げられている。JETではベリリウムリミターを装着することにより[4)]，TEXTOR, TFTRではボロニゼーション(boronization)[5)-10)]によるボロン膜にて酸素不純物濃度を低減できた。JT-60Uでは表面にボロンカーバイドの層を有するボロン転化黒鉛をダイバータ部に装着し，かつボロニゼーションを行った[11)-12)]。これら酸素ゲッター材の適用により，プラズマ特性をかなり向上することができた。

しかし，ベリリウムやボロンは黒鉛よりも熱的特性が劣り，熱負荷に曝された場合，比較的低い温度で溶融蒸発が起きやすいことが大きな問題となっている。現在，建設中の大型ヘリカル装置，LHD[13)-16)]や，計画中の国際熱核融合実験炉，ITER[17)-18)]では，プラズマ対向壁は数MW/m^2～数10 MW/m^2の熱負荷に曝されると予測されている。したがって，これらの条件下におけるボロン系，ベリリウム系黒鉛材料の熱的特性を明らかにすることは，材料の適合条件を判断する上で重要となる[19)-20)]。本研究では，炭化ボロンを分散させて焼結したボロン混合黒鉛材に対し，熱特性とくに高温下におけるボロンの昇華挙動について明らかにする事を目的とし，熱負荷試験を行った。

2．試料および実験

試料は，ボロン濃度が各々0，3，10, 20 at.%の東洋炭素社製ＧＢシリーズ, GB-100, GB-103, GB-110, GB-120である。JT-60Uにおいて現在使用されている等方性黒鉛, IG-430Uも試料として用いた。いずれも20×20×2 mm^3の寸法である。これらの試料の特性をTable. 1に記す。ＧＢ

Table 1. Typical properties of carbon used for heat load experriment.

Specimen	IG-430U Isotropic	GB-100 Bulk Boronized	GB-103 Bulk Boronized	GB-110 Bulk Boronized	GB-120 Bulk Boronized
Apparent Density (g/cm^3)	1.84	1.80	1.85	1.82	1.78
Boron Concentration (at.%)	0	0	3.1	10.9	22.2
Coefficiment of Thermal Expansion ($10^{-6}/K$)	5.0	5.7	5.3	4.9	4.6
Thermal Conductivity (W/mk)	100	54/26(//⊥)	33/26(//⊥)	35/28(//⊥)	33/23(//⊥)

シリーズは黒鉛材の原料とB_4Cとを混合し焼結して作製したものであり，ボロンは試料中にボロンおよびB_4Cの形で存在していることがX線回折で確認されている[21]。

熱負荷試験装置として核融合科学研究所（NIFS）の強制冷却試験装置（Active Cooling Test-stand; ACT）[16]を用いた。本装置はLHDのプラズマ対向機器開発のために作製した電子ビーム照射装置であり，電子ビーム源，真空容器(電子ビーム照射室)，強制冷却水ポンプ系の3つの部分から構成されている。本実験では強制冷却水ポンプ系は使用しなかった。電子ビームの加速電圧は30 kV，最高出力は50 kWである。

ビームをリミターを通して試料面（20×20 mm²）に照射した。予め，ファラディーカップを用いビームの電流値を測定した。リミターを通すことにより照射範囲内でほぼ均一な電流分布が得られた。熱流束を2 MW/m²～6 MW/m²の範囲とし，熱負荷時間を30～120秒とした。

電子ビーム照射中，表面温度を真空容器のウィンドウに設置した放射温度計により，試料からの放出ガスを四重極質量分析計にて測定した。予め，熱電対を取り付けた等方性黒鉛IG-430Uに電子ビームを照射し，600～1200℃の範囲で放射温度計の校正を行った。ビーム照射時の試料からのガス放出により，電子銃の動作が不安定となることがあった。これを防ぐために，予め装置内で700℃で20分間，試料を加熱脱ガスした。

熱負荷試験による試料の蒸発量を重量変化により，試料の深さ方向のボロン濃度の変化をオージェ電子分光法（AES）により測定した。また，表面形態を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。

3．熱負荷試験結果と考察

3.1 表面温度

電子ビーム照射中の表面温度の変化を，測定位置を試料中央部の直径5 mmの円内としてモニターした。なお，この放射温度計では，600℃以上の温度を測定することができる。表面温度の時間変化の一例を示す。Fig. 1はボロンを20 at.%混合したGB-120の表面温度の時間変化である。熱流束を2，4，6 MW/m²とし，照射時間を30秒間としたときの温度変化を示している。表面温度はいずれの熱流束の場合も，約10秒程度で定常状態となった。また，熱負荷が高くなるにつれて定常値は1700℃から2400℃まで変化した。これらの温度において，黒鉛の輻射率として典型的な0.8と仮定すると，入射するパワーの約95%が熱輻射により失われていることになる。温度が定常値となるのは，試料表面に入射する電子ビームのパワーと試料表面からの熱輻射や材料の蒸発により失われるパワーとが釣りあっているからであるとみなせる。

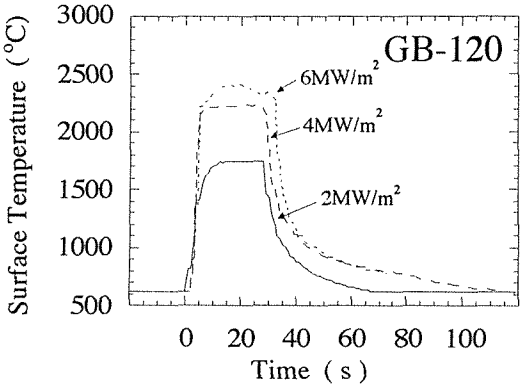

Fig. 1 Time dependence of suraface temperature of GB-120 for various heat fluxes.

最高表面温度はボロン濃度によらず，GB-120以外の試料に対してもほぼ同じであった。

3.2　放出ガス

照射中のガス分析を行うことにより，どの様な粒子種が放出されるかを同定した。ガス分析の典型例として，GB-120に6 MW/m²，30秒の照射を行った際の測定結果をFig. 2に示す。照射と同時にボロンと炭素に相当する質量数11と12の信号強度が大きくなった。約10秒ほどでその強度は減少してしまい，これら2種類の粒子の蒸発は最初の10秒間で顕著であった。この他に観察されたおもな残留ガスとしては，H_2O(m/e=18)，CO (m/e=28)，CO_2(m/e=44) および炭化水素C_xH_y(m/e=15, 16, 27, 29等)が挙げられるが，これらの粒子種は照射を開始すると減少した。すなわち，照射中に蒸発したボロンや炭素が真空容器壁に付着堆積し，H_2O等のガスが堆積膜内に吸着されたためと考えられる。照射後のH_2Oの量は再び増加したが，そのレベルは照射前に比べ減少していた。この現象は試料中のボロン濃度が高くなるほど顕著に観察された。これは，真空容器内に堆積したボロンのゲッタリング効果と考えられる。B_2H_6を用いたボロニゼーションにおいても，酸素不純物，とくにH_2Oの減少が観察されている[22]。また，ボロン単体やLaB_6から熱的にボロンを蒸発させたときにも同様の現象が観察されている[23]。本実験でも，蒸発したボロンによるH_2Oのゲッタリング効果を確認したことになる。また，照射前と照射後の炭素の強度に増加傾向がみられた。前者は，試料に照射する前に他の黒鉛ブロック(100×100×70 mm³)に照射して，ビームのコンディショニングを行ったことによると考えられる。後者は，炭化水素およびCO，CO_2が質量分析計でクラックしたためとみなせる。

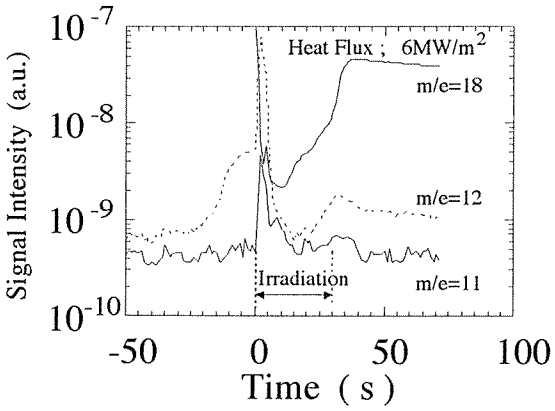

Fig. 2　Time dependence of QMS Signal intensities of m/e=11, 12 and 18, when GB-120 was irradiated by the heat flux of 6MW/m².

3.3　昇華特性

照射前後の重量減少から，試料の蒸発あるいは昇華量を評価した。ＡＣＴ内に挿入する前に試料の重量を微量天秤で測定し，熱負荷を加えた後，試料を取り出して再び測定し，その変化量を求めた。照射前の試料GB-100, GB-103, GB-110, GB-120およびIG-430Uの重量はそれぞれ，ほぼ1450 mg，1450 mg，1400 mg，1370 mgおよび1470 mgであった。なお，試料のＡＣＴ内で脱ガス処理による重量変化は無視できる程度であった。Fig. 3に30秒間の熱負荷に対する重量減少量すなわち蒸発量を示す。2 MW/m² およ

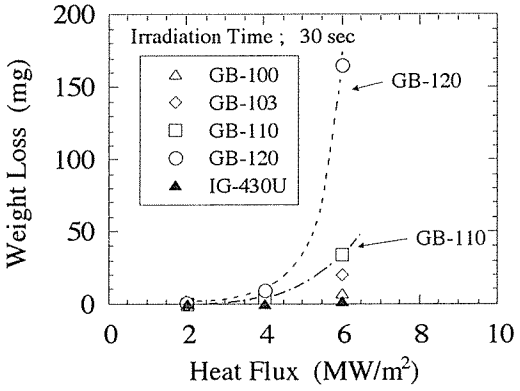

Fig. 3　Weight losses of bulk boronized graphites (GB-series) and IG-430U versus heat flux, after 30 sec electron beam irradiation.

び4 MW/m² では重量減少はほとんど観察されない。6 MW/m² の熱流束，すなわち表面温度が2400℃に達すると蒸発が顕著にみられるようになった。また，混合されたボロンの濃度が高くなるほど蒸発量も大きくなった。とくにGB-120の6 MW/m² における重量減少が著じるしく，220 mgも蒸発している。これは総質量の15%以上にも相当する。等方性黒鉛のIG-430Uの4 mgと比べると，GB-120が非常に蒸発しやすい材料であることが分かる。

電子ビーム照射中の表面温度(2400℃)でのボロンの蒸気圧が数10 Paであること，ボロンカーバイドは真空中700℃以上でボロンが選択的に蒸発することからも，ここで観察された重量減少は炭素によるものも存在するが，主にボロンの蒸発によるものと考えられる。しかし，GBシリーズの重量減少はボロン濃度にリニアーに比例していない。この原因として，混合したボロンの量により熱的特性がかなり異なっていることが考えられる。

Fig. 4に，GB-110, GB-120の熱流束が6 MW/m² のときの重量減少量の電子ビーム照射時間依存性を示す。GB-120を80秒以上照射した場合，重量減少に飽和傾向が見られる。これは厚さ2 mmの試料に穴が開いてしまい，ターゲットに蒸発すべきものが無くなったためである。この場合を除くと，蒸発量は照射時間に対してほぼ正比例しており，表面温度2400℃における厚さ2 mmの試料に対する重量減少率は，ボロン濃度が各々10%，20%のGB-110，GB-120に対して，

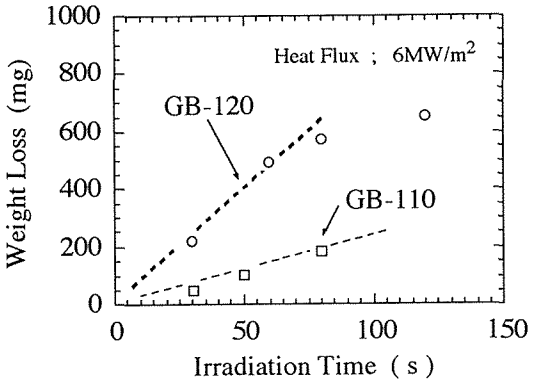

Fig. 4 Weight losses of GB-110 and GB-120 versus irradiation time.

GB-110	0.03%/sec	(0.38 mg/(cm²・sec))
GB-120	0.13%/sec	(1.75 mg/(cm²・sec))

となった。したがって，2400℃に温度が上昇すると，GB-110, GB-120はそれぞれ350秒，150秒で厚さ2 mm中のボロンはすべて蒸発してしまうことがわかる。このデータから，各々の材料のボロン添加の効果がどの程度の時間スケールであるかが判断できる。

3.4 表面形態

電子ビームを照射した面を観察すると，熱負荷の小さい2 MW/m²，30秒の時，何ら損耗の痕跡は観察されなかったが，4 MW/m²，30秒においては表面全体が丸みを帯びはじめていた。表面温度が2200℃におけるボロンの蒸気圧が数Paであることを考えると，すでにボロンの蒸発が起きていたことが考えられる。6 MW/m² の熱流束においては，とくに電子ビームの照射領域中心部において黒色化していることが観察された。さらに，その部分が最も損耗していた。また，表面形態はボロン濃度の大きいものほど，すなわち重量減少量とともに大きく変化した。一方，照射されなかった面ではあまり変化がみられなかった。

照射面のＳＥＭ像をFig. 5に示す。これはボロン濃度20 at.%のGB-120の表面形態で，それぞれ(a)照射前，(b) 6 MW/m²，30 sec照射後，(c) 6 MW/m²，50 sec照射後のもので，(b)と(c)は照射領域中心部を示してある。熱負荷が大きな場合，箔片が表面に堆積した形態がみられた。また，凹凸の度合も大きくなった。これは一度表面より蒸発した物質が再堆積したものと考えられる。こ

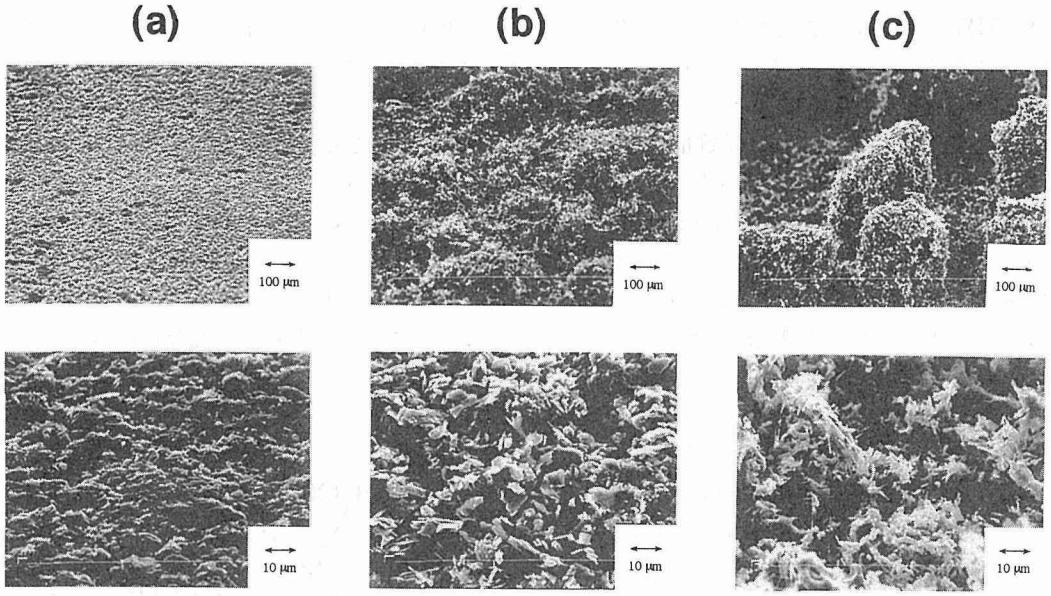

Fig. 5　SEM photographs of GB-120.
(a) before irradiation.
(b) after irradiation; 6MW/m², 30 sec.
(c) after irradiation; 6MW/m², 60 sec.

の部分は非常に脆く容易に紛体化した。6 MW/m², 50 秒以上の熱負荷では，表面に数 100 μm以上の突起が形成された。これは表面より蒸発した物質が凸の部分に再堆積したためとみなせる。

このような挙動は等方性黒鉛であるIG-430Uでは観察されず，昇華量の多かったGBシリーズでみられた。

3.5　組成変化

オージェ電子分光法を用い，試料の深方向の組成を分析した。ＧＢシリーズの試料では 2 MW/m², 30 秒の熱負荷を与えた後の組成は未照射試料と変化はなかった。4 MW/m², 30 秒においては照射面の最表面のボロンは全て蒸発していたが，重量減少が非常に少ないことから考えると内部のボロンはあまり蒸発しなかったと考えられる。

Fig. 6は，6 MW/m² の熱流束におけるGB-120 試料断面のボロン濃度の分布である。横軸は電子ビーム照射面からの深さに相当する。試料の厚さは 2 mmであったが，蒸発が生じたために薄くなっている。30 秒照射では約 0.2 mm，60 秒照射で約 0.6 mmが蒸発している。未照射の試料ではボロン濃度は 20 at.%と内部までほぼ一定であったが，照射後は試料全体のボロン濃度が減少した。60 秒以上の照射をした場合は，試料中にボロンは全く観察されなかった。これは，ボロンは表面から蒸発するとともに，照射中に内部より表面に拡散してきて蒸発したことを示している。また，照射面のみではなくその裏側の面からもボロンが消失していることがわかった。ボロン含有量と照射後のボロンの組成分布から，黒鉛に比べボロンが蒸発しやすく，少なくとも照射 30 秒後ぐらいまでの重量減少の主な原因はボロン蒸発によるものとみなせ，それ以後は炭素蒸発が重量減少の大部分を占めるようになることがわかった。

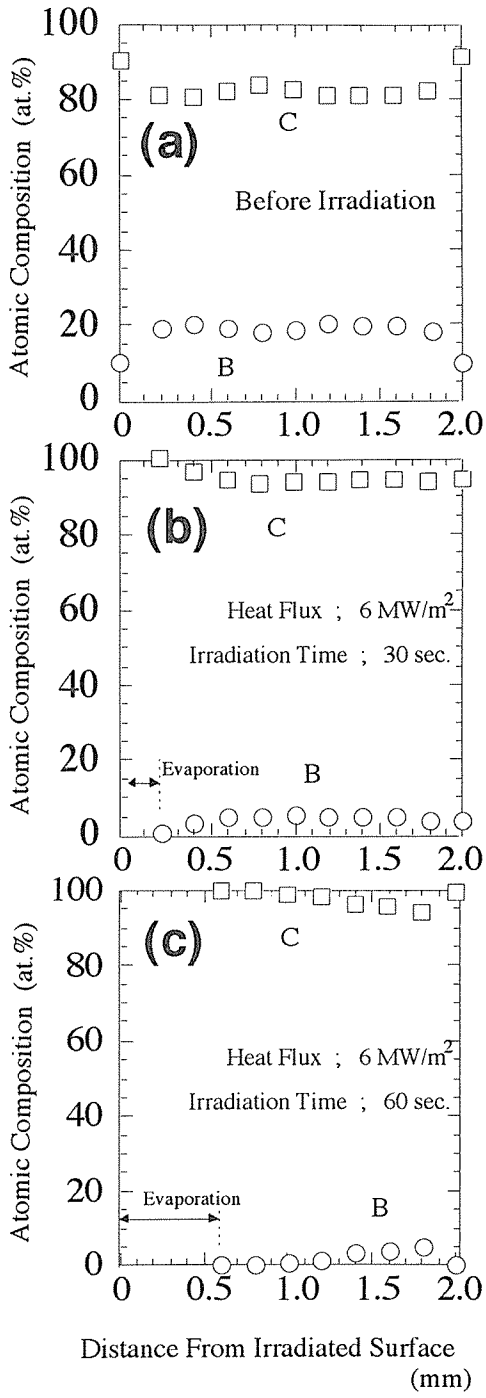

Fig. 6 Depth profile of atomic composition of GB-120.
(a) before irradiation.
(b) after irradiation; 6MW/m², 30 sec.
(c) after irradiation; 6MW/m², 60 sec.

4. ま と め

ボロン混合黒鉛，ＧＢシリーズ（GB-100，GB-103，GB-110，GB-120）および等方性黒鉛IG-430Uに対し，2～6 MW/m² の範囲の熱流束を 30～120 秒間照射した。試料表面の最高温度はボロン濃度には依存せず，どの試料に対しても 1700℃（2 MW/m²），2200℃（4 MW/m²）および 2400℃（6 MW/m²）となった。

重量減少は，ボロン濃度，熱流束とともに増大した。とくにボロン濃度の高いGB-120 では熱流束が大きくなると急激に重量減少量が大きくなった。

オージェ電子分光法より，照射後の深さ方向組成分布を求め，おもボロンが蒸発していることが分かった。6 MW/m² の時は，少なくとも照射後 30 秒までは主としてボロンが蒸発し，その後はカーボンが蒸発していくことがわかった。

SEM写真により照射後の表面形態を調べ，熱負荷が大きな時は表面に箔片状の堆積層が作られることが分かった。また，表面は重量減少とともに変化していった。

References

1）山科俊郎，日野友明，核融合研究，63(1990) 385－396.
2）T. Yamashina and T. Hino, J. Nucl. Sci. Technol., 27(1990) 589－600.
3）山科俊郎，科学研究費補助金研究成果報告書「核融合炉第一壁としての黒鉛共通材料の総合的評価」(1990).
4）The JET Team, J. Nucl. Mater., 176－177(1990) 3.
5）J. Winter, H.G. Esser et. al., J. Nucl. Mater., 162－164(1989) 732.
6）P. Wienhold, J.V. Seggern et. al., J. Nucl. Mater., 176－177(1990) 150－157.
7）J.V. Seggern, P. Wienhold et. al., J. Nucl. Mater., 176－177(1990) 357－362.
8）H.F. Dylla et. al., J. Nucl. Mater., 176－177(1990) 337.
9）U. Schneider, W. Poschenrieder et. al., J. Nucl. Mater., 176－177(1990) 350.
10) Ch. Hollemstein et. al., J. Nucl. Mater., 176－177(1990) 343.
11) H. Nakamura and JT-60U Team, Proc. JPN-US workshop on HHFC and PSI for next device, Kyushu Univ. (1992) 79－82.
12) M. Saido, Proc. JPN-US workshop on HHFC and PSI for next device, Kyushu Univ. (1992) 79－82.
13) 核融合科学研究所，「大型ヘリカル装置計画 実験計画検討」(1992).
14) 核融合科学研究所，「大型ヘリカル装置計画Ｉ」(1990).
15) A. Iiyosi, M. Fujiwara et. al., Fusion Technology, 17(1990) 169－187.
16) N. Noda, Y. Kubota et. al., Fusion Technology 1992, 325－328.
17) S.A. Cohen, K.A. Werlry et. al., J. Nucl.Mater., 196－197(1992) 50－58.
18) R.T. McGrath, et. al., Fusion Technology, 21(1992) 1805－1816.
19) 日野友明他，真空，35 (1992) 553－558.
20) K. Ishio, Y. Hirohata, T. Hino and T. Yamashina, Fusion Technology 1992, 292－296.
21) T. Hino, M. Hasiba et. al., J. Nucl. Sci. Technol., 28(1991) 20－26.
22) P. Wienhold, J.V. Seggern et. al., J. Nucl. Mater., 176－177(1990) 150－157.
23) T. Mori, K. Akaishi et. al., J. Nucl. Mater., 200(1993) 385－388.