



Title	核融合プラズマ対向材料の水素およびヘリウムリテンション特性の研究
Author(s)	山内, 有二
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第4399号
Issue Date	1998-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3137115
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51471
Type	doctoral thesis
File Information	000000322305.pdf



核融合プラズマ対向材料の水素および
ヘリウムリテンション特性の研究

山 内 有 二

①

博士論文

核融合プラズマ対向材料の水素および
ヘリウムリテンション特性の研究

北海道大学大学院工学研究科
量子エネルギー工学専攻

山内有二

目次

第1章 序論	…1
1-1 はじめに	…1
1-2 プラズマ表面相互作用とプラズマ閉じ込め特性に与える影響	…7
1-3 水素リテンションおよびヘリウムリテンションの重要性	…9
1-4 本論文の目的と構成	…10
参考文献	…13
第2章 各種プラズマ対向材料の水素リテンション特性	…15
2-1 はじめに	…15
2-2 実験方法	…15
2-2-1 プラズマ対向材料	…16
(1) 等方性黒鉛	…16
(2) B ₄ C 転化材	…19
(3) SiC 転化材	…19
(4) 多結晶タングステン	…21
2-2-2 水素イオン照射	…21
(1) ECR イオン源	…21
(2) 水素イオン照射条件	…27
2-2-3 昇温脱離分析	…27
(1) 昇温脱離分析法の原理	…27
(2) 定量分析法	…32
2-2-4 試料表面の特性の評価	…34
(1) オージェ電子分光法による表面組成の評価	…34

(2) X線回折法による結晶構造の評価	…36
(3) 走査型電子顕微鏡による表面形態の観察	…37
2-2-5 実験手順	…38
2-3 材料中に保持された水素の昇温脱離特性	…40
2-3-1 脱離する気体の種類	…40
2-3-2 水素およびメタンの脱離スペクトル	…41
2-3-3 水素およびメタンの脱離の活性化エネルギー	…55
2-4 水素リテンション量の加熱温度依存性	…57
2-5 水素リテンション量の照射温度依存性	…61
2-6 水素リテンション特性の材料間の比較	…69
2-7 水素イオン照射後の表面特性の変化	…71
2-8 まとめ	…84
参考文献	…86
第3章 ヘリウムイオン照射による水素リテンション特性の変化	…91
3-1 はじめに	…91
3-2 実験方法	…91
3-2-1 ヘリウムイオン照射条件	…91
3-2-2 実験手順	…93
3-3 ヘリウムイオン照射による水素リテンション量の低減	…94
3-4 ヘリウムイオン照射効果の材料間の比較	…110
3-5 水素リテンションに対するコンディショニング方法の比較	…114
3-6 まとめ	…120
参考文献	…121
第4章 各種プラズマ対向材料のヘリウムリテンション特性	…123

4-1 はじめに	…123
4-2 実験方法	…123
4-2-1 プラズマ対向材料	…123
4-2-2 ヘリウムイオン照射条件	…124
4-2-3 実験手順	…125
4-3 材料中に保持されたヘリウムの昇温脱離特性	…126
4-4 ヘリウムリテンション量のヘリウムイオン照射量依存性	…129
4-5 ヘリウムリテンション特性の材料間の比較	…136
4-6 ヘリウムイオン照射後の表面特性の変化	…137
4-7 水素リテンション量とヘリウムリテンション量の比較	…142
4-8 まとめ	…146
参考文献	…148

第5章 DIII-D で重水素プラズマ照射した DiMES 試料の重水素リテンション

	…149
5-1 はじめに	…149
5-2 実験方法	…149
5-2-1 DiMES 試料	…149
5-2-2 DIII-D の重水素プラズマによる照射	…152
5-2-3 実験手順	…153
5-3 重水素の昇温脱離特性	…159
5-3-1 黒鉛面	…159
5-3-2 B ₄ C 面	…164
5-4 重水素リテンション量の2次元分布	…168
5-5 重水素プラズマ照射による表面組成の変化	…171
5-6 まとめ	…175

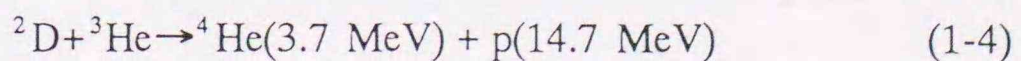
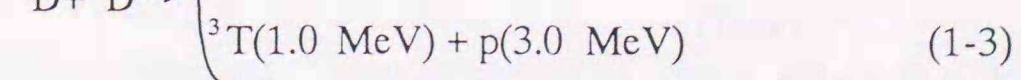
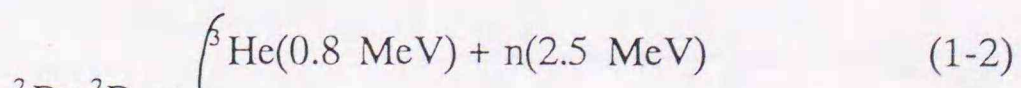
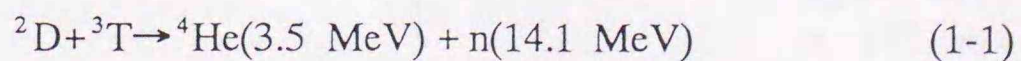
参考文献	…177
第6章 結論	…178
謝辞	…181
発表論文	…183

第1章 序論

1-1 はじめに

世界のエネルギー需要は急激に増加している。一方、高度成長期を支えてきた石炭および石油といった化石燃料は、枯渇に向かっているだけでなく、二酸化炭素等の放出による環境破壊のため、その使用が制限されつつある。また、核分裂による原子力エネルギーの使用は、二酸化炭素等の問題はなく拡大されてきたが、長寿命の放射性物質の保管等の点から、原子炉の建設が制限されつつある。このため、過去数10年間、これらにとって変わる将来の基幹エネルギー源が模索されている。

次世代のエネルギー源として注目されているものの一つとして、核融合炉がある。核融合炉では核融合反応によりエネルギーを取り出す。核融合反応とは、軽い元素、例えば重水素や三重水素(トリチウム)の原子核同士を衝突させて、別の原子核や核子に変換する反応である。この際、反応前後で質量の差(Δm)が生ずる。この質量差が、アインシュタインの関係式 $E=\Delta mc^2$ から、放出エネルギーに相当する。核融合反応の代表的なものを下式に示す。



(1-2)式の核融合反応では、海水中に含まれる重水素のみを燃料として使えるため、この反応を利用できるならばほぼ永久的なエネルギー源になり得るとされている。しかし、この重水素で核融合反応を起こすには重水素の原子核(イオン)の温度を極めて高くしなければならず、現状では難しい。一方、(1-1)式の重水素と三重水素との核融合反応は、約1桁低い温度で十分におこるので、最初の核融合炉としてはこの反応を利用することになっている。

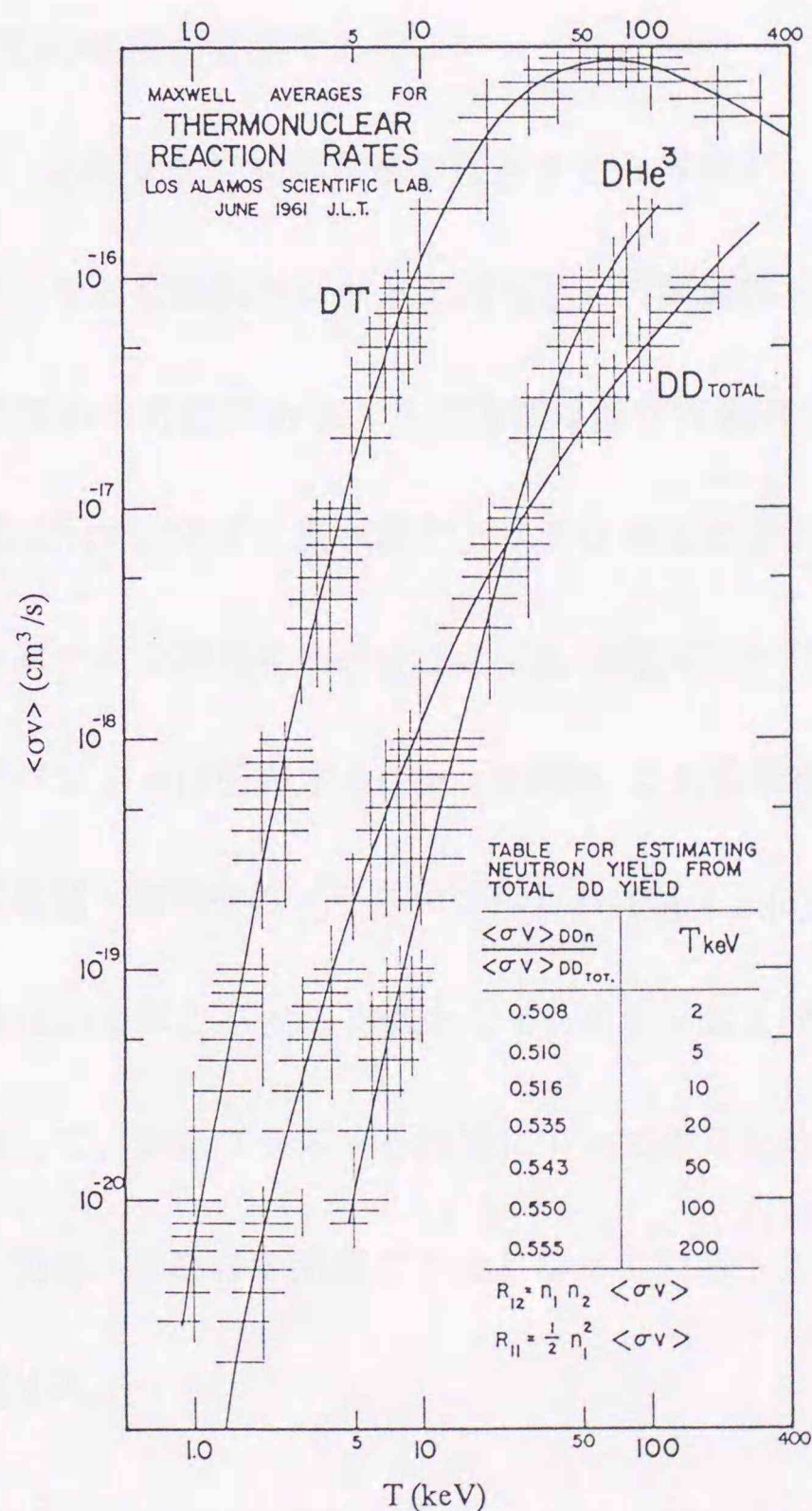


Fig. 1-1 核融合反応率 $\langle \sigma v \rangle$ のイオンエネルギー依存性¹⁻¹⁾

核融合反応を起こすためには、燃料である原子核同士をクーロン斥力に打ち勝って、核力の働く位置まで接近させなければならない。そのためには、原子核を超高速すなわち超高温にしなければならない。Fig. 1-1 に核融合反応率 $\langle\sigma v\rangle$ を示す¹⁻¹⁾。この図から、DT 反応を起こさせるには、少なくとも原子核のエネルギーを約 10 keV(約 1 億度)まで加熱しなければならないことが分かる。また、DD 反応および D^3He 反応を起こすには約 100 keV(約 10 億度)の温度が必要である。

燃料をこのような高温まで加熱させて保持させる方法として、大別すると二つある。一つは、レーザーなどを燃料ペレットに打ち込んで瞬間的にプラズマを生成し、その運動エネルギーを高める方法であり、この方法は慣性核融合と呼ばれる。Fig. 1-2 に慣性核融合の概念図を示す。まず、重水素やトリチウムなどでできた燃料ペレットにレーザーまたはイオンビームを照射する(Fig. 1-2 (a))。照射によって、粒子が飛散しようとするがその反作用でペレットは圧縮する(Fig. 1-2 (b))。これを爆縮と呼ぶ。この爆縮により、ペレット内部に高温・高密度のプラズマが作られ(Fig. 1-2 (c))、核融合反応がおこる(Fig. 1-2 (d))。核融合反応を起こさせる方式として、イオンおよび電子が磁力線に沿って運動する性質を利用して、高温プラズマを磁場によって閉じ込める方法があり、これを磁場核融合と呼ぶ。現在、核融合炉開発で主流となっているトカマク型およびヘリカル型は磁場核融合に属する。

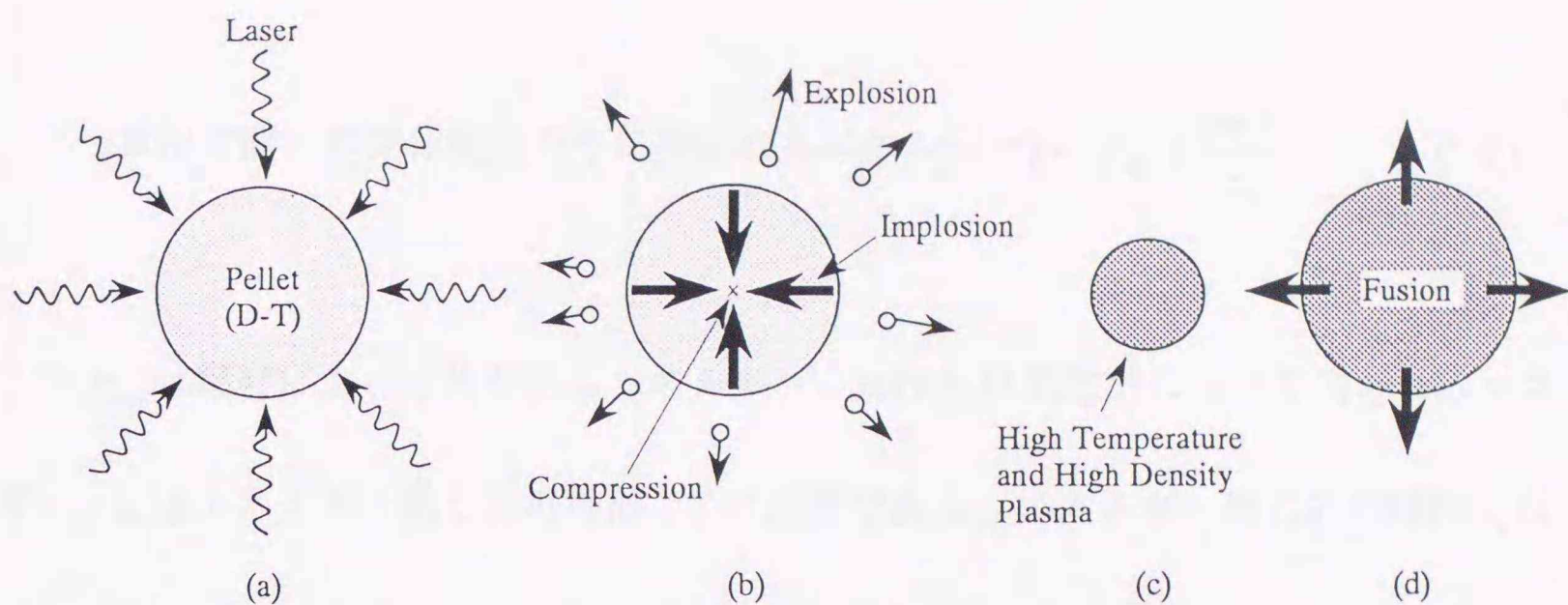


Fig. 1-2 慣性核融合の概念図

核融合反応を起こすためには、プラズマ温度を上げるだけでなく、反応の頻度を高めるため、プラズマの密度を高くする必要がある。そして高温・高密度のプラズマを長時間閉じ込めておく必要がある。以下、DT 反応を利用した核融合炉(DT 炉)の点火条件を考える。反応の結果得られるエネルギーは以下の式で与えられる。

$$(\text{単位時間} \cdot \text{単位体積あたりに得られるエネルギー}) = \frac{1}{4} n^2 \langle \sigma v \rangle k E_T \quad (1-5)$$

ここで、 n は燃料粒子密度、 $\langle \sigma v \rangle$ は核融合反応率、 $k E_T$ は反応によって得られる α 粒子と中性子のエネルギーである。 k はボルツマン定数である。また、 $E_T (=E_\alpha + E_n)$ は 17.6 MeV である。 E_α は α 粒子(He^{2+})の運動エネルギー(3.5 MeV)であり、 E_n は中性子の運動エネルギー(14.1 MeV)である。核融合反応率 $\langle \sigma v \rangle$ は、Fig. 1-1 に示してあるようにプラズマの温度に依存する。一方、プラズマのエネルギーは輻射や熱拡散によって損失する。

この失われるエネルギーは以下の式で与えられる。

$$(\text{単位時間・単位体積あたりに失われるエネルギー}) = P_{\text{rad}} + \frac{3nkT}{\tau_E} \quad (1-6)$$

ここで P_{rad} は輻射によって失われるエネルギー、 $3nkT/\tau_E$ は熱拡散によって失われるエネルギー、 τ_E はエネルギー閉じ込め時間、 T は温度である。エネルギー閉じ込め時間 τ_E は以下の定義式で表される。

$$(\text{エネルギー閉じ込め時間}) = (\text{プラズマの全蓄積エネルギー}) /$$

$$(\text{単位時間に消失するエネルギー}) \quad (1-7)$$

反応の結果得られる中性子はプラズマを貫通するが、 α 粒子は閉じ込め磁場に捕捉されるので、このエネルギーでプラズマが加熱される(α 粒子加熱)。従って、核融合反応エネルギーによって自動的に反応が持続される条件、すなわち自己点火条件は以下の式で与えられる。

$$C_\alpha \frac{1}{4} n^2 \langle \sigma v \rangle kE_\alpha \geq \frac{3nkT}{\tau_E} + P_{\text{rad}} \quad (1-8)$$

ここで、 $C_\alpha = [1 - (Z+1)n_i/n]^2$ は燃料希釈係数、 Z は不純物原子番号、 n_i は不純物密度、 kE_α は α 粒子のエネルギーである。また、失われていくエネルギーと得られる全てのエネルギーが等しくなるゼロ出力核融合炉の条件はローソン条件といわれ、以下の式で与えら

れる。

$$\eta \left(\frac{1}{4} n^2 \langle \sigma v \rangle k E_T + \frac{3nkT}{\tau_E} + P_{\text{rad}} \right) = \frac{3nkT}{\tau_E} + P_{\text{rad}} \quad (1-9)$$

ここで、 η は、熱から電気への変換効率であり、通常 $1/3 \sim 1/2$ である。D-T 反応および D-D 反応に対する自己点火条件（実線）およびローソン条件（破線）を Fig. 1-3¹⁻²⁾に示す。大型トカマク装置である JET(EU)と JT-60U(日本原子力研究所)ではすでに、ローソン条件を達成している。しかし、核融合炉では自己点火条件が必要であり、このためには、次節で述べるプラズマ表面相互作用のさらなる制御が必要となってくる。

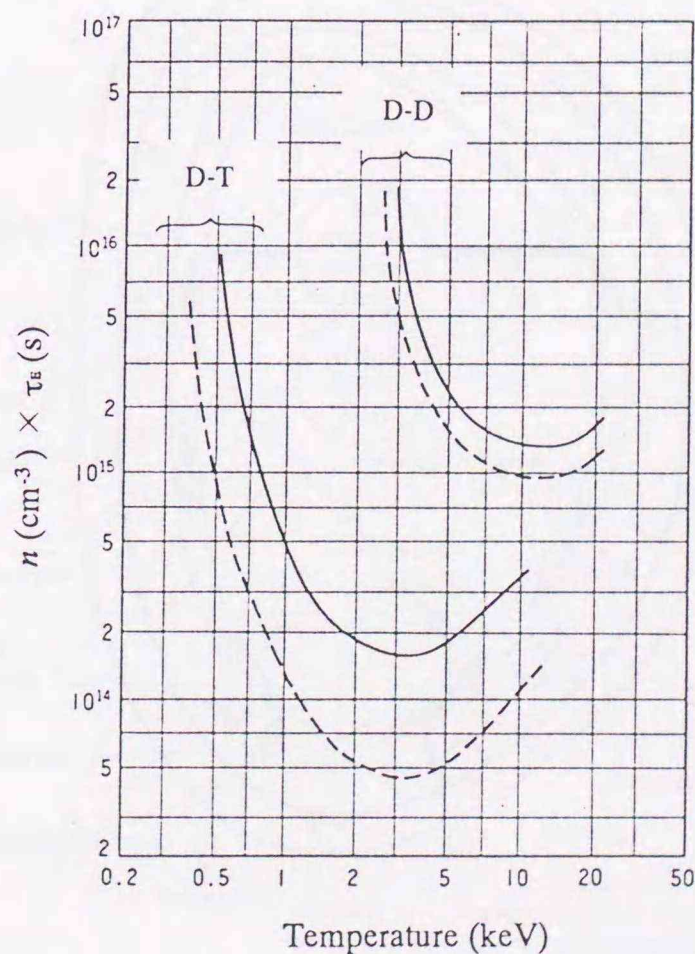


Fig. 1-3 D-T 反応および D-D 反応に対する自己点火条件(実線)とローソン条件(破線)¹⁻²⁾

1-2 プラズマ表面相互作用とプラズマ閉じ込め特性に与える影響

磁場核融合装置では、高温・高密度の核融合プラズマを容器で閉じ込めるので、容器壁(プラズマ対向壁)の表面が苛酷な粒子負荷や熱負荷に曝され、種々の相互作用を起こす。この相互作用を、プラズマ表面相互作用(Plasma Surface Interaction ; PSI)と呼ぶ。ダイバータ配位でのプラズマ表面相互作用を、Fig. 1-4 に示す。ダイバーター配位といわれる磁場構造では、ダイバータトレース部にプラズマからの熱流束と粒子束が集中する。このため、ダイバータ配位が核融合プラズマの熱粒子制御のパフォーマンスに大きな影響を与える。

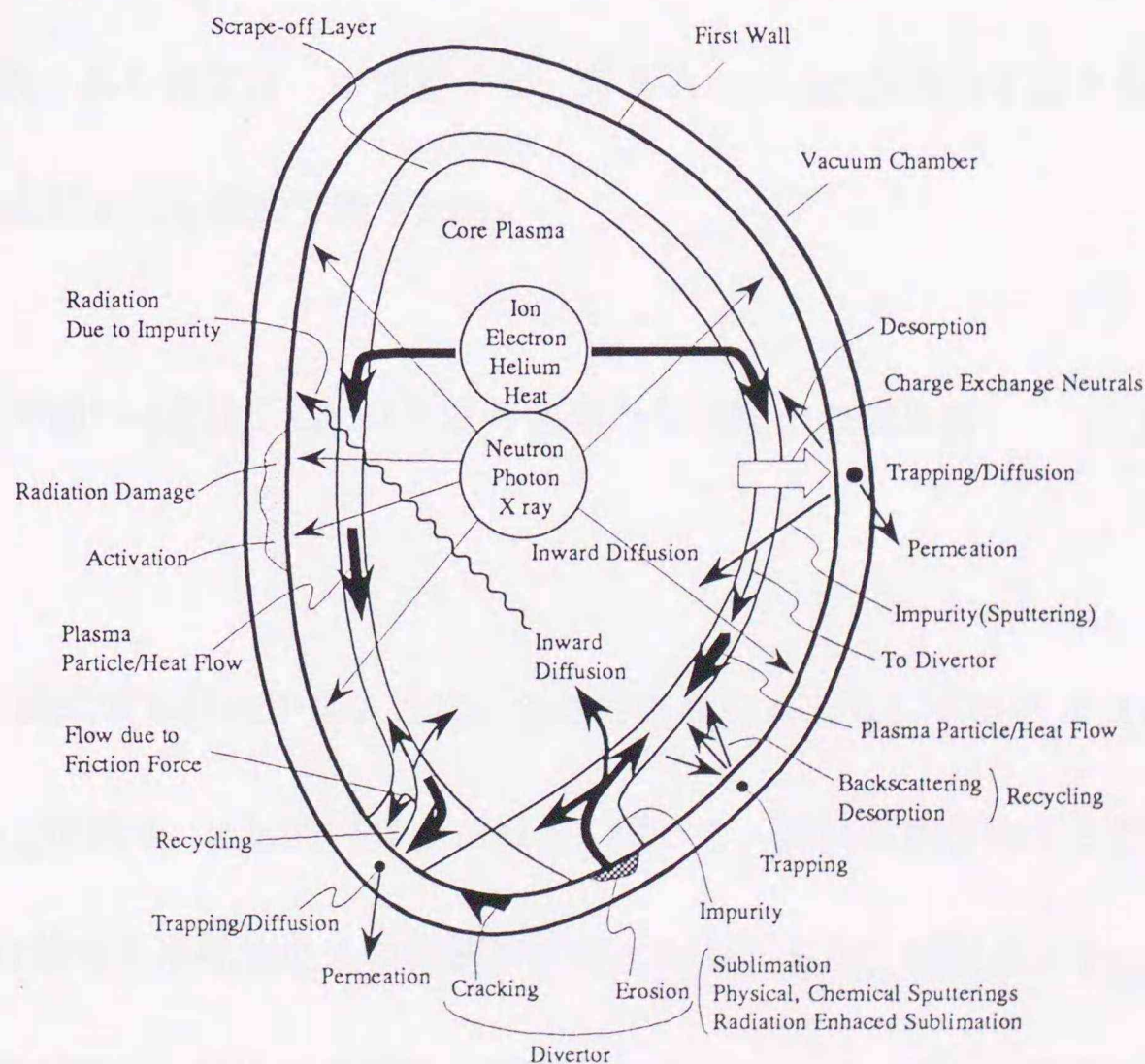


Fig. 1-4 ダイバータ配位でのプラズマ表面相互作用

核融合プラズマのエネルギーバランスおよび粒子バランスは以下の式で表される。

$$\frac{d}{dt}(3nkT) = -\frac{3nkT}{\tau_E} - P_{\text{rad}} + C_\alpha \frac{1}{4}n^2 \langle \sigma v \rangle kE_\alpha + \eta j^2 + P_{\text{NBI,RF}} \quad (1-10)$$

$$\frac{d}{dt}n = -\frac{n}{\tau_n} - \frac{1}{4}n^2 \langle \sigma v \rangle + S \quad (1-11)$$

ここで、 ηj^2 および $P_{\text{NBI,RF}}$ は、それぞれオーム加熱および中性粒子ビームあるいはRF加熱により与えられるパワー、 τ_n は粒子閉じ込め時間、 S はガスパフやペレット入射によるソース項である。プラズマ温度が高くなるとオーム加熱項は小さくなる。また、一旦、点火条件が達成された後では、中性粒子ビームあるいはRF加熱は不要となる。粒子閉じ込め時間 τ_n は以下の定義式で表される。

$$(\text{粒子閉じ込め時間}) = (\text{全粒子数}) / (\text{単位時間当たりの粒子の流出数}) \quad (1-12)$$

C_α の定義式でも明らかなように、 $Z=2$ のヘリウム、もしくは Z が3以上の不純物が増えると C_α が減り、 α 加熱パワーが減る。従って、燃料希釈を抑えるため、ヘリウム灰の効果的な除去と不純物混入の抑制が必要となる。また、輻射ロス P_{rad} には、プラズマの電子温度が約1 keV以下で顕著な線輻射ロス、約1 keV以上で顕著な制動輻射ロスおよび約10 keV以上で顕著なシンクロトロン輻射ロスがある。線輻射ロスは不純物の

原子番号 Z の 3 乗から 4 乗に比例する。制動輻射ロス P_{br} は Z の 2 乗に比例する。また、エネルギー閉じ込め時間 τ_E は、プラズマ表面相互作用の 1 つである燃料水素リサイクリングとともに減少することがプラズマ放電実験から明らかになっている。

不純物発生につながるプラズマ表面相互作用としては、粒子負荷によるスパッタリングやブリスタリング、熱負荷による蒸発や溶融などがある。また、エネルギー閉じ込め特性は前述のように水素リサイクリングによって劣化すると考えられており、この水素リサイクリングは、次節で述べるプラズマ対向壁中の水素リテンションにより大きく影響を受ける。このように、(1-10)式の内、 C_a と $3nkT/\tau_E$ および P_{rad} は、プラズマ表面相互作用によって変化するため、プラズマ閉じ込めの向上には、これらのプラズマ表面相互作用を解明し、適切なプラズマ対向材料および適切なコンディショニング法の開発が必要となる。

1-3 水素リテンションおよびヘリウムリテンションの重要性

水素リテンションとは、対向壁中に核融合炉の燃料である水素同位体が保持される現象である。この保持された水素が熱衝撃およびイオン衝撃によって壁表面から脱離してくる。対向壁とプラズマとの水素粒子の行き来を水素リサイクリングと呼ぶ。この水素リサイクリングが増加すると、リサイクリング粒子のために境界プラズマの温度が減少し、そのため $E_r \times B_t$ ドリフトによるポロイダル方向の回転が抑えられるため、エネルギー閉じ込め時間が減少すると言われている。ここで E_r は半径方向の電場、 B_t はト

ロイダル磁場である。エネルギー閉じ込め時間の減少は熱拡散ロスが増大するということである。従って、この水素リサイクリングにより、燃焼条件を維持するのが難しくなる場合がある。

D-T 反応で燃料として使用されているトリチウムは放射性元素であり、壁内部にトリチウムが多く貯蔵されることは、安全性の点から好ましくない。従って、このトリチウムインベントリーを低くする必要がある。この点からも、核融合炉開発の進歩のためには対向壁の水素リテンション特性を解明するとともに、水素リテンションを低減する方法(コンディショニング法)を開発することが重要である。

一方、プラズマ対向壁には核融合反応の灰であるヘリウム粒子も入射してくる。このヘリウム粒子も対向壁中に保持される。これをヘリウムリテンションと呼ぶ。この保持されたヘリウムが主放電中に熱衝撃またはイオン衝撃によって放出されると、炉心プラズマ中のヘリウム灰濃度が上昇する¹⁻³⁾。このため、主放電中の対向壁からのヘリウムの放出率が大きくなると点火条件の維持が困難となる。従って、できるだけ主放電中においてプラズマ対向壁からのヘリウム脱離を抑える必要があり、そのために対向壁のヘリウムリテンション特性についても解明しなければならない。

1-4 本研究の目的と構成

前節まで述べてきたように、プラズマ対向壁の表面は苛酷な熱負荷や粒子負荷に曝される。このため、プラズマ対向壁は不純物源であると同時に、かつ水素リサイク

リングにも影響を与える。このため、プラズマ対向材料を変えたり、対向壁表面を改質したりして、プラズマ閉じ込め特性および材料特性を評価している。対向壁として、グラファイト^{1-4,5,6)}、ボロン^{1-7,8,9,10,11,12,13,14,15,16)}、シリコンカーバイド^{1-17,18)}、ベリリウム¹⁻¹⁹⁾、タングステン^{1-20,21,22,23,24,25,26)}、リチウム^{1-27,28)}等の多種多様なプラズマ対向材料が使用されている。しかし、これらの水素リテンション特性やヘリウムリテンション特性について未だ不明な点が多く、系統的評価は十分に行われていない状況にある。

本研究では、現在使用または提案されている各種プラズマ対向材料に対して水素イオンあるいはヘリウムイオンを照射して、そのリテンション特性を調べるとともに、材料間の比較を行った。また、実機トカマク装置である DIII-D において重水素放電に曝された材料についても重水素リテンション特性を調べ、本研究で得られたシミュレーション実験結果と比較した。以下、本論文の構成と概要を記す。

第2章では、種々のプラズマ対向材料（グラファイト、 B_4C 転化材、SiC 転化材、タングステン）に、ECR 放電にて生成した水素イオンを照射して、保持された水素の昇温脱離特性および水素リテンション量を調べた結果を記した。この結果から、これらのプラズマ対向材料では B_4C 転化材の水素リテンション量が最も多く、ついでグラファイト、SiC 転化材、タングステンの順になることが分かった。また、ベーキングにより効果的にリテンション量を低減できるのは、 B_4C 転化材およびタングステンであることが分かった。

第3章では、水素イオンを照射した材料にヘリウムイオンを照射して、水素リ

テンション量がどの様に減少するかを調べ、実機で行われるヘリウム放電洗浄の効果を検討した結果を記した。この結果から、ヘリウムイオン照射により、主に低温で脱離してくる水素を効果的に除去できることが分かった。また、グラファイトおよび SiC 転化材に比べて、 B_4C 転化材およびタングステン中に保持されている水素がヘリウムイオン照射によって、より大きく除去されることなどを明らかにした。

第 4 章では、各種プラズマ対向材料(グラファイト、 B_4C 転化材、SiC 転化材)にヘリウムイオンのみを照射して、保持されたヘリウムの昇温脱離特性およびヘリウムリテンション量の照射量依存性について調べた結果を記した。この結果から、グラファイトではヘリウム昇温脱離スペクトルには 1 つのピークが、 B_4C 転化材および SiC 転化材では 2 つのピークが存在していることが分かった。これらのプラズマ対向材料のヘリウムリテンション量は水素リテンション量と比べて数分の 1 であり、かなり大きいことが分かった。従って、ベーキング等によりヘリウムリテンション量を減らす必要があることが分かった。

第 5 章では、大型トカマク装置の DIII-D にて重水素プラズマに曝されたグラファイトおよび B_4C 転化材の重水素リテンション特性を調べ、保持された重水素は主に HD、 D_2 および CD_4 の形で放出されること、電子ドリフトサイドの重水素リテンション量が他の位置に比べて非常に大きくなることを記した。また、 B_4C 転化材のリテンション量がグラファイトに比べて若干大きいか同程度になることについても記した。

第 6 章では、以上の結果を総括し、本研究の成果の主要部分をまとめた。

第1章の参考文献

- 1-1) J.L. Tuck, Nuclear Fusion, 1(1961) 201.
- 1-2) 山科俊郎, 日野友明, 「誰にも分かる核融合の話」, 日経サイエンス社 (1990).
- 1-3) T. Hino, Y. Yamauchi et al, Fusion Technology, 1(1997) 255.
- 1-4) J. Winter, J. Nucl. Mater., 145-147(1987) 131.
- 1-5) T. Yamashina and T. Hino, Applied Surface Science, 48/49(1991) 483.
- 1-6) 山科俊郎, 日野友明, 炭素, 150(1991) 354.
- 1-7) J. Winter et al, J. Nucl. Mater., 162-164(1989) 713.
- 1-8) J. Winter, J. Nucl. Mater., 176&177(1990) 14.
- 1-9) Y. Hirooka et al, J. Nucl. Mater., 176&177(1990) 473.
- 1-10) M. Saidoh, H. Hiratsuka, T. Arai, Y. Neyatani, M. Shimada and T. Koike, Fusion Eng. and Design, 22(1993) 271.
- 1-11) M. Saidoh et al, Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993) 3276.
- 1-12) 山内有三, 広畑優子, 藤田一郎, 日野友明, 山科俊郎, 安東俊郎, 秋場真人, 真空, 37(1994) 359.
- 1-13) T. Hino, Y. Yamauchi and T. Yamashina, J. Nucl. Mater., 210(1994) 226.
- 1-14) Y. Yamauchi, Y. Hirohata, T. Hino, T. Yamashina, T. Ando and M. Akiba, J. Nucl. Mater., 220-222(1994) 226.

- 1-15) T. Hino, Y. Yamauchi and T. Yamashina, Bull. Fac. of Eng. Hokkaido Univ., 169(1994) 41.
- 1-16) T. Hino, Y. Yamauchi and T. Yamashina, Bull. Fac. of Eng. Hokkaido Univ., 169(1994) 49.
- 1-17) U. Samm et al, J. Nucl. Mater., 220-222(1995) 25.
- 1-18) Y. Yamauchi, T. Hino, Y. Hirohata and T. Yamashina, Vacuum, 47(1996) 973.
- 1-19) The JET Team, Nuclear Fusion, 32(1992) 187.
- 1-20) G.M. McCracken and P.E. Stott, Nuclear Fusion, 19(1979) 889.
- 1-21) W. Möller, Nucl. Inst. and Meth., 209/210(1983) 773.
- 1-22) J.B. Whitley, K.L. Wilson and D.A. Buchenauer, J. Nucl. Mater., 155-157(1988) 82.
- 1-23) T. Tanabe, N. Noda and H. Nakamura, J. Nucl. Mater., 196-198(1992) 11.
- 1-24) Y. Hirooka et al, J. Nucl. Mater., 196-198(1992) 149.
- 1-25) Y. Yamauchi, T. Hino, K. Koyama, Y. Hirohata and T. Yamashina, J. Nucl. Mater., 241-243(1997) 1016.
- 1-26) 広畑優子, 山内有二, 小山和則, 日野友明, 真空, 40(1997) 655.
- 1-27) J.A. Snipes et al, J. Nucl. Mater., 196-198(1992) 686.
- 1-28) B. Terreault et al, J. Nucl. Mater., 220-222(1995) 1130.

第2章 各種プラズマ対向材料の水素リテンション特性

2-1 はじめに

核融合炉のプラズマ対向壁には核融合反応の燃料である水素同位体が照射して、プラズマ対向壁中に保持、すなわちリテンションされる。この水素同位体がプラズマから壁への粒子衝撃および熱負荷により再び放出し、プラズマ中に混入する。この水素リサイクリングが頻繁におこるようになると境界プラズマ温度が低下し、プラズマのポロイダル回転が減速して、エネルギー閉じ込め時間が減少する。また、当初予定しているDT放電では、放射性物質であるトリチウムを燃料として使用する。従って、壁内部のトリチウムの貯蔵量、すなわちトリチウムインベントリーを少なくする必要がある。このように、プラズマ対向壁の水素同位体リテンションは、プラズマ表面相互作用のうち、最も重要なものの一つと言われており、核融合炉工学の進展のためには、プラズマ対向材料の水素リテンション量を評価するとともにその低減法を検討する必要がある。

本章では種々のプラズマ対向材料に水素イオンを照射した後、昇温脱離分析(TDS)法にて水素リテンション量を評価するとともに、水素の熱脱離特性を調べた結果について述べる。

2-2 実験方法

2-2-1 プラズマ対向材料

(1) 等方性黒鉛

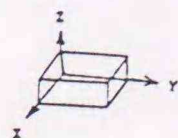
プラズマ対向材料としての黒鉛は、低原子番号材料であり、熱的特性でも優れているという利点をもつ^{2-1,2,3)}。その中でも等方性黒鉛は、細かく粉碎した黒鉛を焼結させて作製されているため熱的および機械的特性が等方的であり、この水素リテンション特性について既に多くの研究報告がなされている。そこで本研究では、他の材料と比較をするための基準材料として、先ずこの等方性黒鉛の水素リテンション特性を評価した。

等方性黒鉛として日立化成社製等方性黒鉛 PD-330S を用いた。Table 2-1 に等方性黒鉛の物性値を示す¹⁻⁴⁾。これによると、本試料 PD-330S の嵩密度等は他の等方性黒鉛とはほぼ同程度であるが、若干熱伝導率が他の等方性黒鉛に比べて大きい値となっている。

Table 2-1 種々の等方性黒鉛の物性値¹⁻⁴⁾

Grades		ETP-10	PD-330S	MG-SA	IG-430U	EGF-264H
Ash Contents (Wt ppm)		20以下	≤20	20	≤10	10
Density (10 ³ kg/m ³)		1.75	1.76~1.88	1.70	≥1.78	1.85
Electric Resistivity (μ Ω cm)	X	1400	≤1200	2100	≤1100	1100
	Y	1400	≤1200	2100	≤1120	1100
	Z	1400	≤1300	2100	≤1160	1100
Young's Modulus (GPa)		10.78	9.5~12	8.5		10.8
Thermal Conductivity (W/mK)	X	104.4	≥110	50	≥105	140
	Y	104.4	≥110	50	≥100	140
	Z	104.4	≥100	50	≥100	140
Coefficient of Thermal Expansion (×10 ⁻⁶ /°C)		3.8	≤5.2	5.6	≤5.0	4.4
		3.8	≤5.2	5.6	≤5.0	4.4
		3.8	≤5.4	5.6	≤5.5	4.4
Specific Heat (J/kg · K)		753.6	700			750
Poisson's Ratio			0.12			0.18
Tensile Strength (kg/cm ²)		350	≥180	150	≥300	390
Bending Strength (kg/cm ²)		600	≥350	300	≥500	650
Compressive Strength (kg/cm ²)		1000	≥600	550	≥800	1300
Thermal Shock Resistance αL/Eα (kW/m)		87.5	34.5	15.4	61.3	112.6
Outgassing Rate (Torr L/g)	R.T.	0.003	0.0096			
	H.T.	0.002				
Obtainable Size (mm) ※1	X	300	500	130	≤1000	530
	Y	300	140	130	≤1000	530
	Z	1000	630	370	≤100	530
Lead Time		10 Month	12 Month	7~10 Month	15 Month	—

※1: Required size X=120 mm, Y=120 mm, Z=50 mm



この等方性黒鉛に対する実験結果を述べる前に、他の研究者により調べられてきた黒鉛の水素リテンション特性を説明しておく。プラズマに曝された黒鉛中の水素リテンション量の温度依存性を Fig. 2-1²⁻⁵⁾に示す。低温では、水素が黒鉛の結晶粒(グレイン)の幾何学的表面に捕捉される。その濃度は H/C の原子比で約 0.4 にまでなることが明らかにになっている^{2-6,7,8)}。300 °C まで温度を上昇させると、水素の移動、および黒鉛表面からの脱離が顕著となるため、水素リテンション量が急激に減少する。さらに温度を 1000 °C 付近まで上昇させると、黒鉛の結晶粒の表面にとどまっていた水素が、拡散が進行することにより結晶粒内部まで浸透し吸収される。この粒内水素リテンション量も、さらに温度を上げると黒鉛中の水素溶解度が温度とともに減少するので¹⁻⁷⁾、一旦極大をとった後減少する。このように、黒鉛中の水素リテンションの機構は温度に応じて 2 種類あると言われている。次に、エネルギー依存性について述べる。黒鉛の水素リテンション量の温度およびエネルギー依存性を Fig. 2-2²⁻⁸⁾に示す。入射水素のエネルギーが大きくなると、水素は材料のより深くまで打ち込まれる。さらに、水素トラップ状態や表面脱離に影響を与える照射損傷も増大する。黒鉛の場合、保持されている水素は、飛程内に均一に分布すると考えられている^{2-8,9)}。入射エネルギーが増加すると入射粒子飛程も大きくなるので、リテンション量も多くなる。黒鉛だけに限らず、リテンション量は温度や入射エネルギーなどのパラメーターにより変化する。

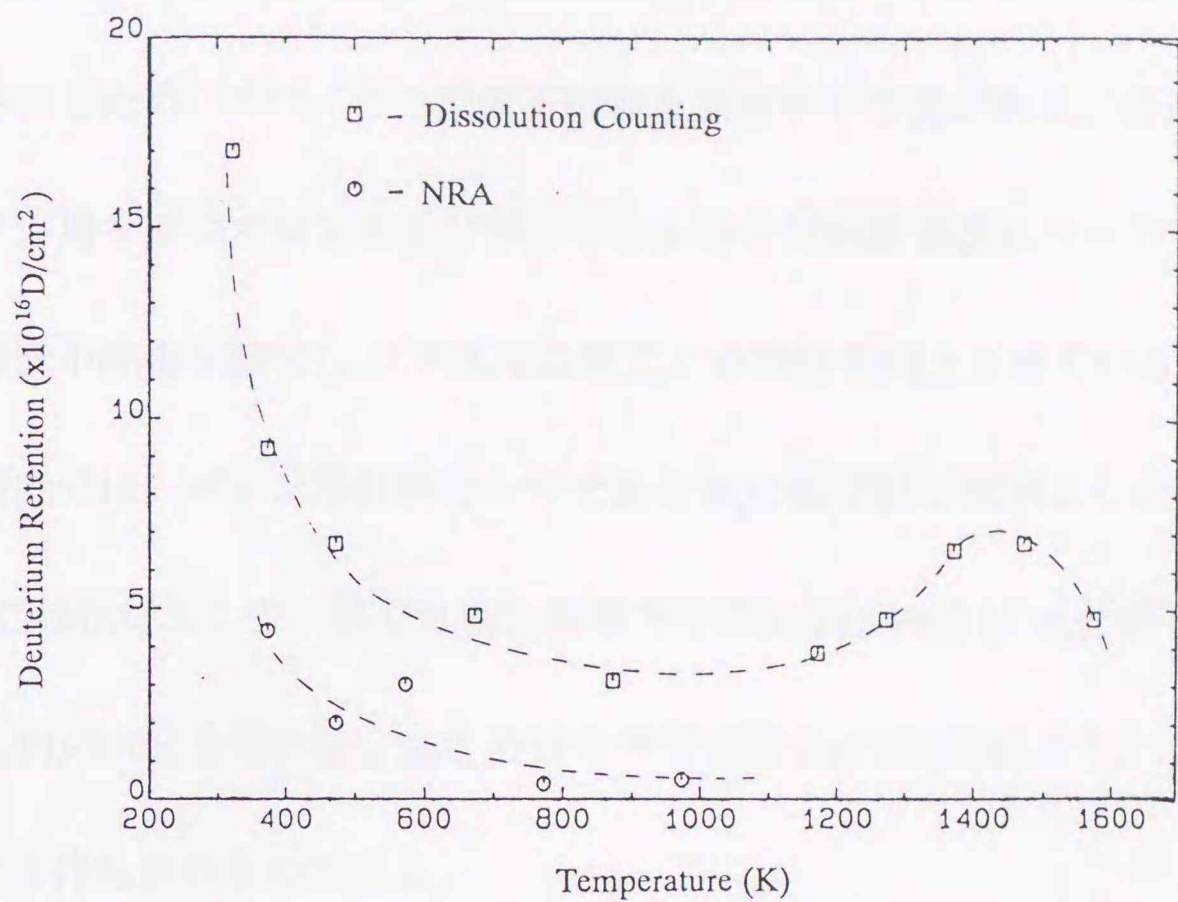


Fig. 2-1 プラズマに曝された黒鉛中の水素リテンション量の温度依存性²⁻⁵⁾

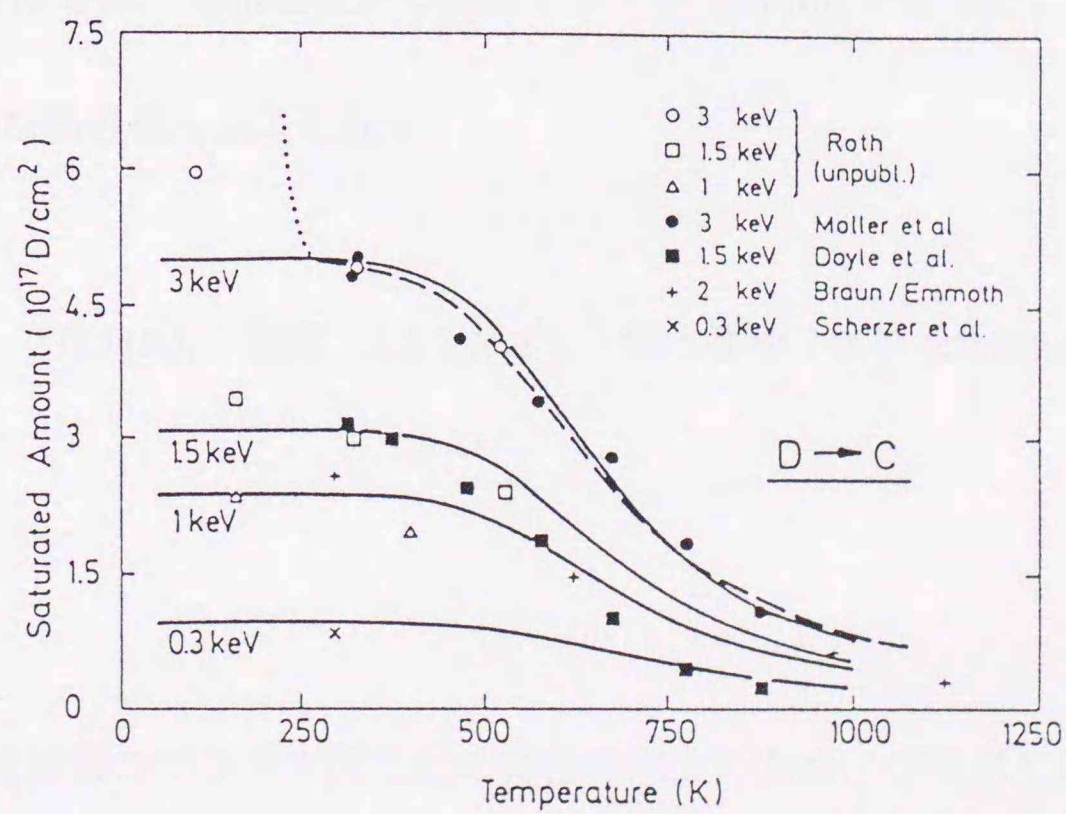
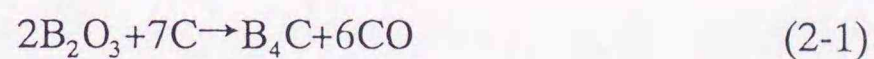


Fig. 2-2 黒鉛中の水素リテンション量の温度およびエネルギー依存性²⁻⁸⁾

(2) B_4C 転化材

核融合プラズマ中の酸素不純物は黒鉛を化学スパッタリングし一酸化炭素として再放出されるため^{2-10,11)}、この酸素不純物を除去する必要がある。最近では、酸素ゲッタリング作用を持つボロンおよびベリリウム等を対向壁表面にコーティングもしくは転化して酸素不純物を除去し、プラズマの閉じこめ特性を向上させている^{2-12,13,14,15,16,17,18)}。そこで本研究では、ボロン系材料の一つである B_4C 転化材を試料とした。

B_4C 転化材として、日立化成社製等方性黒鉛 PD-330S に B_4C 層を被覆した B_4C 転化材 B_4C /PD-330S を用いた。 B_4C 層は化学気相反応(CVR)法により、下に示す反応式(2-1)式により作られたものである。



この B_4C 層の厚さは、堆積速度から換算すると約 100 μm であった。なお、参考のため B_4C の一般的な物性値を以下に記す。

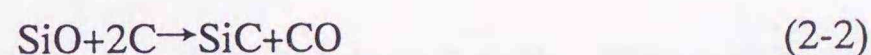
融点：2723 (K), 密度：2.5 (g/cm^3), 熱伝導率：0.11 ($cal/cm \cdot s \cdot ^\circ C$)

(3) SiC 転化材

核融合装置のプラズマ閉じ込め特性の向上のため、プラズマ対向壁の改善が不可欠であることは既に述べた。TEXTOR において対向壁表面をシリコニゼーションする

ことにより、化学スパッタリングや水素リテンション量を低減化させたり、プラズマ閉じ込め特性を向上させたという報告がなされている^{2-19,20,21)}。そこで、黒鉛表面を SiC 層に転化した SiC 転化材の水素リテンション特性も調べた。B₄C 転化材や SiC 転化材の水素リテンション特性およびその昇温脱離特性について、現在までほとんど報告されていない。

試料として、東洋炭素社製 CFC 材(炭素繊維複合材)(CX-3002U)を基材として両面に SiC を転化した、SiC 転化材を用いた。SiC 層は B₄C 転化材と同様に化学気相反応(CVR)法により、下に示す反応により作られた。



この SiC 転化材の物性値を Table 2-2 に示す。

Table 2-2 本研究で用いた SiC 転化材の物性値

Apparent Density (g/cm ³)	Coefficient of Thermal Expansion (10 ⁻⁶ /K)	Thermal Conductivity // direction/_direction (W/m·K)	Strength		Shore Hardness
			Bending (kg/cm ²)	Compressive (kg/cm ²)	
1.84	4.0	270/110	470	740	47

(4)多結晶タングステン

現在、一部の核融合装置の対向壁として、スパッタリング収率が小さく、耐熱特性に優れた、高原子番号材料であるタングステンが使用されている^{2-22,23,24)}。核融合研究の当初では、酸素や炭素不純物によりタングステン壁が損耗され炉心プラズマ中に混入したため、プラズマからの輻射損失が増大した^{2-25,26,27)}。このため、タングstenはプラズマ対向壁としての使用は難しいとされてきた。しかし、近年 TEXTOR や ASDEX などの大型トカマクで対向壁として再び使用されている。そこで、高原子番号材料の代表例である多結晶タングstenを取り上げ、その水素リテンション特性を調べるとともに、他の3つの低原子番号材料と比較した。なお、タングstenの水素リテンション特性についても多くの研究者により調べられているが、水素リテンション量などのばらつきが大きく、製法により大きく変化するため、詳細な検討が求められている現状にある。

試料として、ニラコ(株)製の厚さ 1 mm の不純物濃度が若干異なる 2 種類のタングsten板を用いた。これらの純度は約 99.95 wt.%である。試料をブレードカッターにて 45x5 mm²の大きさに切り出したのち、リテンション特性を評価した。以下、不純物濃度が多い試料を A 試料、もう一方を B 試料とした。

2-2-2 水素イオン照射

(1)ECR イオン源

ECR イオン照射装置を用いて、水素イオンを照射し、水素リテンション量を測定した。Fig. 2-3 に ECR イオン照射装置の概略図を示す。この ECR イオン照射装置は、プラズマを生成する ECR イオン源、その高圧電源部、引き出されたイオンを質量・エ

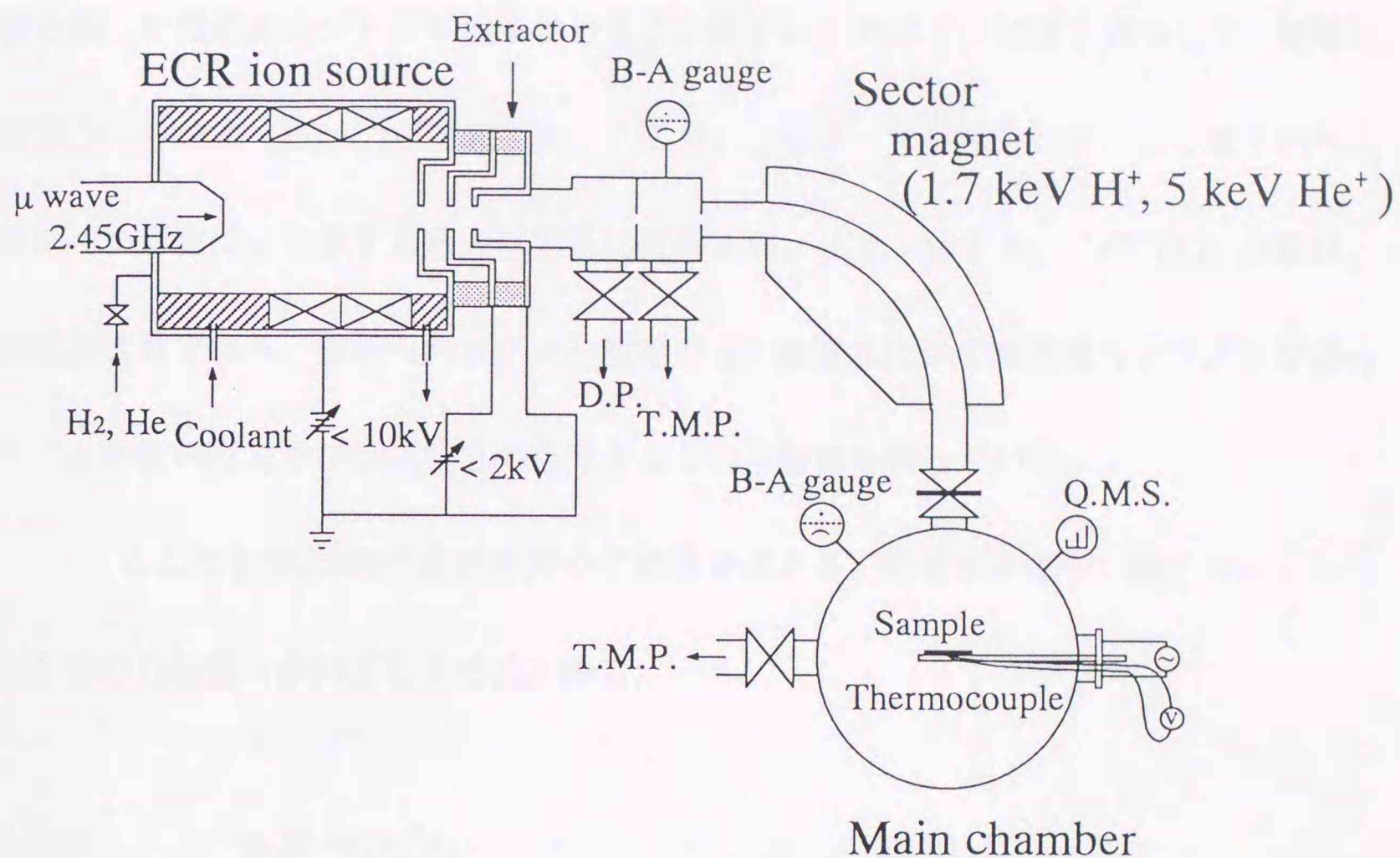


Fig. 2-3 ECR イオン照射装置の概略図

エネルギー分離する 90 度扇形磁場型質量分離室、および試料にイオンを照射し、試料を加熱して昇温脱離分析をするメインチャンバーからなる。ECR とは電子サイクロトロン共鳴(Electron Cyclotron Resonance)の略であり、マイクロ波放電に磁場を印加することにより、電子を加速しプラズマを得る方法である。生成された電子やイオンは、磁力線の回りを磁場を打ち消すように螺旋(サイクロトロン)運動をする。磁束密度 B の磁場を加えた場合、電子の螺旋回転の角周波数 ω_e は次の式で表される。

$$\omega_e = eB/m_e \quad (2-3)$$

ここで、 e は電子の電荷、 m_e は電子の質量である。この電子サイクロトロン運動の周波数と等しい周波数のマイクロ波をかけると、電子はそのマイクロ波と共鳴して、磁場に垂直方向の速度 $v_e (=r_e \omega_e)$ が増加する。ここで、 r_e はラーマ半径である。この電子のエネルギーが衝突により原子あるいは分子に付与され、イオン化する。この ECR 放電は、無電極放電であり、電極のあるグロー放電や RF 放電と比べて高密度のプラズマが得られ、より低い圧力でプラズマを生成できるという特徴を持っている。

ここで ECR 加熱の条件を充たす磁場を求める。磁場中の電子に働くローレンツ力と遠心力の釣り合いより次の式を得る。

$$ev_e B = m_e v_e^2 / r_e \quad (2-4)$$

ここで、 B は磁束密度である。この式からラーマ半径は、

$$r_e = \frac{m_e v_e}{eB} \quad (2-5)$$

となり、ラーマ周波数は $v_e = r_e \omega_e$ から (2-3) 式となる。 ω_e を Hz で表すと、

$$f_e = eB / (2\pi m_e) \quad (2-6)$$

となる。ここで、 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ (C) および $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ (kg) を代入すると次式を得る。

$$f_e = 2.8 \times 10^{10} B \text{ (Tesla)} \quad (1/s) \quad (2-7)$$

本装置で使用しているマイクロ波発信器(マグネトロン発信管; 東芝製 2M172AH)の周波数は 2.45 GHz であるため、ECR 条件を満たす磁束密度は(2-7)式より 875 Gauss となる。しかし、装置内の磁場強度に分布があるため、この ECR 条件を満たす空間は部分的に存在している。従って、電子がこの空間を通過したときにだけ共鳴加熱を受け、付近の分子・原子をイオン化することになる。

以後、本装置の概要について説明する。排気系として、ECR イオン源部の一段目として油拡散ポンプおよび二段目としてターボ分子ポンプがあり、メインチャンバー(照射チャンバー)部にはターボ分子ポンプがとりつけられている。ECR イオン源部一段目の油拡散ポンプは、主に圧力の微調整を行うためにとりつけられている。水素イオンの生成のため、水素ガスとして純度 99.99999 % の高純度ガスを使用した。イオン源部はイオンの引き出しのため高電圧になるため、遠隔操作によりバリアブルリークバルブ(VLV)を調整して、ガスをイオン源に導入した。水素およびヘリウムの導入量をコントロールするため、ECR イオン源部の二段目に B-A ゲージ(熱陰極型電離真空計)およびピラニーゲージが、およびメインチャンバー部に照射時の圧力をモニターするためヌードゲージ(熱陰極型電離真空計)がとりつけられている。ECR イオン源部およびメインチャンバー部の到達圧力はそれぞれ約 2.5×10^{-5} Pa、約 6×10^{-5} Pa であった。

本装置では、チャンバー内へ導入されるマイクロ波の最大出力は 870 W となっている。高出力下では反射波の割合が大きくなるので、約 300 W で放電をした。なお、水素放電時では、放電圧力により形成されるイオン種が異なってくる。本実験での圧力

下で、マイクロ波の出力 300 Wにおいては、 H_3^+ イオンが主に形成される²⁻²⁸⁾。従って、本実験では、この H_3^+ イオンを分離して試料に照射している。また、放電中は各部が加熱するため、マグネトロン部を電動ファンにより空冷し、イオン源容器自身をギアポンプにより強制冷却している。冷媒としてフタル酸ジ-n ブチル($C_{16}H_{18}O_4$)を用い、さらにその冷媒を水道水を用いて冷却している。マイクロ波は導波管を通してイオン源内部に入り、6 個の永久磁石により作られている多極磁場の部分に導入される。

イオンの引き出し系は 2 枚の電極からなり、プラズマに近い電極は-1~-2 kV の負電圧が印加され(第 2 電極)、もう一方はアース電位(第 1 電極)となっている。ECR イオン源のチャンバーには、5 kV の正電圧が印加され、これによりイオンは加速される。第二電極に負の電圧を印加する理由は、イオンビームが気体分子に衝突した際に生じる 2 次電子の逆流を防ぐため(2 次電子の逆流は、プラズマ中の荷電粒子のバランスが崩れてプラズマの不安定を引き起こすため)と、引き出し電極付近のプラズマの形状を凹状に整え、大きなイオン束をとるためである。なお、チャンバーに印加する電圧を、定電圧電源により校正した。引き出された H_3^+ イオン(エネルギー: 5 keV)は、90 度扇形磁石によりエネルギーが選択されメインチャンバーに導入される。扇形磁石には永久磁石の他に、コイルも巻かれていて、このコイル電流により磁束密度を変化させている²⁻²⁸⁾。

照射イオン束および照射量を、イオン照射により生じる試料電流を計測することにより評価した。なお、試料電流にはイオン衝撃による 2 次電子放出による寄与も含まれており、この補正のため試料に正のバイアス電圧を印加している。参考のため、多

結晶タングステンの場合、バイアス電圧を変化させて水素イオンを照射した時の試料電流の変化を Fig. 2-4 に示す²⁻²⁹⁾。バイアス電圧が 0 V の時、試料からの 2 次電子放出のため試料電流が最大となり、正電圧をかけることにより 2 次電子放出が抑えられ、急激に試料電流が減少する。

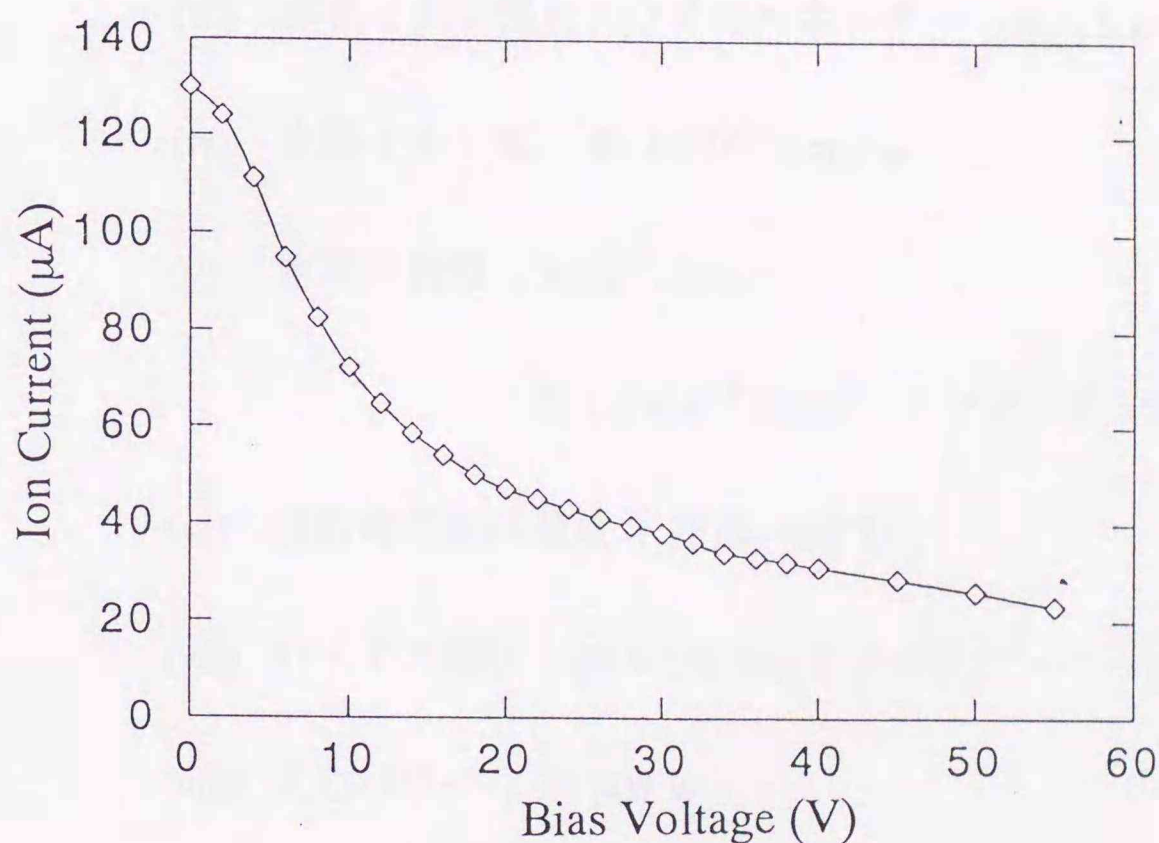


Fig. 2-4 多結晶タングステンに水素イオンを照射した場合のバイアス電圧と試料電流の関係²⁻²⁹⁾

メインチャンバー内に、試料および熱電対を固定するサンプルホルダーや加熱用の電流導入系がとりつけられたマニピュレーターがとりつけられている。さらに分圧の測定のため四重極質量分析計、QMS(日電アネルバ社製 AQA-100 MPX 型、または AQA-360 型)が試料の照射面に対向するように配置されている。温度モニター用のアルメル・クロメル熱電対は試料の照射面の背面に試料にふれるようにとりつけられている。

また、試料を加熱するときは交流電流を流した。

(2) 水素イオン照射条件

水素イオン照射の際の照射条件を以下にまとめた。

- (i) 照射時の圧力(イオン源側) : 約 5×10^{-3} Pa
- (ii) 照射時の圧力(メインチャンバー側) : 約 1.8×10^{-3} Pa
- (iii) 水素イオン種およびそのエネルギー : H_3^+ , 5 keV (H^+ , 1.7 keV)
- (iv) 水素イオン束 : 約 1×10^{15} H/cm²·s
- (v) 水素照射量 : 5×10^{18} H/cm²
($0.1 \sim 1 \times 10^{19}$ H/cm²; タングステンのみ)
- (vi) 照射時の試料温度 : 室温~800 °C
- (vii) バイアス電圧 : 20 V (30 V; タングステンのみ)
- (viii) 入力パワー : 約 300 W

2-2-3 昇温脱離分析

(1) 昇温脱離分析法の原理

まず、吸着と脱離について述べる。吸着状態として物理吸着と化学吸着があり、物理吸着の吸着力はファンデルワールス力、静電的相互作用等の非常に弱い力によるものであり、それに対して化学吸着における吸着力は非常に強く、共有結合やイオン結合

など電子のやりとりがみられる化学結合力によるものである。固体の表面に吸着している分子は、見かけの脱離の活性化エネルギー E_d より大きなエネルギーを得た時、気相に戻る(脱離)²⁻³⁰⁾。

この脱離の速度すなわち脱離率について述べる。表面から脱離する気体の速度は脱離の活性化エネルギーを E_d とすると、

$$-\frac{d\sigma}{dt} = v\sigma^n = \sigma^n v_n \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (2-8)$$

となる。ここで、 v は反応定数、 R は気体定数、 n は反応の次数である。物理吸着およびタングステン上の一酸化炭素の化学吸着のように分子が解離しないで吸着している場合、脱離そのものが律則である場合は $n=1$ であり、このような場合を1次の脱離反応と呼ぶ。また、タングステン上の水素等の吸着のように、2原子分子が解離して吸着して、吸着原子が表面で拡散し衝突して再結合して分子の形で脱離し、再結合が脱離の律則となっている場合は $n=2$ であり、これを2次の脱離反応と呼ぶ。1次、2次の脱離反応による脱離率は、それぞれ(2-9)式、(2-10)式のように表される。

$$-\frac{d\sigma}{dt} = \sigma v_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (2-9)$$

$$-\frac{d\sigma}{dt} = \sigma^2 v_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (2-10)$$

E_d などの大きさから吸着の情報を得たり、脱離の加熱温度依存性をみる方法の一つが昇温脱離分析法(Thermal Desorption Spectroscopy; TDS)である。昇温脱離分析法とは、試料を一定の昇温関数にしたがって加熱させ、試料から放出する気体の脱離率を測定するものであり、試料中に吸着している種の吸着状態を評価する方法である。簡単のため、 $T=T_0+\beta t$ のように直線的に昇温させた場合を考える。ここで、 β は昇温速度である。温度が上昇すると $\exp(-E_d/RT)$ が大きくなり脱離率が大きくなる。しかし、脱離が進むと σ が小さくなるので脱離率が減少する。このことから温度の上昇に伴い、脱離率はピークを持つことが分かる。このピーク温度 T_p では $d\sigma/dt=0$ であることから、1 次の脱離反応では次式が成り立つ。

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{v_1}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT_p}\right) \quad (2-11)$$

2 次の脱離反応では次式が成り立つ。

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{2\sigma_p v_2}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT_p}\right) = \frac{\sigma_0 v_2}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT_p}\right) \quad (2-12)$$

ここで、 σ_p は T_p における表面濃度で、初期表面濃度(σ_0)の半分と仮定している。(2-12)

式を変形し両辺の対数をとると、次式を得る。

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_d}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_d}{R\sigma_0 v_2}\right) \quad (2-13)$$

β を変化させ右辺の $\ln(T_p^2/\beta)$ と右辺第 1 項の $1/T_p$ をプロットすると、直線関係が得られ、この傾きから脱離の活性化エネルギー E_d を求めることができる。1 次反応においても、同様に

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_d}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_d}{Rv_1}\right) \quad (2-14)$$

となり、 $\ln(T_p^2/\beta)$ と $1/T_p$ とのプロットの傾きから脱離の活性化エネルギー E_d を求めることができる。さらに、1 次の脱離反応では

$$\frac{E_d}{RT_p} \cong \ln\left(\frac{v_1 T_p}{\beta}\right) - 3.64 \quad (2-15)$$

が近似的に成り立つことが報告されている²⁻³¹⁾。ここで、 v_1 は振動数項であり、 1×10^{13} /s 程度とされている。

1 次と 2 次の脱離反応の区別は簡単ではないが、ピークの形状からおおよその判断ができる。参考のため各脱離反応によるスペクトルの形状をそれぞれ Fig. 2-5 および Fig. 2-6 に示す²⁻³²⁾。1 次反応ではスペクトルの形状が左右非対称であるのに対し、2 次の脱離反応では左右対称のスペクトルとなる。

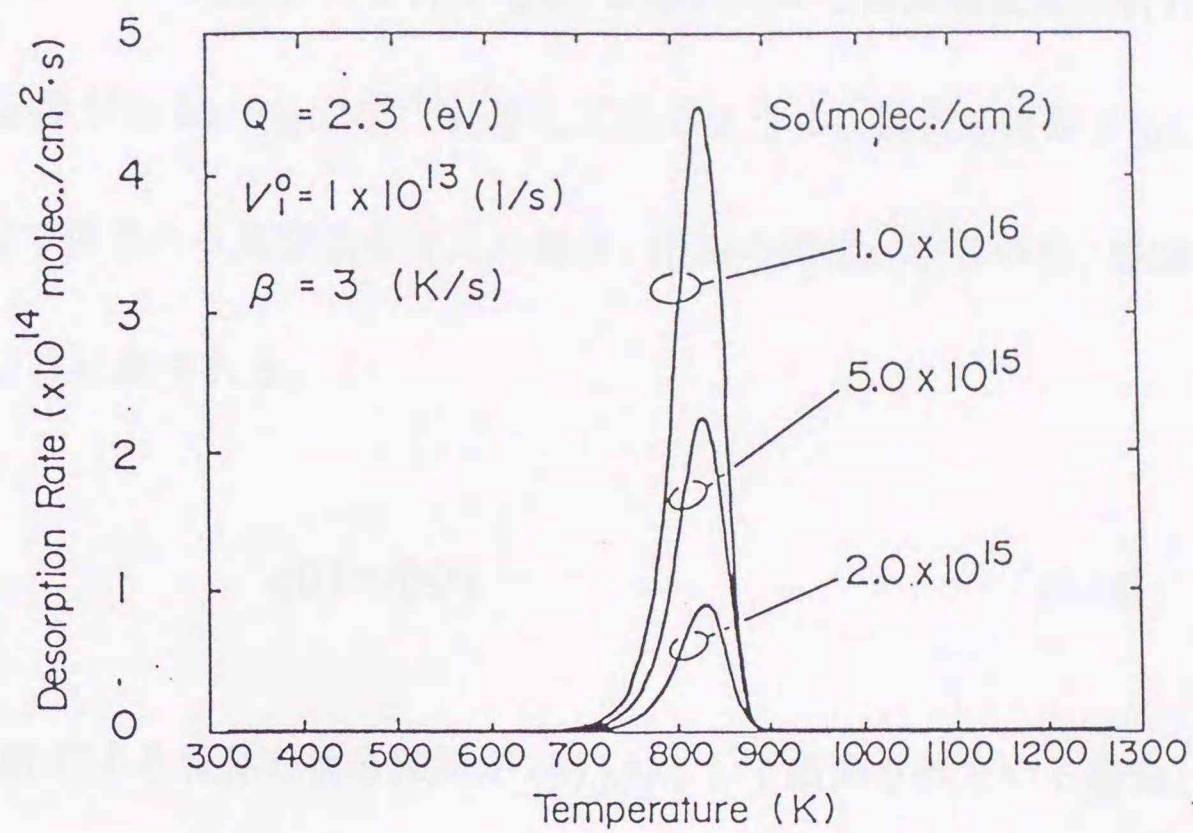


Fig. 2-5 1 次の脱離のスペクトル形状²⁻³²⁾

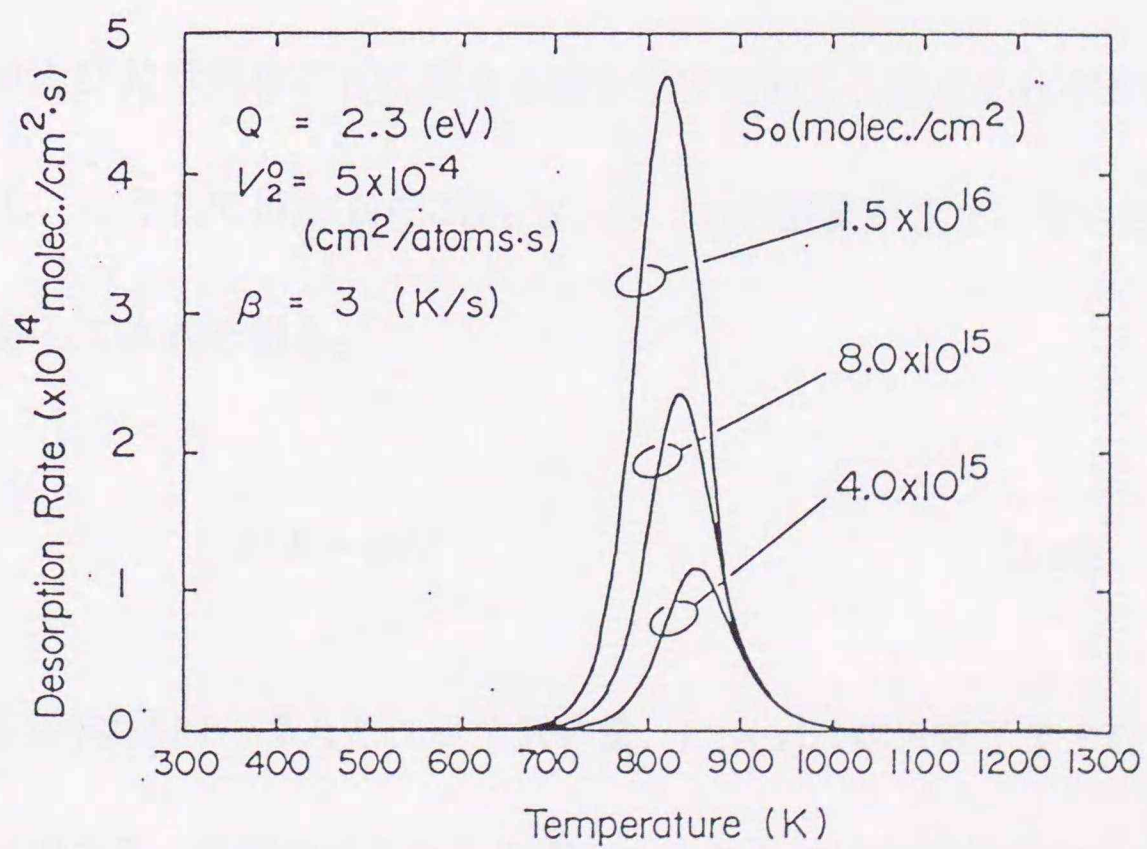


Fig. 2-6 2 次の脱離のスペクトル形状²⁻³²⁾

(2) 定量分析法

脱離気体の定量分析を行う場合、実験に用いた四重極質量分析計 QMS の感度補正を行う必要がある。Fig. 2-7²⁻³³⁾に示してあるように、排気速度が S [m^3/s]、気体の圧力が $p(t)$ [Pa] で表される真空系を考えた場合、圧力の変化が小さい時、脱離率 $q(t)$ [$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$] は次式のように表される。

$$q(t) = Sp(t) \quad (2-16)$$

さらに QMS による気体の信号強度が $i(t)$ [A] として観測されている場合、圧力と信号強度の比例係数 K [Pa/A] を求めることにより (2-16) 式は

$$q(t) = S \cdot K \cdot i(t) \quad (2-17)$$

となる。 S および K は気体ごとに異なる値を示すために、通常それぞれ個々の測定で求める。しかし、こうして得た $q(t)$ には、 S 、 K 、 $i(t)$ の誤差が重なっている。そこで (2-17) 式を時間積分して次式を得る。

$$S \cdot K = Q/I \quad (2-18)$$

ここで Q [$\text{Pa}\cdot\text{m}^3$] は系内に導入される全気体量、 I [$\text{A}\cdot\text{s}$] は排気終了までの QMS の信号強度の時間積分である。原理的にこれらを測定することで $S \cdot K$ の値が得られる。この方式により得られた $S \cdot K$ 値を Table 2-3 に示す。なお、この値は、 $\text{Pa}\cdot\text{m}^3$ を気体のモル数に変

換している。この $S \cdot K$ 値を $i(t)$ すなわち QMS の信号強度にかけることにより脱離率 $q(t)$ を得る。

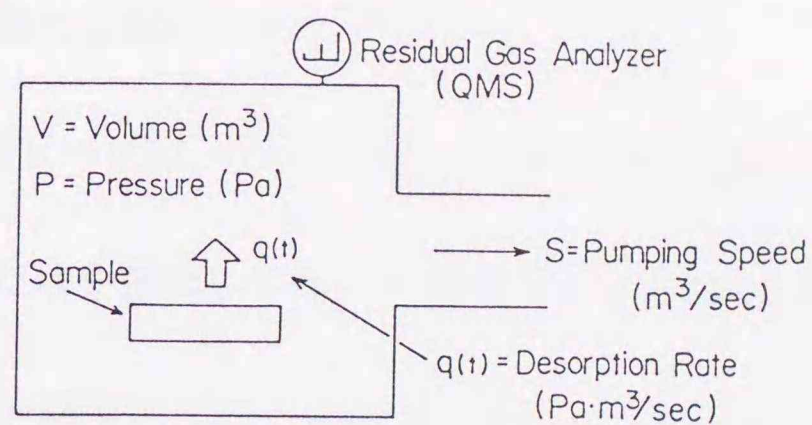


Fig. 2-7 脱離率の測定系²⁻³³⁾

Table 2-3 水素、メタンおよびヘリウムの $S \cdot K$ 値

	Hydrogen [mol/A·s]	Methane [mo/A·s]	Helium [mol/A·s]
AQA-100 MPX (Old QMS)	10.8	9.92	—
AQA-360 (New QMS)	1.08	1.89	3.02

2-2-4 試料の表面特性の評価

(1) オージェ電子分光法による表面組成の評価

試料表面の組成をオージェ電子分光分析法を用いて評価した。オージェ電子分光法とは、数 keV のエネルギーを持つ電子で固体表面を照射して、元素固有のエネルギーを持って放出されるオージェ電子を検出することにより、固体表面の組成の情報を得る方法である。詳細は他の文献にゆずる^{2-30,34,35)}。

オージェ電子のピークは、バックグラウンドに比べ非常に小さいため²⁻³⁵⁾、微分法を用いてこのピークだけを強調して取り出す方法が通常用いられる。定量分析を行う際、オージェエネルギー微分スペクトルのピークからピークまでの高さ(Peak to Peak height; Fig. 2-8²⁻³⁵⁾参照)をピーク強度(I)とし、次式により相対濃度(X)を求めることができる。

$$X_i = \frac{I_i / \alpha_i}{\sum_j^n I_j / \alpha_j} \quad (2-19)$$

ここで、 i および j は元素の種類であり、 α はそれらの感度係数である。

本研究で用いたオージェ電子分光装置の概略図を Fig. 2-9 に示す。排気系は、ターボ分子ポンプ(島津製作所 : TMP-150, 150l/sec)、油回転ポンプ(日立 : 160 VP-D, 160l/sec)からなり、24 時間のベーキングの後の圧力は 2.6×10^{-7} Pa 以下であった。ヌード型 B-A 真空計(Perkin Elmer 社 : DGC III 型)で圧力を測定した。AES システムは、PHI 社製の CMA Optics(Model 10-55)、システムコントロール(Model 11-500)、電子銃コントロール(Model

11-010)、ロックイン増幅器(Model 32-010)、二次電子増倍管電源(Model 20-075)、X-Y レコーダー(Model 20-075)からなる。深さ方向の分析では、アルゴンイオンによるスパッタエッチングを併用した。本実験での AES 分析の測定条件を Table 2-4 に、各元素のオージェ電子の感度係数を Table 2-5 に示す。

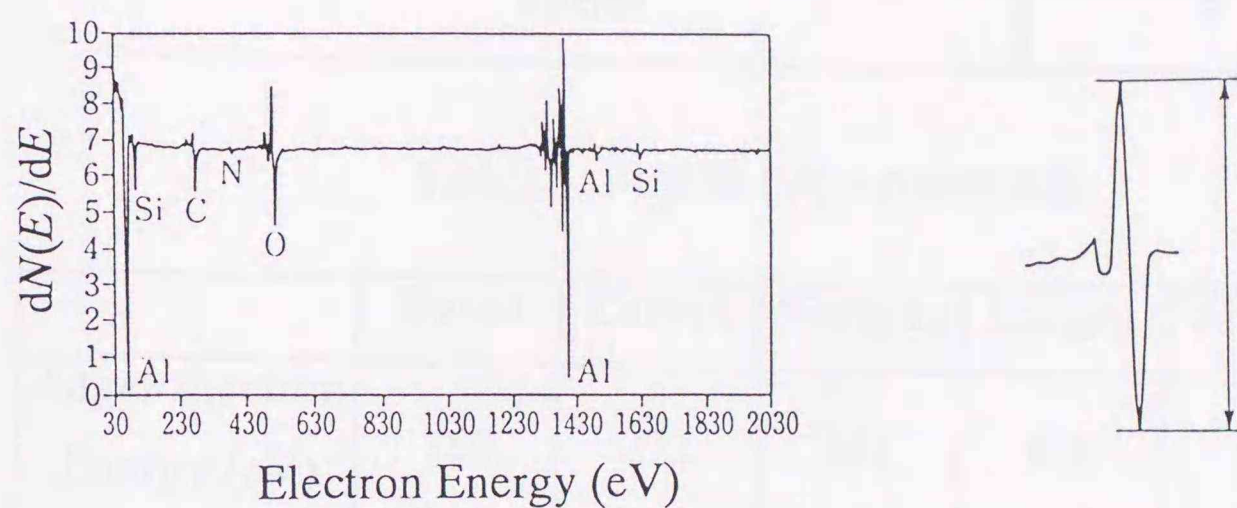


Fig. 2-8 微分オージェ電子スペクトル(左)と Peak to Peak Height²⁻³⁵⁾

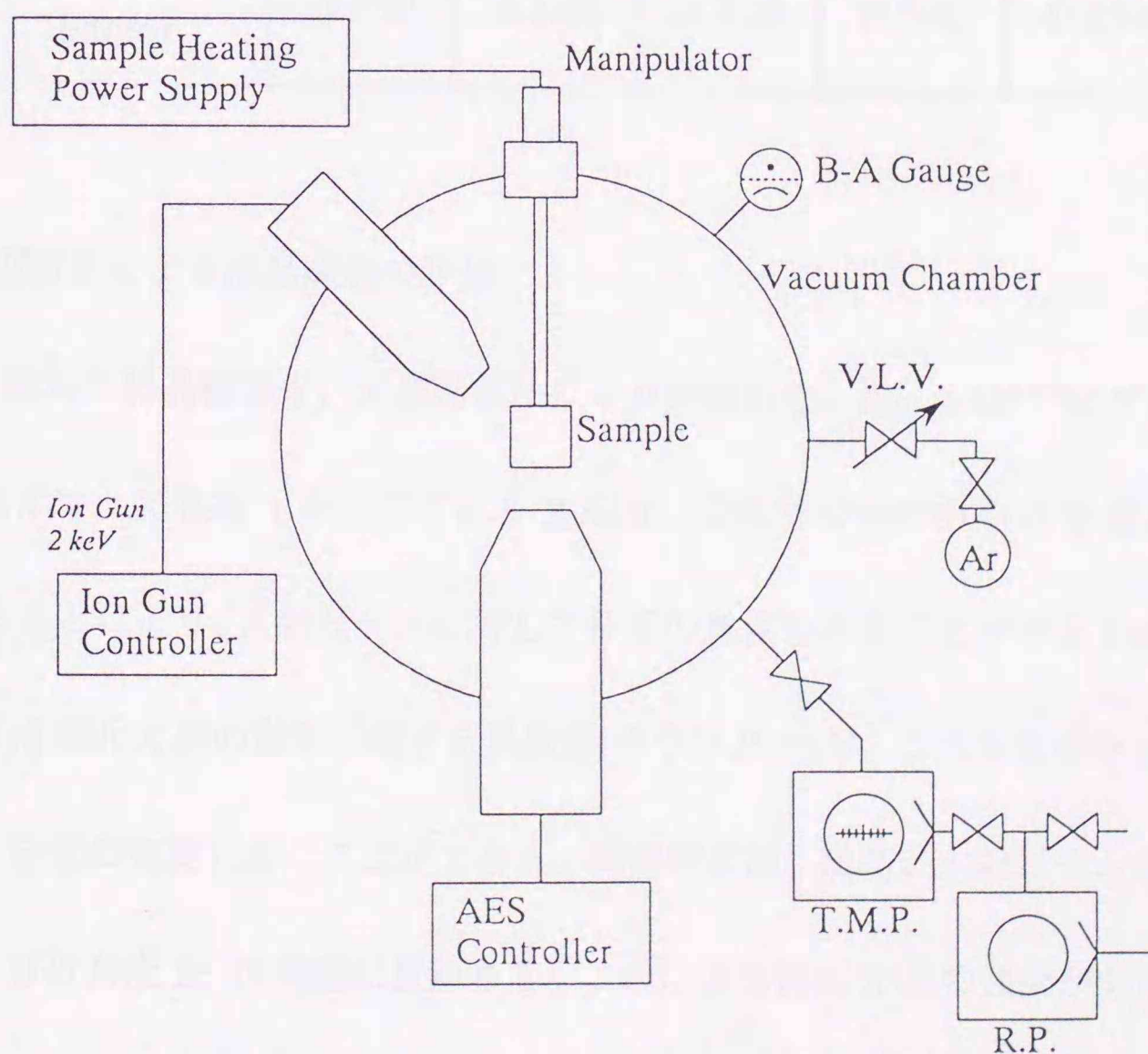


Fig. 2-9 本章で用いたオージェ電子分光装置の概略図

Table 2-4 本章で行ったオージェ電子分析の測定条件

Incident Electron Energy	3.0 keV
Voltage of Secandary Electron Multiplier	1.8 kV
Ar Pressure	5×10^{-3} Pa
Acceralating Voltage of Ar Ions	3.0 kV
Raster	5

Table 2-5 本実験で用いた感度係数

	Boron	Carbon	Nitrogen	Oxigen	Silicon	Tungsten
Auger Electron Energy (eV)	180	272	381	510	76	179
Calibration Factor	0.250	0.180	0.320	0.500	0.350	0.113

(2)X 線回折法による結晶構造の評価

試料の結晶構造を、X 線回折法により評価した。Fig. 2-10²⁻³⁶⁾にゴニオメーターの略図を示す。X 線管 T からでてくる X 線は、分光計の円の中心 O を通る軸の回りに回転することにより、入射ビームに対して任意の角度をとることができる結晶 C に入射する。D は回折 X 線の数を計測する計数管(カウンター)で、これもまた中心 O の回りを回転し、任意の角度におくことができる。測定時には、結晶が入射ビームと角度 θ をなす場合、D は角度 2θ の位置に置かれる。これにより回折 X 線の強度が測定され、入射 X 線波長 λ と次の Bragg の条件式

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2-20)$$

より、結晶内の種々の面間隔 d を求めることができる。本研究では、X 線源として CuKa 線($\lambda=1.542 \text{ \AA}$)を用いた。

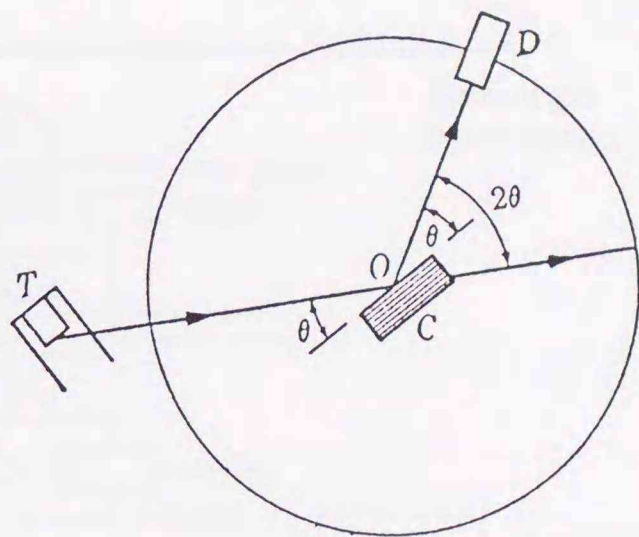


Fig. 2-10 ゴニオメーターの概略図²⁻³⁶⁾

(3) 走査型電子顕微鏡による表面形態の観察

試料表面の形態を、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope ; SEM)を用いて観察した。走査型電子顕微鏡の略図を Fig. 2-11²⁻³⁷⁾に示す。フィラメントから放出された熱電子は 1~30 keV に加速され、コンデンサレンズの励磁電流を強くすることによりビームが収束される。この収束されたビームは、偏光コイルで一度焦点を結ぶ。この偏光コイルと対物レンズにより、細く絞った電子ビームを試料表面上で走査することができる。電子ビームは対物レンズを通り、試料の表面上に再び焦点を結ぶ。試料表面上の

ビームスポットの大きさは数 nm であり、これにより実質的な SEM の分解能が決定される。電子ビーム照射により試料内部から 2 次電子が放出され、試料の凹凸がこの 2 次電子の強度に反映されることを利用し、試料表面の形態をテレビ画面上に映し出す。これが SEM の原理である。

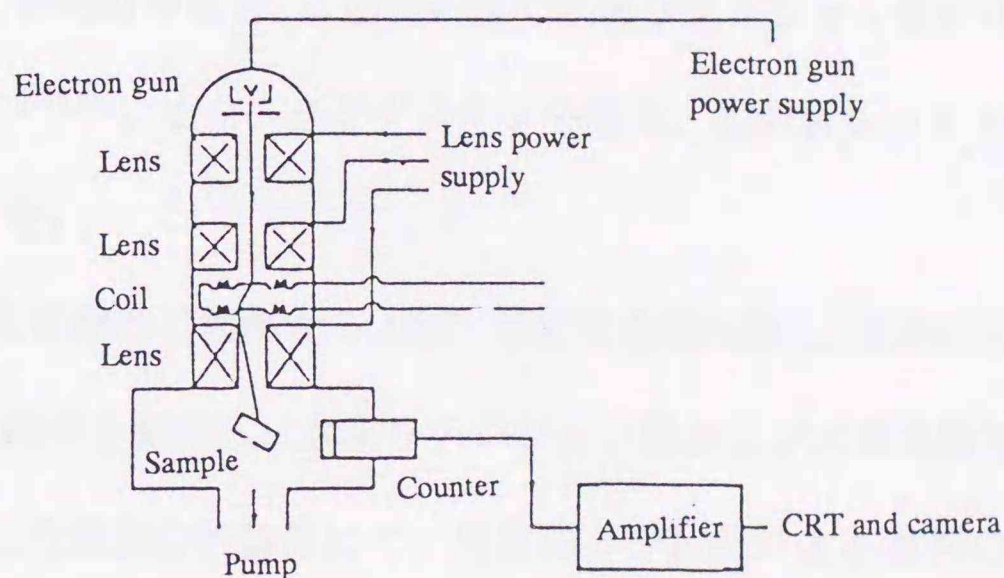


Fig. 2-11 走査型電子顕微鏡の略図²⁻³⁷⁾

2-2-5 実験手順

各種プラズマ対向材料の水素リテンション特性を以下に記した実験手順で評価した。

- (i) 試料を 45x5 mm の大きさに切り出し、アルコールによる超音波洗浄を施した後、ECR イオン照射装置の試料室に導入し、真空排気した。等方性黒鉛および B_4C 転化材の厚さは 0.4 mm、SiC 転化材では 0.5 mm、多結晶タングステンでは 0.1 mm であ

った。なお、多結晶タングステンの場合のみ、試料を切り出した後 Al_2O_3 を用いたバフ研磨により試料表面を平滑化した。

- (ii) 6時間の装置のベーキング、および 1000°C で1時間の試料の脱ガス処理を施した。
- (iii) 試料に 5 keV の H_3^+ イオンを照射し、水素を保持させた。等方性黒鉛、 B_4C 転化材および SiC 転化材の場合、照射量を約 $5 \times 10^{18} \text{ H/cm}^2$ とした。なお、等方性黒鉛および B_4C 転化材の場合、この照射量で水素リテンション量がほぼ飽和していると考えられる^{2-38,39)}。また、タングステンの場合、照射量を $(0.1 \sim 1) \times 10^{19} \text{ H/cm}^2$ の範囲で変化させた。
- (iv) 試料を直線的に室温から 1000°C まで通電加熱し、試料からの脱離気体種、およびその脱離率を測定し、水素リテンション量および水素脱離特性を評価した。
- (v) 前述した表面分析装置にて、照射および加熱による試料の表面特性の変化を調べた。

なお、脱離スペクトルのバックグラウンドとして、水素イオンを照射するのに要する時間の間、水素雰囲気下に曝した試料からの脱離スペクトルを用いた。また、(iii) の H_3^+ イオン照射の時、試料の照射温度を変化させて水素リテンション量の照射温度依存性を評価した。

また、本研究では、水素イオンの飛程内のターゲット原子の数に比べ、入射粒子数が圧倒的に多く、更に入射粒子のエネルギーも数 keV と高い。このため、表面がアモルファスになっているものと考えられる。

2-3 材料中に保持された水素の昇温脱離特性

2-3-1 脱離する気体の種類

材料中に保持された水素は、材料を昇温すると様々な気体の形で放出される。従って、材料中の水素リテンション量を昇温脱離分析法で求めるために、材料中の水素がどのような形で脱離してくるか把握しなければならない。以下、水素イオン照射後の各試料から脱離する気体種について述べる。

等方性黒鉛中に保持された水素は、水素分子($m/e=2$)、メタン($m/e=15$)として放出した²⁻⁴⁰⁾。他の炭化水素としてエタン等の放出が考えられるが、それらの信号強度は、メタンに比べると非常に小さかった。この結果は、Philipps らにより求められた結果²⁻⁴¹⁾と一致する。

B_4C 転化材中に保持された水素は、主に水素分子($m/e=2$)として放出していた。さらにメタン($m/e=15$)も放出した。しかし、その放出量は、等方性黒鉛の場合に比べ、非常に小さかった。また、材料の構成原子としてボロン(B)があることから、 BH_3 ($m/e=14$)およびそのクラッキングの BH_2^+ ($m/e=13$)等のボロンの水素化物も放出されることが考えられたが、ボロン水素化物の放出はほとんどみられなかった。

SiC 転化材中に保持された水素も、主に水素分子($m/e=2$)として放出し、メタン($m/e=15$)も微量ながら放出した。シリコンの水素化物、たとえば SiH_4 ($m/e=32$)などが水素イオン照射後に放出されるのではないかと考えられたが、 SiH_4 の放出はみられなかった。

最後に多結晶タングステンからの脱離気体種について述べる。他の試料とは異なり、多結晶タングステン中に保持された水素は、水素分子($m/e=2$)としてのみ放出し、メタン等の炭化水素やタングステンの水素化物は放出しなかった²⁻²⁹⁾。一方、徳永らは、単結晶タングステンに重水素を当てた試料に 10 keV の Ga イオンを当て、2 次イオン質量分析法(Secondary Mass Spectroscopy ; SIMS)によりタングステン中の重水素の深さ方向分布を調べている²⁻⁴²⁾。Ga イオンを当てた場合、2 次イオンとして $D^+(m/e=2)$ のみならず、 $WD^+(m/e=188)$ も検出されていることから、タングステン中に保持された水素は、タングステン水素化物として放出される場合がある。

以上のように、各試料に水素イオンを打ち込んで、水素を保持させた試料を加熱した場合、等方性黒鉛、 B_4C 転化材および SiC 転化の場合、水素分子 H_2 およびメタン CH_4 として放出され、多結晶タングステンの場合、ほとんどが水素分子 H_2 として放出されることが分かった。従って、本研究では、水素分子 H_2 およびメタン CH_4 の脱離スペクトルから水素リテンション量およびその他の水素リテンション特性を評価した。以下、水素分子およびメタンの脱離量から求めた水素リテンション量を、全水素リテンション量と呼ぶ。

2-3-2 水素およびメタンの脱離スペクトル

次に、水素イオン照射後の各試料からの水素およびメタンの脱離スペクトルについて述べる。

Fig. 2-12 に水素イオン照射後の等方性黒鉛からの水素の脱離スペクトルを示す。横軸は加熱時間、縦軸は右に試料温度、左に水素気体の脱離率をそれぞれ示している。昇温速度は $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ 、保持時間は 10 min. である。水素イオン照射後の等方性黒鉛から、ほぼ左右対称の水素脱離スペクトルが得られた。なお、 1200 s 以上で急激に脱離率が減少するのは、昇温がこの時点で止まり $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ で保持されたためである。左右対称なスペクトルが得られたことより、この水素の脱離過程は水素原子が解離して表面に吸着し、吸着原子が解離し拡散を経て、表面で衝突し解離するという 2 次の脱離反応であることが分かった。水素の脱離スペクトルにおける脱離のピーク温度は約 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。水素と炭素原子との結合エネルギーは、炭素原子の状態により大きく変化する²⁻⁴³⁾。従って、黒鉛中に取り込まれた水素は色々な結合状態(もしくは溶解)で存在していることが

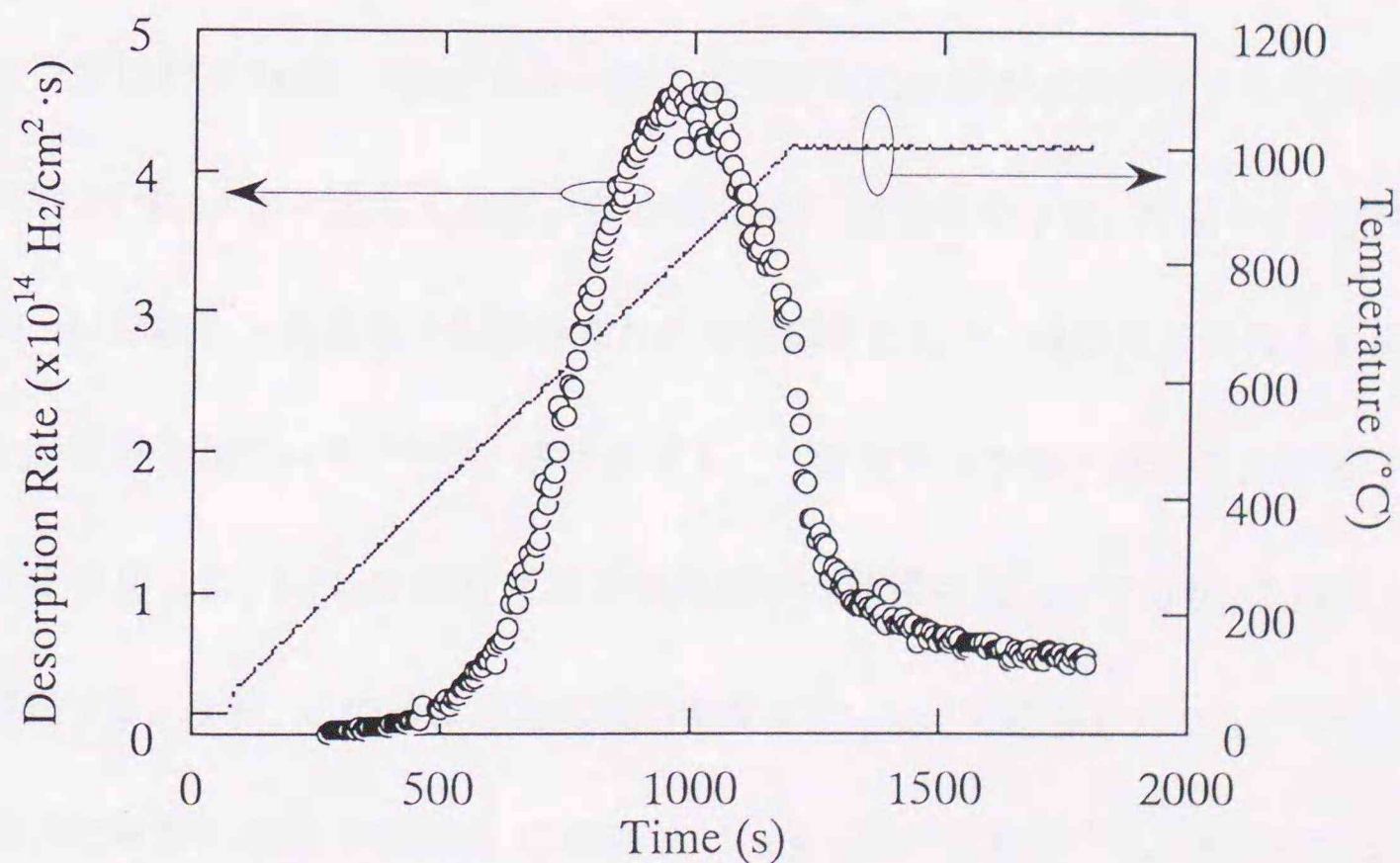


Fig. 2-12 水素イオン照射後の等方性黒鉛からの水素脱離スペクトル

予想される。中山らはデュオプラズマトロンにて水素プラズマを黒鉛に打ち込み、その後昇温脱離分析し、約 680 °C および約 880 °C の脱離ピークが存在することを報告している²⁻⁴⁴⁾。本研究では、1.7 keV という高いエネルギーの水素イオンを打ち込んでいるため、水素が保持されている深さの領域では黒鉛構造がアモルファス化するため、単一のピークしか存在しなかったものと考えられる。この脱離率を時間に対して積分し、水素の脱離量を求めた結果、約 $2.5 \times 10^{17} \text{ H}_2/\text{cm}^2$ となった。

Fig. 2-13 に水素イオン照射後の等方性黒鉛からのメタンの脱離スペクトルを示す。水素の場合と同様に、左右対称で単一のピークを持ったメタンの脱離スペクトルが得られた。また、メタンの脱離のピーク温度は水素のピークよりも低い約 620 °C であった。等方性黒鉛からのメタンの脱離量は、約 $4.2 \times 10^{16} \text{ CH}_4/\text{cm}^2$ となった。

水素およびメタンの脱離量から算出した水素原子の総放出量、すなわち全水素リテンション量は約 $6.7 \times 10^{17} \text{ H}/\text{cm}^2$ となった。保持された水素が水素分子として放出される割合は約 75 %、メタンとして放出される割合は約 25 % となった。黒鉛中の水素は、飛程内に均一に分布し、炭素原子と保持された水素原子との比、H/C 比はほぼ 0.4 程度となることが報告されている^{2-6,7,8)}。本研究でも、リテンション量と飛程の文献値²⁻⁴⁵⁾から H/C 比を算出した。1.7 keV の H イオンの黒鉛中の飛程は 25 nm であり、これは 121 原子層に相当する。なお、この値は黒鉛の理論密度 $2.27 \text{ g}/\text{cm}^3$ で計算されたものである。本研究で用いた等方性黒鉛 PD-330S の嵩密度は $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり²⁻⁴⁾、原子数密度で $9.03 \times 10^{22} /\text{cm}^3$ となる。これから飛程中に存在する炭素原子の個数は 2.7×10^{17} 個となる。

従って H/C 比は約 2.5 と非常に大きな値となった。しかし、実験で用いた等方性黒鉛はポア(気孔)を多く持った構造であり、文献値の飛程よりもより深くまで水素が浸入している可能性が高い。神保らは反跳粒子検出法(Elastic Recoil Detection Analysis ; ERDA)により 3 keV の重水素照射の場合の等方性黒鉛中の重水素の深さ分布を調べている²⁻³⁹⁾。その結果、重水素濃度が最大となる深さは 23 nm となり飛程とはほぼ一致しているが、分布の半値幅は 89 nm と、非常に深くまで重水素が浸入することが分かっている。最大浸入深さ(85 nm)中に均一に分布していると仮定すると、含まれる炭素原子の個数は 9.2×10^{17} 個となり、H/C 比は約 0.73 となった。なお、正確な H/C 比を求めるためには、昇温脱離分析法や核反応法で全リテンション量を求めるとともに、深さ分解能が優れている二次イオン質量分析法などで調べる必要がある。

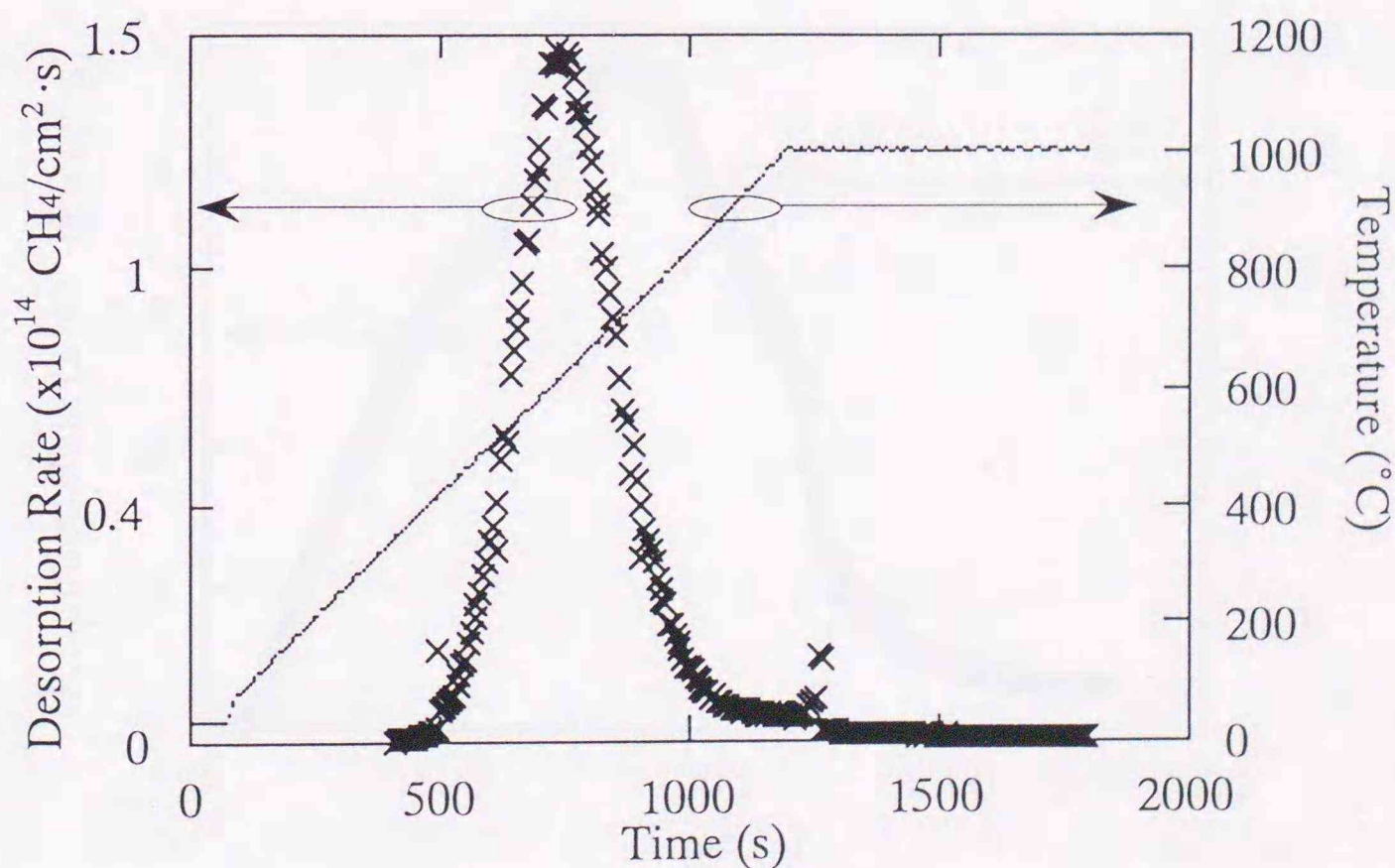


Fig. 2-13 水素イオン照射後の等方性黒鉛からのメタン脱離スペクトル

次に、水素イオンを照射した後の B_4C 転化材からの水素およびメタンの脱離スペクトルについて述べる。Fig. 2-14 に水素イオン照射後の B_4C 転化材からの水素の脱離スペクトルを示す。等方性黒鉛では単一のピークを持ったほぼ左右対称なスペクトルが得られたのに対し、 B_4C 転化材では低温側と高温側の 2 つのピークを持ったスペクトルが得られた。低温側のピーク温度は約 350°C 、高温側のピーク温度は約 730°C であった。岩本らは、CVD 法によりつくられたボロン膜からの水素の脱離特性について調べている²⁻⁴⁶⁾。この報告によれば、ボロン膜からの水素の脱離のピーク温度は $300\sim 350^\circ\text{C}$ であった。ほぼ同じピーク温度であることから、低温側のピークは、 B_4C 層中にボロンと

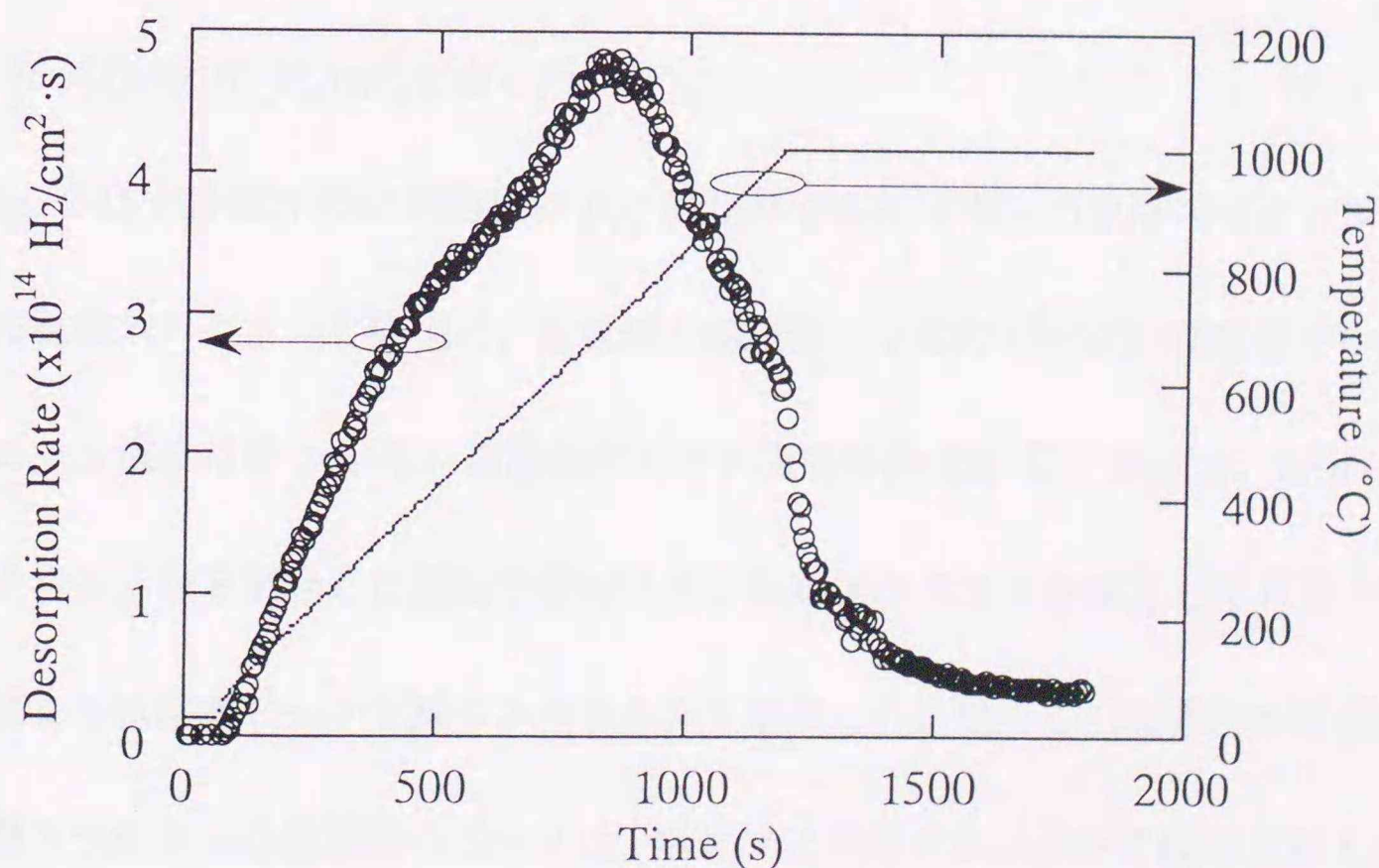


Fig. 2-14 水素イオン照射後の B_4C 転化材からの水素脱離スペクトル

結合している水素原子、すなわち B-H 結合からの脱離に起因するとみなせる。また、高温側のピークは、Fig. 2-12 に示されている等方性黒鉛からの水素の脱離のピーク温度にほぼ一致していることより、 B_4C 層中に炭素と結合している水素原子、すなわち C-H 結合からの脱離に起因するとみなせる。C-H および B-H 結合からの脱離のピーク温度が大きく違う理由として、結合エネルギーの違いが考えられる。文献値によると、C-H 結合および B-H 結合の結合エネルギーは、それぞれ約 3.5~4 eV および約 3.5 eV と、B-H 結合の方が若干低い値となっている^{2-43,47)}。このため、ピーク温度が異なってくると考えられる。また、 B_4C 転化材からの水素の脱離量は等方性黒鉛の約 2 倍の約 $5.0 \times 10^{17} \text{ H}_2/\text{cm}^2$ となった。また、以前述べた 2 つのピークをピーク分離してそれぞれの脱離量を算出した結果、低温側のピーク、すなわち B-H 結合からの水素の脱離量は全放出量の約 25 % ($1.2 \times 10^{17} \text{ H}_2/\text{cm}^2$) となり、高温側のピーク、すなわち C-H 結合からの水素の脱離は全放出量の約 75 % ($3.8 \times 10^{17} \text{ H}_2/\text{cm}^2$) となった。

Fig. 2-15 に水素イオン照射後の B_4C 転化材からのメタンの脱離スペクトルを示す。水素の脱離スペクトルと同様に、低温側と高温側の 2 つのピークが存在している。低温側のピーク温度は約 240 °C、高温側のピーク温度は約 710 °C であった。福田らは、チタン、クロム、鉄を混合した黒鉛からのメタン脱離スペクトルを測定しており²⁻³²⁾、金属添加により低温側ピークを持つスペクトルを観測した。従って、本実験で得られたメタン脱離スペクトルの低温側のピークは、ボロンに起因するメタンの脱離と考えられる。 B_4C 転化材からのメタンの総放出量は、等方性黒鉛の総放出量の約 5 分の 1 の約

$8.1 \times 10^{15} \text{ CH}_4/\text{cm}^2$ となり、水素イオンによる化学スパッタリングがボロンの存在により大きく抑制されることが分かった。また、水素の場合と同様に低温側と高温側の 2 つのピークを分離して脱離量を求めた場合、それぞれ 6.4×10^{14} および $7.5 \times 10^{15} \text{ CH}_4/\text{cm}^2$ となった。低温側のピークが占めるメタン放出の割合は約 8 % となった。

全水素リテンション量を算出すると、等方性黒鉛の約 1.5 倍の約 $1.0 \times 10^{18} \text{ H}/\text{cm}^2$ となった。このうち、昇温した際水素分子として放出される割合は約 97 %、メタンとして放出される割合は約 3 % となり、保持されたほとんどの水素原子は水素分子として放出されることが分かった。また、ピーク分離をした結果得られた低温側ピークにより放出される水素原子の量、すなわちボロン原子により保持されている水素原子の量は全水素リテンション量の約 24 % ($2.4 \times 10^{17} \text{ H}/\text{cm}^2$) となり、同じく炭素原子により保持されている水素原子の量は約 76 % ($7.6 \times 10^{17} \text{ H}/\text{cm}^2$) となった。後者の値は、等方性黒鉛の全水素リテンション量 ($6.7 \times 10^{17} \text{ H}/\text{cm}^2$) とほぼ一致する。ボロンにより捕捉される水素の量が炭素により捕捉される水素量より少なくなった理由として、水素イオンの選択スパッタリングにより表面で炭素が多くなっていることがあげられる。さらに B-H 結合と C-H 結合の結合のしやすさ、すなわち生成の自由エネルギーに依存しているものと考えられる²⁻⁴⁸⁾。等方性黒鉛の場合と同様に、H/Target Atom 比を算出した結果について述べる。飛程内に水素が全て均一に分布していると仮定した場合、H/Target Atom 比は約 2.9 となり、等方性黒鉛と同様に非常に大きな値を得た。また、最大浸入深さ中に均一に分布していると仮定した場合、約 0.9 となり等方性黒鉛よりも若干大きな値となった。

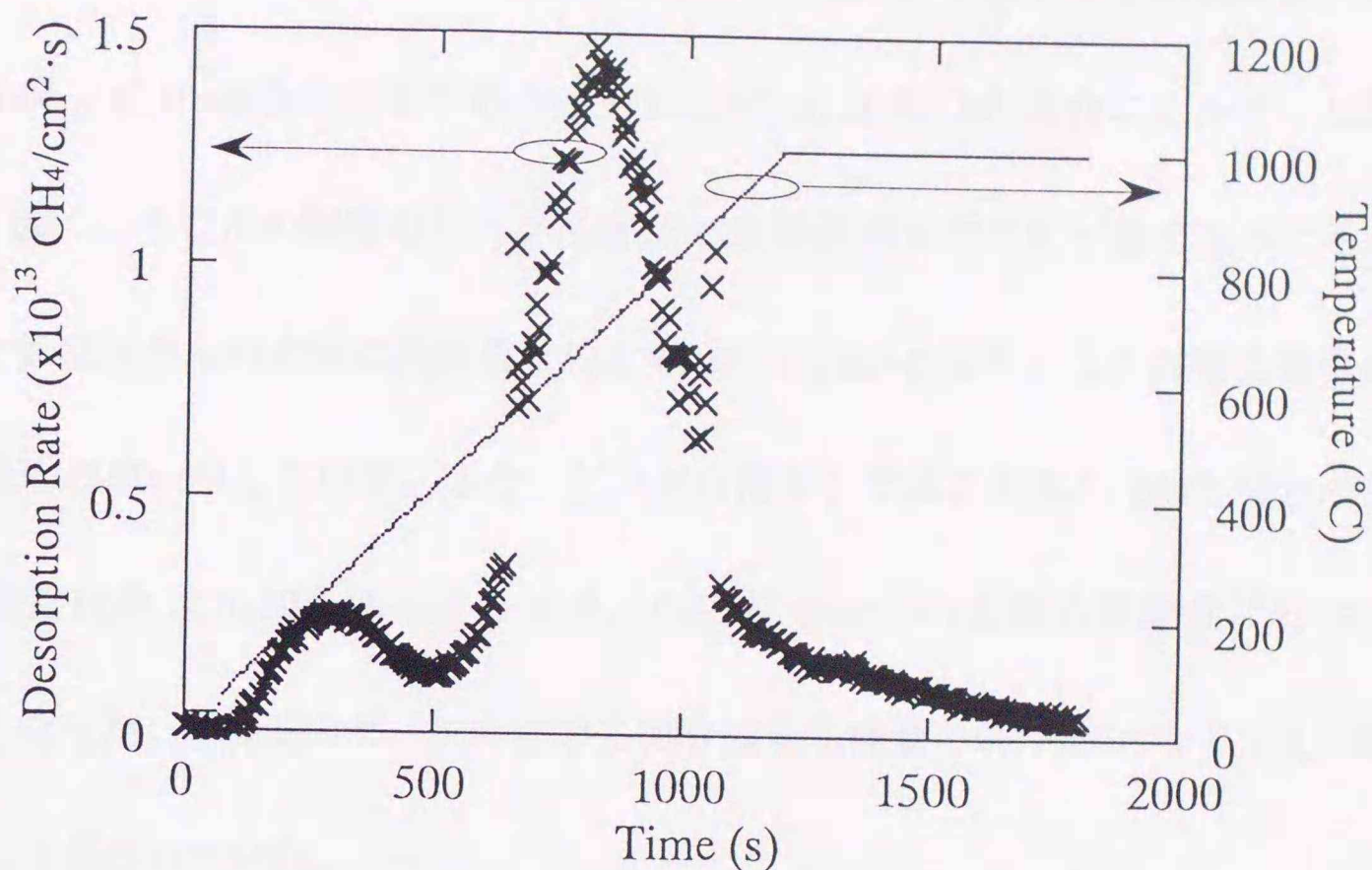


Fig. 2-15 水素イオン照射後の B_4C 転化材からのメタン脱離スペクトル

次に、 SiC 転化材に水素イオンを照射した後測定した水素およびメタンの脱離スペクトルについて述べる。Fig. 2-16 に水素イオン照射後の SiC 転化材からの水素の脱離スペクトルを示す。 B_4C 転化材と同様に 2 つのピークを持ったスペクトルが得られた。低温側のピーク温度は約 $610^{\circ}C$ 、高温側のピーク温度は約 $840^{\circ}C$ であった。高温側のピーク温度は等方性黒鉛のピーク温度とほぼ同じ温度であり、これは SiC 層中炭素により保持されている水素の脱離とみなすことができる。また、佐竹らは反応性スパッタリングによりステンレス基板上に作製したアモルファスシリコン膜(10 at.%の水素を含む)からの水素脱離について報告している²⁻⁴⁹⁾。それによると、 $Si-H$ 結合からの水素分子の

脱離ピークは約 600 °C に存在していた。脱離ピーク温度がほぼ同じことより、SiC 転化材からの水素の脱離スペクトル中の低温側のピークは、Si と結合している水素の脱離と考えられる。C-H 結合の結合エネルギーに比べ Si-H 結合の結合エネルギーは約 3.1 eV²⁻⁴⁷⁾ と低く、そのため脱離のピーク温度が C-H 結合のものに比べ低くなると考えられる。SiC 転化材からの水素の脱離量は約 2.9×10^{17} H₂/cm² となり、これは等方性黒鉛の水素放出量とほぼ一致している。また、ピーク分離をして求められた Si-H 結合からの水素の脱離量は約 2.0×10^{17} H₂/cm² となり、C-H 結合からの水素の脱離量は約 9.0×10^{16} H₂/cm² となった。低温側のピークが占める割合は全脱離量の約 70 % となり、B₄C 転化材とはかなり異なっていた。

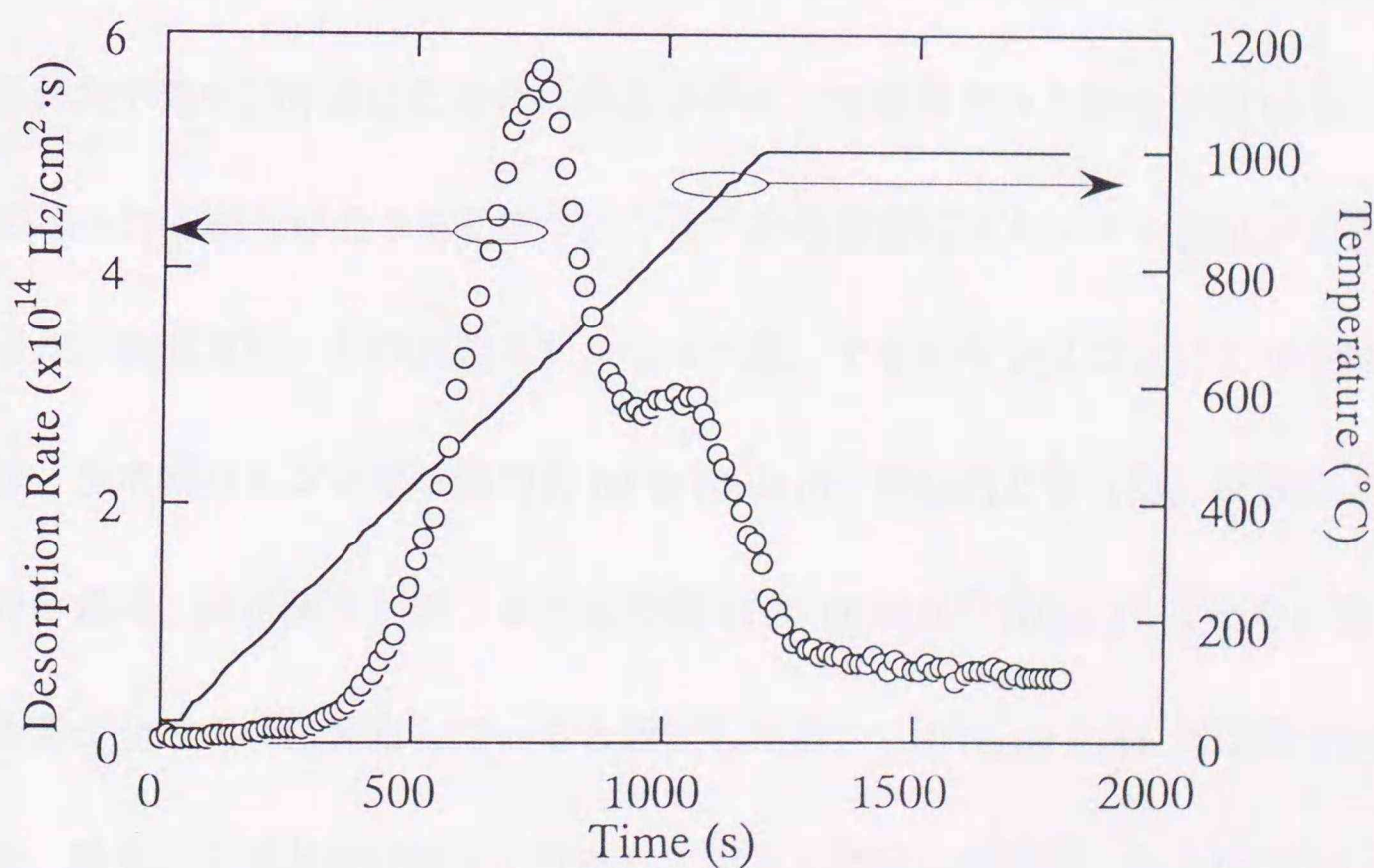


Fig. 2-16 水素イオン照射後の SiC 転化材からの水素脱離スペクトル

Fig. 2-17 に SiC 転化材のメタンの脱離スペクトルを示す。水素の脱離スペクトルと同様にメタンの脱離スペクトルにもやはり低温側と高温側の2つのピークが存在している。低温側のピーク温度は約 580 °C、高温側のピーク温度は約 880 °Cであった。低温側のピークは、シリコンの存在によるメタンの脱離と考えられる。SiC 転化材からのメタンの総放出量は約 3.4×10^{15} CH₄/cm² となり、3つの試料のうちで最も低い値であり、等方性黒鉛のメタン放出量の10分の1以下となった。また、低温側のピークのメタンの放出量は全放出量の約 56 % (1.9×10^{15} CH₄/cm²)、高温側のピークのメタンの放出量は全放出量の約 44 % (1.5×10^{15} CH₄/cm²)となった。

SiC 転化材の全水素リテンション量は、約 5.8×10^{17} H/cm² となった。これは等方性黒鉛の約 6分の5、B₄C 転化材の約 9分の5に相当する。この結果は、表面をシリコン化することにより水素リテンション量を低減できたという報告と一致する²⁾。保持された水素が、昇温した場合に水素分子として放出される割合は約 98 %、メタンとして放出される割合は約 2 %となり、シリコンの存在によりメタン放出が大きく減少した。また、低温側ピークの水素リテンション量、すなわちシリコンにより保持されている量は、全水素リテンション量の約 69 % (4.0×10^{17} H/cm²)となった。炭素により保持されている量は、全水素リテンション量の約 31 % (1.8×10^{17} H/cm²)となった。また、飛程内に水素が全て均一に分布していると仮定した場合、H/Target Atom 比は約 3.9 となった。また、最大浸入深さ中に均一に分布していると仮定した場合、約 0.96 となった。SiC 転化材の H/Target Atom 比は等方性黒鉛および B₄C 転化材とほぼ同じになった。

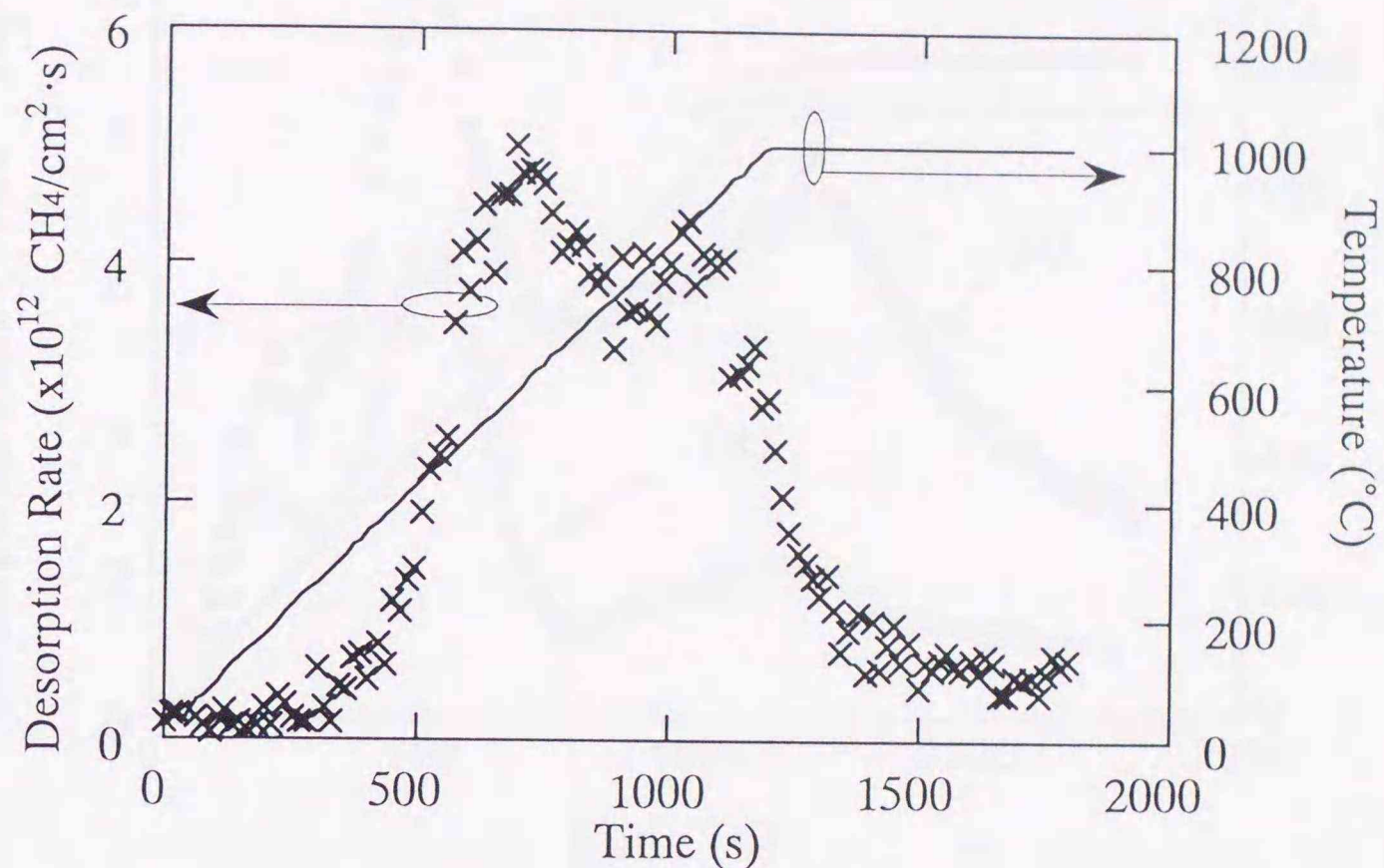


Fig. 2-17 水素イオン照射後の SiC 転化材からのメタン脱離スペクトル

最後に、水素イオンを照射した後の多結晶タングステンからの水素の脱離スペクトルについて述べる。A 試料、B 試料 2 種類の多結晶タングステンに室温において水素イオンを照射した後の水素の脱離スペクトルを Fig. 2-18 に示す。照射量はともに $5 \times 10^{18} \text{ H/cm}^2$ である。2 種類の試料とも脱離ピークの温度はほぼ同じで、約 200 °C と約 400 °C にピークが存在した。さらに 1000 °C 付近でも脱離率が増加しており、1000 °C 以上でも脱離ピークが存在することが予想される。タングステン中に保持される水素はボイドやディフェクトなどにトラップされると言われており、約 200 °C と約 400 °C のピークはこの格子欠陥のサイズに起因しているものと考えられる^{2-50,51,52)}。約 200 °C で脱

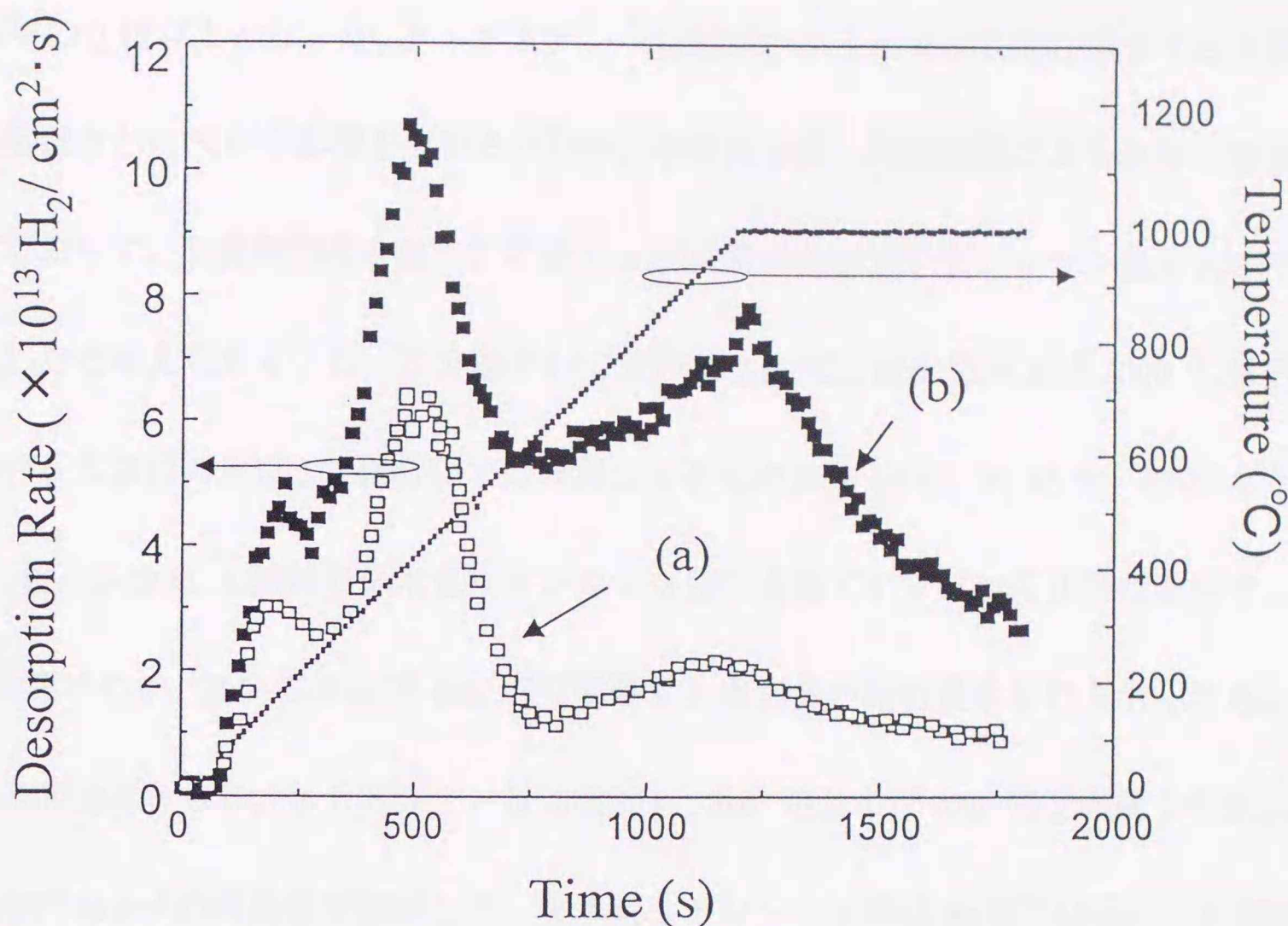


Fig. 2-18 水素イオン照射後の多結晶タングステンからの水素脱離スペクトル

(a) A 試料

(b) B 試料

離する水素は格子欠陥などの小さなディフェクトにトラップされているもの、約 400 °C で脱離する水素はボイドなどの比較的大きなディフェクトにトラップされているものと考えられる。一方、Zakharov らはボイド内で化学吸着している原子状水素が約 700 °C という高温で放出すると報告しており²⁻⁵³⁾、これが 1000 °C 付近の脱離と関連しているのかもしれない。

タングステンに対して、1000 °C で 10 分間ホールドしている際に脱離する水素も含めて全水素リテンション量を評価した。照射量 5×10^{18} H/cm² の時、不純物濃度が高い A 試料の全リテンション量は 0.7×10^{17} H/cm² となり、一方 B 試料では 1.7×10^{17} H/cm²

と A 試料の 2 倍以上となった。タングステン中に保持される水素は表面に存在する不純物や結晶性などに大きく影響を受ける^{2-51,54)}。本研究では、高温加熱による欠陥の除去を行っておらず、不純物濃度も違うことから 2 試料間で全水素リテンション量に大きな差が生じたと考えられる。ピーク分離をして求めた 200 °C、400 °C および 1000 °C 付近で脱離する水素量の比は、2 試料間ではほぼ同じでそれぞれ約 10 %、約 45 %、約 45 % となった。Fig. 2-19 に A 試料の全水素リテンション量の水素イオン照射量依存性を示す。なお、参考のため、200 °C および 400 °C で脱離する水素量の照射量依存性も示してある。照射量の増加とともに、リテンション量は増加し、200 °C および 400 °C で脱離する水素量は 5×10^{18} H/cm² の照射量で飽和した。全水素リテンション量は 8×10^{18} H/cm² でほぼ飽和した。本実験の照射量の範囲では、最大でも照射量の 2~5 % 程度しか保持されなかった。タングステンの 1.7 keV の水素イオンの後方散乱係数は約 0.3²⁻⁵⁵⁾ であり、照射の初期では 70 % 保持されることになる。本実験では、照射量が非常に大きく、リテンション量がすでに飽和領域になっているために保持される確率が小さくなったと考えられる²⁻⁵⁰⁾。他の試料と同じように、H/Target Atom 比を算出した結果について述べる。1.7 keV の H イオンのタングステン中の飛程は 5.5 nm であり、この中に含まれているタングステン原子の数は 3.5×10^{16} 個である。従って、飛程中に均一に水素が分布しているとする と H/W 比は A 試料で約 2.0、B 試料で約 5.2 となる。この値はタングステンの理論密度から算出したものであり、多結晶タングステン中の飛程はより大きな値になる。Van Veen らは、1 keV の H イオンを単結晶タングステンに 77 °C で照射した場合、10 μm 以上の

深さにあるボイドまで水素が存在すると報告している²⁻⁵⁶⁾。本実験では、室温で照射しているが、イオン衝撃により試料温度が数 10 °C 上昇するため、かなり深くまで水素が分布するものと予想される。従って、実際の H/W 比は先に記した H/W 比よりかなり小さくなるものと考えられる。他の試料と比べると、タングステンの全水素リテンション量は 1 オーダー程度低い値となったが、H/Target Atom 比で比べると逆に大きくなることが分かった。

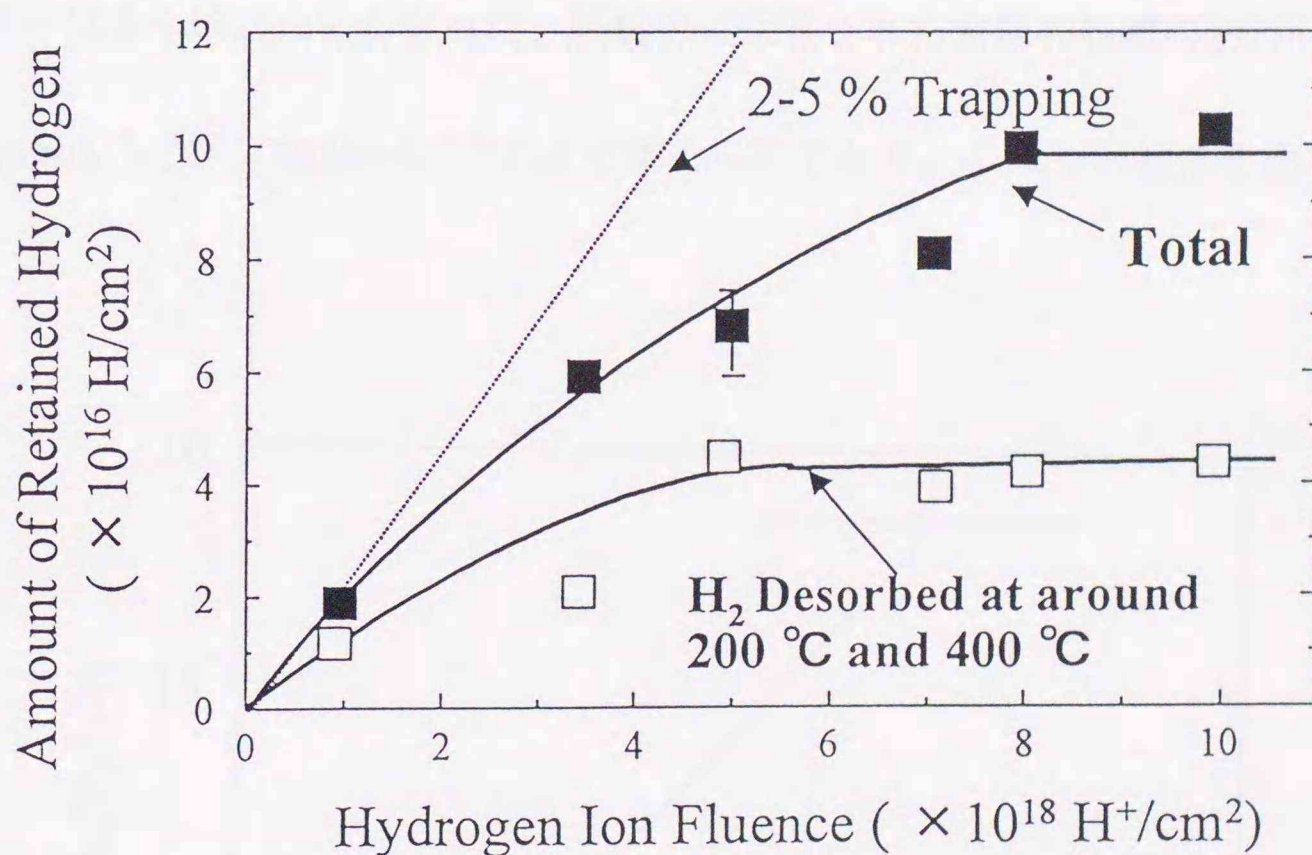


Fig. 2-19 多結晶タングステン(A 試料)の全水素リテンション量の
水素イオン照射量依存性

2-3-3 水素およびメタンの脱離の活性化エネルギー

次に、水素およびメタンの脱離の見かけの活性化エネルギー E_a を算出した結果について述べる。水素およびメタンの脱離スペクトルを測定する際に、昇温速度を 10、50、80 °C/min.と変化させてピーク温度を測ることにより、見かけの脱離の活性化エネルギーを求めた。なお、タングステンの場合のみ、脱離過程を 1 次の脱離と仮定した。

一例として、等方性黒鉛からの水素の脱離ピーク温度を用いたアレニウスプロットを Fig. 2-20 に示す。この直線の傾きから得られた等方性黒鉛の水素の脱離の活性化エネルギーは 2.6 ± 0.7 eV となった。黒鉛中に保持された水素の脱離の活性化エネルギーは Miyahara ら²⁻⁵⁷⁾、Möller ら²⁻⁸⁾により求められており、これらの結果を総合すると

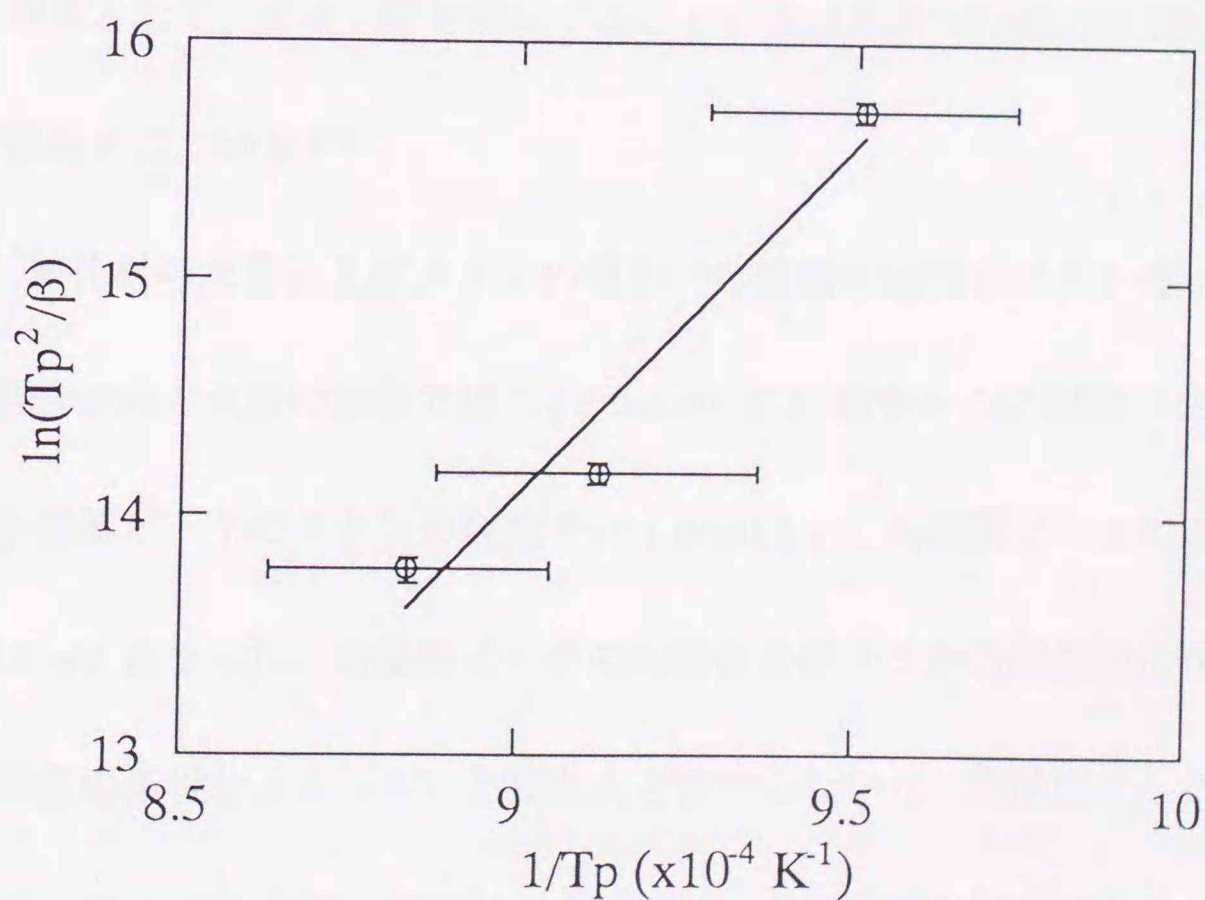


Fig. 2-20 等方性黒鉛からの水素の脱離に関するアレニウスプロット

2~4 eV となっており、本実験で得られた活性化エネルギーはこの値に一致している。等方性黒鉛のメタンの脱離の活性化エネルギーは 2.1 ± 0.4 eV となった。黒鉛のメタンの脱離の活性化エネルギーも他の研究者により測定されている²⁻⁵⁸⁾。メタンの脱離の活性化エネルギーは 2~2.5 eV の間にあり、本実験で得られた値はこの範囲内にある。

次に、 B_4C 転化材の水素およびメタンの見かけの脱離の活性化エネルギーについて述べる。 B_4C 転化材の水素の脱離の活性化エネルギーは、B-H 結合の脱離では 1.2 ± 0.4 eV、C-H 結合の脱離では 1.7 ± 0.3 eV となった。メタンの脱離の活性化エネルギーは、低温側ピークでは 1.0 ± 0.1 eV、高温側ピークでは 1.5 ± 0.1 eV となった。水素およびメタンの低温側および高温側の脱離の活性化エネルギーは、等方性黒鉛の脱離の活性化エネルギーよりも小さくなっている。 B_4C 転化材の水素の脱離の活性化エネルギーが小さくなる理由として、ボロン等を添加することにより水素の再結合が促進化されるためであると報告されている²⁻³²⁾。

SiC 転化材の水素およびメタンの見かけの脱離の活性化エネルギーについて述べる。Si-H 結合からの水素の脱離では 2.2 ± 0.4 eV、C-H 結合からの脱離では 2.5 ± 0.6 eV となった。低温側ピークのメタンの脱離では 1.6 ± 0.4 eV、高温側ピークのメタンの脱離では 2.1 ± 0.5 eV となった。高温側ピークの水素およびメタンの脱離の活性化エネルギーは等方性黒鉛の活性化エネルギーとほとんど変わらないが、低温側ピークの脱離の活性化エネルギーは B_4C 転化材と同様に、高温側ピークの脱離の値よりも小さくなった。

タングステンの水素の見かけの脱離の活性化エネルギーについて述べる。先に

述べたように、ここでは脱離過程を 1 次の脱離と仮定して、(2-15)式を使用して活性化エネルギーを算出した。約 200 °C のピークに対する活性化エネルギーは 1.34 eV であり、約 400 °C のピークに対しては 1.92 eV となった。他の研究者により報告されている水素脱離スペクトルから活性化エネルギーを算出すると 0.9~2.1 eV^{2-52,59)} となり、本実験で求めた値と一致した。

2-4 水素リテンション量の加熱温度依存性

現在の核融合装置および核融合炉では水素リテンション量を低減させるため、主放電の前後に真空容器をベーキング(加熱)する。ベーキングによる水素リテンション量の低減効果を調べるため、室温において保持された水素が加熱によりどの程度除去されるか調べた。すなわち、水素リテンション量の加熱温度依存性について調べた。この依存性は、昇温速度を 50 °C/min. とした場合の水素およびメタンのスペクトルから求めたものである。

Fig. 2-21 に、室温で水素イオンを照射した等方性黒鉛の水素およびメタンの脱離スペクトルから求めた水素リテンション率の加熱温度依存性を示す。ここで述べる水素リテンション率とは、加熱温度下で保持されている水素リテンション量を昇温前の水素リテンション量で割った値である。等方性黒鉛の水素リテンション率は、温度が 500 °C 以上になるまでほとんど減少しない。核融合装置のベーキング温度は 300 °C 程度と低い温度であり、このベーキング効果は黒鉛に対して非常に乏しいことを意味してい

る。また、水素リテンション率が半減する温度は等方性黒鉛では約 800 °C であり、水素リテンション率を低減するため必要なベーキング温度は約 800 °C となり、かなり高い温度が必要になることが分かった。

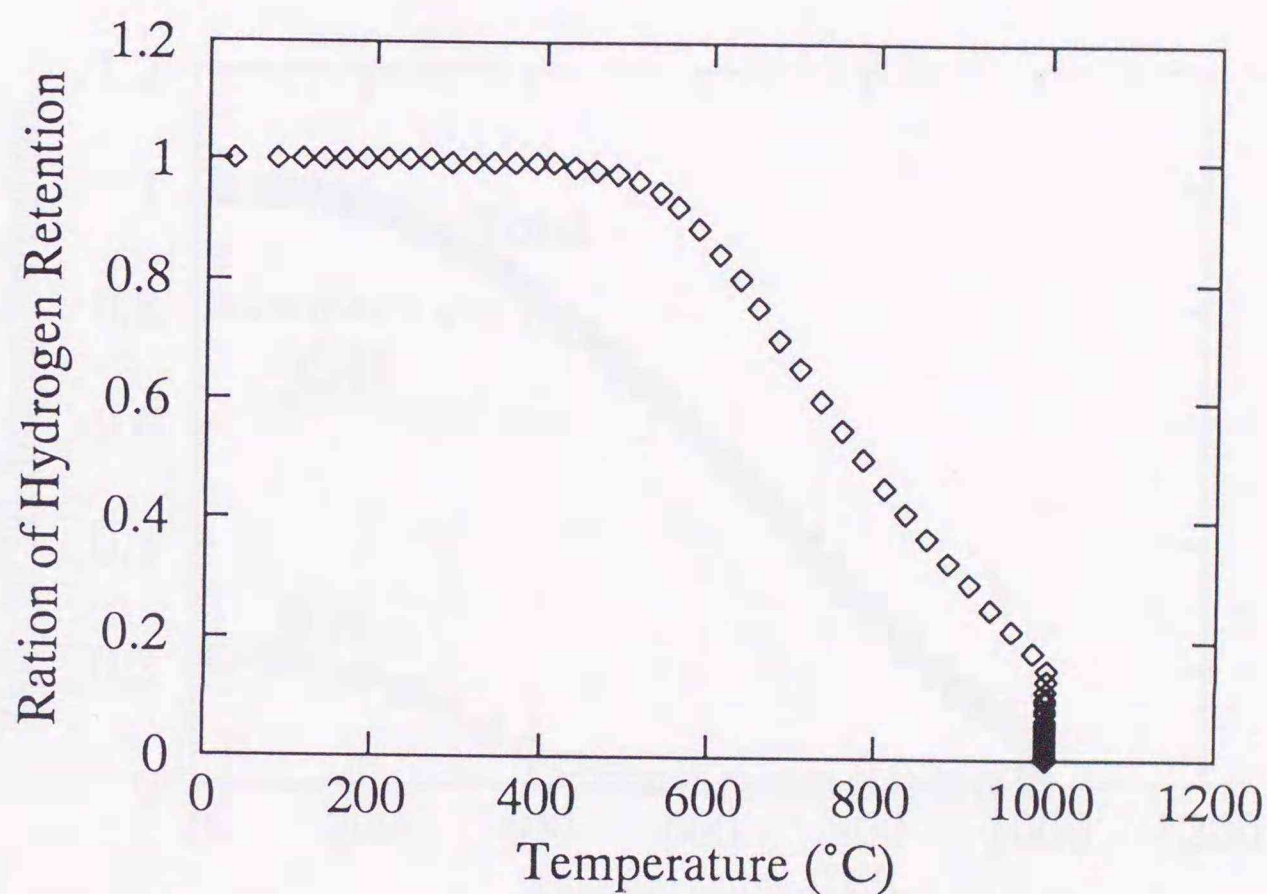


Fig. 2-21 等方性黒鉛の水素リテンション率の加熱温度依存性

次に、Fig. 2-22 に、 B_4C 転化材の水素リテンション率の加熱温度依存性を示す。また、低温側および高温側で脱離する水素量に対するリテンション率の加熱温度依存性を破線で示している。等方性黒鉛では、試料温度が約 500 °C 以上になるまで減少しなかったが、 B_4C 転化材では約 150 °C から減少し始めた。その結果、水素リテンション率が半減する温度は約 650 °C となり等方性黒鉛に比べ約 150 °C 低温側にシフトしていた。ピーク分離をして得られた B-H 結合による水素リテンション率の加熱温度依存性をみ

ると、昇温直後から減少が始まり、約 300 °C で半減することが分かった。 B_4C 転化材の水素リテンション率がより低温で減少する理由は、B-H 結合からの脱離が低い温度で起こるからである。

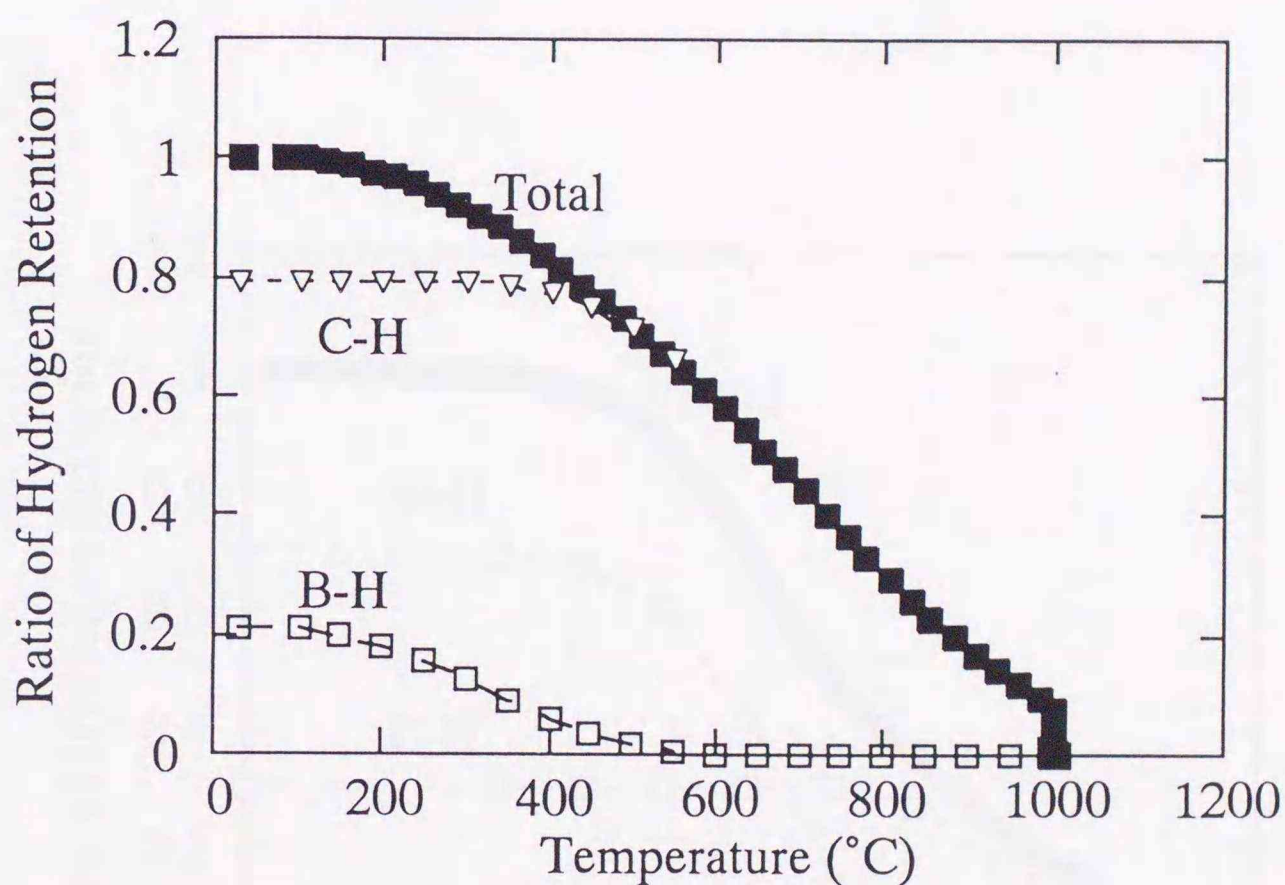


Fig. 2-22 B_4C 転化材の水素リテンション率の加熱温度依存性

Fig. 2-23 に、SiC 転化材の水素リテンション率の加熱温度依存性を示す。低温側および高温側で脱離する水素量に対するリテンション率の加熱温度依存性を破線で示している。水素リテンション率は約 300 °C から減りはじめている。この温度は、 B_4C 転化材に比べると 150 °C 程度高温である。水素リテンション率が半減する温度は、 B_4C 転化材の場合と同様に約 650 °C であった。従って、SiC 転化材の場合、一旦リテンション

率が減少し始めると、 B_4C 転化材に比べてより急激に減少することが分かった。ここで、ピーク分離をして得られた Si-H 結合に対する水素リテンション率の加熱温度依存性をみると、リテンション率が減少し始める温度は約 $300^{\circ}C$ となり、B-H 結合の場合と比べ高かった。

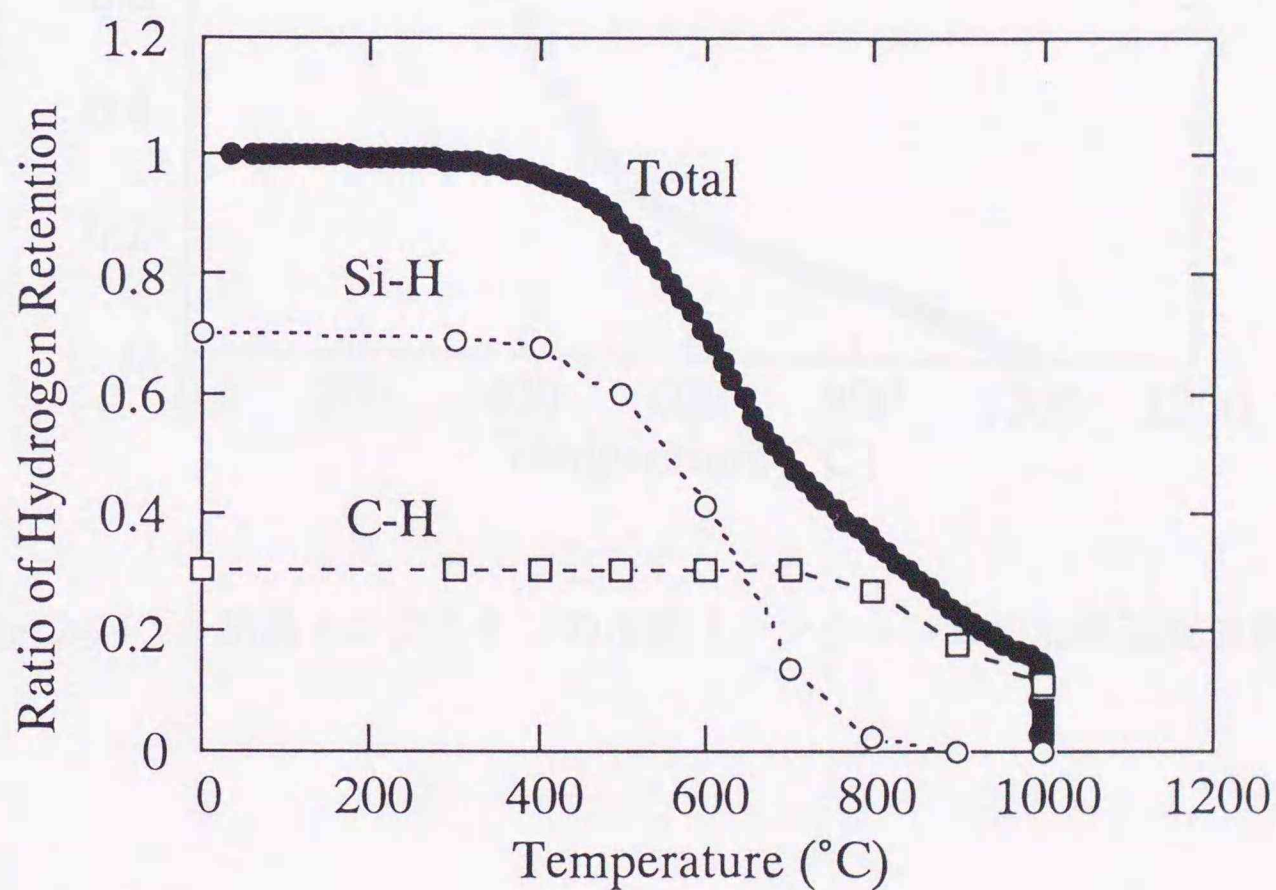


Fig. 2-23 SiC 転化材の水素リテンション率の加熱温度依存性

Fig. 2-24 に、室温で水素イオンを照射した多結晶タングステンの水素リテンション率の加熱温度依存性を示す。多結晶タングステンの場合、加熱開始と同時にリテンション率が減少し、約 $400^{\circ}C$ で半減した。この半減する温度は本研究で評価した材料中最も低温であった。核融合装置あるいは核融合炉のベーキングの限界温度は $300\sim 400^{\circ}C$

であるが、このような低温のベーキングでもタングステン中の水素を容易に除去できることが分かった。

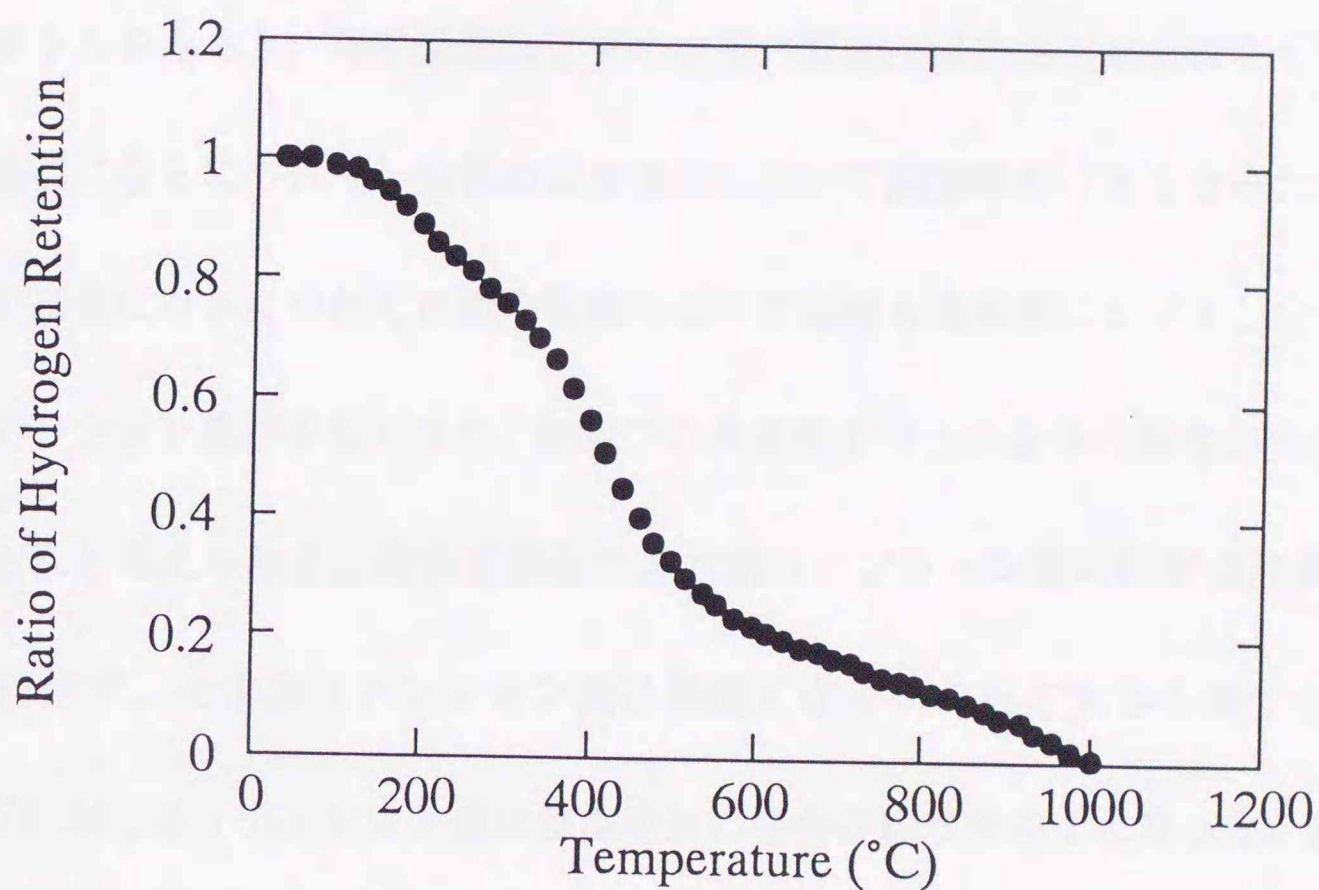


Fig. 2-24 多結晶タングステンの水素リテンション率の加熱温度依存性

2-5 水素リテンション量の照射温度依存性

核融合炉のプラズマ対向壁は主放電中、数 100 °C になることが予想される。従って、水素リテンション量も室温の値とは異なると考えられる。本研究では、試料を加熱しながら水素イオンを照射し、全水素リテンション量および水素脱離特性がどの様に変わるかを調べた。以下にその結果を記す。

等方性黒鉛を、200、400、600 °C に保持しながら水素イオンを照射した後、得られた水素の脱離スペクトルを Fig. 2-25 に示す。なお、バックグラウンドとして、その温度下で約 1.5 時間の間、水素雰囲気下に曝した試料の脱離スペクトルを用いた。脱離スペクトルをみると、照射温度以下での水素の脱離はほとんどみられなくなり、照射温度が高温になるにつれて、全体の温度領域において脱離率が小さくなった。また、照射温度が高温になるにつれて水素の脱離のピーク温度も高温側にシフトした。これは、水素リテンション量が少なくなり、表面での水素原子同士の合体の頻度が少なくなったためであると考えられる。等方性黒鉛の全水素リテンション量の照射温度依存性を Fig. 2-26 に示す。全水素リテンション量は高温になるにつれて大きく減少し、照射温度 600 °C におけるリテンション量は室温照射の場合の約 5 分の 1 となった。また、等方性黒鉛の全水素リテンション量が室温照射の値の半分となる温度は、約 450 °C であることが分かった。室温照射の場合に比べて高温では、水素とターゲット原子との結合の確率が小さくなるとともに、高い温度下では表面から脱離しやすくなるため、リテンション量が急激に減少したものと考えられる。

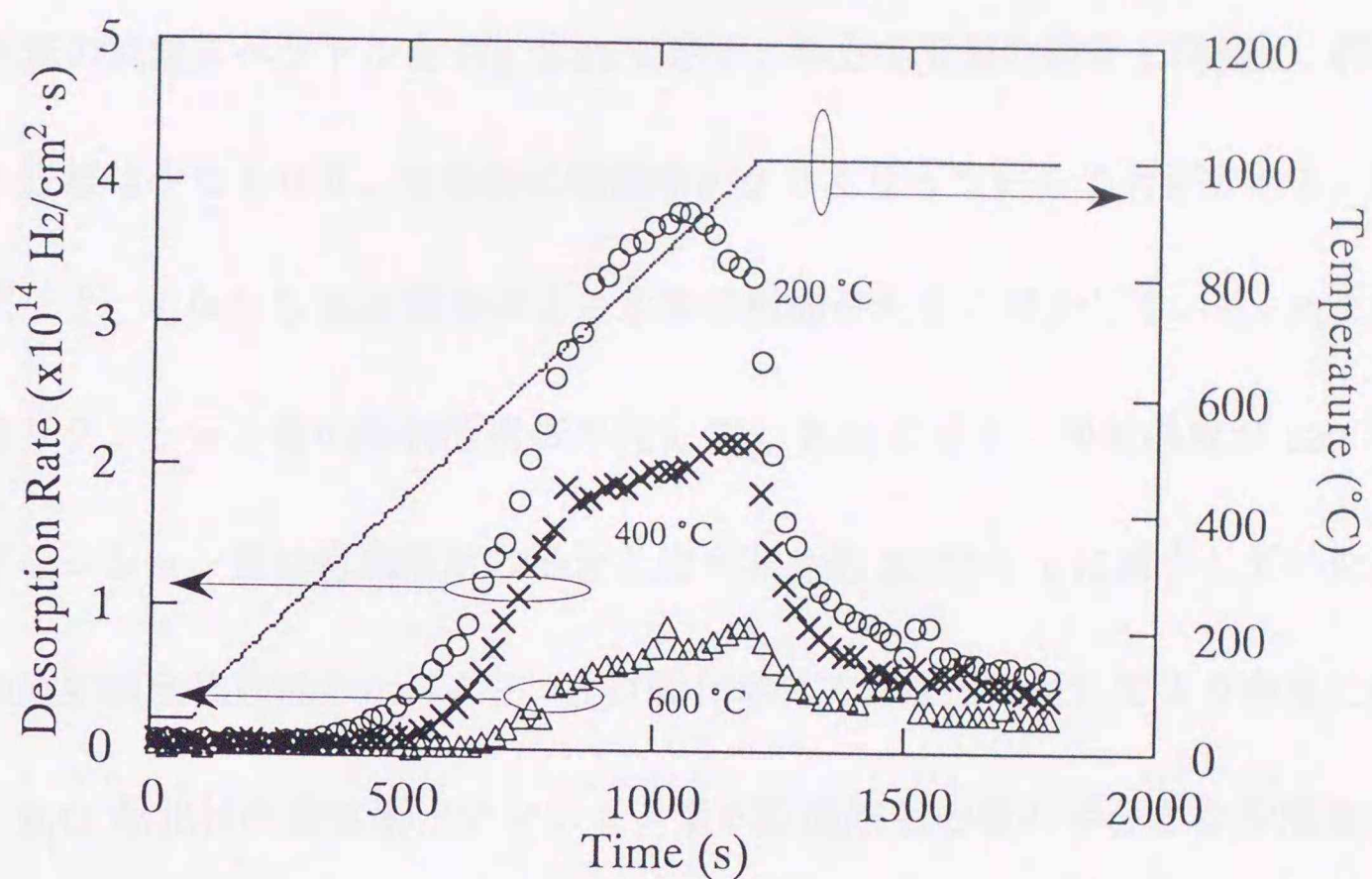


Fig. 2-25 照射温度を変化させた場合の水素脱離スペクトルの変化 (等方性黒鉛)

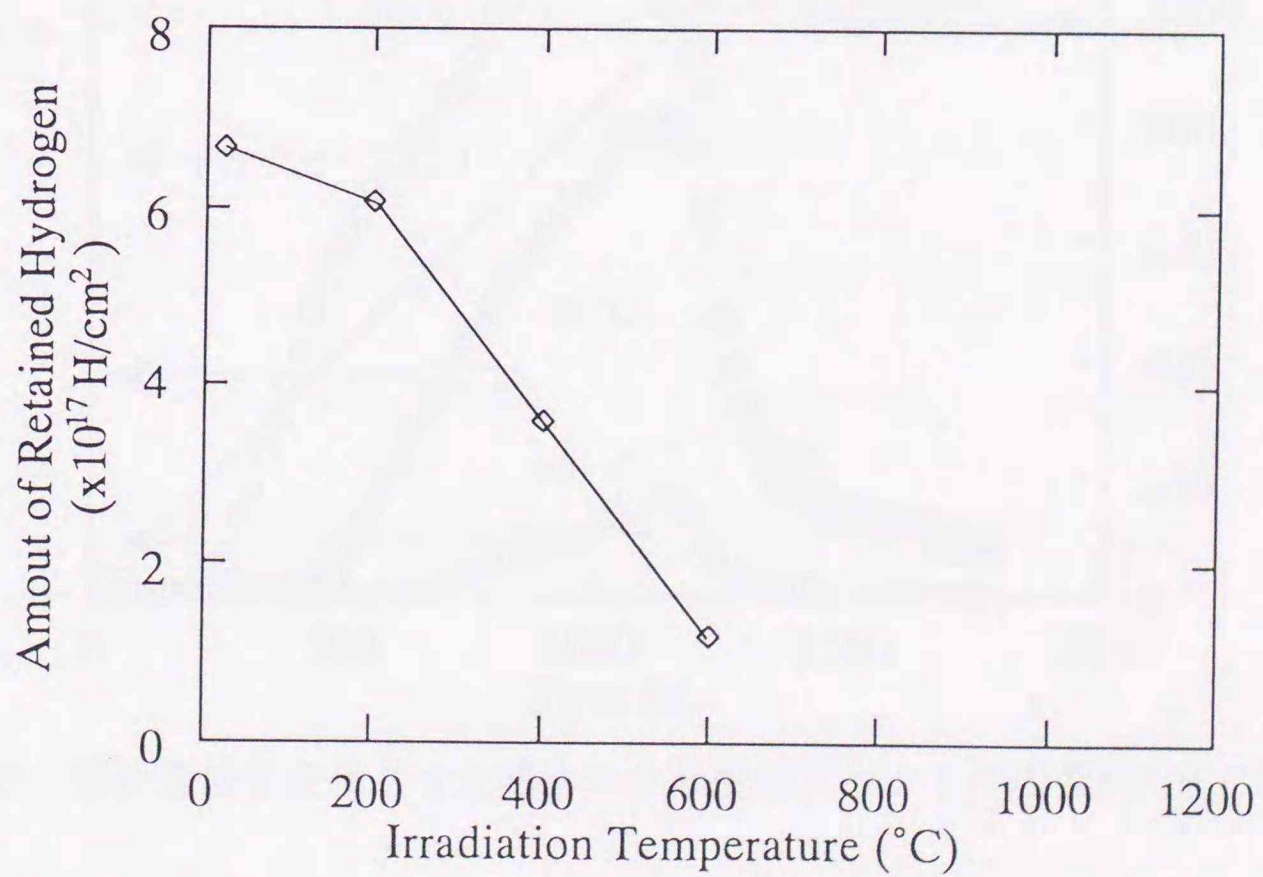


Fig. 2-26 等方性黒鉛の全水素リテンション量の照射温度依存性

B_4C 転化材を、200、400、600 °Cに保持しながら水素イオンを照射した後、得られた水素の脱離スペクトルを Fig. 2-27 に示す。等方性黒鉛の場合と同様に、照射温度以下での脱離は少なくなり、全体的に脱離率が小さくなっていることが分かる。特に、低温側ピーク、すなわち B-H 結合による水素の脱離が大きく減少している。 B_4C 転化材の全水素リテンション量の照射温度依存性を Fig. 2-28 に示す。照射温度が 600 °Cの時では、リテンション量は室温照射の場合と比べると約 20 分の 1 に減少していた。等方性黒鉛の照射温度依存性と比べると、 B_4C 転化材の方が温度に対してより急激に減少している。 B_4C 転化材の全水素リテンション量が室温照射の値の半分となる温度は、約 300 °Cとなった。

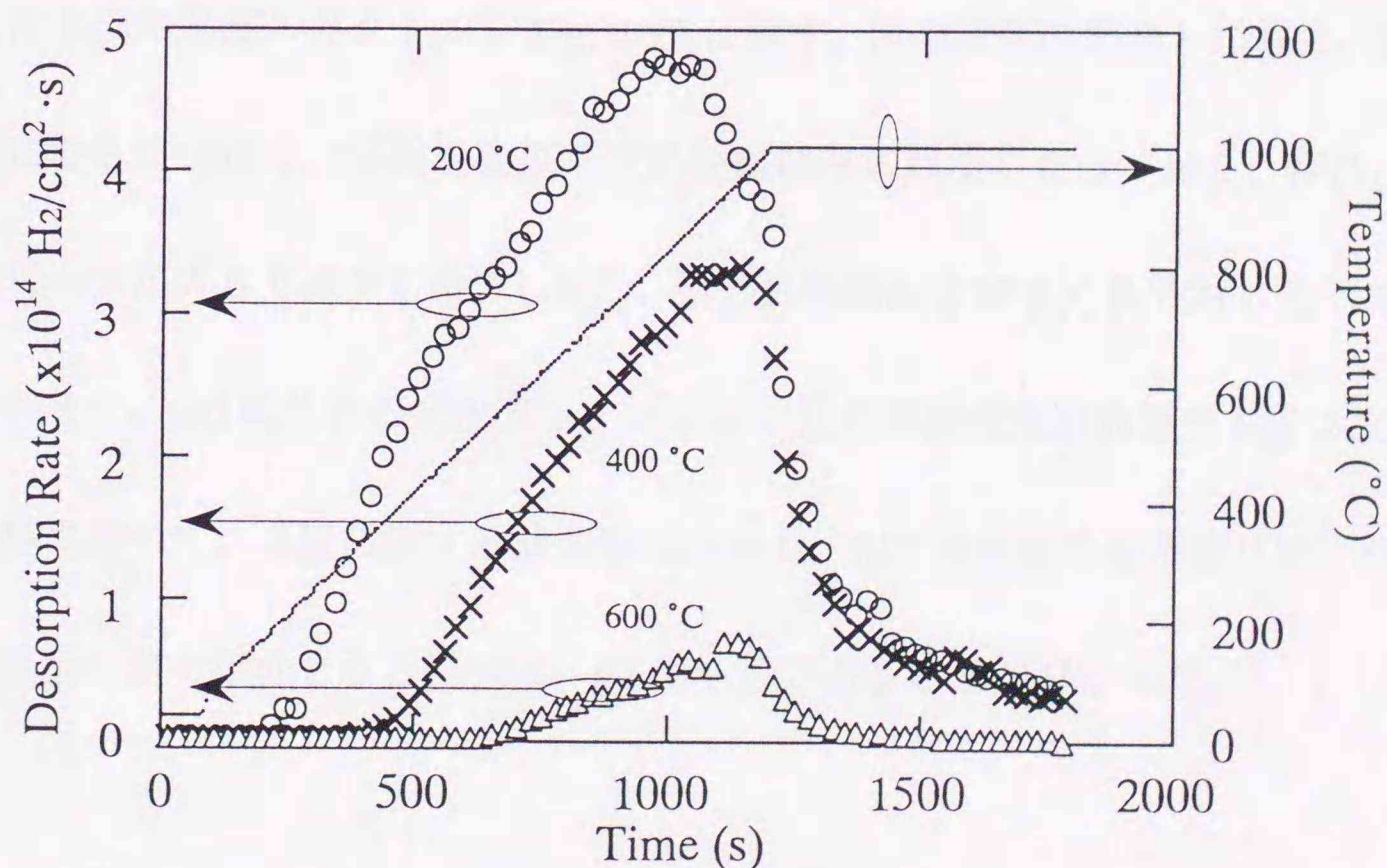


Fig. 2-27 照射温度を変化させた場合の水素脱離スペクトルの変化 (B_4C 転化材)

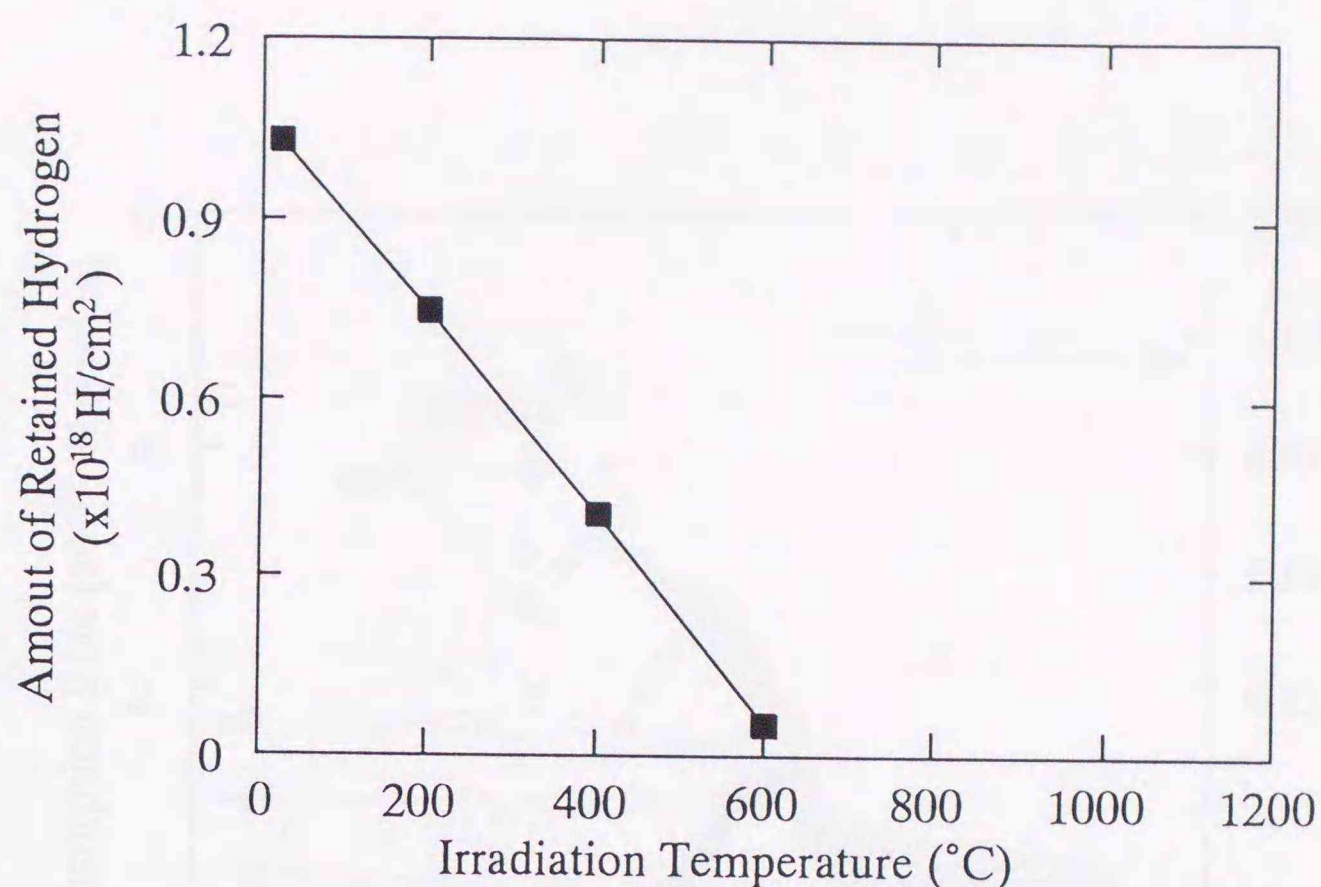


Fig. 2-28 B_4C 転化材の全水素リテンション量の照射温度依存性

SiC 転化材を、200、400、600、800 °C に保持しながら水素イオンを照射した後、得られた水素の脱離スペクトルを Fig. 2-29 に示す。他の試料の場合と同様に、照射温度が高温になるにつれて、照射温度以下での脱離はみられなくなっており、特に、低温側の脱離ピークが大きく減少した。しかし、等方性黒鉛および B_4C 転化材に比べて減少率は小さかった。 SiC 転化材の全水素リテンション量の照射温度依存性を Fig. 2-30 に示す。他の試料に比べて、温度に対する減少率は小さく、 SiC 転化材の全水素リテンション量が室温照射の値の半分となる温度は、約 600 °C であることが分かった。

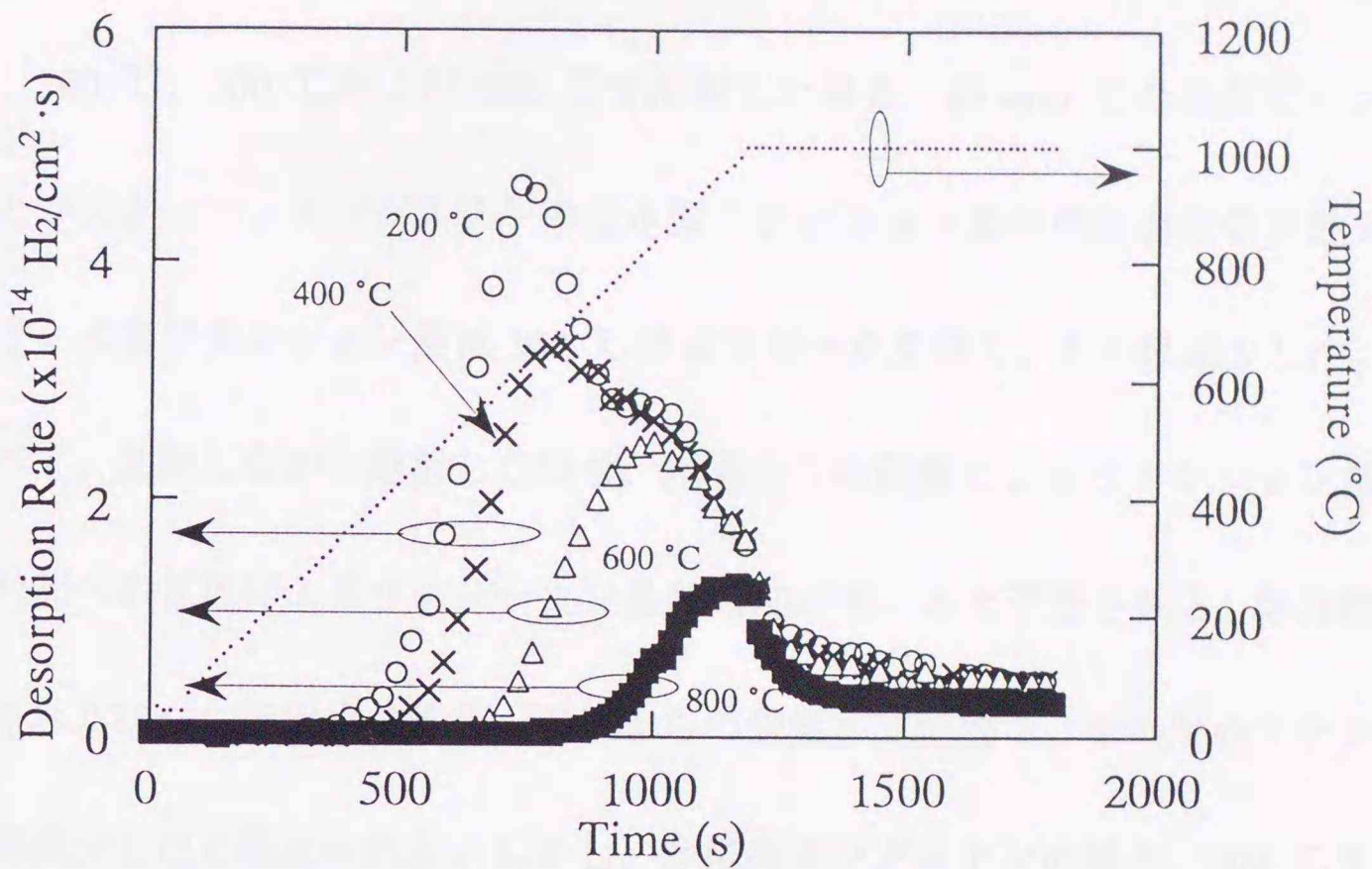


Fig. 2-29 照射温度を変化させた場合の水素脱離スペクトルの変化 (SiC 転化材)

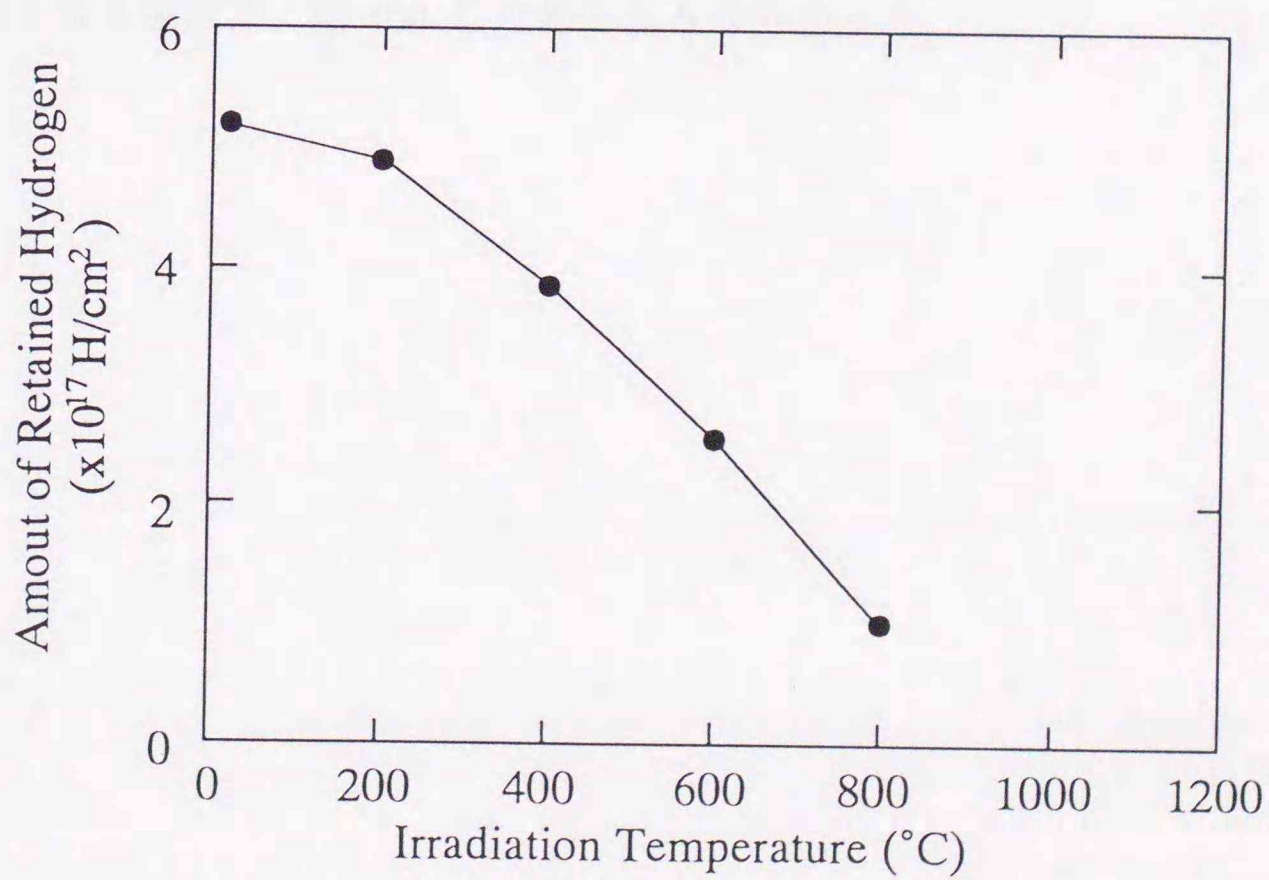


Fig. 2-30 SiC 転化材の全水素リテンション量の照射温度依存性

多結晶タングステンを、100、200、300、400、600 °C に保持しながら水素イオンを照射した後、得られた水素の脱離スペクトルを Fig. 2-31 に示す。他の 3 つの試料とは異なり、100 °C、200 °C および 300 °C で照射した場合、約 400 °C の脱離ピークが増加することが分かった。タングステンの全水素リテンション量の照射温度依存性を Fig. 2-32 に示す。水素リテンション量は 100 °C 付近でピークを持ち、その後減少した。室温照射に比べて、加熱しながら照射した場合、表面からの脱離によるリテンション量の減少と試料内部への拡散によるリテンション量の増加が起こると予想される。等方性黒鉛、 B_4C 転化材および SiC 転化材の場合、表面からの脱離が支配的で、そのためリテンション量が単調減少したと考えられる。しかし、多結晶タングステンの場合、300 °C までの照射温度では内部への拡散が表面脱離よりも支配的になり、そのためリテンション量が増加したものと考えられる。多結晶タングステンの全水素リテンション量が室温照射の値の半分となる温度は、約 400 °C であることが分かった。

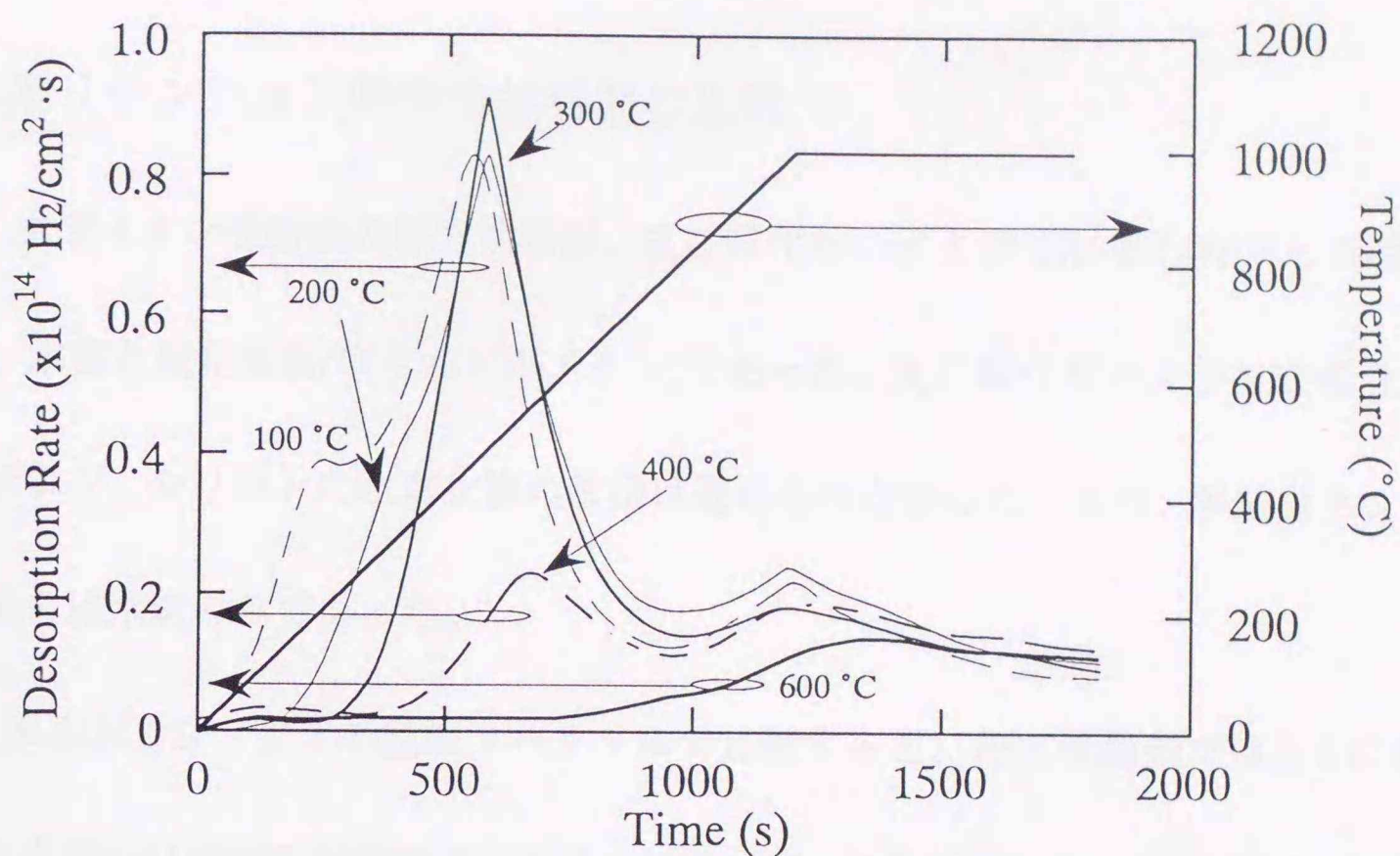


Fig. 2-31 照射温度を変化させた場合の水素脱離スペクトルの変化
(多結晶タングステン)

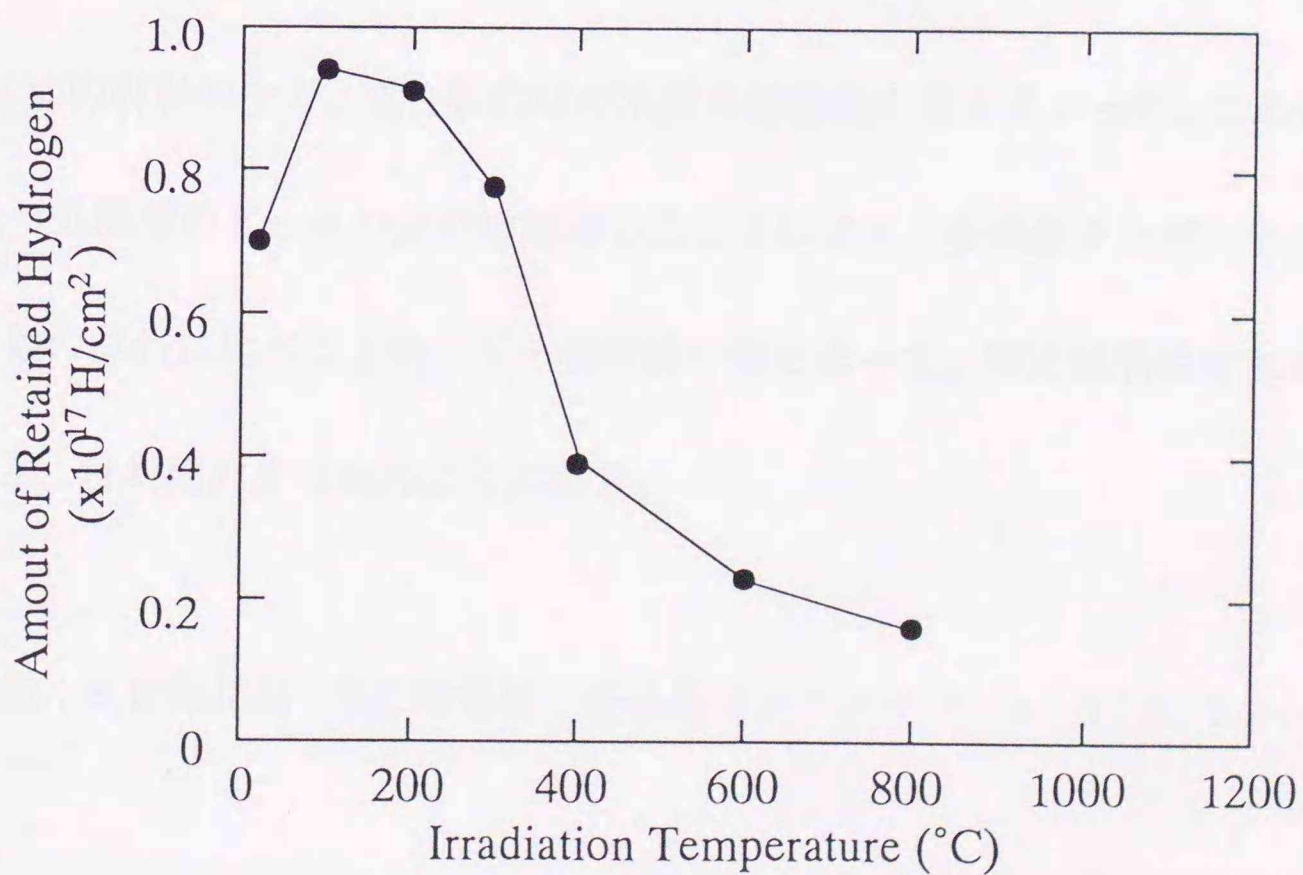


Fig. 2-32 多結晶タングステンの全水素リテンション量の照射温度依存性

2-6 水素リテンション特性の材料間の比較

水素イオン照射後の等方性黒鉛、 B_4C 転化材、および SiC 転化材からの脱離気体種は、水素と炭化水素(ほとんどがメタン)であった。 B_4C 転化材および SiC 転化材の場合、ボロン、シリコンの水素化物の放出は認められなかった。また、多結晶タングステンの場合は水素のみであった。

水素およびメタンの脱離スペクトルで比較すると、等方性黒鉛ではともに単一のピークを持つほぼ左右対称なスペクトルであった。それに対し、 B_4C 転化材および SiC 転化材では、水素、メタンともに低温側および高温側でピークを持ったスペクトルが得られた。多結晶タングステンでは、200 °C、400 °C のピークに加え、1000 °C 以上でもピークが存在すると考えられる。

4 つの材料の中で、 B_4C 転化材の水素の脱離量が最も多かった。これは、等方性黒鉛に比べ低温側のピークの分だけ増加したことによる。多結晶タングステンの水素脱離量は、他の試料に比べて 1 オーダー程度低い値となった。等方性黒鉛の水素脱離量を 1 とすると、材料間の比は次のようになる。

等方性黒鉛： B_4C 転化材：SiC 転化材：多結晶タングステン = 1：2：1.2：0.14~0.33

B_4C 転化材や SiC 転化材のメタンの脱離量は等方性黒鉛よりも非常に小さくなった。一方、多結晶タングステンからはメタンの放出は確認されなかった。各試料から

のメタン脱離量の比は次のようになる。

等方性黒鉛： B_4C 転化材：SiC 転化材：多結晶タングステン = 1：0.2：0.08：~0

水素およびメタンの脱離量から全水素リテンション量を求めると、その比は次のようになる。

等方性黒鉛： B_4C 転化材：SiC 転化材：多結晶タングステン = 1：1.5：0.85：0.1~0.24

等方性黒鉛と SiC 転化材ではほぼ同程度のリテンション量となったが、 B_4C 転化材のリテンション量は他に比べ約 1.5 倍となり、最も多くなった。多結晶タングステンのリテンション量は他の試料と比べて 1 オーダー低い値となった。

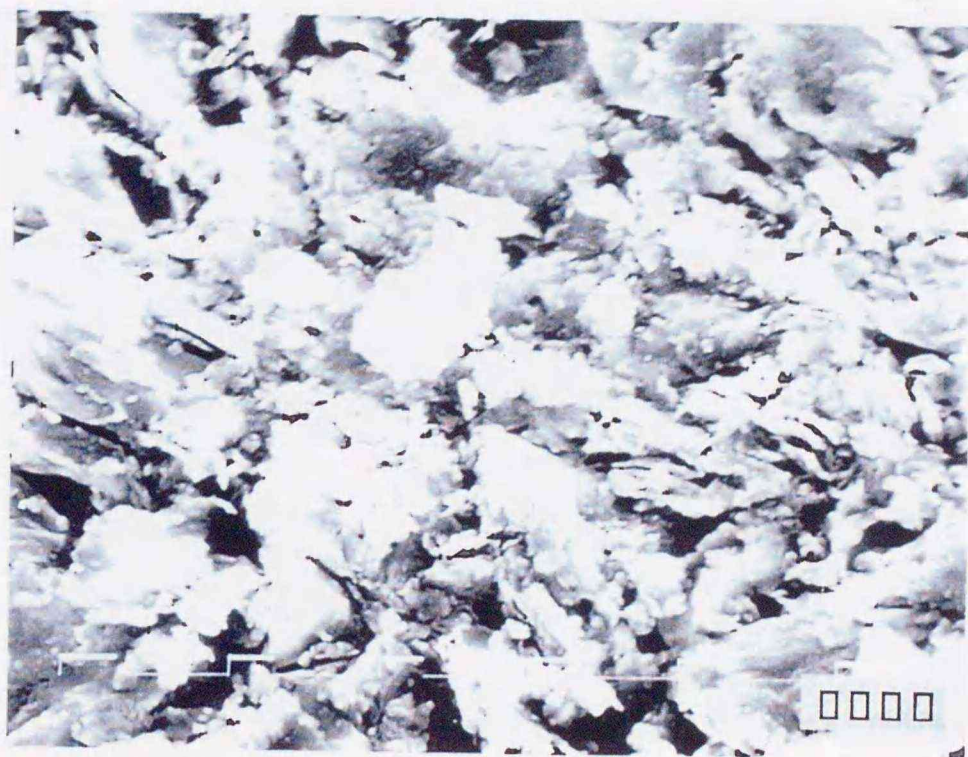
次に、水素リテンション率の加熱温度依存性について比較する。水素リテンション率の減少し始める温度は、等方性黒鉛で約 500 °C、 B_4C 転化材では約 150 °C、SiC 転化材では約 300 °C となり、多結晶タングステンでは加熱と同時に減少し始めた。半減する温度は、等方性黒鉛では約 800 °C、 B_4C 転化材では約 650 °C、SiC 転化材では約 650 °C、多結晶タングステンでは約 400 °C となった。この結果から、ベーキングにより効果的にリテンション量を低減できるのは、多結晶タングステンおよび B_4C 転化材であることが分かった。

全水素リテンション量の照射温度依存性では、 B_4C 転化材のリテンション量が最も急激に照射温度に対して減少することが分かった。等方性黒鉛、 B_4C 転化材および

SiC 転化材の水素リテンション量は、照射温度に対して単調減少した。一方、多結晶タングステンの水素リテンション量は、照射温度が 100 °C 付近でピークを持った。また、これら 4 つの材料の全水素リテンション量が室温照射の値の半分となる温度は、300~600 °C となった。核融合炉の対向壁の温度は 300~700 °C 程度と予測されるため、このような温度下では、水素リテンション量がかなり少ない状況であると考えられる。

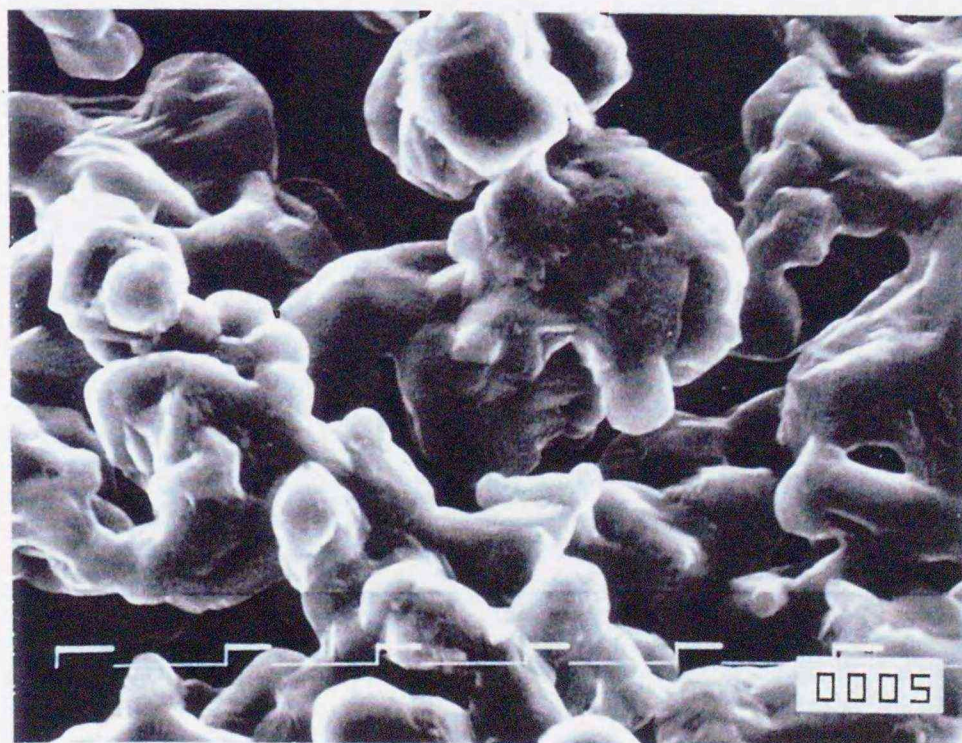
2-7 水素イオン照射後の表面特性の変化

先ず、as-received の各試料の表面形態について述べる。as-received の等方性黒鉛および B_4C 転化材の SEM 写真をそれぞれ Fig. 2-33 および Fig. 2-34 に示す。撮影角度は 30 °、倍率は 2000 倍である。等方性黒鉛では等方性黒鉛特有のうろこ状の表面が観察され、 B_4C 転化材では直径が数 10 μm 程度の多くの球状の粒がみられた。この球状粒は B_4C であると考えられる。次に、as-received の SiC 転化材の SEM 写真を Fig. 2-35 に示す。撮影角度は 30 °、倍率は 150 倍である。SiC 転化材の表面には直径 100 μm 程度の大きな粒と、直径 1 μm 程度の小さな粒が混在していた。大きな粒は SiC 結晶の粒で、小さな粒は結晶成長できなかった粒であると考えられる。as-received の多結晶タングステンの SEM 写真を Fig. 2-36 に示す。撮影角度は 30 °、倍率は 20000 倍である。表面に粒界と考えられる多数の線状構造が見られた。



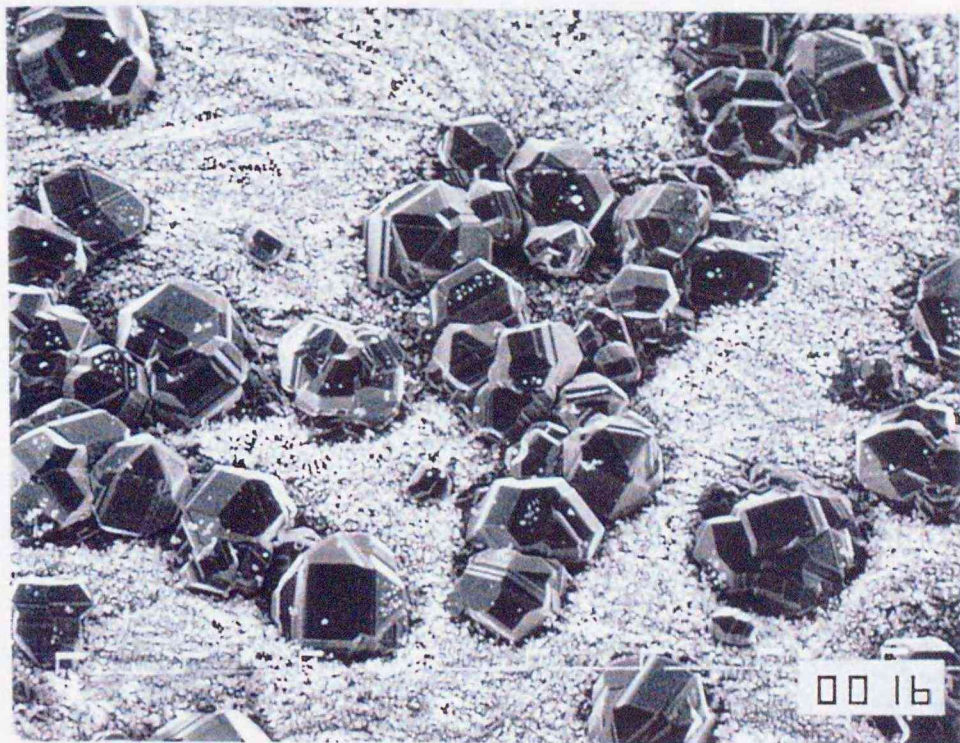
10μm

Fig. 2-33 等方性黒鉛(as-received 試料)の表面形態



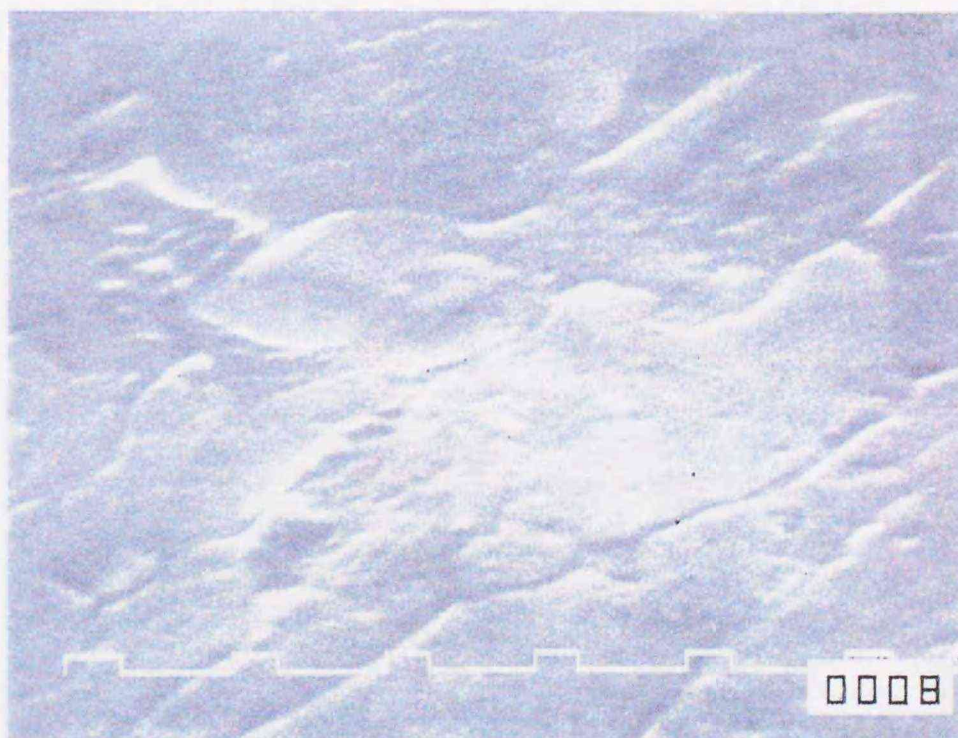
10μm

Fig. 2-34 B_4C 転化材(as-received 試料)の表面形態



100μm

Fig. 2-35 SiC 転化材(as-received 試料)の表面形態



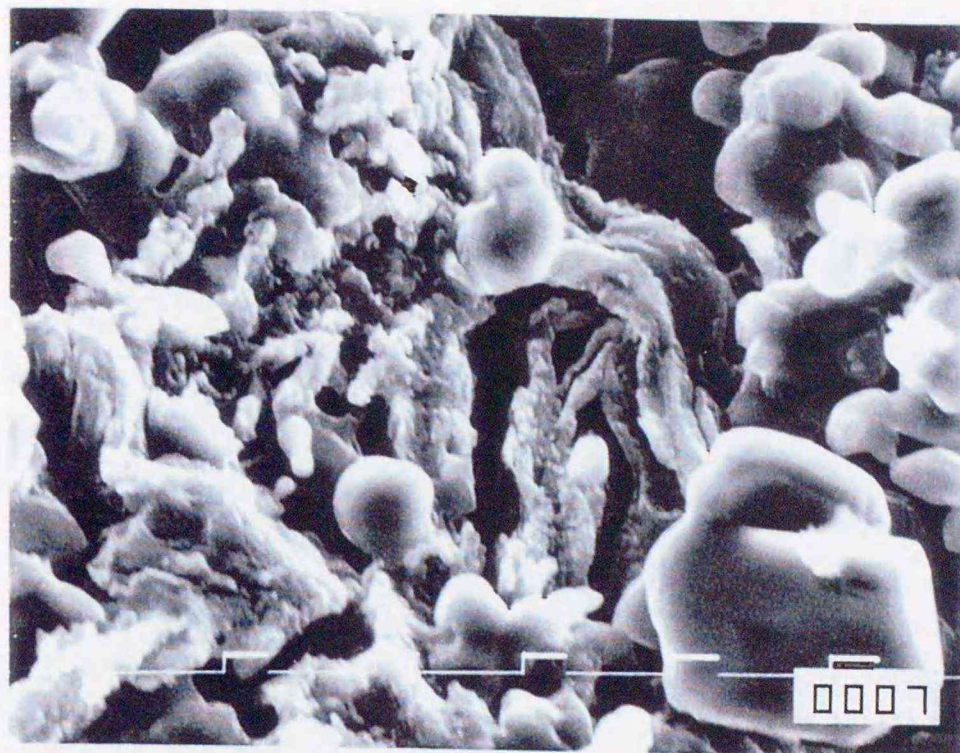
1 μm

Fig. 2-36 多結晶タングステン(as-received 試料)の表面形態

水素イオン照射後の等方性黒鉛、 B_4C 転化材、 SiC 転化材および多結晶タングステンの SEM 写真をそれぞれ Fig. 2-37、2-38、2-39 および 2-40 に示す。撮影角度は 30° 、倍率は 2000 倍である。等方性黒鉛の場合、照射前に比べ若干表面の凹凸が小さくなり、なめらかになっていた。 B_4C 転化材では、表面のところどころで照射により球状粒が壊れた様子が観察された。また、 SiC 転化材では、照射による表面形態の大きな変化は確認できなかったが、直径約 $1\ \mu m$ 程度の小さな粒の数が若干増加した。照射および加熱により、結晶が壊れたものと予想される。多結晶タングステンでは、照射により表面の凹凸が若干大きくなった。

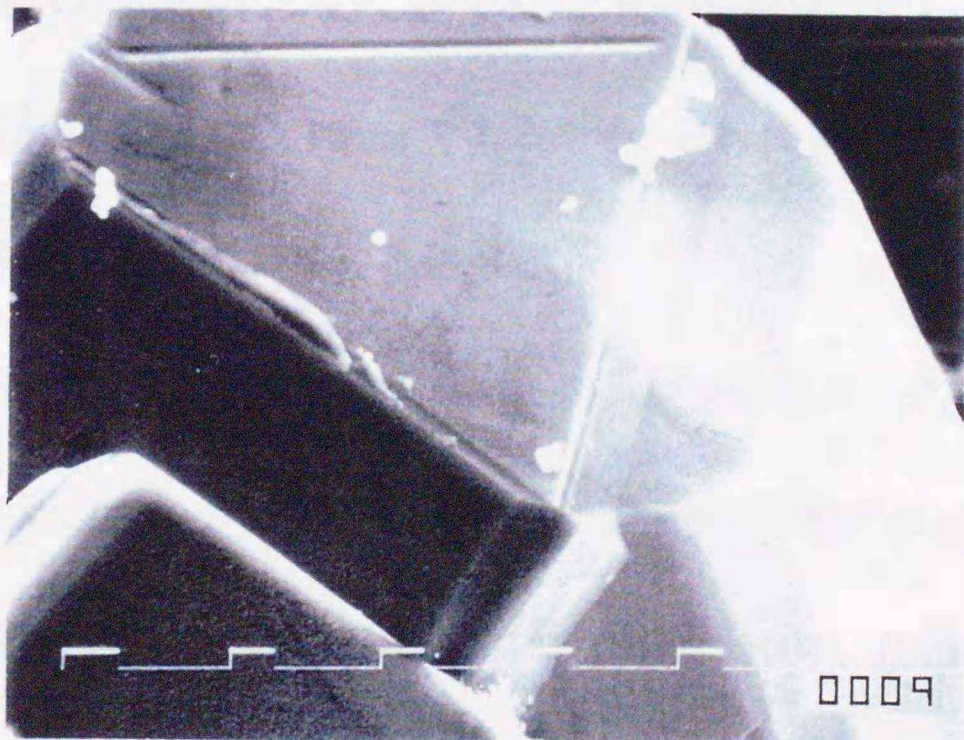


Fig. 2-37 水素イオンを照射した後の等方性黒鉛の表面形態



10μm

Fig. 2-38 水素イオンを照射した後の B_4C 転化材の表面形態



10μm

Fig. 2-39 水素イオンを照射した後の SiC 転化材の表面形態

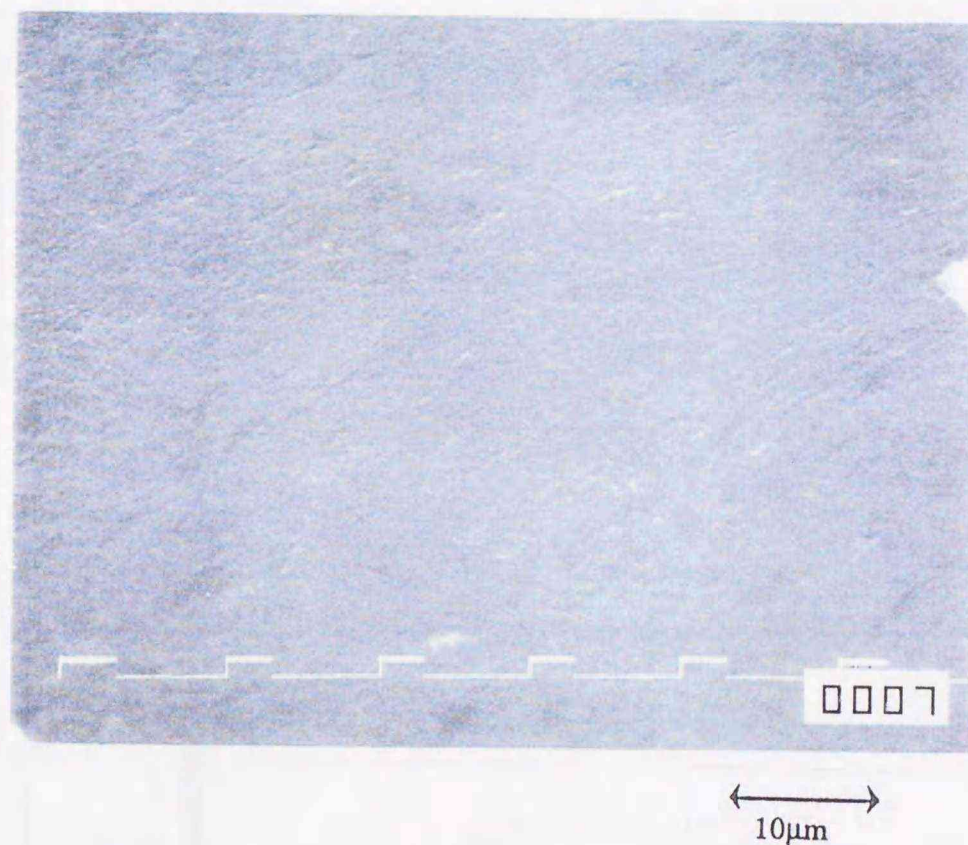


Fig. 2-40 水素イオンを照射した後の多結晶タングステンの表面形態

次に、試料の結晶構造について述べる。X線の情報深さは μm オーダーであり、水素イオンによる損傷の深さは数 10 nm であるため、照射による変化は観察されなかった。未照射試料の結晶構造についてのみ述べる。

等方性黒鉛、 B_4C 転化材、 SiC 転化材、および多結晶タングステンの XRD 分析結果を Fig. 2-41、2-42、2-43、2-44 にそれぞれ示す。等方性黒鉛では $\text{C}(002)$ 、 (100) 、 (101) 、 (004) 面等の回折が観察された。 B_4C 転化材では、 $\text{C}(002)$ 、 (004) 、 (100) 、 (101) 、 $\text{B}_4\text{C}(021)$ 、 (104) 、 (003) 、 (012) 面等の回折が観察された。後述するが本試料の最表面には BN が存在しており、その回折パターンの出現も予想されたが、本測定では全く観察されなかつ

た。SiC 転化材では、C(002)、SiC(111)、(220)、(200)、(311)面等の回折が観察された。

この信号強度比は、 β -SiC に対応している。多結晶タングステンでは、W(200)、(211)、(310)、(110)面等の回折が観察された。なお、A、B 試料間の結晶構造の差は観察されなかった。

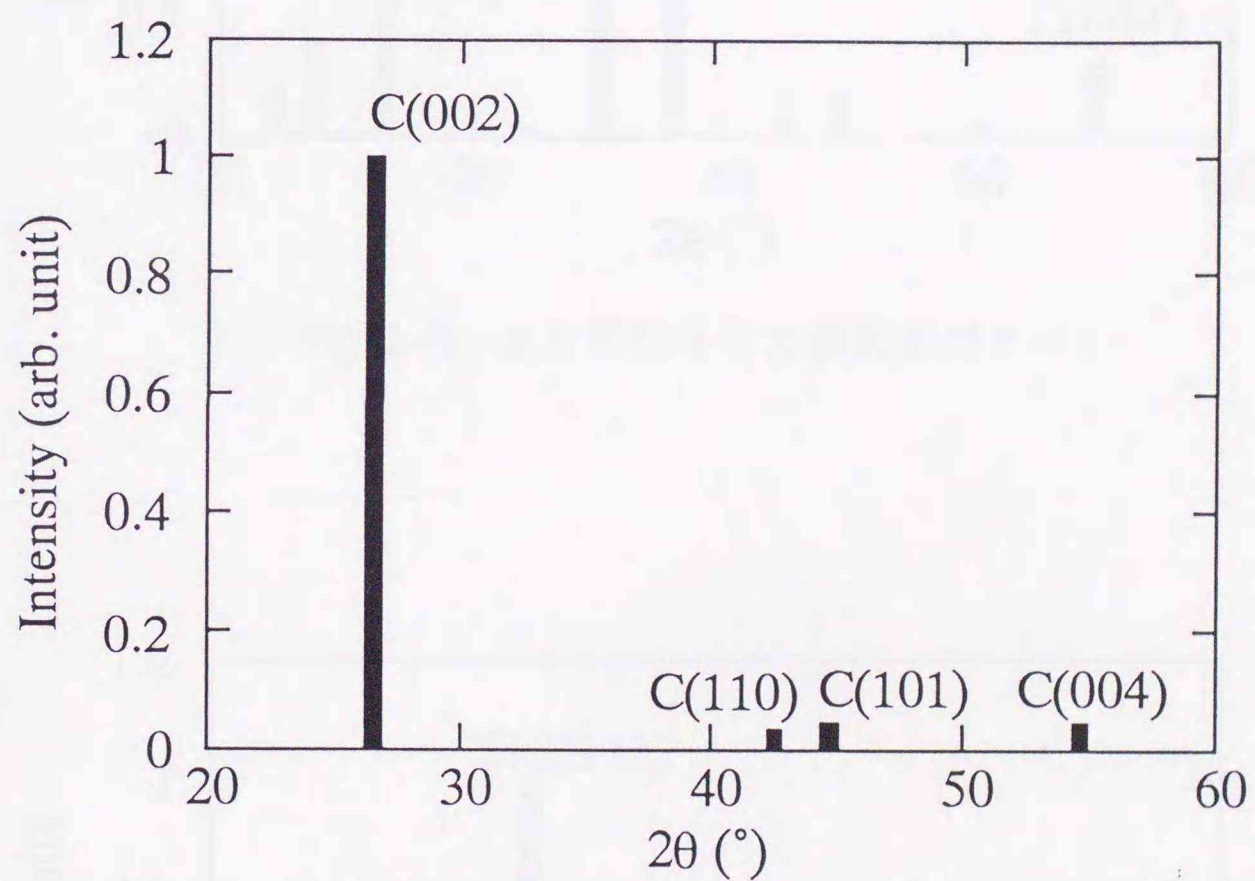


Fig. 2-41 等方性黒鉛の X 線回折パターン

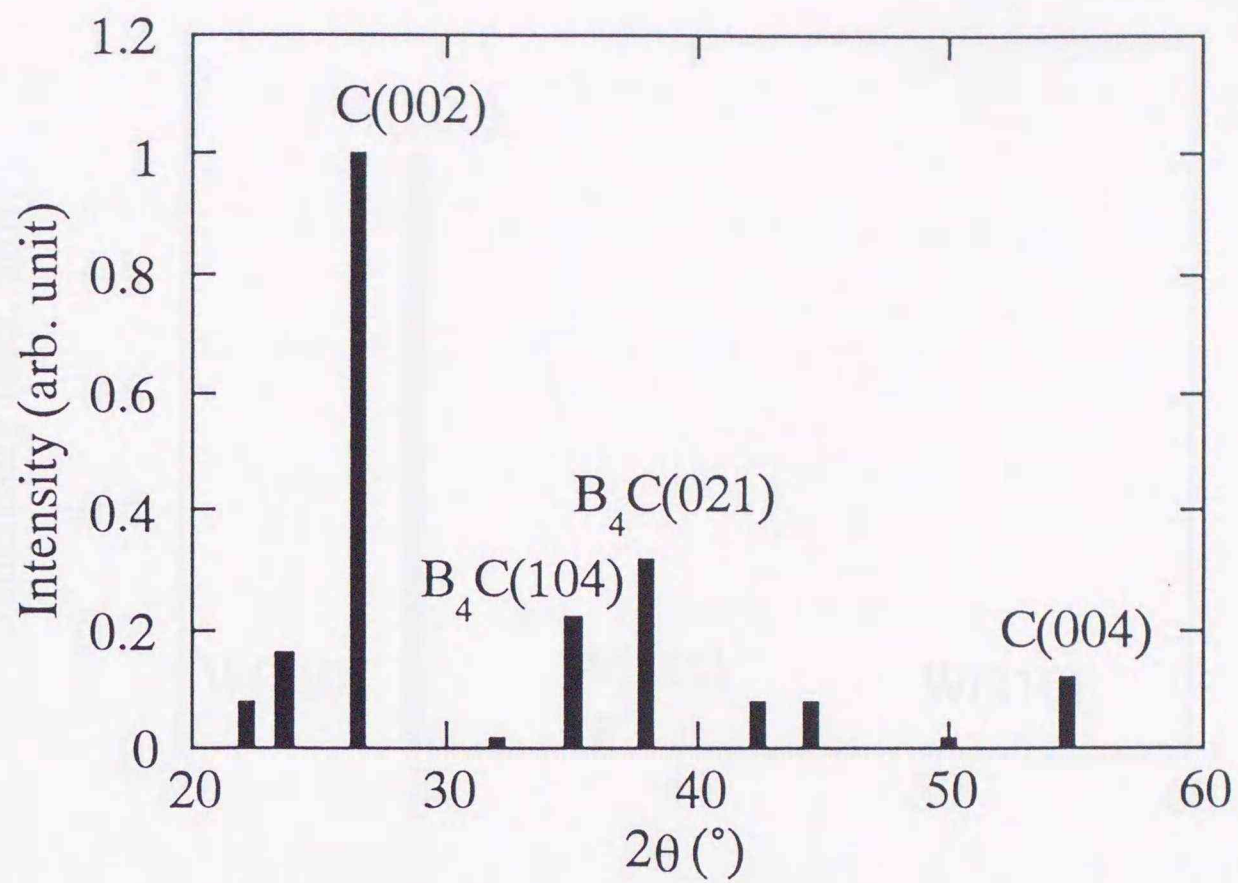


Fig. 2-42 B₄C 転化材の X 線回折パターン

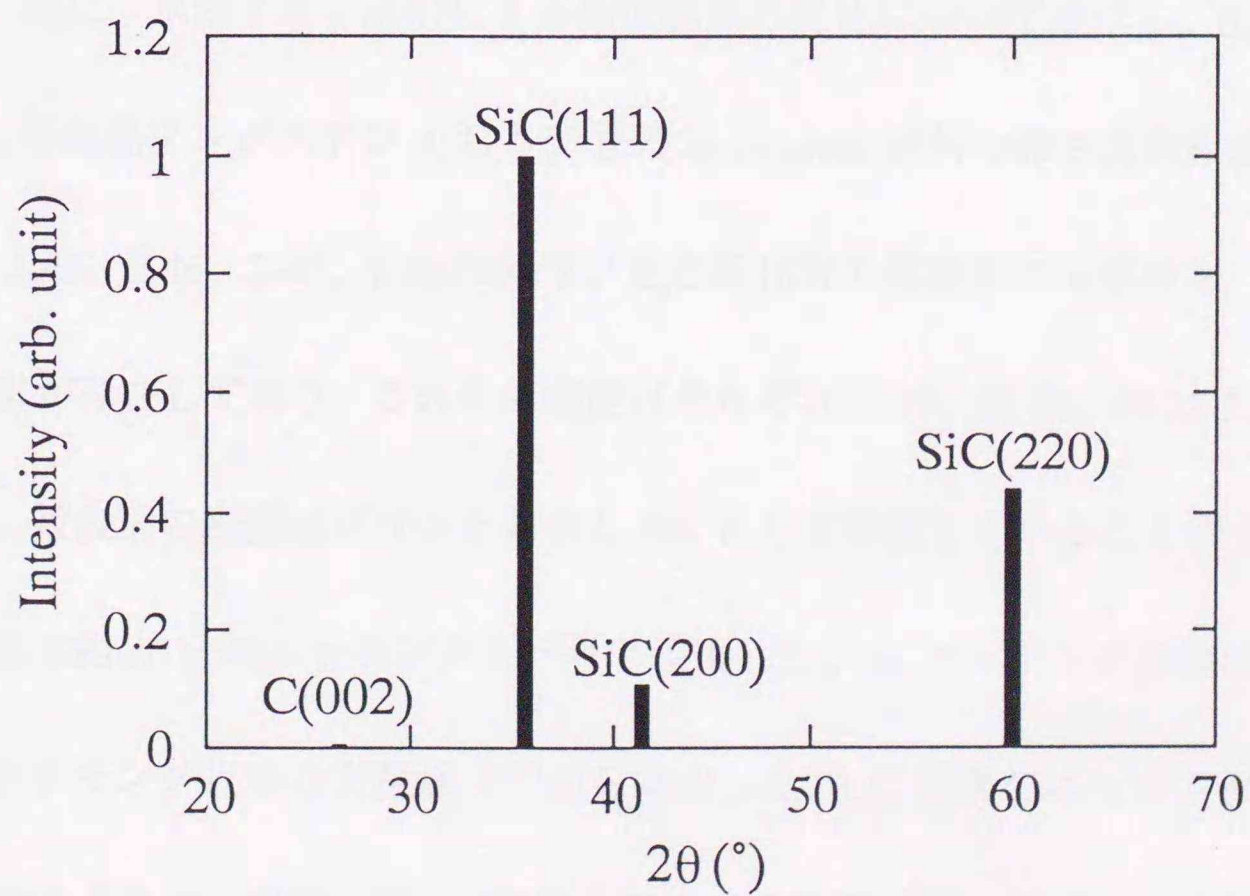


Fig. 2-43 SiC 転化材の X 線回折パターン

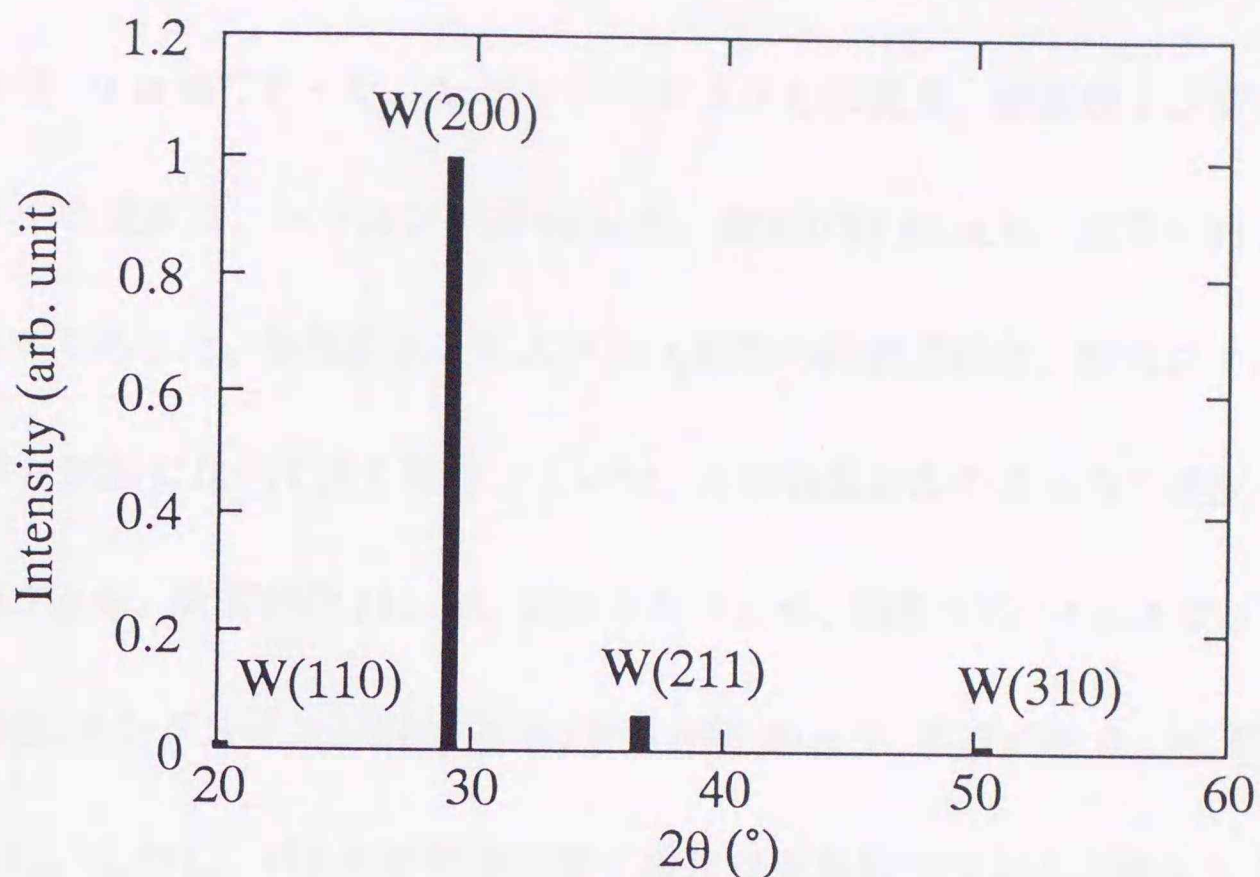


Fig. 2-44 多結晶タングステンの X 線回折パターン

次に、水素イオン照射による表面組成の変化について述べる。 B_4C 転化材、SiC 転化材、多結晶タングステン A および B の as-received 試料の深さ方向組成分布をそれぞれ Fig. 2-45、2-46、2-47、2-48 に示す。 B_4C 転化材の最表面にはボロン、炭素、窒素および酸素が存在しており、これらの濃度はそれぞれ約 45、約 30、約 23.5、約 1.5 at.% であった。最表面の窒素はボロンと結合し BN として存在していることが分かった²⁻⁶⁰⁾。この窒素は約 60 分のエッチングを行うと消失した。Ar エッチングの際の試料電流およびスパッタリング収率の文献値²⁻⁶¹⁾から算出した B_4C 換算のエッチング速度は約 0.6 nm/min であるため、窒素は数 nm 程度の極めて最表面に近い領域にのみ存在することが

分かった。一方、酸素は Ar エッチングとともに約 9 at.% の濃度まで増加した。SiC 転化材の最表面の各元素の濃度は、シリコンが約 14 at.%、炭素が約 60 at.%、窒素が約 7 at.%、酸素が約 19 at.% であった。Ar エッチングとともに炭素、窒素および酸素が減少した。バルク中の濃度は、シリコンが約 42 at.%、炭素が約 54 at.%、窒素が約 2 at.%、酸素が約 2 at.% であった。多結晶タングステン A 試料の最表面には、酸素および炭素などの不純物が B 試料に比べて多く存在していた。A 試料最表面の各元素の濃度は、タングステンが約 7 at.%、炭素が約 74 at.%、窒素が約 5 at.%、酸素が約 14 at.% であり、B 試料最表面の場合、タングステンが約 28 at.%、炭素が約 49 at.%、窒素が約 4 at.%、酸素が約 19 at.% であった。しかし、バルク中の各元素の濃度は試料間ではほとんど変わらず、タングステンが約 80 at.%、炭素が約 15 at.%、窒素が約 1 at.%、酸素が約 4 at.% であった。

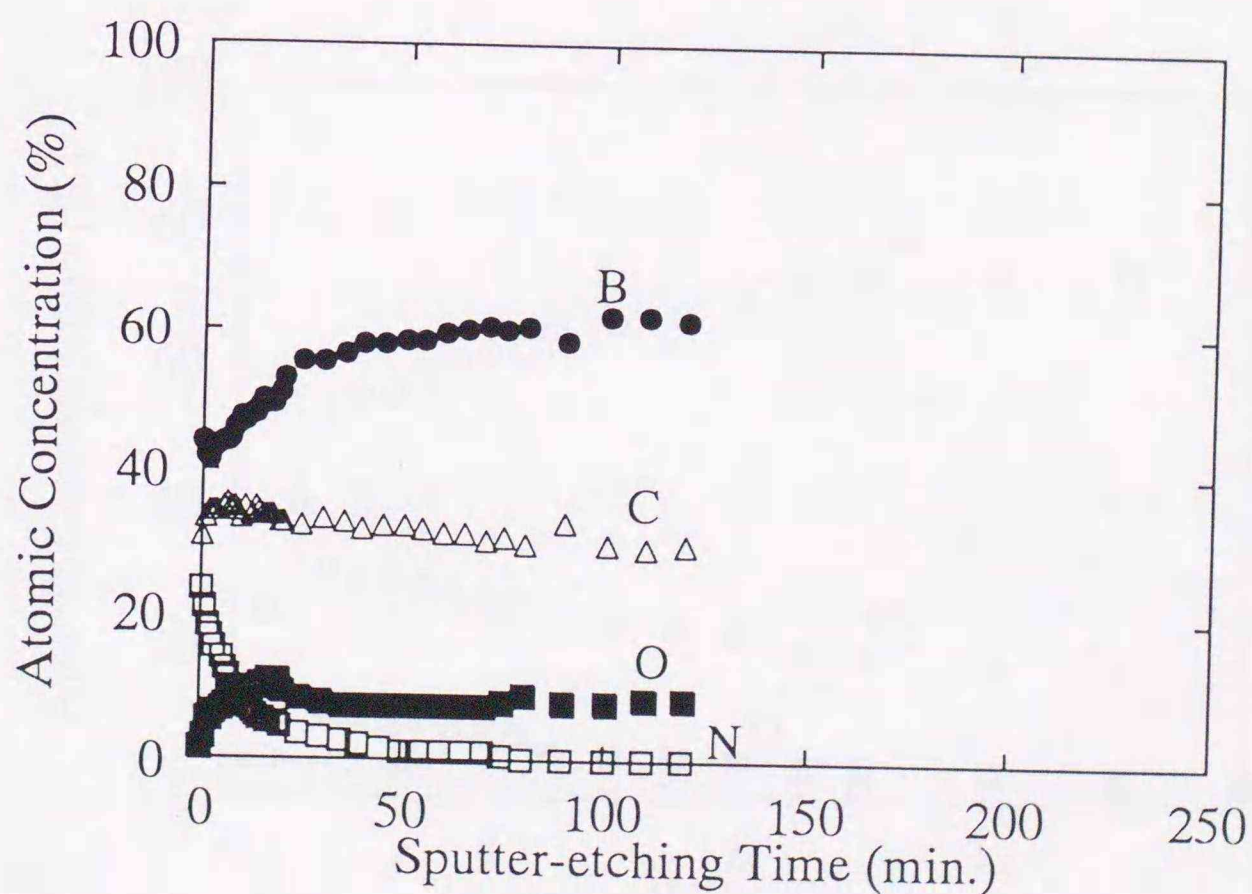


Fig. 2-45 B₄C 転化材(as-received 試料)の深さ方向組成分布

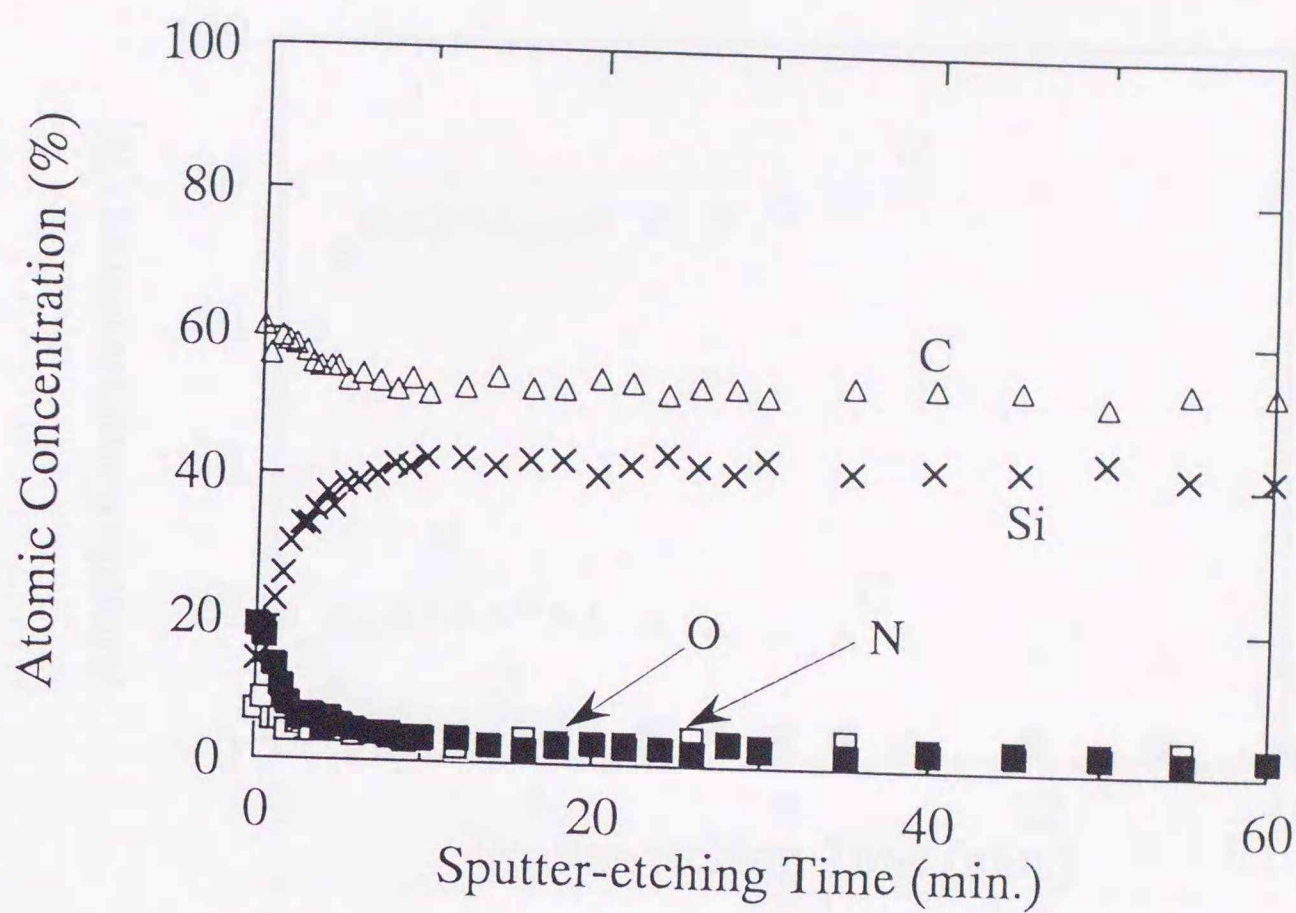


Fig. 2-46 SiC 転化材(as-received 試料)の深さ方向組成分布

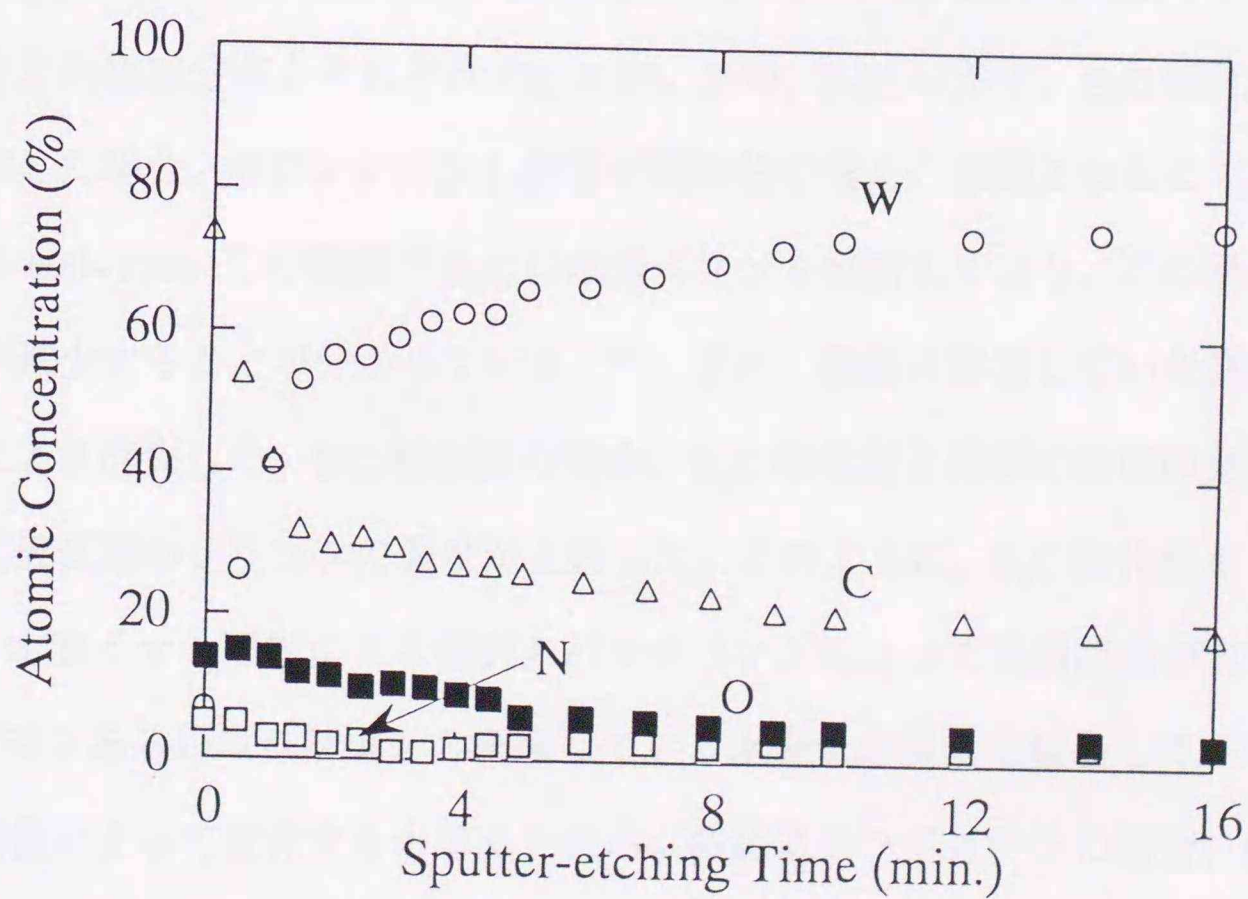


Fig. 2-47 多結晶タングステン A 試料(as-received 試料)の深さ方向組成分布

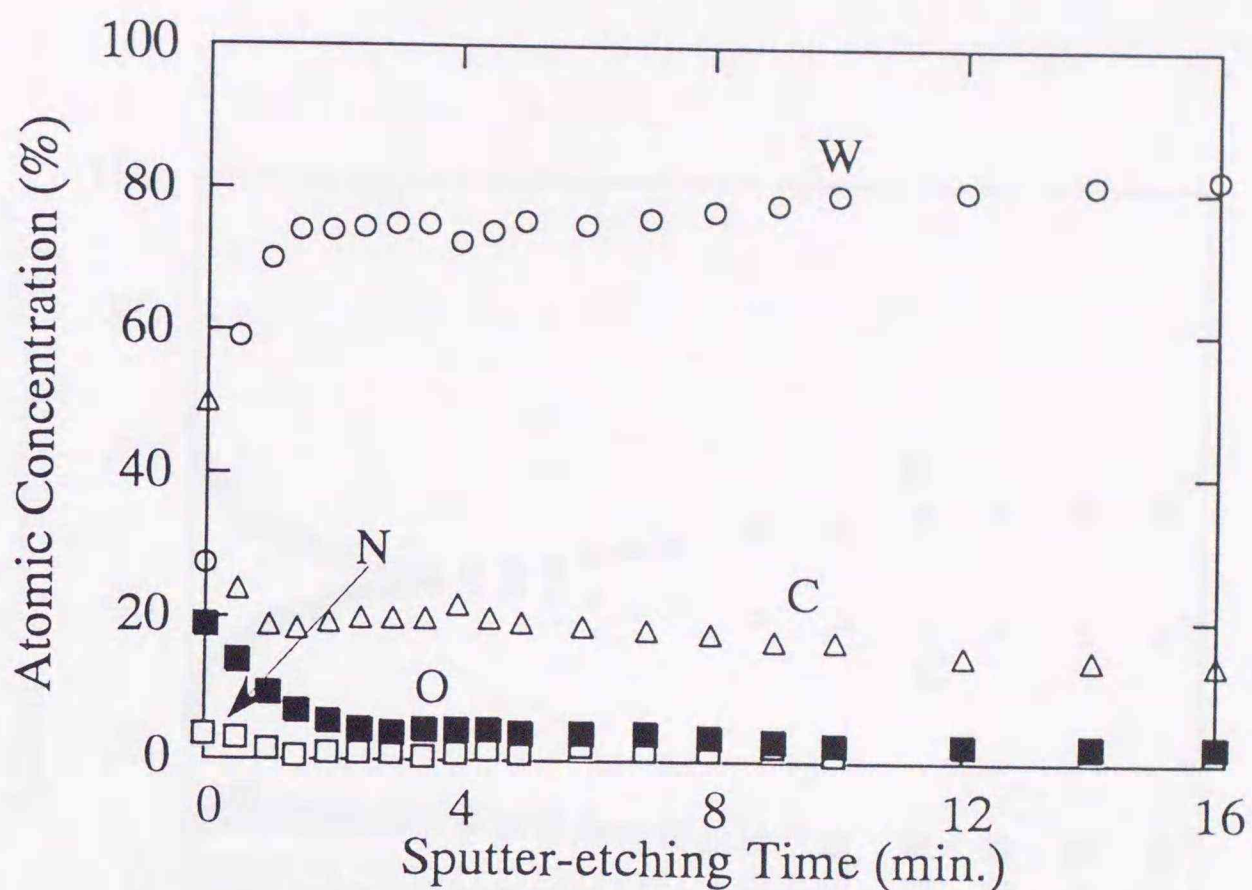


Fig. 2-48 多結晶タングステン B 試料(as-received 試料)の深さ方向組成分布

B₄C 転化材、SiC 転化材、多結晶タングステン A 試料の水素イオン照射後の試料の深さ方向組成分布をそれぞれ Fig. 2-49、2-50、2-51 に示す。B₄C 転化材に水素イオンを照射した場合、ボロンが減少し炭素が相対的に増えた表面となることが分かった。福田らは 600~1000 °C の範囲で B₄C に水素イオンを照射しており、この場合でも表面のボロンが減少することが分かっている²⁻⁶²⁾。また、表面に存在していた窒素も水素イオン照射により消失した。SiC 転化材の場合、B₄C 転化材と同様に表面の窒素が消失したが、逆に最表面のシリコンの濃度が上昇した。このように、B₄C 転化材および SiC 転化材では、水素イオン照射による選択スパッタリングによって表面組成が変化する。このため、ボロンあるいはシリコンと結合している水素量と炭素と結合している水素量の比が、照射量によって変化すると考えられる。多結晶タングステンの場合、最表面の炭素濃度が若干上昇した。水素イオンに対するスパッタリング収率は、タングステンの方が炭素よりも小さい²⁻⁶³⁾。従って、最表面の炭素濃度が小さくなることが予想されたが、

反対の結果となった。この結果は B 試料でも同様であった。

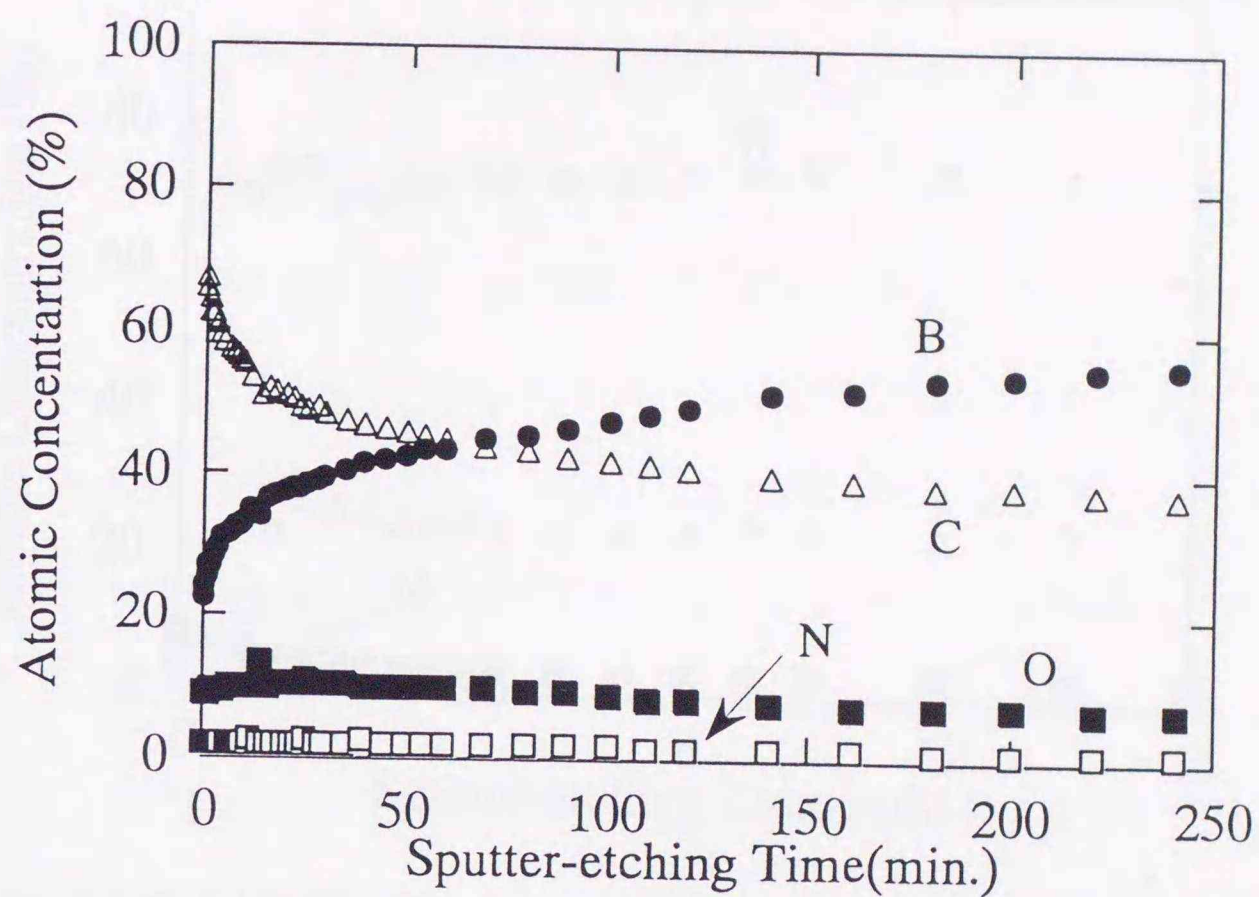


Fig. 2-49 水素イオン照射後の B_4C 転化材の深さ方向組成分布

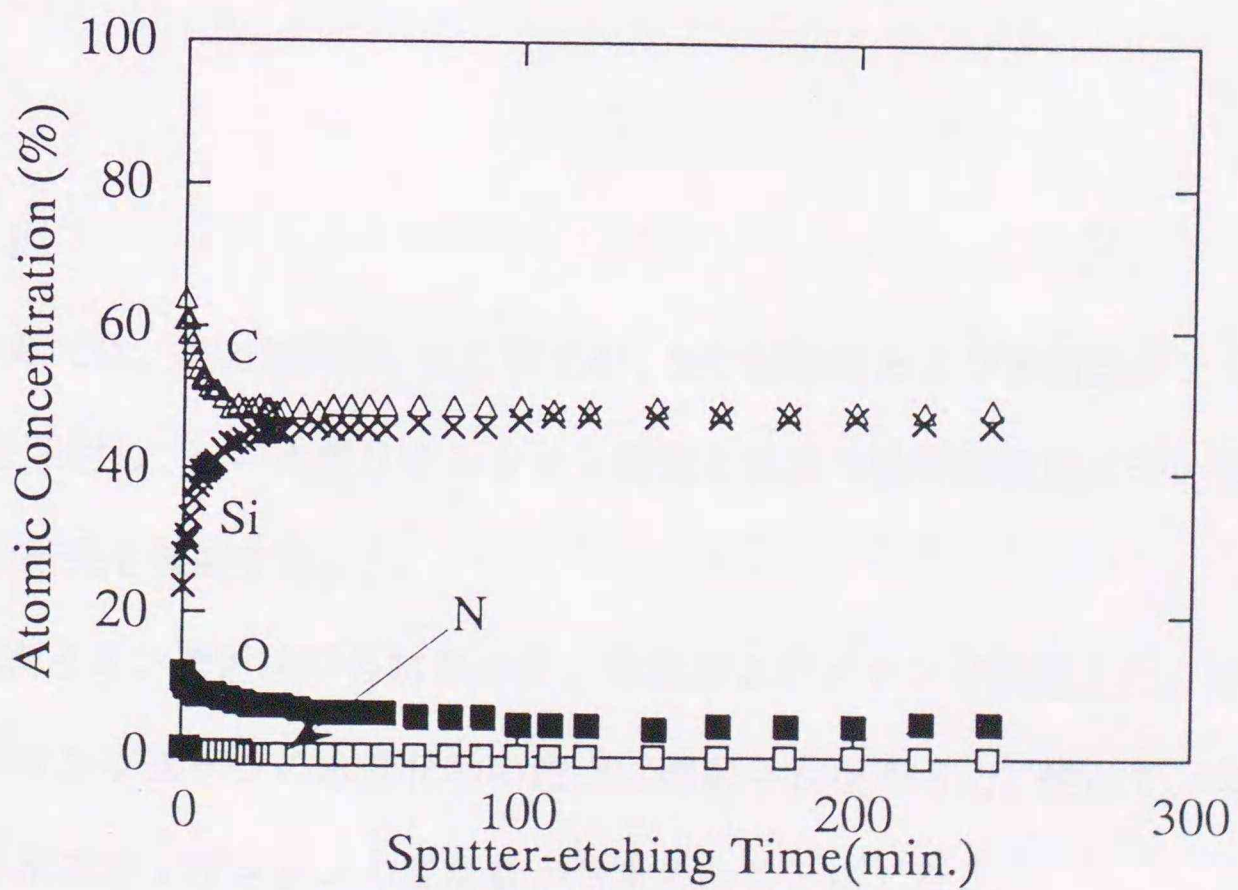


Fig. 2-50 水素イオン照射後の SiC 転化材の深さ方向組成分布

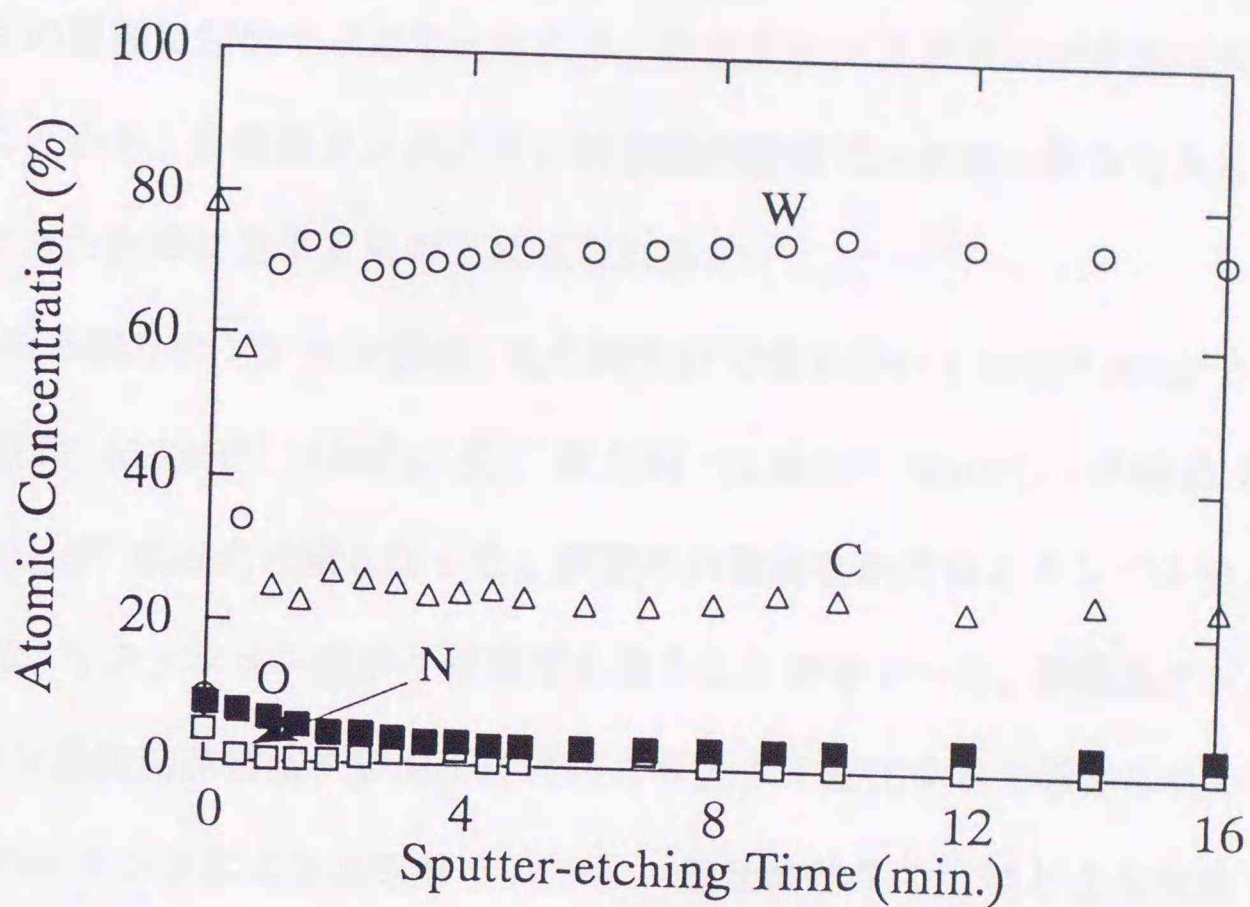


Fig. 2-51 水素イオン照射後の多結晶タングステン A 試料の深さ方向組成分布

2-8 まとめ

本章では、等方性黒鉛、 B_4C 転化材、 SiC 転化材および多結晶タングステンに水素イオンを照射し、その水素リテンション特性と水素の熱脱離特性について評価した。以下、その結果を要約する。

水素イオン照射後の各材料から、水素およびメタンが脱離した。ボロン、シリコンおよびタングステンの水素化物の放出は確認されなかった。従って、全水素リテンション量を水素およびメタンの脱離量から求めることにした。

等方性黒鉛からの水素の脱離スペクトルは単一のピークを持っていたが、他の

材料では2つのピークを持っていた。 B_4C 転化材と SiC 転化材の低温側のピークは、それぞれ $B-H$ 結合と $Si-H$ 結合からの脱離に起因すると考えられ、高温側のピークは $C-H$ 結合からの脱離に起因すると考えられる。多結晶タングステンで水素は欠陥にトラップされることから、多結晶タングステンの複数の脱離ピークは、異なる大きさの欠陥から脱離してきたために生ずるものと考えられる。

全水素リテンション量は、 B_4C 転化材で最も多い $1.0 \times 10^{18} \text{ H/cm}^2$ となり、次いで等方性黒鉛 ($6.7 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$)、 SiC 転化材 ($5.8 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$)、多結晶タングステン ($(0.7 \sim 1.7) \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$) の順となった。表面不純物濃度が異なるタングステン(A 試料、B 試料)では、リテンション量が2倍程度も違うことが分かった。多結晶タングステンのリテンション量は結晶構造や表面不純物により大きく変化すると考えられる。

ベーキングによる水素リテンション量低減効果の指標となる水素リテンション率の加熱温度依存性を調べた結果、 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ のベーキングにより効果的にリテンション量を低減できるのは、本研究で調べた材料中、多結晶タングステンおよび B_4C 転化材であることが分かった。黒鉛および SiC 転化材のリテンション量を効果的に減少させるためには、約 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ のベーキングが必要であることが分かった。

照射温度を上げて水素を照射した場合、等方性黒鉛、 B_4C 転化材および SiC 転化材の全水素リテンション量は、室温照射から求めた加熱温度依存性に比べてより急激に減少した。多結晶タングステンのリテンション量は、照射温度が約 200°C の時ピークを持った。これは、タングステン中の水素の拡散が表面脱離よりも起こりやすくなったためと考えられる。また、全水素リテンション量が室温照射の値の半分となる温度は、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ となった。核融合炉の対向壁の温度は $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 程度と予測されるため、このような温度下では、水素リテンション量がかなり少なくなることが分かった。

本章では、単一の水素イオンのエネルギーおよび水素リテンション特性の評価が全く同じ状態で、材料間で比較している。ここで分かったことは炭素系材料の水素濃

度はほとんど変わらないが、昇温脱離特性は大きく異なることである。また、タングステンの水素リテンション特性は炭素系材料と大きく異なることが分かった。本研究で評価した炭素系材料は、全て共有結合の結晶構造を有する材料であり、水素は材料中で化学結合して保持される。また、水素イオンの飛程が炭素系材料ではほとんど同じである。このような共通性が在るために、これら材料では水素濃度がほぼ同じになったと考えられる。昇温脱離特性では、保持している結合のエネルギーに依存して水素の脱離温度が変化する。C-H 結合よりも B-H や Si-H 結合のエネルギーが小さいため、低温側にピークが表れたと考えられる。一方、タングステンは水素化物を形成しないため、炭素系材料とは水素リテンション特性が大きく異なると考えられる。

第2章の参考文献

- 2-1) T. Yamashina and T. Hino, *Applied Surface Science*, 48/49(1991) 483.
- 2-2) 日野友明, 山科俊郎, *炭素*, 130(1987) 118.
- 2-3) J. Winter, *J. Nucl. Mater.*, 145-147(1987) 131.
- 2-4) M. Yamamoto, T. Ando, H. Takatsu, M. Shimizu, T. Arai, K. Kodama, H. Horiike, K. Teruyama, A. Kiuchi and Y. Goto, *JAERI-M 90-119*, Japan Atomic Energy Research Institute, (1990).
- 2-5) R.A. Causey, M.I. Baskes and K.L. Wilson, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(1986) 1189.
- 2-6) K.L. Wilson and W.L. Hsu, *J. Nucl. Mater.*, 145-147(1987) 121.
- 2-7) J. Ehrenberg, *J. Nucl. Mater.*, 162-164(1989) 63.
- 2-8) W. Möller, *J. Nucl. Mater.*, 162-164(1989) 138.
- 2-9) D.K. Brice, B.L. Doyle and W.R. Wampler, *J. Nucl. Mater.*, 111&112(1982) 598.
- 2-10) E. Vietzke, T. Tanabe, V. Philipps, M. Erdweg and K. Flaskamp, *J. Nucl. Mater.*, 145-147(1987) 425.

- 2-11) J. Roth, J. Nucl. Mater., 145-147(1987) 87.
- 2-12) 日野友明, 橋場正男, 広畑優子, 石尾光太郎, 山科俊郎, 真空, 35(1992) 553.
- 2-13) J. Winter, H.G. Esser, L. Könen, V. Philipps et al, J. Nucl. Mater., 162-164(1989) 713.
- 2-14) P. Wienhold, J. Von. Seggern, H.G. Esser, J. Winter et al , J. Nucl. Mater., 176&177(1990) 150.
- 2-15) Y. Hirooka, R. Conn, R. Causey, D. Croessmann et al, J. Nucl. Mater., 176&177(1990) 473.
- 2-16) G.L. Jackson, J. Winter, K.H. Burrell, J.C. DeBoo et al, J. Nucl. Mater., 196-198(1992) 236.
- 2-17) M. Saidoh, H. Hiratsuka, T. Arai, Y. Neyatani, M. Shimada and T. Koike, Fusion Eng. and Design, 22(1993) 271.
- 2-18) M. Saidoh, N. Ogiwara, M. Shimada, T. Arai et al , Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993) 3276.
- 2-19) G. Hopkins and P. Trester, General Atomics Report, GA-A 17373 (1989).
- 2-20) J. Winter, H.G. Esser, G.L. Jackson, L. Könen et al, Physical Review Letters, 71(1993) 1549.
- 2-21) U. Samm, P. Bogen, G. Esser, J.D. Hey et al, J. Nucl. Mater., 220-222(1995) 25.
- 2-22) Y. Hirooka, M. Bourham, J.N. Brooks, R.A. Causey et al, J. Nucl. Mater., 196-198(1992) 149.
- 2-23) N. Noda, V. Philipps and R. Neu, J. Nucl. Mater., 241-243(1997) 227.

- 2-24) R. Neu, K. Asmussen, S. Deschka, A. Thoma et al, 241-243(1997) 678.
- 2-25) N. Yoshida, K. Tokunaga, T. Muroga, Y. Miyamoto, S. Itoh and the TRIAM Group, J. Nucl. Mater., 155-157(1988) 431.
- 2-26) J.B. Whitely, K.L. Wilson and D.A. Buchenauer, J. Nucl. Mater., 155-157(1988) 82.
- 2-27) T. Tanabe, N. Noda and H. Nakamura, J. Nucl. Mater, 196-198(1992) 11.
- 2-28) 石尾光太郎, 北海道大学修士論文 (1992).
- 2-29) 小山和則, 北海道大学卒業論文 (1995).
- 2-30) 山科俊郎, 広畑優子, 「真空工学」, 共立出版 (1991).
- 2-31) P.A. Redhead, Vacuum, 12(1962) 203.
- 2-32) 福田伸, 北海道大学博士論文 (1986).
- 2-33) 中山喜明, 福田伸, 山科俊郎, 真空, 32(1989) 415.
- 2-34) 山科俊郎, 福田伸, 「表面分析の基礎と応用」, 東京大学出版会 (1991).
- 2-35) 志水隆一, 吉原一紘, 「ユーザーのための実用オージェ電子分光法」, 共立出版 (1989).
- 2-36) B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", アグネ (1961).
- 2-37) 「表面科学の基礎と応用」, 日本表面科学会編 (1991), (株)NTS.
- 2-38) A.A. Haasz and J.W. Davis, J. Nucl. Mater., 209(1994) 155.
- 2-39) R. Jimbou, M. Saidoh, N. Ogiwara, T. Ando, K. Morita and Y. Muto, J. Nucl. Mater., 196-198(1992) 958.

- 2-40) 山内有二, 北海道大学修士論文 (1995).
- 2-41) V. Philipps, E. Vietzke, M. Erdweg and K. Flashkamp, J. Nucl. Mater., 145-147(1987)
292.
- 2-42) K. Tokunaga, M. Takayama, T. Muroga and N. Yoshida, J. Nucl. Mater., 220-222(1995)
800.
- 2-43) 「改訂 炭素材料入門」, 炭素材料学会 (1984).
- 2-44) 中山幸一, 北海道大学修士論文 (1987).
- 2-45) H.H. Anderson, J. F. Zieger et al, "Stopping Powers and Ranges in All Elements",
Pergamon Press (1977).
- 2-46) 岩本晃一, 北海道大学修士論文 (1993).
- 2-47) CRC ハンドブック
- 2-48) 「化学便覧 基礎編」, 日本化学会編 (1966), 丸善株式会社.
- 2-49) 佐竹徹, 北海道大学博士論文 (1985).
- 2-50) W. Möller, Nucl. Inst. and Methods, 209/210(1983) 773.
- 2-51) S.M. Myers, P.M. Richards, W.R. Wampler and F. Besenbacher, J. Nucl. Mater.,
165(1989) 9.
- 2-52) H. Eleveld and A.van Veen, J. Nucl. Mater., 212-215(1994) 1421.
- 2-53) A.P. Zakharov, A.E. Gorodetsky, V.Kh. Alimov, S.L. Kanashenko and A.V. Martin, J.
Nucl. Mater, 241-243(1997) 52.

- 2-54) T. Tanabe, Suppl. J. Nucl. Fusion, 5(1994) 129.
- 2-55) R. Ito, T. Tabata, N. Itoh, K. Morita, T. Kato and H. Tawara, "Data on the backscattering coefficient of light ions from solids", Rep IPPJ-AM-18 (1985).
- 2-56) A. van Veen, H.A. Filius et al, J. Nucl. Mater., 155-157(1988) 1113.
- 2-57) A. Miyahara and T. Tanabe, J. Nucl. Mater., 155-157(1988) 49.
- 2-58) S. Fukuda, T. Hino and T. Yamashina, J. Nucl. Mater., 162-164(1989) 997.
- 2-59) A.A. Pisarev, A.V. Varaba and S.K. Zhdanov, J. Nucl. Mater., 220-222(1995) 926.
- 2-60) 山内有二、北海道大学卒業論文 (1992).
- 2-61) 「真空ハンドブック」, 日本真空技術 (1982).
- 2-62) 福田伸, 毛利衛, 山科俊郎, 「核融合炉材料としてのセラミックスとそのキャラクター化」, 機能材料, 1986年4月号 5.
- 2-63) J. Roth, J. Nucl. Mater., 176&177(1990) 132.

第3章 ヘリウムイオン照射による水素リテンション

特性の変化

3-1 はじめに

プラズマ閉じ込め特性を向上させるとともにトリチウムインベントリーを減少させるため、プラズマ対向壁の水素同位体リテンション量を適切なコンディショニングにより効果的に低減する必要がある。現在、核融合装置では、水素リテンション量を低減するため、ベーキングとともにヘリウム放電洗浄を行っている。ヘリウム放電洗浄は、壁にイオン衝撃を与え水素同位体を脱離させる方法である。しかし、ヘリウム放電洗浄による水素リテンションの低減効果について、系統的な評価はなされていない。

本章では、ヘリウム放電洗浄による水素リテンションの低減効果を模擬するため、既に水素が保持されている試料にヘリウムイオンを照射して、保持された水素の叩き出し効果を昇温脱離分析(TDS)法を用いて評価した。

3-2 実験方法

3-2-1 ヘリウムイオン照射条件

第2章と同様に、ECR イオン照射装置を用いて、水素イオンを照射した試料にヘリウムイオンを照射し、残留している水素リテンション量とその脱離特性を評価した。

ヘリウムイオンの生成のため、純度 99.99 %のヘリウムガスを使用した。ヘリウムガスをイオン源に導入し、ヘリウム放電を開始した。その後、以下に示す条件下でヘリウムイオンを各種プラズマ対向材料に照射した。

- (i) 照射時の圧力(イオン源側): 約 2.4×10^{-3} Pa
- (ii) 照射時の圧力(メインチャンバー側): 約 4×10^{-4} Pa
- (iii) ヘリウムイオン種およびそのエネルギー : He^+ 、5 keV
- (iv) ヘリウムイオン束 : 約 1×10^{14} He/cm²·s
- (v) ヘリウム照射量 : 約 $0.5 \sim 3 \times 10^{18}$ He/cm²
- (vi) 照射時の試料温度 : 室温
- (vii) バイアス電圧 : 20 V (30 V; タングステンのみ)
- (viii) 入力パワー : 約 400 W

水素イオンのエネルギーは 1.7 keV であり、その飛程は多結晶タングステンで 5.5 nm、その他の材料で 25 nm である。一方、ヘリウムイオンのエネルギーは 5 keV と非常に高く、ヘリウムイオンの飛程は多結晶タングステンで 14 nm、その他の材料で約 50 nm なので、水素保持領域にヘリウムが浸透していることになる³⁻¹⁾。従って、本条件下では保持されている全ての水素がヘリウムイオン衝撃を受けると考えられる。

なお、本章では、第 2 章で用いた等方性黒鉛、 B_4C 転化材、SiC 転化材および多結晶タングステンに対して、ヘリウムイオン照射による水素リテンション特性の変化を

調べた結果を記す。

3-2-2 実験手順

以下に記した実験手順で、ヘリウムイオン照射による水素リテンションの低減効果を調べた。

- (i) 試料を第2章で記した大きさに切り出し、アルコールによる洗浄を施した後、試料室に導入し、真空排気した。
- (ii) 6時間の装置のベーキング、および1000℃で1時間の試料の脱ガス処理を施した。
- (iii) 試料に5 keVの H_3^+ イオンを照射し、水素を保持させた。なお、照射量を 5×10^{18} H/cm²とした。
- (iv) 水素イオン照射の2.5時間後、引き続き試料に5 keVの He^+ イオンを照射した。
なお、どの試料に対しても、水素イオン照射後真空排気による水素リテンション量の減少が考えられるため³⁻²⁾、ヘリウムイオン照射までの時間間隔を2.5時間と一定にした。
- (v) 試料を直線的に室温から1000℃まで通電加熱し、水素およびメタンの脱離率を測定した。これらの脱離率から残留している水素リテンション量を求め、ヘリウムイオン照射による水素リテンションの低減効果を評価した。

なお、脱離スペクトルのバックグラウンドとして、水素雰囲気下に 1.5 時間曝した試料に対して求めた脱離スペクトルを用いた。

3-3 ヘリウムイオン照射による水素リテンション量の低減

この節では、水素イオン照射後に引き続いてヘリウムイオンを照射した後の水素、メタンの脱離特性の変化、および残留水素リテンション量のヘリウムイオン照射量依存性について述べる。

Fig. 3-1 に、ヘリウムイオンを 7.9×10^{17} He/cm²、 1.3×10^{18} He/cm²、および 2.9×10^{18} He/cm² まで照射した後に得られた等方性黒鉛の水素脱離スペクトルを示す。昇温速度は 50 °C/min.、保持時間は 10 min. である。参考のため、ヘリウムイオン照射前のスペクトルを破線で示す。ヘリウムイオンを照射すると、低温側で脱離する水素が徐々に減少した。 1.3×10^{18} He/cm² まで照射した場合、加熱温度が 600 °C まで、水素はほとんど脱離しなかった。また、照射前に比べ脱離のピーク温度は高温側にシフトした。これは、水素リテンション量が少なくなり、表面での水素同士の合体頻度が少なくなったため、ピーク温度が高温側にシフトしたと考えられる。Fig. 3-2 にヘリウムイオン照射量に対する水素脱離量の変化を示す。水素脱離量は照射量に比例して緩やかに減少し、ヘリウムイオン照射前の約 70 % (1.7×10^{17} H₂/cm²) まで減少した。

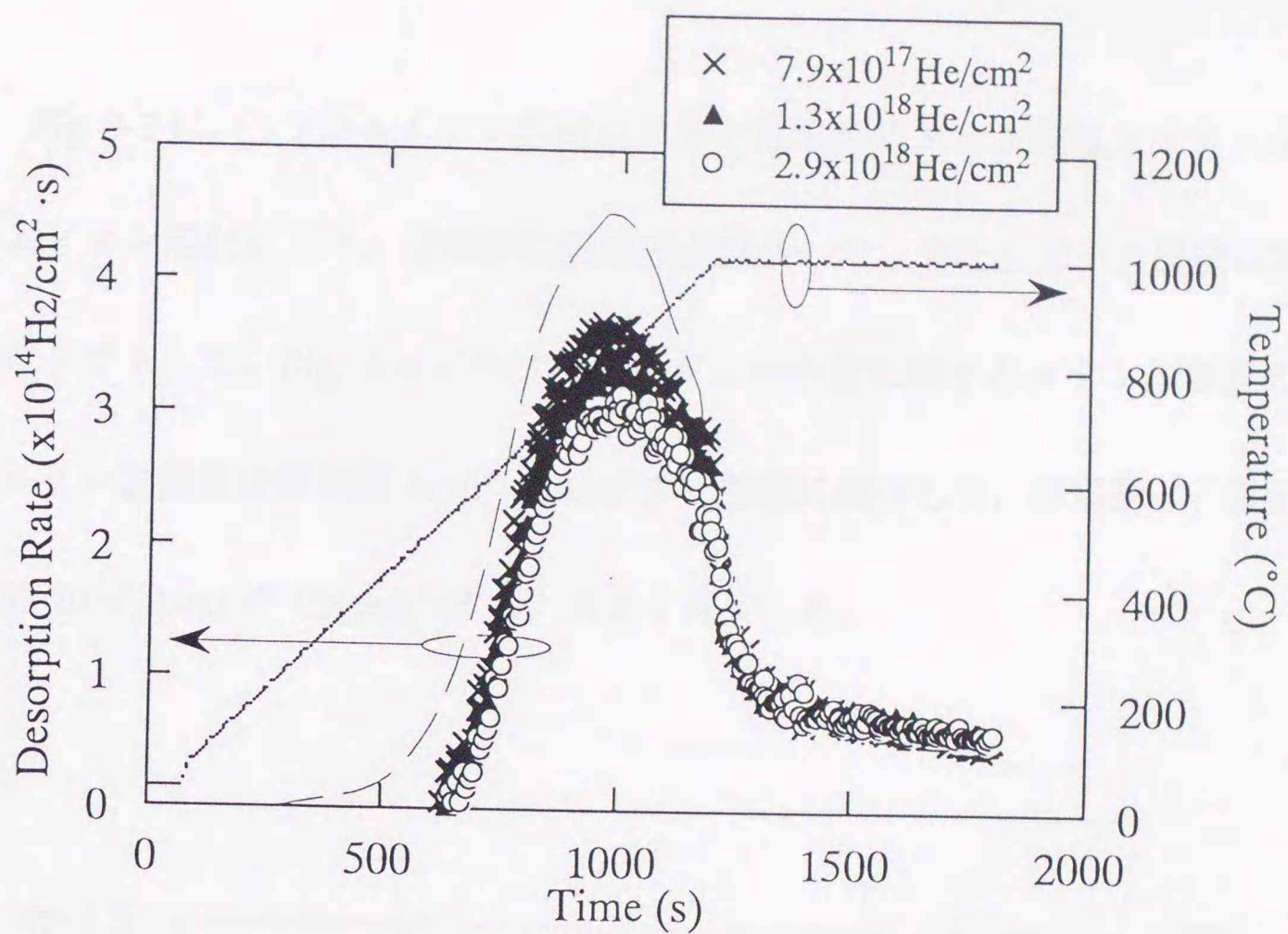


Fig. 3-1 ヘリウムイオン照射後の等方性黒鉛の水素脱離スペクトル
(破線はヘリウムイオン照射前の水素脱離スペクトル)

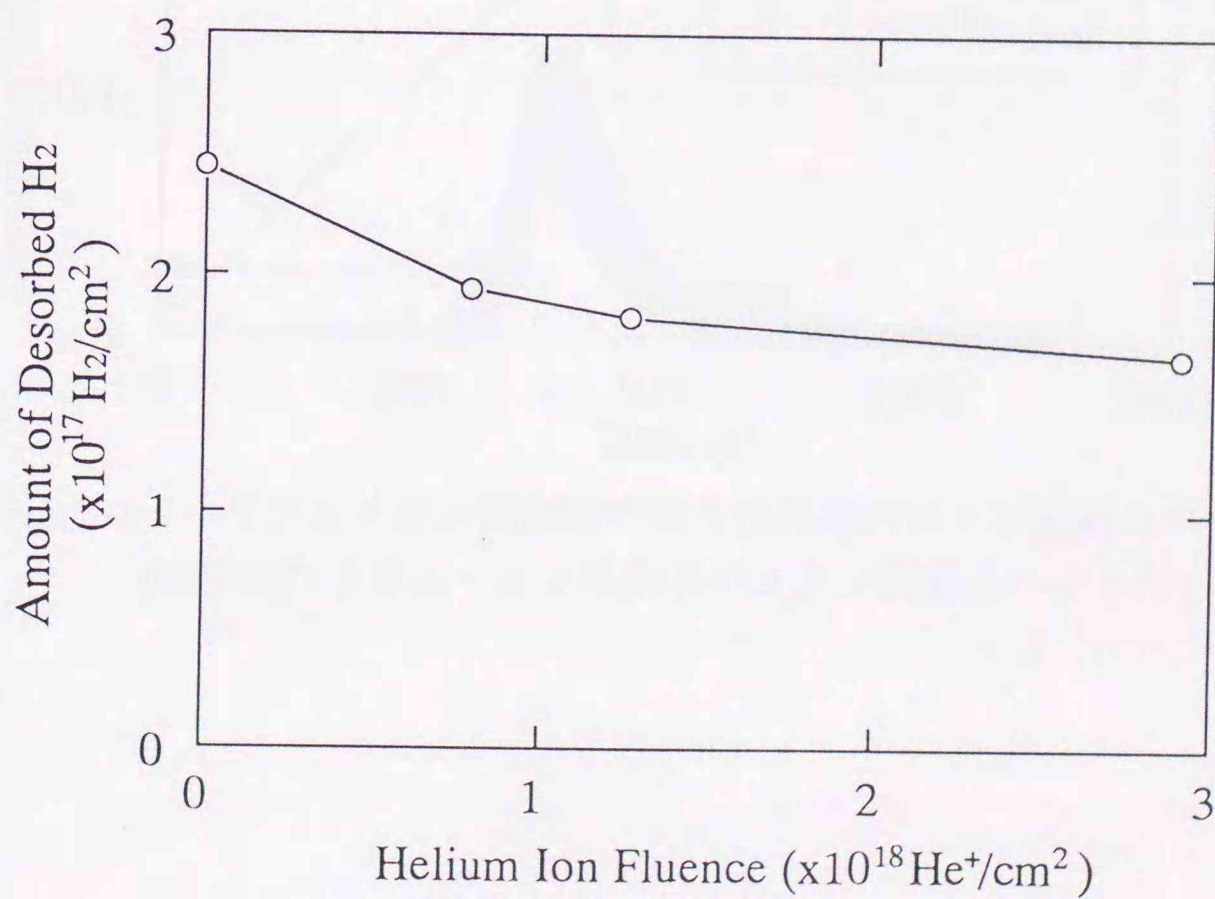


Fig. 3-2 等方性黒鉛の水素脱離量のヘリウムイオン照射量依存性

Fig. 3-3 に、ヘリウムイオン照射後の等方性黒鉛のメタン脱離スペクトルを示す。ヘリウムイオン照射により、全体的に脱離率が減少した。また、ピーク温度は約 20 °C 高温側にシフトした。Fig. 3-4 にヘリウムイオン照射量に対するメタン脱離量の変化を示す。メタン脱離量は照射量 $1 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ まで急激に減少した。脱離量は、照射前の値の最大約 20 % ($8.0 \times 10^{15} \text{ CH}_4/\text{cm}^2$) まで、大きく減少した。

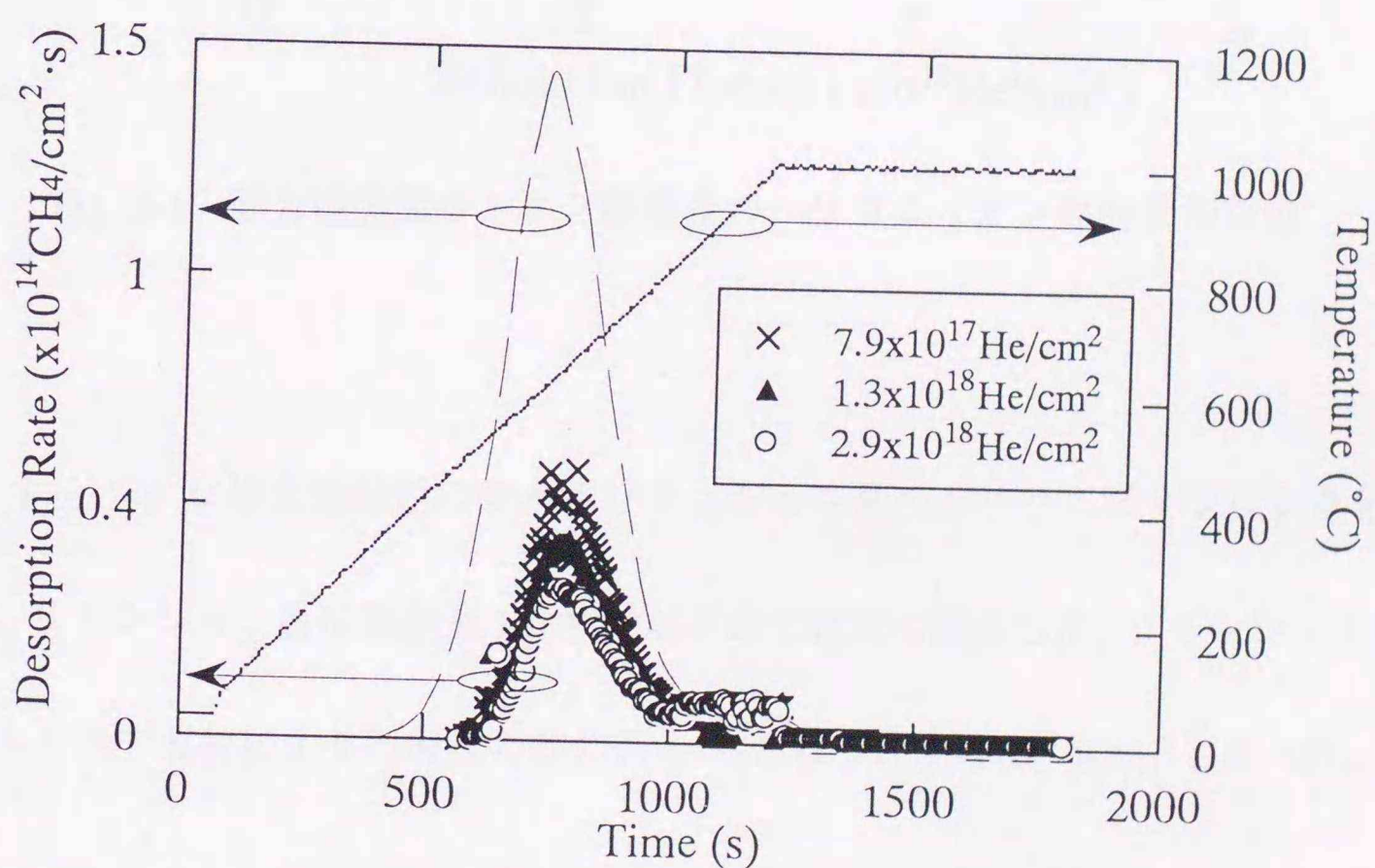


Fig. 3-3 ヘリウムイオン照射後の等方性黒鉛のメタン脱離スペクトル
(破線はヘリウムイオン照射前のメタン脱離スペクトル)

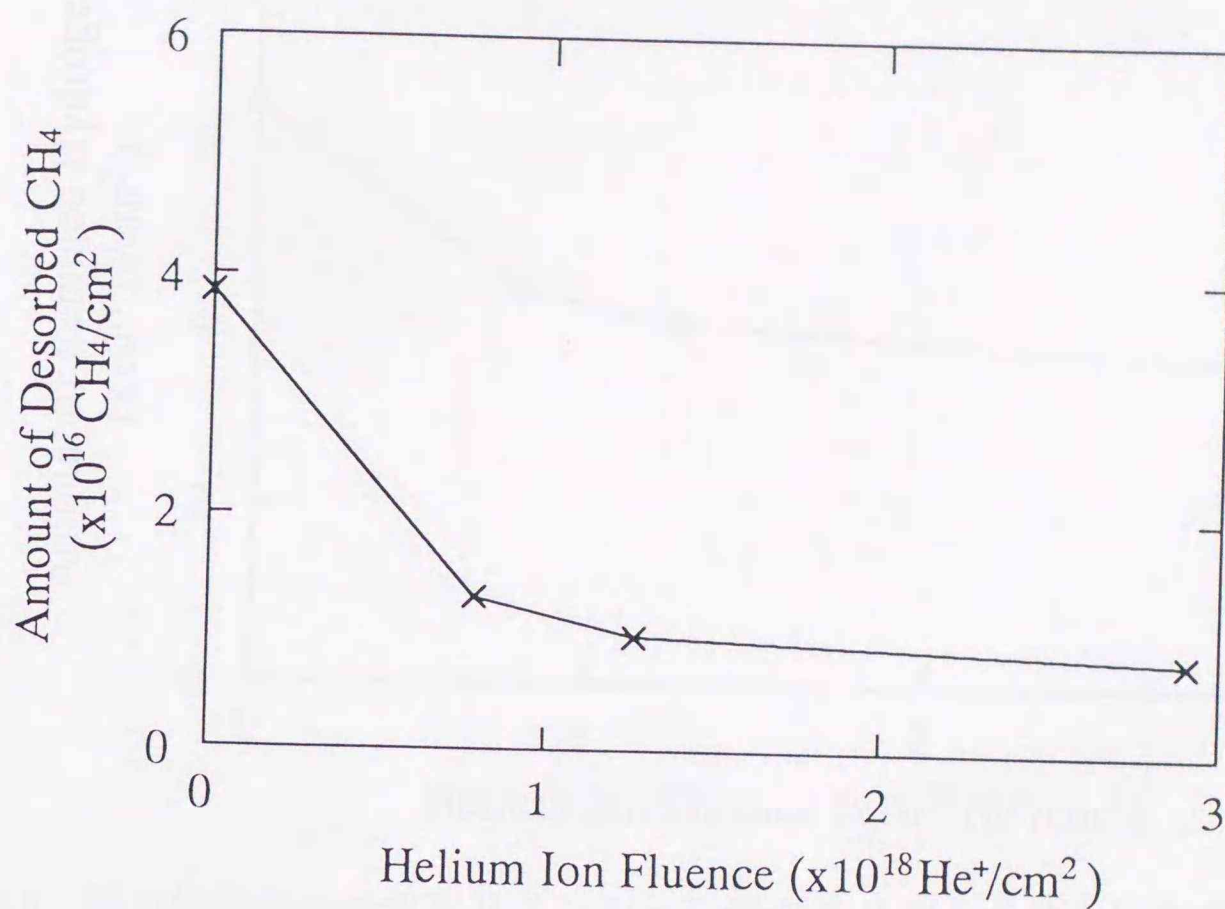


Fig. 3-4 等方性黒鉛のメタン脱離量のヘリウムイオン照射量依存性

Fig. 3-5 に等方性黒鉛の全水素リテンション量のヘリウムイオン照射量依存性を示す。リテンション量は照射量 $1 \times 10^{18} \text{H}/\text{cm}^2$ まで急激に減少した。リテンション量は、ヘリウムイオン照射により照射前の値の約 60 % となり、 $3.7 \times 10^{17} \text{H}/\text{cm}^2$ となった。

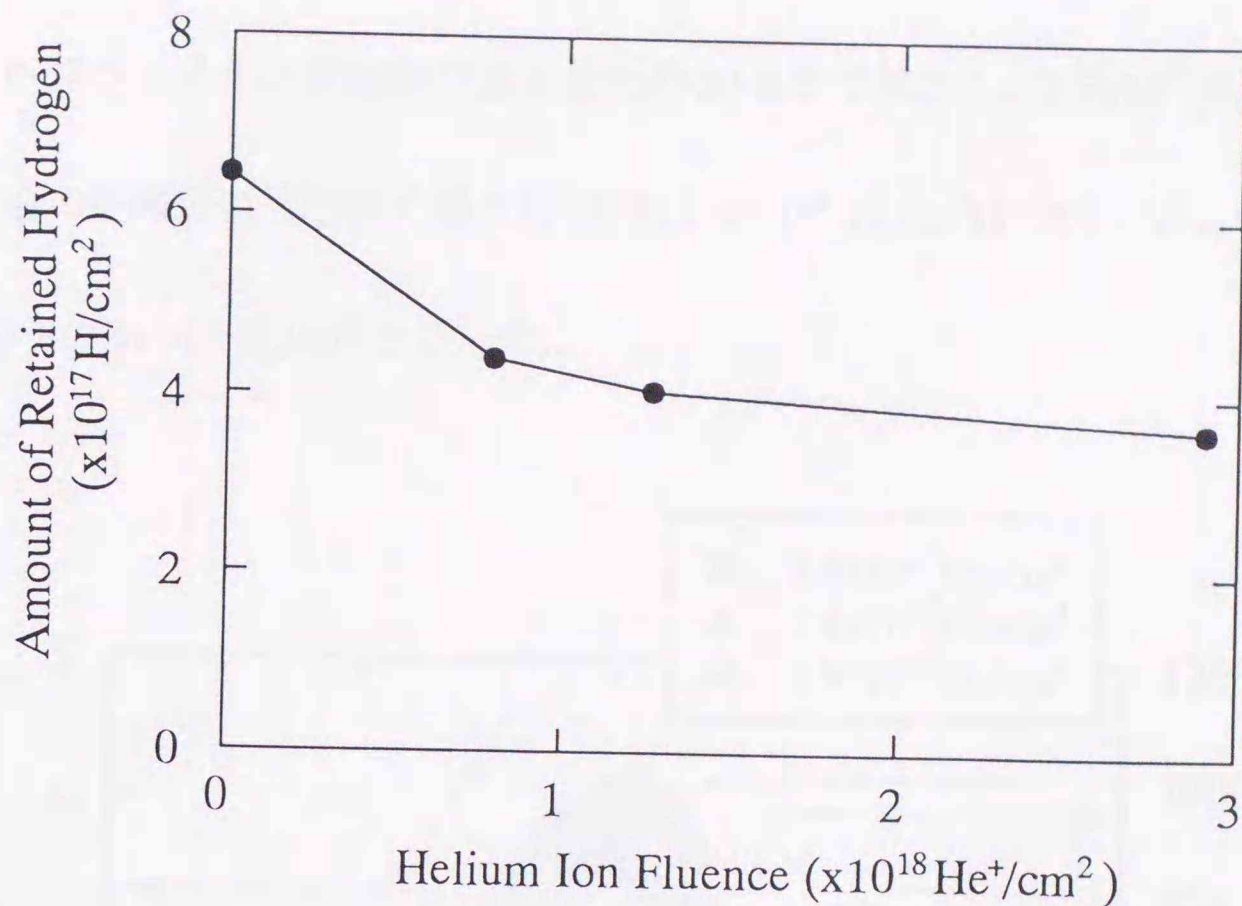


Fig. 3-5 等方性黒鉛の全水素リテンション量のヘリウムイオン照射量依存性

次に B_4C 転化材について述べる。Fig. 3-6 に、ヘリウムイオン照射後(照射量： $5.4 \times 10^{17} \text{ He}/\text{cm}^2$ 、 $1.4 \times 10^{18} \text{ He}/\text{cm}^2$ 、 $2.9 \times 10^{18} \text{ He}/\text{cm}^2$)の B_4C 転化材の水素脱離スペクトルを示す。低温側の脱離のピークすなわち B-H 結合からの脱離が、照射量の増加とともに大きく減少した。一方、C-H 結合からの脱離はほとんど減少しなかった。B-H 結合のエネルギーが C-H 結合のエネルギーより小さいため^{3-3,4)}、イオン衝撃によりボロンに捕捉されている水素がより容易に脱離すると考えられる。また、等方性黒鉛と同様に脱離ピーク温度が高温側にシフトした。Fig. 3-7 に、ヘリウムイオン照射量に対する B_4C 転化材の水素脱離量の変化を示す。参考のため、低温側(B-H 結合)および高温側(C-H 結合)の脱離分を破線で示す。水素の脱離量は、等方性黒鉛に比べより急激に減少し、照射量

約 $1 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ でほぼ飽和した。特に、B-H 結合の水素の脱離分が、急激に減少した。

脱離量は、ヘリウムイオン照射前の値の最大約 50 % まで減少し、 $2.5 \times 10^{17} \text{ H}_2/\text{cm}^2$ となっ

た。B-H 結合の脱離分は照射前の値の約 10 % ($1.4 \times 10^{16} \text{ H}_2/\text{cm}^2$) となり、C-H 結合の脱離

分は、約 60 % ($2.4 \times 10^{17} \text{ H}_2/\text{cm}^2$) となった。

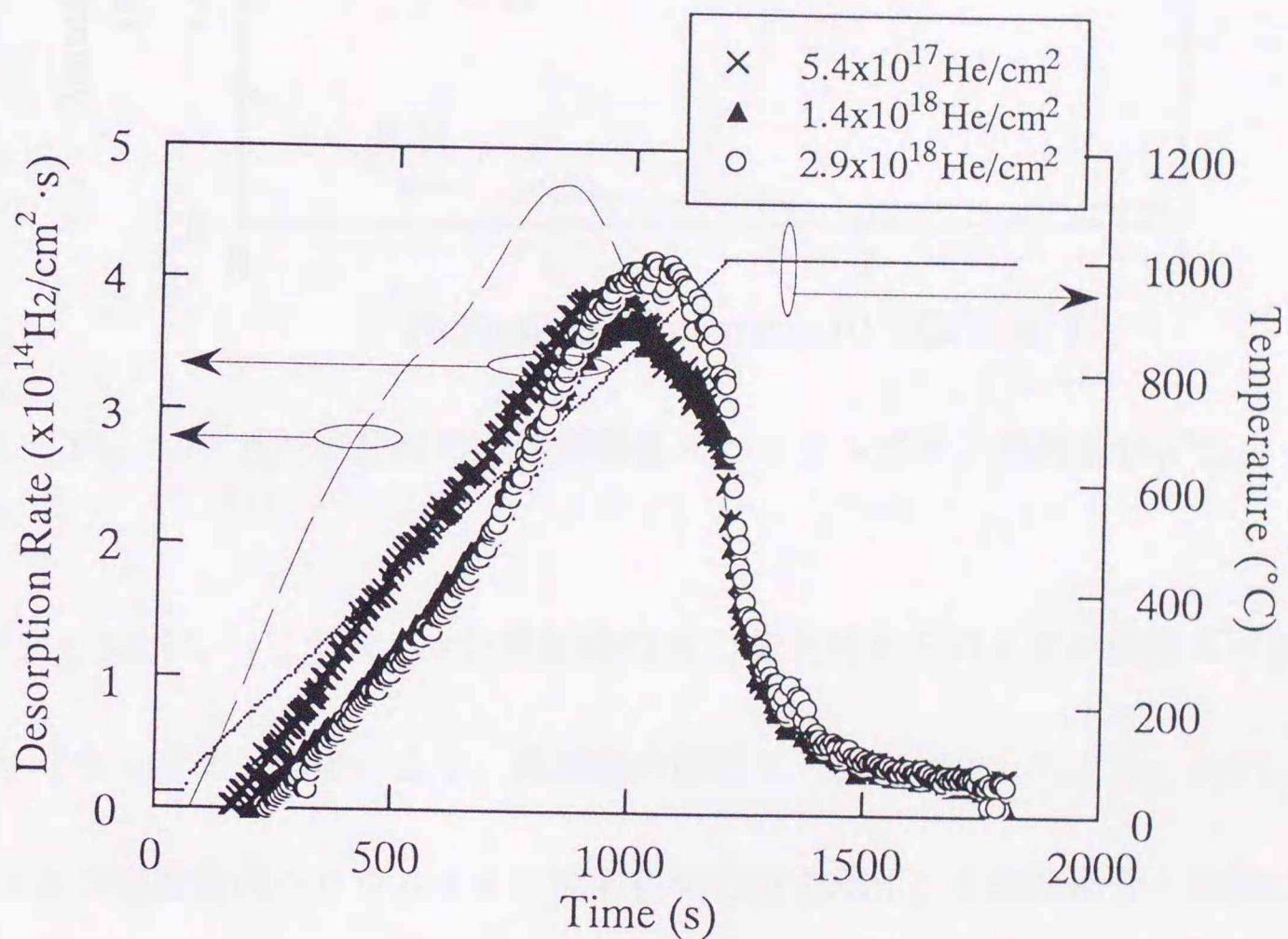


Fig. 3-6 ヘリウムイオン照射後の B_4C 転化材の水素脱離スペクトル
(破線はヘリウムイオン照射前の水素脱離スペクトル)

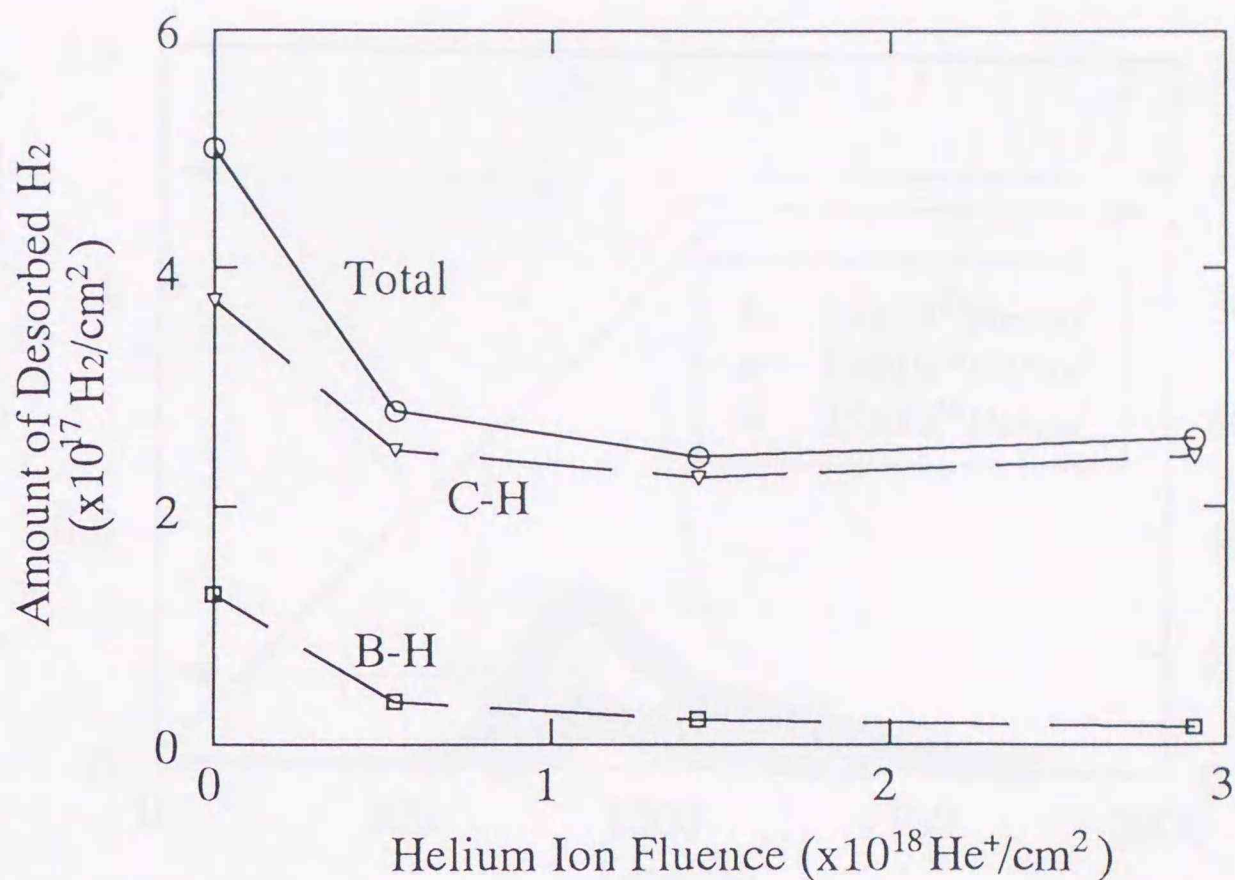


Fig. 3-7 B_4C 転化材の水素脱離量のヘリウムイオン照射量依存性

Fig. 3-8 に、ヘリウムイオン照射後の B_4C 転化材からのメタン脱離スペクトルを示す。ヘリウムイオン照射により、低温側の脱離ピークが消失した。Fig. 3-9 に B_4C 転化材のメタン脱離量のヘリウムイオン照射量依存性を示す。水素の場合と同様に、メタンの脱離量は照射量約 $1 \times 10^{18} \text{ He}/\text{cm}^2$ まで急激に減少した。水素に比べ、メタン脱離量がより急激に減少した。メタン脱離量は照射前の最大約 10 % ($7.4 \times 10^{13} \text{ CH}_4/\text{cm}^2$) となった。特に、低温側の脱離分が、照射量 $5.4 \times 10^{17} \text{ He}/\text{cm}^2$ のヘリウムイオン照射ではほぼ消失した。

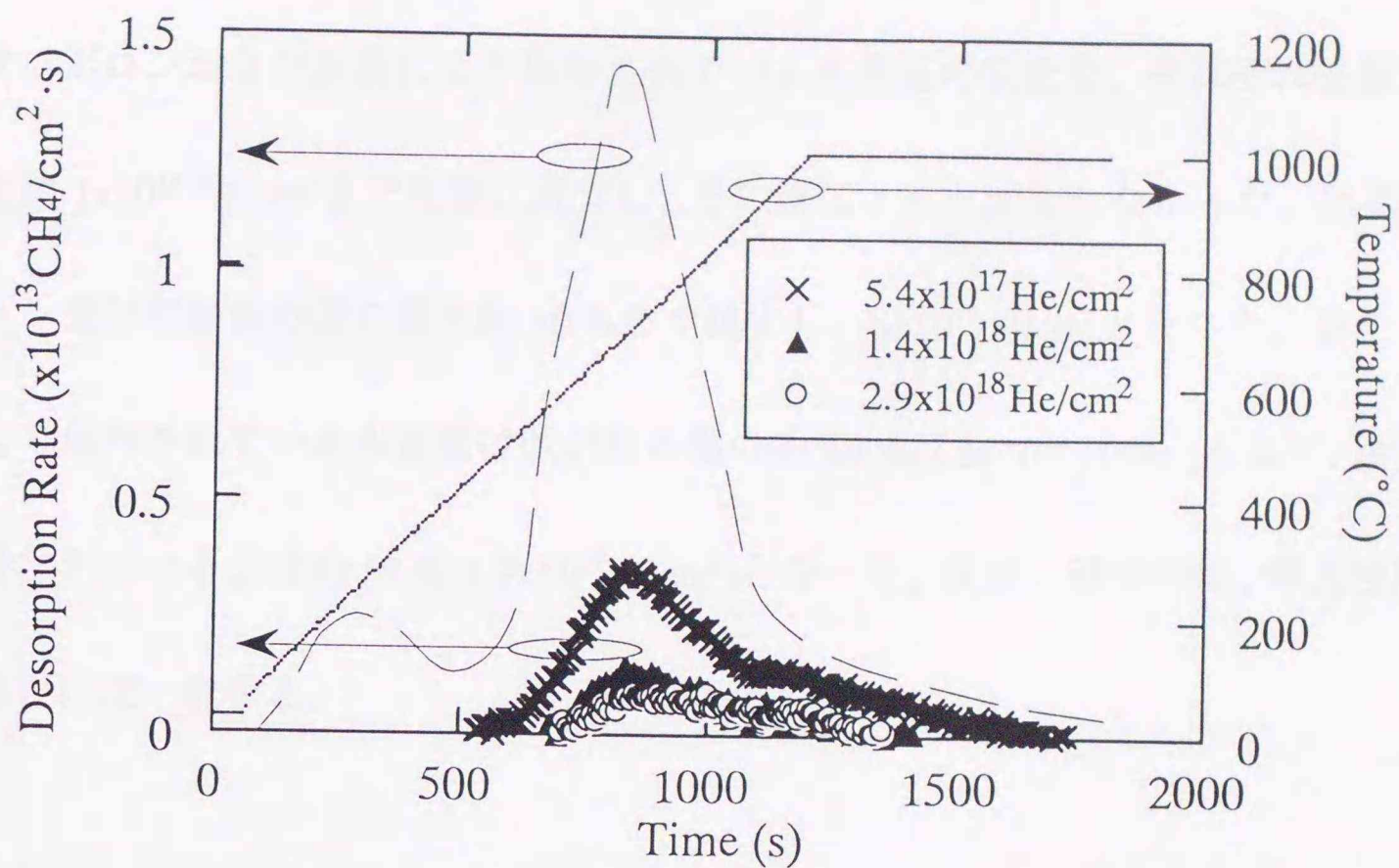


Fig. 3-8 ヘリウムイオン照射後の B_4C 転化材のメタン脱離スペクトル
(破線はヘリウムイオン照射前のメタン脱離スペクトル)

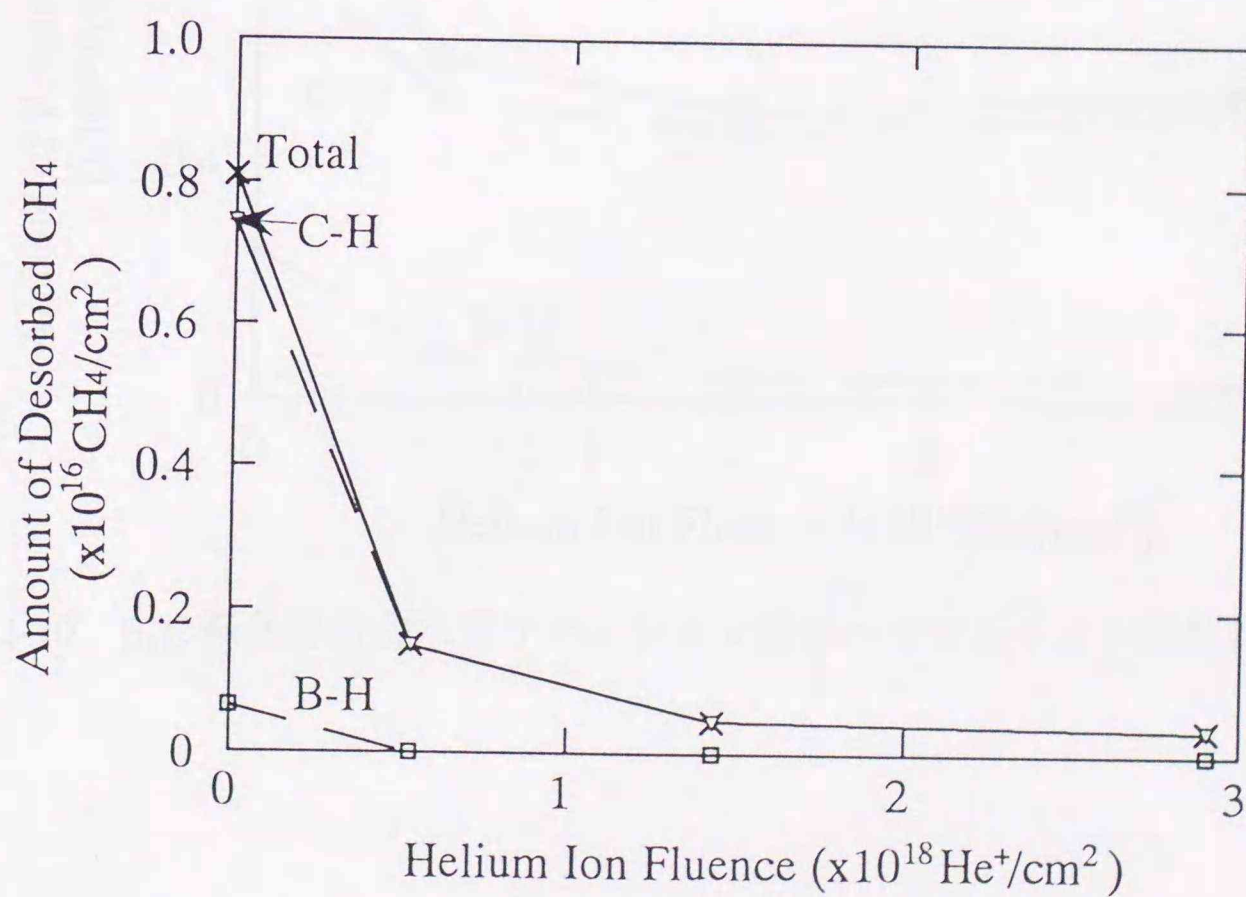


Fig. 3-9 B_4C 転化材のメタン脱離量のヘリウムイオン照射量依存性

Fig. 3-10 に B_4C 転化材の全水素リテンション量のヘリウムイオン照射量依存性を示す。ボロンおよび炭素により保持されている水素量の変化を、それぞれ破線で示す。照射量約 $1 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ まで急激に減少し、その後ほとんど変化しなかった。全水素リテンション量は照射前の値の最大約 50 % まで減少し、 $5 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ となった。また、ボロンにより保持されている水素量は照射前の値の約 10 % ($2.8 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$) となり、炭素により保持されている量は約 60 % ($4.7 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$) となった。後者の減少率は、等方性黒鉛の減少率とほぼ一致する。

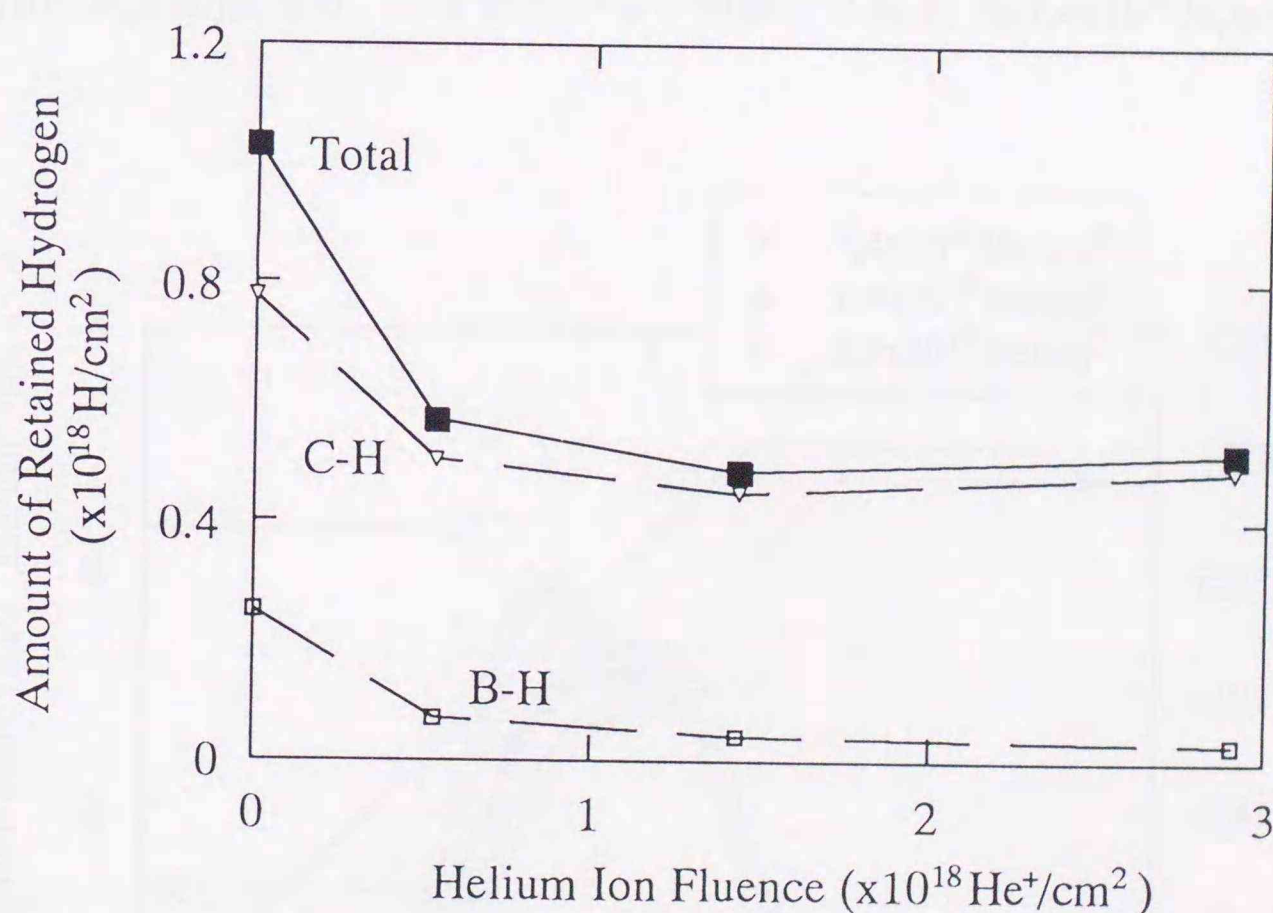


Fig. 3-10 B_4C 転化材の全水素リテンション量のヘリウムイオン照射量依存性

Fig. 3-11 に、ヘリウムイオン照射後(照射量 : $7.4 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ 、 $1.4 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ 、 $2.9 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$)の SiC 転化材の水素脱離スペクトルを示す。低温側のピークすなわち Si-H 結合からの水素の脱離量が照射量の増加とともに減少した。一方、高温側のピークはほとんど変化しなかった。Fig. 3-12 に、SiC 転化材の水素脱離量のヘリウムイオン照射量依存性を示す。水素の脱離量は、ヘリウムイオン照射により、照射前の値の最大約 60 % まで減少し、 $1.8 \times 10^{17} \text{ H}_2/\text{cm}^2$ となった。また、Si-H 結合からの脱離分は、約 55 % ($1.1 \times 10^{17} \text{ H}_2/\text{cm}^2$) となり、C-H 結合からの脱離分は約 87 % ($7.4 \times 10^{16} \text{ H}_2/\text{cm}^2$) となった。

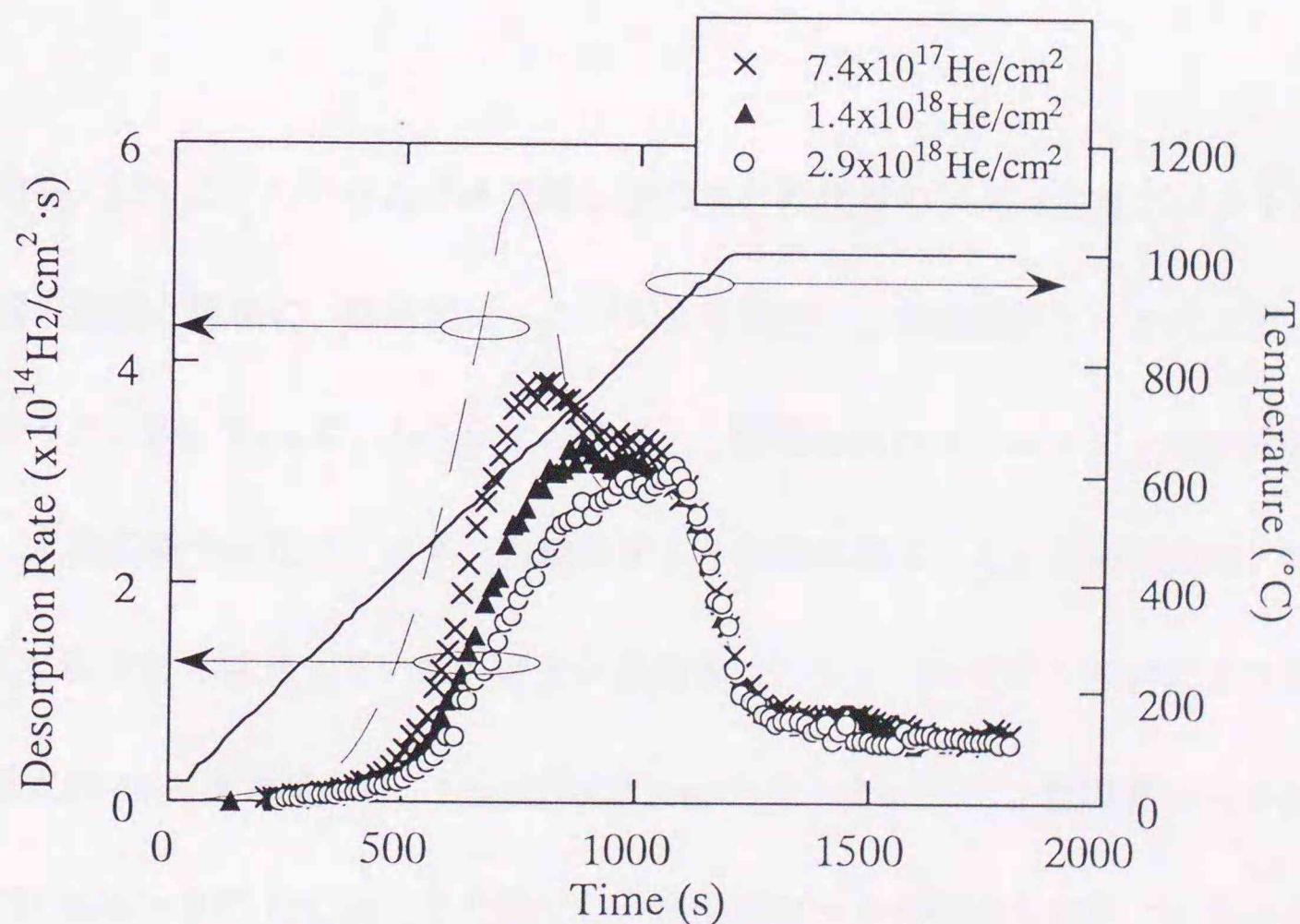


Fig. 3-11 ヘリウムイオン照射後の SiC 転化材の水素脱離スペクトル
(破線はヘリウムイオン照射前の水素脱離スペクトル)

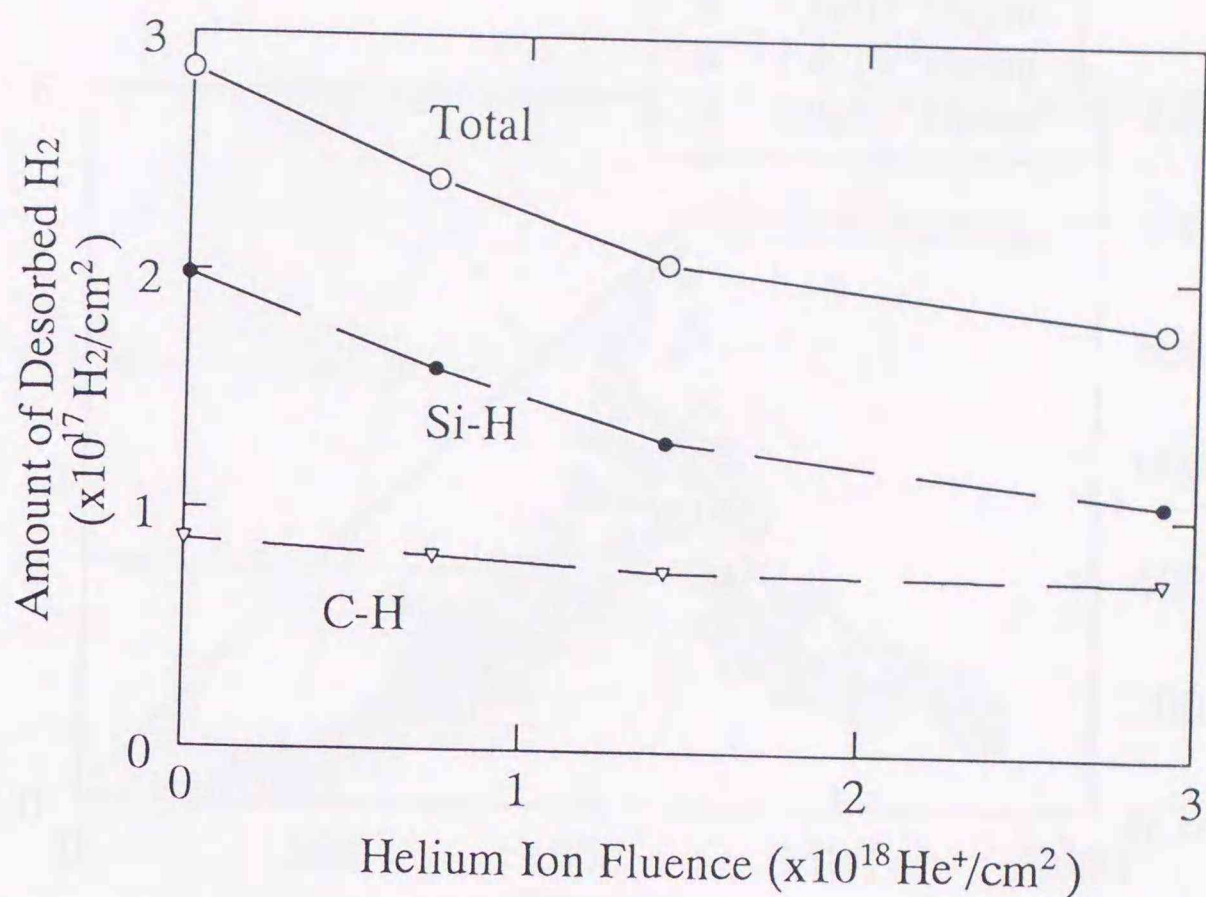


Fig. 3-12 SiC 転化材の水素脱離量のヘリウムイオン照射量依存性

Fig. 3-13 に、ヘリウムイオン照射後の SiC 転化材のメタン脱離スペクトルを示す。水素の脱離と同様に、低温側ピークが大きく減少し、高温側のピークはほとんど変化しなかった。Fig. 3-14 に、SiC 転化材のメタン脱離量のヘリウムイオン照射量依存性を示す。水素の場合に比べ、メタン脱離量がより急激に減少した。この現象は、等方性黒鉛、 B_4C 転化材と共通していた。メタン脱離量は、ヘリウムイオン照射により照射前の値の最大約 46 %まで減少し、 $1.6 \times 10^{15} \text{ CH}_4/\text{cm}^2$ となった。また、低温側ピークの脱離分は約 22 %($4.3 \times 10^{14} \text{ CH}_4/\text{cm}^2$)まで減少し、高温側ピークの脱離分は約 76 %($1.1 \times 10^{15} \text{ CH}_4/\text{cm}^2$)まで減少した。

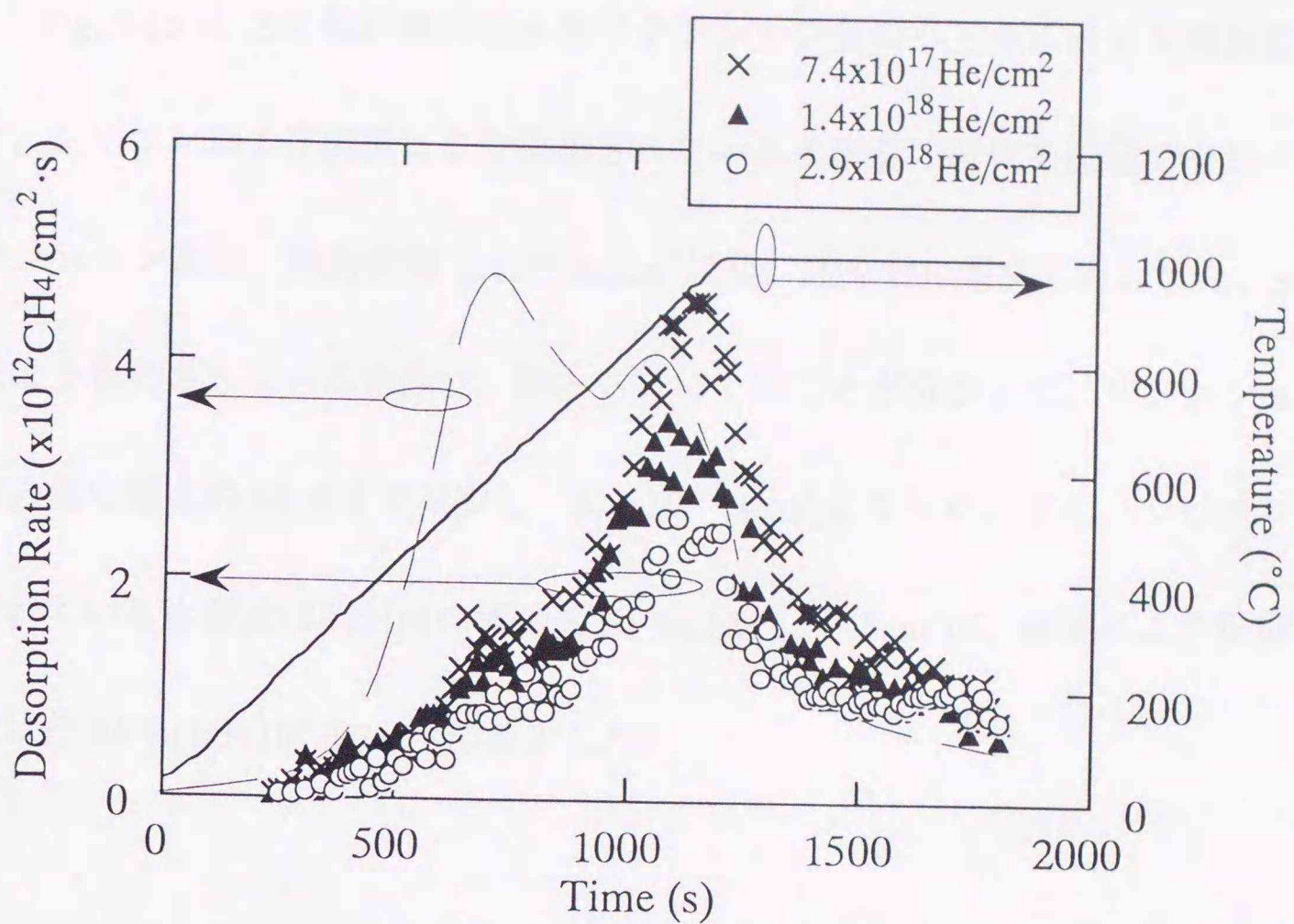


Fig. 3-13 ヘリウムイオン照射後の SiC 転化材のメタン脱離スペクトル
(破線はヘリウムイオン照射前のメタン脱離スペクトル)

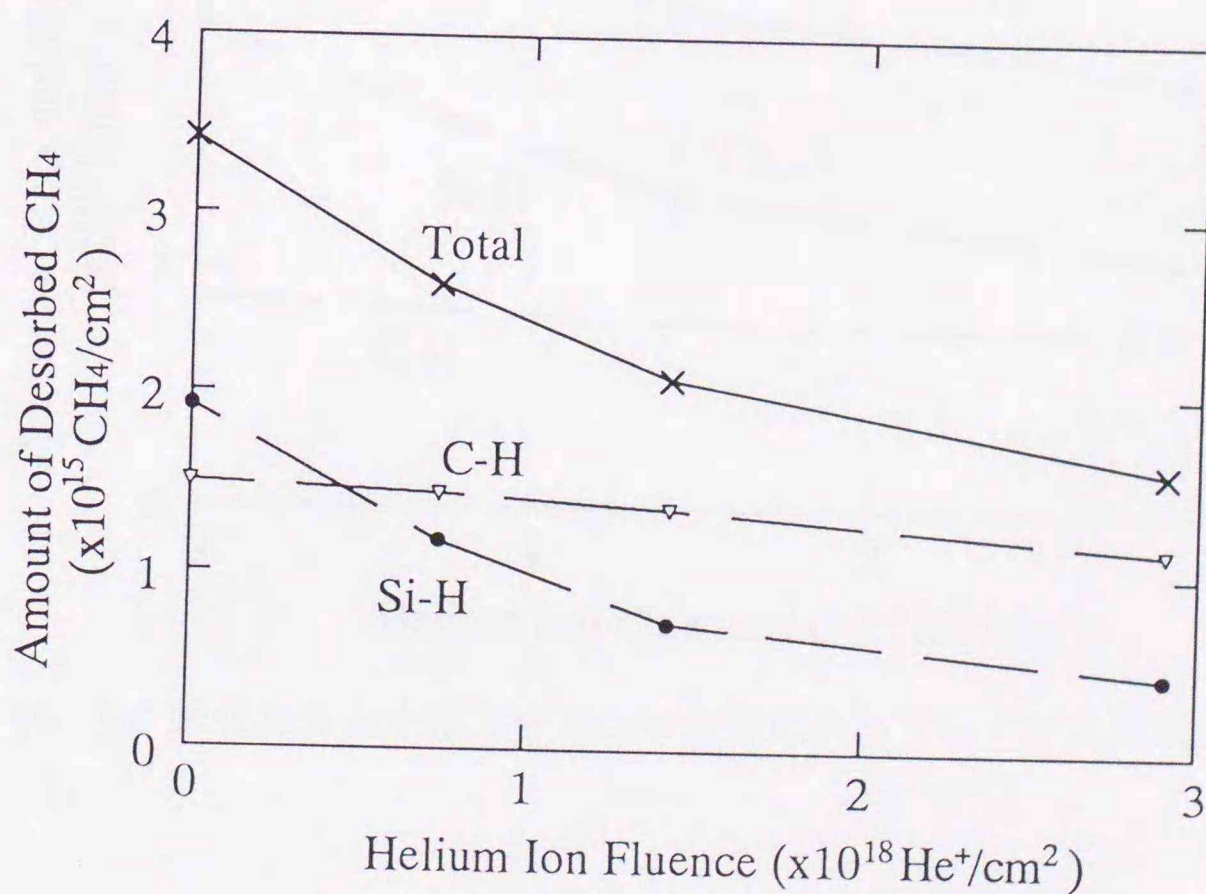


Fig. 3-14 SiC 転化材のメタン脱離量のヘリウムイオン照射量依存性

Fig. 3-15 に、SiC 転化材の全水素リテンション量のヘリウムイオン照射量依存性を示す。シリコンおよび炭素により保持されている水素量の変化を破線でそれぞれ示す。全リテンション量は、照射量約 $1 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ 以後、緩やかに減少した。また、SiC 中、炭素により保持されている水素は、除去されにくいことが分かった。リテンション量は、照射前の値の最大約 63 % まで減少し、 $3.7 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$ となった。また、シリコンにより保持されている水素量は照射前の値の約 51 % ($2.1 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$) に、炭素により保持されている量は約 86 % ($1.5 \times 10^{17} \text{ H/cm}^2$) に減少した。

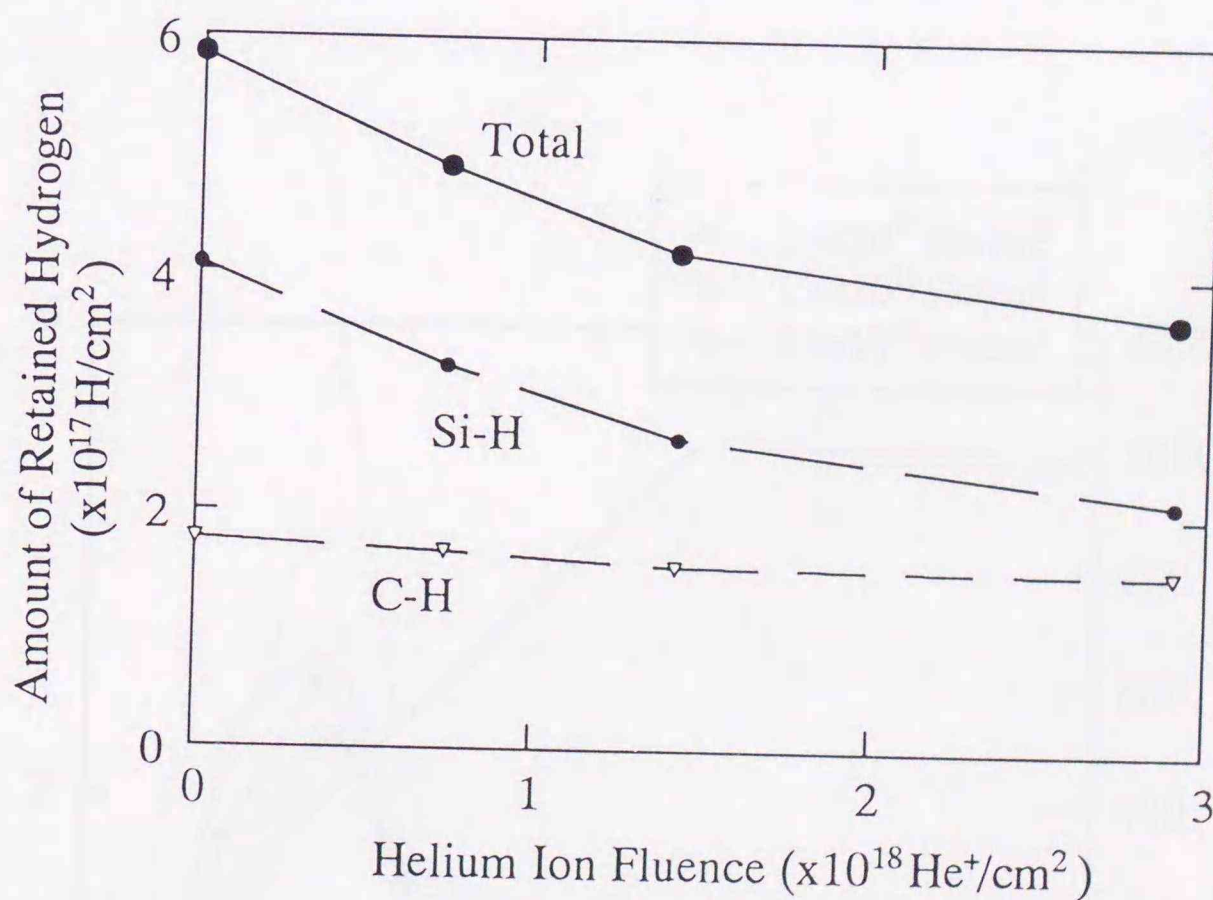


Fig. 3-15 SiC 転化材の全水素リテンション量のヘリウムイオン照射量依存性

Fig. 3-16 に、ヘリウムイオン照射後(照射量 : $5.4 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ 、 $1.4 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ 、 $2.9 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$)の多結晶タングステン A 試料の水素脱離スペクトルを示す。照射量 $5.4 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ まで照射した場合、200 °C の低温側の脱離ピークがヘリウムイオン照射によりほぼ消失した。しかし、照射量を増加するとともに、200 °C の脱離ピークが逆に増加した。一方、400 °C および 1000 °C 付近で脱離する水素量も若干減少した。Fig. 3-17 に、多結晶タングステン A 試料の全水素リテンション量のヘリウムイオン照射量依存性を示す。全水素リテンション量は、照射量 $5 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ まで急激に減少し、その後徐々に増加した。リテンション量は、照射前の値の最大約 34 % となり、 $2.3 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ となった。

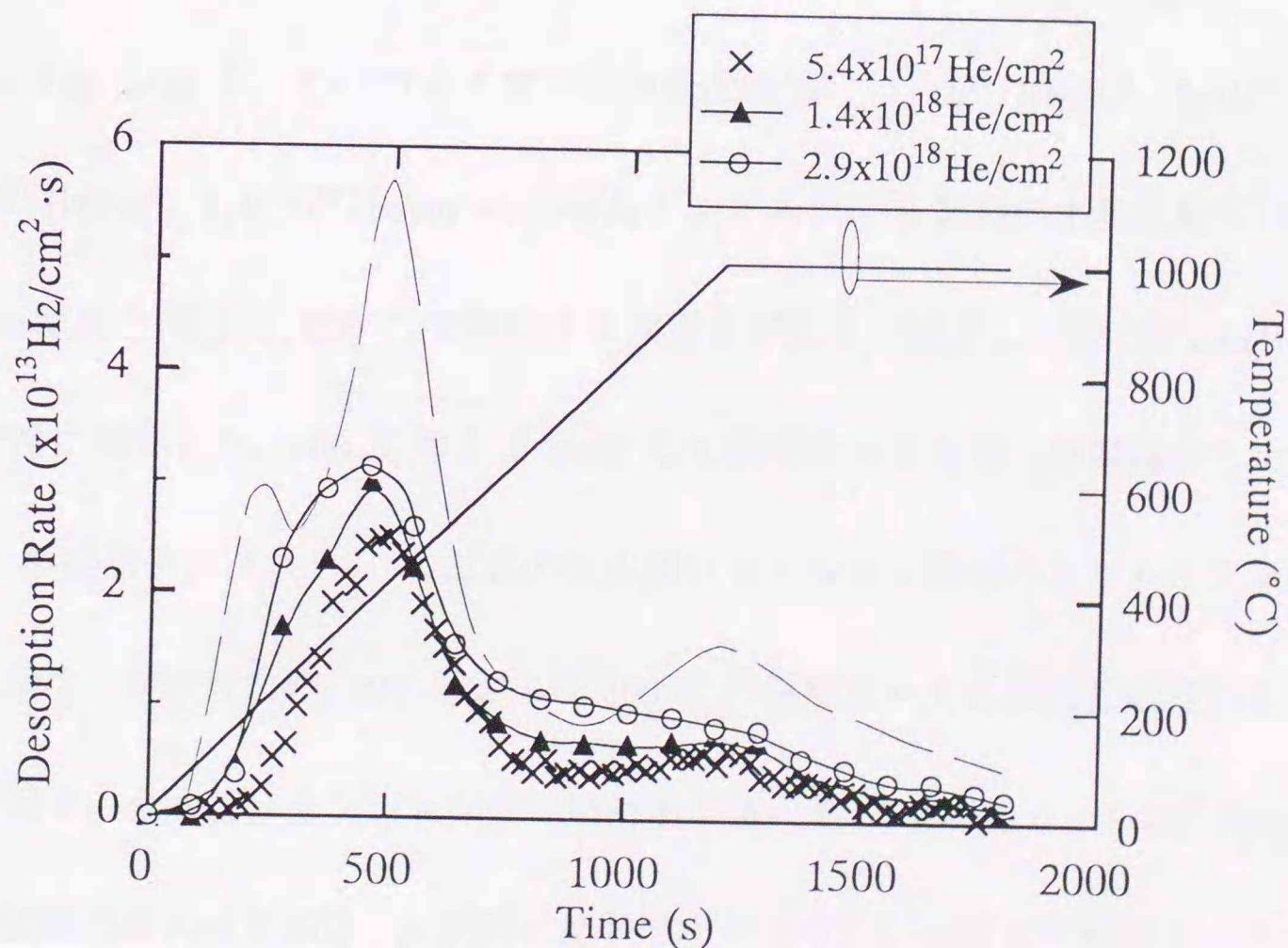


Fig. 3-16 ヘリウムイオン照射後の多結晶タングステン A 試料の水素脱離スペクトル
(破線はヘリウムイオン照射前の水素脱離スペクトル)

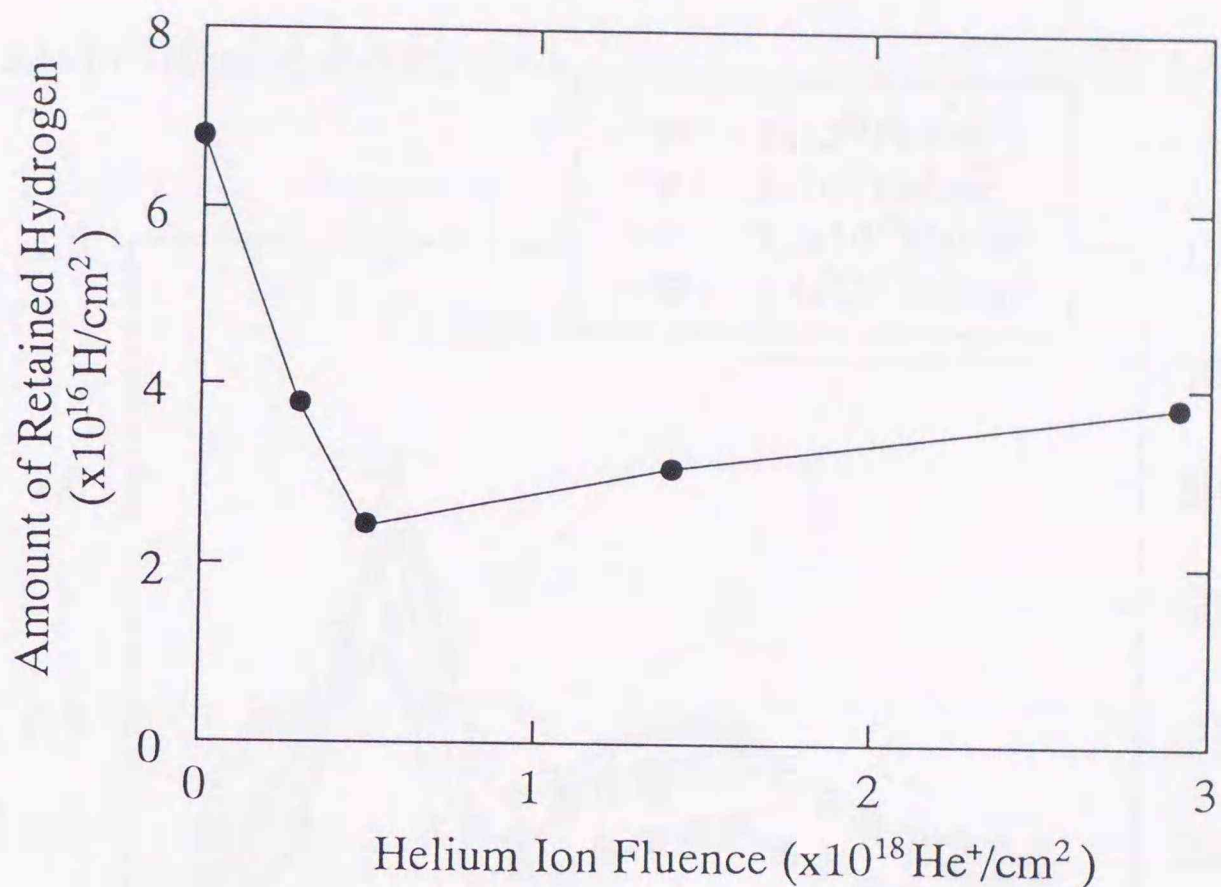


Fig. 3-17 多結晶タングステン A 試料の全水素リテンション量のヘリウムイオン照射量依存性

Fig. 3-18 に、ヘリウムイオン照射後(照射量 : $1 \times 10^{17} \text{ He}/\text{cm}^2$ 、 $5 \times 10^{17} \text{ He}/\text{cm}^2$ 、 $7.8 \times 10^{17} \text{ He}/\text{cm}^2$ 、 $1.4 \times 10^{18} \text{ He}/\text{cm}^2$)の多結晶タングステン B 試料の水素脱離スペクトルを示す。A 試料と同様に、200 °C で脱離する水素量が大きく減少し、照射量 $7.8 \times 10^{17} \text{ He}/\text{cm}^2$ 以降で逆に増加した。400 °C および 1000 °C で脱離する水素量は単調減少した。Fig. 3-19 に、多結晶タングステン B 試料の全水素リテンション量のヘリウムイオン照射量依存性を示す。参考のため、200 °C および 400 °C の脱離ピークの脱離分の変化をそれぞれ破線で示す。全水素リテンション量は照射前の値の約 60 % となり、 $1 \times 10^{17} \text{ H}/\text{cm}^2$ となった。B 試料の最大減少率は、A 試料に比べて小さかった。400 °C の脱離ピークの脱離分は $5 \times 10^{17} \text{ He}/\text{cm}^2$ まで急激に減少し、その後一定(約 $3.8 \times 10^{16} \text{ H}/\text{cm}^2$)となった。一方、200 °C

の脱離分は、一旦減少しその後徐々に増加した。照射量 $1.4 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ では、 200°C の脱離分は $2.1 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ となった。

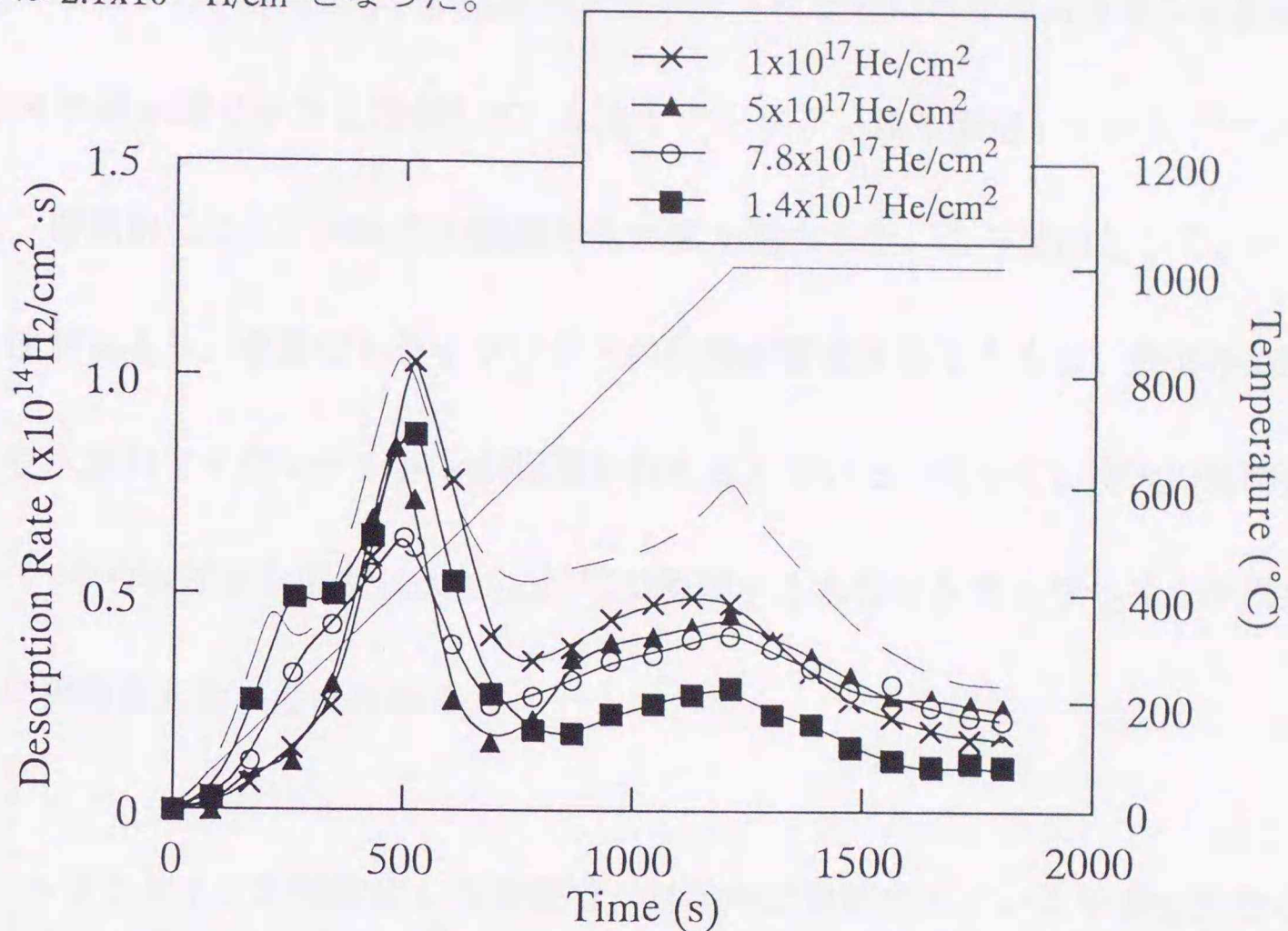


Fig. 3-18 ヘリウムイオン照射後の多結晶タングステン B 試料の水素脱離スペクトル (破線はヘリウムイオン照射前の水素脱離スペクトル)

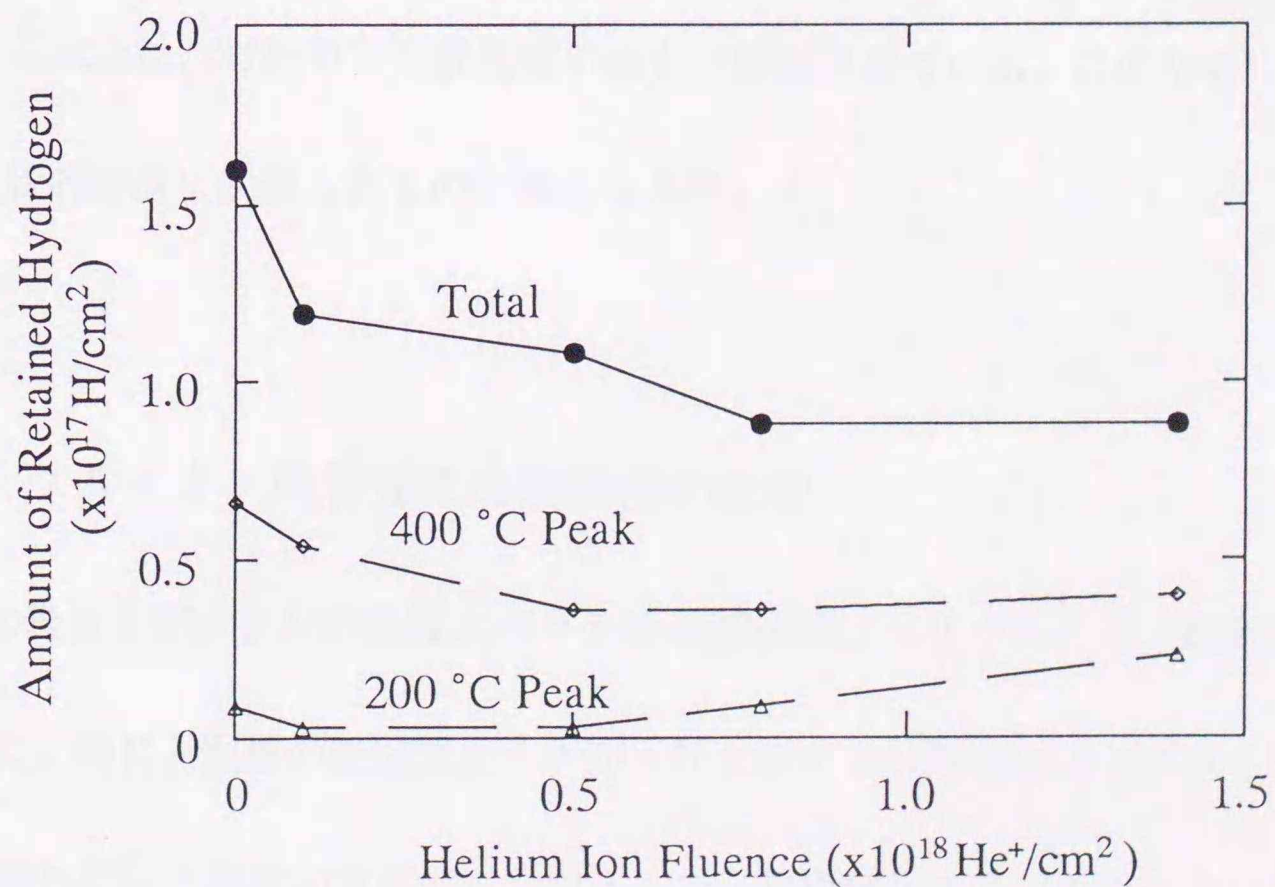


Fig. 3-19 多結晶タングステン B 試料の全水素リテンション量のヘリウムイオン照射量依存性

多結晶タングステンで 200 °C ピークがヘリウムイオン照射により増大する理由について考察する。小山らは、多結晶タングステンに最初にヘリウムイオンを照射(前照射)し、その後水素イオンを照射して、水素リテンション量を測定している^{3-5,6)}。ヘリウムイオン前照射により、200 °C で脱離する水素が増大した。この理由として、ヘリウムイオン照射により、水素のトラップサイトの状態が変化するとともに、表面不純物の除去により水素のマイグレーションが促進されたとしている。従って、増大の理由の 1 つとして、ヘリウムイオン照射により 200 °C で脱離する水素のトラップサイトが増加し、照射中に再吸着したと考えられる。

ヘリウムイオン照射による衝撃で、材料中に保持されている水素がかなり叩き出されることが分かった。特に、低温側で脱離する水素量を効果的に低減できた。低温で脱離する水素は、材料中で比較的弱い結合で捕捉されている。このため、イオン衝撃により比較的容易に脱離したものと考えられる。

3-4 ヘリウムイオン照射効果の材料間の比較

水素およびメタンの脱離スペクトルの形状は、ヘリウムイオン照射により大きく変化した。特に、脱離の低温側ピークがヘリウムイオン照射により大きく減少した。また、脱離のピーク温度が高温側にシフトした。高温側へのピークシフトは、水素再結合の確率が小さくなったためと考えられる。

ヘリウムイオン照射量に対する水素およびメタンの脱離量の変化を測定した結果、ヘリウムイオン照射量に対する水素脱離量の減少率よりも、メタン脱離量の減少率の方が大きかった。

ヘリウムイオンによるたたき出し効果を材料間で比較するため、ヘリウムイオンを照射する前の水素リテンション量を 1 と規格化した。以下、この値を水素リテンション率と呼ぶ。ヘリウム照射量に対する水素リテンション率を Fig. 3-20 に示す。多結晶タングステン A 試料の場合を除いて、リテンション率は照射量 $1 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ まで急激に減少し、その後ほぼ一定となった。一方、多結晶タングステン A 試料の場合、照射量 $5 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ まで急激に減少し、その後徐々に増加した。ヘリウムイオン照射により、多結晶タングステン A 試料の水素リテンション率が最も小さくなり(最小値で約 0.35)、ついで B_4C 転化材および多結晶タングステン B 試料(約 0.5)、等方性黒鉛(約 0.55)、SiC 転化材(約 0.6)の順となった。

次に、各脱離スペクトルをピーク分離し、炭素に捕捉されている水素(C-H 結合)、ボロンに捕捉されている水素(B-H 結合)、およびシリコンに捕捉されている水素(Si-H 結合)が、ヘリウムイオン照射によりどのように減少するか調べた。その結果を Fig. 3-21 に示す。ここでは、ヘリウムイオン照射前の水素量を 1 とした。C-H 結合および Si-H 結合の減少の度合いはほぼ同じであり、照射量 $2.9 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ における水素リテンション率は約 0.55 と半分程度に減少していた。一方、B-H 結合のヘリウムイオン照射量に対する減少率は非常に大きく、最大で約 0.1 となった。

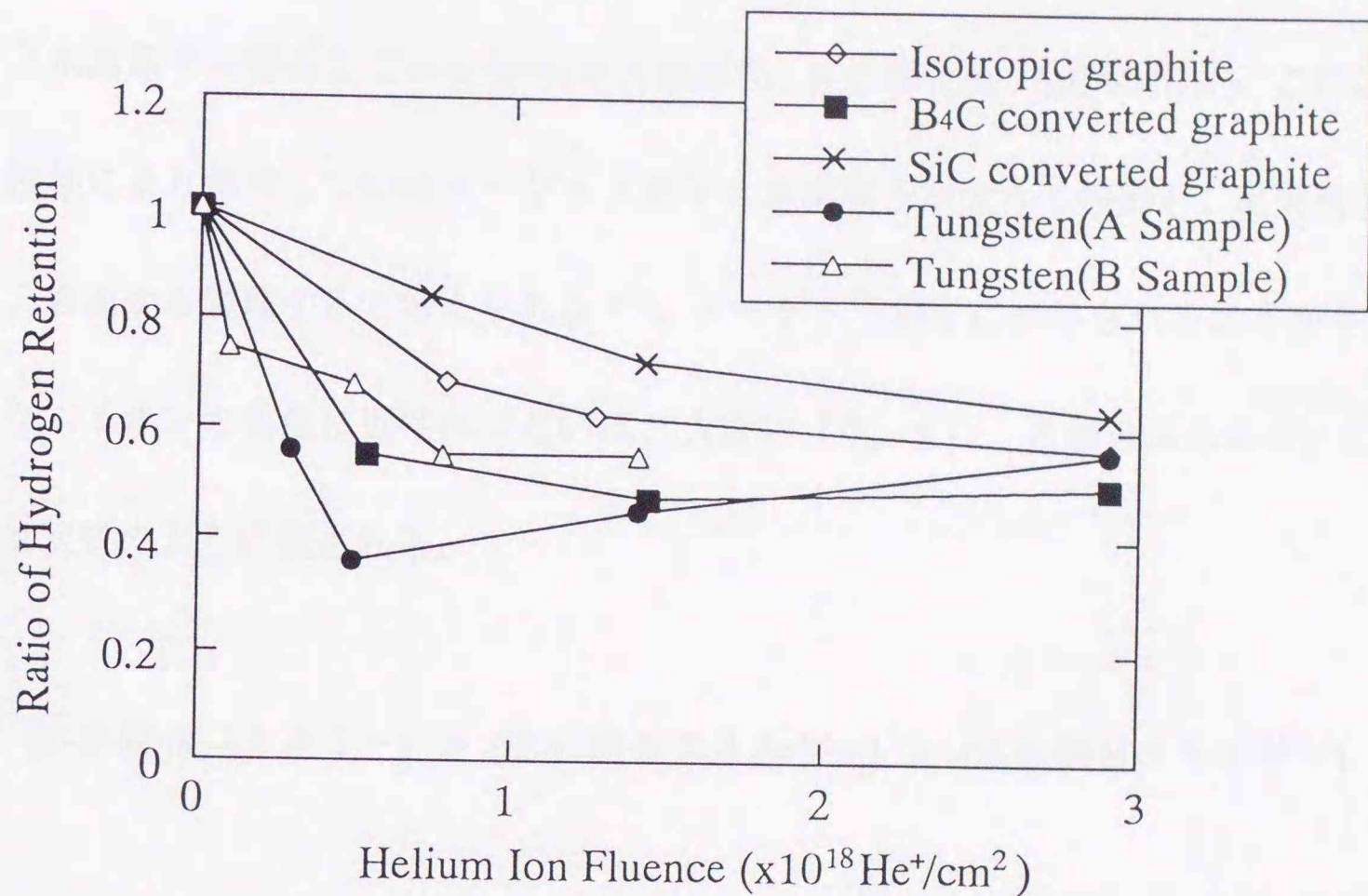


Fig. 3-20 水素リテンション率のヘリウムイオン照射量依存性

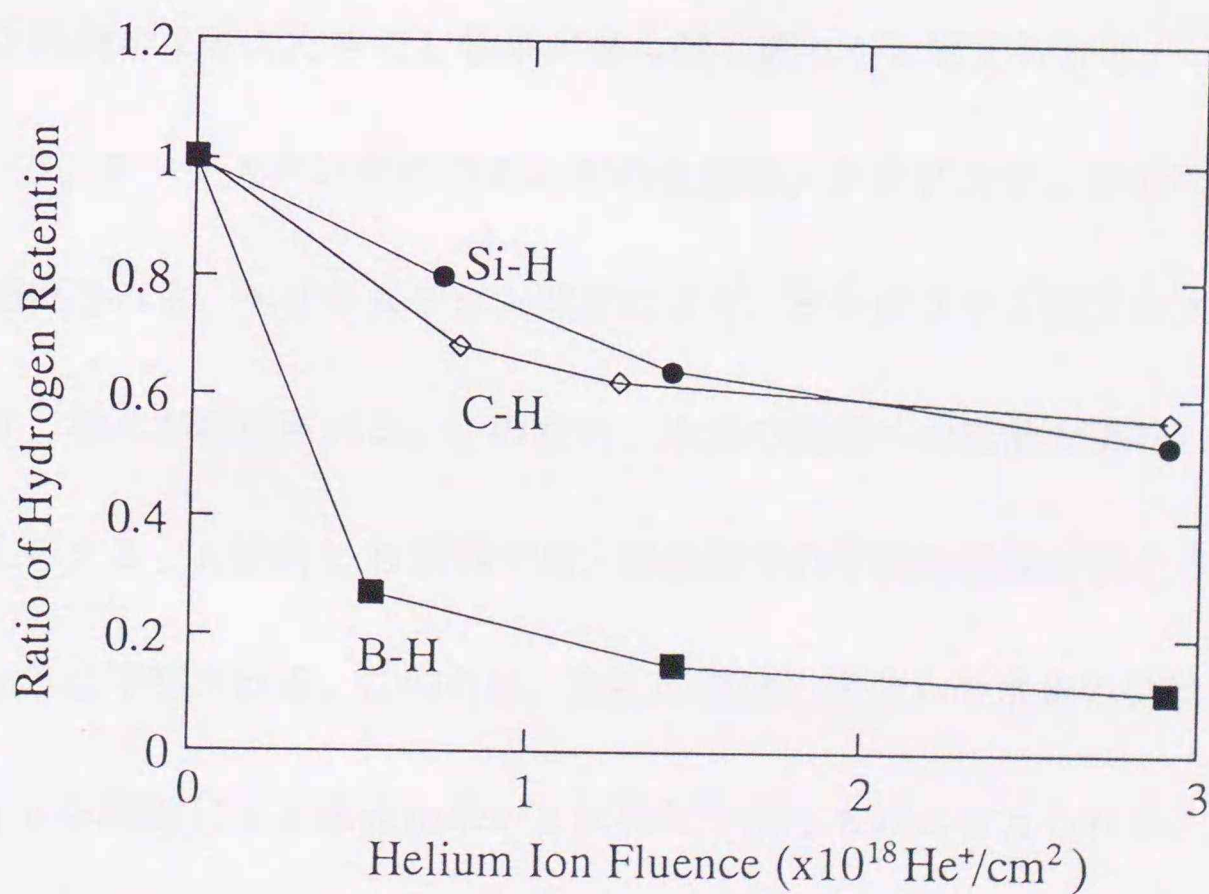


Fig. 3-21 各結合状態の水素リテンション率のヘリウムイオン照射量依存性

以下、減少率の違いについて考察する。ターゲットに入射してくるヘリウムイオンのエネルギーは主にそのターゲットを構成している原子に付与される。ターゲット原子と水素原子が結合している場合(等方性黒鉛、 B_4C 転化材、 SiC 転化材)、このエネルギー付与により結合しているターゲット原子と水素原子が大きく振動し、水素原子が解離し、表面から脱離すると考えられる³⁻⁷⁾。ターゲット原子に付与されるエネルギーは、ヘリウムイオンの質量に近ければ近いほど大きい³⁻⁸⁾。また、各結合エネルギーの大小関係は次式のように表される。

$$(C-H \text{ 結合エネルギー}) > (Si-H \text{ 結合エネルギー}) > (B-H \text{ 結合エネルギー})$$

ヘリウムイオンに最も質量が近く、さらに水素との結合エネルギーが最も小さい構成元素はボロンである。この二つの理由のため、ボロンと結合していた水素のヘリウムイオン照射によるたたきだし効果が最も強く表れたと考えられる。

一方、タングステン中のほとんどの水素は、タングステン中の欠陥、すなわち空孔等に捕捉される。ヘリウムイオン照射により、タングステン原子のスパッタリング等がおこり、空孔が破壊される。このため、水素の表面への拡散が進行し、水素が脱離すると考えらえる。A 試料と B 試料では、最表面での不純物濃度が異なる。また、結晶構造も異なると予想される。このため、空孔の破壊の度合いや水素の拡散速度も異なり、ヘリウムイオン照射による除去効果が 2 試料間で違うものと考えられる。

3-5 水素リテンションに対するコンディショニング方法の比較

現在の核融合装置では、ベーキングやヘリウム放電洗浄により水素リテンションを低減している。本節では、第2章で評価したベーキングによる除去効果と、本章で評価したヘリウムイオン照射による除去効果を比較する。

水素が熱的あるいはヘリウムイオン衝撃により脱離する場合、その脱離確率は捕捉状態に依存すると考えられる。ここで捕捉状態 i にある水素の密度を n_i とすると粒子バランスの式は次の式で与えられる^{3-7,9)}。

$$\frac{dn_i}{dt} = -v_i^0 \exp(-E_i/kT)n_i - \sigma_i^{\text{He}} J_{\text{He}} n_i \quad (3-1)$$

ここで、 v_i^0 は反応定数($\sim 10^{13}$ /s)、 E_i は脱離の活性化エネルギー(eV)、 k はボルツマン定数(8.62×10^{-5} eV/K)、 T は試料温度(K)、 σ_i^{He} はヘリウムイオン衝撃による水素脱離断面積(cm^2)、および J_{He} はヘリウムイオン照射束($\text{He}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)である。なお、ここでは簡略化のため、水素の熱脱離を1次の過程と仮定した。水素密度の初期値を n_i^0 とすると水素濃度 n_i は次の式で与えられる。

$$n_i = n_i^0 e^{-t/\tau_i} \quad (3-2)$$

ここで、 τ_i は減衰時定数(s)であり、次の式で与えられる。

$$\tau_i = (v_i^0 \exp(-E_i/kT) + \sigma_i^{\text{He}} J_{\text{He}})^{-1} \quad (3-3)$$

従って、水素濃度を n_i に減少させるまでのコンディショニング時間 t は次の式で与えられる。

$$t = \tau_i \ln(n_i^0/n_i) = \frac{\ln(n_i^0/n_i)}{v_i^0 \exp(-E_i/kT) + \sigma_i^{\text{He}} J_{\text{He}}} \quad (3-4)$$

この式で、脱離の活性化エネルギー E_i は、脱離のピーク温度と昇温速度から(2-15)式より求めることができる。熱脱離を1次と仮定した場合の、C-H結合、B-H結合、Si-H結合およびタングステン中の水素(200℃、400℃ピーク)の脱離の活性化エネルギーをTable 3-1に示す。タングステンの200℃ピークの活性化エネルギーが最も小さくなり、次いでB-H結合、タングステンの400℃ピーク、Si-H結合、C-H結合の順となった。

Table 3-1 熱脱離を1次と仮定した場合の脱離の活性化エネルギー E_i

	C-H	B-H	Si-H	200 °C Peak in Tungsten	400 °C Peak in Tungsten
E_i (eV)	3.0	1.8	2.6	1.3	2.0

また、ベーキング温度が低い場合、(3-4)式の熱脱離の項は無視でき、ヘリウムイオン衝撃脱離断面積 σ_i^{He} は次の式で与えられる。

$$\sigma_i^{\text{He}} \approx \frac{1}{J_{\text{He}} t} \ln(n_i^0 / n_i) \quad (3-5)$$

それぞれの脱離ピークの残留水素量とヘリウムイオン照射前の量から求めたヘリウムイオン衝撃脱離断面積を Table 3-2 に示す。タングステンの 200 °C ピークに対する値が最も大きくなり、次いで B-H 結合、タングステンの 400 °C ピーク、Si-H 結合、C-H 結合の順となった。

Table 3-2 ヘリウムイオン衝撃による脱離断面積 σ_i^{He}

	C-H	B-H	Si-H	200 °C Peak in Tungsten	400 °C Peak in Tungsten
$\sigma_i^{\text{He}} (\text{cm}^2)$	5.6×10^{-19}	2.3×10^{-18}	3.5×10^{-19}	7.2×10^{-18}	1.6×10^{-18}

コンディショニングのしやすさの目安のため、それぞれの水素量が $1/e$ となる時間 τ_i を算出した。Fig. 3-22 に τ_i とベーキング温度の関係を示す。図中、0 mA/cm² の値は、ベーキングのみ行った場合の時定数であり、その他はベーキング下で、異なるヘリウムのイオン電流密度で照射した時の値である。低いベーキング温度では、熱脱離はほとんど起こらず、水素は主にヘリウムイオン衝撃により脱離する。一方、高いベーキング温度では熱脱離する水素が多数を占め、ヘリウムイオン衝撃の効果は熱脱離に比べて相対的に小さいことが分かる。

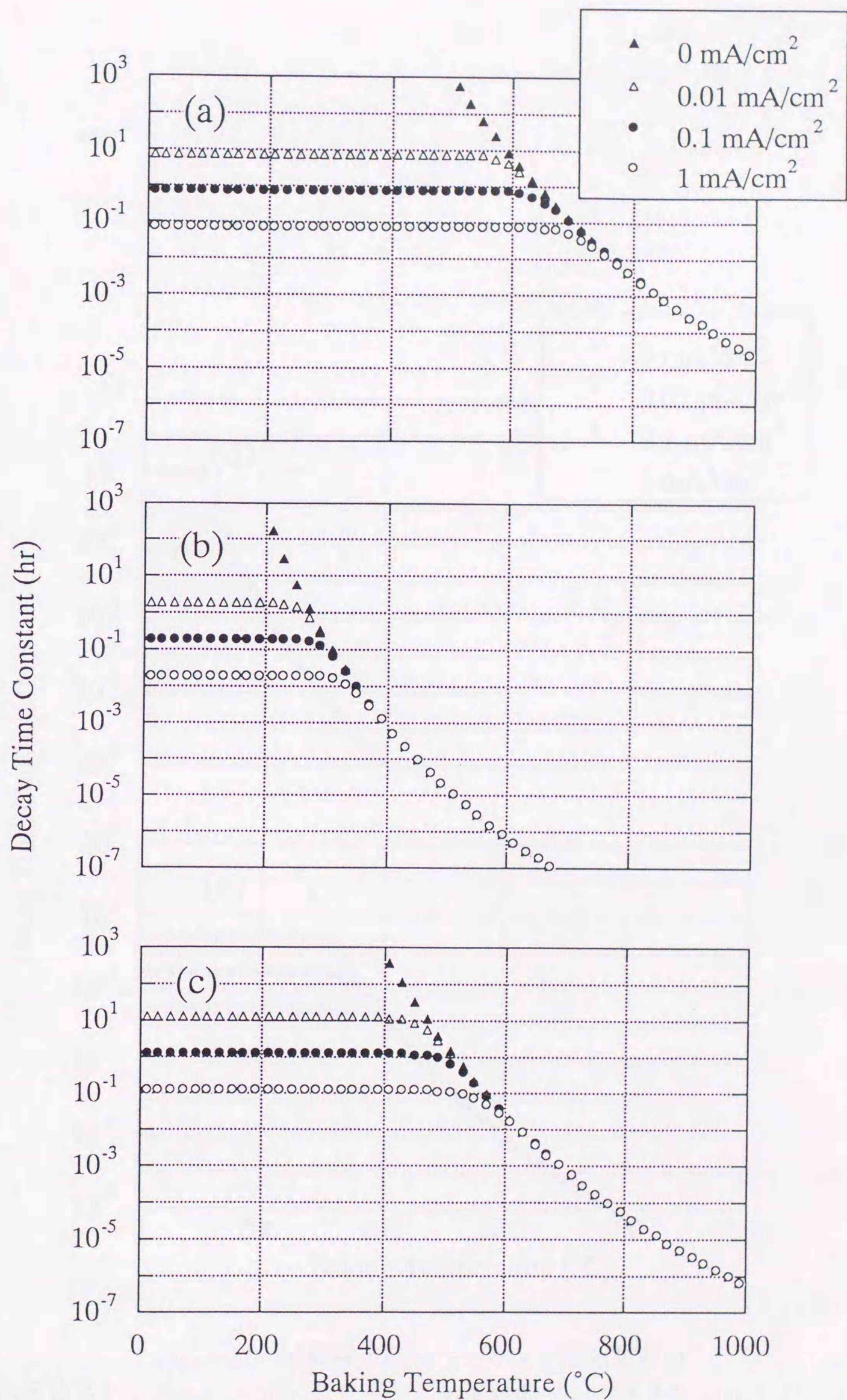


Fig. 3-22 減衰時定数のベーキング温度依存性
(a)C-H 結合、(b)B-H 結合、(c)Si-H 結合

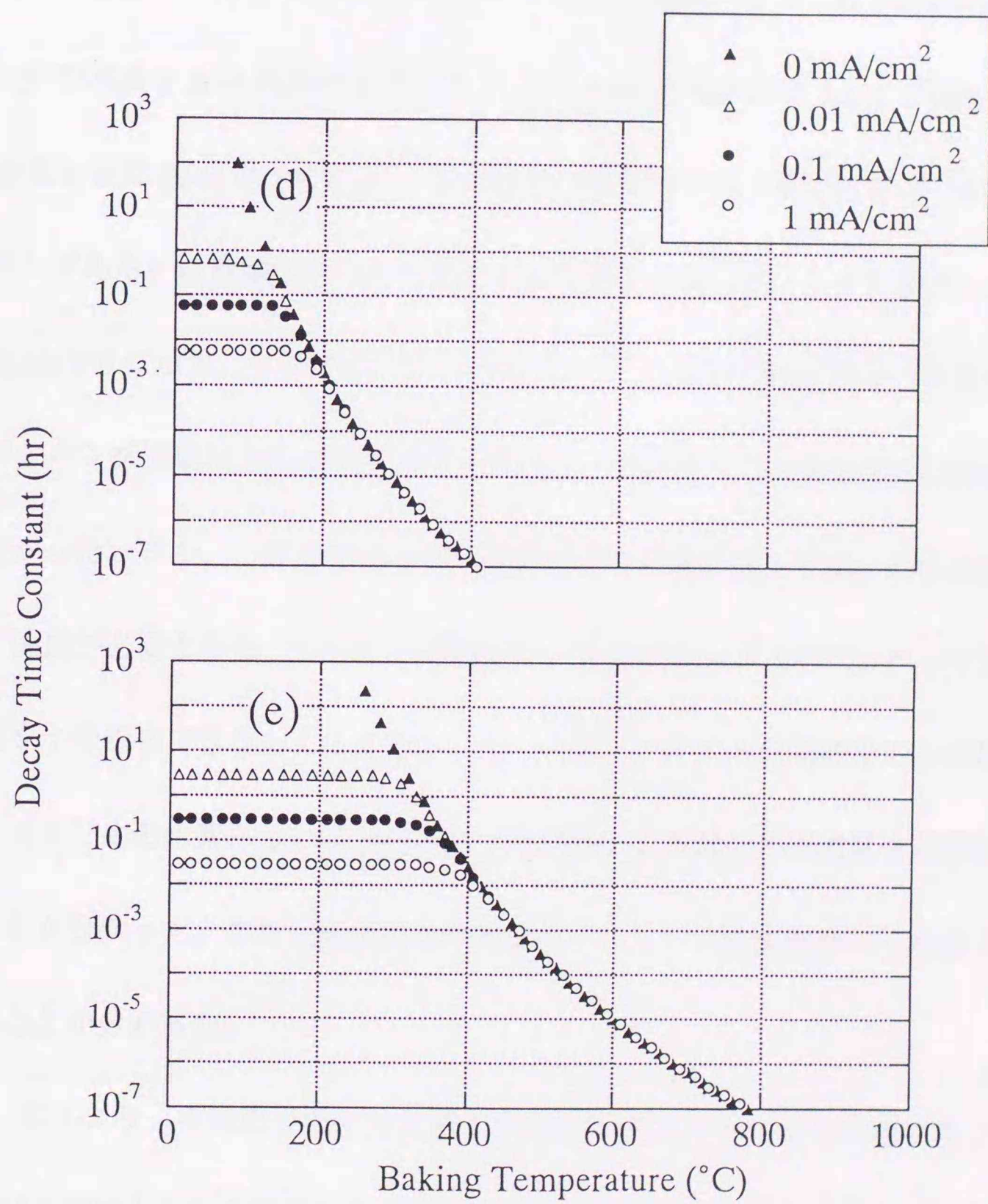


Fig. 3-22 減衰時定数のベーキング温度依存性
 (d)多結晶タングステン 200 °C ピーク、(e)多結晶タングステン 400 °C ピーク

ヘリウム放電洗浄しない場合、タングステン中の水素や B_4C で B-H 結合している水素は、300 °C のベーキングのみでもかなり短い時間で除去されるのに対し、SiC で Si-H 結合している水素および C-H 結合している水素の場合は、300 °C ではほとんど減少しない。また、ベーキングしない場合、0.1 mA/cm² のヘリウム放電洗浄の時、タングステン中の水素や B-H 結合の水素は数 10 分以内の放電時間で 1/e まで減少するが、C-H 結合あるいは Si-H 結合では約 1 時間程度の放電時間が必要となることが分かった。ベーキングあるいは放電洗浄のみの場合、1 時間で水素リテンション量が 1/e となる条件を Table 3-3 に示す。タングステンの 200 °C ピークおよび B-H 結合の水素に対して必要なベーキング温度は 200~300 °C 以下であり、この温度下で水素を十分に除去できることが分かった。また、C-H 結合および Si-H 結合の水素に対しては、500~600 °C のベーキング温度が必要となる。ベーキング温度の上限は約 300 °C なので、ベーキングのみでは水素を十分除去できないことが分かった。一方、ヘリウム放電洗浄のみの場合でも、タングステン中の水素あるいは B-H 結合の水素が、より低い電流密度で効果的に除去されることが分かった。また、Si-H 結合の水素は、ヘリウム放電洗浄により最も除去されにくいことが分かった。

以上より、本実験で用いた材料中の水素リテンション量を低減するため、ベーキングのみでは不十分な場合もあり、効果的な除去のためにはヘリウム放電洗浄を併用する必要がある。B-H 結合の水素あるいはタングステン中の水素は、ベーキングあるいはヘリウム放電洗浄により効果的に除去されることが分かった。

Table 3-3 水素リテンション量が1時間で $1/e$ となる条件

	Only Baking	Only He Discharge Cleaning
C-H	910 K	0.08 mA/cm ²
B-H	550 K	0.02 mA/cm ²
Si-H	790 K	0.13 mA/cm ²
200 °C Peak in Tungsten	400 K	0.006 mA/cm ²
400 °C Peak in Tungsten	610 K	0.03 mA/cm ²

3-6 まとめ

本章では、すでに水素が保持されている等方性黒鉛、 B_4C 転化材、 SiC 転化材および多結晶タングステンにヘリウムイオンを照射し、保持された水素の叩き出し効果について評価した。以下、その結果を要約する。

ヘリウムイオン照射後の水素およびメタンの脱離スペクトルでは、低温側の脱離ピークが大きく減少した。また、照射量の増加とともに、脱離のピーク温度が高温側にシフトした。ヘリウムイオン照射量に対するメタン脱離量の減少率は、水素の減少率に比べ大きかった。

残留水素リテンション量は、多結晶タングステン A 試料の場合を除き、照射量 1×10^{18} He/cm² まで急激に減少し、その後ほぼ一定となった。一方、多結晶タングステン

A 試料の場合、照射量 5×10^{17} He/cm² まで急激に減少し、その後徐々に増加した。ヘリウムイオン照射により、多結晶タングステン A 試料の水素リテンション量が最も小さくなり、照射前の値の約 0.35 まで減少した。次いで、B₄C 転化材および多結晶タングステン B 試料で照射前の値の約 0.5、等方性黒鉛で約 0.55、SiC 転化材で約 0.6 となった。対向壁中に保持されている水素を除去するため、ヘリウムイオン照射を行った場合、本実験で用いた材料の中で効率的に除去されるのは、多結晶タングステンおよび B₄C 転化材であることが分かった。

実験で得られたパラメータを用いて、ヘリウムイオン照射(ヘリウム放電洗浄)とベーキングによる水素リテンション量の低減効果を解析した。ヘリウムイオン照射による除去効果をベーキングと比較した場合、ヘリウムイオン照射は、低い温度下において効果的に水素を除去することが分かった。等方性黒鉛や SiC では、ベーキングのみでは十分に水素を除去できないため、ヘリウム放電洗浄を併用する必要があることが分かった。

第 2 章および本章で評価した水素リテンション特性を基に、これら材料を実機で用いる場合について考察する。核融合炉では、水素粒子の照射束が大きいため水素リテンション量がすぐに飽和してしまうと考えられる。従って、主放電前後に実施されるベーキングやヘリウム放電洗浄により水素を効果的に除去できる材料が望ましい。本研究で評価した材料中、これらコンディショニングによる水素低減効果に優れている材料は、タングステンや B₄C であることが分かった。従って、水素リテンションの観点からいえば、上記の 2 つの材料が優れていると思われる。

第 3 章の参考文献

- 3-1) H.H. Anderson, J. F. Zieger et al, "Stopping Powers and Ranges in All Elements", Pergamon Press (1977).

- 3-2) A.P. Zakharov, A.E. Gorodetsky, V.Kh. Alimov, S.L. Kanashenko and A.V. Martin, J. Nucl. Mater, 241-243(1997) 52.
- 3-3) 「改訂 炭素材料入門」, 炭素材料学会 (1984).
- 3-4) CRC ハンドブック
- 3-5) 小山和則, 北海道大学修士論文 (1997).
- 3-6) 広畑優子, 山内有二, 小山和則, 日野友明, 真空, 40(1997) 655.
- 3-7) T. Hino, Y. Yamauchi and T. Yamashina, J. Nucl. Mater., 210(1994) 226.
- 3-8) J. Roth, J. Nucl. Mater., 176&177(1990) 132.
- 3-9) 山内有二, 小山和則, 金谷康, 広畑優子, 日野友明, 山科俊郎, 北海道大学工学部研究報告, 175(1995) 45.

第4章 各種プラズマ対向材料のヘリウムリテンション特性

4-1 はじめに

プラズマ対向壁には、燃料水素粒子の他に、核融合反応の灰であるヘリウム粒子も入射してくる。このヘリウム粒子も対向壁中に保持、すなわちリテンションされる。保持されたヘリウムが、主放電中に熱衝撃またはイオン衝撃により放出されると、炉心プラズマ中のヘリウム灰濃度が上昇する^{4-1,2)}。このため、主放電中に対向壁からのヘリウム放出率が増加すると、自己点火条件の維持が困難となる。従って、できるだけ主放電中のプラズマ対向壁からのヘリウム脱離を抑える必要があり、そのため対向壁のヘリウムリテンション特性およびヘリウムの脱離特性について解明しておく必要がある。しかし、プラズマ対向材料のヘリウムリテンション特性について十分な評価はなされていない。

本章では、各種プラズマ対向材料にヘリウムイオンを照射して、そのヘリウムリテンション特性およびヘリウム熱脱離特性を、昇温脱離分析(TDS)法を用いて評価するとともに、ヘリウムリテンションの低減法について検討した。

4-2 実験方法

4-2-1 プラズマ対向材料

プラズマ対向材料として、第2章および第3章で使用した等方性黒鉛 PD-330S、その表面に B_4C 層を被覆した B_4C 転化材、および炭素繊維複合材 CX-3002U に SiC を転化した SiC 転化材を用いた。なお、これらの作製方法および物性値については、第2章で記述されている。

4-2-2 ヘリウムイオン照射条件

ECR イオン照射装置を用いて、プラズマ対向材料にヘリウムイオンを照射し、ヘリウムリテンション量とヘリウム脱離特性を評価した。ヘリウムイオンの生成のため、純度 99.99 % のヘリウムガスを使用した。ヘリウムガスをプラズマ源に導入してヘリウムプラズマをつくり、ヘリウムイオンを引き出してセクターマグネットで単一エネルギーのヘリウムイオンを選別してプラズマ対向材料に照射した。以下、ヘリウム照射条件を記す。

- (i) 照射時の圧力(イオン源側) : 約 2.4×10^{-3} Pa
- (ii) 照射時の圧力(メインチャンバー側) : 約 4×10^{-4} Pa
- (iii) ヘリウムイオン種およびそのエネルギー : He^+ 、5 keV
- (iv) ヘリウムイオン束 : 約 1×10^{14} He/cm²·s
- (v) ヘリウム照射量 : $(0.1 \sim 5) \times 10^{18}$ He/cm²
- (vi) 照射時の試料温度 : 室温

(vii) 試料バイアス電圧 : 20 V

(viii) マイクロ波入射パワー : 約 400 W

4-2-3 実験手順

以下に記した実験手順で、プラズマ対向材料のヘリウムリテンション特性を評価した。

- (i) 試料を第 2 章で記した大きさに切り出し、アルコールによる洗浄を施した後、試料室に導入し、真空排気した。
- (ii) 6 時間の装置のベーキング、および試料に対して 1100 °C(等方性黒鉛のみ 1000 °C)で 1 時間の脱ガス処理を施した。
- (iii) 試料に 5 keV の He^+ イオンを照射し、ヘリウムを保持させた。なお、照射量を $(0.1\sim 5)\times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ と変化させた。
- (iv) 照射後、試料を直線的に室温から 1100 °C(等方性黒鉛のみ 1000 °C)まで通電加熱し、ヘリウムの脱離率を測定し、ヘリウムリテンション量およびヘリウム脱離特性を評価した。昇温速度を 50 °C/min.、保持時間を 10 min.とした。

ヘリウム雰囲気下で 4 時間曝した試料のヘリウム脱離率はノイズレベルであったため、脱離スペクトルのバックグラウンドを QMS の最低検出感度の $1\times 10^{11} \text{ He/cm}^2\cdot\text{s}$ とした。

4-3 材料中に保持されたヘリウムの昇温脱離特性

この節では、ヘリウムイオン照射後の各種プラズマ対向材料のヘリウム脱離スペクトルについて述べる。

Fig. 4-1 に、ヘリウムイオンを 3×10^{18} He/cm² まで照射した後に得られた等方性黒鉛のヘリウム脱離スペクトルを示す。単一のピークを持ったスペクトルが得られた。スペクトルの形状は、左右対称でなく、若干低温側にショルダーを持っており、1 次の脱離であると予測される。黒鉛中でヘリウムは空孔や転移ループに捕捉されており⁴⁻³⁾、この場合脱離過程は 1 次の脱離になると考えられる。ヘリウム脱離のピーク温度は約 290 °C であった。1 次の脱離と仮定して(2-15)式より脱離の活性化エネルギーを求めると、1.6 eV となった。H. Atsumi らおよび W. Möller らは、種々のエネルギーのヘリウムイオンを黒鉛に照射して、その昇温脱離スペクトルを測定している^{4-3,4)}。これらの脱離ピークから活性化エネルギーを算出すると 1.3~1.8 eV となり、本実験で得られた値とほぼ一致した。ヘリウムイオンを 3×10^{18} He/cm² まで照射した場合、ヘリウム脱離量、すなわちヘリウムリテンション量は 3.4×10^{17} He/cm² となった。

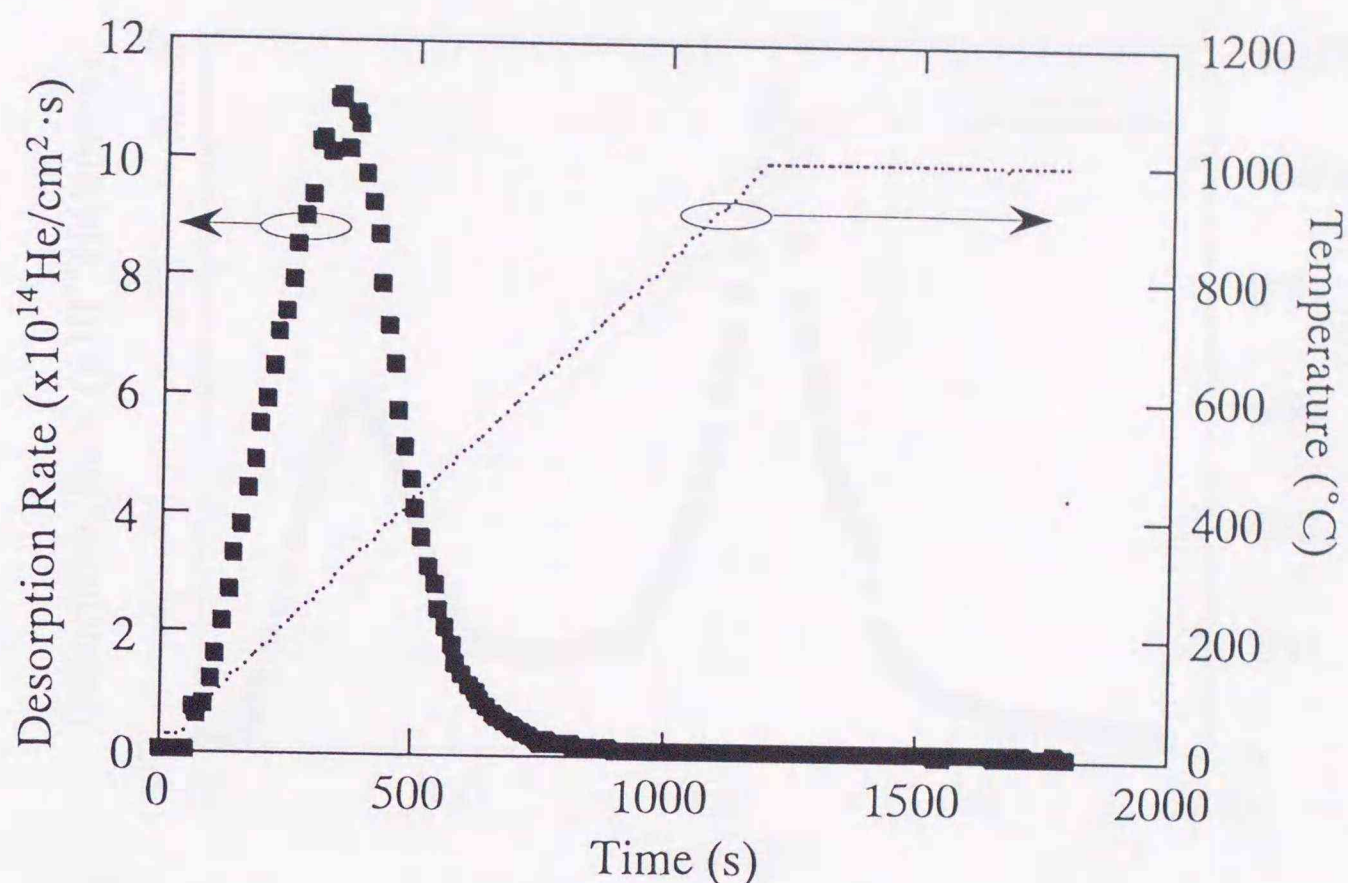


Fig. 4-1 ヘリウムイオン照射後の等方性黒鉛のヘリウム脱離スペクトル
(照射量 : 3×10^{18} He/cm²)

Fig. 4-2 に、ヘリウムイオン照射後(照射量: 3×10^{18} He/cm²)の B₄C 転化材のヘリウム脱離スペクトルを示す。黒鉛とは異なり、低温側ピーク(290 °C)に加え高温側(930 °C)にもピークが存在していた。しかし、高温側のピークが何に起因しているか、今のところ不明である。この高温側のピークは、異なる状態の欠陥からの脱離によると考えられる。また、黒鉛中に保持されたヘリウムは比較的容易に材料中を拡散するが、B₄C を転化することにより拡散が遅くなり、高温側に脱離ピークが表れる可能性もある。

脱離の活性化エネルギーは、低温側ピークで 1.6 eV、高温側ピークで 3.5 eV となった。全ヘリウムリテンション量は 2.7×10^{17} He/cm² となり、等方性黒鉛の値の約 5 分の 4 となった。低温側で脱離するヘリウム量は、全リテンション量の約 35 % (9.7×10^{16}

He/cm²)となり、高温側で脱離する量は約 65 %(1.7×10^{17} He/cm²)となった。

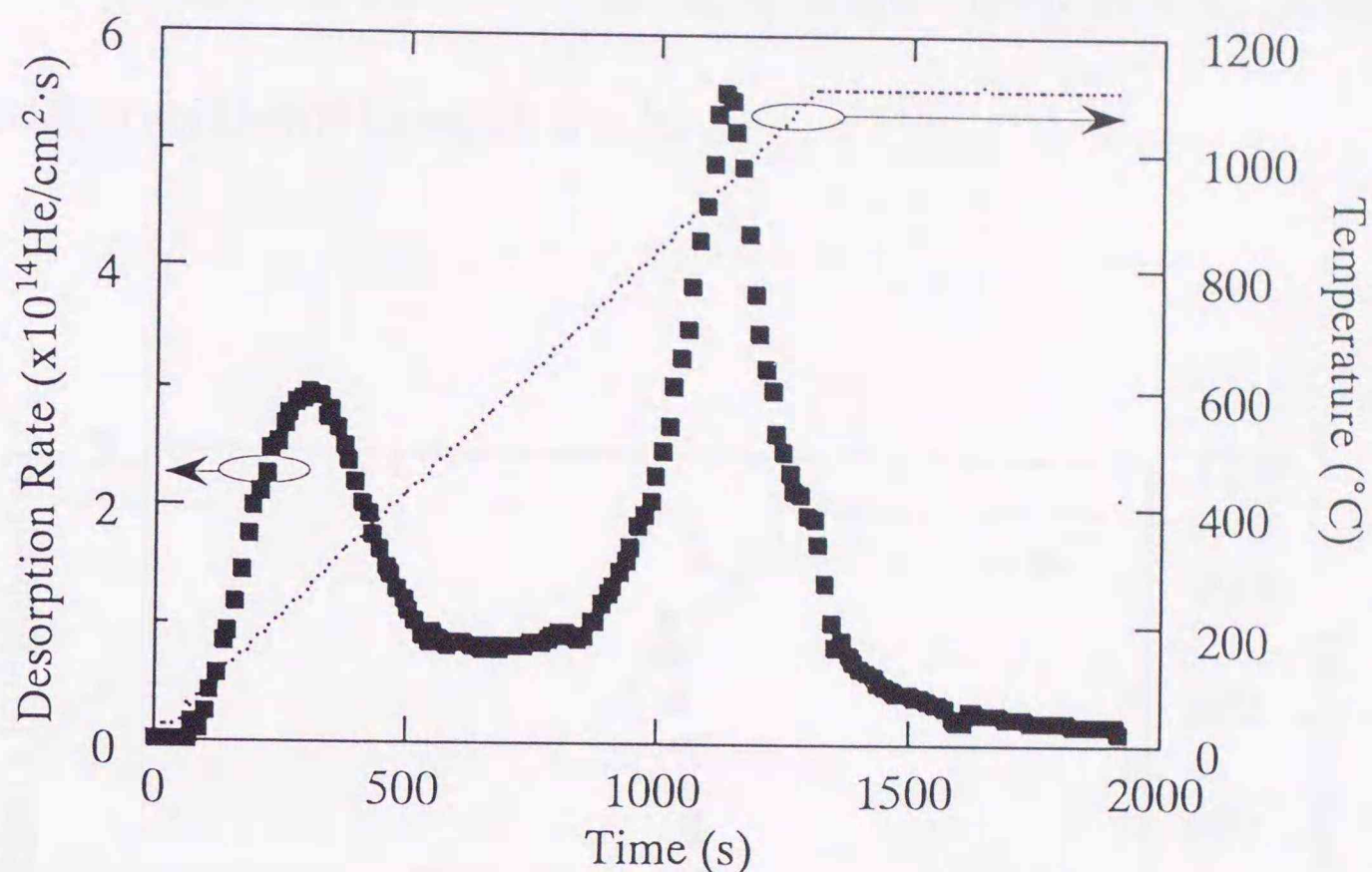


Fig. 4-2 ヘリウムイオン照射後の B₄C 転化材のヘリウム脱離スペクトル
(照射量 : 3×10^{18} He/cm²)

Fig. 4-3 に、ヘリウムイオン照射後(照射量: 3×10^{18} He/cm²)の SiC 転化材のヘリウム脱離スペクトルを示す。B₄C 転化材と同様に、脱離スペクトルに 2 つのピークが存在した。低温側ピーク(300 °C)はかなりブロードな低いピークであった。このピーク温度は黒鉛のピーク温度とほぼ同じであった。一方、高温側ピーク(870 °C)はシャープなピークとなった。このように SiC 転化材のヘリウムの脱離挙動が他の 2 つの材料と異なるのは、SiC 中のヘリウムの拡散過程や捕捉状態が他の 2 つの材料と違うためと考えられる。脱離の活性化エネルギーは、低温側ピークで 1.6 eV、高温側ピークで 3.3 eV となった。低温側ピークの温度は、等方性黒鉛の温度と同じなので、低温側ピークは材料中の炭素原子に影響を受けた(捕捉された)ヘリウムの脱離によるものと予測される。全ヘリ

ウムリテンション量は $4.2 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ となり、等方性黒鉛の 1.2 倍となった。低温側で脱離するヘリウム量は、全リテンション量の約 20 % ($9 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$) となり、高温側で脱離する量は約 80 % ($3.3 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$) となった。

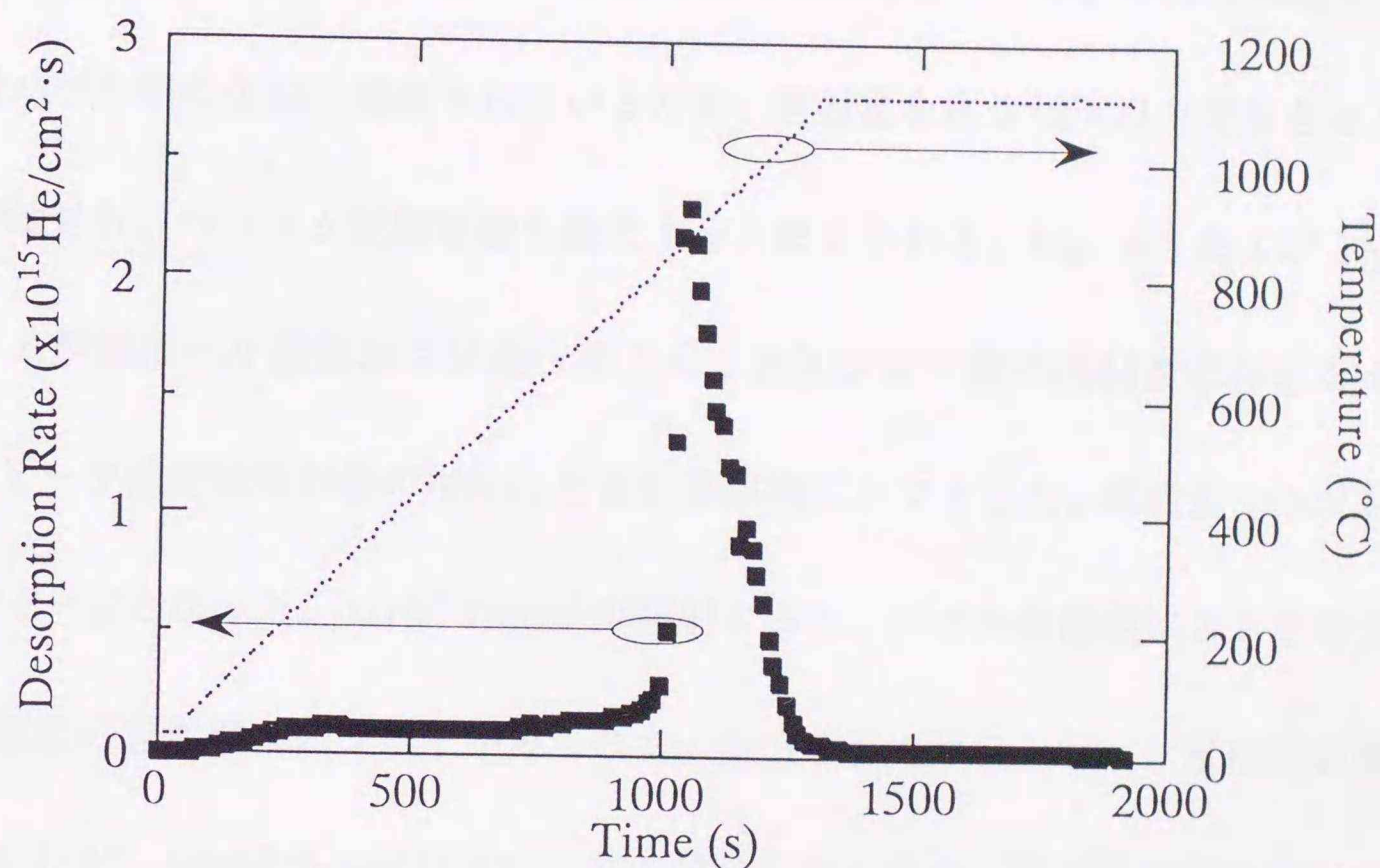


Fig. 4-3 ヘリウムイオン照射後の SiC 転化材のヘリウム脱離スペクトル
(照射量 : $3 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$)

4-4 ヘリウムリテンション量のヘリウムイオン照射量依存性

この節では、ヘリウムイオンの照射量を変化させて、ヘリウム脱離挙動やヘリウムリテンション量の変化を評価した結果について述べる。

Fig. 4-4 に照射量を変化させてヘリウムイオンを照射した場合の等方性黒鉛のヘリウム脱離スペクトルを示す。照射量の増加とともに、脱離量が増大し、脱離のピー

ク温度は高温側にシフトした。しかし、照射量が大きくなると(5×10^{18} He/cm²の照射)、脱離率が大きく変動するとともに、ピーク温度も低温側にシフトした。Bauer らは、316 ステンレス鋼に 300 keV のヘリウムイオンを照射し、その再放出率を測定している⁴⁻⁵⁾。このヘリウム再放出率は、照射量に対して周期的に増加した。この理由を、ヘリウムを捕捉しているバブルがイオン衝撃により壊されたためとしている。等方性黒鉛でも、ヘリウムはバブル等の欠陥に捕捉されているため、照射量のある程度以上増加させると欠陥構造が壊され、ヘリウム脱離挙動も変化すると考えられる。Fig. 4-5 および Fig. 4-6 にヘリウム脱離ピーク温度および全ヘリウムリテンション量の照射量依存性をそれぞれ示す。ピーク温度は照射量の増加とともに高温側にシフトした。照射量 1×10^{18} He/cm² 以上ではほぼ一定となった。 5×10^{18} He/cm² で照射すると、バブルの崩壊によると考えられるピーク温度の低温側へのシフトがみられた。全ヘリウムリテンション量は照射量とともに増加したが、 5×10^{18} He/cm² 以上では若干減少した。また、最大保持量は照射量に対して約 10 % となった。ヘリウムを捕捉するトラップサイトが、ヘリウムイオン照射によって生成されにくい条件下では、ヘリウムは保持されずにすぐに再放出されてしまうことが報告されている⁴⁻³⁾。本実験の条件下では、トラップサイトが効果的に生成されず、このため保持される確率が小さくなってしまったと考えられる。飽和リテンション量の値を用いて、飛程の文献値⁴⁻⁶⁾から He/Target atom 比を算出した。飛程中に均一に分布していると仮定した場合、He/Target atom 比は約 0.7 となり、水素の場合と同様に大きな値となった。

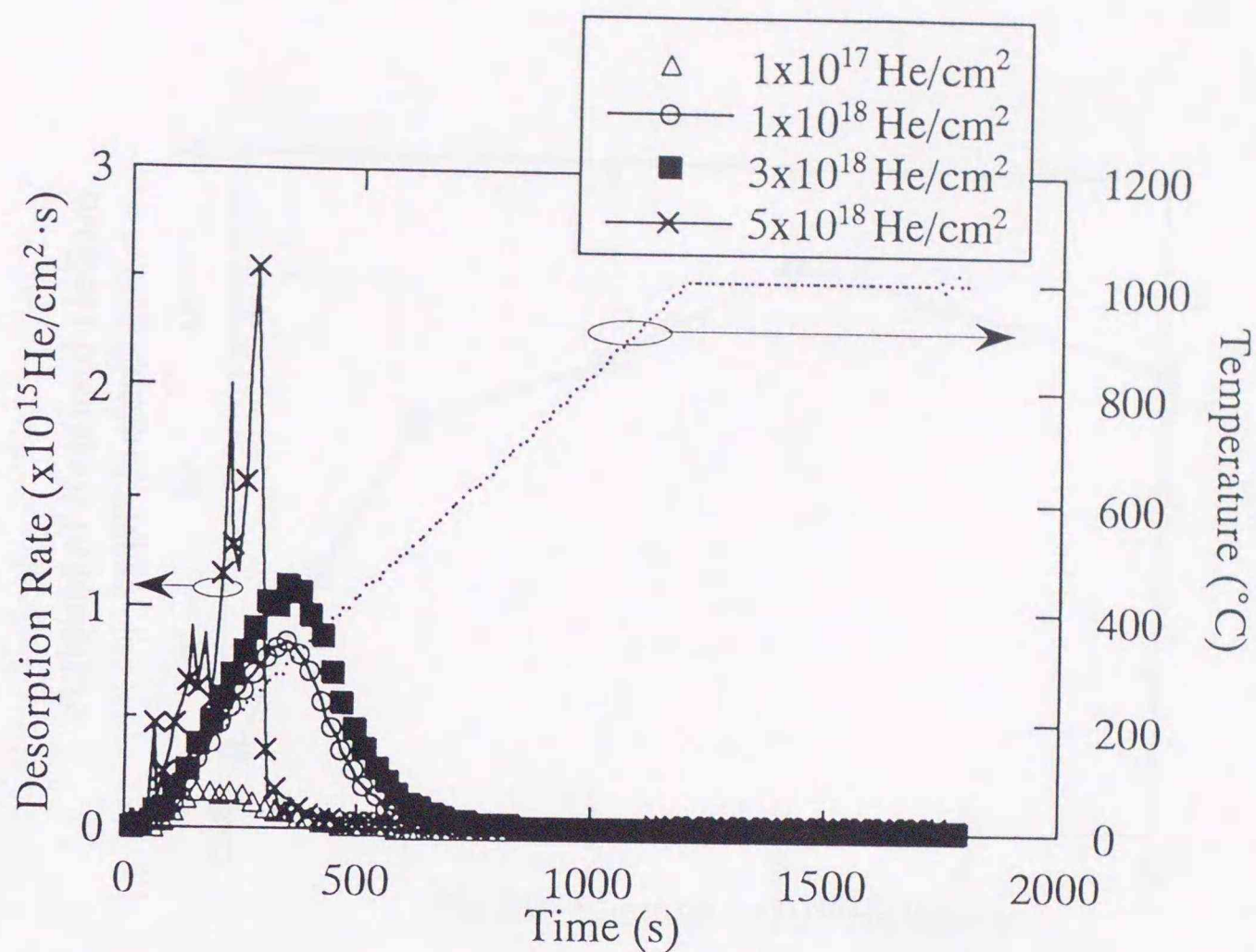


Fig. 4-4 照射量を変化させた場合の等方性黒鉛のヘリウム脱離スペクトル

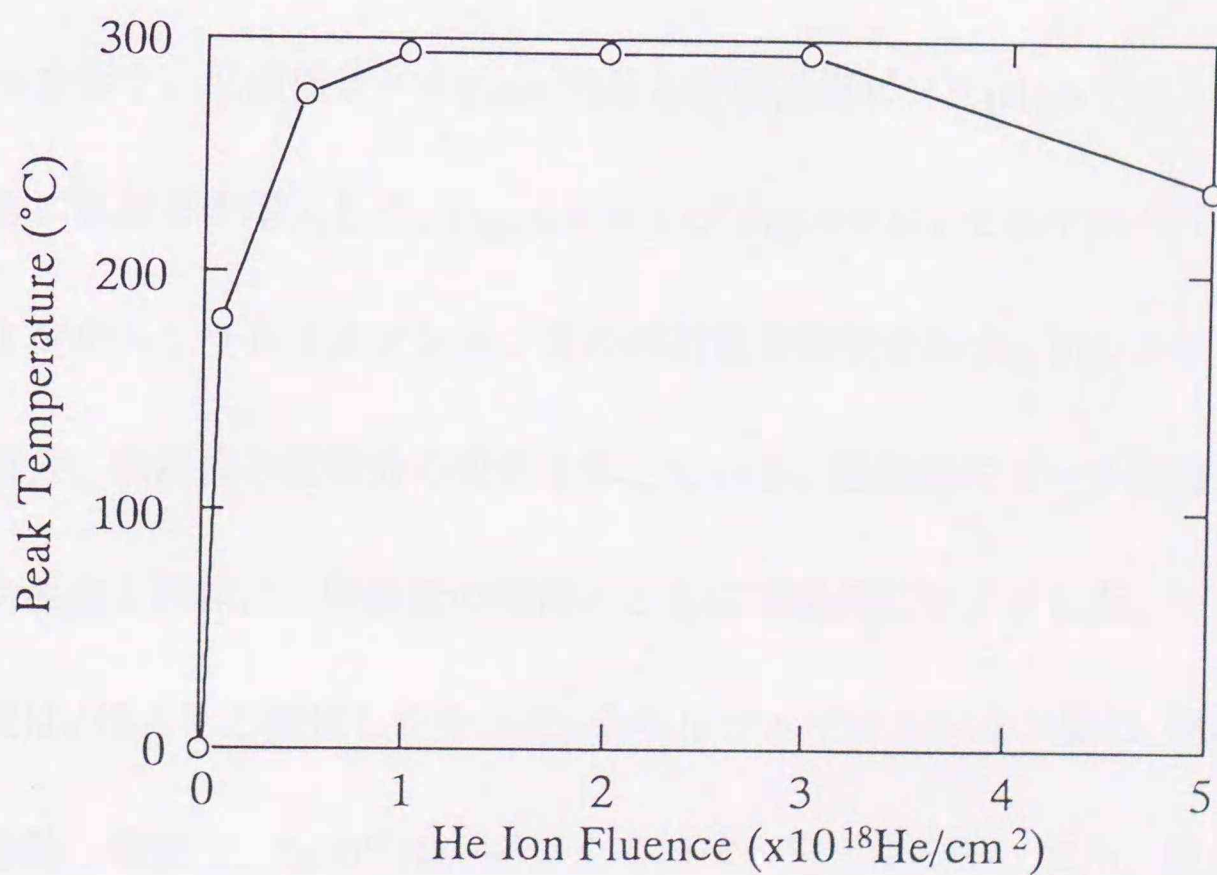


Fig. 4-5 脱離ピーク温度のヘリウムイオン照射量依存性(等方性黒鉛)

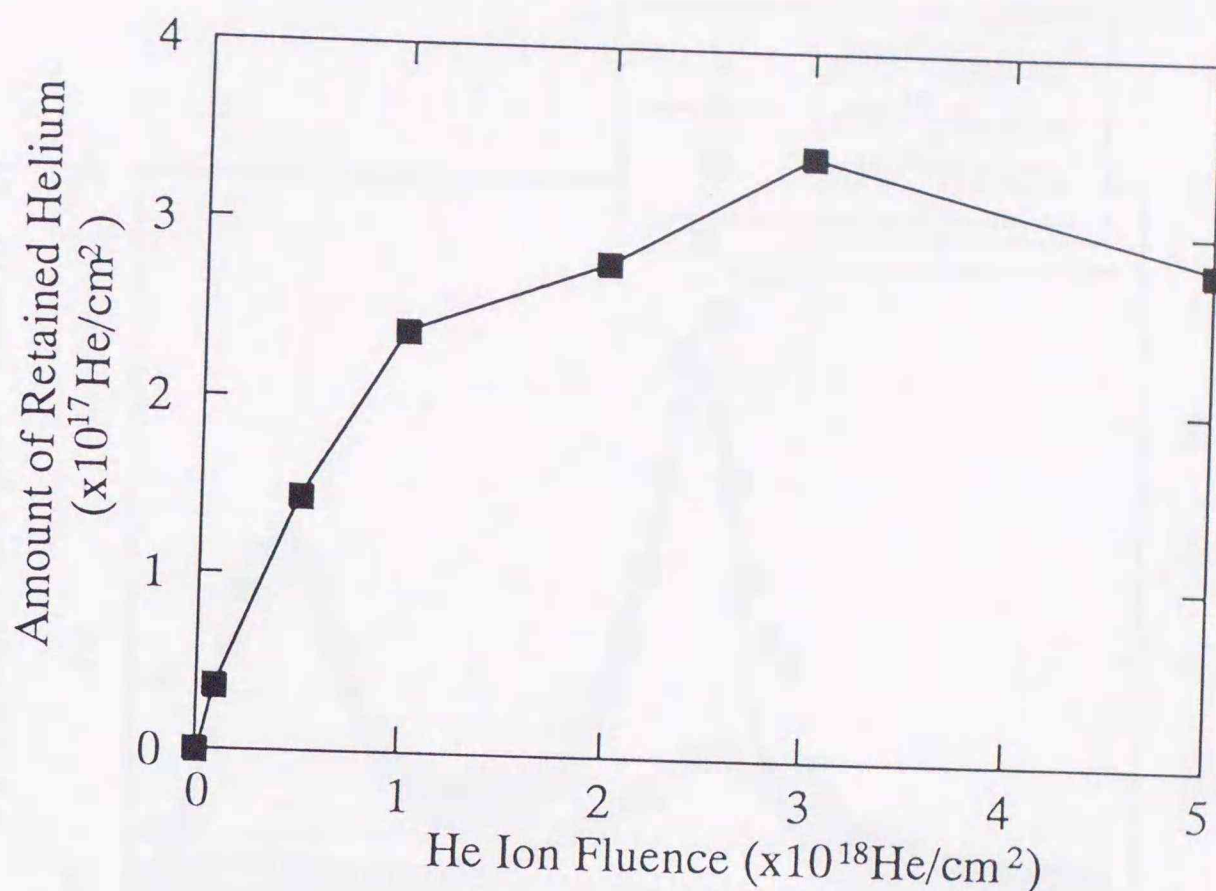


Fig. 4-6 ヘリウムリテンション量のヘリウムイオン照射量依存性(等方性黒鉛)

Fig. 4-7 に、ヘリウムイオン照射量を変化させた場合の B_4C 転化材のヘリウム脱離スペクトルを示す。低温側ピーク (Low T) および高温側ピーク (High T) とともに、照射量の増加とともに脱離率が増大した。Fig. 4-8 および Fig. 4-9 に、それぞれヘリウム脱離ピーク温度および全ヘリウムリテンション量の照射量依存性を示す。Fig. 4-9 中、破線は高温側の脱離分、低温側の脱離分の変化を示している。低温側のピーク温度は、等方性黒鉛のピーク温度と同様に、照射量の増加とともに高温側にシフトした。一方、高温側のピーク温度は、ほとんど変化しなかった。全ヘリウムリテンション量は、照射量 $5 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ まで急激に増加し、 $2 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ 以上ではほぼ一定となった。また、最大保持量は照射量に対して約 15 % となった。また、 He/Target atom 比は約 0.43 となり、等方性黒鉛

の半分程度の値となった。

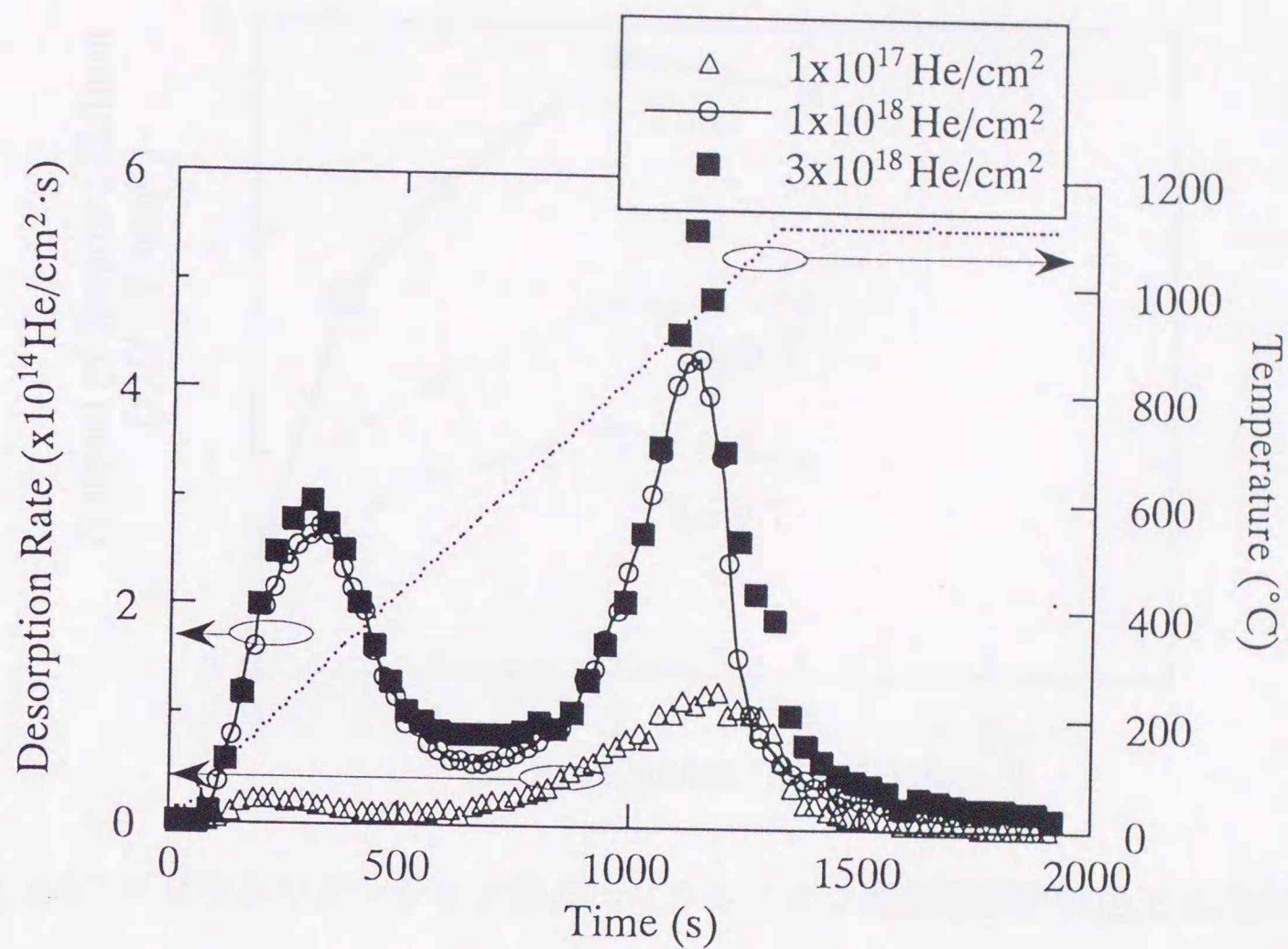


Fig. 4-7 照射量を変化させた場合の B_4C 転化材のヘリウム脱離スペクトル

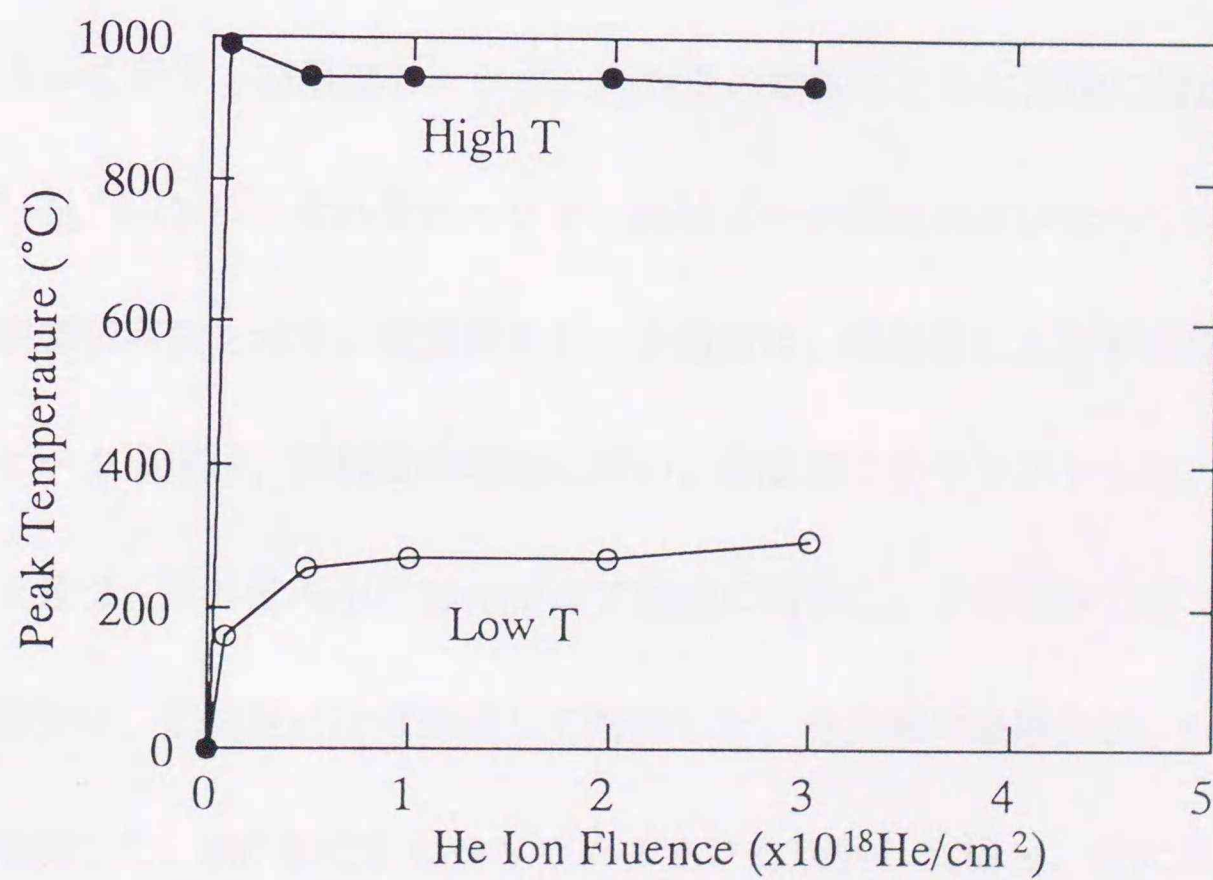


Fig. 4-8 脱離ピーク温度のヘリウムイオン照射量依存性(B_4C 転化材)

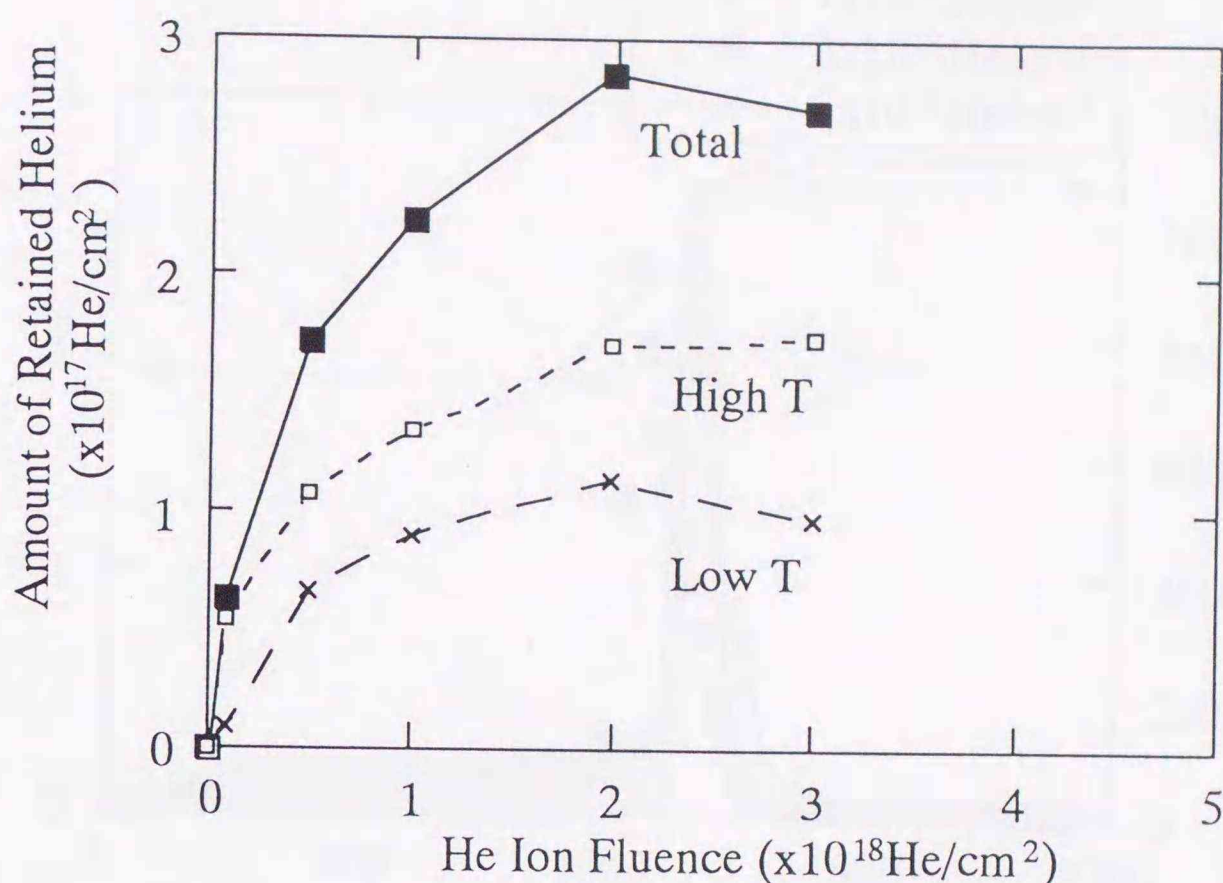


Fig. 4-9 ヘリウムリテンション量のヘリウムイオン照射量依存性(B_4C 転化材)

Fig. 4-10 にヘリウムイオン照射量を変化させた場合の SiC 転化材のヘリウム脱離スペクトルを示す。高温側ピークが、照射量の増加とともに急激に増加した。Fig. 4-11 および Fig. 4-12 に、それぞれヘリウム脱離ピーク温度および全ヘリウムリテンション量の照射量依存性を示す。高温側のピーク温度は、照射量によらずほぼ一定であった。低温側のピーク温度は、照射量の増加に伴い、高温側に若干シフトした。全ヘリウムリテンション量は、照射量 $5 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ まで急激に増加し、その後少しずつ増加した。低温側の脱離分は、照射量にほぼ比例して増加した。高温側の脱離分は、 $5 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ まで急激に増加した。 SiC 転化材にヘリウムイオンを照射した場合、最大保持量は照射量に対して約 9 % となった。He/Target atom 比は約 1 となり、黒鉛より大きな値となった。

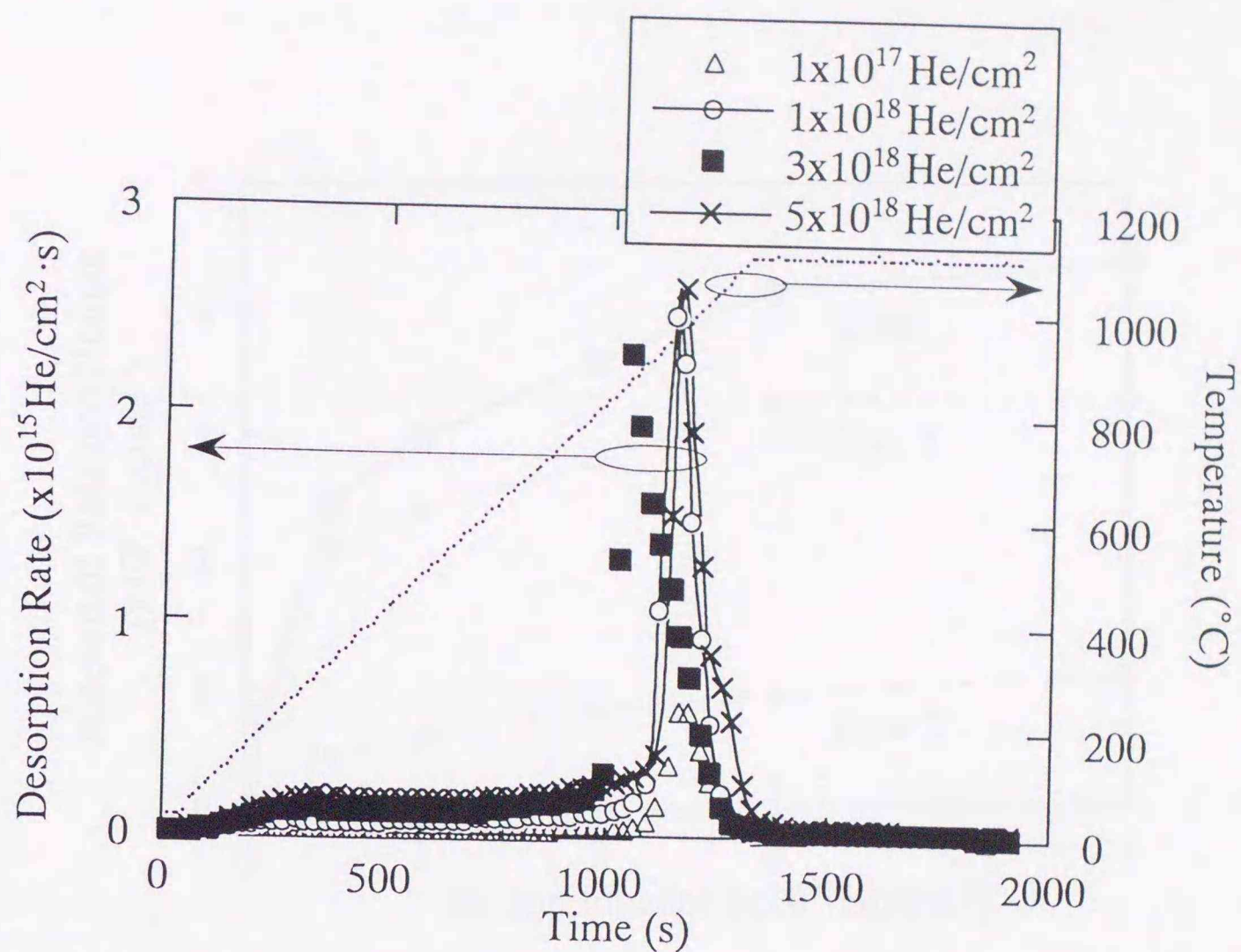


Fig. 4-10 照射量を変化させた場合の SiC 転化材のヘリウム脱離スペクトル

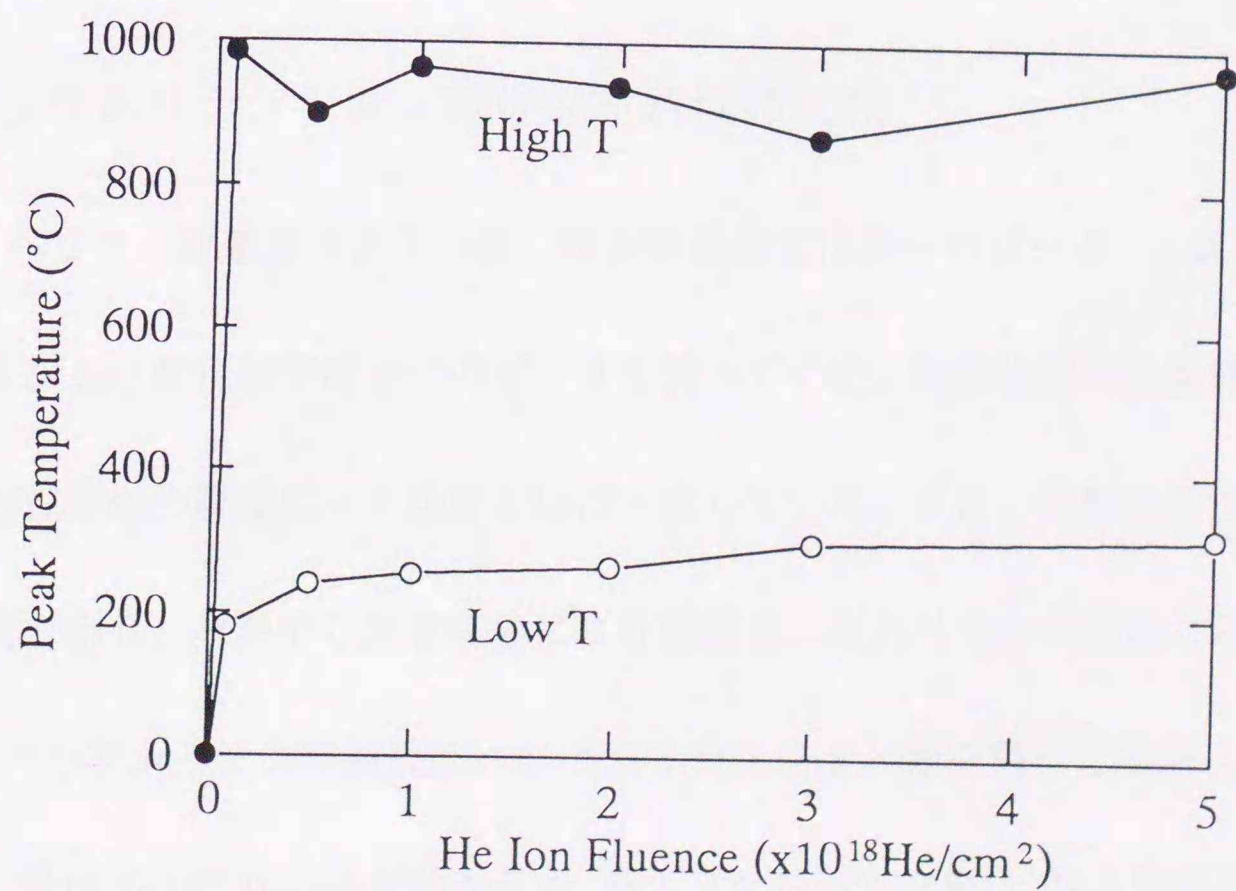


Fig. 4-11 脱離ピーク温度のヘリウムイオン照射量依存性(SiC 転化材)

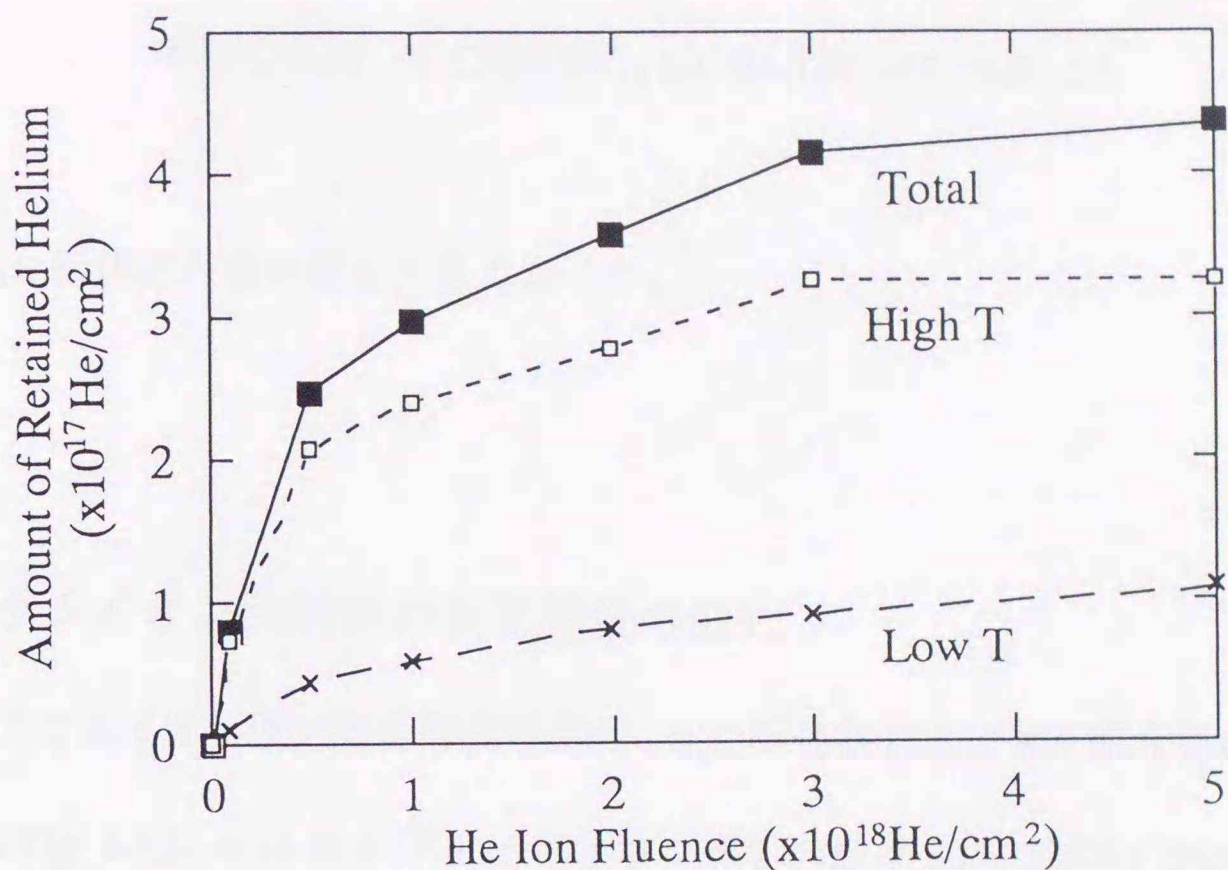


Fig. 4-12 ヘリウムリテンション量のヘリウムイオン照射量依存性(SiC 転化材)

4-5 ヘリウムリテンション特性の材料間の比較

ヘリウム脱離スペクトルは、等方性黒鉛では単一のピーク、2成分系の B_4C 転化材および SiC 転化材では2つのピークを持っていた。両転化材の低温側のピーク温度は、等方性黒鉛の脱離ピーク温度とほぼ一致していた。また、脱離の活性化エネルギーも同程度であり、材料中の炭素成分により捕捉されたヘリウムの脱離と考えられる。

ヘリウムイオン照射後のヘリウムリテンション量を調べた結果、全試料でリテンション量は $1 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ で飽和した。最大リテンション量は、等方性黒鉛では $3.4 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ 、 B_4C 転化材では $2.7 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ 、SiC 転化材では $4.2 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ となった。リ

テンション量は、3 試料ではほぼ同程度となった。He/Target atom 比で比較すると、

$$\text{等方性黒鉛} : \text{B}_4\text{C 転化材} : \text{SiC 転化材} = 1 : 0.6 : 1.4$$

となり、SiC 転化材の値が最も大きくなった。

4-6 ヘリウムイオン照射後の表面特性の変化

ヘリウムイオン照射後の等方性黒鉛、 B_4C 転化材および SiC 転化材の SEM 写真をそれぞれ Fig. 4-13、4-14 および 4-15 に示す。撮影角度は 30° 、倍率は 2000 倍である。等方性黒鉛の場合、水素イオン照射後と同様に凹凸が消失し、非常になめらかな表面となった。 B_4C 転化材では、表面のところどころで照射により球状粒が壊れた様子が観察された。これらは水素イオン照射後とはほぼ同様であった。また、SiC 転化材では、SiC 結晶粒の表面に、直径約 $1 \mu\text{m}$ 程度の多くの粒が生成された。ヘリウムイオン照射によって、結晶が崩壊したものと考えられる。

H. Atsumi らは、等方性黒鉛に対し 20 keV のヘリウムイオンを $5 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ 照射し、その後加熱した場合、表面にバブルが観察されたと報告している⁴⁻⁴⁾。また、T. Tanabe は水素イオンを照射した場合でも、バブルなどが観察されると報告している⁴⁻⁷⁾。しかし、本研究ではイオン照射後加熱を行った試料の表面形態を観察したが、バブルの形成は見られなかった。従って、イオン照射による表面形態の変化は、ターゲットの構造や入射粒子のエネルギーおよび照射量により変化するものと考えられる。表面形態の変化を透過型電子顕微鏡(TEM)等により詳細に知る必要がある。

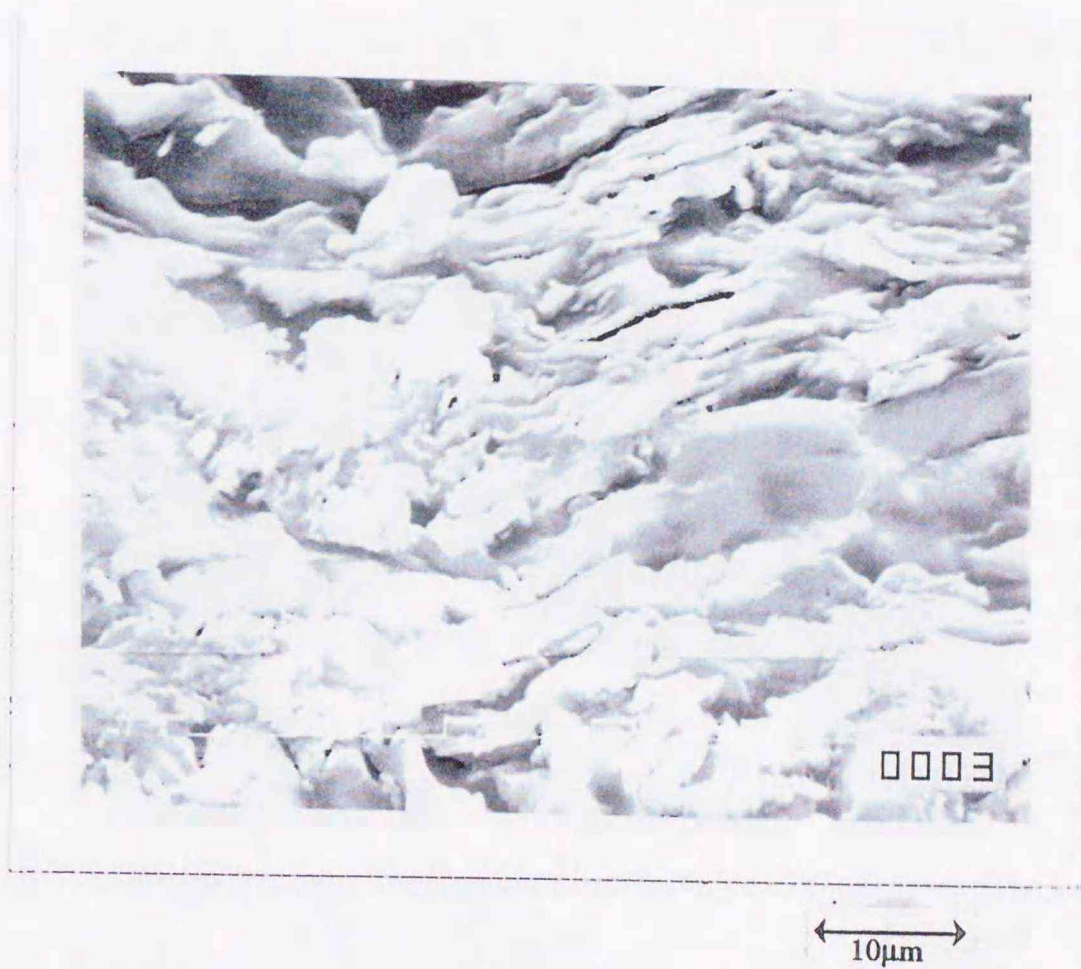


Fig. 4-13 ヘリウムイオン照射後の等方性黒鉛の表面形態

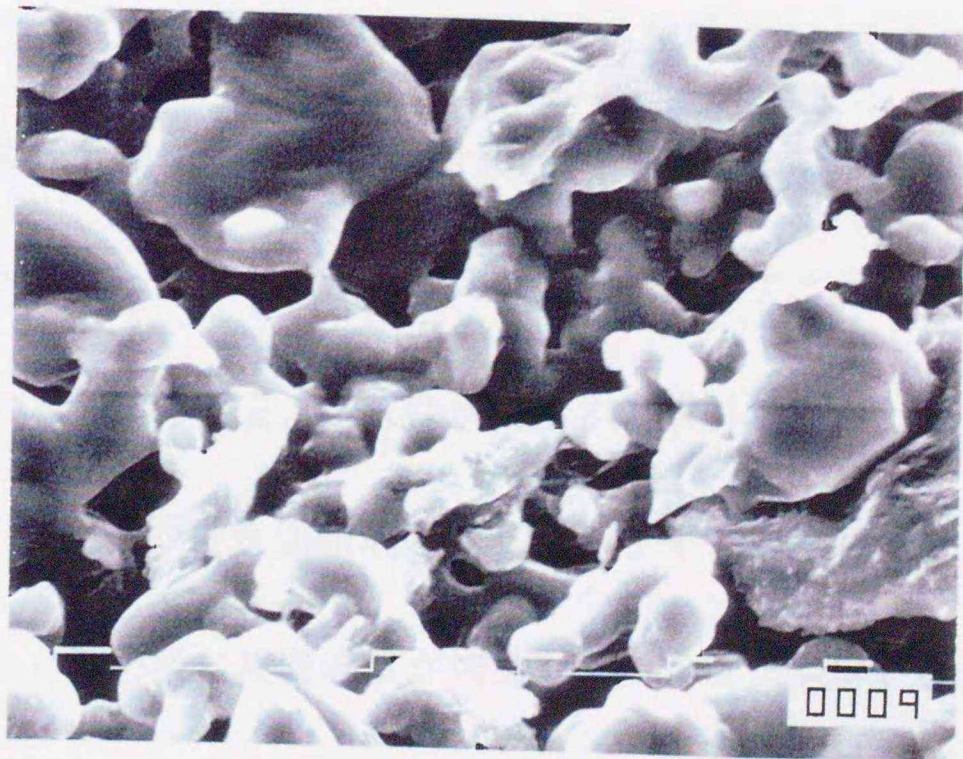
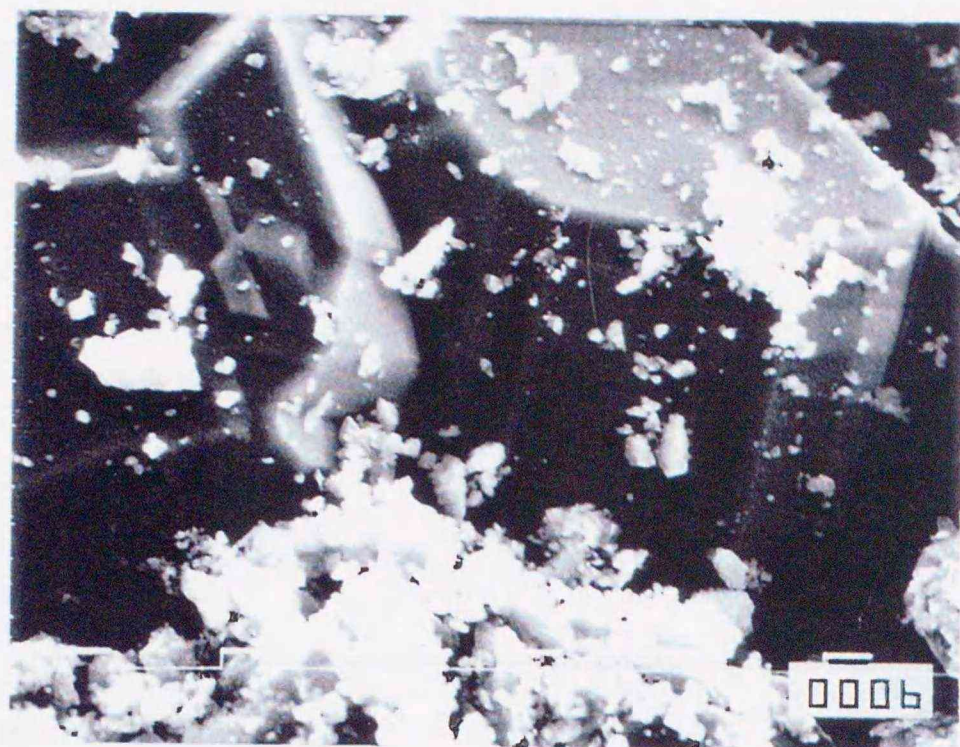


Fig. 4-14 ヘリウムイオン照射後の B_4C 転化材の表面形態



← 10μm →

Fig. 4-15 ヘリウムイオン照射後の SiC 転化材の表面形態

次に、ヘリウムイオン照射による表面組成の変化について述べる。照射後の B_4C 転化材の深さ方向組成分布を Fig. 4-16 に示す。ヘリウムイオン照射により最表面のボロンが減少することが分かった。ヘリウムイオン照射によって、ボロンが選択的にスパッタリングされたものと考えられる。これは水素イオン照射の場合と同じ傾向であった。

Fig. 4-17 に、 B_4C 転化材の最表面組成のヘリウムイオン照射量依存性を示す。 5×10^{17} He/cm^2 まで照射すると、急激に炭素濃度が増加した。また、窒素が急激に減少した。しかし、これ以上照射しても、最表面の組成は変化しなかった。ヘリウムイオン照射後の SiC 転化材の深さ方向の組成分布を Fig. 4-18 に示す。SiC 転化材の場合、表面の窒素が

消失し、シリコンの濃度が上昇した。この結果は、水素イオン照射の場合と同じであった。Fig. 4-19 に、SiC 転化材の最表面組成のヘリウムイオン照射量依存性を示す。B₄C 転化材の場合と同様に、最表面の組成は照射量 5×10^{17} He/cm² まで急激に変化し、その後一定となった。

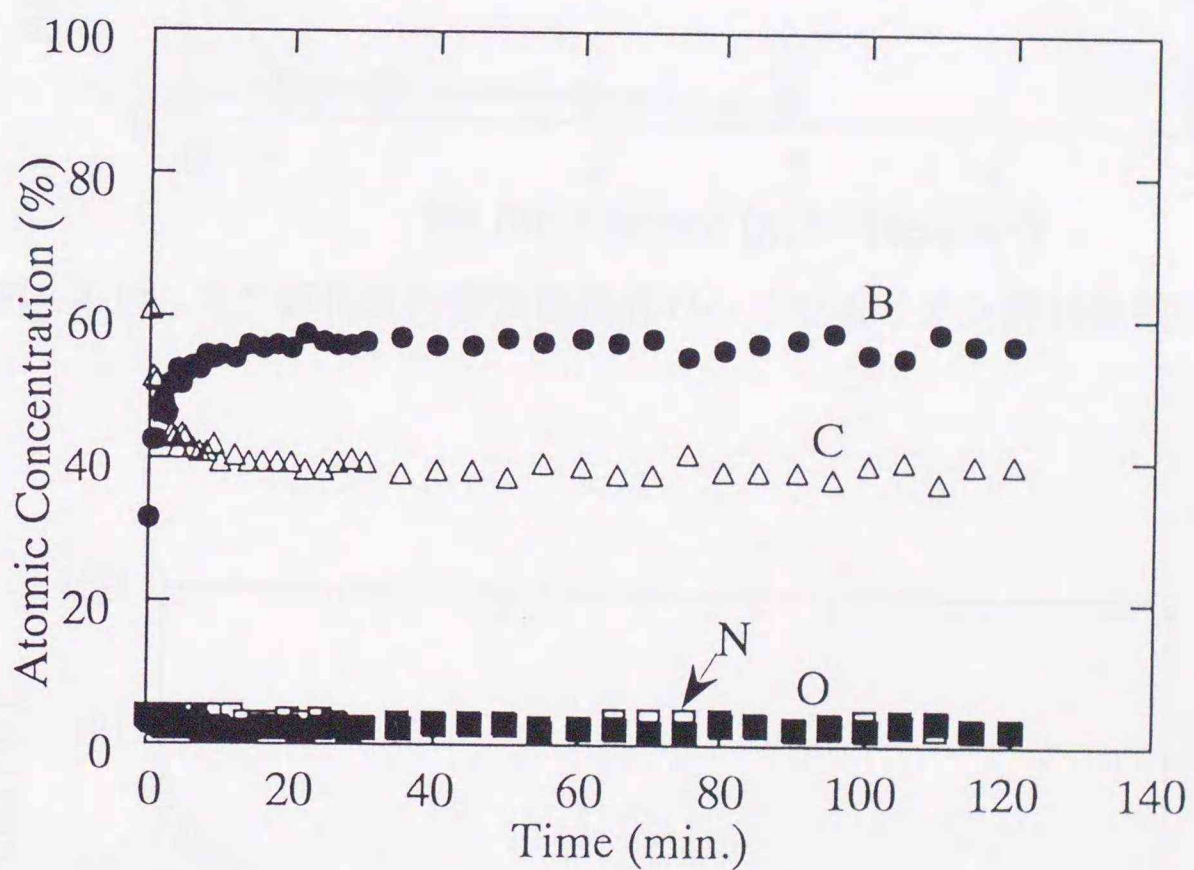


Fig. 4-16 ヘリウムイオン照射後の B₄C 転化材の深さ方向組成分布

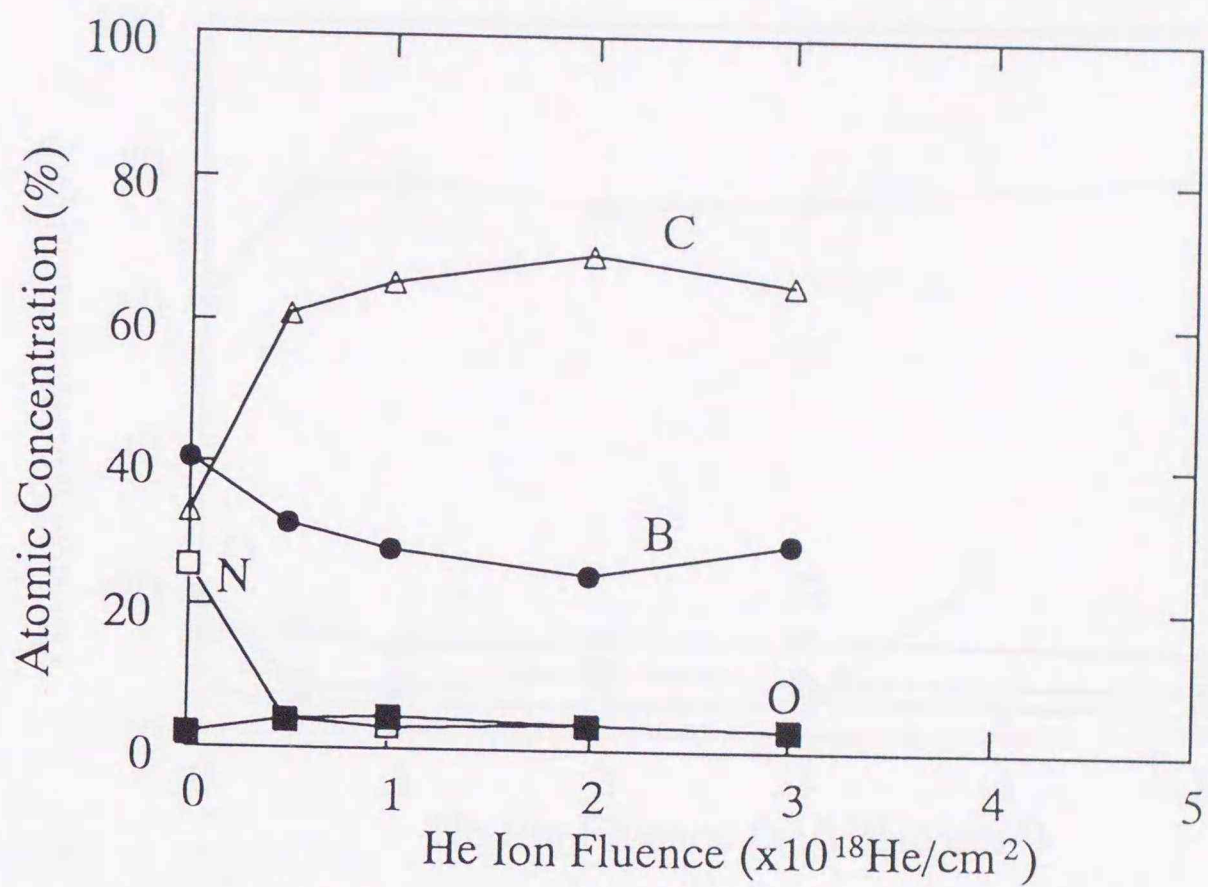


Fig. 4-17 B₄C 転化材の最表面組成のヘリウムイオン照射量依存性

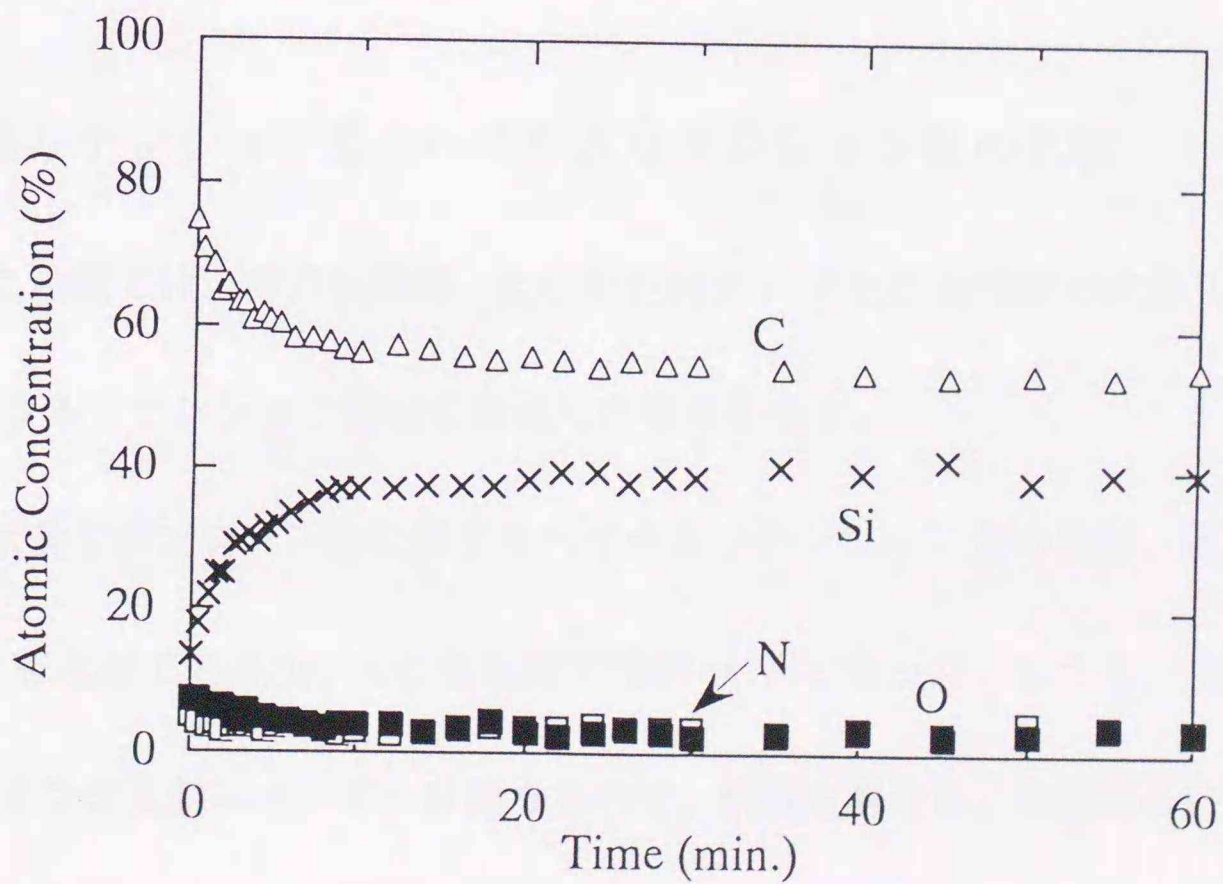


Fig. 4-18 ヘリウムイオン照射後の SiC 転化材の深さ方向組成分布

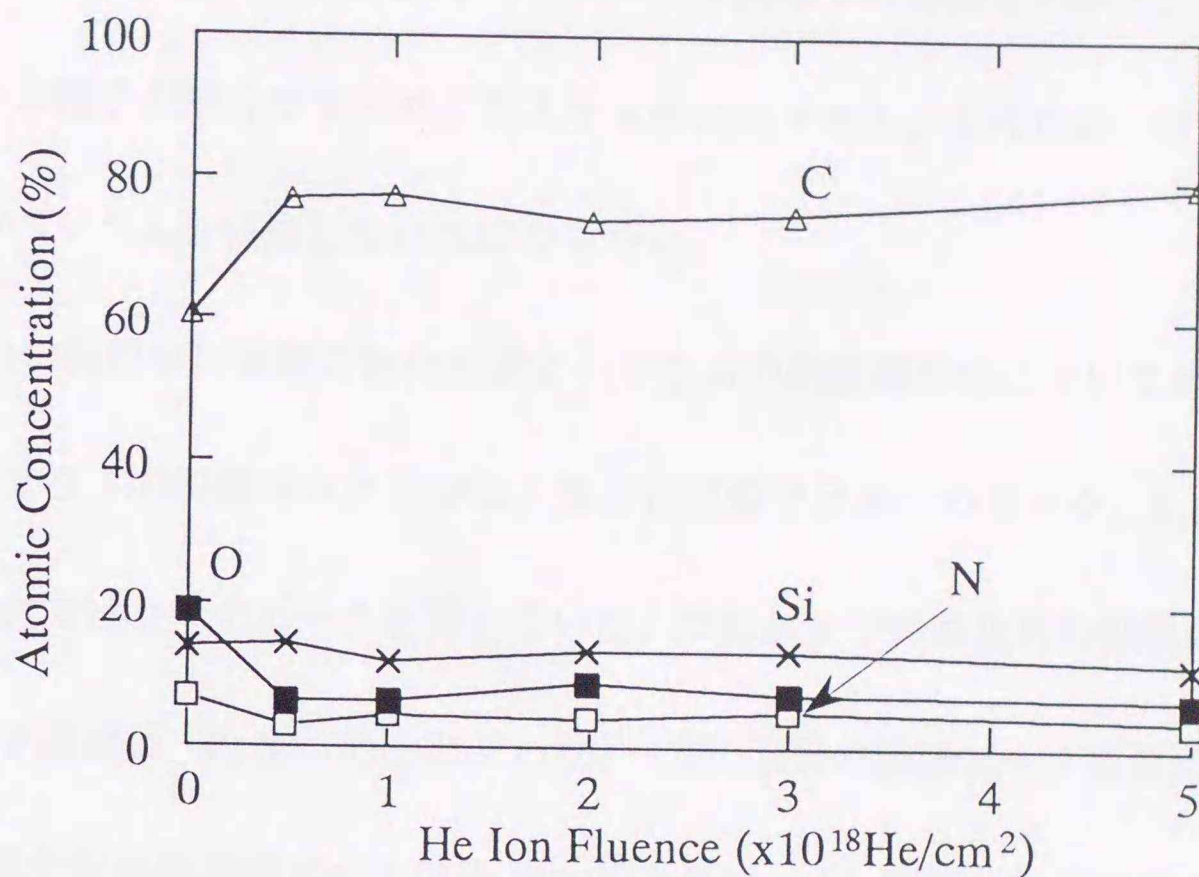


Fig. 4-19 SiC 転化材の最表面組成のヘリウムイオン照射量依存性

4-7 水素リテンション量とヘリウムリテンション量の比較

この節では、等方性黒鉛、 B_4C 転化材および SiC 転化材の水素リテンション特性とヘリウムリテンション特性を比較した結果を記す。

水素リテンション量に対するヘリウムリテンション量の比は、等方性黒鉛で約 0.5、 B_4C 転化材で約 0.25、SiC 転化材では約 0.75 となった。しかし、水素イオンとヘリウムイオンの入射エネルギーは異なるので、飛程も異なる。水素あるいはヘリウムは飛程内で均一に分布すると仮定し、水素濃度に対するヘリウム濃度の比を求めた。水素濃度に対するヘリウム濃度の比は、等方性黒鉛で 0.28、 B_4C 転化材で 0.15、SiC 転化材

で 0.28 となった。このようにヘリウム濃度は水素濃度の(15~30) %であり、ヘリウムリテンションを無視できない。多量のヘリウムが対向壁中に保持されると、主放電中に多くのヘリウム粒子が炉心プラズマに混入する可能性がある。このため、何らかの方法で対向壁中のヘリウムを低減しなければならない。

3つの材料中に保持された水素とヘリウムの熱脱離特性について比較する。水素あるいはヘリウムの脱離スペクトルは、等方性黒鉛では単一のピーク、 B_4C 転化材および SiC 転化材では 2つのピークを持っていた。黒鉛および両転化材の低温側のヘリウムの脱離ピーク温度は、約 300 °C と低かった。一方、水素の脱離ピークは黒鉛では 700 °C と高く、両転化材の低温側ピークは約 300 °C と低かった。両転化材の水素およびヘリウムの高温側の脱離ピークは、約 900 °C であり、かなり高い温度であった。

次にベーキングによるリテンション低減効果について比較する。Fig. 4-20 に等方性黒鉛の水素およびヘリウムのリテンション率の加熱温度依存性を示す。ヘリウムのリテンション率は、加熱開始とともに減少し、加熱温度 300 °C で半減した。一方、水素リテンション率は 500 °C 付近から減少した。ヘリウムリテンション率の半減する温度は、水素に比べ、約 500 °C 低い温度であった。主放電中の対向壁の温度が 300 °C 程度とすると、等方性黒鉛のヘリウムはかなり低減している状態にある。

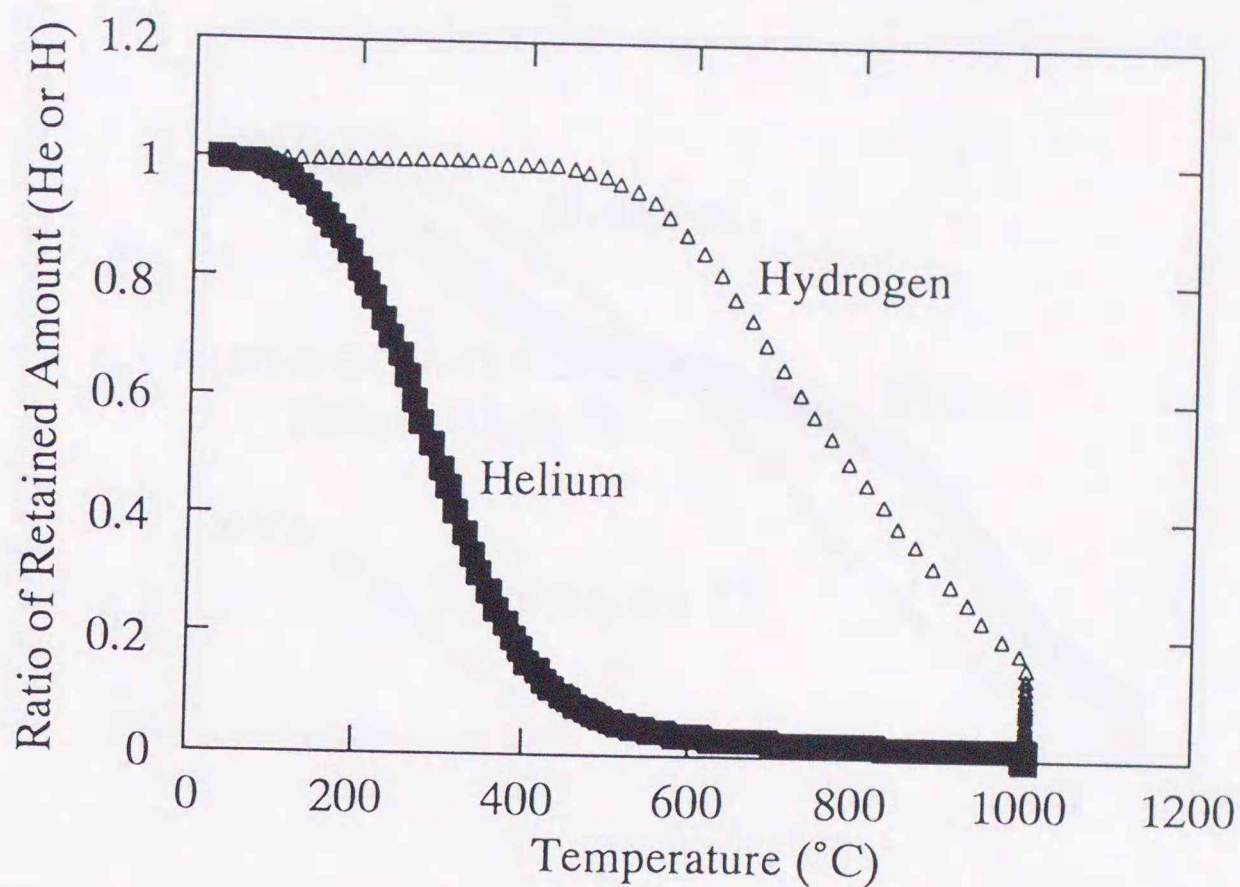


Fig. 4-20 等方性黒鉛の水素およびヘリウムリテンション率の加熱温度依存性

Fig. 4-21 に、 B_4C 転化材の水素およびヘリウムリテンション率の加熱温度依存性を示す。参考のため、ヘリウムの低温側および高温側で脱離するヘリウムのリテンション率を破線で示す。ヘリウムリテンション率は、等方性黒鉛の場合と同様に加熱と同時に減少し始めた。しかし、高温側に脱離ピークが存在するため、半減する温度は約 800 °C と、かなり高い温度となった。水素リテンション率の半減する温度より、約 100 °C 高温であった。このことは、ヘリウムリテンションに対するベーキングの効果が、乏しいことを意味している。

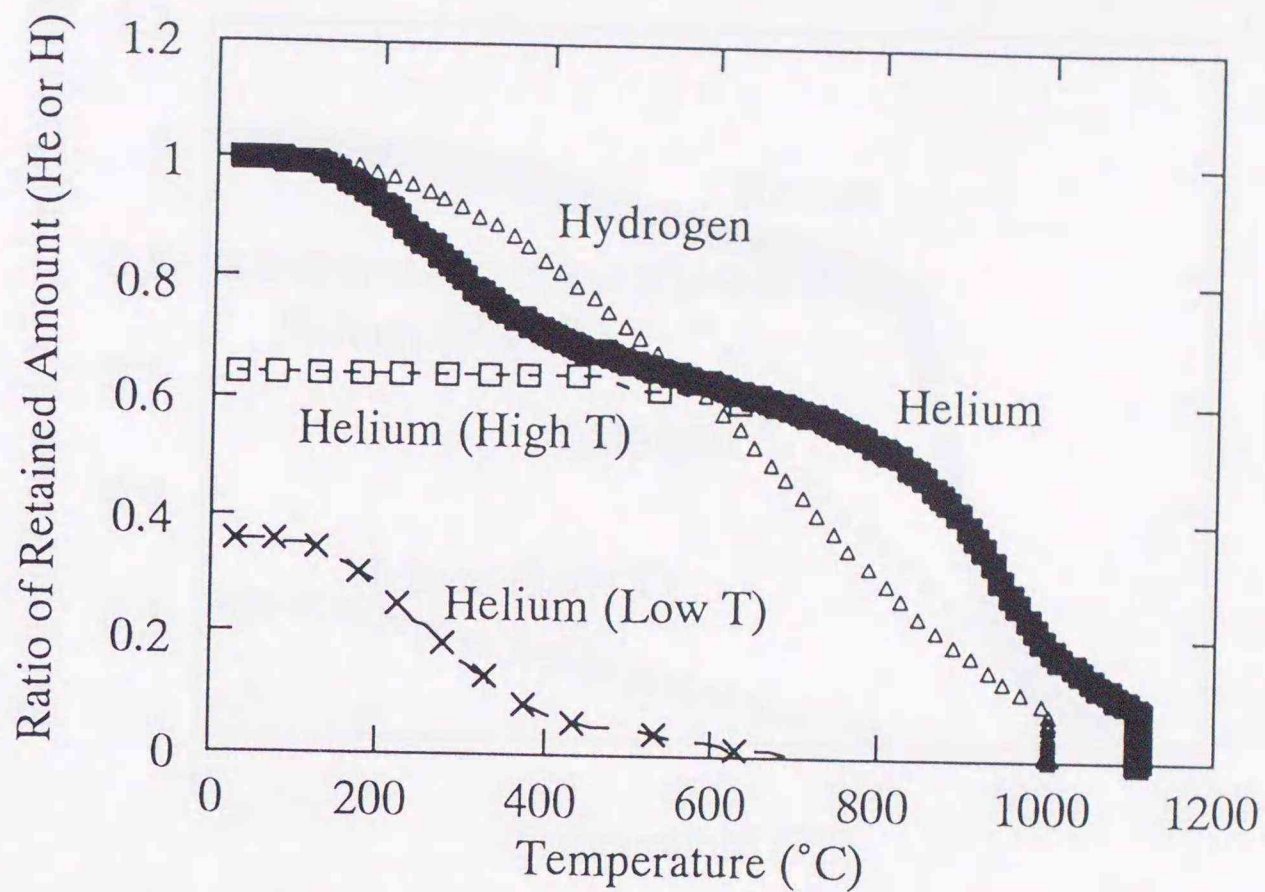


Fig. 4-21 B_4C 転化材の水素およびヘリウムリテンション率の加熱温度依存性

Fig. 4-22 に、 SiC 転化材の水素およびヘリウムリテンション率の加熱温度依存性を示す。ヘリウムリテンション率の半減する温度は約 $900^{\circ}C$ であり、水素に比べ $200^{\circ}C$ 高温であった。 SiC の場合、ヘリウムおよび水素のリテンション量の低減のため、ベーキングは効果的でないことが分かる。

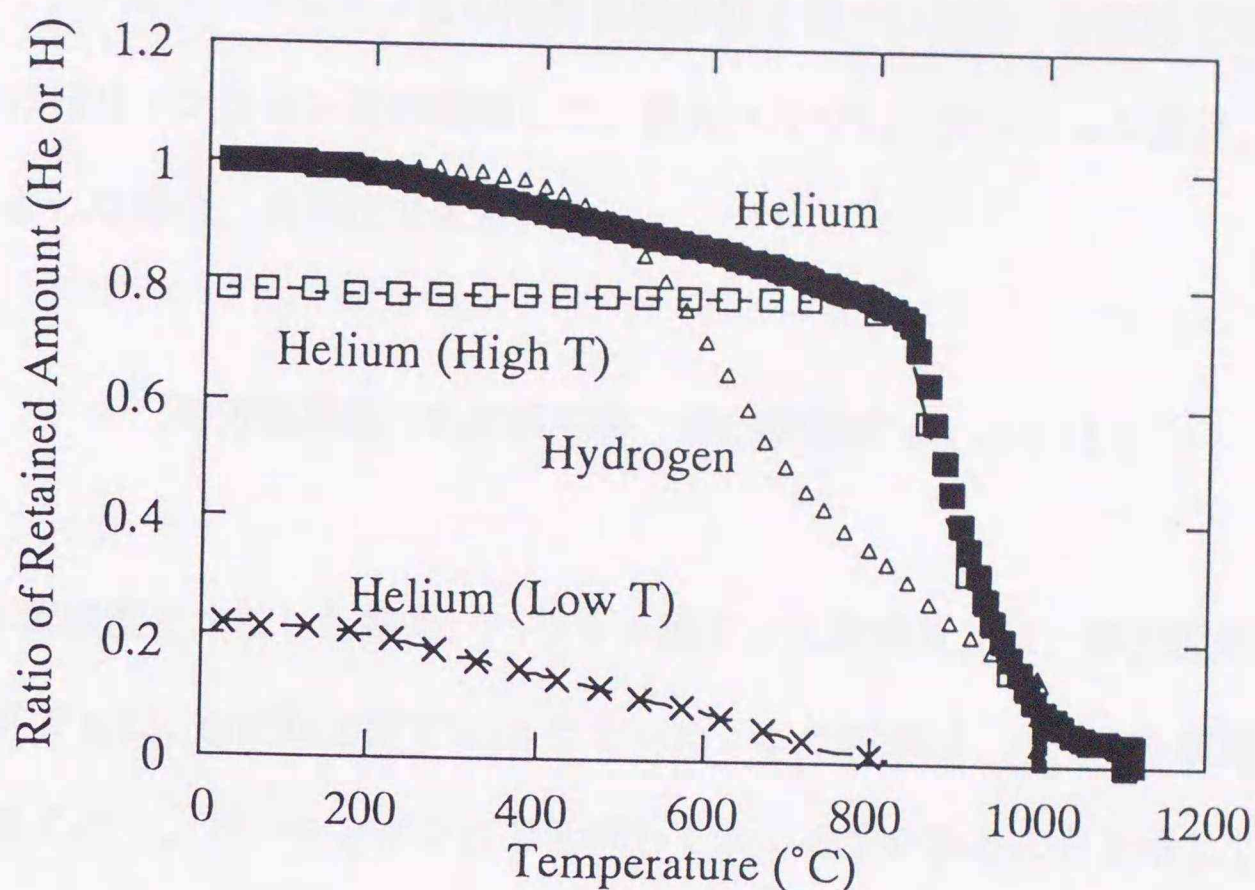


Fig. 4-22 SiC 転化材の水素およびヘリウムリテンション率の加熱温度依存性

4-8 まとめ

本章では、等方性黒鉛、 B_4C 転化材および SiC 転化材にヘリウムイオンを照射し、ヘリウムリテンション特性およびヘリウム熱脱離特性を評価した。以下、結果を要約する。

ヘリウム脱離スペクトルは、等方性黒鉛では単一のピーク、 B_4C 転化材および SiC 転化材では 2 つのピークを持っていた。ピーク温度は、等方性黒鉛および両転化材の低温側ピークでは約 300 °C、両転化材の高温側ピークでは約 900 °C であった。両転化材の低温側ピークは、材料中の炭素成分に起因するヘリウムの脱離分とみなせる。また、 B_4C および SiC 転化材でみられる高温側のピークは、欠陥あるいは拡散の状態が黒

鉛とは異なることによるものと考えられる。

ヘリウムリテンション量の照射量依存性を調べた結果、全試料で照射量 1×10^{18} He/cm²ではほぼリテンション量が飽和した。最大ヘリウムリテンション量は、等方性黒鉛の量を1とした場合、次の比で表される。

$$\text{等方性黒鉛} : \text{B}_4\text{C 転化材} : \text{SiC 転化材} = 1 : 0.6 : 1.4$$

水素濃度と比較した結果、ヘリウム濃度／水素濃度比は、等方性黒鉛で 0.28、B₄C 転化材で 0.15、SiC 転化材で 0.28 となった。この結果は、ヘリウム濃度は無視できるほど小さくなく、ベーキングなどで低減しておく必要があることを示している。

ベーキングによるヘリウムリテンション量の低減効果を評価すると、等方性黒鉛中のヘリウムは通常のベーキングにより効果的に除去されることが分かった。一方、B₄C および SiC 転化材中のヘリウムは 800 °C までほとんど減少せず、ベーキングによる低減化は難しいことが分かった。

核融合炉のベーキング温度は 300 °C 程度なので、黒鉛ではヘリウムリテンションは少ない状態にあるが、B₄C や SiC ではヘリウムリテンションは多い状態にある。放電中、イオン衝撃により SiC や B₄C からヘリウムが脱離してくると予測されるので、ダイバータによりヘリウムがコアプラズマに混入しないようにする必要がある。

実機では、水素の場合と同様にヘリウムのリテンション量もすぐ飽和すると考えられる。従って、ヘリウムリテンションの観点からいえば、ベーキングによるヘリウム除去効果に優れた等方性黒鉛が、本章で評価した材料中、最も優れた材料であると考えられる。

第4章の参考文献

- 4-1) T. Hino, Y. Yamauchi, Y. Hirohata and K. Mori, Fusion Technology, 1(1997) 255.
- 4-2) T. Hino, 北海道大学工学部研究報告, 175(1995) 51.
- 4-3) W. Möller, B.M.U. Sherzer and J. Ehrenberg, J. Nucl. Mater., 111&112(1982) 669.
- 4-4) H. Atsumi, S. Tokura, T. Yamauchi, S. Yamanaka and M. Miyake, J. Nucl. Mater., 141-143(1986), 258.
- 4-5) W. Bauer and G.L. Thomas, J. Nucl. Mater., 53(1974) 127.
- 4-6) H.H. Anderson, J. F. Zieger et al, "Stopping Powers and Ranges in All Elements", Pergamon Press (1977).
- 4-7) T. Tanabe, Physica Scripta., Vol. T64(1996), 7.

第 5 章 DIII-D で重水素プラズマ照射した DiMES 試料の

重水素リテンション

5-1 はじめに

ダイバータ板等のプラズマ対向壁の水素リテンションは、水素リサイクリングやトリチウムインベントリーの増大につながるため、対向材料の水素リテンション特性の解明およびその低減法の開発が重要であることは既に述べた。

最近、核融合装置では、プラズマ中の酸素不純物レベルの低減化を図りプラズマ閉じ込め特性を向上するため、対向壁材料に対してボロンコーティングや B_4C 転化などの表面改質が行われている。

本章では、表面を B_4C に転化した等方性黒鉛を、実機トカマクである DIII-D のダイバータ部において重水素プラズマ放電に曝し、その重水素リテンション量の 2 次元分布および重水素の熱脱離特性を昇温脱離分析法(TDS)により評価した結果を述べる。

5-2 実験方法

5-2-1 DiMES 試料

DIII-D で照射された試料(DiMES 試料)の製作図を Fig. 5-1 に示す。基材として等方性黒鉛 ATJ が用いられている。また、本試料は Fig. 5-1 で見られるように、プラズマ

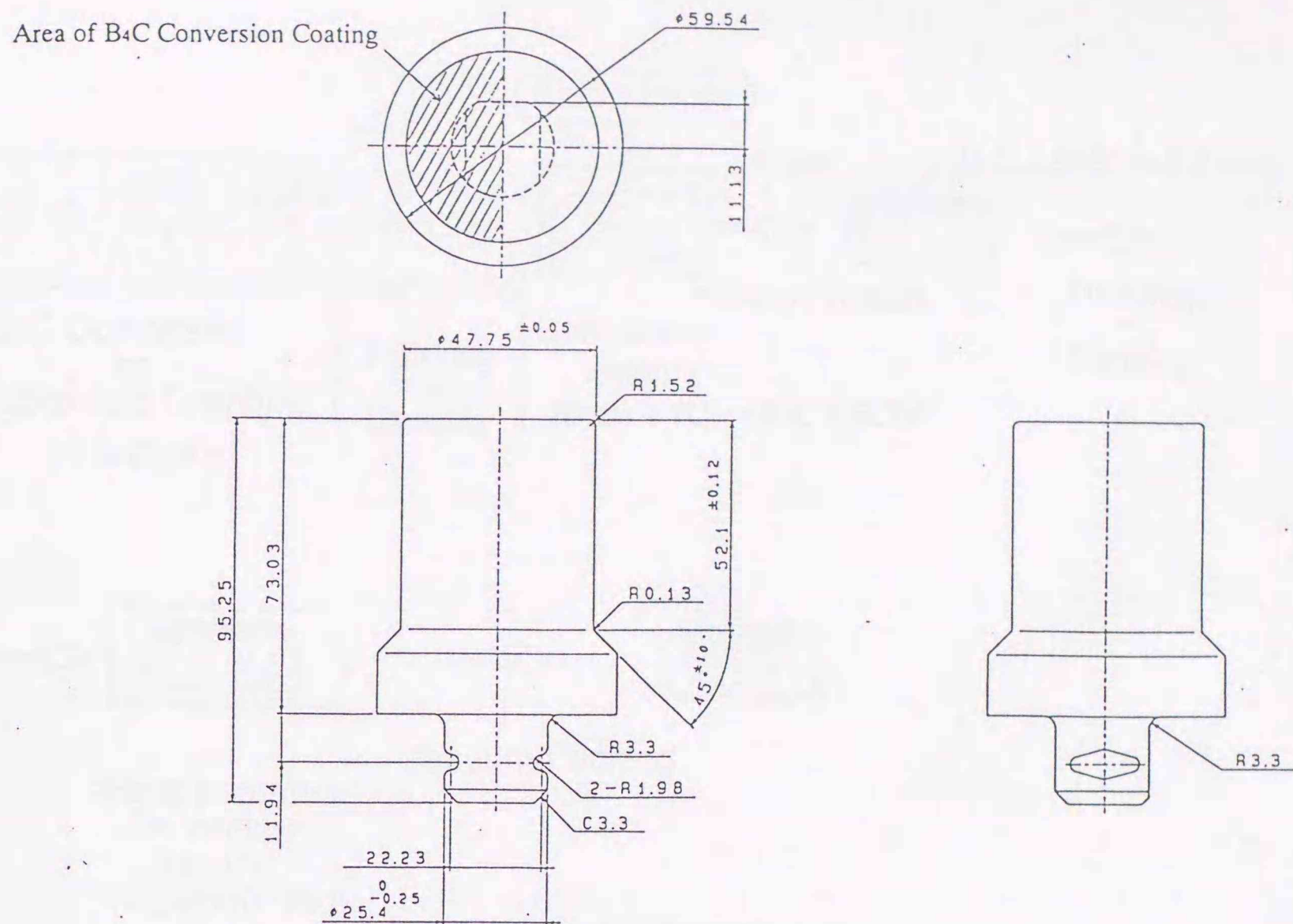


Fig. 5-1 DiMES 試料の製作図

にさらされる部分の半分のみが B_4C に転化されたものである。他の半分は基材の等方性黒鉛となっている。 B_4C 転化のプロセスを Fig. 5-2 に示す。 B_4C 転化層は、ガス状酸化ボロンと黒鉛基板を用いた化学気層反応法(CVR ; Chemical Vapor Reaction)により作られた。その際の反応温度は、約 2000 °C である。また、試料は転化の前後において 0.5 μm のダイヤモンドペーストにより研磨されている。 B_4C 転化層の厚さは約 340 μm であり、 B_4C 転化処理は日立化成社で行われた。ATJ 黒鉛及び B_4C 転化層の、熱的及び機械的特性を Table 5-1 に示す。ATJ 黒鉛の平均熱膨張係数は、 B_4C 転化層よりわずかに小さい。このため、 B_4C 転化層をつけた場合、熱膨張によりクラック(割れ)が起こる場合もある。

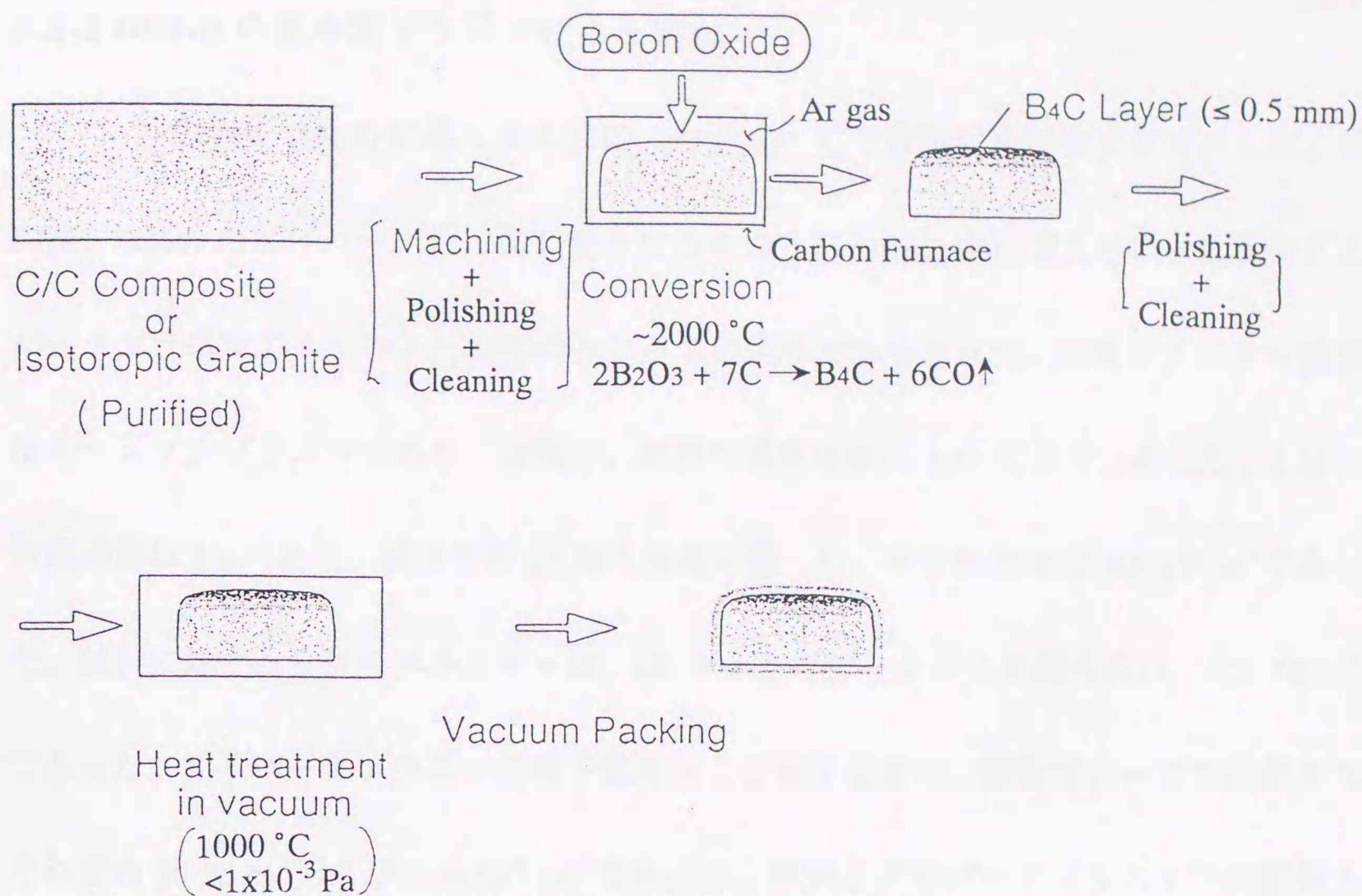


Fig. 5-2 B₄C 転化のプロセス

Table 5-1 ATJ 黒鉛および B₄C 転化層の熱的および機械的特性

Materials Properties	ATJ Graphite	B ₄ C Layer (Conversion)
Density (g/cm ³)	1.63	1.5
Bending Strength (MPa)	-	85
CTE (10 ⁻⁶ /K)	4.68	~5.2
Thermal Conductivity (W/mK)	-	10~20

5-2-2 DIII-D の重水素プラズマによる照射

本試料を DIII-D に導入する前に、先ず 400 °C で数時間真空中で脱ガスした。その後、DIII-D のダイバータ板と同じ高さになるように DIII-D 中に導入され、重水素ダイバータプラズマのトラス外側部のトレースの近傍でさらされた。放電プラズマの種類はオーミックプラズマであり、放電中、試料の温度は最大 100 °C まで上昇した。1 回の放電時間は 1 s であり、試料を計 15 回の放電に曝した。平均熱流束は 500 kW/m² であった。試料に対する全付与エネルギーは、IR カメラのデータから見積もられ、4.5 MJ/m² であった。ダイバータプラズマの電子温度および電子密度は、静電プローブで計測され、それぞれ 30-35 eV および $1.5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ であった。試料とダイバータプラズマの位置およびプラズマの入射方向を Fig. 5-3 に示す。

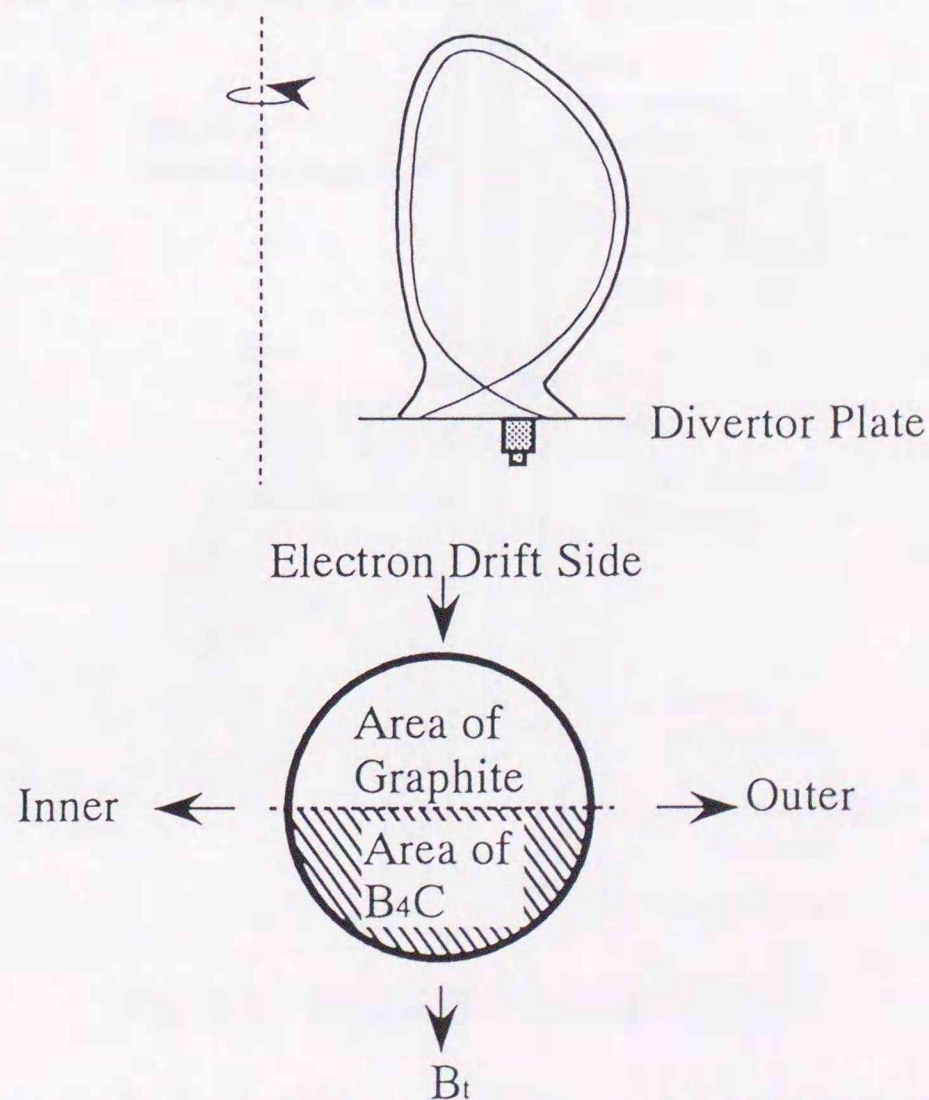


Fig. 5-3 DiMES 試料とダイバータプラズマとの関係

5-2-3 実験手順

昇温脱離分析法(TDS; Thermal Desorption Spectroscopy)を用いて、試料中に含まれる重水素量およびその熱脱離特性を調べた。Fig. 5-4 に装置の概略図を示す。ゲートバルブにより試料交換室と分析室に分けられており、各室に排気系を有しているため、分析室を大気開放しないで試料を交換できる。気体の脱離率を測定するため、分析室中にB-A型電離真空計および四重極質量分析計 QMS(M-QA100TS)が設置されている。分析室の到達圧力は、約 1×10^{-6} Pa であった。

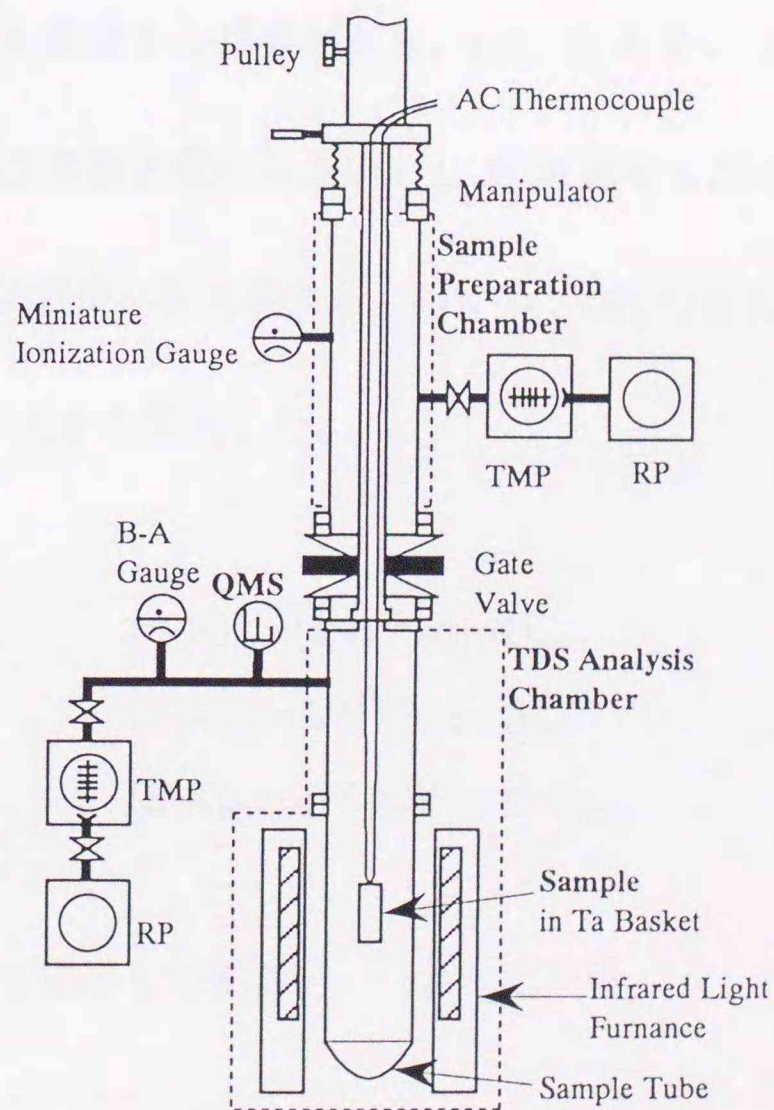


Fig. 5-4 昇温脱離分析装置の概略図

マニピュレータに取り付けられたアルメル-クロメル熱電対の先端にタンタル製のバスケットを取り付け、その中に試料を置いた。試料交換室で予め真空排気した後、試料を分析室中に導入した。交換室と分析室を隔離した後、PID コントローラーにより制御しながら赤外線イメージ炉で試料を昇温した。その際、試料から放出された気体を QMS で測定した。質量数の操作範囲は 0~50 a.m.u. である。昇温脱離分析時の圧力は約 5×10^{-6} Pa であった。

次に脱離量の定量化について述べる。本試料から脱離した気体のうち、重水素原子 D を含んだ気体種は、 HD ($m/e=3$)、 D_2 ($m/e=4$) および CD_4 ($m/e=20$) であった。定量化のため、これらの $S \cdot K$ 値を算出する必要がある。 HD 、 D_2 あるいは CD_4 の感度係数 K は、各々 H_2 あるいは CH_4 の感度係数と変わらないとし、排気速度 S だけが異なると仮定した。排気速度 S は、質量数の平方根に反比例する。 HD 、 D_2 、 CD_4 の $S \cdot K$ 値、すなわち $(S \cdot K)_{\text{HD}}$ 、 $(S \cdot K)_{\text{D}_2}$ 、 $(S \cdot K)_{\text{CD}_4}$ を以下の式から算出した。

$$(S \cdot K)_{\text{HD}} = (2/3)^{1/2} \times (S \cdot K)_{\text{H}_2}$$

$$(S \cdot K)_{\text{D}_2} = (2/4)^{1/2} \times (S \cdot K)_{\text{H}_2}$$

$$(S \cdot K)_{\text{CD}_4} = (16/20)^{1/2} \times (S \cdot K)_{\text{CH}_4}$$

算出した $S \cdot K$ 値を Table 5-2 に示してある。

Table 5-2 本章で用いた S・K 値

Gas Species	SK Value (molec./A·s)
H ₂ (m/e=2)	6.0×10^{22}
HD (m/e=3)	4.9×10^{22}
D ₂ (m/e=4)	4.2×10^{22}
CH ₄ (m/e=16)	8.1×10^{22}
CD ₄ (m/e=20)	7.2×10^{22}

オージェ電子分光法を用いて、試料表面の組成分布を評価した。各元素に対して用いた感度係数を Table 5-3 に示す。Fig. 5-5 に装置の概略図を示す。この装置は分析室と試料交換室からなり、それぞれ独立した排気系により排気されているため、分析室は常に低圧に保たれている。試料の深さ方向の組成分布を求めるため、Ar イオンによるエッチングを併用して測定した。Ar イオンのエネルギーを 3 keV とした。イオン電流及びスパッタリング収率の文献値⁵⁻¹⁾から黒鉛及び B₄C 換算のエッチングレートを求めると、各々 0.57 nm/min. および 0.69 nm/min. となった。

Table 5-3 本章で用いた感度係数

Element	Auger Electron Energy (eV)	Sensitivity
B	180	0.15
C	272	0.14
N	381	0.36
O	510	0.68

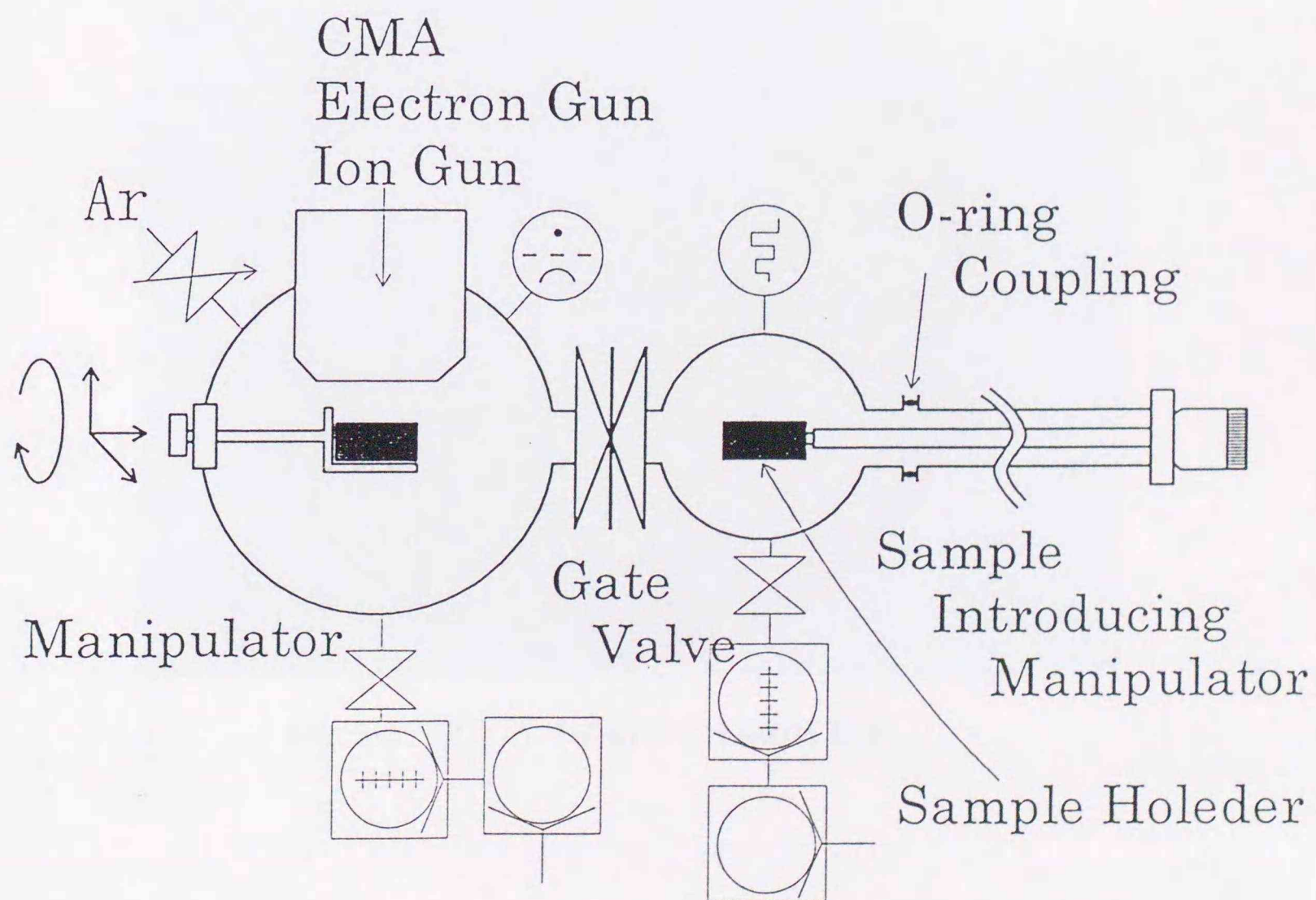


Fig. 5-5 オージェ電子分光装置の概略図

重水素リテンション特性を評価する前に、クラックの成長等の表面形態の変化を調べるため、写真撮影をした。Fig. 5-6 にプラズマ照射前の試料の写真を、Fig. 5-7 に照射後の写真を示す。ともに左側が B_4C 面、右側が黒鉛面である。 B_4C 面の照射前に存在したクラックが照射後に消滅したことなど、クラックの形状が大きく異なっていることが分かった。また、黒鉛面の右側のエッジおよび B_4C 転化面との境界部は、変色していた。Fig. 5-3 のように電子は黒鉛面の右側から入射するため、境界部に電子束が集中し熱負荷が高まったためと考えられる。

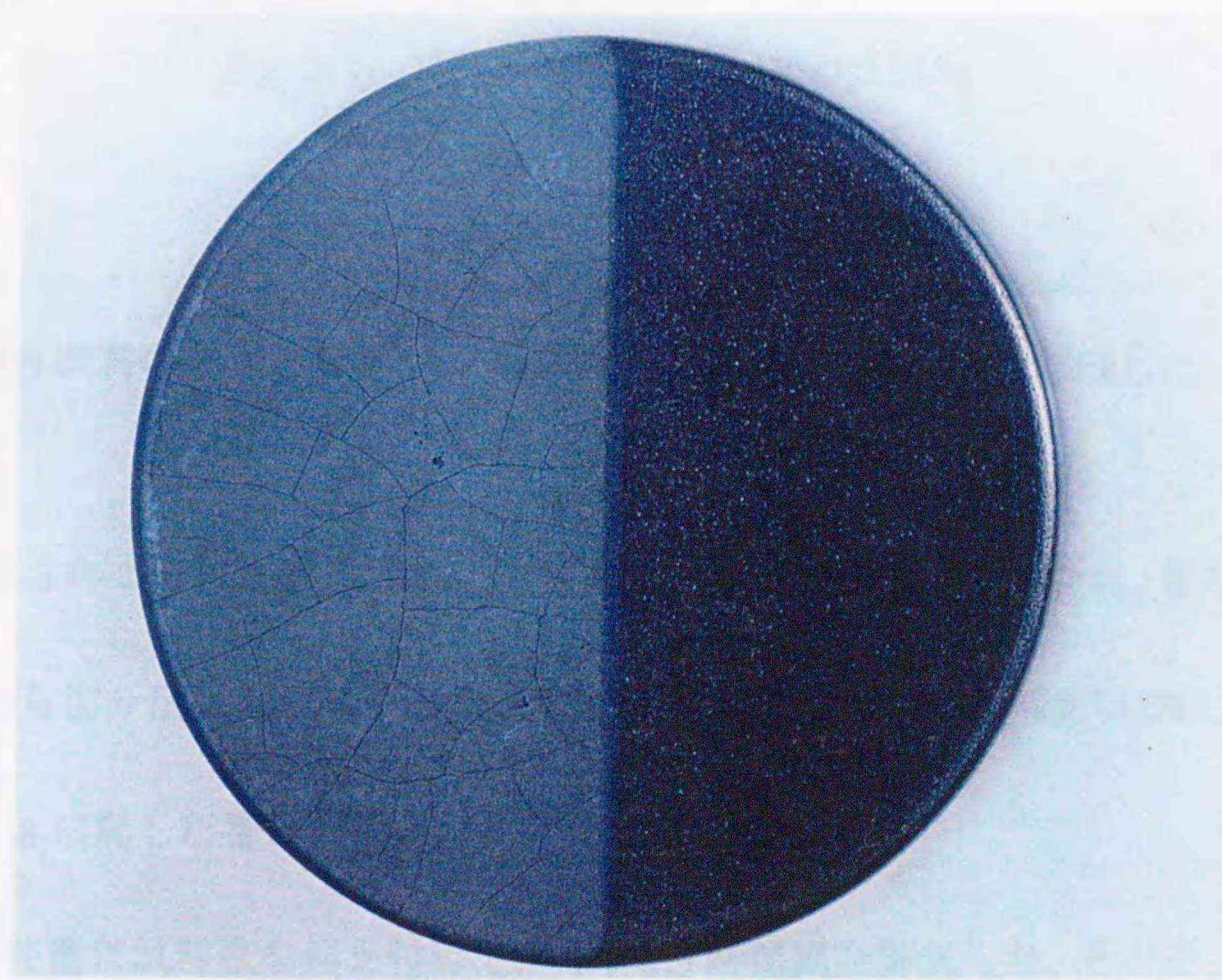


Fig. 5-6 プラズマ照射前の DiMES 試料

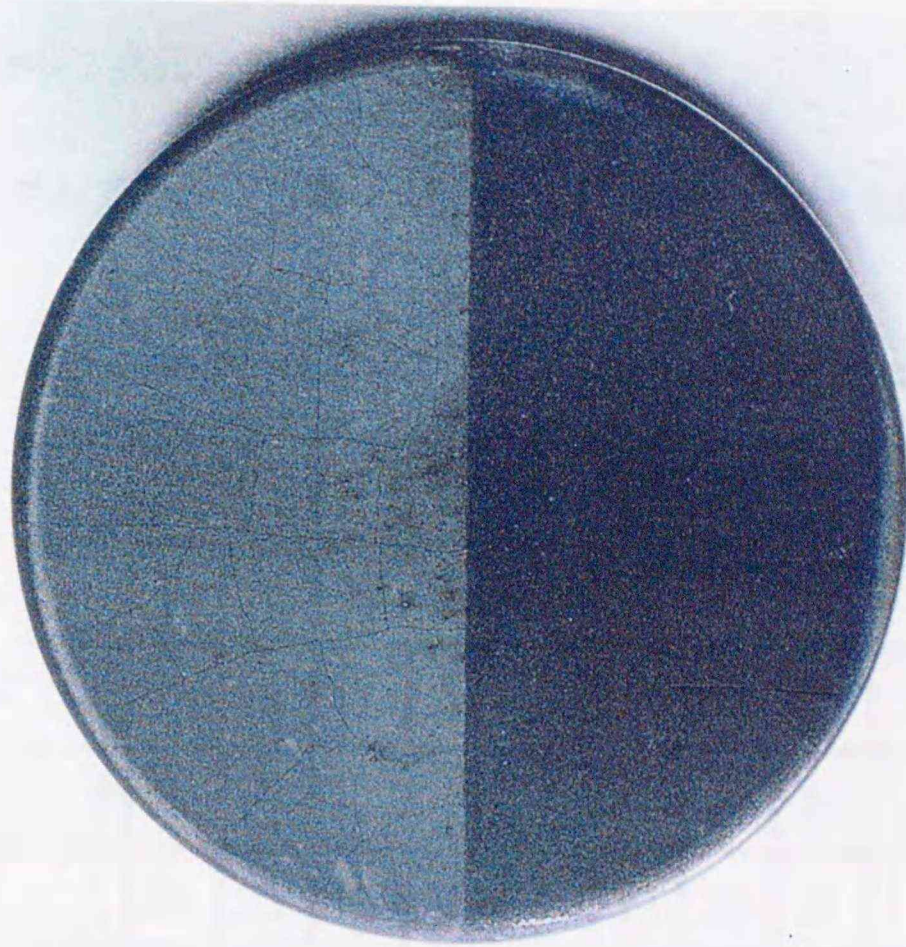


Fig. 5-7 プラズマ照射後の DiMES 試料

DiMES 試料の重水素リテンション特性を以下の実験手順で評価した。

- (i) Fig. 5-8 のように試料を 5 mm x 5 mm x 3 mm に切り出した。なお、簡略化のため、黒鉛面から切り出した試料を ATG、 B_4C 面から切り出した試料を ATB とし、さらに Fig. 5-8 に記した番号を用いて記号化している。
- (ii) TDS 装置に試料片を据え付けてから、2.5 時間真空排気した。その後、試料を直線的に室温から 1000 °C まで昇温した。その際、試料から放出される気体を QMS でモニターし、重水素の熱脱離スペクトルを求めた。昇温速度を 30 °C/min. とし、1000 °C の保持時間を 20 min. とした。

(iii) 各試料片に対して重水素原子の脱離量、すなわち重水素リテンション量を求め、リテンション量の2次元分布を求めた。

(iv) 各試料片に対してオージェ電子分光法により、表面組成を調べた。

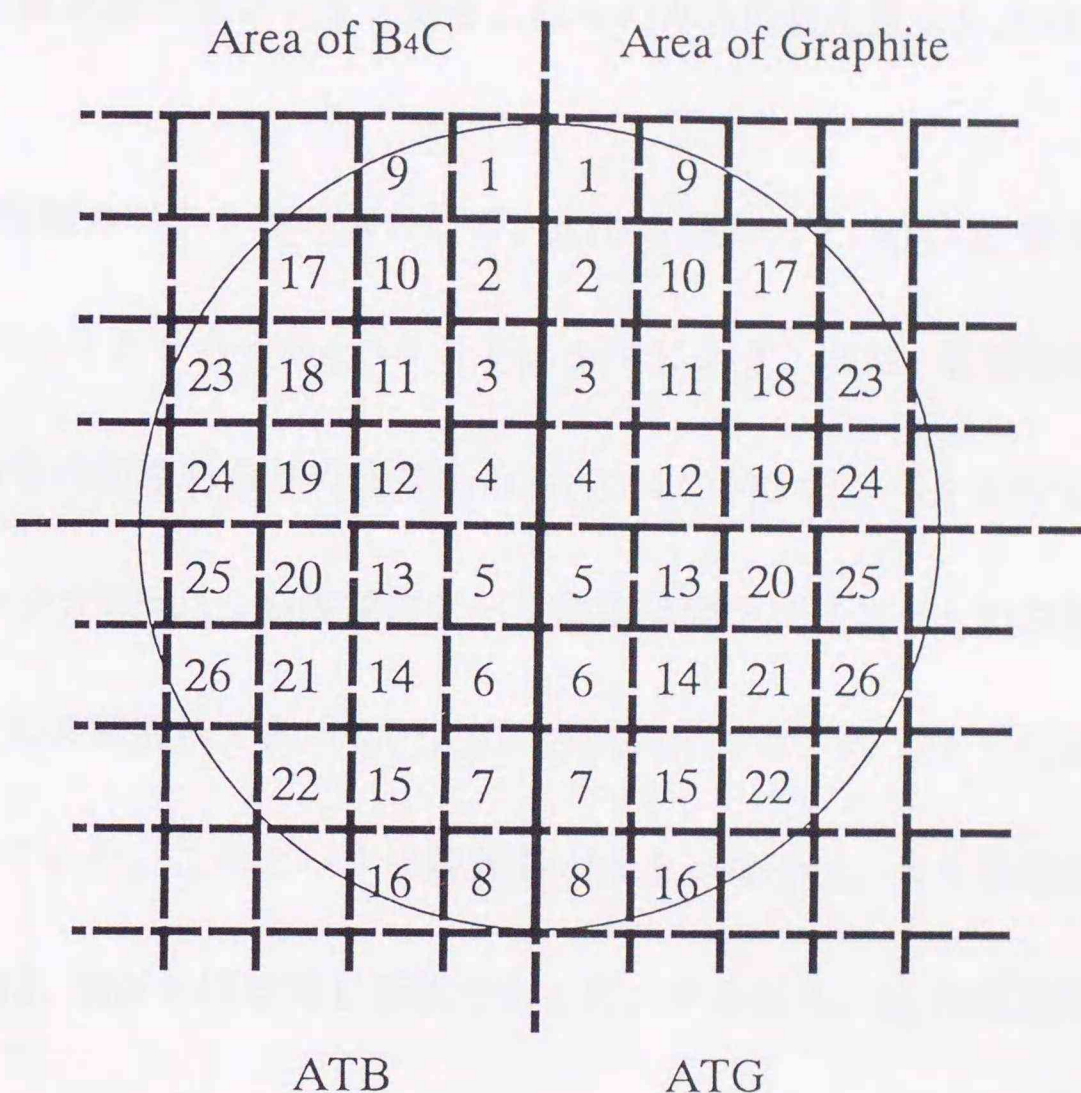


Fig. 5-8 試料片の切り出し位置

5-3 重水素の昇温脱離特性

5-3-1 黒鉛面

先ず、脱ガス種について述べる。黒鉛面から切り出した試料片を昇温すると、 $m/e=1\sim4$ 、 $m/e=15\sim20$ 、 $m/e=24\sim32$ 、 $m/e=36\sim45$ の信号強度が増大した。 $m/e=1\sim4$ は水素同

位体ガス、 $m/e=12\sim20$ は H_2O および CH_x 、 CD_x のクラッキング、 $m/e=24\sim32$ は C_2H_x 、 C_2D_x および CO 、 $m/e=36\sim45$ は C_3H_x 、 C_3D_x および CO_2 と考えられる。

主な放出ガスは $m/e=3$ の HD 、 $m/e=4$ の D_2 および $m/e=20$ の CD_4 であったので、黒鉛面の試料片の重水素リテンション量をこれらのガスの放出量から求めた。

黒鉛面の脱離スペクトルの例として、ATG-4 試料片と ATG-25 試料片の HD および D_2 の脱離スペクトルを各々 Fig. 5-9 と Fig. 5-10 に示す。なお、脱離率はプラズマにさらされる部分の単位面積あたりの値である。ATG-4 の HD のスペクトルでは約 $600\text{ }^\circ\text{C}$ と約 $800\text{ }^\circ\text{C}$ にピークが表れた。高温側のピーク温度はサンプリングした位置により若干異なり、 $800\sim880\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲内であった。ATG-25 試料片では、約 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 付近にもごく小さなピークが表れていた。このピークは脱離量が多い場合は、より明確になった。 D_2 の脱離スペクトルは、 HD とほぼ同じ形状であった。すなわち、 D_2 の高温側ピークの温度は HD と同様に $830\sim880\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲内で変化した。その他のピークの温度は、 HD のピーク温度とほぼ同じであった。ATG-4 の HD および D_2 の単位面積当たり脱離量は、それぞれ $2.0\times10^{16}\text{ HD/cm}^2$ 、 $6.6\times10^{15}\text{ D}_2/\text{cm}^2$ となった。ATG-25 では、それぞれ $3.9\times10^{16}\text{ HD/cm}^2$ 、 $2.0\times10^{16}\text{ D}_2/\text{cm}^2$ となった。 HD と D_2 の脱離量の比 (Q_{HD}/Q_{D_2}) は ATG-4 では 3.0、ATG-25 では 2.0 となった。

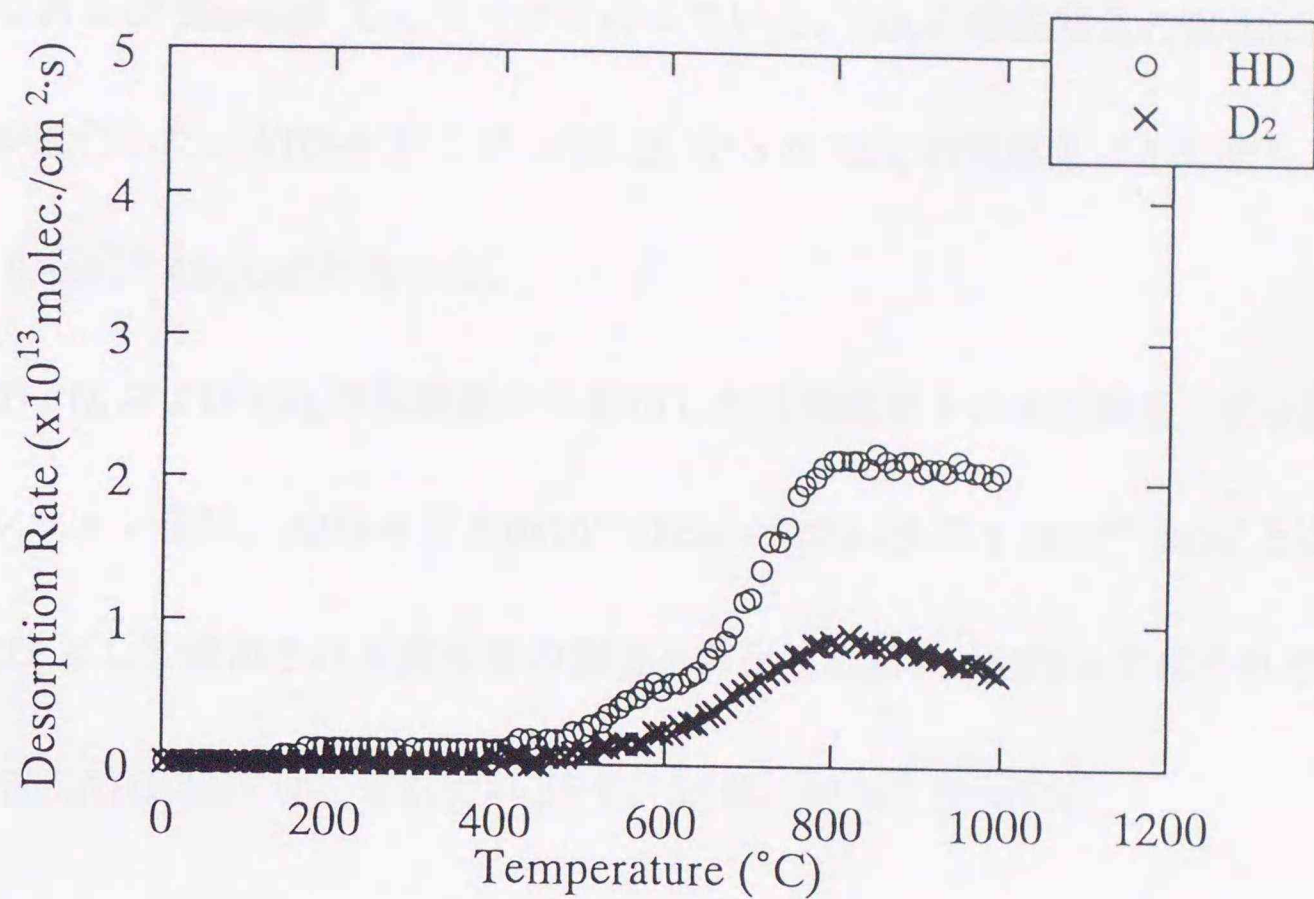


Fig. 5-9 ATG-4 試料片の HD および D₂ 脱離スペクトル

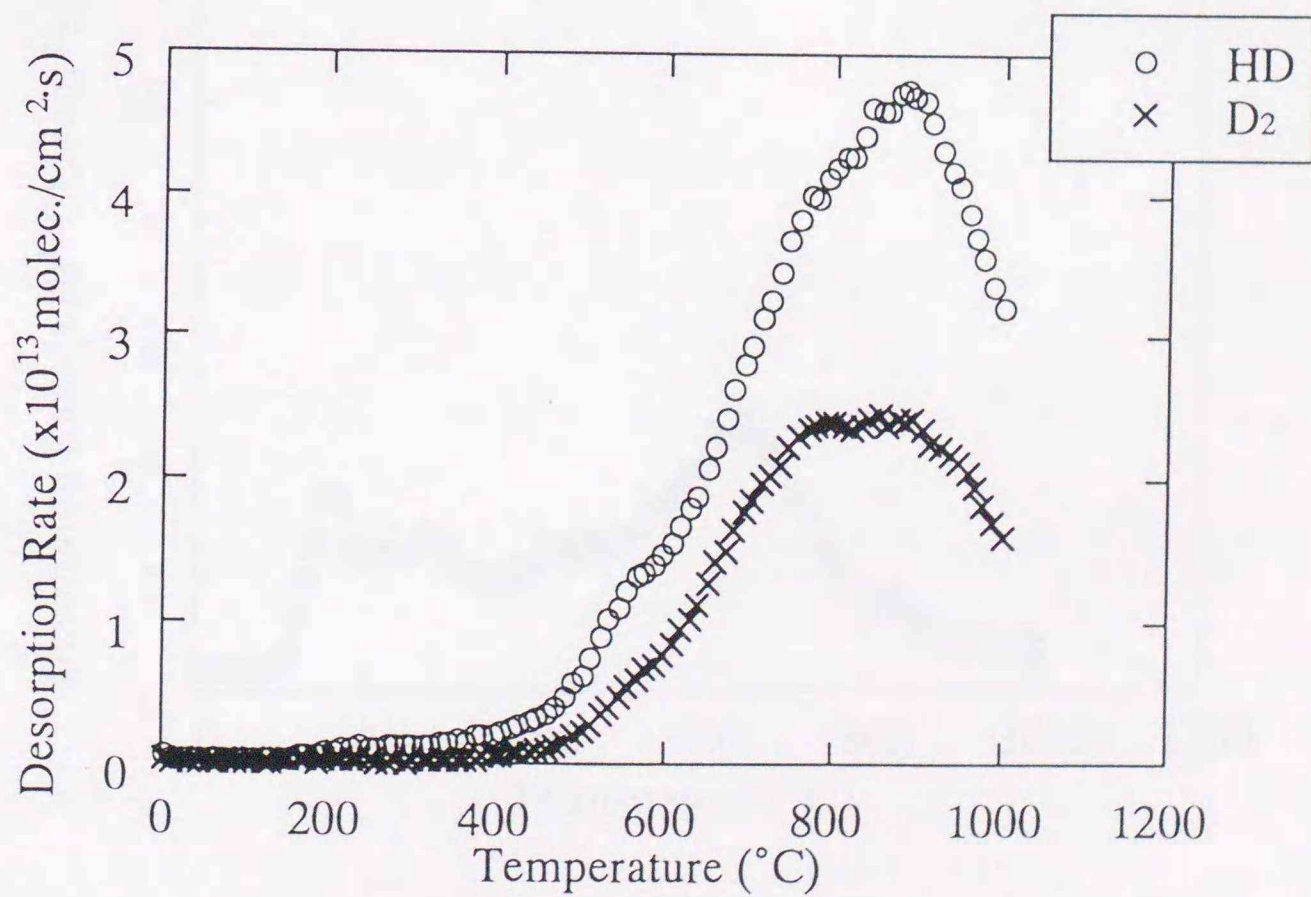


Fig. 5-10 ATG-25 試料片の HD および D₂ 脱離スペクトル

ATG-4 と ATG-25 の CD_4 の脱離スペクトルを各々 Fig. 5-11 と Fig. 5-12 に示す。

150~170 °C および 590~630 °C にピークを持っていた。 CD_4 の総脱離量の変化に伴い、ピーク温度が変化した。ATG-4 および ATG-25 からの CD_4 の脱離量はそれぞれ $4.1 \times 10^{15} \text{ CD}_4/\text{cm}^2$ 、 $8.3 \times 10^{15} \text{ CD}_4/\text{cm}^2$ となった。

HD、 D_2 および CD_4 の脱離量から算出した重水素原子の総脱離量、すなわち全重水素リテンション量は、ATG-4 で $5.0 \times 10^{16} \text{ D}/\text{cm}^2$ 、ATG-25 で $1.1 \times 10^{17} \text{ D}/\text{cm}^2$ となった。

HD、 D_2 、 CD_4 として放出される重水素の割合を算出した結果、ATG-4 ではそれぞれ 40 %、27 %、33 %、ATG-25 では、それぞれ 35 %、35 %、30 % となった。

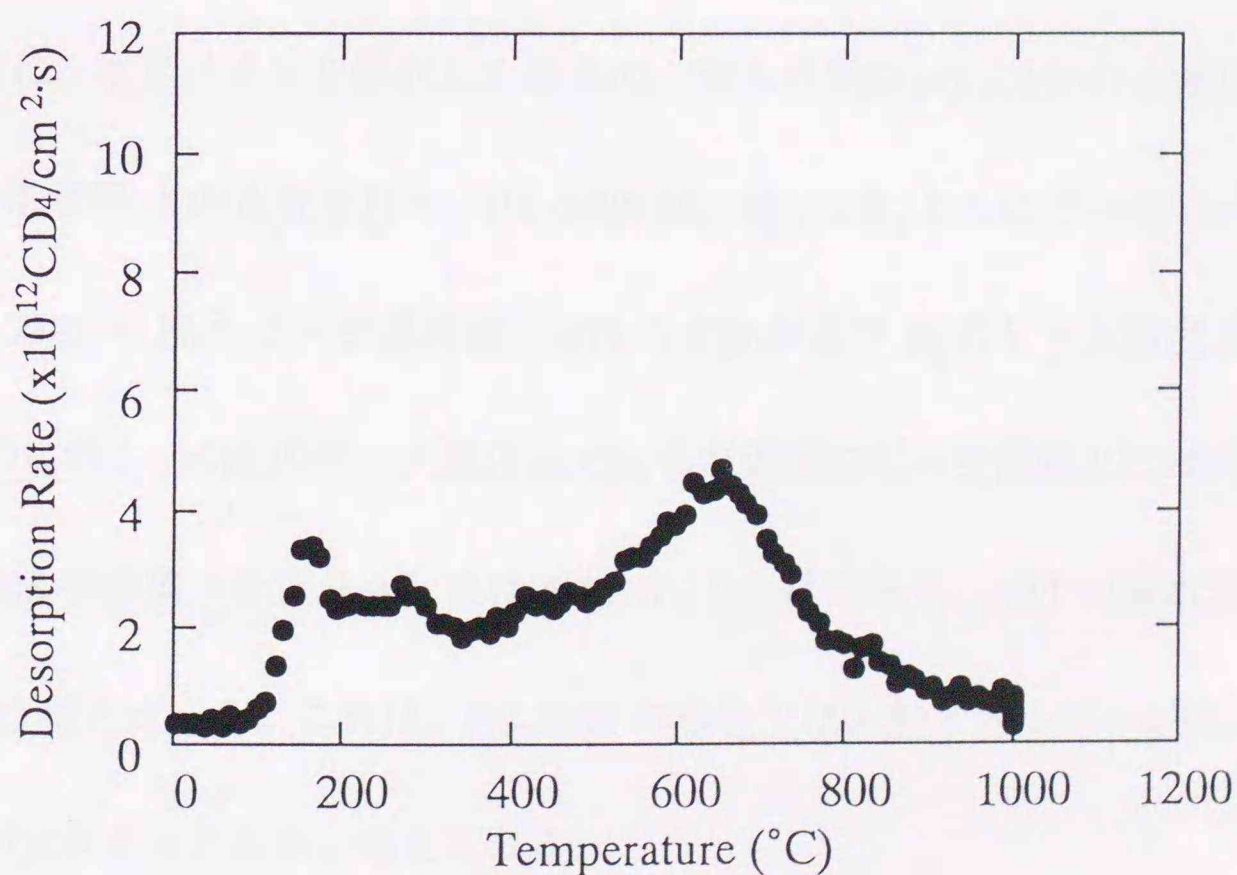


Fig. 5-11 ATG-4 試料片の CD_4 脱離スペクトル

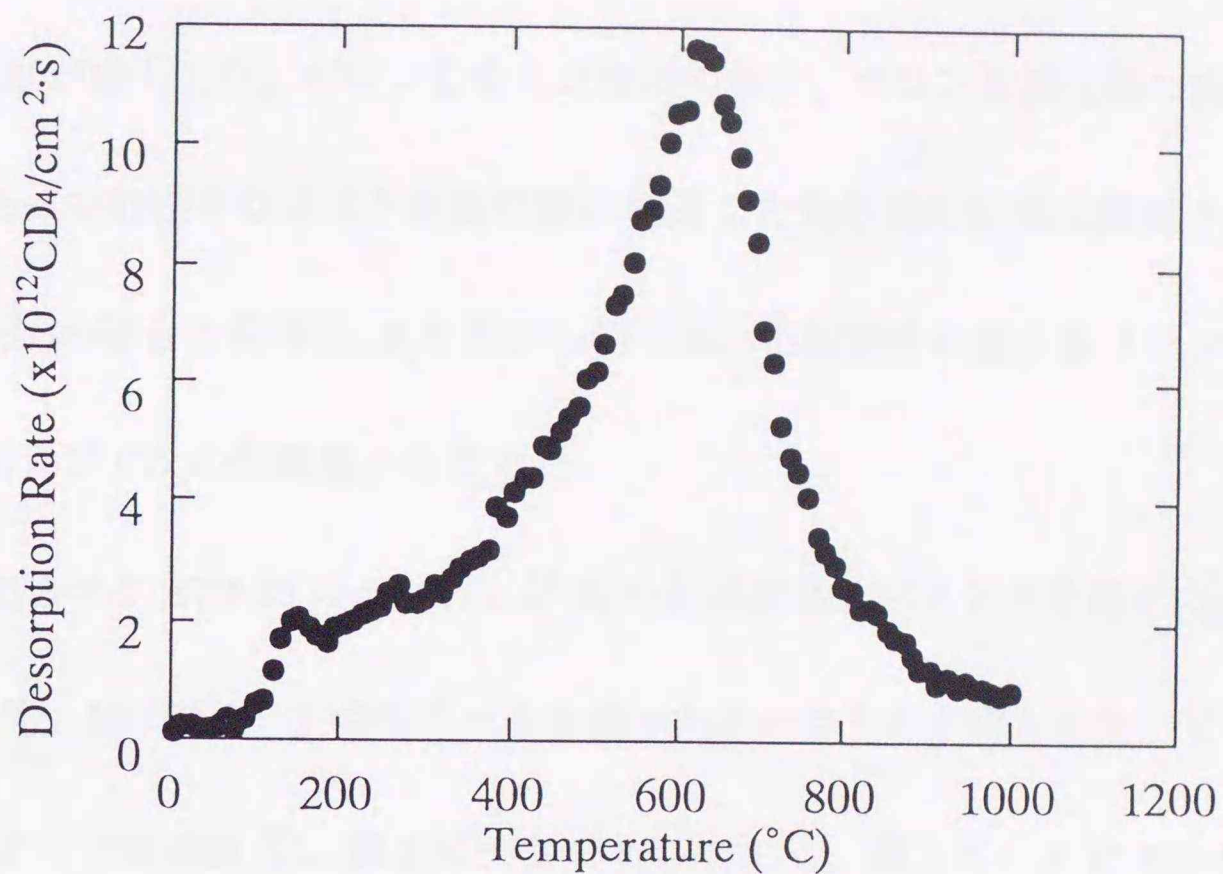


Fig. 5-12 ATG-25 試料片の CD₄ 脱離スペクトル

次に、水素イオンを照射した場合の、等方性黒鉛 PD-330S の水素リテンション特性(第 2 章参照)との比較を行う。PD-330S は、H₂、CH₄ とともに単一のピークを持っていた。PD-330S の H₂ のピーク温度は、ATJ の HD および D₂ のピーク温度よりも若干低温であるのに対し、CH₄ のピーク温度は CD₄ の高温側のピーク温度とほぼ同じ値であった。PD-330S の水素リテンション量は 6.7×10^{17} H/cm² であり、ATJ の重水素リテンション量の 6~13 倍となった。これは、PD-330S の場合では入射エネルギーが約 10 倍大きく、注入深さが大きかったためと考えられる。

5-3-2 B₄C 面

B₄C 面から切り出した試料片も、 $m/e=1\sim4$ 、 $m/e=15\sim20$ 、 $m/e=24\sim32$ 、 $m/e=36\sim45$ の信号強度が増大した。ボロンを含んだ材料の場合、ボロン水素化物の放出も考えられるが、 $m/e=13(\text{BH}_3)$ 等のボロン水素化物に関連した気体種の脱離は観測されなかった。ATJ(黒鉛面)の場合と同様に、B₄C 面から切り出した試料片の重水素リテンション量を、HD、D₂および CD₄の脱離量から求めた。

ATB-4 と ATB-25 の HD および D₂の昇温脱離スペクトルを各々Fig. 5-13 と Fig. 5-14 に示す。HD では、3 つのピークを持ったスペクトルが得られた。ピーク温度は、第1ピークで 550~560 °C、第2ピークで 750~770 °C、第3ピークで 900~930 °Cとなった。低温側のピークは、ATJ のピークに比べ大きく、ボロンに捕捉されている重水素の脱離によるものと考えられる。一方、D₂では、700~850 °Cに約 400 °C位の半値幅をもつブロードなピークが見られた。このブロードなピークをピーク分離すると、HD と同様に3つのピークとなり、これらのピーク温度は約 550 °C、約 690 °C、約 810 °Cとなった。ATB-4 の場合、HD および D₂の全脱離量はそれぞれ 2.9×10^{16} HD/cm²、 8.2×10^{15} HD/cm²となった。ATB-25 では、それぞれ 2.8×10^{16} HD/cm²、 7.3×10^{15} HD/cm²となった。HD と D₂の脱離量の比 ($Q_{\text{HD}}/Q_{\text{D}_2}$) は、ATB-4 では 3.5、ATB-25 では 3.9 となり、これらの比は ATJ と比べて大きくなった。

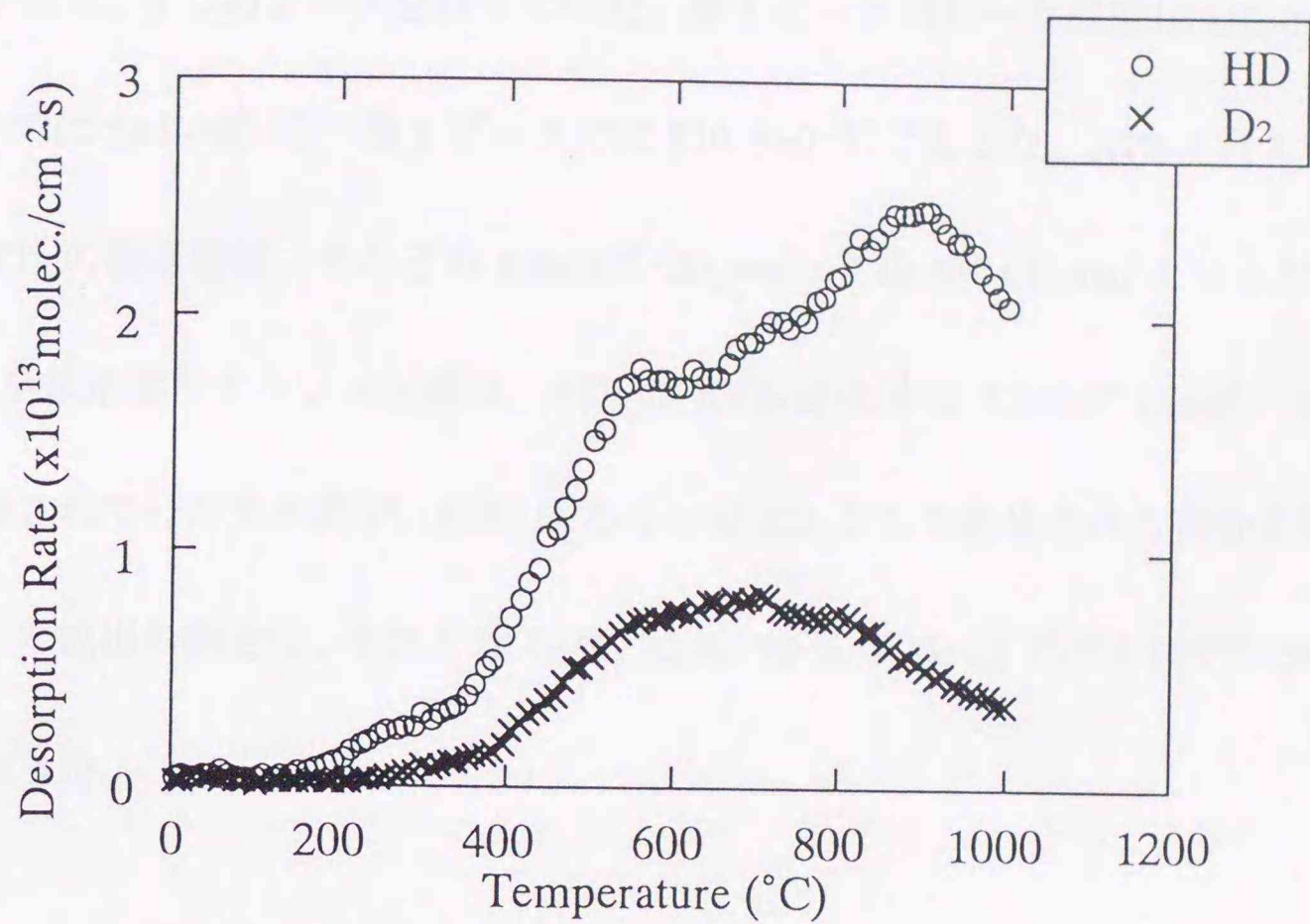


Fig. 5-13 ATB-4 試料片の HD および D₂ 脱離スペクトル

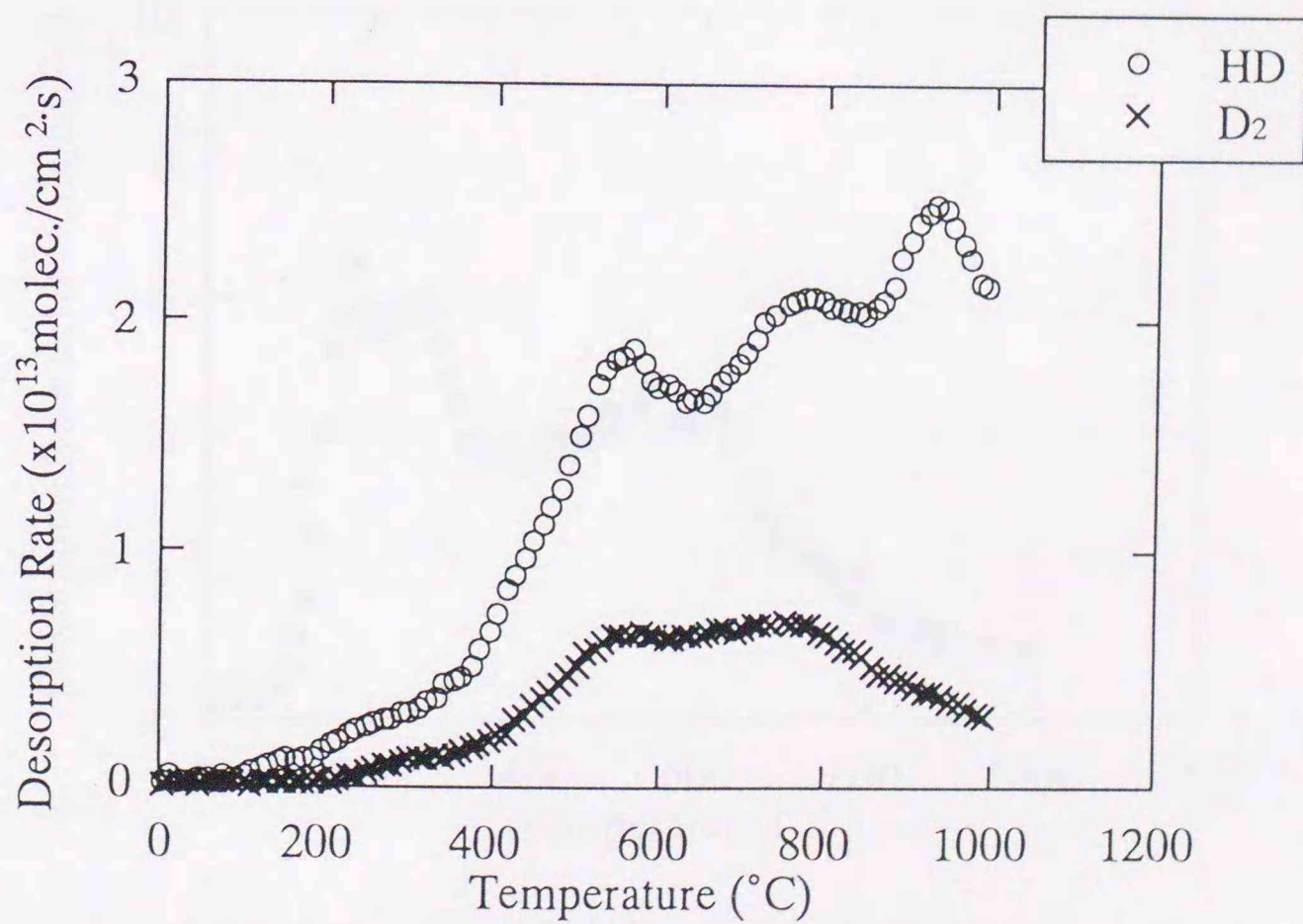


Fig. 5-14 ATB-25 試料片の HD および D₂ 脱離スペクトル

ATB-4 と ATB-25 の CD_4 の昇温脱離スペクトルを各々 Fig. 5-15 と Fig. 5-16 に示す。いずれも、3つのピークを持っていた。第1ピークのピーク温度は $160\sim 195^\circ\text{C}$ 、第2ピークでは $240\sim 290^\circ\text{C}$ 、第3ピークでは $530\sim 560^\circ\text{C}$ であった。ATB-4 および ATB-25 からの CD_4 の脱離量は、それぞれ $6.8 \times 10^{15} \text{ CD}_4/\text{cm}^2$ 、 $7.4 \times 10^{15} \text{ CD}_4/\text{cm}^2$ となった。

全重水素リテンション量は、ATB-4、ATB-25 とともに $7.2 \times 10^{16} \text{ D}/\text{cm}^2$ となった。また、保持されていた重水素が、 HD 、 D_2 あるいは CD_4 として放出される割合を算出した。ATB-4 での放出の割合は、それぞれ 39 %、23 %、38 %、ATB-25 ではそれぞれ 39 %、21 %、42 %となった。

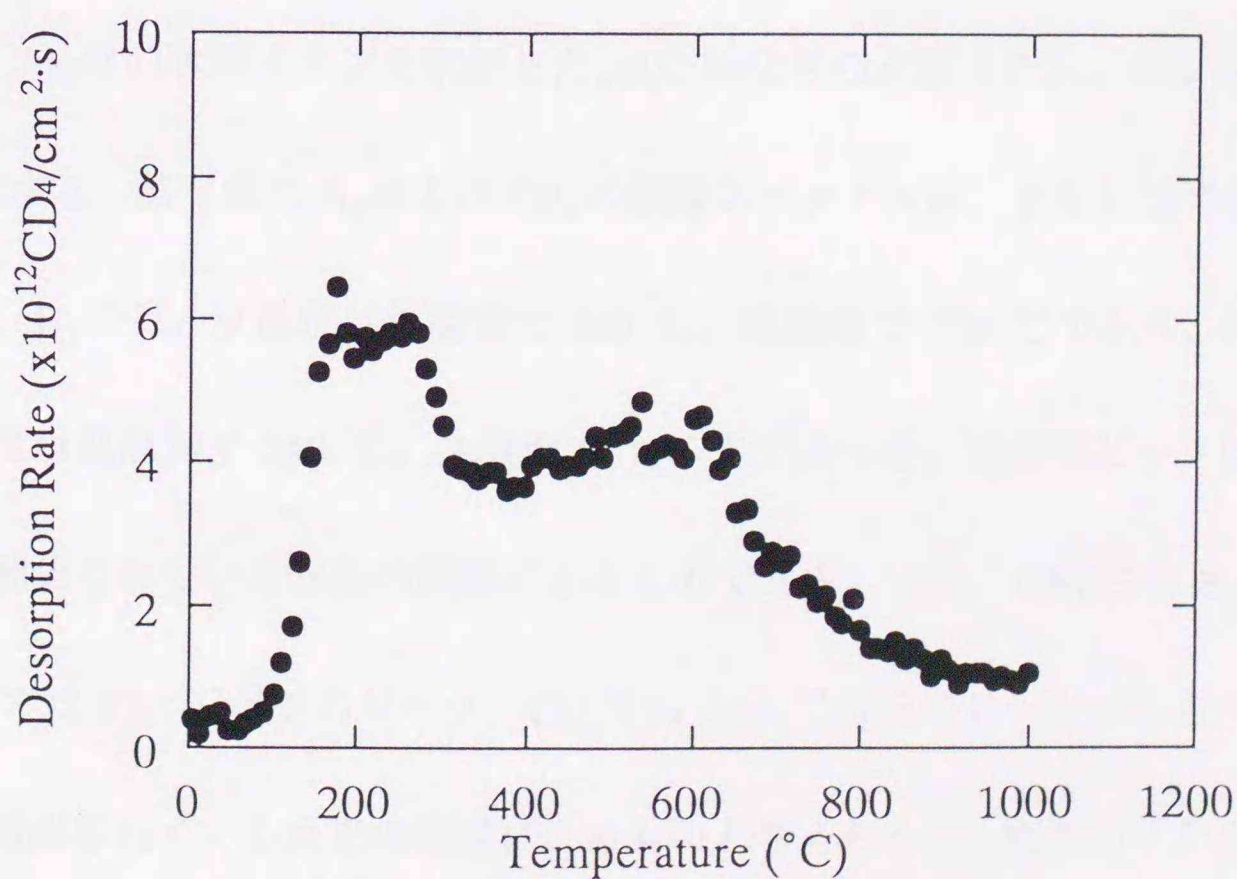


Fig. 5-15 ATB-4 試料片の CD_4 脱離スペクトル

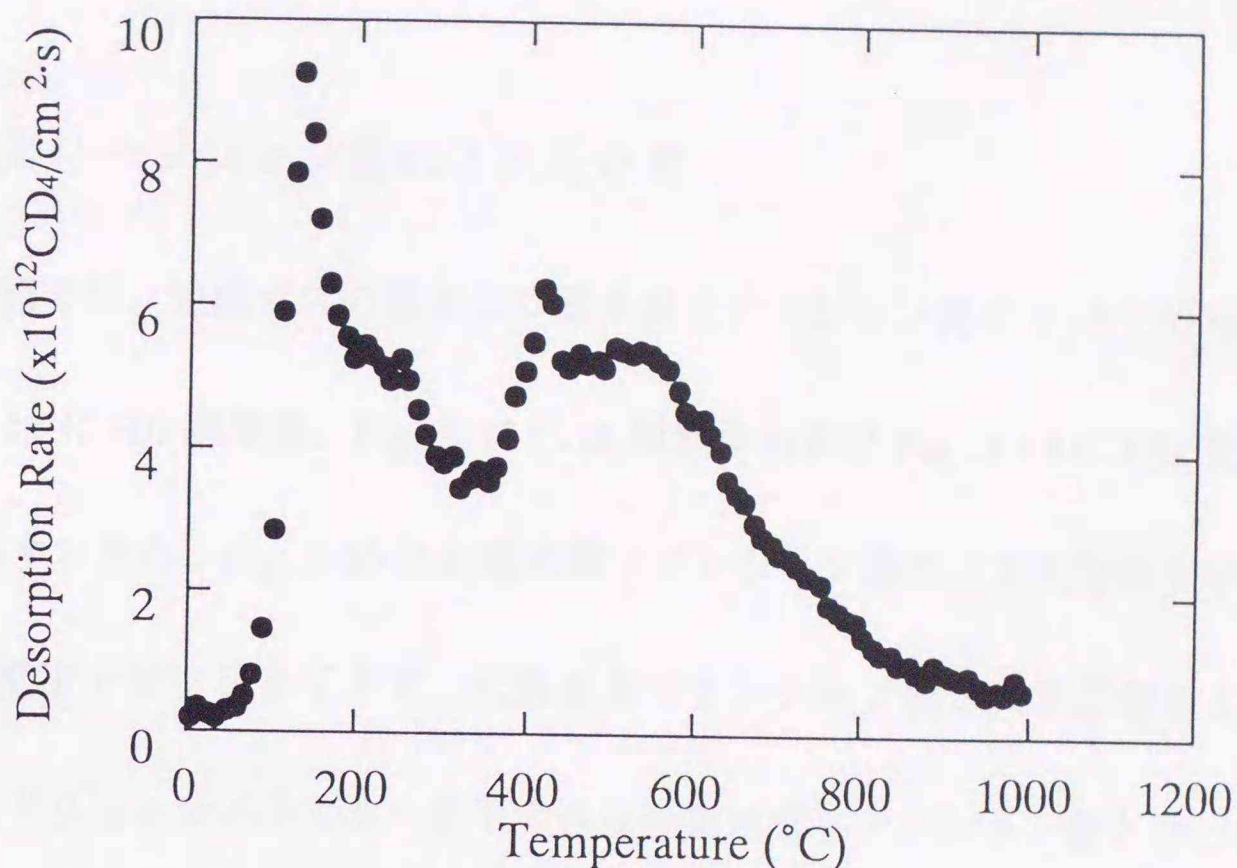


Fig. 5-16 ATB-25 試料片の CD_4 脱離スペクトル

1.7 keV の水素イオンを照射した、 B_4C 転化材の水素リテンション特性(第 2 章参照)と比較する。第 2 章の H_2 および CH_4 の脱離スペクトルは、ともに 2 つのピークを有していた。 H_2 のピーク温度は低温側で 350 °C、高温側で 730 °C であり、 CH_4 の脱離のピーク温度は低温側で 240 °C、高温側で 710 °C であった。低温側ピークは、材料中のボロンに捕捉されている水素の脱離によるものである。一方、DiMES の B_4C では、HD および D_2 では 550 °C 付近のピーク、 CD_4 では 260 °C 付近のピークがみられ、これらはボロンに捕捉されている水素の脱離によるものと考えられる。両者のリテンション量を比較してみると、第 2 章の B_4C 転化材では $1 \times 10^{18} \text{ H/cm}^2$ であり、DiMES の B_4C の重水素

リテンション量の 15 倍程度となった。

5-4 重水素リテンション量の 2 次元分布

本節では、脱離ガスの量および重水素リテンション量の 2 次元分布について記す。Fig. 5-17 に HD 脱離量、Fig. 5-18 に D_2 脱離量および Fig. 5-19 に CD_4 脱離量の 2 次元分布を示す。また、Fig. 5-20 に全重水素リテンション量の 2 次元分布を示す。ATJ 面 (黒鉛面) の電子ドリフトサイドで、全重水素リテンション量が大きな値をとった。 B_4C 面のイオンドリフトサイドでも、若干大きな全重水素リテンション量となった。また、主半径方向の内側の部分でもリテンション量が大きくなった。脱離量を ATJ 面あるいは B_4C 面で平均すると、HD 脱離量は黒鉛面で 2.4×10^{16} HD/cm²、 B_4C 面で 2.7×10^{16} HD/cm² となった。 D_2 脱離量は、黒鉛面で 8.5×10^{15} D_2 /cm²、 B_4C 面で 7.4×10^{15} D_2 /cm² となった。 CD_4 脱離量は、黒鉛面で 4.9×10^{15} CD_4 /cm²、 B_4C 面で 6.7×10^{15} CD_4 /cm² となった。 B_4C 面の方が CD_4 放出量が大きくなったことは、 B_4C 転化材のデータ、あるいは他の研究者により得られたデータ^{5-2,3)}と異なっている。もし、放電中に炭素が B_4C 面に再堆積するならば、 B_4C 面の CD_4 放出量が増加することが考えられる。HD と D_2 の脱離量の比 (Q_{HD}/Q_{D_2}) は、黒鉛面では約 3.0、 B_4C 面では約 3.7 となった。リテンション量を各面で平均すると、黒鉛面で 6.1×10^{16} D/cm²、 B_4C 面で 6.9×10^{16} D/cm² となった。 B_4C 面の全重水素リテンション量が若干大きな値となったことは、第 2 章で述べたイオン照射のシミュレーション実験により得られた、等方性黒鉛と B_4C 転化材の関係と対応している。しかし、シミュ

レーション実験の結果ほど、両材料間で大きな差は見られなかった。また、黒鉛面に保持されていた重水素が熱脱離する場合、HD として放出される割合が 40 %、 D_2 として放出される割合が 27 %、 CD_4 として放出される割合が 33 %となっていた。 B_4C 面の場合は、HD として放出される割合が 40 %、 D_2 として放出される割合が 21 %、 CD_4 として放出される割合が 39 %となった。 B_4C 面から放出する各気体の割合は、黒鉛面とほぼ同じであった。

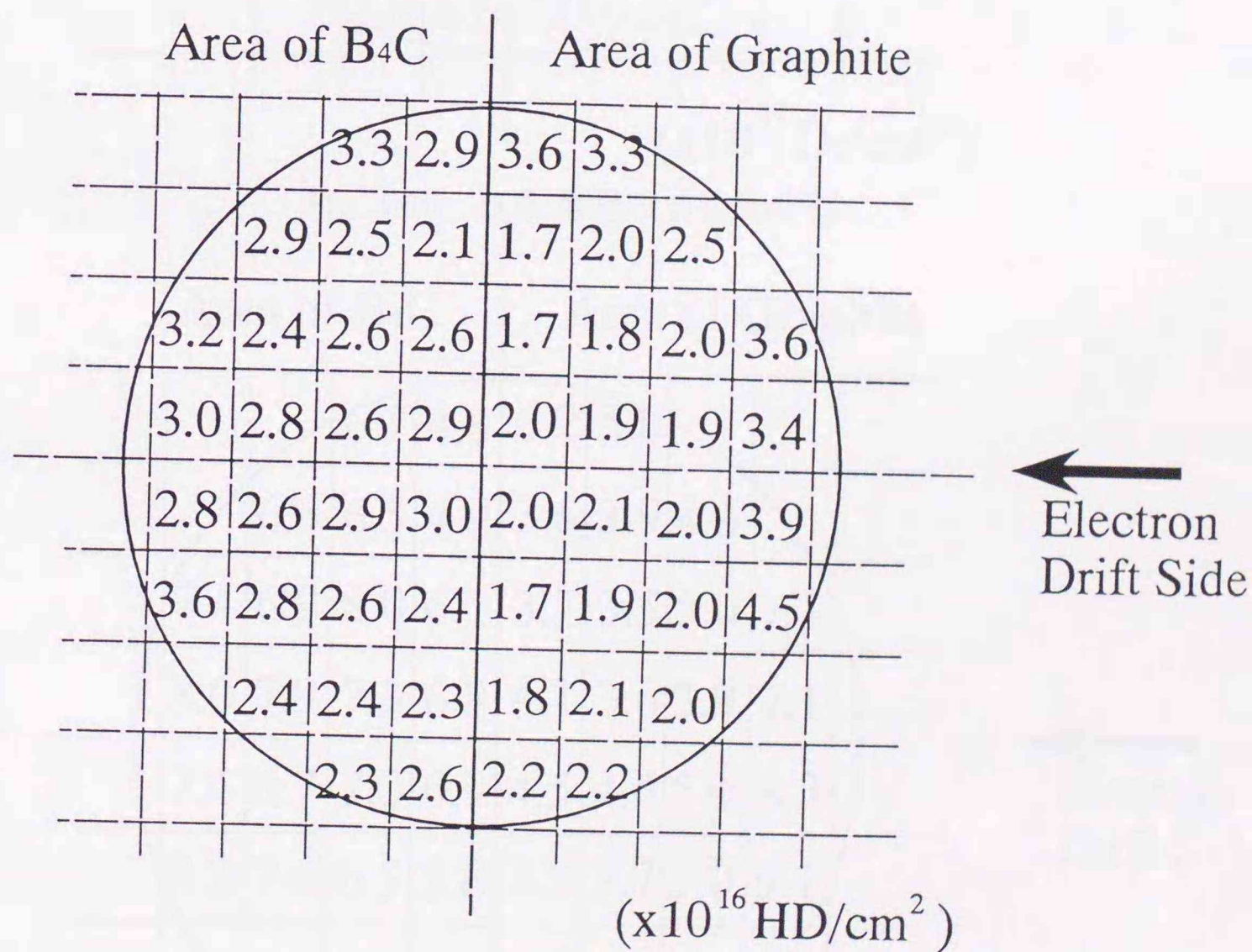


Fig. 5-17 HD 脱離量の 2 次元分布

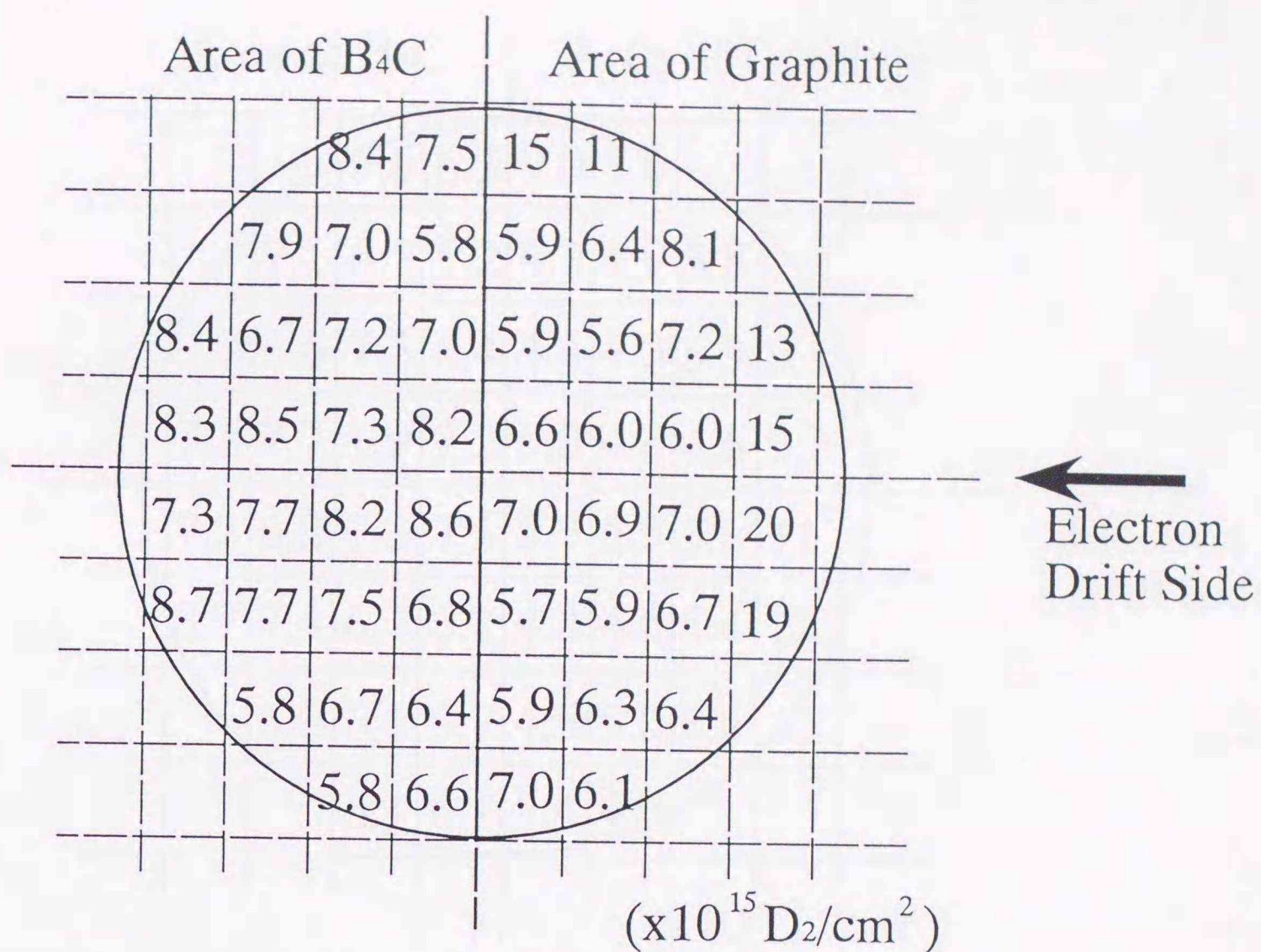


Fig. 5-18 D₂脱離量の2次元分布

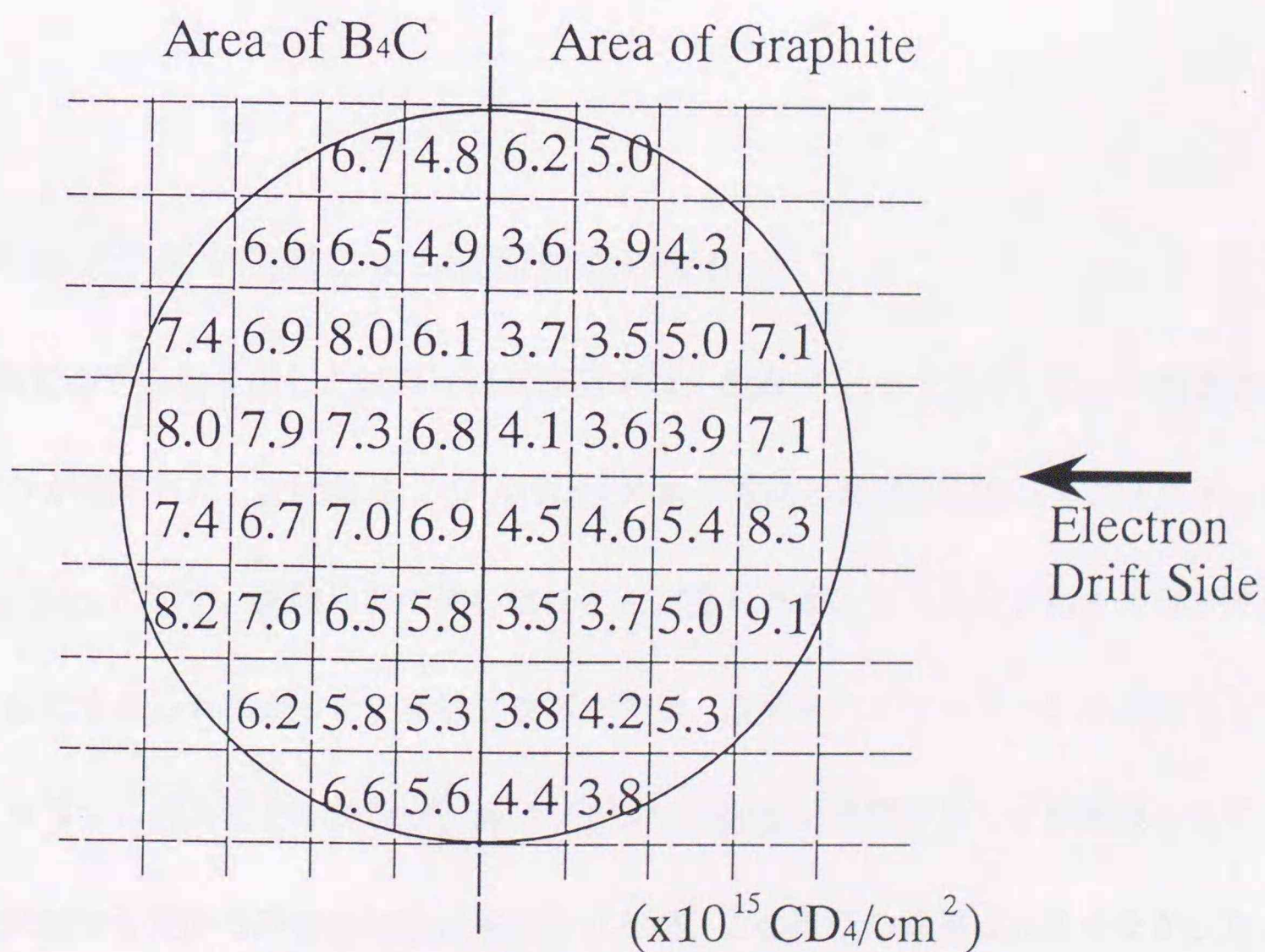


Fig. 5-19 CD₄脱離量の2次元分布

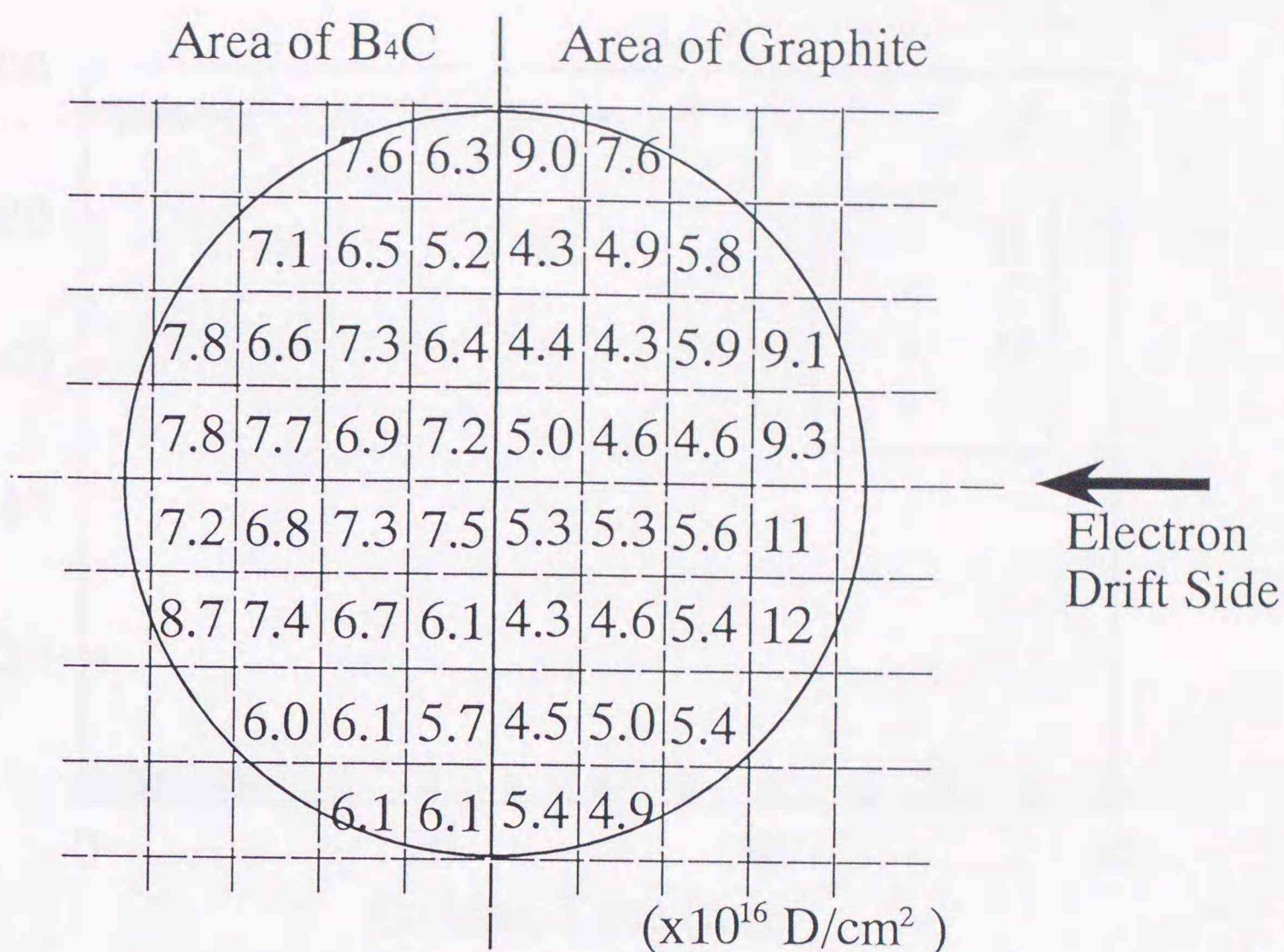


Fig. 5-20 重水素リテンション量の2次元分布

5-5 重水素プラズマ照射による表面組成の変化

黒鉛面から切り出した試料片の最表面では、炭素が95%であり、若干の酸素およびボロンが見られた。ATG-4 および ATG-25 の深さ方向の組成分布を、それぞれ Fig. 5-21、Fig. 5-22 に示す。試験片間の違いはほとんど見られず、エッチングによる深さ方向の組成変化も見られなかった。実機プラズマでは、放電時にエロージョンや蒸発などによりプラズマに混入した不純物が、再びプラズマ対向壁に堆積することが観察されている。本試料でも表面の不純物堆積が予測されたが、この堆積の効果は大きくなかった。

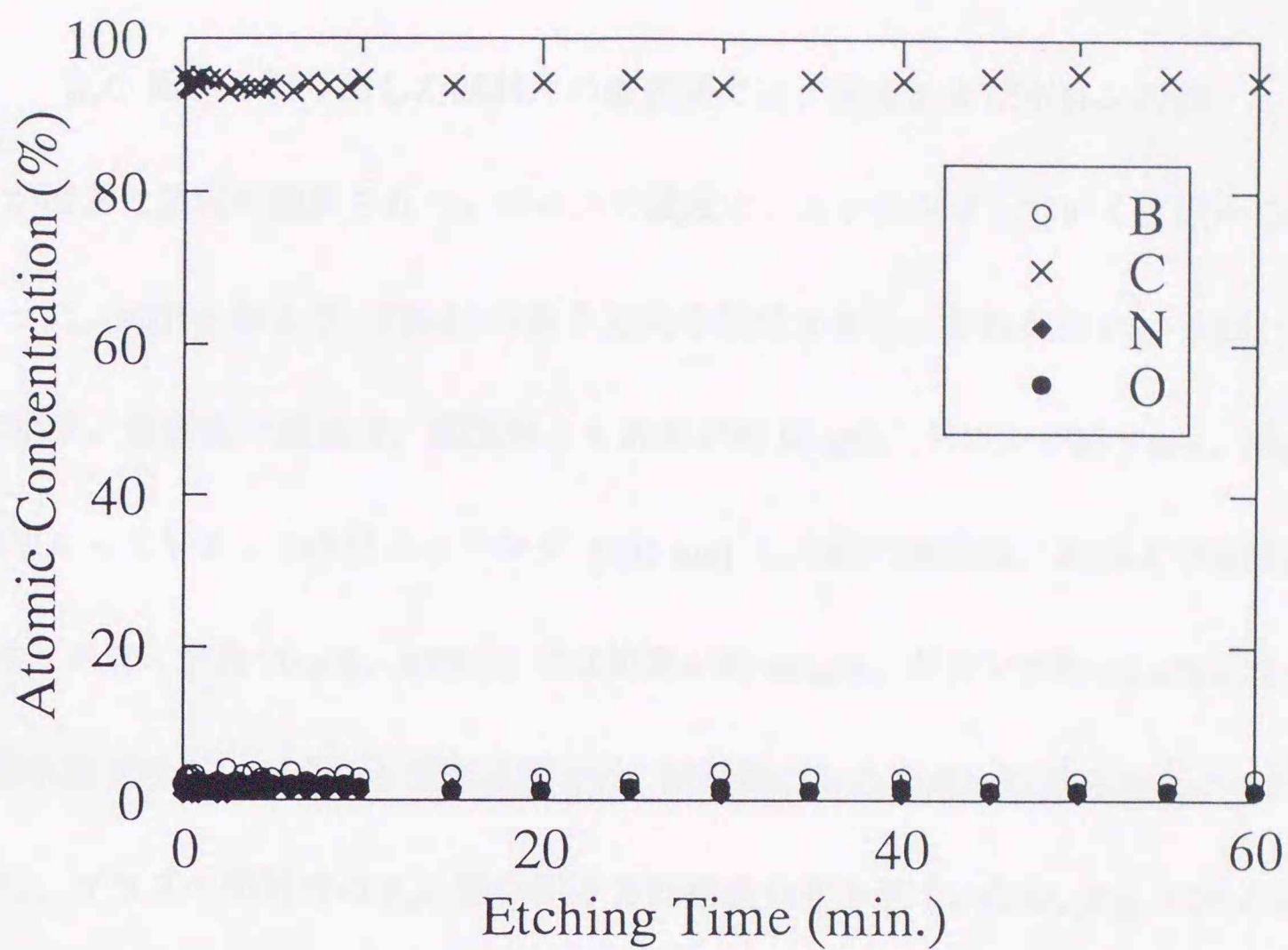


Fig. 5-21 プラズマ照射後の ATG-4 試料片の深さ方向組成分布

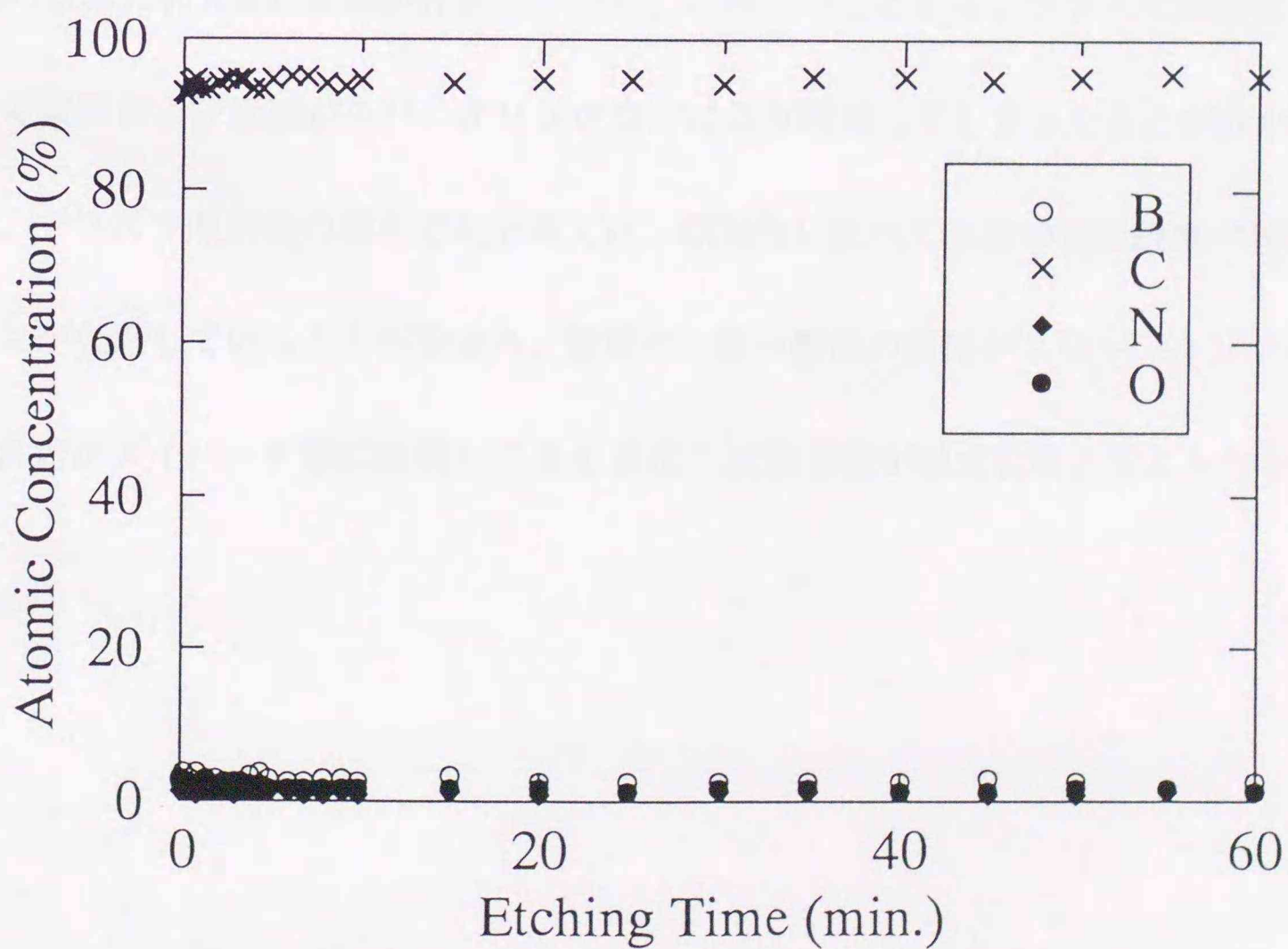


Fig. 5-22 プラズマ照射後の ATG-25 試料片の深さ方向組成分布

B₄C 面から切り出した試料片の最表面では、炭素およびボロンの他、わずかに酸素と窒素が観察された。ボロンの濃度は、エッチングしていくと徐々に増加していった。ATB-4 および ATB-25 の深さ方向の組成分布を、それぞれ Fig. 5-23、Fig. 5-24 に示す。最表面の組成は、両試料とも炭素が約 90 at%、ボロンが約 5 at%、酸素が約 5 at%となっていた。240 分エッチング (165 nm) した後の組成は、ATB-4 では炭素が約 30 at%、ボロンが約 70 at%、ATB-25 では炭素が約 40 at%、ボロンが約 60 at%となっていた。重水素プラズマが当たる表面近傍では、試料間の大きな違いは見られなかった。Fig. 5-25 に、プラズマ照射前の B₄C 面の深さ方向組成分布を示す。なお、Fig. 5-25 の試料では、エッチングレートは本実験の値とは異なっている。プラズマ照射前では、表面に約 20 %の酸素、約 8 %の窒素が存在していた。これらのことから、プラズマ照射により、表面の酸素および窒素がスパッタリングなどにより消滅してしまったことが分かった。また、プラズマ照射後の深さ方向分布では、照射前に比べて表面の炭素濃度が増加し、ボロンが欠乏していることが分かる。放電中、第一壁部の炭素がエロージョンするので、この炭素がダイバータ部に堆積して B₄C 表面の炭素濃度が増大したと考えられる。

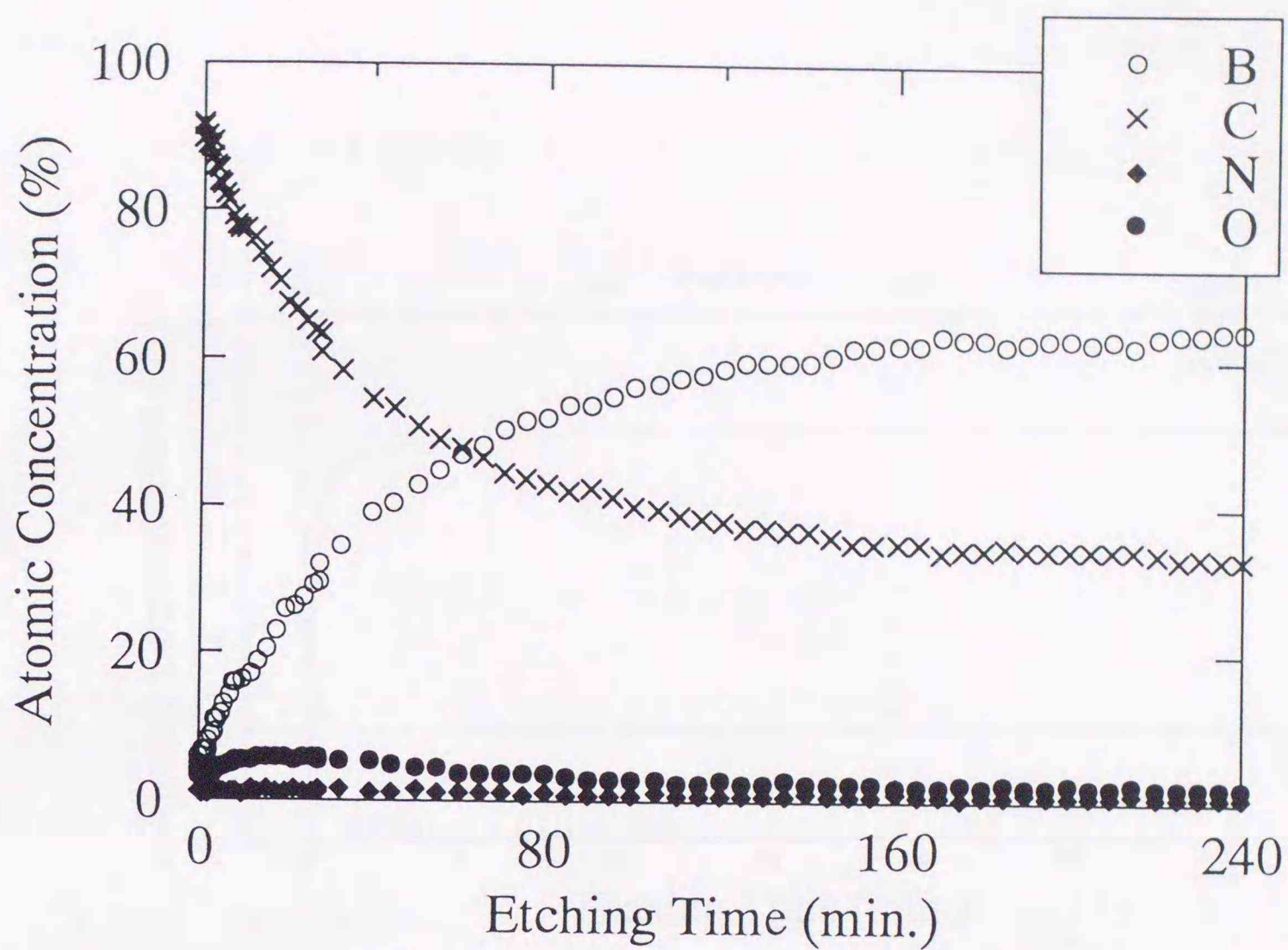


Fig. 5-23 プラズマ照射後の ATB-4 試料片の深さ方向組成分布

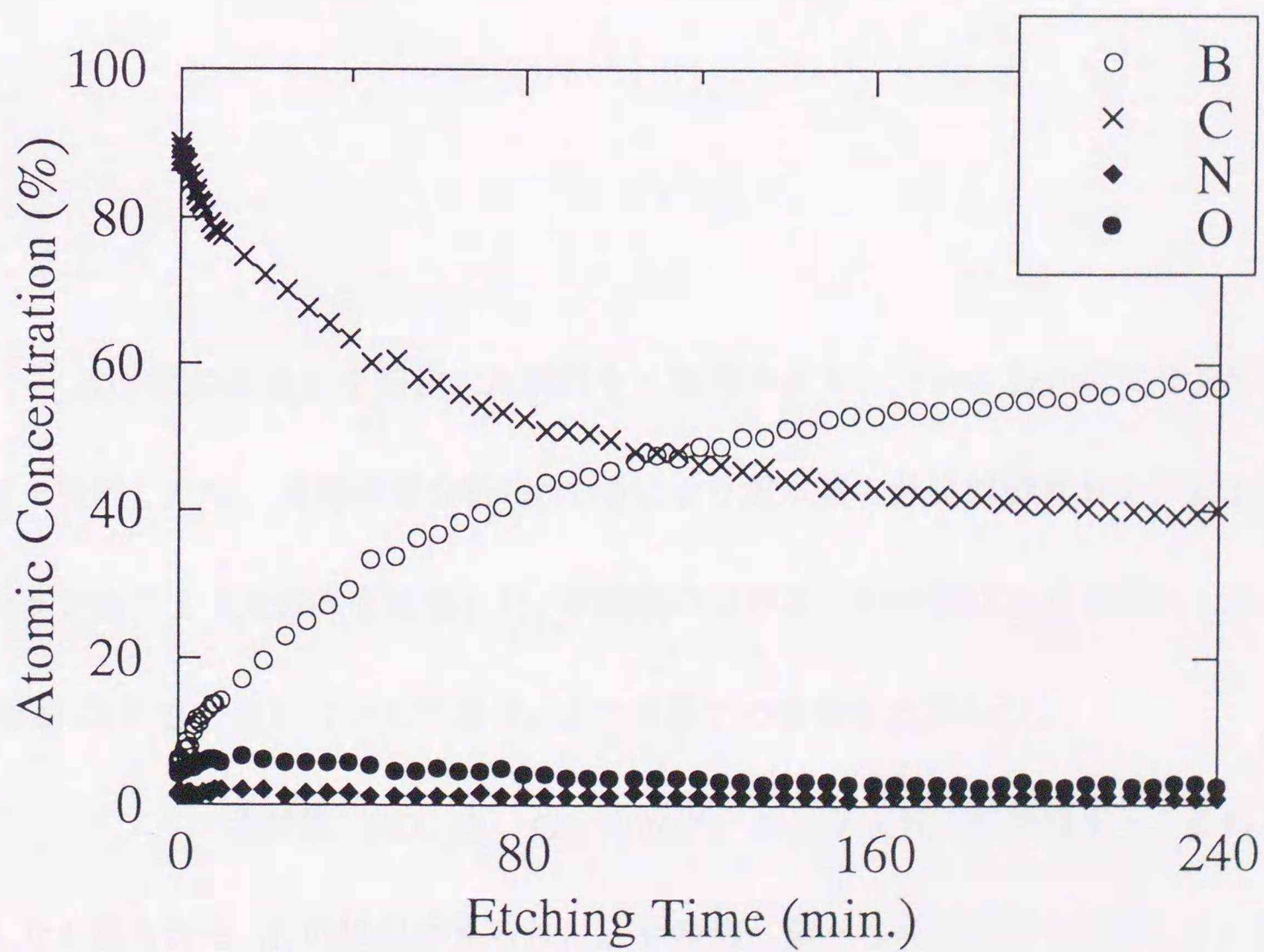


Fig. 5-24 プラズマ照射後の ATB-25 試料片の深さ方向組成分布

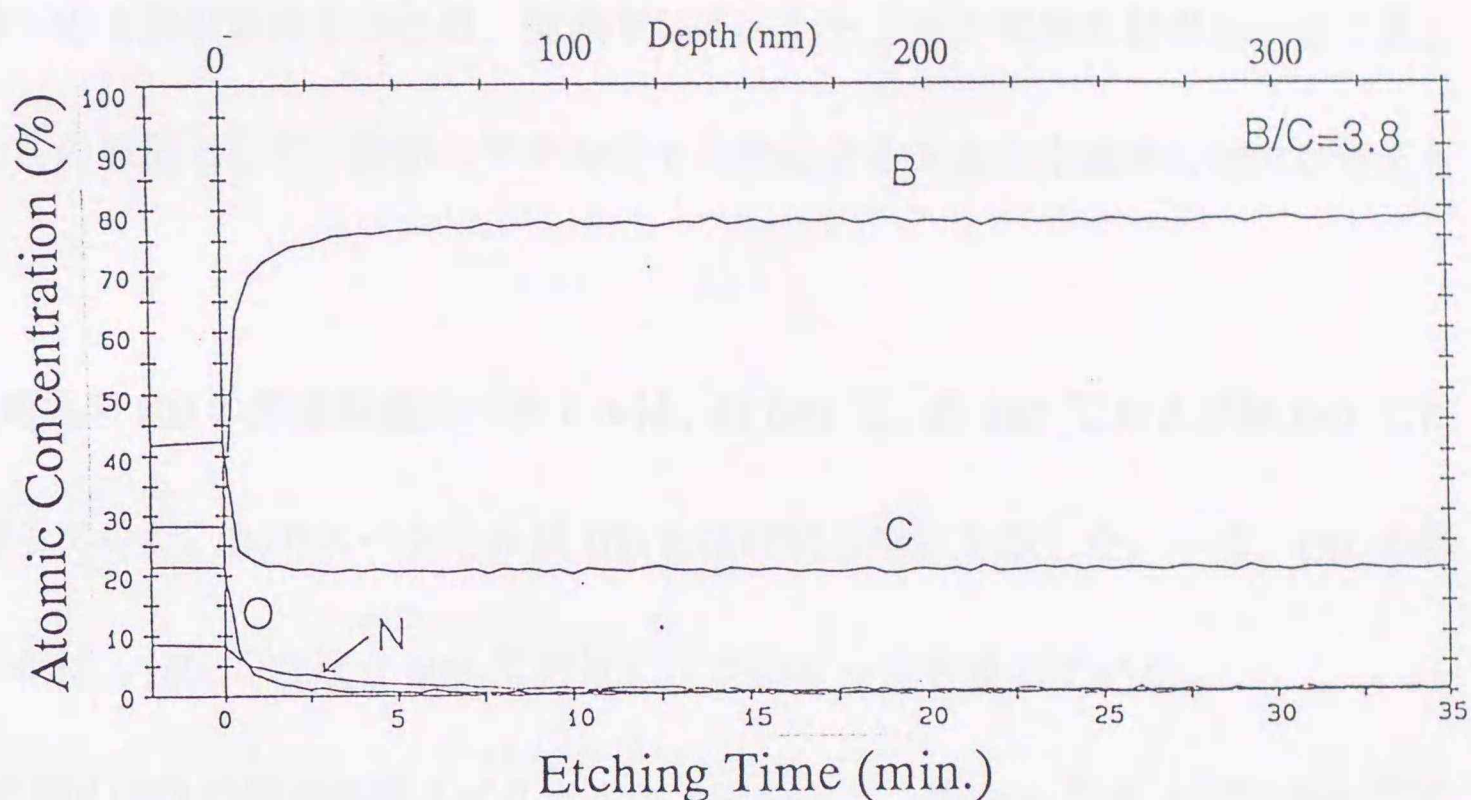


Fig. 5-25 プラズマ照射前の B_4C 面の深さ方向組成分布

5-6 まとめ

ATJ 黒鉛に B_4C を転化した試料を、実機トカマクである DIH-D にて重水素プラズマを照射した後、昇温脱離分析法(TDS)により重水素の熱脱離特性および重水素リテンション量の 2 次元分布を評価した。本試料のプラズマ対向面は B_4C を転化しない ATJ 面(黒鉛面)と B_4C 面に分かれており、2 つの面での特性を比較した。

プラズマ照射後、 HD 、 D_2 、 CD_4 の放出、および大気中に放置することにより吸着したと見られる H_2 の放出が見られた。その他、種々の炭化水素も放出した。保持されていた D が熱脱離する場合、 HD 、 D_2 、 CD_4 として放出される割合は、黒鉛面でそれぞれ

れ 40 %、27 %、33 % となり、 B_4C 面でそれぞれ、40 %、21 %、39 % となった。 B_4C からメタンが放出されるのは最表面の炭素成分が大きくなるためである。重水素がメタンの形で 30~40 % 放出されることは、従来のシミュレーション実験の結果とかなり異なっていた。この原因として、表面のアモルファス化によるメタン生成率の増大が考えられる。

黒鉛面の HD の昇温脱離スペクトルは、約 600 °C、約 780 °C および約 840 °C にピークを持っていた。 D_2 のスペクトルは HD とほぼ同じ形状を示した。一方、 CD_4 の脱離スペクトルは、160 °C 付近と 600 °C 付近に 2 つのピークを有していた。

B_4C 面の HD の昇温脱離スペクトルは、約 550 °C、約 760 °C および約 910 °C でピークを持っていた。 B_4C 面の D_2 のスペクトルは黒鉛面とは違い、かなりブロードなピークであった。ピーク分離して求めたピーク温度は約 550 °C、約 690 °C および約 810 °C であった。 CD_4 の脱離スペクトルは、黒鉛面の CD_4 脱離ピークとほぼ同じ温度のピークに加え、260 °C 付近にもピークを持っていた。

HD、 D_2 、 CD_4 の脱離量を算出して求めた重水素リテンション量の 2 次元分布を求めた結果、重水素リテンション量はプラズマの電子ドリフトサイドで多くなった。また、主半径方向の内側の部分のエッジおよびイオンドリフトサイドでもリテンション量が多くなった。これ以外の箇所では、ほぼ同程度のリテンション分布となった。黒鉛面、 B_4C 面の平均重水素リテンション量は、それぞれ 6.1×10^{16} D/cm²、 6.9×10^{16} D/cm² となり、 B_4C 面で若干大きいか同程度の値となった。放電中、第一壁部から DiMES 試料表面に炭

素が再堆積したためと考えられる。

オージェ電子分光法(AES)により昇温脱離分析後の試料の表面組成を測定した。

プラズマ照射により、黒鉛面では若干のボロンの堆積が見られた。 B_4C 面では炭素成分が大きくなり、これは第一壁部でエロージョンされた炭素の堆積と考えられる。

第5章の参考文献

- 5-1) 真空ハンドブック, 日本真空技術(1982).
- 5-2) V.Kh. Alimov, R. Schwörer, B.M.U. Scherzer and J. Roth, J. Nucl. Mater., 187(1992), 191.
- 5-3) V. Fernandez, J. Bardon, E. Gauthier and C. Grisolia, J. Nucl. Mater., 198(1992) 1022.

第 6 章 結論

本研究では、各種プラズマ対向材料に対して水素イオンあるいはヘリウムイオンを照射して、その保持(リテンション)特性を調べた。また、実機トカマク装置である DIII-D において重水素放電に曝された材料についても重水素リテンション特性を調べ、本研究で得られたシミュレーション実験結果と比較した。以下、本論文のまとめを記す。

第 1 章では、本研究の背景として、核融合炉の原理やプラズマ表面相互作用について概説し、水素およびヘリウムリテンションの重要性について述べた。最後に、本論文の目的、概要および構成を述べた。

第 2 章では、等方性黒鉛、 B_4C 転化材、SiC 転化材および多結晶タングステンに、水素イオンを照射して、保持された水素の昇温脱離特性および水素リテンション量を調べた結果を記した。等方性黒鉛からの水素の脱離スペクトルは単一のピークを持っていたが、他の材料では 2 つのピークを持っていた。 B_4C 転化材あるいは SiC 転化材の低温側ピークは各々 B と Si に起因している。これらの高温側ピークは C に起因している。全水素リテンション量は、 B_4C 転化材で最も多くなり、次いで等方性黒鉛、SiC 転化材、多結晶タングステンの順となった。通常実施されている 300~400 °C のベーキングにより効果的にリテンション量を低減できるのは、多結晶タングステンおよび B_4C 転化材であることが分かった。照射温度を上げて水素を照射した場合、等方性黒鉛、 B_4C 転化材および SiC 転化材のリテンション量は、照射温度に対して単調減少した。しかし、多結晶タングステンのリテンション量は約 200 °C の時最大となり、それ以上の温度では単調減

少した。全水素リテンション量が室温照射の値の半分となる温度は 300~600 °C となり、実際の核融合炉では水素リテンション量がかなり小さくなることが分かった。

第 3 章では、すでに水素が保持されている等方性黒鉛、 B_4C 転化材、SiC 転化材および多結晶タングステンにヘリウムイオンを照射し、保持された水素の叩き出し効果を評価した結果について記した。水素およびメタンの脱離スペクトルでは、ヘリウムイオン照射により低温側の脱離ピークが大きく減少した。残留水素リテンション量は、 $1 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ のヘリウム照射量まで急激に減少した。それ以上の照射量では残留水素リテンション量はほぼ一定となった。水素リテンション量は、ヘリウムイオン照射により照射前の約 0.35~0.6 となった。ヘリウムイオン照射による水素リテンションの低減効果をベーキングと比較した場合、ヘリウムイオン照射は低い温度下において効果的であることが分かった。

第 4 章では、等方性黒鉛、 B_4C 転化材、SiC 転化材にヘリウムイオンのみを照射して、保持されたヘリウムの昇温脱離特性およびヘリウムリテンション量の照射量依存性について調べた結果を記した。ヘリウム脱離スペクトルは、等方性黒鉛では単一のピーク、 B_4C 転化材および SiC 転化材では 2 つのピークを持っていた。両転化材の低温側ピークは、材料中の炭素成分に起因するヘリウムの脱離分と考えられる。ヘリウムリテンション量の照射量依存性を調べた結果、何れの試料でも $1 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ のヘリウム照射量でほぼリテンション量は飽和した。最大ヘリウムリテンション量は、SiC 転化材で最も大きく、次いで等方性黒鉛、 B_4C 転化材の順となった。水素濃度と比較した結果、ヘリウム濃度は水素濃度の (15~30) % であり、かなり高いことが分かった。放電中のヘリウム灰濃度の増加を抑えるため、放電前にベーキング等で低減しておく必要があることが

分かった。

第5章では、大型トカマク装置の DIII-D にて重水素プラズマに曝された黒鉛および B_4C の重水素リテンション特性を評価した結果について記した。プラズマ照射後の試料から、保持された D は主として HD、 D_2 、 CD_4 の形で放出した。HD、 D_2 、 CD_4 として放出される割合は、黒鉛面では各々 40 %、27 %、33 % となり、 B_4C 面では各々 40 %、21 %、39 % となった。 B_4C 面からの重水素の総脱離量は黒鉛面より若干大きいと同程度となった。また、 B_4C 面からのメタンの脱離量はシミュレーション実験の結果より大きく、この原因は最表面の炭素の堆積によるものと考えられる。重水素リテンション量の 2 次元分布を求めた結果、重水素リテンション量は熱負荷の大きな電子ドリフトサイドで大きくなった。また、主半径方向の内側の部分のエッジおよびイオンドリフトサイドでもリテンション量が多くなった。すなわち、試料の端の部分で重水素リテンション量が大きくなることが分かった。

第6章では、これらの結果のまとめを行った。

本研究では、実際の核融合装置での適用を考え、保持されている量やその低減法について研究した。しかし、種々の電子顕微鏡などを使用し、材料の微視的な構造の評価を行い、材料中の水素やヘリウムの状態を考察することが非常に重要である。材料の微視的構造の評価は、今後の課題である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、テーマの選定から日頃の経過報告、論文のまとめ方に到るまで、細かく丁寧な御指導御鞭撻を頂いた日野友明教授に心より感謝いたします。

学部在学時から修士、博士後期課程1年まで御指導を下さり、国際学会など数々の成果発表の機会を与えて下さり、また本論文について貴重な御助言をして下さった山科俊郎教授に深く感謝いたします。

本論文について、粥川尚之教授および大貫惣明教授から貴重な御助言を頂きました。ここに厚くお礼申し上げます。

本研究を進めていく上で、データの解釈に対して数々の貴重な御教示をして頂き、激励して下さいった広畑優子助教授に心より感謝いたします。

真空装置の取り扱い法を初歩から丁寧に御教示して下さい、数々のあたたかい御助言をして下さった橋場正男技官に深く感謝いたします。

実験装置の改良等について御指導下さるとともに、研究を進めていく上で有意義な御助言を頂いた藤田一郎助手に深く感謝いたします。装置の改良や故障の際、貴重なお時間を割いて頂き、御教示して下さいった村井郁夫技官に深く感謝いたします。

B₄C 転化材や SiC 転化材の提供や、数々の御助言を頂いた秋場真人博士（日本原子力研究所）、安東俊郎博士（ITER-JCT）、曾我部敏明博士（株東洋炭素）に厚くお

礼申し上げます。

DiMES 実験について、討論をしていただき、有益な御助言を頂いた西堂雅博博士（日本原子力研究所）、正木圭博士（日本原子力研究所）に深く感謝いたします。

同輩の柳原英人氏には、現在に至るまで、お互い刺激を受けながら研究を遂行したおかげで本論文をまとめることができたと思っています。心よりお礼申し上げます。現在、ともに研究に励んでいる学生の皆様、また、既に社会人として御活躍している先輩の石尾光太郎氏、島本直伸氏、岩本晃一氏、沖田雅夫氏、同輩の武藤厚俊氏、後輩の皆様には、研究の上でのアドバイスを頂いたこともさることながら、皆様のおかげで非常に楽しい学生生活を送ることができました。ここにお礼申し上げます。

最後に、両親をはじめ、親族の協力と激励がなかったら本論文をまとめることはできなかったと思います。心より感謝いたします。

1998 年 3 月

山内有二

本論文に関連する発表論文

I.論文

1. 山内有二, 広畑優子, 藤田一郎, 日野友明, 山科俊郎, 安東俊郎, 秋場真人: “ B_4C 転化材および黒鉛の水素リテンション特性”, 真空, 第 37 巻, 第 3 号, 359~362 頁 (1994).
2. T. Hino, Y. Yamauchi and T. Yamashina: “Conditionings for boron carbide plasma-facing material”, Journal of Nuclear Materials, Vol.210, pp.226-229 (1994).
3. Y. Yamauchi, Y. Hirohata, T. Hino, T. Yamashina, T. Ando and M. Akiba: “Hydrogen retention of B_4C converted graphite”, Journal of Nuclear Materials, Vol.220-222, pp.851-855 (1995).
4. Y. Yamauchi, T. Hino, Y. Hirohata and T. Yamashina: “Hydrogen retention properties of SiC converted graphite”, Vacuum, Vol.47, No.6-8, pp.973-975 (1996).
5. Y. Yamauchi, T. Hino, K. Koyama, Y. Hirohata and T. Yamashina: “Hydrogen retention properties of low Z and high Z plasma facing materials”, Journal of Nuclear Materials, Vol.241-243, pp.1016-1021 (1997).
6. T. Hino, Y. Yamauchi, Y. Hirohata and K. Mori: “Helium retention of B_4C or SiC converted graphite”, Fusion Technology, Vol.1, pp.255-258 (1997).
7. 広畑優子, 山内有二, 小山和則, 日野友明: “核融合炉用プラズマ対向材料としてのタングステンの水素リテンション特性”, 真空, 第 40 巻, 第 8 号, 655~659 頁 (1997).
8. 広畑優子, 山内有二, 日野友明: “プラズマ対向材料の水素リテンション特性”, プラズマ・核融合学会誌, Vol.73, No.6, pp.600-606 (1997).
9. T. Hino, Y. Yamauchi and T. Yamashina: “Model for hydrogen retention and chemical sputtering of boron-carbon plasma facing material”, Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, No.169, pp.41-48 (1994).
10. Y. Yamauchi, T. Hino and T. Yamashina: “Hydrogen and helium desorptions from B_4C overlaid graphite and isotropic graphite”, Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, No.174, pp.25-30 (1996).
11. 山内有二, 小山和則, 金谷康, 広畑優子, 日野友明, 山科俊郎: “プラズマ対向材料中に保持されている水素に対するコンディショニング”, 北海道大学工学部研究報告, 第 175 号, 45~50 頁 (1996).

12. Y. Yamauchi, T. Hino and Y. Hirohata: "Hydrogen and helium retention properties of low Z plasma facing materials", Proceedings of 4th Japan-China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission and Fusion Engineering / 10th Japan-China Symposium of JCSTEA Series, To be published.
13. Y. Yamauchi, Y. Hirohata and T. Hino: "Hydrogen and helium retention properties of B₄C and SiC converted graphites", Fusion Engineering and Design, To be published.

II.口頭発表

1. 山内有三, 広畑優子, 藤田一郎, 日野友明, 山科俊郎, 安東俊郎, 秋場真人: "B₄C 転化材および黒鉛の水素リテンション特性", 第 34 回真空に関する連合講演会, 東京, 1993 年 10 月.
2. 山内有三, 広畑優子, 日野友明, 山科俊郎, 安東俊郎, 秋場真人: "B₄C 転化材の水素脱離および水素リテンション特性", プラズマ・核融合学会, 第 11 回年会, 中部大学工学部, 1994 年 3 月.
3. Y. Yamauchi, Y. Hirohata, T. Hino, T. Yamashina, T. Ando and M. Akiba: "Hydrogen retention of B₄C converted garphite", 11th Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Nuclear Fusion Device, 水戸, 1994 年 5 月.
4. 山内有三, 広畑優子, 日野友明, 山科俊郎, 安東俊郎, 秋場真人: "ボロン被覆黒鉛の水素リテンション特性", 第 25 回北海道核融合研究者会議研究会, 北海道大学工学部, 1994 年 9 月.
5. 山内有三, 広畑優子, 日野友明, 山科俊郎, 安東俊郎, 秋場真人: "B₄C 転化材の水素リテンション特性", 日本原子力学会, 1994 年秋の年会, 北海道大学工学部, 1994 年 9 月.
6. 山内有三, 日野友明, 広畑優子, 山科俊郎: "プラズマ対向材料の水素リテンション特性", 1995 年度第 1 回「プラズマ対向壁およびプラズマ表面相互作用」PFC/PSI 合同研究会, 核融合科学研究所, 1995 年 6 月.
7. Y. Yamauchi, T. Hino, Y. Hirohata and T. Yamashina: "Hydrogen retention properties of SiC converted graphite", 13th International Vacuum Congress / 9 th International Conference on Solid Surface, 横浜, 1995 年 9 月.
8. 小山和則, 山内有三, 広畑優子, 日野友明, 山科俊郎: "タングステンの水素リテンション特性", 第 1 回核融合エネルギー連合研究会, 京都, 1995 年 12 月.
9. 山内有三, 日野友明, 広畑優子, 山科俊郎: "低 Z プラズマ対向材料のヘリウムリテン

- ション特性”, 日本原子力学会, 1996 年春の年会, 大阪大学工学部, 1996 年 3 月.
10. Y. Yamauchi, T. Hino and Y. Hirohata: “Hydrogen and helium retention properties of low Z plasma facing materials”, 4th Japan-China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission and Fusion Engineering / 10th Japan-China Symposium of JCSTEA Series, 札幌, 1996 年 8 月.
 11. 小山和則, 山内有二, 広畑優子, 日野友明: “核融合炉用プラズマ対向材料としてのタングステンの水素リテンション特性”, 第 37 回真空に関する連合講演会, 大阪, 1996 年 11 月.
 12. Y. Yamauchi, Y. Hirohata and T. Hino: “Hydrogen retention of PFMs”, Japan-US Workshop P279 on High Heat Flux Components and Plasma Surface Interactions for Next Fusion Devices, 日本原子力研究所那珂研究所, 1996 年 12 月.
 13. Y. Yamauchi, Y. Hirohata and T. Hino: “Hydrogen and helium retention properties of B₄C and SiC converted graphite”, 4th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, 東京, 1997 年 4 月.
 14. 山内有二, 広畑優子, 小山和則, 日野友明: “W の水素リテンション特性と He 照射効果”, プラズマ壁相互作用と炉内材料に関する研究会, 北海道大学, 1997 年 9 月.
 15. 山内有二, 広畑優子, 日野友明, 正木圭, 西堂雅博, 安東俊郎, D. Whyte, C. Wong: “DIII-D の DiMES 実験によるプラズマ対向材の水素リテンション”, プラズマ・核融合学会, 第 14 回年会, 大阪大学工学部, 1997 年 11 月.

