

炭素の結晶性評価

佃, 昇

九州大学応用力学研究所 : 助教授

蔵元, 英一

九州大学応用力学研究所 : 助教授

田辺, 哲朗

大阪大学工学部 : 助教授

<https://doi.org/10.15017/4743955>

出版情報 : 應用力學研究所所報. 74, pp.293-299, 1992-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



炭素の結晶性評価

佃 昇* 蔵 元 英 一**
田 辺 哲 朗⁺

概 要

黒鉛の核融合炉第一壁被覆材としての適合性の評価を結晶構造の立場からおこなった。各種、等方性黒鉛、高配向熱分解黒鉛、ポロンドープ黒鉛、ガラス状炭素、炭素ウィスカー、フォイル状炭素について、そのX線回折から格子定数、黒鉛化度、可干渉域長を測定した。これら結晶学的パラメータと他の物性値との相関を検討し、核融合炉第一壁被覆材としての評価をおこなった。

Key words : graphite, characterization, x-ray diffraction

1. 目 的

最近、大型トカマク型高温プラズマ装置、ECのJET、米国のTFTR、原研のJT-60、などでは黒鉛は第一壁やダイバータの被覆材として用いられている。黒鉛の特性としては、原子番号が小さいこと、高融点であること、蒸気圧が低いこと、耐熱衝撃性が高いこと、などが挙げられる。一方、問題点としては、エロージョン、ガスの吸蔵・再放出（リサイクリング）などがあり、現在精力的に研究されている段階である[1]—[4]。

黒鉛材料の特性値は作製条件で大きく異なるため、これの対向材としての特性の違いも大きい。その物性値には、かさ密度、灰成分、粒度、ポアサイズ、ポロシティ、比熱、熱伝導度、電気伝導度、弾性率、引張強度、破壊靱性値、硬度など非常に多岐にわたる。文部省科研費核融合特別研究(1)では等方性黒鉛の総合的評価をおこなった[5]。そこでの上記評価は主にマクロな物性についてなされた。本研究の目的は、結晶性と各種黒鉛についてこれら物性値の間の相関を調べることにある。

2. 実 験 方 法

X線回折装置は、RU-300 X線発生装置(理学電機製、定格出力60kV—300mA)である。X線はSiモ

*九州大学、応用力学研究所助教授

**九州大学、応用力学研究所教授

⁺大阪大学、工学部助教授

ノクロメータにより単色化 $\text{CuK}\alpha$ 特性X線である。回折X線の検出には位置敏感X線検出器 (PSPC) を用いた。測定は、等方性黒鉛、高配向熱分解黒鉛(HOPG)、ガラス状炭素、ボロンドープ炭素、ウィスカー、フォイル状炭素の各種炭素についておこなった。c 軸格子定数については HOPG については (0 0.8) 反射, それ以外は (0 0.2) あるいは (0 0.4) から求めた。a 軸格子定数は (1 1.0) 反射から求めた。c 方向, A 方向の可干渉域の大きさ D_c , D_A は Scherrer の式, $D = K\lambda / \Delta 2\theta \cos\theta$, から求めた [7]。ここで K は定数 (1 とした), λ は X 線波長 (1.5406 Å), $\Delta 2\theta$ はプロファイル半値幅, θ はブラッグ角である。 D_c は (0 0.2), D_A は (1 0.0) のプロファイル半値幅から得た。(1 0.0) の高角度側は逆格子点がロッド状であるためこれによるブロードニングを生ずる。この効果を除去するには低角度側の広がりを測定すればよい。

3. 実験結果

各種炭素のパラメータを表 1 に示す。また、各種炭素についての代表例を図 1 に示す。

<HOPG>

2200°C 作製試料では (0 0.L) バンド以外は乱積層 (turbostratic stacking) の存在のため逆格子点はロッドになっている。したがってプロファイルは C^* 方向につながっている。整積層 (correlated stacking) は成長していない。また、(1 0.L) の低角側がブロードであることから、a 方向の成長も進んでいないことがわかる。2500°C, 2800°C 試料では、整積層が成長し、逆格子点はロッドから点へなる。したがって、(1 0.L) ピークがシャープになっていく。また、層間隔は減少する。

<等方性黒鉛>

黒鉛化度 g は 0.82 から 0.92 である。(0 0.L) と (1 0.L) の強度比は g が 1 に近くなるほど大きくなる。これは、c 方向で整積層状態の増加による強度増大があるためである。この整積層により、 D_c も大きくなる。 D_c の増大は積層の完全度が上がるにつれて層間の歪が小さくなるためである。この D_c は粒径と必ずしも対応しない。

<ボロンドープ黒鉛>

ボロン量の増大につれて黒鉛化度は小さくなが、a 値は変化しない。固溶限以下の 1% ボロン添加試料においても析出物 B_4C が存在する。この B_4C の結晶子サイズは大きい。このピークが見えない場合があるのは、これの方位分布のためである。

<ガラス状炭素>

非晶質の特徴的なハローパターンとなるが、逆格子点 (0 0.2), (1 0.0) に対応する角度にで極大をもつ。3000°C 試料のピークがやや尖っているがほとんど同じプロファイルである。

<フォイル状炭素>

作製温度 2500°C 試料のプロファイルは HOPG のそれと似、作製温度 1000°C の試料のプロファイルはガラス状炭素のそれに似る。図 5 で (1 0.0) に対応する極大が見えないのは測定条件として散乱ベクトルがフォイル面 (C 面) の法線方向と平行な配置であるためである。

<ウィスカー>

表1 各種炭素の結晶学的パラメータ

種類	品番	メーカー	C (Å)	a (Å)	D _c (Å)	D _A (Å)	黒鉛化度 g	かさ密度 (g/cm ³)	熱伝導度 (kcal/mhk)	熱膨張率 (10 ⁻⁶ /K)	電気伝導度 (mΩ・cm)	弾性率 (kg/mm ²)	引張強度 (kg/cm)	灰成分 (ppm)	粉径 (μm)	ポアサイズ (μm)	ポロシティ (%)
[等方性黒鉛]																	
ISO-880U	東洋炭素		3.367	2.454	630	850	0.81	1.97	73	6.5	1.5	1300	700	2	5	0.4	12
ISO-800U	東洋炭素		3.381	2.454	620	860	0.73	1.82	50	5.5	1.7	1400	580	2	10	1.1	13
IG-110U	東洋炭素		3.364	2.474	760	970	0.87	1.77	100	4.6	1.1	1000	250	2	14	3	16
T-6 P	イビデン		3.372	2.454	650	990	0.79	1.91	50	6.5	1.1	1500	500	20	1	0.5	9
T-4 MP	イビデン		3.368	2.454	710	960	0.83	1.78	80	4.7	1.2	1050	300	20	10	1	15
ETP-10	イビデン		3.361	2.454	740	1010	0.90	1.75	90	3.8	1.4	1100	350	10	40	2	13
AX-650K	東洋カーボン		3.370	2.454	760	1010	0.82	1.82	90	4.8	1.2	1180	310	10	5	2	17
MT200K	東洋カーボン		3.372	2.456	650	880	0.80	1.80	80	6.0	1.4	1400	450	10	13	1.4	17
AX280K	東洋カーボン		3.370	2.456	810	960	0.84	1.77	100	4.8	1.0	980	270	10	15	3	17
YPD-K	東洋カーボン		3.359	2.456	860	980	0.92	2.0	140	7.0	1.2	960		10	13	0.7	8
[ボロンドープ黒鉛]																	
B-1% (//)			3.370	2.457	500		0.82										
B-10% (//)			3.384	2.446	430		0.66										
B-10% (⊥)			3.415	2.445	500		0.30										
B-30% (//)			3.427	2.448	320		0.15										
[熱分解黒鉛]																	
モノクロメータ	UC		3.354				1.0										
	PGCCL		3.356				0.98										
[溶融法多層フィルム]																	
M (3000°C)	松下電子		3.354				1.0										
M (2800°C)	松下電子		3.361	2.457			0.92										
M (2500°C)	松下電子		3.368	2.456			0.84										
M (2200°C)	松下電子		3.398	2.447			0.49										
FL10 (1000°C)	大阪ガス	(3.44)															
FL20 (2000°C)	大阪ガス		3.44	2.46													
FL25 (2500°C)	大阪ガス		3.366	2.45													
[ガラス状炭素]																	
GC (3000°C)			(3.40	2.43)													
GC (2000°C)			(3.48	2.40)													
[炭素ウィスカー]																	
			3.364				0.87										

右覧物性値は [6] による

(…) ハローパターン
換算した平均的面間隔

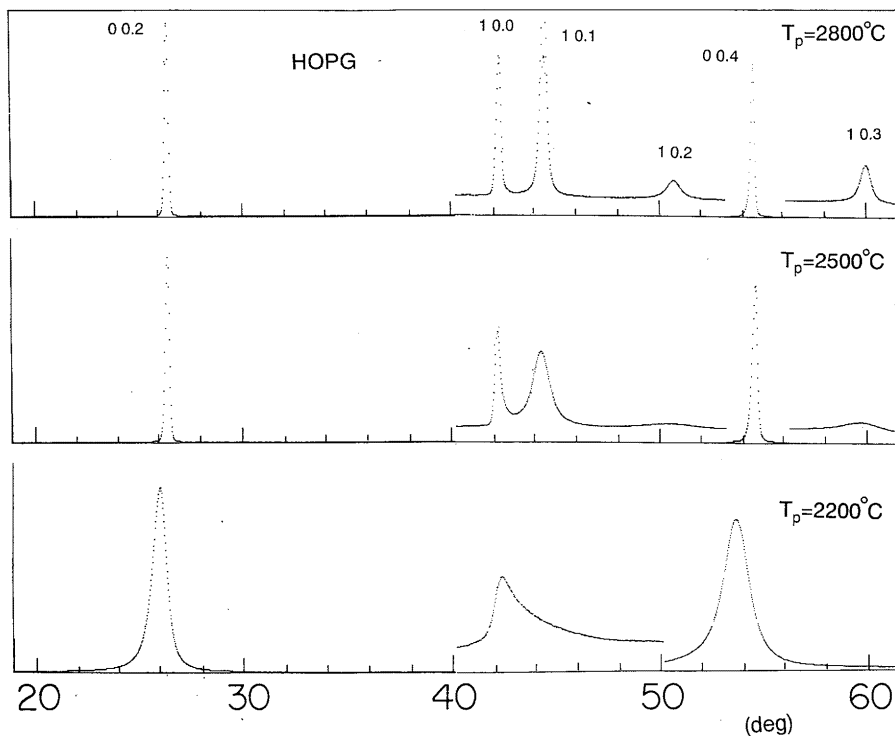


図1 配向性黒鉛のX線ラインプロファイル
分割測定であり、(0 0. L)と(1 0. L)の強度の縦軸は任意である。

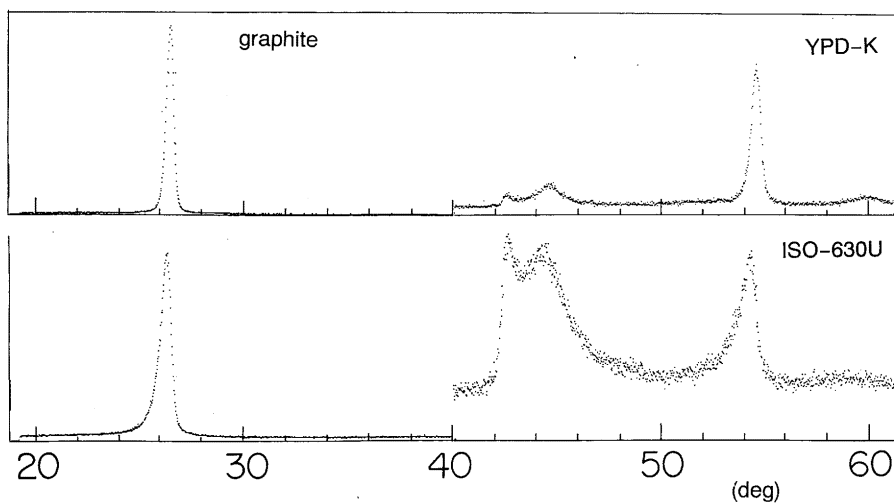


図2 等方性黒鉛のX線ラインプロファイル
分割測定であり、(0 0.2)とそれ以外の強度の縦軸は等しくない。

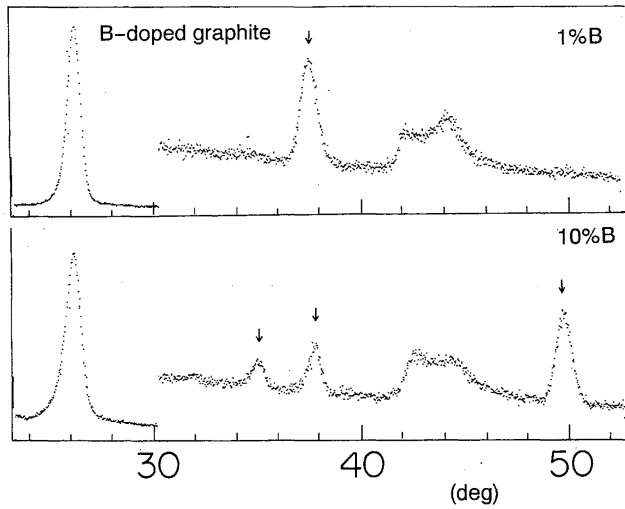


図3 ポロンドープ黒鉛のX線ラインプロファイル
↓は B_4C のピークを示す。

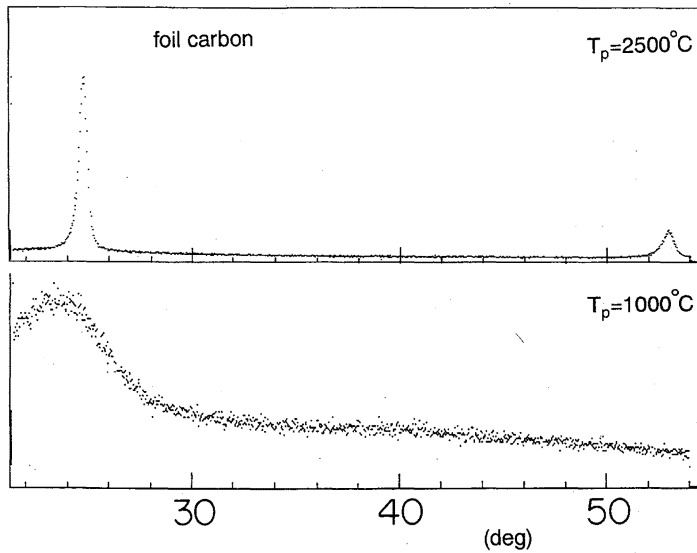


図4 ガラス状炭素のX線ラインプロファイル

ウィスカーはa軸を長軸とした直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の針状結晶である。試料は微小な結晶片を集めたものであるため強度が弱く、測定精度は劣る。回折プロファイルはグラファイトのそれであって黒鉛化度はそれほど低くない。

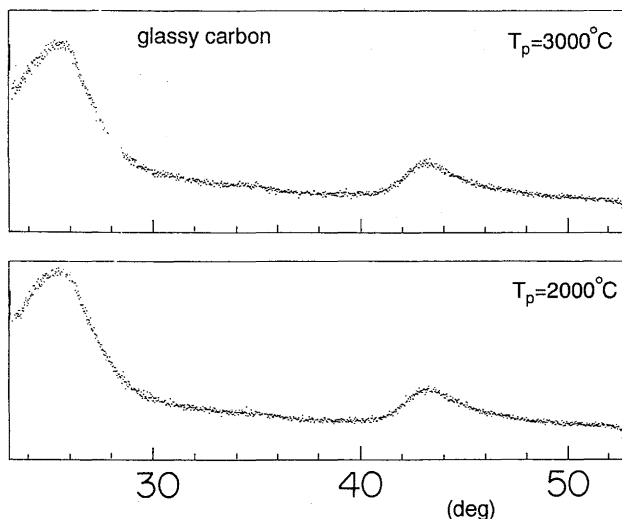


図5 フォイル炭素のX線ラインプロファイル

4. 議 論

等方性黒鉛については、黒鉛化度と可干渉領域長 D_c は相関が大きい。しかし D_c は粒径と必ずしも対応しない。粒径はマクロにみた結晶方位を共通とする部分の径であるが、 D_c は原子レベルでみた場合、乱積層の存在により歪効果があり、小さくなるのである。直感的表現をするなら、 D_c は透明度を表すとみてよい。黒鉛化度が大きいと熱伝導度は大きくなる。

HOPG の結果からわかるように黒鉛化度にもっとも関係するのは作製温度である。この温度条件が同じである場合原料炭素の純度の寄与が大きい。

黒鉛がプラズマ対向材として担うべき特性として、まず熱負荷がある。高融点材料であることが必要要件であるが、高温での機械的強度が大きいこと、熱衝撃特性が良好であること、構造材料（ステンレス鋼）との機械的接合、熱的接合が良好であること、蒸気圧が低いこと、熱伝導が良いこと、スパッタによるプラズマ汚染が少ないこと、などが必要である。等方性黒鉛は各種基礎データが蓄積されており最も用いられているが、黒鉛複合材料（C/C コンポジット）の開発も急速に進んでいる。水素の吸蔵・再放出問題も重要であるが、このリサイクリング過程に関しては研究途上にある。核融合炉ではこれらに、更に D-T 反応による照射損傷が重要な課題である。

被覆材としての選択はひとつひとつのパラメータの向上もさることながら、このように、機械的、熱的、化学的、加えて耐照射性など、総合的な評価からなされなくてはならない。

6. 結 論

- (1) HOPG, 等方性黒鉛, ボロンドープ黒鉛, ガラス状炭素, フォイル状炭素, 炭素ウィスカーの各種炭素の結晶学的評価をおこなった。

- (2) この結晶学的評価と他の物性値との相関を調べた。
- (3) 黒鉛化度、格子定数、可干渉域長、などの結晶学的パラメータは熱伝導度などのミクロな物理量と相関をもつが、粒径、かさ密度、ポアサイズなどのマクロな量との相関は低い。
- (4) 黒鉛化度が上がるにつれて可干渉域は大きくなる。
- (5) HOPG、フォイル状炭素は作製温度の上昇につれて黒鉛化度は上がる。
- (6) 可干渉域の大きさは粒径と比較するとはるかに小さく、あまり相関がない。
- (7) 可干渉域の大きさはサイズ因子ではなく、層間の整合に由来する。
- (8) ボロンドープ黒鉛では固溶限以下の低濃度でも析出物 B_4C が生じている。
- (9) 非晶質炭素では黒鉛の $(0\ 0.2)$, $(1\ 0.0)$ に対応する角度に極大をもつハローパターンを示す。

参 考 文 献

- [1] A. Miyahara and T. Tanabe, J Nucl. Mater., **155-157** (1988), 49.
- [2] 田辺哲朗, 真空 **8** (1986), 1.
- [3] 田辺哲朗, 日本金属学会会報 **30** (1991), 122.
- [4] Proc. Ninth Int. Conf. on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, J. Nucl. Mater., **176-177** (1990).
- [5] Proc. Forth Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-4), J. Nucl. Mater., **179-181** (1991).
- [6] 平成元年度文部省研究成果報告集「核融合炉材料及びプラズマ・壁相相互作用の研究」.
- [7] P. Scherrer, Gottinger Nachr **68** (1918).

(平成4年5月28日 受理)