

解 説

核融合炉第一壁材料としての黒鉛

芦 田 完・渡 辺 国 昭

富山大学トリチウム科学センター
〒930 富山市五福3190番地

Graphite as a First Wall Material for Thermonuclear Fusion Devices

Kan ASHIDA and Kuniaki WATANABE

Tritium Research Center, Toyama University,
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
(Received December 24, 1987)

Abstract

Various candidate materials for the first wall of the magnetically confined thermonuclear fusion devices have been widely investigated. Among these candidates, graphite is one of the most promising materials because of its low-z, refractory nature, high heat conductivity, and ease in fabrication, etc. In spite of graphite's superb properties, many problems which would obstruct its actual use are still left to be solved.

In this paper, the present status and the current objectives of a graphite first wall which concern fuel recycling and inventory are reviewed from the viewpoint of [1] surface characterization and radiation damages caused by ion bombardment, [2] trapping and reemission of hydrogen isotope atoms, [3] trapped states, thermal desorption behaviors and recombination factors of hydrogen isotopes, and [4] surface modification by other elements.

1. はじめに

磁場閉じ込め型のD-T核融合反応実験装置における炉壁（以下「第一壁」と呼ぶ）と高温プラズマは、例えば図1に示すような様々な相互作用をする¹⁾。第一壁は、プラズマから漏れ出てくる燃料（重水素あるいはトリチウム）および廃ガスであるヘリウムなどの高エネルギー粒子により物理／化学スパッタリングを受けるのみならず、ブリストリングおよびフレーキングなどや、さらにアーキングおよびディスラプション時の局部的熱負荷による蒸発現象により、その構成元素がプラズマ中に放出される。即ち、第一壁は損耗すると同時に、その構成元素がプラズマ汚染を引き起こす。

この第一壁に、高原子番号 (high Z) 材料を使用した場合には、金属不純物イオンが磁場の影響で1 keV 以上のエネルギーに加速されて第一壁を自己スパッタするため、プラズマが燃焼している間中、金属不純物イオンは自己増殖を続ける。即ち、燃焼中のプラズマは、このような金属不純物イオンによる制動放射のためエネルギーを失い、プラズマの加熱・閉じ込め特性は著しい悪影響を受ける²⁾。

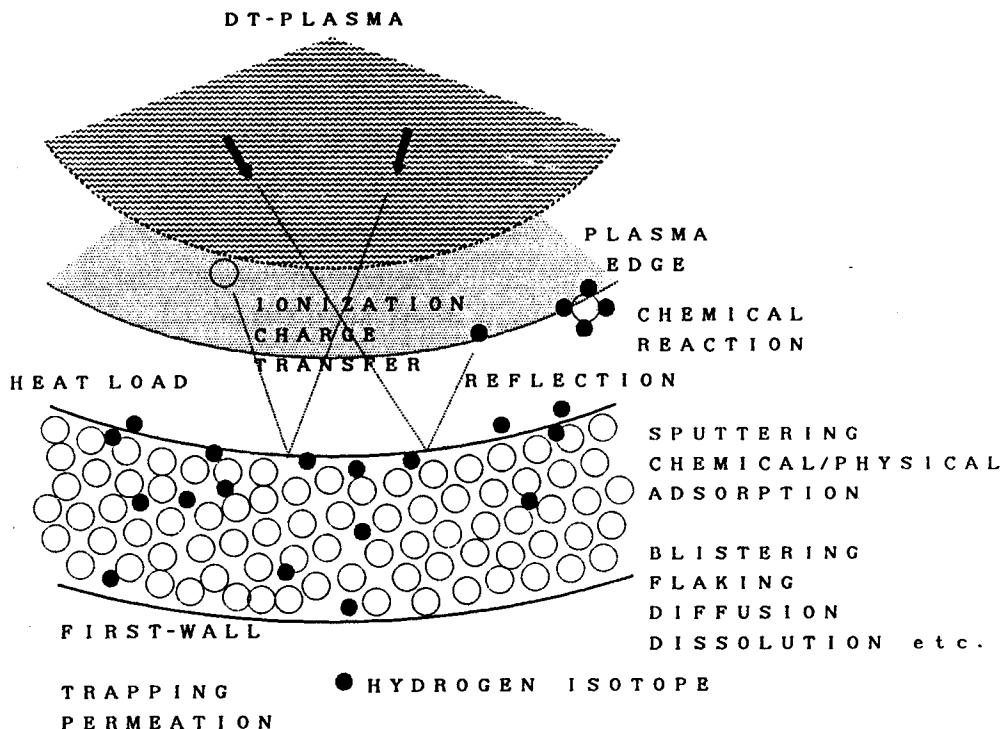


Fig. 1. Plasma wall interactions (PWI)¹⁾.

この制動放射損失を低減すると言う観点から第一壁材料として低原子番号材料が注目され、最近では特に黒鉛が有力な候補材料と考えられるようになった。その理由として、プラズマ中での炭素原子の許容量は金属のそれよりも大きく数%であり、最もスパッタ率の大きいエネルギー領域でも約 10^{-1} atoms/ionと黒鉛第一壁のスパッタリングによるプラズマの汚染は小さいと考えられること³⁾、さらに黒鉛の炭素イオンによる自己スパッタ率のエネルギー依存性は小さく、広いエネルギー範囲でも自己スパッタ率は 1 以下になる点⁴⁾などがあげられる。

第一壁における燃料のリサイクリングあるいはインベントリーに注目した場合には、イオン（あるいは原子）注入、反射、粒子衝撃誘起脱離、吸着、溶解、捕獲、拡散、透過現象など様々な過程が関与して⁵⁾、現象は複雑であるが一般的には以下の式で記述できる⁶⁾。

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \left(D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + \frac{Q^* C(x, t)}{RT^2} \Delta T \right) \quad \text{拡散}$$

$$+ (1 - R_E) G(x) \quad \text{注入}$$

$$- \sigma \cdot G(x) \cdot C(x, t) \quad \text{はじき出し}$$

$$- K_{des} C^2(0, t) \quad \text{放出・脱離}$$

$$+ K_{ads} P(H_2)^{1/2} \quad \text{気相からの溶解}$$

$$- \sum \frac{\partial C_{TR}(x, t)}{\partial t} \quad \text{捕獲}$$

上記の式をそのまま解くのは困難であるため、様々な簡略化⁷⁻¹⁰⁾が行われているが、その場合においても黒鉛第一壁における燃料のリサイクリングおよびインベントリーを定量的に評価するためには、各素過程の解明と信頼できるデータの蓄積が必要不可欠である。このような観点から筆者らは、燃料粒子の捕獲-脱離に注目し、黒鉛の表面特性¹¹⁾、イオン照射にともなう黒鉛の表面構造の変化^{12,13)}、黒鉛中に捕獲された水素同位体の捕獲状態と熱脱離挙動¹⁴⁻²²⁾、黒鉛中のトリチウムインベントリー評価²³⁾、黒鉛表面の改質²⁴⁻²⁶⁾などについて調べてきた。本稿では、筆者らの研究結果を中心にして第一壁における燃料のリサイクリングおよびインベントリーに関する素過程の解明とその定量的評価という観点から見た黒鉛の特性について概説する。

2. スパッタリングと照射損傷

図 2 に黒鉛とダイヤモンドの結晶構造を示す²⁷⁾。ダイヤモンドの sp^3 結合と異なり、黒鉛は炭素原子による sp^2 結合による六員環構造を持ち、網目のように連なっている。横方向の隣接炭素原子間の距離は 1.42\AA である。この面に垂直な方向は van der Waals 力で結合しており、層間隔は 3.35\AA である。従って、黒鉛の理論密度は 2.25g/cm^3 である。このような結合状態の相違を反映して、黒鉛には層状構造に沿う劈開性があるのを始めと

核融合炉第一壁材料としての黒鉛

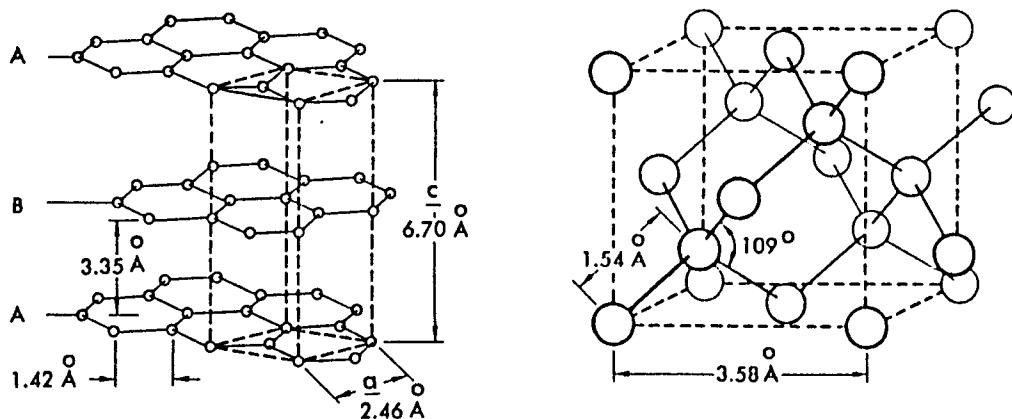


Fig. 2. Crystallographic structure of graphite (left) and diamond (right)²⁷⁾.

して、層方向に垂直な方向との間に物性の著しい異方性が見られる。一方、多結晶で結晶方位のそろっていない黒鉛はこのような物性における異方性を示さず、等方性黒鉛と呼ばれる。

一般的に、著しい異方性を示す黒鉛ではその結晶方位が高い配向性を示し、結晶粒子も大きい。このような代表的黒鉛に熱分解黒鉛がある。熱分解黒鉛は、その名が示すように2000~3000°Cの高温に保った基盤上にメタンなどの炭化水素ガスを接触させて分解し、炭素原子を基盤上に徐々に堆積・結晶化させて製造される。一方、等方性黒鉛はコークスなどの炭素微粉末をピッチと練り合わせ、2000°C以上の高温で焼結・結晶化させて製造される。

表1に等方性黒鉛と一般的な構造材料の構成元素である鉄、ニッケル、線材などに使用

Table 1. Comparison of typical properties of graphite and metals^{27,28)}.

Element or Material	Z	Density (g/cm ³)	Melting Point (C)	Thermal Conductivity (cal/cm·deg)	Thermal Expansion Coeff. ($\times 10^6$)	Electrical Resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
Graphite	12	2.25	3550	0.3	5	1.5×10^3
Fe	26	7.86	1536	0.17	12.2	9.71
Ni	28	8.80	1453	0.21	13.3	6.84
Cu	29	8.93	1083	0.94	17.1	1.67
Ag	47	10.49	961	1.00	19.6	1.6
Mo	42	9.01	2617	0.34	5.2	5.7
W	74	19.30 (20°C)	3380 (0-100°C)	0.39 (100°C)	4.5 (20°C)	5.5

される銅、銀、電極材料などに使用されるタングステン、モリブデンの代表的な物性値を示す^{27,28)}。黒鉛は、これら金属材料に優るとも劣らない高融点・高熱伝導度材料であり、優れた機械的性質や加工性を持っていることから、現在の核融合反応実験装置の第一壁材料およびリミター材などとして使用されている。表2に国内の黒鉛メーカーで現在製造されている主な等方性黒鉛材料の物性値を示す。等方性黒鉛では物性値に多少の相違はあるものの、高配向性黒鉛と比較した場合大きな差はない。

Table 2. Physical properties^{*1)} of isotropic graphites^{*1)}.

sample ^{*2)}	apparent density [g/cm ³]	grain size [μm]	pore size [μm]	porosity [%]	trade name
A-1	1.90	5	0.4	11-12	ISO-880U
A-2	1.82	10	1.1	12-14	ISO-630U
A-3	1.77	14	3	14-18	IG-110U
B-1	1.91	1	0.5	9	T-6P
B-2	1.78	10	1	15	T-4MP
B-3	1.75	40	2	13	ETP-10
C-1	1.88	-	-	-	#880
C-2	1.60	-	-	-	#781
D-1	1.95	<40	<0.5	8	G1950S
D-2	1.80	<60	<4	13	G347S
E-1	1.98	5	0.5	1	-
E-2	1.82	20	5	12	-
F-1	1.82	5	2	16-18	AX650K
F-2	1.80	10-15	1.4	16-18	MT200K
F-3	1.77	15	3	16-18	AX280K
F-4	2.0	10-15	0.7	7-8	YPD-K
HOPG	2.23	-	-	-	
PG-A	2.18-2.20	-	-	-	
Papyex	-	-	-	-	

* 1) Other properties are tabulated in the summary report of the special research program for fusion research supported by the Ministry of Education, Science and Culture of Japan, "Characterization of graphites as the first wall material in thermonuclear fusion devices (in Japanese), 1986", (ed. by T. Yamashina).

* 2) A; Toyo Tanso Co., B; I Biden Co., C; Nippon Steel Chemical Co., D; Tokai Carbon Co., E; —, F; Toyo Carbon Co.

HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite (Nippon Carbon Co.)

PG-A : Pyrolytic Graphite (Nippon Carbon Co.)

Papyex: (Le Charbon)

イオンによる黒鉛のスパッタリングは、プラズマ中の不純物イオン制御の観点から重要な問題である。イオンによる材料元素のスパッタリング収率、Y, は次のように定義される。

$$Y = [\text{スパッタされた標的原子数}] / [\text{入射イオン数}]$$

一般に、スパッタリング現象は ①入射イオンと標的原子の弾性衝突過程あるいは、②標的原子の励起過程、によって説明される。しかし、実験的に得られるスパッタリング収率はこれらに加えて入射イオンの入射角度、イオン照射率 (flux)、標的材料の結晶構造、表面状態および実験温度など様々な実験的要因を含む複雑な現象の重ね合わせとして観測される。図 3 は各種のイオンによる黒鉛のスパッタリング収率を入射イオンのエネルギーに対してプロットしたものである⁴⁾。ここで、黒鉛が第一壁材料として使用されることを考慮すると、入射イオンの大半は燃料である重水素あるいはトリチウムであり、スパッタリング過程における化学反応の寄与を考えなければならない。即ち、物理過程によるスパッタ

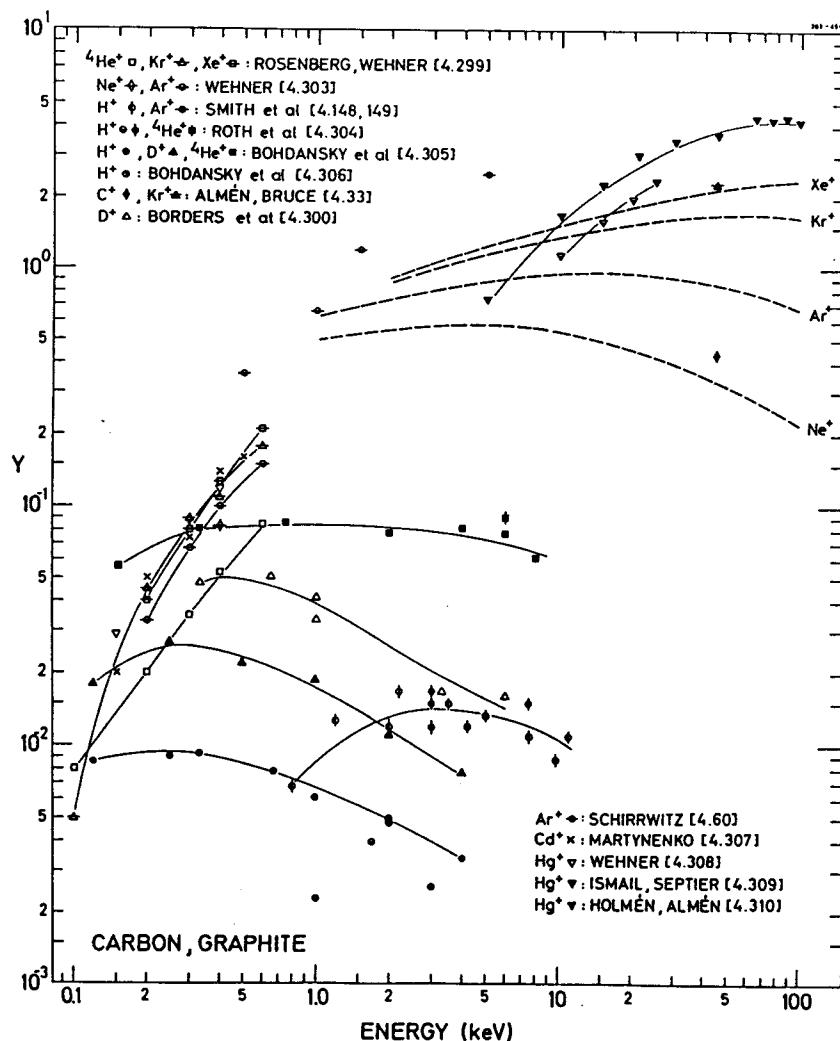


Fig. 3. Experimental sputtering-yield data for carbon and graphite⁴⁾.

タリング（物理スパッタリング）を化学反応の寄与があるスパッタリング（化学スパッタリング）と区別し、各々が正確に評価されなければならない。

Yamada らは各種黒鉛材料の水素イオンによる化学スパッタリングについて調べ、イオンの入射エネルギーが 1 keV 付近にスパッタリング収率の極大値が存在すること（図 4）、および化学スパッタリングによるメタンの生成は 550°C 付近に極大値が存在すること（図 5）を見いだしている^{29,30)}。特に、化学スパッタリングにおいてはメタンの生成反応 ($2\text{H}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CH}_4$) の標準自由エネルギー変化、 ΔG 、が温度に著しく依存し、550°C 付近を境にしてそれ以下では負（生成反応）、それ以上では正（分解反応）と符号が逆転するが、この温度付近が最大のメタン生成率を与えていていると考えあわせると興味深い。このような化学スパッタリングによるメタンの生成の極大値は、例えばヘリウムイオンによる黒鉛の物理スパッタリングに匹敵するスパッタリング収率になり、およそ $Y = 10^{-1}$ atoms/ion となる。プラズマ中の不純物イオン制御の観点からは、黒鉛の物理スパッタリングのみならず化学スパッタリングも無視できないということを示している。

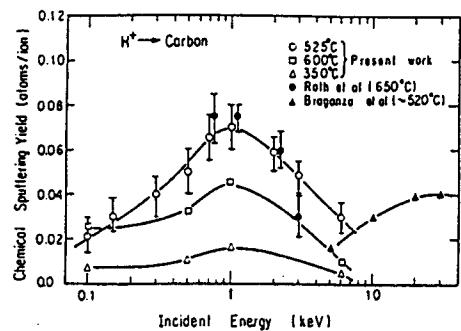


Fig. 4. Energy dependence of the chemical sputtering yield of the basal plane of the PG-A target²⁹⁾.

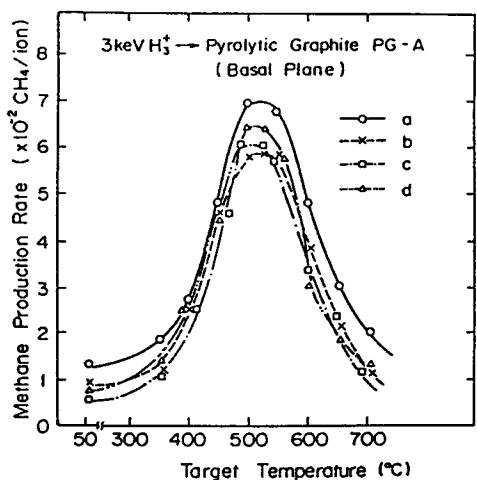


Fig. 5. Methane production rates of the basal plane of PG-A target due to bombardment with 3 keV H_3^+ under the following conditions: (a) the virgin sample was bombarded at a total pressure of 5×10^{-8} Torr, (b) the sample (a) was bombarded under exposure to atomic hydrogen at a hydrogen gas pressure of 5×10^{-6} Torr, (c) the sample (b) was bombarded at a total pressure of 5×10^{-8} Torr after it was treated by the heat cycle from room temperature to 800°C under the exposure to atomic hydrogen gas pressure of 1.5×10^{-5} Torr, (d) the sample (c) was bombarded under exposure to atomic hydrogen at a hydrogen gas pressure of 1×10^{-5} Torr³⁰⁾.

イオンによる黒鉛表面の物理／化学スパッタリングは、結果として黒鉛表面を侵食(erosion)・破壊している。このような損傷、即ち黒鉛の構造変化は黒鉛材料の物性値や表面特性を変化させる可能性がある。水素同位体イオンや軽イオンによるこの種の黒鉛の照射損傷は電子線回折やラマン分光法などにより調べられている。Gotoh は水素イオン照射前後の熱分解黒鉛の劈開面を高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)で観察し(図6)，水素イオン照射を行った場合($hk\cdot o$)線はそのまま保存されるが($oo\cdot 1$)線は消失することを見いだし、この現象を黒鉛の層(basal plane)に垂直なC軸に沿った層間隔あるいは網目構造の規則性に乱れが生じたためであるとした³¹⁾。

黒鉛結晶の格子振動モードは図7のように表され、その振動モードは次のように表される。

$$\begin{aligned}\Gamma_{opt.} &= 2E_{2g} + E_{1u} + 2B_{2g} + A_{2u} \\ &\quad (\text{Optical mode}) \\ \Gamma_{acous.} &= A_{2u} + E_{1u} \\ &\quad (\text{Acoustic mode})\end{aligned}$$

この格子振動の中で、縮重した E_{2g} モードのみがラマン活性である。図中の(a)はC-C結合角の変化をともなう層間振動モード、(b)は全対称の層間振動モードであり、それぞれは 1580 および 50cm^{-1} 付近のラマンバンドとして観測されている^{32,33)}。図8に $1100\sim1800\text{cm}^{-1}$ の波数領域におけるラマンスペクトルの一例を示す。図中、(a)はCVDダイヤモンド³⁴⁾、(b)は単結晶黒鉛(KISH Graphite)、(c)は工業用ダイヤモンド、(d)および(e)は熱分解黒鉛(PG-A および Papyex)である。熱分解黒

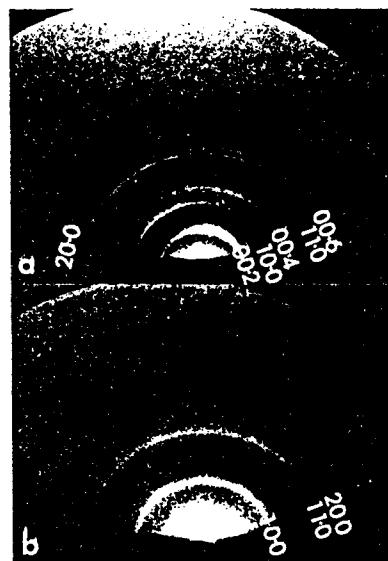


Fig. 6. RHEED patterns from cleavage faces of pyrolytic graphite; (a) cleavage face before hydrogen ion irradiation, (b) cleavage face irradiated with 4 keV hydrogen ions to 4×10^{18} ions/ cm^2 , and heat treated at 500°C for 15 min³¹⁾.

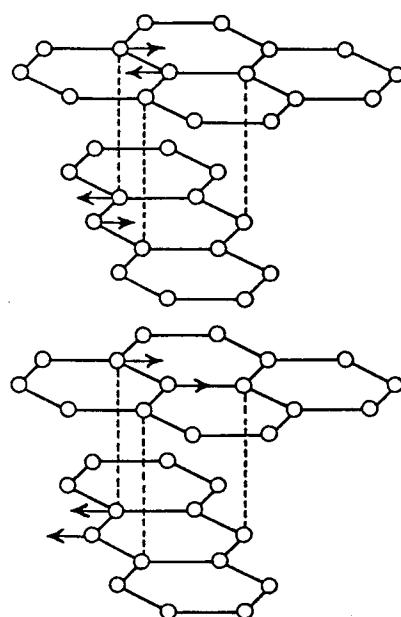


Fig. 7. Raman active degenerated E_{2g} modes.

鉛における 1360 cm^{-1} のラマンバンドは、単結晶黒鉛以外の一般的な黒鉛材料に例外なく見いだされ、Tuinstra らは黒鉛結晶粒子が細分化（小さくなる）されるのにともなって、本来黒鉛には存在しない振動モードである A_{1g} モードが観測されることによるとした³⁵⁾。Tuinstra ら、および Chang らは、 1360 cm^{-1} のラマンバンドに対する 1580 cm^{-1} のバンド強度比、 $R = I_{1360}/I_{1580}$ 、と黒鉛結晶粒子の大きさの逆数との間に直線関係が存在することを見いだした^{35,36)}（図9）。図10は、この関係を用いて、ヘリウムあるいは重水素イオン照射前後における熱分解黒鉛の結晶粒子径の変化を示したものである¹³⁾。図から、黒鉛は極めて低いイオン照射量領域（ $\sim 1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ あるいは、これ以下）においても著しい照射損傷を受け、その結晶粒子が $50\text{~}80\text{\AA}$ にまで細分化されることを示している。この他、水素イオン照射にともなうラマンおよびXPS

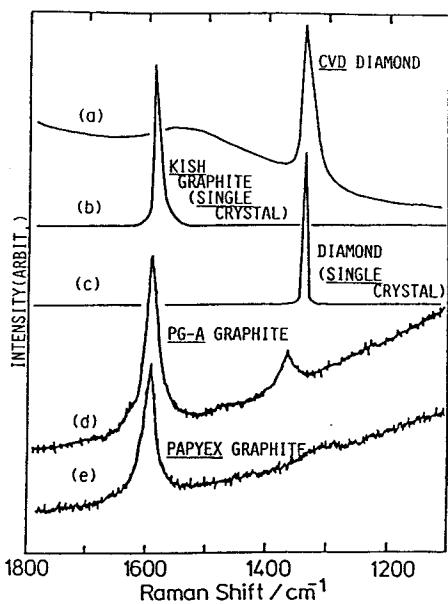


Fig. 8. Raman spectra of (a) CVD diamond³⁴⁾, (b) KISH graphite, (c) industry grade diamond, (d) PG-A and (e) Papyex.

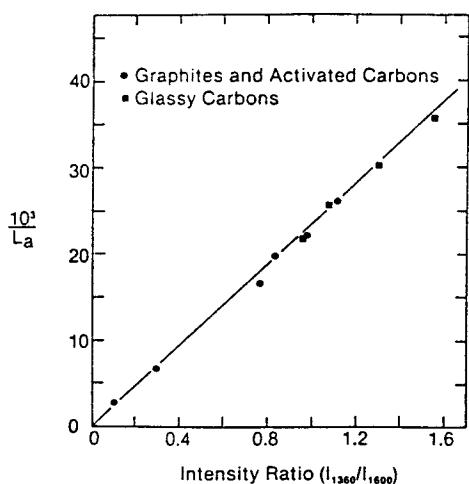


Fig. 9. A composite linear correlation between $1/L_a$ and Raman intensity ratio³⁶⁾.

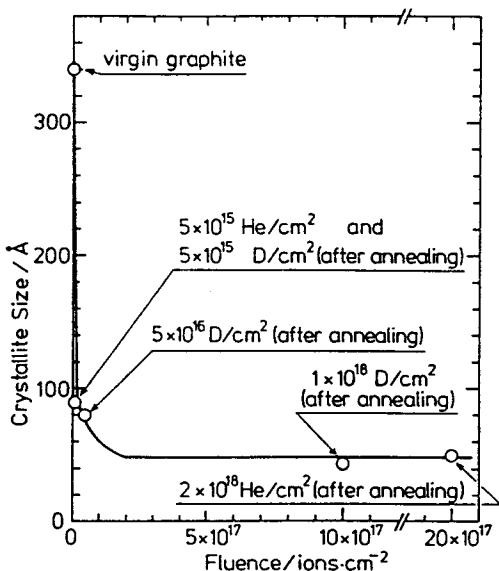


Fig. 10. Reduction of the crystallite size with ion fluence¹³⁾.

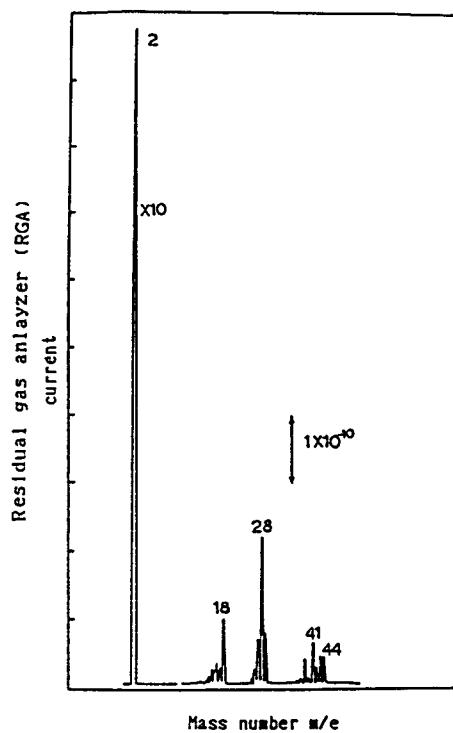


Fig. 11. Mass spectra of residual gas (after 2nd discharge cleaning)³⁸⁾.

料としてどのような結晶状態が望ましいかと言ふことに関して未解決な問題に一つのヒントを与えていた。なお、このように照射損傷が導入された黒鉛材料での水素同位体の捕獲状態あるいは脱離挙動に関しては後述する。

核融合反応実験装置は、それ自体が大きな真空システムであり、実験装置内の残留ガスの主成分として一般的に考えられる H₂O, CO, CO₂ および炭化水素などについてもそのプラズマ不純物としての挙動を考慮しなければならない。わが国における最大規模の実験装置である日本原子力研究所の JT-60 装置における水素放電洗浄後の残留ガスの質量分析スペクトルを図11に示す。³⁸⁾ この図から、特に酸素がプラズマ中の主な不純物原子の一つであることは明らかで、燃料粒子同様、黒

スペクトルの変化から入射イオンの黒鉛中における飛程内では、イオン照射損傷として、①C—C結合の開裂、②C—C結合角不整、③損傷部における炭素原子の電子の局在化等の生ずることが知られている^{13,37)}。照射損傷を受けた黒鉛が非晶質炭素に近いラマンスペクトルを示すことを考慮すると¹³⁾、イオン照射やスパッタリングを受ける条件下では如何なる種類の黒鉛でも照射損傷によりイオンの飛程内では最終的にはほぼ同じ表面状態になると考へられる。このことは、黒鉛第一壁材

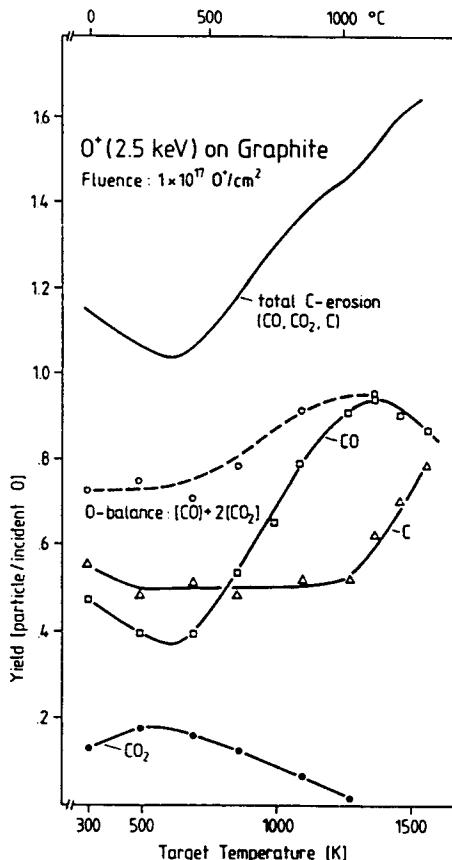


Fig. 12. Temperature dependence of the reaction and sputtering yields of graphite irradiated with 5keV O₂ (equivalent to 2.5 keV O⁺) at a fluence of 10¹⁷ O⁺/cm² sec³⁹⁾.

鉛第一壁との相互作用に関する知見も重要である。

Vietzke らは 5 keV の O_2^+ イオンを用いて黒鉛の物理／化学スパッタリング収率の温度依存性を調べている³⁹⁾(図12)。図から、黒鉛の温度が 1100°C 付近に CO 生成の極大値が存在しており、黒鉛のスパッタリング収率はおよそ 1.0 C-atoms/incident-oxygen である。一方、CO₂ の生成はこれよりも一桁近く小さく、生成の極大値を示す温度もおよそ 200°C と CO 生成の極大値の温度よりもはるかに低い。さらに、この図から黒鉛全体の O_2^+ イオンによるスパッタリング収率は 300°C 付近から直線的に増加するが、高温領域では化学スパッタリングによる CO 生成の寄与が極めて大きくなることが知られる。一方、黒鉛中に捕獲された酸素原子は CO あるいは CO₂ として脱離し、黒鉛表面を侵食する^{12,39)}。即ち、燃料である重水素およびトリチウムや廃ガスのヘリウムによるスパッタリングと共に酸素による黒鉛第一壁のスパッタリング／相互作用も、黒鉛第一壁を使用する上で無視できないことを示している。

3. 水素同位体の捕獲・再放出

核融合炉第一壁における重水素およびトリチウムのリサイクリングおよびインベントリーを定量的に評価するため、黒鉛中での水素同位体の捕獲、再放出および脱離挙動を明らかにする必要がある。

黒鉛材料にイオン照射された水素同位体の捕獲量については多くの研究者により調べられており、例えば、Chen らは 0.4~10 keV のイオンエネルギー範囲における重水素イオンの入射角度と捕獲量の関係(図13)と捕獲率およびイオンの反射係数の関係(表3)について報告している⁴⁰⁾。黒鉛材料中において水素同位体イオンの飛程内ではおよそ H-atom/C-atom=0.4 程度が飽和値であるとされているが^{41,42)}、彼らの結果によれば同じイオンエネルギーでも入射角度が大きくなると飽和挙動が変化している。この原因は、入射粒子によるスパッタリングで黒鉛表面の粗さ(roughness)が変化し、入射角度の大きい領域では反射係数が大きく、捕獲確率が小さくなつたためであると考えられている⁴⁰⁾。

他方、入射する水素同位体イオンはすべて黒鉛第一壁に捕獲されるわけではなく、飽和値に近くなると黒鉛第一壁からの再放出が起こる。図14は、黒鉛を 100~1000 eV のエネルギー範囲で重水素イオン照射した場合の重水素の再放出率に対する重水素イオンフルエンスと黒鉛中の照射損傷の影響を示したものである⁴³⁾。すでに黒鉛中に照射損傷が存在するもの(damaged)と、1800°C 以上の高温で黒鉛中の損傷をある程度回復させたもの(annealed)を比較すると、同じ再放出率を示す重水素イオンフルエンスが前者では後者より大きくなることが知られている。このように、照射損傷が存在する黒鉛での重水素の捕獲率は損傷のない黒鉛に比べて大きく、イオン照射により黒鉛中に照射損傷が生成し、水素同位体の新たな捕獲席が生成されたことを示している。しかしながら、照射損傷の生成にもなう再放出率の変化は、新たな捕獲席が生成しているであろう事の他に情報がなく、

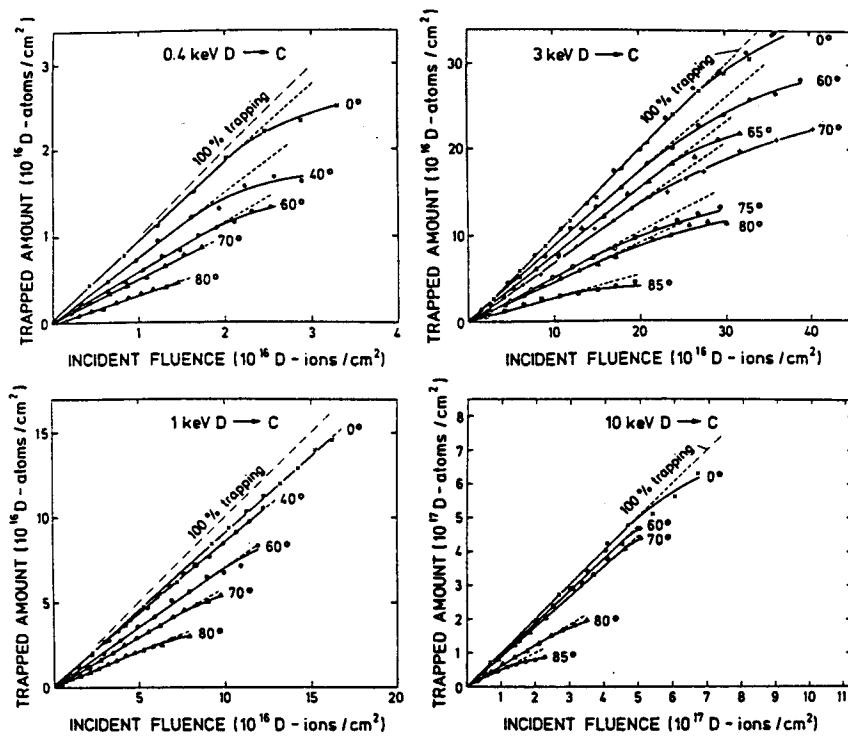


Fig. 13. Areal densities of trapped D implanted at 0.4, 1.0, 3.0 and 10 keV, respectively, in graphite at angle of incidence $0 < \alpha < 85^\circ$ as a function of incident fluence⁴⁰⁾.

Table 3. Measured trapping and particle reflection coefficients, η and R_N , and calculated particle reflection coefficients $R_{N,C}$ for different energies E_0 and angles of incidence, α ⁴⁰⁾.

$D \rightarrow C$				
E_0 [keV]	α [deg]	η	n	$R_{N,C}$
0.4	0	0.900	0.100	0.116
	40	0.774	0.226	0.202
	60	0.583	0.417	0.351
	70	0.486	0.514	0.474
	80	0.334	0.666	0.718
1.0	0	0.949	0.051	0.071
	40	0.862	0.138	0.145
	60	0.746	0.254	0.282
	70	0.594	0.406	0.405
	80	0.416	0.584	0.594
3.0	0	0.993	0.007	0.024
	40	0.920	0.080	0.068
	60	0.819	0.181	0.183
	65	0.733	0.267	0.237
	70	0.655	0.345	0.304
	75	0.583	0.417	0.389
	80	0.472	0.528	0.495
	85	0.342	0.658	0.674
10.0	0	1.011	-0.011	0.005
	60	0.964	0.036	0.079
	70	0.887	0.113	0.180
	80	0.630	0.370	0.387
	85	0.506	0.494	0.560

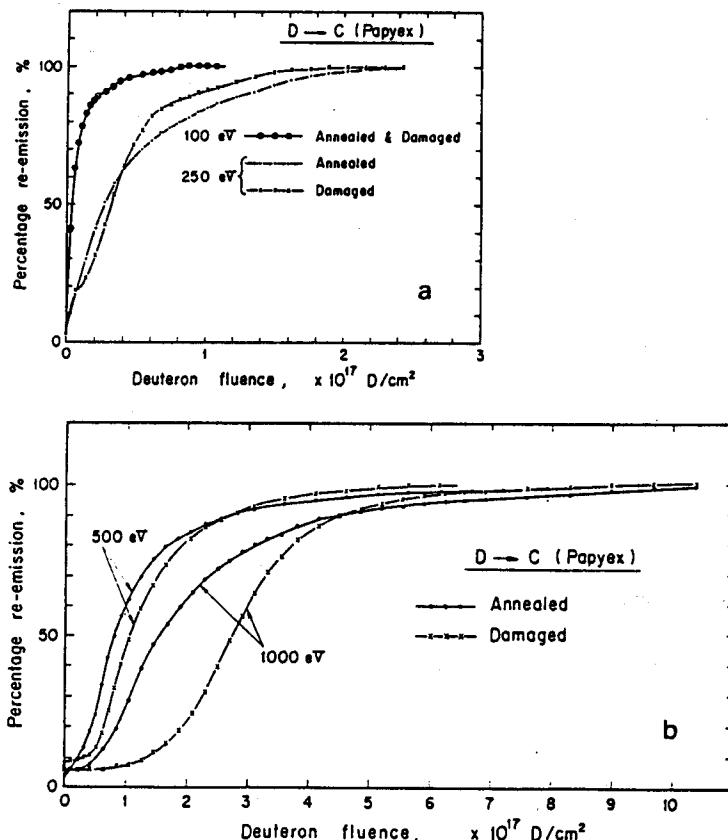


Fig. 14. Typical experimental data of deuterium re-emission from annealed and damaged carbon samples during bombardment with deuterons at room temperature as a function of deuteron fluence for different energies⁴³⁾.

捕獲席や捕獲状態の詳細は明らかでない。従って、照射損傷の生成にともなう黒鉛の構造変化、捕獲種の深さ方向分布および捕獲状態に関する基礎データが必要となる。

水素同位体の黒鉛中における深さ方向の分布や捕獲状態は、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS) や核反応 (例えば、 ${}^2\text{D}({}^3\text{He},\text{p}){}^4\text{He}$ 等) を使用した測定が行われている。黒鉛中の重水素の深さ分布を SIMS により測定した一例を図15 に示す⁴⁴⁾。照射量の少ない領域 (図中点線) ではイオンの飛程付近をピークとする分布を示すが、多い領域 (図中実線) では表面から飛程より深い範囲まで平坦な飽和分布 ($\text{D-atom/C-atom}=0.4\sim0.5$) を示している。このような重水素イオン照射を受けた黒鉛表面の重水素捕獲種を SIMS で分析すると、 CD^- および C_2D^- が観測される¹⁷⁾ (図16)。図中の、 $\text{M}/\text{e}=16$ は軽水素を用いた同様の実験との比較から、装置内の残留ガスに起因する O^- であることが知られている。これら二種類の重水素捕獲種は熱的挙動が異なる¹⁷⁾。また、軟X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) およびラマン分光法の測定結果によれば、黒鉛中の炭素原子の電子密度に対する影響が異なっている¹⁷⁾。これらの結果

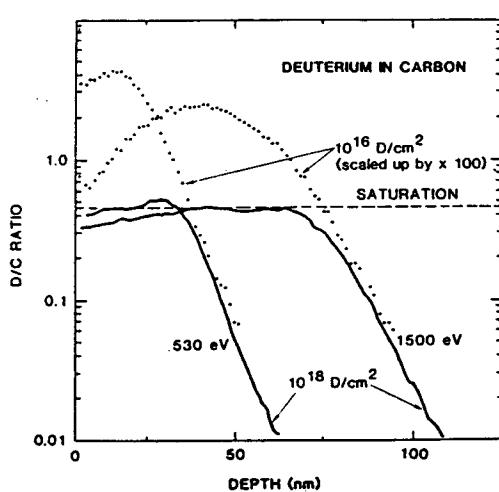


Fig. 15. Concentration vs. depth measured by SIMS for 530 and 1500 eV deuterium implanted in amorphous carbon on glass to an incident fluence of 10^{18} D/cm^2 (solid curves) and 10^{16} D/cm^2 (dotted curves)⁴⁴⁾.

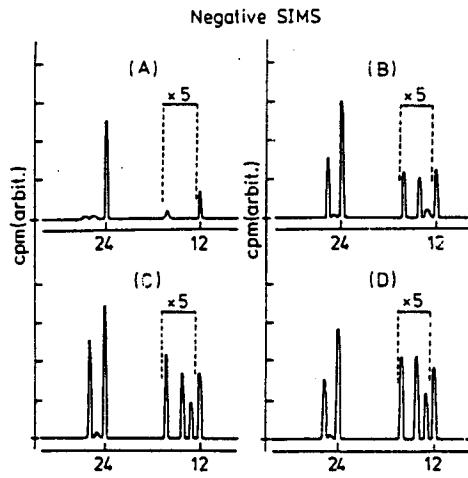


Fig. 16. Changes in the negative SIMS spectra with the deuterium implantations: (a) clean surface, (b) $3.3 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$, (c) $6.7 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$, (d) $2 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ ¹⁷⁾.

より、 CD^- は正常黒鉛格子上に、他方 C_2D^- は照射損傷部に捕獲されたものであると結論される。即ち、黒鉛中には炭素一重水素間の化学結合を形成して捕獲された、少なくとも二種類の捕獲種が存在する^{17,19)}。このような、水素同位体の捕獲状態の多様性は水素同位体の脱離挙動の複雑さを示している。

黒鉛第一壁やリミターはその温度がかなり高温（500~600°C）になると予想され⁴⁵⁾、捕獲されている水素同位体の熱脱離挙動は燃料のリサイクリングやインベントリー評価の観点から必要不可欠な基礎データである。図17は黒鉛中に捕獲された重水素の昇温脱離スペクトル (Thermal Desorption Spectrum: TDS) の一例である¹⁹⁾。同一の実験条件下で測定を行っているにもかかわらず TDS は実験を繰り返すたびに変化している。しかしながら、重水素イオン照射量の積算総量が $1 \times 10^{19} \text{ ions/cm}^2$ 以上になると、その変化はなくなり再現性のよい TDS が観測される。このような状態では、図のように重水素の TDS には三つの脱離ピーク（低温側からそれぞれピーク [I], [II] および [III] と呼ぶ）が存在する。重水素イオン照射・脱離実験における当初の TDS 変化は、黒鉛中の照射損傷の生成と蓄積に対応する変化であり、定常になった後の三つの脱離ピークは、この表面状態においては三つの異なる脱離機構（あるいは捕獲種）が存在することを示している。筆者らはピーク [I], [II] および [III] の脱離機構について調べ、ピーク [I] および [II] は黒鉛表面における水素同位体原子の会合反応が律速であり（二次の表面会合反応）、ピーク [III] は拡散が律速であることを明らかにした。なお、照射損傷が導入されていない黒鉛表面に

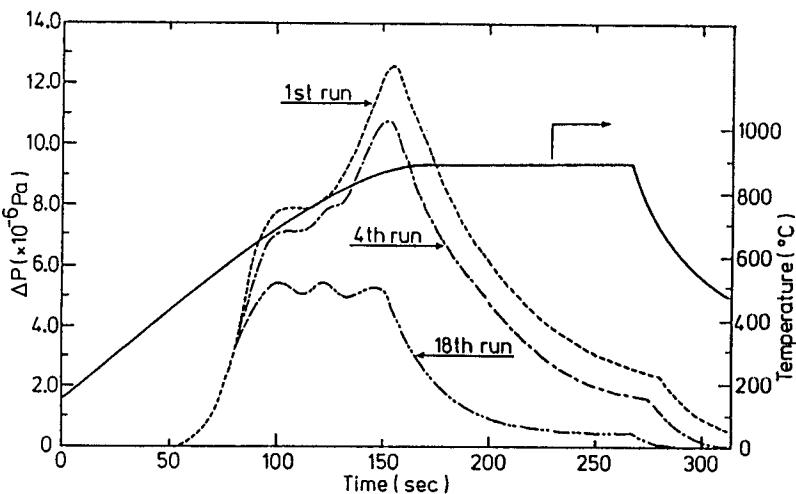


Fig. 17. Changes in the desorption spectra of D_2 with repeating implantation-desorption cycles¹⁹⁾.

吸着した水素同位体の脱離スペクトルにピーク [II] は見られないことから、ピーク [I] および [II] はそれぞれ、黒鉛の正常格子および損傷部に捕獲された化学種であると結論され、これらはさきに述べた CD^- および C_2D^- 型の捕獲種に対応している。ピーク [I] および [II] の脱離速度は、捕獲量を σ とすると、いずれも $R = k \cdot \sigma^2$ と表され、速度定数 k は水素、重水素およびトリチウムについて、それぞれ次のように求められる^{18,19,21)}。

$$\text{ピーク [I]} \quad k_1 (H_2) = (6.0 \times 10^{-7}) \exp(-44.0 \times 10^3 / RT) \quad [1/\text{molec} \cdot \text{sec}]$$

$$k_1 (D_2) = (3.0 \times 10^{-7}) \exp(-44.0 \times 10^3 / RT)$$

$$k_1 (T_2) = (2.0 \times 10^{-7}) \exp(-44.0 \times 10^3 / RT)$$

$$\text{ピーク [II]} \quad k_{11}(H_2) = (7.5 \times 10^{-4}) \exp(-59.0 \times 10^3 / RT)$$

$$k_{11}(D_2) = (4.9 \times 10^{-4}) \exp(-59.0 \times 10^3 / RT)$$

$$k_{11}(T_2) = (1.4 \times 10^{-3}) \exp(-59.0 \times 10^3 / RT)$$

即ち、脱離における水素の同位体効果は脱離の活性化エネルギーではなく、脱離の頻度因子に現れることが知られる。なお、ピーク [II] のトリチウムの脱離の頻度因子が大きいのは、水素あるいは重水素に比べ、トリチウムガス中に図18に示したように H_2O , CO , CO_2 などの表面侵食を引き起こす酸素原子を含む不純物ガスが含まれており、トリチウムの脱離に影響を与えたものと考えられる^{18,21)}。この点に関しては今後高純度のトリチウムを使用した測定が必要である。

ここで、水素同位体の脱離はピーク [I] および [II] に対して表面での会合反応が律速で

あるから、次のように表される。

$$\begin{aligned} 2S - H &\longrightarrow 2S + H_2(\text{gas}) \\ -(1/2) d [C_s]/dt &= d [H_2]/dt \\ = N(t) &= k_s C_s^2 \quad (1) \end{aligned}$$

上式中 S は黒鉛表面の捕獲席、 C_s は表面における水素同位体の濃度、 k_s は水素同位体の表面再結合係数である。一方、 黒鉛中での水素同位体の拡散は会合反応に対して早いと考えられるので、 次のような平衡を仮定することが出来る。



$$C_b (N_s - C_s) (N_s - C_b) C_s$$

$$C_s = K N_s C_b / (N_b - C_b - K C_b) \quad (3)$$

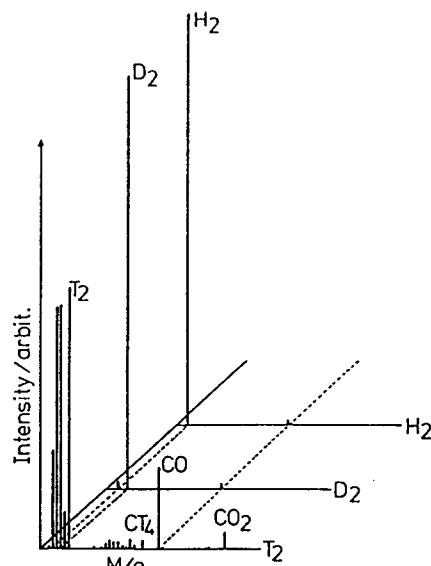


Fig. 18. Mass spectra of H_2 , D_2 and T_2 used^{18,21)}.

ここで、 N_s および N_b は、 それぞれ黒鉛表面および内部における捕獲席の濃度である。また、 C_b は内部における水素同位体の濃度であり、 K は平衡定数である。

イオンを打ち込んでいる面積およびその飛程内の体積をそれぞれ A および V とすると、 実際に黒鉛中に捕獲されている水素同位体の個数 n_T および C_s は次式で表される。

$$n_T = C_s A + C_b V \quad (4)$$

$$C_s = K N_s (n_T - C_s A) / [(V N_b - (1 - K) (n_T - C_s A)] \quad (5)$$

ここで、 $n_T \gg C_s A$ は自明であり、 もし $V N_b \gg (1 - K) n_T$ が成り立つならば(5)式および脱離速度 $N(t)$ はそれぞれ(6)および(7)式のように表される。

$$C_s = (K N_s / V N_b) n_T \quad (6)$$

$$N(t) = k_s K^2 (N_s / V N_b)^2 n_T^2 \quad (7)$$

実測された脱離速度は $N(t)_{ob} = k_{ob} n_T^2$ であるから、 (7)式と比較することにより次式を得る。

$$k_{ob} = k_s K^2 (N_s / N_b)^2 (A / V^2) \quad (8)$$

再結合係数 (k_r) は通常 $N(t) = k_r C^2$ のように定義される⁴⁶⁾ から次の関係を得る。

$$k_r = k_s K^2 (N_s / N_b)^2 = k_{ob} (V^2 / A) \quad (9)$$

即ち、 水素同位体原子の黒鉛表面における再結合係数 k_r は実測された速度定数 (V^2 / A)

倍したものとして得られる。水素同位体イオンの黒鉛中での飛程は Schiøtt の近似から⁴⁷⁾求められ、一方、A は実測することができる¹²⁾。従って、実測した黒鉛からの水素同位体の脱離速度定数より、黒鉛表面における水素同位体原子の再結合係数を評価できる²²⁾。一例として、ピーク [I] に関する水素同位体原子の再結合係数を次に示す。

$$k_r(H_2) = (13.0 \times 10^{-19}) \exp(-44.0 \times 10^3 / RT) \quad [\text{cm}^4/\text{sec} \cdot \text{molec}]$$

$$k_r(D_2) = (7.18 \times 10^{-19}) \exp(-44.0 \times 10^3 / RT)$$

$$k_r(T_2) = (5.26 \times 10^{-19}) \exp(-44.0 \times 10^3 / RT)$$

図19は、ピーク [I] に関する水素同位体原子の再結合係数の温度依存性を示している。図中、ステンレス表面における水素の再結合係数は Langley らのデータを引用した⁴⁶⁾。この図から、1000°Cにおいても黒鉛での水素同位体原子の再結合係数はステンレスのそれと比較して約5桁も小さいことが知られる。なお、同様にして表面再結合係数、 k_s 、も評価することが出来る²³⁾。

上述のようにして得られたピーク [I] および [II] の脱離の速度から計算すると、これらの脱離ピークに関する捕獲水素同位体は、例えば 800°C で 10 分間の加熱によりその大半が脱離する。従って、1000°C 以上の高温領域におけるトリチウムインベントリーはピーク

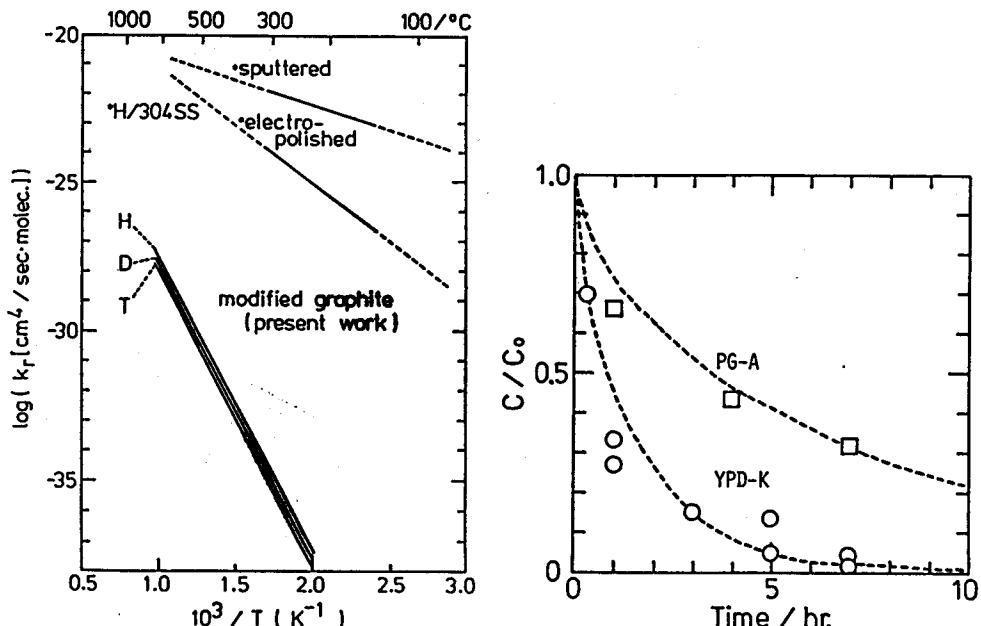


Fig. 19. Comparison of recombination factor, k_r , for graphite with that for stainless steel⁴⁶⁾.

Fig. 20. Tritium inventory in graphite (anisotropic graphite; PG-A and isotropic graphite; YPD-K) annealed at 1000°C for a given time.

[III], 即ち拡散による脱離により決定される。

筆者らは $^3\text{He}(\text{n}, \text{p})^3\text{T}$ 核反応により黒鉛中にトリチウムを打ち込んだ黒鉛を用いて黒鉛中のトリチウムインベントリーの評価を行った²³⁾。即ち、試料を 1000°C で一定時間加熱保持した後、試料を燃焼させて生成したトリチウム水を捕集し、加熱保持のあいだに脱離したトリチウムと燃焼後に捕集したトリチウムの量からトリチウム・インベントリー評価を行った。結果を図20に示す。なお、計算によるフィッティングの結果を図中点線で示してある。高配向性黒鉛では 1000°C で 7 時間の加熱後、約 30% のトリチウムが黒鉛中に残留しているのに対して、等方性黒鉛では同条件で殆どすべてのトリチウムが脱離し、残留トリチウムは 5 % 以下であった。解析の結果、高配向性黒鉛と等方性黒鉛の 1000°C におけるトリチウムの拡散係数はそれぞれ、 1.5×10^{-15} および $2.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であった。等方性黒鉛での拡散係数が、高配向性黒鉛のそれよりも小さいのに脱離しやすいのは、前者の結晶粒子の大きさが後者のそれよりも小さいことによる。なお、両者の相違は主として結晶化状態にあることから、上記での拡散係数の相違は、結晶粒子の大きさあるいは等方性黒鉛でのみ見いだされた非黒鉛化炭素の有無¹¹⁾ 等に依存しているものと考えられる。

一方、ほぼ同じ結晶状態の黒鉛にトリチウムをイオン銃で打ち込んだ場合と核反応により打ち込んだ場合では、1000°C における拡散係数は 5 衍近く異なった。この結果は、前者ではイオン照射時に照射損傷が蓄積しているのに対し後者では照射損傷の無い(as-received)状態に近いことを考慮しても、結晶化状態の相違のみでは説明できない。炭素に対するトリチウムの濃度は前者で $\text{T-atom/C-atom}=0.1$ 、後者で $10^{-8} \sim 10^{-9}$ と大きく異なり、拡散係数がトリチウムの濃度や分布状態に依存している可能性もある。

黒鉛中のトリチウムの拡散係数は、他の研究者によても報告されているが⁴⁸⁻⁵¹⁾、1000°C における拡散係数は $10^{-9} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の範囲にもおよび、研究者による差が大きい。先に述べたように、使用された黒鉛の結晶化状態、配向性および黒鉛中のトリチウムの濃度あるいは分布が異なっているためにこのような差が生じたと考えられるが、高温における黒鉛中の水素同位体の拡散に関して、どのような要因が影響を与えるのか明確には分かっておらず、今後の研究課題である。

黒鉛中に捕獲された水素同位体の一部は水素分子としての脱離の他に、メタンとしても脱離する。黒鉛からのメタン TDS の一例を図21に示す¹⁹⁾。通常、メタンとして脱離する水素同位体の量は水素同位体総量の約 5 % 程

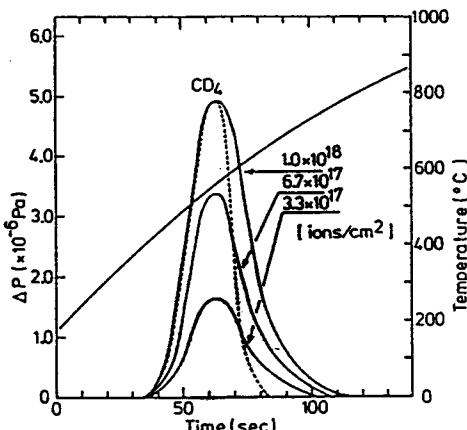


Fig. 21. Thermal desorption spectra of CD_4 for the modified graphite (dotted curve was calculated result based on the first order surface reaction model using $E_d = 38 \text{ kcal/mol}$ and $\nu_d = 6 \times 10^8/\text{sec}$)⁸⁾.

度であり、その脱離機構は一次の表面反応が律速であるとして説明される^{18,19)}。化学スパッタリングによるメタンの生成は、この熱脱離におけるメタンの生成機構と密接に関係しているものと考えられるが、その詳細はまだ明らかではない。今後の検討が必要である。燃料のリサイクリングに関しメタンは化学的に不活性であるのに加え、トリチウム化されているため、メタン生成の制御、低減が重要な課題であるが、燃料処理系での処理方法は未解決と言ってよく⁵²⁾、今後解決されなければならない問題である。

4. 黒鉛表面の改質

黒鉛材料は、今まで述べてきたような実験装置内材料としての優れた性質を持つ反面、トリチウムインベントリーの大きいこと並びに不純物制御の観点からはメタン、CO および CO₂ 生成による化学反応／侵食などの問題点を抱えている。これらに加えて、核融合反応実験装置では黒鉛第一壁およびリミター表面に構造材料から、Fe, Ni, Cr, Mo, Ta

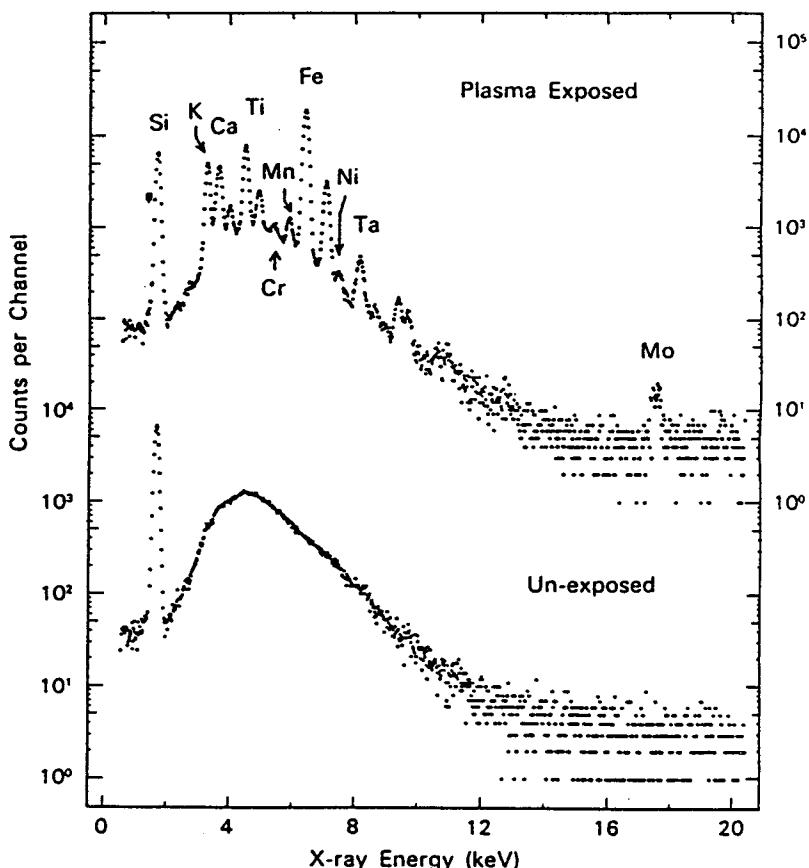
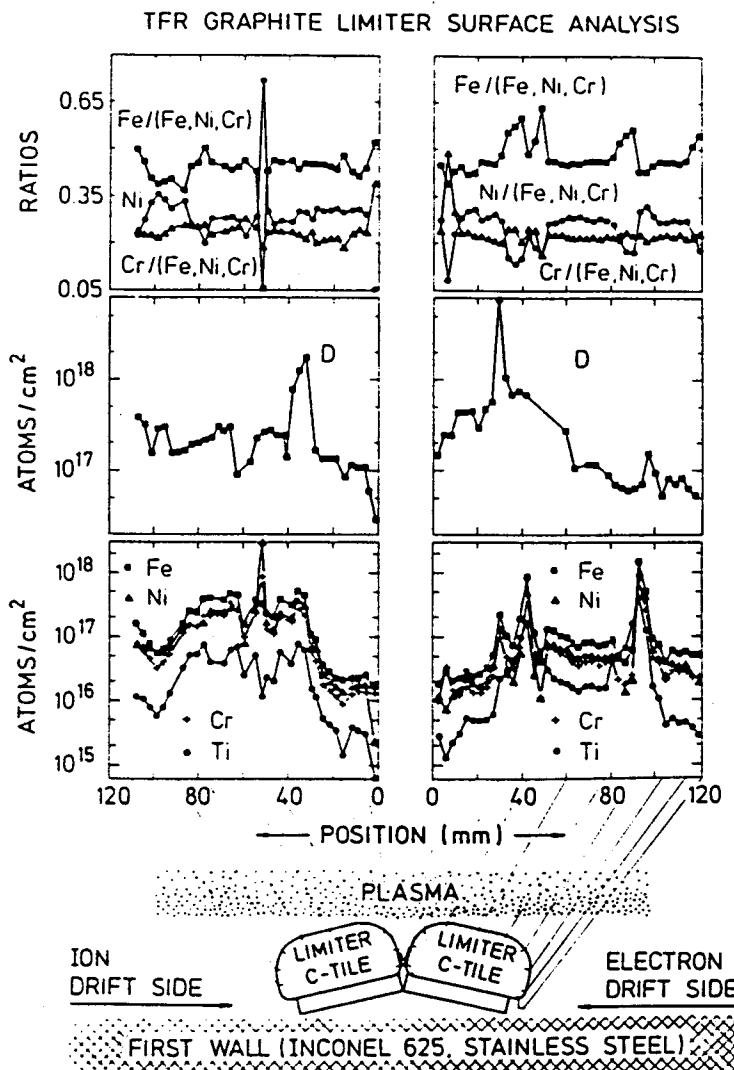


Fig. 22. PIXE spectra of a silicon surface probe before and after exposure to scrape-off plasma of JIPP T-II⁵³⁾.

Fig. 23. Metal and deuterium concentrations on TFR main graphite limiter⁵⁴⁾.Table 4. Impurity of the plasma with an Inconel and graphite limitter in TFR⁵⁵⁾.

	Inconel limiter	Graphite limiter
C	$1-2 \times 10^{10}$	$0.5-1 \times 10^{12}$
N	$0.5-1 \times 10^{10}$	
O	10^{12}	$0.7-1 \times 10^{12}$
Cl	7.5×10^9	10^9
Cr	6×10^9	4×10^8
Fe	6×10^9	3×10^8
Ni	10^{10}	10^9

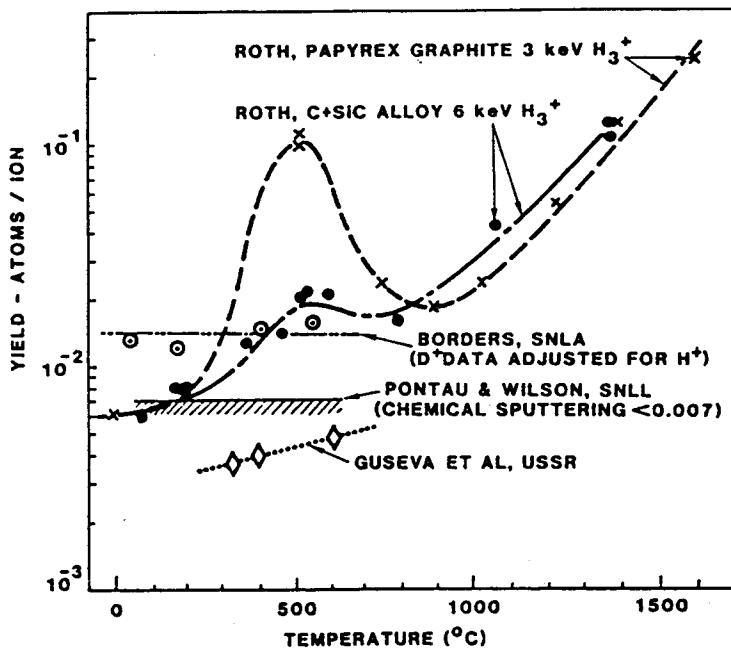


Fig. 24. C+SiC alloy and graphite sputtering for hydrogen ions⁵⁶⁾.

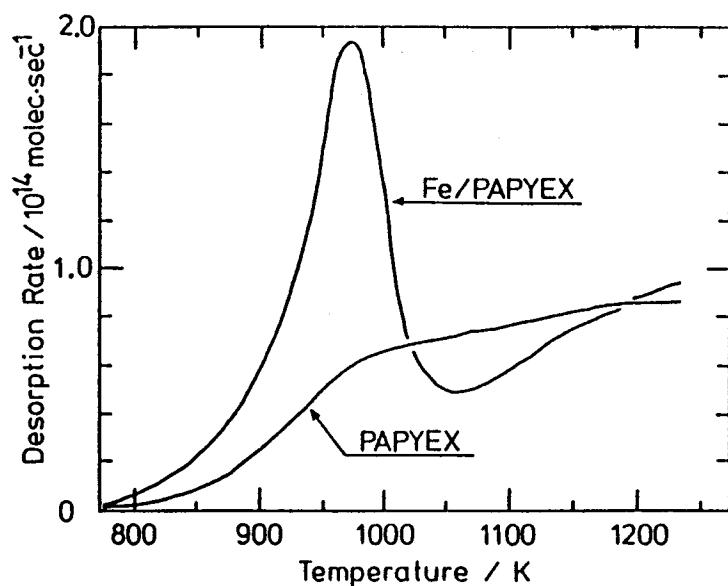


Fig. 25. Mass analyzed thermal desorption spectra of deuterium for graphite (Papyex) and graphite doped with iron (Fe/Papyex). The temperature ramp and the amount of implantation are 2K/sec and 3×10^{17} ions/cm², respectively.²⁶⁾

核融合炉第一壁材料としての黒鉛

および Ti などの金属元素が堆積する。図22は名古屋大学プラズマ研究所の実験装置、JIPP T-II, においてプラズマ点火実験時に、装置内にシリコン片を不純物捕集のために挿入し (surface probe measurement), このシリコン片上に堆積した金属不純物元素を陽子励起X線分光法 (Proton Induced X-ray Emission: PIXE) により分析した結果を示している⁵³⁾。図23は TFR 実験装置の黒鉛リミター上に堆積した金属不純物を PIXE などで調べた結果を示している⁵⁴⁾。両者共に, Fe, Ni, Cr, Mo, Ta および Ti が見いだされ, その被覆率は 1 を越える量になっていることが知られる。表4に稼働中の TFR 実験装置におけるプラズマ中の不純物分析結果を示す⁵⁵⁾。インコネルリミターを使用した場合と, 黒鉛リミターを使用した場合を比較すると, プラズマ中の金属元素の量が後者では 1 衍以上小さくなっているが, 炭素の量は後者が 2 衍近く大きくなっている。金属不純物を低減すると言う観点からは, 確かに黒鉛の使用は有効であるが, 物理／化学スパッタリングによる黒鉛侵食は大きい。

黒鉛の物理／化学スパッタリング率を低減するために, 黒鉛材料の表面特性の改良／改質が考えられる。図24はシリコンを 100 μm 程度コーティングした黒鉛表面の水素によるスパッタリング取率を測定した結果である⁵⁶⁾。図から明らかなように, 500°C 付近のメタン生成による化学スパッタリングのピークは, ほぼ解消されている。即ち, 黒鉛表面を他の元素により修飾 (surface modification) することで, 黒鉛表面の化学スパッタリングを低減できる可能性がある。同様の結果は他の研究者らも観測しており^{57,58)}, 炭素原子と水素原子の反応が添加元素により抑えられ, 物理スパッタリングが主なスパッタリング過程になったためと考えられる。

他方, 構造材料から放出された金属不純物の堆積は, 黒鉛表面の改質という観点から見ると, 黒鉛第一壁の表面特性を変化させる可能性がある。一例として, プラズマ不純物として観測されている鉄についての結果を示す。図25は黒鉛表面に鉄をコーティングし, コーティングしていない黒鉛と水素同位体の熱放出挙動がどの様に異なるかを調べた結果である²⁴⁻²⁶⁾。通常の黒鉛では広い温度範囲にわたって幅広な脱離スペクトルを示すのに対して, 鉄をコーティングした黒鉛は低温側に大きな脱離ピークを示す。この脱離スペクトル変化は, 先に述べた黒鉛からの捕獲水素同位体の脱離ピークの中で, 最も低温側のピーク [I] が消失し, ピーク [II] の強度が大きくなった結果であると説明できる²⁴⁻²⁶⁾。即ち, 意図的に黒鉛表面を改質しなくとも, 金属不純物の堆積により黒鉛の表面特性が次第に変化することが予想される。鉄をコーティングした黒鉛の真空加熱にともなう表面状態の変化を XPS で調べた結果を図26に示す^{24,26)}。黒鉛表面の鉄原子は当初酸化物として存在するが, 500~700°C の温度範囲で純粋な金属状態となり, さらに 800°C 以上の高温領域では炭化物に変化する。1000°C の加熱後における黒鉛表面の鉄原子存在比は僅か 3 atomic % に過ぎない。僅かな金属不純物による黒鉛表面の改質で水素同位体の捕獲状態および熱放出挙動が大きく変化する一例である。黒鉛第一壁における燃料のリサイクリングやインベ

ントリー評価に関連して、このような黒鉛表面の改質は、実験装置壁材料としての黒鉛の特性を向上させ得る重要な技術になるものと考えられる。例えば低原子番号材料のみならず、Ti, MoあるいはWなどのhigh-Z元素による黒鉛表面の改質で、トリチウムインベントリー、水素同位体原子の会合反応、メタン生成反応さらにスパッタリング過程がどのように影響されるのか、興味ある問題である。

5. おわりに

以上、核融合炉第一壁としての黒鉛材料という観点から、黒鉛に関する研究の現状と問題点を筆者らの研究結果と合わせて概説した。

近年では、世界各国における核融合研究の実験装置では、黒鉛を第一壁材料として使用し、プラズマパラメーターのめざましい向上という実績をあげている。他方、第一壁として金属あるいは合金を使用する実験装置においても、金属第一壁表面を改質するための手段として、第一壁表面を薄い炭素膜で覆う技術（カーボニゼーション）が検討されているが⁵⁹⁾、炭素膜中の水素同位体の挙動やプラズマ中の炭素原子の挙動など、黒鉛第一壁と共に問題も多い。

本稿中でも述べたように、黒鉛は有望な第一壁材料ではあるが、燃料のリサイクリングやインベントリー評価の点で、なお今後の研究を待たざるを得ない問題が多く残されている。例えば、トリチウムインベントリー、黒鉛第一壁の物理／化学スパッタリングによる侵食や炭化水素の生成の解消あるいは低減は、実際の使用における実験装置壁保守の観点から重要な問題である。さらに、トリチウムを使用した場合に固有の問題、例えばプラズマ廃ガス中のトリチウムの量とその化学形および分布、実験装置内ダスト中のトリチウム量の評価、同位体効果、あるいはトリチウムの β 崩壊にともなって影響を受ける可能性のある素過程の検討および解明等⁵²⁾は、実際に水素および重水素と同等のトリチウムを使用した実験により今後明らかにされなければならない問題であろう。

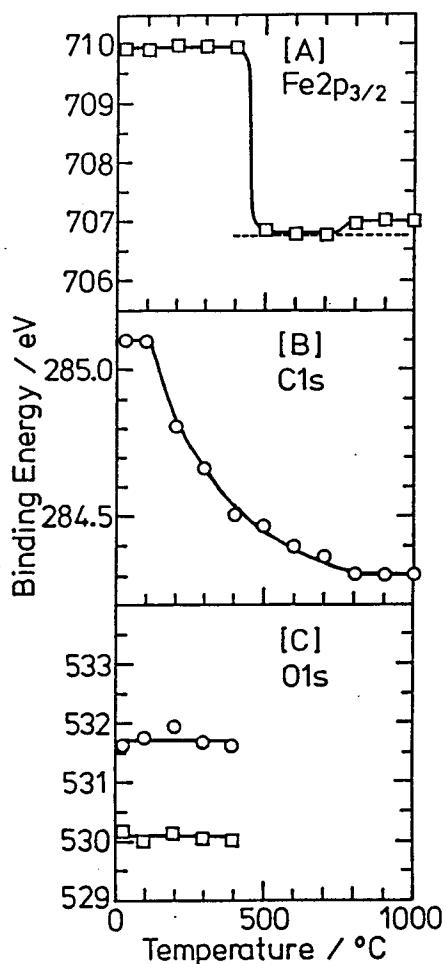


Fig. 26. Change in the binding energy of [A] $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$, [B] C1s and [C] O1s for graphite doped with iron by XPS^{24,26)}.

文 献

- 1) 例えば、核融合研究開発の現状、日本原子力研究所編、1979、p. 56.
- 2) 核反応プラズマ研究計画、名古屋大学プラズマ研究所、1975。
- 3) J. Roth, J. Bohdansky, N. Poscherieder and M. K. Sinha, *J. Nucl. Mater.*, **63**(1976) 222.
- 4) Sputtering by Particle Bombardment I, ed. by R. Behrisch, Springer-Verlag, 1981, p. 166.
- 5) 例えば、Proc. of the 3rd Topical Meeting on Fusion materials, Albuquerque, New Mexico, USA, 1983 (*J. Nucl. Mater.*, **122/123**, 1984), Proc. of the 1st Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, Tokyo, JAPAN, 1984 (*J. Nucl. Mater.*, **133/134**, 1985), Proc. of the 7th Intern. Conf. on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, Princeton, NJ, USA, 1986 (*J. Nucl. Mater.*, **145-147**, 1987).
- 6) 田辺哲郎、核融合炉設計及び研究開発の現状と課題、日本原子力学会、1983、p. 673.
- 7) D. K. Brice, B. L. Doyle and W. R. Wampler, *J. Nucl. Mater.*, **128/129**(1984)598.
- 8) B. L. Doyle, *ibid.*, **128/129**(1984)628.
- 9) K. L. Wilson and M. I. Baskes, *ibid.*, **76/77**(1978)291.
- 10) I. Ali-Khan, K. J. Dietz, F. G. Waelbroeck and P. Weinhold, *ibid.*, **76/77**(1978)337.
- 11) K. Ashida, K. Kanamori and K. Watanabe, *J. Vac. Sci. Technol.*, in press
- 12) K. Ashida, K. Kanamori, M. Matsuyama and K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, **136** (1985)284.
- 13) K. Ashida, K. Kanamori, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, *ibid.*, **137** (1986)288.
- 14) 芦田 完, 市村憲司, 松山政夫, 三宅 均, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **1**(1981)25.
- 15) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama, H. Miyake and K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, **111/112**(1982)769.
- 16) 芦田 完, 市村憲司, 渡辺国昭, 真 空, **26**(1983)53.
- 17) K. Ashida, K. Ichimura and K. Watanabe, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**(1983)1465.
- 18) 芦田 完, 市村憲司, 渡辺国昭, 真 空, **29**(1986)369.
- 19) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, **128/129** (1984)792.
- 20) 松山政夫, 芦田 完, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **3**(1983) 71.
- 21) 芦田 完, 渡辺国昭, *ibid.*, **5**(1985)31.

- 22) 渡辺国昭, 芦田 完, *ibid.*, **5**(1985)41.
- 23) 芦田 完, 松山政夫, 渡辺国昭, *ibid.*, **6**(1986)83.
- 24) 芦田 完, 渡辺国昭, *ibid.*, **6**(1986)25.
- 25) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, **148** (1987)217.
- 26) 芦田 完, 市村憲司, 渡辺国昭, 真 空, **30**(1987)294.
- 27) Carbon and Graphite Handbook, by C. L. Mantel, R. E. Krieger Publishing Co., 1979, p. 9.
- 28) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 1974.
- 29) R. Yamada, K. Nakamura, K. Sone and M. Saidoh, *J. Nucl. Mater.*, **95**(1980)278.
- 30) R. Yamada, K. Nakamura and M. Saidoh, *ibid.*, **98**(1981)167.
- 31) Y. Gotoh, *J. Nucl. Sci and Technol.*, **18**(1981)641.
- 32) R. Nicklow, N. Wakabayashi and H. G. Smith, *Phys. Rev.*, **135**(1972)4951.
- 33) L. J. Brillson, E. Burstein, A. A. Maradudin and T. Stark, Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors, ed. by Cater and Bate, Pergamon, New York, 1971, p. 187.
- 34) 松本精一郎, ダイヤモンドの低圧合成, 現代化学, 9月号, (1984) p. 26.
- 35) F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53**(1970)1266.
- 36) C. H. Chang, R. A. Beyerlein and S. S. Chan, *Carbon*, **22**(1984)393,
- 37) R. O. Dollin, J. A. Woolman and V. Kalkanant, *Phys. Rev. B***29**(1984)3482.
- 38) T. Arai, M. Yamamoto, N. Akino, K. Kodama, H. Nakamura, S. Niikura, H. Takeuchi, M. Simizu, M. Ohkubo, M. Obata and the JT-60 Team, *J. Nucl. Mater.*, **145-147**(1987)686.
- 39) E. Vietzke, T. Tanabe, V. Philips, M. Erdweg and K. Flaskamp, *ibid.*, **145-147**(1987)425.
- 40) C. K. Chen, B. M. U. Scherzer and W. Eckstein, *Appl. Phys.*, **A33**(1984)265.
- 41) R. A. Langley, R. S. Blewer and J. Roth, *J. Nucl. Mater.*, **76/77**(1978)313.
- 42) J. Roth, B. M. W. Scherzer, R. S. Blewer, D. K. Brice, S. T. Picraux and W. R. Wampler, *ibid.*, **94/94**(1980)601.
- 43) K. Sone and G. M. McCracken, *J. Nucl. Mater.*, **111/112**(1982)606.
- 44) W. R. Wampler, D. K. Brice and C. W. Magee, *J. Nucl. Mater.*, **102**(1981)304.
- 45) 例えば, INTOR Group, *Nuclear Fusion*, **20**(1980)349.
- 46) R. A. Langley, *J. Nucl. Mater.*, **128/129**(1984)622
- 47) H. E. Schiøtt, *Radiation Effects*, **6**(1970)107.
- 48) V. Malka, H. D. Rohrig and R. Hecker, *Proc. Tritium Technol. in Fission, Fusion*

- and Isotopic Appl., (1980) p. 102,
- 49) R. A. Causey, T. S. Elleman, and V. Verghese, Carbon, **17**(1979)323.
- 50) P. G. Fischer, H. Hecker, H. D. Rohrig and D. Stover, J. Nucl. Mater., **64**(1977)281,
- 51) M. Sacki, ibid., **131**(1985)32.
- 52) 渡辺国昭, 真 空, **29**(1986)461.
- 53) T. Yamashina and M. Mohri, J. Nucl. Mater., **128/129**(1984)208.
- 54) The TFR Group, A. P. Martinell, R. Behrisch and W. Englert, ibid., **145-147**(1987)
681.
- 55) TFR Group, ibid., **128/129**(1984)292.
- 56) C. R. Hopkins, P. W. Trester and J. L. Kaae, ibid., **128/129**(1984)802.
- 57) K. Sone, M. Saidoh, K. Nakamura, R. Yamada, Y. Murakami, T. Shikama, M.
Fukutomi, M. Kitajima and M. Okada, ibid., **98**(1981)270,
- 58) J. Bohdansky, H. L. Bay and W. Ottenberger, ibid., **76/77**(1976)163.
- 59) 例えば, J. Winter, ibid., **145/147**(1987)131.