

JAERI-M

5927

種々の黒鉛材中のアルカリ金属および
アルカリ土類金属の拡散

1974年12月

菊池 輝男・岩本 多實

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

種々の黒鉛材中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の拡散

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

菊池 輝男・岩本 多實

(1974年11月25日受理)

ニードルコークス黒鉛およびギルソコークス黒鉛中のストロンチウムの拡散を調べた。一部の黒鉛について、バリウムおよびセシウムの拡散を調べた。ファイラー粒子の大きい黒鉛中のストロンチウムの拡散係数は、ファイラー粒子の細かい黒鉛にくらべて、大きな値を示した。セシウムは黒鉛中を2種の拡散機構により移動することが観察された。10種の黒鉛について、ストロンチウムの拡散のオートラジオグラムをとった。これを検討した結果、ストロンチウムの拡散はファイラー粒子内よりは、バインダー領域において容易におこることが判明した。一部の黒鉛について、黒鉛中のストロンチウムの拡散におよぼすその濃度の影響を調べた。その結果、ストロンチウムの濃度が小さくなるに従って、その拡散係数も小さくなることがわかった。

Diffusion of Alkali and Alkali Earth Metals in Various Graphites

Teruo KIKUCHI and Kazumi IWAMOTO

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI

(Received November 25, 1974)

The diffusion of strontium in various graphites, such as needle coke and Gilsocoke graphites, has been studied by sectioning technique. The diffusion of barium and cesium in two of these graphites was studied in preliminary experiment. The diffusion coefficients for strontium diffusing in coarse grain graphites are larger than in fine grain graphites. Cesium in graphites undergoes two types of transport. Autoradiograms of strontium diffused into ten kinds of graphites were examined. Strontium transport occurs more easily in the binder than in grains. The dependence of strontium diffusion on the diffusant concentration was studied for two graphites; the diffusion coefficients decrease with its concentration.

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	1
2.1 黒鉛材料	1
2.2 拡散実験	2
2.3 オートラジオグラム	3
3. 実験結果および考察	3
4. 結 論	6
参考文献	7

1. はじめに

高温ガス炉用燃料は、数百ミクロンの球状の UO_2 および UC_2 の核に、熱分解炭素および SiC を3層あるいは4層被覆し、これを黒鉛粉およびバインダーとともに中空円筒形に成形炭化したものを、多結晶人造黒鉛円筒中におさめたものである。これらの燃料棒は、減速材をかねた六角柱多結晶人造黒鉛ブロックに保持されている。燃料内に発生した熱は、ヘリウムにより除熱され利用される。高温ガス炉炉心は、黒鉛材料ないし炭素材により構成されており、燃料内に発生した核分裂生成物は、順次これらの材料中を通過し、ヘリウム冷却ガス中へ移動してくるため、これらの挙動を調べることは、高温ガス炉の設計および安全管理上重要である。

ウランは不浸透性の熱分解炭素および SiC により被覆されており、この被覆の品質管理を厳格におこなない、破損粒子が燃料中に混入する量をきわめて小さくおさえることができるならば、FPによるヘリウム冷却ガスの汚染をきわめて少なくすることができるが、これらの被覆材中のFPの拡散を防止することはできない。黒鉛材料および熱分解炭素中の核分裂生成物およびウランなどの拡散については、これまでに数多くの報告がみられる。¹⁾⁻¹³⁾ 熱分解炭素の組織は、多結晶性の人造黒鉛材料ほど複雑でないため、この材料中の拡散はかなりくわしく調べられている。Wolfら¹²⁾およびEvansら¹³⁾は、熱分解炭素中のアクチニド、ニッケルおよび銀の拡散を調べている。

一方、黒鉛の組織はかなり複雑で、原料および製造条件を変えることによって、さまざまな性質の黒鉛が得られる。黒鉛材料は、多孔質であり、核分裂生成物のなかで特に希ガスおよびヨードは、移動しやすい。アルカリおよびアルカリ土類金属は、これらの元素につづいて移動しやすく、たくさんの報告¹⁾⁻¹¹⁾がみられる。Bromleyら¹⁾、Riedengerら³⁾およびFaireloth²⁾らは、黒鉛材料中のSr, Ba およびCsの拡散を調べ、拡散が黒鉛材料の細孔および粒界を通しておこると推定している。また、これらの元素の黒鉛材料中の拡散は、表面拡散と類推されることから、Zumwalt⁶⁾は、この現象に吸着理論を適用し、拡散係数と濃度との関係を理論的に求めている。Sandallsら⁸⁾は、種々の濃度のSrの拡散源について、拡散を調べている。

本報は、市販の各種原子炉級黒鉛材料および一般加工用黒鉛材料について、Srの拡散を調べる。また、一部の黒鉛材料について、BaおよびCsの拡散を調べ、さらに黒鉛材料中のSrの拡散機構についての知見を得るため、オートラジオグラムをとり検討する。また、Srの拡散の濃度依存性を、微粒子高純度黒鉛材料および粗粒子原子炉用黒鉛材料について調べる。

2. 実験方法

2.1 黒鉛材料

実験に使用した黒鉛材料の物理的性質をTable 1に示す。G163ASおよびG108Sは、それぞれ原子炉用黒鉛材料および高純度黒鉛材料である。G163AS黒鉛には、大きな径の空

1. はじめに

高温ガス炉用燃料は、数百ミクロンの球状の UO_2 および UC_2 の核に、熱分解炭素および SiC を3層あるいは4層被覆し、これを黒鉛粉およびバインダーとともに中空円筒形に成形炭化したものを、多結晶人造黒鉛円筒中におさめたものである。これらの燃料棒は、減速材をかねた六角柱多結晶人造黒鉛ブロックに保持されている。燃料内に発生した熱は、ヘリウムにより除熱され利用される。高温ガス炉炉心は、黒鉛材料ないし炭素材により構成されており、燃料内に発生した核分裂生成物は、順次これらの材料中を通過し、ヘリウム冷却ガス中へ移動してくるため、これらの挙動を調べることは、高温ガス炉の設計および安全管理上重要である。

ウランは不浸透性の熱分解炭素および SiC により被覆されており、この被覆の品質管理を厳格におこなない、破損粒子が燃料中に混入する量をきわめて小さくおさえることができるならば、FPによるヘリウム冷却ガスの汚染をきわめて少なくすることができるが、これらの被覆材中のFPの拡散を防止することはできない。黒鉛材料および熱分解炭素中の核分裂生成物およびウランなどの拡散については、これまでに数多くの報告がみられる。¹⁾⁻¹³⁾ 熱分解炭素の組織は、多結晶性の人造黒鉛材料ほど複雑でないため、この材料中の拡散はかなりくわしく調べられている。Wolfら¹²⁾およびEvansら¹³⁾は、熱分解炭素中のアクチニド、ニッケルおよび銀の拡散を調べている。

一方、黒鉛の組織はかなり複雑で、原料および製造条件を変えることによって、さまざまな性質の黒鉛が得られる。黒鉛材料は、多孔質であり、核分裂生成物のなかで特に希ガスおよびヨードは、移動しやすい。アルカリおよびアルカリ土類金属は、これらの元素につづいて移動しやすく、たくさんの報告¹⁾⁻¹¹⁾がみられる。Bromleyら¹⁾、Riedengerら³⁾およびFaircloth²⁾らは、黒鉛材料中のSr, Ba およびCsの拡散を調べ、拡散が黒鉛材料の細孔および粒界を通しておこると推定している。また、これらの元素の黒鉛材料中の拡散は、表面拡散と類推されることから、Zumwalt⁶⁾は、この現象に吸着理論を適用し、拡散係数と濃度との関係を理論的に求めている。Sandallsら⁸⁾は、種々の濃度のSrの拡散源について、拡散を調べている。

本報は、市販の各種原子炉級黒鉛材料および一般加工用黒鉛材料について、Srの拡散を調べる。また、一部の黒鉛材料について、BaおよびCsの拡散を調べ、さらに黒鉛材料中のSrの拡散機構についての知見を得るため、オートラジオグラムをとり検討する。また、Srの拡散の濃度依存性を、微粒子高純度黒鉛材料および粗粒子原子炉用黒鉛材料について調べる。

2. 実験方法

2.1 黒鉛材料

実験に使用した黒鉛材料の物理的性質をTable 1に示す。G163ASおよびG108Sは、それぞれ原子炉用黒鉛材料および高純度黒鉛材料である。G163AS黒鉛には、大きな径の空

隙が数多く含まれているが、G108S黒鉛ではその径も小さく、その数も少ない。SEG-4, SEG-5, およびSEG-6は全て一般加工用黒鉛であるが、各々焼成処理後のピッチの注入処理回数が異なっており、数字の多いものほどその処理回数が多くなっている。SEG-6Hは、SEG-6黒鉛をハロゲン化処理し、灰分の量を減少させたものである。IE1-24およびSE2-24は、原子炉用黒鉛材料で、原料にギルソコックスを用いており、等方的性質を示す。これらの黒鉛材料のファイラー粒子は比較的大きく、空隙の径および数も多い。が、H327は、アメリカにおいてガス炉用黒鉛材料として用いられているもので、原料にニートルコックスを用いており、その粒子径は大きく、異方性を示す。7477はフランスで開発された原子炉用黒鉛材料で、ファイラー粒子は小さく、等方的性質を示す。

これらの10種の黒鉛材料の見掛密度はSEG-4を除けば、1.70~1.80の範囲にあり、灰分の含有量は、SEG-4, SEG-5およびSEG-6が特に多い。ファイラー粒子は、G163AS, IE1-24, SE2-24およびH327が大きい。供試片は、上記黒鉛材料の素材ブロックから、直径10mm, 長さ20mmの円柱を切り出した。切り出し方向は、押し出し成形による製品では、加圧方向と平行に、型押し成形による製品では、加圧方向と垂直である。拡散源と接触する端面は、#1200エメリーペーパーにより仕上げた。

2.2 拡散実験

拡散源を拡散試験片とそれと同じ材質の黒鉛をつぼで置き、Fig. 1に示した黒鉛セルに入れ、不活性ガス雰囲気中で、900~1300℃の各温度に一定時間保持する。拡散源は次の方法で調整した。Cs, Ba および Sr の各硝酸塩溶液に、それぞれ¹³⁷Cs, ¹³³Ba および ⁸⁵Sr を添加し、分散剤としてエチルアルコールを加え、分光分析用黒鉛粉を加え、攪拌しながら砂浴上で蒸発乾固させた。Cs, Ba および Sr の拡散源濃度は、100 μmol/gC に調整したが、拡散核種の濃度の影響を調べる実験では、Sr のみ、10 μmol/gC, 0.4 μmol/gC および 0.01 μmol/gC の濃度に調整した。

拡散加熱の研んだ試料は、側面でおこる拡散の影響を除くため、もとの直径の約半分にした後、ジグによりけずり面を常に拡散方向に対して垂直に保ちながら、研磨紙上を移動させる。研磨紙上に付着した巾5mm程度のすりあとを帯状に切りとりポリエチレン棒瓶に入れ、付着した黒鉛粉とともに含まれる放射能を測定した。一回ごとにけずり厚さは、ダイヤルゲージ (Fig. 2) により測定した。

拡散係数は次の方法で算出した。拡散源の厚さにくらべて、拡散距離が十分大きければ、拡散源は面とみなせるから、Fickの第2法則の解から拡散係数を算出することができる。すなわち、基本式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

の解は

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2)$$

で与えられる。そこで、(2)式の両辺の対数を取り、 $\ln C$ に対する x^2 のプロットの傾きからD

を求める。ここで、 M は拡散源の単位面積当りの濃度 ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$)、 x は表面からの距離 (cm)、 t は加熱時間 (sec)である。

2.3 オートラジオグラム

拡散による黒鉛材料中のSrの分布を知る目的で、オートラジオグラムをとり観察した。不活性ガス雰囲気中で、 1200°C 、1時間の加熱を行ない、黒鉛材料中にSrを、拡散させた。放射性核種は ^{90}Sr を用いた。Srの拡散源中の濃度は、 $100\mu\text{mol}/\text{gC}$ 、その比放射能は $0.1\text{mCi}/\text{gC}$ である。加熱の済んだ試料は、拡散源をとりのぞき、オートラジオグラム乾板に密着させ、露光をおこなった。オートラジオグラム乾板と黒鉛試料を直接接触させると化学かぶりをおこすため、2%コロジオン溶液により表面コーティングをおこなった。オートラジオグラム乾板は、フジコンタクトタイプET-2Fを用いた。

3. 実験結果および考察

加熱済黒鉛試料中のSr, BaおよびCsの濃度分布を、Fig. 3に示す。これらの核種の拡散源中の初濃度は、いずれも $100\mu\text{mol}/\text{gC}$ である。濃度の対数に対する距離の二乗の関係は、直線関係を示すはずであるが、いずれもそうになってはいない。また、アルカリ土類金属の場合とアルカリ金属の場合では、異なったプロファイルを示している。SrおよびBaの場合、表面近くではなだらかに減少するが、表面から遠ざかるに従って、急激な減少を示す。一方、Csは表面近くでは急激に減少し、そのあときわめてゆるやかに減少する長く尾をひくプロファイルを示す。拡散係数は、SrおよびBaの場合、拡散プロファイルの試料表面近傍の直線関係から、Csの場合、なだらかな尾の部分から求めた。このような濃度プロファイルは、黒鉛材料の種類を変えた場合でも共通にみられるもので、ファイラー粒子径、空隙径、不純物量などに関係なくみられた。

G163AS黒鉛およびG108S黒鉛中のSr, BaおよびCsの拡散係数をFig. 4に示す。これらのアレニウスの関係については、Table 2に示す。SEG-4黒鉛、SEG-5黒鉛、SEG-6黒鉛およびSEG-6H黒鉛中の拡散係数およびアレニウスの関係を、それぞれFig. 5およびTable 3に示す。これらの黒鉛の密度は、SEG-4、SEG-5、SEG-6の順に大きくなっているが、拡散係数と密度は、必ずしもこの順序に対応していない。これら4種の黒鉛のなかで、SEG-4の活性化エネルギーは、他の黒鉛にくらべて大きい。同様に、IE1-24黒鉛、SE2-24黒鉛、H327黒鉛および7477黒鉛について、Srの拡散係数を求めた結果を、Fig. 6およびTable 4に示す。この4種の黒鉛のなかで、SrはH327黒鉛中で最も拡散しやすく、IE1-24黒鉛、SE2-24黒鉛がこれにつづき、7477黒鉛中では最も拡散しにくい。

G108S黒鉛およびIE1-24黒鉛について、拡散源中のSrの濃度を変えて、これが拡散におよぼす影響を調べた。拡散源のSrの濃度は、G108S黒鉛について、 $100, 10, 0.4$ および $0.01\mu\text{mol}/\text{gC}$ 、IE1-24黒鉛について、 $100, 10$ および $0.01\mu\text{mol}/\text{gC}$ であ

を求める。ここで、 M は拡散源の単位面積当りの濃度 ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$)、 x は表面からの距離 (cm)、 t は加熱時間 (sec)である。

2.3 オートラジオグラム

拡散による黒鉛材料中のSrの分布を知る目的で、オートラジオグラムをとり観察した。不活性ガス雰囲気中で、 1200°C 、1時間の加熱を行ない、黒鉛材料中にSrを、拡散させた。放射性核種は ^{90}Sr を用いた。Srの拡散源中の濃度は、 $100\mu\text{mol}/\text{gC}$ 、その比放射能は $0.1\text{mCi}/\text{gC}$ である。加熱の済んだ試料は、拡散源をとりのぞき、オートラジオグラム乾板に密着させ、露光をおこなった。オートラジオグラム乾板と黒鉛試料を直接接触させると化学かぶりをおこすため、2%コロジオン溶液により表面コーティングをおこなった。オートラジオグラム乾板は、フジコンタクトタイプET-2Fを用いた。

3. 実験結果および考察

加熱済黒鉛試料中のSr, BaおよびCsの濃度分布を、Fig. 3に示す。これらの核種の拡散源中の初濃度は、いずれも $100\mu\text{mol}/\text{gC}$ である。濃度の対数に対する距離の二乗の関係は、直線関係を示すはずであるが、いずれもそうになってはいない。また、アルカリ土類金属の場合とアルカリ金属の場合では、異なったプロファイルを示している。SrおよびBaの場合、表面近くではなだらかに減少するが、表面から遠ざかるに従って、急激な減少を示す。一方、Csは表面近くでは急激に減少し、そのあときわめてゆるやかに減少する長く尾をひくプロファイルを示す。拡散係数は、SrおよびBaの場合、拡散プロファイルの試料表面近傍の直線関係から、Csの場合、なだらかな尾の部分から求めた。このような濃度プロファイルは、黒鉛材料の種類を変えた場合でも共通にみられるもので、ファイラー粒子径、空隙径、不純物量などに関係なくみられた。

G163AS黒鉛およびG108S黒鉛中のSr, BaおよびCsの拡散係数をFig. 4に示す。これらのアレニウスの関係については、Table 2に示す。SEG-4黒鉛、SEG-5黒鉛、SEG-6黒鉛およびSEG-6H黒鉛中の拡散係数およびアレニウスの関係を、それぞれFig. 5およびTable 3に示す。これらの黒鉛の密度は、SEG-4、SEG-5、SEG-6の順に大きくなっているが、拡散係数と密度は、必ずしもこの順序に対応していない。これら4種の黒鉛のなかで、SEG-4の活性化エネルギーは、他の黒鉛にくらべて大きい。同様に、IE1-24黒鉛、SE2-24黒鉛、H327黒鉛および7477黒鉛について、Srの拡散係数を求めた結果を、Fig. 6およびTable 4に示す。この4種の黒鉛のなかで、SrはH327黒鉛中で最も拡散しやすく、IE1-24黒鉛、SE2-24黒鉛がこれにつづき、7477黒鉛中では最も拡散しにくい。

G108S黒鉛およびIE1-24黒鉛について、拡散源中のSrの濃度を変えて、これが拡散におよぼす影響を調べた。拡散源のSrの濃度は、G108S黒鉛について、 $100, 10, 0.4$ および $0.01\mu\text{mol}/\text{gC}$ 、IE1-24黒鉛について、 $100, 10$ および $0.01\mu\text{mol}/\text{gC}$ であ

る。加熱済黒鉛試料中の濃度プロフィルの直線範囲は、 100 および $10\ \mu\text{mol/gC}$ においてはきわめて小さいが、濃度が 0.4 および $0.01\ \mu\text{mol}$ と小さくなるに従って大きくなる (Fig. 7)。両黒鉛について、Sr の拡散係数およびアレニウスの関係を、それぞれ Fig. 8 および Table 5 に示す。同一濃度では、IE1-24 黒鉛の方が拡散しやすい。拡散源の濃度が4桁程度減少すれば、拡散係数は2桁程度減少している。

G163AS, G108S, SEG-4, SEG-5, SEG-6, SEG-6H, IE1-24, SE2-24, H327 および 7477 黒鉛中の Sr 拡散のオートラジオグラムとその黒鉛組織を、Fig. 10 ~ Fig. 29 に示す。これらのオートラジオグラムは、三種のグループに分類することができる。第1のグループは、G108S, SEG-6H および 7477 黒鉛などファイラー粒子の細かい稠密な高純度黒鉛材料にみられるもので、Sr が一様に拡散している。第2のグループは、SEG-4, SEG-5 および SEG-6 黒鉛など、ファイラー粒子の細かい不純物の多い稠密な黒鉛にみられるもので、Sr が集合したスポットが数多く観察された。これらの黒鉛材料は、Table 1 に示したように、不純物が多いことから、ある種の不純物と Sr が結合したものである。第3のグループは、IE1-24, SE2-24, H327 および G163AS 黒鉛のようなファイラー粒子の大きい、多孔質な黒鉛にみられるもので、黒化度が3段階にわかれているものである。第3のグループは、オートラジオグラムとその断面写真の比較から、黒化の弱い部分はファイラー粒子に対応し、黒化の強い部分は空隙に対応し、中間の部分はバインダー領域に対応している。このことは、Sr が黒鉛材料の組織内を均一に拡散するのではなく、ファイラー粒子内よりもバインダー領域において拡散がおこりやすいことを示している。一方、ファイラー粒子の細かい黒鉛では、このような組織による差はみられなかったが、これらの黒鉛のファイラー粒子径は、前者のそれにくらべて約10分の1であることから、オートラジオグラム乾板の解像力が十分でなく、同様な現象がおこっているにもかかわらず、識別し得なかったものと思われる。このように、バインダー領域で拡散径路の密度が大きいことは、炭化および黒鉛化処理に際して導入される空隙等の欠陥の密度が、ファイラー粒子内のそれよりも大きいことが原因と考えられる。Bromleyら¹⁾, Fairclothら²⁾ および Riedengerら³⁾ は、アルカリおよびアルカリ土類金属は黒鉛材料の細孔および粒子界を経由して拡散すると推定しているが、このオートラジオグラムの結果は、これらの推定をうらみずけているものと考えられる。

10 銘柄の黒鉛材料中の Sr の拡散について、ファイラー粒子の大きい空隙の多い黒鉛中では、拡散係数は大きく、ファイラー粒子の細かい空隙の少ない黒鉛中では小さいという傾向がみられた。拡散源濃度が、 $100\ \mu\text{mol/gC}$ の場合、Cs は Ba および Sr に比較して、その拡散の活性化エネルギーはきわめて小さく、 $13\ \text{Kcal/mol}$ であった。なお、Sr については、 $50\sim 70\ \text{Kcal/mol}$ の範囲にあった。また、Sr の拡散源の濃度が小さくなるに従って、活性化エネルギーは大きくなった。Bromley らは、黒鉛中の Cs の拡散の活性化エネルギーとして、 $15\sim 19\ \text{Kcal/mol}$, Sr および Ba のそれは、 $7\sim 12\ \text{Kcal/mol}$ を与えている。Faircloth らは、Sr および Ba について、それぞれ 31 および $32\ \text{Kcal/mol}$ を与えている。Sandallsら⁸⁾ は、キャリアフリーの Sr の拡散の活性化エネルギーとして、 $68\sim 79\ \text{Kcal/mol}$ を与えている。Gethardら¹¹⁾ は、熱分解炭素中の Sr および Cs の活性化エネルギーを、それぞれ 48 および $42\ \text{Kcal/mol}$ としている。このように、アルカリおよびアルカリ土類

金属の拡散の活性化エネルギーは、必ずしも一致していない。このことは、黒鉛中のアルカリおよびアルカリ土類金属の拡散が、黒鉛の種類、拡散源濃度、拡散源中のこれらの元素の化学形などの影響をうけるためであると考えられる。

Cs の場合にみられたはじめ急激に減少し、つづいてゆるやかに減少する濃度プロファイルは、Skeskerら⁷⁾の原子炉用黒鉛材料中のBaの拡散においてもみられた。そしてSkeskerらは、最初の急激な減少に対して体積拡散を、ゆるやかな減少に対して細孔内拡散を対応させ説明を試みている。そして、この二種の拡散に活性化エネルギーとして、それぞれ36および15 Kcal/molを与えている。しかし、筆者らのオートラジオグラムの結果および濃度プロファイルから、SrおよびBaの場合この二種の拡散は観察されず、細孔内拡散とおもわれる拡散のみがおこっている。Csについては、Skeskerらと同様なプロファイルが得られたことについては、拡散径路の差ばかりでなく、拡散源の元素の化学形などもあわせて考えなければならぬものと思われる。

黒鉛中のSrの拡散の濃度依存性についてはSandallsらが、黒鉛中のBaの拡散の濃度依存性についてはZumwaltが調べている。筆者らの結果を、濃度に対してプロットすれば、Fig. 9のようになる。この図にはZumwaltおよびSandallsらの結果も同時に示した。ここで、Sandallsらの結果は、拡散源の初濃度に対してプロットしてあるが、筆者らのそれは試料中の濃度に対して示した。また、参考までに拡散源の初濃度に対しても示した。図中実線は、濃度プロファイルが直線を示す範囲である。この実線の中点を結ぶと、

$$D=1.3 \times 10^{-9} C^{0.9}$$

という関係が得られた。一方拡散源初濃度に対しては、

$$D=1.3 \times 10^{-8} C^{0.9}$$

という関係が得られた。

各種黒鉛中のSrの拡散の活性化エネルギーは、 $100 \mu\text{mol/gC}$ の場合、 $50 \sim 70 \text{Kcal/mol}$ であった。Srが、黒鉛中を拡散するのに要する活性化エネルギーは、黒鉛結晶内の障害を越えるのに要するエネルギーと、結晶内に空孔を形成するに要するエネルギーの和と考えることができる。拡散が表面拡散と類似の機構であるならば、障害を越えるに要するエネルギーは小さな値となり、空孔形成のエネルギーが、拡散の活性化エネルギーとなる。ここで、 SrC_2 の分解のエントルピーを、Baのそれとほぼ同じであると仮定すれば、その値は 54Kcal/mol である。^{14)~17)}この値は、本実験で求めたSrの拡散の活性化エネルギーときわめて近い値である。このことは、Srの拡散が、前述の仮定、いわゆる黒鉛材料内の空隙の表面あるいはこれと類似の組織の上を移動しているということを肯定していると考えてよさそうである。拡散源濃度を変えた場合、Srはその濃度の減少に従って拡散速度は小さくなり、拡散の活性化エネルギーは、拡散源濃度の減少に反して大きくなっている。Sandallsらの結果も、これと全く同じであった。もし、拡散径路にそって分布する欠陥のエネルギーレベルが均一でないと考えれば、吸着理論が示しているように、吸着量の減少に従って吸着エネルギーは増加し、¹⁸⁾黒鉛材料中のSrの濃度が小さい場合拡散の活性化エネルギーは大きくなる。黒鉛処理に際して導入される欠陥は、黒鉛原料、成形法、熱処理条件などが異なれば、エネルギーレベルの異なる欠陥が形成されるはずである。このような理由により、Srの拡散の活性化エ

エネルギーは濃度とともに変わるものと推定される。

4. 結 論

ニードルコークス黒鉛材料およびギルソコークス黒鉛材料について、アルカリ土類およびアルカリ金属の拡散を調べた結果、フィラー粒子の粗い黒鉛材料中では、フィラー粒子の細かいそれよりも、Srの拡散係数は大きかった。特に、H327黒鉛中では他の9種の黒鉛材料にくらべて特に大きかった。また、拡散のオートラジオグラムから、Srの拡散は、バインダー領域において容易におこり、フィラー粒子内では比較のおこりにくいことがわかった。このことは、すでに報告されているこれらの元素の拡散が、黒鉛材料の細孔を経由するものであるという推定と一致している。また、不純物の多いSEG-4, SEG-5およびSEG-6黒鉛中では、Srがこれらの黒鉛材料に含まれているある種の不純物と結合することが観察された。この不純物が何であるかは現状では不明であり、このためにSrの拡散係数が、他の黒鉛材料にくらべて特に小さいという結果はみられなかった。また、黒鉛材料中のSrの拡散は、濃度依存性を有しており、濃度の減少とともに小さくなった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始有益な助言と絶えざるご激励をいただいた前燃料工学部部長、現企画室長 石原健彦氏に深く感謝の意を表す。また、刊行するにあたって御配慮をいただいた燃料工学部長 野村末雄博士に謝意を表す。

エネルギーは濃度とともに変わるものと推定される。

4. 結 論

ニードルコークス黒鉛材料およびギルソコークス黒鉛材料について、アルカリ土類およびアルカリ金属の拡散を調べた結果、フィラー粒子の粗い黒鉛材料中では、フィラー粒子の細かいそれよりも、Srの拡散係数は大きかった。特に、H327黒鉛中では他の9種の黒鉛材料にくらべて特に大きかった。また、拡散のオートラジオグラムから、Srの拡散は、バインダー領域において容易におこり、フィラー粒子内では比較のおこりにくいことがわかった。このことは、すでに報告されているこれらの元素の拡散が、黒鉛材料の細孔を経由するものであるという推定と一致している。また、不純物の多いSEG-4、SEG-5およびSEG-6黒鉛中では、Srがこれらの黒鉛材料に含まれているある種の不純物と結合することが観察された。この不純物が何であるかは現状では不明であり、このためにSrの拡散係数が、他の黒鉛材料にくらべて特に小さいという結果はみられなかった。また、黒鉛材料中のSrの拡散は、濃度依存性を有しており、濃度の減少とともに小さくなった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始有益な助言と絶えざるご激励をいただいた前燃料工学部部長、現企画室長 石原健彦氏に深く感謝の意を表す。また、刊行するにあたって御配慮をいただいた燃料工学部部長 野村末雄博士に謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) J.Bromley and N.R.Large, Proceedings of the Fifth Conference on Carbon, p 365 (1962)
- (2) R.L.Faircloth, F.C.W.Pummery and B.A.Rolls, Thermodynamics,2, p 133,IAEA, Vienna (1966)
- (3) A.B.Riedenger,C.E.Milstead and L.R.Zumwalt,Proceedins of the Fifth Conference on Carbon, p 405, (1963)
- (4) E.E.Anderson and L.R.Zumwalt Trans.Am. Nucl. Soc., 7, 451 (1964)
- (5) G.E.Besenbruch, J.H.Norman,C.L.Allen and W.H.Wietzel, Trans. Am. Nucl. Soc., 10, 81 (1969)
- (6) L.R.Zumwalt, Trans. Am. Nucl. Soc., 13, 566 (1970)
- (7) A.L.Skerker and L.R.Zumwalt, Trans, Am. Nucl. Soc., 15, 760 (1972)
- (8) F.J.Sandalls and M.R.Walford, AERE-R 6911 Harwell, Jan. (1972)
- (9) R.H.Flowers, AERE-R 6575, Nov. (1970)
- (10) GA-8662, HTGR Base Program Quarterly Progress Report, Jun. (1968)
- (11) P.E.Gethard and L.R.Zumwalt, Nuclear Applications, 3, 679(1967)
- (12) J.R.Wolf, D.R.Mckenzie andR.J.Borg, J.Appl.Phys., 36, 6, 1906 (1965)
- (13) R.B.Evans III,J.O.Stiegler and J.Truitl, ORNL-3711, Dec. (1964)
- (14) M.Hoch, J.Appl.Phy., 29, 11 (1958)
- (15) A.Glassner, ANL-5750, (1957)
- (16) R.A.Swalin, "Thermodynamics of Solid"
- (17) A.R.Saunder, ORNL-3145, Jul. (1961)
- (18) T.Keii,"Kyuchaku",Kyoritsu Pablishing Co.,Tokyo, (1963)

Table 1 Physical properties of graphite

graphite	density (g/cm ³)	resistivity (μΩ·cm)	ash (ppm)	max. particle size (mm)	Forming method
G163AS	1.70	700	20	1.0	E
G108S	1.75	1700	200	0.1	M
SEG-4	1.65	1200	800	0.15	M
SEG-5	1.72	1100	800	0.15	M
SEG-6	1.80	1000	800	0.15	M
SEG-6H	1.75	1000	50	0.15	M
IE1-24	1.80	900	150	1.6	E
SE2-24	1.70	900	200	1.7	E
H327	1.77	600		2.0	E
7477	1.75	1700	100	0.1	M

E: extruded
M: molded

Table 2 Diffusion Data on G108S Graphite and G163AS Graphite

Graphite	Diffusant	Diffusant Concentration μmol/gc	Diffusion Coefficient
G163AS	Sr	100	$D = 2.2 \times 10^{-4} \exp(-62.6/RT)$
G163AS	Ba	100	$D = 1.3 \times 10^{-3} \exp(-57.0/RT)$
G163AS	Cs	100	$D = 2.0 \times 10^{-3} \exp(-12.5/RT)$
G108S	Sr	100	$D = 1.1 \times 10^{-3} \exp(-58.0/RT)$
G108S	Ba	100	$D = 2.8 \times 10^{-2} \exp(-59.3/RT)$
G108S	Cs	100	$D = 1.6 \times 10^{-3} \exp(-13.1/RT)$

Table 3 Diffusion Data on Various Graphite

Graphite	Diffusant	Diffusant Concentration $\mu\text{mol/gC}$	Diffusion Coefficient
SEG-4	Sr	100	$D = 7.6 \times 10^2 \exp(-55.4/RT)$
SEG-5	Sr	100	$D = 3.4 \times 10^2 \exp(-48.6/RT)$
SEG-6	Sr	100	$D = 1.1 \times 10^2 \exp(-52.1/RT)$
SEG-6H	Sr	100	$D = 4.7 \times 10^2 \exp(-53.9/RT)$

Table 4 Diffusion Data on Various Graphite

Graphite	Diffusant	Diffusant Concentration $\mu\text{mol/gC}$	Diffusion Coefficient
IE1-24	Sr	100	$D = 7.3 \times 10^4 \exp(-67.0/RT)$
SE2-24	Sr	100	$D = 1.1 \times 10^5 \exp(-70.2/RT)$
H327	Sr	100	$D = 3.2 \times 10^5 \exp(-65.4/RT)$
7477	Sr	100	$D = 5.3 \times 10^2 \exp(-55.6/RT)$

Table 5 Diffusion Data on Various Graphite

Graphite	Diffusant	Diffusant Concentration $\mu\text{mol/gC}$	Diffusion Coefficient
G108S	Sr	10	$D = 9.0 \times 10^0 \exp(-47.7/RT)$
G108S	Sr	0.4	$D = 1.2 \times 10^2 \exp(-56.8/RT)$
G108S	Sr	0.01	$D = 1.0 \times 10^3 \exp(-77.1/RT)$
IE1-24	Sr	10	$D = 3.7 \times 10^2 \exp(-56.6/RT)$
IE1-24	Sr	0.01	$D = 3.4 \times 10^6 \exp(-94.7/RT)$

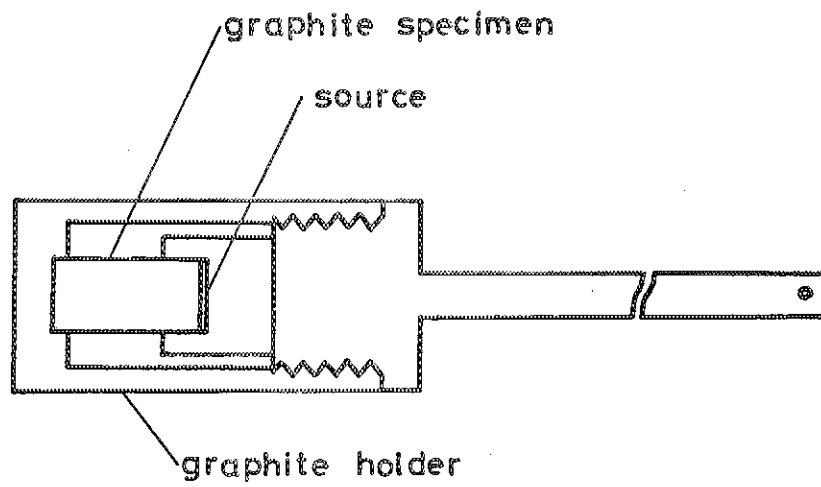


Fig. 1 Diffusion Test Cell Assembly

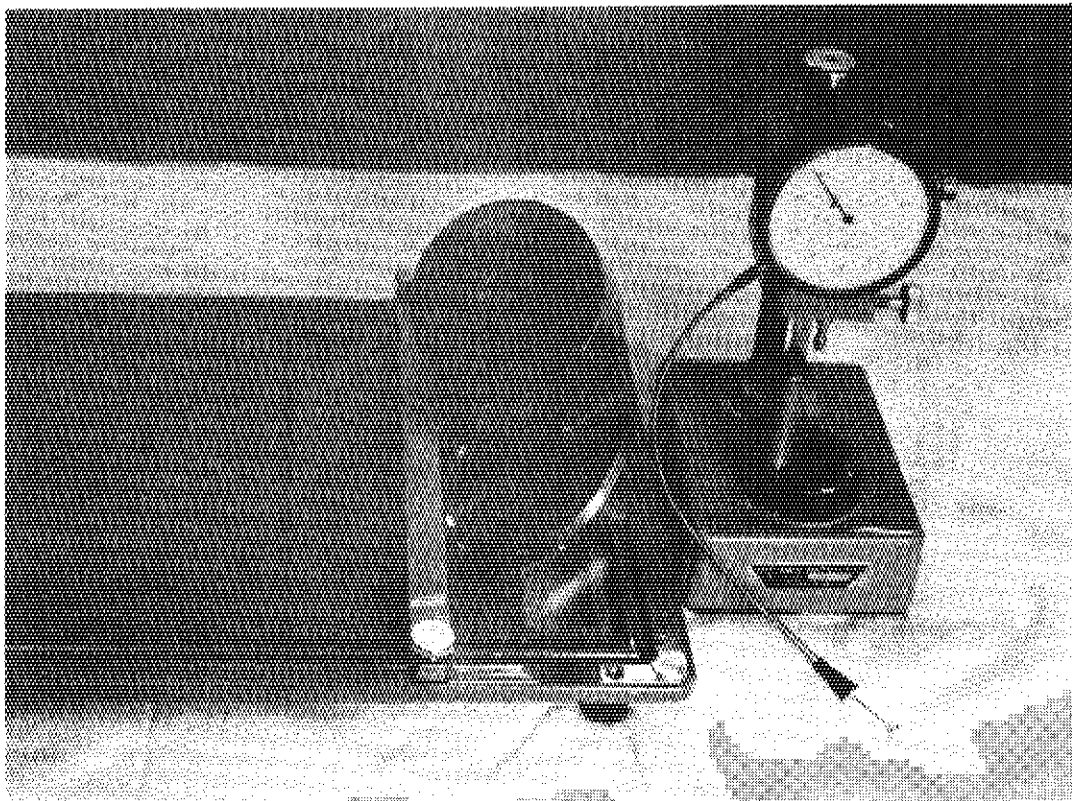


Fig. 2 Lapping Equipment

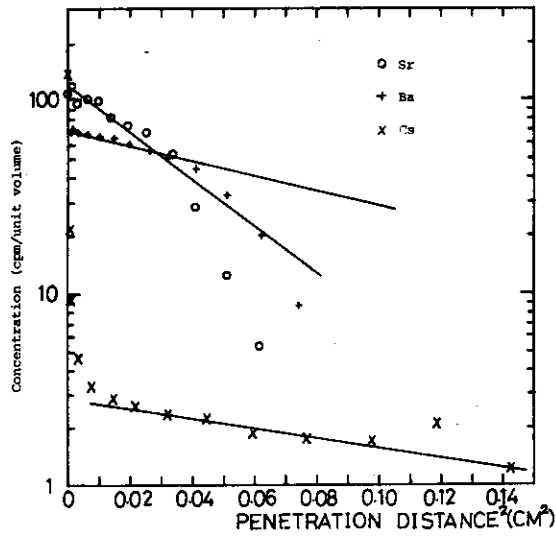


Fig. 3 Penetration profiles of Sr, Ba and Cs diffused into G163AS graphite

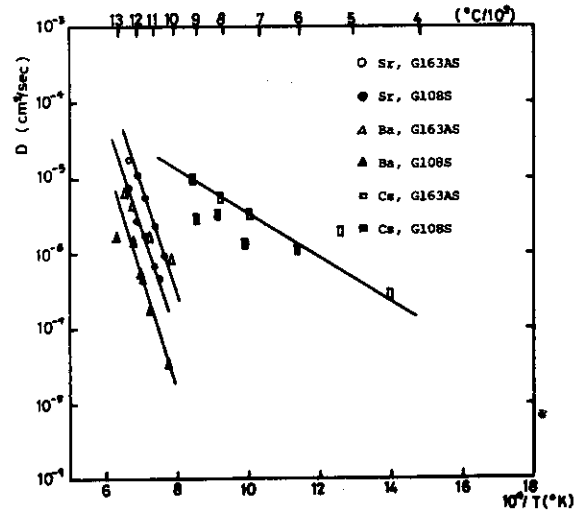


Fig. 4 The diffusion coefficients of Sr, Ba and Cs in G163AS and G108S graphite

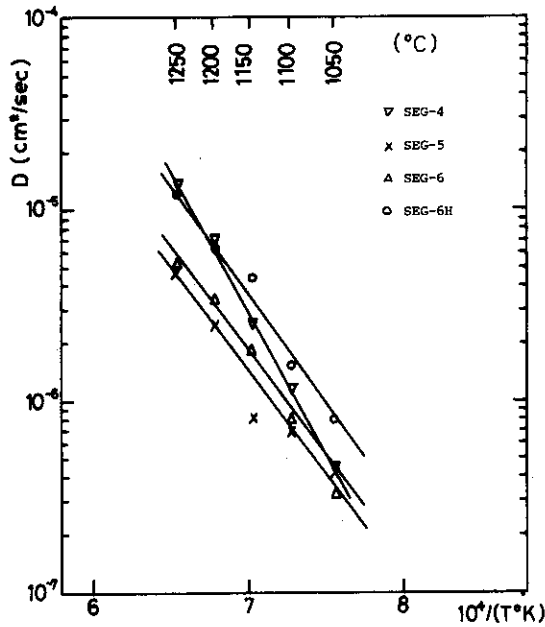


Fig. 5 The diffusion coefficients of strontium in SEG-4, SEG-5, SEG-6 and SEG-6H graphite

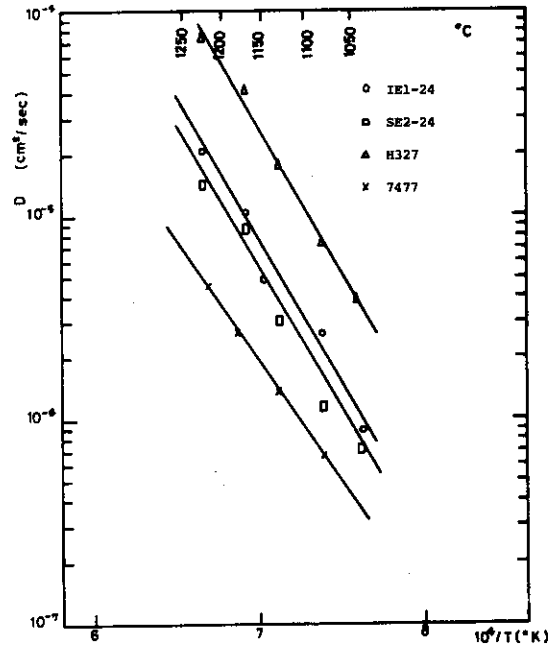


Fig. 6 The diffusion coefficients of strontium in IE1-24, SE2-24, H327 and 7477 graphite

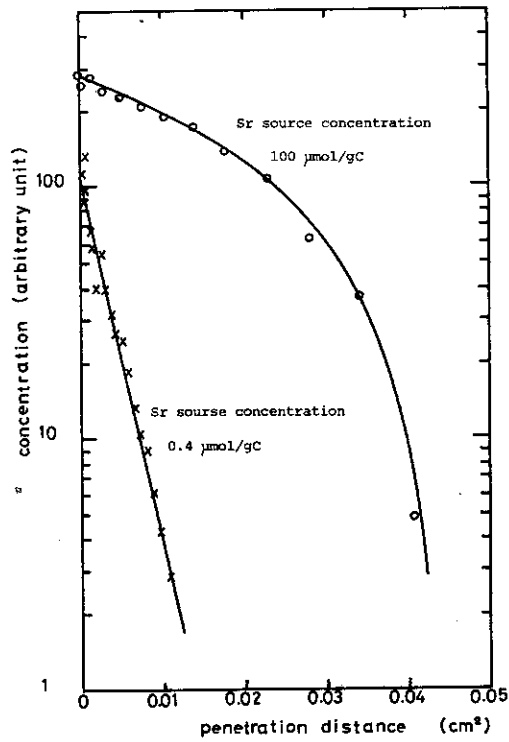


Fig. 7 Penetration profiles of strontium diffused into G108S graphite

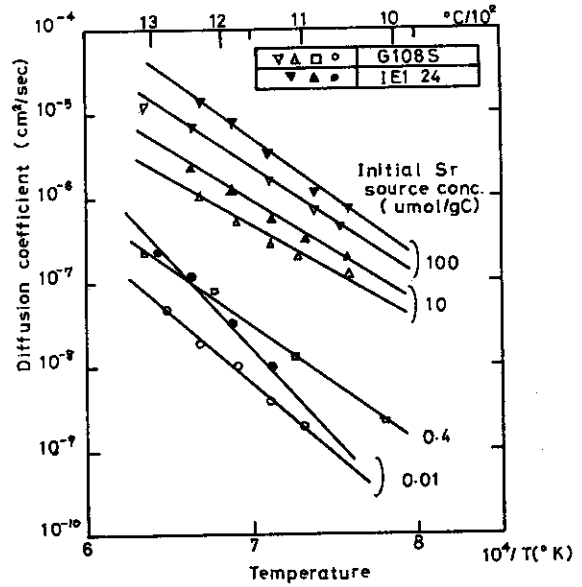


Fig. 8 The diffusion coefficients for strontium in G108S and IEI-24 graphite with varying concentration

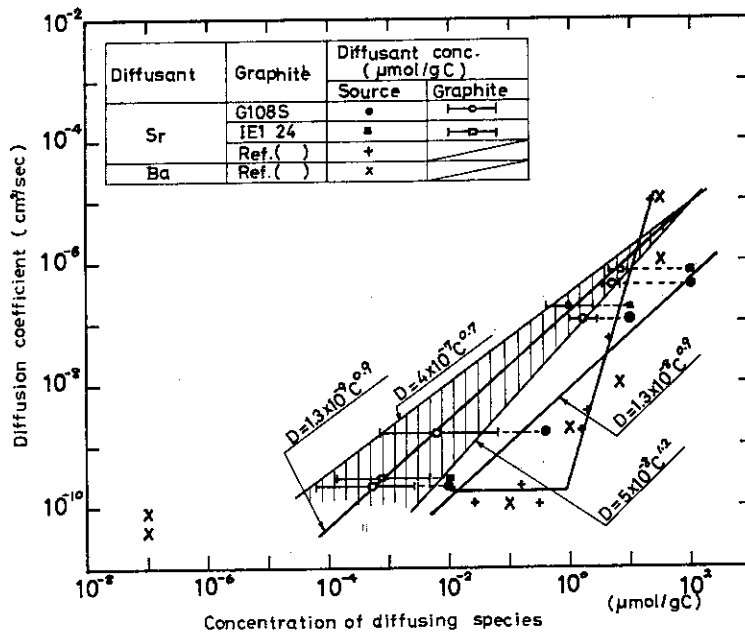


Fig. 9 Comparison of present results with the reference data^(6),8) of diffusion coefficients of strontium and barium in graphites at 1000°C

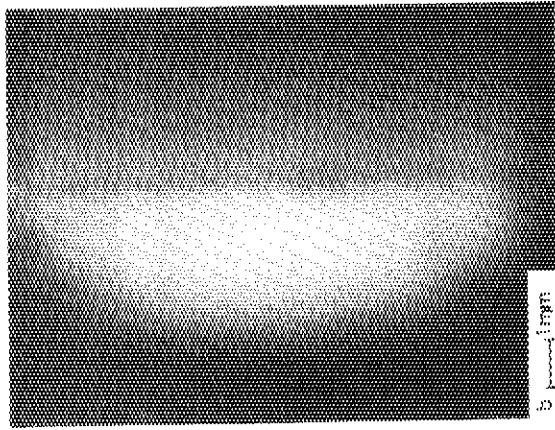
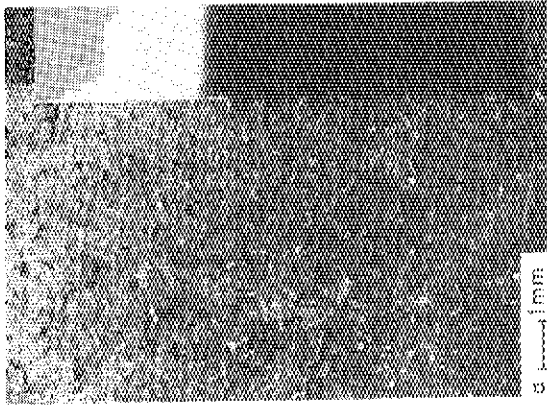


Fig. 11 Magnified photograph of G163AS graphite texture (a) and its auroradiogram (b) (parallel to diffusion direction)

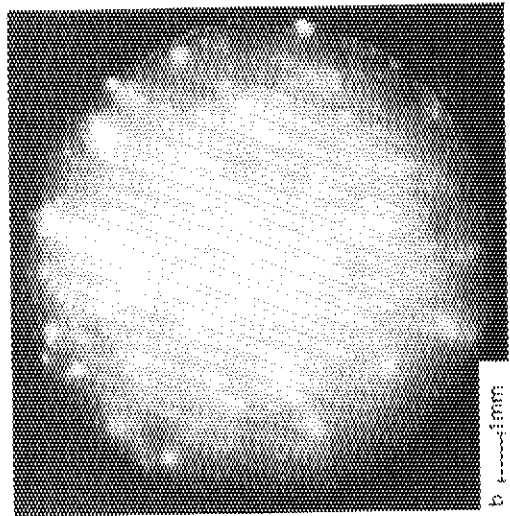
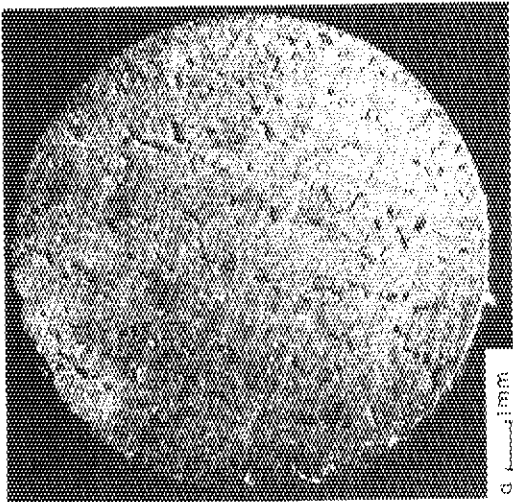


Fig. 10 Magnified photograph of G163AS graphite texture (a) and its auroradiogram (b) (perpendicular to diffusion direction)

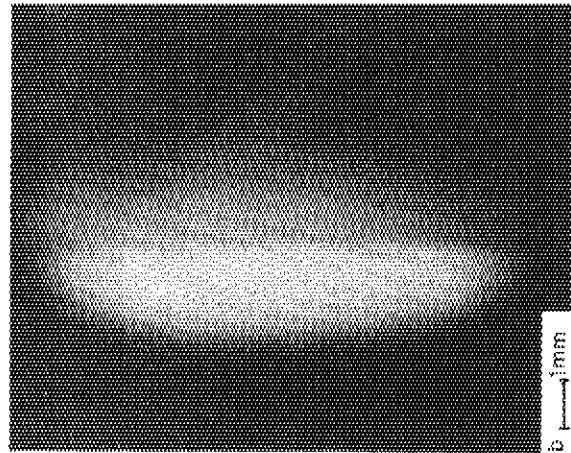
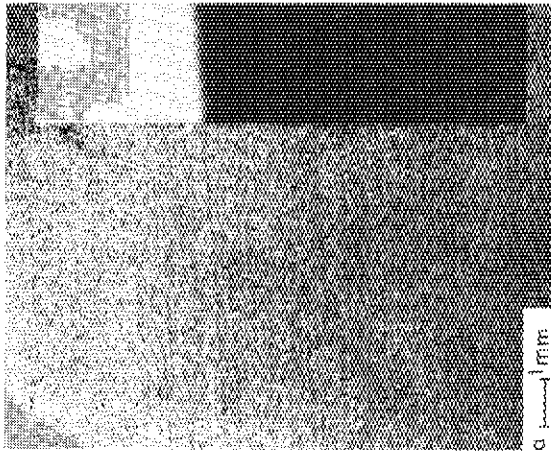


Fig. 13 Magnified photograph of G108S graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (parallel to diffusion direction)

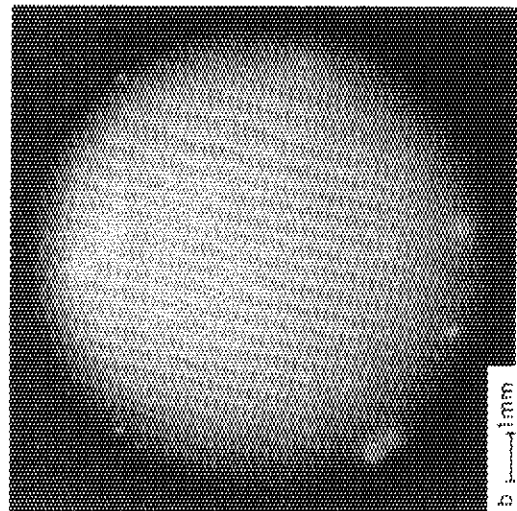
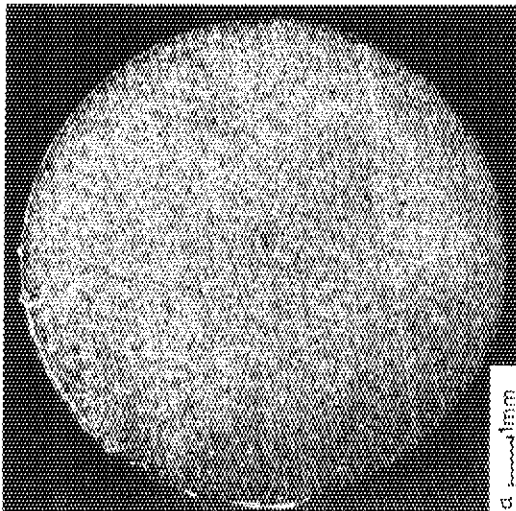


Fig. 12 Magnified photograph of G108S graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (perpendicular to diffusion direction)

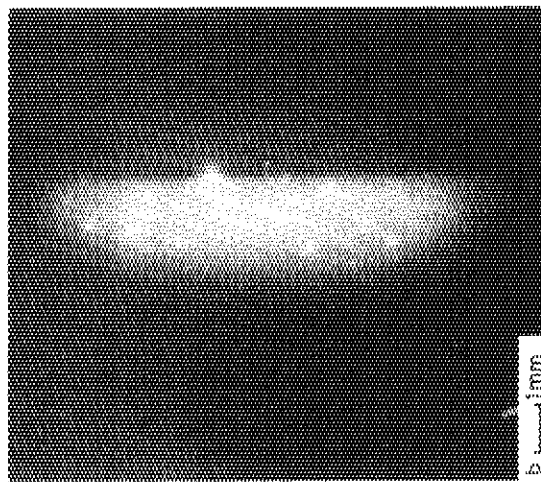
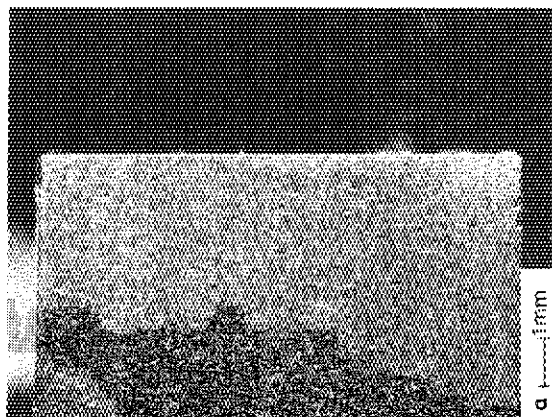


Fig. 15 Magnified photograph of SEG-4 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (parallel to diffusion direction)

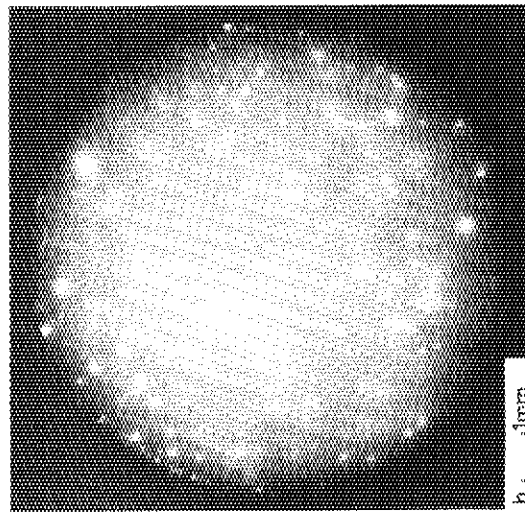
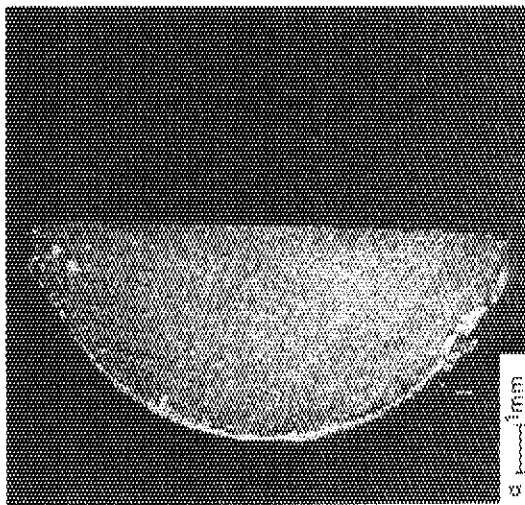


Fig. 14 Magnified photograph of SEG-4 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (perpendicular to diffusion direction)

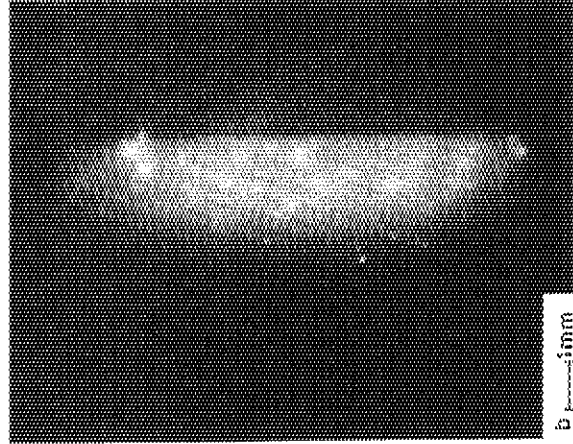
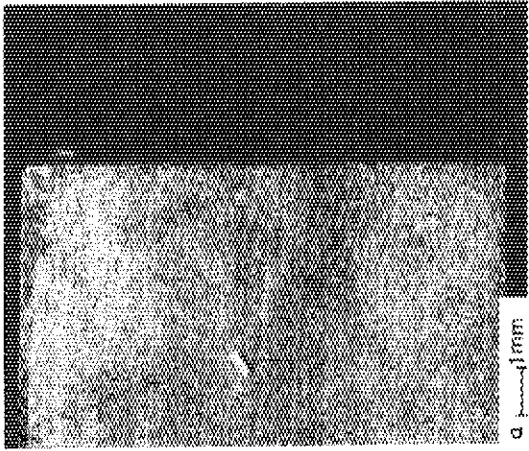


Fig. 17 Magnified photograph of SEG-5 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (parallel to diffusion direction)

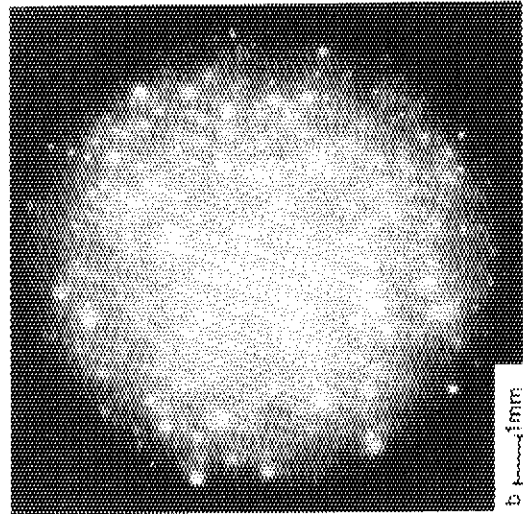
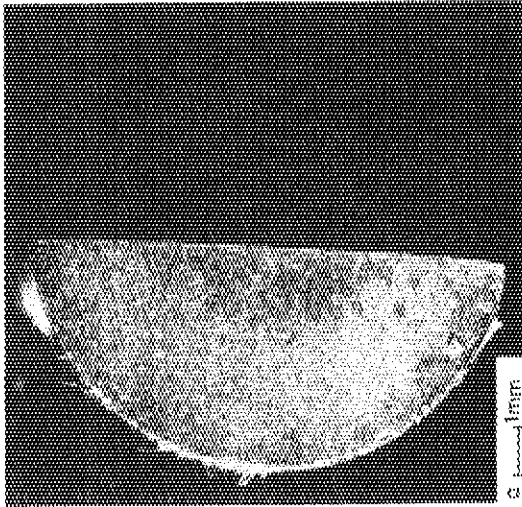


Fig. 16 Magnified photograph of SEG-5 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (perpendicular to diffusion direction)

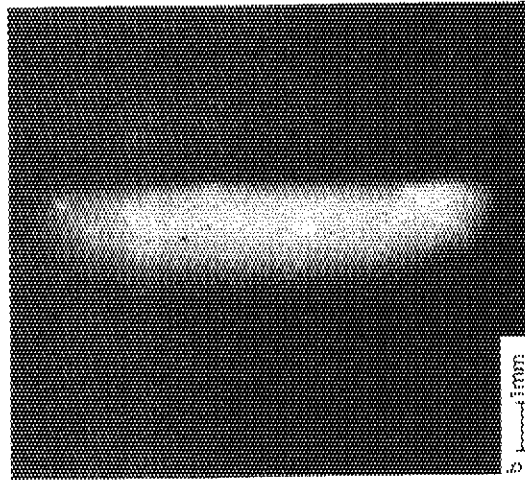
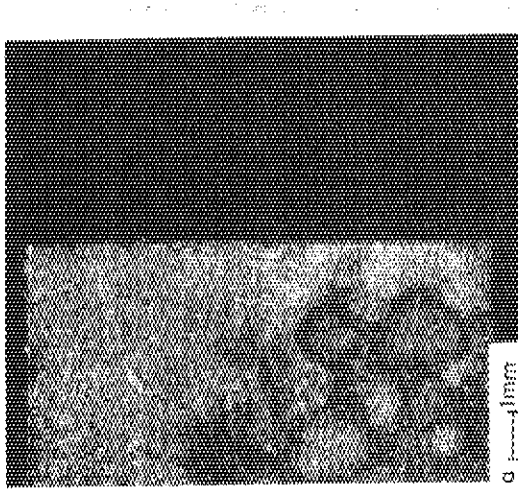


Fig. 19 Magnified photograph of SEG-6 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (parallel to diffusion direction)

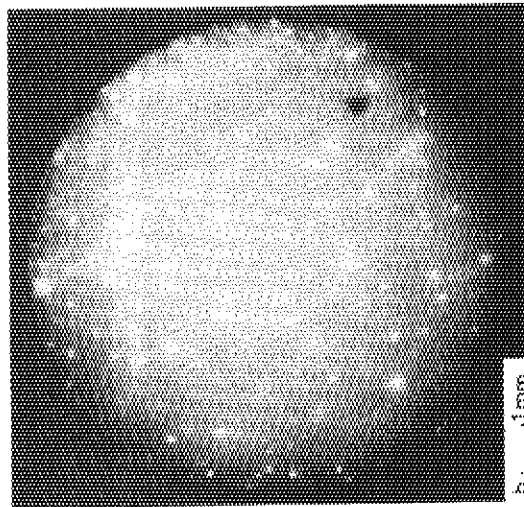
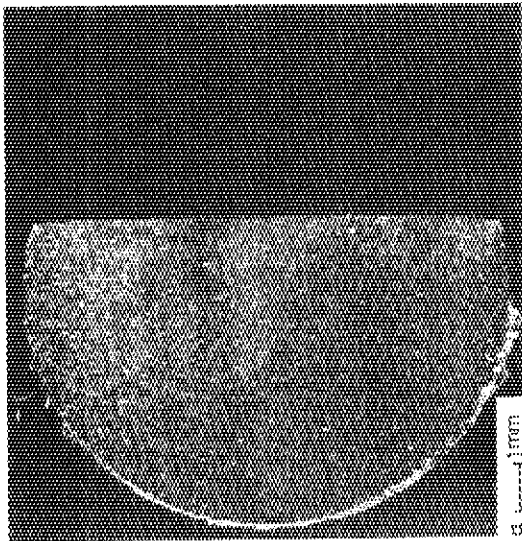


Fig. 18 Magnified photograph of SEG-6 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (perpendicular to diffusion direction)

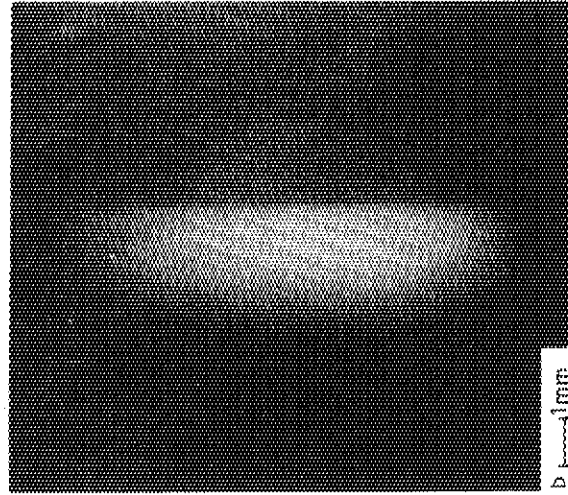
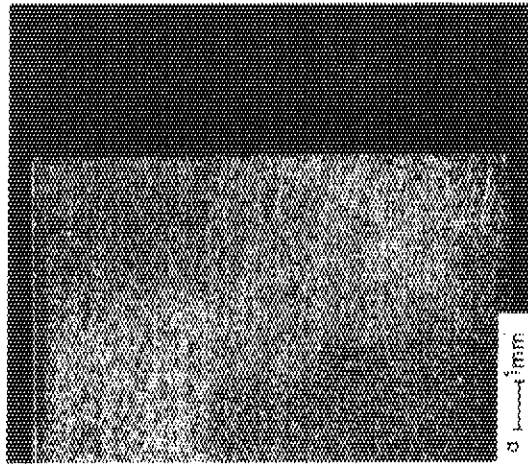


Fig. 21 Magnified photograph of SEG-6H graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (parallel to diffusion direction)

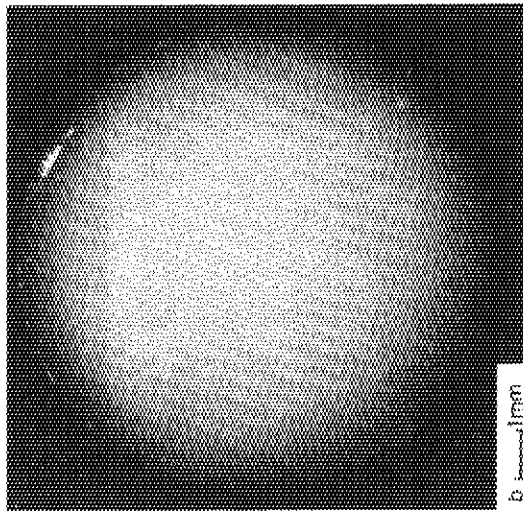
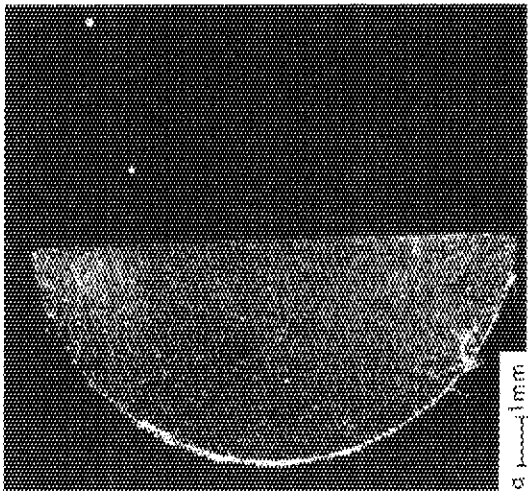


Fig. 20 Magnified photograph of SSG-6H graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (perpendicular to diffusion direction)

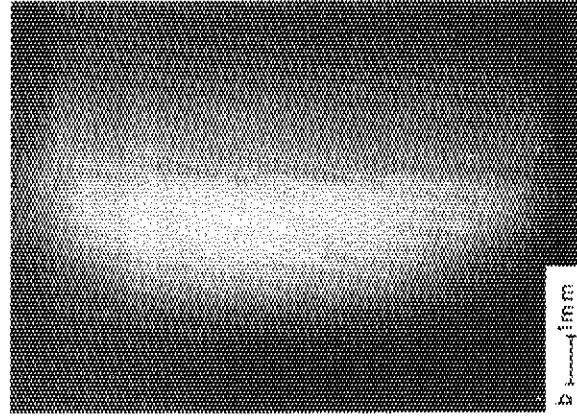
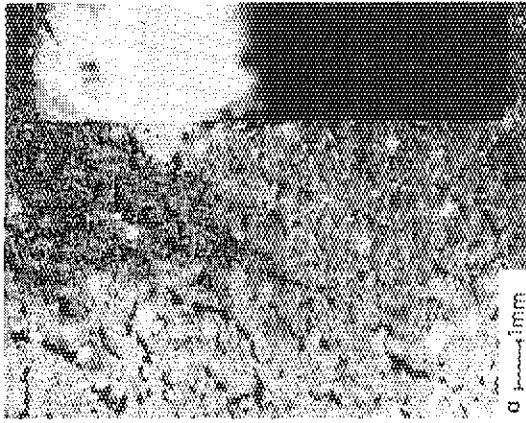


Fig. 23 Magnified photograph of IEI-24 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (parallel to diffusion direction)

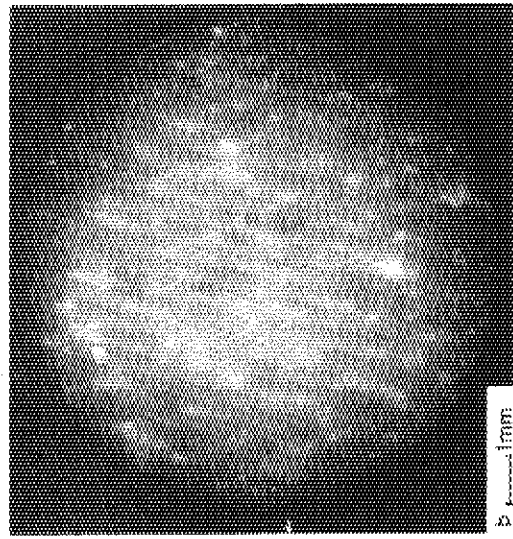
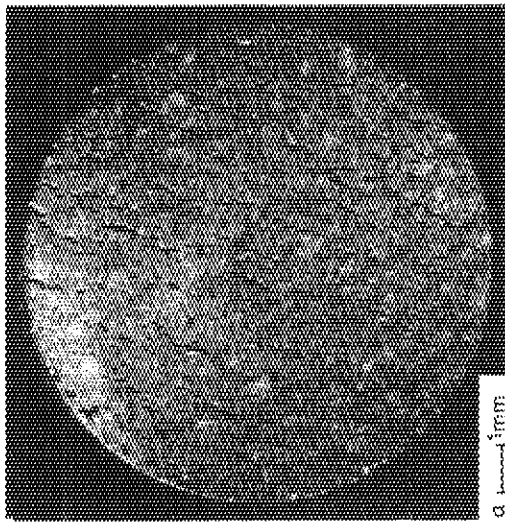


Fig. 22 Magnified photograph of IEI-24 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (perpendicular to diffusion direction)

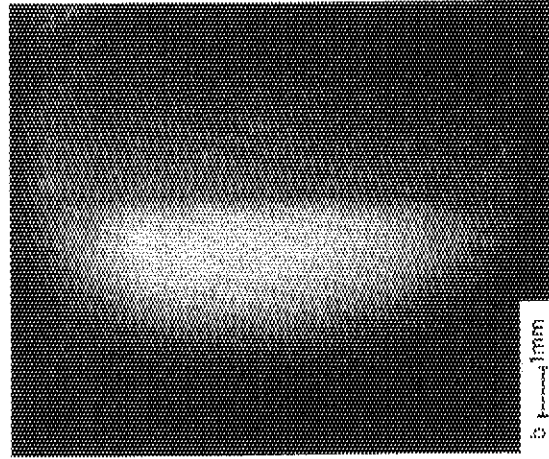
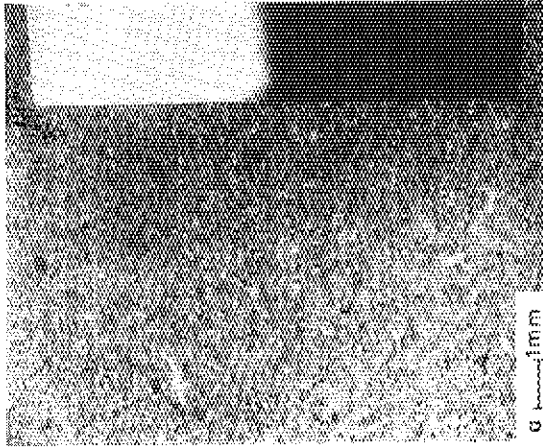


Fig. 25 Magnified photograph of SE2-24 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (parallel to diffusion direction)

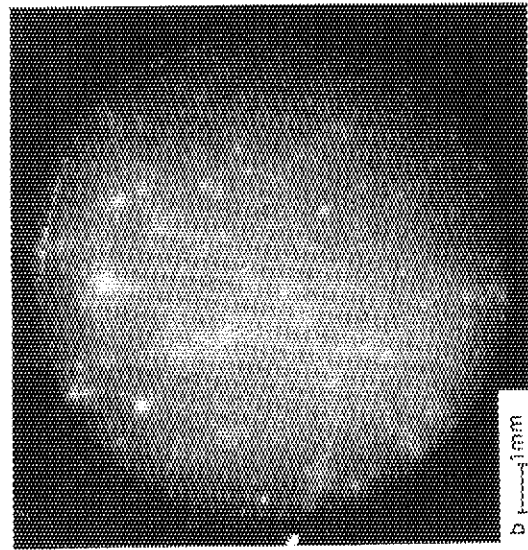
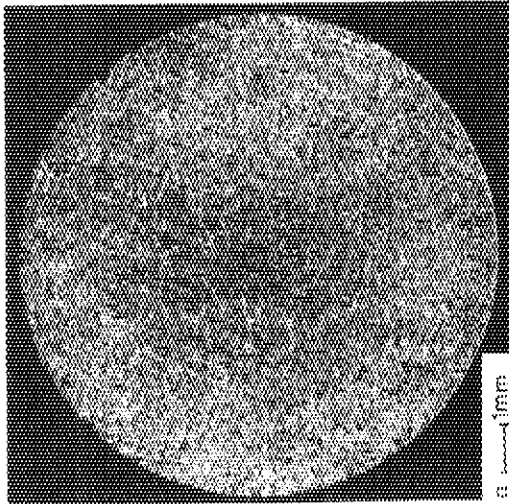


Fig. 24 Magnified photograph of SE2-24 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (perpendicular to diffusion direction)

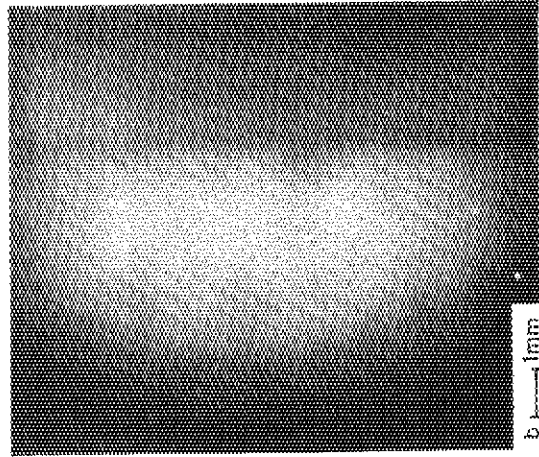
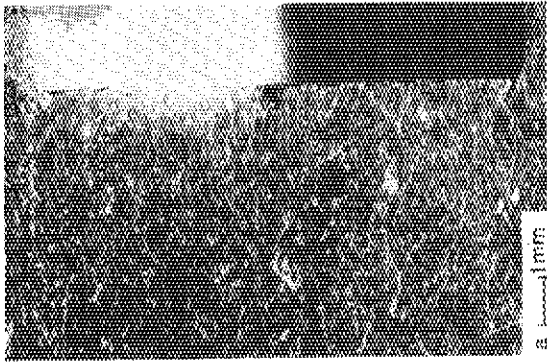


Fig. 27 Magnified photograph of H327 graphite texture (a) and its auroradiogram (b) (parallel to diffusion direction)

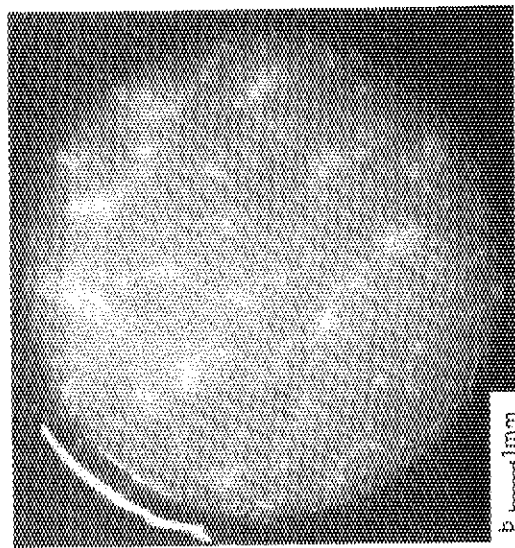
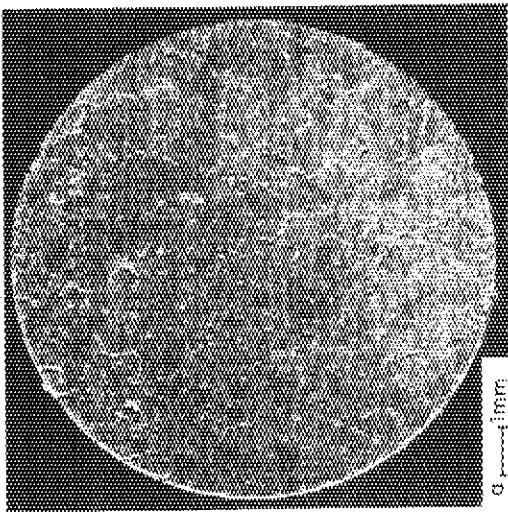


Fig. 26 Magnified photograph of H327 graphite texture (a) and its auroradiogram (b) (perpendicular to diffusion direction)

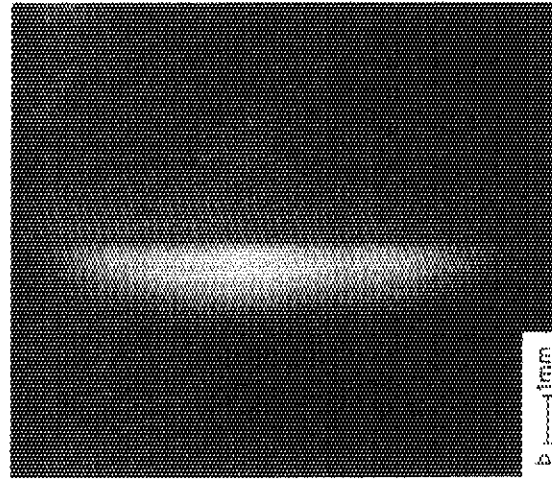


Fig. 29 Magnified photograph of 7477 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (parallel to diffusion direction)

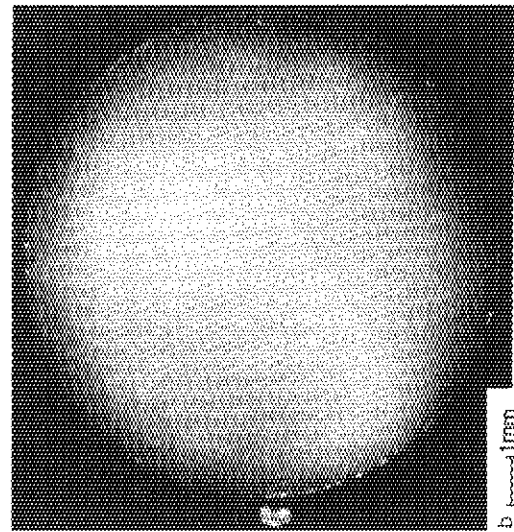
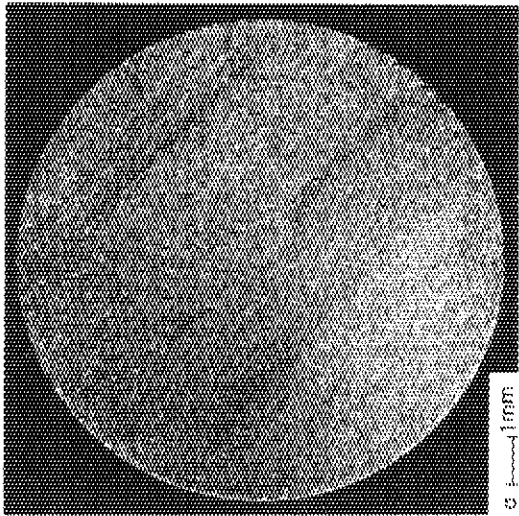


Fig. 28 Magnified photograph of 7477 graphite texture (a) and its autoradiogram (b) (perpendicular to diffusion direction)