

JAERI-M

5 9 3 7

種々の黒鉛材料のガス透過率の測定

1974年12月

菊 池 輝 男・岩 本 多 實

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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、複製などのお問合せは、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.

種々の黒鉛材料のガス透過率の測定

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

菊池輝男・岩本多実

(1974年12月7日受理)

原子炉用黒鉛材、高純度黒鉛材および一般加工用黒鉛材について、ガス透過率、空隙率および比表面積を測定し、後二者が前一者におよぼす影響を、電子顕微鏡による組織観察とあわせて調べた。黒鉛材中のガス透過率は、フィラー粒子の小さい黒鉛材中では粘性流支配であり、フィラー粒子の大きい黒鉛中では分子流支配であることがわかった。組織観察の結果、前者の組織中の空隙を連結する細孔径は大きく、後者のそれは小さく、細孔組織とガスの流れには相関があることがわかった。ガスの透過率と空隙率との相関はみられなかった。

The Measurement of Gas Permeability in Various Graphites

Teruo KIKUCHI and Kazumi IWAMOTO

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI

(Received December 7, 1974)

The permeability coefficient, porosity and specific surface area of reactor grade graphites, high purity grade graphites and ordinary graphites were measured and the relations between permeability coefficient and the pore structure observed by electron microscope was studied.

The flow of gas through graphite is governed by viscous flow in fine grain graphites and by molecular flow in coarse grain graphites. The diameter of fine pores connecting the large ones in fine grain graphites are large, and in coarse grain graphites are small, and the relation between permeability coefficient and porosity is not a simple one.

目 次

| | |
|----------------------|----|
| 1.はじめに | 1 |
| 2.ガス透過率の定義と従来の研究 | 1 |
| 3.実験方法 | 3 |
| 3.1 黒鉛試料 | 3 |
| 3.2 装置および測定方法 | 4 |
| 1) 透過率係数の測定 | 4 |
| 2) 空隙率の測定 | 5 |
| 3) 比表面積の測定 | 5 |
| 4.実験結果 | 5 |
| 4.1 各種黒鉛のガス透過性 | 5 |
| 4.2 各種黒鉛の空隙率および見掛け密度 | 6 |
| 4.3 各種黒鉛の比表面積 | 6 |
| 5.考察 | 7 |
| 6.結論 | 8 |
| 謝辞 | 9 |
| 参考文献 | 10 |

1. はじめに

炭素材料は、熱的性質および核的性質がすぐれていることから、高温ガス炉の炉心構成材料に用いられている。これらの炭素材料のなかでバイロカーボンおよび黒鉛が、特に重要である。バイロカーボンは不浸透性であることから燃料核のコーティング材に、黒鉛は大きな形状のブロックの製造が容易であり、また機械加工も容易であることから、燃料保持ブロックおよび反射材ブロック等に用いられている。高温ガス炉の初期の燃料構成は、ウランを黒鉛中に分散させた直接分散型燃料が用いられていたが、この構造ではいかにピッチ等の注入含浸をくりかえし、高密度な黒鉛を製造しても、照射中におけるFPの放出を防止することはできなかった。これらの欠点をおぎなうべく開発されたのが被覆粒子燃料である。これはFPの保持に関しては確実にすぐれており、もしこの発明がみられなかつたならば、高温ガス炉の実用化はほとんど不可能であったと云っても過言ではない。

被覆粒子燃料は、数百ミクロンのウランの酸化物および炭化物の球状核のまわりをバイロカーボンおよびシリコンカーバイトで被覆した粒子を炭素マトリックス中に分散させたものである。照射により生成したFPは、製造工程中に生成した被覆の欠陥およびクラックを通して、またバイロカーボンおよびシリコンカーバイトの組織中を拡散して、燃料マトリックス中に達し、さらにこのなかを拡散してヘリウム冷却ガス中に達する。ヘリウムガスのFPによる汚染は、被覆燃料粒子の品質管理を厳重におこなえば、無視できるレベルにまで下げることができるが、高温ガス炉の安全管理の立場から、燃料核からのFP放出がおこることを想定すべきである。このように黒鉛材がFP放出移行の一つの障壁となっている点を考え、黒鉛材料を性格づける一つの要素であるガス透過率の測定をおこなつた。

2. ガス透過率の定義と従来の研究

黒鉛中のガス透過率に関しては、多くの研究がおこなわれ、数多くの報告がみられる^{1)~9)}。多孔質中のガス透過の程度は、通常透過率(permeability)により示されるが、分子流を無視する場合とこれを考慮に入れる場合とある。分子流を無視する場合はDarcyの法則を利用し、分子流を考慮に入れる場合はCarman-Arnellの関係を利用する。多孔質中を液体が流れる場合には、圧力および体積変化を無視できるから、Darcyの法則は

$$\frac{Q}{t} = K A \left(\frac{P_2 - P_1}{\eta L} \right) \quad (1)$$

とあらわされる。ここで、Qは圧力勾配、 $\frac{P_2 - P_1}{L}$ (dyne/cm²/cm) において、断面積、A (cm²) の多孔質を通して流れる粘度 η (poise) の液体の体積(cm³) である。Kを透過率 (permeability) (cm²) と呼ぶ。流体がガスの場合には、圧力による体積変化が存在するか

1. はじめに

炭素材料は、熱的性質および核的性質がすぐれていることから、高温ガス炉の炉心構成材料に用いられている。これらの炭素材料のなかでバイロカーボンおよび黒鉛が、特に重要である。バイロカーボンは不浸透性であることから燃料核のコーティング材に、黒鉛は大きな形状のブロックの製造が容易であり、また機械加工も容易であることから、燃料保持ブロックおよび反射材ブロック等に用いられている。高温ガス炉の初期の燃料構成は、ウランを黒鉛中に分散させた直接分散型燃料が用いられていたが、この構造ではいかにピッチ等の注入含浸をくりかえし、高密度な黒鉛を製造しても、照射中におけるFPの放出を防止することはできなかった。これらの欠点をおぎなうべく開発されたのが被覆粒子燃料である。これはFPの保持に関しては確実にすぐれており、もしこの発明がみられなかつたならば、高温ガス炉の実用化はほとんど不可能であったと云っても過言ではない。

被覆粒子燃料は、数百ミクロンのウランの酸化物および炭化物の球状核のまわりをバイロカーボンおよびシリコンカーバイトで被覆した粒子を炭素マトリックス中に分散させたものである。照射により生成したFPは、製造工程中に生成した被覆の欠陥およびクラックを通して、またバイロカーボンおよびシリコンカーバイトの組織中を拡散して、燃料マトリックス中に達し、さらにこのなかを拡散してヘリウム冷却ガス中に達する。ヘリウムガスのFPによる汚染は、被覆燃料粒子の品質管理を厳重におこなえば、無視できるレベルにまで下げることができるが、高温ガス炉の安全管理の立場から、燃料核からのFP放出がおこることを想定すべきである。このように黒鉛材がFP放出移行の一つの障壁となっている点を考え、黒鉛材料を性格づける一つの要素であるガス透過率の測定をおこなつた。

2. ガス透過率の定義と従来の研究

黒鉛中のガス透過率に関しては、多くの研究がおこなわれ、数多くの報告がみられる^{1)~9)}。多孔質中のガス透過の程度は、通常透過率(permeability)により示されるが、分子流を無視する場合とこれを考慮に入れる場合がある。分子流を無視する場合はDarcyの法則を利用し、分子流を考慮に入れる場合はCarman-Arnellの関係を利用する。多孔質中を液体が流れる場合には、圧力および体積変化を無視できるから、Darcyの法則は

$$\frac{Q}{t} = K A \left(\frac{P_2 - P_1}{\eta L} \right) \quad (1)$$

とあらわされる。ここで、Qは圧力勾配、 $\frac{P_2 - P_1}{L}$ (dyne/cm²/cm)において、断面積、A (cm²) の多孔質を通して流れる粘度 η (poise) の液体の体積(cm³)である。Kを透過率 (permeability) (cm²)と呼ぶ。流体がガスの場合には、圧力による体積変化が存在するか

ら、Darcy の法則は

$$\frac{Q_m}{t} = K \frac{\nu_0 A (P_2^2 - P_1^2)}{2\eta P_0 L} \quad (2)$$

となる。ここで Q_m は t 時間 (sec) に流れるガスの質量 (g)、 ν_0 は P_0 (dyne/cm²) におけるガスの密度 (g/cm^3)、 η はガスの粘度 (poise) である。ここで、透過率はガスの密度に依存しないと仮定している。Darcy の法則は、ガス圧力があまり低くない、流速の遅い場合、かなり広い範囲にわたってあてはまることが、実験的に知られている。透過率 K は、多孔質の空隙の形状、細孔径等に関係する量である。Darcy の法則から導びかれる透過率をあらわす単位に Darcy がある。イギリスで通常用いられている 1 Darcy とは、1 cm³ の多孔質媒体中を 1 poise の流体が、圧力勾配 1 atm/cm のもとで 1 cm³/sec の流量が得られるときの比例定数である。アメリカの石油工業においては、1 centipoise を基準にし Darcy を定義している関係で、イギリス Darcy の 1.00 分の 1 がこれに相当する。

以上の議論は分子流を無視したものであるが、これを考慮に入れたのが、次の透過率係数である。透過率係数 (permeability coefficient) K は、次のように定義する。多孔質内に濃度勾配 $\frac{\partial c}{\partial x}$ (mol/cm³/cm) が存在するとき、そのキャピラリーの断面 A を通して、 t 時間 (sec) に流れるガスの量が W (mol) であるときの比例定数 K (cm²/sec) がそれである。

$$\frac{W}{At} = -K \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

これは拡散の場合の Fick の第一法則と同じ形であり、透過率係数 K と拡散係数 D とは同じ次元を有している。(3)式を変形し、これから透過率係数 K を算出する。

$$K = \frac{W \Delta x}{At \Delta c} = \frac{U_1 P_1 \Delta x}{\Delta P} \quad (4)$$

ここで Δx は毛細管の長さ (cm)、 Δc は濃度差、 U_1 は流体ガス圧力 P_1 における線速度 (cm/sec) で、 ΔP は Δx (cm) 通過する間の圧力降下値である。透過率係数 K は Carman-Arnell により次の関係がある。

$$K = B_0 \frac{P_m}{\eta} + \frac{4}{3} K_0 \bar{v} \quad (5)$$

ここで、 K 、 B_0 、 K_0 について、いろいろ呼び方があるが、この報告ではそれぞれ透過率係数 (permeability coefficient) (cm²/sec)、粘性流透過率係数 (viscous flow permeability coefficient) (cm²) および滑り流透過率係数 (slip flow permeability coefficient) (cm) と呼ぶことにする。これに対して、Darcy の法則から得られる K を透過率と呼び区別する。(5)式で、 P_m は平均圧力 (dyne/cm²)、 \bar{v} は平均分子速度 $(\frac{8RT}{\pi M})^{\frac{1}{2}}$ である。Carman-Arnell の式(5)は、 $K_0 = 0$ という特別な場合に Darcy の法則と一致する。

これまで、透過率係数を種々の測定可能な量、例えば空隙率あるいは粒子径等により表わすことが試みられている。これらの研究によれば、透過率 K が空隙率の n 乗に比例するという関係が提案されているが、 n の値は研究者により必ずしも一致していない。この関係を理論的にとりあつかっているのが Kozeny および Carman で、透過率 K は粒子の径の平方と $P^3/(1-P)^2$ (P は空隙率) に比例すると述べている。しかし、これに多くの実験データをあてはめてみると

と、必ずしもこの関係を満足していない。この原因はそもそも多孔質を均一な断面を有する形状の単純な毛細管により記述し、ガスが Poiseulle の法則に従って流れるという仮定をもとに、理論を展開しているところに問題がある。そこで、Seldin および Morozowski³⁾はこれらの理論をおぎなう研究を試みた。彼らはみかけ密度およびフィラー密度が同じで指定されたバインダー含有量の焼成済カーボンの透過率は、粒子径の $\frac{4}{3}$ 乗に比例することを実験からみだした。そして、粒子径、フィラー密度および見かけ密度とともに変化する透過率 K を、くびれモデルを導入し説明を試みている。Wiggs²⁾は粘性流および分子流に寄与する 2 種の細孔径を考え、これらの径を水銀ボロシメータにより得られたボア径の分布曲線から図積分により求めた。この計算に際して、黒鉛中のガスの透過は、介在物の入った導体中の電気伝導と類似していると考え、導体中の介在物の影響に関する Maxwell の結果を利用した。この方法により、種々の黒鉛のガス透過率を求め、実験結果と比較を試みている。

Hutcheon, Longstaff および Warner¹⁾は、押出し成形によりつくられた市販の微粒子黒鉛中の水素、ヘリウム、メタン、アルゴンおよび二塩化二弗化メタンの透過を調べた。そして、細孔を有する黒鉛中のガスの流れは、Carman-Arnell の関係により表現することが適當であることを示し、粘性流透過率係数 B_0 および滑り流透過率係数 K_0 を、それぞれ $1.63 \times 10^{-12} (\text{cm}^2)$ および $1.63 \times 10^{-7} (\text{cm})$ を与えている。また、圧力および温度がそれぞれ $13 \sim 160 \text{ psi}$ および $20 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲では、それらの影響をうけないこと、ヘリウム、アルゴンおよび二塩化二弗化メタンにおいては、 B_0 および K_0 がよく一致したが、メタンでは一致しなかったと述べている。Jenkins および Roberts⁵⁾は、イギリスの原子炉級黒鉛について、粘性流、ターボ粘性流およびクヌッセン流の影響を調べた。Hewitt, Moore および Sharatt⁹⁾は原子炉級黒鉛中のヘリウム、アルゴン、水素、酸素および窒素のガス透過を Carman-Arnell の関係により調べた。 B_0 および K_0 は全てのガスについて比較的よい一致がみられたが、Carman-Arnell の式は、一次近似の範囲で使用すべきであると述べている。Keramati および Wolgemuth⁸⁾は、二種の黒鉛のガス透過を、ガスの性質、温度勾配、温度および平均圧の関数として実験的に調べた。実験に使用したガスは、ヘリウム、窒素、アルゴン、六フッ化イオウである。彼らの結果によれば、温度が増加するに従って、透過率は減少する。また、Carman-Arnell のモデルはガスの流れを正確に記述していないため、新しい透過率の相関関係を得ることを試みている。

3. 実験方法

3.1 黒鉛試料

実験に使用した黒鉛は全部で 10 種類でその主な性質を Table 1 に示す。SEG-5, SEG-6 および SEG-6H は、原料にニードルコークスを用い、フィラー粒子の細かい型押し成形により作られた製品で、日本カーボン KK 製である。前二者は一般加工用黒鉛、後一者は高純度黒鉛で不純物の量が異なる。G108S および G163AS は東海電極 KK 製で、前者は高純度

と、必ずしもこの関係を満足していない。この原因はそもそも多孔質を均一な断面を有する形の単純な毛細管により記述し、ガスが Poiseulle の法則に従って流れるという仮定をもとに、理論を展開しているところに問題がある。そこで、Seldin および Morozowski³⁾はこれらの理論をおぎなう研究を試みた。彼らはみかけ密度およびフィラー密度が同じで指定されたバインダー含有量の焼成済カーボンの透過率は、粒子径の $\frac{4}{3}$ 乗に比例することを実験からみだした。そして、粒子径、フィラー密度および見かけ密度とともに変化する透過率 K を、くびれモデルを導入し説明を試みている。Wiggs²⁾は粘性流および分子流に寄与する 2 種の細孔径を考え、これらの径を水銀ポロシメータにより得られたポア径の分布曲線から図積分により求めた。この計算に際して、黒鉛中のガスの透過は、介在物の入った導体中の電気伝導と類似していると考え、導体中の介在物の影響に関する Maxwell の結果を利用した。この方法により、種々の黒鉛のガス透過率を求め、実験結果と比較を試みている。

Hutcheon, Longstaff および Warner¹⁾は、押出し成形によりつくられた市販の微粒子黒鉛中の水素、ヘリウム、メタン、アルゴンおよび二塩化二弗化メタンの透過を調べた。そして、細孔を有する黒鉛中のガスの流れは、Carman-Arnell の関係により表現することが適當であることを示し、粘性流透過率係数 B_0 および滑り流透過率係数 K_0 を、それぞれ $1.63 \times 10^{-12} (\text{cm}^2)$ および $1.63 \times 10^{-7} (\text{cm})$ を与えている。また、圧力および温度がそれぞれ $13 \sim 160 \text{ psi}$ および $20 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲では、それらの影響をうけないこと、ヘリウム、アルゴンおよび二塩化二弗化メタンにおいては、 B_0 および K_0 がよく一致したが、メタンでは一致しなかったと述べている。Jenkins および Roberts⁵⁾は、イギリスの原子炉級黒鉛について、粘性流、ターボ粘性流およびクヌッセン流の影響を調べた。Hewitt, Moore および Sharatt⁹⁾は原子炉級黒鉛中のヘリウム、アルゴン、水素、酸素および窒素のガス透過を Carman-Arnell の関係により調べた。 B_0 および K_0 は全てのガスについて比較的よい一致がみられたが、Carman-Arnell の式は、一次近似の範囲で使用すべきであると述べている。Keramati および Wolgemuth⁸⁾は、二種の黒鉛のガス透過を、ガスの性質、温度勾配、温度および平均圧の関数として実験的に調べた。実験に使用したガスは、ヘリウム、窒素、アルゴン、六フッ化イオウである。彼らの結果によれば、温度が増加するに従って、透過率は減少する。また、Carman-Arnell のモデルはガスの流れを正確に記述していないため、新しい透過率の相関関係を得ることを試みている。

3. 実験方法

3.1 黒鉛試料

実験に使用した黒鉛は全部で 10 種類でその主な性質を Table 1 に示す。SEG-5, SEG-6 および SEG-6H は、原料にニードルコークスを用い、フィラー粒子の細かい型押し成形により作られた製品で、日本カーボン KK 製である。前二者は一般加工用黒鉛、後一者は高純度黒鉛で不純物の量が異なる。G108S および G163AS は東海電極 KK 製で、前者は高純度

黒鉛でフィラー粒子径は小さく、高純度で型押し成形により作られている。後者は原子炉用黒鉛でフィラー粒子径が大きく、押し出し成形によりつくられている。7477はフランス L C 社^{*}製で、石油コークス系黒鉛でフィラー粒子径が小さく、型押し成形により作られた原子炉用黒鉛である。この黒鉛は比較的等方性である。IE1-24, SE2-24およびIM-2は、イギリスがガス炉のために開発した黒鉛で、原料に天然ピチューメンの一種であるギルソナイトピッチから作られた球状のギルソナイトコークスを用いている。これら三者の黒鉛のフィラーパーティクル径は大きく、前二者が押し出し成形によりつくられたのに対し、後一者は型押し成形によりつくられている。不純物の量は、いずれも比較的多い。これら三者は、原料に球状ギルソナイトコークスを用いている関係で、等方的性質を示すところに特徴がある。H327は、アメリカが高温ガス炉のために開発した黒鉛で、原料にニードルコークスを使用しており、異方性を示す。フィラーパーティクル径はかなり大きく、押出し成形により作られている。

これらの黒鉛の断面写真を、成形圧方向と垂直および平行に、それぞれ Fig. 1 ~ Fig. 10 に示す。これらの写真から、フィラーパーティクルの大きい黒鉛の空隙は大きく、フィラーパーティクルの小さい黒鉛の空隙は小さいことがわかる。各黒鉛ともそれぞれ特徴ある空隙形状を有している。透過率測定用試験片は、これらの素材ブロックから成形圧方向に対し平行および直角方向に、内径 12 mm, 外径 30 mm, 長さ 25 mm の円筒形のものを切り出した。空隙率測定用試験片は、これと隣接する部分から直径 10 mm, 長さ 10 mm の円柱形のものを旋盤によりけずり出した。

(Fig. 11)

比表面積測定用試料は、上記各黒鉛ブロックをハンマーにより衝撃を与えていただき、このままでから、5 ~ 7 mm 程度の粒子を選び出し実験に供した。

3.2 装置および測定方法

1) 透過率係数の測定

透過率係数の測定に使用した装置を Fig. 12 に示す。円筒形黒鉛試験片は、上下面に真空グリースをぬり、ネオプレンゴムのガスケットをあて、ステンレス板をのせて、ナットによりしめつけ固定した。ナットによる締め付けは、黒鉛とネオプレンゴムおよびネオプレンゴムとステンレス板との接触面からガス洩れないよう十分におこなう。圧力計は長野計器製で、一方は最大目盛 10 kg/cm², 目盛間隔 0.1 kg/cm², 他方は最大目盛 2 kg/cm², 目盛間隔 0.02 kg/cm² であり、それぞれ士 0.5 % の許容誤差が含まれている。バルブは、大野ベロー製ベローバルブを用いた。耐圧は 10 kg/cm² である。流量計は北辰電機製トリフラット面積流量計を用いた。流量計のテーパー管サイズは 1/8 および 1/4 である。フロートは 1/8 サイズの流量計ではステンレス、1/4 サイズのそれはガラスである。これらの流量計の最大流量を空気について示すと、それぞれ 1470 cm³/min および 9100 cm³/min である。なお、これらの流量計の室温における耐圧保証限界は、10 kg/cm² である。ガスは市販のポンベ入り高純度アルゴンを、そのまま使用した。各計器および試料容器は、外径 8 mm の銅管をフレヤージョントあるいは銀ロード付等を併用し連結した。

* Le Carbon Lorraine

黒鉛試験片を装置内にセットしたあと、真空ポンプにより装置内を排気し、アルゴンガスと置換する。次に黒鉛の種類に応じて流量計を選定し、アルゴンガスを流す。多孔質の入口のガス圧力は P_1 により、出口は P_2 により測定する。本実験では P_2 は全て大気圧である。ガスの流量はトリフラット流量計からその取扱い説明書に従って算出した。透過率係数 K の算出は、(4)式を変形し

$$K = \frac{q_m P_m L}{A \Delta P} \quad (6)$$

から算出する。ここで q_m は平均圧力 P_m における流量、 L は黒鉛試験片の厚さ、 A はその断面積の対数平均、 ΔP は圧力降下値である。

2) 空隙率の測定

空隙率の測定装置を Fig. 13 に示す。装置はガラス製で、上部にキシレンを入れる容器を取り付け、測定試料はその真下に置く。装置は真空用につくられており、リークに対しても十分考慮した。試料を装置内にセットしたあと、真空度をピラニゲージにより測定しながら、真空ポンプにより十分に排気し、キシレンを導入する。さらに排気をつづけ、黒鉛試験片の表面から泡の発生がみられなくなったところで止める。つぎに大気を導入し、装置から黒鉛試験片を取り出し、重量測定をおこなう。

空隙率は、次の式から算出する。

$$\epsilon = \frac{C - A}{C - A + C - B}$$

ここで、 C は空隙中にキシレンをしみこませた黒鉛の大気中の重さ (γ) であり、 B はこれをキシレン中で測定した重さ (γ') であり、 A は空隙中にキシレンをしみこませない前の重さ (γ'') である。空隙率は、種々の溶媒を使用し測定されるが、水の場合とキシレンの場合では、結果に約 10 % 程度の差が生じた。

3) 比表面積の測定

比表面積の測定は、市販の柴田化学製 BET 式吸着装置を一部改良して用いた。吸着ガスにはクロプロトンを用いた。BET 式吸着装置の構造、操作方法などは、文献¹⁰⁾に従っている。

4. 実験結果

4.1 各種黒鉛のガス透過性

フィラー粒子の細かい黒鉛について、透過率係数を測定した結果を Fig. 14 に、フィラー粒子の粗い黒鉛についての透過率係数の測定結果を Fig. 15 に示す。こゝに示した結果は、それらの黒鉛について、3 個ないし 4 個の測定値の平均値を示したものである。これらの結果はいずれも直線関係がみられる。フィラー粒子の細かい黒鉛のなかで、G 108 S および 7477 については、成形圧方向の影響は比較的少なく、SEG-5, SEG-6 および SEG-6 H では、異方性がみられる。これら 3 種の黒鉛については、成形圧方向と平行方向で透過率係数が大き

黒鉛試験片を装置内にセットしたあと、真空ポンプにより装置内を排気し、アルゴンガスと置換する。次に黒鉛の種類に応じて流量計を選定し、アルゴンガスを流す。多孔質の入口のガス圧力は P_1 により、出口は P_2 により測定する。本実験では P_2 は全て大気圧である。ガスの流量はトリフラット流量計からその取扱い説明書に従って算出した。透過率係数 K の算出は、(4)式を変形し

$$K = \frac{q_m P_m L}{A \Delta P} \quad (6)$$

から算出する。ここで q_m は平均圧力 P_m における流量、 L は黒鉛試験片の厚さ、 A はその断面積の対数平均、 ΔP は圧力降下値である。

2) 空隙率の測定

空隙率の測定装置を Fig. 13 に示す。装置はガラス製で、上部にキシレンを入れる容器を取り付け、測定試料はその真下に置く。装置は真空用につくられており、リークに対しても十分考慮した。試料を装置内にセットしたあと、真空度をピラニゲージにより測定しながら、真空ポンプにより十分に排気し、キシレンを導入する。さらに排気をつづけ、黒鉛試験片の表面から泡の発生がみられなくなつたところで止める。つぎに大気を導入し、装置から黒鉛試験片を取り出し、重量測定をおこなう。

空隙率は、次の式から算出する。

$$\epsilon = \frac{C - A}{C - A + C - B}$$

ここで、 C は空隙中にキシレンをしみこませた黒鉛の大気中の重さ (γ) であり、 B はこれをキシレン中で測定した重さ (γ') であり、 A は空隙中にキシレンをしみこませない前の重さ (γ'') である。空隙率は、種々の溶媒を使用し測定されるが、水の場合とキシレンの場合では、結果に約 10 % 程度の差が生じた。

3) 比表面積の測定

比表面積の測定は、市販の柴田化学製 BET 式吸着装置を一部改良して用いた。吸着ガスにはクロプロトンを用いた。BET 式吸着装置の構造、操作方法などは、文献¹⁰⁾に従っている。

4. 実験結果

4.1 各種黒鉛のガス透過性

フィラー粒子の細かい黒鉛について、透過率係数を測定した結果を Fig. 14 に、フィラー粒子の粗い黒鉛についての透過率係数の測定結果を Fig. 15 に示す。こゝに示した結果は、それらの黒鉛について、3 個ないし 4 個の測定値の平均値を示したものである。これらの結果はいずれも直線関係がみられる。フィラー粒子の細かい黒鉛のなかで、G 108 S および 7477 については、成形圧方向の影響は比較的少なく、SEG-5, SEG-6 および SEG-6 H には、異方性がみられる。これら 3 種の黒鉛については、成形圧方向と平行方向で透過率係数が大き

く、直角方向では小さい結果が得られた。しかし、7477 黒鉛では、これと逆の傾向がみられた。Fig. 14の直線の傾きおよびK軸切片から、 B_0 および K_0 を算出し、その結果を Table 2 に示す。これら5種の黒鉛のなかでは、G108S および SEG-6 のガス透過性はよく、SEG-6H は、平行方向のみガス透過性がよい。また、これら5種の黒鉛のK軸切片はいずれもほとんどの箇所に集まっているが、ほとんどの箇所に K_0 を有することが観察された。

フィラー粒子の粗い黒鉛について、透過率係数の測定結果を、Fig. 15に示す。これらの黒鉛の透過率係数は、フィラー粒子の細かい黒鉛のそれと比較して、いちじるしく異なる傾向がみられた。直線の傾きは、いずれも小さく、ほとんどの試料で平行とみなされるのに対し、K軸切片は広い範囲にわたって分布している。ガス透過性は、SEG-2-24 が両方向とも特に大きく、IM-2 がこれについでいる。H327 および G163AS のガス透過率は小さく、IE1-24 はその中間である。成形圧方向の影響は、SEG-2-24 以外は全て、成形圧方向と直角方向が大きい。Fig. 15の直線の傾きおよびK軸切片から、 B_0 および K_0 を算出し、その結果を Table 3 に示す。

4.2 各種黒鉛の空隙率および見掛け密度

黒鉛のような多孔質物質には、外部と連結している空隙（開空隙）と、黒鉛の組織のなかに孤立し、外部と連結のない空隙（閉空隙）と二種存在する。ここで述べる空隙率は、測定によって得た開空隙率 (ϵ) と測定は不可能であるが、計算では求めることができる閉空隙率 (ξ) についてである。Fig. 11に示すような黒鉛の素材ブロックの位置から切り出した黒鉛試料の見掛け密度および空隙率の測定結果を、Table 4 および Table 5 に示す。閉空隙率 (ξ) は、黒鉛の真密度を 2.26 と仮定し、次の式に従って算出した。

$$\xi = \left(1 - \frac{\rho_a}{2.26} - \frac{\epsilon}{100} \right) \times 100$$

ここで、 ρ_a は黒鉛の見掛け密度である。一般に、開空隙率の大きい黒鉛は、見掛け密度は小さくなっているが、一部の黒鉛については必ずしもこのような関係はない。空隙率の測定には、直径 1.0 cm、長さ 1.0 cm の試料を用いたため、この試料では側面積と上下面の面積比が、上下面のそれの 2 倍にすぎない。そのため、平行方向と直角方向における空隙率の差はそれほど大きくならない。空隙率の異方性を調べる目的からするならば、側面積と上下面の面積比をさらに大きくとる必要がある。

4.3 各種黒鉛の比表面積

各々の黒鉛の BET 比表面積の測定結果を、Table 6 に示す。このなかで、SEG-6 が特に大きく、G163AS, G108S, SEG-2-24 がこれについで大きかった。また、同じギルソン・ナイトコーカス系黒鉛でも、SEG-2-24 は IM-2, IE1-24 と比較し、大きな値を示している。フィラー粒子の細かい黒鉛の組織は緻密で、フィラー粒子の粗い黒鉛の組織には、大きなボアが数多くみられるが、後者の比表面積は前者より小さく、組織観察の結果と比表面積との間に対応はみられなかった。

5. 考察

Fig. 6～Fig. 10 に示した黒鉛材料の断面には空隙が多いからといって、Fig. 1～Fig. 5 に示した黒鉛材料よりも開空隙率が大きいかというと、必ずしもそうではなく、むしろ後者の黒鉛の方が開空隙率は大きかった。フィラー粒子の大きい黒鉛とそれが小さい黒鉛との間の見掛密度の差は、あまり大きくないことから、微粒子黒鉛材料の空隙径は、粗粒子黒鉛材料のそれに比較して小さく、単位体積当たり含まれる空隙の数は多いものと推定される。また、黒鉛の真密度を 2.26 と仮定し、開空隙と閉空隙を計算すると、微粒子黒鉛材料は開空隙を多く含んでいることがわかる。

これらの黒鉛材料のなかで、SEG-6 の比表面積は特に大きく、G163AS, SE2-24, H327, G108S, SEG-6H, 7477, IM-2, SEG-5 および IE1-24 の順で小さくなっている。一方、開空隙率は、SE2-24, SEG-6, 7477, G108S, SEG-5, SEG-6H, G163AS, H327, IM-2 および IE1-24 の順で小さくなっている。SEG-6 および IE1-24 は、空隙率も比表面積もともに大きく、IM-2 および SE2-24 は、両者とも小さく、空隙率と比表面積とは対応しているが、G163AS の比表面積は大きく、開空隙率は小さく、対応がみられない。

ガス透過率は、Fig. 14 および Fig. 15 から、フィラー粒子の小さい黒鉛材では粘性流が支配的で、滑り流の寄与はわずかであるが、フィラー粒子の大きい黒鉛材では、この傾向が逆で滑り流が支配的で粘性流の寄与はわずかである。また、Fig. 15 の直線の傾きがほど同じであることから、フィラー粒子の大きい黒鉛材における粘性流の寄与はほど同じ程度であるが、滑り流の寄与は、黒鉛材料により大きな差がみられる。特に、SE2-24 は、他の 4 種の黒鉛材料にくらべて滑り流の寄与が大きい。

比表面積、開空隙率、見掛け密度および断面写真とガス透過率係数の測定結果から、黒鉛材料の組織とガスの流れとの対応を調べる。開空隙率および比表面積の測定結果とガス透過率係数との順序が、必ずしも対応していないことは、ガス透過率がこれらの物性値により、簡単にあらわせないことを示している。黒鉛材料の空隙構造は、Walker および Raats¹¹ の研究によれば、大きな空隙をマクロポアが橋わたしをしているような構造である。理解しやすい例で示せば、湖水と湖水が、川あるいは運河により連結されているような構造である。空隙率は、湖水および運河の面積に比例する量に対応し、比表面積は、湖水および運河の岸の長さに比例する量に相当する。ガスの透過量が多いかどうかは、湖水を連結する運河の河巾が広いかあるいは河巾は広くないがこの数が多いかのどちらかに関係する。

SEM による黒鉛材料の断面 (Fig. 16～Fig. 25) の観察から、黒鉛の空隙構造は、フィラー粒子の大きい黒鉛とそれが小さい黒鉛とでは、いちじるしい差異がみられるが、フィラー粒子の細かい黒鉛どうしあるいはフィラー粒子の粗い黒鉛どうしでは、はっきりした区別はみられない。フィラー粒子の細かい黒鉛の空隙の分布状態は、相互に判別がつきにくいほどよく似ている。

SEG-6のように、開空隙率および比表面積が大きいわりに、ガス透過率の小さい黒鉛材料、G108Sのように開空隙率はそれほど大きくないが、比表面積およびガス透過率係数の大きい黒鉛材料、SE2-24のようにガス透過率、比表面積および開空隙が全て大きい黒鉛材料、G163ASのようにガス透過率係数および空隙率は大きくなないが、比表面積は大きい黒鉛材料などそれぞれ異なる特徴を示すが、SEMによる断面写真には、これらの差異が必ずしもはつきりあらわれていない。しかし、G108S黒鉛の断面写真には、他のフィラー粒子の小さい黒鉛材料にはみられない大きな空隙が含まれていることから、これがガス透過率を大きくしている原因と考えられる。ガス透過率が大きいかそうでないかは、黒鉛材料中を貫通している空隙が多いか否かに関係することであり、SEMによる観察から、フィラー粒子の小さい黒鉛材料の空隙は、大きな径の細孔により連結されており、フィラー粒子の大きい黒鉛材料のそれは、小さな径の細孔により連結されていると推定できる。また、ガス透過率は黒鉛材料の成形圧方向により差がみられるが、SEMによる断面写真は必ずしもこの事實をうらうけてはいない。従って、開空隙率、比表面積およびガス透過率と黒鉛材料の空隙構造との関係を明確にするためには、SEMによる黒鉛材料の断面構造の観察をより定量的に行なう必要がある。

透過率係数を空隙率のような測定の容易な数値により表示できれば、きわめて便利である。これまで、粘性流透過率係数を $B \propto \epsilon^n$ あるいは Kozeny-Carman の関係により示すことが提案されているが、以上の検討結果からもわかる通り、フィラー粒子の大きい黒鉛中では、空隙率が大きいにもかゝわらず分子流が支配的であること、複雑な形状の細孔を単純な断面形状を有する理想的な細孔によりモデル化するには問題があることなどから、透過率係数と空隙率の数式化は、困難である。Seldin および Morozowsky もこれと同様なことを述べている。

6. 結論

原子炉用黒鉛、高純度黒鉛および一般加工用黒鉛など種々の黒鉛中のガス透過率をアルゴンガスにより室温で調べた。その結果、フィラー粒子径の小さい G108S, SEG-5, SEG-6, SEG-6H, T477などのガスの流れは、粘性流支配であり、フィラー粒子径の大きい G163AS, IE1-24, SE2-24, IM-2, H327などの黒鉛では、滑り流支配であることがわかった。この現象は、走査型電子顕微鏡により黒鉛の組織を調べた結果、フィラー粒子径の大きい黒鉛中の細孔径は小さく、フィラー粒子径の小さい黒鉛中のそれは大きいことと対応している。また、ガス透過率係数を空隙率のような測定の容易な数値との関係で示すことは望ましいが、黒鉛の空隙は複雑な形状をしていること、フィラー粒子の大きい黒鉛では滑り流が支配的であることなどから、両者の間には単純な対応はみられず、今後に残された問題と云えよう。

SEG-6のように、開空隙率および比表面積が大きいわりに、ガス透過率の小さい黒鉛材料、G108Sのように開空隙率はそれほど大きくないが、比表面積およびガス透過率係数の大きい黒鉛材料、SE2-24のようにガス透過率、比表面積および開空隙が全て大きい黒鉛材料、G163ASのようにガス透過率係数および空隙率は大きくなないが、比表面積は大きい黒鉛材料などそれぞれ異なる特徴を示すが、SEMによる断面写真には、これらの差異が必ずしもはつきりあらわれていない。しかし、G108S黒鉛の断面写真には、他のフィラー粒子の小さい黒鉛材料にはみられない大きな空隙が含まれていることから、これがガス透過率を大きくしている原因と考えられる。ガス透過率が大きいかそうでないかは、黒鉛材料中を貫通している空隙が多いか否かに関係することであり、SEMによる観察から、フィラー粒子の小さい黒鉛材料の空隙は、大きな径の細孔により連結されており、フィラー粒子の大きい黒鉛材料のそれは、小さな径の細孔により連結されていると推定できる。また、ガス透過率は黒鉛材料の成形圧方向により差がみられるが、SEMによる断面写真は必ずしもこの事実をうらぎけてはいない。従って、開空隙率、比表面積およびガス透過率と黒鉛材料の空隙構造との関係を明確にするためには、SEMによる黒鉛材料の断面構造の観察をより定量的に行なう必要がある。

透過率係数を空隙率のような測定の容易な数値により表示できれば、きわめて便利である。これまで、粘性流透過率係数を $B \propto \epsilon^n$ あるいは Kozeny-Carman の関係により示すことが提案されているが、以上の検討結果からもわかる通り、フィラー粒子の大きい黒鉛中では、空隙率が大きいにもかゝわらず分子流が支配的であること、複雑な形状の細孔を単純な断面形状を有する理想的な細孔によりモデル化するには問題があることなどから、透過率係数と空隙率の数式化は、困難である。Seldin および Morozowsky もこれと同様なことを述べている。

6. 結論

原子炉用黒鉛、高純度黒鉛および一般加工用黒鉛など種々の黒鉛中のガス透過率をアルゴンガスにより室温で調べた。その結果、フィラー粒子径の小さい G108S, SEG-5, SEG-6, SEG-6H, 74.77などのガスの流れは、粘性流支配であり、フィラー粒子径の大きい G163AS, IE1-24, SE2-24, IM-2, H327などの黒鉛では、滑り流支配であることがわかった。この現象は、走査型電子顕微鏡により黒鉛の組織を調べた結果、フィラー粒子径の大きい黒鉛中の細孔径は小さく、フィラー粒子径の小さい黒鉛中のそれは大きいことと対応している。また、ガス透過率係数を空隙率のような測定の容易な数値との関係で示すことは望ましいが、黒鉛の空隙は複雑な形状をしていること、フィラー粒子の大きい黒鉛では滑り流が支配的であることなどから、両者の間には単純な対応はみられず、今後に残された問題と云えよう。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、協力を賜わった東海大学卒論実習生 小原広俊君（現在ニュークリアサービス（株））ならびに終始有益なご助言と絶えざるご激励をいただいた前燃料工学部長、現企画室長、石原健彦氏に深く感謝の意を表する。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る。

参 考 文 献

- (1) J.M.Hutcheon, B. Longstaff,R.K.Warner,Conference on industrial carbon and graphite, p 259, Sept.,1957
- (2) P.K.G.Wiggs, ibid p 252
- (3) E.J.Seldin, S.Morozowski, Proceedings of the 3rd. conference on carbon, Buffalo, 1957
- (4) P.Barr, Nuclear graphite OECD Dragon Project symposium, Paris, Nov. 1959
- (5) T.R.Jenkins,F.Roberts, Proceedings of the 5th.conference on carbon, p 335, 1961
- (6) P.C.Carman, Flow of gases through porous media,Butterwuths, London ,1956
- (7) J.M.Hutcheon,M.T.S.Price, Proceedings of the 4th.conference on carbon, p 645, 1960
- (8) B.Keramati, C.H.Wolgemuth, Carbon, 11,p 273,1973
- (9) G.F.Hewitt, M.J.C.Moore, E.W.Sharratt, AERE-R-3994, 1966
- (10) 慶伊富長, 吸着, 共立出版, 東京, 1965
- (11) P.L.Walker, Jr.,E.Raats, J.Phys.Chem.,60, 364, 1956

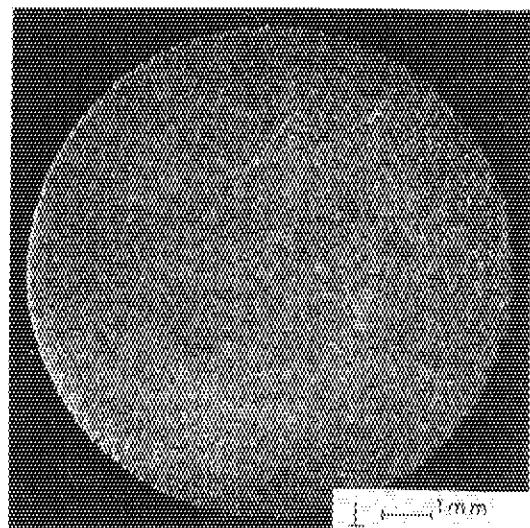
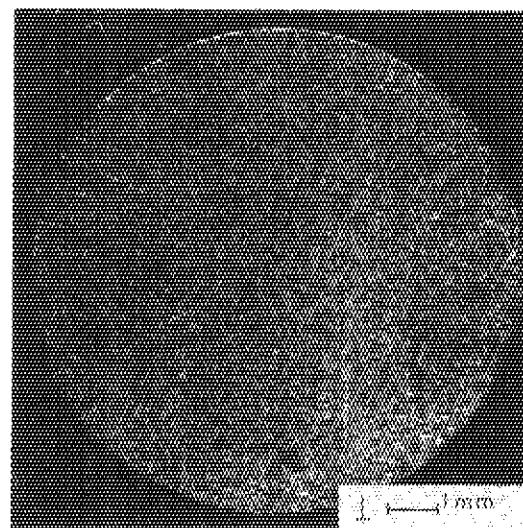
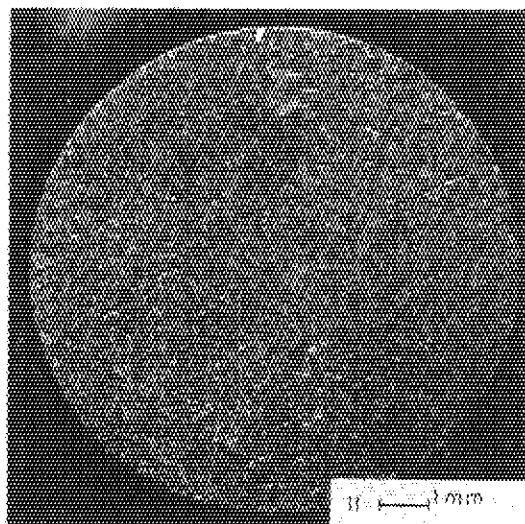
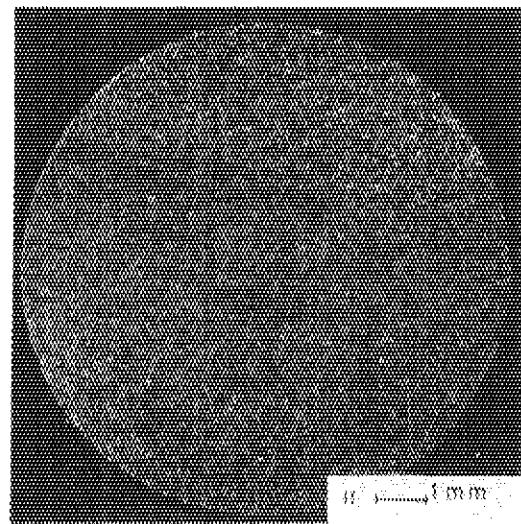


Fig. 1 The magnified photographs of SEG-5 graphite texture

Fig. 2 The magnified photographs of SEG-6 graphite texture

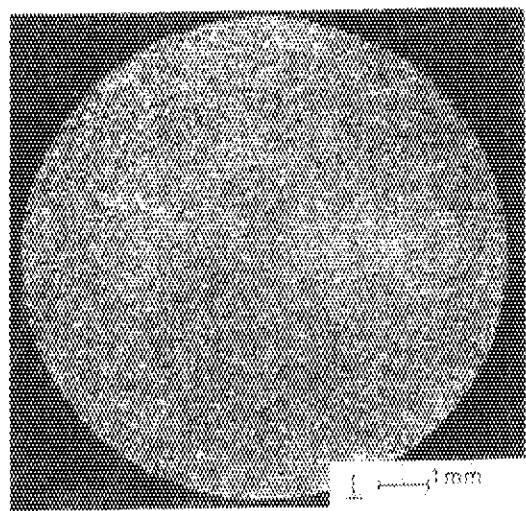
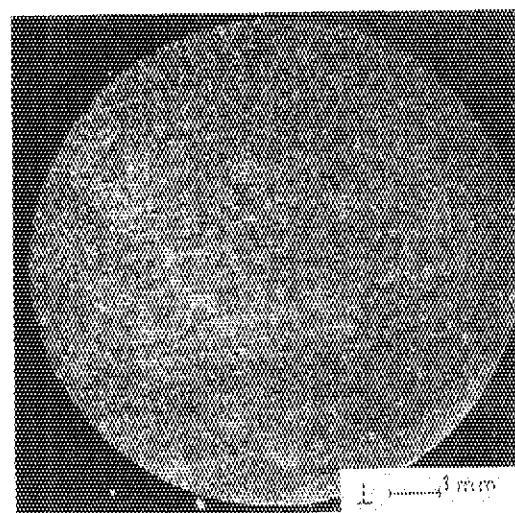
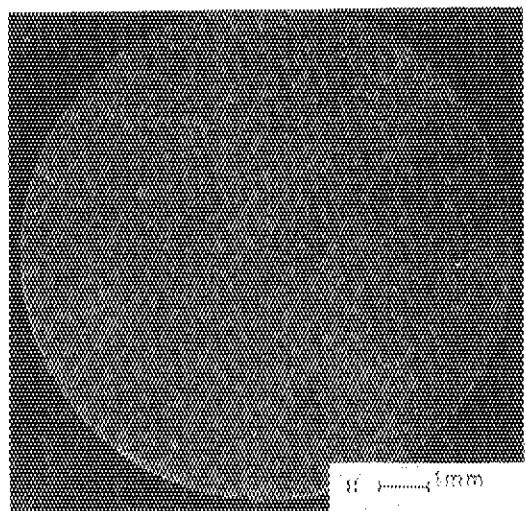
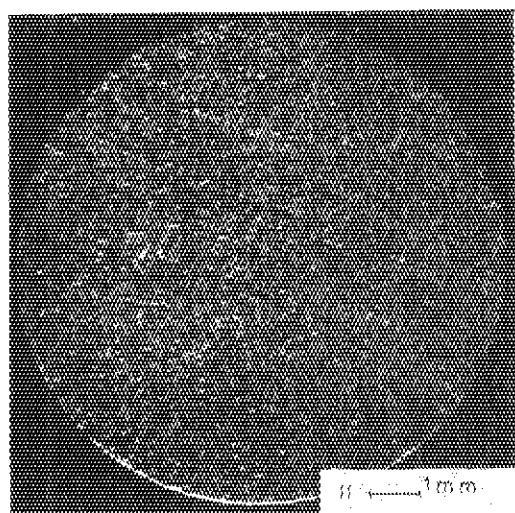


Fig. 3 The magnified photographs of SEG-6H graphite texture

Fig. 4 The magnified photographs of G108S graphite texture

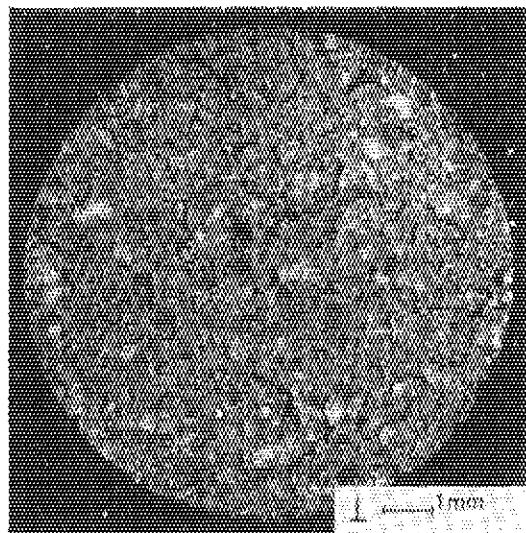
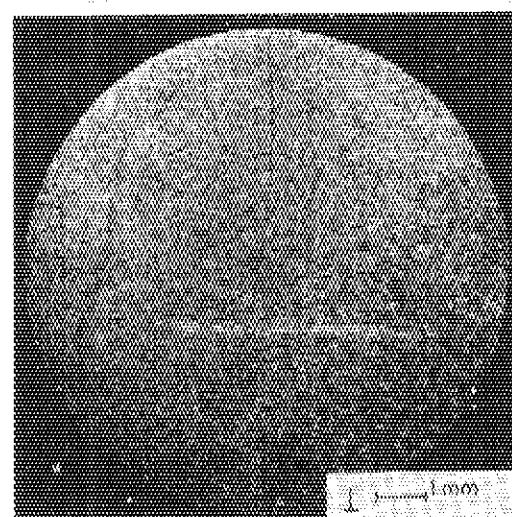
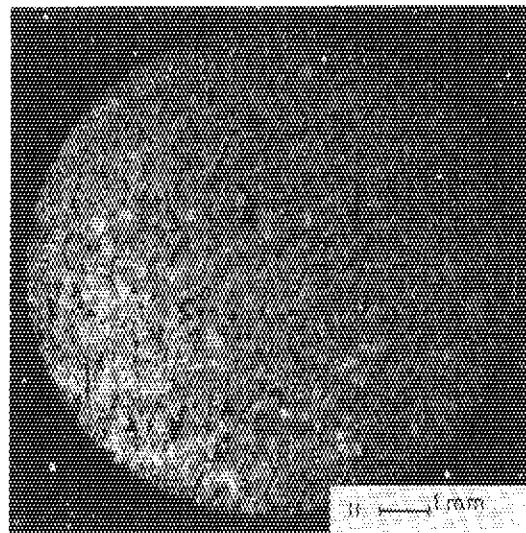
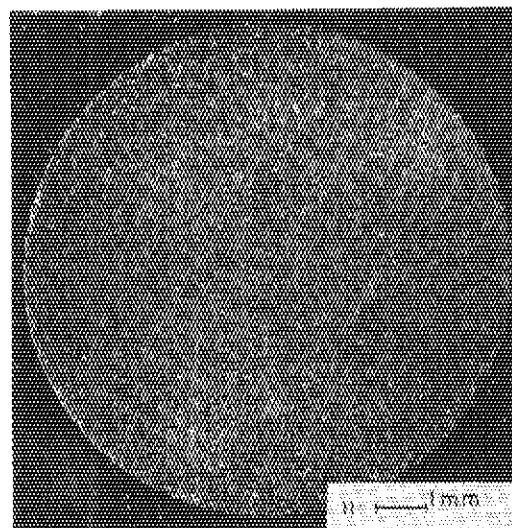


Fig. 5 The magnified photographs of 7477 graphite texture

Fig. 6 The magnified photographs of JEI-24 graphite texture

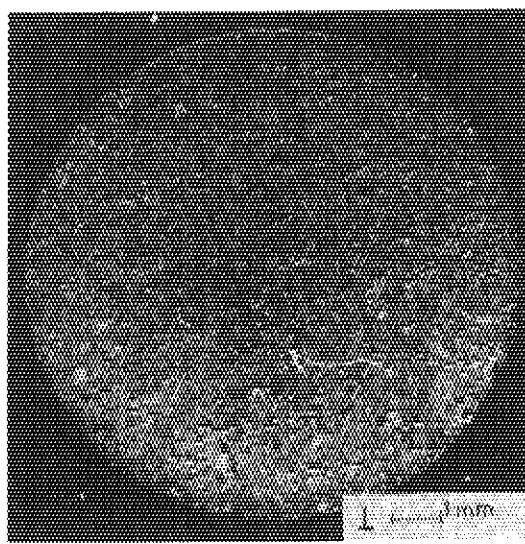
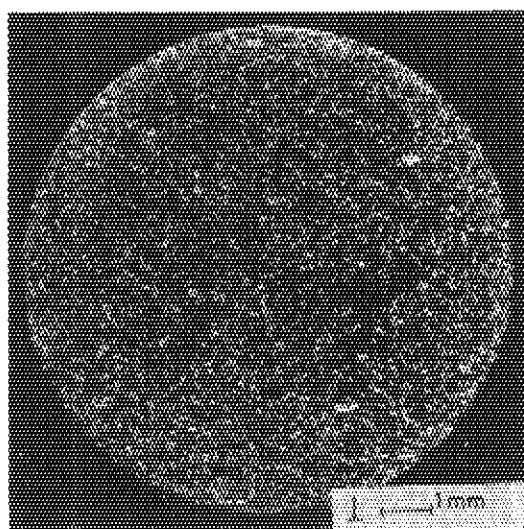
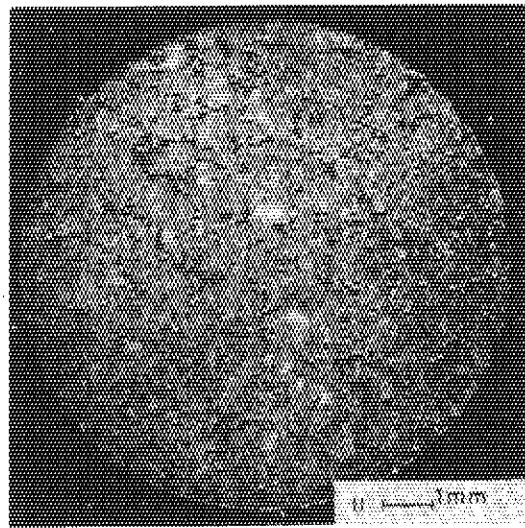
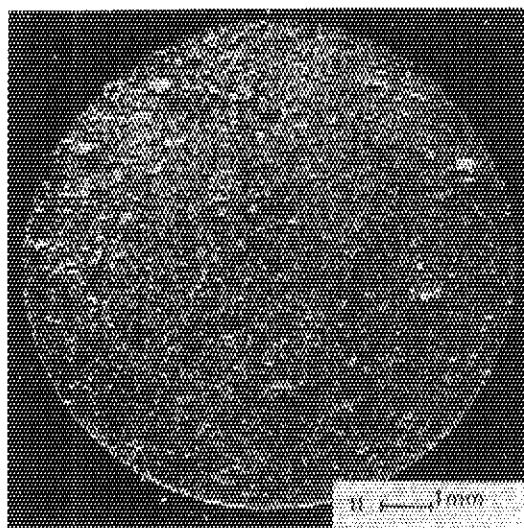


Fig. 7 The magnified photographs of SE2-24 graphite texture

Fig. 8 The magnified photographs of IM-2 graphite texture

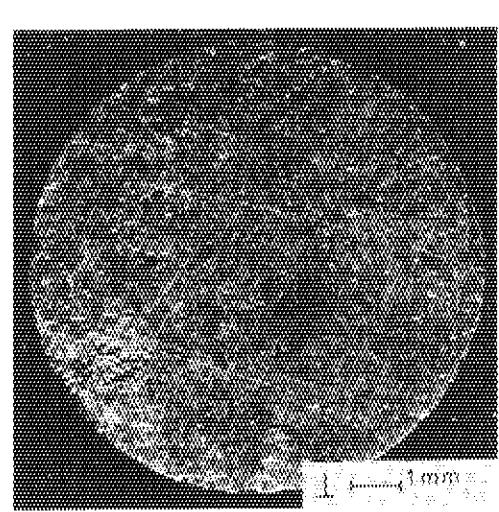
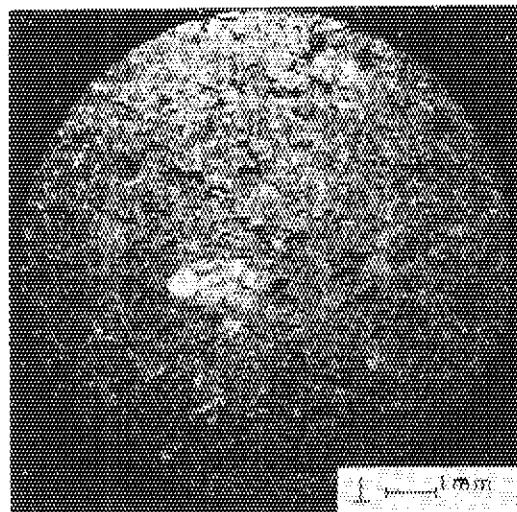
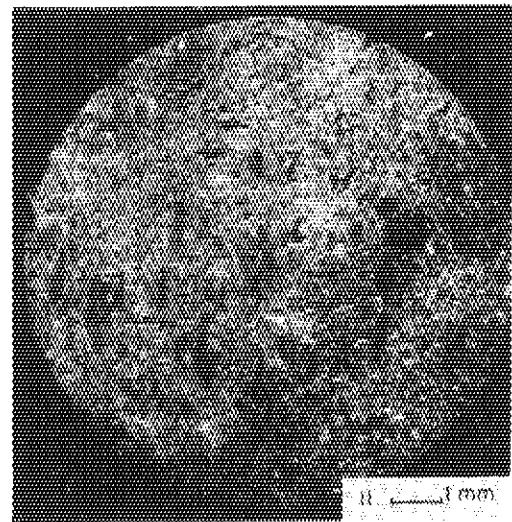
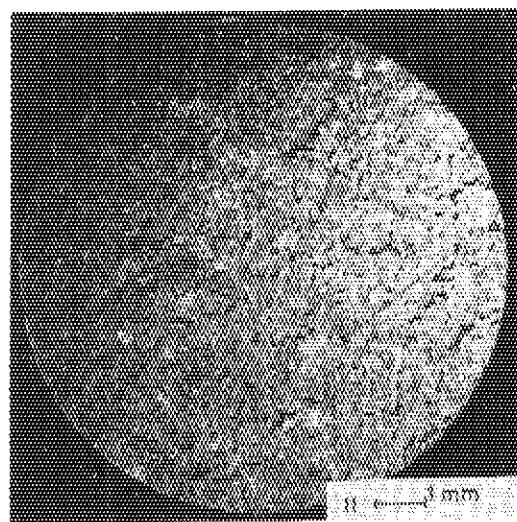


Fig. 9 The magnified photographs of G163AS graphite texture

Fig. 10 The magnified photographs of H327 graphite texture

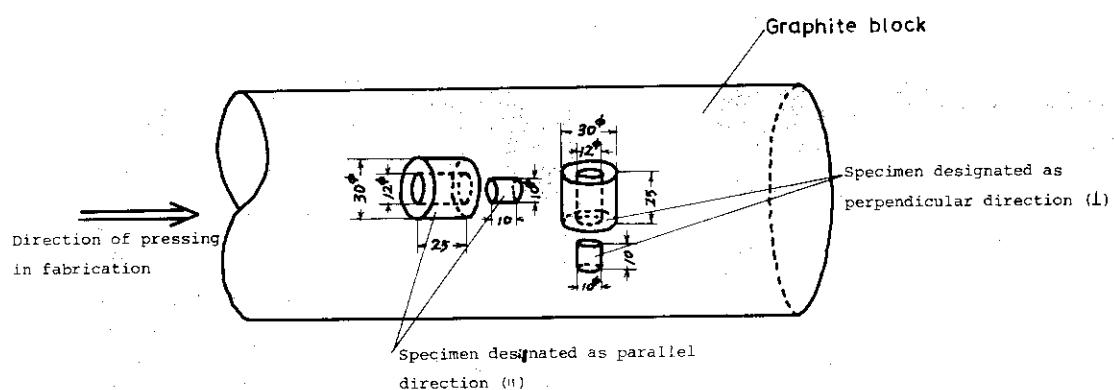


Fig. 11 Cut way view of specimen machining from graphite block

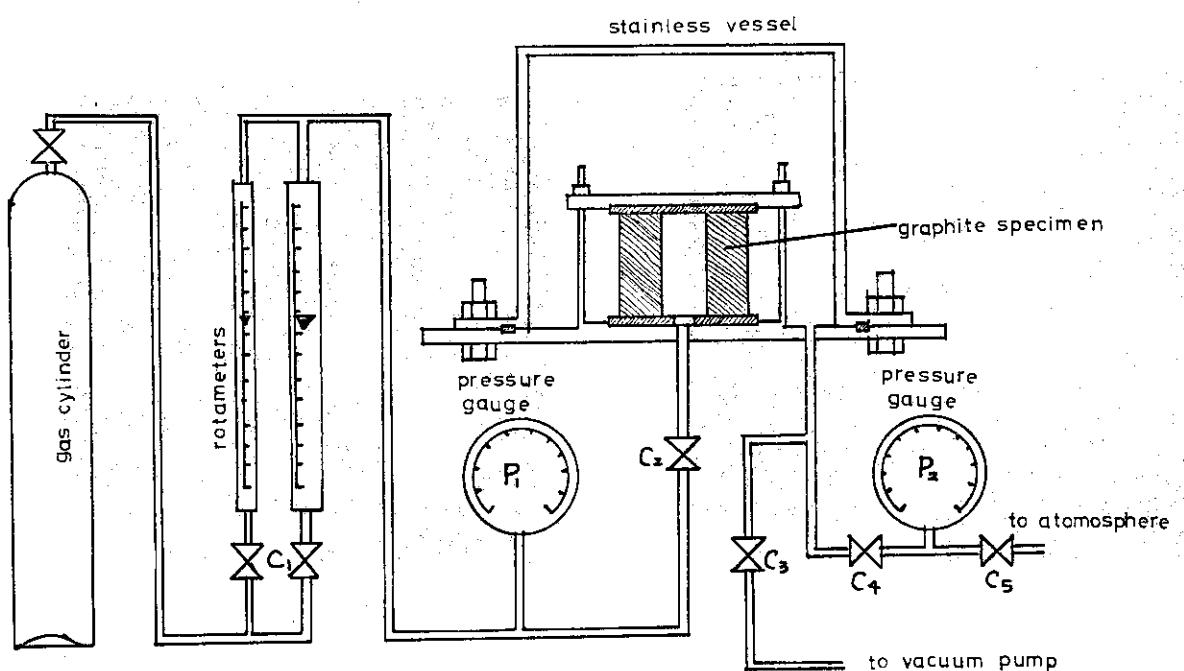


Fig. 12 Schematic diagram of permeability apparatus

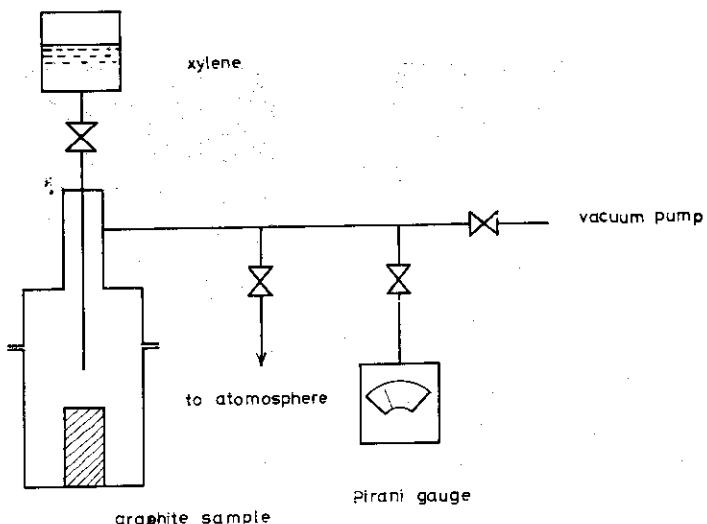


Fig. 13 Schematic diagram of porosity measurement apparatus

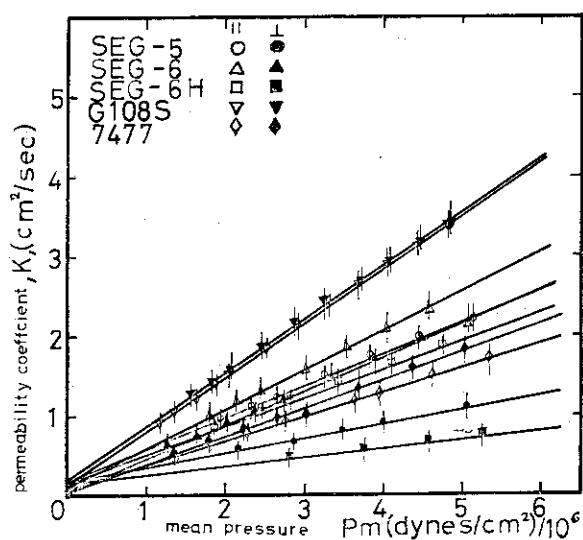


Fig. 14 Permeability coefficients vs mean pressure in fine grain graphites

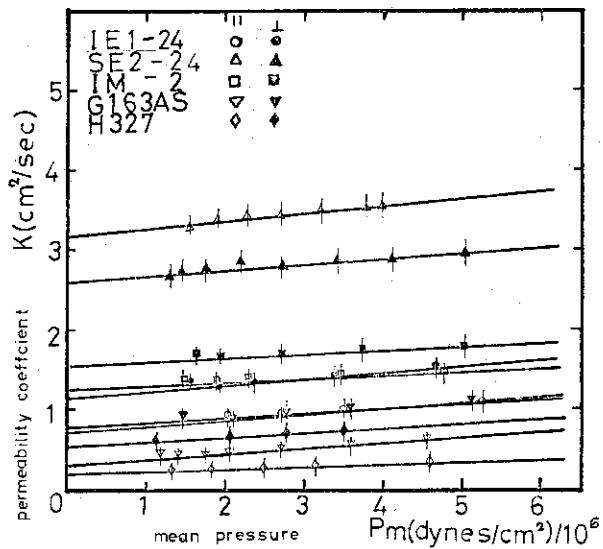


Fig. 15 Permeability coefficients vs mean pressure in coarse grain graphites

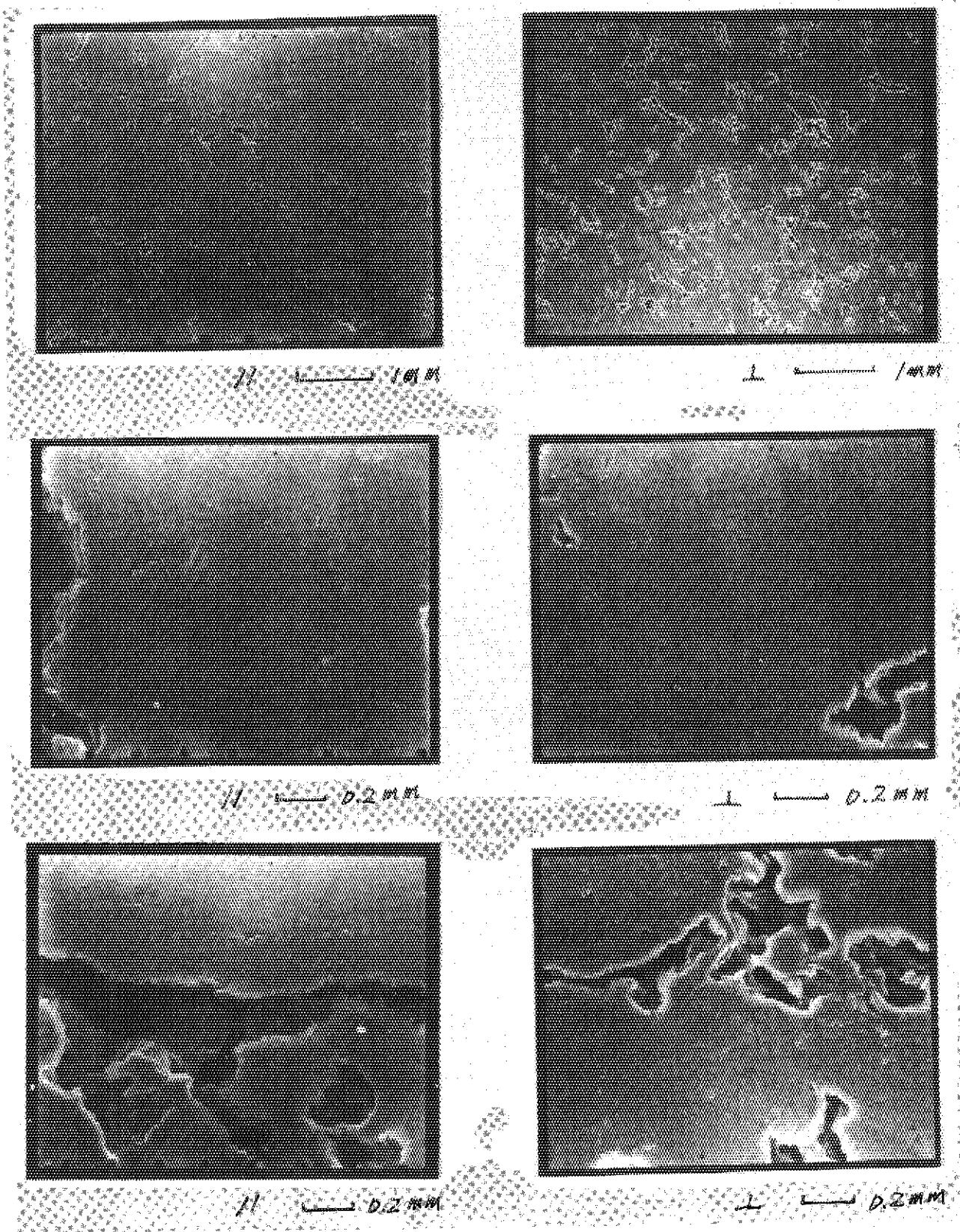


Fig. 16 Scanning Electron Micrographs of SEG-5 Graphite

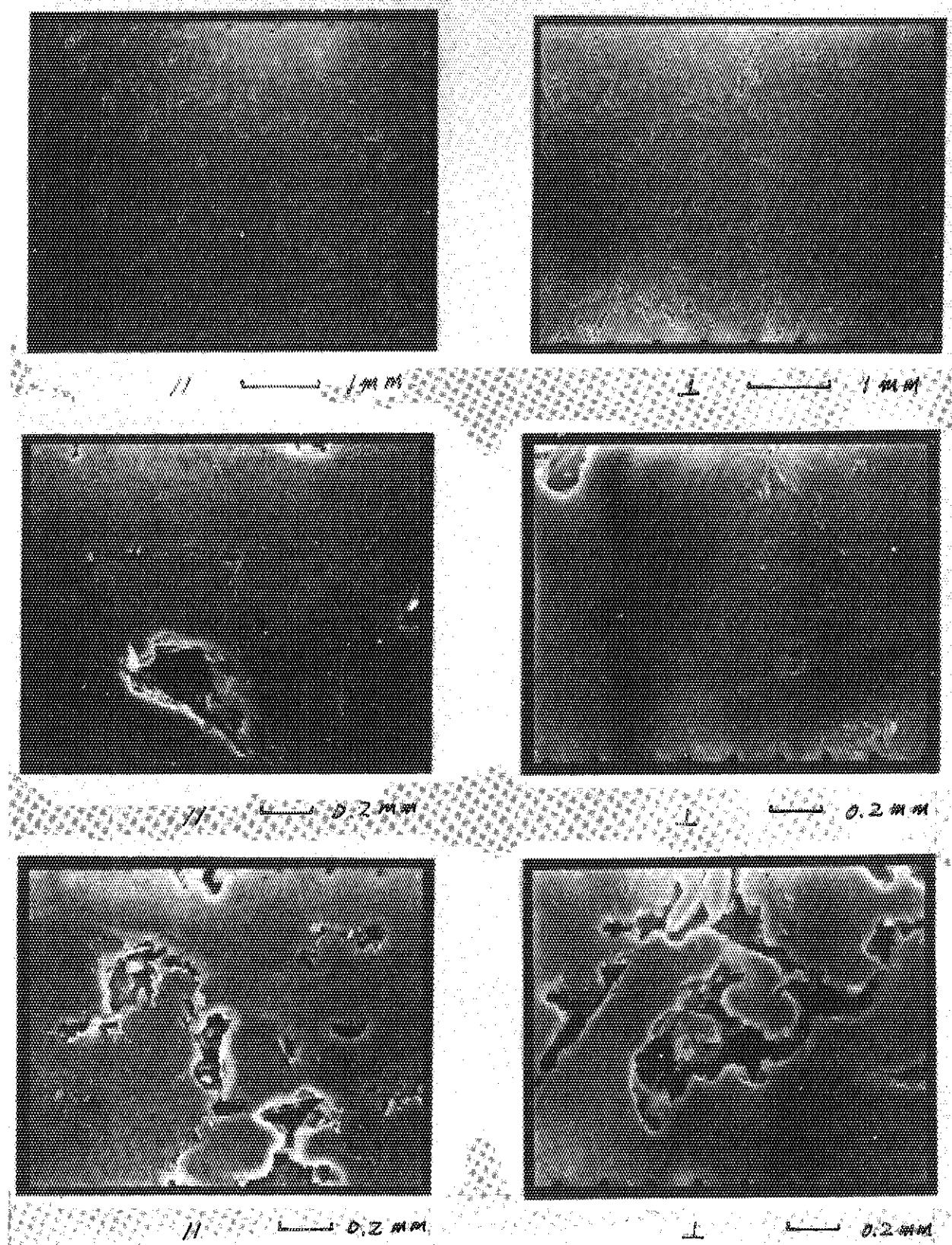


Fig. 17 Scanning Electron Micrographs of SEG-6 Graphite

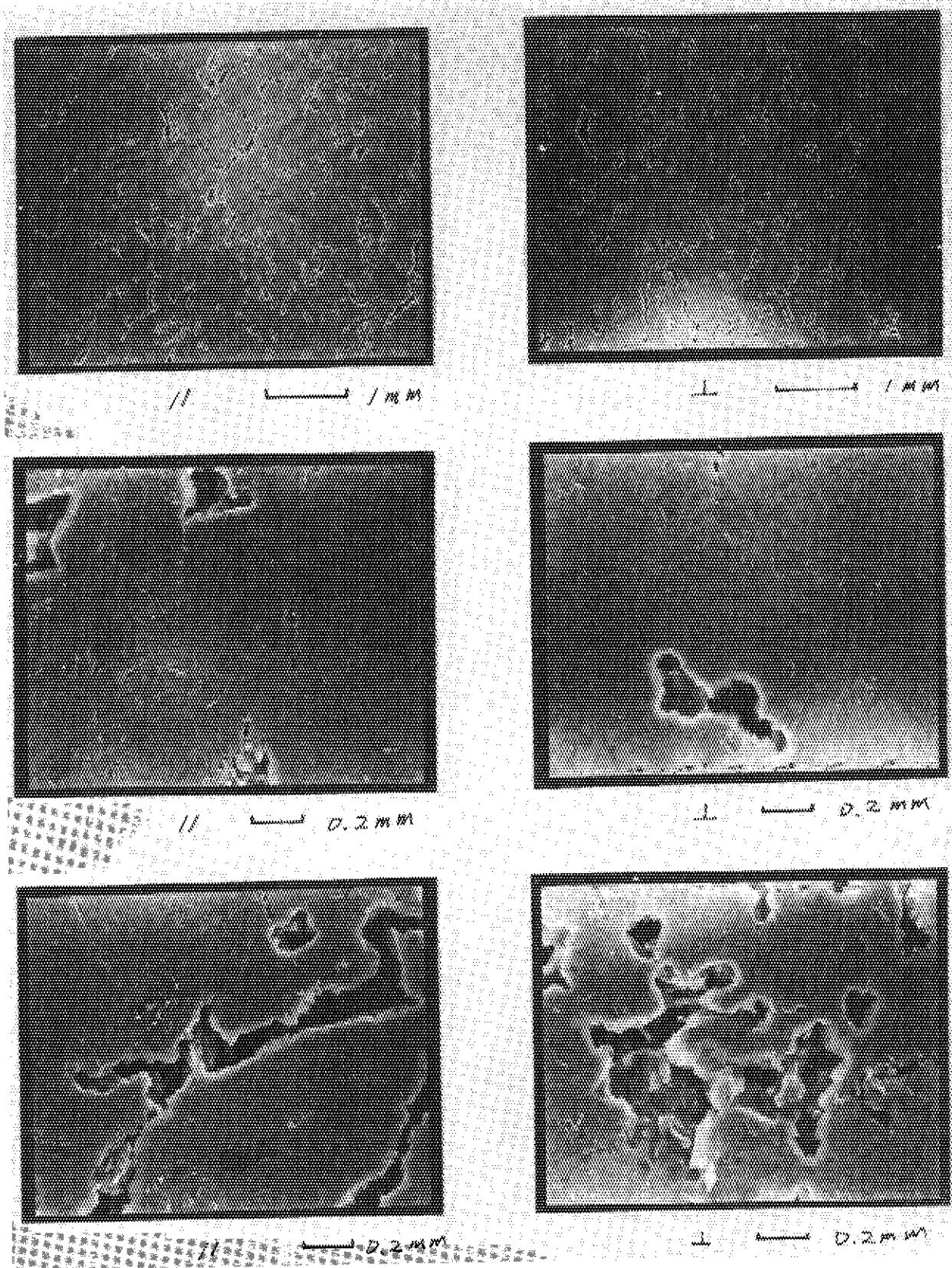


Fig. 18 Scanning Electron Micrographs of SEG-6H Graphite

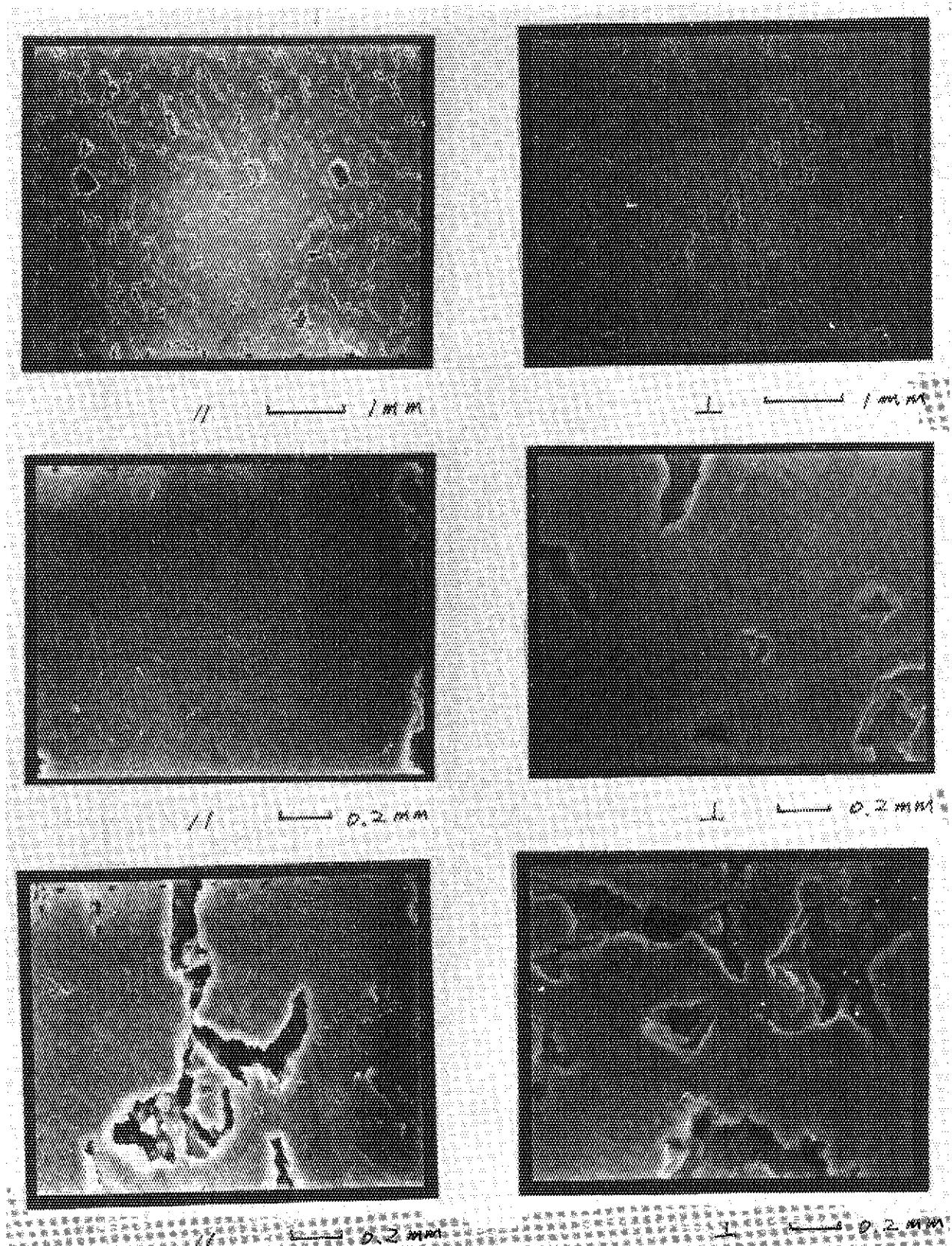


Fig. 19 Scanning Electron Micrographs of G108S Graphite

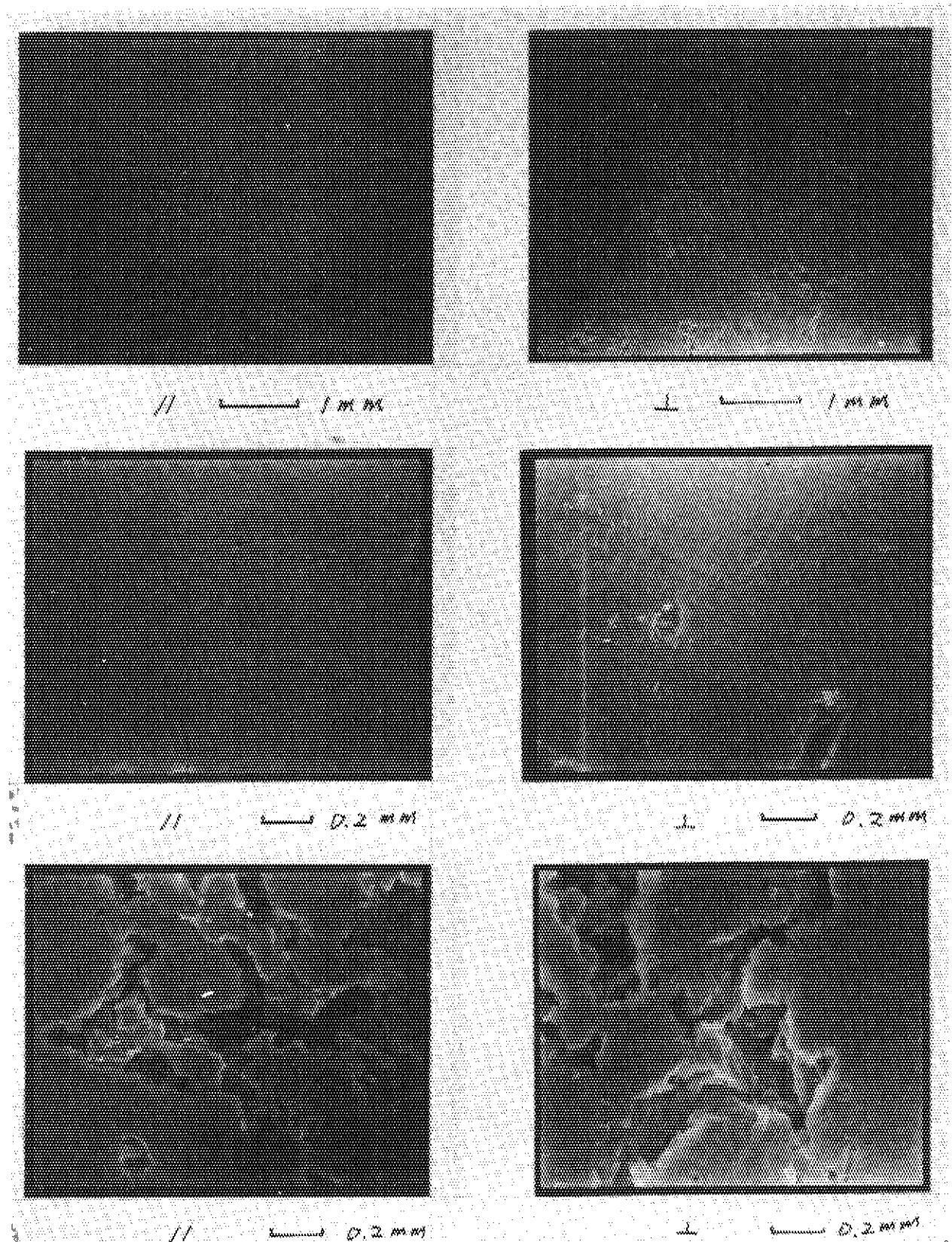


Fig. 20 Scanning Electron Micrographs of 7477 Graphite

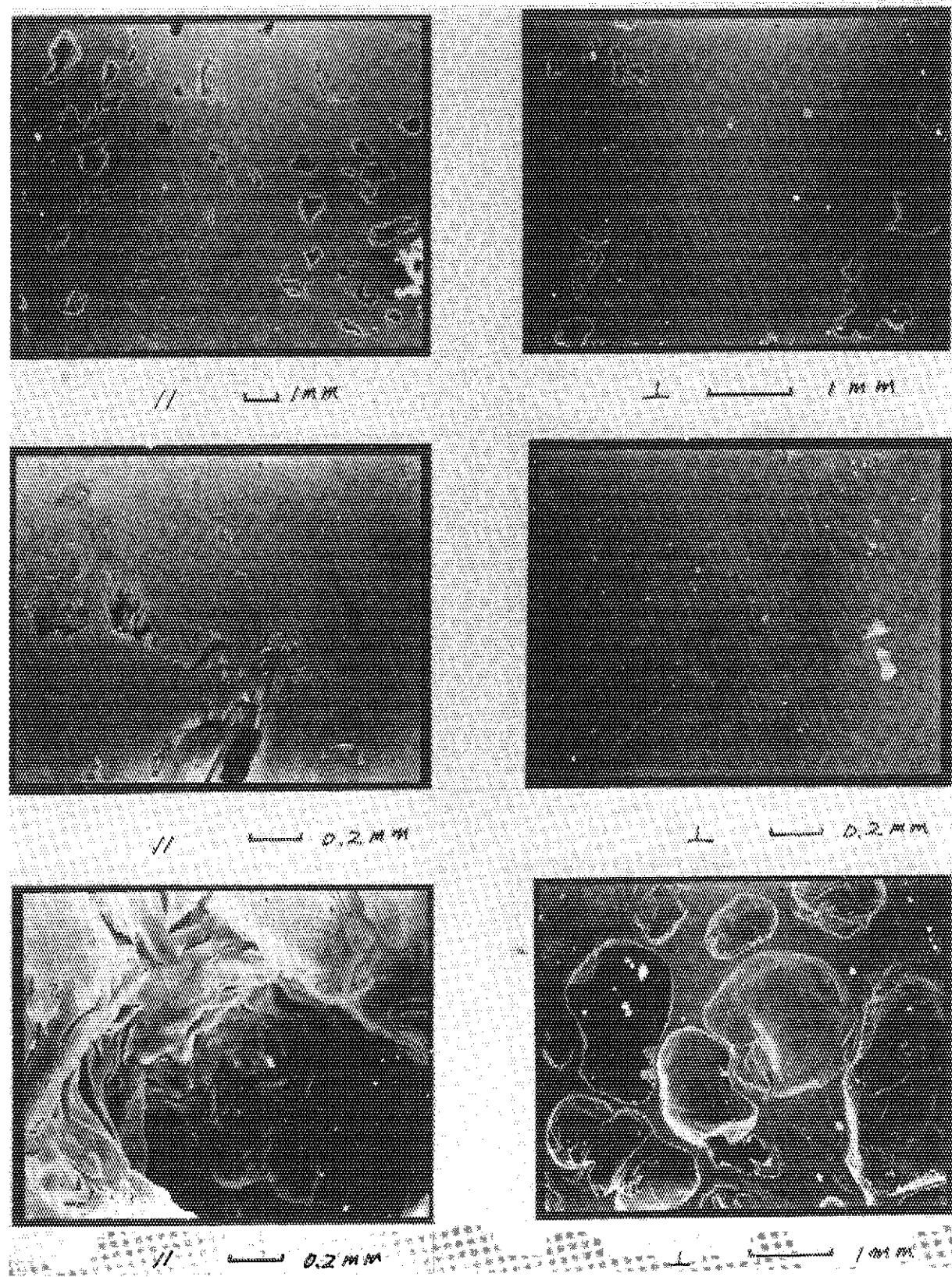


Fig. 21 Scanning Electron Micrographs of H327 Graphite

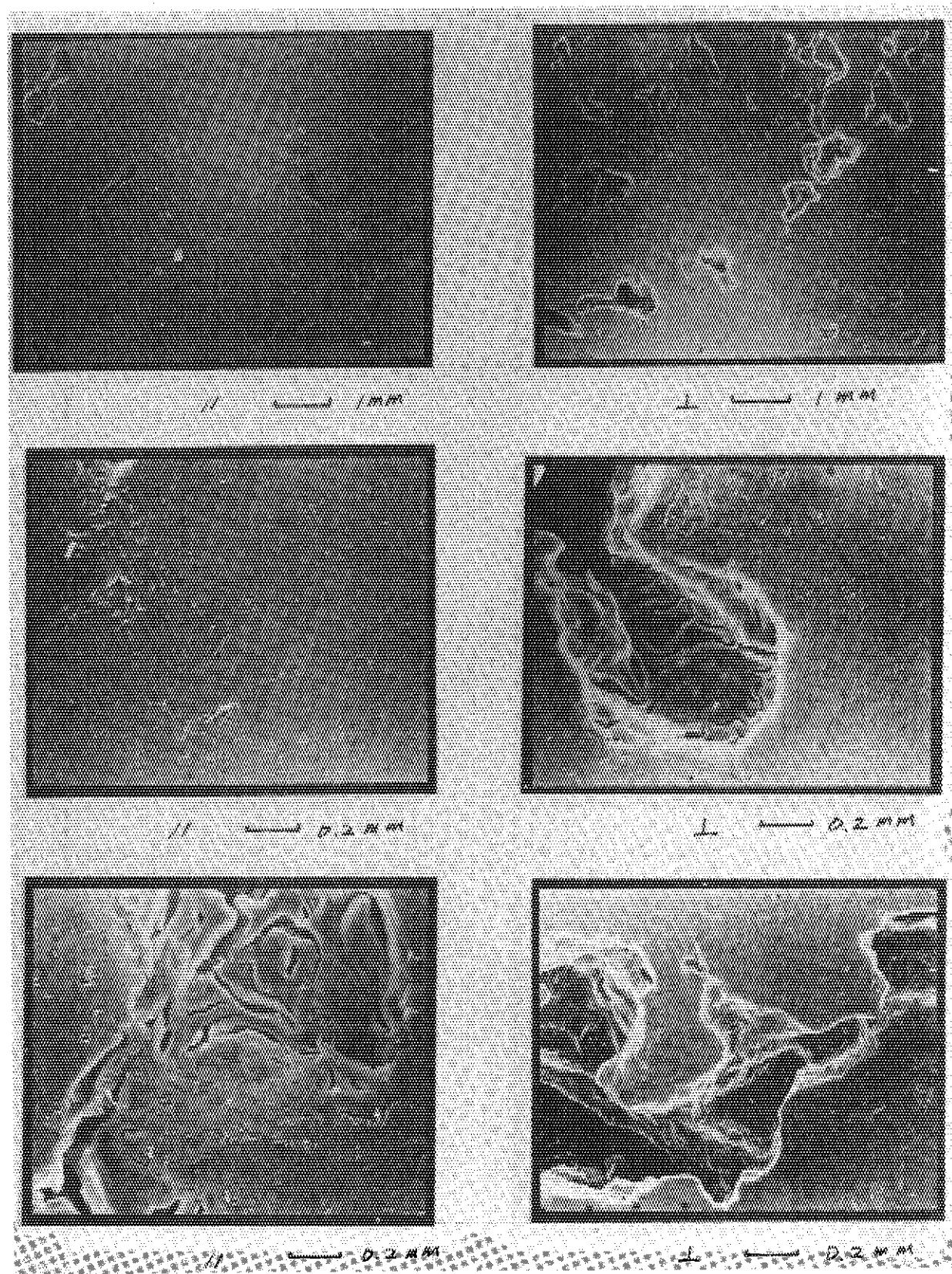


Fig. 22 Scanning Electron Micrographs of IE1-24 Graphite

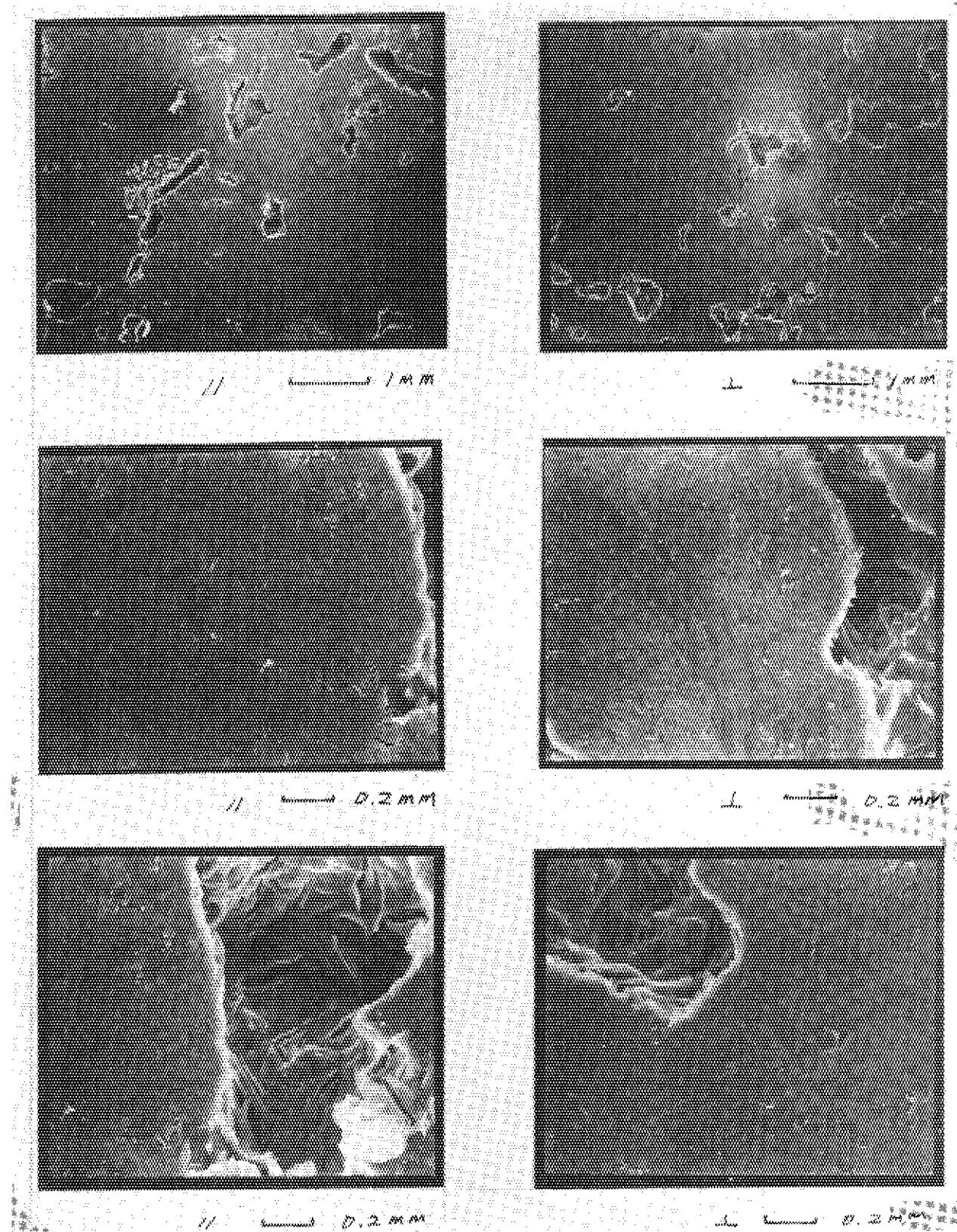


Fig. 23 Scanning Electron Micrographs of SE2-24 Graphite

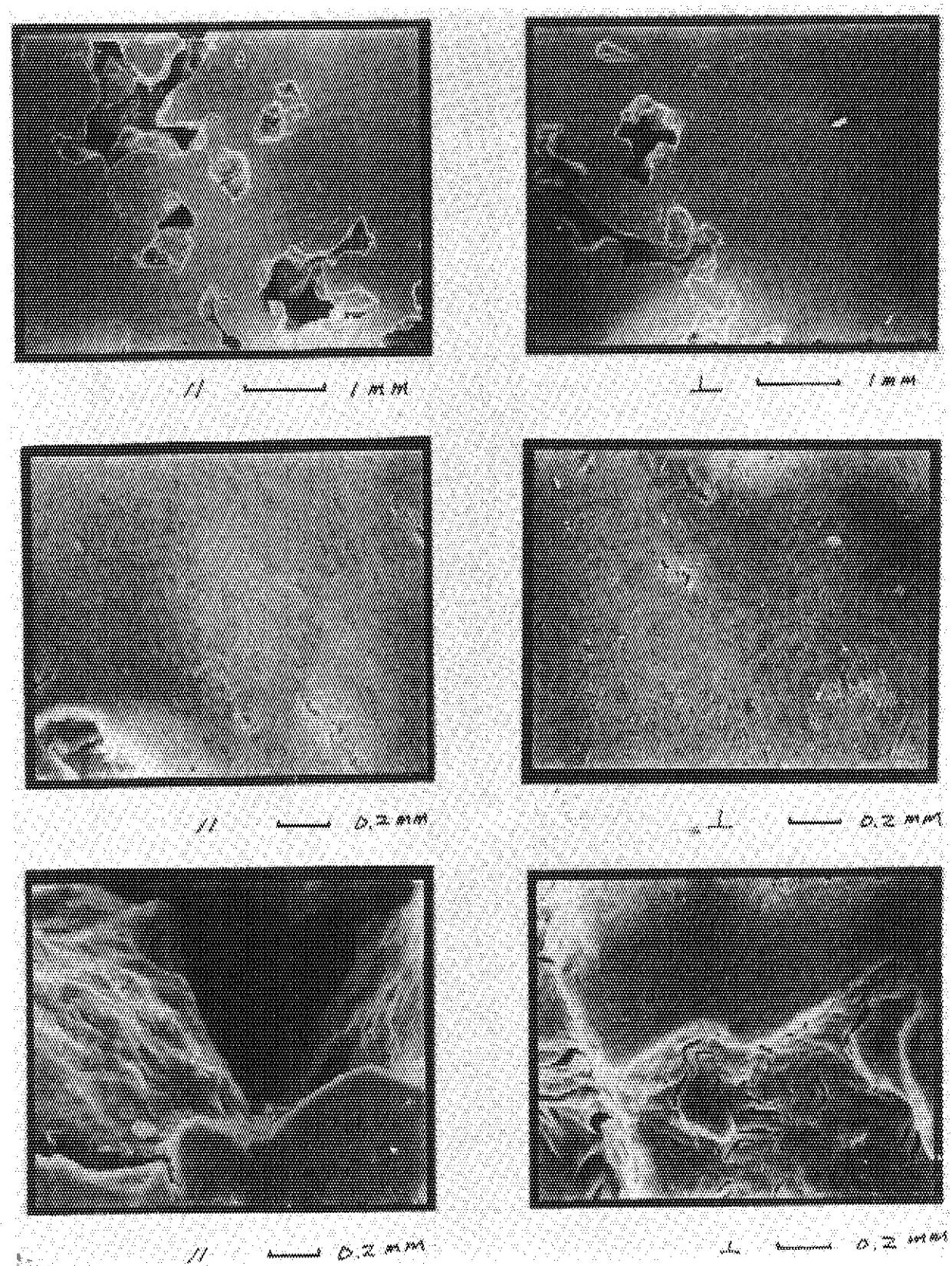


Fig. 24 Scanning Electron Micrographs of IM-2 Graphite

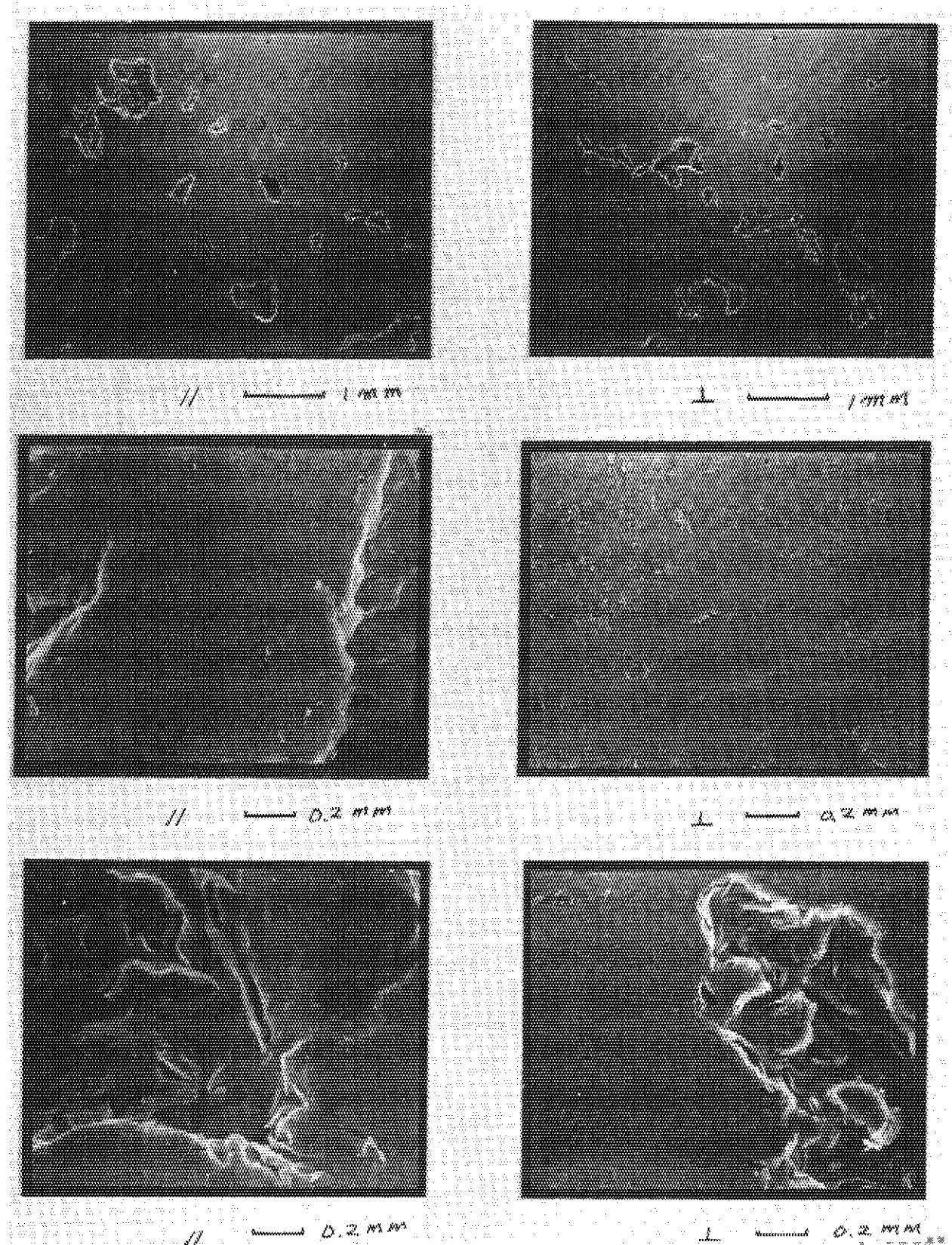


Fig. 25 Scanning Electron Micrographs of G163AS Graphite

Table 1 Graphite specimens and their properties.

| Graphite specimen | Density (g/cm ³) | Resistivity ($\mu\Omega\text{cm}$) | Ash (ppm) | Max. particle size (mm) | Forming method |
|-------------------|---------------------------------|---|--------------|----------------------------|----------------|
| SEG-5 | 1.72 | 1100 | 800 | 0.15 | molded |
| SEG-6 | 1.80 | 1000 | 800 | 0.15 | molded |
| SEG-6H | 1.75 | 1000 | 50 | 0.15 | molded |
| G108S | 1.75 | 1700 | 200 | 0.1 | molded |
| 7477 | 1.75 | 1700 | 100 | 0.1 | molded |
| IE1-24 | 1.80 | 900 | 150 | 1.6 | extruded |
| SE2-24 | 1.70 | 900 | 200 | 1.7 | extruded |
| IM-2 | 1.77 | 1000 | 1000 | 1.7 | molded |
| G163AS | 1.70 | 700 | 20 | 1.0 | extruded |
| H327 | 1.77 | 700 | | 2.0 | extruded |

Table 2 Values of Bo and Ko for fine grain graphites

| Graphite specimen | Direction* | Viscous flow permeability coefficient Bo (cm ²) | Slip flow permeability coefficient Ko (cm) |
|-------------------|------------|--|---|
| SEG-5 | | 8.88×10^{-11} | 3.8×10^{-6} |
| SEG-5 | ⊥ | 4.44×10^{-11} | 3.8×10^{-6} |
| SEG-6 | | 9.86×10^{-11} | 1.9×10^{-6} |
| SEG-6 | ⊥ | 11.0×10^{-11} | 0.3×10^{-6} |
| SEG-6H | | 9.99×10^{-11} | 3.8×10^{-6} |
| SEG-6H | ⊥ | 2.57×10^{-11} | 3.1×10^{-6} |
| G108S | | 15.1×10^{-11} | 3.0×10^{-6} |
| G108S | ⊥ | 14.5×10^{-11} | 4.2×10^{-6} |
| 7477 | | 6.82×10^{-11} | 1.9×10^{-6} |
| 7477 | ⊥ | 8.30×10^{-11} | 0.3×10^{-6} |

* Ar gas flows from inside of the specimen to outside, and therefore in case of the parallel direction () the gas flow is perpendicular to the direction of pressing in the fabrication of the graphite block.

Table 3 Values of Bo and Ko for coarse grain graphites

| Graphite specimen | Direction* | Viscous flow permeability coefficient Bo (cm ²) | Slip flow permeability coefficient Ko (cm) |
|-------------------|------------|--|---|
| I61-24 | II | 1.20 x 10 ⁻¹¹ | 15.2 x 10 ⁻⁶ |
| I61-24 | 1 | 1.80 x 10 ⁻¹¹ | 2.2 x 10 ⁻⁶ |
| SE2-24 | II | 2.30 x 10 ⁻¹¹ | 60.7 x 10 ⁻⁶ |
| SE2-24 | 1 | 0.80 x 10 ⁻¹¹ | 52.0 x 10 ⁻⁶ |
| IM-2 | II | 0.93 x 10 ⁻¹¹ | 24.0 x 10 ⁻⁶ |
| IM-2 | 1 | 1.02 x 10 ⁻¹¹ | 30.0 x 10 ⁻⁶ |
| G163AS | II | 1.46 x 10 ⁻¹¹ | 6.68 x 10 ⁻⁶ |
| G163AS | 1 | 1.64 x 10 ⁻¹¹ | 14.3 x 10 ⁻⁶ |
| H327 | II | 0.53 x 10 ⁻¹¹ | 4.58 x 10 ⁻⁶ |
| H327 | 1 | 1.24 x 10 ⁻¹¹ | 10.7 x 10 ⁻⁶ |

* See the note in Table 2.

Table 4 Porosity of fine grain graphites

| Graphite specimen | Direction | Density (g/cm ³) | | Porosity (%) | | Ratio $\frac{\epsilon}{\xi}$ |
|-------------------|-----------|------------------------------|----------------|----------------------|-------------------|------------------------------|
| | | Catalogue value | Measured value | Open pore ϵ | Closed pore ξ | |
| SEG-5 | II | 1.72 | 1.73 | 13.8 | 9.7 | 1.42 |
| SEG-5 | 1 | 1.72 | 1.82 | 11.0 | 8.4 | 1.31 |
| SEG-6 | II | 1.80 | 1.73 | 14.7 | 8.8 | 1.67 |
| SEG-6 | 1 | 1.80 | 1.71 | 15.8 | 8.4 | 1.88 |
| SEG-6H | II | 1.75 | 1.81 | 12.2 | 7.5 | 1.63 |
| SEG-6H | 1 | 1.75 | 1.79 | 12.6 | 8.4 | 1.50 |
| G108S | II | 1.75 | 1.77 | 12.6 | 9.3 | 1.35 |
| G108S | 1 | 1.75 | 1.58 | 12.7 | 13.7 | 1.22 |
| 7477 | II | 1.75 | 1.70 | 13.5 | 11.5 | 1.17 |
| 7477 | 1 | 1.75 | 1.65 | 13.8 | 17.3 | 0.86 |

Table 5 Porosity of coarse grain graphites

| Graphite specimen | Direction | Density (g/cm ³) | | Porosity (%) | | Ratio $\frac{E}{S}$ |
|-------------------|-----------|------------------------------|----------------|---------------|-----------------|---------------------|
| | | Catalogue value | Measured value | Open pore E | Closed pore S | |
| IE1-24 | II | 1.80 | 1.75 | 10.5 | 12.7 | 0.87 |
| IE1-24 | 1 | 1.80 | 1.79 | 10.2 | 10.6 | 0.96 |
| SE2-24 | II | 1.70 | 1.63 | 17.4 | 10.5 | 1.66 |
| SE2-24 | 1 | 1.70 | 1.64 | 16.5 | 10.9 | 1.51 |
| IM-2 | II | 1.77 | 1.80 | 10.7 | 9.6 | 1.11 |
| IM-2 | 1 | 1.77 | 1.79 | 10.9 | 9.9 | 1.10 |
| G163AS | II | 1.70 | 1.75 | 11.4 | 11.1 | 1.03 |
| G163AS | 1 | 1.70 | 1.78 | 12.7 | 8.6 | 1.47 |
| H327 | II | 1.77 | 1.77 | 11.0 | 10.7 | 1.03 |
| H327 | 1 | 1.77 | 1.78 | 11.7 | 9.6 | 1.22 |

Table 6 Specific surface area of graphites

| Graphite specimen | Specific surface area (cm ² /10 ³ g) | Graphite specimen | Specific surface area (cm ² /10 ³ g) |
|-------------------|--|-------------------|--|
| SEG-5 | 4.31 | H327 | 6.87 |
| SEG-6 | 17.07 | IE1-24 | 4.04 |
| SEG-6H | 6.00 | SE2-24 | 7.85 |
| G108S | 6.83 | IM-2 | 4.77 |
| 7477 | 5.55 | G163AS | 8.16 |