

JAERI-M  
83-178

多結晶黒鉛及び黒鉛炭素マトリックス中  
のSrの拡散

1983年10月

菊池 輝男・井川 勝市・石本 清

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村 日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

---

編集兼発行	日本原子力研究所
印刷	日立高速印刷株式会社

多結晶黒鉛及び黒鉛炭素マトリックス中のSrの拡散

日本原子力研究所東海研究所研究炉管理部  
菊池 輝男・井川 勝市<sup>+</sup>・石本 清

(1983年10月6日受理)

種々の原子炉用黒鉛及び黒鉛炭素マトリックスの成形圧方向と平行及び垂直に切出した試片について、ストロンチウムの拡散を、He雰囲気において1200～1350℃の範囲で調べた。その結果、異方質な針状コークス黒鉛においては、ストロンチウムの拡散係数は成形圧と垂直方向の方が大きく、ストロンチウムの拡散に異方性がみられたが、ファイラー粒子の径の小さい黒鉛及び黒鉛炭素マトリックスにおいては、ストロンチウムの拡散係数における異方性はみられなかった。拡散の活性化エネルギーは、黒鉛よりも黒鉛炭素マトリックスの方が大きく、これは材料の微細構造の差異にもとづくものと推定される。

---

+) 燃料工学部

Strontium diffusion in polycrystalline graphite and graphite/carbon matrices

Teruo KIKUCHI, Katsuichi IKAWA<sup>+</sup> and Kiyoshi ISHIMOTO

Department of Research Reactor Operation,  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received October 6, 1983)

Diffusion coefficients of strontium in parallel and perpendicular directions to pressing of three types of reactor grade graphite and two types of graphite/carbon matrix have been determined in the temperature range 1200 - 1350 °C. The diffusion rates of strontium in the parallel direction to the pressing of anisotropic needle coke graphite were slightly higher than those observed in the perpendicular direction, but little difference was found in the diffusion rates on the pressing direction of fine grained petroleum coke graphite and graphite/carbon matrices. The activation energies of strontium diffusion in graphite/carbon matrices were found to be larger than those of polycrystalline graphite.

Keywords : Diffusion, Strontium, Graphite, Carbon, Matrix,  
Very High Temperature, Reactor Materials

---

<sup>+</sup> Department of Fuels and Materials Research, Tokai, JAERI

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 黒鉛材および黒鉛炭素マトリックス材 .....	1
3. 実験方法 .....	2
4. 結果および考察 .....	3
5. ま と め .....	6
謝 辞 .....	7
参 考 文 献 .....	7

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Polycrystalline graphite and graphite/carbon matrices .....	1
3. Experimental techniques .....	2
4. Results and discussion .....	3
5. Conclusion .....	6
Acknowledgement .....	7
References .....	7

## 1. はじめに

ストロンチウムやバリウムなどのアルカリ土類金属およびセシウムなどのアルカリ金属FPは、黒鉛材中を拡散しやすく、高温ガス炉用燃料棒の安全性を評価するうえで、これらの核種の拡散データは特に重要であり、多くの研究がなされてきた<sup>1)~15)</sup>。これらの研究から、黒鉛材中におけるこれらの元素の拡散機構が、次第に明らかになってきている。多結晶黒鉛材は一般に異方質で、成形圧と平行方向と垂直方向とでは、黒鉛結晶子の配向性が異なり、電気や熱の伝導度が異なることが知られている。元素の拡散に対しても黒鉛結晶子の配向性の影響が予想されるが、これに関する報告は極めて少ない。本報告は、3種の多結晶鉛材と、2種の黒鉛炭素マトリックス材について、ストロンチウムの拡散の異方性を調べた結果である。

3種の黒鉛材には、針状コークス黒鉛H327、微粒子等方質黒鉛7477PTおよびギルソナイトコークス黒鉛IM2を、黒鉛炭素マトリックスには、人造黒鉛粉末をピッチで結合し、焼成した72MC1および人造黒鉛粉末と天然黒鉛粉末の混合物を、フェノール樹脂で結合し、焼成した72MC4を用いた。これらの材料を、成形圧方向と垂直及び平行に切り出し、それぞれの方向についてストロンチウムの拡散を調べた。拡散源には、硝酸ストロンチウムと黒鉛粉末の混合物を用い、拡散試験片は拡散源と密着させ、ヘリウム雰囲気中で加熱して、試験片中にストロンチウムを拡散させ、その濃度プロファイルからストロンチウムの拡散係数を求めた。

## 2. 黒鉛材及び黒鉛炭素マトリックス材

実験に使用した黒鉛材および黒鉛炭素マトリックス材の性質を、Table 1に示す。この表で、結晶子径および面間隔はX線回折から、かさ密度は寸法と重量とから、異方比は熱膨張係数の比から、比表面積はBET法により求めた。最大粒子径は、ミルシートに依っている。H327黒鉛は、針状コークスを原料としており、層状構造のよく発達した、きわめて異方質な黒鉛である。IM2は、ギルソナイトコークスを原料としており、等方質であるところに特徴がある。7477PTは、石油コークス系微粒子等方質黒鉛である。72MC1は、石油コークス黒鉛粉末とピッチとを、重量比で4:1に混合し、温間で成形したあと、ゆっくり昇温してフェノール樹脂を炭化し、さらに2400℃以上で焼成を行なった。72MC4は、天然黒鉛粉末と石油コークス黒鉛粉末とピッチとを、重量比で3:1:1に混合したあと、72MC1と同様に処理し調製した。Table 1にみられるように、黒鉛炭素マトリックス72MC1および72MC4は、未組織炭素を含んでいるにもかかわらず、数値のうえではIM2の黒鉛化度を上まわっているが、これは、添加した黒鉛粉末の結晶性が、よいためであると推定される。

これらの黒鉛材の破面の走査型電子顕微鏡写真をFig. 1に、黒鉛炭素マトリックスのそれを、Fig. 2に示す。Fig. 1からH327黒鉛中には層状構造のよく発達した、大きなフィラー粒子を確認することができる。7477PT黒鉛においても、H327黒鉛同様層状構造の発達したフィラー粒子をみることができるが、その大きさは、H327黒鉛のそれに比べてかなり小さい。IM2黒鉛においては、H327及び7477PTにみられたような層状の組織は、全く認められな

## 1. はじめに

ストロンチウムやバリウムなどのアルカリ土類金属およびセシウムなどのアルカリ金属FPは、黒鉛材中を拡散しやすく、高温ガス炉用燃料棒の安全性を評価するうえで、これらの核種の拡散データは特に重要であり、多くの研究がなされてきた<sup>1)~15)</sup>。これらの研究から、黒鉛材中におけるこれらの元素の拡散機構が、次第に明らかになってきている。多結晶黒鉛材は一般に異方質で、成形圧と平行方向と垂直方向とでは、黒鉛結晶子の配向性が異なり、電気や熱の伝導度が異なることが知られている。元素の拡散に対しても黒鉛結晶子の配向性の影響が予想されるが、これに関する報告は極めて少ない。本報告は、3種の多結晶鉛材と、2種の黒鉛炭素マトリックス材について、ストロンチウムの拡散の異方性を調べた結果である。

3種の黒鉛材には、針状コークス黒鉛H327、微粒子等方質黒鉛7477PTおよびギルソナイトコークス黒鉛IM2を、黒鉛炭素マトリックスには、人造黒鉛粉末をピッチで結合し、焼成した72MC1および人造黒鉛粉末と天然黒鉛粉末の混合物を、フェノール樹脂で結合し、焼成した72MC4を用いた。これらの材料を、成形圧方向と垂直及び平行に切り出し、それぞれの方向についてストロンチウムの拡散を調べた。拡散源には、硝酸ストロンチウムと黒鉛粉末の混合物を用い、拡散試験片は拡散源と密着させ、ヘリウム雰囲気中で加熱して、試験片中にストロンチウムを拡散させ、その濃度プロファイルからストロンチウムの拡散係数を求めた。

## 2. 黒鉛材及び黒鉛炭素マトリックス材

実験に使用した黒鉛材および黒鉛炭素マトリックス材の性質を、Table 1 に示す。この表で、結晶子径および面間隔はX線回折から、かさ密度は寸法と重量とから、異方比は熱膨張係数の比から、比表面積はBET法により求めた。最大粒子径は、ミルシートに依っている。H327黒鉛は、針状コークスを原料としており、層状構造のよく発達した、きわめて異方質な黒鉛である。IM2は、ギルソナイトコークスを原料としており、等方質であるところに特徴がある。7477PTは、石油コークス系微粒子等方質黒鉛である。72MC1は、石油コークス黒鉛粉末とピッチとを、重量比で4:1に混合し、温間で成形したあと、ゆっくり昇温してフェノール樹脂を炭化し、さらに2400℃以上で焼成を行なった。72MC4は、天然黒鉛粉末と石油コークス黒鉛粉末とピッチとを、重量比で3:1:1に混合したあと、72MC1と同様に処理し調製した。Table 1 にみられるように、黒鉛炭素マトリックス72MC1および72MC4は、未組織炭素を含んでいるにもかかわらず、数値のうえではIM2の黒鉛化度を上まわっているが、これは、添加した黒鉛粉末の結晶性が、よいためであると推定される。

これらの黒鉛材の破面の走査型電子顕微鏡写真をFig.1に、黒鉛炭素マトリックスのそれを、Fig.2に示す。Fig.1からH327黒鉛中には層状構造のよく発達した、大きなフィルター粒子を確認することができる。7477PT黒鉛においても、H327黒鉛同様層状構造の発達したフィルター粒子をみることができるが、その大きさは、H327黒鉛のそれに比べてかなり小さい。IM2黒鉛においては、H327及び7477PTにみられたような層状の組織は、全く認められな

い。72MC4の組織は、鱗片状天然黒鉛粉末と石油コークス黒鉛粉末粒子の間を、ピッチバインダーが埋めている構造であり、破面の写真からも鱗片状黒鉛粒子を、確認することができる。一方、72MC1の黒鉛粉末粒子は、石油コークス黒鉛だけであるので、その破面組織には、72MC4ほどの結晶性はみられない。

拡散試験片は、これらの黒鉛材および黒鉛炭素マトリックスの成形圧方向に対して平行および垂直に、直径10mm、長さ20mmの円柱を、旋盤により削り出し、その一端を#1200エメリーペーパーにより研磨し、この面を拡散実験に用いた。

### 3. 実験方法

ストロンチウムの拡散源は、次のようにして調製した。非放射性ストロンチウムの硝酸塩の水溶液に、 $^{85}\text{SrCl}$ 溶液と50%硝酸10mlを添加し、砂浴上で、乾固する直前まで蒸発させる。このあと、再び50%硝酸を10ml添加し、蒸発濃縮を行う。これを数回くりかえすことにより、溶液に含まれる塩素イオンは、硝酸イオンに置換される。このあと、水10ml、エチルアルコール（黒鉛粉の分散剤）、分光分析用黒鉛粉を順次加え、砂浴上で攪拌しながら蒸発乾固させる。次に、これを乳鉢にうつして粉碎混合する。なお、黒鉛粉中のストロンチウムの濃度は、 $0.7 \mu\text{mol/gC}$ になるように、黒鉛粉の添加量を調整した。

拡散源は、Fig.3に示すように、拡散試験片と受け容器の間に入れ、黒鉛ホルダーに入れて固定し、電気炉中につるし、ヘリウム雰囲気中で、一定温度に一定時間加熱した。実験は、1200～1350°Cの範囲で行った。加熱終了後黒鉛ホルダーを解体し、拡散試験片、拡散源、拡散源受容器とに分け、それぞれに含まれる $^{85}\text{Sr}$ の含有量を、NaIシンチレーションカウンターにより測定した。これらの測定値から、拡散源中のストロンチウムの残存率（Remaining fraction）を求めた。残存率は、次式により定義される値である。

$$\text{残存率} = \frac{\text{拡散源中の}^{85}\text{Srの残存量}}{\text{全}^{85}\text{Sr量}} \quad (1)$$

ここで、全 $^{85}\text{Sr}$ 量は、拡散試験片、拡散源、拡散源受容器のそれぞれに含まれる $^{85}\text{Sr}$ 量を、合計して求めた。

試験片中のストロンチウムの濃度プロファイルは、次のようにして求めた。加熱済試験片は、拡散の側面効果を除くために、旋盤により直径1.0cmを0.5cmまで切削したあと、ジグを用いて試験片の軸方向のセクションングを行った。セクションングの装置及びセクションングの方法は、文献11に述べてある。試験片はジグに取付け、エメリーペーパーにより一定厚さを削り取る。削り厚はダイヤルゲージにより測定し、エメリーペーパー上に黒鉛粉とともに付着している $^{85}\text{Sr}$ は、NaI検出器により測定した。 $^{85}\text{Sr}$ の計数率の対数は、拡散厚の二乗に対してプロットし、この傾きから次に示す方法に従って、ストロンチウムの拡散係数を求めた。

無限小厚の拡散源の場合、一次元の拡散方程式の解は次のようになる、

$$C(x, t) = \frac{M}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2)$$



い。72MC4の組織は、鱗片状天然黒鉛粉末と石油コークス黒鉛粉末粒子の間を、ピッチバインダーが埋めている構造であり、破面の写真からも鱗片状黒鉛粒子を、確認することができる。一方、72MC1の黒鉛粉末粒子は、石油コークス黒鉛だけであるので、その破面組織には、72MC4ほどの結晶性はみられない。

拡散試験片は、これらの黒鉛材および黒鉛炭素マトリックスの成形圧方向に対して平行および垂直に、直径10mm、長さ20mmの円柱を、旋盤により削り出し、その一端を#1200エメリーペーパーにより研磨し、この面を拡散実験に用いた。

### 3. 実験方法

ストロンチウムの拡散源は、次のようにして調製した。非放射性ストロンチウムの硝酸塩の水溶液に、 $^{85}\text{SrCl}$ 溶液と50%硝酸10mlを添加し、砂浴上で、乾固する直前まで蒸発させる。このあと、再び50%硝酸を10ml添加し、蒸発濃縮を行う。これを数回くりかえすことにより、溶液に含まれる塩素イオンは、硝酸イオンに置換される。このあと、水10ml、エチルアルコール（黒鉛粉の分散剤）、分光分析用黒鉛粉を順次加え、砂浴上で攪拌しながら蒸発乾固させる。次に、これを乳鉢にうつして粉碎混合する。なお、黒鉛粉中のストロンチウムの濃度は、 $0.7 \mu\text{mol/gC}$ になるように、黒鉛粉の添加量を調整した。

拡散源は、Fig.3に示すように、拡散試験片と受け容器の間に入れ、黒鉛ホルダーに入れて固定し、電気炉中につるし、ヘリウム雰囲気中で、一定温度に一定時間加熱した。実験は、1200～1350°Cの範囲で行った。加熱終了後黒鉛ホルダーを解体し、拡散試験片、拡散源、拡散源受容器とに分け、それぞれに含まれる $^{85}\text{Sr}$ の含有量を、NaIシンチレーションカウンターにより測定した。これらの測定値から、拡散源中のストロンチウムの残存率（Remaining fraction）を求めた。残存率は、次式により定義される値である。

$$\text{残存率} = \frac{\text{拡散源中の}^{85}\text{Srの残存量}}{\text{全}^{85}\text{Sr量}} \quad (1)$$

ここで、全 $^{85}\text{Sr}$ 量は、拡散試験片、拡散源、拡散源受容器のそれぞれに含まれる $^{85}\text{Sr}$ 量を、合計して求めた。

試験片中のストロンチウムの濃度プロファイルは、次のようにして求めた。加熱済試験片は、拡散の側面効果を除くために、旋盤により直径1.0cmを0.5cmまで切削したあと、ジグを用いて試験片の軸方向のセクションングを行った。セクションングの装置及びセクションングの方法は、文献11に述べてある。試験片はジグに取付け、エメリーペーパーにより一定厚さを削り取る。削り厚はダイヤルゲージにより測定し、エメリーペーパー上に黒鉛粉とともに付着している $^{85}\text{Sr}$ は、NaI検出器により測定した。 $^{85}\text{Sr}$ の計数率の対数は、拡散厚の二乗に対してプロットし、この傾きから次に示す方法に従って、ストロンチウムの拡散係数を求めた。

無限小厚の拡散源の場合、一次元の拡散方程式の解は次のようになる、

$$C(x, t) = \frac{M}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2)$$

ここで、 $C(x, t)$  は拡散試験片  $x, t$  における Sr の濃度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $M$  は拡散源の Sr の濃度 ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )、 $D$  は拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )、 $x$  は表面からの距離 ( $\text{cm}$ )、 $t$  は加熱時間 ( $\text{sec}$ ) である。なお、 $^{85}\text{Sr}$  の計数率とストロンチウムの重量とは、比例関係にあるとしている。

(2) 式の両辺の対数をとって得られる関係

$$\ln C(x, t) = \ln \frac{M}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (3)$$

において、 $\ln C(x, t)$  を  $x^2$  に対してプロットすれば、その傾きは  $-\frac{1}{4Dt}$  であるから、これと実験から求めた傾きが等しいと置き、これを解いて拡散係数を求めた。なお、この実験においては、拡散源を無限小厚により近似する関係で、拡散源の量はできるだけ少なくした。

#### 4. 結果及び考察

Fig. 4 ~ Fig. 8 は、加熱終了後の拡散源中の  $^{85}\text{Sr}$  の残存率で、残存率は加熱温度に対してプロットしてある。これらの実験において、H327 及び IM2 黒鉛では、拡散源中のストロンチウムの残存率が比較的大きいが、7477PT 黒鉛、72MC1 及び 72MC4 黒鉛炭素マトリックス材では、ストロンチウムの残存率は小さい。また、H327 及び IM2 では、試験片の切出し方向により残存率は異なるが、7477PT 及び 72MC4 では、それがみられない。さらに、IM2 及び H327 の場合、加熱温度に対して残存率はゆるやかに減少するが、7477PT、72MC1 及び 72MC4 では急である。拡散源中のストロンチウムの残存率が小さいことは、逆に、拡散試験片中へ移動したストロンチウムが多いことに対応している。これらの材料の比表面積は、Table 1 に示す通り、黒鉛炭素マトリックス材 72MC1 及び 72MC4 が特に大きく、黒鉛材がこれにつづいているが、3 種の黒鉛材の間には顕著な差はみられない。このことは、これらの材料中へのストロンチウムの移動量と、これらの材料の比表面積との間には、相関がみられないことを示している。

加熱後の拡散試験片中の  $^{85}\text{Sr}$  の濃度プロファイルの 1 例として、H327 および 7477PT 黒鉛について、Fig. 9 に示す。両黒鉛ともストロンチウムの濃度の対数と距離の二乗とは、直線関係にあることがわかる。この濃度プロファイルから、これらの黒鉛中では Sr の拡散は唯一種類であり、またこの拡散は Fick の法則に従っていることがわかる。黒鉛および黒鉛炭素マトリックス中のストロンチウムの拡散係数の算出結果を、Fig. 10 及び Fig. 11 に示す。3 種の黒鉛のなかでは、H327 黒鉛中のストロンチウムの拡散速度が最も大きく、つづいて IM2、7477PT の順になっている。また、H327 黒鉛においては、成形圧と平行方向の方が拡散係数は大きく、IM2 及び 7477PT 黒鉛においては、成形圧と垂直方向の方が大きい。72MC1 及び 72MC4 中のストロンチウムの拡散については、成形圧方向の差は、ほとんどみられない。

Fig. 10 および Fig. 11 から、各黒鉛材および黒鉛炭素マトリックス材について、ストロンチウムの拡散のアレニウスの関係を求め、それを次に示す。

$$\text{H327, } \perp \text{ (成形圧と垂直)} \quad D = 3.56 \times 10^5 \exp \left( -\frac{87800}{RT} \right)$$

ここで、 $C(x, t)$  は拡散試験片  $x, t$  における Sr の濃度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $M$  は拡散源の Sr の濃度 ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )、 $D$  は拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )、 $x$  は表面からの距離 ( $\text{cm}$ )、 $t$  は加熱時間 ( $\text{sec}$ ) である。なお、 $^{85}\text{Sr}$  の計数率とストロンチウムの重量とは、比例関係にあるとしている。

(2) 式の両辺の対数をとって得られる関係

$$\ln C(x, t) = \ln \frac{M}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (3)$$

において、 $\ln C(x, t)$  を  $x^2$  に対してプロットすれば、その傾きは  $-\frac{1}{4Dt}$  であるから、これと実験から求めた傾きが等しいと置き、これを解いて拡散係数を求めた。なお、この実験においては、拡散源を無限小厚により近似する関係で、拡散源の量はできるだけ少なくした。

#### 4. 結果及び考察

Fig. 4 ~ Fig. 8 は、加熱終了後の拡散源中の  $^{85}\text{Sr}$  の残存率で、残存率は加熱温度に対してプロットしてある。これらの実験において、H327 及び IM2 黒鉛では、拡散源中のストロンチウムの残存率が比較的大きいが、7477PT 黒鉛、72MC1 及び 72MC4 黒鉛炭素マトリックス材では、ストロンチウムの残存率は小さい。また、H327 及び IM2 では、試験片の切出し方向により残存率は異なるが、7477PT 及び 72MC4 では、それがみられない。さらに、IM2 及び H327 の場合、加熱温度に対して残存率はゆるやかに減少するが、7477PT、72MC1 及び 72MC4 では急である。拡散源中のストロンチウムの残存率が小さいことは、逆に、拡散試験片中へ移動したストロンチウムが多いことに対応している。これらの材料の比表面積は、Table 1 に示す通り、黒鉛炭素マトリックス材 72MC1 及び 72MC4 が特に大きく、黒鉛材がこれにつづいているが、3 種の黒鉛材の間には顕著な差はみられない。このことは、これらの材料中へのストロンチウムの移動量と、これらの材料の比表面積との間には、相関がみられないことを示している。

加熱後の拡散試験片中の  $^{85}\text{Sr}$  の濃度プロファイルの 1 例として、H327 および 7477PT 黒鉛について、Fig. 9 に示す。両黒鉛ともストロンチウムの濃度の対数と距離の二乗とは、直線関係にあることがわかる。この濃度プロファイルから、これらの黒鉛中では Sr の拡散は唯一種類であり、またこの拡散は Fick の法則に従っていることがわかる。黒鉛および黒鉛炭素マトリックス中のストロンチウムの拡散係数の算出結果を、Fig. 10 及び Fig. 11 に示す。3 種の黒鉛のなかでは、H327 黒鉛中のストロンチウムの拡散速度が最も大きく、つづいて IM2、7477PT の順になっている。また、H327 黒鉛においては、成形圧と平行方向の方が拡散係数は大きく、IM2 及び 7477PT 黒鉛においては、成形圧と垂直方向の方が大きい。72MC1 及び 72MC4 中のストロンチウムの拡散については、成形圧方向の差は、ほとんどみられない。

Fig. 10 および Fig. 11 から、各黒鉛材および黒鉛炭素マトリックス材について、ストロンチウムの拡散のアレニウスの関係を求め、それを次に示す。

$$\text{H327, } \perp \text{ (成形圧と垂直)} \quad D = 3.56 \times 10^5 \exp \left( -\frac{87800}{RT} \right)$$

H327, // (成形圧と平行)	$D = 5.40 \times 10^5 \exp\left(-\frac{84200}{RT}\right)$
IM2, ⊥,	$D = 4.01 \times 10^3 \exp\left(-\frac{78200}{RT}\right)$
IM2, //,	$D = 4.61 \times 10^3 \exp\left(-\frac{80700}{RT}\right)$
7477PT, ⊥,	$D = 1.30 \times 10^5 \exp\left(-\frac{90900}{RT}\right)$
7477PT, //,	$D = 4.31 \times 10^5 \exp\left(-\frac{96100}{RT}\right)$
72MC1, ⊥, //,	$D = 1.33 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{141000}{RT}\right)$
72MC4, ⊥, //,	$D = 8.59 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{148000}{RT}\right)$

H327 黒鉛中のストロンチウムの拡散の活性化エネルギーは、⊥方向では88Kcal/mol、//方向では84Kcal/mol、IM2 黒鉛の⊥方向では78Kcal/mol、//方向では81Kcal/mol、7477PT 黒鉛の⊥方向では91Kcal/mol、//方向では96Kcal/molで、ストロンチウムの拡散の活性化エネルギーは、同じ黒鉛では切出し方向のちがいによる差はほとんどみられないが、黒鉛の銘柄が変わった場合には、拡散の活性化エネルギーのちがいは若干みられた。黒鉛炭素マトリックス材72MC1および72MC4では、⊥方向と//方向の差はみられず、それぞれ141Kcal/mol および148Kcal/mol である。

これまでに報告された黒鉛材中のストロンチウムの拡散の活性化エネルギーは、Bryant<sup>22)</sup>によると60Kcal/mol、Bromieyら<sup>1)</sup>によると9Kcal/mol、Sandallsら<sup>9)</sup>によると75~79Kcal/molであった。パイロカーボン中のストロンチウムの拡散の活性化エネルギーは、Gethardら<sup>3)</sup>の報告では48Kcal/molであった。黒鉛炭素マトリックス中のストロンチウムの拡散の活性化エネルギーは、Sandallsら<sup>9)</sup>の報告では、68Kcal/molであった。これらの報告のなかでは、Sandallsらの求めた黒鉛材中のストロンチウムの拡散の活性化エネルギーが、本実験の結果に最も近い。しかし、Sandallsらの結果では、黒鉛材中のストロンチウムの拡散の活性化エネルギーと、黒鉛炭素マトリックス材中のストロンチウム拡散のそれとは、近い値であった。

黒鉛材中の金属元素の拡散に関して、Wolfeら<sup>15)</sup>はパイログラファイト中の、ウラン、トリウム、銀、ラジウム、ニッケルの拡散を、オートラジオグラフにより調べ、パイログラファイトの粒界を経由する拡散であることを示した。さらに、空隙径の異なる黒鉛についてこれらの元素の拡散を調べた結果、空隙径の影響は全く認められなかったことから、多結晶黒鉛につ

いてもパイログラファイト同様、結晶粒界のような結晶欠陥を通して拡散が支配すると結論した。Evans ら<sup>14)</sup>も、パイロカーボンや多結晶鉛中のウランやトリウムの拡散を調べ、C軸方向の拡散は格子欠陥を経由する拡散であることを示した。Gethard ら<sup>3)</sup>は、パイロカーボン中のストロンチウムおよびセシウムの拡散を調べ、Wolfe らと同様な拡散機構によると推定した。

一方、McEnaney ら<sup>8)</sup>は、黒鉛材へのセシウムの吸脱着に際して、その透過プロファイルの変化から、二種の拡散（速い拡散と遅い拡散）が存在することを示した。すなわち速い拡散を、ポア内の表面拡散または粒界拡散に、遅い拡散を黒鉛材中のマイクロポアやボイドなどを經由する拡散に対応させている。Besenbruch ら<sup>4)</sup>も黒鉛材中のストロンチウムの拡散について、これと同様な2種の拡散を報告している。Bromley ら<sup>1)</sup>は、黒鉛材中のストロンチウムおよびセシウムの拡散は、表面拡散および気相拡散によると推定している。これらの報告から、黒鉛材中の元素の拡散は、結晶粒界のような結晶の欠陥を経由する拡散と、空隙などの表面拡散とに大別できる。黒鉛材中の元素の拡散は、その元素の物理的、化学的性質もあわせ考える必要があり、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の黒鉛材中の拡散は、空隙等の表面拡散が適当と考えられる。さらに、黒鉛材中のストロンチウムの拡散においては、濃度依存性を有することが報告されており、これは表面拡散により説明するのが、最も適当と考えられる。

アルカリ金属やアルカリ土類金属などの多結晶黒鉛材への吸着は、非線型フロインドリッヒ型の吸着挙動を示す<sup>16)-20)</sup>ことから、Zumwalt は、吸着理論に基づいて黒鉛材中のバリウムの拡散理論を展開し、拡散係数を推定し、実験値との比較を試み、両者はオーダー的に一致することを示した<sup>5)</sup>。なお、この吸着理論に従えば、多結晶黒鉛や黒鉛炭素マトリックス材のような不均一表面への吸着熱は、吸着量によって異なり、吸着量の大きい場合には小さく、吸着量の小さい場合には大きくなる。このことは、本実験の黒鉛材中のストロンチウムの拡散濃度が大きい場合には拡散の活性化エネルギーは小さく、小さい場合には拡散の活性化エネルギーは大きくなることに対応している。しかし、本実験の場合、一般に表面拡散と云われる場合の活性化エネルギーにくらべてきわめて大きい。

Norman ら<sup>19)</sup>は、黒鉛材に吸着しているバリウムの蒸発熱を測定し、蒸発熱は吸着濃度に依存し、吸着量の減少に対して増加することを示した。なお、バリウム  $1 \mu\text{mol/gC}$  におけるバリウムの蒸発熱は、約  $100 \text{ Kcal/mol}$  であった。ストロンチウムもバリウムと同じアルカリ土類金属であるから、バリウムと同様な挙動をとることが予想され、 $1 \mu\text{mol/gC}$  以下の濃度においては、バリウム同様大きな蒸発熱を必要とすると考えられる。ストロンチウムは多結晶黒鉛材または炭素マトリックスの空隙の表面に存在するトラップに、エネルギーレベルの低い方から順に吸着されるから、本実験にみられるように大きな拡散の活性化エネルギーを必要とするものと考えられる。このことは、黒鉛粒子の層面上よりもこれに垂直な面やバインダー炭素内に、ストロンチウムがトラップされやすく、さきに報告した結果<sup>13)</sup>と一致している。

ストロンチウムの拡散係数は、H327 黒鉛において最も大きく、成形圧方向に対しては、成形圧と平行方向の方が大きかった。これは、Fig. 1の走査型電子顕微鏡写真にみられるように、H327 黒鉛のフィルター粒子は大きく、かつ成形圧方向と平行に配列し、層面にそって空隙が形成され、この空隙にそってストロンチウムの拡散がおこっているためと推定される。これに対して7477PT 黒鉛では、Table 1にみられるように異方性因子は1.0であるから、フィルター粒子の層面の配列は全くランダムであり、ストロンチウムの拡散に対する異方性は、おこりに

くいものと考えられる。IM2黒鉛は、ギルソナイトコークスを原料としており、通常等方質黒鉛の部類に入るが、熱膨脹から求めた異方性因子は、全く等方質ではない。Fig.1の写真においても、H327や7477PT黒鉛にみられるような、層状構造の発達したフィラー粒子は全くみられないから、フィラー粒子の配列とストロンチウムの拡散の異方性を関連づけることはできない。このほか、成形圧により平行方向と垂直方向では空隙の形状が異なることが考えられるが、これとストロンチウムの拡散の異方性が関係あるかどうか、現状では不明である。

Table 1 にみられる通り、熱膨脹から求めた黒鉛炭素マトリックスの異方性因子は2に近く、かなり異方質である。しかし、これらの黒鉛炭素マトリックスにおいて、黒鉛粒子の配向性に対して、ストロンチウム拡散の依存性がみられないのは、Fig.2からもわかる通り、黒鉛粒子の層面に沿って空隙の生成がみられず、また黒鉛粒子の径も小さく、さらにバインダー炭素が、これらを包んでいるためと考えられる。

本実験の黒鉛材中のストロンチウムの拡散の頻度因子  $D_0$  は、 $10^3 \sim 10^5$  のオーダーであり、Sandalls ら<sup>9)</sup>の黒鉛材中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  は、 $10^2 \sim 10^3$  のオーダーである。Gethard ら<sup>3)</sup>のピロカーボン中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  は、 $10^{-2}$  のオーダーである。Wolfe ら<sup>15)</sup>によるパイログラファイト中のニッケル、銀およびウランの拡散の  $D_0$  は、 $10^2 \sim 10^3$  のオーダーであり、高密度黒鉛中のウランの拡散の  $D_0$  は、 $10^5$  のオーダーであった。Sandalls ら<sup>9)</sup>の黒鉛炭素マトリックス中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  は、 $10^2$  のオーダーであるが、本実験の黒鉛炭素マトリックス中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  は、 $10^{12}$  のオーダーである。本実験の黒鉛材中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  および黒鉛炭素マトリックス中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  は、他の報告と比較してきわめて大きい。頻度因子  $D_0$  については、絶対速度論によりその理論的な展開がなされるが、酸化物のその成分の自己拡散係数の頻度因子の報告にもみられる通り、 $10^{-8} \sim 10^{11}$  の広い範囲に分布している<sup>21)</sup>。このように頻度因子は、一般にばらつくのが通例であり、ここでは、他の文献値との比較にとどめておく。

## 5. ま と め

5種の多結晶黒鉛（H327、7477PTおよびIM2）および2種の黒鉛炭素マトリックス（72MC1および72MC4）から、それぞれ成形圧方向と平行および垂直に削り出した直径10 mm、長さ20 mmの円柱の長さ方向について、ストロンチウムの拡散を調べ、次のようなことがわかった。なお、拡散源のストロンチウムの初濃度は、 $0.7 \mu\text{mol/gC}$ である。

1. ストロンチウムの濃度の対数と拡散距離の2乗とは直径関係にあり、Fickの法則に従っていた。また、この濃度プロファイルから、黒鉛中のストロンチウムの拡散は、1種であった。
2. 黒鉛材中のストロンチウムの拡散において、成形圧方向と垂直と平行とでは拡散係数に差がみられたが、黒鉛炭素マトリックス材においては、成形圧方向のちがいによる差はみとめられなかった。
3. 黒鉛材中のストロンチウムの拡散係数は、黒鉛材の銘柄依存性がみられた。
4. 加熱終了後の拡散源中のストロンチウムの残存率は、黒鉛材の拡散実験においてよりも、黒鉛炭素マトリックスの拡散実験においてより小さかった。

くいものと考えられる。IM2黒鉛は、ギルソナイトコークスを原料としており、通常等方質黒鉛の部類に入るが、熱膨脹から求めた異方性因子は、全く等方質ではない。Fig.1の写真においても、H327や7477PT黒鉛にみられるような、層状構造の発達したフィラー粒子は全くみられないから、フィラー粒子の配列とストロンチウムの拡散の異方性を関連づけることはできない。このほか、成形圧により平行方向と垂直方向では空隙の形状が異なることが考えられるが、これとストロンチウムの拡散の異方性が関係あるかどうか、現状では不明である。

Table 1 にみられる通り、熱膨脹から求めた黒鉛炭素マトリックスの異方性因子は2に近く、かなり異方質である。しかし、これらの黒鉛炭素マトリックスにおいて、黒鉛粒子の配向性に対して、ストロンチウム拡散の依存性がみられないのは、Fig.2からもわかる通り、黒鉛粒子の層面に沿って空隙の生成がみられず、また黒鉛粒子の径も小さく、さらにバインダー炭素が、これらを包んでいるためと考えられる。

本実験の黒鉛材中のストロンチウムの拡散の頻度因子  $D_0$  は、 $10^3 \sim 10^5$  のオーダーであり、Sandalls ら<sup>9)</sup>の黒鉛材中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  は、 $10^2 \sim 10^3$  のオーダーである。Gethard ら<sup>3)</sup>のピロカーボン中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  は、 $10^{-2}$  のオーダーである。Wolfe ら<sup>15)</sup>によるパイログラファイト中のニッケル、銀およびウランの拡散の  $D_0$  は、 $10^2 \sim 10^3$  のオーダーであり、高密度黒鉛中のウランの拡散の  $D_0$  は、 $10^5$  のオーダーであった。Sandalls ら<sup>9)</sup>の黒鉛炭素マトリックス中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  は、 $10^2$  のオーダーであるが、本実験の黒鉛炭素マトリックス中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  は、 $10^{12}$  のオーダーである。本実験の黒鉛材中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  および黒鉛炭素マトリックス中のストロンチウムの拡散の  $D_0$  は、他の報告と比較してきわめて大きい。頻度因子  $D_0$  については、絶対速度論によりその理論的な展開がなされるが、酸化物のその成分の自己拡散係数の頻度因子の報告にもみられる通り、 $10^{-8} \sim 10^{11}$  の広い範囲に分布している<sup>21)</sup>。このように頻度因子は、一般にばらつくのが通例であり、こゝでは、他の文献値との比較にとどめておく。

## 5. ま と め

5種の多結晶黒鉛（H327、7477PTおよびIM2）および2種の黒鉛炭素マトリックス（72MC1および72MC4）から、それぞれ成形圧方向と平行および垂直に削り出した直径10mm、長さ20mmの円柱の長さ方向について、ストロンチウムの拡散を調べ、次のようなことがわかった。なお、拡散源のストロンチウムの初濃度は、 $0.7 \mu\text{mol/gC}$ である。

1. ストロンチウムの濃度の対数と拡散距離の2乗とは直径関係にあり、Fickの法則に従っていた。また、この濃度プロファイルから、黒鉛中のストロンチウムの拡散は、1種であった。
2. 黒鉛材中のストロンチウムの拡散において、成形圧方向と垂直と平行とでは拡散係数に差がみられたが、黒鉛炭素マトリックス材においては、成形圧方向のちがいによる差はみとめられなかった。
3. 黒鉛材中のストロンチウムの拡散係数は、黒鉛材の銘柄依存性がみられた。
4. 加熱終了後の拡散源中のストロンチウムの残存率は、黒鉛材の拡散実験においてよりも、黒鉛炭素マトリックスの拡散実験においてより小さかった。

## 謝 辞

本報告をまとめるにあたり、御助言と御激励をいただいた燃料工学部岩本多実部長に、謝意を表します。また、本報告を刊行するにあたって御配慮いただいた、研究所管理部桜井裕部長に、謝意を表します。

## 参考文献

1. Bromley, J., Large, N. R., Proceedings of the 5th Conference on Carbon, (1961)
2. Faircloth, R. L., Pummery, F. C. W., Rolls, B. A., Proceedings of the Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Material and Atomic Transport in Solids IAEA, Vienna, (1966)
3. Gethard, P. E., Zumwalt, L. R., Nucl. Appl., 3, pp679-685 (1967)
4. Besenbruch, E. E., Norman, J. H., Allen, C. L., Weitzel, W. H., Trans. Am. Nucl. Soc., 10, pp81 (1969)
5. Zumwalt, L. R., *ibid*, 13, pp566-568 (1970)
6. Anderson, E. E., Zumwalt, L. R., *ibid*, pp451-452
7. Rowland, P. R., Proceedings of the 4th London International Carbon and Graphite Conference, London, Sept. (1974)
8. McEnaney, B., Mehew, R. D., J. Nucl. Mater. 60, pp177-184 (1976)
9. Sandalls, F. J., Walford, M. R., *ibid*, 62, pp265-272 (1976)
10. Chandra, D., Narman, J. H., *ibid*, 62, pp293-310 (1976)
11. 菊池輝男, 岩本多実, JAERI-M 5927, (1974)
12. Kikuchi, T., Iwawoto, K., J. Nucl. Sci. Technol., 12, pp523-525 (1975)
13. 菊池輝男, 岩本多実, Radioisotope, 23, pp50-52, (1974)
14. Evans III, R. B., Stiegler, J. O., Truitt, J., ORNL-3711, (1964)
15. Wolfe, J. R., McKenzie, R. D., Borg, R. J., J. Appl. Phys., 36, pp1906-1917 (1965)
16. Vanslager, F. E., Bell, W. E., Sismann, O., Morgan, T., Proc. Gas-Cooled Reactor Mtg., CONF 700-401, Oak Ridge National Laboratory (1970)
17. Flowers, R. H., Proc. Gas-Cooled Reactor Mtg., CONF 700-401, Oak Ridge National Laboratory (1970)
18. Milstead, C. E., Riedinger, A. B., Zumwalt, L. R., Carbon, 4, pp99 (1966)
19. Narman, J. H., Zumwalt, L. R., Staley, H. G., GA-7968, (1967)
20. Milstead, C. E., Carbon, 7, pp199 (1969)
21. 大石行理, 安藤健, 化学総説, No. 9, 固体の関与する無機反応, 第3章 拡散, pp31-60 (1975)



## 謝 辞

本報告をまとめるにあたり、御助言と御激励をいただいた燃料工学部岩本多実部長に、謝意を表します。また、本報告を刊行するにあたって御配慮いただいた、研究所管理部桜井裕部長に、謝意を表します。

## 参考文献

1. Bromley, J., Large, N. R., Proceedings of the 5th Conference on Carbon, (1961)
2. Faircloth, R. L., Pummery, F. C. W., Rolls, B. A., Proceedings of the Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Material and Atomic Transport in Solids IAEA, Vienna, (1966)
3. Gethard, P. E., Zumwalt, L. R., Nucl. Appl., 3, pp679-685 (1967)
4. Besenbruch, E. E., Norman, J. H., Allen, C. L., Weitzel, W. H., Trans. Am. Nucl. Soc., 10, pp81 (1969)
5. Zumwalt, L. R., *ibid*, 13, pp566-568 (1970)
6. Anderson, E. E., Zumwalt, L. R., *ibid*, pp451-452
7. Rowland, P. R., Proceedings of the 4th London International Carbon and Graphite Conference, London, Sept. (1974)
8. McEnaney, B., Mehew, R. D., J. Nucl. Mater. 60, pp177-184 (1976)
9. Sandalls, F. J., Walford, M. R., *ibid*, 62, pp265-272 (1976)
10. Chandra, D., Narman, J. H., *ibid*, 62, pp293-310 (1976)
11. 菊池輝男, 岩本多実, JAERI-M 5927, (1974)
12. Kikuchi, T., Iwawoto, K., J. Nucl. Sci. Technol., 12, pp523-525 (1975)
13. 菊池輝男, 岩本多実, Radioisotope, 23, pp50-52, (1974)
14. Evans III, R. B., Stiegler, J. O., Truitt, J., ORNL-3711, (1964)
15. Wolfe, J. R., McKenzie, R. D., Borg, R. J., J. Appl. Phys., 36, pp1906-1917 (1965)
16. Vanslager, F. E., Bell, W. E., Sismann, O., Morgan, T., Proc. Gas-Cooled Reactor Mtg., CONF 700-401, Oak Ridge National Laboratory (1970)
17. Flowers, R. H., Proc. Gas-Cooled Reactor Mtg., CONF 700-401, Oak Ridge National Laboratory (1970)
18. Milstead, C. E., Riedinger, A. B., Zumwalt, L. R., Carbon, 4, pp99 (1966)
19. Narman, J. H., Zumwalt, L. R., Staley, H. G., GA-7968, (1967)
20. Milstead, C. E., Carbon, 7, pp199 (1969)
21. 大石行理, 安藤健, 化学総説, No. 9, 固体の関与する無機反応, 第3章 拡散, pp31-60 (1975)

22. Bryant, E. A., Cowan, G. A., Sattizahn, J. E., Wolfsberg, K., Nucl. Sci. Eng., 15, pp288 (1963)

Table 1 Characteristics of graphite and graphite/carbon matrices

	C (002) (A)	Lc (002) (A)	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Anisotropy ( $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ )	Max. Particle size (mm)	Specific surface Area (m <sup>2</sup> /gr)	Forming method
H327	6.721	910	1.78	2.9	2.0	0.69	Extrude
IM2	6.742	380	1.78	1.2	1.7	0.48	Mold
7477PT	6.723	560	1.73	1.00	0.05	0.56	Mold
72MC1	6.741	410	1.59	1.94	0.05	2.27	Mold
72MC4	6.725	540	1.70	1.97	0.05	1.99	Mold

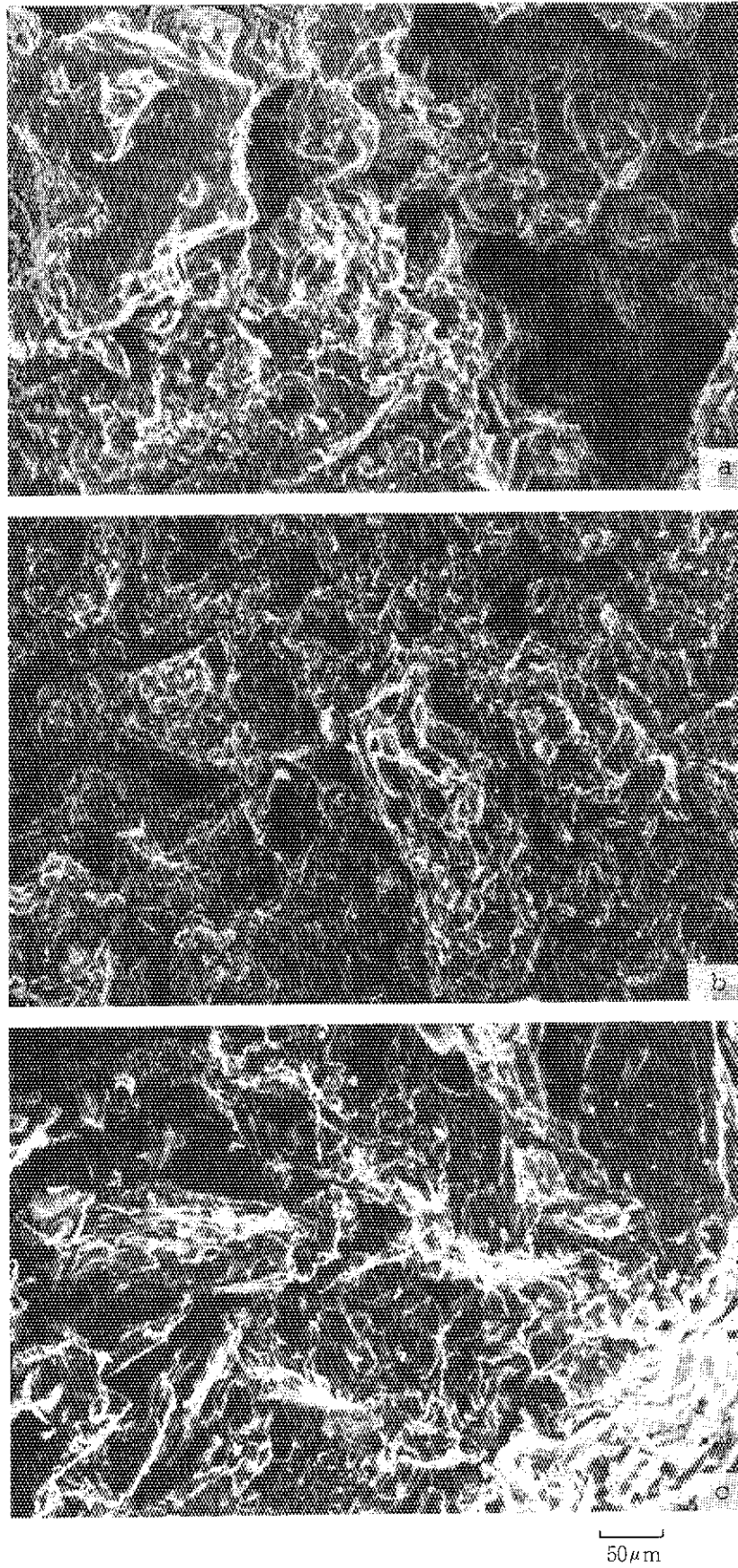
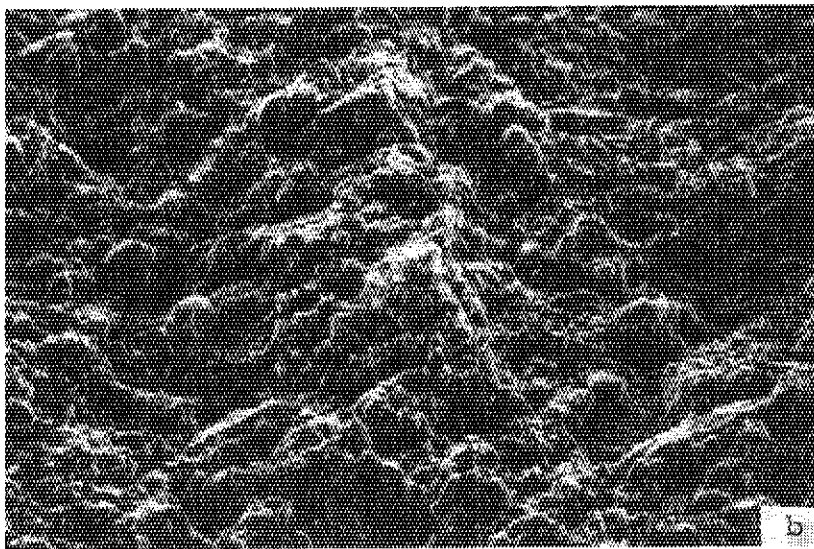
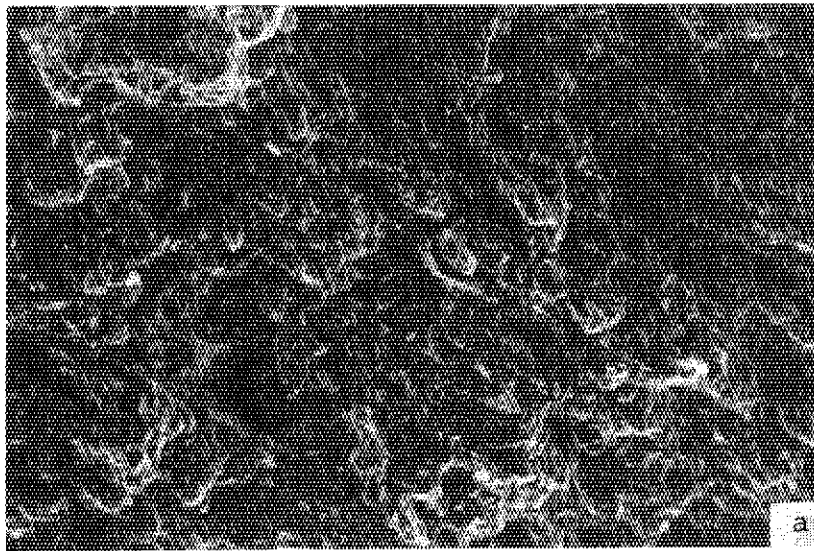


Fig.1 Scanning electron micrographs of polycrystalline graphite, a) IM2, b) 7477 PT, c) H327



50 $\mu$ m

Fig.2 Scanning electron micrographs of graphite/carbon matrices, a)72MC 4, b)72MC 1

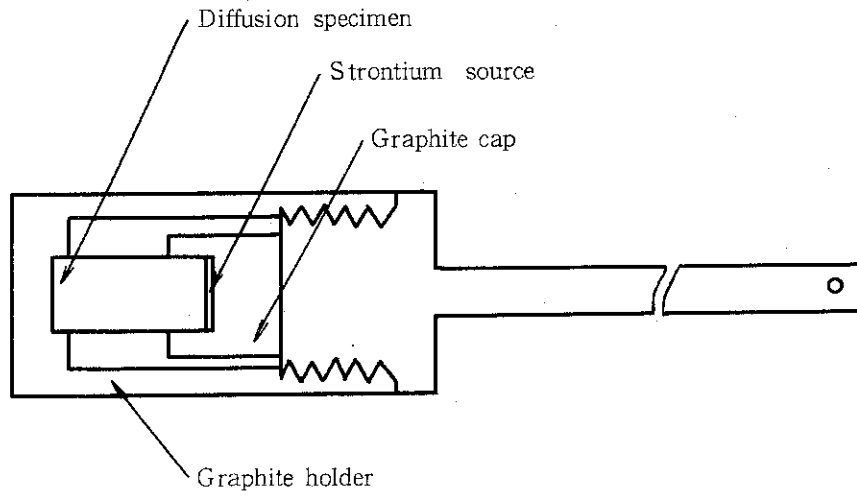


Fig. 3 Diffusion test apparatus

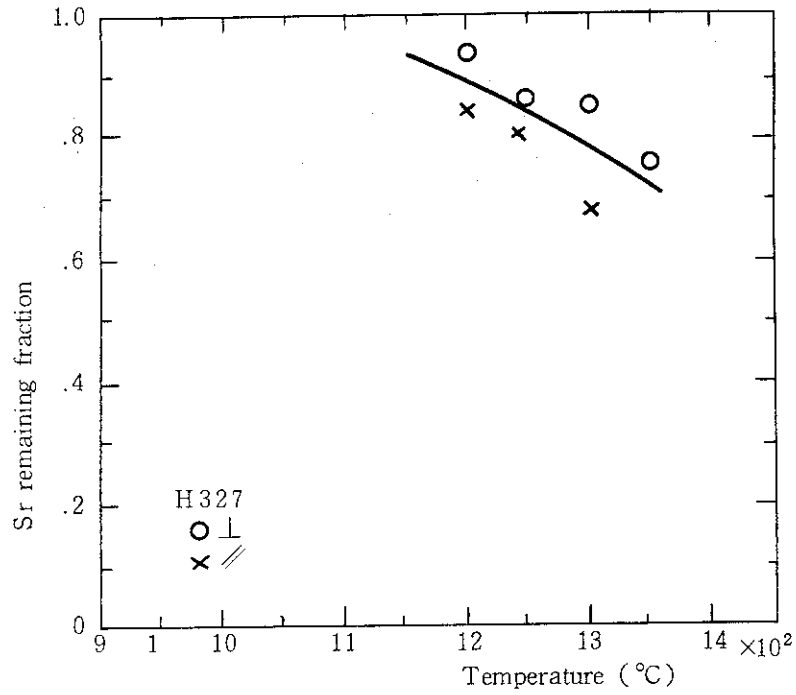


Fig. 4 Strontium remaining fraction in diffusion source annealed with H327 Graphite

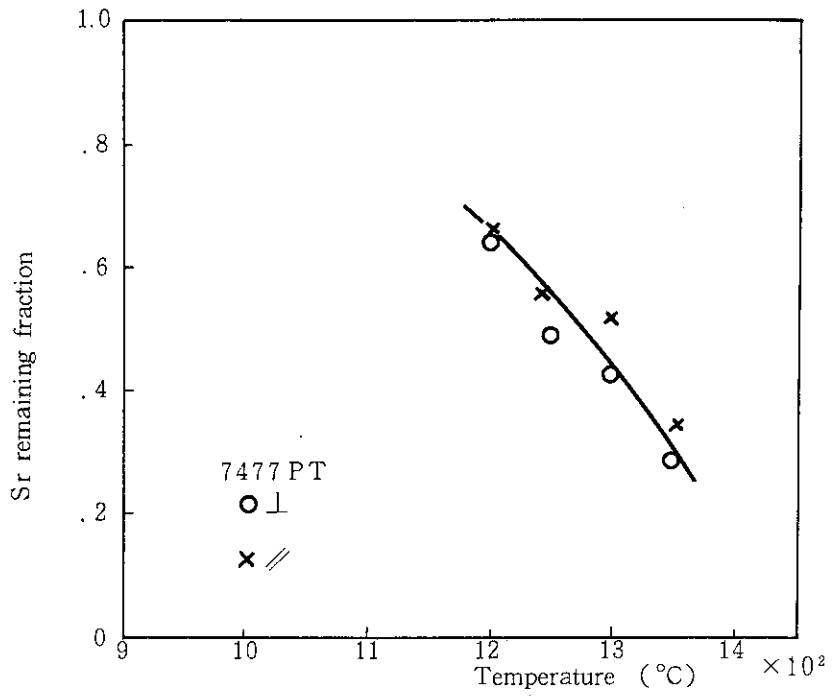


Fig. 5 Strontium remaining fraction in diffusion source annealed with 7477PT graphite

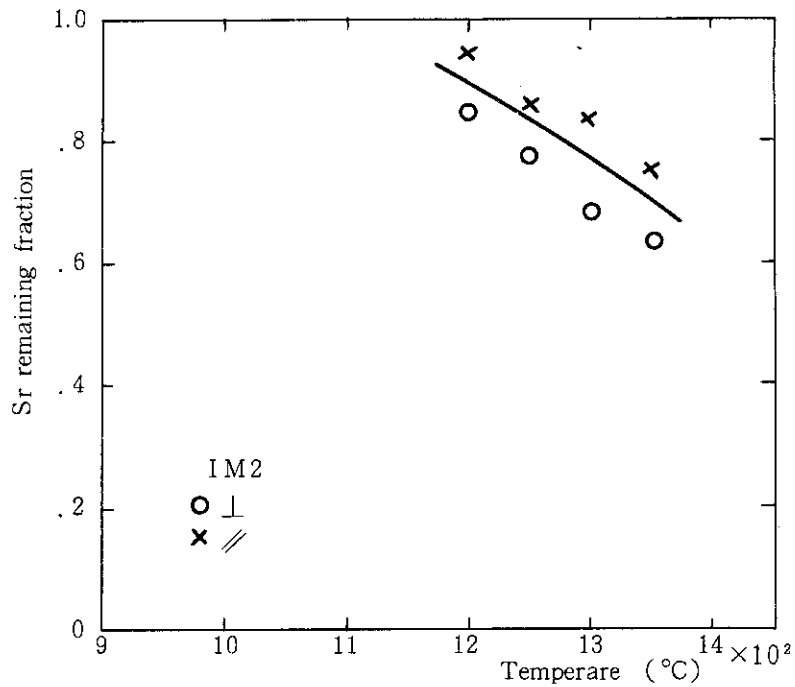


Fig. 6 Strontium remaining fraction in diffusion source annealed with IM2 graphite

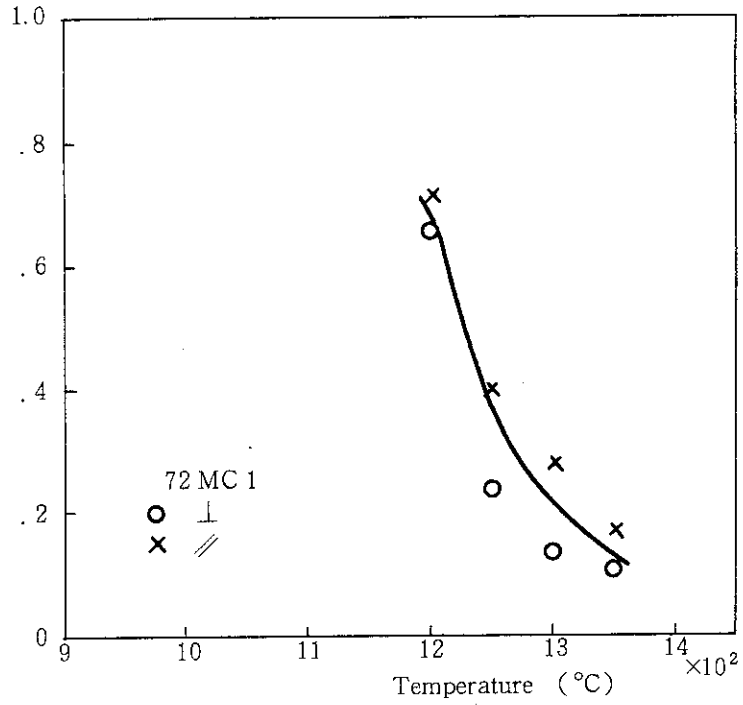


Fig. 7 Strontium remaining fraction in diffusion source annealed with 72MC1 matrix

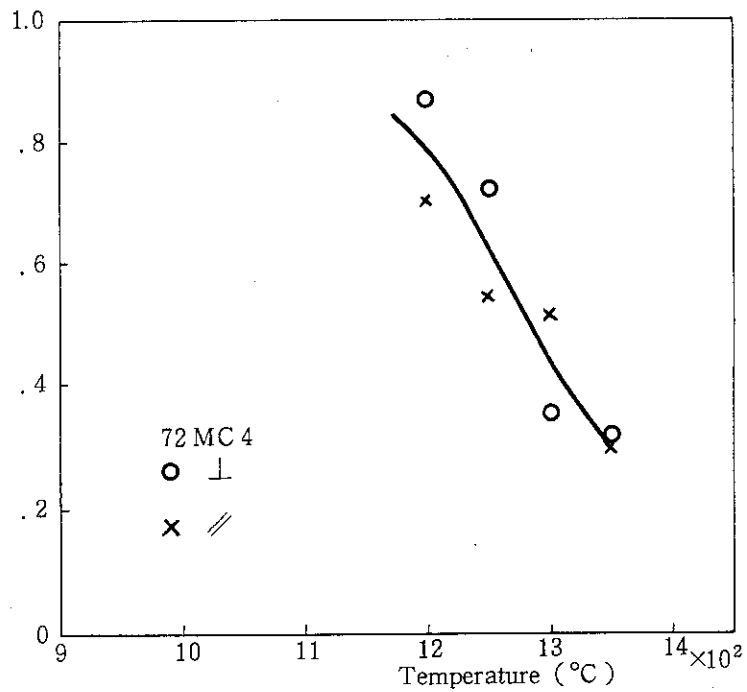


Fig. 8 Strontium remaining fraction in diffusion source annealed with 72MC4 matrix



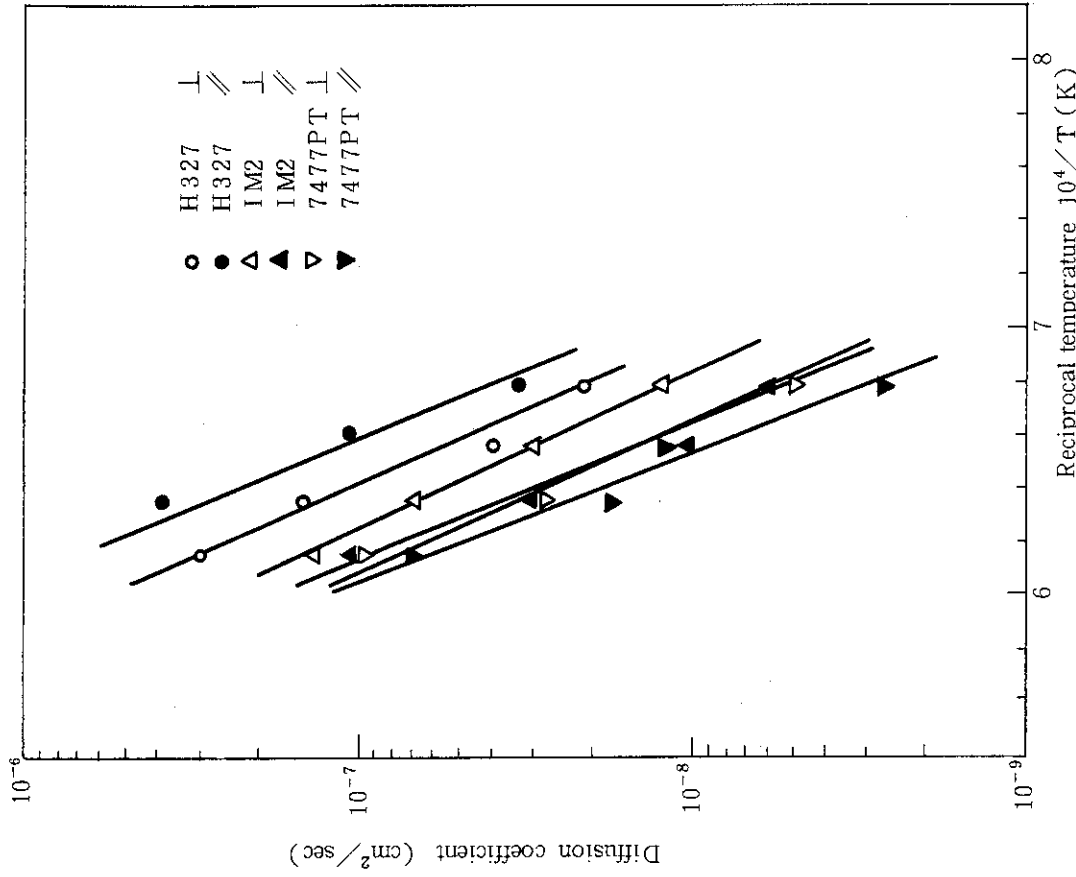


Fig.10 Diffusion coefficient of strontium in H327 IM2 and 7477PT graphite

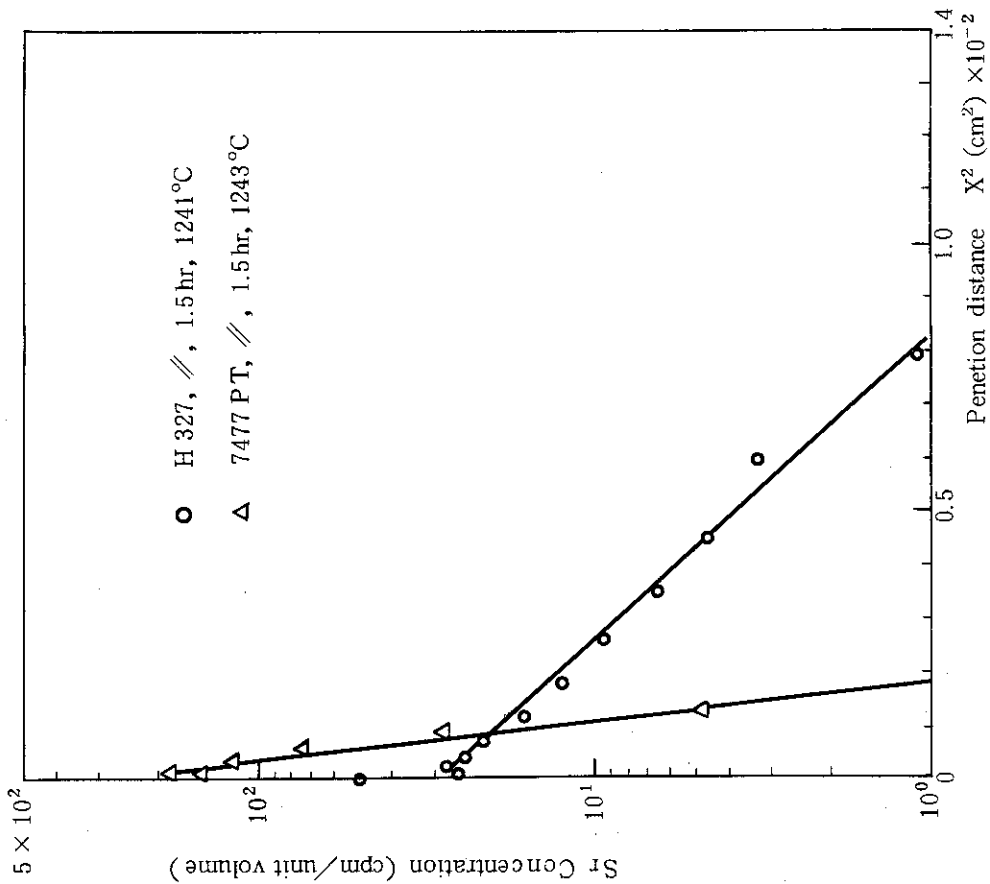


Fig.9 Penetration profiles of <sup>85</sup>Sr diffused into H327 and 7477PT graphite

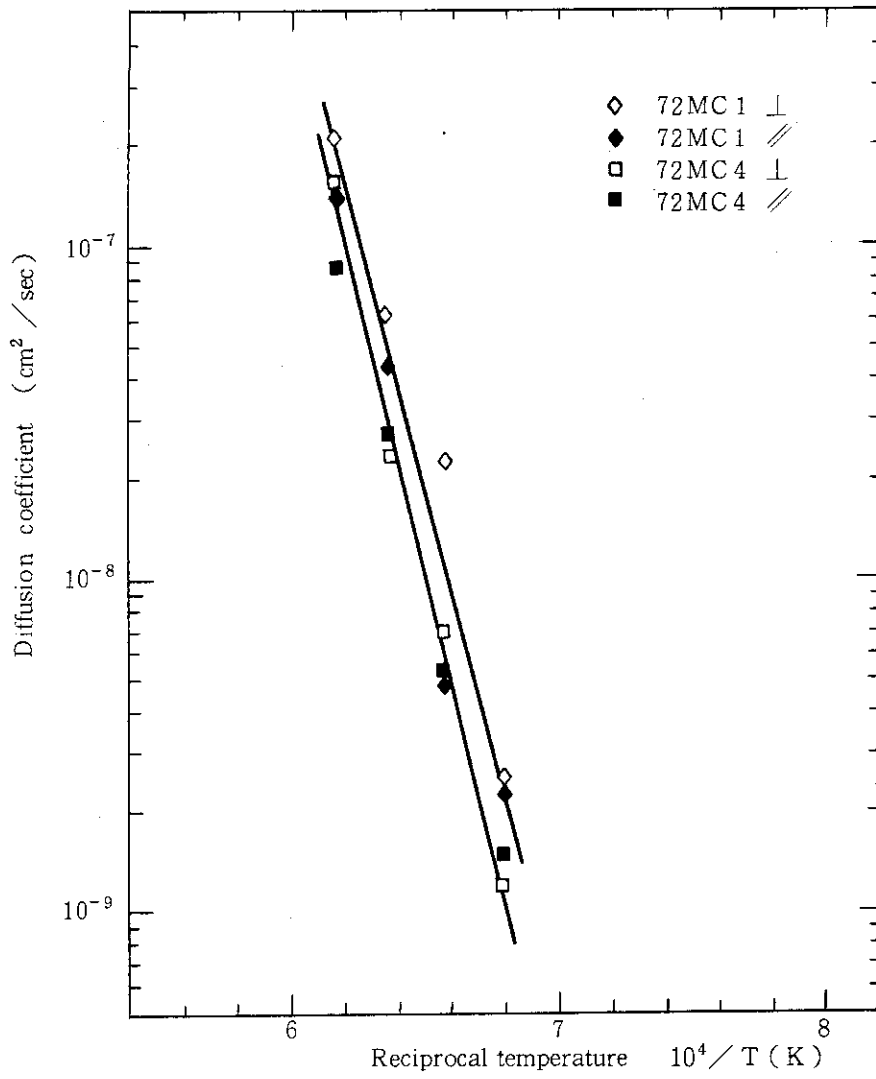


Fig.11 Diffusion coefficient of strontium in 72MC1 and 72MC4 matrix material