

JAERI-Tech
2005-048



JP0550501



照射黒鉛中の炭素14の分離（1）
Pechiney Q1及びIG-110 黒鉛の
空気酸化特性と細孔構造の変化
(共同研究)

2005年9月

藤井 貴美夫

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

本レポートは、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。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂
郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料セン
ター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をお
こなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information
Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute,
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2005

編集兼発行 日本原子力研究所

照射黒鉛中の炭素 14 の分離(1)
Pechiney Q1 及び IG-110 黒鉛の空気酸化特性と
細孔構造の変化
(共同研究)

日本原子力研究所東海研究所物質科学部
藤井 貴美夫

(2005 年 7 月 22 日受理)

天然ウランを燃料とする黒鉛減速炭酸ガス冷却型の日本原子力発電（株）東海発電所（電気出力 16.6 万 kW）は、1966 年 7 月に営業運転を開始し 1998 年 3 月 31 日に停止した。現在、同社において廃止措置に向けて検討が行われている。このような、黒鉛減速型ガス冷却炉では、減速材などの炉心構造物として大量の黒鉛材料が使用されている。一方、原研においては高温工学試験研究炉(High Temperature Engineering Test Reactor)が 1998 年 11 月に臨界に達しているが、この炉においても炉内に多くの黒鉛材料が使用されている。黒鉛構造物を放射性廃棄物として考える場合には、半減期が極めて長い炭素 14 (^{14}C) が含まれるため、照射黒鉛を廃棄、処理・処分する際に問題となることが予想される。 ^{14}C 濃度の問題を解決する一つの研究として、平成 11 年度に原研—原電間で「照射黒鉛の炭素 14 の分離に関する研究」の共同研究契約が締結され、基礎データ取得の研究を行った。 ^{14}C が生成される過程を明らかにするには、黒鉛構造物の炉内での使用環境、特に空気成分である窒素との関係を検討する必要がある。また、東海発電所の炉心黒鉛は、炭酸ガス冷却材中で使用されていたことから、黒鉛構造物の炭酸ガス及び吸着酸素との酸化反応とともに ^{14}C が生成することになる。このため、黒鉛構造物が空気中の窒素に、どういう条件下で曝されるか、その時に、黒鉛の細孔構造はどう影響するのか、酸化によって細孔構造は、どのように変化するか等についての知見が必要である。

また、 ^{14}C 低減化の方策として、オゾン水溶液中への浸出、低温酸化することにより $^{14}\text{CO}_2$ として捕集する等の方策が考えられるが、最適条件を選定する上からも、対象黒鉛材料の酸化反応と細孔構造に関する基礎データが必要である。

ここでは、 ^{14}C の生成に係る黒鉛構造物の使用環境を検討するための基礎データを取得することを目的として、東海発電所に使用されているペシネ Quality1 黒鉛及び HTTR で使用されている IG-110 黒鉛について、450°C～800°C の温度範囲における、空気酸化特性及び反応の進行に伴う表面積と細孔分布の変化を調べた。

本報告は平成 11 年度から 13 年度までに日本原子力研究所が日本原子力発電（株）との共同研究として実施して得られた成果の一部である。

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

**Separation of ^{14}C from Irradiated Graphite Materials (1)
Oxidation Behaviors and the Changes in Pore Structure of
Q1 and IG-110 Graphite Due to Air Reaction
(Joint Research)**

Kimio FUJII

**Department of Materials Science
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken**

(Received July 22, 2005)

Various nuclear grade graphite materials are used in the core of Magnox-type Reactors, advanced gas-cooled reactors (AGR) and high temperature gas-cooled reactors (HTGR) as core-support structural materials of the fuel systems and moderating materials of fast neutrons. The graphite-moderated power reactor, which was built by the Japan Atomic Power Company had generated electric power($16.6 \times 10^4\text{kWe}$) from 1966. The reactor was shut down in 1998 and its decommissioning program is being planned. Moreover, Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) had been constructing an HTGR called High Temperature engineering Test Reactor (HTTR) and criticality was attained in November 1998.

For the nuclear graphite disposal, it is necessary to determine especially the treatment of long-lived nuclides, such as ^{14}C which are generated in the graphite components during reactor operation. In relation to the planning and implementation of the decommissioning of radioactive graphite materials, it is essentially important to obtain the basic data about pore structure of graphite components. As a research, which solves the problem of the ^{14}C concentration, the cooperative research contract of "The research on the separation of ^{14}C of the irradiation graphite" is concluded between JAERI and Japan Nuclear Power Corp. in 1999, and the research for the basic data acquisition has been advanced up to the present.

This report is one of the results of the collaboration between JAERI and JPC.

To clarify the formation process of ^{14}C , it is necessary to examine the environmental condition of graphite components inside the reactor, especially the role of nitrogen, which is one of the air components. ^{14}C was formed with the weight loss by the oxidation of the graphite, because core graphite of Tokai power plant was used in the carbon dioxide coolant under radiation. To reduce ^{14}C concentration in the core graphite, several methods such as the collection as $^{14}\text{CO}_2$ by leaching to aqueous solution and low temperature can be considered. To find the optimum conditions for ^{14}C reduction, basic data on oxidation reaction and the structure of graphite materials indispensable. In the present experiment, we measure the air oxidation characteristics in the temperature range $450\sim 800^\circ\text{C}$ in Quality1 graphite and IG-110 graphite. Changes in pore diameter and pore size distribution due to air oxidation are discussed.

Keywords : Pechiney Graphite, Irradiation, Gas Cooled Reactor, Carbon Transport, Air Oxidation, Pore Distribution, Specific Surface Area, Total Surface Area, ^{14}C Disposal, Mercury Intrusion, Nitrogen Adsorption

This is a blank page.

目 次

1. はじめに ······	1
2. 原子炉内における化学反応 ······	1
2.1 黒鉛材料の特性 ······	1
2.2 放射線照射効果による質量移行 ······	2
2.3 黒鉛材料の酸化反応に対する含有不純物の効果 ······	3
3. 実験 ······	4
3.1 実験に使用した黒鉛材料 ······	4
3.2 黒鉛試験片の表面観察 ······	4
3.3 空気酸化反応 ······	4
3.4 比表面積及び細孔分布の測定 ······	4
3.5 水銀圧入法による細孔分布の測定 ······	5
4. 実験結果と考察 ······	5
4.1 走査型電子顕微鏡による黒鉛試験片の細孔構造の観察 ···	5
4.1.1 Q1 黒鉛の細孔構造 ······	5
4.1.2 IG-110 黒鉛の細孔構造 ······	6
4.2 水銀圧入法による未処理 Q1、IG-110 黒鉛の細孔分布 ···	6
4.3 窒素吸着法による比表面積及び細孔分布 ······	7
4.4 450°C空気酸化と比表面積、全表面積及び細孔分布の関係	8
4.4.1 炉内における酸化速度と細孔径の関係 ······	8
4.4.2 450°Cにおける空気酸化反応挙動 ······	8
4.4.3 450°C空気酸化に伴う比表面積及び全表面積の変化 ·	10
4.4.4 450°C空気酸化に伴う細孔径変化 ······	10
4.4.5 450°C空気酸化試験片の水銀圧入法による細孔分布 ·	11
4.5 500°C以上の温度域における空気酸化速度と比表面積、 全表面積及び細孔分布の関係 ······	12
4.5.1 500°C~800°C空気酸化試験片の水銀圧入法による 細孔分布 ······	12
4.5.2 500°C空気酸化反応に伴う細孔径変化 ······	12
4.5.3 550°C空気酸化反応に伴う細孔径変化 ······	13
4.5.4 600°C空気酸化反応に伴う細孔径変化 ······	14
4.5.5 800°C空気酸化反応に伴う細孔径変化 ······	15
5. Q1 及び IG-110 黒鉛照射試験片の ^{14}C 分布測定結果と 黒鉛細孔構造の関係 ······	15
5.1 Q1 及び IG-110 黒鉛照射試験片の ^{14}C 分布 ······	15

5.2 放射線照射下における黒鉛－炭酸ガス反応と 黒鉛細孔構造の関係	16
6. ^{14}C 低減化の可能性	18
7. まとめ	18
謝　　辞	19
参考文献	20

Contents

1.	Introduction-----	1
2.	Chemical Reactions in Gas Cooled Reactor-----	1
2.1	Characteristics of Graphite -----	1
2.2	Carbon Transport by Effects of γ -ray Irradiation-----	2
2.3	Effect of Impurities on Oxidation of Graphite-----	3
3.	Experimental -----	4
3.1	Graphite Materials Used in the Present Experiment-----	4
3.2	Surface Observation of Graphite Specimens -----	4
3.3	Air Oxidation Reaction-----	4
3.4	Measurements of Specific Surface Area and Pore Distribution-----	4
3.5	Measurements of Pore Distribution by Mercury Intrusion Method-----	5
4.	Results and Discussion -----	5
4.1	Observation of Pore Structure of Graphite Specimens by SEM -----	5
4.1.1	Pore Structures of Q1 Graphite -----	5
4.1.2	Pore Structures of IG-110 Graphite-----	6
4.2	Pore Distribution of the As-received Q1 and IG-110 Graphite Determined by Mercury Intrusion Method-----	6
4.3	Specific Surface Area and Pore Distribution Determined by Nitrogen Adsorption Method-----	7
4.4	Relation between Air Oxidation at 450°C and Specific Surface Area, Total Surface Area and Pore Distribution -----	8
4.4.1	Relationship between Oxidation Rate and Pore Size in Gas Cooled Reactor -----	8
4.4.2	Air Oxidation Behaviors at 450°C-----	8
4.4.3	Changes in Specific Surface Area and Total Surface Area Due to Air Oxidation at 450°C-----	10
4.4.4	Changes in Size of Minute Pore Due to Air Oxidation at 450°C-----	10
4.4.5	Pore Distribution Determined by Mercury Intrusion Method of Air Oxidized Specimens at 450°C-----	11
4.5	Relationship between Air Oxidation Rates and Specific Surface Area, Total Surface Area and Pore Distribution at the Temperature Range Over 500°C-----	12
4.5.1	Pore Distribution Determined by Mercury Intrusion Method of Oxidized Specimens at the Temperature Range 500°C~800°C-----	12
4.5.2	Changes in Pore Size Due to Air Oxidation at 500°C-----	12

4.5.3 Changes in Pore Size Due to Air Oxidation at 550°C -----	13
4.5.4 Changes in Pore Size Due to Air Oxidation at 600°C -----	14
4.5.5 Changes in Pore Size Due to Air Oxidation at 800°C -----	15
5. Relationship between Results of ^{14}C Distribution of Irradiated Q1, IG-110 Graphite Specimen and Pore Structures-----	15
5.1 Results of ^{14}C Distribution of the Irradiated Q1and IG-110 Graphite Specimens -----	15
5.2 Relationship under the Irradiation between Graphite-CO ₂ Reaction and Graphite Pore Structure-----	16
6. Possibility of the Reduction of ^{14}C -----	18
7. Summary-----	18
Acknowledgement -----	19
References-----	20

List of Tables

- Table 1 Typical material characteristic values for Q1 and IG-110 graphite.
- Table 2 Summary of analytical results for impurities in Q1 and IG-110 graphite.
- Table 3 Results of specific surface area and total surface area measurements for as-received specimens.
- Table 4 Changes in specific surface area and total surface area of Q1 specimens due to air oxidation at 450°C.
- Table 5 Changes in specific surface area and total surface area of IG-110 specimens due to air oxidation at 450°C.
- Table 6 Changes in pore diameter of Q1-1 specimen due to air oxidation at 450°C.
- Table 7 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C.
- Table 8 Changes in pore diameter of Q1-3 specimen due to air oxidation at 450°C.
- Table 9 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C.
- Table 10 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to air oxidation at 450°C.
- Table 11 Results of pore size distribution measurement of Q1-graphite by mercury porosimetry.
- Table 12 Results of pore size distribution measurement of IG-110 graphite by mercury porosimetry.
- Table 13 Changes in specific surface area and total surface area of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C.
- Table 14-1 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C.
- Table 14-2 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C.
- Table 15 Changes in specific surface area and total surface area of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C.
- Table 16 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C.
- Table 17 Changes in specific surface area and total surface area of Q1-4 and IG-110-3 specimens due to air oxidation at 600°C.

Table 18 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C.

Table 19 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C.

Table 20 Changes in specific surface area and total surface area of Q1-5 and IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C.

Table 21 Changes in pore diameter of IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C.

Table 22 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C.

List of Figures

- Fig. 1 Micrographs of the surface of As-received Q1 graphite.
- Fig. 2 Micrographs of the surface of Q1 graphite after oxidation etching at 800°C. (weight loss : 0.51%)
- Fig. 3 Micrographs of the surface of Q1 graphite after oxidation etching at 800°C.
- Fig. 4 Micrographs of the surface of Q1 graphite after oxidation etching at 800°C. (weight loss : 0.51%)
- Fig. 5 Micrographs of the surface of IG-110 graphite after oxidation etching at 800°C.
- Fig. 6 Pore volume distribution of Q1-10 and Q1-11 specimen by mercury intrusion method.
- Fig. 7 Pore volume distribution of IG-110 specimen by mercury Intrusion method.
- Fig. 8 Pore distribution of Q1-1 specimen by N₂ adsorption method at 77K.
- Fig. 9 Pore distribution of Q1-2 specimen by N₂ adsorption method at 77K.
- Fig. 10 Pore distribution of Q1-2 specimen by N₂ adsorption method at 77K.
- Fig. 11 Pore distribution of IG110-1 specimen by N₂ adsorption method at 77K.
- Fig. 12 Pore distribution of IG110-2 specimen by N₂ adsorption method at 77K.
- Fig. 13 Density profile of LC7477 graphite after air oxidation at 600°C.
- Fig. 14-1 Weight loss curves of Q1 and IG-110 graphite after air oxidation at 450°C.
- Fig. 14-2 Burn-off curves of Q1 and IG-110 graphite after air oxidation at 450°C.
- Fig. 15 Micrographs of the surface of Q1-3 specimen after air oxidation at 450°C.
- Fig. 16 Micrograph of the surface of IG-110-1 specimen after air oxidation at 450°C.
- Fig. 17 Micrograph of the surface of Q1-A specimen (1).
- Fig. 18 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(2).
- Fig. 19 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(3).

- Fig. 20 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(4).
- Fig. 21 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(5).
- Fig. 22 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(6).
- Fig. 23 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(7).
- Fig. 24 Micrograph of the surface of IG-110 -A specimen (1)
- Fig. 25 Micrograph of the surface of IG-110-A specimen after air oxidation at 450°C(2).
- Fig. 26 Micrograph of the surface of IG-110-A specimen after air oxidation at 450°C(3).
- Fig. 27 Micrograph of the surface of IG-110-A specimen after air oxidation at 450°C(4).
- Fig. 28 Micrograph of the surface of IG-110-A specimen after air oxidation at 450°C(5).
- Fig. 29 Micrograph of the surface of IG-110-A specimen after air oxidation at 450°C(6).
- Fig. 30 Changes in specific surface area of Q1 graphite due to air oxidation at 450°C.
- Fig. 31 Changes in total surface area of Q1 graphite due to air oxidation at 450°C.
- Fig. 32 Changes in ratio of total surface area of IG-110 graphite due to air oxidation at 450°C.
- Fig. 33 Changes in pore diameter of Q1-1 specimen due to air oxidation at 450°C(1).
- Fig. 34 Changes in pore diameter of Q1-1 specimen due to air oxidation at 450°C(2).
- Fig. 35 Changes in pore diameter of Q1-1 specimen due to air oxidation at 450°C(3).
- Fig. 36 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(1).
- Fig. 37 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(2).

- Fig. 38 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(3).
- Fig. 39 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(4).
- Fig. 40 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(5).
- Fig. 41 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(1).
- Fig. 42 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(2).
- Fig. 43 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(3).
- Fig. 44 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(4).
- Fig. 45 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(5)
- Fig. 46 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(1).
- Fig. 47 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(2).
- Fig. 48 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(3).
- Fig. 49 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(4).
- Fig. 50 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(5).
- Fig. 51 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(6).
- Fig. 52 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(7).
- Fig. 53 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to air oxidation at 450°C(1).
- Fig. 54 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to air oxidation at 450°C(2).
- Fig. 55 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to air oxidation at 450°C(3).

- Fig. 56 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to air oxidation at 450°C(4).
- Fig. 57 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to air oxidation at 450°C(5).
- Fig. 58 Changes in pore size distribution of Q1-1 specimen due to air oxidation at 450°C by mercury intrusion method.
- Fig. 59 Changes in pore size distribution of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C by mercury intrusion method.
- Fig. 60 Changes in pore size distribution of Q1-3 specimen due to air oxidation at 450°C by mercury intrusion method
- Fig. 61 Micrograph of the inner-part of Q1-1, 2, 3 specimen after air oxidation at 450°C.
- Fig. 62 Changes in pore size distribution of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C by mercury intrusion method.
- Fig. 63 Changes in pore size distribution of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C by mercury intrusion method.
- Fig. 64 Changes in pore size distribution of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C by mercury intrusion method.
- Fig. 65 Changes in pore size distribution of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C by mercury intrusion method.
- Fig. 66 Micrographs of the surface of Q1-6 specimen after air oxidation at 500°C.
- Fig. 67 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(1).
- Fig. 68 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(2).
- Fig. 69 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(3).
- Fig. 70 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(4).
- Fig. 71 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(5).
- Fig. 72 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(6).
- Fig. 73 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(7).

- Fig. 74 Micrograph of the surface of Q1-A specimen (1).
- Fig. 75 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 500°C(2).
- Fig. 76 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 500°C(3).
- Fig. 77 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 500°C(4).
- Fig. 78 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C(1).
- Fig. 79 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C(2).
- Fig. 80 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C(3)
- Fig. 81 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C(4)
- Fig. 82 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C(5)
- Fig. 83 Micrographs of the surface of Q1-7 specimen after air oxidation at 550°C.
- Fig. 84 Micrograph of the edge-part and inner-part of Q1-6 specimen
(1) As-received and (2) after air oxidation at 500°C.
- Fig. 85 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(1).
- Fig. 86 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(2).
- Fig. 87 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(3).
- Fig. 88 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(4).
- Fig. 89 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(5).
- Fig. 90 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(6).
- Fig. 91 Micrograph of the surface of IG-110-3 specimen after air oxidation at 600°C.

- Fig. 92 Micrographs of the surface of Q1-4 specimen after air oxidation at 600°C.
- Fig. 93 Micrograph of the (1), (2) edge-part of IG-110-3 and inner-part of Q1-4 specimen (3) after air oxidation at 600°C.
- Fig. 94 Micrograph of the surface of Q1-B specimen (1).
- Fig. 95 Micrograph of the surface of Q1-B specimen after air oxidation at 600°C(2).
- Fig. 96 Micrograph of the surface of Q1-B specimen after air oxidation at 600°C(3).
- Fig. 97 Micrograph of the surface of Q1-B specimen after air oxidation at 600°C(4).
- Fig. 98 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(1)
- Fig. 99 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(2)
- Fig. 100 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(3).
- Fig. 101 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(4).
- Fig. 102 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(5).
- Fig. 103 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(6).
- Fig. 104 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(7).
- Fig. 105 Changes in pore diameter of IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C(1).
- Fig. 106 Changes in pore diameter of IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C(2).
- Fig. 107 Changes in pore diameter of IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C(3).
- Fig. 108 Changes in pore diameter of IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C(4).
- Fig. 109 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(1).

- Fig. 110 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(2).
- Fig. 111 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(3).
- Fig. 112 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(4).
- Fig. 113 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(5).
- Fig. 114 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(6).
- Fig. 115 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(7).
- Fig. 116 Micrograph of the surface of IG-110-4 specimen after air oxidation at 800°C.
- Fig. 117 Micrograph of the surface of Q1-5 specimen after air oxidation at 800°C.
- Fig. 118 Distribution of ^{14}C concentration of irradiated Q1 graphite specimen⁽²⁰⁾.
- Fig. 119 Distribution of ^{14}C concentration of irradiated Q1 graphite specimen⁽²⁰⁾.
- Fig. 120 Distribution of ^{14}C concentration of irradiated IG-110 graphite specimen⁽²⁰⁾.

This is a blank page.

1. はじめに

黒鉛減速型ガス冷却炉の減速材等の炉心構造物は大量の黒鉛材料で構成されている。日本原子力発電（株）東海発電所の炉心黒鉛には、減速材に Quality1 黒鉛（以下 Q1 と略す）と反射材に Quality3 と呼ばれる仏国 Pechiney Ugine Kuhlmann 社製の 2 種類の黒鉛材料^{(1), (2), (3)}が、使用されている。

これらの黒鉛構造物は、運転前には大気に曝され、空気成分が黒鉛表面や内部の細孔に物理吸着されやすい状態におかれている。また、黒鉛構造物は、運転中に原子炉内の高速中性子による黒鉛結晶の放射線損傷を受け、冷却材又は冷却材に含まれる酸化性不純物によって腐食され、結果として、強度等機械的性質の低下を生ずる。東海発電所では、運転開始前に黒鉛構造物を昇温しながら冷却ガスである CO₂ が 99.9% になるまで、減圧操作を行わずに空気成分と置換する。炉内雰囲気は主冷却材 CO₂ の圧力約 14.6kg/cm² 中に CO:28000vpm、H₂:75vpm、CH₄:25vpm、H₂O:3vpm に制御され、出口温度 200~360°C で運転された⁽¹⁾。空気の注入は各定期検査のたびに行われるため、空気中の酸素、窒素が黒鉛構造物の内部に存在する細孔表面に化学・物理吸着されることになる。

炭素 14 (以下 ¹⁴C と記す) が生成される主要な原因が黒鉛に吸着される窒素、酸素であることから、使用履歴とともに運転に伴う冷却材の炭酸ガス及び吸着酸素との酸化反応による黒鉛材料の細孔構造変化を把握することが重要である。

このため、平成 12 年度に、本研究の目的である ¹⁴C の選択的分離法を実現するための基礎データを取得し、反応律速領域の温度域を実験的に正確に明らかにした。同時にペシネ Q1 モニタリング用照射黒鉛試験片中の ¹⁴C の濃度分布を測定し、¹⁴C 低減化の具体的方策を検討してきた。ここでは、ペシネ Q1 照射黒鉛から ¹⁴C の選択的分離の基礎データーとなった Q1 及び IG-110 黒鉛の空気酸化特性と、反応の進行に伴う比表面積と細孔構造の変化について報告する。

2. 原子炉内における化学反応

2. 1 黒鉛材料の特性

黒鉛材料は出発原料、配合度、熱処理温度、ピッチ含浸の回数、成型方法、高純度化処理の有無などの製造方法によって組織、細孔構造、黒鉛化の程度が異なるため、銘柄ごとに物理的性質も異なってくる。その物理的・化学的特性をあらわす第 1 の要素は黒鉛化度（結晶構造の完全さ）であり、第 2 の要素は製造時の成形加圧方向に対する結晶配向性（各結晶子の並び方）である。また、酸化性ガスとの反応特性は、含有不純物の種類と、量によって大きく左右され⁽⁴⁾、反応速度は、銘柄ごとに異なるため、対象となる黒鉛材料が、どのような物理的・化学的性質を持っているかを知ることは非常に大切である。

Q1 黒鉛の代表的な特性を Table 1^{(1), (5)} に IG-110 黒鉛の特性とともに示した。

Q1 黒鉛は、熱膨張係数の比から求めた異方性係数が 1.34 であることから、

他の機械的、熱的性質に関しても異方性を有していると思われる。しかし、2800°Cの焼成温度とテキサスロックポート・コークス(Texas Lockport Cokes)とカーボン粉末及び23%石油ピッチを原料とした黒鉛⁽³⁾であること以外、製法の詳細、物理的・化学的、機械的性質については、ほとんど情報がないのが現状である。

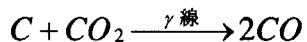
一般に原子炉用黒鉛材料は多結晶、多孔質材料であり、全容積の20~25%が細孔で占められている。この細孔の大部分は外表面に対して開放状態にあり、1gあたり1.3m²程度の比較的大きな比表面積を持っている。このため黒鉛材料の腐食反応を評価する場合には、開いた細孔(open pore)、閉じた細孔(closed pore)の量と、その大きさの比率と材料内の分布が、その材料の化学的反応性に直接影響を与えることから、黒鉛材料の種類に大きく依存する。また、黒鉛材料と酸化性ガスとの反応の場合には、ガスに対して露出している外表面積に比べて内部の表面積の方が圧倒的に大きいことから、反応温度によっては、外表面で反応しきれなかった反応ガスが、細孔壁と反応しながら内部に拡散し、反応生成ガスは逆に、外部に向かって拡散する。このように、固相一気相反応では、反応ガスと反応生成ガスの拡散、黒鉛細孔内における反応といった一連の反応過程を考慮する必要がある^{(4), (5)}。

さらに、黒鉛内部表面では黒鉛微結晶の炭素原子が六角網面を構成している場合は、隣の炭素原子と強固に共有結合しているが、網面の端の炭素原子(エッジ炭素)は不飽和であり化学的に活性^{(6), (7), (8)}であることからガス化反応においても優先的にガス化される。したがって、大きな黒鉛ブロックについて考えると、同一銘柄であっても、原材料の均一性も含めた製造条件に依存することになる⁽⁹⁾。

2. 2 放射線照射効果による質量移行

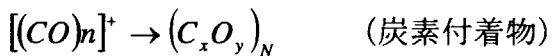
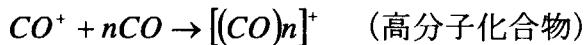
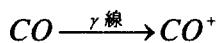
γ 線照射による炭素質量移行のメカニズムを以下に示した^{(3), (10), (11), (12)}。

(1) 炉心黒鉛とCO₂の γ 線下での反応によりCOを発生



(2) CO₂冷却材中における付着性物質の生成と付着

(i) 冷却材中COは放射線照射によって高分子化されスス状になり付着する



(ii) 冷却材中に水素が存在すると CO はアルデヒドとなり、高分子化が防止できる。



このように、酸化あるいは質量移行反応によって黒鉛構造物の比表面積（単位質量当たりの表面積）が増加し、細孔構造も変化する。また、定期検査時に空気が導入されれば、空気成分の吸着量も増加することから、 $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$ 及び $^{17}\text{O}(\text{n}, \alpha)^{14}\text{C}$ で生成する ^{14}C 量に影響を与えることになる。

定常状態では、 $C(O)$ の生成速度と消失速度が等しいとして、ガス化速度 R を次式で求めている。

$$R = \frac{k_1 P_{CO_2}}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}}$$

ここで k_1 、 k_2 、 k_3 は定数で P_{CO_2} 、 P_{CO} はそれぞれの分圧である^{(4), (13)}。

2. 3 黒鉛材料の酸化反応に対する含有不純物の効果

黒鉛材料のガスによる腐食反応は、低温域から高温域に向かうにつれ、化学反応律速(Chemical Reaction Control Regime)、細孔内拡散律速(In-pore Diffusion Control Regime)、境膜内拡散律速(Mass Transfer Reaction Control Regime)の3つの反応機構^{(6), (7), (9)}によって律速され、各反応律速機構の出現する温度範囲は黒鉛材料の特性、形状、反応ガスの種類等によって異なる。

さらに、黒鉛材料のガス化反応は、黒鉛の銘柄と多孔質材料としての特異性及びガスの種類といった因子の他に、黒鉛中に触媒として働く不純物が存在すると、反応を促進する⁽⁴⁾。

このため、含有不純物元素の物理的性質、化学形態、量及び分散度などの因子によって大きく影響される場合が多い^{(4), (5), (9)}。

Table 2 に Q1 黒鉛の放射化分析による含有不純物の分析結果を IG-110 黒鉛材料との比較で示した。

触媒活性の高い Fe、Ni、Ti、V、アルカリ金属の Na、K 及びアルカリ土類金属の Ca 元素の含有量が IG-110 黒鉛材料に比べて多量であることから、Q1 黒鉛材料の酸化速度は大きいことが予想される^{(4), (5)}。

このような黒鉛材料の特徴を基礎に、照射黒鉛中の ^{14}C を分離するための基礎データとして Q1 及び IG-110 黒鉛材料について空気酸化挙動及び酸化に伴う比表面積及び細孔構造の変化を調べた。

本研究の空気酸化反応では、反応温度 450°C は化学反応律速領域、 600°C 及び 800°C の温度域は細孔内拡散律速領域、 500 、 550°C は両者の遷移領域であることを見込んで採用した。

3. 実験

3. 1. 実験に使用した黒鉛材料

試料は Q1 黒鉛と IG-110 黒鉛材料の 2 種類である。

試験片の寸法は Q1 黒鉛試験片が直径約 12mm (0.5 インチ)、長さ約 50mm (2 インチ)、IG-110 黒鉛試験片は、直径 11mm、長さ 50mm の円筒状である。

試験片の切り出し方向は、Q1 黒鉛材料が異方性を有することから、各銘柄の素材ブロックの加圧方向に対して平行な方向を試験片の長手方向になるように採取した。

加工した試験片は四塩化炭素中で超音波洗浄した後、空気中 120°C で 48 時間以上乾燥してから乾燥用容器中で保管し、空気酸化反応及び比表面積・細孔分布測定に使用した。

3. 2. 黒鉛試験片の表面観察

黒鉛試験片の表面状態は、日本電子（株）製 JXA-840A 型走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、微細構造及び酸化に伴う細孔構造の変化を観察した。

同時に酸化の進行に伴う試験片表面状態の変化を約 5 倍の接写によって観察した。

3. 3. 空気酸化反応

空気による腐食反応は、カンタル線発熱体を装備した簡易型マッフル炉を用いて大気中静止雰囲気において反応温度 450°C、500°C、550°C、600°C 及び 800°C で実施した。

温度測定は試験片近傍に設置した熱電対によって行い、温度制御精度は ±1°C である。

3. 4 比表面積及び細孔分布の測定

試験片の比表面積測定は、ガス吸着装置(島津製作所製 アキュソープ 2100-02 型) を用いて液体窒素温度 (77K) で、比表面積測定法 (BET 法) を利用して行った。吸着ガスには純度 99.99% の窒素ガスを使用した。

また、試料黒鉛の細孔分布は、液体窒素温度における窒素ガスの吸着等温線から Cranston-Inkley⁽¹⁴⁾ 法によって求めた。

空気酸化用に、予め表面積及び細孔分布を測定した Q1 黒鉛試験片を、所定の反応時間後に取り出し、重量測定によって腐食率を求めた後、表面積及び細孔分布を測定した。この過程を繰り返して酸化反応の進行に伴う試験片の表面積及び細孔分布変化を測定した。表面積及び細孔分布測定前の試験片の脱ガス処理温度は 200°C、処理時間は 48 時間とした。

3. 5 水銀圧入法による細孔分布の測定

水銀圧入法による細孔分布測定は、島津・マイクロメリティックス製 ポアサイザ 9310 型自動測定装置を使用し、低圧部 14.5psia、高圧部 30,000psia の測定モードで測定した。水銀接触角は 130° である。使用した試験片は、本測定法が破壊試験であることから、未処理黒鉛試験片、酸化後試験片とも窒素吸着法によって細孔分布を測定した後の試験片について実施した。

装置の制約上、試験片は全て 20mm の長さに加工して測定に供した。試験片残材は、試験片の内部観察用とした。

4. 実験結果と考察

4. 1 走査型電子顕微鏡による黒鉛試験片の細孔構造の観察

4. 1. 1 Q1 黒鉛の細孔構造

Q1 黒鉛材料は、Table 1 に示したように、成型方向に対して平行及び垂直方向に採取した試験片の熱膨張係数の比が 1.34 であり、結晶配向関数が 1.08 である微粒等方性黒鉛 IG-110 と比較すると異方性を有することが予想される⁽⁸⁾。

また、細孔構造も大きく異なることが予想されることから、Q1 及び IG-110 黒鉛試験片を厚さ 1mm の円盤状に加工し、 $1/4 \mu\text{m}$ のダイヤモンドリキッドで軽く研磨して走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

また、黒鉛の結晶状態を観察するために酸化エッチングも併せて実施した。

Fig. 1 の SEM 観察写真から、Q1 黒鉛の細孔径は、直径が約 $50\sim100 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 、 10nm 前後細孔と、それ以下の小さな径の細孔とが混在している。

この試料について重量比 0.51%~0.93%まで試験片表面を空气中 800°C で、酸化エッチングすることによってバインダー部分を除去して黒鉛結晶を直接観察した。Fig. 2 (a)、(b)は 0.51% の酸化エッチング後の表面写真である。黒鉛六方網面が円周に沿ってほぼ同心円状（3 次元的には同心球状）に配向している様子が観察され、Fig. 2 (b) は、その集合体を示している。

このようなオニオン状の球状構造はギルソナイト系黒鉛特有の構造であり⁽¹⁵⁾、Q1 黒鉛は、その微細構造に極めて類似していることが確認された。Fig. 2 (b) 中の(A)で示したクラックは、オニオン状黒鉛六方網面の配向状態の反映であり、球状粒子の中心近傍に比較的径の大きな細孔が存在し、同心円状の六方網面の面間に沿ったクラック状の細孔の存在を示している。

0.51% の酸化エッチング後の(A)で示したクラックの拡大写真が Fig. 3 (c) であり、非常に小さな細孔の存在とともに、比較的健全な平板状の炭素網面が観察されている。この試料を 0.93%まで酸化エッチングした後の SEM 写真が Fig. 3 (d) である。

0.51~0.93%への僅かな酸化エッチングの差によって、結晶構造は大きく変化

し、平坦な網面が著しく腐食されている。Fig. 4 (e) は、0.51%の酸化エッティングによって球状結晶集合体が丸く欠落した後に残された炭素六方網面の SEM 観察写真である。

Fig. 4 (f) は、Fig. 4 (e) 中の(B)で示した炭素網面内の拡大写真であり、球状結晶が腐食されて、炭素網面内に $1 \mu\text{m}$ 以下の小さな径の細孔が開孔している様子が観測された。

未処理試料のギルソナイト系黒鉛に極似した細孔構造は、球状粒子の中心近傍に存在する比較的大きな径の細孔と、同心円状の六方網面の面間に沿ってクラック状の細孔が紙を重ねたような層の間に存在することから成り立っている。

これらの球状結晶及び層状の細孔が酸化エッティングによって、欠落あるいは拡大していく様子が確認され、同時に欠落した後に残された六方網面上に $1 \mu\text{m}$ 以下のかなり小さい径の細孔が、新たに開孔することを確認した。

以上の SEM 観察をまとめると Q1 黒鉛は：

- (1) 未処理黒鉛材料では、直径約 $50\sim100 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 前後の大きな径の細孔と $10 \mu\text{m}$ 以下の小さな径の細孔が混在している。
- (2) オニオン状球状粒子の中心近傍の比較的大きな細孔と、同心円状の六方網面の面間に沿ってクラック状の細孔の存在を示している。これは、ギルソナイト系黒鉛の細孔構造に極めて類似している。
- (3) 試験片表面を 800°C 、重量比で 0.51%~0.93% の酸化エッティングした結果、新たな $1 \mu\text{m}$ 以下の小さい細孔の発生と、クラック状に拡大する大きな細孔が同時に生じる変化傾向を持つ。

4. 1. 2 IG-110 黒鉛の細孔構造

微粒等方性黒鉛である IG-110 黒鉛の表面観察から、最大約 $50 \mu\text{m}$ 程度の比較的小さい径の細孔が分散していることがわかる。

Fig. 5(a) は、加工した切断面をそのまま観察した写真であり、Fig. 5 (b) は、重量比 0.28% の酸化エッティング後の試験片と同じ視野で観測した写真、Fig. 5 (c) は、0.97% まで酸化エッティングした表面の写真である。酸化エッティングによって細孔の輪郭が次第に明確になり、酸化による細孔径の拡大と、隣接する細孔が互いに会合する様子が観察されたが、黒鉛結晶の微粒化によって細孔径が比較的均一で、1%以下の酸化エッティングでは、Q1 黒鉛のような大きな径の細孔と小さな径の細孔が混在する様子は観察されなかった。

4. 2 水銀圧入法による未処理 Q1 、IG-110 黒鉛の細孔分布

Fig. 6 は、2 本の未処理 Q1-10、Q1-11 試験片について行った水銀ポロシメーターによる細孔分布測定の結果である。異なる試験片にもかかわらず、約

30nm(300Å)、 $3\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 程度の3種類の細孔を有する材料である結果が得られた。一方、IG-110黒鉛の未処理試験片の細孔分布はFig. 7に示したように $2\sim3\mu\text{m}$ 程度の大きさに集中していた。両材料の水銀ポロシメーターによる細孔分布は電子顕微鏡観察の結果とも一致していた。

4. 3 窒素吸着法による比表面積及び細孔分布

一般的に、細孔径はサブミクロ孔($r < 0.4\text{nm}$)、ミクロ孔(1nm 以下)、メソ孔($2\sim50\text{nm}$)及びマクロ孔(50nm 以上)とに分類されており、水銀ポロシメータはメソ孔からマクロ孔の細孔分布決定に幅広く用いられている。一方、BET比表面積測定及び細孔分布測定法のように、窒素ガスの液体窒素温度における吸着等温線からCranston-Inkley法によって求める方法は、ミクロ孔からメソ孔 $80\text{nm}(800\text{\AA})$ 以上の測定には適していない⁽¹⁶⁾。

また、多孔質材料のガス吸着に関しては、メソ孔及びマクロ孔サイズで物理吸着、サブミクロ及びミクロ孔で化学吸着が生じ易い⁽¹⁷⁾とされている。

Q1黒鉛の酸化エッチング処理後のSEM観察において、酸化量の増加に伴って大きな径への細孔の拡大と、六方炭素網面間隔(クラック状の開孔)開孔及び面上に比較的小さな細孔が同時に発生した事実を考慮し、窒素ガス吸着法によってミクロ及びメソ孔以下の細孔構造を測定し解析した。Table 3は、Q1及びIG-110黒鉛未処理試料の比表面積測定結果である。

Q1黒鉛の7本の異なる試験片の重量及び寸法測定から得られた見掛け密度は $1.70\sim1.73\text{g/cm}^3$ の間にあり、比表面積の平均値は $0.240\text{ m}^2/\text{g}$ 、全表面積の平均値は 2.68 m^2 と良く一致しており、比較的均一な黒鉛であるといえる。

Fig. 8~Fig.10は、3本の未処理試験片Q1-1~Q1-3の細孔分布測定結果を示している。試験片によって若干の相違はあるが、細孔径は直径 4nm 、 5nm 、 10nm 付近に分布している。

Q1黒鉛の未処理試験片は数nmから数十 μm という幅広い細孔分布を有している結果が得られた。

東海発電所の黒鉛構造物が放射線下の酸化雰囲気で使用されており、当初の設計段階では20年間の運転による酸化減量の最高は約8%であることを考慮すると⁽³⁾、炉内黒鉛構造物は酸化によって、さらに幅広い細孔構造を有しているものと考えられる。

一方、IG-110黒鉛については、Table 3から、IG-110黒鉛材料の未処理試験片4本の重量及び寸法測定から得られた見掛け密度は $1.73\sim1.77\text{ g/cm}^3$ の間にあり、その比表面積の平均値は $0.227\text{m}^2/\text{g}$ 、全表面積の平均値は 1.92m^2 で、比較的良く一致し、均一な黒鉛材料であると言える。

細孔分布の測定結果をFig.11、Fig.12に示した。微粒等方質黒鉛材料である

IG-110 は 5nm 以下の非常に小さい細孔を持っていることが示されている。

4. 4 450°C空気酸化と比表面積、全表面積及び細孔分布の関係

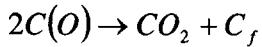
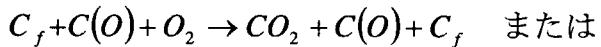
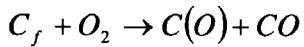
4. 4. 1 炉内における酸化速度と細孔径の関係

γ 線照射下における黒鉛の CO₂による酸化挙動についての Best, Wood^{(10), (11)}らの研究によれば、細孔内で CO₂は放射線分解され反応性の高い酸化種を生成し黒鉛と反応する。

酸化速度は、生成酸化種の割合、細孔径とその形態に影響され、有効照射量と 2 μm 以下の細孔との間に相関性があると指摘されている。

また、Campion⁽¹²⁾らも、黒鉛と CO₂との中性子照射下の酸化反応では 0.05 ~ 2 μm の細孔が反応速度に影響することを報告している。

黒鉛材料の空気酸化の場合には反応速度が速く、拡散の影響を受けやすいことから、その反応機構は、黒鉛材料固有の細孔構造が関係することになるが、一般的には、450°Cにおける空気酸化反応は細孔内表面の化学反応速度のみに依存し、以下の素反応により含酸素化合物から直接ガス化されることが知られている^{(6), (7), (9)}。



ここで C_f 及び C(O) はフリーの炭素と含酸素化合物である。

化学反応律速領域における黒鉛の酸化反応は、銘柄によらず試験片内部に均一に進行するが、その温度範囲は銘柄ごとに異なる。

Fig.13 に微粒等方性黒鉛材料 LC7477 (フランス製、試験片直径-11mm) の 600°C空気酸化の例を示した⁽¹⁸⁾。試験片内の密度分布は、腐食率によらず一定になり、酸素は試験片内部まで拡散して、密度変化を起こすことから、LC7477 については、600°Cまで化学反応律速領域であることが確認されている。

したがって、Q1 及び IG-110 黒鉛についても、反応温度を変化させて、空気酸化反応における反応律速領域を明確にすることと、酸化に伴う細孔径の変化を含めた微細構造との関係を把握することが極めて重要である。

4. 4. 2 450°Cにおける空気酸化反応挙動

Q1 黒鉛試験片 3 本 (Q1-1, Q1-2, Q1-3)、IG-110 黒鉛試験片 2 本 (IG-110-1,

IG-110-2)について450°Cにおける空気酸化反応を実施し、酸化の進行に伴う比表面積及び細孔分布を連続的に測定した。

空気酸化に伴う試験片の重量の時間変化をFig.14-1に、Fig.14-2には、腐食率の反応時間変化を示した。Q1とIG-110黒鉛の酸化減量に大きな差異が見られ、酸化速度はQ1黒鉛の方が遙かに早い結果が得られた。

Fig.15はQ1-3試験片の未反応試験片表面写真と腐食率0.62、2.38%、7.52%及び10.53%における試験片の表面を比較した写真である。

酸化の進行に伴い、(1)に見られるAs-received試験片表面の光沢は次第に失われ、形状の大きな腐食ピットが生成され、荒れた表面が観察されている。

これら腐食ピットの生成は不純物元素の偏在に起因することからQ1黒鉛の大きな酸化速度は、Table 2に示したような含有不純物による触媒効果によって酸化速度が加速された結果であると考えられる。

一方、IG-110-1試験片の未反応試験片表面写真と~8.35%の腐食率に至るまでを比較したのがFig.16であるが、Q1試験片の表面に見られた腐食ピットは観察されなかった。

450°C-空気酸化反応における酸化の進行に伴う試験片の表面状態を詳細に観察するために、直径12.5mm(0.5インチ)、厚さ3mmに加工したQ1-A試料と直径11mm、厚さ3mmのIG-110-A試料について、同一視野で、連続的に空気酸化をしながら走査型電子顕微鏡によって調べた。

Q1-AのSEM写真をFig.17~Fig.23に示した。

Q1黒鉛はFig.18に見られるように、腐食率0.47%までは比較的フラットな面であるが、腐食率1%以上になると、Fig.20に見られるように、気孔周辺の輪郭が明瞭となり始め、2.67%では、Fig.21のようにバインダー部分の腐食が進行し凹凸が見られるようになる。

さらに、腐食率5%以上のFig.22~Fig.23では、反応の初期に表面を埋め尽くしていたバインダー部が剥がれ、新たな面が現れるとともに、結晶粒界が明確に示されるようになるが、黒鉛結晶そのものの腐食は、あまり進行していないよう見える。

一方、Fig.24~Fig.29に示したIG-110-A試料では、腐食率0.25%から結晶粒界が明瞭に現れ(Fig.25)、3%以上腐食される棒状の黒鉛結晶が酸化によってやせ細り、粒界に小さな無数の細孔が発生している(Fig.26~Fig.29)。

このように、IG-110黒鉛のバインダー部の酸化による損耗がQ1黒鉛よりも速いことが観察された。

この結果のように、Q1黒鉛は、黒鉛結晶粒及びバインダー粒が微粒等方性黒鉛のIG-110より大きいことから、空気酸化に伴う重量減少速度は大きいが、酸化による細孔変化の程度はIG-110黒鉛より小さいことがわかる。

4. 4. 3 450°C空気酸化に伴う比表面積及び全表面積の変化

Q1 黒鉛の 3 試験片及び **IG-110** 黒鉛 2 試験片について、450°Cにおいて順次空気酸化した時の比表面積、全表面積の測定結果を試験片の腐食率とともに示したのが Table 4 及び Table 5 である。

気体一固体間の化学反応律速領域におけるガス化反応であるから、反応の進行に伴って基材黒鉛の内部にまで酸素が拡散するため、**Q1** 及び **IG-110** ともに試験片の比表面積及び全表面積は増大する。

Q1 黒鉛の空気酸化による各腐食率における比表面積の変化を Fig.30 に、全表面積の変化を Fig.31 に示した。

比表面積の増加率は、**Q1-1** 試験片の最大腐食率 4.27%で 7.5 倍、**Q1-2** の 8.5%で 8.4 倍、**Q1-3** では 10.53%で 8.8 倍まで増加した。全表面積は同じ最大腐食率で 7.2、7.7、7.9 倍に増加したが 10%の重量減少率でも 8 倍以内である。

一方、**IG-110** 試験片は Table 5 に示したように、2 本とも比表面積及び全表面積の増加率が大きい。比表面積の増加率は Fig. 32 に示したように腐食率 2.38%と 3.75%で 10 倍を超える変化を示し、**IG-110-2** 試験片の最大腐食率 5.7%で約 17 倍、**IG-110-1** 試験片では 8.35%で 16 倍増加した。

Q1 黒鉛の結晶構造はギルソナイト系黒鉛に類似し、その黒鉛結晶子の大きさは微粒等方性の **IG-110** より大きく、黒鉛内の構造上の不均一性も大きい。

したがって、この温度域における酸化種の拡散は **Q1** 黒鉛の方が速いが、黒鉛結晶そのものの耐酸化性の差が、両黒鉛の比表面積及び全表面積の増加傾向の違いに顕れていると考えられる。**IG-110** 試験片の比表面積、全表面積及び全細孔量の増加率が極めて大きい変化を示したことから、微粒等方性黒鉛材料である **IG-110** の低温酸化に関しては、耐酸化性の目安となる腐食率（重量減少率）とともに比表面積の増加を勘案すべきであることがわかる。

このように化学反応律速領域の温度域における使用に際しては、冷却材の純度管理が重要であり、酸化性ガスの混入による酸化反応で黒鉛内部に細孔が発生し、表面積が増大することによって生じる機械的強度の低下、熱的性質の劣化に十分留意する必要があると考えられる。

4. 4. 4 450°C空気酸化に伴う細孔径変化

Q1-1、**Q1-2**、**Q1-3** の未反応試験片の細孔径と 450°C空気酸化に伴う各腐食率における細孔径のピーク高さの比較を Table 6～Table 8 に示した。

これを基に、空気酸化反応の進行に伴う 3 種類の **Q1** 試験片の各腐食率における細孔径変化を図に表した。**Q1-1** の結果を Fig.33～Fig.35 に、**Q1-2** を Fig.36～Fig.40 に、**Q1-3** 試験片の結果を Fig.41～Fig.45 に示した。3 種類の **Q1** 試験片の細孔径は、450°C空気酸化によって 2nm 以下の、微細な径の新たな細孔が

発生すると同時に、既存の細孔が拡大する双方の変化を示した。

Q1-3 の細孔径変化を詳細に見ると、Fig.8～Fig.10 の未反応試験片で 3、4、8nm 付近にピークを示していたが、Fig. 41 が示すように、僅か 0.21%の酸化によって 2、2.8nm 程度の、より小さい径の細孔が発生した。この時、同時に 10nm 以上の細孔径の拡大と、細孔量の増加という 2 つの変化が生じている。細孔量の増加は腐食率 10.53%では、7.52%に比べると減少しているが、試験片のサイズが小さいために酸素の拡散が飽和に近づいてきたためと考えられる。

一方、IG-110 黒鉛の未反応試験片の細孔径と 450°C 空気酸化に伴う各腐食率における細孔径ピーク高さの比較を IG-110-1 試験片について Table 9 に、IG-110-2 試験片について Table 10 に示した。また、これらの表を基に酸化反応の進行に伴う IG-110-1 試験片の各腐食率における細孔径変化の測定結果を Fig. 46～Fig.52 に IG-110-2 試験片の結果を Fig. 53～Fig.57 に示した。

両試験片とも、腐食の進行に伴って次第に 2nm 付近の微細な径の細孔が開孔していく結果が得られた。

4. 4. 5 450°C 空気酸化試験片の水銀圧入法による細孔分布

450°Cにおける空気酸化による細孔の開孔・拡大傾向を水銀圧入法で測定した結果を Fig.58～Fig.60 に未処理材 Q1-10(1 と表示)、Q1-11(2 と表示)との比較で示した。

東海発電所の運転温度は 400°C以下で、炭酸ガスによる酸化減量が約 8%程度であることから、実機黒鉛構造材料の細孔径は Fig.60 の分布に近いものと推定される。いずれの試験片においても、酸化の進行に伴い細孔径が大きくなる傾向を示した。Fig.61 に水銀圧入法による細孔径分析に用いた試験片の残材を用いた内部観察写真を示した。

この温度域までは、化学反応律速領域であることから、酸素が拡散して、黒鉛内部で順次酸化して中心部まで達し、さらに大きな細孔へと拡大していく過程が示された。未処理材では見られない大きな径の細孔が試験片内部に生成されているのが確認できる。

Q1 黒鉛の 450°Cにおける空気酸化では、ここに示したような細孔の拡大とともに、2nm 以下の非常に微細な細孔が酸化によって発生する特徴的な結果が得られた。これは、4. 1. 1 項の **Q1** 黒鉛の細孔構造で述べたように、ギルソナイト系黒鉛材料固有の性質が反映しているものと考えられる。

この結果は Fig. 4 の写真 (e) (f)の写真で比較したように、酸化が進行するとスリット状の球状粒子の中心近傍に、比較的大きな細孔が拡大すると同時に、六方炭素網面上に 1nm 程度の小さい細孔が開くことを確認した前述の SEM 観察結果と一致した。

4. 5 500°C以上の温度域における空気酸化速度と比表面積、全表面積及び細孔分布の関係

ドラゴン炉の黒鉛材料の場合には⁽¹⁹⁾、520°C以上の温度域で細孔内拡散律速領域、480°C以下が化学反応領域、480~520°Cの間が遷移領域と区分している。

黒鉛の酸化速度は480°C以下の低温域では化学的変化の速度で支配され、600°C以上の高温域では化学的変化の速度と黒鉛細孔中をガスが拡散する速度がともに酸化速度に関与する。本研究では、照射黒鉛中¹⁴Cの選択的酸化で低減化する方策の基礎データ取得を目的として、500、550、600、800°Cにおける空気酸化を実施して、試験片内部の細孔分布の変化を水銀圧入法及び77Kにおける窒素ガス吸着法で測定し、各反応律速過程の温度範囲を実験的に明らかにすることを試みた。

4. 5. 1 500°C~800°C空気酸化試験片の水銀圧入法による細孔分布

Table 11 及び Table 12 に水銀ポロシメータによる Q1 黒鉛及び IG-110 黒鉛の各酸化温度における細孔分布の測定結果を示した。

異なる試験片の測定結果であり、絶対量は比較できないが全細孔体積、全細孔表面積及び細孔量が各温度において、空気酸化の進行とともに増加する傾向にある結果が得られた。

Q1 黒鉛試験片についての 500°C~800°C の温度域における空気酸化に伴う細孔分布の水銀ポロシメータによる測定結果を Fig.62~Fig.65 に示した。

図はいずれも未処理材 Q1-10、Q1-11 との比較で示してあり、Fig.62 が Q1-4 試験片について 600°C、Fig.63 が Q1-5 試験片の 800°C、Fig.64 が Q1-6 試験片の 500°C、Fig.65 が Q1-7 試験片について 550°C における空気酸化前後の Q1 黒鉛試験片の細孔径変化を比較している。未処理材と各温度における酸化後試験片は異なるため、明確には言えないが、酸化の進行とともに細孔径は拡大し、450°Cの結果と比較すると、酸化温度の上昇とともに顕著に変化している傾向を示した。

4. 5. 2 500°C空気酸化反応に伴う細孔径変化

Fig.66 に、500°C空気酸化反応に用いた Q1-6 試験片の各腐食率における表面状態の観察写真を示した。未処理材に見られる光沢は酸化の進行とともに失われ、腐食率 4%を越えると表面の刻印が見えにくくなる。腐食によるピットも 450°Cの酸化結果と比べると深く大きくなっているのが確認できた。Table 13 に窒素ガス吸着法による 500°Cにおける Q1-6 黒鉛の空気酸化反応に伴う比表面積及び全表面積の測定結果を試験片寸法変化とともに示した。

450°C空気酸化反応における全表面積は、腐食率 8.50%で約 7 倍程度、大きく

なったが、僅か 50°C の温度増加である 8.37% の腐食率では約 10 倍に増加した。

この試験片の各腐食率における細孔分布のピーク高さの変化を未処理材と比較したのが Table 14 の-1 及び-2 である。この表を基にした酸化に伴う Q1-6 試験片の細孔変化を Fig.67 から Fig.73 に示した。450°C 空気酸化 (Fig.32～Fig.44) で観測されたように、新たな 2nm 前後の小さな細孔の発生は見られないが、8.37% の最高腐食率まで進行しても未処理材に存在していた 3nm 程度の細孔が残り、それ以上の径を持つ細孔は拡大していく傾向が継続した。この開孔過程を SEM で詳細に観察するために、直径 12.5mm、厚さ 3mm の試料 (Q1-A) を加工し、500°C の空気酸化に伴う試験片の表面状態の変化を同一視野で観察した結果を Fig. 74～Fig. 77 に示した。倍率が異なるが、450°C 空気酸化 (Fig.17～Fig.23) では 8% 以上の腐食率までは、結晶粒界がはっきりしていたが Fig. 77 が示すように、500°C の空気酸化、腐食率 4.72% では、原型をとどめないほど表面状態が大きく変化した。

反応温度 500°C における空気酸化の特徴は、450°C の酸化と比べて、試験片の全表面積が大きく増加し、酸化速度が増加する傾向を示したが、まだ、化学反応律速領域にあることがわかる。

4. 5. 3 550°C 空気酸化反応に伴う細孔径変化

550°C における Q1-7 試験片の空気酸化反応に伴う比表面積及び全表面積の測定結果を Table 15 に試験片の寸法変化とともに示した。

全表面積の増加は腐食率 8.61% で 6 倍以内と 450、500°C 空気酸化の結果より小さかった。これは、試験片の寸法変化が約 0.3% 程度と、小幅ではあるが減少傾向を示したことから、試験片表面の不均一反応の結果と考えられる。

Q1-7 試験片の細孔分布のピーク高さを未処理材と比較したのが Table 16 である。この表を基にした Q1-7 試験片の細孔径変化を Fig.78～Fig.82 に示した。

腐食率 0.19% から顕著に細孔径が拡大し、8.61% 試験片では 5nm 程度の細孔径が約 2 倍に増加した。

Fig.79～Fig.81 に見られる細孔径 10nm 及び 50nm 付近のピークは、これ以下の温度域では得られていない。

寸法変化及び全表面積の増加傾向と考え合わせると 550°C という温度は、空気酸化における化学反応律速領域から細孔内拡散領域に変わる遷移温度の範囲にあるものと考えられる。

このような、不均一反応は Fig.83 に示した Q1-7 試験片の未処理材から腐食率～7.15% に至るまでの表面観察写真でも観察された。450°C、500°C 酸化試験片では、腐食ピットが観察されても表面の光沢は失われず、腐食部分がはっきりしていたが、550°C では、腐食率 1.10% から全体が一様に腐食され、同時に、

表面からの酸化の進行が速く、試験片の一部が損耗していく様子がわかる。

Fig.84にQ1-6試験片の腐食率8.35%における試験片内部の細孔を観察した写真を未処理材の端面との比較で示した。酸素は試験片内部まで拡散して既存の細孔径を拡大している様子が見られる。

4. 5. 4 600°C空気酸化反応に伴う細孔径変化

600°CにおけるQ1-4及びIG-110-3試験片の空気酸化反応に伴う比表面積及び全表面積の測定結果をTable 17に試験片寸法変化とともに示した。Q1-4試験片の寸法変化は最大腐食率9.89%で直径方向1.1%、長さ方向で0.4%減少した。

一方、IG-110-3試験片は、最大腐食率8.51%で直径方向2.4%、長さ方向に0.8%減少し、従来のIG-110黒鉛の600°Cにおける空気酸化腐食による寸法減少率0.6%⁽⁸⁾より、大きな変化を示した。Table 18にIG-110-3試験片の細孔分布のピーク高さを未処理材との比較で、Table 19にQ1-4試験片の細孔分布のピーク高さを未処理材と比較して示した。

Table 18を基にしたIG-110-3試験片の600°C空気酸化に伴う細孔径変化を示したのがFig. 85～Fig. 90である。

酸化反応の進行とともに、既存の細孔径は拡大し始め、細孔量は一旦増加した後、腐食量の増加とともに暫減する傾向を示した。このIG-110-3試験片の酸化に伴う表面状態の変化を観察した結果がFig. 91である。

腐食率が2%以上になると、未処理材に見られた、表面の光沢は完全に失われ、次第にスポンジ状になり8%以上では、表面から黒鉛粒が剥がれ落ちてくる。

一方、ペシネQ1-4試験片の酸化に伴うFig. 92の表面観察からは、未処理材の表面光沢は腐食率10%近くになっても失われないが、不純物の偏析に起因するピットが生成されIG-110とは全く異なった不均一な腐食様態が確認された。

Fig. 93は600°C空気酸化前後のIG-110-3試験片の外端面と腐食率9.89%のQ1-4試験片の内部表面を比較した写真である。IG-110黒鉛試験片は酸化によって表面がスポンジ状になるが、腐食ピットの生成は見られない。Q1-4試験片には外表面と同じように内部にも大きな細孔が開孔するが、450、500、550°C空気酸化後の内部表面と比べると、大きな細孔は外周近傍に発生している。

これは、化学反応律速領域から拡散律速領域へと移行し、反応速度が速くなり、酸素の拡散が減り、反応が表面で進行したために、外周部の細孔が拡大した結果と考えられる。直径12.5cm(0.5インチ)、厚さ3mmに加工したQ1-B試験片について、600°Cの空気酸化による試験片の表面状態変化をSEMで観察した写真がFig. 94～Fig. 97である。腐食率3%程度までは既存の細孔が大きく、かつ、深くなっているが、全体としては未処理材に近い表面状態である。腐食率が7%を越えると、表面に凹凸が現れ始め、Fig. 95左上のaの位置に見られる

細孔が、腐食率 10%を越えた Fig.97 の写真では、開孔した細孔に向かって、傾斜が生ずる程、大きな変化を起こしている。Table 19 を基にした Q1-4 試験片の酸化に伴う細孔径変化を表しているのが Fig.98～Fig. 104 である。600°C空気酸化による細孔径の変化傾向は、反応速度が 450～550°Cより大きいことから、細孔径の拡大が顕著に生じ、拡大速度も大きいことが確認された。

4. 5. 5 800°C空気酸化反応に伴う細孔径変化

800°Cにおける Q1-5 及び IG-110-4 試験片の空気酸化反応に伴う比表面積及び全表面積の測定結果を Table 20 に試験片寸法変化とともに示した。直径方向の寸法変化率は Q1-5 試験片で 1.25%、IG-110-4 試験片で 1.70%の減少であった。

全表面積の増加傾向は、最大腐食率 9%付近で比較すると同じ程度であるが、5%以下の腐食率では、明らかに小さい結果が得られた。

Table 21 に IG-110-4 試験片の細孔分布のピーク高さを未処理材との比較で、Table 22 に Q1-5 試験片の細孔分布のピーク高さを未処理材と比較で示した。

また、Table 21 を基に IG-110-4 試験片の 800°C空気酸化に伴う細孔径変化を Fig. 105～Fig. 108 に示した。

腐食率約 3%で、5nm 前後の径を持つ細孔が 6 倍増加し、腐食率の増加と共ににより小さい 3～5nm 付近の細孔径が増加する傾向を示した。同様に Table 22 を基にした Q1-5 試験片の酸化に伴う細孔径の変化を表しているのが Fig. 109～Fig. 115 である。

まず、2～3nm 付近の細孔が拡大し、腐食量の増加とともに 10nm 以上の細孔に拡大し始め、最大腐食率 9.05%では 60nm まで大きくなった。

Fig. 116 に IG-110-4、Fig. 117 に Q1-5 試験片の 800°C空気酸化による表面観察写真を示した。反応開始から 1 時間で、腐食率が約 10%に達するほど、酸化速度が速いため、Q1-5 試験片は直径方向で 1.24%、長さ方向で 1.1%減少する寸法変化を起こし、試験片の端部は損耗して丸みを帯びている。

以上、450～800°Cの反応温度における Q1 黒鉛材料の空気酸化反応に伴う黒鉛の細孔構造変化を測定した結果から、450～500°Cが化学反応律速領域、500～600°Cが遷移領域、600°C以上が細孔内拡散律速領域であることを確認した。

5. Q1 及び IG-110 黒鉛照射試験片の ^{14}C 分布測定結果と黒鉛細孔構造の関係

5. 1 Q1 及び IG-110 黒鉛照射試験片の ^{14}C 分布

東海発電所の黒鉛モニタリング用照射黒鉛、B チャンネルと F チャンネル試験片について ^{14}C の濃度分布を測定した結果を Q1 黒鉛について Fig. 118 と Fig. 119 に、また、F チャンネルに装荷されていた IG-110 黒鉛の結果を Fig. 120 に示した⁽⁵⁾。

Q1 黒鉛及びIG-110 黒鉛試験片の表面近傍から 0.5mm、12mm、最大 25mm まで切削しながら採取した照射黒鉛粉末について ^{14}C の濃度を測定した結果である。ここでは、 ^{14}C の濃度測定の結果だけを引用し、 ^{14}C の濃度測定法等の詳細については別に報告する。

いずれの試験片も表面の濃度が高く、内部に向かうほど低くなる傾向であったが、Q1 照射黒鉛の濃度は約 3mm より内部では一定となる傾向を示した。

一方、IG-110 試験片では表面部と黒鉛内部の ^{14}C の濃度は、均一に分布しており Q1 黒鉛ほど大きな濃度差が見られない。IG-110 モニタリング試料中 ^{14}C の濃度の絶対量は、照射量と照射時間が短いため Q1 黒鉛の濃度とは異なるため単純比較はできない。しかし、 ^{14}C の濃度の均一分布傾向については、IG-110 試験片は Table 5 及び Fig. 31 に見られるように腐食率 2.38% と 3.75% で 10 倍を超える変化を示し、IG-110-2 試験片の最大腐食率 5.7% で約 17 倍、IG-110-1 試験片では 8.35% で 16 倍増加した結果から、低温酸化における表面積の拡大が大きいため、空気成分の吸着が内部まで拡大するために、均一な ^{14}C の濃度分布となったと考えられる。一方、450°C 空気酸化における Q1-1 試験片の細孔分布測定結果 Fig.32～Fig.34、Q1-2 試験片 Fig.35～Fig.39 及び Q1-3 試験片の結果 Fig.40～Fig.44 から Q1 黒鉛の細孔径は、反応が持続する間 2nm 以下の微細気孔の発生し、同時に既存の気孔が拡大する双方の変化を繰り返した。

東海発電所の運転温度は 400°C 以下であることから、運転一定期点検の繰り返しによる空気成分の黒鉛構造物中への吸着量の拡大傾向は、IG-110 より緩やかであることが予想できる。

5. 2 放射線照射下における黒鉛-炭酸ガス反応と黒鉛細孔構造の関係

前述のように、黒鉛の γ 線照射下における CO_2 との酸化反応では^{(10), (11)}、 CO_2 が黒鉛の細孔中で γ 線照射効果によって反応性の高いイオン酸化種を生成し、これが黒鉛と反応して CO を発生する。この活性イオンの寿命は 10^{-7}sec 以下とされており、細孔の中で起こるのが主であることから、反応速度は活性イオンの発生数の関数であるとしている。同時にこれらの活性イオンは、共存する CO、 CH_4 、 H_2O などと反応して、その活性な反応性を失う。

特に CH_4 は黒鉛表面に付着して黒鉛の代わりに反応することから、酸化種に対する黒鉛の酸化を抑制する効果を持つとされている。

さらに、 γ 線照射下において ^{14}C でラベルした PGA 黒鉛と CO_2 との間の反応を 225～375°C の温度域で調べ、酸化速度は放射線照射効果によって生じた酸化種の割合、平均自由行程、細孔径と形状及び分布状態に影響され、 $^{14}\text{CO} : ^{14}\text{CO}_2$ の生成比は CO 濃度の影響を受けず、温度の上昇とともに増加し、特に照射量と $2 \mu\text{m}$ 以下の細孔(transport pore)との間に相関性があることも指摘している。

中性子照射下における CO_2 との反応で、 $0.05\sim 2 \mu\text{m}$ のサイズの細孔が反応性に大きく係わることを指摘されている⁽¹²⁾。

また、Blanchard⁽¹³⁾は、直径 $7.5 \times 10^{-3}\text{m}$ 、長さ $73 \times 10^{-3}\text{m}$ の円柱状の減速材用ギルソナイト黒鉛試験片をベルギーの BR-2 炉において、 $370\sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で $5 \times 10^3\sim 14 \times 10^3 \text{ W/kg}$ の中性子照射下での CO_2 酸化実験を行った。

CO_2 との反応が細孔内輸送反応であり、重量減少は、主として $3 \mu\text{m}$ 以下の細孔によって支配されることを報告している。

Kelly⁽²⁰⁾ は、中性子照射下で AGR 型原子炉のギルソナイトコークス黒鉛を使用している反射体黒鉛ブロックの酸化を調べ、黒鉛の持つ細孔径の制御が、酸化速度を制御するのに、有効であることを指摘している。

Stephen ら⁽²¹⁾ は黒鉛粒子を調整することによって、異なった細孔分布を持つギルソナイト系黒鉛試料を 725°C 、 25bar の条件下で $\text{CO}+\text{CO}_2$ ガスと酸化反応させた結果、酸化反応性が著しく異なったことを報告している。試作した黒鉛は 2 種類で、1 つは A 黒鉛試料で、粒径 $\sim 1\text{mm}$ 以下を用いて二重含浸によって製造した $50 \mu\text{m}$ 以下に広い細孔分布を有する。もう 1 つは粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下で $5\sim 8 \mu\text{m}$ 付近に細孔分布を持つ B 黒鉛試料である。反応に伴う BET 比表面積の変化量は細孔径の小さい B の方が細孔径の大きい A よりも大きいが、その反応性は A の方が著しく大きい。その原因として、黒鉛試料 A、B 両者の細孔径に由来する物理的・化学的性質の差と、反応の進行に伴う細孔径の変化に起因する性質変化を挙げている。

今回の実験では、これら、既に報告されているギルソナイト系黒鉛の中性子及び γ 線照射下における炭酸ガスとの反応に関する研究と同様に、 2nm 程度の直径を有する細孔の発生と、それに伴って細孔分布全体が変化することに起因する性質変化が関与している可能性が大きい結果が得られた。空気酸化反応温度の上昇によって、 450°C で確認された 2nm 以下の細孔の発生が見られなかつたのは、酸化反応律速領域が変化し、反応速度が速くなり、細孔が発生と同時に拡大に転じた結果であると考えられる。

この実験結果と、東海発電所の実機黒鉛構造物が CO_2 によって化学反応律速領域の 400°C 以下の温度で約 8% の重量減少を生ずるような酸化を受けていることと、定期検査時に空気に曝される使用条件を考え合わせると、空気成分である窒素及び酸素は物理吸着するだけではなく、不可逆性である化学吸着が生じる恐れがあり、生成する ^{14}C 量に影響を与えることが考えられる。

前項で述べたように黒鉛モニタリング試験片中の ^{14}C が試験片のかなり内部にまで分布しているのは、ミクロ孔への窒素、酸素成分の吸着が原因であると考えられる。

また、後に提供された原電資料から⁽³⁾ Q1 黒鉛焼成時に、バインダーとして、

キノリン (C_9H_7N) を用いていることから、N が残存して黒鉛と結晶等を構成している場合には、黒鉛内部に存在する ^{14}C の起源と成り得る事実とも今回の実験結果は整合している。

6. ^{14}C の低減化の可能性

^{14}C が黒鉛試験片中に一様に分布せず、表面付近に極めて多く偏在している事実が明らかになったことから、 ^{14}C の低減には以下の方法が考えられる。

- (1) 黒鉛構造物の表面層を分離する。
- (2) 黒鉛中の ^{14}C の存在状態に関しては、新たな研究が必要であるが、黒鉛結晶及びバインダー部分よりも反応性に富むものと考えられることから、化学反応律速領域の温度域 $450^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ で空気酸化することにより、 ^{14}C を選択的に酸化して $^{14}CO_2$ として分離する。
- (3) 実機黒鉛構造物が 8%程度の酸化を受けている場合の、細孔構造の推定結果から、オゾン水を始めとした酸化性の強い液体を用いた湿式酸化によっても $^{14}CO_2$ として回収分離することが可能である。

7. まとめ

Pechiney Q1 黒鉛試験片の水銀圧入法及び窒素吸着法によって測定した空気酸化に伴う細孔径の変化傾向は、SEM 観察結果と一致するものであり：

- (1) $450^{\circ}C$ の空気酸化によってオニオン状黒鉛結晶を取り巻くバインダー部が選択的に酸化し、新たな細孔が生成するとともに、スリット状の六方炭素網面の間隔が開放されて大きな径の細孔が増加する。
- (2) 酸化が進行すると黒鉛結晶面内にも小さな細孔が発生し、既存の細孔は、拡大、酸化の進行とともに、この過程を繰り返す。
- (3) 実際の運転温度より $50^{\circ}C$ 程高めではあるが、今回の空気酸化によってミクロ孔に相当する細孔が生じたことは、東海発電所の運転一定期点検の繰り返しによって、その都度大気に曝されることを考慮すると、空気成分である窒素及び酸素は物理吸着するだけではなく、不可逆性である化学吸着が生じる恐れがあり、特に $^{14}N(n, p)^{14}C$ や、 $^{17}O(n, \alpha)^{14}C$ で生成する ^{14}C 量に影響を与えることが考えられる。

黒鉛モニタリング試料中の ^{14}C の分布結果から、 ^{14}C は試験片のかなり内部にまで分布していることが明らかとなっており、これはミクロ孔への窒素、酸素成分の吸着が原因であると考えられる。

今回得られた情報は、モニタリング試験片についてであり、実際に原子炉で使用した黒鉛構造物中の ^{14}C 分布、炭素の質量移行量及び場所の特定など詳細な検討が必要である。

(4) 今回の450°C～800°Cの温度域における空気酸化速度と比表面積・全表面積及び細孔分布測定では、450～500°Cが化学反応律速領域、500～600°Cが遷移領域、600°C以上が、細孔内拡散律速領域である結果が得られた。

(5) 500°C以上の温度における酸化試料の細孔径の変化傾向が細孔径の拡大に顕著に変化している測定結果から、450～600°Cの温度域で酸化すれば、酸化種は試験片内部まで十分に拡散でき、¹⁴Cの活性サイトを選択的に酸化することにより、発生する¹⁴CO₂を捕集するという低減法の適用が可能である。600°C以上の空気酸化では、表面の酸化速度が大きいため、試験片内部の¹⁴Cサイトまで酸素が到達しない。

(6) 実機黒鉛構造物のQ1黒鉛の細孔分布は、CO₂中で約8%の重量減少を示していることから、Fig. 59に見られるQ1-2黒鉛の90nm、500nm、30,000nm付近の細孔径に、最も近いものと推定でき、比較的細孔径が大きいことから、オゾン水を始めとした効果的な浸出液を選択すれば¹⁴Cの低減化が可能である。

(7) 黒鉛材料と酸素、水蒸気、CO₂等のガスとの500～600°Cの遷移領域及び450～500°Cの化学反応律速領域における酸化反応においては、酸化性ガスに接している外表面積に比べて、内部表面積の方が圧倒的に大きいことから、外表面で反応しきれなかったガスが内部に拡散するため、試験片内部に均一酸化が進行する。

(8) IG-110黒鉛の、この温度域における空気酸化反応においては、比表面積及び全表面積の増加率が大きい結果が得られた。比表面積の増加率は、比較的低い2.38%～3.75%の腐食率で10倍を超える変化を示し、5.7%～8.35%で約16倍以上に增加了。IG-110黒鉛を始めとする微粒等方性黒鉛材料の、この温度域における酸化反応では、見かけの腐食挙動とともに、腐食の進行に伴う内部表面積の増加に留意する必要がある。

謝 辞

本研究は、平成13年度 原研－原電共同研究「照射黒鉛の炭素¹⁴の分離に関する研究（その2）」に基づいて実施したものである。原研及び日本原子力発電（株）の本共同研究担当者各位、並びに水銀ポロシメータをお貸しいただいた原研・大洗研究所・熱利用研究グループ各位に感謝の意を表する。

参考文献

- (1) 佐藤忠道, 日本原子力学会誌, 40, No. 11, pp. 25-30 (1998)
- (2) 佐々木泰一, 炭素, No. 101, pp. 77-87 (1980)
- (3) 日本原子力発電(株) 提示資料
- (4) 藤井貴美夫, 黒沢武, 斎藤保, 野村真三, 今井久, 炭素 No. 116, pp. 1-9 (1984)
- (5) 松尾秀人, 藤井貴美夫, 馬場信一, 斎藤保, 石川明義, 飯田省三, 田辺哲朗, 實川資朗, 山本龍美, 平成 13 年度受託研究報告書
- (6) P. L. Walker, Jr., M. Scheleff and R. A. Anderson, Chemistry and physics of Carbon, Marcel Dekker, Inc., New York, 3, p.287(1968)
- (7) P. L. Walker, Jr., F. Rusinko, Jr. and L. G. Austin, Advances in Catalysis, Academic Press , New York and London, 11, p.133 (1959)
- (8) 松尾秀人, JAERI-M 8367, (1979)
- (9) P. L. Walker, Jr., F. J. Vastla and P. J. Hart, Academic Press Inc., New York, pp307-317 (1967)
- (10) J. V. Best, D. A. Dominey and C. J. Wood, Carbon 10, pp.317-322 (1972)
- (11) J. V. Best and C. J. Wood, Carbon 13, pp.481-488 (1975)
- (12) P. Campion and R. J. Blanchard, Carbon '76 pp.114-119 (1976)
- (13) A. Blanchard, J. Ketchen, P. Schofield and P. Campion, Proceedings of the Conference on Gas Chemistry in Nuclear Reactor and large Industrial Plant, Salford, UK, 21-24 April, pp.129-133 (1980)
- (14) R. W. Cranston and F. A. Inkley, Advances in Catalysis, 9, p.143, Academic Press (1957)
- (15) 稲垣道夫, 玉井洋三, 中重治, 炭素, No. 75, pp. 118-125 (1973)
- (16) 田丸謙二, 界面の化学, 岩波講座, 現代化学 16 (1980)
- (17) 京谷 隆, 新炭素材料入門, 炭素材料学会編, pp. 62-68
- (18) 藤井貴美夫, JAERI-Research 99-50, (1999)
- (19) M. R. Everett, D. V. Kinsey, E. Romberg, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 3, p. 289 (1968)
- (20) B. T. Kelly, Nuclear Energy 23, pp.265-272 (1984)
- (21) W. J. Stephen and T. Swan, Proceedings of the Conference on Gas Chemistry in Nuclear Reactor and large Industrial Plant, Salford, UK, 21-24 , April, pp.174-180 (1980)

Table 1 Typical material characteristic values for Q1 and IG-110 graphite

	Q1	IG-110
Graphitization Temperature (°C)	2800	3000
Apparent density (10 ³ kg/m ³)	1.75	1.77
BAF value	1.38 *	1.08 **
Bending strength (GPa)	21	39
Compressive strength parallel (GPa)	40	73
	vertical	70
Young's modulus (GPa)	parallel	11
	vertical	8
Thermal conductivity (at 20°C, W / m K)	parallel	176
	vertical	147
Thermal expansion coefficient (at 673K, 10 ⁻⁶ /K)	parallel	3.5 ***
	vertical	4.7 ***
		4.0
		3.6

* : Ratio of Thermal expansion coefficient

** : Observed value of BAF⁽¹²⁾*** : Observed value⁽¹¹⁾

Table 2 Summary of analytical results for impurities in Q1 and IG-110 graphite

Elements	Average(ppm)	
	Q1	IG-110
Al	<0.73	<0.1
V	62	0.26
Ti	<13	<0.8
Cl	0.88	2.3
Mn	0.005	0.001
Si	<5000	<2000
Ni	9.5	<5
Na	0.29	0.19
K	1.9	0.11
Cu	<0.057	<0.05
Mo	0.15	<0.003
Ca	<6	<4
Cr	0.117	0.015
Fe	3.7	2.6
Co	0.031	0.005

Table 3 Results of specific surface area and total surface area measurements for as-received specimens

Sample	Weight (10 ⁻³ kg)	Diameter (10 ⁻² m)	Length (10 ⁻² m)	Bulk density (10 ³ kg/m ³)	Specific surface area (10 ³ m ² /kg)	Total surface area (m ²)
Q1 graphite						
Q1-1	10.6350	1.240	5.084	1.73	0.242	2.57
Q1-2	10.9330	1.270	5.085	1.70	0.279	3.05
Q1-3	11.1523	1.270	5.086	1.73	0.212	2.36
Q1-4	11.8371	1.290	5.080	1.71	0.271	3.07
Q1-5	11.4267	1.290	5.090	1.72	0.285	3.26
Q1-6	11.3017	1.290	5.083	1.70	0.235	2.66
Q1-7	11.4348	1.289	5.078	1.73	0.158	1.81
IG-110 graphite						
IG-110-1	8.4665	1.100	4.999	1.77	0.288	2.43
IG-110-2	8.4663	1.101	4.999	1.77	0.286	2.42
IG-110-3	8.4690	1.112	5.033	1.73	0.165	1.40
IG-110-4	8.4803	1.116	4.999	1.73	0.168	1.43

Table 4 Changes in specific surface area and total surface area of Q1 specimens due to air oxidation at 450°C

Sample	Burn-off (%) (Reaction time)	Weight (10 ⁻³ kg)	Diameter (10 ⁻² m)	Length (10 ⁻² m)	Specific surface area (10 ³ m ² /kg)	Total surface area (m ²)	Ratio of total surface area
Q1-1-1	As-received	10.6350	1.240	5.084	0.242	2.57	1.00
-2	0.11% (75h)	10.6235	1.240	5.084	0.870	9.24	3.6
-3	0.23 (195h)	10.6109	1.232	5.080	1.094	11.61	4.52
-4	1.86 (900h)	10.4375	1.228	4.990	1.233	12.87	5.01
-5	4.27 (1240h)	10.1804	1.228	4.970	1.821	18.54	7.21
Q1-2-1	As-received	10.9330	1.270	5.085	0.279	3.05	1.00
-2	0.16% (120h)	10.9159	1.270	5.078	0.980	10.70	3.51
-3	0.51 (380h)	10.8770	1.270	5.076	1.012	11.01	3.61
-4	2.06 (810h)	10.7079	1.260	5.071	1.391	14.90	4.89
-5	5.90 (1410h)	10.2880	1.260	5.071	1.642	17.58	5.76
-6	8.50 (1720h)	10.0041	1.260	5.071	2.350	23.51	7.71
Q1-3-1	As-received	11.1523	1.270	5.086	0.212	2.36	1.00
-2	0.21% (120h)	11.1293	1.270	5.086	0.868	9.66	4.09
-3	0.62 (345h)	11.0828	1.260	5.085	1.210	13.41	5.68
-4	2.38 (755h)	10.8868	1.259	5.080	1.334	14.52	6.15
-5	7.52 (1355h)	10.3138	1.259	5.070	1.868	19.27	8.17
-6	10.53 (1620h)	9.9770	1.259	5.040	1.876	18.71	7.93

Table 5 Changes in specific surface area and total surface area of IG-110 specimens due to air oxidation at 450°C

Sample	Burn-off (%) (Reaction time)	Weight (10 ⁻³ kg)	Diameter (10 ⁻² m)	Length (10 ⁻² m)	Specific surface area (10 ³ m ² /kg)	Total surfac e area (m ²)	Ratio of total surface area
IG-1-1	As-received	8.4665	1.100	4.999	0.388	3.29	1.000
-2	0.04% (50h)	8.4629	1.100	4.999	0.387	3.28	0.997
-3	0.54 (900h)	8.4205	1.100	4.999	0.413	3.48	1.06
-4	1.11 (1470h)	8.3729	1.100	4.996	1.738	14.55	4.42
-5	1.97 (2208h)	8.2960	1.099	4.996	2.231	18.51	5.63
-6	3.75 (2628h)	8.1490	1.095	4.995	3.868	31.52	9.58
-7	5.71 (3053h)	7.9831	1.090	4.995	4.870	38.88	11.82
-8	8.35 (3455h)	7.7594	1.088	4.993	6.457	50.10	15.23
IG-2-1	As-received	8.4663	1.101	4.999	0.286	2.42	1.00
-2	0.58% (960h)	8.4172	1.101	4.999	0.790	6.65	2.75
-3	1.29 (1505h)	8.3570	1.100	4.996	1.987	16.60	6.86
-4	2.38 (2047h)	8.2695	1.099	4.996	3.024	25.01	10.33
-5	4.20 (2444h)	8.1105	1.086	4.995	3.568	28.94	11.96
-6	5.74 (2724h)	7.9808	1.057	4.993	5.134	40.97	16.93

Table 6 Changes in pore diameter of Q1-1 specimen due to air oxidation at 450°C

Pore diameter	Burn-off (%)	As-received	0.11	0.23	1.86	4.27
10 Å(1nm)	---	---	---	---	94	---
20 Å	---	---	---	---	45	98
25 Å	---	---	79	26	120	
28 Å	---	60	---	---	50	
30 Å	---	108	37	---	88	
35 Å	95	58	---	72	----	
40 Å	---	77	52	33	77	
50 Å	98	48	29	5	34	
55 Å	---	9	23	10	----	
65 Å	---	33	21	15	58	
75 Å	---	12	22	12	45	
90 Å	---	19	16	10	25	
100 Å(10nm)	48	----	17	11	26	
120 Å	---	18	14	12	22	

$\times 10^{-9}$ m³/kg/Å

Table 7 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C

Pore diameter Burn-off (%)	As-received	0.16	0.51	2.06	5.90	8.50
20Å(2nm)	----	----	----	----	61	56
25Å	21.4	70	70	58	77	168
28Å	----	----	----	140	78.5	135
30Å	14	----	48	119	----	70
35Å	19	36	----	20	46	30
40Å	----	34	52	112	30	148
45Å	----	22	----	15	78.6	42
50Å	----	24	10.5	10	36	47
55Å	11	----	----	53	----	56
60Å	----	23.5	----	41	43	22
65Å	12	----	22	33	----	53
70Å	----	22	----	----	54	46
75Å	----	----	----	----	----	42
80Å	12.5	----	----	30	24	37
85Å	----	----	----	----	36	34
90Å	----	----	----	----	30	32
95Å	----	21	----	----	22	32
100Å(10nm)	----	----	15	10	25	31
120Å	----	11	12	22	24	31

 $\times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{\AA}$

Table 8 Changes in pore diameter of Q1-3 specimen due to air oxidation at 450°C

Pore diameter	Burn-off (%)	As-received	0.21	0.62	2.38	7.52	10.53
20 Å(2nm)	----	51	----	----	----	----	----
25 Å	----	----	75	68	134	83	
28 Å	----	63	78	59	128	103	
30 Å	34.9	24	93	27	34	72	
35 Å	----	19	12	26	----	38	
40 Å	14	66	37	119	65	87	
45 Å	15.1	40	47	6	23	27	
50 Å	5	38	----	----	5	17	
55 Å	----	----	27	58	----	40	
60 Å	5.4	9	20	32	26	38	
65 Å	----	----	17.5	----	33	33	
70 Å	----	----	19	13	31	17	
75 Å	----	----	19	----	----	20	
80 Å	9	----	17	13	----	30	
85 Å	----	----	10	----	52	22	
90 Å	4.5	----	----	23	----	23	
95 Å	----	22	15	16	22	29	
100 Å(10nm)	3	----	14	16	24	27	
120 Å	4	13	14	20	27	25	

 $\times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{\AA}$

Table 9 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C

Burn off (%)	As-received	0.04	0.54	1.11	1.97	3.75	5.71	8.35
Pore size								
20 Å(2nm)	115	----	----	----	143	----	250	220
25 Å	53	----	25	138	178	197	215	320
28 Å	----	----	57	175	150	152	235	380
30 Å	105	33.6	58	10	188	158	265	260
38 Å	60	35.5	82	----	23	----	100	---
40 Å	61	46.3	20	495	145	162	145	260
45 Å	----	----	15	62	52	88	88	280
50 Å	4.0	9.5	----	70	----	82	168	140
55 Å	----	----	16	70	----	128	86	110
60 Å	----	----	----	----	45	----	102	96
65 Å	7.5	16.3	----	----	44	85	88	100
70 Å	----	11.0	----	----	38	----	68	112
75 Å	----	----	130	----	----	----	75	110
80 Å	----	8.0	17	----	20	52	80	100
85 Å	7.0	----	----	----	22	----	85	105
100 Å(10nm)	----	8.2	15	----	24	45	80	90
120 Å	----	----	----	----	----	45	70	98
140 Å	----	5.0	----	----	----	48	75	90
200 Å	----	4.0	6	----	----	----	60	82

 $\times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{\AA}$

Table 10 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to
air oxidation at 450°C

Pore size \ Burn off (%)	As-received	0.58	1.29	2.38	4.20	5.74
20 Å (2nm)	70	37	---	200	160	300
25 Å	43.5 ⁽¹⁾	42	140	140	150	230
28 Å	60	40	110	210	115	195
30 Å	82	26	---	118	138	240
35 Å	62	---	40	123	---	260
40 Å	63	86	42	125	230	140
45 Å	15	---	252	75	80	85
50 Å	9.5	21	---	78	42	158
55 Å	---	---	48	85	105	70
60 Å	7.0	---	38	50	65	110
65 Å	---	98	34	55	82	90
70 Å	5.0	---	33	50	48	70
75 Å	---	22	---	45	46	75
80 Å	4.0	16	---	47	60	85
85 Å	---	---	---	45	63	90
90 Å	3.0	10	---	40	58	70
95 Å	---	---	---	38	54	75
100 Å (10nm)	---	7.5	54	38	54	80
120 Å	---	7.5	---	43	48	75
140 Å	5.0	7.5	35	37	45	90

× 10⁻⁹ m³/kg/Å

Table 11 Results of pore size distribution measurement of Q1-graphite by mercury porosimetry

Sample	Weight (10^{-3} kg)	Density (10^3 kg / m ³)		Total pore volume (10^3 m ³ / kg)	Total surface area (10^3 m ² / kg)	Porosity (%)
		Bulk	Hg displacement			
As-received Q1-10	4.1025	1.74	2.18	0.107	2.930	16.818
As-received Q1-11	4.0257	1.73	2.16	0.103	3.065	17.213
450°C-4.27% Q1-1	4.3115	1.66	2.07	0.120	3.932	19.890
450°C-8.50% Q1-2	4.1078	1.76	2.26	0.125	3.919	20.696
450°C-10.53% Q1-3	4.4552	1.66	2.19	0.147	2.936	24.282
600°C-9.89% Q1-4	4.4558	1.55	2.05	0.156	4.421	24.259
800°C-9.05% Q1-5	4.3250	1.42	2.15	0.238	4.022	33.804
500°C-8.37% Q1-6	3.9478	1.64	2.15	0.143	3.369	23.557
550°C-8.61% Q1-7	3.5649	1.67	2.12	0.126	2.991	21.093

Table 12 Results of pore size distribution measurement of IG-110 graphite by mercury porosimetry

Sample	Weight (10^{-3} kg)	Density (10^3 kg / m ³)		Total pore volume (10^{-3} m ³ / kg)	Total surface area (10^3 m ² / kg)	Porosity (%)
		Bulk	Hg displacement			
As-received IG110-10	2.9012	1.65	2.10	0.093	2.572	15.091
450°C-8.35% IG-110-1	2.1829	1.64	2.10	0.135	3.715	22.085
450°C-5.74% IG-110-2	2.3054	1.70	2.14	0.121	2.787	20.504
600°C-8.51% IG-110-3	2.5887	1.63	2.08	0.133	3.015	22.692
800°C-12.7% IG-110-4	3.0770	1.68	2.10	0.145	2.922	23.369

Table 13 Changes in specific surface area and total surface area of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C

Sample	Burn-off (%) (Reaction time)	Weight (10 ⁻³ kg)	Diameter (10 ⁻² m)	Length (10 ⁻² m)	Specific surface area (10 ³ m ² /kg)	Total surface area (m ²)	Ratio of total surface area
Q1 - 6 -1	As-received	11.3017	1.290	5.083	0.235	2.66	1.00
-2	0.11 (7h)	11.2888	1.290	5.083	1.020	11.51	4.33
-3	0.20 (15h)	11.2791	1.290	5.083	1.166	13.15	4.94
-4	0.33 (25h)	11.2643	1.289	5.082	1.235	13.91	5.23
-5	0.51 (33h)	11.2442	1.289	5.082	1.407	15.82	5.95
-6	0.80 (53h)	11.2109	1.288	5.081	1.562	17.51	6.58
-7	1.05 (69h)	11.1827	1.287	5.080	1.786	19.97	7.51
-8	1.46 (90h)	11.1362	1.287	5.080	1.798	20.02	7.53
-9	2.33 (127h)	11.0389	1.286	5.079	1.879	20.74	7.80
-10	3.01 (149h)	10.9616	1.286	5.078	2.061	22.59	8.49
-11	3.78 (173h)	10.8746	1.285	5.078	2.193	23.85	8.97
-12	4.61 (197h)	10.7804	1.284	5.076	2.282	24.60	9.25
-13	5.40 (221h)	10.6915	1.283	5.075	2.422	25.89	9.73
-14	6.40 (245h)	10.5789	1.282	5.074	2.478	26.21	9.86
-15	7.51 (270h)	10.4530	1.282	5.074	2.490	26.03	9.79
-16	8.37 (290h)	10.3553	1.282	5.074	2.498	25.87	9.73

Table 14-1 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C

Burn-off (%) \ Pore diameter	As-received	0.11	0.20	0.33	0.51	0.80	1.05	1.46
20 Å(2nm)	20	30	80	60	----	----	----	----
25 Å	60	130	128	80	155	185	143	98
28 Å	----	102	144	78	90	62	126	118
30 Å	59	65	12	20	33	42	40	62
35 Å	38	40	10	440	----	----	33	25
40 Å	158	48	85	15	62	182	53	52
45 Å	30	30	10	358	12	225	28	20
50 Å	20	28	----	40	10	252	13	40
55 Å	410	26	10	40	10	150	24	10
60 Å	32	25	26	35	8	43	23	35
65 Å	----	25	13	32	8	40	18	40
70 Å ~ 80 Å	198	22	10	15	15	35	20	15
90 Å	23	17	13	----	40	12	20	18
100 Å	----	14	----	55	----	13	18	20
120 Å	----	13	13	----	14	68	18	22
150 Å	----	13	12	6	15	15	17	20
210 Å(21nm)	----	33	13	40	15	30	18	18
500 Å(50nm)	----	5	13	42	15	13	15	22
620 Å(62nm)	----	26	12	10	10	18	15	18

 $\times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{\AA}$

Table 14-2 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C

Pore diameter \ Burn-off (%)	2.33	3.01	3.78	4.61	5.40	6.40	7.51	8.37
20 Å(2nm)	100	----	180	150	----	150	50	30
25 Å	100	158	112	120	130	220	163	162
28 Å	192	85	125	180	108	100	118	118
30 Å	195	106	78	130	115	70	50	30
35 Å	----	68	22	65	30	195	23	58
40 Å	220	40	92	140	82	225	20	100
45 Å	40	34	25	75	77	90	93	40
50 Å	8	20	35	20	82	50	----	36
55 Å	54	25	92	68	72	48	40	28
60 Å	30	32	30	42	30	30	50	38
65 Å	27	37	32	35	66	55	155	32
70 Å~80 Å	25	100	52	37	30	40	112	38
90 Å	25	10	28	32	40	50	12	30
100 Å	23	27	28	28	28	40	30	28
120 Å	25	23	25	30	30	30	33	30
150 Å	23	22	26	28	28	30	33	33
210 Å(21nm)	22	32	22	28	25	33	36	30
500 Å(50nm)	20	16	19	17	23	27	22	30
620 Å(62nm)	20	18	17	17	20	30	28	25

 $\times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{\AA}$

Table 15 Changes in specific surface area and total surface area of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C

Sample	Burn-off (%) (Reaction time)	Weight (10 ⁻³ kg)	Diameter (10 ⁻² m)	Length (10 ⁻² m)	Specific surface Area (10 ³ m ² /kg)	Total surface area (m ²)	Ratio of total surface area
Q1-7-1	As-receivd	11.4348	1.289	5.078	0.158	1.81	1.00
-2	0.19 (13h)	11.4132	1.289	5.078	0.452	5.16	2.85
-3	0.42 (29h)	11.3871	1.289	5.078	0.493	5.61	3.10
-4	1.10 (54h)	11.3089	1.289	5.078	0.586	6.63	3.66
-5	3.04 105h)	11.0868	1.287	5.075	0.733	8.13	4.49
-6	4.88 125h)	10.8773	1.286	5.075	0.850	9.25	5.11
-7	7.15(145h)	10.6169	1.286	5.072	0.965	10.25	5.66
-8	8.61(158h)	10.4501	1.285	5.070	0.983	10.27	5.67

Table 16 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C

Pore diameter \ Burn-off (%)	As-receivd	0.19	0.42	1.10	3.04	4.88	7.15	8.61
20 Å(2nm)	----	----	80	12	30	50	20	25
25 Å	67	40	22	48	43	25	45	55
28 Å	70	68	18	10	36	----	84	75
30 Å	50	60	13	35	23	46	20	90
35 Å	10	60	27	23	18	40	36	65
40 Å	86	86	102	30	72	298	38	188
45 Å	35	25	40	22	34	56	18	10
50 Å	----	10	23	8	10	15	20	28
55 Å	47	15	37	18	35	----	18	30
60 Å	15	18	20	45	16	----	----	18
65 Å	20	14	10	----	12	15	30	20
70 Å	23	15	22	----	8	10	15	10
80 Å	12	15	10	----	8	5	----	13
90 Å	7	10	5	6	----	----	8	12
100 Å	9	6	13	----	18	92	10	10
200 Å	5	5	10	10	10	10	11	10
300 Å	3	5	10	14	10	10	12	10
500 Å	3	8	12	28	10	10	14	10
600 Å(60nm)	3	10	10	10	10	10	14	10

 $\times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{\AA}$

Table 17 Changes in specific surface area and total surface area of Q1-4 and IG-110-3 specimens due to air oxidation at 600°C

Sample	Burn-off (%) (Reaction time)	Weight (10 ⁻³ kg)	Diameter (10 ⁻² m)	Length (10 ⁻² m)	Specific surface area (10 ³ m ² /kg)	Total surface area (m ²)	Ratio of total surface area
Q1-4-1	As-received	11.3371	1.290	5.080	0.271	3.07	1.00
-2	1.02 (150min)	11.2214	1.290	5.080	1.198	13.44	4.38
-3	2.23 (240min)	11.0847	1.284	5.076	1.348	14.94	4.87
-4	3.29 (300min)	10.9645	1.280	5.074	1.330	14.58	4.75
-5	4.39 (360min)	10.8389	1.280	5.070	1.334	14.46	4.71
-6	5.73 (420min)	10.6877	1.279	5.060	1.382	14.77	4.81
-7	8.17 (480min)	10.4106	1.277	5.059	1.468	15.28	4.98
-8	9.89 (540min)	10.2160	1.276	5.058	1.503	15.35	5.00
IG-110-3-1	As-received	8.4690	1.112	5.033	0.165	1.40	1.00
-2	0.13(3h)	8.4579	1.111	5.031	0.343	2.90	2.07
-3	0.44(7h)	8.4321	1.111	5.031	0.564	4.76	3.40
-4	0.99((13h)	8.3854	1.110	5.030	1.159	9.72	6.94
-5	1.67(19h)	8.3278	1.110	5.030	1.624	13.52	9.66
-6	2.59(24h)	8.2494	1.099	4.999	2.219	18.31	13.08
-7	3.76(30h)	8.1518	1.097	4.998	2.863	23.34	16.67
-8	5.34(36h)	8.0165	1.096	4.997	3.554	28.49	20.35
-9	7.05(42h)	7.8722	1.087	4.995	4.138	32.58	23.27
-10	8.51(46h)	7.7485	1.085	4.992	4.715	36.53	26.10

Table 18 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C

Pore diameter \ Burn-off (%)	As-received	0.13	0.44	0.99	1.67	2.59	3.76	5.34	7.05	8.51
20Å (2nm)	70	100	18	80	40	160	70	170	140	140
25Å	43.5	90	30	40	50	113	154	130	250	250
28Å	60	40	50	132	120	118	150	260	205	210
30Å	82	----	58	40	----	138	362	220	65	65
35Å	62	60	85	115	75	65	72	85	160	162
40Å	63	220	62	53	270	198	70	248	55	55
45Å	15	40	----	13	----	30	28	25	70	50
50Å	10	450	350	15	175	70	335	85	45	70
55Å	----	40	70	----	60	----	20	30	85	82
60Å	7	----	----	10	50	32	20	55	70	70
65Å	----	----	80	18	30	20	52	58	55	55
70Å	5	100	95	8	10	42	30	60	48	50
75Å	----	280	30	8	10	30	30	53	50	50
80Å	----	70	25	8	20	35	32	48	70	65
100Å	----	----	----	10	20	30	40	45	50	50
140Å	----	----	----	10	60	30	30	48	50	48
160Å	----	----	40	15	12	25	30	48	48	48

 $\times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{\AA}$

Table 19 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C

Pore diameter \ Burn-off (%)	As-received	1.02	2.23	3.29	4.39	5.73	8.17	9.89
20 Å(2nm)	35	58	----	45	130	----	65	36
25 Å	----	80	75	93	118	60	88	36
28 Å	36	78	80	53	58	100	52	----
30 Å	34	38	----	20	63	----	----	34
35 Å	16	----	20	28	42	61	39	16
40 Å	----	45	95	----	108	65	37	22
45 Å	70	8	15	75	----	27	6	71
50 Å	5	7	17	----	55	9	23	----
55 Å	----	----	49	----	57	23	----	----
60~65 Å	21	----	28	55	15	18	13	22
70 Å~75 Å	----	37	22	9	----	28	55	----
80 Å	6	----	18	13	18	10	----	6
85 Å	----	23	19	----	100	22	13	6
90~95 Å	4.5	18	----	34	----	17	13	----
100 Å(10nm)	3.0	17.5	14	16	----	14	13	----
120 Å	4.0	----	17	12	15	17	39	20
140~150 Å	----	17.0	16	17	16	20	12	21
180~190 Å	----	15.0	16	15	14	17	34	20
420 Å	----	----	23	15	13	15	24	28

 $\times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{\AA}$

Table 20 Changes in specific surface area and total surface area of Q1-5 and IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C

Sample	Burn-off (%) (Reaction time)	Weight (10 ⁻³ kg)	Diameter (10 ⁻² m)	Length (10 ⁻² m)	Specific surface area (10 ³ m ² /kg)	Total surface area (m ²)	Ratio of total surface area
Q1-5-1	As-received	11.4267	1.290	5.090	0.285	3.26	1.00
-2	1.28(20min)	11.2807	1.290	5.085	0.844	9.52	2.92
-3	2.60(30min)	11.1292	1.280	5.080	1.065	11.85	3.63
-4	4.43(40min)	10.9209	1.279	5.060	0.902	9.85	3.02
-5	5.44(45min)	10.8048	1.278	5.059	1.236	13.35	4.10
-6	6.73(50min)	10.6576	1.277	5.052	1.331	14.19	4.35
-7	7.78(55min)	10.5379	1.275	5.045	1.422	14.98	4.60
-8	9.05(60min)	10.3932	1.274	5.036	1.545	16.06	4.93
IG-110-4-1	As-received	8.4803	1.116	4.999	0.168	1.43	1.00
-2	0.30(10min)	8.4551	1.113	4.999	0.433	3.66	2.56
-3	1.60(20min)	8.3450	1.111	4.997	1.013	8.45	5.91
-4	2.94(30min)	8.2310	1.110	4.996	1.252	10.31	7.21
-5	12.7(50min)	7.4013	1.097	4.989	2.553	18.90	13.22

Table 21 Changes in pore diameter of IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C

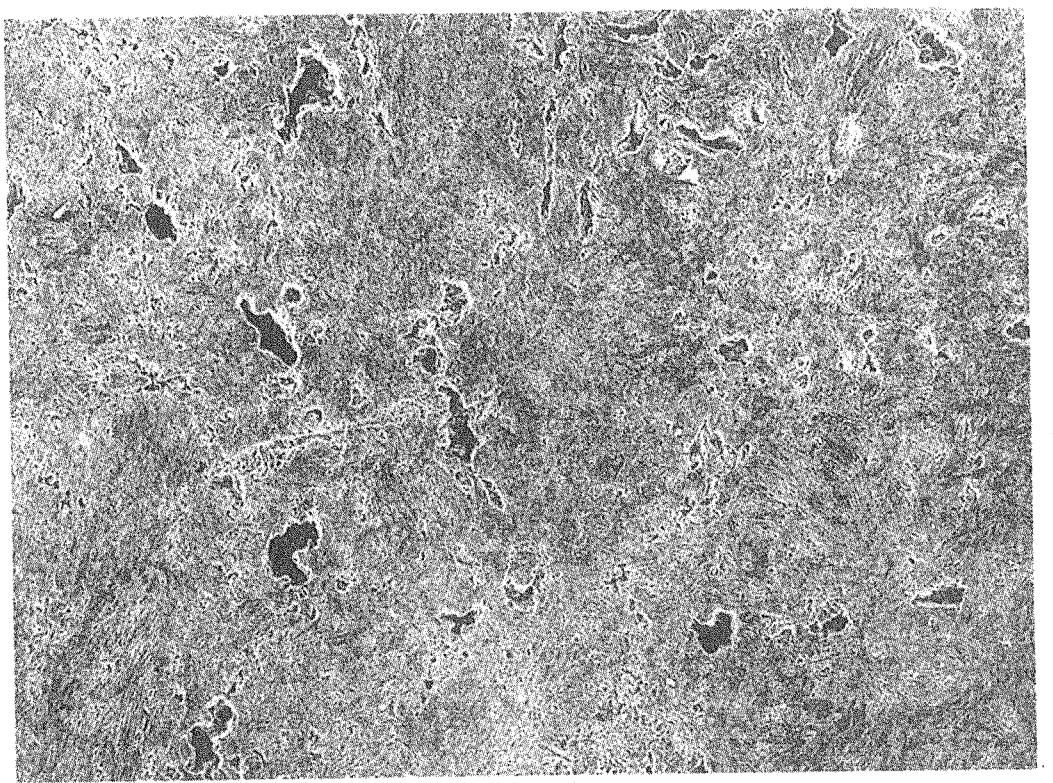
Pore diameter	Burn-off (%)	As-received	0.30	1.60	2.94	12.70
20 Å (2nm)		70	50	60	40	140
25 Å		43	25	133	60	180
28 Å		60	20	154	50	100
30 Å		82	20	40	40	155
35 Å		62	40	46	96	215
40 Å		63	166	140	100	130
45 Å		15	32	35	250	205
50 Å		9	6	10	100	42
55 Å		---	8	20	570	26
60 Å		7	16	5	20	35
65 Å		---	8	---	20	70
70 Å		---	5	5	20	20
80 Å		---	4	5	15	26
90 Å		---	---	10	12	20
100 Å (10nm)		---	25	10	8	40
130 Å		---	6	14	8	32
150 Å		---	4	12	10	30
180 Å		---	10	15	8	28
200 Å		---	8	10	10	25
300 Å		---	4	8	8	25

 $\times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{\AA}$

Table 22 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C

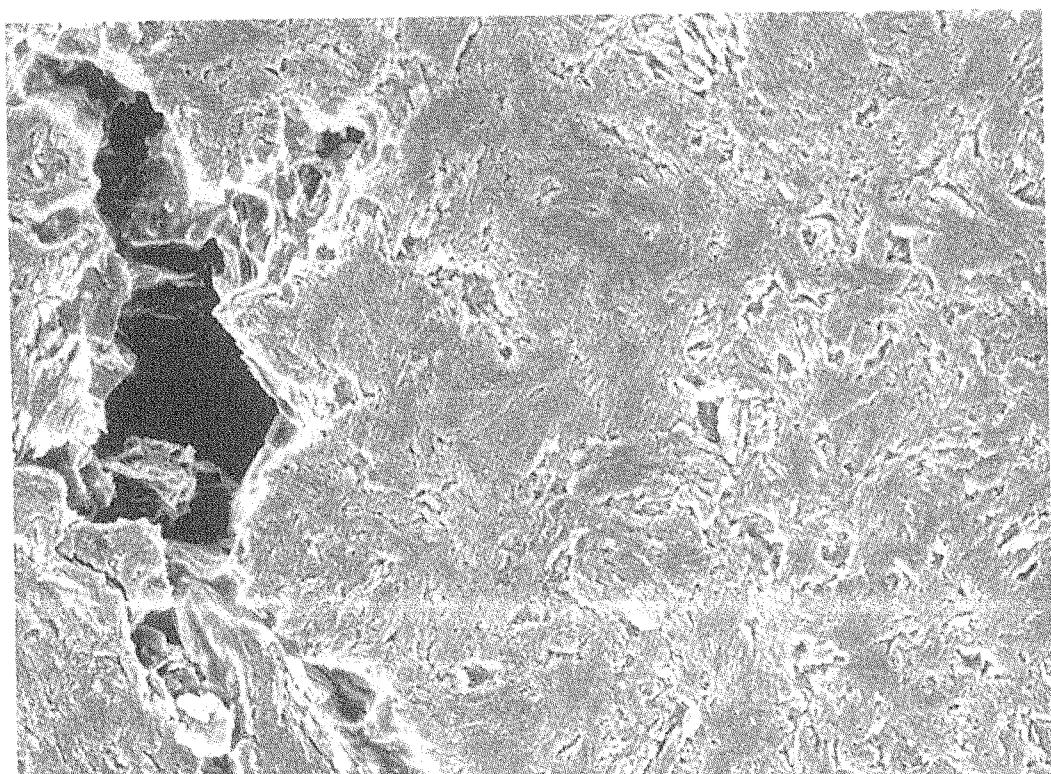
Pore diameter \ Burn-off (%)	As-received	1.28	2.60	4.43	5.44	6.73	7.78	9.05
20Å(2nm)	35	30	35	110	34	---	---	80
25Å	---	130	113	45	73	72	140	60
28Å	20	20	105	---	48	98	46	50
30Å	55	17	30	10	37	25	47	48
35Å	63	---	57	45	60	18	20	42
40Å	155	57	110	105	25	240	53	342
45Å	140	17	13	43	---	45	20	48
50Å	---	53	23	10	56	63	12	40
55Å	48	---	---	---	47	---	8	25
60Å	16	52	13	165	80	13	22	35
65Å	---	---	13	25	8	---	12	8
70Å	15	---	6	23	20	10	15	20
75Å	15	---	8	23	38	10	14	30
80Å~85Å	70	8	17	20	---	18	13	28
90Å~95Å	---	10	---	16	28	20	36	---
100Å(10nm)	10	23	15	22	13	8	20	27
120Å	---	---	8	5	32	18	16	13
150Å	---	24	12	10	12.5	20	25	22
550(55nm)	---	---	---	---	---	---	---	134

 $\times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}/\text{\AA}$



(× 80)

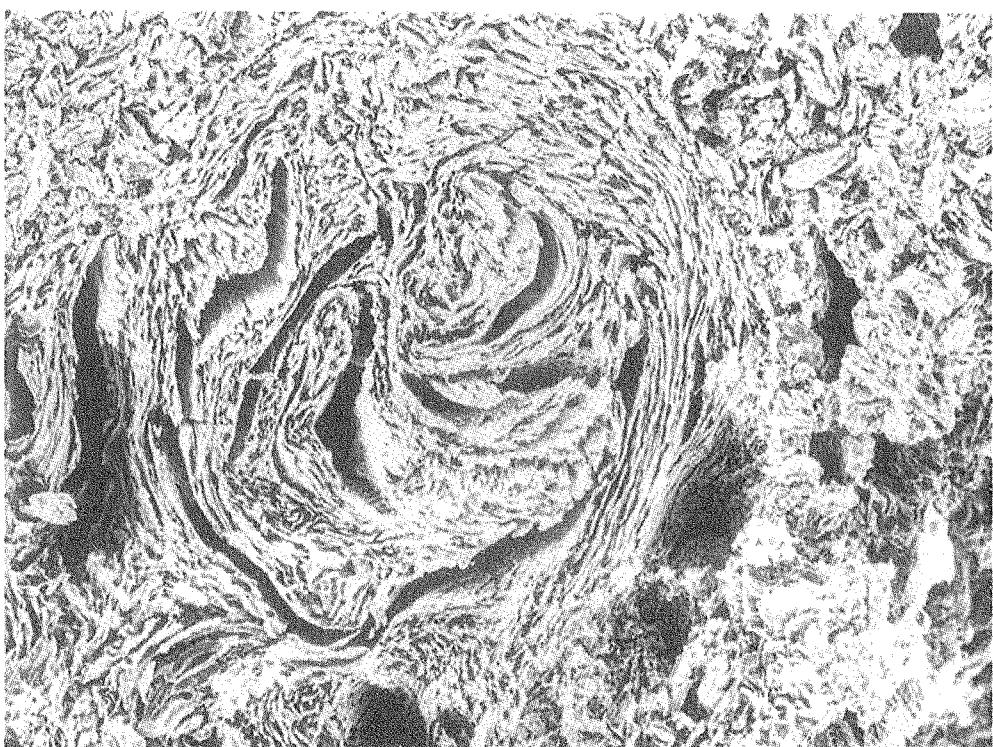
100 μ m



(× 500)

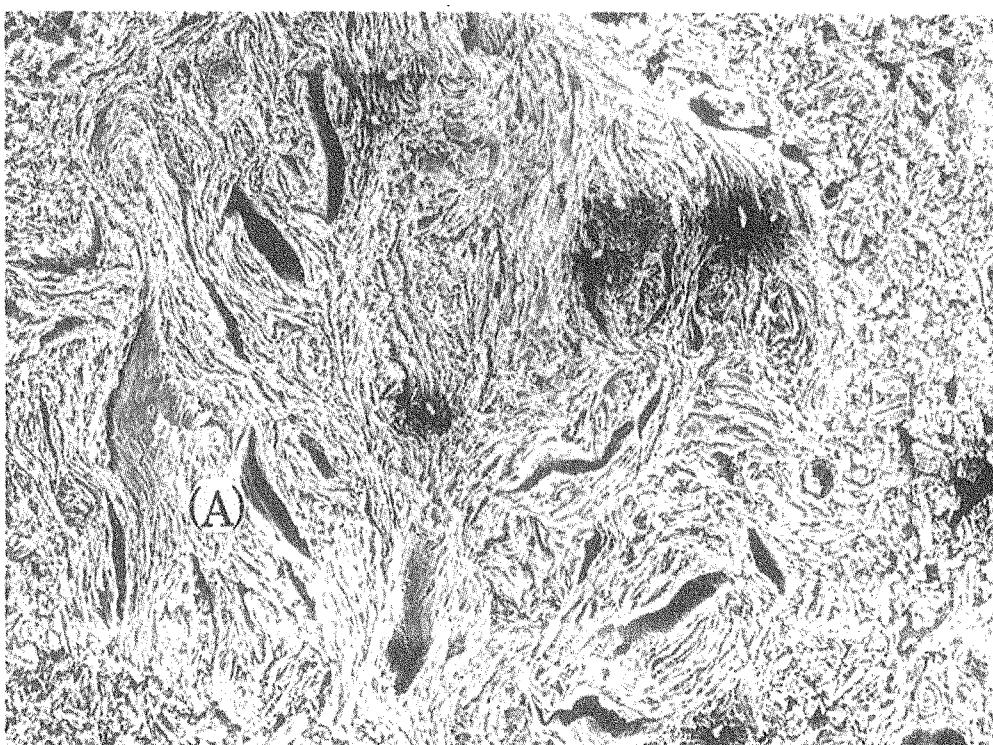
10 μ m

Fig. 1 Micrographs of the surface of as-received Q1 graphite



(a)

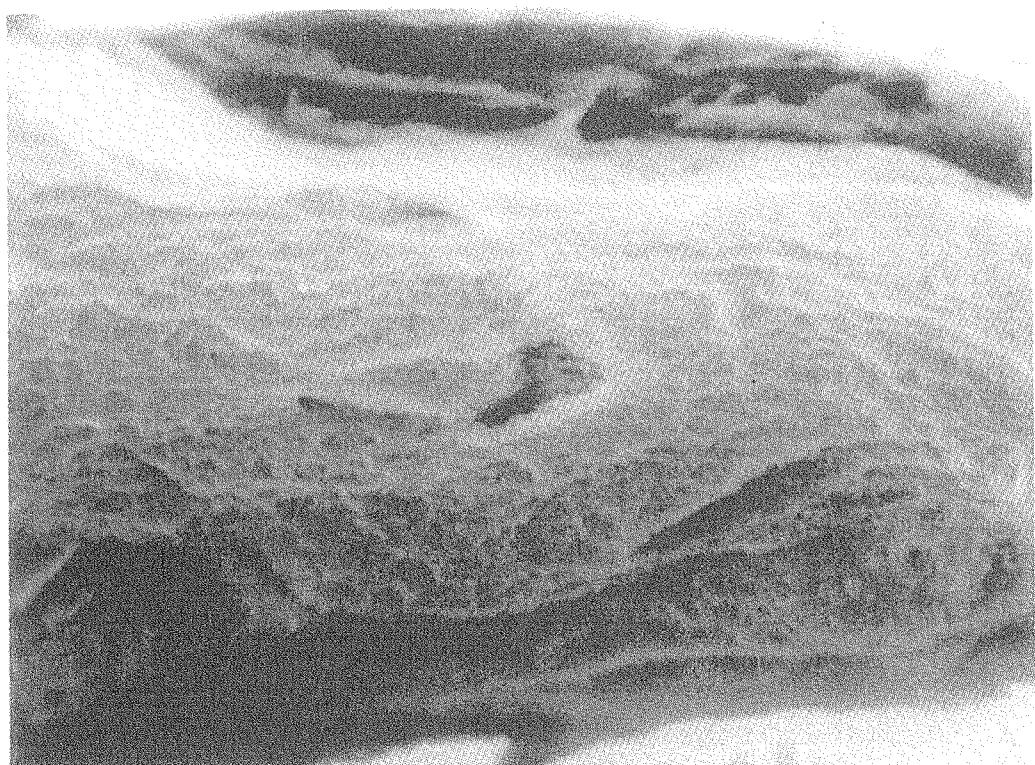
100 μ m



(b)

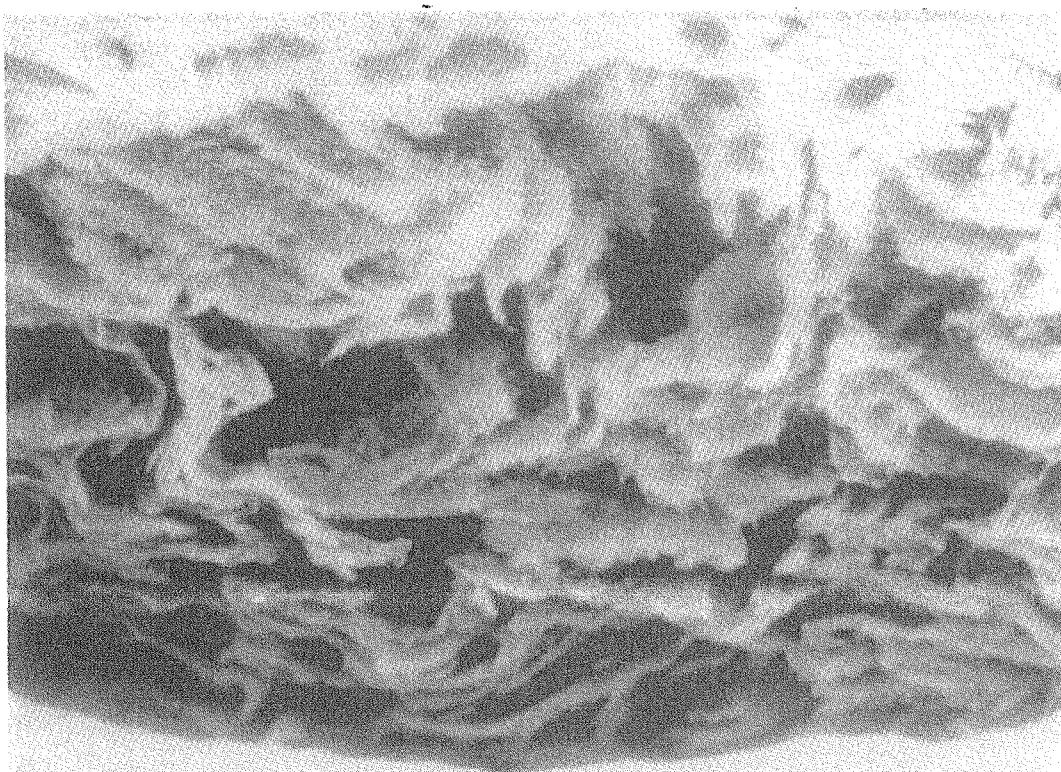
100 μ m

Fig. 2 Micrographs of the surface of Q1 graphite after oxidation etching at 800°C
(weight loss : 0.51%)



(c) : weight loss 0.51%

10 μ m



(d) : weight loss 0.93%

10 μ m

Fig. 3 Micrographs of the surface of Q1 graphite after oxidation etching at 800°C

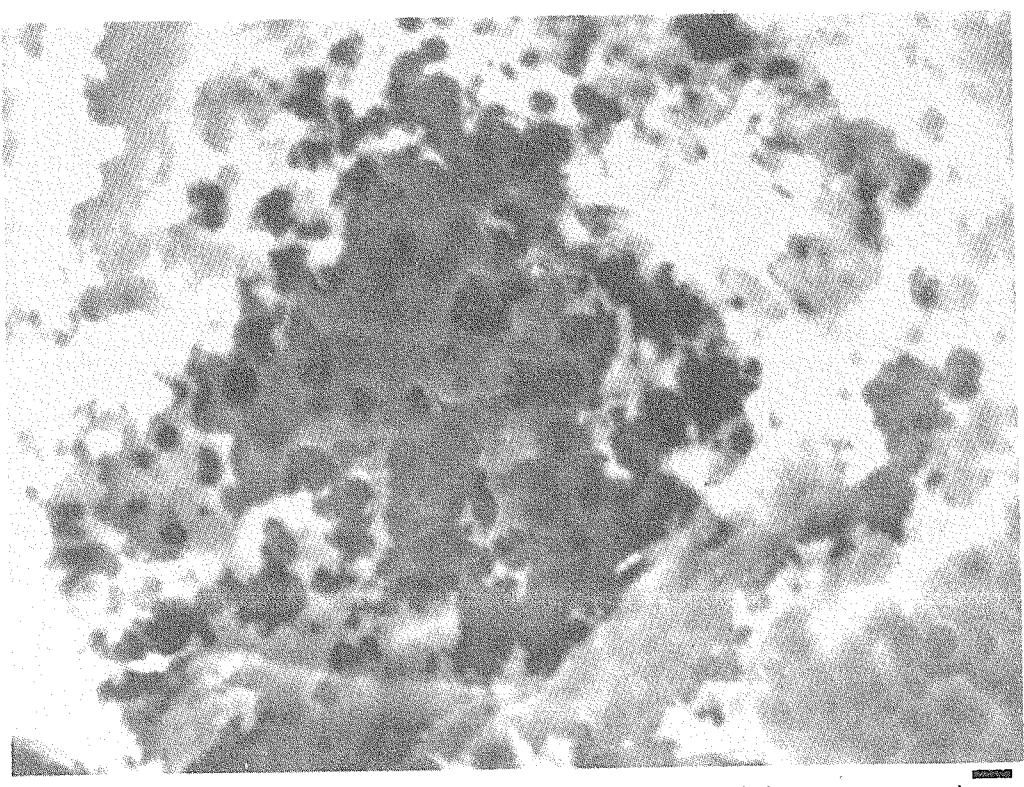
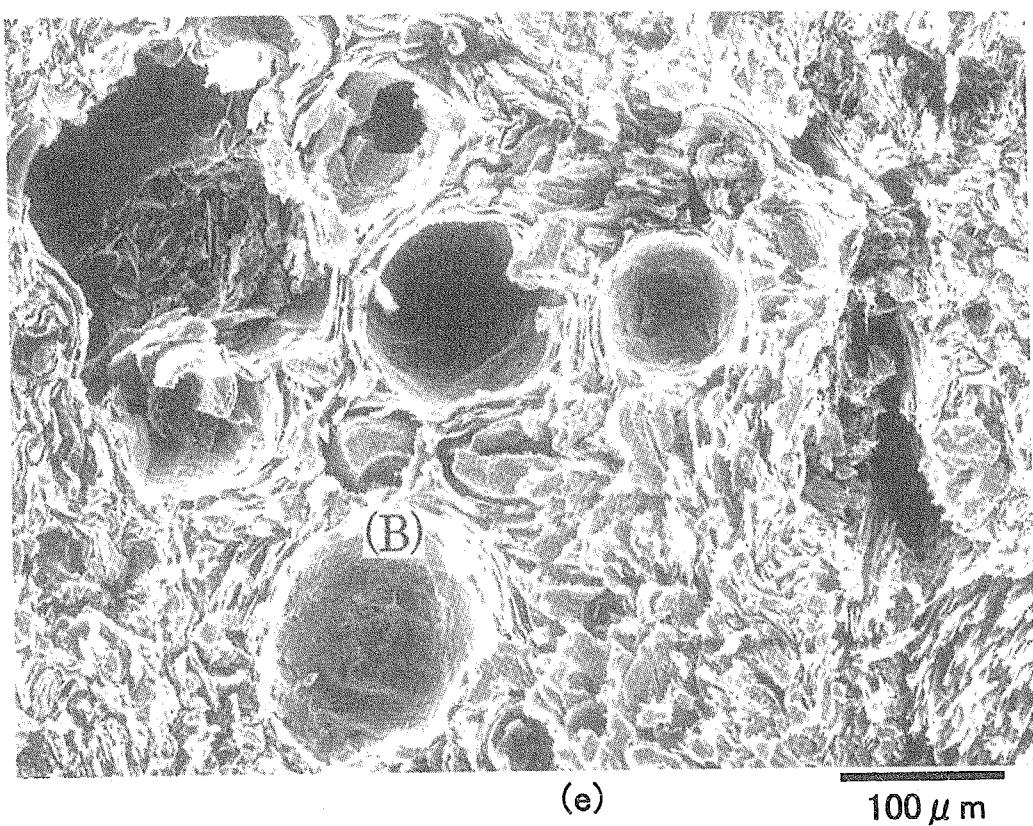
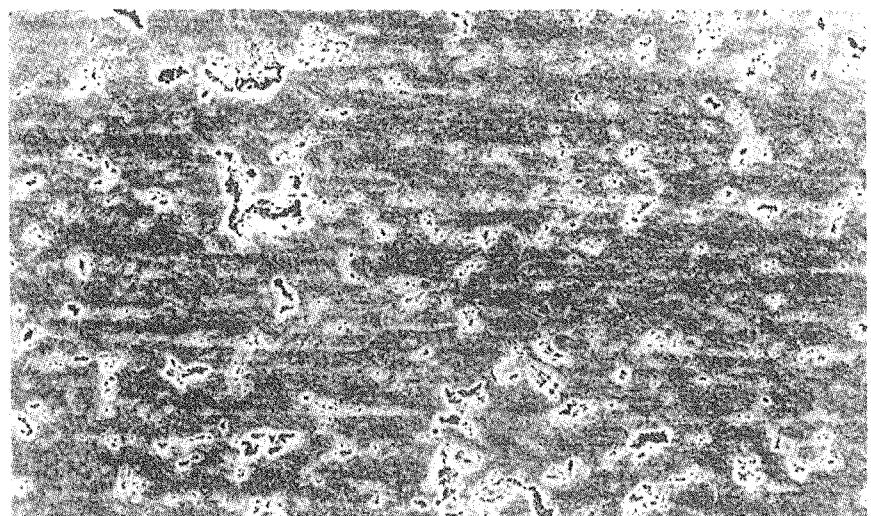
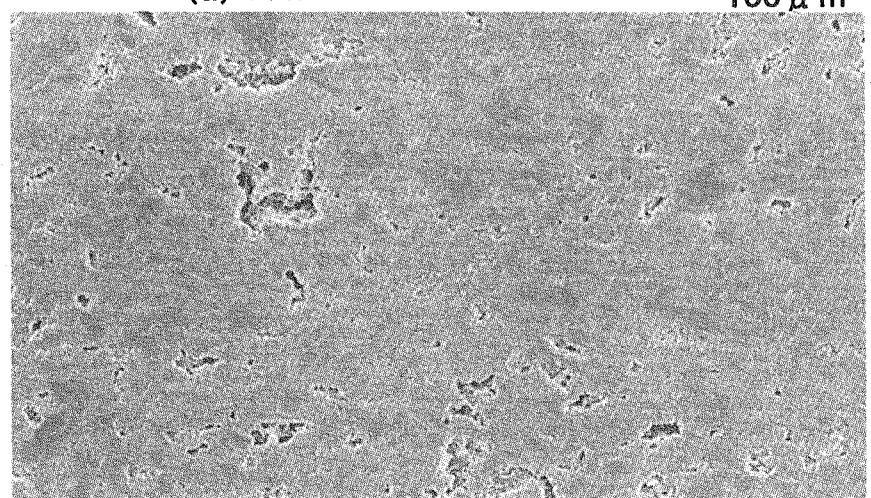


Fig. 4 Micrographs of the surface of Q1 graphite after oxidation etching at 800°C
(weight loss : 0.51%)



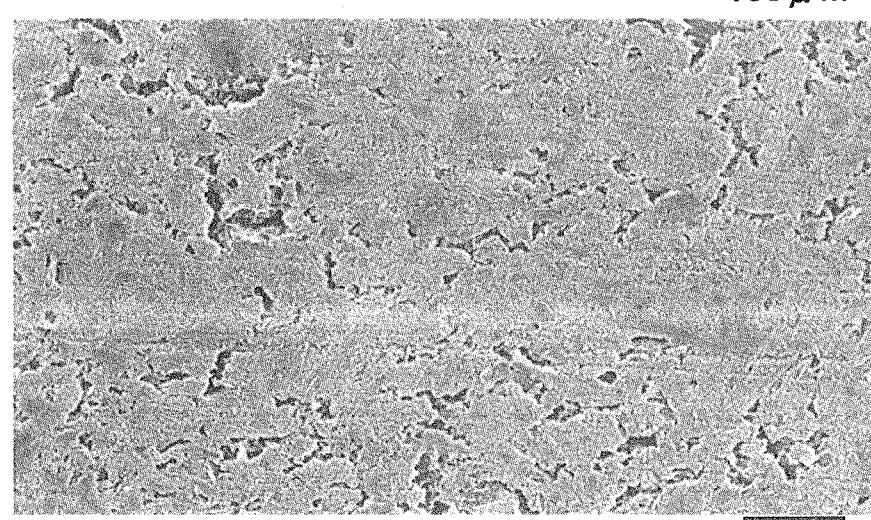
(a) : As-received

100 μ m



(b) : weight loss 0.28%

100 μ m



(c) : weight loss 0.97%

100 μ m

Fig. 5 Micrographs of the surface of IG-110 graphite after oxidation etching at 800°C

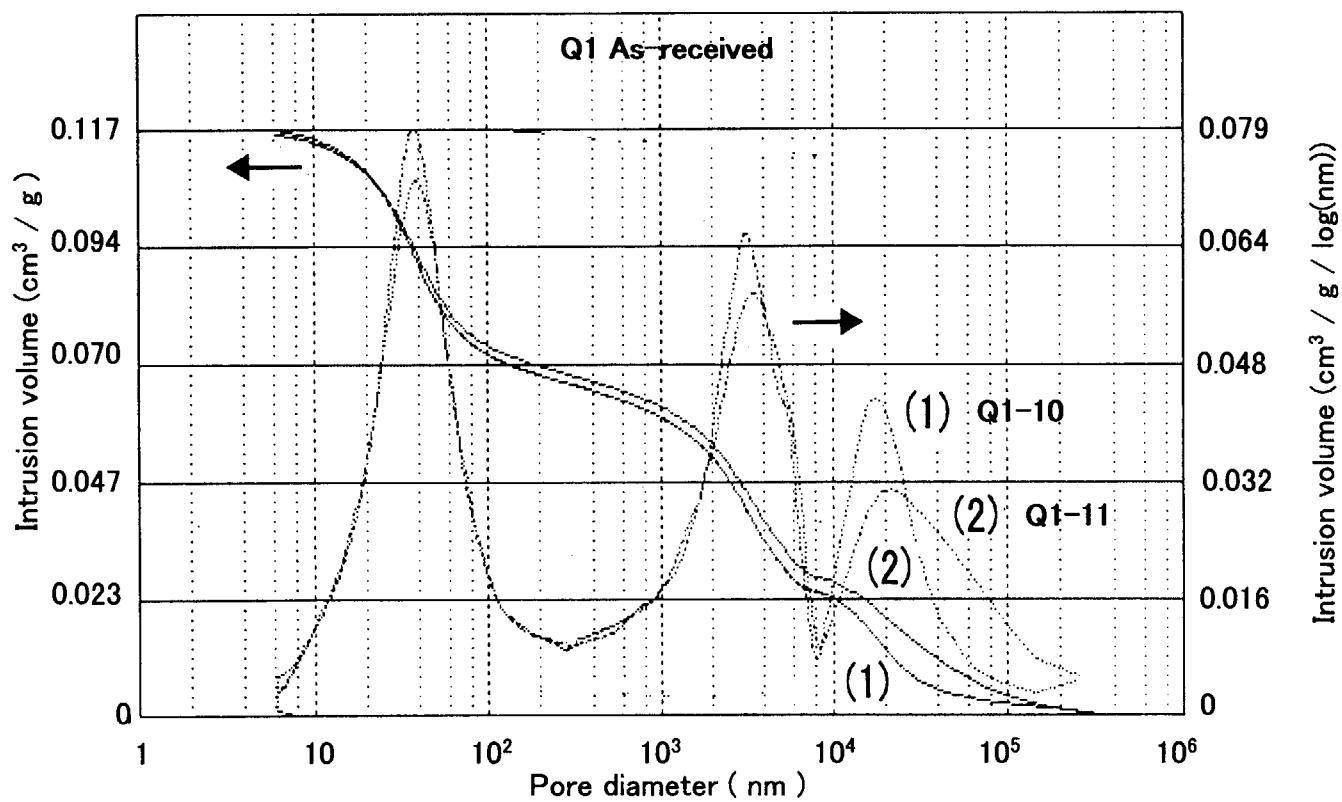


Fig. 6 Pore volume distribution of Q1-10 and Q1-11 specimen by mercury intrusion method

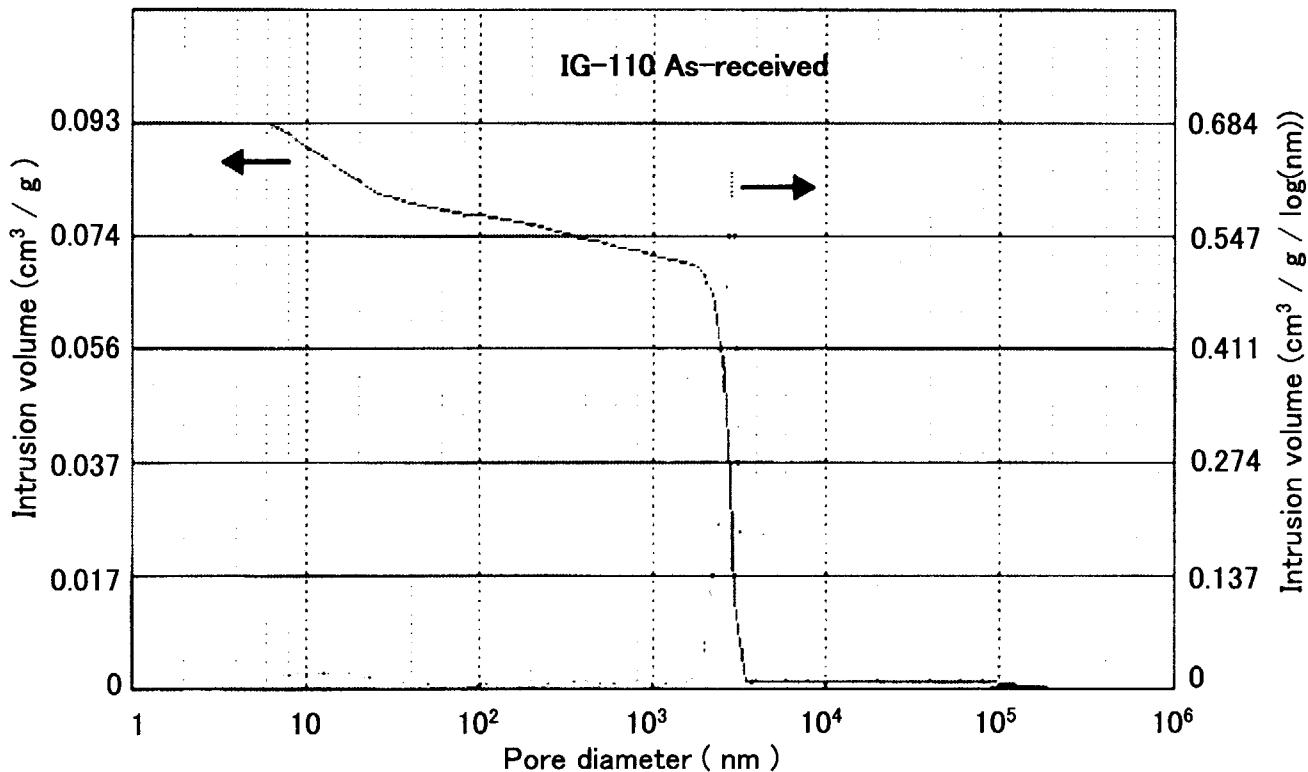


Fig. 7 Pore volume distribution of IG-110 specimen by mercury intrusion method

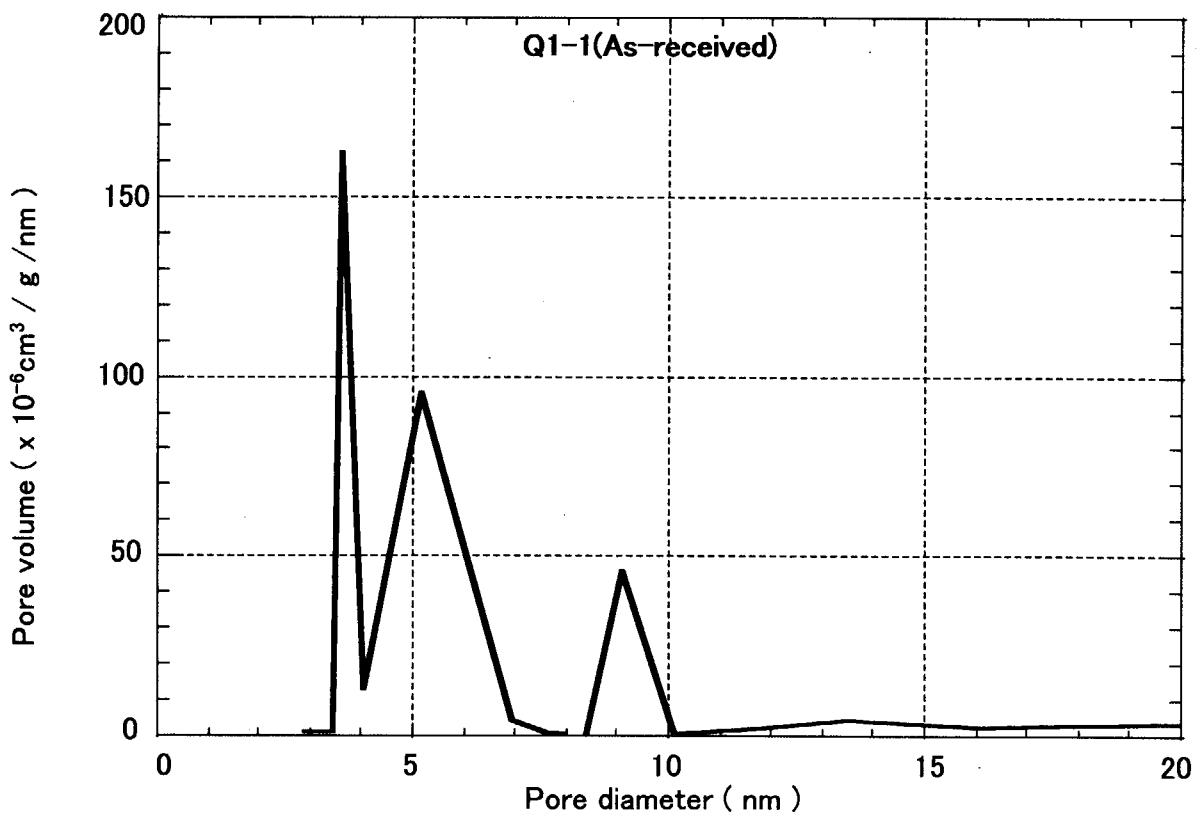


Fig. 8 Pore distribution of Q1-1 specimen by N_2 adsorption method at 77K

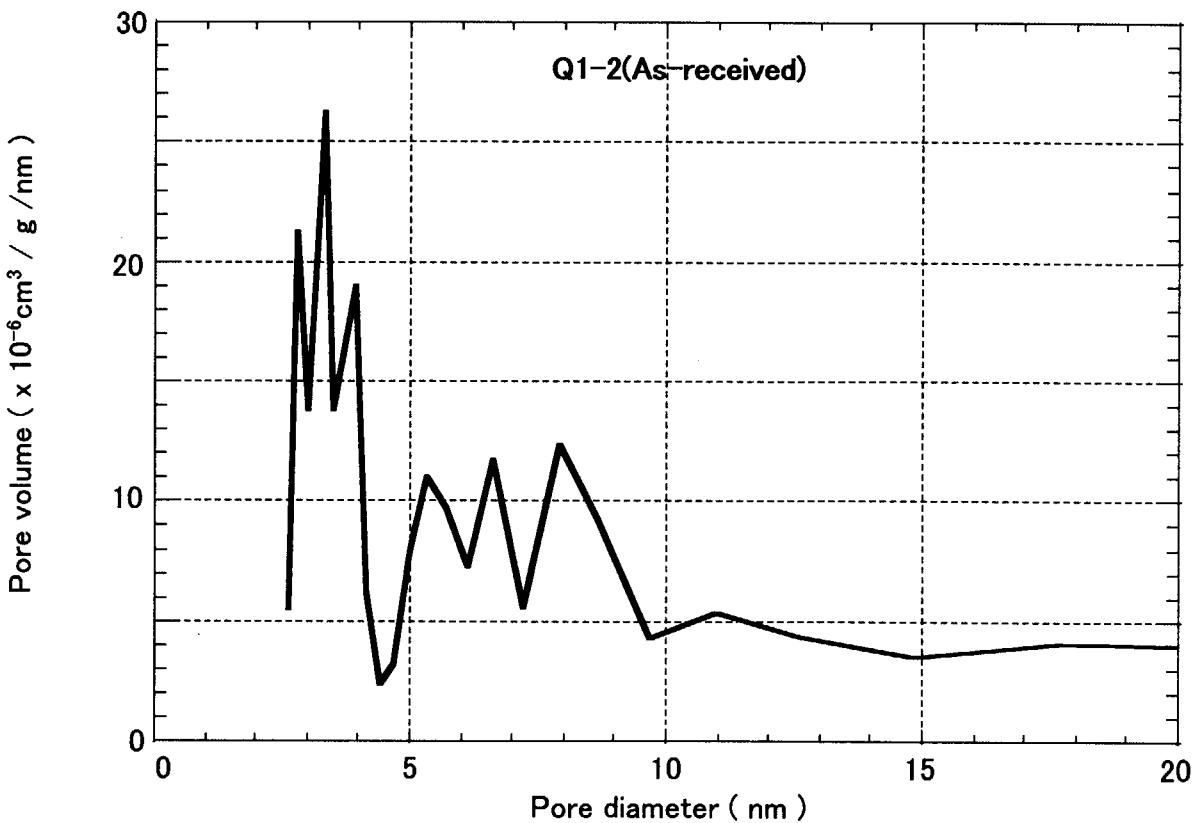


Fig. 9 Pore distribution of Q1-2 specimen by N_2 adsorption method at 77K

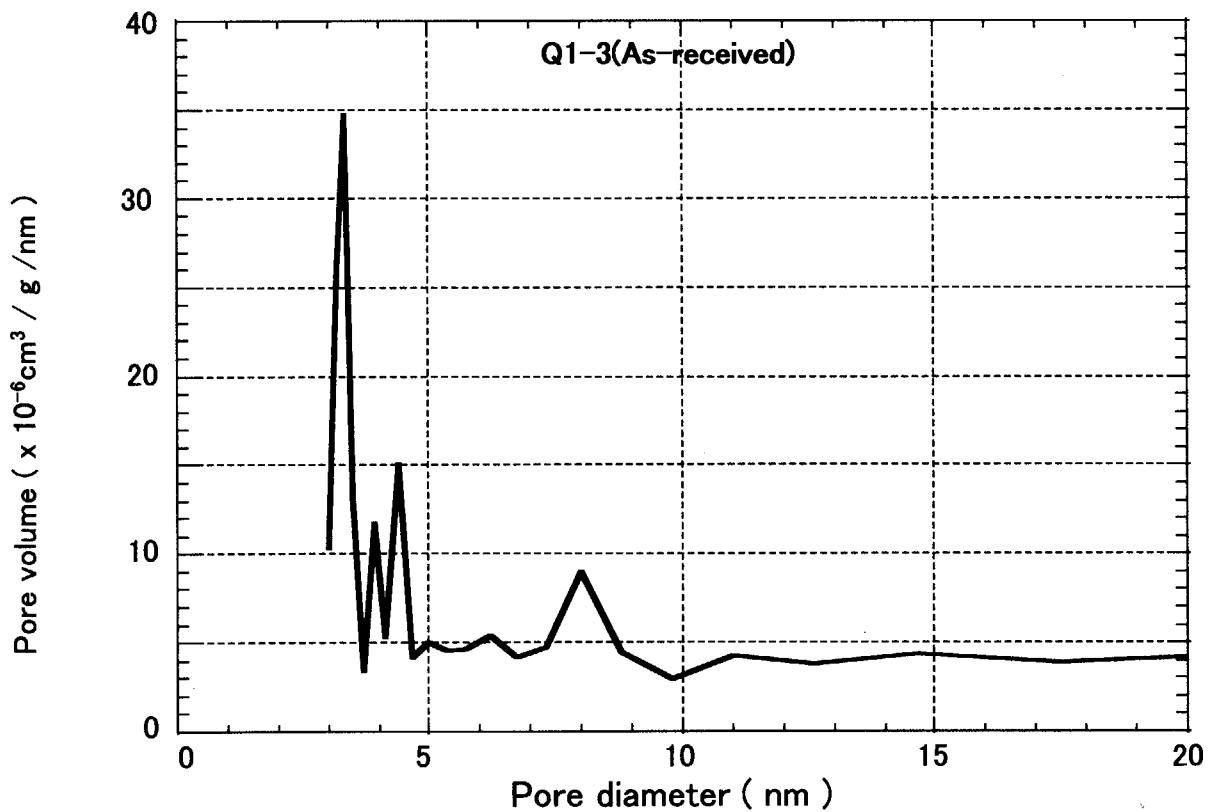


Fig. 10 Pore distribution of Q1-2 specimen by N_2 adsorption method at 77K

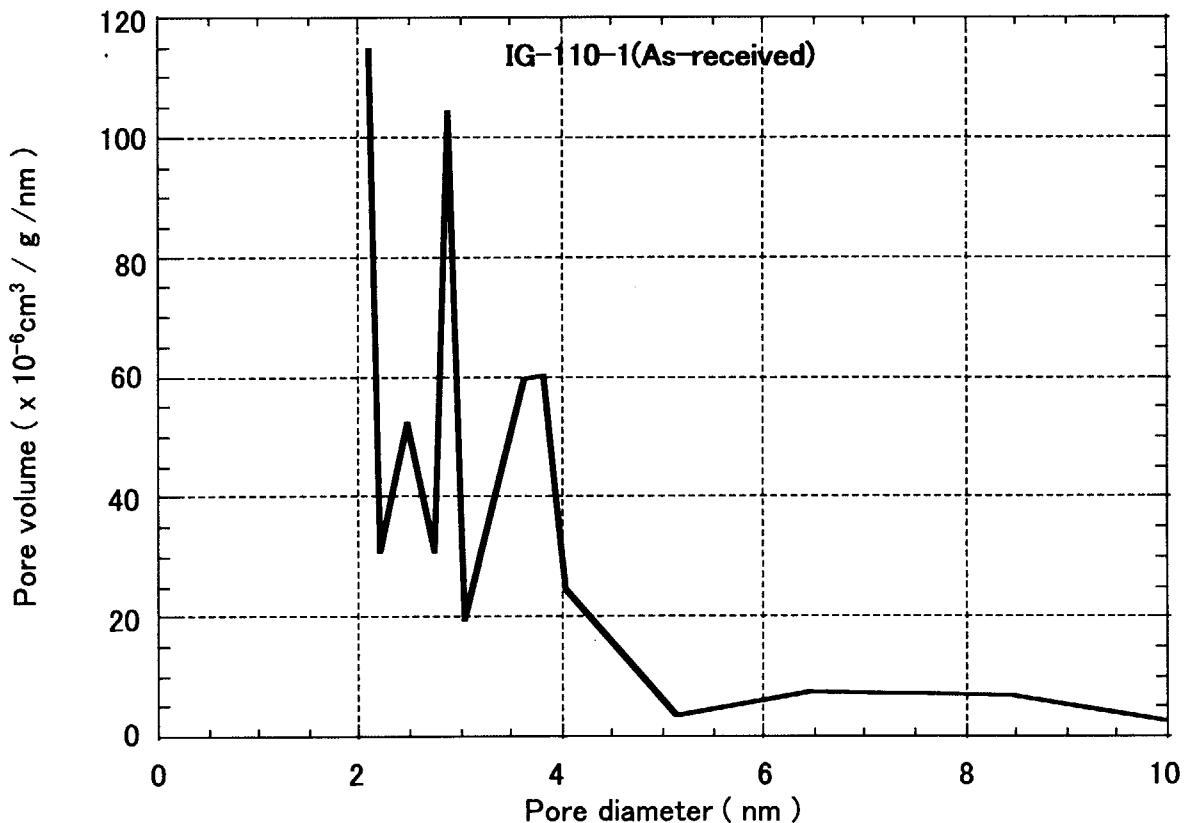


Fig. 11 Pore distribution of IG110-1 specimen by N_2 adsorption method at 77K

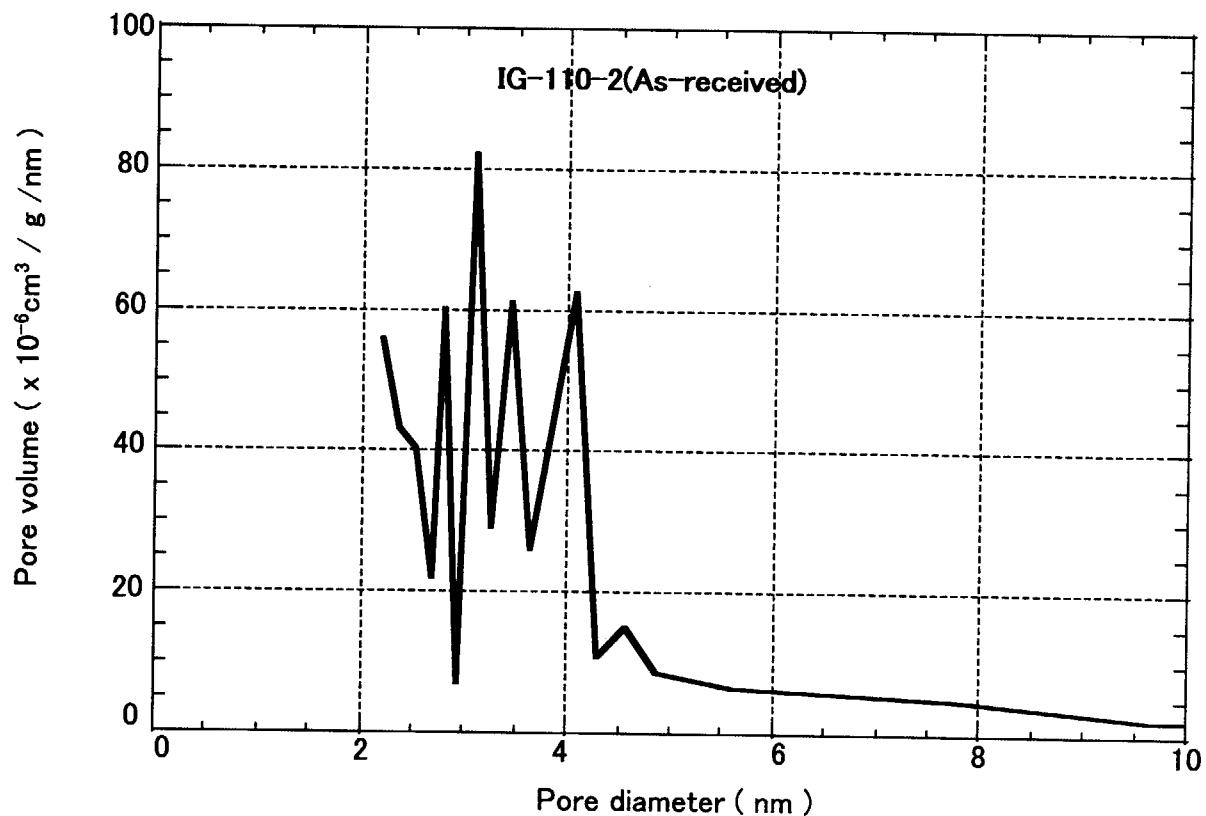
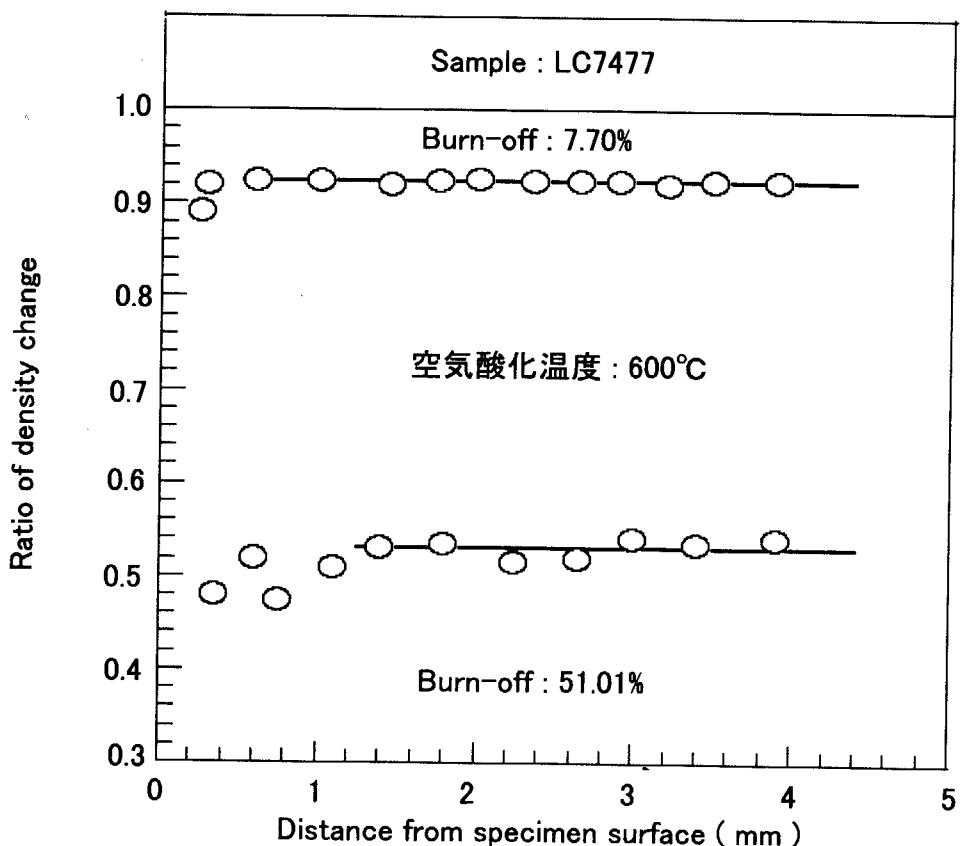
Fig. 12 Pore distribution of IG110-2 specimen by N_2 adsorption method at 77K

Fig. 13 Density profile of LC7477 graphite after air oxidation at 600°C

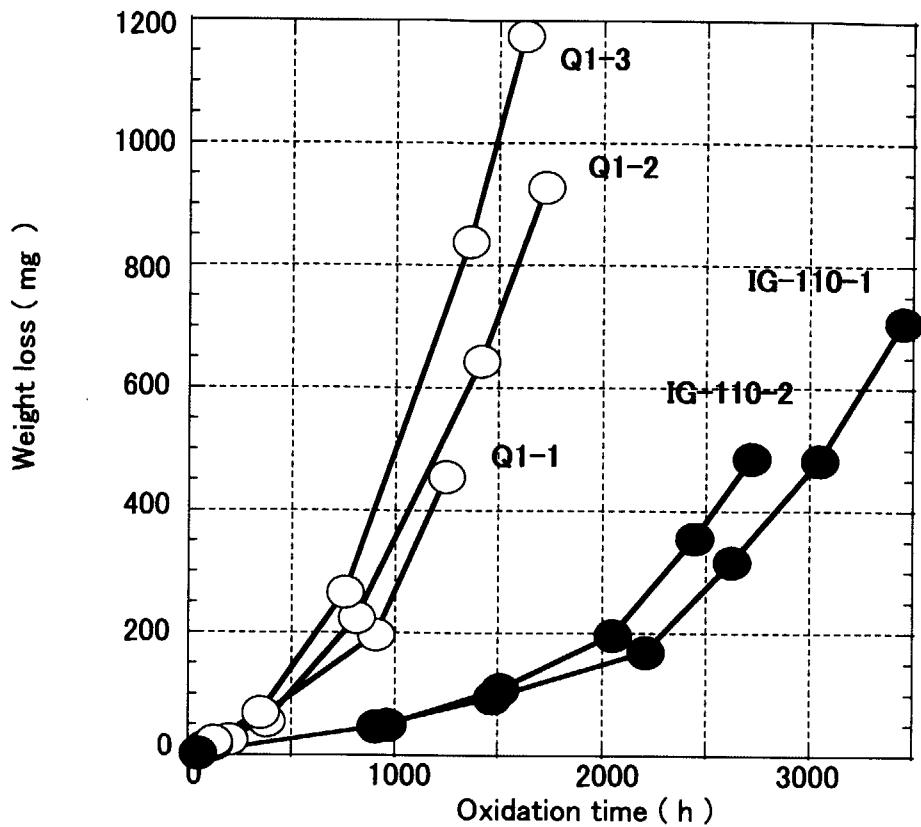


Fig. 14-1 Weight loss curves of Q1 and IG-110 graphite after air oxidation at 450°C

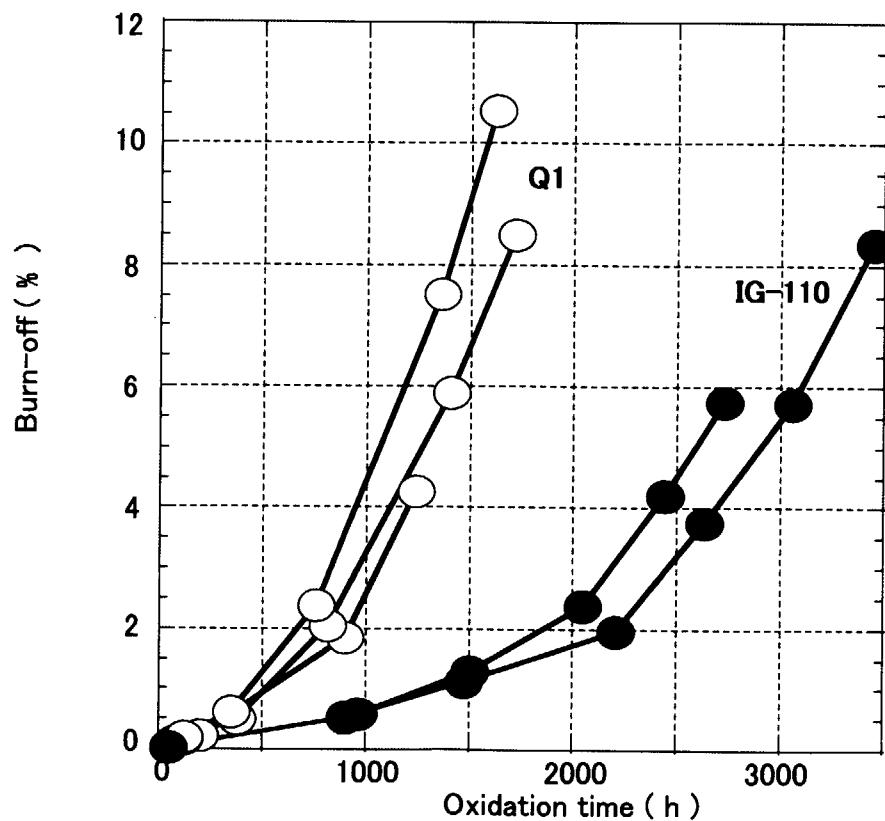
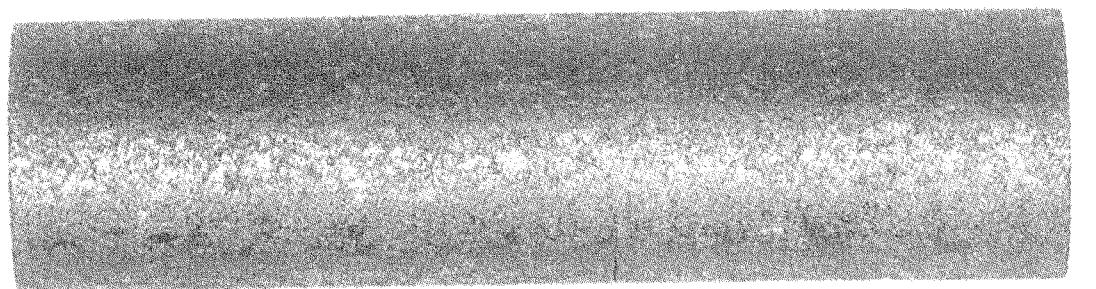
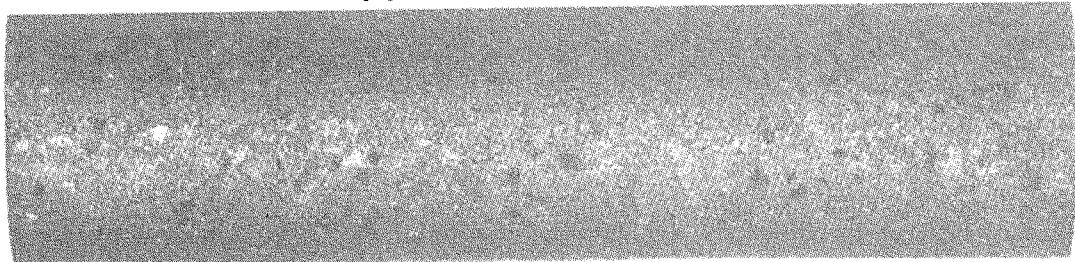


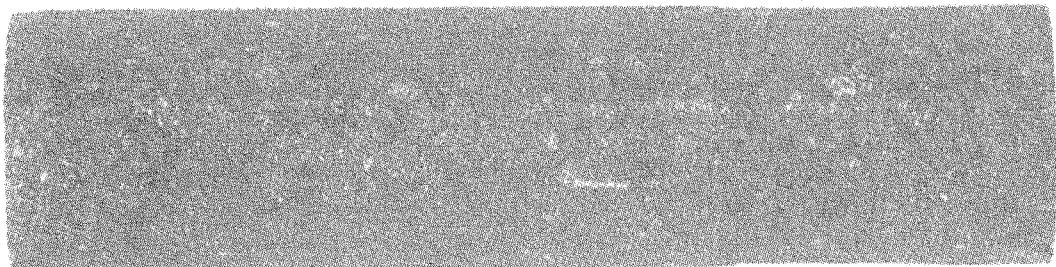
Fig. 14-2 Burn-off curves of Q1 and IG-110 graphite after air oxidation at 450°C



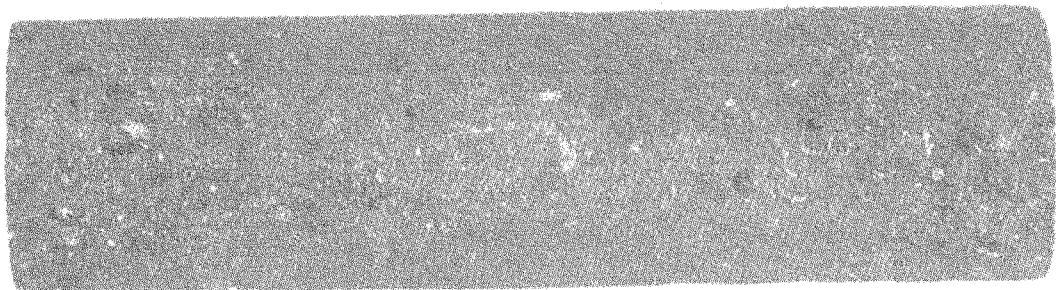
(1) : As-received



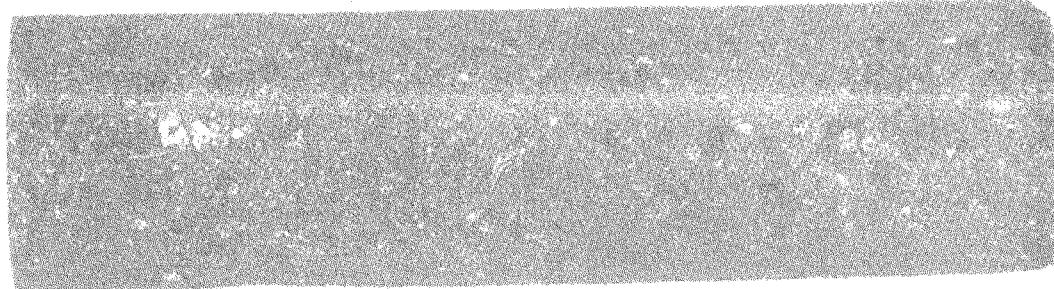
(2) : Burn-off : 0.62%



(3) : Burn-off : 2.38%

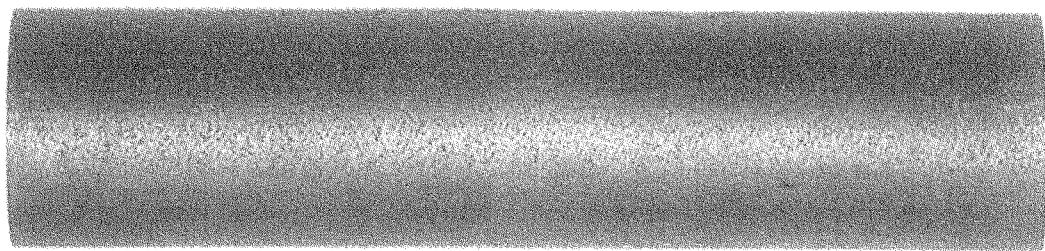


(4) : Burn-off : 7.52%

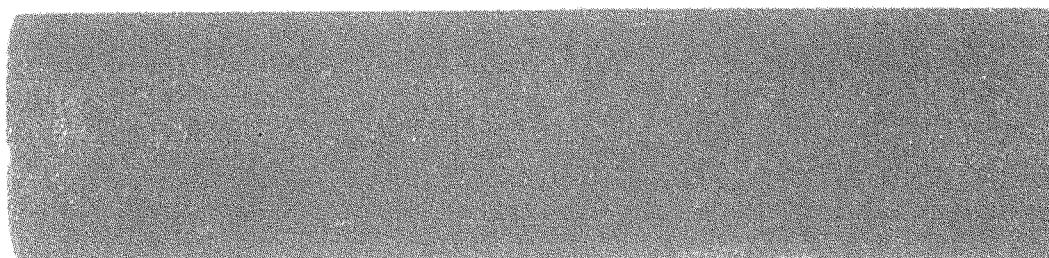


(5) : Burn-off : 10.53%

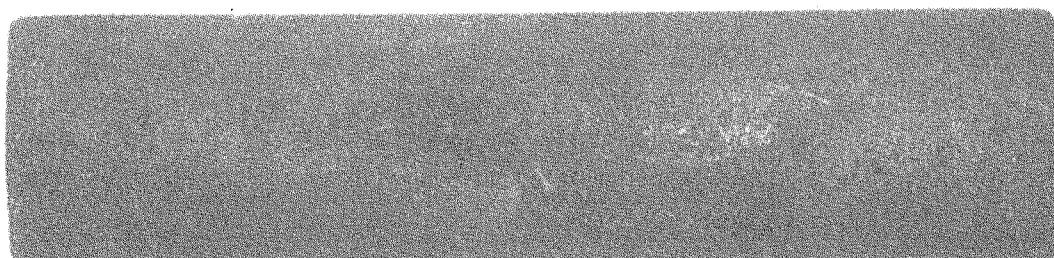
Fig. 15 Micrographs of the surface of Q1-3 specimen after air oxidation at 450°C



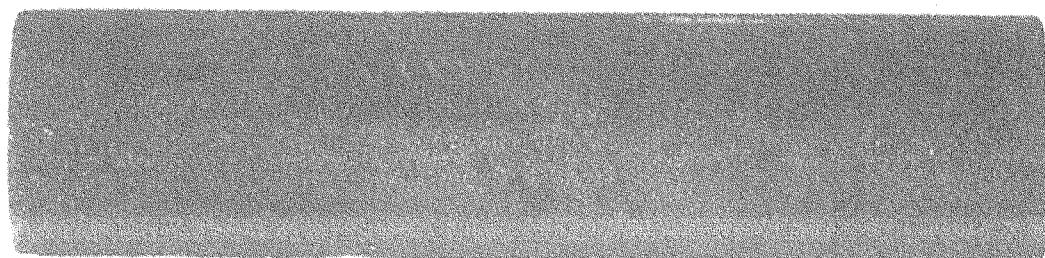
(1) : As-received



(2) : Burn-off : 3.75%

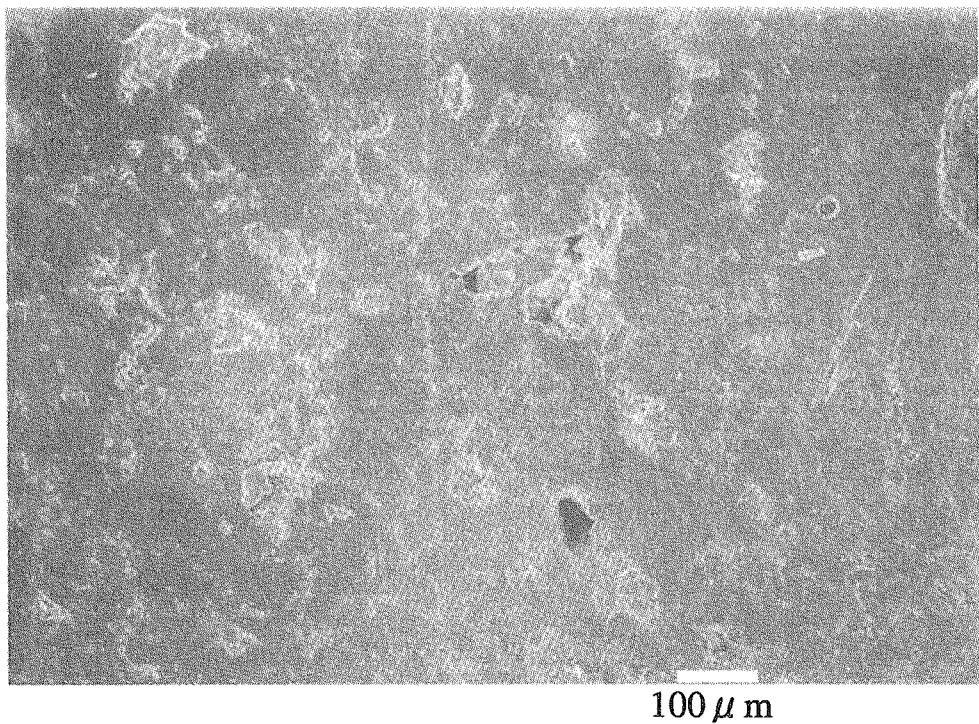


(3) : Burn-off : 5.74%



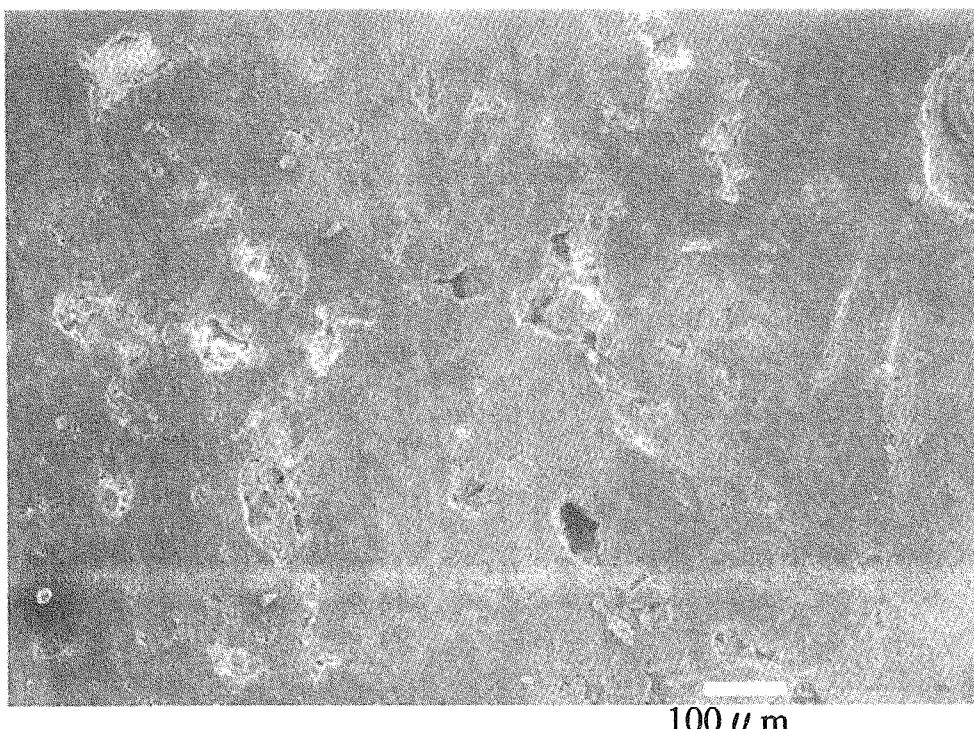
(4) : Burn-off : 8.35%

Fig. 16 Micrograph of the surface of IG-110-1 specimen after air oxidation at 450°C



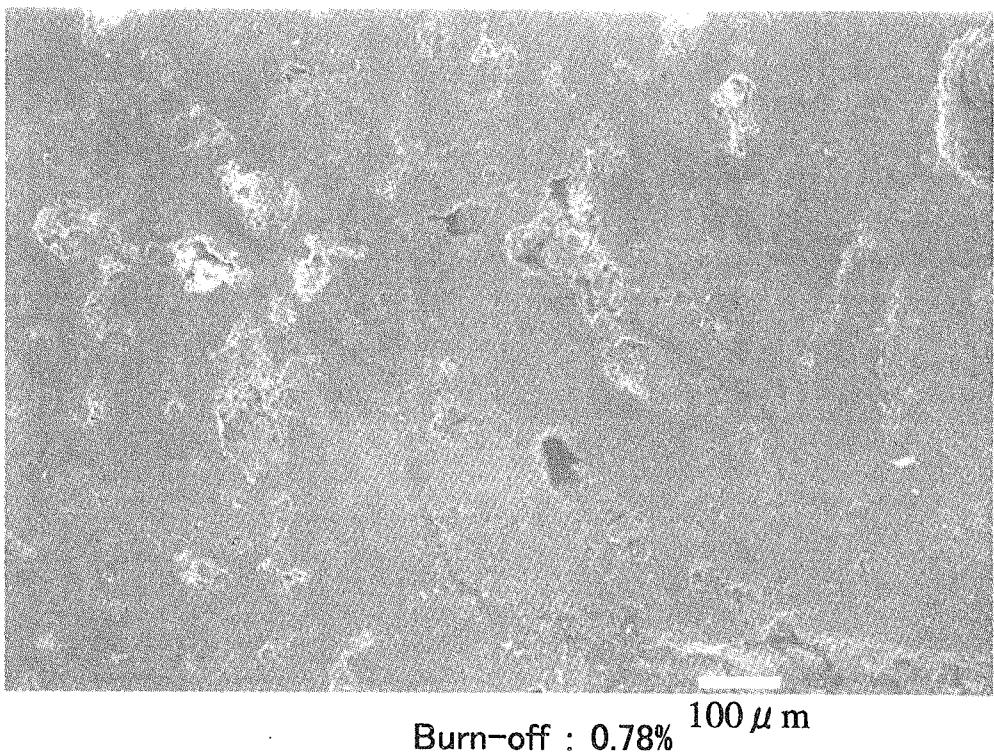
As-received

Fig. 17 Micrograph of the surface of Q1-A specimen (1)



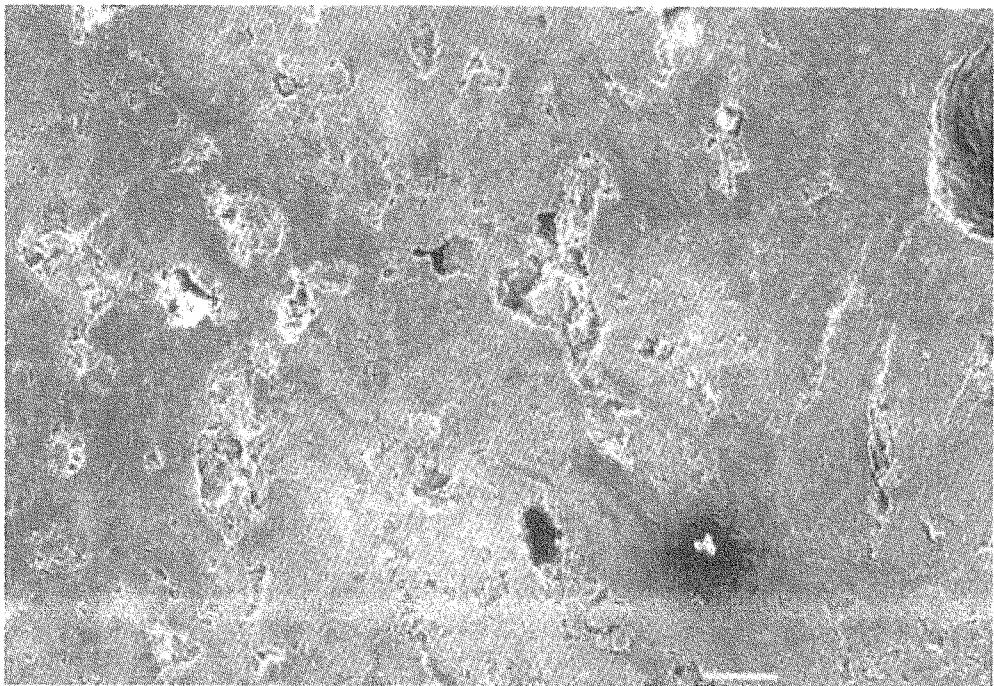
Burn-off : 0.47%

Fig. 18 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(2)



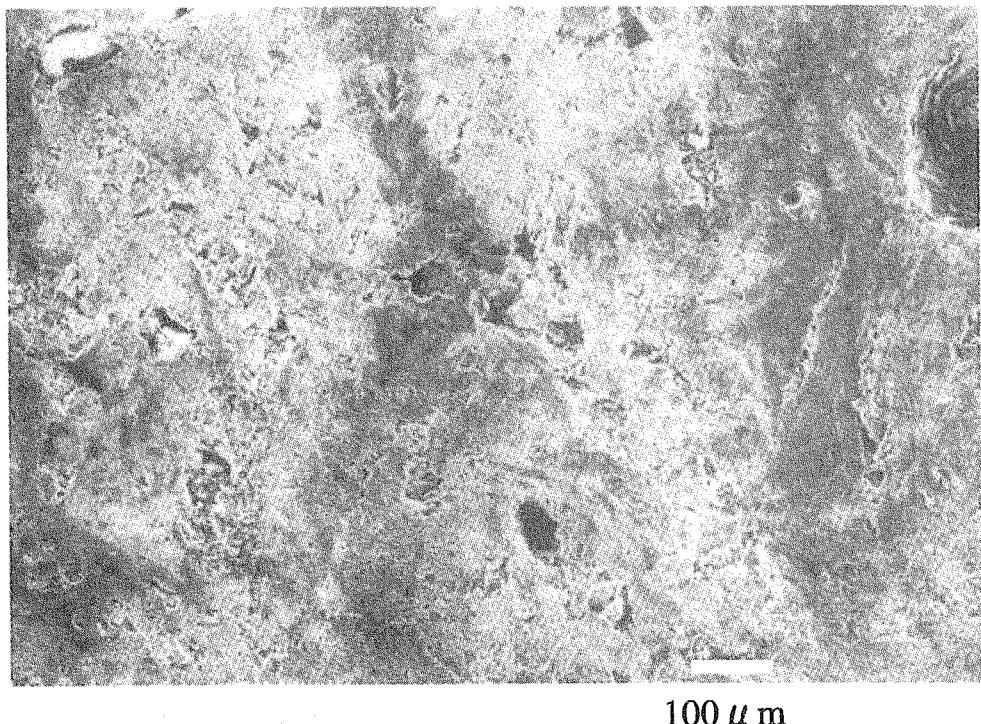
Burn-off : 0.78% $100 \mu\text{m}$

Fig. 19 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(3)



$100 \mu\text{m}$
Burn-off : 1.41%

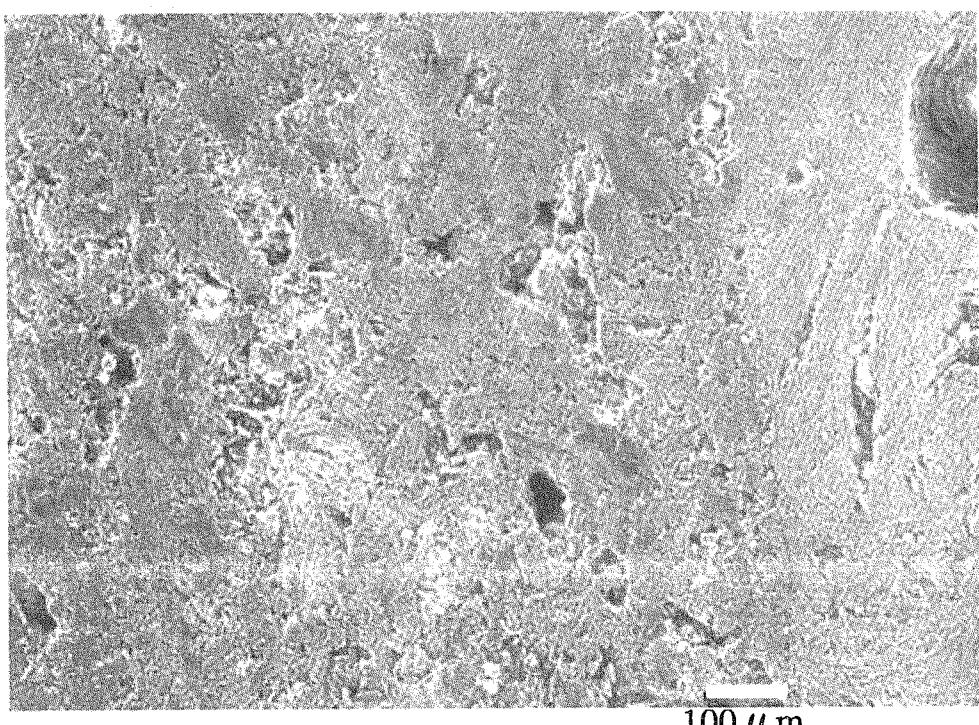
Fig. 20 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(4)



100 μ m

Burn-off : 2.67%

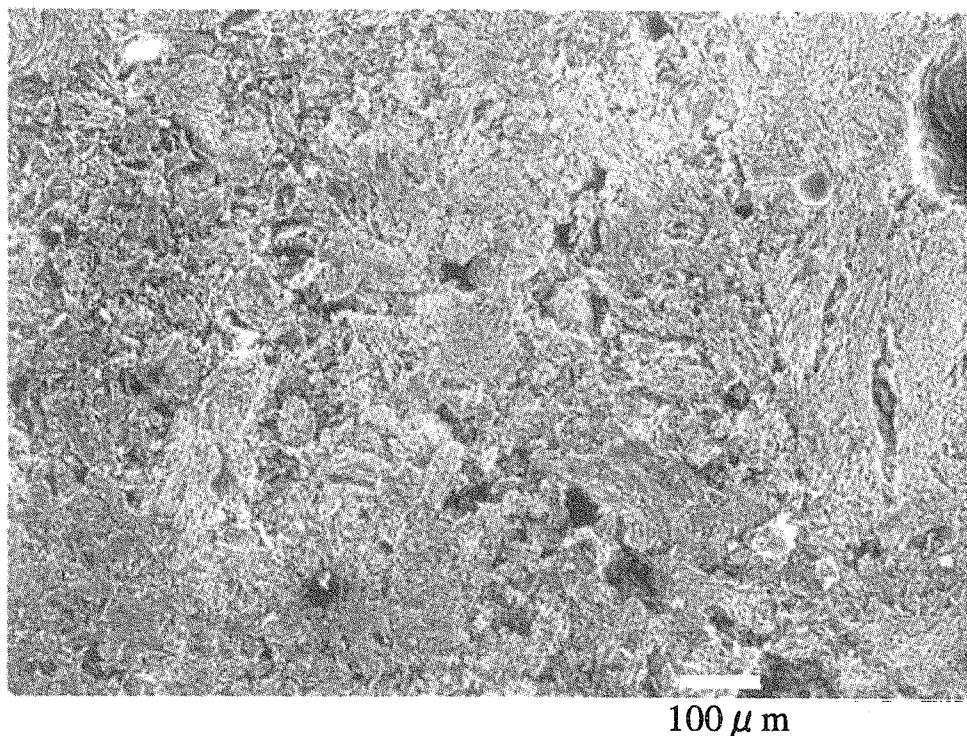
Fig. 21 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(5)



100 μ m

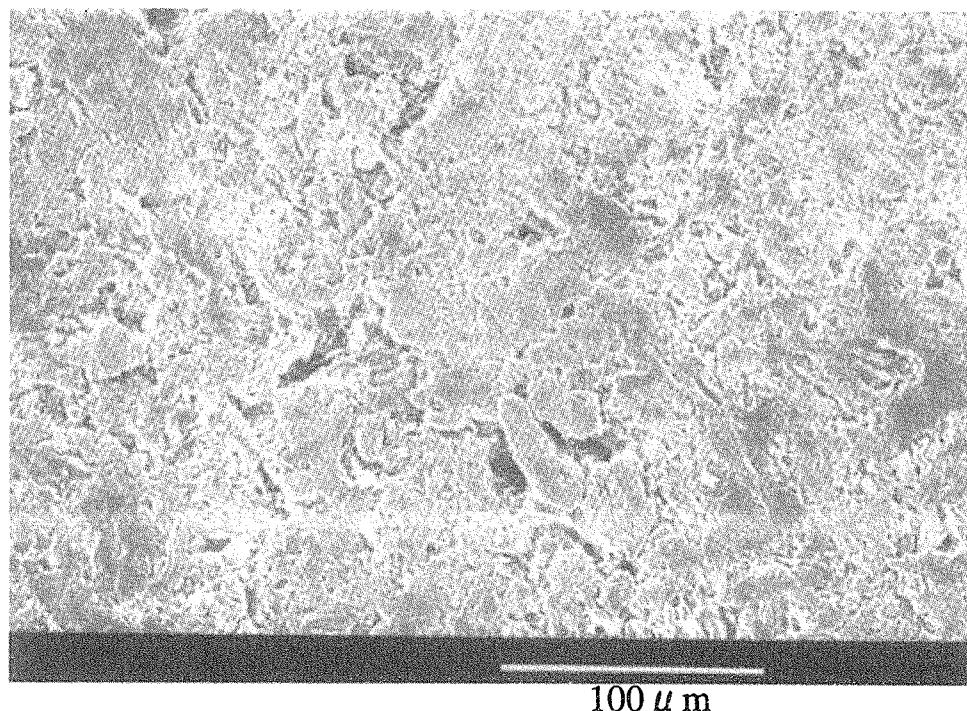
Burn-off : 5.80%

Fig. 22 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(6)



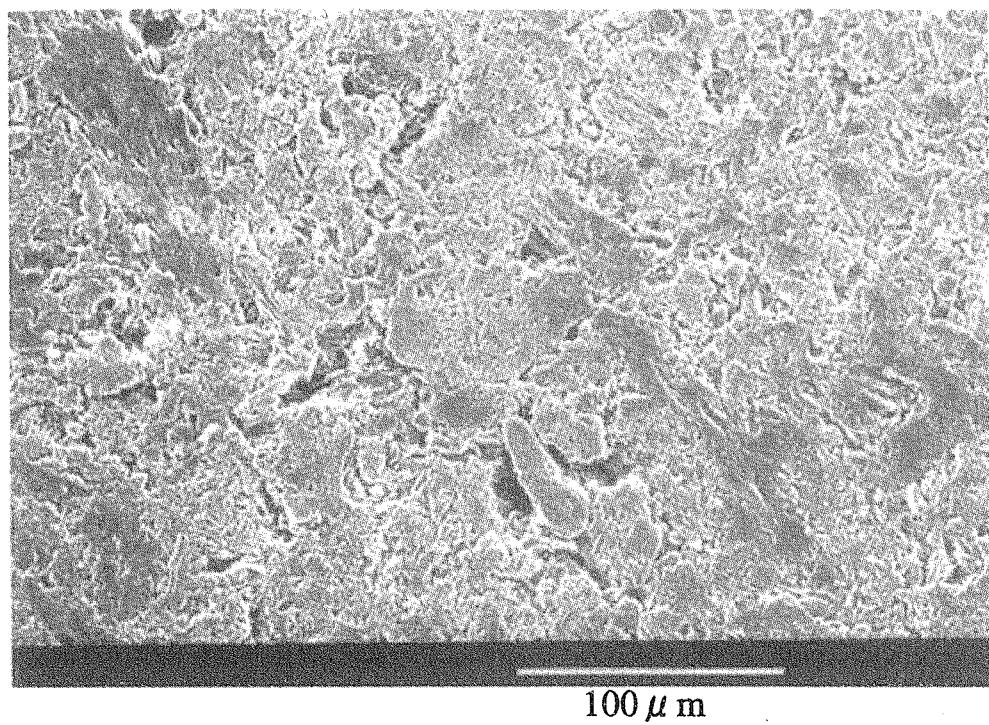
Burn-off : 8.32%

Fig. 23 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 450°C(7)



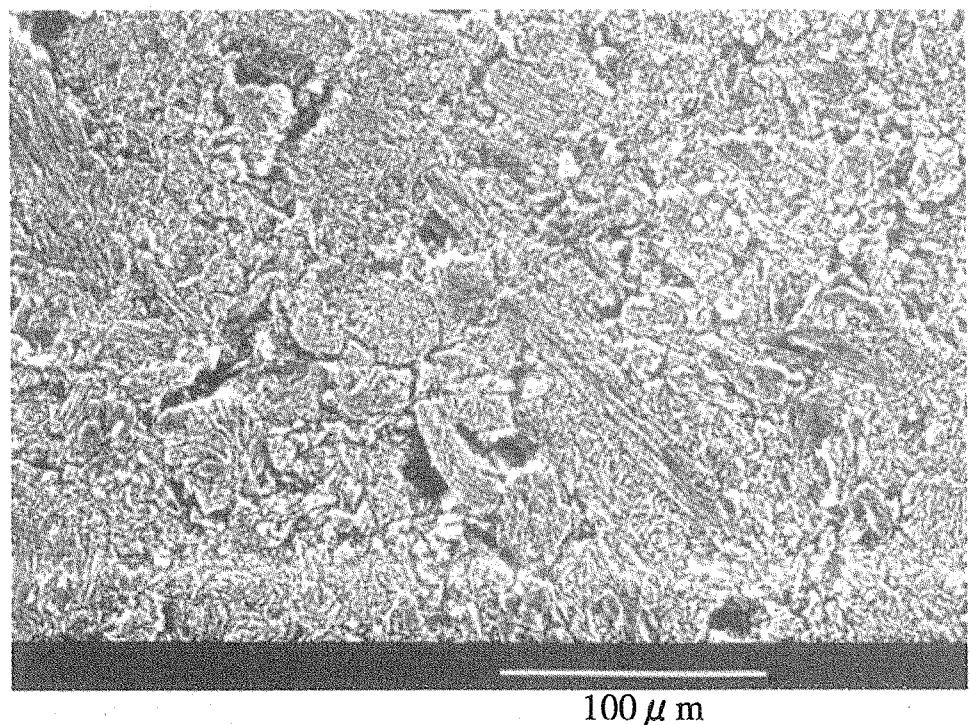
As-received

Fig. 24 Micrograph of the surface of IG-110 -A specimen (1)



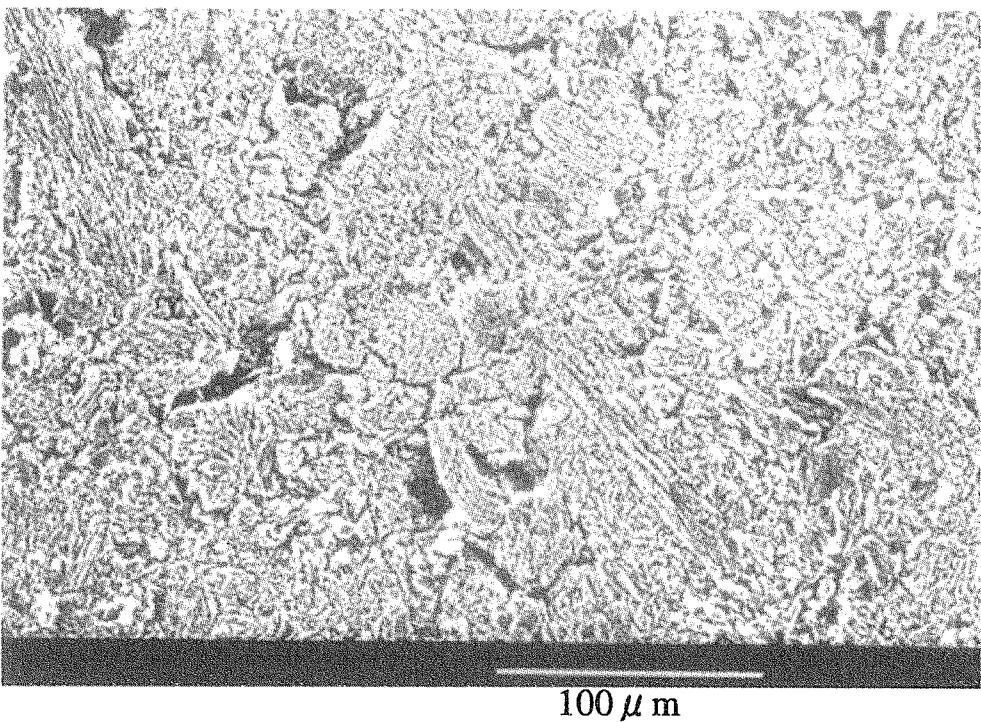
Burn-off : 0.25%

Fig. 25 Micrograph of the surface of IG-110-A specimen after air oxidation at 450°C(2)



Burn-off : 3.60%

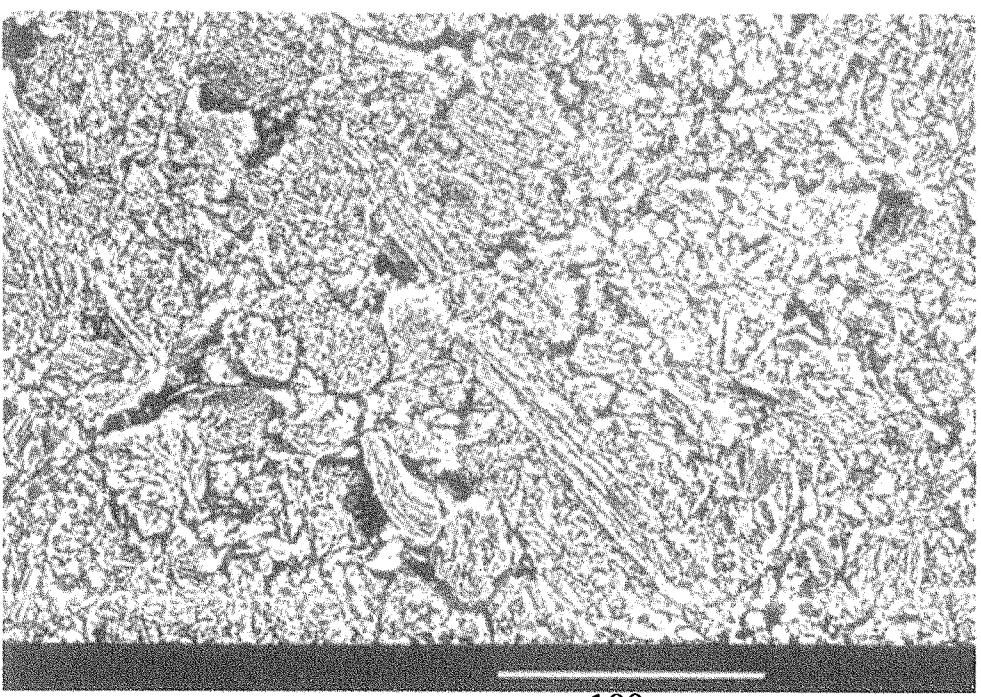
Fig. 26 Micrograph of the surface of IG-110-A specimen after air oxidation at 450°C(3)



100 μ m

Burn-off : 4.25%

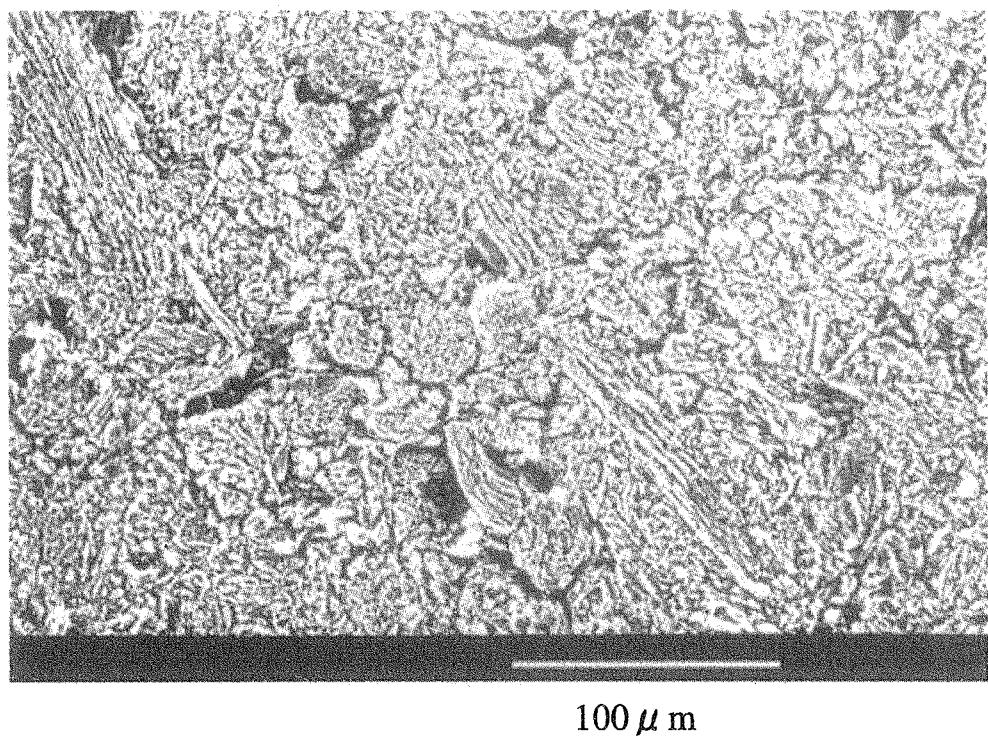
Fig. 27 Micrograph of the surface of IG-110-A specimen after air oxidation at 450°C(4)



100 μ m

Burn-off : 7.55%

Fig. 28 Micrograph of the surface of IG-110-A specimen after air oxidation at 450°C(5)



Burn-off : 8.15%

Fig. 29 Micrograph of the surface of IG-110-A specimen after air oxidation at 450°C(6)

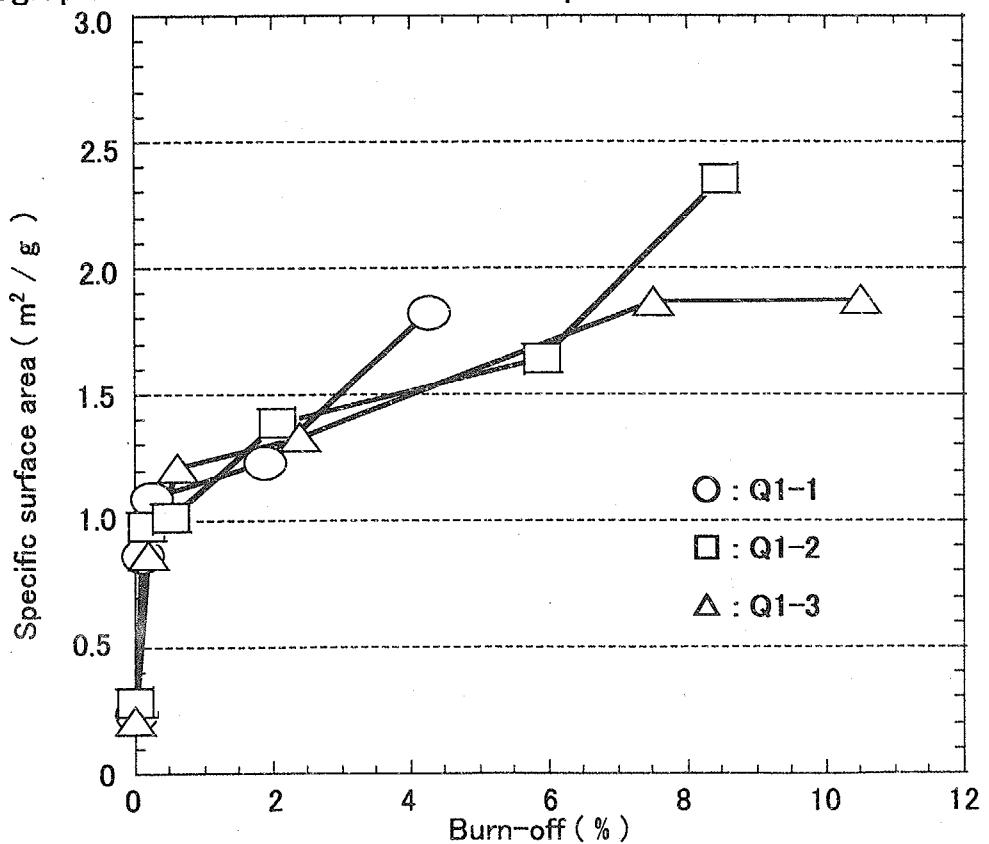


Fig. 30 Changes in specific surface area of Q1 graphite due to air oxidation at 450°C

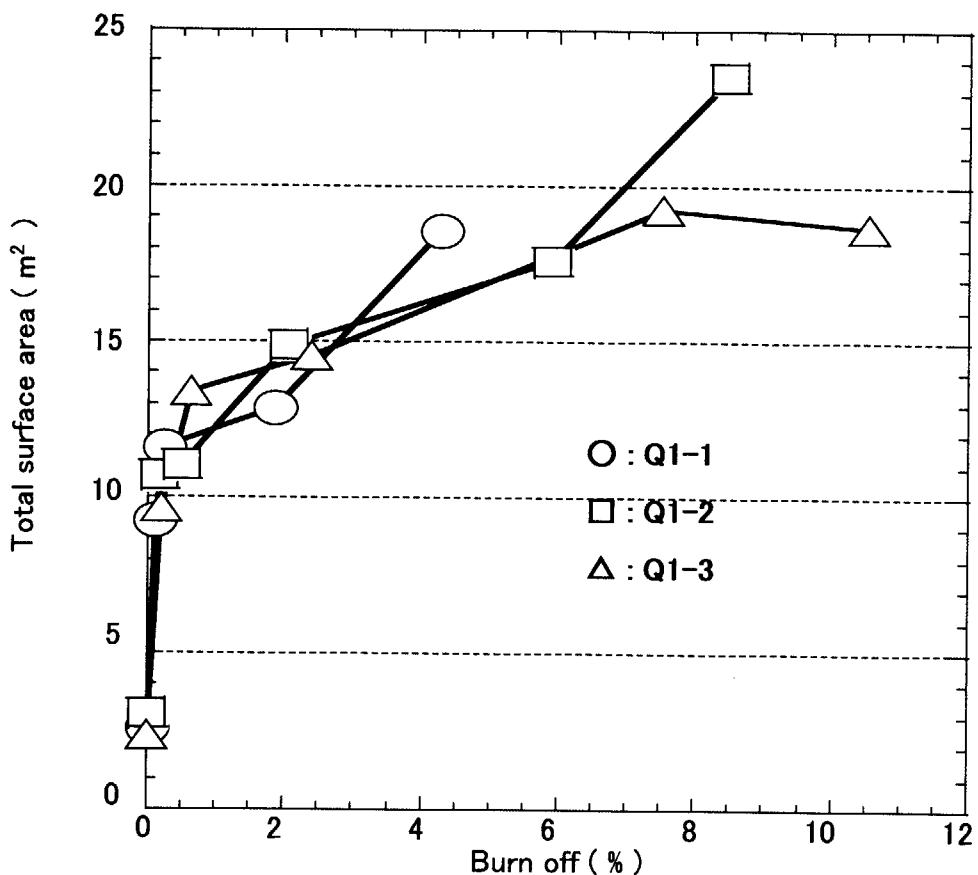


Fig. 31 Changes in total surface area of Q1 graphite due to air oxidation at 450°C

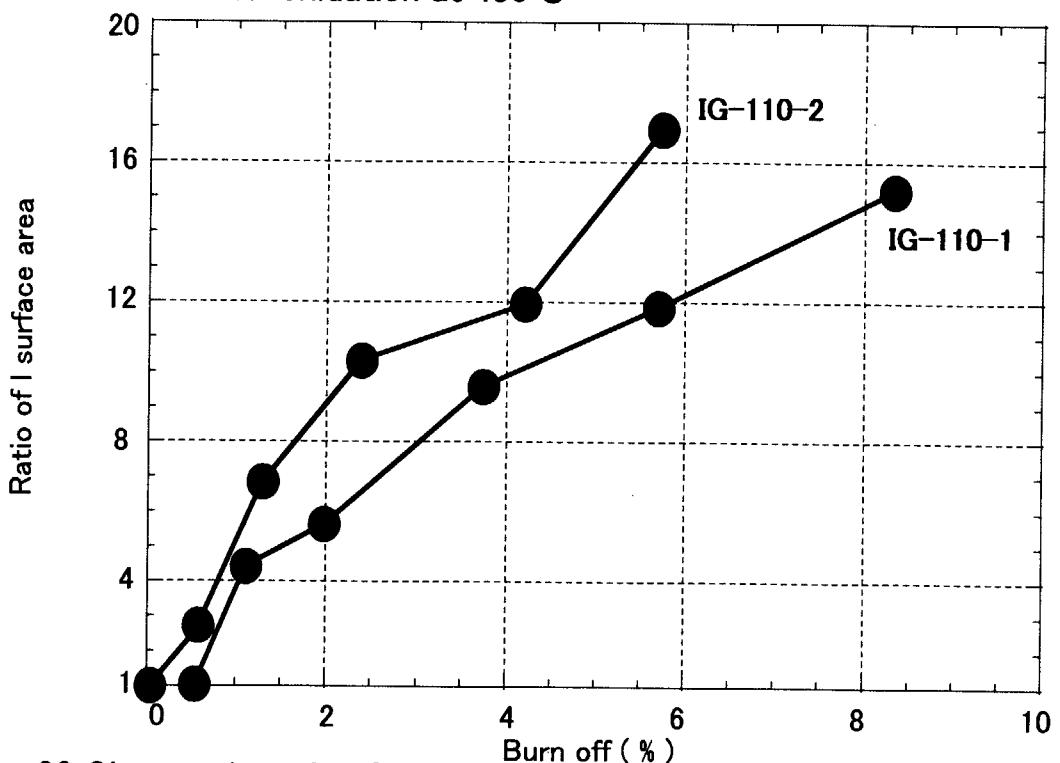


Fig. 32 Changes in ratio of total surface area of IG-110 graphite due to air oxidation at 450°C

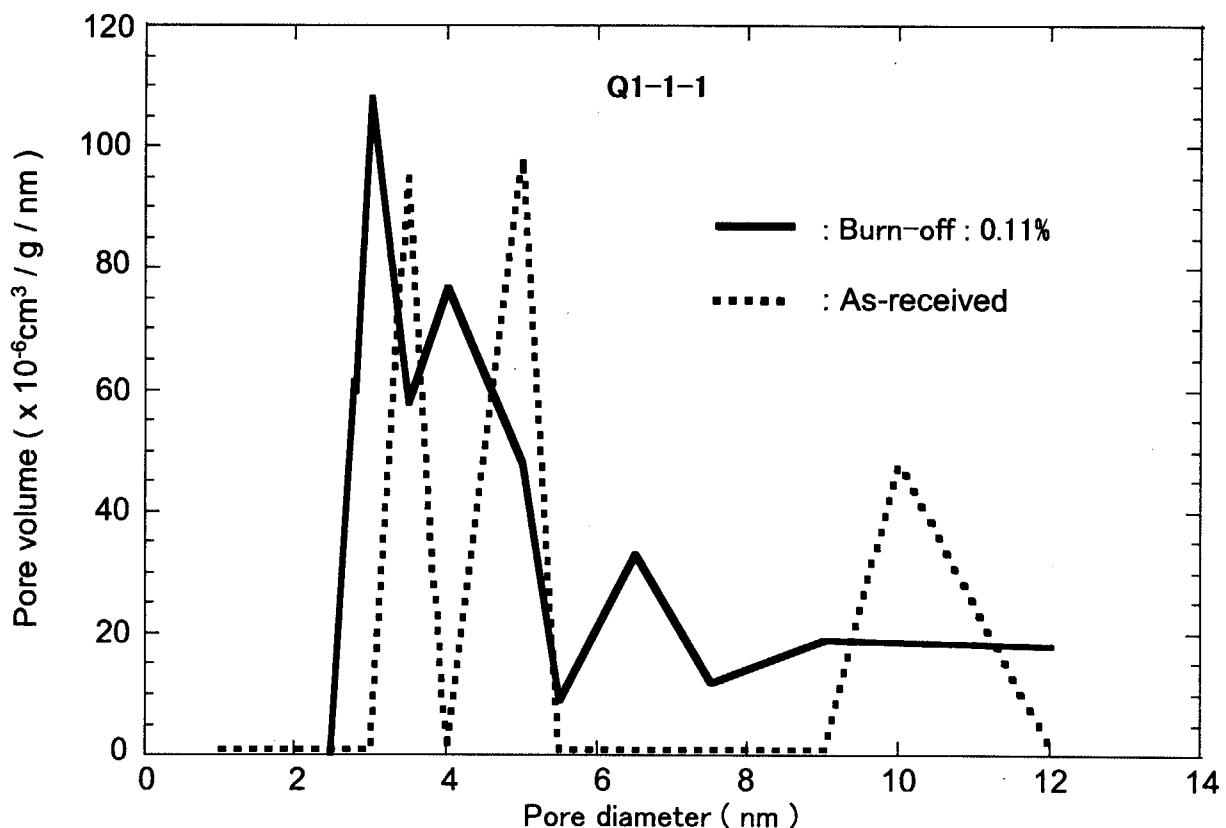


Fig. 33 Changes in pore diameter of Q1-1 specimen due to air oxidation at 450°C(1)

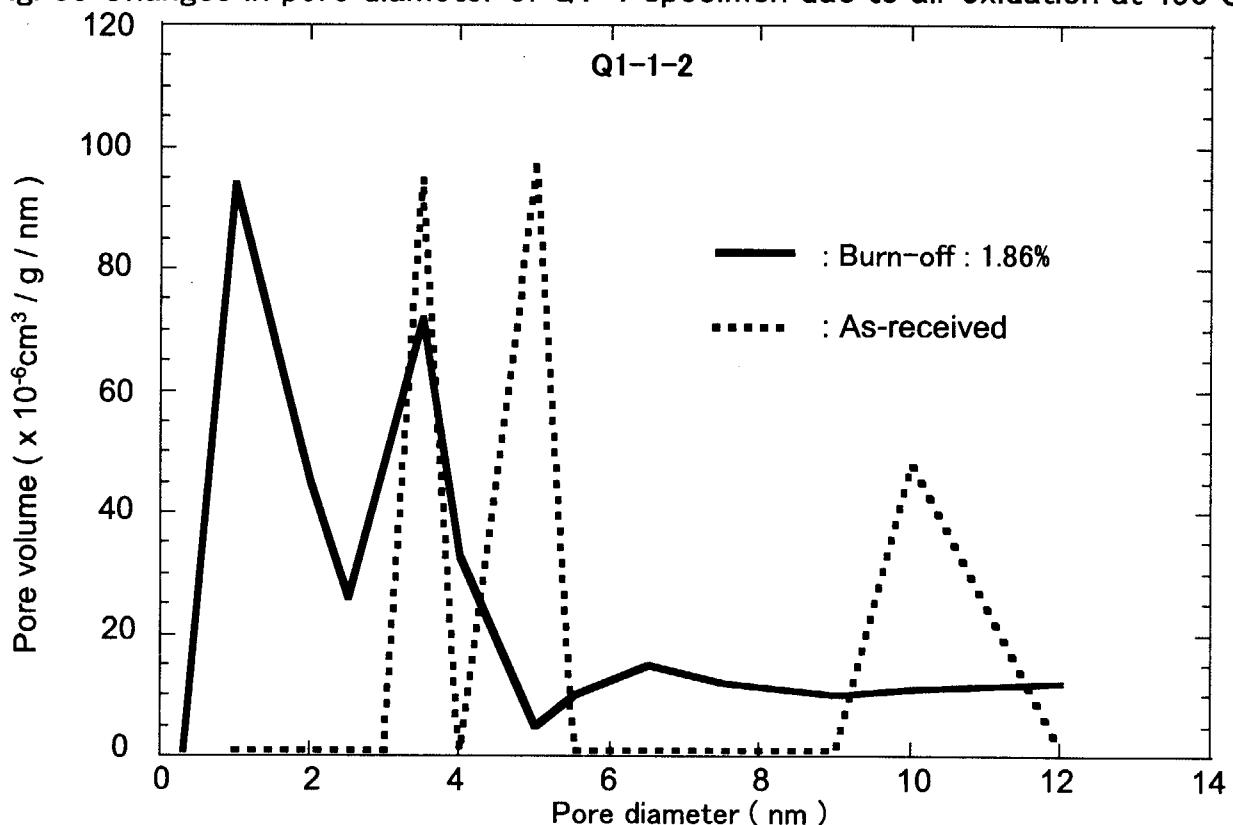


Fig. 34 Changes in pore diameter of Q1-1 specimen due to air oxidation at 450°C(2)

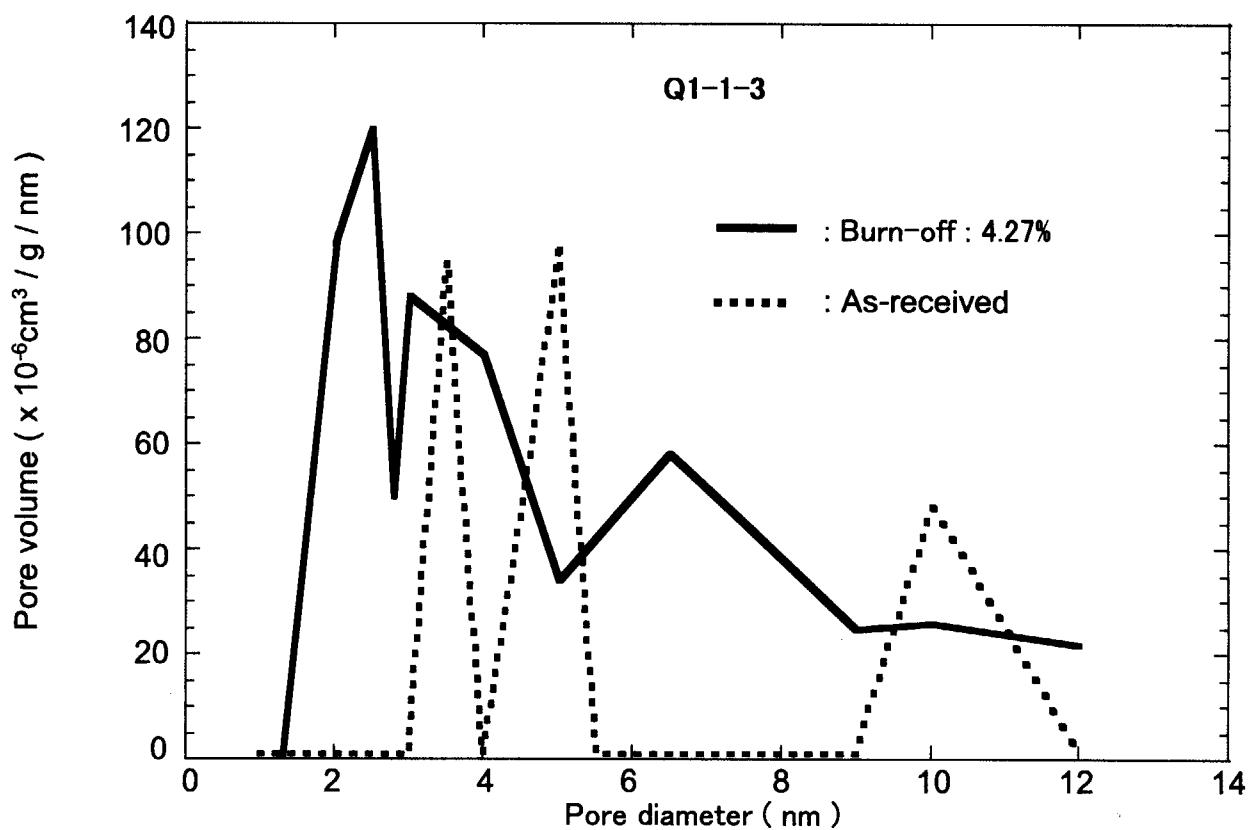


Fig. 35 Changes in pore diameter of Q1-1 specimen due to air oxidation at 450°C(3)

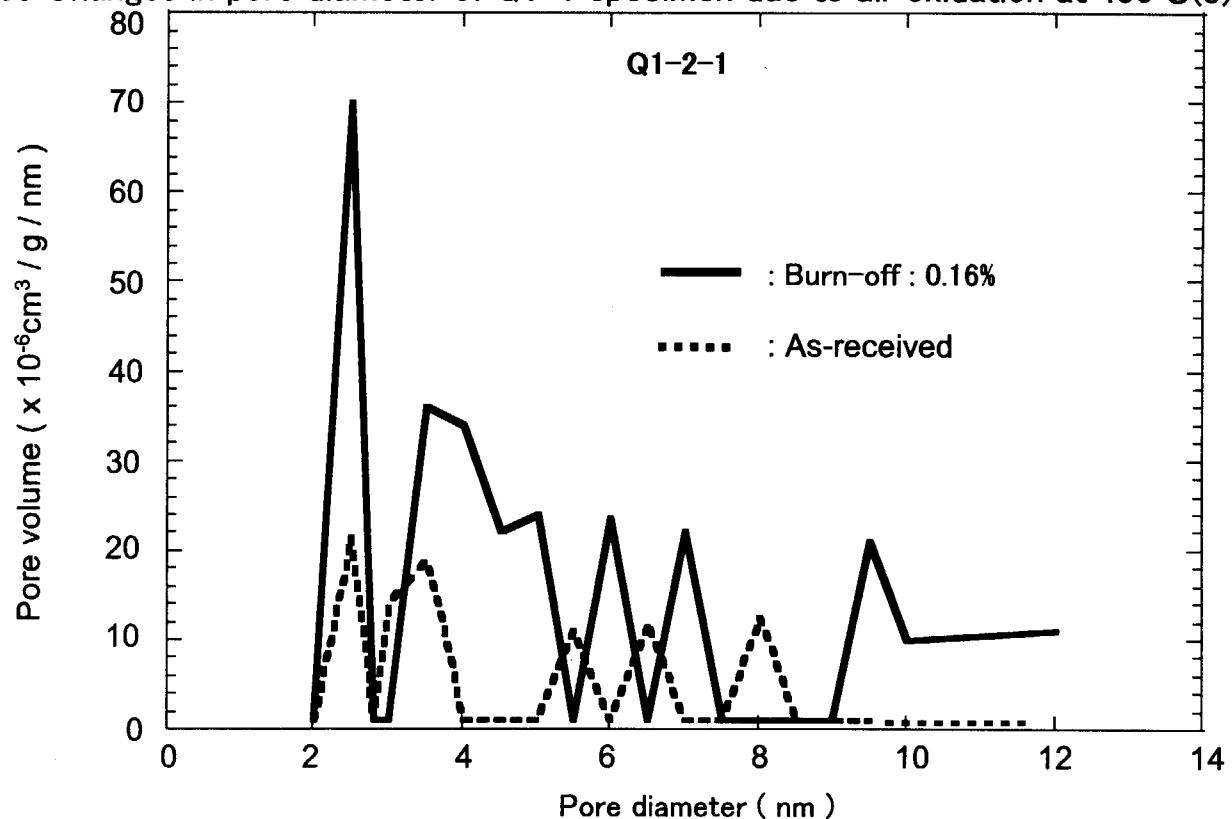


Fig. 36 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(1)

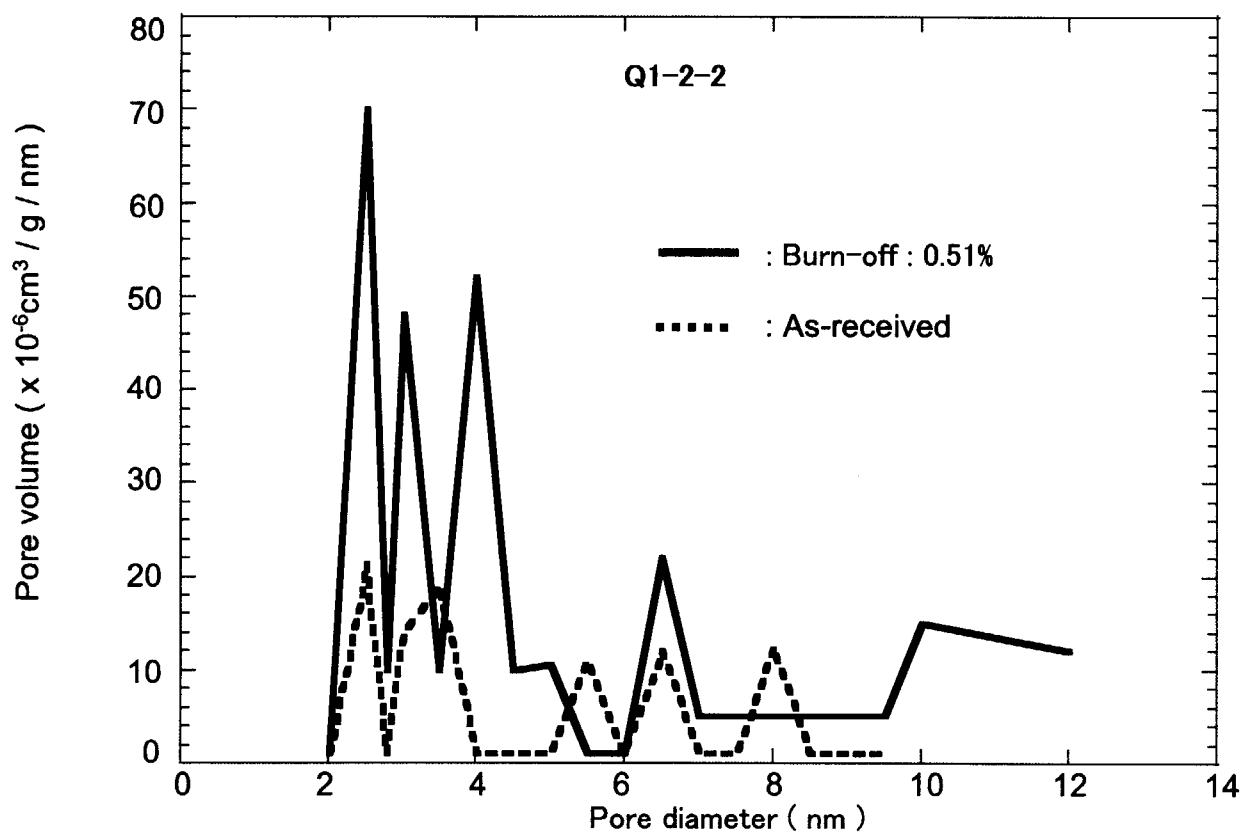


Fig. 37 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(2)

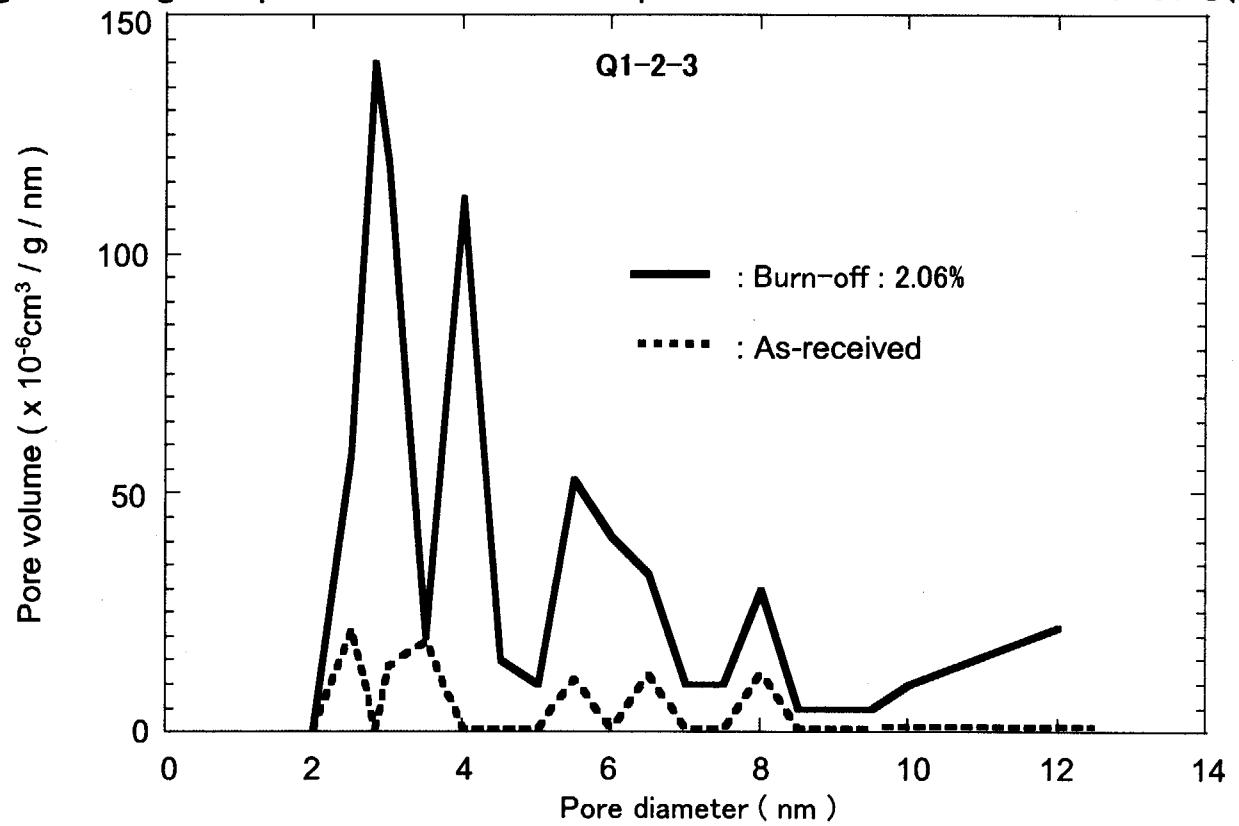


Fig. 38 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(3)

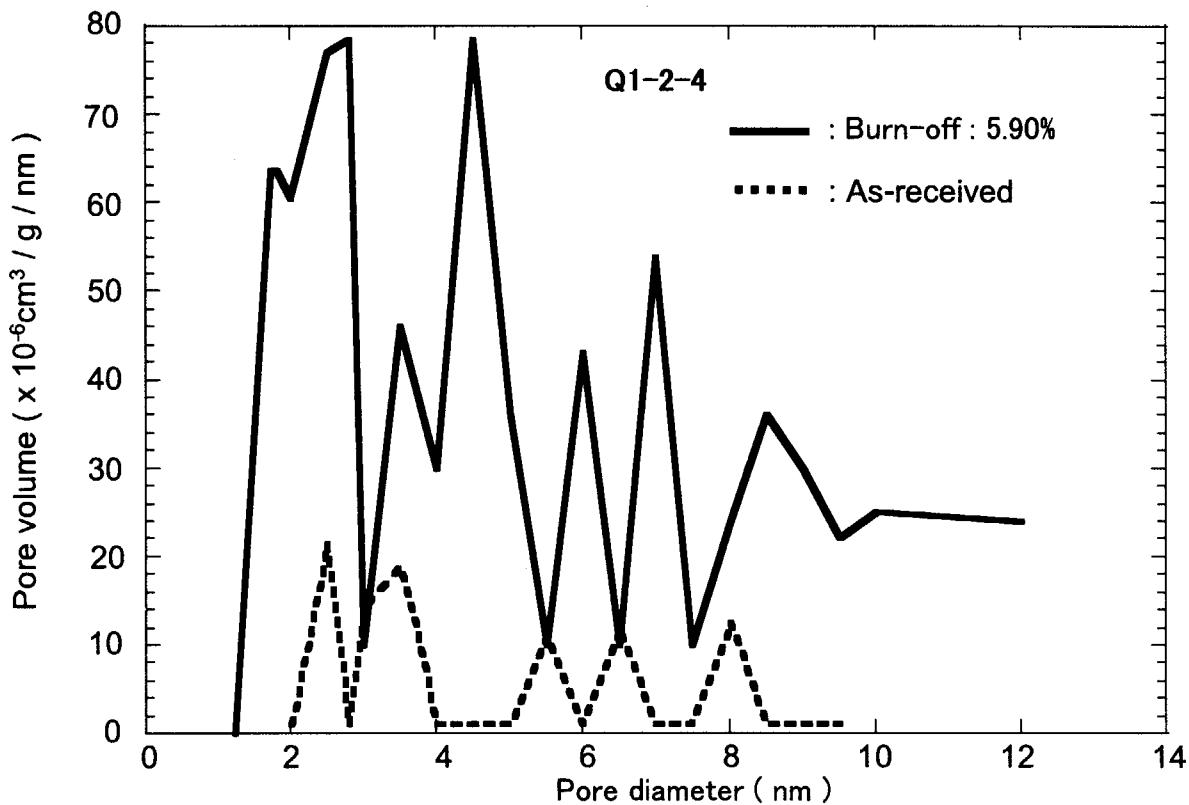


Fig. 39 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(4)

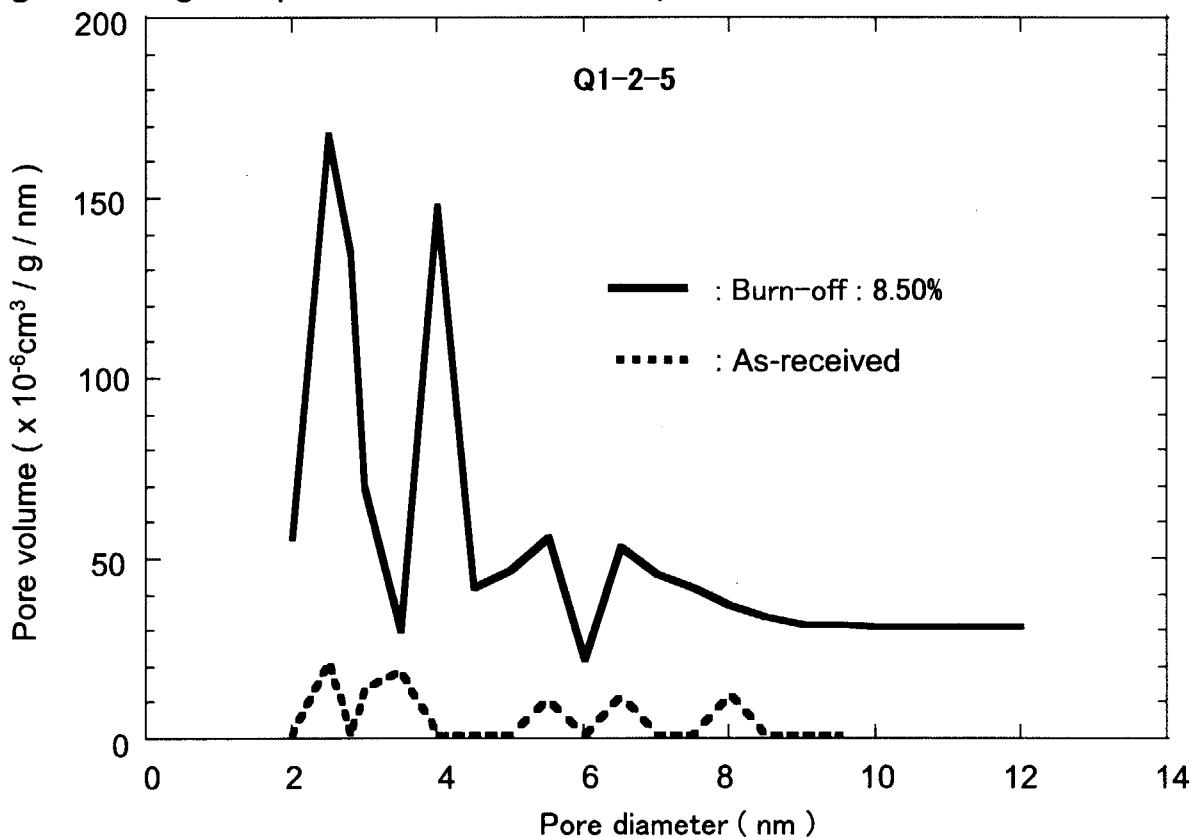


Fig. 40 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(5)

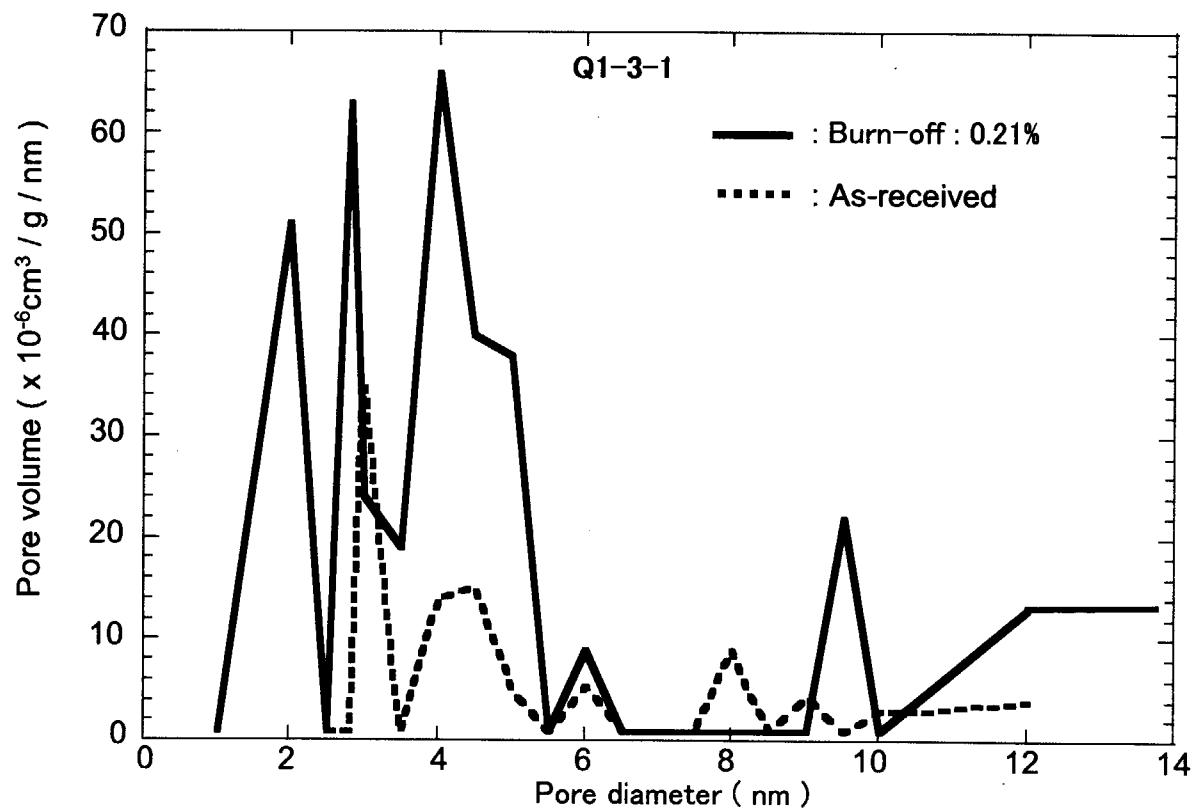


Fig. 41 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(1)

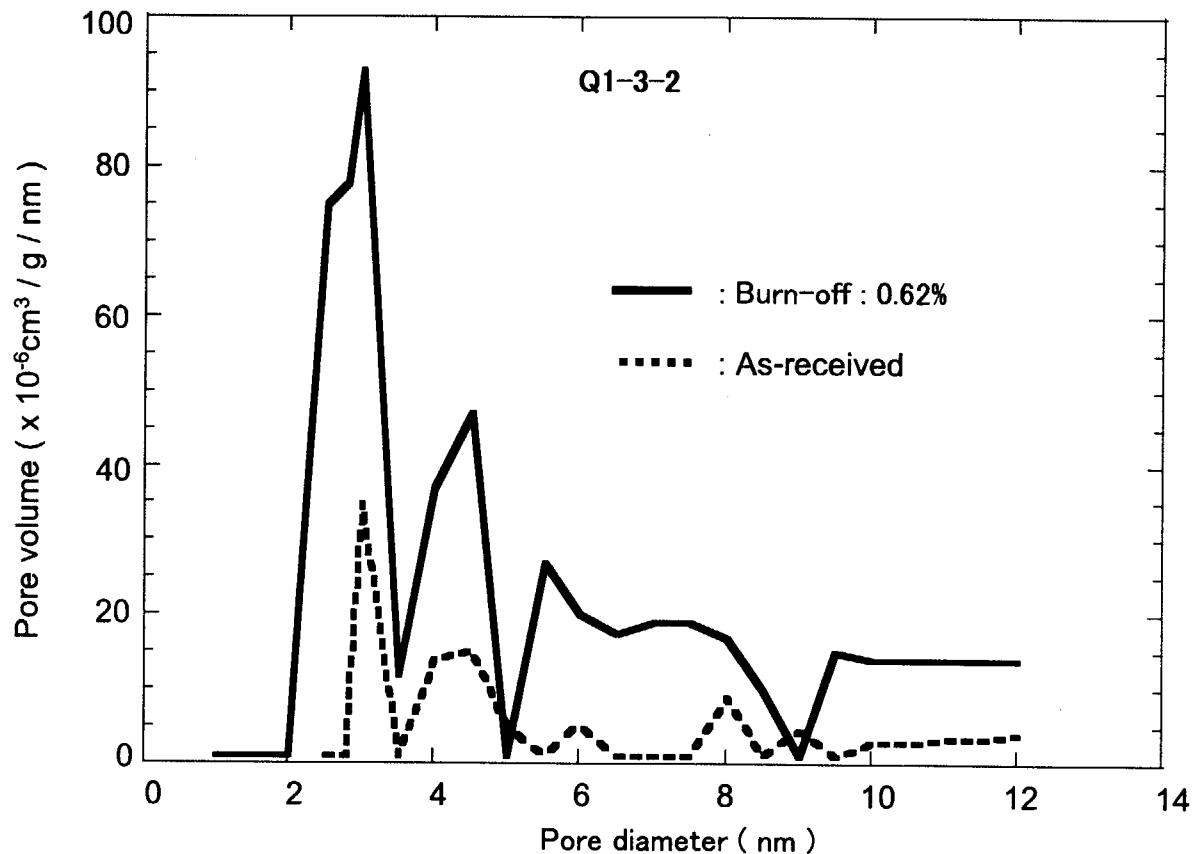


Fig. 42 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(2)

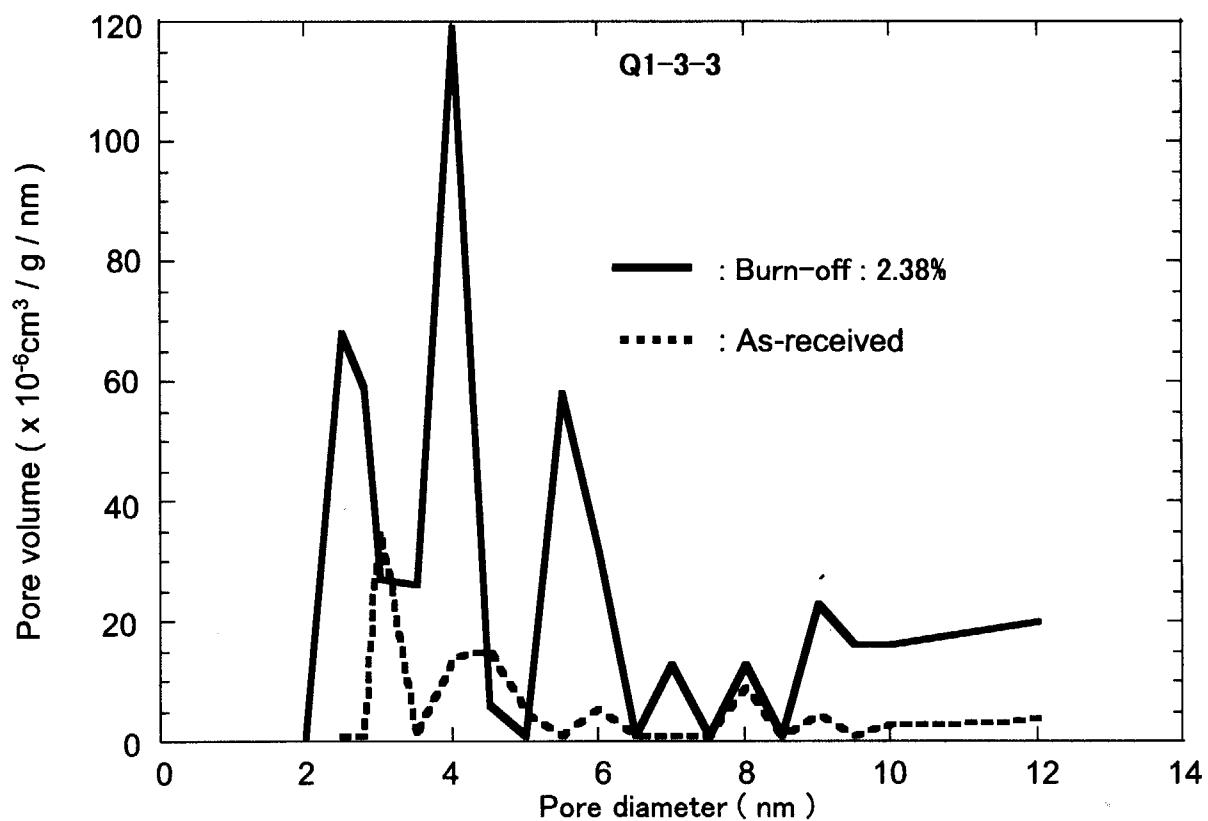


Fig. 43 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(3)

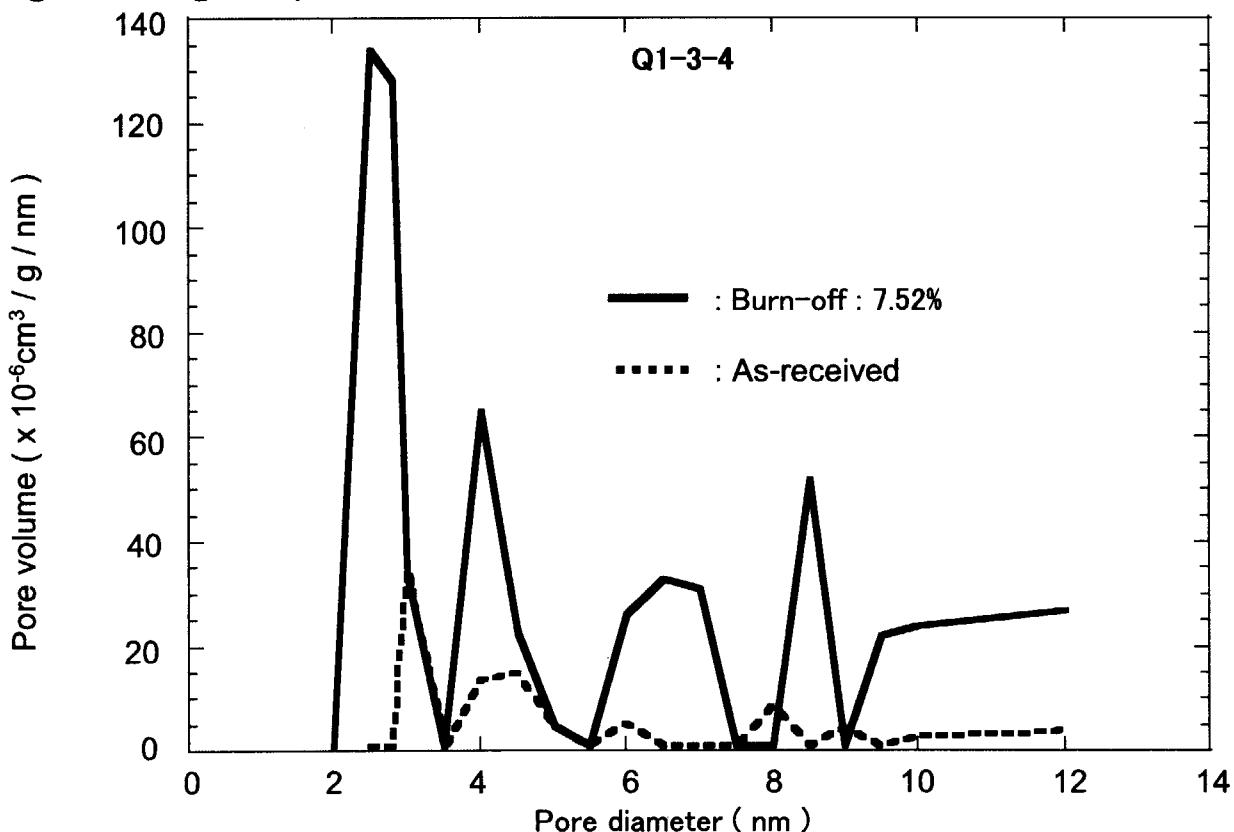


Fig. 44 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(4)

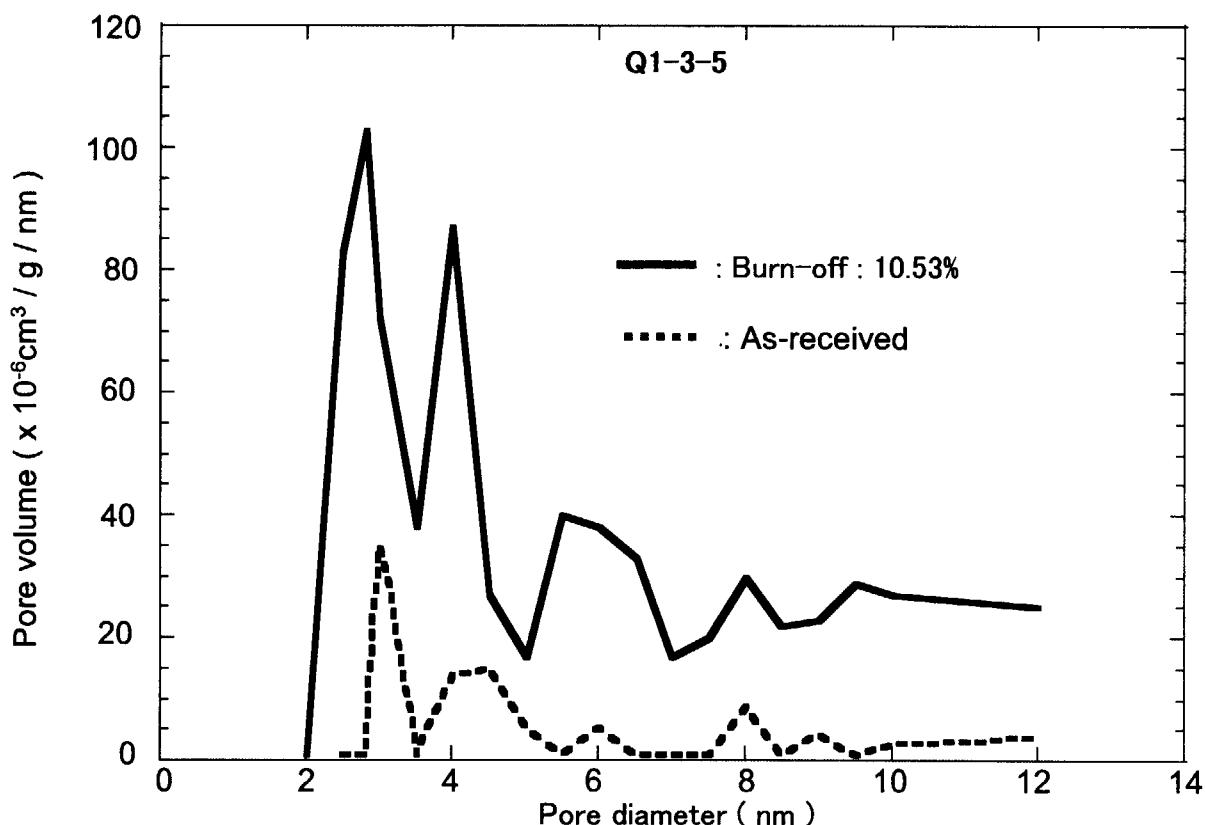


Fig. 45 Changes in pore diameter of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C(5)

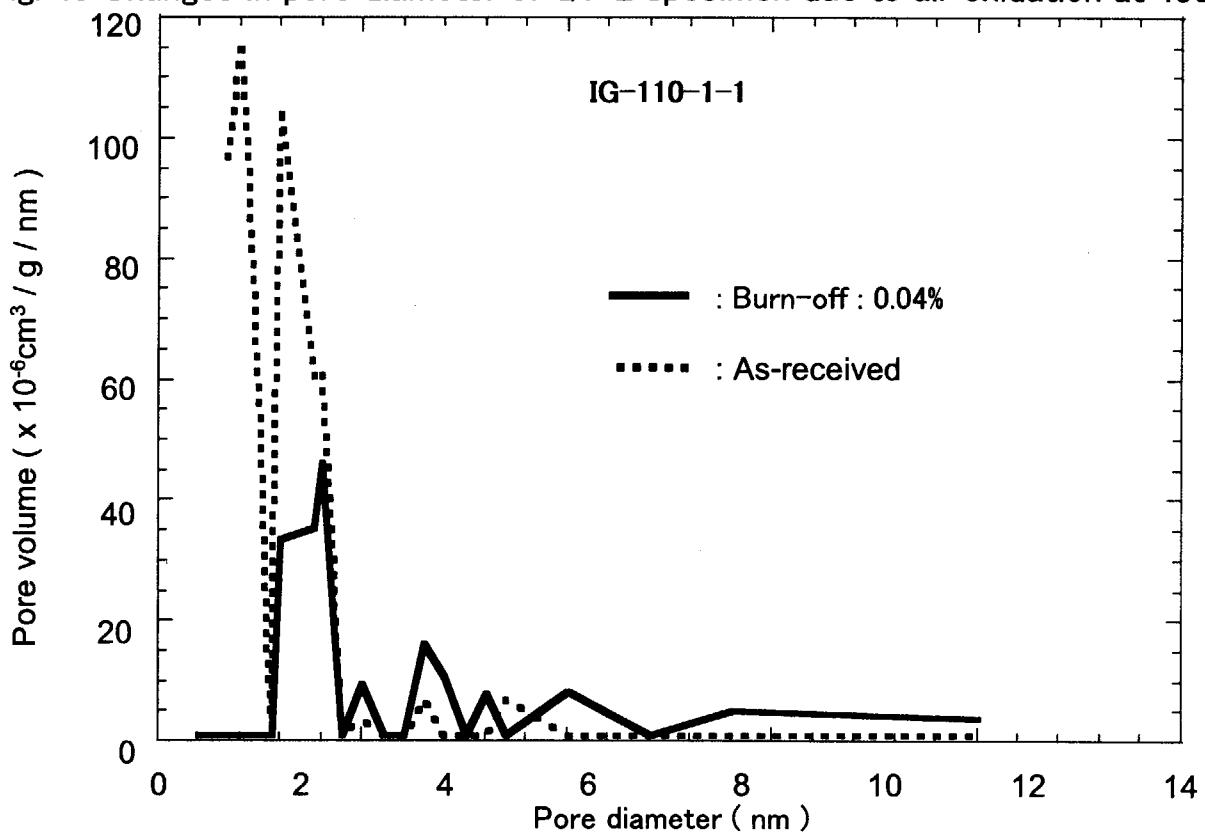


Fig. 46 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(1)

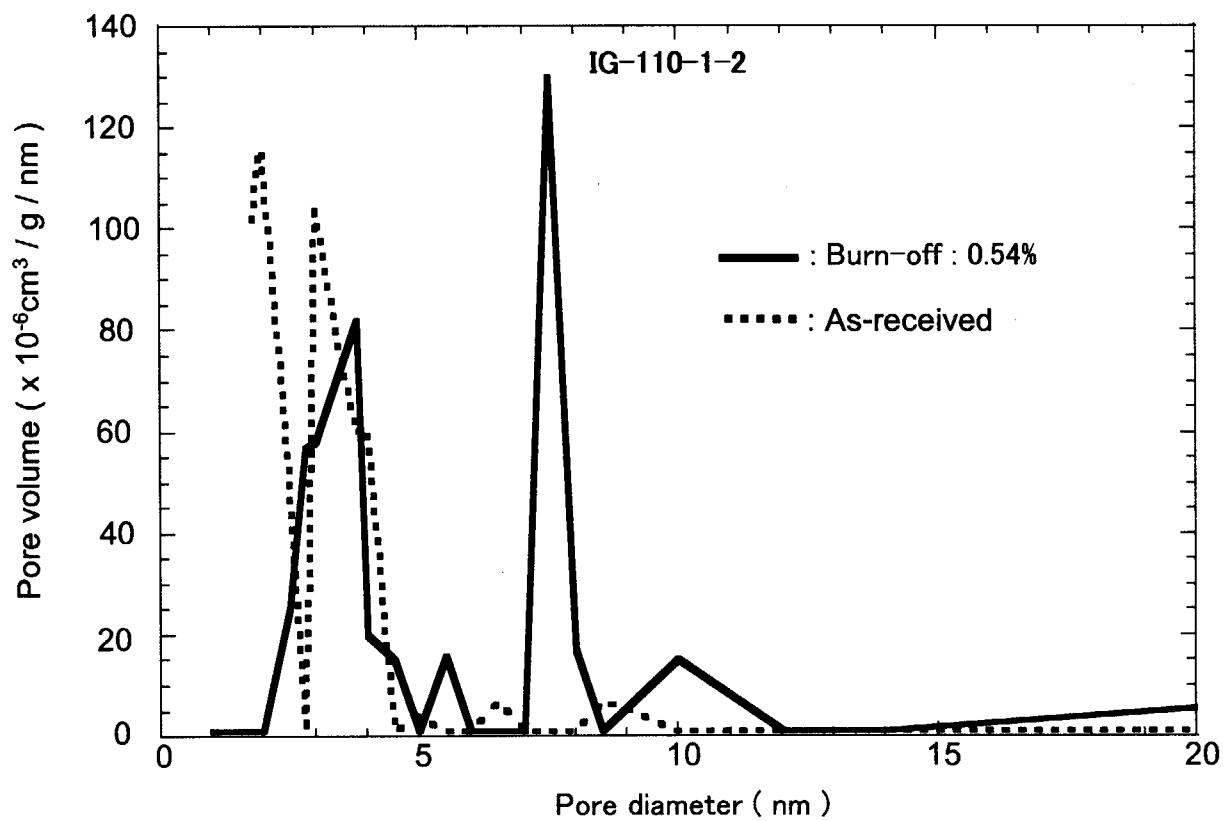


Fig. 47 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(2)

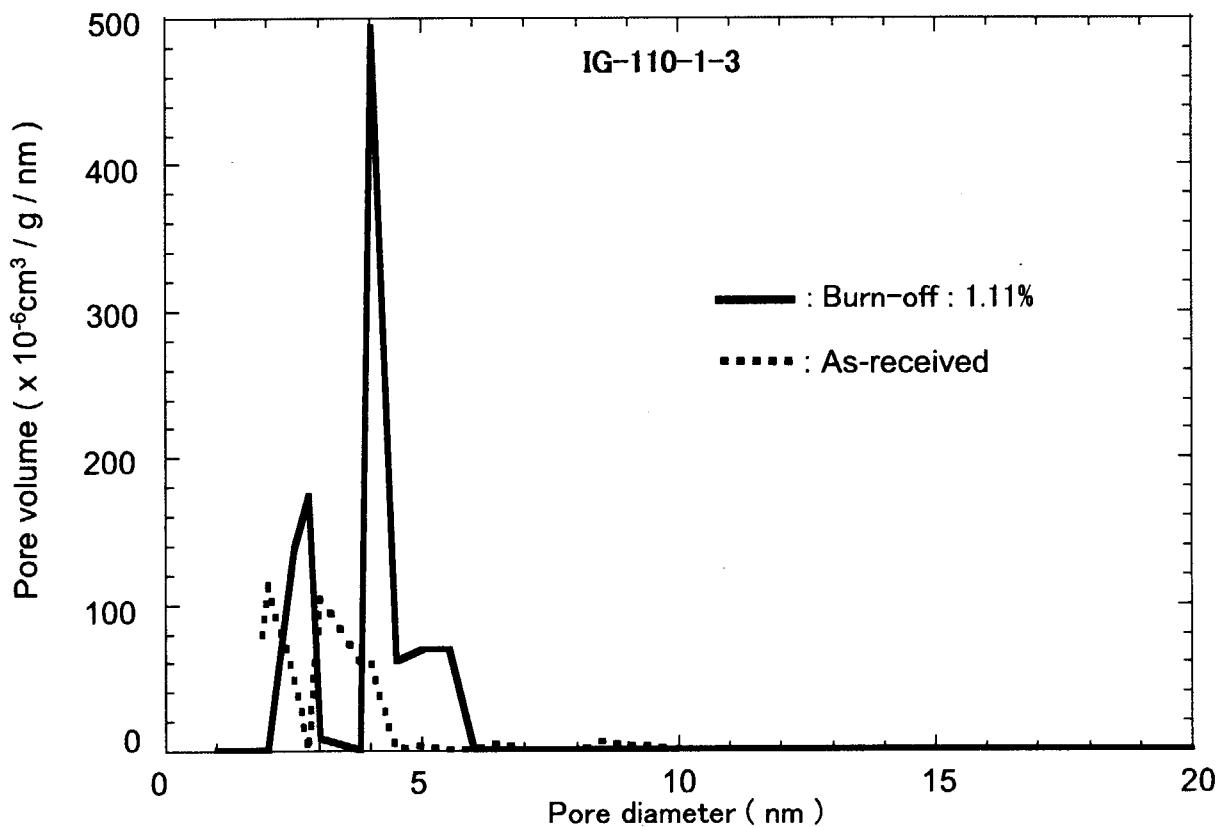


Fig. 48 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(3)

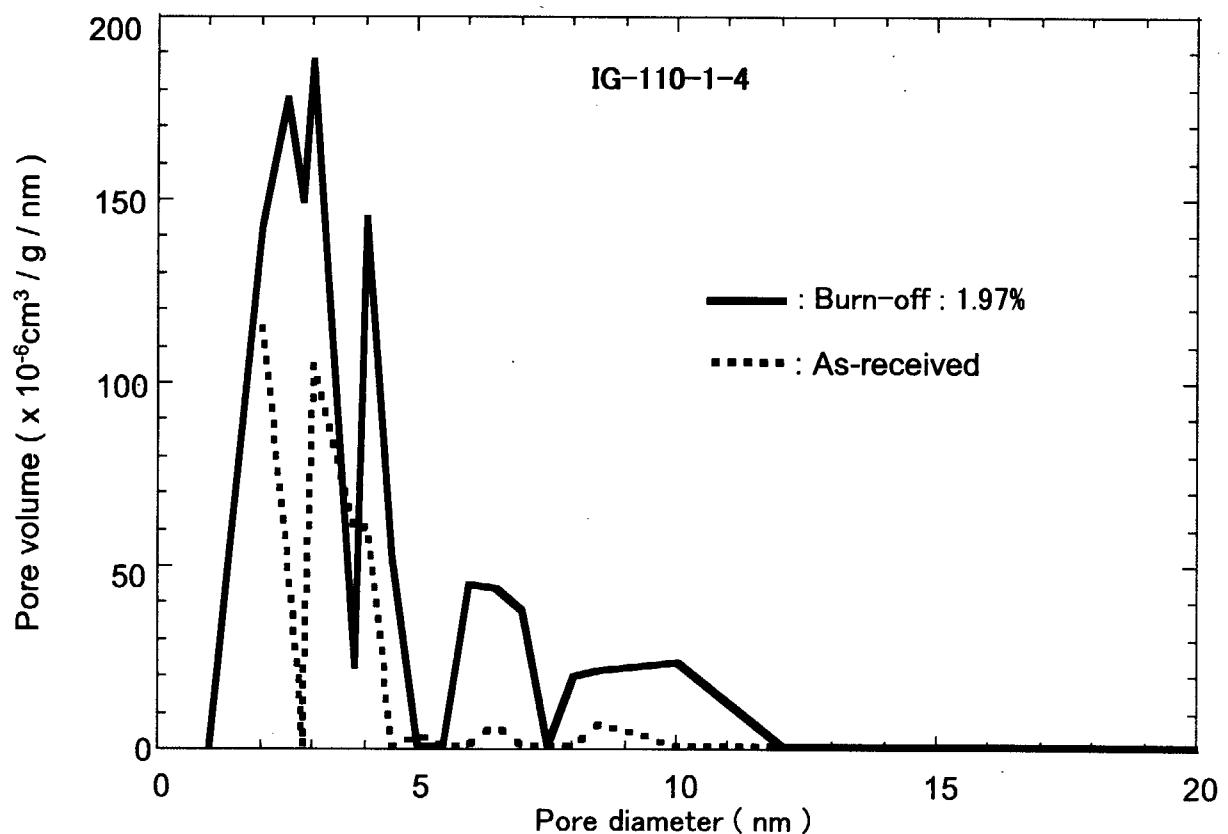


Fig. 49 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(4)

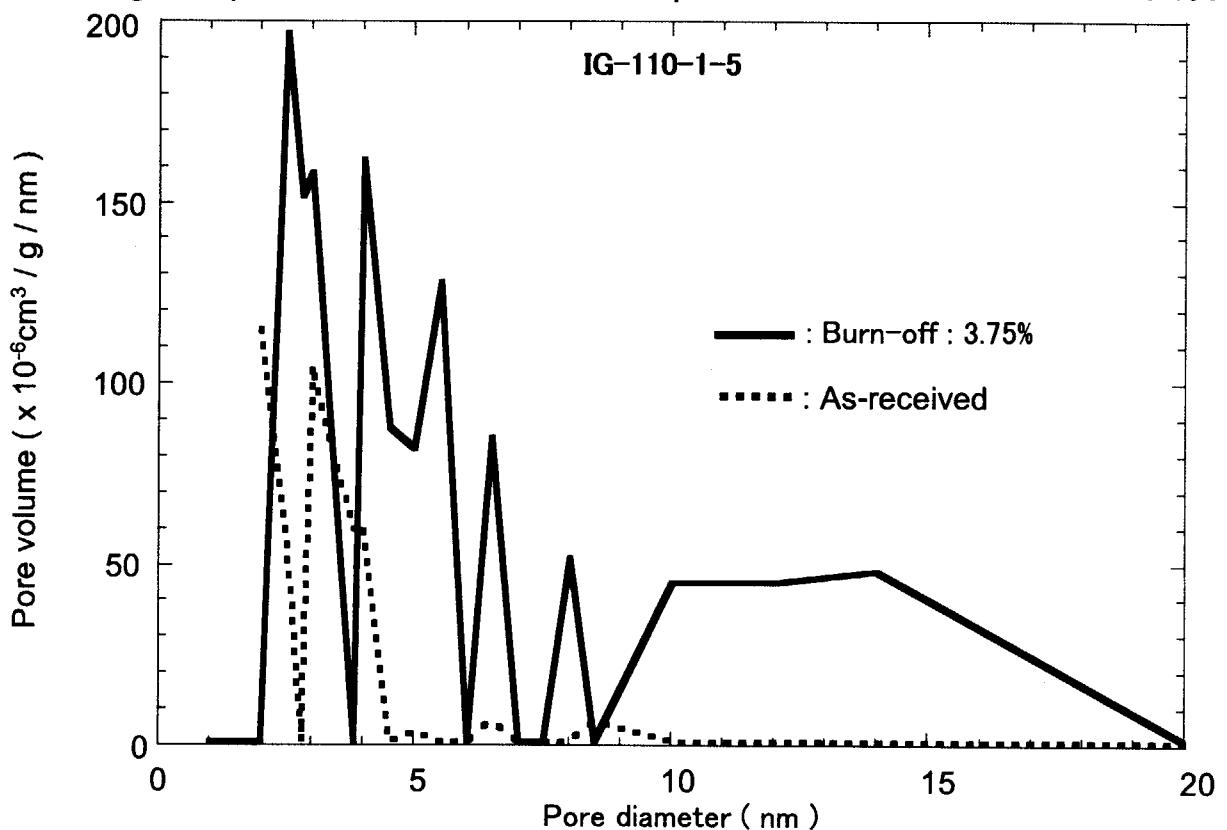


Fig. 50 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(5)

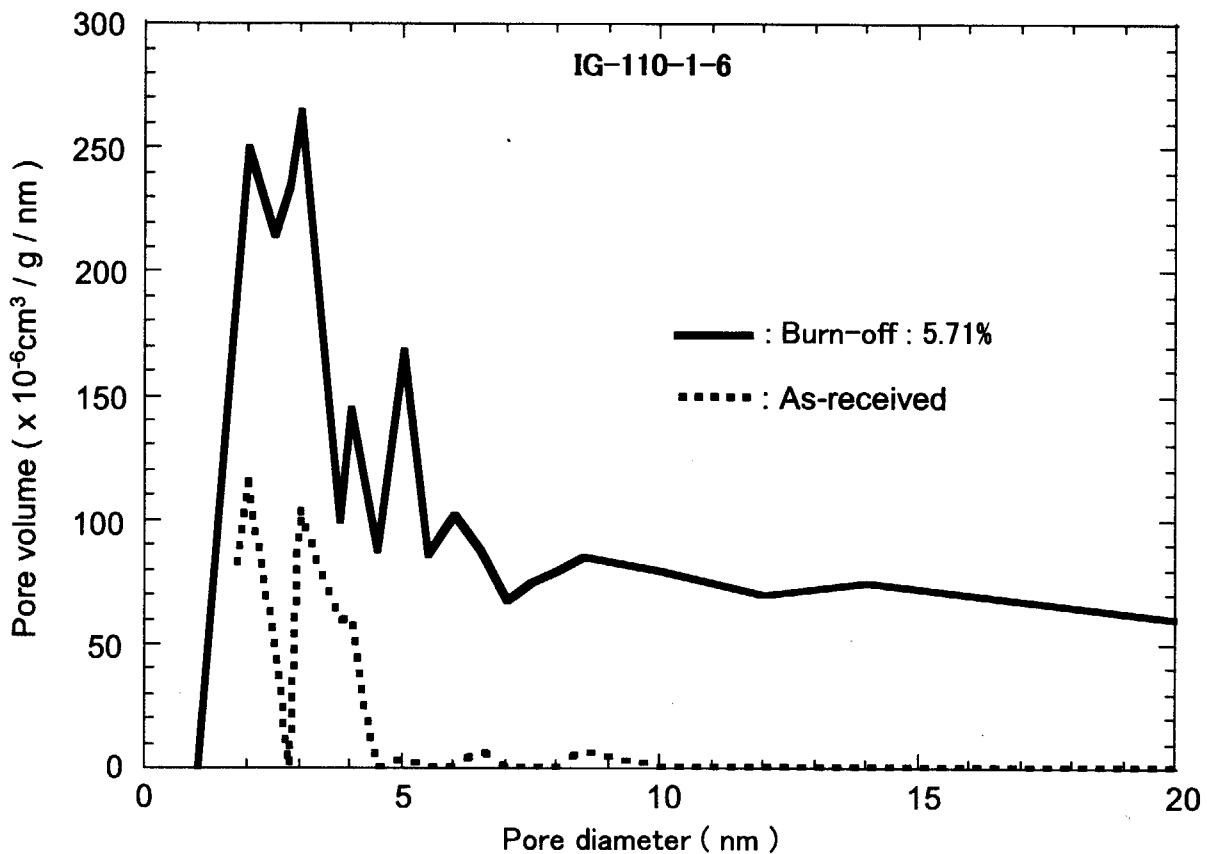


Fig. 51 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(6)

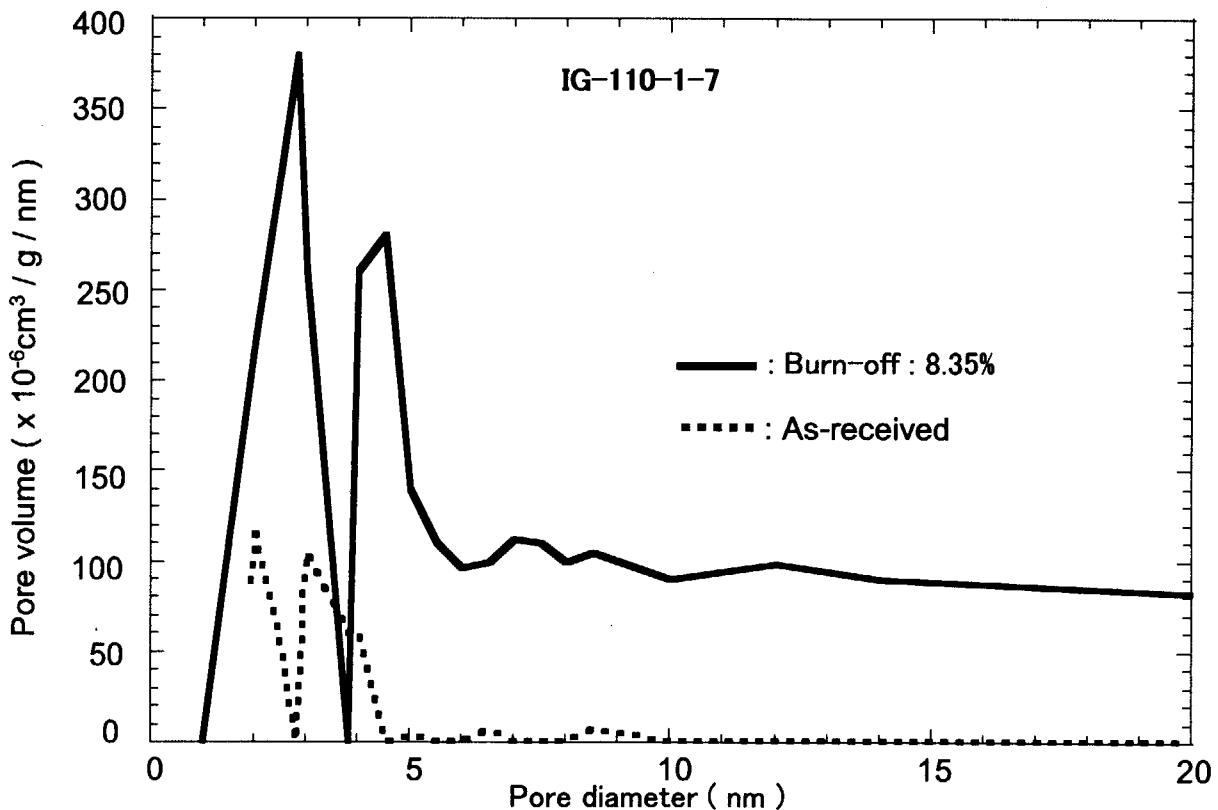


Fig. 52 Changes in pore diameter of IG-110-1 specimen due to air oxidation at 450°C(7)

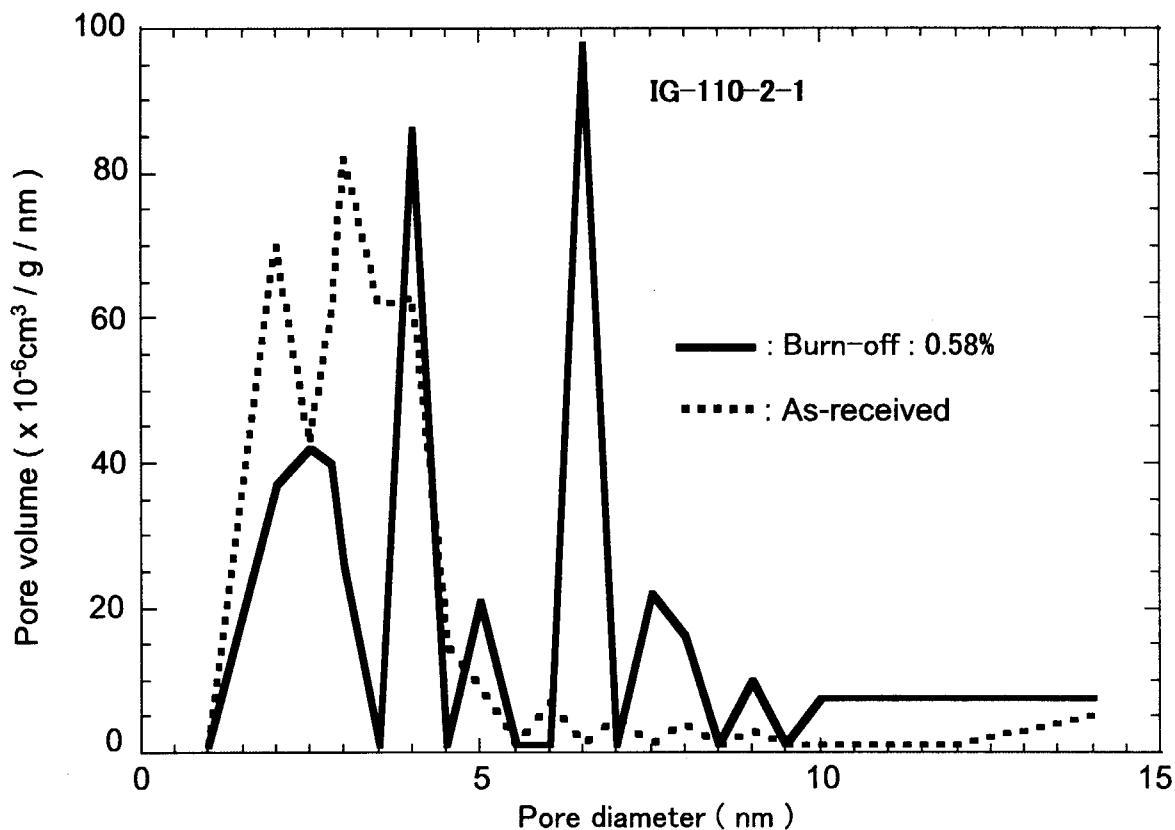


Fig. 53 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to air oxidation at 450°C(1)

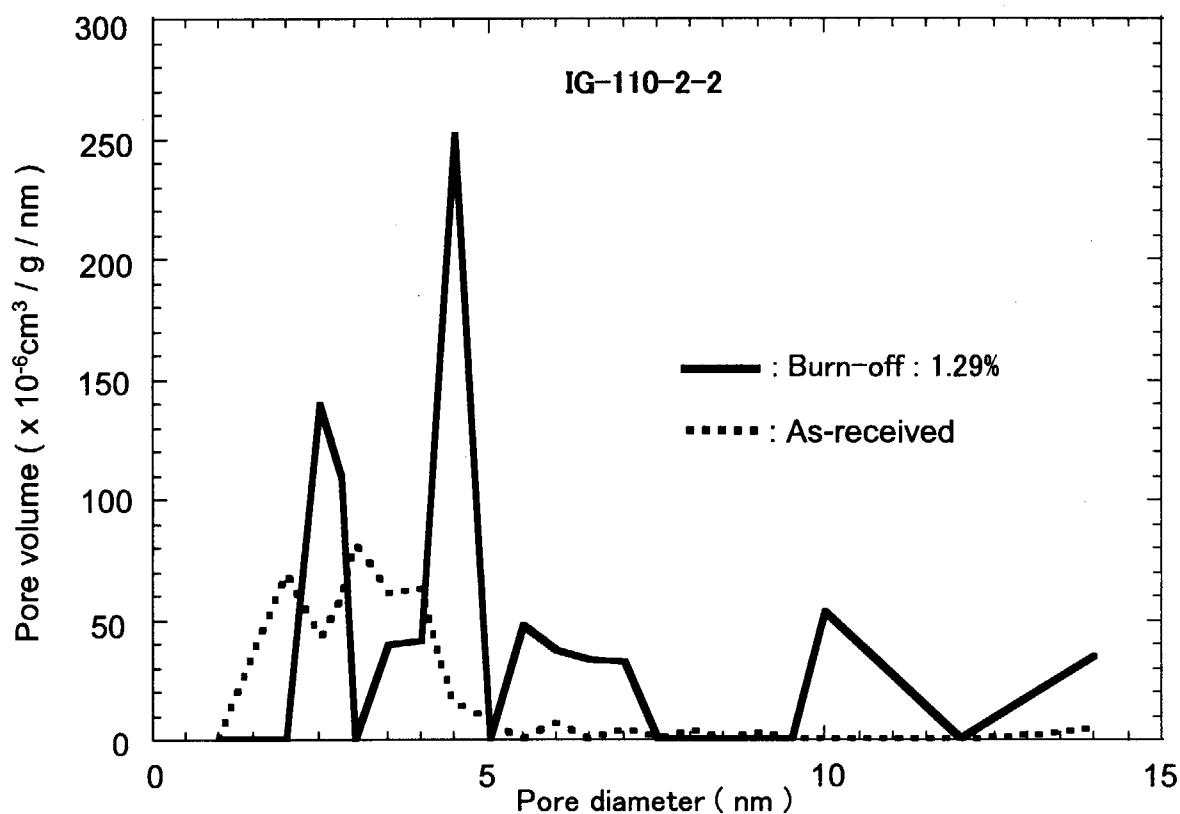


Fig. 54 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to air oxidation at 450°C(2)

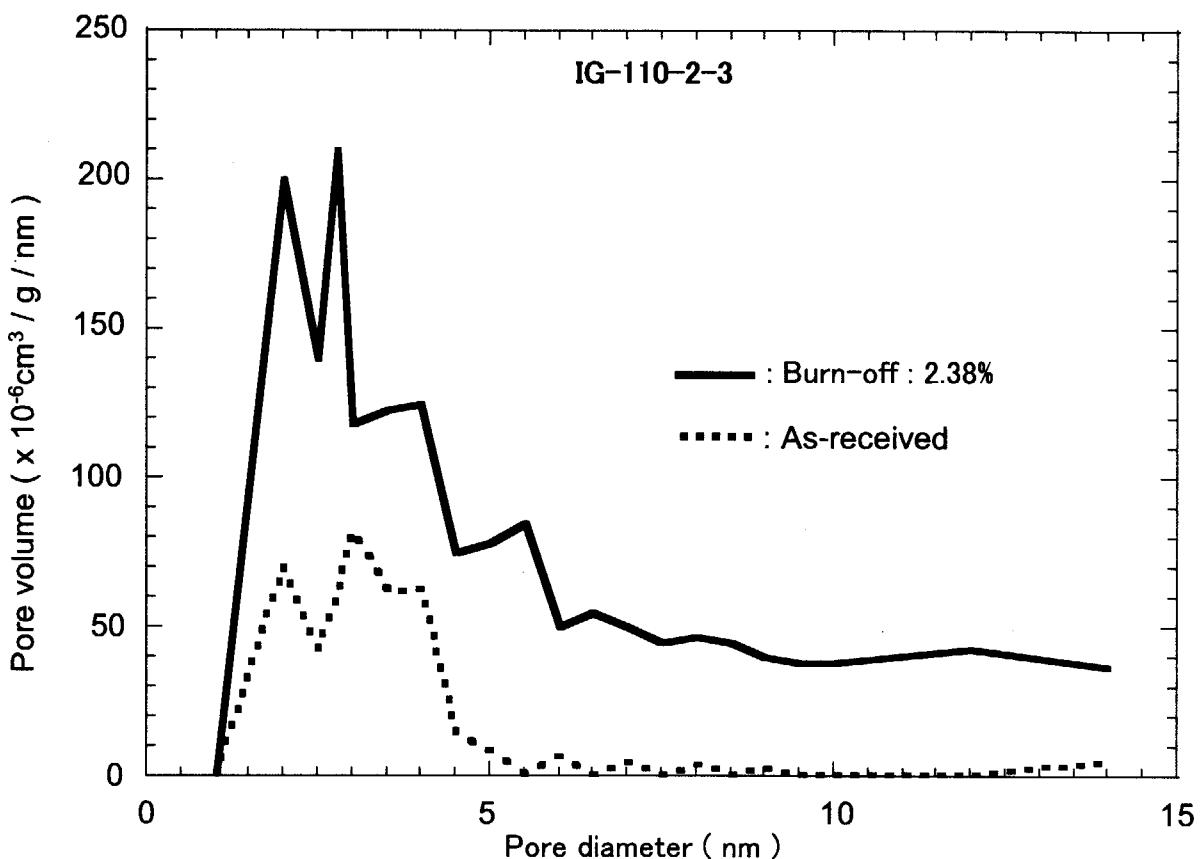


Fig. 55 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to air oxidation at 450°C(3)

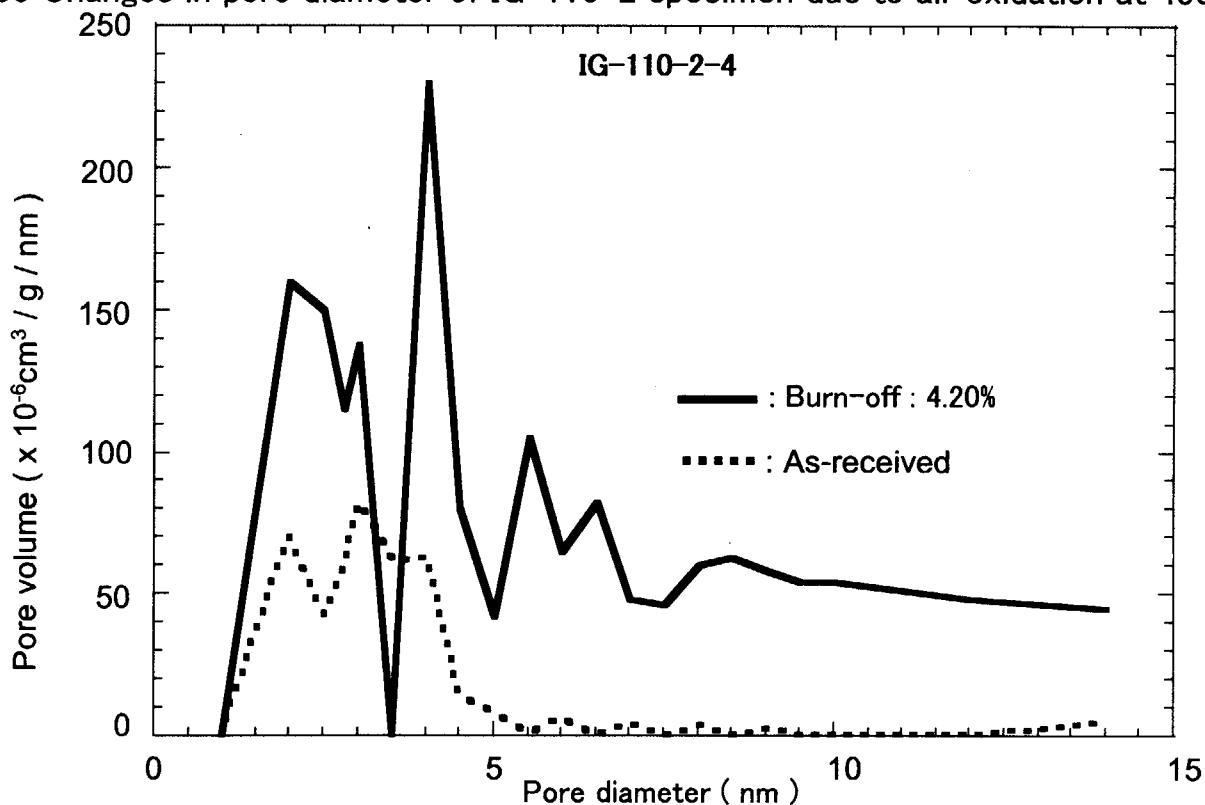


Fig. 56 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to air oxidation at 450°C(4)

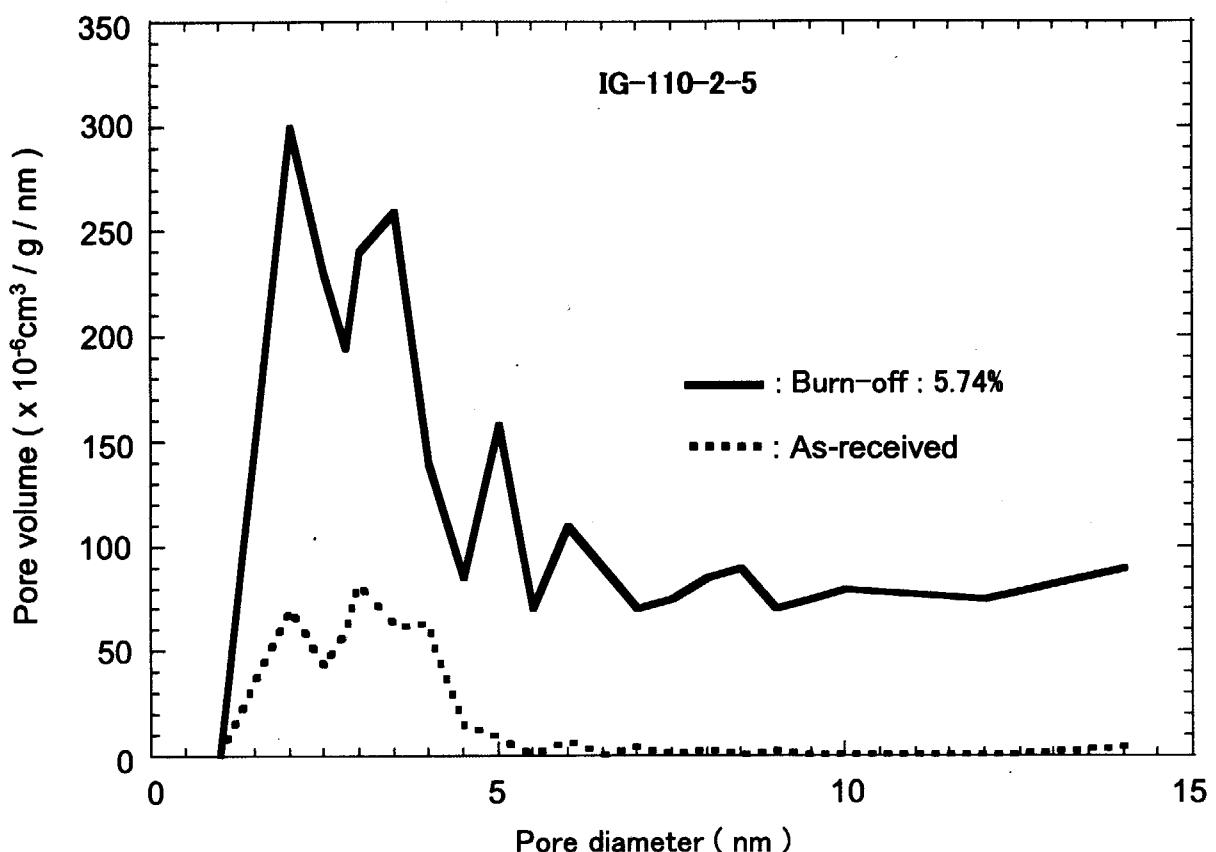


Fig. 57 Changes in pore diameter of IG-110-2 specimen due to air oxidation at 450°C(5)

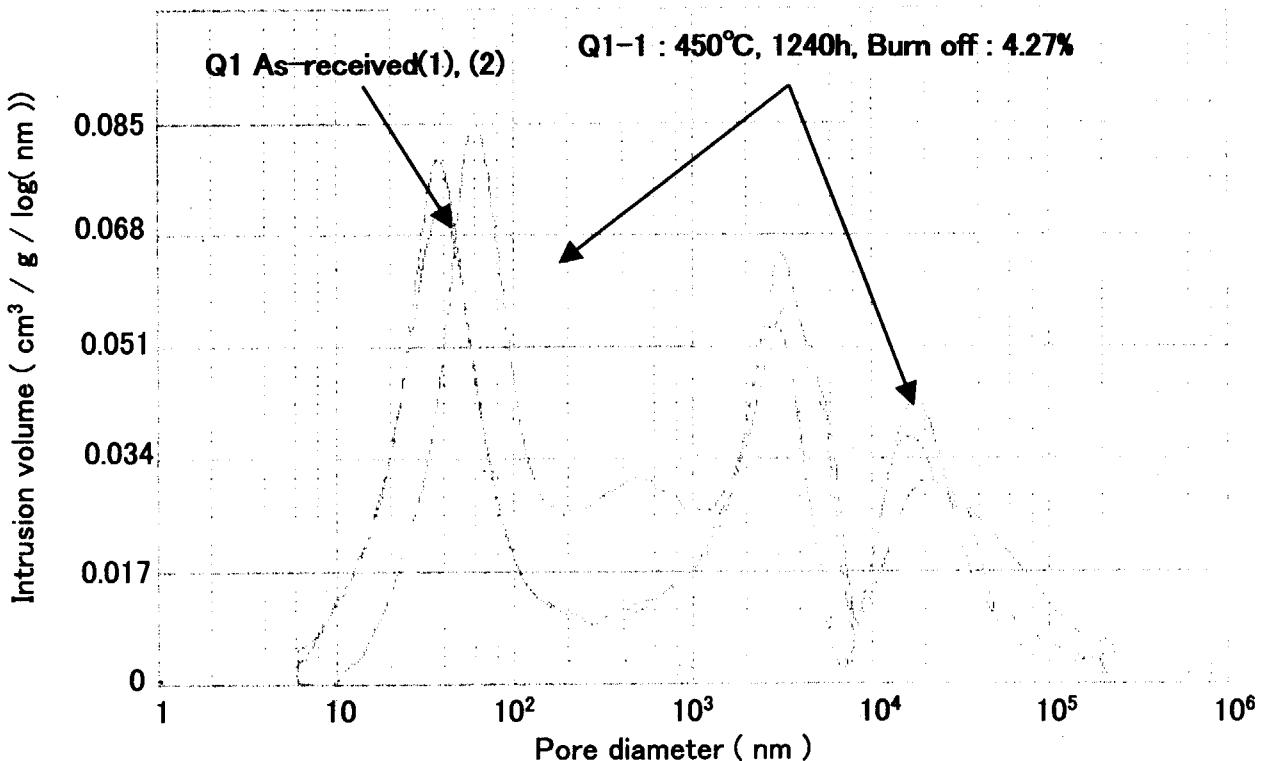


Fig. 58 Changes in pore size distribution of Q1-1 specimen due to air oxidation at 450°C by mercury intrusion method

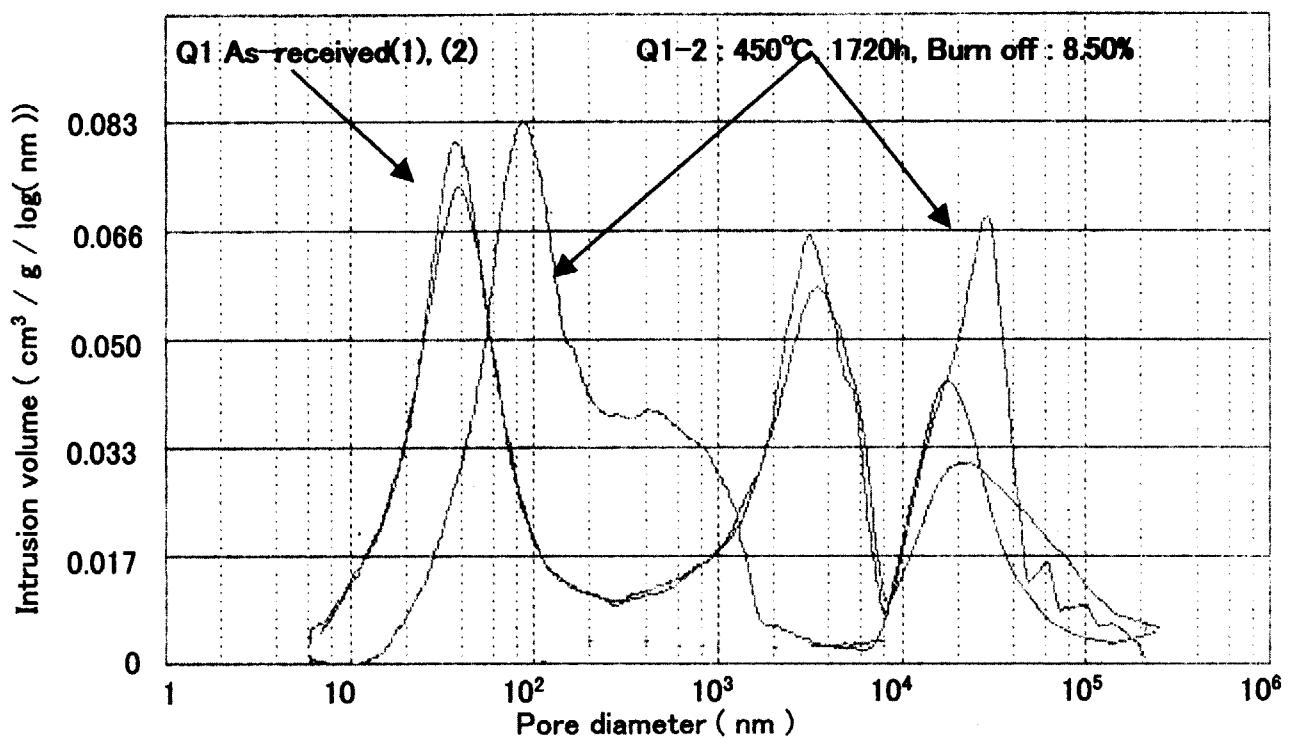


Fig. 59 Changes in pore size distribution of Q1-2 specimen due to air oxidation at 450°C by mercury intrusion method

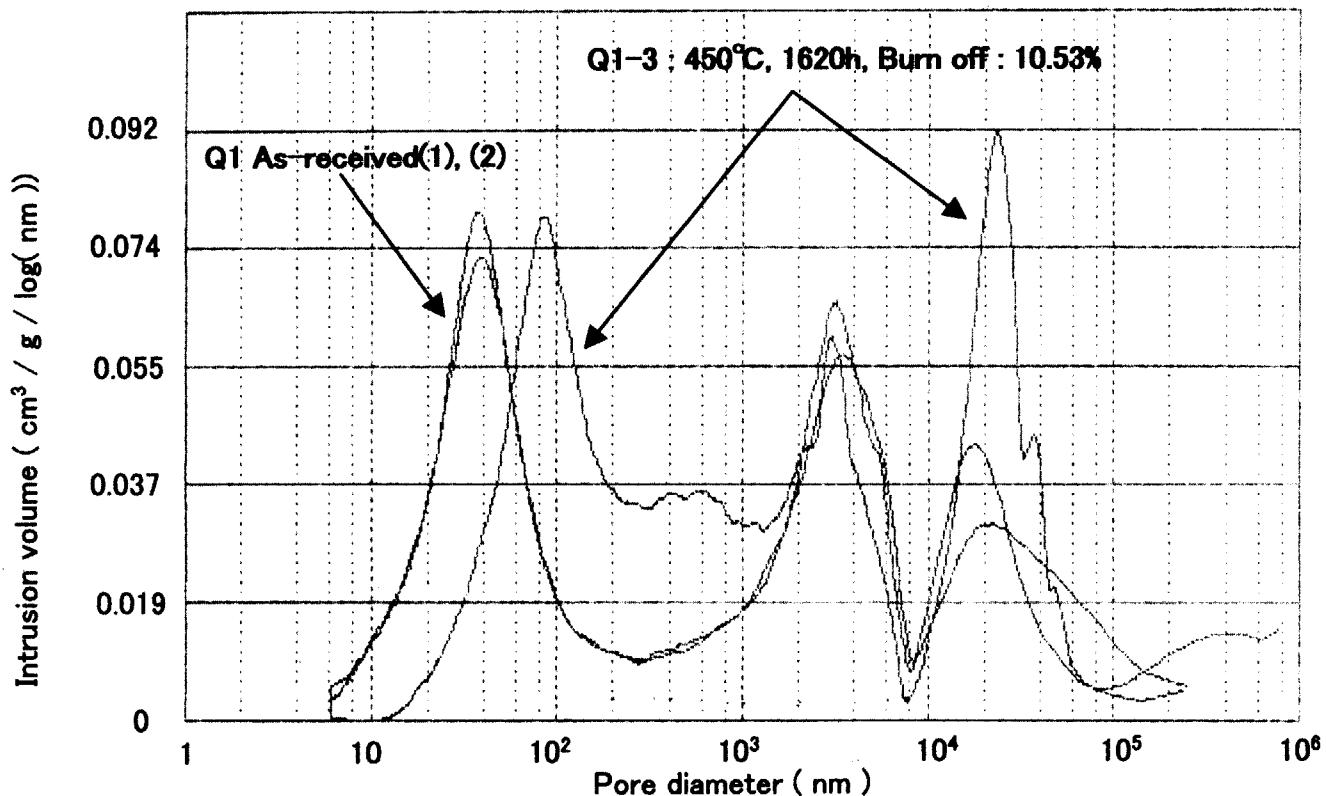
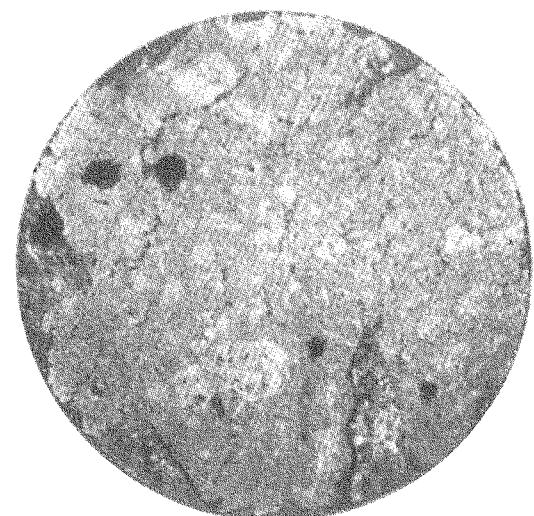
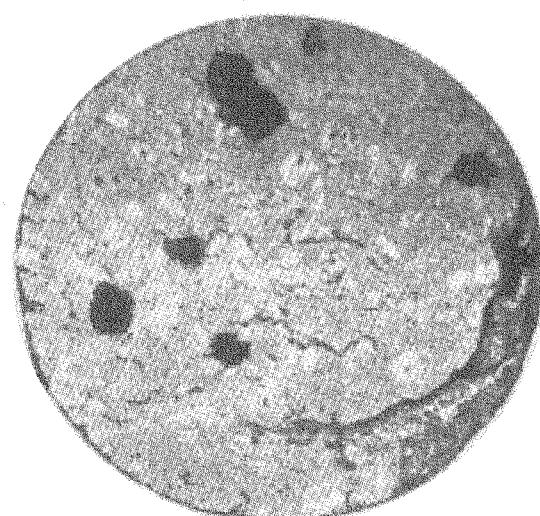


Fig. 60 Changes in pore size distribution of Q1-3 specimen due to air oxidation at 450°C by mercury intrusion method

(1) Q1-1 Burn-off : 4.27%



(2) Q1-2 Burn-off : 8.50%



(3) Q1-3 Burn-off : 10.53%

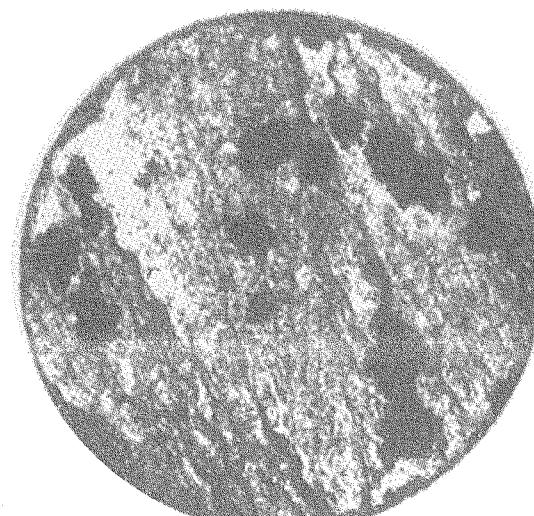


Fig. 61 Micrograph of the inner-part of Q1-1, 2, 3 specimen after air oxidation at 450°C

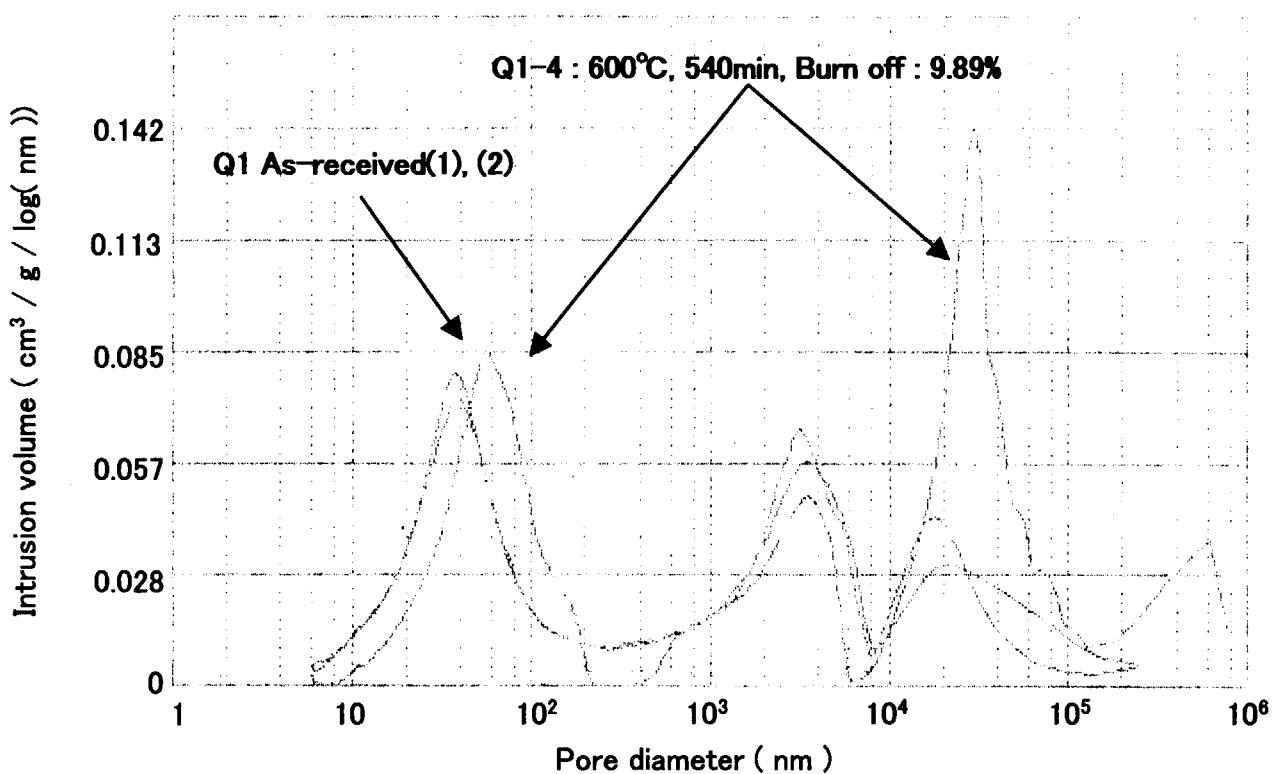


Fig. 62 Changes in pore size distribution of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C by mercury intrusion method

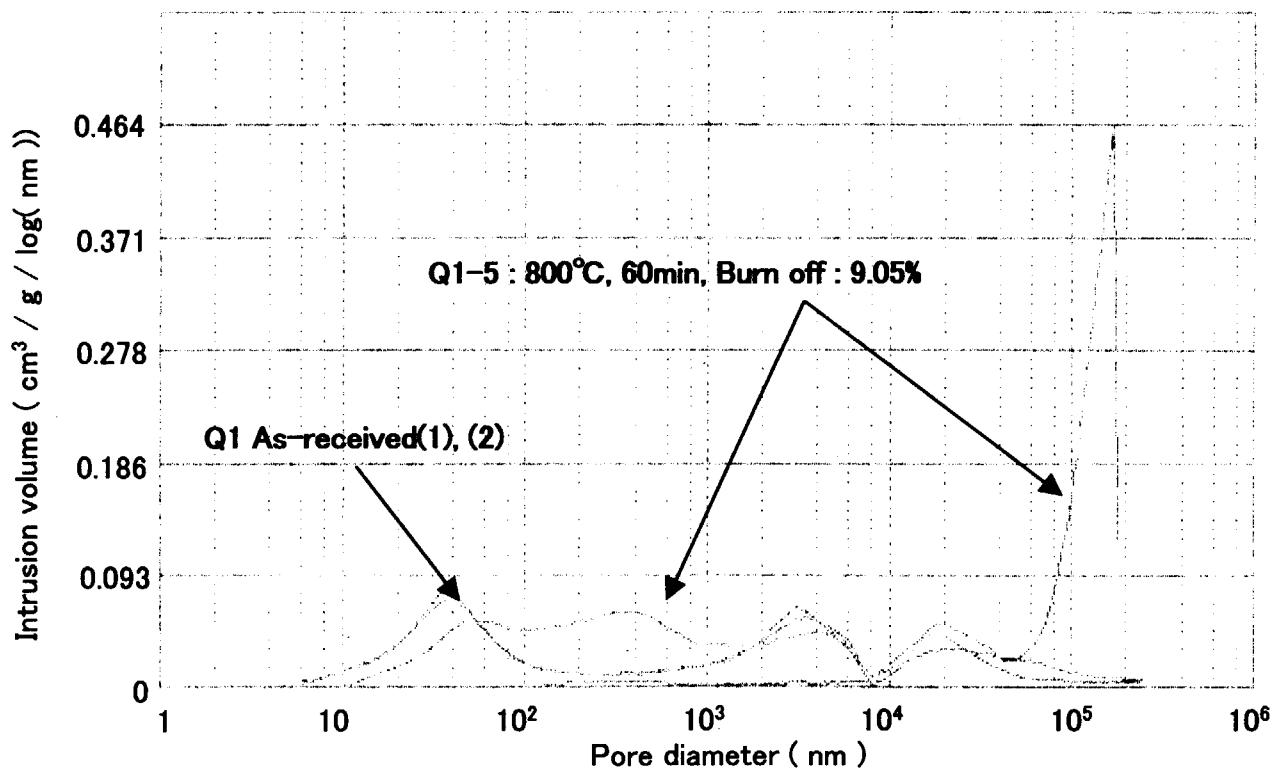


Fig. 63 Changes in pore size distribution of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C by mercury intrusion method

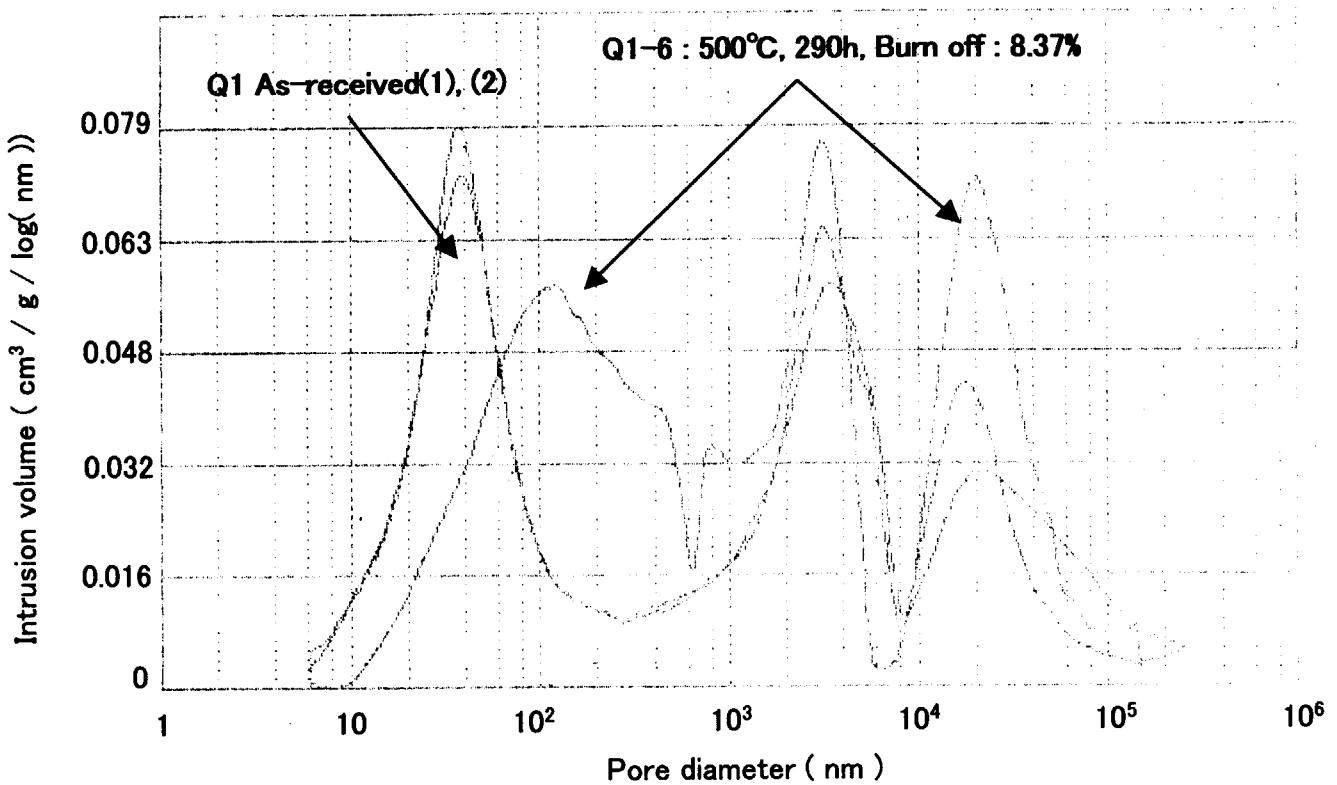


Fig. 64 Changes in pore size distribution of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C by mercury intrusion method

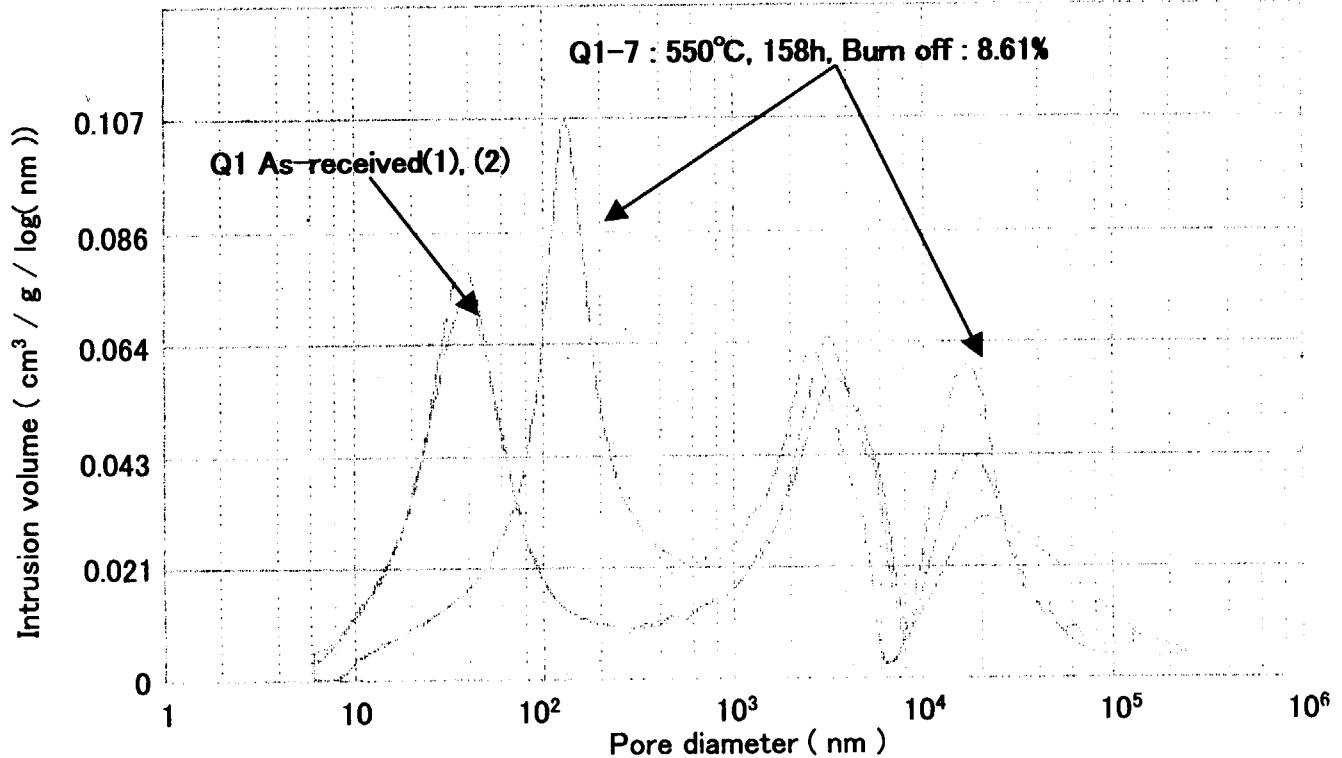
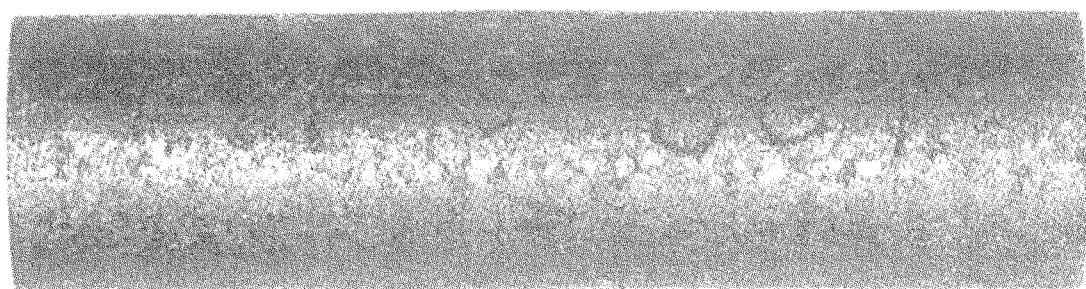
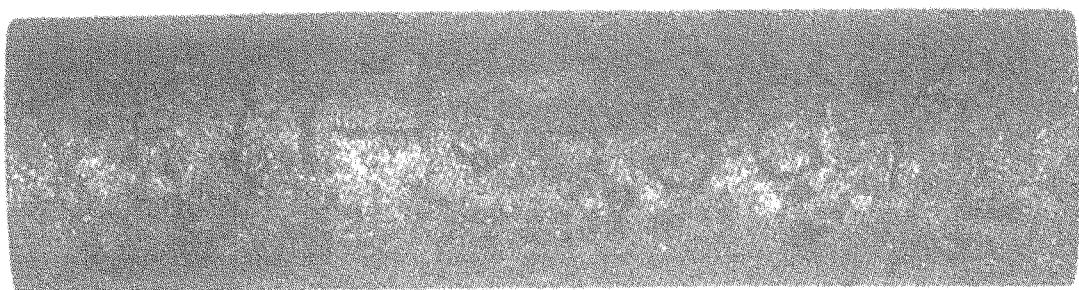


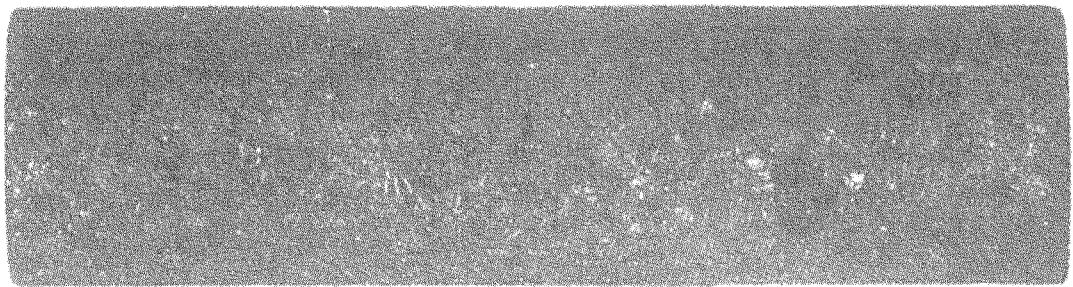
Fig. 65 Changes in pore size distribution of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C by mercury intrusion method



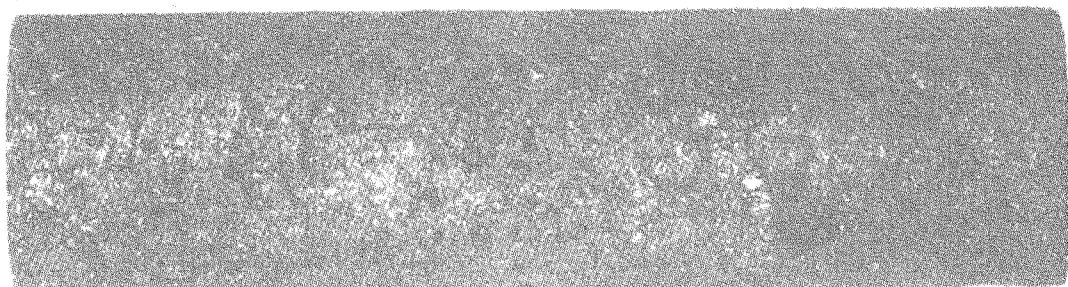
(1) : As-received



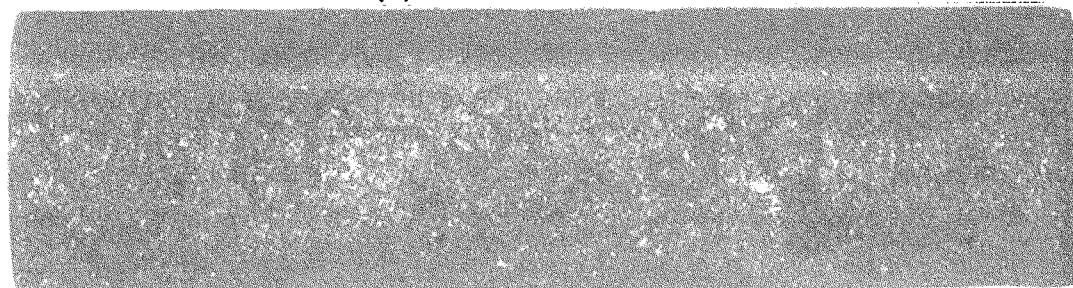
(2) : Burn-off : 1.46%



(3) : Burn-off : 4.61%



(4) : Burn-off : 7.51%



(5) : Burn-off : 8.37%

Fig. 66 Micrographs of the surface of Q1-6 specimen after air oxidation at 500°C

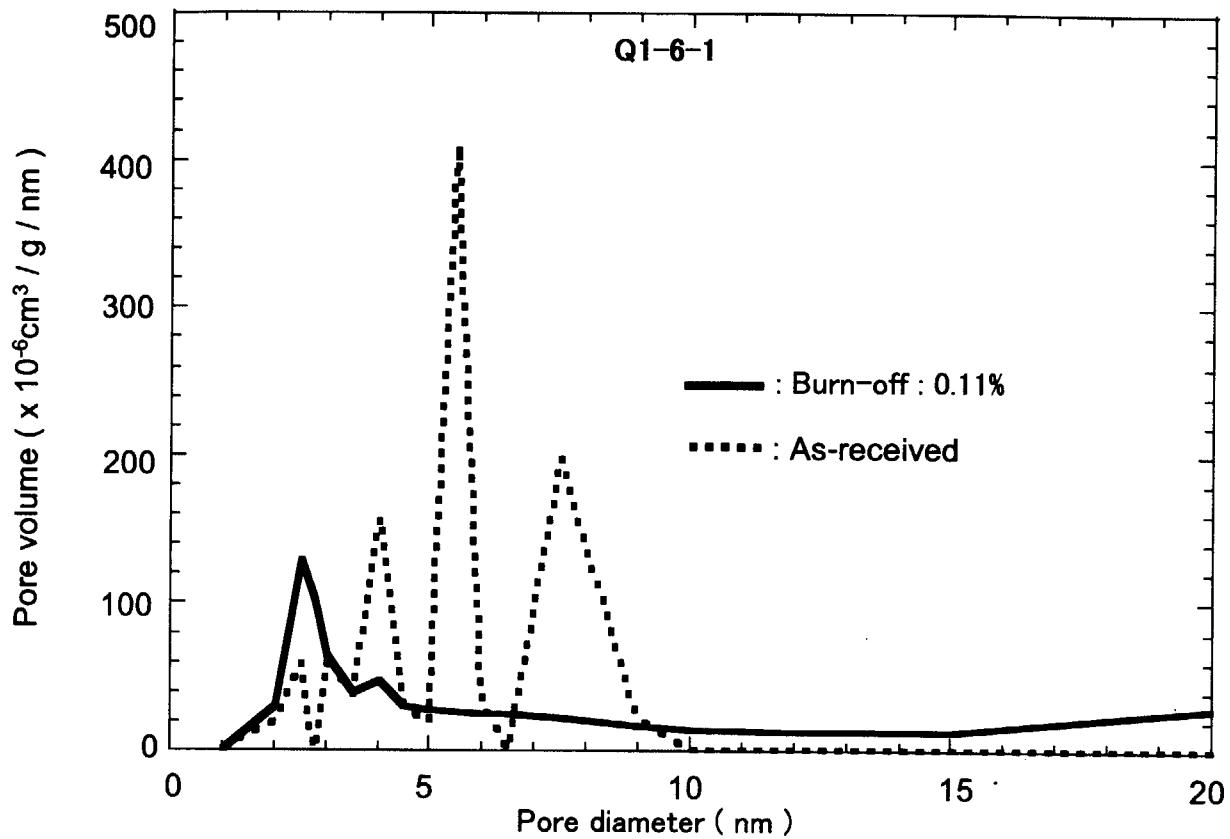


Fig. 67 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(1)

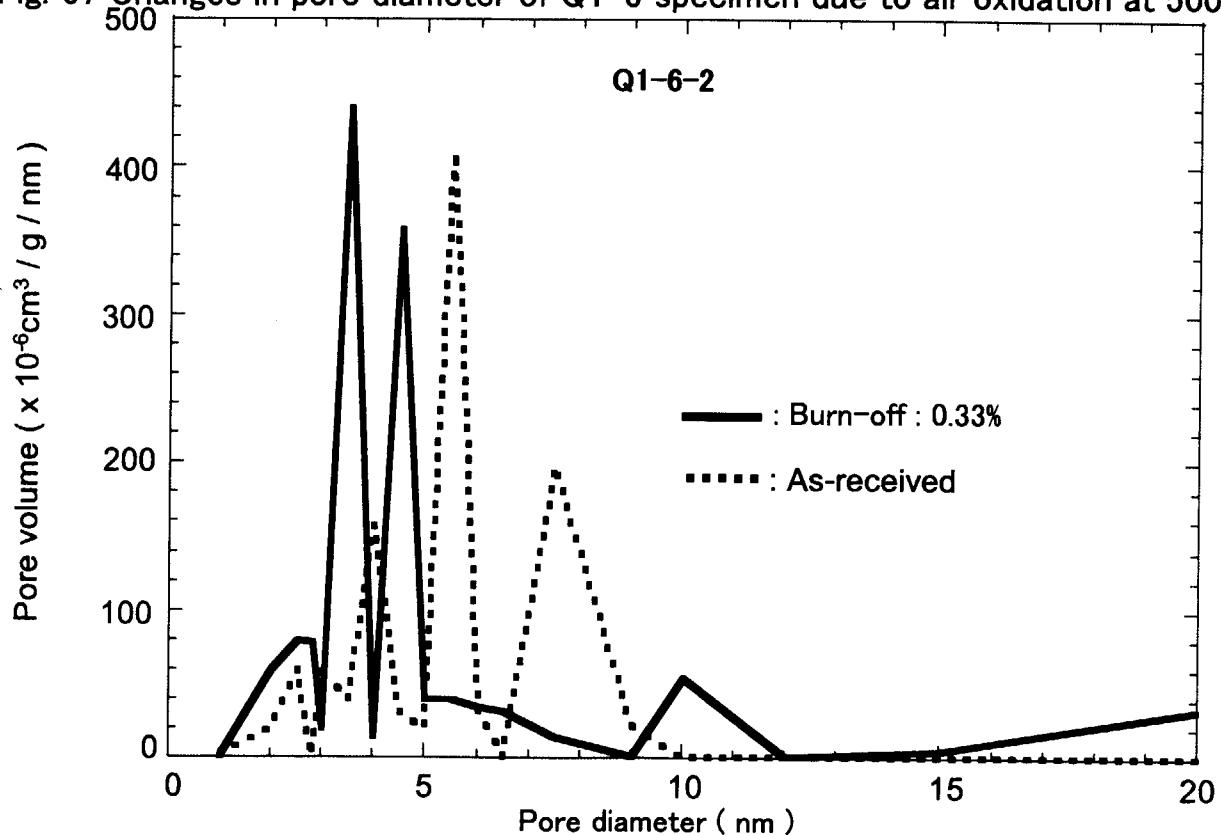


Fig. 68 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(2)

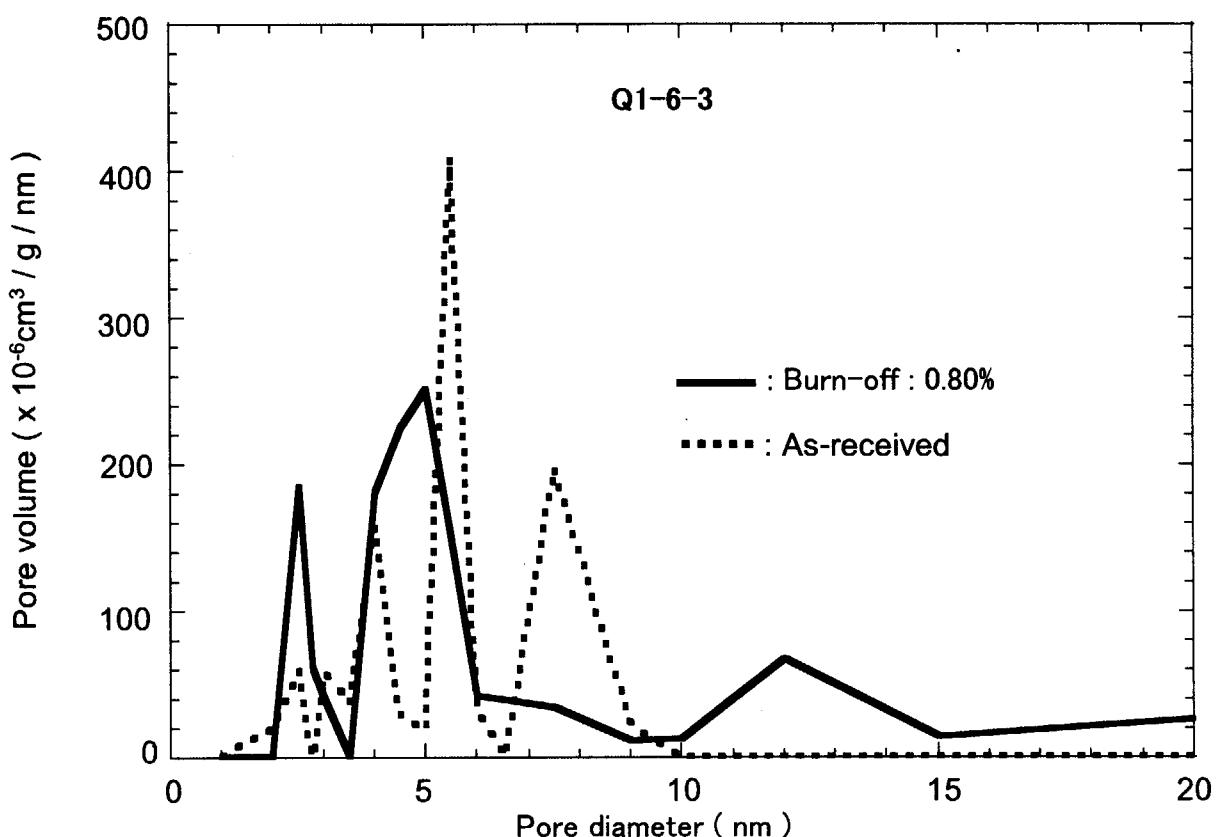


Fig. 69 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(3)

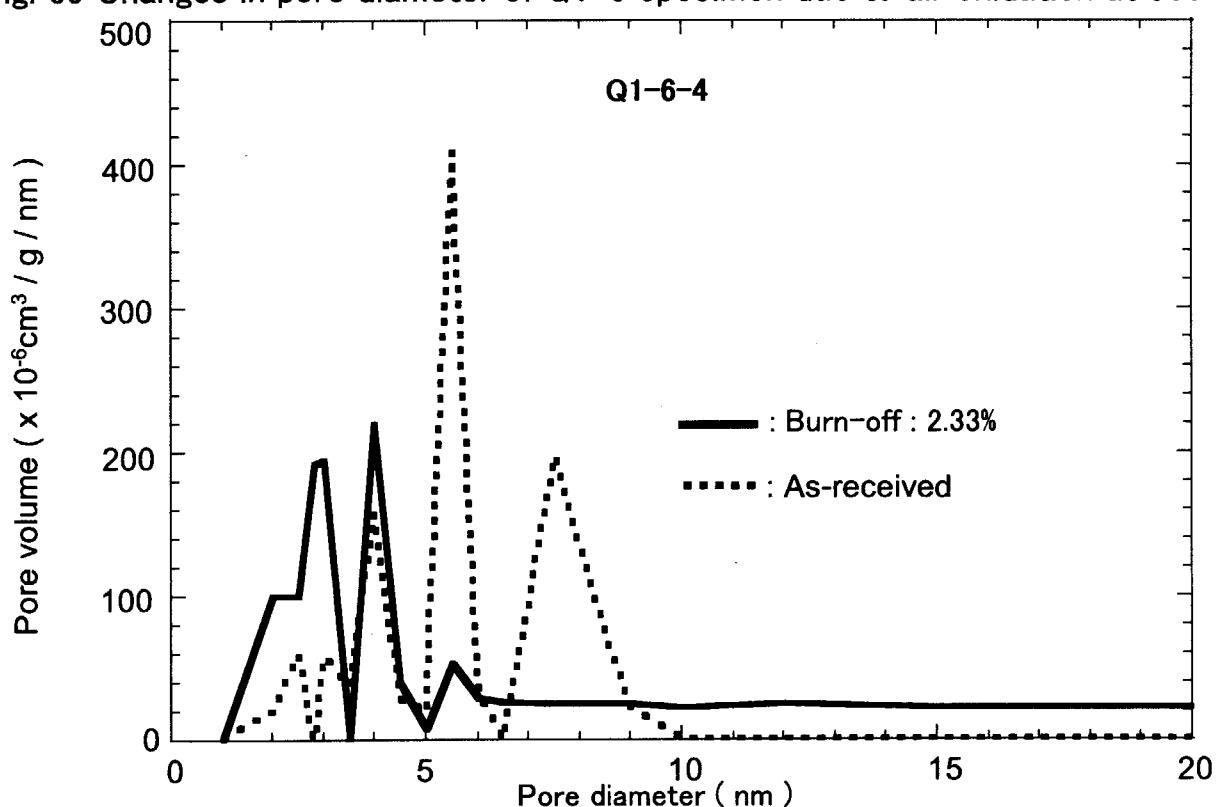


Fig. 70 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(4)

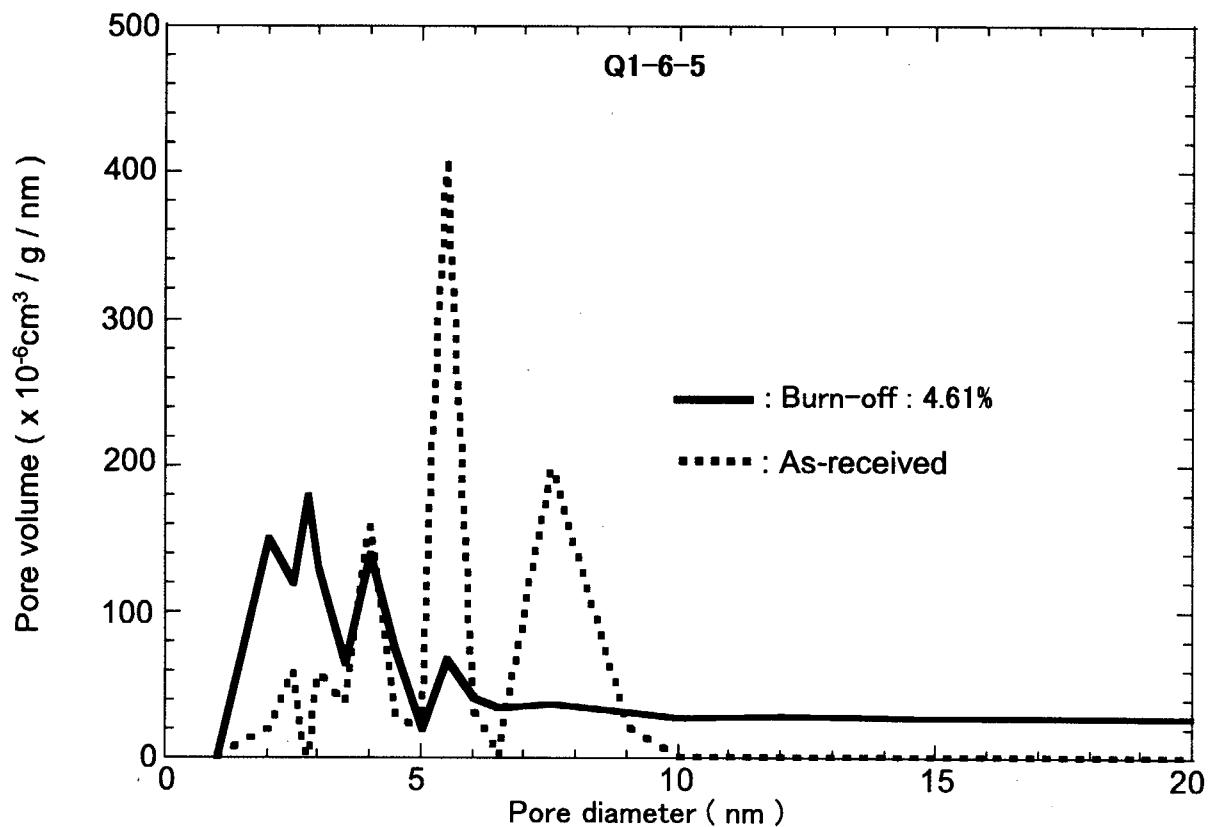


Fig. 71 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(5)

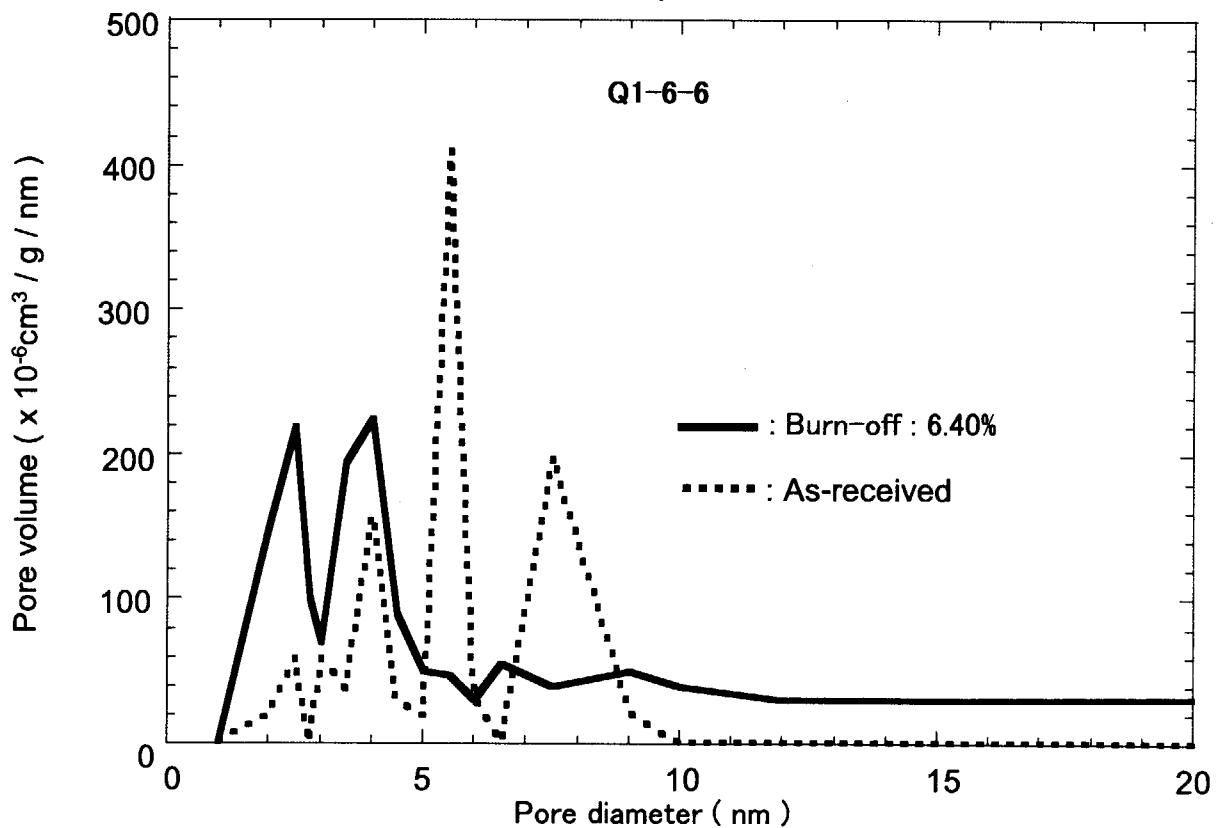


Fig. 72 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(6)

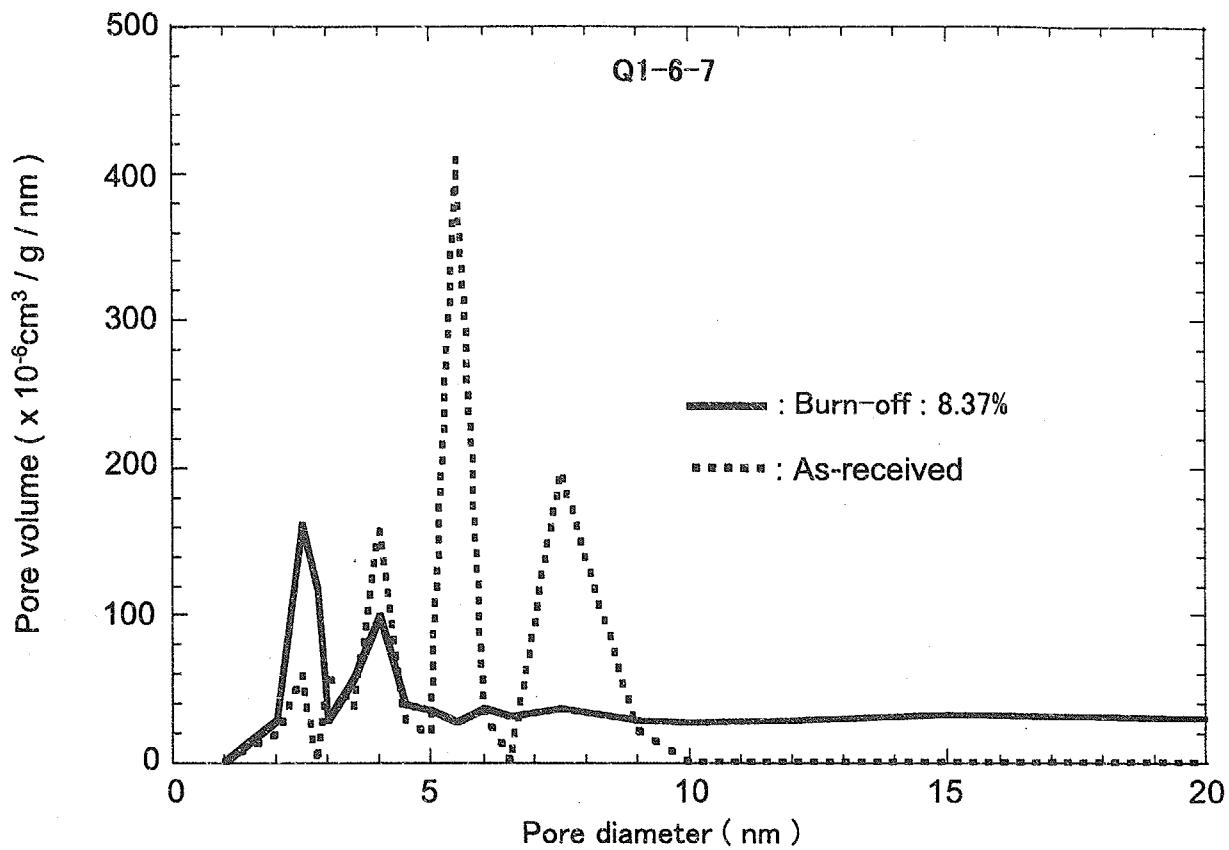


Fig. 73 Changes in pore diameter of Q1-6 specimen due to air oxidation at 500°C(7)

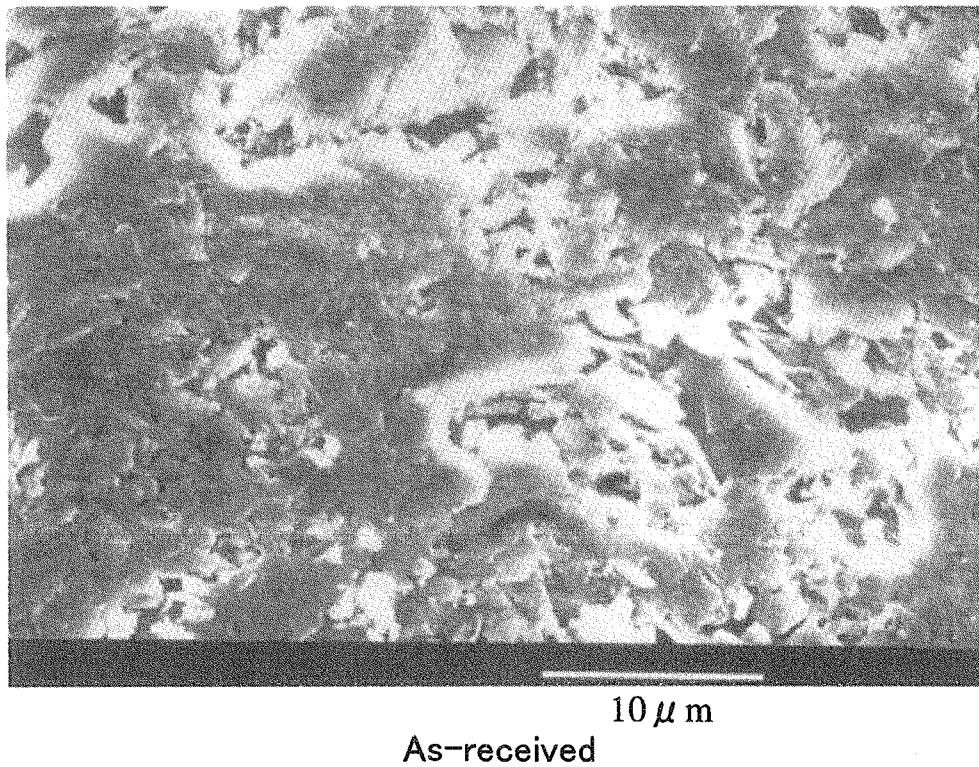


Fig. 74 Micrograph of the surface of Q1-A specimen (1)

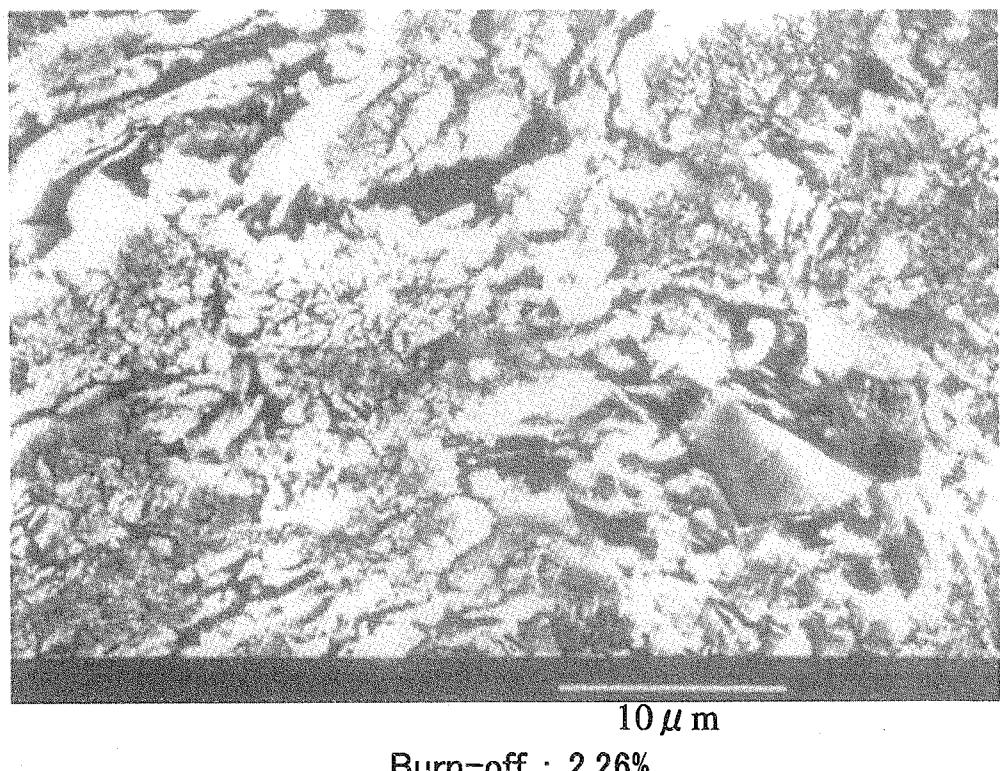
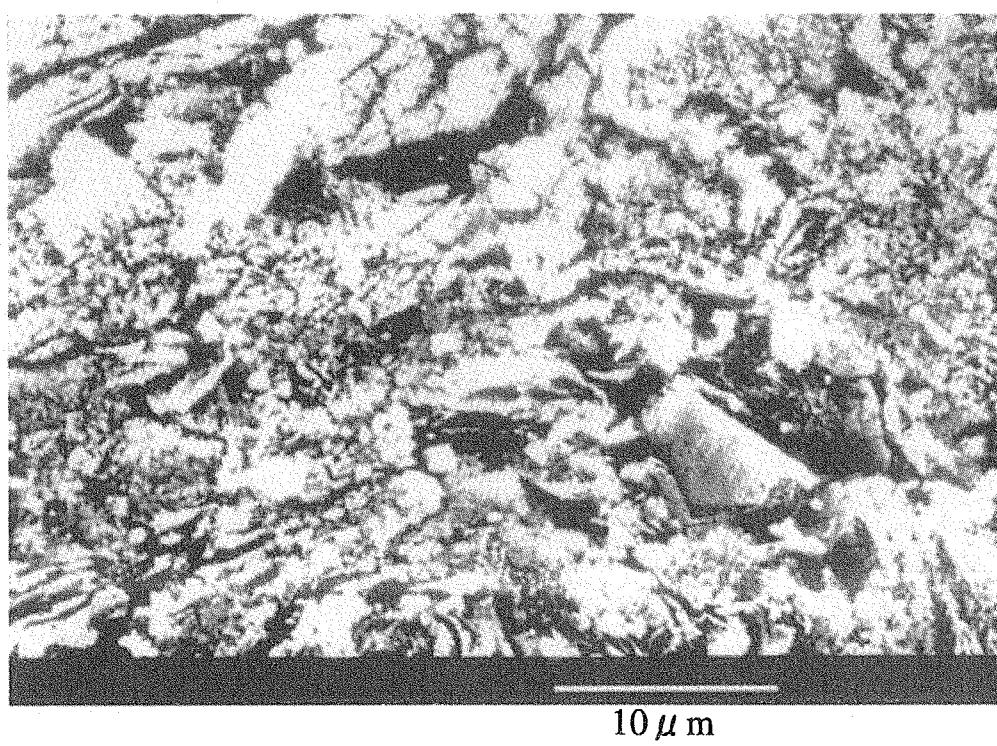


Fig. 75 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 500°C(2)



Burn-off : 4.28%

Fig. 76 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 500°C(3)

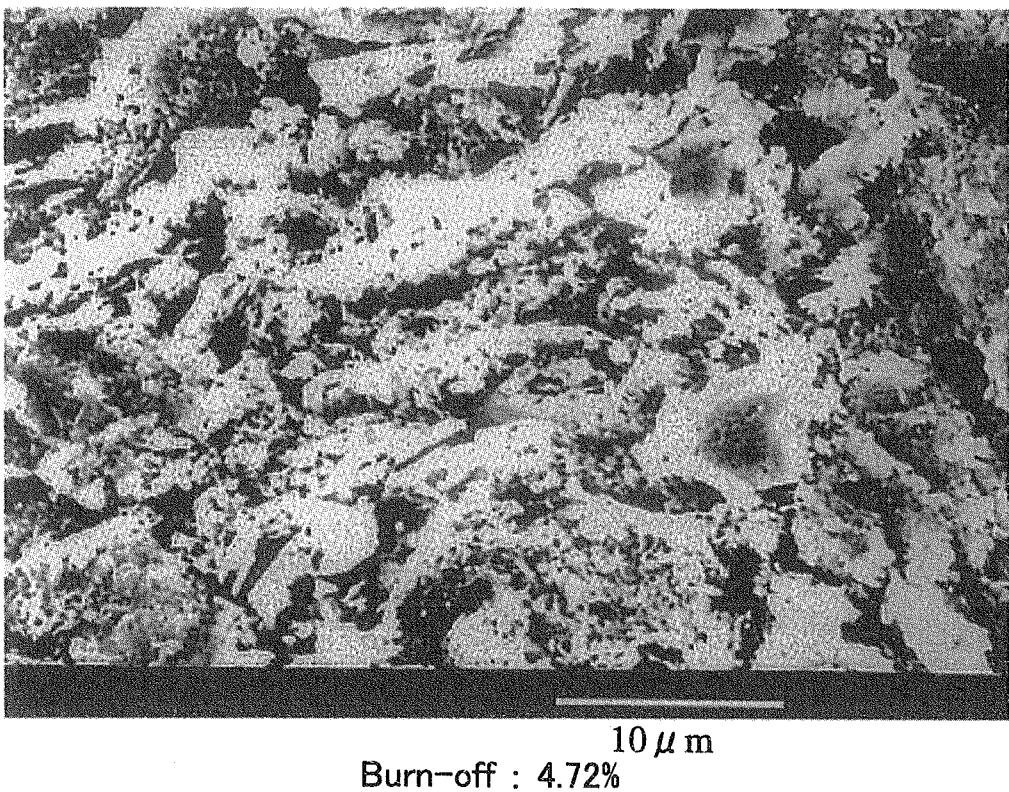


Fig. 77 Micrograph of the surface of Q1-A specimen after air oxidation at 500°C(4)

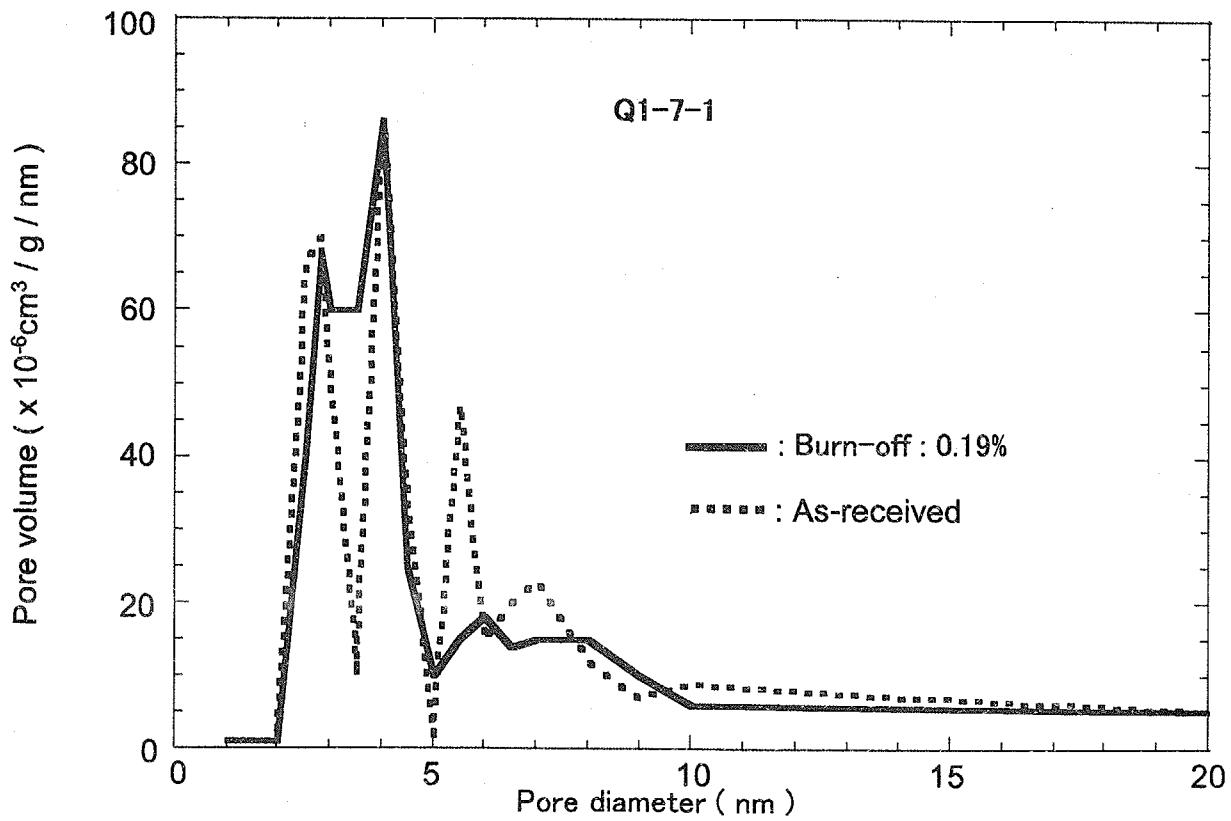


Fig. 78 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C(1)

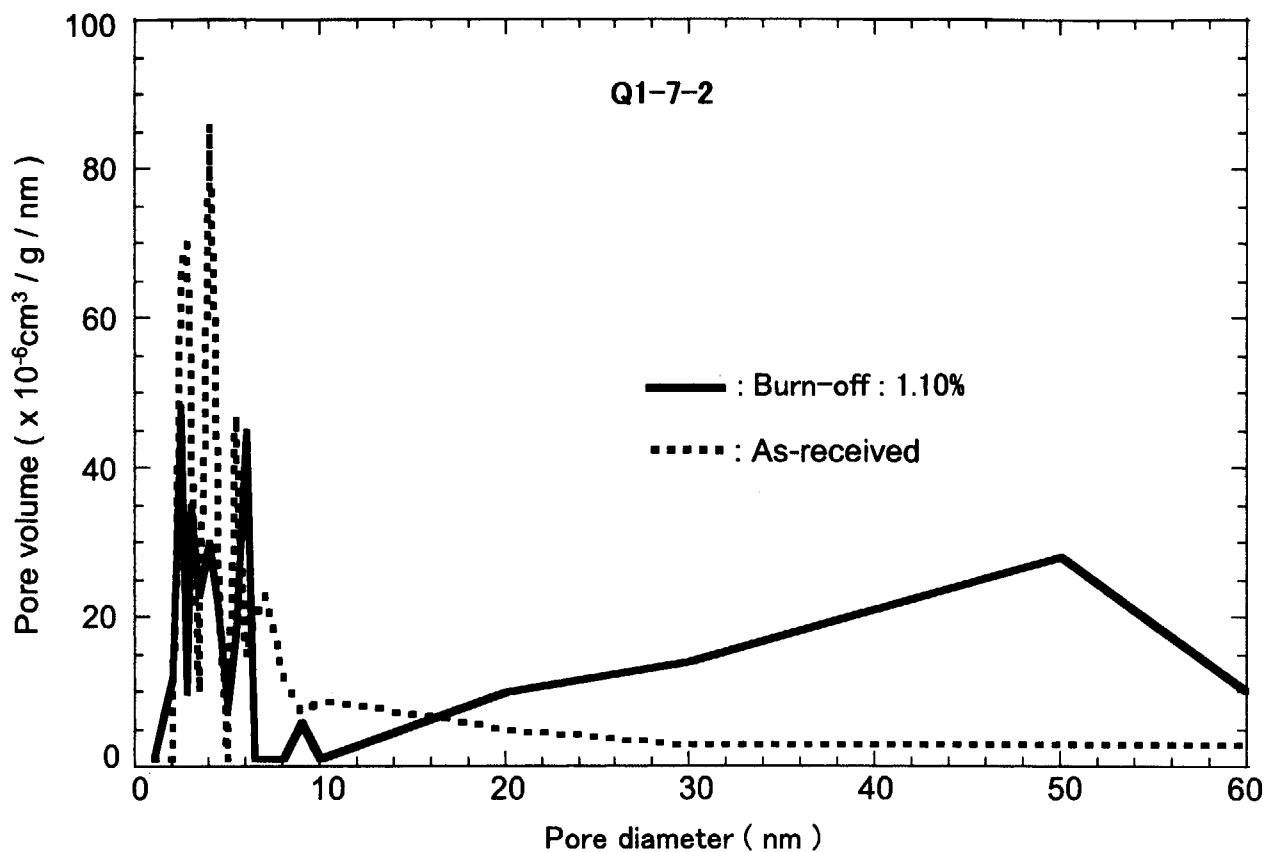


Fig. 79 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C(2)

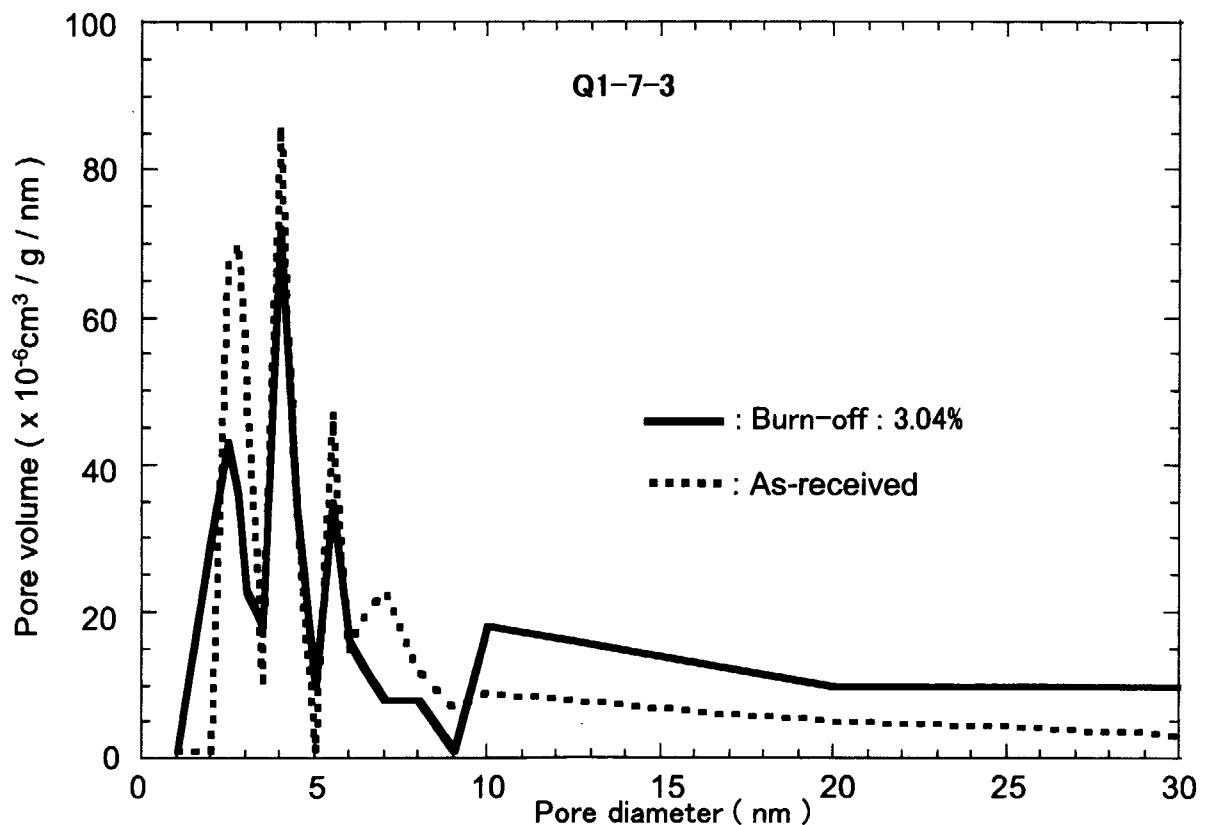


Fig. 80 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C(3)

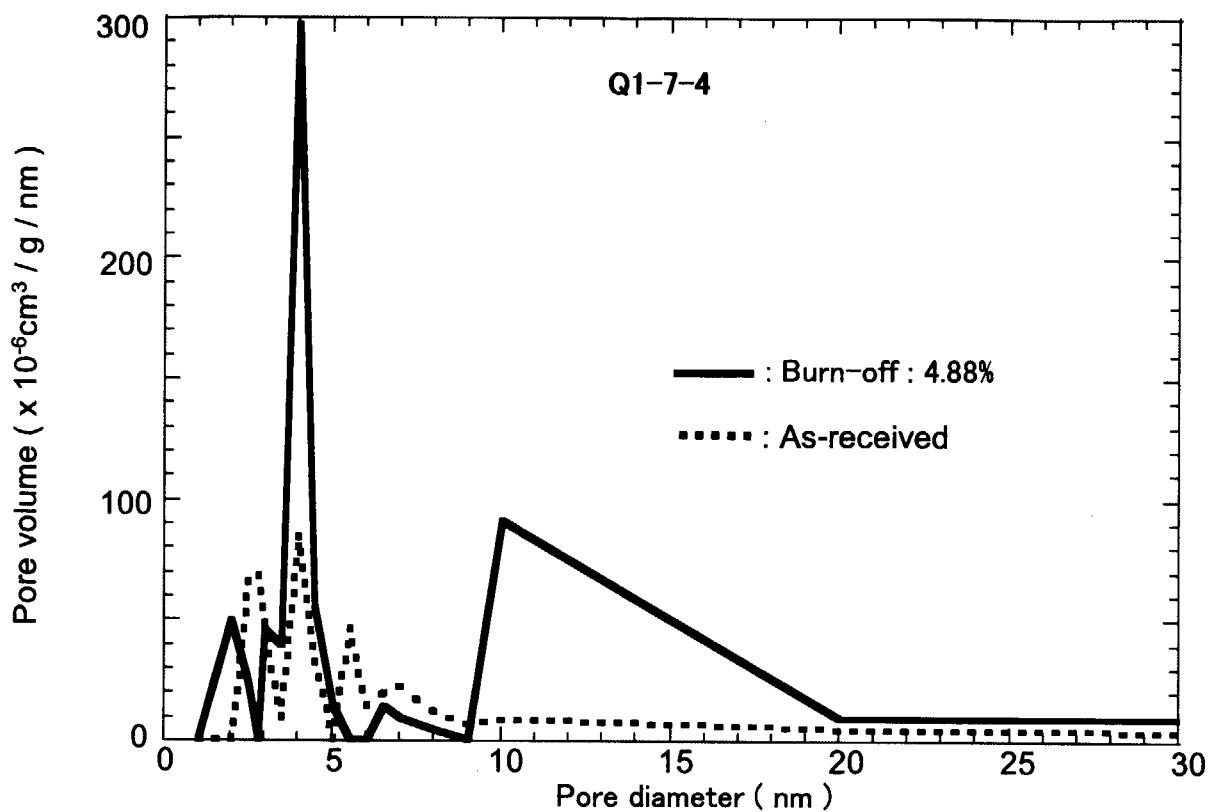


Fig. 81 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C(4)

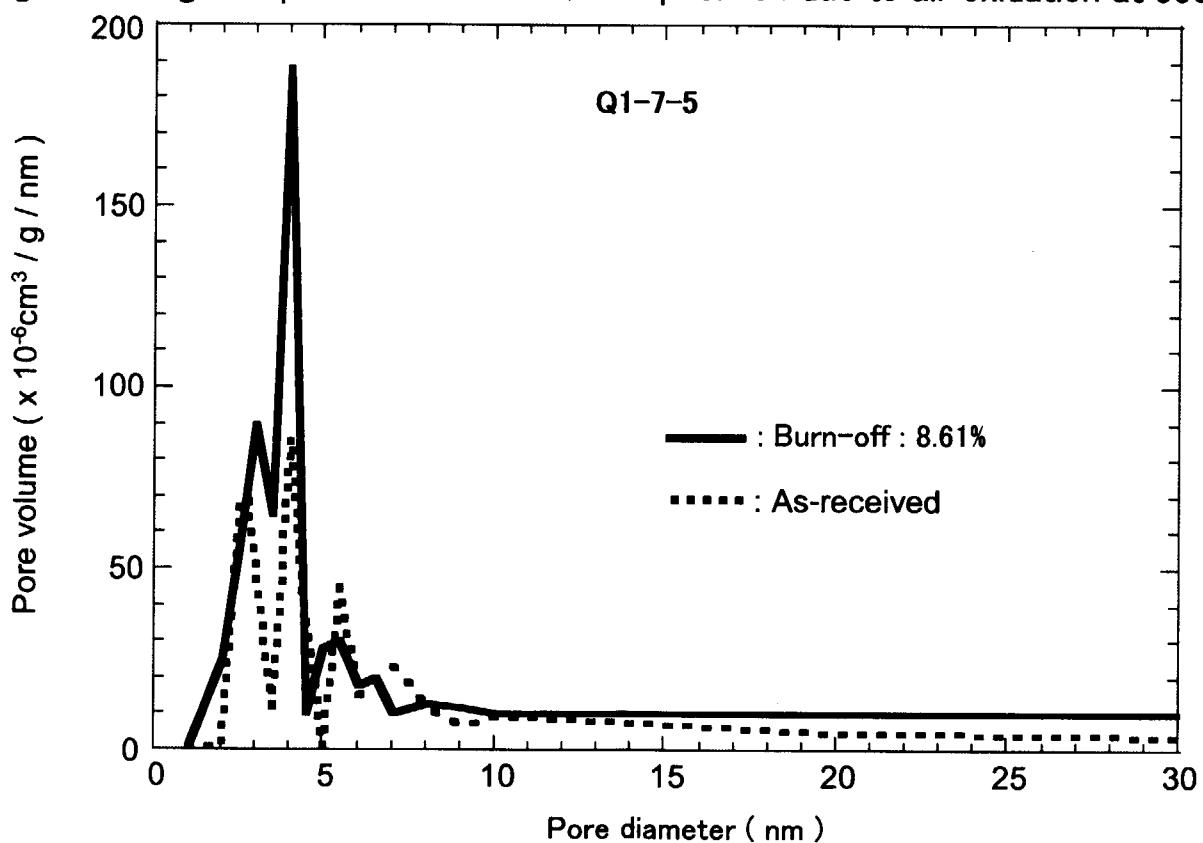
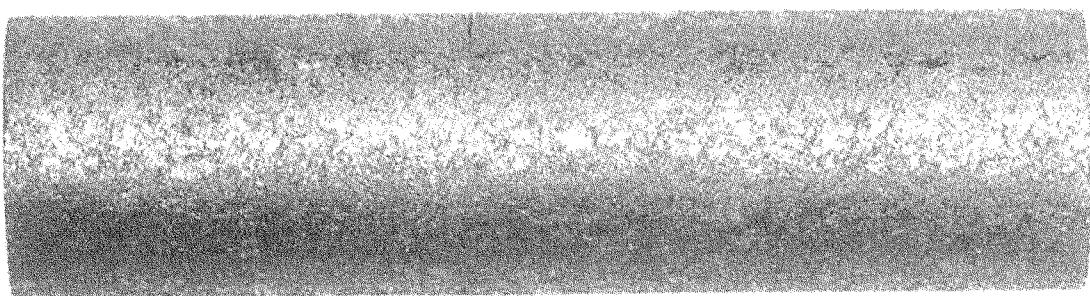
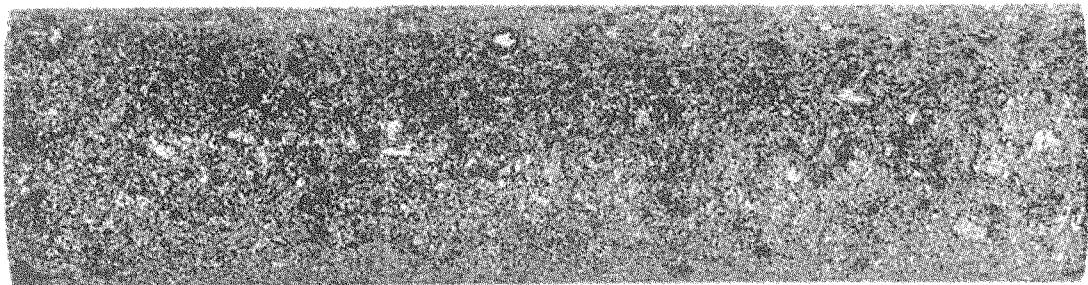


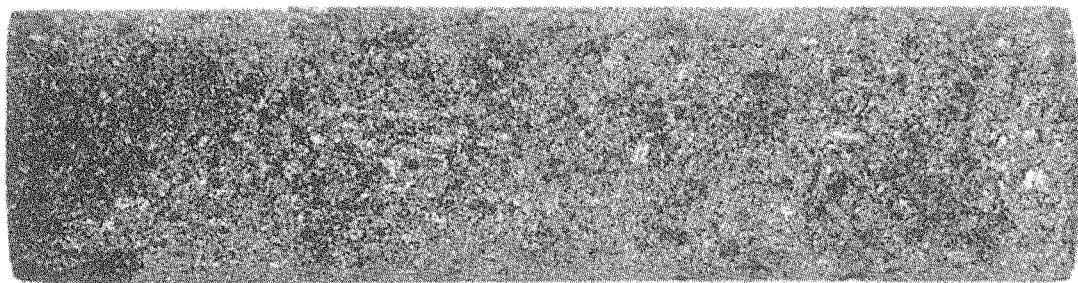
Fig. 82 Changes in pore diameter of Q1-7 specimen due to air oxidation at 550°C(5)



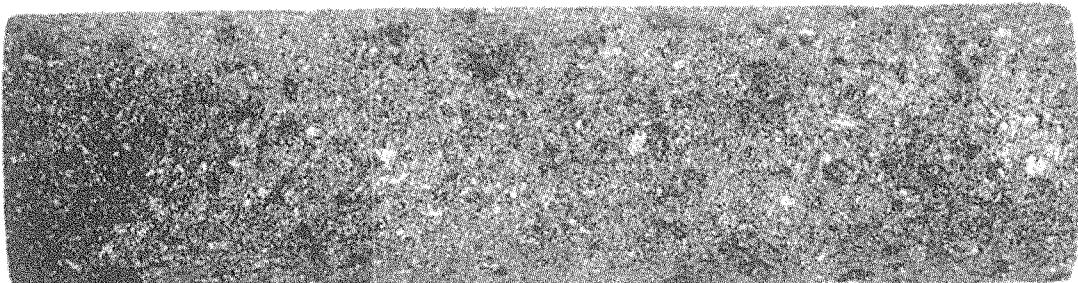
(1) : As-received



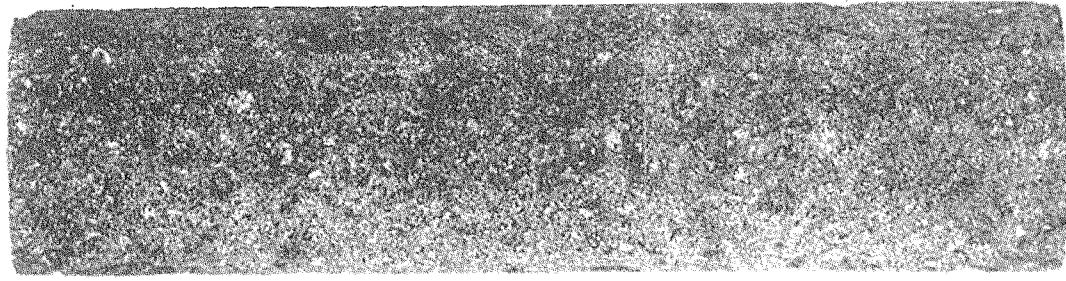
(2) : Burn-off : 1.10%



(3) : Burn-off : 3.05%



(4) : Burn-off : 4.88%

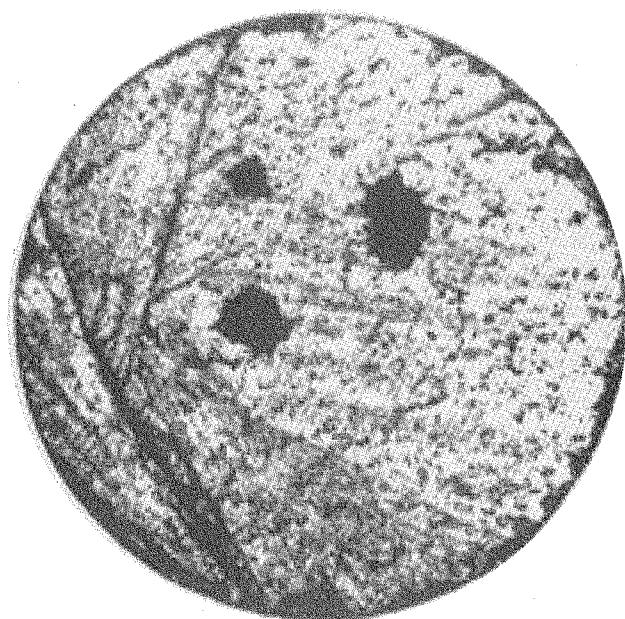


(5) : Burn-off : 7.15%

Fig. 83 Micrographs of the surface of Q1-7 specimen after air oxidation at 550°C



(1) Q1-6 As-received (edge-part)



(2) Q1-6 Burn-off : 8.35%

Fig. 84 Micrograph of the edge-part and inner-part of Q1-6 specimen
(1) as-received and (2) after air oxidation at 500°C

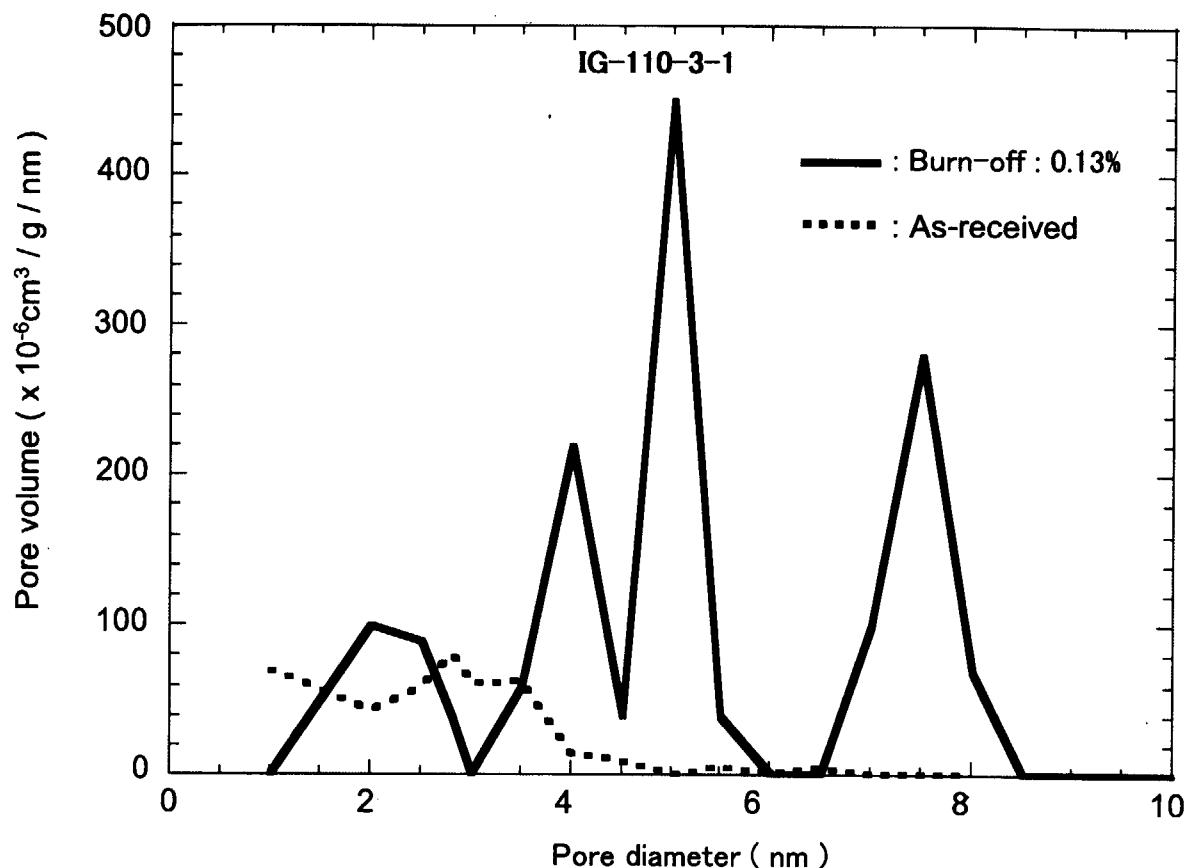


Fig. 85 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(1)

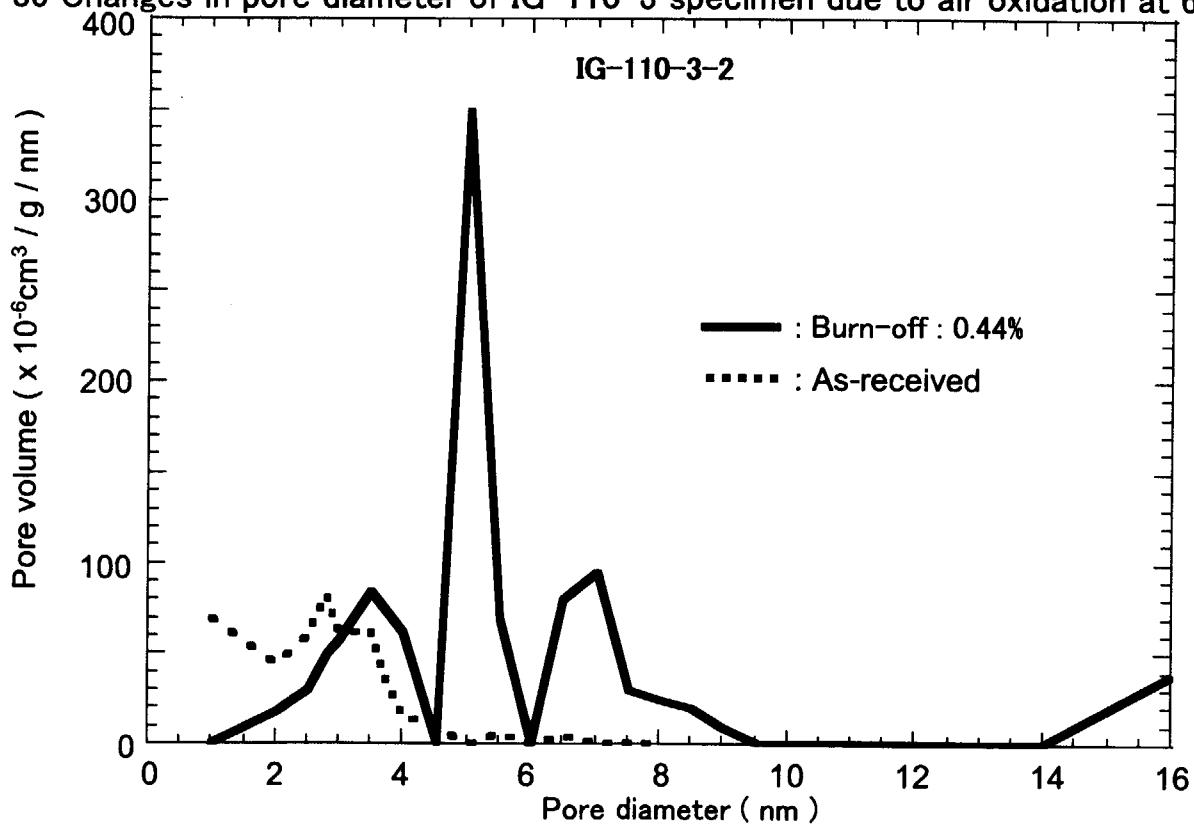


Fig. 86 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(2)

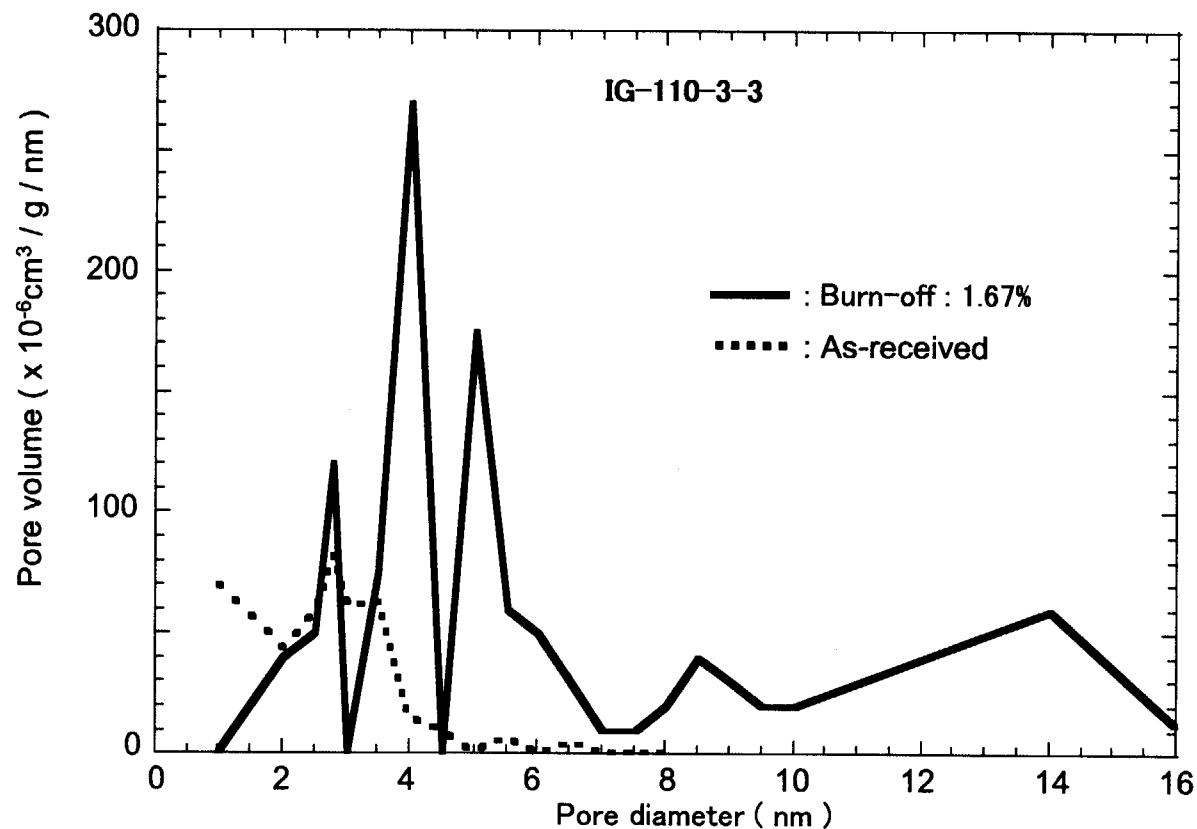


Fig. 87 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(3)

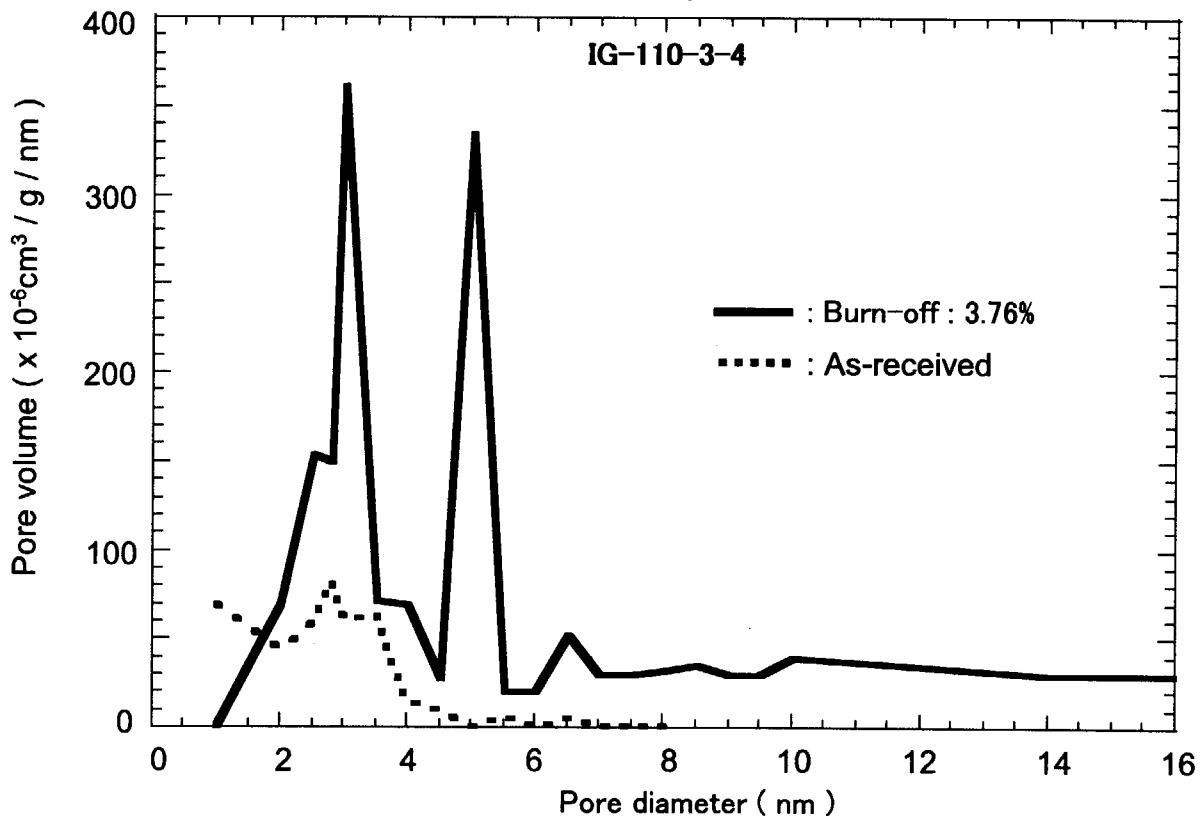


Fig. 88 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(4)

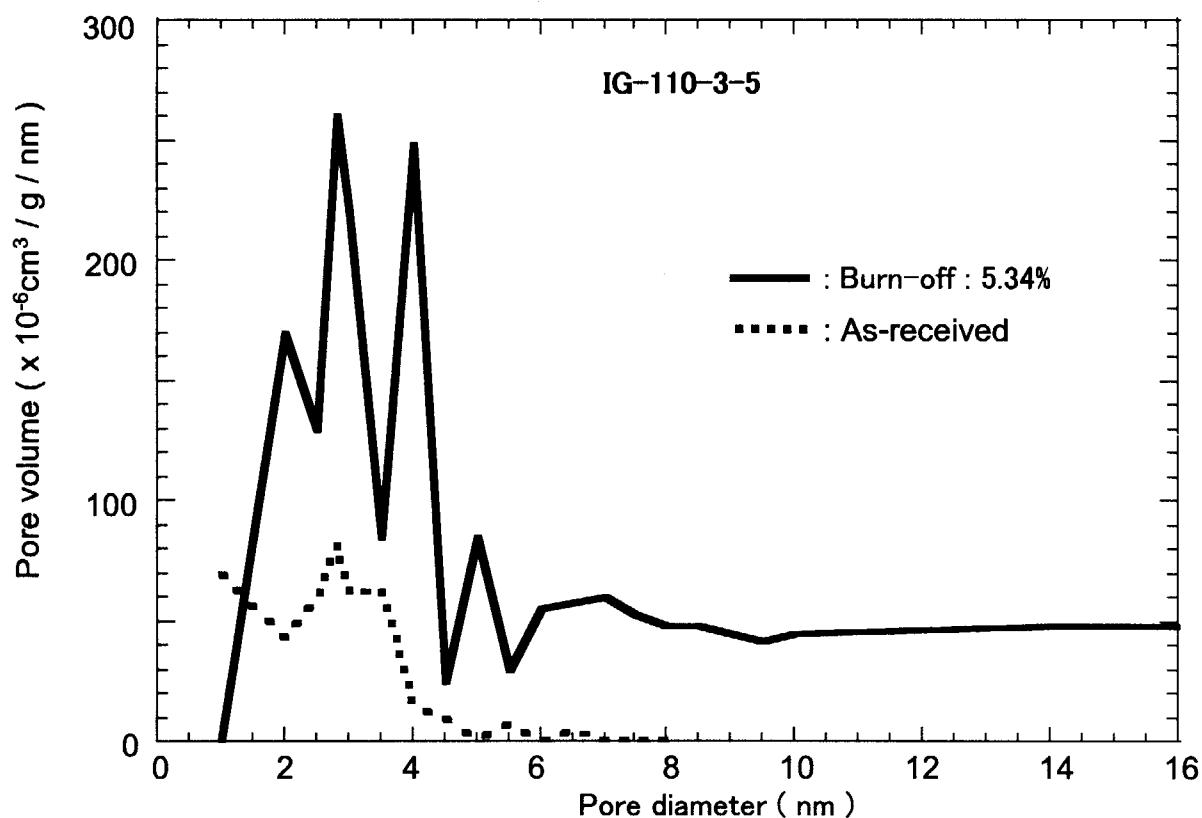


Fig. 89 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(5)

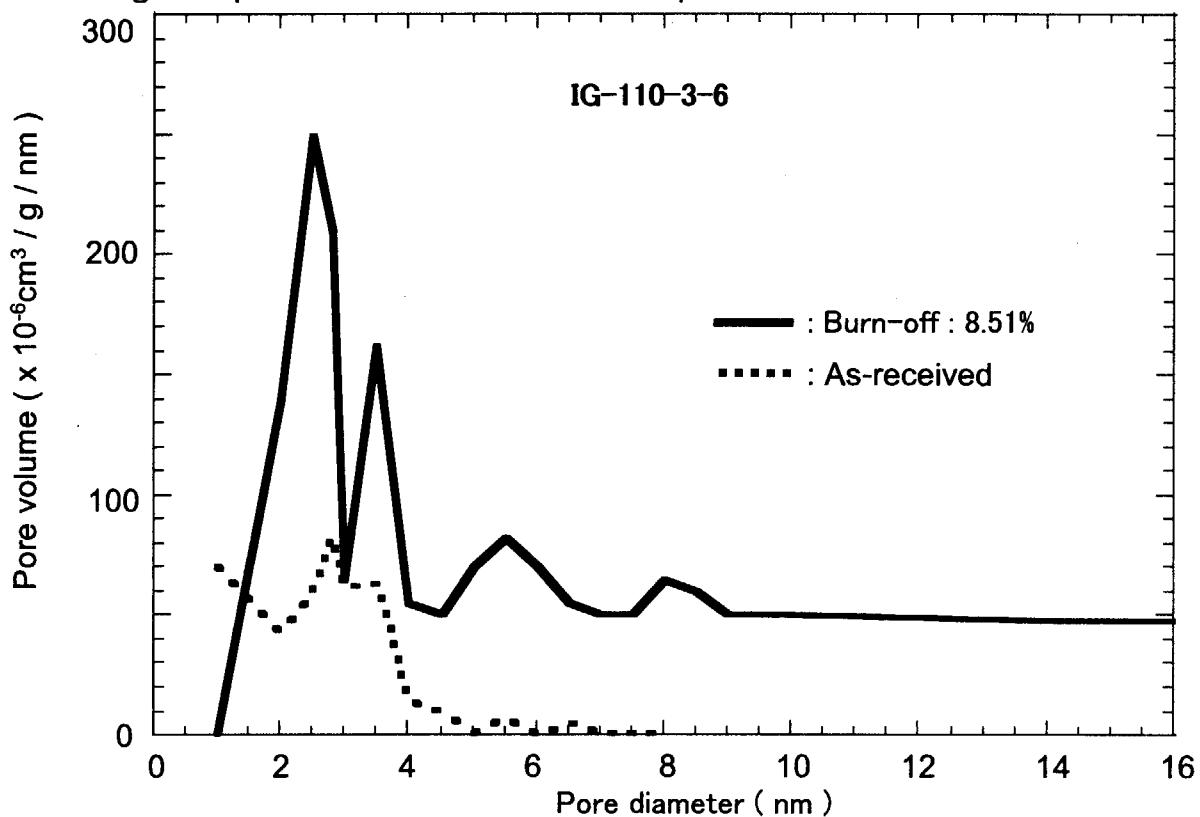
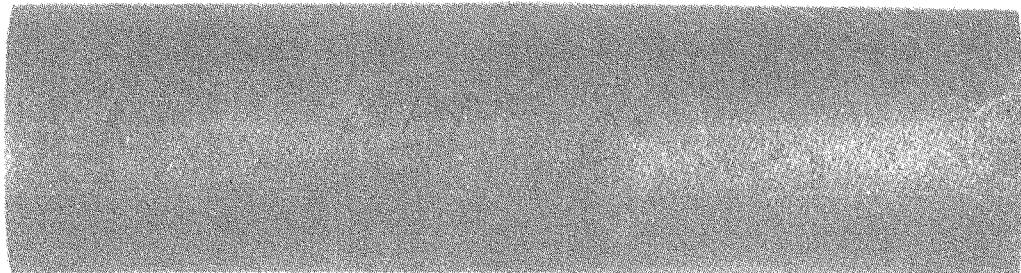


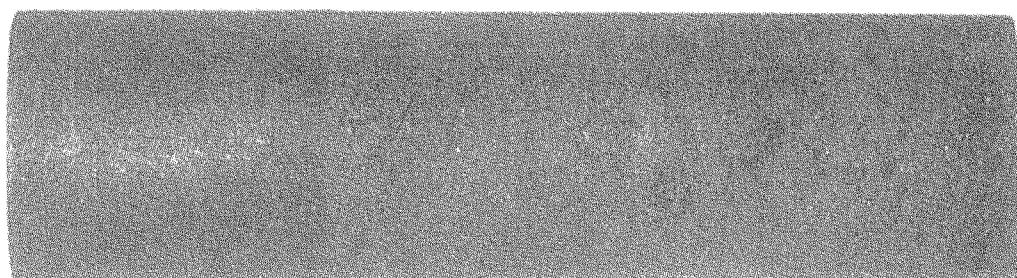
Fig. 90 Changes in pore diameter of IG-110-3 specimen due to air oxidation at 600°C(6)



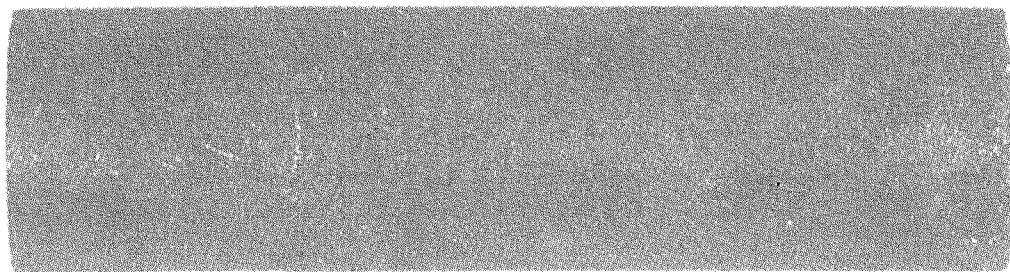
(1) As-received



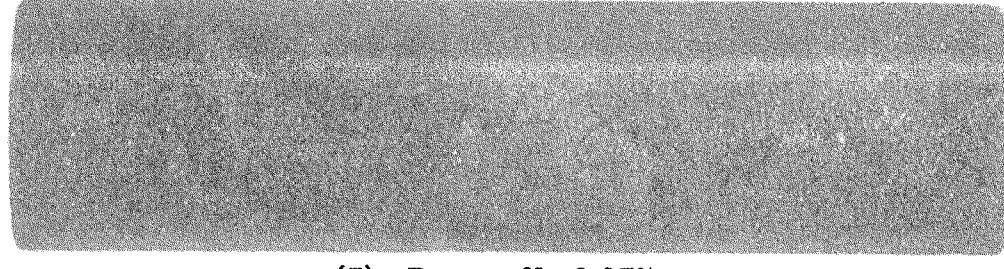
(2) :Burn-off : 0.44%



(3) :Burn-off : 1.67%



(4) :Burn-off : 5.34%



(5) :Burn-off : 8.35%

Fig. 91 Micrograph of the surface of IG-110-3 specimen after air oxidation at 600°C

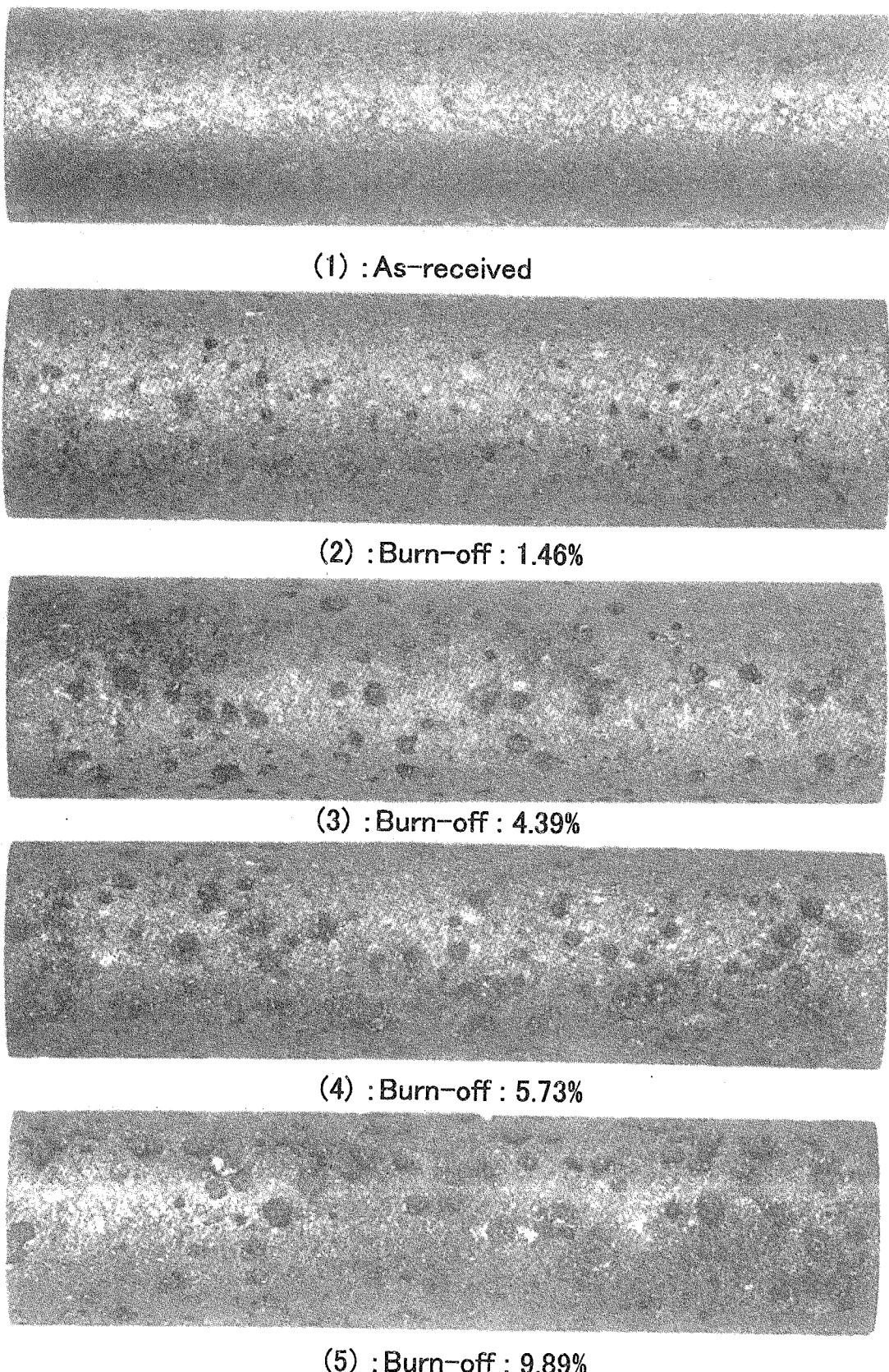
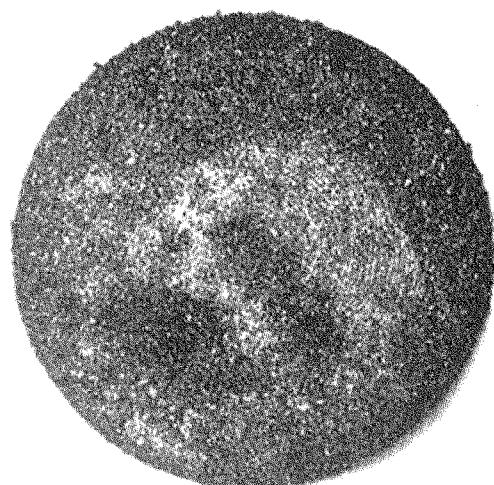


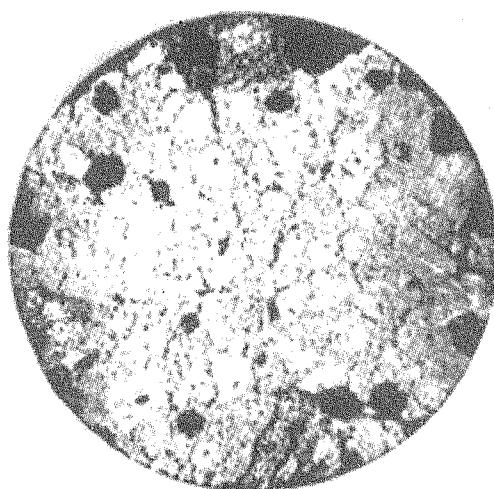
Fig. 92 Micrographs of the surface of Q1-4 specimen after air oxidation at 600°C



(1) IG-110-3 As-received (edge)

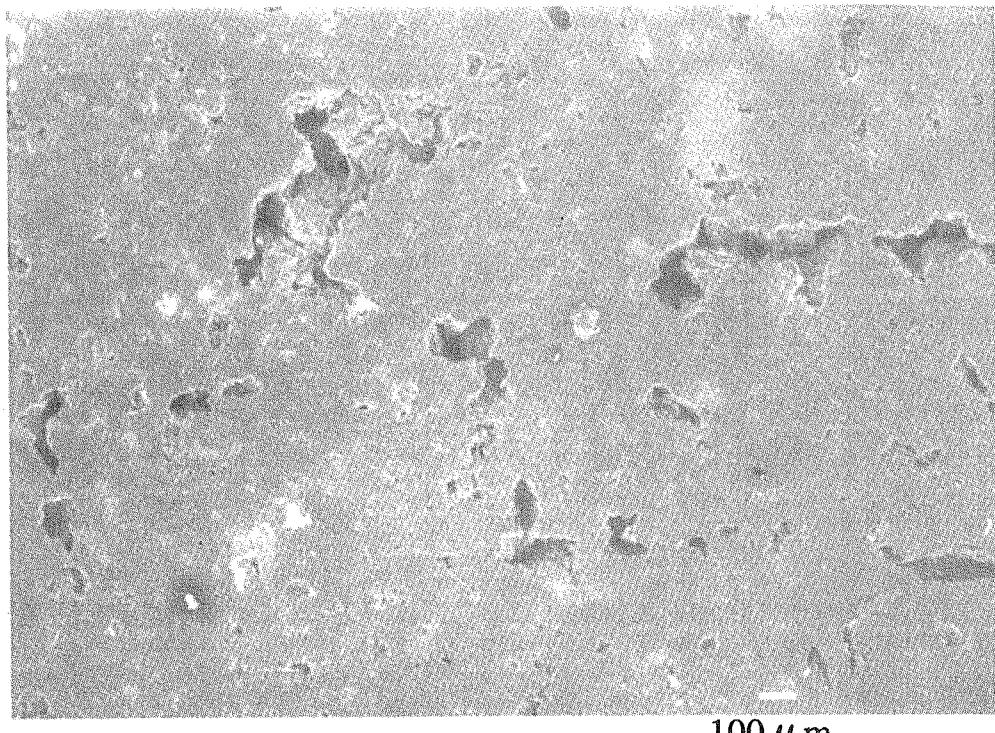


(2) IG-110-3 Burn-off : 8.51% (edge)



(3) Q1-4 Burn-off : 9.89% (edge)

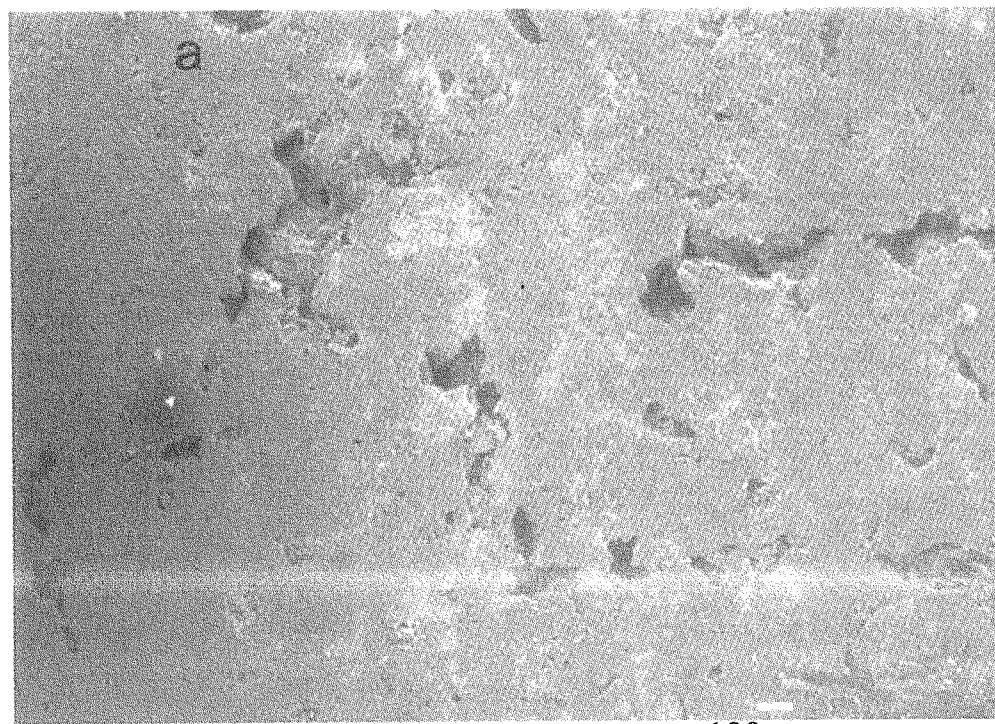
Fig. 93 Micrograph of the (1), (2) edge-part of IG-110-3 and inner-part of Q1-4 specimen (3) after air oxidation at 600°C



100 μ m

As-received

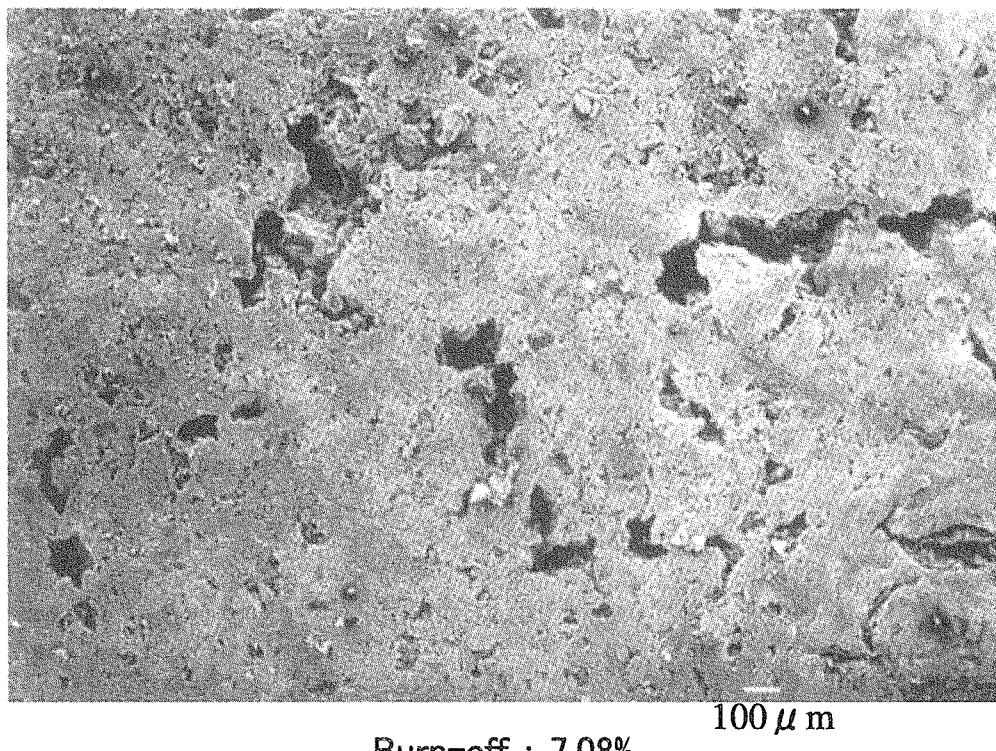
Fig. 94 Micrograph of the surface of Q1-B specimen (1)



100 μ m

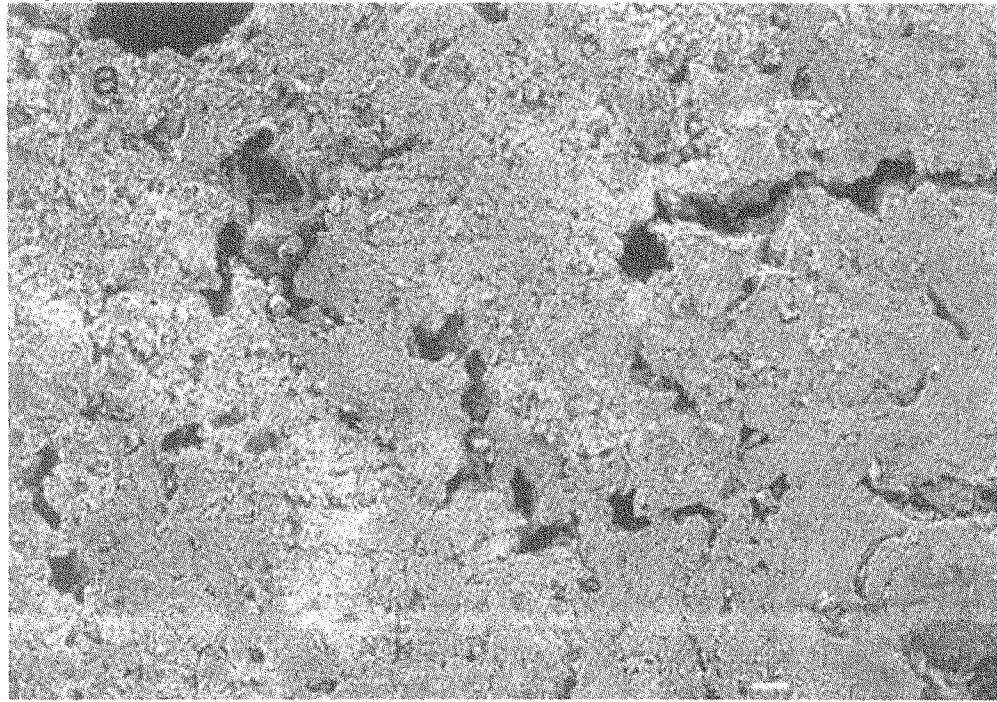
Burn-off : 2.75%

Fig. 95 Micrograph of the surface of Q1-B specimen after air oxidation at 600°C(2)



Burn-off : 7.08%

Fig. 96 Micrograph of the surface of Q1-B specimen after air oxidation at 600°C(3)



Burn-off : 10.72%

Fig. 97 Micrograph of the surface of Q1-B specimen after air oxidation at 600°C(4)

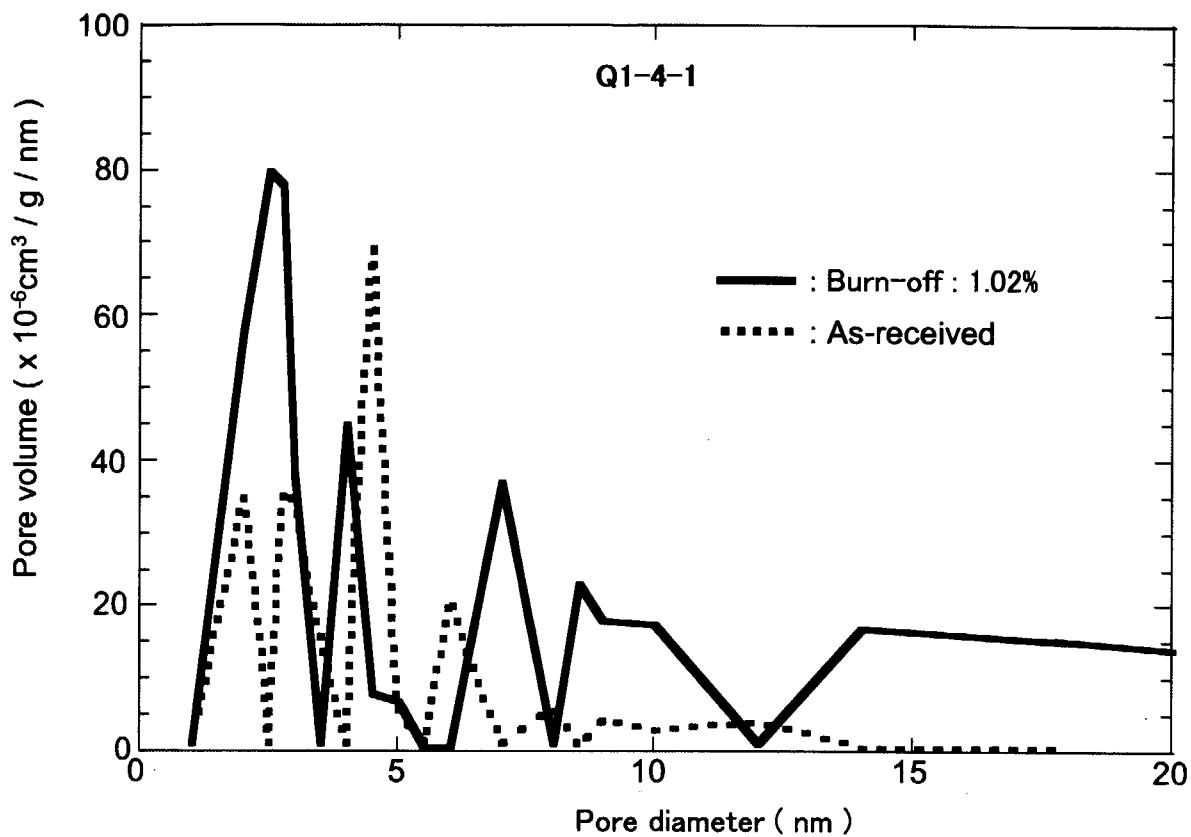


Fig. 98 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(1)

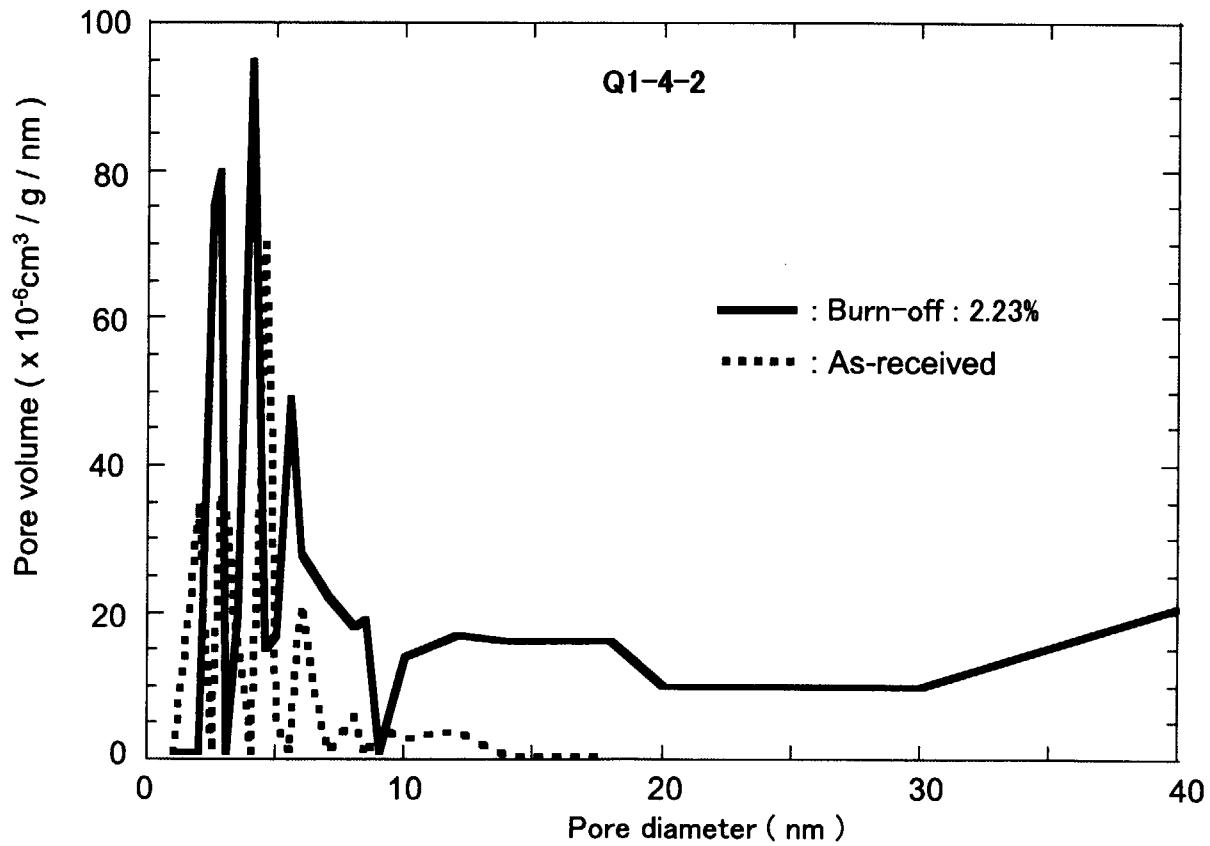


Fig. 99 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(2)

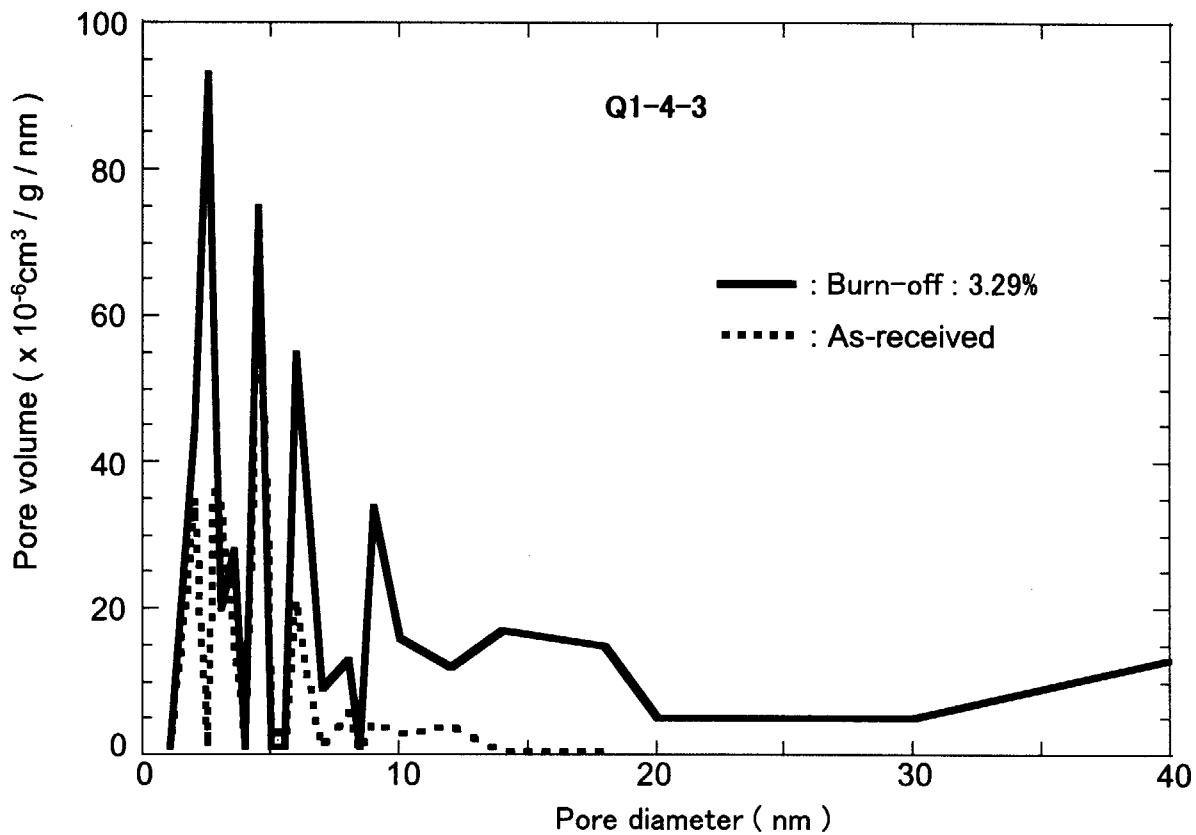


Fig. 100 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(3)

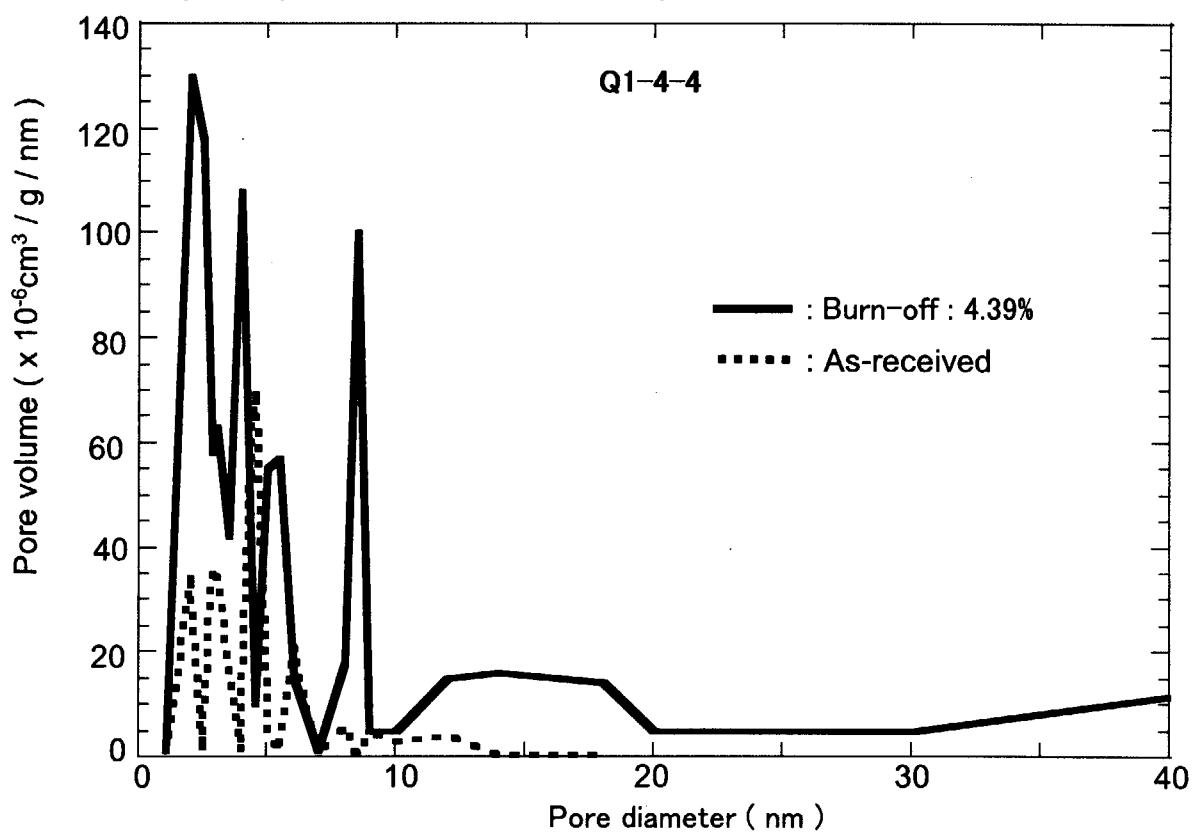


Fig. 101 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(4)

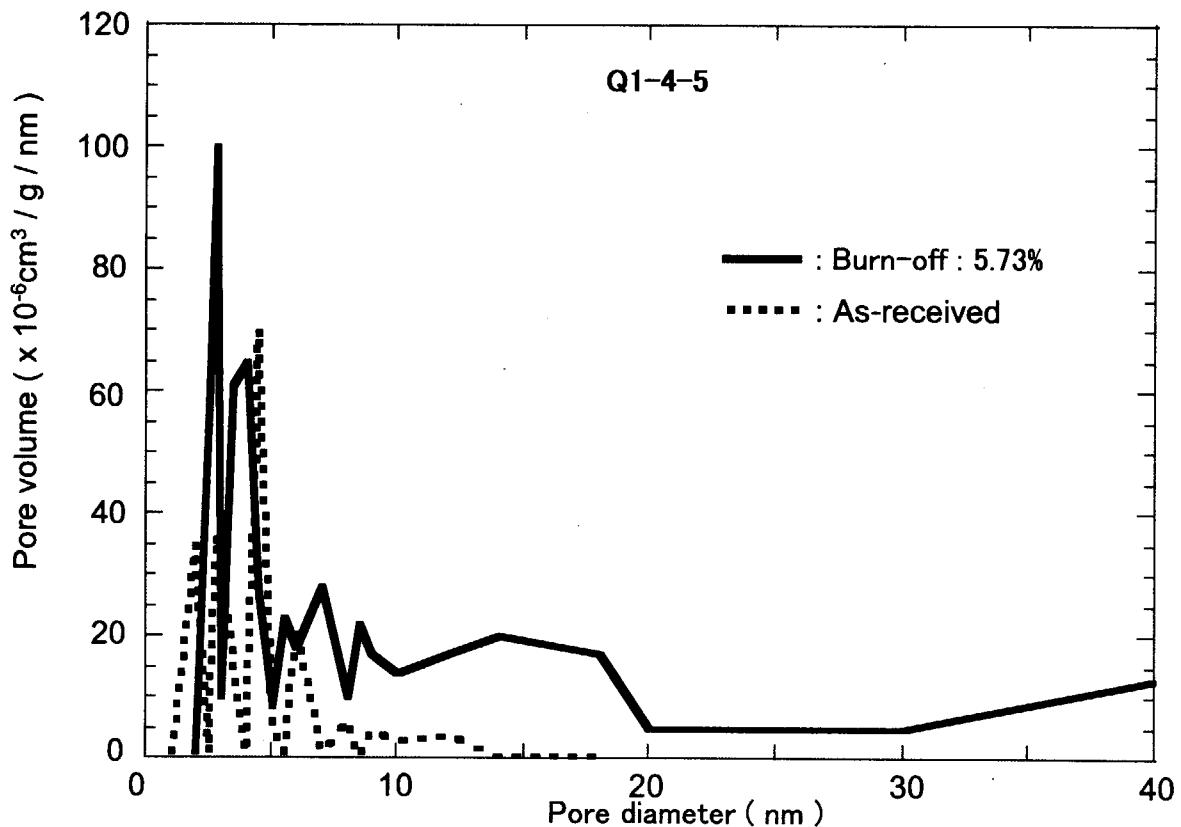


Fig. 102 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(5)

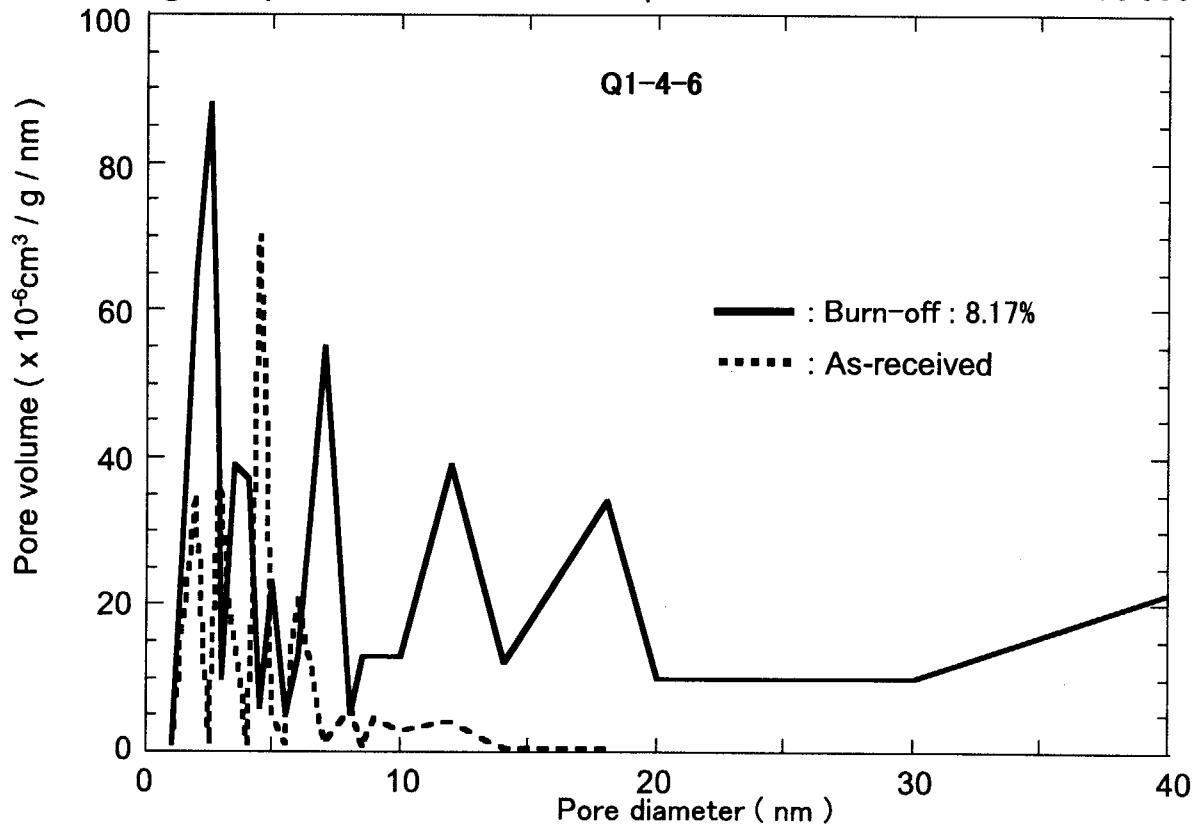


Fig. 103 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(6)

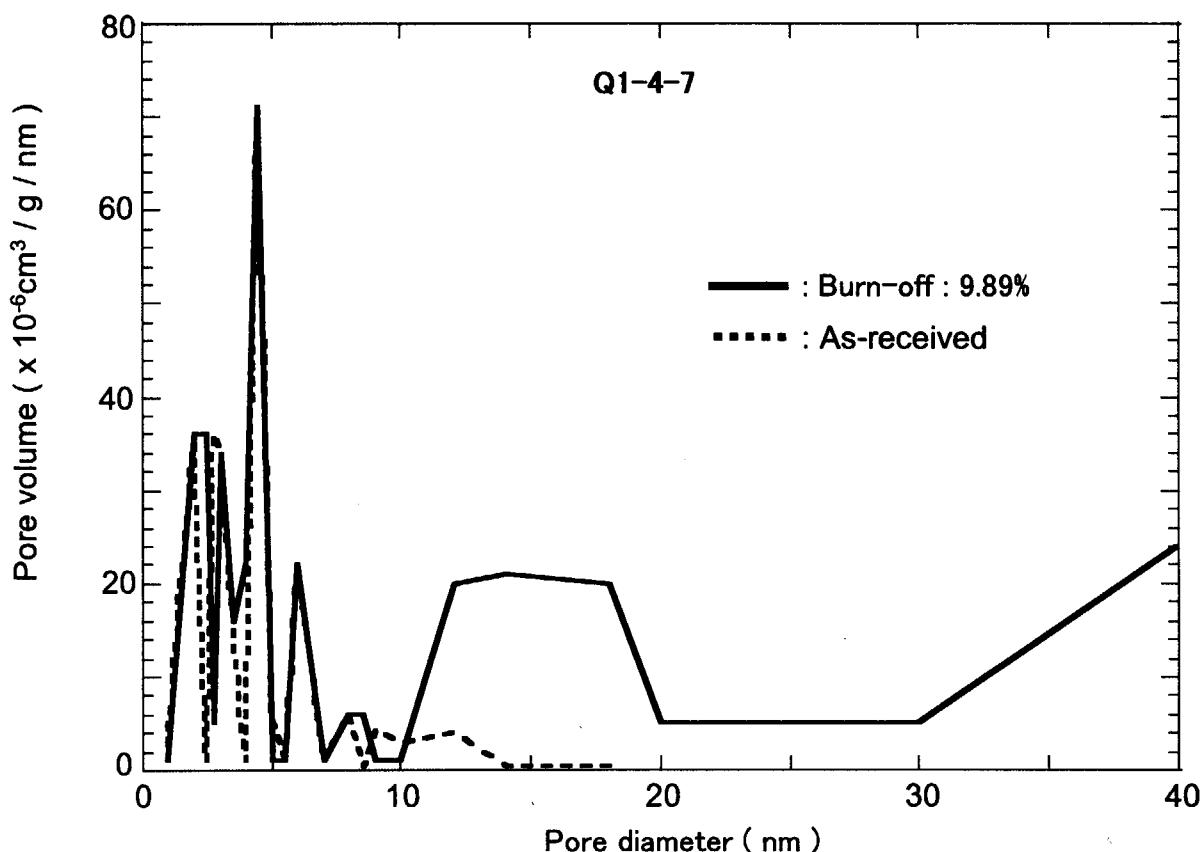


Fig. 104 Changes in pore diameter of Q1-4 specimen due to air oxidation at 600°C(7)

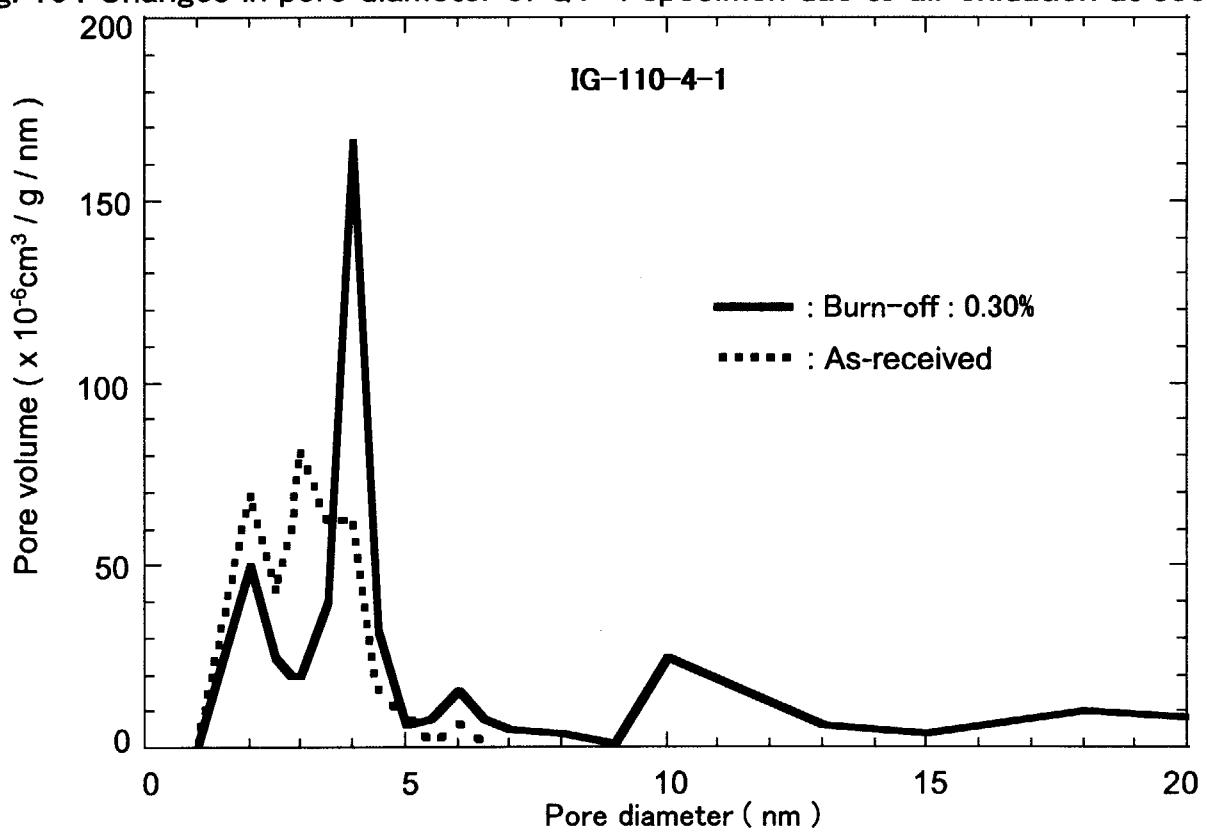


Fig. 105 Changes in pore diameter of IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C(1)

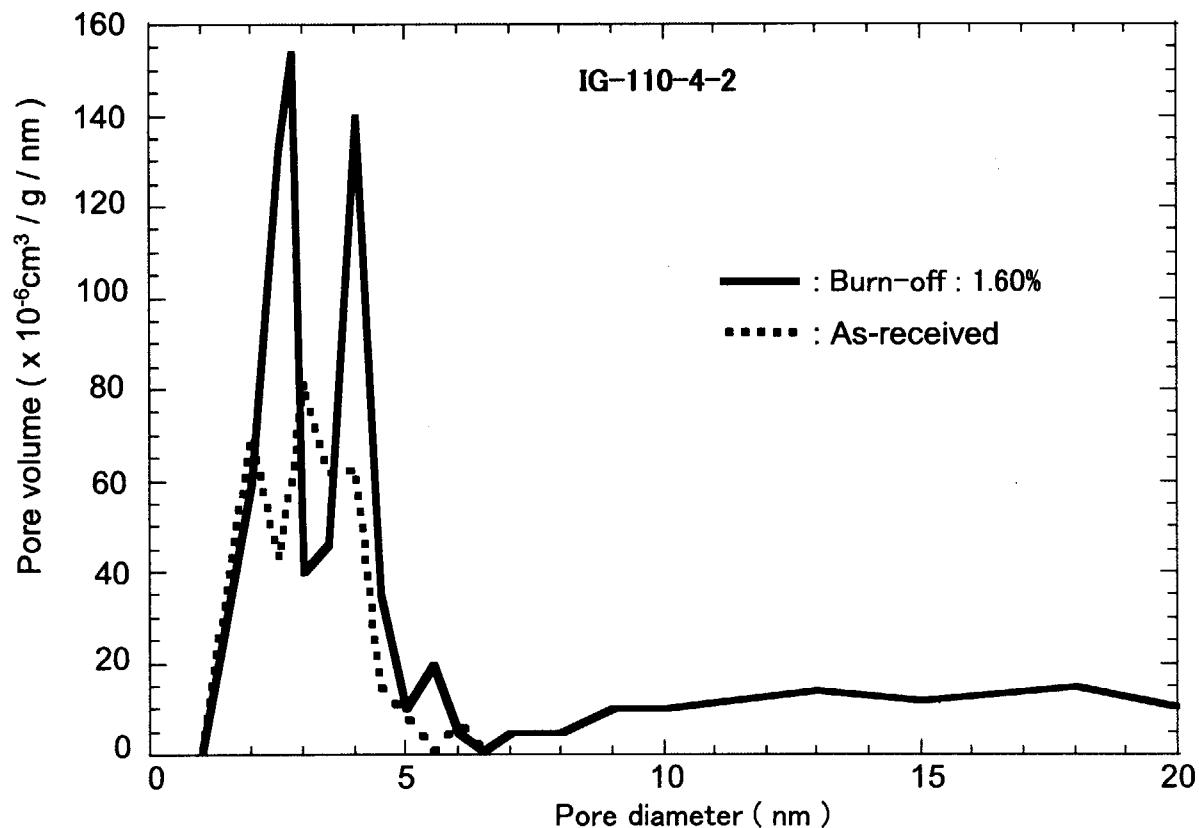


Fig. 106 Changes in pore diameter of IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C(2)

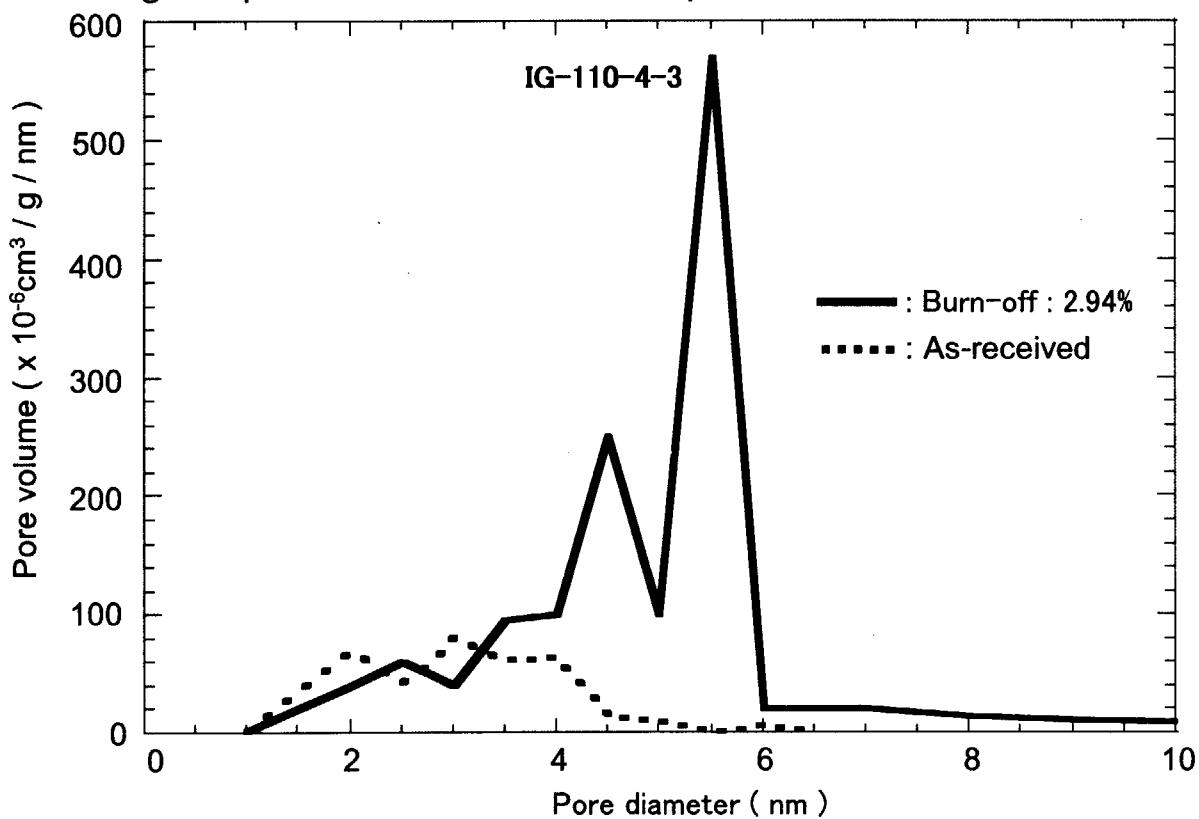


Fig. 107 Changes in pore diameter of IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C(3)

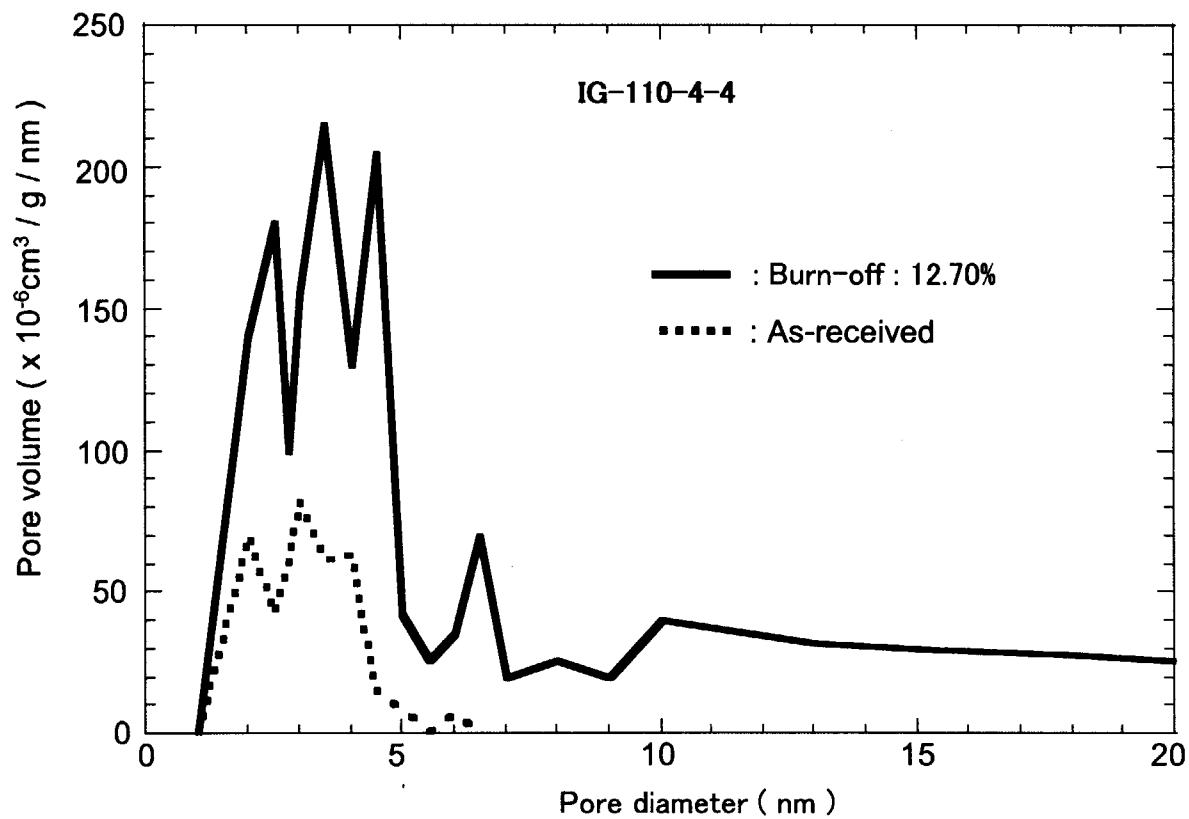


Fig. 108 Changes in pore diameter of IG-110-4 specimen due to air oxidation at 800°C(4)

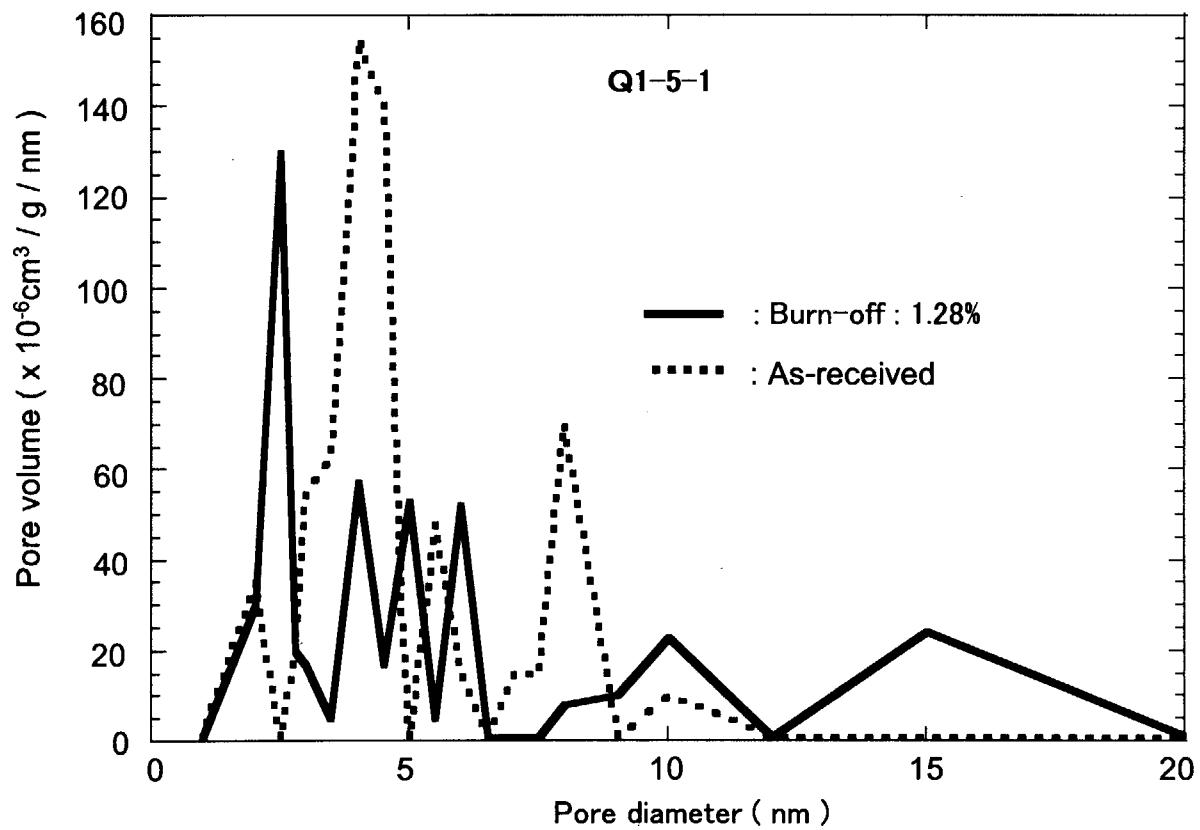


Fig. 109 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(1)

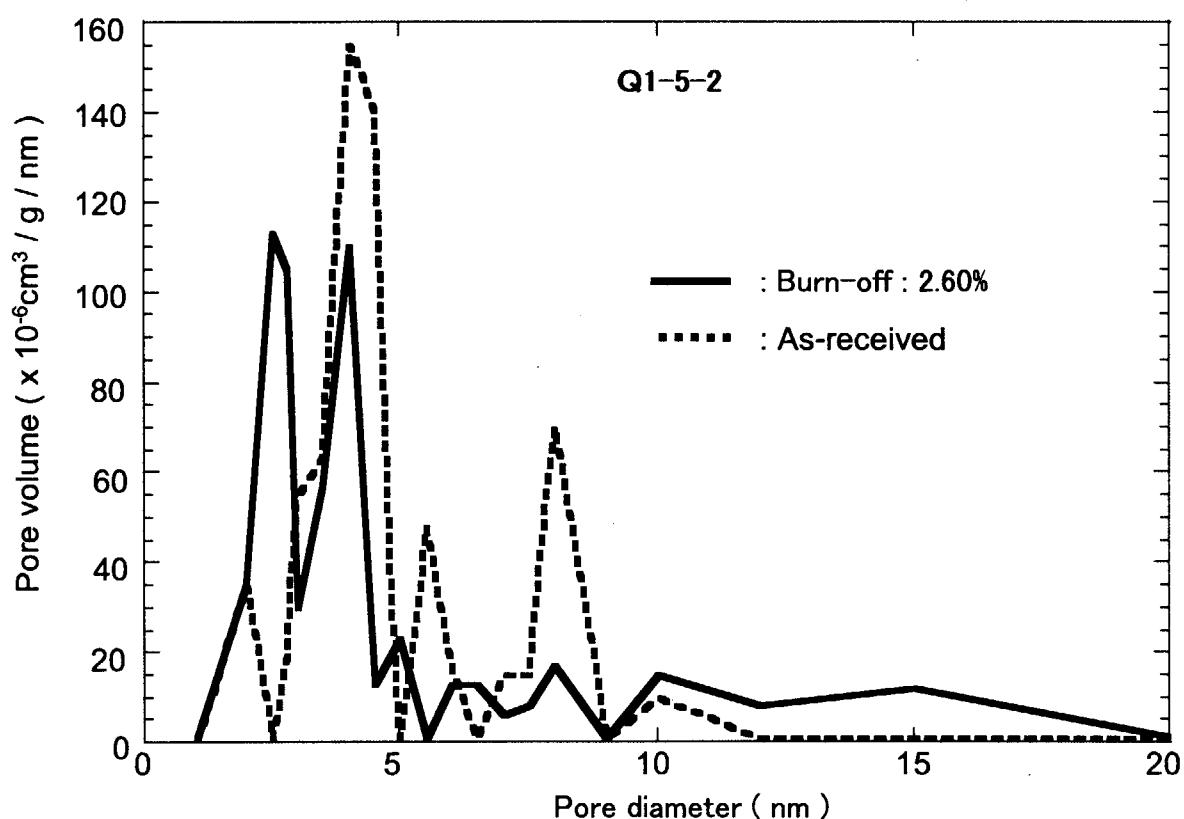


Fig. 110 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(2)

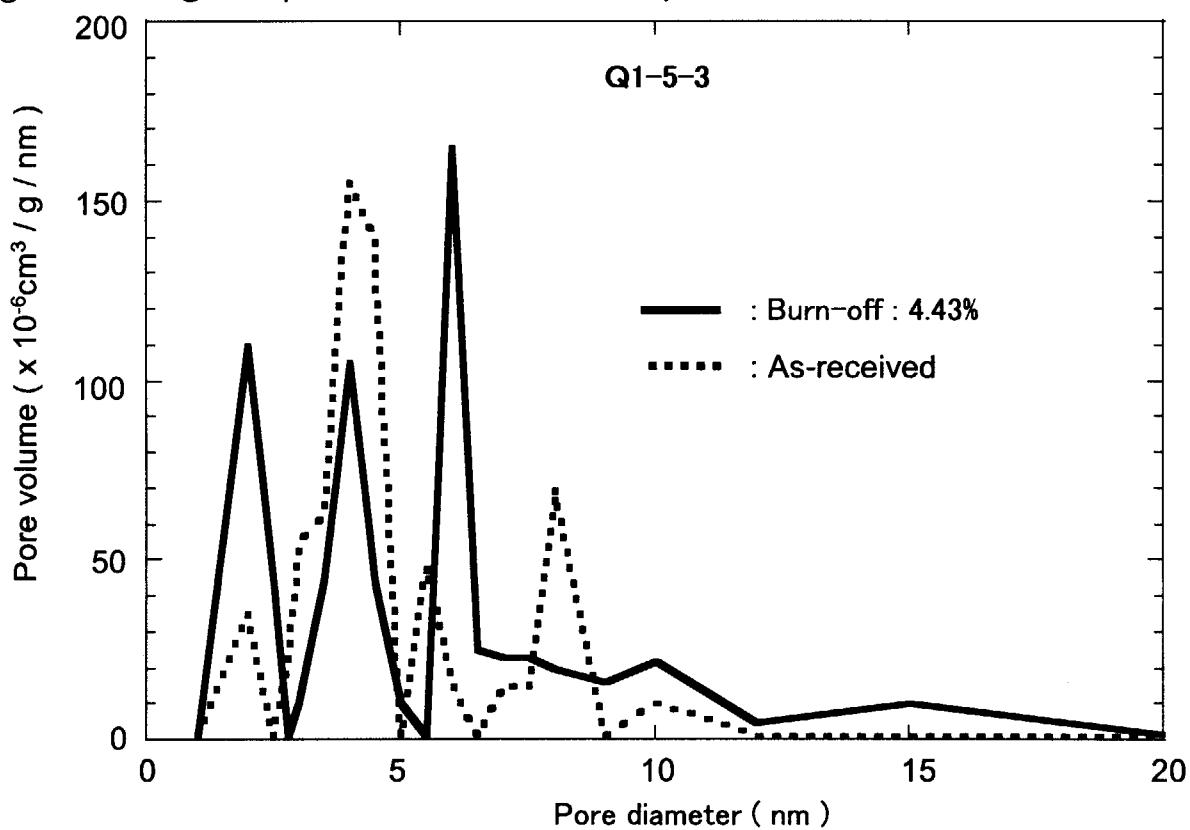


Fig. 111 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(3)

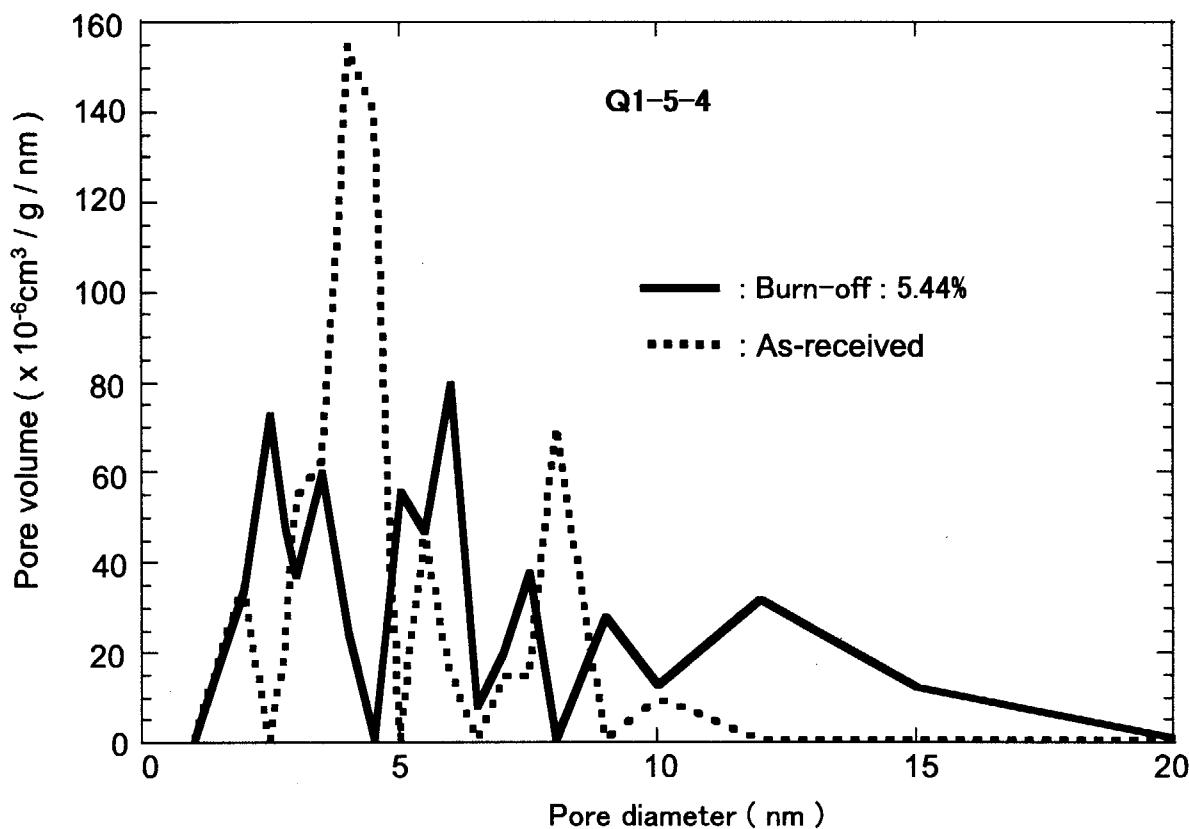


Fig. 112 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(4)

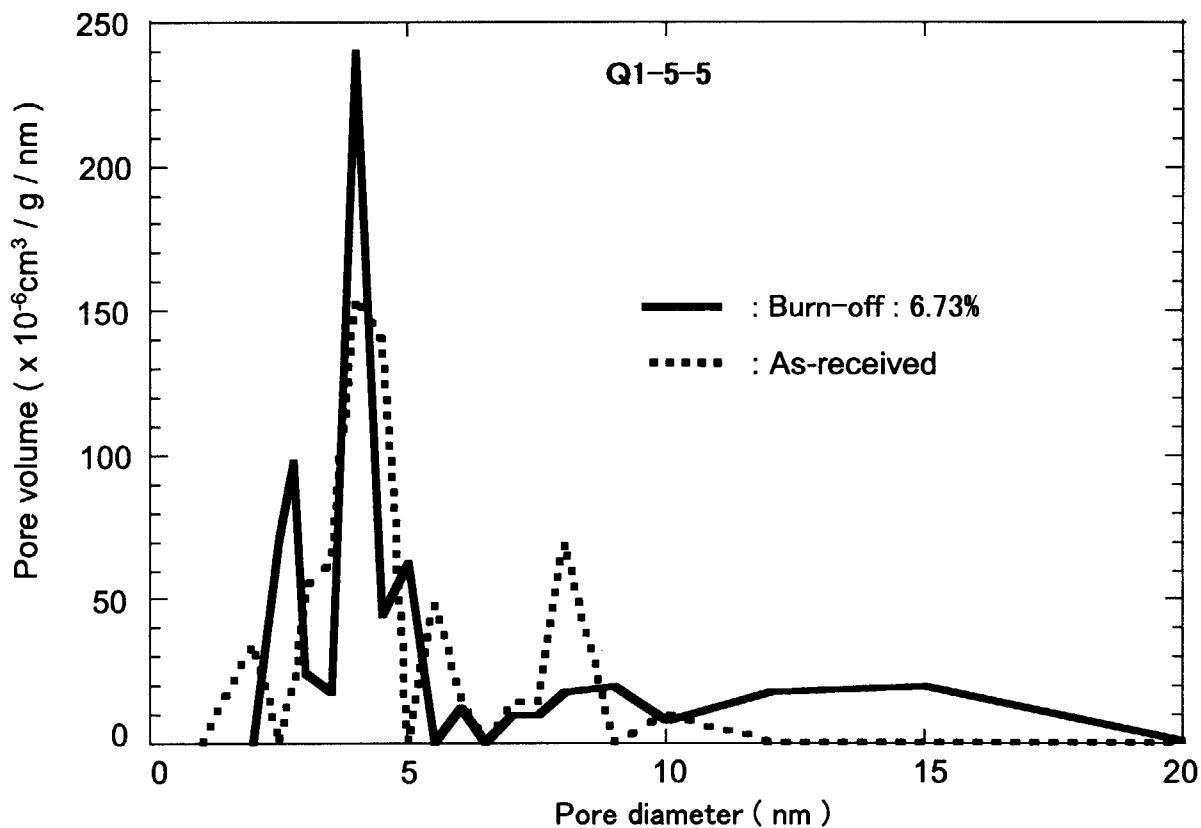


Fig. 113 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(5)

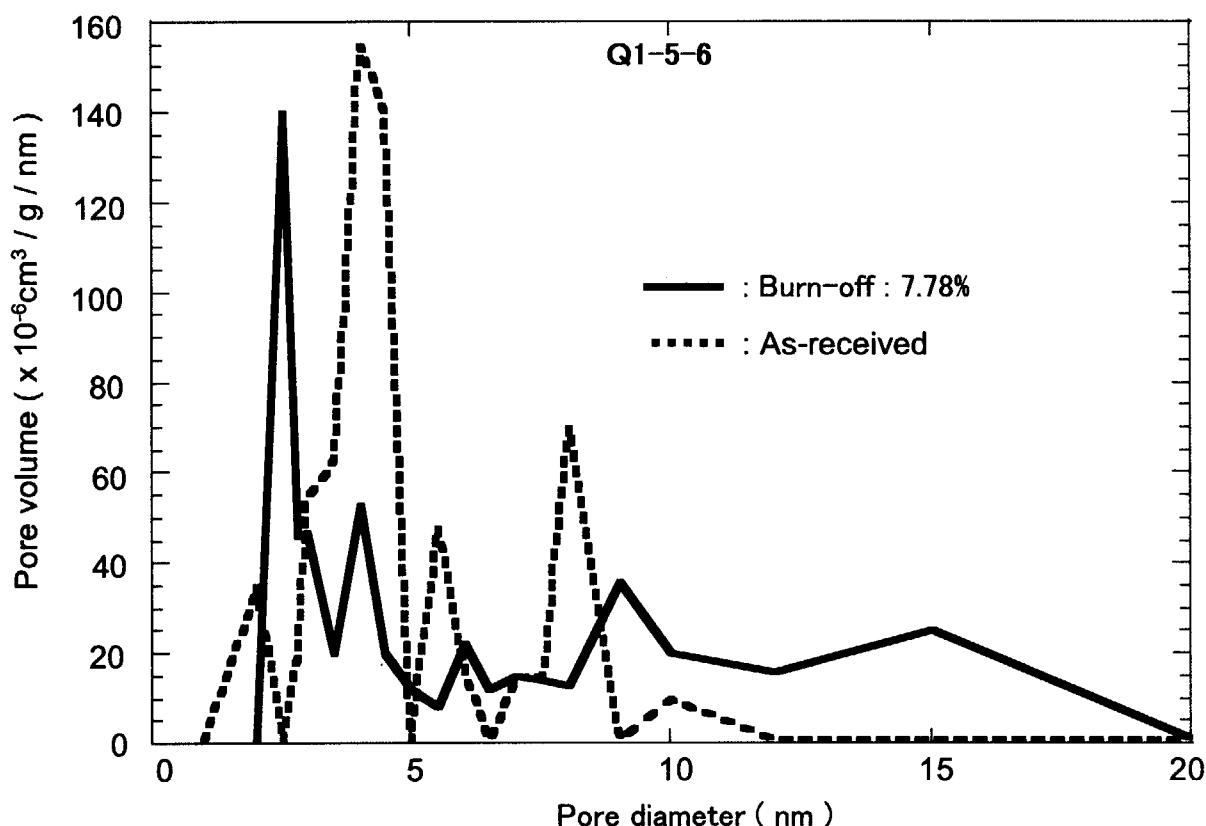


Fig. 114 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(6)

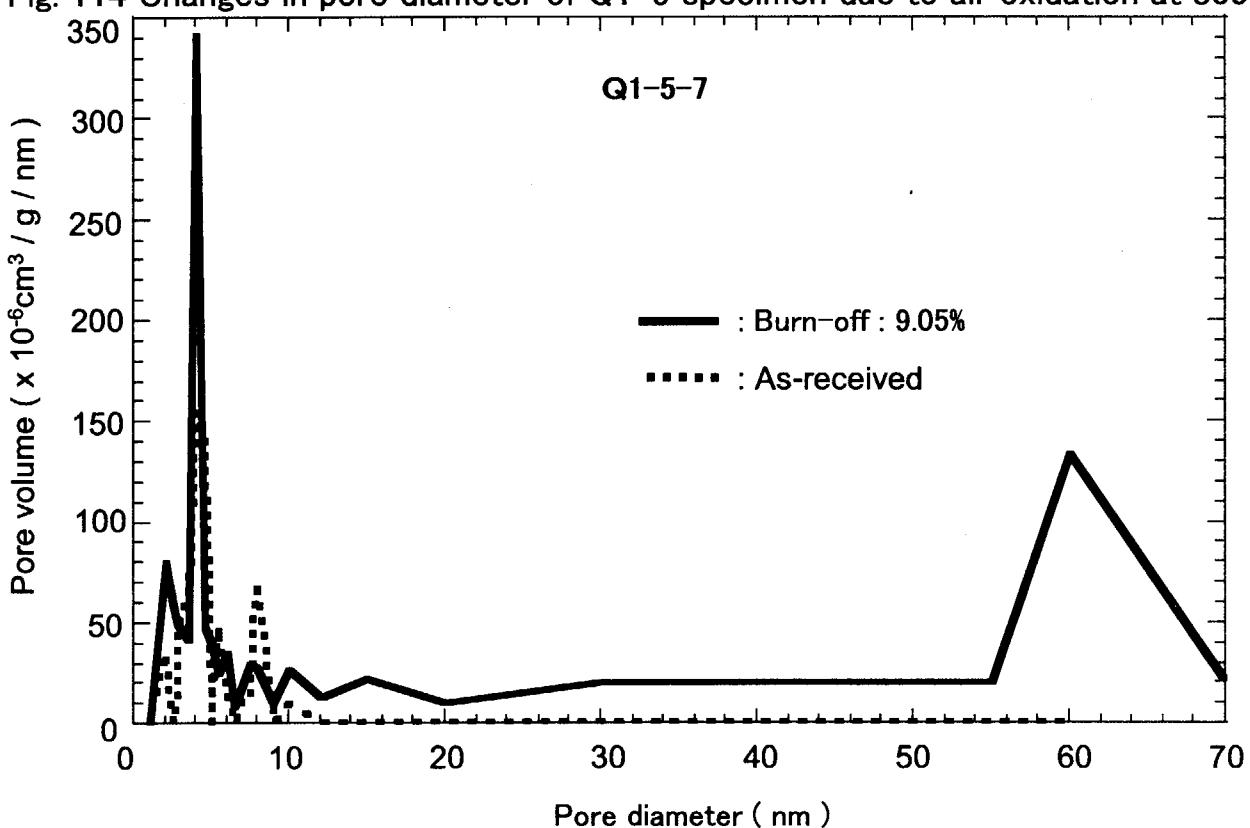
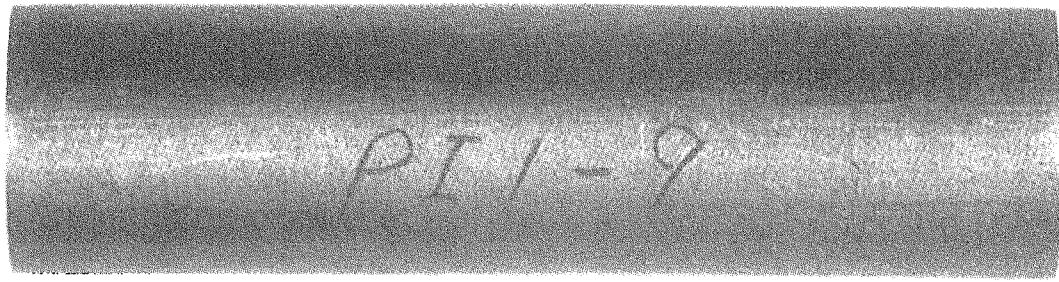
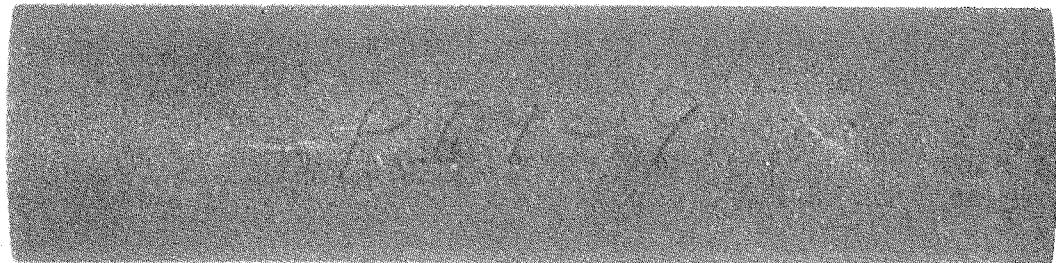


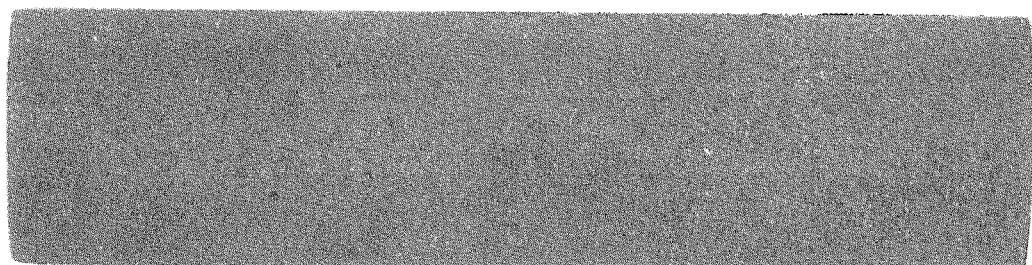
Fig. 115 Changes in pore diameter of Q1-5 specimen due to air oxidation at 800°C(7)



(1) : As-received



(2) : Burn-off : 1.60%



(3) : Burn-off : 12.70%

Fig. 116 Micrograph of the surface of IG-110-4 specimen after air oxidation at 800°C

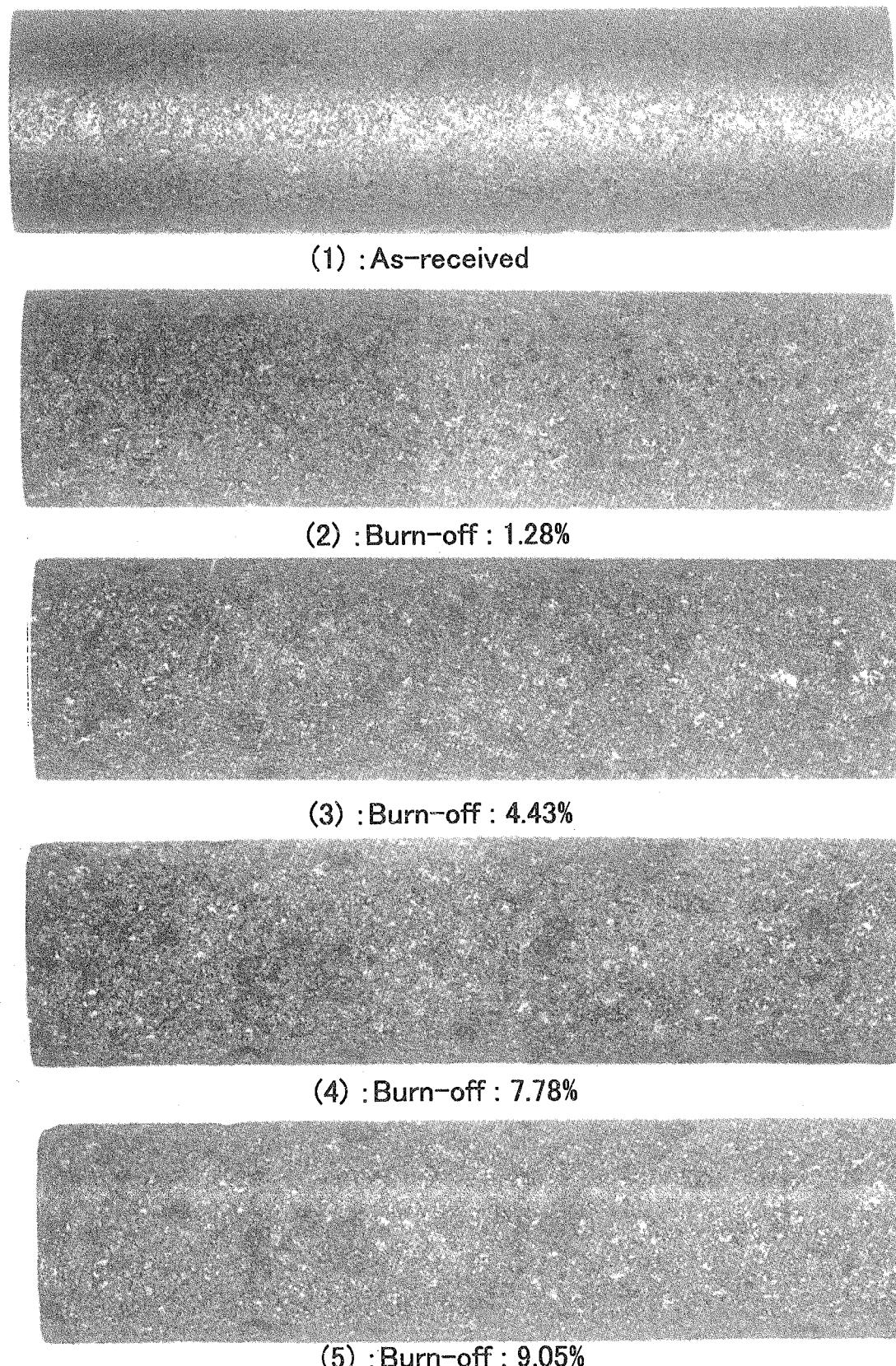
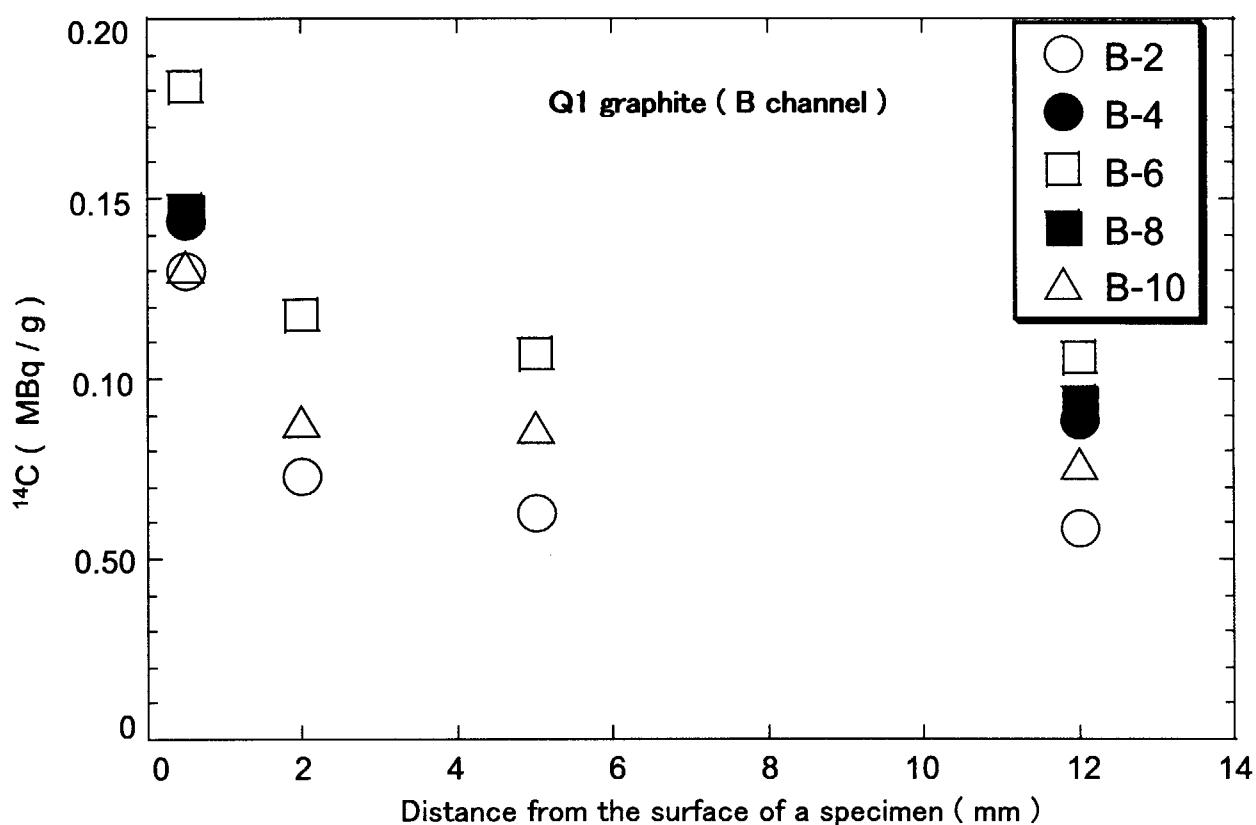
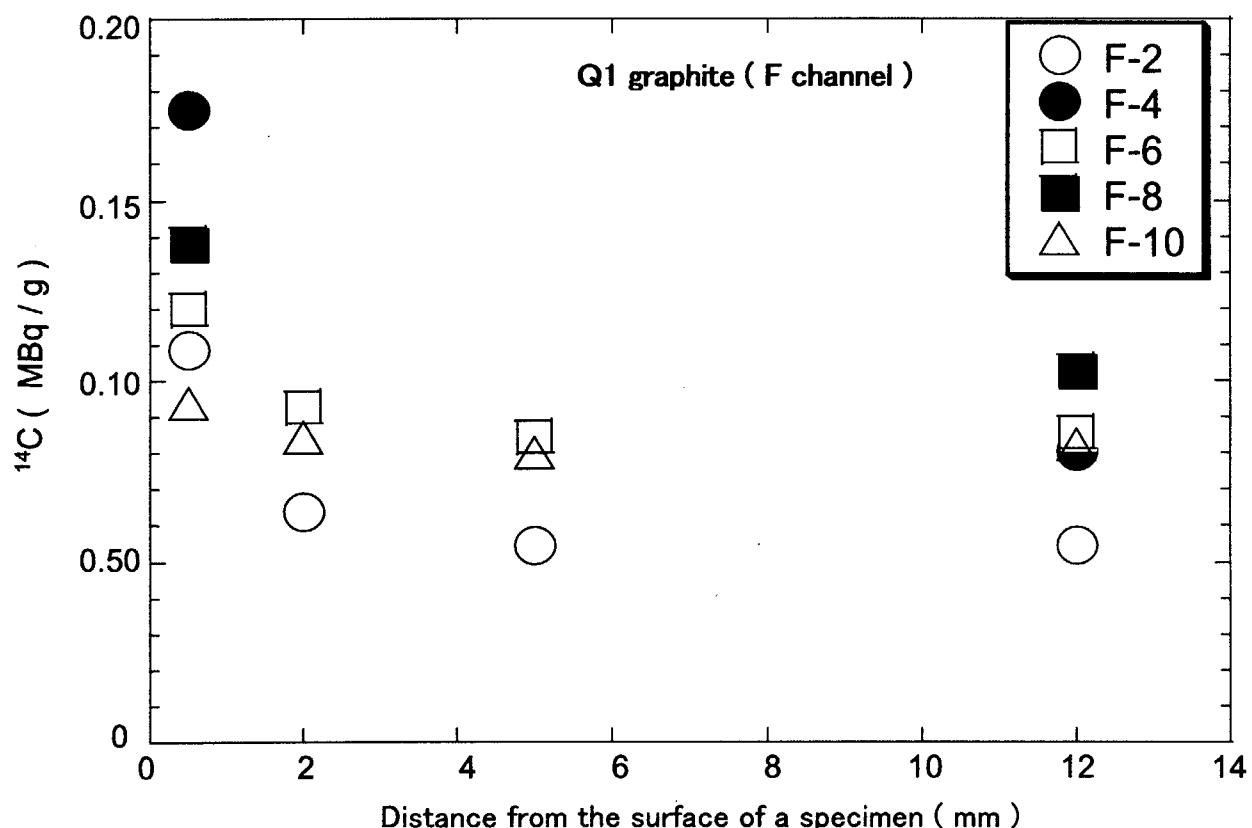


Fig. 117 Micrograph of the surface of Q1-5 specimen after air oxidation at 800°C

Fig. 118 Distribution of ^{14}C concentration of irradiated Q1 graphite specimen ⁽²⁰⁾Fig. 119 Distribution of ^{14}C concentration of irradiated Q1 graphite specimen ⁽²⁰⁾

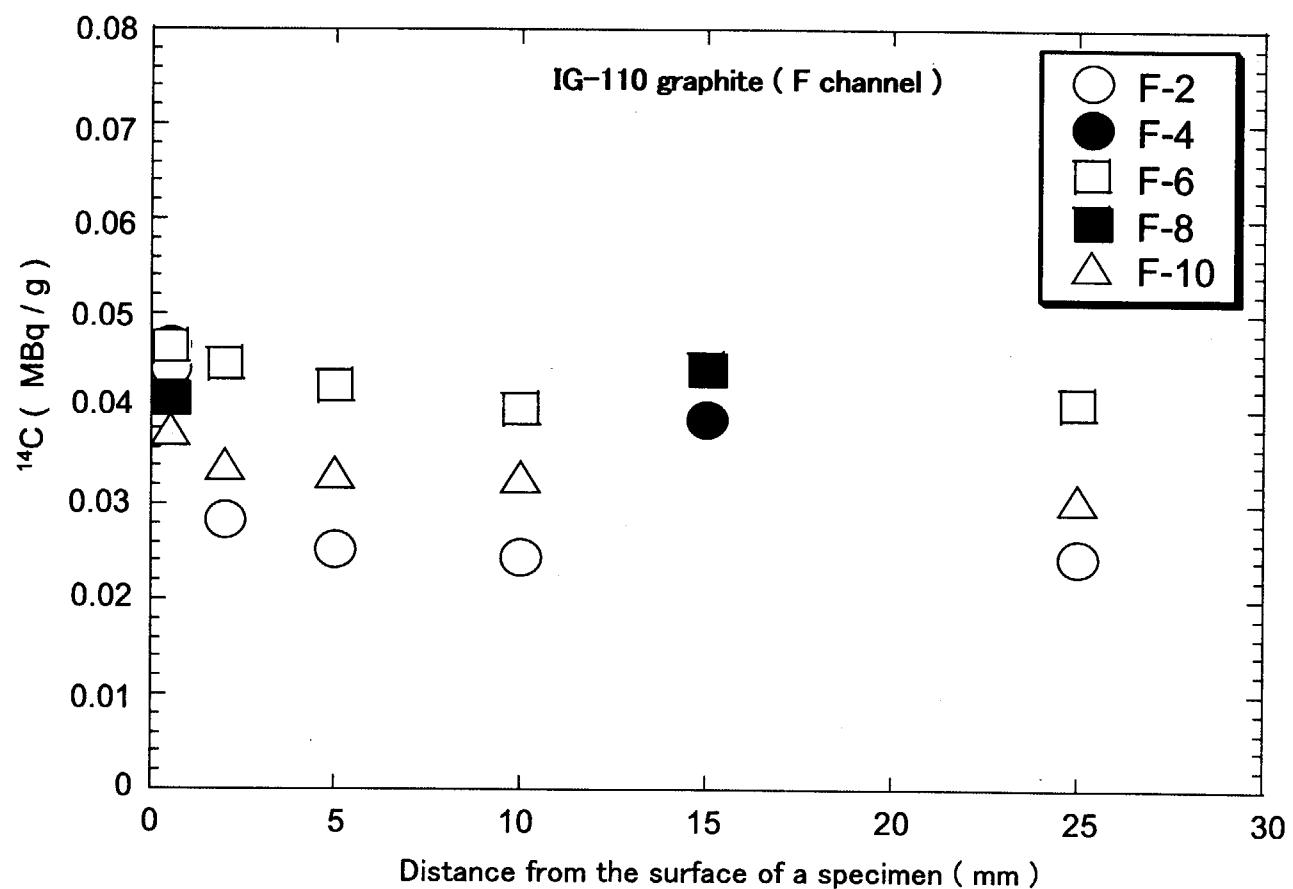


Fig. 120 Distribution of ^{14}C concentration of irradiated IG-110 graphite specimen ⁽²⁰⁾

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光强度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$m \cdot kg/s^2$
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー、仕事、熱量	ジユール	J	$N \cdot m$
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	$A \cdot s$
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束密度	ウェーバ	Wb	$V \cdot s$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	$^\circ C$	
光束度	ルーメン	lm	$cd \cdot sr$
照度	ルクス	lx	lm/m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量等量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	$^\circ, ', ''$
リットル	L
トントン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^9	ギガ	G
10^6	メガ	M
10^3	キロ	k
10^2	ヘクト	h
10^1	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

圧	MPa(=10bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^3	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
力	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
力	1.33322×10^{-4}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}
力	6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-2}	6.80460×10^{-2}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J($=10^7$ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605J (計量法) = 4.184J (熱化学) = 4.1855J (15°C) = 4.1868J (国際蒸気表) 仕事率 1 PS(仮馬力) = 75 kgf·m/s = 735.499W
1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-4}	0.737562	6.24150×10^{-8}		
9.80665	1	2.72407×10^{-6}	2.34270	9.29487×10^{-3}	7.23301	6.12082×10^{-9}		
3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^8	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{25}		
4.18605	0.426858	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-3}	3.08747	2.61272×10^{19}		
1055.06	107.586	2.93072×10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{21}		
1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-3}	1	8.46233×10^{-8}		
1.60218×10^{-19}	1.63377×10^{-20}	4.45050×10^{-26}	3.82743×10^{-30}	1.51857×10^{-32}	1.18171×10^{-19}	1		

放射能	Bq	Ci
1	2.70270×10^{-11}	
3.7×10^{10}	1	

吸収線量	Gy	rad
1	100	
0.01	1	

照射線量	C/kg	R
1	3876	
2.58×10^{-4}	1	

線量当量	Sv	rem
1	100	
0.01	1	

(86年12月26日現在)

照射黒鉛中の元素14の分離 (1) Pechiney Q-1及びG-110黒鉛のSH試験化特性と織孔構造の変化 (共同研究)

R100
古河紙業
白角度70%再生紙を使用しています