

JAERI-M

8848

原子炉用黒鉛材料のガンマー線照射下
における酸素との反応

1980年5月

今井 久・藤井 貴美夫・野村 真三
黒沢 武・佐々木 泰一

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

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

原子炉用黒鉛材料のガンマ線照射下における酸素占の反応

日本原子力研究所東海研究所燃料工字部

今井 久・藤井 貴美夫・野村 貞一

黒沢 武・佐々木 泰一

(1980年4月10日受理)

4種類の原子炉用黒鉛材料について、Co-60ガンマ線照射下の酸素による酸化反応速度を25~204°Cの温度範囲、 $3.8 \sim 12.5 \times 10^{18}$ R/hrの線量率範囲で調べた。反応ガスには、純酸素以外に空気とヘリウム希釈酸素も使用した。

放射線による誘起反応速度は黒鉛材料の銘柄によって殆ど変化せず、純酸素による反応速度は 1.25×10^6 R/hrの線量率で $6.6 \sim 7.5 \times 10^{-12}$ g/g·hrの範囲にあった。放射線によって誘起される反応速度は温度に無関係であり、高温における全酸化反応速度の増加は熱による反応速度の増加によるものであることが明らかになった。また、7477PT黒鉛材料の放射線誘起による反応速度は、線量率の関数として、 $R = 8.3 \times 10^{-12} (D)^{0.64}$ と表わすことができる。ここでRはg/g·hr単位の反応速度、DはR/hrの線量率である。

一方、空気による放射線誘起反応速度は純酸素の約40%であり、またヘリウム中0.2~1.0 vol%酸素による反応速度は約15%の大きさで、濃度によって変化しなかった。

この実験から、原子炉内のガンマ線は黒鉛構造材の酸化反応に殆んど影響を与えないことが明らかになった。

Reaction of Nuclear Graphite with Oxygen under Gamma-Ray Irradiation

Hisashi IMAI, Kimio FUJII, Shinzo NOMURA, Takeshi KUROSAWA and Yasuichi SASAKI

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received April 10, 1980)

The reaction of four kinds of nuclear graphites with oxygen under Co-60 gamma-ray irradiation were examined in the gas flow at 1 atm, at temperatures 25 - 204°C and gamma dose rates 3.8 - 12.5 x 10⁵ R/hr. Air and oxygen diluted with helium were also used as the atmosphere.

Radiation induced oxidation rates of the graphites in pure oxygen at dose rate 12.5 x 10⁵ R/hr were found to be 6.6 - 7.5 x 10⁻⁸ g/g.hr, showing little differences between the graphites. Over all oxidation rate of the graphites increased with temperature, but the radiation induced rate kept constant with temperature. The increase of the over all rate at high temperatures was concluded to be due to the increase in thermally induced oxidation rate. The radiation induced oxidation rate was expressed as $R = 8.3 \times 10^{-12} (D)^{0.64}$, where R is the radiation induced oxidation rate in g/g.hr and D is the dose rate in R/hr.

Oxidation rate of the graphite in air was about 40 % of that in pure oxygen, and that in the oxygen diluted with helium was constant 15 % in 0.2 - 1.0 vol. % oxygen.

It was shown that the gamma-rays in a reactor would little influence oxidation of the structural graphite at high temperatures.

Keywords : Nuclear Graphite, Cobalt-60 Gamma-Ray, Oxidation, Radiation Induced Reaction Rate, Thermally Induced Reaction Rate

目 次

1	まえがき	1
2	実験方法	2
2.1	試料	2
2.1.1	黒鉛材料	2
2.1.2	反応ガス	2
2.2	使用装置	3
2.2.1	反応装置	3
2.2.2	ガラス・アンブル	3
2.2.3	Co-60 ガンマ線	3
2.3	実験操作	4
3	結果と考察	4
3.1	酸素による反応	4
3.1.1	反応速度	4
3.1.2	放射線による誘起反応速度の線量率依存性	7
3.2	空気による反応	7
3.3	ヘリウム中希釈酸素による反応	8
4	結論	8
	参考文献	10
	謝辞	10

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Material	2
2.1.1 Graphit	2
2.1.2 Gas	2
2.2 Apparatus	3
2.2.1 Apparatus for oxidation	3
2.2.2 Glass ampoule	3
2.2.3 Co-60 gamma irradiation source	3
2.3 Procedure	4
3. Results and discussion	4
3.1 Oxidation with pure oxygen	4
3.1.1 Oxidation rate	4
3.1.2 Dose rate dependence of radiation induced oxidation rate	7
3.2 Oxidation with air	7
3.3 Oxidation with oxygen in helium	8
4. Conclusion	8
References	10
Acknowledgements	10

1. ま え が き

多目的高温ガス実験の炉心を構成する燃料体の大部分及び反射体等には黒鉛材料が使用される。したがって実験炉を設計し、建設し、その安全な運転を確保して行くためには、実際に使用する黒鉛材料について、高温・放射線照射下の原子炉内での挙動や諸現象について詳しく調べておくことが必要である。このため留意しなければならない現象の一つは、冷却材ヘリウムに含まれる微量の腐食性気体によって進行する黒鉛構造物の腐食である。正常運転を通じ、腐食のために炉心から消失する黒鉛の量は反射材、減速材としての機能を喪失させる程多量なものではないが、黒鉛構造物の熱伝導率や機械的強度等の低下を招き、また内ヘリウムによって冷却材流路断面積を拡大して、ヘリウムの流動状態を変える恐れもある。これらの諸現象は一つも原子炉の安全性と寿命に密接に関連する現象であり、その原因となる腐食挙動について十分な知見を蓄積し、耐腐食性黒鉛材料や腐食による特性変化の少ない材料を測定するなど、必要な対策を予かじめ購置しておくことが必要である。

原子炉内における黒鉛材料の腐食性気体による腐食反応速度は炉外の反応試験から得られる結果より増加することが知られている⁽¹⁾。この原因としては黒鉛結晶の放射線損傷や核分裂生成物による表面汚染など黒鉛側要因と、腐食性気体がγ線エネルギーを吸収して活性化し、反応速度を増加せしめる場合とがある。原子炉内ではこれらの効果が共存して炉内腐食反応速度を形成するわけであるが、個々の効果を独立して測定しても炉内の腐食反応速度を推定することができる⁽³⁾。このため黒鉛材料の腐食反応に関する研究では反応速度に及ぼす中性子照射効果に関する試験研究を進めるとともに、Co-60ガンマ線照射下における腐食反応試験を計画し、推進してきた。

多目的高温ガス実験炉では冷却材ヘリウム中に含有される酸素量は0.1 vpm以下とされている⁽⁴⁾。酸素濃度が正常運転を通じ、このレベルに保持されていれば、酸素による腐食が問題になるとは考えられない。しかし、一次系配管のギロチン破断のような事故が一旦発生すると、長時間にわたって格納容器内の空気が高温の原子炉内に侵入することが予想される。格納容器内の容積は約8000 m³あり、内部は大気圧の空気によって満たされているため、約1700 m³の酸素が存在する。事故発生とともに原子炉が緊急停止されると、炉内の中性子束は急速に減少するが、ガンマ線は比較的ゆるやかにしか減衰しない。長期間運転された原子炉で(炉停止1秒後の炉内のガンマ線線量率、 γ (R/hr)は次式で与えられる。⁽²⁾

$$\gamma = \gamma_0 t^{-0.2}$$

γ_0 は炉停止時のガンマ線線量率であり、通常の原子炉では $\sim 10^8$ R/hrの大きさである。上式に従えばガンマ線線量率が炉停止時の $1/10$ まで減少するのに約30時間を必要とするから、原子炉が事故の直後に停止されたとしても、侵入した空気中の酸素と黒鉛構造物との反応は $10^7 \sim 10^8$ R/hrのガンマ線照射下で進行することになる。この実験は以上のような状態も考慮して実施した黒鉛材料のCo-60ガンマ線照射下に於ける酸化腐食反応の基礎試験である。

実験は熱による酸化反応の影響を避け、ガンマ線照射の効果を明確に検出するために、反応温度 25 ~ 204 °C で実施した。

2. 実験方法

2.1 試料

2.1.1 黒鉛材料

実験に使用した黒鉛材料はフランスの Le Carbone Lorraine 社によって製造された原子力級微粒等方性材料の 7477 及び 7477 PT、国産の微粒等方性材料 IG-11、そしてイギリスの Anglo Great lakes 社製原子力級準等方性材料、SM1-24 の 4 種類である。これら黒鉛材料を当実験目的のために選定した理由は次の通りである。

- (1) 7477PT は 7477 を精製高純度化した黒鉛材料で、互に組織や構造は良く類似している。しかし含有不純物量の影響のために、二つの材料の熱による酸化反応速度は大巾に異なっている。熱による反応速度の相違が放射線下の反応ではどのように現れるかを検討する。
- (2) IG-11 は炉心用黒鉛材料として有力な候補材料となっている。また、SM1-24 はドラゴンがや AGR の炉心用材料、反射材等として使用された実績を有する。

上記 4 銘柄ブロックから、一辺が 1~2 mm 長さのサイコロ形状の黒鉛材料粒子群をつくり、特級四塩化炭素中で超音波洗浄した後、電気乾燥器によって 120 °C で一昼夜乾燥した。反応には各黒鉛材料ともそれぞれ約 100 g の黒鉛材料粒子を長さ 180 mm、内径 25 mm の石英ガラス炉心管に充てんして使用した (Fig. 1)。なお、7477PT (については試料の形状や幾何学的表面積の影響を検討するために、直径 11 mm、長さ 50 mm の円柱状試験片 (Fig. 2) による酸化反応試験も実施した。4 銘柄黒鉛材料の粒子状試料の見掛け密度、真密度、反応管内充てん密度、BET 表面積及び含有灰分量を Table I に示した。ここで真密度は学療法に従って浸漬液にブタノール⁽⁵⁾を使用して測定した。また BET 表面積は -77 °C におけるアルゴンガスの吸着量から求めた。

2.1.2 反応ガス

反応ガスは酸素であるが、純粋酸素以外に空気及びヘリウムで希釈した酸素も使用した。純粋酸素はボンベ入りの純度 99.7% のものを、また空気も容気入りの乾燥空気をそれぞれ使用直前に 350 °C に加熱した酸化銅中とモレキラシープの冷却トラップ (ドライアイス使用) 中を通し、含有されている一酸化炭素、二酸化炭素及び水分を除去して使用した。この精製処理に依りて、酸素及び空気中の一酸化炭素と二酸化炭素の濃度をそれぞれ、0.1 と 1.0 vpm 以下にまで下げることができた。なお、ヘリウム希釈酸素作成用のヘリウムには 6 ナイン純度のボンベ入り市販ガスをそのまま使用し、0.2、0.5、1.0 % の酸素を含有する混合ガスを作製した。

2.2 使用装置

純粋酸素及び空気による酸化反応試験は反応装置一式をCo-60照射室内に設置し、反応ガスの流れの中で腐食反応を実施した。一方、ヘリウム中の希釈酸素による反応はバイレックス・ガラスの照射用アンブル中に黒鉛材料と反応ガスを封入して照射し、静的な密封雰囲気中で放射線化学反応を行わせた。

2.2.1 反応装置

反応装置の系統図をFig. 3に示した。全装置はガス供給・流量調節部分、ガス精製部分、加熱反応部分及びガス放出装置から構成され、これにガス分析のためのガスクロマトグラフ装置一式が附属する。ガス予熱装置は特に設けなかったが、反応ガスは如心管の側管を上から下へ通過する間に予熱され、如心管の底部から反応部分に流入するようになっている(Fig. 1)。各部分の間は銅管、ステンレス管またはバイレックス・ガラス管によって連結され、ほぼ一気月の反応ガスが順次各装置部分を通して最後に大気中に放出される。Fig. 3の左側にある斜線内側の四角部分が照射用ケープで、中央部分の支持台上の中心に位置する円筒形状のものがCo-60ガンマー線線源である。写真に見られるように、ケープ内には反応用の電気加のみを持ち込み(Fig. 4)、黒鉛試料全体が均一に照射を受ける位置に電気加を配置した。ケープの内壁から電気加の端子までの電気配線には日立電線(株)の耐放射線ケーブル、MLFC IIを使用し、また電気加の水冷用管にはステンレス製のフレキシブル・チューブを用いて放射線によるこれら材料の損傷を回避した。使用した電気加は真空理工(株)製の赤外線瞬間加熱装置で、温度制御はアルメル・クロメル熱電対により、ケープ外から行った(Fig. 5)。なお、ガス流量の調節には大倉電機(株)のMFC-I型質量流量計を、ガスクロマトグラフには柳本製作所(株)のHID及びFID装備のG80型を使用した。FIDガスクロマトグラフには酸化炭素ガス分析のためNi触媒カラムを取り附けた。ガスクロマトグラフの酸化炭素ガスに対する検出下限はHIDの場合0.5 vpm, FIDでは0.05 vpmであった。

2.2.2 ガラス・アンブル

ガス密封の雰囲気下の反応に使用したガラス・アンブルの写真をFig. 6に示した。アンブルの主要部分はバイレックス・ガラスで、残りは、銅管、スエージ・ロック及び開閉用ハルブから成る。アンブル下方の太い管の部分に黒鉛粒子を充てんした後、アンブルにテープ・ヒーターを巻きつけ、回転真空ポンプで真空引きしながら、約300℃で一昼夜加熱し、試料の脱ガス処理を実施した。冷却後、1.2気圧までヘリウムを封入した後、アンブルから斜め上につき出した細管先端のゴム板シールを通して、所定量の酸素を注射器でアンブル中に注入し、希望濃度のヘリウム中酸素ガスを得た。このアンブルをCo-60ガンマー線で一定時間照射した後、アンブル内のガスを再び注射器で採取し、ガスクロマトグラフで分析した。この反応実験はすべて常温で実施した。

2.2.3 Co-60ガンマー線源

照射には日本原子力研究所・東海研究所・原子加化学部・固体化学研究室所属の ^{60}Co γ -線源を使用した。線源は直径が14 cm、高さが40 cmの細口ステンレス製円筒容器に格納されている。このため、空間線量率の上下方向分布は、容器上方8 cmから25 cmまでの間は、ほぼ均一である。なお、 γ -線源の空間線量率の値は固体化学研究室で6ヶ月毎に改訂する数値を使用した。⁽⁶⁾

2.3 実験操作

反応装置を使用した実験でも反応に先立ち、試料を 10^{-4} torrの真空中、1000℃で数時間加熱し、試料に吸着したガスを除去した。黒鉛材料を ^{60}Co γ -線源で照射すると、低温でも吸着ガスの脱着が起こり、この脱着ガスを反応生成ガスと認識することがあった。したがって、この反応前試料の脱ガス処理はよくに人念に行なった。実験はまず非照射下で所定温度に保持された試料部分に反応ガスを導入し10 ml/minの流量で流しながら出てくるガスを分析し、非照射下の反応挙動を確認した。次に γ -線線源を試料から所定距離の所へ設置し、放射線下の反応を開始した。なお、反応速度の線量率依存性実験では、線源と試料間の距離をケプの外から調節して、様々な γ -線線量率を得ることができた。酸化反応速度は反応生成物の分析濃度とガスの流量から計算によって算出した。

3. 結果と考察

3.1 酸素による反応

3.1.1 反応速度

いずれの黒鉛銘柄においても非照射下常温付近で試料部分を通過してきた酸素中に、ごく微量の二酸化炭素が検出された。この二酸化炭素は反応温度を上げると増加したが、この二酸化炭素がもともと酸素中に存在したものが、また常温での反応によって生成したものかの確認はしなかった。しかし、熱力学的には、酸素による炭素の酸化反応の自由エネルギーは300 Kで -94 Kcal/moleであり、常温での進行は十分に可能である。⁽⁷⁾ ^{60}Co γ -線による照射を開始すると、二酸化炭素の量が増加し、さらに二酸化炭素の約10%量の二酸化炭素ガスの生成が観察された。またこれらガスは照射を停止するとともに減少し始め、やがて非照射下と同じ濃度となり、明らかな照射効果が認められた。照射効果によって生成する酸化炭素のガス濃度は照射を開始した直後に急激に増加し、やがて緩やかな増加を示すが、反応温度が25℃の場合、一定値となるまでに一昼夜以上の時間を要した。このため、25℃での照射下の反応時間は50時間以上とし、ガス濃度が一定値を示すようになってから、(1)式によって酸化反応速度を計算した。

$$R(\text{g/g}\cdot\text{hr}) = \frac{72C}{10^4} \times \frac{1}{2.24 \times 10^4} \times \frac{1}{W} \quad (1)$$

ここでCは二酸化炭素と一酸化炭素の分析濃度の合計値で単位はppm、Wはg表示の黒鉛試料重量である。生成ガス濃度が反応中期で微増する原因は、黒鉛材料の多孔質微細孔をもつ多孔質構造であり、細孔の深部で生成したガスが相互拡散によって徐々に外部へ移出してくることによるものと考えられる。各黒鉛材料の反応温度25°C、ガンマ線線量率 $125 \cdot 10^6 \text{R/hr}$ 照射下の酸化反応挙動をFig. 7～10に示した。一連の図からわかるように放射線の効果が明確に認められるとはいえ、放射線によって誘起される反応速度はきわめて小さい。25°Cでは $6.6 \sim 7.5 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ の範囲にあった。当実験では反応速度を放射線化学反応で通常使用されるG(-C)値ではなく、一定線量下の単位重量黒鉛当りの重量減少量によって示したため、これは固・気相の放射線化学反応では反応に寄与するガス量を正確に定めることが困難であること、また重量による表示の方が実験の目的に合致すると考えたからである。しかし、使用した酸素のすべてが反応に関与していると仮定すると、25°Cの反応のG(-C)値は0.62～0.70と計算できる。これらの値は酸素活性種が生成するG値の1/10～1/20に相当する⁸⁹⁾。そしてこの結果から、逆にこの実験に関与した酸素の量は使用した酸素の中の1/10から1/20に過ぎないことが推定された。黒鉛の反応表面から離れて存在する酸素は、放射線エネルギーを吸収して活性化するか、黒鉛表面に到達する前に再結合によって脱活性化し、反応に関与しないことが知られている⁹⁰⁾。

黒鉛材料のガスによる酸化反応は表面反応であるから、その単位重量当りの反応速度は材料の比表面積に関連することが考えられる。しかし、この実験では各材料の酸化反応速度とその比表面積の間に関連性を認めることができなかった。例えば $0.38 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積をもつ7477と $0.89 \text{ m}^2/\text{g}$ の1G-11は同じ酸化反応速度を示し、比表面積の相違は反応速度に何ら影響を及ぼさなかった。同様な結果は微量のメタンを含む二酸化炭素中の放射線化学反応でも観察されており、黒鉛材料中に存在する $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の気孔径の細孔の容積のみが反応速度に影響したことが報告されている⁹⁰⁾。

黒鉛材料の化学反応性の相違が放射線誘起反応に与える影響は、Fig. 7とFig. 8を比較することによって知ることができる。Fig. 7の7477 PTは前述したように、Fig. 8に示した7477を高純度化処理した材料で、両者の持つ特性は灰分量を除いてきわめて良く類似している。しかし、これら材料の熱誘起による酸化反応速度だけは含有不純物量が異なるために大巾に相違する。その一例として空気中600°Cにおける両黒鉛材料の重量減少挙動をFig. 11に示した。熱誘起による反応速度は両材料の間では大きく異なり、7477は7477 PTの約20倍の値を示した。一方、25°Cの放射線誘起による反応速度は7477 PTが $6.6 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 、7477が $6.7 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ ではほぼ同じ値を示した。このことは熱誘起反応において反応活性点の一種として作用する黒鉛結晶内不純物が⁹¹⁾、放射線誘起反応では反応活性点とならないことを示すものである。

Fig. 7には試験片の形状あるいは幾何学的外表面積が反応速度に及ぼす影響も示した。使用した7477 PT黒鉛材料の円柱状試験片の外部表面積は $2.7 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、一方、粒状試料のそれは $54 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上と見積られ、両者の間には20倍以上の差が存在した。円柱状試験片の放射線による誘起反応速度は $6.7 \times 10^{-8} \text{ g/g} \cdot \text{hr}$ で、粒状試料の $6.6 \times 10^{-8} \text{ g/g} \cdot \text{hr}$ とはほとんど同じ値を示し、放射線による誘起反応速度は実験に使用した線量率の範囲内では黒鉛材料の形状や外部表面積に全く依存しないことが明らかになった。

酸化反応速度の反応温度依存性に関する実験は7477 PTについてののみ実施した。得られた結果をFig. 12に示した。図に示したように、 25° 、 110° 、 204° ℃で非照射下と照射下の反応速度を測定した。Fig. 12の結果からわかることは、放射線照射下の酸化反応速度は反応温度の増加とともに増加するが、放射線によって誘起される反応速度は各反応温度でほとんど変化していないことである。いい換えれば放射線照射下の高温度の酸化反応速度は、熱誘起による反応速度の増加によってのみもたらされ、ある温度における酸化反応速度はその温度における熱誘起反応速度に放射線誘起反応速度を加算することによって求め得ることかわかる。得られた反応速度のアレニウス・プロットをFig. 13に示した。直線の勾配から得られる見掛け上の反応の活性化エネルギーは約1Kcal/moleであったが、前述したように熱誘起反応の寄与を差し引いた放射線誘起反応のみの活性化エネルギーはほとんど零である。一方、熱誘起反応だけを取り上げるとその活性化エネルギーは、大よそ50Kcal/moleの値となり、通常空気などの反応から求められる値とはほぼ一致していた。放射線によって誘起される反応の活性化エネルギーが低い値を示す原因については次のように考えることができる。酸素はガンマ線の照射を受け、そのエネルギーを吸収して解離、イオン化、励起などを起し活性化されるが、これら活性種のエネルギー準位は非常に高い。例えば、イオン化した酸素のエネルギー状態は基底状態より13.6eVだけ大きいことが知られている。⁽¹²⁾ここで1eVに相当する温度は、 $T = \text{ev} / k$ の関係から11600°Kであるから、生成した酸素活性種はきわめて高い温度にまで加熱されたガスと同じ活性状態にあると考えて良い。したがって、この実験の反応温度やその変動はガスの活性状態に何ら変化をもたらすことはない。以上の理由から放射線による誘起反応速度は温度が変動してもほとんど変化しなかったものと考えられる。当実験で得られた各黒鉛材料の 25° 、 110° 、 204° ℃の腐食反応速度を一括してTable IIに示した。

原子炉内では中性子線照射による放射線損傷のために黒鉛構造物の化学反応性は刻々と変化する。⁽²⁾したがって原子炉内の腐食反応挙動に関する知見を十分なものにするためには、放射線誘起反応に及ぼす黒鉛結晶の放射線損傷の影響についても検討を加える必要がある。当実験では放射性物質をCo-60照射ケープ内に持ち込めなかったため、照射後黒鉛材料の放射線照射下の反応実験は実施できなかったが、ここで得られた実験結果から、その影響を推定することは可能である。中性子照射によって黒鉛材料に導入される主な構造変化は、微視的には格子欠かんであり、巨視的には気孔構造の変化である。ここで実験に使用した4種類の原子炉級黒鉛材料の結晶性や気孔構造は相互に異なるけれども、放射線によって誘起される反応速度の銘柄による相違は大きくなかった。この事実は照射後黒鉛材料の放射線誘起反応速度が、未照射黒鉛材料のそれより大きく増加するものでないことを期待させる。他方、Featesは酸素の放射線分解によって気相に生成する活性種の黒鉛結晶網面及び端面に対するG(-C)値を測定し、端面原子のG(-C)値は網面原子のそれより約 10^8 倍大きいことを示した。⁽¹³⁾中性子による照射は黒鉛結晶の網面にある原子をはじき出し、網面に空孔や空孔ループを導入し、網面原子のG(-C)値を端面原子のG(-C)値に増加させてしまうことが考えられる。このため照射後黒鉛材料の活性種による反応速度は確実に増加するであろう。しかし、等方性黒鉛材料の場合、ガスと接触する表面原子の割合が、網面、端面でほぼ同数であることを考えると、網面原子のG(-C)値が端面原子並みになっても、反応速度は高高2倍に増加するに過ぎないことが考えられる。

3.1.2 放射線による誘起反応速度の線量率依存性

この実験は7477 PT黒鉛材料の粒状試料を使用して実施した。反応温度25℃でガンマ線線量率を 1.25×10^6 R/hr から 6.3×10^5 R/hr, 3.8×10^5 R/hr へと順次減少させて行き、各線量率下の酸化反応速度を測定した。得られた結果を Fig. 14 に示したが、放射線による誘起反応速度は線量率の減少とともに、 6.6×10^{-8} g/g·hr から 4.2×10^{-8} g/g·hr, 3.1×10^{-8} g/g·hr へと減少した。また、Fig. 15 に Fig. 14 の結果を線量率と反応速度の関係で示した。線量率と反応速度の関係はこれまで報告されているような比例的直線関係は示さず^(14,15)、反応速度の単位線量率当りの増加量は照射線量率が高くなるとともに減少する挙動を示した。この原因としては線量率が高くなってガス活性種の濃度が高くなると、活性種同志の再結合確率も高くなり、活性種の平均自由行程が減少して反応に関与できる酸素ガスの量が減少するからではないかと考えられる。このため生成する活性種濃度は線量率に比例しても、黒鉛表面に到達して反応する活性種の数、活性種の濃度に対応しなくなるものと考えられる。しかし、不純物ガスがヘリウム中などに希薄に存在する場合は、活性種同志の再結合確率も十分に低いと考えられるので、反応速度が線量率に比例して増加することも考えられる。当実験で得られた25℃における7477 PTの反応速度は線量率と次のような関係にあった。

$$R = 8.3 \times 10^{-12} (D)^{0.64} \quad (2)$$

ここでRは(g/g·hr)単位で表わした反応速度、Dは(R/hr)単位で示したガンマ線の線量率である。(2)式が高線量率下の反応にまで外挿できると仮定すると、この式を使用して原子炉内の放射線誘起による反応速度を計算することができる。原子炉中心のガンマ線線量率は $\sim 10^8$ R/hrの大きさと考えられるから、その大きさを今、当実験の最高線量率の100倍、 1.25×10^8 R/hrと想定すると、一気圧の酸素による炉心の放射線誘起反応速度は 1.25×10^{-6} g/g·hrとなることが計算される。原子炉内には勿論ガンマ線以外の放射線による誘起反応も存在するが、その影響はガンマ線の約20%程度であると云われている⁽³⁾。したがって、ガンマ線以外の放射線の存在を考慮すると、放射線誘起反応速度は 1.5×10^{-6} g/g·hr程度になることが推定される。

3.2 空気による反応

空気による酸化反応も反応装置を使用して酸素と同じ10ml/minの流れの中で実施した。使用した黒鉛材料は7477で反応温度25℃、線量率は 1.25×10^6 R/hrの1点のみである。反応生成物は純粋酸素の場合と同じで、二酸化炭素とその約10%量の一酸化炭素が検出された。得られた結果を酸素の酸化反応挙動とともに Fig. 8 に示した。空気中の反応速度は酸素中の反応速度の約40%に減少し、 2.7×10^{-8} g/g·hrの値を示した。空気による反応は、この中に含まれる21%酸素によって進行するわけであるが、反応速度と酸素濃度の間に比例関係はなかった。Fig. 16 に酸素濃度と反応速度の関係を示したが、純粋酸素と空気の2点の反応速度から求めた反応次数はおよそ0.6であった。このように空気中で単位酸素濃度当りの反応速度が増加するのは、窒素によって酸素が希薄になるため、生成したガス活性種同志の再結合による不活性化

の確率が減少し、活性種の平均自由行程が増加するためであろう。

3.3 ヘリウム希釈酸素による反応

反応ガスには酸素を0.2、0.5及び1.0%含有するヘリウムを、一方、黒鉛材料には7477粒法試料を使用した。反応温度は25℃、ガンマ線線量率は 1.25×10^6 R/hrである。この酸化反応実験は反応ガスの流れの中でなく、アンブル中の密封雰囲気下で行なう。反応生成物は反応ガスの流れの中で実施した酸素や空気との反応の場合と同じく、二酸化炭素と一酸化炭素であった。したがってこのような反応条件下では、アンブル中に蓄積される二次反応生成物の二酸化炭素がさらに黒鉛材料と反応したことも考えられたが、分析した生成ガスの組成は流れの中で実施した酸素や空気との反応結果とはほぼ同じ割合になっており、生成ガス中の二酸化炭素がさらに反応して一酸化炭素となる二次反応はほとんど起らなかったことが推定される。これはこの実験の積算照射時間が最高で66.3時間と短く、二次反応で生成した二酸化炭素の濃度が低かったためであろう。アンブル中に蓄積される二酸化炭素と一酸化炭素の量は照射量に比例して増加するのが認められた。生成ガスの分析濃度から計算によって求めた反応速度をFig. 16に示した。ヘリウム中の酸素によって進行する放射線誘起反応速度は、実験濃度範囲では酸素濃度にはほとんど依存せず、 $0.9 \sim 1.0 \times 10^{-8}$ g·g·hrのほぼ一定の値を示した。このように反応速度が酸素濃度に関して変化しない原因は、酸素濃度が低い程、放射線によって励起されたヘリウムから酸素への二次エネルギー伝達率が増加して^(1,16)、活性種の生成効率、(活性種/酸素)の比が高くなること、また、空気の場合と同様に生成した活性種間の衝突、脱活性化の確率が酸素濃度の減少とともに小さくなって、活性種の平均自由行程が増加することによるものと考えられる。以上のような現象を立証するものとして、Fig. 17にHIDカスケードカウンタによるヘリウム中の酸素濃度とそのシグナル強度の関係を示した。HIDカスケードカウンタのシグナル強度はヘリウム中の酸素ガスを放射線エネルギーでイオン化し、そこへ高電圧を負荷して電極へ到達するイオン化した酸素の量を電気信号として取り出したものである。したがってFig. 17のシグナル強度は、当実験で黒鉛結晶表面に到達する酸素活性種の数に対応するものである。ここでは放射線源に130mCiのトリチウム(E=0.0176 MeV, 半減期12.346年)を使用し、測定した条件は反応実験と同じではないが、酸素活性種の基本的挙動は類似するものと考えて良いであろう。Fig. 16に示したように、シグナル強度・酸素濃度とともに増大するが、その増加率は酸素濃度の増加とともに減少する。すなわち、高濃度領域では濃度は増加しても、活性種として黒鉛表面に到達する数はほとんど変りなくなる。したがって酸素濃度が高くなっても、反応速度はほぼ一定に保たれるのではないかと考えられる。

4. 結 論

当酸化反応試験によって次に述べるような事実が明らかになった。

- (1) 4 銘柄の原子炉級黒鉛材料の酸素による放射線誘起腐食反応速度は25℃、 1.25×10^6 R/hr

のガンマ線照射下で $6.6 \sim 7.5 \times 10^{-8}$ g·g·hr であり、銘柄による相違や試験片の形状、幾何学的比表面積による変化はほとんど認められなかった。

- (2) 放射線照射下、高温度での酸化反応速度は、熱誘起による反応速度に放射線による誘起反応速度を加えることによって得ることができる。
- (3) ガンマ線照射下、25～204°Cでの温度範囲における酸素腐食反応の早掛上の活性化エネルギーは約 1 Kcal/mole であった。しかし、放射線誘起反応のみを考えるとその反応の活性化エネルギーはほとんど零であった。
- (4) 酸素との反応の場合、放射線によって誘起される反応の速度は線量率の増加とともに増加するが、比例して増加しなかった。高線量率になるにしたがって放射線誘起反応速度の増加率は減少し、7477 P T 黒鉛材料の場合反応速度と線量率の間には次のような関係があった。

$$R = 8.3 \times 10^{-12} (D)^{0.64}$$

ここで R は (g·g·hr) 単位の反応速度、D は (R·hr) 単位で示したガンマ線線量率である。

- (5) 1.25×10^6 R·hr の線量率下の空気による放射線誘起反応速度は純粋酸素による反応速度の約 40% の大きさであった。また、バリウム中に 0.2～1.0% の濃度で存在する酸素による反応速度は、この濃度範囲では $0.9 \sim 1.0 \times 10^{-8}$ g·g·hr とほぼ一定で、純粋酸素の反応速度の約 15% であった。

ここで、原子炉内の黒鉛構造物の空気による腐食反応に対するガンマ線照射の影響を評価してみる。実際の原子炉内のガンマ線線量率は $\sim 10^6$ R·hr の大きさであると考えられるから、当実験で使用した最高線量率の約 100 倍程度である。この条件下の酸素による放射線誘起反応速度は関係式(2)を使用して計算すると 6×10^{-7} g·g·hr となる。この値を空気による反応速度に直すと、空気による反応速度は純粋酸素による反応速度の約 40% と考えて、 2.4×10^{-7} g·g·hr 程度になるものと推定される。また、約 20% と云われるガンマ線以外の放射線の効果を考えると、空気による炉内の放射線誘起反応速度は 2.9×10^{-7} g/g·hr と計算される。一方、炉内純物を精製した原子炉級黒鉛材料の空気による熱反応速度は、600°C を例にとると 1×10^{-3} g·g·hr 前後の値である。全腐食反応速度が熱による反応速度と、放射線誘起反応速度との和になることを考えると、放射線によって誘起される反応速度は熱による反応速度の 10^{-4} 以下であり、実際上その影響を無視することができる。また、500°C を考えても熱反応の 1% 以下である。したがって炉内における腐食反応は中性子照射による黒鉛材料の化学反応性の増大のみを考慮し、中性子照射後黒鉛材料の熱誘起反応速度に注目すれば十分である。

参 考 文 献

- (1) Everett M. R., Kinsey D. V. and Romberg E., Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 3, 289 (1968)
- (2) Koshiha W. L. and Dienes G. L., Advances in Catalysis, Vol. 9, 389 (1957)
- (3) Nightingale R. E., Nuclear Graphite, Academic Press, 387 (1962)
- (4) JAERI-memo 4419, 多目的高温ガス実験炉予備設計, 動力開発管理室, 1971年5月
- (5) 赤松秀雄, 中川鶴太郎, 炭素, 第5巻, 59 (1956)
- (6) 長山 尚, 大久保 隆, 私信
- (7) Lavrov N. V., Korobov V. V. and Filippova V. I., The Thermodynamics of Gasification and Gas-Synthesis Reactions, Pergamon Press, 80 (1963)
- (8) Davidge P. C., Tomlinson M. and Wright J., AERE C-R 1450 (1959)
- (9) Best J. V. and Wood C. J., Carbon, Vol. 13, 481 (1975)
- (10) Campion P. and Lind R., Blanchard R. J. and Koch C., Proceedings of the Fourth London International Carbon and Graphite Conference, 459 (1976)
- (11) Walker P. L., Jr., Rusinko Frank, Jr., and Austin L.G., Advances in Catalysis, Vol. 11, 133 (1959)
- (12) 日本化学会編, 化学便覧, 基礎編II, 丸善株式会社, 昭和46年発行
- (13) Feates F. S. Trans. Faraday Soc., Vol. 65, 211 (1969)
- (14) Cowen H. and Lind R., TID-7597 (1960)
- (15) Lind R. and Wright J., J. British Nuclear Energy Soc., Vol. 2, 287 (1963)
- (16) Jesse W. P. and Sadauskis J., Physical review, Vol. 88, 417 (1952)

謝 辞

本実験中, 常に実験の進行に御配慮を載き, また適切な助言を賜わりました燃料工学部・下川純一部長に感謝致します。また, 実験に様々な御協力を載きました固体化学研究室の長山尚氏, 大久保隆氏に深く御礼申し上げます。

Table I Characteristics of graphites

Graphite	Apparent Density (g/cm ³)	Butanol Density (g/cm ³)	Tap Density in Reaction Tube (g/cm ³)	Specific Surface Area (m ² /g)	Ash (ppm)
7477 P T	1.74	2.155	0.97	0.39 (Specimen) 0.36	5
7477	1.75	2.149	0.99	0.38	1000
IG-11	1.78	2.177	1.00	0.89	40
SM1-24	1.76	2.219	0.99	1.30	200

Table II Rates of reactions of graphites with pure oxygen and with air at 25°C under irradiation of 1.25×10^6 R/hr

	Graphite		Reaction Temp	Reaction Rate
			(°C)	(10^{-7} g·g·hr)
Oxygen	7477PT	Granular	25	6.6
		Sample	110	6.8
		Sample	204	9.6
		Specimen	25	6.8
	7477	Granular	25	6.7
		Sample		
	IG-11	Granular	25	6.7
		Sample		
SM1-24	Granular	25	7.5	
	Sample			
Air	7477	Granular	25	2.7
		Sample		

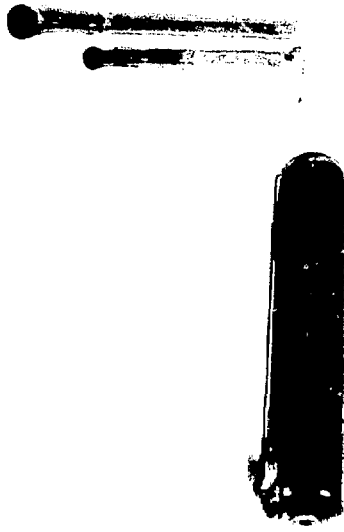


Fig.1 Reaction tube used in this experiment

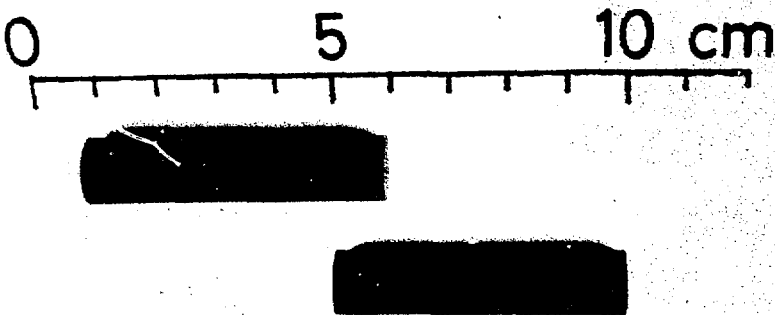


Fig.2 Cylindrical Specimen

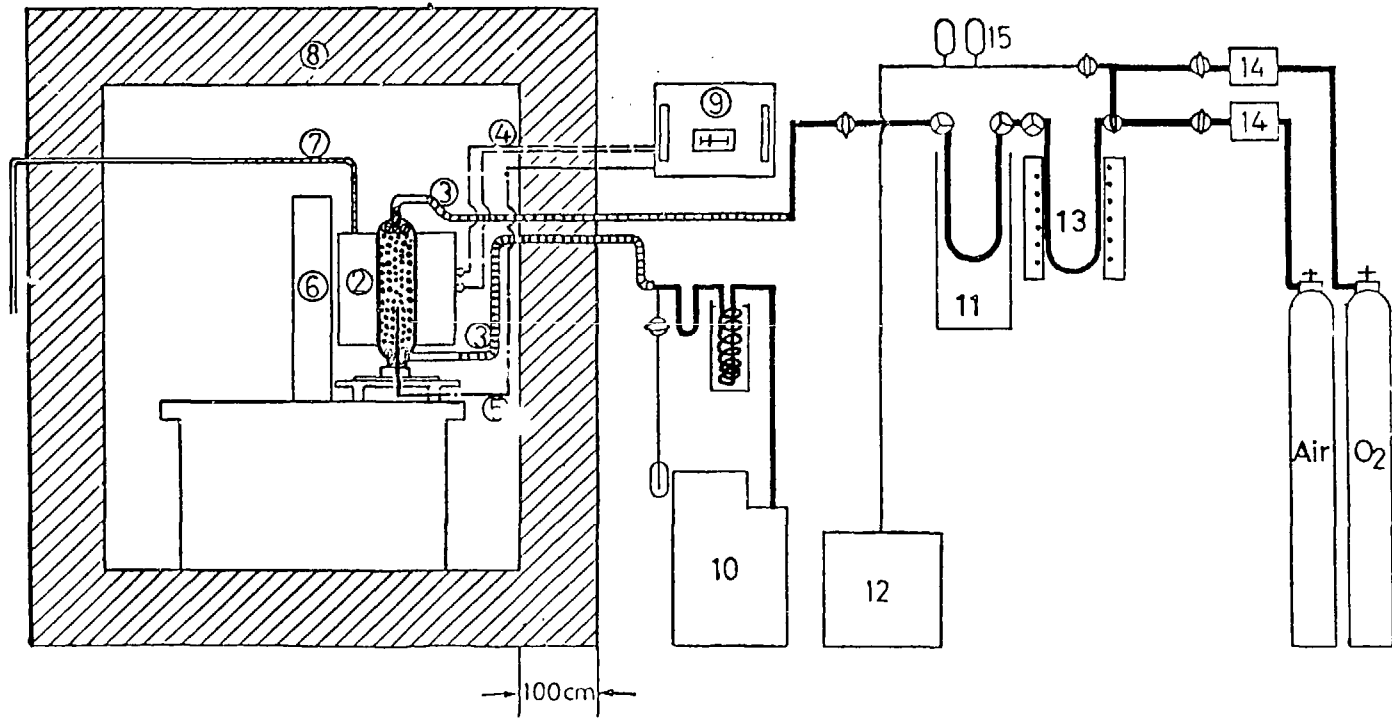


Fig. 3 Diagram of the apparatus for corrosion study under gamma-ray irradiation.

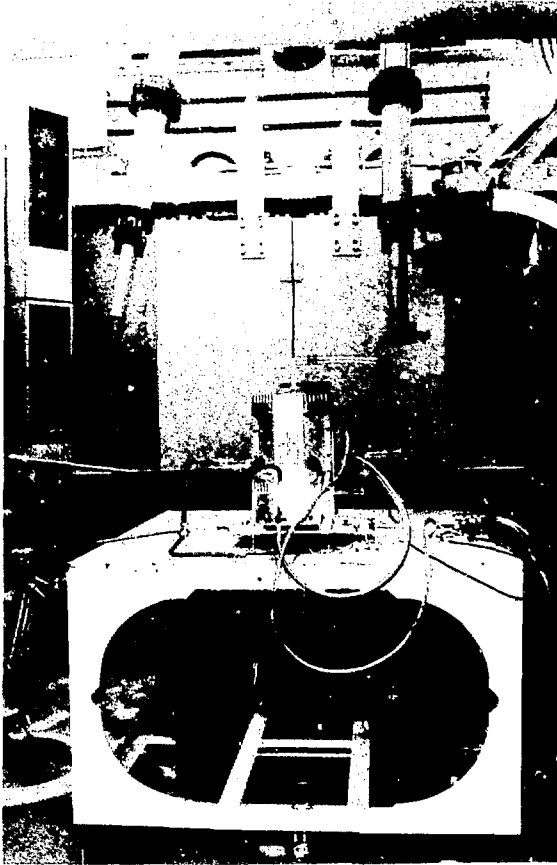


Fig.4 Reaction furnace in irradiation cave.

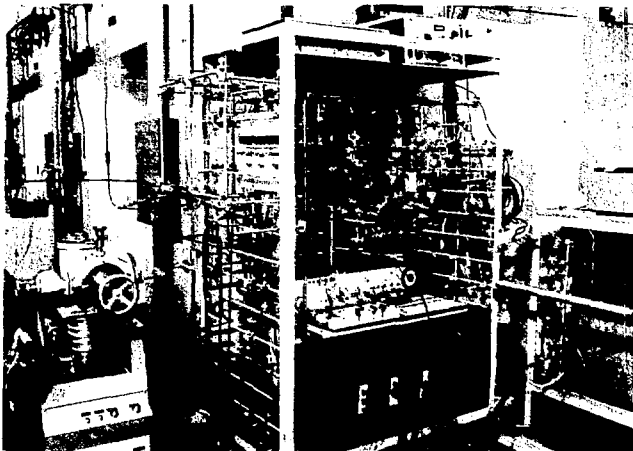


Fig.5 Main parts of the apparatus outside the irradiation cave.

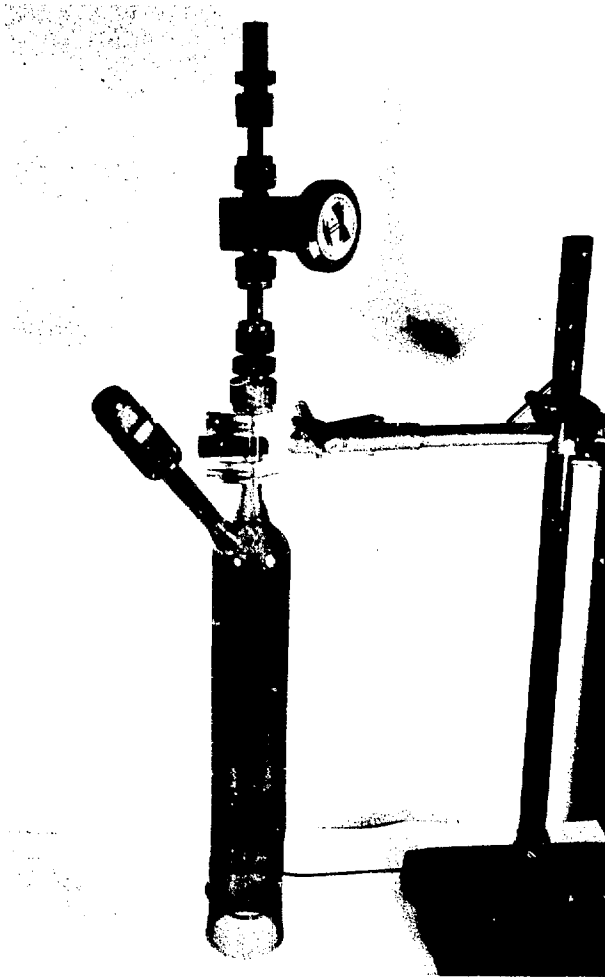


Fig. 6 Glass - ampoule for irradiation

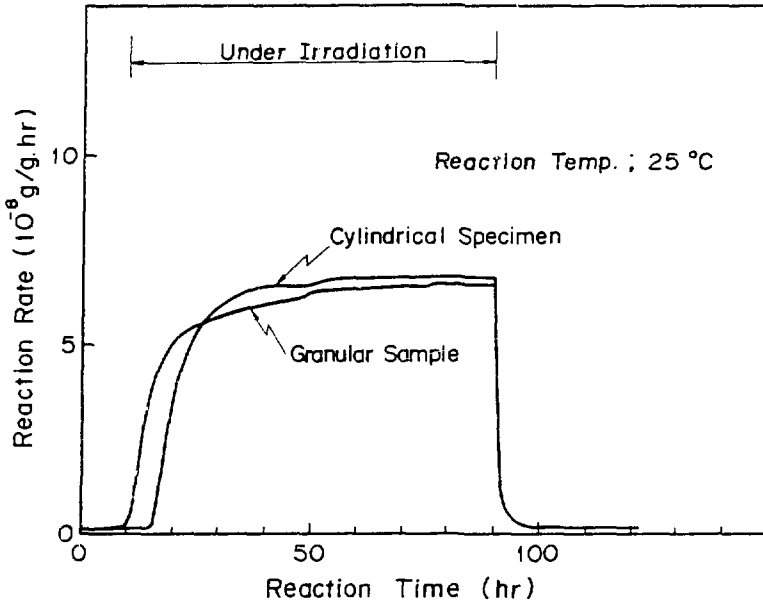


Fig. 7 Reaction of 7477 PT graphite with pure oxygen at 25°C under irradiation of 1.25×10^6 R/hr

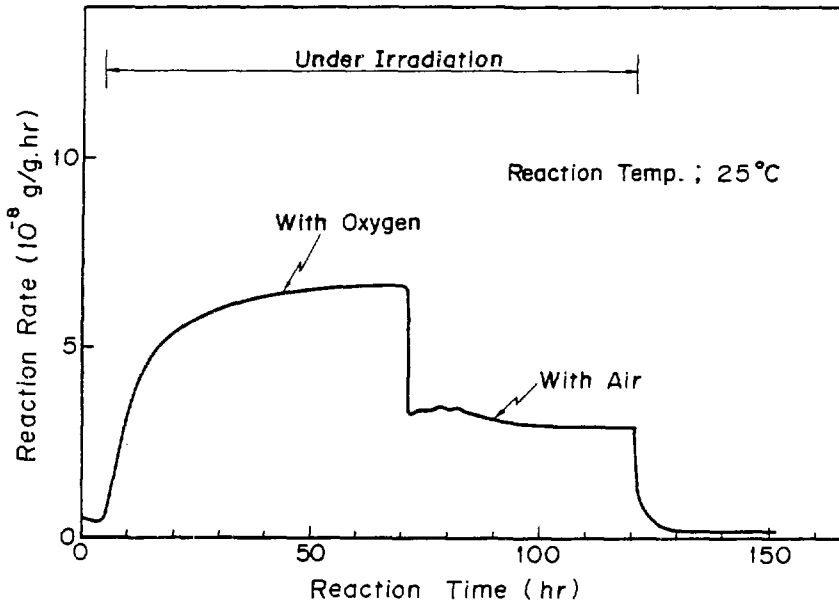


Fig. 8 Reactions of 7477 graphite with pure oxygen and with air at 25°C under irradiation of 1.25×10^6 R/hr

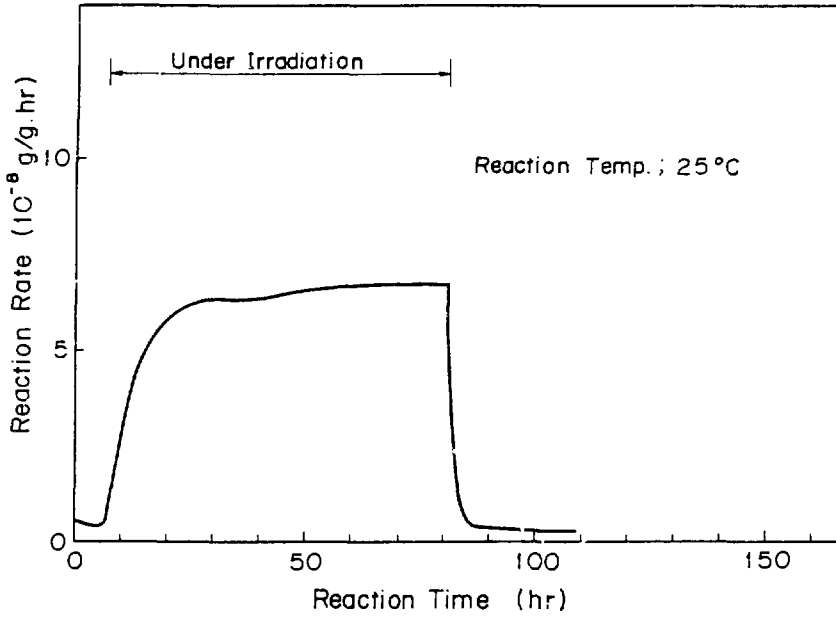


Fig. 9 Reaction of IG-11 graphite with pure oxygen at 25°C under irradiation of 1.25×10^6 R/hr.

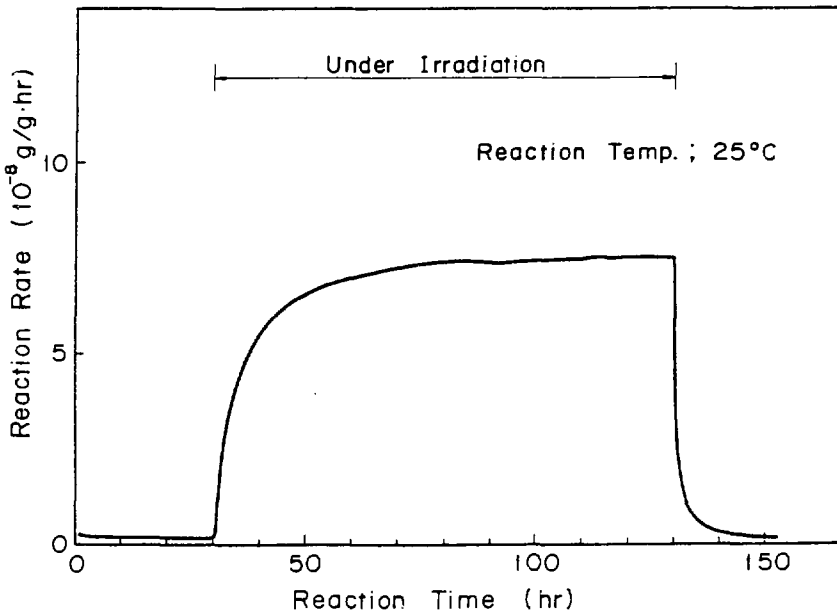


Fig. 10 Reaction of SMI-24 graphite with pure oxygen at 25°C under irradiation of 1.25×10^6 R/hr.

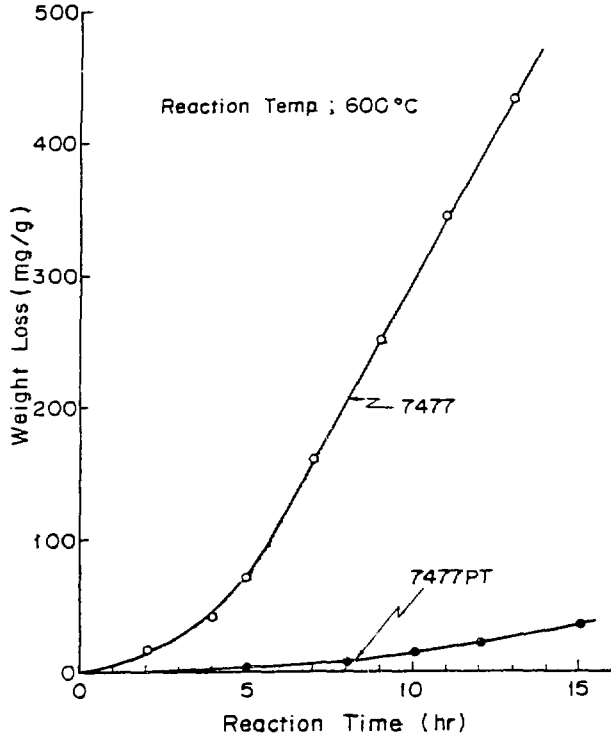


Fig. 11 Weight losses of 7477 and of 7477PT graphites in thermally induced oxidation with air at 600°C

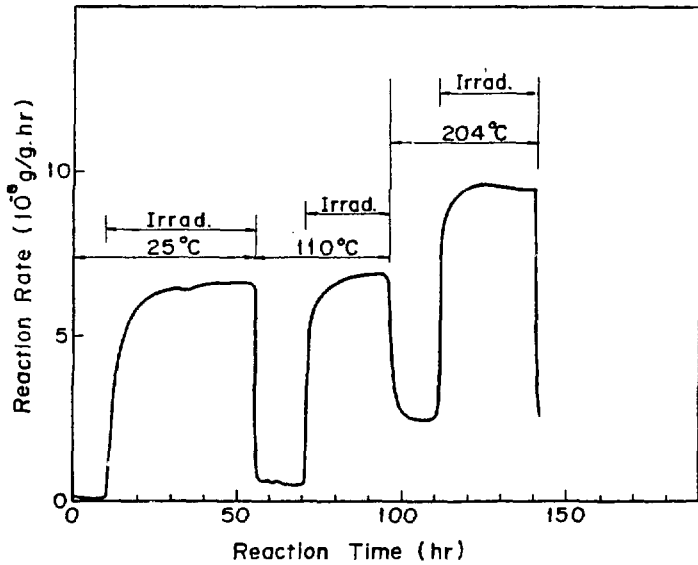


Fig. 12 Reaction behaviors of 7477 graphite in pure oxygen at 25°C, 110°C and 204°C

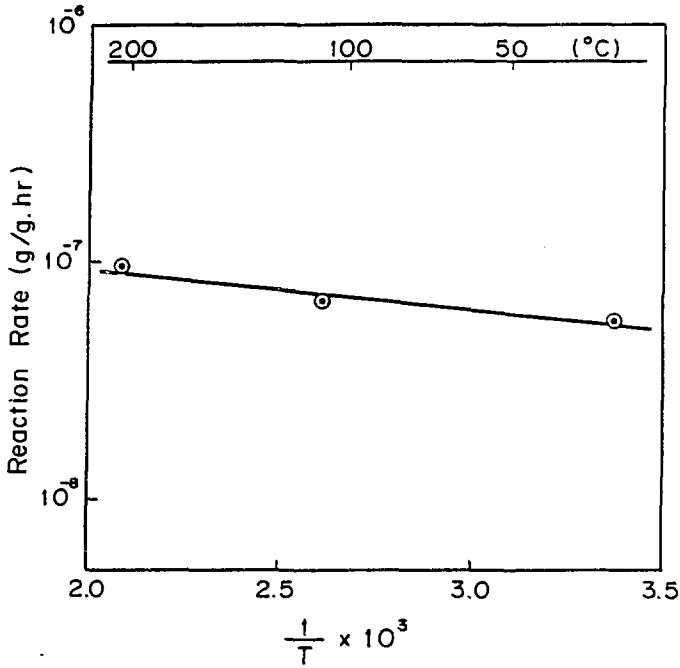


Fig. 13 Arrhenius plots for the reaction of 7477 PT graphite with pure oxygen under irradiation of 1.25×10^6 R/hr.

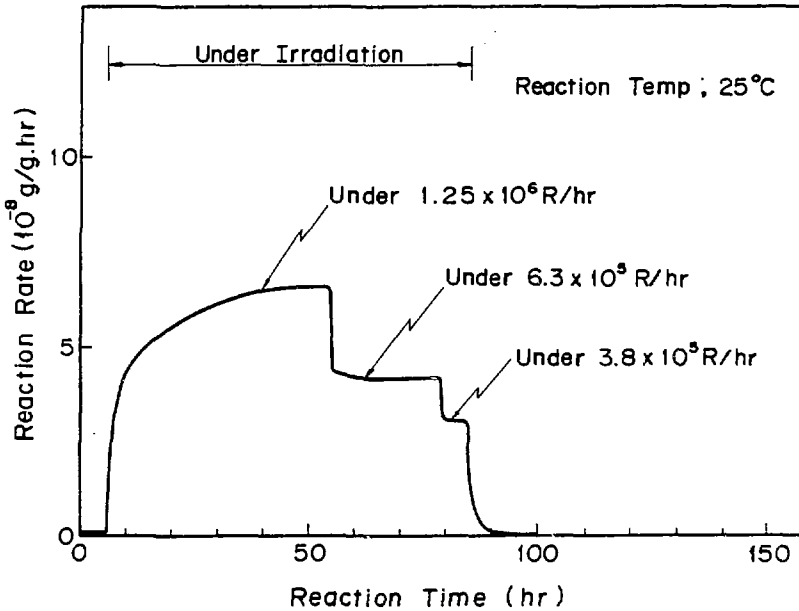


Fig.14 Effect of dose rate on the rate of reaction of 7477 PT graphite with pure oxygen at 25°C

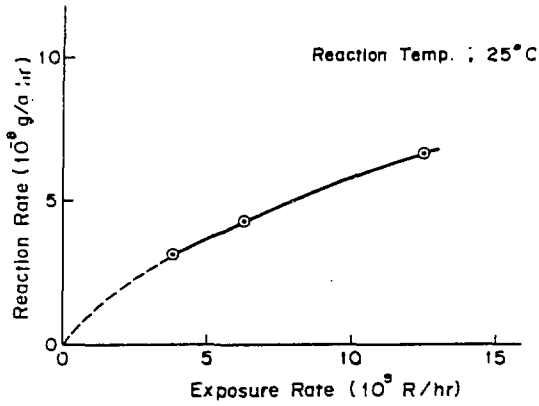


Fig. 15 Dose rate dependence of the rate of reaction of 7477 PT graphite with pure oxygen at 25°C

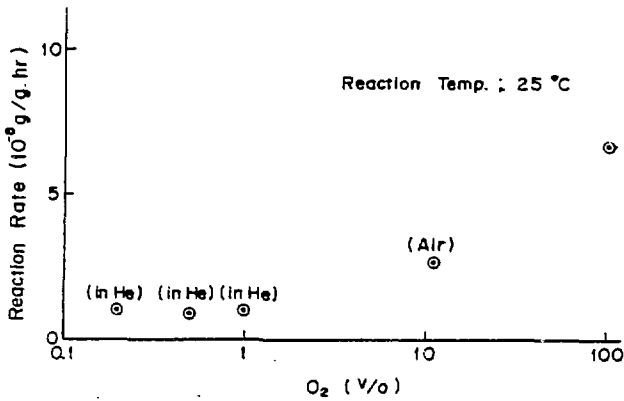


Fig. 16 The reaction rate of 7477 graphite with concentrations of oxygen at 25°C under irradiation of 1.25×10^6 R/hr.

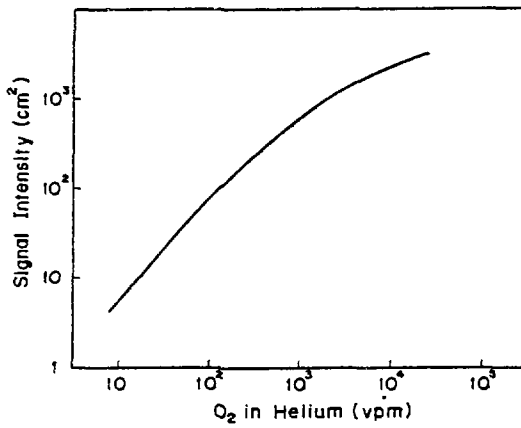


Fig. 17 Signal intensity of oxygen in helium under irradiation with 130 mCi tritium