た。この樹脂に対する各核種の吸着は、前報と同様に海水中の存在状態が大きく影響していることがわかる。鉄、ニッケル、コバルトなどの“硫化物-イオン交換樹脂”は不安定で、海水中にも徐々に溶けるので海水中の放射性核種の捕集剤として適当でない。鉛、カドミウム、スズ、水銀、ビスマスなどの“硫化物-イオン交換樹脂”は銅と定性的に同一の結果が得られ、海水中でも安定であるので、捕集剤として適している。

IV. 結 語

以上の実験結果から、“金属硫化物-イオン交換樹脂”は海水中の核分裂生成物、とくに ^{144}Ce 、 ^{95}Zr 、 ^{106}Ru などの捕集に有効であると思われる。“鉄水酸化物-イオン交換樹脂”の場合⁵⁾と同じく、簡単な化学操作で迅速な大量処理が可能になる。“鉄水酸化物-陽イオン

交換樹脂”が使用できるのは、中性～アルカリ性であるのに対しこの樹脂は金属を適当に選べば、酸性領域でも使用できるので、より広範囲な利用の可能性を持っている。

〔日本分析化学会第13年会、(1964)および
第8回放射化学討論会、(1964)にて発表〕

(1965年 8月6日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) 渡利一夫、坪田博行、小柳 卓、伊沢正実：本 誌，8 [3]，130～133 (1966)。
- (2) K. WATARI, M. IZAWA: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2 [8]，321 (1966)。
- (3) A. E. GREENDALE, N. E. BALLOU: *U.S. Naval Radiol. Defence Lab. Document*, 436 (1960)。

研究論文

420. 低浸透性黒鉛とハードカーボンの放射線損傷

梶 山 年 夫*

Radiation Damage of Low Permeability Graphite and Hard Carbon

By Toshio MASUYAMA

Graphite with low gas permeability is being developed for certain reactor concepts. It is important to know the radiation effect of low permeability graphite for reactor use.

The low permeability graphite is composed of reactor graphite and hard carbon. The graphite and hard carbon were irradiated in a fuel hole of an experimental reactor. The radiation damage was studied through measurements of such factors as low temperature thermal conductivity, of dimensional changes and of permeability.

It is well known that the low temperature thermal conductivity measurement of nonmetallic crystals is a useful tool for studying the nature of radiation induced lattice defects.

The temperature dependence of the thermal conductivity of hard carbon follows a glass like pattern. After irradiating and annealing at 1,200°C, the temperature dependence of thermal conductivity undergoes a change suggesting the structure change caused by neutron bombardment. The relative intensity of diffracted X-rays of hard carbon irradiated with high neutron flux at high temperatures show different characteristics from artificial graphites. The treatment looks like graphitization of hard carbon by irradiation without high temperature heat treatment.

* 日本カーボン(株)研究所 (Res. Lab., Nippon Carbon Co., Ltd.)

The gas permeability of low permeability graphite increased with irradiation due to the damage of impregnated hard carbon at high temperatures.

The radiation contraction of hard carbon was isotropic and non-annealable.

Thermal conductivity of irradiated graphite measured after heat treatments at various temperatures shows a reverse annealing effect. The temperature dependence of thermal conductivity was clearly different between pre- and post-annealing at 400°C. This observation suggests the formation of interplanar platelets from C₂ molecules in interlayers.

The platelets with stacking faults are relatively immobile, so it needs higher temperature heat treatment to anneal out the defects.

I. 緒 論

黒鉛はそのすぐれた核的特性と耐熱性から最も重要な原子炉材料の1つとして用いられている。原子炉材料として黒鉛のもつ欠点は、高温では酸化性の気体の冷却材と両立しないこと、ナトリウム、カリウムなどの液体金属冷却材に耐食性がないことである。また、これは重大な欠陥ではないが、人造黒鉛は通気性の材料であり、これが不都合な場合も生じる。

不浸透黒鉛は、この欠陥を人造黒鉛の通気孔に樹脂を含浸し、ついでこれを焼成炭化して除いたものである。不浸透化の過程は、人造黒鉛の通気孔のくびれた部分を樹脂の炭化物で閉じることであるのが、通気量と孔径分布の不浸透化の過程での変化を追求することによって推測された。

通気孔を閉じる能力は、ハードカーボン(黒鉛化しにくい炭素)を生じる樹脂に著しいことが認められる。不浸透化に使用された樹脂、フラン、デビニールベンゼン、フェノール、砂糖、その他、いずれも炭化するとハードカーボンを残すものであった。

不浸透黒鉛は人造黒鉛基材の通気孔をハードカーボンで閉じたもので、すべて炭素のみで出来ている。したがって、核的特性は黒鉛と同様で、耐熱度も 2,500°C に達し、放射線損傷にも強いと考えられる。

このような材料の1つとして、デビニールベンゼンを含浸して焼成炭化してつくられた不浸透黒鉛が、石川⁽¹⁾によって開発され、半均質炉用の黒鉛被覆材として研究された。この不浸透黒鉛は、基材となる原子炉用黒鉛とデビニールベンゼンから焼成によって生じたハードカーボン(ポリマーカーボン)から出来ている。

ハードカーボンの放射線損傷についての研究は少なく、そのため不浸透黒鉛とその黒鉛基材およびハードカーボンフィラをハードカーボンバインダで成形した3種類の試料について照射試験を行なった。

不浸透黒鉛の放射線損傷は、通気量の変化、寸法の変

化、弾性率の変化によって測定された。

ハードカーボンと黒鉛基材については、寸法変化、機械強度、弾性率、X線回折図および低温の熱伝導で、照射の効果を調べた。低温の熱伝導度が、格子欠陥の研究に有力な武器であることはすでに Berman⁽²⁾の研究でも明らかであり、これらの結果を用いて、黒鉛とハードカーボンに生じた放射線損傷を研究した。

II. 実験の方法

不浸透黒鉛の放射線損傷において、実用的に最も重要なのは不浸透度の照射による劣化である。ついで、寸法の変化、機械的強度の劣化が黒鉛の放射線損傷にとって重要である。不浸透黒鉛の骨格は高純度黒鉛であるので、機械的性質の変化は通常の黒鉛と同様である。問題は不浸透度の劣化であって、それは含浸されていたハードカーボンの構造と密接な関係がある。

黒鉛およびカーボンの構造と、放射線損傷によって生じた欠陥との研究のために、低温の熱伝導度が測定された。

通気量の測定試料は、外径10mmφ、内径5mmφ、長さ100mmのパイプで、焼成温度は800°Cで、通気度は空気1気圧で $2.2 \times 10^{-7} \sim 6.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec}$ のものが用いられた。比重は $1.83 \sim 1.90 \text{ g/cm}^3$ で、抗折力は 400 kg/cm^2 の程度のものであった。

不浸透黒鉛試料は Brookhaven 国立研究所の黒鉛原子炉の燃料孔で照射された。

照射条件は平均温度 140°C、照射量 $94.2 \text{ MWD} = 3.4 \times 10^{19} \text{ nvt}$ (熱中性子) $= 6.6 \times 10^{18} \text{ nvt}$ (高速中性子 $E > 0.6 \text{ MeV}$) であった。

照射試料は通気量の変化と寸法変化が測定された。通気量の測定は、試料パイプの一端を閉じて真空容器にゴムのOリングで取り付けたパイプを通しての空気のもれを、真空度の低下から計算によって求めた。真空度の低下は熱電対真空計によって測定された。

照射の前後の寸法変化はマイクロメータで測定し

た。不浸透黒鉛の放射線損傷について、さらにくわしい情報を得るために、その構成要素である原子炉用黒鉛とハードカーボンの照射を別々に行なった。その照射は前後2回にわたってなされ、初めの照射試験は寸法変化、ヤング率の変化、圧縮強度とX線回折によって行なった。

試料の寸法は径 0.25"φ×4" 長さの棒であり、照射は G.E. の Ballecitos の材料試験炉で行なわれ、その照射条件はつぎのとおりである。

照射量 $1.76 \times 10^{20} \text{nvt}$ (熱中性子) $= 7.6 \times 10^{18} \text{nvt}$ (高速中性子 $E > 2.9 \text{ MeV}$)、照射温度 205°C

試料の種類は原子炉用の黒鉛とハードカーボンフィラをハードカーボンバインダで成形したものと2種類であった。弾性率と圧縮強度の測定は、オルゼンの試験機と伸び計によって行なった。

第2回目の照射は、BNL の黒鉛原子炉で行なった。試料寸法は 5mmφ×100mm で、照射量は $71.0 \text{ MWD} = 2.56 \times 10^{19} \text{nvt}$ (熱中性子) $= 5.0 \times 10^{18} \text{nvt}$ (高速中性子) であった。

この試料によって熱伝導度と熱起電力を測定したので、この測定装置を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Thermal Conductivity Apparatus

クライオスタットは液体チツ素中に浸漬して冷却され、サンプルは逆さに立てられて、試料の頭部で発生した熱は試料を通して容器の壁に流れ込む。測定温度のコントロールは試料の下部にまぎつけられたマンガンヒータで行なった。

熱伝導度の測定はポテンシオメトリックな方法によってなされ、熱伝導度は次式によって求められた。

$$Q = \frac{K(T) A \Delta T}{\Delta x} \quad (1)$$

ここで、 A : 試料の断面積

Q : 試料に流れる熱量

$K(T)$: 温度 T における熱伝導度

$\Delta T / \Delta x$: 測温点間の温度勾配

試料に流れる熱量は、断熱状態では発生する熱量に等しく、ヒータの電流と電圧降下とから求められる。

この方法における測定誤差は、試料表面からの熱損失または導線および熱電対を通じての熱伝導である。

試料表面からの対流による熱損失は、容器内を真空にすることで除かれた。伝導によるものは、できるだけ細い導線(40番線)を用いて極小に押えた。輻射による損失は、液体チツ素の温度では約1%くらいと推定され、必要とする測定精度内なので、特に熱輻射のシールドは必要としないと考えた。

測温は銅コンスタンタンの熱電対とカーボンサーモ

Fig. 2 Apparatus of Thermal Conductivity Measurement and Carbon Thermometer

メータによって行なった。ヒータ, 温度計, 温度コントロール用ヒータの配置を Fig. 2 に示す。また, カーボンサーモメータによる測温はつぎの実験式によった。

$$\log R + K/\log R = A + B/T \quad (2)$$

ここで, R はカーボン抵抗器の電気抵抗, T は絶対温度, A, B, K は定数であって液体チツ素の沸点と銅コンスタンタンの熱電対による測温値から定められた。

熱伝導度測定装置を利用して測定した熱起電力は次式で表わされる。

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3)$$

ここで, S : 熱起電力

ΔV : 温度差 ΔT の 2 点間の電圧

なお, 測定されたものは, 銅についての熱起電力であり, 熱起電力 S の測定は, リードノースロップ社の K 2 ポテンシオメータによった。

II. 実験結果

BNL の実験用原子炉の燃料孔内で照射された不浸透黒鉛の通気度の変化を Table 1 に示す。

Table 1 The Change of Admittance Pre- and Post-irradiation in Impervious Graphite

Sample No.	Pre-irradiation (cm ² /sec)air	Post-irradiation (cm ² /sec)air
8	3.3×10^{-7}	6.3×10^{-7}
20	2.2×10^{-7}	6.8×10^{-7}
Irradiation dose 6.6×10^{18} nvt (Fast neutron $E > 0.6$ MeV)		

試料数が小なすぎるが, 測定結果では通気量がふえている。黒鉛素材の通気度が 10^{-1} cm²/scc の程度であるので, 完全不浸透性が失なわれたわけでないが, 照射によって不浸透度は低下するものと考えられる。照射によって生じた寸法変化を Table 2 に示す。

不浸透黒鉛は, 高密度にかかわらず寸法変化は見られず, これは 250°C でアニールされたためと思われる。

原子炉用黒鉛では異方性が見られ, 押出し方向に平行な試料で伸びがそれと直角な方向に収縮が見られた。それに反して, 同一条件で照射されたハードカーボンは異方性が見られず一様な収縮が見られた。この 2 つの試料の機械的性質の変化を Table 3 に示す。

さらにくわしい不浸透黒鉛の放射線損傷についての情報を得るため, 不浸透黒鉛の構成成分である原子炉

Table 2 Change in Dimension of Nuclear Graphite and Hard Carbon after Irradiation

		Bulk density (g/cm ³)	Dimension change (%)
Nuclear graphite			
a		1.70	0.05
	⊥	1.69	-0.25
b		1.70	0.025
	⊥	1.70	-0.10
c		1.72	0.025
	⊥	1.70	-0.18
DVB Hard carbon			
		1.04	-0.10
	⊥	1.06	-0.10
Irradiation dose 7.6×10^{18} nvt (Fast neutron $E > 29$ MeV), Irradiation temp. 205°C			
Impervious graphite			
		1.88	No dimensional change
		1.87	after irradiation
Irradiation dose 6.6×10^{18} nvt (Fast neutron $E > 0.6$ MeV), Irradiation temp. 140°C (annealed at 250°C)			

Table 3 Change in Mechanical Properties due to Irradiation on Nuclear Graphite and Hard Carbon

		Youngs modulus E/E_0 (%)	Ultimated strength S/S_0 (%)
Nuclear graphite			
a		300	190
	⊥	220	170
b		260	200
	⊥	220	160
c		300	200
	⊥	250	170
Average		290	200
	⊥	230	170
Hard carbon			
		200	140
	⊥	140	160
Average		170	150
Irradiation dose 7.6×10^{18} nvt (Fast neutron $E > 2.9$ MeV)			
Irradiation temp. 204°C			

用黒鉛と, ハードカーボンの熱伝導度の変化およびそのアニール効果を測定したが, ハードカーボンの照射前後の熱伝導度の変化と, 1,200°C でアニールしたものの測定結果を Table 4 に示す。

Table 4 Thermal Conductivity of Hard Carbon (polymer-carbon)

	Temperature (K°)	Thermal conductivity (W/cm·°C)
Pre-irradiation	81.9	0.0226
	83.2	0.0229
	85.7	0.0252
	91.0	0.0264
	97.2	0.0301
	104.2	0.0327
	110.7	0.0352
	118.2	0.0380
Post-irradiation	85.6	0.0122
	100.4	0.0115
	101.2	0.0123
	111.2	0.0134
	115.2	0.0142
	136.7	0.0190
	124.8	0.0148
After 1,200°C annealing	85.5	0.0239
	90.4	0.0253
	95.8	0.0277
	110.2	0.0315
	117.2	0.0339
	124.2	0.0368

ハードカーボンは黒鉛化しにくい炭素であって、結晶の発達も悪く多くの欠陥が含まれている。黒鉛はよく知られているように、放射線損傷によってその性質は炭素質に近づく。それから炭素質はそれ以上放射線損傷によって変化しにくい安定な状態にあると考えられるが、Table 4の結果は、炭素質でも放射線に対して安定でないことを示している。

Fig. 3 Thermal Conductivity of Hard Carbon (polymer-carbon) **Fig. 4** Thermoelectric Power vs. Copper for Hard Carbon (polymer-carbon) as a Function of Temperature

低温の熱伝導度の測定が放射線損傷の研究において有用なのは、熱抵抗が欠陥の数に比例しその温度依存性が格子欠陥の種類によって変化するためである。その温度依存性をFig. 3に示す。照射によって低下した熱伝導度は、1,200°Cで1 hrアニールするとほとんど回復するが、その温度依存性は異なっている。熱起電力も同時に測定したが、その結果をFig. 4に示す。

照射前のハードカーボンは照射後1,200°Cでアニールしたものと共に正であって、電気キャリアがホールであることを示している。

照射前の試料にくらべて、照射して1,200°Cでアニ

Fig. 5 X-ray Diffraction Line Profile

ールしたものが熱起電力が増加しているのは、キャリアの数が減ったためであろう。

DVB ハードカーボンの高温での照射で特色のあるのは、X線回折のプロファイルの変化である。この試料は G.E.社 Ballecitos 研で照射されたものであるが、高中性子束と高温で照射されたためと見られるが、Fig.5 に示すように、あたかも照射によって黒鉛化が進んだような結果が示される。ハードカーボン特有の幅の広いピークが、結晶の発達した黒鉛と同じ鋭いピークに変化している。同図の上部にあるのは原子炉

Table 5 Thermal Conductivity of Low Permeability Graphite

	Temperature (°K)	Thermal conductivity (W/cm·°C)
Pre-irradiation	83.2	0.400
	86.2	0.422
	86.7	0.426
	89.5	0.422
	94.2	0.447
	103.7	0.505
	104.2	0.515
	111.2	0.595
Post-irradiation	83.7	0.091
	87.7	0.088
	98.2	0.109
	104.7	0.120
	110.2	0.130
	120.7	0.156
	128.2	0.167
After 400°C 1 hr annealing	86.7	0.087
	91.2	0.091
	95.2	0.098
	98.7	0.101
	106.2	0.113
	111.2	0.122
	122.2	0.136
	129.6	0.146
	138.7	0.153
After 800°C 1 hr annealing	82.2	0.120
	87.8	0.120
	90.7	0.122
	93.7	0.134
	97.2	0.137
	100.8	0.138
	107.8	0.154
	114.6	0.166
	121.2	0.173
	128.7	0.184

用黒鉛の場合で、対照的である。

不浸透黒鉛の熱伝導度の測定結果は、Table 5 に示すように、通常の黒鉛の場合と同一である。これは、熱伝導は基材の原子炉用黒鉛で大部分行なわれ、含浸されたハードカーボンの部分の寄与が小さいためであろう。熱伝導度の温度依存性はFig.6に示す。

Fig.6 Thermal Conductivity of Low Permeability Graphite

注目されるのは、400°Cでアニールしたものが照射試料よりかえって熱伝導度が悪くなったことである。

熱伝導度の温度依存性は、照射前、照射後それを400°と800°Cでアニールしたもので異なっている。これはアニールによって、別種のフォノンをよく散乱する格子欠陥が生じたことを示している。

同一の試料の熱起電力の変化をFig.7に示す。アニールによる変化はコックスを加熱処理している場合と同様で、フェルミレベルの変化によって生じたものであろう。熱起電力は400°Cで熱伝導度に見られるような異常は示さない。

Fig.7 Thermoelectric Power of Low Permeable Graphite

この試料のX線回折における(004)の積分分布は単調に減ってくるが、(110)ではむしろ幾分か増加しているように見える。このことは、黒鉛の層間に生じたフォノンを強く散乱する欠陥が層を強くひずみますためであらう。

IV. 結果の考察

黒鉛素材に含浸焼成してつくられる不浸透黒鉛に実用される樹脂は、すべてハードカーボンを作る樹脂である。ソフトカーボンとなるような樹脂からは不浸透黒鉛は作られない。このことは、ハードカーボンの構造が不浸透性と関連があることを示している。

ハードカーボンの構造モデルは、Franklinによって与えられFig. 8のようなものである。炭素の層状結晶は、無定形炭素の架橋部分で3次元的に結合されて蜂の巣構造となっている。そのため、内部に閉孔を含み密度の低い炭素が出来る。この構造では、気体の通過に大きな抵抗を生じて不浸透となる。架橋部分は、低い焼成温度ではダイヤモンド型のC-C結合を含む無定形炭素であるが、2,000°C近くの高温で処理されたものは、もはやダイヤモンド型の無定形炭素は安定ではなく、Fig. 8に示されたような、ラセン転位の対でつくられるような、層と層とが直接結合するようなものがX線の動径分布関数から想像される。このような構造のハードカーボンは異方性を持たない。ハードカーボンで照射による収縮に異方性がないのは、これが黒鉛と異なって等方的な材料であるためであらう。

Fig. 8 Structure Model of Hard Carbon

強度の増加は、収縮と照射によって生じた放射線損傷でひきおこされた弾性率の増加によるのであろう。

さらにくわしい情報は、低温の熱抵抗の温度依存性から得られる。熱伝導は、電子またはホールと格子振動、フォノンによって行なわれる。黒鉛では、電子またはホールによるものは少なく、大部分はフォノンによって行なわれる。熱抵抗は格子の周期性の乱れから生じ熱伝導度はDebyeの関係式で表わされる。

$$k = A c v \quad (4)$$

ここで、 c : 比熱、 v : フォノンの速度

l : フォノンの平均自由行路、 A : 定数

フォノンは格子欠陥で散乱されて有限な平均自由行路を与える。フォノンを散乱する各種の格子欠陥は、不純物、アイソトープ、空孔、格子間原子、転位、結晶境界、ガラス状の格子の不整と格子振動があげられる。これらの欠陥による平均自由行路は、近似的につぎの関係式で与えられる。

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2} + \frac{1}{l_3} + \dots \quad (5)$$

ここで、 $l_1, l_2, l_3, \dots$ は各種の欠陥による各々の平均自由行路

したがって、熱抵抗 W は

$$W = W_0 + W_1 + W_2 + W_3 + W_p + \dots \quad (6)$$

ここで、

W_0 : 点状欠陥による熱抵抗(不純物、アイソトープ、空孔と格子間原子によるもの)

W_1 : 1次元の欠陥による熱抵抗(主として転位によるもの)

W_2 : 2次元の欠陥(結晶境界、粒界、外界によるもの)

W_3 : 3次元の欠陥(ガラス状の格子の乱れによるもの)

W_p : 格子振動

照射を受けない多結晶黒鉛の熱抵抗は、主として粒界と結晶境界による散乱によるが、照射を受けた黒鉛は空孔や格子間原子(層間原子)が生じて熱抵抗を増加させると考えられる。転位は照射によって直接に生じる可能性はないが、アニールによって点状欠陥が集合して出来る可能性がある。Klemann⁽⁴⁾によれば、結晶中の欠陥によるフォノンの散乱形式と平均自由行路の低温での温度依存性はTable 6に示される。

Table 6 Temperature Dependency of Mean Free Path on Various Scattering Mechanism (low temperature $T < \theta$)

Scattering mechanism	l	$1/l$
External boundaries	ω^0	T^0
Grain boundaries	ω^0	T^0
Stacking fault	ω^{-2}	T^2
Conduction electron	ω^{-1}	T^1
Dislocation (strain field)	ω^{-1}	T^1
Long cylinder	ω^{-3}	T^3
Point defect	ω^{-4}	T^4
Umklapp process		$e^{-\theta/mT}$
Volume disorder (glass like structure)		

θ : Debye's temperature, ω : Frequency of phonon

l : Mean free path of phonon, T : Absolute temperature

黒鉛はその特異の構造から、格子振動は2次元格子として振動し、比熱は低温で T^2 に比例する。Table 7は、黒鉛の比熱が T^2 に比例しハードカーボンが T^3 に比例するとした場合の熱伝導度の温度依存性である。

Table 7 Temperature Dependency of Thermal Conductivity of Graphite and Carbon with Lattice Defect

Lattice defect	Thermal conductivity	Thermal resistivity
Grain boundaries	T^2	T^{-2}
Crystal boundaries	T^2	T^{-2}
Stacking fault	T^0	T^0
Dislocation (strain field)	T^1	T^{-1}
Point defect	T^{-2}	T^2
Volume disorder (amorphous carbon)	T^1	T^{-1}
Phonon-phonon interaction	$T^2 e^{\theta/mT}$	$T^{-2} e^{-\theta/mT}$

通常の人造黒鉛は、バインダーコークスとフィラーコークスから出来ている。そして、バインダーコークスの一部は黒鉛化しにくいカーボンで出来ていて、その部分は T^3 に比例する比熱を持つ。結局黒鉛の熱抵抗 W は

$$WT^3 = f + cT + bT^2 + dT^3 + aT^4 + gTe^{-\theta/mT} \quad (7)$$

以上の考察から見られるように、黒鉛中の格子欠陥を低温の熱伝導度から推定するには、熱伝導度より

Fig. 9 Thermal Resistivity of the Low Permeability Graphite

Fig. 10 Thermal Resistivity of Hard Carbon (polymer-carbon)

もむしろ熱抵抗が有用と考えられる。

Fig. 9は低浸透性黒鉛の熱抵抗であり、Fig. 10はハードカーボンの熱抵抗の温度依存性を示している。

中性子照射を受けたものは C_2 分子状の層間原子が散乱の主部分となると考えられるが、それは点状欠陥の熱抵抗から期待される T^4 の温度依存性を示さない。なぜ点状欠陥が T^4 に従わないかは不明であるが、あるいは C_2 クラスタが黒鉛の層状格子をひずませて転位と同様な散乱を示すためか、ひずみが相互に影響してそのようなことが生じているのかも知れない。

400°Cでアニールすると、熱抵抗は逆に増加する。アニールによって欠陥の数は増えるとは考えられないし、熱起電力の変化も電子をトラップしている欠陥数は減っていることを示している。これは、アニールによって新しくフォノンをより有効に散乱する欠陥が生じたことによるのであろう。

黒鉛結晶内に放射線損傷の結果生じた層間の C_2 分子は、アニールによって容易に集ってクラスタが生じる。このクラスタは小円板状の1枚の黒鉛層状結晶で、必然的に積層欠陥を伴っている。積層欠陥は T^0 の温度依存性を持ち、格子間原子の T^{-1} の熱抵抗の温度依存性にくらべて強くなっていく。実験結果もこれを裏づけている。 T^0 の温度依存性を持つ他の欠陥はガラス状の構造であるが、今の場合はそのような欠陥の出来る可能性はないので、層間に小さなプレートが生じていると考えるのが適当であらう。

800°Cでアニールすると、それらの欠陥は結晶の外

に移動して消失し、熱抵抗は減ってくる。熱抵抗の温度依存性は400°Cと同様で、同種の欠陥であることを示している。積層欠陥を伴った黒鉛のプレートは移動しにくいと考えられ、層間のC₂分子よりアニールしにくいであろう。しかし、このような欠陥が生じるのは原子炉として望ましくない。さらにこれらのものが黒鉛結晶中に生じると、高温でないとアニールできない欠陥を生じるおそれがある。

ハードカーボンは、放射線損傷に対して特異な振舞いを示す。X線のプロファイルは、高温で中性子照射されたハードカーボンが黒鉛化されたように見える。通常の黒鉛は、放射線損傷によって炭素質に対応する状態にうつる。しかしハードカーボンでは、高温で照射すると一種の黒鉛化した状態となる。

ハードカーボンの特色は黒鉛化しにくいことで、ソフトカーボンが2,200°Cで黒鉛化が開始されるのに対して、2,500°C以上の高温でないと黒鉛化しない。黒鉛化しにくい原因として、炭素の層状結晶が互いに架橋されて、層の回転による3次元的な規則格子、すなわち黒鉛化が妨げられるためと考えられる。黒鉛化しにくい炭素として、ハードカーボンとパイログラファイトがあげられるが、両者ともなんらかの形で層状結晶が炭素の共有結合で架橋されているものと考えられる。

ハードカーボンの熱伝導度はガラス状の特性を示し、この物質がガラス状の構造を持つことを示している。Zimmannは、ガラス状の体積不整によるフォノンの散乱断面積を導いているが、ここでは同様な方法でガラス状の3次元的な不整による熱伝導度について調べた。

ガラス構造の特色は、短距離の規則性はあるが、長距離の規則性を持たないことである。長距離の規則性がないとUmklappプロセスは生じない。したがって、高温でフォノン-フォノン散乱は生じない。ハードカーボンも炭素の結晶層は規則格子であるが、ランダムな構造を持っている。したがって、ガラスと同様にフォノン-フォノン散乱はないと考えられる。フォノンがハードカーボンを通過すると、その体積的な不整によってフォノンに位相差が生じるであろう。位相差の生じたフォノンは互いに干渉して散乱される。散乱断面積は

$$\sigma = 4\pi \sin^2 \delta \quad (7)$$

σ : 散乱断面積, δ : 粒子の位相差

Fig. 11のようなモデルによれば、フォノンが別の通

路を通ると光行差が生じて、位相差が生じる。フォノンの光行差は行路の物質の弾性率や行路によっても変化し、それらの変化を含めて屈折率の変化 δn で近似される。

Fig. 11 Scattering of Phonon by Glass like Volume Disorder

ハードカーボンの不規則性を、屈折率の分布でおきかえてそれをかりに正規分布しているものとする。

$$P(x) = \beta \exp -\alpha^2 x^2 \quad (8)$$

Fig. 11のような板の場合で考えれば、幅を L としてY方向では(8)式に従って連続的に変化するが、Z方向には変化はないとする。この板を通過したフォノンが互いに干渉すると、

$$e^{ikz} + e^{i(kz + KL\delta n)} = e^{ikz} + f e^{ikr} \quad (9)$$

散乱断面積は

$$\sigma_s = \frac{\int_{\Omega} |f e^{ikr}|^2 v d\Omega}{|e^{ikz}|^2 v} \quad (10)$$

$$\text{よって } f e^{ikr} = e^{ikz} e^{ikL\delta n}, \quad (11)$$

$$\sigma_s = 4\pi |e^{ikL\delta n}|^2 = 4\pi \sin^2 KL\delta n \quad (12)$$

ただし、 $K = 3\pi/\lambda$ (λ : フォノンの波長)

(7)式とくらべて、 $\delta = KL\delta n$

δn が(8)式に従うとすると、

$$\bar{\sigma} = 4\pi \int_0^\infty \sin^2 \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \delta n \right) \cdot p(\delta n) d\delta n \quad (13)$$

$\bar{\sigma}$: 平均の散乱断面積

$$\text{すると、} \bar{\sigma} = 4\pi (1 - e^{-4\pi^2 L^2 / \lambda^2 \alpha^2}) \quad (14)$$

平均自由行路は断面積の逆数であって、

$$L/\bar{\sigma} = l$$

$$l = \frac{L}{4\pi (1 - e^{-4\pi^2 L^2 / \lambda^2 \alpha^2})} \quad (15)$$

低温ではフォノンの波長 λ は長くなって、 λ^{-1} の高次の項は無視できて、

$$l = \frac{\lambda^2 \alpha^2}{4\pi^2 L} \quad (16)$$

α^2 は不規則さの度合を表わし、したがって、低温でのハードカーボンのフォノンの平均自由行路は不規則の度合とフォノンの波長の2乗に比例する。これはガラス状物質の熱伝導として導かれたものと同一である。高温では逆に、 λ の高次の項は無視されて

$$l = \frac{L}{\pi^2} = \text{const.}$$

高温では、平均自由行路は L のオーダーに近づく。 L は任意にとられたもので、その意味は不明であるが、しいて考えれば、それは近距離の規則性を有する部分の平均の長さで見られる。

Debye の関係式によれば、熱伝導度は比熱と平均自由行路の積で表わされる。比熱に関しては、黒鉛の場合に T^2 は比例するが、ハードカーボンの場合、架橋構造によって層状結晶が自由に振動できないので、もはや T^2 則に従わないと考えられる。それで、低温のハードカーボンの熱伝導度は T に比例すると推定される。Fig. 4 によると、ハードカーボンの熱伝導度が T に比例しているのが認められる。照射されたハードカーボンは、熱伝導度が低下して温度依存性も変わってくる。それは、照射によってハードカーボンの規則的な部分、すなわち層状結晶内に空孔等の欠陥を生じ、それがフォノンを散乱したためであろう。

結晶のサイズは小さく、内部に生じた欠陥はアニールによって容易に除けるように見える。1,200°C でアニールした試料の熱伝導度はほとんど回復してしまっているが、完全には元の形にもどっていない。

この変化はつぎのように考える。ハードカーボンの構造として、Fig. 11 に示すように層状の炭素の結晶が架橋によって3次元の蜂の巣構造をとっているが、架橋の本質は、1,300°~1,400°C 以下の温度では、X線による動径分布関数でダイヤモンド型の無定形炭素の部分と考えられるので、それが架橋構造の主役をなしているであろう。1,500°C 以上では、そのような部分は消えて炭素の層状構造は直接に架橋されているものとする。そのような架橋の1つの可能性として、ラセン転位の正負の対によって境界を形成して架橋することも考えられる。Fig. 11 のモデルから、ハードカーボンが異方性のないこと、硬くてもろい性質が導かれる。黒鉛化しにくいのは、黒鉛化するためにはまず架橋部分を除く必要があり、それがラセン転位の対から出来ているとすると、それを動かすため空孔の拡散を必要とする。黒鉛では空孔による拡散は、非常に高い活性化エネルギーを必要とすると考えられる。高温での黒鉛のクリープが空孔による拡散によるものと、それが激しくなるのは2,500°C以上である。また、ハードカーボンの黒鉛化も2,500°Cで開始される。ハードカーボンの照射試料がアニールしてもこの構造に返らないのは、高温の中性子照射で架橋部

分が除かれたためと推定される。

照射を受けたハードカーボンは多くの空孔が発生しているの、拡散過程として空孔を作るエネルギーは必要でない。拡散は単に空孔の移動のエネルギーでよく、活性化エネルギーは約 $\frac{1}{2}$ ですみ、非常に高温でなくても架橋を切断することができる。架橋が切断されれば、3次元の蜂の巣構造はとれなくなってハードカーボンとしての特色は失って微品質炭素となる。Fig. 10 のハードカーボンの熱抵抗は、しいていえば1,200°C アニール試料は T^{-2} に比例し、微品質炭素の形成が推定される。ハードカーボンから微品質炭素に変われば、内部に含まれた閉孔がなくなって体積が収縮して通気度が上昇する。ハードカーボンの高温での照射によっての収縮は、人造黒鉛の高温での中性子照射によって生じる収縮と関連があるものと考えられる。

人造黒鉛中のバインダーコークスは多分にハード化している。それでその部分が照射によって変化して収縮をおこしたものであろう。この変化はアニールによって除けないことは明らかである。

V. 結 論

ハードカーボンで不浸透化された黒鉛の通気度は増加する。高温で照射された場合、不浸透黒鉛の不浸透度の劣化は充分に考慮する必要があり、ハードカーボンのみの不浸透炭素材、例えばガラス状カーボンなどの高温の動力炉での使用は望ましくない。また、照射中の黒鉛に照射量の増加とともにアニールしにくい欠陥が生ずるおそれがあるので、原子炉用黒鉛に早期のアニールが望ましい。

照射実験は B.N.L. で行なわれたものであるが、実験に当って貴重な助言と協力をいただいた B.N.L. の Dr. R. Singer と東北大学の矢島聖使博士に感謝する次第である。また研究にあたってご指導いただいた日本カーボン株式会社石川敏功博士、測定と試料の作成に協力をいただいた当研究所の富永洋一郎氏、平井俊明両氏に感謝する次第である。

(1965年 2月11日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) 石川敏功：電化，**30**，226 (1962)。
- (2) R. BERMAN: *Proc. Ray. Soc.*, **A208**, 90 (1951)。
- (3) P.G. KLEMENS: *ibid.*, **A208**, 108 (1951)。