

試作黒鉛材料の放射化分析による不純物の定性分析

Qualitative Analysis of Impurities in Lab-made Graphite by Radioactivation Analysis

張 東 植*, 大 蔵 明 光*

Tong Shik CHANG and Akimitsu OKURA

1. はじめに

原子炉用黒鉛材料は、核燃料物質を囲む炉心部では減速材として、またこの炉心部を取り巻く周辺部では反射材として使用され、これらの役割は減速された中性子と燃料原子核との衝突確立を大きくし、核分裂反応を持続させるという重要な機能を持っている。

したがって、減速材や反射材に使用する黒鉛材料は、ホウ素(¹⁰B)や希土類元素などのような中性子吸収断面積の大きい元素を、不純物として含有していないことが重要であるばかりでなく、高速中性子が炭素原子核と衝突を繰り返す間に黒鉛結晶の乱れ、すなわち放射化損傷を招くために、黒鉛材料の性状としては耐照射損傷特性(特に、機械的性質の変化、寸法安定性など)が優れていることも重要である。また黒鉛材料は製造技術上の問題として、経済性、大形材料の多量生産、同一材質の安定供給などが重要視されている。

著者らは、微粉砕ピッチコークス(石炭系¹⁾、石油系²⁾)にバインダーとしてバルクメソフェーズ (BM) を利用し、これらをホットプレス下で直接緻密化した後、高温処理することによってより簡便でしかも短時間に高密度

高強度黒鉛材料を得る方法を試み、強度、黒鉛化度共に従来品に匹敵するような黒鉛材料を得た。

このように試作黒鉛材料は、強度が従来品に匹敵し、また経済性においても有利であると考えられる。さらにこの材料の純度を知ることは、この材料の原子炉用黒鉛材料としての位置づけと、本法による製造技術上の問題を明らかにする上で重要であると考え、放射化分析による試作黒鉛材料中に含まれる不純物(特に希土類元素)の定性分析を試みたので報告する。

2. 放射化分析による定性分析法

2・1 分析試料

放射化分析に用いた試作黒鉛材料の原料コークス種、一次焼成品のホットプレス条件、さらに熱処理温度(HTT)などの製造条件と若干の諸性状を表-1に示した。なお比較の意味で4種の市販原子炉用黒鉛材料についても、同様の調査を試みることにした。これらの素性は表-2に示した。

試作品は4種類用いたが、試料No.1, 2はピッチコークスを、試料No.3, 4は石油コークスを用い、それぞれのコークスについてHTTが2500, 2800°Cと異なる他は

表-1 試作黒鉛材料の製造条件と性状

試料 No.	製 造 条 件						見掛 密度 (g/cm ³)	曲げ 強度 (kg/cm ²)	X線パラメータ	
	原 料		バインダー 混合比 (%)	一次焼成		HTT (°C)			Co(002)	Lc(002)
	コークス種	バインダー		温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)					
1	ピッチコークス	バルクメソフェーズ	20	600	500	2500	1.905	600	6.729	628
2	〃	〃	〃	〃	〃	2800	—	—	—	—
3	石油コークス	〃	〃	〃	〃	2500	1.917	516	6.731	581
4	〃	〃	〃	〃	〃	2800	—	—	—	—

表-2 市販原子炉用黒鉛材料の原料と性状

試料 No.	銘 柄	製造会社	原 料		成型法	見掛 密度 (g/cm ³)	曲げ 強度 (kg/cm ²)	X線パラメータ	
			コークス種	バインダー				Co(002)	Lc(002)
			5	IM2-24					
6	7477PT	LCL(仏)	石油コークス	—	〃	1.74	—	6.720	410
7	V-483T	SIGLI(独)	ピッチコークス	—	Isostatic成型	1.77	—	6.717	538
8	IG-11	東洋炭素	石油コークス	—	〃	1.75	—	6.729	429

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報
 すべて同一条件で製造したものである。なお表-1, 2 に示す X 線パラメータは学振法³⁾により、また曲げ強度は試作品については 3 点曲げ試験法 (試験片の寸法=厚み 5 mm×巾 8 mm, スパン=20 mm) で、市販品については 4 点曲げ試験法⁵⁾ (測定条件不明) で求められたものである。

表-1, 2 から試作品と市販黒鉛材料の性状を対比すると、HTT が 2500°C の試作品 (試料 No 1, 3) はすべての市販品に比べ、見掛密度と Lc が共に大きいことから、試作黒鉛材料は市販品に比べ、強度が高く、また黒鉛化度も発達している材料であると思われる。

なお試作黒鉛材料の原料コークスはいずれも高純度化処理をほどこさないまま実験に供した。

2・2 照射条件および放射化分析の測定条件

照射試料の形状は極力寸法をそろえるように努めた。こうして得られたすべての照射試料の寸法、重量、見掛密度を表-3に示す。全試料をアセトンとエチルアルコールにて洗浄をほどこした後、試料 1 個づつをポリエチレン袋中にシーム封入した後、さらに全試料 (8 点) を 1 つのポリエチレン袋中にシーム封入し、これを指定されたポ

表-3 照射試料の寸法、重量および見掛密度

	試料 No	寸法(mm)			重量 (g)	見掛密度 (g/cm ³)
		巾	長さ	厚み		
試 作 品	1	4.950	7.5	4.000	0.2763	1.8609
	2	5.000	7.4	3.900	0.2698	1.8697
	3	4.950	7.5	4.000	0.2812	1.8936
	4	4.975	7.5	4.975	0.2799	1.8872
市 販 品	5	4.90	7.475	4.000	0.2558	1.7460
	6	4.80	7.475	4.850	0.2430	1.7591
	7	4.95	7.475	3.625	0.2342	1.7461
	8	4.90	7.100	3.950	0.2418	1.7596

表-4 黒鉛材料中の不純物の定性分析

	試料 No	コークス種	HTT (°C)	不 純 物 元 素	
				希 土 類 元 素	そ の 他
試 作 品	1	ピッチコークス	2500	La, Ce, Nd, Sm, Gd, Lu	Sc, Te, Xe, Ba, Hf, W, Au
	2	〃	2800	La, Ce, Nd, Sm, Gd, Pa	Kr, Ba, Te, W, Au
	3	石油コークス	2500	La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Lu, Pa, Np	Na, Sc, Kr, Ba, Te, Xe, W, Ir, Au
	4	〃	2800	La, Ce, Nd, Sm, Gd, Pa	Sc, Kr, Ba, Te, W, Au
市 販 品	5	ギルソナイト	—	La	Na, Co, As, Br, W, Re, Au
	6	石油コークス	—		Na, Br, Mo, Tc, Au
	7	ピッチコークス	—	La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Lu, Pa, Np	Sc, Mo, Tc, Xe, Ba, Te
	8	石油コークス	—	La	Na, W, Au

リエチレンキャプセル(ネジフタ)中に収めて照射した。
 試料中に含まれる不純物のうち、特に希土類元素の半減期の長い核種にのみ焦点をしばって分析することとした。このため JRR-4, T パイプで 40 分間 ($8 \times 10^{13} \times 40 \text{ min} \times 60 \text{ sec} = 1.92 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$) 照射、5 日間冷却した後、ガンマ線スペクトル分析を行った。測定装置は Ge(Li) 半導体検出器 (容量 50 cc, ORTIC 製) にマルチチャンネル波高分析器を組み合わせた装置を用い、すべて同一条件 (試料は検出器に密着、測定時間は 3000 秒) にて測定した。なお同一試料の測定回数は 1 回のみとした。

3. 結果および考察

表-4 に試作品と市販品それぞれ 4 種の黒鉛材料の不純物の定性分析結果を示す。なお表中の★印で示した元素は、同一エネルギーのガンマ線が 2 元素の放射性核種から放出されているため、区別が不可能な元素である。したがって、これらの元素は不純物としてすべて存在する可能性もあるが、半減期を追うなどさらに精度の高い放射化分析を実施することによって、これらのいくつかの元素は削除される可能性もある。

この表から分析試料の純度を対比すると、試作品はいずれも試料 No.5, 6, 8 の市販品に比べ、希土類元素やその他の不純物元素が多いことがわかる。しかし、試料 No.7 の市販品と比べると、希土類元素は試作品のほうが少ないものもある。

試作品の原料コークス種と HTT 変化に伴う不純物元素を対比すると、原料コークスとしてピッチコークスと石油コークスのいずれを用いた場合にも、HTT が高い (2800°C) ほうが低い (2500°C) 場合に比べ、希土類元素とその他の不純物元素が少ない傾向がみられ、コークス種の違いによる不純物元素は、いずれの HTT についてもピッチコークス使用時のほうが不純物元素はやや少ない傾向がみられる。

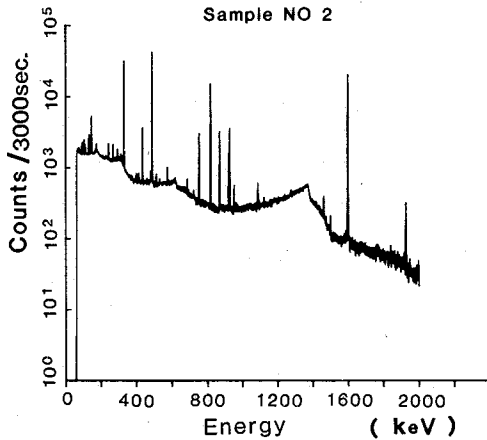


図-1 試作黒鉛材料のガンマ線スペクトル

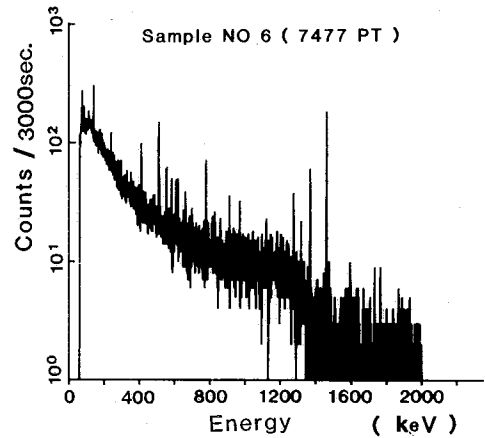


図-2 市販黒鉛材料のガンマ線スペクトル

図-1、図-2はそれぞれ試作品と市販用黒鉛材料のガンマ線スペクトルを示したものである。図-1は試作品の試料No.2の測定結果であるが、その他の試作品(試料No.1, 3, 4)についても図-1とほぼ同じ傾向のガンマ線スペクトルを示し、4種の試作品の間にはカウント数に明らかな差は認められなかった。図-2は市販品の試料No.6の測定結果である。この場合にも試料No.5, 8についてはカウント数が図-2とほぼ同一レベルにあったが、試料No.7のみは著しく高い値を示し、図-1の試作品並みであった。図-1(試作品)と図-2(市販品)のガンマ線スペクトルを対比すると、試作品は市販品に比べ著しく高いカウント数を示しており、不純物含有量の大きいことがわかる。

ガンマ線スペクトルの測定結果から、試作品と市販黒鉛材料中の不純物元素とそれらの元素の量的関係を推測してみる。試作品はいずれも、少なくとも市販品の試料No.5, 6, 8と比べたとき、不純物元素の数ばかりでなく、それらの含有量も多く、市販品より劣ることを示している。しかし試料No.7の市販品と比べたとき、試料No.7のガンマ線スペクトルのカウント数が試作品並みの値であったことから、試作品は市販品の試料No.7並みの黒鉛材料に相当すると推定される。

4. まとめ

著者らは、微粉砕ピッチコークスにバインダーとしてバルクメソフェーズを利用し、これをホットプレスした後、高温処理(HTT 2500, 2800°C)することによって、より簡便でしかも短時間に高密度で高強度な黒鉛材料を得、これらの試作黒鉛材料中に含まれる不純物元素の放射化分析による定性分析を実施し、得られた結果を同一条件で測定した4種の市販黒鉛材料のそれらと対比し、以下のような結果を得た。

(1) 本法で得た試作黒鉛材料は、いずれも市販品のV-483 T(試料No.7)並みの純度を示すと思われるが、その他の市販品(IM-24, 7477 PT, IG-11)に比べれば、その純度は劣る。

(2) 本法で得た試作黒鉛材料は、コークス原料として石炭系のピッチコークスを用いた場合に、またHTTは高いほうがより純度が高いように思われる。

以上の調査結果は、放射化分析の照射条件として、特に希土類元素の半減期の長い核種に焦点をしばって解析したものであるため、不純物の測定結果としては不完全なものであり、したがって上記の測定結果からだけでは試作黒鉛材料の厳密な意味での原子炉用黒鉛材料としての位置づけは不可能である。

今後は、原料コークスの高純度化処理をほどこし、さらに精度の高い放射化分析(長, 中, 短半減期核種)を実施することによって、本法で得られる黒鉛材料のきめ細かな原子炉用黒鉛材料としての位置づけが明確にされると思われ、これらは今後の研究課題である。

最後に、試料を提供していただいた日本原子力研究所、今井久氏に、また試料の照射および放射化分析において全面的にご協力をいただいた東京大学共同利用開放研究室、高野武美氏に深く感謝します。

なお、本研究は原研施設共同利用研究の一般研究費の補助を受けて行ったものである。

(1985年5月7日受理)

参考文献

- 1) 張 東植, 大蔵明光: 炭素, 投稿中
- 2) 張 東植, 大蔵明光: 未発表
- 3) 炭素材料研究会編: 「炭素材料入門」(1972), 184
- 4) 炭素材料学会編: 「炭素材料実験技術1」科学技術社(1978), 55
- 5) 今井 久(日本原子力研究所): 私信