

## 論文

### 各種黒鉛材料中のトリチウムインベントリーの評価

芦田 完・渡辺 国昭

富山大学トリチウム科学センター  
〒930 富山市五福3190番

### Tritium Inventory in Graphite

Kan ASHIDA and Kuniaki WATANABE

Tritium Research Center, Toyama University,  
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan  
(Received December 25, 1989)

#### Abstract

Graphite is widely used as a plasma facing component in many magnetically confined fusion devices. Before using it in D-T burning experimental devices, tritium inventory and recycling in graphite should be understood with respect to fuel balance control, safety control and tritium economy. Tritium inventory in a high temperature region (700-1000°C) was measured for graphite of various grades. The results indicate that the tritium inventory was determined by diffusion limited process.

The diffusion constants of tritium for samples of graphite differed by one order of magnitude from each other. Nevertheless, tritium inventory was mainly determined from crystallite size. In addition, a first interpretation was given for the scattering of diffusion constants of tritium in graphite reported so far through the compensation effect.

#### 1. 緒言

黒鉛は低原子番号材料であるためプラズマ汚染が少なく、高温での耐熱性に優れ、D-T核融合反応で生成する中性子による放射化も低く、さらに加工性が高いなどにより多くの核融合反応実験装置(例えば、TFTR<sup>1)</sup>, JET<sup>2)</sup>, JT-60<sup>3)</sup>など)のプラズマ対向材料(炉内材料)として使用されている。しかしながら、黒鉛材料は水素および酸素による化学スパッタリング<sup>4)</sup>あるいは化学反応で侵食される<sup>5,6)</sup>ばかりでなく、表面積が大きいため脱ガス量も

多く<sup>7,8)</sup>、さらに比較的安定な炭素-水素結合を形成するためトリチウムの保持量(トリチウムインベントリー)が大きいことなどいくつかの問題を抱えている。特に、炉心における燃料(重水素およびトリチウム)バランスの制御という観点からは黒鉛材料を使用した際の燃料リサイクリングやインベントリーの規定因子を明らかにすることが重要となる。

黒鉛は、原材料や製法の相違により様々なものが製作されており、例えば、コークスなどの粉末をピッチと混合して焼結したものはその物性値に異方性を示さず、等方性黒鉛と称される。一方、2000~3000°Cの高温に保持された基盤上にメタンなどの炭化水素を接触させ、炭化水素の分解と堆積を行ったものは物性値に大きな異方性を示し、異方性黒鉛と称される。この様な黒鉛材料でのトリチウムインベントリーや燃料リサイクリングの評価を行う上で、黒鉛と水素同位体の相互作用の基礎的知見を得ることは重要である。即ち、黒鉛材料中での炭素-水素結合形成あるいはイオン照射などによる黒鉛中での欠陥生成および電子状態の変化、黒鉛中に捕獲された水素同位体の存在状態と挙動、さらに、黒鉛の結晶化状態などを明らかにする必要がある。筆者らはX線光電子分光装置(XPS)、二次イオン質量分析装置(SIMS)、およびラマン分光装置により微視的にその特性評価を行い、黒鉛材料中の水素含有率、黒鉛化度および結晶粒子の大きさを調べると共に<sup>9)</sup>、水素同位体イオンが照射された黒鉛試料の結晶構造の変化<sup>10)</sup>、水素同位体の捕獲状態<sup>11)</sup>、および脱離挙動<sup>12)</sup>を調べてきた。その結果、水素同位体の脱離挙動に関して、低温領域(700°C以下)では黒鉛試料表面における水素同位体原子の会合反応が律速であることを明らかにした<sup>12)</sup>。他方、黒鉛材料は高温領域(700°C以上)でも大きなトリチウムインベントリーを示すが、その脱離挙動は低温領域(700°C以下)と同じモデルで説明できない。従って、表面反応律速以外の機構を考慮する必要がある。この様な観点から、本報では実際に各種黒鉛材料にトリチウムを打ち込み、高温側における黒鉛中のトリチウムインベントリーを実測し、その規定因子について評価および検討を行った。

## 2. 実験

試料として等方性黒鉛(IG-110U; 東洋炭素 Co., YPD-K; 東洋カーボン Co.) および異方性黒鉛(PG-A, HOPG; 日本カーボン Co.) を用いた。いずれの黒鉛試料(以下「試料」と記述する)も板状で、その厚みは0.5mmのものを用いた。なお、実験に用いた試料の物性値は既報を参照されたい<sup>13)</sup>。

### 2-1. ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{T}$ 核反応によるトリチウムの打ち込み

試料を真空装置に接続された石英ガラス製のアンブル中に入れ、 $1 \times 10^{-6}$  Torr の真空下450°Cで6時間真空排気した。その後室温まで冷却し、380 Torr の ${}^3\text{He}$  を導入してアンブルを封じ切った。このアンブルを日本原子力研究所のJRR-4号炉のTパイプ内で40分間中性子照射して、 ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{T}$  核反応により試料中に反跳トリチウム(反跳エネルギー、~190

## 各種黒鉛材料中のトリチウムインベントリーの評価

keV)を打ち込んだ。なお、この際の熱中性子束密度は  $8 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  であった。

### 2-2. イオン銃によるトリチウムの打ち込み

試料を試料ホルダー(Fig. 1)に取り付け、ステンレス製の超高真空装置内に装着した後、イオン銃(PHI 04-191型)によりトリチウムイオンを打ち込んだ。トリチウムイオンの

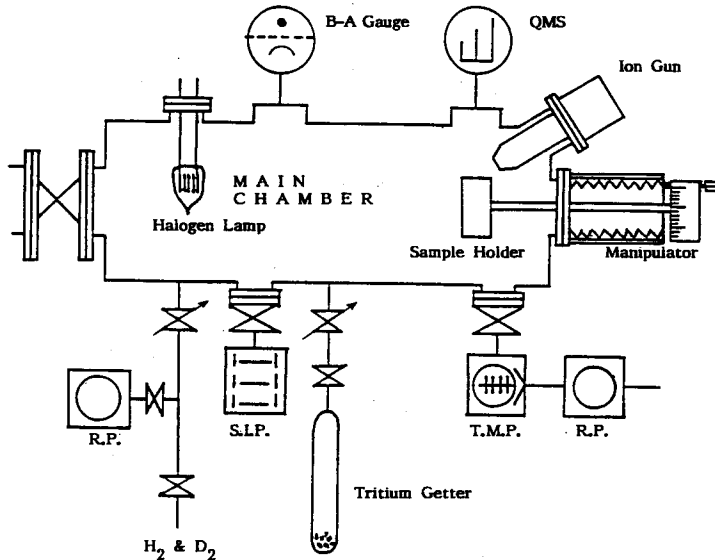


Fig. 1. Schematic diagram of the ultra high vacuum apparatus for tritium ion implantation.

加速電圧は 5 kV とし、イオン照射時のイオン電流は  $2.6 \times 10^{-5} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  であった。なお、用いたトリチウムは軽水素で30倍に希釈されたもので、Zr系の合金ゲッター材(ST707; SAES Getters Co.)に吸蔵されている。トリチウムの使用に際しては、このゲッター材を加熱/冷却することによりトリチウムを容易に放出/回収することができる。また、装置はトリチウム取り扱い専用に設計されたもので、一回の実験に 5 Ci ( $1.85 \times 10^{11} \text{Bq}$ )のトリチウムが使用可能である。この装置内にはトリチウムの純度および圧力を測定するための四重極型質量分析器(MSQ-150A; ULVAC Co.)およびB-A型電離真空計(NIG-2F; ANELVA Co.)が装備されている。通常、装置全体はスパッタイオンポンプ(912-7120; ANELVA Co.)により残留圧、 $2 \times 10^{-8} \text{Torr}$  まで排気される。

### 2-3. トリチウムインベントリーの評価

上述の方法により打ち込まれたトリチウムのインベントリーを Fig. 2 に示す装置で測定した。即ち、トリチウムが打ち込まれた試料をおよそ  $2 \times 5 \text{mm}$  程度の大きさに切り出し、加熱炉に入れる。ここで試料は  $400^\circ \text{C}$  に保持された脱酸素カラム(充填材: ST707; SAES Getters Co.)を通した窒素ガスキャリアー中で一定温度および一定時間加熱される。加熱

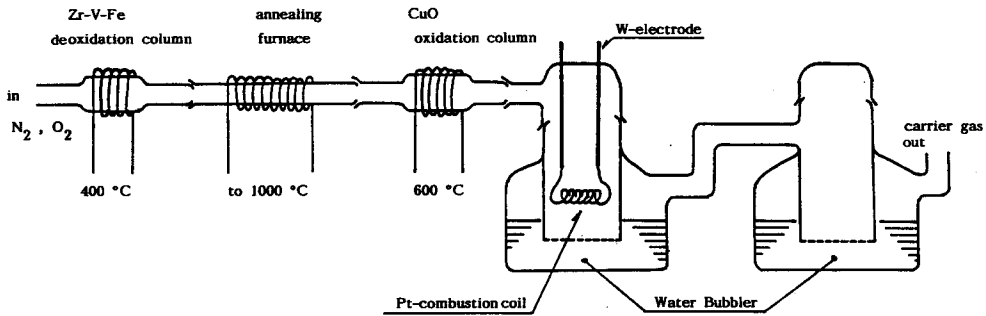


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus to measure tritium inventory in graphite samples.

中に試料から脱離したトリチウムは、650°Cに保持された酸化カラム(CuO)中に導入され、ここで水の化学形に変換される。さらに、このトリチウム水は下流の水バブラーにより捕集される。この水バブラー中のトリチウムの量を液体シンチレーションカウンター(Aloka Co.; LSC-950)で測定することにより脱離したトリチウムの量を知ることが出来る。一方、加熱後、試料中に残留しているトリチウム量(トリチウムインベントリー)は酸素ガス気流中、白金コイル内で燃焼させて水に変換された後、同様に水バブラーにより捕集される。この水バブラー中のトリチウムの量を液体シンチレーションカウンターで測定することにより試料中に残留しているトリチウムの量を知ることが出来る。

### 3. 結果

当初試料中に捕獲されていたトリチウムの全量、 $C_0$ 、は脱離したトリチウムの量( $C_D(t, T)$ )および残留トリチウムの量( $C_R(t, T)$ )を用いて次式で表される。

$$C_0 = C_D(t, T) + C_R(t, T) \quad (1)$$

なお、 $t$ および $T$ は、それぞれ等温加熱時間および温度を表している。ここで、等温加熱後の試料中のトリチウムインベントリーは $C_R(t, T)$ であるが、種々の試料中のトリチウムインベントリーを比較するため次式のように無次元化し、トリチウムインベントリーの変化率として取り扱う。(以降は、簡単のため下式の $I(t, T)$ を「試料中のトリチウムインベントリー」とする。)

$$I(t, T) = C_R(t, T) / C_0 \quad (0 \leq I(t, T) \leq 1) \quad (2)$$

Fig. 3は ${}^3\text{He}(n, p){}^3\text{T}$ 核反応によりトリチウムを打ち込んだ試料(PG-A, HOPG, YPD-K)について1000°Cにおけるトリチウムインベントリーを測定した結果を示している。同じ条件でのトリチウムを打ち込み、かつ測定であるにもかかわらず、試料の種類によりトリ

チウムインベントリーの加熱時間依存性は大きく異なることが知られた。即ち、等方性黒鉛材料(YPD-K)では5時間の加熱により90%以上のトリチウムが脱離してしまうのに対して、異方性黒鉛試料のPG-Aでは40%、HOPGでは90%以上ものトリチウムが試料中に残留している。Fig. 4は $^3\text{He}(n,p)^3\text{T}$ 核反応によりトリチウムを打ち込んだ試料(PG-A)でのトリチウムインベントリーの温度および時間依存性の一例である。この図から、同じ加熱時間におけるトリチウムインベントリーは温度が高いほど小さくなることが知られた。なお、他の試料についても同様の結果が得られている。さらに、Fig. 5はイオン銃によりトリチウムを打ち込んだ試料(IG-110U)におけるトリチウムインベントリーの温度および時間依存性を示している。

Fig. 6-(a), (b)および(c)はイオン銃によりトリチウムを打ち込んだ試料(IG-110U)について、キャリアーガスを使用する際、脱酸素カラムを使用した場合(Fig. 5)と使用しなかった場合のトリチウムインベントリーの加熱時間および温度依存性を示している。この図から、脱酸素カラムを使用した場合と使用しなかった場合では、同じ加熱温度でもトリチウムインベントリーは異なることが知られた。さらに、加熱温度が高いほど両者の相違は大きくなることも知られた。

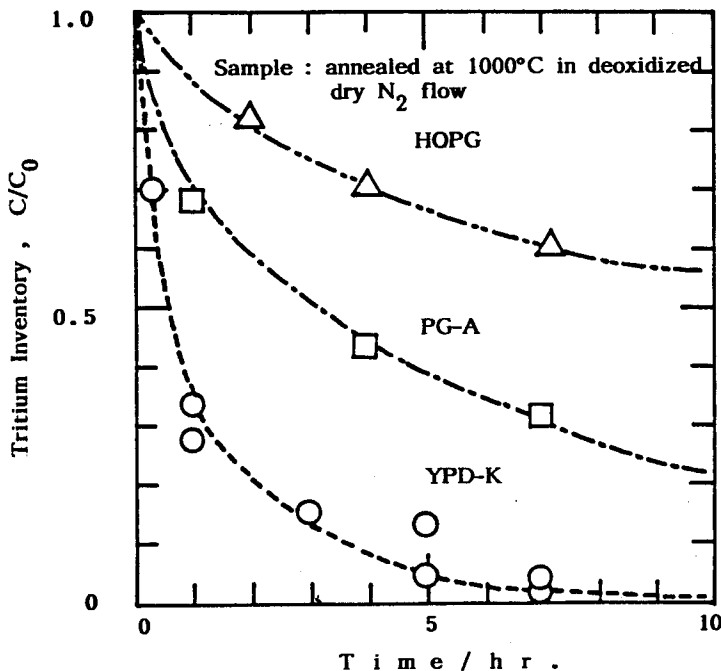


Fig. 3. Changes in tritium inventory in graphite samples at 1000°C with time: all the samples were implanted with tritium using  $^3\text{He}(n,p)^3\text{T}$  nuclear reaction.

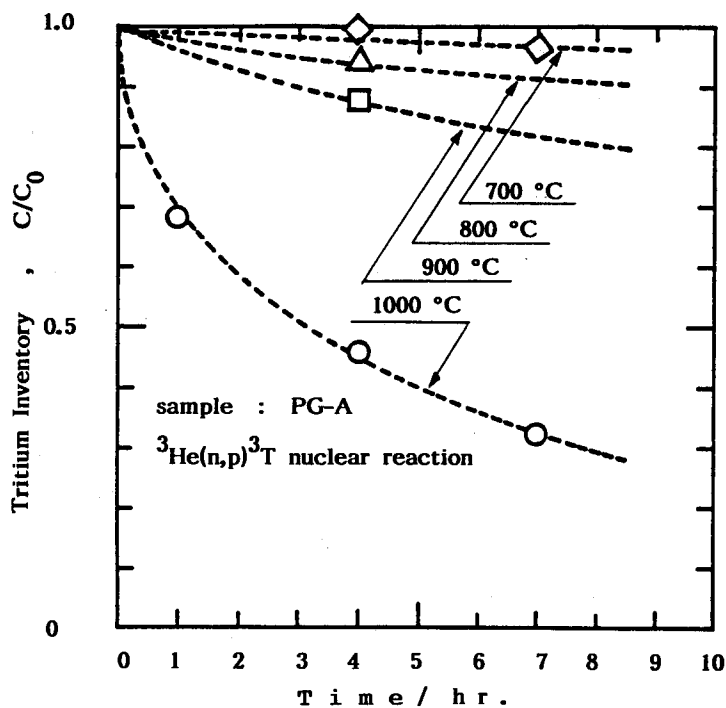


Fig. 4. Changes in tritium inventory in PG-A graphite implanted with tritium using  ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{T}$  nuclear reaction with heating: dotted lines are the best fit decay curve calculated by Eq. (3).

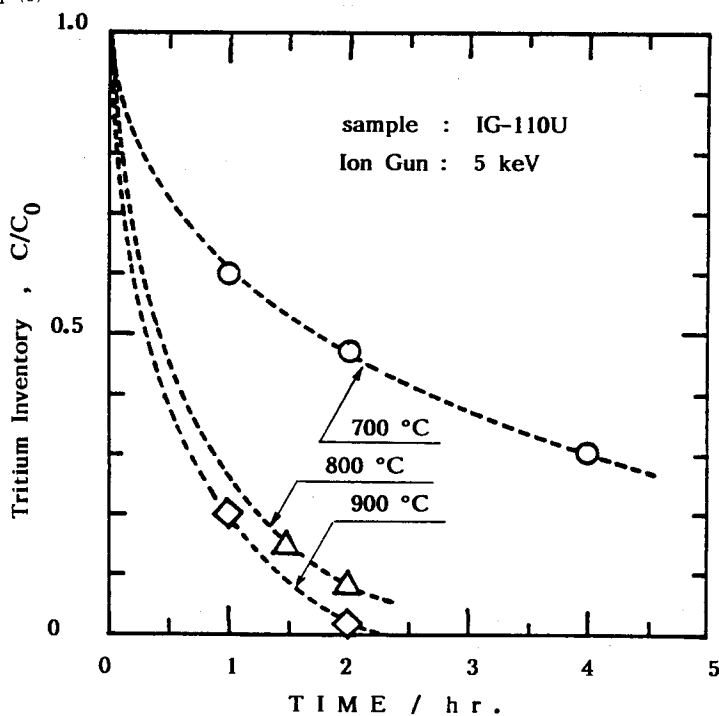


Fig. 5. Changes in tritium inventory in IG-110U graphite implanted with tritium using conventional ion gun with heating: dotted lines are the best fit decay curve calculated by Eq. (3).

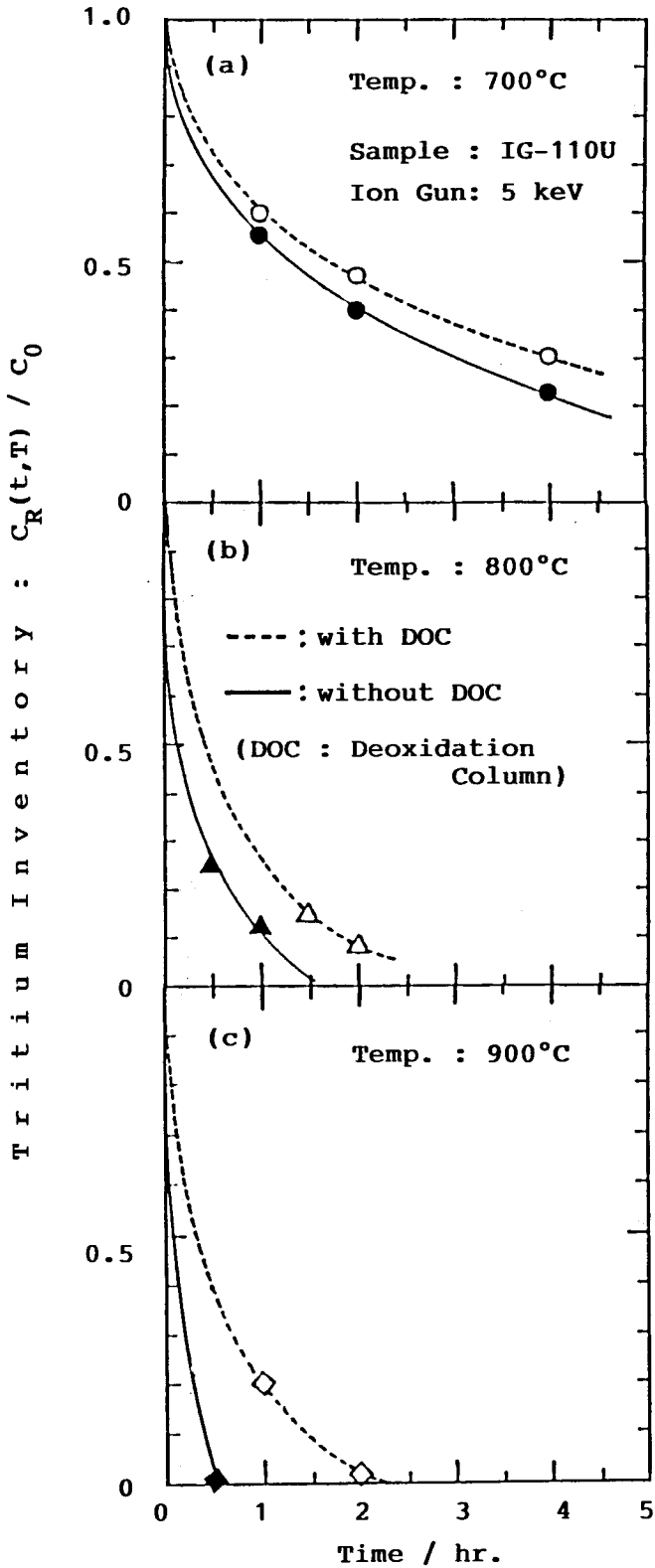


Fig. 6. Changes in the tritium inventory in IG-110U graphite with or without the use of deoxidation column to remove oxygen containing impurities from the carrier gas: dotted and solid lines are the best fit decay curve calculated by Eq. (3).

## 4. 考 察

### 4-1. 等方性／異方性黒鉛の相違とトリチウムインベントリー

Table 1 は用いた試料中の水素含有率、結晶粒子の大きさおよび非黒鉛化度を示している<sup>9)</sup>。なお、水素含有率は SIMS で測定された  $[CH^-]$  および  $[C_2H^-]$  の二次イオンピーク強度を、それぞれに対応する炭素の二次イオンピーク、 $[C^-]$  および  $[C_2^-]$  の強度で規格化した値で評価した。さらに、非黒鉛化度はラマン分光法により観測された黒鉛化炭素と非黒鉛化炭素とのバンド強度の比を用いて評価した。この表より、等方性黒鉛の結晶粒子の大きさは  $200 \text{ \AA}$  程度であり保有水素の量が多いことが知られる。一方、異方性黒鉛では保有水素の量は少なく、結晶粒子の大きさも  $1000 \sim 3000 \text{ \AA}$  と大きい。また、非黒鉛化度を黒鉛化している炭素原子の量に対する非黒鉛化炭素原子の量と定義すると、等方性黒鉛では異方性黒鉛よりも黒鉛化度は低いと結論される。Fig. 3 で得られた  $1000^\circ\text{C}$  における各種黒鉛材料のトリチウムインベントリーの加熱時間依存性と Table 1 に示した試料の物性を考え合わせると、トリチウムインベントリーは黒鉛化度が高く黒鉛の結晶粒子が大きいものほど大きいと結論される。さらに、後述する  $1000^\circ\text{C}$  における拡散係数と比較すれば、トリチウムインベントリーは拡散係数の大小のみならず結晶粒子の大小に大きく依存することが明らかである。

Table 1. Inherent hydrogen content, crystallite size and non-graphitization of isotropic and anisotropic graphite used in this study.

	Sample	Inherent Hydrogen Content <sup>*1</sup>		$L_{0a}$ [Å]	Non-Graphitization <sup>*2</sup>
		$[CH^-]/[C^-]$	$[C_2H^-]/[C_2^-]$		
Anisotropic Graphite	HOPG	1.08	0.52	>3000	~ 0
	PG-A	1.32	0.54	>1000	~ 0
Isotropic Graphite	YPD-K	1.59	0.89	180	13.85
	IG-110U	1.59	0.80	210	2.92

\*1:  $[CH^-]$  and  $[C_2H^-]$  peak intensities are normalized by respective peak intensities.

\*2: defined as [non-graphitized carbon atoms]/[graphitized carbon atoms] determined by Raman Spectroscopy.

### 4-2. 黒鉛中でのトリチウムの拡散

Fig. 6 に示したように、脱酸素カラムを用いた場合と用いなかった場合では、加熱時間が長いほど、および加熱温度が高くなるほど両者の相違は大きくなった。測定を行う際、キャリアーガスとして用いた窒素ガスの純度は  $99.99\%$  程度で、不純物として酸素を含んでいる。一気圧のキャリアーガスを流している場合、酸素の分圧はおよそ  $0.1 \text{ Torr}$  程度になる。Rosner らは、試料の表面に  $3 \times 10^{-2} \text{ Torr}$  の分圧で酸素分子を接触させた場合、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度範囲では試料表面の酸化確率が  $0.01$  から  $0.1$  までほぼ指数関数的に増加することを見いだしている<sup>14)</sup>。他方、水素あるいはヘリウムイオン照射で試料表面に照射欠



陥層を作った場合、この照射欠陥層は900°Cで $5 \times 10^{-5}$ Torrの酸素を接触させることにより容易にCOあるいはCO<sub>2</sub>として化学侵食(酸化)される<sup>9)</sup>。これらを考慮すると、Fig. 6におけるトリチウムインベントリーの変化は、酸素による試料表面の酸化に起因するものであると考えられる。即ち、酸素による試料表面の化学侵食によりトリチウムインベントリーは低下し、リサイクリング係数は増加する。

黒鉛中に捕獲された水素同位体は炭素-水素結合を形成しており<sup>11)</sup>、これらの脱離挙動は、低温領域(700°C以下)では黒鉛表面における炭素-水素結合の開裂と水素同位体原子の会合反応が律速となる<sup>12)</sup>。他方、高温領域における水素同位体の脱離挙動は炭素-水素結合の開裂と水素同位体原子の会合反応が律速とするモデルでは説明できず、一般に、黒鉛中の水素同位体の拡散過程として取り扱われている。本報でも、まず実測された試料中のトリチウムインベントリーの加熱温度および加熱時間依存性を拡散モデルで解析した。

試料の結晶層間をトリチウムが二次元的に拡散すると考えれば、試料中のトリチウムインベントリーは拡散係数と拡散経路の長さ(結晶の大きさ)に依存する。Table 1の結果を基に、一次元モデルにより解けば、温度Tにおける黒鉛中のトリチウムインベントリーはトリチウムの初期濃度、C<sub>0</sub>、および時間tにおける濃度、C<sub>R</sub>(t,T)、を用いて次式のように表される<sup>15)</sup>。

$$C_R(t,T)/C_0 = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} [8/(2n+1)^2\pi^2] \cdot \exp[-D/(2n+1)^2\pi^2t/4L_a^2] \quad (3)$$

ここで、Dはトリチウムの拡散係数、L<sub>a</sub>は試料の結晶粒子の大きさ(拡散経路の長さ)を表している。(3)式を用いて実測値をフィッティングした計算結果をFig. 4、および5の中に点線で示した。図のように、核反応およびイオン銃のいずれの方法でトリチウムを打ち込んだものについても、各温度で実測されたトリチウムインベントリーの経時変化を再現することが出来た。このことはトリチウムをイオン銃で打ち込んでも(5 keV)あるいは核反応で打ち込んでも(~190keV)、いずれの場合も本実験の結果は拡散律速過程として取り扱えることを示している。この様にして得られた試料中のトリチウムの拡散係数、D、の温度依存性と拡散の活性化エネルギー、E<sub>diff.</sub>、および頻度因子、D<sub>0</sub>、をそれぞれFig. 7およびTable 2に示す。

Fig. 7中に示した通り、試料中でのトリチウムの拡散係数は本報の結果および他の研究者による結果<sup>16-22)</sup>を含めて最大5桁

Table 2. Diffusion parameters, activation energies and diffusion constants, of isotropic and anisotropic graphite used in this study.

Sample	D <sub>0</sub> [cm <sup>2</sup> /s]	E <sub>diff.</sub> [kcal/mol]
HOPG	3.06 × 10 <sup>-8</sup>	39.4
PG-A	4.19 × 10 <sup>-10</sup>	34.2
YPD-K	1.02 × 10 <sup>-11</sup>	24.9
IG-110U	3.61 × 10 <sup>-11</sup>	24.2

程度も異なっている。ここで、このような大きな相違を与える原因について以下のように考えることが出来る。

Fig. 8 は黒鉛中のトリチウムの拡散の活性化エネルギー、 $E_d$ 、に対して $\ln(D_0)$ をプロットしたものである。図より、 $E_d$ と $\ln(D_0)$ との間には次式のような直線関係が成立していることが見いだされた。

$$\ln(D_0) = (\text{constant}) + \alpha \cdot E_d \quad (4)$$

このような経験則は触媒反応系において反応の活性化エネルギーと頻度因子の間に多数見いだされており、反応の活性化エネルギーが変化しても同時に頻度因子も変化するので補償効果(Compensation Effect)と呼ばれている<sup>29)</sup>。Fig. 8 は、黒鉛中のトリチウムの拡散において拡散の活性化エネルギーと拡散定数の間にも補償効果が存在することを示している。

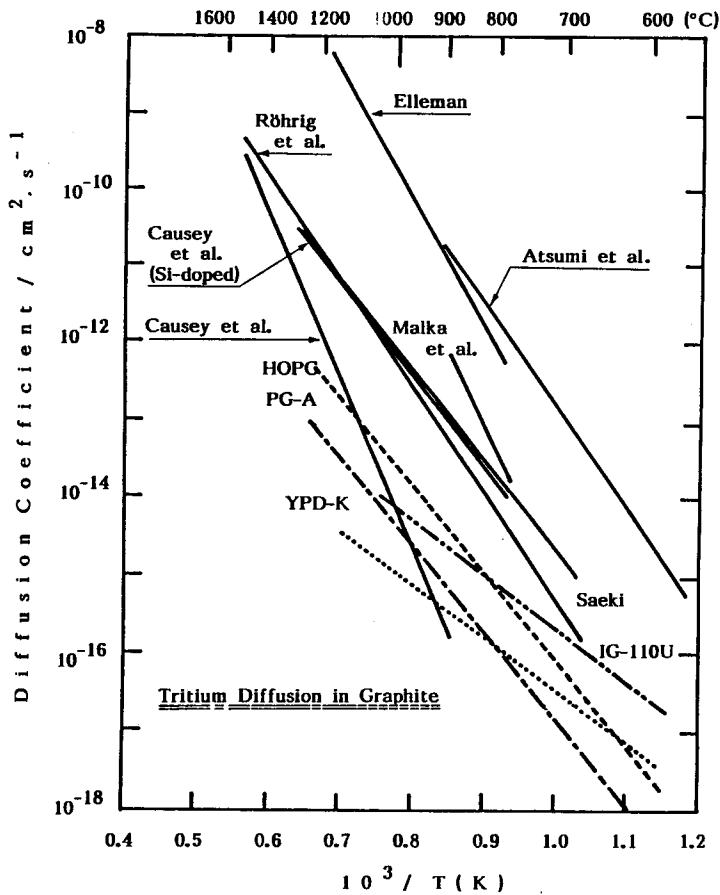


Fig. 7. Arrhenius plots of diffusion coefficient of tritium in graphite samples obtained in this study and those by other investigators.

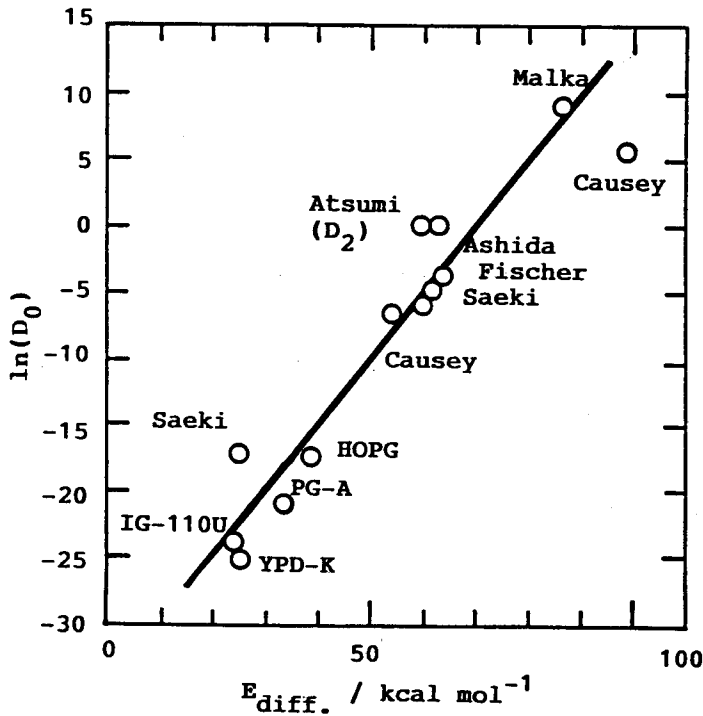


Fig. 8. Compensation effect on diffusion coefficients of tritium in graphite.

黒鉛試料は単結晶ではなく多結晶であり、格子欠陥や非黒鉛化炭素原子を多数含み、結晶層間距離や結晶粒子の大きさなどが均一ではない<sup>24</sup>。従って、試料中のトリチウム原子の拡散環境は多様であり、拡散の活性化エネルギー  $E_i$  を持つようなトリチウムは次式の分布関数で表されると仮定できる。

$$N(E_i) = \sigma \cdot \exp(\alpha \cdot E_i) \quad (5)$$

ここで、拡散の活性化エネルギーの最大値と最小値をそれぞれ  $E_M$  および  $E_L$  とし、(5)式の正規条件を考慮すると次式が得られる。なお、 $E_M > E_L$  である。

$$\int_{E_L}^{E_M} N(E) dE = (\sigma/\alpha) \cdot [\exp(\alpha E_M) - \exp(\alpha E_L)] = 1 \quad (6)$$

$$\therefore \sigma = \alpha / [\exp(\alpha (E_M - E_L))] \approx \alpha \cdot \exp(-\alpha E_M) \quad (7)$$

(7)式を用いて(5)式は次のように書き換えられる。

$$N(E_i) = \sigma \cdot \exp(\alpha E_i) = \alpha \cdot \exp[\alpha (E_i - E_M)] \quad (8)$$

一方、トリチウムの拡散,  $F$ , は拡散係数,  $D$ , を用いて次式で表される。

$$F = -D \cdot (dC/dx) \quad (9)$$

上式の拡散係数,  $D$ , はエネルギー状態の異なる全てのトリチウムについての平均値と考えられるので, 個々のエネルギー状態での拡散係数を,  $D = D_m \cdot \exp(-E/RT)$ , とすれば, 拡散係数は次のように表される。

$$D = \int_{E_L}^{E_M} D_m \cdot \exp(-E/RT) \cdot N(E) dE \quad (10)$$

(9)式を代入して積分し,  $\alpha < 1/RT$  の条件が満足されていれば, 拡散係数,  $D$ , は次のようになる。

$$D = [\alpha D_m / (1/RT - \alpha)] \cdot \exp[\alpha (E_L - E_M)] \cdot \exp(-E_L/RT) \quad (11)$$

上式で,  $[\alpha D_m / (1/RT - \alpha)] \cdot \exp[\alpha (E_L - E_M)]$  を拡散の頻度因子,  $D_0$ , と見なせば次式が得られる。

$$\ln(D_0) = (\text{constant}) + \alpha \cdot (E_L - E_M) \quad (12)$$

この式は(4)式に一致する。即ち, 拡散の活性化エネルギーが黒鉛の結晶構造などの因子により変化し, これと対応して  $D_0$  が(12)式に従って変化するため, Fig. 7 に示したような拡散係数の大きな相違が観測されたものと説明出来る。しかしながら, この様な拡散の活性化エネルギーと拡散の頻度因子の間の補償効果に関する詳細は今後の検討課題である。

## 5. ま と め

以上の結果をまとめると以下のようなになる。

1. トリチウムインベントリーは黒鉛試料中での入射トリチウムの飛程によらず, 黒鉛化度が高く結晶粒子の大きいものほど大きい。換言すれば, 黒鉛化度があまり高くなく結晶粒子が小さい等方性黒鉛材料ではトリチウムインベントリーは小さく, プラズマ対向材料としては等方性黒鉛のほうが異方性黒鉛よりも優れている。
2. 高温領域における水素同位体の脱離の律速過程は, 試料中の水素同位体の拡散である。黒鉛化度により結晶粒子のみならずトリチウムの拡散係数(拡散の活性化エネルギーおよび頻度因子)も変化するので, 実際の使用には結晶工学的な評価が不可欠である。

3. 酸化に起因する試料表面の化学侵食により、トリチウムインベントリーは低下する。黒鉛を使用する際には使用環境、特に酸素あるいは酸素を含む残留気体の評価も極めて重要である。
4. 従来報告されている拡散係数の大きな相違を、補償効果により説明し得ることを初めて見いだした。

## 文 献

- 1) H. F. Dylla and TFTR team, J. Nucl. Mater., **145-147**(1987)48 .
- 2) L. de Kock, *ibid.*, **145-147**(1987)26 .
- 3) N. Nishino, H. Kubo, A. Sakasai, Y. Koide, T. Sugie, T. Takeuchi and JT-60 team, *ibid.*, **162-164**(1989)386 .
- 4) R. Yamada, K. Nakamura and M. Saidoh, *ibid.*, **98**(1981)161.
- 5) E. Vietzke, T. Tanabe, V. Philips, M. Erdweg and K. Flaskamp, *ibid.*, **145-147**(1987)425 .
- 6) K. Ashida, K. Kanamori, M. Matsuyama and K. Watanabe, *ibid.*, **136**(1985)284.
- 7) 赤石憲也, 久保田雄輔, 宮原 昭, 真 空, **32**(1989)436.
- 8) Y. Hirohata, S. Fukuda, T. Hino and T. Yamashina, Bull. Fac. Eng., Hokkaido Univ., No.140(1988)167.
- 9) K. Ashida, K. Kanamori and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., **A 6** (1988)2232.
- 10) K. Ashida, K. Kanamori, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe J. Nucl. Mater., **137**(1986)288 .
- 11) K. Ashida, K. Ichimura and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., **A 1** (1983)1465.
- 12) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, J. Nucl. Mater., **128/129**(1984)792.
- 13) "Overall Characterizations of Graphites as Fusion First Wall Material and Evaluation of the Stability against Plasmas", ed. by T. Yamashina, interim report by Fusion First Wall Materials Research Group, Nuclear Fusion Research Project, the Ministry of Education, Science and Culture, Japan, 1988.
- 14) D. E. Rosner and H. D. Allendorf, Carbon, **3** (1965)153.
- 15) "The Mathematics of Diffusion", ed. by J. Crank, Oxford Clarendon Press,1975.
- 16) R. Causey, J. Nucl. Mater., **162-164**(1989)151.
- 17) H. Atsumi, S. Tokura and M. Miyake, *ibid.*, **155-157**(1988)241.
- 18) V. Malka, H. D. Rohrig and R. Hecker, Proc. Tritium Technol. in Fission, Fusion and Isotopic Appl., 1980, p. 102.
- 19) P. G. Fischer, R. Hecker, H. D. Rohrig and D. Stover, J. Nucl. Mater., **64**(1977)281.

- 20) M. Saeki, *ibid.*, **131**(1985)32.
- 21) R. A. Causey, T. S. Elleman and K. Verghese, *Carbon*, **17**(1979)323.
- 22) K. Ashida, M. Matsuyama and K. Watanabe, *Fusion Technology*, **14**(1988)735.
- 23) E. Cremer and G. M. Schwab, *Z. Physik. Chem.*, **A 144**(1929)243, **B 5** (1929)406,  
”触媒反応速度論”, 慶伊富長, 地人書館, 1964, ”Introduction to the Principles of  
Heterogeneous Catalysis”, ed. by J. M. Thomas and W. J. Thomas, Academic  
Press, 1967.
- 24) ”Carbon and Graphite Handbook”, C. L. Mantell, Interscience Publ., 1979.