JAERI-M
6432

第1壁材料としての低原子番号材料の評価

（臨界プラズマ試験装置設計報告・XV）

1976年3月

五明由夫*・野村真三・福田幸朔・村岡　進・中村博雄

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

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）あて，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.

第1壁材料としての低原子番号材料の評価
（臨界プラズマ試験装置設計報告・XV）

日本原子力研究所東海研究所核融合部
五明由夫*・野村真三+・福田幸朔+
村岡　進++・中村博雄

（1976年1月31日受理）

臨界プラズマ試験装置（JT－60）の第1壁に適用するという立場で各種低原子番号材料を評価し，カーボン，シリコンカーバイドが有望な材料であることを示した。この二つをとりあげ，第1壁特有の問題として粒子衝撃による不純物の発生，真空に関する性質，設計的課題を検討するとともに，第1壁への適用を考える際に必要となる材料の基礎的性質について考察した。その結果，C，SiCを第1壁材料として積極的に検討する価値があることが分った。今後は特に，微粉化の問題，化学的スパッタリング，放出ガス量等について基礎的に解明するとともに，設計的課題を進める中で必要な材料データを収集してゆく必要がある。

＊）外来研究員　東芝総合研究所
＋）日本原子力研究所東海研究所燃料工学部
＋＋）〃　大洗研究所材料試験炉部

An Estimate of Low-Z Materials for the First Wall of JT-60

Yoshio GOMAY*, Shinzo NOMURA+, Kousaku FUKUDA+,

Susumu MURAOKA++, Hiroo NAKAMURA

Division of Thermonuclear Fusion Research, Tokai, JAERI

(Received January 31, 1976)

Low atomic number ceramic materials are estimated for application to the first wall of a plasma feasibility experiment device (JT-60). Carbon and silicon carbide are shown to be the potential materials. They are thus studied concerning generation of impurities at the wall by particle bombardment, vacuum properties and typical design problems. We also evaluated their material properties for application to the first wall. Considering quantitatively, there exist such problems as chemical sputtering, outgassing rate and micro-powder generation of graphite materials by a discharge which need basic research. Design criteria for the low-Z material first wall must be considered and the data of material properties necessary for the design be prepared.

* On leave from Research and Development Centre, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.

+ Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI

++ Division of JMTR Project, Oarai, JAERI

目　次

Ⅰ. はじめに …… 1
Ⅱ. 第1壁への適合性 …… 2
Ⅱ. 1 第1壁の概念 …… 2
Ⅱ. 1.1 不純物の発生機構と許容値 …… 2
Ⅱ. 1.2 第1壁の条件 …… 3
Ⅱ. 2 各種低Z材料の評価 …… 4
Ⅱ. 3 粒子衝撃による不純物の発生 …… 6
Ⅱ. 3.1 不純物発生の基礎式 …… 6
Ⅱ. 3.2 スパッター比の評価 …… 7
Ⅱ. 3.3 プラズマ汚染度の評価 …… 9
Ⅱ. 3.4 プロトン照射によるブリスタリングの可能性 …… 9
Ⅱ. 4 真空に関する性質 …… 10
Ⅱ. 4.1 放出ガス量 …… 11
Ⅱ. 4.2 吸着に関する諸量 …… 14
Ⅱ. 4.3 ガスの透過 …… 15
Ⅱ. 5 JT−60第1壁の設計的課題 …… 16
Ⅱ. 5.1 温度上昇と蒸発量の計算 …… 17
Ⅱ. 5.2 構造的検討 …… 18
Ⅱ. 5.3 第1壁適応材料の評価 …… 19
Ⅲ. 黒鉛の性質 …… 33
Ⅲ. 1 機械的性質 …… 33
Ⅲ. 1.1 概説 …… 33
Ⅲ. 1.2 機械的性質と内部組織の関係 …… 35
Ⅲ. 1.3 塑性変形の機構 …… 37
Ⅲ. 1.4 破壊強度 …… 40
Ⅲ. 1.5 熱分解黒鉛 …… 42
Ⅲ. 2 熱的性質 …… 44
Ⅲ. 2.1 熱膨張係数 …… 44
Ⅲ. 2.2 熱伝導率 …… 48
Ⅲ. 3 化学的性質 …… 50
Ⅲ. 3.1 蒸発挙動 …… 50
Ⅲ. 3.2 水素との反応性 …… 51
Ⅳ. SiCの性質 …… 77
Ⅳ. 1 総論 …… 77
Ⅳ. 2 物理的性質 …… 78

Ⅳ. 3 機械的性質 …… 80
Ⅳ. 4 水素との反応性 …… 82
Ⅴ. C, SiCと金属との両立性 …… 92
Ⅵ. まとめ（必要な研究課題） …… 99

I. はじめに

原研では，トカマクプラズマの科学的実証性を明らかにするため，臨界プラズマ試験装置（JT−60）の計画[1][2]が進められている。この計画の目標の一つに，プラズマの温度を5〜10KeVにすることがあり，そのためにプラズマからの放射損失の低減が要請される。放射損失量は，プラズマに面している容器壁（第1壁）材料が，粒子衝撃等によりプラズマ中に混入して生成される不純物の量と質に大きく依存する。すなわち，不純物量に比例し，その原子番号(Z)の2乗以上に依存して増加する。これまでのトカマク装置では，第1壁の低温部にはステンレス，高温部には高融点金属であるモリブデン，タングステンが用いられてきた。これらと比較して，カーボン(C)やシリコンカーバイド（SiC）のような低Z材料を第1壁に用いれば，プラズマ中の不純物の許容量を20倍〜100倍とすることができる。

低Z材料の第一壁への適用については，次代の装置を計画している外国の諸グループで考察された例があるが[3][4]，未だ途についたばかりと言ってよい。本報告では，この問題について，問題点を明らかにするとともに，今後の検討の方向性を示すことを目的とする。以下第2章では，第1壁特有の問題について述べるが，最初にC，SiCが第1壁に課せられる条件を満す可能性があることを示し，以下それらについて粒子衝撃による不純物の発生，真空に関する性質，設計的課題を検討する。第Ⅲ〜Ⅴ章では，C，SiCを第1壁材料として考える際に必要となる材料の基礎的性質について考察する。黒鉛については，それらの性質を規定する律則について詳しく述べられているし，SiCについては，その性質の概要を理解できるようにまとめられている。C，SiCと金属の両立性についても，これまでに得られている知識を述べる。第Ⅵ章では今後の研究課題を述べて全体をまとめる。

II. 第1壁への適合性

II. 1 第1壁の概念

II. 1.1 不純物の発生機構と許容値

プラズマ中の不純物は，初期に封入した水素ガスが放電によりプラズマとなり，高いエネルギで第1壁を衝撃したり，高い熱負荷を第1壁に与えることにより発生する。図II. 1に示すように，第1壁には，プラズマと直接接触するリミターと呼ばれる部分と，希薄中性ガス層を介してプラズマを取り囲むライナーとがある。リミターは，プラズマから拡散で流出する荷電粒子により，高粒子束，高熱流束の相互作用をうける。その結果，リミター構成材のスパッタリング，表面吸着層の脱離，温度上昇による蒸発が起きる。この際，スパッタリングと温度上昇が関係しあったサーマルスパイク，化学反応が関与した化学的スパッタリングが生じることも考えられる。これに対しライナーは，プラズマ周囲より供給される中性ガスが，プラズマ中のイオンと荷電交換を行ない高温の中性粒子となって，リミターより3桁程低い粒子束で衝撃する。エネルギは，主に後述するプラズマからの放射損失により受けるが，その熱流束はリミターと比較して2桁程小さい。ライナーからの不純物発生機構は，蒸発とサーマルスパイクを除いて，リミターと同様のものが考えられる。

以上のように，不純物の発生機構を考える際には，プラズマ構成粒子と第1壁構成材あるいは吸着層とが，各種の相互作用を介してリサイクリングしているという考え方が重要である。又，一旦発生した不純物は，水素粒子と較べて質量が大きいため，その後の第1壁との相互作用により，不純物の発生に大きく寄与する可能性があることを明記しておきたい[5]。

このようにしてプラズマ中に混入した不純物は，制動ふく射損失，励起損失，イオン化損失の形でプラズマからエネルギーを放出する。不純物のプラズマ中での拡散と各場所での電離状態を評価することにより，これらの損失の評価が可能となる[6][7]。図II. 2は，JT−60で計画している諸パラメータを用いて，鉄，酸素，炭素を不純物として考えてこれらの評価を行なったものである[3]。図中のPtが上記各損失の和であり，各パーセントは水素イオン数に対する不純物イオン数の割合である。Pjは，プラズマ電流によるジュール加熱を示し，プラズマの温度が5〜10KeVの領域では，損失項が加熱項を大巾に上回っている。したがって，プラズマの温度を5〜10KeVとするためには，高エネルギー中性粒子入射のような第2段加熱が必要となる。JT−60では，第2段加熱の容量として10〜20MWと計画されており，プラズマからのエネルギ損失には，先に述べた荷電粒子による損失があることを考えると，不純物による損失は数MWに押さえる必要がある。

以上の考察と，それに基づく類推から，不純物の許容量はそれらが単独に含まれる場合を考えて，水素イオンとの比で示すと以下のような値となる。

Mo	～	0.1%	Fe	～	0.5%
O	～	5 %	C	～	10%

尚，不純物の許容量を取扱ったものには文献(8)(9)が挙げられるが，それらに述べられている値と上記の値とはほぼ一致している。

II. 1.2 第1壁の条件

「JT-60の第1壁は，小半径1.2m，主半径3.1mのドーナツ状の真空容器の中に収納される。図II.3はその小半径方向の断面図であり，第1壁はリミターとライナーで構成される。JT-60の放電形式には2種類ある。一つは図中の固定リミターを用いて円形プラズマを作る場合で，もう一つは磁気リミターを用いて図中の1点鎖線のようなプラズマを作る場合である。後者では磁気リミター板がリミターの役割をする。

表II.1に，第1壁に課せられる条件を，真空に関する問題，熱負荷，衝撃粒子束等について示した。放電は一旦真空容器を10^{-9}Torr程度まで真空引きし，10^{-4}Torr程度の水素ガスを注入した後に行なう。したがって，第1壁が置かれる雰囲気は，10^{-4}Torr程度までの水素が存在することがあるのを除いて，超高真空状態にあると考えてよい。

表II.1 第1壁に課せられる条件

分類	項目	条件	備考
真空	真空度 放出ガス ベーキング温度	10^{-9}Torr 10^{-12}Torr・ℓ/cm²・s 500℃	真空度，放出ガスの値は，現在の計画値
熱負荷	リミター （荷電粒子） ライナー （熱放射）	予測値 0.1～1Kw/cm² ×10 sec 1～10w/cm² ×10 sec	リミターには，逃走電子発生時およびプラズマ消滅時に更に大きな負荷がかかる可能性あり。
衝撃粒子束	リミター （荷電粒子） ライナー （高温中性粒子）	予測値 10^{17}～10^{18} 1/cm²・s 寿命中 10^{23}～10^{24} 1/cm² 10^{14}～10^{15} 1/cm²・s 寿命中 10^{20}～10^{21} 1/cm²	低Z材料としてコーティング材料を考える場合には，このような粒子束に耐える必要あり。必要厚さの目安は，リミター100μ，ライナー1μ程度である。
その他	熱サイクル 耐震	200000回 0.3G	① 熱サイクルは装置寿命中の放電回数を参考値として示した。 ② 低Z材料は電気抵抗が大きいので，放電時にうける電磁力は小さい。

図II.4は，第1壁に要求される条件をフローチャートの形で示したものである。第1段は不純物の発生に関係したものであるが，このうちの微粉化の問題は，例えばカーボンの第1壁を考える場合，1mg程度の微粉がプラズマ中に落下し，それがイオン化すれば，先に述べた許容量を上回ってしまうことに着目したものである。真空に対する性質は，ここで要求する程の領域については，調べられた例が見当らない。表面温度上昇とそれにともなう熱応力の問題は，リミターについて重要である。他物質との親和性は，ガスについては水素，金属については，ライナおよびリミターサポートとして用いられるであろうNi系の耐熱合金，あるいはMoのような高融点金属とのそれが問題になろう。最後に，特にライナー部は200m² に及ぶため，

そのような広面積をおおうのに適切な材料の製作性を考える必要がある。

II. 2 各種低Z材料の評価

各種低Z材料を核融合炉の第1壁に適用するという立場で評価したものには，非常に適切な資料がある[3]。ここでは，それとの重複はできる限り避け，JT−60の第1壁に低Z材料を適用するというより具体的な立場に立って，第1壁に適合する可能性のある低Z材料を選択することを考えてみる。

低Z材料として考えられる材料には，コンパウンドまで含めると非常に多くのものがある。ここでは先の資料[3]に従がって，C，SiC，Be_2C，B_4C，TiC，BN，Si_3N_4，$A\ell_2O_3$，BeOについて考察するとともに，高融点金属の代表であるMoとの比較についても述べる。第2.1表に述べた第1壁に課せられる条件のうち，真空，粒子衝撃に関係した性質は十分に調べられていないようである。それに対し，熱負荷を受けた時の問題は，これまで得られている知識により検討が可能である。すなわち，表面温度の上昇，その時の熱応力（熱衝撃）に対する強さ，蒸発による不純物発生からの制限である。基礎的な検討によると，表面温度上昇は$Kc\rho$の値が大きい程小さく，耐熱衝撃性は（$K\sigma/E\alpha$）が大きい程よい[10]。ここで，K：熱伝導率，c：比熱，ρ：密度，σ：強度，E：ヤング率，α：熱膨張係数である。

表II. 2は，以上の二つのパラメータおよび蒸発による不純物発生の目安として，蒸気圧が10^{-5} Torrになる温度と，それらに関連する諸量を種々の低Z材料とMoについて示したものである[3]。II. 5.1で述べるように，リミター部は相当な温度上昇をすることを考えて，各物性値は入手可能な範囲で1500℃における値を示している。最初に，低Z材料相互の比較について述べる。表面温度上昇を左右する（$Kc\rho$）の値は，C，SiC，TiC，Si_3N_4については，他の材料に較べて，数倍から10倍程度高い。各物性値の温度依存性を考慮に入れても，II. 5.1に述べるように，SiCがJT−60で予想される熱負荷に対し，かなり温度上昇が高いことを考えると，この四つの材料以外はリミター材料として考えるのは困難である。次にTiCは，Tiの原子番号が26であることから，低Zとは言いがたい。またSi_3N_4は，蒸気圧が高温で高いため，蒸発による不純物の発生に問題がある。これらの比較から，上記低Z材料のうち，JT−60の第1壁として適合する可能性が強いのは，C，SiCの2種類と考えられる。耐熱衝撃性についても，（$K\sigma/E\alpha$）の値にみるように，C，SiCは他の材料に比較してすぐれている傾向にある。

次にMoとの比較について考察する。表面温度上昇については，$Kc\rho$の値にみるように，熱分解黒鉛のbasal plane方向を除いて，Moの方がファクター2程度まさっている。表面からの蒸発は温度上昇に敏感であるため，温度上昇が1/2になるのは重要である。熱分解黒鉛は製法上薄いものに限られることと，basal planeに垂直方向の熱伝導が極端に悪いため，加熱面に横方向の熱の逃げが期待できない。このため$Kc\rho$の値はMoの2倍程度あるが，表面温度上昇はMoと同程度になる。耐熱衝撃性については，Moの強度が再結晶温度（〜1200℃）以上で著しくおちるため，$K\sigma/E\alpha$の値はC，SiCに較べて低い。

以上の結果をふまえ，以下では検討の対象をC，SiCにしぼることとする。

表Ⅱ.2　熱的条件に関する低Z材料の比較
（於1500℃　［於1000℃］　（於0℃））

ライナー，リミター材料（単位）	原子番号	密度 (ρ) g/cc	熱的性質 比熱 (c) cal/g℃	融点 ℃	熱伝導率 (k) cal/cm·sec·℃	熱膨張率 (α) ×10⁻⁶/℃	機械強度 ヤング率 (E) kg/mm²	引張り強さ (σt) kg/mm²	圧縮強さ (σc) kg/mm²	曲げ強さ kg/mm²	性質表示量 表面温度上昇 Kcρ cal²/cm⁴·s·℃³	耐熱衝撃 (Kσt/Eα) cal/cm·s	蒸気圧が10⁻⁶Torrとなる温度 (℃)
C Pyro. //		2.2	0.48	3500 (P)	0.67	1.3	2.6×10³	10.3	8.3	21	0.64	2040	2050
Pyro. ⊥	6				0.0033	26	(1.1×10³)	0.3	(42)	23	0.0032	0.035	
near isotropic Graphite //		1.7～1.8			[0.16]	(3.45)	(8.5×10²)	(1.35)				74	
⊥					[0.15]	(4.45)	(6.5×10²)	(0.94)			0.12	49	
SiC React. Sint. (Refel)	Si；14	3.1	0.3	2540	0.12	(4.3～5.7)	4.14×10⁴	[27.6]	(350)	18	0.11	14	1550
Hot Pressed	C；6	3.1～3.2	0.31	～2830 (d)	0.074	5.8	4.15×10⁴	16～19	(100)	[45]	0.071	4.9	
Pyrolitic		3.0～3.2			0.069～0.16	[4.9]	2×10⁴			90～130	0.064		
Recrystallized		2.6	0.33		0.048	4.8	2.07×10⁴				0.041		
Be_2C	Be；4	2.24	(0.33)	2150 (d)	(0.055)	[10.8]	2.1×10⁴		(72.4)	(9)	(0.041)		1100
B_4C	B；5	2.3～2.5	0.57	2430 (m)	0.033	6.5	4.5×10⁴	[15.5]	(276)	20	0.043	1.7	1800
TiC	Ti；26	4.6～4.9	0.22	3050 (m)	0.1	8～10	3.8×10⁴	[11.7]	(69～276)	[58]	0.1	3.1	2100
BN //	B；5	2.1～2.2	0.48	2300 (d)	0.038	[5]	1.1×10³	0.41	(22～31)	2.1	0.038	2.8	1300
⊥	N；7				0.064	[8.6]		0.41	(2.8)	[0.8]			
Si_3N_4 Hot Pressed	Si；14	3.05～3.18	(0.15)	1900 (P)	0.024～0.036	4.3	1.4～2.4×10⁴	3.4～6.9	310	4～10	0.011	0.79	950
React. Sint.	N；7	2.4～2.7	0.38		0.13	2.5～3.2	[1.2～1.6×10⁴]		(50～62)	15～17	0.12		
Sialon		2.9～3.2	0.069 at 750℃	>2000	0.01 (1315℃)	3.8	[3×10⁴]			(28)	0.002		
Al_2O_3	Al；13	2.8～4.0	0.33	2040 (m)	0.0048 ～0.029	12	0.8～3.4×10⁴	1～10	20.7	6.9～14	<0.038	<3	1900
	O；8												
BeO	Be；4	2.1～3.0	0.53	2550 (m)	0.029	13.5	<3×10⁴	0.4～0.7	11.7	32	0.046	<0.05	1850
Mo	42	10.2	0.08	2625 (m)	0.27	6.5	1.1×10⁴ at 1200℃	2.7			0.23	7.9	2000
要求	低	大	大	高	大	小	小	大	大	大	大	大	高

(m) 融点，(d) 分解温度，(P) 蒸気圧が1気圧となる温度

II. 3 粒子衝撃による不純物の発生

II. 3.1 不純物発生の基礎式

プラズマと第1壁とはII. 1.1で述べたような相互作用を行なうが，その相互作用が，衝撃粒子による壁金属のスパッター，表面における粒子の反射という現象で記述できるとした場合，不純物量の時間的変化は，放電中のプラズマパラメータの時間的変化を与えて次式で求めることができる[5]。

$$\frac{dN_Z}{dt}=\eta_1\frac{N_p}{\tau_p}+\eta_2\frac{\gamma}{1-\gamma}\left(\frac{N_p}{\tau_p}+\frac{dN_p}{dt}\right)+(R+\eta_3-1)\frac{N_Z}{\tau_Z}\cdots\cdots \qquad (II.\ 1)$$

ここで，N_Z：各不純物イオン数，N_p：水素イオン数，τ_p：プラズマ粒子閉じ込め時間，τ_Z：不純物粒子閉じ込め時間，γ：中性粒子流出率，η_1：リミター面上での水素イオンによる不純物スパッター比，η_2：真空容器壁面上での高温中性粒子による不純物スパッター比，η_3：リミター面上での不純物自己スパッター比，R：リミター面上での不純物イオン反射率である。右辺第1項はリミター面上で水素イオンによりたたき出される不純物量を，第2項はライナー面上で高温中性子粒子によりたたき出される不純物量を表す。後者のうちのγは，荷電交換の結果発生した中性粒子のうちプラズマ外へ流出するものの割合を示している。第3項は不純物イオンがリミター面に到達し，そこで反射してプラズマ中に戻るものと，不純物イオンによってたたき出される不純物量との総和を示したものである。プラズマパラメータ（N_p，τ_p，τ_Z）に定常状態が存在すれば，第3項の係数（$R+\eta_3-1$）が負の時，不純物割合（N_p/N_Z）には定常解が存在し，次式で表わされる。

$$\frac{N_Z}{N_p}=\frac{\tau_Z}{\tau_p}\ \frac{\eta_1+\dfrac{\eta_2\gamma}{1-\gamma}}{1-R-\eta_3}\cdots\cdots \qquad (II.\ 2)$$

（$R+\eta_3-1$）が正の時は，不純物量は放電中上昇を続ける。

不純物として第1壁構成材を考えた時，Rは非常に小さいのでここでは近似的にR＝0とすると[11]，各スパッタ比の値が重要な量となる。もし，$\eta_3>1$の場合には放電中不純物が上昇することとなり，それを避けるためにスパッタリングにより発生した粒子を，プラズマに戻る前に除去する構造を考える必要がある。II. 1.2で述べた磁気リミターを用いた放電は，図II. 3に示すように，主放電領域とリミター領域が隔離されているのでこのような効果がある。今，スパッターされた粒子のうち主放電領域のプラズマに戻るものの割合を（$1-\zeta$）とすると，（II. 2）式は次のように修正する必要がある（ζ；ダイバータ効率）。

$$\frac{N_Z}{N_p}=\frac{(1-\zeta)\eta_1+\dfrac{\eta_2\gamma}{1-\gamma}}{1-(1-\zeta)\eta_3}\cdots\cdots \qquad (II.\ 3)$$

これに対し，図II. 3の固定リミターを用いた放電の場合は，上述のようなスパッター比軽減効果が期待できないため，（II. 2）式を用いる必要がある。

II. 3.2 スパッター比の評価

衝撃粒子1個に対してたたき出される標的粒子の数がスパッター比と呼ばれる。スパッタリングには，原子衝突過程により支配される物理的スパッタリングと，衝撃粒子と標的材料の化学的な反応が関与する化学的スパッタリングとがある。

(1) 物理的スパッタリング

スパッター比の測定は，衝撃粒子が希ガスの場合についてのものが多い。その1例として400eVのArイオンで各種元素を衝撃した場合を図II. 5に示す[12]。スパッター比を左右する重要なパラメータは標的物質の昇華熱であり，ある周期性のもとに，昇華熱の大きいもの程スパッター比が小さいと近似的に考えられる[13]。図II. 5の条件では，C，Siのスパッター比は，高融点金属のうちスパッター比が低いとされているMo，Nbよりも低いことが分る。但し，スパッター比は，衝撃粒子のエネルギーに依存するが，衝撃側と標的側の質量比によりその依存性が大きく異るので単純な比較には注意したい。同じくArイオンによるSiCスパッター比を図II. 6に示す[14]。前図との比較のため400eVの値をとると，Si，SiCのスパッター比は殆んど一致する。これに対し，600eVのAr，Ne，Heイオンに対して，それぞれ1.82，0.55，0.16という値を報告している例もある[15]。以上のように，C，SiCのスパッター比は，低スパッター金属の代表であるMoと較べても，同程度か小さい傾向にある。特にCは昇華熱が大きいため，この傾向が著しい。水素粒子のように軽い粒子で衝撃する場合には図II. 5の相対関係が成立はしないが，いわゆる衝突にもとずく物理的なスパッタリングの場合には，C，SiCのスパッター比が大きくMoを上回ることは考えにくい。

次に水素粒子によるスパッター比について考察する。(II. 1)式で，水素イオンによるスパッタ比（η_1）と水素中性粒子によるそれ（η_2）とを導入したが，これらは粒子衝突が支配する現象なので，衝撃粒子のエネルギが同一であれば同じ値を示すと考える。水素イオンによるC，SiCのスパッター比の測定例は非常に少ない。表II. 3は，希ガスによるものとをあわせて整理したものである[6]。図II. 7は，この表の結果等[22]と先に述べた希ガスによるC，SiCのスパッター比とをあわせて，Behrischが集めたステンレスの水素あるいは希ガスによるスパッター比[9]と比較したものである。C，SiCを希ガスイオンで衝撃する場合は，ステンレスと同程度以下の値を得るが，水素イオンで衝撃する場合は逆の傾向を示す。Behrishは，この現象をとらえて，表面により脱離しやすい炭化水素系の物質ができている可能性がある（化学的スパッタリング）と述べている[9]。この効果については(2)に詳述する。

最後に，自己スパッター比（(II. 1)式のη_3）について考察する。これは，衝撃粒子と標的とが同じ物質の場合である。この場合のデータも非常に少ないが，理論的計算が可能である。図II. 8は，Sigmundによる核阻止領域の理論[13]にもとずいて，Mo，Cの自己スパッター比を計算した結果と関連する実験値とを比較したものである。実験値としてNbの自己スパッター比を載せたのは，Sigmundの理論[13]によるとMoとNbの自己スパッター比は殆んど同じ値を示すことに基ずいている。Cの自己スパッター比の計算値は，JT−60のプラズマ境界温度として可能性の強い100eV〜1KeVの領域においてMoの1/2〜1/5であり，Cの好ましい性質の一つと考えられる。但しスパッタリングの計算は，それ自体誤差を含むものであるし，又実際用いる材料の表面の状態にも依存するため，図II. 8は参考値としてみるべきものであろう。

表Ⅱ. 3(9)　水素，希ガスイオンによるC，SiCのスパッター比

Material	Ions	Energy [keV]	$\bar{S}$ [atoms/ions]
pyrolytic graphite	$H(H_2^+)$	10	$8.5 \cdot 10^{-2}$
	He^+	20	$5 \cdot 10^{-2}$
glassy graphite	$H(H_2^+)$	10	$8.5 \cdot 10^{-2}$
	He	20	10^{-1}
	Ar	20	1.5
pyrolytic graphite (Harwell)	$H(H_2^+)$	7.5	$4 \pm 3 \cdot 10^{-2}$
SiC (refel)	$H(H_2^+)$	7.5	$7 \pm 1.5 \cdot 10^{-3}$
		5	$9 \pm 2 \cdot 10^{-3}$

(2) 化学的スパッタリング

炭素の水素イオンおよび中性粒子による化学的スパッタリングについて最近いくつかの実験が行なわれた。化学的スパッタリングに影響を与える要素としては，①標的炭素の温度，②衝撃粒子束，③衝撃エネルギ，④雰囲気の水素圧力が考えられる。Ⅲ. 3. 2に述べる数100～1000℃の水素原子と炭素との反応では①②④が重要なパラメータであることが分っているが，これまでの化学的スパッタリングの実験では，主に①の影響が調べられている。

図Ⅱ. 9にBusharov，Guseva[18]等のデータと，Feinberg[19]等のデータをまとめて示す。標的炭素には，Gusevaは，熱分解黒鉛を，FeinbergはAGOTの原子炉級黒鉛を用いている。一般にスパッタリング係数は融点に近くならなければ，標的の温度には依存しないとされているが[20]，図のように壁温に大きく依存するのは化学的な作用が影響していると考えられる。図中の標的温度が500℃程度の時のスパッター比は，ステンレスの場合（図Ⅱ. 7参照）と較べると10倍以上の値を示している。Feinbergのデータの標的壁温に対する依存性は，Ⅲ. 3. 2に述べる水素原子と炭素との反応性とよく一致している。Sherzer[21]によると，Vrepcek，Bauer等は熱分解黒鉛を水素イオンで衝撃し，Feinbergと同様の標的壁温に対する依存性を得たと報告している。彼らは衝撃イオンのエネルギを6～2 KeVの範囲で変えており，スパッター比は衝撃エネルギが下るにつれて低下する。

このような化学的作用の発生機構についてはBusharov[18]等が実験に基ずいて検討している。彼らは水素イオンで衝撃中あるいは残留ガス中のCH_4の分圧を測定し，標的が炭素とMoの場合を比較した結果，前者の場合には分圧の上昇を観測した。したがって，炭素のスパッター比が大きい原因は，表面においてCH_4が生成し，それが物理的スパッタリングを大きく上回る確率で脱離するためと考えている。高温においてスパッター比が低下するのは，標的表面からの

水素脱離割合が増加し，そこでのCH_4生成確率が低下することとCH_4の分解反応の増加に起因するとしている。以上のような化学的作用についての考察は，Ⅲ．3.2に述べる水素原子と炭素との反応性について述べた内容とつながる所があり，今後の検討の方向性を示す意味で興味深い。

以上の知識をまとめると，炭素の水素イオンおよび中性粒子による化学的スパッタリングは，物理的スパッタリングを大きく上回る可能性がある。その標的温度に対する依存性は500℃付近で最大値を持つ傾向にある。しかし，定量的には衝撃粒子束，衝撃エネルギ，雰囲気の水素圧力の影響等を含めて，今後の研究に待つ所が多い。

Ⅱ．3.3　プラズマ汚染度の評価

最初に固定リミターによる放電の場合を考えよう。この時はⅡ．3.1に述べたように$\eta_3<1$となることが重要な条件である。図Ⅱ．8に見るように，CはMoと較べて，この条件を満す可能性が強い。$\eta_3<1$が成立した上で，不純物割合は（Ⅱ．2）式で表わされる。今，$\tau_z/\tau_p\sim3$，$(1-R-\eta_3)\sim0.5$と仮定すると，Ⅱ．1.1に述べた許容値を満すためには，Cの場合はη_1として10^{-2}程度まで許容される。図Ⅱ．7によれば，物理的スパッタリングの範囲ではこの条件を満す可能性が大きいが，Ⅱ．3.2に述べた化学的スパッタリングの影響を考えると，必ずしも楽観はできない。SiCの場合はη_3の議論は今後の問題とすることにして，$\eta_3<1$がなりたてば，η_1の許容値の目安は5×10^{-3}程度である。図Ⅱ．7にみる限り，SiCは化学的スパッタリングの影響が小さい可能性があるが，定量的には今後の研究に負う所が多い。Moの場合を考えると，許容値との関係から$\eta_3<1$が成立した上でη_1は10^{-4}のオーダーに押える必要がある。JT−60のプラズマ境界温度は100eV〜1KeVと考えられるため，図Ⅱ．7から考えると，この条件を満すのは必ずしも容易ではない。なお，Moのスパッター比はステンレスに対する値の数分の1と考えられる。以上のように，固定リミターによる放電ではプラズマの汚染度が許容値以下に収まるかどうかは，C，SiCの場合は化学的スパッタリングの程度に依存しているし，Moの場合は，プラズマ境界温度を低下させることを考えないと，かなり困難な状況にある。

磁気リミターによる放電では，Ⅱ．3.1に述べたスパッター比軽減効果があるため，C，SiC，Moいずれの場合も，固定リミターの場合より$1/(1-\zeta)$程度大きいスパッター比が許容できる。$1/(1-\zeta)$の値は現在検討中であるが3〜10程度になりうると考えている。このように，磁気リミターは第1壁構成材料の不純物としての発生を低減するのに重要な役割を持っている。

Ⅱ．3.4　プトロン照射によるブリスタリングの可能性

黒鉛を水素イオンあるいは中性粒子で衝撃した場合，ブリスタリング（blistering）が発生するかどうかを，黒鉛を中性子照射した時に起きるスウェリングと関連ずけて考察する。粒子衝撃時に発生するスウェリングの大きさおよびスウェリング勾配が適当な範囲内にないと，表面の崩落を起し，プラズマ汚染の重要な原因となる。1KeVのH^+の黒鉛中への侵入深さは150〜200Åであり，スウェリング均配が中性子照射の場合とくらべて見掛け上格段に大きいので，この問題はリミター材として黒鉛が使用できるかどうかの決定的な要因となる可能性がある。

中性子照射を受けた黒鉛は化学反応性，機械的強度，熱的性質が変化する以外に寸法変化や

密度変化を起す[35,36,37]。これらは基本的には照射によって生成した点欠陥が移動，会合し，適当な結晶面上に析出することによって引き起されるものである。黒鉛の中性子照射によるスウェリングには2つの段階がある。第一段階は収縮（densification）で，成型加工軸または黒鉛層面に垂直な方向の寸法の増加，平行な方向での寸法の減少が起るが全体としては密度が増加する。第二段階は膨張である。出発当初，組織内部に持っていた空隙が"消費"されるにつれて収縮速度が減少し，やがて膨張（break away swelling）に転ずる。第二段階に入ると黒鉛の性質は急速に劣化するものと推定できる。break away swelling に転ずる照射量は，照射温度に敏感であるが[36]，一般に $2\sim3\times10^{22}$ n/cm² (E>0.18MeV) であり，最近開発された等方性黒鉛でも $\sim10^{23}$ n/cm² には達しない[35]。

さて，リミターとして黒鉛を使用した場合，1KeVのプロトンによる照射損傷の量，dpa（displacement per C−atom）をLindhard の方法で計算すると次の結果が得られる[38]。

損傷量＝0.12dpa/10^{16} 個 H^+(1KeV)/cm²

これから，黒鉛の全寿命中に受ける H^+ を 10^{23} 個/cm² とすると，全損傷量として 0.12×10^6 dpa/cm² を得る。一本，同じ方法で高速実験炉MONJUの中性子スペクトルを使って黒鉛中に導入される照射損傷の量を計算すると[38]

損傷量＝0.12×10^{-5} dpa/sec・cm²

$\phi \simeq 10.6\times10^{14}$ n/sec・cm² (E>0.20MeV)

これより，H^+ による全損傷量に等しい中性子の全照射量は $\sim1\times10^{27}$ n/cm² と求められる。この値は黒鉛材料のbreak away swelling の限界照射量とされている前述の値（$\sim10^{23}$ n/cm²）より四桁大きい。もちろん，H^+ によるスウェリング挙動が H^+ と速中性子による照射損傷量の比較だけで推定できるわけではなく，また一方では<〜200Å という表層で swelling が果して発生するかどうかも疑問である。しかしながら，H^+ 照射の場合，固相中で再結合して H_2 分子を生成することを考慮すると，スウェリングおよびスウェリング勾配の問題はその発生の有無をも含めて重要な検討課題であると考えられる。

II. 4 真空に関する性質

これまでのトカマク実験では第1壁は金属で構成されており，その条件では経験的に 10^{-7} Torr 以上の真空度を得ることが，安定な放電を行なうことの必要条件とされている[23]。JT−60ではこれに対応するものとして，500℃ベーキングの後，10^{-9} Torr の真空度を達成することを目標としている。このための条件として 10^{-12} Torr・ℓ/cm²・sec 以下の放出ガスが要求される。しかし，これらの条件は必須のものではなく，たとえ，真空度が 10^{-7} Torr 程度でとどまったとしてもII. 1.1に述べた粒子衝撃によるスパッターや脱離の割合が小さければ，安定な放電が得られる可能性がある。すなわち，問題となるのは表面の組成と，それらがどのような存在のしかたをしているかであって，逆に 10^{-9} Torrの真空度を達成できても，C，SiCを第1壁に用いた装置で安定な放電が得られるとも限らない。

ここでは，以上のことを認識の上，放出ガスに関係した諸量について，これまでに得られた知識をまとめてみる。ただし，Cについては研究がなされているが，JT−60に要求されるよ

ような超高真空の領域については殆んど議論がなかった。すなわち，粒子衝撃時の問題とあわせて，放出ガスの問題も今後の研究に負う所が大きい。SiCについては，表面吸着密度と付着確率について若干のデータがあるが[24][25]，余りにも知識が少なく，それらのデータの評価が不可能であるため，ここでは省略する。

Ⅱ. 4. 1 放出ガス量

(1) 総量と成分

カーボンを2000℃近くまでベーキングし，各温度における放出ガスの総量とその成分について議論した例は多い。表Ⅱ. 4[26]はその1例で，Ashton 等が気孔率を改善した原子炉級黒鉛について多くの測定を行なった中の代表的なものである。放出ガスの総量は1600℃までのベーキングにより，$4.6\times10^{-2}\sim1.2\times10^{-1}$ Torr・ℓ/g としている。高温での放出ガスの主成分は H_2 とCOであり，それらの比がほぼ1対1であることから考えて，吸着質は H_2O が主体で，その状態には物理吸着と化学吸着とが存在し，前者は600℃以下での，後者は600℃以上での脱ガス量を規定しているとしている。表Ⅱ. 5[26]は同じ材料について，600℃までの放出ガス量と有効表面積を比較したもので，表面積が小さい程放出ガス量は少ない。Ashton[26]等は，その理由は600℃以下では物理吸着したものの脱離が支配的であるからとしている。表Ⅱ. 6[27]は，黒鉛とタングステンの放出ガスの成分と総量を比較したものである。表中の高級黒鉛の放出ガス総量は 6.3×10^{-2} Torr・ℓ/g であり，前記の結果とほぼ一致する。これに対し，熱分解黒鉛は約 1/10 の値であり，JT-60への適用の立場からは興味深い。また，同表は黒鉛が，タングステンと比較して同程度あるいはそれ以下の放出ガス量であることを示している。

表Ⅱ. 4 [26] 原子炉級黒鉛の放出ガスの成分と量の例

Results for virgin PGA specimens (specimen no. 3)

Temperature step, ℃	Total volume of gas desorbed, μl/g at S.T.P.	Volume of constituents of desorbate, μl/g						
		H_2O	CO_2	H_2	CO	N_2	CH_4	C_2H_6
R.T.-200	2.24	0.61	–	0.13	0.76	0.74	–	–
200-400	3.25	0.25	0.34	1.01	0.74	0.55	0.25	0.12
400-600	6.30	–	1.19	3.24	0.81	0.41	0.55	0.10
600-800	9.92	–	3.19	3.41	2.45	0.27	0.45	0.15
800-1000	14.88	–	0.14	6.38	8.12	0.19	0.05	–
1000-1200	16.69	–	–	8.37	8.00	0.21	0.11	–
1200-1400	12.70	–	–	4.97	5.88	1.67	0.18	–
1400-1600	5.00	–	–	1.28	0.29	2.70	0.74	–
1600-1800	21.25	–	–	10.0	8.0	0.25	3.00	–
Total 20-1800℃	95.24	0.86	4.86	38.79	33.05	6.99	5.28	0.37
Total 20-1600℃	73.99	0.86	4.86	28.79	25.05	6.74	2.28	0.38
% of total volume to 1600℃		1	7	39	34	9	3	

表Ⅱ．5 [26]放出ガス量と有効表面積の関係

Volume collected μl/g at S.T.P. between 20 and 600℃

Material	Accessible surface area, m^2/g	Volume collected between 0−600℃, μl/g at S.T.P.
PGA 1	0.21	14.5
2	0.21	13.5
3	0.21	11.8
Graphite B X_1	0.45	21.0
X_2	0.45	20.6
Graphite C Y_1	0.085	7.3

表Ⅱ．6 [27]黒鉛とタングステンの放出ガス量と成分の比較

Gas evolution from graphite and tungsten[a] composition (%) H_2-CO-CO_2-HC[b]

Temperature range	Fine grain extruded	Processed pyrolytic tape	Pyrolytic[c]	Tungsten
600-1000K	2-80-13-5	5-5-1-90	80-15-4-1	50-50-1-1
1000-1250K	20-45-25-10	30-5-1-65	50-20-5-25	10-90-1-1
1250-1850K	15-80-2-2	40-40-4-15	10-60-30-1	5-95-0-0
1850-2400K	20-80-0-0	20-70-5-5	15-80-5-1	1-100-0-0
		Total gas evolved		
(Torr • liters/cm^2)[d]	7.5×10^{-4}	1.6×10^{-4}	8.4×10^{-5}	2.3×10^{-4}
(Torr • liters/g)	6.3×10^{-2}	2.3×10^{-2}	5.7×10^{-3}	2.0×10^{-2}

a The gas which is liberated during Joule heating of ribbon samples in vacunm after having been subjected to a 24-h, 300° bake.

b HC represents the combined hydrocarbon fraction most of which is methane.

c High−density high−purity highly oriented pyrolytic graphite plate.

d Based upon geometric surface area.

Overholser[28]等は，密度1.6～1.7 g/cc の原子炉級黒鉛３０種について，１８００℃までの脱ガスの実験を行なった。図Ⅱ．１０，図Ⅱ．１１はその結果の１例である。この場合も，H_2O の脱離は７００℃以下で完了している。図中の３つの材料は，灰分とCa の含有率が異る。ＳＰ−２６−Ａは灰分＜２０ｐｐｍ，ＡＧＯＴ−ＶＣＢは灰分３５０ｐｐｍ，Ca １５０ｐｐｍ，ＡＧＯＴは灰分８５０ｐｐｍ，Ca ３４０ｐｐｍである。図中以外の実験とあわせて，灰分やCa 含有率が小さい程，放出ガス量は低い傾向にあるが，その他の要因も関係しているようである。この実験で

は，放出ガスの総量は1800℃までのベーキングで10^{-1}～5×10^{-1} Torr・ℓ/gであり，前の二つの結果とそれ程違わない。

(2) 放出ガス速度

Overholser[28]，Ashton[26]等の実験によると，原子炉級黒鉛の放出ガスの総量（V－体積表示）と時間(t)との関係は次式で表わされる。

$$V = A \log t + B \qquad (\text{II}.\ 4)$$

ここで，A，Bは，材料によって異る定数である。単位時間当りの放出ガス速度は（II．4）式を微分することにより次式となる。

$$\frac{dV}{dt} = A\,(\log_{10} e)\,\frac{1}{t} \qquad (\text{II}.\ 5)$$

実験値との比較を図II．12，図II．13[28]に示す。前者はベーキング温度が300℃，600℃の時の種々の原子炉級黒鉛に対する結果である。図中のすべての場合について（II．4）式の関係がなりたっている。後者は，ある1種の材料（EGCR－灰分275ppm，Ca含有率40ppm）について，種々の温度におけるV－t依存性を示したもので，600℃程度までは（II．4）式の関係を満足するが，それ以上では，（II．4）式以上に放出ガス量は増え続ける。Overholser[28]等は，この増加は水素の放出ガスの増加と対応すると述べている。

次に，Overholser[28]等の求めた結果を用いて，単位時間当りの原子炉級黒鉛の放出ガス速度を議論してみよう。ベーキング温度として600℃を考えると，彼らの論文の第2表より，典型的なAの値として，A＝0.4 cm³（STP）／100 cm³が得られる。この値を（II．5）式に代入して，単位の換算を行ない，Torr・ℓ/cc・minで表わすと次式が得られる。

$$\frac{dv}{dt} = 8\times10^{-4}\,\frac{1}{t}\ (\text{Torr}\cdot\ell/\text{g}\cdot\text{min}) \qquad (\text{II}.\ 6)$$

図II．10に示したように実験は1000分程度までのデータをとっている。（II．6）式を用いて1000分経過時点での放出ガス速度を求めると，1.3×10^{-8} Torr・ℓ/g・secとなる。金属では一般に放出ガス速度をTorr・ℓ/cm²・secの単位を用いて表わすため，正確な比較はできないが，SUS304Lを500℃20時間ベーキングした状態で6×10^{-9} Torr・ℓ/cm²・secであり[29]，原子炉級黒鉛の放出ガス速度は，SUS304Lと比較して大きな値ではない。問題は常温に戻した時にどの程度まで放出ガス速度が低下するかにある。II．4.3に述べるように，黒鉛中のガスの透過率と金属中のガスの拡散係数とは温度依存性が異るので，黒鉛の場合は，金属の場合程放出ガス速度が低下しない可能性がある。

（II．6）式が長時間なりたつと仮定して，単位時間当りの放出ガス量が600℃ベーキング状態において10^{-10} Torr・ℓ/g・secとなるのに必要な時間を求めてみると，100日程度であり，長時間放出ガスの高い状態が続くと予想される。いずれにしても，黒鉛の放出ガスは図II．12にみるように，製品による差が相当あるため，入手可能な製品について実測してみることが大切である。

Ⅱ. 4.2 吸着に関する諸量

(1) 吸着熱

ある物質の表面に他の物質が吸着する場合に，その吸着の強さを表す量に吸着熱がある[30]。黒鉛に対する種々のガスの吸着熱についてBeitel[27]が整理した結果を表Ⅱ．7に示した。この吸着熱は，サーマルデソープション（thermal desorption）[30]によって脱離させるのに必要な温度を示唆する。基礎的な計算によると，JT−60で計画している500℃のベーキング温度により脱離可能な範囲は50kcal/mole程度である。表Ⅱ．7に得られているデータの範囲では，酸素を除いて吸着熱は50kcal/mole 程度以下であり，500℃のベーキングで脱ガスが可能である。しかし，第Ⅱ.11図の例では，CO，あるいはH_2は600℃以上の高温で多量の脱ガスが行なわれており，表Ⅱ．7に示された以外の吸着のしかたが存在しうることが予想される。Ashton[26]等は，H_2Oについて表Ⅱ．7に示された値以上の吸着熱を持つ化学吸着を予想している。以上のように，黒鉛に対する種々のガスの吸着熱については，未だ十分な知識は得られていないようである。

表Ⅱ．7 [28]黒鉛に対するガスの吸着熱

Gas	E_a(kcal/mole)
H_2	20.5
	31.6
	45−56
O_2	100−110
	110
CO	36
	40
	2.9
H_2O	40
	4.6
NO	53
I_2	38−47
N_2	2.6
	2.7
CO_2	4.3
CH_4	2.7
Ar	2.8
SO_2	6.3

(2) 付着確率

付着確率は，表面に衝突した気体分子が化学吸着する確率として定義される[30]。したがって，分子が一担物理吸着した後化学吸着の状態に移るのに必要な活性化エネルギー（E_A）に支配される。Beitel[27]の整理によると，黒鉛に対するH_2，O_2のE_Aとして，E_A＝8〜35 kcal/mol，E_A＝3.1〜12.4kcal/moleと述べている。これに対し，金属に対するガスの吸着では$E_A \leq 0$の場合が多い。黒鉛に対する各種のガスの付着確率を測定した例は少ないが，

Beitel[27] は，H_2 に対して 10^{-8} 以下，室温の水素原子について 0.015～0.038，COに対して 5×10^{-5} とこれまでのデータをまとめている。これらの値は清浄な金属面（0.1～1）[30]と比較して低く，Beitel[27] はその原因が $E_A>0$ にあると考えている。温度が上昇すると，物理吸着の吸着時間が短縮される効果と，物理吸着から化学吸着への移行の確率が増加する効果とが相反する方向に作用するため，未知の要素が多いが，後者が律則を決めている系では，付着確率は増加するであろう。

以上のように，黒鉛の付着確率は金属と比較して低い傾向にある。吸着材として使用される活性炭は 100～500 m^2/gr の BET 表面積を持ち，そこへの物理吸着を利用しているものと考えられる。これに対し，通常の黒鉛では BET 表面積が 0.5 m^2/gr 程度であることに注意したい。

(3) 表面吸着密度

ここでは，単位表面積に吸着している粒子数（個／cm^2）を表面吸着密度（Surface Coverage）と定義する。Beitel[27]はこれまでの知識をまとめ，押出成形黒鉛に対する H_2，O_2，COの表面吸着密度を 5，2.8，1×10^{13} 個／cm^2，単結晶黒鉛については，同じく H_2，O_2，COに対して，0.11，1.4，1.1×10^{15}個／cm^2 であるが，黒鉛の basal plane には 10^{13} 個／cm^2 以下であるとしている。したがって，黒鉛に対する吸着は，edge atom に対する吸着現象が支配的であると考えられる。また，このことはオージェ電子分光等による微視的な観察結果ともよく一致すると述べている。以上のことから，黒鉛の表面吸着密度は，金属のそれ[30]よりも低い傾向にある。edge atom の寄与を考えると，熱分解黒鉛が低い放出ガス量を示す理由の一つが，basal plane へのガス吸着密度が低いことに起因すると考えられる。一方 II. 5.2 に述べるように，リミターとして basal plane に垂直方向の面を多く利用するような構造を用いる場合には，熱分解黒鉛の低い放出ガス量が損われる可能性がある。表面での edge atom の存在割合は，表面吸着密度についての重要なパラメータと考えられる。

II. 4.3 ガスの透過

(1) 透過率

多孔質物質の透過率（Permeability）K は，次式で定義される[31]。

$$K=\frac{L\,Q_m\,P_m}{A\triangle P} \qquad (II.\ 7)$$

ここで，P_m：入口，出口圧力の代数平均，Q_m：体積流量，$\triangle P$：入口，出口の圧力差，L：サンプルの厚さ，A：サンプル表面積である。透過率の表現には種々のモデルがあるが，ここでは Carman と Arnell に従がって次式を用いる[31]。

$$K=B_o\frac{P_m}{\eta}+4K_o\frac{\bar{v}}{3} \qquad (II.\ 8)$$

ここで，B_o(cm^2)，K_o (cm)；物質とガスの組合わせで決る定数，η；粘性係数，$\bar{v}$；分子の熱速度である。（II. 8）式右辺第 1 項は粘性項の影響を，第 2 項は自由分子運動における衝突項の影響を表わす。緻密質黒鉛と種々のガスについて求めた B_o，K_o の値を表 II. 8[31]に示すが，同一材料であれば，ガスの種類が変っても，B_o，K_oの値はそれ程大きく変らない。

表Ⅱ．8 [31] 緻密質黒鉛の B_0，K_0 値

Values of B_0 and K_0 for FC-01 and FC-25

Gas	$B_0 \times 10^{12}$, cm²		$K_0 \times 10^7$ (cm)	
	FC-01	FC-25	FC-01	FC-25
Helium	0.57	8.48	1.05	2.11
Nitrogen	0	5.68	1.92	3.14
Argon	0	4.58	1.28	2.21
Sulfur hexafluoride	0	5.53	1.66	1.93

(2) 透過率と放出ガス速度の関係

金属の場合のベーキングの効果は，表面吸着ガスの平均吸着時間および金属中の溶解ガスの拡散係数が，温度に対しアレニウスタイプに依存している[30]ことを利用したものである。黒鉛のベーキングの効果を考える場合には，後者に相当するものが透過率となる。核融合装置で扱う超高真空領域での脱ガスを論じる際には，圧力が十分に低い領域にあるため，（Ⅱ．8）式右辺第1項は無視でき，第2項が透過率を支配することになる。この場合の透過率の温度依存性は1／T の関係であり，アレニウスタイプと較べると，温度依存性は少ない。この意味から，黒鉛では金属の場合程ベーキングの効果が期待できない可能性がある。

ここで，より詳細に黒鉛の脱ガス機構を考えてみよう。多孔質物質では，物質内部からの放出ガスは，脱離とそれに続く透過という二つの機構に支配されると考えられる。前者はⅡ.4.2で述べた吸着熱にもとずく平均吸着時間に[30]，後者は透過率に依存する。基礎的な検討によると脱離のプロセスは，平均吸着時間が温度に対しアレニウスタイプの依存をするため，短い時間で終了する場合が多い。これに対し透過のプロセスは，十分に脱ガスが完了するまで比較的長い時間が必要と考えられる。しかし透過率の値は常温の希ガスで 10^{-2} cm²/sec[31] の程度であり，ステンレス中の水素の拡散係数[32]（3.0×10^{-6} cm²/sec 於570℃）と比較してもかなり大きい。このように考えてくると，黒鉛の脱ガスは，ある温度で脱離するものは，比較的速やかに脱ガス可能と考えられるが，Ⅱ．4.1で述べたように，これまでの実験結果ではそうではない。この原因は，種々のガスが，連続的な吸着エネルギーのもとで吸着していること，および表面面積密度の低下とともに吸着エネルギーが増すことのために，脱離に要する時間が長くなることにあると推定される。

Ⅱ．5 JT—60第1壁の設計的課題

C，SiCをJT—60に用いることを更に具体的に検討する段階では，機械的，熱的問題，製作性，作業性等について，JT—60の使用条件にあった詳細な検討をする必要がある。ここでは第1段階として，リミターの温度上昇とそれに伴う蒸発の問題，その時の熱応力を逃げる構造例，ライナーの構造的検討例を示す。また，リミターやライナーに適応する可能性がある入手

可能なC，SiC材料についても検討する。

II. 5.1 温度上昇と蒸発量の計算

C，SiCを，JT−60に適用する上での問題点の一つに，温度上昇とそれにともなう材料表面の蒸発があり，蒸発によって生じた不純物量がプラズマ中の不純物許容量を越えないようにする必要がある。ここでは，JT−60の設計で，最も使用条件の厳しい部分の一つである磁気リミター板（図II．3参照）について上昇温度ならびに蒸発量の計算を行なう。対象としては，熱分解黒鉛，高級黒鉛，高温圧縮SiC，反応焼結SiCを考える。また，高融点金属として代表的なMoについて，比較のために計算する。

(1) 温度上昇

磁気リミター板に対するプラズマからの熱負荷は，最大1kw／cm²と予想される。温度上昇計算を，図II.14に示す計算モデルにより行なった。表面の加熱領域を除いて，境界条件は断熱を仮定した。表面からの熱放射は，温度上昇量に大きな影響を与えないことを確認して無視した。JT−60では，500℃でベーキングの後，常温にもどして放電を開始する運転と，500℃で放電を行なう運転がある。ここでは，後者を考えて，放電前の基準温度を500℃とした。図II.14(a)は，磁気リミタ板の形状を示す。プラズマからの粒子束幅は2cmと仮定した。図II．14(b)は，熱分解黒鉛の場合の計算モデルである。熱分解黒鉛は，熱伝導率に異方性が有り，$k_{//}/k_{\perp}$の値は100〜150にもなる[33]。$k_{//}$，$k_{\perp}$はそれぞれ堆積面に平行な方向と，垂直な方向の熱伝導率を表わす。熱分解黒鉛は，厚さ数mmの薄板しかできないため，熱伝導率の大きい$k_{//}$を利用するには，薄板を重ねあわせて，図II．19のように平板を構成する必要がある。この時は，図II．14(b)のように，横方向も断熱の条件で計算するのが妥当である。

図II．15に，各材料の加熱中心部分の表面温度を示す。これから，1kw/cm²の熱負荷を10秒間受けると表面温度上昇はかなり大きい。10秒後において，表面温度が融点（あるいは昇華温度，分解温度）以下である材料は，モリブデンと熱分解黒鉛であり，高級黒鉛とSiCは昇華温度，分解温度以上に達する。とくに，SiCは2〜3秒で分解温度に達する。図II.16に，5秒後における各材料の表面温度分布を，又図II．17に5秒後における加熱中心軸上の深さ方向の温度分布を示す。図II．16中の点線は分解温度を超えていることを示す。表面温度勾配および，深さ方向の温度勾配は，熱分解黒鉛が最もゆるやかであり，モリブデンよりも優っている。高級黒鉛，SiCは，磁気リミタ板表面と裏面の温度差が，5秒後で2000℃以上になり，支持条件によっては，熱応力がかなり発生する可能性がある。

1kw/cm²の熱負荷を10秒間受ける場合には，磁気リミタ板の部分にC，SiCを適用する事は，熱分解黒鉛を除いてかなり難しい。そのため，熱負荷を軽減させるか，受熱時間を短くする必要がある。しかし熱負荷の値は，プラズマからエネルギ損失の形態と磁気リミター部でのプラズマの巾に大きく依存するため，不確定要素が多い。

(2) 蒸発量計算

温度上昇による，金属表面からの蒸発速度は次の式で表わされる[34]。

$$\dot{n}(T) = \alpha \frac{3.5\times10^{22}}{\sqrt{M}} \frac{P(T)}{\sqrt{T}} \qquad (II.9)$$

ここで，$\dot{n}(T)$；蒸発速度（atoms/sec・cm²），α；気相からの原子が表面に付着する確率（$\alpha=1$と考えた），P(T)；温度Tにおける蒸気圧（Torr），M；質量数，T；表面温度（°K）である。磁気リミタ板の表面には，横方向温度分布があるので，蒸発率が場所によって違う。そのため，蒸発量を正確に計算するには，蒸発率の横方向分布を考慮に入れて，蒸発量を算出する必要がある。しかし，Moの場合を例にとると，蒸発量の99%以上が，中心軸から約0.3 cm以内の部分から生ずる。そこで，近似として，磁気リミタ板からの蒸発に寄与するのは中心軸より0.3 cmの範囲であるとした。高級黒鉛とSiCの場合は，横方向の温度勾配が，Moよりも大きいため，0.3 cmとして十分である。熱分解黒鉛の場合は，図II.14のような構造を考えているため，横方向温度は一定であると考えられるので，1.0 cmとした。時間tまでの，磁気リミタ板からの全蒸発量は次式で表わされる。

$$全蒸発量 = \int_0^t \dot{n}(T)\,dt \times 2\pi R \times 2\triangle x \qquad (II.10)$$

ここで，R；加熱中心の半径（=464 cm），$\triangle x$；蒸発に寄与する部分の長さである。図II.18は，各材料の全蒸発量を計算したものである。JT-60のプラズマ密度をn，プラズマ体積をVとすると，イオンの個数NはnVで表わされる。$n=5\times10^{13}$(cm^{-3})，$V=60\times10^{6}$(cm³)とすると，$N=3\times10^{21}$となる。第2節で述べた不純物許容量（Mo；0.1%，C；10%，SiC；2～3%）を，図II.18中に図示した。図II.18によると，1 kw/cm²の熱負荷の時，10秒後において，Moと熱分解黒鉛が許容量以下であるのに対し，高級黒鉛，高温圧縮SiCは許容量を越してしまう。許容量以下に抑えるには，高級黒鉛，高温圧縮SiCそれぞれについて，熱負荷を，0.6 kw/cm²，0.2 kw/cm²以下にする必要がある。蒸発量の点から見ると，1 kw/cm²×10秒の熱負荷は低Z材料の中で，高級黒鉛，高温圧縮SiCはかなり厳しい使用条件である。しかし，磁気リミタ板から蒸発した粒子が全て，プラズマ中に入る訳でないので，これらの蒸発量許容値は更に大きくなる傾向にある。SiCの場合は，表面に炭素の多い層が出来て蒸発率がかなり低くなるという報告もある[3]。固定リミタを使用した放電の場合は，磁気リミタ板と同様の検討をする必要がある。この際，蒸発した粒子は全て，プラズマ中に入ってイオン化するため，磁気リミタによる放電の場合より厳しい条件となる。この問題は，熱負荷の評価とあわせて今後の課題としたい。

II. 5.2 構造的検討

前節までに述べてきた材料の基礎的性質が，JT-60に要求される条件を満す場合でも，リミターはきびしい熱負荷のもとで熱応力を避ける構造を考える必要があるし，ライナーは200 m² に及ぶドーナツ状の部分をおおう構造となるため，それらの設計上の問題は，種々の困難がともなうと予想される。ここでは，それらの問題に深く立入ることは避けて簡単な例を示すにとどめ，今後の検討の指針としたい。

JT-60の真空容器はベロー部と厚肉部で構成されており，ベロー部はトーラス方向に最大約1mに及ぶ部分がある。そのためC，SiCのリミターやライナーを真空容器に直接支持するのは困難であろう。以下では，リミターおよびライナー支持用のサポートを設けることで考える。リミターは最大1 kw/cm²，10秒に及ぶ熱負荷を受ける可能性があるため，II.5.1に示したように，C，SiCを用いたリミターでは，極端な表面の温度上昇が起きる。この際の熱応力

を避ける一方法として，図Ⅱ．19に示すようにリミターをブロックで構成し，ブロック単位の変形を許すことを変えた。しかし，このような構造では表面に平行方向の熱の逃げが殆んど期待できないため，表面の温度上昇は6.1項の結果より大きくなる。図Ⅱ．19では，各ブロックを熱分解黒鉛で構成し，その堆積面に平行方向の高い熱伝導率を利用することにより，Ⅱ．5.1に述べたように1 kw/cm^2×10秒の熱負荷を受けても，表面温度は2000℃程度に押えることが可能である。このリミターは，真空容器内に設けられたサポートに，リミターサポートを介してボルト止めすることを考える。熱分解黒鉛の側面や低面は1000℃以上の高温になることが予想されるため，サポートに用いる金属と黒鉛との高温における親和性については十分注意する必要がある。図Ⅱ.19では，これらの金属が粒子衝撃を受けないように，熱分解黒鉛を用いたカバーをとりつけた。

ライナーは約200m^{2}の面積があり，例えば50cm角の部材で構成すると部材の数は約800個となる。1部材の大きさが大きい程，作業の手間は省けるであろう。各部材をサポートに支持する方法としては，ボルト止め，はめ込み方式が考えられるが，図Ⅱ．20は後者の例である。この例では，真空容器厚肉部で支持するサポートに，CあるいはSiCのライナー材料をはめ込む方式である。ライナーへの熱負荷はリミターの$^1/_{100}$程度であるため，その温度上昇は200℃程度である。設計に際してはサポートとの熱膨張差を考える必要がある。このような方式は作業の際に微粉が発生する可能性があり，Ⅱ．1.2項で述べた微粉化の立場からは好ましくない傾向にある。

以上の2例は，あくまでも検討例であって，今後この種の設計的配慮が必要となろう。その際，ここで述べた熱応力に加えて，放電時の振動および電磁力，地震による力についても検討する必要がある。

Ⅱ．5.3　第1壁適応材料の評価

第1壁に適応する材料を選択するためには，Ⅱ．1.2に述べた諸条件を検討する必要があるが，これまでの節で述べたように，現在では明らかにされてない点が多い。本項では，今後の検討対象と考えられる材料を選択してみた。対象はすべて今後の各種試験に対して，試験片を供給することが可能なものであり，各種物性値とあわせて表Ⅱ．9に示した。選択に際して，リミター材料に対しては表中の性能表示量が高いこと，すなわち表面温度上昇が低く，耐熱応力性があることを考えた。ライナー材料の場合も含めて，黒鉛については微粉化の問題が少ないこと，アウトガス量が少ない可能性が強いことに，SiCについては製作可能性に重点を置いた。

表Ⅱ．9の各材料について簡単な説明を加える。高級黒鉛は，純度が良く熱伝導率が高いものである。緻密質黒鉛は，ポコグラファイト類似のもので，一般の黒鉛と比較して密度，機械的強度，面の硬さが向上しており，各種電極に使用されているものである。熱分解黒鉛は1方向には銅と同程度の熱伝導率を持ち，アウトガス量が小さいという実績がある。以上の黒鉛は，リミター，ライナーいずれにも適応する可能性がある。硬質黒鉛は微粉化の問題が皆無と考えられるが，熱伝導率が悪いためリミターには使用できない。SiCのうち，コーティングSiCは，黒鉛に100μ程度のSiCをコーティングしたものであり，リミターに使用した場合はコーティング部のはがれに注意する必要がある。反応焼結法は，8～12%のSiを含むため，リミター

表II. 9　JT－60適応材料

		密度 (ρ) g/cc	熱的性質 比熱 (C) cal/g℃	熱伝導率 (K) cal/cm・s・℃	熱膨張率 (α) ×10⁻⁶/℃	機械的性質 ヤング率 (E) kg/mm²	圧縮強さ (σ) kg/mm²	性能表示量 KCρ cal²/cm²・s・℃²	Kσ/Eα cal/cm・s	対象個所 リミター	ライナー	対象となる商品名等
C	高級黒鉛	1.6	0.4	0.15	3	10^3	3.7	0.1	185	○	○	東海カーボン G113 日本カーボン EG36
	緻密質黒鉛	1.78	0.4	0.1	2.8	10^3	1.4	0.07	50	△	○	東海カーボン G2080
	熱分解(∥方向) 黒鉛(⊥方向)	2.2	0.4	0.6 0.005	1.7 28	2.8×10^3 1.1×10^3	42 10	0.53 0.004	5300 20	○	○	日本カーボン PG
	硬質黒鉛	1.6	0.4	0.015	3	2.4×10^3	21	0.01	44		○	東芝セラミックス セラファイト
SiC	黒鉛＋SiC(黒鉛) コーティング(SiC)	1.6 3.2	0.4 0.275	0.15 0.07	3 4.9	10^3 2×10^4	3.7	0.1 0.06	185	○	○	東海カーボン，日本カーボン 東芝セラミックス
	反応焼結法 (reaction sintered)	3.1	0.275	0.17	5	4.1×10^4	350	0.14	290	○	○	BNFL REFEL 日本硝子
	高温圧縮法 (hot pressed)	3.2	0.275	0.12	5.8	4.2×10^4	100	0.11	49	○		NORTON
	繊維										○	日本カーボン

注 1. ここに示した数値は，原則として各社のカタログ値を用いた。不足分は，第4，5節の内容をもとにした。
2. 比熱，熱伝導率については0℃～1500℃の平均値を目算した。他は室温の値である。

に使用する場合は，蒸気圧の高いSiを除去する必要があろうが，その時は熱伝導率，機械強度ともに低下する。高温圧縮法は，微量の不純物を除いて完全なSiCを作ることが可能であるが，ライナーを構成する程の大きなものは製作が困難である。SiC繊維は最近開発されたものであり，未知の要素が強い。

文　　献

(1) 田村早苗，吉川允二等，臨界プラズマ試験装置設計報告書・II（第1次設計報告書）（1974）

(2) 田村早苗，吉川允二等，臨界プラズマ試験装置設計報告書・V（予備設計仕様書）（1974）

(3) GAC Fusion Staff GA-A13430

(4) KULCINSKI, G. L., CONN, R. W., Nucl. Fusion 15 (1975) 327

(5) GOMAY, Y., TAZIMA, T., JAERI-M6297

(6) TAZIMA, T., TANAKA, M., YOSHIKAWA, M., INOUE, K., Nucl. Fusion 14 (1974) 517

(7) TAZIMA, T., INOUE, K., Submitted to Nucl. Fusion

(8) MEADE, D. M., Nucl. Fusion 14 (1974) 289

(9) BEHRISCH, R., KADOMTSEV, B. B., 5th Int. Conf. on Plasma Phys. and Controlled Nuclear Fusion Research, Tokyo (1974) CN-33/S-2

(10) 例えば機械工学便覧

(11) BØTTIGER, J., DAVIES, J. A., SIGMUND, P., WINTERBON, K. B., Rad. Effects 11 (1971) 69

(12) LAEGREID, N., WEHNER, G. K., J. Appl. Phys. 32 (1961) 365

(13) Sigmund, P., Phys. Review 184 (1969) 383

(14) Comas, J., Cooper, C., J. Appl. Phys. 37 (1966) 2820

(15) Honig, R. E., Proc. 5th Conf. on Ion. Phen. in Gases, Munich (1961), Vol. I, 106

(16) SUMMERS, A. J., FREEMAN, N. J., DALY, N. R., J. Appl. Phys. 42 (1971) 4774

(17) ALMÉN, O., BRUCE, G., Nucl. Inst. and Methods 11 (1961) 279

(18) Busharov, I. P., Gorbatov, E. A., Gusev, V. M., Guseva, M. I., Martynenko, Yu. V., ERDA-TR-50 (1975)

(19) Feinberg, B., Post, R. S., UWFDM-141 (1975)

(20) KenKnight, C. E., Wehner, G. K., J. Appl. Phys. 35 (1964) 322

(21) Scherzer, B. M. U., 1975年 Amer. Vac. Soc. で講演。Proceeding は J. Vac. Scie. Tech. として発行予定

(22) Max Plank研究所 1974年度所報

(23) SLEDZIEWSKI, Z., HUGUET, M., REBUT, P. H., TOROSSIAN, A., Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1, (1974) 217

(24) BOOTSMA, G. A., GASSEN, H. J., Surface Scie. 29 (1972) 297

(25) DILLON, J. A., SCHLIER, R. E., FARNSWORTH, H. E., J. Appl. Phys. 30 (1959) 675

(26) ASHTON, B. W., LABATON, V. Y., SMITH, A., Proc. 5th Carbon Conf. (1961) 329 (London : Pergamon Press)

(27) BEITEL, G. A., J. Vac. Scie. and Technol. (1971) 647

(28) OVERHOLSER, L. G., BLAKELY, J. P., Proc. 5th Conf. on Carbon Vol. 1, (1961) 194

(29) 山口, 水野, 小宮, 田島, 五明 真空に関する連合講演会(1975)にて講演

(30) 熊谷, 富永編 真空の物理と応用 裳華房

(31) KERAMATI, B., WOLGEMUTH, C. H., Carbon 11 (1973) 273

(32) CALDER, R., LEWIN, G., Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 1459

(33) NULL, M. R., LOZIER, W. W., MOORE, A. W., Carbon 11 (1973) 81

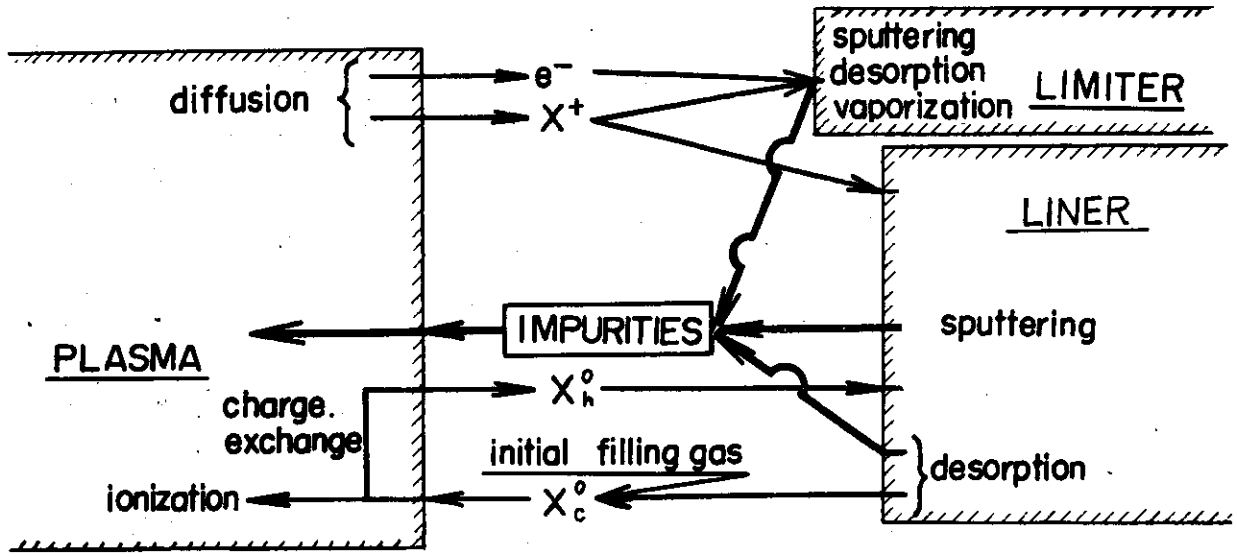
(34) BEHRISCH, R., Nucl. Fusion 12 (1972) 695

(35) G. B. Engle and W. P. Eatherly., High Temp. and High Press., 4 (1972) 119

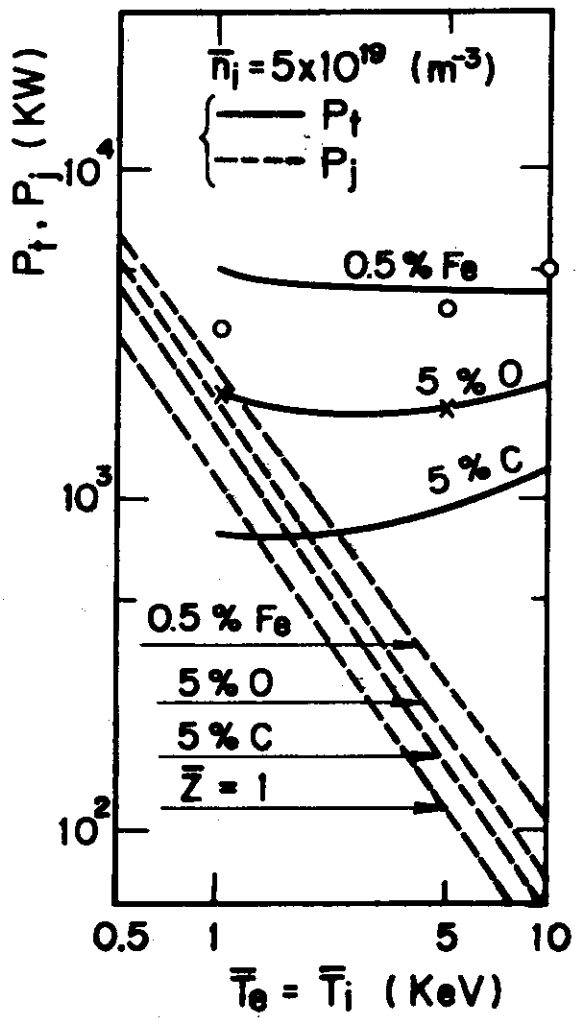
(36) W. J. Gray and W. C. Morgan., BNWL-SA-4400 (1972)

(37) M. V. D. Berg et al., 12th Biennial Conf. on Carbon, NE-2 (1975)

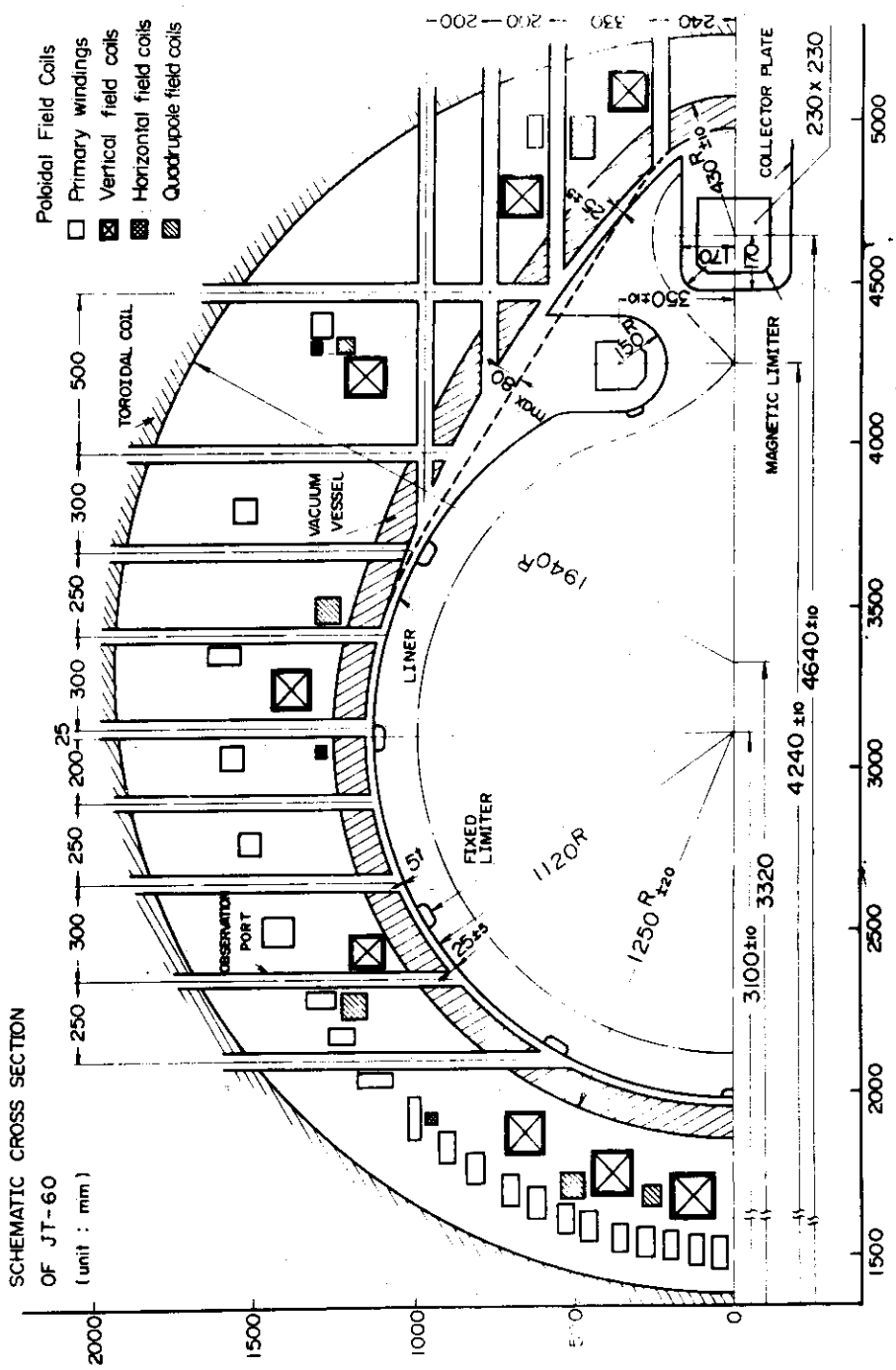
(38) K. Sone., Private communication (1975)



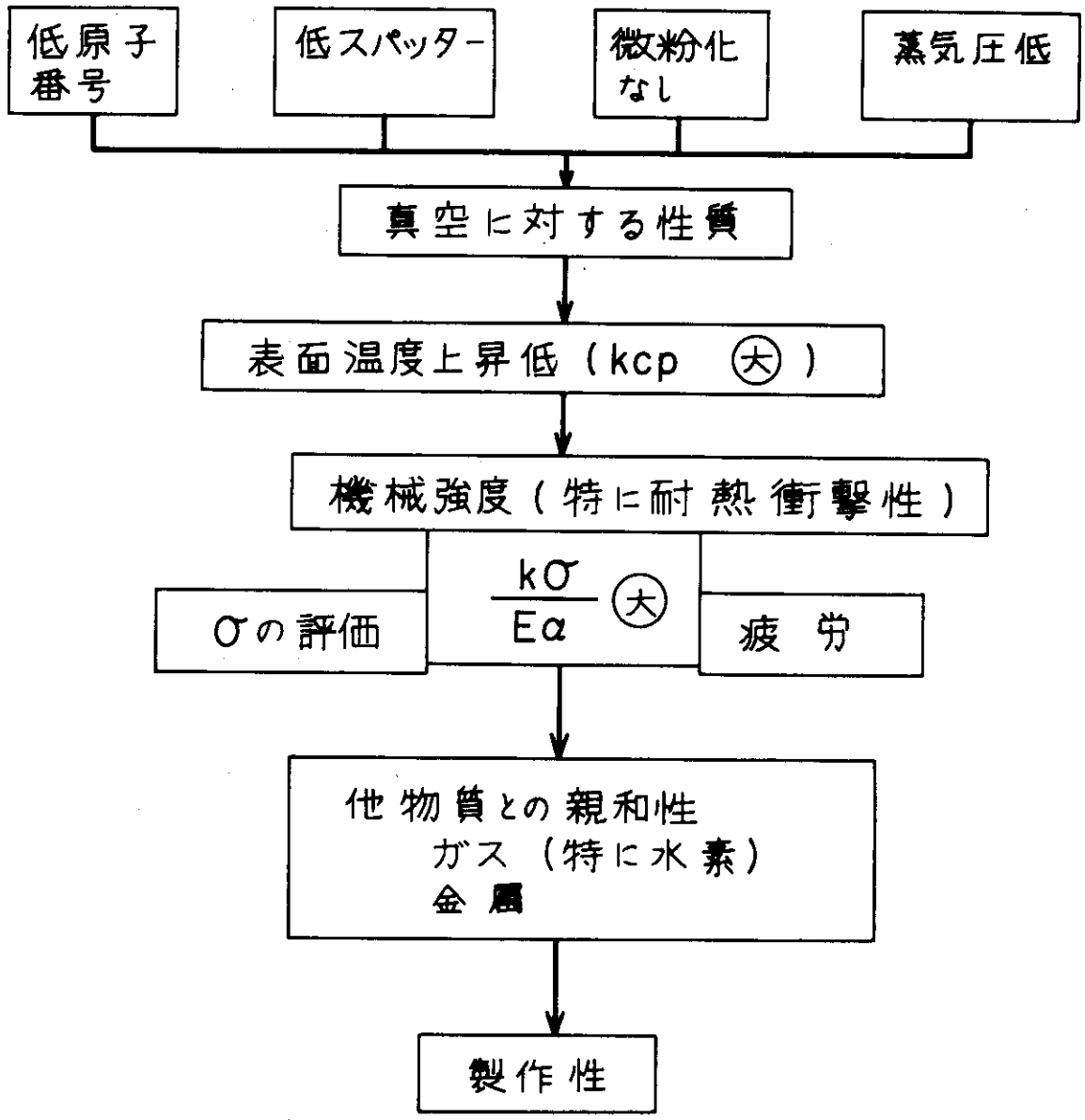
図Ⅱ. 1　プラズマと第1壁との相互作用



図Ⅱ. 2[7]　JT−60の放射損失とジュール加熱項
（n_i：プラズマイオン密度，$\bar{Z}$：プラズマ実効電荷）



図II. 3　JT－60本体の小半径方向断面図
（第1壁は図中のリミターとライナーである）

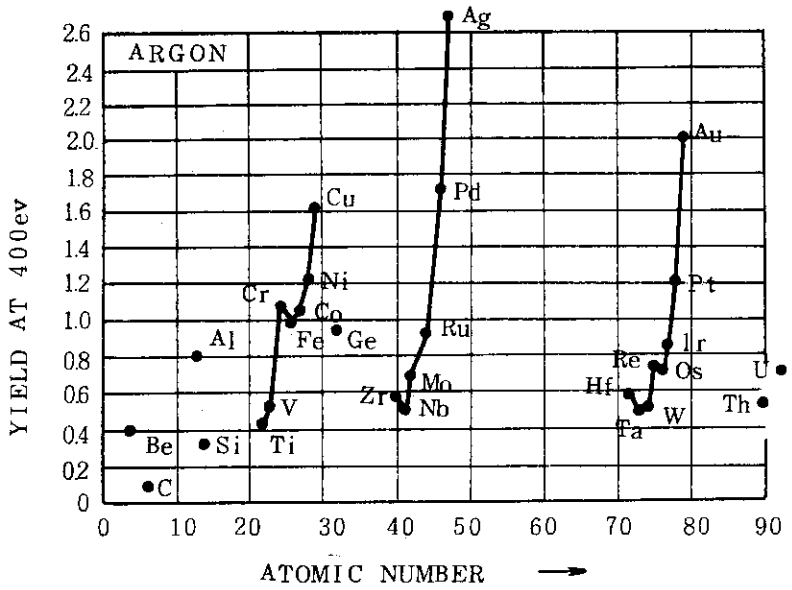


k ：熱伝導率　　c ：比熱　　ρ：密度

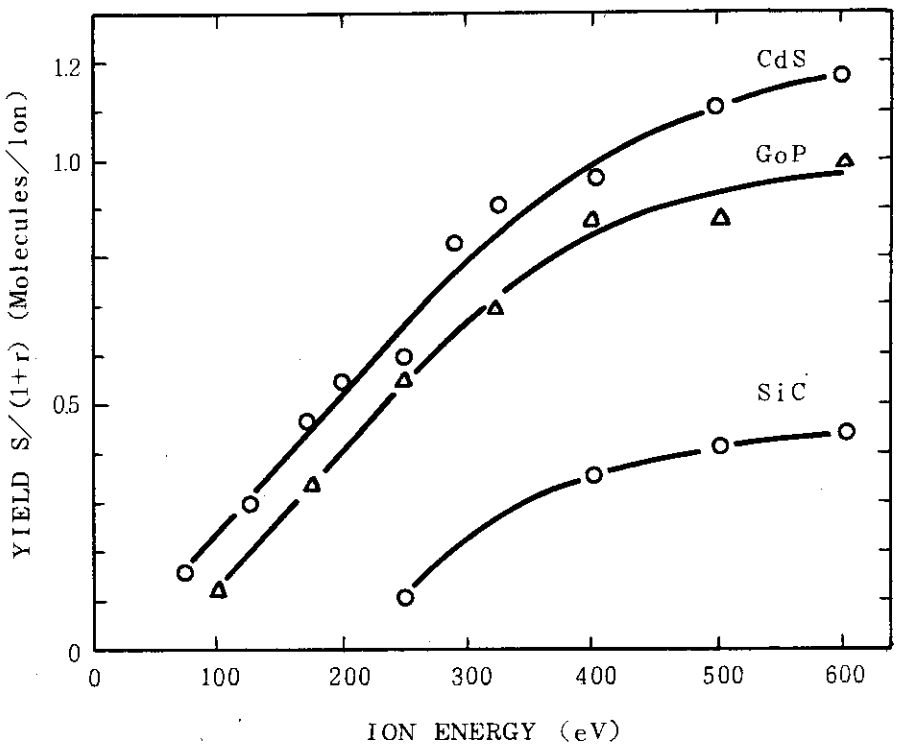
σ：引張（圧縮）強さ　　E：ヤング率

α：熱膨張率

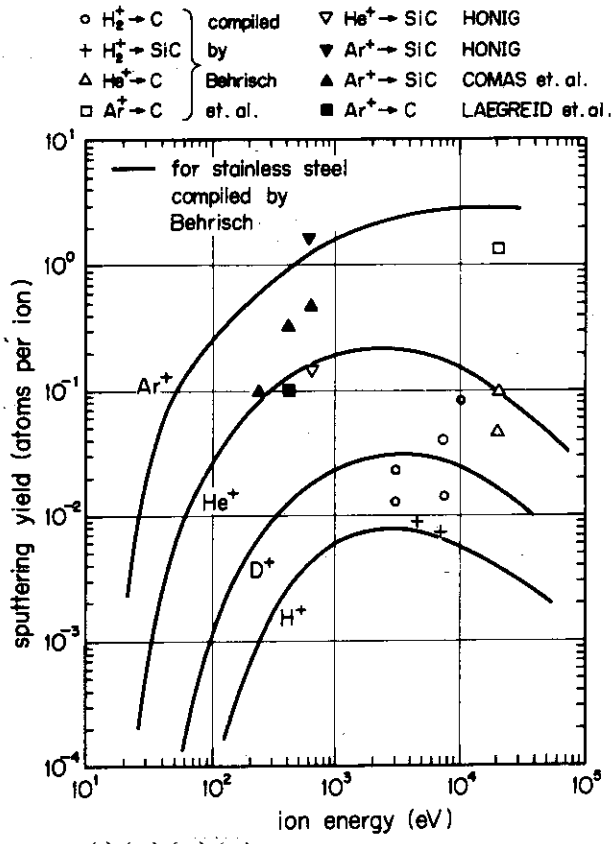
図II. 4　第1壁に要求される条件



図Ⅱ. 5[12]　400eV Arイオン衝撃による28種類の元素のスパッター比

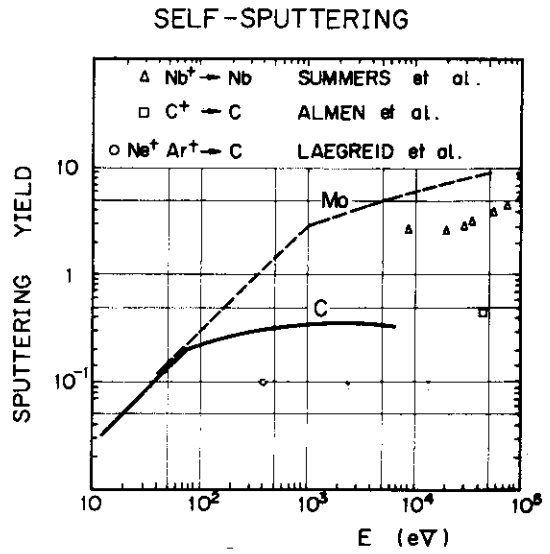


図Ⅱ. 6[14]　Arイオンによる単結晶SiCのスパッター比

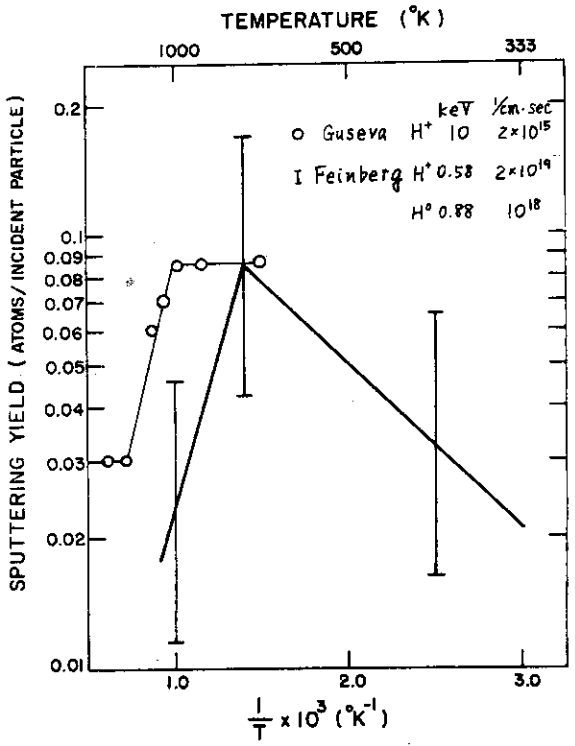


図Ⅱ. 7 (6) (14) (15) (22)

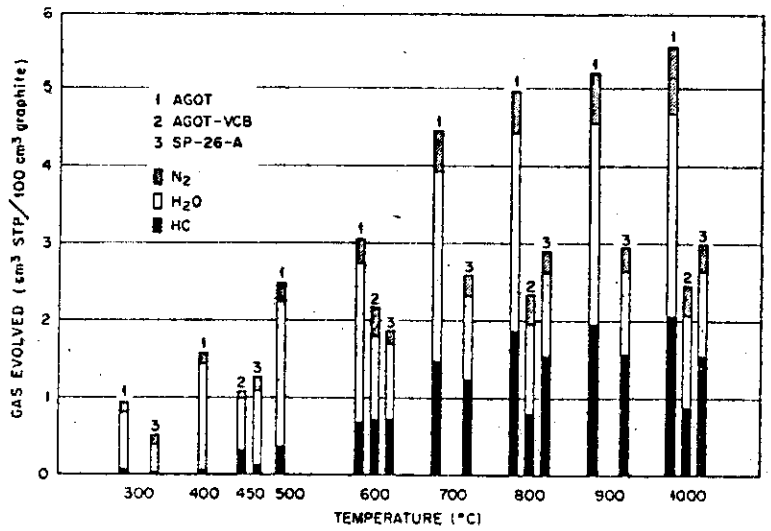
水素および希ガスイオンによるC, SiC,
ステンレスのスパッター比の比較



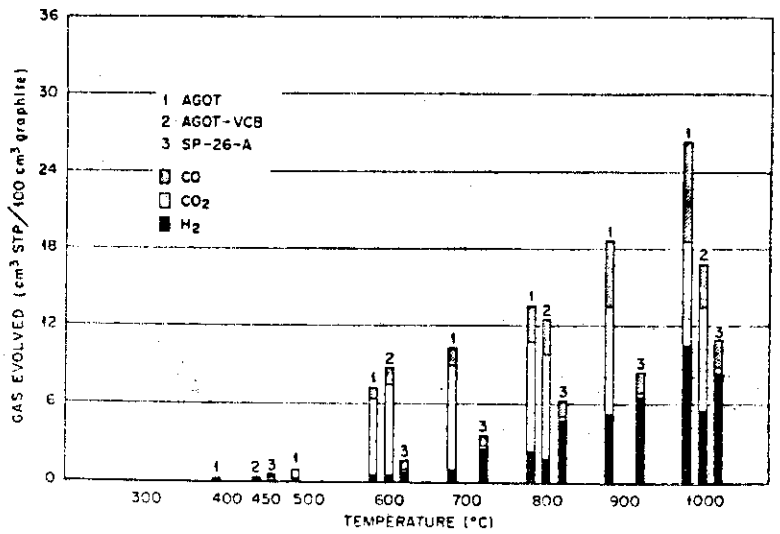
図Ⅱ. 8 Mo, Cの自己スパッター比の計算



図Ⅱ. 9 (18) (19) Cの化学的スパッタリング

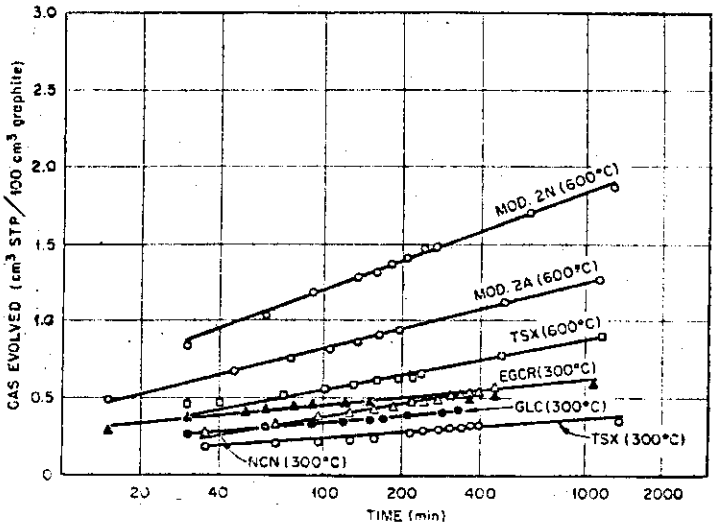


図Ⅱ.10 [28] 種々の原子炉級黒鉛におけるN_2，H_2O，HCの1000℃までの放出ガス量

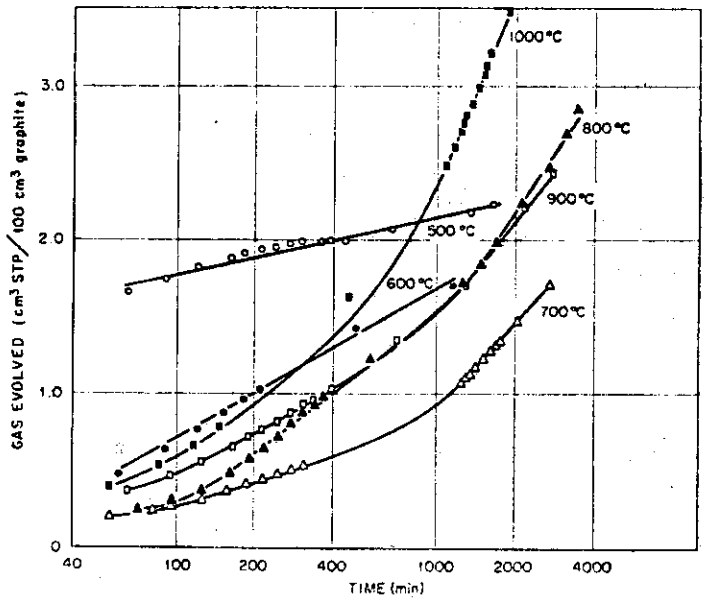


図Ⅱ.11 [28] 種々の原子炉級黒鉛におけるCO，CO_2，H_2 の1000℃までの放出ガス量

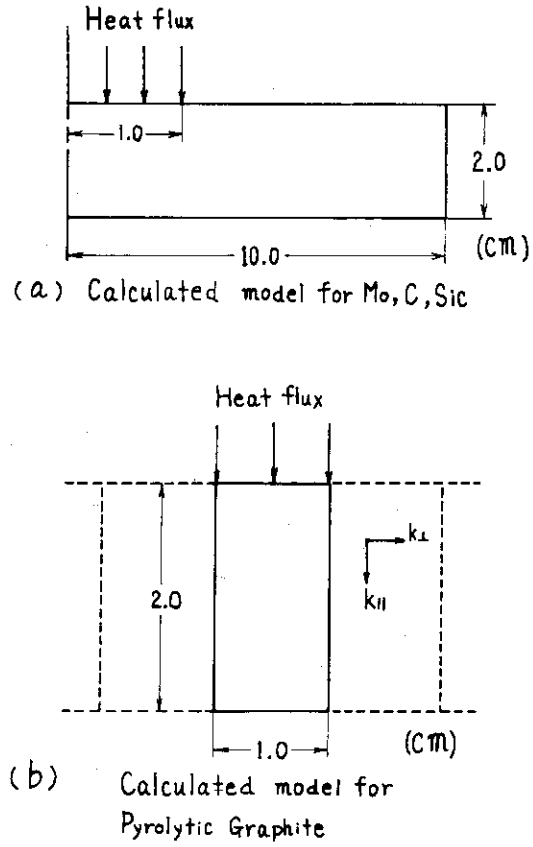
FIFTH CARBON CONFERENCE



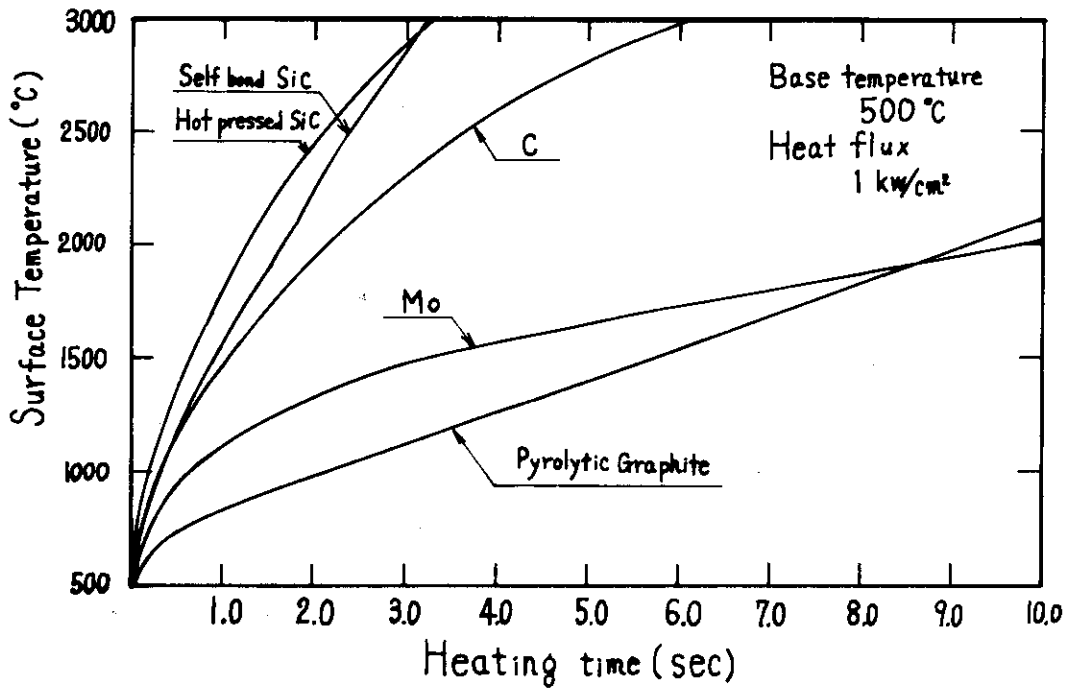
図Ⅱ.12[28]　種々の原子炉級黒鉛における300℃, 600℃での放出ガス量の過渡変化



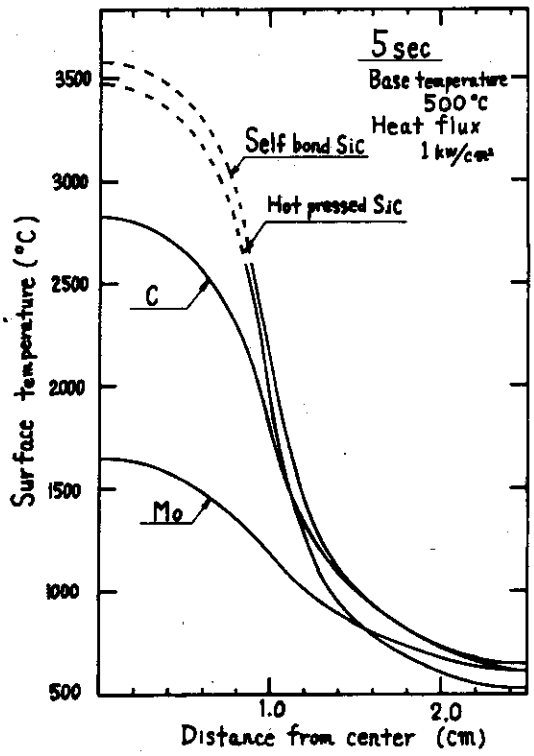
図Ⅱ.13[28]　原子炉級黒鉛EGCRの500～1000℃における放出ガス量の過渡変化



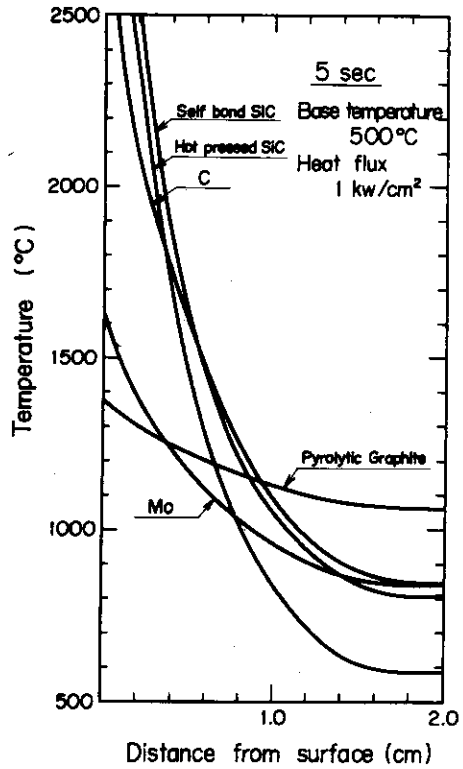
図II-14　温度上昇計算の計算モデル



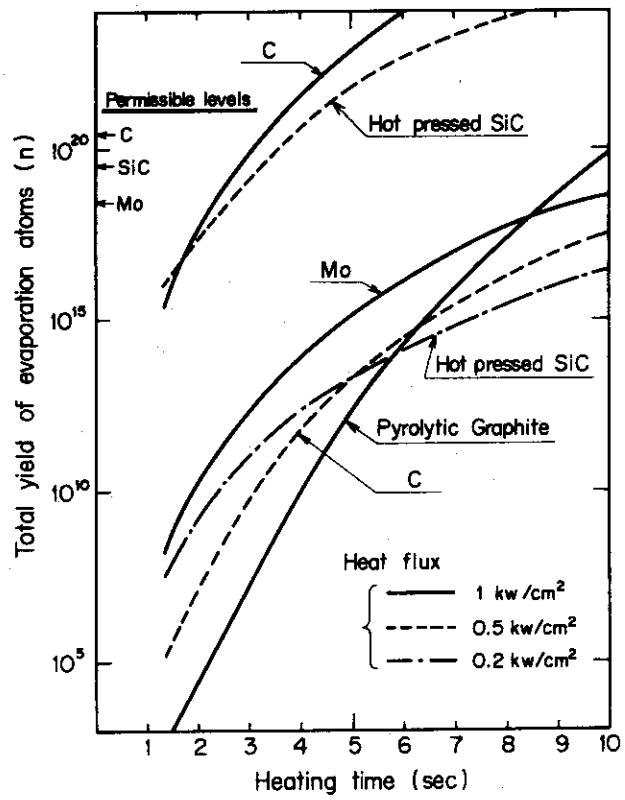
図II-15　加熱中心部の表面温度（最高温度）の過渡変化



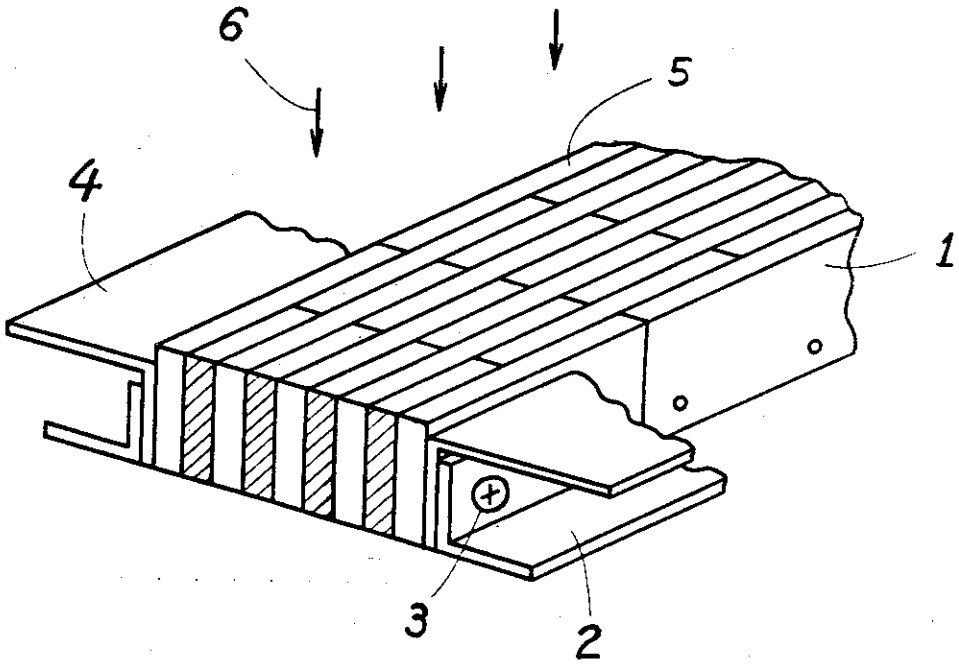
図Ⅱ. 16　加熱開始5秒後における表面温度の横方向分布



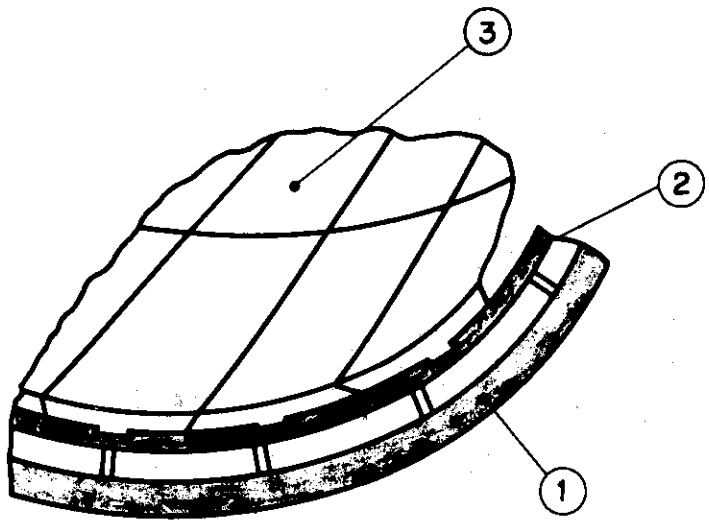
図Ⅱ. 17　加熱開始5秒後における加熱中心軸上での深さ方向温度分布



図Ⅱ. 18　磁気リミッター板からの蒸発量の過渡変化



図Ⅱ・19　熱分解黒鉛を用いた蒸気リミッター板の構造例
（1. 熱分解黒鉛　2. リミッターサポート　3. ボルト
4. ボルトカバー（黒鉛）　5. basal plane に垂
直方向の面　6. 受熱方向）



① vacuum chamber

② support

③ low-Z material liner

図Ⅱ・20　はめ込み方式によるライナーの構造例

Ⅲ. 黒鉛の性質

黒鉛材料の性質はその内部組織に依存する度合が大きく，個々の性質を平均値で代表させることは困難である。また仮に，個々の性質を平均値で代表させえたとしても，これらの値のすべてをほぼ満足する黒鉛材料は実在しない。この意味で，本章では，データーブックおよび製品カタログに記述されている諸物性値を選択する際に必要となる，それらの性質を規定している因子を記述するように努めた。核分裂炉における黒鉛の照射挙動については多くのデーターが蓄積されて来ている。これらのデーターをＪＴ－６０で予想されるプロトン照射による損傷へ翻訳するには多くの作業を必要とするが，Ⅱ.3.4で簡単な考察を加えた。

Ⅲ.1 機械的性質

機械的強度は構造敏感性の量であるため，その内部組織の差異に敏感である。黒鉛材料は異方性をもつ黒鉛微結晶子の集合体であるため，その機械的性質を規定する因子はきわめて複雑である。本節では，黒鉛材料の機械的強度を規定する因子として，その内部の粒状組織の強度および黒鉛層面に平行なマイクロクラックに注目し，これらの二因子から機械的性質を統一的に把握するように努めた。更に脆性材料としての側面から，破壊強度の統計的な性質にも言及した。

Ⅲ.1.1 概説

黒鉛材料の機械的性質を理解する場合，次の三点の注意が必要である。

i) 機械的強度は銘柄毎に大巾に異なる。

ii) 多くの場合，成型加工軸に対して異方性を持つ。

iii) 脆性材料としての考察と取扱いが必要。

黒鉛材料の主要成分である黒鉛微結晶子は六方晶形に属し，物性値は異方性を持つ。更に物性値は微結晶子の黒鉛化度にも依存する。黒鉛材料では製造時の条件におうじて異なった黒鉛化度をもつ微結晶子が，三次元的に相互に配向，集合して，一定の空隙率をもつ複雑な集合組織を形成している。このため黒鉛材料の物性値は製造条件の影響を強く受け，物性値の分布の巾が他の工業材料とくらべて極めて大きくなるのが特徴である。

(1) 応力 － 歪特性

多結晶黒鉛材料は工業的には比較的強度の小さい脆性材料と見做しうる。破壊歪は引張りで約0.2％，圧縮では２～３％程度にすぎず典型的な脆性材料である。しかしながら，応力－歪曲線は引張り，圧縮ともに低応力から非直線性を示す。室温における引張り強度は，７０～４００ kg／cm^2 程度であるが温度の上昇とともに強度を増し，２０００～２５００℃で室温の約２倍の強度を示す。このような高温では，単位重量当りの強度は通常の工業材料のなかでも最大となる。圧縮強度は引張り強度の約３倍であり，押し出し成型軸方向に関する異方性は一般に小さい。四点曲げ試験の結果から弾性論を使って計算された最大ファイバー応力（Maximum fiber stress）は純粋な引張り試験から求めた引張り強度の1.3～1.5倍となる。[1] この一つの原因は応力－歪曲線に直線性を仮定しているためである。

黒鉛材料の応力－歪曲線の特徴は一般の金属材料と異なり図Ⅲ・1に示すようにはっきりとした降伏点が存在しないことである。金属材料では降伏点をすぎ塑性変形を生じた時点で応力を除去後，ふたたび応力をかけると塑性変形前と変らない弾性率が得られる。永久歪は塑性変形量に等しく，ヒステリシスも無視しうる程度である。一方，多結晶黒鉛材料では図－Ⅲ.1（b）の曲線を与え，小さな応力をかけただけでも永久歪を生ずる。

応力の負荷－解放サイクルによって生ずるヒステリヒス（曲線B，C）は大きい。永久歪は応力荷重下における塑性変形量よりも小さく，この意味で粘弾性を示す。負荷応力を順次増加し，サイクルをくり返すと，図－Ⅲ・2に示すように見掛けの弾性率は低下し，永久歪の増加が観察されている。[2]応力（σ）－歪（ε）関係については次式が提案されている（A，Bは定数）。

$$\varepsilon = A\sigma + B\sigma^2 \qquad (Ⅲ.\ 1)$$

$$\sigma = A\ (1 - e^{-B\varepsilon}) \qquad (Ⅲ.\ 2)$$

（Ⅲ．1）式[3]は更に拡張され物理的意味づけがなされたが，[4]（Ⅲ．2）式[5]は実験式的性格のものにとどまっている。[6]実験データー[2]は（Ⅲ．2）式の方が良く再現する。（Ⅲ．2）式を使い，応力－歪関係の非直線性を考慮して計算した最大ファイバー応力は引張り応力の1.1～1.2倍となり完全に一致しない。（Ⅲ．1）式の物理的意味については後で述べる。

これらの性質の温度変化を簡単に述べる。多結晶人造黒鉛のヤング率は温度とともに増加し，約2000℃で最大となる。[34, 46, 47]図Ⅲ．3に示すように，その増加の程度は原料コークスによって異なる。易黒鉛化コークスを使った通常の黒鉛材料では，2000℃で室温の値の1.5倍となる。[47]一方，黒鉛単結晶のヤング率は2000℃では室温の60％へ低下すると見積られている。[27] 2000℃ですべてのマイクロクラックが閉じると仮定すると，室温におけるヤング率は，マイクロクラックの存在によって本来の値の～1/2に低下していることになる。引張り破壊強度も温度とともに増加し，約2500℃で最大となる。[46, 49]最大値は室温における値の約2倍，温度変化の様子はヤング率の場合とほぼ同じである。強度の温度変化も定性的にはマイクロクラックモデルで理解しうる。Weibull modulus m は温度とともに漸増すると予想しうるが実験的にはまだ確かめられていない。多結晶人造黒鉛のポアソン比は成型加工軸に対して異方性をもち，[2]その値は測定方向に依存し，0.06～0.20の範囲に分布する。[2, 32]ポアソン比の値は約2000℃まで殆んど変らない。

(2) 切欠き感度

多結晶人造黒鉛の切欠き感度（Notch sensitivity）は通常の脆性材料と異なってかなり小さく，Notch 法によって実測された応力集中係数Keは2以下である。[7, 8]色々の形状のNotch について実測されたKe の値は，弾性論の立場からPeterson によって求められた理論値Kt よりもかなり小さいのが普通である。[8]したがって黒鉛材料では，熱分解黒鉛の場合を除き，一般の脆性材料に要求されるほど応力集中に対する細かい配慮 ――たとえば加工しにくい内面の面取りなど―― は必要ない。

(3) 耐熱衝撃性

黒鉛材料の耐熱衝撃性は，工業材料のなかでは高い部類に属する。これはヤング率，熱膨張率が小さく，熱伝導率が大きいことによる。しかしながら耐熱衝撃性は黒鉛材料の種類によるバラツキが大きい。多結晶人造黒鉛材料にかぎってみても，一桁程度の差が認められる。[9]直径2

インチの黒鉛円板の中心部を電気溶接機を用いて15秒程度アーク加熱した結果を図-Ⅲ.4に示す。図中で点をうった部分は試片が破壊しなかった熱出力レベルを，斜線部分は破壊したりしなかったりした熱出力レベルを示す。[9] 耐熱衝撃性の計算値を実測値と比較する試みもおこなわれている。[10] 図-Ⅲ.5は誘導加熱法により2000°F/secの加熱速度でドーナツ型の黒鉛円板外周を加熱した時の上昇温度－応力－破壊強度に関する一次元解析結果を実測値と比較したものである。[10] 計算による応力値と強度とが交差する点と，破壊が実際に生じた点とが一致することから予測値と実測値との一致はかなり良いことがわかる。材料の耐熱衝撃性は，

i) 熱応力によって媒質中に新たにクラックを作り出すのに必要なエネルギー

ii) クラックが媒質中を進展するに必要なエネルギーの二つの因子によって決まる。[11] 黒鉛材料ではすでに組織中に多くのクラックを含んでいるので因子ii)が重要である。因子ii)は単位体積中に存在するクラックの数，クラックの長さ，クラック先端部（Crack tip）における応力緩和の度合によって決まる。種々の熱衝撃条件下において，黒鉛材料に対する適当な熱衝撃パラメーター[12] を決定する試みはまだなされていない。

(4) 疲　労

黒鉛材料の疲労については実験例が少ない。100サイクル秒以下の低サイクル疲労，[13] および静疲労[14] によって多結晶黒鉛の強度は低下する。その低下の程度は，疲労実験をおこなう際の負荷応力σ_Aの値によって異なる。[15] 疲労のデーターはそれぞれのサイクル数に対して対応応力（Homologus－stress）σ_Hで表現するのが便利である。第一回のサイクルで破壊すると予想される破壊強度をσ_iとすると，$\sigma_H \equiv \sigma_A / \sigma_i$で定義される。過去に得られているデーターをこのようなやり方で整理した結果を図Ⅲ.6に示す。[16] 図中に示した数字はWeibull統計で得られる試片の破壊確率P_fを示す。図-Ⅲ.6から疲労限界（$10^7 \sim 10^8$サイクル）に対応するσ_Hは≃0.5となり，試片に加える負荷応力を～$1/2\sigma_i$以下とする必要があることが判る。POCO黒鉛における疲労実験例や，[17] 動的疲労の実験式[18] も提出されている。

Ⅲ.1.2 機械的性質と内部組織の関係

機械的強度は構造鋭感性の量であり，内部組織の影響を強く受ける。黒鉛材料の機械的強度を左右する内部組織の諸因子として次のものがあげられる。

i) 黒鉛層面間に存在するマイクロクラック

ii) 黒鉛微結晶子および空孔の選択的な配向

iii) 微結晶子およびフィラー界面における強い制約の存在

iv) 微結晶子の黒鉛化度による黒鉛層面間の結合力の相違（黒鉛化度が小さく，各種の格子欠陥を含む乱れた層面ほど層面間の結合力が大きくなる）。

最初に因子(i)(ii)について考察しよう。

黒鉛材料の機械的性質に及ぼす気孔率Pの効果は空孔領域（Macro－pore region）およびマイクロクラック領域の二領域に分けて考える必要がある。気孔率Pは$P=1-\rho/\rho_x$で定義される。ρは見掛け密度，ρ_xはX線によって測定された密度をあらわす。空孔は主に炭化の時に発生するガスを逃すために自然に生ずるもので大部分が相互に連なった開気孔となっている。通常の多結晶黒鉛は$\rho=1.7\sim1.8$ g/cm^3（P＝20～25%）であり，気孔率の大部分は空孔による。一方，マイクロクラックは黒鉛化温度から室温まで冷却する際に，黒鉛微結晶子の

熱膨張率の異方性のために発生するもので，その存在は電子顕微鏡観察によって確かめられている。[21] 小角X線回折の結果によると，マイクロクラックは凸レンズ状の形状をもち，黒鉛層面に平行に存在し，その周囲は黒鉛層面によって固定されている。[22] マイクロクラックの体積はフィラー体積の4～5％以下であり，[23] 閉気孔を形成していることがヘリウム密度および吸着表面積の測定によって確かめられている。[24] その長さは多結晶人造黒鉛では10～50μ程度である。[25] 見掛け密度$\rho \simeq 2.15$（P＝4.4％）以上では，マイクロクラックが気孔率の主要な部分を占める。

空孔とヤング率Eとの関係について次式が提案されている。[26]

$$E = E_0 (1 - aP) \qquad (\text{III}.\ 3)$$

押し出し成型した黒鉛にピッチを含漬させて焼成した試料のヤング率は（Ⅲ. 3）式にしたがい，パラメーターa＝2.04を与えた。[27] この結果は，空孔に侵入するバインダー量が増すにつれてフィラー変形の制約が増すことを意味する。クラック進行過程を光顕によって直接観察した結果も，[28] この解釈を支持する。POCO黒鉛についてヤング率と気孔率の関係をしらべた結果，二つの領域が存在することが明らかになった。[29] 気孔率が4.4％以上の領域（空孔領域）では（Ⅲ. 3）式のaの値は2.3，一方，マイクロクラック領域（P≦4.4％）ではa＝6.4となる。この事実は，マイクロクラックが空孔とくらべヤング率の低下により重要な寄与をしていることを示す。黒鉛材料中のマイクロクラックは熱膨張率や炉内照射による寸法変化量の低下に役立つばかりでなく，[21] 次項以降に述べるように機械的強度の温度変化や破壊強度，応力や熱サイクルによる塑性変形の機構に決定的な役割りを果している。

次に，因子(iii)(iv)について考察する。黒鉛微結晶子の強度は黒鉛層面に平行な剪断（すべり）強度によって決まる。[1] この剪断強度は黒鉛層面の乱れの程度に依存し，乱層構造（turbostratic）になるほど大きい。すべり変形のしやすさを決めるもう一つの因子は，黒鉛微結晶子およびフィラー界面における変形制約の強さの度合である。各種の黒鉛材料の中にこれらの界面が存在することは，微結晶子が面状に配列することによって出来る黒鉛層面のシートが適当に折れ曲り波打ち，それぞれの材質に固有なMorphology を示すことからも理解できる。[19]

集合体としての黒鉛材料の強度は，気孔率（密度），結晶界面の濃度（結晶子径），黒鉛化度（焼成温度）の三つの因子がそれぞれどの程度寄与するかで決まる。図―Ⅲ. 7は等方性炭素材料のヤング率に及ぼす見掛け密度および結晶子径の影響を示したものである。黒鉛微結晶子の大きさは，POCO黒鉛＞熱分解炭素＞ガラス状炭素の順に減少しているが，同一種類のものについては結晶子径は同じである。図―Ⅲ. 7は，結晶子径が小さくなるほど（微結晶子の変形の制約の増加），また気孔率が減少するほど（フィラー変形の制約の増加），強度（ヤング率）が増加することを示している。

図Ⅲ. 8は多結晶人造黒鉛の破断強度と結晶子径との関係を示したものである。[20] 上述の議論がそのままあてはまることがわかる。微粒高密度黒鉛になるほど機械的強度は増加する。機械的強度に及ぼす上記iii)，iv)の因子の寄与をまとめて表―Ⅲ. 1に示す。

表-Ⅲ.1　Effect of Microstructure on Deformation

Microstructural feature	Strong boundary restraint	High interlamellar cohesion (inperfect sheets)	Low interlamellar cohesion (perfect sheets)
Examples	Polymeric carbon chars: glassy carbon#fibers, isotropic carbons	Calcined cokes, lamellar pyrocarbons, irradiated graphites	"Graphites," single crystals, graphitized soft cokes, hot-worked pyrocarbons
Elastic modulus	High	High	Low
Effect of heat-treating to 2800℃	Small reduction	Large reduction	No effect
Effect of irradiation	Little	Little	Large
Hardness	High	High	Low
Damping/hysteresis	Low	Low	High

Ⅲ.1.3　塑性変形の機構

黒鉛材料の塑性変形は，負荷応力によるもの，熱サイクルによるもの,熱クリープによるものの三つに分類できる。

(1)　負荷応力による塑性変形

非常に小さな応力から始まる応力－歪曲線の非直線性は，黒鉛材料中のマイクロクラックの存在と，クラック先端部の応力集中によるマイクロクラック周辺の塑性変形とによって説明できる。このモデルでは,[4]弾性体の中に埋め込まれた個々のグレイン（結晶粒）が或る臨界応力 $\bar{\sigma}_y$ のもとで塑性変形をおこなうと仮定する。この塑性変形はグレイン周辺の弾性体の弾性変形の大きさに比例した逆向きの応力を常に伴う。グレインの変形歪は内含するマイクロクラックの数と変形の大きさによって決まる。マイクロクラックは，一つの小さな面をはさんで，その面の両側に符号の異なる転位（edge 又は screw dislocation）の配列として表現される。[30] 外力を加えると，クラック先端部の応力集中によって，先ずマイクロクラック周辺部に弾性歪 u_e を生じ，応力が一定の降伏値 $\bar{\sigma}_y$ を越えると，転位の移動によって塑性変形 u_p が加わる。[30]

試片に含まれるクラックの体積が試片の全体積とくらべて小さい場合には，外力 σ を加えた時の試片全体の歪み ε は

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{E} \times \frac{Q}{\pi} + \left\{ \frac{4Q\bar{\sigma}_y}{(E\pi)^2} \right\} \ell n \ \sec \frac{\pi \sigma}{2\bar{\sigma}_y} \qquad (Ⅲ.\ 4)$$

となる。[4] 第一項はクラックが無い時の試片の弾性歪，第二項は平均的な大きさをもつグレイン1個当りの弾性歪 ε_e，第三項は同じくグレイン1個当りの塑性歪 ε_p をあらわし，平均的なマイクロクラックの u_e，u_p をグレイン1個当りに換算することによって得られる。Qは，マイクロクラックの数およびその幾何学的な形状によって決まる定数，$\bar{\sigma}_y$ は転位が移動する際

に受ける摩擦力（frictional stress）に相当する。
応力を除去する際は，転位を逆方向に移動させるに要する外力は$\Delta\sigma = 2\bar{\sigma}_y$となるから，[31]

$$\varepsilon_m - \varepsilon = (\sigma_m - \sigma)\ (1+Q/\pi)\ /E + \{\ 8Q\bar{\sigma}_y/(E\pi^2)\ \} \times \ell n\ \sec\left\{\frac{1}{4}\pi\ (\sigma_m - \sigma)/\bar{\sigma}_y\right\} \qquad (\text{III}.\ 5)$$

$\sigma = 0$のときの残留歪ε_oは，

$$\varepsilon_o = \frac{1}{2} B\sigma_m^2 \qquad (\text{III}.\ 6)$$

更に予応力のレベルまで再び外力を加える時は，

$$\varepsilon - \varepsilon_o = \sigma\ \{1 + (Q/\pi)\ \}/E + \{\ 8Q\sigma_y/(E\pi^2)\ \}\ \ell n\ \sec\left\{\frac{1}{4}\pi\ \sigma/\bar{\sigma}_y\right\} \qquad (\text{III}.\ 7)$$

となる。
外力が$\sigma < \frac{1}{2}\bar{\sigma}_y$の時には，マイクロクラック周辺の塑性変形による歪$\varepsilon_p$は（(III. 4)式第3項），級数展開第1項で近似できるから

$$\varepsilon_p \simeq \frac{1}{2} Q\sigma^2/(E\bar{\sigma}_y) \qquad (\text{III}.\ 8)$$

となり，応力の二乗に比例した歪を与えることになる。
$\varepsilon = A\sigma + B\sigma^2$ と表現した時の対応関係は，

$$A = (1 + Q/\pi)\ /E, \quad B = \frac{1}{2} Q/(E\bar{\sigma}_y)$$
$$B\bar{\sigma}_y/A = \frac{1}{2}\pi Q/\ (\pi + Q)\ = \text{const} \qquad (\text{III}.\ 9)$$

ここでAはマイクロクラックを含む黒鉛試片全体のヤング率$\bar{E}$の逆数となる。
（III. 4），（III. 5），（III. 7），（III. 9）式のそれぞれの関係を図—III.9に示す。図—III.10，表—III. 2は多結晶人造黒鉛について，ここに述べたモデルと実験とを突き合せたものである。[4] モデルと実験との一致はきわめて良い。破断応力の近くまで予応力をかけた場合には黒鉛中にマイクロクラックが発生し，超音波法によって得られるヤング率$\bar{E}$が低下することが実測されている。[28] このような領域では，Qの値が一定ではなく応力の増加とともに増加するために（III. 4）式で示した$\sigma - \varepsilon$関係よりもさらに非直線性が増すことになる。温度上昇の効果は次のように現われる。温度が上昇するとマイクロクラックが閉じる（Qが減少）ために，（III. 9）式に示したA，Bがともに減少する。その結果，応力—歪曲線は立上りがより大きなものとなる。塑性変形によって生じた残留歪の大部分は1500℃までの熱処理によって消失するが，完全に除去するためにはその材料の黒鉛化温度まで加熱することが必要である。[32] このことから大部分の塑性歪はマイクロクラック周辺にマトリックスの局部的な残留弾性歪を伴なっており，それによる逆応力が塑性変形の出発点を記憶していると解釈できる。このことは実用上重要な意味をもつ。各種の測定に使用する試験片は，使用前に熱処理をおこなって機械加工による歪の記憶を除去しておくことが必要である。

表-Ⅲ. 2 Uniaxial compression of different American graphites

Type	Grain orientation with/against grain	Density	$A\times10^{-9}$ $(lb/in^2)^{-1}$	$B\times10^{-12}$ $(lb/in^2)^{-2}$	Fracture stress (σ_f) (lb/in^2)	A/B (lb/in^2)	$\sigma_f B/A$
ATJ	W. G.	1.72	581	43	11,400	13,500	0.84
	A. G.	1.72	817	100	9,150	8,170	1.12
RVA	W. G.	1.84	515	62	10,250	8,470	1.21
	A. G.	1.87	145	100	10,375	7,450	1.39
RVC	W. G.	1.84	558	50	11,000	11,160	0.99
	A. G.	1.85	748	110	10,475	6,800	1.54
RVD	W. G.	1.93	433	45	12,900	9,620	1.34
	A. G.	1.88	860	133	12,480	6,470	1.93
CFW	W. G.	1.89	602	78	8,840	7,720	1.15
	A. G.	1.90	663	83	9,000	7,990	1.13
CFZ	W. G.	1.93	532	44	12,160	12,090	1.01
	A. G.	1.92	696	77	11,600	9,040	1.28
CEP	W. G.	1.61	732	11	14,850	66,550	0.22
	A. G.	1.58	1043	28	10,000	37,250	0.27
ZTA	W. G.	1.96	300	55	8,400	5,450	1.54
	A. G.	1.97	1425	155	14,700	9,190	1.60

(2) 熱サイクルによる塑性変形

この現象は次のようなものである。[31]

イ) 応力下で，或る温度差ΔTの間を熱サイクルさせると，応力による残留歪ε_oに加えて熱サイクルによる残留歪ε_{th}を生ずる。

ロ) ε_{th}の値は負荷応力の値σ_mと，ΔTとによって決まり，熱サイクル数には依存しない(図-Ⅲ. 11)。したがって，第1回目の熱サイクルによって生じたε_{th}はΔTが変らなければその後も一定に保たれる。

ハ) 応力σ_mを除去した状態で熱サイクルさせると，予応力によって生じた残留歪ε_oの一部が除去される。ΔTを増すことによってε_oを完全に除去することが可能である。

熱サイクルによって塑性変形が生ずる理由は次のように考えられている。[31] 応力σ_mが加えられた状態で温度を上昇させると，マイクロクラックが部分的に閉じる際にクラック周辺の応力分布が変化し，その変化量$\Delta\sigma$に対応した塑性歪がクラック周辺に生ずる。図-Ⅲ. 12はそのありさまを示したものである。圧縮応力σ_mによってOAまで変形した試片に熱サイクルによる応力変化$\pm\Delta\sigma$が加わると，試片の一部はAC′C*に沿い残りの部分はAC″Aに沿って変形する結果，平均歪は線分A－C*の中点Cへ移行することになる。熱サイクルによる歪ε_{AC}は

$$\varepsilon_{AC} \simeq A \cdot B \cdot \sigma_m (\alpha_c - \alpha_a) \Delta T / 18 \qquad (Ⅲ.10)$$

で与えられる。[31] A, Bは(Ⅲ. 9)式に示した値で$\sigma < \frac{1}{2}\sigma_f$の領域で$\sigma-\varepsilon$曲線を実測して求める。$\alpha_c$, α_aは黒鉛の格子熱膨張係数で，0℃～600℃の範囲で($\alpha_c - \alpha_a$)

$\simeq 28\times10^{-6}$/℃である。[33] $\Delta T\simeq 500$℃として実測されたε_{AC}の値は(10)式からの計算値と良く合う。[31] $\Delta T\simeq 500$℃で，ε_{th}の値はσ_mによる残留歪ε_oと同程度となる。

(3) 熱クリープ変形

多結晶人造黒鉛の熱クリープ変形ε_tは1200℃附近から検出されるようになり，2500℃では変形速度はかなり大きくなる。1200～2000℃の範囲の熱クリープは大部分が回復性の遷移クリープ（primary creep）であり，非回復性の定常クリープ（secondary creep）をわずかに伴う。ε_{th}（1200～2000℃）は

$$\varepsilon_{th}=\sigma\left\{\frac{1}{M_t}+\frac{C}{M_o}\log_{10}\left(\frac{t}{\tau}+1\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+B_o t\exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)\right\} \qquad (\text{III}.\ 11)$$

が得られている。[34] ここでε_{th}は時刻t(min)における歪，τは定数（1 min），σは負荷(dyne/cm²)，M_t, M_oは温度T（°K）および室温におけるヤング率，C（～13），B_o（$\sim3\times10^{11}$ cm²/dyne/min）は定数，Rはガス定数，E，E′は遷移および定常クリープの活性化エネルギーでそれぞれ20および40 Kcal/gmole である。遷移クリープが回復性であり，室温におけるヤング率に逆比例の関係にあることは，このクリープの機構が応力による塑性変形の機構と密接な関係にあることを示している。遷移クリープは，マイクロクラック周辺の転位の運動が熱的に励起され，それによってマイクロクラック周辺の塑性変形が生ずるためであると解釈されている。[35]

III.1.4 破壊強度

黒鉛材料の破壊は二つのモードに従って生ずることが観察されている。[2] 含漬した一連の原子炉級黒鉛では，破壊強度の平均値Sはヤング率Eに比例するが，炉内照射を受けた黒鉛または黒鉛化度の低い黒鉛では$S\propto E^{1/2}$の関係にある。$S\propto E$の関係は破壊にいたる前段階として，応力集中部に一定の塑性変形を生ずる必要があることを示している（定破断歪説）。黒鉛化度の良い多結晶黒鉛では，III.1.3に述べたように黒鉛層面に平行に存在するマイクロクラックの周囲に塑性変形を生じ，このためクラック周辺の応力が緩和される。塑性変形が一定量に達すると，クラック周辺の応力が破壊強度Sを上廻るようになり，そのため破壊が始まる。

一方，$S\propto E^{1/2}$の関係は応力集中部に弾性変形に伴うエネルギーが一定の値まで蓄積されると破壊が生ずることを示す（定破断エネルギー説）。この関係は黒鉛層面の乱れが大きく，そのため黒鉛層面間の結合が強い黒鉛では塑性変形による応力の緩和が期待できないために純粋なGriffith型の脆性破壊が生ずることを示す。Griffith型の脆性破壊では，破壊強度Sは黒鉛層面の表面自由エネルギーγ，ヤング率E，および破壊の引金となるマイクロクラックの大きさA_oと次の関係にある。[1]

$$S^2=2\gamma E/A_o \qquad (\text{III}.\ 12)$$

マイクロクラック周辺の弾性変形エネルギーが，固体中に新しい表面を作り出すのに必要なエネルギーを越えるとクラックが進展し，これに応じてSが減少するため破壊が急速に進むことになる。

一方，破断歪の大きさは，マイクロクラック周辺の塑性変形の大きさu_pと転位が移動する際に受ける摩擦力$\bar{\sigma}_y$と密接な関係がある。或る負荷応力のもとで，$\bar{\sigma}_y\cdot u_p>\gamma$が成立するとマイクロクラックは進展し，破壊を導く。[30] 黒鉛化度が低く，層面の乱れた黒鉛では$\bar{\sigma}_y$は

大きいから，より小さな歪で破壊が生ずることになる。以上の議論から明らかなように，黒鉛材料の破壊の機構はその材料の黒鉛化度（又は硬度）と密接な関係がある。

破壊強度へのもう一つの接近法は，脆性材料特有の破壊強度の測定値σ_fのバラツキを統計的に処理するやり方である。[36,37] その目的は，破壊強度の代表値を得ることと，それの体積依存性を確定することである。黒鉛やセラミックスなどの脆性材料では，σ_fが使用した試験片の大きさや応力状態によって変動する度合が大きく，そのため，通常金属材料についておこなわれている少数の小さな試験片について得られた平均値と標準偏差から，大きな体積を持つ構造物の破壊強度を推定することは危険となる。破壊強度の確率分布曲線を導く際の物理的モデルとして，i） uniform defect model， ii） Weakest link model， iii） classical bundle model の三つが考えられ，それぞれに対応するものとしてGamma 分布，Weibull 分布，Gaussian 分布が得られている。[36] これらの三つの分布は，その解析的表現では大きく異なってはいるが，中程度の試料数（30～40個）の測定データーを整理した場合には，一致の程度はほとんど変らない。[36,38] したがって実際には，破壊に対する微視的な考察によって採用する物理的なモデルを決定し，対応する確率分布を用いて実験領域外へ外挿して構造物の破壊強度（確率）を推定する方法が採用されている。

脆性材料の破壊強度に体積効果が存在することを説明するためには，Weakest link model によって破壊が起ると考えると都合が良い。[36,39] この考え方は次のようなものである。試片中には色々な大きさの応力集中を起している各種の“flaw”が存在し，それぞれのflow が試片中に均一に分布していると仮定する。破壊は応力集中最大のflaw から発生し，試片中の最も弱い部分（Weakest link）を貫いて進む。試片の体積を増すと，数は少ないが応力集中度のより大きなflaw が試片中に含まれる確率が大きくなり，したがって破壊強度は低下する。以上の考え方は，黒鉛材料の応力－歪曲線の非直線性を説明する際に使用したマイクロクラックモデルと基本的には一致する。Weibull 統計から破壊強度の体積依存性を求めると，一軸引張りの場合には

$$\sigma_f \cdot V^{1/m} = \text{const} \qquad (\text{III}\cdot 13)$$

となる。[38] ここでσ_fは一定の破壊確率に対応する試片の破壊強度，Vは試片の応力を受ける部分の体積，mはWeibull modulus で破壊強度の測定値の分布を示すパラメーターである。mの値は一定体積を持つ試片の破壊強度の実測値の分布から定める。[40] mが大きいほど測定値のバラツキは小さい。mの値は与えられた試験片における材質の均一性を表わす一つの尺度である。したがって，黒鉛中の平均フィラー粒径と試験片の寸法との相対的な関係が適切でないとmの値は一定とはならない。大きなフィラー粒をもつ黒鉛では通常の材料試験機の能力の範囲内で形状依存性のないmの値を得ることができない場合がある。[38,41] 更にmの絶対値は黒鉛組織の均質性の度合を反映している。原子炉級黒鉛を例にとると，mの絶対値はギルソナイト系黒鉛のm≃2から石油コークス系微粒等方質黒鉛の≃45ときわめて広い領域に分布している。このmの分布は典型的な脆性材料から金属材料にいたる値に相当している。[42] mの値は使用する黒鉛銘柄毎に決定する必要がある。

黒鉛材料の破壊強度の体積効果では実験値は計算値ほど大きな体積依存性を示さない傾向にある。[43,44] 黒鉛材料の機械的強度にWeibull 分布を適用した時の不充分さについてはすでに

指摘されているが,[38,44,45]しかし，この分布を使ってデーターを整理することは有効であるように思われる。

Ⅲ.1.5 熱分解黒鉛

多結晶黒鉛のうち，炭化水素ガスの熱分解によって作られる熱分解黒鉛はバインダーを含まず，その性質は微結晶子の配向の程度に依存して等方的な性質から黒鉛単結晶に近い異方性を持つものまで広範囲に分布するという特徴をもつ。黒鉛微結晶の集合組織（Morphology）は，熱分解黒鉛の製造条件によってほぼ決定される。流動層法（fluidized beds）で得た熱分解黒鉛の集合組織を温度および炭化水素濃度の関数として 図-Ⅲ.13に示す。[50]図-Ⅲ.13に示した各集合組織に対応する機械的強度，異方性，密度，結晶子の大きさ等の諸測定値はすでに整理されている。[50]流動層法は主に核燃料粒子の被覆法として使用されている。一方，板状，その他の工業材料としての熱分解黒鉛材料は固定床法（Stationary Formers）によって作られる。この方法で作られた熱分解黒鉛の集合組織は，流動層法によって得られたものとは異なり，図-Ⅲ.14に示すような表面核生成（Surface nucleated）および連続核生成（Continuously nucleated）と呼ばれる二種類の生長組織（Growth feature）を示す。[51]どちらの生長組織をとるかは熱分解炭素の沈着時の条件によって決まる。表面核生成の生長組織は沈着母材（substrate）表面の凹凸が素直に生長組織に反映したものであるのに対し，連続核生成のものは，沈着時に気相中に浮遊するススなどの微粒子が沈着面に落下して核生成中心となり，これを中心として円錐状に結晶生長した組織である。図-Ⅲ.14に模式的に示されているように，これらの両生長組織における黒鉛層面は円柱または円錐界面が交互に交わる個所で折れ曲った波打ち構造（Wrinkle structure）を持っており，この波打ちの度合が熱分解黒鉛中の内部応力の大きさを規定する。[51]

内部応力は沈着層の厚さおよび核生成点の密度の増加とともに増加する。円錐界面は一種の粒界であるとともに応力集中面ともなり,[51]破壊はしばしばこの界面から発生する。熱分解黒鉛材料は図Ⅲ.14に示したように沈着面に平行に高度に配向しているために，機械的性質及びその他の物性値も強い異方性を示す。[52]更に生長組織の違いは機械的性質や熱膨張率の相違となってあらわれる。[53,54]図-Ⅲ.15は三点曲げ試験における破壊モードが二種類の生長組織によって異なることを示したものである。沈着面に平行な引張り応力下で，均一核生成のものは引張り破壊を起すが，表面核生成のものは中立面の近傍ですべり破壊（Delamination failur）を起す。[53]これは，層面に平行なすべりに抗する強さ（層面間の結合）と引張り強度（円錐境界面の結合）の比が二つの生長組織で異なっていることを示す。

室温における切欠き感度は沈着面に対して異方性を示す。沈着面に平行な切欠きでは応力集中の若干の緩和を示すが（Mild notch），沈着面に垂直な方向の切欠きでは完全脆性体の場合に等しい応力集中を起す（Severe notch）。[53]多結晶人造黒鉛の場合と大きく異なり，熱分解黒鉛では，沈着面に垂直な試片の表面（edge 面）の切欠き感度が緩和を示さないことから，その機械的強度の測定値はedge 面の表面仕上げの影響を強く受ける。特に表面核生成のものは，層面間の結合が弱いために試験片のedge 面にはがれ（delamination）による切欠きが入りやすい欠点がある。[54]試片edge 面の表面仕上の程度による測定強度の変動を表-Ⅲ.3に示す。アンダーラインを付したものは，四点曲げ試験で単独のすべり又は引張り破壊

表-Ⅲ. 3 Effect of Surface Finish on the Flexural Strength of Surface-Nucleated Pyrolytic Graphite

Item	Solid specimen*†	Nominal stress at failure(psi)‡ Tensile-outer fiber	Nominal stress at failure(psi)‡ Shear stress of neutral axis
1	(a) Sawed edges	14,200	1065
	(b) Machined edges	14,000 : 14,800 : 20,200	1050, 1110, 1520
	(c) Polished edges	14,850	1250
2	(a) Sawed, epoxy edge coat	16,700	1250
	(b) Machined, epoxy edge coat	21,300	1600
	(c) Polished, epoxy edge coat	19,100 §	1430
3	(a) Sawed edges, epoxy dipped	18,800	1410
	(b) Machined edges, epoxy dipped	21,800	1635
	(c) Polished, epoxy dipped	20,500	1535
4	Shallow, specimen, polished edges	20,300	770
5	(a) Shallow, sawed edges, epoxy dipped	18,200	690
	(b) Shallow, machined, epoxy dipped	24,100	915
	(c) Shallow, polished, epoxy dipped	26,100	990

* Specimens 0.3 by 0.3 in. in cross section with parallel orientation, tested in three-point loading on a span of 2 in.

† See Fig.8 for specimen profile.

‡ Underlining indicates mode of failure.

§ Broke off-center.

を起したものを示している。機械的強度の測定値は，生長組織，内部応力の厚さによる変化，切欠き感度の異方性などのために，測定方法，試片の形状の影響を強く受けるから，[53] 複雑な形状の構造物の機械的強度を推定するためには，使用する試片の形状，試験条件に細かい配慮が必要である。

熱分解黒鉛材料の機械的強度とその温度変化の一例を図-Ⅲ.16，Ⅲ. 17 と表-Ⅲ.4 に示す。[52, 54] 沈着面の木目に垂直な方向（c-direction）のヤング率は 1.57×10^6，剛性率は 0.2×10^6 psi 程度である。[52] 機械的強度は温度の増加とともに増加するがヤング率は逆に減少する。その理由は，試験条件下で（応力負荷），試片を高温まで加熱すると黒鉛化が進行し，生長組織と選択的配向が変化して黒鉛単結晶により近い組織に近ずくためである。したがって試片の機械的強度は温度に対して可逆的でない。測定試片の黒鉛化とそれに伴う選択的配向が進行することは，試片のX線回折によって確かめられている。[52] 応力下で層面の波打ち構造が平らに伸ばされる際は負のポアソン比が観察されている。熱分解黒鉛材料の機械的強度と他の高温材料のそれとの比較を図-Ⅲ.18 に示す。

疲労については測定例がほとんどない。均一核生成の熱分解黒鉛については一点曲げによる疲労試験の結果では，10^6 サイクル後，当初の破断強度の45%に低下することが報告されている。[55] 多結晶黒鉛材料の疲労破壊は非常に重要な現象であるが，その機構の解明は充分にお

表-Ⅲ. 4 Mechanical properties of current production pyrolytic graphite (average values)

Test	Temp, °F	CN		SN	
Tensile, psi	75	17,818		18,191	
	3000	18,488		16,919	
	4000	27,525		22,095	
	5000	55,275		50,525	
Torsion, psi	75	2,578		1,522	
	3000	2,652		1,374	
	4000	3,135		1,469	
	5000	3,248		1,620	
		Parallel	Perpendicular	Parallel	Perpendicular
Bend 3 pt, psi	75	20,030	23,880	16,000	20,570
	3000	23,530	27,800	17,300	21,200
	4000	32,230	31,000	20,530	23,500
	5000	(no failure)	(no failure)	23,000	29,100
Bend 4 pt, psi	75	19,110	22,960	12,140	17,470
	3000	22,270	25,900	12,370	19,670
	4000	28,200	31,033	14,670	16,370
	5000	(no failure to 29,700)	(no failure to 26,600)		(no failure to 46,400)
Elasticmodulus, 10^6 psi	75	3.5		4.5	
	3000	3.4		3.5	
	4000	2.7		3.0	
	5000	1.4		2.3	
Poissons ratio, 75 °F	Substrateside	−0.095		−0.13	
	top surface	−0.11		−0.15	
	cdirection	1.02		0.99	
Coeff. of Expansion, in/in/°F :					
a 2500−4500 °F		2.1×10^{-6}		2.0×10^{-6}	
RT−4500 °F		14.2×10^{-6}		15.0×10^{-6}	

こなわれていない。

高度に配向した黒鉛化度の非常に良い熱分解黒鉛の諸性質は最近まとめられた。(56)

Ⅲ. 2 熱的性質

Ⅲ. 2. 1 熱膨張係数

多結晶黒鉛材料の熱膨張係数は黒鉛結晶格子の熱膨張が物体全体の熱膨張へ伝わる際の伝わり方を反映する量である。黒鉛微結晶子は黒鉛層面に平行なマイクロクラックを含み，このマイクロクラックはC軸方向の格子熱膨張の一部を"緩和"（accomodation）する。このため多結晶黒鉛の熱膨張係数は格子熱膨張係数より常に小さい。格子熱膨張係数α_c，α_aは異方性を示し，α_cはα_aよりも一桁大きい。

多結晶黒鉛試片のOZ方向の熱膨張係数α_{OZ}は，個々の結晶子のC軸方向の熱膨張の一部に

緩和を許して試片全体にわたって結晶子のOZ方向への寄与を積分することによって得られる。[57,58]

$$\alpha_{OZ} = R_{OZ}\,\alpha_a + (1-R_{OZ})\,\gamma_{OZ}\cdot\alpha_c \qquad (\text{III}.\ 14)$$

α_a，α_c は成分黒鉛微結晶子のa軸およびc軸方向の格子熱膨張係数，R_{OZ} は微結晶子のOZ方向への配向の度合を示すパラメーターで試片のX線回折強度の角度依存性から定める。[59] γ_{OZ} は緩和係数（accomodation coefficient）と呼ばれる量で，微結晶子のc軸方向の熱膨張の測定方向への寄与が緩和される割合をあらわす。測定方向OZが軸対称軸（多くの場合、成型加工軸）である場合にはOZに垂直な方向OXへの配向パラメーター R_{OX}，熱膨張係数 α_{OX} は次の関係にある。

$$R_{OX} = 1 - (R_{OZ}/2) \qquad (\text{III}.\ 15)$$

$$\alpha_{OX} = \alpha_a R_{OX} + (1-R_{OX})\,\gamma_{OX}\cdot\alpha_c \qquad (\text{III}.\ 16)$$

緩和係数 γ は配向パラメーターRおよび密度の関数となる。[59] 400℃で $\alpha_a=0$ となることを利用して（III. 14）または（III. 16）式から γ_{400} を定め，この値を使って逆に多結晶黒鉛の熱膨張係数の測定値から各温度における格子熱膨張係数 α_c を算出し，X線回折から得られた結果と比較するとほぼ一致する。[60,61,62] このことは（III. 14），（III. 16）式のモデルの正しさを示すと同時に，γ が温度無依存の量と見做しうることを示す。

種々の多結晶黒鉛および熱分解黒鉛材料の400℃における熱膨張率 α_{OZ}（400）とRの実測値から緩和係数 γ を求めた結果を表—III. 5に示す。[58] γ とRは巾広く分布することが判る。図 III. 19 は α_{OZ}（400）とRとの関係を示したものである。[58] γ はRに強く依存している様子が示されている。緩和は微結晶子がランダムに分布した等方性黒鉛（$R_{OZ}=R_{OX}=2/3$）で最大となり，高度に配向した熱分解黒鉛（$R\simeq 0$）では殆んど生じていないことが判る。図—III. 20 は図—III.19 のデーターから求めた γ とRとの関係を示したものである。γ はR以外にも，試片の密度，内部組織，黒鉛化度などの相違によって変動することが示されている。例えば高度に配向した熱分解黒鉛のOX方向（R＝1）に対応する γ は，高温で応力下において充分に熱処理した多結晶黒鉛に対する γ よりもかなり大きい。種々の内部組織をもった一連の熱分解黒鉛について γ とRとの測定値を編集すると，図—III.20 と同様な関係が得られる。[63] γ がRに対して規則的に変化する理由は，微結晶子のc軸方向の熱膨張が主として黒鉛層面に平行なマイクロクラックによって緩和されると仮定することで説明できる。黒鉛化温度から室温まで冷却する際，微結晶子のc軸方向の収縮を制限する結晶粒界の力はランダムに分布した等方性黒鉛の方が高度に配向した熱分解黒鉛よりも大きく，したがって前記のマイクロクラックの生成量も前者の方が多くなると考えられるからである。[58] 空孔の形状による緩和の大きさの相違は，多結晶黒鉛と熱分解黒鉛の中性子照射に伴う寸法変化挙動の相違となって現れる。

黒鉛微結晶子の格子熱膨張係数 α_a，α_c の温度変化を図—III.21，図—III.22 に示す。α_c は温度とともに増加し，[65,66] 同時に乱れた黒鉛層面の割合を示すパラメーターP[67] によって変化することが示されている。[65] 単結晶に、より近い熱分解黒鉛[68] および通常の熱分解黒鉛[69] についても，図—III.22 と同様な傾向にあることが認められている。表—III. 6 は各種の多結晶黒鉛について，微結晶子の α_c の温度平均値をまとめたものである。[70] 銘柄毎に若干の変化はあるが，これらの値の平均値は完全な黒鉛単結晶に対する理論値[71]（$\bar{\alpha}_c = 29.8\times10^{-6}K^{-1}$; RT～

表-Ⅲ. 5 Orientation parameter R and accommodation coefficient for various graphites.

		Thermal expansion coefficient measured at 400℃ ($\times 10^{-6}$ ℃$^{-1}$)	Orientation Parameter R	Accommodation coefficient
Pyrolytic (Ref.10)				
As-deposited	Deposit	23.5	0.16	1.00
	Deposit	1.2	0.92	0.54
Regenerative, annealed	Deposit	27.0	0.04	1.00
3 h at 2800℃	Deposit	0.6	0.98	0.96
Sing.nucleated annealed	Deposit	27.0	0.09	1.04
3 h at 2800℃	Deposit	0.8	0.96	0.65
Raytheon pyrolytic as-deposited	Deposit	25.0	0.24	1.18
	Deposit	1.8	0.88	0.54
Hot-worked graphite				
As-molded	Molding	2.7	0.71	0.33
	Molding	7.0	0.58	0.64
28% strain at 2500℃	Compression	1.4	0.81	0.27
	Compression	14.7	0.38	0.84
30% strain at 2180℃	Compression	1.4	0.79	0.24
	Compression	14.5	0.42	0.88
64% strain at 2850℃	Compression	1.2	0.86	0.29
	Compression	15.3	0.29	0.77
83% strain at 2700-2900℃	Compression	0.8	0.87	0.21
	Compression	17.3	0.27	0.85
Extruded EGCR needle-coke	Extrusion	3.4	0.62	0.32
graphite (NC-8)	Extrusion	1.8	0.77	0.27
Extruded British Reactor Grade A (Ref.6)				
Ser.I, block 7110	Extrusion	4.0	0.61	0.37
	Extrusion	1.9	0.79	0.32
Ser.I, block 7113	Extrusion	4.2	0.60	0.38
	Extrusion	2.2	0.81	0.41
Ser.II, Grade (1)	Extrusion	4.8	0.62	0.45
	Extrusion	3.0	0.76	0.45
Ser.II, Grade A (2)	Extrusion	4.2	0.60	0.37
	Extrusion	2.2	0.79	0.37
Ser.II, experimental, cored	Extrusion	3.6	0.60	0.32
Grade A	Extrusion	2.0	0.79	0.34
Extruded GA tube stock				
Tube 1	Radial	8.8	0.49	0.62
	Tangential	4.0	0.65	0.41
	Longitudinal	1.7	0.84	0.39
Tube 2	Radial	8.3	0.50	0.63
	Tangential	4.0	0.63	0.41
	Longitudinal	1.4	0.85	0.33

表Ⅲ－6 Mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient in c－Richtung.

Autor	Probenmaterial	Mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient, $\bar{\alpha}$ [$10^{-6}K^{-1}$]	Temperaturbereich [℃]
Nelson und Riley (1945)	Ceylon Graphit	28.5	RT－800
Matuyama (1955)	Ceylon Graphit	28.0	RT－1800
Yang (1961)	Spektralkohle	31.0	RT－2600
Walker et al. (1953)	graphitierter Kohlenstoff	28.0	RT－1200
Kellett und Steward (1962)	Kunstgraphit	30.0	RT－2600
Braunstein (1963)	graphitierter Kohlenstoff	29.5	RT－1000
Braun et al. (1970)	graphitierter Kohlenstoff	31.5±0.5	RT－2350
	glasartiger Kohlenstoff	29.7±0.5	RT－2350
Maire und Rogue (1971)	Poco Graphit	31.2	RT－2500
Fitzer et al. (1971)	Poco AXM 5Q	31.6±0.7	RT－2500

Mit Mitt Mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient in a－Richtung.

Autor	Probenmaterial	Mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient, $\bar{\alpha}$ [$10^{-6}K^{-1}$]	Temperaturbereich [℃]
Matuyama (1955)	Ceylon Graphit	+0.95	1000－1800
Nelson und Riley (1945)	Ceylon Graphit	－1.5	0－150
		0	400
		+0.9	600－800
Kellett und Richards (1964)	Spektralkohle	－0.98	0－300
		0	350
		+1.1	900－2400
Weisenburger (1973, Personliche Mitteilung)	Poco AXM5Q	+1.15	800－2500

2700℃, $\bar{\alpha}_a = 1.2\times10^{-6}\ K^{-1}$; 800～2200℃）にほぼ等しい。単結晶に近い熱分解黒鉛の高温（1000～3000 °K）におけるα_cについては実験と理論との照合から推奨値が与えられている。[72] 各種の多結晶黒鉛材料および熱分解黒鉛材料の熱膨張率についてはデータブック[73]を参照されたい。表面核生成および連続核生成の生長組織をもった熱分解黒鉛材料では，2700℃附近で波打ち構造（Wrinkls）が解放されるために図―Ⅲ.23，Ⅲ.24に示すように沈着面に平行および垂直な方向でそれぞれ不可逆的な"伸び"または"ちぢみ"を生ずる。[74]

中性子照射は多くの場合，熱膨張係数を増加させる方向に作用する。[58] その理由は照射によるc軸方向の格子の伸びによって，緩和の原因である層面に平行なマイクロクラックが閉じるためである。[58] 最近開発された等方性高密度黒鉛および異方性の原子炉級黒鉛の熱膨張率については，その速中性子照射効果も含めて報告がある。[75] 高温高照射を受けた多結晶黒鉛の熱膨張率は，微結晶子の照射による形状変化と結晶粒界における変形の制約の強さの相互作用によって，組織内部に内部応力の複雑な分布を生ずるために，その照射量依存性は複雑な挙動を示す。[79] 一方，熱分解黒鉛材料では，沈着面に平行な方向では若干の減少があり，垂直な方向では当初の急激なαの増加の後ほぼ一定値に落ち着く。[95]

Ⅲ.2.2 熱伝導率

非常によく配向した熱分解黒鉛を含む多結晶黒鉛（ATJ）の熱伝導率を他物質のそれと比較して図―Ⅲ.25に示す。熱分解黒鉛の熱伝導率Kは強い異方性を示す。熱分解黒鉛は沈着面に平行な方向では非常に優れた熱の良導体，垂直な方向では熱の絶縁体である。熱伝導の機構は，Ag，Cuなどと異なり，大部分の温度域で格子熱伝導による。[76] 電子および陽孔による熱の伝導は極低温域（<数 °K）および高温域（>～3000 °K）で重要となるにすぎない。熱伝導率は非常に大きいが，格子熱伝導であるためその温度変化も又大きいという点が他の金属良導体とくらべ熱分解黒鉛の特徴といえる。完全性の高い熱分解黒鉛のKは100 °K附近で$K_{//}$，$K_{\perp}$ともに最大となり，その時の$K_{//}/K_{\perp}$は～300となる。[77] 熱分解黒鉛材料および多結晶黒鉛材料の熱伝導率は，組織内部の空孔の形状や黒鉛微結晶子の配向の度合，その黒鉛化度によって大巾に変化する。同じクラスの多結晶黒鉛材料に限定しても一桁程度のバラツキが生ずる。[73] これらの材料の銘柄毎の測定値についてはすでに編集があり，可能な場合には推奨値が与えられている。[73]

熱分解黒鉛，多結晶黒鉛の熱伝導率については，その照射効果[78,79,80,81]も含めてかなり良く判っており，優れた総説[72,82]もあるから概略をのべるにとどめる。黒鉛では，大部分の熱量はフォノンによって運ばれる。音響的分枝に属する格子波には三つのタイプがあり，半連続体近似では黒鉛層面に平行な面内振動が2個（K_1，K_2）および垂直な面外振動が1個（K_3）ある。熱伝導率Kは次式で表現される。

$$K \propto \rho \cdot C_v(T) \cdot v \cdot \Lambda(T) \qquad (Ⅲ.17)$$

ここでρは密度，$C_v(T)$はT °Kにおける定容比熱，vはフォノンの群速度，$\Lambda(T)$はフォノンの平均自由行程である。フォノンは結晶粒界，不純物原子および同位元素，各種の格子欠陥，ウムクラップ過程によって散乱される。電子とフォノンの相互作用による散乱は，黒鉛では金属と異なり荷電粒子密度が小さい（10^{-4}～10^{-5}/atom）ために重要でないと考えられている。[82] フォノンはこれらの散乱要素によってその平均自由行程Λがそれぞれ独立に制約され

るために，熱抵抗（$\propto 1/\Lambda$）を受ける。それぞれの散乱要素ごとのフォノン散乱の散乱強度およびその濃度依存性，[82] ならびに波数および温度依存性 [83] については黒鉛結晶の格子力学モデル [84] を使って理論的に計算され，実測値と比較されている。[82]

フォノンの各種の散乱要素による熱抵抗は直列和の形で書き下ろすことができる。

$$\frac{1}{K_a} = \left\{ \frac{1}{K_B} + \frac{1}{K_U} + \frac{1}{K_I} + \frac{1}{K_D} \right\} \qquad (\text{III}.\ 18)$$

ここでK_aは層面間に平行な熱伝導度，K_Bはフォノンの平均自由行程Λが結晶粒界の散乱だけで決定されると仮定しうる時の熱伝導率，同じくK_Uはウムクラップ過程によって，K_IはC^{13}原子によって，K_Dは各種の格子欠陥によってフォノンの波長が決められると仮定した時の熱伝導率を表す。C^{13}（濃度 1.1%，$C^{13}-C^{13}$ 平均距離～8 Å）によるフォノン散乱の平均自由行程Λ_Iは$10^5 \sim 10^6$ Å と計算されている。[85] これは完全性の高い熱分解黒鉛の平均粒径L_a（$< \sim 4 \times 10^4$ Å）よりも約1桁大きく，したがってC^{13}による熱抵抗は無視して良い。[85]

熱分解黒鉛の熱伝導率は粒界散乱（$1/K_B$）およびウムクラップ過程（$1/K_U$）によって決まる。低温では（$T < \theta$，θはデバイ温度），ウムクラップ過程によるフォノン散乱の平均自由行程Λ_U（$\propto \exp(\theta/bT)$）はL_aより大きくなるため，フォノンの散乱は粒界散乱に支配され，フォノンの平均自由行程Λ_pは一定値L_aとなる。[86] この場合，（III. 17）式からKの温度依存性は主としてC_Vで決まることになる。一方高温（$T > \theta$）では，フォノンの散乱はウムクラップ過程によって支配され，Λ_pはT^{-1}に比例して減少することになる。L_aの異なる完全性の高い熱分解黒鉛の熱伝導率を図-III.26，図-III.27に示す。[87]

L_aは0.8～13 μmの間に分布し，L_aの大きいものがK_aの最高値が大きい。実測されたK_aの温度依存性は，理論からの予測 [82] どおり，低温側で$T^{2.6} \sim T^{2.7}$，高温側でT^{-1}に従う。C軸方向の熱伝導率K_cについても同様な傾向がある。しかしながら最近1500～2700 °Kで測定されたK_cは室温附近のK_cの測定値をT^{-1}で外挿して得られる値の2～3倍大きな値を与えた（図-III.27のD）。[88] この原因は明らかではないが，黒鉛層面に平行なマイクロクラックの存在がK_cの絶対値の評価をむずかしいものにしている。

多結晶黒鉛の熱伝導率は実質的に黒鉛微結晶子のK_aによって決まる。多結晶黒鉛では微結晶子の空間的な配向のために層面に沿って流れる熱流は，i）曲りくねった道筋を通る，ii）さまざまな形状の空隙がフォノンを散乱するために新たな熱抵抗が生ずる。多結晶黒鉛の熱伝導率Kは次のように表される。[89]

$$\frac{1}{K} = \alpha \frac{1}{K_a} = \varepsilon \cdot \beta \left(\frac{1}{K_B} + \frac{1}{K_U} \right) \qquad (\text{III}.\ 19)$$

ここでεは通路の折れ曲りの効果を表す因子（tortuosity factor），βは空隙の量と形状の効果を反映する因子（porosity factor）である。熱分解黒鉛の熱伝導率から定めたK_Uを使うと，2つの温度のKの測定値から平均粒径L_aとαを実験的に定めることができる。P.G.A 黒鉛について得られた結果を図-III.28に示す。[89]（III. 19）式のモデルが正しいことが判る。

POCO黒鉛（AXF-Q1）について温度範囲110～3300 °Kの熱伝導率が最近測定され

た（図-Ⅲ.29）。[90] その結果では，3300°Kにおいても格子熱伝導が80%を占め，電子および陽孔による熱伝導の寄与は20%にすぎない。更に，従来観測されていた3000°Kから始まる熱伝導率の急速な低下[91]（vacancy 生成による(イ)フォノン散乱の増加[82] または(ロ) bipolar conduction の寄与の低下[72]）が観測されていないことは注目に価する。最近，POCO黒鉛（AXM-5Q）の高温（400～2600°K）熱伝導率が種々の方法で測定され，この銘柄は高温における熱伝導率測定の標準物質として使用しうるだけの熱的安定性と均質性を持っていることが示された。[92]

格子欠陥にもとづくフォノンの散乱は，i）欠陥の存在による質量の変化，ii）格子欠陥に近接した領域の原子間力の変化，iii）格子欠陥周辺領域の弾性歪場の存在によって起ると考えられている。[83]

黒鉛を速中性子で照射すると2種類のinterstitial defectおよび3種類のvacancy defectが生成し，その濃度は照射に伴う寸法変化および格子定数変化を解析することによって得られる。[93] 速中性子照射した熱分解黒鉛および原子炉級黒鉛の熱伝導度の変化から，上記の各格子欠陥の大きさおよびそれぞれのフォノン散乱強度を求める試みもおこなわれている。[80] 多結晶照射黒鉛の熱伝導度は，照射によって生成した格子欠陥の種類と濃度に依存するため，照射量および照射温度によって変化する。この事実はフォノンの平均自由行程の制限因子がウムクラップ過程から照射欠陥の方へ移行していくことを示す。一定の照射温度で照射量を増していくと，熱伝導率の減少は飽和する傾向がある。[81] この原因が，照射下焼鈍による格子欠陥濃度の増加の頭打ちにあるためかどうかはまだわかっていない。照射量がさらにふえ，黒鉛の照射による体積変化が収縮から膨張に転ずるようになると（break away swelling），熱伝導率は急速に低下することが観測されており，[94] 新たなフォノン散乱要素が支配的になることが示唆される。固定床法で作られた熱分解黒鉛の照射データーはきわめて少ない。

Ⅲ.3 化学的性質

JT-60では，トーラス中に当初導入される分子状水素は10^{-4} torr 程度，これらが水素プラズマ生成によって高エネルギーで壁を衝撃するとともに，周辺の中性ガスは解離し数evのエネルギーを持った水素原子が10^{-5}～10^{-7} Torr 程度第一壁空間内に生成すると予想されている。プラズマ汚染に関係する黒鉛の化学的性質として，黒鉛の蒸発および黒鉛と水素との間の反応について述べる。

Ⅲ.3.1 蒸発挙動

固相の黒鉛から加熱によって気相へ放出される炭素は，単原子の炭素以外に中性ならびに正負に帯電した多核分子およびイオン（C_n, C_n^+, C_n^-）を含む。これらの多核分子およびイオンの相対的な存在比は，炭素原子の重合数nおよび系の温度のみの関数とはならず，黒鉛を蒸発させる方法によっても変化する。この点は黒鉛の蒸発挙動をしらべる際に注意する必要がある。黒鉛電極間の高周波放電によって蒸発させた多核イオン[96,97,98]の蒸発速度を図-Ⅲ.30に示す。[96] 相対強度のnに対するスペクトルは熱平衡蒸発に類似しているが，C_1^+, C_1^- は熱蒸発による場合よりもずっと大きな相対比をもつ。レーザー照射によって蒸発させた系では，C_1^+, C_2^+, C_3^+ の相対的な強度比は4000°Kにおける熱平衡蒸発に近いとする

報告[99]もあるが，一方では，熱分解黒鉛の黒鉛層面に平行な面からの多核イオンの蒸発速度はほぼ等しいとする実験結果もある。[100] 700℃に加熱した分光用黒鉛に高周波放電で生成したHe^+を作用させると，多量の炭素が放電管の器壁に沈着することが認められている。[101] この原因は，定性的にはHe^+によるスパッタリングまたはプラズマ中の電子が黒鉛表面に衝突して局所的に黒鉛表面の温度が上昇することによる炭素の蒸発であるとされている。[101]

これらの例は，黒鉛の蒸発挙動が蒸発時の条件に依存することを示している。JT－60のリミターとして黒鉛を使用した場合，(i)黒鉛の表面層では，入射H^+粒子の侵入深さ（<～200Å，1KeVH^+）にわたってC－C結合の切断と再結合の過程が絶えず生じているため局所的な温度の上昇がある，(ii)熱消滅せずに蓄積された格子欠陥は黒鉛表面の活量を増加させる，ために熱平衡蒸発から予測される蒸発挙動とは異なったものとなる可能性がある。真空中への黒鉛の蒸発速度$\dot{m}$は次のLangmuirの式で計算される。

$$\dot{m} = \alpha \cdot A \cdot P\,(M/2\pi RT)^{1/2} \quad (g/cm^2/sec) \qquad (III.20)$$

Pは温度T°Kにおける平衡蒸気圧，Aは蒸発表面の実効表面積，[102] αは蒸発係数（evaporation coefficient）と呼ばれるもので，圧力Pで気相にある炭素原子が黒鉛表面と衝突した時に気相にはねかえされずに表面へ凝結する炭素原子の確率を表す。C_1，C_2 C_3に対する蒸発係数α_iおよび全蒸発係数[107]（gross evaporation coefficient）の値を表－Ⅲ.7に示す。α^cおよびα^aはそれぞれ黒鉛のbasal planeおよびedge surfaceからの蒸発の全蒸発係数を表す。[103,104] 全蒸発係数αの変動は因子2以内におさまる。α_iの温度依存性は小さい。[104,105]

表－Ⅲ.7　黒鉛の蒸発係数

Species	α_i^c at 2500°K[9]	α_i^a at 2500°K[9]	α_i^c at 2700°K[8]	α_i at 2450°K[12]
C_1	0.14±0.08	0.23±0.08	0.24	0.37
C_2	0.26±0.08	0.38±0.08	0.5	0.34
C_3	0.03±0.02	0.04±0.02	0.023	0.08
全蒸発係数	$\alpha^c = 0.07$	$\alpha^a = 0.12$	$\alpha^c = 0.095$	$\alpha = 0.15$

黒鉛の蒸発速度におよぼす外圧の効果については研究例が少ない。Marmerらは2000～2600℃の範囲で黒鉛のAr 1気圧下の蒸発速度は真空中の場合の0.1～0.25倍に低下すると報告している。以上に述べたことから，黒鉛の全蒸発係数αの値として0.2を採用して良いであろう。

最近，Leiderらは非常に高い温度域（2000°K～10000°K）における黒鉛の熱化学データーの再評価をおこない，黒鉛の蒸気圧および気相における炭素の平均重合度の値を与えた。[108] Leiderらの黒鉛蒸気圧の値はPalmerとShelfの与えた値よりも若干小さい。熱平衡状態にある黒鉛の平衡蒸気圧はJANAFテーブル[109]にまとめられている。全蒸気圧に含まれる誤差は主にC_3の分圧をいくらに見積るかに依存する。[100] 3500°K以上の高温では，C_3の分圧の推定値のバラツキは増加する。

Ⅲ.3.2　水素との反応性

黒鉛と水素との間の反応は，気相の水素のエネルギー状態によって次の三つのステップに分類するのが便利である。第一ステップは水素分子と黒鉛との反応である。水素分子は黒鉛表面のedge atomに選択的に吸着された後，表面層で水素原子に解離し，炭素と反応して炭化水素を生成するか，再結合して水素分子に戻る。反応速度は単位重量あたりのedge atomの数によってほぼ決定される。第二ステップは水素原子と黒鉛との反応である。水素原子は水素分子の熱解離か高周波放電または放射線照射などの方法によって作られる。水素原子の再結合はおもに黒鉛表面または反応容器の表面で起ることが多い。黒鉛と水素原子との間の反応は黒鉛表面のedge atom以外に，basal plane内の格子欠陥においても進行するようになる。[110] 第三ステップはプロトンと黒鉛との反応である。数KeVのエネルギーを持つH^+は，黒鉛の内部まで入り込み格子欠陥を作ると同時に炭素原子のスパッタリング[111, 112]を起す。1KeVのH^+の侵入深さはSchiøttの近似法[113]では密度1.72g／cm³の黒鉛で～200Åと計算される。一次反跳炭素原子の飛程は10～15Åと見積れる。[113, 114] 黒鉛中に侵入したH^+は荷電を得て水素原子または水素分子となり，表面へ拡散するか内部に留ってボイドを生成する。水素原子は表面へ拡散する過程で炭素と反応して炭化水素を生成することができるから，H^+と黒鉛との間の反応は化学的スパッタリングとなる可能性がある。

(1) 黒鉛と水素分子との反応

反応生成物は低温側（＜1000℃）では主にCH_4である。その生成速度は600～1100°Kで10^{-16}～10^{-12} mole/g・secのオーダで非常に小さい。[115] 高温側（1000～6000°K）ではCH_4，C_2H_2のほかにC_1，C_2…… C_n，C_xH，C_xH_2，CH_2，CH_3などの遊離基の生成が予想され，[116, 117, 118] 実際にも観察されている。[119]

Gulbransenは分光用黒鉛と水素との間の反応速度を水素圧19Torr，温度1200～1650℃の範囲で測定した。[120] 結果を図－Ⅲ．31に示す。1650℃における反応速度は，理論的に予測しうる値の0.0108%であった。ClarkとFoxは黒鉛フィラメントを温度2000°K～3400°K，水素圧0.01～1.0 atmの範囲で水素と反応させた場合，反応速度は低温－高圧側では水素分子の解離定数と水素圧の積に比例し，高温－低圧側では黒鉛の蒸発速度に比例することを見出した。[121] 結果を図－Ⅲ．32に示す。反応速度K_{HC}が$K_{HC}=K_{SR}\cdot P(H_2)(K_D)^{1/2}$となる前者の場には，固相に吸着された水素分子（濃度$\propto P(H_2)^{1/2}$）に気相で熱解離した水素原子（濃度$\propto [P(H_2)\cdot K_D]^{1/2}$）が衝突して黒鉛表面に$CH_3$基を生成する過程が律速となる。後者の領域では気相へ蒸発した炭素と水素との反応によって生成する炭化水素の量が，固相反応律速で得られる炭化水素量を上回るために，黒鉛の蒸発速度が反応の律則過程となる。この例に示されているように，黒鉛と水素分子との間の反応は高温では熱解離によって生成する水素原子の影響を強く受ける。

気相中の炭素濃度を推定するもう一つの方法は，黒鉛－水素系における炭化水素の平衡組成を計算するやり方である。高温の密閉系ではこのような近似は許される。固相黒鉛と熱平衡状態にある気相の炭化水素の平衡組成をDuffとBauerの編集した熱化学データー[116]から計算した結果を図－Ⅲ．33に示す。気相のモル組成を厳密に求めるには存在を仮定する炭化水素の数N＋1次元の連立方程式を解く必要があるが，[122] ここでは近似の程度はあまり良くないが簡単のために1000～3000°Kの間では気相の主要成分はH_2であると仮定して計算してある。図－Ⅲ．33はH_2の全圧が

減少するにつれて遊離基C_xHのモル分率が増加することを示している。Steckらは高温型質量分析計を使用して$C-H_2$系の反応生成物の組成を測定し，熱化学的な平衡組成と比較した。[119] ATJ黒鉛，$P(H_2)=0.06$ Torr，黒鉛と水素との接触時間80 msec の条件下で測定された反応生成物の組成と熱平衡組成との比較を表－Ⅲ．8に示す。CH_4，C_2H_2，C_2H_4などの安定炭化水素

表－Ⅲ．8　高温における$C-H_2$反応生成物の分圧の熱平衡計算と実測値との比較

化学種	実測値(atm)	熱平衡値(atm)
CH_3	3×10^{-8}	6×10^{-11}
CH_4	2×10^{-7}	9×10^{-13}
C_2H	1×10^{-6}	1×10^{-6}
C_2H_2	4×10^{-6}	6×10^{-7}
C_2H_4	4×10^{-7}	4×10^{-14}
C_3	1×10^{-7}	6×10^{-8}

ATJ黒鉛，$P_{H_2}=0.06$ torr，2225°K，
$C-H_2$ 接触時間80 msec．

の生成量は熱平衡値を大巾に上回るが，その理由は，遊離基や活性な反応中間体が種々の反応経路によって熱平衡値以上に生成し，これらが相互に反応して安定炭化水素を生成するためと考えられている。[120, 123] この点を考慮すると気相の炭素濃度を熱平衡組成で近似するやり方は，遊離基のモル分率が増加する水素の低圧側では精度が落ちると予想できる。

(2) 黒鉛と水素原子との間の反応

高周波放電によって得られた水素原子と黒鉛との反応では，CH_4，C_2H_2，C_2H_4，C_2H_6，C_nH_{2n+2} ($<C_7$)，C_6H_6 などの低分子量の炭化水素のほかに，高分子炭化水素が若干生成することが認められている。[101, 124] King と Wise は，[124] 試料温度365～500°K，水素圧0.02～0.10 torr の条件で水素原子と蒸着炭素膜との間の反応を研究し，水素原子はおもに試料表面における再結合によって失われることを示した。単位時間あたりに試料表面を打つ水素原子の数N_cは気相の水素原子の速度分布が熱平衡分布にあるとして計算される数N_eに等しいと仮定すると，水素原子の再結合反応の反応効率γ_cを水素原子の消失速度から求めることができる。与えられた実験条件のもとでは，水素原子の平均自由行程は数mm（0.1Torr），気相の〔H〕／〔H_2〕比は～1／50，head-on collision におけるエネルギー移行率T_m/Eは～0.9となるから，$N_c=N_e$の仮定は妥当である。得られたγ_cを図－Ⅲ．34に示す。水素原子の再結合反応は，2.3 Kcal／mol の活性化過程を経ることが示されている。この結果は，試料表面における水素原子の再結合反応がRideal 型の反応機構に従がうと見做せば理解できる。[124, 125] 一方，水素原子と炭素蒸着膜との反応における炭化水素の生成速度R_cは，蒸着膜の結晶性の度合に依存する。R_cは二つの速度R_IとR_{II}の和で表される。R_Iは蒸着膜のなかの性の良い部分の炭素と水素原子との間の反応速度を，R_{II}は結晶性の悪い部分の反応速度を表す。R_Iは〔H〕$^{1/2}$に比例して変化する。King と Wise [124] は炭素蒸着膜の場合と同一の

条件下で黒鉛と水素原子との間の反応を研究している。その結果では，炭化水素の生成速度は炭素蒸着膜のそれとくらべて約1／10へ低下した。[124] Wood と Wise [125]は，構造用黒鉛と水素原子との間の反応速度を試料温度450～1200°K，水素圧1～3 torr，〔H〕/〔H_2〕<～10^{-2} の条件下で測定した。水素原子の黒鉛表面における再結合反応速度は炭化水素生成速度 R_c の 10^3 倍以上となった。測定結果を図－Ⅲ．35に示す。R_c は〔H_2〕・〔H〕$^{1/2}$ に比例し，試料温度が800°Kの時に最大となる。R_c の〔H〕,〔H_2〕依存性はこれら二つの研究例では異っているが，その原因が実験条件（水素圧，〔H〕／〔H_2〕）の差または試料の差によるものかどうかは判っていない。

King と Wise [124]および Wood と Wise [125]の実験結果から，水素原子と黒鉛との間の炭化水素生成反応における反応効率 ε_c を計算した結果を表－Ⅲ．9に示す。但し ε_c は，炭素

表－Ⅲ．9　水素原子と炭素との間の反応効率 ε_c

反応温度	King & Wise[29]		Wood & Wise[30]	
	炭素蒸着膜 R_I	黒　鉛	〔H_2〕= 1.0 torr	〔H_2〕= 0.1 torr
500°K	0.93×10^{-3}	0.93×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-4} *
800°K	1.4×10^{-3} *	1.4×10^{-4} *	4.8×10^{-3} *	4.8×10^{-4} *

*：外挿値

のガス化速度 R_c（C－atom/cm²・sec）を試料表面を打つ水素原子の数 N_c(回/cm²・sec)の1/4で除したものと定義する。炭素はすべて CH_4 として気化するものとし，$N_c = N_e$ と仮定した。R_c の値として，King と Wise のデーター[124]では蒸着膜に対しては R_I を採用し，黒鉛に対する値は R_I の1／10であると仮定した。Wood と Wise の速度式[125]では〔H_2〕が～1 Torr 附近で R_c は〔H_2〕に比例する。したがって，R_c の〔H_2〕依存性のある領域（〔H_2〕＝1 Torr）および，ない領域（〔H_2〕＝0.1 Torr）について計算した。表－Ⅲ．9から，高周波放電で生成し，試料温度と熱平衡にある水素原子の黒鉛に対する反応効率 ε_c は500～800°Kで～5×10^{-3} 以下，800°Kで～8×10^{-4} と見積ることが出来る。一方，水素分子と黒鉛との間の炭化水素生成の反応効率は1923°K，〔H_2〕＝19 Toor で 1.1×10^{-4} と見積られている。[120]表－Ⅲ．9に示した ε_c の値は，$N_c = N_e$ を仮定して求めたものだが，気相の圧力が減少すると，この仮定は成立しなくなる。その理由は，圧力が減少するにつれて水素原子の平均自由行程が増し，その結果，水素分子との衝突によって減速されずに試料表面に直接入射する水素原子の割合が増すからである。そのため，気相圧力の減少とともに ε_c は増加すると予想できるがまだ実測例がない。

放射線照射によって生成した水素原子と黒鉛との反応はほとんど調べられていない。透過性の強い放射線照射下のもとでは，黒鉛内部の開気孔内に存在する反応ガスから生じた活性化学種が全体の反応に寄与するようになる。黒鉛の全内部表面積に対する幾何学的表面積の比は，ほぼ 10^{-2} 程度であるから，活性化学種による全反応速度は，ほぼ黒鉛開気孔内の反応によって決定されることになる。実際に，炭酸ガスによる黒鉛の原子炉内酸化速度は炭酸ガスの吸収線量率および黒鉛の開気孔率と密接な関係がある。[126] Corney と Thomas は原子炉内（BEPO）

照射下における黒鉛と水素との反応を研究し，水素圧800torr，温度500～600℃におけるCH_4の生成速度は，炉内照射によって4～10倍増加したと報告している。[127] 炉内放射線によって生成する水素の活性化学種は同定されていないが，CH_4生成反応のG値は約0.02，またCH_4の生成がすべて黒鉛の開気孔内で起ると仮定するとG値は約10と計算される。[127] いまかりに生成した水素の活性化学種をすべて水素原子と見做すと，水素分子の解離エネルギー（4.3 eV）と前記のG値から，水素原子一個当りのCH_4の生成効率は0.5×10^{-3}～0.2と見積れる。Corney と Thomas らの実験[127] は予備実験的な性格のものだが，高エネルギーの水素の活性化学種の反応効率がかなり大きくなる可能性があることを示している。Vastla ら[128] は高周波放電によって生成した高エネルギーの水素イオンと水素原子の混合物と黒鉛との間の炭化水素の生成速度から，その反応効率を～0.1と見積っている。[128]

文　　献

(1) H. H. W. Losty, "Modern Aspects of Graphite Technology", L.C.F. Blackman ed. P201, Academic Press (1970).

(2) H. H. W. Losty and J. S. Orchard, in "Proceedings of 5th Carbon Conf." P519 (1962).

(3) G. M. Jenkins, British J. appl. phys., 13 30 (1962).

(4) G. M. Jenkins, J. Nucl. Mater., 29 323 (1969).

(5) R. L. Wooley, Phil. Mag., 11 799 (1965).

(6) G. M. Jenkins, Carbon., 3 89 (1965).

(7) National Carbon Company, "The Industrial Graphite Engineering Handbook" (1962).

(8) D. K. Bazai and E. E. Cox, Carbon 7 689 (1969).

(9) R. S. Valachovic and G. T. Yahr, USAEC Report, Conf.-701105 P590 (1972).

(10) H. S. Starrett, Ibid., P578 (1972).

(11) D. P. H. Hasselman, J. Amer. Ceram. Soc., 52 600 (1969).

(12) D. P. H. Hasselman, J. Amer. Ceram. Soc., Bull., 49 1033 (1970).

(13) J. W. Dally, Tech. Rept. ML-TDR-64-204 vol.3 (1965).

(14) B. J. S. Wilkins, J. Amer. Ceram. Soc., 54 593 (1972).

(15) V. N. Barabanov et al., Ind. Lab., 32 459 (1966).

(16) H. L. Leichter and E. Robinson, J. Amer. Ceram. Soc., 53 197 (1970).

(17) B. J. S. Wilkins and A. R. Reich, AECL-3958 (1972).

(18) B. J. S. Wilkins, J. Mater., 7 251 (1972).

(19) G. M. Jenkins, "Chemistry and Physics of Carbon" 11 189 (1973).

(20) G. B. Engle, Carbon., 12 291 (1974).

(21) A. L. Sutton and V. C. Howard, J. Nucl. Mat., 7 58 (1962).

(22) C. Schiller et al., C.R. hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris 264B 309 (1967).

(23) R. C. Asher, UKAEA Report AERE M/946 (1961).

(24) J. M. Hutcheon, "Modern Aspects of Graphite Technology" L.C.F. Blackman ed., P1 Academic Press (1970).

(25) P. A. Thrower and W. N. Reynolds, J. Nucl. Mater., 8 221 (1963).

(26) S. Mrozowski, in "Proceedings 1st and 2nd Conference on Carbon" P31 (1954).

(27) A. M. Barrachin et al., J. Nucl. Mater. 20 294 (1966).

(28) G. M. Jankins, ibid., 5 280 (1962).

(29) A. E. Armstrong, in "Proceedings 10th Carbon Conferences" Paper

MP-134, DCIC, P215 (1971).

(30) A. Bilby et al., Proc. Roy. Soc., A272 304 (1963).

(31) G. M. Jenkins and G. K. Williamson, J. Appl., Phys., 34 2837 (1963).

(32) E. J. Seldin, Carbon., 4 177 (1966).

(33) S. N. Buckley, "Uranium and Graphite" (Institute of Metals, London) P41 (1962).

(34) H. W. Davidson and H. H. W. Losty, "Mechanical Properties of Non-Metallic Brittle Solids" Butterworth, London P219 (1958).

(35) G. M. Jenkins, Phil. Mag., 8 903 (1963).

(36) A. M. Frendenthal, in "Fracture" vol.2 H. Livowitz ed., P591 (1968).

(37) 横堀武夫，"材料強度学" 岩波全書 P 24 (1964)

(38) R. J. Price and H. R. W. Cobb, USAEC Rept. Conf.-701105 P547 (1972).

(39) W. Weibull, J. Appl. Mech., 18 293 (1951)

(40) 奥達雄，衛藤基邦，日本原子力学会誌 16 418 (1974)

(41) C. D. Pears and H. S. Starrett., AFML-TR-66-228 (1967).

(42) G. J. DeSolvo, WANL-TME-2688 (1970).

(43) D. B. Tranger and G. D. Whitman, ORNL-2885 (1966).

(44) J. E. Brockelehurst and I. Darby, TRG Report 2302(S) (1973).

(45) I. B. Mason, in "Proceedings 5th Carbon Conf." 2 P597 (1962).

(46) C. Malström et al., J. Appl. Phys., 22 593 (1951).

(47) P. E. Armstrong and H. L. Brown, Trans. AIME 230 962 (1964).

(48) P. Wagner et al., in "Proc. 2nd Int. Conf. Peace. Uses of Atomic Energy" 7 379 (1958).

(49) Final Report of Southern Research Institute to Union Carbide Corporation, April (1966).

(50) J. C. Bockros, "Chemistry and Physics of Carbon" 5 P1 (1969).

(51) L. F. Coffin, Jr., J. Amer. Ceram. Soc., 47 473 (1964).

(52) J. Pappis and S. L. Blum, ibid., 44 592 (1961).

(53) J. M. Berry and J. J. Gebhardt, ibid., 48 350 (1965).

(54) J. J. Gebhardt and J. M. Berry, AIAA Journal 3 308 (1965).

(55) J. J. Cacciotti and V. J. Erdeman, DM61-229, G.E. Co., Aircraft Gas Turbine Division (1961).

(56) A. W. Moore, "Chemistry and Physics of Carbon" 11 69 (1973).

(57) A. L. Sutton and K. C. Howard, J. Nucl. Mat., 7 58 (1962).

(58) R. J. Price and J. C. Bokros, J. Appl. Phys., 36 1897 (1965).

(59) G. E. Bacon, J. Appl. Chem., 6 477 (1956).

(60) F. Entwisle, Phys. Letters 2 236 (1962).

(61) E. A. Kellett and B. P. Richards, J. Nucl. Mat., 12 184 (1964).

(62) R. H. Knibbs and I. B. Mason, Nature, 203 58 (1964).
(63) J. C. Bokros, "Chemistry and Physics of Carbon" 5 1 (1969).
(64) R. J. Price et al., Carbon, 5 423 (1967).
(65) B. P. Richards and E. A. Kellet, AERE/EMR PR 1326 (1967).
(66) C. E. Lowell, WADD-TR-61-72 vol.XXIV, 1963.
(67) G. E. Bacon, Acta Cryst., 4 253 (1951).
(68) J. Maire and J. Rappeneaw, J. Chim. Phys., special issue. April P149 (1969).
(69) G. Pellegrini, Carbon, 8 497 (1970).
(70) E. Fitzer and U. Funk, High Temp. High Press., 5 299 (1973).
(71) B. T. Kelley and P. L. Walker, Carbon, 8 211 (1970).
(72) B. T. Kelley and R. Tayler, "Chemistry and Physics of Carbon" 10 1 (1973).
(73) Y. S. Touloukian ed., "Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials" vol.1 (MacMillan, New York) (1967).
(74) J. J. Gebhardt and J. M. Berry, AIAA Journal., 3 302 (1965).
(75) G. B. Engle, Carbon, 12 291 (1974).
(76) G. A. Slack, Phys. Rev., 127 694 (1962).
(77) A. de Combarieu, J. Phys. (France), 28 931 (1968).
(78) P. T. Nettley et al., J. Brit. Nucl. Energy Soc., 2 276 (1963).
(79) G. B. Engle and W. P. Eatherly, High Temp. High Press., 4 119 (1972).
(80) R. Tayler et al., J. Phys. Chem. Solids, 30 2251 (1969).
(81) R. J. Price, Carbon, 13 201 (1975).
(82) B. T. Kelley, "Chemistry and Physics of Carbon" 5 119 (1969).
(83) P. G. Klemens, "Solid State Physcis" 7 1 (1958).
(84) K. Komatsu, J. Phys. Soc. Japan, 10 346 (1955), J. Phys. Chem. Solids, 25 707 (1963).
(85) B. T. Kelley, Phil. Mag., 15 1005 (1967).
(86) R. Tayler, ibid., 13 157 (1966).
(87) A. W. Moore, "Chemistry and Physcis of Carbon" 11 69 (1973).
(88) M. R. Null et al., Carbon 11 81 (1973).
(89) R. Tayler et al., Carbon, 6 537 (1968).
(90) S. G. Bapat and H. Nickel, Carbon, 11 323 (1973).
(91) N. S. Rasor and J. P. McClelland, J. Phys. and Chem. Solids, 15 17 (1960).
(92) S. Weisenburger, High Temp. High Press., 5 475 (1973).
(93) R. W. Henson et al., A.E.R.E.-R 5489 (1968).
(94) G. B. Engle and K. Koyama, 10th Biennial Conf. on Carbon, Paper No. RD-108, Bethlehem, (1971).

(95) R. J. Price, 9th Biennial Conf. on Carbon, Paper No. RD-11, Boston (1969).

(96) E. Dornenburg and H. Hintenberger, Z. Naturforsch., 14a 756 (1959).

(97) E. Dornenburg et al., ibid., 16a 532 (1961).

(98) H. Hinterberger et al., ibid., 18a 1236 (1963).

(99) J. Berkowitz and W. A. Chupka, J. Chem. Phys., 40 2235 (1964).

(100) H. B. Palmer and M. Shelf, "Chemistry and Physics of Carbon" 4 85, 129 (1968).

(101) M. M. Shahin, Nature Lond., 195 992 (1962).

(102) G. M. Rosenblatt, J. Electrochem. Soc., 110 563 (1963).

(103) P. D. Zavitsanos, Rept. R66SD31, Space Sciences Lab. G.E. (1966).

(104) R. P. Burns et al., J. Chem. Phys., 40 1161 (1964).

(105) W. A. Chupha et al., "Advances in Mass Spectrometry" 2 99 (1963).

(106) E. N. Marmer et al., Poroshkovaya Met. Akad. Nauk Ukr. SSR 1963 87 (1963).

(107) R. J. Thorn and G. H. Winslow, J. Chem. Phys., 26 186 (1957), 23 1369 (1955).

(108) H. R. Leider et al., Carbon, 11 553 (1973).

(109) D. R. Stull and H. Prohet, "JANAF Tables of Thermochemical Data" (1971).

(110) B. McCard and D. W. McKee, Nature, Lond., 225 722 (1970).

(111) P. Sigmond, Phys. Rev., 184 383 (1969).

(112) M. W. Thompson, Phil. Mag., 18 377 (1968).

(113) H. E. Schiøtt, Radiation effects, 6 107 (1970).

(114) R. A. Schmitt and R. A. Sharp, Phys. Rev. Letters, 1 445 (1958).

(115) P. Breisacher and P. C. Marx, J. Am. Chem. Soc., 85 3518 (1963).

(116) R. E. Duff and S. H. Bauer, LA-2556 (1961).

(117) M. N. Plooster and T. B. Reed, J. Chem. Phys., 31 66 (1959).

(118) R. F. Baddour and J. L. Blanchet, I & EC Design and Development, 3 258 (1964).

(119) S. J. Steck et al., J. Chem. Phys., 50 3196 (1969).

(120) E. A. Gulbransen et al., J. Electrochem. Soc., 112 49 (1965).

(121) J. T. Clark and B. R. Fox, J. Chem. Phys., 46 827 (1967).

(122) R. F. Baddour and J. M. Iwasyk, op.cit., 1 169 (1962).

(123) E. A. Gulbrausen, Natur, London 212 1420 (1966).

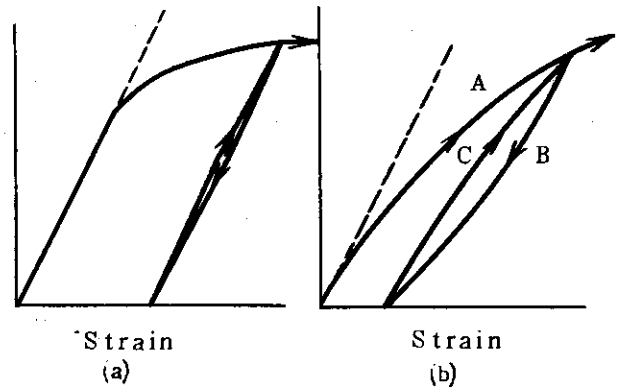
(124) A. B. King and H. Wise, J. Phys. Chem., 67 1163 (1963).

(125) B. J. Wood and H. Wise, Rep. ONR. AD 676237 (1968).

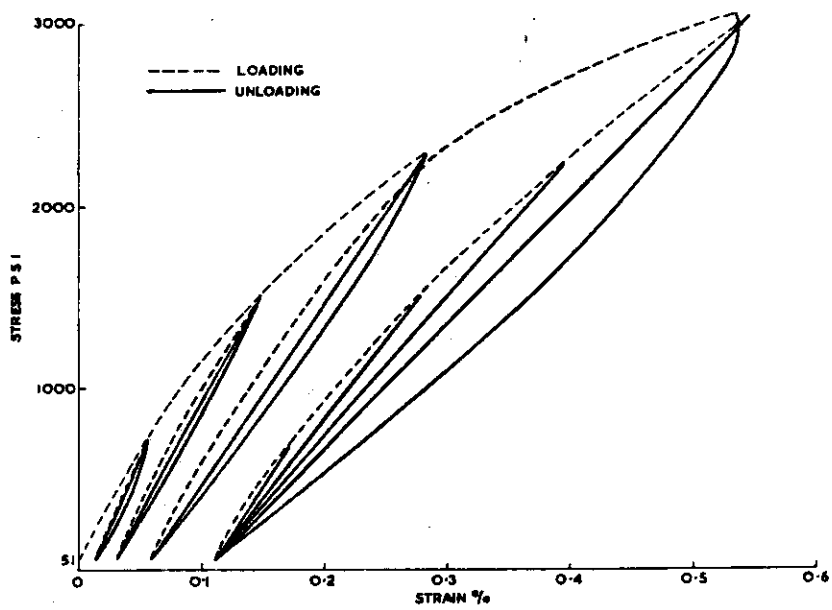
(126) R. Lind and J. Wright, J. British Nucl. Ener. Soc., 2 287 (1963).

(127) N. Corney and R. B. Thomas, AERE C/R 2502 (1958).

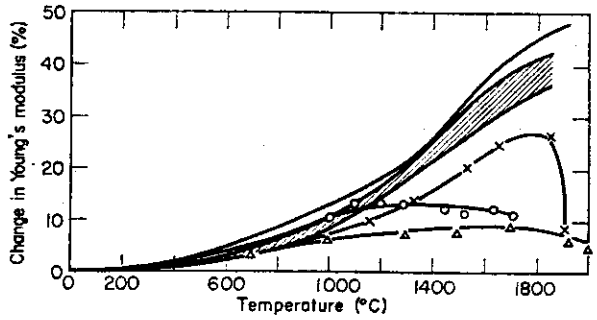
(128) F. J. Vastra et al., Carbon 1 11 (1963).



Ⅲ.1 Schematic representation of cyclical stress—strain curves for (a) material with a well—defined yield point (b) graphite.



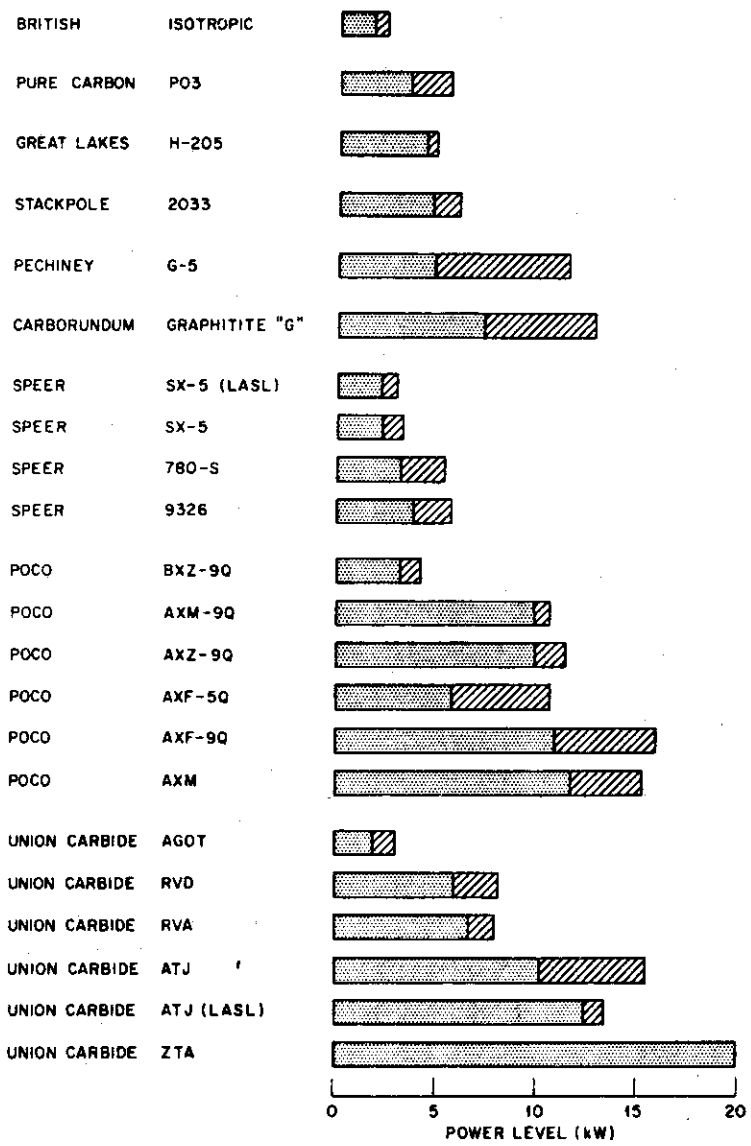
Ⅲ.2 Compressive stress-strain diagram for reactor graphite. Stress parallel to the extrusion axis.



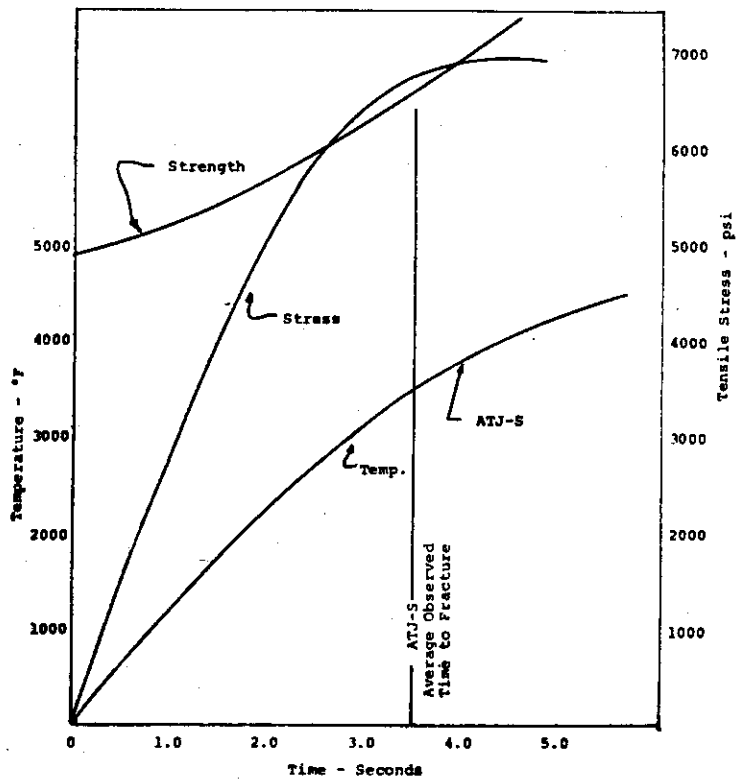
Ⅲ. 3 Variation of modulus with temperature for graphite cantilevers manufactured from a range of raw materials. Band of petroleum coke results included specimens:

1. Calcined coke (30% binder)
2. Calcined coke (30% binder)
3. Calcined coke (30% binder)
4. Calcined coke (33% binder)
5. Calcined coke (33% binder)
6. Uncalcined coke (48% binder)

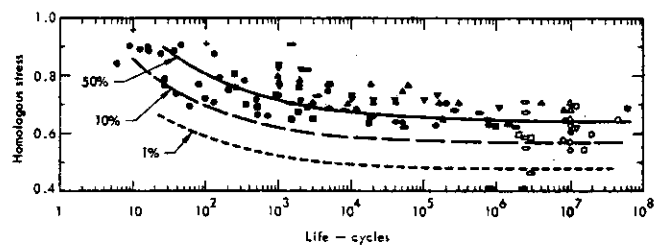
—, Pitch coke; //, petroleum coke; ×, natural graphite; ○, lamp black; △, cellulose carbon. (Reproduced with permission from Davidson and Losty 1958b.)



Ⅲ. 4 Thermal Rupture Resistance of 2-in.-Diam Specimens.

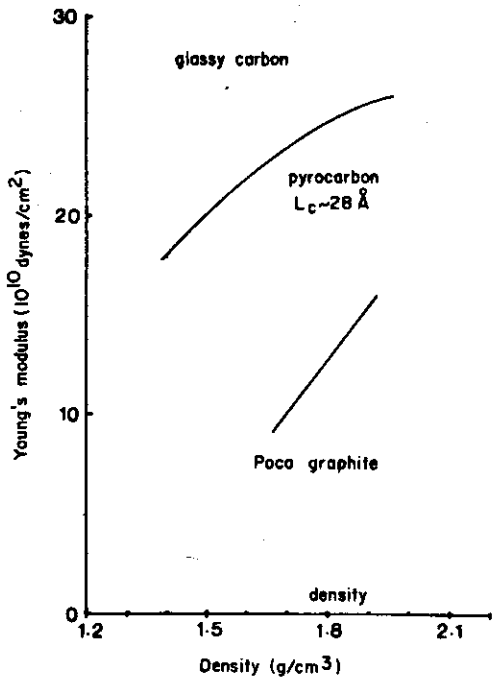


Ⅲ. 5 Temperature-Time and Stress-Time Plot for ATJ-S in the Temperature/Stress Test.



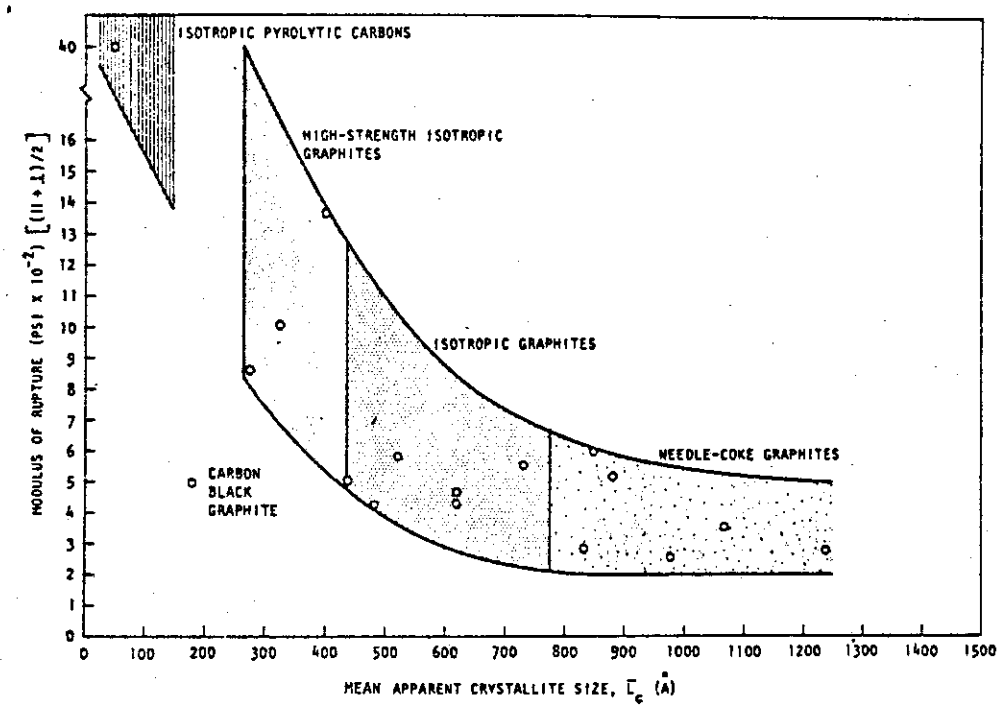
	Reference	Material	Av strength (psi)
●	Leichter and Robinson, this report	AXF	13,500
◆	France and Kachur[3]	Carbitex	55,000
+	Daily[4]	CFW	2,100
▲ ▼	(with grain) (against grain) Barobanov et al[6]	molded graphite, ρ = 1.8 g/cc	2,000 - 3,000
■	Green[2]	AUF	4,000
▬	Cocciotti[3]	pyrographite	11,000

Ⅲ. 6 Generalized correlation of graphite fatigue data. *Open symbols* indicate runout (no failure) data.

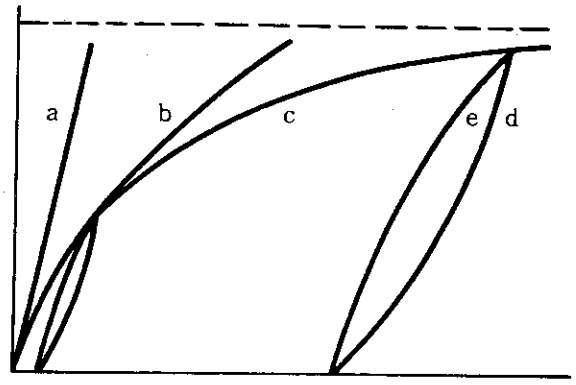


Ⅲ. 7 Young's modulus versus density of isotropic aggregates of different crystal dimensions.

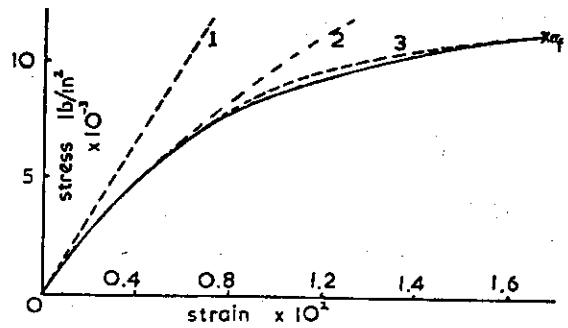
RELATIONSHIP OF REACTOR GRAPHITES



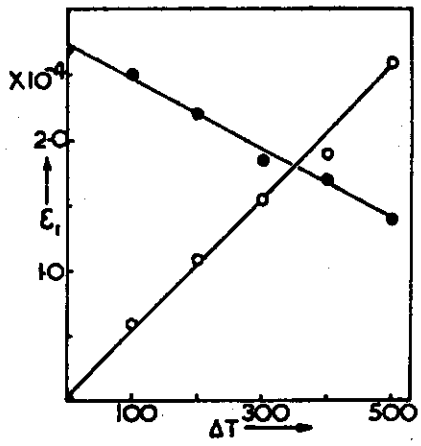
Ⅲ. 8 Modulus of rupture vs mean apparent crystallite size $\bar{L}$.



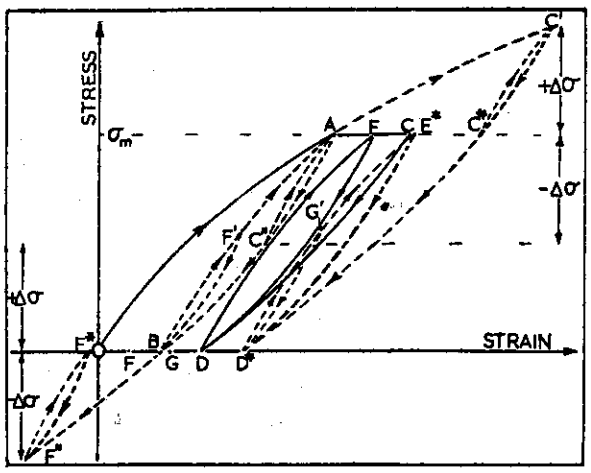
Ⅲ.9 The predicted stress—strain relationships for a material containing fine micro—cracks showing the following equations : a. Linear approximation at very small stresses($\epsilon = A\sigma$) ; b. Parabolic approximation up to larger stresses ($\epsilon = A\sigma + B\sigma^2$); c. Full predicted virgin curve $\epsilon = A\sigma + (8\bar{\sigma}_y^2 B/\pi^2) \ln \sec(1/2\pi\sigma/\bar{\sigma}_y)$; d. d′. Unloading curves [eq.(6a) in text]; e, e′. Reloading curves [eq.(6b) in text].



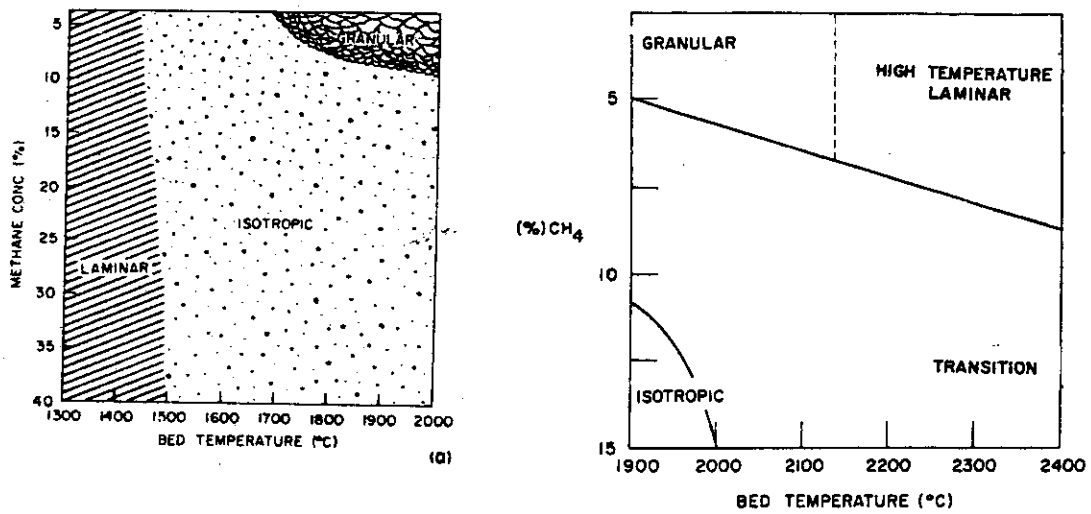
Ⅲ.10 Stress-strain curve of graphite under compression showing; 1. A linear approximation measured by a resonance technique. 2. A parabolic approximation. 3. The derived exact relationship assuming $\sigma_t \approx \bar{\sigma}_y$, together with the experimental curve on ATJ American graphite with grain, after Seldin [4] $A = 5.8 \times 10^{-1}$ (lbs/in²)$^{-1}$; $B = 4.3 \times 10^{-11}$ (lbs/in²)$^{-2}$; $\bar{\sigma}_y = 11\,500$ lb/in² and $\sigma_t = 11\,400$ lb/in².



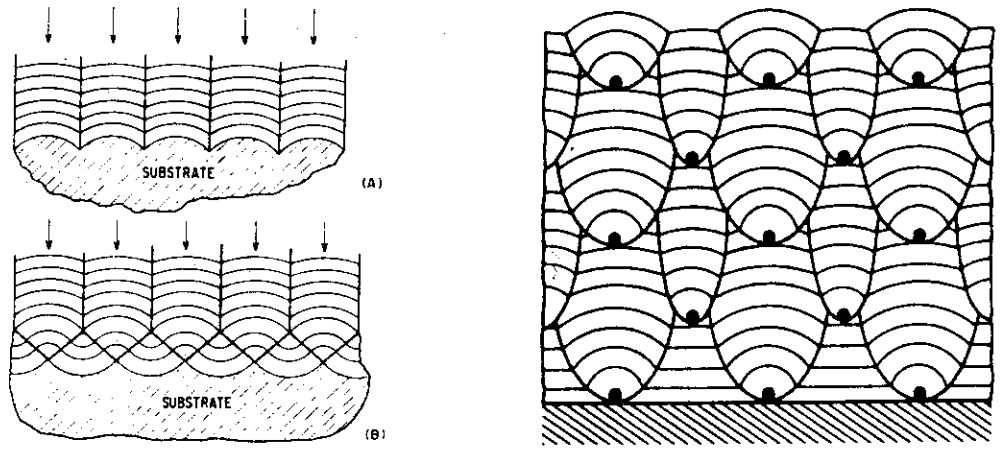
Ⅲ.11 The effect of increasing temperature ranges ΔT from 50°–150°–50°C to 50°–550°–50°C on the initial strain increment ϵ_1 for one cycle under stress (open circles) and for one cycle when freed of stress (closed circles). The relationship in both cases is approximately linear.



Ⅲ.12 A diagram illustrating how thermal cycling effects can be related to the simple stress–strain curves. The initial stressing follows OA. A thermal cycle under stress causes part of the sample to be stressed along ACC^* and part to be relieved along $AC''A$; the average strain moves from A to C. Subsequent release of stress causes components to move along the paths C^*D^* and $AC''B$, respectively, and the mean strain from C to D. Subsequent imposition of stress causes components to move along paths $D^*G'E^*$ and $BF'A$, respectively, the mean from D to E. Thermal cycling free of stress causes components to move along paths $BF'B$ and $BF''F^*$ with a mean from B to F. Thermal cycling free of stress after thermal cycling creep causes components to move along paths $D^*G'D^*$ and $BF''F^*$, with a mean from D to G.

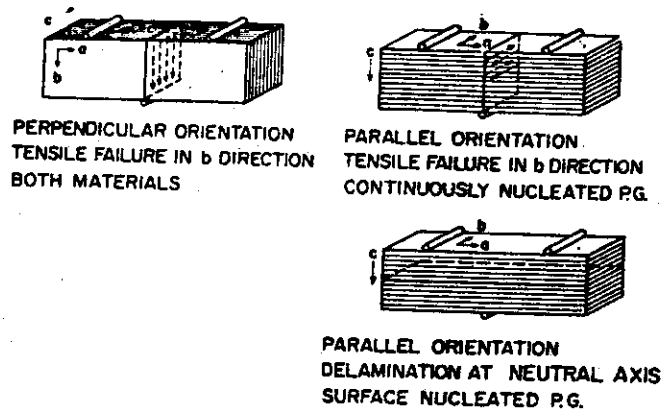


Ⅲ.13 流動層法によって作られた熱分解黒鉛の集合組織

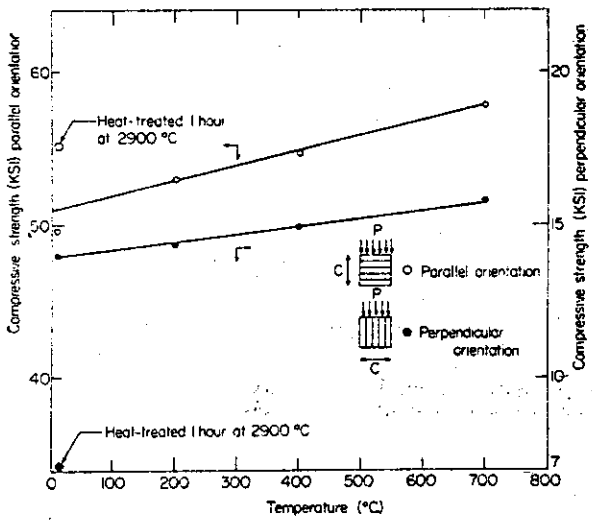


a) surface nucleated　　b) continuously nucleated

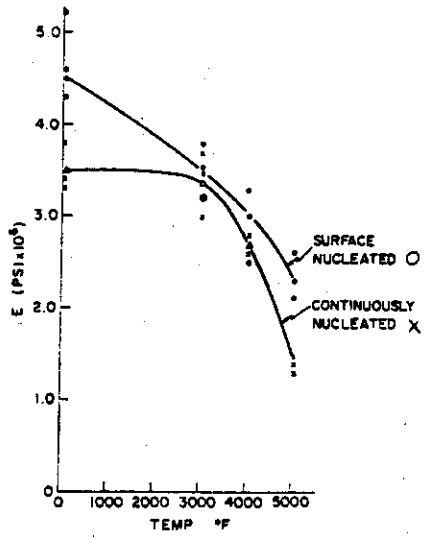
Ⅲ.14 固定床法によって作られた熱分解黒鉛の生長組織



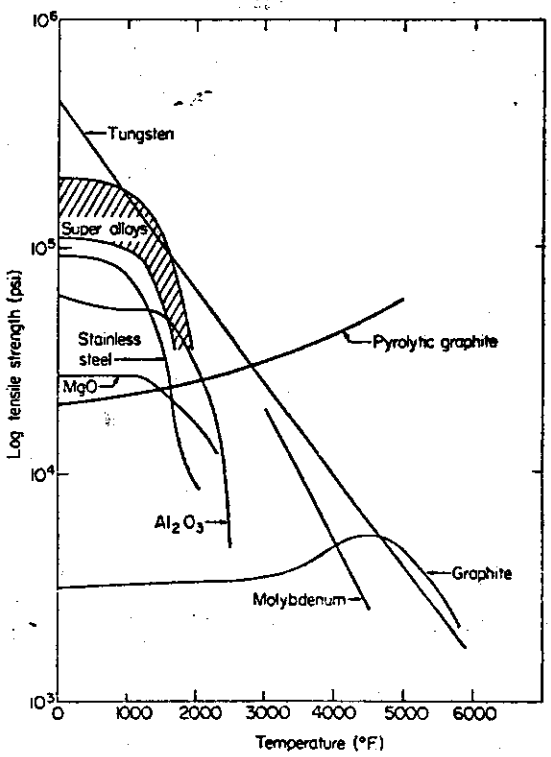
Ⅲ.15 Schematic diagrams of failure mode in three-point bending for surface-nucleated and continuously nucleated pyrolytic graphite in two orientations.



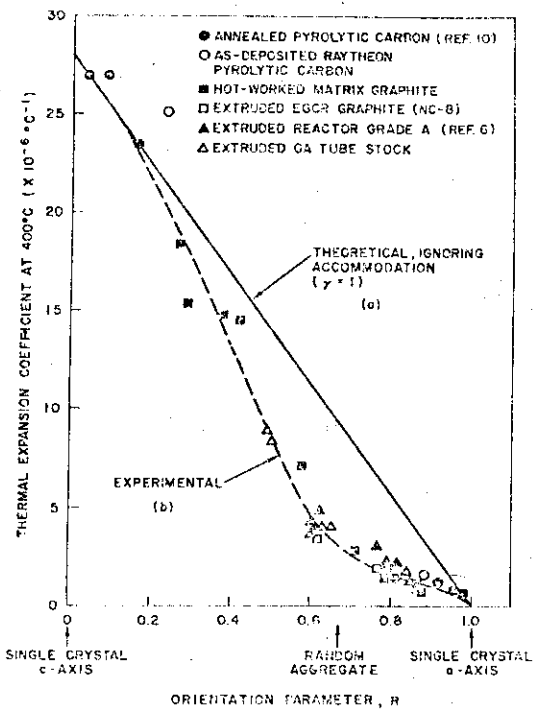
Ⅲ.16 Compressive strength of pyrolytic graphite as a function of temperature.



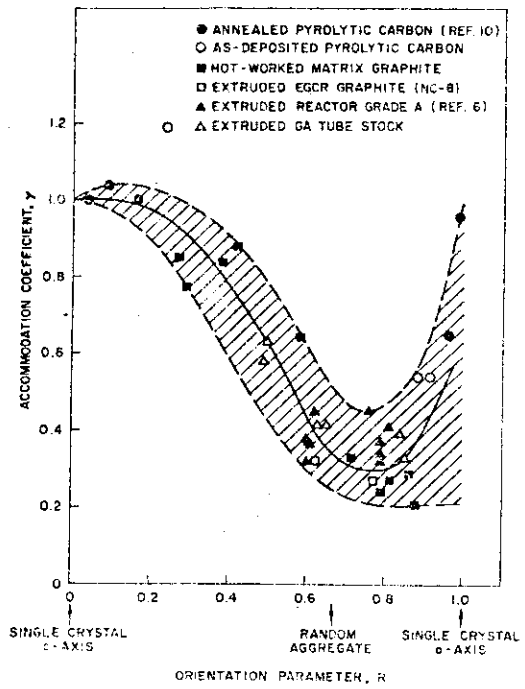
Ⅲ.17 Elastic modulus pyrolytic graphite *a* direction vs temperature.



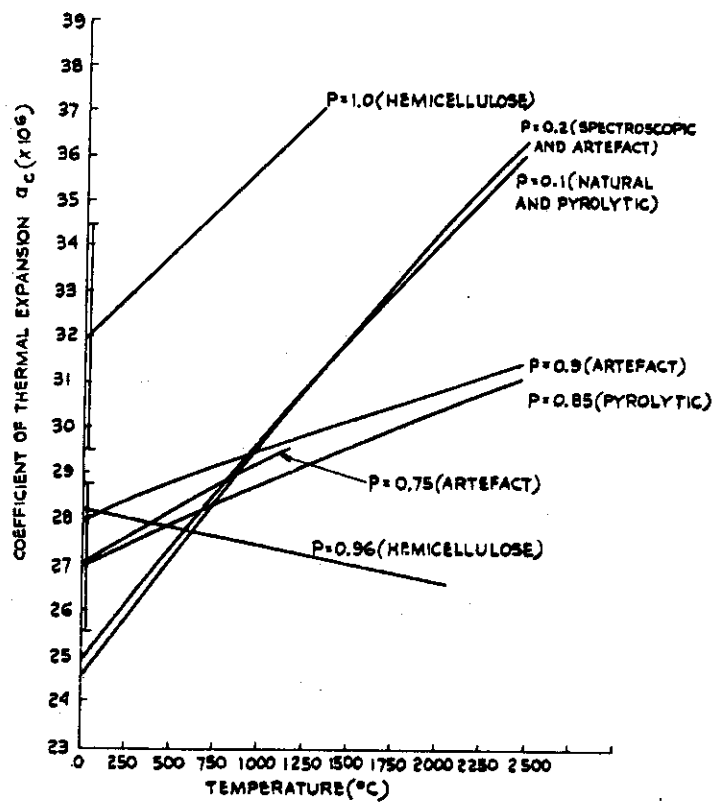
Ⅲ.18 Ultimate tensile strength of pyrolytic graphite parallel to basal planes in comparison with other high-temperature materials.



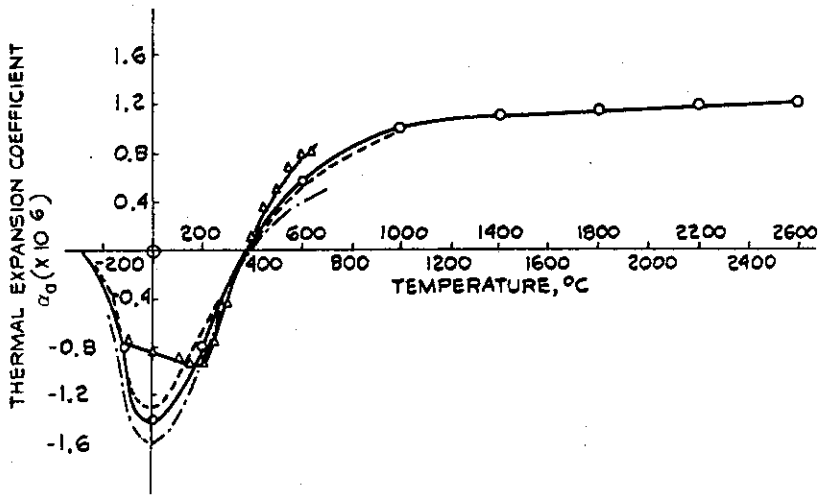
Ⅲ.19 Thermal expansion coefficient at 400°C versus preferred orientation parameter R: (a) theoretical, placing accommodation coefficient $\gamma=1$; (b) observed, for various graphites.



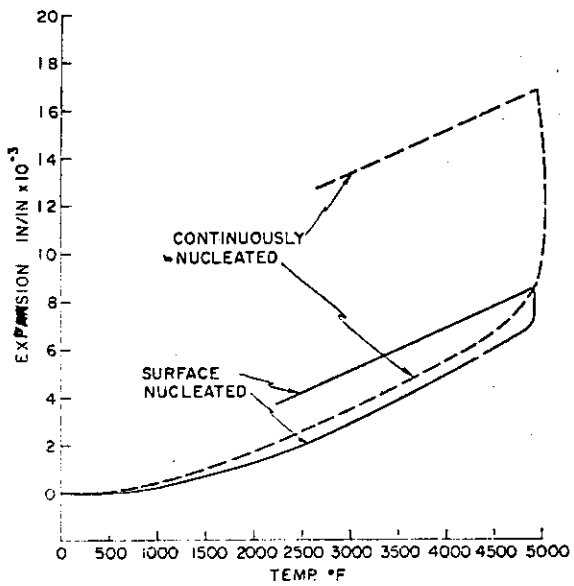
Ⅲ.20 Accommodation coefficient γ versus preferred orientation parameter R for various graphites.



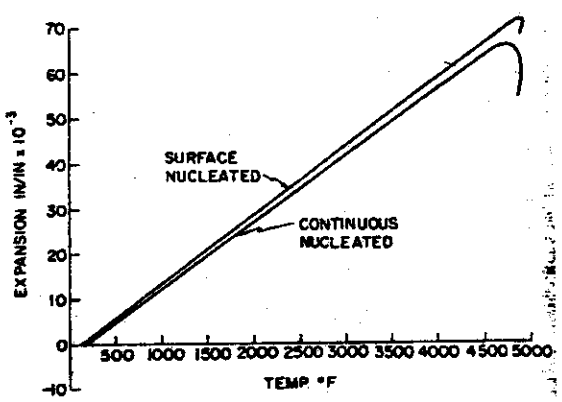
Ⅲ.21 Variation in α_c with graphite perfection. After Richards and Kellett [67].



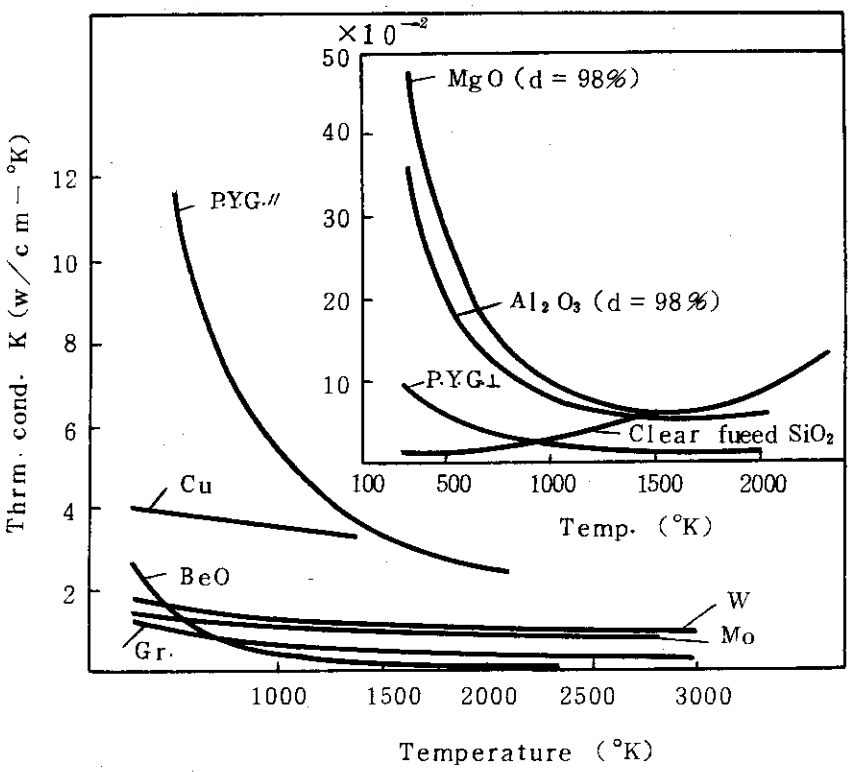
Ⅲ.22 Effect of temperature on the coefficient of thermal expansion perpendicular to the hexagonal axis. Comparison of the data of Kellett and Richards [68] (o—o) with previous measurements by Nelson and Riley [54] (----), Sutton and Howard [69] (-·-·-), and Entwisle [70] (Δ—Δ). After Kellett and Richards [68].



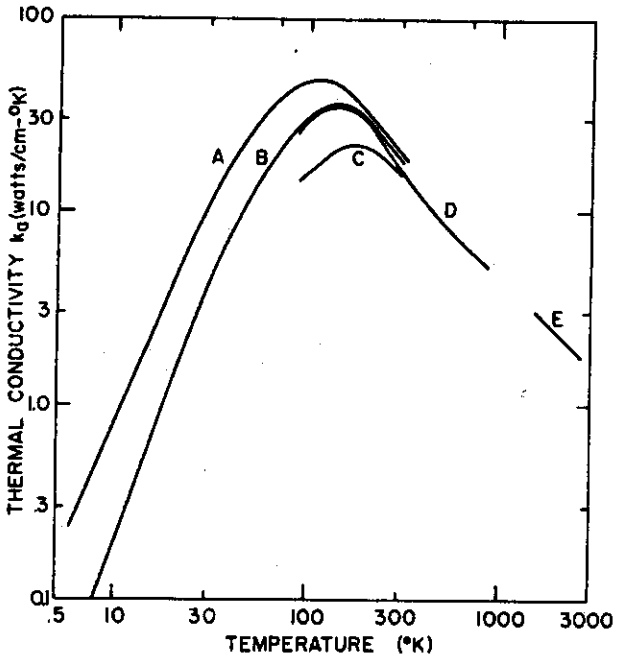
Ⅲ.23 Thermal expansion pyrolytic graphite *a* direction vs temperature.



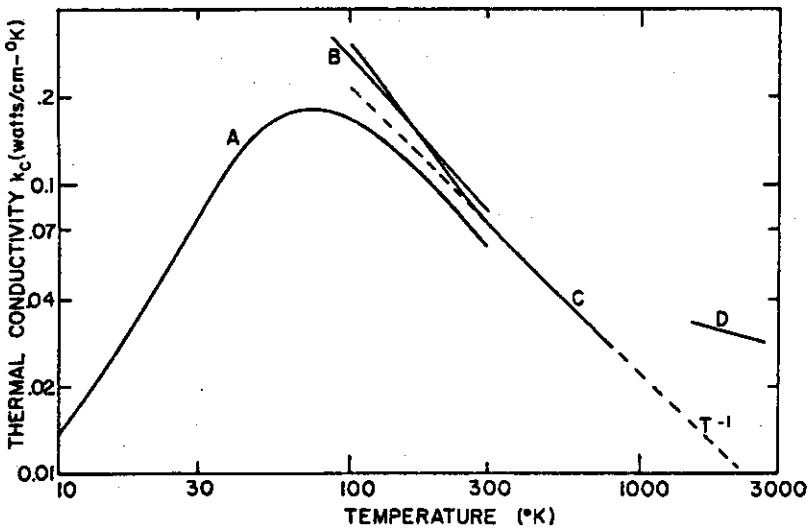
Ⅲ.24 Thermal expansion pyrolytic graphite *c* direction vs temperature, °F.



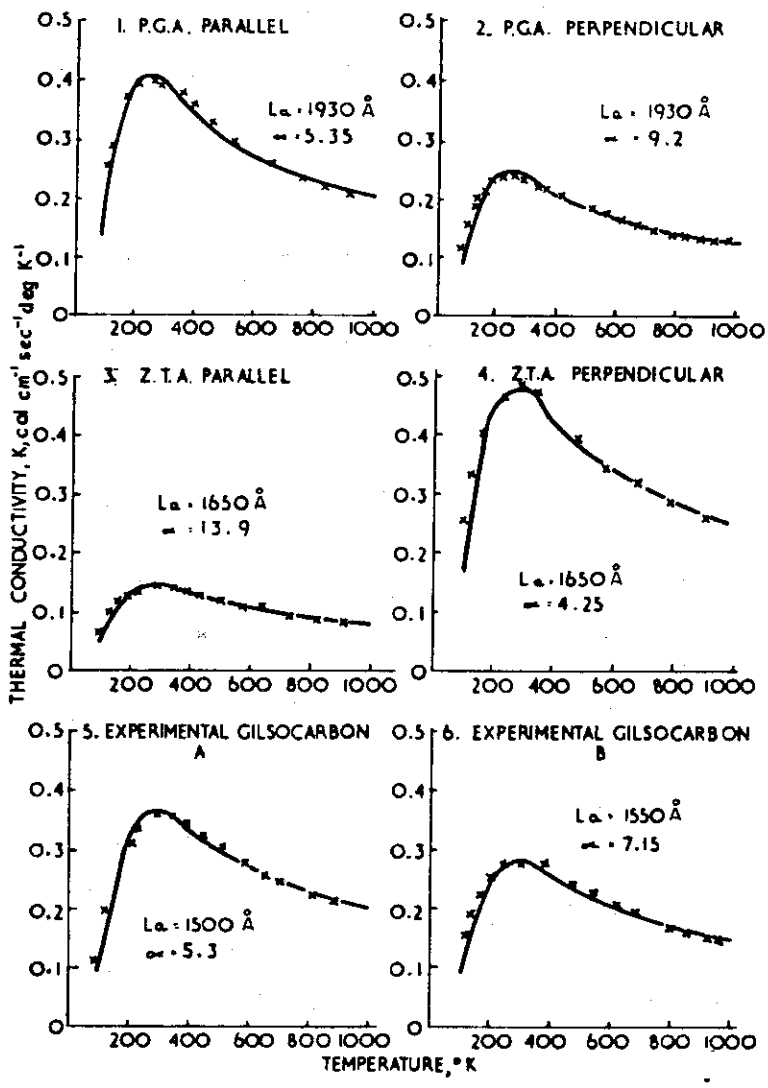
Ⅲ.25 良く配向した熱分解黒鉛の熱伝導度



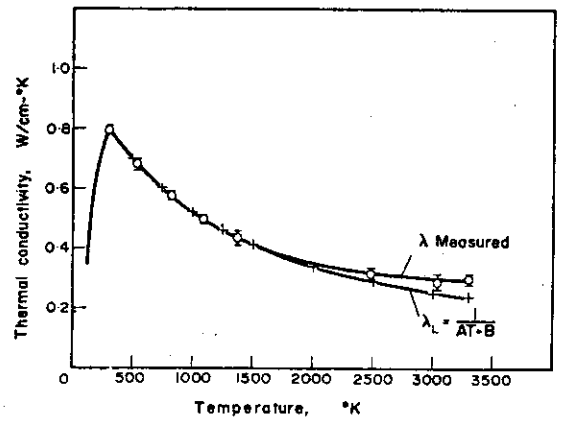
Ⅲ.26 Basal plane thermal conductivity of HAPG and CAPG. Curve A, CAPG [94]; curve B, HAPG [95]; curve C, CAPG, sample IFP41 [77]; curve D, HAPG [96] and also CAPG, sample IFP57 (90-350°K) [77]; curve E, HAPG and CAPG [75].



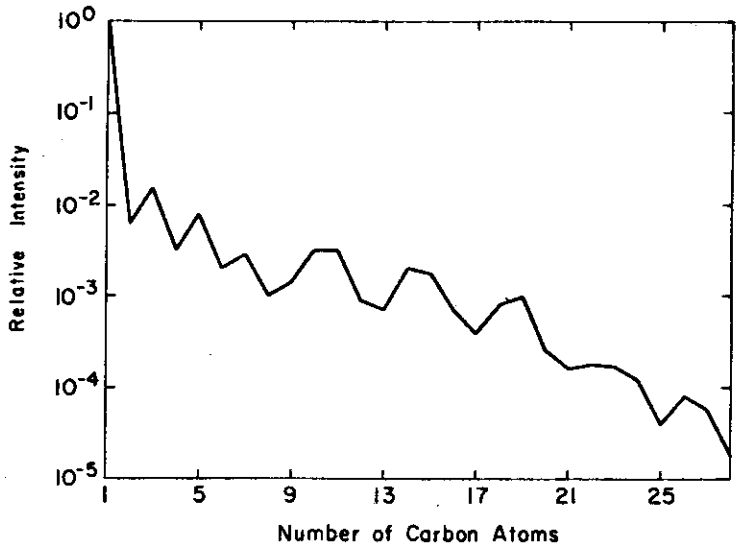
Ⅲ.27 Thermal conductivity of HAPG and CAPG in the c-axis direction. Curve A, CAPG [94]; curve B, CAPG [35]; curve C, HAPG [96]; curve D, HAPG and CAPG [75].



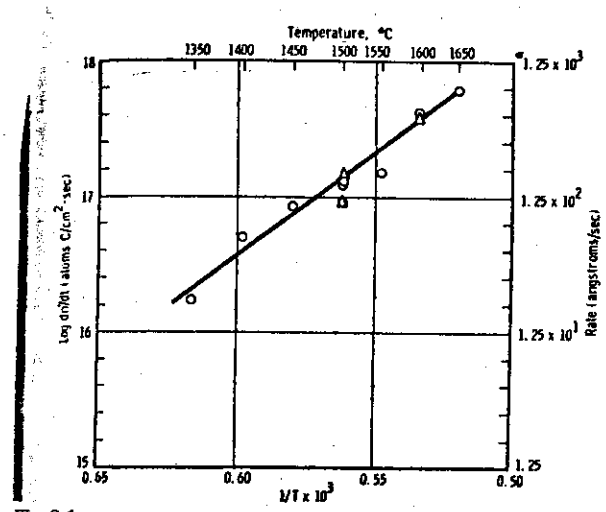
Ⅲ.28 Comparison of predicted and measured thermal conductivities.



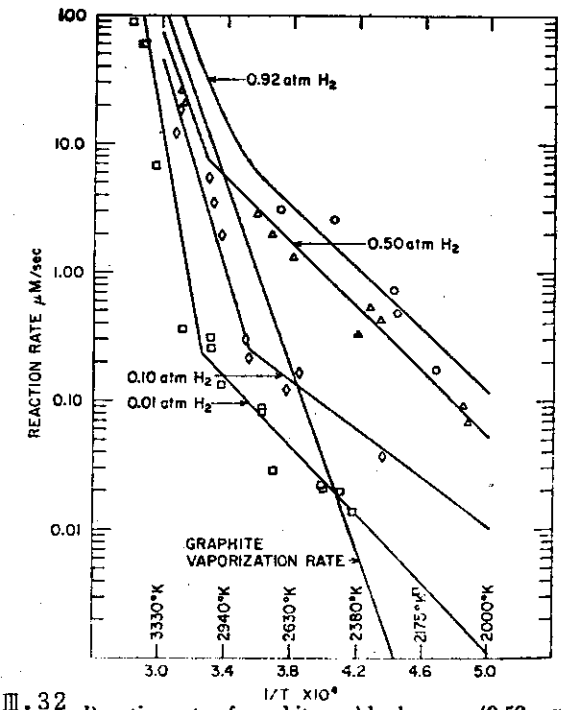
Ⅲ.29 Average measured thermal conductivity (λ_m) and analytical lattice thermal conductivity (λ_l) of Poco Grade AXF-Q1 graphite. (♀) Average measured value with one standard deviation. (+) Value obtained by $\lambda_l = 1/(AT+B)$. $A = 1{\cdot}0036 \times 10^{-3}$ cm/W, $B = 0{\cdot}9194$ cm − °K/W.



Ⅲ.30 Positive ions, C_n^+, formed by a discharge between graphite electrodes, according to the mass spectrometric data of Dornenburg and Hintenberger



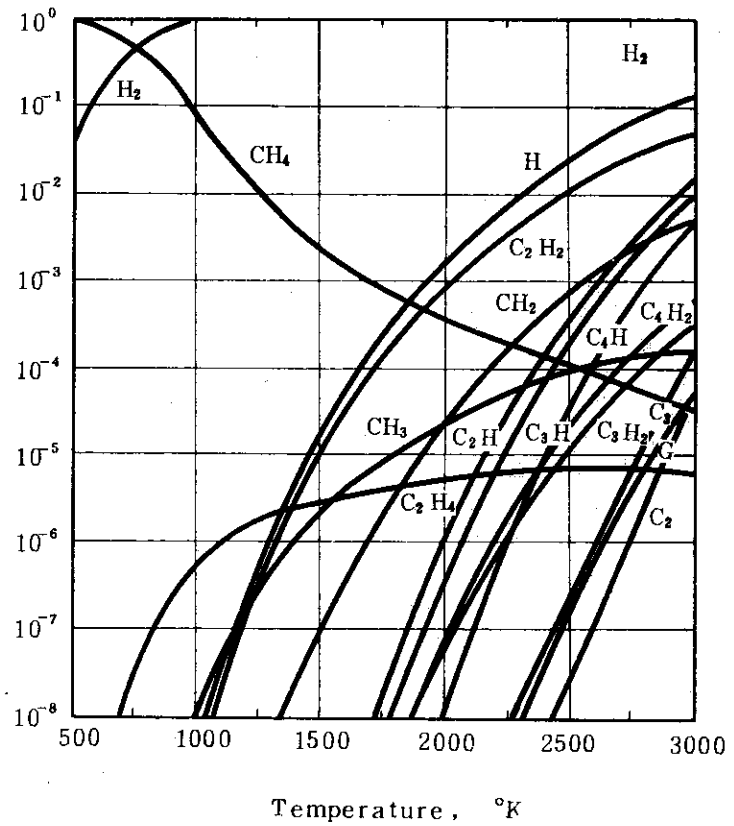
Ⅲ.31 Log *dn/dt* graphite + hydrogen, 19 Torr; ○, flow conditions; △, static conditions, samples 0.545 cm², ΔH = 72 ± kcal/mole.



Ⅲ.32 Reaction rate of graphite and hydrogen—(0.50 mm×40 mm filament). ○, 700 mm pressure; △, 380 mm pressure; ◇ 76 mm pressure; □, 7.6 mm pressure.

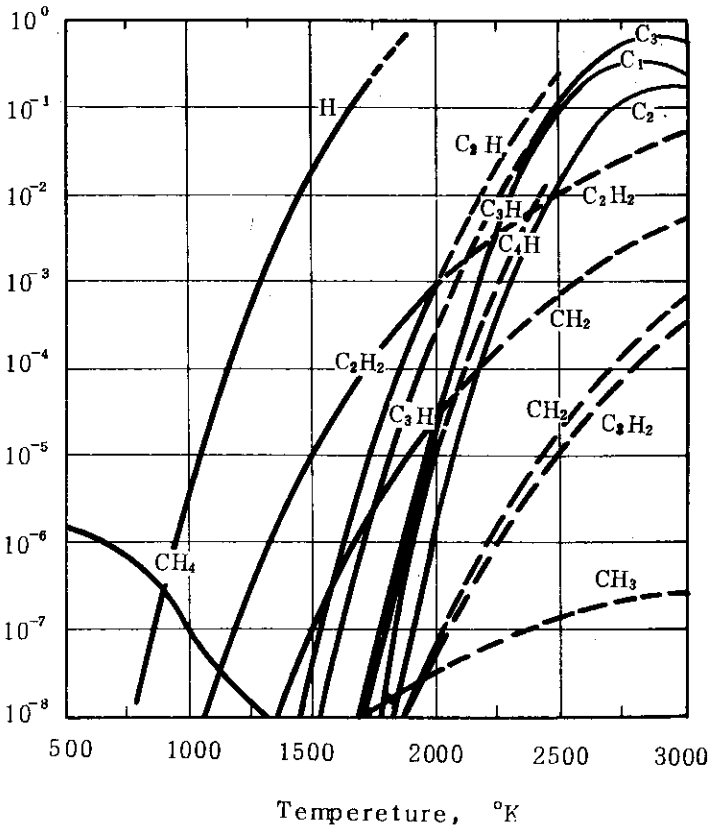
(a) C－H_2 系の平衡組成

（Csolid 存在　P＝1 atm）

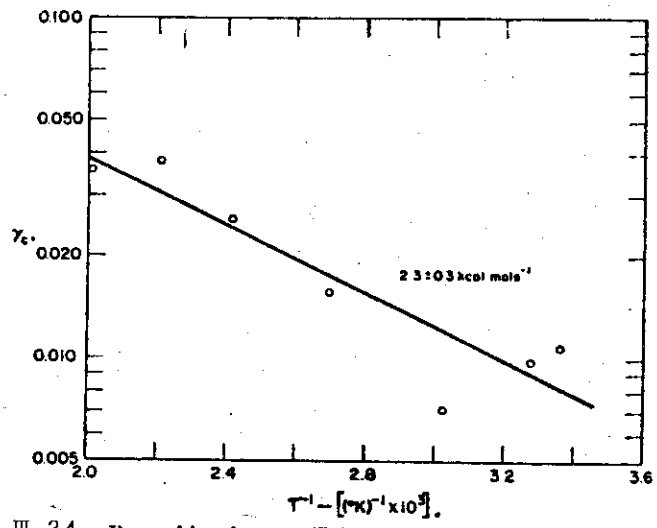


(b) C－H_2 系の平衡組成

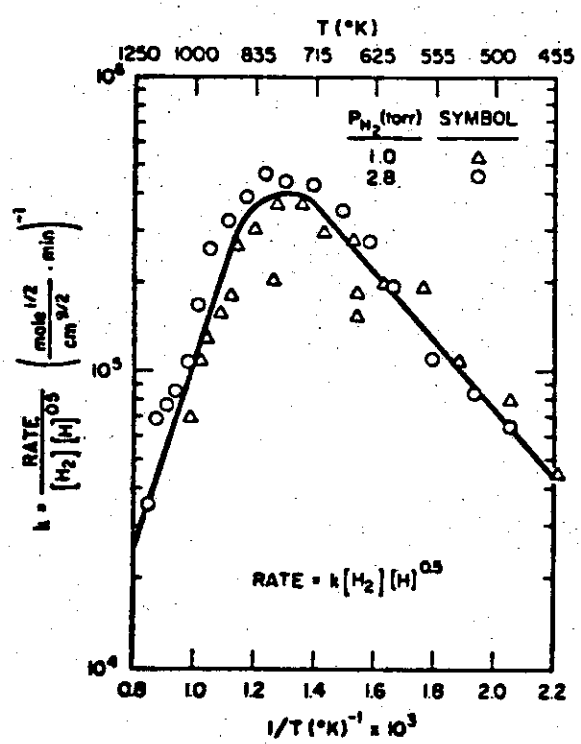
（Csolid 存在　P＝1.0×10^{-3} ton）



Ⅲ.33　C－H_2 系の平衡組成



Ⅲ.34 Recombination coefficient of carbon for hydrogen atoms.



Ⅲ.35 Dependence of rate of carbon removal on temperature of graphite and H_2 pressure.

Ⅳ. SiCの性質

Ⅳ. 1 総論

SiCは共有結合物質であり，半導体としての性質を持っている。その結晶にはα型とβ型の二種類に分類できる。β型は比較的簡単な結晶構造を有し，それはZnS（セン亜鉛鉱）型である。一方α型は六方晶系（H−type）と菱面体系（R−type）の二種類があり，非常に複雑な長周期構造を有している。これは原子面の重なりの周期によって4H−SiCから1200R−SiCまで74コの構造がわかっているが[1]，α型結晶の大部分は6H−SiCである[2]。そして6H−SiCを除くα型とβ型は高温加熱によりほとんどすべて6H−SiCに変態する[2]。特にβ型から6Hへの変態温度は報告者によってまちまちであるが，1500℃以上の温度は注意しなければならない。β型からα型（6H）への変態はある温度で急激に起るものではなく，かなり長時間かかって変態が進行する。その変態の活性化エネルギーは140kcal/moleであり，これはSiC蒸発のenthalpyに必適する値である[3]。またこの時の体積変化は0.06%であるが[4]，β−SiCの最大歪量が0.3%しかないことを考慮すると無視できない値であろう。

SiCはSiO_2をCで還元することにより作ることができるが，それを製品化することは容易でない。そのためいくつかの方法が開発されている。そのおもなものは，(1)化学蒸着法（Chemical vapor deposition process），(2)高温圧縮法（hot pressing process）および，(3)反応焼結法（reaction sintering process）である。化学蒸着法とは有機または無機塩化ケイ素ガスをH_2雰囲気中（1200〜1800℃）で高温熱分解させる方法であり，おもにSiC被覆材として利用される。使用される塩化ケイ素ガスはほとんどがメチルトリクロロシラン（CH_3SiCl_3）であるが，まれには無機塩化ケイ素として四塩化ケイ素（$SiCl_4$）がつかわれる。$SiCl_4$の場合，C原子が供給できないので，CH_4のような炭化水素ガスを混ぜて蒸着させる。これらのSiC蒸着状態をコントロールするために，一般にArまたはN_2ガスをキャリヤーガスとして使用する。CH_3SiCl_3の場合の熱分解機構は[5]，まず最初にシラン基（$SiCl_3$）とメチル基（CH_3）とに分解し，続いてシラン基はH_2によって還元されSi原子を放出する。一方メチル基は熱分解してC原子を放出する。SiおよびC原子は反応してSiCをつくるが，ここで問題になるのはSiとCの蒸着領域がまったく同じでないので，固定蒸着されたSiCは場所によって濃度分布が生じることである。蒸着法でのSiC密度は蒸着温度[6,7]H_2/Ar比[6]，蒸着速度[7]などに大きく左右されるが，条件さえ選べばほぼ理論密度に近いものが得られる。蒸着SiCの結晶はほとんどがβ型であるが，わずかのα型が混入することがある。

高温圧縮法はSiC粉末をAℓまたはFeをバインダーとして，高温高圧下で高密度SiCを作る方法である。従って粉末粒度，温度，圧力，バインダー量などは製造者によって異っている。その1例としては[8]，高純度SiC粉末（7μ）に1%Aℓバインダーを添加し，黒鉛ディスク中で2100℃，6000pSi，15分間の加圧をおこなっている。できあがったSiCは3.2057 g/cm³（99.93%理論密度）の密度を有し，しかも添加したAℓバインダーはわずか19ppmしか残っていない。

反応焼結法では[9,10]，SiC粉末と黒鉛を原料とし，バインダーを添加して形状化する。これ

を低温で焼き固めた後，溶融シリコン中で，Siを形状体の中へ拡散させ，黒鉛と反応させることにより，SiC粒子間に別のSiCを形成させる。この方法によるSiCの特徴は，蒸着や高温圧縮によるような高密度SiCが得られないこと，上記二つの方法が単一相を示すのに対し，この方法ではα型とβ型の二相が共存すること，さらに遊離したSiが多量に含まれることである。これら三つの方法で作られたSiC中の介在物分析例を表Ⅳ．1に示す[9,11,12]。反応焼結SiCでは分析例の報告がみられなかったが，遊離Siでは8～12%も含まれているのが報告されている[9]。これら三つの方法で得られるSiCの中では蒸着SiCの介在物が最も少ない。

表Ⅳ．1　三つの方法でつくられたSiC中の介在物分析例

	介在物分析値							文献
蒸着SiC	Mn	Mg	Fe	Ni	Al	Cu	Cl	(11)
	4	2	60	40	<10	0	6.5 (ppm)	
高温圧縮SiC	Al	Fe	W	Ni	Ca	Mo		(12)
	1.65	0.97	0.20	0.005	0.008	0.0002 (%)		
反応焼結SiC	遊離Si							(9)
	8～12						(%)	

Ⅳ．2　物理的性質

Chekhovsky[13]は比熱を得るのに三つの遊離C濃度が異なるSiCを使ってenthalpy変化を測定し，遊離Cによるenthrapy寄与分を補正して比熱を求めた。その結果を文献(4)に示される比熱値と共に図Ⅳ．1に示す。Chekhovskyの場合の比熱は

$$C_p = 13.250 - 2035(1/T) + 288\times10^5(1/T)^2\exp(-5680/T) \quad (\mathrm{cal/mole\ ^\circ K}) \qquad (\text{Ⅳ．1})$$

で与えられる。このほか，文献(4)に示される比熱は

$$C_p = 8.89 + 2.91\times10^{-3}T - 2.84\times10^5 T^{-2} \quad (\mathrm{cal/mole\ ^\circ K}) \qquad (\text{Ⅳ．2})$$

である。この両者を比較すると，1000℃以下ではほとんど同じ値であるが，1000℃を越えると（Ⅳ．2）式の方が，かなり大きくなる。（Ⅳ．2）式の比較がどのようなSiCを使ったかは明らかではないが，Chekhovskyが測定した補正後のenthalpyがほとんど同じ値を示していることから，（Ⅳ．1）式がかなり精度よく測定されているとみられる。

SiC熱膨張の特徴はその製法の違いにより大きな差がみられないことである。図Ⅳ．2は報告されているいくつかの種類の熱膨張係数の温度変化とその一般的傾向を示したものである。蒸着SiCの場合，室温から約500℃までは熱膨張係数が急激に増加する[14]。Price[11]の測定によるこの係数は22－1000℃の間で$(4.94\pm0.12)\times10^{-6}$/℃であり，低温附近の立ちあがりに違いがあるが，蒸着SiCの熱膨張はその蒸着条件にはほとんど依存しないことから[11]，

この両者は連続したものとしてとりあつかってかまわないであろう。反応焼結SiCの熱膨張係数は20－1000℃の間で4.4×10^{-6}℃[9]，高温圧縮，再結晶SiCは1500℃でそれぞれ5.8，4.8×10^{-6}/℃の値がみられる[15]。高温圧縮SiCの熱膨張を除けばSiCの熱膨張係数は500－1500℃の間で$4\sim5\times10^{-6}$/℃である。

高速中性子によるSiCの照射膨張は～1000℃の照射温度を境にして低温側と高温側とでは異った挙動をする[16,17]。つまり1000℃以下では10^{20}n/cm²の照射量以上では照射膨張は，照射量に関係なく一定の飽和値に達するが，1000℃以上の照射では照射量に比例した連続的な膨張を示す。これは原子の可動性の違いによるものであり，低温側では生成Frenkel対の飽和によるものであるが，高温例ではFrenkel 対からCluster が生成されるためであろう。イオン照射による膨張に関する報告はみられなかった。SiC表面でUが分裂しその反跳でFPが格子中に入った時の体積膨張は，10^{14} fission fragment/cm²の分裂密度で（16.4±6.7）$\times10^{-21}$cm³/atomという値がみられる[18]。ただしFPのkinetic energy はその質量によっても異なるが大体95MeV，その注入深さは～10μもあり，イオン照射の場合にくらべるとorder 的にかなり違っている。

SiCの熱伝導度の温度変化を図Ⅳ．3に示す。反応焼結SiCが大きな値を示すがこれは明らかに遊離Si の影響であろう。図中の(d)から(g)までの高温圧縮，蒸着，再結晶SiCは温度変化に対して大体同じ傾向を示している。これらはすべて遊離Si を含まないため，反応焼結SiCにくらべると小さいが，1400℃以上になって遊離Si が溶融するとほぼ同じになる。図中(c)に示す高温圧縮SiCは(d)～(g)までのものとくらべると約30％ほど大きな熱伝導度を示している。しかしこのような同一傾向のものからはずれた値を示すものは注意しなければならない。遊離Si を含まないSiCは単一相であるため，多量の不純物を含まないかぎりこのようなとびぬけた値を示さないからである。$\sim3\times10^{21}$n/cm²の高速中性子照射をうけたSiCの熱伝導は照射温度が低いほど低下する傾向がある。550℃照射は未照射にくらべて約1/4，1100℃照射は約1/2 程度に低下する例がみられる[19]。

SiCの電気抵抗（電気伝導度）はそこに含まれる不純物によって大きな影響を受けるので，同じ製法のSiCでもかなり大きなひらきがあると思える。反応焼結SiCの比抵抗は室温で0.12Ω－cm，1400℃で0.02Ω－cmまで低下する[9]。

SiCが高温で蒸発する際にSiC(s)→SiC(g)になることは非常に少なく，これらはいったん分解して蒸発しやすいガスになる。表Ⅳ.－2，Ⅳ.－3はそれぞれSiCからの蒸発種の生成標準enthalpy とそれらのガスの平衡蒸気圧を示したものである[20]。平衡蒸気圧でみるかぎりSi(g)の蒸気圧が最も高く，SiC_2，Si_2Cがこれに続いている。図Ⅳ.4は各蒸発種の平衡蒸気圧とこれら蒸発種の全平衡蒸気圧およびSi の平衡蒸気圧を図示したものである。Si の蒸気圧とSiCの分解によるSi の蒸気圧を延長すると2760℃Kで交差する。この温度がSiCの分解温度として考えられる。

SiCのemissivity は蒸着したものについての報告がみられる[21]。これを図Ⅳ．5に示す。測定温度領域は1200～2600℃Kであり，この間のemissivity は0.82～0.96まで変化する。

この他のSiCの物理的性質としては，その中における不純物の拡散がある。トリチウムの拡散については，単結晶α－SiC中で4×10^{-12}cm²/sec（1000℃），単結晶β－SiCで1.5×

$\times 10^{-10}$ cm²/sec（1000℃）という値がみられるが[15]，これには多少疑問がもたれる。なぜなら，この場合は明らかに体積拡散であり，N_2[22]やXe[23]の体積拡散定数からみるとorder的にかなり大きな値として示されているからである。特にトリチウムの場合，N_2 や H_2 と同様に格子中でSi原子との結合が予想されるため，体積拡散定数は非常に小さい値が考えられる。

表Ⅳ．2　SiCからの蒸発種の成生標準エントロピー（kcal/mole）

Reaction	ΔH_0°	ΔH_{298}°	ΔH_{2000}°	ΔH_{2000}°(from slope)
SiC(hex)→Si(g)+C(graphite)	131±3	125±3	123±3	132±5
2SiC(hex)→Si_2(g)+2C(graphite)	185±5	172±5	165±5	174±5
SiC(hex)→SiC(g)	197±5			
2SiC(hex)→Si_2C_2(g)	212±5			
2SiC(hex)→Si_2C(g)+C(graphite)	181±5	168±5	161±5	170±5
SiC(hex)+C(graphite)→SiC_2(g)	168±5	162±5	157±5	173±5

表Ⅳ．3　蒸発値の平衡蒸気圧（atm）

T	Si	SiC	SiC_2	Si_2	Si_2C	Si_2C_2	Si_3	Si_2C_3	Si_3C
2149	$2.1\cdot10^{-5}$		$1.9\cdot10^{-6}$	$3.8\cdot10^{-8}$	$1.4\cdot10^{-6}$				
2168	$2.7\cdot10^{-5}$		$2.5\cdot10^{-6}$	$4.8\cdot10^{-8}$	$1.9\cdot10^{-6}$				
2181	$3.3\cdot10^{-5}$	$2.2\cdot10^{-9}$	$4.2\cdot10^{-6}$	$6.7\cdot10^{-8}$	$2.6\cdot10^{-6}$				
2196	$4.1\cdot10^{-5}$		$4.4\cdot10^{-6}$	$1.1\cdot10^{-7}$	$3.9\cdot10^{-6}$	$8.5\cdot10^{-9}$			$1.5\cdot10^{-8}$
2230	$6.5\cdot10^{-5}$		$6.5\cdot10^{-6}$	$1.6\cdot10^{-7}$	$5.1\cdot10^{-6}$	$1.6\cdot10^{-8}$	$3.2\cdot10^{-9}$	$3.6\cdot10^{-9}$	$1.8\cdot10^{-8}$
2247	$8.3\cdot10^{-5}$	$6.3\cdot10^{-9}$	$1.1\cdot10^{-5}$	$2.1\cdot10^{-7}$	$8.1\cdot10^{-6}$				
2316	$2.0\cdot10^{-4}$	$1.9\cdot10^{-8}$	$3.1\cdot10^{-5}$	$7.0\cdot10^{-7}$	$2.2\cdot10^{-5}$	$7.5\cdot10^{-8}$	$1.6\cdot10^{-8}$	$1.7\cdot10^{-8}$	$8.5\cdot10^{-8}$

Ⅳ．3　機械的性質

SiCのヤング率の温度変化を図Ⅳ．6に示す。どのような製法でつくられたSiCも，1000℃以下ではヤング率の値は大体同じで，しかも温度依存性はほとんどみられない。1000℃を越えると，遊離Siを多量に含む反応焼結SiCのヤング率が急激に低下し，続いて低密度蒸着SiCが1200℃を越えると低下をする。低密度蒸着SiCは反応焼結SiCほどではないが，多少の気孔と遊離Siを含んでいる。前にも記したように遊離Siは結晶粒界に存在し，Si融点附近でSiCを軟化させる原因となっている。高温圧縮SiCにくらべると，高密度蒸着SiCのヤング率は低下が大きい。図Ⅳ．7に，ヤング率，剪断率の気孔率依存性を示す。蒸着SiCの気孔率はGulden[24]の測定密度から理論密度に対する比として変換したものである。ヤング率の気

孔率依存性は蒸着によるものも，高温圧縮によるSiCもほとんど同じである。ヤング率は気孔率増加と共に指数関数的に減少し，蒸着SiCの場合は次のようにあらわされる。

$$E = 446 \exp(-0.0458 \cdot P) \quad (kg/mm^2) \qquad \cdots\cdots (\text{Ⅳ}.\ 4)$$

ここでEはヤング率，Pは気孔率(%)である。高温圧縮SiCのヤング率もほぼこれと同じである。高温圧縮SiCの剪断率(G)については

$$G = 195 \exp(-0.0427 \cdot P) \quad (kg/mm^2) \qquad \cdots\cdots (\text{Ⅳ}.\ 5)$$

としてあらわされる[24]。

SiC曲げ強度の温度依存性を図Ⅳ．8に示す。蒸着SiCの強度は高密度と低密度の場合とでは900℃以上の温度で極端な差があらわれる。高密度SiCは温度上昇にともなって強度が増加するのに対し，低密度は減少する。低密度SiCの破面観察では，室温での破壊が貫粒割れを示すのに対し，1400℃での破壊が粒界割れを示している[24]。これは温度上昇にともない，粒界に集合した微小気孔をクラックが伝播していることを示している。高密度SiCの強度増加についてはその原因はわからないが，SiC単結晶の曲げ強度が1750℃で室温の約5倍にも達するという報告例[26]があるのをみると，高温強度の増加はSiCの本質的なものであるかもしれない。図Ⅳ．8に示すように反応焼結SiCの曲げ強度は蒸着SiCの1/2以下であるが，1400℃で急激に強度が低下する例もみられる。これは遊離Siの影響をうけているのは明らかである。破壊機構が同じであれば曲げ強度はSiC結晶粒径が小さいほど強度は上がる。蒸着SiCの曲げ強度は結晶径D（cm）に対して

$$\sigma_f = 72 + 0.175 D^{-\frac{1}{2}} \quad (kg/mm^2) \qquad \cdots\cdots (\text{Ⅳ}.\ 6)$$

で示される[27]。反応焼結SiCの曲げ強度は粒径～100μを境にして二つの粒径依存性を示す報告がある[9]。

引張り強度は高温圧縮SiCについてのみ，その温度依存性が報告されている。これを図Ⅳ．9に示す。引張り強度は曲げ強度に比べると多少小さいが，高温圧縮SiCの場合2000℃以下ではあまり大きな温度依存性は示さない。蒸着SiCの引張り強度は18 kg/mm²（室温）であり0.5%遊離Siが入ると11 kg/mm²に低下する[28]。圧縮強度は反応焼結SiCについて室温で356 kg/mm²，高温圧縮SiCで102 kg/mm²という値がみられる[15]。

SiCの高温クリープは1900～2200℃の間では高温圧縮SiCについて[12]，1000～1200℃の間では反応焼結SiC[29]について測定されている。高温側（1900～2200℃）で測定されたクリープは二次クリープ（定常クリープ）を示し，そのクリープの活性化エネルギーは73 kcal/mole である。このクリープ機構は粒界における構成原子の移動によるものであるといわれる。一方低温側（1000～1200℃）は一次クリープ（遷移クリープ）を示し，その活性化エネルギーは59 kcal/mole である。このクリープ機構ははっきりしないが，粒界に生じた内部応力に支配されたものであろう。

SiCについて報告されている物理的データ，および強度についてのデータをもとに三種類

のSiCの熱応力抵抗値を求めた結果を表Ⅳ．4に示す。蒸着SiC，反応焼結SiCについては引張り強度測定値が1温度についてのみしかなかったので抵抗値の温度変化は得られなかった。反応焼結SiCについては遊離Siの効果（特に熱伝導）があるため高い抵抗値を示している。蒸着SiCと高温圧縮SiCを連続したものと考えると，抵抗値は室温から～600℃ぐらいまでは急激に低下し，それ以上の温度では低下が鈍る傾向にある。

表Ⅳ．4　SiCの熱応力抵抗値

	温度 ℃	K (cal/cm sec℃)	E (kg/mm^2)	σ (kg/mm^2)	α (/℃)	kσ/Eα (cal/cm sec)
蒸着SiC	25	0.15	435×10^2	18	3×10^{-6}	20.7
高温圧縮SiC	400	0.117	442×10^2	26	5.8×10^{-6}	12.03
	600	0.082	439×10^2	25		8.2
	800	0.079	437×10^2	24		7.7
	900	0.079	429×10^2	24		7.7
反応焼結SiC	1000	0.11	422×10^2	28	4.4×10^{-6}	16.7

K：熱伝導度，E：ヤング率，σ：引張り強度，α：熱膨張係数，Kσ/Eα：熱応力抵抗値

Ⅳ．4　水素との反応性

水素，重水素衝撃をうけた時のSiC内での侵入深さについて図Ⅳ．10に示す[30]。これはα－SiC単結晶の〔0001〕方向に室温で衝撃したものである。イオン侵入深さRはイオンエネルギーE_0に対して次のような式で近似できる。

$$R(\text{Å}) = B E^{0.6} \ (\text{KeV}) \qquad \cdots\cdots \ (\text{Ⅳ}.\ 7)$$

Bは定数であり各イオンに対して次のような値をとる。

Ion	D_1^+	H_1^+	He^+	D_2^+	H_2^+	D_3^+	H_3^+	
B	580	530	490	410	370	330	300	(Å/KeV)

この場合のイオンエネルギーはKeV程度のものであり，イオンエネルギーが数百eV程度になると二次効果が増大し，構成原子や電子のはじき出しが大きくなる。これについてはⅡ．3に記されている。～1KeVで室温のSiCが衝撃をうけると，表面から300～500Å附近までのSiC格子は大きな損傷をうける。しかし損傷をうけたSiC不整格子層は，あまり高くない温度で回復することが多くのイオン照射の報告の中にみられる。例えばβ－SiCを450℃でInイオン照射するとほとんどこのような不整格子層はみられない[31]。同様にα－SiCを室温でInイオン照射し，1200℃で焼鈍すると不整格子はほとんど消滅してしまう[31]。また不整格子層と思われるイオン照射による表面黒化は500℃焼鈍で薄れはじめ，1000℃ではほとんどなくなってしまう[32]。電子線照射でも600℃附近の焼鈍で不整格子層の回復がみられること

が報告されている[33]。これらのことから500℃前後の温度では不整格子の回復が起ることが予想されるが，この温度では別の多くの欠陥が残存することは確かである。Hイオン照射による原子空孔は～800℃附近から消滅を始める[34,35]。またある種の欠陥（おそらくCarbon di－interstitials と di－vacancies）は1600℃以上でも回復しないといわれる[36,37]。このように，たとえば500℃附近でHイオン衝撃をうけると，表面不整格子層はできなくても，別の欠陥はHイオン衝撃量と共に増加していくことは確かであろう。表面層内での欠陥の増加は熱伝導度を低下させ，表面附近の急激な高温化の原因となったり，表面層と内部との熱膨張に大きな差が生じたりする。

H_2 によるSiCのetchingを除けば，SiCとH_2との反応に関する報告はみられない。SiCが高温でH_2と反応するとき生じる反応は(1)SiCの分解と蒸発，(2)残留黒鉛と水素との反応，(3)残留Siと水素との反応などが考えられる。まず最初に(1)と(2)の過程について検討する。特にこの中で反応が大きいものは[38]

$$SiC(s) \rightarrow Si(g) + C(s) \qquad \cdots\cdots (i)$$

$$mC(s) + nH_2(g) \rightarrow C_m H_{2n}(g) \qquad \cdots\cdots (ii)$$

反応(i)ではSiCが分解し，Si原子がガス状で蒸発しCが残る反応である。(ii)は残ったCがH_2と反応して炭化水素ガスとなるものである。SiCの蒸発速度を測定したdataがないので，正確な議論はできないが，反応(i)についてHertz－Langmuirの式*[39]を適用して概略の推定をおこなった。(i)による蒸発速度（flux）の温度変化を図Ⅳ．11に示す。これはH_2圧10^{-4} mmHg（1.31×10^{-7} atm）下におけるSiの蒸発速度で，SiC上のSi平衡蒸気圧はDrowart[20]のデータをもちいた。またSiCからのSiの蒸発定数αはまったく知られていないが，通常の金属化合物の場合，$1>\alpha>10^{-3}$の間で変化し，純Siの蒸発については$\alpha\simeq1$である[40]。Siの蒸発からすると，SiCの場合もαは1に近いと推定されるが，正確なところはわからないので図V．11には$1>\alpha>10^{-3}$の間でのSi蒸発速度として示した。Siが蒸発した後のCはH_2（又はイオン）と反応し，ガス化されることによりSiCのH_2反応が終了する。図Ⅳ．11にはH_2による黒鉛反応速度[41]とH原子による蒸着カーボンフィルムの反応速度[42]（H_2，H原子圧：10^{-4} mmHg）を示す。前者の場合は報告されている温度領域はこの場合と同じであるが，H_2圧を10^{-4} mmHgまで拡大したものであり，後者はH原子圧は多少拡大しているが，温度領域を2000°Kまで拡大したものである。Si蒸発後に残されたCは黒鉛状よりむしろ非常に活性な不定形カーボンとなっていると予想されることから，この場合，後者を適用する方がより実際の状態に近いであろう。従って10^{-4} mmHg下でSiCの蒸発定数が1に近いとすれば，Ⅳ．11の中でのSi蒸発速度とカーボンフィルム反応速度の交わる温度（～1900°K＝1627℃）より低い領域ではSiCとH_2（又はH原子）との反応はSi蒸発に律則されたものとなるが，この温度より高い領域ではSi蒸発が速くて，SiC表面上にCが残る可能性がある。(3)のSiとH_2

＊Hertz－Langmuirの式に示される蒸発flux Jは

$$J=\frac{\alpha f P}{(2\pi MRT)^{1/2}}$$

で示される。ここでα：蒸発定数，f：転換因子，P：平衡蒸気圧，M：蒸発種質量，R：ガス定数，T：温度　である。

との反応については次の二つの過程がある。

$$Si(\ell, s) + \frac{1}{2} H_2(g) \rightarrow SiH(g) \quad \cdots\cdots (iii)$$

$$Si(\ell, s) + 2H_2(g) \rightarrow SiH_4(g) \quad \cdots\cdots (iv)$$

これらの反応によるSiH，SiH_4 ガスの平衡蒸気圧をJANAF[43]のデータより計算し，その結果をTable Ⅳ. 5に示す。

表Ⅳ. 5　SiとH_2との反応による平衡蒸気圧

	1700°K	2000°K	2300°K
SiH	3.1×10^{-13}	2.7×10^{-11}	7.0×10^{-10}
SiH_4	2.7×10^{-20}	1.9×10^{-20}	1.5×10^{-20}

(atm)

この平衡蒸気圧はH_2圧10^{-4}mmHg（1.3×10^{-7}atm）下におけるものである。SiH_4の場合は自由エネルギーが温度と共に増加しているため，その平衡蒸気圧は逆に減少する。これらの温度領域におけるSiH，SiH_4の蒸気圧はSiCまたはSi上のSiガス平衡蒸気圧にくらべて著るしく小さい。しかしこの蒸気圧を低温まで拡大してみると（1410℃以下ではSiは固体であるので蒸気圧は多少変化するが），約1000°K以下ではSi蒸気圧よりこれらのガスの蒸気圧が大きくなる。特にSiH_4の蒸気圧は最も大きい。このことは低温ではSiCのSiは蒸発よりSiH_4，SiHガスとしてとび出す量が大きいことを意味している。SiCとH_2との反応をまとめてみると，高温，特にSiの融点以上では分解したSiCのSiは蒸発によって，CはH_2との反応により進行する。またさらに高温になると（ここでの解析では1900°K以上），SiC上にC層が残される可能性がある。～1000°K以下の温度ではSiCのSiは蒸発よりむしろSiH_4として放出される。

SiC分解のもう一つの問題点としてHイオン衝撃のthermal spikeがある。SiCの場合，Spike領域を～100Åとすれば，室温で1KeV程度の反跳エネルギーを与えるHイオンによるこの領域の温度上昇は～20°Kである。しかしSpike領域は温度によって変化するため，この程度の衝撃でも高温でthermal spikeによる放出が急激に生じる可能性がある。

文　　献

(1) P. T. B. Shaffer, Acta. Cryst. B25, 477 (1969).

(2) M. Dubey, U. Shanker Ram, K. Nath Rai and G. Singh, phys. stat. sol. (a)18, 689 (1969).

(3) G. A. Bootsma, W. F. Knippenberg and G. Verspui, J. Cryst. Growth 8, 341 (1971).

(4) "Silicon and its Binary Systems" (A. S. Berezhnoi, Consultants Bureau, N. Y. 1960) p.70.

(5) L. H. Ford, D. E. Y. Walker and I. F. Ferguson, Special Ceramics 5 49 (1973).

(6) E. Gyarmati and H. Nickel, JÜL-900-RW (1972).

(7) E. Erbens and H. Hausner, EUR-4946e (1973).

(8) R. D. Carnahan, J. Amer. Ceram. Soc. 51, 223 (1968).

(9) C. W. Forrest, P. Kennedy and J. V. Shennan, TRG-Report 2053(s) (1970).

(10) P. Kennedy and J. V. Shennan, TRG-Report-2627(s) (1974).

(11) R. J. Price, J. Amer. Ceram. Soc. Bull. 48, 859 (1969).

(12) P. L. Farnsworth and R. L. Coble, J. Amer. Ceram. Soc. 49, 264 (1966).

(13) V. Va. Chekhovskoy, J. Chem. Thermodynamics 3, 289 (1971).

(14) A. F. Pojur, B. Yates and B. T. Kelly, J. Phys. D: Appl. Phys. 5, 1321 (1972).

(15) GA-A13430 (1975) 中に引用.

(16) R. J. Price, J. Nucl. Mater. 48, 47 (1973).

(17) R. Blackstone and E. H. Voice, J. Nucle. Mater. 39, 319 (1971).

(18) T. S. Elleman, R. B. Price and D. N. Sunderman, J. Nucl. Mater. 15, 164 (1965).

(19) R. J. Price, J. Nucl. Mater. 46, 268 (1972).

(20) J. Drowart, G. DeMaria and M. G. Ingham, J. Chem. Phys. 29 1015 (1958).

(21) V. A. Petrov, V. Ya. Chekhovskoy, A. E. Sheindlin and B. K. Dymov, HEAT TRANSFER-Sov. Res. 5, 65 (1973).

(22) L. J. Kroko and A. G. Milnes, Solid-State Electrs. 9, 1125 (1966).

(23) K. Fukuda and K. Iwamoto, J. Mater. Sci. (in press).

(24) T. D. Gulden, J. Amer. Ceram. Soc. 52, 585 (1969).

(25) R. D. Carnahan, J. Amer. Ceram. Soc. 51, 224 (1968).

(26) D. P. H. Hausselman and H. D. Batha , Appl. Phys. Letters 2 111 (1963).

(27) R. J. Price , T. D. Gulden and J. L. Kaae , GAMD-8415 (1968).

(28) E. H. Voice , H. Walther and J. York , BNES Conf. (London , 1973).

(29) P. Marshall and R. B. Jones , Powder Met. 12 193 (1969).

(30) V. V. Makarov and N. N. Petrov , Soviet Phys-Solid State 8 2993 (1967).

(31) R. R. Hart , H. L. Dunlap and O. J. Marsh , Ion Implantation in Semiconductors (Proceedings of II International Conf. on Ion Impla. in Semicond. , 1971) p. 134.

(32) R. W. Brander , M. P. Callagham and A. Todkill , Proc. European Conf. Ion Impla. (Peter Peregrinus Limited Co. , England , 1970) p.135.

(33) B. Hudson and B. E. Sheldon , AERE-R7278 (1972).

(34) L. Patrick and W. J. Choyke , Phys. Rev. B8 1660 (1973).

(35) W. J. Choyke and L. Patrick , II International Conf. on the Phys. of Semicond. vol. 1 (Elsevier Publishing Co. , 1972) p. 177.

(36) L. Patrick and W. J. Choyke , J. Phys. Chem. Sol. 34 , 565 (1974).

(37) L. Patrick and W. J. Choyke , J. Phys. Rev. B5, 3252 (1972).

(38) M. Kumagawa , H. Kuwabara and S. Yamada , Japanese J. Appl. Phys. 8, 421 (1969).

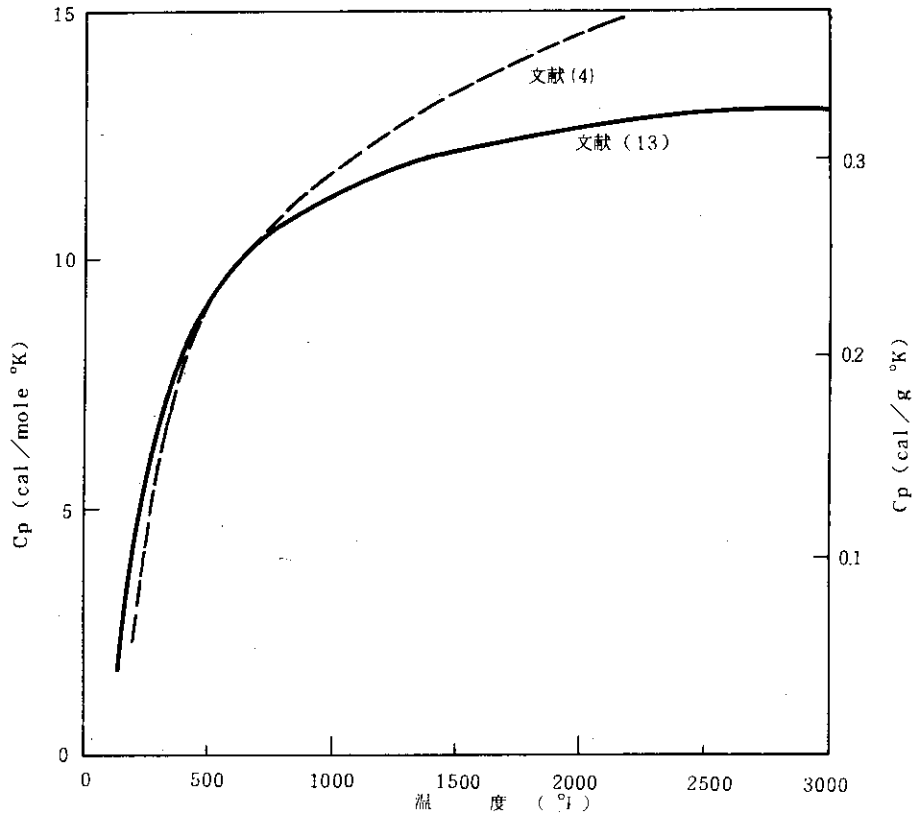
(39) "Vapor Deposition" (John Wiley & Sons, Inc. , N. Y. , 1966) p. 62.

(40) UCRL-18631 (1968).

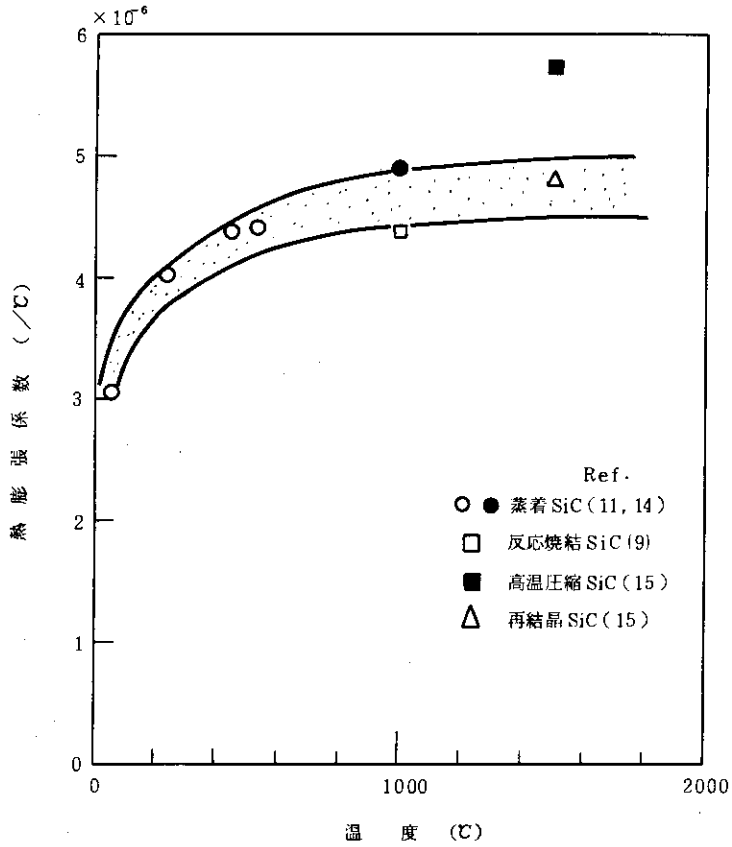
(41) A. B. King and H. Wise , J. Phys. Chem. 67 , 1163 (1963).

(42) WANL-TMI-1404に引用.

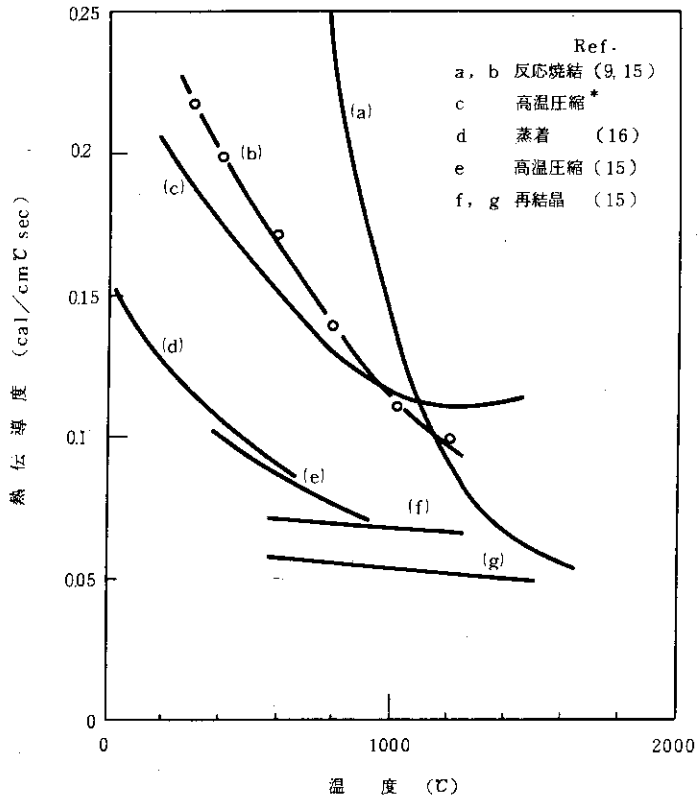
(43) JANF Thermochemical Tables , Dow Chem. Co. , (38)に引用.



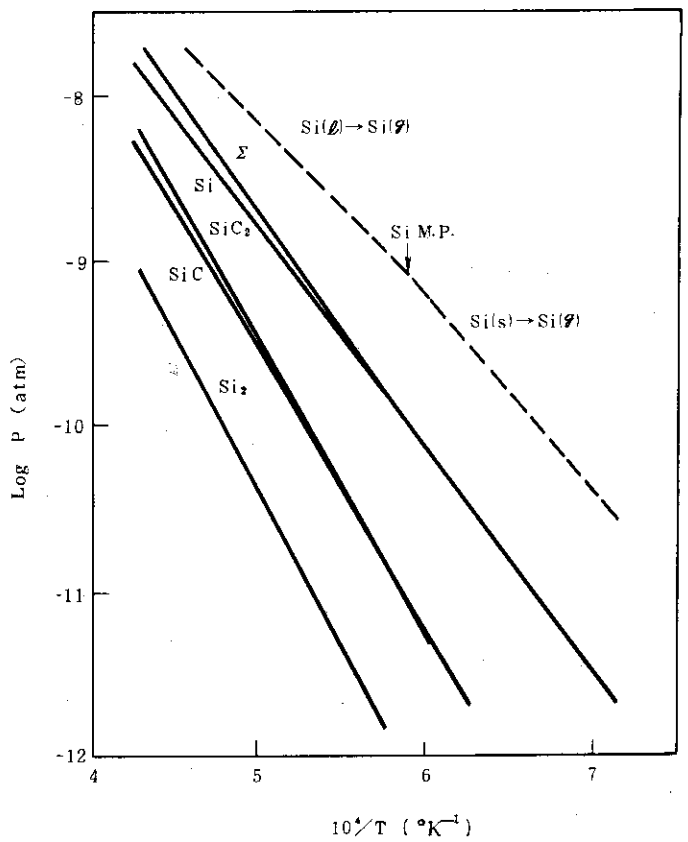
図Ⅳ·1　SiCの定圧比値の温度変化



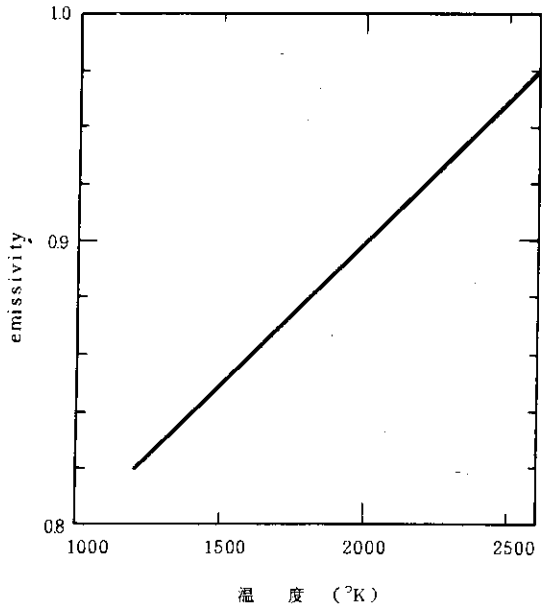
図Ⅳ·2　SiCの熱膨張係数と一般的傾向



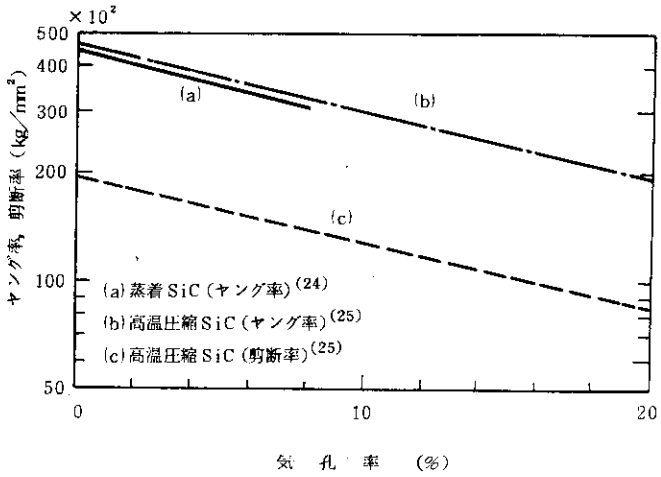
図Ⅳ.3 SiCの熱伝導度の温度変化 (*)はNorton社の製品カタログより引用



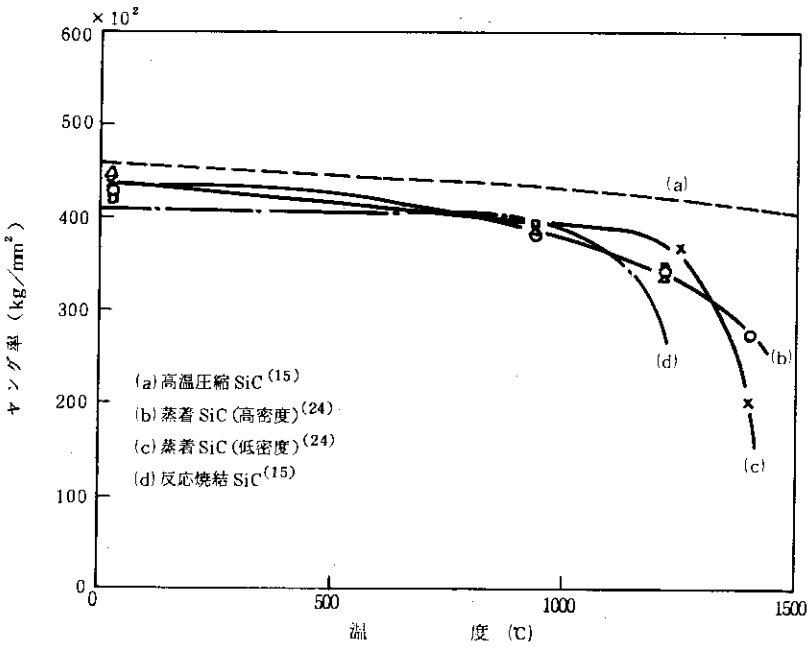
図Ⅳ.4 SiCの各蒸発種の平衡蒸気圧とSiの平衡蒸気圧[20]



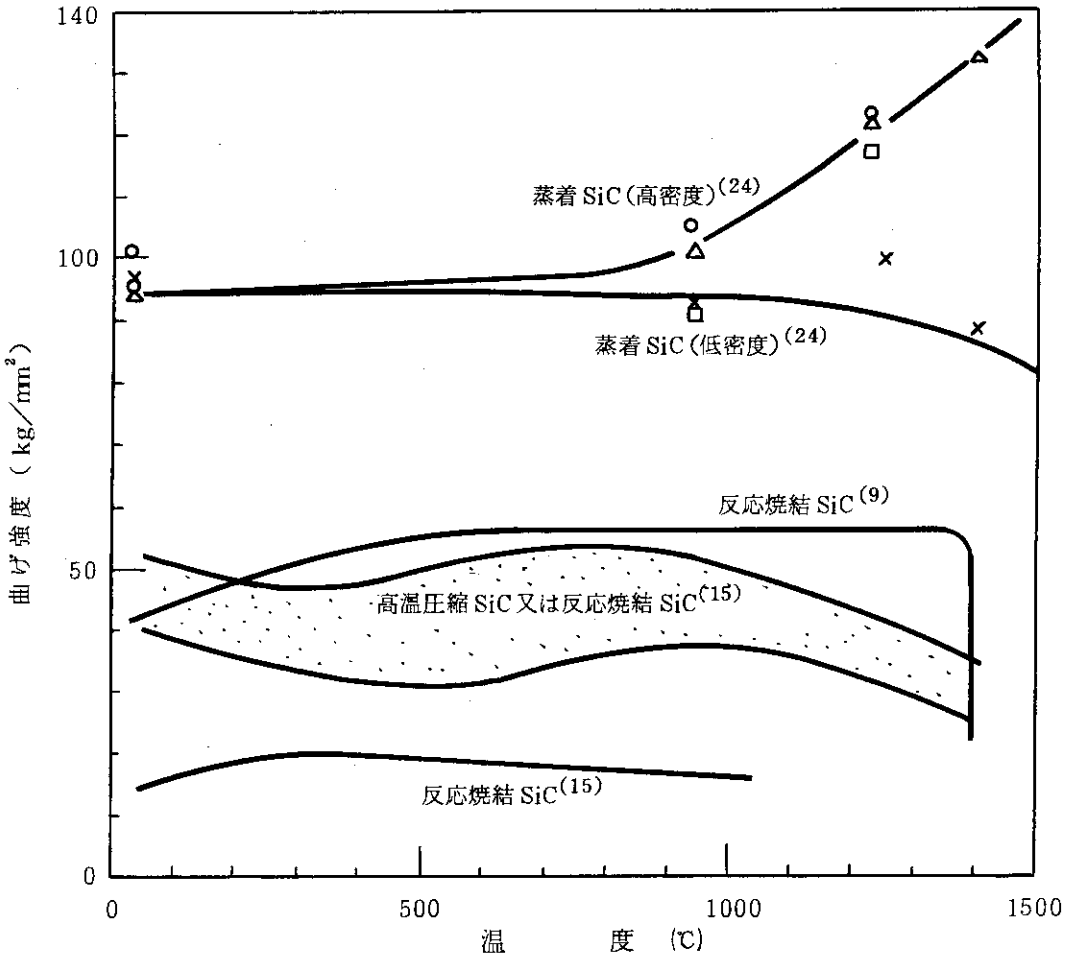
図Ⅳ.5 SiCのemissivity[21]



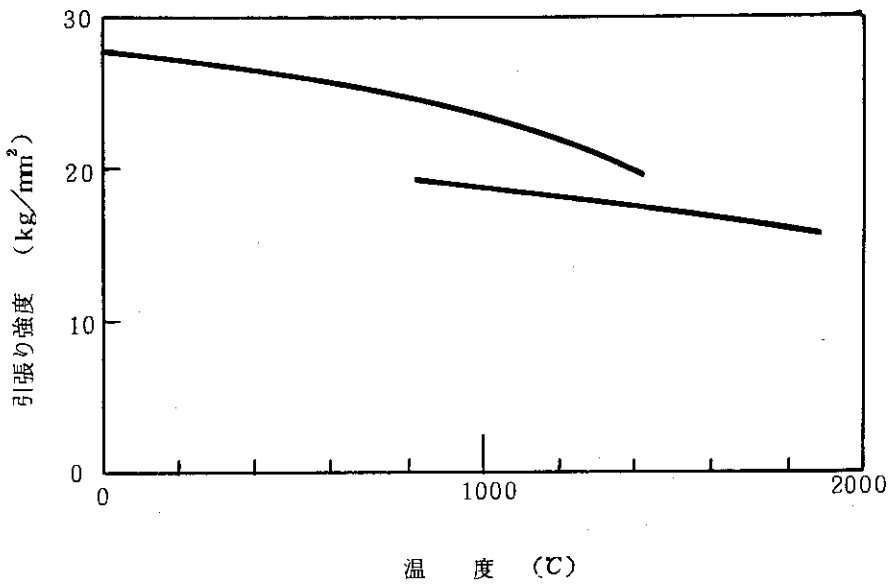
図Ⅳ.7 SiCのヤング率，剪断率の気孔率依存性



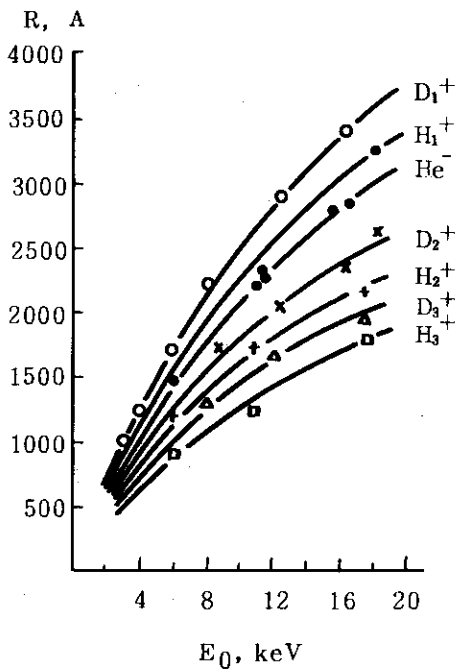
図Ⅳ.6 SiCヤング率の温度変化



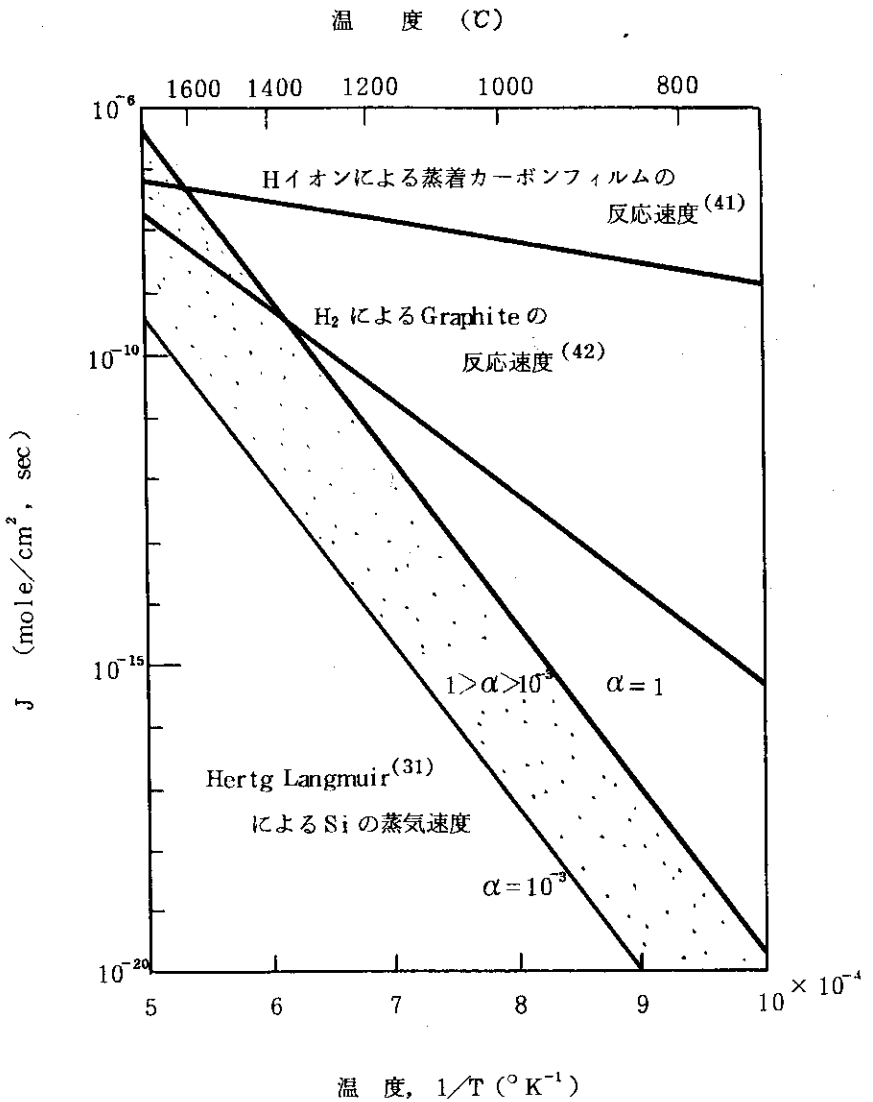
図Ⅳ.8　SiC曲げ強度の温度変化



図Ⅳ.9　高温圧縮SiCの引張り強度(15)



図Ⅳ.10　水素，重水素のエネルギーとSiC中への侵入深さとの関係[30]



図Ⅳ.11　SiC上のSi蒸発速度とカーボン黒鉛とH_2（Hイオン）との反応

V. C，SiCと金属との両立性

II. 5.2で述べるように，C，SiCの第1壁はサポート部で金属と接することになる。その部分はライナーで600℃，リミターで1500℃程度になる可能性がある。前者に対しては，ステンレス鋼およびFe基，Ni基の耐熱合金が，後者に対しては，例えばMo等の高融点金属が候補として考えられる。前者について，各種材料の代表的組成を表V. 1に示す。一般に，金属材料は他物質との反応によって低融点合金を生成したり，脆化を生じたりするため，材料の選定にあたってはC，SiCとの両立性の良否が重要な課題となる。真空容器内の環境条件は，水素が10^{-3} Torr程度あることを除いて10^{-9} Torr程度の超高真空であるため，ガスとの反応は殆んど問題にならないと考えられる。

(1) Cと金属との両立性

Fe，Ni基合金やステンレス鋼ではその耐食性を担っているのが表面に形成されている酸化膜である為，それを介しての浸炭の挙動が単純なものではなく，その主たる形成元素の平衡論でその安定性の差異を議論することはむづかしい。900℃～1010℃でのいくつかの純金属及び合金とグラファイトの両立性についてはA. F. Gerds 等[1] によって実験され，金相観察と反応断面の微小硬度測定によりその評価がなされている。彼等によるとInconel Xついで Alnicro のNi基合金が優れており，Fe基合金であるSUS鋼やNi基合金であっても Nicrome V，Inconel（76Ni－15.5Cr）は反応性に富むようである。これらの合金中へのCの浸入を抑えるために，合金の表面にあらかじめCu，Crあるいは Niをメッキしておくのが両者の反応を抑えるのに有効と考えられる。彼等によるとCu，Niメッキは有効であるが，Niメッキは効果が薄いと報告している。JMTRに高温ガスインパイル・ループ（OGL－1）を建設するに当り，材料選定作業の一環として，Hastelloy Xをはじめ Incolloy 800，Inconel 601，Inconel 625の4種の合金について，800℃～1000℃で，He中の固体浸炭の実験を行ない，Hastelloy Xが耐浸炭性においてもっとも優れていることが見出されている[2]。表V. 2にE. N. Skinner 等[3]による，各種ステンレス鋼およびNi基合金の982℃における固体浸炭の結果を示す。これによるとSi含有量が2.5%迄であれば，多い程浸炭は抑えられるようである。しかし，Si量が増すにつれ，溶接性が著しく低下しまたσ相が発生しやすくなるというマイナスの効果を生ずる。

気体浸炭としては，CO，CH_4ガスによる浸炭実験の結果がいくつか見られる。COによる浸炭は，COの分解によりCO_2が出来るため，浸炭と酸化が同時に進行することになる。勿論，これはその温度や雰囲気などの各種条件で異なってくる。図V. 1にIncoloy 800，HK 40などの浸炭特性を示す[4]。CH_4ガスは浸炭性ガスである。図V. 2にD. I. Roberts 等[5]によるCH_4浸炭特性の比較データを示す。これによれば1400°F（760℃）において，Hastelloy X と Inconel 625の浸炭速さはSUS304の1/5，Inconel 600の1/2で耐浸炭性において優れていると思われる。やや基礎的研究であるが，J. E. Antill 等[6]は400℃～800℃において，CO及びCH_4ガス中の各種合金の浸炭挙動を観察しており，合金の表面酸化膜の存在により，浸炭が抑制されることを示している（表V. 3）。Hastelloy Xに関して，表面酸化膜や内部酸化層の存在の浸炭に及ぼす影響については我々も実験的な検討を行なっており，

酸素は浸炭に関し相反する作用を及ぼすことを見出している。つまり，一方は浸炭を抑制する作用であり他方は浸炭を促進する作用である[7]。

Cに対するMo等の高融点金属の両立性については，単体金属中あるいはその炭化物中へのC元素の拡散現象をとらえた研究報告が数多く見られる[8][9][10]。また，前述のA. F. Gerds等もMoとグラファイトの反応性について言及している。Moをはじめ Nb，W，Ta等はb. c. c構造を有しており，その炭化物はMC型並びにM_2C型の2種が安定な状態として表われることも共通している。これらの金属とCの反応について実用データを得る目的で，加熱温度，加熱時間そして反応層厚さについてパラメトリックに整理した結果を図V. 3に示す。ここで反応速度の単位がmm^2/hrで表わされているが，これらの金属の炭化生成反応は$W^2=kt$なる放物線則に従うからである。ここでWは反応層厚さ，kは反応速度定数，tは時間を示す。1500℃では，Moが最も反応が速く，Nb，Wはほぼ同じで，Taが最も小さい。

(2) SiCと金属との両立性

ここで候補になっているような耐熱合金とSiCとの両立性の観点から論じた研究報告や実用データは見られない。ただ，ソビエトのV. I. Svetlopolyanskii等[11]がエレクトロスラグ溶解の研究で鋼にコーティングしたSiCについて，金相，硬度測定などの観察を行なっているが，詳細については不明である。しかし耐熱合金の成分元素であるFe，Cr，WおよびTiなどとSiCの反応性については，主として複合材料の開発研究[12]において基礎的な研究データとして散見される。O. S. Yurchenko[13]によれば，SiCとNi，Feは真空中で接触させた状態で加熱すると1200℃以上では低融点合金を作って溶ける。また，Tiに関しては広く研究[14]がなされ，TiおよびTi基合金の強化剤として，SiC繊維がその安定性故に1000℃以下の使用には有望であるとされている。J. A. Snide等[15]の650～1050℃でのSiC−Tiの反応断面の観察によれば，Si及びCのTi中への拡散と同時にSiC中へのTiの移動が見られ，反応生成物として，TiC，Ti_5Si_3を見出している。SiC−Feに関しては他にV.D. Cheblakova等[12]が1000℃以上での反応性について言及している。SiCとFeの反応は最初SiC格子中へのFeの拡散で起こりFeSiなる化合物を作る。SiCとFeの反応の間，Fe中へのSiの飽和がCの溶解よりずっと速く生じるとしている。しかし，SiCとTiの反応実験を除いては，反応速度迄は論じられていない。また，(1)と同様，熱力学的な安定性云々で，合金の両立性の良否は比較できない。つまり，第一壁にSiCを使用するに際しては，実際の雰囲気，温度条件で実験を行なって評価する必要があろう。

第一壁材に，C，SiCいずれを選定するにしろ，使用最高温度での反応速度から，真空容器内サポート部の耐用年数を左右する程の反応層厚さに達することが予想される場合には，その互いに相接する面をメッキあるいはセラミック・コーティングすることにより，拡散障壁を作ることが望ましい。このように両者の直接の接触を避ける配慮をする事で両立性の問題を解決できると思われる。セラミック・コーティングに関しては～1000℃におけるコーティング層の長時間安定性，熱サイクルに対する安定性については実験データがあり，実用にも供されているが[16]，～1500℃における使用の場合も，各種の実験により最適のコーティング材，コーティング条件を見い出す必要があろう。

文　　献

(1) A. F. Gerds ; M. W. Mallet : BMI-1261 (1958)

(2) 村岡　進，伊丹宏治，野村末雄：JAERI-M 6088 (1975)

(3) E. N. Skinner , J. F. Mason & J. J. Moran : Corrosion , 16, 593t (1960)

(4) R. H. English : Nace Conf. , Paper No. 46 (1969), Houston Texas

(5) D. I. Roberts et al. : Nucl. Mat. 19, conf-730801 (Aug. 1973)

(6) J. E. Antill, K. A. Peakall & J. B. Warburton : BNES Conf. , Proc. on the Effect of Environment on Material Properties in Nuclear Systems , Paper No. 15 (Aug. 1971)

(7) S. Muraoka , H. Itami & S. Nomura : J. Nucl. Mat. 58 (1975) 18

(8) R. J. Fries , J. E. Cummings , C. G. Hoffman and S. A. Daily : LA-3795-MS

(9) W. F. Brizes , L. H. Cadoff and J. M. Tobin : J. Nucl. Mat. 20 (1966) 57

(10) 村岡　進，伊丹宏治，野村末雄：日本原子力学会誌　Vol. 14 No. 11 (1972)

(11) V. I. Svetlopolyanskii et al. : Avtomat Svarka ; No. 10, 74-5 (Oct. 1971)

(12) L. J. Broutmun , R. H. Krock : Composite Materials (1974)

(13) O. S. Yurchenko : Poroshkovya Metallurgiya , No. 1 (97), (1971)

(14) Yu. V. Dzyadykevich : Inorg. Mater. (USSR), 10, No. 1, (Jan. 1974)

(15) J. A. Snide et al. : Fibre Sci. Technol. 5 (1) , (1972)

(16) 多目的高温ガス炉プログレスレポート　No. 1～7 (1972～75)，日本原子力研究所

表V. 1　Composition of Materials

合金名	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe	Co	Mo	W	Ti	Al	Cu	その他
Incoloy 800	<0.10	<1.5	<1.0	<0.035	<0.015	19/23	30/35	BAL	–	–	–	0.15/0.60	0.15/0.60	<0.75	
Inconel 600	<0.15	<1.0	<0.5	<0.030	<0.015	14/17	>72	6/10	–	–	–	–	–	<0.50	
HK 40	0.35/0.45	<1.75	<1.5	<0.04	<0.04	24/27	19/22	BAL	–	<0.5	–	–	–	–	N 0.08/0.15
Hastelloy X	0.05/0.15	<1.0	<1.0	<0.04	<0.03	20.5/23	BAL	17/20	0.5/2.5	8/10	0.2/1.0	–	–	–	B <0.01
Inconel 625	<0.10					20/23	BAL	<5		8/10		<0.4	<0.4		Nb 3.15/4.15
SUS 304	<0.08	<2.0	<1.0	<0.045	<0.03	18/20	8/12	BAL							
SUS 316	<0.08	<2.0	<1.0	<0.045	<0.03	16/18	10/14	BAL							

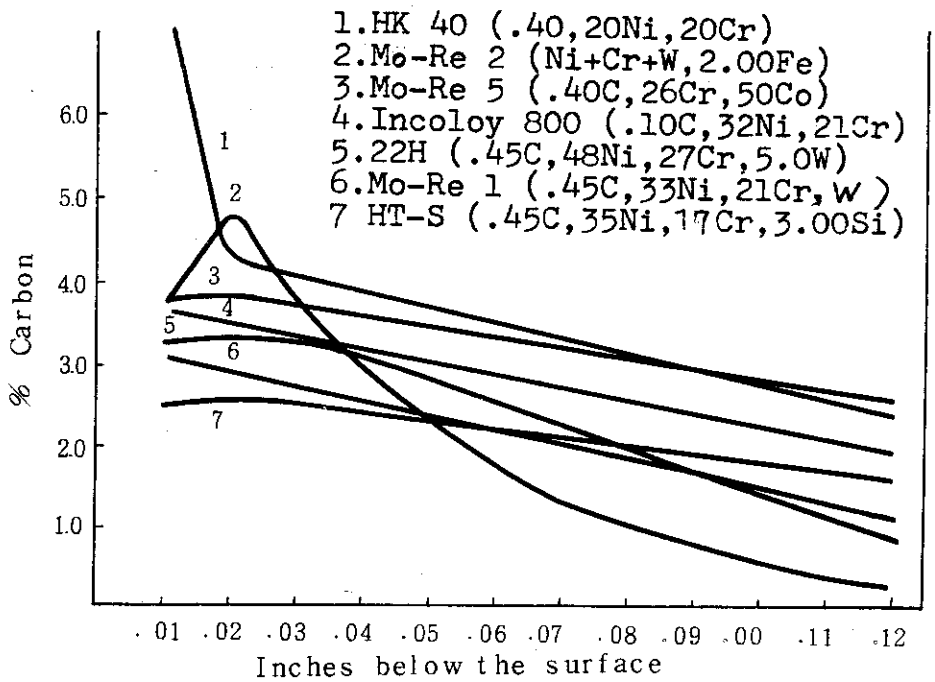
表V. 2 Pack Carburization Test*

Alloy	Composition	Siiicon Content, Percent	Increase in Carbon Content, Percent+
"80-20"••••••••••	80Ni, 20Cr	1.46	0.06
INCONEL‡alloy 600	78Ni, 15Cr	0.15	0.11
"60-15"••••••••••	60Ni, 15Cr	1.28	0.02
INCOLOY‡alloy 800	34Ni, 21Cr	0.34	0.04
Type 330•••••••••	35Ni, 15Cr	0.47	0.23
Type 330•••••••••	35Ni, 15Cr+Si	1.00	0.08
Type 310•••••••••	20Ni, 25Cr	0.38	0.02
Type 314•••••••••	20Ni, 25Cr+Si	2.25	0.03
Type 309•••••••••	12Ni, 25Cr	0.25	0.12
Type 347•••••••••	8Ni, 18Cr+Cb	0.74	0.57
Type 321•••••••••	8Ni, 18Cr+Ti	0.49	0.59
Type 304•••••••••	8Ni, 18Cr	0.39	1.40
Type 302-B•••••••	8Ni, 18Cr+Si	2.54	0.22
Type 446•••••••••	28Cr	0.34	0.07
Type 430•••••••••	16Cr	0.36	1.03

*40 Cycles of 25 Hours at 1800°F(Carburizer renewed after each cycle).
+By Bulk Analysis.
‡Trademark of Inco.

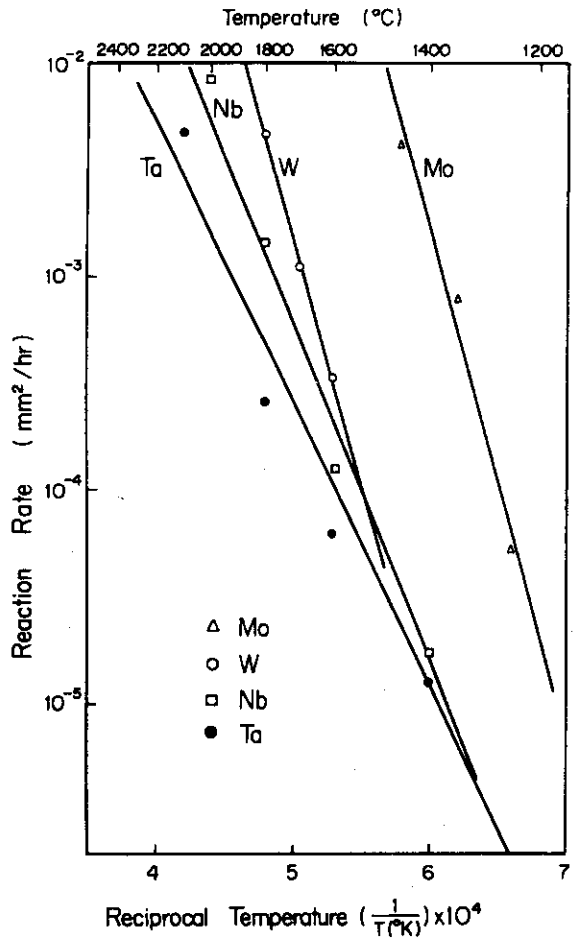
表V. 3 Carburization rates and inhibition factors for preoxidized specimens in xenon containing 5500 μatm of methane

Specimen	Temp. ℃	Oxygen content of film $\mu g/cm^2$	Carburization rate $\mu g/cm^2$ h	Inhibition factor
316 steel	700	62	6.8×10^{-3}	2.2
316 steel	700	210	1.0×10^{-2}	1.5
Incoloy 800	700	82	2.5×10^{-2}	4
Incoloy 800	700	410	2.1×10^{-2}	5
Nimonic 80A	800	1370	5.5×10^{-2}	6.7

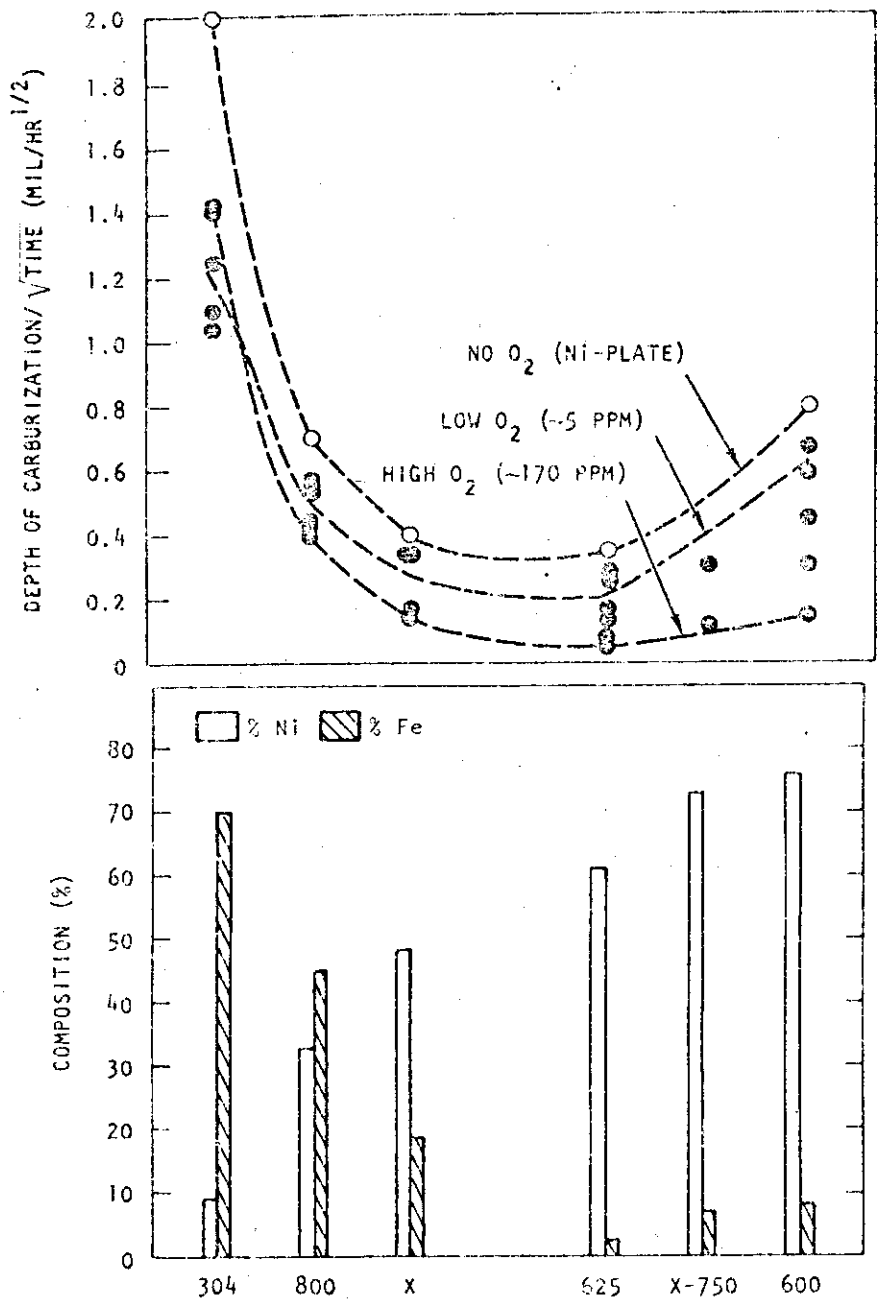


図V.1 Carburization profile of super alloys

Carburized at 1900°F for 400 hrs in 1 part CH_4 and 2 parts N_2



図V. 3 Reaction rate constants of carbon with various metals



図V.2 Effect of iron and nickel content of commercial alloys containing ∿20% Cr on carbon absorption characteristics. Tests conducted in 35% CH_4 5% H_2 environment at 760℃

Ⅵ. まとめ

以上の調査検討により，C，SiCをJT－60の第1壁材料として積極的に検討してみる価値があることが分ったが，定量的には以下に述べる研究課題について実験的に確認する必要がある。特に微粉化の問題，化学的スパッタリングおよび衝撃粒子の再放出確率の程度，放出ガス量について基礎的に解明する作業と，設計的課題を検討する中で設計基準を確立し，必要な材料データを収集する作業とを有機的に進める必要があることを強調したい。

(1) 微粉化の問題

Ⅱ. 1. 2項に，例えば黒鉛を考える場合ミリグラム（mg）程度の微粉の落下により，プラズマ中の不純物としての許容値を超えることを述べた。この問題は試験片による巨視的な観察によりある程度の検討は可能であるが，最終的にはトカマク型装置に実際に適用した上でないとJT－60への適用の可否を判断するのは困難であろう。

(2) 粒子衝撃時の問題

プラズマと第1壁との相互作用を考える時，この問題は本質的なものであり，息の長い研究が必要である。JT－60へのC，SiCの適用を考える上では，化学的スパッタリング，および衝撃粒子の再放出率の定量的検討が最も優先されるべきである。粒子衝撃による表面物性（特に熱伝導率）の変化，Blisteringについても調べる必要があるが，これらは低Z材料に限った問題ではなく，第1壁材料の普偏的な問題であり，核融合炉に到る道を考える時に真に問題となるであろう。

(3) 放出ガス量の測定

すでに実験に着手されており，熱分解黒鉛と黒鉛にSiCをコーティングしたものについては，放出ガス量がかなり少ないことが分ってきている。今後1年程度の間には，Ⅱ. 5. 3項に述べた材料の中から良好なものを選択するためのデータが用意される予定である。

(4) 表面加熱時の問題

Ⅱ. 5. 1項に述べたように，リミッター表面は放電時に極端な温度上昇をともなう。この時のリミッター材料の蒸発量を規定する蒸発率（（6. 1）式のα）は，特にSiCについて測定されたデータが見当らない。耐熱衝撃性は，構造材としてのリミターを考えた時に重要である。特にコーティング材料の場合には，コーティング材料の剥がれによってコーティングの意味が消失する可能性があり（例えば放出ガスが増える）注意を要する。この問題は，長期的には粒子衝撃による表面物性の変化と関連ずけて考察されるべきであろう。トカマク型装置のリミターは過酷な粒子衝撃と，熱負荷を受ける宿命にあると考えられ，不純物発生の面での悪影響がなければ，ある程度の損傷はやむを得ないとも考えられる。

(5) 設計的課題

第1壁にCあるいはSiCを適用する場合の具体的な構造を検討する必要がある。その検討の過程では，設計基準の確立と設計データの収集を図ることに留意すべきである。

(6) コーティング材料の評価

本資料では，黒鉛にSiCを熱分解的にコーティングするものを除いて，コーティング材料

を評価していないが，その他にも種々のコーティング形態が考えられる。これらについても徐々に検討を進める必要がある。具体的には，(1)〜(5)の研究課題を進める中で明らかとなる欠点を補うという立場で考えるのが妥当であろう。

本報告の作業は，大型トカマク開発室，黒鉛材料研究室，燃料照射研究室，および照射第3課の協力のもとに行なわれた。検討グループの発足にあたっては，平岡徹氏，岩本多実氏，佐々木泰一氏に特にお世話いただいた。検討の過程では，東工大鈴木弘茂教授から多くの貴重な助言を得た。曽根和穂氏は，プロトンによる照射損傷の評価のための計算を行なった。以上の方々と，著者の一人に外来研究員として本作業にたずさわる機会を与えられた森茂氏，並びに種々議論いただいた太田充氏，田島輝彦氏，吉川允二氏をはじめとする関係各位に感謝します。