

JAERI-M  
82-067

多目的高温ガス実験炉支持ポスト候補  
黒鉛材料の空気による腐食反応試験

1982年7月

今井 久・藤井 貴美夫・黒沢 武

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）  
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城  
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.  
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division  
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,  
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 山田軽印刷所

多目的高温ガス実験炉支持ポスト候補黒鉛材  
料の空気による腐食反応試験

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

今井 久・藤井貴美夫・黒沢 武

(1982年5月27日受理)

実験炉支持ポスト候補黒鉛材料について、550~1000℃の温度範囲で空気による腐食反応試験を実施し、反応速度やその温度依存性の銘柄による相違、腐食の進行状態等を調べた。実験結果から、一次系冷却配管のギロチン破断事故によるポストの空気腐食の影響を、ポストの形状と強度について検討した。IG-11黒鉛材料の場合、100時間以上経過してもなおポストは十分な強度を有するが、ポストの上下の埋め込みを深くする必要のあることが明らかになった。

Oxidation of graphites for core support post in air  
at high temperatures

Hisashi IMAI, Kimio FUJII and Takeshi KUROSAWA  
Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment  
JAERI

(Received May 27, 1982)

Oxidation reactions of candidate graphites for core support post with atmospheric air were studied in a temperature range between 550°C and 1000°C. The reaction rates, temperature dependence of the rates and distribution of bulk density in the oxidized graphites were measured and the characters obtained were compared between the brand of graphites. On the basis of the experimental results, dimension and strength of the post after corrosion with air, which might be introduced in rupture accident of primary coolant tube, were discussed. In the case of IG-11 graphite, it was proved that the strength of post is still sufficient even 100 hours after the beginning of the accident and that, however, it is necessary to insert more deeply the post against graphite blocks.

Keywords ; Graphite, Core Support Post, Air, Oxidation, High Temperature, Corrosion, Reaction Rate, Dimension, Strength

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 実験 .....	2
2.1 黒鉛材料 .....	2
2.2 実験方法 .....	2
(1) 酸化反応 .....	2
(2) 内部かさ密度分布 .....	3
2.3 原子炉内部での酸化条件と実験条件との比較 .....	3
3. 結果 .....	3
3.1 腐食反応速度と肉ペリ速度 .....	3
(1) 腐食反応速度 .....	3
(2) 肉ペリ速度 .....	4
3.2 腐食後試験片の内部かさ密度分布 .....	5
4. 考察 .....	5
4.1 反応機構 .....	5
4.2 腐食後の形状と強さの変化 .....	6
5. まとめ .....	8
謝辞 .....	8
参考文献 .....	9

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experiments .....	2
2.1 Graphites .....	2
2.2 Method .....	2
(1) Oxidation .....	2
(2) Distribution of bulk density .....	3
2.3 Comparison between environment in core and experimental condition .....	3
3. Results .....	3
3.1 Rates .....	3
(1) Rate of corrosion .....	3
(2) Rate of dimensional loss .....	4
3.2 Distribution of bulk density in oxidized specimen .....	5
4. Discussions .....	5
4.1 Reaction mechanism .....	5
4.2 Estimations on dimension and strength after corrosion .....	6
5. Summary .....	8
Acknowledgements .....	8
References .....	9

## 1. はじめに

高温ガス炉の炉内で使用される黒鉛構造物が、通常状態の運転時に空気と反応し、ガス化腐食される現象が起るとは全く考えられない。しかしほとんど考えられない事故であるが、一次系冷却配管のギロチン破断事故が発生すると、原子炉格納容器内にある空気が原子炉内部へ侵入し、高温状態にある黒鉛構造物を酸化腐食することが考えられる。このような状態を予想して、多目的高温ガス実験炉の設計研究では、詳細設計(I)のなかで工学的な安全施設の一つとして、黒鉛構造物の酸化防止設備を原子炉に附設すること、及び酸化防止の具体的方法について検討を開始している<sup>(1)</sup>。ここで述べる実験結果はこれらの検討のため必要とされる基礎データの取得を目的として、実験炉用候補黒鉛材料について実施した空気腐食反応試験に関するものである。

Fig. 1 に実験炉で一次冷却系配管の破断事故が発生した場合のヘリウムを含んだ空気の流入経路を示した<sup>(2)</sup>。破断とともに40気圧の冷却材ヘリウムは格納容器内に噴出し、全体として1.25気圧、空気濃度約80%のヘリウム/空気混合ガスができる。事故発生直後、原子炉は後備冷却系が作動し、冷却材ヘリウムの強制循環も停止されて運転は中断されるが、前述の様にしてきたヘリウム/空気の混合ガスは炉内へ移動し、原子炉内部の温度差によって、自然循環経路を形成してなお高温にある黒鉛構造物と反応する。この時ヘリウム/空気の混合ガスはまず最初に破断部分に最も近いプレナム部分へ侵入し、順次、炉心支持ブロック部分から炉心部へと移動していく。したがって未反応の空気を最も多く含んだヘリウム/空気の混合ガスが最初に接触する黒鉛構造物は、プレナム部分にあって炉心の全重量を支えている支持ポストである。プレナム部分の温度は事故直後約1050℃と推定されているから、支持ポストのヘリウム/空気混合ガス中の酸素による腐食はかなりの速度で進行することが考えられる。このためヘリウム/空気混合ガス中の酸素は侵入入口付近でその多くが消費されてしまうので、プレナム部分より温度が高い炉心部附近に到達する頃には、混合ガス中の酸素濃度は一段と減少したものになっている。したがって一次冷却系配管の破断事故によって予想される炉心部黒鉛構造物の腐食は支持ポストの腐食より深刻な状態になることはないであろう。以上の様な考え方から実験炉の様な構造では、一次冷却系配管の破断事故からもたらされる黒鉛構造物の酸化腐食のなかで、最も配慮を必要とする黒鉛構造物は支持ポストであると考えられている。

詳細設計(I)によれば、実験炉では直径150mm、長さ500mmの円柱型支持ポスト57本が約150トンの炉心全重量を支える。これら支持ポストに酸化腐食が進行すれば、その機械的強度が減少し、やがては荷重を支えきれなくなり、炉心の崩壊という大変な事態になることも考えられるわけである。この実験では空気による黒鉛材料の反応速度、その銘柄による相違、反応速度の温度依存性、腐食の進行状態等を調べ、一定経過時間後の腐食量と腐食状態から、その時点での支持ポストの形状と強度の評価を試みた。

## 2. 実 験

### 2.1 黒鉛材料

試験した黒鉛材料は実験炉の支持ポスト用候補材料，IG-11とATJの2種類である。なお、もう一つの候補材料，V-483Tについては，試験片の製作が遅れたため，次の機会に反応試験を実施することにした。IG-11及びATJ黒鉛材料の特性をTable 1に示す。IG-11は国産の材料で石油コークス系の微粒等方性のものである。一方，ATJは米国のU.C.C（ユニオンカーバイド株式会社）によって製造された同じく石油コークス系の準等方性黒鉛材料である。Tableに見られるように，2種類の黒鉛材料で大きく異なる特性は含有灰分量で，ATJはIG-11より一桁以上多い灰分含有量を持っている。このため，この実験に先立って実施した1000℃の水蒸気による腐食反応では，ATJの方がIG-11より4倍程大きな反応速度を示した。

本実験に使用した試験片は，それぞれの黒鉛材料について直径11mm×長さ50mm，及び直径50mm×長さ100mmの2種類の円柱型試験片と，実寸大の支持ポストを輪切りにした直径150mm×高さ20mmの円板型試験片，及びその円板型試験片を直径方向に16等分した扇形型試験片の4種類である。これら試験片のなかで，小さな方の円柱型試験片は主に腐食反応速度や肉べり速度の測定に，他の3種類の試験片は主に腐食による内部かさ密度分布の測定に使用した。各種試験片をFig. 2(a)に示した。試験片は特級4塩化炭素を使用して2度超音波による洗浄を行った後，空气中120℃で一昼夜乾燥してから反応に使用した。

### 2.2 実験方法

#### (1) 酸化反応

酸化反応には外部開放型のカンタル線抵抗発熱体の電気炉を使用した。電気炉は箱型で最高到達温度は1100℃である。電気炉には前面と上面に直径10mmの孔がけられており，また全体に気密性もない構造なので，電気炉内外部の空気は容易に流通することができる。反応温度の測定は試験片から約20mm離れた所にクロメル・アルメル熱電対を挿入して測定したが，自動温度制御にともなう設定温度の変動は±3℃以内であった。酸化反応は円柱型試験片では試験片を石英板の上に，軸方向を上下に立てた状態で行った。酸化反応後の試験片内部のかさ密度分布を調べる実験では，Fig. 2(b)に示すような石英板や石英容器で試験片の端面や側面を被って，実際の支持ポストが酸化を受けるのと同じく，試験片の円周面のみが空気に対して露出される様にした。

腐食反応速度は所定の一定温度で酸化した試験片を一定時間毎に外部に取り出し，重量を精密天秤で測定して定めた。反応速度は試験片の外部単位表面積，単位時間当りの重量減少量で示したが，外部表面積が腐食の進行とともに減少する場合はその補正を行った。一方肉べり速度は1/100mm精度のマイクロメーターで同じく一定時間毎に寸法を測定して求めた。寸法減少量は試験片の直径を試験片の軸中央部で3ヶ所測定し，平均した。



## (2) 内部かさ密度分布

腐食後試験片の内部かさ密度分布は、直径50mm、長さ100mmの円柱型試験片の場合は精密旋盤で円周面外側を0.4mmの深さずつ削り取り、切削後試験片の重量変化及び容積変化から計算で求めた。一方円板型試験片の場合は、Fig. 3に示すように直径方向に沿って5mm×5mm×20mmの直方体試験片を切り出し、個々の試験片のかさ密度から全体の局所のかさ密度分布地図を作った。扇形型試験片の場合も円板型試験片と同じ方法で測定した。

## 2.3 原子炉内部での酸化条件と実験条件との比較

一次冷却配管が破断し、冷却材ヘリウムの強制循環が行なわれなくなり、後備冷却系を起動させた時の炉内各部分の温度応答の計算例<sup>(2)</sup>をFig. 4に示す。問題とされるプレナムの温度は、事故直後の約1050℃の温度から、150時間後には500℃まで下降する。しかし温度の下降速度は時間の経過とともに減少し、さらに150時間経過して300時間となった時点での温度は、わずかに100℃下降して400℃となるに過ぎない。破断事故の後、150時間以内に何らかの応急措置がとられることを仮定すれば、データが必要とされる温度範囲は550～1000℃であろうと考えられる。

事故時の反応ガスは全圧1.25気圧、ヘリウムで希釈された濃度約80%の空気であるから、単位空間内の酸素濃度は大気圧の空気とほとんど変わらない。したがってこの実験で使用した大気と、破断事故で生成したヘリウム/空気混合ガスの反応性はほぼ同じと考えて良いであろう。次に反応ガスの流動条件であるが、この実験では電気炉の側面や上面、あるいは隙間から自然に流入する空気であるから、試験片表面の空気の移動速度は必ずしも明確ではない。しかし腐食反応速度から試験片への空気の供給速度を計算してみると、1000℃で約20 cm/min、900℃で約15 cm/min、800℃では約10 cm/minとなる。実際の破断事故時のヘリウム/空気混合ガスの流速は温度高領域で数cm/minと計算されている<sup>(3)</sup>から本実験の条件と特に大きく相違することはないものと考えられる。

# 3. 結 果

## 3.1 腐食反応速度と肉ペリ速度

### (1) 腐食反応速度

IG-11黒鉛材料の700, 800, 900, 1000℃における腐食反応速度の時間変化をFig. 5に、またATJのそれをFig. 6に示した。ただしATJでは700℃の代わりに650℃の腐食反応速度が示してある。Figsから明らかな様に800℃以上では腐食反応速度は初期の一時間位の間で急激に増加し、それ以降はほぼ一定の反応速度に止まった。1000℃の腐食反応速度はIG-11が150 mg/cm<sup>2</sup>・h、ATJが170mg/cm<sup>2</sup>・hで、ATJの方が13%程度高い値を示していた。この両材料間の腐食反応速度の相違は反応温度が下るにつれて広がる傾向があり、800℃では20%以上になった。

腐食反応速度に及ぼす反応温度の効果は、温度が上昇するにしたがって減少した。例えばIG-

## (2) 内部かさ密度分布

腐食後試験片の内部かさ密度分布は、直径50mm、長さ100mmの円柱型試験片の場合は精密旋盤で円周面外側を0.4mmの深さずつ削り取り、切削後試験片の重量変化及び容積変化から計算で求めた。一方円板型試験片の場合は、Fig. 3に示すように直径方向に沿って5mm×5mm×20mmの直方体試験片を切り出し、個々の試験片のかさ密度から全体の局所のかさ密度分布地図を作った。扇形型試験片の場合も円板型試験片と同じ方法で測定した。

## 2.3 原子炉内部での酸化条件と実験条件との比較

一次冷却配管が破断し、冷却材ヘリウムの強制循環が行なわれなくなり、後備冷却系を起動させた時の炉内各部分の温度応答の計算例<sup>(2)</sup>をFig. 4に示す。問題とされるプレナムの温度は、事故直後の約1050℃の温度から、150時間後には500℃まで下降する。しかし温度の下降速度は時間の経過とともに減少し、さらに150時間経過して300時間となった時点での温度は、わずか100℃下降して400℃となるに過ぎない。破断事故の後、150時間以内に何らかの応急措置がとられることを仮定すれば、データが必要とされる温度範囲は550～1000℃であろうと考えられる。

事故時の反応ガスは全圧1.25気圧、ヘリウムで希釈された濃度約80%の空気であるから、単位空間内の酸素濃度は大気圧の空気とほとんど変わらない。したがってこの実験で使用した大気と、破断事故で生成したヘリウム/空気混合ガスの反応性はほぼ同じと考えて良いであろう。次に反応ガスの流動条件であるが、この実験では電気炉の側面や上面、あるいは隙間から自然に流入する空気であるから、試験片表面の空気の移動速度は必ずしも明確ではない。しかし腐食反応速度から試験片への空気の供給速度を計算してみると、1000℃で約20 cm/min、900℃で約15 cm/min、800℃では約10 cm/minとなる。実際の破断事故時のヘリウム/空気混合ガスの流速は温度高領域で数cm/minと計算されている<sup>(3)</sup>から本実験の条件と特に大きく相違することはないものと考えられる。

# 3. 結 果

## 3.1 腐食反応速度と肉ペリ速度

### (1) 腐食反応速度

IG-11黒鉛材料の700, 800, 900, 1000℃における腐食反応速度の時間変化をFig. 5に、またATJのそれをFig. 6に示した。ただしATJでは700℃の代わりに650℃の腐食反応速度が示してある。Figsから明らかな様に800℃以上では腐食反応速度は初期の一時間位の間で急激に増加し、それ以降はほぼ一定の反応速度に止まった。1000℃の腐食反応速度はIG-11が150 mg/cm<sup>2</sup>・h、ATJが170mg/cm<sup>2</sup>・hで、ATJの方が13%程度高い値を示していた。この両材料間の腐食反応速度の相違は反応温度が下るにつれて広がる傾向があり、800℃では20%以上になった。

腐食反応速度に及ぼす反応温度の効果は、温度が上昇するにしたがって減少した。例えばIG-

11の場合、800℃から900℃への変化では、腐食反応速度は約1.6倍増加するが、900℃から1000℃への上昇では約1.3倍に減少した。黒鉛材料の低温度領域での空気反応の場合、例えば400～500℃の範囲では100℃の温度変化で腐食反応速度は10<sup>2</sup>倍程度異なるから、1000℃近くの温度では温度依存性が全く異なっていることがわかる。Fig. 7に2つの材料の腐食反応速度のアレニウス・プロットを示したが、両材料間の腐食反応速度の相違が高温になるにしたがって小さくなること、及び腐食反応速度が温度の増加とともに飽和する様な傾向を示すことが良くわかる。IG-11では、アレニウス・プロットがほぼ700℃以下になると直線性を示し、直線領域での活性化エネルギーは32 Kcal/moleであった。一方ATJではほぼ600℃以下から直線となり、そこの活性化エネルギーは、20 Kcal/mole前後と推定された。

Fig. 8及び9に原子炉の運転停止にともなうプレナムの温度変化と、その温度に対応した2つの材料の腐食反応速度を示した。IG-11の場合、腐食反応速度は原子炉の停止から50時間位まではゆるやかに減少するが、50時間から100時間の間は比較的急速に減少する。そして100時間以上では再びゆるやかな減少を示す様になる。この場合腐食反応速度は50時間で初期の約1/5に、100時間で約1/50となる。一方ATJの場合はその減少傾向はIG-11と比較して全般にゆるやかで、50時間後約1/3に、100時間経過しても1/6程度にしか減少しないものと推定された。

## (2) 肉ベリ速度

IG-11及びATJ黒鉛材料の1000℃における肉ベリ速度は、定常的な腐食反応挙動を示す様になった後では次の様に表わすことができた。

$$l = 0.8t \quad \text{IG-11 に対して} \quad (1)$$

$$l = 0.9t \quad \text{ATJ に対して} \quad (2)$$

ここで $l$ はmm単位の肉ベリを、 $t$ は時間単位の反応経過時間である。一方、800℃におけるIG-11の肉ベリ速度は

$$l = 0.4t \quad (3)$$

と表わすことができるが、腐食後の試験片は表面附近でかさ密度が減少しており、表面から2mmの深さの所で元のかさ密度の97%に回復していた。この低いかさ密度部分の2mmの厚みは、腐食が進行しても変化しないので、この深さまでを有効肉ベリとするならば、(3)式は次の様に書き改めることができる。

$$l = 0.4t + 2.0 \quad (4)$$

肉ベリ速度から、ポストの直径が150mmの場合の800℃と1000℃のポスト断面積の時間的変化をFig.10に示した。1000℃で酸化が進むと、ポストの断面積はIG-11では24時間で1/2に、ATJでは28時間で1/2になってしまうことがわかる。800℃ではIG-11の場合、断面積が1/2になるために要する時間は1000℃の場合の約2倍である。点線で示したものは、800℃の腐食において、かさ密度の変化が無い部分（正確にいえば97%以上）の断面積変化である。この断面積部分では強度などの特性は変化しないと考えられるから、特に作図してみた。見掛け上の断面積変化の場合より5%弱小さな値を示している。

### 3.2 腐食後試験片の内部かさ密度分布

1000℃で腐食した場合は2つの材料とも肉ベリによってのみ腐食が進行するから、試験片内部にかさ密度の変化する部分はない。しかし900℃以下の温度では、肉ベリと同時に内部のかさ密度が変化したり、あるいはかさ密度のみが変化する場合があった。IG-11を800℃で4時間酸化した試験片の内部かさ密度分布をFig. 11に示した。Figの縦軸は未反応時のかさ密度を100%とした時のかさ密度、横軸は未反応時の表面を起点とした試験片内部の深さを示す。試験片は4時間で1.5mmの肉ベリを示し、肉ベリした後のごく表面のかさ密度は元のかさ密度の30%以下になっていた。しかし表面から内部へ向うにしたがってかさ密度は急速に回復し、新しい表面から2.0mmの深さの所では97%の密度に戻っていた。この事実はIG-11の場合、800℃では酸素は材料中の2mmを拡散する間に反応消費されてしまうことを示すものである。

Fig. 12は同じくIG-11を650℃で8時間加熱した後の試験片内部のかさ密度分布を示したものである。800℃の場合と異なり、試験片の肉ベリはほとんど観察されず、かさ密度の変化も800℃の場合に比べて激しくない。かさ密度は表面から10mmより深い所まで変化しており、酸化反応が試験片内部でも起ったことを示していた。この温度ではIG-11の場合、反応時間が充分経過した後では、腐食は更に内部まで及び、均一腐食に近いかさ密度分布を示すものと考えられる。

## 4. 考 察

### 4.1 反応機構

実験に使用した2つの材料、IG-11とATJの反応速度は低温ではATJの方が数倍以上高い値を示すが、900℃以上での両者の相違は小さい。これは反応温度の増加によって、両材料とも全反応を律速する主な過程が反応ガスの供給速度となり、材料そのものの化学反応性に支配されない温度領域に近づいたためと解釈できる。また両材料とも1000℃附近での腐食は主に肉ベリによって進行したが、これは黒鉛粒子のガス化速度が反応ガスの移動速度を格段に凌駕するようになって、反応ガスが黒鉛試験片の表面附近でのみ消費されたためと考えられる。したがって900℃以上でのポストの空気腐食反応では、腐食に起因する強さの変化は、銘柄による相違が顕著に現れず、強さは腐食で減少した断面積の大きさに対応したものになるであろう。また、両材料とも高温では反応速度が温度によってあまり変化せず、飽和する傾向を示しているが、これは反応を律速している反応ガスの供給速度が、温度の $3/2$ 乗に比例して変化するためである。<sup>(5)</sup>この反応機構では、反応の活性化エネルギーEは、

$$E = 0.083 RT \sim 0.417 RT \quad (5)$$

と表わされ、1000℃付近では1 Kcal/mole程度の低い値をとることが知られている。<sup>(5)</sup>ここで(5)式のRはガス定数、Tは絶対温度である。

温度が下り700℃以下になると、IG-11のアレニウス・プロットは直線性を示す様になった。

### 3.2 腐食後試験片の内部かさ密度分布

1000℃で腐食した場合は2つの材料とも肉ベリによってのみ腐食が進行するから、試験片内部にかさ密度の変化する部分はない。しかし900℃以下の温度では、肉ベリと同時に内部のかさ密度が変化したり、あるいはかさ密度のみが変化する場合があった。IG-11を800℃で4時間酸化した試験片の内部かさ密度分布をFig. 11に示した。Figの縦軸は未反応時のかさ密度を100%とした時のかさ密度、横軸は未反応時の表面を起点とした試験片内部の深さを示す。試験片は4時間で1.5mmの肉ベリを示し、肉ベリした後のごく表面のかさ密度は元のかさ密度の30%以下になっていた。しかし表面から内部へ向うにしたがってかさ密度は急速に回復し、新しい表面から2.0mmの深さの所では97%の密度に戻っていた。この事実はIG-11の場合、800℃では酸素は材料中の2mmを拡散する間に反応消費されてしまうことを示すものである。

Fig. 12は同じくIG-11を650℃で8時間加熱した後の試験片内部のかさ密度分布を示したものである。800℃の場合と異なり、試験片の肉ベリはほとんど観察されず、かさ密度の変化も800℃の場合に比べて激しくない。かさ密度は表面から10mmより深い所まで変化しており、酸化反応が試験片内部でも起ったことを示していた。この温度ではIG-11の場合、反応時間が充分経過した後では、腐食は更に内部まで及び、均一腐食に近いかさ密度分布を示すものと考えられる。

## 4. 考 察

### 4.1 反応機構

実験に使用した2つの材料、IG-11とATJの反応速度は低温ではATJの方が数倍以上高い値を示すが、900℃以上での両者の相違は小さい。これは反応温度の増加によって、両材料とも全反応を律速する主な過程が反応ガスの供給速度となり、材料そのものの化学反応性に支配されない温度領域に近づいたためと解釈できる。また両材料とも1000℃附近での腐食は主に肉ベリによって進行したが、これは黒鉛粒子のガス化速度が反応ガスの移動速度を格段に凌駕するようになって、反応ガスが黒鉛試験片の表面附近でのみ消費されたためと考えられる。したがって900℃以上でのポストの空気腐食反応では、腐食に起因する強さの変化は、銘柄による相違が顕著に現れず、強さは腐食で減少した断面積の大きさに対応したものになるであろう。また、両材料とも高温では反応速度が温度によってあまり変化せず、飽和する傾向を示しているが、これは反応を律速している反応ガスの供給速度が、温度の $3/2$ 乗に比例して変化するためである。<sup>(5)</sup>この反応機構では、反応の活性化エネルギーEは、

$$E = 0.083 RT \sim 0.417 RT \quad (5)$$

と表わされ、1000℃付近では1 Kcal/mole程度の低い値をとることが知られている。<sup>(5)</sup>ここで(5)式のRはガス定数、Tは絶対温度である。

温度が下り700℃以下になると、IG-11のアレニウス・プロットは直線性を示す様になった。

一方ATJの場合は600℃以下ではじめて直線となった。このように直線を示す温度が異なるのは、ATJの方がIG-11より多くの不純物を含むために、構成黒鉛粒子の化学反応性が高く、より低温で高温型の反応機構に遷移するためと考えられる。上記のアレニウス・プロットが直線を示す温度領域は、構成黒鉛粒子の化学反応性と、材料内部における反応ガスの移動性がともに反応速度に影響する細孔内拡散律速領域である<sup>(6)</sup>。したがって高い化学反応性の黒鉛粒子から成るATJと、低い化学反応性の黒鉛粒子をもつIG-11の腐食反応速度の相違は高温の場合より拡大する様になるので、銘柄による相違が明確に現れてきたものと思われる。

## 4.2 腐食後の形状と強さの変化

多孔質材料である黒鉛材料の腐食による特性の変化は、腐食量が等しくても腐食の進み方によって異なってくる。例えば肉ベリによって腐食が進行する場合は、材料そのものが細くなったり、小さくなったりするが強度や熱伝導度などの特性値が変化することはない。一方低温度での腐食では肉ベリが起らないで材料内部の方まで反応が進行し、比較的反応性の高い黒鉛粒子間の接合部分を選択的に酸化するので粒子間がバラバラになりやすく、強度や熱伝導度などは腐食の進行とともに急速に低下する<sup>(7,8)</sup>。このため、一次冷却系配管の破断事故、支持ポストの腐食という事象からもたらされるポストの特性変化を評価するに当っては、腐食量とともに腐食の進行状態もまた考慮しなければならない因子である。原子炉内部の温度は、事故発生による原子炉の運転停止などと同時に刻々と変化するから、腐食反応速度も腐食の進み具合も常に一様ではない。一定時間が経過した後のポストの全腐食量は、例えばFig. 8や9の反応速度曲線を時間で積分すれば得ることができるが、その時点における腐食の進行状態は一定温度での実験結果を総合しても得ることはできない。ここでは以上の様な理由から、支持ポストの形状と強さの変化を評価するのに、Fig. 13に示す様な便宜的方法を用いた。

Fig. 13に示した方法は、実験によって腐食反応速度及び腐食の進行状態が良くわかっている3点の温度、1000°、800°、600℃のデータだけを利用する方法である。この様な方法による評価は、精度の高い結果は得られないとしても、第一次の近似として満足できる結果を得ることができると考えられる。この方法は、例えばIG-11の場合、事故発生後115時間、プレナム温度が550℃に下降するまでの腐食は、1000℃の反応が12時間、800℃の反応が53時間、600℃の反応が50時間連続し、計115時間反応した場合と等価とする。ここで、Fig. 13の反応速度曲線の個々の温度での左右の三角形面積は、それぞれの温度で等しくなる様にしてあるから、この方法で求めた全腐食量は、反応速度が刻々と変化する場合と全く同じである。

まず、初期の12時間の1000℃では肉ベリのみが起ることが実験結果からわかっているので、直径150mmのポストの直径は(1)式を利用して

$$150 \text{ mm} - (0.8 \text{ mm} \times 12) \times 2 = 130.8 \text{ mm}$$

に減少する。次の800℃の53時間では、(3)式を利用して

$$130.8 \text{ mm} - (0.4 \times 53) \times 2 = 88.4 \text{ mm}$$

と初期の約60%に減少する。そして肉ベリした後の表面から内部2mmの深さまではかさ密度が連続して変化している領域が存在する。したがってかさ密度が元々の値から変化していない

部分の直径は

$$88.4 \text{ mm} - 2 \text{ mm} \times 2 = 84.4 \text{ mm}$$

である。続いて600℃の反応では、Fig. 12 に示した650℃の場合より、さらに内部の方まで均質な腐食が進むものと考えられるから、肉ベリは起らないで、かさ密度がポスト全体を通じて均等に減少するとする。この場合の50時間の腐食量は、600℃反応速度  $5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$  と反応時間から

$$5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h} \times 50 = 250 \text{ mg/cm}^2$$

となる。ATJについても同様な進め方で形状変化や腐食量を求めることができる。事故発生115時間後における支持ポストの形状変化を両黒鉛材料についてFig. 14に描いてみた。ATJはIG-11より高い反応速度をもつので、Figに示した様にポストの直径はIG-11より12mm程度細く、115時間後には初期の半分になるものと予想される。Fig. 14ではポストの上下にある炉心支持黒鉛ブロック及び炉床部黒鉛ブロックもポストと同じ材質としたが、この様な図を描いてみることによって、腐食のために支持ポスト上下のブロックも同時に侵食され、わずかな横揺れによって支持ポストがはずれて倒れてしまう危険性のあることがわかる。したがってポストの上下の埋め込みの深さは100mm以上にすることが安全上必要であろう。

次に支持ポストの強度変化は肉ベリによる強さの減少と、内部腐食による強度減少とを結合することによって得ることができる。IG-11ではポストの直径が88.4mmと減少し、これが  $250 \text{ mg/cm}^2$  の内部腐食を受けて強度が低下するという考え方である。なお、直径88.4mmの外側2mmの外周はかさ密度が減少している部分である。88.4mmのポストは  $250 \text{ mg/cm}^2$  の内部腐食によって、6.3%の重量損失が起る。内ベリの場合、ポストの強さはその断面積に対応するとしても良いが、内部腐食による強度の減少は銘柄によって異なるので、そのデータが必要となる。しかし現在、両材料とも空気による内部腐食と強度変化に関するデータはない。そこで測定データのある水蒸気による内部腐食と強度変化の関係が、空気腐食の場合にも使用できるか否かを検討して、使用できるものであれば利用することにした。Fig. 15はIG-11について得られた、内部腐食によるかさ密度変化と、ヤング率変化の関係を示したものである。両対数目盛でプロットしたかさ密度とヤング率の関係は、空气中500℃及び600℃では直線となり、2つの温度での相違も大きくない。一方、水蒸気によって腐食した場合の結果は黒丸によって示した。多数の黒丸には多少のバラツキはあるものの、黒丸は空气中腐食の500℃及び600℃の直線の周りに分散している。この事実はかさ密度とヤング率の関係は、腐食ガスの種類に依存せず、主にかさ密度に依存することを示すものである。したがってヤング率と密接な関係を有する強度の変化も、腐食ガスの種類にあまり依存しないということがいえるであろう。即ち、水蒸気腐食によるかさ密度と強度の関係は空気腐食の場合にも適用できる。

Fig. 16はIG-11及びATJの1000℃水蒸気腐食による曲げ強度低下曲線である。黒鉛材料の腐食による強度低下挙動は、銘柄によって異なることが多いが、IG-11とATJはほとんど同一の<sup>(9)</sup>変化挙動を示した。Fig. 16から読みとると、6.3%の重量減少によって、両材料とも強度は約60%に低下する。IG-11の場合、肉ベリによる強さの減少と内部腐食による強度の減少とによって、115時間後のポストの強さは腐食前の約20%に低下するものと考えられる。一方ATJの方は5%以下に減少するものと思われる。

腐食によって強さが低下した支持ポストが、その機能を果し得るかどうかを検討してみた。計算によれば支持ポスト1本にかかる最大荷重は3,323 kgであり、したがって圧縮強度が最も問題となる。直径150mmの円柱型支持ポストの断面積は176.6 cm<sup>2</sup>であるから、これに単位面積当りの強度と、先程求めた強さの減少率をかけ合わせることで、支持ポストの腐食後の強さを求めることができる。なお、Fig. 16は腐食による曲げ強度の低下挙動であるが、圧縮強度についても同じ傾向を示すことがわかっている。<sup>(9)</sup> 両材料について一本の支持ポスト当り、腐食後の強さは次の様になる。

IG-11では

$$176.6 \text{ cm}^2 \times 860 \text{ kg/cm}^2 \times 0.20 = 30.375 \text{ kg}$$

ATJでは

$$176.6 \text{ cm}^2 \times 860 \text{ kg/cm}^2 \times 0.05 = 7.594 \text{ kg}$$

ここで860 kg/cm<sup>2</sup>はそれぞれの黒鉛材料について、実測された圧縮強度である。腐食されたポストの安全性を評価するために、腐食後のポストの強度を最大荷重の3,323 kgで除してみると、IG-11では9.1、ATJでは2.3という安全率が求まる。この値をみるとIG-11の場合はなお十分な強度を有するが、ATJの場合は強度のパラツキ等を考慮した場合、安全な状態とはいえないであろう。IG-11の場合、さらに時間が経過して200時間になっても、なおその安全率は7程度の値になるものと考えられ、十分な強度を有することが推定された。

## 5. ま と め

- (1) 1000℃における反応速度はIG-11で150 mg/cm<sup>2</sup>·h、ATJで170 mg/cm<sup>2</sup>·hで肉ベリだけの腐食が進行する。肉ベリ速度はIG-11では0.8 tmm、ATJでは0.9 tmmと表わすことができる。ここでtは時間である。
- (2) 1000℃近傍では両材料とも反応速度の変化は小さい。しかし700℃以下では温度依存性が増加するとともに、銘柄間の反応速度の相違も顕著になる。
- (3) 低温(600℃前後)では内部腐食が支配的になり、肉ベリはほとんど観察されない。
- (4) 一次冷却配管のギロチン破断事故後115時経過すると、ポストの直径はIG-11では約60%にATJは約50%に減少するものと考えられる。
- (5) また強度はIG-11では初期の20%に、ATJでは5%以下になるものと考えられる。減少した後の強度は、予想最大荷重に対して、IG-11では9.1倍、ATJでは2.3倍である。

## 謝 辞

この試験研究の遂行に当り、有益な御助言と御指導を載しました下川純一燃料工学部長に感謝致します。



腐食によって強さが低下した支持ポストが、その機能を果し得るかどうかを検討してみた。計算によれば支持ポスト1本にかかる最大荷重は3,323 kgであり、したがって圧縮強度が最も問題となる。直径150mmの円柱型支持ポストの断面積は176.6 cm<sup>2</sup>であるから、これに単位面積当りの強度と、先程求めた強さの減少率をかけ合わせることで、支持ポストの腐食後の強さを求めることができる。なお、Fig. 16は腐食による曲げ強度の低下挙動であるが、圧縮強度についても同じ傾向を示すことがわかっている。<sup>(9)</sup> 両材料について一本の支持ポスト当り、腐食後の強さは次の様になる。

IG-11では

$$176.6 \text{ cm}^2 \times 860 \text{ kg/cm}^2 \times 0.20 = 30.375 \text{ kg}$$

ATJでは

$$176.6 \text{ cm}^2 \times 860 \text{ kg/cm}^2 \times 0.05 = 7.594 \text{ kg}$$

ここで860 kg/cm<sup>2</sup>はそれぞれの黒鉛材料について、実測された圧縮強度である。腐食されたポストの安全性を評価するために、腐食後のポストの強度を最大荷重の3,323 kgで除してみると、IG-11では9.1、ATJでは2.3という安全率が求まる。この値をみるとIG-11の場合はなお十分な強度を有するが、ATJの場合は強度のパラッキ等を考慮した場合、安全な状態とはいえないであろう。IG-11の場合、さらに時間が経過して200時間になっても、なおその安全率は7程度の値になるものと考えられ、十分な強度を有することが推定された。

## 5. ま と め

- (1) 1000℃における反応速度はIG-11で150 mg/cm<sup>2</sup>·h、ATJで170 mg/cm<sup>2</sup>·hで肉ベリだけの腐食が進行する。肉ベリ速度はIG-11では0.8 tmm、ATJでは0.9 tmmと表わすことができる。ここでtは時間である。
- (2) 1000℃近傍では両材料とも反応速度の変化は小さい。しかし700℃以下では温度依存性が増加するとともに、銘柄間の反応速度の相違も顕著になる。
- (3) 低温(600℃前後)では内部腐食が支配的になり、肉ベリはほとんど観察されない。
- (4) 一次冷却配管のギロチン破断事故後115時経過すると、ポストの直径はIG-11では約60%にATJは約50%に減少するものと考えられる。
- (5) また強度はIG-11では初期の20%に、ATJでは5%以下になるものと考えられる。減少した後の強度は、予想最大荷重に対して、IG-11では9.1倍、ATJでは2.3倍である。

## 謝 辞

この試験研究の遂行に当り、有益な御助言と御指導を載しました下川純一燃料工学部長に感謝致します。

腐食によって強さが低下した支持ポストが、その機能を果し得るかどうかを検討してみた。計算によれば支持ポスト1本にかかる最大荷重は3.323 kgであり、したがって圧縮強度が最も問題となる。直径150mmの円柱型支持ポストの断面積は176.6 cm<sup>2</sup>であるから、これに単位面積当りの強度と、先程求めた強さの減少率をかけ合わせることによって、支持ポストの腐食後の強さを求めることができる。なお、Fig. 16は腐食による曲げ強度の低下挙動であるが、圧縮強度についても同じ傾向を示すことがわかっている。<sup>(9)</sup> 両材料について一本の支持ポスト当り、腐食後の強さは次のようになる。

IG-11では

$$176.6 \text{ cm}^2 \times 860 \text{ kg/cm}^2 \times 0.20 = 30.375 \text{ kg}$$

ATJでは

$$176.6 \text{ cm}^2 \times 860 \text{ kg/cm}^2 \times 0.05 = 7.594 \text{ kg}$$

ここで860 kg/cm<sup>2</sup>はそれぞれの黒鉛材料について、実測された圧縮強度である。腐食されたポストの安全性を評価するために、腐食後のポストの強度を最大荷重の3.323 kgで除してみると、IG-11では9.1、ATJでは2.3という安全率が求まる。この値をみるとIG-11の場合はなお十分な強度を有するが、ATJの場合は強度のバラツキ等を考慮した場合、安全な状態とはいえないであろう。IG-11の場合、さらに時間が経過して200時間になっても、なおその安全率は7程度の値になるものと考えられ、十分な強度を有することが推定された。

## 5. ま と め

- (1) 1000℃における反応速度はIG-11で150 mg/cm<sup>2</sup>·h、ATJで170 mg/cm<sup>2</sup>·hで肉ベリだけの腐食が進行する。肉ベリ速度はIG-11では0.8 tmm、ATJでは0.9 tmmと表わすことができる。ここでtは時間である。
- (2) 1000℃近傍では両材料とも反応速度の変化は小さい。しかし700℃以下では温度依存性が増加するとともに、銘柄間の反応速度の相違も顕著になる。
- (3) 低温(600℃前後)では内部腐食が支配的になり、肉ベリはほとんど観察されない。
- (4) 一次冷却配管のギロチン破断事故後115時経過すると、ポストの直径はIG-11では約60%にATJは約50%に減少するものと考えられる。
- (5) また強度はIG-11では初期の20%に、ATJでは5%以下になるものと考えられる。減少した後の強度は、予想最大荷重に対して、IG-11では9.1倍、ATJでは2.3倍である。

## 謝 辞

この試験研究の遂行に当り、有益な御助言と御指導を載しました下川純一燃料工学部長に感謝致します。

## 参 考 文 献

- (1) 例えば多目的高温ガス炉研究開発の現状，1981年，日本原子力研究所
- (2) 多目的高温ガス実験炉プラントシステム等の調整設計報告書（第2分冊），昭和52年10月，富士電機製造株式会社，川崎重工業株式会社
- (3) 日本原子力研究所，動力炉開発・安全性研究管理部三竹普氏 私信
- (4) M. R. Everett, D. V. Kinsey and E. Römberg, Chemistry and Physics of carbon, Vol. 3, 289 (1968)
- (5) 笠岡威光，触媒，15巻，No. 3，68 (1973)
- (6) P. L. Walker, Jr., Frank Rusinko, Jr., and L. G. Austin, Advances in Catalysis, Vol. 11, 133 (1959)
- (7) N. Hawkins, Second Conference on Industrial Carbon and Graphite, 355 (1966)
- (8) J. E. Blockelhurst, R. G. Brown, K. E. Gilchrist and V. Y. Labaton, J. Nucl. Mater., 35, 183 (1970)
- (9) 日本原子力研究所，動力炉開発・安全性研究管理部，宮本喜晟氏 私信
- (10) 日本原子力研究所，高温工学部，衛藤基邦氏 私信

Table 1 Some characters of graphites used in the experiment

Brand	Maker	Compacting method	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	He displacement density (g/cm <sup>3</sup> )	BAF*	Ash (ppm)	Reaction rate with water 0.65%, 1000°C, 10h (mg/cm <sup>2</sup> ·h)	Compressive strength (kg/cm <sup>2</sup> )
IG-11	TOYO TANSO (Japan)	Isostatic Press	1.76	2.23	1.08	<100	0.4	860
ATJ	U. C. C (U. S.)	mold	1.78	2.22	1.23	1100 ~ 1800	1.6	860

\* Bacon anisotropic factor

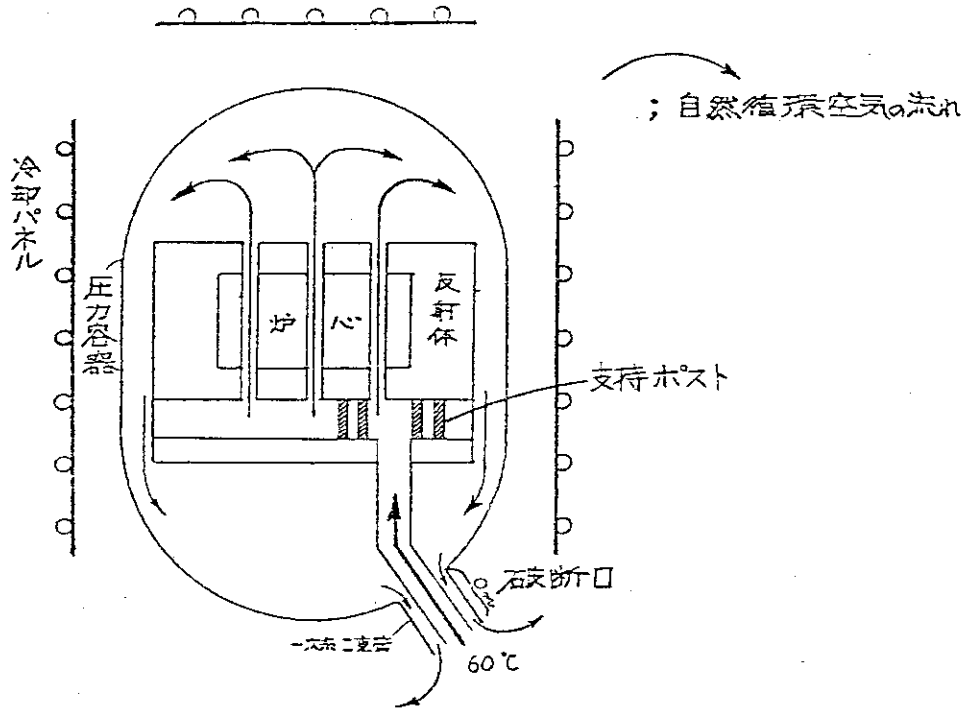


Fig. 1 Path of air ingress caused by rupture accident of primary coolant tube.<sup>(2)</sup>

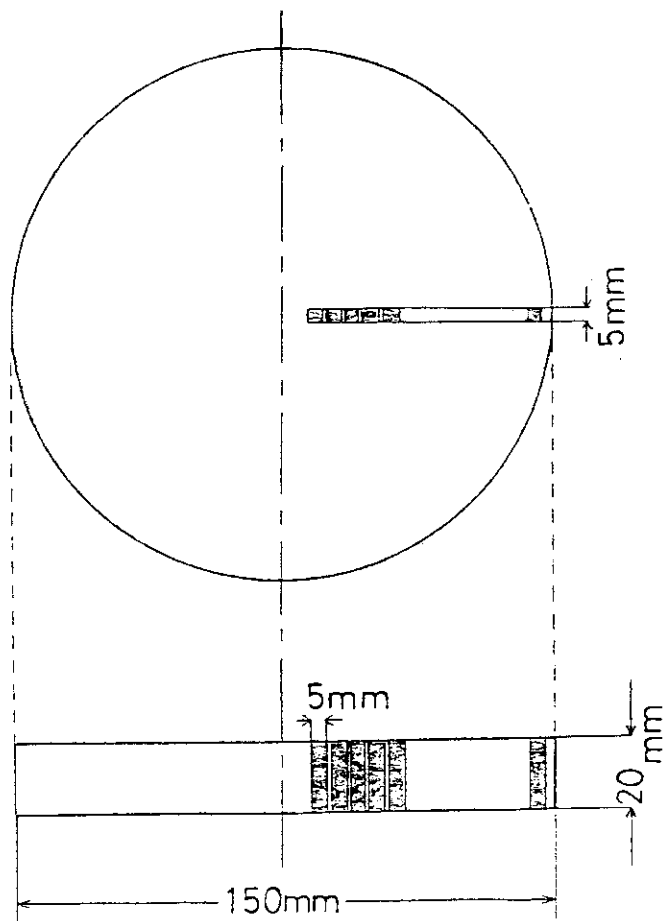
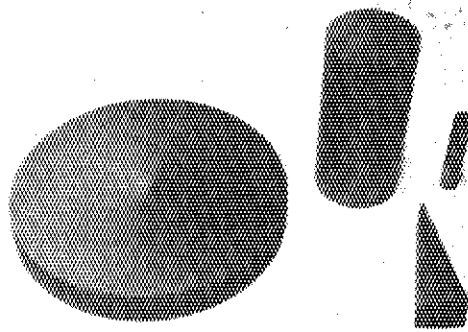
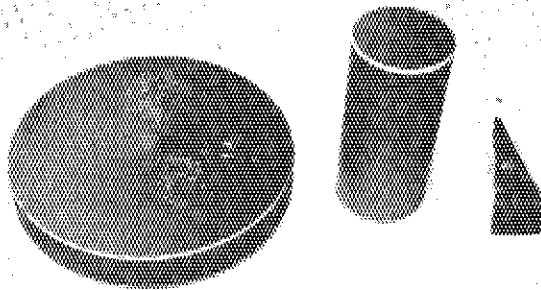


Fig. 3 Cutting of specimens for measurement of bulk density distribution



(a)



(b)

Fig. 2 Specimens and specimens covered with quartz plate or container

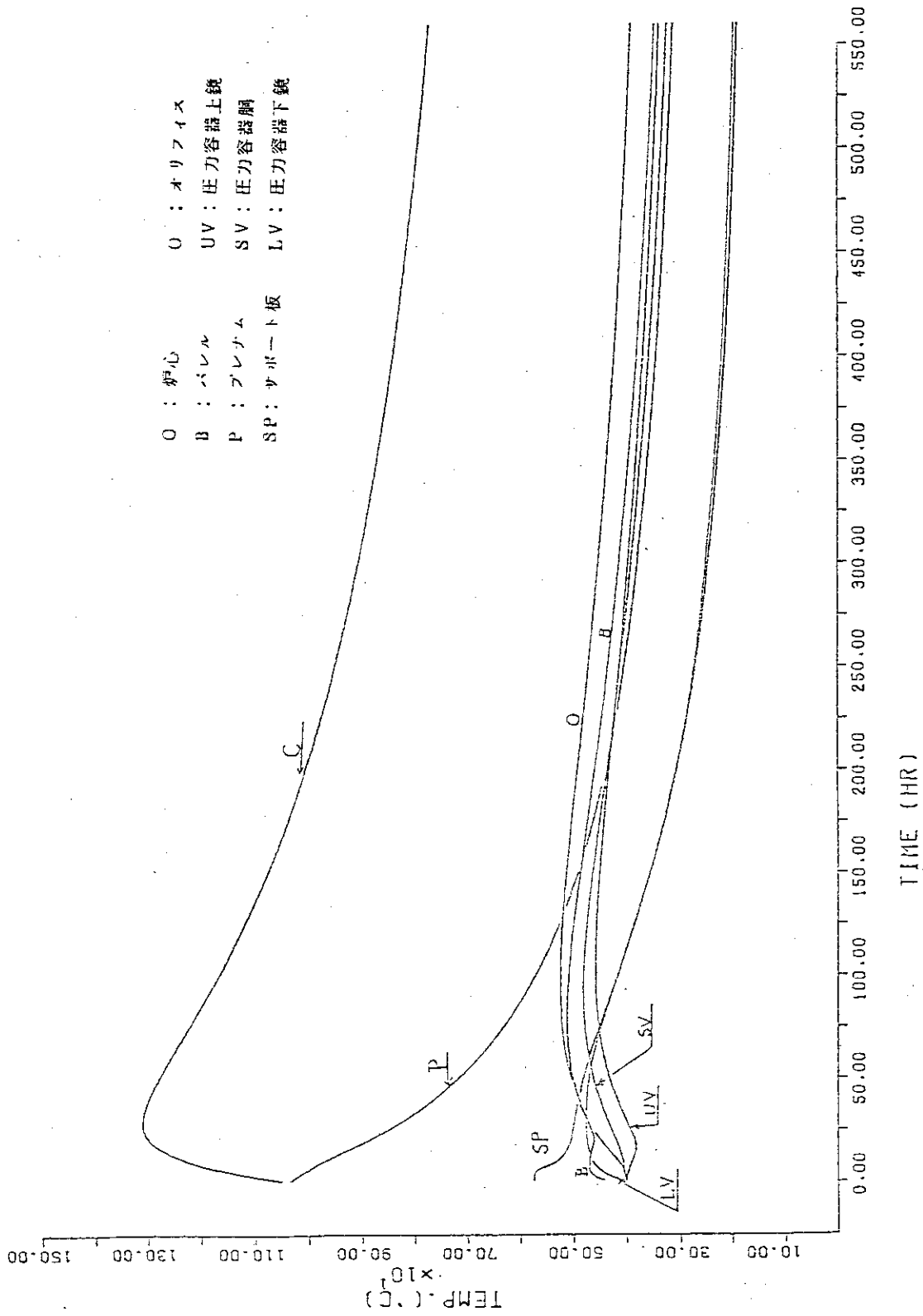


Fig. 4 Temperature changes in core after accident (2)

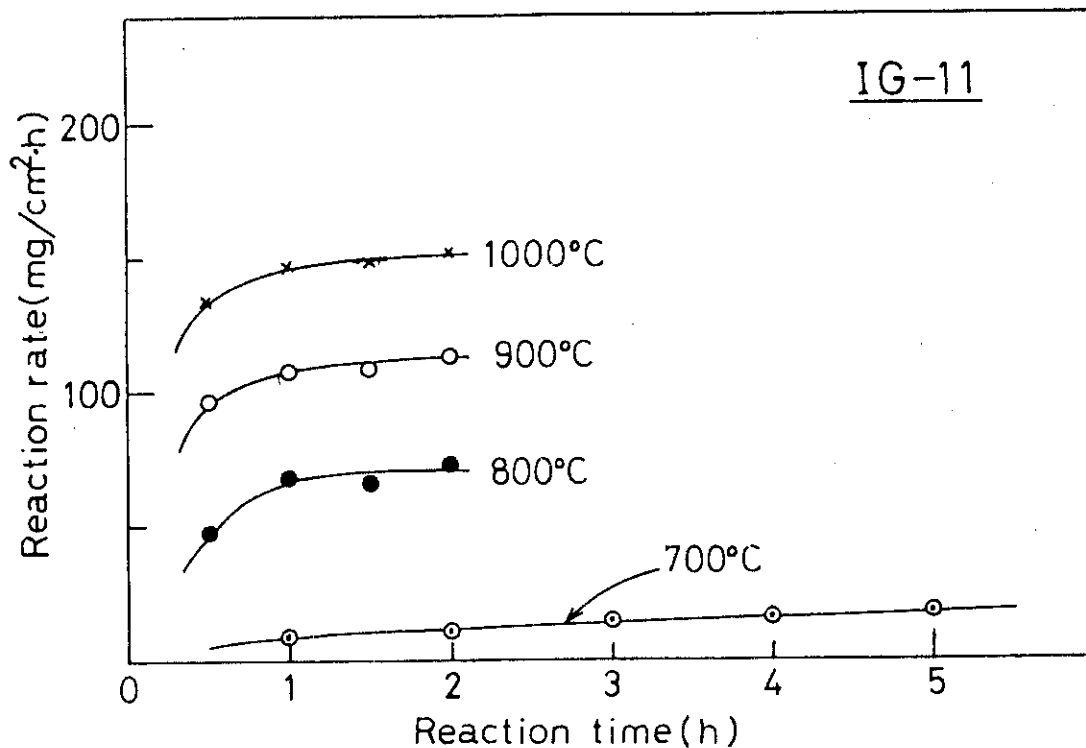


Fig. 5 Reaction rate of IG-11 graphite in atmospheric air as a function of reaction time

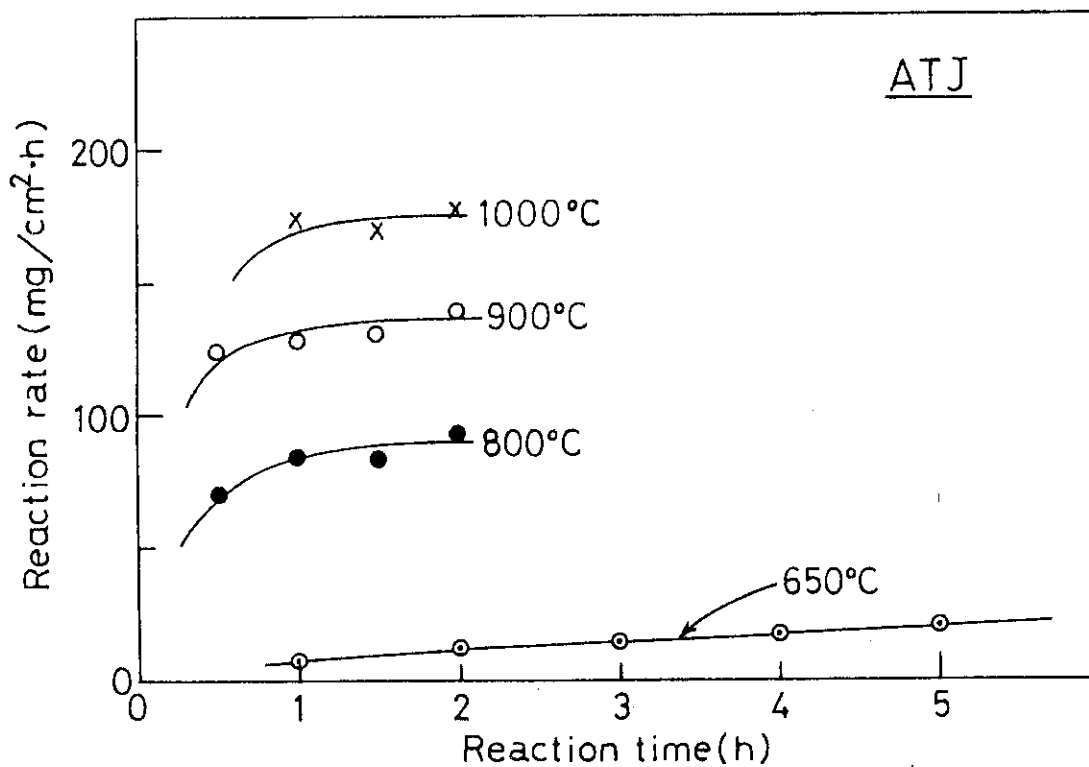


Fig. 6 Reaction rate of ATJ graphite in atmospheric air as a function of reaction time.



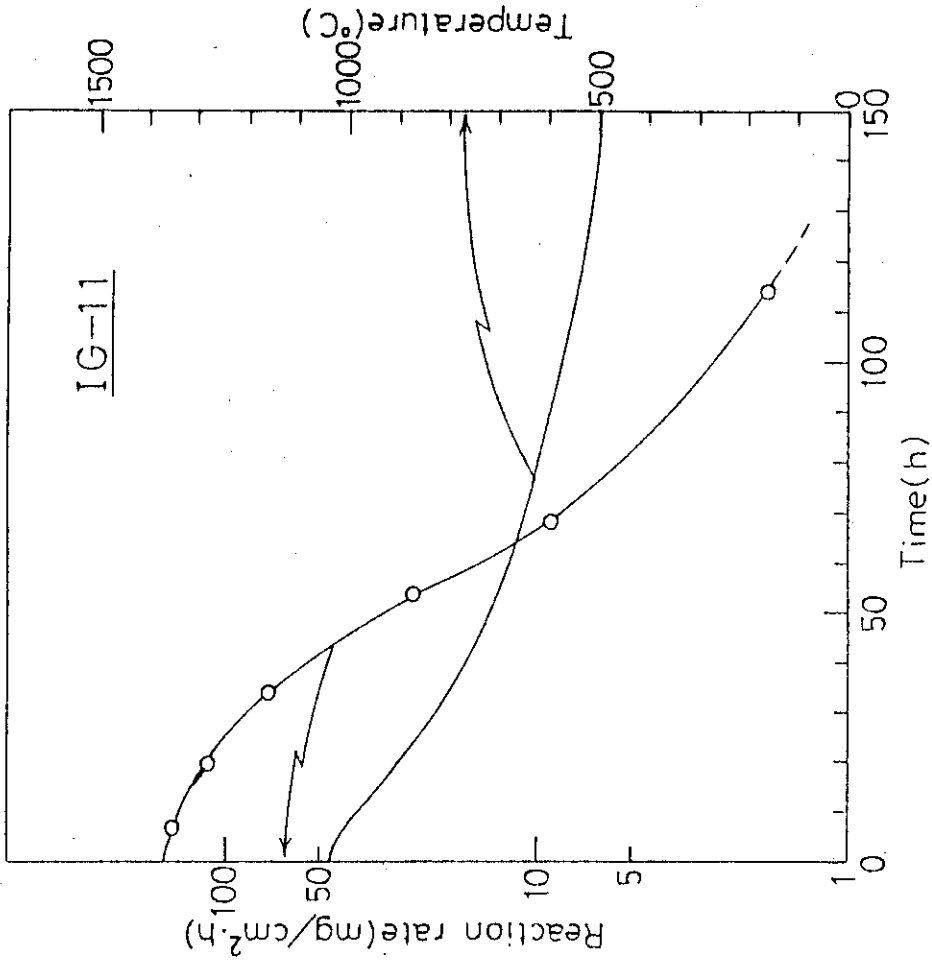


Fig. 8 Plenum temperature and reaction rate of IG-11 graphite as a function of time after shut-down

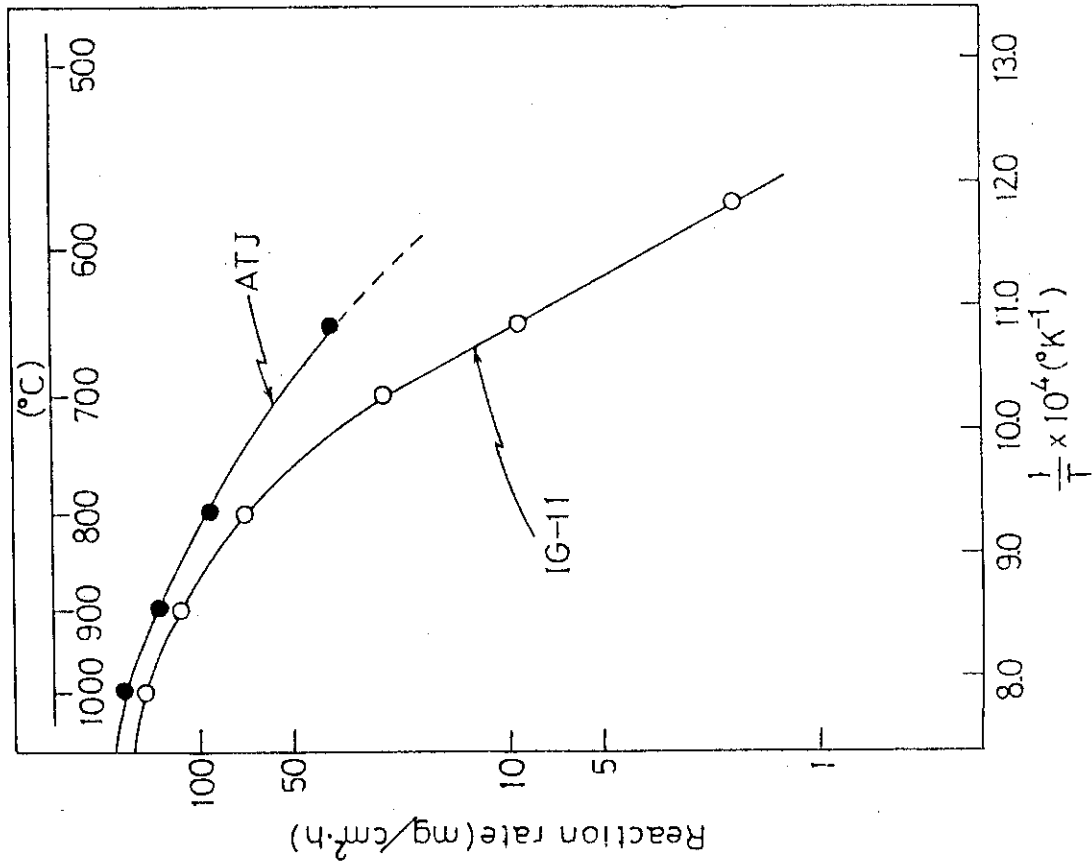


Fig. 7 Temperature dependence of reaction rates in atmospheric air

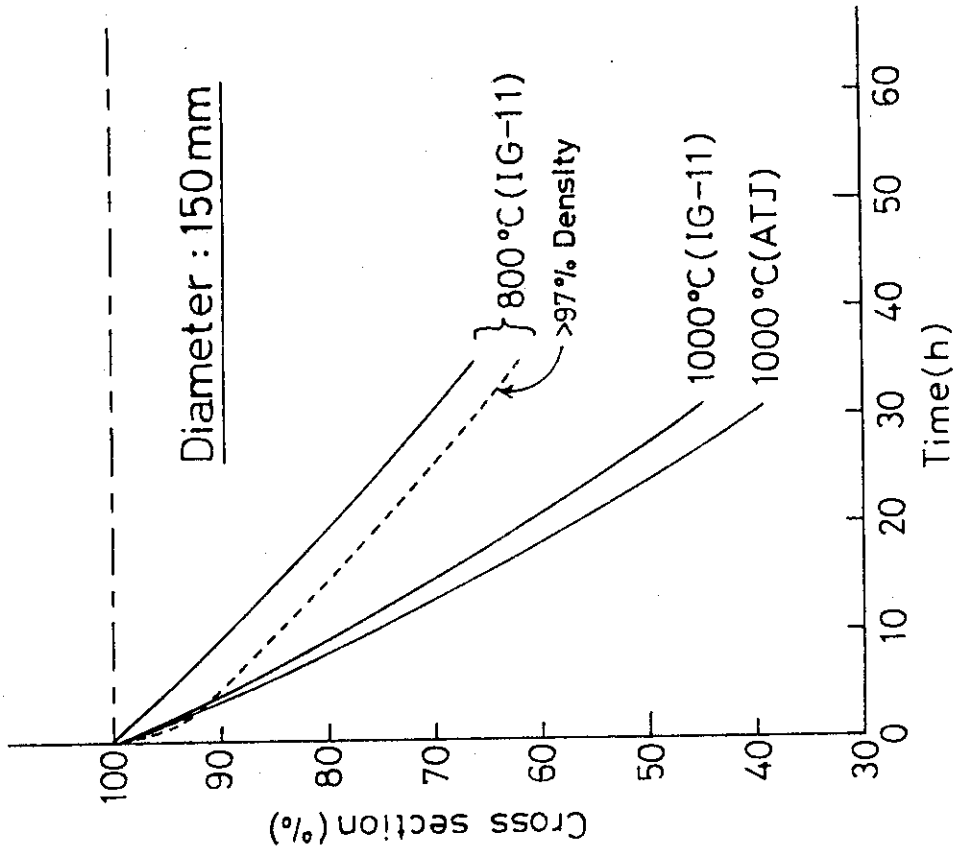


Fig. 10 Cross section changes of post in air at 800° and 1000°C

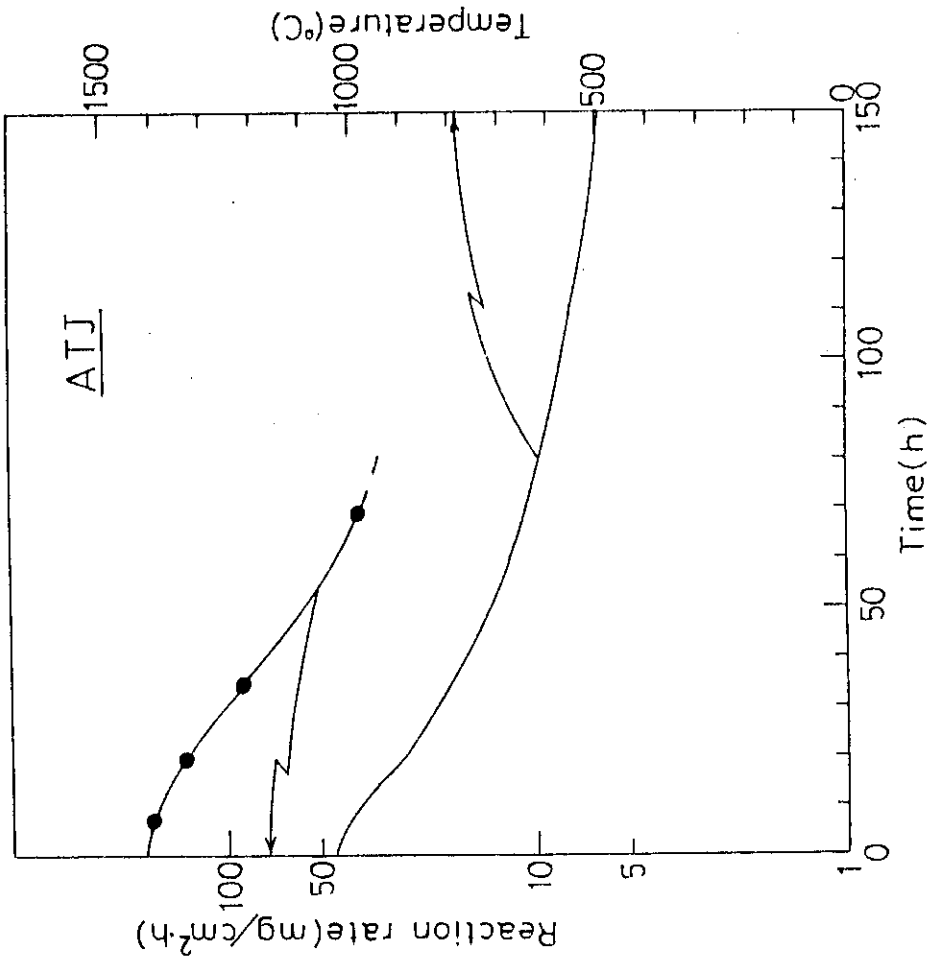


Fig. 9 Plenum temperature and reaction rate of ATJ graphite as a function of time after shut-down

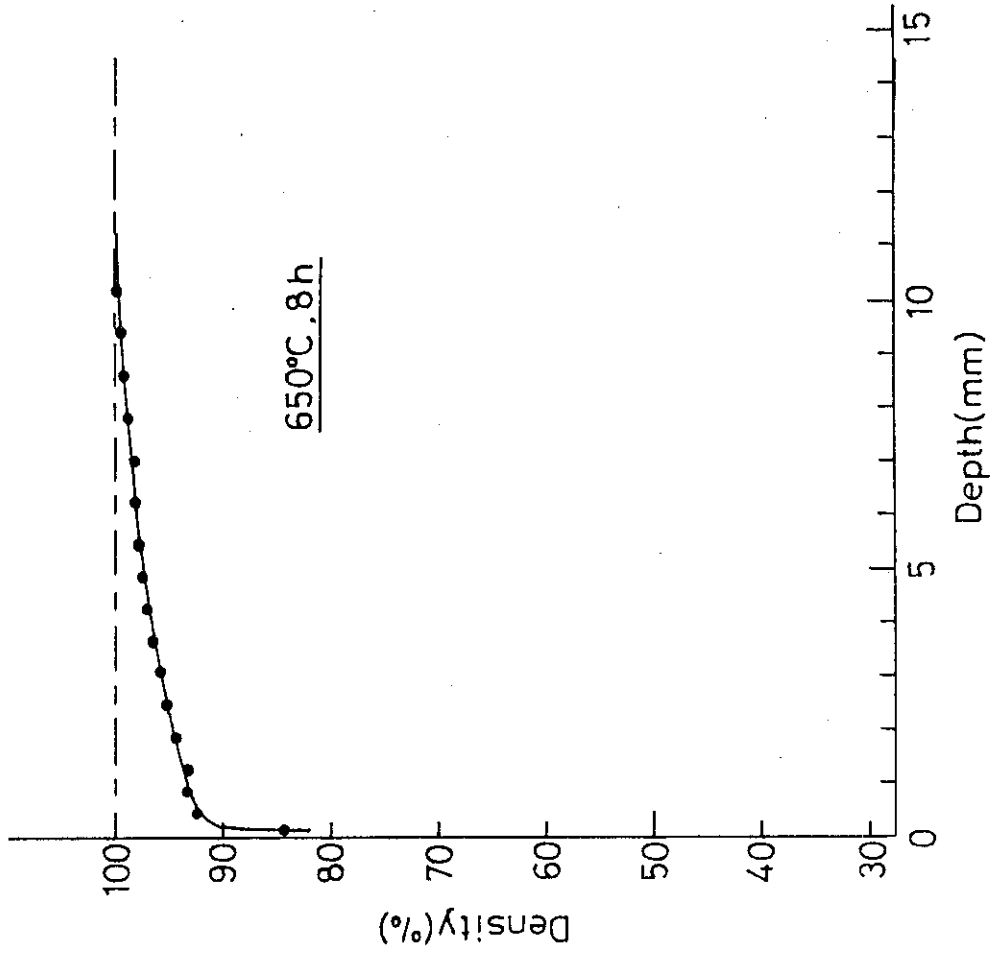


Fig. 12 Bulk density distribution in IG-II graphite oxidized at 650°C for 8 hours

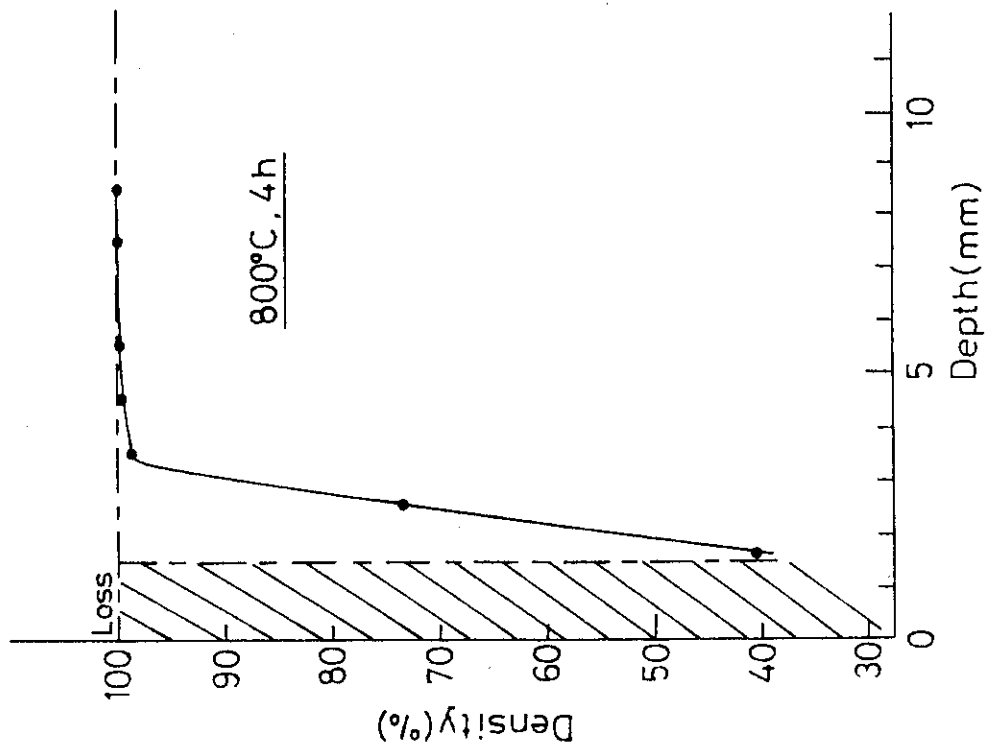


Fig. 11 Bulk density distribution in IG-11 graphite oxidized at 800°C for 4 hours

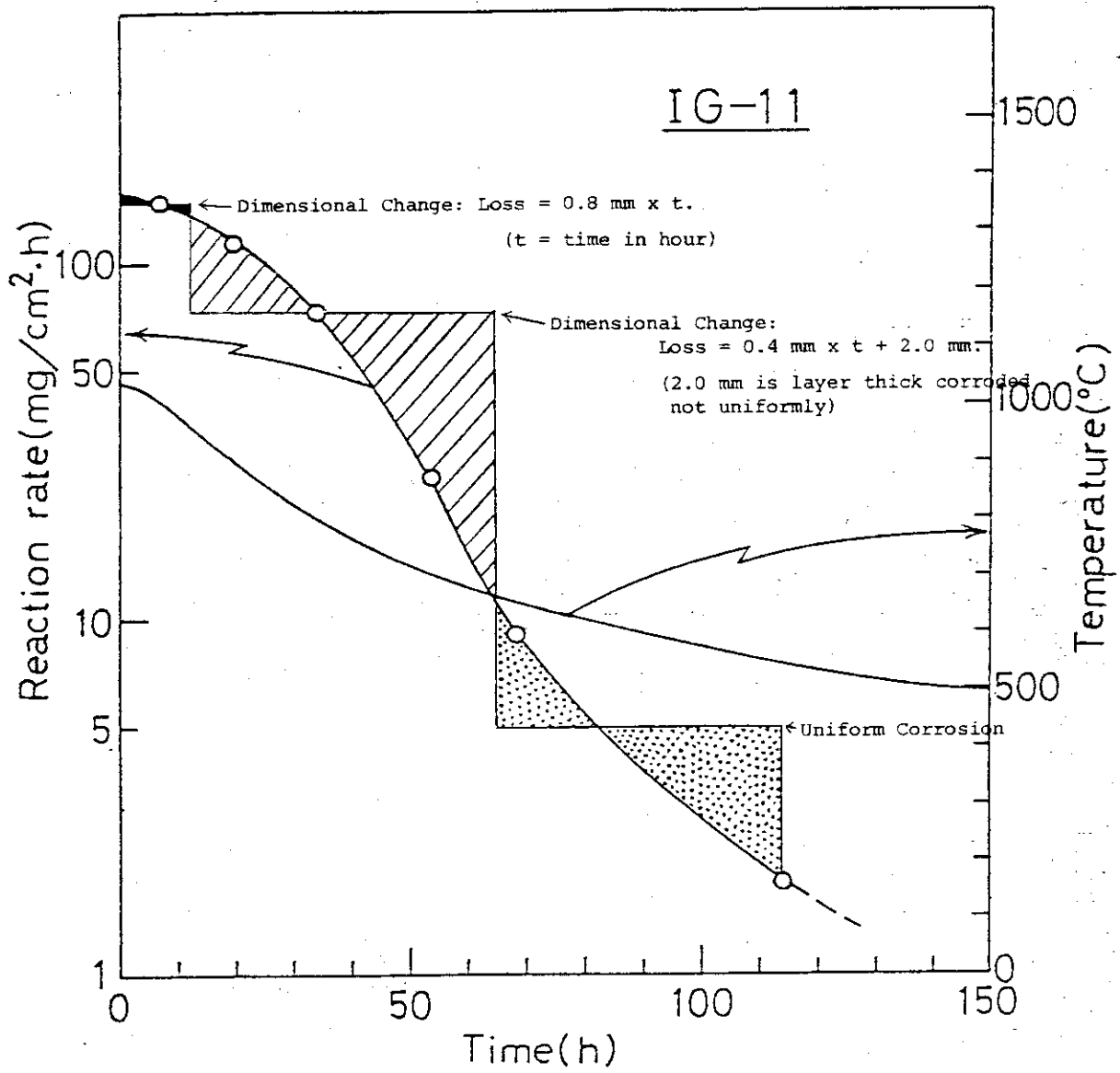


Fig. 13 Estimation of total burn-off and dimensional change of IG-11 graphite

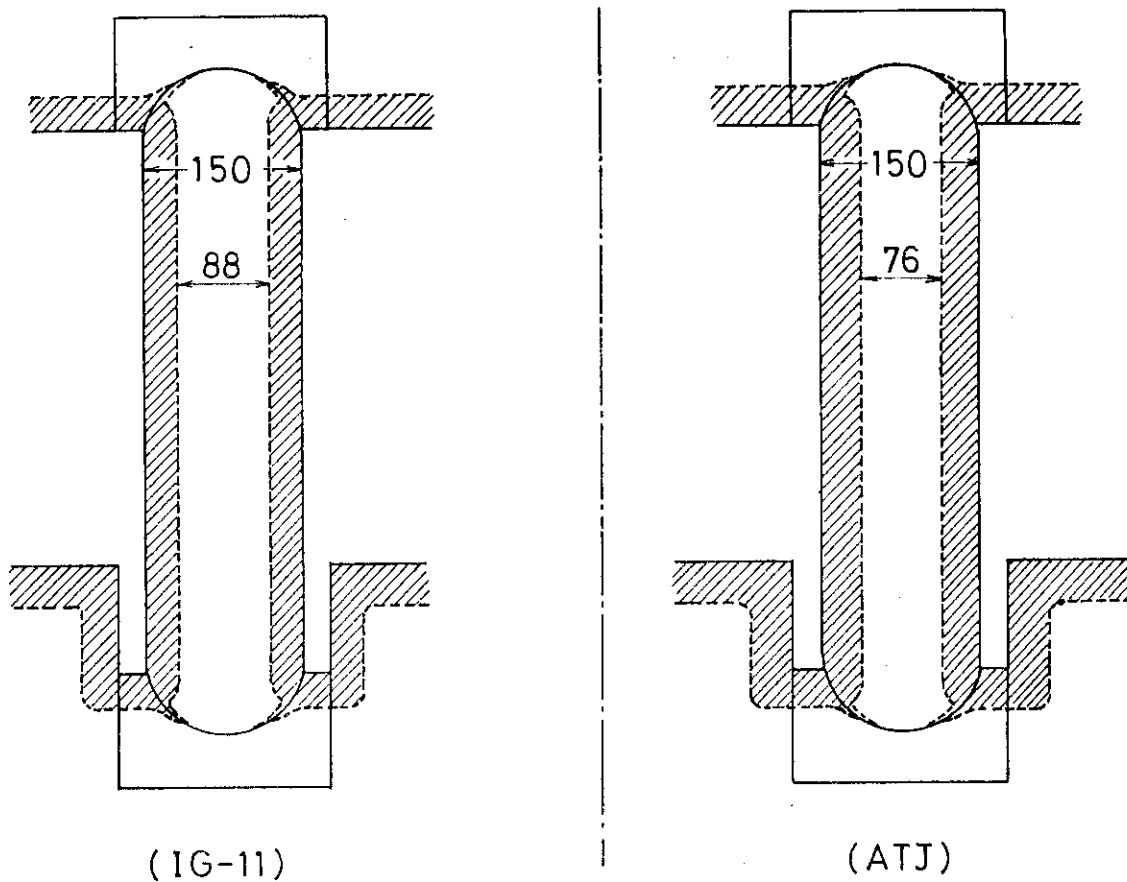


Fig. 14 Appearance of posts after 115 hours from accident of air ingress

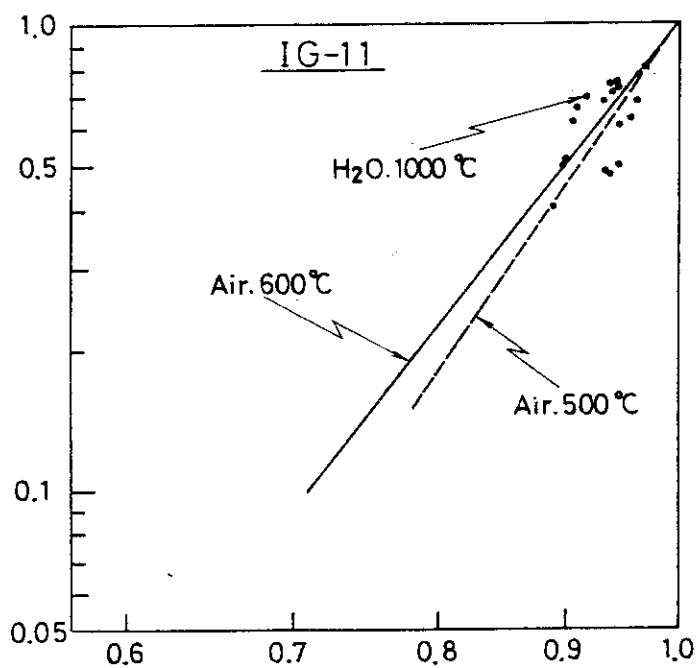


Fig. 15 Changes in Young's modulus of IG-11 graphite oxidized uniformly throughout specimen in various conditions

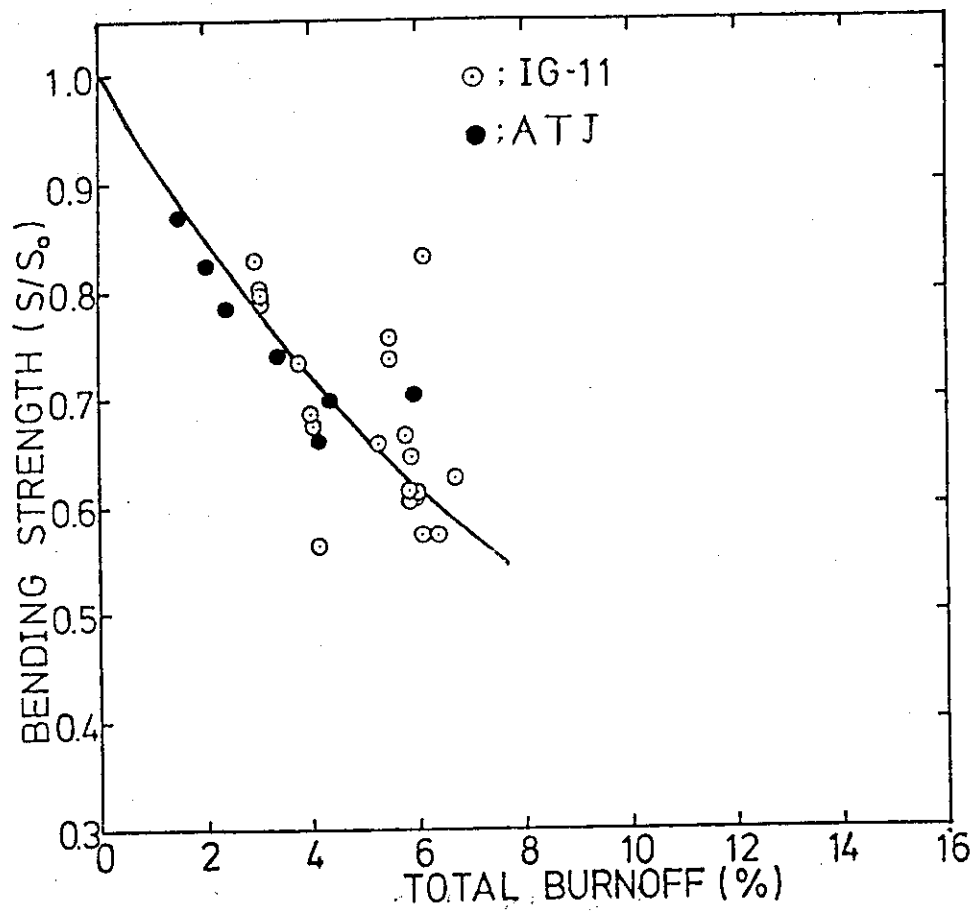


Fig. 16 Bending strength of IG-11 and ATJ graphite oxidized uniformly throughout specimen by H<sub>2</sub>O at 1000°C as a function of burn-off<sup>(10)</sup>