

JAERI-M
83-203

多目的高温ガス実験炉の炉床部用炭素材
料に関する研究 (V)
(寸法、熱伝導度、電気比抵抗の長時間
加熱処理による変化)

1983年11月

松尾 秀人・斎藤 保

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。
入手の問い合わせは、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, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

多目的高温ガス実験炉の炉床部用炭素材料に関する研究 (V)
(寸法, 熱伝導度, 電気比抵抗の長時間加熱処理による変化)

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

松尾 秀人・斎藤 保

(1983年10月31日受理)

炭素質材料は多目的高温ガス実験炉の炉床部断熱材料の候補の1つである。炭素質材料を使用する場合には、高温での寸法や熱伝導度の安定性を把握しておかなければならない。

1100°Cで焼成した炭素質材料について1000~1200°Cで最高6350時間熱処理を行い、寸法、熱伝導度、かさ密度、電気比抵抗などの変化を調べた。その結果、焼成温度以下でも熱処理時間の経過とともに寸法は収縮し、熱伝導度やかさ密度は増加し、そして電気比抵抗は減少することが明らかになった。これらの結果について考察するとともに、熱伝導度と結晶構造パラメーターの変化との関連について検討した。

Studies on the core-support carbon material for VHTR(5)
— Effect of long-term heat treatment on dimension, bulk
density, thermal conductivity and electrical resistivity —

Hideto MATSUO and Tamotsu SAITO
Department of Fuels and Materials Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received October 31, 1983)

Carbon material is one of the candidate materials for use as core-support and thermal barrier in the experimental VHTR.

Stabilities of dimension and thermal conductivity at high temperature are important properties which should be intensively studied from the viewpoint of the design of the reactor core. Dimension, thermal conductivity, bulk density, and electrical resistivity were measured at room temperature after heat treatments at 1000 - 1200 °C for the maximum 6350 h for the carbon material baked at 1100 °C.

It was clarified in the present experiment that dimension shranked, thermal conductivity and bulk density decreased with heat treatment time after heat treatment even at 1000 °C which is below the baking temperature. The experimental results are presented and discussed, and the relation between thermal conductivity and crystallite parameter was discussed as well.

Keywords ; Carbon, Core-support, Thermal Barrier, VHTR, Dimension, Thermal Conductivity, Bulk Density, Electrical Resistivity, Heat Treatment Effect, Crystallite Parameter, Reactor Materials

目 次

1. はしがき	1
2. 実験方法	1
2.1 試料	1
2.2 試料の熱処理	2
2.3 測定方法	2
2.3.1 寸法	2
2.3.2 熱伝導度	2
2.3.3 電気比抵抗	2
3. 実験結果および考察	3
3.1 寸法	3
3.2 かさ密度	4
3.3 熱伝導度	4
3.4 電気比抵抗	5
4. まとめ	6
謝辞	7
参考文献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Material and method	1
2.1 Sample	1
2.2 Heat treatment	2
2.3 Measurements	2
2.3.1 Dimension	2
2.3.2 Thermal conductivity	2
2.3.3 Electrical resistivity	2
3. Experimental results and discussions	3
3.1 Dimension	3
3.2 Bulk density	4
3.3 Thermal conductivity	4
3.4 Electrical resistivity	5
4. Summary	6
Acknowledgements	7
References	7

1. は し が き

炭素質材料は多目的高温ガス実験炉の炉床部断熱材料の候補材料の1つである。この材料を使用するに際して種々の特性を明らかにする必要があるため、国産の試作炭素質材料について熱伝導度、高温での圧縮応力下の寸法安定性、結晶構造パラメーター、電気比抵抗、ヤング率などの諸性質、ならびにそれらの熱処理効果などについて研究を行い、すでに報告した。¹⁻⁴⁾

炭素質材料の諸性質は、使用原料コークスの種類や製造条件によって著しく異なり、その中でも易黒鉛化性炭素質材料は加熱処理することによって微結晶が成長して黒鉛化し、熱伝導度その他の種々の性質が変化することは良く知られている。さらに、その黒鉛化の程度は、原料コークスの種類の違いの他に、熱処理温度や付加応力とともに熱処理時間によっても影響される。そのために、多目的高温ガス実験炉の場合のように、炭素質材料を最高1000°Cの高温応力下で使用する場合には、その炉床部構造設計に際して、長時間高温で熱処理した場合の諸性質の安定性について特に調べ、その変化挙動を把握しておく必要がある。

炭素質材料の黒鉛化過程に関する従来の研究では、熱処理時間は^{5,6)} Franklinの研究をはじめとして15分～2時間でその温度での黒鉛化はほとんど完了すると考えられ、熱処理時間の影響は重視されていなかった。しかし、熱処理時間も黒鉛化に影響することが判明して以来、寸法や結晶構造パラメーターなどの変化について数時間の範囲で熱処理依存性の研究が行なわれてきているが、数百時間以上熱処理した場合の諸性質に及ぼす影響についての研究は全く報告されていない。

多目的高温ガス実験炉では、炭素質材料は20年間の原子炉寿命期間中に交換不可能である。そのため、その構造設計に際しては、諸性質その中でも特に熱伝導度ならびに寸法の高温における長期間の安定性は把握しておかなければならない重要な性質であり、かつこれらの性質の変化の長期予測が必要である。この研究では、1000°C、1100°C、および1200°Cで最高6350時間熱処理を行い、寸法、かさ密度、熱伝導度、電気比抵抗⁷⁾などの変化を調べて考察を行うとともに、すでに報告している結晶構造パラメーターとの関連についても検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

この実験に用いた試料は、型込めによって成型し、約1100°Cで焼成した昭和電工(株)製の石油コークス系炭素質材料SIG-Bである。この材料の諸性質をTable 1に示した。実験には500×400×250mmの大きさの素材から成型加圧方向に平行および垂直方向に切り出した5φ×75mm、5φ×50mmの円柱状の試験片を用いた。このうち熱伝導度測定には5φ×75mmの試験片を、その他の寸法、かさ密度、電気比抵抗の測定には両方の試験片を用いた。

1. は し が き

炭素質材料は多目的高温ガス実験炉の炉床部断熱材料の候補材料の1つである。この材料を使用するに際して種々の特性を明らかにする必要があるため、国産の試作炭素質材料について熱伝導度、高温での圧縮応力下の寸法安定性、結晶構造パラメーター、電気比抵抗、ヤング率などの諸性質、ならびにそれらの熱処理効果などについて研究を行い、すでに報告した¹⁻⁴⁾。

炭素質材料の諸性質は、使用原料コークスの種類や製造条件によって著しく異なり、その中でも易黒鉛化性炭素質材料は加熱処理することによって微結晶が成長して黒鉛化し、熱伝導度その他の種々の性質が変化することは良く知られている。さらに、その黒鉛化の程度は、原料コークスの種類の違いの他に、熱処理温度や付加応力とともに熱処理時間によっても影響される。そのために、多目的高温ガス実験炉の場合のように、炭素質材料を最高1000°Cの高温応力下で使用する場合には、その炉床部構造設計に際して、長時間高温で熱処理した場合の諸性質の安定性について特に調べ、その変化挙動を把握しておく必要がある。

炭素質材料の黒鉛化過程に関する従来^{5,6)}の研究では、熱処理時間はFranklinの研究をはじめとして15分～2時間でその温度での黒鉛化はほとんど完了すると考えられ、熱処理時間の影響は重視されていなかった。しかし、熱処理時間も黒鉛化に影響することが判明して以来、寸法や結晶構造パラメーターなどの変化について数時間の範囲で熱処理依存性の研究が行なわれてきているが、数百時間以上熱処理した場合の諸性質に及ぼす影響についての研究は全く報告されていない。

多目的高温ガス実験炉では、炭素質材料は20年間の原子炉寿命期間中に交換不可能である。そのため、その構造設計に際しては、諸性質その中でも特に熱伝導度ならびに寸法の高温における長期間の安定性は把握しておかなければならない重要な性質であり、かつこれらの性質の変化の長期予測が必要である。この研究では、1000°C、1100°C、および1200°Cで最高6350時間熱処理を行い、寸法、かさ密度、熱伝導度、電気比抵抗などの変化を調べて考察を行うとともに、すでに報告している結晶構造パラメーター⁷⁾との関連についても検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

この実験に用いた試料は、型込めによって成型し、約1100°Cで焼成した昭和電工(株)製の石油コークス系炭素質材料SIG-Bである。この材料の諸性質をTable 1に示した。実験には500×400×250mmの大きさの素材から成型加圧方向に平行および垂直方向に切り出した5φ×75mm、5φ×50mmの円柱状の試験片を用いた。このうち熱伝導度測定には5φ×75mmの試験片を、その他の寸法、かさ密度、電気比抵抗の測定には両方の試験片を用いた。

2.2 試料の熱処理

試料は約 3×10^{-3} Pa の真空中で熱処理し、その最高熱処理時間は 1000°C では 6350 h、 1100°C では 550h、 1200°C では 401h であった。熱処理温度は $W \cdot \text{Re} / 5 - 26$ 熱電対で測定し、温度制御は千野製作所製の温度コントローラーで $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以内の温度範囲で行った。

熱処理前に寸法、重量、熱伝導度、電気比抵抗などをあらかじめ測定するとともに、 1000°C 、 1100°C 、 1200°C のそれぞれの温度で一定時間熱処理を行った後試料を電気炉から取り出して冷却し、室温で諸性質を測定した。これらの測定と熱処理の両過程を繰り返して諸性質の変化の熱処理時間依存性を求めた。

2.3 測定方法

2.3.1 寸法

最小目盛 $10 \mu\text{m}$ のマイクロメーターで試験片の長さおよび直径を室温で測定した。直径測定の場合には試験片の異なった位置で3回測定し、平均値をその試験片の測定値とした。

2.3.2 熱伝導度

$5 \phi \times 75 \text{mm}$ の円柱状試験片を用いてコールラウッシュ法により 20°C で測定した。この測定方法を Fig. 1 に示した。試験片の両端は、一定温度に保持した循環冷却水によって冷却された電極にネジで押しつけて機械的に接触するようにした。試験片に直流電流を流すとジュール熱が発生し、試験片に放物線状の温度分布を生じる。この実験では約 3 A の直流電流を流し、試験片の平均温度が 20°C になるように電流を調整した。電源にはリップルが 0.1 mV (実効値) で定格出力電流 30 A、定格出力電圧 20 V の直流電源を使用した。試験片の中心およびそれから両側へ 30 mm 離れた位置の 3 点で直径が 0.1 mm の銅・コンスタンタン熱電対の起電力を高精度のデジタルボルトメーターで測定した。この場合熱電対は試料の表面に圧着し、できるだけ温度を正確に測定するようにした。この測定では試験片中に発生したジュール熱が試験片の半径方向へ逃げないようにすることが測定誤差を小さくする大きい要因の 1 つである。そのため測定雰囲気を実験室を約 0.13 Pa の真空中にし、また直径ができるだけ小さい熱電対を使って半径方向への熱の散逸がないようにした。

熱伝導度は次式により求めた。

$$K = \rho \cdot I^2 \cdot \ell / S^2 (2\theta_2 - \theta_1 - \theta_3)$$

ここで、 ρ は電気比抵抗、 I は試験片に流れる電流、 ℓ は熱電対間の距離、 S は試験片の断面積、 θ_1 、 θ_2 、 θ_3 は試験片の P_1 、 P_2 、 P_3 でのそれぞれの温度である。測定は同一試験片について 3 回行い、それらの平均値をその試験片の測定値とした。

2.3.3 電気比抵抗

電圧降下法により室温で測定した。試験片には約 100 mA の直流電流を流し、30 mm 離れた

電圧測定用端子間および 0.1Ω の標準抵抗のそれぞれの電圧降下を高精度のデジタルボルトメーターで測定した。測定は同一試験片について3回行い、それらの平均値をその試験片の測定値とした。

3. 実験結果および考察

3.1 寸法

Fig. 2 に 1000°C で加熱処理して室温 (20°C) で測定した寸法の変化を示した。 1000°C で加熱処理した場合、試験片の長手方向の寸法および直径は成型加圧方向に平行および垂直の両方向とも熱処理時間の経過とともに収縮量は大きくなるが、収縮率は次第に小さくなるのが認められた。しかし最高6350hまで熱処理しても両者の寸法収縮は依然として続き、飽和は認められなかった。また、寸法収縮量は成型加圧方向に平行方向 (Against Grain) が垂直方向 (With Grain) よりも大きいのが認められた。 1100°C および 1200°C で加熱処理した場合の結果を Fig. 3 に示した。この場合にも寸法収縮が認められ、その収縮率は加熱処理温度が 1200°C の場合が 1100°C の場合よりも大きいのが認められた。これらの寸法収縮傾向は加熱処理時間の経過とともに次第に飽和しているように見受けられる。しかし、試料の加熱処理時間は、 1000°C 加熱処理の場合の10%以下であることや寸法測定誤差などを考慮すると、 1100°C あるいは 1200°C でさらに加熱処理時間を長くした場合には寸法収縮はより大きくなることが推察される。

Fischbach⁸⁾ が熱分解炭素に対して適用した方法にしたがって、寸法変化が $(L_0 - L)/L_0 = \exp(-kt)$ で表わされると仮定して、以上の実験結果を最小自乗法を用いて表わすと次の実験式が得られた。

$$\begin{aligned} (L_0 - L)/L_0 &= \exp(-5.54 \times 10^{-7} t) \quad (\text{AG } 1000^\circ\text{C}) \\ &= \exp(-4.87 \times 10^{-7} t) \quad (\text{WG } 1000^\circ\text{C}) \\ &= \exp(-6.33 \times 10^{-6} t) \quad (\text{AG } 1100^\circ\text{C}) \\ &= \exp(-1.66 \times 10^{-5} t) \quad (\text{AG } 1200^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

ここで、 L_0 および L は熱処理前後の試料寸法、 t は各温度における加熱処理時間 (h) である。 k の値を Table 2 に示したが、AG の場合がWG よりも大きく、また加熱処理温度が高くなればなる程大きくなる。なお、 k は $k = \exp(-\Delta E/RT)$ で表わされる。ここで k_0 は頻度因子、 R は気体定数、 T は絶対温度、 ΔE は活性化エネルギーである。以上の実験結果から ΔE を求めてみると約 64Kcal/mol となり、従来報告されている値⁸⁾ よりも少し小さい値が得られた。なお、寸法変化率は、先に報告した $900\sim 1200^\circ\text{C}$ での測定値よりも少し小さく、それに伴って活性化エネルギーも小さい。このことは、高温で測定した寸法変化率には、試料の原寸法の変化と熱膨張係数の変化に起因する寸法変化が重畳しているが、室温での測定値には熱膨張係

電圧測定用端子間および 0.1Ω の標準抵抗のそれぞれの電圧降下を高精度のデジタルボルトメーターで測定した。測定は同一試験片について3回行い、それらの平均値をその試験片の測定値とした。

3. 実験結果および考察

3.1 寸法

Fig. 2 に 1000°C で加熱処理して室温 (20°C) で測定した寸法の変化を示した。 1000°C で加熱処理した場合、試験片の長手方向の寸法および直径は成型加圧方向に平行および垂直の両方向とも熱処理時間の経過とともに収縮量は大きくなるが、収縮率は次第に小さくなるのが認められた。しかし最高 6350h まで熱処理しても両者の寸法収縮は依然として続き、飽和は認められなかった。また、寸法収縮量は成型加圧方向に平行方向 (Against Grain) が垂直方向 (With Grain) よりも大きいのが認められた。 1100°C および 1200°C で加熱処理した場合の結果を Fig. 3 に示した。この場合にも寸法収縮が認められ、その収縮率は加熱処理温度が 1200°C の場合が 1100°C の場合よりも大きいのが認められた。これらの寸法収縮傾向は加熱処理時間の経過とともに次第に飽和しているように見受けられる。しかし、試料の加熱処理時間は、 1000°C 加熱処理の場合の 10% 以下であることや寸法測定誤差などを考慮すると、 1100°C あるいは 1200°C でさらに加熱処理時間を長くした場合には寸法収縮はより大きくなることが推察される。

Fischbach⁸⁾ が熱分解炭素に対して適用した方法にしたがって、寸法変化が $(L_0 - L)/L_0 = \exp(-kt)$ で表わされると仮定して、以上の実験結果を最小自乗法を用いて表わすと次の実験式が得られた。

$$\begin{aligned} (L_0 - L)/L_0 &= \exp(-5.54 \times 10^{-7} t) \quad (\text{AG } 1000^\circ\text{C}) \\ &= \exp(-4.87 \times 10^{-7} t) \quad (\text{WG } 1000^\circ\text{C}) \\ &= \exp(-6.33 \times 10^{-6} t) \quad (\text{AG } 1100^\circ\text{C}) \\ &= \exp(-1.66 \times 10^{-5} t) \quad (\text{AG } 1200^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

ここで、 L_0 および L は熱処理前後の試料寸法、 t は各温度における加熱処理時間 (h) である。 k の値を Table 2 に示したが、AG の場合が WG よりも大きく、また加熱処理温度が高くなればなる程大きくなる。なお、 k は $k = \exp(-\Delta E/RT)$ で表わされる。ここで k_0 は頻度因子、 R は気体定数、 T は絶対温度、 ΔE は活性化エネルギーである。以上の実験結果から ΔE を求めてみると約 64 Kcal/mol となり、従来報告されている値⁸⁾ よりも少し小さい値が得られた。なお、寸法変化率は、先に報告した $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ での測定値よりも少し小さく、それに伴って活性化エネルギーも小さい。このことは、高温で測定した寸法変化率には、試料の原寸法の変化と熱膨張係数の変化に起因する寸法変化が重畳しているが、室温での測定値には熱膨張係

数の変化に起因する寸法変化が含まれていないためであると考えられる。

以上の得られた実験式を用いて、例えば1000℃で20年間使用した場合の変化を求めると、AG方向では約9.4%の収縮となる。しかし、外挿によって寸法変化を予測するには熱処理時間をさらに長くして詳細なデータを取得し、実験式の精度を上げる必要がある。

3.2 かさ密度

Fig. 4 および Fig. 5 に 1000℃, 1100℃, 1200℃で加熱処理した場合の重量ならびにかさ密度の変化を示した。なお、ここに示されている Against Grain および With Grain の記号は $5\phi \times 50\text{mm}$ または $5\phi \times 75\text{mm}$ の円柱状試料の長手方向が Against Grain あるいは With Grain の意味である。

重量は加熱処理時間の経過とともに減少し、その減少割合は加熱処理温度が高い程大きい値を示した。

かさ密度は熱処理の初期にはわずかに増加したが、さらに熱処理時間を長くした場合にはほとんど変化しないか、あるいはわずかに減少する傾向が認められた。熱処理初期のかさ密度の増加量は熱処理温度が高い程大きい、これは寸法が急激に収縮することによるものである。また、加熱処理時間の経過とともにかさ密度の変化率が小さくなるのは、寸法は依然として収縮するが、体積の収縮率以上に重量減少率が次第に大きくなっていることによるためである。

3.3 熱伝導度

Fig. 6 に、1000℃で最高6350 hまで加熱処理した試料の熱伝導度の変化を熱処理時間の関数として示した。熱伝導度は熱処理時間の経過とともに次第に大きくなる傾向があるのが認められた。また、成型加圧方向に平行および垂直方向の変化では明確な有意差は認められず、その差は測定誤差の範囲内であった。

寸法変化に対して適用したようにこれらの実験結果が $1/K = 1/K_0 \exp(-kt)$ で表わされると仮定して最小自乗法で解析すると次の実験式が得られた。

$$K_0/K = 0.93 \exp(-6.74 \times 10^{-5} t)$$

ここで K_0 および K は熱処理前後の熱伝導度 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)、 t は熱処理時間 (h)、 k は定数である。なお、 K_0/K は $t=0$ の時 1.0 となるべきであるが、実験誤差が比較的大きいために 0.93 となっている。

この実験式を外挿して、例えば1000℃で20年間使用した場合の熱伝導度を求めるためにはさらに熱処理時間を長くした場合の実験データを多く取得して、実験式の精度を上げる必要がある。

Fig. 4~Fig. 6 に示したように、加熱処理によりかさ密度および熱伝導度の両者とも変化する。そのため熱伝導度の変化に及ぼす気孔の影響を検討するために熱伝導度とかさ密度の変化の関係を調べた。Fig. 7 にその結果を示した。熱処理によりかさ密度は増加あるいは減少する

のに対し熱伝導度は常に増加する。さらに、熱伝導度の変化割合はかさ密度の変化割合よりも大きく、熱伝導度は必ずしもかさ密度の変化だけによって影響を受けていないことを示唆している。

Fig. 8に熱伝導度の変化と熱伝導度測定方向の寸法収縮率の関係を示した。熱伝導度の変化率(K/K_0)は寸法収縮率($\Delta L/L_0$)が大きくなるにしたがって増加する。この両者が比例すると仮定して最小自乗法により求めるとこの関係は次の式で与えられる。

$$K/K_0(\%) = 126 \Delta L/L_0(\%)$$

熱伝導度の増加率は寸法収縮よりもはるかに大きい。このことは、熱処理によって単に寸法が収縮して微結晶間の相互作用が影響されて熱伝導度が増加するというよりも、熱処理による寸法収縮は基本的には微結晶の寸法変化に起因するものである。その微結晶自体の大きさや結晶性の変化が熱伝導度に対してより大きく影響を及ぼしていることを示唆している。

例えば、1000°Cで6350h熱処理することにより、微結晶のC軸方向の大きさ $L_{c(002)}$ は約13%増加する⁷⁾というように、微結晶の大きさは熱処理時間が長くなるにしたがって増加する。先に報告した例にしたがって、 $L_{c(002)}^2/d_{002}$ の変化を求めてみると6350hの熱処理で約26%の増加となる。ここで d_{002} は微結晶の層面の間隔である。なお、 $L_{c(002)}^2/d_{002}$ は微結晶のC軸方向の大きさ $L_{c(002)}$ の変化がa軸方向の大きさ L_a の変化と等しいと仮定した場合の1つの指標であるが、実際には $L_a = nL_{c(002)}$ としなければならない。ここで n は定数である。したがって、 $L_{c(002)}^2/d_{002}$ は $nL_{c(002)}^2/d_{002}$ となって、熱処理による増加率は n の値によっても異なることになる。

炭素資材料の熱伝導度に及ぼす因子としてはいくつかあるが、主として微結晶境界によるフォノンの散乱効果と微結晶内の格子欠陥によるフォノンの散乱効果⁴⁾の2つである。1000°Cで長時間熱処理した場合には微結晶が徐々に発達して $L_{c(002)}$ や d_{002} が変化し、微結晶境界によるフォノンの散乱が少なくなって平均自由行程が大きくなるとともに、微結晶内の欠陥によるフォノン散乱が変化した結果熱伝導度が増加したと考えられる。

3.4 電気比抵抗

Fig. 9およびFig. 10に、1000, 1100, および1200°Cで熱処理後室温で測定した電気比抵抗を熱処理時間の関数として示した。1000°C熱処理の場合、電気比抵抗は熱処理時間の経過とともに次第に減少するが、約2000hの熱処理後はほとんど変化しない。また、1100°Cおよび1200°Cで熱処理した場合には約550h, 400hのそれぞれの熱処理で飽和しているような傾向がみられるが、さらに熱処理時間を長くした場合の変化については明らかではない。

これらの電気比抵抗の変化に影響を及ぼす1つの因子として気孔の影響を調べるため、1000°Cで熱処理した場合のかさ密度の変化と電気比抵抗の変化の関係を検討し、Fig. 11にその結果を示した。かさ密度が増加あるいは減少しても電気比抵抗は常に減少し、その減少率はかさ密度の変化率よりも大きい。したがって電気比抵抗の変化に対してはかさ密度の変化のみが影響していると言うことはできない。

電気比抵抗の変化に影響を及ぼす他の因子は結晶構造の変化である。微結晶の d_{002} は熱処理

時間の経過とともにわずかに増加するが、その変化は非常に小さい⁷⁾。また、 $L_c(002)$ は熱処理時間が長くなるにしたがって増加するのみであり、この変化は電気比抵抗の減少に結びつくものである。

多結晶黒鉛材料の電気比抵抗はキャリアの移動度と濃度、ならびに微結晶の亂向性によって影響される。Klein⁹⁾によると、キャリアの平均移動度 (μ_{av}) は次式で与えられる。

$$\frac{1}{\mu_{av}} = \frac{m^* \cdot v}{e \times 10^7} \left(\frac{1}{L_T} + \frac{1}{L_B} \right)$$

ここで、 L_T はフォノンによる散乱で影響されるキャリアの平均自由行程、 L_B は微結晶境界での散乱によって影響されるキャリアの平均自由行程、 m^* および v はキャリアの実効質量および速度である。

Fig. 9に示したように、電気比抵抗は1000°Cで熱処理することによって一旦減少するが、その後は熱処理時間が経過してもほとんど変化しない。この実験では試料を一定温度で熱処理しているが熱処理によって d_{002} はほとんど変化せず、また電気比抵抗は一定温度での測定値である。そのためキャリアの濃度や L_T が熱処理時間によって変化しないと仮定すると、熱処理により微結晶が大きくなるにしたがって微結晶境界によるキャリアの散乱が少なくなって L_B が大きくなり、さらにかさ密度が増加してキャリアの移動度が増大する結果、電気比抵抗は減少すると考えられる。しかしながら、熱処理時間がさらに長くなると、 $L_c(002)$ は次第に飽和する傾向を示し、またかさ密度もわずかに減少するので、その両者がキャリアの移動度に影響を及ぼす結果、電気比抵抗はほとんど変化しないと考えられる。

Fig. 11には1100°Cおよび1200°Cで熱処理した場合の電気比抵抗の変化とかさ密度の変化の関係も示したが、その変化傾向は1000°C熱処理の場合とほぼ同じである。

4. ま と め

1000~1200°Cで最高6350h熱処理した炭素質材料についての以上の実験ならびに考察の結果から次のことが明らかになった。

- (1) 寸法は熱処理によって焼成温度以下の温度でも収縮し、その収縮率は熱処理温度が高い程大きく、また熱処理時間の経過とともに漸次収縮する。その活性化エネルギーは64Kcal/molであった。
- (2) かさ密度は熱処理の初期にわずかに増加するが、さらに熱処理時間を長くした場合にはほとんど変化しないか、或はわずかに減少する。
- (3) 熱伝導度は熱処理時間の経過とともに大きくなる。熱伝導度の変化率は寸法変化率よりも大きく、熱伝導度は微結晶の大きさや層間隔などの熱処理による変化によって大きく影響を受ける。
- (4) 電気比抵抗は、熱処理の初期に減少した後は熱処理時間が長くなっても大きく変化しない。電気比抵抗の変化はかさ密度や寸法変化とは明確な関係がない。

時間の経過とともにわずかに増加するが、その変化は非常に小さい⁷⁾。また、 $L_{c(002)}$ は熱処理時間が長くなるにしたがって増加するのみであり、この変化は電気比抵抗の減少に結びつくものである。

多結晶黒鉛材料の電気比抵抗はキャリアの移動度と濃度、ならびに微結晶の乱向性によって影響される。Klein⁹⁾によると、キャリアの平均移動度(μ_{av})は次式で与えられる。

$$\frac{1}{\mu_{av}} = \frac{m^* \cdot v}{e \times 10^7} \left(\frac{1}{L_T} + \frac{1}{L_B} \right)$$

ここで、 L_T はフォノンによる散乱で影響されるキャリアの平均自由行程、 L_B は微結晶境界での散乱によって影響されるキャリアの平均自由行程、 m^* および v はキャリアの実効質量および速度である。

Fig. 9に示したように、電気比抵抗は1000°Cで熱処理することによって一旦減少するが、その後は熱処理時間が経過してもほとんど変化しない。この実験では試料を一定温度で熱処理しているが熱処理によって d_{002} はほとんど変化せず、また電気比抵抗は一定温度での測定値である。そのためキャリアの濃度や L_T が熱処理時間によって変化しないと仮定すると、熱処理により微結晶が大きくなるにしたがって微結晶境界によるキャリアの散乱が少なくなって L_B が大きくなり、さらにかさ密度が増加してキャリアの移動度が増大する結果、電気比抵抗は減少すると考えられる。しかしながら、熱処理時間がさらに長くなると、 $L_{c(002)}$ は次第に飽和する傾向を示し、またかさ密度もわずかに減少するので、その両者がキャリアの移動度に影響を及ぼす結果、電気比抵抗はほとんど変化しないと考えられる。

Fig. 11には1100°Cおよび1200°Cで熱処理した場合の電気比抵抗の変化とかさ密度の変化の関係も示したが、その変化傾向は1000°C熱処理の場合とはほぼ同じである。

4. ま と め

1000~1200°Cで最高6350h熱処理した炭素質材料についての以上の実験ならびに考察の結果から次のことが明らかになった。

- (1) 寸法は熱処理によって焼成温度以下の温度でも収縮し、その収縮率は熱処理温度が高い程大きく、また熱処理時間の経過とともに漸次収縮する。その活性化エネルギーは64Kcal/molであった。
- (2) かさ密度は熱処理の初期にわずかに増加するが、さらに熱処理時間を長くした場合にはほとんど変化しないか、或はわずかに減少する。
- (3) 熱伝導度は熱処理時間の経過とともに大きくなる。熱伝導度の変化率は寸法変化率よりも大きく、熱伝導度は微結晶の大きさや層間隔などの熱処理による変化によって大きく影響を受ける。
- (4) 電気比抵抗は、熱処理の初期に減少した後は熱処理時間が長くなっても大きく変化しない。電気比抵抗の変化はかさ密度や寸法変化とは明確な関係がない。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり御指導いただきました今井 久氏(黒鉛材料研究室長), 岩本多実氏(燃料工学部長), 佐々木泰一氏(特別研究員)に感謝致します。

参考文献

- (1) 松尾秀人, 斎藤 保, 福田保昌, 佐々木泰一, 長谷川 隆 JAERI-M8551(1979)
- (2) 松尾秀人, 斎藤 保, 福田保昌, 佐々木泰一 JAERI-M8561(1979)
- (3) 斎藤 保, 松尾秀人, 福田保昌, 佐々木泰一 JAERI-M8857(1980)
- (4) 松尾秀人, 斎藤 保, 佐々木泰一 JAERI-M9736(1981)
- (5) Franklin R.E. Acta Cryst., 3, 107(1950)
- (6) Franklin R.E. Acta Cryst., 4, 253(1951)
- (7) 斎藤 保, 松尾秀人 炭素No.112, 2(1982)
- (8) Fischbach D.B. In "Chemistry and Physics of Carbon" Vol.7,1(1971). Edited by Walker P.L. Jr., Marcel Dekker, INC, New York
- (9) Klein C.A. J. Appl. Phys., 35, 2947(1964)

謝 辞

本研究を遂行するにあたり御指導いただきました今井 久氏(黒鉛材料研究室長), 岩本多美氏(燃料工学部長), 佐々木泰一氏(特別研究員)に感謝致します。

参考文献

- (1) 松尾秀人, 斎藤 保, 福田保昌, 佐々木泰一, 長谷川 隆 JAERI-M8551(1979)
- (2) 松尾秀人, 斎藤 保, 福田保昌, 佐々木泰一 JAERI-M8561(1979)
- (3) 斎藤 保, 松尾秀人, 福田保昌, 佐々木泰一 JAERI-M8857(1980)
- (4) 松尾秀人, 斎藤 保, 佐々木泰一 JAERI-M9736(1981)
- (5) Franklin R.E. Acta Cryst., 3, 107(1950)
- (6) Franklin R.E. Acta Cryst., 4, 253(1951)
- (7) 斎藤 保, 松尾秀人 炭素No.112, 2(1982)
- (8) Fischbach D.B. In "Chemistry and Physics of Carbon" Vol.7,1(1971). Edited by Walker P.L. Jr., Marcel Dekker, INC, New York
- (9) Klein C.A. J. Appl. Phys., 35, 2947(1964)

Table 1 Properties of SIG-B carbon

Material	Forming method	Baking temp. (°C)	Bulk density (g/cm ³)	Direction	CTE (25-400°C) × 10 ⁻⁶ · K ⁻¹	Thermal conductivity (W/m · K)	Electrical resistivity (× 10 ⁻³ Ω · cm)
Petroleum coke Coal tar pitch binder	Molding	1100	1.53	AG	6.62	11	5.39
				WG	4.66	11	4.80

CTE : Coefficient of thermal expansion

AG : Against grain

WG : With grain

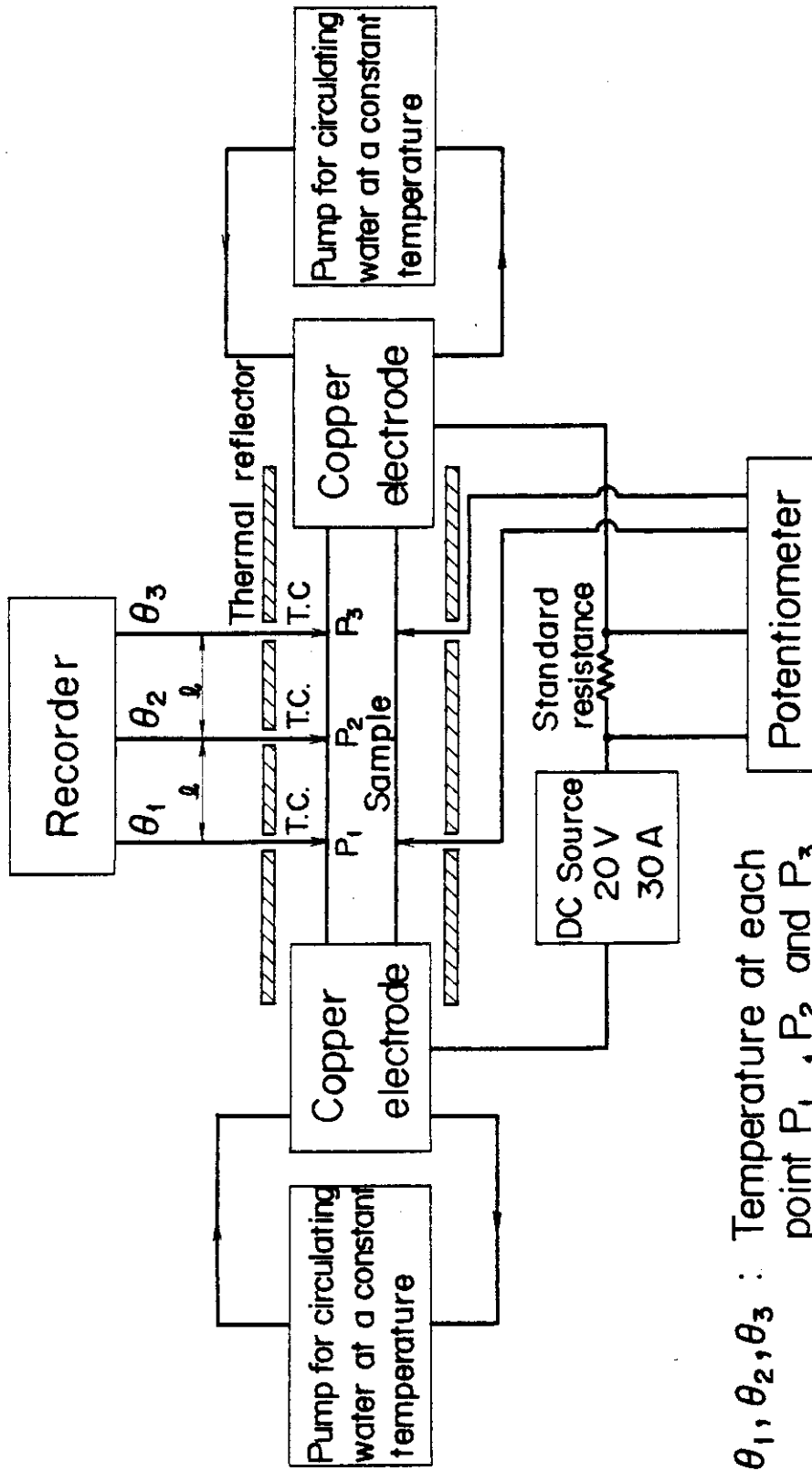
Table 2 Calculated values for constant k

Property changes	Length change			Thermal conductivity H.T.T.1000 °C
	H.T.T.1000 °C AG	H.T.T.1000 °C WG	H.T.T.1200 °C AG	
k (h ⁻¹)	5.54 × 10 ⁻⁷	4.87 × 10 ⁻⁷	6.33 × 10 ⁻⁶	1.66 × 10 ⁻⁵
				6.74 × 10 ⁻⁵

AG : Against grain

WG : With grain

H.T.T.: Heat Treatment Temperature



$\theta_1, \theta_2, \theta_3$: Temperature at each point P₁, P₂ and P₃
 l : Distance between P₂ and P₁ or P₂ and P₃
 T.C. : Thermocouple

Fig. 1 Schematic diagram for the measurement of thermal conductivity at room temperature

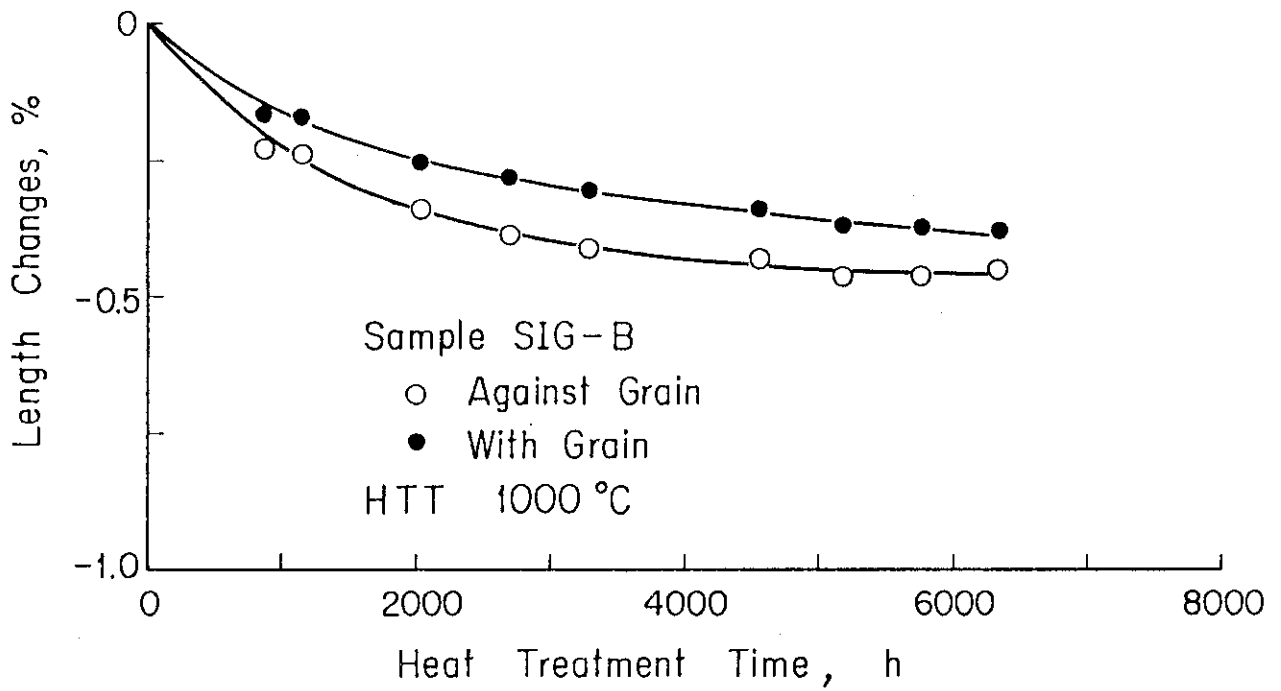


Fig. 2 Length changes after heat-treatment at 1000°C

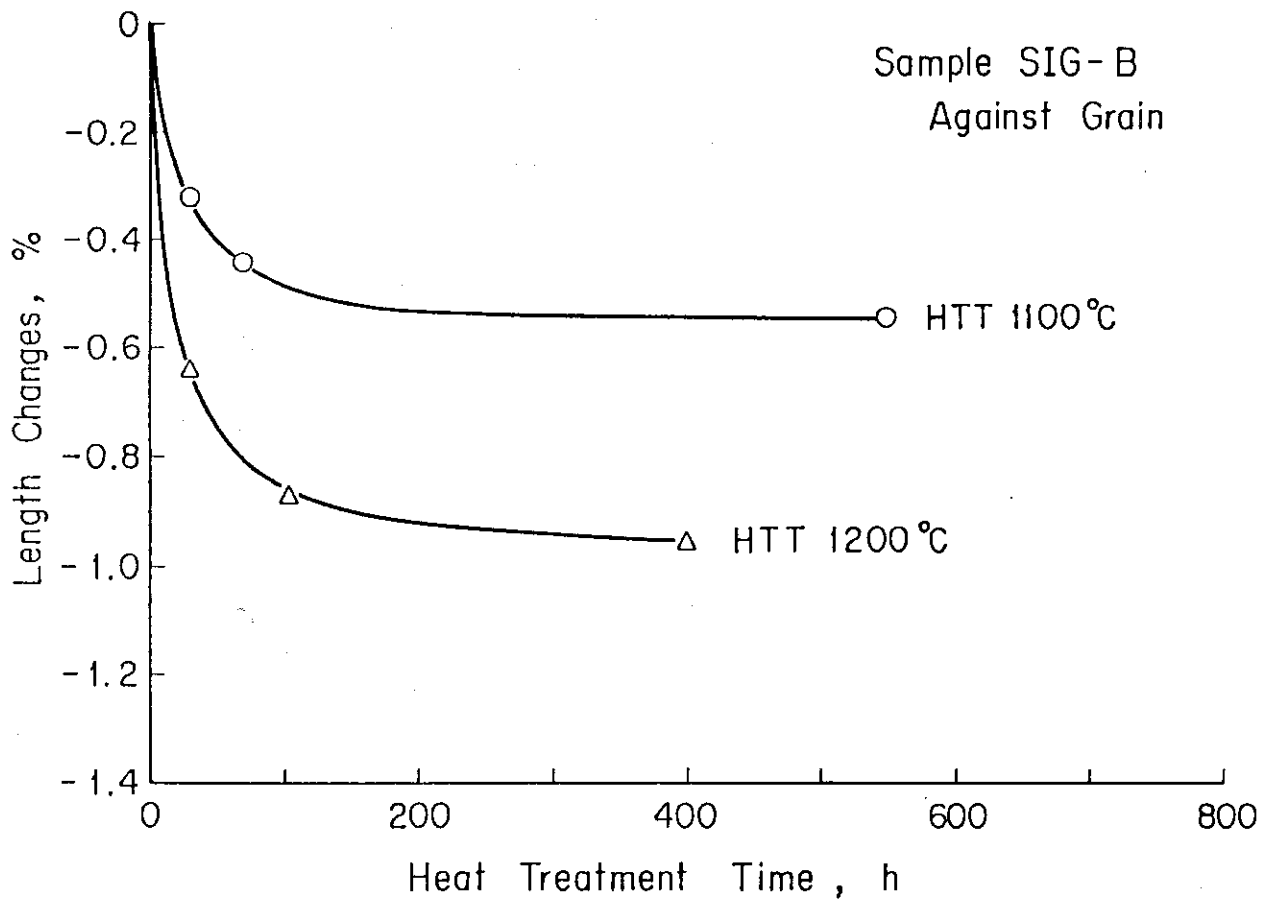


Fig. 3 Length changes after heat-treatment at 1100°C and 1200°C

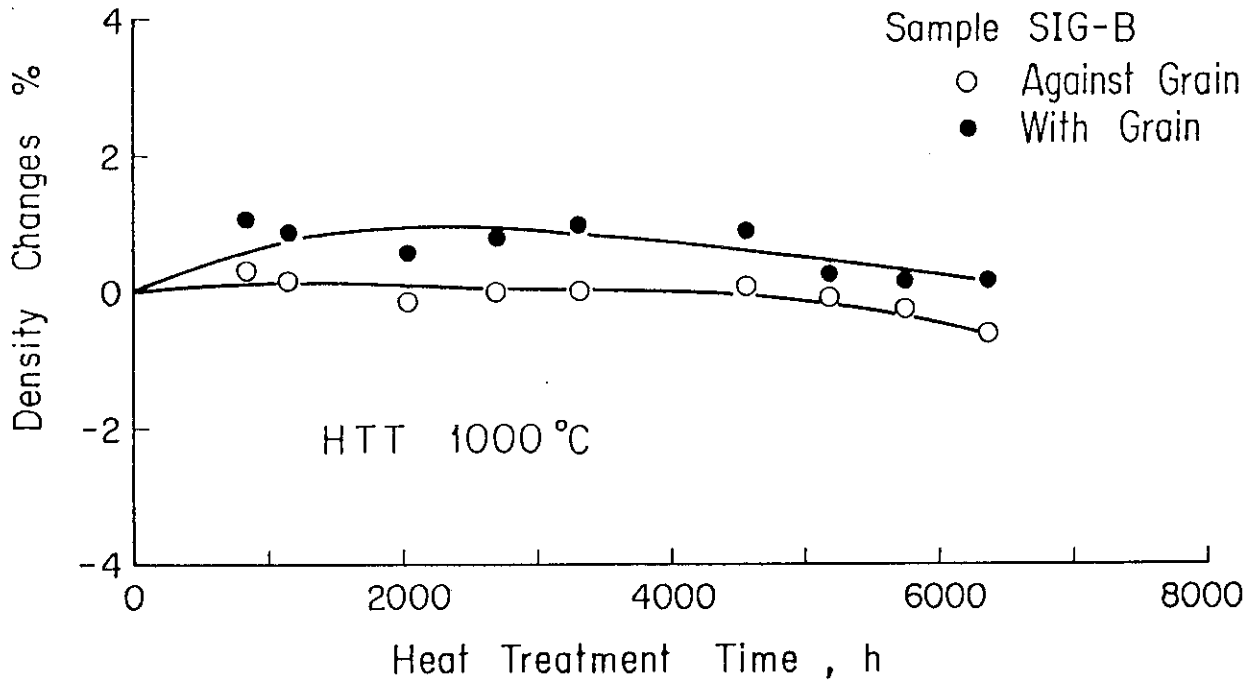


Fig. 4 Changes of bulk density after heat-treatment at 1000 °C

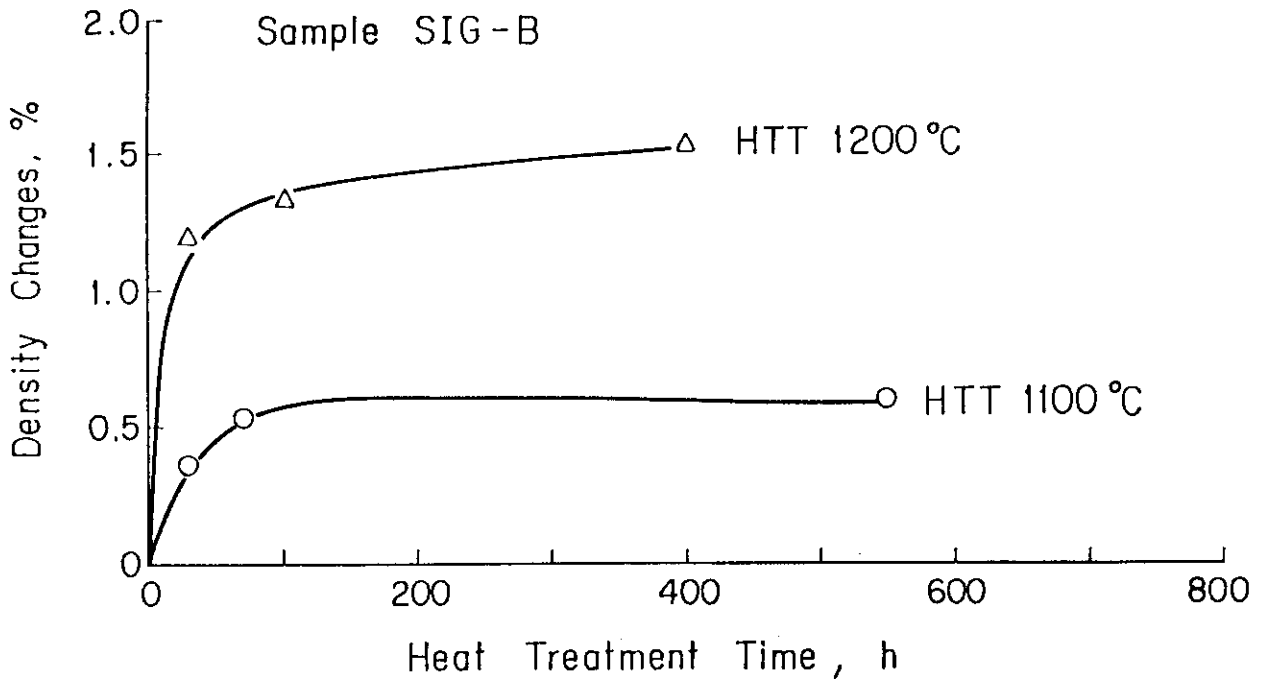


Fig. 5 Changes of bulk density after heat-treatment at 1100°C and 1200°C

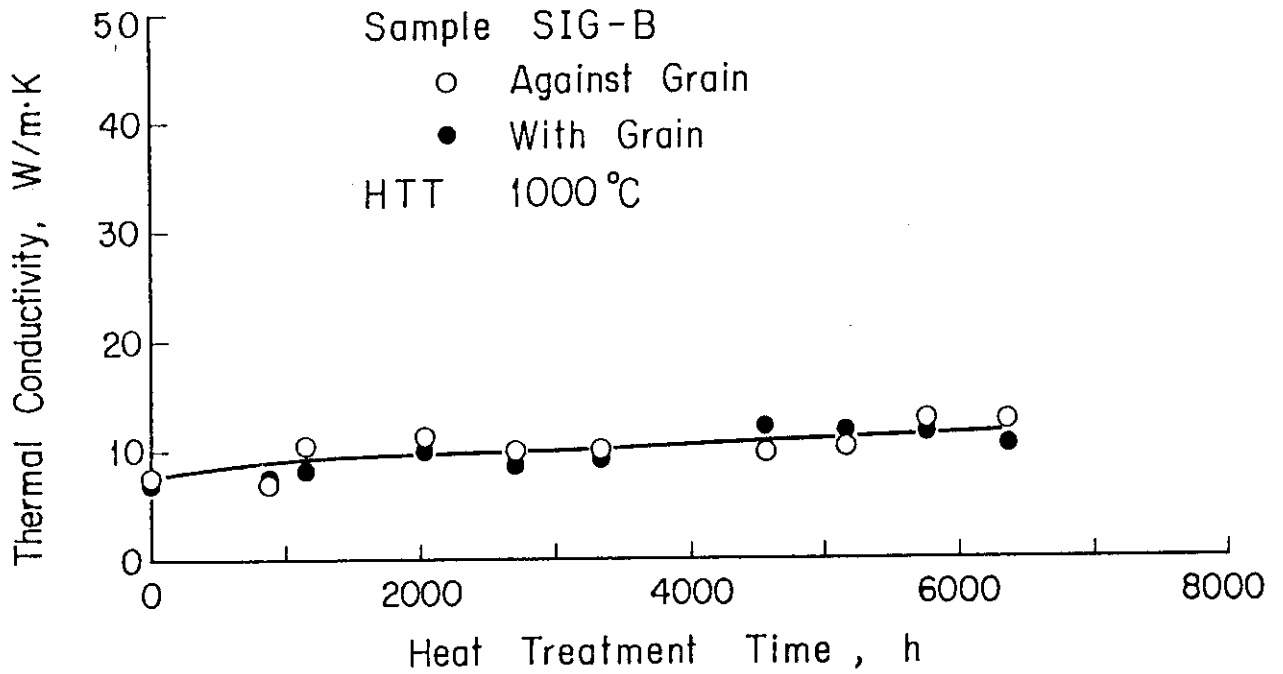


Fig. 6 Changes of thermal conductivity after heat-treatment at 1000°C

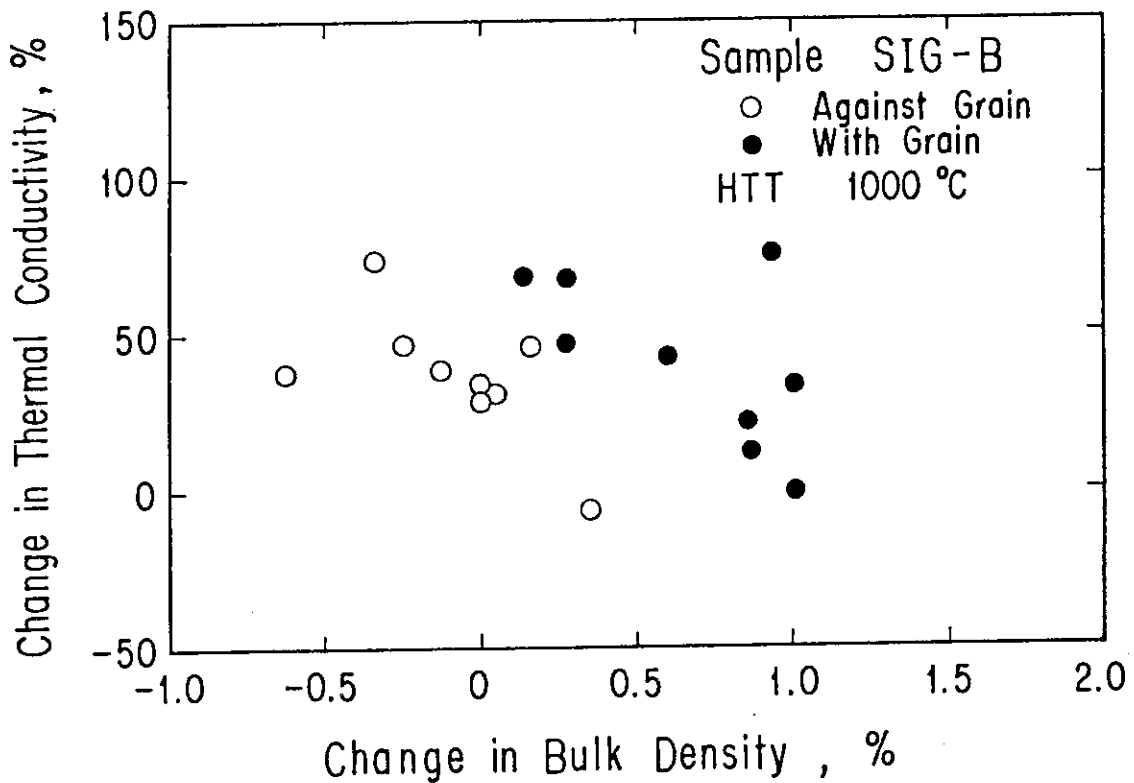


Fig. 7 Relation between changes in thermal conductivity and bulk density after heat-treatment at 1000°C

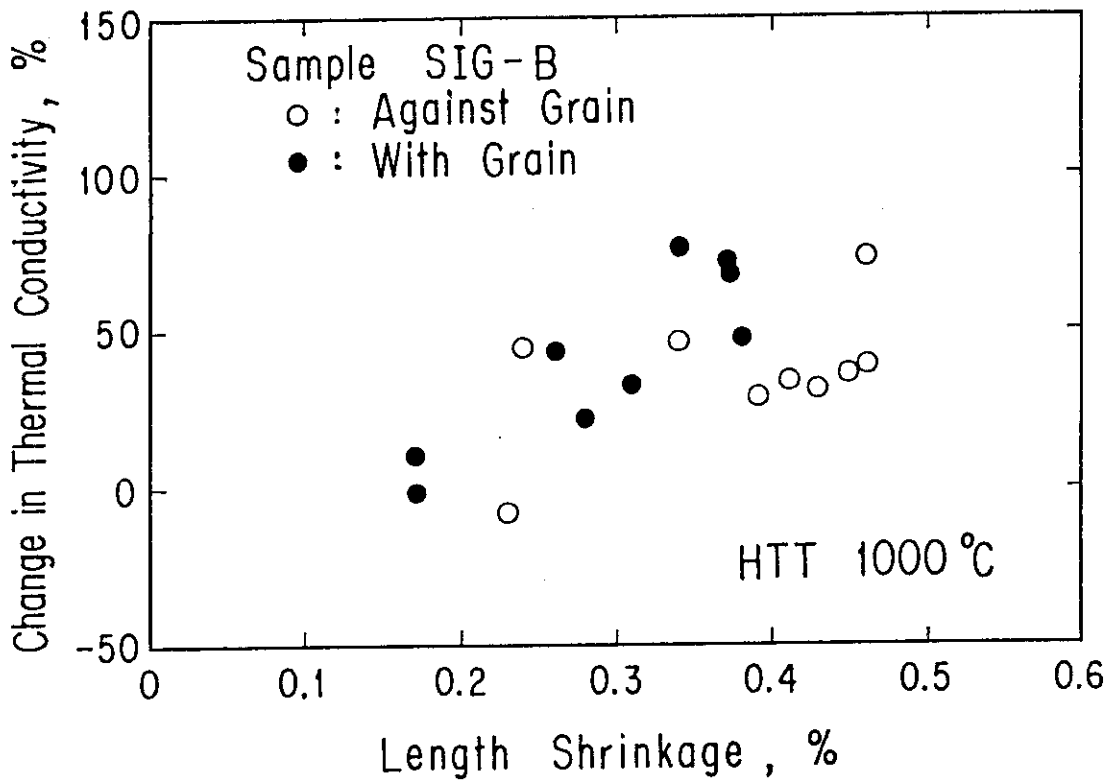


Fig. 8 Relation between change in thermal conductivity and length shrinkage after heat-treatment at 1000°C

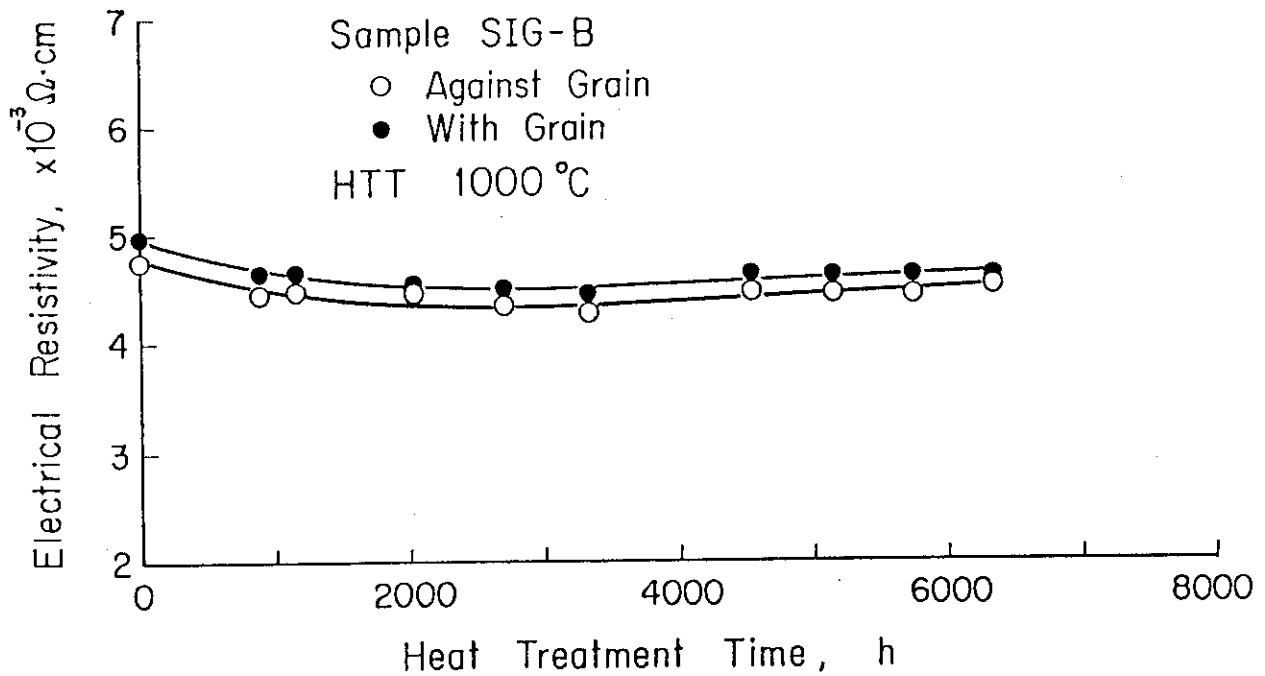


Fig. 9 Changes in electrical resistivity after heat-treatment at 1000°C

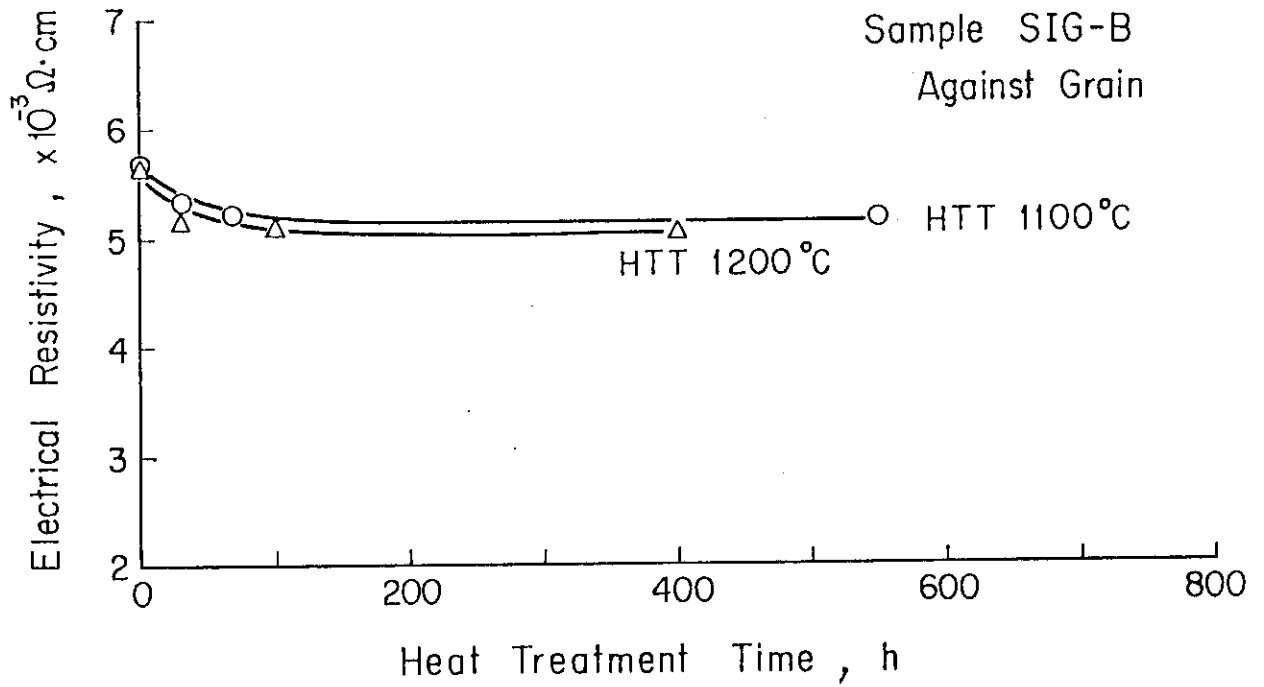


Fig.10 Changes in electrical resistivity after heat-treatment at 1100°C and 1200°C

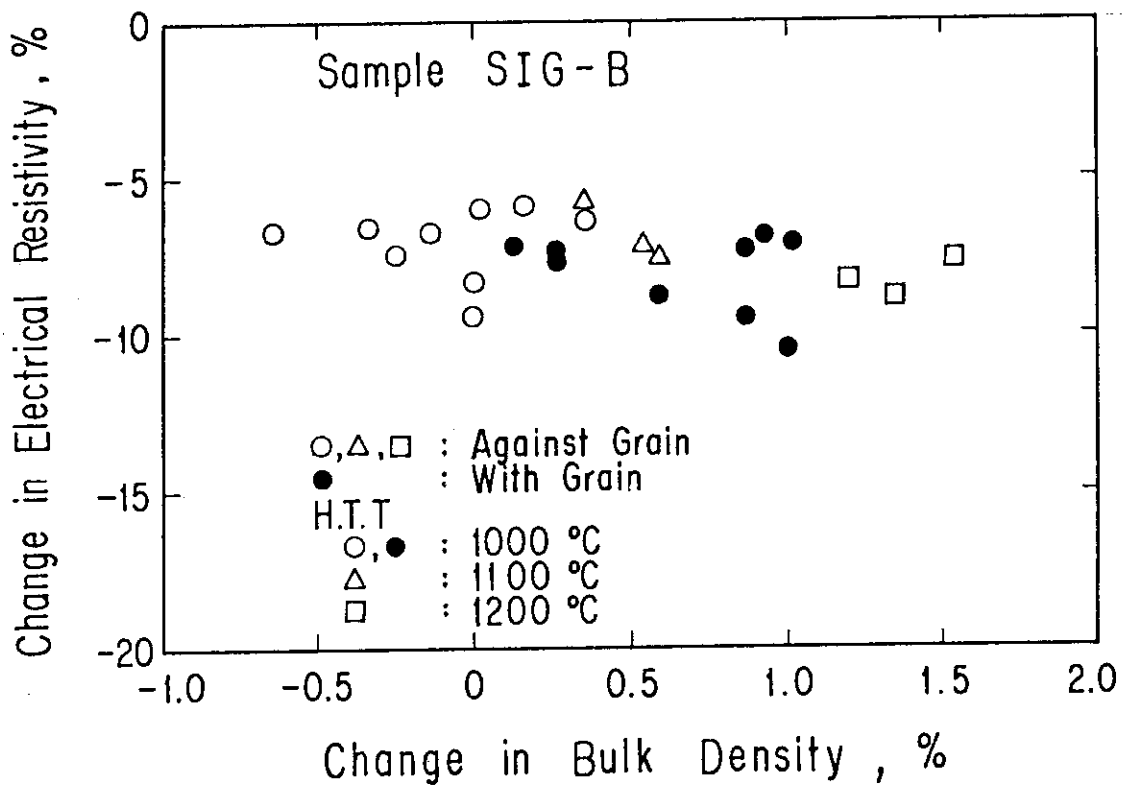


Fig.11 Relation between changes in electrical resistivity and bulk density after heat-treatment at 1000°C and 1200°C