

JAERI-M

8367

多結晶黒鉛材料の熱膨張およびその放射
線損傷効果に関する研究

1979年8月

松尾秀人

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、複製などのお問い合わせは、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.

多結晶黒鉛材料の熱膨張およびその放射線損傷効果に関する研究

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

松尾 秀人

(1979年7月11日受理)

高温ガス炉用ならびにその他の多結晶黒鉛材料の熱膨張およびその中性子照射効果に関する研究をまとめた。この研究では、中性子の照射前および照射後、ならびに室温で圧縮荷重を付加した後のそれぞれの多結晶黒鉛材料の熱膨張ならびにそれとBAF(Bacon Anisotropy Factor), 気孔率, 電気比抵抗, 結晶子の諸性質などとの関連を解析して熱膨張に及ぼしている諸因子を解明した。また, 熱膨張係数の高温照射効果を解析し, 高温での中性子照射による寸法変化と熱膨張係数の間には一定の関係があることを解析により明らかにした。さらに中性子を照射した原子炉用黒鉛材料の熱焼鈍過程における熱膨張, ヤング率, 電気比抵抗, 熱伝導度, 全蓄積エネルギー, 結晶格子定数, 熱電能などの諸性質を解析し, 照射欠陥の熱焼鈍による変化挙動を明らかにした。

JAERI-M 8367

Studies on thermal expansion and neutron irradiation effect of polycrystalline graphites

Hideto MATSUO

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment,
JAERI

(Received July 11, 1979)

For thermal expansion and neutron irradiation effect, thermal expansion coefficients and physical properties were measured of polycrystalline graphites, neutron irradiated, unirradiated, and compressively pre-stressed at room temperature, respectively. Factors involved in the thermal expansion were thus clarified.

Relationship between thermal expansion coefficient and dimensional changes of graphites irradiated at high temperatures was studied. Thermal expansion and physical properties were measured of the irradiated graphites and subsequently after their thermal annealing at elevated temperatures. Behavior of the irradiation-induced defects is discussed.

Keywords : Graphite, Thermal Expansion Coefficient, Physical Property, Dimensional Changes, Neutron Irradiation Effect, Pre-Stressing Effect, Thermal Annealing, Irradiation-Induced Defects

目 次

1. 総 論	1
1.1 緒 言	1
1.2 黒鉛の結晶構造と状態図	2
1.3 固体の熱膨張	3
1.4 原子炉用黒鉛材料の製造および原子炉用黒鉛材料として要求される性質	5
1.4.1 原子炉用黒鉛材料の製造	5
1.4.2 原子炉用黒鉛材料として要求される性質	5
1.5 黒鉛結晶および多結晶黒鉛材料の熱膨張ならびにそれらの放射線損傷効果	6
1.5.1 黒鉛単結晶の熱膨張	6
1.5.2 多結晶黒鉛材料の熱膨張	7
1.5.3 熱膨張係数の中性子照射効果	10
2. 原子炉用黒鉛材料の熱膨張と種々の物性との関連	13
2.1 研究目的	13
2.2 実験方法	13
2.2.1 試 料	13
2.2.2 測定方法	14
2.3 実験結果	15
2.3.1 熱膨張の変化	15
2.3.2 熱膨張係数の変化	16
2.3.3 熱膨張係数の異方比の変化	16
2.3.4 気孔径分布	16
2.3.5 電気比抵抗	16
2.4 考 察	21
2.4.1 熱膨張係数の異方比とBAFの関係	21
2.4.2 適応係数	22
2.4.3 開気孔の影響	28
2.4.4 微細気孔の影響	28
2.4.5 結晶子の熱膨張と巨視的な熱膨張の関係	29
2.4.6 結晶子の性質の影響	31
2.4.7 熱膨張係数と電気比抵抗の関係	32
2.5 結 論	36
3. 原子炉用黒鉛材料および熱分解黒鉛の熱膨張の高温照射効果ならびに 熱膨張係数と寸法変化との関係	37

3.1	研究目的	37
3.2	実験方法	38
3.2.1	試料	38
3.2.2	試料の中性子照射	38
3.2.3	熱膨張および気孔径分布の測定	38
3.3	実験結果	39
3.3.1	熱分解黒鉛	39
3.3.2	原子炉用黒鉛材料	40
3.4	考察	46
3.4.1	熱分解黒鉛	46
3.4.2	原子炉用黒鉛材料	47
3.4.3	熱膨張係数と寸法変化の関係	52
3.5	結論	52
4.	原子炉用黒鉛材料の熱膨張に対する圧縮荷重を付加した場合の 残留ひずみの影響	57
4.1	研究目的	57
4.2	実験方法	57
4.2.1	試料	57
4.2.2	実験方法	58
4.3	実験結果	59
4.3.1	熱膨張	59
4.3.2	熱膨張係数	60
4.4	考察	65
4.4.1	圧縮荷重を付加した場合に生じた残留ひずみの回復	65
4.4.2	熱膨張係数の変化と残留ひずみの関係	66
4.4.3	圧縮荷重を付加した試料の熱膨張曲線の解析	67
4.4.4	圧縮荷重を付加した試料の熱膨張係数の回復	69
4.4.5	圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の異方比の変化	69
4.4.6	気孔構造の変化と熱膨張係数の変化との関係	70
4.5	結論	71
5.	黒鉛粉末成型体の熱膨張	76
5.1	研究目的	76
5.2	実験方法	76
5.2.1	試料	76
5.2.2	熱膨張および水銀ポロシメトリーの測定方法	76
5.3	実験結果	77

5.3.1	熱膨張	77
5.3.2	熱膨張係数	78
5.4	考 察	81
5.4.1	残留膨張	81
5.4.2	異常熱膨張係数	81
5.4.3	密度の影響	82
5.4.4	粉末の配向性の影響	82
5.4.5	粉末の粒度の影響	83
5.4.6	残留膨張量と熱膨張係数の関係	83
5.4.7	焼鈍による気孔構造の変化	85
5.5	結 論	85
6.	中性子を照射した原子炉用黒鉛材料の物理的諸性質の焼鈍効果	88
6.1	研究目的	88
6.2	実験方法	88
6.2.1	試 料	88
6.2.2	測定方法	89
6.3	実験結果	91
6.3.1	熱膨張	91
6.3.2	ヤング率	92
6.3.3	電気比抵抗	92
6.3.4	熱伝導度	93
6.3.5	結晶格子定数	93
6.3.6	全蓄積エネルギー	93
6.3.7	熱電能	94
6.4	考 察	94
6.4.1	電気比抵抗と熱伝導度との関係	94
6.4.2	物理的諸性質の加熱焼鈍による変化	105
6.4.3	照射温度の影響	111
6.5	結 論	112
7.	総 括	113
	参考文献	117
	謝 辞	123

Contents

1.	General Introduction	1
1.1	Historical	1
1.2	Structure and Phase Diagram	2
1.3	Thermal Expansion of Solid	3
1.4	Nuclear Graphite	5
1.4.1	Manufacture	5
1.4.2	Physical Properties	5
1.5	Thermal Expansion	6
1.5.1	Single Crystal	6
1.5.2	Polycrystalline Graphite	7
1.5.3	Irradiation Effect	10
2.	Thermal Expansion of Nuclear Graphite and the Relationship to Some Physical Properties	13
2.1	Object of Experiment	13
2.2	Material and Method	13
2.2.1	Material	13
2.2.2	Measurements of Thermal Expansion, Pore Size Distribution and Electrical Resistivity	14
2.3	Results	15
2.3.1	Thermal Expansion	15
2.3.2	Thermal Expansion Coefficient	16
2.3.3	Anisotropy of Thermal Expansion Coefficient	16
2.3.4	Pore Size Distribution	16
2.3.5	Electrical Resistivity	16
2.4	Discussion	21
2.4.1	Relation between the Ratio of Thermal Expansion Coefficient and Bacon Anisotropy Factor	21
2.4.2	Accommodation Factor	22
2.4.3	Open Pore	28
2.4.4	Fine Pore	28
2.4.5	Relation between Thermal Expansion of Crystallites and Bulk One	29
2.4.6	Lattice Parameter	31
2.4.7	Relation between Thermal Expansion Coefficient and Electrical Resistivity	32
2.5	Conclusions	36

3.	High Temperature Irradiation Effect and the Relation between Thermal Expansion Coefficient and Dimensional Changes	37
3.1	Object of Experiment	37
3.2	Material and Method	38
3.2.1	Material	38
3.2.2	Neutron Irradiation	38
3.2.3	Measurements of Thermal Expansion and Pore Size Distribution ..	38
3.3	Results	39
3.3.1	Pyrolytic Graphite	39
3.3.2	Nuclear Graphite	40
3.4	Discussion	46
3.4.1	Pyrolytic Graphite	46
3.4.2	Nuclear Graphite	47
3.4.3	Relation between Thermal Expansion Coefficient and Dimensional Changes	52
3.5	Conclusions	55
4.	Effect of Residual Strain on the Thermal Expansion of Nuclear Graphite	57
4.1	Object of Experiment	57
4.2	Material and Method	57
4.2.1	Material	57
4.2.2	Measurement of Thermal Expansion and the Application of Compressive Stress	58
4.3	Results	59
4.3.1	Thermal Expansion	
4.3.2	Thermal Expansion Coefficient	
4.4	Discussion	59
4.4.1	Recovery of Residual Strain	60
4.4.2	Relation between Thermal Expansion Coefficient and Residual Strain	66
4.4.3	Analysis of Thermal Expansion	67
4.4.4	Recovery of Thermal Expansion Coefficient	69
4.4.5	Change in the Anisotropy of Thermal Expansion Coefficient	69
4.4.6	Relation between Thermal Expansion Coefficient and Porosity ...	70
4.5	Conclusions	71
5.	Thermal Expansion of Natural Compact	76
5.1	Object of Experiment	76
5.2	Material and Method	76

5.2.1	Material	76
5.2.2	Measurements of Thermal Expansion Coefficient and Pore Size Distribution	76
5.3	Results	77
5.3.1	Thermal Expansion	77
5.3.2	Thermal Expansion Coefficient	78
5.4	Discussion	81
5.4.1	Length Change	81
5.4.2	Thermal Expansion Coefficient	81
5.4.3	Bulk Density	82
5.4.4	Orientation of Natural Flake	82
5.4.5	Size of Natural Flake	83
5.4.6	Relation between Length Change and Thermal Expansion Coefficient	83
5.4.7	Effect of Thermal Annealing on Pore Structure	85
5.5	Conclusions	85
6.	Thermal Annealing Effect on Neutron Irradiated Nuclear Graphite ..	88
6.1	Object of Experiment	88
6.2	Material and Method	88
6.2.1	Material	88
6.2.2	Measurements of Physical Properties	89
6.3	Results	91
6.3.1	Thermal Expansion	91
6.3.2	Young's Modulus	92
6.3.3	Electrical Resistivity	92
6.3.4	Thermal Conductivity	93
6.3.5	Lattice Parameter	93
6.3.6	Total Stored Energy	93
6.3.7	Thermoelectric Power	94
6.4	Discussion	
6.4.1	Relation between Electrical Resistivity and Thermal Conductivity	94
6.4.2	Thermal Annealing Effect on Some Physical Properties	105
6.4.3	Effect of Irradiation Temperature	111
6.5	Conclusion	112
7.	General Conclusions	113
	References	113
	Acknowledgements	117

1 総 論

1.1 緒 言

炭素材料は、古くてかつ新しい材料であるといわれるように、¹⁾ 1895年にA. chesonによって人造黒鉛材料の製造法が見い出されて以来、電極材のように古くから使用されている材料とともに、熱分解炭素、炭素繊維、および炭素複合材料などの比較的近年に開発された材料もあって、炭素材料の種類およびその用途は多様にわたっている。

炭素材料の種々の用途のうちの一つに原子炉材料がある。炭素原子は質量が小さいので高速中性子を熱中性子に減速させる効果が大いということと、中性子吸収断面積が小さいという二つのすぐれた核的性質をもっている。さらに、多結晶黒鉛材料は、高温での機械的性質が他の材料に比較してすぐれているので、高温ガス冷却型原子炉の主要構造材料として用いられている。

黒鉛材料は、1942年にエンリコ・フェルミらによって世界で最初に建設された原子炉（CP-1）の主要構造材料である減速材としてはじめて原子炉に使用された。それ以来、日本、アメリカ、イギリス、西ドイツ、フランス、イタリアおよびソ連などで、コールドーホール型原子炉、改良ガス冷却型原子炉、高温ガス冷却型原子炉などの主要構造材料として使用されている。さらに、黒鉛材料は減速材としてばかりでなく、これらの原子炉の反射材、燃料スリーブ材としても用いられている。また、高温ガス冷却型原子炉では、炭素材料は、種類は異なるが燃料被覆材や燃料マトリックス材料としても使用されるなど、原子炉材料として広く用いられている。黒鉛材料が原子炉で使用される場合には、核分裂によって生成した高速中性子が結晶中の炭素原子と衝突し、炭素原子が変位する結果、種々の性質が変化する。この黒鉛材料の放射線損傷は、1942年にWigner²⁾によってはじめて予言された。それ以来、現在まで各種の黒鉛材料について照射温度および照射量などの異なった種々の照射条件のもとで照射実験が行なわれ、設計および安全解析のためのデータが蓄積されるとともに、原子炉材料として最適の黒鉛材料の開発を目標として研究が行なわれてきている。

多結晶黒鉛材料が原子炉に使用される場合には、原子炉の設計や安全解析にとって黒鉛材料の種々の性質の照射挙動を正確に把握することが重要である。その中でも特に熱膨張の挙動は、照射による寸法変化とともに正確に把握されなければならない極めて重要な照射挙動の一つである。

本研究の目的は、原子炉用黒鉛材料やその他のいくつかの多結晶黒鉛材料の熱膨張に影響をおよぼしている種々の要因を解明してそれらの熱膨張挙動を明らかにするとともに、923 K～1533 Kで中性子を照射した場合の照射効果、ならびに熱膨張係数と高温照射による寸法変化の関係などを解明し、さらに493 K～623 Kで原子炉用黒鉛材料に中性子を照射した場合の照射欠陥の挙動 および熱膨張その他の物理的諸性質への照射欠陥の影響などを明らかにすることである。

本論文の第1章では、一般の固体、黒鉛単結晶および多結晶黒鉛材料の熱膨張の理論、黒鉛結晶や多結晶黒鉛材料の熱膨張に関する実験結果、熱膨張係数の中性子照射効果などについて現在まで報告されているいくつかの研究、ならびに原子炉用黒鉛材料の製造法などの要約、第2章では、原子炉用黒鉛材料の熱膨張係数とBAF (Bacon Anisotropy Factor)、電気比抵抗、ならびに気孔率や結晶子の諸性質との関係、第3章では、原子炉用黒鉛材料ならびに熱分解黒鉛を923 K ~ 1533 Kで中性子を照射した場合のそれらの熱膨張係数の照射効果、および熱膨張係数と寸法変化の関係、第4章では、原子炉用黒鉛材料の熱膨張挙動における圧縮荷重を付加した場合に生ずる残留ひずみや気孔率の変化の影響、第5章では、室温で加圧成型した黒鉛粉末成型体の熱膨張挙動、第6章では、493 K ~ 623 Kで中性子を照射した原子炉用黒鉛材料の熱膨張係数、およびその関連研究として電気比抵抗、熱伝導度、ヤング率、結晶格子定数、全蓄積エネルギー、および熱電能などの諸性質の熱焼鈍効果について、それぞれ記述した。また第7章では、以上の実験結果ならびに考察を総括して記述した。

1.2 黒鉛の結晶構造と状態図

1924年に、Bernal³⁾やHasselとMarkら⁴⁾は、黒鉛の結晶構造についてはじめて報告した。この結晶の層面は、炭素原子相互が互いに強い共有結合によって結合されて六角形のベンゼン環を構成し、そのベンゼン環の最近接の炭素原子間距離は1.415 Åである。これに対して、これらの層面相互は弱いファン・デア・ワールス力によって結合し、積み重なって、A B A B ……………の層状構造をなし、層面間距離は、3.3539 Åである。さらに、黒鉛結晶では、他の結合状態として、A B C A B C ……………の層状構造の場合にも最密構造の状態になる炭素原子の結合が可能である。この結晶構造は菱面体晶形といわれ、大部分の人造黒鉛材料に10 ~ 30%含まれており、⁵⁾ その割合は磨砕することによっても増すことができるかと報告されている。⁶⁻⁸⁾

多結晶黒鉛材料の構造モデルに関しては、1953年にFranklin⁹⁾がそのモデルを提案して以来、種々の報告がなされている。その構造は黒鉛結晶に類似した構造をもつ結晶子の配列とそれらの相互の結合、および気孔から成りたつと考えられている。したがって、多結晶黒鉛材料の諸性質を理解するためには結晶子の諸性質ならびに気孔の影響を解明することが必要である。しかしながら、黒鉛材料では実験に供することのできるような十分に大きな単結晶は得られていない。そのために、高温で熱処理して単結晶に近い結晶性をもっている熱分解黒鉛を用いて種々の物性研究が行なわれてきている。一般の実用材料として使用されている黒鉛材料は多結晶黒鉛材料であり、その微細構造および諸性質は黒鉛材料の種類や製造方法によって異なる。多結晶黒鉛材料ではその用途に応じて種々の原料コークスが用いられているために、その用途に応じた材料の諸性質を明らかにする必要がある。したがって、物性研究の面においても種々の黒鉛材料に関する数多くの研究が報告されている。

炭素の状態図はBundy¹⁰⁾によって報告されており、三重点は123 kbar, 約4100 Kである。

1.3 固体の熱膨張¹¹⁻¹⁴⁾

固体を加熱および冷却するとき生じる体積変化は、結晶中の原子のエネルギーが変化して原子が結晶内の平衡位置から変位する場合に、原子間の引力と斥力が異なった法則にしたがうことと密接な関係がある。結晶内の隣接した二つの原子間の相互作用のポテンシャル・エネルギー曲線は Fig.1.1 に示した曲線のようになり、エネルギーが極小の点 F を通る垂線に対して非対称である。復元力がフックの法則にしたがう理想的な調和振動子の場合には、点線で示したようにポテンシャル・エネルギー曲線は放物線となり、温度が上昇して原子のエネルギーが増加しても平衡点の原子は垂線とエネルギー E が交わる点を中心にして左右同じ振幅で振動する。この場合の二つの原子間の距離は、いかなる温度においても絶対 0 K の格子定数 d_0 に等しく、熱膨張は観測されない。しかしながら、実在する結晶のポテンシャル・エネルギー曲線は、Fig.1.1 に示したように点 F を通る垂線に対して対称ではない。したがって、原子のエネルギーが E であるとすると、原子は点 B を中心にして振動し、A B が B D よりも長くなるために熱膨張が観測されるようになる。

このように、結晶の熱膨張は原子の格子振動の非調和性に依存している。この場合の結晶の振動子のポテンシャル・エネルギー U は一般に次のように表わされる。

$$U(r) = \beta \cdot r^2 - \gamma \cdot r^3 - \delta \cdot r^4 \quad (\beta > 0, \gamma > 0, \delta > 0) \quad (1.1)$$

ここで r は 0 K における平衡位置からの原子の変位である。

熱運動による変位の時間平均が \bar{r} であるような原子の数はボルツマンの分布関数 $\exp(-U(r)/kT)$ によって定まるので、平均の変位 \bar{r} は次のようになる。

$$\bar{r} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} r \cdot e^{-U/kT} \cdot dr}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U/kT} \cdot dr} \quad (1.2)$$

非調和項のエネルギーが熱エネルギーに比較して小さいということを考慮し、公式を用いると (1.2) 式は次のようになる。

$$\bar{r} \doteq 3\gamma kT / 4\beta^2 \quad (1.3)$$

熱膨張係数 (α) は、0 K における 1 原子間距離を d_0 とすると、(1.3) 式から次のようになる。

$$\alpha = 3 \cdot \gamma \cdot k / 4 \cdot d_0 \cdot \beta^2 \quad (1.4)$$

(1.4) 式において明らかなように、熱膨張係数 (α) の符号は γ の符号によって定まる。このことは、熱膨張係数が、ポテンシャル・エネルギー曲線において非調和項が調和項からどのようにずれるかということに依存していることを示している。したがって、結晶の熱膨張は、結晶構造、原子の結合状態および結晶軸の方向によって非常に異なることになる。例えば、ダイヤモンドでは炭素原子間の結合が強いので、熱膨張係数は黒鉛結晶の c 軸方向の値に比較して小さい。また、負の熱膨張係数を示す結晶もある。さらに、立方晶形以外の結晶は主軸に平行と垂直の両方向で異なった熱膨張係数をもっている。

結晶の互いに垂直な三つの軸 (x , y , z) のそれぞれの方向の熱膨張係数を α_{11} , α_{22} , α_{33} で表わすと、ある任意の状態での結晶が半径 1 の球であると仮定すれば、その状態から 1 K だけ温度が上昇した場合には、結晶は次式で表わされる楕円体となる。

$$\frac{x^2}{(1 + \alpha_{11})^2} + \frac{y^2}{(1 + \alpha_{22})^2} + \frac{z^2}{(1 + \alpha_{33})^2} = 1 \quad (1.5)$$

実際には、 α_{11} , α_{22} , および α_{33} は非常に小さいので、 $(1 + \alpha_{11})^2 \approx 1 + 2\alpha_{11}$, $(1 + \alpha_{22})^2 \approx 1 + 2\alpha_{22}$, $(1 + \alpha_{33})^2 \approx 1 + 2\alpha_{33}$ となり、

また、楕円体の動径ベクトル (r) を $r = 1 + \alpha$ の形に書きかえると、(1.5) 式から、 α は次のようになる。

$$\alpha = \alpha_{11} \cdot x^2 + \alpha_{22} \cdot y^2 + \alpha_{33} \cdot z^2 \quad (1.6)$$

ここで、 α は結晶の動径方向の線熱膨張係数である。

熱膨張の楕円体の動径ベクトルは 1 に近いので、座標 (x , y , z) は動径ベクトルと座標軸とのなす角の余弦に等しくなる。方向余弦の形を、 $x = C_{13}$, $y = C_{23}$, $z = C_{33}$ の形に書きかえると、 α は次のように表わすことができる。

$$\alpha = \alpha_{11} \cdot C_{13}^2 + \alpha_{22} \cdot C_{23}^2 + \alpha_{33} \cdot C_{33}^2 \quad (1.7)$$

例えば、黒鉛結晶は c 軸のまわりに対称性をもっているので、a 軸および c 軸方向の熱膨張係数をそれぞれ、 α_a , α_c とすれば、 $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_a$, $\alpha_{33} = \alpha_c$ と表わすことができる。したがって、(1.7) 式から、 α は次のように表わされる。

$$\alpha = \alpha_c \cdot \cos^2 \phi + \alpha_a \cdot \sin^2 \phi \quad (1.8)$$

ここで、 ϕ は考えられている熱膨張の方向と c 軸方向とのなす角度である。このように、黒鉛単結晶の任意の方向の熱膨張係数は、二つの軸方向の熱膨張係数およびその熱膨張の方向と主軸とのなす角度によって表わされる。

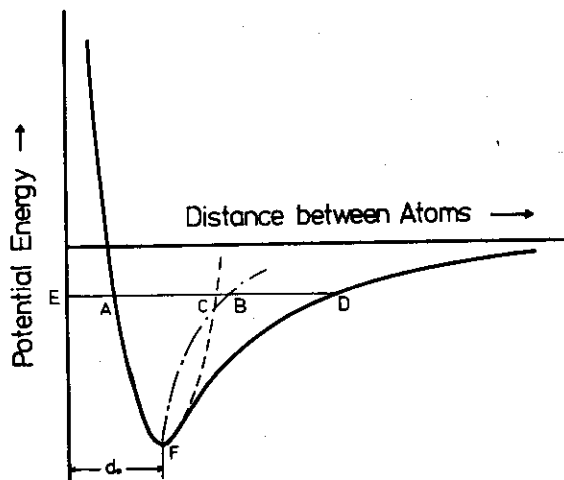


Fig. 1.1 結晶の二つの原子間のポテンシャル・エネルギー曲線

1.4 原子炉用黒鉛材料の製造¹⁵⁻¹⁸⁾ および原子炉材料として要求される性質

1.4.1 原子炉用黒鉛材料の製造

一般に、黒鉛材料は粉碎した石油コークスまたは石炭コークスに結合剤としてコールタールピッチを添加し、ねつ(捏)合、成型した後、焼成、黒鉛化の過程を経て製造される。特に、原子炉用黒鉛材料では等方質の材質が望まれるので、針状石油コークスを使用して特別の製造法を採用するか、あるいはギルソナイトコークスなどの特別のコークスが使用されている。

黒鉛材料の製造過程では、まず、粉碎したコークスを適度の粒度にふるい分けた後、使用目的に応じて粒度配合を行ない、これに約25%の結合剤を加えて、約400Kでねつ(捏)合する。この過程で場合によっては添加剤を配合する。次に、約360Kまで空冷し、押し出し、あるいは型込めによって必要な大きさに成型する。なお、押し出し成型の場合には、成型材は使用目的に応じた長さに切断されるが、直径が60cm程度の大きさの素材まで製造されている。この成型過程で結晶子の配向が決まり、その結晶子の配向が多結晶黒鉛材料の諸性質の異方性に影響をおよぼすようになる。すなわち、結晶子のc軸方向は、押し出し成型の場合には押し出し方向に垂直方向に、型込め成型の場合には成型加圧方向に平行方向に優位的に配向される。以上の過程で成型された成型体の結合剤を炭化、結合させるために最高1670Kまでの温度で焼成する。工業的にはリードハンマー式連続焼成炉を使用する。さらに、ピッチ含浸処理を行なうことにより成型体の均質化および高密度化を計り、製品の使用目的にそって、例えば気孔率や電気比抵抗を低減し、熱伝導度や機械的強度を増加させる。ピッチ含浸処理後には黒鉛化処理を行なうが、焼成してピッチ含浸処理を繰り返す場合もある。

黒鉛化過程では、焼成品は、低電圧大容量の内熱式抵抗炉で3100K~3300Kで黒鉛化した後、熱応力による亀裂が発生するのを避けるために徐冷する。大型素材の場合には中心部と端部では密度や熱膨張係数その他の諸性質が異なっている¹⁹⁾ので、十分に留意して使用する必要がある。

原子炉材料は、一般の電極材と異なり、高純度であることが要求される。特に、ホウ素は熱中性子(2200m/s)に対して755バースンの吸収断面積をもっている¹⁹⁾ので、ホウ素含有量を極力少なくしなければならない。高純度の原子炉用黒鉛材料を使用する場合には、高純度の原材料を使うか、3100K以上の高温で熱処理するなどの方法もあるが、最も効果的な方法は黒鉛化処理の過程でハロゲンガスを使用し、化学的処理を行なうものである。特にホウ素を除去する場合にはフッ素が有効であり、含有量が0.1ppm以下になった例も報告されている。

1.4.2 原子炉用黒鉛材料として要求される性質

原子炉用黒鉛材料としては一般の諸性質に加えてそれらの中性子照射効果が重要である。それらの諸性質の中で要求される主な性質は、(i) 中性子照射による寸法安定性にすぐれていること、(ii) 熱膨張係数が小さいこと、(iii) 熱伝導度が大きいこと、(iv) ヤング率が小さいこと、(v) 照射クリープ定数が大きいこと、(vi) 機械的強度が大きいこと、などである。その他、原子炉材料として選定する場合には、不純物含有量、密度、成型方法、異方性、大型素材の製造の可能性ならびに加工性のほか、供給の安定性や価格などの経済的因子なども考慮しなければ

ならない。

工学的な面から黒鉛材料を原子炉材料として評価する場合には、以上のべた諸性質を考慮に入れて、次に示した M^{TS} および M^{IRR} の二つの因子で検討することが提案されている。

(i) 原子炉が停止する場合、黒鉛構造体に生じる内部熱応力は次式で定義される M^{TS} が最大の時に最も小さくなる。したがって、炉心構造材料の健全性を見地から、 M^{TS} が大きいことが望ましい。

$$M^{TS} = \frac{\text{熱伝導度 (K)} \times \text{強度 (S)}}{\text{熱膨張係数}(\alpha) \times \text{ヤング率 (E)}}$$

しかし、熱伝導度、強度、熱膨張係数、ヤング率のそれぞれは温度によって異なるとともに、それらは中性子照射によっても変化し、その変化挙動は照射量や照射温度の他、黒鉛材料の銘柄あるいは材質によって著しく異なることが知られている。したがって、この M^{TS} を用いて評価する場合にはこれらのことに留意する必要がある。

(ii) 原子炉で中性子の照射をうけると寸法変化が生じ、その寸法変化率は同一銘柄の材料でも照射温度によって異なる。寸法変化によって応力が生じるが、それは照射クリープによって緩和されるので、これらのことも考慮に入れる必要がある。減速材、反射材、あるいは燃料スリーブの内部に温度勾配がある場合にはそれらの内部での寸法変化が異なるので、発生した応力は次の M^{IRR} が最大の時に最も小さくなる。したがって、照射健全性が高い材料としては M^{IRR} の大きい黒鉛材料が望ましい。

$$M^{IRR} = \frac{\text{熱伝導度 (K)} \times \text{強度 (S)} \times \text{照射クリープ定数 (C)}}{\text{寸法収縮率の差}(\Delta L_1/L_0 - \Delta L_2/L_0)}$$

ここで、 $\Delta L_1/L_0$ および $\Delta L_2/L_0$ は温度 T_1 および T_2 で照射された場合のそれぞれの寸法変化率である。

黒鉛減速ガス冷却型原子炉の場合、黒鉛の照射温度は原子炉の種類によって異なるが、およそその最高照射温度は、コールドホール型原子炉の場合は 670 K、改良ガス冷却型原子炉の場合は 940 K、高温ガス冷却型原子炉の場合は 1520 K である。したがって、減速材、反射材、あるいは燃料スリーブの炉心黒鉛材料を設計する場合には、それらの最高照射温度までの各性質の照射による変化を正確に把握し、総合的に評価して、使用する黒鉛材料を選択する必要がある。日本原子力研究所で設計している多目的高温ガス実験炉の場合では、最高照射温度は燃料スリーブ用黒鉛材料で 1523 K、最大照射量は約 $1.5 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) である。

1.5 黒鉛結晶および多結晶黒鉛材料の熱膨張ならびにそれらの放射線損傷効果

1.5.1 黒鉛単結晶の熱膨張

黒鉛単結晶には六方晶形および菱面体晶形の二つの結晶構造があり、その結晶構造から類推されるように、熱膨張などの種々の性質に異方性がある。

黒鉛結晶の熱膨張についてはいくつかの理論および多くの実験結果が報告されている。すなわち、1924年に Grüneisen と Goens²⁰⁾ が低温での六方晶形の熱膨張の理論を最初に導

いて以来、1945年にRiley²¹⁾は黒鉛結晶のa軸およびc軸方向の熱膨張を熱力学によって特性温度²⁵⁾を用いて理論的に解析し、1970年にKellyとWalker²²⁾は結晶の格子振動の理論³²⁻³⁵⁾から熱膨張を理論的に解明した。また、1971年にMorgan²³⁾は、Rileyの理論をさらに発展させ実験結果²⁶⁻³¹⁾との良い対応を得、BarronとMunn²⁴⁾によっても熱膨張の解析がなされている。

また、黒鉛結晶の熱膨張については数多くの実験結果が報告されている。

NelsonとRiley²⁷⁾は、セイロン産天然黒鉛の288Kから1073Kまでのa軸およびc軸方向の格子定数の変化を測定した。a軸方向の熱膨張係数、 α_a 、は273K付近で最小値を示し656Kで零となり、その温度以下では負、それよりも高い温度では正である。

また、288K~1073Kの温度範囲におけるc軸方向の平均膨張係数は、 $2.83 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ で、a軸方向の値と比較すると非常に大きい。なお、NelsonとRileyは²⁷⁾約673K以下で α_a が負の値を示すことは、c軸方向の大きな熱膨張によってa軸方向が逆に収縮する（ポアソン比効果）ことによるとした。

Matsuyama³⁸⁾は、セイロン産天然黒鉛を用いて288Kから2073Kの温度領域で面間隔は温度に関して二次式で表わされる結果を得た。

StewardとCook³⁹⁾は、天然黒鉛（ $P \approx 0$ ）とコークス（ $P \approx 0.75$ ）の両方の試料の室温、1001K、および1461Kでの面間隔をX線回折により測定したが、この両者の試料の熱膨張の温度依存性には差がない結果を得た。

さらにStewardら³⁷⁾は、 $P = 0, 0.2, 0.75$ の三種類の試料について、273K~2873Kの温度範囲において面間隔の温度変化を求め、この面間隔の温度変化はPの値に依存しないことを示した。

Kellettら³⁰⁾もPの値が異なった試料の面間隔の温度変化を測定し、Stewardら³⁷⁾と同じような結果を得た。

Yang²⁹⁾は、1273K~2873Kの高温での各種の黒鉛材料の格子熱膨張を測定し、Stewardらと同じように、面間隔の温度依存性はPの値に依存しない結果を得ている。

KellettとRichards²⁶⁾3253Kで熱処理した熱分解黒鉛の77Kから3273Kまでのa軸方向の格子熱膨張の測定を行ない、熱膨張係数は約673Kよりも高い温度領域では正、それよりも低い温度では負の値を得た。

Pellegrini^{40, 41)}は、 C_2H_2 、あるいは CH_4 から製造された熱分解黒鉛の283Kから1473Kまでの格子定数の変化を測定した。その結果、熱膨張の温度変化は、沈積温度や炭化水素の種類によって異なり、またc軸方向の熱膨張係数は結晶子が大きくなれば増大することを見出した。

1.5.2 多結晶黒鉛材料の熱膨張

(1) 理 論

多結晶黒鉛材料の熱膨張は、それを構成している結晶子自体の熱膨張が主な原因であるが、

結晶子の配向性やその周囲と内部の気孔の容積とともに気孔の形状や分布によって大きく影響をうけ、巨視的な熱膨張係数は黒鉛結晶のc軸方向の値よりも小さい。多結晶黒鉛材料の熱膨張の理論は、これらの種々の影響を考慮して、Bacon⁴²⁾、SuttonとHoward⁴³⁾、PriceとBokros⁴⁴⁾、Jenkins⁴⁵⁾、およびSimmons⁴⁶⁾らによって研究されている。

Bacon⁴²⁾の理論によると、黒鉛単結晶はc軸のまわりに対称性をもっているので、a軸およびc軸方向の熱膨張係数をそれぞれ α_a および α_c とすると、結晶の任意の方向の熱膨張係数は(1.8)のように表わされる。

このような熱膨張の異方性をもった結晶子が多数集合している多結晶黒鉛材料では、Fig. 1.2に示すように、Z方向を押し出し方向に垂直方向あるいは成型加圧方向に平行方向とすると、Z方向の熱膨張係数 α_z は次のように表わされる。

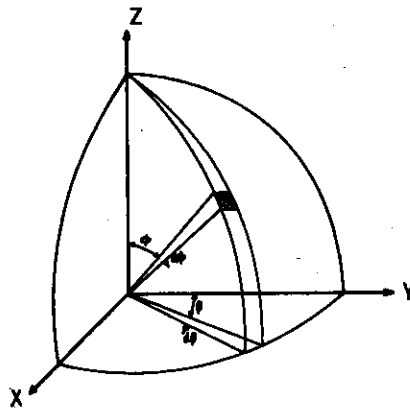


Fig. 1.2 多結晶黒鉛材料の熱膨張係数に影響をおよぼす種々のパラメータ

$$\alpha_z = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi, \beta) \cdot \sin \phi \cdot (\alpha_c \cdot \cos^2 \phi + \alpha_a \cdot \sin^2 \phi) d\phi d\beta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi, \beta) \sin \phi \cdot d\phi \cdot d\beta} \quad (1.9)$$

ここで $I(\phi, \beta)$ は配向関数である。

なお、OZ軸を型込め材の成型加圧方向とすれば、結晶子はOZ軸のまわりに対称性をもっているため、(1.9)式は次のようになる。

$$\alpha_z = \alpha_c + (\alpha_a - \alpha_c) \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin^3 \phi \, d\phi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad (1.10)$$

同様にして、OZ軸に垂直方向のOX方向の熱膨張係数は(1.46)式で表わされる。

$$\alpha_x = \alpha_a + \frac{\alpha_c - \alpha_a}{2} \cdot \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin^3 \phi \, d\phi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad (1.11)$$

実際の多結晶黒鉛材料ではOZ軸のまわりに対称であるので、結晶子の配向パラメータ R_z は次のように表わされる。

$$R_z = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin^3 \phi \cdot d\phi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin \phi \cdot d\phi} \quad (1.12)$$

また、OX方向の R_x は次のように書き表わされる。

$$R_x = 1 - \frac{R_z}{2} \quad (1.13)$$

この R_z は、Z方向の指定と結晶子の配向性に依存するが、等方質黒鉛材料では $I(\phi)$ があらゆる方向で等しいので $R_z = 2/3$ となる。また、黒鉛単結晶の場合には、a軸方向では $R_z = 1$ 、c軸方向では $R_z = 0$ である。

(1.10)と(1.12)式から、 α_x は次のように表わされる。

$$\alpha_z = R_z \cdot \alpha_a + (1 - R_z) \cdot \alpha_c \quad (1.14)$$

同様にして、(1.11)、(1.12)、および(1.13)式から α_x は(1.15)式のようになる。

$$\alpha_x = R_x \cdot \alpha_a + (1 - R_x) \cdot \alpha_c \quad (1.15)$$

このように多結晶黒鉛材料の熱膨張係数は、結晶子の熱膨張係数とその配向性によって表わされるが、前に述べたように、多結晶黒鉛材料には種々の形状と分布をもった気孔が多数存在しているためにその熱膨張係数は(1.14)および(1.15)式を満足しない。したがって、PriceとBokrosら⁴⁴⁾は、c軸方向の適応係数(γ_z)を導入して(1.14)式を次のように表わした。

$$\alpha_z = R_z \cdot \alpha_a + (1 - R_z) \cdot \gamma_z \cdot \alpha_c \quad (1.16)$$

この γ_z は、 α_c が巨視的な熱膨張にどの程度影響をおよぼしているかを示す値である。また、同様にして、X方向の熱膨張係数も次のように表わされる。

$$\alpha_x = R_x \cdot \alpha_a + (1 - R_x) \cdot \gamma_x \cdot \alpha_c \quad (1.17)$$

(2) 実験結果

多結晶黒鉛材料の熱膨張に関しては数多くの実験結果が報告されている。

まず、熱分解黒鉛の巨視的な熱膨張はEntwisle⁴⁷⁾によって最初に報告された。Entwisleは、2473Kで沈積させ、3073Kで熱処理した試料の熱膨張係数の測定を77Kから973Kまで行なったが、NelsonとRiley²⁷⁾の熱膨張係数の値とかなり良く一致した結果を得た。Priceら⁴⁸⁾は、熱分解黒鉛の熱膨張係数の測定結果から多結晶黒鉛材料の熱膨張の理論を検討した。KnibbsとMason⁴⁹⁾は、熱処理温度の異なった熱分解黒鉛の室温から1173Kまでの熱膨張の測定を行ない、巨視的な熱膨張と格子熱膨張との関係を求めた。他方、低温での測定では、BaileyとYates²⁸⁾は、20K~270Kで熱分解黒鉛の熱膨張係数を測定し、理論的考察を行なった。

原子炉用黒鉛材料などの多結晶黒鉛材料の熱膨張係数の実験結果は数多く報告されている。^{43, 44, 50-58)}一般的な傾向として成型加圧方向に平行および垂直の両方向の熱膨張係数とも温度が高くなるにしたがって次第に大きくなる傾向を示す。

1.5.3 熱膨張係数の中性子照射効果

黒鉛材料を原子炉材料として使用する場合には、その熱膨張係数の中性子照射による変化を正確に把握することは極めて重要である。熱膨張係数の照射効果に関しては寸法変化とともに数多くの実験結果が得られ、それらの両者の関係についても検討が行なわれている。ここでは、現在まで得られている熱分解黒鉛および多結晶黒鉛材料の熱膨張係数の照射効果の代表的ないくつかの結果について記述する。

多結晶黒鉛材料の熱膨張係数の中性子照射による変化を照射量および照射温度の関数として系統的に調べ最初に報告したのはSimmonsら⁵⁹⁾である。Simmonsら⁵⁹⁾は、PGA黒鉛を423K~923Kで中性子照射し、293K~393Kでの平均熱膨張係数の照射による変化を調べた。熱膨張係数は照射の初期に急激に増大し、423Kの照射で 1×10^{20} n/cm²、623Kの照射で 3.0×10^{21} n/cm²の照射量で最大になり、その後は照射量が多くなっても熱膨張係数は増加しない。照射の初期の急激な熱膨張係数の増加は、照射温度が低ければ低いほど少な

い照射量で起こり、また押し出し方向に平行および垂直の両方向とも同じ変化の傾向を示す。Simmonsら⁵⁹⁾は、照射による熱膨張係数の増加の原因は、照射によって生成した格子欠陥のために結晶子のc軸方向が膨張して結晶子間に存在する気孔が閉じるためであると説明した。また、Simmonsら⁵⁹⁾は2473Kで沈積させ、3073Kで熱処理した熱分解黒鉛を、443K、473K、および523Kで照射し、熱膨張係数の測定を行なった。c軸方向の熱膨張係数 α_c の変化は照射温度によって異なるが、照射の初期に増大し、一定の照射量で最大になった後は照射量の増加とともに逆に減少した。この熱膨張係数が極大値を示す照射量は照射温度が高くなればなるほど高照射量側へずれる。Simmonsら⁵⁹⁾は、この α_c の照射による変化は、照射によって生成した格子欠陥のために面間隔が変化することと関係があると説明した。これに対して、照射前に負の値であるa軸方向の熱膨張係数 α_a は、照射の初期にはさらに減少するが、照射量の増加とともに負から正の値へ変化する。 α_a が急激に増加する範囲の照射量は、 α_c の変化が飽和した後減少へ転ずる範囲の照射量である。 α_a の変化は α_c の変化と関連しているようにみうけられるが、Simmonsら⁵⁹⁾はこの原因については触れていない。

Kelly⁶⁰⁾は、多結晶黒鉛材料の熱膨張係数の照射による変化を解析するために、2423Kで沈積させ、3173Kで1時間熱処理した熱分解黒鉛を923Kまでの温度で中性子を照射し、その熱膨張係数の変化を調べた。

この実験結果によると、423K、443K、473Kで照射した試料の変化の傾向は、Simmonsら⁵⁹⁾の結果とほとんど同じである。しかしながら、523K~923Kで照射した場合はそれよりも低温で照射した場合の変化と異なり、照射による熱膨張係数の顕著な変化はみられない。Kellyら⁶⁰⁾は、Simmonsら⁵⁹⁾と同じように、熱膨張係数の照射による変化は、照射によって生成した格子欠陥によって格子定数が変化することに関連があるとした。すなわち、照射欠陥によりc軸方向が膨張するとc軸方向の熱振動の振巾が変化し、また層間の相互作用が変化することに伴って α_c が変化する。しかし、照射量がさらに多くなると、層面の振動の振巾は制限され、 α_c は変化しなくなる。また、照射による格子定数の変化が飽和すれば α_a も変化しなくなる。一方、a軸方向の熱膨張係数は照射により負から正の値へ変化するが、この変化は原子間の結合力の変化と空孔の存在による層面の振動数の変化によるものである。また照射により α_c が減少するためにポアソン比効果²⁷⁾が小さくなり α_a は逆に増加する。

Kellyら⁶¹⁾は、443Kおよび473Kで照射した種々の原子炉用黒鉛材料の熱膨張係数を測定し、熱分解黒鉛の結果と比較して検討を行なった。いずれの試料の熱膨張係数も照射の初期には変化しないが、ある程度照射が進むと次第に増加して極大値を示す。その後は熱膨張係数は照射量が増えるにしたがって減少し、照射による熱分解黒鉛の α_c の変化の傾向と類似している。

以上の他、比較的に低い温度での照射温度に関する報告⁶²⁻⁶⁴⁾も上に述べた実験結果とほぼ同様である。

EngleとPitner¹⁹⁾は、針状石油コークスを原料とし押し出し成型によって製造された異方性の大きい黒鉛材料(H-327)の熱膨張係数のさらに高い温度での照射効果を調べた。

照射温度は1183K~1278Kであった。押し出し方向に平行および垂直の両方向の熱膨張係数は照射量が $5 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$)までは変化しないが、照射量がさらに増加すると次第に大きくなる。しかし、Pitner⁶⁵⁾は、同じH-327の熱膨張係数は、照射量が増加すると一旦減少した後で約 $5 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$)の照射量から再び増加するという異なった結果も報告しており、さらに詳細な実験が望まれる。

Blackstoneら⁶⁶⁾は、押し出し成型によって製造したギルソナイトコークス系黒鉛材料を1173Kで照射し、その熱膨張係数の照射効果を調べた。

熱膨張係数は照射の初期に増加するが、約 $1.5 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ の照射量で最大を示した後は照射量が増えるにしたがって次第に減少する。Blackstoneら⁶⁶⁾は、照射による結晶子のc軸方向の膨張によって結晶子の間に存在するマイクロクラックの巾が減少する結果、照射の初期に熱膨張係数が増加し、また照射量が多くなるとフィラーと結合剤の照射による寸法変化の差が顕著になって内部応力が生じてマイクロクラックが生成する結果、熱膨張係数が減少すると説明した。

Engle⁵⁶⁾は、針状石油コークスおよびギルソナイトコークスを用いて押し出しあるいは型込みによって成型された黒鉛材料を1223K~1553Kの照射温度で $1.5 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$)まで照射し、熱膨張係数の高温照射効果を調べた。針状石油コークスを原料とする試料の熱膨張係数は照射により変化しないか、あるいは増加する。これに対して、ギルソナイトコークスを原料とする試料の熱膨張係数は、照射量の少ない領域ではわずかに増加するが、照射量がさらに増えると減少し、ついには変化しなくなる。また生石油コークスを原料とする試料は、他の試料と照射挙動が異なっている。このように高温照射による熱膨張係数の変化の傾向は、用いられている原料コークスの種類によって異なるということができる。

以上に述べた他にも高温照射による熱膨張係数の変化に関していくつか報告されているが、⁶⁷⁻⁷¹⁾上に述べた変化の傾向と類似している。

2. 原子炉用黒鉛材料の熱膨張と種々の物性との関連

2.1 研究目的

第1章で述べたように黒鉛結晶には六方晶系と菱面体晶系の結晶構造があり、それらの結晶構造から類推されるように、本質的に種々の物性に大きな異方性がある。例えば、熱膨張係数では、結晶のc軸方向では室温から1073Kの温度領域において約 $2.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、a軸方向では673K以下では負の値であり、それよりも高い温度では1073K付近まで、約 $1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であって、^{23,26,27,47)} その熱膨張係数の異方比はきわめて大きい。また、このように大きな熱膨張係数の異方性をもっている結晶子が集合し、結合剤や含浸剤とともに固体を形成している多結晶黒鉛材料は、製造過程において結晶子が一つの方向に優位的に配向されるために異方性を有するようになる。さらに多くの気孔が存在するためにかさ密度は黒鉛単結晶の密度よりも小さい。そのために巨視的な熱膨張係数は、結晶子の性質とともに結晶子の内部やその周囲に介在する気孔の影響を顕著にうけるが、その異方比は結晶子の値よりも小さく、熱膨張係数自体の値も結晶子のc軸方向の値に比較して小さい。^{42-45,50,51)}

多結晶黒鉛材料は、フィラーと結合剤の二つの相および気孔などから成っていると考えることができ、種々の物性の挙動を検討する場合にはこれらの三つの因子がどの程度それらの物性に影響をおよぼしているかを考えなければならない。これらの影響を考慮に入れて巨視的な熱膨張係数を説明するための理論が提案されているが、⁴²⁻⁴⁵⁾ その中で気孔の影響を考えるために適応係数 (Accommodation Factor) が導入されている。この適応係数は、結晶子の配向性とその熱膨張係数の二つの因子以外のすべての影響を含んだ値である。したがって、多孔質材料である多結晶黒鉛材料の熱膨張の挙動やその照射効果を明らかにするためには、大きな開気孔や微細気孔の容積ならびにそれらの大きさなどが、結晶子の熱膨張の挙動とともに、どのように巨視的な熱膨張に影響をおよぼしているかということを確認する必要がある。

ここでは、種々の原子炉用黒鉛材料の熱膨張係数を測定し、その異方比とX線回折から求めたBAF (Bacon Anisotropy Factor) との関係を求め、⁷⁷⁾ また熱膨張係数に対するみかけの結晶子の大きさ⁷⁷⁾ や面間隔、比較的に大きな開気孔および微細気孔の容積などの影響について検討した。さらに、熱膨張係数と電気比抵抗、およびそれらの異方性の相互の関係についても検討を行なった。

2.2 実験方法

2.2.1 試料

この実験に使用した黒鉛材料は、ギルソナイトコークス系および針状石油コークス系の原子炉用黒鉛材料であり、それらの試料の諸性質をTable 2.1に示した。

熱膨張の測定に使用した試験片は、大型素材の端部3cm~5cmを取り除いて、成型加圧方向に平行および垂直の二つの方向に10mm×10mm×50mmの大きさの素材を切り出した後、直径5mm、

長さ20mmの円柱状に加工したものである。電気比抵抗の測定には、同じ大型素材から同じような方法で切り出した直径5mm、長さ60mmの円柱状の試験片を用いた。また水銀ポロシメトリによる気孔径分布の測定には0.8g~1gの試料を使用した。

Table 2.1 熱膨張測定用試料の諸性質

No	Sample	Coke	Forming method	$C_o(002)^*$ (Å)	$L_c(002)^*$ (Å)	BAF ^{**}	Bulk density (Mg/m ³)	n-butanol density ^{***} (Mg/m ³)
1	SEG-RM-H	針状石油 コークス	押し出し	6.723	780	1.6 ⁸	1.70	2.222
2	S M G	針状石油 コークス	押し出し	6.726	500	1.1 ¹	1.77	2.209
3	G 1 6 3 A S	針状石油 コークス	押し出し	6.723	740	1.1 ⁸	1.79	2.170
4	H - 3 2 7	針状石油 コークス	押し出し	6.721	910	1.5 ⁰	1.79	2.227
5	7 4 7 7	微粒針状石油コークス	型 込め	6.734	450	1.0 ⁴	1.72	2.149
6	7 4 7 7 P T	微粒針状石油コークス	型 込め	6.723	560	1.0 ¹	1.71	2.155
7	S M 1 - 2 4	針状石油 コークス	型 込め	6.735	420	1.0 ⁵	1.76	2.219
8	S E 2 - 2 4	ギルソナイトコークス	押し出し	6.730	530	1.1 ⁵	1.63	2.206
9	I M - 2	ギルソナイトコークス	型 込め	6.742	380	1.0 ²	1.76	2.211
10	I E 1 - 2 4	ギルソナイトコークス	押し出し	6.733	460	1.0 ⁸	1.72	2.180
11	I M 2 - 2 4	ギルソナイトコークス	押し出し	-	-	-	1.76	2.167

* 学振法⁸³⁾に準じて測定⁸⁵⁾

** Baconの方法⁴²⁾による測定⁸⁵⁾

*** 学振117委員会によって定められた「炭素真比重測定法」⁸⁴⁾に準じて測定⁸⁶⁾

2.2.2 測定方法

(1) 熱 膨 張

熱膨張の測定には理学電機株式会社製の微小定荷重熱膨張計 (Cat. No M 8095) を使用した。この装置は、標準試料 (溶融透明石英ガラス) を基準として測定試料の熱膨張との差を測定する示差膨張型の装置である。

この装置の測定原理を Fig. 2.1 に示した。熱膨張の偏位検出には差動トランスが使用されている。試料ならびに標準試料を保持する石英ガラス製試料ホルダーは、差動トランスのコアとコイルにそれぞれ接続されている。コアおよびコイルは各々別の天秤の一端で支えられており、それらの天秤は微調整のおもりによって平衡を保たれる。例えば、温度が上昇して試料が膨張した場合にはコアは下の方へ動かされる。コイルには発振器から正弦波が供給されているので、その結果、差動トランスの二次側にはコアとコイルの相対位置によって決まる信号が発生する。この発生した信号を増巾して検波すればコアのコイルに対する偏位、すなわち試料の標準試料に対する膨張量の差に応じた信号とすることができる。なお、記録計の読みは前もってマイクロメーターで校正されている。したがって、記録計の読みから試料の膨張量を求め、既知の標準試料の熱膨張係数を補正して試料の熱膨張係数を求めることができる。

この装置は、試料の保持に天秤方式を採用し、また標準試料に対する試料の相対的な偏位を検出するようにしている。そのために試料に適切な荷重をかけることができることや、試料保持部分の熱膨張による測定誤差をできるだけ相殺することができるなどの特徴を っている。

熱膨張は、室温から 1173 K まで毎分 5 K の昇温および冷却速度で、約 0.13 Pa の雰囲気⁷²⁾で測定した。試料の熱膨張量は、記録計に標準試料の溶融透明石英ガラスの熱膨張量⁷²⁾を補正して求めた。また、熱膨張係数は ASTM⁷³⁾ に準じて、 T_1 と T_2 の温度における試験片の長さから $(\Delta L/L_0) \times 1 / (T_2 - T_1)$ の式で求めた。ここで、 L_0 は基準温度 (室温) における試験片の長さ、 ΔL は T_1 (K) から T_2 (K) まで温度が変化した場合の熱膨張量であり、 T_1 と T_2 の温度間隔を 50 K にとり平均熱膨張係数を求めた。

(2) 水銀ポロシメトリー

気孔径分布の測定にはアミンコ (U. S. A) 製の水銀ポロシメーターを使用した。測定する場合には、まず、0.8 g ~ 1 g の試料を入れたペネトロメーターを圧力容器に入れ、水銀を圧入して一定の圧力での試料への水銀の浸透量を求めた。次に、その水銀の圧力をさらに高くして水銀浸透量を求めるというように、次第に高い水銀圧力で同じ測定方法を繰り返して、最高 275 MPa (40000 psi) までの水銀圧力まで測定した。その際の試料中への水銀の浸透量は、静電容量の変化として、水銀変位指示器で読みとって求められた。なお、この装置の最高測定水銀圧力は、414 MPa (60000 psi) であり、その精度はフルスケールで 0.1 % 以内である。

試料へ水銀を圧入させた場合の水銀の浸透量と気孔の大きさとの関係については、Washburn⁷⁴⁾ によって (2.1) 式が与えられている。

$$P \cdot r = -2 \varphi \cos \theta \quad (2.1)$$

ここで、 P は水銀の圧力、 r は気孔の半径、 φ は水銀の表面張力、 θ は水銀の接触角である。 φ と θ は定数である。黒鉛と水銀の接触角にはいくつかの値が使われているが、^{75,76)}この実験では、 θ は 130° 、 φ は 473 dyne/cm とした。この場合 (2.1) 式は (2.2) 式のようになる。

$$D = 175 / P \quad (2.2)$$

ここで、 D はミクロンで表わした気孔の直径、 P は psi で表わした水銀の圧力である。

(3) 電気比抵抗

電気比抵抗は電圧降下法によって測定した。その場合試験片に流す直流電流は約 100 mA とし、試験片と 0.1 Ω の標準抵抗の両者の電圧降下を電位差計により測定し、試験片の断面積と電極間の長さから電気比抵抗を求めた。

2.3 実験結果

2.3.1 熱膨張の変化

Fig. 2.2 にギルソナイトコークス系、Fig. 2.3 に針状石油コークス系黒鉛材料の押し出し方向あるいは成型加圧方向に平行および垂直方向の室温から 1173 K までの熱膨張の測定結

果を示した。熱膨張は温度が高くなるにしたがって次第に大きくなる傾向を示し、この変化の傾向はすべての試料について同じであり、かつ昇温と冷却の両過程で同じ熱膨張を示した。

2.3.2 熱膨張係数の変化

Fig. 2.4 にギルソナイトコークス系、またFig. 2.5(a), Fig. 2.5(b) に針状石油コークス系のそれぞれの348Kから1148Kまでの熱膨張係数の測定結果を示した。これらの熱膨張係数は温度が高くなるにしたがって次第に大きくなる傾向を示し、この変化の傾向はすべての試料について同じであった。

2.3.3 熱膨張係数の異方比の変化

Fig. 2.6に1173Kまでの熱膨張係数の異方比 ($\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$) の変化を示した。ここで、 α_{\perp} は押し出し方向に垂直方向あるいは成型加圧方向に平行方向、 α_{\parallel} は押し出し方向に平行方向あるいは成型加圧方向に垂直方向のそれぞれの熱膨張係数である。等方質黒鉛材料では、測定温度領域にかかわらず、 $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ は1を示すのに対して、異方質黒鉛材料の異方比は温度の上昇とともに次第に小さくなって高温領域ではほとんど変化しなくなる。なお、その変化は約673K以下では急であって、かつ異方性の大きい試料ほど大きく変化する。また、すべての試料の曲線は全測定温度領域にわたって交わらない。

2.3.4 気孔径分布

Fig. 2.7 に、水銀ポロシメトリーによる測定結果の一例として、H-327(//), H-327(\perp), IM-2, および7477PTの各試料の加圧水銀圧力に対する試料への水銀浸透量の変化を示した。水銀浸透量は、ある特定領域の圧力の範囲内で急激に変化してその領域に気孔が集中していることを示しているが、この変化領域は試料に用いられている原料コークスの種類によって異なっている。ギルソナイトコークス系等方質黒鉛材料のIM-2の場合には、気孔の直径が約21 μm ならびに2 μm 以下のそれぞれの大きさの気孔が存在している。針状石油コークス系異方質黒鉛材料であるH-327の場合には、直径が約25 μm , 約5 μm , および2 μm 以下で分布曲線でピークを示し、大きく分けて少なくとも三つの異なった直径を有する気孔が存在している。この分布は押し出し方向に平行および垂直の両方向とも同じであった。針状石油コークス系微粒等方質黒鉛材料の7477PTの場合には、直径が約4 μm および2 μm 以下で分布曲線にピークを示している。

2.3.5 電気比抵抗

Table 2.2 に、室温における電気比抵抗の測定結果を示した。

Table 2.2 電気比抵抗の測定結果

Sample	Direction	Electrical resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$), $\times 10^{-4}$	Anisotropy ratio
SEG-RM-H	//	5.40	1.96
	⊥	10.6	
S M G	//	7.57	1.15
	⊥	8.71	
G163AS	//	6.72	1.09
	⊥	7.35	
H-327	//	4.56	1.70
	⊥	7.76	
SM1-24	//	7.98	1.07
	⊥	7.48	
7477	//	17.3	1.02
	⊥	17.6	
7477PT	//	16.9	1.03
	⊥	17.4	
IE1-24	//	8.16	1.21
	⊥	9.89	
SE2-24	//	9.53	1.20
	⊥	11.4	
IM-2	//	10.7	1.01
	⊥	10.8	
IM2-24	//	10.4	1.04
	⊥	10.0	

注) (//) 方向は、押し出し方向に平行、または成型加圧方向に垂直方向
 (⊥) 方向は、押し出し方向に垂直、または成型加圧方向に平行方向

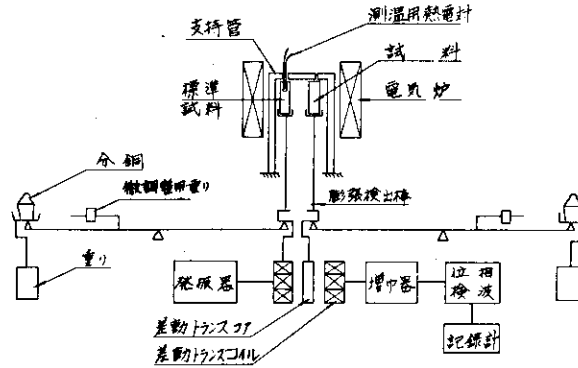


Fig. 2.1 熱膨張測定の原理図

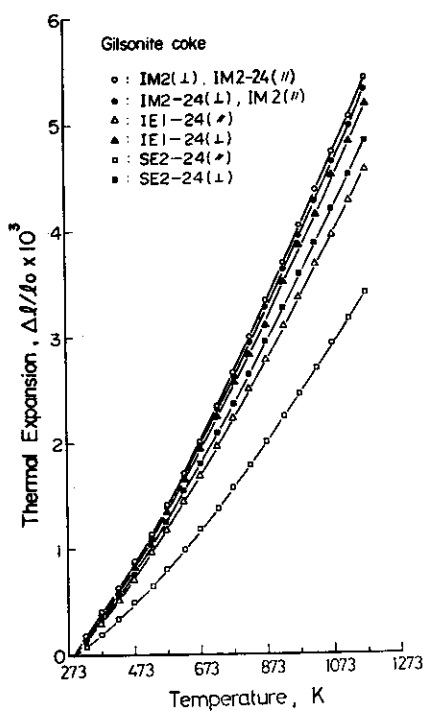


Fig. 2.2 ギルソナイトコークス系試料の熱膨張
 (∞)方向は、押し出し成型材の場合は押し出し方向に平行方向、型込め成型材の場合は加圧方向に垂直方向である。また(Δ)方向は(∞)方向に対して垂直方向である。

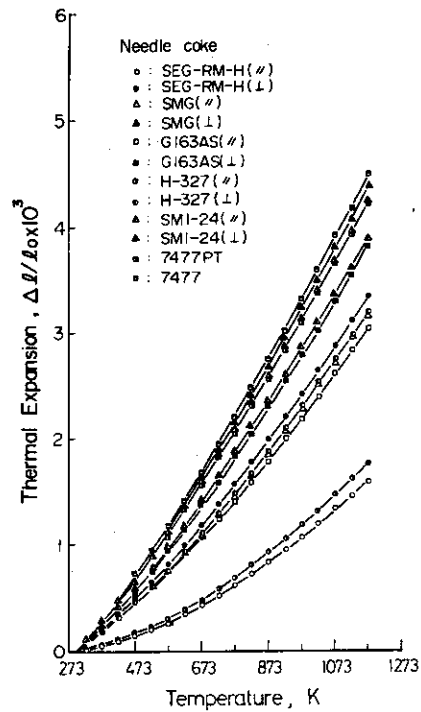
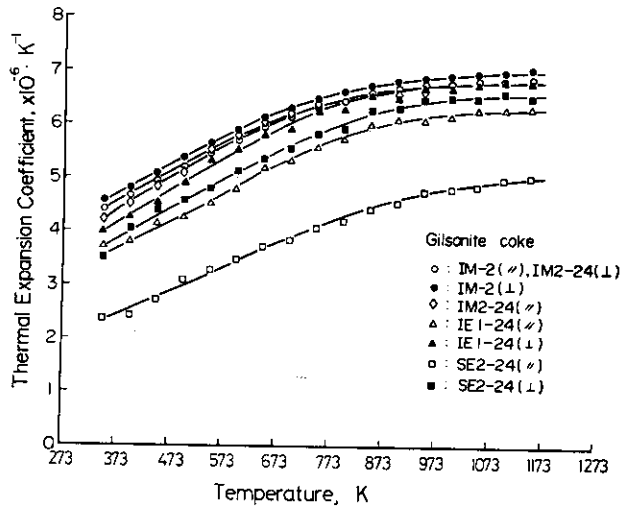
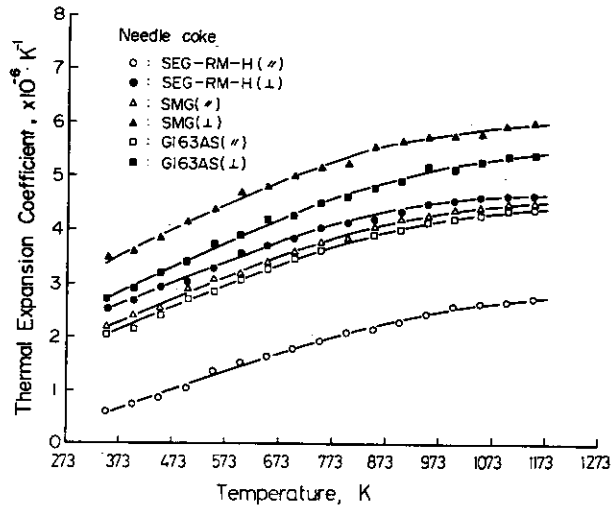


Fig. 2.3 針状石油コークス系試料の熱膨張
 (∞)方向は、押し出し成型材の場合は押し出し方向に平行方向、型込め成型材の場合は加圧方向に垂直方向である。また(Δ)方向は(∞)方向に対して垂直方向である。



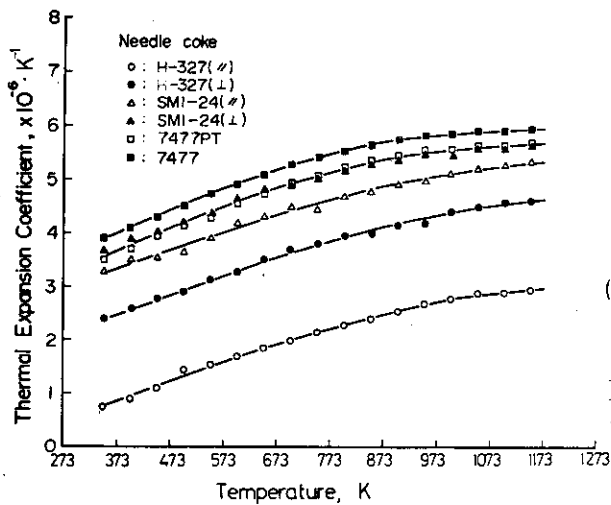
(//)方向は、押し出し成型材の場合は、押し出し方向に平行方向、型詰め成型材の場合は加圧方向に垂直方向である。また(⊥)方向は(//)方向に対して垂直方向である。

Fig. 2.4 ギルソナイトコークス系試料の熱膨張係数



(//)方向は、押し出し成型材の場合は、押し出し方向に平行方向、型詰め成型材の場合は加圧方向に垂直方向である。また(⊥)方向は(//)方向に対して垂直方向である。

Fig. 2.5(a) 針状石油コークス系試料の熱膨張係数(1)



(//)方向は、押し出し成型材の場合は押し出し方向に平行方向、型詰め材の場合は加圧方向である。また、(⊥)方向は(//)方向に対して垂直方向である。

Fig. 2.5(b) 針状石油コークス系試料の熱膨張係数(2)

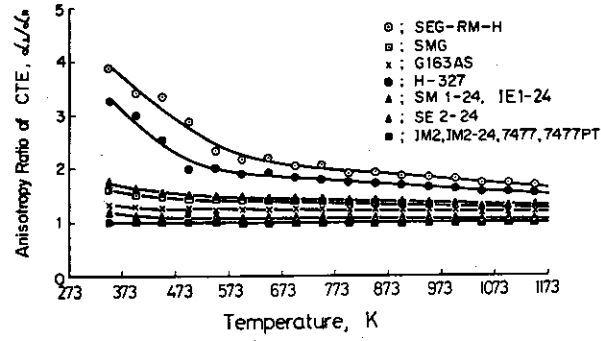


Fig. 2.6 熱膨張係数の異方比の温度変化

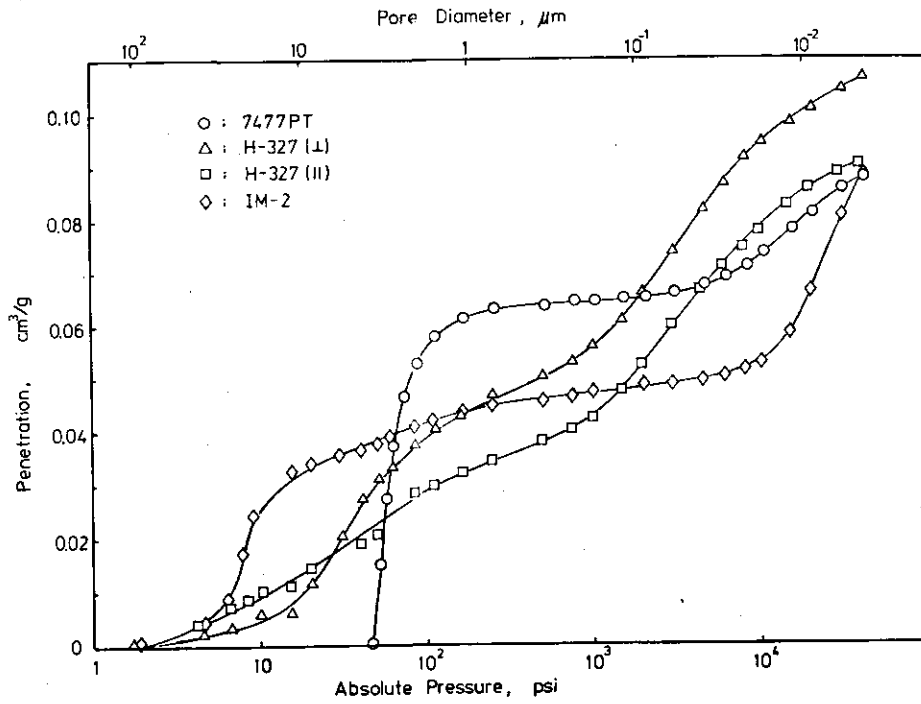


Fig. 2.7 7477PT, H-327, および IM-2 試料の気孔径分布

2.4 考 察

多結晶黒鉛材料の熱膨張係数についていくつかの実験結果が得られた。これらの熱膨張係数およびその異方比に関する実験結果を解析する場合には大きくわけて、結晶子の諸性質、微細気孔、および大きな開気孔の三つの因子の影響を考慮する必要がある。以下にこれらの各因子の巨視的な熱膨張に対する影響について考察する。

2.4.1 熱膨張係数の異方比とBAFの関係

Bacon の方法⁴²⁾によりX線回折からBAF (Bacon Anisotropy Factor) を求める関係式は熱膨張係数と密接な関係がある。この両者の関係を解析するために、Fig. 2.8 および Fig. 2.9 に、熱膨張係数の異方比 ($\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$) とX線回折から求めた室温におけるBAFの関係を示した。各温度における ($\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$)_t とBAFは温度が高くなるにしたがって次第に一致する傾向を示す。一定の温度におけるその両者の間には直線関係があり、針状石油コークス系とギルソナイトコークス系の試料は共にほぼ同一直線上にある。この直線の傾きは熱膨張係数の測定温度によって異なり、例えば、測定温度が348Kでは約2.4、673Kでは約1.2であって、測定温度が高くなるにしたがって直線の傾きは小さくなり、1173K付近ではほぼ1になっている。この両者の関係をさらに詳細に検討するため、Engle⁵⁶⁾のデータから求めた熱膨張係数の異方比やBAFの値と比較して、673Kにおける熱膨張係数の異方比 ($\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$)₆₇₃ と室温におけるBAFの関係をFig. 2.10に示した。⁷⁾ ここで673Kにおける熱膨張係数を用いた理由は、黒鉛結晶のa軸方向の熱膨張係数は673Kにおいて零であり、^{23,26,27,47)} また、Baconの方法⁴²⁾によってBAFを求める式は、黒鉛結晶のa軸方向の熱膨張係数を零とした場合の式に相当するからである。この結果によると、($\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$)₆₇₃ とBAFはFig. 2.9と同じように直線関係を示し、その直線の傾きは約1.2である。また、BAFが1の場合には、($\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$)₆₇₃ とBAFの両者は一致する。なお、点線は両者が等しくなる場合の関係である。Engle⁵⁶⁾は、熱膨張係数の異方比とBAFなどの諸物性との関係については論じていないが、一つの試料(H-283)を除いたEngleの測定結果と今回の実験結果とは全く同じ関係をもっている。但し、EngleによるBAFの値は1より小さいので、ここではその逆数をBAFとして示した。

Bacon の方法⁴²⁾では、BAFは選択的に優位配向されている結晶子群からのX線の回折強度の測定だけから求められる。したがって、BAFの測定結果には気孔の形状や分布の影響は含まれない。一方、多結晶黒鉛材料の熱膨張係数は、結晶子の優位配向性の影響とともに、結晶子のc軸方向の大きな格子熱膨張が、黒鉛化温度から室温まで冷却される過程で結晶子の大きな熱膨張の異方性によって発生する種々の形状や分布をもった気孔⁷⁸⁾によって緩和されるために、結晶子のc軸方向の格子熱膨張係数よりも小さいと説明されている。この考えに従うと、BAFが1の場合には結晶子がランダムに配向されており、気孔の形状や分布も巨視的にみた場合には等方的になっているので、結晶子の格子熱膨張は気孔によってすべての方向で同じように影響をうけ、 $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ とBAFは一致すると考えられる。しかし、結晶子が一つの方向に

選択的に優位配向してBAFが大きくなると、気孔の形状や分布が各方向によって異なっている。したがって結晶子の格子熱膨張の緩和される程度が押し出し方向や成型加圧方向などの成型時の加圧効果によって異なる。そのために巨視的な熱膨張係数の異方性は結晶子の配向性ととも気孔の影響をうけるようになり、 $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ とBAFは一致しないと考えられる。

次に測定温度の影響についてみてみると、348Kや673Kにおける $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ はBAFよりも大きく、結晶子の配向性ととも気孔が大きな影響をもっていて、特に異方性の大きい試料ほどその気孔の影響が大きいことを示している。これに対して、1173K付近における $(\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel})_{1173}$ はBAFとほぼ等しい値である。このことは、1173K付近においては熱膨張係数に対する気孔の影響がなくなって結晶子の配向性だけが影響するようになったか、あるいは結晶子の配向性が変化したのかの二つの現象を意味している。まず、前者については、高温になるほど、結晶子自体の熱膨張によりその周囲や内部の気孔が小さくなるためにそれらの気孔による格子熱膨張の緩和が次第に小さくなって、巨視的な熱膨張係数自体が大きくなる。さらに、その気孔による緩和効果が成型加圧方向や押し出し方向に依存しなくなり、最終的には結晶子の配向性だけが影響してくることを示唆している。一方、後者の高温において結晶子の配向性が変化するかどうかということに関しては現在まで報告されている例はみあたらない。したがって、ここでは結晶子の配向性は温度によって不変と仮定して、結晶子の熱膨張が気孔によって緩和される程度とその機構について次に考察する。

2.4.2 適応係数

(1) 適応係数の温度による変化

結晶子のc軸およびa軸方向の熱膨張係数を α_c および α_a 、押し出し方向に垂直方向あるいは成型加圧方向に平行方向の巨視的な熱膨張係数を α_{\perp} 、それらに垂直方向の熱膨張係数を α_{\parallel} とすると、その試料中に気孔が全然含まれないで結晶子の熱膨張が直接に巨視的な熱膨張に伝達される場合には、その巨視的な体熱膨張係数 α_v は(2.3)式のようなになる。

$$\alpha_v \doteq \alpha_{\perp} + 2\alpha_{\parallel} = \alpha_c + 2\alpha_a \quad (2.3)$$

しかしながら、実際に存在する多結晶黒鉛材料のカサ密度が黒鉛単結晶の密度よりも低いことからでも明らかであるように、多結晶黒鉛材料には多数の気孔が存在し、それらが熱膨張に影響をおよぼす。その結果、 α_v は結晶子の体熱膨張係数よりも小さくなる。したがって、結晶子の体熱膨張係数に対する巨視的な体熱膨張係数の割合を適応係数(r_v)とすれば、

$$\alpha_v \doteq \alpha_{\perp} + 2\alpha_{\parallel} = r_v (\alpha_c + 2\alpha_a) \quad (2.4)$$

となる。この r_v の値をすべての試料について求めて、それらの温度変化をFig. 2.11に示した。ここで α_a および α_c の値にはNelsonとRiley²⁷⁾の値を用いた。

この結果によると、 r_v は温度が高くなるにしたがって大きくなるが、その温度に対する変化割合は高温になるほど小さくなっている。また、 r_v の値は試料の種類によって異なるが、348Kでは0.15~0.50、673Kでは0.27~0.65、1173Kでは0.32~0.67というように測定温度によって異なっている。しかし、同一温度における r_v の最大と最小の差は、この実

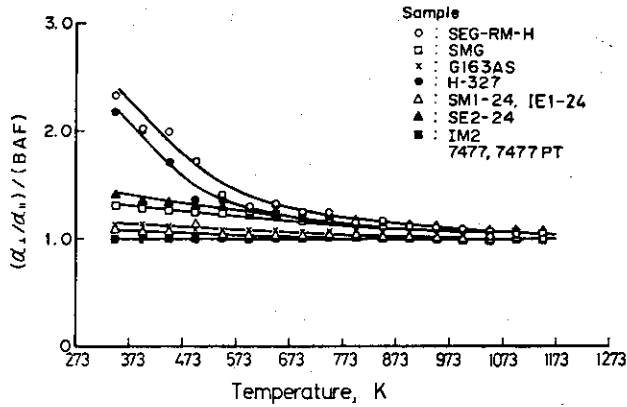


Fig. 2.8 熱膨張係数の異方比と室温において測定したBAFの関係の温度変化

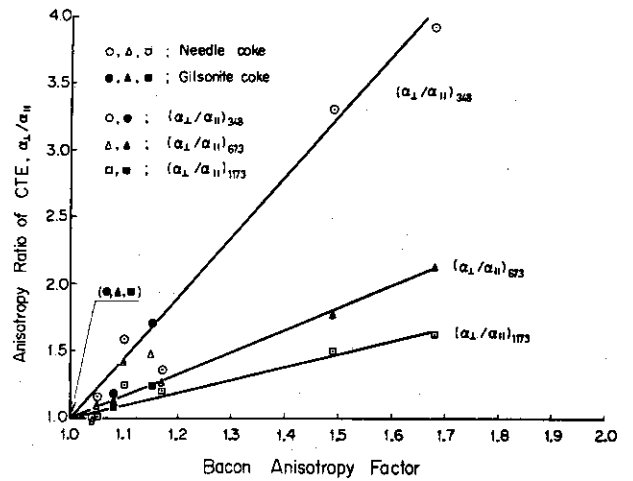


Fig. 2.9 熱膨張係数の異方比と室温におけるBAFの関係

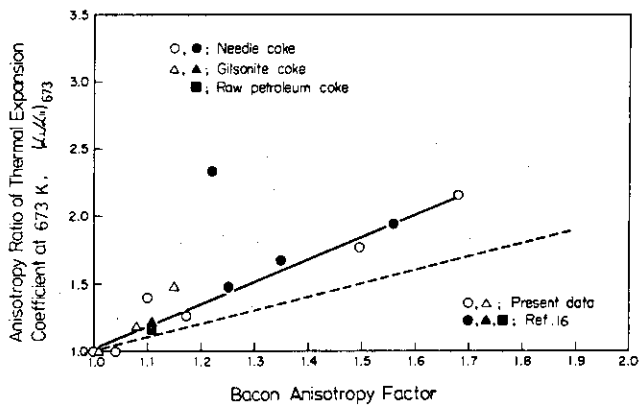


Fig. 2.10 673Kにおける熱膨張係数の異方比と室温におけるBAFの関係

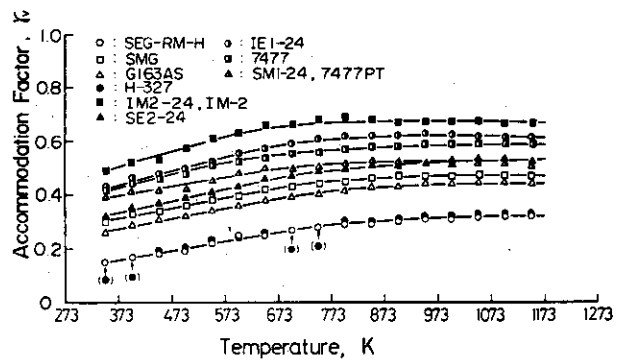


Fig. 2.11 適応係数の温度変化

験に用いた試料に関する限り約 0.35 であって、その範囲内で試料間の差が若干見られるがこれは測定温度に依存しない。このように、結晶子の体熱膨張係数と巨視的な体熱膨張係数は等しくなく、また適応係数は試料によって異なるが、348K~1173Kの温度領域では結晶子の体熱膨張の35%~85%が気孔によって緩和されていることを示している。Sutton と Howard⁴³⁾によると、適応係数は温度に無関係である。以上の実験結果は必ずしも彼らの実験結果とは一致しないが、彼らの結果はさらに詳細に検討する必要があると考えられる。また、等方質および異方質試料の両者とも r_v の値は温度によって変化しているが、これらの現象を理解するためには気孔の形状と分布を考慮する必要がある。すなわち、 r_v の値が温度の上昇とともに次第に大きくなる原因は、温度が高くなるにしたがって結晶子内部やその周囲に存在する種々の大きさの微細な気孔のうちの小さい気孔からの影響が次第に少なくなっていく、それらの微細構造の温度による変化がすべての試料に共通していることによるものと考えられる。

(2) 体熱膨張係数と適応係数の関係

Fig. 2.12 および Fig. 2.13 に、ギルソナイトコークス系および針状石油コークス系試料の348Kから1148Kまでの100Kの間隔での体熱膨張係数(α_v)と適応係数(r_v)の関係を示した。図の左側が348Kでの値であって、温度が高くなるにしたがって α_v が大きくなると同時に r_v も大きくなるが、 α_v と r_v の両者は直線関係を示さない。このことは、室温以上では結晶子の体熱膨張の巨視的な体熱膨張へ伝達される影響が試料の種類や温度によって異なり、それに対する気孔の形状、大きさ、および分布の影響が大きいことを示している。

(3) 熱膨張係数の異方比と適応係数の関係

Fig. 2.14 に、348K、673K、および1173Kにおける熱膨張係数の異方比($\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$)と適応係数(r_v)の関係を示した。 r_v は $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ が増加するにしたがって減少するが、その減少割合は $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ が小さい領域で著しい。さらに、 r_v と $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ の両者の関係は熱膨張係数の測定温度によって異なり、 $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ が小さい領域では測定温度が高くなればなる程 r_v の変化が大きくなる。この結果は、異方比が大きい場合には r_v が小さくなるので、結晶子の熱膨張が巨視的な熱膨張に伝達される前に気孔などによって吸収されていることを示唆している。しかしながら、気孔が存在しない黒鉛単結晶の場合を考えてみると、熱膨張係数の異方比は測定温度領域によって異なるが、673K以下では負、それよりも高い温度では正であって、かつその値は非常に大きい。また、この場合には結晶の熱膨張が直接に巨視的な熱膨張を示すことになるので適応件数は1になる。したがって、Fig. 2.14での曲線の傾向を熱膨張係数の異方比の大きい領域までそのまま外挿することはできない。このように、熱膨張係数の異方比が小さい領域での熱膨張の挙動を単結晶の場合から外挿して考えることができないので、その領域での熱膨張の挙動は単結晶には存在しない気孔によって影響を受けていると推察される。したがって、どのような種類の気孔が巨視的な熱膨張に影響をおよぼしているかを検討する必要があるが、これについては後で考察する。

(4) 適応係数の異方性

多結晶黒鉛材料の熱膨張係数は、結晶子の熱膨張係数とその配向性、および適応係数によって(1.16)および(1.17)式で表わされる。またSuttonとHoward⁴³⁾は、新らしく(2.5)

式で定義されるパラメータ, X , を導入して, これらの式をさらに簡単化した。

$$X = (R_{673} - 1) / (R_{673} + \frac{1}{2}) \quad (2.5)$$

ここで, R_{673} は 673K における巨視的な熱膨張係数の異方比である。このパラメータ, X , を用いると, 配向関数 R_z は (2.6) 式で表わされる。

$$R_z = \frac{1}{3} (2 + X) \quad (2.6)$$

(2.5) および (2.6) 式において, R_{673} の実測値から 673K における R_z が求められる。さらに, R_z が温度に無関係と仮定すれば, (1.16) および (1.17) 式から, 既知の α_c および α_a を用いて r_z および r_x が求められる。

第1章で述べた Sutton と Howard⁴³⁾ の解析方法にしたがって求めた各試料のパラメータ, X , R_z , R_x , および 348K から 1148K までの 100K の温度間隔で求めた r_z , r_x , および r_z/r_x の温度による変化を Table 2.3 および Fig. 2.15 ~ Fig. 2.17 に示した。なお, r_z と r_x を求める場合には Nelson と Riley²⁷⁾ による α_c と α_a の値を用いた。これらの結果によると, 配向関数が温度によって変化しないと仮定すれば, 温度が高くなるにしたがって r_z や r_x は増加するが, r_z/r_x は減少する。この r_z や r_x の温度変化は, 前に述べた r_v の温度変化の傾向と類似している。

次に適応係数と熱膨張係数のそれぞれの異方比の関係は, (1.16) および (1.17) 式から (2.7) 式のように表わされる。

$$\frac{r_z}{r_x} \div \frac{R_z}{2(1-R_z)} \left\{ 1 + \left(\frac{\alpha_z - 2\alpha_x}{2\alpha_z} R_z - 1 \right) \cdot \frac{\alpha_a}{\alpha_x} \right\} \cdot \frac{\alpha_z}{\alpha_x} \quad (2.7)$$

673K では $\alpha_a \approx 0$ であるので,^{23,26,27,47)} (2.7) 式の比例係数は $R_z/2(1-R_z)$ となり, r_z/r_x は R_z によってのみ影響をうける。この R_z は試料の種類によって異なるので, r_z/r_x と α_z/α_x の両者はすべての試料について直線関係ではない。Fig. 2.18 に 348K, 673K, および 1173K のそれぞれの温度における熱膨張係数と適応係数のそれぞれの異方比の関係を示した。この図で, R_{348} , R_{673} , および R_{1173} は 348K, 673K, および 1173K のそれぞれの温度における巨視的な熱膨張係数の比である。各温度における曲線の傾きは, 温度が高くなるにしたがって次第に大きくなっていく傾向を示している。この原因としては, 各試料の配向関数 R_z が温度によって変化しているのか, あるいは $\alpha_a = 0$ と近似することが成り立たないかの二つが考えられる。熱膨張係数の異方比は高温になれば小さくなり, また R_z は, Table 2.3 に示したように, 等方質黒鉛材料ほど小さいという実験事実から, もし高温で R_z が小さくなると仮定すれば (2.7) 式での係数, $R_z/2(1-R_z)$, は高温になるほど小さくなって, Fig. 2.17 の実験結果の傾向と一致しないようになる。したがって, 高温での適応係数の異方比には結晶子の c 軸方向ばかりでなく, a 軸方向の熱膨張係数も影響しているものと考えられる。

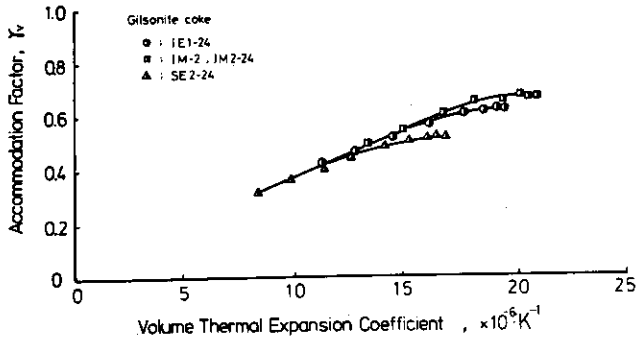


Fig. 2.12 ギルソナイトコークス系試料の体熱膨張係数と適応係数の関係

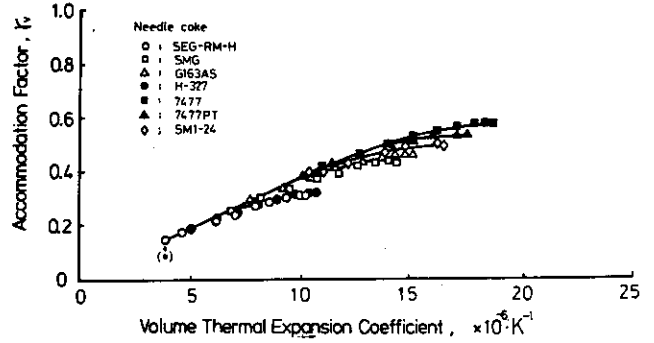


Fig. 2.13 針状石油コークス系試料の体熱膨張係と適応係数の関係

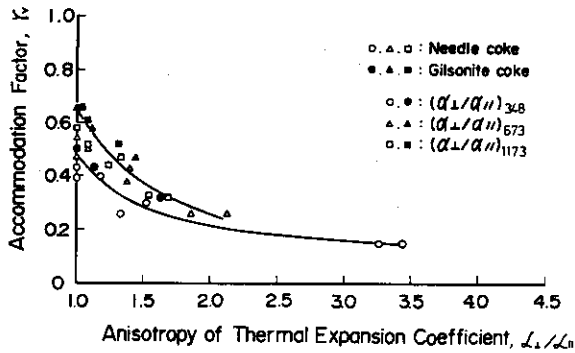


Fig. 2.14 熱膨張係数の異方比と適応係数の関係

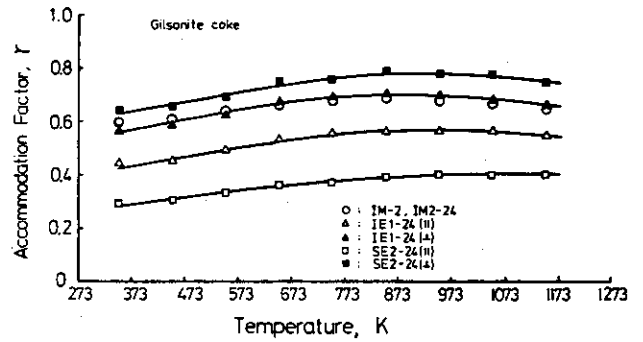


Fig. 2.15 ギルソナイトコークス系試料の適応係数の温度変化

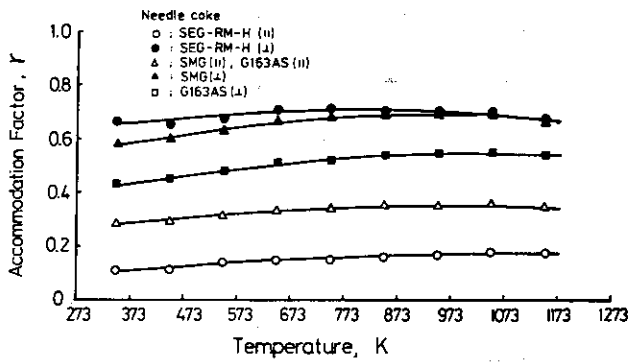


Fig. 2.16(a) 針状石油コークス系試料の適応係数の温度変化(1)

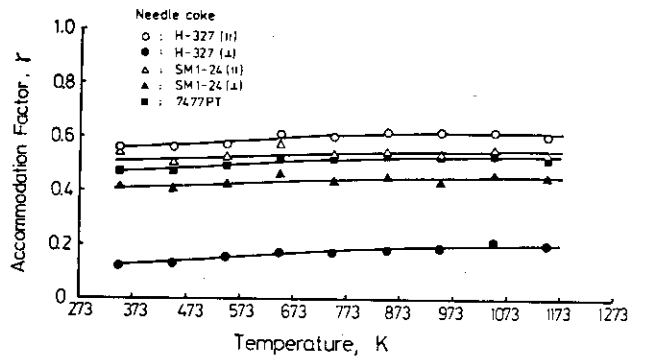


Fig. 2.16(b) 針状石油コークス系試料の適応係数の温度変化(2)

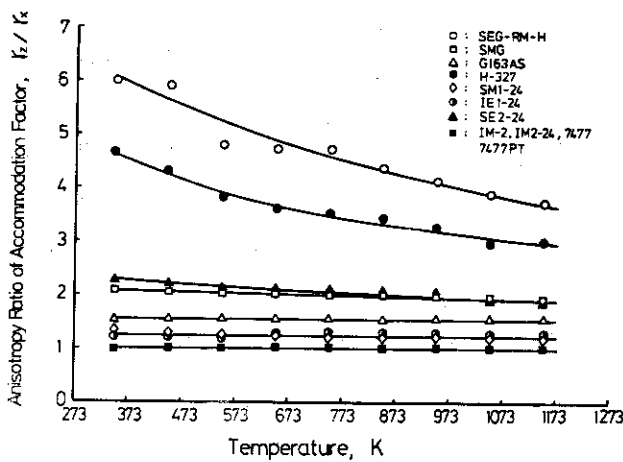


Fig. 2.17 適応係数の異方比の温度変化

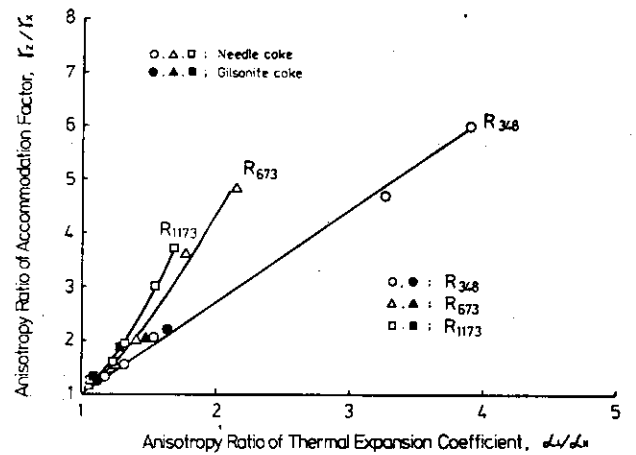


Fig. 2.18 熱膨張係数の異方比と適応係数の異方比の関係

Table 2.3 各パラメーターの計算結果

Sample	X	R _z	R _x
SEG-RM-H	0.43	0.81	0.59
S M G	0.21	0.74	0.63
G163AS	0.14	0.71	0.64
H-327	0.37	0.79	0.60
SM1-24	0.06	0.69	0.65
7477PT	0.02	0.67	0.66
7477	0.01	0.67	0.66
IM-2	0.02	0.67	0.66
IM2-24	0.02	0.67	0.66
IE1-24	0.08	0.69	0.65
SE2-24	0.23	0.74	0.63

2.4.3 開気孔の影響

Fig. 2.19 に、ブタノール浸漬密度 (D_b)、およびかさ密度 (D_B) を用いて求めた開気孔の容積と体熱膨張係数の関係を示した。この場合、開気孔の容積 (V_o) は次式から求めた。

$$V_o = \left(1 - \frac{D_B}{D_b}\right) \times 100 \quad (\%) \quad (2.8)$$

これらの結果から、体熱膨張係数と適応係数の両者とも開気孔の容積の大きさには依存していないようにみうけられる。

Fig. 2.8 に示した気孔径分布は試料によって異なるが、全体としてみると、気孔が集中していることを示すピークの位置は、 $1 \mu\text{m}$ 以下、 $1 \mu\text{m} - 10 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$ の三つの範囲に大きく分けられる。したがって、すべての気孔の容積に対する、それぞれの気孔の大きさの領域でその範囲の直径をもっている気孔の容積の割合と適応係数の関係を Fig. 2.20 に示した。いずれの範囲の気孔の容積においても両者の間に密接な関係は得られなかった。

さらに、Fig. 2.21 および Fig. 2.22 に、348 K における熱膨張係数の異方比と、開気孔の容積の関係を示したが、両者にも密接な相関関係はみうけられない。

以上の実験結果から、水銀ポシメトリーで測定されるような比較的に大きな開気孔は巨視的な熱膨張の挙動に影響をおよぼしていないと考えられる。

2.4.4 微細気孔の影響

(1) 体熱膨張係数と微細気孔の容積の関係

Fig. 2.23 に、X線密度 (D_x)、ブタノール浸漬密度 (D_b)、およびかさ密度 (D_B) などを用いて求めた微細気孔の容積 (V_o) と体熱膨張係数 (α_v) の関係を示した。この場合、 V_o は次式を用いて求めた。

かさ密度 (D_B) などを用いて求めた微細気孔の容積 (V_v) と体熱膨張係数 (α_v)、および適応係数 (r_v) の関係を示した。この場合、 V_v は次式を用いて求めた。

$$V_v = \frac{1/D_b - 1/D_x}{1/D_B - 1/D_x} \times 100 \quad (\%) \quad (2.9)$$

まず、 α_v と V_v の関係では、針状石油コークス系の試料は、 V_v が大きいほど α_v は大きい値を示している。これに対して、ギルソナイトコークス系の試料では V_v が異なっているにもかかわらず α_v はほとんど同じであり、針状石油コークス系の試料とは異なった関係である。

このように、体熱膨張係数および適応係数に対する微細気孔の影響は用いられている原料コークスの種類によって異なっており、微細気孔の容積だけでなく、その微細気孔の形状および分布も結晶子の格子熱膨張の緩和に影響していることを示唆している。

熱膨張係数と微細気孔の関係について、Hutcheon と Price⁵⁸⁾ は、易黒鉛化性炭素では閉気孔の容積が増加するにしたがって熱膨張係数は直線的に大きくなることを報告している。また、Loch と Austin⁵⁷⁾ は、難黒鉛化性炭素では閉気孔の容積が大きくなれば熱膨張係数は逆に直線的に減少する結果を得ている。これらの結果は、閉気孔の容積の熱膨張に対する影響が黒鉛化度によって異なることを意味している。この実験に用いた原子炉用黒鉛材料は、易黒鉛化性炭素の範ちゅうにはいるものであって、特に面間隔の小さい針状石油コークス系の試料では、熱膨張係数と微細気孔の容積の関係は、Hutcheon と Price⁵⁸⁾ の結果と同じような変化の傾向を示しているとみられる。これに対して、Table 2.1 に示したように、面間隔が比較的に大きいギルソナイトコークス系試料についての実験結果は、Hutcheon と Price⁵⁸⁾、あるいは Loch と Austin⁵⁷⁾ の両者のいずれの関係も満足していない。

(2) 熱膨張係数の異方比と微細気孔の容積の関係

Fig. 2.24 に、348 K における熱膨張係数の異方比 ($\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$)₃₄₈ と (2.9) 式によって求めた微細気孔の容積 (V_v) の関係を示した。 $(\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel})_{348}$ は、 V_v が大きくなるにしたがって小さくなる傾向を示しており、熱膨張係数の異方比は微細気孔の容積によって顕著に影響をうけている。また、この両者の関係は、用いられている原料コークスの種類や成型方法には依存していないものと推察される。したがって、特に結晶子の層間に微細気孔が存在する場合には、その微細気孔の容積は小さいにもかかわらず、結晶子の格子熱膨張の緩和が大きくなり、その影響は異方的になるので、巨視的な熱膨張係数は小さいがその異方比は大きくなると推察される。

2.4.5 結晶子の熱膨張と巨視的な熱膨張の関係

以上の考察により結晶子の格子熱膨張は微細気孔によって緩和されていることが明らかになった。さらに、これらの気孔の形状や大きさは結晶子の異方的な熱膨張により変化して、巨視的な熱膨張への結晶子の影響も温度によって変化するのではないかと推察されるために、以下にこれらについて考察する。

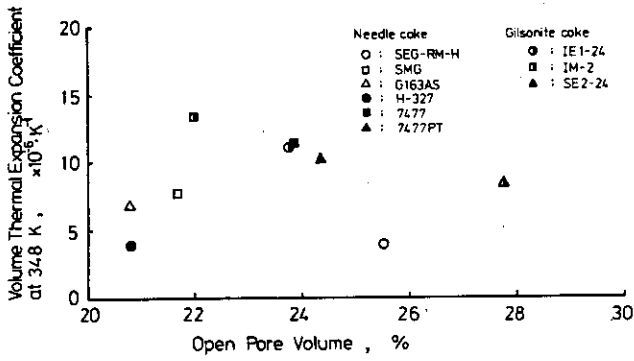


Fig. 2.19 体熱膨張係数と開気孔の容積の関係

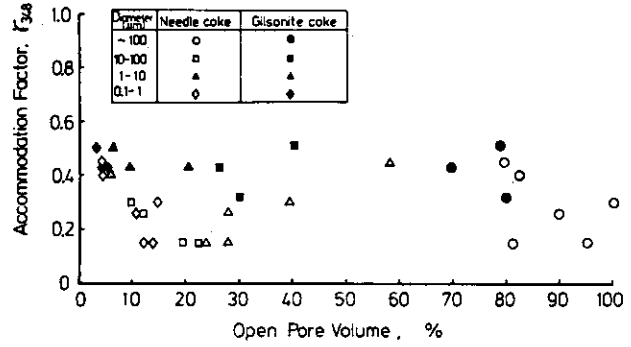


Fig. 2.20 適応係数と開気孔の容積の関係

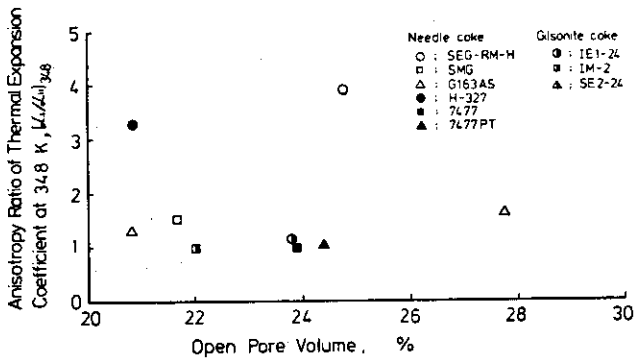


Fig. 2.21 熱膨張係数の異方比と開気孔の容積の関係(1)

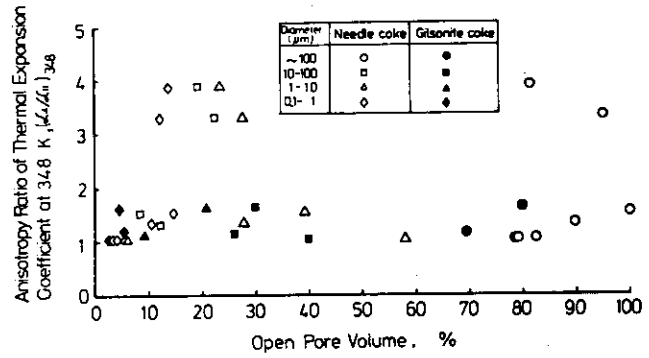


Fig. 2.22 熱膨張係数の異方比と開気孔の容積の関係(2)

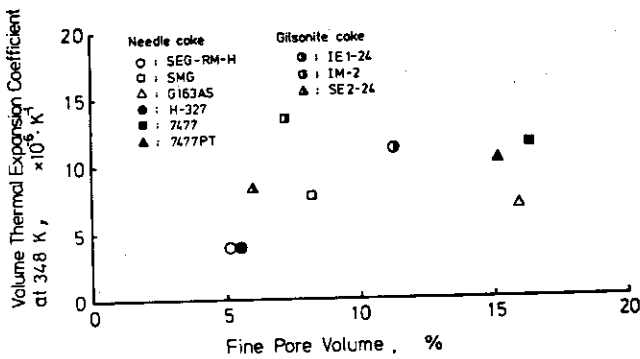


Fig. 2.23 体熱膨張係数と微細気孔の容積の関係

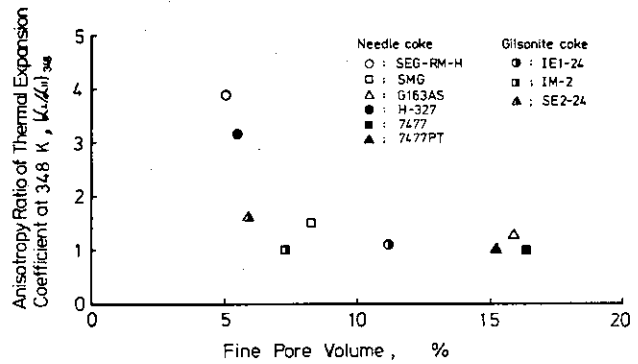


Fig. 2.24 熱膨張係数の異方比と微細気孔の容積の関係

Fig. 2.25 および Fig. 2.26 に、348 K を基準にとった場合の結晶子の体熱膨張係数の変化 ($\Delta\alpha_{v1}$) と巨視的な体熱膨張係数の変化 ($\Delta\alpha_v$) の関係を示した。なお、図に点線で示した直線は黒鉛単結晶の場合で、結晶子の体熱膨張がそのまま巨視的な体熱膨張を示すことを意味するものである。

これらの結果によれば、多結晶黒鉛材料では、348 K から 1148 K の温度範囲においては、いずれの試料も $\Delta\alpha_v$ が $\Delta\alpha_{v1}$ よりも大きな値を示すが、温度が高くなるにしたがって $\Delta\alpha_{v1}$ に対する $\Delta\alpha_v$ の割合は次第に小さくなる。また、高温になるにしたがっていずれの試料の $\Delta\alpha_{v1}$ と $\Delta\alpha_v$ の関係も点線で示した関係に近づいていくが、熱膨張係数の大きいギルソナイトコークス系の試料が針状石油コークス系の試料よりも高温で $\Delta\alpha_{v1}$ と $\Delta\alpha_v$ が一致するようになる。

以上のことから、高温になるにしたがって結晶子の熱膨張が大きくなり、気孔の中でも、特に小さい気孔の影響が変化していることが推察される。多結晶黒鉛材料の圧縮強度は種々の気孔によっても影響をうけており、その値は 2273 K ~ 2773 K までは次第に大きくなることが報告されている。⁷⁹⁾ したがって現在得られた結果は、高温での熱膨張が機械的性質とも関連していることを示唆するものと考えられる。

2.4.6 結晶子の性質の影響

ここでは、室温における結晶子の面間隔、大きさなどの性質がどのように巨視的な熱膨張係数へ影響するかについて考察する。

(1) 体熱膨張係数とみかけの結晶子の大きさの関係

Fig. 2.27 に、Engle のデータ⁵⁶⁾ と比較して、673 K における熱膨張係数、 $\alpha_{673}(\parallel)$ と $L_c(002)$ の関係を示した。 $\alpha_{673}(\parallel)$ は、 $L_c(002)$ が大きい試料ほど小さい値を示しており、さらに、これらの実験結果は Engle のデータ⁵⁶⁾ と一致した。また、 $\alpha_{673}(\perp)$ も同様な傾向であった。

(2) 熱膨張係数の異方比とみかけの結晶子の大きさの関係

Fig. 2.28 に、673 K における熱膨張係数の異方比、 $(\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel})_{673}$ と室温における $L_c(002)$ の関係を示した。これらの測定結果にはかなりのバラツキがあるが、 $L_c(002)$ が大きい試料ほど熱膨張係数の異方比は大きく、その両者の間には直線関係があるようにみうけられる。さらに、この図に同時に示した Engle⁵⁶⁾ の測定結果も同じ変化の傾向を示している。

上に述べた結晶子の大きい試料ほど巨視的な熱膨張係数が小さいという実験事実に対しては、結晶子が大きくなると層間に存在するクラックあるいは微細気孔によって結晶子の c 軸方向の熱膨張が緩和される程度が大きくなるためか、あるいは黒鉛化度が影響しているのかの両者が考えられる。白石ら⁸⁰⁾ の実験結果によると、結晶子の大きさが 400 Å 以下では L_c が大きくなるにしたがってその結晶子の格子熱膨張係数は大きくなり、それ以上の L_c の値では L_c の値に関係なく結晶子の熱膨張係数はほぼ一定である。この実験に用いた試料の $L_c(002)$ は 380 Å ~ 910 Å であるので、結晶子の格子熱膨張係数は試料によって異ならないと考えると、

$L_c(002)$ と $(r_v)_{348}$ ならびに $(\alpha_v)^{673}$ の関係は結晶子の格子熱膨張係数自体によっては影響されていないと考えられる。さらに、 $L_c(002)$ の大きい試料ほど熱膨張係数が小さいことは、結晶子の層間に存在するクラックあるいは微細気孔による影響が大きいためであると推察される。

また、熱膨張係数の異方比は、 $L_c(002)$ が大きくなるにしたがって大きくなるが、このことは、 $L_c(002)$ が大きくなればなるほど結晶子の配向性やその結晶子の内部や周囲の微細気孔の影響が大きくなることによると考えられる。なお、 $L_c(002)$ が大きくなることは黒鉛単結晶に近づいていくことである。したがって、 $L_c(002)$ が増大するにしたがって熱膨張係数の異方比が大きくなることは、黒鉛単結晶の熱膨張の性質から容易に推察される。

(3) 面間隔の影響

Fig. 2.29に、673Kにおける熱膨張係数、 $\alpha_{673}(\parallel)$ 、と格子定数の関係をEngle⁵⁶⁾の測定値と同時に示した。格子定数が大きい試料ほど熱膨張係数は大きい値を示しているようにみうけられる。また、 $\alpha_{673}(\perp)$ も同じ傾向であった。Fig. 2.30に、 $(\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel})_{673}$ と格子定数の関係を示したが、格子定数が最も小さい試料は最も大きい $(\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel})_{673}$ を示し、さらに格子定数が大きい試料ほど $(\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel})_{673}$ は1に近い値である。

一般に、格子定数が小さくなることは結晶性が良くなることである。さらに格子定数と熱膨張係数の関係では、格子定数が減少すると熱膨張係数は減少するという報告もあつて、⁸¹⁾以上の実験結果はその報告とも矛盾しない。さらに、 $(\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel})_{673}$ は格子定数が小さい場合には大きい値を示し、理想的な単結晶の場合に近づいていく傾向を示している。しかし、これが格子定数だけによる影響ではなくて、結晶子の大きさや気孔の影響などがすべて巨視的な熱膨張係数の値に含まれている結果であることに留意する必要がある。一般に、格子定数の大きさと微細気孔の容積との間には明確に解析された関係が報告された例はみあたらない。したがって、白石らの実験結果⁸⁰⁾から考えると、格子定数と熱膨張係数の関係では、格子定数の違いによる影響というよりもむしろ結晶子の大きさの違いが巨視的な熱膨張に影響していると考えられる。

2.4.7 熱膨張係数と電気比抵抗の関係

Fig. 2.31に、押し出し、あるいは成型加圧方向に平行および垂直の両方向の348Kにおける熱膨張係数、 α_{348} 、と、室温における電気比抵抗の関係を、またFig. 2.32にそれらの異方比の関係を示した。微粒等方質黒鉛材料である7477および7477PTの二つの試料を除いて、 α_{348} は電気比抵抗と直線関係を有し、熱膨張係数が大きい試料ほど電気比抵抗も大きい。なお、この両者の関係は、押し出し方向に垂直方向、あるいは成型加圧方向に平行方向についても同じである。さらに、それらの異方比の関係についてみると、熱膨張係数の異方比 $(\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel})_{348}$ が大きい試料ほど室温における電気比抵抗の異方比 $(\rho_{\perp}/\rho_{\parallel})_{r.t.}$ は大きく、 $(\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel})_{348}$ と $(\rho_{\perp}/\rho_{\parallel})_{r.t.}$ の両者は直線関係を示す。

黒鉛単結晶の電気伝導は主にa軸方向によって行なわれる。また、原子炉用黒鉛材料の電気伝導は、実験に使用したすべての試料の黒鉛化温度がほぼ等しいために、結晶子内の状態よりも

むしろ結晶子間の結合状態やコークス粒子間の接触状態によって大きく左右されていると考えられる。したがって、電気比抵抗と熱膨張係数の両者に対しては結晶子の配向性と結晶子相互間の結合状態が同じように影響し、さらに両者とも結晶子のc軸方向の値がa軸方向の値に比較して非常に大きいということが共通に影響しているために両者の異方比は直線関係を示すと考えられる。なお、7477および7477PTの二つの試料は電気比抵抗と熱膨張係数の両者の間の直線関係からはずれるが、これはこれらの両方の試料に使用されているコークスが微粒であり、その粒界による抵抗が大きいためであると考えられる。Reynolds⁸²⁾は、多結晶黒鉛材料の熱膨張係数、X線回折、電気比抵抗などから求めた配向パラメーターはすべて等しいことを報告している。しかし、以上の実験結果では $(\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel})_{348}$ と $(\rho_{\perp}/\rho_{\parallel})_{r.t.}$ の間には直線関係はあるが、その両者の値は等しくない。さらに、熱膨張係数や電気比抵抗からReynoldsの関係式⁸²⁾によって求めた配向パラメーターも等方質の試料を除いて必ずしも等しくない。これらのことは、熱膨張係数や電気比抵抗などの諸物性の相関関係を論じる場合にはそれらの諸物性の温度による変化を考慮しなければならないことを示唆している。

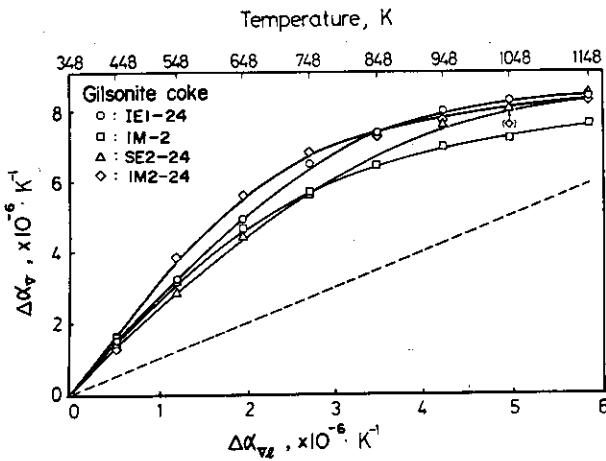


Fig. 2.25 ギルソナイトコークス系試料の巨視的な体熱膨張係数の変化と結晶子の体熱膨張係数の変化の関係

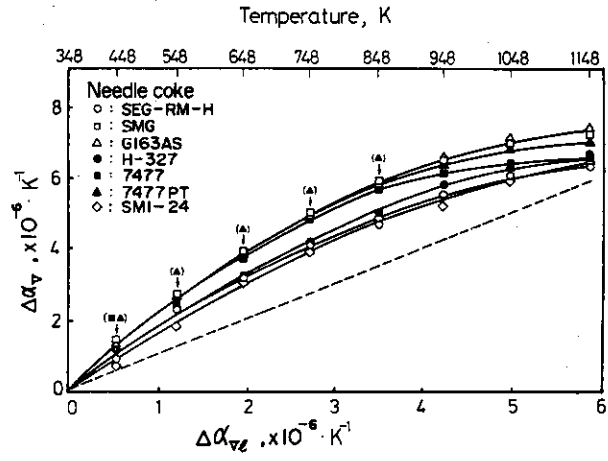


Fig. 2.26 針状石油コークス系試料の巨視的な体熱膨張係数の変化と結晶子の体熱膨張係数の変化の関係

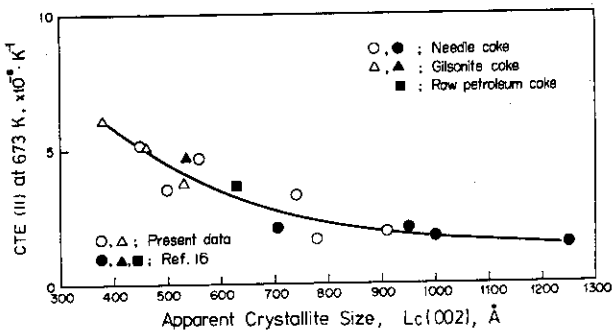


Fig. 2.27 線熱膨張係数とみかけの結晶子の大きさの関係(1)

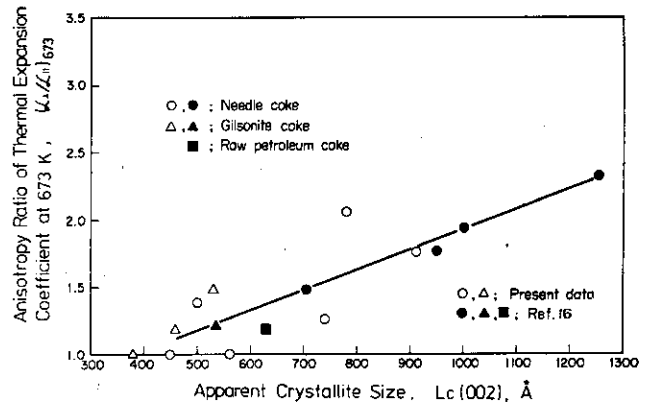


Fig. 2.28 熱膨張係数の異方比とみかけの結晶子の大きさの関係

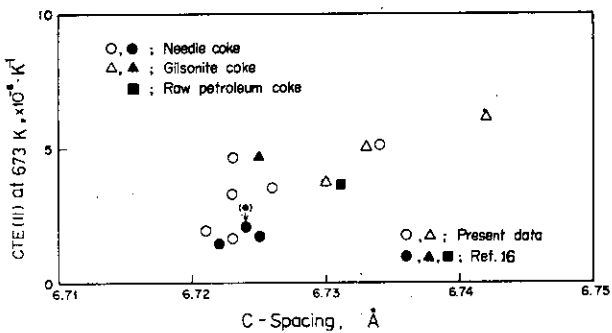


Fig. 2.29 線熱膨張係数と格子定数の関係

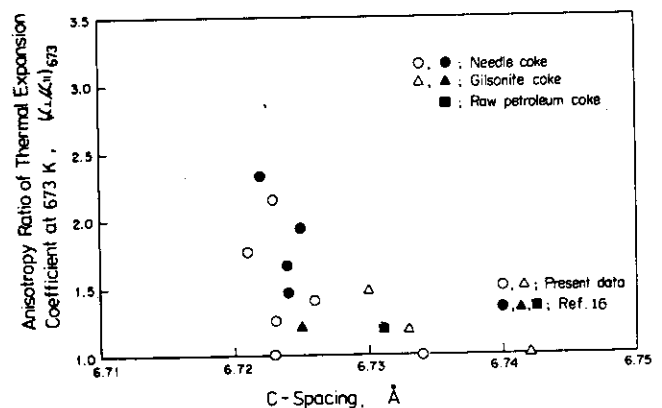


Fig. 2.30 熱膨張係数の異方比と格子定数の関係

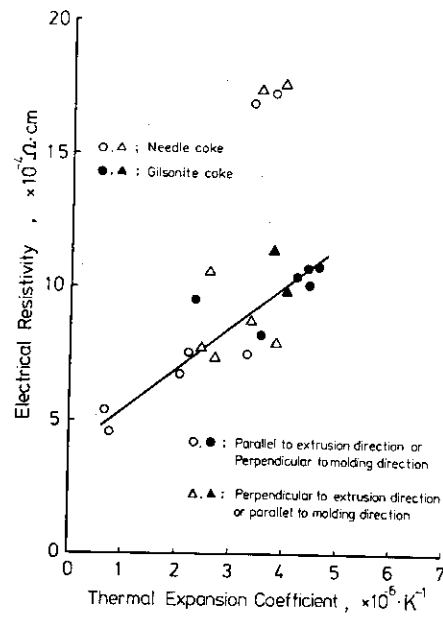


Fig. 2.31 線熱膨張係数と電気比抵抗の関係

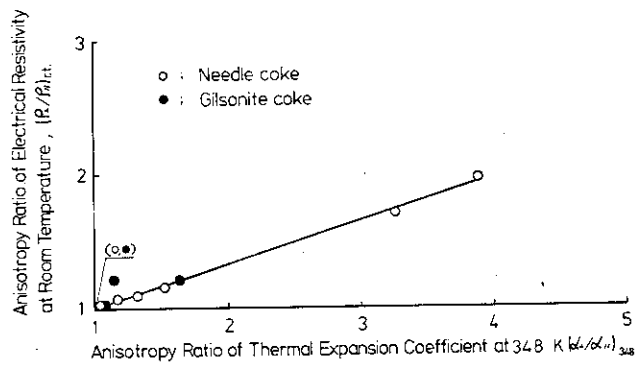


Fig. 2.32 熱膨張係数の異方比と電気比抵抗の異方比の関係

2.5 結 論

以上の実験結果および考察から、原子炉用黒鉛材料の熱膨張の挙動に関して次のようにまとめることができる。

- (1) 温度が高くなるにしたがって熱膨張係数は大きくなるが、その異方比は逆に減少する。
- (2) 適応係数は温度によって異なり、高温になればなるほど大きくなる。熱膨張係数の異方比とX線回折から求めた室温におけるBAFの値は一致せず、前者が後者よりも大きい。この関係は温度によって異なり、熱膨張測定温度が高くなるほど両者は一致するようになる。また、348 Kを基準とした場合、一定の温度までの巨視的な体熱膨張係数と結晶子の体熱膨張係数のそれぞれの増加量は、348 Kから1148 Kの範囲においては、前者が後者よりも大きい。温度が高くなるにしたがって次第に一致していく傾向を示す。これらのことは、高温になるにしたがって結晶子の熱膨張によって小さい気孔の影響が次第に失われて、結晶子の熱膨張の影響が次第に変化するようになるためと解される。
- (3) 巨視的な熱膨張係数の異方比が大きくなればなるほど熱膨張係数や適応係数は小さくなる。
- (4) 比較的に大きな開気孔の容積は、巨視的な熱膨張係数およびその異方比に影響しない。
- (5) 熱膨張係数の大きさと微細気孔の容積の間には明確な関係はないが、熱膨張係数の異方比は微細気孔の容積が小さくなるにしたがって大きくなる。
- (6) 熱膨張係数は $L_c(002)$ が大きくなると減少するが、その異方比は逆に $L_c(002)$ の増加とともに直線的に大きくなる。
- (7) 格子定数の大きい試料の巨視的な熱膨張係数は大きい。その異方比は小さい。このことは、格子定数自体の影響よりもむしろ格子定数と関係のある結晶子の大きさが影響しているものと考えられる。
- (8) 7477および7477PTの二つの試料を除いて、熱膨張係数が大きい試料ほど電気比抵抗は大きく、その両者の関係は直線的である。また、両者の異方比は直線関係を示す。このことは、結晶子の配向性と結晶子間の結合状態が両者に影響していることを示唆しているものと考えられる。
- (9) 熱膨張係数の異方比その他の種々の物性の相関関係を論じる場合には、それらの物性の測定温度を明示する必要がある。

3. 原子炉用黒鉛材料および熱分解黒鉛の熱膨張の高温照射効果 ならびに熱膨張係数と寸法変化との関係

3.1 研究目的

この章は、熱分解黒鉛および原子炉用黒鉛材料の熱膨張の高温における中性子照射効果ならびに熱膨張係数と高温照射による寸法変化挙動との関係に関する研究をまとめたものである。

中性子照射による多結晶黒鉛材料の熱膨張係数の変化は、黒鉛材料が主要構造材料として使用される黒鉛減速ガス冷却型原子炉の設計および黒鉛材料の熱応力解析にとって、照射による寸法変化とともに照射挙動を明らかにしなければならない極めて重要な性質のうちの一つである。第2章で述べたように、多結晶黒鉛材料の巨視的な熱膨張係数は、結晶子の格子熱膨張係数やその配向性とともに、微細気孔の影響をうける。これらの因子の大きさや中性子照射による変化挙動は、照射温度や照射量などの照射条件の他に、試料に使用されている原料コークスや結合剤などの種類、成型法などの製造法によっても異なる。高温で多量の中性子照射をうけた場合には熱膨張の挙動に影響を与えるような新たなクラックの生成も指摘されている。^{64,66)}したがって、高温照射挙動を解析的に解明するには、照射前にすでに存在していた微細気孔⁷⁸⁾(Mrozowski Crack)の他に、照射によって新たに生成したクラックの熱膨張への影響も考慮する必要がある。

熱分解黒鉛のc軸方向の熱膨張係数は、結晶子が大きくなればなるほど大きくなり、^{40,41)}原料ガス、沈積温度および熱処理温度などの製造条件によって影響をうける。この熱膨張係数は、より高い温度で熱処理するにしたがって理想的な黒鉛単結晶の挙動に近くなることも知られている。⁸⁷⁾例えば、X線回折法で測定された黒鉛結晶のc軸およびa軸方向の格子熱膨張係数とはほぼ等しい巨視的な熱膨張係数も得られている。^{47,49)}このように熱分解黒鉛の熱膨張係数はいろいろの要因によって影響をうけるので、中性子を照射した場合の変化を解析する場合にはそれらの各因子の照射による変化を考慮しなければならない。また、第1章で述べたように、常温付近ではa軸方向に収縮し、c軸方向では膨張する黒鉛結晶の熱膨張の挙動が照射による結晶子の格子定数のa軸方向の収縮とc軸方向の膨張という寸法変化挙動と類似している。そのため熱膨張係数は照射による巨視的な寸法変化挙動を解明するための一つの手段としても測定されている。^{19,59,61-70)}

ここでは、熱分解黒鉛の熱膨張係数の熱処理および高温照射による変化とともに、材質の異なるギルソナイトコークス系および針状石油コークス系の種々の原子炉用黒鉛材料について高温照射による熱膨張係数の変化を測定し、熱膨張係数の高温照射効果および熱膨張係数と寸法変化挙動との関係について検討を行なった。

3.2 実験方法

3.2.1 試料

この実験に使用した熱分解黒鉛は、フランスの Le Carbone Lorraine 製で、メタンガスを 2273K で沈積させて製造したままの試料、およびアメリカの Union Carbide Co. 製で、2473K で沈積させた後フレオンガス雰囲気中で 3273K で 4 時間熱処理を行なった試料の二種類である。原子炉用黒鉛材料は、ギルソナイトコークスまたは針状石油コークスを原料として押し出し、あるいは型込めによって製造した試料である。それらの試料の詳細を Table 3.1 にまとめて示した。

熱分解黒鉛の熱膨張測定には、c 軸方向の測定用として 6mm×6mm×8mm、a 軸方向の測定用として 6mm×6mm×20mm の角柱状の照射試験片を切り出して測定に供した。

原子炉用黒鉛材料の照射および熱膨張測定には、大型素材の端部 3cm~5cm を取り除いた後、10mm×10mm×50mm の素材を成型加圧方向に平行および垂直の両方向に切り出し、それを 5mmφ×20mm の円柱状の試験片に加工して使用した。原子炉用黒鉛材料の気孔径分布の測定には、0.8g~1g の試片を用いた。

3.2.2 試料の中性子照射

中性子照射は、日本原子力研究所・大洗研究所の材料試験炉 (JMTR) で行なった。各試料の照射条件を Table 3.1 に示した。照射温度は 923K~1533K、照射量は最大 3.0×10^{21} n/cm² (E>0.18MeV) であった。

3.2.3 熱膨張および気孔径分布の測定

熱膨張の測定には理学電機株式会社製の微小定荷重熱膨張計を、また気孔径分布の測定にはアミンコ (U.S.A) 製の水銀ポロシメーターを使用した。これらの測定方法については第 2 章に詳述した。なお、熱膨張の測定では同一試験片を照射前後に測定し、それらの値を比較した。

Table 3.1 熱膨張測定用試料および照射条件

Sample	Brand	Coke	Forming method	Irradiation temperature (K)	Maximum neutron fluence (E>0.18MeV)
熱分解黒鉛	熱処理前	—	沈積	1383~1623	2.2×10^{21}
	熱処理後	—	沈積	923~1623	2.4×10^{21}
原子炉用黒鉛材料	IM-2	ギルソナイトコークス	型込め	1093~1473	3.0×10^{21}
	IE1-24	ギルソナイトコークス	押し出し	943~1403	1.8×10^{21}
	H-327	針状石油コークス	押し出し	1123~1413	2.0×10^{21}
	7477PT	微粒針状石油コークス	型込め	983~1533	2.0×10^{21}

3.3 実験結果

3.3.1 熱分解黒鉛

(1) 熱膨張および熱膨張係数の熱処理による変化

Fig.3.1 および Fig.3.2 に、照射前の熱分解黒鉛の c 軸および a 軸方向の室温から 1173 K までの熱膨張を、また Fig.3.3 および Fig.3.4 にそれぞれの熱膨張係数の 348 K から 1148 K までの変化を示した。c 軸方向では、熱膨張と熱膨張係数は熱処理することによってすべての測定温度領域で増加したが、熱膨張係数の温度変化の傾向は熱処理によって変化が認められなかった。他方、a 軸方向の熱膨張では、熱処理前の試料は温度上昇とともに単調に膨張したが、熱処理後の試料は約 823 K 以下では室温での寸法よりも小さく、それよりも高い温度では大きい値を示した。また熱処理前の試料の熱膨張係数はすべての測定温度領域で正の値で、かつ温度上昇とともに次第に大きくなる傾向を示した。これに対して、熱処理後の試料の熱膨張係数は約 653 K 以下では負、それよりも高い温度では正の値であった。また熱処理前後の両者の熱膨張係数の温度変化の傾向は同じであって、単に両者の値が異なるだけであった。なお、昇温と冷却の両過程での熱膨張は同じであった。

(2) 熱膨張および熱膨張係数の照射による変化

Fig.3.5 および Fig.3.6 に、熱処理前の試料を、1383 K で $2.2 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) まで照射した場合の c 軸および a 軸方向のそれぞれの室温から 1173 K までの熱膨張の変化を、また Fig.3.7 および Fig.3.8 にそれらの熱膨張係数の 348 K から 1148 K までの変化を示した。

c 軸方向の熱膨張係数は照射によって増加し、その値はすべての測定温度領域で Fig.3.3 に示した熱処理後の試料の値とほぼ同じであった。熱膨張係数の温度変化の傾向については、照射による変化は認められなかった。他方、a 軸方向の熱膨張は、照射前には温度上昇とともに単調に膨張だけを示したが、照射後の試料の寸法は約 1073 K までは収縮を示して室温における寸法よりも小さい値であった。照射後の試料の a 軸方向の熱膨張係数は、約 673 K 以下では負、それよりも高い温度では正であった。この変化の傾向は、Fig.3.4 に示した熱処理後の試料の値とすべての測定温度領域で測定誤差の範囲内で同じであり、さらに温度変化の傾向も同じであった。

また、3273 K で 4 時間熱処理した試料を 1503 K で $2.4 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$)、および 923 K で $1.1 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) まで照射した場合の c 軸方向の熱膨張係数は 1503 K で照射した場合には変化が全然みられず、923 K 照射の場合にも照射前後の値にはほとんど差がみうけられなかった。a 軸方向の熱膨張係数は、照射温度の高低にかかわらず、照射による変化は認められなかった。なお、昇温と冷却の両過程での熱膨張は同じであった。

3.3.2 原子炉用黒鉛材料

(1) 熱膨張の温度依存性の照射による変化

Fig. 3.9 および Fig. 3.10 に一例として、ギルソナイトコークス系試料の IM-2 および針状石油コークス系微粒等方質試料の 7477PT の室温から 1173K までの熱膨張の測定結果を示した。いずれの試料の熱膨張も照射温度以下で測定したので、昇温と冷却の両過程の熱膨張は同じであった。

(i) IM-2 の場合

照射温度は 1173K~1473K, 最大照射量は $2.9 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) であった。Fig. 3.9 には三つの異なった条件で照射した場合の実験結果を示した。熱膨張は、照射前に比較して、 $0.9 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) の照射量では増加し、 $1.4 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) の照射量では照射前とほとんど同じであった。さらに照射量が増加し、 $2.9 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) の照射量では熱膨張は照射前よりも減少した。

(ii) 7477PT の場合

照射温度は 1203K~1473K, 最大照射量は $1.7 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) であった。Fig. 3.10 に二つの実験結果を示した。照射量が、 $9.4 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) および $1.7 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) の両者の場合の熱膨張はほとんど同じであり、かつ照射によって増大した。

(2) 熱膨張係数の温度依存性の照射による変化

Fig. 3.9 および Fig. 3.10 の実験結果から求めた 348K~1148K までの IM-2 および 7477PT のそれぞれの熱膨張係数の変化を Fig. 3.11 および Fig. 3.12 に示した。

(i) IM-2 の場合

熱膨張係数の値およびその温度変化は照射量が増加するにしたがって変化した。すなわち、熱膨張係数は照射量が $0.9 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) では増加し、かつその温度依存性は照射前の場合とほぼ等しい傾向であった。照射量が $1.4 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) では、熱膨張係数は約 773K 以下では照射前の値よりも小さく、特に 348K~523K の測定温度領域での温度変化が認められなかった。773K よりも高い温度では、熱膨張係数は照射前の値よりも大きいとその温度変化は照射前と同じ変化の傾向であった。さらに照射量が増加し、 $2.9 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) になると、熱膨張係数はすべての測定温度領域において照射前の値よりも小さくなり、約 573K までは温度変化がみうけられないが、それよりも高い温度では照射前の温度変化の傾向に漸次近づいていく傾向を示した。

(ii) 7477PT の場合

熱膨張係数は照射によって増大するが、その温度変化は照射前とほとんど同じであった。また照射量や照射温度が異なった二つの試料の熱膨張係数の値は同じであった。

(3) 熱膨張係数の照射による変化

Fig. 3.13 および Fig. 3.14 に、ギルソナイトコークス系および針状石油コークス系のすべての測定試料の 673K における熱膨張係数の照射による変化を示した。

IM-2 および IE1-24 などのギルソナイトコークス系試料の熱膨張係数は、照射量が約

$1.5 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$)までは照射温度の高低にかかわらずすべて増加した。照射量がさらに増加すると熱膨張係数は逆に減少し、照射前の値よりも小さくなった。針状石油コークス系微粒等方質試料7477PTの場合、熱膨張係数は照射の初期にわずかに増加した後は照射量が増加してもほとんど変化が認められなかった。針状石油コークス系異方質試料H-327の場合には、押し出し方向に平行および垂直の両方向とも照射による熱膨張係数の変化はみうけられなかった。

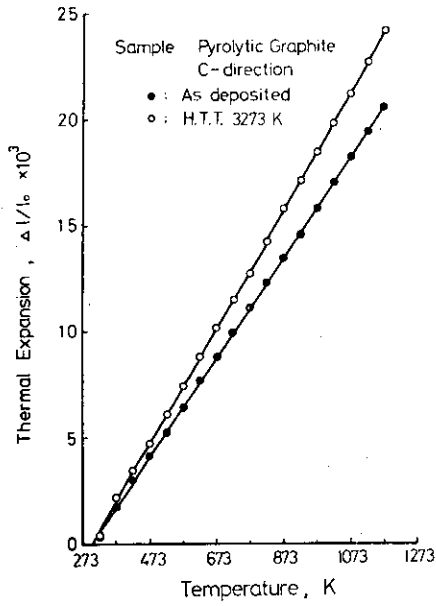


Fig. 3.1 熱分解黒鉛の c 軸方向の熱膨張

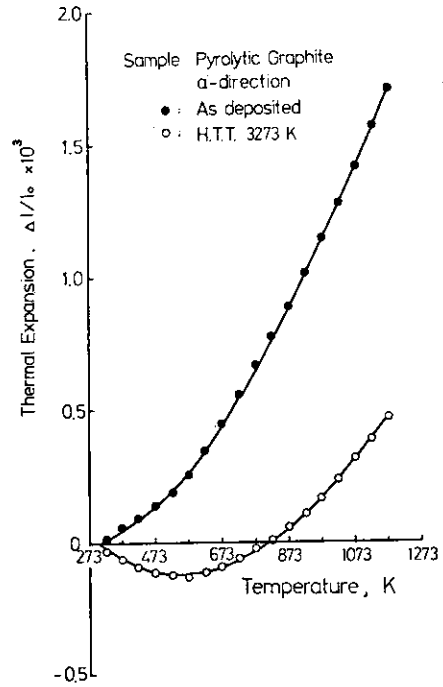


Fig. 3.2 熱分解黒鉛の a 軸方向の熱膨張

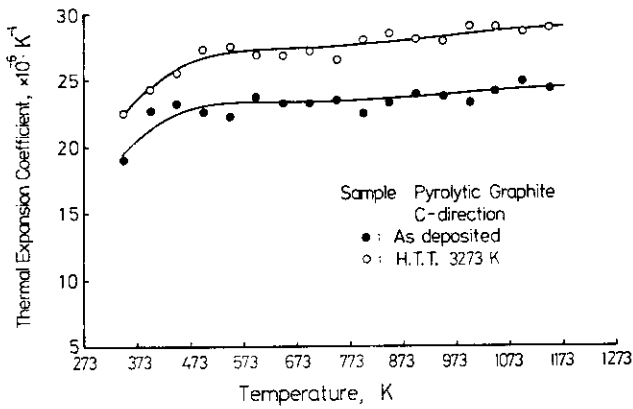


Fig. 3.3 熱分解黒鉛の c 軸方向の熱膨張係数

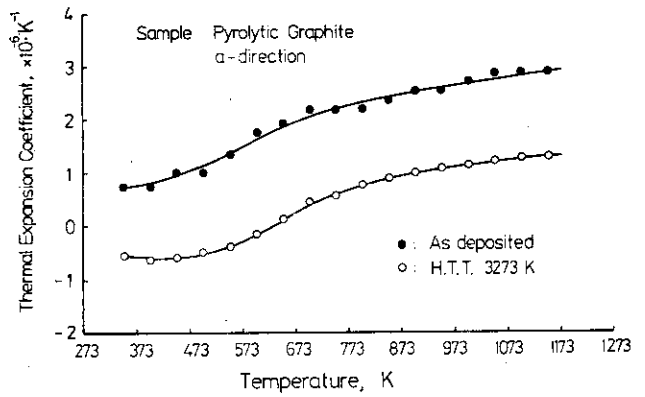


Fig. 3.4 熱分解黒鉛の a 軸方向の熱膨張係数

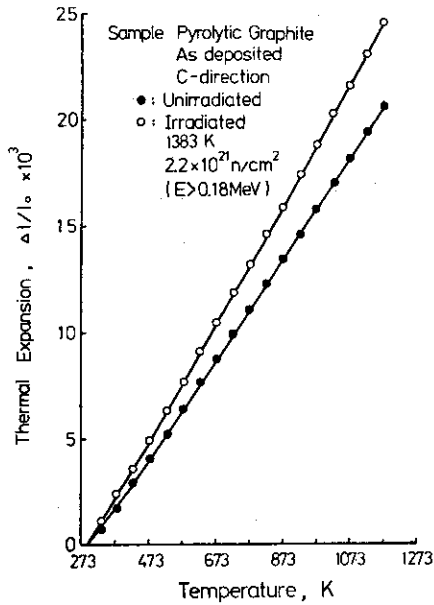


Fig. 3.5 熱処理前の熱分解黒鉛のc軸方向の熱膨張の高温照射による変化

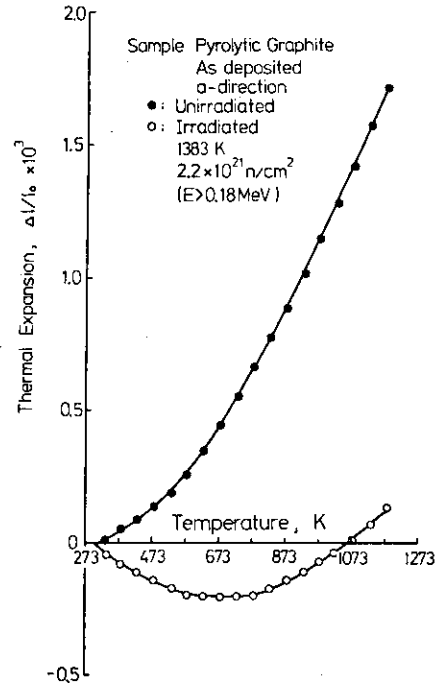


Fig. 3.6 熱処理前の熱分解黒鉛のa軸方向の熱膨張の高温照射による変化

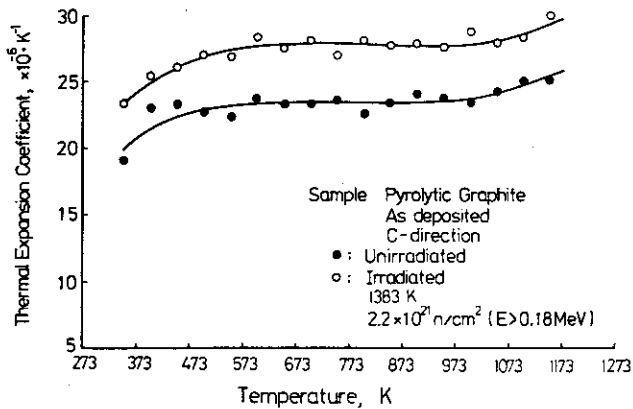


Fig. 3.7 熱処理前の熱分解黒鉛のc軸方向の熱膨張係数の高温照射による変化

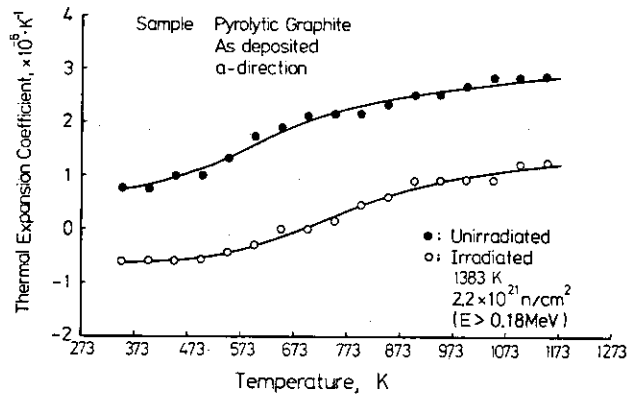


Fig. 3.8 熱処理前の熱分解黒鉛のa軸方向の熱膨張係数の高温照射による変化

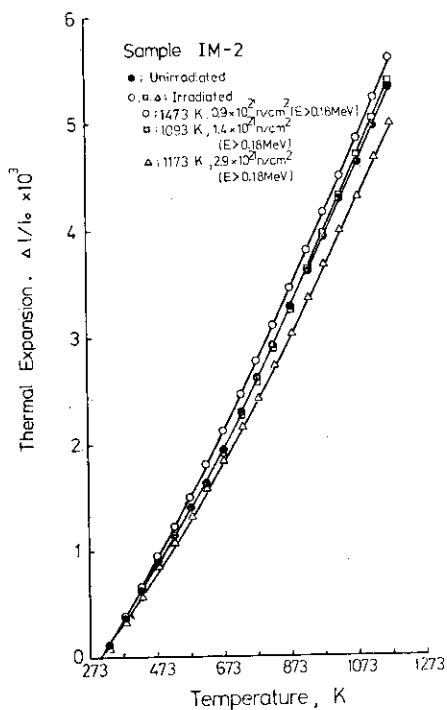


Fig. 3.9 ギルソナイトコークス系試料 IM-2 の293Kから1173Kまでの熱膨張の高温照射による変化

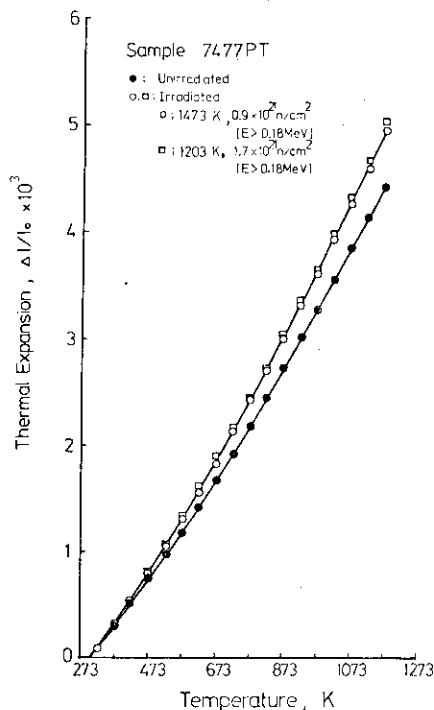


Fig. 3.10 針状石油コークス系微粒等方質試料7477PTの293Kから1173Kまでの熱膨張の高温照射による変化

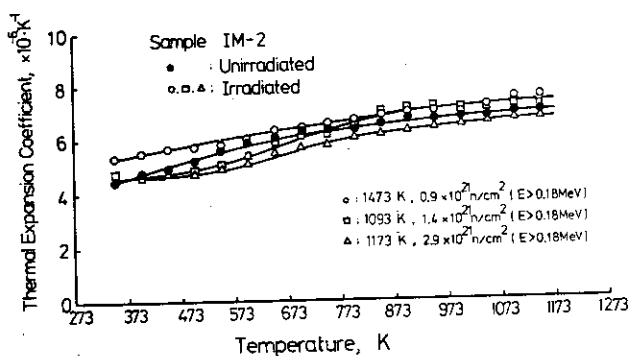


Fig. 3.11 ギルソナイトコークス系試料 IM-2 の293Kから1173Kまでの熱膨張の高温照射による変化

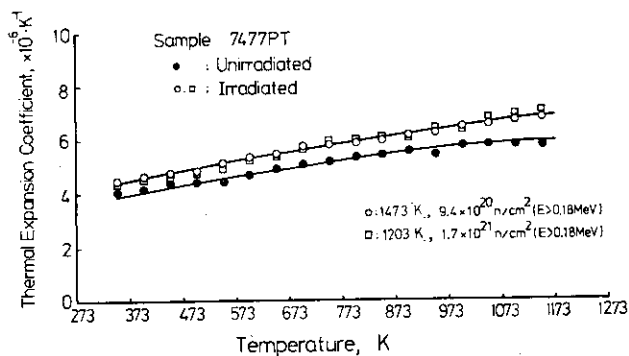


Fig. 3.12 針状石油コークス系微粒等方質試料7477PTの348Kから1148Kまでの熱膨張係数の高温照射による変化

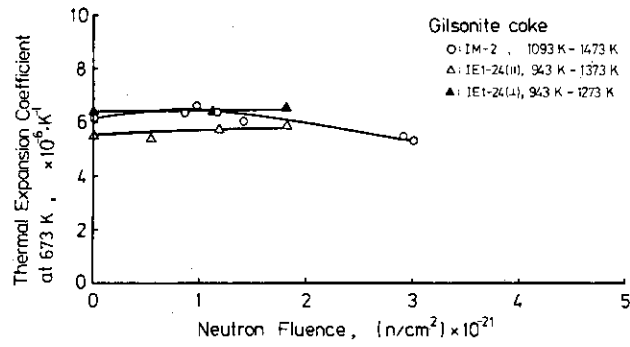


Fig. 3.13 ギルソナイトコークス系試料の熱膨張係数の高温照射による変化

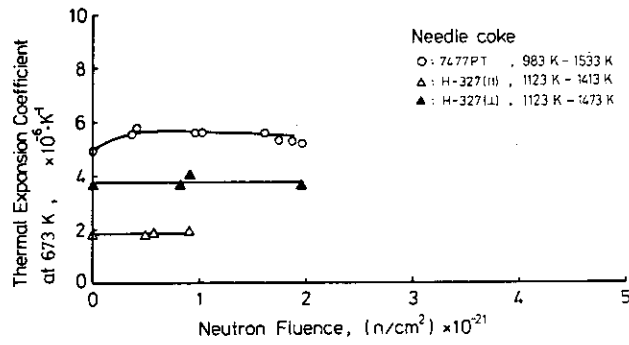


Fig. 3.14 針状石油コークス系試料の熱膨張係数の高温照射による変化

3.4 考 察

3.4.1 熱分解黒鉛

熱処理前の熱分解黒鉛の熱膨張係数は、黒鉛単結晶の格子熱膨張係数^{23, 26, 27)}に比較してc軸方向では小さいが、a軸方向では逆に大きく、かつc軸、a軸の両方向ともすべての測定温度領域で正の値である。一方、3273Kで4時間熱処理した試料のc軸およびa軸方向の熱膨張係数は、すべての測定温度領域で黒鉛結晶の値^{23, 26, 27)}とほとんど等しく、その異方比も大きい。このことは、3273Kで熱処理することによって熱膨張は黒鉛単結晶の挙動に近くなることを示唆しており、PappisとBlum⁸⁷⁾の実験結果とも一致する。

熱処理前の試料を中性子照射した場合には、熱膨張係数はc軸方向では増加、a軸方向では減少した。それらの値は、Fig. 3.3およびFig. 3.4に示した熱処理後の試料の照射前の値とほぼ等しく、熱膨張係数の異方比は照射によって顕著に増加した。熱膨張の測定に用いた試料は、照射によりa軸方向では11%の収縮、c軸方向では31%の膨張のそれぞれの巨視的な寸法変化を示し、またかさ密度は3.7%減少した。したがって、熱膨張係数は照射によってc軸方向では寸法の膨張とともに大きくなり、a軸方向では寸法の収縮とともに小さくなって、その熱膨張係数の照射による変化には巨視的な寸法変化が影響しているといえることができる。

一方、熱処理後の試料を 1503K で $2.4 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$)まで照射した場合にはa軸およびc軸の両方向の熱膨張係数は変化しない。また、 923K で $1.1 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$)まで照射した場合にもa軸、c軸の両方向の値には変化がみられなかった。

以上述べた熱分解黒鉛の熱膨張係数の照射による変化の原因としては次の三つの可能性が考えられる。

- (1) カサ密度の減少によって気孔率が増加し、結晶子の格子熱膨張の緩和が大きくなる。
- (2) 結晶子の格子熱膨張係数が照射により変化する。
- (3) 照射によって巨視的な寸法がc軸方向には膨張、a軸方向には収縮することに伴って結晶子の配向性が変化する。

以上の三つのうち、第1番目は照射による熱膨張係数の減少を意味する。第2番目の原因については、Kellyらの報告^{60, 89)}から、結晶子の熱膨張係数は照射によって変化していないと推察される。すなわち、Kellyら⁶⁰⁾によると、 $423\text{K} \sim 473\text{K}$ で照射した場合には、熱分解黒鉛の熱膨張係数は、c軸方向では減少するがa軸方向では増加し、この変化は結晶子の格子定数の変化と関連している。また、KellyとBrocklehurst⁸⁹⁾によると、 $2373\text{K} \sim 2473\text{K}$ で沈積させ、 3223K で熱処理した熱分解黒鉛を $543\text{K} \sim 733\text{K}$ で $2.5 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ まで高速中性子を照射した場合には、データのバラツキが大きくて明確ではないが、c軸およびa軸の両方向の熱膨張係数は変化せず、かつ格子定数も変化していない。以上のように比較的低温で照射して結晶子の格子定数が変化した場合に熱膨張係数は変化し、照射による結晶子の格子定数と格子熱膨張係数のそれぞれの変化は密接に関連している。なお、熱膨張係数の測定に供した試料とほぼ同じ照射条件の試料の格子定数は照射によって変化していない⁹⁰⁾。したがって結晶子の熱膨張係数は、照射によって変化していないと考えることができる。

以上の実験事実および考察から、熱分解黒鉛の熱膨張係数の照射による変化は第3番目の原因が支配的であると考えられる。なお、照射による変化の傾向は、Kellyら⁶⁰⁾の結果、および Bokros と Price⁸⁸⁾によって見い出されている高温照射によるBAFの変化の傾向とも一致する。

3.4.2 原子炉用黒鉛材料

第1章および第2章で述べたように、多結晶黒鉛材料の巨視的な熱膨張係数は、結晶子の格子熱膨張係数とその配向性、および適応係数の三つの因子によって決定される。したがって熱膨張係数の照射効果を解析する場合には、以上の三つの因子の照射による変化を考慮することが必要である。

(1) 結晶子の格子熱膨張係数の照射による変化

巨視的な熱膨張に対する結晶子の格子熱膨張係数の照射による変化の影響をみるためには、巨視的な熱膨張係数と結晶子の格子熱膨張係数の両者を同一試料について測定し、それらの測定結果を比較検討して解析することが望ましい。この実験では、結晶子の格子熱膨張の測定の代わりに、結晶子の結晶構造に類似した構造をもっていると考えられる3273 Kで4時間熱処理した熱分解黒鉛の照射前後の熱膨張係数を測定し、照射による結晶子の熱膨張係数の変化を推察した。その結果、a軸方向の熱膨張係数は約653Kで零で、それよりも低い温度では負、高い温度では正の値を示し、かつ照射による変化がみうけられない。またc軸方向の熱膨張係数の温度変化は黒鉛結晶の場合^{23, 26, 27)}と同じであり、その値は照射によって変化していない。以上の実験事実から、この実験の照射条件では、結晶子のa軸およびc軸方向の格子熱膨張係数は照射によって変化していないと推察される。なお、結晶子の格子熱膨張係数は、照射温度が423K~473Kの場合には照射によって変化し⁶⁰⁾、この実験の照射条件に近い条件で照射した試料の格子熱膨張係数は照射によって変化しなかったことが報告されている。^{60, 61)}したがって、以上の考察から照射による巨視的な熱膨張係数の変化に寄与している原因としては結晶子の格子熱膨張係数の変化は考えられない。

(2) 結晶子の配向性の照射による変化

結晶子の配向性の照射による変化では、Fig. 3.14に示したように、異方質試料H-327の押し出し方向に平行および垂直の両方向の熱膨張係数は照射によって変化せず、かつその異方比も変化していない。したがって、結晶子の配向は照射によって変化していないと考えられる。

(3) 適応係数の照射による変化

Fig. 3.13およびFig. 3.14に示したように、多結晶黒鉛材料の熱膨張係数の照射による変化は、照射によって増加する領域と減少する領域の二つに大きく分けられる。照射によって増加する領域は試料によって異なる。照射量が少ない領域ではIM-2, IE1-24, 7477PTなどの等方質または準等方質黒鉛材料で、かつ照射前の熱膨張係数が大きい試料ほど照射による変化が大きい。他方、異方質黒鉛材料H-327の熱膨張係数は照射量が増加しても変化が認められなかった。照射による熱膨張係数の減少は、IM-2やIE1-24などのギルソナイトコークス系の熱膨張係数の大きい試料にみられた。したがって、照射前の熱膨張係数が大きくて適応係数の大きい試料ほど熱膨張係数は照射によって顕著に変化するということができる。

Fig. 3.15およびFig. 3.16に348K~1148Kまでの適応係数(γ_v)の温度依存性の照射による変化を示した。ここで適応係数は第2章で述べた定義にしたがって求め、結晶子の格子熱膨張係数にはNelsonとRileyによる値²⁷⁾を用いた。等方質黒鉛材料の場合、その体熱膨張係数は線熱膨張係数のほぼ3倍に等しいので、一つの方向の線熱膨張係数の測定値から体熱膨張係数を求めた。すべての試料の適応係数は温度が高くなるにしたがって大きくなるが、その温度依存性は照射量や試料の材質によって異なっており、照射による内部微細構造の変化が試料の材質によって異なることを示唆している。また、Fig. 3.13およびFig. 3.14に示したように、等方質および準等方質黒鉛材料の熱膨張係数の照射による変化は照射量の少ない領域で大きい、このことは適応係数の変化もその領域で大きいことを意味している。第2章で述べたように、適応係数は気孔の形状や分布によって影響され、適応係数が大きければ大きいほど熱膨張係数は大きい。したがって、等方質および準等方質黒鉛材料の場合は照射前に微細気孔の影響がより少なく、熱膨張係数が大きく、その微細気孔が照射による結晶子の寸法変化などの照射挙動の影響を容易にうけるようになる結果、比較的照射量の少ない領域で照射の影響が現われると考えられる。照射量が多くなって熱膨張係数が減少する領域では、照射による適応係数の減少を結晶子の寸法変化などの照射挙動に起因する微細気孔の影響の減少によっては説明できない。この照射量領域では結晶子内あるいはその周囲に新たなクラックが発生して結晶子のc軸方向の熱膨張がより多く緩和されるようになり、その結果巨視的な熱膨張係数が小さくなると考えられる。針状石油コークス系試料H-327の場合には、照射前には微細気孔の影響が大きく、熱膨張係数が小さいので、照射による結晶子の寸法変化などの照射挙動の影響を顕著にうけず、たとえ結晶子に変化してもその変化が微細気孔によって緩和されるために巨視的な熱膨張係数は照射によって変化しないと考えられる。しかし、以上の考察から、照射量がさらに多くなった場合には巨視的な熱膨張係数の変化が予想される。

Fig. 3.17およびFig. 3.18に348Kを基準にした場合の結晶子の体熱膨張係数の変化¹⁹⁾($\Delta\alpha_{v\ell}$)とIM-2および7477PTの両試料の巨視的な体熱膨張係数の変化($\Delta\alpha_v$)の関係を示した。IM-2の場合、 $\Delta\alpha_{v\ell}$ に対する $\Delta\alpha_v$ の変化量は照射量が多くなるにしたがって次第に小さくなる。すなわち、照射量が $0.9 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$)の場合には、 $\Delta\alpha_{v\ell}$ が大きくなるにしたがってすべての測定温度領域での $\Delta\alpha_v$ の変化がみられる。照射量が $1.4 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$)の場合には約523K以下、さらに照射量が $2.9 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$)に増加すると約573K以下のそれぞれの温度領域では $\Delta\alpha_v$ の増加がみられないが、それ以上の温度では $\Delta\alpha_v$ は増加し、その温度変化の傾向は照射量の大小によって著しく異なる。これらの実験事実は、照射量が増大するにしたがって巨視的な熱膨張に伝達される結晶子の熱膨張の割合が特に低い温度領域では照射前に比較して小さくなっていることを示唆している。したがって、前に述べた考察から結晶子の格子熱膨張係数はこれらの照射条件では照射によって変化しないと考えられるので、熱膨張に影響を与えるような新たな微細気孔の変化が照射によって生じていると考えられる。また、照射条件が異なった場合の $\Delta\alpha_{v\ell}$ と $\Delta\alpha_v$ の両者の温度変化の傾向は等しくない、巨視的な熱膨張に影響をおよぼしている微細気孔の形状や分布の照射による変化は照射条件の違いによって異なっていると考えられる。

一方、針状石油コークス系試料の7477PTの場合には照射量が増えると熱膨張係数は増加

するのみである。また、 $\Delta\alpha_{vl}$ とともに $\Delta\alpha_v$ も増加し、 $\Delta\alpha_{vl}$ と $\Delta\alpha_v$ の両者の温度変化は照射前後でほとんど同じである。このことは第2章で述べたように、7477 PT ではある特定の大きさをもった気孔のところに気孔容積が集中する気孔径分布を示している。したがって、この気孔構造が照射によって一様に変化しているために、照射条件が異なっても $\Delta\alpha_{vl}$ と $\Delta\alpha_v$ の温度変化はほとんど同じであると考えられる。

(4) 熱膨張係数と開気孔率の関係

多結晶黒鉛材料は高温照射によって巨視的な寸法変化を生じ、それに伴って微細構造が変化することが知られている。⁵⁶⁾ その高温照射による寸法変化挙動は試料の種類によって異なるので、前にも述べたように、試料内部の気孔の形状や分布の照射による変化も試料によって異なることが考えられる。ここではそれらの気孔構造の照射による変化と熱膨張係数の変化との関係について考察する。

Fig. 3.19~Fig. 3.21 に水銀ポロシメトリーにより求めた開気孔率と照射による巨視的な体積変化の関係を示した。ここで全開気孔容積は水銀圧力 275 MPa (4 000 psi) での水銀浸透量で表わした値である。また各気孔径領域における気孔容積は、気孔径分布の測定結果から、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下、 $0.1\ \mu\text{m}-1\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}-10\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}-100\ \mu\text{m}$ の四つのそれぞれの領域での水銀浸透量で表わした値である。Fig. 3.19 は IM-2 の試料の場合で、照射の初期にはわずかな体積の膨張と開気孔率の減少がみられる。開気孔率は、照射量が多くなって体積が減少するにしたがって減少する。この変化の傾向は、各気孔径領域におけるそれぞれの気孔の開気孔率の変化の傾向と同じである。7477 PT の試料の場合には照射によって体積が減少すると開気孔率は減少する。(Fig. 3.20) H-327 の試料の場合には体積は照射によって一旦増加した後には照射量が増加するにしたがって減少するが、各気孔径領域におけるそれぞれの気孔の開気孔率の変化と体積変化の関係は複雑である。(Fig. 3.21)

以上述べた体積変化と開気孔率の変化の関係、ならびに Fig. 3.13 および Fig. 3.14 をもとにして開気孔率と熱膨張係数の関係について考察する。IM-2 の試料の場合、照射の初期には開気孔率と熱膨張係数の両者は増加している。照射量が約 $1.2 \times 10^{21}\ \text{n/cm}^2$ ($E > 0.18\ \text{MeV}$) よりも多くなると熱膨張係数は減少し、また体積の減少とともに開気孔率が減少する。この場合、結晶子の格子熱膨張が開気孔によって緩和されていると仮定すれば、開気孔率が増加すれば熱膨張係数は減少することになり、照射による開気孔率の変化と熱膨張係数の変化の関係を説明できない。したがって、開気孔は巨視的な熱膨張に対しては影響をおよぼしていないと考えることができ、このことは第2章で述べた結論と一致するものである。さらに照射量が多くなった場合には熱膨張に影響をおよぼすような微細気孔の変化が生じていると考えられる。

7477 PT の試料の場合には、照射量が $2 \times 10^{21}\ \text{n/cm}^2$ ($E > 0.18\ \text{MeV}$) までは熱膨張係数は増加し、開気孔率は減少する傾向であり、IM-2 の場合の挙動と異なる。H-327 の試料の場合には、照射によって各気孔径領域でのそれぞれの大きさの気孔の開気孔率は増加したり、あるいは減少したりして複雑に変化しているにもかかわらず巨視的な熱膨張係数は変化していない。このことは、他の試料と同様、開気孔率と熱膨張係数の両者の変化には相関関係がないことを示唆していると考えられる。

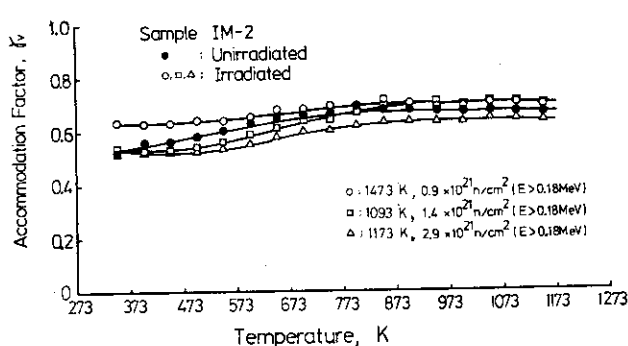


Fig. 3.15 ギルソナイトコークス系試料IM-2の348Kから1148Kまでの適応係数の高温照射による変化

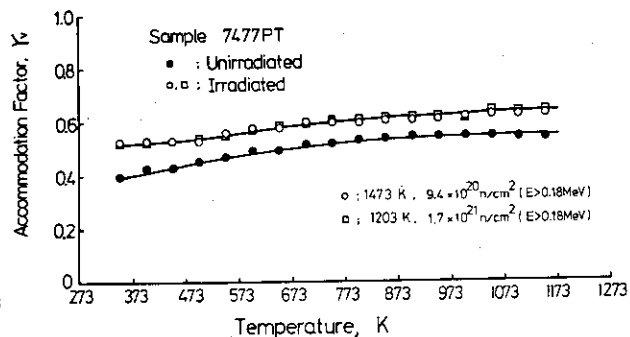


Fig. 3.16 針状石油コークス系微粒等方質試料7477PTの348Kから1148Kまでの適応係数の高温照射による変化

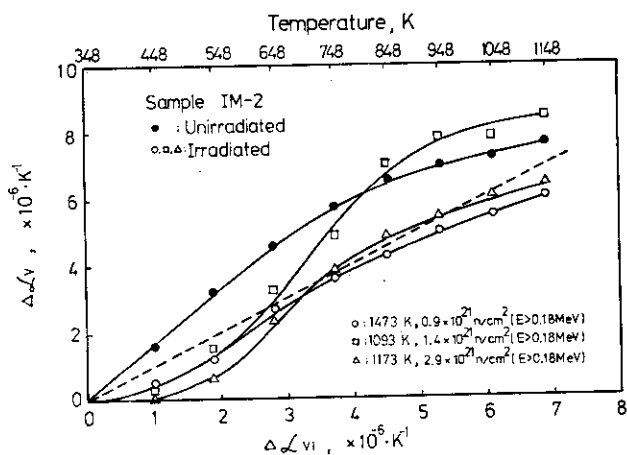


Fig. 3.17 348Kを基準にした場合のギルソナイトコークス系試料IM-2の巨視的な体熱膨張係数の変化と結晶子の体熱膨張係数の変化の関係の高温照射による変化

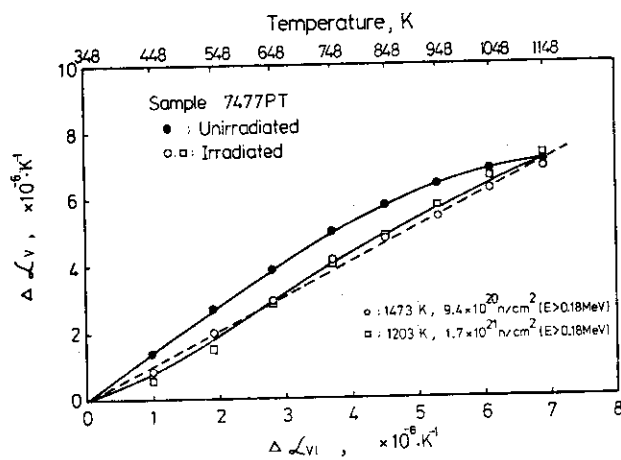


Fig. 3.18 348Kを基準にした場合の針状石油コークス系微粒等方質試料7477PTの巨視的な体熱膨張係数の変化と結晶子の体熱膨張係数の変化の関係の高温照射による変化

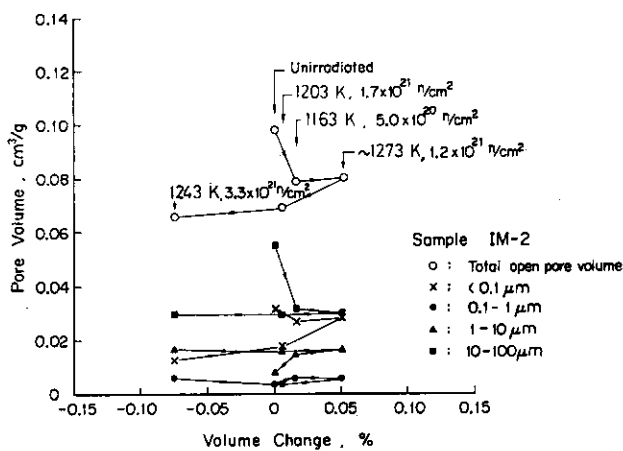


Fig. 3.19 ギルソナイトコークス系試料IM-2の高温照射による体積変化と開気孔の容積の関係

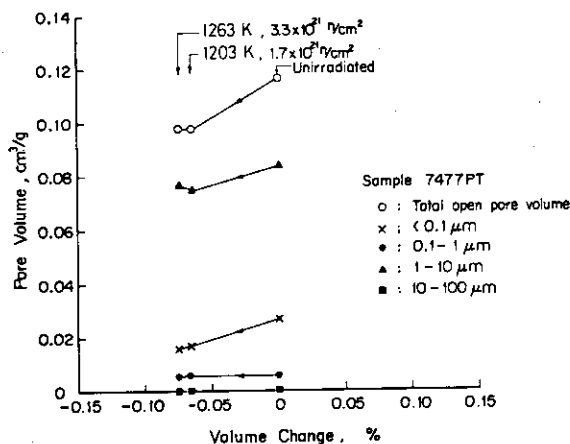


Fig. 3.20 針状石油コークス系微粒等方質試料7477PTの高温照射による体積変化と開気孔の容積の関係

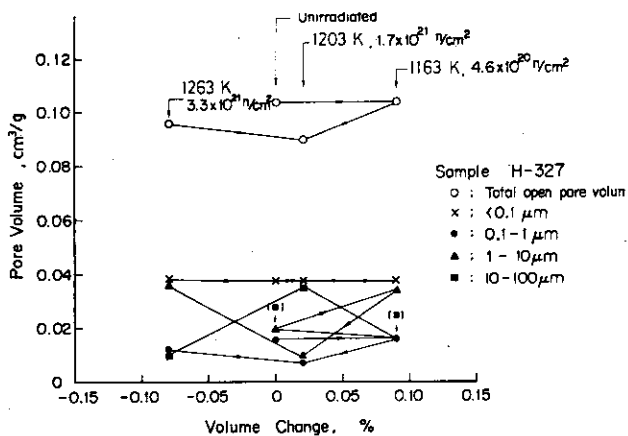


Fig. 3.21 針状石油コークス系異方質試料H-327の高温照射による体積変化と開気孔の容積の関係

3.4.3 熱膨張係数と寸法変化の関係

結晶子の性質および微細気孔によって影響される熱膨張挙動は、前に述べたように、照射による寸法変化挙動と密接に関連しており、ここではこれらの両者の関係および高温照射による寸法変化挙動について解析した結果を記述する。

多結晶黒鉛材料の寸法変化は、結晶子の寸法変化や配向性、ならびに気孔による影響などによって支配される。したがって、それは第1章および第2章で述べた熱膨張係数を表わす式と類似した式で表わされ、押し出し方向に平行および垂直方向の照射による寸法変化をそれぞれ $(\Delta l/l)_{//}$ 、 $(\Delta l/l)_{\perp}$ で表わすと、それらは (3.1) および (3.2) 式で表わすことができる。⁹¹⁾

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{//} = \gamma_v \left(1 - \frac{I_3}{I_1}\right) \cdot \frac{\Delta X_c}{X_c} + \left(1 - \gamma_v + \frac{\gamma_v \cdot I_3}{I_1}\right) \cdot \frac{\Delta X_a}{X_a} \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\perp} = \frac{\gamma_v}{2} \cdot \frac{I_3}{I_1} \cdot \frac{\Delta X_c}{X_c} + \left(1 - \frac{\gamma_v}{2} \cdot \frac{I_3}{I_1}\right) \cdot \frac{\Delta X_a}{X_a} \quad (3.2)$$

ここで、 γ_v は適応係数、 I_1 および I_3 は、(3.3) 式で定義される値である。⁸²⁾

$$I_n = \int_0^{\pi} I(\phi) \sin^n \phi \, d\phi \quad (3.3)$$

ϕ は押し出し方向と結晶子の c 軸方向とのなす角度である。 I_3/I_1 は (3.4) 式で与えられる。^{82, 92)}

$$\frac{I_3}{I_1} = \frac{2\alpha_{\perp} - 2\alpha_a}{\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp} - 3\alpha_a} \quad (3.4)$$

ここで、 $\alpha_{//}$ および α_{\perp} は押し出し方向に平行および垂直方向の巨視的な熱膨張係数、 α_a は結晶子の a 軸方向の熱膨張係数である。

(3.1) および (3.2) 式から (3.5) 式が求まる。

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\perp} - \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{//} = \gamma_v \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{I_3}{I_1} - 1\right) \cdot \chi_T \quad (3.5)$$

ここで結晶子の a 軸、c 軸方向のみかけの寸法変化をそれぞれ $\Delta X_a/X_a$ 、 $\Delta X_c/X_c$ とすれば、 χ_T は

$$\chi_T = \frac{\Delta X_c}{X_c} - \frac{\Delta X_a}{X_a} \quad (3.6)$$

である。一方、 V および ΔV を試験片の体積および照射による体積変化量とすれば、 $\gamma_v \times \chi_T$ は (3.1) および (3.2) 式から (3.7) 式で与えられる。

$$\frac{\Delta V}{V} - \frac{3\Delta X_a}{X_a} = \gamma_v \cdot \chi_T \quad (3.7)$$

したがって、(3.6) および (3.7) 式から (3.8) 式が得られる。

$$\left\{ \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\perp} - \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{//} \right\} / \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{I_3}{I_1} - 1\right) = \frac{\Delta V}{V} - \frac{3X_a}{X_a} \quad (3.8)$$

$(\Delta V/V)$, $(\Delta l/l)_{//}$, $(\Delta l/l)_{\perp}$, I_3/I_1 は実験によって求められるので, (3.8)式から $\Delta X_a/X_a$ が求められる。また, $\Delta X_a/X_a$ を (3.1) または (3.2) 式に代入すれば $\Delta X_c/X_c$ を求めることができる。

寸法変化の計算の一例として, 1273 K ~ 1373 K の温度で照射した場合をとりあげる。ここでは H-327 の試料の寸法変化および熱膨張係数の変化から $\Delta X_a/X_a$, $\Delta X_c/X_c$ を求め, それらを 7477 PT や H-451 などの試料の場合に適用して寸法変化を求めた。

Fig. 3.22 は H-327 の試料の寸法変化である。斜線で示した部分は Pitner による測定値⁶⁵⁾で, データのバラツキがかなり大きい。実線で示した値は $\Delta X_a/X_a$ および $\Delta X_c/X_c$ を求めるために用いた寸法変化である。丸印は実験値であり, Pitner の結果とほぼ一致した。

Fig. 3.23 に H-327 の試料の熱膨張係数の照射による変化を Pitner の結果⁶⁵⁾とともに示したが, 両者の照射による変化は一致した。

Fig. 3.22 および Fig. 3.23 の実験結果から $(\Delta V/V)$ と $\{(\Delta l/l)_{//} - (\Delta l/l)_{\perp}\} / (3I_3/2I_1 - 1)$ の関係を求め, さらに (3.8) 式をもとにして各照射量における $\Delta X_a/X_a$ を求め, その値を (3.1) 式に代入して $\Delta X_c/X_c$ を求めた。この場合, α_a および α_c は, この実験の照射条件では照射によって変化しないことが明らかになり, また報告もされている^{60, 89)}ので, 計算の場合には α_a および α_c のそれぞれの値を $-0.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $2.80 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ とした。²⁷⁾

7477 PT および H-451 の試料の寸法変化を求める場合には, r_v は各試料の照射前の熱膨張係数の測定値から求め, また H-327 から得られた $\Delta X_a/X_a$ および $\Delta X_c/X_c$ とともに r_v を (3.1) および (3.2) 式に代入して寸法変化を求めた。その結果を Fig. 3.24 ~ Fig. 3.26 に示した。

7477 PT の試料の場合, 実測値のバラツキがかなり大きい, 計算値と実測値は照射量が $3.5 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) までほとんど一致する。H-451 の試料の場合には, 半径方向と軸方向の両方向とも計算値と実測値⁷¹⁾はほぼ一致するが, 照射量が多くなるにしたがって計算値と実測値の変化の傾向が異なってくる傾向がみられる。

以上の解析から, 一定の照射条件において一つの試料から求めた $\Delta X_a/X_a$ と $\Delta X_c/X_c$ の値をもとにして, 他の試料の比較的の低い照射量領域での寸法変化を求めることが可能であると結論された。また, 寸法変化は, 適応係数 (r_v) が大きければ大きいほど小さく, 等方的になり, これは (3.1) および (3.2) 式からも明らかである。したがって, 熱膨張係数が大きくて等方質試料ほど照射による寸法変化は小さいことが明らかになった。このことは次のように説明することができる。

熱膨張係数が大きいことは, 結晶子の熱膨張が気孔によって緩和される程度が小さくて, 巨視的な熱膨張に対して影響する程度が大きいことを意味している。さらに等方質であれば結晶子の熱膨張は巨視的にみてすべての方向に同じように影響する。この考えは寸法変化挙動に対しても同じであると考えられる。結晶子の寸法変化が巨視的な寸法変化におよぼす影響は, 結晶子の寸法変化の他に結晶子の配向性や気孔の形状や分布などによって支配される。照射によって結晶子の寸法は c 軸方向では膨張し, a 軸方向では収縮するが, c 軸方向の寸法変化を $\Delta c/c$, a

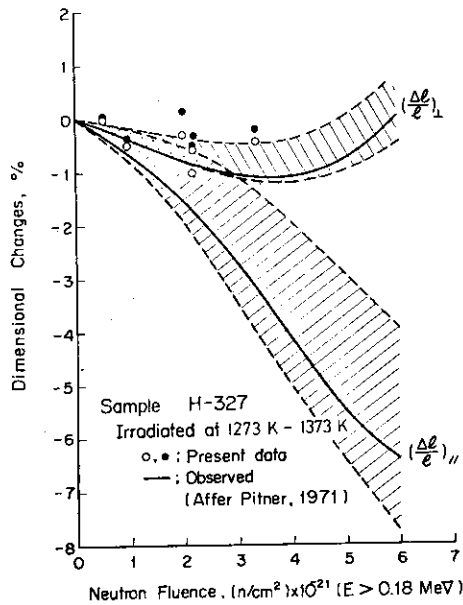


Fig. 3.22 針状石油コークス系異方質試料 H-327 の高温照射による寸法変化

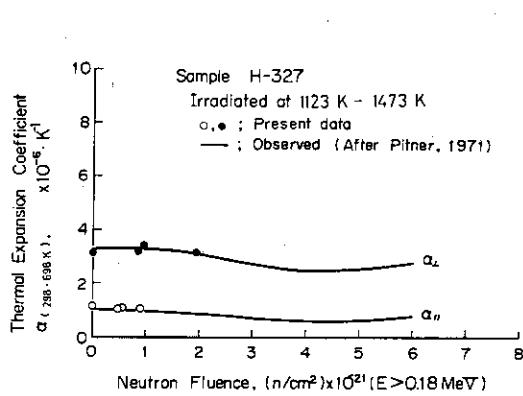


Fig. 3.23 針状石油コークス系異方質試料 H-327 の高温照射による熱膨張係数の変化

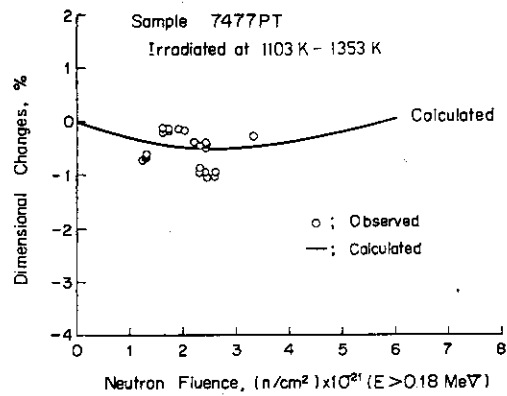


Fig. 3.24 針状石油コークス系微粒等方質試料 7477PT の寸法変化の実測値と計算値の比較

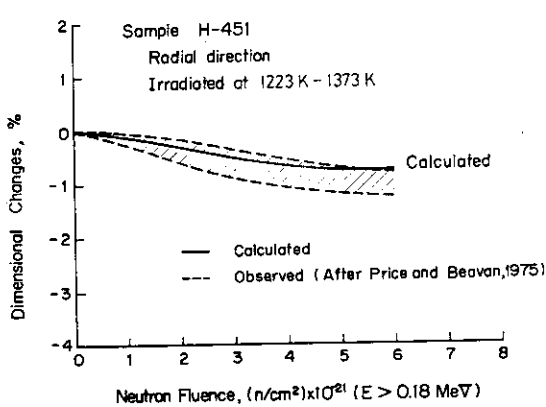


Fig. 3.25 石油コークス系準等方質試料 H-451 の寸法変化の実測値と計算値の比較 (半径方向)

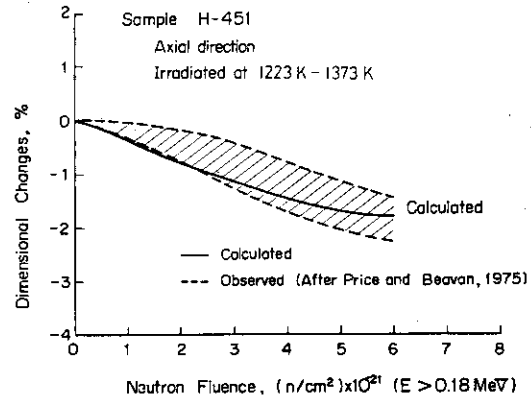


Fig. 3.26 石油コークス系準等方質試料 H-451 の寸法変化の実測値と計算値の比較 (軸方向)

軸方向のそれを $\Delta a/a$ とすれば、その結晶子の体積変化は次のように表わされる。

$$\Delta V/V \doteq \Delta c/c + 2\Delta a/a \quad (3.9)$$

したがって、結晶子の寸法変化が巨視的な寸法変化に影響をおよぼさないためには、まず第一に $\Delta V/V=0$ であることが必要である。すなわち、

$$(\Delta a/a)/(\Delta c/c) = -0.5 \quad (3.10)$$

次に、結晶子がすべての方向に同じように配向されていること、すなわち等方質であって、結晶子の a 軸と c 軸の両方向の寸法変化が巨視的にみれば互いに打ち消し合うことが必要である。

以上述べたように、熱膨張係数と高温照射による寸法変化とは密接に関連しており、Kelly⁶¹⁾ も指摘しているように、高温照射による寸法変化の小さい黒鉛材料は、熱膨張係数が大きくてより等方質な材料であることが解析により明らかになった。

3.5 結 論

熱分解黒鉛および原子炉用黒鉛材料の熱膨張係数の高温照射効果に関する実験結果および考察から次のことが明らかになった。

(1) 熱処理前の熱分解黒鉛の熱膨張係数は、黒鉛単結晶の値に比較して、c 軸方向では小さく、a 軸方向では大きい。しかし、3273K で4時間熱処理した試料の熱膨張係数は a 軸、c 軸の両方とも黒鉛単結晶の値とほぼ等しい。

(2) 熱処理前の熱分解黒鉛を高温照射するとその熱膨張係数は c 軸方向では増加し、a 軸方向では減少する。他方、3273K で4時間熱処理した試料の熱膨張係数は高温照射によってほとんど変化しない。熱分解黒鉛の熱膨張係数の照射による変化に対しては結晶子の配向性の変化の影響が支配的であると考えられる。

(3) 高温照射による原子炉用黒鉛材料の熱膨張係数の変化は黒鉛材料の種類によって異なる。すなわち、ギルソナイトコークス系等方質黒鉛材料 IM-2 の熱膨張係数は、照射量が増加するにしたがって一旦増加した後減少し、照射前の値よりも小さくなる。

針状石油コークス系微粒等方質黒鉛材料 7477PT の熱膨張係数は、照射の初期に増加し、その後は照射量が増大しても変化しない。

針状石油コークス系異方質黒鉛材料 H-327 の押し出し方向に平行および垂直の両方向の熱膨張係数は、 $2.0 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ MeV}$) までの高温照射によっても変化しない。

(4) IM-2 の熱膨張係数の温度変化の傾向は照射量によって異なるが、7477PT や H-327 の熱膨張係数の温度依存性は照射によって変化しない。

(5) 以上の実験事実から、多結晶黒鉛材料の熱膨張係数の高温照射効果には微細気孔構造の照射による変化の影響が支配的であると考えられる。

(6) 熱膨張係数と照射による寸法変化の両者は類似した式で表わされ、それらの式を用いて解析した結果、熱膨張係数が大きくて等方質試料ほど寸法変化が小さいことが明らかになった。また (3.1) あるいは (3.2) 式から、一つの試料について結晶子の寸法変化が既知の場合に

は、比較的照射量が低い領域での他の試料の巨視的な寸法変化を求めることが可能であることが明らかになった。

4. 原子炉用黒鉛材料の熱膨張に対する圧縮荷重を付加した場合の残留ひずみの影響

4.1 研究目的

この章は、原子炉用黒鉛材料に圧縮荷重を付加した場合の熱膨張の挙動についての実験結果ならびにその考察をまとめたものである。

Gazda⁹³⁾ および Hart⁹⁴⁾ は、多結晶黒鉛材料に圧縮荷重を付加した場合、その圧縮荷重を付加した方向が押し出し、あるいは成型加圧方向に平行および垂直のどちらの方向であっても、その圧縮荷重を付加した方向の熱膨張係数は増加し、それらは 3173K ⁹³⁾ あるいは 1573K ⁹⁴⁾ での焼鈍によって回復することを見出した。

第1章および第2章ですでに述べたように、原子炉用黒鉛材料は 3173K 以上の高温で黒鉛処理されているので、その材料には微細なクラックが多数存在し、それらが巨視的な熱膨張の挙動に大きな影響をおよぼしている。すなわち、多結晶黒鉛材料の巨視的な熱膨張係数は、結晶子の c 軸方向の大きな熱膨張がそれらの微細なクラックによって緩和されるために結晶子の c 軸方向の格子熱膨張係数よりも小さくなると説明され、それらの影響を考慮にいたした熱膨張の理論も提案されている⁴²⁻⁴⁴⁾。

一方、圧縮荷重の付加のように試料の外部から荷重を付加した場合には試料内部の種々の部分に変化をうけるが、その影響をうける因子の一つに微細なクラックあるいは気孔が考えられる。この圧縮荷重の付加による微細気孔の変化が巨視的な熱膨張の変化を引き起こすというように、熱膨張の挙動と圧縮荷重付加の効果は、微細構造の変化を介して密接に関連していると考えられる。したがって、圧縮荷重を付加することによって生じる内部微細構造の変化と熱膨張との関連を調べることは多結晶黒鉛材料の熱膨張の挙動を明らかにするための一つの方法である。

Gazda⁹³⁾ と Hart⁹⁴⁾ は、圧縮荷重を付加することによって気孔構造などの内部構造がどのような変化をうけ、また残留ひずみや気孔構造の変化などが熱膨張の挙動にどのような影響をおよぼし、それらが焼鈍によってどのように変化するかということについては明らかにしていない。

ここでは、原子炉用黒鉛材料に圧縮荷重を付加することによって生じた残留ひずみや気孔構造の変化の熱膨張に対する影響とともに熱膨張係数、気孔構造および残留ひずみの熱回復について調べ、多結晶黒鉛材料の熱膨張の挙動に関して検討を行なった。

4.2 実験方法

4.2.1 試料

この実験に用いた試料は、ギルソナイトコークスおよび針状石油コークスを原料とする原子炉用黒鉛材料であり、Table 4.1 に用いた試料を総括して示した。熱膨張測定のための試験片の形状は、大きな素材から端部を $3\text{ cm} \sim 5\text{ cm}$ 取り除いた後、成型加圧方向に平行および垂直

方向に 10mm×10mm×50mmの素材を切り出し、直径5mm、長さ20mmの円柱状に加工したものである。熱膨張を測定した後その試料を気孔径分布の測定に供した。なお、熱膨張測定および圧縮荷重を付加する前に 1.3×10^{-2} Paの真空中で2273Kで1時間の熱処理を行なった。

Table 4.1 熱膨張測定用試料の諸性質

Sample	Coke	Forming method	Bulk density (Mg/m ³)	Compressive strength(MPa)
7 4 7 7 PT	微粒針状石油コークス	型 込 め	1.71	78
7 4 7 7	微粒針状石油コークス	型 込 め	1.72	96
H - 3 2 7	針状石油コークス	押し出し	1.79	34 (//) 29 (⊥)
SEG-RM-H	針状石油コークス	押し出し	1.70	37 (//) 36 (⊥)
I M 2 - 2 4	ギルソナイトコークス	型 込 め	1.78	71
I M - 2	ギルソナイトコークス	型 込 め	1.76	78

4.2.2 実験方法

(1) 熱膨張および気孔径分布の測定

熱膨張および気孔径分布の測定方法については、第2章に詳細に記述しているのでここで述べることは省略する。この実験においては、焼鈍による影響をみるために熱膨張の第1回目の測定では昇温と冷却の両過程において測定した。さらに、第1回目の測定で室温まで冷却した後には試験片の残留膨張が認められたので、記録計の読みを零点に戻した後、第1回目の測定と比較するために第1回目と全く同一測定条件で第2回目の昇温と冷却の両過程における熱膨張の測定を行なった。なお、熱膨張の測定は1173Kまでしかできなかったため、圧縮荷重を付加した後の試料の1773Kおよび2273Kでの熱処理は、他の電気炉を用いて 1.3×10^{-2} Paの雰囲気中で1時間行なった。

(2) 圧縮荷重の付加

インストロン型試験機を用いて試験片に圧縮荷重を付加した。熱膨張を測定した後、最初各々の試験片に圧縮破壊強度の約30%および約80%に相当する圧縮荷重を付加した。さらに約30%の圧縮荷重を付加した試料については、1173Kまでの昇温と冷却の両過程での熱膨張を測定した後、圧縮破壊強度の約50%に相当する圧縮荷重を付加して再び1173Kまでの熱膨張を測定した。以後、このような方法を圧縮破壊強度の70%、90%に相当する圧縮荷重を付加した試料について、同じ方法で荷重付加と熱膨張の測定を繰り返した。これに対して最初約80%の圧縮荷重を付加した試料については、繰り返し荷重を付加した試料と比較するために熱膨張を測定した後新たに他の大きさの圧縮荷重を付加しなかった。また、これらの試料に圧縮荷重を付加する前後にはマイクロメータを用いて試験片の長さを測定し、残留ひずみを求めた。

4.3 実験結果

4.3.1 熱膨張

Fig. 4.1~Fig. 4.8に、一例として、H-327, 7477PTおよびIM2-24の各試料に圧縮荷重を付加した場合の第1回目、第2回目および圧縮荷重を付加しない場合のそれぞれの室温から1173Kまでの昇温と冷却の両過程での熱膨張の測定結果を示した。なお、これらの図では圧縮荷重を付加する前と、圧縮荷重を付加した後の第1回目の室温における値を同じ原点に示した。圧縮荷重を付加する前の試験片の長さを基準にすると、圧縮荷重の付加による残留ひずみのため試験片自体の原寸法が変化しているため、第1回目の測定の昇温過程の原点は圧縮荷重を付加する前のそれと一致しない。さらに、第2回目の測定の室温における値は、第1回目の測定での1173Kでの焼鈍により試験片の長さが変化しているため、圧縮荷重を付加する前の値と一致しない。(Fig. 4.24参照) しかしながら、マイクロメーターによる残留ひずみの測定精度が熱膨張の測定精度に比較して悪いので、すべての測定について各測定前の試験片の室温における長さを基準にして図に示した。

Fig. 4.1およびFig. 4.2は、針状石油コークス系異方質黒鉛材料H-327(∩)に圧縮強度(σ_f)のそれぞれ30%および80%に相当する圧縮荷重を付加した場合の測定結果である。ここで、(∩)の記号は押し出し方向に平行方向に圧縮荷重を付加し、その方向の熱膨張を測定したことを意味する。以後、 σ_f は各試料のそれぞれの平均圧縮強度を示す。

Fig. 4.1においては第1回目および第2回目の測定の昇温と冷却の両過程での熱膨張は全く一致するのに対して、Fig. 4.2ではこの両者の熱膨張の間に明らかな相違がみられ、昇温過程の熱膨張の値が冷却過程のそれよりも小さい。また、1173Kまで測定した後で室温まで冷却した場合、 $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ は零にならず、焼鈍によって試験片自体の寸法が増加したことを示している。ここで、 l_0 は熱膨張を測定する前の試験片の室温における寸法、 Δl は1173Kまでの焼鈍中に変化した試験片の寸法の変化量である。さらに、第2回目の測定と圧縮荷重を付加しない場合の熱膨張の差は、付加した圧縮荷重が $0.3\sigma_f$ の場合にはみられないが、 $0.8\sigma_f$ の場合には明らかに有意差がみうけられ、第2回目の測定が圧縮荷重を付加しない場合よりも熱膨張が大きい。また、 $0.3\sigma_f$ および $0.8\sigma_f$ の両方の場合とも第2回目の測定の昇温と冷却の両過程の熱膨張は実験誤差の範囲内で一致し、試験片の原寸法の焼鈍による変化は認められなかった。

Fig. 4.3およびFig. 4.4はH-327(∪)にそれぞれ $0.3\sigma_f$ および $0.8\sigma_f$ に相当する圧縮荷重を付加した場合の室温から1173Kまでの熱膨張の変化である。ここで、(∪)の記号は押し出し方向に垂直方向に圧縮荷重を付加し、その方向の熱膨張を測定したことを意味する。これらの結果とFig. 4.1およびFig. 4.2を比較すると、(∩)と(∪)の両方向の熱膨張は類似した変化の傾向である。また、同じ圧縮荷重を付加した場合の熱膨張の変化量は(∪)方向が(∩)方向よりも大きい。さらに、付加した圧縮荷重が $0.3\sigma_f$ の場合に、(∩)方向では圧縮荷重を付加することによって熱膨張の変化が生じなかったのに対して、(∪)方向ではわずかな増加がみうけられ、第1回目の昇温過程の熱膨張が冷却過程のそれと一致する温度(回復温度)は約1073Kである。また、 $0.8\sigma_f$ の場合の回復温度は1173K以上であり、(∩)方向も同様な変化の傾向を示した。

Fig. 4.5 および Fig. 4.6 は石油コークス系微粒等方質黒鉛材料 7477PT の場合、また Fig. 4.7 および Fig. 4.8 はギルソナイトコークス系等方質黒鉛材料 IM2-24 (//) の場合に、それぞれ $0.3\sigma_f$ および $0.8\sigma_f$ に相当する圧縮荷重を付加した場合の室温から 1173K までの熱膨張の測定結果である。

まず、7477PT の場合、 $0.3\sigma_f$ に相当する圧縮荷重を付加した場合の第 1 回目の測定ではわずかな熱膨張の増加がみられ、その回復温度は約 673K であった。 $0.8\sigma_f$ まで圧縮荷重を付加すると、 $0.3\sigma_f$ の場合よりも第 1 回目の測定での熱膨張の増加は大きくなった。また、その回復温度は約 973 K であり、 $0.3\sigma_f$ の場合における値よりも高くなった。なお、IM2-24 (//) も 7477PT と同じような変化の傾向を示し、 $0.3\sigma_f$ に相当する圧縮荷重を付加した場合には第 1 回目の測定でわずかに熱膨張が増加し、その回復温度は約 923 K であった。さらに、 $0.8\sigma_f$ の場合の回復温度は 1173 K 以上であって、 $0.3\sigma_f$ と $0.8\sigma_f$ のいずれの場合においても 7477PT の場合よりも高い回復温度を示した。

4.3.2 熱膨張係数

Fig. 4.9~Fig. 4.16 に H-327, 7477PT および IM2-24 の各試料に圧縮荷重を付加した後の 348K~1148K までの熱膨張係数の第 1 回目、第 2 回目および圧縮荷重を付加しない場合のそれぞれの測定結果を示した。

いずれの測定結果においても、付加した圧縮荷重が小さい場合には昇温と冷却の両過程の熱膨張係数は一致するが、付加した圧縮荷重が大きくなると昇温過程の熱膨張係数が冷却過程のそれよりも大きくなった。また、熱膨張係数の温度依存性は昇温と冷却の両過程では異なり、特に低い温度領域ではその両者の差は大きく、測定温度が高くなるにしたがって両者は次第に一致する傾向を示した。

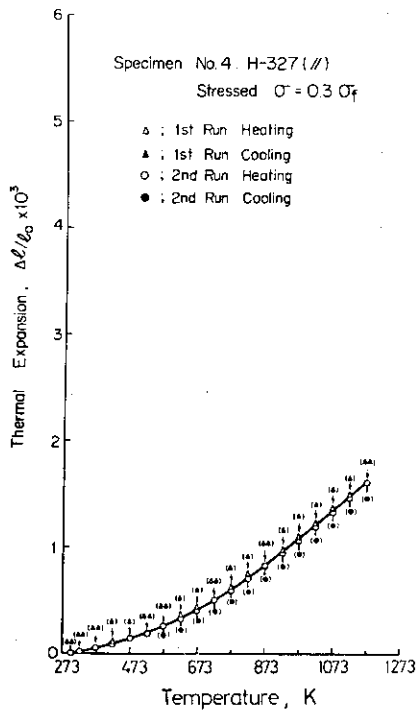


Fig. 4.1 H-327 (//)に $0.3 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張の変化

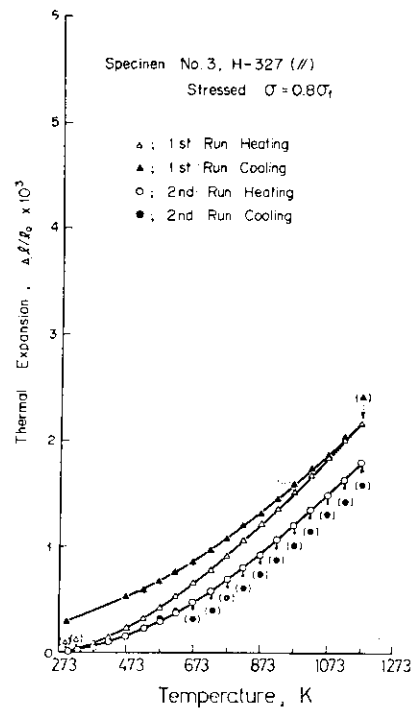


Fig. 4.2 H-327 (//)に $0.8 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張の変化

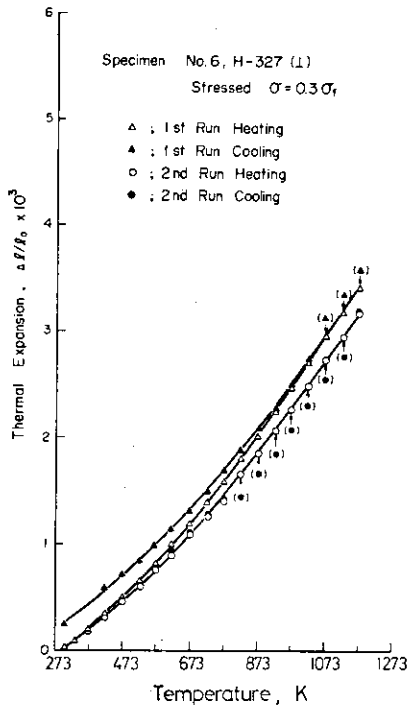


Fig. 4.3 H-327 (⊥)に $0.3 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張の変化

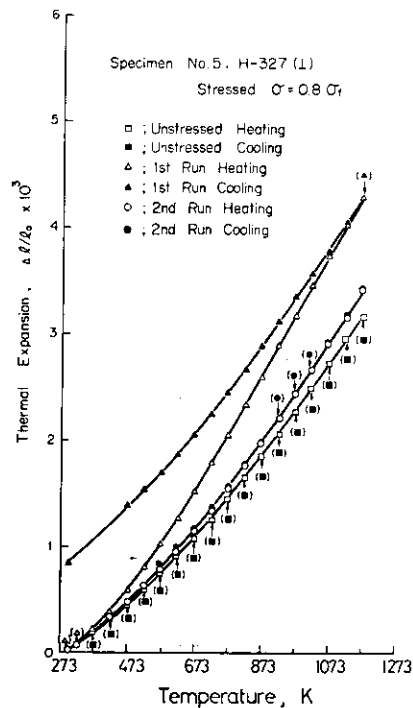


Fig. 4.4 H-327 (⊥)に $0.8 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張の変化

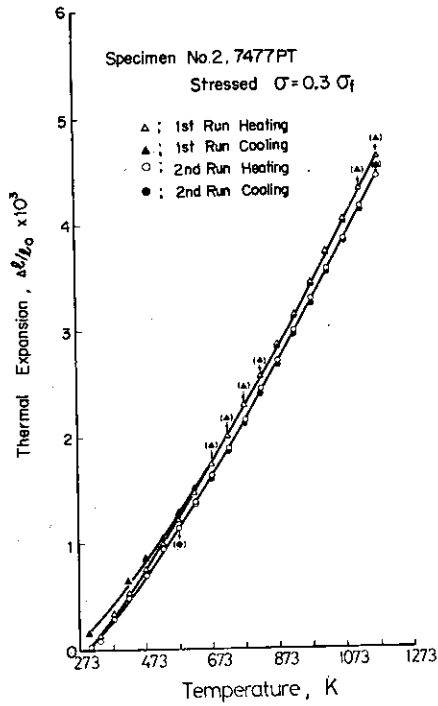


Fig. 4.5 7477PTに $0.3 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張の変化

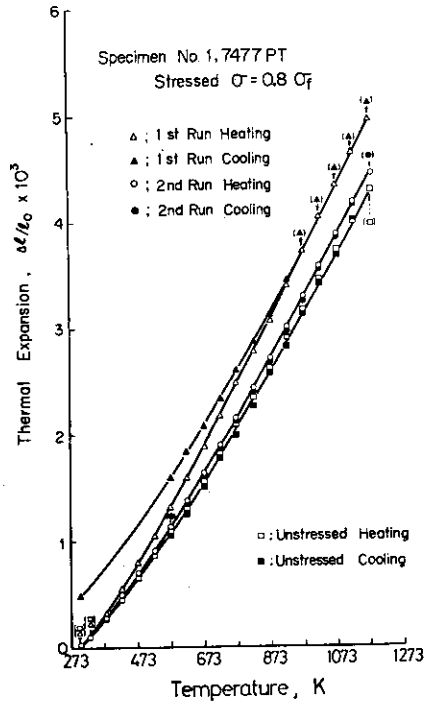


Fig. 4.6 7477PTに $0.8 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張の変化

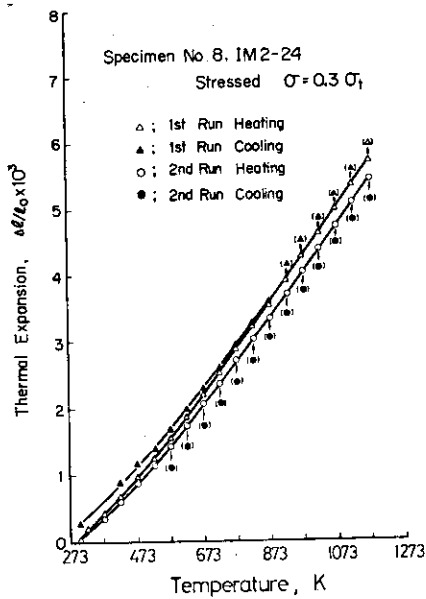


Fig. 4.7 IM2-24に $0.3 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張の変化

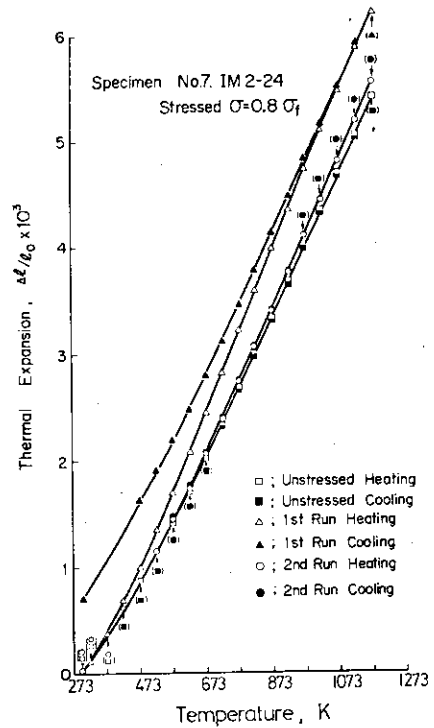


Fig. 4.8 IM2-24に $0.8 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張の変化

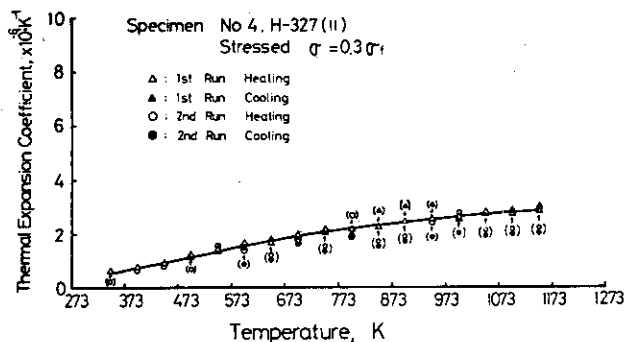


Fig. 4.9 H-327 (//)に $0.3 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の変化

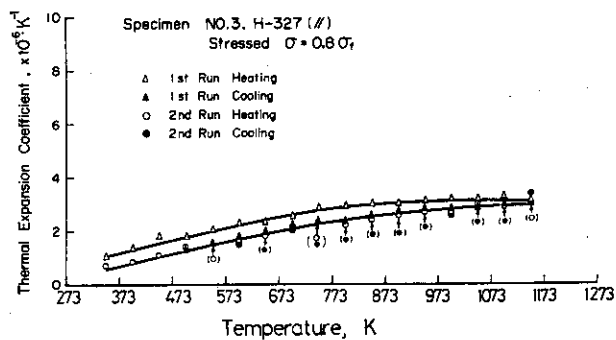


Fig. 4.10 H-327 (//)に $0.8 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の変化

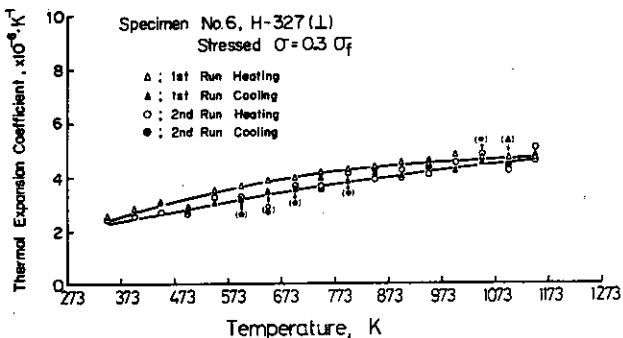


Fig. 4.11 H-327 (⊥)に $0.3 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の変化

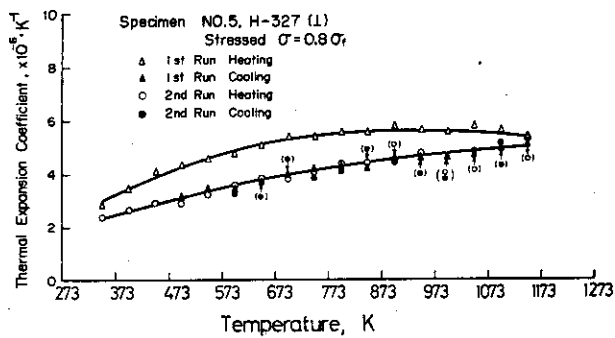


Fig. 4.12 H-327 (⊥)に $0.8 \sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の変化

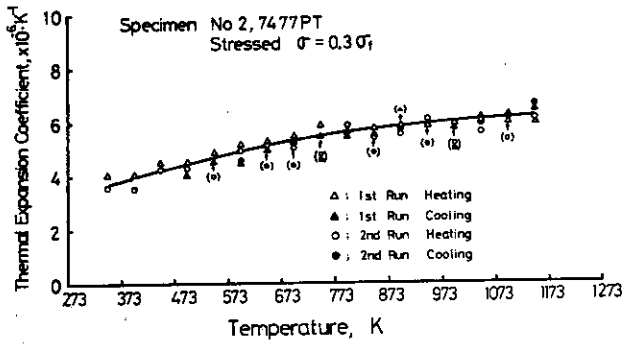


Fig. 4.13 7477PTに $0.3\sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の変化

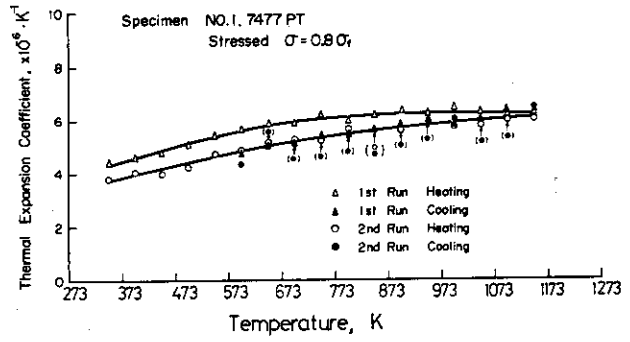


Fig. 4.14 7477PTに $0.8\sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の変化

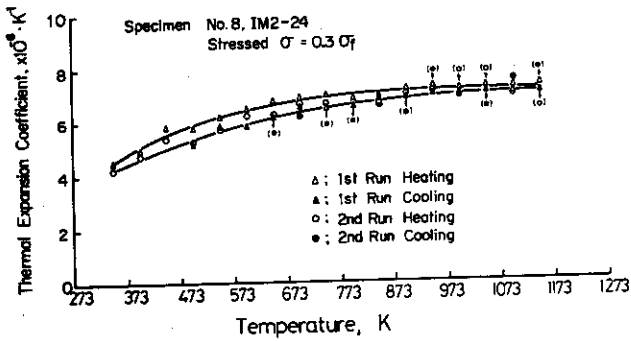


Fig. 4.15 IM2-24に $0.3\sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の変化

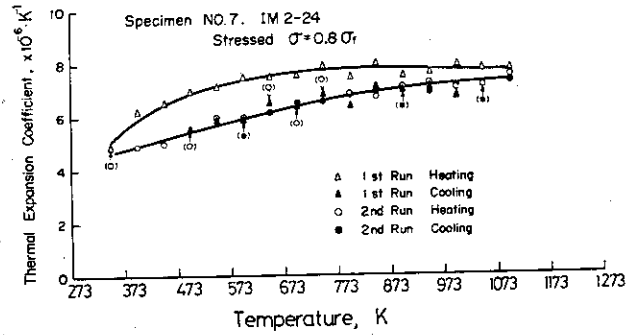


Fig. 4.16 IM2-24に $0.8\sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の変化

4.4 考 察

第1章および第2章で述べたように、多結晶黒鉛材料の熱膨張係数は結晶子の格子熱膨張数と配向性ならびに適応係数によって決定される。したがって、圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の変化を検討する場合にはこれらの三つの因子が圧縮荷重を付加することによってどのように変化するかを考える必要がある。

ここでは、三つの因子の巨視的な熱膨張に対する影響を考慮しながら、熱膨張係数と圧縮荷重を付加した場合に生じた残留ひずみや気孔率の変化との関係、さらに熱膨張係数や残留ひずみの熱回復などについて考察する。

4.4.1 圧縮荷重を付加した場合に生じた残留ひずみの回復

圧縮荷重を付加した試料の高温までの熱膨張の測定は、残留ひずみの熱回復と熱膨張係数自体の変化の両者の挙動を含んでいる。

Fig. 4.1~Fig. 4.8 に示した四種類の試料の第1回目の測定の昇温と冷却の両過程での熱膨張が一致する温度、すなわち回復温度についてみると、異方性の大きいH-327の試料で押し出し方向に平行方向に $0.3\sigma_f$ に相当する圧縮荷重を付加した場合にはその効果は認められない。しかし、押し出し方向に垂直方向に圧縮荷重を付加した場合には効果がみられ、その回復温度は1173K以上である。これに対して、等方質黒鉛材料の7477PTやIM2-24の試料では、 $0.3\sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の回復温度はそれぞれ約673Kおよび約873Kである。これらはH-327(山)の場合よりも低く、各試料の圧縮強度の約30%に相当する圧縮荷重を各試料に付加した場合の回復温度は試料によって異なっている。なお、7477PTやIM2-24にH-327(山)と同じ圧縮荷重を付加した場合にはそれらの回復温度はさらに低くなるのが推察される。また、 $0.8\sigma_f$ の圧縮荷重を付加した場合の残留ひずみの回復温度はいずれの試料でも1173K以上となって、 $0.3\sigma_f$ の場合よりもさらに高くなることを示している。このように、残留ひずみは焼鈍によって回復するが、その回復温度は圧縮荷重を付加する方向や大きさおよび試料の種類によって異なっている。

Fig. 4.17 に、測定した全試料の残留ひずみと回復温度との関係を示した。この場合、熱膨張の測定の最高温度が1173Kに制限されているために回復温度もそれ以下の温度しか得られていない。また、マイクロメーターによる残留ひずみの測定誤差が大きいためデータのバラツキが大きい。残留ひずみが大きければ大きいほど回復温度が高くなる。なお、その回復温度の変化は残留ひずみに対して直線的でないようにみられる。

次に残留ひずみの回復過程についてみると、Fig. 4.18 に示したように1173Kまで熱膨張を測定し、室温まで冷却した後の試験片の寸法変化量と1173Kにおける第1回目と第2回目の測定の熱膨張量の差が、原材料や製造方法の異なった種々の試料の測定にもかかわらず、完全な直線関係を有し、さらに両者は1対1の対応を示している。このことは、室温から1173Kまでの温度領域における第1回目と第2回目の測定の熱膨張量の差は試験片の残留ひずみの回復量であり、第2回目の測定では残留ひずみの回復が生じていないことを意味している。

Fig. 4.19 に残留ひずみと1173Kまでの焼鈍によって回復した量 $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ の関係を

示したが、残留ひずみが大きくなる程 $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ は増加する。残留ひずみはマイクロメーターによる測定から求めたために、特に残留ひずみの小さい部分では誤差が大きくて測定値にかなりのバラツキがある。それにもかかわらず、残留ひずみの小さい領域では $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ はほぼ残留ひずみと1対1に対応し、1173K以下で全部の残留ひずみが回復することを示している。残留ひずみが大きくなるにしたがって $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ の変化は次第に小さくなり、残留ひずみに対して、1173Kまでの焼鈍によって回復する残留ひずみの割合は次第に小さくなっていく。

4.4.2 熱膨張係数の変化と残留ひずみの関係

Fig. 4.20 および Fig. 4.21 に残留ひずみと第1回目の測定の昇温過程での673Kにおける熱膨張係数 (α_{673}) の関係を示した。ここで α_{673} を用いた理由は、黒鉛結晶のa軸方向の673Kにおける熱膨張係数は零であり、^{23, 26, 27, 47)} 673Kにおいては結晶子のc軸方向の大きな熱膨張だけが巨視的な熱膨張に寄与していると考えられるからである。

Fig. 4.20 は、ギルソナイトコークス系および針状石油コークス系の8種類の試料の測定結果であり、また、Fig. 4.21 はH-327の試料を用いて圧縮荷重をくり返し付加した場合と単独に付加した場合との比較である。いずれの測定結果においても、 α_{673} は残留ひずみ量に対して直線的な関係を有し、その傾きは測定試料の銘柄や圧縮荷重を付加した方向、くり返し荷重や単独の荷重付加の相違などに依存していない。

また、比較のために Fig. 4.22 および Fig. 4.23 に α_{673} と $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ の関係を示した。Fig. 4.20 の測定結果は、マイクロメーターによる残留ひずみの測定のためにその誤差が大きいのにに対して、 $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ は試験片を全然動かすことなく、昇温と冷却の熱膨張の測定からはるかに精度高く ($\pm 0.5 \mu\text{m}$ 以内) 測定されているので、 α_{673} と $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ の関係はより一層明瞭である。

この図には種々の試料の測定結果が示されているが、各試料の α_{673} は $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ に対して直線的に増加する。また、その変化の傾向はすべて平行であって、原料コークスや製造方法が異なり、圧縮荷重を付加する前の熱膨張係数も異なっている黒鉛材料の銘柄には全然依存していない。したがって、Fig. 4.20 および Fig. 4.22 から明らかなように、圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の変化は、生じた残留ひずみの大きさのみによって制限される。その残留ひずみはすべての試料に共通部分の結晶子およびその周囲の微細構造部分の変化によって生じ、さらに熱膨張係数の変化に影響していると考えられる。Fig. 4.22 では、残留ひずみの熱回復量は1173Kまで焼鈍した後の値を採用した。焼鈍温度をさらに高くすると残留ひずみの熱回復量は大きくなって直線の傾きはさらに小さくなり、Fig. 4.20 に示した結果に次第に近づいていくことが推察され、この直線的な関係は依然として成立すると考えられる。

Fig. 4.23 は、くり返し荷重を付加した場合と単独にある一定の荷重を付加した場合を比較して示した図であるが、Fig. 4.21 と同様に各試料の α_{673} の変化には圧縮荷重を付加した方法の違いによる差はみうけられない。

4.4.3 圧縮荷重を付加した試料の熱膨張曲線の解析

圧縮荷重を付加した後の熱膨張の変化は、前に述べたように、荷重を付加した場合に生じた残留ひずみの大きさに依存することは勿論、熱膨張の測定時の焼鈍による残留ひずみの回復によって異なるものである。その一般的な変化の傾向は Fig. 4.24 のようになる。

室温において圧縮荷重を付加した場合に残留ひずみを生じる。付加した荷重が小さい場合には残留ひずみ ΔL_3 は小さく、1173K 以下で全部の残留ひずみは回復する。その際の熱膨張曲線は昇温過程では曲線②、冷却過程では曲線①をたどる。しかし、付加した荷重が大きい場合には、残留ひずみは ΔL に大きくなるとともに、その回復温度 T_R は高くなる。例えば、1173K までの測定の場合には、昇温過程で曲線④を、冷却過程では曲線③をたどって残留ひずみ ΔL_2 は依然として残る。しかし、測定温度を 1173K よりもさらに高くした場合には、冷却過程では曲線①をたどり、残留ひずみは全く回復してしまうと考えられる。この場合の任意の温度での冷却曲線の傾きは、測定温度を高くすればするほどその温度での曲線①の傾きと一致するようになる。

このような一般的な挙動を示す圧縮荷重を付加した試料の各曲線の温度 T_1 と T_2 の間の平均熱膨張係数は次のように与えられる。

- (1) 圧縮荷重を付加する前の昇温および冷却過程

$$\alpha_0 = \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{(L_0 + l_2) - (L_0 + l_1)}{L_0} = \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{l_2 - l_1}{L_0} \quad (4.1)$$

- (2) 圧縮荷重を付加した後の第 1 回目の測定の昇温過程

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{(L_0 - \Delta L + l_2 + \Delta l_2 + \Delta l_2') - (L_0 - \Delta L + l_1 + \Delta l_1 + \Delta l_1')}{L_0 - \Delta L} \\ &= \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{(l_2 - l_1) + (\Delta l_2 - \Delta l_1) + (\Delta l_2' - \Delta l_1')}{L_0 - \Delta L} \end{aligned} \quad (4.2)$$

- (3) 圧縮荷重を付加した後の第 1 回目の測定の冷却過程ならびに第 2 回目の測定の昇温および冷却過程

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{\{L_0 - (\Delta L - \Delta L_1) + l_2 + \Delta l_2''\} - \{L_0 - (\Delta L - \Delta L_1) + l_1 + \Delta l_1''\}}{L_0 - (\Delta L - \Delta L_1)} \\ &= \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{(l_2 - l_1) + (\Delta l_2'' - \Delta l_1'')}{L_0 - (\Delta L - \Delta L_1)} \end{aligned} \quad (4.3)$$

ここで、

L_0 ; 圧縮荷重を付加する前の試験片の室温における寸法

ΔL ; 圧縮荷重を付加した後の残留ひずみ

$$\Delta L = \Delta L_1 + \Delta L_2$$

ΔL_1 ; 1173K までの焼鈍による試験片の残留ひずみの回復量

ΔL_2 ; 1173K までの焼鈍によって回復しない残留ひずみ

ΔL_3 ; 付加した圧縮荷重が小さい場合の残留ひずみ

l_1 ; 圧縮荷重を付加する前の試験片の室温から温度 T_1 までの熱膨張量

l_2 ; 圧縮荷重を付加する前の試験片の室温から温度 T_2 までの熱膨張量

Δl_1 ; 温度 T_1 までの焼鈍による残留ひずみの回復量

Δl_2 ; 温度 T_2 までの焼鈍による残留ひずみの回復量

$\Delta l'_1$; 第 1 回目の測定で温度 T_1 までの焼鈍によって回復しない残留ひずみの存在による温度 T_1 までの熱膨張量

$\Delta l'_2$; 第 1 回目の測定で温度 T_2 までの焼鈍によって回復しない残留ひずみの存在による温度 T_2 までの熱膨張量

$\Delta l''_1$; 第 1 回目の測定で 1173K までの焼鈍によって回復しない残留ひずみの存在による温度 T_1 までの熱膨張量

$\Delta l''_2$; 第 1 回目の測定で 1173K までの焼鈍によって回復しない残留ひずみの存在による温度 T_2 までの熱膨張量

ΔT ; 温度差 ($=T_2 - T_1$)

圧縮荷重を付加することにより結晶子の熱膨張係数が変化しないと仮定すると, (4.1) および (4.2) 式から次の式が求められる。

$$\begin{aligned} \alpha_1 - \alpha_0 &= \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{(\Delta l_2 - \Delta l_1) + (\Delta l'_2 - \Delta l'_1)}{L_0 - \Delta L} - \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{l_2 - l_1}{L_0} \\ &= \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{l_2 - l_1}{L_0} \cdot \frac{\frac{\Delta L}{L_0} + \frac{1}{l_2 - l_1} (\Delta l_2 - \Delta l_1 + \Delta l'_2 - \Delta l'_1)}{1 - \frac{\Delta L}{L_0}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

α_1 は, (4.1) および (4.4) 式から次のように表わされる。

$$\alpha_1 \doteq \left\{ 1 + \frac{\Delta L}{L_0} + \frac{1}{l_2 - l_1} (\Delta l_2 - \Delta l_1 + \Delta l'_2 - \Delta l'_1) \right\} \alpha_0 \quad (4.5)$$

同様にして, α_2 と α_0 の関係は (4.1) および (4.3) 式から次のようになる。

$$\begin{aligned} \alpha_2 - \alpha_0 &= \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{(\Delta l_2 - \Delta l_1) + (\Delta l''_2 - \Delta l''_1)}{L_0 - (\Delta L - \Delta L_1)} - \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{l_2 - l_1}{L_0} \\ &= \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{l_2 - l_1}{L_0} \cdot \frac{\frac{\Delta L - \Delta L_1}{L_0} + \frac{\Delta l''_2 - \Delta l''_1}{l_2 - l_1}}{1 - \frac{\Delta L - \Delta L_1}{L_0}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

α_2 は, (4.1) かよび (4.6) 式から次のように表わされる。

$$\alpha_2 \doteq \left(1 + \frac{\Delta L - \Delta L_1}{L_0} + \frac{\Delta l''_2 - \Delta l''_1}{l_2 - l_1} \right) \alpha_0 \quad (4.7)$$

(4.5) および (4.7) 式から明らかなように, α_1 および α_2 は, 圧縮荷重の付加によって生じ, さらに焼鈍によって変化した残留ひずみだけによって影響を受ける。

なお, 実際の測定では ΔT は 50K であるので, 近似として $\Delta l'_1 \approx \Delta l'_2$, $\Delta l''_1 \approx \Delta l''_2$ と考えることができる。したがって, (4.5) および (4.7) 式から $\alpha_1 > \alpha_2$ となり, Fig. 4.20 および Fig. 4.22 の結果と一致するものである。

4.4.4 圧縮荷重を付加した試料の熱膨張係数の回復

Fig. 4.1~Fig. 4.8 に示したように、付加した圧縮荷重が小さい場合には第1回目の測定の昇温過程と冷却過程の曲線が回復温度以上で一致し、冷却過程での熱膨張の変化の傾向は荷重を付加する前の変化の傾向と一致する。しかしながら、付加した圧縮荷重が大きくなると、第2回目の測定の熱膨張が荷重を付加する前の値よりも大きくなり、1173Kまでの焼鈍によって回復しなかった残留ひずみが1173K以下の温度での熱膨張に影響をおよぼしていると考えられる。(Fig. 4.2, Fig. 4.4, Fig. 4.6, Fig. 4.8), なおFig. 4.25 に示したように、さらに2273Kで焼鈍した場合には、 $0.8\sigma_f$ まで圧縮応力を付加した試料でも熱膨張係数は回復している。このように、圧縮荷重を付加することによって増加した熱膨張係数は、残留ひずみの回復と同じように高温までの焼鈍によって回復する。

多結晶黒鉛材料には圧縮荷重を付加することにより残留ひずみが生じるが、その残留ひずみは圧縮強度の約50%に相当する荷重の付加ではマイクロクラックの局在した塑性変形、それよりも付加する荷重が高くなるとその局在化したクラックが次第に進行することによって説明がなされているように⁹⁵⁾、マイクロクラックの挙動が重要な役割をしている。一方、多結晶黒鉛材料の熱膨張係数は、結晶子内に存在する微細なクラック(Mrozowski Crack⁷⁸⁾)によって結晶子のc軸方向の大きな熱膨張が緩和されるといわれる程、それらのクラックによって影響を受けている。これらのことは、圧縮荷重の付加による熱膨張係数の変化が気孔などの内部微細構造の変化を伴う残留ひずみと深い関係があることを示唆するものである。したがって、もし圧縮荷重の付加により熱膨張係数に影響を与えるようなクラックが発生するとすれば適応係数が小さくなると考えられ、第1回目の測定の昇温過程では熱膨張係数は減少しなければならない。しかし、これは実験結果と矛盾する。また、冷却過程における熱膨張係数の減少という実験結果は焼鈍によるクラックの発生を意味することになる。しかしながら、Seldin⁹⁶⁾も指摘しているように、クラックの熱回復ということははなはだ理解困難なことである。また、これは前に述べた熱膨張係数の焼鈍による減少という実験結果とは相容れない。したがって、圧縮荷重の付加による熱膨張係数の増加および焼鈍による減少は、クラックの影響によっては説明することができない。

4.4.5 圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の異方比の変化

以上の考察から、圧縮荷重を付加することによって熱膨張係数に影響を与えている部分としては、結晶子自体およびその周囲の微細構造部分であることが推察されたが、次に結晶子の配向性の影響について検討する。

Fig. 4.26 に示したようにH-327の場合、押し出し方向に垂直方向に圧縮荷重を付加した後その方向の熱膨張を測定した場合と押し出し方向に平行方向に圧縮荷重を付加した後その方向の熱膨張を測定した場合とでは、圧縮荷重の付加の影響は前者が後者よりも大きい。また、その異方比は付加する圧縮荷重が増加するにしたがって増加する。なお、この図で α_{673} は圧縮荷重を付加した後の第1回目の昇温過程の673Kにおける値である。

圧縮荷重を付加した場合の異方比の増加は、押し出し方向に垂直方向に結晶子のc軸方向が優位的に配向されているための影響であると考えられる。しかし、これが圧縮荷重の付加によ

る結晶子内部のクラックによる影響か、あるいは結晶子自体のよじれなどの変化であるかはこの結果から明らかでない。また、前にも述べたように、圧縮荷重を付加することによって熱膨張に影響を与えるようなクラックが発生するという考えは熱膨張の実験結果には適用しにくく、結晶子自体が圧縮荷重の付加によりよじれなどの影響をうけてその配向性が変化し、それが熱膨張に影響を与えていると考えられる。

結晶子自体の熱膨張係数の変化では、格子熱膨張の測定が最も正確な情報を与えるが、圧縮荷重を付加した場合の結晶子の格子定数や格子ひずみの変化が認められていない⁹⁷⁾ことから考えると、その変化はないものと考えられる。

以上のように、圧縮荷重を付加することにより結晶子の変化が推察されるが、この中でも結晶子自体のよじれなどの変化によってその内部や周囲の気孔の形状や気孔率が変化をうけ、それが熱膨張係数に影響を与えていることも考えられる。したがって、配向関数の変化の測定とともに気孔率の測定が有力な情報を与えてくれるものと思われる。

4.4.6 気孔構造の変化と熱膨張係数の変化との関数

Fig. 4.27(a)に等方質黒鉛材料の7477Tに約 $0.8 \sigma_f$ に相当する圧縮荷重を付加した場合および $0.8 \sigma_f$ に相当する圧縮荷重を付加した後1173Kで焼鈍した場合の水銀ポロシメトリーによる水銀浸透量の変化を示した。水銀浸透量は圧縮荷重を付加することにより減少した。しかし、荷重を付加することにより減少した気孔容積が1173Kでの焼鈍によってほとんど圧縮荷重を付加する前の値までに回復しており、これは前に述べた残留ひずみの熱回復と対応している。さらに気孔径分布の変化をみると、Fig. 4.27(b)に示したように圧縮荷重を付加したり、あるいは焼鈍することによって、すべての大きさの気孔がほぼ一様に小さくなったり、あるいは大きくなったりしている。

Fig. 4.28(a)に針状石油コークス系異方質黒鉛材料H-327(4)の測定結果を示した。気孔の容積は圧縮荷重を付加することによって増加し、1173Kでの焼鈍によって回復した。また、Fig. 4.29(a)には $0.8 \sigma_f$ まで荷重を付加したH-327(4)の測定結果を示した。これは平行方向の場合とは異なり、圧縮荷重を付加することによって水銀浸透量は減少し、1173Kでの焼鈍によって増加している。しかしながら、1173Kでの焼鈍では気孔容積は完全に回復せず、これらの試料が依然として残留ひずみをもっていることと対応する。なお、気孔径分布の測定結果をFig. 4.28(b)およびFig. 4.29(b)に示したが、圧縮荷重を付加した場合と1173Kでの焼鈍の場合とでは全部の気孔の分布について各気孔の大きさが一様に変化していないことを示している。

このように、押し出し方向や成型加圧方向に平行および垂直方向に圧縮荷重を付加した場合の水銀ポロシメトリーの測定による開気孔率の変化は異なっているにもかかわらず、前に述べたように圧縮荷重を付加することによってすべての試料の熱膨張係数は増加し、残留ひずみを生じている。さらに、気孔容積は1173Kでの焼鈍によって増加する試料もあり、また減少する試料もある。しかしながら、いずれの熱膨張係数も焼鈍によって減少し、残留ひずみは回復している。これらのことから考えると、水銀ポロシメトリーで測定されるような開気孔率は圧

縮荷重を付加することによって変化するが、それらの変化は熱膨張係数の変化に対して影響をおよぼしていないことを意味している。これらは第2章で述べた結論と一致するものである。

さらに窒素ガスを使って求めた密度は圧縮荷重を付加することにより増加し、圧縮荷重が小さい場合にはその変化率は大きい、その後圧縮荷重が増加するにしたがって変化率は小さくなっている。⁹⁸⁾また、その変化はかさ密度の変化よりも大きく、内部微細構造にも変化を生じたことを示している。⁹⁸⁾これらのことは、圧縮荷重を付加することによって開気孔の容積が小さくなったことを意味するが、これが気孔の分布はそのままその容積だけの変化したのか、あるいは開気孔が閉気孔になったのかは明らかでない。しかし、内部微細構造が圧縮荷重を付加することによって影響をうけており、それが熱膨張に影響を与えていると考えられる。

4.5 結 論

原子炉用黒鉛材料に圧縮荷重を付加した場合の室温から1173Kまでの熱膨張を測定した。その結果次のようなことが見いだされた。

- (1) 原子炉用黒鉛材料の熱膨張係数は圧縮荷重を付加することによって増加し、焼鈍によって回復する。
- (2) 圧縮荷重を付加した試料の熱膨張の挙動は昇温と冷却の過程で異なり、ヒステリシスを示す。
- (3) 第1回目の測定の昇温過程のみかけの熱膨張係数は残留ひずみに対して直線的に増加する。その変化量は、圧縮荷重を付加することによって生じた残留ひずみだけに依存し、試料の種類や成型加圧方向に依存しない。また、この変化の傾向は1173Kまでの焼鈍によって回復した残留ひずみに対しても同じであるが、この場合にはその直線の傾きが大きくなる。
- (4) 残留ひずみは焼鈍により回復するが、その回復温度は残留ひずみが大きくなればなるほど高くなる。
- (5) $0.8 \sigma_f$ に相当する圧縮荷重を付加した試料の熱膨張係数は1173Kまでの焼鈍により回復する。
- (6) 1173Kまでの焼鈍により回復しなかった残留ひずみは、1173K以下の温度で熱膨張に影響をおよぼす。
- (7) 圧縮荷重を付加することによって熱膨張係数の異方比は増加する。
- (8) 圧縮荷重を付加することによって開気孔率が増加する試料もあるが減少する試料もある。しかし、どちらの試料の熱膨張係数も増加する。

以上のことから、原子炉用黒鉛材料の熱膨張は比較的に大きな開気孔によっては影響をうけていないことが明らかになった。また、圧縮荷重を付加した場合の熱膨張係数の変化はクラックの発生によっては説明できず、結晶子のよじれや内部の微細構造の変化によるものと推察された。

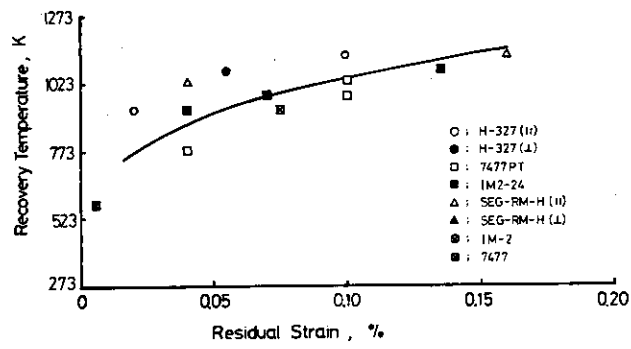


Fig. 4.17 残留ひずみと回復温度との関係

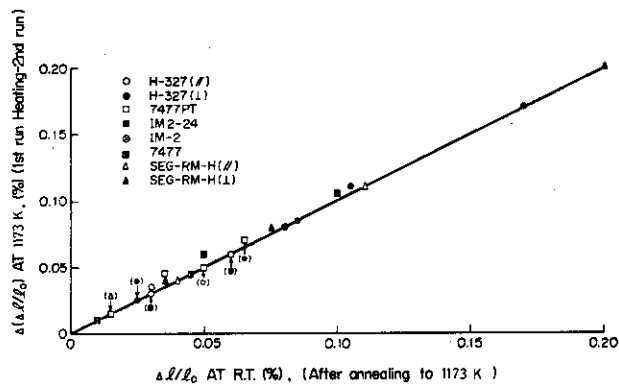


Fig. 4.18 1173Kまでの焼鈍による残留ひずみの回復量と1173Kにおける第1回目と第2回目の測定の熱膨張量の差の関係

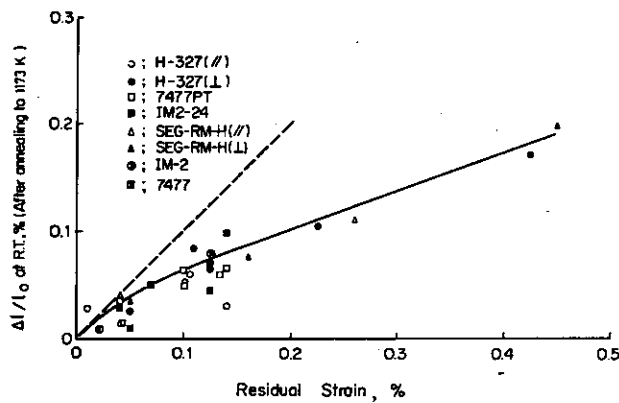


Fig. 4.19 残留ひずみと1173Kまでの焼鈍による残留ひずみの回復量との関係

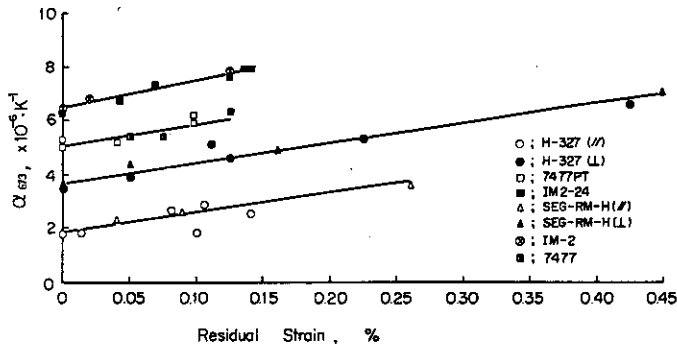


Fig. 4.20 残留ひずみと第1回目の測定の昇温過程の α_{673} との関係

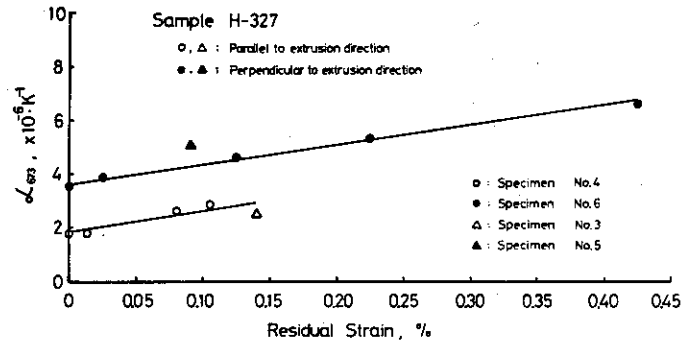


Fig. 4.21 圧縮荷重をくり返し付加した場合と単独に付加した場合の残留ひずみと第1回目の測定の昇温過程での673Kにおける熱膨張係数, α_{673} の関係

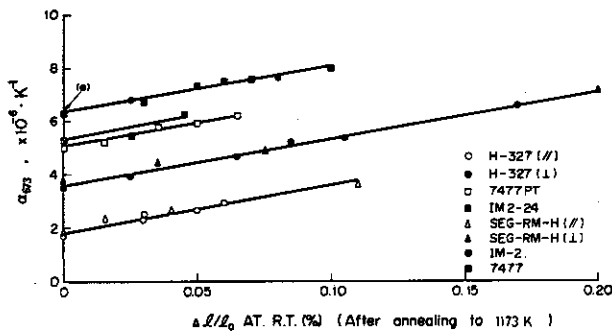


Fig. 4.22 1173Kまでの焼鈍による残留ひずみの回復量と第1回目の測定の昇温過程での673Kにおける熱膨張係数, α_{673} との関係

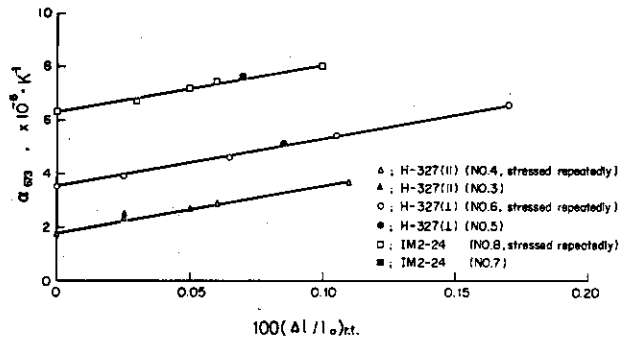


Fig. 4.23 圧縮荷重をくり返し付加した場合と単独に付加した場合の1173Kまでの焼鈍による残留ひずみの回復量と第1回目の測定の昇温過程での673Kにおける熱膨張係数, α_{673} の関係

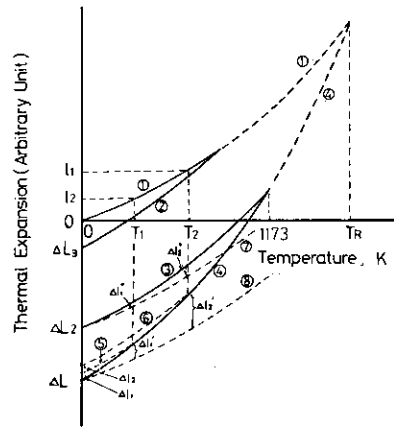


Fig. 4.24 圧縮荷重を付加した試料の一般的な熱膨張曲線

- 曲線① 圧縮荷重を付加する前の昇温および冷却曲線ならびに荷重を付加した試料で焼鈍によって残留ひずみが完全に回復した場合の冷却曲線および第2回目の測定の昇温、冷却曲線
- 曲線② 低い荷重を付加した試料の第1回目の測定の昇温曲線
- 曲線③ 高い荷重を付加した試料の1173 Kまでの第1回目の測定の冷却ならびに1173 Kまでの第2回目の測定の昇温および冷却曲線
- 曲線④ 高い荷重を付加した試料の第1回目の測定でひずみが完全に回復する温度 T_R までの昇温曲線
- 曲線⑤ 温度 T_1 まで測定した場合の第1回目の冷却曲線
- 曲線⑥ 温度 T_2 まで測定した場合の第1回目の冷却曲線
- 曲線⑦ 試験片の原寸法が ΔL_2 変化した場合の昇温および冷却曲線
- 曲線⑧ 試験片の原寸法が ΔL_1 変化した場合の昇温および冷却曲線

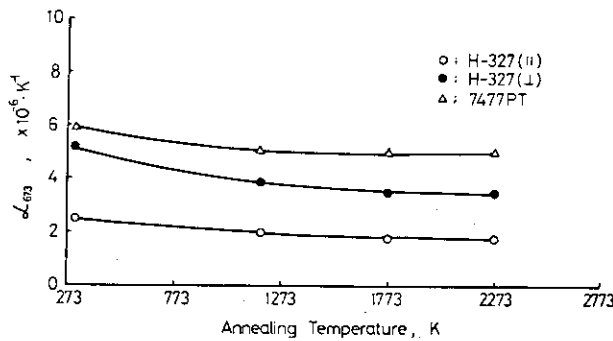


Fig. 4.25 焼鈍による第1回目の測定の昇温過程での673 Kにおける熱膨張係数、 α_{673} の変化

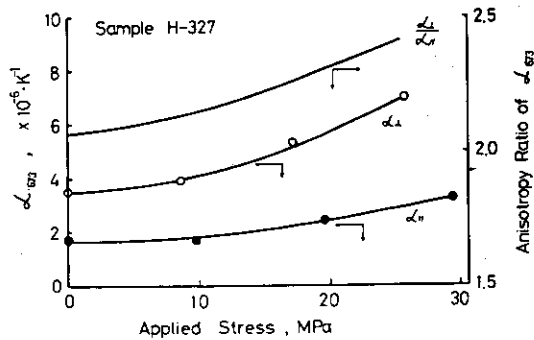


Fig. 4.26 圧縮荷重の付加による熱膨張係数の異方比の変化

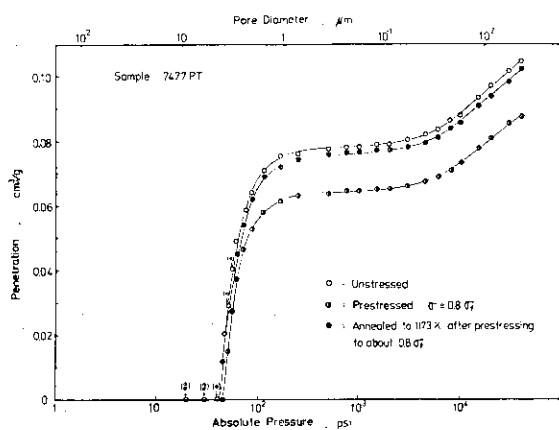


Fig. 4.27 (a) 圧縮荷重の付加および焼鈍による7477PTの水銀浸透量の変化

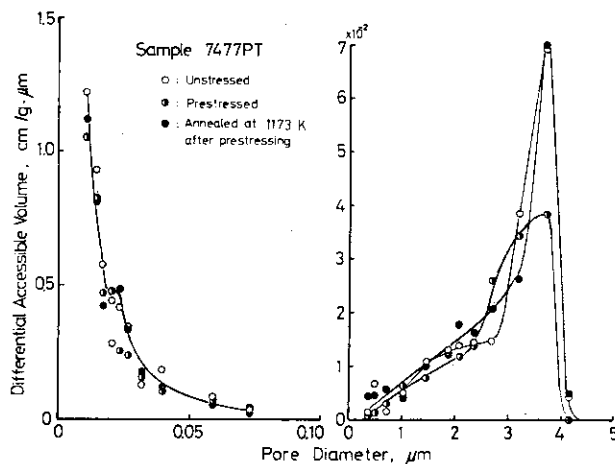


Fig. 4.27 (b) 圧縮荷重の付加および焼鈍による7477PTの気孔径分布の変化

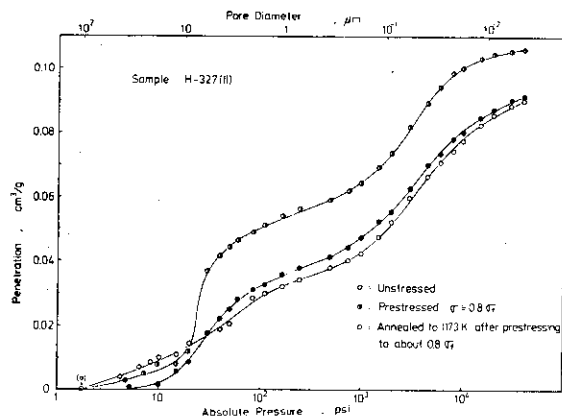


Fig. 4.28 (a) 圧縮荷重の付加および焼鈍によるH-327(II)の水銀浸透量の変化

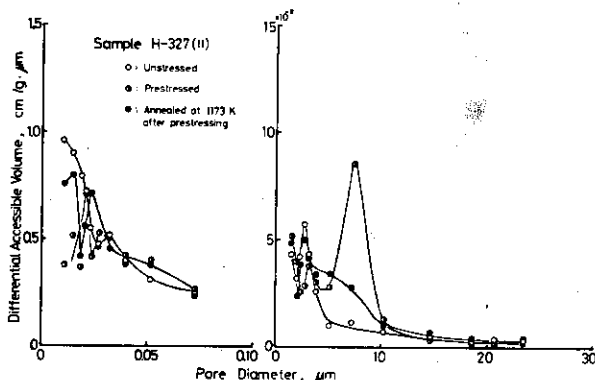


Fig. 4.28 (b) 圧縮荷重の付加および焼鈍によるH-327(II)の気孔径分布の変化

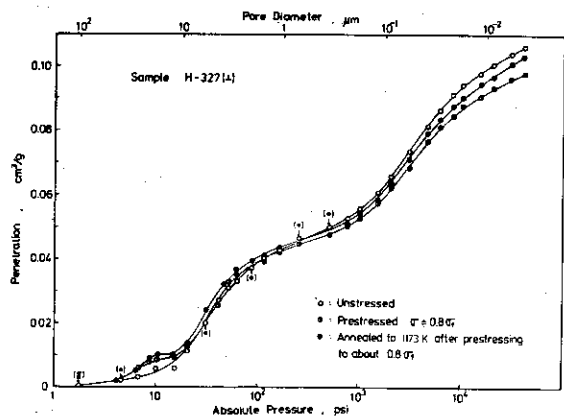


Fig. 4.29 (a) 圧縮荷重の付加および焼鈍によるH-327(L)の水銀浸透量の変化

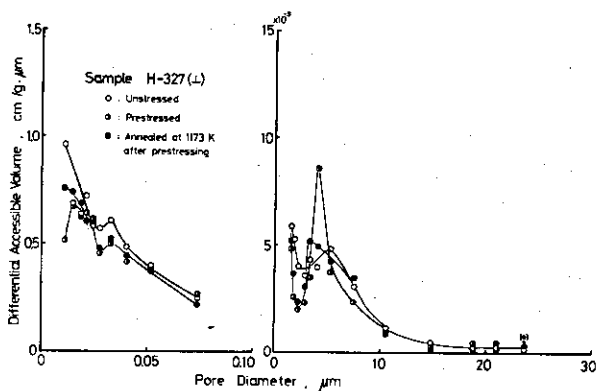


Fig. 4.29 (b) 圧縮荷重の付加および焼鈍によるH-327(L)の気孔径分布の変化

5. 黒鉛粉末成型体の熱膨張

5.1 研究目的

この章は、結合剤を用いないで室温で加圧成型した黒鉛粉末成型体の熱膨張の挙動についてまとめたものである。

第2章ですでに述べたように、多結晶黒鉛材料では製造時に結晶子が一つの方向に優位的に配向される結果、熱膨張係数に異方性が生じる。その熱膨張係数の異方性は黒鉛単結晶に比較して一般に小さいということの他に、結晶子の格子熱膨張が微細気孔によって緩和されるので、その巨視的な熱膨張係数は結晶子のc軸方向の格子熱膨張係数よりも小さい。^{43, 44, 50)}さらに、この考えを基本にした多結晶黒鉛材料の熱膨張の理論は、^{43, 44, 50)}天然黒鉛粉末を加圧成型した黒鉛材料に対しても適用されている。⁴³⁾しかしながら、その解析では、熱膨張に対する気孔や焼鈍による残留膨張などの影響については詳細な系統的検討がなされていない。

多結晶黒鉛材料の熱膨張の理論では、結晶子の格子熱膨張が巨視的な熱膨張におよぼす影響の程度を表わすために適応係数が用いられており、この適応係数の中には結合剤と気孔の両者の影響が含まれている。熱膨張に対するこれらの影響を詳細に解析し、多結晶黒鉛材料の熱膨張の挙動に関する知見を得るために、ここでは結合剤を用いないで室温で加圧成型した黒鉛粉末成型体の熱膨張を測定して、熱膨張に影響する種々の因子のうちの黒鉛粉末の配向性や気孔による影響を調べ、検討を行なった。

5.2 実験方法

5.2.1 試料

熱膨張の測定に使用した試料は、天然黒鉛粉末あるいは人造黒鉛粉末を室温で加圧成型して製造した5種類の試料で、それらの試料の詳細をTable 5.1に示した。熱膨張の測定には、直径3 cm、長さ3 cmの素材から直径約6 mm、長さ10 mm～20 mmの円柱状に加工したものを使用した。ST試料は最大粒度5 μm以下、TD試料は最大粒度が0.105 mm (150 mesh)以下の天然黒鉛粉末を用いて加圧成型した試料である。AF96/97の試料は天然黒鉛粉末、KS15およびKS02B試料は人造黒鉛粉末を加圧成型した試料である。

試料の加圧成型には油圧プレスを用い、室温で196 MPa、または392 MPaの圧力で成型した。なお、STやTD試料については、かさ密度の違いによる熱膨張の挙動の相違をみるために成型圧力をかえて試料を作成した。さらに、天然黒鉛粉末の粒度の影響をみるために、STとTDの両試料を同じ成型加圧条件で作成した。

5.2.2 熱膨張および水銀ポロシメントリーの測定方法

熱膨張および水銀ポロシメントリーの測定方法は第2章に詳細に記述した。

Table 5.1 熱膨張測定用試料の諸性質

Sample	Manufacturer	Sample No	Direction	Bulk density (Mg/m ³)	Co(002) (Å)	Powder
ST	Strúve	1	//	1.98	6.717	天然黒鉛
		2	⊥	1.98		
		3	//	2.02		
		4	//	2.06		
		5	⊥	2.06		
AF96/97	Kropfmühl	6	//	2.01	6.720	天然黒鉛
KS15	Lonza	7	//	1.92	6.717	人造黒鉛
KS02B		8	//	1.91	6.717	
TD	Tokai Carbon	9	//	2.00	-	天然黒鉛
		10	⊥	2.00		
		11	//	2.06		
		12	⊥	2.06		

5.3 実験結果

5.3.1 熱膨張

Fig. 5.1~Fig. 5.4 に、一例として室温から1173Kまでの熱膨張の変化($\Delta l/l_0$)_tを示した。ここで l_0 は第1回目の測定前の試験片の室温における長さ、 Δl は温度上昇による試験片の長さの変化量である。7種類の試料の熱膨張はすべて同様の挙動を示した。すなわち、第1回目の測定の昇温過程において、熱膨張量は温度の上昇とともに次第に増加するが、その変化は単調ではなくて473K~673Kの温度領域において下に凸から上に凸への変化を示した。またその温度領域以上あるいはそれ以下の温度での熱膨張量は温度が高くなるにしたがって単調に増加するのみである。これに対して、冷却過程における熱膨張量はすべての測定温度領域で昇温過程の熱膨張量よりも大きく、1173Kまで加熱した後室温まで冷却した後の試験片の長さは熱膨張を測定する前よりも長い。このことは1173Kまでの焼鈍により残留膨張が生じたことを示している。この残留膨張量は試料によって異なり、最大の値はKS15の約1.5%であった。第2回目の熱膨張の測定結果も同時に示したが、これは第1回目の測定の冷却過程の変化の傾向と実験誤差の範囲内で一致し、第2回目の測定後には新たな残留膨張は認められなかった。

5.3.2 熱膨張係数

Fig. 5.5~Fig. 5.8 に、一例として 348K から 1148K までの熱膨張係数の温度変化を示した。熱膨張係数の値は試料によって異なるが、その変化の傾向はすべての試料について同じであった。すなわち、第 1 回目の測定の昇温過程におけるみかけの熱膨張係数は、温度が高くなるにしたがって次第に増加し、473K~673K の温度領域で極大値を示した後は逆に減少し、さらに 873K 付近より高温側で再び漸次増大した。これに対して、冷却過程における熱膨張係数は昇温過程における値と全く異なり、温度の降下とともに単調に減少するだけであった。この 473K~673K の温度領域におけるみかけの熱膨張係数の値は試料によって異なり、最大の値は KSO₂B の約 $4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であった。この値は、この温度領域における黒鉛結晶の c 軸方向の格子熱膨張係数 $2.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ²⁷⁾ よりも大きい。第 2 回目の測定値は、第 1 回目の測定の冷却過程の値と実験誤差の範囲内で一致した。

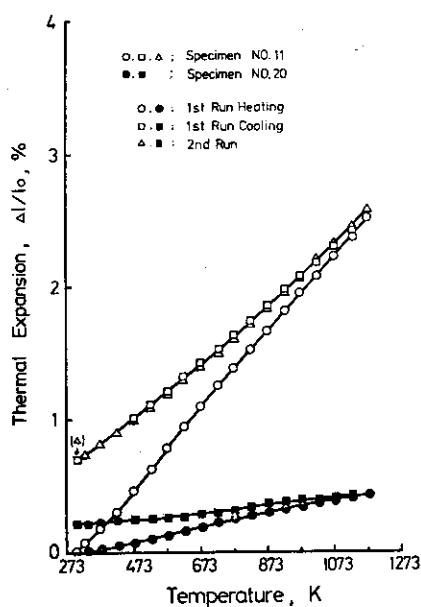


Fig. 5.1 天然黒鉛粉末成型体 (ST 試料, 試験片 No. 11 および No. 20) の熱膨張

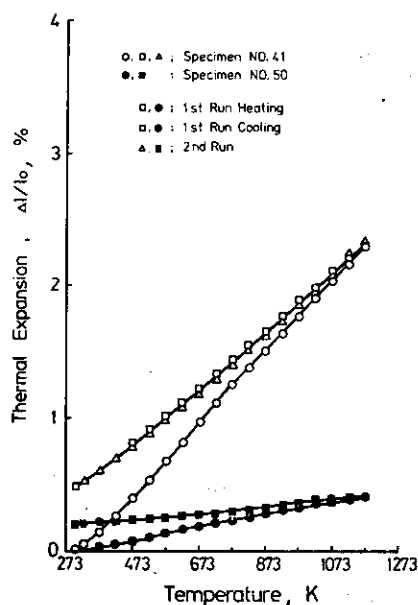


Fig. 5.2 天然黒鉛粉末成型体 (ST 試料, 試験片 No. 41 および No. 50) の熱膨張

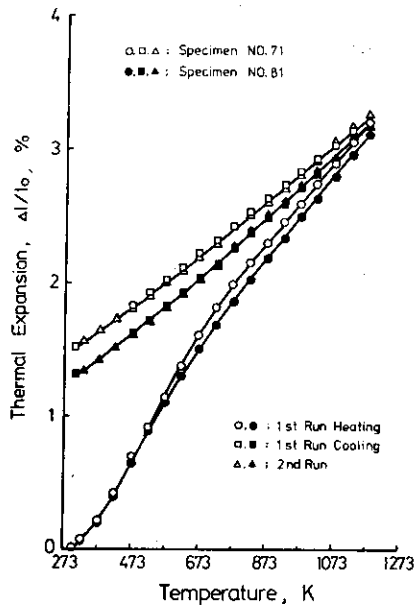


Fig. 5.3 黒鉛粉末成型体 (KS.15 および KSO2B 試料, 試験片 No.71 および No.81) の熱膨張

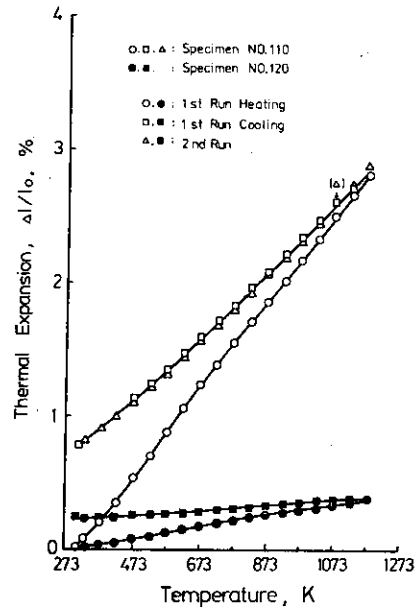


Fig. 5.4 天然黒鉛粉末成型体 (TD 試料, 試験片 No.110 および No.120) の熱膨張

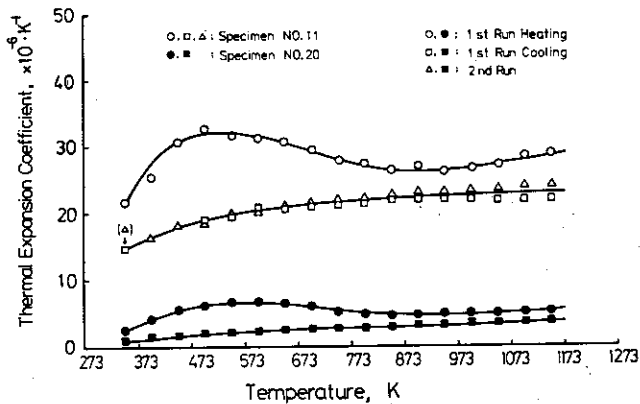


Fig. 5.5 天然黒鉛粉末成型体 (ST 試料, 試験片 No.11 および No.20) の熱膨張係数

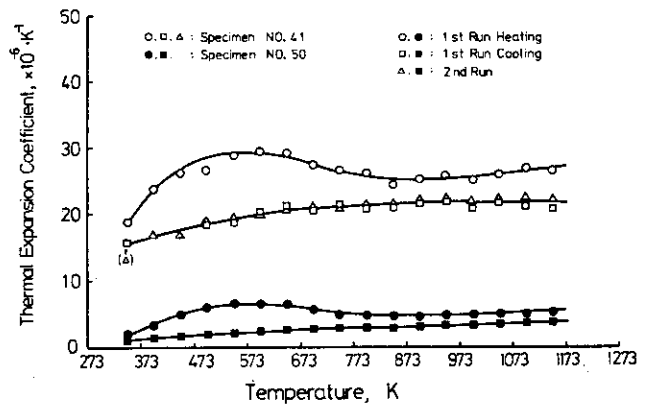


Fig. 5.6 天然黒鉛粉末成型体 (ST 試料, 試験片 No.41 および No.50) の熱膨張係数

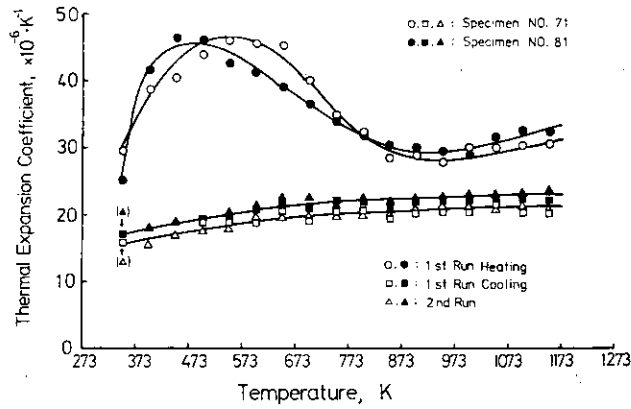


Fig. 5.7 黒鉛粉末成型体 (KS15 および KSO2B 試料, 試験片No.71 およびNo.81) の熱膨張係数

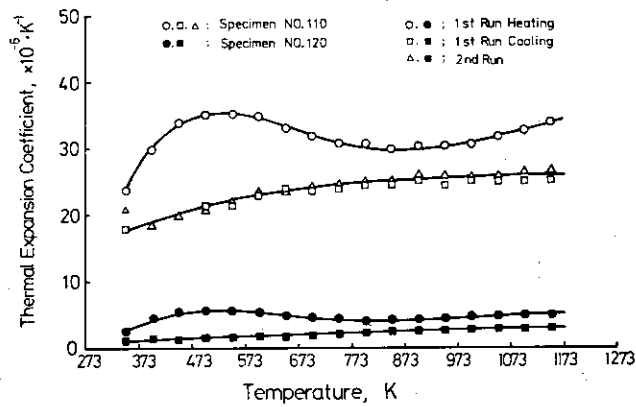


Fig. 5.8 天然黒鉛粉末成型体 (TD 試料, 試験片No.110 およびNo.120) の熱膨張係数

5.4 考察

黒鉛粉末成型体の熱膨張の測定時には、熱膨張による可逆的な変化と焼鈍による残留膨張の不可逆的な変化の両者による試験片の長さの変化が同時に生じるために、熱膨張の解析は一般の多結晶黒鉛材料の熱膨張の解析よりも複雑になる。ここでは、残留膨張や熱膨張係数に対するかさ密度、および粉末の粒度や配向性の影響、ならびに焼鈍による気孔構造の変化などについて考察する。

5.4.1 残留膨張

Fig. 5.9 に、1173Kまで焼鈍して室温まで冷却した後の室温における残留膨張量 $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ と、焼鈍前のかさ密度の関係を示した。ここで、 l_0 は焼鈍前の試験片の室温における長さ、 Δl は焼鈍による試験片の長さの変化量である。 $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ は焼鈍前のかさ密度が小さい試料ほど大きい。試料の製造過程から考えると、成型時の圧力が大きい場合には粉末が比較的によく配向されてかさ密度が大きい。これに対して、成型時の圧力が小さい場合には粉末の配向性が悪くてかさ密度が小さい。これらのことから、成型時に圧縮荷重を付加することにより粉末薄片自体がよじれたり、あるいはわん曲していると推察される。したがって、粉末薄片相互は機械的に接触してはいるが完全に密着してはおらず、また温度を上げると粉末のc軸方向の大きな熱膨張によって、それらの粉末が加圧成型前の状態に戻されるものと推察される。その結果、一旦温度を上げてから再び温度を低くしても試料の内部微細構造は回復しないで残留膨張を示し、焼鈍による変化は可逆的ではなくなると考えられる。なお、かさ密度が大きくなると粉末自体のよじれ、あるいはわん曲が少なくなると機械的相互作用が小さくなる一方、黒鉛粉末自体の熱膨張が支配的となるので残留膨張量が少なくなると考えられる。

5.4.2 異常熱膨張係数

Fig. 5.5~Fig. 5.8に示した473K~673Kでの異常な熱膨張係数は、結合剤を使わず圧縮成型した黒鉛材料に特有の現象で、黒鉛結晶のc軸方向の格子熱膨張係数^{23, 26, 27, 47)}よりも大きく、一般の多結晶性の人造黒鉛材料では見られない。この現象は、SuttonとHoward⁴³⁾の天然黒鉛粉末成型体の熱膨張の実験結果ではみうけられないが、彼らが説明しているような従来の多結晶黒鉛材料の熱膨張の理論に基づいてこの特異な現象を説明することは困難である。

多結晶黒鉛材料の熱膨張係数は、結晶子のc軸方向の大きな熱膨張が微細気孔によって緩和されるために格子熱膨張係数よりも小さく、その値は試料の種類によって種々異なっている。SuttonとHoward⁴³⁾やPriceとBokros⁴⁴⁾らによると、多結晶黒鉛材料の熱膨張係数は次のように表わされる。

$$\alpha_{0z} = R_{0z} \cdot \alpha_a + (1 - R_{0z}) \cdot r_{0z} \cdot \alpha_c \quad (5.1)$$

ここで、Z方向を押し出し方向に垂直方向、あるいは成型加圧方向とすると、 α_{0z} はZ方向の巨視的な熱膨張係数、また α_a および α_c は結晶子のa軸およびc軸方向のそれぞれの熱膨張係数、 R_{0z} は結晶子の配向パラメーター、 r_{0z} は適応係数である。

Table 5.1 に示したように、黒鉛粉末の結晶子の面間隔は黒鉛単結晶の値に近いので、673Kにおいては $\alpha_a \doteq 0$ と考えてよい。したがって、(5.1)式を黒鉛粉末成型体の熱膨張に適用すると、673Kにおける熱膨張係数は次のようになる。

$$(\alpha_{OZ})_{673} \doteq (1 - R_{OZ}) \cdot r_{OZ} \cdot \alpha_c \quad (5.2)$$

加圧成型によって試料を成型した場合に黒鉛結晶の熱膨張係数は変化しないと仮定する。この場合には室温から1173Kまでの α_{OZ} の変化に対しては、 R_{OZ} および r_{OZ} の二つのパラメータの焼鈍による変化だけを考慮すればよいことになる。したがって、Fig. 5.5 ~ Fig. 5.8の実験結果を満足させるためには、(5.2)式は次の条件を満たす必要がある。

$$(1 - R_{OZ}) \cdot r_{OZ} \geq 1 \quad (5.3)$$

ここで、配向パラメータ R_{OZ} は、a軸方向では1、c軸方向では零であり、その値の範囲は、 $0 \leq R_{OZ} \leq 1$ である。したがって、(5.3)式から $r_{OZ} \geq 1$ でなければならない。このことは、従来の多結晶黒鉛材料の理論で説明されているように、 $r_{OZ} \leq 1$ であるということ、すなわち結晶子のc軸方向の格子熱膨張が微細気孔によって緩和されるので、巨視的な熱膨張係数はそれよりも小さくなるという考えと全く矛盾するものである。したがって、黒鉛粉末成型体の熱膨張挙動のうち、第1回目の測定結果に対しては、従来の多結晶黒鉛材料の理論を適用することはできないと考えられる。

5.4.3 カサ密度の影響

Fig. 5.10 に、焼鈍前のカサ密度と第1回目の測定の348Kおよび673Kにおけるみかけの熱膨張係数(α_{348} および α_{673})の関係を示した。カサ密度の小さい試料ほど α_{348} や α_{673} は大きい。さらに、Table 5.2やFig. 5.8 ~ Fig. 5.14に示したように、第1回目の測定の冷却過程や第2回目の測定では、第1回目の測定の昇温過程でみられた異常熱膨張の現象は認められず、各試料の α_{673} は $19 \sim 21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であって、焼鈍前のカサ密度の違いによる差もみうけられない。このことは、(5.3)式において、 r_{OZ} の変化とともに、 R_{OZ} が焼鈍によって小さい値から大きい値へと変化した、すなわち巨視的な熱膨張に対して結晶のc軸方向の熱膨張の影響の大きい状態から小さい状態へ変化したことも考えられる。しかし、これらの実験結果だけでは α_{OZ} におよぼす R_{OZ} と r_{OZ} の各々の影響を分離することは不可能である。第1回目の測定では残留膨張を伴う不可逆的な内部構造の変化が生じているのに対して、第2回目の測定は可逆的な熱膨張の変化であり、その両者の違いが異常熱膨張となつてあらわれていると考えられる。

5.4.4 粉末の配向性の影響

Fig. 5.5, Fig. 5.6およびFig. 5.8を比較してみると、第1回目の測定の昇温過程の熱膨張係数が極大を示す温度領域は、成型加圧方向に平行と垂直の両方向とも全く同じである。また、冷却過程における垂直方向の熱膨張係数の大きさは、673Kで約 $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であって、黒鉛単結晶のc軸の場合のように零とはならない。さらに、Table 5.1に示したように、試料粉末の結晶の面間隔は黒鉛単結晶の値に近いと、その結晶の熱膨張係数も黒鉛単結晶の値に類似していると考えてよい。したがって、黒鉛結晶のc軸方向の熱膨張が成型加圧方向に垂直方向の巨視的な熱膨張にも影響をおよぼしていると考えられる。

以上のことから、473K~673Kの温度領域での異常熱膨張には、黒鉛粉末の配向性が良好でないために、その粉末のc軸方向の熱膨張が影響していることを示唆している。

5.4.5 粉末の粒度の影響

STとTDの両試料の成型加圧方向に平行方向の熱膨張係数を同じ成型圧力の場合に比較すると、1173Kまでの加熱後の室温における残留熱膨張量ならびに第1回目の測定の昇温過程でのみかけの熱膨張係数では、粒度の大きいTD試料がST試料よりも大きい。また、第1回目の測定の冷却過程および第2回目の測定ではSTとTDの両者には差が認められない。したがって、第1回目の測定の昇温時には、粉末の大きさによって異なる粉末自体の不可逆的な構造の変化が熱膨張の挙動に影響をおよぼしていると考えられる。

5.4.6 残留膨張量と熱膨張係数の関係

Fig. 5.11に、第1回目の測定で1173Kまで焼鈍して室温まで冷却した後の残留膨張量 $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ と昇温過程での673Kにおけるみかけの熱膨張係数 (α_{673}) の関係を示した。ここで、 α_{673} を用いた理由はすでに第2章で述べたとおりである。すべての試料について、 $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ が大きくなるにしたがって、 α_{673} は直線的に大きくなる傾向を示している。このことは、試料の加圧成型時に影響をうけた黒鉛粒子が加熱されて膨張する過程において焼鈍され、その結果生じた残留膨張量が熱膨張係数と密接な関係をもっていることを示唆している。なお、加圧成型によって黒鉛結晶構造だけが影響をうけているとすれば、巨視的な熱膨張係数は結晶のc軸方向の格子熱膨張係数よりも大きくはならない。しかし、熱膨張測定時の焼鈍により残留膨張を生じるとともに、 α_{673} が黒鉛単結晶の値よりも大きいことを考えると、黒鉛粉末成型体の特異な熱膨張の挙動は、熱膨張測定時の試験片の原寸法の変化が熱膨張による変化に重なっている結果であると考えられる。さらに、第1回目の測定の冷却過程と第2回目の測定値を同じ図に同時に示したが、これらの値は残留膨張量に依存せず、約 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。また、 $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ に対して、第1回目の測定の昇温過程での α_{673} や、第1回目の測定の冷却過程および第2回目の測定での α_{673} との関係を示す直線を、 $(\Delta l/l_0)_{r.t.}$ が零の値にまで外挿するとその点において両者は一致し、その値は約 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。このことは、第1回目の測定の昇温過程での熱膨張係数には試験片の原寸法の焼鈍による変化の影響があることを示唆している。

以上のような加熱時における試験片の寸法の変化が熱膨張以外の原因による不可逆的な試験片の長さの変化を伴っている熱膨張曲線の解析は、すでに第4章に詳しく述べているのでここで記述することは省略する。この解析をもとにすると、黒鉛粉末成型体の場合の473K~673Kの温度範囲での特異な熱膨張は黒鉛結晶の熱膨張係数の変化を反映しているのではなく、粒子の熱膨張に原因する粒子間の相互作用による内部構造の変化を伴っていることが推察される。この理由により、黒鉛粉末成型体の内部構造が焼鈍によって実際に変化しているかどうかをみるために、次に焼鈍による気孔径分布の変化について検討する。

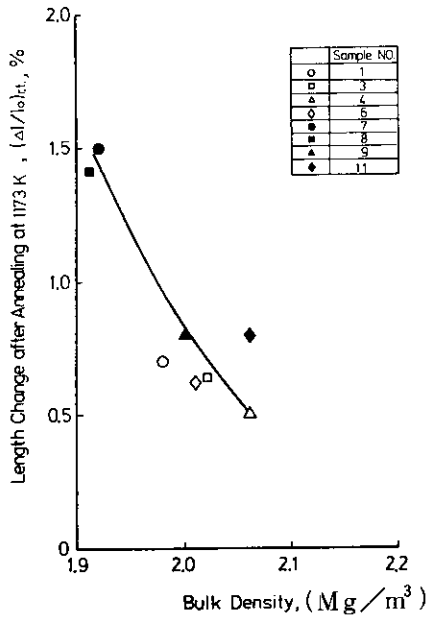


Fig. 5.9 焼鈍前のかさ密度と1173 Kまで焼鈍して293 Kまで冷却後の残留膨張量の関係

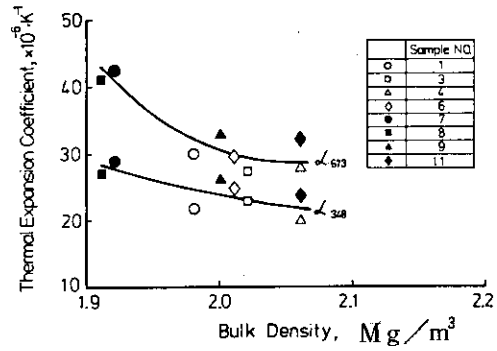


Fig. 5.10 焼鈍前のかさ密度と348 Kおよび673 Kにおける熱膨張係数の関係

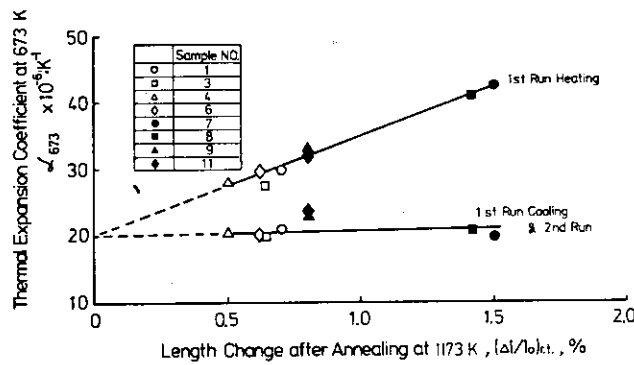


Fig. 5.11 1173 Kまで焼鈍して293 Kまで冷却後の残留膨張量と第1回目の測定の昇温過程および冷却過程, ならびに第2回目の測定の673 Kにおける熱膨張係数の関係

5.4.7 焼鈍による気孔構造の変化

水銀ポロシメトリーにより、焼鈍による気孔径分布の変化を測定した結果を Fig. 5.12 および Fig. 5.13 に示した。

Fig. 5.12 は、試料No.1 およびNo.4 の測定結果である。まず、試料No.1 では、測定最高水銀圧力の 27.5 MPa (40,000 psi) において、加圧成型後の試料の水銀浸透量に比較して、1173 K まで焼鈍して室温まで冷却した後の試料の水銀浸透量は増加している。また、その気孔径分布では、特に $0.1 \mu\text{m} \sim 0.01 \mu\text{m}$ の直径の気孔が多く存在するが、それらの気孔は焼鈍によって大きい直径の方へ変化し、さらに他の大きさの気孔も全体として増加している。これらのことは、焼鈍により試料の寸法が増加してかさ密度が減少する実験結果と容易に対応づけられて考えられるものである。

また、試料No.4 は、試料No.1 に比較してかさ密度が大きいため水銀浸透量は少ないが、その気孔径分布は焼鈍前後とも試料No.1 の場合と類似している。

Fig. 5.13 に、試料No.9 およびNo.11 の測定結果を示した。これらの試料では、大部分の気孔が $0.1 \mu\text{m} \sim 0.01 \mu\text{m}$ の範囲の直径をもっているが、それらの気孔径分布は Fig. 5.12 の測定結果と類似している。

以上のべた結果を総合的に解析すると、黒鉛粉末成型体の熱膨張の測定時には、内部微細構造が変化して不可逆的な試料の原寸法の膨張が生じ、それが室温まで冷却した時の残留膨張となり、結果的には焼鈍によるかさ密度の減少と気孔率の増加となって現われていると考えられる。この焼鈍による不可逆的な寸法の変化は、室温から 1173 K までの温度領域で徐々に生じていないで、第1回目の測定の昇温過程の 473 K ~ 673 K の温度領域で特に現われる。このために、この温度領域での特異な熱膨張は、この温度領域で不可逆的に内部の気孔が大きくなる内部微細構造の変化によるものであると考えられる。

5.5 結 論

黒鉛粉末成型体の熱膨張に関する以上の実験結果および考察は次のようにまとめられる。

- (1) 結合剤を使用せず室温で加圧成型した黒鉛粉末成型体は、1173 K までの加熱焼鈍によって残留膨張を示した。
- (2) 第1回目の測定における昇温過程で、473 K ~ 673 K の温度領域での成型加圧方向に平行方向のみかけの熱膨張係数は、黒鉛結晶の c 軸方向の熱膨張係数よりも大きい値を示し、従来の多結晶黒鉛材料の熱膨張の理論は適用されないことが明らかになった。しかし、冷却過程や第2回目の測定ではその特異な熱膨張挙動は認められなかった。
- (3) 成型加圧方向に垂直方向の熱膨張係数は、第1回目の測定の昇温過程では成型加圧方向の場合と同じ温度領域において極大値を示した。
- (4) かさ密度の大きい試料ほど第1回目の測定の昇温過程でのみかけの熱膨張係数および 1173 K まで焼鈍した後の残留膨張量は小さい。
- (5) 黒鉛粉末の粒度が異なっても、かさ密度が同じであれば同じ熱膨張挙動を示した。
- (6) 焼鈍による残留膨張量が大きい試料ほど第1回目の測定の昇温過程における α_{673} の値は

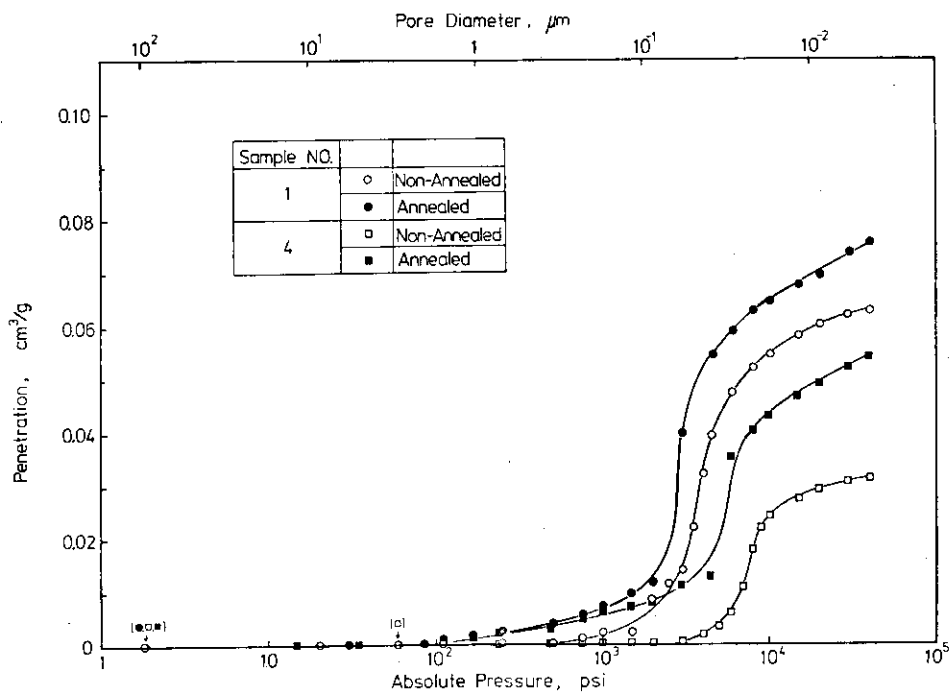


Fig. 5.12 天然黒鉛粉末成型体 (試料No.1 およびNo.4) の気孔径分布 (積分曲線)

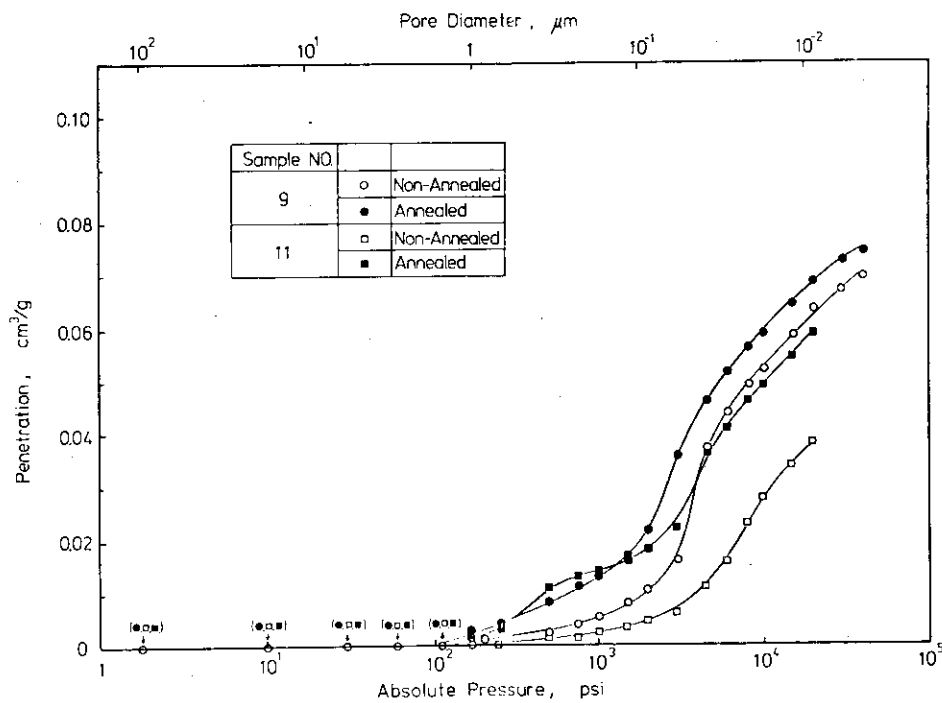


Fig. 5.13 天然黒鉛粉末成型体 (試料No.9 およびNo.11) の気孔径分布 (積分曲線)

大きい。しかし、第1回目の測定の冷却過程や第2回目の測定での α_{673} の値は、残留膨張量に依存しない。

- (7) 1173Kまでの焼鈍によって気孔率が増加するとともに気孔の直径が大きくなる。その焼鈍による変化の傾向は、成型圧力や黒鉛粉末の粒度に依存しない。
- (8) 以上の実験事実から、黒鉛粉末成型体の特異な熱膨張挙動は、試料を成型する場合に荷重の付加によって生じた内部微細構造の機械的ひずみが焼鈍によって消失、回復することによって、試料の不可逆的な寸法変化を生じていることによると推察された。

6. 中性子を照射した原子炉用黒鉛材料の物理的諸性質の焼鈍効果

6.1 研究目的

この章は、493K~623Kで中性子を照射した原子炉用黒鉛材料の熱膨張の照射および熱焼鈍効果、ならびに関連研究として物理的諸性質の焼鈍効果に関する研究をまとめたものである。

黒鉛の放射線損傷の研究において、低い温度での放射線損傷を統一的に説明することは数多く試みられている。⁹⁹⁻¹⁰⁷⁾ 黒鉛が中性子照射により損傷をうける場合には、照射温度の高低にかかわらず、照射の最初の欠陥の構造は単純である。しかし、照射量が増大した場合の照射欠陥の構造およびその挙動は、その欠陥がおかれている温度条件によって支配される。したがって、低温では照射欠陥の挙動が熱振動エネルギーに左右されることが少なく、かつ照射欠陥の構造が単純であるためにその性質に関する研究は比較的容易である。これに対して、高い温度での照射および焼鈍効果に関する研究は、黒鉛減速ガス冷却型の原子炉の開発に伴う原子炉の運転温度と密接に関連して、次第に高い温度で中性子を照射した試料を用いて行なわれてきた。高温照射の場合には、生成する照射欠陥の構造が複雑になり、また原子炉用黒鉛材料では結晶子部分の照射損傷ばかりでなく、微細気孔の大きさや分布などの照射による変化が種々の物性へ顕著に影響をおよぼし、かつ熱振動エネルギーが大きい。したがって、高温照射の場合の放射線損傷の解析は、低温照射の場合に比較して著しく複雑である。これらの理由で、比較的高い温度で照射した場合の焼鈍効果に関する報告は少なく¹⁰⁸⁻¹¹⁷⁾、またそれらの研究報告は現象論的な研究の範ちゅうにとどまっている段階であると考えられる。

この研究では、493K~623Kで中性子を照射した場合の照射欠陥の挙動と種々の物理的性質への影響を明らかにするために、中性子を照射した原子炉用黒鉛材料の熱膨張係数、ヤング率、電気比抵抗、熱伝導度、結晶格子定数、全蓄積エネルギー、および熱電能などの焼鈍効果について調べ、検討を行なった。

6.2 実験方法

6.2.1 試料

この実験に用いた試料は、フランスのペシネ社で製造および加工された原子炉用黒鉛材料であって、日本原子力発電株式会社の東海1号炉で減速材として使用されているペシネ黒鉛と同種類の材料である。原料としては、約77%の石油コークス系のテキサス・ロックポートコークスとカーボン粉末、および約23%の石油ピッチが用いられている。これらの原料を約423Kで配合してねり合わせ、約373Kで熟成させて内部の気泡を取り除き、約1073Kで仮焼成する。その後約493Kでピッチを含浸させ、最終的に3073Kで黒鉛化処理を行ない製造した材料である。照射前の試料の諸性質をTable 6.1に示した。

中性子照射は、日本原子力発電株式会社の東海1号炉で行なわれた。照射温度は493K~

623Kで、照射量は熱中性子量で最大 $2.6 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ であった。

Table 6.1 ペンネ黒鉛の室温における諸性質

Direction	Bulk density (Mg/m ³)	Electrical resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Thermal conductivity (cal/cm ² ·s·K)	Young's modulus (kg/cm ²)	Thermal expansion coefficient at 673K	Thermo-electric power ($\mu\text{V/K}$)	Co(002)
//	1.75	7.15×10^{-4}	0.42	1.11×10^4	3.5×10^{-6}	-1.0	6.732
⊥		9.38×10^{-4}	0.35	8.40×10^4	4.7×10^{-6}	-0.5	

電気比抵抗、熱伝導度およびヤング率の各測定では直径6.3mm、長さ75mm、また熱膨張および熱電能の測定には直径6.3mm、長さ20mmの円柱状の試験片を使用した。全蓄積エネルギーおよび結晶格子定数の測定には粉末にして使用した。

試料の焼鈍は、1273Kまでは約0.13Paの雰囲気中で、それ以上の温度では99.99%のヘリウムガス雰囲気中で試料を所定の温度に1時間保持して行なった。その際に、比較のために未照射の試料を同時に焼鈍した。電気比抵抗、熱伝導度、ヤング率、および熱電能の測定では、試料を1273Kの焼鈍温度までは50K間隔に、それ以上の温度では100K~250K間隔に、同一試料を用いて、次第に高い温度での加熱焼鈍と、室温での測定を繰返した。全蓄積エネルギーおよび結晶格子定数の測定には同一照射条件の試料をあらかじめ各温度で焼鈍した。熱膨張の測定には焼鈍しない試料を用いた。焼鈍時の温度測定には、1273K以下ではクロメル・アルメル熱電対を、それよりも高い温度では千野製作所(株)製の光高温計を使用した。1273K付近での熱電対と光高温計の二つの指示温度の不一致によって焼鈍温度が不正確になることを避けるために、 $P_t - P_t / R_h$ 1.3%熱電対を用いて、クロメル・アルメル熱電対と光高温計の両者の温度を校正して、測定温度が正確になるようにした。

6.2.2 測定方法

(1) 熱膨張および電気比抵抗

熱膨張および電気比抵抗の測定方法についてはすでに第2章において記述しているのでここでは省略する。

(2) 熱伝導度

熱伝導度の測定には種々の方法があるが、この実験ではコールラウッシュ法により室温での熱伝導度を測定した。Fig. 6.1にその測定原理を示した。

断面積が一樣な試験片に直流電流が流れるとその試験片はそれ自体の電気抵抗によって加熱される。両端の電極は冷却水によって約283Kに保持されているので試験片中に発生したジュール熱は試験片の中心から軸方向に両端の電極の方へ流れ、試験片の中心を最高温度とする放射線状の温度分布を生じる。その場合に試験片の周囲の雰囲気を約0.13Paの真空にして試験片の半径方向への伝導による熱の逃げができるだけ少なくなるようにした。

試験片の P_1 、 P_2 、 P_3 の各位置における温度をそれぞれ θ_1 、 θ_2 、 θ_3 とすれば、試験片の熱伝導度(K)は次式で与えられる。

$$K = \frac{I^2 \cdot R \cdot \ell}{2S(2\theta_2 - \theta_1 - \theta_3)} \quad (\text{Watt/cm} \cdot \text{K})$$

ここで、 $S(\text{cm}^2)$ は試験片の断面積、 $R(\Omega)$ は P_1 と P_3 の間の距離 $2\ell(\text{cm})$ の間の電気抵抗、 $I(\text{A})$ は試験片を流れる直流電流の値である。

この実験においては、試験片の電気比抵抗の大きさに応じて $5\text{A} \sim 15\text{A}$ の直流電流を流し、試験片の平均温度が 293K になるようにして測定した。なお、温度測定には熱電対からの熱の逃げが小さくなるように $0.1\text{mm}\phi$ の銅・コンスタンタン熱電対を使用した。

(3) 全蓄積エネルギー

全蓄積エネルギーの測定には燃研式B型熱量計を用いた。この装置の主要部分は、 2.94MPa の圧縮酸素が封入可能なポンプ、外筒、中間筒、内筒および外筒用水攪拌器、内筒水および外筒水温度測定用のベックマン温度計、および試料点火装置などである。

測定の場合には、まず、ニッケルルツボ内で約 0.6g の試料と助燃材である約 0.2g の日本薬局方流動パラフィンを充分になじませてニッケル点火線をセットし、ポンプに 2.94MPa の圧力の酸素を封入した。次に、ポンプを装置にセットした後、内筒水および外筒水を約 800r.p.m. の回転速度で約 30 分攪拌し、それらの水温が充分に平衡になった後試料に点火し、水温の上昇をベックマン温度計で読みとった。試料に点火してから 10 分後、 1 分間毎にベックマン温度計で内筒水温度を測定し、 3 回の測定値が同一の値を得たときの値を最高温度として測定を終了した。発熱量は次の式から求めた。

$$\text{発熱量}(\text{cal/g}) = \frac{\{\text{内筒水量}(\text{g}) + \text{水当量}(\text{g})\} \times \text{上昇温度}(\text{K}) - \{\text{助燃材重量}(\text{g}) \times \text{助燃材燃焼熱}(\text{cal/g})\}}{\text{黒鉛試料量}(\text{g})}$$

水当量は、熱量既知の通産省工業技術院資源技術試験所標定の安息香酸を使用して求めた。

(4) ヤング率

ヤング率の測定には円井製作所製の装置を使用した。

ヤング率 E を求める場合には、試料中を伝播する超音波の伝播速度の測定から次式によって求めた。

$$E = 10^7 \cdot V^2 \cdot \frac{\rho}{g} \quad (\text{kg/cm}^2)$$

$$V = \frac{10L}{T}$$

ここで、 V ：音速 (km/s)

L ：試験片の長さ (cm)

ρ ：試験片のカサ密度 (g/cm^3)

T ：試験片を伝播する超音波の伝播時間 (s)

g ：重力の加速度 (cm/s^2)

(5) 熱電能

室温における熱電能は、試料の白金に対する熱起電力を測定し、試料の絶対熱電能を求めた。¹¹⁸⁾ 熱起電力の測定時には、試料の両端の温度差が4 K~8 Kになるようにマイクロヒーターで制御し、試料が十分に熱平衡状態になった後で横河電機(株)製の精密直流電位差計で熱起電力を測定した。また、試料と白金の接触状態を良くするためバネを用いて両者の間に常に一定の圧力がかかるようにした。

(6) 結晶格子定数

結晶格子定数($Cu(002)$)の測定には理学電機(株)製のガイガーフレックスX線回折計を用い、学振法⁸³⁾に準じて測定を行なった。内部標準試料としては高純度シリコン粉末を用い、X線には $CuK\alpha$ 線を用いた。測定する場合の管電圧は35 kV、管電流は15 mAであった。

6.3 実験結果

6.3.1 熱膨張

Fig. 6.2 および Fig. 6.3 に、493 Kで $4.9 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ まで照射した試料の押し出し方向に平行方向(\parallel)および垂直方向(\perp)の室温から1173 Kまでの熱膨張の変化を示した。以下両者の方向の記号をそれぞれ(\parallel)および(\perp)で示す。まず(\parallel)方向の場合(Fig. 6.2)、第1回目と第2回目の測定の昇温過程と冷却過程の変化は照射前の変化と全く同じであった。他方、(\perp)方向の場合(Fig. 6.3)、第1回目の測定では昇温と冷却の両過程の温度変化の傾向は異なり、同一温度での冷却過程における熱膨張量は昇温過程の値よりもすべての測定温度領域で小さい値を示した。第2回目の測定の場合には、昇温と冷却の両過程での熱膨張量は一致し、それらは第1回目の測定の冷却過程での熱膨張量とは異なっているが、両者の温度変化の傾向は同じであった。なお、第1回目と第2回目の両方の測定の昇温過程での熱膨張量の差が照射温度よりも高い焼鈍温度領域でのみ認められた。

Fig. 6.4 および Fig. 6.5 に、523 Kで $1.7 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した試料、また Fig. 6.6 および Fig. 6.7 に598 Kで $2.6 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した試料のそれぞれ(\parallel)および(\perp)方向の室温から1173 Kまでの熱膨張の変化を示した。これらの熱膨張の変化の傾向は、Fig. 6.2 および Fig. 6.3 の場合と全く同じであるが、第1回目の測定の昇温と冷却の両過程の熱膨張量の差は、照射量が多くなるほど大きい値を示した。

Fig. 6.2 ~ Fig. 6.3 に示した熱膨張の測定結果から求めた熱膨張係数の348 Kから1148 Kまでの変化を Fig. 6.8 ~ Fig. 6.13 に示した。Fig. 6.8 の場合、第1回目と第2回目の測定の両者の熱膨張係数は同じ温度変化の傾向を示しており、それらの温度変化には屈曲点は認められなかった。しかしながら、Fig. 6.9 ~ Fig. 6.13 に示した第1回目の測定の昇温過程では照射温度と等しい焼鈍温度から約773 Kの間に熱膨張係数が温度によって変化しない領域が認められた。熱膨張係数は、773 K 以上では温度上昇とともに増加し、第1回目と第2回目の測定の両者の熱膨張係数の温度変化は同じであった。

6.3.2 ヤング率

Fig. 6.14は、523Kで $7.5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ および $1.7 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した試料の(//)方向のヤング率の焼鈍による変化、 ΔE である。ここで、 ΔE は照射前のヤング率 E_0 を基準にした場合の照射および焼鈍によるヤング率の変化量である。照射試料のヤング率の焼鈍による変化の傾向は照射量の多少によって異なる。すなわち、照射量が少ない場合は(試験片No1)、ヤング率は焼鈍温度が高くなるにしたがって約773Kまでは急激に減少した。さらに、ヤング率は、773K~1123Kの焼鈍温度領域でその変化量が小さくなった後、約1123K以上の焼鈍温度で再び急激に減少し、約2573Kの焼鈍温度で照射前の値まで回復した。照射量が多くなると(試験片No12)、照射量の少ない場合に比較して、特に773K~1123Kの焼鈍温度領域での変化に差が認められ、ヤング率は焼鈍温度が高くなるにしたがってすべての焼鈍温度領域にわたってほぼ直線的に減少した。

Fig. 6.15は、523Kで $1.7 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した試料の(⊥)方向のヤング率の焼鈍による変化であるが、(//)方向の場合と全く同じ変化の傾向であった。

Fig. 6.16に、623Kで、それぞれ $1.8 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ 、 $7.5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ 、および $1.7 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した場合の試料の(//)方向のヤング率の焼鈍による変化を示した。773K~1123Kの焼鈍温度領域における変化以外のこれらの変化傾向は、Fig. 6.14に示した523K照射の場合の変化傾向とほとんど同じであった。

Fig. 6.17に、623Kで $2.1 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した場合の試料の(⊥)方向のヤング率の焼鈍による変化を示したが、その変化傾向はFig. 6.15に示した(//)方向の場合の変化と同じであった。

6.3.3 電気比抵抗

Fig. 6.18に、523Kで $7.5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ および $1.7 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した試料の焼鈍による(//)方向の電気比抵抗の変化、 $\Delta \rho$ を示した。ここで、 $\Delta \rho$ は照射前の値を基準にした場合の照射および焼鈍による変化量である。電気比抵抗の焼鈍による変化傾向は照射量の多少によって少し異なるが、全体として電気比抵抗は焼鈍温度が高くなるにしたがって次第に減少し、773K~973Kの焼鈍温度領域でその変化がなくなった後は増加して1123K~1223Kの間の焼鈍温度でピークを示した。照射量が多くなるにしたがって、この焼鈍温度領域での逆回復のピークの大きさは照射量の増加とともに増大し、ピークを示す焼鈍温度は高温側にずれる傾向を示した。さらに、電気比抵抗は、逆回復のピークを示す温度から約1373Kまでの焼鈍温度では急激に減少し、1373K~1573Kの焼鈍温度領域でその減少割合が小さくなった後、それ以上の焼鈍温度で再び急激に減少し、約2273Kの焼鈍温度で照射量の値までに回復した。1123K~1223Kの焼鈍温度領域で逆回復のピークを示す温度から1373Kまでの焼鈍温度での電気比抵抗の減少量は、照射量が多くなればなるほど小さくなり、ついにはその逆回復のピークと1373K以上の焼鈍温度での変化が合体して1つのピークをつくるようになった。1373K以上の焼鈍温度では照射量が増加するにしたがって電気比抵抗の回復量が大きくなった。

Fig. 6.19は、Fig. 6.18と同一条件で照射した試料の(⊥)方向の電気比抵抗の焼鈍による

変化であるが、(//) および (⊥) の両方向の電気比抵抗は全く同じ変化傾向を示した。

Fig. 6.20 に、523K で $1.8 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ 、 $7.5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ 、および $1.7 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射したそれぞれの試料の (//) 方向の電気抵抗の焼鈍による変化を示した。これらの変化傾向は、Fig. 6.18 に示した 523K 照射の場合とほとんど同じであった。

Fig. 6.21 に、623K で $7.5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ および $2.1 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射したそれぞれの試料の (⊥) 方向の電気比抵抗の焼鈍による変化を示したが、これらの変化傾向は (//) 方向の場合と全く同じであった。

6.3.4 熱伝導度

Fig. 6.22 ~ Fig. 6.24 に熱伝導度の焼鈍による変化を示した。

Fig. 6.22 は、523K で $7.5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ および $1.7 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した試料の (⊥) 方向の熱伝導度の焼鈍による変化、 ΔK である。ここで、 ΔK は照射前の値を基準にした場合の照射および焼鈍による熱伝導度の変化量である。熱伝導度は、約 1123K の焼鈍温度まではほとんど変化しないが、あるいは照射量の少ない試料ではわずかに増加したが、それよりも高い温度では急激に増加し、約 2273K の焼鈍温度で照射前の値にまで回復した。照射量が多い試料ほど照射前の値に回復するのに高い焼鈍温度が必要であった。

Fig. 6.23 に、623K で $1.8 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ および $1.7 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した試料の (//) 方向の熱伝導度の焼鈍による変化を示したが、523K 照射の場合と全く同一の変化傾向であった。

Fig. 6.24 に、623K で $7.5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ および $2.1 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した試料の (⊥) 方向の熱伝導度の変化を示したが、Fig. 6.23 に示した (//) 方向の場合と全く同一変化傾向であった。

6.3.5 結晶格子定数

Fig. 6.25 に、523K で $1.0 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ および 583K で $2.2 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した試料の結晶格子定数 $C_o(002)$ の焼鈍による変化を示した。523K 照射の場合には、照射によって約 0.6% 増加した $C_o(002)$ は焼鈍によって減少し、1773K の焼鈍温度で照射前の値に回復した。他方、583K 照射の場合には、照射によって約 0.6% 増加した $C_o(002)$ は焼鈍によって減少したが、その減少割合は 523K 照射の場合に比較すると小さく、また $C_o(002)$ は 1773K の焼鈍では照射前の値までには回復しなかった。

6.3.6 全蓄積エネルギー

Fig. 6.26 に、523K で $1.0 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ および 583K で $2.2 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した試料の全蓄積エネルギーの焼鈍による変化を示した。データにかなりのバラツキがあるが、523K 照射の場合には、照射によって蓄積された約 70 cal/g の全蓄積エネルギーは焼鈍によって減少し、2273K の焼鈍温度で消失した。他方、583K で照射した試料の全蓄積エネルギーの焼鈍による減少傾向は 523K 照射の場合とほとんど同じであって、全蓄積エネルギーは 2273K の焼鈍温度で消失した。

6.3.7 熱電能

Fig. 6.27 および Fig. 6.28 に、553K および 623K で照射した試料の熱電能の焼鈍による変化を示した。これらの変化は四つの段階に分けられる。すなわち、熱電能は、焼鈍温度が約 773K まではわずかに増加したが、焼鈍温度領域が 773K~1123K では減少し、1173K~1373K ではその減少が顕著になった。さらに、1373K 以上の焼鈍温度では、焼鈍温度に対する熱電能の減少割合は次第に小さくなり、2373K まで加熱すると照射前の値に回復した。これらの熱電能の焼鈍による変化傾向は、553K と 623K 照射の両者の場合とも同じであった。また、(//) と (⊥) の両方向とも焼鈍によって同じ変化傾向を示したが、同じ照射条件の場合、データのバラツキが大きくて明確ではないが、(⊥) 方向が (//) 方向よりも大きい値を示しているようにみうけられた。

6.4 考 察

493K~623K で照射した多結晶黒鉛材料の熱膨張係数、ヤング率、電気比抵抗、熱伝導度、結晶格子定数、全蓄積エネルギー、および熱電能の焼鈍による変化およびそれらの諸性質の変化の相互の関連性について考察する。

6.4.1 電気比抵抗と熱伝導度との関係

金属の場合には電気伝導度と熱伝導度の間にウィーデマン・フランツの法則が成り立つことは良く知られている。黒鉛単結晶では、電気伝導は電子およびホールにより、他方、熱伝導は室温では主にフォノンによって行なわれるので、その法則は一般に成立しない。しかしながら、低温においては、その法則は結晶性の良い熱分解黒鉛では成り立つが、¹¹⁹⁾ 結晶性の悪い熱分解黒鉛では成り立たない¹²⁰⁾ ことも報告されている。多結晶黒鉛材料の場合には、電気伝導と熱伝導の両方共、結晶子の層面に沿って行なわれ、かつフォノンや電子、あるいはホールなどは結晶子の境界によって散乱されるので、電気伝導と熱伝導の間には一定の関係がある。^{121, 122)} 例えば、Mason と Knibbs¹²¹⁾ によると、結晶子の大きさが 200 Å 以上の多結晶黒鉛材料では、室温において次式が成り立つことが報告されている。

$$1/K = 2.96 \times 10^3 \rho + 0.34$$

ここで、K は熱伝導度 (cal/cm·s·K)、 ρ は電気比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) である。

この電気比抵抗と熱伝導度の関係について、照射黒鉛を焼鈍した場合の変化を検討した。

Fig. 6.29~Fig. 6.31 は、照射試料の室温における電気比抵抗と熱抵抗の関係の焼鈍による変化である。Fig. 6.29 は、523K で照射した試料の (⊥) 方向の場合、Fig. 6.30 および Fig. 6.31 は、623K で照射した試料の (//) および (⊥) 方向の場合の焼鈍によるそれぞれの変化である。いずれの結果においても電気比抵抗と熱抵抗の関係の焼鈍による変化傾向は同じであり、直線関係を示す領域と示さない領域がある。直線関係からはずれる屈曲点は製造時の成型加圧方向および照射条件によって異なる。成型加圧方向や照射温度が同じであれば、

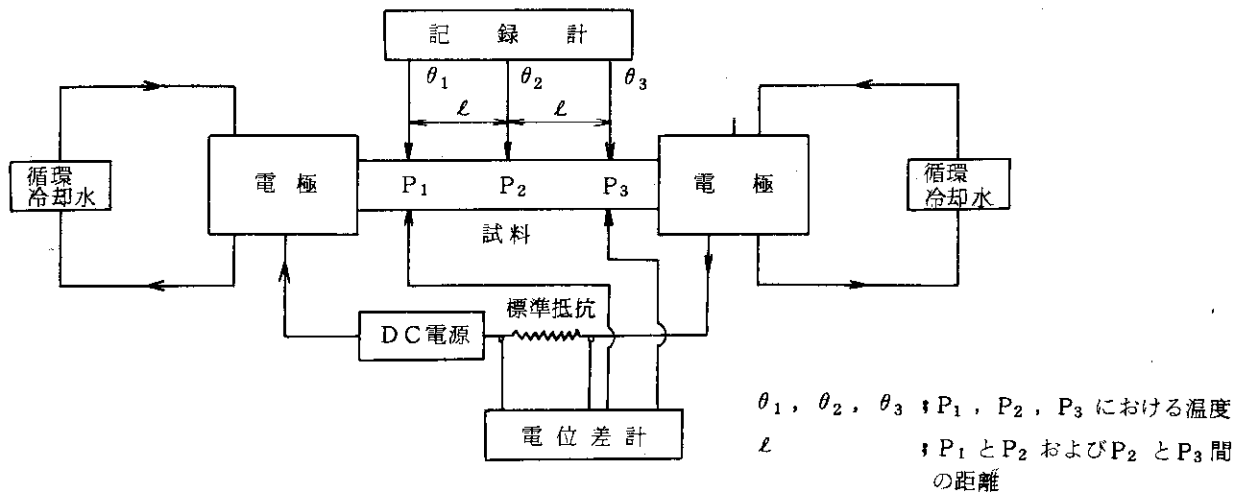


Fig. 6.1 コールラウッシュ法による熱伝導度測定の原理図

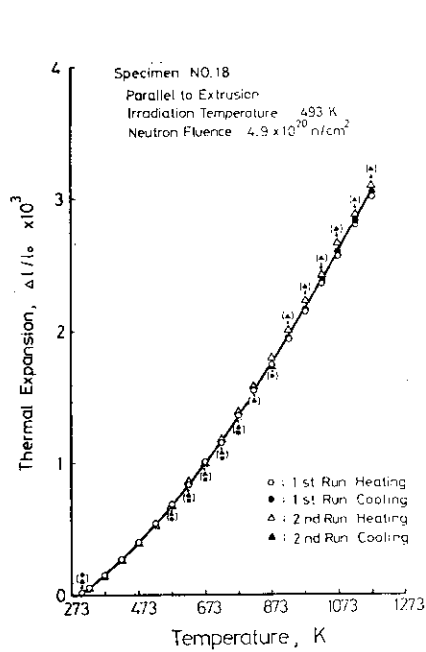


Fig. 6.2 493Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の熱膨張の変化

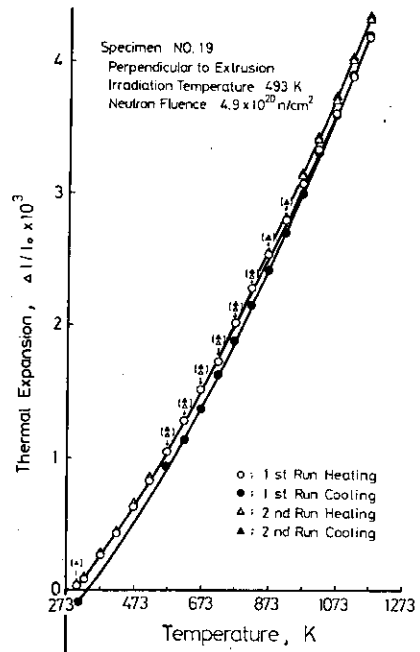


Fig. 6.3 493Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の熱膨張の変化

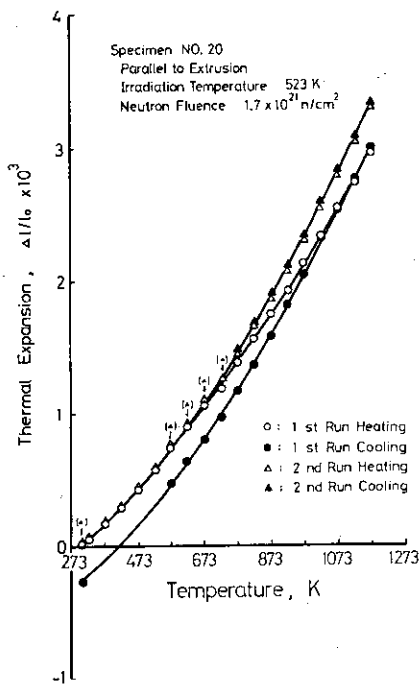


Fig. 6.4 523 Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の熱膨張の変化

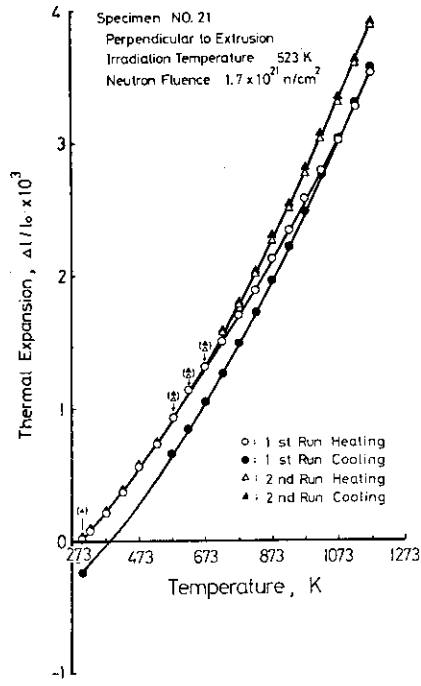


Fig. 6.5 523 Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の熱膨張の変化

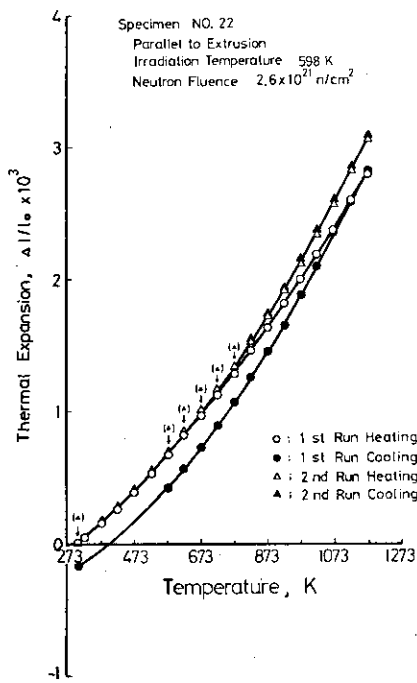


Fig. 6.6 598 Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の熱膨張の変化

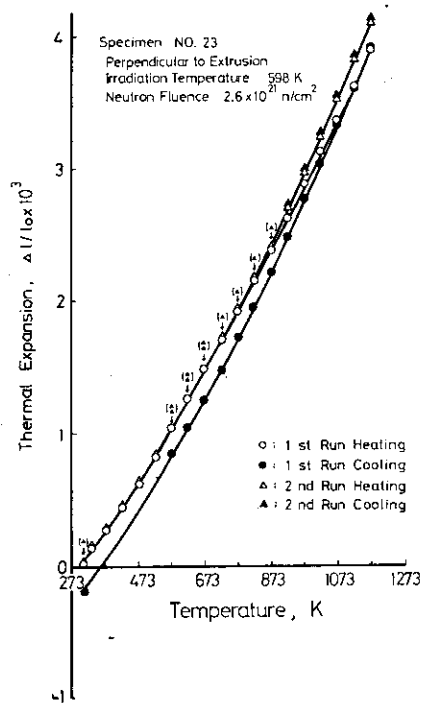


Fig. 6.7 598 Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の熱膨張の変化

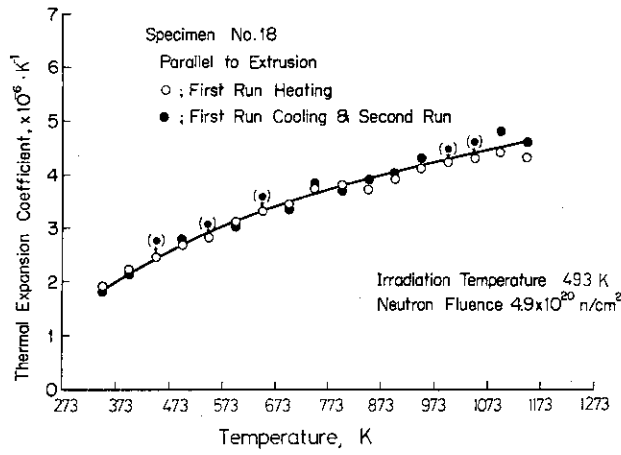


Fig. 6.8 493 Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の熱膨張係数の変化

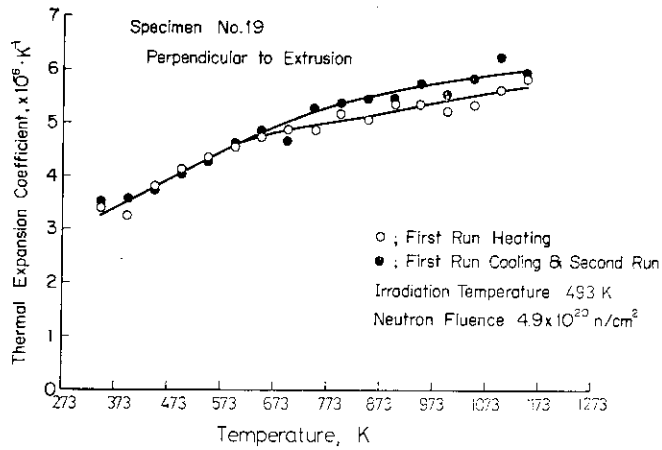


Fig. 6.9 493 Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の熱膨張係数の変化

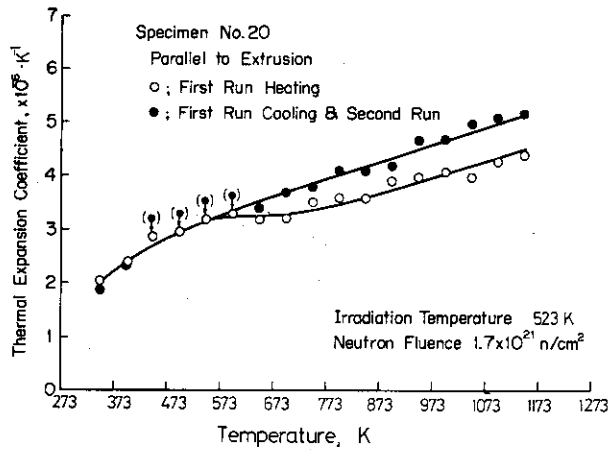


Fig. 6.10 523 Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の熱膨張係数の変化

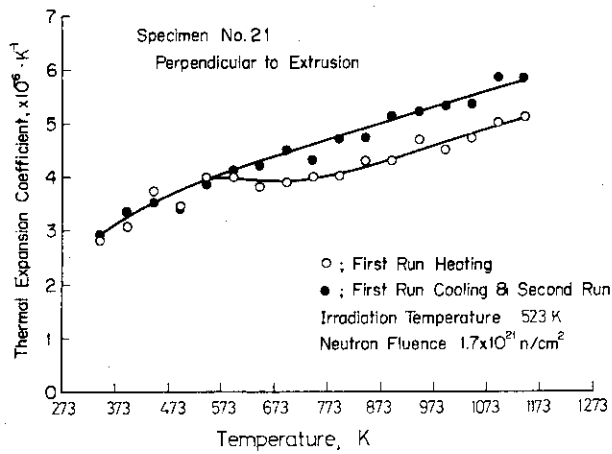


Fig. 6.11 523 Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の熱膨張係数の変化

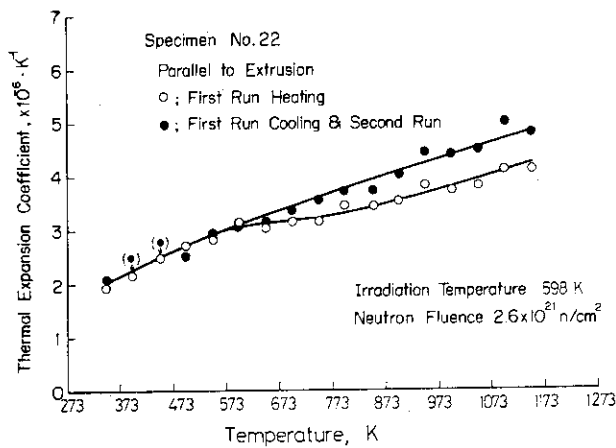


Fig. 6.12 598 Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の熱膨張係数の変化

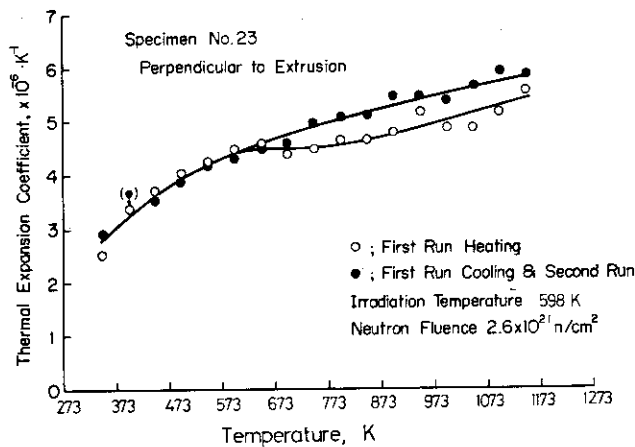


Fig. 6.13 598 Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の熱膨張係数の変化

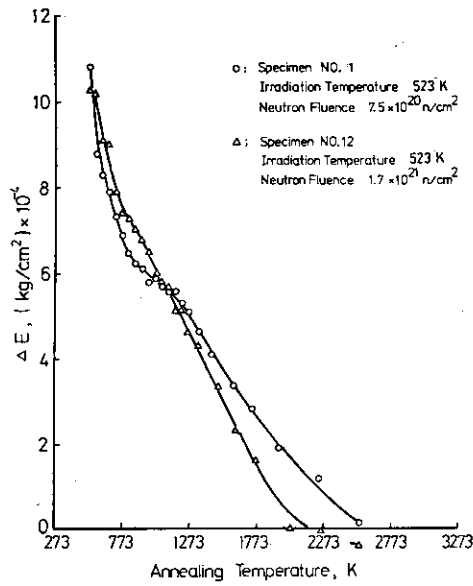


Fig. 6.14 523 Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料のヤング率の焼鈍による変化

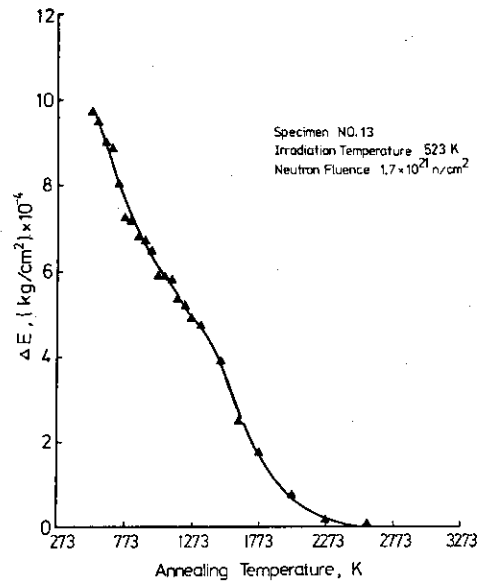


Fig. 6.15 523 Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料のヤング率の焼鈍による変化

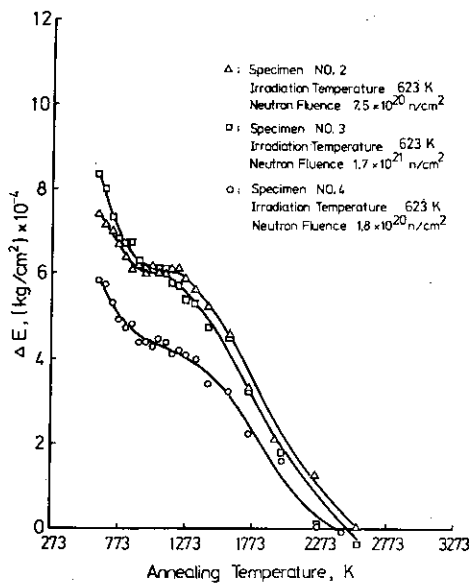


Fig. 6.16 623 Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料のヤング率の焼鈍による変化

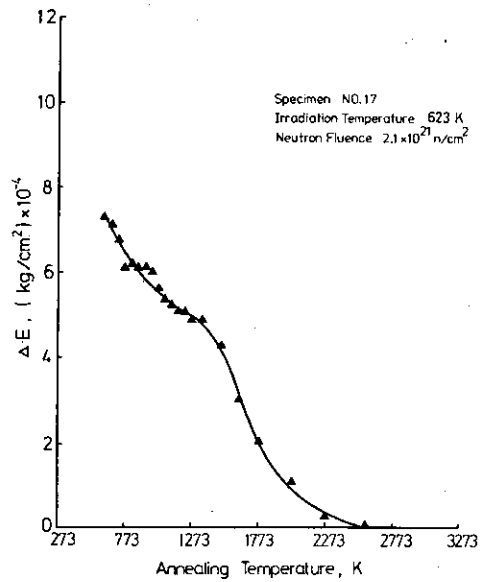


Fig. 6.17 623 Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料のヤング率の焼鈍による変化

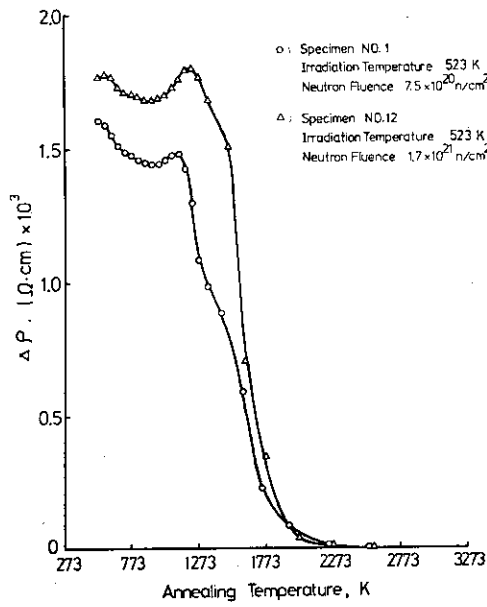


Fig. 6.18 523 Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の電気比抵抗の焼鈍による変化

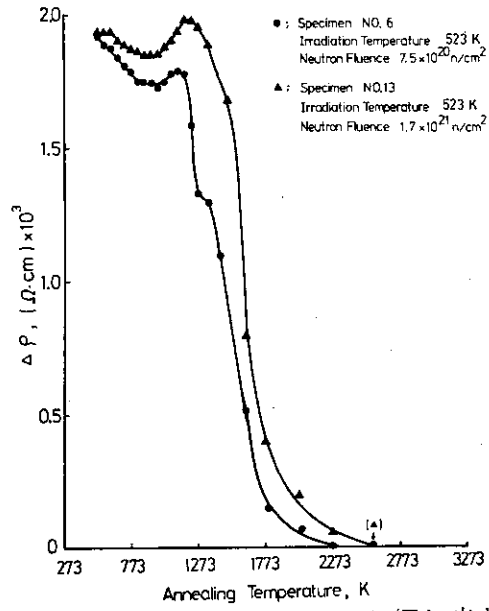


Fig. 6.19 523 Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の電気抵抗比の焼鈍による変化

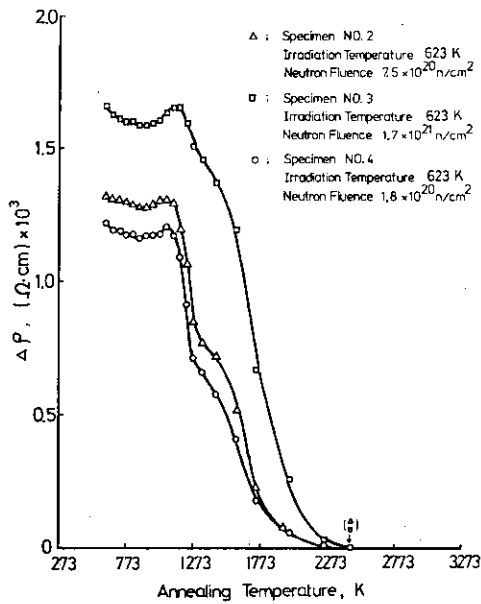


Fig. 6.20 623 Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の電気抵抗比の変化

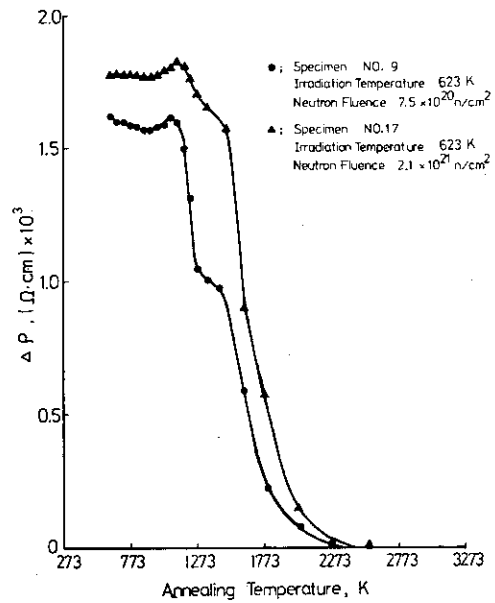


Fig. 6.21 623 Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の電気抵抗比の焼鈍による変化

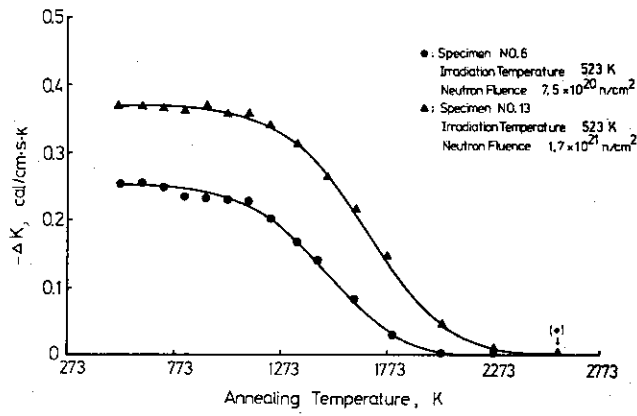


Fig. 6.22 523Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の熱伝導度の焼鈍による変化

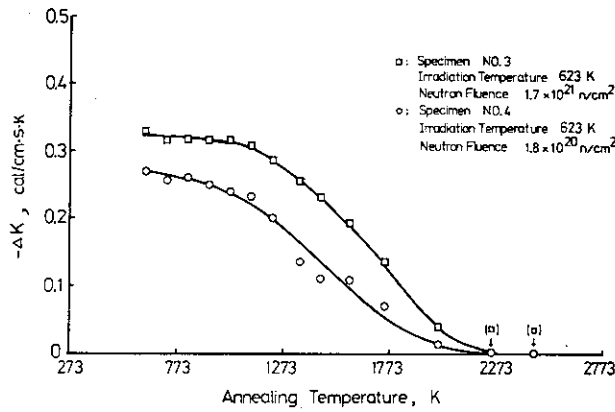


Fig. 6.23 623Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の熱伝導度の焼鈍による変化

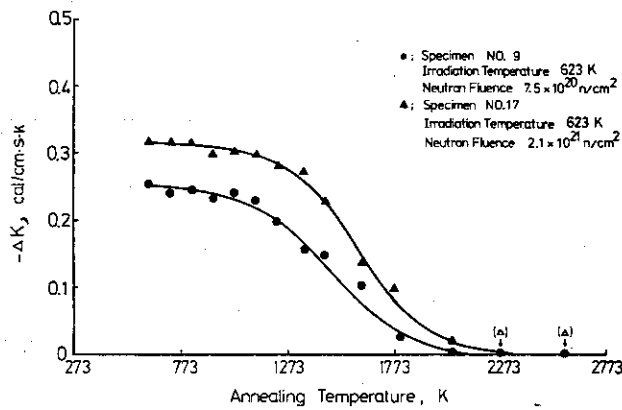


Fig. 6.24 623Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の熱伝導度の焼鈍による変化

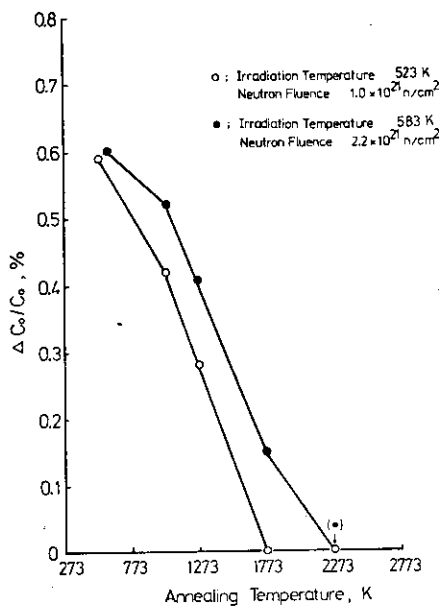


Fig. 6.25 結晶格子定数 $Co(002)$ の焼鈍による変化

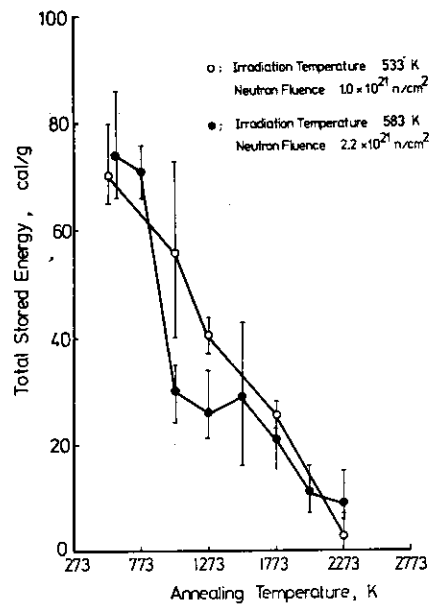


Fig. 6.26 全蓄積エネルギーの焼鈍による変化

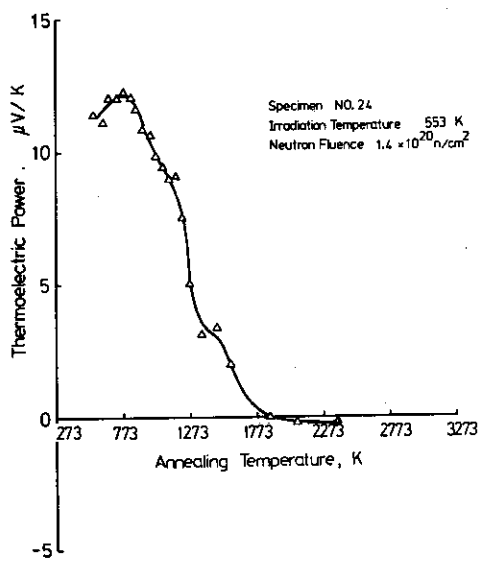


Fig. 6.27 553Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の熱電能の焼鈍による変化

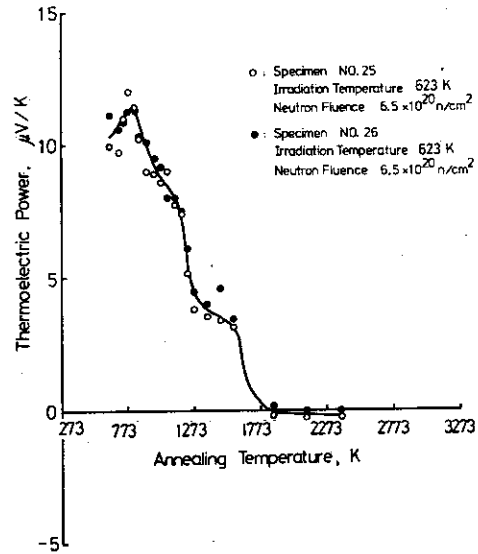


Fig. 6.28 623Kで照射した試料の熱電能の焼鈍による変化

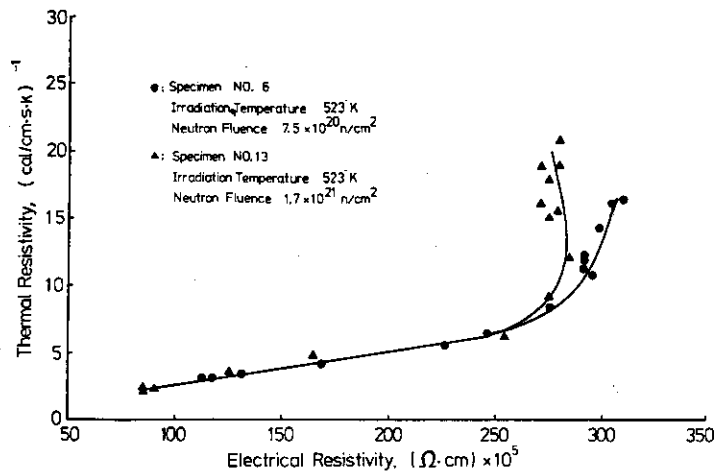


Fig. 6.29 523Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の焼鈍過程における電気比抵抗と熱抵抗の関係

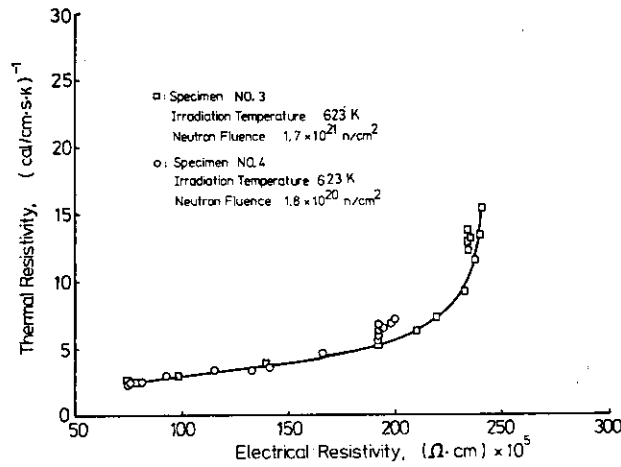


Fig. 6.30 623Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の焼鈍過程における電気比抵抗と熱抵抗の関係

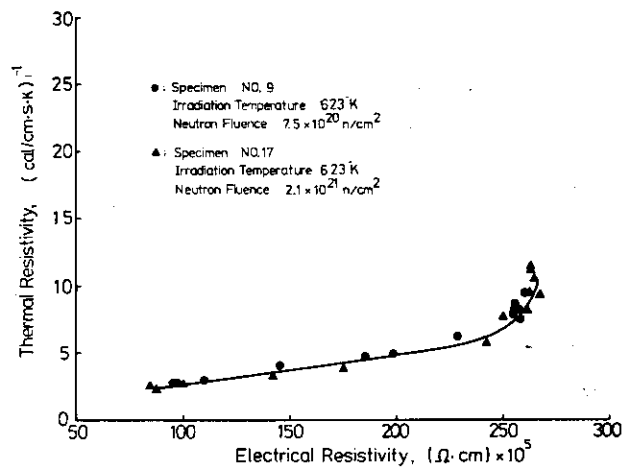


Fig. 6.31 623Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の焼鈍過程における電気比抵抗と熱抵抗の関係

照射量の少ない試料ほど直線関係の成り立つ焼鈍温度範囲は狭い。すべての実験結果に共通していることは、直線関係が成り立つのは、照射条件によって異なるが、1373K~1573K以上の温度で焼鈍した場合だけであり、これよりも低い焼鈍温度では直線関係は成り立たない。

Fig. 6.32~Fig. 6.34 に、電気比抵抗 (ρ) と熱伝導度 (K) の積 ($K \times \rho$) の焼鈍による変化を示した。いずれの試料の場合でも、照射によって減少した ($K \times \rho$) の値は約773Kの焼鈍温度までは変化しないが、焼鈍温度がさらに高くなるにしたがって次第に増加し、1373K~1773Kの焼鈍温度領域において極大値を示した。しかし、($K \times \rho$) の値はそれ以上の焼鈍温度では減少し、2273K以上の焼鈍温度では照射前の値までに回復した。1373K~1773Kの焼鈍温度領域における ($K \times \rho$) のピークの位置は、照射温度が同じである場合には、照射量が多くなるにしたがって高温側にずれる傾向を示した。

Kelly¹²³⁾によると、多結晶黒鉛材料の任意のx方向のフォノンによる熱抵抗は次式で表わされる。

$$\frac{1}{K_x} = \left(\frac{1}{K_B} + \frac{1}{K_U} + \frac{1}{K_{ep}} + \frac{1}{K_I} + \frac{1}{K_D} \right) \cdot \alpha_x \quad (6.1)$$

ここで、 $1/K_B$; 結晶境界散乱による熱抵抗

$1/K_U$; ウムクラップ過程による熱抵抗

$1/K_{ep}$; 電子・フォノン散乱による熱抵抗

$1/K_I$; 同位元素による散乱のための熱抵抗

$1/K_D$; 欠陥による散乱のための熱抵抗

α_x ; 黒鉛の種類などで決定される定数

また、電気比抵抗は次式で与えられると仮定される。

$$\frac{1}{\rho_x} = e (\mu_e \cdot n_e + \mu_h \cdot n_h) \frac{1}{\alpha_x} \quad (6.2)$$

ここで、 μ_e, μ_h ; 電子およびホールの移動度

n_e, n_h ; 電子およびホールの濃度

KleinとStraub²⁷⁾によると、電子の平均の移動度 $\bar{\mu}$ は(6.3)式で表わされる。

$$\bar{\mu}^{-1} = \frac{m^* V}{10^7 \cdot e} (L_T^{-1} + L_a^{-1}) \quad (6.3)$$

ここで、 m^* ; 電子の有効質量

V ; 電子の速度

L_T ; 電子の平均自由行程

L_a ; 結晶子の大きさ

Kelly¹²³⁾にしたがって K_{ep} と K_I は省略できるとすると、(6.1)~(6.3)式から熱伝導度 (K_x) と電気比抵抗 (ρ_x) の積 ($K_x \times \rho_x$) は次の(6.4)式で表わされる。

$$K_x \times \rho_x = \left[\frac{1}{L_T} + \frac{1}{L_a} \right] \cdot \left[\frac{1}{K_B} + \frac{1}{K_U} + \frac{1}{K_D} \right]^{-1} \frac{1}{n_e + n_h} \cdot \frac{m^* V}{10^7 e} \quad (6.4)$$

K_B は L_a に比例するので、 $K_x \times \rho_x$ の照射による主な変化にはそれら以外の項の変化を考慮する必要がある。照射によって照射欠陥の濃度は増大するので K_D および L_T は減少し、またフェルミレベルが下がる結果ホールの濃度は増加するが電子の濃度は減少し、全キャリア濃度は変化しない¹²⁵⁾。したがって、これらの各因子の照射による影響がかね合って ($K_x \times \rho_x$) は変化し、ある照射条件のもとでは照射量が多くなるにしたがって直線的に減少する¹¹⁾。焼鈍過程での ($K_x \times \rho_x$) の変化は、照射によって変化した (6.4) 式の各因子が焼鈍によって変化したことによる結果であるが、その中でも 1373K~1573K の焼鈍温度領域では電気比抵抗は単調に変化しないのに対して熱伝導度の変化は単調である。したがって、($K_x \times \rho_x$) のピークは、電気比抵抗の変化に寄与している因子の焼鈍による変化の影響であるということが出来る。

Fig. 6.32~Fig. 6.34は、Fig. 6.29~Fig. 6.31に示した結果と密接な関係があつて、($K_x \times \rho_x$) のピークを示す焼鈍温度よりも高温側では電気比抵抗と熱抵抗の両者の間には直線関係があり、それよりも低温側では直線関係が成り立たないことを示している。このことは、高温で焼鈍した場合には、照射欠陥は完全には消滅しないが、熱伝導に寄与するフォノンと、電気伝導に寄与する電子あるいはホールが同じ欠陥によって散乱されていることによるものと解される。これに対して、1373K~1573Kより低温で焼鈍した場合、すなわち電気比抵抗と熱抵抗の両者の間に直線関係の全く成り立たない場合は、フォノンと電子あるいはホールがそれぞれ異なった欠陥によって散乱されていることを示唆している。

6.4.2 物理的諸性質の加熱焼鈍による変化

(6.4.1) で示したように、電気比抵抗および熱伝導度の焼鈍による変化は大きく二つの領域に分けられる。これらをさらに詳細に検討するために、電気比抵抗の焼鈍による変化量の焼鈍温度に対する微分曲線を Fig. 6.35~Fig. 6.38 に示した。Fig. 6.35は、523Kで照射した試料の (//) 方向の電気比抵抗の焼鈍による変化であり、その中で電気比抵抗の変化は大きく四つに分けられる。すなわち、773K、1123K、1223K および 1573K のそれぞれの焼鈍温度付近に電気比抵抗の大きな変化が認められる。まず、焼鈍温度が 773K 付近では電気比抵抗は減少するが、その減少割合は小さくて照射量が異なった場合でもほとんど差がない。1123K 付近では電気比抵抗は増加し、照射量が多くなるとその変化のピークを示す焼鈍温度は高温側にずれ、かつ変化量は大きくなる。1223K 付近では電気比抵抗は減少するが、その減少割合は照射量が多くなるにしたがって小さくなる傾向である。さらに、1573K 付近では、電気比抵抗の減少割合は照射量が増加するにしたがって非常に大きくなる。これらの電気比抵抗の焼鈍による変化曲線の著しい特徴は、照射量が少ない場合に認められる 1123K 付近と 1223K 付近の二つのピークのうち、照射量の増加とともに、1223K 付近での変化がなくなり、二つのピークが合体していくと同時に、1573K 付近での変化が大きくなっていくことである。

Fig. 6.36は、523Kで照射した試料の (⊥) 方向の電気比抵抗の変化の微分曲線であるが、

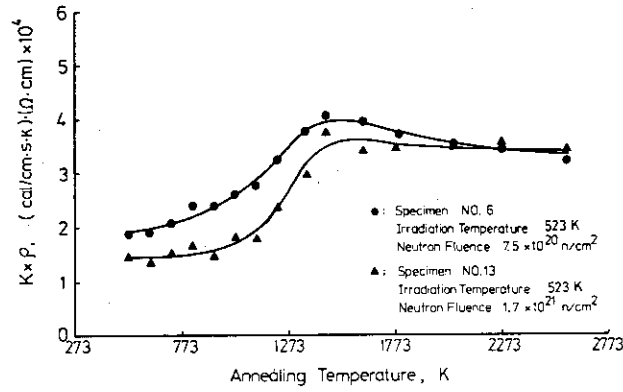


Fig. 6.32 523Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の焼鈍による($K \times \rho$)の変化, K;熱伝導度, ρ ;電気比抵抗

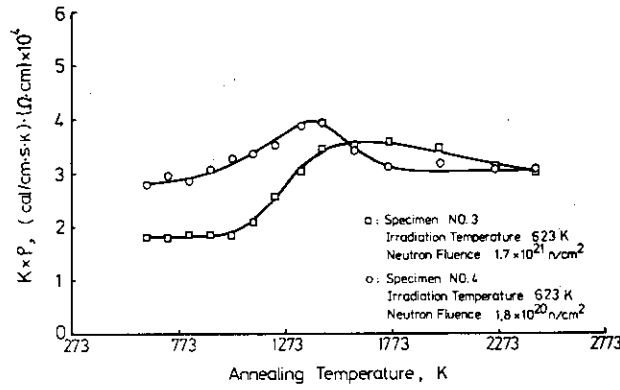


Fig. 6.33 623Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の焼鈍による($K \times \rho$)の変化, K;熱伝導度, ρ ;電気比抵抗

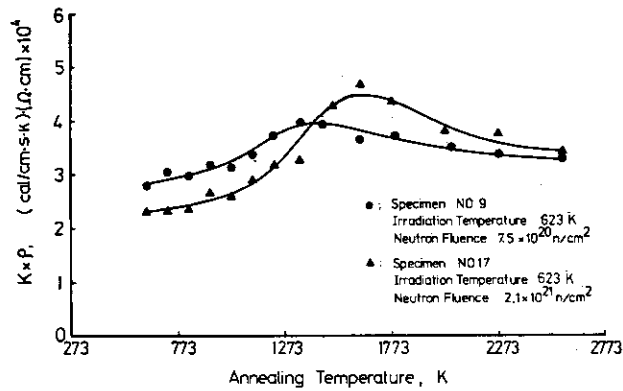


Fig. 6.34 623Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の焼鈍による($K \times \rho$)の変化 K;熱伝導度, ρ ;電気比抵抗

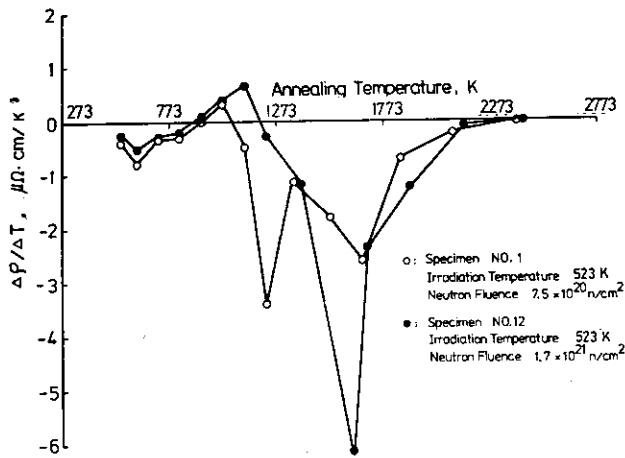


Fig. 6.35 523 Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の電気比抵抗の焼鈍温度に対する変化率

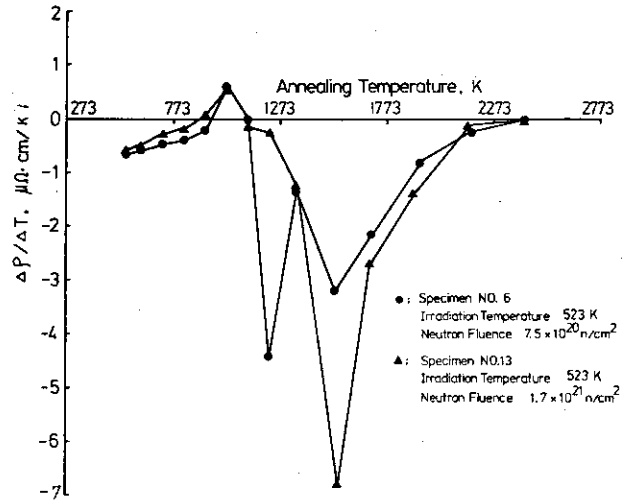


Fig. 6.36 523 Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の電気比抵抗の焼鈍温度に対する変化率

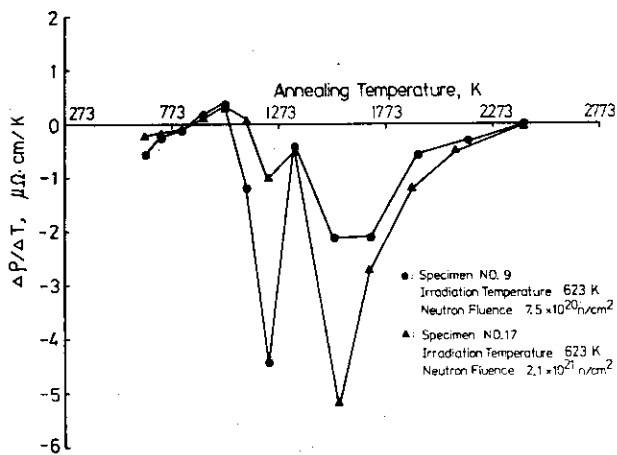


Fig. 6.37 623 Kで照射した押し出し方向に垂直方向の試料の電気比抵抗の焼鈍温度に対する変化率

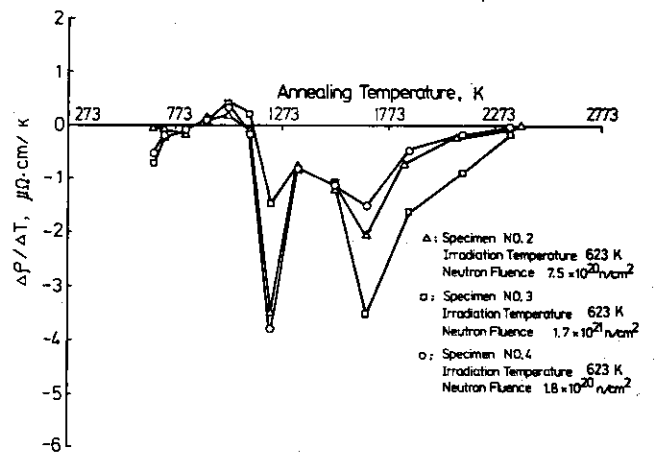


Fig. 6.38 623 Kで照射した押し出し方向に平行方向の試料の電気比抵抗の焼鈍温度に対する変化率

Fig. 6.33 に示した (//) 方向の場合の変化傾向とほとんど同じである。Fig. 6.37 および Fig. 6.38 の 623K で照射した試料の (⊥) および (//) 方向のそれぞれの電気比抵抗の変化の微分曲線では、523K 照射の場合と比較して、623K 照射の場合に焼鈍温度 1223K 付近にわずかなピークが存在すること以外は、623K と 523K 照射の両者はほとんど同じ変化傾向である。

次に、(6.5) 式で与えられる黒鉛の熱電能¹²⁶⁾ (α) から照射黒鉛の回復過程を考察する。

$$\alpha = \frac{\pi^2 \cdot k^2 \cdot T}{2e} \left[\frac{\frac{\mu_e}{\mu_h \cdot \eta} - \frac{n_h}{n_e (\Delta - \eta)}}{\frac{n_h}{n_e} + \frac{\mu_e}{\mu_h}} \right] \quad (6.5)$$

ここで、 η ; フェルミエネルギー
 Δ ; エネルギーバンドの重なり
 μ_e, μ_h ; 電子およびホールの移動度
 n_e, n_h ; 電子およびホールの濃度
 T ; 温度
 k ; ボルツマン定数
 e ; 電荷

(6.5) 式から、 α はキャリアの濃度や移動度、フェルミエネルギー、エネルギーバンドの重なりなどによって影響を受ける。したがって、照射によりフェルミエネルギーが低くなって電子の濃度は減少し、ホールの濃度が増加するので^{125, 127)}、移動度は照射により変化しないと仮定すると、(6.5) 式から α は照射により正の方向へ変化することが明らかである。また、電気比抵抗および熱電能の焼鈍による変化では、焼鈍温度が、 $\sim 773\text{K}$ 、および $773\text{K} \sim 1123\text{K}$ の二つの温度領域で焼鈍によるそれぞれの変化の増減の方向が互いに逆である。また 1123K 以上の焼鈍温度においては電気比抵抗と熱電能は照射前の値の方向に変化するが、これらの変化にはキャリア濃度の変化が大きく影響していると考えられる。

以上述べたように、電気比抵抗の焼鈍による変化領域は大きく四つに分けられ、また、熱電能の焼鈍による変化の場合も同様である。したがって、焼鈍温度領域を $\sim 773\text{K}$ 、 $773\text{K} \sim 1123\text{K}$ 、 $1123\text{K} \sim 1373\text{K}$ 、 1373K 以上の四つに分け、これらの各焼鈍温度領域における欠陥の挙動について考察を進める。

(1) $\sim 773\text{K}$ の場合

熱膨張の第 1 回目の測定の昇温と冷却の両過程の差は照射温度よりも高い焼鈍温度でみられ、 1173K まで測定後、室温まで冷却した後では試料の寸法の収縮が認められた。また、昇温過程の熱膨張係数は冷却過程のそれよりも小さく、特に約 773K の焼鈍温度までは温度が上昇しても変化しない。

Kelly ら¹¹³⁾ によると、 498K および 623K で照射して生じた巨視的な寸法収縮量は、 1273K 近傍ではさらに収縮量が大きくなる。したがって、焼鈍による巨視的な寸法変化を考

慮すると、熱膨張の第1回目の測定の昇温および降温の両過程の差には、焼鈍による巨視的な寸法と熱膨張係数の変化が同時に重畳しているとみることができる。

多結晶黒鉛材料の場合、その熱膨張係数の照射および焼鈍による変化を解析するには、第1章および第3章ですでに述べたように、結晶子の格子熱膨張係数の変化を考慮する必要がある。Kellyら¹¹³⁾によると、443Kで照射した熱分解黒鉛のc軸方向の熱膨張係数(α_c)は、673K~873Kと、1473K~2073Kの二つの焼鈍温度領域で主に回復する。また、Gogginら^{116,129)}によると、473Kで照射した黒鉛材料の面間隔は、623K~923Kと、1523K~1773Kの焼鈍温度領域で回復する。このことは、第1章でも述べたように、 α_c の変化が面間隔の変化と対応していることを示唆している。Fig. 6.25に示したように、照射によって約0.6%増加したCo(002)は、焼鈍温度が高くなるにしたがって減少し、1773K付近で照射前の値に回復する。したがって、照射および焼鈍による結晶子の面間隔の変化に伴って、結晶子の格子熱膨張係数の変化も同時に生じていると考えられる。

照射試料の熱膨張の場合、第2回目と照射前の両方の測定結果が一致し、1173Kまでの測定では可逆的な変化である。したがって、第1回目の測定では熱膨張に影響するような微細構造の変化は生じていないと考えられる。

約773Kまでの焼鈍温度では、電気比抵抗およびヤング率は急激に減少するが、両者のこの焼鈍温度領域での変化量は照射量に無関係である。熱伝導度はほとんど変化しないか、あるいはわずかに増大し、Co(002)は減少する。Hensonら¹³⁰⁾によると、573K~1623Kで照射した場合に生成される主な欠陥は、free vacancy, vacancy loop, interstitial loop, vacancy lineなどである。Kellyら¹¹²⁾によると、498Kあるいは623Kで照射した場合に生成される主な欠陥は、interstitial cluster, single vacancy, 種々のvacancy groupなどである。

以上の実験結果、Hensonら¹³⁰⁾、およびKellyら¹¹²⁾の報告から考えると、773K付近までの焼鈍温度領域では格子間原子のクラスター化が進んでいるものと解される。

(2) 773K~1123Kの場合

電気比抵抗およびヤング率は、焼鈍温度が高くなるにしたがって次第に減少するが、その減少割合は773K以下の焼鈍温度での変化よりも小さい。また、熱伝導度は焼鈍温度の上昇とともに次第に大きくなり、熱電能、結晶格子定数、および全蓄積エネルギーは次第に減少している。したがって、この焼鈍温度領域では、一部では格子間原子のクラスター化が依然として進むが、その変化割合は焼鈍温度の上昇とともに次第に小さくなり、照射欠陥の再配列が進んでいくものと推察される。

(3) 1123K~1373Kの場合

この焼鈍温度領域における諸物性の変化の特徴は、1123K~1223Kでの電気比抵抗が増加する逆回復現象である。この現象に相当するものは熱伝導度やヤング率の変化ではみうけられない。すなわち、この焼鈍温度領域においては、電気比抵抗は照射による変化と同じ方向に変化して増加するが、熱電能、熱抵抗、ヤング率、結晶格子定数、および全蓄積エネルギーは照射による変化と逆の方向に変化して減少する。

Goggin¹³¹⁾によると、単純な格子間原子や空格子点はヤング率の変化に全く寄与しないが、

欠陥が集合して複格子間原子 (di-interstitial) になった欠陥はヤング率に影響を与える。また、GogginとReynolds¹²⁸⁾は、低温で照射した黒鉛の熱伝導度の焼鈍による変化から、熱伝導度は複格子間原子 (di-interstitial) によって影響をうけるとした。これらの考へにしたがうと、1123K~1223Kにおける電気比抵抗、熱伝導度、ヤング率などの変化を説明するためには、単純な格子間原子や空格子点ではなく、集合した欠陥による影響を考える必要がある。空格子点の集合体が形成されはじめる温度は1273K以上であり¹³²⁾、また、単一の空格子点の移動の活性化エネルギーは、2.6eV~3.7eVであるので¹³³⁾、1273K以下の焼鈍温度での諸物性の変化は格子間原子およびそれが集合した欠陥によってのみ起ると考えられる。したがって、1123K~1223Kでの電気比抵抗の逆回復は、それより低い温度での焼鈍によってクラスター化した格子間原子が分解して小さな欠陥になり、またキャリアの濃度が減少することによって生じていると考えられる。さらに、1223K以上の焼鈍温度領域になると空格子点の移動も可能になり、電気比抵抗のピークを示す焼鈍温度よりも高い焼鈍温度では欠陥の再結合も一部に生じていると考えられる。

熱伝導度と蓄積エネルギーの両者の焼鈍による変化では、1123K~1223Kよりも高い焼鈍温度では両者の変化に一定の関連があるようにみうけられる。Kelly¹²³⁾によると、格子間原子のクラスターは本質的には結晶中に新しい層を形成することと類似している。層面内でのフォノンの散乱に対しては格子間原子のクラスターの影響は小さいが、空格子点のそれは大きい。また、Kelly¹³⁴⁾は、473Kおよび573Kで照射した黒鉛の照射による熱伝導度の変化に関して理論と実験結果がかなり良く一致し、熱伝導度の変化には空格子点の影響が大きいことを示した。Bellら¹³⁵⁾やKelly¹²³⁾は、照射による熱伝導度の変化と全蓄積エネルギーの間には空格子点の影響を介して一定の関係があることを報告している。したがって、以上のことを考慮すると、1123K~1223Kよりも高い焼鈍温度における諸性質の変化では空格子点の影響が大きいと考えられる。

(4) 1373K以上の場合

1373K以上の焼鈍温度では、すべての性質の焼鈍による変化は照射による変化と逆方向であり、照射前の値に回復する方向の変化である。したがって、この焼鈍温度領域では、照射により生成し焼鈍によって変化した欠陥がすべて消滅していく領域であると考えられる。

以上の諸物性の焼鈍による変化の活性化エネルギーは、Vandのモデルを用いた方法によって求められる。¹³⁶⁻¹³⁸⁾すなわち、活性化エネルギー、 E 、は(6.5)式によって与えられる。

$$E = kT \ln(\nu \cdot t) \quad (6.5)$$

ここで、 k はボルツマン定数 ($= 1.38054 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$)、 T は焼鈍温度 (K)、 t は焼鈍時間 (s) である。 ν は振動数因子であって、通常 $7.5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ が用いられる。^{113, 139, 140)}この(6.5)式から求めた焼鈍による回復の各段階における活性化エネルギーは、第I段階では~1.6eV、第II段階では1.6eV~2.8eV、第III段階では2.8eV~3.6eV、第IV段階では3.6eV以上である。

以上の物理的諸性質の変化をまとめてTable. 6.2に示した。

Kellyら¹¹³⁾は、498Kおよび623Kで照射した試料を焼鈍した場合、電気比抵抗は約1273K以上の焼鈍温度だけで変化が認められたので、電気比抵抗の焼鈍による変化は主に単一の空格子点やそれが複雑化した欠陥によるものであるとした。しかし、以上の実験で得られた結果では、電気比抵抗の変化が1273Kよりも低い焼鈍温度において明らかに認められ、さらに上にのべた活性化エネルギーの値から考慮すると、Kellyら¹¹³⁾の結論は実験データの不正確さによる誤った結論であると考えられる。

Table. 6.2 物理的諸性質の焼鈍による変化の比較

Stage	Annealing temperature range	Young's modulus	Electrical resistivity	Thermal conductivity	Thermo electric power	Co(002)	Total stored energy	Activation energy
I	~773K	照射温度によらず顕著に減少	減少するが、照射温度が高くなると減少割合は小さくなる。	照射量が少ない場合にわずかに増加。照射量が多くなると不変	増加	減少	減少	~1.6eV
II	773K / 1123K	照射温度が低い場合には減少。照射温度が高くなり、照射量が多くなると不変	減少するが、その減少割合は次第に小さくなる。	徐々に増加	減少	減少	減少	1.6eV / 2.8eV
III	1123K / 1373K	顕著に減少	逆回復のピークを示した後顕著に減少	顕著に増加	減少	減少	減少	2.8eV / 3.6eV
IV	1373K以上	顕著に減少して約2573Kで照射前の値に回復	顕著に減少して約2573Kで照射前の値に回復	顕著に増加して約2573Kで照射前の値に回復	約2073Kで照射前の値に回復	約1773Kで照射前の値に回復	約2273Kで零になる。	3.6eV以上

6.4.3 照射温度の影響

Kinchin¹⁰⁰⁾によると、303Kで中性子を照射した黒鉛材料の電気比抵抗の焼鈍による変化は、照射量が少ない場合には約773Kまでの回復が著しく大きく、また1373K~1573K付近に電気比抵抗が増加する逆回復がみられる。これに対して、照射量が多い場合には1273K以下の焼鈍温度での変化が少なくなるとともに、それよりも高い焼鈍温度で急激に回復するが、1373K~1573K付近での逆回復はみられなくなる。このKinchinによる結果と、623Kで照射した試料の電気比抵抗の焼鈍による変化傾向を比較すると、623Kの照射で照射量が少ない場合の変化の傾向は、Kinchinによる結果で照射量の多い場合の変化と類似している。また、523K照射と623K照射の両者の場合を比較してみると、照射による電気比抵抗の変化量は同じであっても、約973Kの焼鈍温度までの電気比抵抗の減少量は、523K照射に比較して623K照射の場合が小さい。さらに、焼鈍温度が1123K~1223K付近での逆回復のピークの高さは623K照射の場合が小さい。なお、623K照射の場合の電気比抵抗の焼鈍による変化をKellyら¹¹⁴⁾の723K照射の場合の変化と比較すると、623K照射での照射量の多い場合の変化と723K照射の場合にはほぼ類似した変化の傾向である。

これらのことは、照射欠陥は照射量が少ない場合には低い焼鈍温度で消滅するが、照射量が多くなると高い温度まで焼鈍しなければ消滅しないことを示している。さらに、照射量や照射温度が異なっても、電気比抵抗の焼鈍による変化が同じになる場合もあることから、低い温度で多く照射した場合にはより高い温度で照射した場合と同じ効果もあることを示唆している。303Kで照射した場合に認められる1373K~1573Kの焼鈍温度領域での電気比抵抗の増加は、空格子点が移動しはじめることによってそれらの間の相互作用が変化し、キャリア濃度が変化することによるものと説明されている。¹⁰⁰⁾ したがって、523Kあるいは623K照射の場合で、1223Kより高い焼鈍温度での諸物性の変化挙動は、空格子点の移動および格子間原子との再結合によるものと推察される。

6.5 結 論

493K~623Kで中性子を照射した原子炉用黒鉛材料の熱膨張係数、ヤング率、電気比抵抗、熱電能、熱伝導度、結晶格子定数、および全蓄積エネルギーなどの諸性質の2573Kまでの焼鈍効果に関する実験結果および考察は次のようにまとめられる。

- (1) 熱膨張係数は、測定温度が照射温度よりも高い温度では照射前に比較して小さい値を示した。
- (2) 照射欠陥は、照射温度が同じである場合には、照射量が多くなればなるほど高温まで焼鈍しなければ回復しない。また、303K~723Kの範囲の照射温度で照射した場合の電気比抵抗の焼鈍による変化は、照射温度や照射量が異なっても同じ変化を示す場合がある。
- (3) 物理的諸性質の焼鈍による変化領域は、~773K, 773K~1123K, 1123K~1373K, および1373K以上の四つの焼鈍温度領域に大きく分けられる。
- (4) 773Kまでの焼鈍温度領域では、焼鈍温度が高くなるにしたがって、ヤング率および電気比抵抗は顕著に減少し、また結晶格子定数や全蓄積エネルギーも減少する。しかし、熱伝導度は焼鈍によってほとんど変化しないか、あるいは照射量の少ない場合にはわずかに増加し、熱電能も増加する。これらのことから、この焼鈍温度領域における変化は、格子間原子およびそれが複雑化した欠陥の挙動が支配的であり、この領域では格子間原子のクラスター化が進む領域であると考えられる。
- (5) 773K~1123Kの焼鈍温度領域では、すべての性質は照射による変化と逆方向に徐々に変化する。したがって、この焼鈍温度領域では、格子間原子のクラスター化が進むが、その変化割合は焼鈍温度が高くなるにしたがって次第に小さくなっていく領域であると考えられる。
- (6) 1123K~1373Kの焼鈍温度領域では、電気比抵抗だけが逆回復を示し、他の諸性質は照射による変化と逆方向に変化する。これらのことから、この焼鈍温度領域では集合した格子間原子が分解し、格子間原子の一部は空格子点と再結合して消滅する領域であると考えられる。
- (7) 1373K以上の焼鈍温度ではすべての性質が照射前の値の方向に変化する。したがって、照射欠陥は2573Kの焼鈍温度ですべて消滅すると考えられる。

7. 総 括

本研究では、(1)原子炉用黒鉛材料、熱分解黒鉛、および黒鉛粉末成型体などの多結晶黒鉛材料の熱膨張係挙動と種々の物性の関係、(2)原子炉用黒鉛材料に圧縮荷重を付加することによって生じた残留ひずみと熱膨張係数との関係、(3)923 K～1533 Kでの原子炉用黒鉛材料および熱分解黒鉛の放射線損傷効果と特にその寸法変化との関係、(4)493 K～623 Kで中性子を照射した原子炉用黒鉛材料の熱膨張係数、ヤング率、電気比抵抗、熱伝導度、結晶格子定数、全蓄積エネルギー、および熱電能などの諸性質の焼鈍効果、などの実験結果について考察した。本研究の内容の概要、および本研究によって明らかにされた実験結果および考察は、以下に述べるように総括される。

本論文の第1章では、一般の固体、黒鉛単結晶および多結晶黒鉛材料のそれぞれの熱膨張に関する理論、黒鉛結晶、熱分解黒鉛および多結晶黒鉛材料についての熱膨張の実験結果、ならびに熱分解黒鉛および多結晶黒鉛材料の熱膨張係数の中性子照射効果などについて現在まで得られている研究、ならびに原子炉用黒鉛材料の製造法を要約し、本研究の意義とその範囲について記述した。

第2章では、多結晶黒鉛材料の熱膨張におよぼしている種々の要因の影響を解明することを目的とし、ギルソナイトコークス系ならびに針状石油コークス系の原子炉用黒鉛材料11銘柄について、室温から1173 Kまでの熱膨張を測定した結果ならびに考察について記述した。それらの熱膨張挙動と、水銀ポロシメトリー、ブタノール浸漬密度、カサ密度などから得られた気孔率、X線回折による結晶子のみかけの大きさや結晶格子定数、電気比抵抗、ならびにX線回折から得られたBAF (Bacon Anisotropy Factor) などの室温における諸物性値との関連について考察した。この実験および考察の結果、次のことがらが明らかになった。

(1) 熱膨張係数が大きいほど適応係数は大きく、温度が高くなるにしたがって両者の値は大きくなるが、それらの異方比は小さくなる。異方質黒鉛材料の熱膨張係数の異方比はBAFよりも大きい、高温になるほど両者は一致するようになる。また、巨視的な熱膨張係数と結晶子の格子熱膨張係数のそれぞれの348 Kから各温度までの変化量の比は、高温になるにしたがって次第に小さくなる。これらのことは、高温になるにしたがって結晶子の熱膨張が大きくなる結果、微細気孔の影響が次第に失なわれて、結晶子の熱膨張の緩和機構が次第に変化しているためであると推察された。

(2) 巨視的な熱膨張係数およびその異方比と比較的に大きな開気孔の容積の間には相関関係が認められない。しかし、微細気孔の容積が小さくなるにしたがって巨視的な熱膨張係数の異方比は大きくなる。

(3) みかけの結晶子の大きさが大きくなると巨視的な熱膨張係数は小さくなるが、その異方比は大きくなる。

(4) 熱膨張係数の大きい試料ほど電気比抵抗は大きく、また、熱膨張係数の異方比は電気比抵抗のそれよりも大きい、それらの両者の異方比は比例する。このことは、両者の異方比には結晶子の配向性の影響が支配的であるためと考えられる。

第3章では、ギルソナイトコークス系および針状石油コークス系の四銘柄の原子炉用黒鉛材料および二種類の熱分解黒鉛を、日本原子力研究所・大洗研究所のJMTRで、923 K～1533 Kで、最大 $3.0 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.18 \text{ Mev}$)まで中性子を照射した試料の熱膨張係数の高温照射効果および考察を記述した。熱膨張係数と水銀ポロシメトリーによって得られた気孔率や寸法変化挙動との関連を調べ、また熱分解黒鉛の熱膨張係数の熱処理による変化を測定した結果などについて考察した。これらの実験および考察により次のことが明らかになった。

(1) 熱分解黒鉛のc軸およびa軸方向の熱膨張係数は、3273 Kで熱処理することによって、c軸方向では増加、a軸方向では減少し、熱処理後の熱膨張係数は黒鉛単結晶の値とほとんど等しい値であった。熱処理前の熱分解黒鉛の熱膨張係数は、高温照射によりc軸方向では増加、a軸方向では減少する傾向を示した。この高温照射効果では、c軸方向では膨張し、a軸方向では収縮する巨視的な寸法変化に起因する結晶子の配向性の照射による変化の影響が支配的であると推察された。

(2) 原子炉用黒鉛材料の熱膨張係数の高温照射による変化傾向は、使用されている原料コークスの種類によって異なる。熱膨張係数の大きい試料ほど照射量の少ない領域で顕著に変化する。この高温照射効果には、微細気孔構造の照射による変化の影響が支配的であると考えられる。

(3) 熱膨張係数は、結晶子の熱膨張係数とその配向性、ならびに微細気孔などによって影響され、また照射による寸法変化は結晶子のc軸およびa軸方向の寸法変化、ならびに微細気孔によって影響される。したがって、両者の間には密接な関連があり、両者は類似した式で表わされる。それらの関係式を用いて解析した結果、熱膨張係数が大きくて等方質試料ほど照射による寸法変化は小さいことが明らかになった。(3.1)または(3.2)式を用いて、一つの試料についての結晶子の寸法変化が既知の場合には、照射量が比較的少ない領域での他の試料の寸法変化を熱膨張係数の値を用いて求めることが可能であることが明らかになった。

第4章では、原子炉用黒鉛材料に圧縮荷重を付加した場合に生じた残留ひずみや気孔構造の変化が、熱膨張に対してどのように影響するかを調べた結果および考察を記述した。インストロン型試験機により試料に圧縮荷重を付加し、それらの試料の熱膨張係数や気孔構造の変化、残留ひずみのそれらに対する影響、ならびに圧縮荷重を付加した後の熱膨張係数、残留ひずみ、および気孔構造などの熱回復について六銘柄の試料について調べ、考察した。これらの実験および考察により次のことが明らかになった。

(1) 圧縮荷重を付加した原子炉用黒鉛材料の熱膨張はヒステリシスを示す。その熱膨張係数は、圧縮荷重を付加することによって生じた残留ひずみに比例して増加し、高温での焼鈍によって回復する。

(2) 残留ひずみは焼鈍によって回復し、その回復温度は残留ひずみが大きくなればなるほど高くなる。

(3) 圧縮荷重を付加することにより熱膨張係数の異方比は増加する。

(4) 圧縮荷重を付加することにより開気孔率が増加する試料もあるが減少する試料もある。しかし、どちらの試料の熱膨張係数も圧縮荷重を付加することにより増加する。

以上の実験事実から、原子炉用黒鉛材料の熱膨張は比較的に大きな開気孔によって影響をうけていないことが明らかになった。また、圧縮荷重を付加した場合には熱膨張係数は大きくなるので、その変化はクラックの発生によっては説明できず、結晶子のよじれや内部の微細構造の変化に起因するものと推察された。

第5章では、結合剤を用いないで室温で加圧成型した五種類の黒鉛粉末成型体の熱膨張を室温から1173 Kまで測定した結果および考察を記述した。多結晶黒鉛材料の熱膨張に影響する種々の因子のうち、黒鉛粉末の配向性や気孔による影響について調べた結果について考察した。これらの実験および考察により次のことが明らかになった。

(1) 黒鉛粉末成型体は、1173 Kまでの加熱焼鈍によって熱膨張の変化にヒステリシスを生じて残留膨張を示した。そのみかけの熱膨張係数は473 K～673 Kの領域で黒鉛単結晶のc軸方向の熱膨張係数よりも大きい値を示した。この温度領域でのみかけの熱膨張係数の大きさは、かさ密度の大きい試料ほど小さく、かさ密度が同じであれば粉末の粒度が異なっても同じであり、また残留膨張量の大きい試料ほど大きい値であった。

(2) 黒鉛粉末成型体を1173 Kまで加熱焼鈍した場合には、気孔率が増加するとともに気孔が大きくなる傾向を示した。

以上の実験事実から、黒鉛粉末成型体の特異な熱膨張挙動は、試料を成型する場合に荷重の付加によって生じた内部微細構造の機械的ひずみが焼鈍によって消失、回復することによって、試料の不可逆的な寸法変化を生じていることによると推察された。

第6章では、493 K～623 Kで中性子を照射した黒鉛材料の熱膨張挙動を明らかにすることを目的とし、種々の性質の焼鈍効果について実験した結果ならびに考察を記述した。中性子を照射した石油コークス系原子炉用黒鉛材料（ベシネ黒鉛）の室温から1173 Kまでの熱膨張係数、ヤング率、電気比抵抗、熱伝導度、結晶格子定数、熱電能などの室温における諸性質、ならびに全蓄積エネルギーなどの焼鈍効果について調べた結果について考察した。この実験および考察により次のことが明らかになった。

(1) 熱膨張係数は、その測定温度が照射温度よりも高い温度では照射前の値に比較して小さい値を示した。

(2) 照射欠陥は、照射温度が同じである場合には、照射量が多くなればなるほどより高温まで焼鈍しなければ回復しない。

(3) 物理的諸性質の焼鈍による変化領域は、～773 K, 773 K～1123 K, 1123 K～1373 K, および1373 K以上の四つの焼鈍温度領域に大きく分けられる。

(4) 773 Kまでの焼鈍温度領域では、焼鈍温度が高くなるにしたがって、ヤング率および電

気比抵抗は顕著に減少し、結晶格子定数や全蓄積エネルギーも減少する。熱伝導度はほとんど変化しないか、あるいは照射量の少ない場合にはわずかに増加し、熱電能も増加する。したがって、この焼鈍温度領域では、格子間原子やそれが複雑化した欠陥の挙動が支配的であって、格子間原子のクラスター化が進む領域であると考えられる。

(5) 773 K ~ 1123 K の焼鈍温度領域では、すべての性質は照射による変化と逆方向に徐々に変化する。したがって、この焼鈍温度領域では格子間原子のクラスター化が進むが、その変化割合は焼鈍温度が高くなるにしたがって次第に小さくなっていく領域であると考えられる。

(6) 1123 K ~ 1373 K の焼鈍温度領域では、電気比抵抗だけが増加する逆回復現象を示し、他の諸性質は照射による変化と逆方向に変化する。したがって、この焼鈍温度領域では、集合した格子間原子の一部は空格子点と再結合して消滅する領域であると考えられる。

(7) 1373 K 以上の焼鈍温度では、すべての性質は照射前の値の方向に変化する。したがって、照射欠陥は 2573 K までの温度ですべて消滅すると考えられる。

参考文献

- (1) Walker P.L. Jr., Carbon 10, 369 (1972).
- (2) Wigner E.P., CP-387 (1942).
- (3) Bernal J.D., Proc. Roy. Soc., A 106, 749 (1924).
- (4) Hassel O. and Mark H., Z. phys., 25, 317 (1924).
- (5) Lipson H. and Stokes A.R., Proc. Roy. Soc., A 181, 101 (1942).
- (6) Bacon G.E., Acta Cryst., 5, 392 (1952).
- (7) Boem H.P. and Conghlin R.W., Z. Anorg. Chem., 278, 58 (1955).
- (8) Boem H.P. and Conghlin R.W., Carbon 2, 1 (1964).
- (9) Franklin R.E., Proc. Roy. Soc., A 209, 196 (1951).
- (10) Bundy F.P., J. Chem. Phys., 38, 631 (1963).
- (11) Balakrishna S., Krishnamusthi M. and Ramachandra R.B. "Physics of the Solid State", Academic Press Inc., New York, 415 (1969).
- (12) ゲーエス・ジダーノフ著, 中村輝太郎監訳 "固体物理学" 第2巻, 東京図書(株) 490 (1962).
- (13) Frederick C.B., "The Physics of Solids", W.A. Benjamin Inc., New York, 186 (1967).
- (14) Kittel C., "Introduction to Solid State Physics" Fourth Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 218 (1971).
- (15) Eatherly W.P. and Piper E.L. In "Nuclear Graphite" Edited by Nightingale R.E., Academic Press Inc., New York and London, 21 (1962).
- (16) Hutcheon J.M. In "Modern Aspects of Graphite Technology, Edited by Blackman L.C.F., Academic Press Inc., London and New York, 49 (1970).
- (17) 真田雄三 "炭素材料入門" 炭素材料研究会, 104 (昭和47年).
- (18) 真目 勇 "炭素材料入門" 炭素材料研究会, 111 (昭和47年).
- (19) Engle G.B. and Pitner A.L. GA-9973 (1970).
- (20) Grüneisen E. and Goens E., Z. Phys., 29, 141 (1924).
- (21) Riley D.P., Proc. Phys. Soc., 57, 486 (1945).
- (22) Kelly B.T. and Walker P.L. Jr., Carbon 8, 211 (1970).
- (23) Morgan W.C., Carbon 10, 73 (1972).
- (24) Barron T.H.K. and Munn R.W., Phil. Mag., 15, 85 (1967).
- (25) Magnus A., Ann. Phys. Lpz., 70, 303 (1923).
- (26) Kellett E.A. and Richards B.P., J. Nucl. Mater., 12, 184 (1964).
- (27) Nelson J.B. and Riley D.P., Proc. Phys. Soc., 57, 477 (1945).
- (28) Baily A.C. and Yates B., J. Appl. Phys., 41, 5088 (1970).
- (29) Yang K.T., Proc. Fifth Conf. on Carbon, Vol.1, Pergamon Press Ltd., London, 492 (1962).

- (30) Kellett E.A., Jackets B.P., and Richards B.P. Carbon 2, 175 (1964).
- (31) Baskin Y. and Meyer L., Phys. Rev., 100, 544 (1955).
- (32) Komatsu K. and Nagamiya T., J. Phys. Soc. Japan 6, 438 (1951).
- (33) Komatsu K., J. Phys. Soc. Japan 10, 346 (1955).
- (34) Komatsu K., J. Phys. Chem. Solids 6, 380 (1958).
- (35) Komatsu K., J. Phys. Chem. Solids 25, 707 (1964).
- (36) Reynolds W.N., "The Physical Properties of Graphite" Elsevier Publishing Co. Ltd., Amsterdam, London, New York, 35 (1968).
- (37) Steward E.G., Cook B.P., and Kellett E.A., Nature 187, 1015 (1960).
- (38) 松山英太郎, 炭素 7, 12 (1958).
- (39) Steward E.G. and Cook B.P., Nature 185, 78 (1960).
- (40) Pellegrini G., Carbon 8, 497 (1970).
- (41) Pellegrini G., Carbon 10, 487 (1972).
- (42) Bacon G.E., J. Appl. Chem., 6, 477 (1956).
- (43) Sutton A.L. and Howard V.C., J. Nucl. Mater., 7, 58 (1962).
- (44) Price R.J. and Bokros J.C., J. Appl. Phys., 36, 1897 (1965).
- (45) Jenkins G.M., J. Nucl. Mater., 13, 33 (1964).
- (46) Simmons J.H.W., "Radiation Damage in Graphite" Pergamon Press Ltd., Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt., 136 (1965).
- (47) Entwisle F., Phys. Letters 2, 236 (1962).
- (48) Price R.J., Bokros J.C., and Koyama K., Carbon 5, 423 (1967).
- (49) Knibbs R.H. and Mason I.B., Nature 203, 58 (1964).
- (50) Mason I.B. and Knibbs R.H., J. Nucl. Energy, Parts A/B, 18, 311 (1964).
- (51) Slagle O.D., J. Appl. Phys., 38, 1993 (1967).
- (52) Naum B.G. and Mason I.B., Nature 203, 58 (1964).
- (53) Cornuault P., Herpin A., Hering H., and Seguin M., Proc. Third Conf. on Carbon, Pergamon Press Inc., London, New York, Paris, Los Angeles, 627 (1959).
- (54) Slagle O.D., Carbon 7, 337 (1969).
- (55) Engle G.B., Carbon 8, 485 (1970).
- (56) Engle G.B., Carbon 9, 539 (1971).
- (57) Loch L.D. and Austin A.E., Proc. First and Second Conf. on Carbon The Waverly Press Inc., Maryland, 65 (1956).
- (58) Hutcheon J.M. and Price M.S.T., Proc. Fourth Conf. on Carbon, Pergamon Press Inc., Los Angeles, 645 (1960).

- (59) Simmons J.H.W., Kelly B.T., Nettley P.T., and Reynolds, W.N., Proc. Third Inter. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, United Nations, New York, 9, 344 (1965).
- (60) Kelly B.T., Martin W.H., and Nettley P.T., Phil. Trans. Roy. Soc., A260, 37 (1966).
- (61) Kelly B.T., Martin W.H., and Nettley P.T., Phil. Trans. Roy. Soc., A260, 51 (1966).
- (62) Woods W.K., Bupp L.P., and Fletcher J.F., Proc. United Nations Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, United Nations, Vol.7, 455 (1956).
- (63) Simmons J.H.W., Proc. Third Conf. on Carbon, Pergamon Press Ltd., London, New York, Paris, Los Angeles, 559 (1959).
- (64) Simmons J.H.W., "Radiation Damage in Graphite" Pergamon Press Ltd., Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt, 141 (1965).
- (65) Pitner A.L., BNWL-1540 (1971).
- (66) Blackstone B., Graham L.W., Everett M.R., and Delle W. Proc. Symp. on Radiation Damage in Reactor Materials, IAEA-SM-120/H-8, 543 (1969).
- (67) Engle G.B. and Koyama K., Carbon 6, 455 (1968).
- (68) Delle W., GERHTR-61 (1971).
- (69) Cox J.H. Jr., and Helm J.W., Carbon 7, 319 (1969).
- (70) Helm J.W., Carbon 3, 493 (1966).
- (71) Price R.J. and Beavan L.A., GA-A13556 (1975).
- (72) Dwight E.G., American Institute of Physics Handbook, 3rd ed., McGraw-Hill Inc., New York, 4-138 (1972).
- (73) ASTM Part 17, E228-71, 814 (1974).
- (74) Washburn E.W., Proc. Nat. Acad. Sci., 7, 115 (1921).
- (75) Ritter H.L. and Drake L.C., Ind. Engrg. Chem., 17, 82 (1945).
- (76) Winslow N.M. and Shapiro J.J., ASTM Bul. 236-39-44 (1959).
- (77) Matsuo H. and Sasaki Y., Carbon 12, 351 (1974), J. Nucl. Mat., 79, 372 (1979).
- (78) Mrozowski S., Proc. First and Second Conf. on Carbon, Waverly Press Inc., Maryland, 31 (1956).
- (79) Nightingale R.E., "Nuclear Graphite", Academic Press Inc., New York and London, 147 (1962).
- (80) 白石 稔, 小林和夫, 豊田貞治, 工化 74, 1331 (1971).
- (81) Nightingale R.E., "Nuclear Graphite", Academic Press Inc., New York and London, 124 (1962).

- (82) Reynolds W.N., Carbon 6, 277 (1968).
- (83) 日本学術振興会第117委員会, 炭素 No 36, 25 (1963).
- (84) 赤松秀雄, 中川鶴太郎, 炭素 Vol. 5, No 3, 3 (1956).
- (85) 黒沢 武, 齊藤 保, 佐々木泰一, 私信
- (86) 藤井貴美夫, 私信
- (87) Pappis J. and Blum S.L., J. Am. Ceram. Soc., 44, 592 (1961).
- (88) Bokros J.C. and Price R.J., Carbon 5, 301 (1967).
- (89) Kelly B.T. and Brocklehurst J.E., Carbon 9, 783 (1971).
- (90) 齊藤 保, 佐々木泰一, 私信
- (91) Reynolds W.N., "Physical Properties of Graphite" Elsevier Publishing Co. Ltd., Amsterdam, London, New York, 147 (1968).
- (92) Ibid; 84 (1968).
- (93) Gazda I.W., Carbon 8, 511 (1970).
- (94) Hart P.E., Carbon 10, 234 (1972).
- (95) Jenkins G.M., J. Nucl. Mater., 29, 322 (1969).
- (96) Seldin E.J., Carbon 4, 177 (1966).
- (97) 奥 達雄, 齊藤 保, 藤崎勝夫, 佐々木泰一, 私信
- (98) H. Matsuo, Unpublished data.
- (99) Henning G.R. and Hove J.E., Proc. Inter Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 7, 1666 (1956).
- (100) Kinchin G.H., Proc. Inter. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 7, 472 (1956).
- (101) Iwata T. and Suzuki H., Radiation Damage in Reactor Materials, IAEA, 565 (1963).
- (102) Bullington D.S. and Crawford J.H., "Radiation Damage in Solids, Princeton University Press., Princeton, New Jersey, 394 (1961).
- (103) Simmons J.H.W., "Radiation Damage in Graphite", Pergamon Press Ltd., Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt, (1965).
- (104) Nightingale R.E., "Nuclear Graphite" Academic Press Inc., New York, 355 (1962).
- (105) Reynolds W.N., "Physical Properties of Graphite", Elsevier Publishing Co. Ltd., Amsterdam, London, New York, (1968).
- (106) Reynolds W.N., In "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker Inc., New York, 2, 121 (1969).
- (107) Thrower P.A., In "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker Inc., New York, 5, 217 (1969).
- (108) Matsuo H., J. Nucl. Mater., 41, 235 (1971).

- (109) Matsuo H., *J. Nucl. Mater.*, 42, 105 (1972).
- (110) Matsuo H. and Honda T., *J. Nucl. Mater.*, 45, 79 (1972/73).
- (111) Matsuo H. and Honda T., *J. Nucl. Mater.*, 48, 207 (1973).
- (112) Kelly B.T., *Carbon* 7, 699 (1969).
- (113) Kelly B.T., Martin W.H., Price A.M., Dolby P. and Smith K., *J. Nucl. Mater.*, 20, 195 (1966).
- (114) Kelly B.T., Jones D. and James A., *J. Nucl. Mater.*, 7, 279 (1962).
- (115) Stagg M.S. and Turnbull J.A., *Nature* 207, 64 (1965).
- (116) Platonov P.A., Trofimchuk E.I., Chugunov O.K., Karpukhin V.I., Tumanov Yu. P. and Alexeev S.I., *Radiation Effects* 25, 105 (1975).
- (117) Price R.J. and Bokros J.C., *Carbon* 9, 555 (1971).
- (118) Löndolt Börnstein, II Band, 6 Teil, p. 931.
- (119) Holland M.G., Klein C.A. and Straub W.D., *J. Phys. Chem. Solids* 27, 903 (1966).
- (120) Klein C.A. and Holland M.G., *Phys. Rev.* 136, 575 (1964).
- (121) Mason I.B. and Knibbs R.H., AERE R-3973 (1962).
- (122) Nightingale R.E., "Nuclear Graphite", Academic Press Inc., New York, 123 (1962).
- (123) Kelly B.T. In "Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker Inc., New York, 5, 119 (1969).
- (124) Klein C.A. and Straub W.D., *Phys. Rev.* 123, 1581 (1961).
- (125) Nightingale R.E., "Nuclear Graphite" Academic Press Inc., New York, 295 (1962).
- (126) Walker P.L. Jr., Austin L.G., and Tietien J.J., In "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker Inc., New York, 1, 327 (1965).
- (127) Simmons J.H.W., "Radiation Damage in Graphite" Pergamon Press Ltd. Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt 78 (1965).
- (128) Goggin P.R. and Reynolds W.N., *Phil. Mag.*, 8, 265 (1963).
- (129) Goggin P.R., Henson R.W., Perks A.J. and Reynolds W.N., *Carbon* 1, 189 (1964).
- (130) Henson R.W., Perks A.J. and Simmons J.H.W., *Carbon* 6, 789 (1968).
- (131) Goggin P.R., *Nature* 199, 367 (1963).
- (132) Amelincks S. and Delavignette, *Phys. Rev. Letters* 5, 50 (1960).
- (133) Baker C. and Kelly A., *Nature* 193, 235 (1962).
- (134) Kelly B.T., *Carbon* 5, 247 (1967).
- (135) Bell J.C., Bridge H., Cottrell A.H., Greenough G.B., Reynolds W.N. and Simmons J.H.W., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A254, 361 (1962).

- (136) Vand V., Proc. Roy. Soc., A55, 222 (1943).
- (137) Primak W., Phys. Rev., 100, 1677 (1955).
- (138) Primak W., J. Appl. Phys., 31, 1524 (1960).
- (139) Nightingale R.E. and Snyder W.A., Proc. Third Conf. on Carbon.
Pergamon Press Ltd., New York, 579 (1959).
- (140) Nightingale R.E., HW-37406 (1955).

謝 辞

本研究の実施にあたり、直接御指導いただきました日本原子力研究所燃料工学部 黒鉛材料研究室長主任研究員 佐々木泰一博士、本研究の間絶えざる御激励をいただきました日本原子力研究所理事 村上昌俊先生に深く感謝の意を表します。また、本論文に関する研究中、御懇切なる御指導を賜りました日本原子力研究所嘱託 東京大学助教授 高橋洋一先生、名古屋大学名誉教授・三重大学名誉教授 野田稲吉先生、さらに本論文をまとめるにあたり御指導を賜りました東京大学教授 三島良績先生、同じく助教授 石野葉先生に深く感謝の意を表します。

本研究のうち、結晶格子定数およびBAFの測定、水銀ポロメトリーによる気孔径分布および全蓄積エネルギーの測定、ブタノール浸漬密度の測定につきましては、それぞれ日本原子力研究所燃料工学部 黒鉛材料研究室 齊藤 保氏ならびに黒沢 武氏、福田保昌氏、藤井貴美夫氏の御協力をいただきました。

多結晶黒鉛材料の熱膨張挙動における圧縮荷重を付加した場合の残留ひずみの影響に関する研究につきましては、日本原子力研究所高温工学室 高温材料強度研究室 衛藤基邦博士に有益なる御助言と御協力をいただきました。

黒鉛粉末成型体の熱膨張に関する研究のうち、試料の作成につきましては、日本原子力研究所 外来研究員 井上 孝氏（昭和電工株式会社）の御協力をいただきました。

本研究遂行の間、日本原子力研究所燃料工学部 黒鉛材料研究室 今井 久博士、日本原子力研究所物理部 固体物理第二研究室長 岩田忠夫博士、茨城大学工学部 仁平 猛氏、元日本原子力研究所燃料工学部 黒鉛材料研究室 現東邦化成産業株式会社 本多敏雄氏 から種々の御助言と御協力をいただき、また、元日本原子力研究所高崎研究所長 現原子力環境整備センター 石原健彦氏ならびに日本原子力研究所研究炉管理部長 本間俊二氏から御激励をいただきました。ここに感謝の意を表します。