

JAERI-M
84-213

高温ガス炉炉床部断熱用炭素材料に
関するX線手法による研究

1984年11月

斎藤 保・松尾 秀人・今井 久

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

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

JAERI-M reports are issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

高温ガス炉炉床部断熱用炭素材料に関する X線手法による研究

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

齋藤 保・松尾 秀人・今井 久

(1984 年10月25日受理)

炉床部断熱用材料の候補材として検討されている炭素材料には主成分となる炭素質成分の他に微量の黒鉛質成分を含むものがある。これらの材料 (ASR-ORB, ASR-1RB) について, 1000℃における長時間熱処理あるいは 1100℃以上で1時間の熱処理を加え, X線回折法により結晶構造の熱的安定性を検討した。

炭素質成分の L_c 値 (C軸方向の平均無欠陥距離) は 1000℃で 1000時間以上の熱処理後, あるいは 1200℃では1時間の熱処理後にすでに増加傾向を示した。また熱処理による黒鉛化に伴い欠陥濃度が減少し, その減少率が30%以上になると熱伝導度の増加が大きくなった。一方, ヤング率の減少は, 欠陥濃度の減少率が10%程度ですでに認められた。

JAERI-M 84-213

X-ray Study of Carbon Material for Use as Thermal Barrier
in VHTR

Tamotsu SAITO, Hideto MATSUO and Hisashi IMAI

Department of Fuels and Materials Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received October 25, 1984)

Among one of the candidate materials for use as a thermal barrier in the VHTR, there are some carbon materials (ASR-ORB, ASR-LRB) which contain a small amount of well graphitized component. On these carbons, thermal stability of crystallite structure was studied by X-ray method, after heat-treatment at 1000°C for a long time or at above 1100°C for one hour.

Lc value (c-axis mean defect free distance) of the main carbon component showed a tendency of increase after heat-treatment at 1000°C for above 1000 hours, or at 1200°C for one hour. D.C. value (defect concentration) decreased with these graphitization of the carbon component, and thermal conductivity began to increase noticeably at the heat-treatment condition corresponding to the D.C. change of 30%. Decrease of Young's modulus was also detected even at the D.C. change of about 10%.

Keywords : VHTR, Thermal Barrier, Carbon Component, Graphitization,
Crystallite Structure, Defect Concentration, High
Temperature, Thermal Stability, Reactor Materials

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	2
2.1 試 料	2
2.2 熱 処 理	2
2.3 X線回折	2
3. 結 果	2
3.1 0 0 2回折線図形	2
3.2 複合図形の分離	3
3.3 長時間熱処理	3
4. 考 察	4
4.1 欠陥濃度と物性値の変化	4
4.2 長時間熱処理	4
5. 総 括	5
参考文献	6

CONTENTS

1.	INTRODUCTION	1
2.	EXPERIMENTAL	2
2.1	SAMPLE	2
2.2	HEAT-TREATMENT	2
2.3	X-RAY DIFFRACTION	2
3.	RESULTS	2
3.1	PROFILE OF 002 DIFFRACTION LINE	2
3.2	SEPARATION OF DOUBLE PEAK	3
3.3	LONG TIME HEAT-TREATMENT	3
4.	DISCUSSION	4
4.1	DEFECT CONCENTRATION AND PHYSICAL PROPERTIES	4
4.2	LONG TIME HEAT-TREATMENT	4
5.	SUMMARY	5
	REFERENCES	6

1. 緒 言

炭素材料と称する材料には製造時の最終焼成温度が1000℃に満たないものから2800℃以上におよぶものまで種々あり、その結晶構造も一様ではない。1000℃程度で焼成した材料では炭素六角網平面の積み重なり方に規則性のない、いわゆる乱層構造炭素の形態を示す。焼成温度の上昇とともに、一般の石油系あるいは石炭系コークスを主原料とする炭素材では網面の規則的配列化が進み結晶構造は黒鉛構造に近づく。焼成温度が2800℃を越え黒鉛構造の占める割合が約80%以上となった材料を黒鉛質材料と定義し、比較的低温で処理し乱層構造成分が主となるものを炭素質材料と定義する。炭素質と黒鉛質材料の特性比較の詳細は省くが、炭素質材は黒鉛質材に比べ断熱性や強度に優れ価格も安いという利点がある。反面、処理温度が低いため靱性に乏しく不純物濃度も高い。さらに、炭素質材を焼成温度以上で使用する際あるいは焼成温度以下でも長時間の場合には、黒鉛化による構造変化の可能性も考慮しなければならない。

高温ガス実験炉で炉床部断熱用材料として検討されている炭素材料は、この炭素質材料である。炉床部材料は最高温度約1000℃で20年間にわたって使用されるため、候補材となる炭素材料について1000℃における長期の熱的安定性を確認しておくことが重要となる。

この研究は、これら炭素質材料の熱的安定性をX線回折による微細構造変化の測定から検討したものである。実験では、炭素質材料を002回折線図形の形状から便宜上次の2種類に分類した。第1は002回折線が通常の単一図形を示すもので、ピーク巾は広くピーク位置は乱層構造炭素の網面間隔($d_{002} \approx 3.44 \text{ \AA}$)に対応している。第2は炭素質成分(以下C成分と呼ぶ)のなだらかな回折線図形の高角側に黒鉛質成分(以下G成分と呼ぶ)に相当する鋭い回折線が共存するものである。この炭素質図形の片付きとして現れるG成分は、炭素質材の製造時の熱処理によって生じたものではなく、それ以前に加えられたもので量的には微量である。しかし黒鉛質の回折強度は炭素質に比べはるかに強いため、C成分の熱処理による図形変化をみる際の障害となる。第1に分類した材料については先に¹⁾石油系コークスを主原料とするSIG-B材について1000℃で約6000時間の熱処理を行い002回折線の変化を測定した。その結果、焼成温度が1000℃とされる材料でも、この温度で1000時間を越える熱処理を続けると $L_c(002)$ 値が増すことがわかった。なお $L_c(002)$ はC軸方向の見かけの結晶子径、あるいは平均無欠陥距離と定義されるパラメーターで、002回折線の半価巾から求めたものである。今回取り上げる炭素質材料は第2に分類した002回折線が片付き図形を示すものである。この複合図形を示す材料について種々の加熱処理を行い、得られた回折図形の変化から炭素質材料の熱的安定性を検討した。さらに、これらの材料について求めた $L_c(002)$ 値から欠陥濃度を算出し、熱伝導度およびヤング率の変化と対応させて議論した。

2. 実 験

2.1 試 料

供試材は西独SIGRI社製の2銘柄の炭素質材料(ASR-ORB, ASR-1RB)である。石炭系コークスを主原料とする型達成型品で公称最終焼成温度は1100℃, 焼成時間は24時間とされている。以上の試料は002回折線の形状から分類2に入るものであるが, 実験には比較のため, 単一の回折図形を示すEG-38Bも加えた。この材料は日本カーボン社製の石油コークス系炭素質材料であり, 成型方法は型詰め, 最終焼成温度は1350℃とされている。

2.2 熱 処 理

試料の熱処理は黒鉛を発熱体とする2基の電気炉²⁾で行った。1000℃における長時間熱処理(最長4900時間)には 3×10^{-3} Paの真空中で加熱する炉を用い, 他方1100° ~ 3000°Cまでの短時間処理(各1時間)にはHe雰囲気中で加熱する炉を用いた。

2.3 X線回折

熱処理後の試験片を粒径100 μ m程度に粉碎し, ガラス製平板試料ホルダー(試料厚0.2mm)に充填した。X線装置はCuを対陰極とする理学電機製のRU-100 PLを用い, 002回折線図形を自動記録した。印加電圧および電流はそれぞれ42.5kV, 60mAとし, X線の単色化には, PGモノクロメーターと波高分析器を併用した。スリット系は $1/6^\circ - 1/6^\circ - 0.15$ mmであり, 器械的誤差の補正には金属シリコンの111線を用いた。

3. 結 果

3.1 002回折線図形

Fig.1は複合図形を示す炭素質材料の002回折線図形である。約26.4°にみられる鋭いピークは, これらの材料の製造時に添加されたG成分に相当し, 主成分はより低角側にピークをもちゆるやかな広がりを見せる乱層構造炭素である。このピーク位置は図中の単一図形を示す炭素質材料の回折角(約25.9°)に対応しているが, 正確な角度の測定には高角側のG成分の回折線が障害となっている。

加熱処理に伴う002回折線図形の変化をASR-ORBおよびEG-38B材で測定し, 結果をそれぞれFig.2およびFig.3に示した。これらの熱処理時間はすべて1時間であるが, 図中のC

2. 実 験

2.1 試 料

供試材は西独 SIGRI 社製の 2 銘柄の炭素質材料 (ASR-ORB, ASR-1RB) である。石炭系コークスを主原料とする型込成型品で公称最終焼成温度は 1100℃, 焼成時間は 24 時間とされている。以上の試料は 002 回折線の形状から分類 2 に入るものであるが, 実験には比較のため, 単一の回折図形を示す EG-38B も加えた。この材料は日本カーボン社製の石油コークス系炭素質材料であり, 成型方法は型込め, 最終焼成温度は 1350℃ とされている。

2.2 熱 処 理

試料の熱処理は黒鉛を発熱体とする 2 基の電気炉²⁾で行った。1000℃における長時間熱処理(最長4900時間)には 3×10^{-3} Pa の真空中で加熱する炉を用い, 他方 1100° ~ 3000°C までの短時間処理(各1時間)には He 雰囲気中で加熱する炉を用いた。

2.3 X線回折

熱処理後の試験片を粒径 100 μm 程度に粉碎し, ガラス製平板試料ホルダー(試料厚 0.2 mm)に充填した。X線装置は Cu を対陰極とする理学電機製の RU-100 PL を用い, 002 回折線図形を自動記録した。印加電圧および電流はそれぞれ 42.5 kV, 60 mA とし, X線の単色化には, PG モノクロメーターと波高分析器を併用した。スリット系は $1/6^\circ - 1/6^\circ - 0.15$ mm であり, 器械的誤差の補正には金属シリコンの 111 線を用いた。

3. 結 果

3.1 002 回折線図形

Fig.1は複合図形を示す炭素質材料の 002 回折線図形である。約 26.4° にみられる鋭いピークは, これらの材料の製造時に添加された G 成分に相当し, 主成分はより低角側にピークをもちゆるやかな広がりを見せる乱層構造炭素である。このピーク位置は図中の単一図形を示す炭素質材料の回折角(約 25.9°)に対応しているが, 正確な角度の測定には高角側の G 成分の回折線が障害となっている。

加熱処理に伴う 002 回折線図形の変化を ASR-ORB および EG-38B 材で測定し, 結果をそれぞれ Fig.2 および Fig.3 に示した。これらの熱処理時間はすべて 1 時間であるが, 図中の C

成分に相当する回折図形では処理温度の増加による半価巾の減少とピーク高さの増加が認められる。一方、そのピーク位置は1600℃の熱処理後にもEG-38Bではほとんど変化が認められない(Fig. 3)。またASR-ORBでは1800℃の熱処理後にC成分の明瞭なピークが観察されるが、その位置はEG-38Bと同様に乱層構造炭素を示す約25.9°である(Fig. 2)。さらに熱処理温度を増すとC成分の黒鉛化が進みピーク位置も高角側へ移動した。2500℃以上になるとASR-ORB, ASR-1RB材ともC成分のピーク位置はG成分の値に近づき、製造時に添加されたG成分の002ピークを識別できなくなった。

3.2 複合図形の分離

上述の複合図形変化を定量的に比較するため、これらの回折図形についてC, G両成分のピーク高さ(H)と半価巾(W)を測定した。Fig. 4は複合図形中の各成分のHおよびW値の測定モデルである。G成分のHとWは図から比較的容易に求められるが、C成分ではピーク位置の特定が困難である。そこで、少なくとも1600℃(1時間)までの熱処理ではピーク位置の変動が僅かであるという結果(Fig. 2, Fig. 3)から、この温度までのピーク位置を25.9°と仮定しC成分の値を決定した。ASR-ORB材についてW値から得たLc(002)をTable 1に示した。この方法で求めたLc(002)値は通常の単一図形から得た結果に比べ測定誤差が大きいと考えられるため、C成分の変化をW値の絶対値で比較するだけでなくG成分のW値との相対比も調べた。なおG成分のHやW値は上述の熱処理条件(1600℃以下)では本質的には不変である。従って、HやW値についてそれぞれ求めたC, G成分の比の変化が炭素質成分の変化に対応する。また処理温度が1800℃以上になるとC成分の黒鉛化に伴いG成分の回折図形の受ける影響が大きくなるため、この方法の適用は1600℃以下の熱処理試料に限定した。加熱処理に伴うC, G両成分の比の変化をHとW値で測定し、結果をASR-ORB材についてFig. 5とTable 1に示した。1300℃の熱処理後にはすでにC成分のH値の増加とW値の減少が認められる。この結果は1300℃におけるLc(002)値の増加(Table 1中のC成分)が測定誤差によるものではないことを裏づける。ASR-1RB炭素についても同様の傾向が得られた(Fig. 6)。なおW値の変化量はASR-ORBと同程度であるがH値の比は大きい。これは、ASR-1RB材が製造時にASR-ORBにピッチを含侵させた材料とされるため、C成分の含有比が高いものと考えられることができる。図中のH×Wの比はC, G両成分の積分強度を簡略に比較した結果であるが、両炭素材ともその変化を検出できなかった。

3.3 長時間熱処理

ASR-ORBおよびASR-1RB材について1000℃で長時間の加熱処理を行い、上述の分離法によりC成分の変化を測定した結果をFig. 7とFig. 8に示す。両炭素材とも熱処理時間が1000時間以上になるとW値は減少しH値は増加する傾向を示している。しかし、これらの変化量は極めて少なく、熱処理時間が最長の4900時間のものでも、1300℃-1時間の結果(Fig. 5, Fig. 6)におよばない変化量であった。なお、C成分のLc(002)値は熱処理前はともに

35Åであったものが、最長時間の処理後にはASR-ORBで39Å、ASR-1RBでは38Å になった。

4. 考 察

4.1 欠陥濃度と物性値の変化

種々の加熱処理に伴い供試炭素材の $L_c(002)$ が増加した。 $L_c(002)$ を先に定義したように平均無欠陥距離と考えると、このパラメーターの逆数はC軸方向の単位長さあたりの欠陥濃度に対応する。ただし、ここでいう欠陥はX線回折の際、整合領域の境界となる不整合な領域を形成するもので、その形状や集合状態は明確なものではない。同様の方法でa軸方向の欠陥濃度を表すためには L_a 値が必要となる。しかし今回の炭素質材料では L_a 値の測定が困難なため、 $L_a \propto nL_c (n > 1)$ と考え、以下の欠陥濃度(以後D.C. と呼ぶ)の検討はすべて $1/L_c$ のみを用いた。3銘柄の材料について熱処理温度の増加とD.C. 値を対比してTable 2に示した。同表のASR-ORB およびASR-1RBの値はともにC成分の値であり、C.D.C. は欠陥濃度の減少率である。

$$C.D.C. = \frac{\bar{L}_c - L_c}{L_c}$$

\bar{L}_c : 未処理試料の平均無欠陥距離

一方、Matsuo³⁾ は今回の試料について同条件で加熱処理試験を行ない、熱伝導度やヤング率を含む物性変化を求めている。その結果によると熱伝導度が急速に増加する温度はASR-ORBやASR-1RBで1400℃以上、EG-38Bでは2000℃以上である。これらの温度はTable 2に示したC.D.C. が顕著になる(約30%)温度と一致しており、欠陥濃度変化と熱伝導度が密接な関係をもつことがわかる。ヤング率の減少³⁾はC.D.C. が10%程度になる温度(ASR-1材では1200~1300℃)ですでに検出されるが、ヤング率が飽和傾向を示す温度(各銘柄とも約2000℃)でのC.D.C. 値は銘柄により異なった。しかし、2000℃におけるD.C. 値が3銘柄とも一致(0.006)していることから、ヤング率変化を予測する際は欠陥濃度の変化率だけではなく、その絶対値(D.C. 値)も重要な因子となることがわかった。欠陥濃度とヤング率および熱伝導度変化との関係をさらに解明するためには、欠陥の種類、形状、集合状態に関する今後の研究が必要である。

4.2 長時間熱処理

ASR-ORBおよびASR-1RB材の1000℃における黒鉛化挙動は、単一図形を示す先のSIG-Bの結果¹⁾ とほぼ一致した。例えば1000時間以上の熱処理に伴う $L_c(002)$ の増加傾向(D.C. の減少、Table 3)である。なお、ここでいう黒鉛化は炭素網面の3次元的規則性

35Åであったものが、最長時間の処理後にはASR-ORBで39Å、ASR-1RBでは38Å になった。

4. 考 察

4.1 欠陥濃度と物性値の変化

種々の加熱処理に伴い供試炭素材の $L_c(002)$ が増加した。 $L_c(002)$ を先に定義したように平均無欠陥距離と考えると、このパラメーターの逆数はC軸方向の単位長さあたりの欠陥濃度に対応する。ただし、ここでいう欠陥はX線回折の際、整合領域の境界となる不整合な領域を形成するもので、その形状や集合状態は明確なものではない。同様の方法でa軸方向の欠陥濃度を表すためには L_a 値が必要となる。しかし今回の炭素質材料では L_a 値の測定が困難なため、 $L_a \propto nL_c (n > 1)$ と考え、以下の欠陥濃度(以後D.C. と呼ぶ)の検討はすべて $1/L_c$ のみを用いた。3銘柄の材料について熱処理温度の増加とD.C. 値を対比してTable 2に示した。同表のASR-ORB およびASR-1RBの値はともにC成分の値であり、C.D.C. は欠陥濃度の減少率である。

$$C.D.C. = \frac{L_c^* - L_c}{L_c}$$

L_c^* : 未処理試料の平均無欠陥距離

一方、Matsuo³⁾ は今回の試料について同条件で加熱処理試験を行ない、熱伝導度やヤング率を含む物性変化を求めている。その結果によると熱伝導度が急速に増加する温度はASR-ORBやASR-1RBで1400℃以上、EG-38Bでは2000℃以上である。これらの温度はTable 2に示したC.D.C. が顕著になる(約30%)温度と一致しており、欠陥濃度変化と熱伝導度が密接な関係をもつことがわかる。ヤング率の減少³⁾はC.D.C. が10%程度になる温度(ASR-1材では1200~1300℃)ですでに検出されるが、ヤング率が飽和傾向を示す温度(各銘柄とも約2000℃)でのC.D.C. 値は銘柄により異なった。しかし、2000℃におけるD.C. 値が3銘柄とも一致(0.006)していることから、ヤング率変化を予測する際は欠陥濃度の変化率だけではなく、その絶対値(D.C. 値)も重要な因子となることがわかった。欠陥濃度とヤング率および熱伝導度変化との関係をさらに解明するためには、欠陥の種類、形状、集合状態に関する今後の研究が必要である。

4.2 長時間熱処理

ASR-ORBおよびASR-1RB材の1000℃における黒鉛化挙動は、単一図形を示す先のSIG-Bの結果¹⁾ とほぼ一致した。例えば1000時間以上の熱処理に伴う $L_c(002)$ の増加傾向(D.C. の減少、Table 3)である。なお、ここでいう黒鉛化は炭素網面の3次元的規則性

の生じる厳密な意味での黒鉛化ではなく、炭素網面は成長するが、その積み重なり方は乱層構造の形態に止まる、いわゆる黒鉛化の前段階に相当する過程も含んでいる。

ASR-ORBやASR-1RB材では素材製造時の最終焼成温度(1100℃)より近い1000℃で上述の黒鉛化が生じた。その理由のひとつとして、測温精度のほかに温度分布が工業的規模で製造する際と実験室規模の場合とで異なることが考えられる。すなわち、試験片として切出した部位の焼成温度が、実際は1000℃以下であったという疑問も起る。しかし、以下に述べるSIG-B材で得た結果¹⁾を適用できると仮定すると、この黒鉛化の説明は容易となる。これはSIG-B材では1000℃～1200℃における黒鉛化の活性化エネルギーは一定であり、少なくともこの温度範囲内では処理温度が低くても時間を増すことにより同じ黒鉛化度に達するという結論である。

SIG-B材の欠陥濃度を今回の方法で求めると、未処理時のD.C.=0.031であり、1500℃-1時間後にはD.C.=0.018, C.D.C.=43%となり、ともにASR-ORBやASR-1RBの結果と一致している(Table 2)。このSIG-B材では長期使用の予測を「重ね合せ法」^{4,5)}で行ないX線パラメーターの変化を算出した¹⁾。その結果、1000℃-20年後のd 002は約3.44 Åで未処理時と変わらないが、Lc(002)の予測値は46 Åとなる。この値はD.C.=0.022, C.D.C.=30%と対応しており、さらにASR-ORBやASR-1RBの1400℃-1時間後の欠陥濃度と等しい。今回の材料にはこの「重ね合せ法」による検討を加えていないが、ASR-1材の欠陥濃度が少なくとも1500℃まではSIG-B材と一致することから、20年後のASR-ORBやASR-1RBについてもSIG-Bと同程度の変化が起るものと予想できる。この1400℃-1時間に対応する熱処理ではASR-ORBやASR-1RBの熱伝導度の増加はまだ少ないが、ヤング率の減少量(約30%)³⁾は考慮すべき事象である。

5. 総 括

002回折線が複合図形を示すASR-ORBおよびASR-1RB材について1000℃における長時間熱処理(最長4900時間)あるいは1100℃以上で短時間処理(1時間)を行った。これらの材料の加熱処理に伴う黒鉛化挙動をX線手法により検討し、結果を以下に要約する。

- (1) 熱処理温度あるいは処理時間の増加に伴ないLc(002)値が増加した。この現象は網面間隔の収縮が始まるより低い黒鉛化条件で、すでに認められる。
- (2) 熱処理温度が低く、C成分の黒鉛化の進行が少ない場合には、単にLc(002)値を求めただけでなく、G成分との相対変化をピーク高さや半価巾で比較する方法を併用することが有効である。
- (3) ASR-ORBとASR-1RBではC成分の量(G成分とのピーク強度比)は後者が多いが、加熱処理に伴うC成分の黒鉛化挙動はほぼ一致した。
- (4) ASR-ORBやASR-1RBの主成分となるC成分の黒鉛化挙動は、少なくとも1500℃までは、先のSIG-B材の結果とほぼ一致した。なおSIG-Bは002回折線が単一図形を示す炭素質材料である。

の生じる厳密な意味での黒鉛化ではなく、炭素網面は成長するが、その積み重なり方は乱層構造の形態に止まる、いわゆる黒鉛化の前段階に相当する過程も含んでいる。

ASR-ORBやASR-1RB材では素材製造時の最終焼成温度(1100℃)より近い1000℃で上述の黒鉛化が生じた。その理由のひとつとして、測温精度のほか温度分布が工業的規模で製造する際と実験室規模の場合とで異なることが考えられる。すなわち、試験片として切出した部位の焼成温度が、実際は1000℃以下であったという疑問も起る。しかし、以下に述べるSIG-B材で得た結果¹⁾を適用できると仮定すると、この黒鉛化の説明は容易となる。これはSIG-B材では1000℃～1200℃における黒鉛化の活性化エネルギーは一定であり、少なくともこの温度範囲内では処理温度が低くても時間を増すことにより同じ黒鉛化度に達するという結論である。

SIG-B材の欠陥濃度を今回の方法で求めると、未処理時のD.C.=0.031であり、1500℃-1時間後にはD.C.=0.018、C.D.C.=43%となり、ともにASR-ORBやASR-1RBの結果と一致している(Table 2)。このSIG-B材では長期使用の予測を「重ね合せ法」^{4,5)}で行ないX線パラメーターの変化を算出した¹⁾。その結果、1000℃-20年後のd 002は約3.44 Åで未処理時と変わらないが、Lc(002)の予測値は46 Åとなる。この値はD.C.=0.022、C.D.C.=30%と対応しており、さらにASR-ORBやASR-1RBの1400℃-1時間後の欠陥濃度と等しい。今回の材料にはこの「重ね合せ法」による検討を加えていないが、ASR-1材の欠陥濃度が少なくとも1500℃まではSIG-B材と一致することから、20年後のASR-ORBやASR-1RBについてもSIG-Bと同程度の変化が起るものと予想できる。この1400℃-1時間に対応する熱処理ではASR-ORBやASR-1RBの熱伝導度の増加はまだ少ないが、ヤング率の減少量(約30%)³⁾は考慮すべき事象である。

5. 総 括

002回折線が複合図形を示すASR-ORBおよびASR-1RB材について1000℃における長時間熱処理(最長4900時間)あるいは1100℃以上で短時間処理(1時間)を行った。これらの材料の加熱処理に伴う黒鉛化挙動をX線手法により検討し、結果を以下に要約する。

- (1) 熱処理温度あるいは処理時間の増加に伴ないLc(002)値が増加した。この現象は網面間隔の収縮が始まるより低い黒鉛化条件で、すでに認められる。
- (2) 熱処理温度が低く、C成分の黒鉛化の進行が少ない場合には、単にLc(002)値を求めただけでなく、G成分との相対変化をピーク高さや半価巾で比較する方法を併用することが有効である。
- (3) ASR-ORBとASR-1RBではC成分の量(G成分とのピーク強度比)は後者が多いが、加熱処理に伴うC成分の黒鉛化挙動はほぼ一致した。
- (4) ASR-ORBやASR-1RBの主成分となるC成分の黒鉛化挙動は、少なくとも1500℃までは、先のSIG-B材の結果とほぼ一致した。なおSIG-Bは002回折線が単一図形を示す炭素質材料である。

- (5) 欠陥濃度の減少率が30%以上になると、この熱処理条件に対応して熱伝導度の増加傾向が大きくなった。
- (6) ヤング率の減少は欠陥濃度の減少率が10%程度になる熱処理条件下で、すでに検出されるが、ヤング率変化を予測する際には欠陥濃度の絶対値も考慮する必要がある。
- (7) ASR-ORBやASR-1RBについて1000℃で20年間の使用を想定した結果、黒鉛化の程度はこれらの材料の1400℃-1時間の熱処理に相当するものと予測された。

謝 辞

この研究の遂行に当り、絶えざる御激励を載いた岩本燃料工学部長に感謝致します。

参 考 文 献

1. 斎藤 保, 松尾秀人, 炭素 1983 (No. 112) 2.
2. 斎藤 保, 松尾秀人, 福田保昌, 佐々木泰一, JAERI-M 8857 (1980).
3. H. Matsuo, to be published.
4. R. R. Saxena and R. H. Bragg, Carbon 16, 373 (1978).
5. D. B. Fischbach, In Chemistry and Physics of Carbon (Edited by P. L. Walker, Jr.), vol. 7, pp1 - 105, Marcel Dekker, New York (1971).

- (5) 欠陥濃度の減少率が30%以上になると、この熱処理条件に対応して熱伝導度の増加傾向が大きくなった。
- (6) ヤング率の減少は欠陥濃度の減少率が10%程度になる熱処理条件下で、すでに検出されるが、ヤング率変化を予測する際には欠陥濃度の絶対値も考慮する必要がある。
- (7) ASR-ORBやASR-1RBについて1000℃で20年間の使用を想定した結果、黒鉛化の程度はこれらの材料の1400℃-1時間の熱処理に相当するものと予測された。

謝 辞

この研究の遂行に当り、絶えざる御激励を載いた岩本燃料工学部長に感謝致します。

参 考 文 献

1. 斎藤 保, 松尾秀人, 炭素 1983 [No. 112] 2.
2. 斎藤 保, 松尾秀人, 福田保昌, 佐々木泰一, JAERI-M 8857 (1980).
3. H. Matsuo, to be published.
4. R. R. Saxena and R. H. Bragg, Carbon 16, 373 (1978).
5. D. B. Fischbach, In Chemistry and Physics of Carbon (Edited by P. L. Walker, Jr.), vol. 7, pp1 - 105, Marcel Dekker, New York (1971).

Table 1 Variation of the carbon to graphite ratio and $L_{c(002)}$ value for ASR-ORB carbon heat-treated for one hour each

HTT [°C]	Carbon to Graphite Ratio		$L_{c(002)}$ [Å]	
	Peak Height	Peak Width	Carbon	Graphite
as received	0.275	7.69	35	300
1100	0.251	7.61	36	320
1200	0.293	7.40	37	300
1300	0.300	6.64	41	290
1400	0.322	5.84	47	280
1500	0.447	4.80	57	310
1600	0.488	4.16	66	290

HTT= heat treatment temperature.

Table 2 Changes in the defect concentration

HTT [°C]	ASR-ORB		ASR-1RB		EG-38B	
	D.C.	C.D.C. [%]	D.C.	C.D.C. [%]	D.C.	C.D.C. [%]
as received	0.029	0	0.029	0	0.009	0
1100	0.028	3	0.029	0	0.008	1
1200	0.027	5	0.029	0	0.008	2
1300	0.024	15	0.026	10	0.008	1
1400	0.021	26	0.021	26	0.008	1
1500	0.018	39	0.018	39	0.009	0
1600	0.015	47	0.015	47	0.008	5
1800	0.009	68	0.009	69	0.008	11
2000	0.006	79	0.006	78	0.006	29
2250	0.005	84	0.005	83	0.004	48
2500	0.004	86	0.004	86	0.003	59
2800	0.003	89	0.003	88	0.003	65
3000	0.003	90	0.003	89	0.003	68

HTT= heat treatment temperature for 1 h.

D.C.= defect concentration, $(\frac{1}{L_c})$.

L_c = mean defect free distance.

C.D.C.= change in the D.C., $(-\frac{L_c^* - L_c}{L_c})$.

L_c^* = as received value.

Table 3 Changes in the defect concentration

HTt [h]	ASR-ORB		ASR-IRB	
	D.C.	C.D.C. [%]	D.C.	C.D.C. [%]
as received	0.029	0	0.029	0
600	0.028	3	0.029	0
1205	0.027	5	0.027	5
1805	0.028	3	0.027	5
2568	0.026	10	0.027	5
3458	0.027	5	0.026	8
4178	0.026	10	0.026	8
4898	0.026	10	0.026	8

HTt= heat treatment time at 1000°C.

D.C.= defect concentration, $(\frac{1}{L_c})$.

Lc= mean defect free distance.

C.D.C.= change in the D.C., $(-\frac{L_c^* - L_c}{L_c})$.

* Lc= as received value.

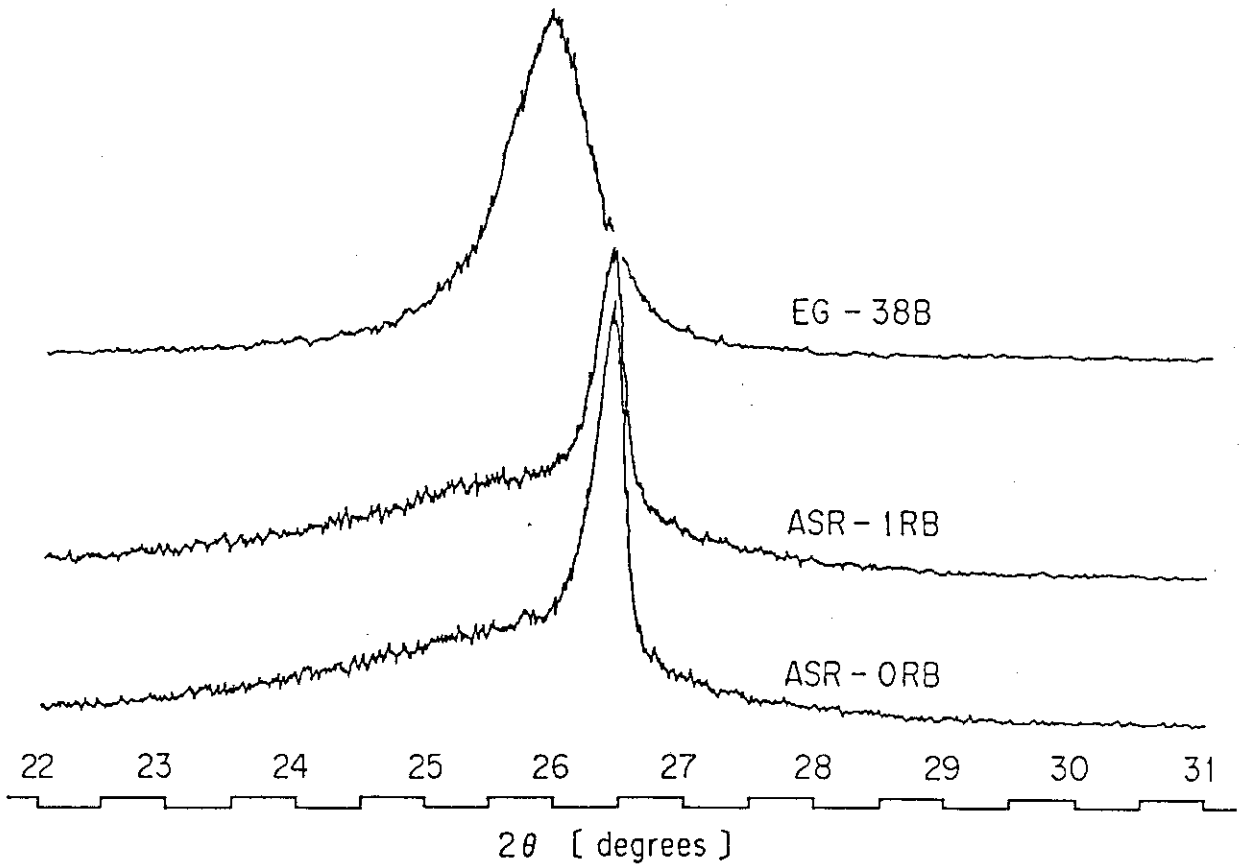


Fig.1. 002 diffraction profiles of three carbon materials.

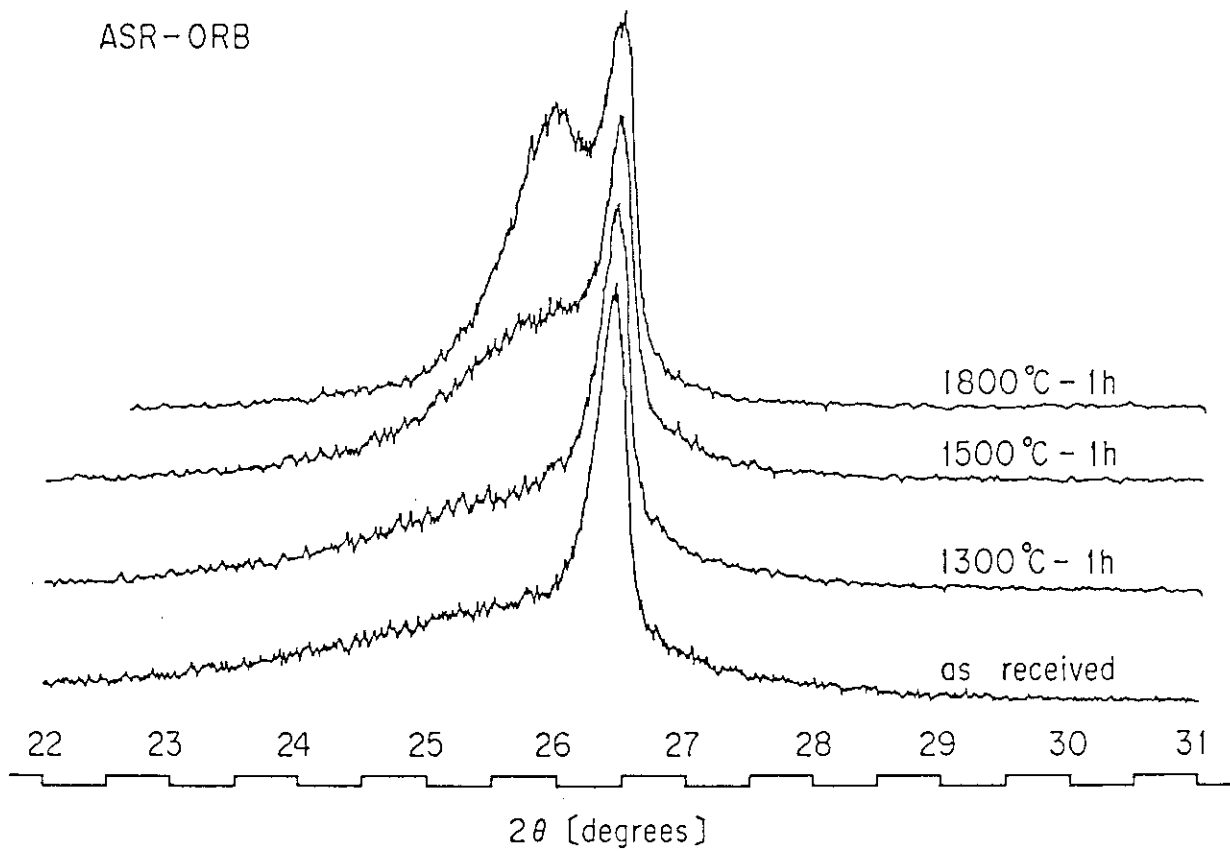


Fig.2. Influence of isochronal heat-treatments on the 002 diffraction profile of ASR-ORB carbon.

EG - 38B

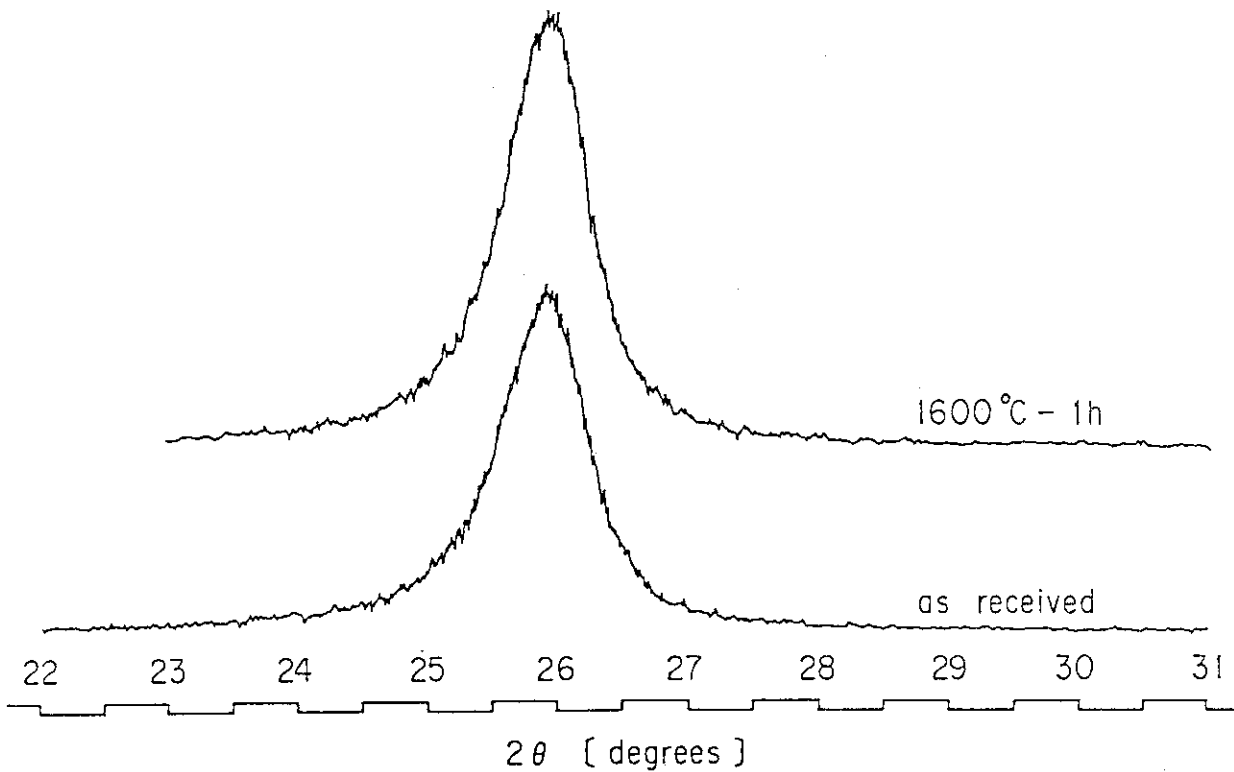


Fig.3 Influence of heat-treatment on the 002 diffraction profile of EG-38B carbon.

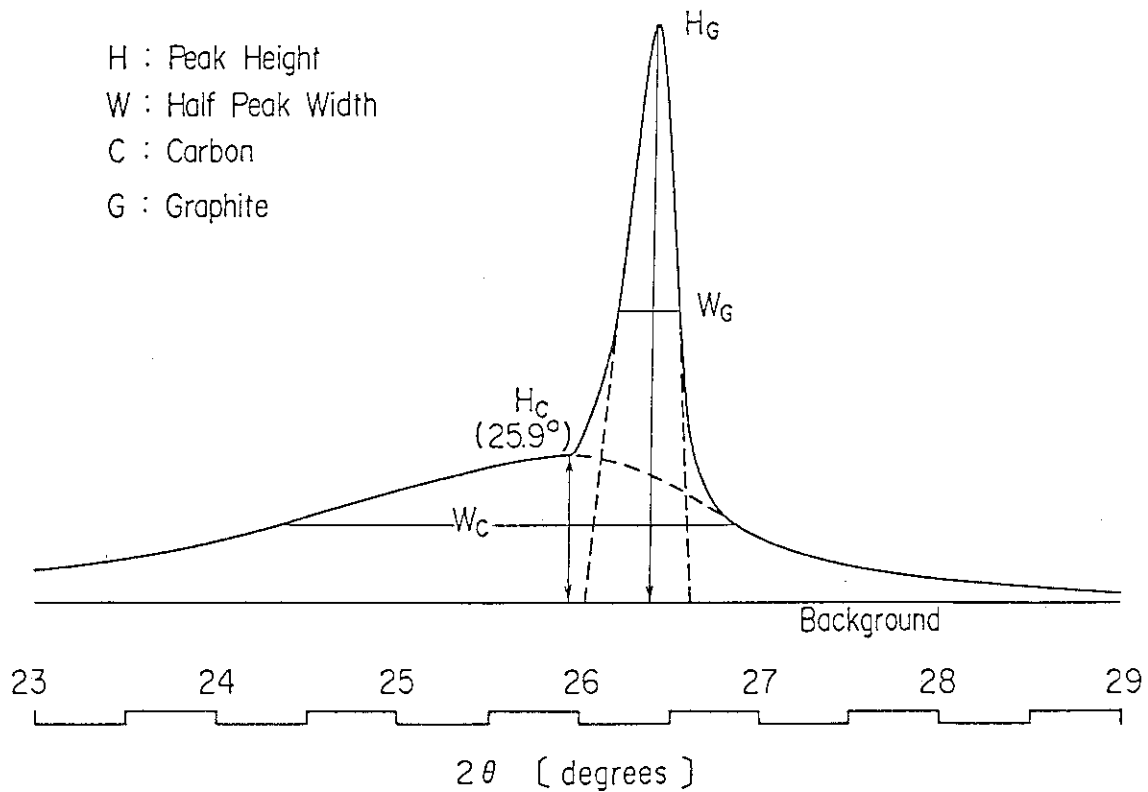


Fig.4 Schematic profile and separation of 002 double peaks.

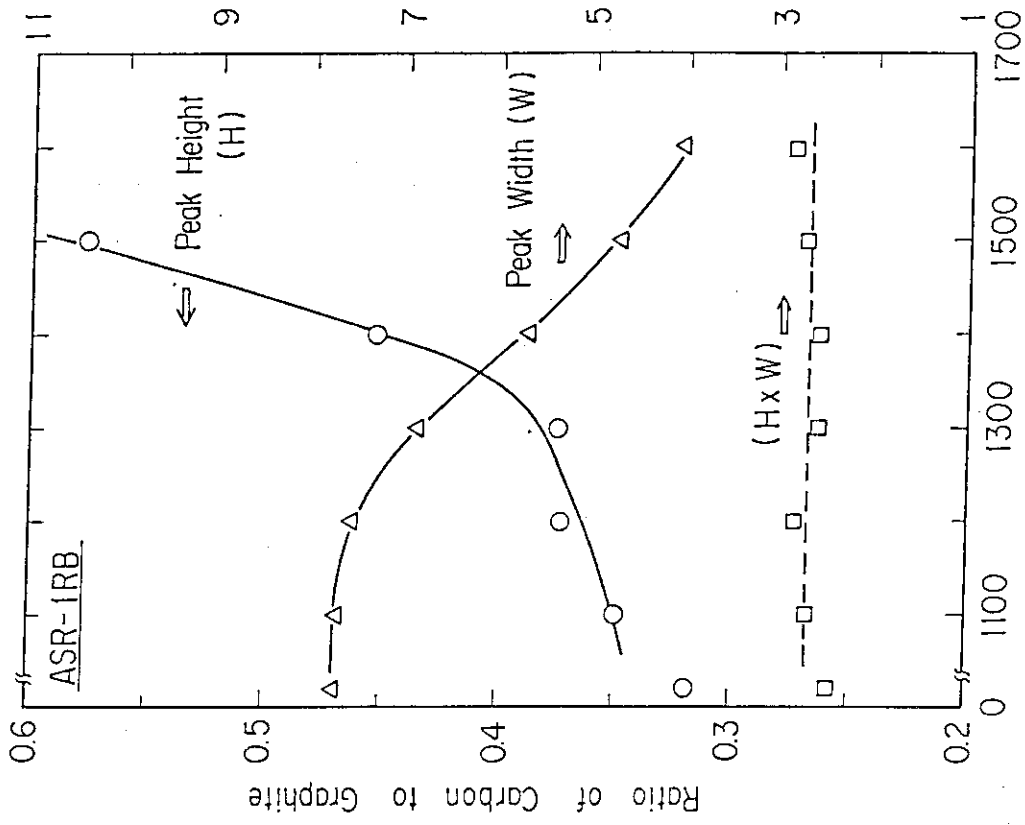


Fig.6 Changes in half peak width and intensity of 002 line caused by isochronal heat-treatments for one hour.

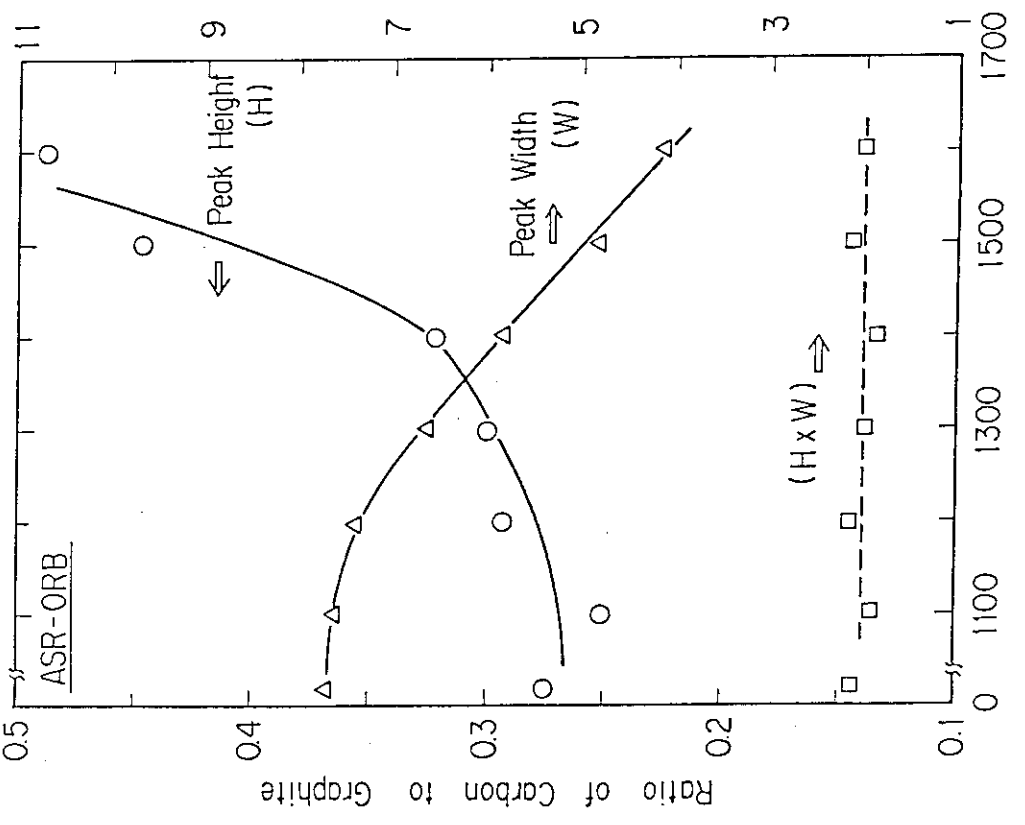


Fig.5 Changes in half peak width and intensity of 002 line caused by isochronal heat-treatments for one hour.

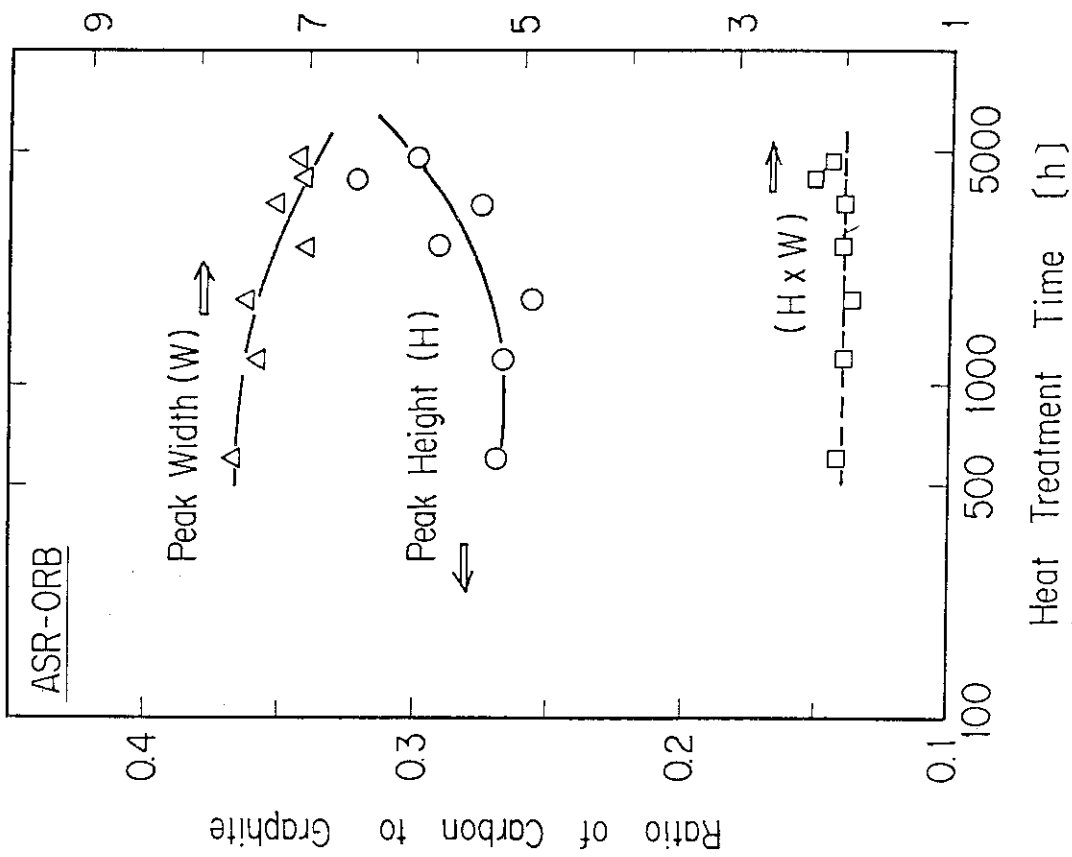


Fig.7 Changes in half peak width and intensity of 002 line caused by isothermal heat-treatments at 1000°C.

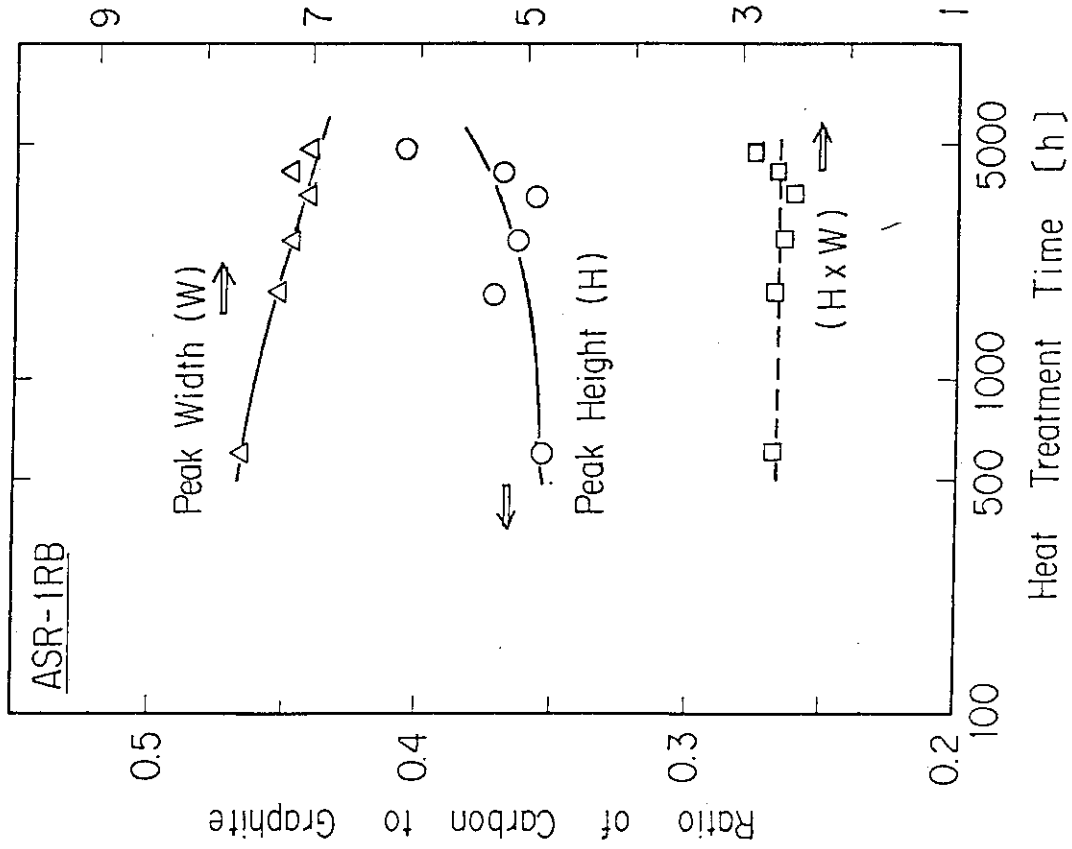


Fig.8 Changes in half peak width and intensity of 002 line caused by isothermal heat-treatments at 1000°C.