

JAERI-M
85-160

原子炉用黒鉛材料の高温下の異方性変化に
関する中性子回折法による研究

1985年10月

斎藤 保・今井 久・大野 英雄・皆川 宣明

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）で複写による実費領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, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-
ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 日青工業株式会社

原子炉用黒鉛材料の高温下の異方性変化に関する
中性子回折法による研究

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

斎藤 保・今井 久・大野 英雄

皆川 宣明⁺

(1985年9月27日受理)

中性子回折法により原子炉用黒鉛の配向関数 ($I(\phi)$) を測定し、この方法の利点を述べた。また、黒鉛素材の熱膨張の異方性変化を結晶単位格子の膨張係数と $I(\phi)$ をもとに検討した。その結果、室温から 900 °C の範囲で $I(\phi)$ の変化は検出されなかった。しかし、素材の異方性は温度の増加による格子膨張変化に対応し減少する傾向を示した。

⁺ 東海研究所物理部

High-temperature Anisotropy Study of Nuclear Grade Graphite
by Neutron Scattering Technique

Tamotsu SAITO, Hisashi IMAI, Hideo OHNO
and Nobuaki MINAKAWA⁺

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

(Received September 27, 1985)

A neutron scattering technique was applied to determine the orientation function, $I(\phi)$, of some nuclear graphites and the advantage of this method was described. The anisotropy change was also studied on thermal expansion of bulk graphite in terms of $I(\phi)$ and expansion coefficients of unit lattice. No change was detected for $I(\phi)$ from room temperature to 900°C, but the anisotropy factor of bulk graphite showed a tendency to decrease with temperature corresponding to the change in expansion coefficients of unit lattice.

Keywords : Nuclear Graphite, High Temperature, Anisotropy Change,
Orientation Function, Neutron Diffraction, Thermal
Expansion, Lattice Expansion, Temperature Dependence

⁺ Department of Physics,

目 次

| | |
|---------------------|---|
| 1. 緒 言 | 1 |
| 2. 実験方法 | 1 |
| 2.1 試 料 | 1 |
| 2.2 中性子回折 | 2 |
| 3. 結 果 | 2 |
| 3.1 X線法との比較 | 2 |
| 3.2 高温下の配向関数 | 2 |
| 4. 考 察 | 3 |
| 4.1 中性子法の利点 | 3 |
| 4.2 試料温度の補正 | 3 |
| 4.3 高温下の異方性変化 | 4 |
| 5. 総 括 | 4 |
| 謝 辞 | 5 |
| 参考文献 | 5 |

CONTENTS

| | |
|--|---|
| 1. INTRODUCTION | 1 |
| 2. EXPERIMENTAL | 1 |
| 2.1 SAMPLE | 1 |
| 2.2 NEUTRON DIFFRACTION | 2 |
| 3. RESULTS | 2 |
| 3.1 COMPARISON WITH THE X-RAY METHOD | 2 |
| 3.2 ORIENTATION FUNCTION AT HIGH-TEMPERATURE | 2 |
| 4. DISCUSSION | 3 |
| 4.1 ADVANTAGE OF THE NEUTRON METHOD | 3 |
| 4.2 CORRECTION FOR SPECIMEN TEMPERATURE | 3 |
| 4.3 ANISOTROPY CHANGE AT HIGH-TEMPERATURE | 4 |
| 5. SUMMARY | 4 |
| ACKNOWLEDGEMENT | 5 |
| REFERENCES | 5 |

1. 緒 言

黒鉛材料は20%程度の気孔を含む多結晶材料であり、試験片の切出方向によって熱的性質や機械的強度など多くの特性に差が認められる。この異方性は単結晶黒鉛に比べるとはるかに小さいが、材料の製造方法によっては無視できない大きさになる。黒鉛材料の異方性を評価する際、気孔の影響も無視できないが、その基底となるものは結晶子の選択的配向性である。結晶子は炭素六角網平面の積み重なった構造をもち、材料製造時の成型加圧方向に依存した配向性を示す。配向性はこの他に原料の種類によっても異なり、黒鉛材料には異方性の大きい材料から等方質に近いものまで多くの種類がある。異方性の表示法としては、物性値を実測しその異方性比で表す方法、あるいは配向関数¹⁾により炭素網平面の試料内分布を表す方法などが一般的である。また、配向関数を基にBacon¹⁾の定義した異方性因子もBAFとして広くもちいられている。

多目的高温ガス実験炉は、日本原子力研究所で現在開発研究を進めている原子炉である。この原子炉では炉心構造部に準等方性黒鉛材料が使われる。等方性の判定基準には、主にBAFと400℃で実測した熱膨張係数の異方性比が採用された。一方、炉心構造部では核熱により1000℃を越える温度上昇が想定されるため、材料の等方性が高温まで持続することを確認する必要がある。異方性の温度変化に関する研究は少ないが、松尾ら²⁾は熱膨張係数を900℃まで測定し、異方性が温度とともに減少することを示した。野村も準等方性材料9銘柄について熱膨張係数を測定しており³⁾、その結果から得た異方性比も100℃～900℃の範囲で一定ではない。

この研究の目的は、異方性変化の原因として温度による結晶部、特に結晶配向性の変化を検討することである。結晶子の配向性は、配向関数によって表わされ、その測定方法には主としてX線法が使われてきた^{1,4)}、X線法では板状あるいは円柱状の試験片が使われるが、X線の透過力に対応し試験片の厚みあるいは直径に制約が強い。また、通常の発散ビームを使うX線法では試験片の設定位置の変動による影響が大きい。したがって、高温下で配向関数を得る際は、熱膨張等による設定位置の変動の補正が必要となる。以上の、X線法ではさき難い問題点を除くため、熱中性子線による配向関数の測定を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

供試材は4銘柄の原子炉用黒鉛材料で、国産のIG-11の他、米国製のPGX、H451およびH327黒鉛をもちいた。IG-11は東洋炭素社製の等軸加圧成型品で、PGXはUCC製の型込成型品、H451およびH327はGLCC製の押出成型品である。なお、これらの4銘柄のうちH327黒鉛以外は準等方性を示す材料である。

試験片の採取方法は配向関数をX線で測定する際の方法^{4,5)}に準じた。しかし、寸法は直径

1. 緒 言

黒鉛材料は20%程度の気孔を含む多結晶材料であり、試験片の切出方向によって熱的性質や機械的強度など多くの特性に差が認められる。この異方性は単結晶黒鉛に比べるとはるかに小さいが、材料の製造方法によっては無視できない大きさになる。黒鉛材料の異方性を評価する際、気孔の影響も無視できないが、その基底となるものは結晶子の選択的配向性である。結晶子は炭素六角網平面の積み重なった構造をもち、材料製造時の成型加圧方向に依存した配向性を示す。配向性はこの他に原料の種類によっても異なり、黒鉛材料には異方性の大きい材料から等方質に近いものまで多くの種類がある。異方性の表示法としては、物性値を実測しその異方性比で表す方法、あるいは配向関数¹⁾により炭素網平面の試料内分布を表す方法などが一般的である。また、配向関数を基にBacon¹⁾の定義した異方性因子もBAFとして広くもちいられている。

多目的高温ガス実験炉は、日本原子力研究所で現在開発研究を進めている原子炉である。この原子炉では炉心構造部に準等方性黒鉛材料が使われる。等方性の判定基準には、主にBAFと400°Cで実測した熱膨張係数の異方性比が採用された。一方、炉心構造部では核熱により1000°Cを越える温度上昇が想定されるため、材料の等方性が高温まで持続することを確認する必要がある。異方性の温度変化に関する研究は少ないが、松尾ら²⁾は熱膨張係数を900°Cまで測定し、異方性が温度とともに減少することを示した。野村も準等方性材料9銘柄について熱膨張係数を測定しており³⁾、その結果から得た異方性比も100°C~900°Cの範囲で一定ではない。

この研究の目的は、異方性変化の原因として温度による結晶部、特に結晶配向性の変化を検討することである。結晶子の配向性は、配向関数によって表わされ、その測定方法には主としてX線法が使われてきた^{1,4)}、X線法では板状あるいは円柱状の試験片が使われるが、X線の透過力に対応し試験片の厚みあるいは直径に制約が強い。また、通常の発散ビームを使うX線法では試験片の設定位置の変動による影響が大きい。したがって、高温下で配向関数を得る際は、熱膨張等による設定位置の変動の補正が必要となる。以上の、X線法ではさき難い問題点を除くため、熱中性子線による配向関数の測定を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

供試材は4銘柄の原子炉用黒鉛材料で、国産のIG-11の他、米国製のPGX、H451およびH327黒鉛をもちいた。IG-11は東洋炭素社製の等軸加圧成型品で、PGXはUCC製の型込成型品、H451およびH327はGLCC製の押出成型品である。なお、これらの4銘柄のうちH327黒鉛以外は準等方性を示す材料である。

試験片の採取方法は配向関数をX線で測定する際の方法^{4,5)}に準じた。しかし、寸法は直径

11 mm長さ50 mmと、X線法に比べ大型の試験片に加工した。

2.2 中性子回折

中性子回折装置はJRR-2, HT-2水平実験孔に設置した中性子分光器で波長 2.34\AA (14.94 meV)の中性子線をもちいた。配向関数の測定は円柱状試験片を使う際のX線回折法⁵⁾に準じて行なった。また、高温下の測定は試料テーブル上にパイロマックス(商品名)を発熱体とする電気炉を設置し、室温から 780°C までの各種の温度下で行なった。なお試験片の加熱は約 0.133 Pa の真空中で行ない、測温にはクロメル・アルメル熱電対をもちいた。

3. 結 果

3.1 X線法との比較

中性子線で測定した配向関数 $I(\phi)$ をX線手法による結果と比較しH327およびIG-11について、それぞれFig.1とFig.2に示した。測定はともに室温で行ない、X線法では直径約1 mm長さ8 mmの試験片をもちいた。図の横軸 ϕ は、以下に定義する基準軸と試料内に分布する002面の法線とのなす角度である。基準軸は、H327のような押出成型品では押出軸と垂直な方向と定義し、型込材では加圧方向とした。またIG-11のような等軸加圧材の場合には、素材ブロックの長手方向を基準軸とした。今回のように円柱状試験片を使う方法⁵⁾では、最高4組の $I(\phi)-\phi$ プロットが得られる。Fig.1のX線法では4組、中性子法では3組の $I(\phi)$ プロットを示したが、各組相互の変動は中性子法が少ない。他方、この変動の差は準等方性材のIG-11黒鉛の場合、H327でみられたほど顕著ではなかった(Fig.2)。また、IG-11では $I(\phi)$ 曲線の変化傾向もX線結果と ϕ の高角側で多少異なるが、その差もBAFに換算すると少ない。

BAFは4.3節の〔2〕式で $\delta_a=0$ として算出した値である。供試材料4銘柄の配向関数からBAFを求めTable 1に示した。これらの値は各銘柄について、それぞれ2本の試験片から得た平均値で、X線法の結果とほぼ一致している。

3.2 高温下の配向関数

配向関数の温度変化の検討にはH327黒鉛をもちいた。Fig.3に 780°C における配向関数の測定例を示したが、室温の結果との差は認められなかった。なお、図中の測定点は、それぞれ2組の $I(\phi)$ プロットを平均したもので、実線は測定点を〔1〕式で近似した結果である。

$$I(\phi) = (I - B) \cos^M \phi + B \dots\dots\dots [1]^{1, 5)}$$

B, M: 定数

Table 2に各温度で得た定数項(〔1〕式のB, M値)を比較したが、関数 $I(\phi)$ の温度変化は

11 mm長さ 50 mmと、X線法に比べ大型の試験片に加工した。

2.2 中性子回折

中性子回折装置はJRR-2, HT-2水平実験孔に設置した中性子分光器で波長 2.34\AA (14.9_4 meV)の中性子線をもちいた。配向関数の測定は円柱状試験片を使う際のX線回折法⁵⁾に準じて行なった。また、高温下の測定は試料テーブル上にパイロマックス(商品名)を発熱体とする電気炉を設置し、室温から 780°C までの各種の温度下で行なった。なお試験片の加熱は約 0.133 Pa の真空中で行ない、測温にはクロメル・アルメル熱電対をもちいた。

3. 結 果

3.1 X線法との比較

中性子線で測定した配向関数 $I(\phi)$ をX線手法による結果と比較しH327およびIG-11について、それぞれFig.1とFig.2に示した。測定はともに室温で行ない、X線法では直径約1 mm長さ8 mmの試験片をもちいた。図の横軸 ϕ は、以下に定義する基準軸と試料内に分布する002面の法線とのなす角度である。基準軸は、H327のような押出成型品では押出軸と垂直な方向と定義し、型込材では加圧方向とした。またIG-11のような等軸加圧材の場合には、素材ブロックの長手方向を基準軸とした。今回のように円柱状試験片を使う方法⁵⁾では、最高4組の $I(\phi)-\phi$ プロットが得られる。Fig.1のX線法では4組、中性子法では3組の $I(\phi)$ プロットを示したが、各組相互の変動は中性子法が少ない。他方、この変動の差は準等方性材のIG-11黒鉛の場合、H327でみられたほど顕著ではなかった(Fig.2)。また、IG-11では $I(\phi)$ 曲線の変化傾向もX線結果と ϕ の高角側で多少異なるが、その差もBAFに換算すると少ない。

BAFは4.3節の〔2〕式で $\theta_0=0$ として算出した値である。供試材料4銘柄の配向関数からBAFを求めTable1に示した。これらの値は各銘柄について、それぞれ2本の試験片から得た平均値で、X線法の結果とほぼ一致している。

3.2 高温下の配向関数

配向関数の温度変化の検討にはH327黒鉛をもちいた。Fig.3に 780°C における配向関数の測定例を示したが、室温の結果との差は認められなかった。なお、図中の測定点は、それぞれ2組の $I(\phi)$ プロットを平均したもので、実線は測定点を〔1〕式で近似した結果である。

$$I(\phi) = (1 - B) \cos^M \phi + B \dots\dots\dots [1]^{1, 5)}$$

B, M: 定数

Table2に各温度で得た定数項(〔1〕式のB, M値)を比較したが、関数 $I(\phi)$ の温度変化は

有意差として検出できなかった。温度の計測は試験片下端部に設置した熱電対によるもので、同表の雰囲気温度に対応する。試験片温度として示した値は、格子熱膨張の測定結果をもとに推定したもので、その方法の詳細は後に述べる。

4. 考 察

4.1 中性子法の利点

配向関数を円柱状あるいは針状試験片で測定する場合、試験片の長手軸を試料テーブル（X線法ではゴニオメーター）の回転軸と一致させる。試料テーブルを 360° 回転することにより最高4組の $I(\phi)$ プロットを得るが、中性子法では各組相互の変動が少ない（Fig. 1）。H 327 黒鉛で特に明瞭にみられたこの現象をもとに、中性子法の利点を以下に検討した。

中性子線はX線に比べ、黒鉛に対する吸収断面積が極端に小さく（約 $1/36000$ ）、さらに本装置では入射ビーム径も最大 50×50 mmが可能のため試験片を大きくすることができる。通常の $\text{Cu K}\alpha$ 線によるX線法では、X線の透過力に対応し試験片の直径は1 mm程度に限定される。一方、試験片の直径が小さくなると試料内の不均質性の影響は大きくなる。特に、結晶粒径が不均一で最大粒径も1 mm以上といったH 327 黒鉛では、小試験片の欠点は無視できない。この欠点を補うため中性子法では試験片の直径をX線法の約10倍とし良好な結果を得た。

$I(\phi)$ プロット間に変動の少ないもう一つの原因は、中性子法では試験片を入射ビーム内に完浴状態で測定することが容易なためと考える。入射ビーム巾が広い試験片の設置が容易であり、発散ビームによるX線法に比べ試験片位置の変動の影響も少ない。この利点は、配向関数を高温下で測定する際、特に有効である。たとえば高温下では、熱膨張等の影響で試験片が当初の設定位置からずれ、 $I(\phi)$ 曲線が見かけ上変化する可能性がある。しかし、中性子法による測定結果は昇温前と降温後で変わらず、試験片位置の変動がおきたとしても、その影響は検出されなかった。

4.2 試料温度の補正

温度の計測は試験片下端部で行い、熱電対と試験片は密着させなかった。この測温位置では、熱電対は中性子線の通路を遮らないが、実測温度と試料温度との差も無視できないものと考えた。

試験片の真の温度の推定には、次に述べるKelly⁶⁾の考えに従った。Kellyは黒鉛層面間隔(d_{002})の熱膨張について多くの報告を検討した。その結果 d_{002} 値が室温で異なる材料の場合も、 d_{002} の変化曲線は温度軸方向の平行移動で重ね合せられることを経験的に示した。

Fig. 4はKellyの得た経験則に従い、H 327 黒鉛の試料温度を推定した結果である。H 327の d_{002} 値は熱電対による実測温度に対応し、配向関数測定時に同一試験片から求めた。また、Nelson, Riley⁷⁾やStewardら⁸⁾の曲線はX線法によるもので、それぞれセイロン天然黒鉛あるいは人造黒鉛($p = 0.2$)を測定した結果である。なお p は乱層構造の存在する確率⁹⁾でH 327

有意差として検出できなかった。温度の計測は試験片下端部に設置した熱電対によるもので、同表の雰囲気温度に対応する。試験片温度として示した値は、格子熱膨張の測定結果をもとに推定したもので、その方法の詳細は後に述べる。

4. 考 察

4.1 中性子法の利点

配向関数を円柱状あるいは針状試験片で測定する場合、試験片の長手軸を試料テーブル（X線法ではゴニオメーター）の回転軸と一致させる。試料テーブルを 360° 回転することにより最高4組の $I(\phi)$ プロットを得るが、中性子法では各組相互の変動が少ない（Fig. 1）。H 327 黒鉛で特に明瞭にみられたこの現象をもとに、中性子法の利点を以下に検討した。

中性子線はX線に比べ、黒鉛に対する吸収断面積が極端に小さく（約 $1/36000$ ）、さらに本装置では入射ビーム径も最大 50×50 mmが可能のため試験片を大きくすることができる。通常の $\text{Cu K}\alpha$ 線によるX線法では、X線の透過力に対応し試験片の直径は1 mm程度に限定される。一方、試験片の直径が小さくなると試料内の不均質性の影響は大きくなる。特に、結晶粒径が不均一で最大粒径も1 mm以上といったH 327 黒鉛では、小試験片の欠点は無視できない。この欠点を補うため中性子法では試験片の直径をX線法の約10倍とし良好な結果を得た。

$I(\phi)$ プロット間に変動の少ないもう一つの原因は、中性子法では試験片を入射ビーム内に完浴状態で測定することが容易なためと考える。入射ビーム巾が広い試験片の設置が容易であり、発散ビームによるX線法に比べ試験片位置の変動の影響も少ない。この利点は、配向関数を高温下で測定する際、特に有効である。たとえば高温下では、熱膨張等の影響で試験片が当初の設定位置からずれ、 $I(\phi)$ 曲線が見かけ上変化する可能性がある。しかし、中性子法による測定結果は昇温前と降温後で変わらず、試験片位置の変動がおきたとしても、その影響は検出されなかった。

4.2 試料温度の補正

温度の計測は試験片下端部で行い、熱電対と試験片は密着させなかった。この測温位置では、熱電対は中性子線の通路を遮らないが、実測温度と試料温度との差も無視できないものと考えた。

試験片の真の温度の推定には、次に述べるKelly⁶⁾の考えに従った。Kellyは黒鉛層面間隔（ d_{002} ）の熱膨張について多くの報告を検討した。その結果 d_{002} 値が室温で異なる材料の場合も、 d_{002} の変化曲線は温度軸方向の平行移動で重ね合せられることを経験的に示した。

Fig. 4はKellyの得た経験則に従い、H 327 黒鉛の試料温度を推定した結果である。H 327の d_{002} 値は熱電対による実測温度に対応し、配向関数測定時に同一試験片から求めた。また、Nelson, Riley⁷⁾やStewardら⁸⁾の曲線はX線法によるもので、それぞれセイロン天然黒鉛あるいは人造黒鉛（ $p = 0.2$ ）を測定した結果である。なお p は乱層構造の存在する確率⁹⁾でH 327

の場合は 0.1 ~ 0.2 に相当する。Fig. 4 では、H 327 の実測点を温度軸方向へ移動し Nelson, Riley の曲線との交点から試料温度を推定した。これは、室温の d_{002} 値が彼らの結果と一致したためである。

H 327 の d_{002} 値は 002 回折線のみから得たもので、真の面間隔とはいえない。しかし、上に述べた試料温度の推定には d_{002} の相対変化が必要であり、必ずしも正しい面間隔は必要ではない。なお、参考までに X 線により高次の回折線を測定した結果、H 327 の真の d_{002} 値は Steward らの黒鉛に近いものであった。

4.3 高温化の異方性変化

黒鉛素材の異方性が温度によって変る例として熱膨張係数の異方性変化がある²⁾。この 900°C 以下でみられる変化の原因として、材料中で約 80% の体積を占める結晶構造部の変化を検討した。

Bacon¹⁾ は黒鉛素材の熱膨張係数 (σ) を単位結晶格子の膨張係数 (σ_a, σ_c) と配向関数で表し、異方性因子 (AF) として〔2〕式を導いた。

$$AF = \frac{\sigma_{oz}}{\sigma_{ox}} = \frac{\sigma_c \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi + \sigma_a \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin^3 \phi d\phi}{\sigma_a \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin \phi d\phi + \left(\frac{\sigma_c - \sigma_a}{2}\right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin^3 \phi d\phi} \dots\dots\dots [2]$$

上式は、素材成型時の押出軸方向 (ox 方向) とその垂直方向 (oz 方向) の膨張係数の比である。

H 327 黒鉛の異方性変化を〔2〕式をもとに計算し、900°C までの結果を Fig. 5 に実線で示した。I(ϕ) は、この温度領域では一定のため、室温の結果を〔1〕式で近似して使った。 σ_c 値は天然黒鉛について Nelson, Riley⁷⁾ の得た経験式から求め、 σ_a には Riley¹⁰⁾ の理論値をもちいた。温度による異方性減少は松尾ら²⁾ の実測結果 (図中の破線) と同傾向であったが、AF の絶対値と変化量は少なかった。

この実測結果との差を直接説明するものではないが、〔2〕式には気孔構造に関する項がなく、結晶部についてもフィラー部とバインダー部で黒鉛化の差を区別していない。したがって異方性を正しく評価するためには、気孔による影響たとえばマイクロ・クラックによる熱膨張の緩和現象や、黒鉛化度の低いバインダー部の影響などを加える必要があると考える。

5. 総 括

中性子法により、原子炉級黒鉛材料の配向関数を高温下で測定した。さらに、配向関数と単位結晶格子の熱膨張係数をもとに、黒鉛素材の熱による異方性変化を検討した。その結果、

- (1) 配向関数を中性子線で測定する方法は、従来の X 線法に比べ、試験片を直径で 10 倍以上

の場合は 0.1 ~ 0.2 に相当する。Fig. 4 では、H 327 の実測点を温度軸方向へ移動し Nelson, Riley の曲線との交点から試料温度を推定した。これは、室温の d_{002} 値が彼らの結果と一致したためである。

H 327 の d_{002} 値は 002 回折線のみから得たもので、真の面間隔とはいえない。しかし、上に述べた試料温度の推定には d_{002} の相対変化が必要であり、必ずしも正しい面間隔は必要ではない。なお、参考までに X 線により高次の回折線を測定した結果、H 327 の真の d_{002} 値は Steward らの黒鉛に近いものであった。

4.3 高温化の異方性変化

黒鉛素材の異方性が温度によって変る例として熱膨張係数の異方性変化がある²⁾。この 900°C 以下でみられる変化の原因として、材料中で約 80% の体積を占める結晶構造部の変化を検討した。

Bacon¹⁾ は黒鉛素材の熱膨張係数 (σ) を単位結晶格子の膨張係数 (σ_a, σ_c) と配向関数で表し、異方性因子 (AF) として〔2〕式を導いた。

$$AF = \frac{\sigma_{oz}}{\sigma_{ox}} = \frac{\sigma_c \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi + \sigma_a \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin^3 \phi d\phi}{\sigma_a \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin \phi d\phi + \left(\frac{\sigma_c - \sigma_a}{2}\right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin^3 \phi d\phi} \dots\dots\dots [2]$$

上式は、素材成型時の押出軸方向 (ox 方向) とその垂直方向 (oz 方向) の膨張係数の比である。

H 327 黒鉛の異方性変化を〔2〕式をもとに計算し、900°C までの結果を Fig. 5 に実線で示した。I(ϕ) は、この温度領域では一定のため、室温の結果を〔1〕式で近似して使った。 σ_c 値は天然黒鉛について Nelson, Riley⁷⁾ の得た経験式から求め、 σ_a には Riley¹⁰⁾ の理論値をもちいた。温度による異方性減少は松尾ら²⁾ の実測結果 (図中の破線) と同傾向であったが、AF の絶対値と変化量は少なかった。

この実測結果との差を直接説明するものではないが、〔2〕式には気孔構造に関する項がなく、結晶部についてもフィラー部とバインダー部で黒鉛化の差を区別していない。したがって異方性を正しく評価するためには、気孔による影響たとえばマイクロ・クラックによる熱膨張の緩和現象や、黒鉛化度の低いバインダー部の影響などを加える必要があると考える。

5. 総 括

中性子法により、原子炉級黒鉛材料の配向関数を高温下で測定した。さらに、配向関数と単位結晶格子の熱膨張係数をもとに、黒鉛素材の熱による異方性変化を検討した。その結果、

(1) 配向関数を中性子線で測定する方法は、従来の X 線法に比べ、試験片を直径で 10 倍以上

にすることができ、結晶粒径の不均質性の影響が少ない。また、入射ビーム巾が広いため試験片をビーム内で完浴状態にしやすく測定時の誤差も少ない。

- (2) 配向関数は、少なくとも900℃までは一定であり、結晶配向性の熱による可逆的变化は検出できなかった。
- (3) 黒鉛素材の熱膨張係数を、単位結晶格子の膨張係数と配向関数から計算し、異方性因子を求めた。この異方性因子は、温度の増加による格子膨張変化に対応して減少した。
- (4) 異方性因子の変化傾向は、既存の実測結果と一致した。しかし、実測値に比べ計算結果は絶対値と変化量が少なく、この原因は計算式に結晶構造部以外の因子を考慮していないためと考える。

謝 辞

この研究に関心を示し激励を戴いた岩本・燃料工学部長および、中性子回折装置の使用に当り有益な助言と援助を戴いた飯泉・固体物理第3研究室長に感謝致します。

参考文献

- 1) G.E.Bacon, J.Appl.Chem. 6, 477(1956).
- 2) H.Matsuo and Y.Sasaki, J.Nucl.Mater. 79, 372(1979).
- 3) 野村眞三, 私信; 日本原子力研究所(1981).
- 4) O.J.Guentert, J.Chem.Phys. 37, 884(1962).
- 5) 斎藤保, 松尾秀人, 今井久, 炭素 1984 [No.117] 81.
- 6) B.T.Kelly, In Physics of graphite, ppl96-222, Applied Science Publishers, London and New Jersey (1981).
- 7) J.B.Nelson and D.P.Riley, Proc.Phys.Soc. 57, 477(1945).
- 8) E.G.Steward, B.P.Cook and E.A.Kellett, Nature 187, 1015(1960).
- 9) G.E.Bacon, Acta Cryst. 3, 137(1950).
- 10) D.P.Riley, Pro.Phys.Soc. 57, 486(1945).

にすることができ、結晶粒径の不均質性の影響が少ない。また、入射ビーム巾が広いため試験片をビーム内で完浴状態にしやすく測定時の誤差も少ない。

- (2) 配向関数は、少なくとも900℃までは一定であり、結晶配向性の熱による可逆的变化は検出できなかった。
- (3) 黒鉛素材の熱膨張係数を、単位結晶格子の膨張係数と配向関数から計算し、異方性因子を求めた。この異方性因子は、温度の増加による格子膨張変化に対応して減少した。
- (4) 異方性因子の変化傾向は、既存の実測結果と一致した。しかし、実測値に比べ計算結果は絶対値と変化量が少なく、この原因は計算式に結晶構造部以外の因子を考慮していないためと考える。

謝 辞

この研究に関心を示し激励を戴いた岩本・燃料工学部長および、中性子回折装置の使用に当り有益な助言と援助を戴いた飯泉・固体物理第3研究室長に感謝致します。

参考文献

- 1) G.E.Bacon, J.Appl.Chem. 6, 477(1956).
- 2) H.Matsuo and Y.Sasaki, J.Nucl.Mater. 79, 372(1979).
- 3) 野村眞三, 私信; 日本原子力研究所(1981).
- 4) O.J.Guentert, J.Chem.Phys. 37, 884(1962).
- 5) 斎藤保, 松尾秀人, 今井久, 炭素 1984 [No.117] 81.
- 6) B.T.Kelly, In Physics of graphite, ppl96-222, Applied Science Publishers, London and New Jersey (1981).
- 7) J.B.Nelson and D.P.Riley, Proc.Phys.Soc. 57, 477(1945).
- 8) E.G.Steward, B.P.Cook and E.A.Kellett, Nature 187, 1015(1960).
- 9) G.E.Bacon, Acta Cryst. 3, 137(1950).
- 10) D.P.Riley, Pro.Phys.Soc. 57, 486(1945).

にすることができ、結晶粒径の不均質性の影響が少ない。また、入射ビーム巾が広いため試験片をビーム内で完浴状態にしやすく測定時の誤差も少ない。

- (2) 配向関数は、少なくとも900℃までは一定であり、結晶配向性の熱による可逆的变化は検出できなかった。
- (3) 黒鉛素材の熱膨張係数を、単位結晶格子の膨張係数と配向関数から計算し、異方性因子を求めた。この異方性因子は、温度の増加による格子膨張変化に対応して減少した。
- (4) 異方性因子の変化傾向は、既存の実測結果と一致した。しかし、実測値に比べ計算結果は絶対値と変化量が少なく、この原因は計算式に結晶構造部以外の因子を考慮していないためと考える。

謝 辞

この研究に関心を示し激励を戴いた岩本・燃料工学部長および、中性子回折装置の使用に当り有益な助言と援助を戴いた飯泉・固体物理第3研究室長に感謝致します。

参考文献

- 1) G.E.Bacon, J.Appl.Chem. 6, 477(1956).
- 2) H.Matsuo and Y.Sasaki, J.Nucl.Mater. 79, 372(1979).
- 3) 野村眞三, 私信; 日本原子力研究所(1981).
- 4) O.J.Guentert, J.Chem.Phys. 37, 884(1962).
- 5) 斎藤保, 松尾秀人, 今井久, 炭素 1984 [No.117] 81.
- 6) B.T.Kelly, In Physics of graphite, ppl96-222, Applied Science Publishers, London and New Jersey (1981).
- 7) J.B.Nelson and D.P.Riley, Proc.Phys.Soc. 57, 477(1945).
- 8) E.G.Steward, B.P.Cook and E.A.Kellett, Nature 187, 1015(1960).
- 9) G.E.Bacon, Acta Cryst. 3, 137(1950).
- 10) D.P.Riley, Pro.Phys.Soc. 57, 486(1945).

| Brand | Bacon Anisotropy Factor | |
|-------|-------------------------|-------------|
| | Neutron | X-ray |
| | Diffraction | Diffraction |
| H327 | 1.55 | 1.53 |
| IG-11 | 1.04 | 1.05 |
| PGX | 1.10 | 1.14 |
| H451 | 1.09 | 1.12 |

Table 1 Bacon anisotropy factors

| Temperature [°C] | | Orientation Parameter | |
|------------------|----------|-----------------------|-----------------|
| Ambient | Specimen | M | B |
| 25 | 25 | 3.2 ± 0.2 | 0.38 ± 0.01 |
| 205 | 235 | 3.2 | 0.39 |
| 405 | 465 | 3.2 | 0.38 |
| 601 | 720 | 3.1 | 0.38 |
| 605 | 720 | 3.2 | 0.38 |
| 700 | 825 | 3.1 | 0.37 |
| 782 | 920 | 3.2 | 0.37 |

Table 2 Orientation parameters at high temperatures

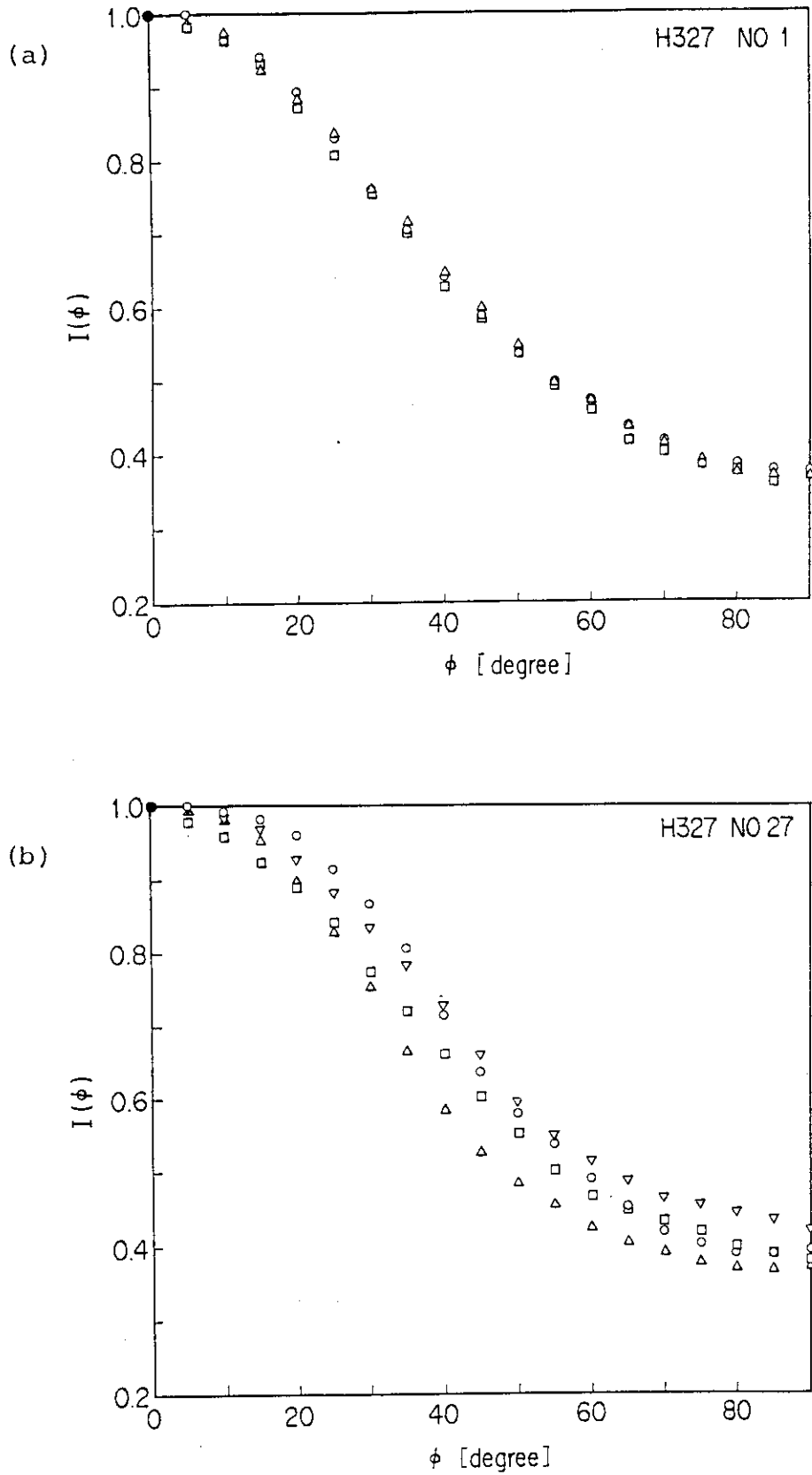


Fig.1 Plot of $I(\phi)$ as a function of ϕ for H327 graphite. Obtained from (a) neutron diffraction method, (b) x-ray one.

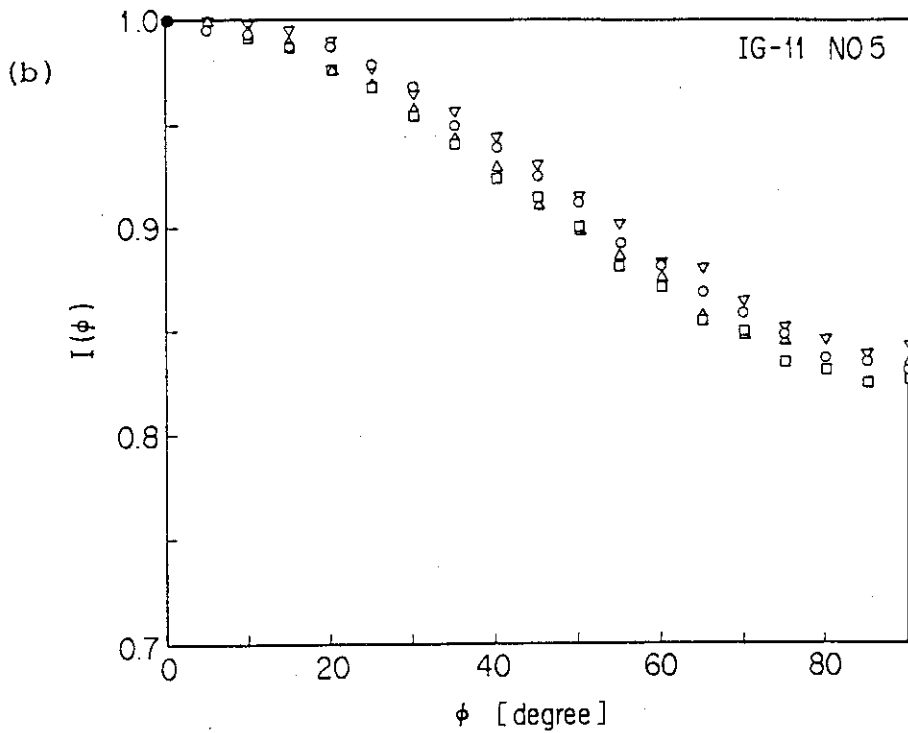
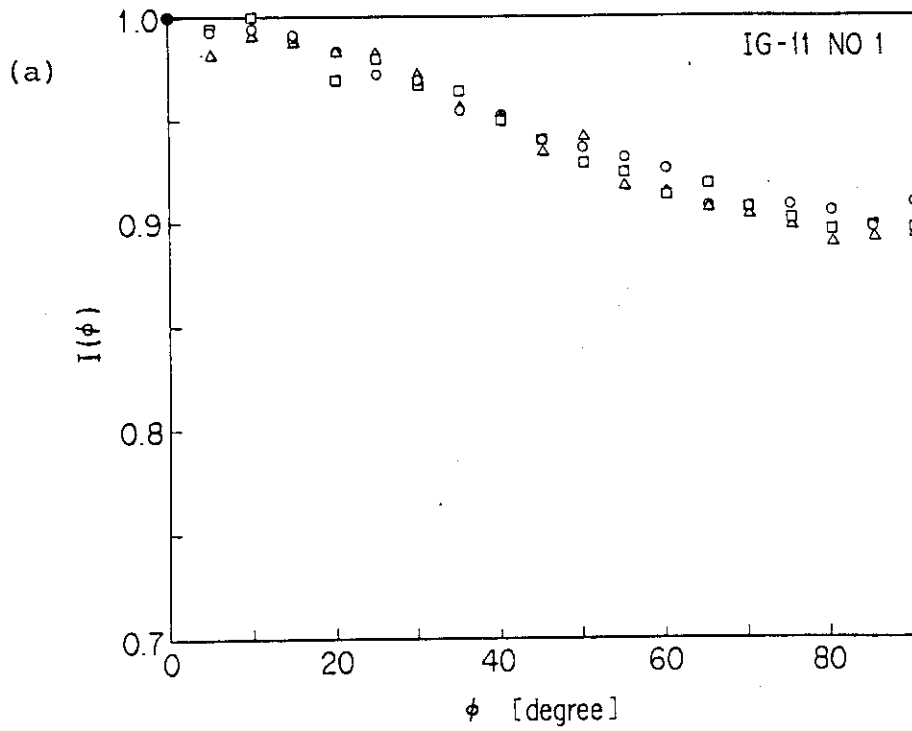


Fig.2 Plot of $I(\phi)$ as a function of ϕ for IG-11 graphite. Obtained from (a) neutron diffraction method, (b) x-ray one.

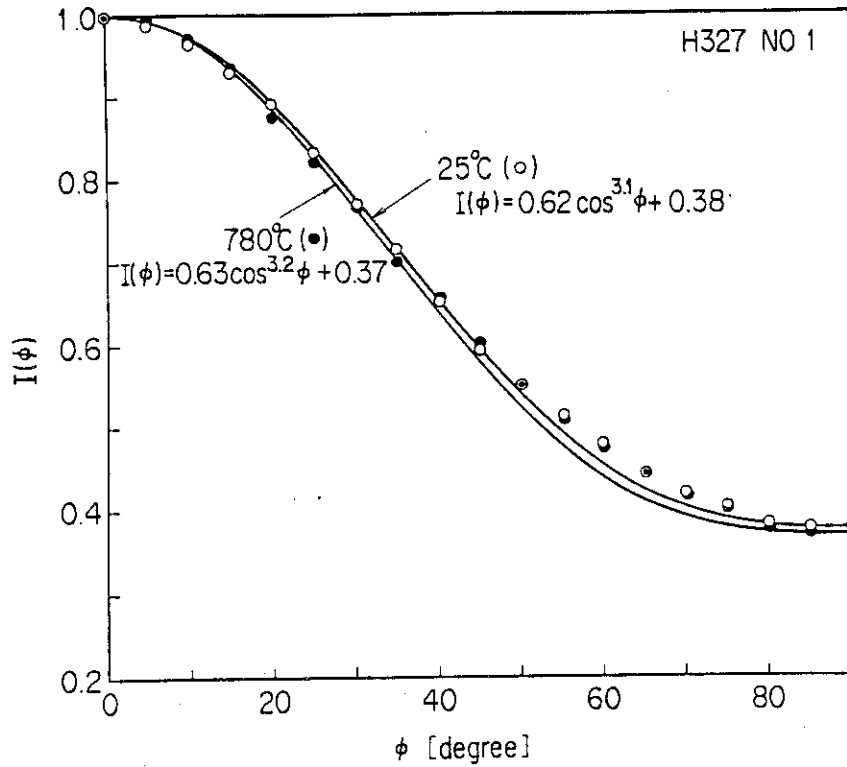


Fig.3 Plot of $I(\phi)$ measured at 780°C for H327 graphite.

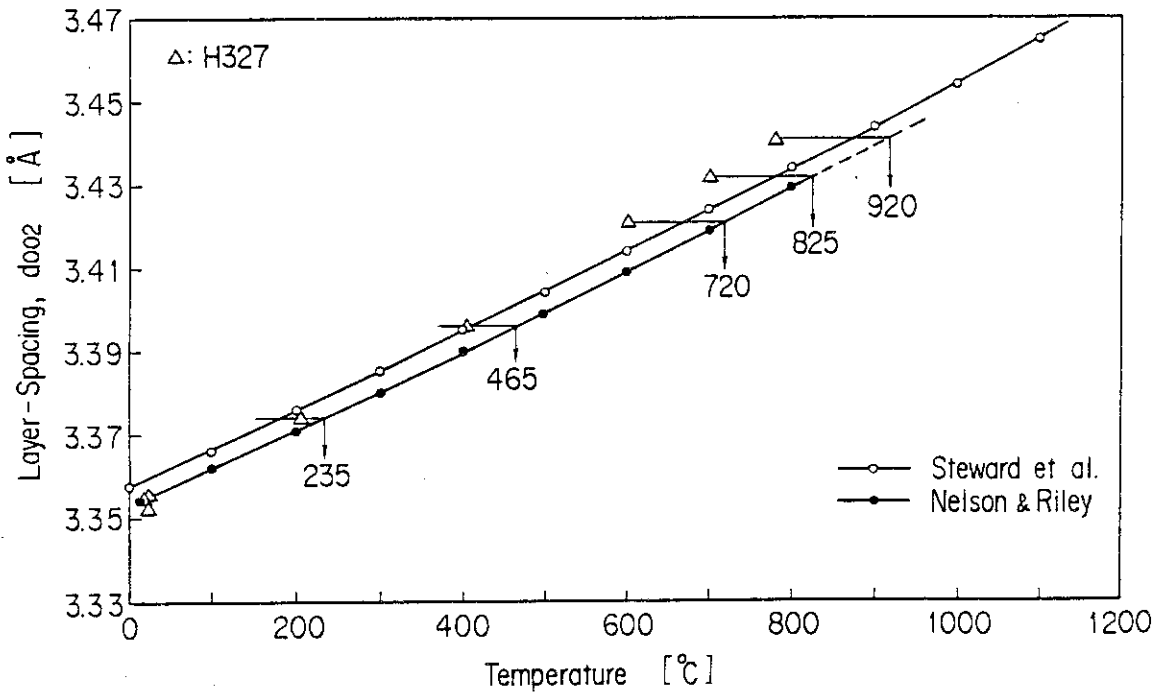


Fig.4 Layer-spacing changes of graphite crystals. Comparison of this work with those of Steward et al.⁸⁾ and Nelson and Riley⁷⁾.

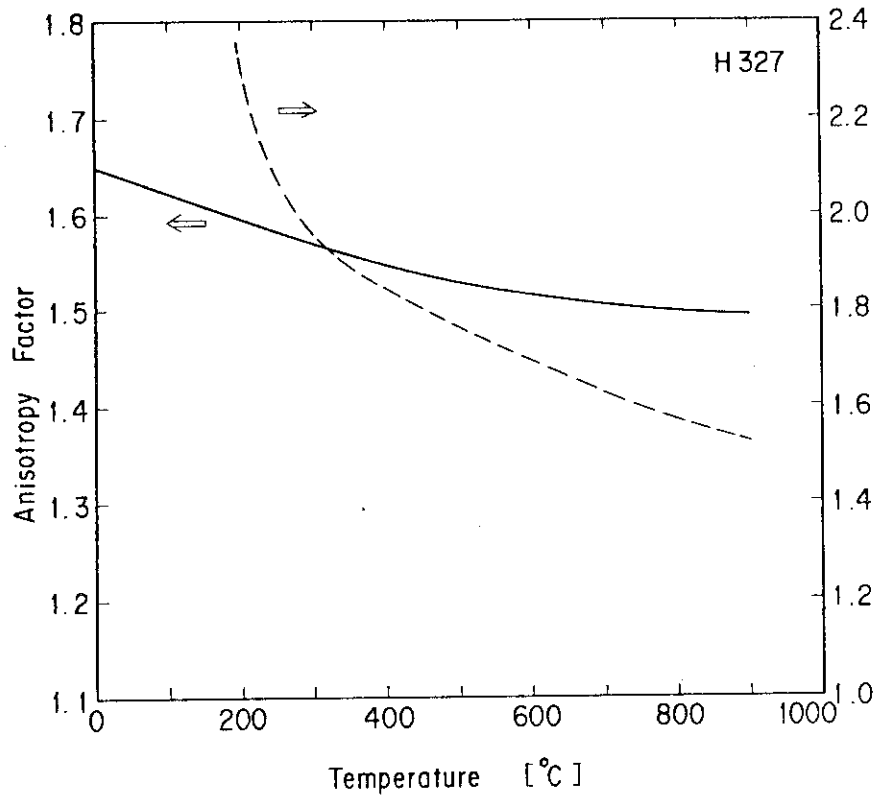


Fig.5 Changes in the anisotropy factor for H327 graphite.
 — : calculated after eq.[2] .
 - - - : previous measurement of Matsuo et al. 2) .