

JAERI-M

8561

多目的高温ガス実験炉の炉床部用炭素
材料に関する研究 (II)
(寸法変化におよぼす熱処理ならびに高温圧縮
荷重付加効果)

1979年11月

松尾 秀人・斉藤 保・福田 保昌・佐々木泰一

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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.

多目的高温ガス実験炉の炉床部用炭素材料に関する研究(Ⅱ)
(寸法変化におよぼす熱処理ならびに高温圧縮荷重
付加効果)

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部
松尾 秀人・齊藤 保・福田 保昌・佐々木 泰一

(1979年10月22日受理)

多目的高温ガス実験炉では炉床部材料として炭素質材料の使用が検討されており、その基礎資料を得るために3種類の炭素質材料を試作し、これら試料について寸法変化とかさ密度の変化に及ぼす熱処理効果と寸法の経時変化に及ぼす荷重付加効果を調べた。

1000℃から3040℃までの各温度で1時間の加熱処理により、寸法変化では2種類が収縮し、他はほとんど変化しなかった。かさ密度では増加したものと減少したものがあり、試料によって異なる熱処理効果があった。1000℃での寸法の経時変化では、寸法収縮率は荷重を付加することによって大きくなるが、荷重を付加する前に1000℃以上の温度で長時間予備加熱することによって減少することや、寸法は $t^{\frac{1}{2}}$ (t は測定時間)に比例して収縮することなどがわかった。

多目的高温ガス実験炉用炉床部材料としては、この実験に使用した試作炭素材料よりさらに高温における寸法安定性の良い材料を開発することが望まれる。

Studies on Core-support Carbon Material for VHTR (2)
Effects of Heat Treatment and of Compressive Stress at
High Temperature in Dimensional Change of Carbon Material

Hideto MATSUO, Tamotsu SAITO, Yasumasa FUKUDA, and Yasuichi SASAKI
Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI
(Received October 22, 1979)

The changes in dimension and bulk density of carbon blocks for core support in VHTR were measured after heat treatment at high temperatures, and also the dimensional changes with time at 900°C and 1000°C were measured with and without application of compressive stress, for three domestic carbon materials.

By heat-treatment at temperatures up to 3040°C, two carbons shranked and one did not, and the bulk density of two carbons increased one decreased. Dimensional changes with time at 1000°C were observed with and without compressive stress 284 kg/cm². The results differed with heat treatment above the baking temperatures. The need was indicated for the development of carbon material with dimensional stability at 1000°C for VHTR.

Keywords : Carbon, Dimensional Changes, Bulk Density, Heat Treatment Effect, Compressive Stress Effect, VHTR Reactor, Core Support Material, High Temperature

目 次

1. はしがき	1
2. 実験方法	1
2.1 試料	1
2.2 高温圧縮荷重下の寸法の経時変化の測定	2
2.3 熱膨張の測定	3
2.4 カサ密度	3
3. 実験結果および考察	4
3.1 熱処理による寸法およびカサ密度の変化	4
3.2 高温圧縮荷重下の寸法の経時変化	4
4. 結 論	8
参考文献	8
謝 辞	9

Contents

1.	Introduction	1
2.	Material and methods	1
2.1	Sample	1
2.2	Measurements of the dimensional change with time at high temperature under compressive stress	2
2.3	Measurement of thermal expansion	3
2.4	Bulk density	3
3.	Experimental results and discussion	4
3.1	Changes of dimension and bulk density after heat treatment	4
3.2	Dimensional changes with time at high temperatures under compressive stress	4
4.	Conclusions	8
	References	8
	Acknowledgement	9

1. は し が き

多目的高温ガス実験炉の炉床部の断熱ならびに炉心支持材料として検討されている炭素材料は、最高約1000℃で20年間使用され、この炉内での使用期間中に一次応力では約 7kg/cm^2 、二次応力では約 70kg/cm^2 の圧縮応力が付加される。¹⁾ したがって、炉床部材料は、1000℃での長期間にわたる圧縮応力下の寸法安定性にすぐれ、熱伝導度が小さく、耐腐食性が良く、機械的強度の大きい材料であることが必要である。

炭素材料の場合には、その原料や製造時の焼成温度がこれらの諸性質に大きな影響をおよぼすことはすでに良く知られている。焼成温度が高くなればなる程熱伝導度は大きくなり、⁸⁾ 炉床部用材料としては焼成温度はできるだけ低い方が望ましい。しかし、その使用条件から、少なくとも1000℃以上で焼成した材料であることが必要である。一般に、易黒鉛化性炭素材料は熱処理することによって最終的には黒鉛構造になり、さらに加圧した場合には黒鉛化が促進され、その過程で巨視的な寸法や諸性質などが変化する^{2~7)}ことは良く知られている現象である。しかし、高温加圧下での長時間にわたる巨視的な寸法変化挙動に関してはほとんど報告されていない。

この研究では、多目的高温ガス実験炉の炉床部用材料の設計ならびに開発のために、試作した炭素材料について巨視的な寸法におよぼす熱処理ならびに高温での圧縮荷重付加効果を調べ、考察を行なった。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

多目的高温ガス実験炉の炉床部材料は、約 $1000\phi \times 500\text{mm}$ の大きさの素材が必要とされている。したがって、炉床部用材料としてはその大きさの素材が製造できることが第1条件であり、かつ使用温度の面から1000℃以上で焼成した材料であることが必要である。この実験に使用した試料は、これらのことを考慮して昭和電工(株)、東海カーボン(株)、日本カーボン(株)の3社に製作を依頼して製造したものである。これらの試料の諸性質についてはすでに他の報告書に詳しく記述した。⁸⁾ 測定試験片は、成型加圧方向に平行および垂直方向について $30\phi \times 60\text{mm}$ の円柱状の試験片を切り出し、測定に供した。寸法やかさ密度の熱処理による変化を試験するためには両方向の試料を用いた。また、高温圧縮荷重下の寸法安定性についての試験には成型加圧方向に平行の試料のみを用いた。これは次の理由によるものである。すなわち、炉床部用材料は大きなブロックが必要とされるが、このブロックを製造するための方法は現在採用されている炭素材料の製造方法から型込めによる方法に限定される。また、この方法で製造された素材の諸性質の異方性を考慮して、炉床部では炭素材料はその成型加圧方

1. は し が き

多目的高温ガス実験炉の炉床部の断熱ならびに炉心支持材料として検討されている炭素材料は、最高約1000℃で20年間使用され、この炉内での使用期間中に一次応力では約 7kg/cm^2 、二次応力では約 70kg/cm^2 の圧縮応力が付加される。¹⁾ したがって、炉床部材料は、1000℃での長期間にわたる圧縮応力下の寸法安定性にすぐれ、熱伝導度が小さく、耐腐食性が良く、機械的強度の大きい材料であることが必要である。

炭素材料の場合には、その原料や製造時の焼成温度がこれらの諸性質に大きな影響をおよぼすことはすでに良く知られている。焼成温度が高くなればなる程熱伝導度は大きくなり、⁸⁾ 炉床部用材料としては焼成温度はできるだけ低い方が望ましい。しかし、その使用条件から、少なくとも1000℃以上で焼成した材料であることが必要である。一般に、易黒鉛化性炭素材料は熱処理することによって最終的には黒鉛構造になり、さらに加圧した場合には黒鉛化が促進され、その過程で巨視的な寸法や諸性質などが変化する²⁻⁷⁾ことは良く知られている現象である。しかし、高温加圧下での長時間にわたる巨視的な寸法変化挙動に関してはほとんど報告されていない。

この研究では、多目的高温ガス実験炉の炉床部用材料の設計ならびに開発のために、試作した炭素材料について巨視的な寸法におよぼす熱処理ならびに高温での圧縮荷重付加効果を調べ、考察を行なった。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

多目的高温ガス実験炉の炉床部材料は、約 $1000\phi\times 500\text{mm}$ の大きさの素材が必要とされている。したがって、炉床部用材料としてはその大きさの素材が製造できることが第1条件であり、かつ使用温度の面から1000℃以上で焼成した材料であることが必要である。この実験に使用した試料は、これらのことを考慮して昭和電工(株)、東海カーボン(株)、日本カーボン(株)の3社に製作を依頼して製造したものである。これらの試料の諸性質についてはすでに他の報告書に詳しく記述した。⁸⁾ 測定試験片は、成型加圧方向に平行および垂直方向について $30\phi\times 60\text{mm}$ の円柱状の試験片を切り出し、測定に供した。寸法やかさ密度の熱処理による変化を試験するためには両方向の試料を用いた。また、高温圧縮荷重下の寸法安定性についての試験には成型加圧方向に平行の試料のみを用いた。これは次の理由によるものである。すなわち、炉床部用材料は大きなブロックが必要とされるが、このブロックを製造するための方法は現在採用されている炭素材料の製造方法から型込めによる方法に限定される。また、この方法で製造された素材の諸性質の異方性を考慮して、炉床部では炭素材料はその成型加圧方

向が炉心の軸方向に平行になるような状態で使用され、使用中にはその方向に圧縮応力が付加されることになる。

実験のための試験片の大きさおよび形状は $30\phi \times 60\text{mm}$ とした。その理由は、実験装置の規模ならびに炭素材料の圧縮強度、炉床部での設計付加応力、試験片の挫屈、寸法変化の測定精度などを考慮したためである。

試料の熱処理は、99.995%のヘリウム雰囲気中で、 1000°C から 3040°C までの各温度で1時間行なった。温度測定には千野製作所製の二色光高温計 (IR-QHN 10F) を使用した。

2.2 高温圧縮荷重下の寸法の経時変化の測定

高温での圧縮荷重下の寸法安定性を試験するための装置を東伸工業(株)を依頼して製作した。その装置の写真および装置の主要部を Fig. 1 および Fig. 2 に示した。

この装置の主な仕様は次のとおりである。

試料の大きさ	$30\phi \times 60\text{mm}$
最高使用温度	1700°C
常用温度	1500°C
最大付加圧縮荷重	2000 kg
初荷重	10 kg
レバー比	1 : 10
温度測定	W・Re/5-26 熱電対

試料の上部と下部の両方の圧縮板の2ヶ所に熱電対を設定し、温度を測定、記録する。

偏位の検出

- (1) ダイヤルゲージ 最小目盛 $1\mu\text{m}$, ストローク 5 mm
- (2) 差動トランス 精度 2.5% / F. S.

偏位の記録 差動トランスの出力を記録する。

フルスケール 最小 0.5 mm

最小目盛 $5\mu\text{m}$

温度制御 試料下部圧縮板に W・Re/5-26 熱電対を設置し、PID方式により制御

雰囲気 到達真空度 1.3×10^{-3} Pa

なお、温度測定には、W・Re/5-26熱電対を使用した。その際長時間の連続使用による熱電対の劣化を避けるために、熱電対の先端を窒化ボロン (BN) で保護した。

ヒーター材料には $8\phi \times 320\text{mm}$ の黒鉛材料 (日本カーボン製 SEG-5)、圧縮棒および圧縮板には室温で約 1200kg/cm^2 の圧縮強度をもつ黒鉛材料 (東洋炭素製 SIC-6) を用いた。さらに、この試験では試料の均熱性を良くするために、試料の長さと比較してヒーターをできるだけ長くなるように設計した。その結果、試料の上部と下部の温度差は、 3°C 以内であった。また、試料、圧縮棒、および圧縮板の加工精度をできるだけ良くし、試験中に試料に不均一な荷重がかからないように配慮した。

測定の順序は次のとおりである。

まず、室温において、約 6.7×10^{-3} Pa の真空状態でダイヤルゲージおよび差動トランスの読みが一定になった後、その値を読みとった。その後加熱を開始し、試料が一定の温度（900℃あるいは1000℃）なり、寸法の経時変化がほとんど認められなくなった後に圧縮荷重を付加した。寸法変化の測定にはダイヤルゲージおよび差動トランスの2つを使用した。しかし、データの記録の連続性および試験途中での指示値の異常の確認の容易さから記録計による指示値を主とし、ダイヤルゲージの指示値を参考とした。

なお、この実験では寸法変化の検出のために、試料の上部と下部の圧縮板に検出棒を接触させ、その両者の変化の差を検出する方式を採用している。したがって、寸法変化の検出精度が高いが、試料の寸法の絶対値を知るためには偏位検出棒の熱膨張量を求めることが必要である。この実験では、偏位検出棒と同じ素材から $5 \phi \times 20$ mm の円柱状の試片を採取し、熱膨張測定装置で熱膨張を測定し、次のようにして試料の寸法を求めた。また、この測定方法では、高温で試料の寸法が収縮する場合には所定の温度になった直後の試料の寸法を求めることは困難である。したがって、同一素材から採取した試験片の900℃までの熱膨張を測定し、それを高温まで外挿してその温度での試料の寸法を求めた。

$$l_T = l_0 + l_1 + \Delta l$$

l_0 : 室温における試料の長さ

l_1 : 室温から温度Tまでの偏位検出棒の熱膨張量（他の熱膨張の測定から求められる）

Δl : 室温から温度Tまで昇温した場合、記録計に記録された寸法変化量（試料の伸びと偏位検出棒の伸びとの差）

なお、試験雰囲気は真空中で、測定中の真空度は、1000℃で約 2.7×10^{-3} Pa であった。この試験装置の初荷重は10 kgで設計されており、また試験片の大きさが $30 \phi \times 60$ mm であって、かつ測定雰囲気は真空である。したがって所定の圧縮荷重を付加する前にすでに約 3.2 kg/cm^2 の圧縮荷重が試験片に付加されていることになる。

2.3 熱膨張の測定

熱膨張の測定には理学電機（株）製の微小定荷重熱膨張計を使用した。 $5 \phi \times 20$ mm の大きさの試験片について、毎分5℃の昇温および冷却速度で室温から900℃まで測定した。標準試料には熔融透明石英ガラスを使用した。測定雰囲気は約 0.13 Pa であった。

1つの銘柄の試料について、成型加圧方向に平行および垂直の各方向について3個の試料を測定し、その平均値をもってその銘柄の測定値の代表値とした。

2.4 カサ密度

マイクロメーターにより求めた寸法と重量から算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 熱処理による寸法およびかさ密度の変化

Table 1, Fig. 3およびFig. 4に1000℃から3040℃までの各温度で1時間熱処理した場合の室温における寸法ならびにかさ密度の変化を示した。SIG-BおよびEG-36Bの両試料の寸法は成型加圧方向に平行および垂直の両方向とも熱処理によって収縮した。熱処理温度が1200℃までは、SIG-B試料の寸法はほとんど変化しないが、EG-36B試料は大きい寸法収縮率を示した。1200℃以上の熱処理温度では両者の寸法収縮率は次第に大きくなる傾向を示した。しかし、試料C-140の場合には、熱処理による寸法の変化はほとんど認められなかった。

一方、SIG-BおよびEG-36B試料のかさ密度は熱処理によって変化し、熱処理温度が1200℃までは試料EG-36Bは増加し、試料SIG-Bは減少した。SIG-BおよびEG-36Bの両方とも1500℃で大きく増加した後、それ以上の熱処理温度では単調に増加し、3040℃の熱処理でSIG-Bは約4%、EG-36Bでは約7%増加した。しかしながら、C-140試料のかさ密度だけは他の2つの試料の場合と異なって熱処理によって減少し、3040℃の熱処理で約1.5%減少した。

これらの寸法およびかさ密度の熱処理による変化は、製造時の焼成温度が最も低いEG-36B試料が最も顕著である。すでに報告されている実験結果では、熱処理によって黒鉛化が進行するに伴って寸法は収縮し、かさ密度はSIG-BやEG-36B試料のように増加する^{3,4,7)}しかし、C-140試料は他の試料と異なり、熱処理によってかさ密度は減少した。Fig. 5に熱処理による重量の変化を示したが、EG-36B試料の重量が減少が最も顕著である。C-140試料はSIG-B試料とほぼ同様な重量減少量であったが、寸法収縮率が小さくて重量減少量が大いので、結局かさ密度は減少している。これらの試料の製造時の焼成温度はSIG-Bが1100℃、C-140が1000℃、EG-36Bが約900℃であるが、以上述べた熱処理による寸法やかさ密度の変化の違いは、例えばC-140試料の寸法収縮率が最も小さいというように、必ずしも焼成温度だけでは依存していないことを示している。また、試料EG-36Bのように、1000℃で1時間熱処理した場合に約0.5%の寸法収縮を示し、2%の重量減少を生じるような材料は炉床部材料としては不適當であると考えられる。

3.2 高温圧縮荷重下の寸法の経時変化

多目的高温ガス実験炉の炉床部材料は20年間にわたって使用されるので、長時間の熱処理による寸法変化について検討しておく必要がある。このために、900℃から1200℃までの各温度で長時間加熱した場合の寸法の経時変化をSIG-BとC-140試料について調べた。

(1) SIG-B 試料

Fig. 6に、900℃、1000℃、1100℃、および1200℃において3.2 kg/cm²の荷重をかけたままの条件下での寸法収縮率の経時変化を示した。寸法収縮率は試験温度が高温になる程大きい値を示し、また時間の経過とともに次第に増大する傾向を示した。Fig. 7およびFig. 8に、900℃および1000℃において3.2 kg/cm²と284 kg/cm²の圧縮荷重をそれぞれ付加した場合の寸法の経時変化を比較して示した。まず、900℃、3.2 kg/cm²の荷重下で、約24時間での寸法変化は全く認められなかった。その後、284 kg/cm²の荷重を付加した場合、荷重を付加した直後に約0.28%の収縮を生じた後わずかな寸法の経時変化が認められ、100時間で約0.31%の寸法収縮を示した。一方、1000℃の加熱下では3.2 kg/cm²の荷重付加によって600時間で約0.26%の顕著な寸法収縮率を示した。その後、284 kg/cm²の圧縮荷重を付加した場合にもさらに寸法が収縮し、荷重付加後100時間での寸法収縮率は約0.59%であった。ただし、この寸法収縮率には、荷重付加効果の他に、その前の熱処理効果も含まれている。

(2) C-140 試料

Fig. 9は、900℃および1000℃で3.2 kg/cm²の荷重下での寸法の経時変化である。寸法収縮率は900℃よりも1000℃の方が大きく、100時間でそれぞれ0.06%、0.12%であった。

Fig. 10およびFig. 11に、900℃および1000℃で3.2 kg/cm²および284 kg/cm²の荷重下での寸法収縮率の経時変化を比較して示した。900℃の場合には、3.2 kg/cm²の荷重ではわずかな寸法の経時収縮変化が認められた。これに対して、900℃で3.2 kg/cm²の荷重下で124時間熱処理した後284 kg/cm²の荷重を付加した場合には約0.65%のひずみを生じた後、寸法が時間とともにわずかに収縮する傾向が認められた。荷重を付加する前後の両者の変化の傾向はほとんど同じであった。

また、1000℃での測定の場合には、3.2 kg/cm²の荷重下で約600時間で約0.2%の寸法の収縮が認められた。その後、284 kg/cm²の荷重を付加した場合には約0.6%の寸法収縮を生じた後、寸法が時間とともに収縮するのが認められ、この変化傾向は荷重付加前のそれとは異なり、荷重付加後が寸法の収縮率は小さい傾向を示した。また、284 kg/cm²の圧縮荷重を付加した直後の収縮率は900℃の場合が1000℃の場合よりも大きい値を示した。したがって、900℃と1000℃での荷重下の寸法の経時変化の相違は熱処理時間や高温での機械的性質とも関連していると考えられる。

(3) EG-36B 試料

Fig. 12およびTable 1は熱膨張の測定結果である。EG-36B 試料の熱膨張は、約700℃以上で他の2銘柄の試料とは異なった変化傾向を示した。すなわち、約700℃以上では熱膨張量は測定温度とともに次第に減少し、試料の寸法が収縮した。これに対して、他の2試料SIG-BおよびC-140の熱膨張量は測定温度とともに増加して一般の原子炉用黒鉛材料の熱膨張と同じ傾向を示した。この試料の焼成温度は約900℃であるが、それよりも低い温度で寸法が収縮することが明らかになった。700℃以上の加熱によって炭化が進行したことを示唆している。この試料は700℃以上での寸法収縮が著しく、またFig. 3に示したように1000℃での熱処理ですでに約0.5%の寸法の収縮が認められたので、圧縮荷重の付加による寸法の経時変化の試験は行なわなかった。

以上の実験結果で示したように、SIG-BおよびC-140試料では900℃および1000℃での寸法の経時収縮変化が認められたが、この原因としては試料の微細構造変化およびそれに伴う熱膨張係数の変化の2つが考えられる。また、高温での試験中に熱膨張係数が経時変化すれば試料の寸法の偏位の検出に影響をおよぼすことになる。このために1000℃から3040℃までの各温度で1時間熱処理した場合の熱処理による熱膨張係数の変化を調べてFig. 13～Fig. 15に示した。SIG-BとEG-36Bの両試料の熱膨張係数は同じ変化の傾向を示した。すなわち、熱処理温度が1200℃まではほとんど変化せず、1500～2500℃の熱処理温度領域では増加し、それ以上の温度では減少した。この変化の傾向は成型加圧方向に平行および垂直の両方向について同じであった。しかし、C-140試料の熱膨張係数は熱処理によってもほとんど変化せず、他の2銘柄の試料の変化傾向とは異なっている。

これらの実験結果から、900℃あるいは1000℃での寸法の経時変化に対しては熱膨張係数の変化の影響はなく、微細構造の変化が影響していると結論された。

多目的高温ガス実験炉では、1000℃で寸法安定性の良い材料が必要である。しかし、以上に述べたように、1000℃では寸法の経時変化が認められた。この結果は炉床部材料の設計に好ましくない問題を残すことになる。したがって、寸法の経時変化におよぼす因子を検討するために、SIG-B試料を1000℃、1100℃、および1200℃の各温度で長時間熱処理した後、1000℃で圧縮荷重下の寸法の経時変化を調べた。

Fig. 16に、1000℃で594時間、1100℃で1時間および548時間、1200℃で400時間それぞれ熱処理した後、1000℃で、284 kg/cm²の圧縮荷重を付加した場合の寸法の経時変化を示した。この実験では、Fig. 17に示したように、1つの試料を除いて1000℃で寸法の経時変化が全く認められないことを確認してから荷重を付加したが、4つの試験片とも寸法の経時変化が認められた。その寸法収縮量は熱処理温度が高い試料ほど小さく、1200℃熱処理の試料の寸法収縮量は800時間で約0.05%であり、極めて小さい寸法収縮率であった。また、1100℃で熱処理した場合でも、熱処理時間が長い試料の方が小さい寸法収縮率を示した。これらの実験結果から、寸法収縮率は荷重を付加することによって大きくなるが、1100℃あるいは1200℃で長時間加熱処理することにより、多目的高温ガス実験炉での最高使用温度である約1000℃における寸法安定性は著しく改善されることが明らかになった。

一般に、一定温度で一定応力を付加した場合に生ずるひずみは応力付加直後の瞬間的な弾性ひずみ、一次クリープ、二次クリープなどの過程をたどって変化する。黒鉛材料の場合、クリープ現象があることが認められており、特に2000℃以上では顕著である。黒鉛材料のクリープ曲線は応力付加の方法が異なっても一般に次の式を実験的に満足することが報告されている。¹⁰⁾

$$\epsilon - \epsilon_i = A + \nu \log t + \beta t^n \quad (1)$$

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_1/kT)$$

$$\beta = \beta_0 \exp(-E_2/kT)$$

$$\nu_0, \beta_0 : \text{定数}$$

ϵ : 時刻 t におけるひずみ

ϵ_1 : 荷重付加直後の弾性による瞬間的な初期のひずみ

上式の第1項は一次クリープ, 第2項は二次クリープに対応する値であり, E_1, E_2 はそれぞれの活性化エネルギー, n は定数である。また, E_1 および E_2 は試験温度や黒鉛材料の種類(熱処理温度の違い)などによって異なる。

また, クリープひずみは次式で表わされることも報告されている。^{10, 11)}

$$\epsilon - \epsilon_1 = A t^n \quad (2)$$

ここで n は定数, t は時間である。

このように多結晶黒鉛材料の場合にはクリープに対する実験式が得られているが, 結晶がまだ十分に発達していない炭素材料についてはほとんど報告されていない。

多結晶黒鉛材料のクリープに対しては(2)式の n の値は 0.5 であることが報告されている。^{11, 12)} ここでは Green¹¹⁾ らにしたがってこの n の値を炭素材料の場合にも応用して, SIG-B 試料の圧縮荷重下の寸法収縮率を $t^{1/2}$ に対して示したのが Fig. 18 である。圧縮荷重下での寸法の経時変化は $t^{1/2}$ に比例し, その変化傾向は3つの試料について同じである。しかし, 1100℃で1時間熱処理した試料については直線関係は成り立たない。このことは, Fig. 17 に示したように, 1100℃で1時間熱処理後でもなお1000℃で寸法の経時変化が認められ, その変化が飽和しない状態で荷重を付加したためである。そのために熱処理効果と荷重付加効果が重なった結果, 寸法収縮率はより大きい値を示し, $t^{1/2}$ 則にしたがって変化していないものと解される。さらに, SIG-B 試料の900℃における測定結果を1000℃と比較して Fig. 19 に示した。ここでは荷重付加直後の値を基準として示したが, 寸法収縮率は, $t^{1/2}$ に比例する。このように圧縮荷重を付加した場合の炭素材料の寸法収縮率は, $t^{1/2}$ にしたがって変化すると見ることができる。黒鉛材料のクリープ現象では応力を付加することによって微細クラックの構造が時間的に変化するモデルが考えられている。¹¹⁾ 炭素材料を1200℃までの温度で熱処理した場合にはまだ結晶が十分に発達してはいないが, この考えをもとにすると, 炭素材料の場合にも圧縮荷重を付加することによって内部微細構造が時間的に変化していることが考えられる。

このような観点から, 一定の温度で荷重を付加して寸法の経時変化を試験した後の試料の性質が変化していることが推察されたので, 試験を終了した後の試片の室温における電気比抵抗およびヤング率を調べて Table 2 に示した。これらの値は, 30φ×60mmの試料から約5×5×60mmの試片を各試料につき3ヶ, ダイヤモンドカッターで切り出して測定した平均値である。電気比抵抗とヤング率は共に900℃~1100℃で熱処理した後, 圧縮荷重を長時間付加することによって変化しているのが明らかになった。SIG-BやC-140試料の成型加圧方向に平行方向の試料は, SIG-Bでは1200℃まで, C-140では1000℃での熱処理によって電気比抵抗はほとんど変化していないので,⁸⁾ SIG-BのNo.2試料を除いて, 電気比抵抗の減少には荷重付加効果の影響があるということが出来る。

また, その変化の方向は, 1つの試料の電気比抵抗を除いて, 電気比抵抗やヤング率は小さくなって黒鉛化が進行する方向の変化を示した。したがって, 圧縮荷重を付加しながら長時間加熱す

ることによってクラックが発生し、あるいはすでに存在していたクラックの形状が変化したりというよりもむしろ、900℃あるいは1000℃で荷重を付加することによって黒鉛化が進行したと考えられる。

このような黒鉛化の進行にともなう諸性質の変化については数多くの研究がなされているが、その中でも黒鉛化の過程を知るための重要な因子の1つとして活性化エネルギーに関する研究がある。黒鉛化の活性化エネルギーについては、結晶構造パラメーター、帯磁率、熱伝導度、電気比抵抗などの測定により種々の値が報告されているが、最大約270 Kcal/molである^{6,13)}ここではFitzerら¹³⁾にしたがって活性化エネルギーを求めた。

Fig. 20に、SIG-B試料を3.2 kg/cm²の圧縮荷重下で1000℃, 1100℃, 1200℃の各温度で試験した場合の400時間での寸法収縮率を試験温度の逆数に対して示した。この関係は直線関係となり、この直線の勾配から154 Kcal/molの活性化エネルギーが得られた。この値は、これまでに研究されている温度範囲よりも低い1000℃~1200℃の温度範囲から求めた値であるが、現在までに報告されている活性化エネルギーの範囲内の値である。

4. 結 論

以上の実験ならびに考察の結果から次のようなことが明らかになった。

(1) 1000℃から3040℃までの各温度で1時間の熱処理によって、SIG-BおよびEG-36B試料の寸法は収縮するが、C-140試料はほとんど収縮しない。また、かさ密度は熱処理によって増加する試料(SIG-B, EG-36B)もあれば、減少する試料(C-140)もあり、熱処理効果は試料によって異なる。

(2) SIG-Bでは、1000℃、C-140では900℃および1000℃で3.2 kg/cm²の荷重下で加熱した場合に寸法の経時収縮変化が生じた。また、28.4 kg/cm²の圧縮荷重を付加した場合にも寸法の経時変化が認められた。さらに、SIG-B試料を1000℃, 1100℃, および1200℃のそれぞれの温度で長時間熱処理した後、1000℃で3.2 kg/cm²の荷重下では寸法の経時変化は生じなかった。さらに28.4 kg/cm²の圧縮荷重を付加した場合には寸法の経時変化が生じ、その寸法収縮率は $t^{\frac{1}{2}}$ に比例した。圧縮荷重を付加することにより寸法収縮率は大きくなるが、このことは荷重付加により黒鉛化が一部進行したことによると考えられた。

(3) 試料SIG-Bを1000℃, 1100℃および1200℃で加熱処理した後の寸法の経時収縮変化から求めた活性化エネルギーは、154 kcal/molであった。

参 考 文 献

- (1) 宮本喜晟 私信
- (2) Fitzer E. et al Carbon 11, 621(1973)
- (3) Nightingale R. E. "Nuclear Graphite" Academic Press, New York and London, 21(1962)

ることによってクラックが発生し、あるいはすでに存在していたクラックの形状が変化したというよりもむしろ、900℃あるいは1000℃で荷重を付加することによって黒鉛化が進行したと考えられる。

このような黒鉛化の進行にともなう諸性質の変化については数多くの研究がなされているが、その中でも黒鉛化の過程を知るための重要な因子の1つとして活性化エネルギーに関する研究がある。黒鉛化の活性化エネルギーについては、結晶構造パラメーター、帯磁率、熱伝導度、電気比抵抗などの測定により種々の値が報告されているが、最大約270 Kcal/molである^{6,13)}ここではFitzerら¹³⁾にしたがって活性化エネルギーを求めた。

Fig. 20に、SIG-B試料を3.2 kg/cm²の圧縮荷重下で1000℃、1100℃、1200℃の各温度で試験した場合の400時間での寸法収縮率を試験温度の逆数に対して示した。この関係は直線関係となり、この直線の勾配から154 Kcal/molの活性化エネルギーが得られた。この値は、これまでに研究されている温度範囲よりも低い1000℃～1200℃の温度範囲から求めた値であるが、現在までに報告されている活性化エネルギーの範囲内の値である。

4. 結 論

以上の実験ならびに考察の結果から次のようなことが明らかになった。

(1) 1000℃から3040℃までの各温度で1時間の熱処理によって、SIG-BおよびEG-36B試料の寸法は収縮するが、C-140試料はほとんど収縮しない。また、かさ密度は熱処理によって増加する試料(SIG-B, EG-36B)もあれば、減少する試料(C-140)もあり、熱処理効果は試料によって異なる。

(2) SIG-Bでは、1000℃、C-140では900℃および1000℃で3.2 kg/cm²の荷重下で加熱した場合に寸法の経時収縮変化が生じた。また、284 kg/cm²の圧縮荷重を付加した場合にも寸法の経時変化が認められた。さらに、SIG-B試料を1000℃、1100℃、および1200℃のそれぞれの温度で長時間熱処理した後、1000℃で3.2 kg/cm²の荷重下では寸法の経時変化は生じなかった。さらに284 kg/cm²の圧縮荷重を付加した場合には寸法の経時変化が生じ、その寸法収縮率は $t^{\frac{1}{2}}$ に比例した。圧縮荷重を付加することにより寸法収縮率は大きくなるが、このことは荷重付加により黒鉛化が一部進行したことによると考えられた。

(3) 試料SIG-Bを1000℃、1100℃および1200℃で加熱処理した後の寸法の経時収縮変化から求めた活性化エネルギーは、154 kcal/molであった。

参 考 文 献

- (1) 宮本喜晟 私信
- (2) Fitzer E. et al Carbon 11, 621(1973)
- (3) Nightingale R. E. "Nuclear Graphite" Academic Press, New York and London, 21(1962)

ることによってクラックが発生し、あるいはすでに存在していたクラックの形状が変化したというよりもむしろ、900℃あるいは1000℃で荷重を付加することによって黒鉛化が進行したと考えられる。

このような黒鉛化の進行にともなう諸性質の変化については数多くの研究がなされているが、その中でも黒鉛化の過程を知るための重要な因子の1つとして活性化エネルギーに関する研究がある。黒鉛化の活性化エネルギーについては、結晶構造パラメーター、帯磁率、熱伝導度、電気比抵抗などの測定により種々の値が報告されているが、最大約270 Kcal/molである^{6,13)}ここではFitzerら¹³⁾にしたがって活性化エネルギーを求めた。

Fig. 20に、SIG-B試料を3.2 kg/cm²の圧縮荷重下で1000℃、1100℃、1200℃の各温度で試験した場合の400時間での寸法収縮率を試験温度の逆数に対して示した。この関係は直線関係となり、この直線の勾配から154 Kcal/molの活性化エネルギーが得られた。この値は、これまでに研究されている温度範囲よりも低い1000℃～1200℃の温度範囲から求めた値であるが、現在までに報告されている活性化エネルギーの範囲内の値である。

4. 結 論

以上の実験ならびに考察の結果から次のようなことが明らかになった。

(1) 1000℃から3040℃までの各温度で1時間の熱処理によって、SIG-BおよびEG-36B試料の寸法は収縮するが、C-140試料はほとんど収縮しない。また、かさ密度は熱処理によって増加する試料(SIG-B, EG-36B)もあれば、減少する試料(C-140)もあり、熱処理効果は試料によって異なる。

(2) SIG-Bでは、1000℃、C-140では900℃および1000℃で3.2 kg/cm²の荷重下で加熱した場合に寸法の経時収縮変化が生じた。また、284 kg/cm²の圧縮荷重を付加した場合にも寸法の経時変化が認められた。さらに、SIG-B試料を1000℃、1100℃、および1200℃のそれぞれの温度で長時間熱処理した後、1000℃で3.2 kg/cm²の荷重下では寸法の経時変化は生じなかった。さらに284 kg/cm²の圧縮荷重を付加した場合には寸法の経時変化が生じ、その寸法収縮率は $t^{\frac{1}{2}}$ に比例した。圧縮荷重を付加することにより寸法収縮率は大きくなるが、このことは荷重付加により黒鉛化が一部進行したことによると考えられた。

(3) 試料SIG-Bを1000℃、1100℃および1200℃で加熱処理した後の寸法の経時収縮変化から求めた活性化エネルギーは、154 kcal/molであった。

参 考 文 献

- (1) 宮本喜晟 私信
- (2) Fitzer E. et al Carbon 11, 621(1973)
- (3) Nightingale R. E. "Nuclear Graphite" Academic Press, New York and London, 21(1962)

- (4) 松尾寛二 炭素 №91, 138(1977)
- (5) Hüttlinger K. J. and Rosenblatt U. Carbon 14, 267(1976)
- (6) Fischbach D. B. In "Chemistry and Physics of Carbon" Edited by Walker P. L. Jr., Vol. 7, 1(1971)
- (7) Blackman L. C. F., "Modern Aspects of Graphite Technology", Academic Press, London and New York, 49(1970)
- (8) 松尾秀人, 齊藤 保, 福田保昌, 佐々木泰一, 長谷川 隆 JAERI-M 8551 (1979)
- (9) Dwight E. G., American Institute of Physics Handbook, 3rd ed. McGraw-Hill Inc., New York, 4-138(1972)
- (10) Reynolds W. N. Physical Properties of Graphite, Elsevier Publishing Co. Ltd., Amsterdam, London, New York, 58(1968)
- (11) Green W. V., Weertman J., and Zukas E. G., Mater. Sci. Eng 6, 199 (1970)
- (12) Zukas E. G. and Green W. V. Carbon 10, 519(1972)
- (13) Fitzer E. and Weisenburger S. Carbon 14, 323(1976)

謝 辞

この研究を遂行するにあたり種々の有益な助言を賜りました今井 久氏(燃料工学部黒鉛材料研究室長), 岩本多実氏(燃料工学部次長)および長谷川 隆氏(昭和電工(株))に感謝致します。

- (4) 松尾寛二 炭素 №91, 138(1977)
- (5) Hüttlinger K. J. and Rosenblatt U. Carbon 14, 267(1976)
- (6) Fischbach D. B. In "Chemistry and Physics of Carbon" Edited by Walker P. L. Jr., Vol. 7, 1(1971)
- (7) Blackman L. C. F., "Modern Aspects of Graphite Technology", Academic Press, London and New York, 49(1970)
- (8) 松尾秀人, 齊藤 保, 福田保昌, 佐々木泰一, 長谷川 隆 JAERI-M 8551 (1979)
- (9) Dwight E. G., American Institute of Physics Handbook, 3rd ed. McGraw-Hill Inc., New York, 4-138(1972)
- (10) Reynolds W. N. Physical Properties of Graphite, Elsevier Publishing Co. Ltd., Amsterdam, London, New York, 58(1968)
- (11) Green W. V., Weertman J., and Zukas E. G., Mater. Sci. Eng 6, 199 (1970)
- (12) Zukas E. G. and Green W. V. Carbon 10, 519(1972)
- (13) Fitzer E and Weisenburger S. Carbon 14, 323(1976)

謝 辞

この研究を遂行するにあたり種々の有益な助言を賜りました今井 久氏(燃料工学部黒鉛材料研究室長), 岩本多実氏(燃料工学部次長)および長谷川 隆氏(昭和電工(株))に感謝致します。

Table 1 Change of dimension, bulk density and weight of SIG-B EG-36B and C-140 carbons.

Sample HTT (C)	Direc- tion	S I G - B			E G - 3 6 B			C - 1 4 0		
		Length Change (%)	Bulk density (%)	Weight (%)	Legth Change (%)	Bulk density (%)	Weight (%)	Length Change (%)	Bulk density (%)	Weight (%)
1000	WG	-0.5	+1.5	0	0	-1.9	-1.9	0	-0.6	-0.6
	AG	0	0	0	-0.5	-1.9	-2.1	0	-1.1	-1.1
1100	WG	0	-0.1	-0.1	-0.7	-0.1	-2.6	0	-0.9	-0.3
	AG	0	-0.1	-0.1	-0.9	-0.2	-2.6	-0.1	-0.4	-0.6
1200	WG	0	0	-0.1	-1.0	+0.3	-3.2	-0.1	-0.8	-1.1
	AG	-0.1	+0.1	-0.1	-1.3	0	-3.2	-0.1	-0.7	-1.0
1500	WG	-0.9	+2.1	-0.8	-2.1	+4.1	-3.8	-0.4	-0.7	-1.8
	AG	-1.3	+2.5	-0.7	-2.8	+3.1	-3.8	-0.4	-0.1	-2.2
1750	WG	-1.1	+1.6	-1.6	-2.4	+2.4	-4.4	-0.3	-1.2	-2.0
	AG	-1.6	+2.6	-1.5	-3.2	+3.5	-4.4	-0.3	-1.1	-1.9
2000	WG	-1.4	+2.6	-1.9	-2.6	+3.6	-4.8	-0.4	-1.1	-2.3
	AG	-1.9	+2.9	-1.9	-3.7	+4.2	-4.8	-0.5	-1.4	-2.7
2500	WG	-1.6	+4.6	-2.3	-3.1	+5.5	-5.3	-0.4	-1.2	-2.4
	AG	-2.7	+3.6	-2.3	-3.1	+6.7	-4.9	-0.4	-1.1	-2.2
2800	WG	-1.9	+3.5	-2.5	-3.4	+6.6	-5.5	-0.5	-1.4	-2.9
	AG	-3.1	+4.5	-2.5	-4.8	+6.3	-5.5	-0.5	-1.2	-2.6
3040	WG	-1.9	+3.2	-2.6	-3.5	+7.5	-5.6	-0.5	-1.3	-2.8
	AG	-3.2	+4.5	-2.6	-3.3	+7.5	-5.2	-0.5	-1.4	-2.7

WG : With Grain , AG : Against Grain

Table 2 Changes of electrical resistivity and Young's modulus after heat treatment at 900°C or 1000°C under the compressive stress 284 kg/cm²

Sample	Specimen No.	After the measurement of length change with time at 900°C or 1000°C		Note	As-received (average)	
		Young's modulus ×10 ⁴ kg/cm ²	Electrical resistivity ×10 ⁻³ Ω·cm		Young's modulus ×10 ⁴ kg/cm ²	Electrical resistivity ×10 ⁻³ Ω·cm
SIG-B	1	1 0.2	5.1 1	After the measurement at 1000°C for 412h under the stress 284 kg/cm ² for the sample heat-treated at 1000°C for 594 h	1 0.7	5.3 9
	2	9.6	5.7 4	After the measurement at 900°C for 175h under the stress 284 kg/cm ² for the sample heat-treated at 900°C for 24 h		
	3	8.5	5.0 8	After the measurement at 1000°C for 600h under the stress 284 kg/cm ² for the sample heat-treated at 1100°C for 24 h		
C-140	2	6.6	3.1 2	After the measurement at 900°C for 460h under the stress 284 kg/cm ² for the sample heat-treated at 900°C for 138h	8.6	3.3 3
	4	6.3	2.8 3	After the measurement at 1000°C for 644h under the stress 284 kg/cm ² for the sample heat-treated at 1000°C for 618h		

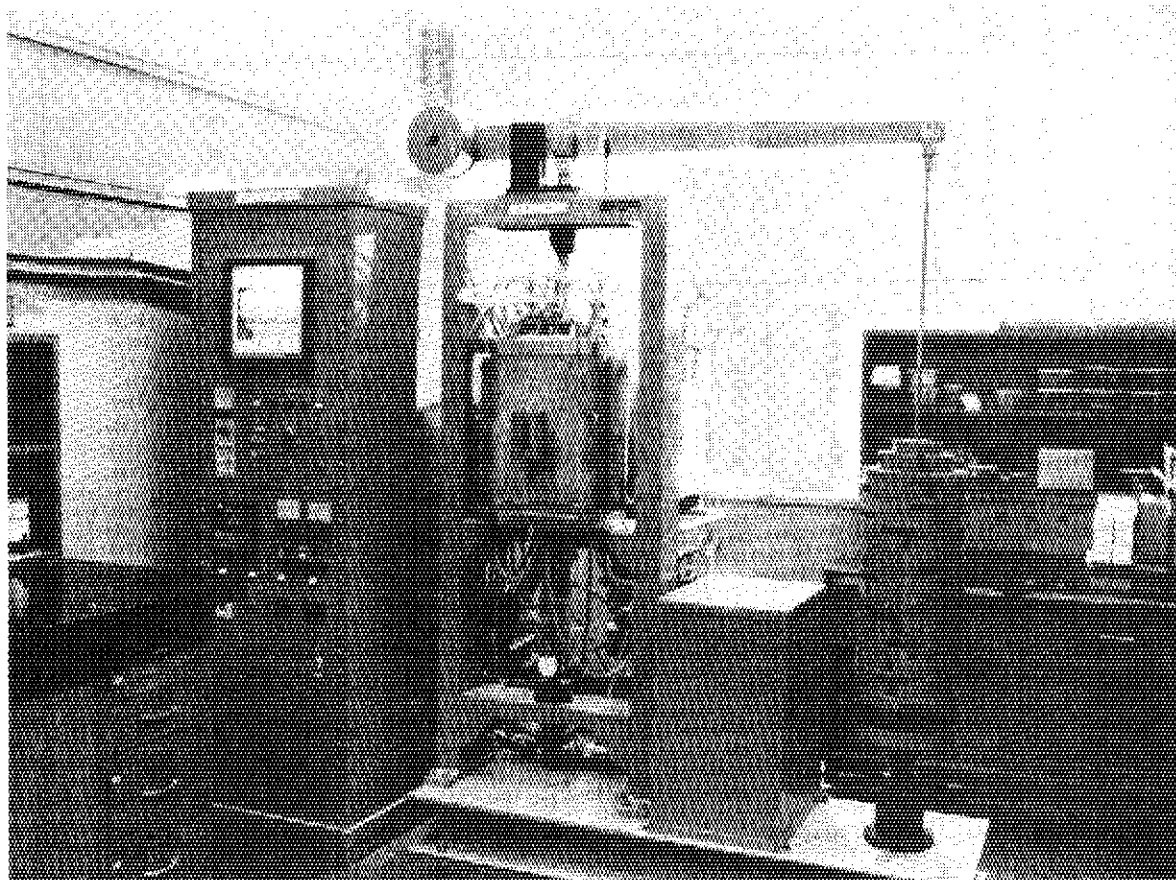


Fig. 1 Apparatus for the measurement of dimensional changes at high temperature under compressive stress.

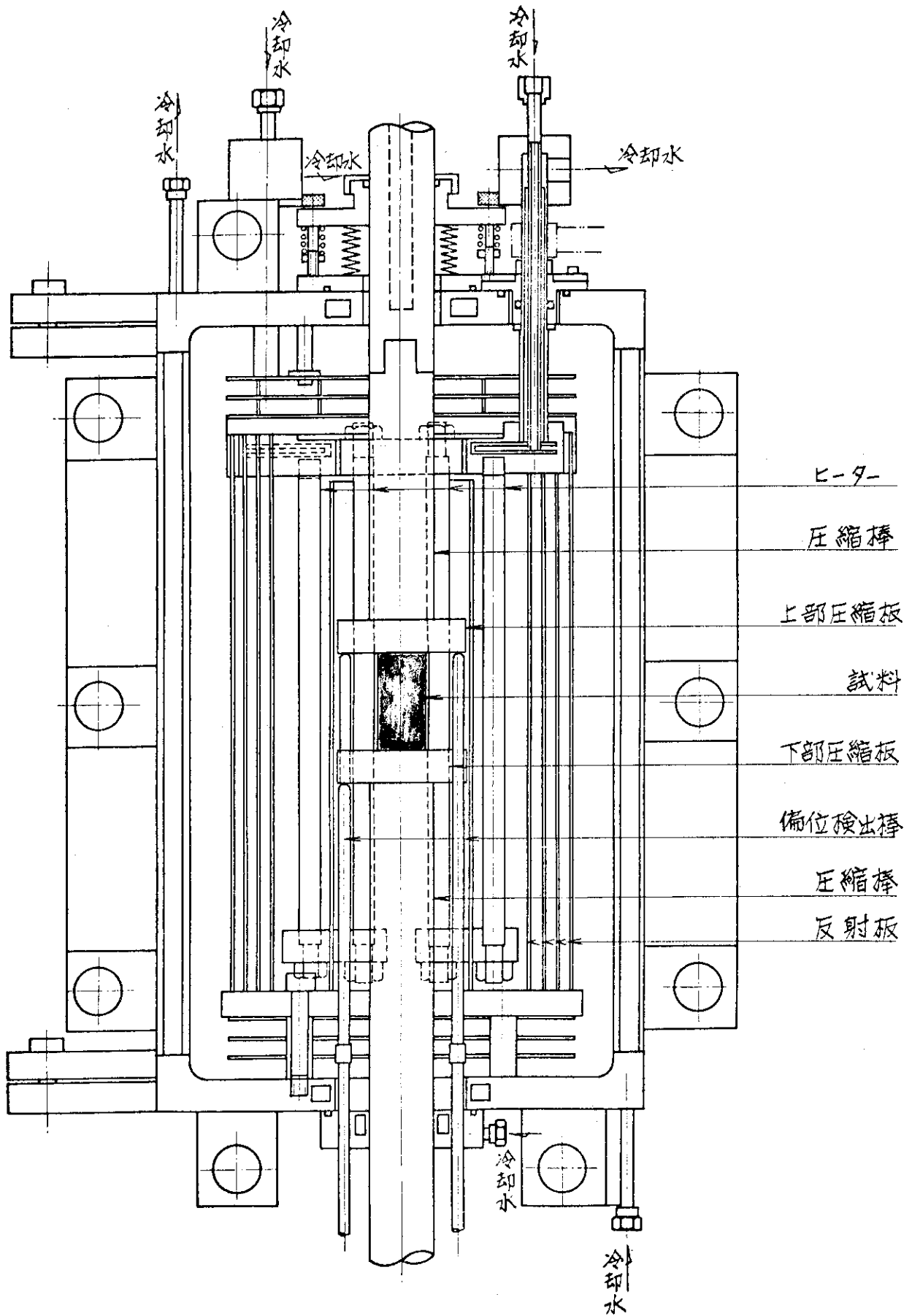


Fig. 2 Main part of the furnace for the measurement of dimensional changes at high temperature under compressive stress.

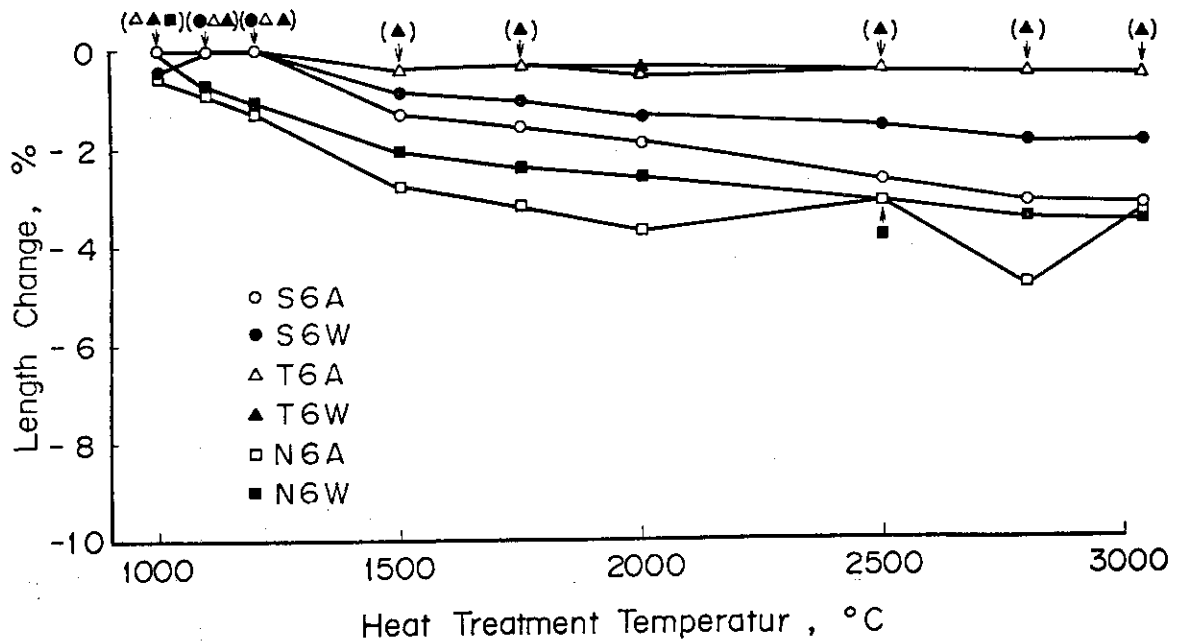


Fig. 3 Length changes after heat treatment at 1000°C-3040°C for one hour ; S6A and S6W are SIG-B, N6A and N6W are EG-36B, T6A and T6W are C-140 carbons, respectively.

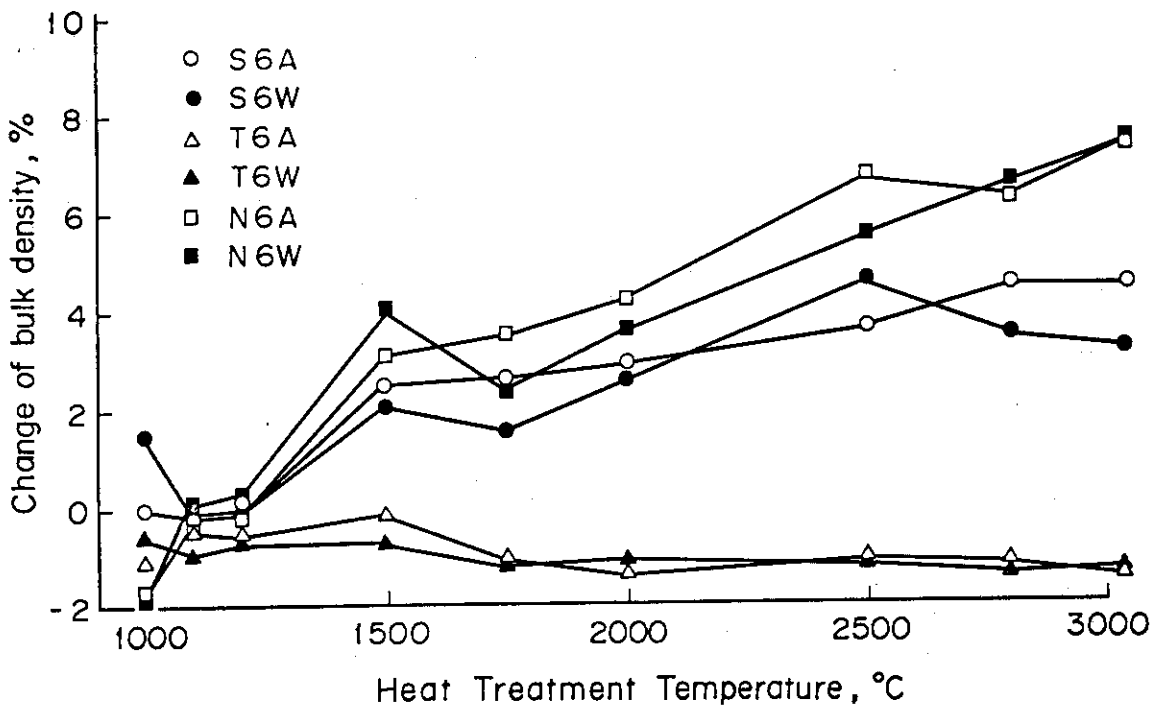


Fig. 4 Change of bulk density after heat treatment at 1000-3040°C for one hour ; S6A and S6W are SIG-B, N6A and N6W are EG-36B, T6A and T6W are C-140 carbons, respectively.

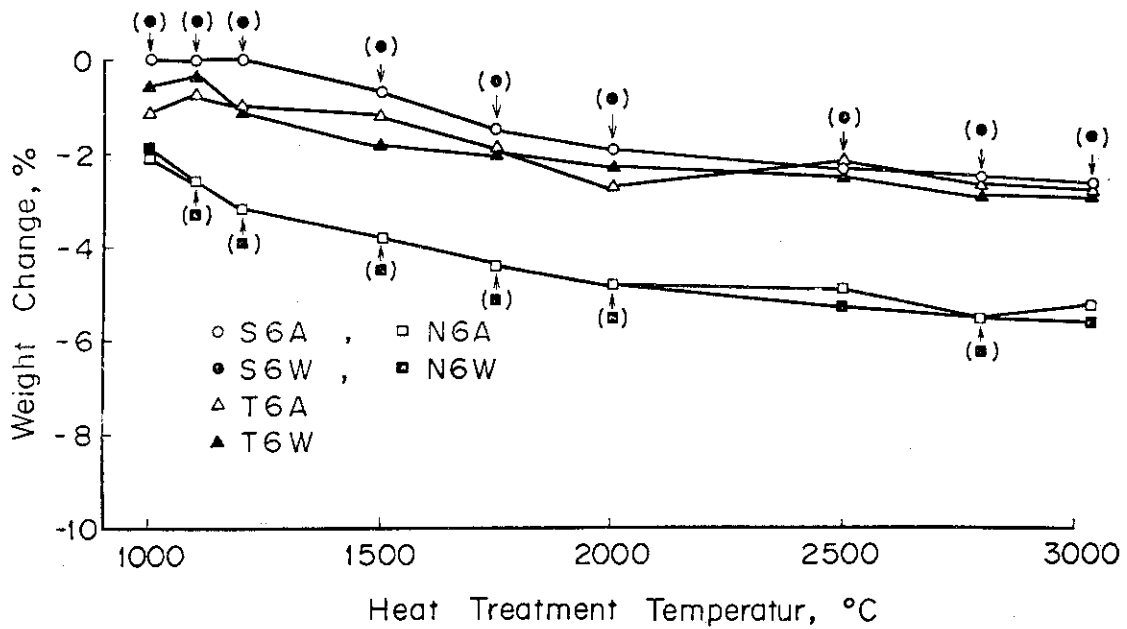


Fig. 5 Change of weight after heat treatment at 1000-3040°C for one hour ; S6A and S6W are SIG-B, N6A and N6W are EG-36B, T6A and T6W are C-140 carbons, respectively.

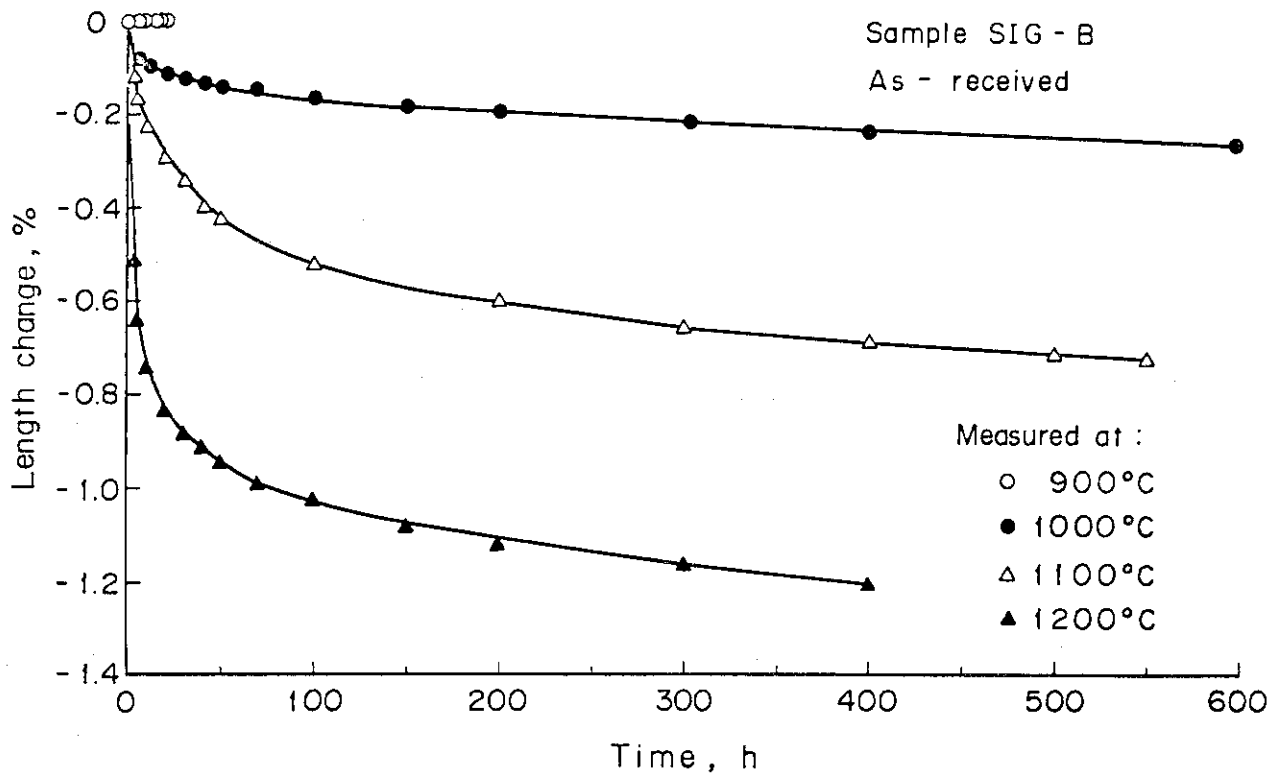


Fig. 6 Dimensional changes of the sample SIG-B with time at 900°C, 1000°C, 1100°C and 1200°C under the compressive stress 3.2 kg/cm².

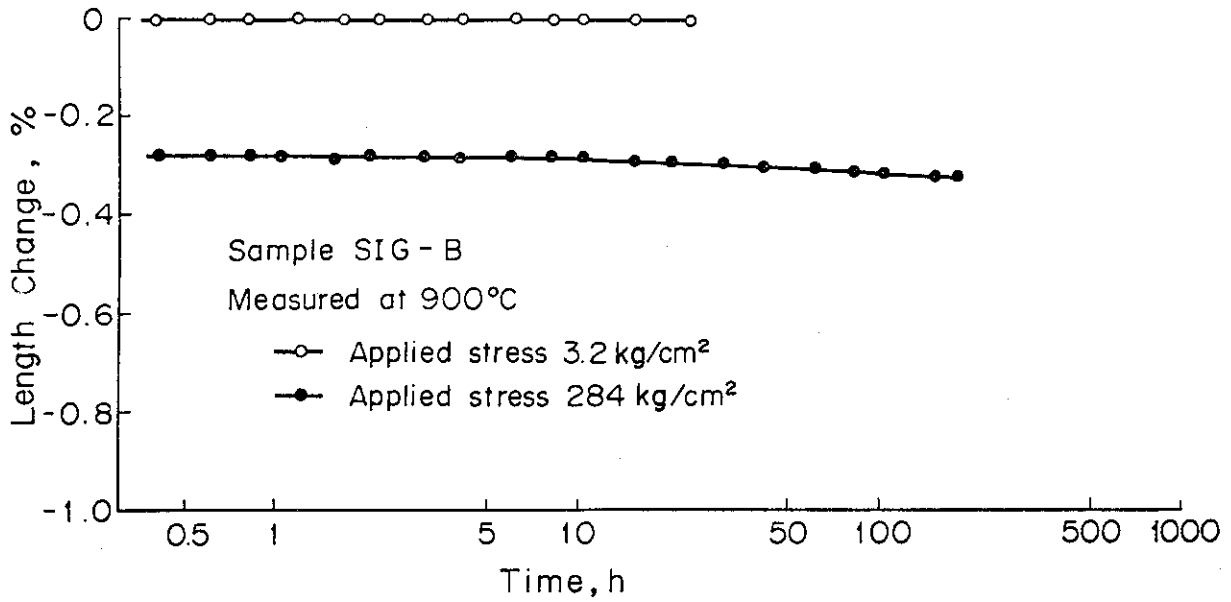


Fig. 7 Dimensional changes of the sample SIG-B with time at 900°C under the compressive stress 284 kg/cm²

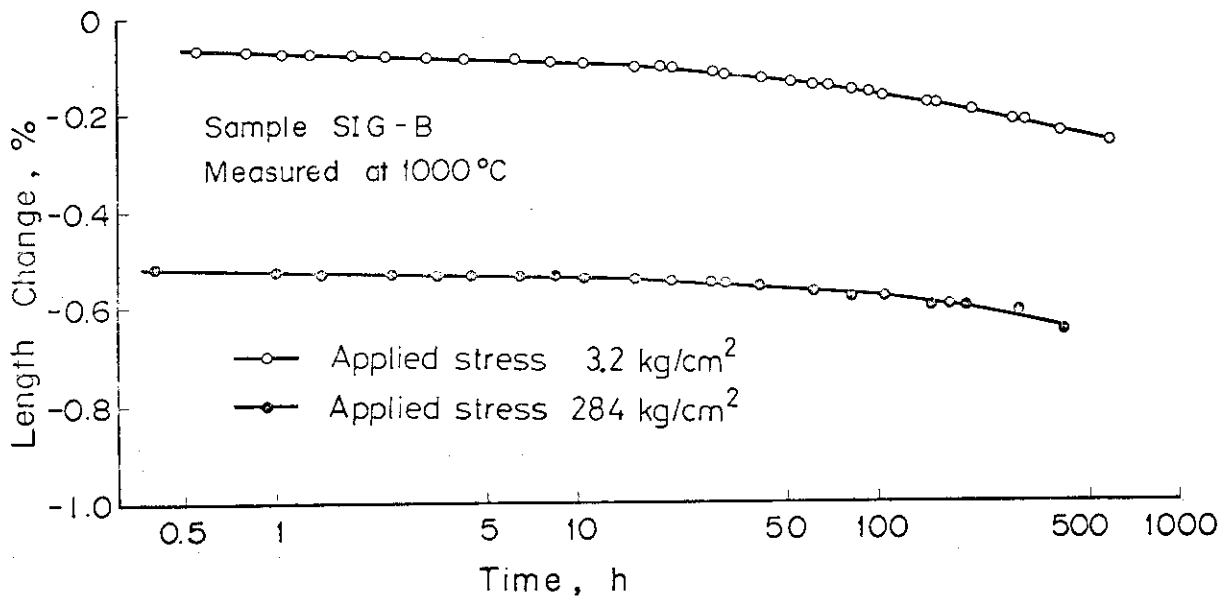


Fig. 8 Dimensional changes of the sample SIG-B with time at 1000°C under the compressive stress 284 kg/cm².

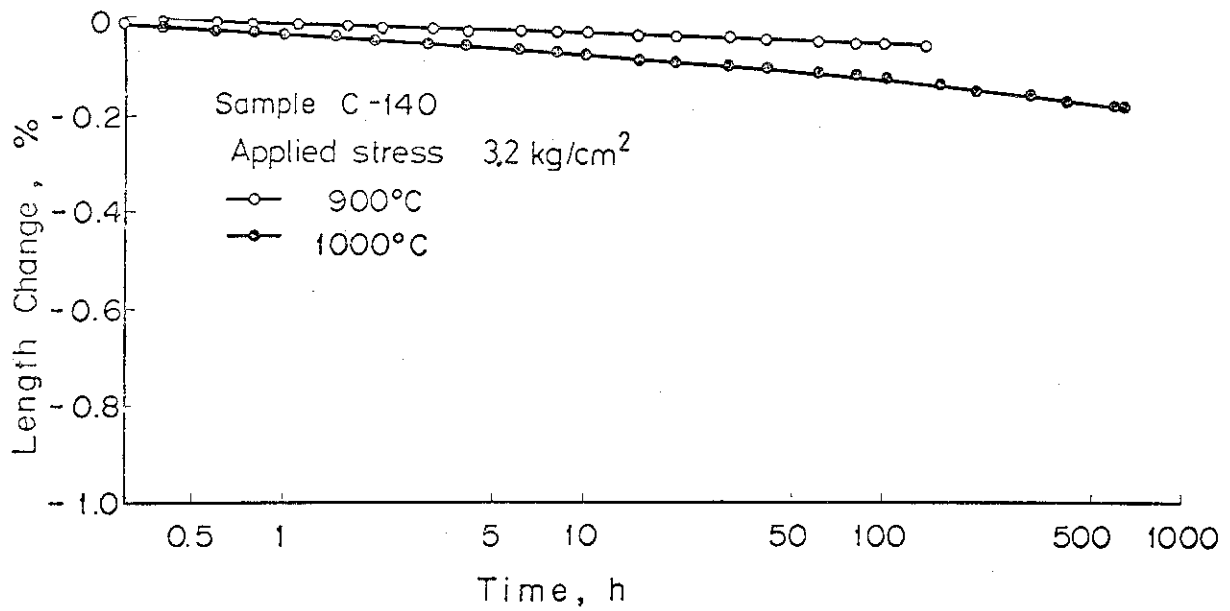


Fig. 9 Dimensional changes of the sample C-140 with time at 900°C and 1000°C under the compressive stress 3.2 kg/cm².

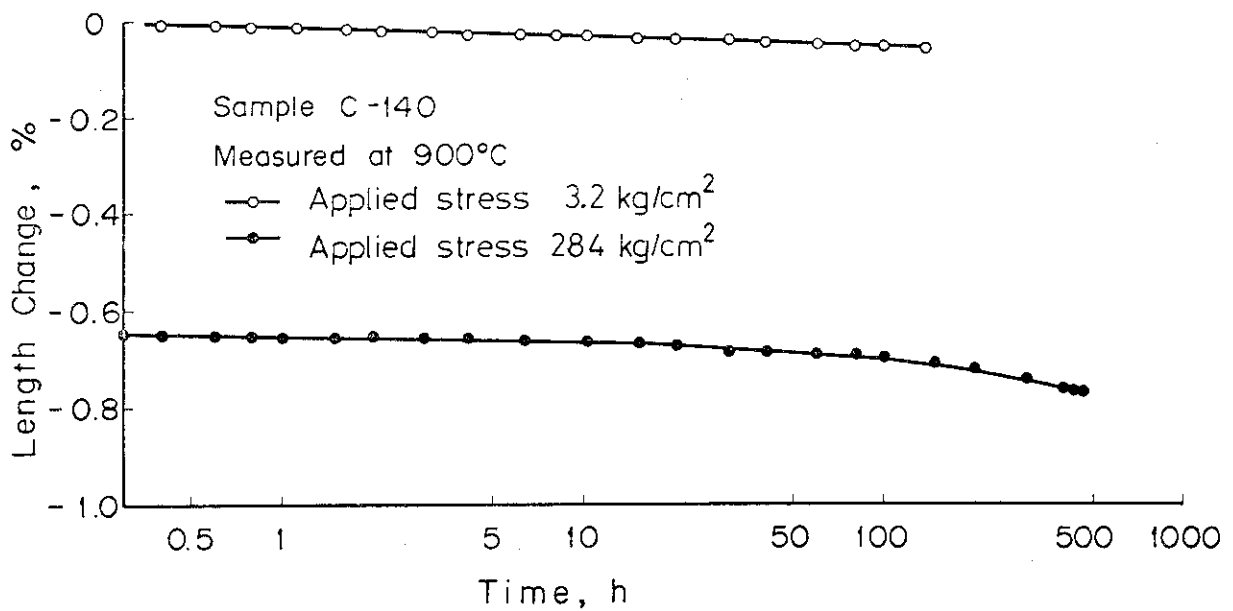


Fig. 10 Dimensional changes of the sample C-140 with time at 900°C under the compressive stress 284 kg/cm².

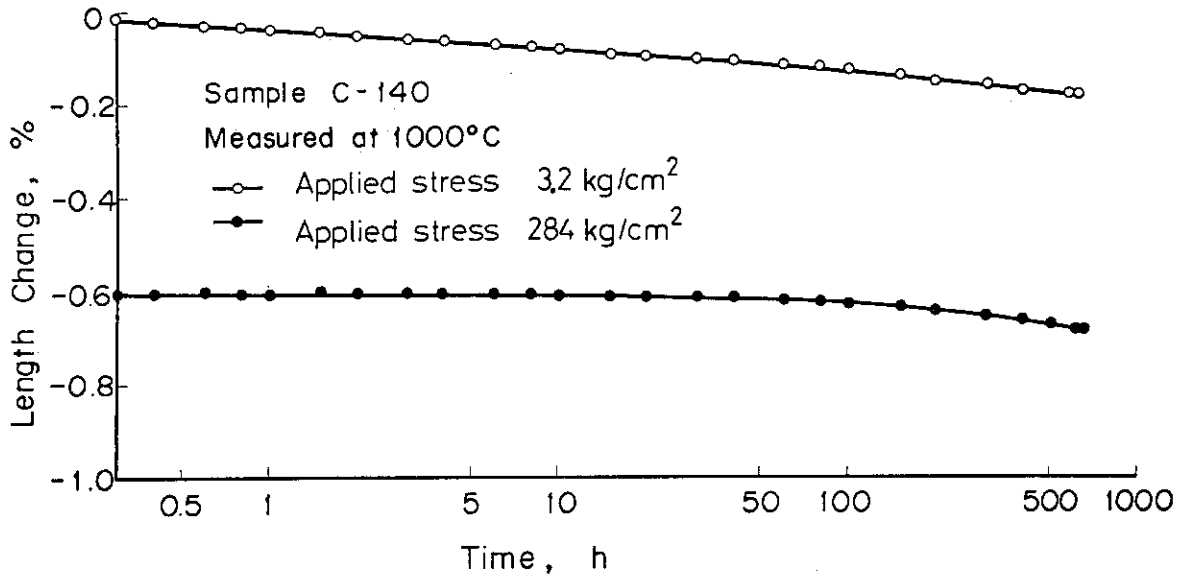


Fig.11 Dimensional changes of the sample C-140 with time at 1000°C under the compressive stress 284 kg/cm².

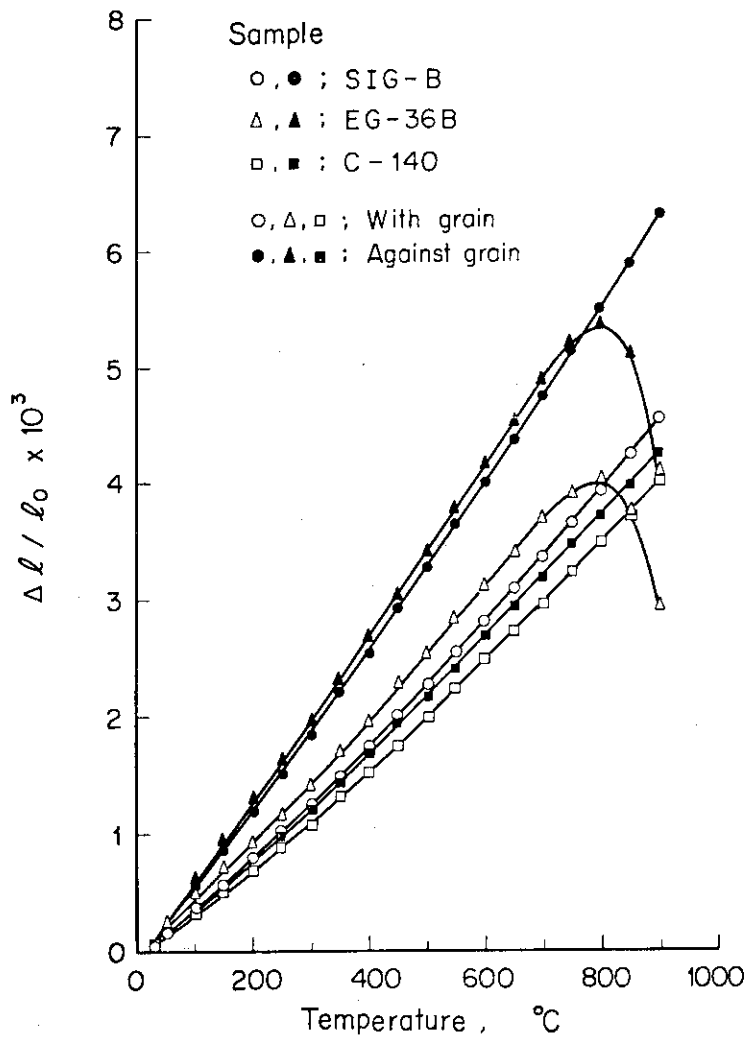


Fig.12 Thermal expansion of the SIG-B, C-140 and EG-36B carbons.

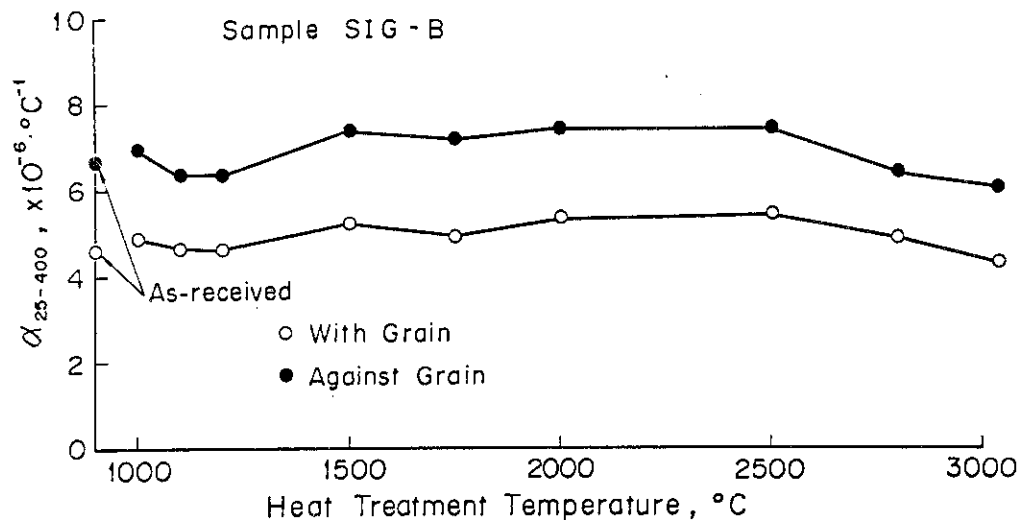


Fig.13 Change of the thermal expansion coefficient of the sample SIG-B with heat treatment temperature.

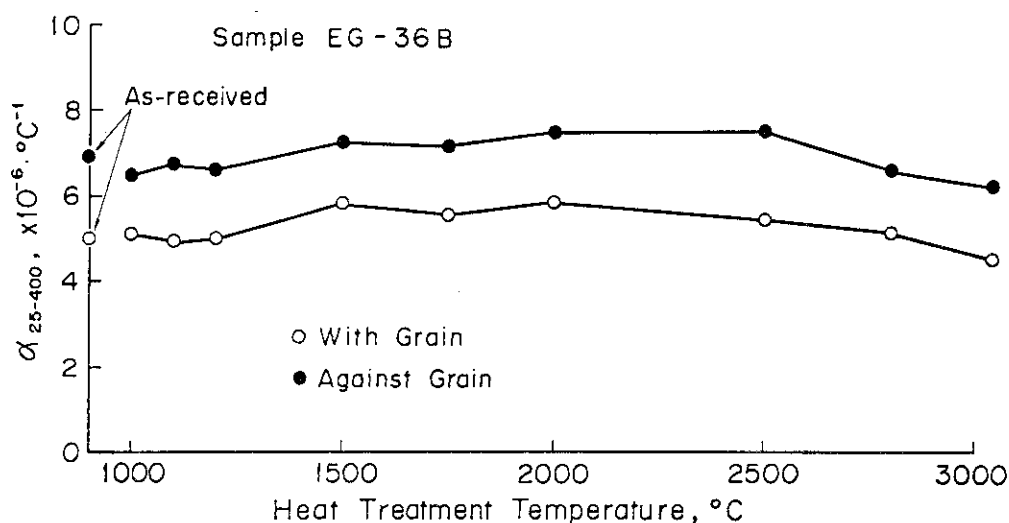


Fig.14 Change of the thermal expansion coefficient of the sample EG-36B with heat treatment temperature.

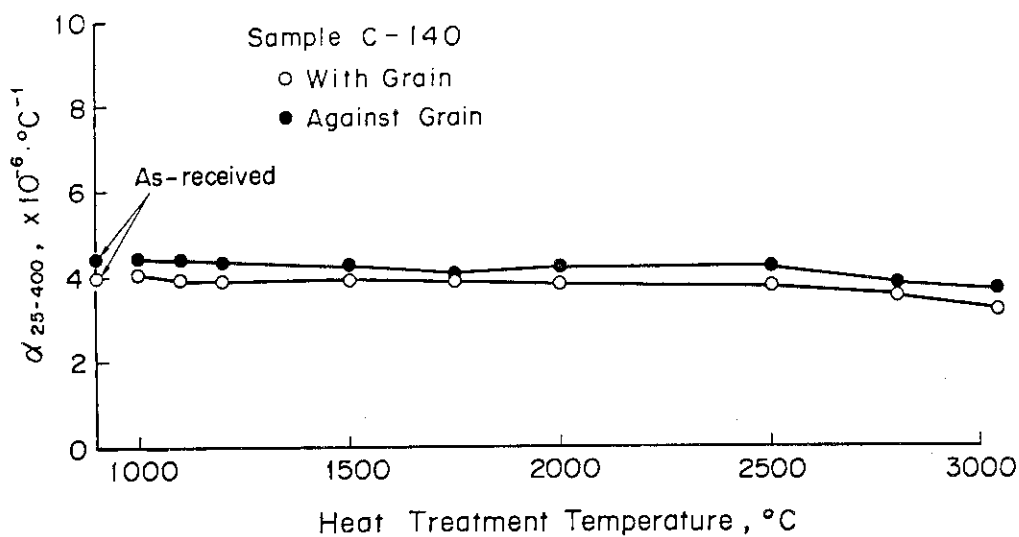


Fig.15 Change of the thermal expansion coefficient of the sample C-140 with heat treatment temperature.

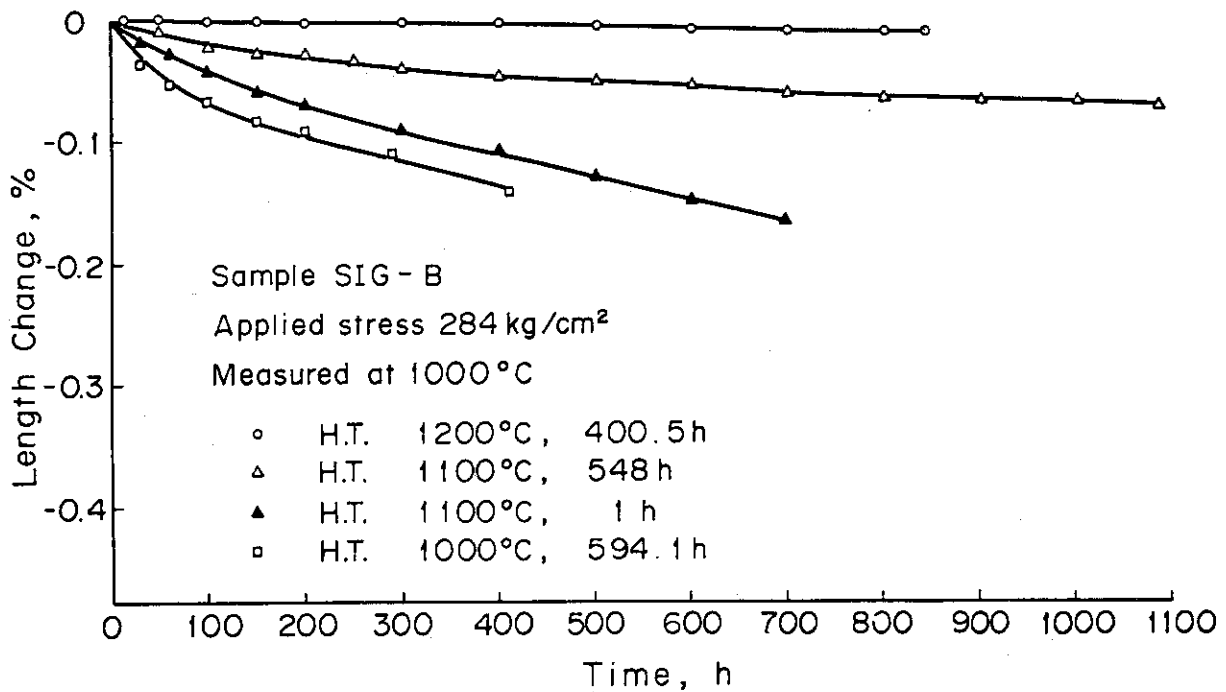


Fig.16 Dimensional changes of the SIG-B carbon heat-treated at 1000°C, 1100°C, 1200°C with time at 1000°C under the compressive stress 284 kg/cm².

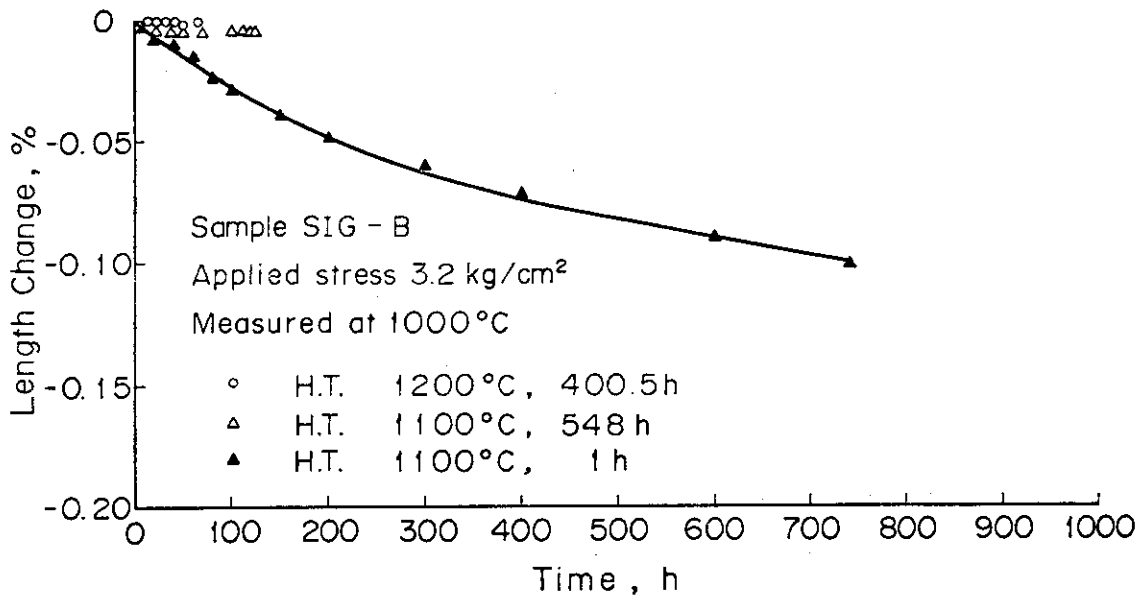


Fig.17 Dimensional changes of the SIG-B carbon heat-treated at 1100°C and 1200°C with time at 1000°C under the compressive stress 3.2 kg/cm².

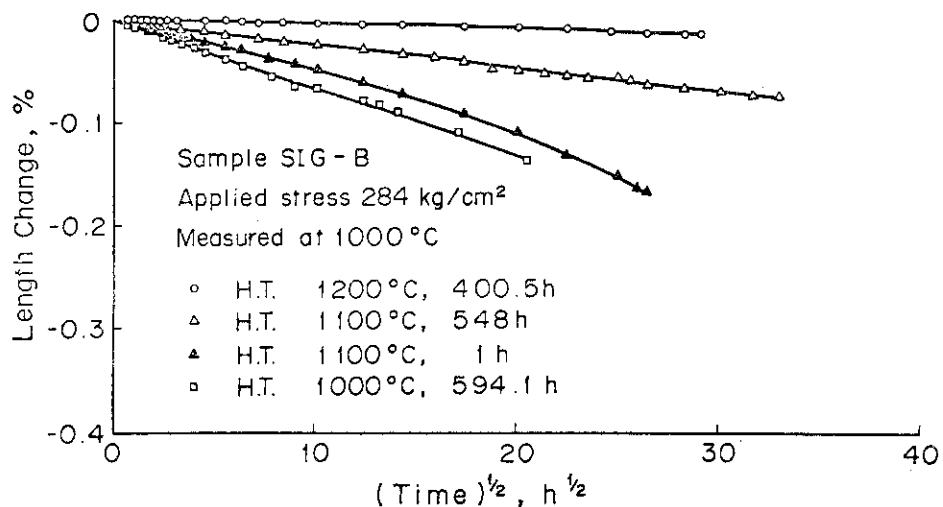


Fig.18 Dimensional changes of the SIG-B carbon heat-treated at 1000°C, 1100°C, 1200°C with $t^{1/2}$ at 1000°C under the compressive stress 284 kg/cm².

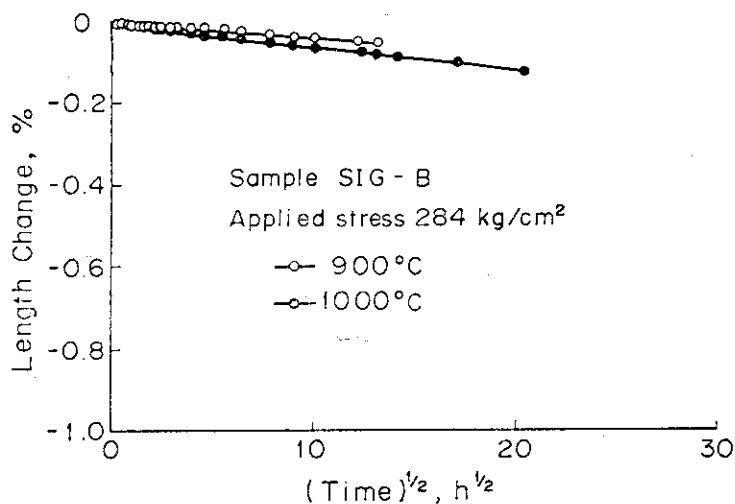


Fig.19 Dimensional changes of the SIG-B carbon at 900°C with $t^{1/2}$

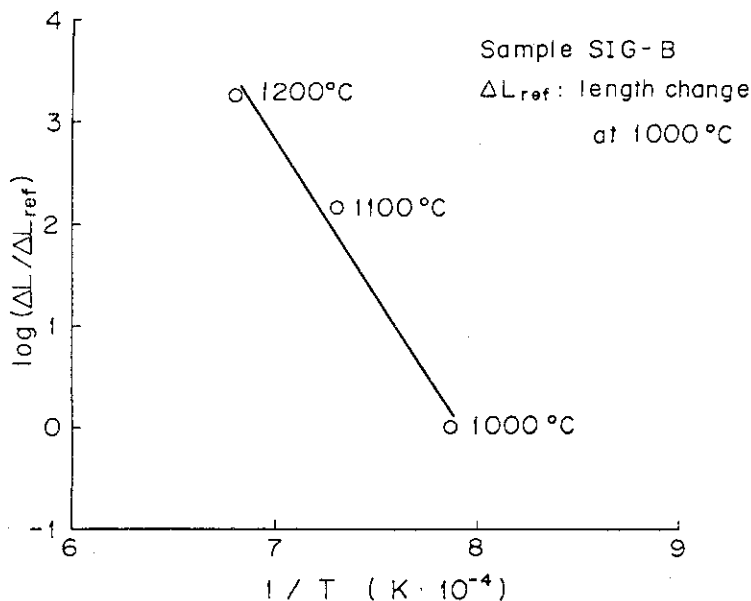


Fig.20 Determination of the activation energy of the sample SIG-B