

JAERI-Research
97-001



一方向炭素繊維強化複合材料の中性子照射による熱伝導率変化

1997年1月

斎藤 保・鄧 凱*・中野純一・山田禮司

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

本レポートは、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、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。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。

This report is issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 (株)原子力資料サービス

一方向炭素繊維強化複合材料の中性子照射による熱伝導率変化

日本原子力研究所東海研究所材料研究部

斎藤 保・鄧 凱*・中野 純一・山田 禮司

(1997年1月6日受理)

一方向炭素繊維強化C/C材料(MFC-1)について、中性子照射による熱伝導率の低下をレーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定値から評価した。照射条件は1070K, 0.7dpaで、熱伝導率は室温の値で照射前の20%に低下した。この変化率は測定時の温度に依存し高温では小さくなり900Kの熱伝導率は照射前の45%であった。また、照射による減少量のうち60%が1600K(0.5h)の加熱処理により回復した。

熱抵抗(熱伝導率の逆数)は、600K以上になると測定時の温度とともに直線的に増加したが、照射による増加量については温度依存性が小さい。フォノンの平均自由行程を、ウムクラップ過程、結晶粒界、照射欠陥の3要素に分けて計算し、熱抵抗の温度による変化を検討した。その結果、照射欠陥による平均自由行程の温度依存性は小さく、高温になるとウムクラップ過程による制約が強くなることを確認した。

このほか、繊維束に平行および垂直な二方向の熱伝導率の測定結果から結晶配向パラメーターを求め、MFC-1材の異方性を論じた。

Thermal Conductivity of Neutron-irradiated
Uni-directional Carbon Fiber
Reinforced Carbon Material

Tamotsu SAITO, Kai DENG*, Junichi NAKANO
and Reiji YAMADA

Department of Materials Science and Engineering
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 6, 1997)

A uni-directional carbon-carbon composite material, MFC-1, was irradiated with fission neutrons at a temperature near 1070K to a fluence of 0.7dpa., and a degradation of thermal conductivity was measured by a laser flash method. The reduction of conductivity due to the irradiation showed a dependence on measurement temperature: at room temperature the conductivity decreased to 20 % of the un-irradiated value and became to 45 % at 900K. About 60 % of the radiation-induced thermal resistance was recovered by a post-irradiation annealing at 1600K for 0.5h.

The thermal resistance increased linearly with the measurement temperature over 600K, and the irradiation-induced resistance showed little temperature dependence. The thermal resistance of MFC-1 was analyzed in terms of phonon mean free paths: Umklapp processes, crystallite boundary and irradiation-induced defect scattering. This result showed that the temperature dependence of thermal resistance was mainly due to Umklapp processes, although a little temperature dependence was observed for the mean free path of defect scattering.

The anisotropy of MFC-1 was also discussed with the crystallite orientation parameter obtained from the conductivity values both parallel and vertical to the fiber bundle direction.

* The Nuclear Power Institute of China

Keywords: Uni-Directional, C/C Composite, Fission Neutrons, 1070K, 0.7dpa, Thermal Conductivity, Degradation, Laser Flash, Thermal Annealing, 1600K, Phonon, Mean Free Path

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	1
2.1 試料と中性子照射	1
2.2 熱伝導率の測定	1
2.2.1 測定装置	2
2.2.2 熱拡散率	2
2.2.3 熱伝導率	2
3. 実験結果	2
3.1 装置の信頼性	2
3.2 素材の異方性と試験片の厚み	2
3.3 照射後試験	3
3.3.1 寸法変化	3
3.3.2 熱伝導率	3
3.3.3 熱抵抗	4
4. 解析方法と考察	4
4.1 熱抵抗と平均自由行程	4
4.2 結晶配向性	6
5. 結 論	6
謝 辞	7
参考文献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental Methods	1
2.1 Material and Irradiation Conditions	1
2.2 Measurement of Thermal Conductivity	1
2.2.1 Apparatus	2
2.2.2 Thermal Diffusivity	2
2.2.3 Thermal Conductivity	2
3. Experimental Results	2
3.1 Reliability of Diffusivity Measurement	2
3.2 Anisotropy and Thickness of Sample	2
3.3 Irradiation Experiments	3
3.3.1 Dimensional Change	3
3.3.2 Thermal Conductivity	3
3.3.3 Thermal Resistance	4
4. Analytic Methods and Discussion	4
4.1 Thermal Resistance and Mean Free Path	4
4.2 Preferred Orientation of Crystallites	6
5. Conclusions	6
Acknowledgements	7
References	7

1. はじめに

黒鉛系の材料は、低原子番号、高温下で機械的強度が高いなどの利点のほか熱伝導性が良いことから、トカマク型の核融合炉で使用が検討されている。次世代の核融合炉の実現にとって、プラズマ対向材料の開発が必要であり、黒鉛系材料、特に C/C材(炭素繊維強化炭素材料)が有力な候補材料のひとつとされている¹⁾。

一般に黒鉛材料の熱伝導率は、他の諸物性と同様、素材の切り出し方向による差(異方性)が大きい。この異方性の原因は、黒鉛結晶子そのものが強い異方性を持つばかりでなく、素材を構成する各結晶子が一定方向に選択的に配列する傾向(選択的配向性)を示すため、異方性の大きさは原料の種類や製造方法によって異なる。なお、黒鉛単結晶の熱伝導率は、六方網平面方向(a軸方向)とその垂直方向(c軸方向)では、前者が後者に比べて二桁以上大きいとされている。このため、黒鉛材料の熱伝導率は、該当する方向に対する六方網面の配向性の程度に依存することになる。たとえば、炭素繊維のように六方網面が繊維軸に平行に配列しやすい材料では、繊維軸方向で高い熱伝導性が得られる。今回供試材とした MFC-1は、炭素繊維束を一方向に配列した C/C材(1D材)で、繊維束方向の優れた熱伝導性を生かしプラズマ対向機器の高熱負荷部でアーマ材として使用が検討されている¹⁾。

一方、中性子照射により黒鉛材料の熱伝導率は低化することが知られており、C/C材料についてもその特性変化を知るため十分な照射データの蓄積が必要である。ここでは、この高熱伝導性材料 MFC-1について、高温中性子照射(1070K、0.7dpa)による熱伝導率の低下を測定した。また、照射後試料について1620Kまでの焼鈍実験を行い、熱抵抗(熱伝導率の逆数)の回復現象について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料と中性子照射

供試材は、炭素繊維の長繊維を原料とするもので、一方向に整列した炭素繊維束にバインダーを加えて成形し、焼成および黒鉛化した C/C材料(MFC-1：三菱化成[株]製)である。熱拡散率測定用試験片は直径10mm、厚さ1-4mm の円板状に加工し、繊維束の方向を拡散率測定時のレーザー・ビームの入射方向と一致させた。またビーム方向に対し繊維束が垂直となる試験片も用意し、非照射材については試験片の厚み効果と試料の異方性も検討した。試験片の詳細をTable 1に、標準試料とした AXM-5Q1黒鉛(POCO社製)の結果も含めて示した。このほか、中性子照射による寸法変化を測定するため繊維束方向を長手方向とした試験片(□10×25mm)も準備した。

中性子照射は J M T R (Japan Material Testing Reactor)の燃料領域(G-10照射孔)で行った。照射キャプセル名は 92M-44Aで、照射温度の計測には6本の熱電対(C/A)をもちいた。また照射量は鉄ワイヤをモニタとし $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$ 反応を利用した2本のフルエンス・モニタの実測値をもとに計算し、原子変位数(dpa)に換算した²⁾。各試験片の照射条件をTable 2にまとめた。

2.2 熱伝導率の測定

熱伝導率はレーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定値から以下の方法で求めた。

1. はじめに

黒鉛系の材料は、低原子番号、高温下で機械的強度が高いなどの利点のほか熱伝導性が良いことから、トカマク型の核融合炉で使用が検討されている。次世代の核融合炉の実現にとって、プラズマ対向材料の開発が必要であり、黒鉛系材料、特に C/C材(炭素繊維強化炭素材料)が有力な候補材料のひとつとされている¹⁾。

一般に黒鉛材料の熱伝導率は、他の諸物性と同様、素材の切り出し方向による差(異方性)が大きい。この異方性の原因は、黒鉛結晶子そのものが強い異方性を持つばかりでなく、素材を構成する各結晶子が一定方向に選択的に配列する傾向(選択的配向性)を示すため、異方性の大きさは原料の種類や製造方法によって異なる。なお、黒鉛単結晶の熱伝導率は、六方網平面方向(a軸方向)とその垂直方向(c軸方向)では、前者が後者に比べて二桁以上大きいとされている。このため、黒鉛材料の熱伝導率は、該当する方向に対する六方網面の配向性の程度に依存することになる。たとえば、炭素繊維のように六方網面が繊維軸に平行に配列しやすい材料では、繊維軸方向で高い熱伝導性が得られる。今回供試材とした MFC-1は、炭素繊維束を一方向に配列した C/C材(1D材)で、繊維束方向の優れた熱伝導性を生かしプラズマ対向機器の高熱負荷部でアーマ材として使用が検討されている¹⁾。

一方、中性子照射により黒鉛材料の熱伝導率は低化することが知られており、C/C材料についてもその特性変化を知るため十分な照射データの蓄積が必要である。ここでは、この高熱伝導性材料 MFC-1について、高温中性子照射(1070K、0.7dpa)による熱伝導率の低下を測定した。また、照射後試料について1620Kまでの焼鈍実験を行い、熱抵抗(熱伝導率の逆数)の回復現象について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料と中性子照射

供試材は、炭素繊維の長繊維を原料とするもので、一方向に整列した炭素繊維束にバインダーを加えて成形し、焼成および黒鉛化した C/C材料(MFC-1:三菱化成[株]製)である。熱拡散率測定用試験片は直径10mm、厚さ1-4mm の円板状に加工し、繊維束の方向を拡散率測定時のレーザー・ビームの入射方向と一致させた。またビーム方向に対し繊維束が垂直となる試験片も用意し、非照射材については試験片の厚み効果と試料の異方性も検討した。試験片の詳細をTable 1に、標準試料とした AXM-5Q1黒鉛(POCO社製)の結果も含めて示した。このほか、中性子照射による寸法変化を測定するため繊維束方向を長手方向とした試験片(□10×25mm)も準備した。

中性子照射は J M T R (Japan Material Testing Reactor)の燃料領域(G-10照射孔)で行った。照射キャプセル名は 92M-44Aで、照射温度の計測には6本の熱電対(C/A)をもちいた。また照射量は鉄ワイヤをモニタとし $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$ 反応を利用した2本のフルエンス・モニタの実測値をもとに計算し、原子変位数(dpa)に換算した²⁾。各試験片の照射条件をTable 2にまとめた。

2.2 熱伝導率の測定

熱伝導率はレーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定値から以下の方法で求めた。

2.2.1 測定装置

熱拡散率の測定には、理学電機[株]製の熱定数測定装置(PS-2000)を使用した。この装置は、理学電機と日本原子力研究所が共同で開発したもので³⁾、真空排気した電気炉内に円盤状試料を設置し、試料上面にレーザー光を入射し裏面の温度上昇を測定する方式である。試料加熱部はヒータ、試料支持部、断熱部、均熱部等で構成され、その材質は高純度黒鉛材料である。レーザー光は最大20Jのルビー・レーザーを用い、温度の計測には赤外線検出器(In-Sb)を用いた。

2.2.2 熱拡散率

熱拡散率(α)は" $t_{1/2}$ 法"⁴⁾により[1]式から求めた。

$$\alpha = (1.370 D^2) / (\pi^2 t_{1/2}) \quad [1]$$

D は試料の厚みであり、 $t_{1/2}$ は試料裏面の温度上昇が最大値の半分($T_{\max}/2$)に達する時間である。なお PS-2000装置では $t_{1/2}$ の値は自動的に次式で重心補正される。

$$t_{1/2} = (t_{1/2})_{\text{mes.}} - t_g$$

ここで、 $(t_{1/2})_{\text{mes.}}$ は実測値、 t_g はレーザーパルスの重心に相当する時間である。

2.2.3 熱伝導率

熱伝導率(k)は熱拡散率の測定値をもとに[2]式から求めた。

$$k = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad [2]$$

C_p は試験片の単位重量あたりの比熱で、 ρ は嵩密度である。黒鉛材料の比熱は室温以上では黒鉛化度に依存せず、中性子照射による影響もほとんどないことが知られている⁵⁾。このため、 C_p 値は Butland & Maddison の多項式⁶⁾ から計算で求めた。

3. 実験結果

3.1 装置の信頼性

熱拡散率測定用の標準試料としてAXM-5Q1黒鉛が推奨されている。この黒鉛材料は、超微粒等方性黒鉛として知られており、測定した熱拡散率及び熱伝導率に換算した結果をそれぞれ Fig.1及び Fig.2 に示した。これらの結果は同図のWeisenburger⁷⁾による国際比較測定データと整合性が高く、本装置による測定結果が妥当であることを確認した。なお、Weisenburgerの結果は 2600Kまでの広範囲のデータを含むが、低温側ではデータが少なく、熱伝導率について我々の得た400K付近のピークは認められない(Fig.2)。

3.2 素材の異方性と試験片の厚み

MFC-1材は、主構成要素となる炭素繊維それ自体のもつ強い結晶配向性に加え、繊維束が一方向に配列されているため、構造敏感量である熱伝導率は素材の切り出し方向によって大きく異なる。この異方性を検討するため熱伝導率測定用として二種類の試験片を用意した：第一の試験片は、繊維束方向をレーザー光の入射方向と一致させた「parallel試料」であり、第二の試験片は繊維束に垂直にレーザー光が照射される「vertical試料」である。両方向について、それぞれ板厚の異なる4個の

2.2.1 測定装置

熱拡散率の測定には、理学電機[株]製の熱定数測定装置(PS-2000)を使用した。この装置は、理学電機と日本原子力研究所が共同で開発したもので³⁾、真空排気した電気炉内に円盤状試料を設置し、試料上面にレーザー光を入射し裏面の温度上昇を測定する方式である。試料加熱部はヒータ、試料支持部、断熱部、均熱部等で構成され、その材質は高純度黒鉛材料である。レーザー光は最大20Jのルビー・レーザーを用い、温度の計測には赤外線検出器(In-Sb)を用いた。

2.2.2 熱拡散率

熱拡散率(α)は“ $t_{1/2}$ 法”⁴⁾により[1]式から求めた。

$$\alpha = (1.370 D^2) / (\pi^2 t_{1/2}) \quad [1]$$

D は試料の厚みであり、 $t_{1/2}$ は試料裏面の温度上昇が最大値の半分($T_{\max}/2$)に達する時間である。なお PS-2000装置では $t_{1/2}$ の値は自動的に次式で重心補正される。

$$t_{1/2} = (t_{1/2})_{\text{mes.}} - t_g$$

ここで、 $(t_{1/2})_{\text{mes.}}$ は実測値、 t_g はレーザーパルスの重心に相当する時間である。

2.2.3 熱伝導率

熱伝導率(k)は熱拡散率の測定値をもとに[2]式から求めた。

$$k = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad [2]$$

C_p は試験片の単位重量あたりの比熱で、 ρ は嵩密度である。黒鉛材料の比熱は室温以上では黒鉛化度に依存せず、中性子照射による影響もほとんどないことが知られている⁵⁾。このため、 C_p 値は Butland & Maddison の多項式⁶⁾ から計算で求めた。

3. 実験結果

3.1 装置の信頼性

熱拡散率測定用の標準試料として AXM-5Q1 黒鉛が推奨されている。この黒鉛材料は、超微粒等方性黒鉛として知られており、測定した熱拡散率及び熱伝導率に換算した結果をそれぞれ Fig.1 及び Fig.2 に示した。これらの結果は同図の Weisenburger⁷⁾ による国際比較測定データと整合性が高く、本装置による測定結果が妥当であることを確認した。なお、Weisenburger の結果は 2600K までの広範囲のデータを含むが、低温側ではデータが少なく、熱伝導率について我々の得た 400K 付近のピークは認められない (Fig.2)。

3.2 素材の異方性と試験片の厚み

MFC-1材は、主構成要素となる炭素繊維それ自体のもつ強い結晶配向性に加え、繊維束が一方向に配列されているため、構造敏感量である熱伝導率は素材の切り出し方向によって大きく異なる。この異方性を検討するため熱伝導率測定用として二種類の試験片を用意した：第一の試験片は、繊維束方向をレーザー光の入射方向と一致させた「parallel試料」であり、第二の試験片は繊維束に垂直にレーザー光が照射される「vertical試料」である。両方向について、それぞれ板厚の異なる4個の

試験片(1,2,3,4mm厚)から熱伝導率を求め、結果をFig.3に示した。

MFC-1材の異方性については、parallel試料の熱伝導率は室温時で vertical試料の20倍の高い値を示した(Fig.3)。また試験片の厚みの影響については、parallel試料で厚さ1mmの結果が室温側で低くなる傾向を得た。図に示す標準偏差は、この厚さ1mmを含む parallel試料4個について各々3回測定した結果(計12回の測定)であり、室温で8%程度、600K以上で4%未満であった。一方、板厚を2mmとした3試料について各3回測定した結果では標準偏差が減少し、室温の値で3%未満、600K以上では2%程度であった(Fig.4)。この標準偏差の減少については、嵩密度も1.94-1.95g/cm³とその差が少ないことも一因と考える。なお vertical試料では、板厚の影響はFig.3には認められないが、測定値のばらつきは厚い試料(4mm)が他に比べて多少大きくなる傾向を得た。

測定値が変動する原因の一つは、拡散率測定時の「試料裏面の温度上昇曲線」の形状が不適正なためである：parallel試料のような高熱伝導材の測定に薄い試験片を使うと、温度・時間曲線の立ち上がり急激すぎ、逆に熱伝導率の低い vertical試料に厚い試験片では立ち上がりが緩やかすぎ、ともに $t_{1/2}$ の測定誤差を増す原因となる。測定値の変動の原因には、上記の板厚効果のほか、①測定時の熱損失、②製造時の製品のばらつき(嵩密度や黒鉛化度の差異)等も考えられる。「製品のばらつき」については、嵩密度の近い試料では測定値の変動が少ないという結果を得た。また「熱損失」についても均質材である POCO黒鉛の測定結果では無視できた。

以上の検討結果から、MFC-1材の照射後実験では試験片の板厚を1.5mmとし(parallel試料)、非照射の比較データには板厚2mmの結果をもちいた。なお、照射後試験片の板厚は非照射材に比べて薄いが、照射による熱伝導率の低下を考慮すると適正な厚みと考える。

3.3 照射後試験

3.3.1 寸法変化

中性子照射により黒鉛結晶子のa軸方向は収縮し、c軸方向では膨張することが知られている。試料の形状変化の測定には、専用の角柱状試験片をもちい、測定精度を高めるため指針測微計を用いた。MFC-1試験片2個について照射前後の寸法変化を測定し結果をTable 3に示した。この寸法変化測定用試験片は、長手方向を繊維束方向とするもので、照射条件も拡散率測定用試験片とほぼ同等の1020K,0.6dpaである(Table 2)。照射による寸法変化は、繊維束方向で0.4%の収縮、繊維束に垂直な方向では0.6%の膨張であり、この値を体積変化に換算すると0.7-0.8%の体積膨張となる。すなわち嵩密度の減少は1%以下であり、照射による嵩密度の変化が熱伝導率の計算値に及ぼす影響は少ない。

3.3.2 熱伝導率

照射後試料(No.26)について、室温から1630Kまでの所定の温度で熱拡散率を測定した。各温度における測定回数はそれぞれ3回で、この昇温試験(室温~1630K)を4回繰り返し、熱伝導率に換算した(Fig.5)。第1回目の測定で、熱伝導率の低下とともに600K付近に後述するピークに相当する増加が認められ、このピーク位置は第2回目以降の測定結果では400K付近に移動している。また、昇温中の熱伝導率の回復については、すでに第1回目の測定で照射温度を超すと始まっているが、第2回目以降の測定結果に差はほとんど認められない。なお、最高温度(1630K)に保持する時間は各測定ともそれぞれ20分程度であった。

以上の熱伝導率の昇温時の回復現象をNo.20試料で詳細に検討し結果をFig.6に示した。照射条件

はNo.26と同様のものであるが、第1回目の測定では、最高温度を照射温度以下(900K)に設定し昇温時の焼鈍効果を除いた。第2回目の測定では最高温度を1100Kとし、測定終了後、この最終温度で保持時間が30分になるよう調整し室温まで冷却した。以下同様な方法で、1200K、1400K、1600Kと段階的に最高温度を上げ、焼鈍による影響を見た。なお最高温度に保持する時間は各測定とも一定(30分)としたが、1600Kの結果には保持時間を1時間30分とした例も加えた。

一般に黒鉛材料では室温付近に熱伝導率のピークが現れ、その立ち上がりの原因は温度とともに比熱が増加するため、ピーク的位置は結晶子の大きさや結晶の完全性の程度によるものとされている⁵⁾。今回得た結果では、未照射時には認められなかったピークが照射後に現れ、さらに30分程度の焼鈍でピーク位置は低温側へ移動している。これは照射欠陥の生成により結晶構造は劣化するが、その一部は照射温度を越す短時間の熱処理で回復することを意味する。

3.3.3 熱抵抗

熱抵抗の温度による変化を前図の結果(No.20試料)から求め、Fig.7に示した。図中の測定点は各温度でそれぞれ3回測定した平均値で、室温から600K付近の領域には熱抵抗の極小が認められる。この極小は、照射後の熱伝導率に見られたピークに対応するもので、極小値の位置は焼鈍温度の増加とともに室温側へ移動している。また、600K以上の領域では温度とともに熱抵抗は直線的に増加し、その直線の勾配は未照射試料の結果とほぼ等しい。すなわち、照射欠陥による熱抵抗の増加量($\Delta r=r-r_0$)は600K以上になると測定温度に依存せず一定の値を示した。

この $\Delta r(>600K)$ を焼鈍温度と対比してFig.8に示した。照射温度を越すと熱抵抗の回復が始まり、照射直後の増加量(Δr_i)の60%が1600Kまでの焼鈍により回復した。焼鈍時間は各温度で30分としたが、温度に比べて時間の影響は少ない：図中に焼鈍時間を3倍にした1620Kの結果を比較したが、その差は少なかった。

4. 解析方法と考察

4.1 熱抵抗と平均自由行程

黒鉛材料の既存の熱伝導率の式⁸⁾に従い、照射前後の熱抵抗をそれぞれ[3],[4]式で示した。

$$1/k_0 = \beta(1/k_u + 1/k_b) \quad [3]$$

$$1/k_i = \beta(1/k_u + 1/k_b + 1/k_d) \quad [4]$$

β : 結晶配向性と微細構造による温度無依存の係数

$1/k_u$: ウムクラップ過程による熱抵抗

$1/k_b$: 結晶粒界による熱抵抗

$1/k_d$: 照射欠陥による熱抵抗

一方、結晶子の網面方向の熱伝導率をDebyeの式⁵⁾で表わすと、

$$k = (1/2)V \cdot L \cdot C_p \cdot \rho \quad [5]$$

V : フォノンの速度(群速度)

L : 平均自由行程

となり、[2][5]式から L 値は $2\alpha/V$ として熱拡散率の測定値から得られる。また照射前後の試料の平

はNo.26と同様のものであるが、第1回目の測定では、最高温度を照射温度以下(900K)に設定し昇温時の焼鈍効果を除いた。第2回目の測定では最高温度を1100Kとし、測定終了後、この最終温度で保持時間が30分になるよう調整し室温まで冷却した。以下同様な方法で、1200K、1400K、1600Kと段階的に最高温度を上げ、焼鈍による影響を見た。なお最高温度に保持する時間は各測定とも一定(30分)としたが、1600Kの結果には保持時間を1時間30分とした例も加えた。

一般に黒鉛材料では室温付近に熱伝導率のピークが現れ、その立ち上がりの原因は温度とともに比熱が増加するため、ピーク的位置は結晶子の大きさや結晶の完全性の程度によるものとされている⁵⁾。今回得た結果では、未照射時には認められなかったピークが照射後に現れ、さらに30分程度の焼鈍でピーク位置は低温側へ移動している。これは照射欠陥の生成により結晶構造は劣化するが、その一部は照射温度を越す短時間の熱処理で回復することを意味する。

3.3.3 熱抵抗

熱抵抗の温度による変化を前図の結果(No.20試料)から求め、Fig.7に示した。図中の測定点は各温度でそれぞれ3回測定した平均値で、室温から600K付近の領域には熱抵抗の極小が認められる。この極小は、照射後の熱伝導率に見られたピークに対応するもので、極小値の位置は焼鈍温度の増加とともに室温側へ移動している。また、600K以上の領域では温度とともに熱抵抗は直線的に増加し、その直線の勾配は未照射試料の結果とほぼ等しい。すなわち、照射欠陥による熱抵抗の増加量($\Delta r = r - r_0$)は600K以上になると測定温度に依存せず一定の値を示した。

この $\Delta r (>600K)$ を焼鈍温度と対比してFig.8に示した。照射温度を越すと熱抵抗の回復が始まり、照射直後の増加量(Δr_i)の60%が1600Kまでの焼鈍により回復した。焼鈍時間は各温度で30分としたが、温度に比べて時間の影響は少ない：図中に焼鈍時間を3倍にした1620Kの結果を比較したが、その差は少なかった。

4. 解析方法と考察

4.1 熱抵抗と平均自由行程

黒鉛材料の既存の熱伝導率の式⁸⁾に従い、照射前後の熱抵抗をそれぞれ[3],[4]式で示した。

$$1/k_0 = \beta(1/k_u + 1/k_b) \quad [3]$$

$$1/k_i = \beta(1/k_u + 1/k_b + 1/k_d) \quad [4]$$

β : 結晶配向性と微細構造による温度無依存の係数

$1/k_u$: ウムクラップ過程による熱抵抗

$1/k_b$: 結晶粒界による熱抵抗

$1/k_d$: 照射欠陥による熱抵抗

一方、結晶子の網面方向の熱伝導率をDebyeの式⁵⁾で表わすと、

$$k = (1/2)V \cdot L \cdot C_p \cdot \rho \quad [5]$$

V : フォノンの速度(群速度)

L : 平均自由行程

となり、[2][5]式から L 値は $2\alpha/V$ として熱拡散率の測定値から得られる。また照射前後の試料の平

均自由行程はそれぞれ[6][7]式に対応する。

$$1/L_0 = \beta (1/L_u + 1/L_b) \quad [6]$$

$$1/L_i = \beta (1/L_u + 1/L_b + 1/L_d) \quad [7]$$

ここで L_u 、 L_b 、 L_d はそれぞれウムクラップ過程、結晶粒界、照射欠陥による平均自由行程である。係数 β は主に結晶子の配向性に依存する因子であるが気孔の影響も無視できない。しかし、この係数は高密度で高配向性の材料の場合 ~ 1 となるため、本項では $\beta=1$ としMFC-1材の繊維方向の熱伝導の解析を進める。平均自由行程を[6]式の各成分(L_u と L_b)に分離する方法には、Taylor⁹⁾が熱分解黒鉛(高配向性、未照射試料)で行った解析法を用いた。その方法は、ウムクラップ過程が支配的になる高温領域の測定値を次式に対応させ L_u の変化を求めるもので、 L_b は測定温度に依存しない定数として

$$L_u = A \cdot \exp(\theta/bT) \quad [8]$$

ここで、 A 、 b は定数、 θ は面内振動に対する平均Debye温度である。

上記の解析法に従い、 $\theta=2480\text{K}$ 、 $V=1.50 \times 10^6 \text{cm}^3/\text{s}$ とし⁹⁾、MFC-1の未照射試料の測定値(600K以上)からウムクラップ過程に対応する変化を求め、Fig.9に実線で示した。ここで[8]式の定数は $A=3.7[\text{nm}]$ 、 $b=2.26$ となり、Taylorの結果($A=9.0[\text{nm}]$ 、 $b=2.20$)と比べて b 値はほぼ等しいが A 値は小さく、その原因は結晶配向性と黒鉛化度の差によるものと考えられる。

Fig.9の破線はそれぞれ[6][7]式に対応する計算値であり、室温付近を除くと実測値とほぼ一致している。なお L_b 値の推定で、Taylorは室温以下の低温側まで測定し飽和した値を L_b としているが、図中のMFC-1では測定温度は室温以上であり、 L 値は飽和域に達していない。このため、 L_b 値は自由行程の実測値とウムクラップ過程による計算値との差から求めた。図の破線は480Kの値から得た結果で $L_b=134[\text{nm}]$ である。また、照射後試料の解析には[7]式で L_u と L_b に未照射試料の結果を使ったほか、 L_d についても照射温度が1000K以上のため生成される主な欠陥はvacancy loopと予想し⁸⁾、 L_b と同様温度に依存しない定数と仮定した。すなわち[7]式で $1/L_b + 1/L_d$ を一定とし、実測値と L_u の計算値との差から $L_d=13[\text{nm}]$ を得た(照射後試料No.20)。同様の方法で焼鈍後(1620K, 1.5h)の L_d を求めた結果、 $L_d=38[\text{nm}]$ に回復した。

一方、上述の解析法とは別に[3][4]式から $1/k_i - 1/k_0 = \beta/k_d$ となり、 L_d 値はDebye式をもとに次式から直接得られる。

$$1/k_d = 1/L_d \cdot 1/C_p \cdot (2/V\rho) \quad [9]$$

[9]式をもとに L_d の温度依存性を検証した結果、No.20試料の室温の L_d 値は16[nm]、890Kの値は11[nm]となり、 L_d が温度に依存しないと仮定した結果(13[nm])との差は少ない。また照射欠陥による熱抵抗($1/k_d$)について、その温度依存性を L_d 及び C_p の逆数の変化と比較しFig.10に示した。熱抵抗は比熱の逆数($1/C_p$)の温度変化と同傾向を示しているが、量的には $1/C_p$ に比べ20%程度少なく、この差が L_d の温度依存性に対応している。フォノンの波長に比べて照射欠陥が十分大きければ、結晶粒界と同様に温度に依存しない散乱を起こすと考えられるが、本実験の結果からフォノンの波長に比べて小さな欠陥も存在するものと考えられる。なお、照射温度が650°C以上では黒鉛材料の主たる欠陥はvacancy loopとされているが、もっと小さな欠陥(small vacancy groups)の存在も報告されており⁸⁾、この比較的小さな欠陥が L_d の温度依存性の原因となっているものと考えられる。

4.2 結晶配向性

黒鉛の熱伝導は主に網面方向のフォノンの伝播によるため、多結晶材の熱伝導率は素材を構成する各結晶子の傾きの程度(結晶配向性)に依存する。本項では既存の方法⁸⁾に従い、MFC-1材の熱伝導率の測定値から結晶配向性を求め、その結果をもとに4.1項で述べた β 係数を検討した。MFC-1材の繊維束に平行及び垂直な方向の熱伝導率(k_p 、 k_v)は、結晶子の熱伝導率(k_a)と配向関数をもとに次式で表わせる。

$$k_p = k_a \cdot (1 - I_3/2I_1) = k_a \cdot R_{XY} \quad [10]$$

$$k_v = k_a \cdot (I_3/I_1) = k_a \cdot R_z \quad [11]$$

$$I_n = \int_0^\pi I(\phi) \sin^n \phi d\phi \quad (n=1,3)$$

$I(\phi)$ は配向関数¹⁰⁾とよばれ、 ϕ は繊維束に垂直な v 方向(Z 軸)に対する結晶子の c 軸方向の傾き角である。配向パラメータ(R)は、熱伝導率の二方向の測定値をもとに次式から得られる。

$$R_z = 2k_v / (2k_p + k_v), R_{XY} = 1 - R_z/2$$

以上の方法でMFC-1材の配向パラメータを未照射試料について室温から1600Kまでの温度範囲で求めると、このパラメータに温度依存性はなく、 $R_{XY} = 0.974 \pm 0.002$ 、 $R_z = 0.052 \pm 0.004$ であった。ここで前項の β 係数を結晶配向性のみによる因子とすると、 β 値は配向パラメータ(R)の逆数に相当し、繊維束方向では $\beta_p = 1/R_{XY} = 1.03$ となり前項の仮定($\beta=1$)による誤差は少ない。なお、繊維束に垂直な方向では $\beta_v = 19.3$ であった。

5. 結 論

(1) レーザーフラッシュ法をMFC-1材に適用する際、測定方向による強い異方性を考慮し試験片の厚み効果の少ない適切な板厚を選ぶことが必要である。今回の照射後試験では繊維束方向を測定する場合、試験片の板厚を1.5mmとした。

(2) 配向パラメータの測定結果から、MFC-1材の繊維束方向の熱伝導率はこの材料の結晶子の網面方向の値に近い。

(3) 中性子照射(1070K, 0.7dpa)によりMFC-1材の熱伝導率は低下し、室温時の値で照射前の20%程度に減少した。一方、測定時の温度の増加とともに低下率は少なくなり1000Kでは照射前の50%程度であった。これはフォノンの平均自由行程を制約する要因の温度依存性によるもので、室温付近では結晶粒界とともに照射欠陥による制約が強いが、温度の増加とともにウムクラップ過程による制約が大きくなるためである。

(4) 熱抵抗の照射による増加量(Δr_d)は、照射温度を越える短時間の熱処理でその回復が始まり、1600Kまでの焼鈍により照射欠陥の60%に相当する熱抵抗が回復した。焼鈍時間は各温度で30分としたが、温度に比べて時間の効果は少なく、1600Kで処理時間を3倍にしても回復量に差はほとんど認められなかった。

また Δr_d は、測定時の温度が600K以上では温度に依存せず一定となり、その原因は比熱の変化が600K以上では小さくなり、照射欠陥によるフォノンの平均自由行程(L_d)にも温度依存性が少ないためである。この結果から生成された照射欠陥はvacancy loopのような大きな欠陥と予想されるが、600K以下では L_d に温度依存性も認められており点欠陥のような小さな欠陥も含まれるものとする。

4.2 結晶配向性

黒鉛の熱伝導は主に網面方向のフォノンの伝播によるため、多結晶材の熱伝導率は素材を構成する各結晶子の傾きの程度(結晶配向性)に依存する。本項では既存の方法⁸⁾に従い、MFC-1材の熱伝導率の測定値から結晶配向性を求め、その結果をもとに4.1項で述べた β 係数を検討した。MFC-1材の繊維束に平行及び垂直な方向の熱伝導率(k_p 、 k_v)は、結晶子の熱伝導率(k_a)と配向関数をもとに次式で表わせる。

$$k_p = k_a \cdot (1 - I_3/2I_1) = k_a \cdot R_{XY} \quad [10]$$

$$k_v = k_a \cdot (I_3/I_1) = k_a \cdot R_z \quad [11]$$

$$I_n = \int_0^\pi I(\phi) \sin^n \phi d\phi \quad (n=1,3)$$

$I(\phi)$ は配向関数¹⁰⁾とよばれ、 ϕ は繊維束に垂直な v 方向(Z 軸)に対する結晶子の c 軸方向の傾き角である。配向パラメータ(R)は、熱伝導率の二方向の測定値をもとに次式から得られる。

$$R_z = 2k_v / (2k_p + k_v), R_{XY} = 1 - R_z/2$$

以上の方法でMFC-1材の配向パラメータを未照射試料について室温から1600Kまでの温度範囲で求めると、このパラメータに温度依存性はなく、 $R_{XY} = 0.974 \pm 0.002$ 、 $R_z = 0.052 \pm 0.004$ であった。ここで前項の β 係数を結晶配向性のみによる因子とすると、 β 値は配向パラメータ(R)の逆数に相当し、繊維束方向では $\beta_p = 1/R_{XY} = 1.03$ となり前項の仮定($\beta=1$)による誤差は少ない。なお、繊維束に垂直な方向では $\beta_v = 19.3$ であった。

5. 結 論

(1) レーザーフラッシュ法をMFC-1材に適用する際、測定方向による強い異方性を考慮し試験片の厚み効果の少ない適切な板厚を選ぶことが必要である。今回の照射後試験では繊維束方向を測定する場合、試験片の板厚を1.5mmとした。

(2) 配向パラメータの測定結果から、MFC-1材の繊維束方向の熱伝導率はこの材料の結晶子の網面方向の値に近い。

(3) 中性子照射(1070K, 0.7dpa)によりMFC-1材の熱伝導率は低下し、室温時の値で照射前の20%程度に減少した。一方、測定時の温度の増加とともに低下率は少なくなり1000Kでは照射前の50%程度であった。これはフォノンの平均自由行程を制約する要因の温度依存性によるもので、室温付近では結晶粒界とともに照射欠陥による制約が強いが、温度の増加とともにウムクラップ過程による制約が大きくなるためである。

(4) 熱抵抗の照射による増加量(Δr_d)は、照射温度を越える短時間の熱処理でその回復が始まり、1600Kまでの焼鈍により照射欠陥の60%に相当する熱抵抗が回復した。焼鈍時間は各温度で30分としたが、温度に比べて時間の効果は少なく、1600Kで処理時間を3倍にしても回復量に差はほとんど認められなかった。

また Δr_d は、測定時の温度が600K以上では温度に依存せず一定となり、その原因は比熱の変化が600K以上では小さくなり、照射欠陥によるフォノンの平均自由行程(L_d)にも温度依存性が少ないためである。この結果から生成された照射欠陥はvacancy loopのような大きな欠陥と予想されるが、600K以下では L_d に温度依存性も認められており点欠陥のような小さな欠陥も含まれるものとする。

謝 辞

試料としたMFC-1材を含む92M-44Aキャプセルの照射計画は松尾秀人氏の立案により発足し、同氏の移動(企画室)にともない引き継いだものである。松尾氏からキャプセルの製作及び熱拡散率の測定にあたり多くの助言を頂いた。秋葉直人氏(NBI加熱研究室)からは、MFC-1材の提供及び同材料の核融合炉用の候補材としての種々の情報を頂いた。また野村眞三氏(平成7年3月退職)からは、照射後実験にあたりパソコンによるデータ処理を含む種々の援助と有益な提案を頂いた。厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- (1) 荒木政則, 中村和幸, 秋葉真人: プラズマ・核融合学会誌 71,384(1995).
- (2) JAERI-M 94-023「JMTR照射ハンドブック」1994年.
- (3) 松尾秀人: Netsu Sokutei 17,2(1990).
- (4) Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P. & Abbott G.L.: J.Appl.Phys. 32,1679(1961).
- (5) Simmons J.H.W.: "Radiation Damage in Graphite", Pergamon Press, Oxford, 102(1965).
- (6) Butland A.T.D. & Maddison R.J.: AEEW-R-815(1972).
- (7) Weisenburger S.: High Temperatures-High Pressures 5,475(1973).
- (8) Kelly B.T.: "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York, 5,119(1969).
- (9) Taylor R.: Phil.Mag. 13,157(1966).
- (10) Bacon G.E.: J.App.Chem. 6,477(1956).

謝 辞

試料としたMFC-1材を含む92M-44Aキャプセルの照射計画は松尾秀人氏の立案により発足し、同氏の移動(企画室)にともない引き継いだものである。松尾氏からキャプセルの製作及び熱拡散率の測定にあたり多くの助言を頂いた。秋葉直人氏(NBI加熱研究室)からは、MFC-1材の提供及び同材料の核融合炉用の候補材としての種々の情報を頂いた。また野村眞三氏(平成7年3月退職)からは、照射後実験にあたりパソコンによるデータ処理を含む種々の援助と有益な提案を頂いた。厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- (1) 荒木政則, 中村和幸, 秋葉真人: プラズマ・核融合学会誌 71,384(1995).
- (2) JAERI-M 94-023「JMTR照射ハンドブック」1994年.
- (3) 松尾秀人: Netsu Sokutei 17,2(1990).
- (4) Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P. & Abbott G.L.: J.Appl.Phys. 32,1679(1961).
- (5) Simmons J.H.W.: "Radiation Damage in Graphite", Pergamon Press, Oxford, 102(1965).
- (6) Butland A.T.D. & Maddison R.J.: AEEW-R-815(1972).
- (7) Weisenburger S.: High Temperatures-High Pressures 5,475(1973).
- (8) Kelly B.T.: "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York, 5,119(1969).
- (9) Taylor R.: Phil.Mag. 13,157(1966).
- (10) Bacon G.E.: J.App.Chem. 6,477(1956).

Table 1 Specimens for the thermal diffusivity measurement

Specimen	Material	Dirrection of fiber *1	Bulk Density [g/cm ³]	Thickness [mm]
POCO-3	AXM-5Q1 *2	-	1.713	1.441
T- 1	MFC-1 *3	parallel	1.933	1.016
T- 2			1.943	1.994
T- 3			1.962	2.997
T- 5			1.962	4.016
T- 9			1.949	1.983
T-10			1.952	1.989
P- 1	MFC-1 *3	vertical	1.923	1.030
P- 2			1.942	1.960
P- 3			1.948	2.983
P- 4			1.938	4.016
No.20	MFC-1 *3	parallel	1.885	1.504
No.26			1.860	1.529

*1: Direction of fiber to the laser beam.

*2: Ultrafine-grained isotropic graphite produced by "POCO".

*3: Uni-axial C/C produced by "Mitsubishi Kasei".

Table 2 Irradiation conditions of MFC-1 specimens

Specimen	Irradiation Temperature [K]	Neutron Fluence [n/cm ²]		Displacement Damage [dpa]
		(E>1MeV)	(E>0.18MeV)	
No.20	996-1055	5.66E+20	1.14E+21	0.588
No.26	1062-1068	6.73E+20	1.36E+21	0.700
D-143	992-1049	5.93E+20	1.20E+21	0.617
D-144	992-1049	5.93E+20	1.20E+21	0.617

Table 3 Irradiation induced dimensional change of MFC-1 specimens irradiated at 992-1049K to 0.617dpa

Specimen	Length [mm]			Volume [cm ³]	Bulk Density [g/cm ³]
	Parallel *1	Vertical *2	Vertical *3		
D-143					
pre -irr.	24.9817	9.9733	9.9801	2.487	1.963
post-irr.	24.8828	10.0301	10.0413	2.506	1.947
Change[%]	-0.40	0.57	0.61	0.79	-0.78
D-144					
pre -irr.	24.9800	9.9774	9.9800	2.487	1.973
post-irr.	24.8814	10.0328	10.0350	2.505	1.959
Change[%]	-0.39	0.56	0.55	0.71	-0.70

*1: Parallel to fiber axis, *2,*3: Vertical to fiber axis.

AXM-5Q1-260

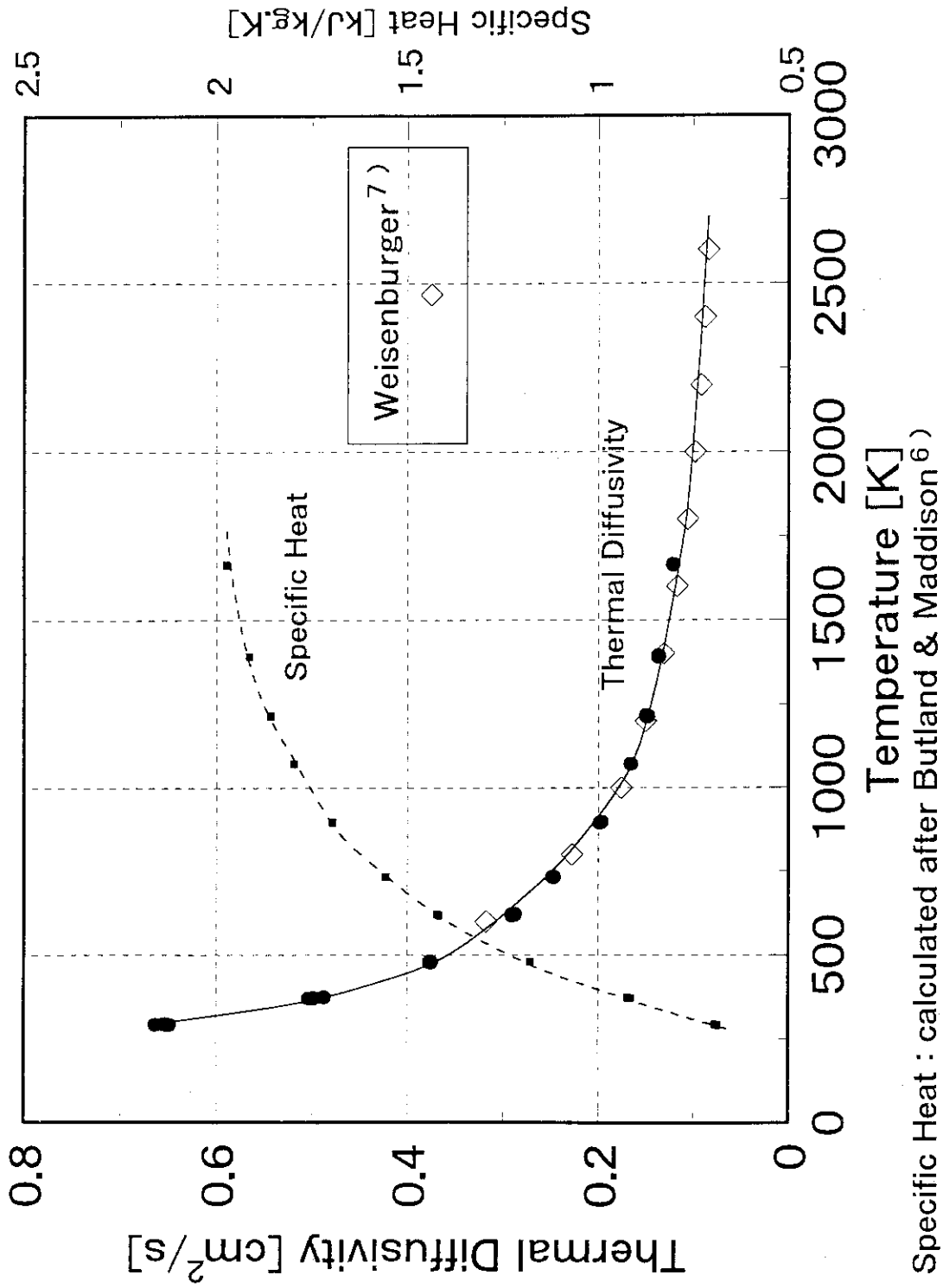


Fig.1 Thermal diffusivity of AXM-5Q1 graphite.

AXM-5Q1-260

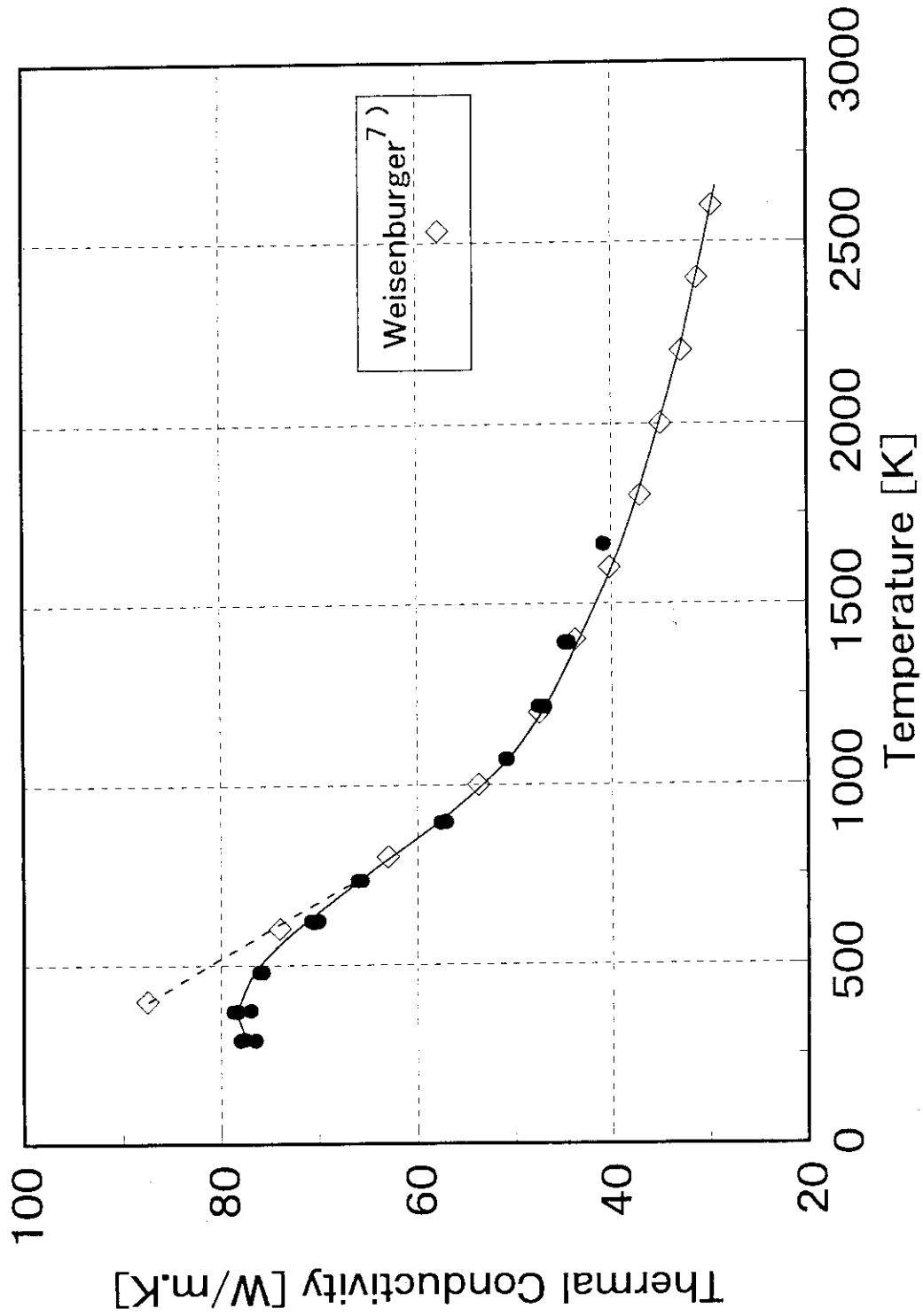


Fig.2 Thermal conductivity of AXM-5Q1 graphite.

MFC-1

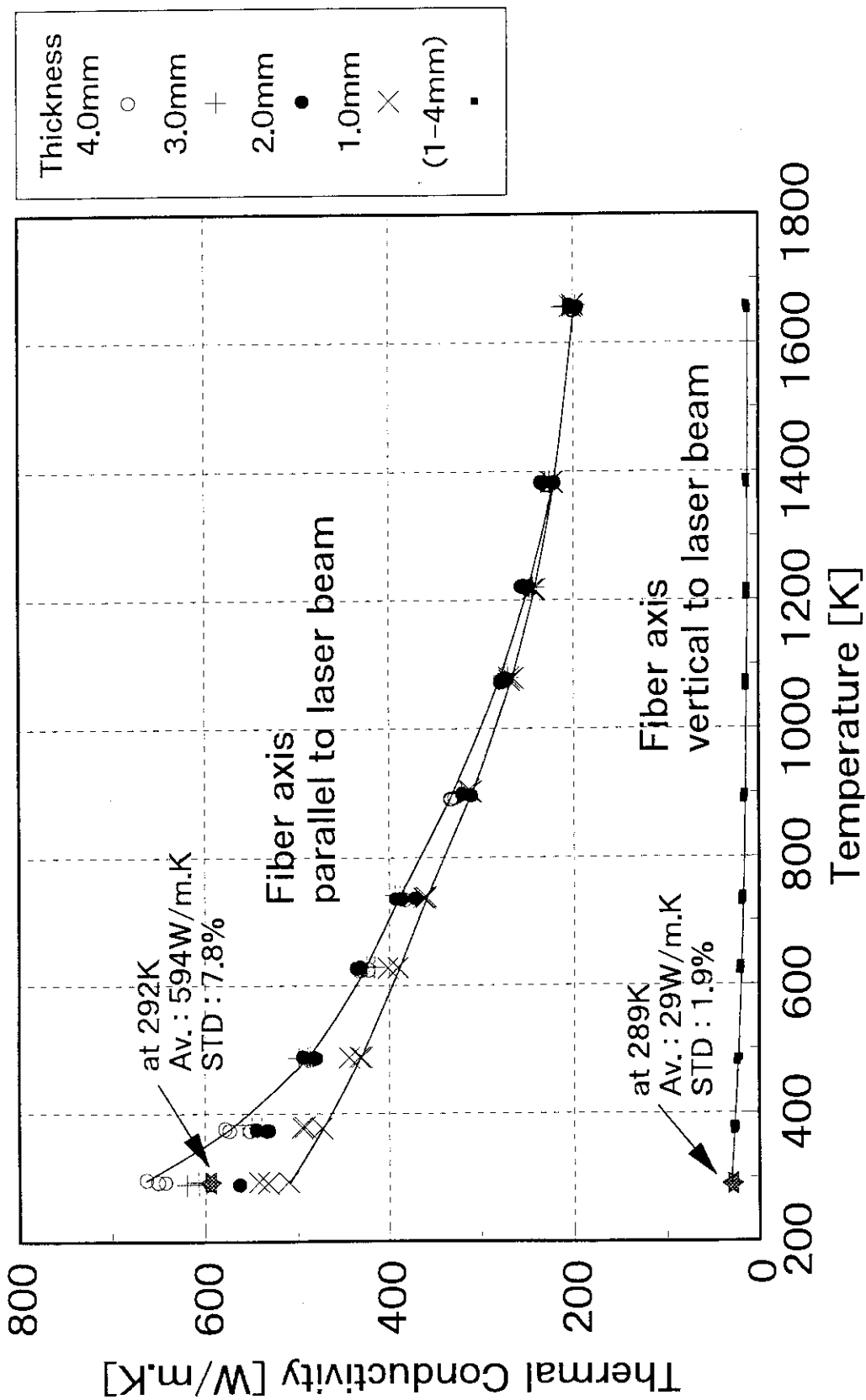


Fig.3 Anisotropy of the thermal conductivity for MFC-1 obtained from specimens with different thickness.

MFC-1
2mm thick.

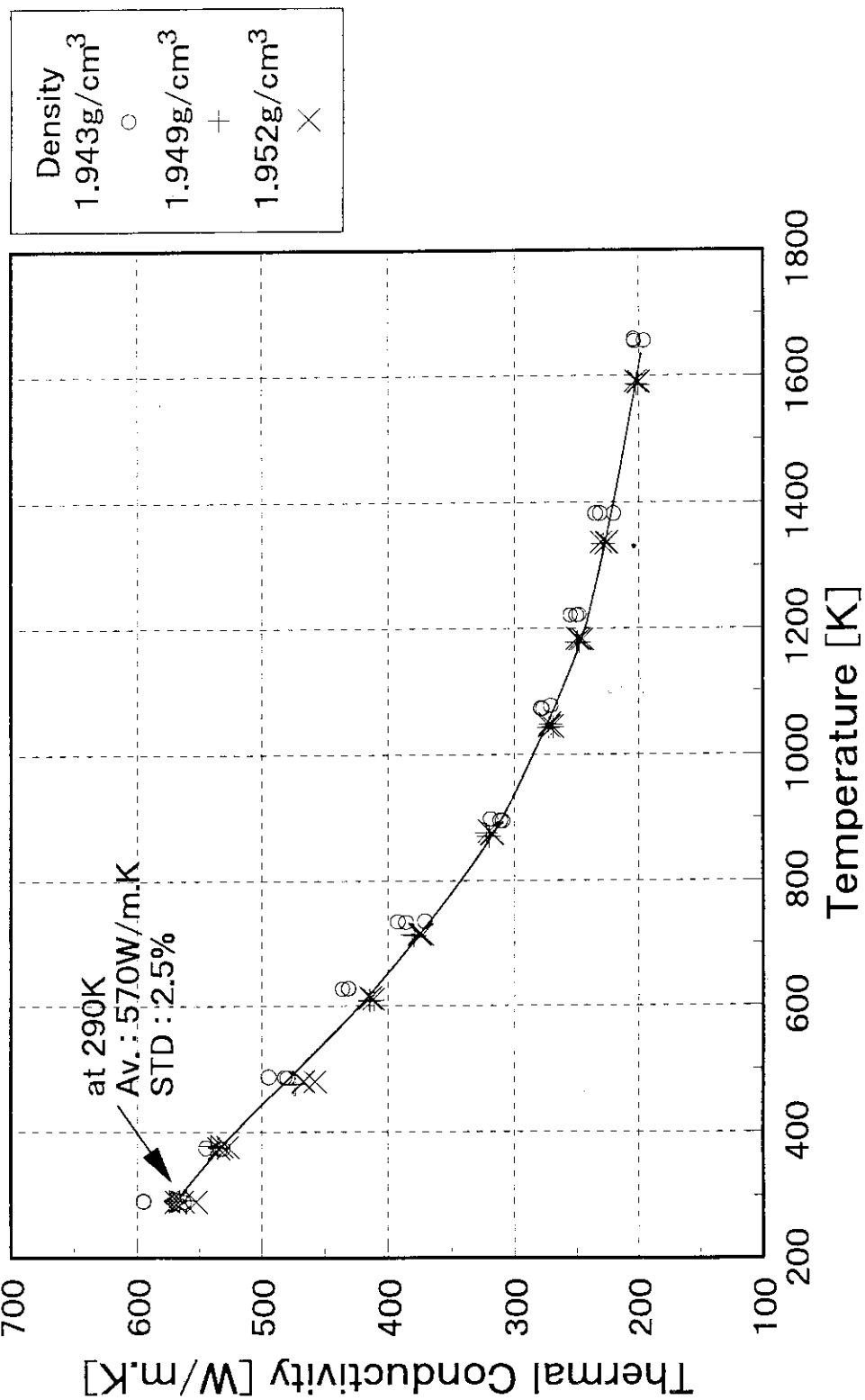


Fig.4 Thermal conductivity of MFC-1 obtained from specimens with 2mm thickness.

MFC-1
0.70dpa, 1065K

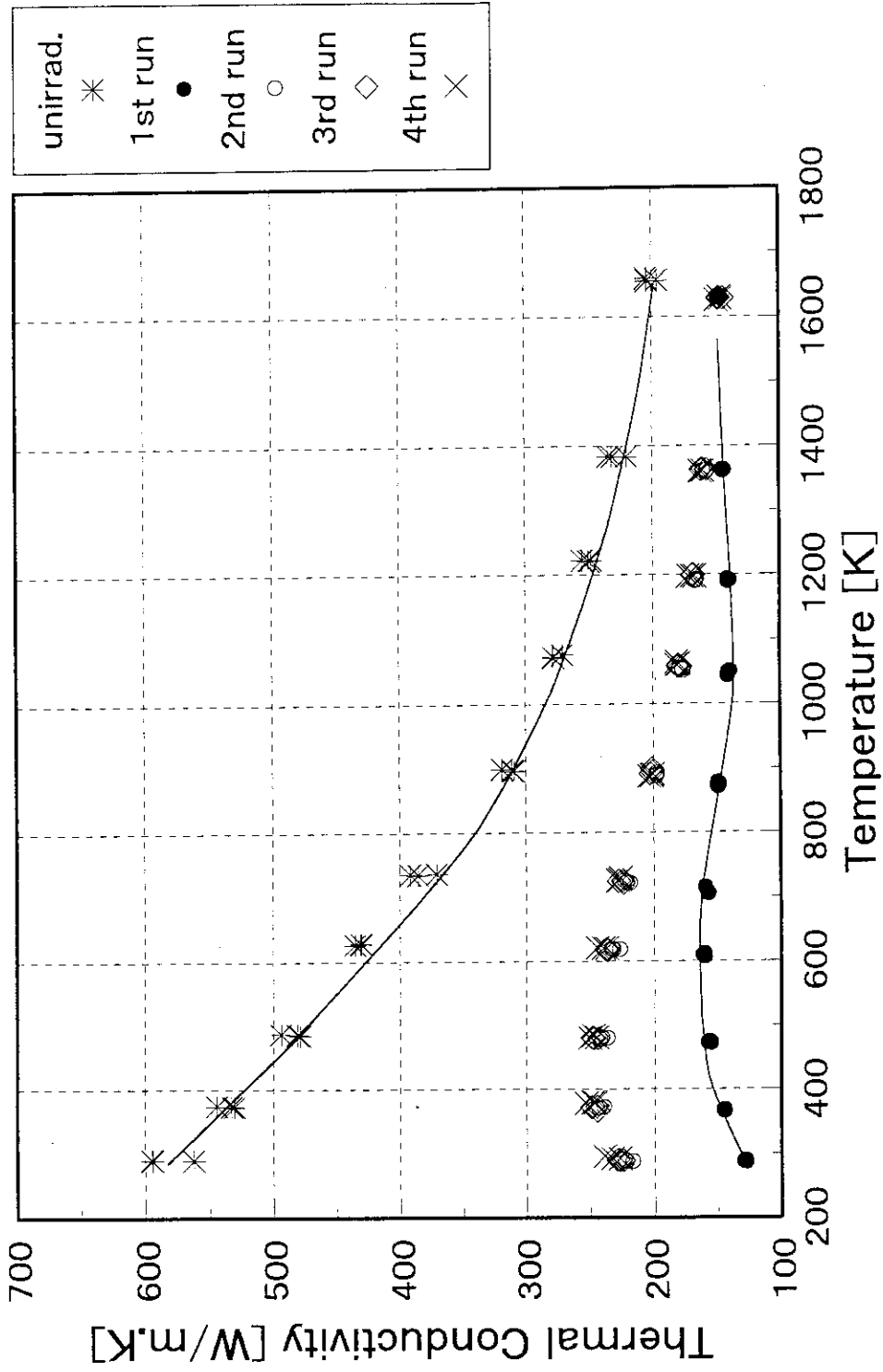


Fig.5 Irradiation-induced degradation of the thermal conductivity for MFC-1 parallel to the fiber bundle direction.

MFC-1
0.59dpa, 1026K

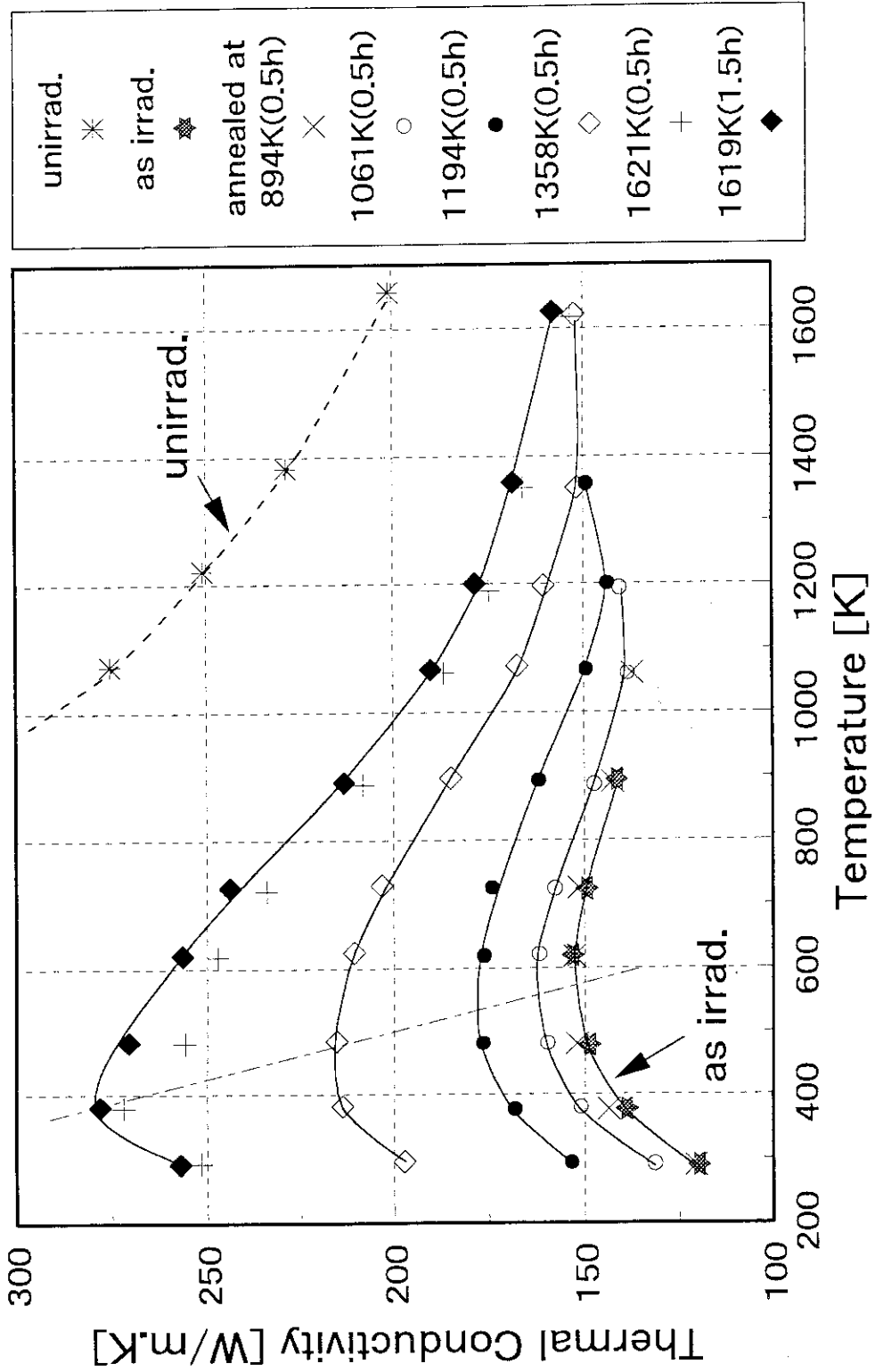


Fig.6 Changes in the thermal conductivity of MFC-1 after post-irradiation isochronal annealing.

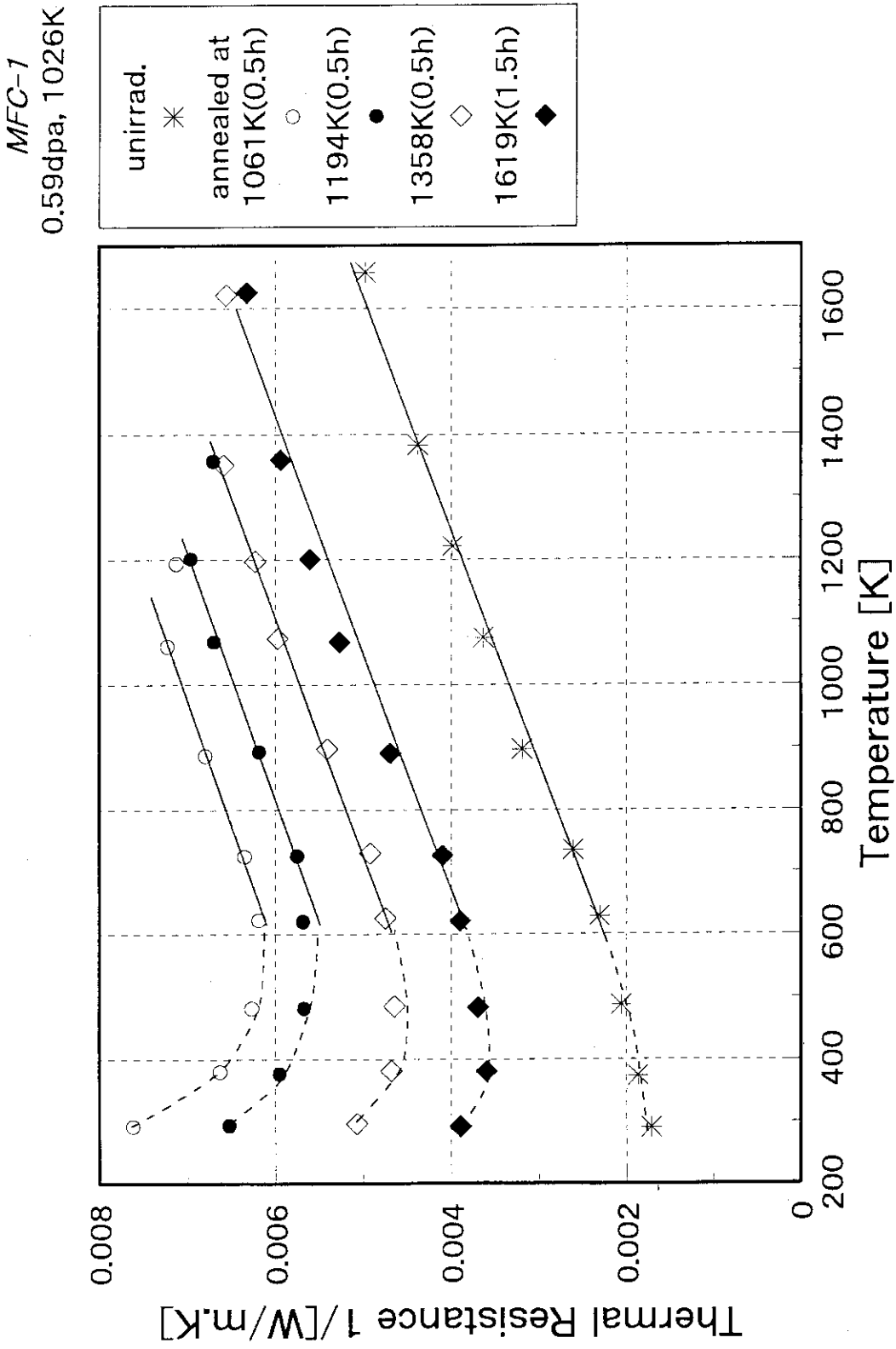


Fig.7 Changes in the thermal resistance of MFC-1 after post-irradiation isochronal annealing.

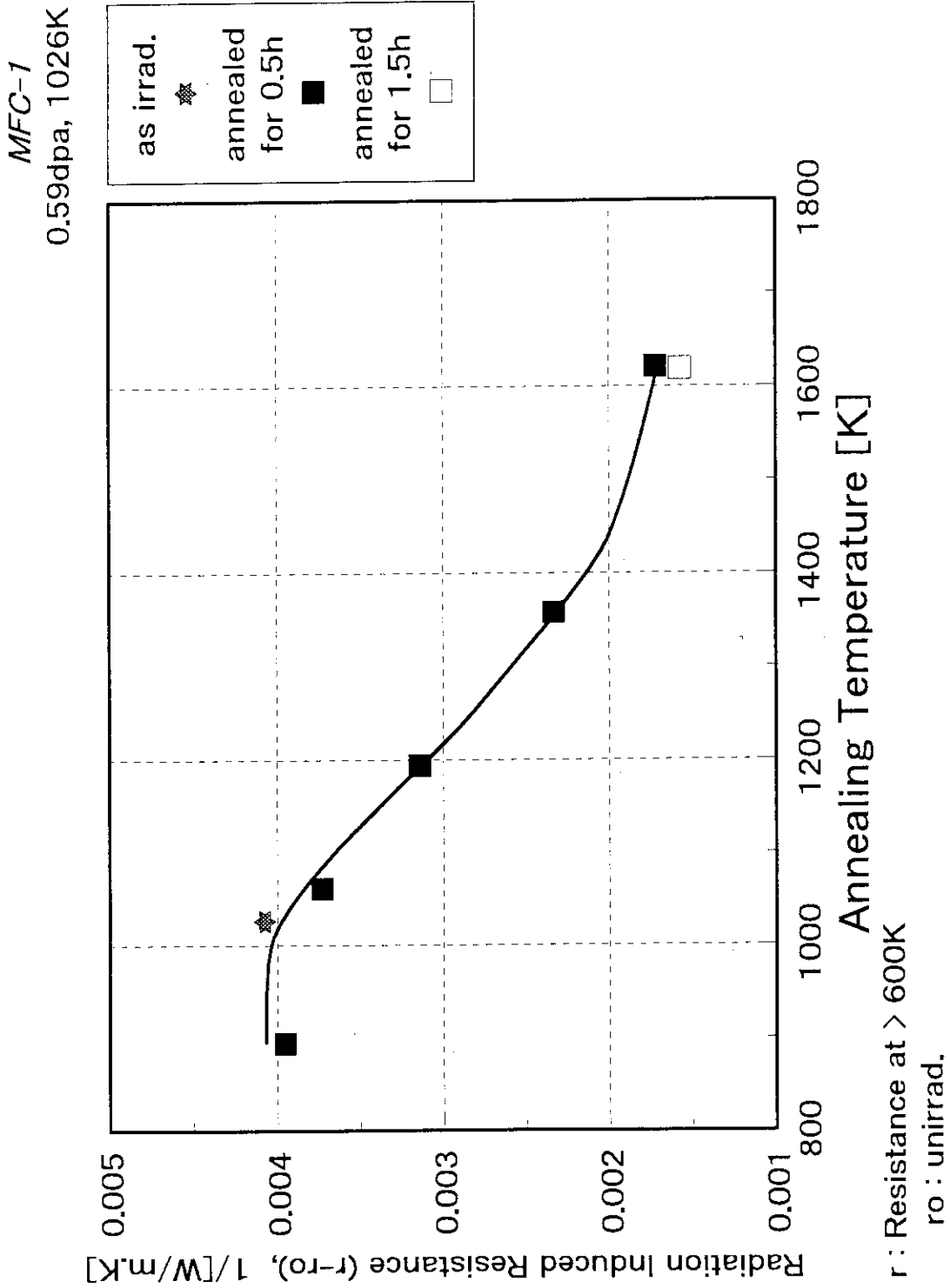


Fig.8 Recovery of the irradiation-induced thermal resistance for MFC-1 after isochronal annealing.

MFC-1

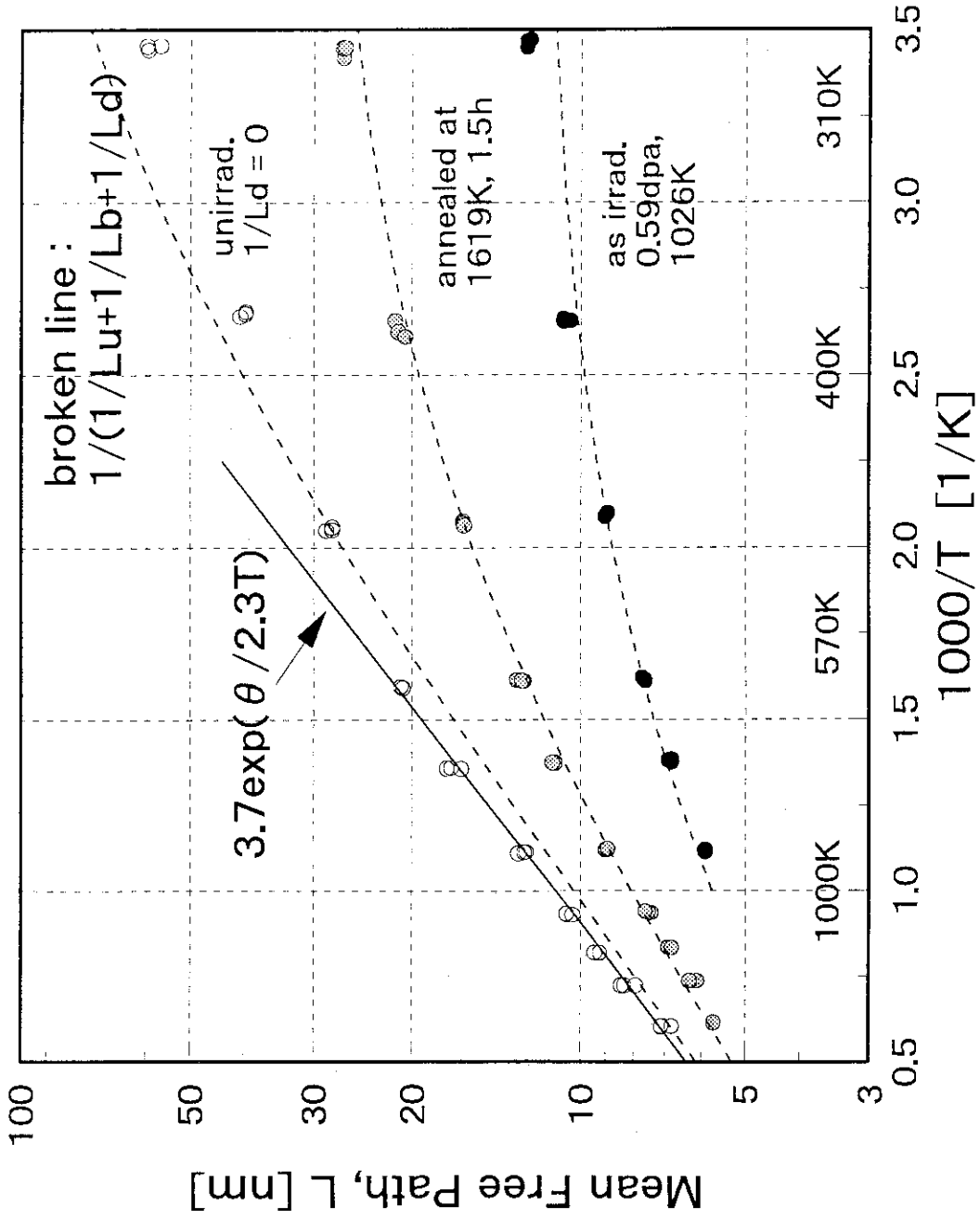


Fig.9 Phonon mean free path vs. reciprocal temperature

for MFC-1 parallel to the fiber bundle direction.

u : Umklapp, b : boundary, d : defect scattering.

MFC-1
0.59dpa, 1026K

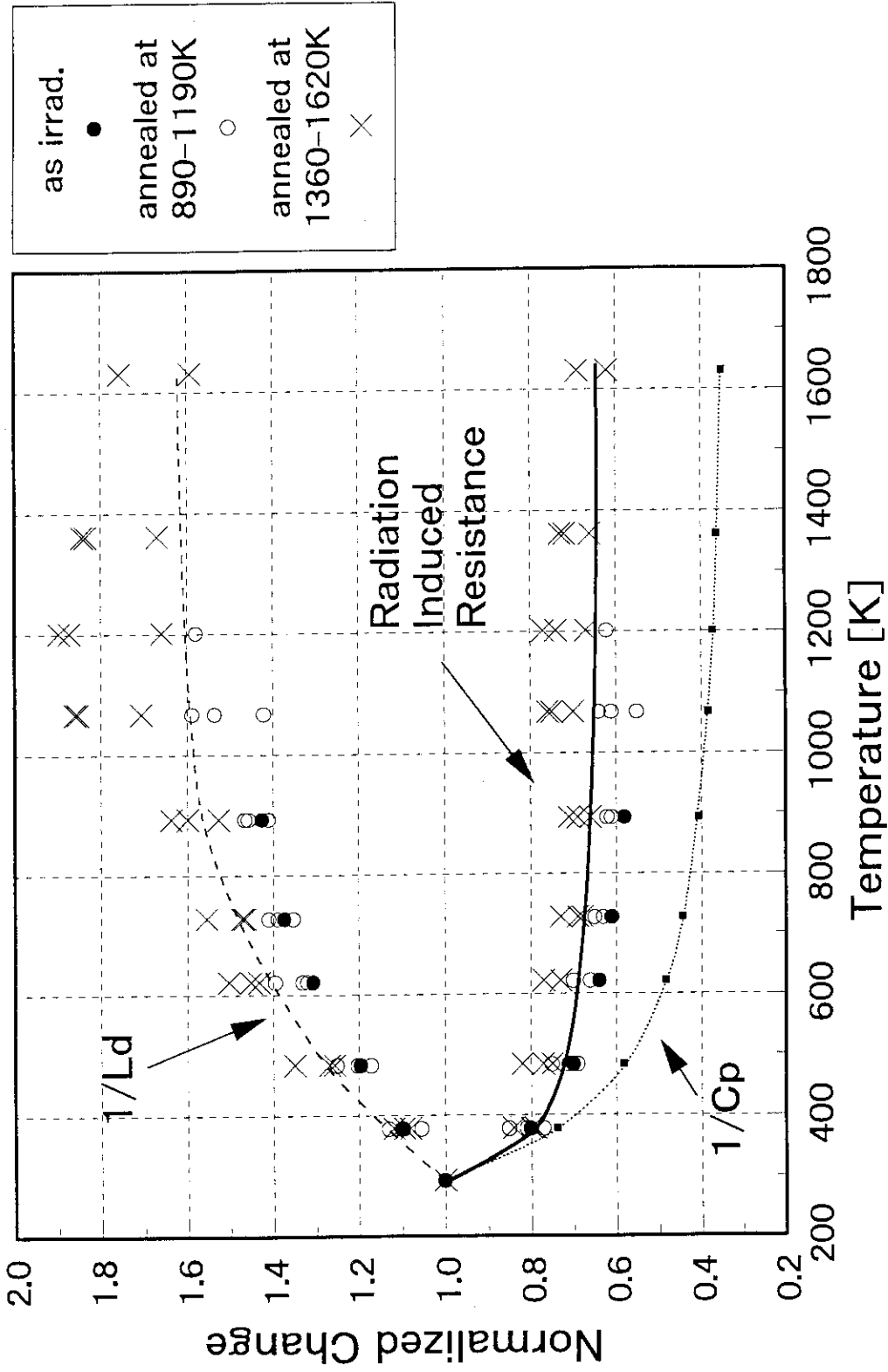


Fig.10 Temperature dependence on the irradiation-induced thermal resistance for MFC-1.

Cp : specific heat, Ld : mean free path by defect clusters.