黒鉛の熱衝撃強度に関する研究*

佐藤千之助** 佐藤和二郎***
今村好男** 金 順 一****

Studies on Thermal Shock Resistance of Several Kinds of Graphite

by

Sennosuke SATO

(Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi)

Kazujiro SATO

(Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Ibaraki)

Yoshio IMAMURA

(Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi)

and Jun-ichi KON

(Showa Denko Co., Omachi)

This paper presents a technique to determine the thermal shock resistance of graphite by the basic analysis of nonsteady thermal stress in a circular disk heated by an arc discharge at its central area. The thermal shock resistance, defined as $\Delta = \sigma_{\theta} k / E \alpha$, (σ_{θ} : circumferential tensile thermal stress, k : thermal conductivity, E : Young's modulus, α : thermal expansion coefficient), can be determined en bloc only by measuring the arc discharge electric power using the specific non-dimensional thermal stress S_* which is calculated theoretically as the maximum saturation stress in the non-dimensional diffusion time $\tau > 1/4$. This technique is also applicable to measure simultaneously the thermal diffusivity $\kappa = k / c \rho$ (c : specific heat, ρ : density). The experimental studies for several kinds of graphite were carried out and the results were compared with the values of $\sigma_{\theta} k / E \alpha$ and $k / c \rho$ estimated indirectly from these individual mechanical and physical properties.

(Received Oct. 30, 1974)

1 緒 論

黒鉛は一般に耐熱性に富み、熱衝撃性にすぐれているためアーク製鋼炉用電極材料として不可欠なものとなっている。また核物理的性質の適合性から原子炉用材料として特に高温ガス冷却炉炉心材料として広く採用されている。しかし、最近の製鋼炉および原子炉の高性能化の要求に対応するときはこの材料の熱衝撃強度の限界にせまり、安全性の見地からもより熱衝撃強度の大なる材質の製造開発が望まれている。黒鉛は一般にはコークス・フィラーとピッチ・バインダを混ねつ成形し、これを焼成、黒鉛化熱処理を行なったものであるから、組成材の性質および製造の条件により種々の材質のものが生ずる。前述のように、黒鉛はきわめて熱衝撃性に富み、通例の方法をもってしてはなか

なか熱衝撃破壊を行なうことが困難であり、種々の材質の中から熱衝撃強度の大なる材質の合理的な試験法の開発は重要な研究課題となっている。本論文は熱衝撃強度の簡単な測定法の開発に関するもので、黒鉛円筒の端部から採取された円板状試験片を用い、通電またはγ線加熱による熱応力分布に対応するよう適当な寸法比で中心部をアーク加熱することにより円板外周部に生ずる円周方向熱応力による破壊強度を測定するものである。従来なされてきた黒鉛の熱衝撃強度の実験的方法の多くは理論的検討が充分なされておらず、試験すべき黒鉛の寸法、形状および加熱条件が異なれば相互比較ができないことが多かった。本論文においてはまず中心部加熱の円板の非定常温度および熱応力分布を理論的には握し、アーク放電電力を測定するだけで、この材料の熱衝撃強度パラメータ $\sigma k / E \alpha$ (σ : 引張強度, k : 熱伝導率, E : 弾性係数, α : 熱膨脹率⁶⁾)を一括して評価することができる。本論文の方法

* 原稿受理 昭和49年10月30日

** 正 会 員 茨城大学工学部 日立市中成沢町

*** 動燃事業団 茨城県大洗町

**** 昭和電工 大町市大町

はまた放電加熱開始後の円板外周部における非定常温度上昇にいたる時間を記録測定することにより, この材料の熱拡散率 $\kappa (=k/c\rho, c: \text{比熱}, \rho: \text{密度})$ も同時に測定することができる特長があり, 主として電極用黒鉛の各種についてこれらの測定結果を示す。

2 熱拡散率および熱衝撃強度測定法

2・1 中心部加熱の円板の非定常温度および熱応力分布

アーク炉用黒鉛のようにその温度が時間的に急激に変化する場合に厳密には準静的変化の取り扱いが問題となるから動的効果の解析およびさらに温度場とひずみ場の連成効果を含めた解析が必要である。しかし, ここでは黒鉛に対する関与する材料物性および変形速度の資料が乏しいから非連成とし, 熱応力はその瞬間の温度分布によって決定される準静的熱弾性問題として取り扱う。

円板の中心部の円形領域を局所的に加熱した場合の非定常熱応力の問題は Riney⁷⁾ によって解析されている。かれによると, 半径 b の円板の中心部 $0 \leq r \leq a$ に単位体積, 単位時間の発熱量 q のある円板の熱応力問題を初期温度ゼロ, 外側境界断熱の条件に対し温度場および応力場の解は次式で与えられる。

$$\frac{T}{Q_0} = \left(\frac{a}{b}\right)^2 \tau + 2 \left(\frac{a}{b}\right) \sum_i J_0(m_i r/b) \frac{J_1(m_i a/b)}{m_i^3 [J_0(m_i)]^2} [1 - \exp(-\tau m_i^2)] \quad (1)$$

$$\sigma_r/E\alpha Q_0 = -2 \left(\frac{a}{b}\right) \sum_i J_1(m_i r/b) \frac{J_1(m_i a/b)}{m_i^3 [J_0(m_i)]^2} [1 - \exp(-\tau m_i^2)] \frac{b}{m_i r} \quad (2)$$

$$\sigma_\theta/E\alpha Q_0 = 2 \left(\frac{a}{b}\right) \sum_i [J_1(m_i r/b) b/m_i r - J_0(m_i r/b)] \frac{J_1(m_i a/b)}{m_i^3 [J_0(m_i)]^2} [1 - \exp(-\tau m_i^2)] \quad (3)$$

ここに,

$$Q_0 = qb^2/k, \quad \tau = \kappa t/b^2 \quad (4)$$

上式の条件は空気中などの熱伝達の少ない静止ふん囲気保持した比較的薄い円板の中心部を急加熱を行なうことにより近似できる。

円板の加熱半径比 a/b の種々の場合について, (1)式により無次元温度 T/Q_0 , (2), (3)式により無次元熱応力 $\sigma_r/E\alpha Q_0, \sigma_\theta/E\alpha Q_0$ を無次元時間 τ をパラメータとして電算機 (HIPAC 103) によって容易に計算ができる。なおこれらの式の総和計算は15項までの計算を行なえば, 1%以内の精度になる。Fig. 1 は一例とし

Fig. 1. (a) Temperature distribution for the indicated values of the time parameter $\tau = \kappa t/b^2$.

The heating source is of radius $a/b=0.2$.

(b) Radial stress distributions for the indicated values of the time parameter $\tau = \kappa t/b^2$.

The heating source is of radius $a/b=0.2$.

(c) Circumferential stress distributions for the indicated values of the time parameter $\tau = \kappa t/b^2$. The heating source is of radius $a/b=0.2$.

て後述の実験条件に対応する $a/b=0.2$ の場合について(a)温度分布、(b)半径方向熱応力および(c)円周方向熱応力分布を示したものである。これによると、(a)温度分布は無次元時間 τ の経過につれて上昇し、加熱部以外の円板上の任意の位置に熱拡散波が到達し温度上昇にいたる無次元時間が求められる。また(b)半径方向および(c)円周方向の熱応力分布は時間の経過 ($\tau > 1/4$) につれて一定値に収れんする傾向がある。これらの熱応力の分布は a/b の値にもよるが、アーク電極用および原子炉用黒鉛のように内部発熱のある円柱の熱応力分布に類似し、そのモデルとして熱応力強度の測定に利用できる。

2・2 熱拡散率の測定法

上記の計算結果により、円板の外周付近に達する温度伝ばの無次元時間 τ を求めることができる。Fig. 2 は外周付近のいくつかの半径位置 r/b において加熱半径比 a/b の種々の場合について温度がゼロから正に転ずる特性値 τ_* を計算したものである。これらの値は

Fig. 2. Specific non-dimensional thermal diffusion time τ_* as a function of ratio of heating radius.

a/b とその位置における熱拡散波の特性無次元到達時間を意味するもので、これから円板材料の熱拡散率 $\kappa (=k/c\rho)$ を求めることができる。すなわち、ある加熱条件 a/b で半径位置 r における特性無次元時間を τ_* とすれば、

$$\kappa = b^2 \tau_* / t \quad (5)$$

ここに t は加熱開始後、外周付近のある半径位置の温度上昇にいたる時間であり、実験的に測定される。

2・3 熱衝撃強度の測定法

前節の加熱半径比 a/b なる円板の熱応力を表わす Fig. 1 (b)および(c)によると、 σ_r は圧縮応力で、 σ_θ は中心部で圧縮、外周部で引張応力が発生し、 a/b が比

Fig. 3. Specific non-dimensional thermal stress S_* and the position of maximum thermal stress as a function of ratio of heating radius.

較的小なる場合は圧縮応力は引張応力よりも著しく大きい。黒鉛材料の圧縮強度は引張強度の約3倍以上強い。それゆえ、黒鉛円板の熱衝撃破壊に支配的影響を及ぼす応力は円板外周部に発生する引張応力 σ_θ である。前述のように加熱開始後 τ が $1/4$ 以上経過すれば熱応力は a/b によって定まる特定の最大応力に収れんする。この最大の無次元熱応力を特性無次元熱応力 S_* 、

$$S_* = \sigma_{\theta max} / E\alpha Q_0 \quad (6)$$

と定義する。Fig. 3 は S_* の計算結果を a/b の関数として示したものである。これによると S_* は a/b の増大につれて急速に増大し、 $a/b=0.7$ 付近で極大になる。また図の点線は S_* の生ずる円板の半径位置を示したもので、外周からわずかに内側にある。 S_* に含まれる熱量 Q_0 は(4)式のように qb^2/k で、単位体積、時間当たりの発熱量 q は加熱電力 $W(KW)$ で表わせば、

$$q = \frac{0.2389 \times 3600 \beta W}{\pi a^2 h} [\text{kcal/m}^3\text{hr}] \quad (7)$$

ここに h は円板の厚さ (m) である。実験による温度境界条件としては熱発生が長く続く円板の温度が著しく高くなり、上下両表面の周囲空気への断熱条件が保持しにくくなり、ある補正が必要になる。(7)式の β は電極、導線等および円板における各種の熱損失を含む熱損失率で、理論と実験による温度分布の比率から決定される。本実験条件では $\tau=1/4$ (15 sec) にいたる加熱時間において円板上の数点で温度分布を熱電対により記録測定し、適当な特性値を用いて計算した理

論的温度分布と比較し, 5 秒後 $\beta=0.450$, 10 秒後 $\beta=0.452$, 15 秒後 $\beta=0.456$ を得, 結局近似的に $\beta=0.45$ とした.

いま, 上式の加熱熱量をうけて円板にクラックを生じ破壊を生ずるとすれば, この円板の熱衝撃強度は円板の物性値を一括した次式で表わされる.

$$\frac{\sigma_{\theta} k}{E \alpha} = S_* \frac{860 \beta W}{\pi h (a/b)^2} [\text{kcal/m} \cdot \text{hr}] = \Delta \quad (8)$$

上式の左辺は熱衝撃パラメータ, スポーリングファクタ⁹⁾などとして知られている. 本論文では熱衝撃強度とよび, Δ と記号つける. 上式によれば試験片円板の寸法と加熱条件が決まり, $\tau=1/4$ 以上の時間経過後の熱衝撃破壊に要する電力 $W(\text{KW})$ を測定すればこの円板の熱衝撃強度に関する材質のパラメータを一括して決定することができる. さらに材質の k , E および α が個々に求められていれば σ_{θ} を定量的に求めることができる. しかし, 熱衝撃強度 $\Delta=\sigma_{\theta} k/E\alpha$ は材料の熱応力に対する機械的ならびに熱的物性の異方性を考慮した強度の総合的な指標であるから, 直接的に材料の耐熱応力性能の評価に役立つものである.

以上の熱拡散率および熱衝撃強度は同一の円板試験片により同時に測定することができる. しかし, 熱拡散率実験のためには a/b が 0.1 程度の比較的小さい方がアークが安定であり, 温度測定点を広く多数選べるため都合がよい. 熱衝撃強度実験のためには a/b が比較的大きい方が熱応力分布が円柱状黒鉛電極の場合によく近似でき, かつその絶対値が大きく効率的であるが, a が大きいとアークが不安定になる. それゆえ, b の大小にもよるが, $a/b=0.2 \sim 0.3$ 程度に選ぶのが適当である.

2.4 実験装置

Fig. 4 は上述の熱拡散率 κ および熱衝撃強度 Δ の測定理論に対応するように試作した, アーク溶接機を利用したアーク放電加熱による実験装置を示す. 図において, ①は円板試験片, ②は黒鉛製電極, ③は同じく

Fig. 4. Thermal disk testing apparatus.

黒鉛製試験片支台, ④は実験装置台, ⑤は放電ギャップ設定弾性ばね, ⑥は電極取付けねじ, ⑦は放電開始用プッシュ, ⑧は放電ギャップ調整支柱, ⑨, ⑩は導線, ⑪は支脚, ⑫は透明台, ⑬はアーク発生機, ⑭, ⑮は電流, 電力変換器, ⑯は電力記録計, ⑰, ⑱は熱電対, ⑲は冷接点器, ⑳はオシロスコープ, ㉑は透明ケース, ㉒はケースおさえ, ㉓, ㉔は窒素ガスおよび導入管, ㉕は流量計である. 試験片円板は加熱域において一様に加熱されなければならない. アーク放電の安定化法としては種々の方法があるが, 直流アークを用いること, アーク放電ギャップを小さくし, 電極を冷却し放電面の消耗変形を軽減することが有効である. しかし, ここでは装置の都合上, 加熱半径比 $a/b=0.2$ とし, 交流アークにより, ギャップを 0.5 mm 一定とし, 最も融点または昇華点が高く, かつ加工が容易な黒鉛を電極とし, 1 回の放電試験毎に電極の端面を平面に整形してアークの安定化をはかった.

3 試料 黒鉛

Table I はその異方性を考慮して測定した試料黒鉛の一般的性質を示す. 試験片円板の寸法は直径 $2b=80$ mm, 厚さ $h=5$ mm とした. 試料 SDK-3 は主として予備実験に用いた.

Table I. Physical and mechanical properties of electrode graphite tested.

Specimen	Dir.	Apparent density (g/cm^3)	Young's modulus ($\times 10^4$ kg/mm^2)	Bending strength (kg/mm^2)	Electric resistivity ($\times 10^{-7}$ $\Omega \text{ cm}$)
SA	L	1.754	1 520	2.68	5.0
	R		—	—	—
	T		0.643	1.72	9.0
SB	L	1 590	0.865	1.39	6.2
	R		0.464	0.99	9.0
	T		0.483	0.92	9.0
SC	L	1 660	1.067	1.62	5.8
	R		0.491	0.96	9.9
	T		0.656	1.40	8.5
SD	L	1 564	0.782	1.07	11.6
	T		0.348	0.61	16.4
	R		0.522	0.96	14.4
SE	L	1 642	0.738	1.30	11.3
	R		0.561	1.08	12.5
	T		0.505	1.03	14.6
SDK-3	L	1.6	0.90	1.11	9.0
	R		—	—	—
	T		—	—	—

L=Longitudinal, R=Radial, T=Tangential

4 実験結果およびその考察

4.1 熱拡散率の実験

アーク電極用黒鉛 SA, SB, SC, SD および SE について加熱半径比 $a/b=0.2$ とし, $r/b=0.9$ の半径上に 3 個の熱電対をとりつけ, 温度拡散時間 t を測定してその平均を求めた. 熱拡散率 κ はこの場合の特性無

Table II. Thermal diffusivities $\kappa=k/c\rho$ for the electrode graphite.

Specimen	Diffusion time t (sec)	Thermal disk method κ (mm ² /sec)	Indirect method κ_i (mm ² /sec)
SA	0.976	182.1	182.5
SB	0.030	172.6	166.0
SC	1.089	163.2	168.4
SD	1.190	148.9	123.8
SE	1.210	146.9	109.9

($a/b=0.2$, $r/b=0.9$, $b=40$ mm, $\tau_*=0.1111$)

次元熱拡散時間 $\tau_*=0.1111$ から(5)式により決定した。Table II は5種の黒鉛に対応する t と κ の測定結果を示す。これらの試料に対する k , c , ρ の物性値を個々に求めて間接的に計算した熱拡散率 κ_i も同表に比較されている。これによれば、本実験の結果は間接的な κ_i の値とよく一致し、 κ_i は若干小さい傾向があるが、その大小の順序はSB材とSC材を除き一致している。

4.2 熱衝撃強度の実験

熱拡散率の実験と同時に種々の放電電力によって熱衝撃の加熱を行ない、加熱中のクラック発生にいたる時間を測定した。熱応力が最大飽和に達する加熱時間 t は $t=\tau b^2/\kappa=\tau c\rho b^2/k$ より平均温度 600℃に対応する物性値を用いて15秒までとし、その間にクラックが

Fig. 5. Thermal stress resistance as a function of power level for the electrode graphite.

発生しなければ新たにより大なる放電電力で実験を繰り返す。熱衝撃破壊を起こす放電電力のしきい値を各8個の試験片により決定した。熱衝撃クラックは外周から中心方向に発生しブラックガラスを介して明りょうに観測された。しかし室温に冷却する過程でクラックは閉じてしまう傾向がある。Fig.5 は5種の電極用黒鉛のクラック発生しきい電力を示したもので、熱衝撃強度の大小を示す。図の斜線の範囲ではクラック発生の可能性があり、このしきい電力以下では破壊せず、このしきい電力以上ではすべて破壊した。試料SAは15 KW で3個の実験のうち一例のみが破壊した。SA の下限しきい値は約 15 KW とみられる。

Table III は(8)式において熱損失率 $\beta=0.45$ として求めた5種の黒鉛の熱衝撃強度 A を示した。また、Table I に従って個々の物性値を組み合わせて間接的に求めた熱衝撃強度 A_i を示す。これを比較すると A と A_i はほぼ一致した傾向を示す。SA 材は実験的に抜群の強度を有するが、間接法による A_i ではそれほどでもない。

Table III. Thermal shock resistance $A=\sigma_0 k/E\alpha$ for the electrode graphite.

Specimen	Thermal disk method ($\times 10^4$ kcal/mhr)	Indirect method ($\times 10^4$ kcal/mhr)
SA	4.766	2.729
SB	2.471	1.755
SC	2.031	2.419
SD	1.393	1.375
SE	1.262	1.195

Fig. 6 は一例として SB, SD および SDK-3 について本論文の方法による円板に生じた熱衝撃クラックの発生と伝播の状況を示したものであるが、これらによると、クラックは一般にコークス粒の境界に比較的多く存在する空げき部を縫うように進行する。また主クラックの他にも発達しないヘア・クラックが比較的小さい SC, SD および SE 材に多いようにみ

Fig. 6. Typical fracture appearances of electrode graphite by thermal disk method.

える。熱衝撃強度の最も大なる SA 材では針状コークスでその粒径が比較的小さく、空げきが比較的小さく、組織が一見して緻密で空げきが均一に分散している。SB 材は組織が均一で、空げきが比較的小さく、丸味をおびているようにみえる。SC 材は組織が粗く、空げきの寸法が不均一である。SD 材は組織が粗く、比重も少なく空げが多く、曲げ強度も小さい。SE 材は一見組織が密であるが、コークス粒径が不均一で、細長いへア・クラック状の空げきが半径方向に分布している。

以上の熱衝撃強度と材質の関係を総合すると、単純な機械的強度は組織が緻密である方が一般に大きい、熱衝撃強度ではフィラー・コークスの性状、粒径およびその分布、バインダ・ピッチの性状、空げきの形状およびその分布など多くの因子が関与し、これらの総合的な影響を考慮する必要があると考えられる。なお、本論文で同時に測定された熱衝撃強度と熱拡散率を比較すると、両者に含まれる熱伝導率の因子からも明らかのように、これらの間に相関性がみられ、熱拡散率のよい黒鉛は熱衝撃強度も大なる傾向がみられる。

5 結 論

以上、中心加熱円板の非定常温度および熱応力を理論的に検討し、これらの分布状態が円板加熱半径比を合理的に選択することにより、電極のような円柱状黒鉛の通電発熱による熱応力分布状態によく近似しうることに着目し、この材料の熱衝撃強度および熱拡散率を同時に決定するアーク放電加熱による新しい実験方法を提案し、一連の実験的検討を行なった。ここに得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 円板の中心部加熱による非定常温度が円板の外周部に到達する無次元時間を種々の条件について計算し、これを特性無次元熱拡散時間 τ_* と定義し、この線図を与えた。これから円板の任意半径または外周における温度上昇開始時間 t を測定することにより、熱拡散率は $\kappa = b^2 \tau_* / t$ により決定できることを示した。

(2) 円板の中心部加熱による非定常熱応力は無次元時間 $\tau > 1/4$ において最大飽和値に収れんすることから、円板の熱衝撃破壊を支配する円周方向引張熱応力 σ_θ に対して種々の条件についてこの飽和熱応力を特性無次元熱応力 S_* と定義し、この線図を与えた。これから熱衝撃破壊をひき起こす加熱電力 W を測定することにより、熱衝撃強度 $\Delta = \sigma_\theta k / E \alpha = S_* \cdot (860 \beta W) / \pi h (a/b)^2$ により決定できることを示した。

(3) 上述の理論に対応するアーク放電加熱による熱拡散率と熱衝撃強度を同時に測定しうる実験装置を試作し、数種の電極用黒鉛について実験的研究を行なっ

た。これらの結果は関与する個々の物性値から間接的に求めて得られる値と比較し満足すべきものであることが確かめられた。従来、熱拡散率の測定法としてはレーザー等による瞬間加熱¹²⁾、アーク輻射光によるステップ加熱¹³⁾、正弦波状通電加熱等の方法があるが、これらの装置はいずれもかなり高価で取り扱いもかなりむずかしい。また、熱衝撃強度の実験的方法としては黒鉛円板に対する電子線やアーク放電加熱による例がある。電子線による例では点状加熱になり、実際の電極の応力分布と異なり、熱衝撃破壊を起こすことも困難である。また、従来のアーク放電加熱の実験は熱衝撃強度に影響する諸因子の理論的検討を行なっておらず比較試験にとどまる。本論文の方法は装置が比較的簡単に測定も簡単であり、熱衝撃強度と熱拡散率を同時に測定できる特長がある。また、熱源として簡単に制御しうる最も強力なアーク放電を用いているからこれらの測定を高温において行なうこともでき、電極用のみならず、原子炉用黒鉛および熱応力が問題となる導電性セラミクス等の耐熱材料に広く利用できる。

(昭和49年10月8日 第12回高温強度シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 金 順一, 岡村政彦, 炭素, **56**, 156 (1969).
- 2) 岡村政彦, 渡辺 誠, 白井千雄, 金 順一, **67**, 126 (1967).
- 3) Valachovic, R. S., G. T. Yahr, and J. M. Napier, Proc. Continuum Aspects of Graphite Design, Conf., 701105, 590, AEC (1970).
- 4) 岸本 弘, 水島三知, 炭素, **38**, 20 (1968).
- 5) King, C. R., Carbon, **8**, 476 (1970).
- 6) 鵜戸口英善, “材料強度工学ハンドブック”, p. 591 (1966) 朝倉書店
- 7) Riney, T. D., ASME, **E-28**, 631 (1961).
- 8) 水島三知, 岡田 純, “炭素材料” (1970) 共立出版
- 9) Manson, S. S., “Thermal Stress and Low Cycle Fatigue”, p. 275 (1966) McGraw-Hill
- 10) Mrozowski, S., Physical Properties Determining the Resistance of Carbons to Thermal Shock, 日本学術振興会における講演 (1963).
- 11) 鳥山四男, 他, “放電ハンドブック” (1958) 電気学会
- 12) Cowan, R. D., J. Appl. Phys., **32**, 1363 (1961); **34**, 926 (1963); Parker, W. J., et al., J. Appl. Phys., **32**, 1679 (1961); Barker, D. E., J. Nucl. Mater., **12**, 120 (1964).
- 13) 小林清志, 熊田俊明, 日本原子力学会誌, **9**, 58 (1967); **11**, 462 (1969); **11**, 664 (1969).
- 14) Juul, N. H., “Proc. Fifth Carbon Conf.”, **1**, 533 (1962) Pergamon Press