等方性黒鉛の力学特性に及ぼす圧縮予応力の影響*

奥 達雄^{*1}, 太田進哉^{*2}, 白石 稔^{*3}
衛藤基邦^{*4}, 後藤純孝^{*5}Effect of Compressive Prestress on the Mechanical Properties
of Isotropic GraphiteTatsuo OKU, Shinya OTA, Minoru SHIRAISHI,
Motokuni ETO and Yoshitaka GOTOH

Compressive prestresses were applied to isotropic fine-grained graphite at room temperature (RT) and high temperature (2010°C). As a result, decrease in Young's modulus due to high-temperature prestressing was 56% which was much larger than the 6.4% that was due to RT prestressing. This finding was considered to be due primarily to difference in degree of preferred orientation of crystallites in the graphite on the basis of Bacon anisotropy factor (BAF) from X-ray diffraction measurement of the prestressed specimens. Furthermore, high-temperature compressive prestressing produced an increase in the strength of the isotropic graphite, although room temperature prestressing produced no such effect. The results obtained here suggest that isotropic graphite which is subjected to high-temperature compressive stress becomes anisotropic.

Key Words: Isotropic Graphite, Orientation of Crystallite, Young's Modulus, X-Ray Diffraction, Compressive Prestress

1. 緒言

黒鉛材料に室温で圧縮あるいは引張り予応力を付加するとヤング率や機械的強度をはじめ種々の性質が変化することが知られている(1)~(3)。黒鉛材料を原子炉の構造材として用いる場合、原子炉内では種々の応力が発生する(4)。構造材の自重によるものや、素材の異方性が直接の原因となり温度や中性子束の不均一な分布に関連して発生するものもあり、これを照射誘起応力という。また、地震などによる外力の作用で発生する応力も考えられる。そこで炭素材料が応力を受けた場合、機械的性質がどのように変化するかということを把握しておくことは、炭素材料を構造材として使用する上で重要である。ここでは、原子炉級等方性黒鉛材料に室温および約2000°Cにおいて応力を加えたときヤング率および強度に及ぼす影響を調べ、その結果と原因について検討した。ここで、試験片に加えた圧縮予応力は、室温での平均圧縮強度の約90%である。応力を除去した後、室温におけるヤング率と強度の変化を評価し、結晶配向性な

どの微視構造の変化と関連づけて圧縮予応力の影響を検討することを目的とした。

2. 実験方法

2. 1 供試材料

供試材料として東洋炭素(株)製核融合炉用等方性微粒黒鉛IG-430を用いた。供試材料の主な特性をTable 1に示す。試験片の形状は直径10mmX20mmであった。

2. 2 圧縮試験

予応力を加える実験に先立って、室温において圧縮破壊試験を行った。最大容量98kN万能試験機を用いて、0.1mm/minのクロスヘッド速度で圧縮荷重を負荷した。その際、試験片の端面と試験機の耐圧盤との摩擦抵抗を少なくするために滑材としてポリエチレンシートを用いた。

Table 1 Typical properties of IG-430 graphite.

Graphite Grade	Bulk Density (kg/m ³)	Young's Modulus (GPa)	Tensile Strength (MPa)	Compressive Strength (MPa)	Bending Strength (MPa)
IG-430	1820	10.8	37.2	85.3	53.9

* 原稿受付 1995年2月21日。

^{*1} 正員, 茨城大学工学部 (〒316 日立市中成沢 4-12-1)。^{*2} 茨城大学大学院 [現: 旭硝子(株)]。^{*3} 資源環境技術総合研究所 (〒305 つくば市小野川 16-3)。^{*4} 日本原子力研究所 (〒319-11 茨城県那珂郡東海村)。^{*5} (株)日立製作所 (〒316 日立市幸町 3-1-1)。

室温で圧縮予応力を加える実験ではあらかじめ行った圧縮試験の結果を用いて平均圧縮強度の約90% (5.537 kN) を負荷した。また、2000℃では、室温での平均圧縮強度の95%に相当する圧縮予応力を付加した。黒鉛材料は高温において強度が高くなる性質を持つため、実際の予応力は高温での破壊応力に対してこの割合以下であったものと推測される。

2. 3 ヤング率の測定

応力負荷前後のヤング率 E は超音波探傷器 (三菱電機 (株) 製、FD-1800) を用いて、2 MHzの超音波振動子によって超音波伝播速度 v を測定することにより次式から求めた。

$$E = \rho v^2$$

ここで、 ρ は材料の見かけ密度である。

2. 4 圧裂試験

ヤング率測定を終了した試験片から直径10mmX長さ6mm程度に切断し、圧裂試験片とした。治具として内径11.5mmの円弧型圧子を用い、圧子と耐圧盤との間の摩擦抵抗を少なくするために、潤滑剤として機械用グリースを塗布した。圧裂試験はクロスヘッド速度0.5mm/minで行った。

2. 5 かたさ試験

圧裂試験片を採取した後の材料 (直径10mmX5mm) からかたさ試験片とX線回折用試験片を作製した。かたさ試験はダイナミック超微小かたさ試験機 (株) 島津製作所製、DUH-50) を用いて、ダイヤモンド三角錐圧子により15gで、押し込み荷重-深さ線図を求めた。かたさ試験は無負荷材と高温圧縮材についてのみ行った。

2. 6 X線回折実験

圧縮応力付加による微構造の変化を調べるためにX線回折装置によって圧縮応力付加前後の結晶の配向性を調べた。X線回折装置は回転対陰極型のRartaflex RU-300 (理学電機 (株) 製) であった。この装置では、Cuを対陰極とし、管電圧を40 kV、管電流を80 mAに設定した。回折強度はシンチレーション計数管で測定し、自動記録した。スリット系は、(002) 回折線の測定には、発散、散乱、受光の各スリットをそれぞれ1°、1°・0.3mmとした。また、スキャン速度は2°/min、サンプリングタイムは0.06sとした。

Baconは、多結晶黒鉛の(002) 回折強度の分布をX線カメラで測定し、対称軸と角度 ϕ 傾く方向の強度を $I(\phi)$ として表した。⁽⁵⁾この $I(\phi)$ は配向関数とよばれ、素材内の結晶配向性を表すパラメータとして用いられている。ここでは、X線回折装置を使って結晶の配向関数 $I(\phi)$ を測定した。試験片は、Fig.1に示すように、応力付加方向に対して垂直な方向から切り出した直径約1mm、長さ8mm程度の細い丸棒とした。まず、ゴニオメータ中心軸に試験片を立て、(002) 回折線のピーク付近の強度の角度依存性を調べた。次にFig.2に示すよう

Fig.1 Cutting plan of specimens for X-ray analysis after compressive test.

に、検出器を(002) 回折線のピーク位置に固定しておいて、ゴニオ軸の回転とともに(002) 回折線のピーク強度を0°から360°まで連続的に測定した。この時の測定条件は、40kV・80mA、スキャン速度45°/min、サンプリング幅0.2°であった。この方法で試験片を360°回転させる場合、0°から90°までの4組の $I(\phi)$ 対 ϕ の関係を求め、バックグラウンドを補正した後、これら4組を平均して、 $I(\phi)$ が最大となる ϕ の値を0°とした。なお、この $I(\phi)$ の平均化は試験片設置時のゴニオ軸とのずれの影響を少なくし、さらに、成型軸と対称軸とのずれを補正するためのものである。

3. 結果と考察

3. 1 圧縮予応力負荷後の残留ひずみ

室温で実施した圧縮試験 (9本) の結果から、平均の圧縮破壊応力は77.5 MPa (平均圧縮破壊荷重633 kg) であった。この結果を用いて室温で平均破壊応力の約90% (565 kg) に相当する予応力を負荷した。また約2000℃においては、室温での平均破壊応力(σ_f)の約95% (600 kg) に相当する応力を負荷した。試験前後の寸法の変化率をTable 2 に示す。

多結晶黒鉛に応力を加えた場合、付加応力が小さくて

Fig.2 Method of measurement for orientation function by thin rod specimen.

Table 2 Changes in length, Young's modulus and BAF due to compressive prestressing.

Property	Length Change $\Delta L/L(\%)$	Young's Modulus E(GPa)				BAF
		Axial	$\Delta E/E(\%)$	Radial	$\Delta E/E(\%)$	
No Loading	0	11.0	0	11.7	0	1.06
RT C-Loading	-0.16	-	-6.4	-	-1.8	1.45
HT C-Loading	-8.1	-	-56	-	-23	2.52

も除荷後、試験片の寸法は完全に元に戻らず残留ひずみを生じる。この場合圧縮応力を加えているので、残留ひずみは圧縮で、応力負荷方向に垂直な方向には伸びる。室温圧縮材の残留ひずみは負荷応力 $69.8\text{MPa}(=0.9\sigma_f)$ でわずか0.16%であるのに対して、高温圧縮材では負荷応力 $73.6\text{MPa}(=0.9\sigma_f)$ で8.1%の残留ひずみが観察された。また、密度の増加は室温圧縮材ではほとんどなかったのに対して、高温圧縮材では約0.3%の密度増加が観察された。圧縮応力を加えた場合の残留ひずみを構成する要素は、結晶粒内の変形及びき裂の生成などが考えられる。一方、高温圧縮材では、大きな残留縦ひずみとともに、残留横ひずみが観察された。高温で圧縮応力を付加したときの結晶粒の変形については明らかでないが、恐らく大きな変形を受けているものと推察される。また、粒子の移動あるいは回転による気孔の変形も残留ひずみに寄与すると思われる。

3. 2 ヤング率の変化

次に、圧縮応力付加前後のヤング率の変化を同じく Table 2 に示す。一般に、黒鉛材料のヤング率は付加圧縮応力レベルの増加に伴って減少することは良く知られている⁽¹⁾。室温では、付加応力 $69.8\text{MPa}(=0.9\sigma_f)$ で応力の付加方向に6.4%のヤング率の減少を示したのに対して、高温圧縮材では $73.6\text{MPa}(=0.9\sigma_f)$ で56%のヤング率の減少を示した。高温圧縮材のヤング率の減少は残留ひずみと同様に、室温の場合に比べて著しく大きい。黒鉛材料に室温で圧縮応力を加えたとき、ヤング率と残留ひずみの変化に相関性があり、応力付加前後のヤング率の比 (E/E_0) は残留縦ひずみの増加とともに減少することが報告されている⁽¹⁾。また、ヤング率比の変化の傾向についても銘柄や試験片の切り出し方向による差が少ないことが報告されている⁽²⁾。これはヤング率が同じ因子によって減少していることを示している。高温及び室温圧縮材の残留ひずみは大きなひらきがあるが、それらは異なる原因によっている可能性があり、そのためヤング率と残留ひずみとの間に比例関係があるかどうかは判定できない。しかし残留ひずみが大きくなると、ヤング率が減少する傾向があることを示している。一方、 $0.9\sigma_f$ の応力を付加した試験片について負荷方向に垂直な方向についてもヤング率を測定した。Table 2 から明らかなように、いずれの場合も応力負荷前よりも減少はしているが、付加応力

Table 3 Effects of compressive prestresses on disk diametral fracture strength.

Material	Disk Diametral Fracture Strength, σ_P (MPa)
Virgin	29.8 ± 1.2 (8)
Prestressed $0.6\sigma_f$ at RT	30.1 ± 0.7 (9)
Prestressed $0.7\sigma_f$ at RT	29.1 ± 0.7 (6)
Prestressed $0.9\sigma_f$ at RT	28.2 ± 2.2 (4)
Prestressed $0.9\sigma_f$ at HT	31.0 ± 0.5 (2)

方向よりもヤング率が高くなっていることを示している。

3. 3 強度の変化

一般に黒鉛材料に室温で圧縮応力を付加すると応力付加方向の引っ張り強さが減少することが知られている⁽¹⁾。ここでは圧裂試験を行って付加応力に垂直な方向の強度を調べた。本試験では、円弧型圧子と試験片との間の接触面積を計測できなかったため、圧裂引っ張り強さの推定は行わず、厚さ t 、半径 R なる円盤を集中荷重 P で圧縮するときの、荷重線上の引っ張り応力 $\sigma_P(=P/\pi Rt)$ を圧裂強度として応力レベルに対して比較した。その結果を Table 3 に示す。ここで、 σ_P は、平均値±標準偏差(試験片の数)を表している。室温では応力付加によって付加方向に垂直方向には強度はほとんど変化しないが、高温圧縮材で

Fig.3 Indentation load(L) and L/indented depth(h) as a function of h of IG-430 graphite specimen before and after high temperature compressive prestressing.

は、わずかな強度の増加がみられる。

無負荷材と高温圧縮予応力付加材に対するかたさ試験によって得られた荷重(L)－押し込み深さ(h)線図をFig.3に示す。ここで、L/hとhとの関係において、負荷曲線の最大荷重点における勾配Bは強度に比例し、除荷曲線の最大荷重点での勾配Dはヤング率にほぼ比例するという結果⁽⁶⁾を考慮すれば、強度とヤング率の変化をこれらの曲線から推定できることになる。すなわち、この図から高温圧縮予応力の付加により強度はやや増加し、ヤング率は減少することが分かる。これらの結果は圧裂試験及びヤング率測定の結果と一致している。

3. 4 結晶子配向の変化

室温及び高温圧縮材ともに、圧縮応力の付加方向及びそれに直角方向のヤング率は応力の付加前後に大きな差が見られた。そこで、圧縮応力の付加前後で結晶の配向性の変化を調べるためにX線回折実験を行った。Fig.4は無負荷材に対する(002)面からの反射強度を示している。(002)面からのピーク強度の試料回転角度依存性を、無負荷材、室温圧縮予応力付加材及び高温圧縮予応力付加材につ

Fig.4 (002) X-ray diffraction pattern of non-stressed thin rod specimen.

Fig.5 (002) peak intensity as a function of the rotating angle around axis of non-stressed thin rod specimen.

いて、それぞれFig.5～Fig.7に示す。これらの図が配向関数 $I(\phi)$ を求める基礎になる図である。これらの図において、バックグラウンドの補正を行った後、 $0^\circ \sim 90^\circ$ までの4組の $I(\phi)$ － ϕ プロットを平均して、 $I(\phi)$ が最大となる ϕ の値を 0° として 90° までをFig.8に示した。このとき配向関数は相対強度で表し、 $I(\phi)$ の最大値を1とした。

Fig.8の曲線を以下の4次式で近似した。

$$I(\phi) = d_0 + d_1 \phi + d_2 \phi^2 + d_3 \phi^3 + d_4 \phi^4$$

ここで $d_0 \sim d_4$ は定数である。その結果、次の式が得られる。

無負荷材の場合

$$I(\phi) = 0.999 + 0.013\phi - 0.186\phi^2 + 0.093\phi^3 - 0.008\phi^4$$

室温圧縮材の場合

$$I(\phi) = 0.998 + 0.004\phi - 1.406\phi^2 + 1.188\phi^3 - 0.287\phi^4$$

高温圧縮材の場合

$$I(\phi) = 1.002 + 0.066\phi - 2.865\phi^2 + 2.736\phi^3 - 0.746\phi^4$$

Baconは配向関数をもとに黒鉛素材の熱膨張係数を理論

Fig.6 (002) peak intensity as a function of the rotating angle around axis of room temperature compressive prestressed thin rod specimen.

Fig.7 (002) peak intensity as a function of the rotating angle around axis of high temperature compressive prestressed thin rod specimen.

Fig.8 Orientation function $I(\phi)$ as a function of rotating degree for the axis of thin rod specimen.

的に表し、材料の異方性を定量化する因子、すなわち B A F (Bacon Anisotropy Factor) を定義した⁽⁵⁾。配向関数をもとにした B A F 値の算出式を以下に示す。

$$BAF = \frac{2 \int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin^2 \phi d\phi}$$

B A F は材料が完全に等方的な場合は 1 となり、異方性が増すにつれて大きくなる。なお、配向性が強い材料では B A F の測定誤差が大きくなり、この値を機械的に求めることは望ましくないが、原子炉用黒鉛のように等方性の材料では、そのわずかな異方性を表す尺度として B A F は有効な因子になるとされている。各試料について上式から見積もった B A F の値を Table 2 の右端に示した。すなわち、X 線回折法から求めた B A F 値は無負荷材の場合 1.06、室温圧縮材の場合 1.45、高温圧縮材では 2.52 であった。室温圧縮材及び高温圧縮材のいずれも異方性が強くなっていることが分かる。これは圧縮応力の負荷により粒子が回転して結晶子の底面の配向が負荷方向に垂直な方向に優先配向することを意味するものと考えられる。その結果結晶子底面の配向方向の変化は、負荷方向のヤング率を減少させる因子となり、逆に負荷方向に垂直な方向にはヤング率を増加させる因子となったことが考えられる。しかし、応力負荷方向に垂直な方向についてもヤング率が低下することから、結晶子の配向方向の変化だけではなく、き裂の発生などその他の因子との複合的なヤング率減少のメカニズムがあるものと考えられる。

4. 結論

微粒等方性の黒鉛材料 IG-430 に室温と約 2000°C で圧縮応力を加え、応力負荷前後のヤング率及び結晶子配向性の変化を X 線回折によって調べた結果、次のことが明らかになった。

(1) 室温において圧縮予応力を負荷すると残留ひずみが生じ、ヤング率が低下する。その際、負荷応力の増加に伴って、残留ひずみは増加し、ヤング率は減少する。一方、約 2000°C において圧縮予応力を負荷すると、室温圧縮材に比べて残留ひずみは著しく増加し、ヤング率もまた大きく低下する。

(2) 室温で圧縮応力を付加した場合、応力付加方向に直角な方向の強度は応力付加前とほとんど変化がなく、約 2000°C で付加した場合、強度増加がみられる。

(3) X 線回折法による結晶子底面の配向性の変化を調べた結果、室温圧縮材及び高温圧縮材の両方について、結晶子底面の配向性が変化していることが分かった。異方性因子 B A F を算出すると、応力無負荷材では 1.06、室温圧縮材では 1.45、高温圧縮材では 2.52 であった。

(4) 圧縮応力負荷により結晶子が回転し、結晶子底面が負荷方向に垂直な方向に優先配向する。その結果、そのことが負荷方向のヤング率を減少させる因子となり、逆に負荷方向に垂直な方向にはヤング率を増加させる因子となったことが考えられる。しかし、応力負荷方向に垂直な方向についてもヤング率が低下することから、結晶子の配向方向の変化だけではなく、き裂の発生など他の因子との複合的なヤング率の減少のメカニズムが作用しているものと考えられる。

本研究の一部は、茨城大学工学部学生星野高志君、中島淳一君の卒業研究の一部として行われたものであり、実験・解析等について多大な協力を得た。ここに、深く感謝の意を表する。本研究の具体的な遂行にあたっては、茨城大学工学部機械工学科佐藤千之助教授（現 いわき明星大学教授）に大変お世話になった。心から感謝の意を表する。本研究で用いた試験材料は東洋炭素株式会社に提供して頂いた。ここに、感謝の意を表する。本研究の一部は、住友金属工業株式会社の支援を得て実施したものであることを付記し、ここに感謝の意を表する。

文 献

- (1) T. OKU, M. ETO, Carbon, 11(1973)639.
- (2) 齊藤・奥、炭素, 91(1977)129.
- (3) 奥、"炭素の機械的性質"「改訂炭素材料入門」(1984)63.
- (4) 奥、「核分裂炉・核融合炉用炭素材料の現状と課題」炭素材料学会セミナーテキスト(1990)1.
- (5) G.E. Bacon, J. Applied Chem. 6, 477(1956).
- (6) 奥・太田・衛藤ほか 2 名、炭素, 1993(No.156)15.