高温下の加圧による原子炉級黒鉛の異方性変化

齋藤 保*・松尾 秀人*・今井 久*

(昭和 58 年 10 月 25 日受理)

Crystallographic Anisotropy Change in Nuclear Grade Graphite Induced by Compressive Stress at High-Temperatures

Tamotsu Saito, Hideto Matsuo and Hisashi Imai

Japan Atomic Energy Research Institute,
Tokai-mura, Ibaraki-ken, Japan

A nuclear grade graphite, H327, was deformed by the application of 22.6 MPa compressive stress at temperatures of 20, 800, 1000 and 1200°C. Plastic deformation became larger with the stressing temperature, and the bulk density increase was mainly due to the longitudinal residual strain which was caused by the rupture and deformation of pores.

The deformation within graphite crystallites was not detected by conventional X-ray method, however, appreciable increase in crystallographic anisotropy was observed for samples stressed at above 1000°C. Moreover, these anisotropy changes were not recovered by the heat-treatments up to 2000°C. These results suggest that large local distortions must occur at the crystallite boundaries and some of these strains might be accommodated by the increase in crystallite preferred orientation.

1. 緒 言

日本原子力研究所で現在計画されている多目的高温ガス実験炉では構造材料の大部分が黒鉛材料である。黒鉛材料は結晶子が炭素六角網平面の積み重なった構造を持つため、その異方性は宿命的なものであり、炉心設計を複雑にする因子となっている。高温ガス実験炉用黒鉛材料については製造方法や原料を吟味することにより比較的等方性を示す銘柄の選定が行なわれてきた。しかし黒鉛材料の配向性は原子炉中で使用している間に変化する可能性もある。この黒鉛材料の配向性はX線回折による002回折線の強度分布から求められる。Bokrosら¹⁾は熱分解炭素を1100°C以上で照射すると炭素網面の選択的配向性が増すことを報告している。また、高温下の塑性変形によってガラス状炭素やPOCO黒鉛の配向性も変わることも知られているが^{2,3)}、これらの報告では応力付加時の温度が2000°Cを越えている。一方、高温ガス実験炉では、中性子束密度や温度の不均一な分布により最大

20 MPa程度の応力が生じることも予想されるが、炉心部の最高温度は1200°C程度である。したがって、原子炉級黒鉛材料の実験炉中における配向性変化のデータは不足しており、特に塑性変形による異方性変化についての明確な結論は出ていない。

ここでは、高温ガス実験炉の実用温度領域下(室温～1200°C)で圧縮応力を付加し塑性変形を生じさせた黒鉛材料について、炭素網面の選択的配向性の変化を測定し結果を考察した。

2. 実験方法

供試材は原子炉級黒鉛材料のなかでも比較的異方性の大きいH327である。この材料は米国のGLCC製の押出成型品で主原料は針状コークス系である。原素材の寸法は460φ×850 mmの円柱状で長軸方向が押出成型方向に相当する。加圧用試験片は10φ×20 mmに加工したもので、長軸方向を原素材の半径方向に採った。

圧縮応力付加にはレバー方式の高温加圧装置を用いた。約 6.7×10^{-3} Paの真空中で、室温および800, 1000, 1200°Cの各温度に昇温した試験片をその長軸方向から

* 日本原子力研究所燃料工学部：〒319-11 茨城県那珂郡東海村

加圧し、各温度で15分間保持した後、室温まで冷却し除荷した。除荷後、試験片の寸法と重量を測定し嵩密度を求めた。なお付加応力は22.6 MPaとしたが、この値はH327黒鉛の室温における圧縮強度(押出成型方向に垂直な方向)の0.7~0.8倍程度に相当する。

X線回折試験には理学電機製の回折装置RU-100PLを使用し、PGモノクロメーターと波高分析器で単色化したCuK α 線により配向関数($I(\phi)$)⁴⁾とX線パラメーターの測定を行なった。 $I(\phi)$ の測定には加圧後の各試験片を加圧方向を長軸方向とする約1.8 ϕ ×9 mmの丸棒状に再加工したものをを用いた。この試験片をX線回折装置のゴニオメーター中心軸に設置し、ゴニオメーターの回転とともに002回折線強度を連続測定する方法⁵⁾から $I(\phi)$ 曲線を得た。なお回折線強度の検出にはシンチレーション計数管を用い、スリット系は1°-1°-0.15 mmとした。またX線パラメーターの測定には試料を粒径100 μ m程度に粉碎したものをを用い、回折線図形の器械的誤差は高純度シリコンで補正した。スリット系は002回折線の測定では1/6°-1/6°-0.15 mm, 004回折線では1/2°-1/2°-0.15 mm, 110~006回折線には1°-1°-0.15 mmとし、さらに高角側では3°-3°-0.3 mmを用いた。

3. 測定結果

3.1 試験片の変形と嵩密度

Fig.1は加圧時の温度増加に伴う嵩密度の増加と加圧方向の寸法収縮率(残留縦ひずみ)を表わす。同図に示した測定値の幅はそれぞれ3本の試験片から得た結果である。高温で加圧したもののほど変化量が大きく、例えば1200℃で加圧した試験片の残留縦ひずみは室温下の加圧時の2倍程度(約0.5%の収縮)を示した。一方、試験片の直径方向の変化量は少なく、この方向では加圧温度による有意差を検出できなかった。

3.2 X線パラメーター

結晶粒内の高温加圧効果を検討するため、格子定数 c_0 , a_0 と c 軸方向の格子ひずみ σ_c を測定し、未処理試料の値と比較してTable 1に示した。 c_0 は004, 006, 008回折線からNelson-Riley関数⁶⁾を使って求め、 a_0 は110回折線から得た値であるが、加圧効果はともに認められなかった。また σ_c はErgunの方法^{7,8)}に従って002~008までの4本の回折線から求めた格子ひずみであるが、このパラメーターについても有意差を検出できなかった。

3.3 配向関数

$I(\phi)$ プロットの実測例として未処理の試験片および1200℃で加圧した各2本の試験片の測定結果をFig.2に示した。 ϕ は供試素材の押出成型軸に垂直な方向と002

Fig. 1 Changes in bulk density and length of the H327 specimen stressed at several temperatures.

Table 1 Lattice constant and c-axis lattice strain measurements after heat-treatments under 22.6 MPa.

HTT [°C]	Lattice Constant [Å]		Lattice Strain σ_c
	c_0	a_0	
(as received)	6.714	2.462	0.010
20	6.714	2.461	0.009
800	6.713	2.462	0.010
1000	6.714	2.462	0.009
1200	6.714	2.462	0.010

Fig. 2 Plot of $I(\phi)$ as a function of ϕ for H327 graphite.

面の法線とのなす角である。 $I(\phi)$ は002面の法線密度分布を表わし、 $\phi=0^\circ$ に対応する最大値を1として表示したもので、 $\phi=90^\circ$ に対応する値が押出軸方向の $I(\phi)$ 値となる。なお $I(\phi)$ 値を決定する際には、試験片とゴニオメーター中心軸とのずれによる影響を軽減するため、試験片を 360° 回転させながら4組の $I(\phi)$ プロットを求め、バック・グラウンドの補正後これら4組のプロットを平均した。Fig.2から 1200°C で加圧した試験片は未処理のものに比べて ϕ の小さい領域で曲線の立ち上がり方が鋭どく、さらに $I(90^\circ)$ 値も減少しており炭素網面の配向性が高温下の加圧により増していることがわかる。

配向性変化の比較を容易にするため、実測した $I(\phi)$ 曲線を以下に示す2種類の近似式で表わした。

$$I(\phi) = A \cos^M \phi + B \quad (1)$$

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

(1)式はBaconの式⁴⁾を修正したもの⁹⁾で A, B, M は定数、 $A+B=1$ と定義されている。一方(2)式は4次の多項式で近似したもので、 $d_0 \sim d_4$ は定数である。Fig.3は未処理試験片の $I(\phi)$ 曲線をこれら2種類の式で近似した結果である。4次式は全体的にみると実測値とかなり良く一致しているが、曲線の立ち上がり方が鋭どくなる $\phi < 30^\circ$ 領域では実験値との合いが悪い。Baconの式で近似する際には主として測定精度の高い領域の実測値、すなわち $(I(\phi)_{\max} + I(\phi)_{\min})/2$ より大きい $I(\phi)$ 値をもとに計算したが、 $\phi < 30^\circ$ 領域では4次式より良い結果が得られた。

加圧時の温度増加に伴う $I(\phi)$ 変化をFig.4に示した。各曲線はそれぞれ同一条件で処理した2本の試験片の測定結果を近似式で表わして平均したものでFig.4(a)は近似式として(1)式を、Fig.4(b)では(2)式を用いている。

Fig. 3 Comparison of two orientation functions with the experimental data for as received H327 graphite.

Fig. 4 $I(\phi)$ curves for H327 graphite stressed at several temperatures.

(a) Approximated with equ. [1].

(b) Equ. [2].

両近似式の結果とも、加圧温度が 1000°C を越えると $I(\phi)$ 曲線に鋭どきが増し炭素網面の選択的配向性が増加する傾向にあることを示している。

これらの配向性変化を定量化するためBAF (Bacon Anisotropy Factor)⁴⁾の算出を行なった。配向関数として(1)式および(2)式を使って得たBAF値を加圧方向の収縮率と対応させてFig.5に示した。両式から得た値に多少のずれはあるが、BAFは圧縮変形量の増加とともに大きくなる傾向を示しており、変形量が最大(0.5%)の試験片では5%程度のBAF増が認められる。しかし、これらのBAF値は各々2本の試験片の値を平均したものであり図中に示した数パーセントのばらつきを考慮する必要がある。

以上に述べた配向性変化について、その熱的安定性を

Fig. 5 Increase in Bacon Anisotropy Factor, BAF , with the shrinkage of H327 specimen.
○ : calculated after Bacon⁴⁾ using equ. [1] as orientation function,
● : equ. [2] as orientation function.

検討するため最高温度 2000°C までの加熱処理試験を行ない結果を Fig. 6 に示した。Fig. 6(a) は加圧後 5% の BAF 増の生じた試験片を 1.3×10^{-2} Pa の真空中 1300°C で 2 時間、あるいは 2000°C で 1 時間熱処理した結果である。また Fig. 6(b) に参考のため未荷重の試験片を同一条件で熱処理した結果を示したが、ともに $I(\phi)$ 曲線の変化はほとんど認められなかった。

4. 考 察

嵩密度が圧縮応力付加によって増加する現象は加圧時の温度が高いものほど大きいが、室温下の加圧後にもすでに認められた。室温下の加圧による嵩密度の増加については著者(斎藤)らの報告がある¹⁰⁾。その実験では H327 黒鉛に室温下で圧縮強度の 90% までの応力を付加し、除荷後に認められる体積減少が残留縦ひずみによるものであり、このひずみの原因は主として気孔の変形や破壊によるものであることを明らかにした。高温下の加圧の場合も同様に、体積減少は残留縦ひずみと対応しており横ひずみの影響はほとんど認められなかった。また結晶粒内の変形が格子定数や格子ひずみの変化としては検出できない程度であるため、体積減少の主原因も気孔の変形や破壊によるものと考えられる。

一方、加圧時の温度が 1000°C を越えると炭素網面の選択的配向性の増加が認められる。この配向性変化の検定には実測した配向関数を 2 種類の式で近似して比較する方法を採ったが、近似式としてはこの他多くの式が提

Fig. 6 Plot of $I(\phi)$ as a function of ϕ for H327 graphite after annealing at 1300°C and 2000°C.

(a) Stressed at 22.6 MPa and at 1200°C before annealing.
(b) As received.

案されている。今回用いた Bacon の式は Horton¹¹⁾ が数種類の近似式について検討した結果、 ϕ が $0^\circ \sim 90^\circ$ の全領域にわたる $I(\phi)$ 値を求める際に適することを報告しており、一方 4 次式で近似する方法は準等方性黒鉛材料では Bacon の式より良い結果が得られている¹²⁾。しかし Fig. 3 の結果が示すように比較的配向性の強い H327 黒鉛の場合、4 次式による近似は $I(\phi)$ 値の大きい領域に限るとその適合性が Bacon の式より劣っている。したがって H327 黒鉛の真の配向関数はこれら 2 種類の式の中間的あるいは Bacon の式に若干近いものと考えられる。なお今回の実験では配向関数測定用試験片の長軸方向を圧縮応力付加方向としたが、この方向が必ずしも配向関数の加圧効果を確かめる上で適切とは言えない。例えば

試験片の直径方向から加圧できれば応力付加効果はさらに増すものと考えられるが、原素材の成型押出方向も考慮する必要があり作業が複雑になるため、これら加圧方向の検討は行なわなかった。

加圧によって生じたひずみエネルギーは気孔の変形や破壊、あるいはマイクロクラックの生成などによって一部は緩和されるが、一部は材料中に蓄積されるものと考えられる。ひずみが結晶粒内に均一に蓄積されている可能性は格子定数や格子ひずみの測定結果から否定的であるため、これらのひずみは結晶粒界やマイクロクラック周辺などに偏在することが予想される。Bokrosら¹⁾は炭素網面の配向性増加が照射温度 1100°C 以上の中性子照射によっても起ることを示しており、その原因を照射により結晶粒界に蓄積されたひずみが結晶子の配向性を増すことによって緩和されることで説明している。今回の実験では中性子照射の場合とひずみの生成される過程は異なるであろう。しかし、圧縮応力付加によるひずみも結晶粒界に蓄積されることがわかった。加圧時の温度が十分高い場合、あるいは蓄積されたひずみが増大した場合にはひずみの緩和が起る。その緩和は炭素網面の選択的配向が促進することによって生じると考えられる。一方、室温下の応力付加による塑性変形は 1000°C 程度の熱処理で回復することが報告されており¹³⁾、ヤング率変化についても同様の回復現象が知られている¹⁴⁾。今回の高温下の圧縮応力付加試験では物性値の測定を行っていない。しかし、配向性変化が 2000°C までの加熱処理によっても回復しないという実験結果は上述の考え、すなわち加圧によるひずみエネルギーが炭素網面の配向性の増加により緩和されるという考えを裏付け、室温下の加圧による場合と異なる物性変化が予想される。

5. 結 論

原子炉級黒鉛材料 H327 について高温ガス実験炉の実用温度領域下(室温~1200°C)で圧縮荷重を負荷し、これらの加圧によって材料に与える影響を検討した結果、以下の結論を得た。

1. 加圧時の温度が高いものほど残留ひずみが大きく嵩密度の増加も大きい。一方、横ひずみについては変化量が少なく加圧温度による差異を検出できなかった。

2. 試験片全体の変形量に比べ、結晶粒内の塑性変形は格子定数や格子ひずみの変化として表われないほど少ない。塑性変形によって嵩密度は増加するが、その主な原因として気孔の破壊や変形による気孔率の低下が考えられる。

3. 配向関数として修正した Bacon の式と 4 次の多項式を検討した結果、H327 黒鉛では前者がわずかに実測値との適合性に優れている。

4. 加圧時の温度が 1000°C 以上になると炭素網面の選択的配向性の増加することが $I(\phi)$ 曲線の形状変化および BAF の増加から検出された。

5. BAF 値による配向性変化の検定は定量的ではあるが誤差が大きく、今回の場合のように変化量が比較的小さい場合には $I(\phi)$ 曲線の形状変化を直接観察する方法を併用する必要がある。

6. 圧縮応力付加による配向性の変化は、結晶粒界に蓄積されたひずみが網面の選択的配向性を増すことにより緩和されるためと考えられ、これらの配向性変化は 2000°C までの焼鈍実験によっても回復しなかった。

文 献

- 1) J. C. Bokros and R. J. Price, *Carbon* **5**, 301 (1967).
- 2) D. B. Fischbach, *Carbon* **7**, 196 (1969).
- 3) E. G. Zukas, J. A. O'Rourke, P. E. Armstrong and W. V. Green, *Carbon* **11**, 317 (1973).
- 4) G. E. Bacon, *J. Appl. Chem.* **6**, 477 (1956).
- 5) O. J. Guentert, *J. Chem. Phys.* **37**, 884 (1962).
- 6) J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160 (1945).
- 7) S. Ergun, *Carbon* **14**, 139 (1967).
- 8) E. Fitzer and S. Weisenburger, *Carbon* **12**, 657 (1974).
- 9) D. R. Schryer, *Carbon* **18**, 225 (1980).
- 10) 斎藤 保, 奥 達雄, 炭素 **1977** [No. 91] 129.
- 11) W. S. Horton, *Carbon* **17**, 153 (1979).
- 12) 松尾秀人, 斎藤 保, 炭素 **1982** [No. 109] 66.
- 13) G. M. Jenkins, *Brit. J. Appl. Phys.* **13**, 30 (1962).
- 14) M. Eto and T. Oku, *J. Nucl. Mater.* **46**, 315 (1973).