原子炉用黒鉛の製造について

東海電極製造株式会社 齋 藤 義 平

Production of Reactor grade Graphite

Yoshihira Saito

(Tokai Electrode Mfg. Co.)

Production and Properties of reactor graphite are reported in details.

1. 緒 言

当社では昭和 29 年以来小規模に原子炉用黒鉛の試作研究を続けてきたが、昭和 31 年 9 月原子力平和利用試験研究費の受託を契機として、原子炉用黒鉛製造の主目標を高密度、高純度、かつ異方性の少ない製品の国産化におき名古屋工場、茅ヶ崎工場、技術研究所の三事業所をあげて試作研究を行なった。

その結果一般特性においては外国品と同程度の製品の工業的生産が可能の見通しが得られたのでつぎにその製造法と得られた製品特性の一部を報告する。

2. 製造方法

原子炉用黒鉛に対して要求される性質は、高密度、高純度、かつ異方性の少ないことである。まず第 1 の高密度黒鉛を製造するためには種々の条件が考慮されるが特に原料コークスにカーボン・ブラックを混入することおよびピッチ滲透をする。第 2 の高純度黒鉛を製造するためには製造工程中の硼素の汚染を防止し、黒鉛化時に高温化学処理を行う。第 3 の異方性の少ない黒鉛の製造には熱圧型込成形法を行うことがもつとも適してい

ることを確認して試作研究に採用した。

以上の観点から製造方法は熱圧型込成形に重点をおいて試作を行う一方、将来量産するためには能率的な押出成形によらねばならない場合もあるのでこれによる試作もあわせて実施した。

i) 原 料

多数の国産および輸入コークス、カーボン・ブラック、ピッチ等の原料についてクルクミン発色分析法により硼素分を調査し Table 1 に示す原料を選択使用した。

ii) 製造方法

熱圧型込成形法による製造——石油コークスを一定の粒度に粉碎、篩分した後、予備試験により得られたもつとも高密度を与える配合割合にしたがつて石油コークスとカーボン・ブラックを混合し、ついでピッチを加え 150~200°C で捏合した。つぎにこの捏合物を型に入れ水圧器で温度 140~150°C、圧力 500~700 kg/cm² で型込成形を行なった。かようにして得た成形品を原料と同質の石油コークスを充填した焼成炉で焼成時間 182 hrs、最高温度 1,270°C で焼成した。焼成品はさらに同質の石油コークスを充填した抵抗式電気炉で 10,000~15,000 kwh/t の電力を用い最高温度 2,700~3,000°C で黒鉛化した。この際ハ

Table 1. Properties of Raw Materials

Raw Material	Source	Volatile matter (%)	Fixed Carbon (%)	Ash (%)	Boron (p.p.m)	Melting Point (°C)	Free Carbon (%)	Particle Size (mμ)
Coke	Lockport	0.68	98.83	0.43	0.3	—	—	—
Carbon Black	Tokai Electrode mfg. Co.	1.56	98.0	0.02	0.4	—	—	—
Pitch	A(Japan)	51.27	48.65	0.08	1.0	69	1.63	20~100

ロゲン系ガスを通じて脱灰および脱硼素を行なった。

押出成形法による製造——原料には Table 1 に示したものを使用し、まず石油コークスを粉碎、分級し、コークス粒 40 部粉 60 部ピッチ 33 部を配合して 130°C で捏合した。ついでこの捏合物を水圧成形機で 150~200 kg/cm² の圧力で押出成形した。このようにして得た成形品を既設焼成炉に入れ最高温度 1,000°C で焼成した。焼成品は原料と同質のピッチを滲透して黒鉛化炉に入れ原料と同質の石油コークスを充填して最高温度 2,800°C で黒鉛化した。この場合は高温化学処理を併用しなかつた。

iii) 製品寸法

試作品の仕上り寸法は熱圧型込成形の場合は 100×100×500 m/m を押出成形の場合は 100×100×1,000 m/m を標準にした。

3. 研究結果

i) 高密度黒鉛にたいする結果 カーボン・ブラック混用の場合

原料コークスにカーボン・ブラックを混用するとカーボン・ブラックがコークス粒子間を充填しかつ加熱によりカーボン・ブラックの収縮作用のため高密度黒鉛を得ることができる。その混用率は石油コークスの種類および粒度、石炭ピッチの種類が一定の場合はカーボン・ブラックの性質とくに粒子径により定まる。80 mμ 程度のカーボン・ブラックを使用すると成形に適当な捏合物を得るためにピッチを比較的多く要し 10% 以上混用することは困難であり、かえつて製品の密度が低くなる。10% 以下の場合は石油コークス 100 部にたいし、カーボン・ブラック 4 部の混用が最大の密度、したがって、最小の気孔率を示すことを明らかにした⁷⁾。この配合条件で得られた製品 (AG 2) の一般特性は Table 2 中に示すとおりである。これによると密度は 1.67 である。カーボン・ブラックの種類を変えて 300~400 mμ 程度の粒径のものを混用して密度 1.73 以上のものが得られているが、この詳細に関しては別の機会に報告するつもりである。

ピッチ滲透による場合

Table 2. Properties of Reactor Graphite

Graphite		Specific Resistance ($\times 10^{-4}$ Ωcm)	Flexural Strength (kg/cm ²)	Apparent Density (g/cc)	Porosity (%)	Coefficient of Thermal Expansion ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Elastic modulus (kg/mm ²)	Ash (%)	Boron (p.p.m.)
AG 1	Parallel to grain	6.6	276	1.65	25.0	1.33	1,031	0.05>	0.5>
	Perpendicular to grain	9.1	145	—	—	3.10	464	—	—
	Ratio	0.73	0.83	—	—	0.43	0.64	—	—
AG 2	Parallel to grain	12.5	161	1.67	22.7	2.61	—	0.01>	0.1>
	Perpendicular to Grain	13.9	148	—	—	3.19	—	—	—
	Ratio	0.90	0.92	—	—	0.82	—	—	—
AG 3	Parallel to Grain	10.5	260	1.72	21.6	2.57	665	0.01>	0.1>
	Perpendicular to Grain	11.6	238	—	—	3.15	530	—	—
	Ratio	0.91	0.92	—	—	0.82	0.80	—	—
AGOT	Parallel to Grain	7.6	147	1.70	24.0	1.44	1,050	0.07>	0.5>
	Perpendicular to Grain	10.1	—	—	—	2.70	770	—	—
	Ratio	0.75	—	—	—	0.53	0.73	—	—

AG 1: Extruded, Pitch Impregnated Stock

AG 2: Hot molded Stock

AG 3: Hot molded, Pitch Impregnated Stock

AGOT: Catalogue Value of National Carbon Co.

Table 3. Effect of Pitch Impregnation on Properties of Graphite

Times of Impregnation		Specific Resistance ($\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)	Flexural Strength (kg/cm^2)	Apparent Density (g/cc)	Porosity (%)	Coefficient of Thermal Expansion ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	Elastic Modulus (kg/mm^2)
Not Impregnated	Parallel	9.7	127	1.54	29.7	1.71	785
	Parpendicular	13.8	89	—	—	3.38	456
1 Time of Impregnation	Parallel	8.1	166	1.64	25.2	1.58	1,301
	Parpendicular	11.6	128	—	—	3.29	605
2 Times of Impregnation	Parallel	9.2	208	1.71	21.6	1.63	1,087
	Parpendicular	9.9	153	—	—	3.17	654
3 Times of Impregnation	Parallel	6.0	223	1.77	19.0	1.44	1,127
	Parpendicular	9.0	176	—	—	3.27	687

黒鉛の気孔をピッチを渗透，焼成することより充填して高密度黒鉛の製造に関する基礎研究結果は当社の三谷，土肥²⁾等が発表しているが，原子炉用黒鉛の原料に使用したロックポートコークスについてピッチ渗透を繰返した場合の密度の向上ならびにその他の特性変化の一例を Table 3 に示す。これから判るとおりロックポート・コークスは加熱による収縮が比較的小さいために，得られた黒鉛化品の密度は比較的低い，したがって渗透による密度の増加は大きく渗透 1 回目は 0.1 程度 2 回目，3 回目は 0.06~0.07 程度向上している。試作で得られた製品 (AG 1) の平均特性は Table 2 中に示すとおりである。また熱圧型込成形品 (AG 2) をピッチ渗透した製品 (AG 3) は密度が 1 回渗透で 0.05 程度向上し Table 2 中に示すとおり 1.72 のものが得られた。

ii) 高純度黒鉛に対する結果

高純度黒鉛特に中性子吸収断面積の大きい硼素の含有量の極めて少ない黒鉛を製造するために，製造工程中の硼素の挙動に関して基礎調査を行ないその結果を 32 年 1 月に行なわれた第 1 回原子力シンポジウム³⁾ および東海技報⁴⁾ に発表した。この結果にもとづき，製造工程中の硼素汚染にとくに注意して中間工業的規模で試作した結果 Table 2 中に示すとおりガス脱灰等の特殊処理を施さなくとも灰分 0.05% 以下硼素 0.5 p.p.m. 以下の製品が得られた。このものは反射材として十分使用できるものと思われる。

また，ハロゲン系ガスによる中間工業的規模の

高温化学処理で Table 2 中に示もとおり，黒鉛中の灰分は 0.01% 以下硼素は 0.1 p.p.m. 以下に激減させることができ，減速材として優越な特性をもつ高純度黒鉛の製造法を確立した。

iii) 異方性が少ない黒鉛に対する結果

Table 2 からわかるとおり，押出成形品の電気抵抗，曲げ強さ，熱膨脹係数の方向比は試作品でも比較のために Table 2 に掲げた National Carbon Co. のカタログに示された AGOT 品でも 0.4~0.8 であるが，熱圧型込成形により製造された製品のそれは 0.8~0.95 で極めて異方性が少なく，原子炉用黒鉛としてもつとも優れた性能をもつことがわかる。かように熱圧型込成形品が方向性が少ないのは成形圧力が比較的に低いからコークス粒子が層状に並ぶことが少ないためと思われる。

4. 結 論

31 年度原子力平和利用研究補助金を受託して原子炉用黒鉛の試作研究を行なった結果，高密度の点では 80 mμ 程度の粒径のカーボン・ブラックをコークス 100 部に対し 4 部混用することにより密度 1.67 のものが得られ，さらにピッチ渗透することにより 1.72 の原子炉黒鉛として適当と思われる密度の製品が得られた。

高純度の点では硼素の汚染を防止して製造することにより反射材級の製品が得られ，さらにハロゲン系ガスで高温化学処理をすることにより灰分 0.01% 以下硼素 0.1 p.p.m. 以下の減速材級の製品が得られた。

また方向性の少ない点では熱圧型込成形法により方向比 0.8 以上の製品が得られ、原子炉用黒鉛の製造目標を達成し、一般特性においては外国品に劣らない原子炉用黒鉛の工業的生産の可能の見通しが得られた。

本試作品の中性子特性に関しては測定依頼中であり今後発表できることと思われる。

文 献

- (1) 高吉・桜井, 第1回政府育成原子力技術発表会
昭和 32 年 3 月 26 日
技術部・東海電極技報, 18, 1. 31, (1957)
- (2) 三谷・土肥, 炭素, 6; 38, (1957)
- (3) 斎藤・山口, 第1回原子力カシンポジウム, 昭和 32 年 1 月 15 日
- (4) 斎藤・山口, 東海電極技報, 18, 1. 3, (1957)

炭素製品の沿革 (化学便覧, 永井雅夫より)

工業材料としての炭素は登場して約 150 年になり, 新しい材料としてつぎつぎに採用されて有効な役目を果して来た。耐火性電導材として, 電極, 電刷子, アーク・カーボン。化学的に安定な材料としては, 単体または複合体の形で耐蝕材料として急速に伸びつつある。固体潤滑性は機械用摺動材料, 超耐火性は窯業材料として実用されて来た。最近ではその核的特性を活用して原子炉の減速材, 反射材として大型原子炉には不可欠な材料となつた。こうした用途はまた炭素の特性の究

明, 炭素製品の進歩を促して, 超純度の形に於て, あるいは他の物質との複合体として, その機能を向上してきた。かくて炭素材料は金属材料, 非金属材料, あるいは有機材料の領域に進出して, それらの達成し得なかつた機能を發揮し, 将来ますますその進歩発展が期待されているものである。

炭素製品の各用途別に最初に工業化された年代は次の通りである。

第1表 炭素製品の沿革

炭 素 製 品	年 代	国	日 本
電 池 用 カ ー ボ ン	1808	イギリス H. Davy	1884 日本カーボン (小沢)
電 話 器 用 "	1877	アメリカ T. Edison	1889 同 上
アークカーボン (探照)	1887	" "	1919 揖斐川電工
" (映画)	"	" "	1935 朝鮮窒素
電 刷 子	1883	フランス Farbe	1914 大三位 (竹内)
カ ー ボ ン ・ ス ラ イ ダ ー	1920	ド イ ツ Siemens	1941 東海電極
整 流 器 黒 鉛 陽 極	—	不 詳	1927 同 上
同 上 大 型	—	同 上	1937 同 上
高 炉 用 ブ ロ ッ ク	1860	ド イ ツ	1950 同 上
電 極 (炭 素)	1876	フランス Brush	
" (人 造 黒 鉛)	1898	アメリカ Acheson	1924 東海電極 (永井)
" (天 然 黒 鉛)	—	—	1898 仙台紡 (藤山)
" (ゼーダーベルク)	1907	ノールウエー Söderberg	1921 電気化学
カ ー ベ ー ト	1937	アメリカ Acheson	1950 日本カーボン, 東海電極
カ ー ボ ン ・ パ ッ キ ン	1884	ド イ ツ Barns	1919 大三位 (竹内)
原 子 炉 用 黒 鉛	1942	アメリカ Fermi	1957 昭和電工, 東海電極

日本において現在 (1957) これらの炭素製品の 年生産総額は約 100 億を超えている。