

レーザーフラッシュ法による微粒等方性黒鉛材料の室温から2000°Cまでの熱拡散率測定

松尾 秀人

(平成元年6月17日受理)

Measurements of Thermal Diffusivities of Fine-Grained Isotropic Graphites from Room Temperature to 2000°C by Laser Flash Method

Hideto Matsuo

The thermal diffusivities of POCO graphite AXM-5Q1 and isotropic graphite IG-110, the candidate graphite material for a High-Temperature Engineering Test Reactor (HTTR), were measured from room temperature to around 2000°C by laser flash method. The thermal conductivities of these materials were also calculated using the literature values of heat capacities. AXM-5Q1 showed a little different behavior at around room temperature to 100°C comparing with the results previously reported in the literatures, whereas at high temperatures it showed almost the same values. Measurements on IG-110 graphite were made on the specimens cut from two graphite blocks, and the mean value and its standard deviation were determined. Measurements were also made on neutron-irradiated IG-110 as well. The conductivities were found to decrease after irradiation and a different temperature dependence was observed. They showed a peak at around 200°C, the degree of the decrease depending on irradiation condition. It was considered that the shift of the peak was caused owing to the degradation of crystallites by neutron irradiation.

1. 緒言

日本原子力研究所で開発研究を進めている高温工学試験研究炉 (HTTR, High-Temperature Engineering Test Reactor) ではその炉心の主要構造材料として黒鉛材料が使用され、また冷却材ヘリウムガスの出口最高温度は950°Cで設計されている。このため、その使用黒鉛材料の高温における諸性質の照射前ならびにそれらの中性子照射効果は原子炉の設計および安全解析にとって必要不可欠なデータであり、この中でも高温熱伝導率は極めて重要な特性のうちの1つである。

多結晶黒鉛材料の高温熱伝導率に関する研究は従来から数多く報告されてきており、その熱伝導率の大きさ及び温度依存性は黒鉛材料の種類によって著しく異なることが知られている。一方、理論的検討もなされている¹⁾。すなわち、熱伝導率は原料、製造方法の違いによる結晶子の黒鉛化度や配向性、気孔率等によって影響を受ける。また、これらの因子は中性子照射によっても変化する。したがって実際に原子炉で使用する場合には使用材料の高温熱伝導率とともにその中性子照射効果のデータを欠かすことができない。HTTRでは微粒等方性黒鉛材料IG-110が使用される予定であり、これまでに我々はこの材料の照射前や中性子照射後の高温熱伝導率のデータを蓄積してきている。ここでは、レーザーフラッシュ法を用いて室温から高温まで自動的に連続測定できる装置を開発したのでその概要とともに、POCO社製の超微粒黒鉛AXM-5Q1、ならびにIG-110の高温熱伝導率およびその中性子照射効果について測定した結果を報告する。

日本原子力研究所東海研究所燃料材料工学部
 : 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地の4 〒319-11
 Department of Fuels and Materials Research,
 Tokai Research Establishment, Japan Atomic
 Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-
 gun Ibaraki-ken 319-11, Japan

2. 実験

2.1 試料

Table 1 に供試試料の諸性質を示した。

(1) AXM-5Q1

アメリカの POCO 社製で超微粒フィラーを用いた等方性黒鉛材料である。素材は直径 51 mm, 長さ 305 mm の円柱状で、このロッドから $\phi 10 \times 75$ mm の円柱状試料を素材ロッドの軸方向と同じ方向で採取した。さらに熱拡散率測定用としてダイヤモンドカッターを用いて Table 2 に示したように厚さが 0.93 mm から約 0.5 mm 毎に 2.41 mm までの円板状試料を加工した。

(2) IG-110

東洋炭素(株)製の石油コークス系微粒等方性黒鉛材料で、HTTR の燃料体及び可動反射体用材料である。熱拡散率測定用試料は、円柱状の素材ブロックからその軸方向および半径方向に $\phi 10 \times 75$ mm を採取した後、ダイヤモンドカッターで厚さ 1.5 mm に加工した。

2.2 中性子照射

試料は日本原子力研究所の JMTR で燃料体領域の G-6 照射孔で照射した。試料の中性子照射量は、フラックスモニターとして用いた Fe の放射能を測定して ^{54}Fe (n, p) ^{54}Mn の反応から評価した。照射温度は W・Re / 5-26 電対で測定した。

2.3 熱拡散率測定

熱拡散率は理学電機(株)と共同開発したレーザーフラッシュ法を原理とする超高温熱定数測定装置 (PS-2000) により測定した。この装置の測定ブロックダイアグラムを Fig. 1 に示した。この測定装置では、ヒーターおよびその周囲の試料支持部、均熱部、断熱部等に高純度黒鉛を用い、最高 2200℃ まで加熱できるようにした。測定用試料は、試料支持部を交換することにより直径 5 mm から 11 mm までの大きさに対応できるようにし、この実験では直径 10 mm, 厚さ 1.5 mm の円板状の試料を使用

した。試料支持台は円形にして、レーザー光の漏れの影響を少なくするとともに、その先端を刃状にして試料との接触面積をできるだけ小さくして断熱性を良くした。

測定では試料を電気炉の中心部の試料支持台にセットした後、試料上部からその軸方向に最高 20 J のルビーレーザー光を照射し、試料の裏面の温度の時間変化を In-Sb 赤外線検出器で測定した。この温度変化の履歴から最高温度上昇値の半分に到達する時間 ($T_{1/2}$) を求めて次に示す(1)式から熱拡散率を求めた。

$$\alpha = 0.1388 l / T_{1/2} \quad (1)$$

ここで、 α は熱拡散率 (cm^2/s), l は被測定試料の厚さ (cm) である。

なお、試料温度は既定の設定プログラムによって各温度に保持できるようにし、測定は各温度で 3 回行ってそれらの実測値の平均を測定値とした。3 回の実測値間のばらつきは最大 1.5 % の程度であった。これらの測定では、室温から最高約 2000℃ まで 100 ~ 200℃ 毎に階段状に試料を加熱しては測定し、この加熱と測定を連続的に繰り返して全て自動で行った。また、測定値に対するレーザーパルス幅の影響を除くために $T_{1/2}$ を求める際には重心法²⁾を適用した。なお、測定時の真空度は室温で約 7×10^{-5} Pa, 1000℃ で約 1×10^{-4} Pa, 1500℃ で約 3×10^{-3} Pa であった。

熱伝導度 (λ) は測定試料の密度 (ρ), 比熱容量 (C_p) が既知であれば測定した熱拡散率の値から次の(2)式により算出することができる。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (2)$$

多結晶黒鉛材料の比熱容量はその種類に殆ど依存せず、その温度依存性を表わす近似式もいくつか提案されている。

Butland と Maddison³⁾によれば、250 K から 3000 K の温度範囲で比熱容量 ($\text{J/g} \cdot \text{K}$) は温度 (K) の関数として次の(3)式で与えられる。

$$C_p = 2.268 - 1.015 \times 10^{-5} T - 3.777 \times 10^2 T^{-1} - 1.818 \times 10^5 T^{-2} + 6.665 \times 10^7 T^{-3} - 6.011 \times 10^9 T^{-4} \quad (3)$$

また、比熱容量は照射によっても殆ど変化しない⁴⁾ので、この実験では比熱容量は照射によって変化しないと仮定して上述の近似式を用いて照射前および照射後の熱伝導度を算出した。なお、高温では熱膨張が測定試料の寸法に影響を与えるのでその補正を行った。

3. 結果および考察

3.1 POCO 黒鉛 AXM-5Q1

Table 3, Fig. 2 および Fig. 3 に POCO 黒鉛 AXM-5Q1 の熱拡散率および熱伝導度の測定結果を示した。

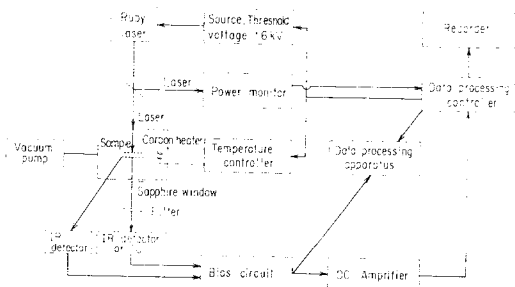


Fig. 1 Diagram for the measurement of thermal diffusivity by laser flash method.

Table 1 Samples used in the present experiment.

Material	Coke	Production method	Manufacturer	Bulk density $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	Direction	CTE (20-400°C) $10^6 \alpha/\text{K}^{-1}$	Anisotropy of CTE	Electrical resistivity (at RT) $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$
IG-110	Petroleum	Isostatic pressing	Toyo TANSO	1.76	AG	4.04	1.07	1.18
					WG	3.79		1.11
AXM-5Q1	-	-	POCO	1.75	-	7.41	-	1.66

CTE: Coefficient of Thermal Expansion, AG: Against Grain, WG: With Grain, RT: Room Temperature

Table 2 Thickness of AXM-5Q1 specimens.

Specimen No.	255	260	261	262	266	269
Thickness (mm)	0.93	1.44	1.44	1.42	1.93	2.41

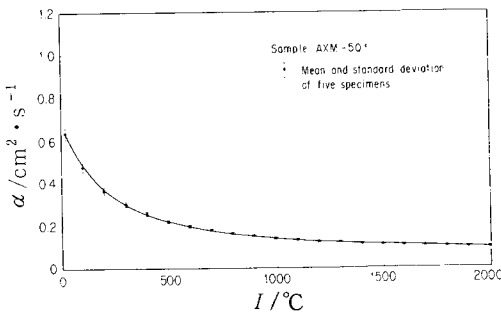


Fig. 2 Temperature dependence of the thermal diffusivity (α) of AXM-5Q1 graphite.

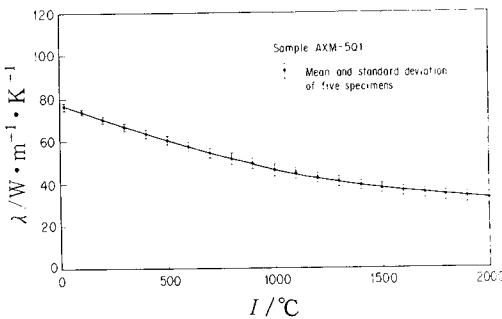


Fig. 3 Temperature dependence of the thermal conductivity (λ) of AXM-5Q1 graphite.

Table.3では同一ロッドから採取した厚さの異なる5ヶの試験片について100°C毎の解析データを標準偏差とともに示した。これらの値は、約2000°Cまでの実測値をもとに熱拡散率と熱伝導度の両方とも温度の関数として多項近似式を最小自乗法によって求め、その式を用いて新

たに100°C毎の各温度での値を計算した結果である。この結果から明らかなように、厚さが0.93~2.41mmとかなり異なっても熱拡散率および熱伝導度の両者とも試験片の厚さ依存性は見られない。

AXM-5Q1についてはこれまでも黒鉛の高温熱伝導度測定のご通試料として用いられ⁶⁾、またその後も測定結果が報告されている^{7),8)}。これらの文献値と本実験の結果を比較してみると、今回の実験値は高温領域では文献値と殆ど一致するが、100°C以下では文献値よりも少し小さい値を示す。多結晶黒鉛材料の熱伝導度の温度依存性では室温付近に極大値があり、その極大値を示す温度は黒鉛化度が悪くなればなる程高温側に移動することが既に知られている⁹⁾。このため室温付近の熱伝導度の測定結果の解析には特に注意を要する。レーザフラッシュ法によって得られた測定データに影響を与える因子の一つにレーザパルス幅の効果があり、その影響は $T_{1/2}$ が小さい場合には特に大きい。 $T_{1/2}$ は温度が低い程小さく、室温付近のデータにはこの影響があることも考えられる。この点を確かめるため、この実験では測定試料の厚さを変えることにより室温では $T_{1/2}$ が2msから13msまでの範囲で測定した。通常ではこの範囲ではこの効果を除去することができると思われている重心法²⁾を適用して解析した結果、全ての試料についてはほぼ同じ測定値が得られ、このことから、室温付近での測定値に対するレーザパルス幅の影響は無視できると考えられる。また、この実験での供試料は必ずしも文献値の測定に使われたロッドから採取した試料ではないことも両者のデータが完全には一致しない原因の一つとも考えられる。

3.2 微粒等方性黒鉛材料IG-110

Table 4にIG-110の熱拡散率および熱伝導度の測定結果を、またFig. 4~7にはそれらを図示した。なお、表に示した値は、2つの素材ブロックからWith Grain方向では8ヶ、Against Grainでは7ヶのそれぞれの試料測定値の平均値および標準偏差である。この場合、測定方向のAgainst Grainは素材ブロックの軸方向、With Grainは半径方向に相当する。

Table 3 Thermal diffusivity (α) and thermal conductivity (λ) of AXM-5Q1 graphite.

Properties Specimen No.	$\alpha/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$										$\lambda/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$									
	No.255	No.260	No.261	No.262	No.266	No.269	Mean	No.255	No.260	No.261	No.262	No.266	No.269	Mean						
20	0.678	0.625	0.619	0.593	0.638	0.628	0.630 ± 0.028	75.9	78.7	76.1	75.5	77.2	76.8	76.7 ± 1.2						
100	0.431	0.485	0.477	0.468	0.482	0.485	0.471 ± 0.021	72.2	75.6	73.1	72.7	74.5	74.1	73.7 ± 1.3						
200	0.332	0.375	0.368	0.364	0.373	0.373	0.364 ± 0.016	67.8	71.8	69.5	69.3	71.1	70.7	70.0 ± 1.5						
300	0.277	0.306	0.300	0.296	0.306	0.304	0.298 ± 0.011	63.7	68.3	66.1	66.1	67.9	67.6	66.6 ± 1.7						
400	0.238	0.260	0.254	0.250	0.261	0.258	0.254 ± 0.009	59.8	64.9	62.8	63.0	64.7	64.6	63.3 ± 1.9						
500	0.207	0.227	0.221	0.218	0.228	0.225	0.221 ± 0.008	56.3	61.7	59.6	60.0	61.7	61.7	60.2 ± 2.1						
600	0.184	0.202	0.197	0.194	0.203	0.202	0.197 ± 0.007	52.9	58.6	56.7	57.1	58.8	59.0	57.2 ± 2.3						
700	0.165	0.184	0.178	0.176	0.184	0.184	0.179 ± 0.007	49.9	55.8	53.9	54.4	56.0	56.5	54.4 ± 2.4						
800	0.150	0.169	0.163	0.161	0.169	0.171	0.164 ± 0.008	47.1	53.1	51.2	51.9	53.3	54.1	51.8 ± 2.5						
900	0.138	0.157	0.151	0.150	0.156	0.160	0.152 ± 0.008	44.6	50.6	48.7	49.5	50.7	51.9	49.3 ± 2.6						
1000	0.128	0.148	0.140	0.141	0.145	0.151	0.142 ± 0.008	42.4	48.3	46.4	47.1	48.2	49.9	47.1 ± 2.4						
1100	0.120	0.140	0.132	0.133	0.136	0.144	0.134 ± 0.008	40.4	46.1	44.2	44.9	45.9	48.0	44.9 ± 2.6						
1200	0.113	0.133	0.125	0.127	0.129	0.138	0.128 ± 0.008	38.7	44.1	42.2	42.9	43.6	46.2	43.0 ± 2.5						
1300	0.108	0.127	0.118	0.121	0.122	0.132	0.121 ± 0.008	37.3	42.3	40.3	40.9	41.5	44.7	41.2 ± 2.4						
1400	0.103	0.122	0.113	0.116	0.116	0.128	0.116 ± 0.008	36.1	40.7	38.6	39.1	39.4	43.3	39.5 ± 2.4						
1500	0.099	0.118	0.108	0.112	0.111	0.124	0.112 ± 0.009	35.2	39.3	37.1	37.5	37.5	42.0	38.1 ± 2.3						
1600	0.096	0.114	0.104	0.109	0.106	0.121	0.108 ± 0.009	34.5	38.0	35.7	36.0	35.7	40.9	36.8 ± 2.3						
1700	0.093	0.110	0.100	0.106	0.102	0.118	0.105 ± 0.009	34.2	36.9	34.5	34.6	34.0	40.0	35.7 ± 2.4						
1800	0.090	0.107	0.097	0.103	0.098	0.115	0.102 ± 0.009	34.1	36.0	33.4	33.3	32.4	39.2	34.7 ± 2.5						
1900	0.088	0.105	0.094	0.100	0.095	0.113	0.099 ± 0.009	34.3	35.3	32.5	32.2	30.9	38.6	34.0 ± 2.8						
2000	0.086	0.102	0.091	0.098	0.091	0.111	0.097 ± 0.009	34.7	34.7	31.7	31.2	29.6	38.1	33.3 ± 3.1						

Table 4 Thermal diffusivity (α) and thermal conductivity (λ) of IG-110 graphite

$T/^\circ\text{C}$	$\alpha/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		$\lambda/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
	With Grain	Against Grain	With Grain	Against Grain
20	0.934 ± 0.083	0.882 ± 0.060	113.5 ± 7.2	108.5 ± 5.5
100	0.689 ± 0.049	0.652 ± 0.031	107.0 ± 6.3	102.6 ± 5.0
200	0.513 ± 0.031	0.487 ± 0.021	99.4 ± 5.3	95.7 ± 4.5
300	0.408 ± 0.022	0.388 ± 0.017	92.4 ± 4.6	89.2 ± 4.0
400	0.339 ± 0.017	0.323 ± 0.015	85.9 ± 4.0	83.1 ± 3.7
500	0.291 ± 0.014	0.277 ± 0.013	79.9 ± 3.6	77.5 ± 3.3
600	0.256 ± 0.012	0.244 ± 0.012	74.5 ± 3.3	72.3 ± 3.1
700	0.229 ± 0.011	0.218 ± 0.012	69.5 ± 3.0	67.5 ± 2.8
800	0.208 ± 0.011	0.198 ± 0.011	65.1 ± 2.8	63.1 ± 2.6
900	0.191 ± 0.011	0.182 ± 0.011	61.0 ± 2.6	59.1 ± 2.4
1000	0.178 ± 0.011	0.167 ± 0.010	57.4 ± 2.4	56.0 ± 1.4
1100	0.166 ± 0.011	0.158 ± 0.010	54.3 ± 2.3	52.4 ± 2.0
1200	0.157 ± 0.012	0.149 ± 0.009	51.5 ± 2.3	49.6 ± 1.7
1300	0.149 ± 0.012	0.141 ± 0.009	49.1 ± 2.2	47.2 ± 1.7
1400	0.141 ± 0.012	0.134 ± 0.009	47.1 ± 2.2	45.1 ± 1.6
1500	0.135 ± 0.013	0.128 ± 0.008	45.5 ± 2.1	43.5 ± 1.5
1600	0.130 ± 0.013	0.123 ± 0.008	44.2 ± 1.9	42.2 ± 1.4
1700	0.125 ± 0.013	0.118 ± 0.008	43.1 ± 1.7	41.2 ± 1.3
1800	0.121 ± 0.014	0.114 ± 0.008	42.4 ± 1.4	40.7 ± 1.3
1900	0.117 ± 0.014	0.110 ± 0.008	42.0 ± 1.1	40.4 ± 1.2
2000	0.114 ± 0.015	0.107 ± 0.008	41.8 ± 1.0	40.5 ± 1.4

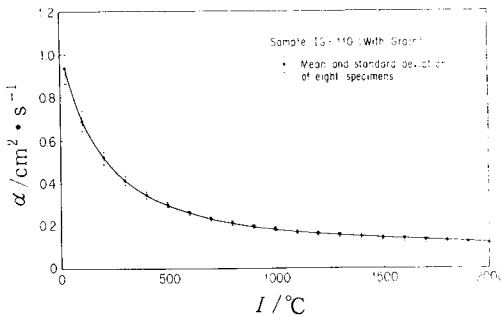


Fig. 4 Temperature dependence of the thermal diffusivity (α) of unirradiated IG-110 graphite (with-grain).

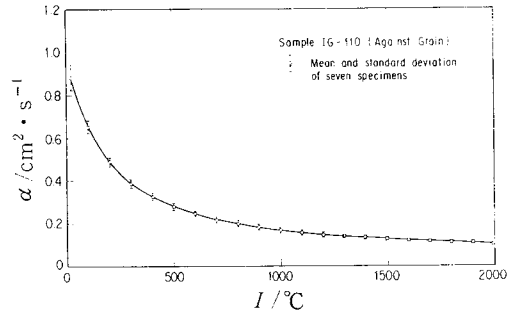


Fig. 5 Temperature dependence of the thermal diffusivity (α) of unirradiated IG-110 graphite (against-grain).

Fig. 4 ~ Fig. 7 に示した熱拡散率および熱伝導率は温度が高くなるにしたがって次第に小さくなる傾向を示している。この中で熱伝導率は低温領域ではピークは認められないが温度による変化はいくぶん小さく、さらに温度が高くなるとその温度依存性は顕著になり、その後は再び温度変化が非常に小さくなる。この温度依存性は

これまでに報告されている多結晶黒鉛材料の場合と極めて類似した結果である。また、標準偏差は低温側で大きく、温度が高くなるにしたがって小さくなる傾向を示した。これらの測定データの変動に対しては同一ブロックから採取した測定試料間の変動よりも異なった素材ブロック間の変動が大きく影響しているのが認められた。

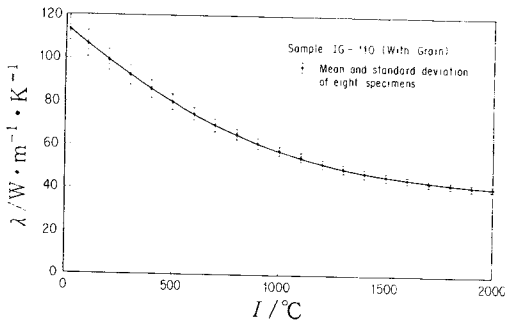


Fig. 6 Temperature dependence of the thermal conductivity (λ) of unirradiated IG-110 graphite (with-grain).

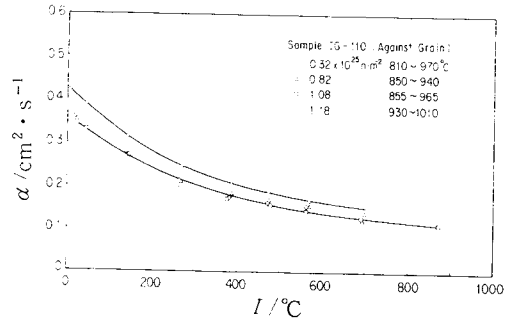


Fig. 9 Effect of neutron irradiation on the temperature dependence of thermal diffusivity (α) for IG-110 graphite (against-grain).

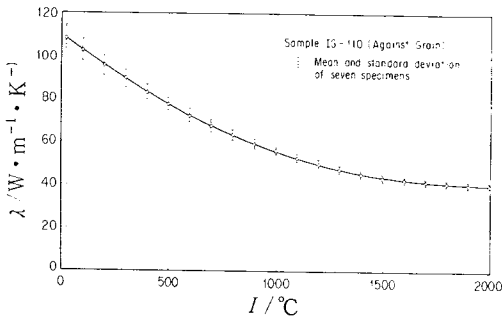


Fig. 7 Temperature dependence of the thermal conductivity (λ) of unirradiated IG-110 graphite (against-grain).

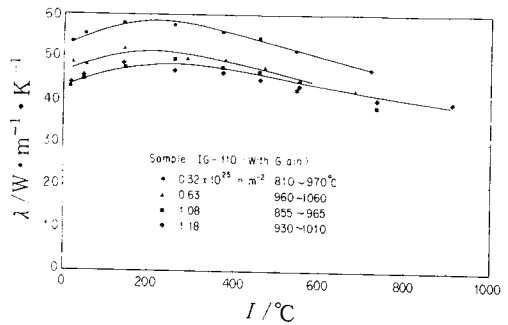


Fig. 10 Effect of neutron irradiation on the temperature dependence of thermal conductivity (λ) of IG-110 graphite (with-grain).

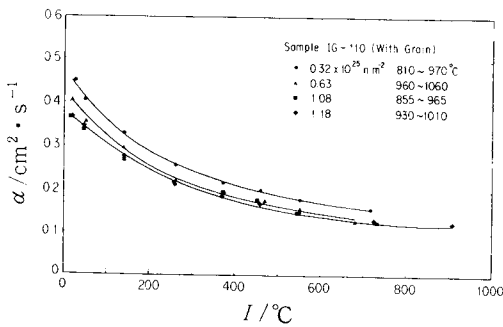


Fig. 8 Effect of neutron irradiation on the temperature dependence of thermal diffusivity (α) for IG-110 graphite (with-grain).

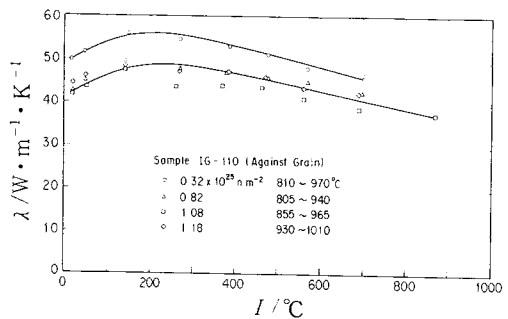


Fig. 11 Effect of neutron irradiation on the temperature dependence of thermal conductivity (λ) of IG-110 graphite (against-grain).

3.3 熱拡散率および熱伝導度におよぼす中性子照射の影響

Fig.8～Fig.11にIG-110の熱拡散率および熱伝導度の温度依存性におよぼす中性子照射の影響を示した。図

中に中性子照射温度と照射量の照射条件を示したが、照射量は中性子のエネルギーが29 fJ 以上の場合である。

まず、熱拡散率は中性子照射により低下した。また、熱拡散率の温度依存性は非照射の場合と類似しているが、その温度変化は照射によって小さくなり、さらに、照射量が増加しても熱拡散率はほとんど変化しなくなった。これらの照射による変化量および変化傾向はWith GrainとAgainst Grainの両方向とも同じであった。

熱伝導度の温度依存性は、Fig.10およびFig.11に示したように、非照射の場合と著しく異なるのが認められた。熱伝導度は照射により低下し、その変化割合は照射量が低い場合に特に顕著であり、その後は照射量が増えても殆ど変化しなくなった。これらの照射による変化傾向はこれまで報告されているデータ^{5), 10)}と極めて類似している結果である。また、温度変化では、照射後は温度が高くなるにしたがって増加して一旦極大値を示した後は次第に低下した。この変化傾向は、この実験に供した試料の照射条件の範囲では照射量が増えても同じであるが、その極大値を示す温度は照射量とともに次第に高温側にずれていく傾向を示した。前に述べたように、多結晶黒鉛材料の熱伝導度の極大値は黒鉛化度の低下とともに高温側に移動する。したがって、この実験で明らかになった照射試料の温度依存性の測定結果から、照射によって照射欠陥が生成して結晶性が悪くなり、それが熱伝導度の温度依存性に影響しているものと考えられる。

4. まとめ

1) レーザフラッシュ法により室温2000°Cまで連続的に全自動で測定可能な装置を開発し、POCO黒鉛AXM-5Q1の熱拡散率を測定した。また、比熱容量の文献値を用いて熱伝導度を算出した。その結果、低い温度領域では報告されている文献値よりも少し小さい値が得られたが、高い温度領域ではほぼ同じ結果が得られた。

2) HTTR用材料である石油コークス系微粒等方性

黒鉛材料IG-110について測定した結果、非照射試料では熱拡散率と熱伝導度の両者とも温度上昇とともに低下し、他の多結晶黒鉛材料と類似した変化傾向を示した。また、中性子を照射した場合には熱拡散率と熱伝導度の両者は照射前よりも低下した。特に熱伝導度の温度変化は中性子照射によって顕著に変化し、室温より上の温度で極大値を示すようになり、照射によって結晶が乱れていることが影響していると推察された。

謝辞

この研究を遂行するに際し種々のご助言を頂きました今井 久界面工学研究室長、測定装置の開発に際して技術指導を賜りました高橋洋一東京大学教授、ならびに装置の開発に御尽力頂きました理学電機機の東郷 普、岡谷伸一の両氏に感謝致します。

引用文献

- 1) B.T. Kelly, Chemistry and Physics of Carbon, Edited by P.L. Walker. Marcel Dekker, Inc. Vol. 5, 119 (1969).
- 2) T. Azumi, Y. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 1411 (1981).
- 3) A.T.D. Butland, R.J. Maddison, AEEW-R-815 (1972).
- 4) J.H.W. Simmons, Radiation Damage in Graphite, Pergamon Press, 102 (1965).
- 5) L. Binkele, *High Temp.-High Pressures* **4**, 401 (1972).
- 6) S. Weisenburger, *ibid* **5**, 475 (1973).
- 7) R.E. Taylor, H. Groot, *ibid* **12**, 147 (1980).
- 8) A. Dobrosavljevic, N. Perovic, K. Maglic, *ibid* **19**, 303 (1987).
- 9) J.G. Castle, Jr., Proc. 1st and 2nd Cof. Carbon, 13 (1956).
- 10) R.J. Price, *Carbon* **13**, 201 (1975).