

JAERI-M
8551

多目的高温ガス実験炉の炉床部用炭素
材料に関する研究 (I)
(熱伝導度と電気比抵抗の熱処理による変化)

1979年11月

松尾 秀人・斎藤 保・福田 保昌
佐々木素一・長谷川 隆*

この報告書は、日本原子力研究所がJAERI-Mレポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

多目的高温ガス実験炉の炉床部用炭素材料に関する研究(I)
(熱伝導度と電気比抵抗の熱処理による変化)

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

松尾秀人・斉藤 保・福田保昌

佐々木泰一・長谷川 隆*

(1979年10月16日受理)

多目的高温ガス実験炉の炉床部用炭素材料についてのデータを取得するため、国内で入手できる3社の大型炭素材料に対し熱伝導度および電気比抵抗を測定した。その結果、熱伝導度のさらに低い炭素材料を開発する必要があることがわかった。さらに、1000℃から3040℃までの各温度で1時間熱処理した場合の熱伝導度と電気比抵抗の熱処理による変化を調べ、炭素材料製造における最終焼成温度選定に参考となるデータを得た。すなわち、熱伝導度は熱処理温度が1200℃までは変化せず、それ以上の温度では温度とともに大きくなるが、電気比抵抗は1500℃～2000℃で変化はみられなかった。また、熱処理によるローレンツ数の変化は、1500℃以下、1500℃～2500℃、2500℃以上の3つの領域に分けられ、これらの変化を黒鉛化のモデルに基づいて考察した。

Studies on the core-support carbon material for VHTR (1)
(Changes of thermal conductivity and electrical
resistivity due to heat-treatment)

Hideto MATSUO, Tamotsu SAITO, Yasumasa FUKUDA, Yasuichi SASAKI
and Takashi HASEGAWA*

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received October 16, 1979)

To obtain information of core-support carbon material for VHTR, thermal conductivity and electrical resistivity of three domestic carbon blocks were measured. Results indicated the need for development of carbon material with lower thermal conductivity for VHTR. These two were also measured of the samples heat-treated between 1000 °C and 3040 °C for one hour. Thermal conductivity increased with heat-treatment above 1200 °C and resistivity stayed constant between 1500 °C and 2000 °C. The results should be useful in choosing the final heat-treatment temperature in carbon material production. The changes of Lorentz number with heat treatment were classified into three heat-treatment temperature regions of below 1500 °C, 1500 °C - 2500 °C, and above 2500 °C ; the results are interpreted with a graphitization model.

Keywords : Carbon, Thermal Conductivity, Electrical Resistivity,
Heat Treatment Effect, Lorentz Number, Graphitization, VHTR Reactor,
Reactor Materials

*) Showa Denko K. K.

目 次

1. はしがき	1
2. 熱伝導度測定法の理論	1
3. 実験方法	3
3.1 試 料	3
3.2 熱伝導度の測定方法	3
3.3 電気比抵抗の測定方法	4
3.4 試料の熱処理	4
4. 実験結果および考察	4
4.1 熱伝導度	4
4.2 電気比抵抗	5
4.3 熱伝導度と電気比抵抗の関係	5
5. 結 論	7
参考文献	8

Contents

1.	Introduction	1
2.	Theory of the measurement of thermal conductivity	1
3.	Material and methods	3
3.1	Sample	3
3.2	Measurement of thermal conductivity	3
3.3	Measurement of electrical resistivity	4
3.4	Heat treatment of the samples	4
4.	Results and discussion	4
4.1	Thermal conductivity	4
4.2	Electrical resistivity	5
4.3	Relation between thermal conductivity and electrical resistivity..	5
5.	Conclusion	7
	References	8

1. は し が き

多目的高温ガス実験炉の設計では、炉床部用材料として炭素材料を使用することが検討されている。炉床部用材料は、熱効率の向上ならびに炉底部材料の保護のための断熱材の役割をするとともに、炉心構造体を支持する材料の両方を兼ねる。炉床部用材料としては特に高温での熱伝導度が小さく、かつ機械的強度の大きい性質を有する材料であることが必要とされている。また、炉床部材料は20年間の原子炉運転期間中に交換されることがなく、最高約1000℃で圧縮応力下で使用される。炭素材料は熱処理あるいは加圧することによって黒鉛化し、種々の性質が変化することはすでに良く知られているので、熱伝導度、高温での寸法安定性ならびに機械的性質、腐食などの種々の性質を明確に把握して炉床部材料を選択する必要がある。

この研究目的は、多目的高温ガス実験炉の炉床部用材料として検討されている炭素材料の重要な性質である熱伝導度、および熱伝導度や電気比抵抗の熱処理による変化ならびに両者の関係を調べ、炉床部用炭素材料の開発のための基礎データを得るとともに、熱処理による炭素材料の熱的・電気的伝導性の変化を明らかにすることである。金属の場合には、熱伝導度と電気伝導度の間にウィーデマン・フランツの法則が成りたつことは良く知られている。黒鉛単結晶では、電気伝導は電子およびホールにより、他方、熱伝導は室温では主にフォノンによって行なわれるので、その法則は室温では一般に成立しない。しかしながら、低温においては、その法則は結晶性の良い熱分解黒鉛では成り立ち¹⁾、結晶性の悪い熱分解黒鉛では成りたない²⁾ことなどが報告されている。多結晶性黒鉛材料の場合には、熱伝導と電気伝導の両方共、結晶子の層面に沿って行なわれ、かつフォノンや電子、あるいはホールなどは結晶子の境界によって散乱されるので、熱伝導度と電気伝導度の間には一定の関係がある^{3),4)}。しかしながら、炭素の結晶が3次元的に発達して黒鉛結晶構造に変化していく過程での熱伝導度と電気伝導度の関係についてはまだ報告されていない。この研究では、炭素材料と原子炉用黒鉛材料の両者について熱伝導度と電気比抵抗の関係を比較し、考察を行なった。

2. 熱伝導度測定法の理論

熱伝導度の測定方法にはいくつかの方法があるが、この研究においてはコールラッシュ法により実験を行なったので、その測定方法の理論を以下に記述する。

一般に、固体内の任意の場所、任意の時刻における温度を $\theta(x, y, z, t)$ とし、固体内の単位体積あたりに発生する熱量を $H(x, y, z, t)$ とすると、固体の熱伝導の一般的な方程式は次式で与えられる。

$$\nabla^2 \theta = \frac{C \cdot d}{K} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{1}{K} \cdot \frac{\partial H}{\partial t} \quad (1)$$

ここで、 C は固体の比熱 ($\text{cal/g}\cdot\text{deg}$)、 d は固体の密度 (g/cm^3)、 K は固体の熱伝導度 ($\text{W/cm}\cdot\text{deg}$)である。

コールラッシュ法によって熱伝導度を求める式は(1)式から導かれる。Fig.1 にコールラッシュ法による熱伝導度の測定原理図を示した。断面積が一樣な試料に直流を流すとその試料の電気抵抗のためにジュール熱が発生する。また、試料の両端は電極を冷却することによって等温で、かつ一定の温度に保持するようになると、試料の中心を最高とする放物線状の温度分布を生ずる。試料中に発生した熱は試料の半径方向へも伝わるので、試料の周囲を真空にして発生した熱量はすべて試料の軸方向にだけ流れるようにする。試料に一定の電流を流して、その温度分布が定常状態になった場合には次の条件を満足しなければならない。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

また、試料の軸方向だけに熱が流れるので、(2)の条件を考慮すると(1)式は次のようになる。

$$\frac{d^2 \theta}{dx^2} = -\frac{1}{K} \cdot \frac{dH}{dt} = -\frac{i^2 \rho}{K} \quad (3)$$

ここで、 θ は試料の x 点における温度、 ρ は温度 θ での試料の電気比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)、 i は試料を流れる電流密度 (A/cm^2)である。

(3)式を積分すれば次のようになる。

$$\theta = -\frac{i^2 \cdot \rho x^2}{2K} + C_1 x + C_2 \quad (4)$$

もし、試料の中心 x_m で最高温度が θ_m であるとすると(4)式から次のようになる。

$$\theta_m - \theta = \frac{i^2 \cdot \rho}{2K} (x^2 - x_m^2) + C_1 (x_m - x) \quad (5)$$

$x = x_m$ では次の(6)式の条件を満足しなければならないので、(5)式を x について微分して定数 C_1 が(7)式のように決定される。

$$\left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=x_m} = 0 \quad (6)$$

$$C_1 = \frac{i^2 \cdot \rho \cdot x_m}{K} \quad (7)$$

(7)式を(5)式に代入すると熱伝導度 K は(8)式で与えられる。

$$K = \frac{i^2 \cdot \rho (x_m - x)^2}{2(\theta_m - \theta)} \quad (8)$$

さらに、Fig.1において、試料中心 x_m の温度 θ_m を θ_2 、中心から l だけ離れた位置 P_1 および P_2 の温度を θ_1 および θ_3 とし、さらに試料中を流れる電流を I (A)とすると、

$$\left. \begin{aligned} \theta_m - \theta &= \frac{(\theta_2 - \theta_1) + (\theta_2 - \theta_3)}{2} = \frac{2\theta_2 - \theta_1 - \theta_3}{2} \\ i &= \frac{I}{S} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

である。ここで S は試料の断面積である。(8)と(9)式から熱伝導度は次の式で与えられる。

$$K = \frac{I^2 \cdot \rho \cdot \theta^2}{S^2 (2\theta_2 - \theta_1 - \theta_3)} \quad (10)$$

3. 実験方法

3.1 試料

多目的高温ガス実験炉の炉床部材料は最高約1000℃で使用され、またそのブロックは約1000φ×500mmの大きさが必要とされている。したがって、この実験のための試料は、その大きさの素材が製造でき、かつ1000℃以上で焼成し、炉床部材料としての性質を満足する材料であることを条件に、昭和電工(株)、東海カーボン(株)、日本カーボン(株)の3社に依頼して製造したものである。測定のための試験片は大きなブロックから成型加圧方向に平行および垂直の2つの方向について5φ×75mmの円柱状の試験片を切り出し、測定に供した。熱処理前の測定には成型加圧方向に平行および垂直の両方向とも各5個の試料を測定に供した。また、熱処理効果を調べる場合には別々の試料を各温度で熱処理し、測定に供した。

Table 1 に実験に供した炭素材料の諸性質をまとめて示した。

3.2 熱伝導度の測定方法

コールラッシュ法により室温で熱伝導度を測定した。試片の形状および大きさは5φ×75mmの円柱状で、測定雰囲気は約0.13Paであった。3銘柄の試料について成型加圧方向に平行および垂直の各方向について測定した。試料には電気比抵抗の大小にしたがって5A～10Aの直流電流を流して試料の平均温度が20℃になるようにして測定した。試料の温度分布の測定には直径0.1mmの銅・コンスタンタン熱電対3対を用いて3点の温度を同時に測定し、記録させた。試料を流れる電流は、0.001Ωの標準抵抗の電圧降下を直流電位差計で測定した。熱伝導度は(10)式を用いて求めた。

コールラッシュ法による熱伝導度は(10)式から求められるが、実験の場合にはその式を導いた際の条件を満足させる必要があるので、次のことについて配慮して実験を行なった。

- (1) 試料の半径方向への熱の逃げをなくすこと。室温では、熱は主に伝導および対流によって伝わるので(輻射は無視できる)、試料の周囲の雰囲気を約0.13Paの真空にして熱の逃げが少なくなるようにした。また、温度測定用の熱電対からの伝導による熱の逃げ、あるいは熱の流入を少なくするためにできるだけ線径の小さい熱電対を使用することにした。この実験では直径が0.1mmの熱電対を使用した。
- (2) 試料の温度分布が放物線状になって試料の中心が最高温度になるようにするために、試料の両端に接触している電極の温度が一定になるように循環冷却水により制御した。
- (3) 試料の温度分布が定常状態になったことを記録計により確認してから測定を行なった。

温度分布が定常状態になるまでに約30分を要した。

3.3 電気比抵抗の測定方法

電気比抵抗は電圧降下法によって測定した。その場合試料に流す電流は約100mAの直流とし、試料と0.1Ωの標準抵抗の両者の電圧降下を直流電位差計により測定し、試料の断面積と電極間の長さから電気比抵抗を求めた。

3.4 試料の熱処理

熱処理による熱伝導度および電気比抵抗の変化を調べるために、1000℃、1100℃、1200℃、1500℃、1750℃、2000℃、2500℃、2600℃、3040℃の各温度でヘリウム雰囲気中で試料の熱処理を行なった。各温度での保持時間は1時間であった。

まず、試料を電気炉内の所定の位置に挿入した後、約0.13Paの雰囲気にしてから99.995%のヘリウムと置換した。ヘリウム圧は約1気圧であり、その流量は約毎分10ℓであった。

温度測定には千野製作所製の二色光高温計(IR-QHN 10F)を使用した。

4. 実験結果および考察

4.1 熱伝導度

Table 2およびFig.2に、室温(20℃)における熱伝導度の熱処理による変化を示した。Table 2に示した熱伝導度の測定値の中で、As receivedの値は成型加圧方向に平行および垂直の両方向とも各5個の試料の測定値の平均値であり、5個の試料の測定値間の違いは±10%以内である。また、熱処理効果をみるためには各温度で別々の試料を熱処理した。したがって熱処理後の各温度での値はそれぞれ異なった試料の値である。

3銘柄の試料の熱伝導度は、1000℃～1200℃の熱処理温度ではほとんど変化しない。製造時の焼成温度は、SIG-B試料が1100℃、C-140試料が1000℃、EG-36B試料が約900℃である。この実験結果では、製造時の焼成温度が異なっても、1000℃～1200℃における熱処理は熱伝導度の変化には何ら影響を及ぼしていないことを示している。炉床部用材料は使用期間中にその性質が安定していなければならないが、そのためには製造時の焼成温度は使用温度よりもなるべく高く、かつ熱伝導度は小さい方が望ましい。この実験結果は、炭素材料の焼成温度を1200℃まで高くしても熱伝導度の値には大きな影響を及ぼさないことを示している。しかしながら、多目的高温ガス炉の炉床部用材料の熱伝導度は0.047W/cmKで検討されており⁵⁾、その値に比較するとかなり大きい。低い熱伝導度を有し、焼成温度の高い炭素材料を開発することが今後の課題である。

熱処理温度が1500℃以上になると熱伝導度は次第に大きくなり、熱処理温度が高ければ高

い程熱伝導度は大きい。また、その変化傾向は3つの銘柄の試料について同じであって、かつ焼成温度の違いによる変化の傾向の差は認められない。

4.2 電気比抵抗

Fig.3およびTable 2に室温(20℃)における電気比抵抗の熱処理による変化を示した。1000℃での熱処理による電気比抵抗の変化では、EG-36B試料が最も大きく減少し、As-receivedの値の約50%である。しかし、SIG-B試料ではほとんど変化が認められない。また、C-140試料では約5%の減少が認められた。この電気比抵抗の変化では、製造時の最高焼成温度が低い試料ほど1000℃の熱処理によって大きく変化しているといえることができる。

1000℃以上1200℃までの熱処理では、SIG-B試料の電気比抵抗はほとんど変化しないが、C-140およびEG-36Bの両方の試料は熱処理温度1500℃まで次第に減少した。しかし、1500℃から2000℃までの熱処理温度領域では3銘柄の試料とも電気比抵抗はほとんど変化しない。この現象は、すでに報告されている石油コークスおよびコールタールピッチを原料とする多結晶黒鉛材料の場合の変化傾向⁶⁾と同じである。2000℃以上3040℃までの熱処理温度領域では電気比抵抗は次第に減少した。この電気比抵抗の熱処理による変化傾向は3つの銘柄について同じである。3040℃の熱処理でSIG-BおよびC-140の両方の試料ではAs-receivedの値の約50%、EG-36B試料では約15%である。したがって製造時の焼成温度およびそれに続く熱処理時の温度が電気比抵抗に大きく影響をおよぼしているといえることができる。そのため焼成温度やその時間が電気比抵抗の変化にどのように影響を及ぼしているのかを明らかにすることが今後必要である。

4.3 熱伝導度と電気比抵抗の関係

Fig.4およびFig.5に、3銘柄の試料の成型加圧方向に平行および垂直の両方向について室温における熱抵抗と電気比抵抗の関係を示した。

Fig.4は熱処理温度が1000℃、1100℃、1200℃および1500℃の場合の熱抵抗と電気比抵抗の関係である。測定値にかなりのバラツキがみられるが、熱抵抗と電気比抵抗はほぼ直線関係である。さらに、この関係は熱処理温度や試料の銘柄が異なっても成立する。この実験結果は次式で与えられる。

$$\frac{1}{K} = A \cdot \rho \quad (1)$$

ここで、 $1/K$ は熱抵抗($W/cm \cdot K$)⁻¹、 ρ は電気比抵抗($\Omega \cdot cm$)である。Fig.4の測定データについて最小自乗法により(1)式の比例定数Aを求めた結果、熱処理温度が1000℃~1500℃の場合には $1.94 \times 10^3 (W \cdot \Omega / deg)^{-1}$ が得られた。

Fig.5は熱処理温度が1750℃、2000℃、2500℃、2800℃および3040℃の場合の熱抵抗と電気比抵抗の関係である。各熱処理温度において熱抵抗と電気比抵抗は比例し、その関係は熱処理温度が1750℃、2000℃、および2500℃~3040℃の3つの場合に分けられる。(1)式の

比例定数Aの値は熱処理温度が高くなるにしたがって次第に小さくなる。最小自乗法により $A (W \cdot \Omega / \text{deg})^{-1}$ を求めた結果、熱処理温度 1750°C では 1.42×10^3 , 2000°C では 0.99×10^3 , $2500^\circ\text{C} \sim 3040^\circ\text{C}$ では 0.69×10^3 をそれぞれ得た。一般の炭素材料は焼成後ピッチ含浸を経て高温で数日間熱処理して最終的に黒鉛化される。そのため、黒鉛構造をすでに有している原子炉用黒鉛材料と、炭素材料の黒鉛化の過程での両者の熱伝導度と電気比抵抗の関係を比較するために、8種類の原子炉用黒鉛材料の熱伝導度と電気比抵抗を測定して Table 3 に示すとともに Fig. 5 に原子炉用黒鉛材料の測定結果を同時に示した。原子炉用黒鉛材料と 2500°C 以上で熱処理した炭素材料の熱抵抗と電気比抵抗の関係は同じになる結果を得た。原子炉用黒鉛材料は約 2800°C 以上で黒鉛化されている材料であるので、以上の結果から、少なくとも 2500°C 以上で熱処理した後の炭素材料は原子炉用黒鉛材料と同じ性質をもち、また熱伝導度と電気比抵抗の関係に対するピッチ含浸や黒鉛化処理時間などの影響はないといえることができる。

多結晶黒鉛材料の室温における熱伝導度と電気比抵抗の関係では次の式が得られている^{3,4)}

$$K \times \rho = 1.3 \times 10^{-3} \quad (1)$$

あるいは

$$\frac{1}{K} = 0.71 \times 10^3 \cdot \rho + 0.08 \quad (2)$$

ここで、Kは熱伝導度 ($W/cm \cdot \text{deg}$)、 ρ は電気比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)である。

Fig. 5 に示した 2500°C 以上で熱処理した炭素材料の場合の関係は上の関係をほぼ満足する。

Fig. 6 に、(1)式の比例定数Aの値から得た金属の場合のローレンツ数に相当する値Lの 20°C (293K)での値を熱処理温度の関数として示した。Lの値は熱処理温度が 1500°C までは変化しないが、 $1750^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ の熱処理温度領域で増加し、 2500°C 以上では一定である。金属の場合のローレンツ数の理論値は $2.45 \times 10^{-8} W \cdot \Omega / \text{deg}^2$ であるが、 2500°C 以上で熱処理した場合の炭素材料ならびに原子炉用黒鉛材料のLの値は金属の場合の約200倍の値が得られた。

Lの値が金属の場合と異なるのは、熱伝導に寄与する因子が両者で異なるばかりでなく、熱伝導度に寄与するフォノン、ならびに電気伝導に寄与する電子やホールの衝突過程が異なるためとされている。Lの値は熱処理によって変化し、Fig. 6 に示したように、その変化領域は熱処理温度が 1500°C 以下、 $1500^\circ\text{C} \sim 2500^\circ\text{C}$ 、 2500°C 以上の3つに大きく分けられる結果が得られた。次にそれらの各領域におけるLの値の変化について考察する。

(1) 1500°C 以下の場合

この熱処理温度領域ではLの値は一定であるが、熱処理温度が高くなるにしたがって熱伝導度は大きくなり、また電気比抵抗は逆に減少する。熱伝導度および電気比抵抗の変化は熱処理によって結晶構造が変化していることによるものである。しかしながら、この領域では結晶の発達はまだ不充分であるので、フォノンや電子ならびにホールの結晶子の内部や境界による散乱が大きいので熱伝導度は小さく、電気比抵抗は大きい。また、熱処理によって熱伝導度におよぼすフォノンの散乱効果と、電気比抵抗におよぼす電子やホールの散乱効果の両者の減少する程度が同一であるためにLの値は熱処理によって変化しないと解される。

(2) 1500℃～2500℃の場合

この熱処理温度領域では、熱処理温度が高くなるにしたがってLの値は急激に増加する。熱伝導度は漸次増加し、電気比抵抗は2000℃までは変化しないが、それ以上の温度では減少する。したがって、この領域では熱処理にともなう結晶構造の変化によりフォノンや電子ならびにホールのそれぞれの散乱効果が異なってきていることを示唆している。特に、この熱処理温度領域では結晶子が二次元的に大きく発達する領域であるといわれており⁹⁾、熱処理によって結晶子の境界によるフォノンの散乱が小さくなって熱伝導度は大きくなり、また電子ならびにホールの散乱効果も小さくなる結果それらの移動度は大きくなっていると考えられる。電気比抵抗の変化は、電子やホールの濃度とそれらの移動度のそれぞれの変化によって決定される。電気比抵抗が熱処理することによって変化しない領域では、熱処理することにより電子やホールの濃度が変化することが報告されており^{7,8)}、キャリアの移動度の増加と濃度の減少とが打ち消し合って電気比抵抗は変化しないと考えられる。この温度領域では、熱処理にともなう結晶の成長によってフォノンや電子ならびにホールの結晶境界による散乱が少なくなるとともに、キャリアの濃度が減少する影響があるために、Lの値が増加していると考えられる。

(3) 2500℃以上の場合

この熱処理温度領域ではLの値は一定であるが、熱処理温度が高くなるにしたがって熱伝導度は増加し、電気比抵抗は逆に減少する。この領域では熱処理によって結晶子が三次元的に大きく発達するといわれている⁹⁾。したがって、熱伝導に寄与するフォノンや電気伝導に寄与する電子やホールの結晶子の境界による散乱は、結晶が十分に発達しているので結晶子が増加しても大きな影響をうけず、そのためにLの値は変化しないと解される。

5. 結 論

以上の実験および考察の結果から次のことが明らかになった。

- (1) 多目的高温ガス実験炉の炉床部用材料の熱伝導度の設計値0.047W/cm·Kに比較して、実験に用いた国産の炭素材料3銘柄の熱伝導度がいずれも大きいのでさらに熱伝導度の低い材料を開発することが必要である。また、熱処理温度が1000℃から1200℃までは熱伝導度はほとんど変化しないので、製造時の最終焼成温度を1200℃にして、使用温度での諸性質のより安定化を計ることが可能である。
- (2) 電気比抵抗の熱処理による変化は、1500℃以下、1500℃～2000℃、2000℃以上の3つの熱処理温度領域に大きく分けられる。電気比抵抗は1500℃～2000℃の熱処理温度領域では変化しないが、1500℃以下および2000℃以上では熱処理温度が高くなるにしたがって減少する。一方、熱伝導度の熱処理による変化では、熱処理温度が1200℃まではほとんど変化しないが、それよりも高い温度では単調に増加するのみである。これらの熱伝導度や電気比抵抗の熱処理による変化傾向は3銘柄の試料の違いには依存しない。
- (3) 炭素材料の熱抵抗と電気比抵抗は各熱処理温度で比例する。その関係のローレンツ数は

熱処理温度によって異なり，1500℃以下，1500℃～2500℃，2500℃以上の3つの領域に大きく分けられる。熱処理温度が2500℃以上の場合には原子炉用黒鉛材料の場合と同じ関係が成り立つ。これらの関係は熱処理によって結晶が発達する黒鉛化のモデルによって説明される。

参考文献

- (1) Holland M.G., Klein C.A. and Straub W.D., *J.Phys.Chem.Solids* 27, 903 (1966)
- (2) Klein C.A. and Holland M.G., *Phys.Rev.* 136, 575 (1964)
- (3) Mason I.B. and Knibbs R.H., AERE R-3973 (1962)
- (4) Nightingale R.E., "Nuclear Graphite", Academic Press Inc., New York, 123 (1962)
- (5) 宮本喜晟 私信
- (6) Nightingale R.E., "Nuclear Graphite" Academic Press Inc., New York, 139 (1962)
- (7) *ibid* 131 (1962)
- (8) Blackman L.C.F. "Modern Aspects of Graphite Technology" Academic Press Inc., London and New York 101 (1970)
- (9) Fischbach D.B., In "Chemistry and Physics of Carbon" Edited by Waiker P.L. Jr., Marcel Dekker Inc., New York, Vol.7, 25 (1971)

Table 1 Some physical properties of SIG-B, EG-36B
and C-140 carbons

Property	Manufacturer		Showa Denko	Nippon Carbon	Tokai Carbon
	Brand		SIG-B	EG-36B	C-140
Bulk density (g/cm ³)			1.53	1.58	1.61
Electrical resistivity $\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$	WG		4.80	10.2	3.13
	AG		5.39	12.0	3.33
Young's modulus $\times 10^4 \text{kg/cm}^2$	WG		12.2	13.9	9.28
	AG		10.7	10.9	8.61
Compressive strength kg/cm^2	WG		1328	1850	400
	AG		1316	1700	423
Bending strength kg/cm^2	WG		396	580	133
	AG		386	437	148
Thermal expansion coefficient, $\alpha_{25-400} \times 10^6 \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$	WG		4.60	5.05	4.00
	AG		6.62	6.96	4.39
Thermal conductivity (W/cm·K)	WG		0.11	0.11	0.16
	AG		0.11	0.11	0.16
Baking temperature ($^\circ\text{C}$)			1100	~900	1000
Material			Petroleum coke	Petroleum coke	Petroleum coke
			Coal tar pitch	Coal tar pitch	Coal tar pitch

WG; With Grain

AG; Against Grain

Table 2 Experimental results on thermal conductivity and electrical resistivity of SIG-B, EG-36B and C-140 carbons

H.T.T. (C)	Sample Direction	SIG-B		EG-36B		C-140	
		K (W/cm·K)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$), $\times 10^{-3}$	K (W/cm·K)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$), $\times 10^{-3}$	K (W/cm·K)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$), $\times 10^{-3}$
As received	WG	0.11	4.80	0.11	10.2	0.16	3.13
	AG	0.11	5.39	0.11	12.0	0.16	3.33
1000	WG	0.09	5.07	0.11	5.08	0.21	2.86
	AG	0.10	4.68	0.10	6.15	0.15	3.17
1100	WG	0.09	4.78	0.12	4.87	0.15	2.85
	AG	0.08	5.49	0.08	5.33	0.17	3.11
1200	WG	0.14	4.83	0.14	4.22	0.17	2.87
	AG	0.08	5.47	0.10	5.03	0.17	2.72
1500	WG	0.15	4.29	0.13	3.60	0.25	2.41
	AG	0.14	4.96	0.12	4.47	0.29	2.68
1750	WG	0.17	4.04	0.21	3.69	0.35	2.39
	AG	0.15	5.14	0.15	4.47	0.31	2.79
2000	WG	0.34	3.36	0.28	3.37	0.46	2.48
	AG	0.20	5.18	0.21	4.26	—	—
2500	WG	—	—	0.47	3.01	0.69	2.15
	AG	0.36	4.36	0.38	3.57	—	—
2800	WG	—	—	—	—	—	—
	AG	0.61	2.43	0.65	2.17	0.83	1.64
3040	WG	—	—	—	—	—	—
	AG	0.75	1.89	—	1.92	0.91	1.43

WG; With Grain, AG; Against Grain.

Table 3 Thermal conductivity and electrical resistivity of some nuclear graphites

Sample	Coke	Thermal Conductivity (W/cm·K)	Electrical Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$) $\times 10^{-4}$
SM1-24 ()	Needle coke	1.79	7.94
SM1-24 (\perp)	Needle coke	1.81	7.50
H-327 ()	Needle coke	2.68	4.59
H-327 (\perp)	Needle coke	1.62	8.39
IE1-24 ()	Gilsonite coke	1.66	9.40
IE1-24 (\perp)	Gilsonite coke	1.37	10.4
IM2-24 ()	Gilsonite coke	1.46	10.4
7477PT	Fine needle coke	0.88	15.6

(||) ; Parallel to the molding or extrusion direction.

(\perp) ; Perpendicular to the molding or extrusion direction.

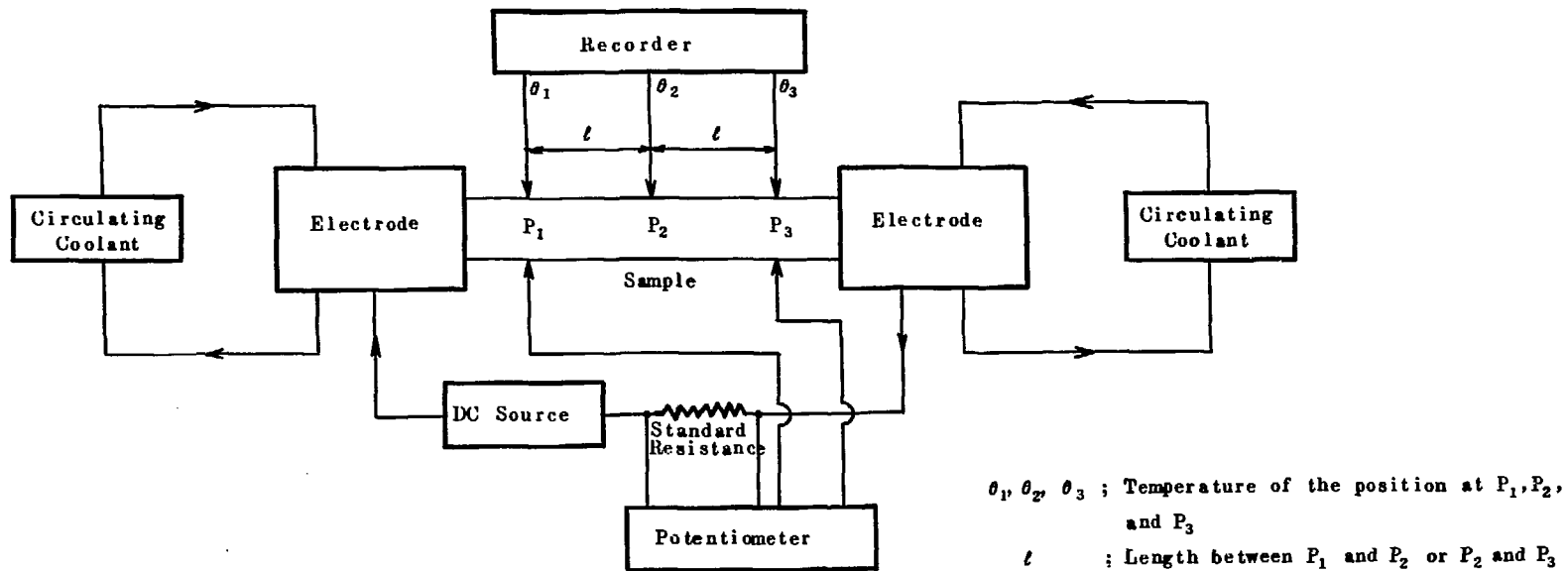


Fig.1 Principle of the measurement of thermal conductivity

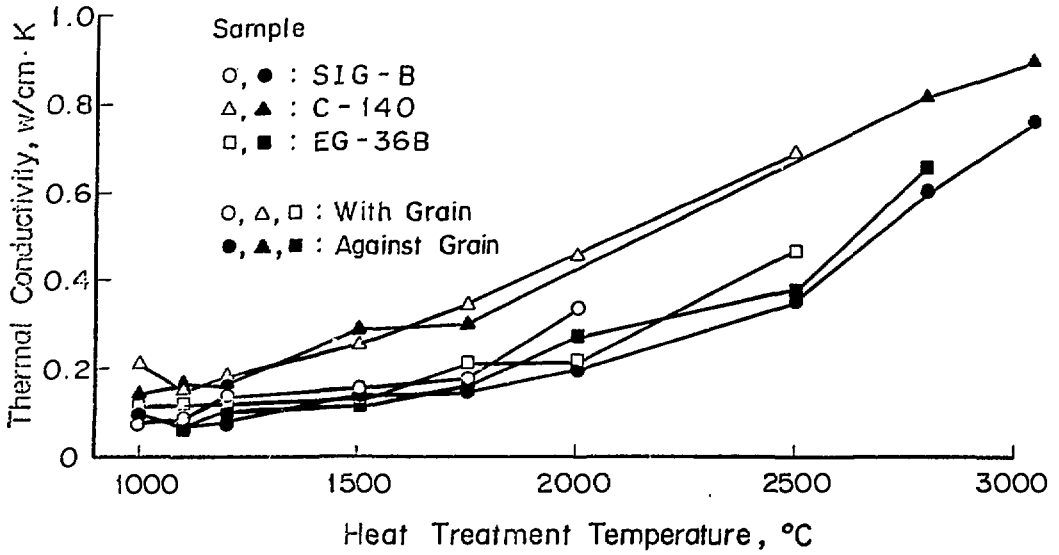


Fig. 2 Change in thermal conductivity with heat treatment temperature

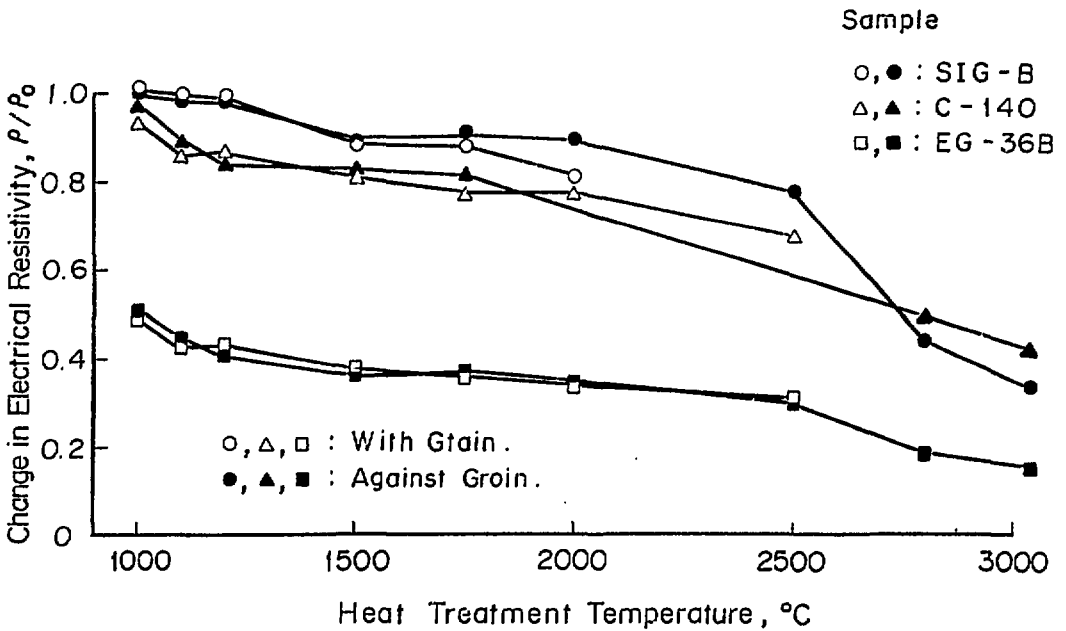


Fig. 3 Change in electrical resistivity with heat treatment temperature

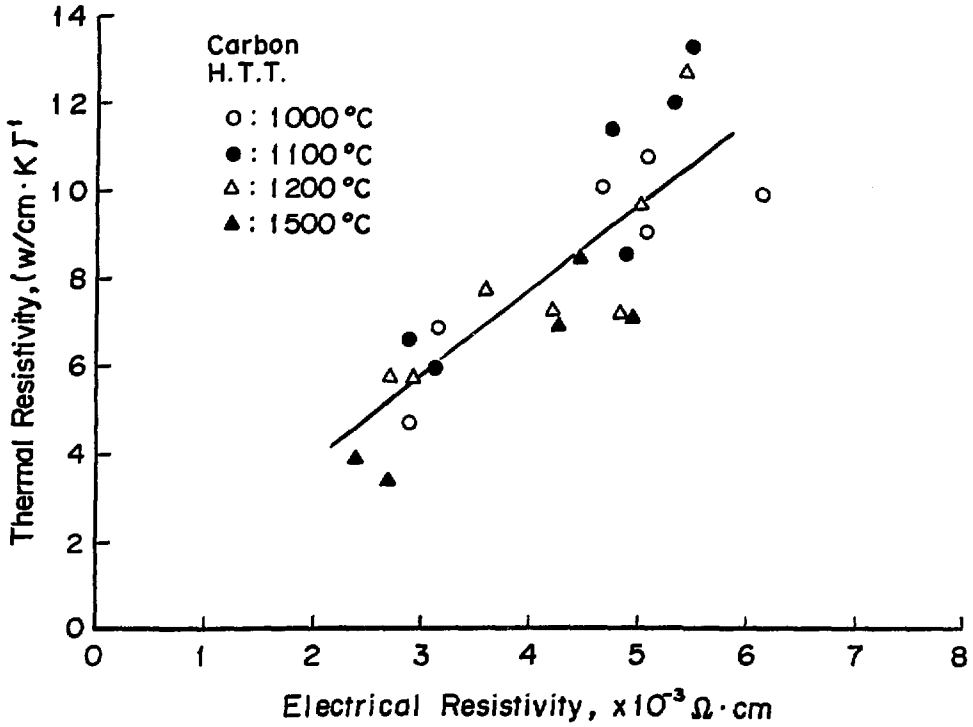


Fig. 4 Relation between thermal resistivity and electrical resistivity of carbon material after heat treatment at 1000°C, 1100°C, 1200°C, and 1500°C for one hour

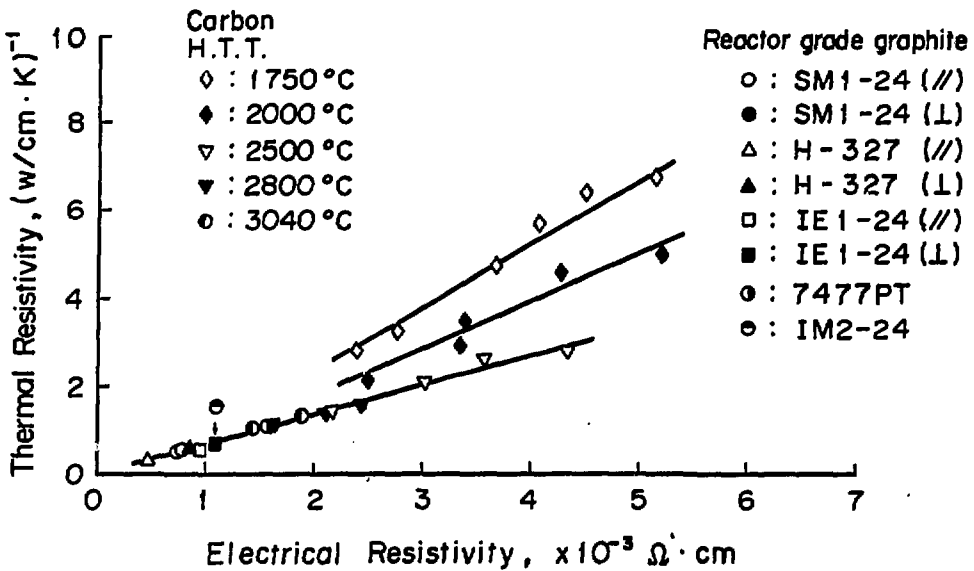


Fig. 5 Relation between thermal resistivity and electrical resistivity of carbon material after heat treatment at 1750°C, 2000°C, 2500°C, 2800°C and 3040°C for one hour and also of some nuclear graphites

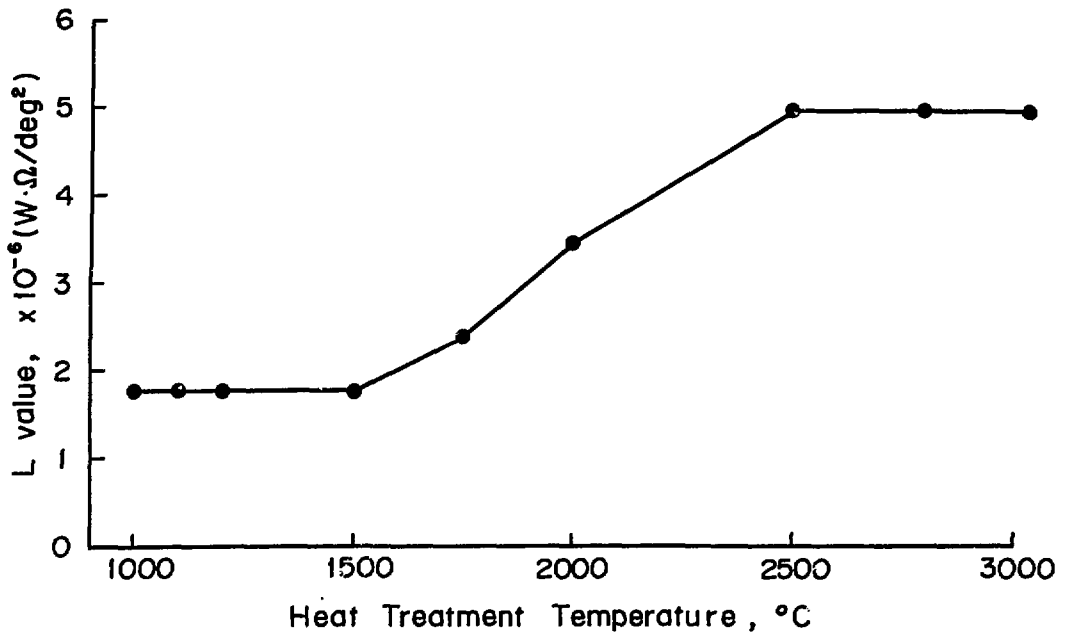


Fig. 6 Change in the Lorentz number of carbon materials with heat treatment temperature