

JAERI - M  
85 - 135

炉床部断熱用炭素質材料の対空気耐食性の改良

1985年8月

今井 久・藤井貴美夫・黒沢 武・野村 真三

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 ㈱原子力資料サービス

炉床部断熱用炭素質材料の対空気耐食性の改良

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部  
今井 久・藤井貴美夫・黒沢 武・野村真三

(1985年8月7日受理)

多目的高温ガス実験炉の炉床部で使用する炭素質材料のガス化耐食性を改良する事を目的として、熱処理及び酸処理による対空気反応性の変化を調べた。熱処理の効果は6銘柄について、酸処理の効果は2銘柄について実験を行った。熱処理に関する実験では、試料を真空中1100℃から2000℃の温度範囲で加熱した後、空气中450℃での重量減少速度の変化と、基礎的諸特性の変化を調べた。他方、酸処理の実験では、試料を濃塩酸及び濃硝酸中90℃で加熱した後、同じく450℃における重量減少を測定した。

熱処理は炭素質材料の空気に対する反応性を減少させ、処理温度が上昇するに従って耐食性が改良される事がわかった。しかし、酸処理ではいずれの酸の場合も効果を認めることができなかった。熱処理による耐食性の改良は、腐食反応の触媒となる含有不純物の蒸発による減少のためと考えられる。

材料を改良するための熱処理条件が、耐食性以外の特性の変化も考慮して定められた。

Improvement of Corrosion Resistance of Carbon Material against Air

Hisashi IMAI, Kimio FUJII, Takeshi KUROSAWA and Shinzo NOMURA

Department of Fuels and Materials Research  
Tokai Research Establishment, JAERI

( Received August 7, 1985 )

The present study was carried out to improve the oxidation resistance of carbon materials for thermal barrier of the experimental VHTR. The reactivity of the six kinds of carbons against air was measured as a function of heat-treatment temperature in a range of 1100° - 2000°C, as well as effect of acid leachings with hydrochloric acid and with nitric acid on the reactivity. The treated carbons were reacted in the atmospheric air at 450°C, and the reactivity change of carbon was compared with the reaction time needed to oxidize up to a fixed burn-off.

It was found that the corrosion resistance of carbon was greatly improved by the heat-treatment, while there was no effect of acid leaching on the reactivity of carbon. It was considered that the improvement of corrosion resistance was based on vaporization of impurities contained in the carbon which act as catalyzer in the oxidation. The best condition for the improvement of carbon materials was discussed by taking into account the changes in the other properties by the heat-treatment.

Keywords: Thermal Barrier, Experimental VHTR, Carbon Material, Air, Corrosion Resistance, Improvement, Heat-treatment, Acid Leaching, Very High Temperature

## 目 次

1. まえがき	1
2. 試験研究の背景	2
3. 実 験	3
3.1 使用材料	3
1) 炭素質材料	3
2) 反応空気	3
3.2 実験操作	3
1) 熱処理	3
2) 反 応	4
3.3 基礎特性の測定	4
1) 電気伝導度	4
2) ヤング率	4
3) 表 面 積	4
4) 真 密 度	4
4. 結果と考察	5
4.1 基礎特性に及ぼす熱処理の影響	5
1) 熱処理による重量変化	5
2) 熱処理による寸法変化	5
3) 熱処理によるかさ容積変化	6
4) 熱処理によるかさ密度及び真密度の変化	6
5) 熱処理による比表面積の変化	6
6) 熱処理による電気伝導度の変化	6
7) 熱処理によるヤング率の変化	7
4.2 ガス化反応性は及ぼす熱処理の影響	7
4.3 ガス化反応性に及ぼす酸処理の影響	9
5. 結 論	10
謝 辞	10
参考文献	11

## CONTENTS

1. Introduction .....	1
2. Incentive of Study .....	2
3. Experimental .....	3
3.1 Materials .....	3
1) Carbon Material .....	3
2) Air .....	3
3.2 Procedure .....	3
1) Heat-Treatment .....	3
2) Reaction .....	4
3.3 Measurement of Fundamental Character .....	4
1) Electrical Conductivity .....	4
2) Young's Modulus .....	4
3) Surface Area .....	4
4) True Density .....	4
4. Results and Discussion .....	5
4.1 Effect of Heat-Treatment on Fundamental Characters .....	5
1) Weight Change casued by Heat-Treatment .....	5
2) Dimensional Change casued by Heat-Treatment ...	5
3) Change in Bulk Volume caused by Heat- Treatment .....	6
4) Changes in Bulk Density and True Density caused by Heat-Treatment .....	6
5) Change in Specific Surface Area caused by Heat-Treatment .....	6
6) Change in Electrical Conductivity caused by Heat-Treatment .....	6
7) Change in Young's Modulus caused by Heat- Treatment .....	7
4.2 Effect of Heat-Treatment on Reactivity .....	7
4.3 Effect of Acid Leaching on Reactivity .....	9
5. Conclusion .....	10
Acknowledgement .....	10
References .....	11

## 1. ま え が き

多目的高温ガス実験炉の炉床部には、黒鉛構造体にサンドウイッチされるような状態で断熱用の炭素質構造物を使用することになっている（Fig. 1 参照）<sup>(1)</sup>。この構造物は、断熱機能によって核熱の有効利用を計るとともに、炉床部に接している金属構造物の過熱を防ぐことを第一の目的としているが、同時に他の炉床部構造物とともに炉心を安全に支持する役割も果さねばならない。このためこの構造物に使用する材料には、断熱性とともヘリウム雰囲気中の高温圧縮荷重下において寸法収縮がなく、かつ圧縮強度に優れていることが要求される。またヘリウム冷却材中の不純物ガスによる腐食は、表面腐食によって寸法減少を引き起したり、内部腐食によって強度を劣化させるため、耐食性に秀れた材料であることも必要である。

この報告は炭素質材料の腐食性ガスに対する耐食性を改良する目的で行った試験研究結果である。6 銘柄の炭素質材料を、1100°~2000°Cの様々な温度で熱処理した後、空気に対する反応性の変化を調べた。また一部の材料では、煮沸した酸溶液による処理効果も調べた。空気による酸化反応は450°Cで行ったが、この温度における酸化速度は、他のガス、例えば水蒸気や二酸化炭素の1000°C前後の反応速度とも密接な関連性を持っている事がわかっており、炭素質材料の対ガス耐食性の目安とする事ができる。なお、耐食性が改良されたとしても、肝腎な断熱性、或は機械的強度が悪くなってしまつては材料としての改良にならない。熱処理では、反応性の変化とともに重量、寸法、真密度、比表面積、電気伝導度、ヤング率等の基礎特性の変化も調べ、材料を改良するための熱処理条件を検討した。

## 2. 試験研究の背景

炭素質材料はその一般的性質として、出発物質や製法の相違によって千差万別の特性をもつ多様な材料が存在する。このため炉床部断熱用材料としても、その使用目的に合致した材料を選択使用しなければならないが、その選定基準となる設計要求値をTable 1に示す。<sup>(2)</sup>表には様々な特性の要求値が示されているが、腐食反応速度として $1 \times 10^{-7} \text{ g/g} \cdot \text{h}$ 以下(1000°C)という値が示されている。また表の枠外に、この最高速度で腐食が進めば20×0.6年という原子炉の使用期限には、炉床部断熱用構造物の腐食率(減少重量/初期重量×100)が1%になることが示されている。なお、0.6年は原子炉の一年当りの稼働時間である。

炉床部断熱用構造物の使用期間内での腐食率を1%以下に保つ方法として次のふたつが考えられよう。

1) 冷却材ヘリウム中の腐食性不純物ガス濃度を腐食が進まない低いレベルに保つ。

2) 材料自身の腐食性ガスに対する耐食性を高める。

1) の中の腐食性不純物ガス濃度については、高温ガス炉の冷却材としての常識的な濃度レベルがあり、<sup>(3,4)</sup>それ以下の値を想定することは現実的ではない。したがって、通常の不純物のガス濃度での腐食を考え、それによって使用期限での腐食率が1%を超えるならば、材料自身の耐食性を改良する事が必要である。実験炉で想定されているヘリウム冷却材中の不純物ガスの組成と濃度をTable 2に示す。<sup>(2)</sup>表には運転目標濃度と許容濃度が示されている。

ここで市販の炭素質材料6銘柄を、20×0.6年間、炉床部断熱材の最高温度1000°Cで、Table 2に示した水蒸気濃度中で使用した場合の推定腐食率をTable 3に示す。この腐食率の推定においては、同じ1000°Cでヘリウム中0.65%の水蒸気で得た実験データを使用し、腐食反応速度は水蒸気濃度の一次に比例するものとした<sup>(5)</sup>。6銘柄の使用期限における推定腐食率は、運転目標値の0.2 vpmでは1銘柄を除いては1%以下であるが、最大許容濃度の0.65 vpmではいずれの銘柄でも1%を大きく上まわった。この推定は水蒸気不純物についてのみ行った結果であるが、実機の冷却材中には水蒸気以外の腐食性ガスも含まれ、それらによる腐食も考えられる。したがって不純物ガス全体による腐食率はTable 3の結果よりさらに大きくなってしまいう可能性もある。

これまで炭素質材料の耐食性を改良する方法として酸素塩化磷を添加する方法が用いられてきた<sup>(6)</sup>。この方法は常温で液体の塩化ホスホイル $\text{POCl}_3$ 中に炭素や黒鉛を浸し、 $\text{POCl}_3$ を添加する。添加された $\text{POCl}_3$ は炭素や黒鉛に含まれる不純物元素の腐食触媒作用を抑制し、耐食性が増加する。しかし、この様な異物質を添加する方法は原子炉内構造物用材料に対する改良法としては適当とは考えられない。それは高温ガス炉内の様な高温下では添加物質が脱着し、効果が消滅する恐れがある事、また脱着しない温度では効果は保持されるが、炉内の中性子で添加元素が放射化され、誘導放射能を生じる事である。ここでは以上の様な材料の使用条件を考慮して、熱処理と酸処理による改良実験を計画した。



## 3. 実 験

### 3.1 使用材料

#### 1) 炭素質材料

実験に使用した炭素質材料は多目的高温ガス実験炉の候補材料を選ぶために購入した6銘柄で、すべて市販材料である。Table 4にこれら材料の基礎特性を示す。メーカーは外国2社、国内3社でA, B, Cが輸入材, D, E, Fが国産材である。6銘柄の公称焼成温度は同一ではなく、最低1000℃, 最高1300℃であった。

国産材の試験片はすべて大型の原素材から採取した。円盤型大型素材の切断図、及び切断された小ブロックからの試験片採取位置をFig. 2及び3に示す。Fig. 3で⑥及び⑦とされている所が採取位置である。図の様に試験片の採取位置を2ヶ所としたのは、大型原素材の均質性を調べるためである。一方、輸入材からの試験片採取は、メーカーから提供を受けた大型素材を切断した小ブロックから行った。小ブロックからの試験片採取見取図をFig. 4, 5に示す。Fig. 4は材料A及びBの場合で、Fig. 5はCからの試験片採取位置を示したものである。

図に示した様な試験片採取位置から、直径11mm, 長さ50mmの小円棒片を加工した。小円棒片内部における結晶子の配向は軸方向がwith grainである。熱処理による試料の重量, 寸法, 比表面積, 電気伝導度等の変化を調べる目的には、上記小円棒片をそのまま使用したが、腐食反応には小円棒片を軸方向に3分割したものを使用した。熱処理温度は1100°, 1200°, 1400°, 1600°, 2000℃であるが、国産材のD, E, F材では腐食反応用を除いて2000℃の熱処理はできなかった。熱処理時間はすべての場合2時間である。熱処理の済んだ試料は4塩化炭素中で超音波洗浄した後、大気中120℃で乾燥させデシケータ中に保存した。

酸処理には濃塩酸と濃硝酸を使用した。三角フラスコに3分割試料が十分浸されるまで酸を入れ、フラスコ上部に還流器をつけて砂浴上90℃で最高20時間の加熱を行った。処理の後試料は蒸留水で洗浄し、120℃で乾燥させた。

#### 2) 反応空気

反応に使用した空気は、外部開放型電気炉の炉室へ自然流入する大気である。

### 3.2 実験操作

#### 1) 熱処理

重量, 寸法等の測定には同一の小円棒片について、順次処理温度を上げていく方法をとった。一方、腐食反応の様に多くの試料が入用の場合には、以下に示す理由から次の様な熱処理法をとった。

炭素質材料や黒鉛材料の腐食反応速度は、試験片毎に異なるのが一般的である。このバラツキは通常材料で6倍程度存在するといわれている<sup>(7)</sup>。したがって、得られた結果が熱処理に

よる効果か、或は試料の相違に基づく変化なのかを可能な限り明らかにしなければならない。この実験では1個の小円棒片から得た3試料は、ごく近傍である事から同じ反応活性を持つとして次の様に熱処理を行った。まず同一の小円棒片からの3試料は連続した処理温度で熱処理するとともに、異った小円棒片からの3試料のひとつと熱処理温度と重複させた。具体的に例えば、一組の3試料は未処理、1100℃処理、1200℃処理とし、もう一組では1200℃処理、1400℃処理、1600℃処理とし、1200℃処理試料の腐食反応速度で2組の腐食反応速度を結びつける様にした。さらにもう一組の3分割試料では、そのうちの2試料を1600℃と2000℃で熱処理し、1600℃の腐食反応速度で反応性を基準化した。

## 2) 反 応

腐食反応はカンタル線をヒーターとする箱型の電気炉で行った。炉室容積は250mm×200mm×150mmで、内部の均熱性はきわめて良かった。炉内温度は炉室内に挿入したクロメル・アルメル熱電対で制御し、一定設定温度における温度変動は±3℃以内に収まった。反応は各銘柄別に行ない、一組の3分割試料である未処理、1100℃処理、1200℃処理の各試料、他の組の1200℃処理、1400℃処理、1600℃処理の各試料、及びもうひとつの組の1600℃処理、2000℃処理試料の計8試料を一度に炉室へ入れ、同時に反応させた。各試料は一定時間毎に外部へ取り出し、重量減少を測定してから再び電気炉へ入れて反応をくり返した。

## 3.3 諸特性の測定

### 1) 電気伝導度

常温で小円棒片軸方向に直流電流を流し、両端での電圧降下を測定して電気抵抗を求め、その逆数を伝導度とした。

### 2) ヤング率

100KHzの超音波の小円棒片軸方向伝播速度及びかさ密度から求めた。測定は常温である。

### 3) 表面積

Kr ガス吸着法により測定した。まず測定する小円棒片を硬質ガラスセルに入れ、真空に引きながら200℃で加熱し、吸着ガスを除去した。次に液体窒素温度まで小円棒片を冷却してから、Kr ガスを徐々に導入し、小円棒片によるガス吸着量をガス圧力の関数として測定した。この様にして定めた等温吸着曲線から、Kr ガスの単分子層吸着量を求め次式によって表面積Sを計算した。

$$S = \frac{N \cdot \delta \cdot V_m}{V} \quad (1)$$

こゝでNはアボガドロ数、 $\delta$ はKr ガス単分子による吸着占有面積、 $V_m$ は単分子層吸着量、Vは標準状態におけるKr ガスのモル体積である。

### 4) 真密度

ヘリウム置換法で既知重量小円棒片の実容積を測定し、重量を実容積で除して求めた。

## 4. 結果と考察

### 4.1 基礎特性に及ぼす熱処理の影響

炉床部断熱用構造物は原子炉の寿命中交換される事なく使用されるため、高温下で安定した性質を示す材料であることが必要である。炉床部断熱用構造物の使用最高温度は1000℃であるから、当実験は加速試験と考える事ができる。こゝでは熱処理による諸特性値の変化に焦点をあてて議論を進めるが、その変化の基準となる未処理材の特性値をTable 5に示した。

#### 1) 熱処理による重量変化

熱処理にともなう重量減少率をFig. 6及び7に示す。Fig. 6が輸入材、7が国産材の結果であるが、国産材はその他の諸特性を含めてすべて大型原素材の中心部から採取した小円棒片による結果である。

輸入材A, B, C及び国産材Dの公称焼成温度は1100℃とされているが、同じ温度の熱処理でも重量の減少が認められた。この結果からこれら材料の実際の焼成温度は1100℃以下であった事が推定される。各材料とも熱処理によって黒鉛材料の場合とは比較にならぬ程大きな重量減少を示した。この原因として水分の吸着量が多い事の他に、残留未分解炭化水素の分解や揮発性不純物の除去があげられる。各材料に対する熱処理の影響は、未処理材の焼成温度がマチマチであるため一律には論じられないが、1400℃まではF材の重量変化が最も小さかった。これはF材の焼成温度が1300℃で各材料中最高であるためであろう。しかしF材は1600℃の熱処理では-7.3%という最も大きな重量変化を示し、原子炉で異常昇温が起る様な事態を想定すると使用するには不安の残る材料でもある。輸入材A, B, Cはすべて急激な重量変化を示さず、比較的安定した材料という事ができる。

#### 2) 熱処理による寸法変化

熱処理にともなう小円棒片軸方向の寸法変化をFig. 8と9に示す。輸入材A, B, Cには共通した変化がみられ、1400℃熱処理までは収縮、1600℃熱処理では膨張に転ずる事である。一方国産材においても同じ様な傾向はみられるがはっきりしたものではない。輸入材で明瞭にみられる上記の現象はパフイング効果によるものと思われる<sup>(8)</sup>。パフイング効果は、炭素中に含まれる不純物の硫黄や窒素が加熱によって脱着を始め、そのガス圧によって気孔が押し広げられる結果、寸法が膨張し、かさ密度が減少するものとされている。この実験では熱処理中に脱着するガスの分析は行なわなかったが、熱処理に使用した高温電気炉から試料を取り出す時、強い硫黄臭がしていた。国産材の場合パフイング効果が明らかでないのは、硫黄の含有率が輸入材より低く、かつ気孔率が大きくてガスの逃散が容易に行なわれるためではないかと考えられる。試験した材料と同じではないが、AやBを2800℃で黒鉛化した材料の硫黄含有率は、90 ppmであるが、国産材Eを黒鉛化した材料のそれは4 ppmである<sup>(9)</sup>。また気孔率は国産材は29~31%であるが、輸入材は22~26%である。

### 3) 熱処理によるかさ容積の変化

熱処理にともなうかさ容積の変化をFig. 10と11に示す。かさ容積の変化傾向はF材を除いて寸法変化と類似していた。F材のかさ容積は1600℃の熱処理で大きく減少したが、この原因は1600℃の熱処理で小円棒片の直径が-3.2%変化したためである。

### 4) 熱処理によるかさ密度及び真密度の変化

輸入材のかさ密度変化及び真密度変化をFig. 12に、国産材のかさ密度変化をFig. 13に示す。輸入材のかさ密度は1400℃熱処理で最高値を示した後減少した。一方、国産材のそれは1400℃熱処理までは減少もしくは変化せず、1600℃熱処理で急減した。かさ密度変化は重量と寸法の両変化の影響を受けるわけであるが、輸入材では寸法変化の影響を強く受け、国産材では重量変化の影響をより強く受けているという事がいえる。

真密度は輸入材のみについて測定した。真密度は熱処理で黒鉛化が進むため熱処理温度の上昇とともに増加しているが、かさ密度変化には影響していない。各材料とも2000℃の熱処理で黒鉛に近い値を示す様になった。

### 5) 熱処理による比表面積の変化

熱処理にともなう比表面積の変化をFig. 14と15に示す。図にみられる様に、比表面積でも輸入材A, B, C及び国産材D, E, Fは一団として類似の変化挙動を示している。炭素質材料の様な多孔質材料の場合、かさ密度が低くなればなる程、比表面積は大きくなっていく様に考えられるが、輸入材ではその様な単純な挙動は示していない。A, B, C材では、1400℃以上の熱処理の場合、かさ密度も比表面積もともに減少した。一方国産材ではかさ密度と比表面積は逆の傾向を示し、かさ密度の減少によって比表面積は増加した。輸入材でみられるかさ密度の減少による比表面積の減少は、パフイング効果が生じる温度範囲で起っている。したがってパフイング効果は、ガス圧力によって炭素粒子間の隙間を拡大するとともに、逆に炭素粒子内の微小隙間を押しつぶしてしまっている事が考えられる。しかし一見この矛盾した現象を明らかにするには、この温度範囲における組織の変化を直接観察する事が必要である。今後のひとつの探究課題である。

### 6) 熱処理による電気伝導度の変化

熱処理にともなう電気伝導度の変化をFig. 16と17に示す。輸入材A, B, C及び国産材Dの電気伝導度は全熱処理温度で未処理材のそれより高くなるが、E, F材は1600℃の熱処理後、未処理材より低い値を示した。

炭素質材料の電気伝導度は構成粒子の電気伝導性と、気孔率に左右される。構成粒子の電気伝導性は、熱処理温度の上昇とともに結晶の黒鉛化が進んで増加するのみである。輸入材では電気伝導度はかさ密度が減少して気孔率が増加する温度領域でも増加しており、黒鉛化の影響をより強く受けているとみることができる。一方国産材では、黒鉛化が進んだ1600℃熱処理材でも伝導度が減少しており、気孔率増加の影響を強く受けている。

炉床部断熱用材料の場合、実際に必要とされる特性は電気伝導度ではなく熱伝導度である。炭素の場合、電気伝導は電子であり、熱伝導はフォノンであって異なるが、ふたつの特性間には経験的に次の関係が成立する。<sup>(10)</sup>

$$\frac{K}{\sigma} = C \quad (2)$$

こゝでKは熱伝導度、 $\lambda$ は電気伝導度、Cは定数である。したがって電気伝導度の変化は、そのまゝ熱伝導度の変化とみなしても良い。

#### 7) 熱処理によるヤング率の変化

ヤング率は輸入材A, B, Cについてのみ測定した。結果をFig. 18に示す。ヤング率は熱処理温度の増加とともに減少していき、材料による相違もほとんどみられない。ヤング率変化を機械的強度変化に結びつける関係として、中性子照射黒鉛では次の関係が知られている。<sup>(11)</sup>

$$\frac{S}{S_0} = \left( \frac{E}{E_0} \right)^{1/2} \quad (3)$$

こゝで $S_0$ , S及び $E_0$ , Eはそれぞれ照射前後における機械的強度とヤング率である。他方、熱処理試料では残念ながら(3)式の様な関係は求められていない。しかし中性子による変化も、熱処理による変化も、ともに結晶の結晶性が関連する現象であるから、熱処理試料の場合も(3)式と類似したものになるとしても、それ程間違った仮定ではなからう。したがってヤング率は2000°Cの熱処理で45~50%に減少しているが、機械的強度は70%程度にしか減少していないと推定される。

## 4.2 ガス化反応性に及ぼす熱処理の影響

空气中450°Cにおける各材料の重量減少率と反応時間との関係をFig. 19から26に示す。材料AについてはFig. 19と20に反応時間を通常尺度と対数尺度とした場合を示した外、Fig. 19に黒鉛材料との比較のため、IG-11のデータも示した。各材料とも熱処理温度が増加すると、曲線の勾配が減少したり、図の右側へ移動して反応性が低下しているのを見ることが出来る。この様に炭素質材料の耐食性は熱処理によって改良され、2000°Cで熱処理した材料の中には、黒鉛材料のIG-11をしのぐ耐食性を示す材料もあったが、銘柄差もみられる。例えばF材の腐食率曲線は他の材料と比べて、各熱処理温度材料の曲線間隔が狭く、熱処理温度の増加ともなう曲線の移動が少ない。Fig. 27は2000°Cで熱処理したD, E, F材の結果をまとめて示したものであるが、F材の曲線は図の最も左側に位置し、腐食が速く進むことを示している。またTable 6は各材料の熱処理試料が10%の重量減少になるまでの時間数と、その未処理材のそれとの比を示したものである。熱処理によるF材の反応時間の伸長は、他の材料より一桁程低い値となっている。例えばA材と比較すると、A材が10%重量減少に到達する時間は、1200°C熱処理試料では未処理試料の6.9倍、1400°C熱処理試料で59倍、2000°C熱処理では369倍になるが、F材の場合対応する熱処理温度での値は、1.5, 1.7, 15倍になったに過ぎなかった。

熱処理効果が銘柄で異なる原因のひとつは、熱処理による比表面積の変化と考えられる。A材を例にとると、比表面積は1100°Cの熱処理で未処理の1.7倍になったが、さらに熱処理温度を上げていくと逆に減少し、その変化は全熱処理試料で大きくない。しかしF材では1400°Cの熱処理では1.3倍に増加するだけであるが、1600°Cになると3.5倍へと急増した。したがってF材の場合は単位表面積当りの反応性が減少したとしても全体としての反応速度の減少割合は小さく

なってしまう事が考えられる。しかし熱処理によるA材とF材の比表面積の変化割合の相違は、せいぜい4倍程F材が大きいだけであり、約一桁ある熱処理効果の相違を説明できない。Table 7はD, E, F材の腐食による比表面積変化を示したものである。この表には、同じ熱処理温度で同じ腐食率での値はないが、F材はD, E材と比べて腐食の進行によって比表面積が急増する材料であることをみることが出来る。この様なF材の特性も一定腐食率に達する反応時間を短くするもうひとつの原因と考えられる。

炭素質材料の熱処理は空気に対する反応性を著しく改良することが明らかになった。F材の場合、その熱処理効果は他の材料より小さかったが、その原因は反応表面積増加のためであり、単位表面積当りの反応性は他の材料と同じ程度低下したものと考えられる。そこで熱処理によって生じた耐食性の増加原因を明らかにするため、F材の未処理試料と2000℃処理試料を空气中950℃で完全に燃焼させ、後に残る灰分の組成、構成元素を発光分光法で調べた。その結果、未処理試料の灰分中にはFeが極めて多く存在し、その他にSi, Ca, V, Ti, Mg, Ni, Cr等も検出されたが、2000℃熱処理試料ではいずれの不純物元素もその量が減少していることがわかった。<sup>(12)</sup> これら不純物元素はガス化反応において大きな触媒作用を示すことが知られている。<sup>(13)</sup> 熱処理によってこれら元素が蒸発し、また蒸発量も熱処理温度の上昇とともに増加するため、耐食性が増加したものと考えられる。

熱処理による耐食性増加の温度依存性を示すため、一定腐食率へ達するまでの反応時間数を、各材料毎にFig. 28から33に示す。ここでは一定腐食率を1, 5, 10%にとってみた。一般的にみられる傾向として、1400℃までは曲線の勾配が大きく、熱処理効果が著しいが、1400℃以上の温度では勾配が小さくなり、熱処理効果が低くなっている。例えばA材についてみると、1100℃から1400℃へ熱処理温度を300℃上げると、10%腐食へ必要とされる時間は、20倍以上伸びる。しかし、1400℃から2000℃へ600℃上った場合は、温度の上昇幅は2倍であるが、時間は6倍程度長くなるに過ぎない。

炭素質材料と水素との反応では、反応速度Rと熱処理温度 $T_H$ との間に

$$R = K \cdot \exp\left(\frac{b}{T_H}\right) \quad (3)$$

なる関係が見出されている<sup>(14)</sup> ここでK, bは定数である。輸入材A, B, Cについて、腐食率10%前後での反応速度を用いて同じ様な関係を表わしたものが、Fig. 34である。試料の外部表面積当りの反応速度は各材料とも $1/T_H$ が $6 \times 10^{-4}$ で屈折する直線で結ぶ事ができた。この屈折が起る処理温度は1400℃である。炭素質材料の場合、この実験で用いた加熱時間の2時間は、黒鉛結晶に熱平衡状態をもたらすためには十分長い時間である。したがって1400℃における直線の屈折は、反応速度に影響を与える組織の変化状態が、この温度を境にして変っていることを暗示している。寸法変化の所で述べたパフイング効果が1400℃から出現することを考えると、1400℃以上では硫黄や窒素の脱着による影響ということがいえるかもしれない。

Fig. 34の図右側部分の直線を外挿し、その外挿線上に未処理試料の反応速度を当てはめ、その点における $1/T_H$ から未処理材の焼成温度 $T_H$ を求めてみた。輸入材はA, B, Cともその公称焼成温度は1100℃とされているが、この様にして求めた焼成温度は、A材が1030℃、B材が1070℃、C材が1055℃でいずれも公称の焼成温度より低い値であった。これらの値は実際

の焼成温度に近いと考えられる。

一般に炭素質材料の反応速度は試験片の採取場所によって変化する。この原因は反応の触媒となる含有不純物の種類や濃度が場所によって均一でないことが主要な原因である。素材の直径が1050 mm、厚み410 mmのF材の外縁部及び中心部から採取した試験片についての結果が、Fig. 25と26である。Fig. 25が外縁部、26が中心部からの試験片である。一見良く似た図であるが、未処理試料を例にとると、10%腐食に到達する時間は外縁部試験片が26時間、中心部試験片が14時間で2倍程の開きが存在している。したがって炭素質材料の反応性には常にこの程度の相違があることを考慮しておく必要がある。

### 4.3 ガス化反応性に及ぼす酸処理の影響

酸処理はA及びBの両輸入材のみについて行い、反応は熱処理試料と同じく空气中450°Cで実施した。Fig. 35はA材料の3試験片をそれぞれ0、5、20時間塩酸処理した後、空気反応を行った時の重量減少率である。塩酸処理試料の重量減少率は反応初期の時点では未処理試料のそれをやや下まわったが、反応が進むと未処理試料のそれと変わらなくなってしまった。また5時間処理試料の重量減少率と、20時間処理試料のそれとを比較すると、後者の方がより大きな重量減少率を示した。したがってこの結果は塩酸処理の効果というよりむしろ3試験片間の反応性のバラツキと考える方が妥当である。B材料で得られた結果もまた、A材料の結果とあまり変わらないものであった。

Fig. 36はB材料の硝酸処理試料で得られた重量減少率である。硝酸処理の効果はA材料の塩酸処理の場合と同じである。酸処理では酸が炭素中の含有不純物を溶かし去り、高純度化することによって、耐食性が増加することが期待されたが、明確な効果といえるものは認めることができなかった。これは酸が炭素材料のごく表面だけにしか作用せず、一部の不純物しか除去しないためと考えられる。

## 5. 結 論

炉床部断熱用炭素質材料のガス化耐食性を改良する事を目的とした基礎試験の結果、次の事が明らかになった。

- 1) 熱処理による基礎特性変化で、炭素材料に共通した変化挙動は、重量減少のみである。重量は whichever の銘柄においても熱処理によって減少するのみであるが、寸法、容積、かさ密度、比表面積、電気伝導度等の変化は銘柄によって異なり、単一の変化挙動は示さなかった。
- 2) 熱処理はガス化耐食性を改良するためには、きわめて有効な手段である。2000℃で2時間熱処理することによって、一定腐食率に到達する時間を500倍以上も長くすることができる材料もある。しかし銘柄差も存在し、あまり改良されない材料もあった。
- 3) 塩酸及び硝酸を用いた酸処理は、ガス化耐食性を改良しない。
- 4) 銘柄によって効果に相違はあるが、熱処理は炭素質材料の対空気耐食性を大きく改良することがわかった。したがってこの方法は、材料の改良には有効な方法のひとつと考えられるが、実際の改良法として採用するには、熱処理にともなう他の性質の変化も考慮しなければならない。すなわち最も重要な断熱性の劣化がない様に耐食性を改良する必要がある。この実験において断熱性の目安とした電気伝導度は、1) で述べた通り銘柄によって熱処理温度依存性が異なり、試験した材料すべてに共通した変化はなかった。したがって熱処理条件も銘柄によって変える必要があるが、断熱性の劣化を考慮すると、試験した6銘柄の中でB及びD材は熱処理しがいのない材料といえる。これは熱処理後の電気伝導度がB、D材の場合、全処理温度で20～30%増加し、同じ比率で熱伝導度も良くなったと考えられるからである。一方、A、C、E、F材では熱処理後、電気伝導度がほとんど変化しないか、減少する温度領域があるので、熱処理しても良い材料である。このような温度領域はA、C材では1600℃以下であるし、E、F材では逆に1600℃以上であった。ちなみに1600℃で熱処理した試料が、10%の重量減少に到達する時間は、未処理試料と比較してA材が139倍、C材が59倍、E材が542倍、F材が15倍であった。またその反応時間数は、A材が765時間、C材が410時間、E材が1030時間、F材が75時間であった。したがってとくに熱処理の効果の大きい材料は、E材という事になる。炭素質材料の場合、機械的強度は熱処理温度の上昇とともに減少していくが、その絶対値は2000℃でも十分高いので問題となるとは考えられない。

## 謝 辞

本研究の遂行に当り、色々と御激励下さいました岩本燃料工学部部長に感謝致します。



## 参 考 文 献

- (1) 日本原子力研究所, 多目的高温ガス炉研究開発の現状(1984)
- (2) 宮本喜晟(原研動力炉開発・安全性研究管理部), 私信
- (3) 都甲泰正, 他, 高温ガス冷却炉の安全性に関する調査, (1972) 原子力安全研究協会
- (4) 下川純一, 他, JAERI-M 6141 (1975)
- (5) 例えばM. B. Peroomian, et. al., GA-A12493 (1974)
- (6) 例えばD. W. Mckee, Carbon, 10 (1972) 491
- (7) 例えばC. Velasquez, et. al., GA-A 14951 (1978)
- (8) 例えばJ. C. Jenkins, et. al., Carbon, 25 (1983) 473
- (9) 橋谷 博(現島根大学, 理学部), 私信
- (10) 例えばR. E. Nightingale, et. al., Nuclear Graphite, Academic Press, New York and London, (1962) P. 117.
- (11) H. H. W. Losty, et. al., Proc. 5th Carbon Conference, Vol.1, Pergamon Press, New York, (1962) P. 519
- (12) 高島教一郎(原研化学部), 私信
- (13) 例えばP. L. Walker, Jr., et. al., Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 4, Marcel Dekker, Inc., New York, (1968) P. 287
- (14) J. D. Blackwood, et. al., Aust. J. Chemistry., 20 (1967) 1561

Table 1 Specification for thermal barrier material

Block dimension (mm)	> $\phi 1050 \times 360$
Thermal conductivity (w/m°C)	< 12 (500 ~ 900°C, Average)
Compressive strength (MPa)	> 40.0
Bending strength (MPa)	> 13.0
Tensile strength (MPa)	> 6.5
Dimensional change (%/h)	< 0.04/1000 (1000°C, 3 kg/cm <sup>2</sup> )
Ash (w/o)	< 0.5
Corrosion rate (g/g·h)	< $1 \times 10^{-7}$ * (1000°C)
Thermal expansion ( $\Delta l/l_0$ °C)	$(2 \sim 3) \times 10^{-6}$ (500 ~ 900°C, Average)

\* Corrosion at the rate of  $1 \times 10^{-7}$  g/g·h results in 1 % burn-off after  $20 \times 0.6$  years.

Table 2 Impurity concentration in the VHTR coolant

Impurity	Target concentration (vpm)	Max. permissible concentration (vpm)
H <sub>2</sub> O	0.2	< 0.65
H <sub>2</sub>	2.0	< 2.5
CO <sub>2</sub>	0.1	0.45 ~ 0.8
CO	2.0	< 2.5
CH <sub>4</sub>	0.2	< 2.4
N <sub>2</sub>	0.2	—
O <sub>2</sub>	~ 0	—

Table 3 Burn-offs of the carbons with water vapor in the coolant of VHTR

	Target specification	Burn-off* (%) (Estimated value)	
		H <sub>2</sub> O concentration Target 0.2 vpm	H <sub>2</sub> O concentration Max. permissible 0.65 vpm
A	Period : 20 years Availability : 60 % Burn-off : < 1 %	1.5	6
B		1	5
C		1	5
D		1	5
E		1	6
F		1	6

\* Burn-offs were estimated by using experimental results of reaction of the carbon material with water vapor in helium

Table 4 Carbons used for the study

Material Character	A	B	C	D	E	F
Coke	Coal tar pitch coke	Coal tar pitch coke	Coal tar pitch coke	Petroleum coke	Petroleum coke	Petroleum coke
Forming Method	Vibration molding	Vibration molding	Molding	Molding	Vibration molding	Isostatic press
Baking Temp. (°C)	1100	1100	1100	1100	1000	1300
Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.69	1.76	1.67	1.61	1.58	1.57
Density (He displace.) (g/cm <sup>3</sup> )	2.05	2.02	2.00	2.13	2.12	2.01
Ash (%)	0.30	0.38	0.83	0.14	0.32	0.34
Thermal Conductivity (W/m·K)	10.8 (✓) 9.7 (⊥)	12.1 (✓) 9.9 (⊥)	11.3 (✓) 10.1 (⊥)	9.6 (✓) 9.9 (⊥)	9.6 (✓) 11.8 (⊥)	14.2 (✓) 13.5 (⊥)

Table 5 Sample data of as-received carbons used to measure effect of heat-treatment on fundamental characters.

Carbon Character	A	B	C	D	E	F
Sample size (mm)	11.00 $\phi$ × 49.98	11.01 $\phi$ × 49.99	11.01 $\phi$ × 50.00	11.02 $\phi$ × 49.98	11.02 $\phi$ × 49.97	11.01 $\phi$ × 49.98
Weight (g)	8.0526	8.3605	7.9486	7.6519	7.5124	7.4853
Volume (cm <sup>3</sup> )	4.749	4.761	4.766	4.765	4.764	4.756
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	1.696	1.756	1.668	1.606	1.577	1.574
True density (g/cm <sup>3</sup> )	2.05	2.02	2.00	—	—	—
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	0.55	0.21	0.17	0.36	0.39	0.30
Electrical conductivity ( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	274	278	258	149	175	247
Young's modulus (GPa)	9.98	12.59	9.55	—	—	—

Table 6 Time needed up to 10 % burn-off of samples of carbons  
A, B, C, D, E and F in air at 450 °C

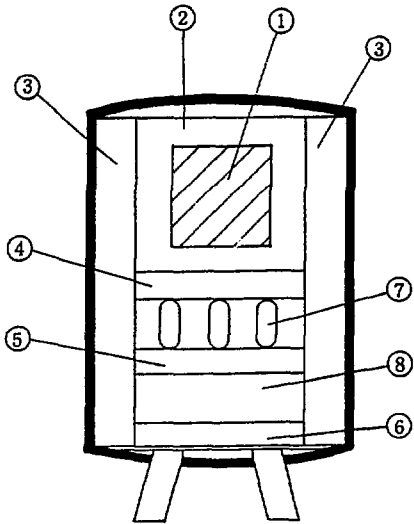
Heat treatment temperature(°C)	A		B		C		D*		E*		F*	
	Time(h)	Ratio**	Time(h)	Ratio**	Time(h)	Ratio**	Time(h)	Ratio**	Time(h)	Ratio**	Time(h)	Ratio**
as-received	5.5	1	7.5	1	7	1	13	1	1.9	1	14	1
1100	16	2.9	11	1.5	12	1.7	22	1.7	2.1	1.1	15	1.1
1200	38	6.9	28	3.7	27	3.9	55	4.2	35	18	21	1.5
1400	326	59	275	37	200	29	155	12	390	205	25	1.7
1600	765	139	600	80	410	59	1000	77	1030	542	75	5.2
2000	2030	369	1600	213	980	140	2200	169	—	—	210	15

\* Center position in large block

\*\* Ratio against time of as-received sample

Table 7 Specific surface area of samples of carbons D, E and F oxidized in air at 450 °C

Material	Heat treatment temperature (%)	Air oxidation		Surface area		Ratio after to before
		Time (h)	Burn off (%)	before oxidation (m <sup>2</sup> /g)	after oxidation (m <sup>2</sup> /g)	
F	as received	4	0.87	0.300	14.98	49.9
	1100	4	1.03	0.352	17.52	49.8
	1200	31	10.86	0.331	136.2	412
	1200	31	23.3	0.686	93.25	136
	1400	31	17.9	0.718	93.68	130
D	1600	120	0.93	0.575	1.36	2.36
	1600	120	1.34	0.775	1.83	2.36



番号	用途別材料
1	燃料体用黒鉛
2	可動反射体用黒鉛
3	固定反射体用黒鉛
4	高温プレナム用黒鉛
5	プレナム下部用黒鉛
6	下端層用黒鉛
7	支持ポスト用黒鉛
8	断熱用炭素

( 実験炉断面 )

Fig. 1 : Sectional diagram of the VHTR.

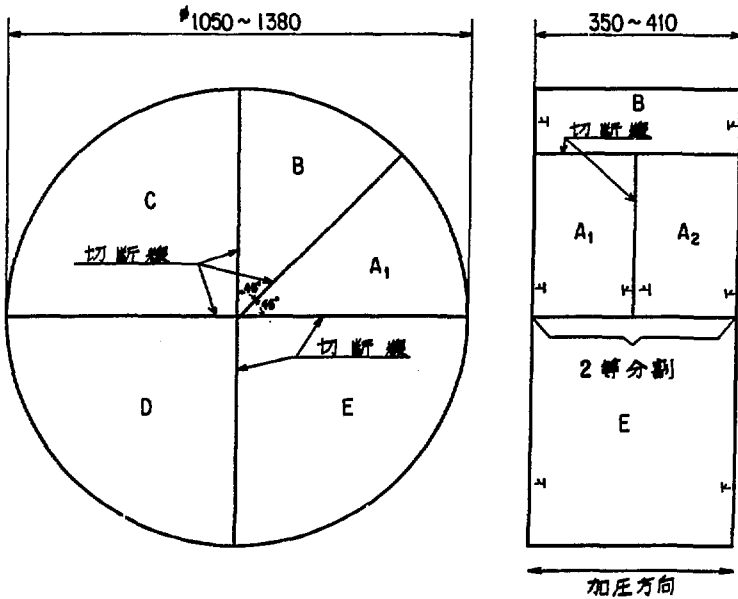
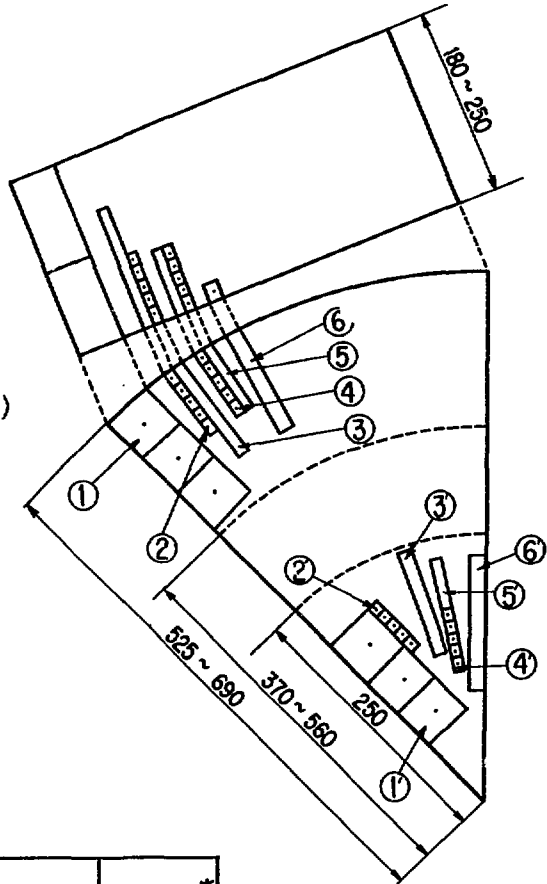


Fig. 2 : Cutting of large carbon block.



  
 (紙面に垂直な採取)



記号	仕上寸法 (mm)	素材寸法 (mm)	個数 (ヶ)	図中の番号*
CDA (蒸気法焼)	30 $\phi$ x 60	40 $\square$ x 90	5	①
TCA	5 $\phi$ x 75	10 $\square$ x 100	5	②
TCW (熱伝導)			5	③
TEA	5 $\phi$ x 20	10 $\square$ x 50	5	④
TEW (熱膨張)			5	⑤
COW (質食)	11 $\phi$ x 50	15 $\square$ x 100	5	⑥
計			30ヶ	

\* ① 等 ダッシュ付は内側(中心部)採取試験片

Fig. 3 : Sampling of specimens from the cutted blocks of carbons D, E and F.

記号	仕上寸法 (mm)	素材寸法 (mm)	備取 (%)
CDA	30 <sup>φ</sup> x 60 <sup>□</sup> x 90	40 <sup>□</sup> x 90	10
新製法塊	5 <sup>φ</sup> x 75 <sup>□</sup> 10 <sup>□</sup> x 100	10 <sup>□</sup> x 100	20
TCA			
TCW			
(無伝導)	5 <sup>φ</sup> x 20 <sup>□</sup> 10 <sup>□</sup> x 50	10 <sup>□</sup> x 50	10
TEA			
(無導線)	11 <sup>φ</sup> x 50 <sup>□</sup> 15 <sup>□</sup> x 100	15 <sup>□</sup> x 100	20
CO			
(腐食)			
計			90

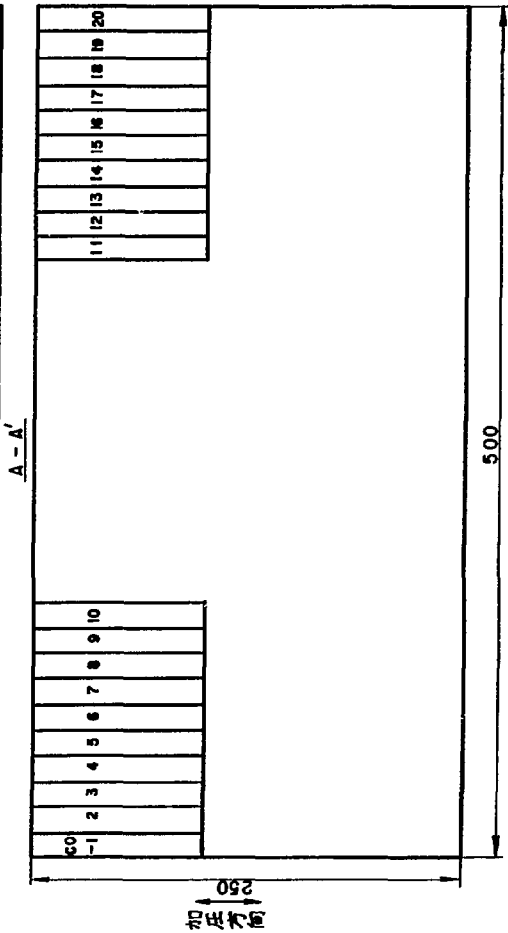
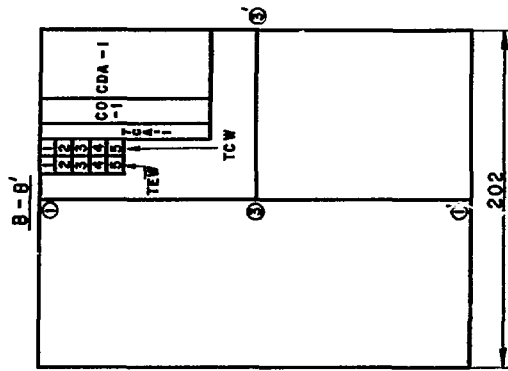
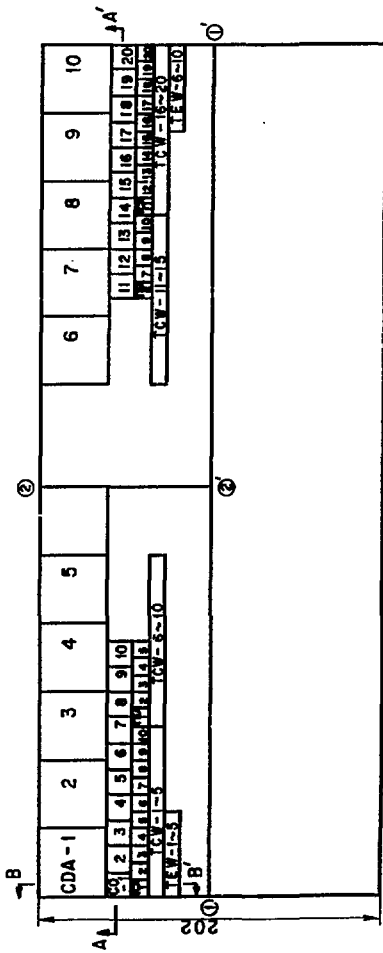


Fig. 4 : Sampling of specimens from blocks of carbons A and B.

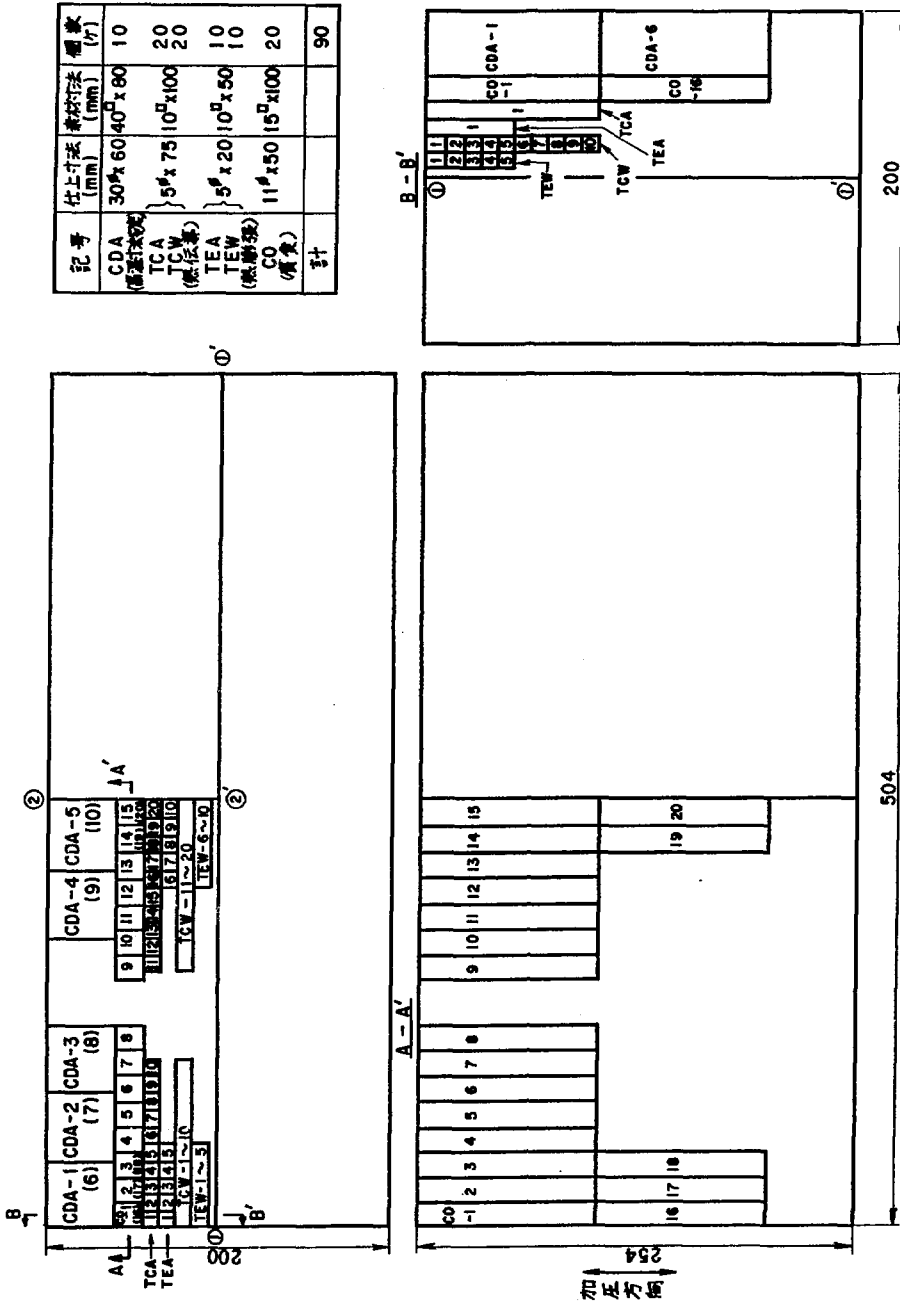


Fig. 5 : Sampling of specimens from block of carbon C.

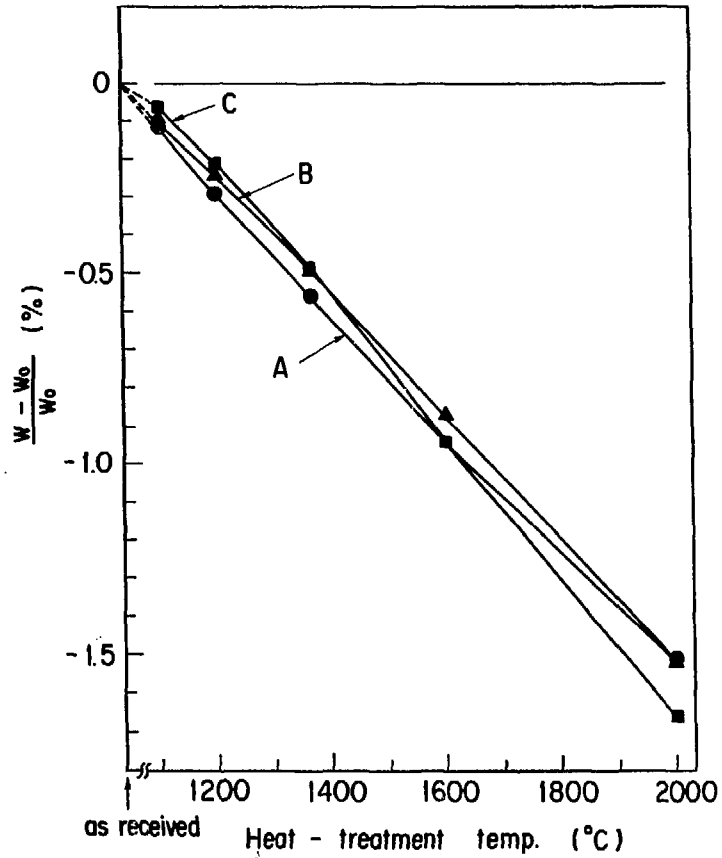


Fig. 6 Changes in weight of samples of carbons A, B and C as a function of heat-treatment temperature.

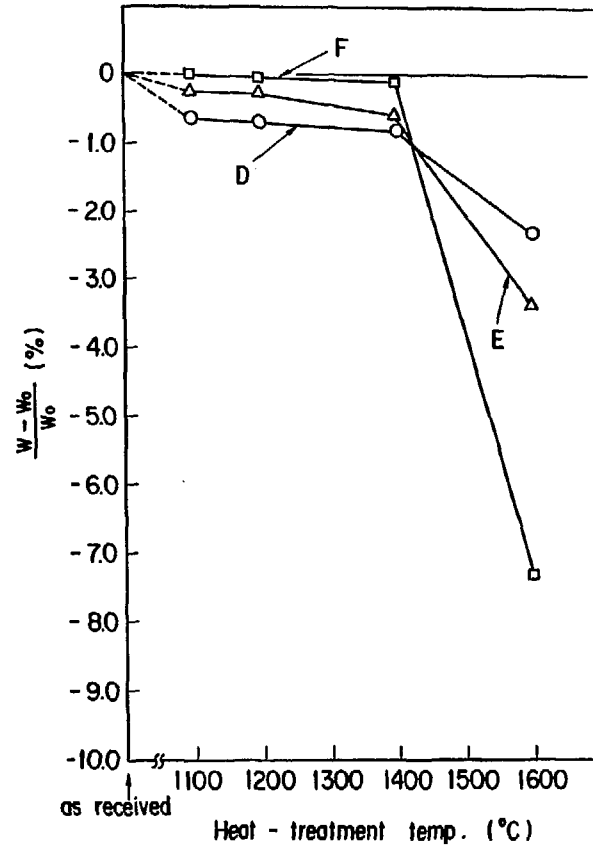


Fig. 7 Changes in weight of samples of carbons D, E and F as a function of heat-treatment temperature.

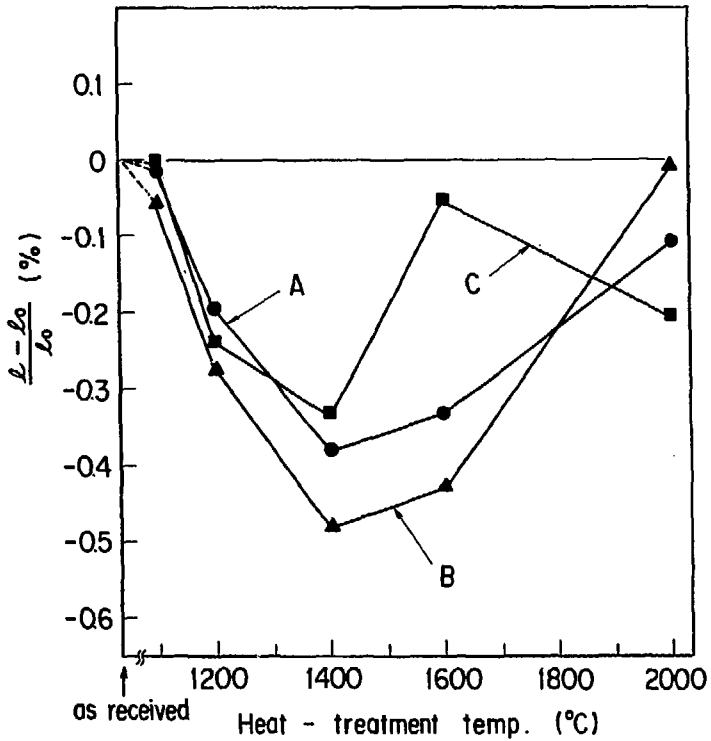


Fig. 8 Changes in length of samples of carbons A, B and C as a function of heat-treatment temperature.

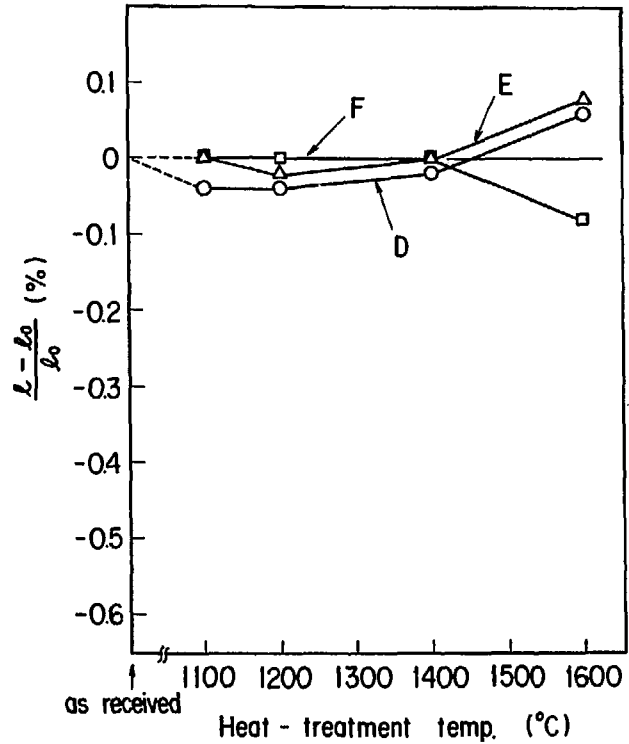


Fig. 9 Changes in length of samples of carbons D, E and F as a function of heat-treatment temperature.

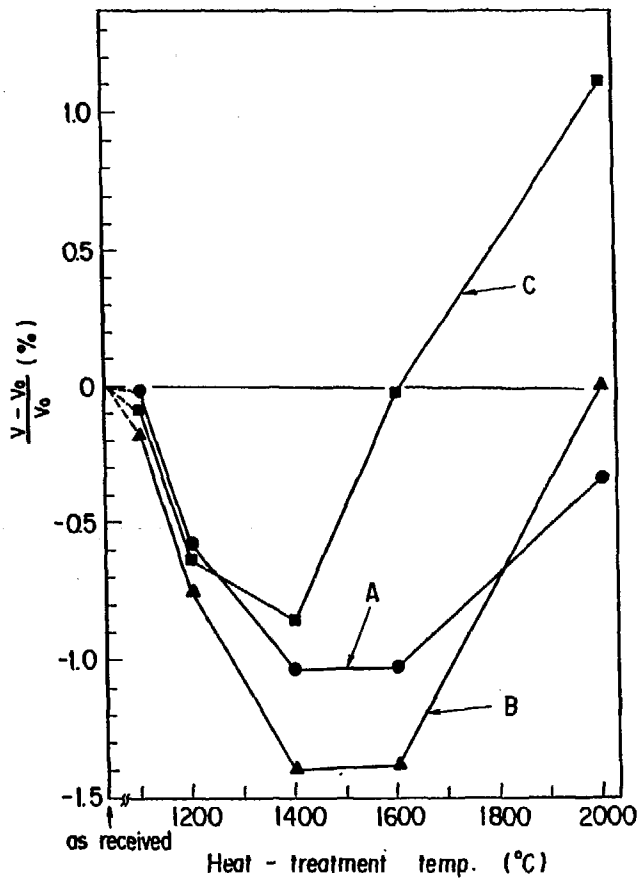


Fig. 10 Changes in bulk volume of samples of carbons A, B and C as a function of heat-treatment temperature.

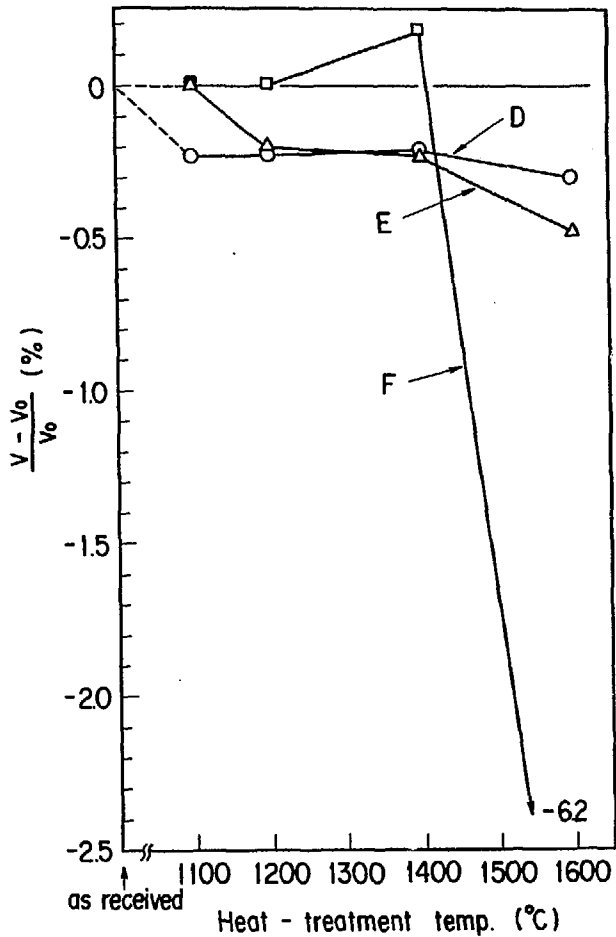


Fig. 11 Changes in bulk volume of samples of carbons D, E and F as a function of heat-treatment temperature.

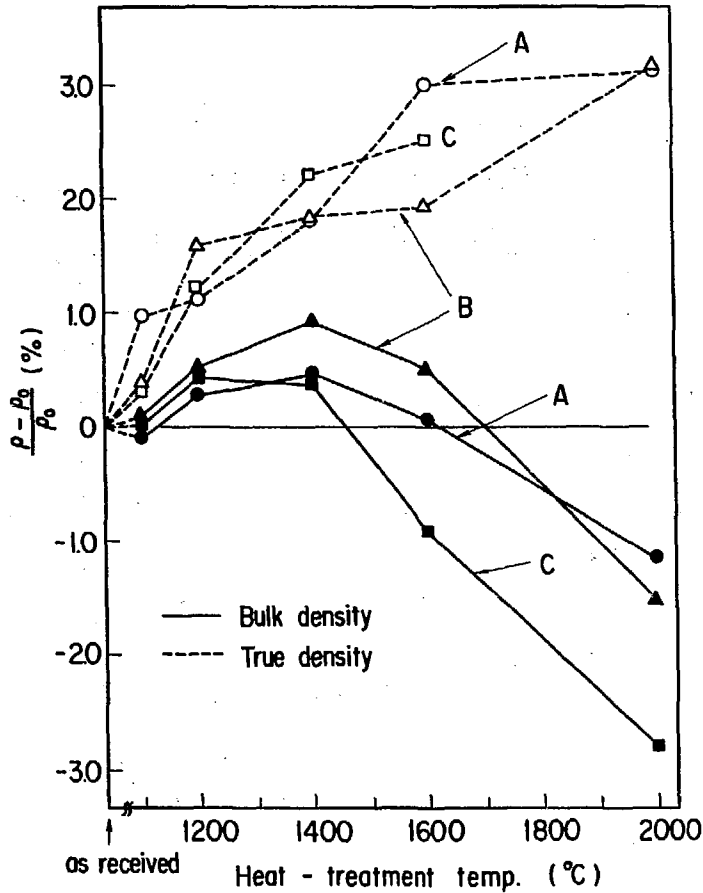


Fig. 12 Changes in bulk and true densities of samples of carbons A, B and C as a function of heat-treatment temperature.

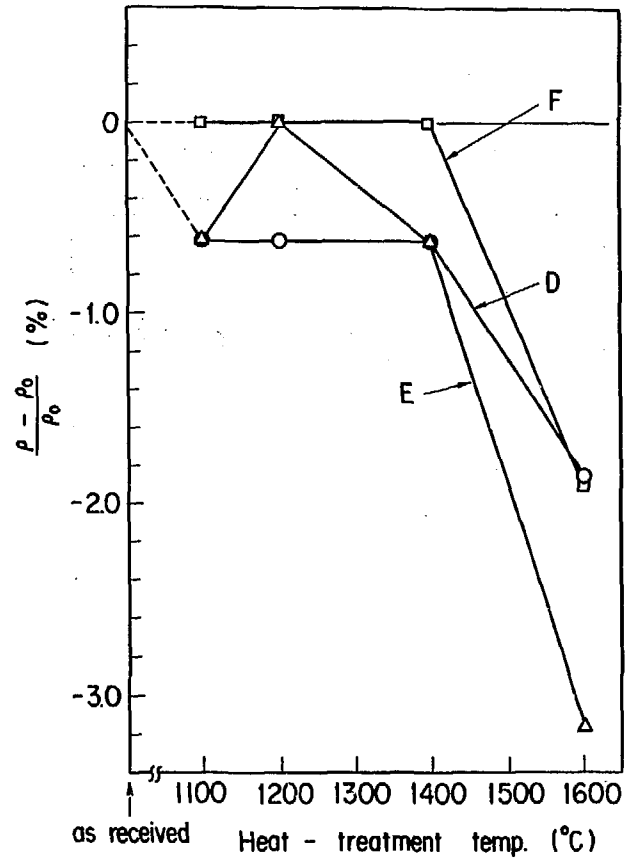


Fig. 13 Changes in bulk density of samples of carbons D, E and F as a function of heat-treatment temperature.

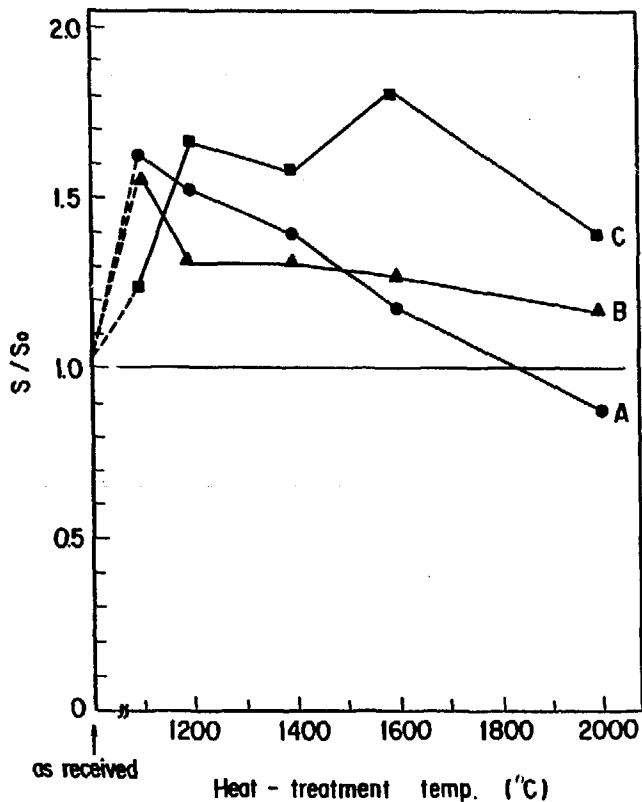


Fig. 14 Changes in specific surface area of samples of carbons A, B and C as a function of heat-treatment temperature.

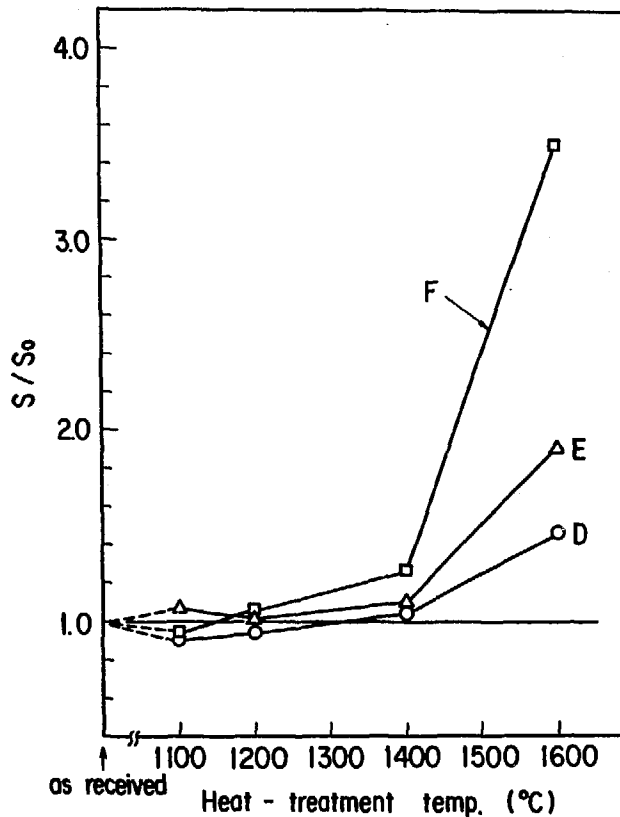


Fig. 15 Changes in specific surface area of samples of carbons D, E and F as a function of heat-treatment temperature.



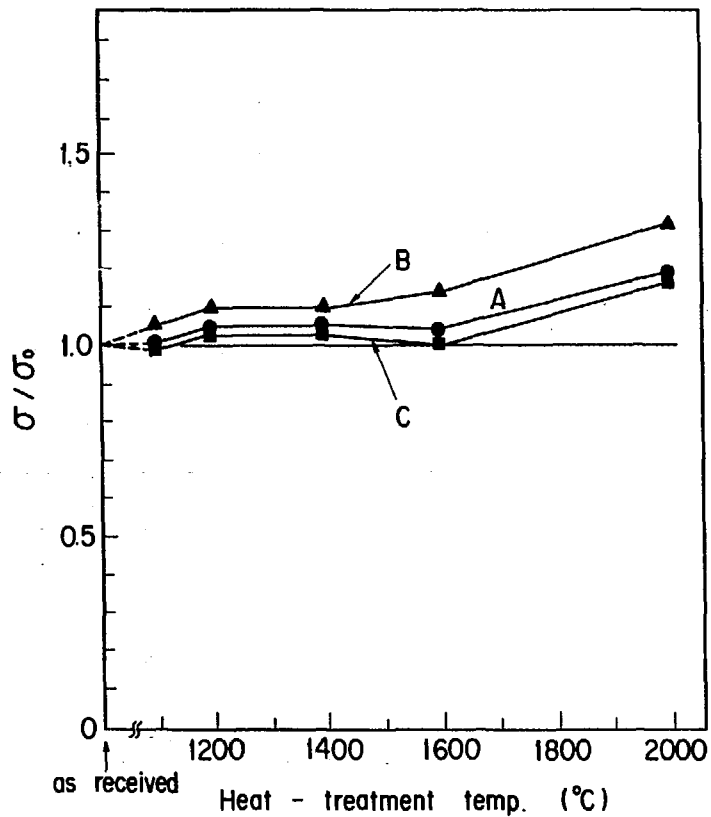


Fig. 16 Changes in electrical conductivity of samples of carbons A, B and C as a function of heat-treatment temperature.

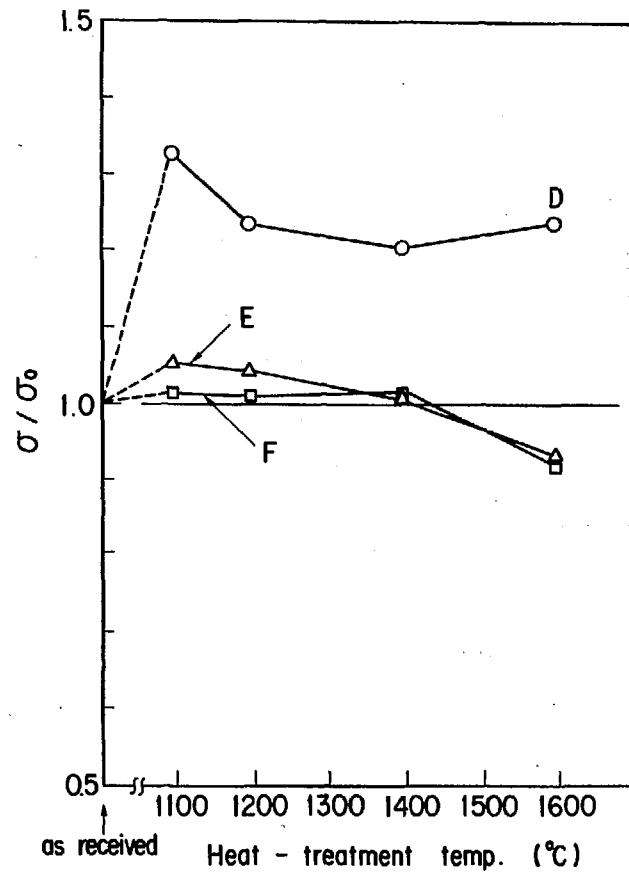


Fig. 17 Changes in electrical conductivity of samples of carbons D, E and F as a function of heat-treatment temperature.

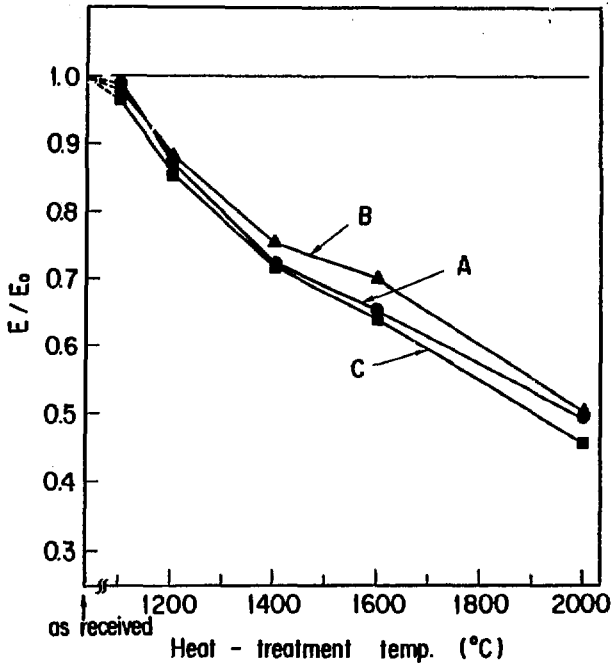


Fig.18 : Changes in Young's modulus of samples of carbons A, B and C as a function of heat-treatment temperature.

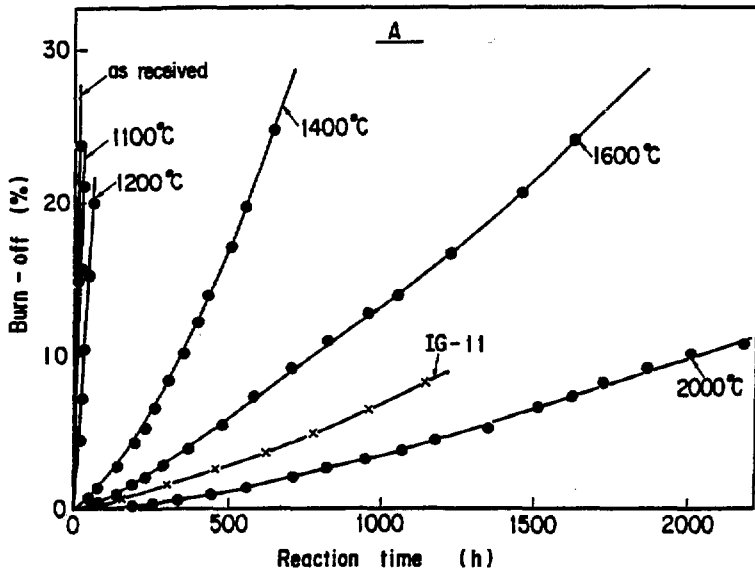


Fig.19 : Burn-off of samples of carbon A heat-treated at various temperatures in air at 450°C.

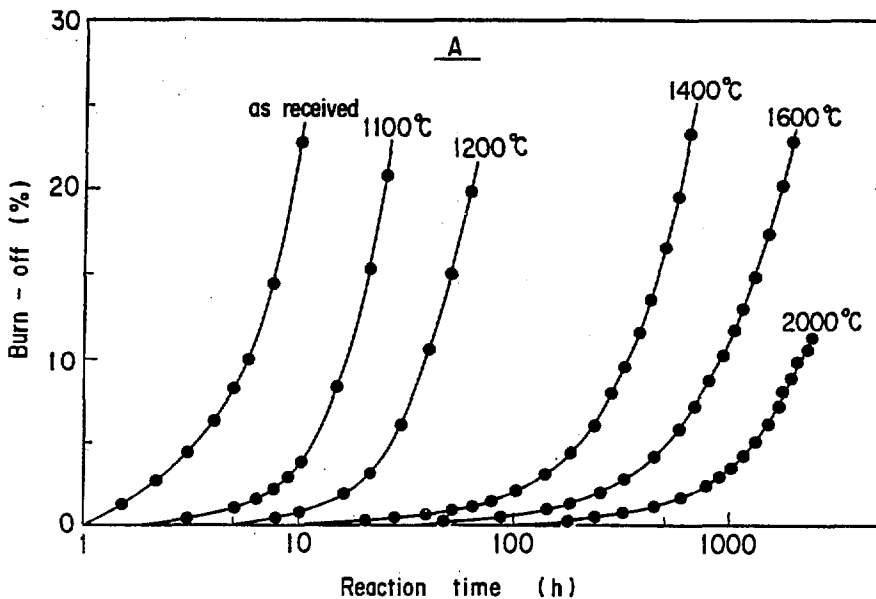


Fig.20 : Burn-off of samples of carbon A heat-treated at various temperatures in air at 450°C.

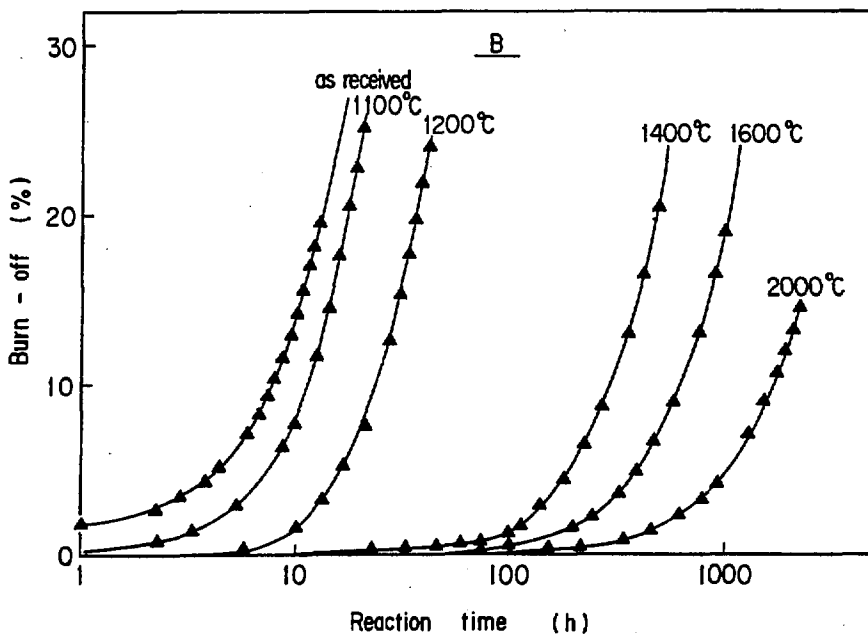


Fig.21 : Burn-off of samples of carbon B heat-treated at various temperatures in air at 450°C.

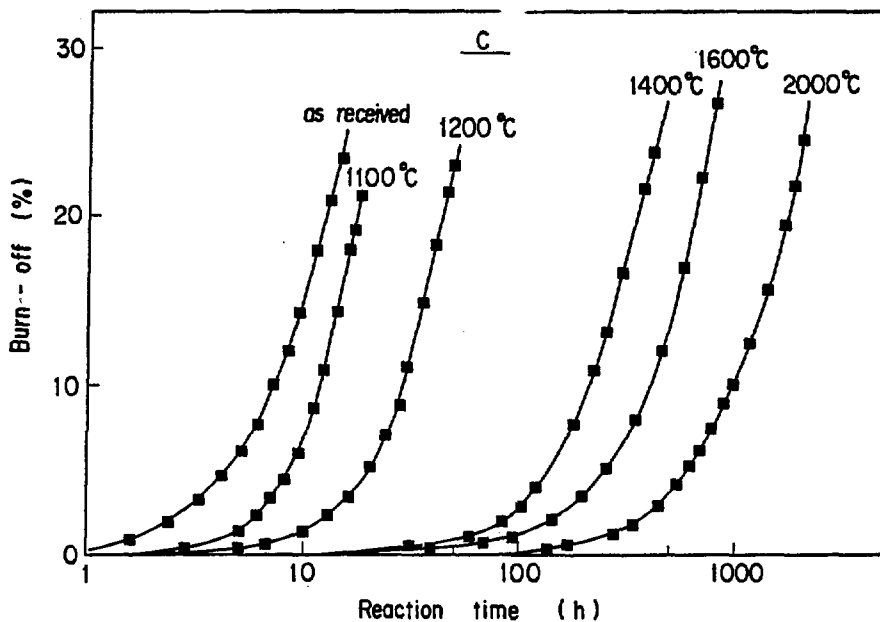


Fig.22 : Burn-off of samples of carbon C heat-treated at various temperatures in air at 450°C.

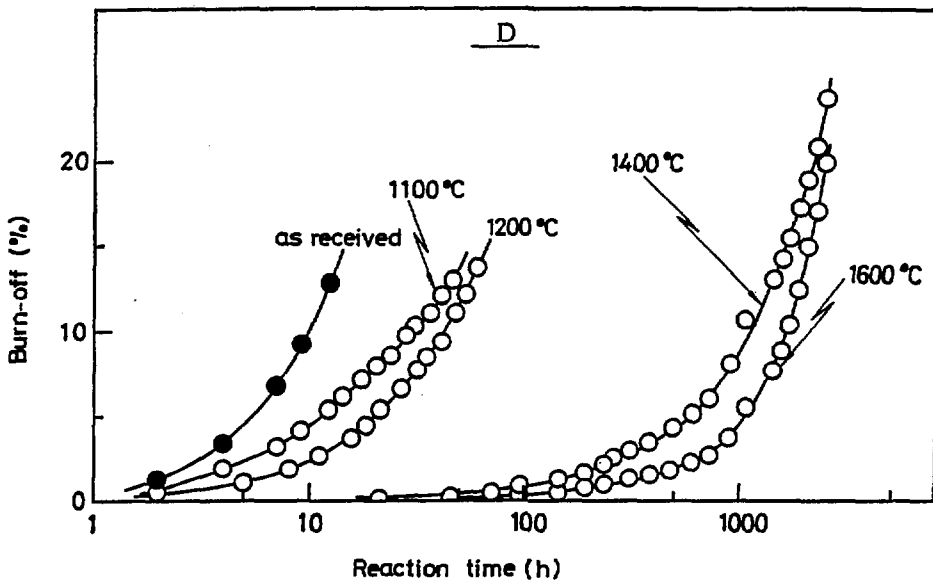


Fig.23 : Burn-off of samples of carbon D heat-treated at various temperatures in air at 450°C (Center position in block).

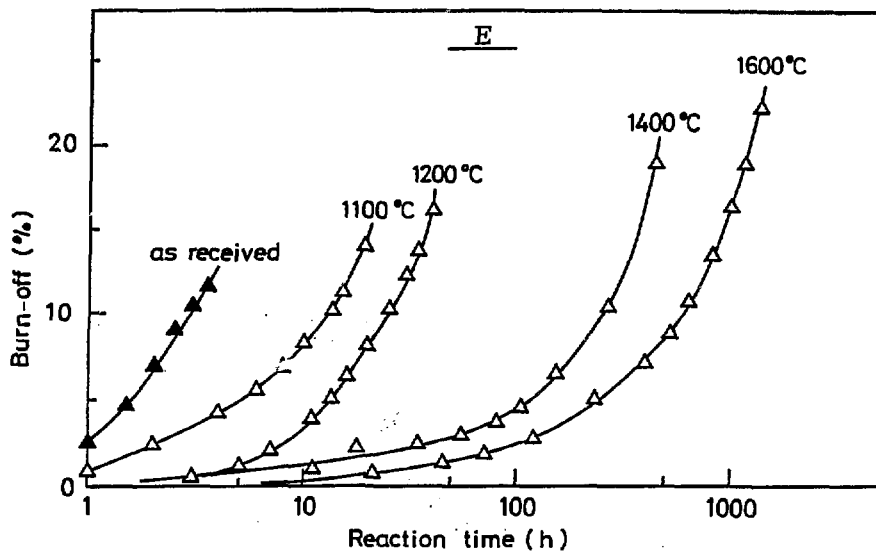


Fig.24 : Burn-off of samples of carbon E heat-treated at various temperatures in air at 450°C (Center position in block).

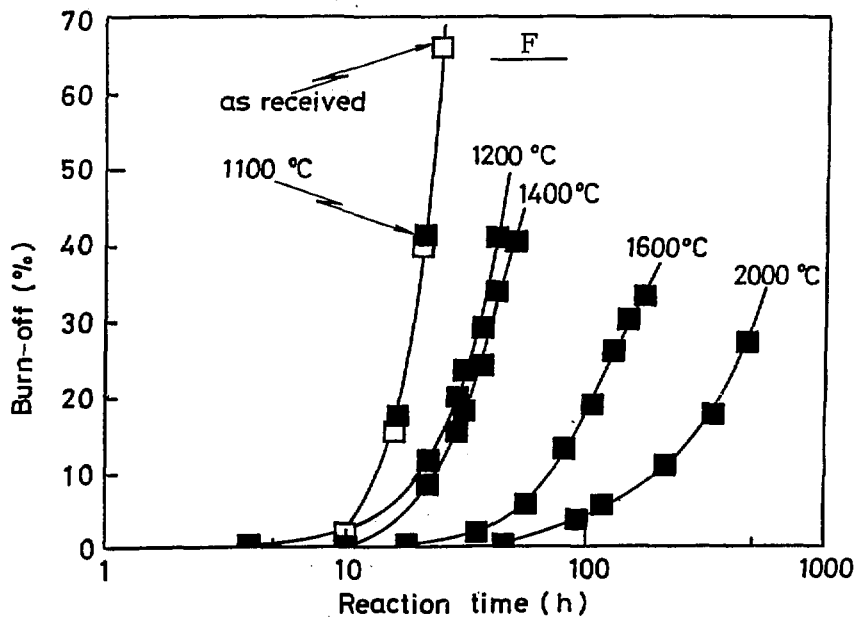


Fig.25 : Burn-off of samples of carbon F heat-treated at various temperatures in air at 450°C (Center position in block).

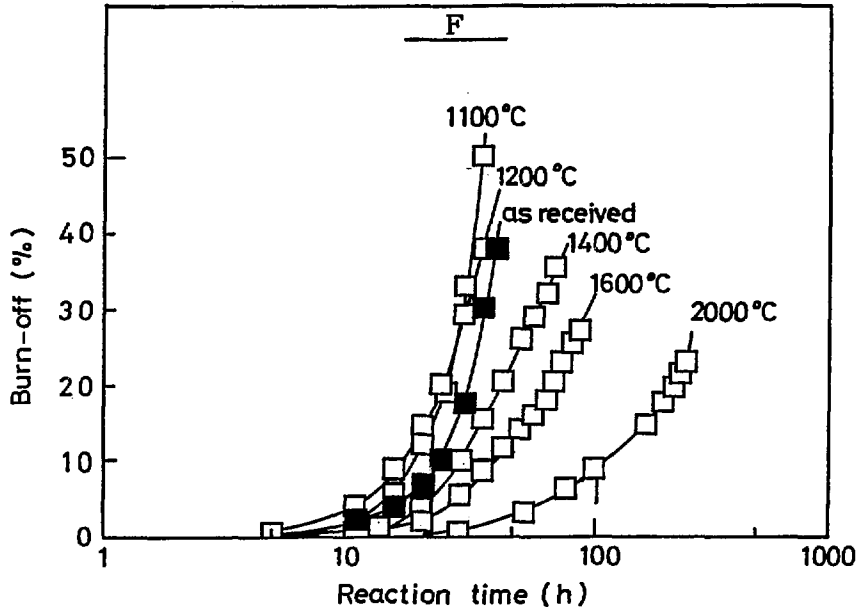


Fig.26 : Burn-off of samples of carbon F heat-treated at various temperatures in air at 450°C (Outer position in block).

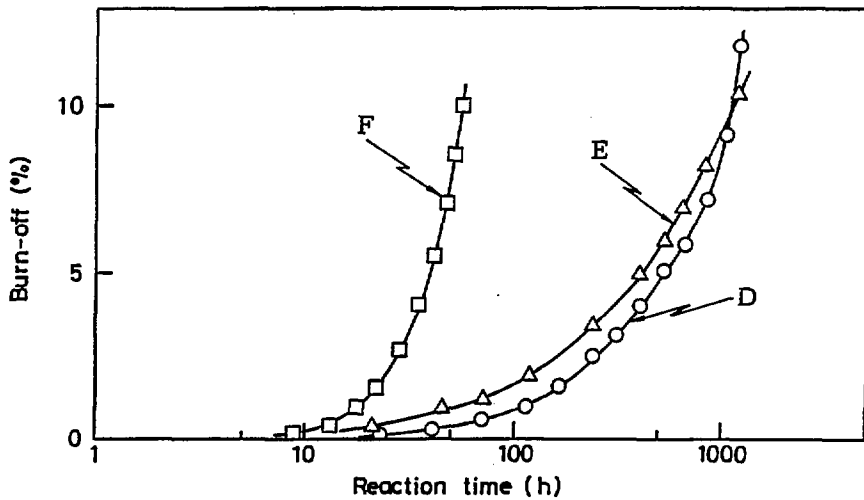


Fig.27 : Burn-off of samples of carbons D, E and F heat-treated at 2000°C in air at 450°C (Center position in block)

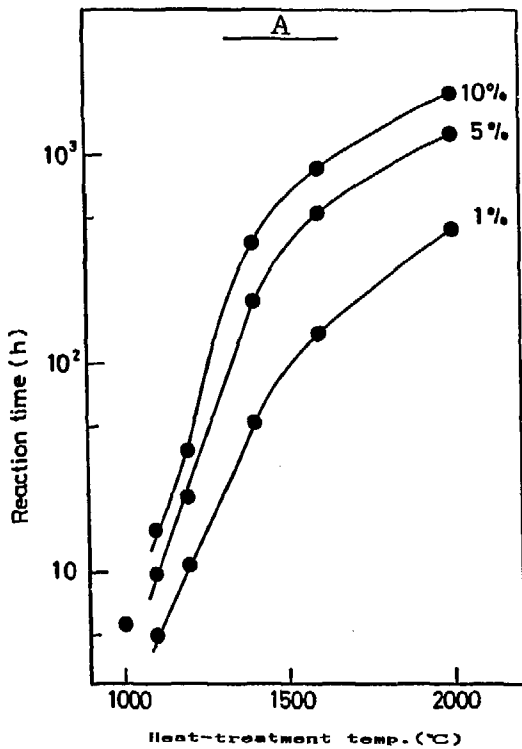


Fig. 28 Time needed up to 1, 5 and 10 % burn-offs of samples of carbon A as a function of heat-treatment temperature.

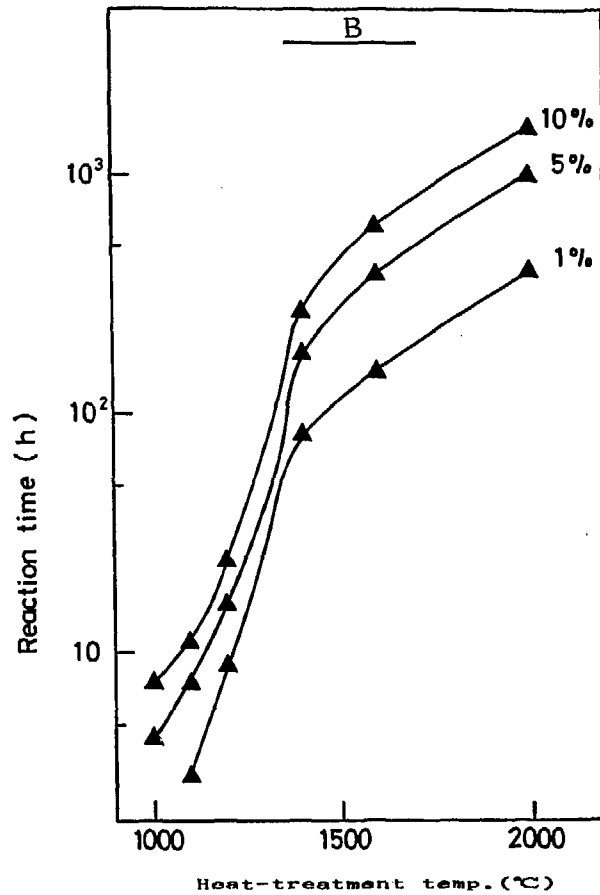


Fig. 29 Time needed up to 1, 5 and 10 % burn-offs of samples of carbon B as a function of heat-treatment temperature.

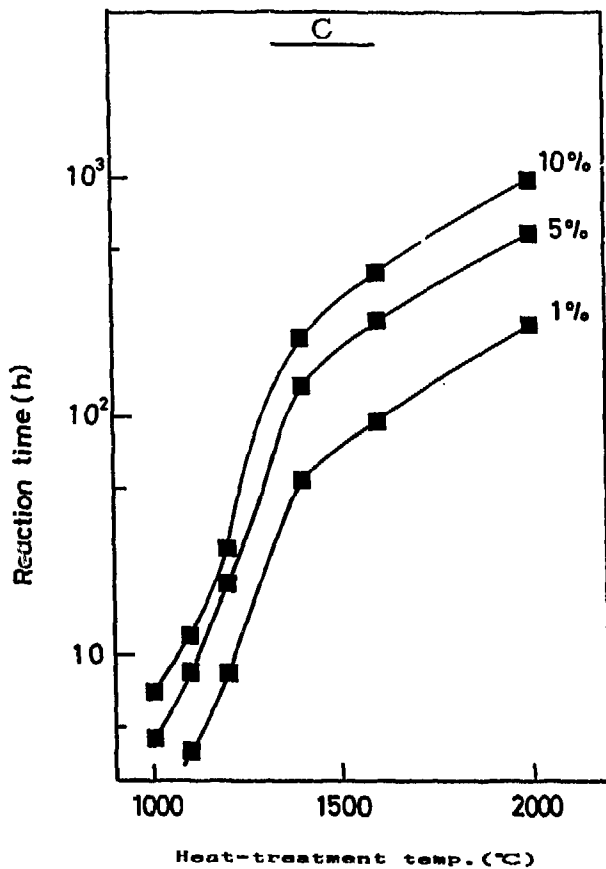


Fig. 30 Time needed up to 1, 5 and 10 % burn-offs of samples of carbon C as a function of heat-treatment temperature.

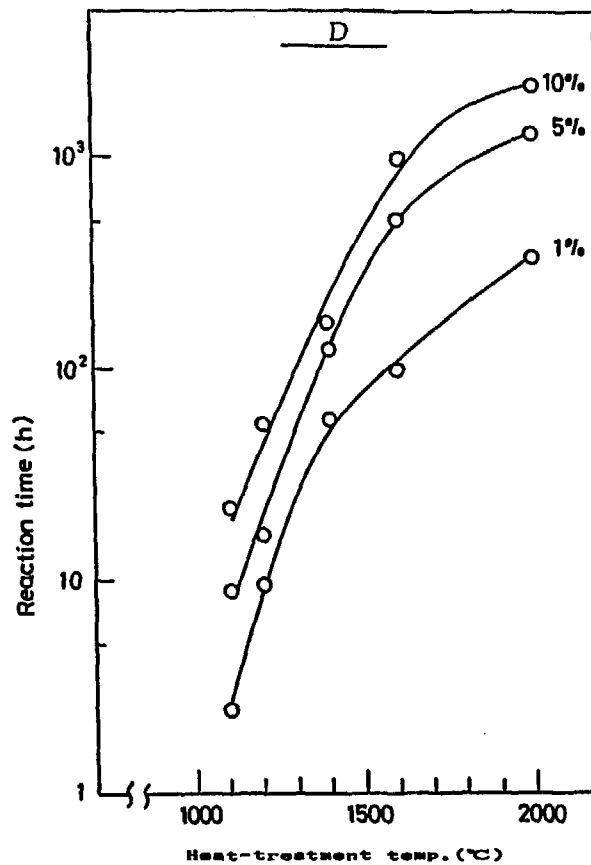


Fig. 31 Time needed up to 1, 5 and 10 % burn-offs of samples of carbon D as a function of heat-treatment temperature (Center position of block)



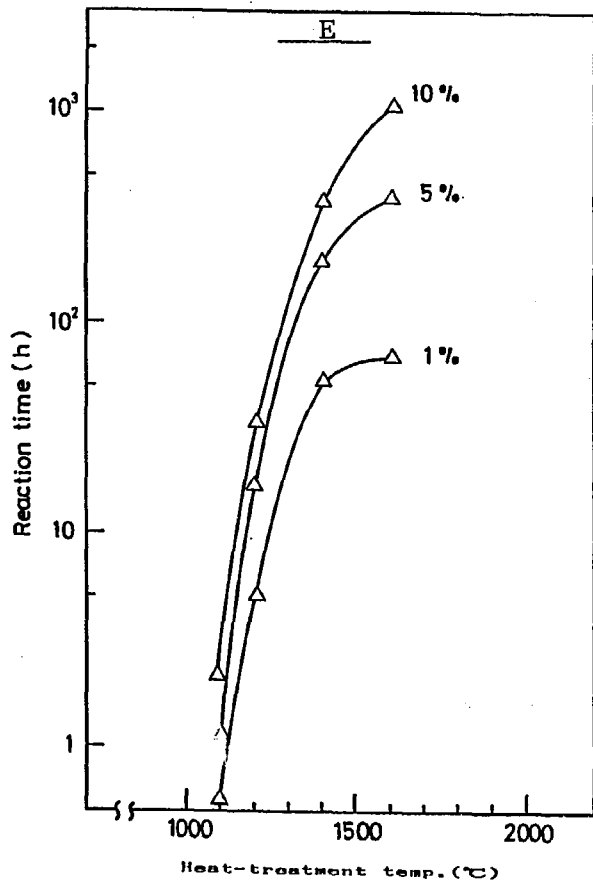


Fig. 32 Time needed up to 1, 5 and 10 % burn-offs of samples of carbon E as a function of heat-treatment temperature (Center position of block)

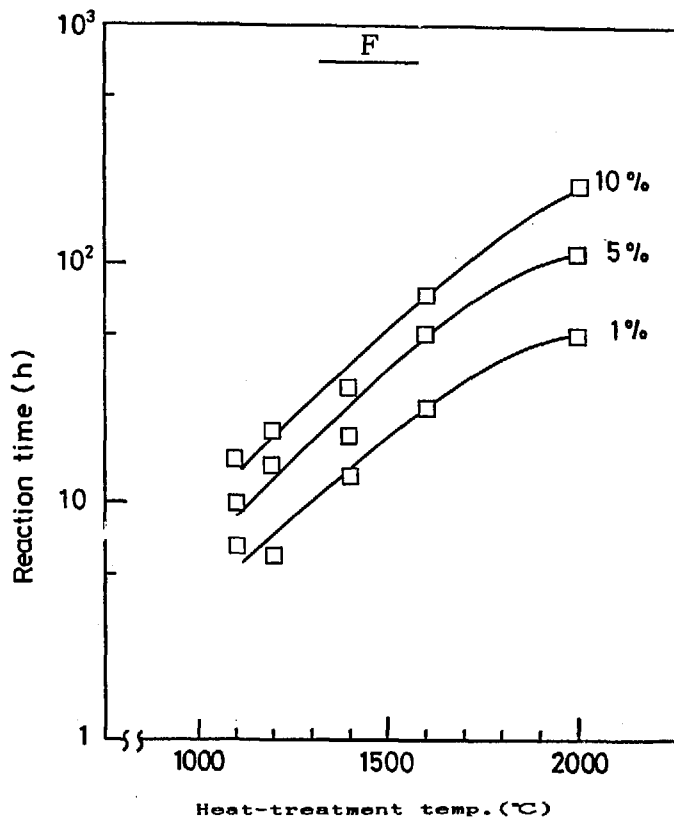


Fig. 33 Time needed up to 1, 5 and 10 % burn-offs of samples of carbon F as a function of heat-treatment temperature (Center position of block)

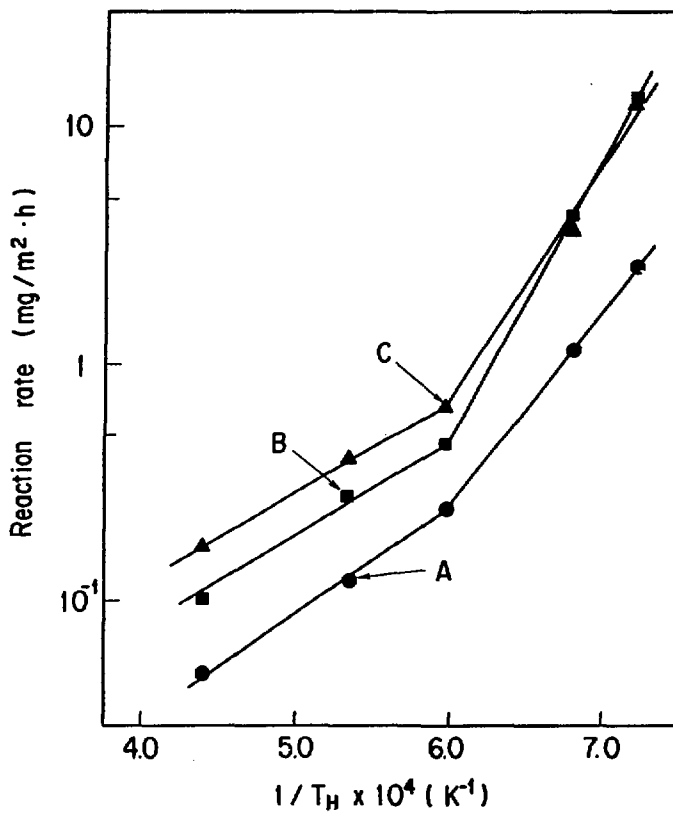


Fig.34 : Reaction rates of samples of carbons A, B and C as a function of reciprocal heat-treatment temperature.

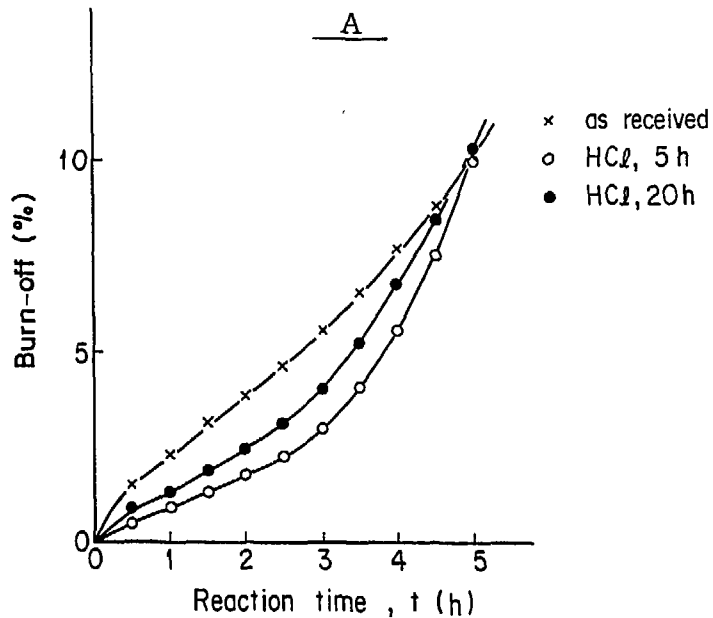


Fig.35 : Burn-off of samples of carbon A leached with hydrochloric acid in air at 450°C.

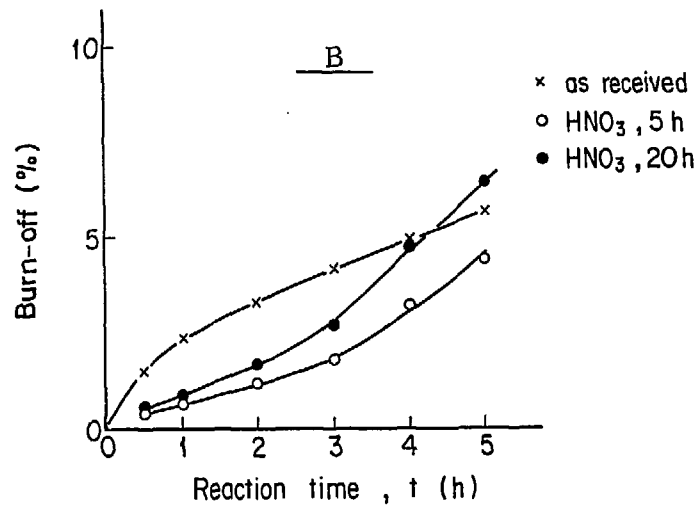


Fig.36 : Burn-off of samples of carbon B leached with nitric acid in air at 450°C.