

黒鉛材料の新接合法の開発

安 藤 良 夫 ・ 藤 村 理 人

黒鉛はそのすぐれた耐熱性、耐食性に加えて、中性子吸収断面積の小さいことから、原子炉、化学工業、ロケットなど、用途によっては他の材料がまったく使用できないところの構造材料として注目されている。ところがその接合法はこれまであまり確立されておらず、著者らは新たなろう材を開発し、従来不可能とされていた空中におけるろう付けに成功し、大型で複雑な黒鉛構造物が接合できるようになった。

1. ま え が き

黒鉛材料は従来は、製鋼、精錬用電気炉などの電極、金属溶解用つまみなどに使われ、その用途はそれほど広がらなかったが、最近、良質で密な黒鉛材料さらには不透過性黒鉛の開発が進み、各工業分野でひろく使用されるに至った。すなわち、化学工業における強酸または強アルカリ反応塔の構造材料、熱交換器など金属材料では使用できない分野において重用されるようになった。

とくに原子炉において黒鉛は中性子減速材料として広く使用されていることはここにあらためて述べるまでもない。また最近では不透過性黒鉛を用いて燃料要素のチャンニングを行なう試みも注目されている。すなわち、日本原子力研究所で開発中の平均質原子炉では黒鉛は炉心構成の主要材料である。このように原子炉において黒鉛は構造材料として多量使用されるが、黒鉛がもろい材料であることが構造設計上の隘路となっている。とくに黒鉛材料の完全な接合は最近まで困難視されてきた。このため、黒鉛材料を接着する技術は黒鉛構造の成形を容易にするため早急に開発されなければならない。原子炉における使用において、黒鉛継手の満たすべき条件はきびしいがその主な条件は次のようなものである。

1) 接着に使用されるろう材は中性子経済上中性子吸収断面積が小さいか、ごく少量のろう材で接着が可能であることが必要である。黒鉛の中性子吸収断面積はきわめて小さく 3.2mb 程度であるので、これに匹敵するろう材を得ることはおよそ不可能であろう。そのため、できるかぎり中性子吸収断面積の小さいろう材を用いて、最少量のろうで接着できることが必要となる。

2) リーク・タイトな接着ができなければならない。不透過性黒鉛を使用して、黒鉛を燃料要素のチャンニング材料とする場合、燃料を封入後、エンド・シールをすることが必要となる。この場合は当然不透過性をそこないリーク・タイトな接着が要求される。

3) クーラントなどによる腐食が少ないこと。黒鉛は金属と比較するといちじるしく耐食性のよい特性を有し

ている。この耐食性を有効に生かすためには、接着部の耐食性はできるだけ良好であることが望ましい。とくに原子炉内において高温にさらされる部分は高温における耐食性が要求される。

4) 接着強度が 2 kg/mm^2 以上であること。黒鉛材料の強度は常温において、高密度黒鉛の場合、ほぼ 2 kg/mm^2 程度である。常温においてこの程度の接着強度は容易に得られる。しかし、黒鉛は金属と異なり、高温において強度は増加する傾向を有している。このため、高温における接着強度は十分保持されねばならない。とくに黒鉛の優れた高温における安定性を構造設計に取り入れるときは高温におけるろう材の接着強度はきわめて重要な条件である。

5) 黒鉛の熱膨張係数はきわめて小さい。とくに高温における熱膨張係数の増加は小さい ($1.8(\text{常温}) \sim 4.4(\text{高温}) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)¹⁾。一般の金属および合金の熱膨張係数は一般に黒鉛の約 10 倍であり、かつ高温においては急激に熱膨張係数は大きくなる傾向がある。このためろう材に金属を使用する場合には、熱膨張係数のできるだけ小さなろう材を用いることが望ましい。とくに熱サイクルをうける構造の継手ではこのことは重要である。

6) 接合方法が簡便で量産に適すること。接合方法が簡便であることは複雑な構造または大きな構造の接合において望ましい。また量産に適した方法による接合が必要である。

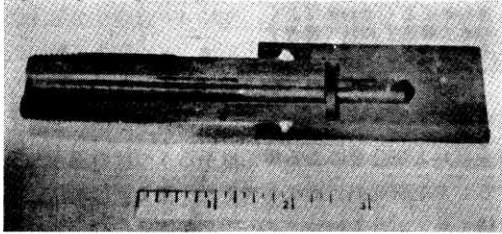
7) 寸法精度が正確に得られること。原子炉構造ではとくに寸法精度を厳しく要求されることが多い。このため、できれば一工程で成形することが必要である。

以上述べたような原子炉特有の条件を満足せしめるために、黒鉛継手の接合の研究が進められなければならない。このために必要な開発上の課題は、1) ろう材の開発、2) 接合法の開発、および 3) 継手設計の三つと考えられる。

著者らは黒鉛継手の接合について研究を行ってきたが、ここに海外の研究を概説し、著者らの独自の開発研究の最近に至るまでの経過を述べることにする。

2. 海外の研究

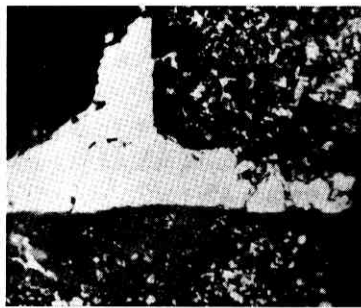
黒鉛材料を各種の型の原子炉の、種々のコンポーネントに使用しようとして、各国で努力が重ねられてきた。その中でも液体金属をクーラントとして使用する場合は



第 1 図 Ni-Re ろう材による黒鉛パイプの継手

熱交換器などでは黒鉛材料を複雑な成形加工を行なって使用することが考えられてきた²⁾。

この場合、アメリカでは黒鉛の接合に使用するろう材として、ニッケル、



第 2 図 炭化クロムによる黒鉛の接合部

鉄、モリブデン、レニウム、珪素、珪素化モリブデン、炭化クロムおよびアルミナなど各種の材料が考慮された。

この中で鉄、モリブデンおよび珪素は高温の黒鉛と接触する場合不安定である。ニッケルと珪素化モリブデンは溶融した錫に溶解する。レニウムは錫に対して安定である。珪素化モリブデンと炭化クロムは溶融ビスマスにきわめて安定である。またアルミナについても研究が進められている。

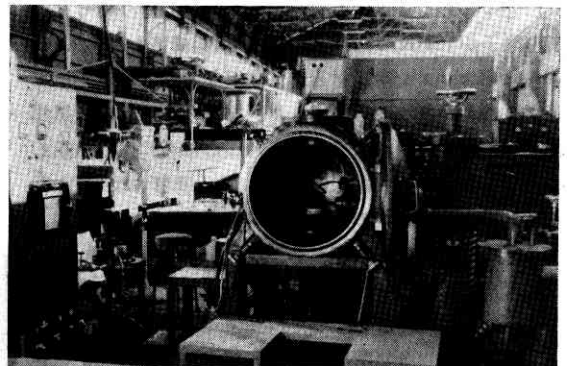
第 1 図はニッケル-レニウム合金ろう材による黒鉛パイプの継手で、第 2 図は炭化クロムによる黒鉛の接合部を示す。実用金属ろう材による黒鉛の接着としてはチタンを含む、Cu-Ag 共晶合金ろうを用いる方法がイギリスで開発された²³⁾。チタンの含有量は 3, 5, 8 および 12 % である。このろうは、従来、一般の金属に使用されてきた Cu-Ag 共晶合金ろうを黒鉛材料に応用できるように改良したものであろう。そのろうづけ方法は 950°C で気密チャンバーを用い、高真空 ($\sim 10^{-5}$ mmHg) 状

態にし、高純度アルゴンガスを導入して $\sim 10^{-3}$ mmHg まで真空度を下げて (ろう材の蒸発を防ぐため) ろうづけを行なう。

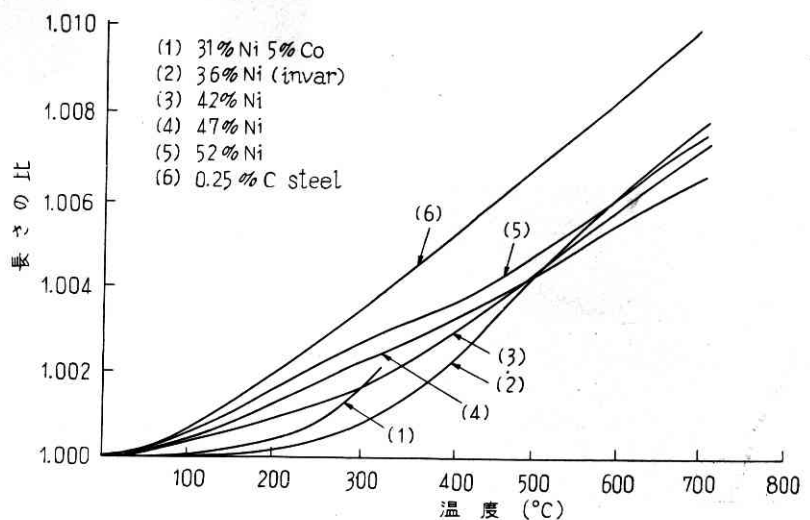
このような接合法は黒鉛と金属、黒鉛とセラミックに応用することができる。たとえば黒鉛と Ni-Co-Fe 合金をろうづけした例もある。

またイギリスでは黒鉛が高温で安定である特性を生かすために、さらに高温のろう材が研究されたが、1000°C 以上で使用するろう材としてジルコニウム、チタンおよびニオブを研究している。これらのろう材によるろうづけ温度は、1800°C 以上である。そのため、加熱は高周波誘導加熱か直接通電加熱によらなければならないが、いずれにしても 1800°C 以上の高温にすることはかなり技術的に困難である。しかもこれらのろう材は強酸化性を有することまた高価であることが、大きな欠点であると考えられる。

このため工業的利用度を考慮してろうづけ温度が 130°C 前後における ろう材およびろうづけ技術の開発へ努力が傾注されている。そしてまた新たなろう材とし、ニ



第 3 図 誘導加熱真空ろうづけ炉



第 4 図 Fe-Ni 合金の熱膨張

第1表 ぬれ試験の結果

ろ う 材	36% Ni-Fe	45% Ni-Fe	13% Cr-Fe	純ニッケル	純チタン	純シリコニウム
真空度 mmHg	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	1×10^{-1}	5×10^{-3}
試験温度 °C	1320	1340	1240	1300	1800	1860
試 験 結 果	ぬれるが流れはよくない	ぬれるが流れはよくない 気泡を生ずる	ぬれるが流れはよくない 気泡を生ずる	ぬれるが流れはよくない 気泡を生ずる	きわめてよくぬれて透過する	きわめてよくぬれて透過する

第2表 高温引張り試験の結果

試験温度 °C	破断荷重 kg	引張り強さ kg/cm ²	破断位置
常 温	250	138	} 母 材
	304	168	
500	222	123	} ろうづけ部 母 材
	234	131	
	315	176	
700	370	204	母 材

オブ、モリブデン、タンタルおよびタングステンなどによるろうづけが各国で開発されつつある。

3. 著者らの開発研究^{*)}


前述のごとく日本原子力研究所で開発しつつある半均質型原子炉 (SHR) は炉心に多くの黒鉛構造を取り入れ、さらにビスマス冷却材として使用するときには黒鉛がビスマスにおかされないという長所を有するために、黒鉛継手が相当使用されるであろう。このためにも、黒鉛の接合法の開発は重要な課題となった。著者らは昭和34年度初めより、黒鉛の接合法の開発研究を進めるため、第3図に示すような真空ろうづけ炉を設計製作し、基礎的研究として各種金属の黒鉛に対するぬれ試験をはじめた。その実験の途中、偶然なことから全く予期しなかった18-8ステンレス鋼が黒鉛によく接着する事実を発見した。著者らはさらに研究を進めて黒鉛丸棒の突合わせ継手をつくり、これをステンレス鋼で真空ろうづけして引張り試験を行なったところ、突合わせ継手の黒鉛母材部で破断し、十分な接着強度を有することがわかった。ところがステンレス鋼は金属の中でも熱膨張係

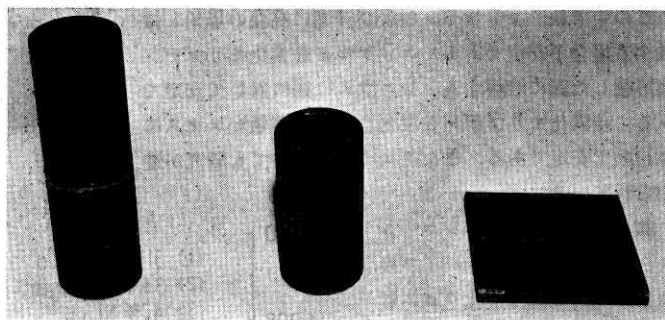
数の大きい材料 ($17.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) であるので著者らはこの種の系統の合金で熱膨張係数の小さい合金を探したところ、アンバー (36%Ni-Fe合金) が第4図に示すごとく膨張係数が低い ($0.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 20°C)^{*)} 知

名の合金であることに着目し、この合金を中心として各種金属および合金による黒鉛継手ろうづけの適否を検討することを研究の目標にと考えた。第1表はぬれ試験の成績をまとめたものである。

第2表は36% Ni-Fe合金ろう材を用いて真空 (10^{-3} mmHg) 中でろうづけした黒鉛の丸棒の突合わせ継手の高温引張り試験の結果であり、この引張り試験の結果、継手の強度は十分であり、700°C でも継手部で破断せず、母材部で破断する良好な結果がえられた。また継手のX線透過写真でも第5図に示すようによくろう材が黒鉛中の気孔に透過することがわかった。

第3表 Tig. ろうづけの条件

アルゴン流量	10 l/min
ろうづけ電流	D.C. 150 amp.
継手の形状	

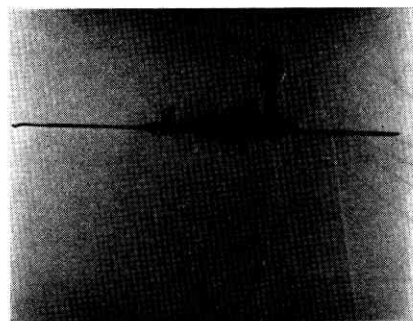


第6図 Tig. ろうづけによる黒鉛の各種継手

第4表 Tig. ろうづけのろうづけ性

ろ う 材	流 れ	気泡の発生	外 観	き 裂 性
純 ニ ッ ケ ル	良 好	若干あり	良 好	常温なし 500°C* 発生
純 チ タ ン	ごく良好	な し	ごく良好	常温なし 500°C* 発生
純ジルコニウム	良 好	な し	良 好	常温で発生
純モリブデン	やや良好	若干あり	やや不良	常温で発生
純タングステン	良 好	な し	やや不良	常温で発生
36% Ni-Fe 合金	良 好	若干あり	良 好	常温, 500°C* で発生せず
45% Ni-Fe 合金	良 好	若干あり	良 好	常温, 500°C* で発生

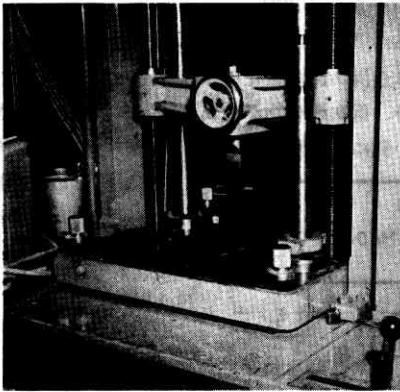
* 500°C に電気炉で 30 分加熱後空气中に放冷



第5図 36% Ni-Fe 合金によるろうづけ部 X線透過写真

このように真空ろうづけの結果、良好な結果がえられたが、真空ろうづけは装置が大掛かりの上、複雑な構造の成形および大きな構造の成形は困難であり、実用性に乏しいうらみがある。そのため、著者らはイナー・ガス・シールド・タングステン・アーク溶接法を黒鉛のろうづけに応用することを研究した（この方法を Tig. ろうづけ法とよぶことにした）。その結果、いくつかのろう材で十分ろうづけしうる事が確認された。第3表に Tig. ろうづけの適性なろうづけ条件を示す。

また第6図は種々の黒鉛を 36% Ni-Fe 合金ろう材で Tig. ろうづけ法によりろうづけした各種の黒鉛材料である。写真の左は黒鉛パイプ突合わせ継手をろうづけしたもの、中央は黒鉛パイプをエンド・シールしたもの、右は黒鉛板を突き合わせろうづけしたものである。このような Tig. ろうづけにおいてろう材の金属および合金を種々かえてろうづけ性を検討したがその結果を第4表にまとめてある。



第7図 黒鉛ろうづけ継手の曲げ試験

この表に明らかなように、チタン、ジルコニウムのろうづけ性はきわめてよいが、500°C に加熱して、空气中に放置するとビードに平行にき裂を生じて破壊する。しかし、36% Ni-Fe合金ろう材を使用して Tig. ろうづけするとき、ろうづけ性は劣るが、500°C に加熱後空气中放冷するとき、われを生ずることがなく、高温の使用では 36% Ni-Fe 合金ろうがきわめて有効であることがわかった。

また各種のろう材を用いて黒鉛材料をろうづけした場合のろうづけ部の強度を求めるため、曲げ試験を行なった。第7図は特に試作した2トンオルゼン式万能試験機による曲げ試験の状態を示す。この場合もろうづけ部の

強度はほとんど黒鉛それ自体の強度に匹敵し、接着性は良好であることを示している。

また 36%Ni-Fe 合金ろうによる黒鉛のろうづけ部にもれがあるかどうかを検査するためにリーク試験を行なった。実験の結果もれはほとんど問題にならないことがわかった。

以上のような諸試験を行ない、36% Ni-Fe 合金は黒鉛のろう材としてきわめて適当であり、また Tig. ろうづけ法により容易にろうづけできることが明らかとなった。

4. む す び

構造用黒鉛材料としては不浸透性黒鉛が最近急速に研究され開発されてきている。とくに高温で不浸透性を有する黒鉛材料は黒鉛の用途を急速に拡大し、熱交換器など多くの工業製品に黒鉛独得の特色を発揮している。とくに 700°C 以上の高温で使用する構造材料は金属では高級耐熱鋼を用いさらに高温では、サーメットを用いなければならない。これらの材料の強度は高温で急激に低下する。黒鉛は高温において強度を増加する傾向を有し、しかも熱膨張係数の小さいこと、耐食性の良好なことで他の追従をゆるさない長所を発揮する。このことを考えるとき、今後黒鉛が原子炉ばかりでなく各種工業分野において広く使用されるようになり、成形加工に簡便な Tig. ろうづけ法が確立されれば黒鉛材料の用途は加速的に拡大されるものと考えられる。著者らの用いたろう材およびろうづけ法は、独自に開発したもので国内および海外4ヶ国（アメリカ、イギリス、フランス、西ドイツ）の特許権の取得を出願している。目下のところ不浸透性をそこなわずにろうづけする方法を研究することが今後に残された大きな課題である。黒鉛の接合に関する研究を推進するために日本溶接協会内に黒鉛接合研究委員会を設け、黒鉛材料メーカー（日本カーボン、東海電極）、学識経験者の参加を求めて総合的な研究を進めている。

(1961. 1. 18)

文 献

- 1) Nuclear Engineering, Vol. 3, p. 479 (1958).
- 2) AEC Report, AEC-3861 (Declassified, 1955).
- 3) AERE R/M 165.
- 4) Dragon Project Annual Report (1960).
- 5) 安藤、藤村、中崎：溶接学会誌, Vol. 29, No. 9 (1960).
- 6) International Critical Table.