

令和元年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

高速炉の安全性向上のための高次構造制御

セラミック制御材の開発

成果報告書

令和2年3月

国立大学法人 東京工業大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立大学法人 東京工業大学が実施した平成 28 年度-令和元年度「高速炉の安全性向上のための高次構造制御セラミック制御材の開発」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	xii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2.1-1
2.1 全体計画	2.1-1
2.2 令和元年度の成果の目標及び業務の実施方法	2.2-1
3. 業務の実施内容及び成果	3.1-1
3.1 高次構造制御による B ₄ C 基セラミック制御材の創製に向けた基礎的研究	3.1-1
3.1.1 スリップキャスト法による B ₄ C 基セラミック制御材の創製【H28, H30】	3.1-1
3.1.1.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28, H30】	3.1-1
3.1.2 強磁場配向プロセスの基礎的研究（再委託先：物材機構）【H28, H30】	3.1-7
3.1.2.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28, H30】	3.1-7
3.1.3 多孔化プロセスの基礎的研究（東京工業大学、再委託先：物材機構）【H28, H30】	3.1-11
3.1.3.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28, H30】	3.1-11
3.1.4 B ₄ C 制御材の反応度評価（再委託先：原子力機構）【H28, H30】	3.1-18
3.1.4.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28, H30】	3.1-18
3.2 高次構造制御による B ₄ C 基セラミック制御材の作製	3.2-1
3.2.1 スリップキャスト法による B ₄ C 基セラミック制御材の創製【H29-R1】	3.2-1
3.2.1.1 平成 29 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H29-H30】	3.2-1
3.2.1.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】	3.2-3
3.2.2 強磁場配向プロセスによる B ₄ C 基セラミック制御材の創製（再委託先：物材機構）【H29-R1】	3.2-12
3.2.2.1 平成 29 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H29-H30】	3.2-12
3.2.2.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】	3.2-13
3.3 高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材の特性評価	3.3-1
3.3.1 微構造評価（東京工業大学、再委託先：物材機構）【H28-R1】	3.3-1
3.3.1.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28-H30】	3.3-1
3.3.1.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】	3.3-3
3.3.2 熱的特性評価【H28-R1】	3.3-15

3.3.2.1	平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28-H30】	3.3-15
3.3.2.2	令和元年度の実施内容及び成果【R1】	3.3-18
3.3.3	機械的特性評価（東京工業大学、再委託先：物材機構）【H29-R1】	3.3-28
3.3.3.1	平成 29 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H29-H30】	3.3-28
3.3.3.2	令和元年度の実施内容及び成果【R1】	3.3-29
3.3.4	B ₄ C 制御材へのヘリウム照射実験【H28-R1】	3.3-35
3.3.4.1	平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28-H30】	3.3-35
3.3.4.2	令和元年度の実施内容及び成果【R1】	3.3-38
3.3.5	中性子照射 B ₄ C 制御材の特性評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構） 【H30, R1】	3.3-50
3.3.5.1	平成 30 年度の実施内容及び成果【H30】	3.3-50
3.3.5.2	令和元年度の実施内容及び成果【R1】	3.3-51
3.4	実機 B ₄ C 制御材の特性評価	3.4-1
3.4.1	実機 B ₄ C 制御材の特性評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構）【H28- H29】	3.4-1
3.4.1.1	平成 28 年度から平成 29 年度の実施内容及び成果【H28-H29】	3.4-1
3.4.2	実機 B ₄ C 制御材の中性子照射挙動評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構） 【H28-R1】	3.4-6
3.4.2.1	平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28-H30】	3.4-6
3.4.2.2	令和元年度の実施内容及び成果【R1】	3.4-8
3.5	B ₄ C ペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化（東京工業大学、再委託 先：原子力機構）【H28-R1】	3.5-1
3.5.1	平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28-H30】	3.5-1
3.5.2	令和元年度の実施内容及び成果【R1】	3.5-2
3.6	研究推進【H28-R1】	3.6-1
4.	結言	4-1

表一覧

表 3. 1. 1-1	スリップキャスト法によるホットプレス焼結体中の CNT 配向性...	3. 1-4
表 3. 1. 3-1	旧懸濁液（平成 29 年度）及び新懸濁液（平成 30 年度）の調製条件比較	3. 1-13
表 3. 1. 4-1	高速実験炉「常陽」MK-Ⅲ標準炉心の概略仕様（1/2）	3. 1-22
表 3. 1. 4-1	高速実験炉「常陽」MK-Ⅲ標準炉心の概略仕様（2/2）	3. 1-23
表 3. 1. 4-2	制御棒の概略仕様	3. 1-24
表 3. 1. 4-3	B ₄ C 制御材の物性値	3. 1-24
表 3. 1. 4-4	気孔率を 10 %とした場合の B ₄ C 制御材の原子数密度	3. 1-25
表 3. 1. 4-5	気孔率を 0 %とした場合の B ₄ C 制御材の原子数密度	3. 1-25
表 3. 1. 4-6	B ₄ C 制御材の ¹⁰ B 充填量	3. 1-25
表 3. 1. 4-7	異種物質の添加による影響（気孔率 10 %）	3. 1-25
表 3. 1. 4-8	異種物質の添加による影響（気孔率 0 %）	3. 1-26
表 3. 1. 4-9	B ₄ C 制御材の物性値	3. 1-26
表 3. 1. 4-10	気孔率を 10 %とした場合の B ₄ C 制御材の原子数密度（H30 年度）	3. 1-26
表 3. 1. 4-11	異種物質の添加による影響	3. 1-27
表 3. 1. 4-12	Al の放射化計算結果	3. 1-27
表 3. 2. 1-1	¹⁰ B 高濃縮 B ₄ C 粉末の粒度分布	3. 2-6
表 3. 2. 1-2	Al ₂ O ₃ ボールの摩耗量	3. 2-6
表 3. 2. 1-3	2 成分系及び 3 成分系懸濁液の粘度	3. 2-6
表 3. 3. 1-1	高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材（スリップキャスト法）の相対密度	3. 3-6
表 3. 3. 1-2	高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材（スリップキャスト法）中の CNT 配向	3. 3-6
表 3. 3. 2-1	CNT 含有 B ₄ C 基セラミック制御材の熱的及び機械的特性	3. 3-21
表 3. 3. 2-2	高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材の熱的及び機械的特性	3. 3-21
表 3. 3. 3-1	Al ₂ O ₃ 添加/無添加の B ₄ C 緻密体（強磁場配向プロセス）の 3 点曲げ強さと焼結密度	3. 3-31
表 3. 3. 3-2	c 軸配向多孔質 B ₄ C 焼結体（強磁場配向プロセス）の 3 点曲げ強度と焼結密度	3. 3-31
表 3. 3. 3-3	Al ₂ O ₃ 添加/無添加の B ₄ C 緻密体（強磁場配向プロセス）のヤング率と焼結密度	3. 3-32
表 3. 3. 3-4	高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材（スリップキャスト法）の曲げ強度	3. 3-32
表 3. 3. 3-5	CNT 添加/無添加の c 軸配向多孔質 B ₄ C 焼結体（強磁場配向プロセス）の 3 点曲げ強度と焼結密度	3. 3-32
表 3. 3. 4-1	各実施年度におけるヘリウム照射条件	3. 3-41
表 3. 3. 4-2	TG-MS により分析した試料（強磁場配向プロセス）のヘリウムイオン照射条件及び試料の気孔率	3. 3-41
表 3. 3. 5-1	中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材（ホットプレス法）の放射能評	

価.....	3.3-56
表 3.3.5-2 中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材（ホットプレス法）の寸法変化.....	3.3-56
表 3.3.5-3 各温度における試料（スリップキャスト法（東工大）及び強磁場配向プロセス（物材機構）により作製）に割れが発生するまでの試験実施回数.....	3.3-56
表 3.4.2-1 照射 B ₄ C ペレットの照射条件等.....	3.4-10
表 3.5.1-1 高次構造制御材における検査項目の検討結果.....	3.5-5
表 3.5.1-2 熱衝撃試験において確認した欠損サイズ.....	3.5-5

図一覧

図 2.1-1 本業務の年度別全体計画.....	2.1-1
図 2.1-2 令和元年度の本業務の実施日程.....	2.1-2
図 3.1.1-1 スリップキャスト法により作製した B ₄ C セラミックスの X 線回折パターン.....	3.1-5
図 3.1.1-2 スリップキャスト法による N66 繊維の配向（繊維径Φ10 μm）.....	3.1-5
図 3.1.1-3 スリップキャスト法によるホットプレス焼結体の XRD パターン.....	3.1-6
図 3.1.1-4 CNT (002) 面からの X 線回折概略図.....	3.1-6
図 3.1.2-1 回転磁場中スリップキャストの模式図.....	3.1-9
図 3.1.2-2 回転磁場中スリップキャスト後 SPS 緻密化試料の RT、RS 面での XRD 測定結果.....	3.1-9
図 3.1.2-3 4 成分系懸濁液の調製手順概要.....	3.1-9
図 3.1.2-4 4 成分系懸濁液の成形体の破断面観察像.....	3.1-9
図 3.1.2-5 4 成分系懸濁液から得た回転磁場中印加成形体の RT 面での XRD パターン.....	3.1-10
図 3.1.2-6 成形体破断面母相の高倍率観察像（赤丸：CNT）.....	3.1-10
図 3.1.3-1 N66、セルロース及びカーボンの外観.....	3.1-14
図 3.1.3-2 各種気孔形成材の TG-DTA 曲線（室温～1000 °C、大気中）.....	3.1-15
図 3.1.3-3 各種気孔形成材を添加したアルミナの微構造の SEM 写真.....	3.1-15
図 3.1.3-4 磁場中と無磁場中固化を行った N66（0.9T 0.3m）の磁場応答性.....	3.1-16
図 3.1.3-5 磁場中と無磁場中固化を行った N66（6.7T 0.3m）の磁場応答性.....	3.1-16
図 3.1.3-6 磁場中と無磁場中固化を行った N66（22T 0.3m）の磁場応答性.....	3.1-16
図 3.1.3-7 磁場中と無磁場中固化を行ったセルロース（Cellulose SIGMA C6288）の磁場応答性.....	3.1-16
図 3.1.3-8 異なる固形分率 4 成分系懸濁液と 2 成分系懸濁液の粘度経時変化測定.....	3.1-17
図 3.1.4-1 高速実験炉「常陽」MK-Ⅲ標準炉心の構成.....	3.1-28
図 3.1.4-2 制御棒の構造と形状.....	3.1-28
図 3.1.4-3 ¹⁰ B 充填量と制御棒反応度値の関係.....	3.1-28
図 3.2.1-1 CNT の酸処理.....	3.2-7
図 3.2.1-2 酸処理した CNT の SEM 写真.....	3.2-7

図 3.2.1-3	酸処理した CNT の分散性.....	3.2-7
図 3.2.1-4	¹⁰ B 高濃縮 B ₄ C 粉末の粒度分布.....	3.2-8
図 3.2.1-5	¹⁰ B 高濃縮 B ₄ C 粉末の粒子形状.....	3.2-8
図 3.2.1-6	Al ₂ O ₃ ボールの摩耗量.....	3.2-9
図 3.2.1-7	粉碎処理した ¹⁰ B 高濃縮 B ₄ C 粉末の X 線回折パターン.....	3.2-9
図 3.2.1-8	ゼータ電位測定装置外観.....	3.2-10
図 3.2.1-9	B ₄ C 粒子のゼータ電位ヒストグラム.....	3.2-10
図 3.2.1-10	N66 繊維(繊維径Φ50.2 μm) 使用時のスリップキャスト法による N66 繊維の配向性.....	3.2-10
図 3.2.1-11	N66 繊維(繊維径Φ50.2 μm) 使用時のホットプレス焼結体の SEM 写真.....	3.2-10
図 3.2.1-12	3 成分系懸濁液の作製プロセス.....	3.2-11
図 3.2.1-13	B ₄ C/10 %CNT の密度の HP 焼結温度依存性.....	3.2-11
図 3.2.1-14	高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材中の貫通型気孔.....	3.2-11
図 3.2.2-1	各繊維径の N66 繊維外観及び回転磁場応答性.....	3.2-20
図 3.2.2-2	30 vol%懸濁液から得た回転磁場中(12 T, 30 rpm)成形体の断面観察像.....	3.2-20
図 3.2.2-3	30 vol%懸濁液から得た回転磁場中(12 T, 30 rpm)成形体の RT、RS 面での XRD パターン.....	3.2-20
図 3.2.2-4	懸濁液固形分濃度変更時の粘度変化.....	3.2-21
図 3.2.2-5	20 vol%懸濁液から得た回転磁場中(12 T, 30 rpm)成形体の断面観察像(a)全体像(b)成形体上表面に析出した N66 繊維の拡大像.....	3.2-21
図 3.2.2-6	20 vol%懸濁液から得た回転磁場中(12 T, 1 rpm)成形体の断面観察像.....	3.2-22
図 3.2.2-7	20 vol%懸濁液から得た回転磁場中(12 T, 1 rpm)成形体の RT、RS 面での XRD パターン.....	3.2-22
図 3.2.2-8	4 成分系懸濁液の調製(N66 繊維仕込み量 20 vol%) から得た B ₄ C 基セラミックスの破断面 SEM 観察像.....	3.2-22
図 3.2.2-9	4 成分系懸濁液の調製(N66 繊維仕込み量 15 vol%) から得た B ₄ C 基セラミックスの破断面 SEM 観察像.....	3.2-22
図 3.2.2-10	DTAB 添加/無添加 B ₄ C 懸濁液の年度経時変化測定による分散性評価.....	3.2-23
図 3.2.2-11	各分子量 PEI で改質した N66 繊維を含む B ₄ C 懸濁液の粘度測定による分散性評価.....	3.2-23
図 3.2.2-12	PEI ₆₀₀ または PEI ₁₀₀₀₀ で分散した N66 繊維を添加した B ₄ C 懸濁液を磁場中スリップキャスト法で固化した成形体の磁場印加垂直面での XRD プロファイル.....	3.2-24
図 3.2.2-13	B ₄ C-N66 _{PEI600} 懸濁液から得られた配向成形体の破断面観察像.....	3.2-24
図 3.2.2-14	エタノール処理した後に SPS した B ₄ C 焼結体の破断面.....	3.2-25
図 3.2.2-15	エタノール処理せずに焼結した試料の破断面.....	3.2-25
図 3.2.2-16	各種方法で分散した CNT 添加(B ₄ C+N66) 混合懸濁液の粘度経時変化.....	3.2-25
図 3.2.2-17	各種方法で分散した CNT 添加(B ₄ C+N66) 混合懸濁液を用いて磁場中スリップキャスト法を行った成形体断面.....	3.2-26

図 3. 2. 2-18	各種方法で分散した CNT 添加 (B_4C+N66) 混合懸濁液を用いて磁場中スリップキャスト後に焼結した試料各面での XRD プロファイル.....	3. 2-26
図 3. 2. 2-19	DNA 分散 CNT と N66 繊維を添加した B_4C 懸濁液を磁場中スリップキャスト後に焼結した試料の破断面.....	3. 2-27
図 3. 3. 1-1	スリップキャスト法により作製した B_4C セラミックスの微構造の SEM 写真.....	3. 3-7
図 3. 3. 1-2	回転磁場中成形後に SPS で緻密化した c 軸配向 B_4C の破面 (緻密化領域) .	3. 3-7
図 3. 3. 1-3	回転磁場中成形後に SPS で緻密化した c 軸配向 B_4C の破面 (多欠陥領域) .	3. 3-7
図 3. 3. 1-4	スリップキャスト法により作製した $B_4C/Al_2O_3/CNT$ 複合セラミックスの微構造の SEM 写真.....	3. 3-7
図 3. 3. 1-5	各径 N66 繊維を含む懸濁液 (20, 25 vol%) から作製した成形体断面観察像 (強磁場配向プロセス)	3. 3-8
図 3. 3. 1-6	25 vol%懸濁液から得た回転磁場中 (12 T, 1 rpm) 成形体の RT、RS 面での XRD パターン (a) 27.5 μm 径 N66 繊維及び (b) 50.2 μm 径 N66 繊維使用時.....	3. 3-8
図 3. 3. 1-7	10 μm N66 繊維を添加した B_4C 焼結体 (強磁場配向プロセス) 断面 SEM 観察像と焼結体中の空孔径測定.....	3. 3-9
図 3. 3. 1-8	27.5 μm 径 N66 繊維を添加した B_4C 焼結体 (強磁場配向プロセス) 断面 SEM 観察像と焼結体中の空孔径測定.....	3. 3-9
図 3. 3. 1-9	50.2 μm 径 N66 繊維を添加した B_4C 焼結体 (強磁場配向プロセス) 断面 SEM 観察像と焼結体中の空孔径測定.....	3. 3-9
図 3. 3. 1-10	N66 繊維 (繊維径 Φ 10 μm) を用いた B_4C 基セラミック制御材 (スリップキャスト法) の 3 次元 SEM 画像.....	3. 3-9
図 3. 3. 1-11	N66 繊維 (繊維径 Φ 27.5 μm 及び Φ 50.2 μm) を用いた B_4C 基セラミック制御材 (スリップキャスト法) の SEM 写真.....	3. 3-10
図 3. 3. 1-12	4 成分系懸濁液の調製から得た B_4C 基セラミックス (強磁場配向プロセス) の破断面 SEM 観察像 (気孔付近の高倍率観察像)	3. 3-10
図 3. 3. 1-13	4 成分系懸濁液の調製から得た B_4C 基セラミックス (強磁場配向プロセス) の破断面 SEM 観察像 (母相の高倍率観察像)	3. 3-10
図 3. 3. 1-14	磁場印加有/無の B_4C 基セラミックス内部の気孔の水平方向に対する各角度分布比率の解析結果.....	3. 3-11
図 3. 3. 1-15	スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材 (多孔 $B_4C/10\%CNT$) の微構造.....	3. 3-11
図 3. 3. 1-16	スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材 (多孔 $B_4C/10\%CNT$) 中の CNT 配向.....	3. 3-12
図 3. 3. 1-17	X 線 CT 法により取得した (左) 磁場配向及び (右) 磁場印加無し B_4C 基セラミックス内部の気孔の 3 次元分布投影.....	3. 3-12
図 3. 3. 1-18	SPS 試料での柱状気孔配向角度分布.....	3. 3-13
図 3. 3. 1-19	SPS 前後での柱状気孔配向角度分布変化.....	3. 3-13
図 3. 3. 1-20	ランダム B_4C 焼結体での EBSD マップ.....	3. 3-13

図 3.3.1-21	B ₄ C 焼結体の回転磁場平行面での EBSD マップ	3.3-13
図 3.3.1-22	B ₄ C 母相の c 軸配向角度分布	3.3-14
図 3.3.2-1	急速加熱・急冷熱衝撃試験装置外観及び誘導加熱部	3.3-22
図 3.3.2-2	加熱プログラム及び急冷処理後の SiC 試料	3.3-22
図 3.3.2-3	急冷処理後の微構造 (SiC, Al ₂ O ₃)	3.3-22
図 3.3.2-4	急冷処理後の B ₄ C 試料	3.3-22
図 3.3.2-5	平成 28 年度に導入した高温示差走査熱量計の外観	3.3-23
図 3.3.2-6	実機 B ₄ C 制御材の室温～1000 °C の熱拡散率	3.3-23
図 3.3.2-7	実機 B ₄ C 制御材の室温～1000 °C の比熱	3.3-23
図 3.3.2-8	熱衝撃試験試験後の実機 B ₄ C 制御材	3.3-24
図 3.3.2-9	熱衝撃試験試験後の B ₄ C/Al ₂ O ₃ /CNT 複合セラミックス (1)	3.3-24
図 3.3.2-10	熱衝撃試験試験後の B ₄ C/Al ₂ O ₃ /CNT 複合セラミックス (2)	3.3-24
図 3.3.2-11	B ₄ C/ Al ₂ O ₃ /CNT 複合セラミックスの熱伝導率	3.3-25
図 3.3.2-12	ホットプレス法により作製した B ₄ C 基セラミック制御材の破断面 SEM 画像	3.3-25
図 3.3.2-13	熱衝撃試験による B ₄ C 基セラミック制御材の残存強度評価	3.3-25
図 3.3.2-14	高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材の a) 熱拡散率及び b) 熱伝導率	3.3-26
図 3.3.2-15	強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材の残存強度評価用試料	3.3-26
図 3.3.2-16	高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材 (多孔 B ₄ C/10 %CNT セラミックス) の残存強度評価	3.3-26
図 3.3.2-17	スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材 (多孔 B ₄ C/10 %CNT セラミックス) の熱拡散率	3.3-27
図 3.3.2-18	スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材 (多孔 B ₄ C/10 %CNT セラミックス) の比熱容量	3.3-27
図 3.3.2-19	スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材 (多孔 B ₄ C/10 %CNT セラミックス) の熱伝導率	3.3-27
図 3.3.3-1	c 軸配向 B ₄ C 焼結体 (強磁場配向プロセス) 破断面の SEM 観察像 (左) c 軸 // 亀裂進展方向 (右) c 軸 ⊥ 亀裂進展方向	3.3-33
図 3.3.3-2	ランダム配向 B ₄ C 焼結体 (強磁場配向プロセス) 破断面の SEM 観察像	3.3-33
図 3.3.3-3	Al ₂ O ₃ 焼結助剤添加 c 軸配向 B ₄ C 焼結体 (強磁場配向プロセス) 破断面の SEM 観察像 (左) c 軸 // 亀裂進展方向 (右) c 軸 ⊥ 亀裂進展方向	3.3-33
図 3.3.3-4	Al ₂ O ₃ 焼結助剤添加ランダム配向 B ₄ C 焼結体 (強磁場配向プロセス) 破断面の SEM 観察像	3.3-34
図 3.3.3-5	c 軸配向多孔質 B ₄ C 焼結体 (強磁場配向プロセス) 破断面 SEM 観察像 (左) c 軸 // 亀裂進展方向 (右) c 軸 ⊥ 亀裂進展方向	3.3-34
図 3.3.3-6	高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材 (スリップキャスト法) の弾性率及びポアソン比	3.3-34
図 3.3.4-1	B ₄ C 基セラミック制御材へのヘリウム照射条件	3.3-42

図 3.3.4-2	(a) CYRIC 照射用試料ホルダー及び (b) ビームスポットの外観図.....	3.3-42
図 3.3.4-3	ヘリウム照射 B ₄ C 基セラミック制御材 (ホットプレス法) の SIMS 分析...	3.3-43
図 3.3.4-4	実機制御棒 CR0901 から採取した照射 B ₄ C ペレットの粉碎試料.....	3.3-43
図 3.3.4-5	質量分析装置付属の示差熱天秤装置 (TG-MS) 外観.....	3.3-44
図 3.3.4-6	実機 B ₄ C 制御材の TGA 曲線及びマスクロマトグラム.....	3.3-44
図 3.3.4-7	TG-MS により測定した配向 B ₄ C 基セラミック制御材 (B ₄ C/10 vol%CNT/5 vol%Al ₂ O ₃) のマスクロマトグラム.....	3.3-45
図 3.3.4-8	ヘリウム未照射及び照射領域の B ₄ C 母相の TEM 写真 (強磁場配向プロセ ス)	3.3-45
図 3.3.4-9	ヘリウム照射領域の CNT の TEM 写真 (強磁場配向プロセス)	3.3-45
図 3.3.4-10	貫通型気孔を有する強磁場配向 B ₄ C 基セラミック制御材 (B ₄ C/10 vol%CNT/5 vol%Al ₂ O ₃) の TG-MS 分析後の B ₄ C 母相の TEM 写真.....	3.3-46
図 3.3.4-11	緻密な強磁場配向 B ₄ C 基セラミック制御材 (B ₄ C/10 vol%CNT/5 vol%Al ₂ O ₃) の TG-MS 分析後の B ₄ C 母相の TEM 写真.....	3.3-46
図 3.3.4-12	スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御 材のマスクロマトグラム.....	3.3-47
図 3.3.4-13	強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材のマ スクロマトグラム.....	3.3-47
図 3.3.4-14	高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材の TEM 観察用試験片.....	3.3-48
図 3.3.4-15	イオンミリング後の TEM 観察用試験片 (強磁場配向プロセス)	3.3-48
図 3.3.4-16	強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御 B ₄ C 基セラミック制御材 (800 °C アニール) の TEM 写真.....	3.3-49
図 3.3.4-17	表面近傍の粒内ヘリウムバブル (強磁場配向プロセス)	3.3-49
図 3.3.4-18	表面から 300 μm 近傍における (a) 粒内及び (b) 粒界のヘリウムバブル (強磁場 配向プロセス)	3.3-49
図 3.3.5-1	中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材 (ホットプレス法) の外観写真.....	3.3-57
図 3.3.5-2	中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材 (ホットプレス法) の表面 SEM 写真...	3.3-57
図 3.3.5-3	CALLISTO で中性子照射した B ₄ C 基セラミック制御材 (B ₄ C-10 vol%CNT) の TEM 写 真.....	3.3-57
図 3.3.5-4	CALLISTO で中性子照射した B ₄ C 基セラミック制御材の体積及び密度変化 量.....	3.3-58
図 3.3.5-5	中性子照射した B ₄ C 基セラミック制御材の熱伝導率.....	3.3-58
図 3.3.5-6	CALLISTO で中性子照射した B ₄ C 基セラミック制御材 (B ₄ C-10 vol%CNT) のマスク ロマトグラム.....	3.3-58
図 3.3.5-7	中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材 (B ₄ C-10 vol%CNT) の TG-MS 分析後の TEM 写 真 (1/2)	3.3-59
図 3.3.5-8	中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材 (B ₄ C-10 vol%CNT) の TG-MS 分析後の TEM 写 真 (2/2)	3.3-59
図 3.3.5-9	中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材の結晶格子の回復挙動 (CALLISTO 条	

件)	3. 3-60
図 3. 3. 5-10 中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材の結晶格子の回復挙動 (BAMI 条件)	3. 3-61
図 3. 3. 5-11 CNT の回復挙動 (CALLISTO 条件)	3. 3-62
図 3. 3. 5-12 中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材の熱処理条件	3. 3-62
図 3. 3. 5-13 中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材の試料寸法の回復挙動 (CALLISTO 条件)	3. 3-62
図 3. 3. 5-14 中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材の 800 °C 熱処理後の外観写真	3. 3-63
図 3. 3. 5-15 中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材の熱拡散率の回復挙動	3. 3-63
図 3. 3. 5-16 中性子照射 B ₄ C 基セラミック制御材の 800 °C 熱処理後の TEM 写真 (CALLISTO 条件)	3. 3-63
図 3. 3. 5-17 熱衝撃試験方法 (熱衝撃試験時の試験片投入方法)	3. 3-64
図 3. 3. 5-18 割れ発生までに要した試験回数	3. 3-64
図 3. 3. 5-19 試験実施前後の試料の外観写真(1/4) (試験前 (a) 従来材, (b) 東工大製造材, (c) 物材機構製造材)	3. 3-65
図 3. 3. 5-19 試験実施前後の試料の外観写真(2/4) (試験温度 400 °C 後 (a) 従来材, (b) 東工大製造材, (c) 物材機構製造材)	3. 3-66
図 3. 3. 5-19 試験実施前後の試料の外観写真(3/4) (試験温度 500 °C 後 (a) 従来材, (b) 東工大製造材, (c) 物材機構製造材)	3. 3-67
図 3. 3. 5-19 試験実施前後の試料の外観写真(4/4) (試験温度 700 °C 後 (a) 従来材, (b) 東工大製造材, (c) 物材機構製造材)	3. 3-68
図 3. 4. 1-1 熱衝撃試験後の試料上端面の表面観察結果	3. 4-3
図 3. 4. 1-2 熱衝撃試験後の試料側面の表面観察結果 (3 回目及び 7 回目)	3. 4-3
図 3. 4. 1-3 熱衝撃試験結果 (欠損部発生までの試験回数)	3. 4-4
図 3. 4. 1-4 熱衝撃試験後の試料側面の表面観察結果 (600 °C、再現性確認)	3. 4-4
図 3. 4. 1-5 熱衝撃試験後の試料側面の表面観察結果 (400 °C)	3. 4-5
図 3. 4. 1-6 熱衝撃試験後の試料側面の表面観察結果 (300 °C)	3. 4-5
図 3. 4. 2-1 試料作製から電子顕微鏡観察までの流れ	3. 4-11
図 3. 4. 2-2 非照射材 B ₄ C ペレットの TEM 観察結果	3. 4-11
図 3. 4. 2-3 粒内におけるバブル組織の形成状況の比較	3. 4-12
図 3. 4. 2-4 粒界におけるバブル組織の形成状況の比較	3. 4-12
図 3. 4. 2-5 照射材 B ₄ C ペレットの TEM 観察結果-1 (粒内におけるヘリウムバブル形成状況)	3. 4-13
図 3. 4. 2-6 照射材 B ₄ C ペレットの TEM 観察結果-2 (粒界におけるヘリウムバブル形成状況)	3. 4-13
図 3. 4. 2-7 試料 ID:C の粒界におけるバブルの形成状況 (753~1176 °C (ペレット温度)、 33.7 × 10 ²⁰ cap/cc)	3. 4-14
図 3. 4. 2-8 試料 ID:D の粒界におけるバブルの形成状況 (1010~1146 °C (ペレット温度)、 31.4 × 10 ²⁰ cap/cc)	3. 4-14

図 3.5.1-1 「もんじゅ」後備炉停止棒集合体用 B ₄ C ペレット外観検査限度見本（参考例）	3.5-6
図 3.5.1-2 第 9 次取替制御棒 B ₄ C ペレットの外径測定値の分布図	3.5-6
図 3.5.1-3 制御棒の構成及び B ₄ C ペレットの外径測定の概要	3.5-6
図 3.5.1-4 デジタルマイクロスコープによる B ₄ C ペレットの外径記録及び外径評価図	3.5-7
図 3.5.1-5 デジタルマイクロスコープによる B ₄ C 円盤状試料の外径評価図	3.5-7
図 3.5.1-6 高次構造制御 B ₄ C 円盤状制御材（物材機構製作材）の詳細観察結果	3.5-8
図 3.5.1-7 デジタルマイクロスコープの照明方法について	3.5-8
図 3.5.1-8 外観検査方法の検討（撮像条件見直し：背景色、照明方法）の結果	3.5-9
図 3.5.1-9 外観検査方法の検討（撮像条件見直し：コントラスト明確化等）の結果	3.5-9
図 3.5.1-10 高次構造制御 B ₄ C ペレット型制御材（東工大及び物材機構製作材）に導入された細孔	3.5-10
図 3.5.1-11 高次構造制御 B ₄ C ペレット型制御材（物材機構製作材）での外観観察（細孔評価）	3.5-10
図 3.5.1-12 高次構造制御 B ₄ C ペレット型制御材（物材機構製作材）での外観観察（細孔分布状態評価）	3.5-11
図 3.5.1-13 高次構造制御 B ₄ C ペレット型制御材（物材機構製作材）での外観観察（広域での細孔分布状態評価）	3.5-11
図 3.5.1-14 高次構造制御 B ₄ C ペレット型制御材での SEM 画像	3.5-12
図 3.5.1-15 高次構造制御 B ₄ C ペレット型制御材（物材機構製作材）における SEM 画像とデジタルマイクロスコープ画像の比較	3.5-12

略語一覧

AMIR: Absorber Materials Irradiation Rig（制御棒材料照射用反射体）
CNT: Carbon Nanotube（カーボンナノチューブ）
CR: Control Rod（制御棒）
CYRIC: Cyclotron Radioisotope Center（サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター）
DTAB: Dodecyltrimethylammonium Bromide（臭化ドデシルトリメチルアンモニウム）
FIB: Focused Ion Beam（集束イオンビーム）
JAEA: Japan Atomic Energy Agency（日本原子力研究開発機構）
LF: Laser Flash（レーザーフラッシュ）
NIMS: National Institute for Materials Science（物質・材料研究機構）
N66: Nylon66（ナイロン 66）
PDDA: Polydiallyldimethylammonium chloride（ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド）
PEI: Polyethylenimine（ポリエチレンイミン）
SEM: Scanning Electron Microscope（走査型電子顕微鏡）
SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry（二次イオン質量分析法）

T.D.: Theoretical Density (理論密度)

TEM: Transmission Electron Microscope (透過型電子顕微鏡)

TG-MS: Thermogravimetry Mass Spectrometer (熱重量・質量分析装置)

XRD: X-ray Diffraction (X線回折)

ICP: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (高周波誘導結合プラズマ質量分析)

用語説明

スリップキャストリング（鋳込み成形）法

スリップキャストリング（鋳込み成形）とは、粉体を溶媒中に分散させてサラサラ流れる泥漿（懸濁液）を調製し、この懸濁液を石膏型等の多孔質の鋳型に流し込み、型の吸水性により懸濁液中の液体を除去して固化体を得る手法である。多孔質型による吸水性制御を図ることにより、本研究で目的とする造孔材やカーボンナノチューブの配向も可能である。スリップキャストリングは、特殊な設備や大型な設備は必要なく、コストも低く、複雑形状を成形できる安価な優れた成形方法である。スリップキャストリングは、古くは 1700 年代から利用されはじめ、現在でも工業的に広く利用されている。

強磁場配向プロセス

磁気による粒子の回転には、結晶磁気異方性に起因する磁気トルクを利用する。その結晶が、正方晶、六方晶、また層状構造のように非対称な構造であるならば、結晶軸方向に依存した磁化率に異方性が存在し、その磁気異方性と磁場の相互作用により磁気トルクが発生し、磁化エネルギーを安定にする方向へ粒子が回転する。

$$T = -\frac{\Delta\chi VB^2}{2\mu_0} \sin 2\theta$$

ここで、 T は磁場トルク、 $\Delta\chi$ は結晶軸方向に依存する磁化率の異方性、 V は粒子の体積、 B は磁束密度、 μ_0 は真空の透磁率、 θ は粒子の磁化容易軸と磁場印加方向とがなす角である。しかしながら、常磁性・反磁性体の磁化率は小さく、強磁場を用いたとしても磁気トルクは僅少となる。粒子間の相互作用が大きく、粒子間引力が強くなり凝集している場合には、個々の粒子の回転が妨げられ、磁場の効果が十分に得られない。このため、個々の粒子が分散して回転しやすい状況にあることが重要である。本研究の研究対象である B_4C も結晶構造に異方性があるため、強磁場下での配向構造制御が可能である。

キャラクタリゼーション

厳密に制御・作製された材料は応用展開に向けてその特性を評価する必要があり、キャラクタリゼーションとは、この目的となる材料設計のために必要な評価・解析技術を指す言葉である。無機材料の示す機能は多彩であり、物質が材料として機能を発揮するためには所望の形状・構造を、応用環境を考慮して厳密に制御する必要がある。また材料の物性あるいは機能は、外界の変化すなわちある種の雰囲気下におけるその材料の応答という形で出現する。そのため評価範囲はマクロな微構造から原子レベルでのミクロ構造に至るまで非常に幅広く、材料のキャラクタリゼーションは種々の環境下におけるその物質が有する構造と性質とを結びつけるうえで重要であり、材料設計において欠かせない工程である。

概略

高速炉は、エネルギーの安定確保と資源の有効利用の両立を目指した核燃料サイクルの中に位置づけられ、次世代の原子炉として研究開発が進められている。原子炉の安全性を確保する上で炉心構成要素の1つである制御棒は高い性能と信頼性が要求され、出力制御や炉停止には制御棒が主要な役割を担っている。そのため、将来的に高速炉を商用炉として運転する場合には、制御棒の信頼性、安全性の向上が重要となる。現在、高速炉用制御材として、高温まで安定であり、工業的製法が確立されている炭化ホウ素 (B_4C) ペレットが用いられているが、ホウ素の中性子吸収反応 ((n, α) 反応) により生成したヘリウムが B_4C ペレットの結晶粒内に保持されることにより著しい体積膨張 (スエリング) を起こす。また、中性子吸収により大きな発熱を伴うため、不均一な温度分布により B_4C ペレット内に熱応力が発生し、ペレットの割れや欠けが生じる。その結果、被覆管に対して機械的な相互作用をし、被覆管が破損する原因となっている。さらに、割れや欠けにより生じた B_4C ペレット破片や粉体が破損した制御棒から流出し、炉内に混入する可能性も示唆されていることから、高速炉における安全性の確保にはこの対策が重要な鍵となる。 B_4C に代わる新たな高速炉用制御材として中性子吸収時にヘリウムを生成しない水素化ハフニウム (HfH_{2-x}) が提案されているが、 HfH_{2-x} は製造プロセス、高温特性等において課題も多く、核特性や高温安定性、製造性、実績、取扱やすさ等を考慮すると B_4C 以外の優れた候補材はないといえるが、上記課題を克服する B_4C ペレット型制御材の開発に関する研究例はない。また、国内での高速炉用 B_4C ペレット型制御材の製造実績が 10 年以上なく、制御材製造メーカーでの製造ライン撤廃や技術継承が行われていない等の現状が危惧されている。今後の高速炉用制御材の安全基盤技術の維持・発展のためには、製造技術に加えて検査技術の継承も重要な問題となっている。

高速炉用 B_4C 制御材の割れの抑制には、多孔化及び異種物質との複合化が考えられる。単純に制御材に連通 (貫通) 気孔を導入しようとする 50% 以上の気孔が必要となるが、熱的・機械的特性及び ^{10}B 減少による中性子吸収能の低下が問題となる。また、異種物質との複合化では、 ^{10}B 減少による中性子吸収能の低下及び異種物質の放射化やガス生成が問題となる。以上のことから高性能制御材開発のポイントは、①従来材の気孔率 ($5-10\%$) を維持する、②熱的・機械的特性の向上により熱応力を緩和し、耐熱衝撃抵抗を高める、③ヘリウム放出機能を付与する、④異種物質の添加量を少なくする、であり、単なる多孔化や複合化では上記課題の克服は困難である。現在の高速炉用 B_4C 制御材は、 $5-10\%$ の気孔を含むが、ほとんどの気孔は閉気孔でランダム配向して独立して存在しているため、中性子吸収により生成するヘリウムを効率的に放出することは難しく、割れや熱的・機械的特性の著しい低下をもたらす。

本研究では、 B_4C の粒子径や配向性等の粒子自体の微構造制御と同時に気孔径、気孔形状、気孔配向等を同時に制御する (高次構造制御) ことで、熱的・機械的特性に優れ、中性子吸収時に生成するヘリウムを過剰に蓄積せずに放出し体積膨張を抑制する、高速炉の安全性の向上を目指した B_4C 基セラミック制御材 (多孔体) の開発を目的とする。高次構造制御プロセスとして、鑄込み型面に平行な面内に気孔形成材 (造孔材) を配向させるスリップキャスト法及び 10 T 以上の強磁場下で結晶及び造孔材を配向させる強磁場配向プロセスを用い、貫通型気孔を有する高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材の創製を目指す。また、カーボンナノチューブ

(CNT) の添加・配向制御による B₄C 基セラミック制御材の熱的・機械的特性の向上を図る。開発する制御材の気孔率は、中性子吸収能の観点から従来材と同等 (10 %程度) とし、熱伝導率は熱応力緩和の観点から従来材よりも高い値 (室温で 30 W/m・K 以上) を目標とする。また、耐熱衝撃性に優れ (熱衝撃パラメーター R' : 従来材の 2 倍以上) 、ヘリウム放出能を有する気孔形態を持つ B₄C 基セラミック制御材の開発を目指す。また、高速炉用制御材製造メーカーと共同し、B₄C 基セラミック制御材について既存の検査技術の適用性の検討及び技術継承を行うとともに、最新の検査技術の適用性等を評価することで高度化を検討し、将来の高速炉制御材に関する安全基盤技術を維持・発展させることを目標とする。

本研究で提案する貫通型気孔を有する B₄C 基セラミック制御材では、気孔率を 5-10 % で制御可能であり、従来材の気孔率を維持し、中性子吸収能を低下させることなくヘリウム放出機能による割れの抑制が期待できる。また、CNT の添加・配向制御による熱的・機械的特性の向上により、熱応力の緩和及び耐熱衝撃性の向上による割れの抑制も期待できる。本研究の高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材が創製できれば、これまでに課題とされていた高速炉用制御材の安全性及び信頼性が顕著に向上し、高速炉の安全基盤技術の進展及び今後の原子力基盤技術の向上に大きく寄与する。さらに、B₄C はフランスや日本の高速実験炉の現行材料であるため、高速炉への導入が格段に容易であり、実用化に直結している。

令和元年度は、高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の開発では、スリップキャスト法及び強磁場配向プロセスを用いた高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の作製プロセスの目処付け、実機 B₄C 制御材の特性評価及び高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の評価手法の検討を行い、B₄C ペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化では、これまでに実施されている B₄C ペレット型制御材の検査技術について整理し、最新の検査技術の適用性をふまえた検討を行った。

「①高次構造制御による B₄C 基セラミック制御材の作製 : a. スリップキャスト法による B₄C 基セラミック制御材の創製」では、平成 28 年度～平成 30 年度に得られた成果に基づいて、作製プロセスの最適化を図るとともに、スリップキャスト法により高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材を作製した。

「①高次構造制御による B₄C 基セラミック制御材の作製 : b. 強磁場配向プロセスによる B₄C 基セラミック制御材の創製 (再委託先 : 物材機構)」では、平成 28 年度～平成 30 年度に得られた成果に基づいて、作製プロセスの最適化を図るとともに、強磁場配向プロセスにより高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材を作製した。

「②高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の特性評価 : a. 微構造評価 (東京工業大学、再委託先 : 物材機構)」では、平成 30 年度に引き続き、①-a 及び①-b で作製した B₄C 基セラミック制御材のキャラクタリゼーション (微構造評価、気孔率、かさ密度等) を試料作製したそれぞれの機関にて行い、特性評価と合わせて、得られた成果をフィードバックし、材料設計指針を得た。また、これまでの成果と合わせて高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の微構造評価に関して得られた知見を整理し、目標達成度を評価した。

「②高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の特性評価 : b. 熱的特性評価」では、平成 30 年度に引き続き、小型高周波誘導加熱装置を用いた熱衝撃試験による B₄C 基セラミック制御材の

耐熱衝撃性の評価と得られた試料の熱伝導率測定を実施し、これまでの成果と合わせて高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の熱的特性に関して得られた知見を整理し、目標達成度を評価した。

「②高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の特性評価：c. 機械的特性評価（東京工業大学、再委託先：物材機構）」では、①-a 及び①-b で作製した B₄C 基セラミック制御材の機械的特性（強度、弾性率、破壊靱性等）を試料作製したそれぞれの機関にて評価し、これまでの成果と合わせて高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の機械的特性に関して得られた知見を整理し、目標達成度を評価した。

「②高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の特性評価：d. B₄C 制御材へのヘリウム照射実験」では、平成 30 年度に引き続き、得られた B₄C 基セラミック制御材について、高速イオンビーム照射装置を用いたヘリウムイオン照射を行い、ヘリウム照射後の B₄C 基セラミック制御材の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価した。また、試料を加熱し、試料内部に生成したヘリウムガス放出挙動及び加熱による試料の微構造変化を評価した。そして、これまでの成果と合わせて高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材のヘリウム放出挙動に関する知見を整理した。

「②高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の特性評価：e. 中性子照射 B₄C 制御材の特性評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構）」では、平成 30 年度に引き続き、中性子照射した CNT 含有 B₄C 試料について、照射後の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価した。また、スエリングや熱伝導率等を評価し、中性子照射挙動を検討した。さらに、中性子照射後の試料を加熱し、試料内部に生成したヘリウムガス放出挙動を評価するとともに加熱による試料の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価した。そして、これまでの成果と合わせて高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の中性子照射挙動に関する知見を整理した。

「③実機 B₄C 制御材の特性評価：a. 実機 B₄C 制御材の中性子照射挙動評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構）」では、高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材及び高速実験炉「常陽」で使用された B₄C 制御材中性子照射挙動の評価を行うとともに得られたデータをまとめ、実機制御棒制御材への適用を目指した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の材料設計指針の提示及び組成の検討を行った。さらに最終年度として、これまでの成果全体に基づき、高次構造制御セラミック制御材の最適製造プロセスの提案を含めて総合的評価を行った。

「④B₄C ペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化（東京工業大学、再委託先：原子力機構）」では、平成 30 年度に引き続き、新規に形成した高次構造制御 B₄C ペレット型制御材を用いて既存の検査技術の適用性検討及び技術継承を行うとともに、最新の検査技術の適用性等を評価し高度化を検討した。また、最終年度として、将来の高速炉制御材に関する安全基盤技術の維持・発展方策を提示した。

「⑥研究推進」では、研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして研究を進めた。

以上、4 カ年計画の最終年度として本年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

1. はじめに

高速炉は、エネルギーの安定確保と資源の有効利用の両立を目指した核燃料サイクルの中に位置づけられ、次世代の原子炉として研究開発が進められている。原子炉の安全性を確保する上で炉心構成要素の1つである制御棒は高い性能と信頼性が要求され、出力制御や炉停止には制御棒が主要な役割を担っている。そのため、将来的に高速炉を商用炉として運転する場合には、制御棒の信頼性、安全性の向上が重要となる。現在、高速炉用制御材として、高温まで安定であり、工業的製法が確立されている炭化ホウ素 (B_4C) ペレットが用いられているが、ホウ素の中性子吸収反応 ((n, α) 反応) により生成したヘリウムが B_4C ペレットの結晶粒内に保持されることにより著しい体積膨張 (スエリング) を起こす。また、中性子吸収により大きな発熱を伴うため、不均一な温度分布により B_4C ペレット内に熱応力が発生し、ペレットの割れや欠けが生じる。その結果、被覆管に対して機械的な相互作用をし、被覆管が破損する原因となっている。さらに、割れや欠けにより生じた B_4C ペレット破片や粉体が破損した制御棒から流出し、炉内に混入する可能性も示唆されていることから、高速炉における安全性の確保にはこの対策が重要な鍵となる。 B_4C に代わる新たな高速炉用制御材として中性子吸収時にヘリウムを生成しない水素化ハフニウム (HfH_{2-x}) が提案されているが、 HfH_{2-x} は製造プロセス、高温特性等において課題も多く、核特性や高温安定性、製造性、実績、取扱やすさ等を考慮すると B_4C 以外の優れた候補材はないといえるが、上記課題を克服する B_4C ペレット型制御材の開発に関する研究例はない。また、国内での高速炉用 B_4C ペレット型制御材の製造実績が 10 年以上なく、制御材製造メーカーでの製造ライン撤廃や技術継承が行われていない等の現状が危惧されている。今後の高速炉用制御材の安全基盤技術の維持・発展のためには、製造技術に加えて検査技術の継承も重要な問題となっている。

高速炉用 B_4C 制御材の割れの抑制には、多孔化及び異種物質との複合化が考えられる。単純に制御材に連通 (貫通) 気孔を導入しようとするると 50 % 以上の気孔が必要となるが、熱的・機械的特性及び ^{10}B 減少による中性子吸収能の低下が問題となる。また、異種物質との複合化では、 ^{10}B 減少による中性子吸収能の低下及び異種物質の放射化やガス生成が問題となる。以上のことから高性能制御材開発のポイントは、①従来材の気孔率 (5-10 %) を維持する、②熱的・機械的特性の向上により熱応力を緩和し、耐熱衝撃抵抗を高める、③ヘリウム放出機能を付与する、④異種物質の添加量を少なくする、であり、単なる多孔化や複合化では上記課題の克服は困難である。現在の高速炉用 B_4C 制御材は、5-10 % の気孔を含むが、ほとんどの気孔は閉気孔でランダム配向して独立して存在しているため、中性子吸収により生成するヘリウムを効率的に放出することは難しく、割れや熱的・機械的特性の著しい低下をもたらす。

本研究では、 B_4C の粒子径や配向性等の粒子自体の微構造制御と同時に気孔径、気孔形状、気孔配向等を同時に制御する (高次構造制御) ことで、熱的・機械的特性に優れ、中性子吸収時に生成するヘリウムを過剰に蓄積せずに放出し体積膨張を抑制する、高速炉の安全性の向上を目指した B_4C 基セラミック制御材 (多孔体) の開発を目的とする。高次構造制御プロセスとして、鑄込み型面に平行な面内に気孔形成材 (造孔材) を配向させるスリップキャスト法及び 10 T 以上の強磁場下で結晶及び造孔材を配向させる強磁場配向プロセスを用い、貫通型気孔を有する高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材の創製を目指す。また、CNT の添加・配向制御に

よる B₄C 基セラミック制御材の熱的・機械的特性の向上を図る。開発する制御材の気孔率は、中性子吸収能の観点から従来材と同等（10 %程度）とし、熱伝導率は熱応力緩和の観点から従来材よりも高い値（室温で 30 W/m・K 以上）を目標とする。また、耐熱衝撃性に優れ（熱衝撃パラメーター R'：従来材の 2 倍以上）、ヘリウム放出能を有する気孔形態を持つ B₄C 基セラミック制御材の開発を目指す。また、高速炉用制御材製造メーカーと共同し、B₄C 基セラミック制御材について既存の検査技術の適用性の検討及び技術継承を行うとともに、最新の検査技術の適用性等を評価することで高度化を検討し、将来の高速炉制御材に関する安全基盤技術を維持・発展させることを目標とする。

本研究で提案する貫通型気孔を有する B₄C 基セラミック制御材では、気孔率を 5-10 %で制御可能であり、従来材の気孔率を維持し、中性子吸収能を低下させることなくヘリウム放出機能による割れの抑制が期待できる。また、CNT の添加・配向制御による熱的・機械的特性の向上により、熱応力の緩和及び耐熱衝撃性の向上による割れの抑制も期待できる。本研究で提案する B₄C 基セラミック制御材はこれまでの単なる複合化や多孔化、制御材の化学的成分の検討といった着想とは全く異なり、高次構造制御という点に独創性があり、これまでに国内外では類がなく、原子力分野だけに留まらず材料分野においても革新的であり新規性に富む研究であるといえる。本研究では、実機 B₄C 制御材の照射挙動を明らかにするとともに、研究炉による中性子照射及び高速イオンビーム照射装置を用いたヘリウム照射を行い、本研究の高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材について照射挙動や熱衝撃特性評価等のスクリーニング試験を行い、高速実験炉「常陽」での照射試験に備える。また、高速炉用制御材製造メーカーと共同し、B₄C 基セラミック制御材について既存の検査技術の適用性の検討及び技術継承を行うとともに、最新の検査技術の適用性等を評価することで高度化を検討し、将来の高速炉制御材に関する安全基盤技術を維持・発展を目指すことも特徴である。

本研究の高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材が創製できれば、これまでに課題とされていた高速炉用制御材の安全性及び信頼性が顕著に向上し、高速炉の安全基盤技術の進展及び今後の原子力基盤技術の向上に大きく寄与する。さらに、B₄C はフランスや日本の高速実験炉の現行材料であるため、高速炉への導入が格段に容易であり、実用化に直結している。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の全体計画図を図 2.1-1 に示す。また、令和元年度の本業務の実施日程を図 2.1-2 に示す。

項目	年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度	令和元年度
			要素研究フェーズ (要素技術開発、特性評価、検討)		検証フェーズ (材料設計指針導出、作製プロセス 確立、材料特性・構造目標達成)
(1) 高次構造制御によるB ₄ Cセラミック制御材の創製に向けた基礎的研究					
①スリップキャスト法による基礎的研究	プロセスの目処付け		プロセスの最適化		
②強磁場配向プロセスの基礎的研究(物材機構)	プロセスの目処付け		プロセスの最適化		
③多孔化プロセスの基礎的研究(東工大、物材機構)	プロセスの目処付け		プロセスの最適化		
④B ₄ C制御材の反応度評価(原子力機構)	組成の目処付け		組成・プロセスの最適化		
(2) 高次構造制御によるB ₄ Cセラミック制御材の作製					
①スリップキャスト法によるB ₄ Cセラミック制御材の創製		課題の導出	プロセスの最適化		高次構造制御セラミック制御材の達成
②強磁場配向プロセスによるB ₄ Cセラミック制御材の創製(物材機構)		課題の導出	プロセスの最適化		
(3) 高次構造制御B ₄ Cセラミック制御材の特性評価					
①微構造評価(東工大、物材機構)	微構造評価	微構造評価及びまとめ	微構造評価及びまとめ		
②熱的特性評価	熱的特性(比熱、耐熱衝撃特性)評価装置整備	熱的特性評価及びまとめ	熱的特性評価及びまとめ		特性目標の達成
③機械的特性評価(東工大、物材機構)		機械的特性評価及びまとめ	機械的特性評価及びまとめ		
④B ₄ C制御材へのヘリウム照射実験	ヘリウム照射実験条件及び評価手法の検討	ヘリウム照射実験及び材料評価の目処付け	ヘリウム照射実験及び材料評価		
⑤中性子照射B ₄ C制御材の特性評価(東工大、原子力機構)				中性子照射試料作製・準備 中性子照射試料評価・解析	
(4) 実機B ₄ C制御材の特性評価					
①実機B ₄ C制御材の特性評価(東工大、原子力機構)	キャラクタリゼーション、評価及びまとめ	キャラクタリゼーション、評価及びまとめ			
②実機B ₄ C制御材の中性子照射挙動評価(東工大、原子力機構)	キャラクタリゼーション、評価及びまとめ	キャラクタリゼーション、評価及びまとめ	キャラクタリゼーション、評価及びまとめ	キャラクタリゼーション、評価及びまとめ	
(5) B ₄ Cペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化(東工大、原子力機構)	B ₄ Cペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化の検討	B ₄ Cペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化の検討	B ₄ Cペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化の検討	B ₄ Cペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化の目処付け	
	まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価	

図 2.1-1 本業務の年度別全体計画

業務項目	実 施 日 程											
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
(1)高次構造制御によるB ₄ C基セラミック制御材の作製												
① スリップキャスト ング法によるB ₄ C基セラミック制御材の創製	←											→
② 強磁場配向プロセス によるB ₄ C基セラミック制御材の創製（再委託先：物材機構）	←											→
(2)高次構造制御B ₄ C基セラミック制御材の特性評価												
① 微構造評価（東京工業大学、再委託先：物材機構）	←											→
② 熱的特性評価	←											→
③ 機械的特性評価（東京工業大学、再委託先：物材機構）	←											→
④ B ₄ C制御材へのヘリウム照射実験	←											→
⑤ 中性子照射B ₄ C制御材の特性評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構）	←											→
(3)実機B ₄ C制御材の特性評価												
① 実機B ₄ C制御材の中性子照射挙動評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構）	←											→

(4)B ₄ Cペレット型制御材 の製造・検査技術の継承 及び高度化（東京工業大 学、再委託先：原子力機 構）	←												→
(5)研究推進	←												→

図 2.1-2 令和元年度の本業務の実施日程

2.2 令和元年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和元年度は、高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の開発では、スリップキャストリング法及び強磁場配向プロセスを用いた高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の作製プロセスの目処付け、実機 B₄C 制御材の特性評価及び高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の評価手法の検討を行い、B₄C ペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化では、これまでに実施されている B₄C ペレット型制御材の検査技術について整理し、最新の検査技術の適用性をふまえた検討を行った。令和元年度における成果の目標及び業務の実施方法は以下の通りである。

① 高次構造制御によるB₄C基セラミック制御材の作製

a. スリップキャストリング法によるB₄C基セラミック制御材の創製

平成 28 年度～平成 30 年度に得られた成果に基づいて、作製プロセスの最適化を図るとともに、スリップキャストリング法により高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材を作製する。

b. 強磁場配向プロセスによる B₄C 基セラミック制御材の創製（再委託先：物材機構）

平成 28 年度～平成 30 年度に得られた成果に基づいて、作製プロセスの最適化を図るとともに、強磁場配向プロセスにより高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材を作製する。

② 高次構造制御B₄C基セラミック制御材の特性評価

a. 微構造評価（東京工業大学、再委託先：物材機構）

平成30年度に引き続き、①-a及び①-bで作製したB₄C基セラミック制御材のキャラクターゼーション（微構造評価、気孔率、かさ密度等）を試料作製したそれぞれの機関にて行い、特性評価と合わせて、得られた成果をフィードバックし、材料設計指針を得る。また、これまでの成果と合わせて高次構造制御B₄C基セラミック制御材の微構造評価に関して得られた知見を整理し、目標達成度を評価する。

b. 熱的特性評価

平成30年度に引き続き、小型高周波誘導加熱装置を用いた熱衝撃試験によるB₄C基セラミック制御材の耐熱衝撃性の評価と得られた試料の熱伝導率測定を実施し、これまでの成果と合わせて高次構造制御B₄C基セラミック制御材の熱的特性に関して得られた知見を整理し、目標達成度を評価する。

c. 機械的特性評価（東京工業大学、再委託先：物材機構）

①-a及び①-bで作製したB₄C基セラミック制御材の機械的特性（強度、弾性率、破壊靱性等）を試料作製したそれぞれの機関にて評価し、これまでの成果と合わせて高次構造制御B₄C基セラミック制御材の機械的特性に関して得られた知見を整理し、目標達成度を評価する。

d. B₄C制御材へのヘリウム照射実験

平成30年度に引き続き、得られたB₄C基セラミック制御材について、高速イオンビーム照射装置を用いたヘリウムイオン照射を行い、ヘリウム照射後のB₄C基セラミック制御材の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価する。また、試料を加熱し、試料内部に生成したヘリウムガス放出挙動及び加熱による試料の微構造変化を評価する。そして、これまで

の成果と合わせて高次構造制御B₄C基セラミック制御材のヘリウム放出挙動に関する知見を整理する。

e. 中性子照射B₄C制御材の特性評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構）

平成30年度に引き続き、中性子照射したCNT含有B₄C試料について、照射後の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価する。また、スエリングや熱伝導率等を評価し、中性子照射挙動を検討する。さらに、中性子照射後の試料を加熱し、試料内部に生成したヘリウムガス放出挙動を評価するとともに加熱による試料の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価する。そして、これまでの成果と合わせて高次構造制御B₄C基セラミック制御材の中性子照射挙動に関する知見を整理する。

③ 実機B₄C制御材の特性評価

a. 実機B₄C制御材の中性子照射挙動評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構）

高次構造制御B₄C基セラミック制御材及び高速実験炉「常陽」で使用されたB₄C制御材中性子照射挙動の評価を行うとともに得られたデータをまとめ、実機制御棒制御材への適用を目指した高次構造制御B₄C基セラミック制御材の材料設計指針の提示及び組成の検討を行う。さらに最終年度として、これまでの成果全体に基づき、高次構造制御セラミック制御材の最適製造プロセスの提案を含めて総合的評価を行う。

④ B₄Cペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化（東京工業大学、再委託先：原子力機構）

平成30年度に引き続き、新規に形成した高次構造制御B₄Cペレット型制御材を用いて既存の検査技術の適用性検討及び技術継承を行うとともに、最新の検査技術の適用性等を評価し高度化を検討する。また、最終年度として、将来の高速炉制御材に関する安全基盤技術の維持・発展方策を提示する。

⑤ 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして研究を進める。

3. 業務の実施内容及び成果

3.1 高次構造制御による B₄C 基セラミック制御材の創製に向けた基礎的研究

3.1.1 スリップキャスト法の基礎的研究【H28, H30】

3.1.1.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28, H30】

平成 28 年度

スリップキャスト法を用いた作製プロセスの目途付けとして、B₄C 粉末の分散性の検討を実施した。サブミクロンサイズの天然組成 B₄C 粉末について、スリップキャストに用いる水系懸濁液の調製条件を検討した。分散剤として PEI を用い、pH を 5~7 に調整し、B₄C 粒子の分散について評価したところ、PEI 1 wt% または 2 wt%、pH6 付近の条件で良好な分散性を示すことを明らかにした。PEI 1 wt%、pH6 の条件で、95 vol% の天然組成 B₄C 粉末及び 5 vol% アルミナ (Al₂O₃) を含む水系懸濁液を調製し、スリップキャスト法により成形体を作製した。この成形体の脱脂を行い、放電プラズマ焼結法 (以下、SPS と呼ぶ) を用いて緻密化を行ったところ、1800 °C の比較的低い温度で相対密度が 97 % 程度の焼結体が得られた。また、X 線回折の結果から、得られた B₄C 焼結体について配向性は特に見られず、ランダム材であることが分かった (図 3.1.1-1)。

¹⁰B 高濃縮 B₄C 粉末においては入手可能な粉末が限定されており、粒度が大きいため粉砕条件の検討が必要であることが明らかとなった。¹⁰B 高濃縮 B₄C 粉末の粉砕をジルコニアのボールとポットを用いて遊星型ボールミル 300 rpm で行った。粉砕後に粉砕メディアであるジルコニアボールを秤量したところ、約 2 % の重量減少が判明した。この減少分は粉砕後の B₄C 粉末に不純物として混入していると考えられるため、粉砕条件を再検討した。粉砕メディアをアルミナボールに変更し、ポットの回転数を 200 rpm とし、マイルドな粉砕条件にすることにより不純物混入の抑制を試みた。しかしながら、粉砕時間 2h 後には、アルミナボールの重量が 1.5 % 減少しており、やはり粉砕メディアからの混入が確認された。よって、粉砕条件の更なる検討が必要となった。しかしながら、アルミナボールを用いて、アルミナが混入する場合においては、粉砕条件の検討により混入量を制御することが可能となれば、B₄C 粒子の粉砕と焼結助剤 (Al₂O₃) の添加を同時に行う事の可能性を示唆する結果となった。

平成 30 年度

(1) B₄C 原料粉末の前処理の検討

前年度までに得られた B₄C 基セラミック制御材の微構造評価により、不純物相として Al₅BO₉ 相が混在することが明らかとなった。これは焼結助剤として添加した Al₂O₃ と B₄C 原料粉末に含まれる H₃BO₃ が反応することで生成することが知られている。この含有不純物はスリップキャスト法を通じて除去されず焼結体中に残留するため、前処理として水洗による不純物除去の手法について検討した。蒸留水 500 ml に対して B₄C を 40 g 加え、マグネットスターラーで 2.5 h 攪拌した後、吸引ろ過を行い、蒸留水と B₄C

を分離した。その後、取り出した B_4C を蒸留水 500 ml 中で再度 2.5 h 攪拌し、吸引ろ過を行い、蒸留水で B_4C 粉末を 2 回純水洗浄した。洗浄処理した B_4C 粉末を 60-110 °C の恒温乾燥器で乾燥した。

純水洗浄前後の B_4C 粉末の XRD パターンから、原料粉末は B_4C が主要構成相であり、 H_3BO_3 相及び Carbon (C) 相がわずかに含まれていることが分かった。純水洗浄により、原料粉末に含まれていた H_3BO_3 相が取り除かれ、より純度の高い B_4C 粉末が得られた。また、洗浄後の B_4C 粉末の酸素含有量を分析した結果、洗浄前の酸素含有量が 1.26 wt% だったのに対し、洗浄後では 1.09 wt% まで減少していた。仮に原料粉末中に含まれる酸素成分が全て H_3BO_3 由来だとすると、 B_4C 粉末に含まれる H_3BO_3 濃度は 1.62 wt% から 1.40 wt% まで減少したといえる。洗浄後に残った酸素成分については、純水洗浄後の B_4C 粉末の XRD パターンでは H_3BO_3 相に帰属する回折ピークが確認されないことから、非晶質成分として H_3BO_3 が B_4C 粉末中にいまだ残存しているか、あるいは粉末表面に物理吸着した水分などが原因として考えられる。しかし、洗浄後に恒温乾燥器で 24 h 乾燥処理を行った B_4C 粉末において同様の結果が得られたことから、残存する酸素成分は非晶質 H_3BO_3 による可能性が高いものと思われる。

(2) 4 成分系懸濁液の調製及びスリップキャスト法による B_4C 基セラミック制御材の作製・評価

優れた熱・機械的特性及び貫通型気孔を有する高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材を作製するため、焼結助剤として高純度 Al_2O_3 (TM-DAR, 大明化学), 及び B_4C 基セラミックの熱・機械的特性向上のための添加材として CNT (VGCF-H, 昭和電工) の二種を加えた 4 成分 (B_4C , Al_2O_3 , CNT 及び N66 繊維) 系懸濁液を調製した。調製条件は、 B_4C に洗浄済み粉末を使用し、 Al_2O_3 についてはこれまで分散剤として使用していた PEI (分子量 10,000、和光純薬) を用いることで分散が可能であることを確認したが、一方の CNT は PEI では CNT 表面への吸着特性が低く、分散が困難であることが判明した。そこで CNT を除く他の 3 成分 (B_4C , Al_2O_3 及び N66 繊維) については PEI で表面改質処理を行い、CNT については別の容器にてポリビニルピロリドン K30 (分子量: 40,000、和光純薬) で表面改質・分散処理を行ってから 3 成分を含む懸濁液と混合して 4 成分懸濁液となるよう調製した。また、酢酸を用いて懸濁液の pH を 6 に調整した。得られた懸濁液からスリップキャスト法により成形体を作製し、得られた成形体の脱脂を行い、ホットプレス法により焼結体を作製した。N66 繊維には、長さ 300 μm 、繊維径 $\Phi 10 \mu m$ あるいは $\Phi 50.2 \mu m$ のものを用いた。

スリップキャスト法により作製した成形体の破断面 SEM 写真を図 3.1.1-2 に示す。4 成分系懸濁液を用いても問題なく N66 繊維が鑄込み方向に対して垂直に面内配向することが判明した。また、大気中 400 °C で脱脂することで貫通型気孔が形成されている様子が確認された。さらに、ホットプレス法により 2000 °C で加圧焼結した B_4C 基セラミック制御材の XRD 測定から、CNT の配向性についても検討した。 B_4C 基セラミック制御材の Top 面及び Side 面から測定した XRD パターンを、それぞれ図 3.1.1-3 に示す。

本実験では CNT に多層 CNT を用いており、CNT の d_{002} は多層 CNT の層間距離に一致する。そのため、CNT(002)面からの回折ピークが強いほど、CNT が XRD 測定方向に対して垂直に配向していることになる (図 3.1.1-4)。B₄C 基セラミック制御材の XRD パターンから、Top 面において CNT(002)面からの回折ピークが Side 面からの回折ピークよりも高い結果となり、スリップキャスト法及びホットプレス法による加圧焼結を通して CNT が面内配向することが判明した。

また、ホットプレス焼結前の成形体時における N66 繊維の含有量が B₄C 基セラミック制御材中の CNT の配向性に与える影響について評価した。ここでは、B₄C 基セラミック制御材の主成分 (87.5 vol%B₄C/10 vol%CNT/2.5 vol%Al₂O₃) を計 30 g に固定し、主成分に対する N66 繊維含有量が 0-40 vol%となるように 4 成分系懸濁液を調製してスリップキャスト法により成形体を作製した。また、平成 29 年度までに得られた B₄C 基セラミック制御材の微構造評価により、焼結助剤である Al₂O₃ が微構造中に残存することで貫通型気孔が閉塞することが分かっている。そこで主成分中の体積濃度を前年度から変更し、Al₂O₃ の体積濃度を 5 vol%から 2.5 vol%に、B₄C を 85 vol%から 87.5 vol%に変更した。得られた成形体をホットプレス法により加圧焼結した試料の XRD 測定を行った結果、B₄C 相の最も強い回折ピーク (021)に対する CNT(002)面からの回折ピークの強度比 [CNT(002)/B₄C(021)]は表 3.1.1-1 のようになり、N66 繊維を 40 vol%加えた成形体をホットプレス焼結することで CNT の配向性は高くなった。これは、N66 繊維含有量の増加により成形体の厚みが大きくなるため、加圧焼結時の収縮挙動に伴う CNT 配向がより促進されたものと考えられる。このことから、試料中の CNT の配向性はホットプレス焼結前の成形体の厚みに大きく依存することが明らかとなり、得られた B₄C 基セラミック制御材の特性にも大きく影響するものと思われる。

以上のことから、スリップキャスト法に基づく B₄C 基セラミック制御材の高次構造制御プロセスの見直しを行い、作製プロセスの最適化を図った。本項では 4 成分系懸濁液を用いてスリップキャスト法を行うことで、N66 繊維造孔材により形成された貫通型気孔を有する B₄C 基セラミック制御材の作製が可能であることが判明した。これは、目的としている高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材を作製する上で重要な知見となる。

表 3.1.1-1 スリップキャスト法によるホットプレス焼結体中の CNT 配向性

ナイロン66繊維 含有量	ピーク強度比 CNT(002) / B ₄ C(021)	
	Side	Top
0 vol%	0.15	0.29
40 vol%	0.16	0.43

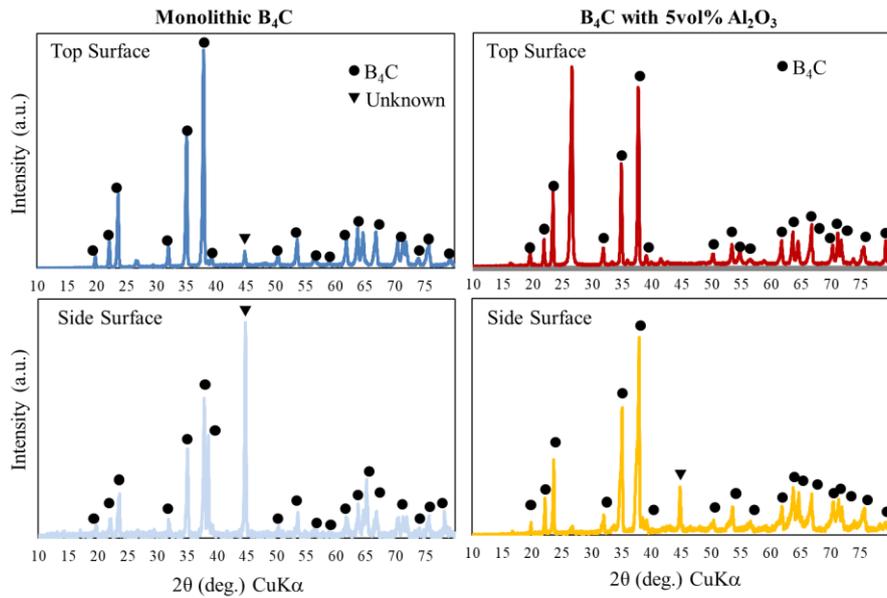


図 3.1.1-1 スリップキャスト法により作製した B₄C セラミックスの X 線回折パターン (不明ピークは試料ホルダーの材質であるアルミニウムに帰属すると考えられる)

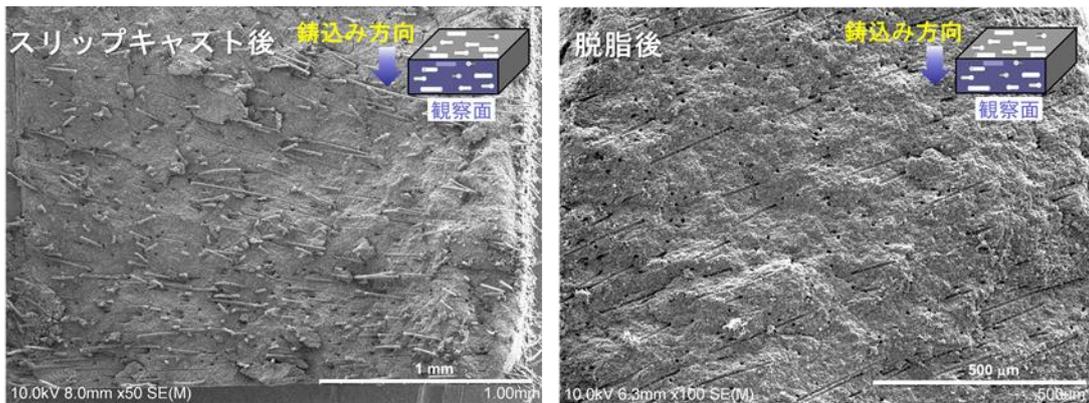


図 3.1.1-2 スリップキャスト法による N66 繊維の配向 (繊維径 Φ10 μm)

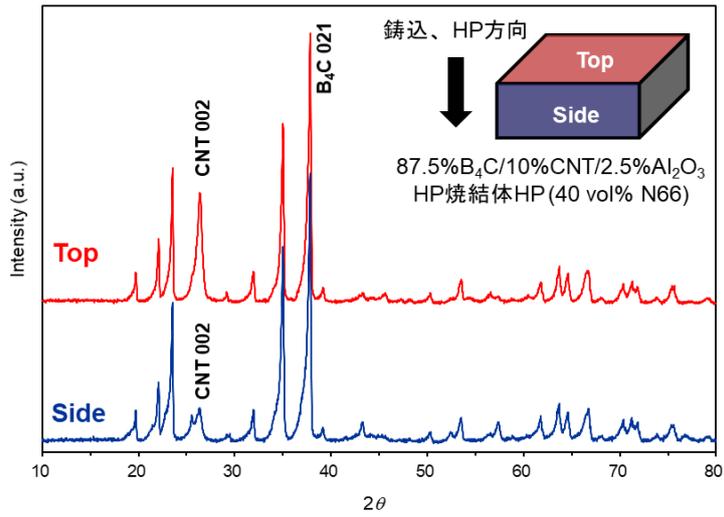


図 3.1.1-3 スリップキャスト法によるホットプレス焼結体の XRD パターン

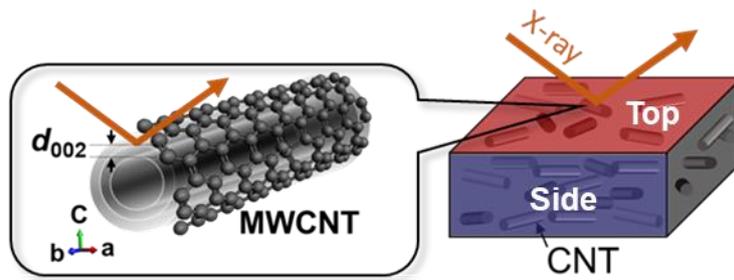


図 3.1.1-4 CNT(002)面からの X 線回折概略図

3.1.2 強磁場配向プロセスの基礎的研究（再委託先：物材機構）【H28, H30】

3.1.2.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28, H30】

平成 28 年度

(1) 強磁場配向プロセスの基礎的研究

3.1.1 により最適化を行った懸濁液作製条件を用いて、強磁場配向用の懸濁液を調製した。この懸濁液を、回転磁場（図 3.1.2-1）を用いて横磁場で懸濁液を回転させながらスリップキャスト法を用いて成形を行った。この成形体の脱脂を行い、SPS（Ar 雰囲気中 1850 °C×10 min）を用いて緻密化を行ったところ、1800 °C の比較的低い温度で相対密度が 97% 程度の焼結体が得られた。微構造観察の結果（3.3.1 参照）から、スリップキャスト法と同様に、相対密度 97 % と高い値を示したにも関わらず、焼結欠陥（ポア）を多く含む領域が観察された。これは、成形体または焼結の不均質性を示しているものと考えられる。

また図 3.1.2-2 の XRD 測定結果から示されたように、バルク焼結体の RT 面（回転磁場平行面）と RS 面（回転磁場垂直面）では(003)面、及び c 面との面角度が小さい(104)面及び(018)面の回折強度が強くなっており、RT 面において、c 面と 32 度の面角度をなす(018)面の回折強度が大きい。これらのことから回転磁場を用いる場合に、本条件で調製した懸濁液を用いることで c 軸の一軸配向を達成できていることが確認できたが、上記の不均質性を改善するために強磁場配向プロセスに用いる B₄C 水系懸濁液の調製条件及び焼結条件の最適化を図る必要があると考えられた。

平成 30 年度

(1) 4 成分系懸濁液の調製と回転磁場印加による配向成形体の作製・評価

これまでに得られた 2 成分（B₄C 及び N66 繊維）系で、B₄C に洗浄済み粉末を使用し、さらに焼結助剤として高純度 Al₂O₃（TM-DAR, 大明化学）、及び B₄C 基セラミックスの熱・機械的特性向上のための添加材として CNT（VGCF-H, 昭和電工）の二種を加えた 4 成分系での分散制御を可能にする懸濁液調製方法を検討した。CNT を除く他の 3 成分（B₄C、N66 繊維、Al₂O₃）については従来通り PEI で表面改質処理を行い、CNT については別の容器にてポリビニルピロリドン K30（分子量：40,000、和光純薬）で表面改質・分散処理を行ってから 3 成分を含む懸濁液と混合して 4 成分懸濁液となるよう調製した（図 3.1.2-3）。

得られた懸濁液は平成 29 年度の業務項目「強磁場配向プロセスによる B₄C 基セラミック制御材の創製」の成果に基づいて、12 T の横磁場中で回転(30 min、1 rpm)後、続いて静置させながらスリップキャストすることで 4 成分系試料の配向成形体を作製した。図 3.1.2-4 は磁場印加有り(12 T)及び無し(0 T)で得られた成形体の破断面の光学顕微鏡観察像である。磁場印加をしていない試料と比較して、白い繊維状粒子の N66 繊維が試料の厚み方向に長手方向を揃えて並び、成形体中に均一に分散している。加えて、母材の B₄C の配向性について成形体上面(RT 面)の XRD 測定によって評価したところ(図 3.1.2-5)、粉末 B₄C の XRD パターン(ICDD No.00-035-0798)と異なり(003)面由来の回折

ピークが最強線として検出され、母材 B₄C 粒子の c 軸配向がなされていることが示された。これまでの 2 成分系懸濁液から作製された磁場配向成形体と同様に、4 成分系懸濁液を用いた場合においても本研究のコンセプトである造孔材と母材粒子の結晶軸の同時配向が達成可能であることが明らかとなった。なお、RT 面 XRD パターンから母相の c 軸配向性の指標として 003 面回折ピークに関するロットゲーリングファクター(f_L , $0 \leq f_L \leq 1$)を下記の 3.1.2-1 式を用いて計算したところ 0.52 と算出され、平成 29 年度の 2 成分系の場合よりも若干低い値となった。配向性の詳細に関しては、3.3.1.2 (4) にて述べる。

$$f_L = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (3.1.2-1)$$

ここで P は当該試料の X 線回折ピーク強度比、 P_0 は B₄C の文献値(ICDD、No.00-035-0798)のピーク強度を用い、双方ともに下記の 3.1.2-2 式で算出した。

$$P = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)} \quad (3.1.2-2)$$

ここで $I(hkl)$ は各 (hkl) 面からの回折ピーク強度である。

成形体の断面 SEM 観察像において N66 繊維とは異なる繊維状の CNT 微粒子が母材粒子間に観察された(図 3.1.2-6、赤丸が CNT 粒子)。CNT は凝集力が非常に強く、分散が難しい物質であるが、本手法によって得られた成形体中において CNT の明確な凝集は認められず、B₄C 母材中への分散を可能とした。これら検討結果から、B₄C 及び N66 繊維、CNT それぞれが磁場配向可能となる粒子分散条件及びそれら分散粒子を含む 4 成分混合懸濁液調製の手順の基礎が見出された。しかしながら、この時点で提示した調製条件においては多成分化された懸濁液の高濃度化やその高濃度懸濁液における N66 繊維造孔材の仕込み比の上限拡張という課題が残っていたため、本検討結果に基づいて更なる各粒子の分散条件及び混合懸濁液の調製方法の最適化検討を後節にて検討した。

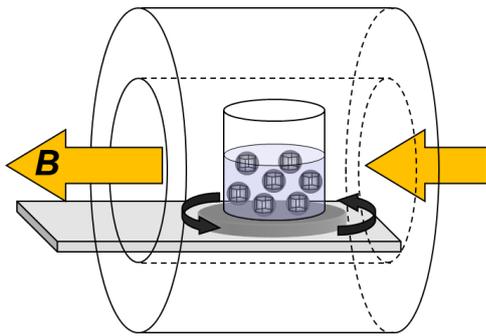


図 3.1.2-1 回転磁場中スリップキャストの模式図

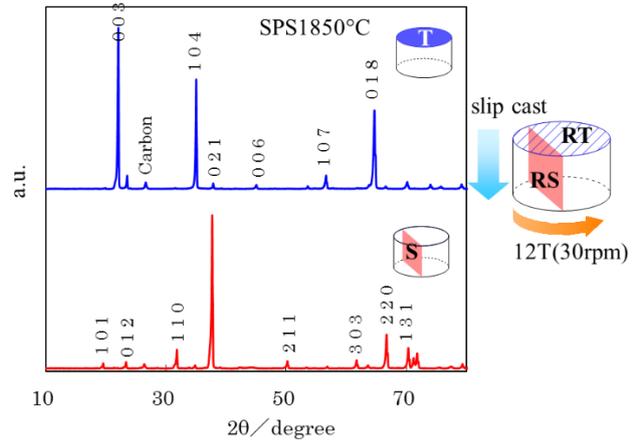


図 3.1.2-2 回転磁場中スリップキャスト後 SPS 緻密化試料の RT、RS 面での XRD 測定結果

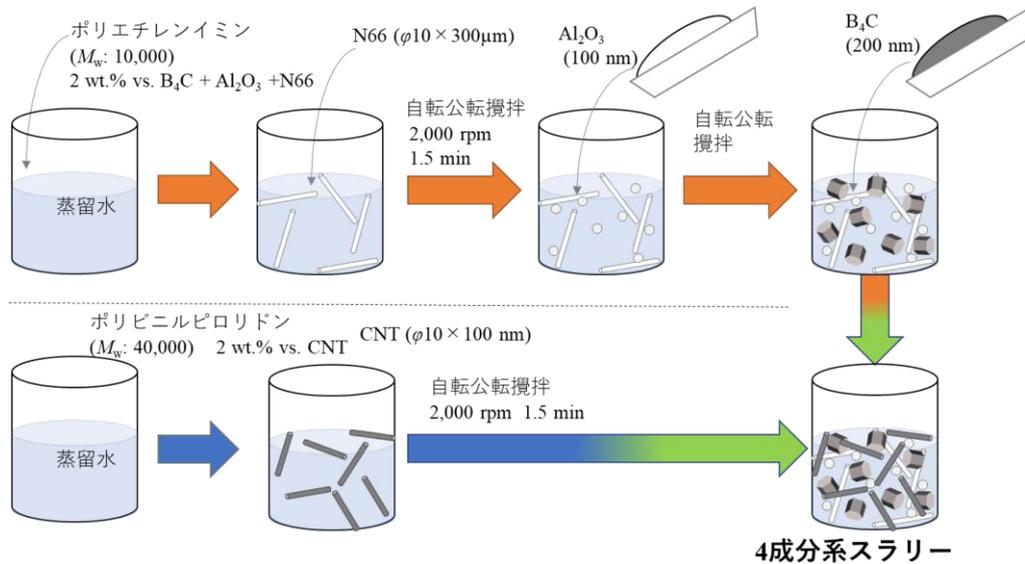


図 3.1.2-3 4 成分系懸濁液の調製手順概要

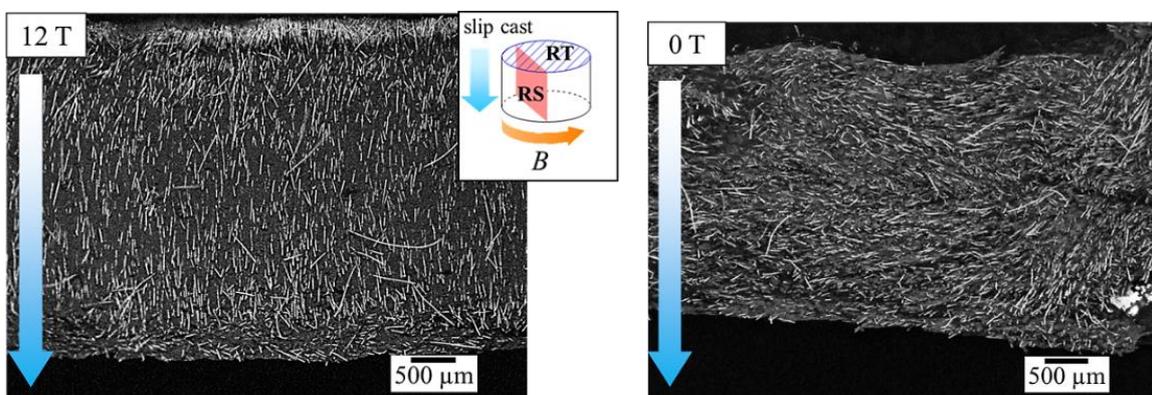


図 3.1.2-4 4 成分系懸濁液の成形体の破断面観察像。
(左)12 T 磁場中成形 RS 面、(右)磁場印加無し

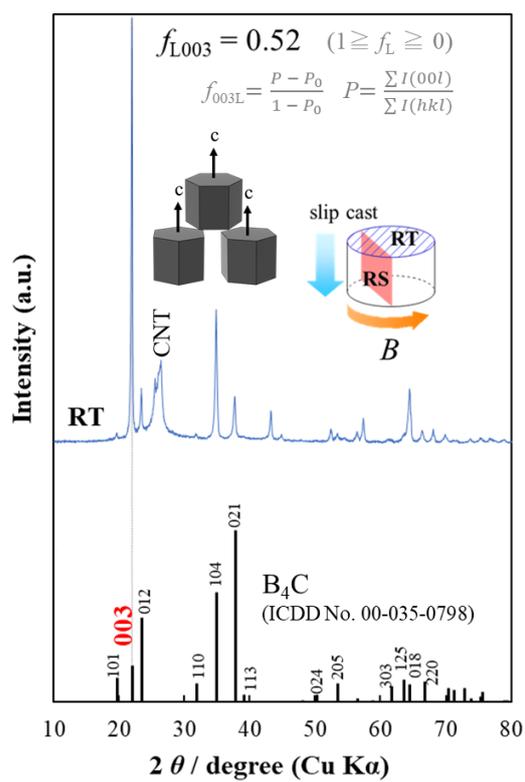


図 3.1.2-5 4 成分系懸濁液から得た回転磁場中印加成形体の RT 面での XRD パターン

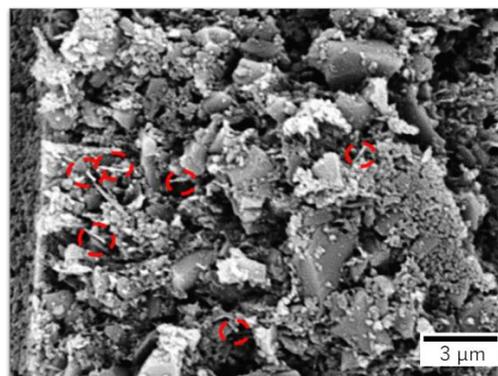


図 3.1.2-6 成形体破断面母相の高倍率観察像(赤丸 : CNT)

3.1.3 多孔化プロセスの基礎的研究（東京工業大学、再委託先：物材機構）【H28, H30】

3.1.3.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28, H30】

平成 28 年度

(1) 気孔形成材の形態観察及び酸化燃焼温度の検討

図 3.1.3-1 に示された気孔形成材の候補材である N66 繊維、セルロース繊維及びカーボン繊維を用いて、大気中での気孔形成材の酸化燃焼によりセラミック内部に気孔を形成する手法を用いる場合、N66 繊維、セルロース繊維及びカーボン繊維の大気中での酸化燃焼温度を評価する必要がある。各気孔形成材について、室温～1000 °C、大気中での TG-DTA を行ったところ、図 3.1.3-2 に示すように N66 繊維及びセルロース繊維は 300 °C 付近から酸化燃焼により重量減少が生じているのに対し、カーボン繊維は 560 °C 付近から酸化燃焼により重量減少が生じていることが分かる。B₄C の酸化温度を考慮すると、N66 繊維またはセルロース繊維が B₄C 基セラミック制御材の気孔形成に適していると考えられる。

(2) 気孔形成材により形成したセラミックス内部の気孔形態の評価

気孔形成材の候補材である N66 繊維、セルロース繊維及びカーボン繊維により形成される気孔形態を確認するために、これらの気孔形成材を Al₂O₃ 粉末と混合し、成形後、大気中、1500 °C で常圧焼結し、微構造を SEM により観察した。図 3.1.3-3 に各気孔形成材により Al₂O₃ 内部に形成された気孔の SEM 写真をそれぞれ示す。気孔形態は気孔形成材となる繊維の形状に依存し、N66 繊維及びカーボン繊維を気孔形成材とした場合には直線状の気孔が形成され、焼結手法を含むプロセスの最適化を図ることで、本研究で目的とする気孔形態及び気孔率を有する B₄C 基セラミック制御材の創製が可能であることを見出した。以降の検討では、B₄C 基セラミック制御材の気孔形成プロセスの最適化を図った。

(3) 各種気孔形成材の強磁場配向

図 3.1.3-1 に示す気孔形成材の候補材の中で、N66 繊維及びセルロース繊維の磁場応答性を確認するために、N66 とセルロースをエポキシモノマー中に分散し、12 T の静磁場中で固化することを行った。図 3.1.3-4、図 3.1.3-5、図 3.1.3-6、図 3.1.3-7 には、それぞれ N66 (0.9T 0.3m)、N66 (6.7T 0.3m)、N66 (22T 0.3m)、セルロース (Cellulose SIGMA C6288) の磁場応答性を示す。N66 及びセルロースの長軸が静磁場印加方向と垂直であり、繊維の径方向が磁化容易軸となる繊維が磁場と垂直となる、すなわち繊維の長軸方向が磁場困難軸となっていることが明らかとなった。そこで、回転磁場を用いることにより、N66 及びセルロースをスリップキャスト方向に立てることが可能であると期待できた。平成 29 年度以降の検討では、回転磁場を用いることにより B₄C の c 軸と平行に N66 を並べることを試みた。

平成 30 年度

(1) 造孔材仕込み比の増大・多成分化された懸濁液の調製と分散性評価

後節で示す通り、平成 29 年度において検討された 2 成分(B_4C 及び N66 繊維)系懸濁液から作製した B_4C セラミックス中に存在する柱状気孔径が元の N66 繊維径よりも小さくなっており、成形体の焼結過程において造孔材によって成形体中に形成された柱状気孔が約 30 % 収縮していることを示した。また、2 成分系懸濁液の N66 繊維造孔材の仕込み量が 5 vol% であるのに対し、最終的に B_4C 基セラミックスとした際に得られた気孔率(アルキメデス法により測定)は焼結欠陥などを含めて 3 % 程度と目標値である 5-10 % よりも低い値であった。従って、セラミックス気孔率の制御にあたってこの気孔縮小が起こることを前提として造孔材の添加量調整を行った。加えて、表 3.1.3-1 に示すように、 Al_2O_3 及び CNT の新たに加わる 2 種の物質も共存する条件において、粒子の磁場配向を達成するにあたって適切な懸濁液粘度になるような懸濁液固形分率の検討を行った。図 3.1.3-8 は表 3.1.3-1 で示した各固形分率の懸濁液の粘度測定の結果である。2 成分系懸濁液と同じ固形分率である 20 vol% においては、4 成分系懸濁液との間では著しい粘度の差が生じたこと、さらに 4 成分系懸濁液の場合では時間経過に伴い粘度の値が揺れており分散性が不安定であることが明らかとなった。 B_4C 、N66 繊維、CNT、 Al_2O_3 のいずれも粒子形状及びサイズ、化学種がそれぞれ大きく異なる成分を混在させたため、従来と同様の調製方法では同じ固形分濃度で安定な粒子分散状態を得るのが困難であると推察された。懸濁液粘度を調整・安定化させるには各成分粒子の分散条件を最適化する必要があるが、他の手法として懸濁液中の全固形分率を下げる手法も効果的である。そこで、スリップキャストによる成形体の生産性を過度に損なわない範囲で全固形分率を低下させて粘度測定を行ったところ、10 vol% まで低下させることで 2 成分系懸濁液に匹敵する低い懸濁液粘度特性が得られた。従って、この時点で見出された手順においては懸濁液全固形分率を 10 vol% として調製すれば、より高い造孔材仕込み比を有する配向 4 成分系成形体の作製が可能であることを見出した。後節 3.2.2 で言及するように以降はより高い固形分率と造孔材仕込み比の懸濁液においても分散安定化できるように粒子分散条件及び懸濁液調製手順について検討した。

表 3.1.3-1 旧懸濁液（平成 29 年度）及び新懸濁液（平成 30 年度）の調製条件比較

スラリー種類	全固形分率	固形分内訳			
		母材成分			造孔材
		B ₄ C (<i>d</i> :270nm)	CNT (ϕ 150×3000nm)	Al ₂ O ₃ (<i>d</i> :100nm)	N66 (ϕ 10×300 μ m)
旧スラリー (2成分系)	20 Vol.%	95%	0%	0%	5%
新スラリー (4成分系)	10, 15, 20 vol.%	68%	8%	4%	20%

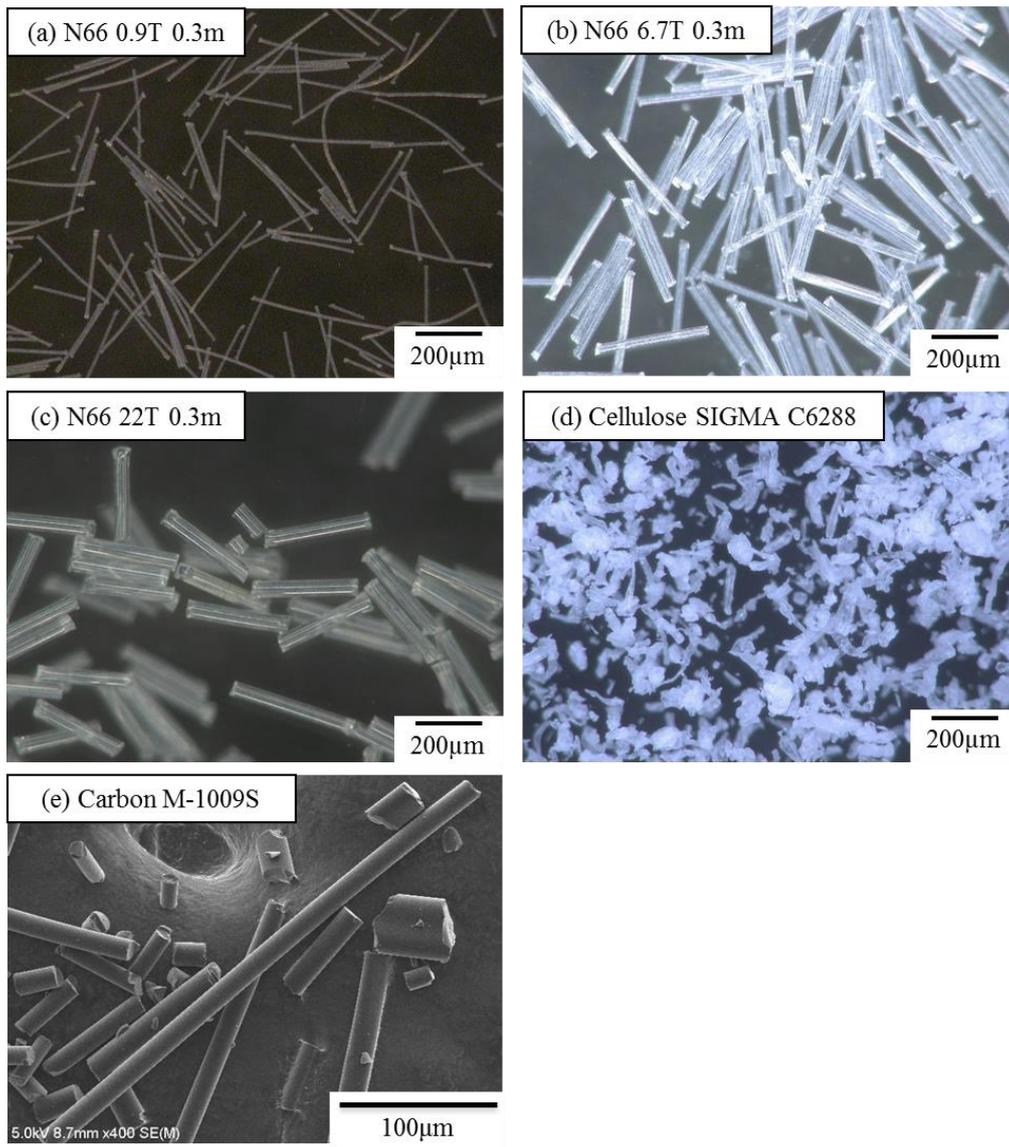


図 3.1.3-1 N66、セルロース及びカーボンの外観

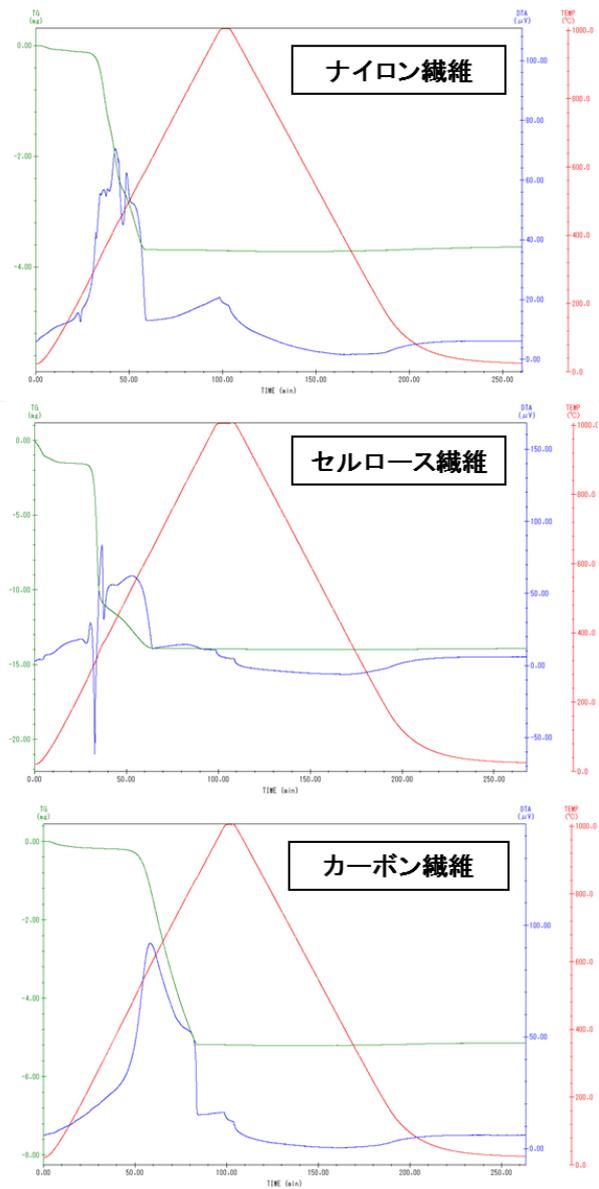


図 3.1.3-2 各種気孔形成材の TG-DTA 曲線 (室温~1000 °C、大気中)

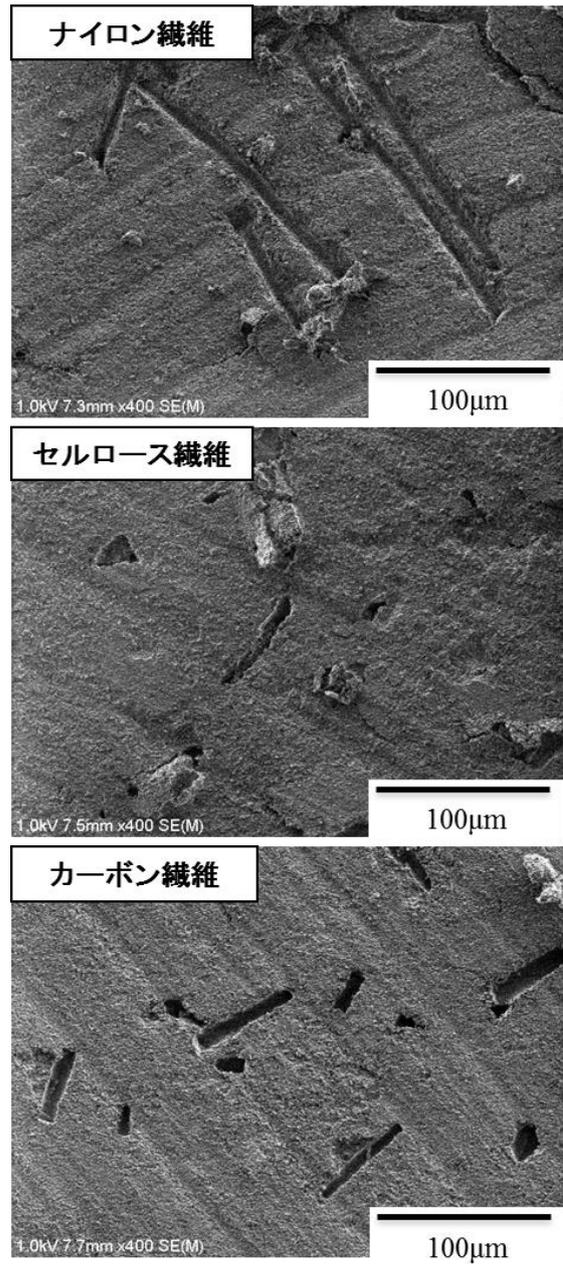


図 3.1.3-3 各種気孔形成材を添加したアルミナの微構造の SEM 写真

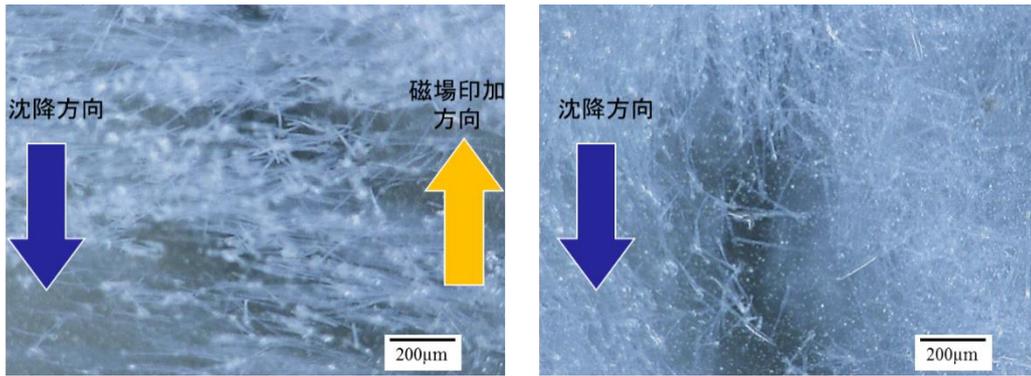


図 3.1.3-4 磁場中と無磁場中固化を行った N66 (0.9T 0.3m) の磁場応答性

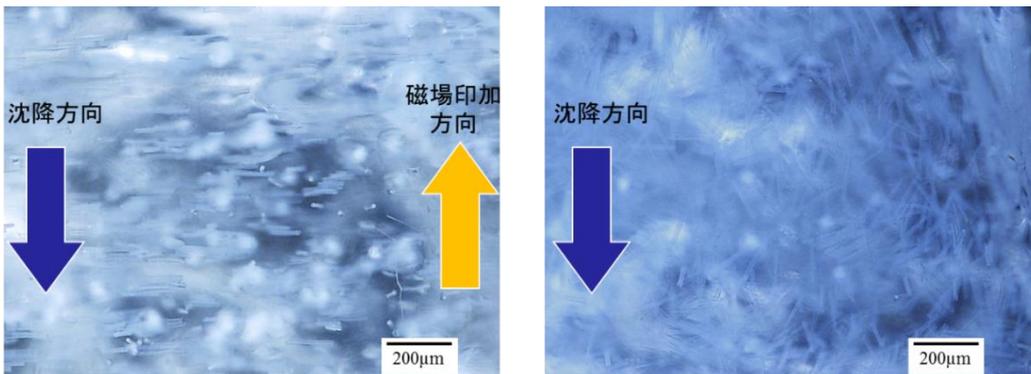


図 3.1.3-5 磁場中と無磁場中固化を行った N66 (6.7T 0.3m) の磁場応答性

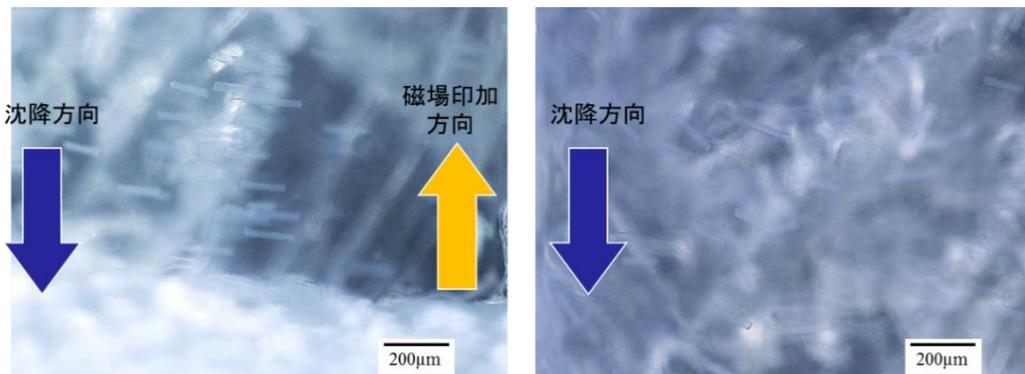


図 3.1.3-6 磁場中と無磁場中固化を行った N66 (22T 0.3m) の磁場応答性

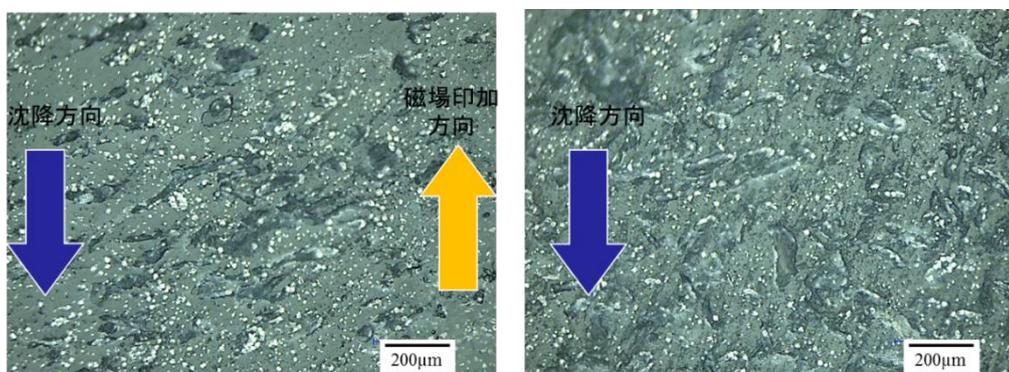


図 3.1.3-7 磁場中と無磁場中固化を行ったセルロース (Cellulose SIGMA C6288) の磁場応答性

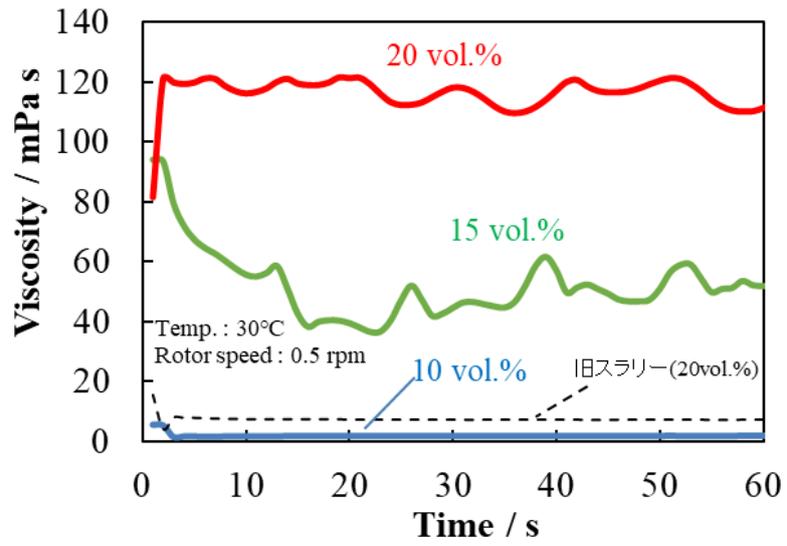


図 3.1.3-8 異なる固形分率 4 成分系懸濁液と 2 成分系懸濁液の粘度経時変化測定

3.1.4 B₄C 制御材の反応度評価（再委託先：原子力機構）【H28, H30】

3.1.4.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28, H30】

平成 28 年度

(1) 高速実験炉「常陽」における制御棒反応度価値への影響評価

高性能 B₄C 基セラミック制御材の創製に向けて、制御材の組成をパラメーターとした高速実験炉「常陽」における制御棒反応度価値への影響評価を計算により行った。

(2) 評価条件

① 対象炉心

対象炉心は、高速実験炉「常陽」MK-III標準炉心¹⁾とした。概略仕様を表 3.1.4-1 に、構成を図 3.1.4-1 に示す。

② 制御棒

1) 仕様

高速実験炉「常陽」の制御棒は、中性子吸収体をステンレス鋼管に封入した制御棒要素、制御棒駆動機構と接続するためのハンドリングヘッド、スクラム動作時の緩衝作用を行わせるダッシュラムなどからなる。制御棒要素は、¹⁰B を約 90 %に濃縮した B₄C の焼結体をステンレス鋼管で被覆し、上部にダイビングベル型のベント機構を有している。このベント機構は、中性子吸収体である B₄C の ¹⁰B (n, α) ⁷Li 反応で生成するヘリウムガスを被覆管外に放出し、内圧の上昇を防ぐことを目的としており、これによって制御棒の使用期間を長くすることができる。放出されたヘリウムガスは、制御棒要素上部からナトリウム中を経て原子炉容器上部のアルゴンカバーガス空間へ移行する。

制御棒は、中性子吸収体のスエリングにより、中性子吸収体と被覆管との機械的相互作用 (ACMI : Absorber-Cladding Mechanical Interaction) が発生し、寿命が制限されている。このため、MK-III炉心から、熱伝導の良い Na を制御要素内に充填し、中性子吸収体-被覆管のギャップを拡大することにより ACMI の発生時期を遅らせる Na ボンド型制御棒を採用した。Na ボンド型制御棒は従来のヘリウムボンド型制御棒と比較して寿命を約 2 倍 (2 サイクル→4 サイクル) に延ばしている。

制御棒は、前述の制御棒要素を上下グリッド板で支持し、7 本ロッドクラスタとして保護管に収納している。冷却材は、炉心支持板低圧プレナムを経て、保護管脚部の流量調節機構から流入する。制御棒の概略仕様を表 3.1.4-2 に、構造図を図 3.1.4-2 に示す。

2) 原子数密度

中性子吸収体 (B₄C 制御材) の物性値を表 3.1.4-3 に、現行仕様 (¹⁰B 濃縮度 : 90 wt%、気孔率 : 10 %、異種物質添加なし) の組成に対し異種物質を添加した場合の原子数密度を表 3.1.4-4 に、気孔率を 0 %とした場合の原子数密度を表 3.1.4-5 に示す。

また、 ^{10}B 充填量のみの影響を確認するため、現行仕様を基準とし 0.85 倍から 1.10 倍まで 0.05 刻みで増減させた ^{10}B 充填量でパラメータサーベイを実施する。 B_4C 制御材の ^{10}B 充填量を表 3.1.4-6 に示す。

③ 解析手法

JUPITER 標準解析手法[2]で確立したコード群を用いた核設計手法で評価した。

④ 炉定数

核燃料サイクル開発機構（現 日本原子力研究開発機構）において整備された評価済み核データライブラリ JENDL-3.2[3]に基づく高速炉用 70 群炉定数セット JFS-3-J3.2R[4]を使用した。

(3) 評価方法

① 実効断面積の作成

70 群実効マクロ断面積は、格子計算コード CASUP[5]、SLAROM[6]及び XMIX[7]を用いて作成した。計算モデルは、炉心燃料部、制御棒・吸収体部は、非均質性を考慮するため直接法 1 次元リングモデルとした。また、制御棒吸収体領域については、周辺の燃料領域に対する制御棒の反応率割合を保存するよう、実効定数を調整する手法（反応率割合保存法）を採用した。それ以外の領域は、一次元均質モデルとした。

② 制御棒反応度価値

制御棒反応度価値は、制御棒 6 体が全引抜き位置とした体系における実効増倍率と、評価対象とする制御棒 1 体（反応度価値が最大となる CR1）を全挿入位置とし残り 5 体は全引抜き位置とした体系における実効増倍率から、直接計算により求めた。

実効増倍率は、拡散計算コード CITATION[8]を用い、Benoist の非等方拡散係数を使用した 70 群拡散計算で評価した。計算モデルは、三次元 Tri-Z 体系とした。メッシュ分割は、XY 方向を集合体内 6 メッシュ、Z 方向を 2.5cm 毎 1 メッシュとした。

(4) 評価結果と考察

気孔率 10 %、異種物質の添加による反応度価値への影響を表 3.1.4-7 に示す。 B_4C の量を減らさず異種物質を添加したケースは、反応度価値への影響は僅かであった。 B_4C の量を減らし AI を添加したケースは、反応度価値が約 3 %減少した。 B_4C の量を減らし AI と CNT を添加したケースは、反応度価値が約 13 %減少した。気孔率 0 %、異種物質の添加による反応度価値への影響を表 3.1.4-8 に示す。反応度価値への影響は、気孔率 10 %の場合と同様の傾向を示した。気孔率を 10 %から 0 %へ変更することで、反応度価値は約 5 %増加することを確認した。

B_4C 制御材の ^{10}B 充填量をパラメータとし、制御棒反応度価値との関係性を評価した結果を図 3.1.4-3 に示す。 ^{10}B 充填量と制御棒反応度価値の関係は 2 次の近似曲線（赤

線)になることを確認した。¹⁰B 充填量が現行仕様～-20 %の範囲においては、ほぼ線形相関といえる。また、前記評価ケース(赤及び緑マーカー)は近似曲線上にあることから、制御棒反応度値は AI 及び CNT の添加によらず ¹⁰B 充填量にのみ影響を受けることを確認した。

平成 30 年度

(1) 高次構造制御 B₄C 制御材の組成をパラメーターとした制御棒反応度値への影響評価

高性能 B₄C 基セラミック制御材の創製に向けて、高次構造制御材の製造検討にて検討した組成を再度パラメーターとして制御棒反応度値への影響評価を計算により行い、高次構造制御 B₄C 制御材の作製プロセス及び組成決定にフィードバックする。

① 評価条件及び評価方法

平成 28 年度と同様の原子炉条件及び手法にて評価を行った。なお、表 3.1.4-9 及び表 3.1.4-10 には、平成 28 年度時の条件とは異なる B₄C 制御材の物性値及び気孔率を 10 %とした場合の B₄C 制御材の原子数密度を示す。

② 評価結果と考察

高次構造制御材組成における異種物質の添加による反応度値への影響を表 3.1.4-11 に示す。評価対象とする制御棒 1 体(反応度値が最大となる CR1)の制御棒反応度値は、¹⁰B 量が減少することにより約 5 %減少したが、設計対応可能なレベルであることが再確認でき、高速炉制御棒として反応度値において問題となることはないことが確認できた。

(2) 添加物の放射化による生成放射能への影響評価

高性能 B₄C 基セラミック制御材の創製に向けて、添加物の放射化による生成放射能への影響を評価する。

① 評価条件

天然アルミニウム 1g を、1 運転サイクルを 60 日とし 6 サイクル照射。なお、サイクル間の冷却は本評価では保守的に無視した。中性子束は、「常陽」第 3 列の値を用いた。

② 評価方法

解析は燃焼計算コード ORIGEN2.2[9]を用いた。断面積は、核設計手法で用いた「常陽」第 3 列の列平均スペクトルを用いて JFS-3-J3.2R から求めた 70 群実効断面積を 1 群に縮約して用いた。

③ 評価結果と考察

評価結果を表 3.1.4-12 に示す。照射直後では、Al-28,29、Mg-28、Na-24,25 が生成されているが、いずれも短半減期であり、1 サイクル (60 日) 冷却後において無視できるレベルに減衰する。このため、添加物 (Al) による影響はないことを確認した。

参考文献

- [1] 三菱原子力工業株式会社: MK-III標準炉心の詳細核熱計算 (II) , PNC ZJ9214 93-002, (1993).
- [2] 石川 眞, 他: 核設計基本データベースの整備 (VIII) -JUPITER 実験解析結果の集大成-, PNC TN9410 97-099, (1997).
- [3] T. Nakagawa, et al., "Japanese Evaluated Nuclear Data Library Version 3 Revision-2: JENDL-3.2", Journal of Nuclear Science and Technology 32, 1259-1271, (1995).
- [4] 千葉 豪, 他 : JENDL-3.2 に基づく高速炉用炉定数 JFS-3-J3.2R の作成、JNC TN9400 2001-124, (2002).
- [5] S. Ono, et al.: Technol. Rep. Osaka Univ. 33, 1708, 207, (1983).
- [6] 日本原子力研究所: SLAROM : A Code for Cell Homogenization Calculation of Fast Reactor, JAERI 1294, (1984).
- [7] 中川正幸, 他: 高速炉の核特性解析コードシステム, JAERI-M 83-066, 1983.
- [8] T. B. Fowler, et al.: Nuclear Reactor Analysis Code: CITATION, ORNL-TM-2496, Rev.2, (1971).
- [9] S.B. Ludwig, A.G. Croff, "Revision to ORIGEN2 – Version 2.2," Transmittal memo of CCC-0371/17, Oak Ridge National Laboratory, (2002).

表 3.1.4-1 高速実験炉「常陽」 MK-III標準炉心の概略仕様 (1/2)

項目	単位	
1. 基本プラント仕様		
1) 出力		
原子炉熱出力	[MWt]	140
2) 1次冷却系		
原子炉入口温度	[°C]	350
原子炉出口温度	[°C]	500
冷却材流量	[t/h]	2,700
2. 炉心		
1) 炉心型式		径方向2領域
2) 炉心 Pu 富化度領域数		2
3. 炉心構成		
1) 炉心構成要素数		
炉心燃料集合体	[体]	77
内側炉心燃料集合体		(19)
外側炉心燃料集合体		(58)
照射試験用燃料集合体	[体]	5
B型照射燃料集合体		(2)
C型照射燃料集合体		(3)
材料照射用反射体	[体]	1
制御棒	[体]	6
炉心第3列		(4)
炉心第5列		(2)
内側反射体	[体]	32
外側反射体	[体]	96
遮へい集合体	[体]	96
2) 炉心寸法		
炉心高さ	[mm]	500
等価直径	[mm]	800
容積	[m ³]	0.25

表 3.1.4-1 高速実験炉「常陽」MK-III標準炉心の概略仕様 (2/2)

項目	単位	
3) 炉心構成要素配列		
集合体配列ピッチ	[mm]	81.5
集合体高さ	[mm]	2970
4) 組成体積比	[%]	(燃料 / 冷却材/構造材/空隙)
炉心燃料集合体		36.7/37.3/22.8/3.2 (吸収体/冷却材/構造材/空隙)
制御棒		25.4/57.6/17.0/0.0
内側反射体		0.0/26.5/73.5/0.0
外側反射体		0.0/19.5/80.5/0.0
遮へい集合体		55.1/26.5/16.5/1.9
4. 燃料		
1) 燃料ペレット		ウラン・プルトニウム 混合酸化物
2) Pu 富化度 (Pu + Am / U + Pu + Am)	[wt%]	
内側炉心		23.0
外側炉心		28.8
3) プルトニウム同位体組成比 (Pu-238/239/240/241/242/Am-241)	[wt%]	1/63/24/ 8/ 4/ 0
4) U 濃縮度	[wt%]	18.0
5) 燃料ペレット密度	[%T.D.]	94.0
5. 燃料交換		
1) 各サイクル運転日数	[day]	60
2) 燃料交換パターン		バッチ分散方式

表 3.1.4-2 制御棒の概略仕様

項目	単位	
1. 材質 構造材 吸収材		Stainless Steel B ₄ C
2. 要素数	[本]	7
3. 要素寸法 スタック長 ペレット直径 被覆材の厚さ	[mm]	650 16.3 0.8
5. 最大燃焼度	[at%]	10
6. 制御棒反応度価値 (6体の合計)	[%Δk/kk']	> 7.6
7. 反応度付加率 (最大値)	[%Δk/kk'/s]	< 0.019

表 3.1.4-3 B₄C 制御材の物性値

項目	単位	
1. ¹⁰ B 濃縮度	[wt%]	90.0
2. 密度 1) B ₄ C 気孔率 10% (現行仕様) 気孔率 0% 2) Al 3) カーボンナノチューブ (略称 CNT)	[g/cm ³]	2.140 2.378 2.700 1.800 (炭素 100%と仮定)
3. 異種物質添加量 1) 基準 2) B ₄ C 減少無※ Al 添加 Al+CNT 添加 3) B ₄ C 減少有 Al 添加 Al+CNT 添加	[wt%]	(B ₄ C/Al/CNT) 100/ 0.0/ 0.0 100/ 5.3/ 0.0 100/ 5.5/17.2 94.7/ 5.3/ 0.0 77.3/ 5.5/17.2

※異種物質の添加効果を分離するために使用

表 3.1.4-4 気孔率を 10 %とした場合の B₄C 制御材の原子数密度

[単位 : ×10²⁴ /cm³]

	基準	B ₄ C 減少無		B ₄ C 減少有	
		Al	Al + CNT	Al	Al + CNT
¹⁰ B	2.246×10 ⁻²	←	←	2.127×10 ⁻²	1.736×10 ⁻²
¹¹ B	2.496×10 ⁻³	←	←	2.364×10 ⁻³	1.929×10 ⁻³
C	6.240×10 ⁻³	←	←	5.909×10 ⁻³	4.823×10 ⁻³
Al	-	8.567×10 ⁻⁴	1.089×10 ⁻³	8.113×10 ⁻⁴	8.419×10 ⁻⁴
CNT	-	-	5.101×10 ⁻³	-	3.943×10 ⁻³

表 3.1.4-5 気孔率を 0 %とした場合の B₄C 制御材の原子数密度

[単位 : ×10²⁴ /cm³]

	基準	B ₄ C 減少無		B ₄ C 減少有	
		Al	Al + CNT	Al	Al + CNT
¹⁰ B	2.496×10 ⁻²	←	←	2.364×10 ⁻²	1.929×10 ⁻²
¹¹ B	2.773×10 ⁻³	←	←	2.626×10 ⁻³	2.144×10 ⁻³
C	6.933×10 ⁻³	←	←	6.565×10 ⁻³	5.359×10 ⁻³
Al	-	8.567×10 ⁻⁴	1.089×10 ⁻³	8.113×10 ⁻⁴	8.419×10 ⁻⁴
CNT	-	-	5.101×10 ⁻³	-	3.943×10 ⁻³

表 3.1.4-6 B₄C 制御材の ¹⁰B 充填量

¹⁰ B 濃縮度 [wt%]	76.5	81.0	85.5	90.0	94.5	99.0
¹⁰ B 充填量※ [g]	1175	1248	1321	1396	1471	1546

※要素 7 本相当 (スタック長 650mm、ペレット直径 16.3mm)

表 3.1.4-7 異種物質の添加による影響 (気孔率 10 %)

	基準	B ₄ C 減少無		B ₄ C 減少有	
		Al	Al + CNT	Al	Al + CNT
反応度価値 [%Δk/k ⁰]	2.14	2.15	2.15	2.08	1.87
差 [%]	-	0.21	0.20	-2.79	-12.61

表 3.1.4-8 異種物質の添加による影響（気孔率 0 %）

	基準	B ₄ C	減少無	B ₄ C	減少有
		Al	Al + CNT	Al	Al + CNT
反応度価値 [%Δk/k']	2.26	2.26	2.26	2.20	1.98
差 [%]	-	0.16	0.16	-2.67	-12.16

表 3.1.4-9 B₄C 制御材の物性値

項目	単位	
1. ¹⁰ B 濃縮度	[wt%]	90.0
2. 理論密度	[g/cm ³]	
1) B ₄ C		2.38
2) Al ₂ O ₃		3.95
3) カーボンナノチューブ（略称 CNT）		2.10
3. 気孔率	[%]	10.0
4. 異種物質添加量	[wt%]	(B ₄ C/Al ₂ O ₃ /CNT)
1) 基準		100/ 0.0/ 0.0
2) Al ₂ O ₃ +CNT 添加		90.3/ 5.0/ 4.7

表 3.1.4-10 気孔率を 10 %とした場合の B₄C 制御材の原子数密度（H30 年度）

[単位：×10²⁴/cm³]

	基準	Al ₂ O ₃ +CNT 添加
¹⁰ B	2.246×10 ⁻²	2.029×10 ⁻²
¹¹ B	2.496×10 ⁻³	2.255×10 ⁻³
C	6.240×10 ⁻³	5.637×10 ⁻³
Al	-	5.346×10 ⁻⁴
O	-	8.020×10 ⁻⁴
CNT	-	1.137×10 ⁻³

表 3.1.4-11 異種物質の添加による影響

	基準	Al ₂ O ₃ +CNT 添加
反応度価値 [%Δk/kk']	2.14	2.04
差 [%]	-	-4.94

表 3.1.4-12 Al の放射化計算結果

核種	半減期	放射能 (Bq)			
		6cy 照射後 (360E.F.P.D.)	冷却期間		
			60 日	120 日	1 年
²⁴ Na	15 時間	7.8×10 ⁹	0	0	0
²⁵ Na	59 秒	3.6	0	0	0
²⁸ Mg	21 時間	2.2	4.1×10 ⁻²¹	0	0
²⁸ Al	2.2 分	1.5×10 ¹⁰	4.1×10 ⁻²¹	0	0
²⁹ Al	6.6 分	3.4	0	0	0

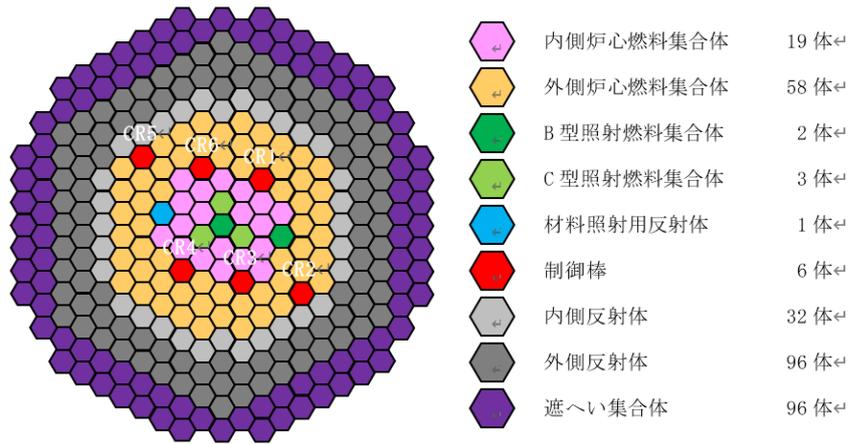


図 3.1.4-1 高速実験炉「常陽」MK-III標準炉心の構成

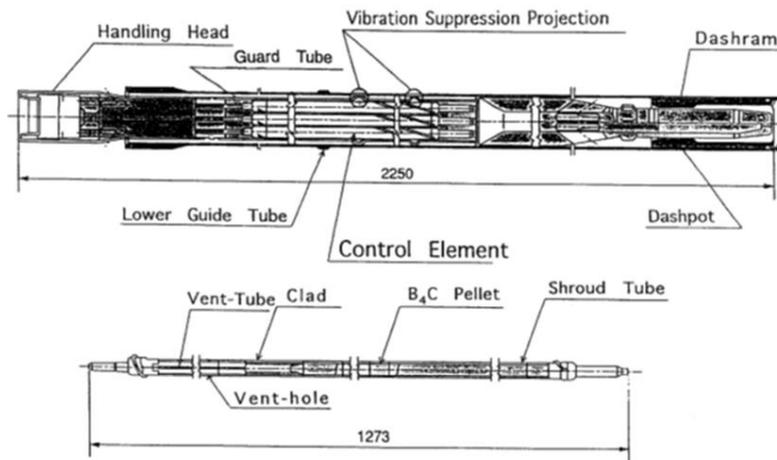


図 3.1.4-2 制御棒の構造と形状

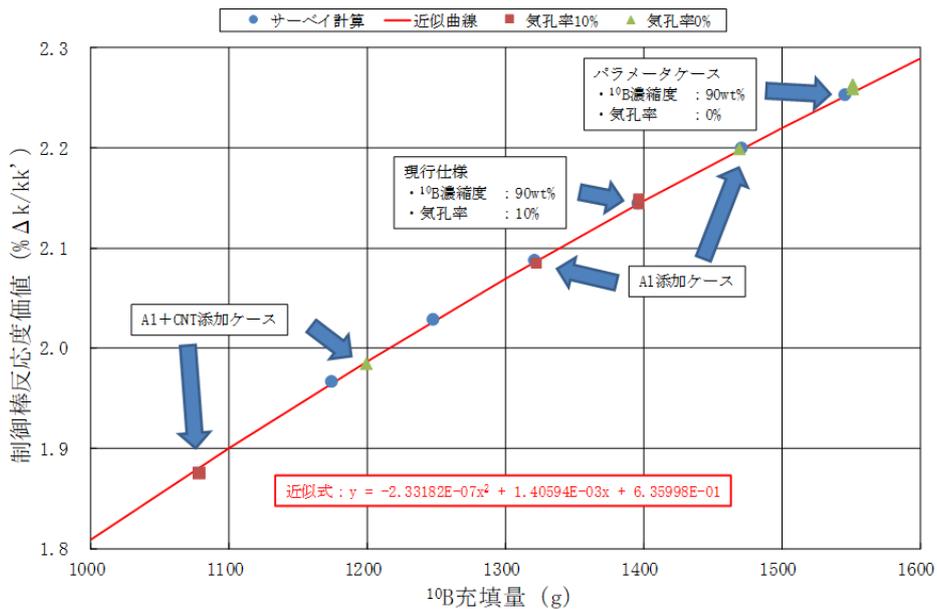


図 3.1.4-3 ^{10}B 充填量と制御棒反応度値の関係

3.2 高次構造制御による B₄C 基セラミック制御材の作製

3.2.1 スリップキャスト法による B₄C 基セラミック制御材の創製【H29-R1】

3.2.1.1 平成 29 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H29-H30】

平成 29 年度

(1) カーボンナノチューブの分散手法及び酸処理条件の検討

CNT は繊維同士の絡み合いによる凝集が起るため、酸処理による表面改質を用いた分散手法について検討した。CNT に酸処理を施すことにより、CNT 表面に形成した官能基の静電反発によって CNT の分散性が向上することが報告されている。そこで本研究では過去の報告[1]を基に、優れた CNT 分散性が得られている以下の条件で CNT の酸処理を実施した。CNT の酸処理の様子を図 3.2.1-1 に示す。硝酸 20 mL 及び硫酸 60 mL に対して市販の CNT(VGCF-H)を 1g 加え、ホットバス中で 110 °C まで加熱し、20 min 攪拌した。室温まで自然冷却した後、蒸留水を加えてからメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過を行った。その後、pH が 6-7 になるまで吸引ろ過と水洗を繰り返した。水洗した CNT を自然乾燥し、さらに恒温槽を用いて乾燥した。

酸処理後の CNT の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図 3.2.1-2 に示す。繊維状の CNT による凝集体は見られず、繊維ごとに分散している様子が分かる。CNT の分散性評価として、酸処理した CNT を蒸留水に加えて超音波ホモジナイザーを用いて分散し、24 h 静置した懸濁液の様子を図 3.2.1-3 に示す。酸処理していない CNT を用いた懸濁液では CNT の沈殿が確認された。一方、酸処理済みの CNT では一定時間静置しても CNT の沈殿による懸濁液の分離は見られず、酸処理により CNT の表面改質を行うことで、CNT 懸濁液の分散性が大幅に向上することを確認した。

(2) ¹⁰B 高濃縮 B₄C 粉末の粉碎条件の検討

¹⁰B 高濃縮 B₄C 粉末においては入手可能な粉末が限定されており、粒度が大きいため粉砕が必要であることが明らかとなった。そこで、3.1.1.1 に引き続き、遊星ボールミルによる ¹⁰B 高濃縮 B₄C 粉末の粉砕実験を実施した。

粉砕メディアには、Si₃N₄ 製のポットと Al₂O₃ 製のボールを用意し、ミリング条件は 600 rpm、30 min として計 3 回行った。遊星ボールミルを行うごとに B₄C 粉末の粒度分布評価及び形状観察を行い、ボールの摩耗量についても重量測定により評価した。また、遊星ボールミルを 3 回行った後の B₄C 粉末に含まれる不純物を XRD 測定により同定した。遊星ボールミルにより粉砕した ¹⁰B 高濃縮 B₄C 粉末の粒度分布を表 3.2.1-1 及び図 3.2.1-4 に示す。処理時間を 60 min 以上とすることで平均粒径 1 μm 以下の B₄C 粉末が得られることが明らかとなった。また、SEM により観察した B₄C 粉末の形状を図 3.2.1-5 に示す。粗大粒子が粉砕され、粒径 1 μm 程度の B₄C 粉末が観察された。粉砕後に粉砕メディアである Al₂O₃ ボールを秤量し、ボールの摩耗量について評価したところ、表 3.2.1-2 及び図 3.2.1-6 に示すように、処理時間の増加に伴いボール摩耗量は大きくなり、遊星ボールミルを 60 min 行った後では、約 3.48 %の重量変化が生じることが判明した。また、XRD により粉砕後の B₄C 粉末に含まれる不純物を同定した結果を図 3.2.1-7 に示す。B₄C 相及び

Al₂O₃相の回折ピークが確認され、粉碎処理した¹⁰B高濃縮B₄C粉末に、わずかにAl₂O₃が混在することが判明した。

以上のことから、遊星ボールミルによる¹⁰B高濃縮B₄C粉末の粉碎が可能であり、処理時間を60 min以上とすることで平均粒径1 μm以下のB₄C粉末が得られることが分かった。また、ボールの摩耗量から、処理時間によるAl₂O₃の混入量についても明らかとなった。粉碎メディアであるAl₂O₃ボールを用いてAl₂O₃が混入する場合においては、粉碎条件の検討により、B₄C粒子の粉碎と焼結助剤(Al₂O₃)の添加を同時に行う事の可能性を示唆している。

(3) スリップキャスト法に用いるB₄C水系懸濁液の調製条件の検討

貫通型気孔を有する高次構造制御B₄C基セラミック制御材を作製するため、スリップキャスト法に用いるB₄C懸濁液の調製条件及びホットプレス法による焼結条件を検討した。85 vol%天然組成B₄C粉末、10 vol%CNT、5 vol%Al₂O₃及び分散剤としてPEIを含む水系懸濁液を調製した。この時、固体成分の体積分率は蒸留水に対して20 vol%とした。CNTには、3.2.1.1(1)で酸処理したCNTを用いた。また、酢酸を用いて懸濁液のpHを6に調整した。スリップキャスト法により成形体を作製し、得られた成形体の脱脂を行い、ホットプレス法により焼結体を作製した。また、90 vol%の天然組成B₄C粉末、5 vol%Al₂O₃、造孔材として5 vol%N66繊維及びPEIを含む水系懸濁液を調製した。N66繊維には、長さ300 μm、直径10 μmのものを用いた。

CNTを含むB₄C懸濁液の粘度を単一円筒型回転粘度計を用いて測定したところ、スピンドル回転速度が10 rpmの時に粘度は約28 mPa・sであり、懸濁液中の固形成分が十分に分散していることが分かった。この懸濁液をスリップキャスト法により成形し、大気中400 °Cで脱脂した後、ホットプレス法により2000 °C、40 MPaで加圧焼結することで開気孔率0.4%の緻密なB₄C/Al₂O₃/CNT複合セラミックス焼結体を得られた。この結果から、ホットプレス法によりB₄C基セラミックスを作製することで気孔の少ない試料が作製可能であり、造孔材によって意図的に導入された貫通型気孔のみを有するB₄C基セラミック制御材の創製に向けた材料設計指針が得られた。

造孔材として5 vol%のN66繊維を含むB₄C懸濁液の調製条件を検討した。造孔材として5 vol%N66繊維、90 vol%天然組成B₄C粉末、5 vol%Al₂O₃及びPEIを含む水系懸濁液の粘度を測定したところ、スピンドル回転速度が10 rpmの時、約113 mPa・sとなり、CNTを添加したB₄C懸濁液より大きい値となった。また、平成29年度に新たに整備したゼータ電位測定装置(ZEECOM、株式会社マイクロテック・ニチオン)を用いて、懸濁液中の原料粉末のゼータ電位測定を実施した。懸濁液の分散性評価において、懸濁液中のコロイド粒子の荷電状態の指標であるゼータ電位を調べることは、良好な分散性を有する懸濁液を調製するうえで非常に重要である。そこで、加圧電圧20V、pH7の条件で、水系懸濁液中のB₄C粒子のゼータ電位測定を実施した。この時、B₄C/Al₂O₃/N66繊維混合懸濁液中のB₄C粒子のゼータ電位のみを測定するため、光源に散乱光を用いることで数μm程度の粒子径を有するB₄C粒子に対応した条件で測定を行った。新たに導入し

たゼータ電位測定装置の外観及び B₄C 粒子のゼータ電位ヒストグラムを図 3.2.1-8 及び図 3.2.1-9 に示す。その結果、B₄C 粒子のゼータ電位平均は約 51.4 mV であり、文献値と非常に良い一致を示し、新たに導入したゼータ電位測定装置の実用性を実証した。

平成 30 年度

(1) スリップキャスト法による高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の創製

前節 3.1.1.1(2)で述べた 4 成分系懸濁液の作製手順に基づいて成形体を作製し、得られた成形体 (87.5 vol%B₄C/10 vol%CNT/2.5 vol%Al₂O₃) を冷間等方圧 (200 MPa, 10 min) 及び脱脂処理 (400 °C, 2 h) の前処理を経てホットプレス法 (2000 °C, 40 MPa) により焼結することで、CNT 及び貫通型気孔を有する高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材を作製した。本項で述べる B₄C セラミック制御材の作製には、前節 3.1.1.1 で述べた純水を用いて不純物除去処理を施した B₄C 原料粉末を用いている。本研究プロジェクトの目標として、造孔材由来の貫通型気孔により B₄C 基セラミック制御材の気孔率を 5-10 %に調整する必要がある。そこで、繊維径の異なる N66 繊維 (Φ27.5 μm 及び Φ50.2 μm) を用いた 4 成分系懸濁液をそれぞれ作製することで、貫通型気孔を有する B₄C 基セラミック制御材の気孔率の繊維径依存性を調査した。N66 繊維含有量は B₄C 基セラミック制御材の主成分 (B₄C, Al₂O₃ 及び CNT) に対して 40 vol%とした。

繊維径の最も大きい N66 繊維 (Φ50.2 μm) を用いてスリップキャスト法により作製した成形体の断面 SEM 観察結果を図 3.2.1-10 に示す。N66 繊維 (Φ10 μm) を用いて作製した成形体と同様に、鑄込み方向に対して垂直方向に N66 繊維が二次元的にランダムに配向している様子が確認され、N66 繊維の配向は繊維径によらずに可能であることが判明した。また、ホットプレス法により焼結した B₄C 基セラミック制御材の上面から SEM 観察を行った結果、造孔材由来の貫通型気孔がホットプレス法による焼結過程で収縮しているものの、繊維状の気孔が試料中に保持されている様子が観察された (図 3.2.1-11)。造孔材を含まない焼結体では気孔率が 2 %だったのに対し、N66 繊維を添加することで気孔率は~5.7 %となり、N66 繊維添加が造孔材として有効であることが確認された。一方で、繊維径の異なる N66 繊維を造孔材として用いても、気孔率に大きな差は現れないことが明らかとなった。また、造孔材として N66 繊維を 40 vol%添加したにも関わらず気孔率は 5.6-5.7 %であったことから、密度測定の結果からも焼結挙動により造孔材由来の貫通型気孔が大きく収縮していることが窺える。

以上のことから、N66 繊維を主成分 (87.5 vol%B₄C/10 vol%CNT/2.5 vol%Al₂O₃) に対して 40 vol%添加することで、本研究の目標値である 5-10 %の範囲に収まる気孔率を有する B₄C 基セラミック制御材が得られることが判明した。この気孔率であれば従来と同様の中性子吸収効率となる。

3.2.1.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】

(1) 目的

平成 28 年度～平成 30 年度に得られた成果に基づいて、作製プロセスの最適化を図る

とともに、スリップキャスト法により高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材を作製した。

(2) スリップキャスト法による高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の創製プロセスの最適化

前年度に引き続き、スリップキャスト法に用いる懸濁液の作製手順の最適化を実施した。令和元年度では懸濁液の分散性の向上に加え、焼結助剤である Al₂O₃ を添加せずに緻密な B₄C 母相を有する高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の作製を試みた。令和元年度に実施した 3 成分系懸濁液作成手順を図 3.2.1-12 に示す。固形成分全量 (B₄C, CNT, N66 繊維) に対して 3 wt% の臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (DTAB) 及び PEI (Mw: 10,000) を蒸留水に加え、マグネットスターラーで攪拌しながら酢酸を用いて pH4.3 に調整した。懸濁液に B₄C 粉末を所定の量加えてから自転公転攪拌 (2000 rpm, 5 min) を行った。続けて所定量の N66 繊維及び CNT をそれぞれ加えて、その後に同様の条件で自転公転攪拌をそれぞれ行った。この時、添加した N66 繊維及び CNT は事前に表面改質処理を施すことで分散性の向上を試みた。CNT は、3.2.1.1(1) に記述した酸処理を施した酸処理済みの CNT を用いて、5 vol% の酸処理済み CNT を 3 wt% PDDA (vs. CNT) を溶かした蒸留水に加えてから自転公転攪拌 (2000 rpm, 5 min) を行った。N66 繊維は、5 vol% の N66 繊維を 3 wt% PEI (Mw: 600, vs. CNT) を溶かした蒸留水に加えてから同様の条件で自転公転攪拌を行った。それぞれの懸濁液を恒温乾燥機等を用いて十分に乾燥させてから、乾燥後の N66 繊維及び CNT を使用した。全固形成分 (B₄C, CNT, N66 繊維) を懸濁液に加えて自転公転攪拌を行った後、最後にホモジナイザーを用いて超音波処理を 30 min 行うことで 3 成分系懸濁液を得た。この懸濁液を用いて前年度と同様にスリップキャスト法により成形体を作製した。

得られた成形体に冷間等方圧成形 (200 MPa, 10 min) 及び脱脂処理 (400 °C、2 h) の前処理を行い、その後に 75 °C のエタノール中に 3 h 浸漬させることで B₄C の難焼結性の原因の一つとされている B₄C 表面の酸化不純物 (B₂O₃ または B(OH)₃) を低温での加熱除去が可能な有機物ホウ酸トリメチル (CH₃O)₃B に変換させ、焼結時に除去する手法を試みた (詳細については 3.2.2.2(2-2) に記述)。エタノールから取り出して真空乾燥させた成形体をホットプレス法により焼結することで、CNT 及び貫通型気孔を有する高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (90 vol%B₄C/10 vol% CNT) を作製した。

(3) 最適なホットプレス焼結条件の検討

令和元年度では焼結助剤である Al₂O₃ を含まない B₄C 基セラミック制御材の作製を試みているため、まずはホットプレス法による最適な焼結温度 (1970-2080 °C, 40 MPa, 60 min, Ar 雰囲気) を検討した。成形体には、造孔材である N66 繊維を含まずに上述のプロセスを経て得られた成形体 (90 vol%B₄C/10 vol% CNT) を用いて、1970-2080 °C の焼結温度でそれぞれ焼結体を作製することで緻密な B₄C/CNT 母相が得られる焼結条件を検討した。アルキメデス法により密度測定を行った結果、図 3.2.1-13 に示すように焼結温度

を 2080 °C とすることで相対密度 98.4 %、開気孔率 0.4 % の緻密な B₄C 基セラミック制御材が得られることが判明した。

続けて、上記の作製プロセスにおける最適な N66 繊維を検討するため、繊維径の異なる N66 繊維 (0.9T, 6.7T, 22T) を含む B₄C 成形体をそれぞれ作製し、2080 °C でホットプレス焼結を行った。得られた焼結体の微構造観察を行った結果、図 3.2.1-14 に示すようにいずれの N66 繊維においても貫通型気孔の形成が確認された。しかし、0.9T を用いた試料では貫通型気孔の分散性が低く、また成形体自体が非常に脆くて取り扱いが困難となった。6.7T 及び 22T を用いた試料ではどちらも分散性の高い貫通型気孔が得られたため、令和元年度では前年度と同様に 22T の N66 繊維を用いて高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の作製を実施した。

(4) 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の作製

前節までに明らかとなった最適な作製プロセスに基づいて、高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の作製を行った。貫通型気孔を有する高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (多孔 90 vol%B₄C/ 10 vol% CNT) 及び貫通型気孔を含まない B₄C 基セラミック制御材 (緻密 90 vol%B₄C/ 10 vol% CNT) をそれぞれ作製した。貫通型気孔を有する試料には、固形成分 (B₄C, CNT) に対して 40 vol% の N66 繊維 (22T) を添加することで目標とする気孔率 (5-10 %) となるように調整した。スリップキャストを行う前の 2 成分系及び 3 成分系懸濁液の粘度測定の結果を表 3.2.1-3 に示す。B₄C/N66 繊維 (22T) の 2 成分系懸濁液に CNT を加えた 3 成分系懸濁液においても粘度は低い値を示しており、分散性の高い均質な懸濁液が得られているものと考えられる。本項で最適化したプロセスに基づいて作製した試料の密度測定を行った結果、気孔率 6.0 % (そのうち、開気孔率 4.4 %) の高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材が得られ、当初の目標を達成した。本年度では作製プロセスの最適化により、工業的に広く利用されるスリップキャスト法及びホットプレス焼結によってヘリウム排気用柱状気孔を有しつつ B₄C 母相が緻密化した B₄C 基セラミック制御材の作製が達成できた。これにより制御棒システムの長寿命化が期待され、加えて焼結助剤である Al₂O₃ が不要であることから分散条件の簡略化が可能となっており、制御材としての反応度価値の観点においても工業的な優位性が期待される。得られた制御材の微構造観察結果は 3.3.1.2 に記述する。

参考文献

- [1] M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno, T. Tsukada, *Acta Mater.*, **56** 4070-4079 (2008).

表 3.2.1-1 ¹⁰B 高濃縮 B₄C 粉末の粒度分布

		B ₄ C	Al ₂ O ₃ ボール処理		
		3M(¹⁰ B)	処理時間 (合計)		
		Initial	30 min	60 min	90 min
累積分布 (μm)	メディアン径	9.1	2.9	1.2	0.9
	10 %D	4.1	0.1	0.1	0.1
	50 %D	9.1	2.9	1.2	0.9
	90 %D	13.8	8.4	4.1	3.1
頻度分布	モード径 (μm)	10.6	4.6	2.5	1.6
	平均値 (μm)	8.2	1.9	0.9	0.8
	標準偏差	0.2	0.7	0.6	0.5

表 3.2.1-2 Al₂O₃ ボールの摩耗量

粉砕対象		B ₄ C (¹⁰ B)		
材質		Al ₂ O ₃		
寸法・設計値 ϕ (mm)		5		
個数(p)		180		
粉砕時間(min)		30	60	90
重量(g)	試験前	45.3025	—	—
	試験後	44.3896	43.7271	43.2397
	摩耗量	0.9129	1.5754	2.0628
	摩耗率	2.02 %	3.48 %	4.55 %

表 3.2.1-3 2成分系及び3成分系懸濁液の粘度

成分	スラリー組成	粘度 (cP)
2成分系スラリー	B ₄ C/40%N66(0.9T)	測定不可
	B ₄ C/40%N66(6.7T)	6.0
	B ₄ C/40%N66(22T)	6.9
3成分系スラリー	B ₄ C/10%CNT/(40%N66(22T))*	48.6

* 固形分 (B₄C/CNT) に対して40%のN66(22T)を添加して作製

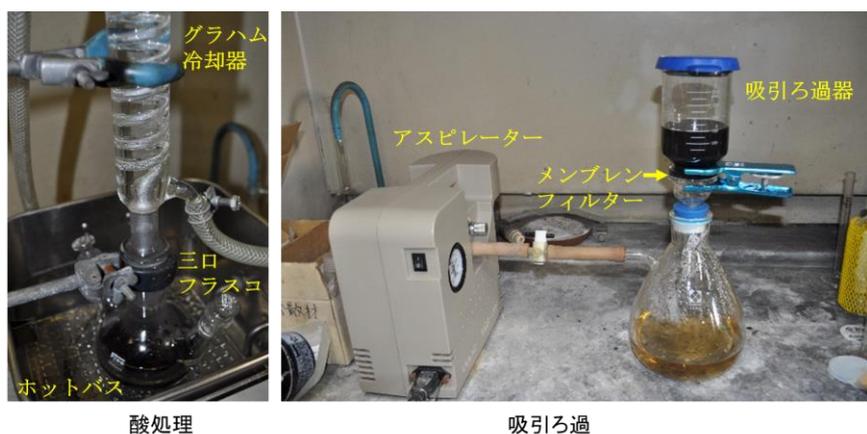


図 3.2.1-1 CNT の酸処理

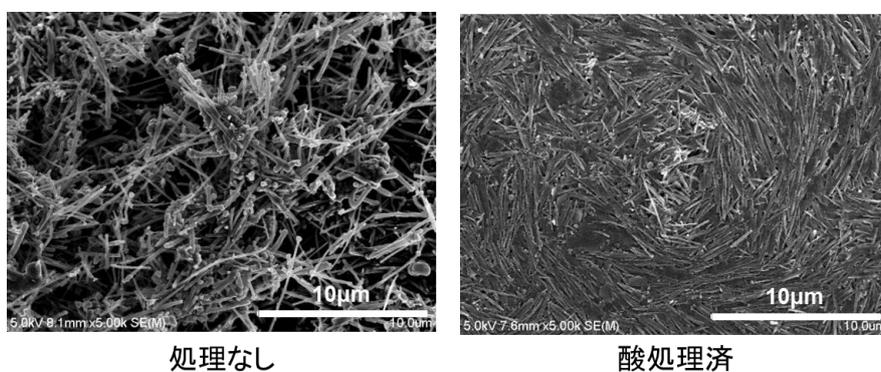


図 3.2.1-2 酸処理した CNT の SEM 写真

▽24時間静置後

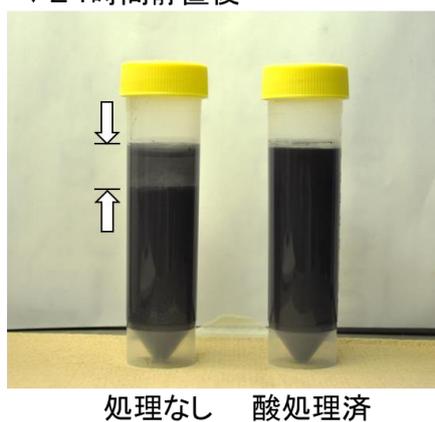
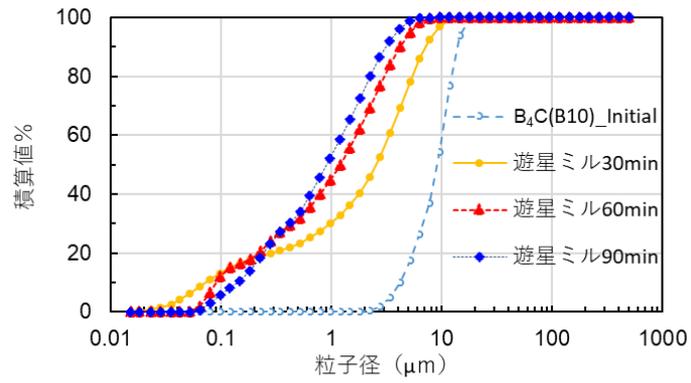
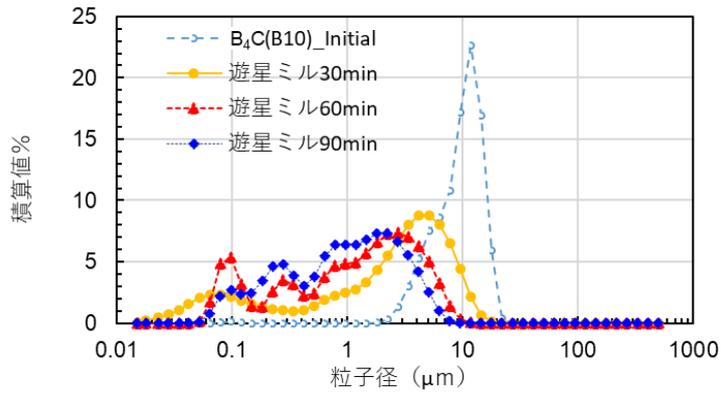


図 3.2.1-3 酸処理した CNT の分散性



累積分布図



頻度分布図

図 3.2.1-4 ¹⁰B 高濃縮 B₄C 粉末の粒度分布

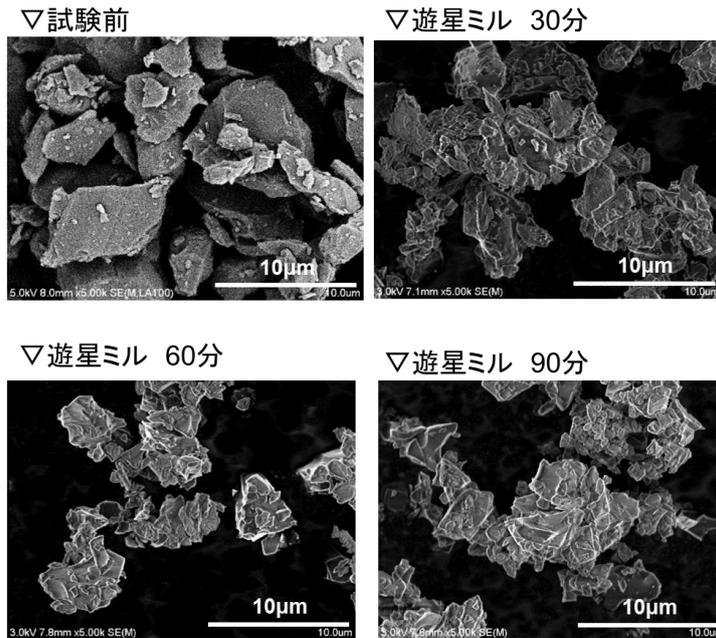


図 3.2.1-5 ¹⁰B 高濃縮 B₄C 粉末の粒子形状

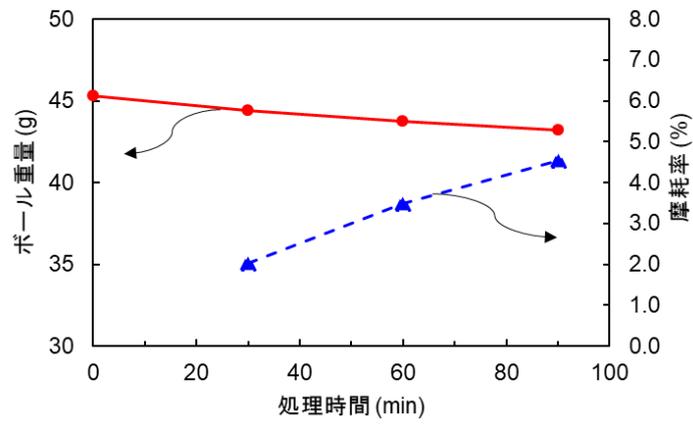


図 3.2.1-6 Al₂O₃ ボールの摩耗量

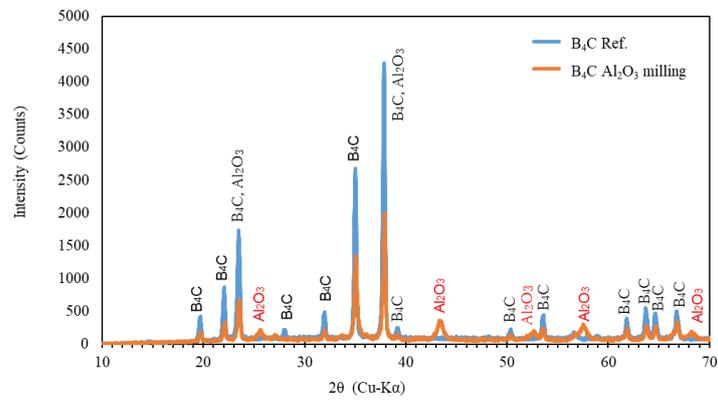


図 3.2.1-7 粉碎処理した ¹⁰B 高濃縮 B₄C 粉末の X 線回折パターン

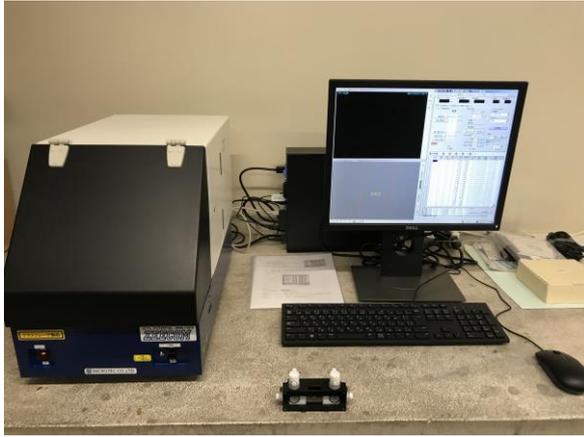


図 3.2.1-8 ゼータ電位測定装置外観

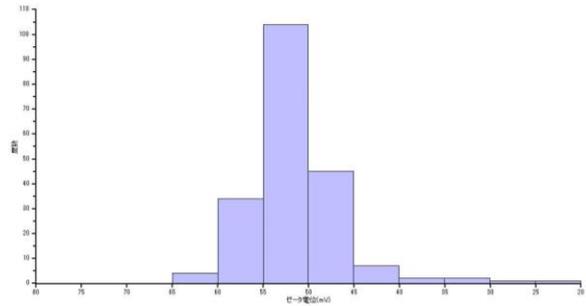


図 3.2.1-9 B₄C 粒子のゼータ電位ヒストグラム

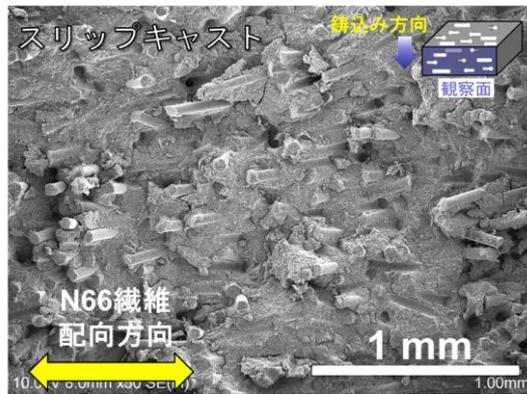


図 3.2.1-10 N66 繊維(繊維径 $\Phi 50.2 \mu\text{m}$) 使用時のスリップキャスト法による N66 繊維の配向性

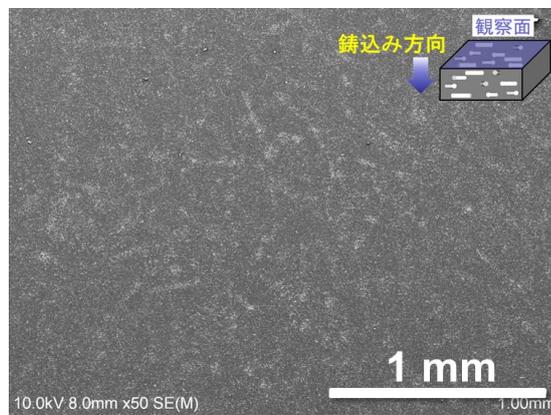


図 3.2.1-11 N66 繊維 (繊維径 $\Phi 50.2 \mu\text{m}$) 使用時のホットプレス焼結体の SEM 写真

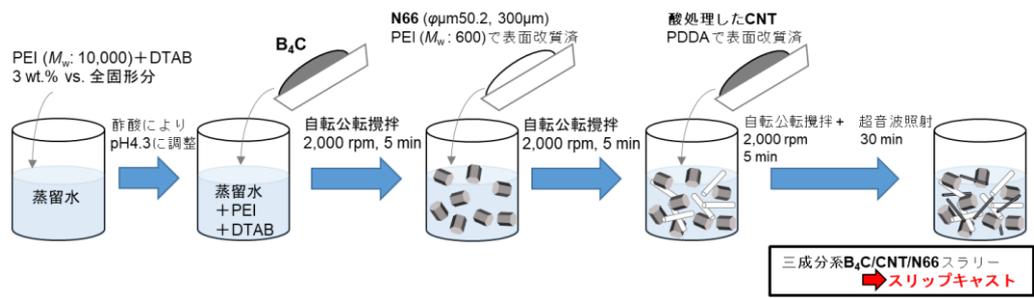


図 3.2.1-12 3成分系懸濁液の作製プロセス

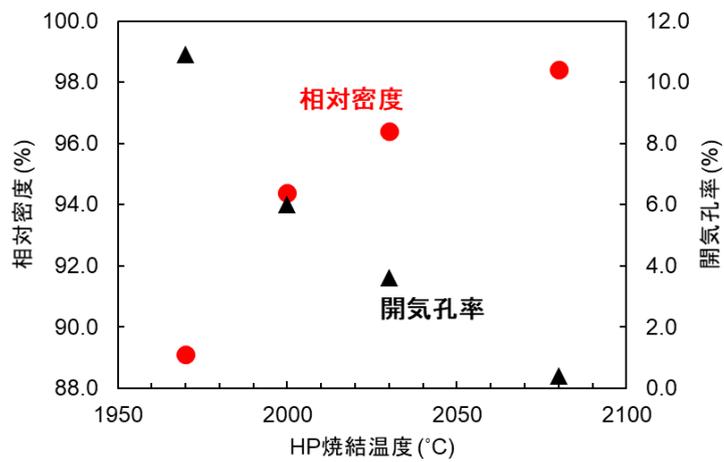


図 3.2.1-13 B₄C/10% CNT の密度の HP 焼結温度依存性

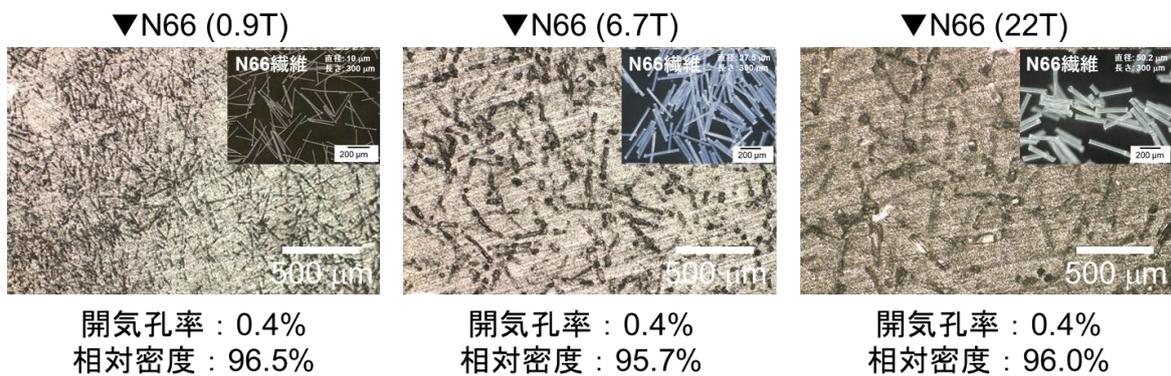


図 3.2.1-14 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材中の貫通型気孔

3.2.2 強磁場配向プロセスによる B₄C 基セラミック制御材の創製（再委託先：物材機構）

【H29-R1】

3.2.2.1 平成 29 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H29-H30】

平成 29 年度

(1) ナイロン系造孔材の回転磁場応答性

気孔形成材の候補材である N66 繊維の回転磁場応答性を確認するために、300 μm に裁断した繊維径の異なる N66 繊維をエポキシモノマー中に分散し、12 T の横磁場中で回転(30 rpm)させながら固化することを行った。図 3.2.2-1 に、10 μm 径 N66 繊維、27.5 μm 径 N66 繊維、50 μm 径 N66 繊維の回転磁場応答性を示す。各種 N66 繊維ともに回転磁場を印加した場合に粒子長軸が回転面と垂直に長軸方向を揃えていることが確認でき、前節で予想したとおり、N66 繊維長軸と B₄C の c 軸を同時に平行に並べることが実現可能であることが明らかとなった。

(2) B₄C-造孔材 2 成分系懸濁液のスリップキャストによる配向成形体の作製

B₄C 及び 10 μm 径 N66 繊維を同時分散させた 2 成分系懸濁液(全固形分 30 vol%, 成分比率 B₄C 95 %, N66 繊維 5 %)を調製し、12 T の横磁場中で脱溶媒して成形体ができるまで懸濁液を回転(30 rpm)させることを行ったが、得られた成形体の破断面観察(図 3.2.2-2)からは N66 繊維の明瞭な一軸配向が認められず、成形体上面(RT 面)と断面(RS 面)の XRD 測定(図 3.2.2-3)の結果から母相 B₄C の配向については、RT 面の XRD パターンに 003 面以外に 104 面、021 面等の回折ピークが強く検出されているように、B₄C の c 軸配向性が低いことが示された。RT 面 XRD パターンから母相の c 軸配向性の指標として 003 面回折ピークに関するロットゲーリングファクター(f_L)を前述の 3.1.2-1 式を用いて計算したところ 0.30 と算出された。平成 28 年度に実施した手順に従って作製した B₄C のみからなる c 軸配向成形体について同様の評価を行ったところ f_L は 0.56 の値を示した。これらの結果から、上述した成形条件では B₄C 母材粒子、N66 繊維造孔材粒子ともに磁場応答性が低下していることが明らかとなった。この磁場応答性の低下については図 3.2.2-4 に示すように 1000 mPa·s⁻¹ オーダーの過剰に大きな粘度を有していたため磁気トルクによる粒子回転が阻害されたためと説明できる。一方で、濃度を 20 vol% まで下げて粘度調整された懸濁液(10 mPa·s⁻¹ 程度)を用いる場合、磁場印加時の回転速度が速すぎると図 3.2.2-5 の観察像に示すように個々の N66 繊維は鉛直方向への配向が認められ磁場応答性は向上した一方で、N66 繊維が成形体の上部と下部にと偏析分離することが分かった。この現象は、B₄C(平均粒径 200 nm)と N66 繊維($\phi 10 \times 300 \mu\text{m}$)の粒子のサイズ差が大きいということに加え、回転という外場を与えたため生じたと考えられる。そこで、これまで 30 rpm としていた磁場中での回転速度を 1 rpm に変更して成形後の N66 繊維分散の均一化を試みたところ、得られた成形体の断面観察像(図 3.2.2-6)から配向傾向にある N66 繊維の成形体中の均一分布が確認できた。さらに、B₄C 母材の結晶配向性について XRD 測定にて評価したところ(図 3.2.2-7)、RT 面では 003 面由来の強い回折ピークが検出され f_L は 0.73 と算出されたことから、N66 繊維と同時に母材粒子の c 軸の一軸配向に成功し

たことが明らかとなった。従って、母相と分散粒子を同時に配向制御することを実現できた。

平成 30 年度

(1) 4 成分系懸濁液を用いた高次構造 B₄C 基セラミックスの作製

3.1.2、3.1.3 で述べた 4 成分系懸濁液(全固形分率 10 vol%、内 B₄C 68 %、N66 繊維 20 %、CNT 8 %、Al₂O₃ 4 %)からも 2 成分系懸濁液と同様に磁場配向成形体を得られ、その成形体を冷間等方圧による緻密化(392 MPa, 10 min)、続いて熱処理による脱脂・造孔材除去(400 °C、2 h)の前処理を経て放電プラズマ焼結(1700 °C, 75 MPa, 3 min、Ar 雰囲気)により Al₂O₃ 及び CNT を含む高次構造 B₄C 基セラミックス(B₄C 85 %、CNT 10 %、Al₂O₃ 5 %)を作製したところ、図 3.2.2-8 の焼結体破断面の SEM 観察像が示すように、試料厚み方向と平行に配向した柱状気孔が母材中に均一に分散していることが明らかとなり、当初の目標としていた母材結晶粒子と組織内柱状気孔が同時配向制御された高次構造制御 B₄C 基セラミックスの作製に成功した。なお、灰色、黒色、白色に見える領域がそれぞれ B₄C 基母相、造孔材により導入された柱状気孔、偏析した Al₂O₃ である。この B₄C 基セラミックス材の気孔率はアルキメデス法により 24.5 %と算出され、懸濁液への造孔材の仕込み比が 20 vol%であったのに対し高い値となっていたことに加えて、気孔径が約 8.59 μm と造孔材径 10 μm と比較して細くなり気孔の収縮が起こっていること、アルキメデス法自体は造孔材により導入した柱状気孔と母相の焼結欠陥を区別しないこと、これらの事実を踏まえるとこの気孔率は母相中の焼結欠陥を多分に含んでいるため、気孔率制御に課題が残った。図 3.2.2-9 は 4 成分系懸濁液中の造孔材の仕込み比を 15 %へ変更した場合の試料破断面であるが、この変更によって気孔導入数と全体の気孔率が制御できているため、次年度検討において懸濁液調整条件及び焼結条件の最適化によりこの課題解決を試みた。

3.2.2.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】

(1) 目的

平成 28 年度～平成 30 年度に得られた成果に基づいて、作製プロセスの最適化を図るとともに、強磁場配向プロセスにより高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材を作製する。

(2) CNT 未添加の多孔質 B₄C 配向制御材の作製プロセスの最適化

本節においては、CNT 未添加の多孔質配向 B₄C 制御材の作製手順の最適化について基礎検討として議論する。発展型である CNT 添加多孔質配向 B₄C 制御材の作製については、これら検討結果を踏まえて 3.2.2.2 (3) にて後述する。下記(2-1)では成形体の品質を決定するスリップキャスト用懸濁液の調製条件の最適化、(2-2)では焼結体の組織構造制御(焼結後のガス排気用柱状気孔の維持と母相緻密化の両立)に向けた成形体の焼結条件をそれぞれ検討する。

(2-1) 2成分懸濁液の高濃度・多成分化に向けた各種分散質の分散条件の最適化

平成 30 年度までの検討で提示してきた手順で得られる懸濁液は、 B_4C+N66 繊維の 2 成分系懸濁液及び発展型の $B_4C+N66+Al_2O_3+CNT$ の 4 成分系懸濁液の全固形分濃度の上限はそれぞれ 20、10 vol% と懸濁液組成に制約があり、それより高い濃度で調製した場合には懸濁液の粘度が高くなり、分散安定性が低下して、成形体の配向性等の品質制御に問題が生じてしまった。しかし、実際に使用される制御材と同等の大きさ・形状の材料を作製する際の生産性や組織構造設計（造孔材や CNT 等の添加物の仕込み組成比変更による組織構造制御）の観点上、懸濁液の高濃度化と懸濁液の分散安定性を両立させるのは重要な課題となる。以下の (2-1-1)、(2-1-2)においてそれぞれ B_4C 及び N66 繊維の最適な分散条件（主に使用する分散剤の種類）を検討することにより、それらを混合した多成分懸濁液の分散安定性の向上及び高濃度化を試みた。

(2-1-1) 母材 B_4C 粒子の分散条件の検討と分散性評価

より高い B_4C 分散安定性を得るための手法として、これまで用いてきた高分子型界面活性剤に加えて新しく低分子型界面活性剤を併用した場合の効果を検証した。蒸留水に DTAB、PEI ($M_w=10,000$, 以降 PEI_{10000} と称す) を添加した後、酢酸を用いて pH を 4.3 に調整し、分散媒とした。 B_4C 粉末を上記分散媒に添加後、自転・公転ミキサーによる 5 min の攪拌処理（回転速度 2,000 rpm）、自転・超音波ナノ分散機（シンキー社製、型番 PR-1）による 30 min の分散処理を続けて行った。得られた懸濁液の分散性は懸濁液粘度の経時変化から評価した。ここで固体濃度と分散剤量は B_4C が懸濁液に対して 30 vol%、 PEI_{10000} 、DTAB がともに B_4C に対して 3 wt% となるように調製した。

図 3.2.2-10 に DTAB 添加または無添加の懸濁液の粘度経時変化測定の結果を示す。DTAB 添加によって DTAB 無添加懸濁液の粘度（約 400 mPa·s）を大きく下回る 100 mPa·s 以下の低粘度を約 5,000 秒間安定的に示す 30 vol% B_4C 懸濁液の調製が可能であることを見出した。これは DTAB 添加により分散媒自体の粘性低下、 B_4C 粒子の濡れ性向上等の効果が生じ、 B_4C 粒子間への PEI_{10000} を含む分散媒浸透及び B_4C 粒子表面への PEI_{10000} 吸着が促進されたためであると考えられる。以降、 B_4C を含む懸濁液については DTAB を添加することを前提に議論する。

(2-1-2) 造孔材 N66 繊維の分散条件の検討と混合懸濁液の分散性評価

蒸留水に DTAB、種々の分子量を有する PEI ($M_w: 600, 1,800, 10,000, 70,000$ 、以降 PEI_{600} 、 PEI_{1800} 、 PEI_{10000} 、 PEI_{70000} 、と称す) を添加した後、酢酸を用いて pH を 4.3 に調整し、分散媒とした。N66 繊維 ($\phi 10 \times 300 \mu m$) を上記分散媒に添加後、自転・公転ミキサーによる 5 min の攪拌処理（回転速度 2000 rpm）、自転・超音波ナノ分散機による 30 min の超音波照射処理を続けて行った。ここで懸濁液は B_4C が懸濁液に対して 5 vol%、各種 PEI、DTAB がともに N66 繊維に対して 3 wt% となるように調製した。

分子量 70,000 の PEI で表面改質を行った懸濁液については著しい凝集が調製直後か

ら生じており、目視レベルで判別できる程度に粘性が高い懸濁液であった。また、分子量 10,000~1800 の PEI を使用した場合には、液採取時にピペット先端で液取り込みが阻害される程度の凝集が生じた。一方、PEI₆₀₀ を使用した懸濁液については流動性があり、最も小さい分子量の PEI₆₀₀ が N66 繊維分散に効果的であり、分子量増大に伴い凝集が生じやすくなることが明らかとなった。この分子量の違いによる効果は次の説明ができると考えられる。一般的には高分子型分散剤の分子量は大きくなるほど吸着点の増加による吸着力の増大や巨大な高分子鎖由来の立体障害による分散安定化に有利な効果が得られるが、一方で系中の粒子サイズや粒子間距離に対して高分子型分散剤の分子量や添加濃度等の分散条件が適当でない場合にはむしろ架橋凝集や枯渇凝集等の凝集促進効果が支配的になることが知られており、今回の例では分子量 1,800 以上の PEI を用いたことでそれら凝集効果が優勢的に生じていると考えられる。

次に、PEI₆₀₀ により表面改質処理された N66 繊維と B₄C を混合した懸濁液（以降 B₄C+N66_{PEI600} 懸濁液と称す）の分散安定性の評価を行った。ただし、B₄C と N66 では最適な PEI の分子量がそれぞれ 10,000、600 と異なるため、N66 繊維については予め上述の表面改質処理を行ったものを用いた。即ち、得られた N66 繊維懸濁液を吸引ろ過し、濾物を蒸留水で繰り返し洗浄することで残存した遊離 PEI₆₀₀ 及び DTAB の除去を行い、50 °C の乾燥炉で一晩中乾燥させることで表面改質済みの N66 繊維として回収したものを、(2-1-1) の手順で得た B₄C 懸濁液に添加後、自転・公転ミキサーによる 5 min の攪拌処理（回転速度 2,000 rpm）、自転・超音波ナノ分散機による 30 min の超音波照射処理を続けて行った。得られた懸濁液の分散安定性は懸濁液粘度の経時変化から評価した。ここで混合懸濁液は B₄C と N66 繊維を含めた全固形分が懸濁液に対して 30 vol%、(体積比は N66 : B₄C=0.15 : 0.85 とした)、PEI₁₀₀₀₀、DTAB がともに B₄C 重量に対して 3.25 wt% となるように調製した。

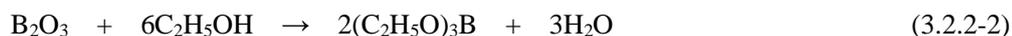
図 3.2.2-11 は B₄C+N66_{PEI600} 懸濁液の懸濁液粘度の経時変化の測定結果を示す。比較として PEI₁₀₀₀₀ によって表面改質された N66 繊維を含む B₄C 懸濁液、(2-1-1)で提示した 30 vol%B₄C 懸濁液（N66 繊維を含まない）の測定結果も併記する。B₄C+N66_{PEI600} 懸濁液では、全固形分濃度が 30 vol% という高濃度でありながら、スリップキャストリングによる脱溶媒・成形体形成が完了するまでの約 6 h の間、低い粘度（10 mPa·s 以下）の安定的な維持が可能となった。一方で表面改質に用いる PEI 分子量が 10,000 の場合は、測定開始 300 秒後から懸濁液粘度の急激な上昇が観測された。こうした挙動は B₄C 単独の懸濁液においては観測されていないことに加えて、前述の N66 繊維単独の懸濁液における目視での N66 繊維凝集有無の観察結果を踏まえれば、この急激な懸濁液粘度上昇は混合懸濁液中の N66 繊維の凝集が原因と考えられる。適切な分子量の PEI で処理されなかった N66 繊維は、それに吸着した分の高分子型分散剤のクーロン斥力と高分子鎖の立体障害による分散力によりある程度の時間までは不安定ながら平衡（分散）状態を保つものの、その平衡状態が崩れた際に N66 繊維自体の凝集力や上述の架橋凝集ないし枯渇凝集効果などの症状効果により連鎖的に不可逆的な凝集が起きたと考えられる。

この B₄C+N66PEI₆₀₀ 懸濁液を用いて磁場中スリップキャストニングを行えば母材 B₄C 及び成形体中の N66 繊維ともに配向した成形体を得られることをそれぞれ XRD 測定 (図 3.2.2-12)と光学顕微鏡による成形体破断面観察(図 3.2.2-13)から明らかにした。この懸濁液作製条件の更新により、これまでの 20 vol%より高濃度な 30 vol%懸濁液を用いた配向体の作製を可能とした。また、PEI₁₀₀₀₀ を使用した試料の XRD パターンから B₄C 配向度が PEI₆₀₀ 使用時と比較して低下しており、ひとつの成分の分散性の善し悪しが他の成分の分散性に磁場配向性が低くなる程度に影響を与えることが示された。CNT を加えた 3 成分懸濁液調製の際にはこの 2 成分懸濁液をベースに、適切に前処理した CNT を添加分散させることで同様に安定的な分散懸濁液が得られると期待される。CNT を含む 3 成分懸濁液の調製と分散性評価については後節以降にて述べる。

(2-2) 成形体のエタノール浸漬処理による B₄C 母相焼結密性の改善

平成 30 年度までの研究で報告してきた B₄C 焼結体にはいずれも造孔材により形成導入されたガス排気用の柱状気孔のみならず、B₄C 母相において多数の焼結欠陥が残存していた。この母相焼結欠陥の残存は中性子吸収制御材として必要な機械強度や熱的特性、中性子吸収容量の維持の観点上問題であるが、一方でこの焼結欠陥を消失させるためにより高温での緻密化を行うなどすれば今度は柱状気孔の過度な縮小が起り、結果として気孔形状の著しい変化や気孔そのものの消失を招きヘリウムガス排気性への影響が懸念される。加えて平成 30 年度の研究においてアルミナを焼結助剤として添加して焼結体を作製したが、母相焼結欠陥が多数残存している上に焼結工程中にアルミナが柱状気孔内に析出してしまい、焼結助剤の活用による問題解決が困難であることも提示した。即ち、B₄C 母相の緻密化とガス排気孔の維持を両立することが課題であった。

本節ではその課題克服に向けて、焼結前の成形体中に存在する B₄C 表面酸化不純物のエタノール処理による B₄C 焼結性改善を試みた。この表面酸化不純物 (B₂O₃ または B(OH)₃) は B₄C の難焼結性の原因の一つとされているが、焼結に用いる B₄C 原料粉末をメタノール中で超音波照射することで 1690 °C の沸点を有する表面酸化物が 69 °C での加熱除去が可能な有機物ホウ酸トリメチル(CH₃O)₃B へと変換可能であり、これにより B₄C の低温度焼結性が大幅に向上したという報告がされている。従来報告では、この工程における反応式が以下のように示されている。



この知見を応用することで柱状気孔を維持できる焼結条件において母相緻密化が達成できると予想した。詳細な手順を以下に示す。電気炉加熱による脱脂処理後の成形体をエタノール(酢酸により pH6 に調製済み)に浸漬させてエタノールが蒸発しない程度に真空引きを 30 min 行うことで成形体内部へのエタノール浸透を促進させた。その後、エタノールを 60 °C になるまで加熱・3 h 保持させることで上記の反応式に基づく不純物変換処理を行った。

エタノール浸漬処理後の成形体は乾燥のため一晩真空引きを行った後に SPS による焼

結（1800 °C, 3 min, 75 MPa, Ar 雰囲気）を行った。

図 3.2.2-14 にエタノール処理工程を経て作製された配向焼結体の破断面 SEM 観察像を示す。造孔材除去により多数導入形成されたガス排気孔は、寸法に着目すれば元の造孔材と比較して 40%程度の縮小は認められるものの柱状形状と鉛直配向性は概ね維持されており、加えて高倍率観察像から B₄C 母相領域に焼結欠陥がほとんど見受けられず、エタノール処理工程を経ていない同じ焼結条件の試料の高倍率観察像(図 3.2.2-15)と比較して、明らかに母相の緻密化が進んでいることが明らかとなった。エタノール処理を経た試料の全気孔率はアルキメデス法により 6.9 %と測定され、造孔材使用により材料内へ多数のガス排気孔が形成されていながら従来の B₄C 制御材と同程度の気孔率（5～10 %）が維持されている。前述の破断面観察像で緻密母相が得られていることからこの 6.9 %の気孔率は大部分が造孔材により導入された柱状気孔であると考えられる。

以上を以て、本節冒頭で述べた B₄C 母相の緻密化とガス排気孔の維持を両立するという課題克服は CNT 未添加の多孔質配向 B₄C 制御材作製においては達成できた。加えて本手法では焼結助剤が不要であるため、助剤を添加することによる分散条件の複雑化や液相生成による細孔の埋没を回避することが可能となり、懸濁液調製から焼結までの一連の作製プロセスの簡略化、また制御材の反応度価値の観点上においても工業的に優位性があると期待される。

(3) CNT が添加された多孔質 B₄C 配向制御材の作製プロセスの最適化

(3-1) 3 成分懸濁液の分散安定性向上・高濃度化に向けた CNT 分散条件見直しと懸濁液の調製、分散性評価

CNT はその化学的・幾何学的構造故に疎水性と強いバンドル形成凝集力を有しており分散安定化が困難な物質であるが、CNT 含有制御材の作製においては水ベースの高濃度・多成分懸濁液を用いるという厳しい条件で CNT が分散安定性可能な前処理方法を見出さなければならない。平成 30 年度まで懸濁液に添加する CNT は前処理として、強酸処理による表面負電荷（親水性）付与に続いて陽イオン系の高分子型分散剤ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド(PDDA)による表面改質（正の表面電荷へ反転処理）を行っていた（これにより得られる CNT を以降 CNT_{acid-PDDA} と称す）。しかしながらこの手法は分散させる物質の構造自体を硝酸等の強酸による化学処理で変質させる欠陥導入型の親水化処理であり、親水化の代償として CNT の機械的・熱伝導特性が低下してしまう。CNT 本来の特性を制御材に付与する観点上では欠陥導入量は制約されるべきであるが、同時にそれは CNT 分散安定化と CNT を含む混合懸濁液の高濃度化の限界も意味する。従って、これら課題克服にあたっては従来の欠陥導入型の CNT 親水化処理に代わって、CNT への物理的吸着と親水化処理が可能な物質による分散処理が有効であると考えられる。CNT の分散に関して、生体物質である核酸（以降 DNA と称す）が CNT の親水化及び分散安定化に優れた効果を持つことが報告されており、物理的吸着由来の分散機構であることや生体由来の物質である故の後の加熱除去の容易さも今回の用途に適していると考え、この知見の本研究への応用を検討した。

蒸留水に低分子型界面活性剤としてのデオキシコール酸ナトリウム、鶏レバーよりエタノール沈殿法により抽出・精製した DNA を添加し、分散媒とした。CNT を上記分散媒に添加後、自転・公転ミキサーによる 5 min の攪拌処理（回転速度 2,000 rpm）、自転・超音波ナノ分散機による 30 min の分散処理を続けて行った。分散処理後に、さらに表面電荷反転処理のために PEI₆₀₀ を添加して再び自転・公転ミキサーによる 5 min の攪拌処理（回転速度 2,000 rpm）、自転・超音波ナノ分散機による 30 min の分散処理を行った。得られた懸濁液を吸引ろ過し、濾物を蒸留水で繰り返し洗浄することで残存した遊離デオキシコール酸ナトリウム及び DNA、PEI₆₀₀ の除去を行い、50 °C の乾燥炉で一晩中乾燥させたものを表面改質 CNT (CNT_{DNA-PEI600} と称す) とした。この前処理 CNT を含む 3 成分混合懸濁液 (B₄C + N66_{PEI600} + CNT_{DNA-PEI600}) は上述した 2 成分懸濁液 (B₄C + N66_{PEI600}) と同様の手順で調製した。ここで混合懸濁液は B₄C、N66、CNT を含めた全固形分が懸濁液に対して 30 vol%、(体積比は N66 : (B₄C + CNT) = 0.15 : 0.85、CNT : B₄C = 0.1 : 0.9 とした)、PEI₁₀₀₀₀ 及び DTAB がともに B₄C 重量に対して 3.5 wt% となるように調製した。得られた懸濁液の分散安定性は懸濁液粘度の経時変化から評価した。

図 3.2.2-16 に上記手順により得られた (B₄C + N66_{PEI600} + CNT_{DNA-PEI600}、図中 with CNT_{DNA-PEI600}) 懸濁液の懸濁液粘度の経時変化を示す。併せて従来の前処理 CNT を含む (B₄C + N66_{PEI600} + CNT_{acid-PDDA} with CNT_{acid-PDDA}、図中 with CNT_{acid-PDDA}) 懸濁液、2 成分懸濁液 (B₄C + N66_{PEI600}、図中 without CNT)、B₄C 単成分懸濁液 (図中 without N66 and CNT) を比較として同図中に示す。これまでの CNT_{acid-PDDA} を用いた場合の懸濁液は最低粘度 (約 125 mPa·s) の維持時間が 3,000 秒程度であったに対して、今回の手法で得られた CNT_{DNA-PEI600} を用いて懸濁液調製をすると最低粘度 75 mPa·s が 17,000 秒間維持されており、6h 経過時点においても約 111 mPa·s の粘度を維持していた。これは配向成形体が作製可能な 2 成分懸濁液 (without CNT) に匹敵するほどの分散安定性であり、CNT の分散条件の見直しにより大幅に 3 成分懸濁液の分散安定性を向上させることに成功したことが示された。固形分濃度 30 vol% では懸濁液粘度がやや高いため、磁場配向成形体作製の再現性確保のために以降の磁場印加スリップキャスト用の懸濁液としては固形分濃度を 20 vol% とした懸濁液を使用した。なおこの 20 vol% の懸濁液は 29,000 秒 (8 h) 経過時点においても最低粘度約 38 mPa·s を安定的に示すことを確認した。また、上述の懸濁液から得られた磁場印加成形体の破断面観察像 (図 3.2.2-17) からは、CNT_{DNA-PEI600} の使用により従来の CNT_{acid-PDDA} 使用時よりも成形体中の N66 繊維が鉛直配向傾向にあることが観察され、CNT 分散性改善により他の成分の磁場応答性も向上していることが明らかとなった。成形体の B₄C 母相についても XRD 測定により配向度評価を行ったところ (図 3.2.2-18)、従来の CNT_{acid-PDDA} を含む試料 T 面の f_{003L} (0.02) と比較して、CNT_{DNA-PEI600} を含む試料 T 面の f_{003L} は 0.50 と向上しており、母相 B₄C の配向度も向上していることが明らかとなった。なお 27 ° 付近で検出されたピークは回折 CNT 中のグラファイト構造の 001 面に帰属すると考えられる。

(3-2) CNT が添加された多孔質 B₄C 配向焼結体の作製

(3-1)で述べた手順で得られた CNT 含有 3 成分懸濁液を、(2-2)まで述べてきた手順と同様に配向焼結体を作製した。即ち、上記懸濁液から回転磁場(12 T, 1 rpm)を印加しながらのスリップキャストにより配向成形体を得て、続いて、焼結前の前処理として冷間静水等方圧(392 MPa、10 min)による緻密化処理、電気炉を用いた 400 °C、2 h の加熱による造孔材除去・脱脂処理、60 °C に熱したエタノール（酢酸により pH6 とするよう調整）への 3 h の浸漬による B₄C 表面の酸化不純物の除去処理を続けて行った。前処理された成形体を高強度グラファイトダイスに詰めて、SPS により焼結(1800 °C、75 MPa、3 min、Ar 雰囲気)を行った。

図 3.2.2-19 に得られた焼結体の破断面 SEM 観察像を示す。(2-2) で示した CNT 未添加の多孔質配向 B₄C 制御材と同様に、造孔材除去により多数導入形成されたガス排気孔の柱状形状と鉛直配向性が維持されていることが確認された。一方、高倍率観察像からは CNT 無添加の場合と比較して B₄C 母相領域に焼結欠陥が残存しており、CNT 添加が B₄C 母相の焼結においては障害となっていることが示唆された。この B₄C 母相の中に細い繊維状物質が多数散在していることが観察され、その形状や寸法から添加した CNT であると考えられる。この繊維状の物質は観察した限りではほぼ全てが試料内で水平方向(画像の横・奥行き方向)に向いており、鉛直方向(画像の縦方向)に向いたものが見受けられなかったことから、CNT が水平面内配向していることが示唆された。しかし、CNT を添加したことにより、エタノール処理を行っていても B₄C 母相における緻密化が妨げられたため、今後は焼結条件等の改善により CNT 添加材においても B₄C 母相の緻密化の検討が必要であると考えられる。

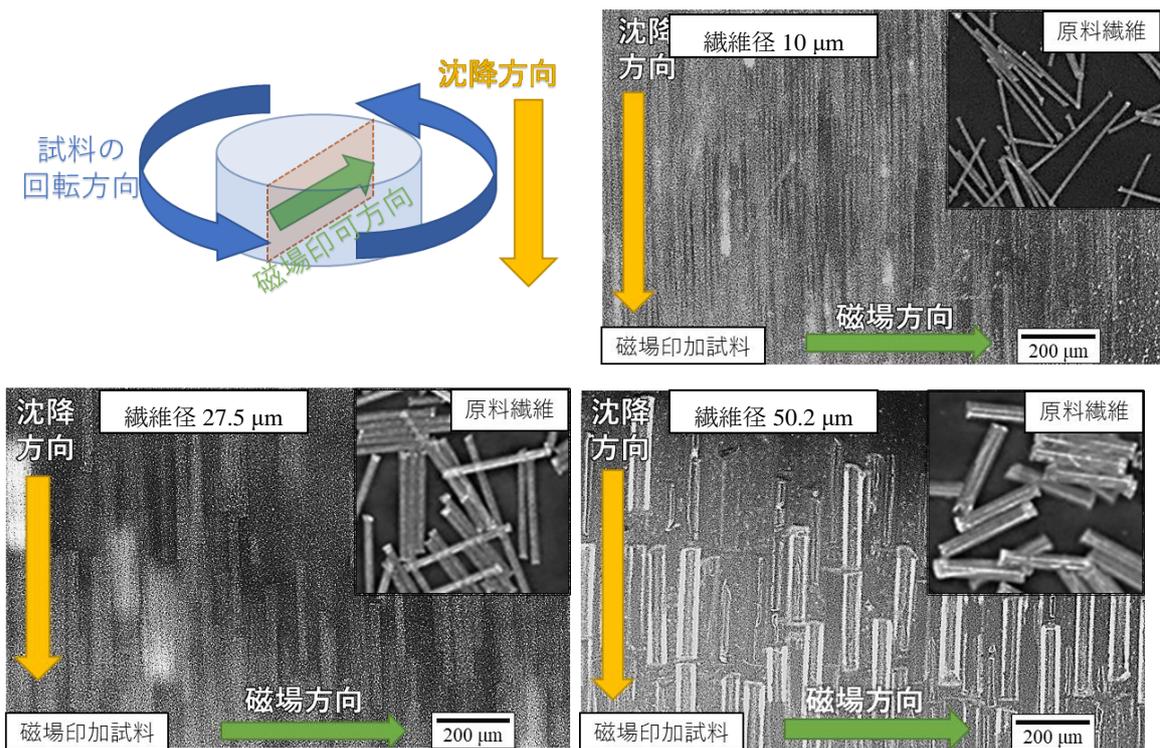


図3.2.2-1 各繊維径のN66繊維外観及び回転磁場応答性



図 3.2.2-2 30 vol%懸濁液から得た回転磁場中(12 T, 30 rpm)成形体の断面観察像

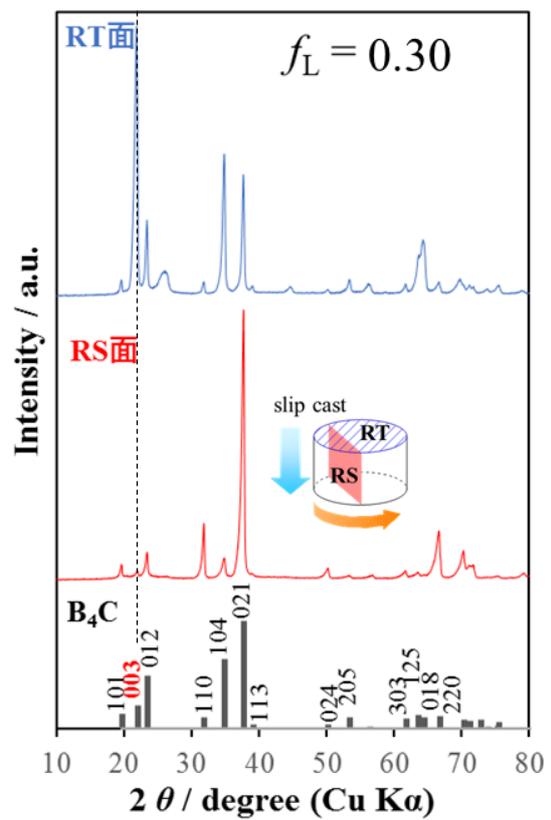


図 3.2.2-3 30 vol%懸濁液から得た回転磁場中(12 T, 30 rpm)成形体の RT、RS 面での XRD パターン

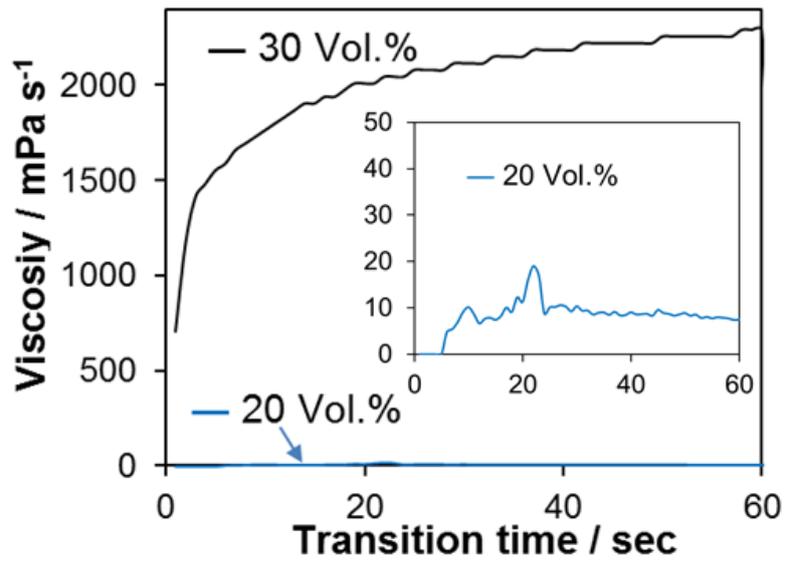


図3.2.2-4 懸濁液固形分濃度変更時の粘度変化

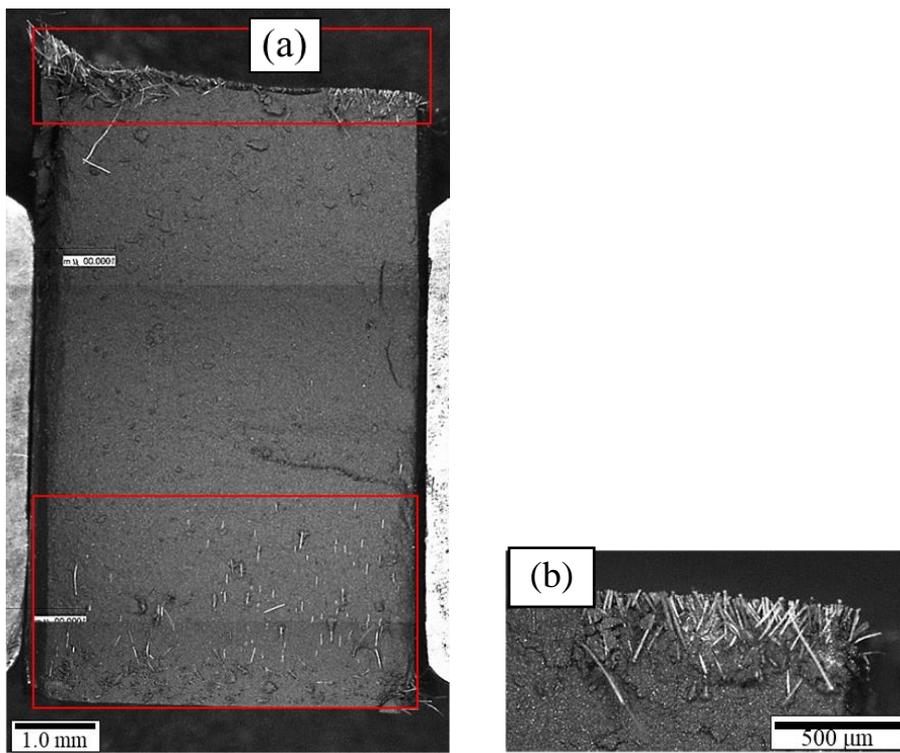


図 3.2.2-5 20 vol%懸濁液から得た回転磁場中(12 T, 30 rpm)成形体の断面観察像(a)全体像(b)成形体上表面に析出した N66 繊維の拡大像

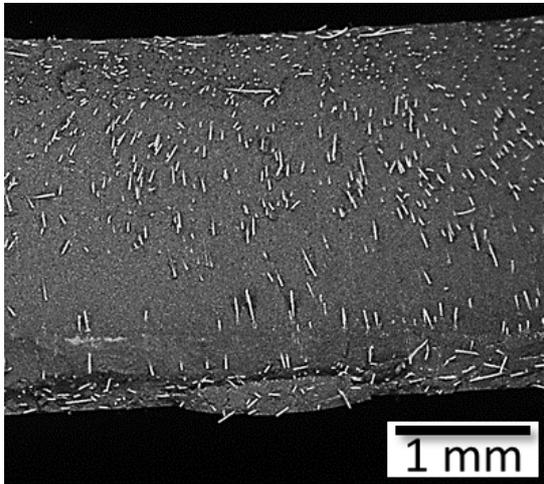


図 3.2.2-6 20 vol%懸濁液から得た回転磁場中(12 T, 1 rpm)成形体の断面観察像

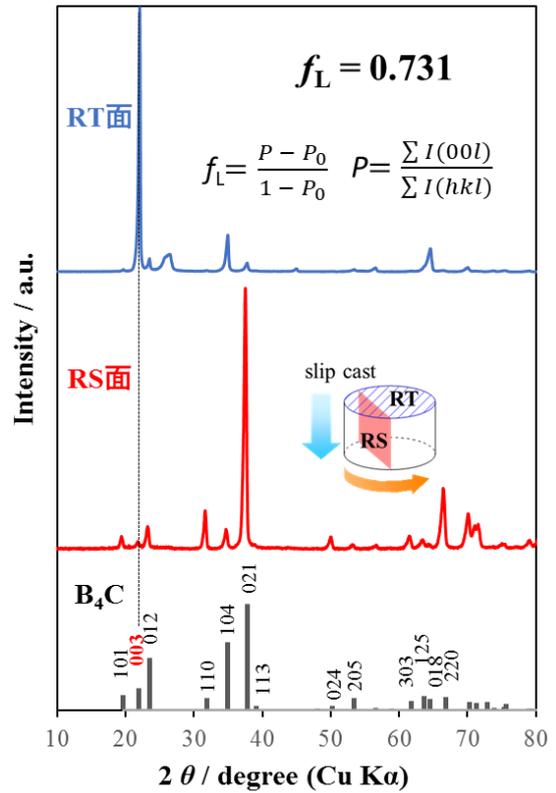


図 3.2.2-7 20 vol%懸濁液から得た回転磁場中(12 T, 1 rpm)成形体の RT、RS 面での XRD パターン

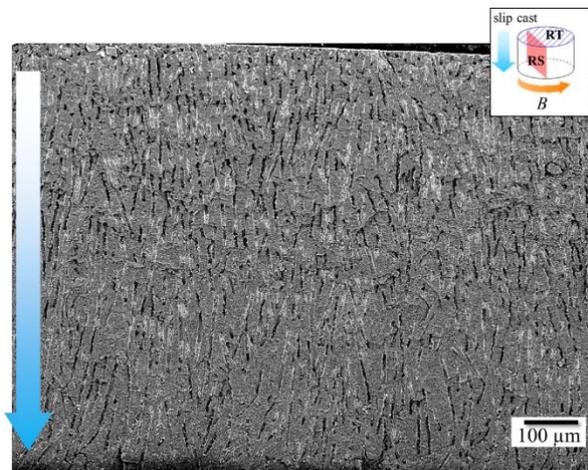


図 3.2.2-8 4 成分系懸濁液の調製(N66 繊維仕込み量 20 vol%)から得た B₄C 基セラミックスの破断面 SEM 観察像

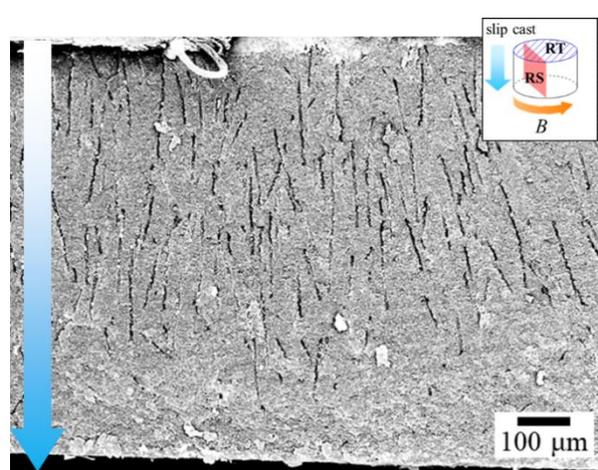


図 3.2.2-9 4 成分系懸濁液の調製(N66 繊維仕込み量 15 vol%)から得た B₄C 基セラミックスの破断面 SEM 観察像 (白色粒状物は、観察試料作製時に付着した不純物)

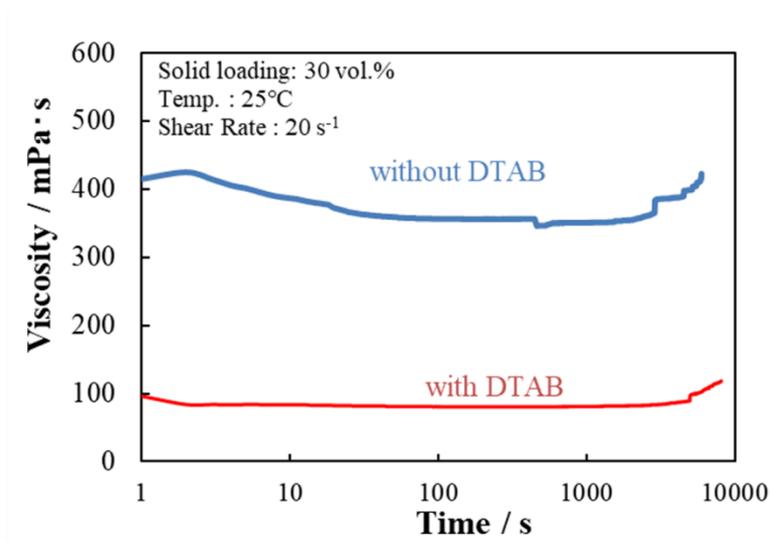


図 3.2.2-10 DTAB 添加／無添加 B₄C 懸濁液の年度経時変化測定による分散性評価

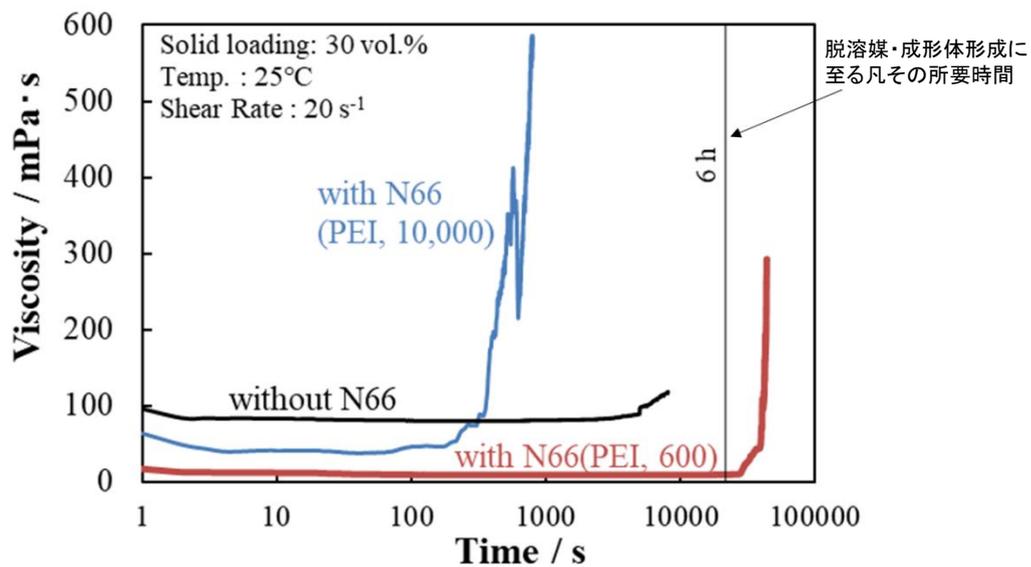


図 3.2.2-11 各分子量 PEI で改質した N66 繊維を含む B₄C 懸濁液の粘度測定による分散性評価

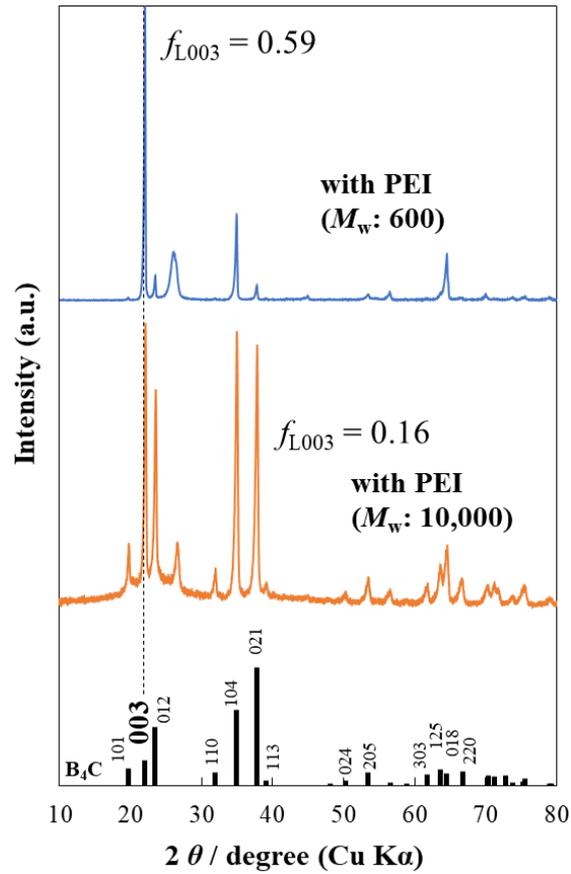


図 3.2.2-12 PEI₆₀₀ または PEI₁₀₀₀₀ で分散した N66 繊維を添加した B₄C 懸濁液を磁場中スリップキャストで固化した成形体の磁場印加垂直面での XRD プロファイル

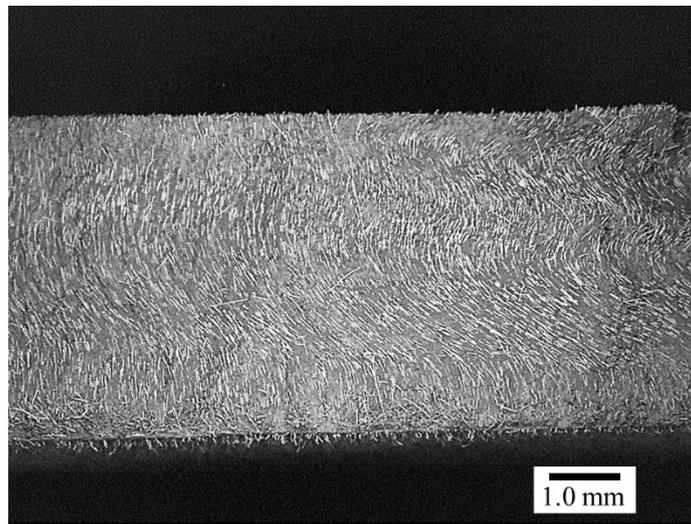


図 3.2.2-13 B₄C-N66_{PEI600} 懸濁液から得られた配向成形体の破断面観察像

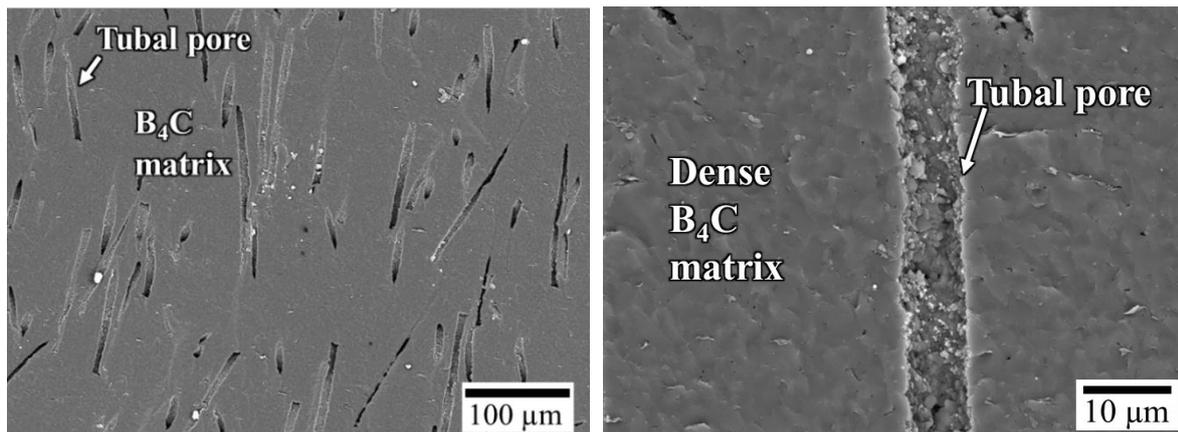


図.3.2.2-14 エタノール処理した後に SPS した B₄C 焼結体の破断面

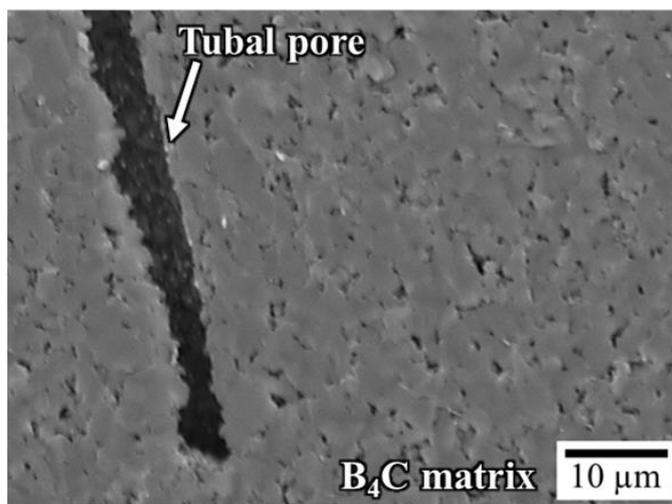


図 3.2.2-15 エタノール処理せずに焼結した試料の破断面

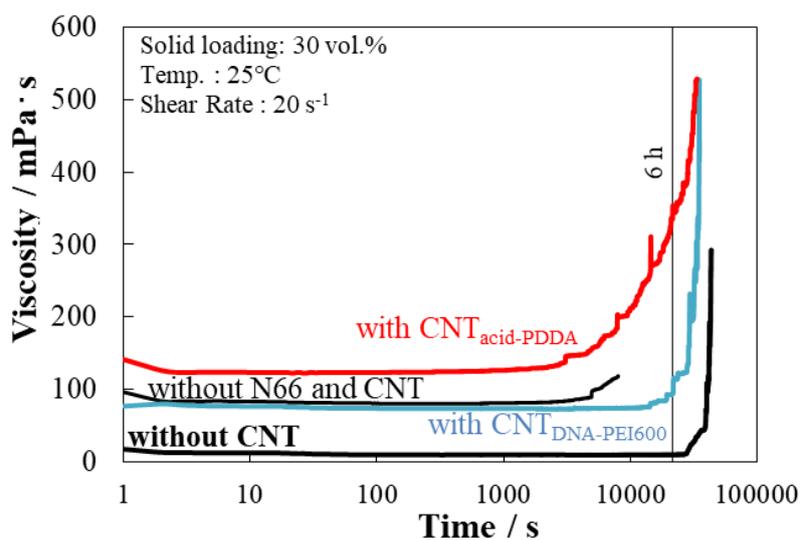


図 3.2.2-16 各種方法で分散した CNT 添加 (B₄C+N66) 混合懸濁液の粘度経時変化

DNA+PEI処理CNT

酸処理CNT+PDPA

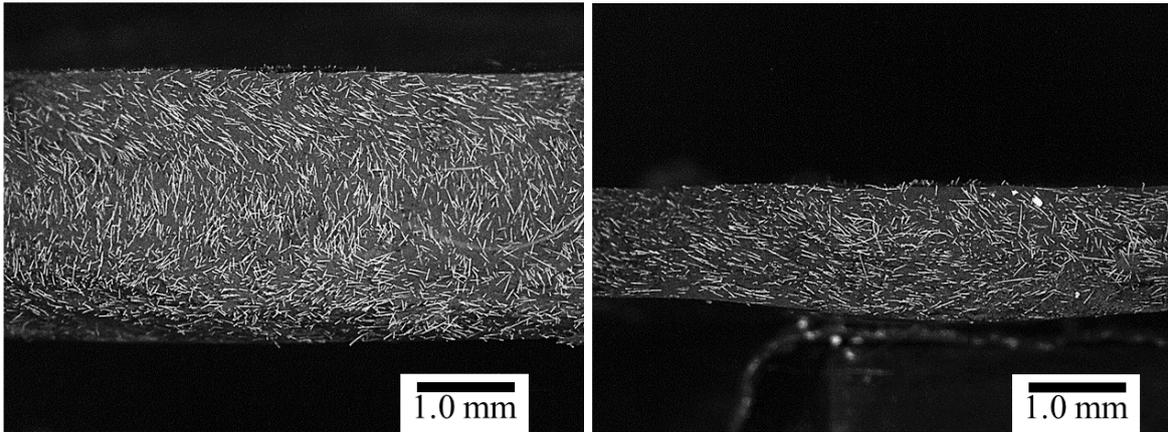


図.3.2.2-17 各種方法で分散した CNT 添加 (B₄C+N66) 混合懸濁液を用いて磁場中スリップキャストリングを行った成形体断面

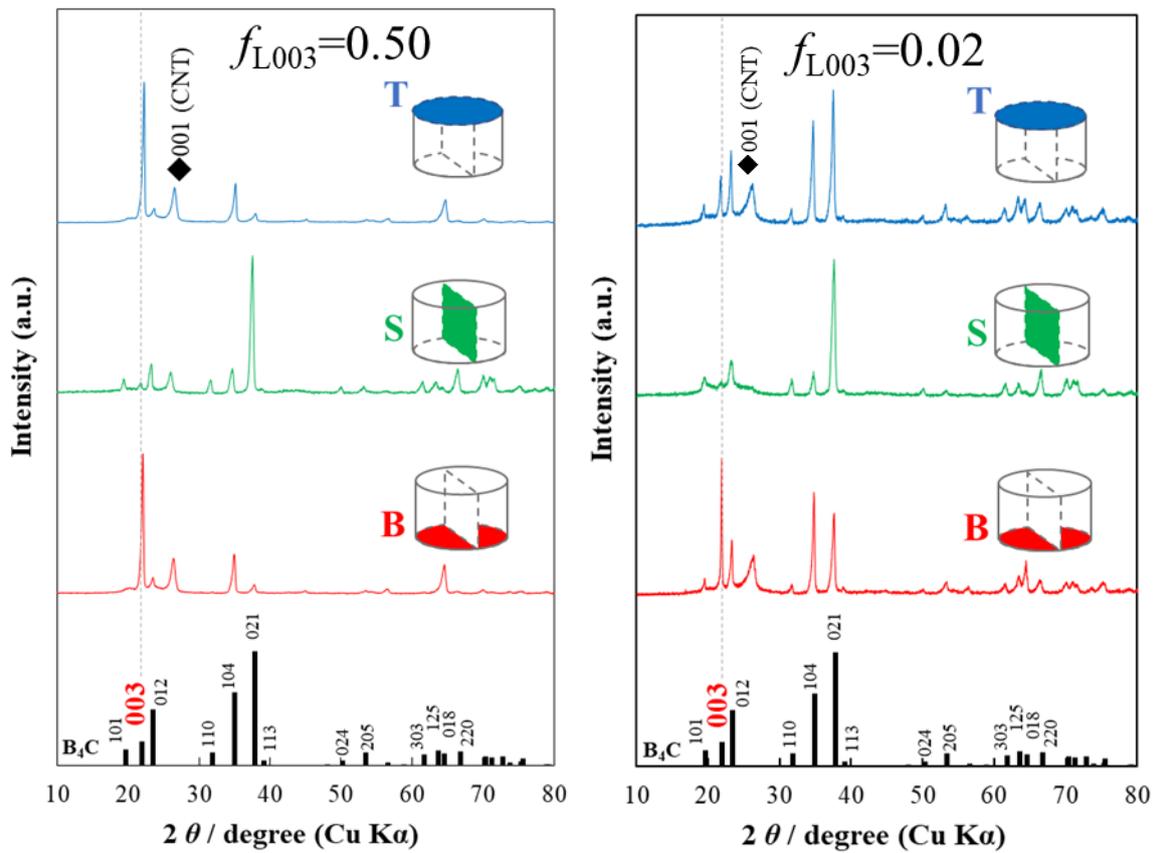


図.3.2.2-18 各種方法で分散した CNT 添加 (B₄C+N66) 混合懸濁液を用いて磁場中スリップキャストリング後に焼結した試料各面での XRD プロファイル
(左 : DNA+PEI 処理 CNT、右 : 酸処理 CNT+PDPA)

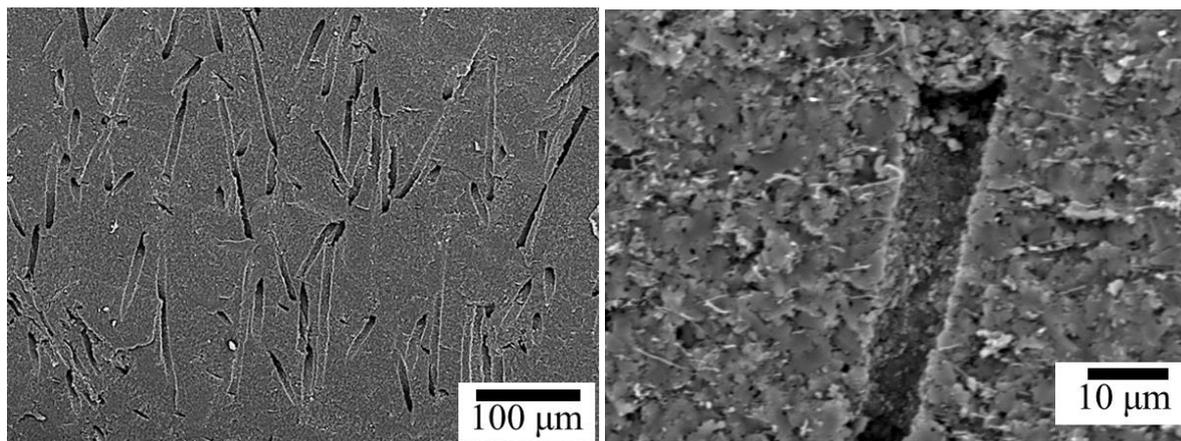


図 3.2.2-19 DNA 分散 CNT と N66 繊維を添加した B₄C 懸濁液を磁場中スリップキャスト後に焼結した試料の破断面

3.3 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の特性評価

3.3.1 微構造評価（東京工業大学、再委託先：物材機構）【H28-R1】

3.3.1.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28-H30】

平成 28 年度

(1) スリップキャスト法とホットプレスにより作製した B₄C セラミックスの微構造

3.1.1.1 でスリップキャスト法により作製した B₄C 基セラミック制御材のキャラクタリゼーションを行った。3.1.1.1 で作製した B₄C セラミックスの微構造の SEM 写真を図 3.3.1-1 に示す。組織粒は等軸晶であり、相対密度 97 % と高い値を示したが、成形体または焼結の不均質性により焼結欠陥（ポア）を多く含む領域が観察された。以上のことから、均質な B₄C 焼結体を得るためには、スリップキャスト法に用いる B₄C 水系懸濁液の調製条件及び焼結条件の最適化を図る必要があると考えられた。

(2) 強磁場配向プロセスにより作製した B₄C セラミックスの微構造

図 3.3.1-2 に回転磁場中で成形後に SPS（1950 °C×10 min, Ar 雰囲気）で緻密化した c 軸配向 B₄C の破面観察の結果を示す。緻密性を向上させるために高い SPS 温度を用いた。ここでは、焼結欠陥（ポア）が少なく、十分に緻密化されていることが確認できる。また、平滑な破面が観察されたことから粒内破壊となっていることが分かり、c 軸配向により亀裂進展方向とへき開面が揃うことにより粒内破壊が進行しやすくなっていると考えられる。一部には図 3.3.1-3 に示すように、組織粒は等軸晶であり、ポアの量が多い部分が観察された。この不均一性が現れる原因として、成形体の不均一性すなわち懸濁液中での粒子の凝集などが考えられた。

平成 29 年度

(1) スリップキャスト法により作製した CNT 含有 B₄C セラミックスの微構造

3.2.1.1(3)でスリップキャスト法により作製した B₄C 基セラミック制御材の微構造の SEM 写真を図 3.3.1-4 に示す。CNT が B₄C 母相に分散している様子が観察され、CNT による凝集体は確認されなかったことから、酸処理による表面改質を施した CNT を用いることで、分散性に優れた B₄C/CNT 混合懸濁液が得られた。また、CNT は主に粒界に沿って分布することが明らかとなった。

(2) 強磁場配向プロセスにより作製した B₄C セラミックスの微構造

3.1.2 で使用した N66 繊維より太い繊維となるナイロン二種(27.5 μm 径 N66 繊維, 50.2 μm 径 N66 繊維)を造孔材として使用した場合に目的の構造を有する成形体を得られるかを検討した。これら 2 種の N66 繊維を含んだ 20 vol%分散懸濁液を 3.2.2 と同様に 1 rpm の回転速度で磁場中成形しても N66 繊維の分離偏析が生じた。これは母材粒子との粒子サイズ差が大きくなり、分離偏析がより起こりやすくなったことで低速の懸濁液回転条件であっても抑制しきれなかったためであると考えられる。そこで、懸濁液の固形分濃度を 20 vol% から 25 vol.% に変更することで磁場応答性を損なわない程度に懸濁液粘度を

上昇調整したところ、母相中に N66 繊維が均一に分布かつ一軸方向に配向した成形を得ることに成功した(図 3.3.1-5)。また、これら成形体の XRD 測定を行ったところ(図 3.3.1-6(a), (b))、それぞれの成形体の RT 面において 003 面由来の強い回折ピークが検出されており、B₄C 母材粒子の c 軸配向が認められた。RT 面の XRD パターンから算出されたロットゲーリングファクター ρ は 27.5 μm 径及び 50.2 μm 径の N66 繊維含有成形体の場合でそれぞれ 0.61, 0.65 であった。

各種 N66 繊維を含む配向成形体を放電プラズマ焼結 (1800 °C、10 min、85 MPa、Ar 雰囲気)で焼結して得られた各試料の断面の断面観察像を図 3.3.1-7 (10 μm 径 N66 繊維)、図 3.3.1-8 (27.5 μm 径 N66 繊維)、図 3.3.1-9 (50.2 μm 径 N66 繊維)に示す。いずれの試料においても成形体段階で分散させた N66 の繊維形状に対応した配向気孔が焼結体中に形成できていることが明らかとなった。焼結体中の気孔径は 10 μm 径 N66 繊維では 7 μm 、27.5 μm 径 N66 繊維では 19 μm 、50.2 μm 径 N66 繊維では 35 μm と計測され、元の N66 繊維径から 30 %程度低下しており、放電プラズマ焼結での緻密化工程中に造孔材によって形成した気孔の縮小が起こっていることが明らかとなった。従って、制御材の気孔率制御にあたってこの気孔縮小が起こることを前提として懸濁液調製条件、特に造孔材の添加量調整を行う必要がある。

平成 30 年度

(1) スリップキャストとホットプレスにより作製した B₄C セラミックスの 3 次元 SEM 観察

3.2.1.1(3)でスリップキャスト法により作製した B₄C 基セラミック制御材の微構造評価により、N66 繊維造孔材により形成された貫通型気孔の気孔径及び気孔分布を評価した。造孔材として繊維径 $\Phi 10 \mu\text{m}$ の N66 繊維を用いた B₄C 基セラミック制御材 (B₄C/CNT/Al₂O₃) 中の気孔分布を 3 次元 SEM により観察した結果を図 3.3.1-10 に示す。繊維長さ 300 μm の N66 繊維を用いたにも関わらず、ホットプレス法により作製した試料中には繊維の形状を保持した貫通型気孔は観察されず、気孔サイズが 1-5 μm の気孔が分散している様子が確認された。これは、スリップキャストにより面内に配向した貫通型気孔がホットプレスの加圧により潰されて、貫通型気孔ではなくなったものと考えられる。そこで、この結果を作製プロセスにフィードバックし、繊維径の大きい N66 繊維 ($\Phi 27.5 \mu\text{m}$ 及び $\Phi 50.2 \mu\text{m}$) を用いて B₄C 基セラミック制御材を作製した。その SEM 観察結果を図 3.3.1-11 に示す。いずれも造孔材由来の繊維状の気孔を有しているが、 $\Phi 27.5 \mu\text{m}$ の N66 繊維を用いた試料では貫通型気孔の長さが 300 μm よりも短くなり、一方で $\Phi 50.2 \mu\text{m}$ の N66 繊維を用いた試料ではより連続性のある気孔が保持されている様子が観察された。このことから、無磁場スリップキャスト後にホットプレスにより緻密化した場合には、主成分(B₄C, Al₂O₃ 及び CNT)に対して繊維径 $\Phi 50.2 \mu\text{m}$ の N66 繊維を 40 vol%添加することで、目標としている微構造及び気孔率(5-10 %)に最も近い B₄C 基セラミック制御材が得られると考えられた。この気孔率であれば従来と同様の中性子吸収効率となる。

(2) 強磁場配向プロセスにより作製した B₄C セラミックスの微構造

(2-1) B₄C 基セラミックスの断面 SEM 観察による微構造評価

3.2.2 で得られた配向気孔を有する B₄C 基セラミックス(B₄C 85 %、CNT 10 %、Al₂O₃ 5 %)の、造孔材により形成された気孔付近及び B₄C 母相の高倍率 SEM 観察像をそれぞれ図 3.3.1-12、図 3.3.1-13 に示す。柱状気孔の内部に白色の析出物が観察された。EDX による元素分析を行ったところ、白色粒子はアルミニウム及び酸素リッチであったことから、焼結助剤として添加した Al₂O₃ の一部が偏析していることが明らかとなった。このような偏析は本来の焼結助剤としての役割を果たさないばかりか、導入した配向気孔を埋没させてガス透過性を損なう恐れがある。また 3.2.2 で考察した通り、B₄C 母相領域で多数の焼結欠陥が多く観察され、気孔率に焼結欠陥が含まれていることが明らかとなっている。CNT の配向に関しては、B₄C 母相の高倍率 SEM 観察像において CNT 繊維状の微粒子が観察されており、この観測された CNT 粒子で試料厚み方向(画像縦方向)に向いているものはほとんど認められず、磁場配向させた B₄C 基セラミックスにおいて CNT が面内配向していることが示唆された。このことにより CNT 添加により特性への影響に異方性が生じることが予測される。これにより B₄C 基セラミックスへの配向気孔導入による機械特性低下の抑制や水平方向への熱拡散の促進が期待できる。

(2-2) X 線 CT 法による B₄C 基セラミックス内部の気孔構造(3 次元分布・気孔体積・配向度)の定量的評価

X 線 CT 法及び画像解析により、導入した配向気孔の構造に関する定量的評価を検討した。配向度の定量評価にあたって筑波大学の江前教授らが開発、ウェブ上で公開している繊維配向解析プログラムを利用して、水平方向に対して各角度に配向した柱状気孔の存在量を解析した。図 3.3.1-14 に示したのはこの手法により得られた磁場印加有・無の B₄C 基セラミックスそれぞれについての柱状気孔配向度評価の結果である。磁場印加無しの場合では水平方向に対して 60~90° の角度で配向している気孔は 21 %程度で、半数以上の気孔が 0~30° の角度で存在していた。一方、磁場印加を行った試料については 68 %もの気孔が水平方向に対し 60~90° の角度で配向していることが示された。ただし、これら結果は二次元の画像から解析されたもので、実際の三次元の試料との間で誤差を生じることが懸念されたため、次年度検討では三次元画像から解析できるプログラムを使用して再度検討を行った。

3.3.1.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】

(1) 目的

平成 30 年度に引き続き、東工大でスリップキャスト法により作製した B₄C 基セラミック制御材及び物材機構で強磁場配向プロセスにより作製した B₄C 基セラミック制御材のキャラクタリゼーション(微構造評価、気孔率、かさ密度等)を試料作製したそれぞれの機関にて行い、特性評価と合わせて、得られた成果をフィードバックし、材

料設計指針を得た。また、これまでの成果と合わせて高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の微構造評価に関して得られた知見を整理し、目標達成度を評価した。

(2) スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B₄C 基セラミックスの微構造

3.2.1.2(4)でスリップキャスト法により作製した B₄C 基セラミック制御材の微構造評価を行った。アルキメデス法による密度測定の結果を表 3.3.1-1 に示す。緻密な B₄C 及び B₄C/CNT セラミックスが得られており、N66 繊維 (22T) を添加することで相対密度 94.0 %、気孔率 4.4 %の試料が得られ、当初の目標値を達成した。

得られた高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (多孔 B₄C/10 %CNT) の微構造観察を行った結果、図 3.3.1-15 に示すように二次元的にランダムに配向した貫通型気孔が確認された。また、CNT の配向性についても、平成 30 年度と同様に XRD による相対ピーク強度 (CNT の I₀₀₂/B₄C の I₀₂₁) から評価した (図 3.3.1-16、表 3.3.1-2)。多孔 B₄C/10 %CNT の成形体及び HP 焼結後の試料表面の相対ピーク強度を比較した結果、成形体段階では 0.43 (Top 面) だったのに対して、HP 焼結を行った後では 0.67 に増加していた。また、成形体を粉砕した粉末試料の相対ピーク強度は 0.33 となった。この結果から、CNT はスリップキャストによる配向に加えて、HP 焼結 (加圧焼結) により強い配向が起こることが明らかとなった。

令和元年度に最適化したプロセスに基づいて作製することで達成目標値である 5-10 % の気孔率を有する高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材が得られることが判明した。全年度を通して、スリップキャスト法により得られた試料の微構造観察からは二次元的にランダムに配向した貫通型気孔及び CNT が確認されており、貫通型気孔の配向制御にはスリップキャストが、CNT の配向制御にはスリップキャストに加えて HP 焼結 (加圧焼結) が有効であることが明らかとなった。貫通型気孔の気孔径は N66 繊維の繊維径に依存しており、HP 焼結による焼結過程における収縮を考慮して選定する必要があると考えられた。また、焼結助剤である Al₂O₃ を含まない CNT 含有 B₄C 基セラミックスにおいては焼結温度を 2080 °C とすることで緻密な B₄C/CNT 母相を得ることができ、固形成分 (B₄C, CNT) に対して 40 vol% の N66 繊維を添加することで気孔率 5-10 % の貫通型気孔を達成することができた。

(3) 強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御 B₄C 基セラミックスの柱状気孔配向度評価

図 3.3.1-17 に X 線 CT 像により得られた焼結体内部の柱状気孔の三次元マッピング像 (一辺 120 μm) を示す。緑色の領域が造孔材により導入された柱状気孔を表している。磁場印加がなされていない試料のマッピング像と比較して、磁場印加試料においては内部の柱状気孔の長軸方向が鉛直 (z 軸, RT 面) 方向配向していることが観察された。これら柱状気孔の配向角度分布を VG-Studio 繊維配向解析プログラムを用いて定量的に算出した (図 3.3.1-18)。ただし、縦軸は各配向角度の気孔検出数を規格した値 (各データにおけるピーク値で除算後、全積分値が 1 となるように規格化) であり、横軸は鉛直方向

に対して柱状気孔の長軸が示す角度である。磁場印加をしない場合では全柱状気孔中 50%は鉛直軸に対して 71.0 ° 以上の角度を有しておりピーク位置が 90 ° であるなど水平方向への配向が認められる。一方で磁場印加試料の場合では全柱状気孔中 50 %は 21.2 ° 以下の角度を示しており、磁場印加による柱状気孔の鉛直配向を確認することができた。磁場印加試料の場合、検出ピーク位置の 18 ° から小角側になるにつれ検出数が減少し、0 ° ではほぼ検出数 0 となっており、完全に鉛直一軸配向した気孔は全く存在しないという結果となった。焼結による配向角分布への影響は数度高角側へ分布がシフトする程度の僅かな変化に留まっており、配向角分布等の組織構造制御にあたっては成形体状態での気孔分布が本質的に重要であることが示された (図 3.3.1-19)。前述した焼結による分布のシフトは、一軸加圧しながらの焼結で試料厚みが縮小し、試料外径との寸法比が変化したことが原因と考えられる。つまり、成形体時点で若干傾いていた柱状気孔が上下方向からの一軸加圧を受けながら焼結縮小したことで、傾きが大きくなり焼結固定化したということである。

(4) 焼結体母材の結晶軸配向度評価

電子後方散乱回折(EBSD)測定を行ったので、図 3.3.1-20 及び図 3.3.1-21 にそれぞれ磁場印加により作製した配向焼結体上面 (T 面) 及び無配向体上面 (T 面) での EBSD マッピング像を示す。配向体 T 面においてほぼ一様に B₄C の 0001 面が検出されており、無配向体 T 面のマッピング像と比較しても母材 B₄C 粒子が c 軸配向していることが明らかである。さらに、この EBSD の結果から B₄C 母材の c 軸配向角度分布を計算し、以下の式に示す March-Dollase 関数によるフィッティング解析を行った結果を図 3.3.1-22 に示す。

$$f_{MD}(r, \theta) = \left(r^2 \cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{r} \right)^{-\frac{3}{2}}$$

ここで r は配向パラメーターであり、配向体及び無配向体のそれぞれで 0.44 及び 1 とし計算した。回転磁場を印加した配向体試料では母材 B₄C 結晶粒の c 軸が鉛直方向に対して 10 ° 以内に 47 %、20 ° 以内に 72 % の結晶粒が存在しており、大部分の B₄C 結晶粒が c 軸配向していることが明らかとなった。

以上の結果より、本研究開始当初から提案していた“母材の結晶配向及びガス排気用柱状気孔を垂直方向に揃えて導入された組織構造を有する B₄C 制御材の作製”は、まずは CNT 未添加の多孔質配向 B₄C 制御材において達成できた。

表 3.3.1-1 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材（スリップキャスト法）の相対密度

試料	かさ密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	開気孔率 (%)	
B ₄ C	2.49	99.2	0.1	緻密B₄C
B ₄ C/10%CNT	2.43	98.4	0.4	緻密B₄C/10%CNT
B ₄ C/10%CNT/(40%N66(22T))*	2.32	94.0	4.4	多孔B₄C/10%CNT

* 固形分 (B₄C/CNT) に対して40%のN66(22T)を添加して作製

表 3.3.1-2 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材（スリップキャスト法）中のCNT配向

試料	相対ピーク強度
	CNT (I ₀₀₂) / B ₄ C (I ₀₂₁)
多孔B ₄ C/10%CNTのHP焼結体	0.67
多孔B ₄ C/10%CNTの成形体 (Top面)	0.43
多孔B ₄ C/10%CNTの成形体 (Bottom面)	0.44

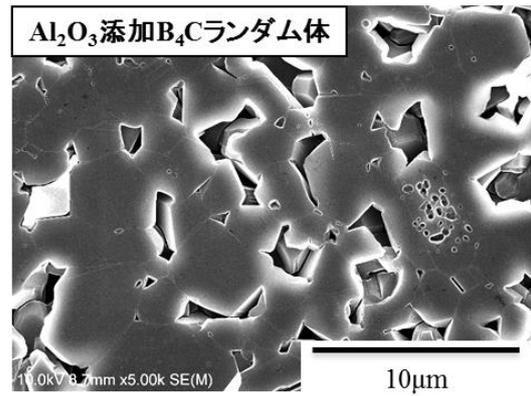
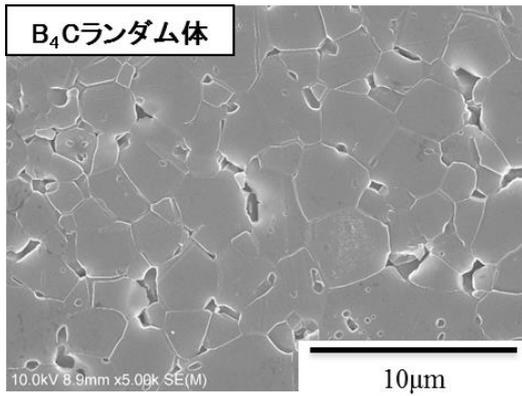


図 3.3.1-1 スリップキャスト法により作製した B_4C セラミックスの微構造の SEM 写真

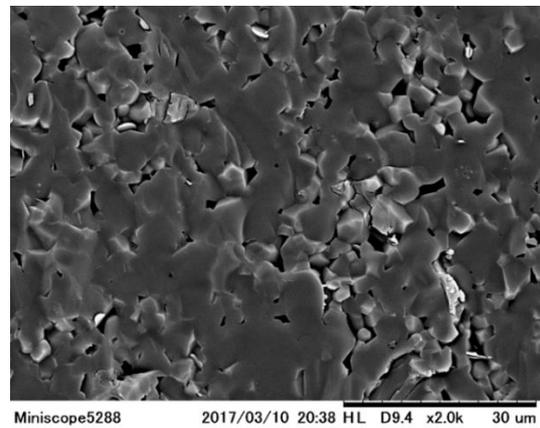
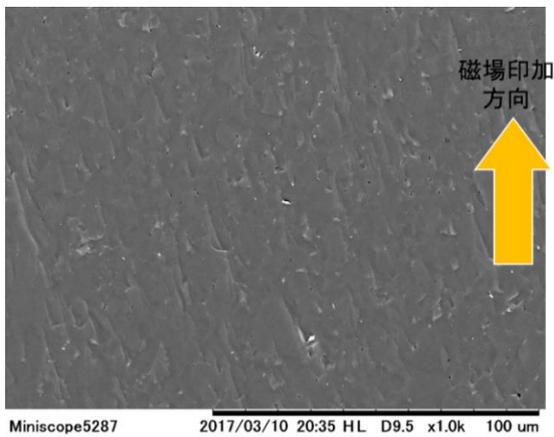


図 3.3.1-2 回転磁場中成形後に SPS で緻密化した c 軸配向 B_4C の破面（緻密化領域）

図 3.3.1-3 回転磁場中成形後に SPS で緻密化した c 軸配向 B_4C の破面（多欠陥領域）

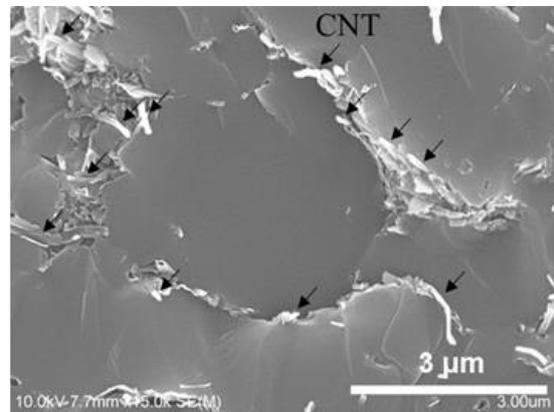
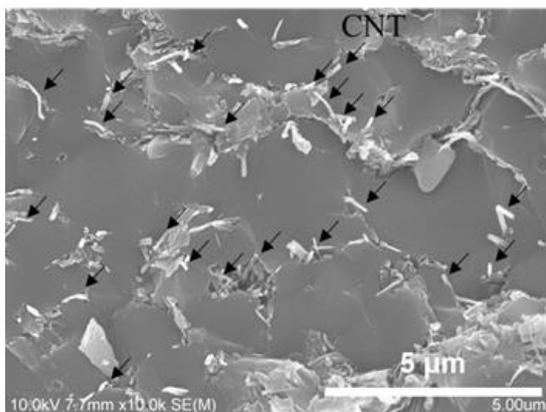


図 3.3.1-4 スリップキャスト法により作製した $B_4C/Al_2O_3/CNT$ 複合セラミックスの微構造の SEM 写真

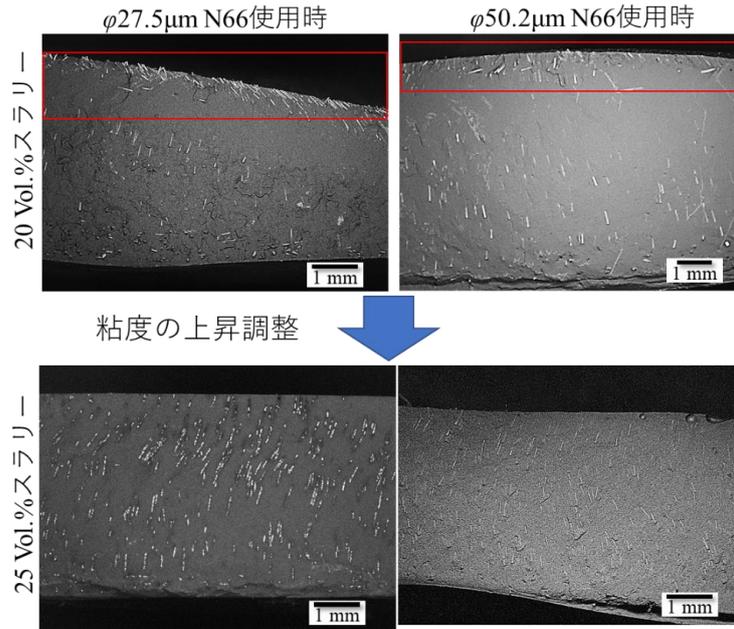


図3.3.1-5 各径N66繊維を含む懸濁液(20, 25 vol%)から作製した成形体断面観察像 (強磁場配向プロセス)

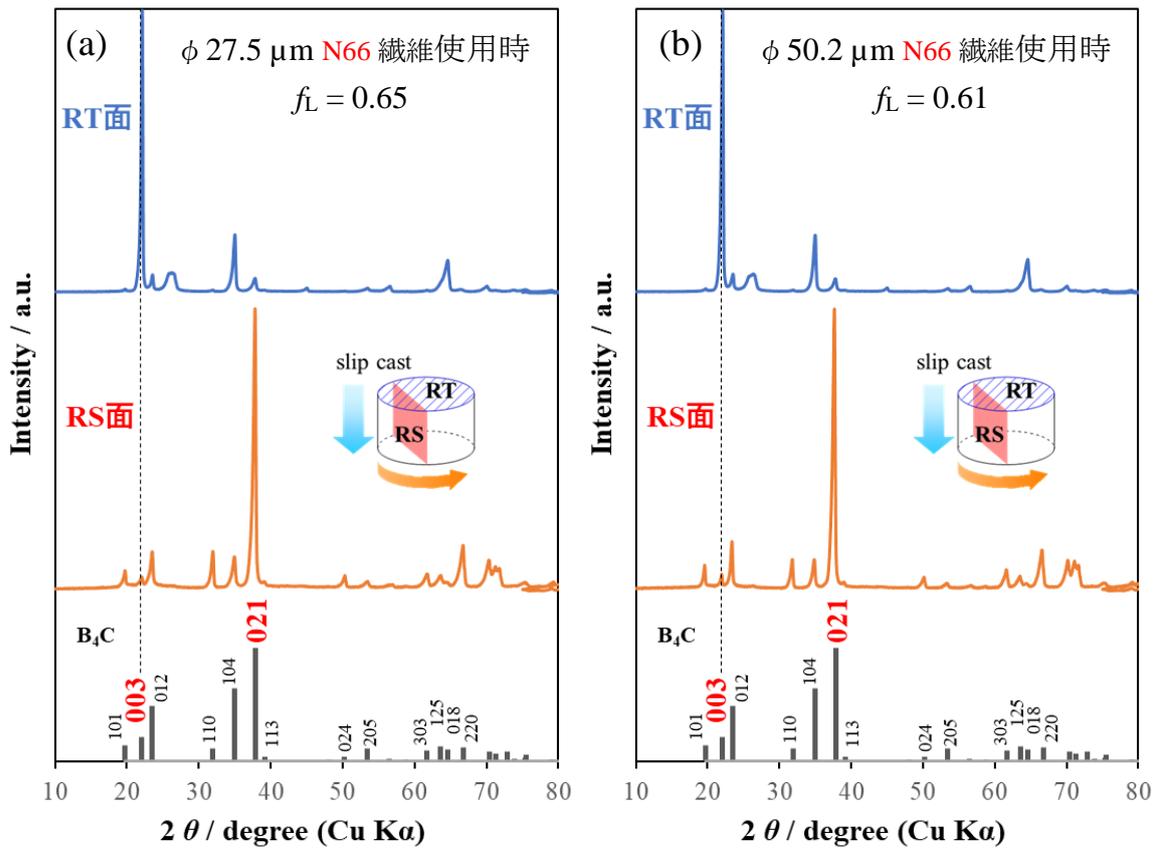


図 3.3.1-6 25 vol%懸濁液から得た回転磁場中(12 T, 1 rpm)成形体の RT、RS 面での XRD パターン (a) 27.5 μm 径 N66 繊維及び(b) 50.2 μm 径 N66 繊維使用時

N66 $\phi 10 \mu\text{m} \rightarrow \phi 7 \mu\text{m}$

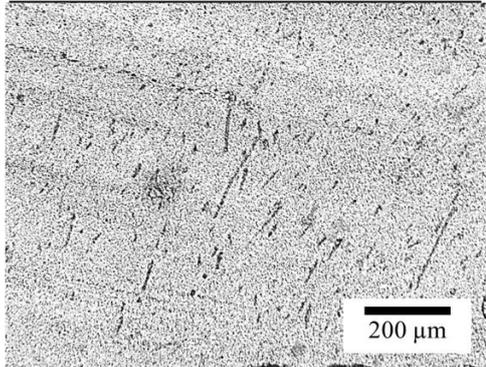


図 3.3.1-7 10 μm N66 繊維を添加した B_4C 焼結体（強磁場配向プロセス）断面 SEM 観察像と焼結体中の空孔径測定

N66 $\phi 27.5 \mu\text{m} \rightarrow \phi 19 \mu\text{m}$

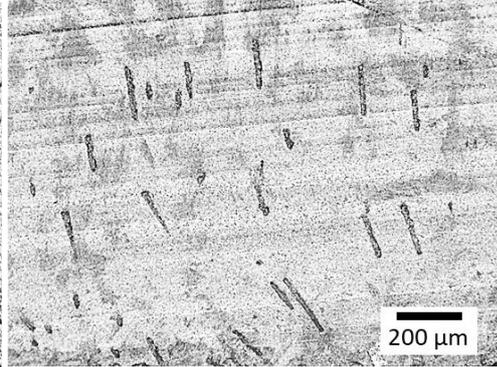


図 3.3.1-8 27.5 μm 径 N66 繊維を添加した B_4C 焼結体（強磁場配向プロセス）断面 SEM 観察像と焼結体中の空孔径測定

N66 $\phi 50.2 \mu\text{m} \rightarrow \phi 35 \mu\text{m}$

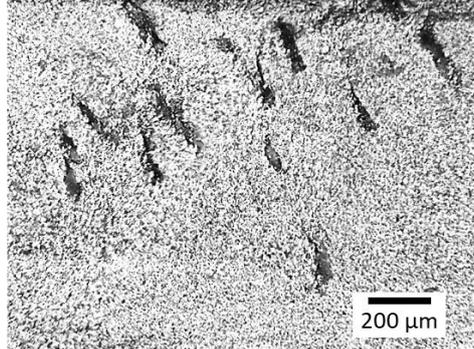


図 3.3.1-9 50.2 μm 径 N66 繊維を添加した B_4C 焼結体（強磁場配向プロセス）断面 SEM 観察像と焼結体中の空孔径測定

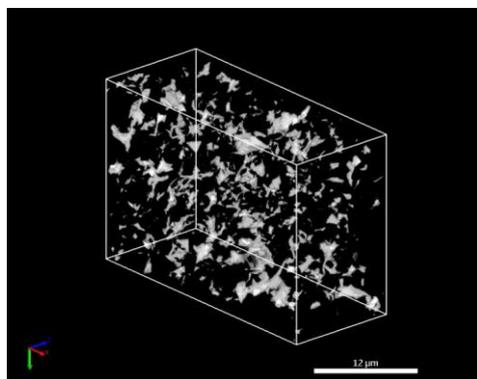


図 3.3.1-10 N66 繊維（繊維径 $\Phi 10 \mu\text{m}$ ）を用いた B_4C 基セラミック制御材（スリップキャスト法）の 3 次元 SEM 画像

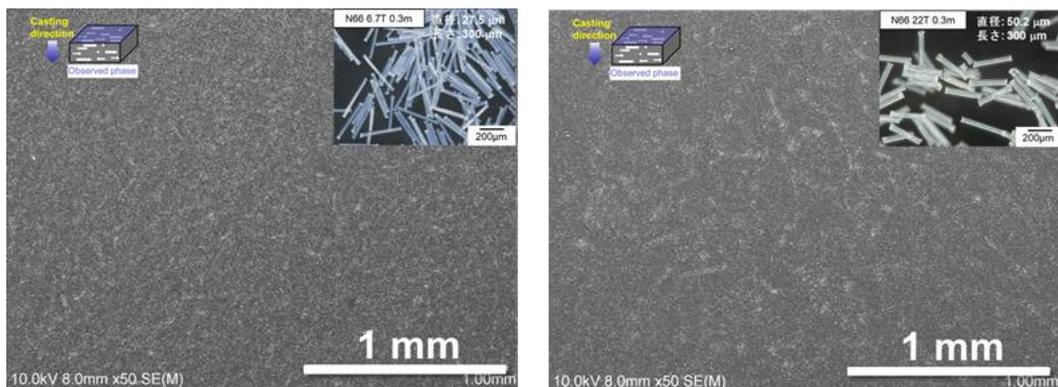


図 3.3.1-11 N66 繊維（繊維径 $\Phi 27.5 \mu\text{m}$ 及び $\Phi 50.2 \mu\text{m}$ ）を用いた B_4C 基セラミック制御材（スリップキャスト法）の SEM 写真

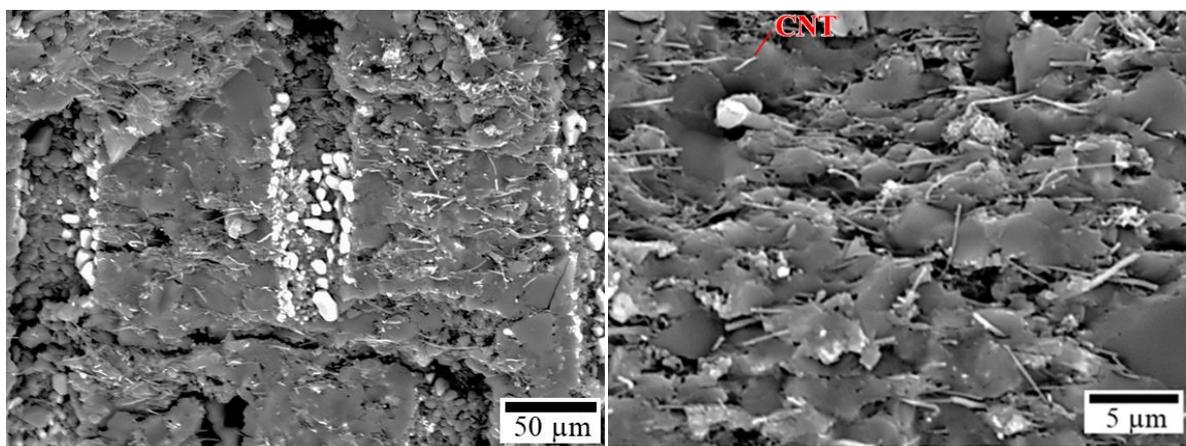


図 3.3.1-12 4 成分系懸濁液の調製から得た B_4C 基セラミックス（強磁場配向プロセス）の破断面 SEM 観察像（気孔付近の高倍率観察像）

図 3.3.1-13 4 成分系懸濁液の調製から得た B_4C 基セラミックス（強磁場配向プロセス）の破断面 SEM 観察像（母相の高倍率観察像）

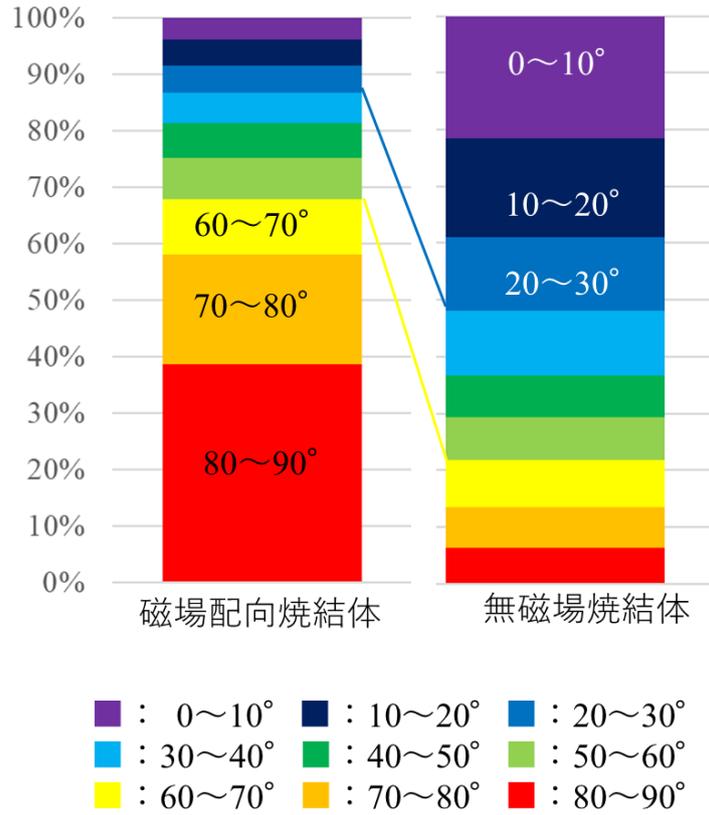


図 3.3.1-14 磁場印加有/無の B₄C 基セラミックス内部の気孔の水平方向に対する各角度分布比率の解析結果

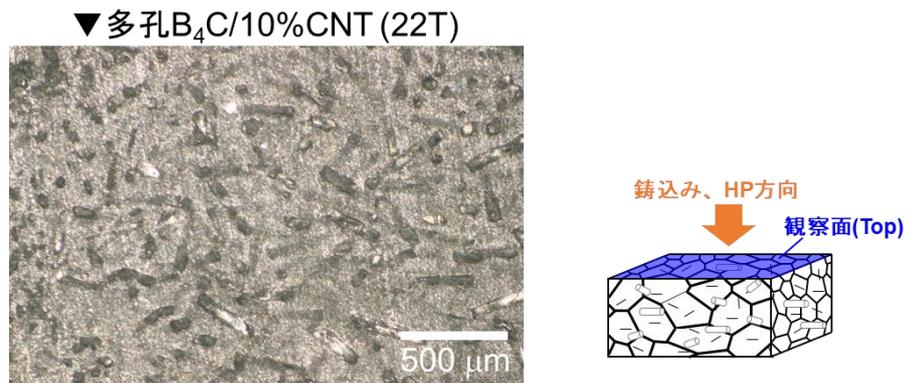


図 3.3.1-15 スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (多孔 B₄C/10 %CNT) の微構造

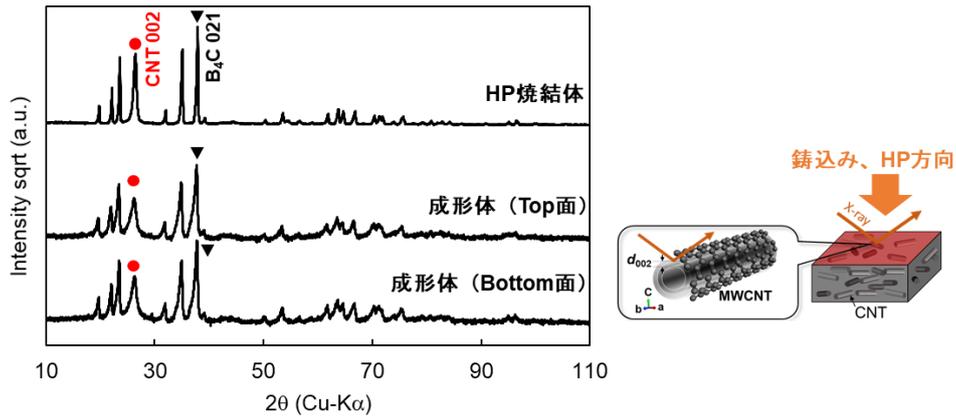


図 3.3.1-16 スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (多孔 B₄C/10 %CNT) 中の CNT 配向

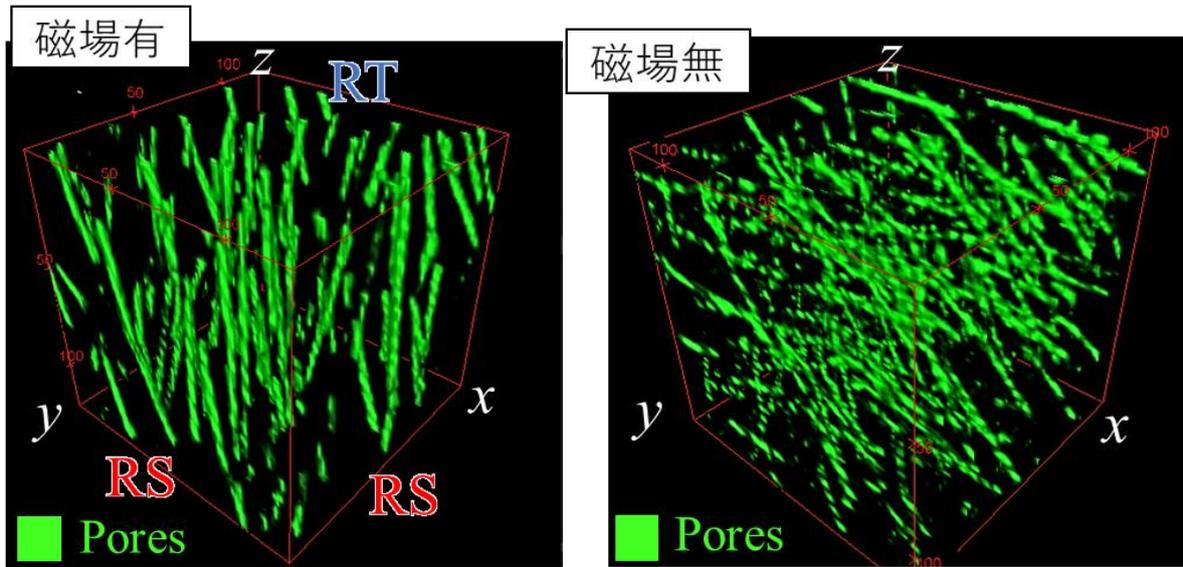


図 3.3.1-17 X線 CT 法により取得した(左)磁場配向及び(右)磁場印加無し B₄C 基セラミック内部の気孔の 3 次元分布投影

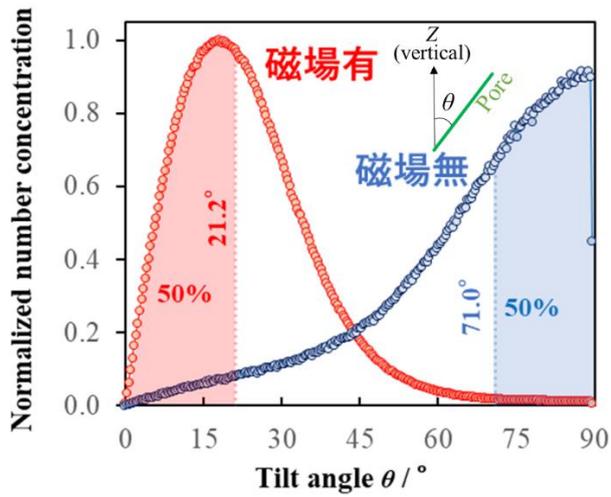


図 3.3.1-18 SPS 試料での柱状気孔配向角度分布

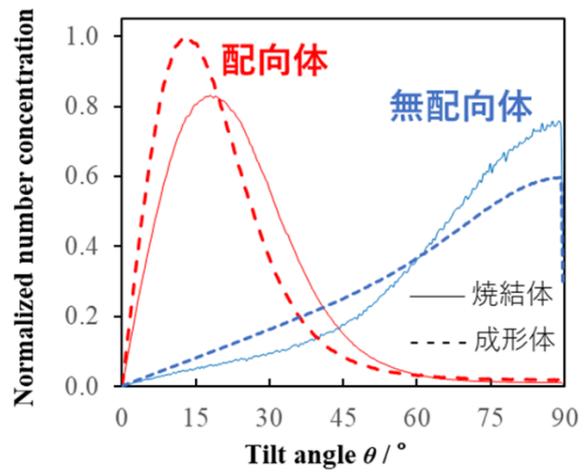


図 3.3.1-19 SPS 前後での柱状気孔配向角度分布変化

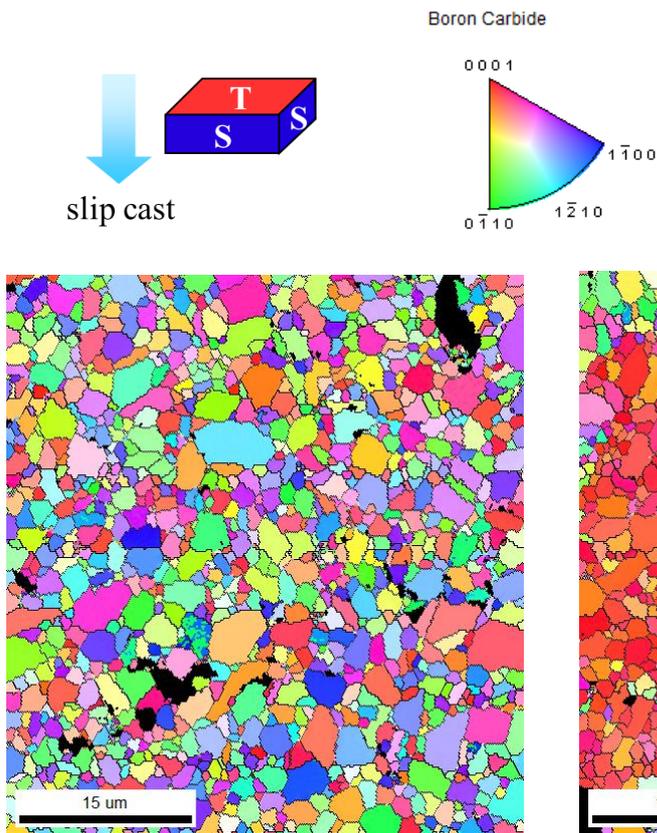


図 3.3.1-20 ランダム B₄C 焼結体での EBSD マップ

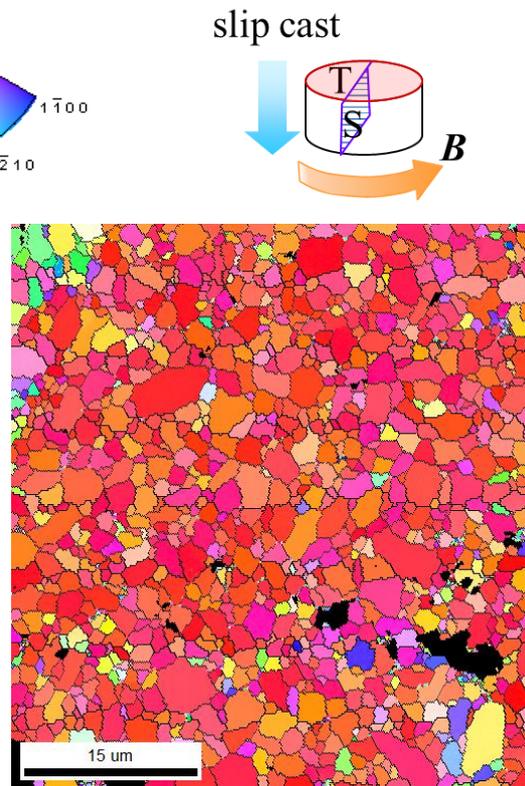


図 3.3.1-21 B₄C 焼結体の回転磁場平行面での EBSD マップ

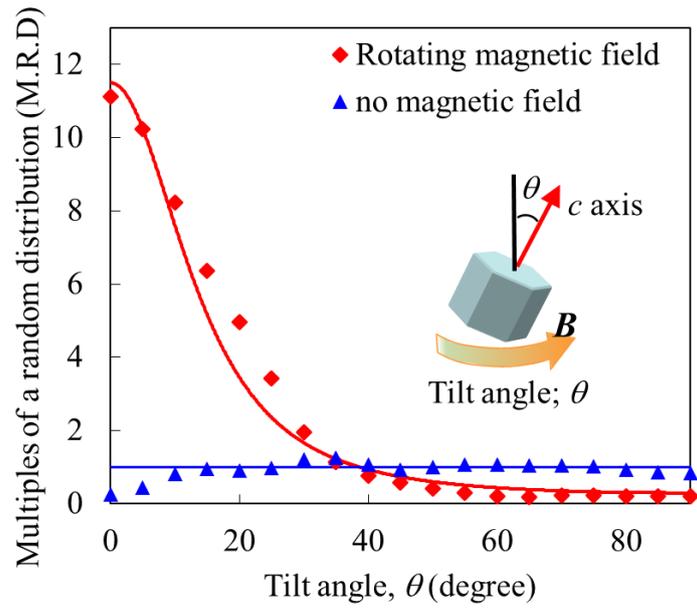


図 3.3.1-22 B₄C 母相の c 軸配向角度分布

3.3.2 熱的特性評価【H28-R1】

3.3.2.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28-H30】

平成 28 年度

(1) 小型高周波誘導加熱装置を用いた熱衝撃試験方法の確立

小型高周波誘導加熱装置（急速加熱・急冷熱衝撃試験装置、SK メディカル電子（株）製）を用いた急冷処理による熱衝撃試験について、試験装置の設計、試験方法及び試験条件を確立した。図 3.3.2-1 に急速加熱・急冷熱衝撃試験装置及び誘導加熱部の外観を示す。誘導加熱部に設置した試料を昇温速度 500 °C/min で加熱し、1000°C に到達後、10 min 保持した直後に誘導加熱部直下の試料急冷用冷却水タンクに落下させることで熱衝撃試験を実施した。加熱中の試料の様子を CCD カメラ（FL3-U3-32S2C-CS, NRD）でその場観察を行った。試料（カーボンるつぼ）温度は放射温度計により測定した。

熱衝撃試験については、B₄C 基セラミック制御材の熱衝撃試験に先立って、試験方法及び試験条件を検討するため、代表的なセラミック材料であるアルミナ（Al₂O₃）、炭化ケイ素（SiC）及び窒化ケイ素（Si₃N₄）を用いた耐熱衝撃性評価を実施した。本試験における実際の加熱プログラム及び加熱中・急冷直後の SiC 試料を図 3.3.2-2 に示す。試料が目標試験温度 1000°C で一様に加熱されている様子が見られ、冷却水タンクに落下直後の試料全体が完全に水没している様子を確認した。本試験で用いた Al₂O₃、SiC 及び Si₃N₄ のうち、SiC は図 3.3.2-2 に示すように急冷時の熱衝撃による試料の破壊が生じた。急冷後の試料の微構造を SEM により観察したところ、図 3.3.2-3 に見られるように微小亀裂が試料全体に伝播しており、 $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$ の熱衝撃による亀裂生成が確認された。本試験では小型高周波誘導加熱装置を用いた急速加熱・急冷システムを確立するとともに、テストサンプルによる模擬試験を実施し、本研究で新たに導入した急速加熱・急冷熱衝撃試験装置の実用性を実証した。本装置は、加熱に関しては高周波誘導加熱による高速昇温、冷却に関してはガス急冷及び水中投下急冷可能な装置設計としており、熱衝撃試験方法及び試験条件の目処付けができた。

続けて、上記の試験条件で B₄C 試料の熱衝撃試験を実施した。評価試料として、B₄C に焼結助剤として Al₂O₃ を 5 vol% 添加し、ホットプレス（1950°C）により作製したものを用いた。他のセラミックス試料と同様に割れの発生が観察され（図 3.2.2-4）、B₄C 試料においても熱衝撃による破壊挙動が確認されたことから、本研究で新たに導入した急速加熱・急冷熱衝撃試験装置の実用性を実証できた。

(2) 実機 B₄C 制御材の熱伝導率測定

熱伝導率 κ は物質中での熱の流れやすさを表しており、熱拡散率 α 、比熱 C 、密度 ρ と以下の関係にある。

$$\kappa = \alpha \cdot C \cdot \rho$$

本研究では高速実験炉「常陽」で使用されている実機 B₄C 制御材を評価試料として、既存のレーザーフラッシュ装置による熱拡散率測定、平成 28 年度に導入した高温示差走査熱量計（図 3.3.2-5）による比熱測定を実施した。

実機 B₄C 制御材の室温~1000°C の熱拡散率及び比熱を図 3.3.2-6 及び図 3.3.2-7 にそれぞれ示す。一般的にセラミックスの熱拡散率は試験温度の上昇に伴い低下し、比熱は試験温度の上昇に伴い上昇する傾向を示す。本研究において、実機 B₄C 制御材では試験温度が高くなるに従って熱拡散率は低くなり、比熱は高くなる傾向を示し、一般的なセラミック材料と同様の傾向を示した。以上の結果から、レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定及び高温示差走査熱量計による比熱測定について目処づけができた。

平成 29 年度

(1) 実機 B₄C 制御材及び CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の熱衝撃試験

B₄C 基セラミック制御材の寿命評価において耐熱衝撃性を評価することは非常に重要となる。そこで、小型高周波誘導加熱装置を用いて CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の熱衝撃試験を実施した。評価試料には、ホットプレス法により作製した 10 vol% CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材 (85 vol%B₄C/5 vol%Al₂O₃/10 vol% CNT) 及び高速実験炉「常陽」で使用されている実機 B₄C 制御材について、厚さ約 1 mm、直径 10 mm のペレットを用いて行った。試料を昇温速度 300 °C/min で加熱し、600 °C に到達後、30 min 保持した直後に誘導加熱部直下の試料急冷用冷却水タンクに落下させることで熱衝撃試験を実施した。試料 (カーボンるつぼ) 温度は放射温度計により測定した。熱衝撃試験後の特性評価として、試験ごとに試料を回収して、顕微鏡観察により試料端部表面等のクラック発生・成長を観察した。

熱衝撃試験を 9 回実施した後の実機 B₄C 制御材及び CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の観察結果を図 3.3.2-8 及び図 3.3.2-9 に示す。実機 B₄C ペレットの熱衝撃試験を実施したところ、 $\Delta T=600$ °C の熱衝撃により、1 回目から急冷時の熱衝撃による亀裂生成が確認された。試験回数の増加に伴い微小亀裂が試料全体に伝播しており、試験 5 回目で亀裂成長に伴う試料の破損も観察された。一方で、B₄C/Al₂O₃/CNT 複合セラミックスでは、CNT が架橋することで亀裂成長が抑制され、9 回熱衝撃試験を実施しても試料の破損は生じなかった。電子顕微鏡により微構造観察を行ったところ、亀裂サイズは 200 nm 程度だった。また、別ロットの CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材を用いて熱衝撃試験を 9 回実施したところ、上記試料と同様に試料の破損は生じず、亀裂成長が抑制されている様子が確認された (図 3.3.2-10)。以上の結果から、B₄C 制御材の克服課題である熱応力による割れに対して、CNT の添加により耐熱衝撃性に優れた B₄C 基セラミックスの作製が可能であることが判明した。

(2) CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の熱伝導率測定

CNT 添加量が 0、2、10 及び 15 vol% となるように調製した CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材について熱伝導率測定を実施し、CNT 添加量が B₄C 基セラミック制御材の熱伝導率に与える影響を評価した。また、アルキメデス法により密度測定を行った。厚さ約 1 mm、直径 10 mm のペレットを用いて既存のレーザーフラッシュ装置を用いて熱拡散率及び比熱を測定し、熱伝導率を算出した。

CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の熱伝導率の温度依存性を図 3.3.2-11 に示す。CNT 添加量の増加に伴い、B₄C 基セラミックの熱伝導率は高くなる傾向を示した。一方、CNT の配向に依存した熱伝導率の異方性が確認された。CNT はホットプレスの加圧方向に対して垂直方向に配向しているものと考えられる。CNT の配向に対して平行方向において、B₄C/2 vol% CNT が 32.8 W/m·K の高い値を示した。

以上の結果から、CNT 添加量と熱伝導率の相関性を明らかとした。CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の作製により、本研究における到達目標値である熱伝導率 30 W/m·K が達成され、高性能 B₄C 基セラミック制御材の創製に向けた目途付けができた。

平成 30 年度

(1) 熱衝撃試験による CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の残存強度評価

B₄C 基セラミック制御材の耐熱衝撃性を定量的に評価するため、熱衝撃試験による CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の残存強度評価を実施した。評価試料は、CNT 添加量 (0-15 vol%) の異なる B₄C 基セラミック制御材 (95-80 vol%B₄C/0-15 vol% CNT/5 vol% Al₂O₃) をホットプレス法により作製し、3^l×4^w×30^t mm に加工して用いた。評価試料を小型高周波誘導加熱装置を用いて昇温速度 300 °C/min で加熱し、所定の温度 (300-450 °C) に到達後、30 min 保持した直後に誘導加熱部直下の試料急冷用冷却水タンクに落下させることで熱衝撃試験を行った。熱衝撃試験後にクロスヘッドスピード 0.5 mm/min で曲げ試験を行うことで残存強度を測定した。これにより、CNT 添加量が B₄C 基セラミック制御材の耐熱衝撃性に与える影響を定量的に評価した。ホットプレス法により作製した B₄C 基セラミック制御材の破断面 SEM 写真を図 3.3.2-12 に示す。ホットプレス法の加圧方向に対して垂直な面内において CNT が二次元的にランダムに配向している様子が観察された。また、添加量に関わらず CNT は B₄C 母相中に均質に分散していた。熱衝撃試験後の B₄C 基セラミック制御材の残存強度を図 3.3.2-13 に示す。CNT を含まない B₄C 基セラミックでは、急冷温度が 300 °C 以下のときに強度低下が生じた。これは、熱衝撃により試料に損傷が加えられたことを示す。一方で、CNT 添加による耐熱衝撃性の向上が確認され、CNT を 15 vol% 添加した試料では急冷温度が 450 °C になるまで強度低下は見られず、良好な耐熱衝撃性を示した。CNT 添加により強度低下の起こる急冷温度は 150 °C 以上増加し、CNT 添加が B₄C 基セラミック制御材の耐熱衝撃性の向上に有効であることを明らかにした。

上記の残存強度評価により判明した CNT 添加による耐熱衝撃性の向上が何に起因するかを検討するため、熱的及び機械的特性から熱衝撃パラメーター R' を算出した。これにより、熱応力による亀裂生成に対する抵抗値を材料の物性に基づいて定量的に評価することが可能となる。その結果を表 3.3.2-1 に示す。比較評価のため、高速実験炉「常陽」で使用されている実機 B₄C 制御材の測定結果もあわせて示す。実機 B₄C 制御材の R' は 4.0 kW/m を示しており、一方で、本研究で作製した B₄C 基セラミック制御材では CNT 添加量の増加に伴い R' の増加傾向が確認され、85 vol%B₄C/10 vol% CNT/5 vol% Al₂O₃ では最大値 10.6 kW/m を有する制御材が得られた。これは、当初の達成目標値である実

機 B₄C 制御材の 2 倍の R' を大きく超える値であり、物性評価を通してこの優れた耐熱衝撃性は CNT 添加による弾性率の減少と熱伝導率の増加に起因することが明らかとなった。

(2) CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の熱伝導率測定

3.2.1.1 及び 3.2.2.1 で得られたスリップキャスト法及び強磁場配向プロセスにより作製した B₄C 基セラミック制御材の熱伝導率を評価した (図 3.3.2-14)。平成 30 年度は、CNT の配向に対して垂直方向の熱的特性を評価した。気孔率の低い B₄C 基セラミック制御材では、CNT 配向方向に対して垂直な方向においても熱伝導率は室温で 30 W/m·K を上回ることが判明した。また、室温から 600 °C までの温度域では、気孔率の増加に伴い熱拡散率の低下が確認されたが、600-1000 °C では大きな差は見られなかった。

3.3.2.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】

(1) 目的

平成 30 年度に引き続き、小型高周波誘導加熱装置を用いた熱衝撃試験による B₄C 基セラミック制御材の耐熱衝撃性の評価と得られた試料の熱伝導率測定を実施し、これまでの成果と合わせて高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の熱的特性に関して得られた知見を整理し、目標達成度を評価した。

(2) 熱衝撃試験による高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の残存強度評価

前年度に引き続き、高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の耐熱衝撃性を定量的に評価するため熱衝撃試験による残存強度評価を実施した。評価試料には 3.2.1.2 及び 3.2.2.2 でスリップキャスト法及び強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (貫通型気孔を有する B₄C/10 %CNT) を 2.1×2.8×18 mm に加工して用いた。スリップキャスト法により作製した制御材は CNT 及び貫通型気孔が面内配向しており、B₄C 結晶はランダム配向である。一方で、強磁場配向プロセスにより作製した制御材は CNT が一軸配向しており、それに対して垂直方向に貫通型気孔及び B₄C 結晶の c 軸方向が一軸配向している。評価試料を小型高周波誘導加熱装置を用いて昇温速度 300 °C/min で加熱し、所定の温度 (300-600 °C) に到達後、30 min 保持した直後に誘導加熱部直下の試料急冷用冷却水タンクに落下させることで熱衝撃試験を行った。熱衝撃試験後にクロスヘッドスピード 0.5 mm/min で曲げ試験を行うことで残存強度を測定した。このとき、スリップキャスト法により作製した試料は鑄込み方向及び HP 焼結方向に対して垂直な面を引張面とした。強磁場配向プロセスにより作製した試料は、図 3.3.2-15 に示すとおり、回転磁場方向に対して垂直な面 (強磁場配向-S) 及び平行な面 (強磁場配向-T) をそれぞれ引張面として曲げ試験を実施した。

熱衝撃試験後の高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の残存強度を図 3.3.2-16 に示す。また、比較評価のために高速増殖原型炉「もんじゅ」で使用されている実機 B₄C 制御材の残存強度もあわせて図中に示した[1]。実機 B₄C 制御材は急冷温度が 300 °C 以下のときに強度低下が生じている (臨界温度は 300 °C 以下)。一方で、本研究で作製した高次構

造制御 B₄C 基セラミック制御材は 350 °C 以上まで強度低下は見られず、特に強磁場配向プロセスにより作製した試料では最大 400 °C まで強度が大きく低下することなく、実機 B₄C 制御材と比較して優れた耐熱衝撃性を有することが明らかとなった。曲げ強度においても強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (B₄C/10 %CNT) のほうがスリップキャスト法により作製した試料よりも高い強度を有しており、これは強磁場プロセスによる B₄C 結晶及び CNT の一軸配向制御や貫通型気孔の気孔径が小さいこと (造孔材に N66 繊維(0.9T)を使用していること) に起因しているものと考えられる。強磁場配向プロセスにより配向制御を施した試料からは、配向方向に応じた残存強度の差は見られなかった。

(3) 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の熱的特性評価

3.2.1.2 でスリップキャスト法により作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (作製プロセスにおいて造孔材と CNT を加えていない緻密 B₄C、CNT を加えた緻密 B₄C/10 %CNT、及び貫通型気孔を導入した多孔 B₄C/10 %CNT) について、熱拡散率をレーザーフラッシュ法(LF 法)により測定した (図 3.3.2-17)。緻密 B₄C/10 %CNT 及び多孔 B₄C/10 %CNT では、CNT の配向方向に応じた異方的な熱拡散率が現れており、CNT 配向方向で優れた熱拡散率を示した。また、貫通型気孔を有する多孔 B₄C/10 %CNT で熱拡散率の低下が確認された。緻密 B₄C 及び緻密 B₄C/10 %CNT の比熱容量を DSC を用いて測定した結果、図 3.3.2-18 に示すように、10 vol% の CNT 添加では比熱容量に大きな差は現れなかった。文献では B₄C 及び CNT の室温における比熱容量はそれぞれ 1.00 及び 0.73 J/g・K であり、計算値では B₄C/10 %CNT の比熱容量は 0.97 J/g・K となるため、今回の測定値である 0.98 J/g・K は妥当な値といえる。得られた熱拡散率、比熱容量及び密度から熱伝導率を算出した結果、図 3.3.2-19 に示すように室温では緻密 B₄C (34.1 W/m・K) が最も高い熱伝導率となり、続いて緻密 B₄C/10 %CNT (30.5 W/m・K)、多孔 B₄C/10 %CNT (25.9 W/m・K) の順となった。令和元年度の熱的特性評価からは、前年度までの結果とは異なり、CNT 添加による CNT 配向方向における室温付近での熱伝導率の増加は確認されなかった。これについては、下記のように考察する。過去の文献からは B₄C/CNT 複合材に Al₂O₃ を焼結助剤として添加することで B₄C-CNT 間に数ナノメートルの Al₂O₃ 中間相が存在することが確認されており、加えて Al-B-C-O 化合物または複合材料が CNT 周辺に形成されることで CNT を含む母相の強い結合が示唆されている[4]。そのため、令和元年度に作製した B₄C/10 %CNT 試料においては焼結助剤として Al₂O₃ を添加していないため、前年度と比較して B₄C-CNT 間の結合が弱かったために CNT の熱伝導率への寄与が小さく、室温付近での熱伝導率が低い値を示したものと考えられる。一方で、高温域では熱伝導率の差は徐々に小さくなり、CNT 配向方向では 400-1000 °C で緻密 B₄C/10 %CNT が最も高い熱伝導率を示す結果となった。上記の熱伝導率に加えて、熱膨張率及び 3.3.3.2 に記述する機械的特性評価の結果から、熱衝撃パラメーター R' を算出した。その結果、表 3.3.2-2 に示すように実機 B₄C 制御材の R' (4.0 kW/m) に対して多孔 B₄C/10CNT の R' は 3.5 kW/m となった。一方で、残存強度評価では多孔

B₄C/10 %CNT において実機 B₄C 制御材よりも 150 °C 高い臨界温度を示したことから、高次構造制御 B₄C 基セラミックスの物性値から算出した熱衝撃パラメーターは熱衝撃試験とは異なる結果となった。

全年度を通して実施した熱的特性評価により、CNT 添加及び貫通型気孔の導入が B₄C 基セラミック制御材の耐熱衝撃性及び熱伝導率に与える影響について明らかにした。熱衝撃試験による残存強度評価から、スリップキャスト法及び強磁場配向プロセスのいずれの作製プロセスにおいても、CNT 添加及び貫通型気孔の導入によって実機 B₄C 制御材よりも 150-200 °C 高い臨界温度を有する B₄C 基セラミック制御材が得られることが判明した。熱伝導率測定では、スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材において CNT の二次元的なランダム配向に応じた異方的な熱伝導率が確認され、微構造評価の結果に対応していた。CNT 配向方向において高い熱伝導率が得られることが明らかとなり、一方で焼結助剤である Al₂O₃ の添加が B₄C-CNT 間の結合を強め、高い熱伝導率を示す可能性が新たに示唆された。スリップキャスト法により作製した試料の物性評価により算出した熱衝撃パラメーター R' は、Al₂O₃ を 5 vol% 添加した B₄C/10 %CNT (緻密 85 vol%B₄C/10 vol% CNT/5 vol% Al₂O₃) において最も高い値 (10.6 kW/m で、実機 B₄C 制御材の約 2.7 倍) を示し、熱伝導率においても 33.5 W/m·K を有する制御材が得られた。CNT 添加による耐熱衝撃性の向上は、熱伝導率の増加に加えて弾性率及び熱膨張率の減少に起因する。一方で貫通型気孔を導入した多孔 B₄C/10 %CNT においては実機 B₄C 制御材よりも低い R' を示したが、熱衝撃試験による残存強度評価の結果からは 150 °C 高い臨界温度を有することが明らかとなり、優れた耐熱衝撃性を示した。

以上のことから、CNT 添加及び貫通型気孔を導入することで実機 B₄C 制御材よりも優れた耐熱衝撃性を有する高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の作製が可能であり、当初の目標を達成したといえる。特に強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (貫通型気孔を有する B₄C/10 %CNT) は熱衝撃試験による残存強度評価において最も優れた耐熱衝撃性 (実機 B₄C 制御材よりも 200 °C 高い臨界温度) を示しており、今後は本試料においても熱衝撃パラメーター R' について検討する必要があると考えられる。

参考文献

- [1] T. Maruyama, *Taikabutsu*, **60** 516-526 (2008).
- [2] T. Maruyama, Proceedings of International Symposium on Environmental Conscious Innovative Materials Processing with Advanced Energy Sources (Ecomap-98), Nov.24-27 464-469 (1998).
- [3] C. K. Gupta, *Materials in Nuclear Energy Applications Vol. II*, Boca Raton, Florida, 1989.
- [4] K. Hirota, Y. Nakayama, M. Kato, S. Nakane, T. Nishimura, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **6** 607-616 (2009).

表 3.3.2-1 CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の熱的及び機械的特性

CNT添加量(vol%)	曲げ強度 σ_f (MPa)	弾性率 E (GPa)	ポアソン比 ν	熱伝導率 k (W/m·K@RT)	熱膨張係数 α ($\times 10^{-6}$ @40-600°C)	熱衝撃破壊抵抗 R' (kW/m)
実機B ₄ C制御材 (常陽)	435 ^[2]	400.3	0.34	28.0	5.0 ^[3]	4.0
0	736	475.9	0.35	31.9	5.1	6.3
2	621	431.6	0.31	36.2	5.1	7.1
10	645	262.9	0.35	33.5	5.0	10.6
15	520	230.0	0.33	31.6	4.9	9.7

*,** 文献値を使用[2, 3]

表 3.3.2-2 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の熱的及び機械的特性

試料	曲げ強度 σ_f (MPa)	弾性率 E (GPa)	ポアソン比 ν	熱伝導率 k (W/m·K@RT)	熱膨張係数 α ($\times 10^{-6}$ @40-600°C)	熱衝撃破壊抵抗 R' (kW/m)
実機B ₄ C制御材 (常陽)	435 ^[2]	400.3	0.34	28.0	5.0 ^[3]	4.0
多孔B ₄ C/10vol%CNT	224	279.9	0.35	25.9	3.8	3.5

*,** 文献値を使用[2, 3]



図 3.3.2-1 急速加熱・急冷熱衝撃試験装置外観及び誘導加熱部

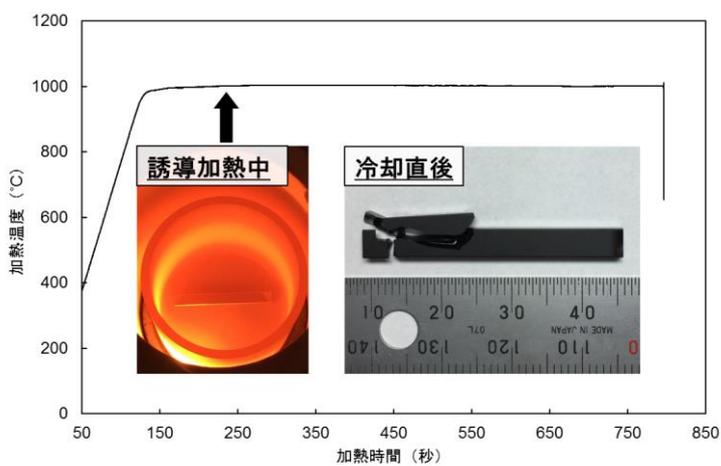


図 3.3.2-2 加熱プログラム及び急冷処理後の SiC 試料

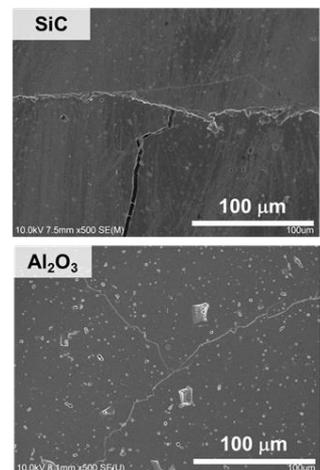


図 3.3.2-3 急冷処理後の微構造 (SiC, Al₂O₃)

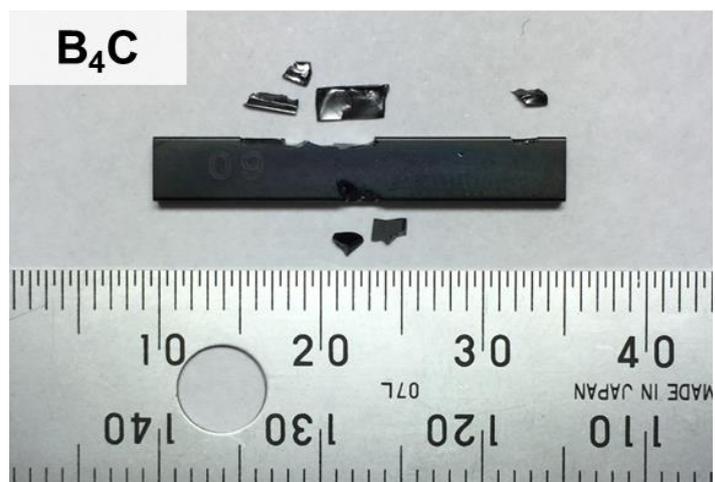


図 3.3.2-4 急冷処理後の B₄C 試料

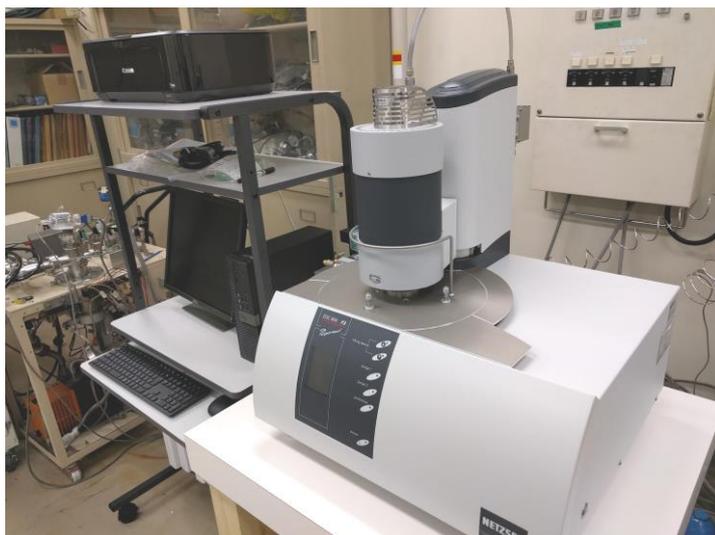


図 3.3.2-5 平成 28 年度に導入した高温示差走査熱量計の外観

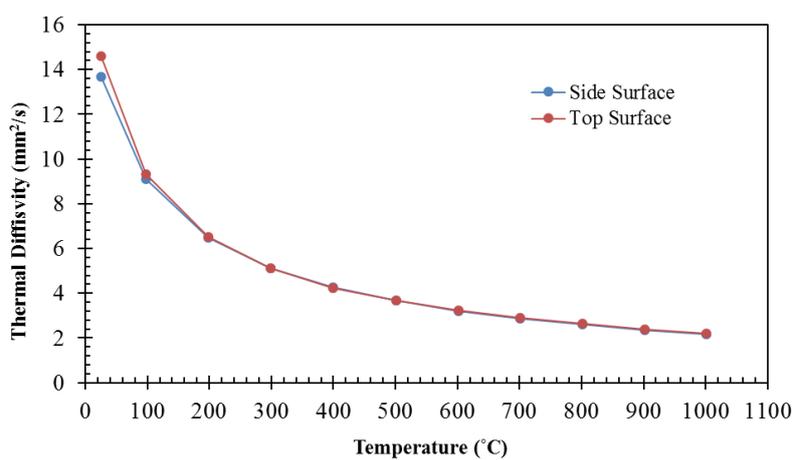


図 3.3.2-6 実機 B₄C 制御材の室温～1000°C の熱拡散率

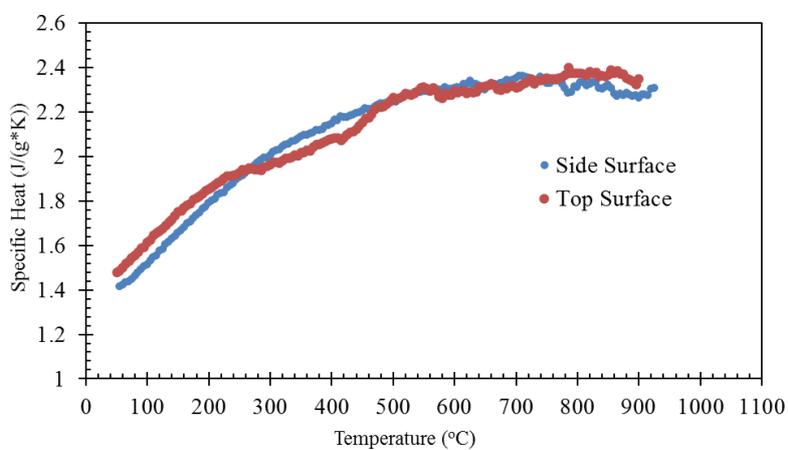


図 3.3.2-7 実機 B₄C 制御材の室温～1000°C の比熱

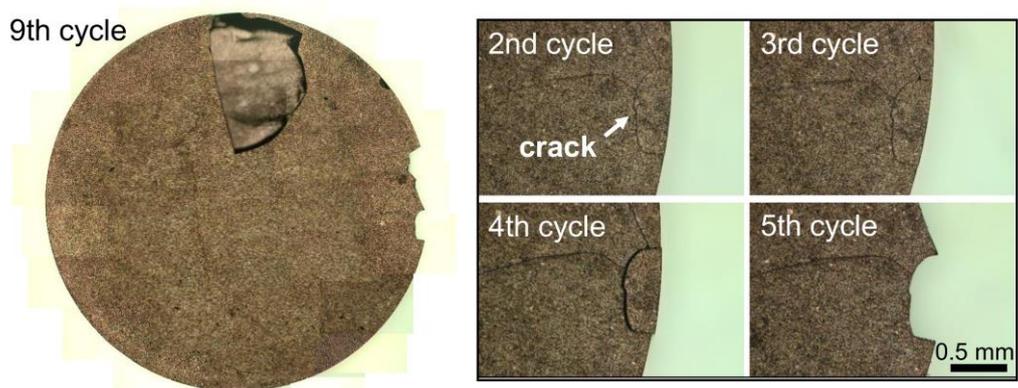


図 3.3.2-8 熱衝撃試験試験後の実機 B₄C 制御材

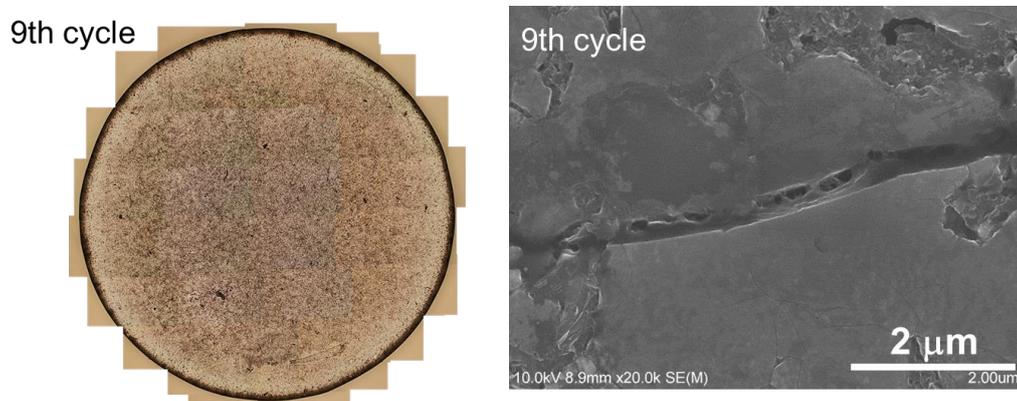


図 3.3.2-9 熱衝撃試験試験後の B₄C/Al₂O₃/CNT 複合セラミックス(1)

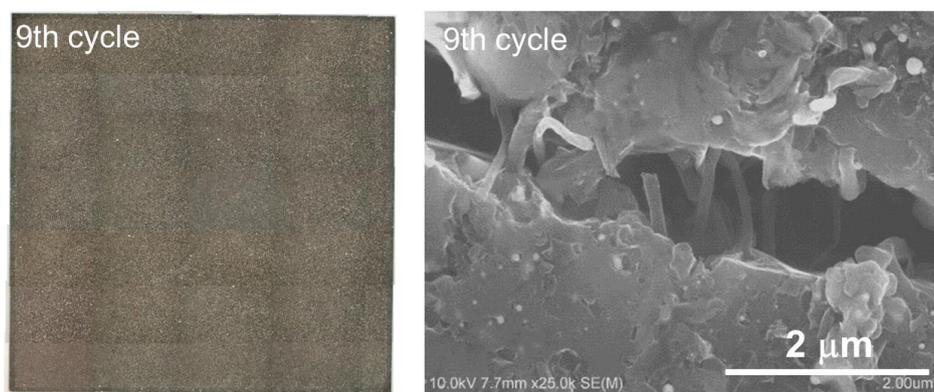


図 3.3.2-10 熱衝撃試験試験後の B₄C/Al₂O₃/CNT 複合セラミックス(2)

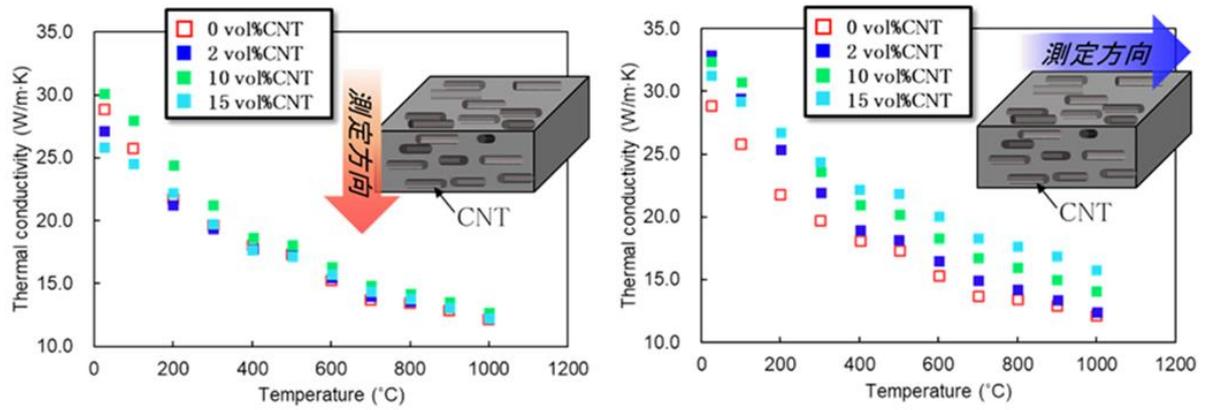


図 3.3.2-11 B₄C/Al₂O₃/CNT 複合セラミックスの熱伝導率

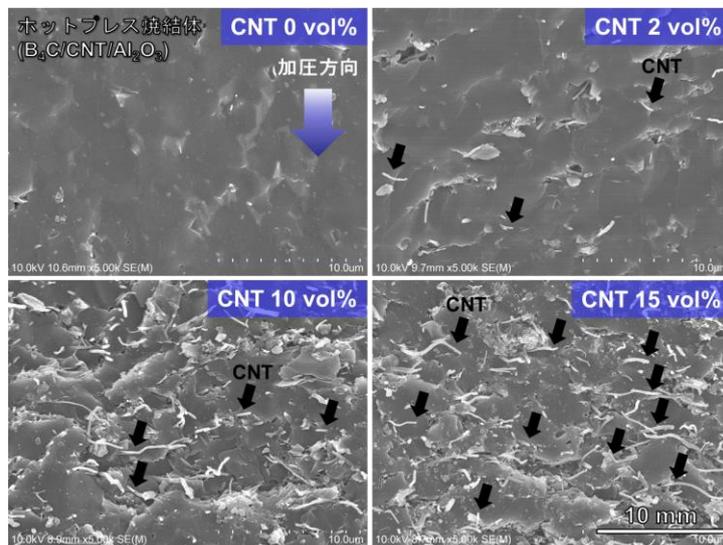


図 3.3.2-12 ホットプレス法により作製した B₄C 基セラミック制御材の破断面 SEM 画像

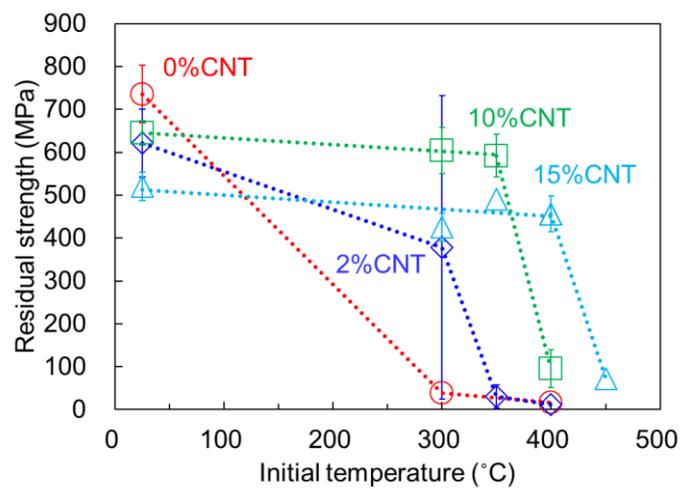


図 3.3.2-13 熱衝撃試験による B₄C 基セラミック制御材の残存強度評価

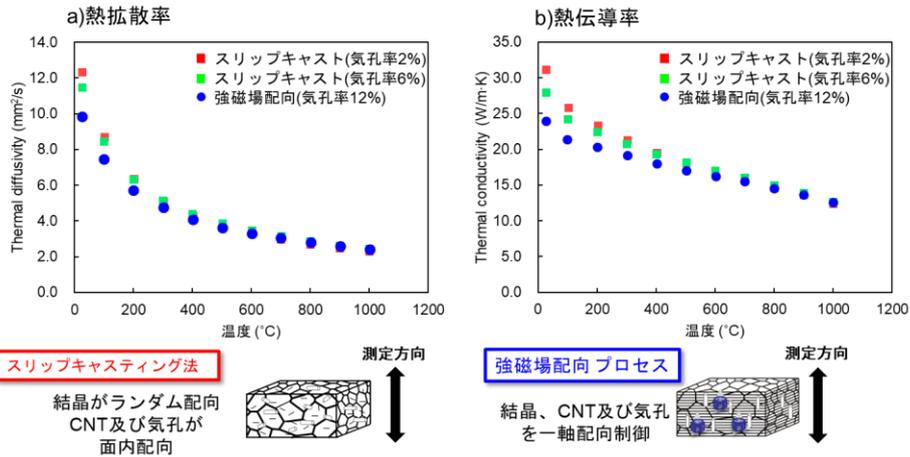


図 3.3.2-14 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の a)熱拡散率及び b)熱伝導率

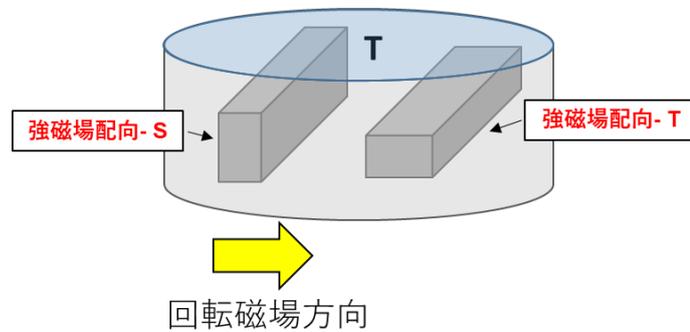


図 3.3.2-15 強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の残存強度評価用試料

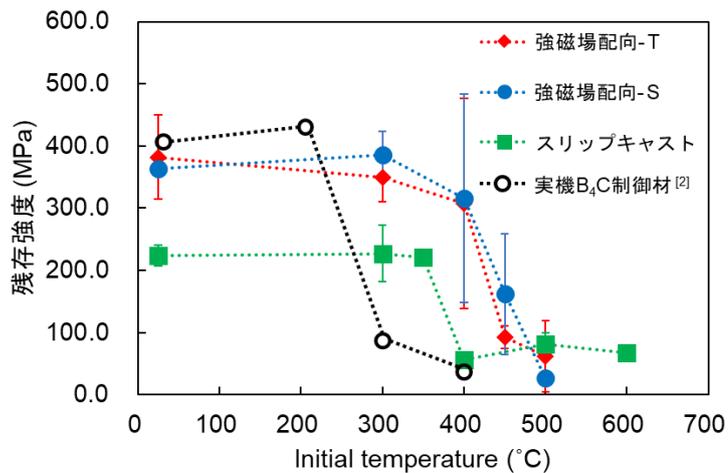


図 3.3.2-16 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (多孔 B₄C/10 %CNT セラミックス) の残存強度評価

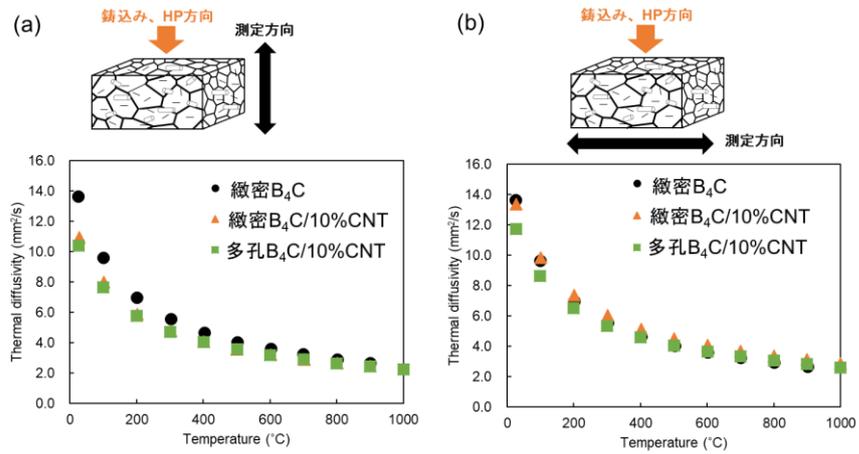


図 3.3.2-17 スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (多孔 B₄C/10 %CNT セラミックス) の熱拡散率

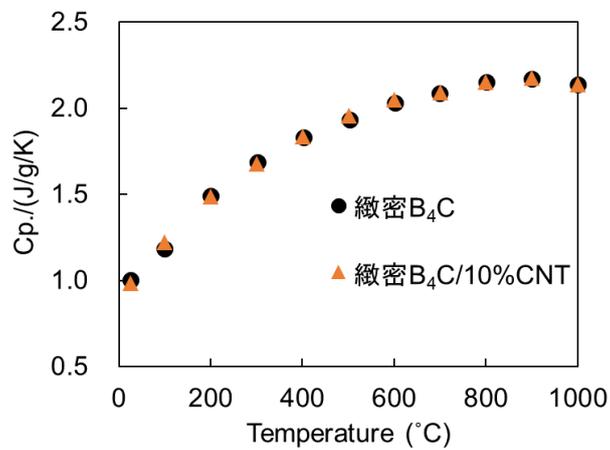


図 3.3.2-18 スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (多孔 B₄C/10 %CNT セラミックス) の比熱容量

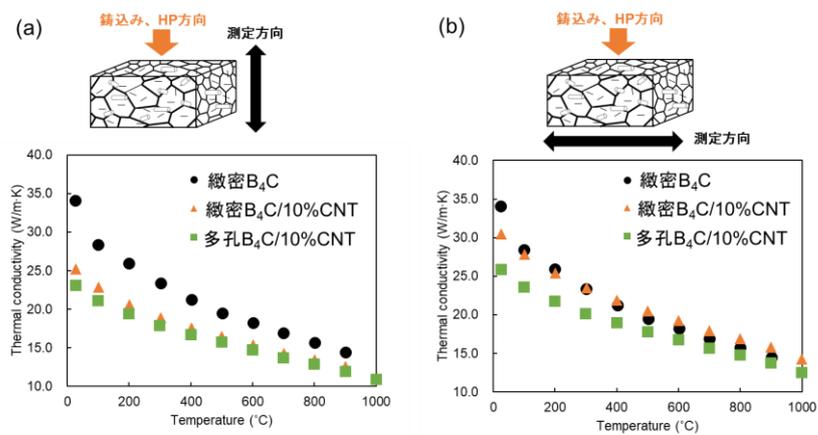


図 3.3.2-19 スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (多孔 B₄C/10 %CNT セラミックス) の熱伝導率

3.3.3 機械的特性評価（東京工業大学、再委託先：物材機構）【H29-R1】

3.3.3.1 平成 29 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H29-H30】

平成 29 年度

(1) 強磁場配向プロセスにより作製した B₄C セラミックスの曲げ強さ評価

物材機構で強磁場配向プロセスにより作製した c 軸配向 B₄C 焼結体、ランダム配向 B₄C 焼結体、Al₂O₃ 焼結助剤添加 c 軸配向 B₄C 焼結体、Al₂O₃ 焼結助剤添加ランダム配向 B₄C 焼結体に関して、3 点曲げ試験による強度試験及びアルキメデス法による焼結密度測定を行った(表 3.3.3-1)。c 軸配向体については、荷重負荷方向が c 軸と平行、または垂直となる方位での試験を行い、曲げ強度の異方性を評価した。B₄C 焼結体、Al₂O₃ 焼結助剤 B₄C 焼結体とともに、c 軸垂直方向に亀裂が進展する場合に強度が高いことが示された。しかしながら、助剤無添加焼結体では、焼結密度が低いにも関わらずランダム配向体の強度が配向体よりも高くなった。今後は劈開方向との関連も含めて考察する必要がある。Al₂O₃ を添加した試料では、焼結助剤として Al₂O₃ を使用しているにも関わらず焼結密度が無添加試料よりも低下した。これは、焼結温度が高すぎるなど適切でなかったことが要因として考えられる。また、密度が低いにも関わらず、助剤無添加試料よりも強度が高くなった。助剤添加での第二相生成による分散強化機構の有無などをさらに調べていく必要がある。試験片の破断面 SEM 観察像を以降の図 3.3.3-1(c 軸配向 B₄C 焼結体 c 軸 // 亀裂進展方向、c 軸 ⊥ 亀裂進展方向)、図 3.3.3-2(ランダム配向 B₄C 焼結体)、図 3.3.3-3(Al₂O₃ 焼結助剤添加 c 軸配向 B₄C 焼結体 c 軸 // 亀裂進展方向、c 軸 ⊥ 亀裂進展方向)、図 3.3.3-4(Al₂O₃ 焼結助剤添加ランダム配向 B₄C 焼結体)に示す。いずれの試料も荷重負荷によって粒内破壊モードで亀裂が進行していることが明らかとなった。

平成 30 年度

(1) 配向気孔を導入した結晶配向 B₄C 基セラミックスの 3 点曲げ強度測定

物材機構で 2 成分系懸濁液(全固形分率 20 vol%、うち B₄C 85 %、N66 繊維 15 %)の強磁場印加スリップキャストを経て作製された c 軸配向多孔質 B₄C 焼結体(Al₂O₃ 助剤無し、CNT 添加無し、気孔率約 15 %)に関して、3 点曲げ試験による平均曲げ強度測定及びアルキメデス法による平均焼結密度測定を行った(表 3.3.3-2)。なお、各値は標準偏差(1σ)を付記している。c 軸配向による異方性を評価するため、荷重負荷方向が c 軸と平行、または垂直となる方位での試験を行い、曲げ強度を測定した。なお、本試料は材料組織内に柱状気孔が平行に配向した状態で導入されており、c 軸に平行または垂直に荷重をかけるということは柱状気孔に対しても同時に平行または垂直に荷重をかけているとも言い換えられる。緻密焼結体の場合とは逆に c 軸平行方向に亀裂が進展する場合に強度が有意に高く、試料が機械的特性について異方性を有することを明らかにした。これは気孔が亀裂を進展させやすい方向に配向しているためと考えられる。また、試験片の破断面 SEM 観察像を図 3.3.3-5(c 軸配向多孔質 B₄C 焼結体 c 軸 // 亀裂進展方向、c 軸 ⊥ 亀裂進展方向)に示す。いずれの試料も母相に焼結欠陥が多数認められ、荷重負荷によって粒界破壊モードで亀裂が進行していることが明らかとなった。

前年度に曲げ強度を評価していた試料に関して、超音波パルス法を用いてヤング率を測定した。表 3.3.3-3 に焼結緻密体のヤング率を c 軸配向 B₄C、ランダム配向 B₄C、Al₂O₃ 焼結助剤添加 c 軸配向 B₄C、Al₂O₃ 焼結助剤添加ランダム配向 B₄C について、c 軸平行方向及び垂直方向で示した。Al₂O₃ 助剤の有無に関わらず c 軸平行方向でのヤング率が大きくなり、配向体とランダム体で密度が同程度の Al₂O₃ 助剤添加焼結体の場合には、ランダム体でのヤング率は c 軸方向と垂直方向との間となった。しかし、助剤を添加していない場合には、ランダム体での密度が低くなったためにヤング率も小さくなったと考えられる。

3.3.3.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】

(1) 目的

東工大でスリップキャスト法により作製した B₄C 基セラミック制御材及び物材機構で強磁場配向プロセスにより作製した B₄C 基セラミック制御材の機械的特性（強度、弾性率、破壊靱性等）を試料作製したそれぞれの機関にて評価し、これまでの成果と合わせて高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の機械的特性に関して得られた知見を整理し、目標達成度を評価した。

(2) スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の機械的特性評価

3.2.1.2(4)でスリップキャスト法により作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の機械的特性を評価した。超音波パルス法により測定した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の弾性率を図 3.3.3-6 に示す。鋳込み方向及び HP 焼結方向に対して垂直及び平行方向においてそれぞれ弾性率の測定を行った結果、わずかに異方性が確認され、CNT 配向方向において低い弾性率となった。また、CNT 添加及び貫通型気孔の導入により弾性率は大きく減少し、多孔 B₄C/10 %CNT において最小値 280 GPa が得られた。弾性率が低いほど熱衝撃の際の熱応力が緩和されるため、耐熱衝撃性の向上が期待される。続けて、得られた高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の曲げ強度を表 3.3.3-4 に示す。比較評価のために高速増殖原型炉「もんじゅ」で使用されている実機 B₄C 制御材の曲げ強度もあわせて図中に示した[1]。緻密 B₄C が最も高い強度を示し（536 MPa、気孔率 0.8 %）、続いて実機 B₄C 制御材（435 MPa、気孔率 5 %）、多孔 B₄C/10 %CNT（224 MPa、気孔率 6.0 %）の順となった。気孔率が増加するにつれて曲げ強度の低下が確認された。得られた曲げ強度は、3.3.2.2 の熱的特性評価（耐熱衝撃性の検討）に資した。

(3) CNT 添加/無添加の多孔質配向 B₄C 基セラミックの 3 点曲げ強度試験

強磁場配向プロセスにより作製した c 軸配向多孔質 B₄C 焼結体(Al₂O₃ 助剤無し、CNT 添加無し、成形体のエタノール前処理有り、気孔率約 8.7 %)及び 3.2.2 の CNT 分散条件検討にて言及した二種の分散条件の CNT を含む c 軸配向多孔質 B₄C 焼結体(Al₂O₃ 助剤無し、CNT_{DNA-PEI600} または CNT_{acid-PDDA} のいずれかを添加、成形体のエタノール前処理有

り、平均気孔率約 7.5 %)に関して、3 点曲げ試験による平均曲げ強度測定及びアルキメデス法による平均焼結密度測定を行った(表 3.3.3-5)。CNT 無添加の試料では c 軸平行方向に亀裂が進展する場合に強度が有意に高く、試料が機械的特性について異方性を有することを明らかにした。CNT 無添の多孔質配向 B₄C 試料については既に平成 30 年度において試験がなされたが(表 3.3.3-2)、令和元年度で試験された試料については焼結前のエタノール処理が施されていることが異なる。それを踏まえ両者の結果と比較すると、エタノール処理された令和元年度の試料の 3 点曲げ強度は昨年度のエタノール処理が為されていない試料のそれより約 1.8 倍高い値をいずれの荷重方向においても示すことが明らかとなった。これは造孔材による多孔質化が為されていない平成 29 年度の緻密体試料(表 3.3.3-1)に匹敵する強度であった。一方で焼結密度に着目して比較すると、たしかに令和元年度試料は平成 30 年度試料よりも約 5 %高い値だが、一方ではその平成 29 年度試料よりも約 8 %も低い値であった。この令和元年度の試料の機械強度については単に焼結密度大小関係だけでは議論できず、3.3.1 にて述べたエタノール処理による母相緻密化が大きな要因であると考えられる。さらに CNT を添加した試料に至っては、従来材と同程度の 10 %弱の気孔率となるガス排気用の配向柱状気孔孔像を維持しながら、本プロジェクトにおける通年の試験の中で最も大きな曲げ強度が得られ、CNT 添加による更なる機械強度向上効果が認められた。また、CNT_{acid-PDDA} を含む B₄C 基セラミック材については大きな機械的特性向上の効果は認められず、CNT の分散条件が最適化されていることが重要であることを明らかにした。以上の結果を以て、当初より提案してきた配向気孔を有する B₄C 基セラミック母相の結晶軸配向制御及び CNT 添加を行うことで B₄C 中性子吸収制御材の機械強度向上は達成された。CNT では DNA で、N66 では PEI₆₀₀ で表面改質処理を行うことによりスラリー中での分散性を高め、DTAB 及び PEI₁₀₀₀ で分散を制御した B₄C 粉末と、これらの添加材のスラリーを調製し、成形後にエタノール処理を行うことにより上記の結果が得られた。

参考文献

- [1] T. Maruyama, Taikabutsu, **60** 516-526 (2008).

表 3.3.3-1 Al₂O₃ 添加/無添加の B₄C 緻密体 (強磁場配向プロセス) の 3 点曲げ強さと焼結密度

試料とc軸-荷重方向	3点曲げ強さ / MPa	焼結密度 / %
B ₄ C (c軸 // 荷重)	339	99.9
B ₄ C (c軸 ⊥ 荷重)	544	99.3
B ₄ C (ランダム)	573	97.6
B ₄ C + Al ₂ O ₃ (c軸 // 荷重)	474	96.8
B ₄ C + Al ₂ O ₃ (c軸 ⊥ 荷重)	590	96.6
B ₄ C + Al ₂ O ₃ (ランダム)	504	96.9

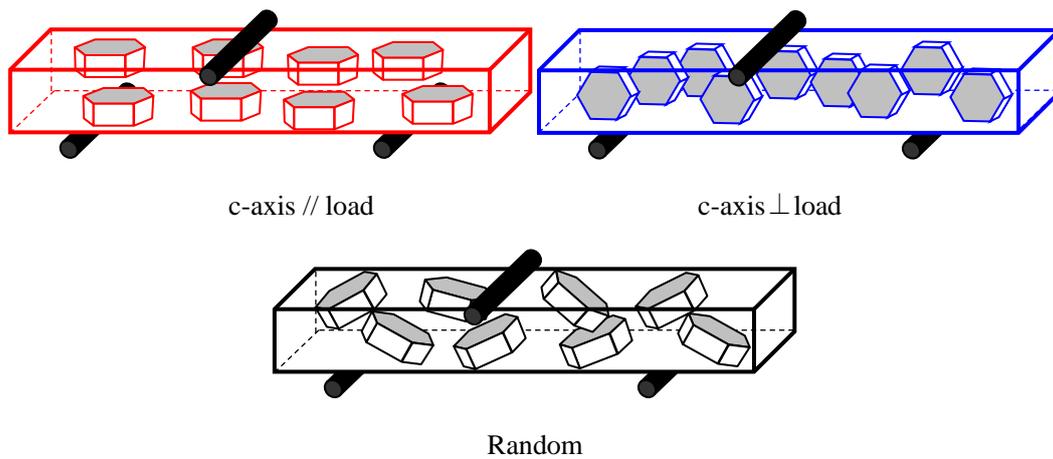


表 3.3.3-2 c 軸配向多孔質 B₄C 焼結体 (強磁場配向プロセス) の 3 点曲げ強度と焼結密度

c 軸-荷重 (F) 方向	3 点曲げ強度 (MPa)	焼結密度 (%)
c 軸 // F	306.3±19.9	84.6±0.7
c 軸 ⊥ F	260.9±6.6	85.5±0.5

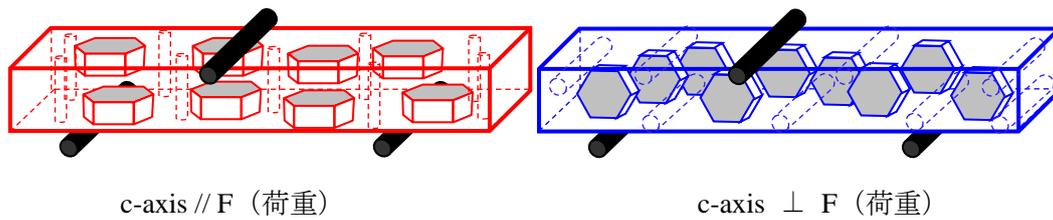


表 3.3.3-3 Al₂O₃ 添加/無添加の B₄C 緻密体 (強磁場配向プロセス) のヤング率と焼結密度

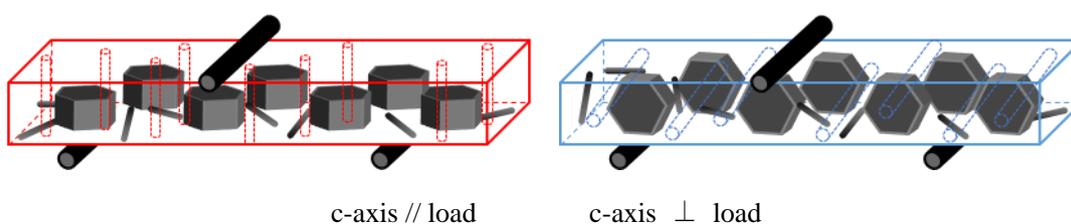
試料と c 軸-荷重方向	ヤング率 (GPa)	焼結密度 (%)
B ₄ C (c 軸⊥)	525.0	99.9
B ₄ C (c 軸//)	538.2	99.3
B ₄ C (ランダム)	418.1	97.6
<hr/>		
B ₄ C+Al ₂ O ₃ (c 軸⊥)	477.3	96.8
B ₄ C+Al ₂ O ₃ (c 軸//)	510.8	96.6
B ₄ C+Al ₂ O ₃ (ランダム)	480.7	96.9

表 3.3.3-4 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (スリップキャスト法) の曲げ強度

試料	曲げ強度σ _f (MPa)
実機B ₄ C制御材 (もんじゅ) ^[1]	435
緻密B ₄ C	536
多孔B ₄ C/10vol%CNT	224

表 3.3.3-5 CNT 添加/無添加の c 軸配向多孔質 B₄C 焼結体 (強磁場配向プロセス) の 3 点曲げ強度と焼結密度

試料と c 軸-荷重方向	3 点曲げ強度 (MPa)	焼結密度 (%)
B ₄ C (c 軸⊥)	554±98.2	91.3±1.7
B ₄ C (c 軸//)	459±39.1	91.3±1.7
<hr/>		
B ₄ C+CNT _{DNA-PEI600} (c 軸⊥)	642±41.4	91.6±0.1
B ₄ C+CNT _{DNA-PEI600} (c 軸//)	630±84.3	91.6±0.1
<hr/>		
B ₄ C+CNT _{acid-PDDA} (c 軸⊥)	503±38.3	94.1±2.3
B ₄ C+CNT _{acid-PDDA} (c 軸//)	506±58.8	92.8±0.4



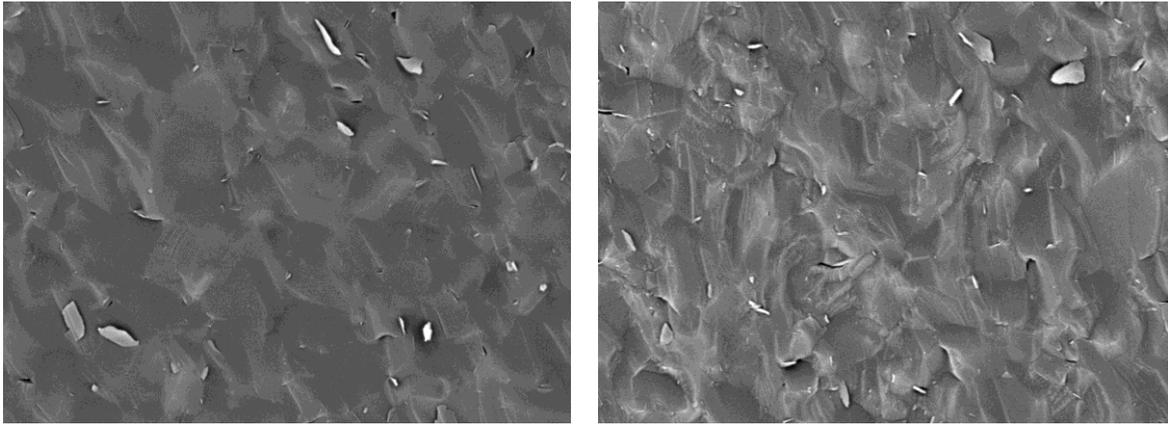


図 3.3.3-1 c 軸配向 B_4C 焼結体（強磁場配向プロセス）破断面の SEM 観察像(左)c 軸 // 亀裂進展方向（右）c 軸 \perp 亀裂進展方向

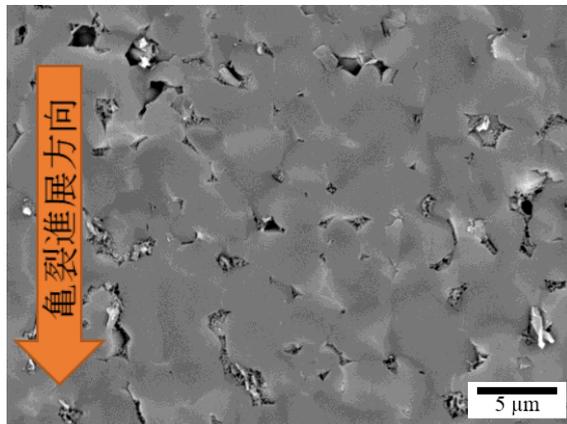


図 3.3.3-2 ランダム配向 B_4C 焼結体（強磁場配向プロセス）破断面の SEM 観察像

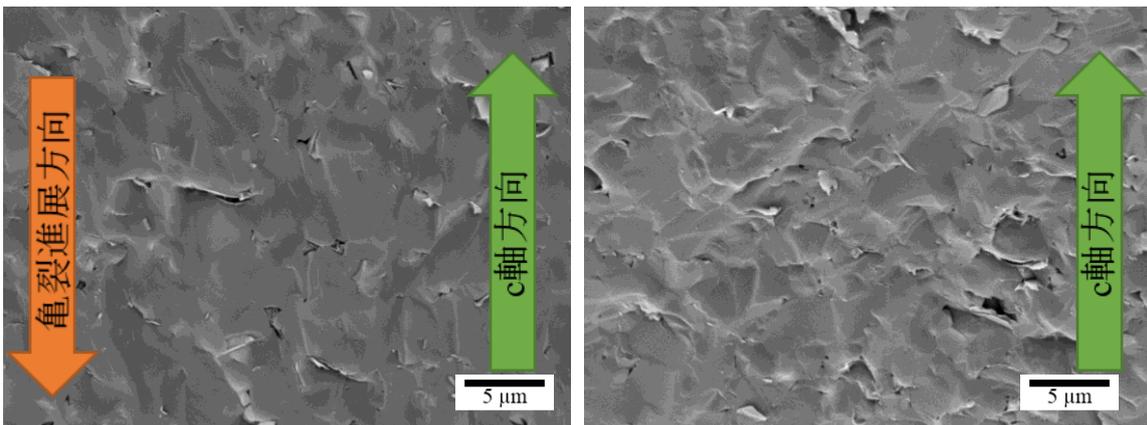


図 3.3.3-3 Al_2O_3 焼結助剤添加 c 軸配向 B_4C 焼結体（強磁場配向プロセス）破断面の SEM 観察像(左)c 軸 // 亀裂進展方向（右）c 軸 \perp 亀裂進展方向

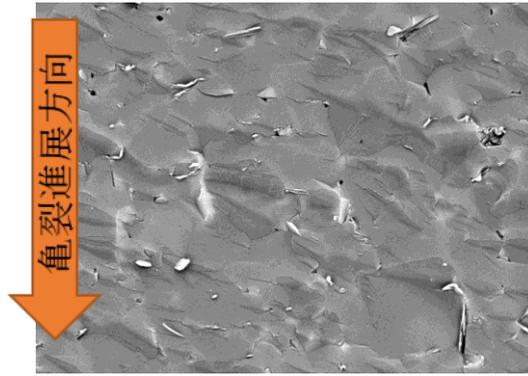


図 3.3.3-4 Al_2O_3 焼結助剤添加ランダム配向 B_4C 焼結体（強磁場配向プロセス）破断面の SEM 観察像

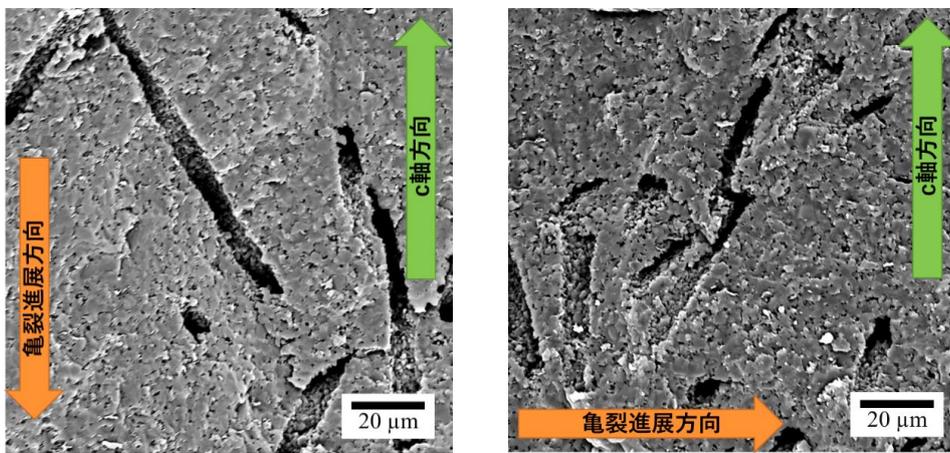


図 3.3.3-5 c 軸配向多孔質 B_4C 焼結体（強磁場配向プロセス）破断面 SEM 観察像(左)c 軸 // 亀裂進展方向 (右) c 軸 ⊥ 亀裂進展方向

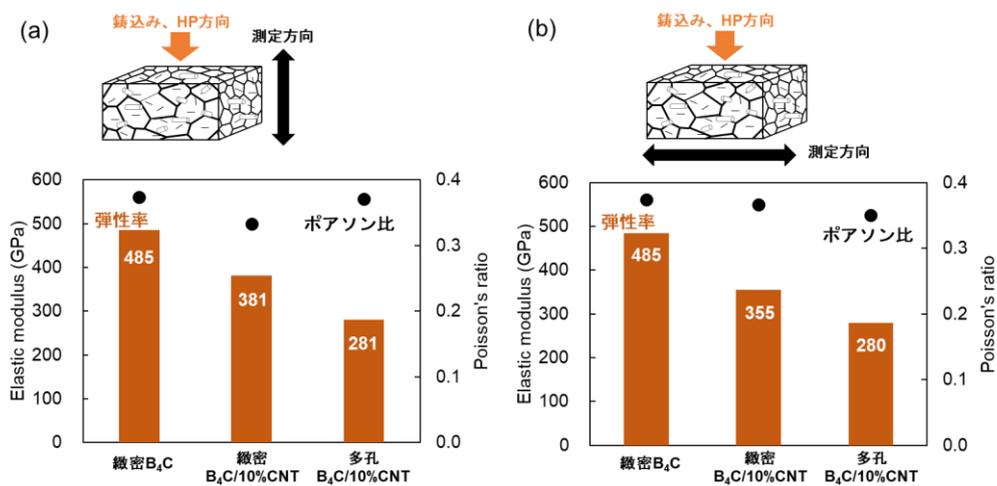


図 3.3.3-6 高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材（スリップキャスト法）の弾性率及びポアソン比

3.3.4 B₄C 制御材へのヘリウム照射実験【H28-R1】

3.3.4.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28-H30】

平成 28 年度

(1) B₄C 基セラミック制御材へのヘリウム照射条件の検討

得られた B₄C 基セラミック制御材について、高速イオンビーム照射装置を用いたヘリウム照射実験条件の検討を行った。照射条件の検討として、まず、イオン輸送コード SRIM を用いて、入射ヘリウムイオンの照射エネルギーを決定した。B₄C 基セラミック制御材の高次構造制御による構造は数 10 μ m 程度の表面では十分に形成されていないと考えた。一方、mm オーダーの深さにヘリウムを打ち込んでしまうと照射後の分析が難しくなると考えられる。そこで、300 μ m をヘリウムの打ち込み深さとし、ヘリウムイオンの入射エネルギーを決定した(図 3.3.4-1)。SRIM による計算により飛程 300 μ m とするには、ヘリウムイオンの入射エネルギーを 30MeV とすれば良いことが分かった。

(2) B₄C 基セラミック制御材へのヘリウム照射実験

照射実験は、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター (CYRIC) において行った。CYRIC の 930 型 AVF サイクロトロンから得られる入射エネルギー 30MeV のアルファ粒子ビームを用いた。第 1 ターゲット室のコース 1 で照射を行った。試料を照射ポートに設置するためのターゲットホルダーを作製した。ターゲットホルダー及びビームスポットの外観写真を図 3.3.4-2 に示す。ターゲットホルダーは遠隔操作で照射ポートへ搬送され接続される。照射中は試料前面にヘリウムガスを流し冷却した。各実施年度における照射条件及び照射試料を表 3.3.4-1 にまとめて示す。平成 28 年度の 1 回目の実験では、照射後、10 h おいてから、Ge 検出器により試料中に生成された放射性核種の同定を行った。照射条件はビーム電流約 1 μ A で 8 h の照射を行い、評価試料として、85 vol%B₄C (天然組成)、10 vol%CNT (VGCF-H)、5 vol%Al を原料粉末とし、ホットプレス法 (1850 °C) により作製したものをを用いた。Ge 検出器により取得されたガンマ線スペクトルの光電吸収ピークのエネルギーから、¹¹C (T_{1/2}=20.4 min)、¹⁸F (T_{1/2}=110 min)、²⁴Na (T_{1/2}=15.0 h) が生成されていることが分かった。照射直後は、放射能は ¹¹C によるものが支配的であり、時間がたつにつれて半減期の短い順に ¹⁸F、²⁴Na と主要成分が変わっていくことが分かった。全て短寿命核種であり、1 日程度の冷却で放射能は全く問題のないレベルに減少することが確認された。これにより、高速イオンビーム照射装置を用いたヘリウム照射を行い、B₄C セラミック試料に問題なくヘリウム照射が行えることを確認した。また、分析の際に問題となる放射性核種もヘリウム照射後に生成されないことを確認した。

平成 29 年度

(1) B₄C 基セラミック制御材へのヘリウム照射実験

平成 28 年度に引き続き、同施設及び同照射条件にて、B₄C 基セラミック制御材への照射実験を行った。評価試料として、85 vol%B₄C (天然組成)、5 vol%Al₂O₃、10 vol%CNT

を原料粉末としてホットプレス法及び強磁場配向プロセスにより作製した CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材を用い、それぞれビーム電流約 1 μ A で 17 h、ビーム電流 2 μ A で 19 h の照射を行った（表 3.3.4-1）。

(2) SIMS によるヘリウム照射試料のキャラクタリゼーション

二次イオン質量分析法（SIMS）を用いて、ヘリウム照射 B₄C 基セラミック制御材のキャラクタリゼーションを行った。SIMS を用いることで、固体試料の観察面に照射されたイオンビームにより放出される二次イオンを検出し、nm オーダーの深さに存在する元素あるいは分子種に関する情報が得られる。評価試料には、85 vol%B₄C（天然組成）、10 vol%CNT、5 vol%Al を原料粉末としてホットプレス法により作製した B₄C 基セラミック制御材で、平成 28 年度に CYRIC の 930 型 AVF サイクロトロンでビーム電流約 1 μ A、約 8 h ヘリウムを照射した試料を用いた。照射試料の断面を切出し、ヘリウムを照射した試料表面近傍で SIMS によるヘリウムイオンの検出を行った。一次イオンには Bi を用いた。

SIMS 分析により検出された元素分布を図 3.3.4-3 に示す。各イオンのマッピング画像において、明度が高い箇所はそのイオンが多く分布する箇所を示しており、B₄C 基セラミック制御材の主要構成元素である B、C、Al は二次イオンとして高い強度で検出された。一方で、ヘリウムの強度は検出下限を下回っており、ヘリウムの分布は観察されなかった。これは、ヘリウムのイオン化エネルギーが非常に高いためにイオンビームを照射しても試料から放出される二次イオンの数が少なく、検出が困難であるためと考えられる。以上の結果から、ヘリウムイオンを単一イオンとして直接検出することは難しく、B₄C 基セラミック制御材中のヘリウム分布を正確に得るためには、Cs⁺等の一次イオンを用いることでイオン化エネルギーの低い分子種（例：CsHe⁺等）として検出する等の対策が必要と考えられる[1]。

(3) ヘリウムガス放出挙動の評価条件の検討

平成 29 年度に新たに整備した質量分析装置付属の示差熱天秤装置（TG-MS）（JMS-Q1500GC、JEOL）を用いて、試料内部に存在するヘリウムガスの放出挙動の評価方法について検討した。評価試料には、高速増殖実験炉「常陽」の実機制御棒 CR0901 において、計算コード HESTIA による燃焼度が約 80×10^{20} cap/cc の位置から採取した B₄C ペレットを用いた。また、ヘリウムガス放出挙動の粒径依存性を評価するため、B₄C 製乳鉢を用いてペレットを粉砕し、粒径の異なる粉末試料を用意した。粉砕した実機 B₄C 制御材の粉末試料を図 3.3.4-4 に示す。約 50-400 μ m 及び約 1-10 μ m の粒径を有する粉末試料が得られ、それぞれ所定の量を Al₂O₃ 容器に詰めて、TG-MS を用いて試料を加熱し、試料内部に存在するヘリウムガスの放出挙動を評価した。試料の加熱及び質量分析はアルゴン雰囲気下で行った。

平成 29 年度に新たに導入した TG-MS の外観及び実機 B₄C 制御材の TGA 曲線及びマスクロマトグラムを図 3.3.4-5 及び図 3.3.4-6 に示す。ブランクとして Al₂O₃ 容器のみを測

定した場合には、100-800 °C の温度域でヘリウム($m/z=4$)のマスキロマトグラムに大きな変化は見られなかった。一方、実機 B₄C 制御材では、150-200 °C 付近からヘリウムの放出が確認された。また、粒径の細かい粉末試料において、粗い粉末試料よりも低温で速やかにヘリウムイオンの強度が増加している様子が確認された。400-500 °C 付近で強度は最大となり、その後は緩やかにヘリウムの放出量は少なくなった。また、TGA 曲線について、試料の酸化による重量増加が 400 °C 付近で確認された。

以上の結果から、B₄C 制御材中のヘリウムガスの放出挙動評価における TG-MS の実用性を実証した。また、粒径に依存したマスキロマトグラムの変化を確認し、粒径の細かい粉末試料ではヘリウムガスの放出挙動が速やかに進行することが判明した。これは、試料内部に存在するヘリウムが系外に放出されるまでの拡散距離が短くなったためだと考えられる。

平成 30 年度

(1) B₄C 基セラミック制御材へのヘリウム照射実験

前年度に引き続き、同施設及び同照射条件にて、B₄C 基セラミック制御材への照射実験を行った。評価試料として、85 vol%B₄C (天然組成)、5 vol%Al₂O₃、10 vol%カーボンナノチューブ(CNT)及び 87.5 vol%B₄C (天然組成)、2.5 vol%Al₂O₃、10 vol%CNT を原料粉末として強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材を用い、それぞれビーム電流約 3 µA で 20 h 及び 16.5 h の照射を行った (表 3.3.4-1)。

(2) B₄C 基セラミック制御材のヘリウムガス放出挙動評価

質量分析装置付属の示差熱天秤装置 (TG-MS) を用いて、試料内部に存在するヘリウムガスの放出挙動を評価した。評価試料には、強磁場配向プロセスにより作製した貫通型気孔を有する B₄C 基セラミック制御材 (気孔率 18.7 %) を用いた。比較試料として、前年度にヘリウム照射を行った同じく強磁場配向プロセスにより作製した B₄C 基セラミック制御材 (気孔率 0.3 %) を用いた (表 3.3.4-2)。また、気孔率はマイクロメーターにより試料寸法を測定することで求めた。試料の組成はどちらも 85 vol%B₄C、5 vol%Al₂O₃、10 vol%CNT であり、ヘリウム照射量に大きな差はないものと考えられる。それぞれ所定の体積となるように加工し、Al₂O₃ 容器に詰めて、TG-MS を用いて試料を加熱することで試料内部に存在するヘリウムガスの放出挙動を評価した。試料の加熱及び質量分析はアルゴン雰囲気下で行った。

TG-MS により測定したマスキロマトグラムを図 3.3.4-7 に示す。ブランクとしてヘリウムを照射していない B₄C 基セラミック制御材を測定した場合には、室温-1000 °C の温度域でヘリウム($m/z=4$)のマスキロマトグラムにピークは見られず、ヘリウムガスの放出挙動は見られなかった。一方で、ヘリウム照射した B₄C 基セラミック制御材では 250-400 °C の温度域でヘリウムガスの放出が確認された。特に貫通型気孔を有する B₄C 基セラミック制御材では明確なピークの立ち上がりが見られており、気孔を含まない試料と比較して、同じ温度域でも速やかにヘリウムが放出されている様子が確認された。

以上の結果から、高次構造制御による貫通型気孔の導入が、 B_4C 基セラミック制御材の内部に存在するヘリウムガスの放出を促進することが明らかとなった。ヘリウムガスが速やかに系外に放出されれば制御材のスエリングは減少すると考えられ、制御材及び被覆管の亀裂、割れの抑制が期待される。これは、本研究の開発コンセプトである高次構造制御による貫通型気孔の導入が B_4C 基セラミック制御材のヘリウム放出機能として有効であり、制御棒システムの長寿命化が期待される成果であるといえる。

(3) ヘリウムイオン照射後の B_4C 基セラミック制御材の微構造観察

高速イオンビーム照射装置を用いたヘリウムイオン照射後の B_4C 基セラミック制御材の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価した。透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察したヘリウム照射 B_4C 基セラミック制御材の微構造の様子を図 3.3.4-8 及び図 3.3.4-9 に示す。ヘリウム照射した表面から飛程 300 μm までの領域で、ヘリウム照射による影響を B_4C 母材 (粒内、粒界など) 及び CNT においてそれぞれ観察した。照射後の微構造観察ではヘリウムバブルは観察されず、未照射の B_4C 粒子との明確な差は確認されなかった。また、CNT においても照射前後における変化は見られなかった。そこで、試料を加熱し、加熱による試料の微構造変化を電子顕微鏡により評価した。TG-MS により 1000 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱して分析した貫通型気孔を有する B_4C 基セラミック制御材の微構造の TEM 観察写真を図 3.3.4-10 に示す。直径が約 10-50 nm のヘリウムバブルが粒子内部で確認された (図 3.3.4-10 の矢印が示す球状バブル)。これは、試料内部に打ち込まれたヘリウムイオンが加熱に伴い拡散・成長し、図のような球状バブルを形成したものであり、系外に放出されずに試料内部に留まっていることを示す。一方で、粒界でのヘリウムバブルの生成は観察した限りにおいて見られなかった。また、図 3.3.4-11 に示す緻密な B_4C 基セラミック制御材の TG-MS 分析後の B_4C 母相の TEM 観察においても、貫通型気孔を有する試料と同様に、粒界でのバブル形成は確認されない。ヘリウム照射試料では、次節で述べる中性子照射した B_4C 基セラミック制御材の微構造との違いが確認されており、これらの違いは照射量や $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応におけるリチウムの生成等が起因するものと考えられる。一方、CNT は照射前後において変化は見られなかった。

3.3.4.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】

(1) 目的

平成 30 年度に引き続き、強磁場配向プロセス及びスリップキャスト法により得られた B_4C 基セラミック制御材について、高速イオンビーム照射装置を用いたヘリウムイオン照射を行い、ヘリウム照射後の B_4C 基セラミック制御材の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価した。また、試料を加熱し、試料内部に生成したヘリウムガス放出挙動及び加熱による試料の微構造変化を評価した。そして、これまでの成果と合わせて高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材のヘリウム放出挙動に関する知見を整理した。

(2) B_4C 基セラミック制御材へのヘリウム照射実験

平成 30 年度に引き続き、同施設及び同照射条件にて、 B_4C 基セラミック制御材への照射実験を行った。評価試料として、87.5 vol% B_4C （天然組成）、2.5 vol% Al_2O_3 、10 vol% CNT 及び 90 vol% B_4C （天然組成）、10 vol% CNT を原料粉末としてスリップキャスト法により作製した高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材を用い、それぞれビーム電流約 3 μA で 20 h 及び 16.5 h の照射を行った（表 3.3.4-1）。

(3) 高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材のヘリウムガス放出挙動評価

平成 30 年度に引き続き、質量分析装置付属の示差熱天秤装置（TG-MS）を用いて、試料内部に存在するヘリウムガスの放出挙動を評価した。評価試料には、強磁場配向プロセス及びスリップキャスト法により作製した貫通型気孔を有する高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材（気孔率はそれぞれ 12.9 % 及び 8.2 %）を用いた。試料の組成はどちらも 87.5 vol% B_4C 、2.5 vol% Al_2O_3 、10 vol% CNT であり、ヘリウム照射量は $6.7\text{-}8.0 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ であり大きな差はない。それぞれ所定の体積となるように矩形に加工し、 Al_2O_3 容器に詰めて、TG-MS を用いて試料を加熱することで試料内部に存在するヘリウムガスの放出挙動を評価した。試料の加熱及び質量分析はアルゴン雰囲気で行った。

TG-MS により測定した強磁場配向プロセス及びスリップキャスト法により作製した高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材のマスキングマトグラム ($m/z=4$) を図 3.3.4-12 及び図 3.3.4-13 に示す。その結果、どちらの試料においても 300 °C 手前の温度域でヘリウムガスの放出と思われるピークの立ち上がりを確認された。平成 30 年度までの成果で強磁場配向プロセスにより作製した貫通型気孔を有する B_4C 基セラミックス（気孔率 18.7 %）においては加熱に伴うヘリウム放出が確認されていたが、令和元年度の評価により気孔率を 18.7 % から 12.9 % まで低下させても問題なくヘリウム放出が促進されることが明らかとなった。また、スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材においてもヘリウムの放出挙動が見られたことから、 B_4C 結晶の配向に関わらず、貫通型気孔の導入がヘリウム放出においては重要であることが判明した。また、スリップキャスト法により作製した試料の気孔率は 8.2 % であり、達成目標値としている 5-10 % の気孔率でも問題なくヘリウム放出機能を有するものと考えられた。

(4) ヘリウムイオン照射後の高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材の微構造観察

平成 30 年度に引き続き、高速イオンビーム照射装置を用いたヘリウムイオン照射後の B_4C 基セラミック制御材の加熱後の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価した。観察試料は図 3.3.4-14 のように矩形に切り出してから TG により Ar 雰囲気です定の温度（2 °C/min, 800-1300 °C）で 1 h 加熱処理を行い、その後に図 3.3.4-15 のようにデンプリング及びイオンミリングを行うことで TEM 観察に供した。TEM により観察したヘリウム照射 B_4C 基セラミック制御材の微構造の様子を図 3.3.4-16 及び図 3.3.4-17 に示す。800 °C で加熱した試料の観察からは、ヘリウム照射した表面から飛程 300 μm 付近の領域でヘリウムバブルと思われる直径 50 nm 程度の円形の欠陥が粒内において観察された。このよ

うなバブルは表面近傍などでは見られなかった。一方で、1300 °C で加熱したヘリウム照射試料の観察からは図 3.3.4-18 に示すようなヘリウムバブルが表面近傍においても観察された。また、飛程 300 μm 付近の領域では 100 nm 程度まで成長したヘリウムバブルが重なり合うように分布しており、空隙に放出したと思われる痕跡が観察された。これらヘリウムバブルは多角形の形状を示しており、これは B_4C 結晶の特性の結晶面に沿って一定方向に気泡が成長したためと考えられる[2]。このようなヘリウムバブルの成長形態は中性子照射した B_4C 制御材と非常によく似ており、ヘリウムの生成及び拡散挙動を模擬するうえで本実験手法の妥当性を示す結果であると考えられた。また、同様に粒界においても一定方向に優先的に成長したヘリウムバブルが観察された。

全年度において、強磁場配向プロセス及びスリップキャスト法により作製した高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材に対して高速イオンビーム照射装置を用いたヘリウム照射実験を行い、照射試料を用いたヘリウム放出挙動評価を行うことで高次構造制御による貫通型気孔の導入が B_4C 基セラミック制御材の内部に存在するヘリウムガスの放出に有効であることを明らかとした。いずれの試料においても 300 °C 手前の温度域でヘリウムガスの放出と思われるマスキロマトグラム ($m/z=4$) のピークの立ち上がりを確認されており、 B_4C 結晶の配向に関わらず、貫通型気孔の導入がヘリウム放出においては重要であることが判明した。ヘリウムガスが速やかに系外に放出されれば制御材のスエリングは減少すると考えられ、制御材及び被覆管の亀裂、割れの抑制が期待されることから、制御棒システムの長寿命化が期待される成果であるといえる。

参考文献

- [1] H. Lefaix-Jeuland, S. Moll, F. Legendre, F. Jomard, Nucl. Instrum. Meth. B, **295** 69-70 (2013).
- [2] T. Donomae, Y. Tachi, M. Sekine, Y. Morohashi, N. Akasaka, S. Onose, J. Ceram. Soc. Jpn., **115** 551-555 (2007).

表 3.3.4-1 各実施年度におけるヘリウム照射条件

実施年度	H28	H29		H30		R1	
ビーム	αビーム						
加速粒子	⁴ He						
加速エネルギー (MeV)	30						
照射量 (×10 ¹⁷ ion/cm ²)	1.07	2.17	6.20	7.67	6.70	8.03	8.30
作製プロセス*	N	N	MF	MF	MF	N	N
試料組成	85%B ₄ C/ 5%Al/ 10%CNT	85%B ₄ C//5%Al ₂ O ₃ /10%CNT			87.5%B ₄ C//2.5Al ₂ O ₃ / 10CNT		90%B ₄ C/ 10CNT
試料気孔率 (%)	-	1.4	0.3	18.7	12.9	8.2	14.9

* N: 無配向 B₄C 基セラミックス (東工大), MF: 配向 B₄C 基セラミックス (物材機構)

表 3.3.4-2 TG-MS により分析した試料 (強磁場配向プロセス) のヘリウムイオン照射条件及び試料の気孔率

試料番号	①	②
ヘリウム照射試験日	2018.07.03	2017.12.11
ビーム	αビーム	
加速粒子	⁴ He	
加速エネルギー	30 MeV	
ビーム電流	約 3.0 μA	約 2.3 μA
照射時間	約 20 h	約 19.5 h
照射量	7.67×10 ¹⁷ ion/cm ²	6.20×10 ¹⁷ ion/cm ²
試料の気孔率	18.7 %	0.3 %

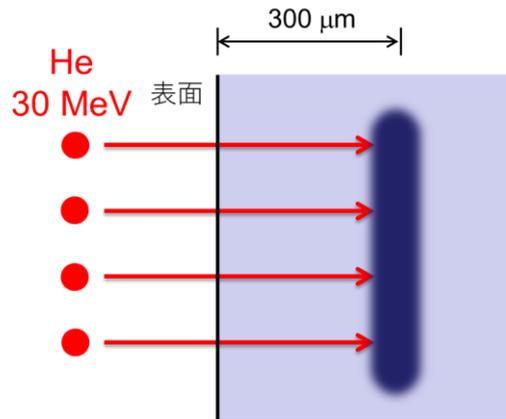


図 3.3.4-1 B₄C 基セラミック制御材へのヘリウム照射条件

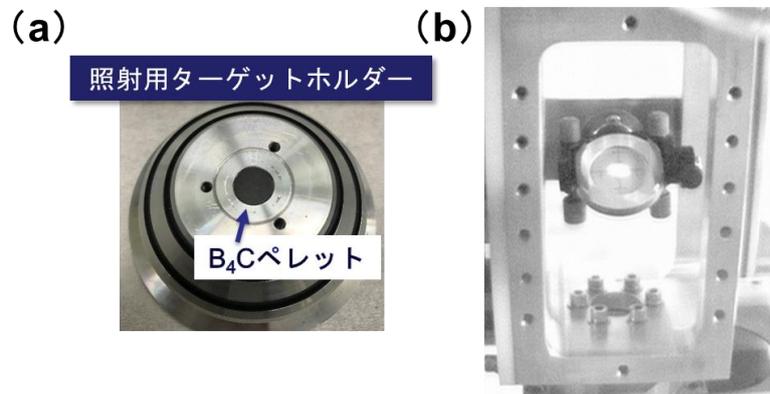


図 3.3.4-2 (a) CYRIC 照射用試料ホルダー及び (b) ビームスポットの外観図

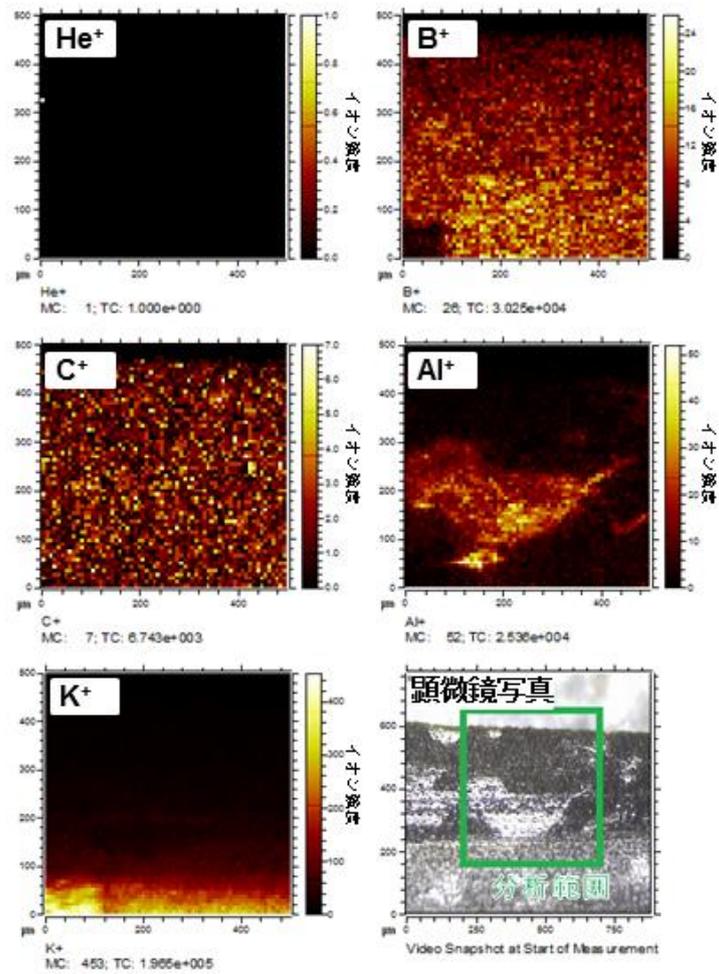


図 3.3.4-3 ヘリウム照射 B₄C 基セラミック制御材 (ホットプレス法) の SIMS 分析

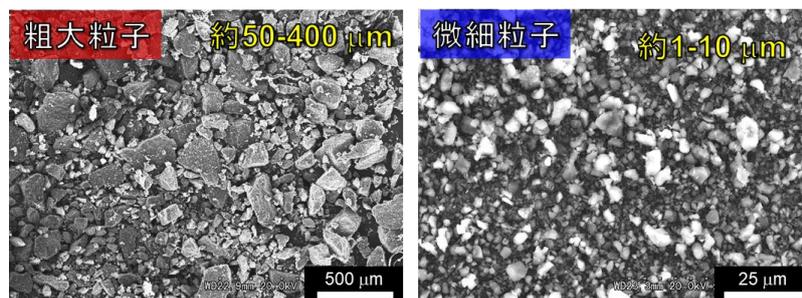


図 3.3.4-4 実機制御棒 CR0901 から採取した照射 B₄C ペレットの粉碎試料

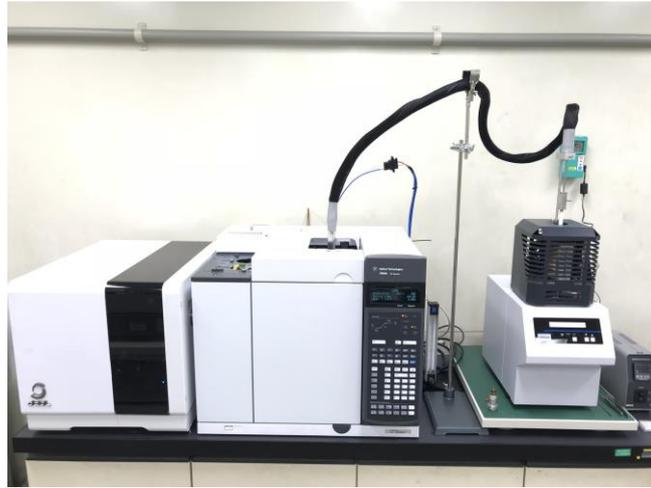


図 3.3.4-5 質量分析装置付属の示差熱天秤装置(TG-MS)外観

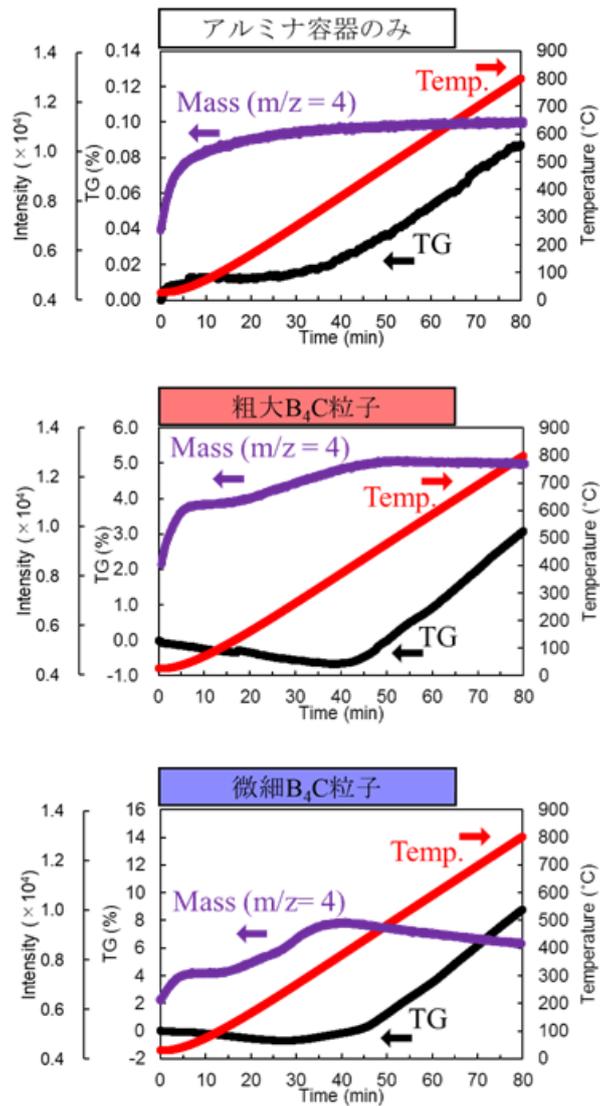


図 3.3.4-6 実機 B₄C 制御材の TGA 曲線及びマスクロマトグラム

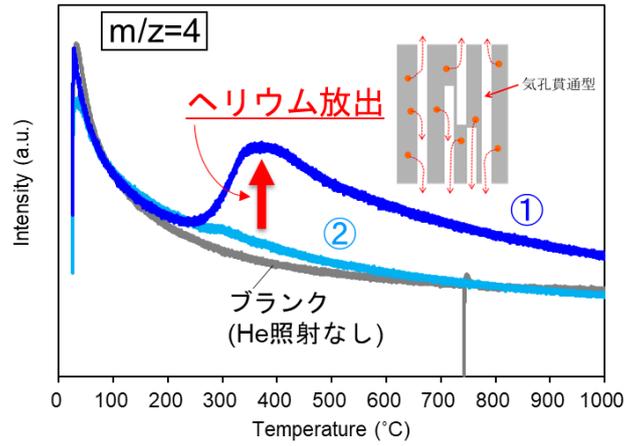


図 3.3.4-7 TG-MS により測定した配向 B_4C 基セラミック制御材 ($B_4C/10 \text{ vol}\% \text{CNT}/5 \text{ vol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$) のマスキロマトグラム

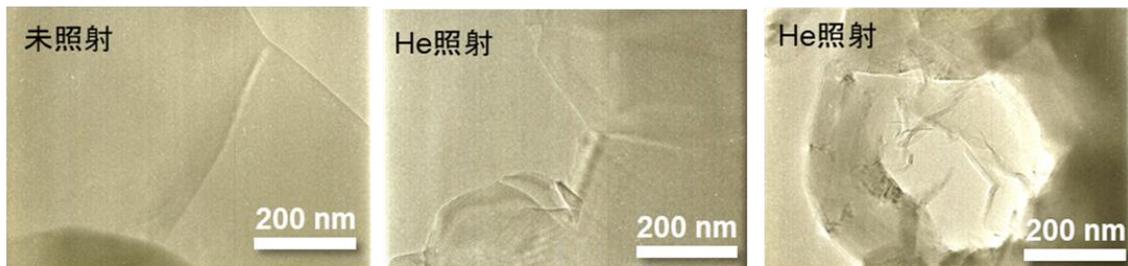


図 3.3.4-8 ヘリウム未照射及び照射領域の B_4C 母相の TEM 写真 (強磁場配向プロセス)

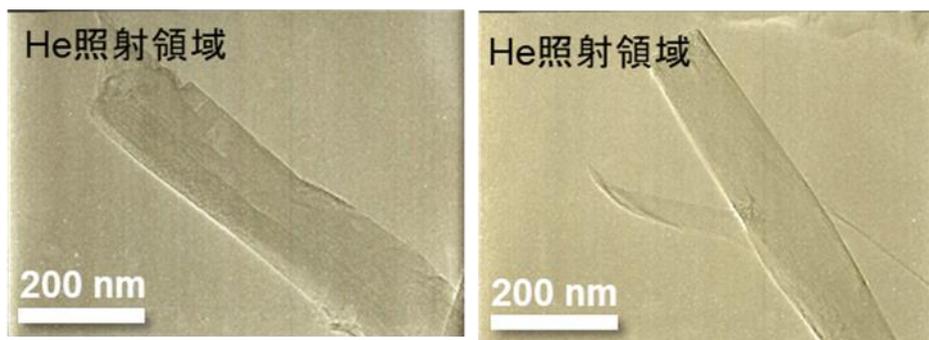


図 3.3.4-9 ヘリウム照射領域の CNT の TEM 写真 (強磁場配向プロセス)

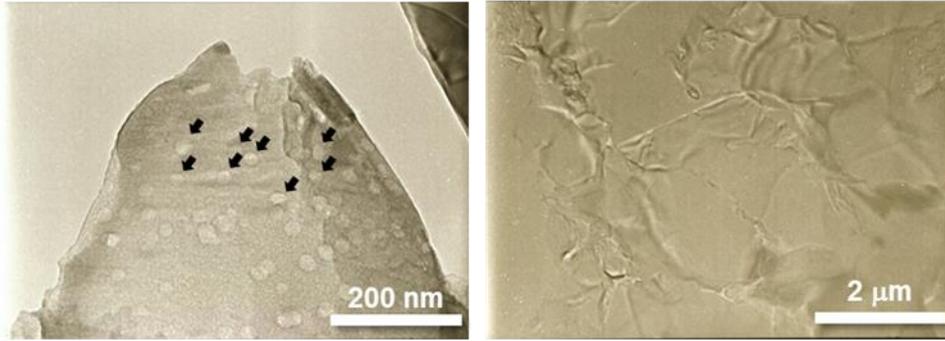


図 3.3.4-10 貫通型気孔を有する強磁場配向 B₄C 基セラミック制御材 (B₄C/10 vol% CNT/5 vol% Al₂O₃) の TG-MS 分析後の B₄C 母相の TEM 写真

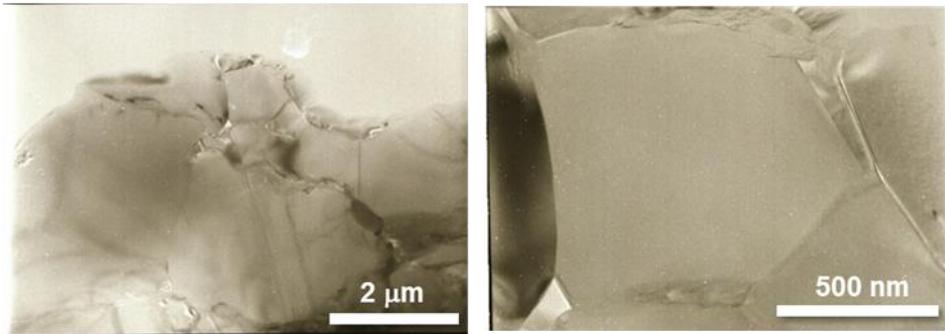


図 3.3.4-11 緻密な強磁場配向 B₄C 基セラミック制御材 (B₄C/10 vol% CNT/5 vol% Al₂O₃) の TG-MS 分析後の B₄C 母相の TEM 写真

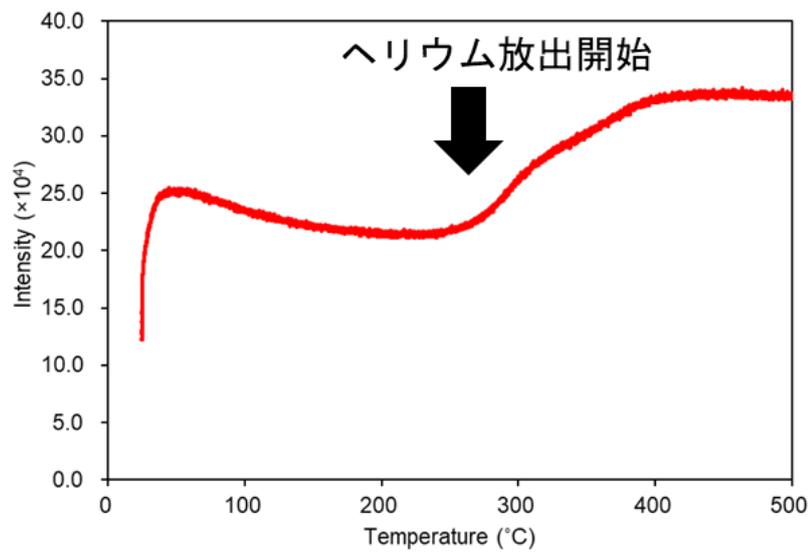


図 3.3.4-12 スリップキャスト法により作製した高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材のマスキロマトグラム

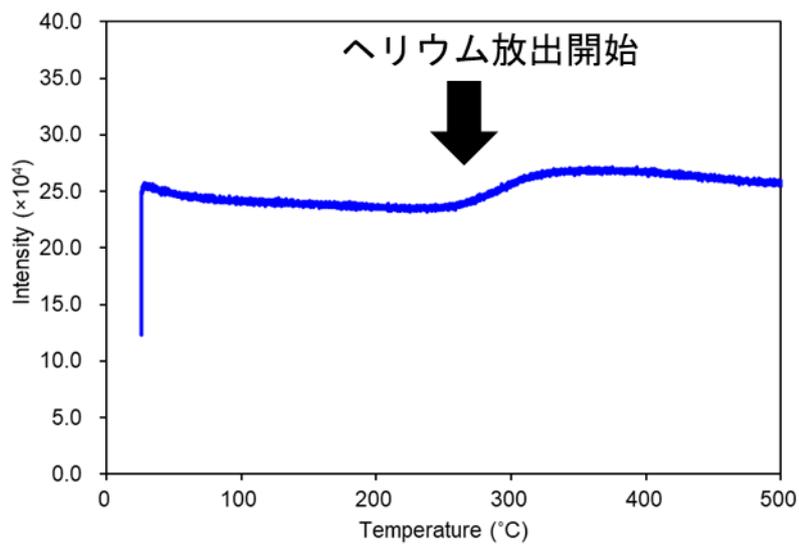


図 3.3.4-13 強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材のマスキロマトグラム

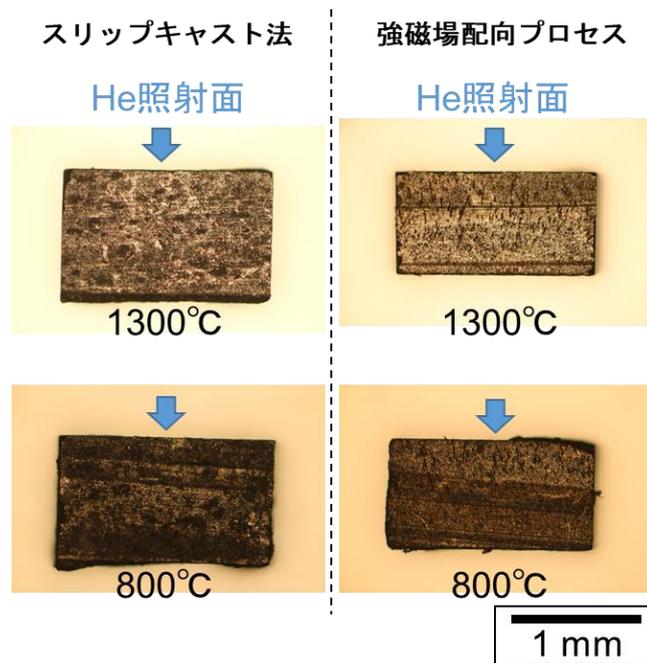


図 3.3.4-14 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の TEM 観察用試験片

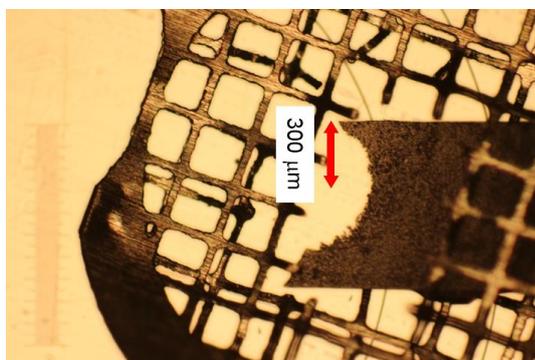


図 3.3.4-15 イオンミリング後の TEM 観察用試験片 (強磁場配向プロセス)

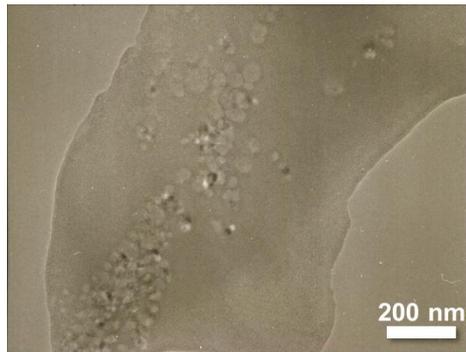


図 3.3.4-16 強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材 (800 °C アニール) の TEM 写真

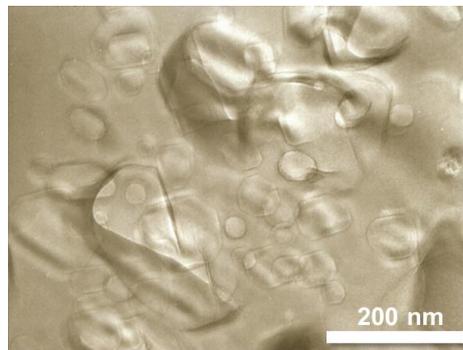


図 3.3.4-17 表面近傍の粒内ヘリウムバブル (強磁場配向プロセス)

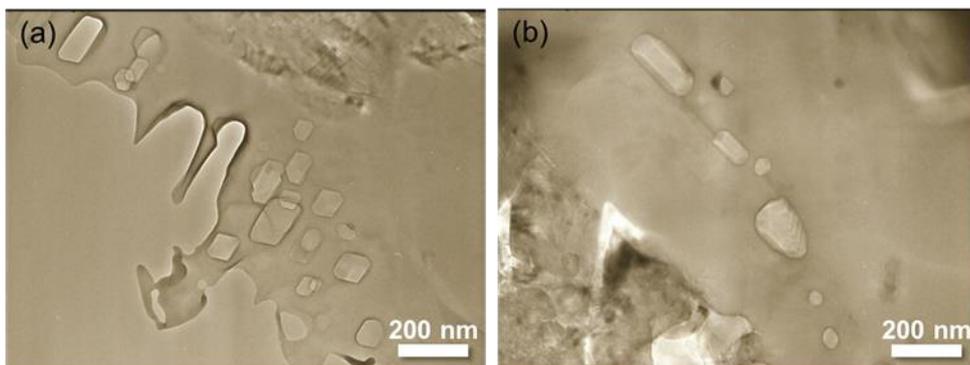


図 3.3.4-18 表面から 300 μ m 近傍における(a)粒内及び(b)粒界のヘリウムバブル (強磁場配向プロセス)

3.3.5 中性子照射 B₄C 制御材の特性評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構）【H30, R1】

3.3.5.1 平成 30 年度の実施内容及び成果【H30】

平成 30 年度

(1) 中性子照射した CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の微構造変化

中性子照射した B₄C 基セラミック制御材について、照射後の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価した。評価試料は東工大でホットプレス法により作製した 0-20 vol% CNT を含む B₄C 基セラミック制御材であり、中性子照射はベルギー・モル研究所に設置されている原子炉（BR2）を利用して実施した。照射試験は、BAMI（軽水炉条件）で室温、 1.5×10^{24} n/m² (≥ 1 MeV)及び CALLISTO（加圧水型条件）で 290 °C、 1×10^{24} n/m² (≥ 1 MeV)でそれぞれ行った。中性子照射後の B₄C 基セラミック制御材の放射能評価結果を表 3.3.5-1 に示す。ここでは、BAMI 及び CALLISTO で中性子照射した円盤状試料（Φ6 mm, 厚さ 1 mm）表面の微構造変化を電子顕微鏡（SEM）により評価した。また、CALLISTO で照射した B₄C-10 vol% CNT セラミック制御材の微構造を TEM により観察した。

図 3.3.5-1 及び図 3.3.5-2 に、中性子照射後の B₄C 基セラミック制御材の外観写真及び表面 SEM 写真を示す。CNT 添加量の増加に伴い開気孔が増加している様子が確認されたが、SEM 観察においては照射による亀裂の発生などは確認されなかった。続いて、TEM により観察した中性子照射 B₄C 基セラミック制御材の微構造の様子を図 3.3.5-3 に示す。照射による影響を B₄C 母材及び CNT 周辺において観察したところ、B₄C 基セラミック制御材に含まれる CNT の照射損傷がわずかに確認された（矢印で示す黒いもや部分）。一方で、B₄C 母材では照射による影響は見られなかった。

(2) 中性子照射した CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の寸法変化測定及び熱的特性評価

CALLISTO で中性子照射を行った B₄C 基セラミック制御材（2×4×25 mm³ の棒状試料）について、照射後の寸法変化をマイクロメーターを用いて測定することにより、中性子照射によるスエリングを評価した。図 3.3.5-4 に CALLISTO で中性子照射した B₄C 基セラミック制御材の体積及び密度変化量を示す。いずれの試料も中性子照射による体積膨張（スエリング）が見られ、それに伴う密度の低下が確認された。また、CNT 添加量の増加に伴い体積膨張は大きくなる傾向が見られ、CNT の中性子照射損傷が予想される。さらに、BAMI 及び CALLISTO で中性子照射した B₄C 基セラミック制御材（Φ6 mm, 厚さ 1 mm の円盤状試料）の熱伝導率を図 3.3.5-5 に示す。未照射試料と比較して、中性子照射試料では熱伝導率の大幅な低下が確認された。これらの寸法及び熱的特性の変化は、高エネルギーの中性子と材料原子との衝突によって生じる照射欠陥（格子間原子、原子空孔など）によるものと考えられる。また、B の(n, α)反応によるヘリウム生成や、発熱に起因した熱応力の発生及びそれに伴う亀裂生成も大きく影響する。そのため、照射量の高い BAMI で中性子照射した試料において、CALLISTO で照射した試料よりも大幅な熱伝導率の低下が確認されたものと考えられる。

(3) 中性子照射した CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の加熱に伴うヘリウムガス放出挙動評価及び微構造観察

CALLISTO で中性子照射を行った B₄C 基セラミック制御材（東工大でホットプレス法により作製）について、TG-MS を用いてヘリウムガスの放出挙動を評価した。B₄C 製乳鉢を用いて B₄C 基セラミック制御材（B₄C-10 vol% CNT）を粉碎し、Al₂O₃ 容器に詰めて、TG-MS を用いて試料を加熱することで試料内部に存在するヘリウムガスの放出挙動を評価した。試料の加熱及び質量分析はアルゴン雰囲気下で行った。中性子照射した B₄C 基セラミック制御材のマスキロマトグラムを図 3.3.5-6 に示す。ブランクとして Al₂O₃ 容器のみを測定した場合には、室温-1000 °C の温度域でヘリウム(m/z=4)のマスキロマトグラムにピークの立ち上がりは見られず、ヘリウムガスの放出挙動は確認されない。一方で、中性子照射試料では 100-150 °C の温度域でヘリウムガスの放出挙動が確認された。

また、加熱による試料の微構造変化を TEM により観察した。TG-MS により分析した中性子照射 B₄C 基セラミック制御材中の CNT 及び B₄C 母材の TEM 観察写真を図 3.3.5-7 及び 3.3.5-8 に示す。加熱前の試料と比較して、1000 °C まで加熱することにより試料全体で CNT の照射欠陥と思われる黒いもや部分が多くみられるようになった。また、B₄C 母相では、前述 3.3.4 で述べたヘリウム照射試料と同様に直径約 10-50 nm のヘリウムバブルが存在する粒子が確認され、系外に放出されずに粒子内部に留まっている様子が確認された（図 3.3.5-8 の矢印が示す球状バブル）。しかし、ヘリウム照射試料で見られたヘリウムバブルとは異なり、バブル内部に黒いドットが存在している様子が観察された。このバブル内の黒いドットは試料全体で観察できており、これは B の(n, α)反応により生成したリチウムに起因するものと考えられる。TG-MS により 1000 °C まで加熱される過程でヘリウムイオンの拡散・成長に伴いヘリウムバブルが生成され、このヘリウムバブルが受け皿となり、拡散してきたリチウムがバブル内部に堆積したものと思われる。

3.3.5.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】

(1) 目的

平成 30 年度に引き続き、中性子照射した CNT 含有 B₄C 試料（東工大でホットプレス法により作製）について、照射後の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価した。また、スエリングや熱伝導率等を評価し、中性子照射挙動を検討した。さらに、中性子照射後の試料を加熱し、試料内部に生成したヘリウムガス放出挙動を評価するとともに加熱による試料の微構造変化を電子顕微鏡観察により評価した。そして、これまでの成果と合わせて高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の中性子照射挙動に関する知見を整理した。

(2) 中性子照射した CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の加熱に伴う回復挙動評価

① 加熱に伴う結晶格子の回復挙動

CALLISTO 及び BAMI 条件で中性子照射を行った CNT 含有 B₄C 試料（東工大でホットプレス法により作製）を粉碎して粉末試料にして、シリコン標準試料を添加してから XRD 測定を行うことで B₄C 結晶の格子定数を算出した。また、100-1000 °C の

温度域で加熱処理（5 °C/min、6 h 保持、ヘリウム雰囲気）を行った後に同様に格子定数を測定することで加熱に伴う回復挙動評価を実施した。その結果を図 3.3.5-9 及び図 3.3.5-10 に示す。中性子照射による a 軸の膨張及び c 軸の収縮が見られ、結果的に格子体積は増加していることが分かる。BAMI の中性子照射条件では CALLISTO よりも照射量が多いことから、より大きな格子定数の変化 (Δa , Δc) が確認された。続けて加熱に伴う結晶格子変化を評価した結果、400 °C 付近から a 軸、c 軸ともに回復挙動を示しており、格子体積は 600 °C 付近から収縮を開始した。CALLISTO 及び BAMI の中性子照射条件に関わらず同様の回復挙動が確認され、これらの結果は過去の報告と一致した[1]。また、CNT についても同様に結晶格子の回復挙動を評価した。その結果、図 3.3.5-11 に示すように中性子照射による CNT の径方向への膨張が確認され、600 °C から回復挙動が始まり、800 °C 程度まで加熱することで元の値まで回復することが明らかとなった。CNT への中性子照射による影響は先行研究でも報告されており、主に結晶性の低下及び中性子照射によりスパッタリングされた炭素原子が CNT 表面に堆積することで径方向への体積膨張が引き起こされると報告されている[2]。今回の XRD 測定により明らかとなった径方向への膨張は、CNT の結晶性の低下が原因と考えられた。

② 加熱に伴う試料寸法の回復挙動評価

CALLISTO 条件で中性子照射を行った CNT 含有 B₄C 試料（東工大でホットプレス法により作製）の加熱に伴う寸法変化を実施した。試料の寸法変化は熱膨張計を用いて行い、100-1000 °C の温度域で加熱処理（5 °C/min、ヘリウム雰囲気）を行うことで測定した。この時、各温度で十分に回復挙動が進行するように 100 °C 刻みで 6 h 保持することとした（図 3.3.5-12）。表 3.3.5-2 に、中性子照射前後及び 1000 °C で 6 h 加熱処理後の各試料の寸法変化をマイクロメーターにより測定した結果を示す。B₄C 結晶格子の挙動と同様に、中性子照射による寸法の膨張が確認され、加熱処理に伴う体積収縮が見られた。各温度における実長さ変化は図 3.3.5-13 に示すような挙動を示し、B₄C-0 %CNT 及び B₄C-10 %CNT は 600 °C 付近まで膨張し、その後に収縮を始めた。この挙動は B₄C 結晶格子の回復挙動と一致している。また、先行研究により 600 °C 付近からの回復挙動はヘリウムバブルの生成による内圧に起因したマイクロクラックが原因と考えられており、試料内部のヘリウムガスがクラックを通して系外に放出されることで体積収縮しているものと考えられる[1]。また、熱膨張計により測定した 1000 °C 加熱後の B₄C-0 %CNT の試料寸法は 99.985 %となり、マイクロメーターによる測定結果と良い一致を示した。一方で 1000 °C 加熱後の B₄C-10 %CNT 及び B₄C-20 %CNT の試料寸法はそれぞれ 99.982 %及び 99.979 %となり、マイクロメーターによる測定結果とは誤差が生じた。これは冷却過程において B₄C 試料に酸化が生じたことなどが考えられるが、原因はまだ明らかとなっていない。

③ 加熱に伴う熱的特性の回復挙動評価

CALLISTO 及び BAMI 条件で中性子照射を行った CNT 含有 B₄C 試料（東工大でホットプレス法により作製）の熱的特性評価として、レーザーフラッシュ法(LF 法)による熱拡散率の測定を実施した。また、100-1000 °C の温度域で加熱処理（5 °C/min、6 h 保持、ヘリウム雰囲気）を行った後に同様に熱拡散率を測定することで加熱に伴う回復挙動評価を実施した。その結果を図 3.3.5-14 及び図 3.3.5-15 に示す。図 3.3.5-14 は 800 °C で加熱後の試料外観を示しており、B₄C-0 %CNT に割れ・欠けが発生している様子が観察された。一方で CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材では 1000 °C まで加熱しても破損は見られなかった。図 3.3.5-15 に示すように、各熱処理温度における熱拡散率の結果からは 400 °C 付近からの熱拡散率の増加が始まっており、これは B₄C 結晶格子の回復が始まる温度と一致している。その後、加熱温度の上昇に伴い熱拡散率は回復挙動を示し、800 °C 以上の熱処理温度では B₄C-10 %CNT が最も高い値を示した。この結果から、CNT の添加が亀裂の発生・成長の抑制に効果的であり、高温域での使用が想定される B₄C 基セラミック制御材において長寿命化が期待される成果であるといえる。

④ 中性子照射した CNT 含有 B₄C 基セラミック制御材の加熱後の微構造変化

平成 30 年度に引き続き、中性子照射後の B₄C 基セラミック制御材（東工大でホットプレス法により作製）の加熱後の微構造変化を電子顕微鏡観察により観察した。観察試料はヘリウム雰囲気で所定の温度（800-1300 °C）で 6 h 加熱処理を行い、その後に粉碎してから TEM 観察に供した。CALLISTO 条件で中性子照射を行った B₄C-10 %CNT の TEM 観察結果を図 3.3.5-16 に示す。800 °C で加熱した試料からは粒内に分布した 30 nm 程度のヘリウムバブルが観察された。一方でその密度は低く、1300 °C の加熱条件においても気泡サイズや形態に大きな変化は確認されなかった。これは、B₄C 原料に ¹¹B を用いているために 3.4.2 に記述している実機 B₄C 制御材と比較して生成ヘリウム量が少量であるため、バブルの成長が遅く、また気泡の核生成頻度も低いためであると考えられる。

(3) 高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材及び実機 B₄C 制御材ペレットの熱衝撃特性

高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材（スリップキャスト法及び強磁場配向プロセスにより作製）の中性子照射挙動を評価するため、高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の非照射材と「常陽」照射用 B₄C ペレットの非照射材の熱衝撃特性等の評価を原子力機構で行い、「常陽」照射 B₄C ペレットの割れ特性等と比較することで高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の中性子による熱衝撃特性の比較評価を行った。高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の熱衝撃特性の評価に資するため、高速実験炉「常陽」制御棒材料照射リグ（Absorber Materials Irradiation Rig）AMIR 装荷用の B₄C ペレット予備材（従来材）の他に、3.2.1 及び 3.2.2 で東工大及び物材機構にて製作した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材を加え、以下の 3 試料とした。

- ① 高速実験炉「常陽」制御棒材料照射リグ（Absorber Materials Irradiation Rig）AMIR 装荷用の B₄C ペレット予備材（従来材、ホットプレス法による焼結製法）

② 東工大製作試料

87.5 vol%B₄C/2.5 vol%Al₂O₃/10 vol%CNT、スリップキャスト法により作製

③ 物材機構製作試料

87.5 vol%B₄C/2.5 vol%Al₂O₃/10 vol%CNT、強磁場配向プロセスにより作製

試験片形状は、試験片形状：φ11 mm×2 mm^tとした。加工後には、表面粗さを#320～#400仕上げとした。また、通常の B₄C ペレットで行う面取り（目標：1C）処理は、3.4.1 で実施した実機 B₄C 制御棒を用いた熱衝撃試験との比較も考慮し行わないこととした。熱衝撃試験の条件については、過去に原子力機構にて実施した熱衝撃試験及び JIS R 1648(2002)「ファインセラミックスの熱衝撃試験方法」を参考として、以下の条件にて熱衝撃試験を B₄C ペレットにクラックが発生し、割れるまで繰り返し行った。

(a)熱衝撃試験温度：400 °C、500 °C、700 °C（大気中）

(b)冷却水温度：約 20 °C（水面からの落下参考位置：600 mm）

電気炉にて昇温速度：10 °C/s で加熱し、試験温度到達後 30 min 保持した後、試料を取出して約 600 mm の高さから液温 20 °C の水中に自然落下させた。試験イメージ図を図 3.3.5-17 に示す。

(c)熱衝撃試験後の試料外観観察：試料の自然落下後、約 10 秒後に試料を回収し、純水洗浄・乾燥後、光学顕微鏡にて試料端部表面等の観察を行った。

試験結果を表 3.3.5-3 及び図 3.3.5-18 に、試験前後の外観写真を図 3.3.5-19 に示す。いずれの試験温度においても東工大及び物材機構にて製作した高次構造 B₄C セラミック制御材は、「常陽」照射で用いている従来材と比較して割れが発生するまでに要する試験回数が増加していることから、高次構造制御材は良好な熱衝撃特性を持つと考えられる。これは、試料中に導入した CNT による影響が大きいと考えられる。東工大及び物材機構にて製造した高次構造制御材 2 種の試料を比較すると、500 °C 及び 700 °C の試験では割れ発生までに要する試験回数に大きな違いは認められなかったが、400 °C の試験では、東工大材は物材機構材に比べ、割れ発生までに約 2 倍の試験回数を要した。

照射材では、ペレットそのものに発生する熱応力とペレット内部で ¹⁰B (n,α) ⁷Li 反応で生成したヘリウムバブルによる内部応力及び結晶粒界でのヘリウムバブル形成による脆性破壊により、熱衝撃特性が低下するとこれまでの知見等から考えられている。原子力機構では、これらの対策として、ペレットの複合材化や炭素以外を用いた母材の検討などを行っているが、非照射材を用いた試験ではリファレンス材となる B₄C ペレットと比較して耐熱衝撃試験回数が 3 倍を超えたものは、B₄C/Mo、B₄C/Cu-Ni、B₄C/SiCW である。今回創製した高次構造制御材は今回確認した耐熱衝撃特性の他にも、ヘリウムバブルが細孔を介して外部への移動パスを施しておりヘリウムバブルの内部応力が緩和されると考えられることや反応度強化においても大きな影響はないことが 3.1.4 から示されており、非照射材を用いたサーベイ評価はほぼ終了し、その評価はおおむね良好であることから、実際の高速実験炉「常陽」等での高速中性子を用いた照射実験により、その優位性を確認することが重要であると考えられる。

参考文献

- [1] H. Suzuki, T. Maruyama, T. Wakasa, J. Nucl. Sci. Tech., **16** 588-595 (1979).
- [2] U. Akbaba, A. E. Kasapoğlu, E. Gür, Diam. Relat. Mater., **87** 242-247 (2018).

表 3.3.5-1 中性子照射 B₄C 基セラミック制御材（ホットプレス法）の放射能評価

キャプセル	照射No.	試料名	形状・組成・寸法	数	重量	核種	Bq数	試料表面線量率
BAMI 7 13M-30BR	B401	B ₄ C-Al ₂ O ₃	Φ6×1	4	0.3	⁶⁰ Co	1.81E+04	63 μSv/h
	B404	B ₄ C-Al ₂ O ₃ -10CNT	Φ6×1	4	0.3	⁶⁰ Co	1.81E+04	
	B406	B ₄ C-Al ₂ O ₃ -20CNT	Φ6×1	4	0.3	⁶⁰ Co	1.81E+04	
CALLISTO 7 13M-31・ 32BR	B458	B ₄ C-Al ₂ O ₃	2×4×25	8	4.1	¹⁴ C	3.32E+03	
	B460	B ₄ C-Al ₂ O ₃ -10CNT	2×4×25	8	3.9	¹⁴ C	3.16E+03	
	B462	B ₄ C-Al ₂ O ₃ -20CNT	2×4×25	8	3.8	¹⁴ C	3.08E+03	
	B459	B ₄ C-Al ₂ O ₃	Φ6×1	4	0.31	¹⁴ C	2.51E+02	
	B461	B ₄ C-Al ₂ O ₃ -10CNT	Φ6×1	4	0.3	¹⁴ C	2.43E+02	
B463	B ₄ C-Al ₂ O ₃ -20CNT	Φ6×1	4	0.29	¹⁴ C	2.35E+02		

表 3.3.5-2 中性子照射 B₄C 基セラミック制御材（ホットプレス法）の寸法変化

	照射前の 実長さ(mm)	照射後の 実長さ(mm)	照射前の寸法に対する 実長さ(%)	加熱後(1000℃, 6h) の実長さ(mm)	照射前の寸法に対する 加熱後の実長さ(%)
B ₄ C-0CNT	24.944	24.946	100.008	24.941	99.988
B ₄ C-10CNT	24.941	24.955	100.056	24.943	100.008
B ₄ C-20CNT	24.944	24.962	100.072	24.950	100.024

表 3.3.5-3 各温度における試料（スリップキャスト法（東工大）及び強磁場配向プロセス（物材機構）により作製）に割れが発生するまでの試験実施回数

温度	従来材	東工大 製造材	物材機構 製造材
400 °C	2 回	48 回	23 回
500 °C	2 回	14 回	18 回
700 °C	1 回	3 回	3 回

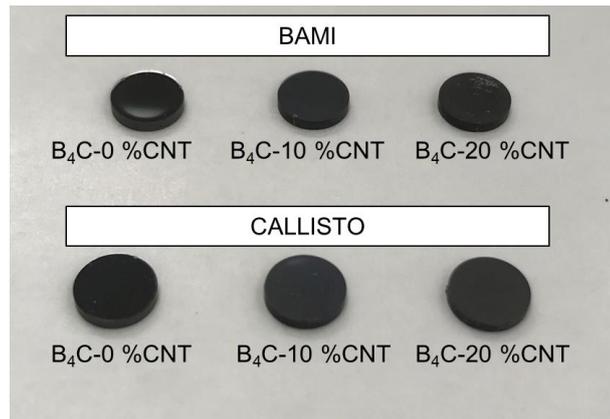


図 3.3.5-1 中性子照射 B_4C 基セラミック制御材（ホットプレス法）の外観写真

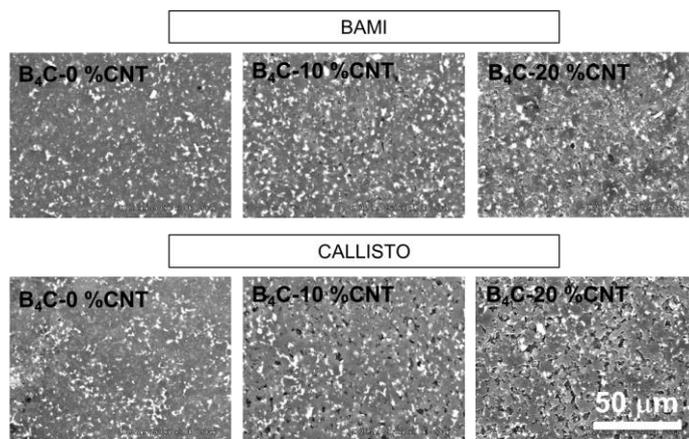


図 3.3.5-2 中性子照射 B_4C 基セラミック制御材（ホットプレス法）の表面 SEM 写真

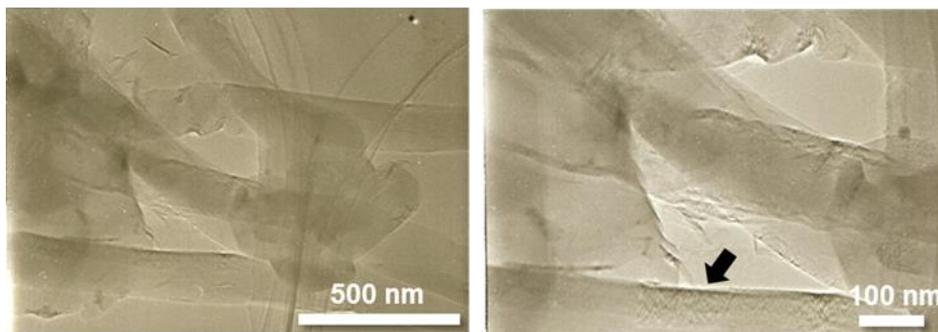


図 3.3.5-3 CALLISTO で中性子照射した B_4C 基セラミック制御材 (B_4C -10 vol% CNT) の TEM 写真 (矢印は CNT 中の中性子照射損傷部を示す)

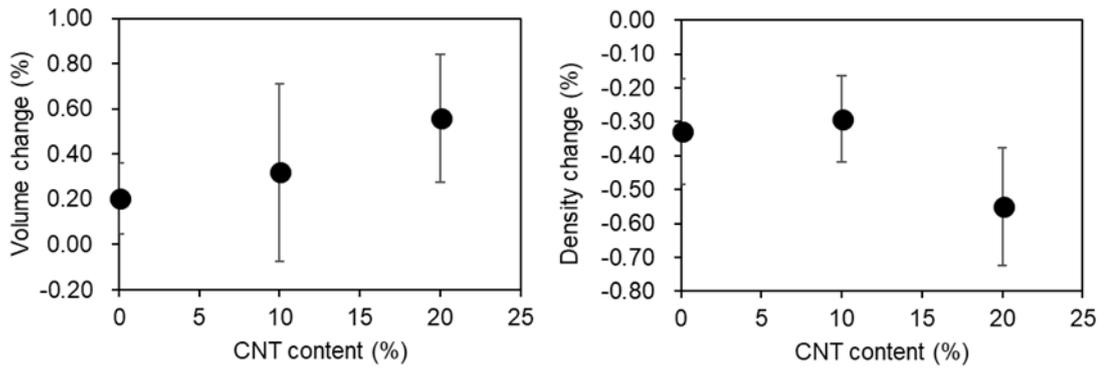


図 3.3.5-4 CALLISTO で中性子照射した B_4C 基セラミック制御材の体積及び密度変化量

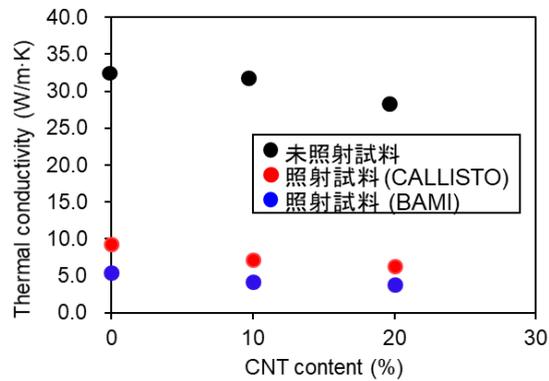


図 3.3.5-5 中性子照射した B_4C 基セラミック制御材の熱伝導率

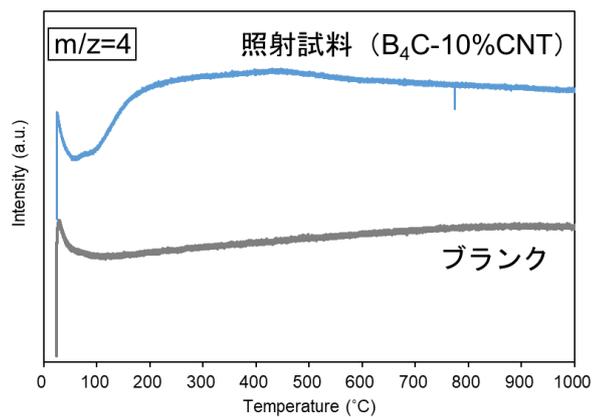


図 3.3.5-6 CALLISTO で中性子照射した B_4C 基セラミック制御材 (B_4C -10 vol%CNT) のマスキロマトグラム

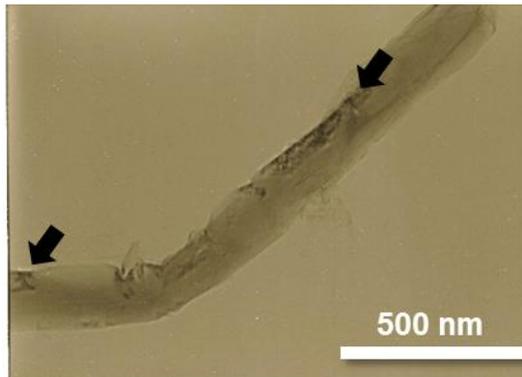


図 3.3.5-7 中性子照射 B_4C 基セラミック制御材 (B_4C -10 vol% CNT) の TG-MS 分析後の TEM 写真 (1/2)
(矢印は CNT 中の中性子照射損傷部を示す)

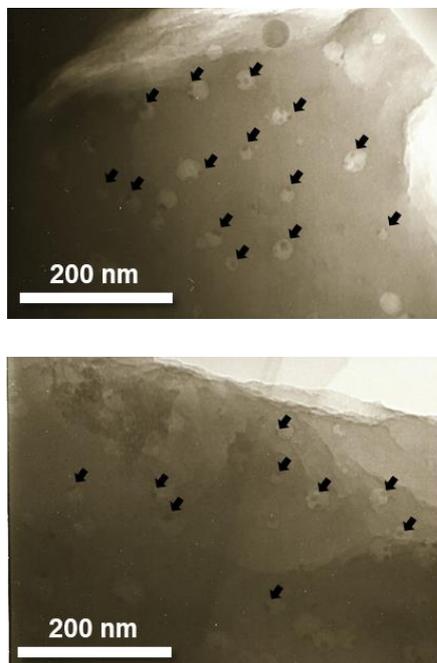


図 3.3.5-8 中性子照射 B_4C 基セラミック制御材 (B_4C -10 vol% CNT) の TG-MS 分析後の TEM 写真 (2/2)
(矢印は B_4C 中のヘリウムバブルを示す)

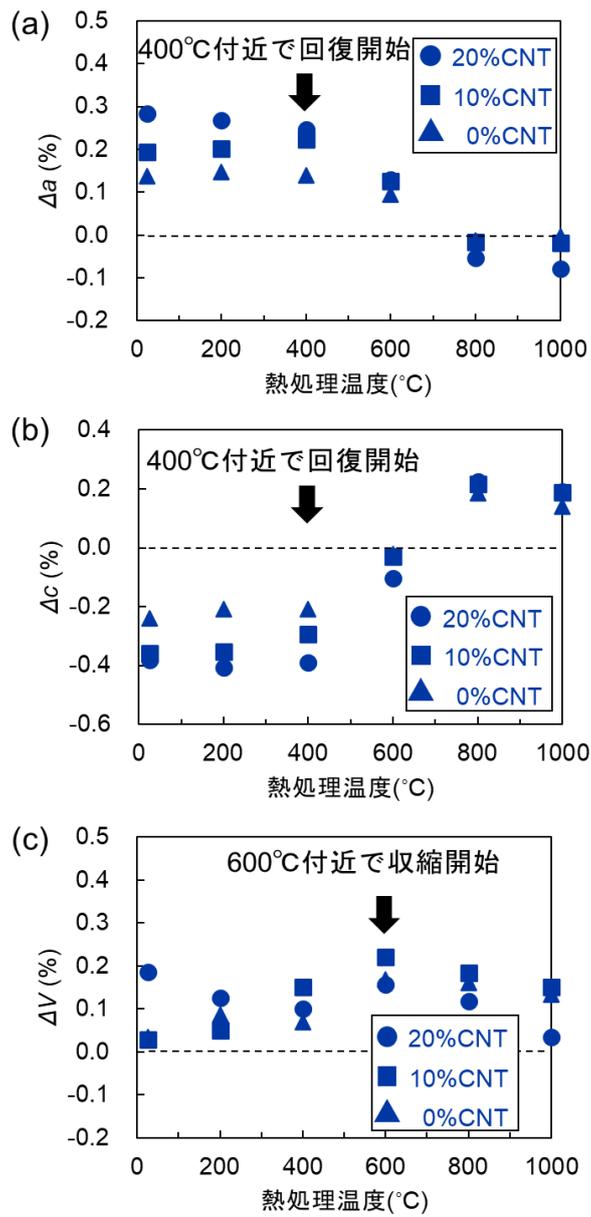


図 3.3.5-9 中性子照射 B₄C 基セラミック制御材の結晶格子の回復挙動 (CALLISTO 条件)

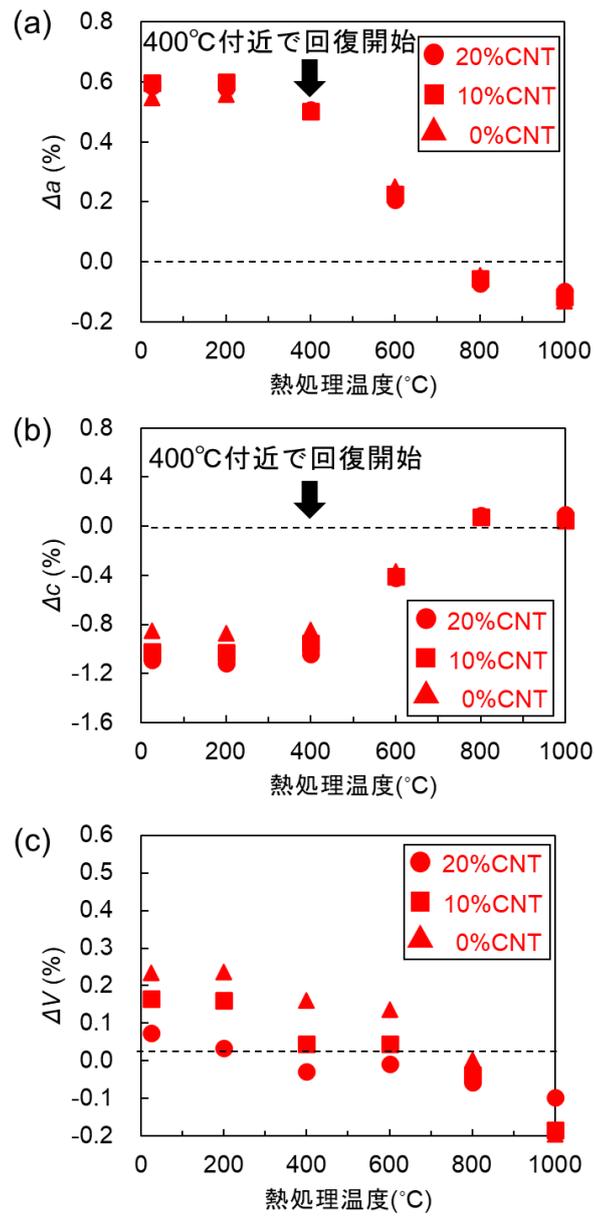


図 3.3.5-10 中性子照射 B₄C 基セラミック制御材の結晶格子の回復挙動 (BAMI 条件)

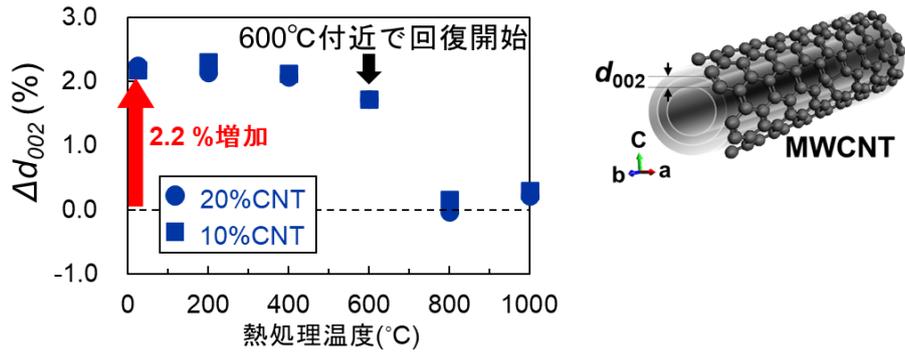


図 3.3.5-11 CNT の回復挙動 (CALLISTO 条件)

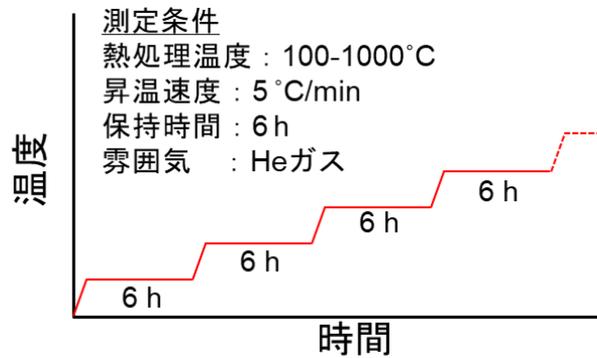


図 3.3.5-12 中性子照射 B₄C 基セラミック制御材の熱処理条件

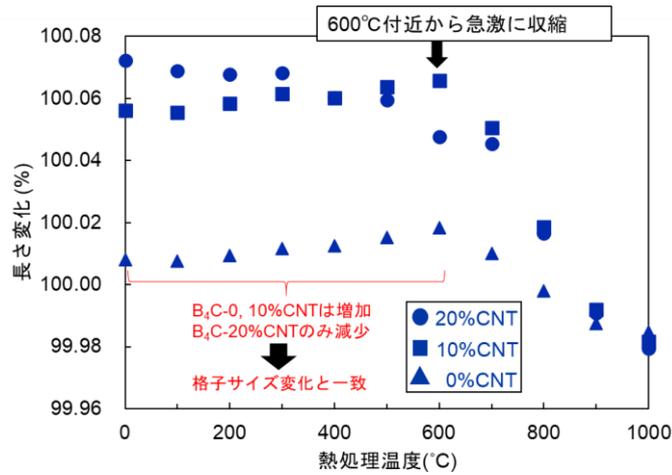


図 3.3.5-13 中性子照射 B₄C 基セラミック制御材の試料寸法の回復挙動 (CALLISTO 条件)



図 3.3.5-14 中性子照射 B₄C 基セラミック制御材の 800 °C 熱処理後の外観写真

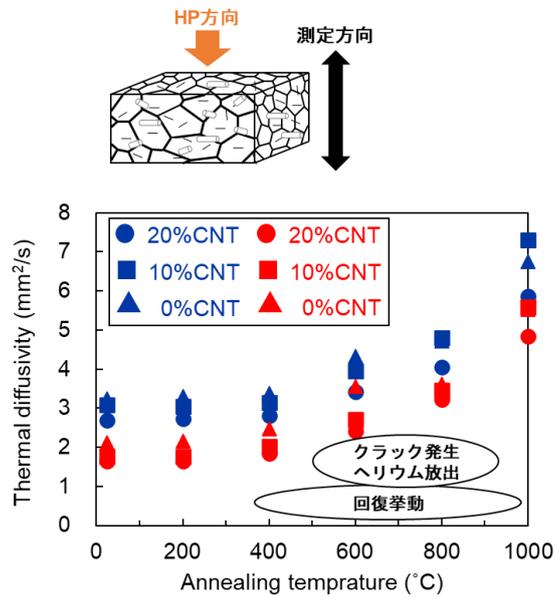


図 3.3.5-15 中性子照射 B₄C 基セラミック制御材の熱拡散率の回復挙動

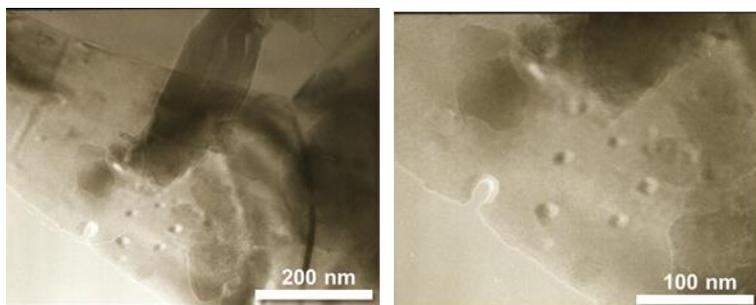


図 3.3.5-16 中性子照射 B₄C 基セラミック制御材の 800 °C 熱処理後の TEM 写真 (CALLISTO 条件)

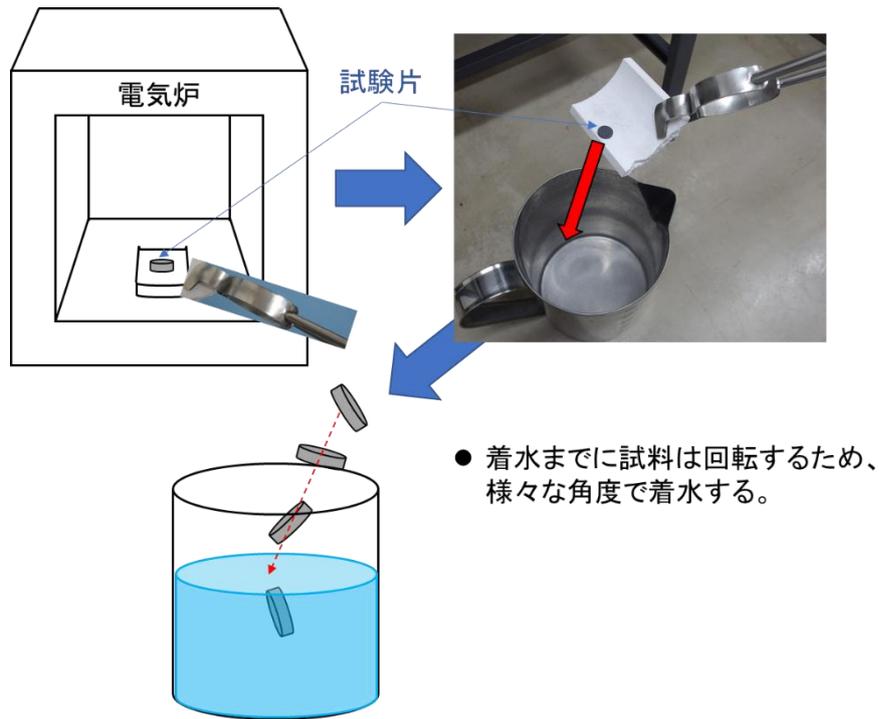


図 3.3.5-17 熱衝撃試験方法（熱衝撃試験時の試験片投入方法）

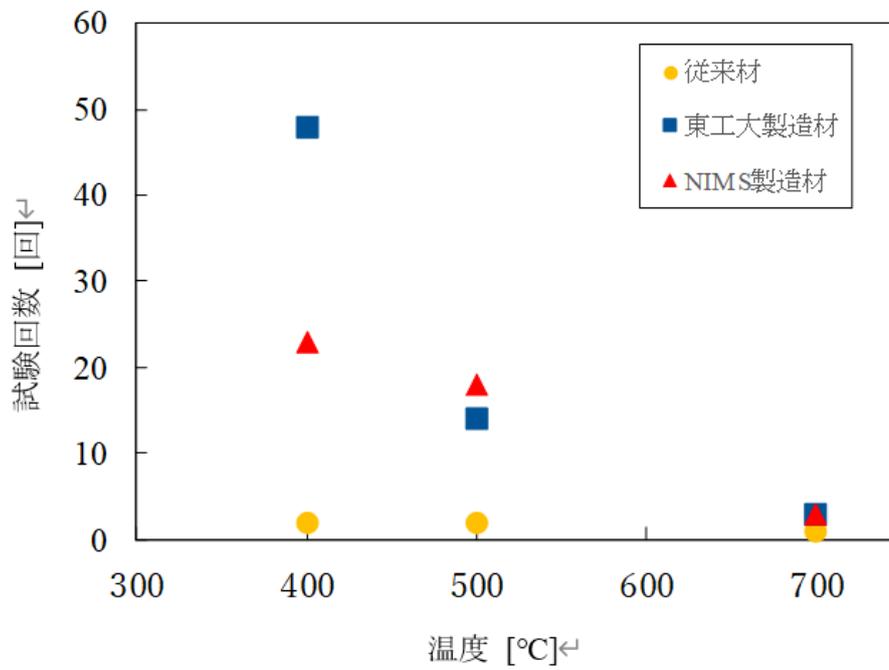


図 3.3.5-18 割れ発生までに要した試験回数

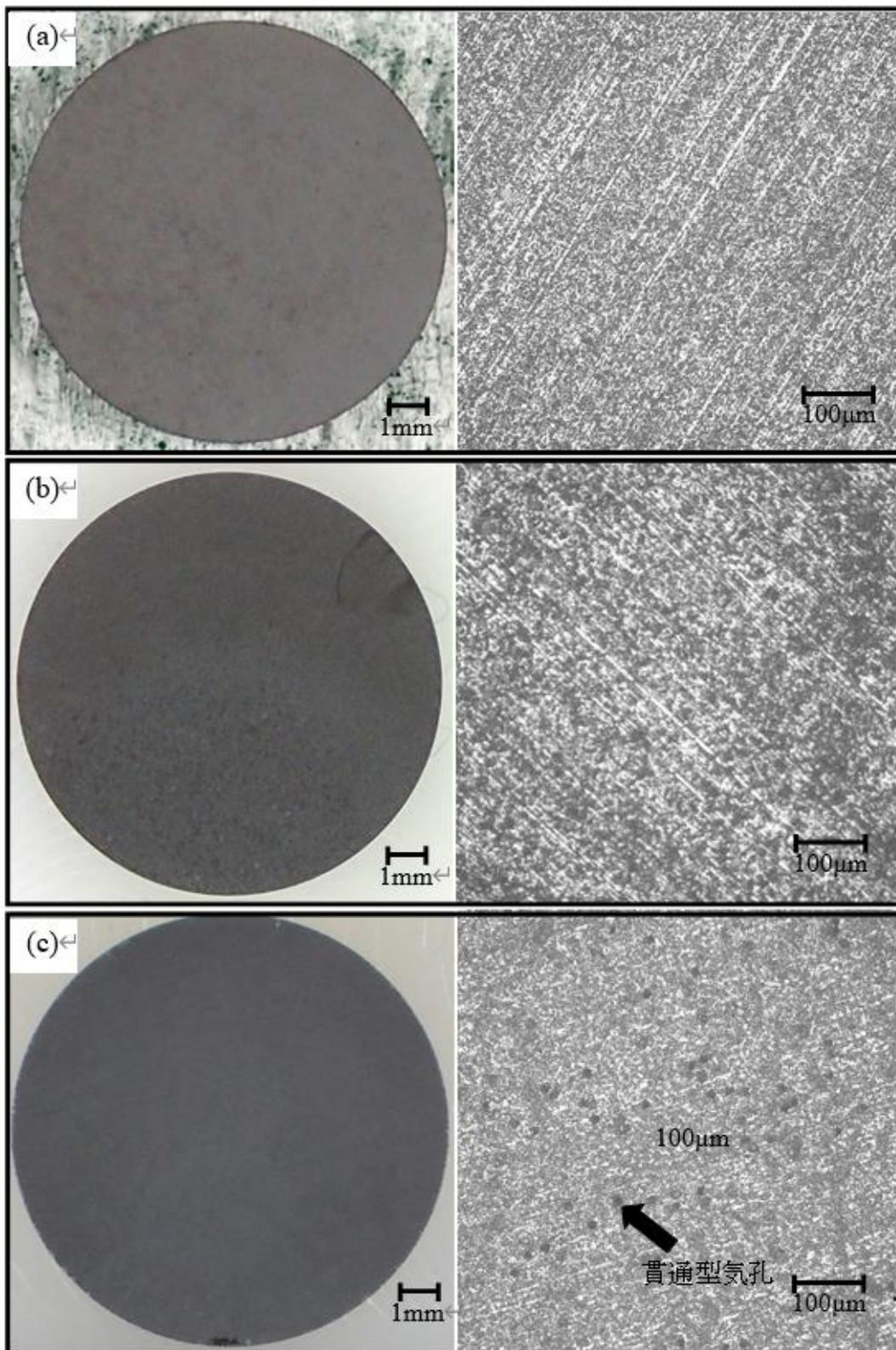


図 3.3.5-19 試験実施前後の試料の外観写真(1/4)
 (試験前 (a) 従来材, (b) 東工大製造材, (c) 物材機構製造材)

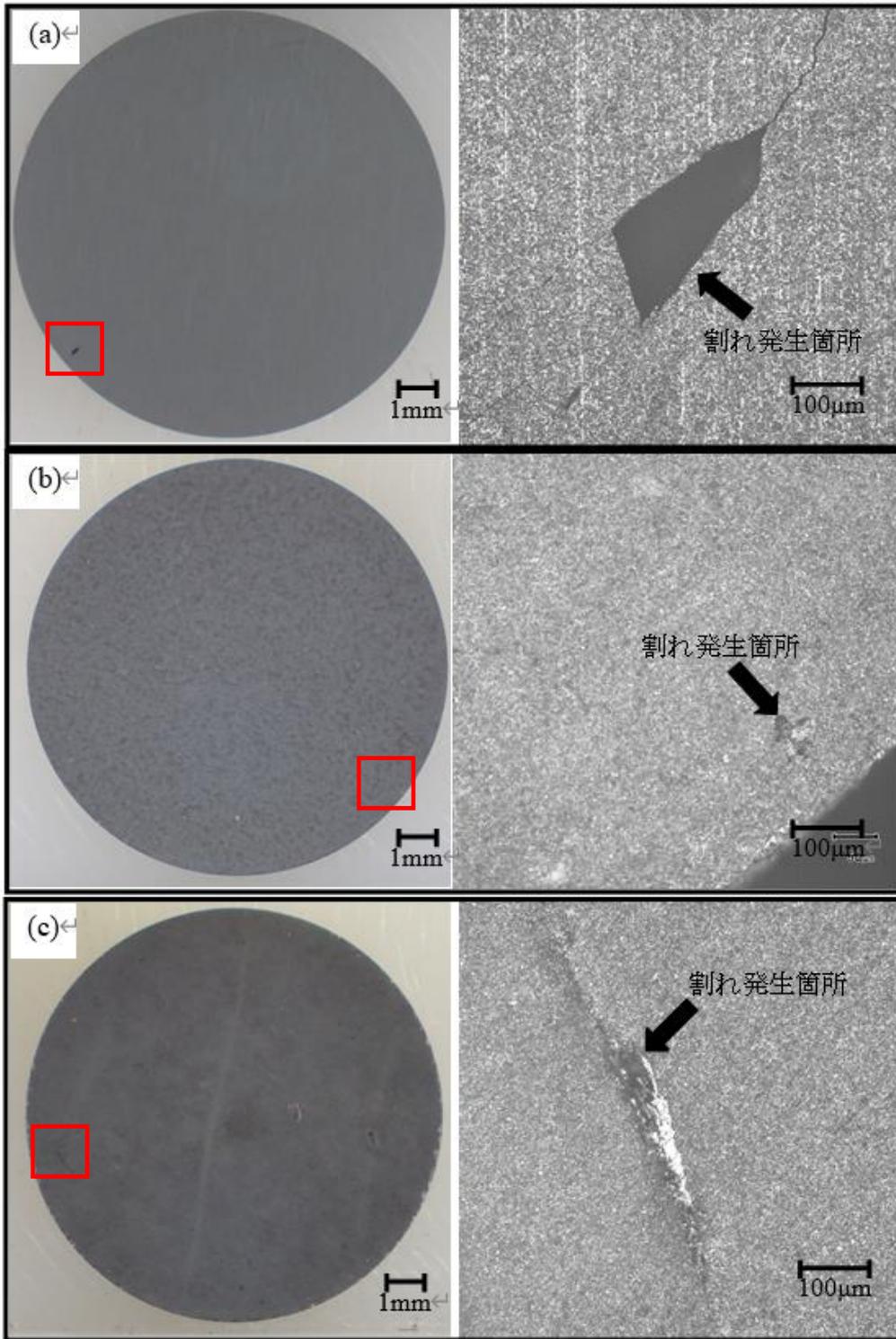


図 3.3.5-19 試験実施前後の試料の外観写真(2/4)
 (試験温度 400 °C 後 (a) 従来材, (b) 東工大製造材, (c) 物材機構製造材)

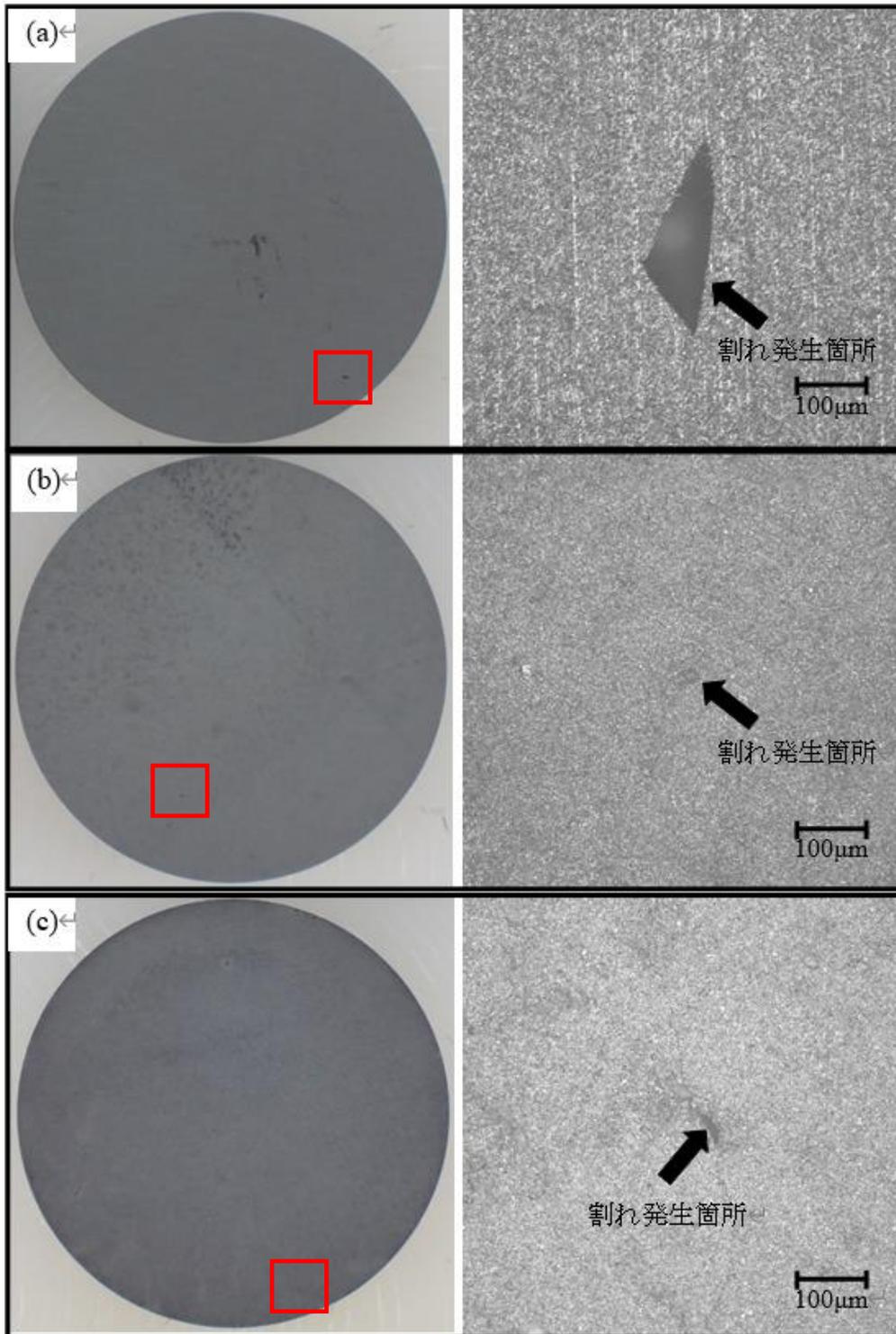


図 3.3.5-19 試験実施前後の試料の外観写真(3/4)
 (試験温度 500 °C 後 (a) 従来材, (b) 東工大製造材, (c) 物材機構製造材)

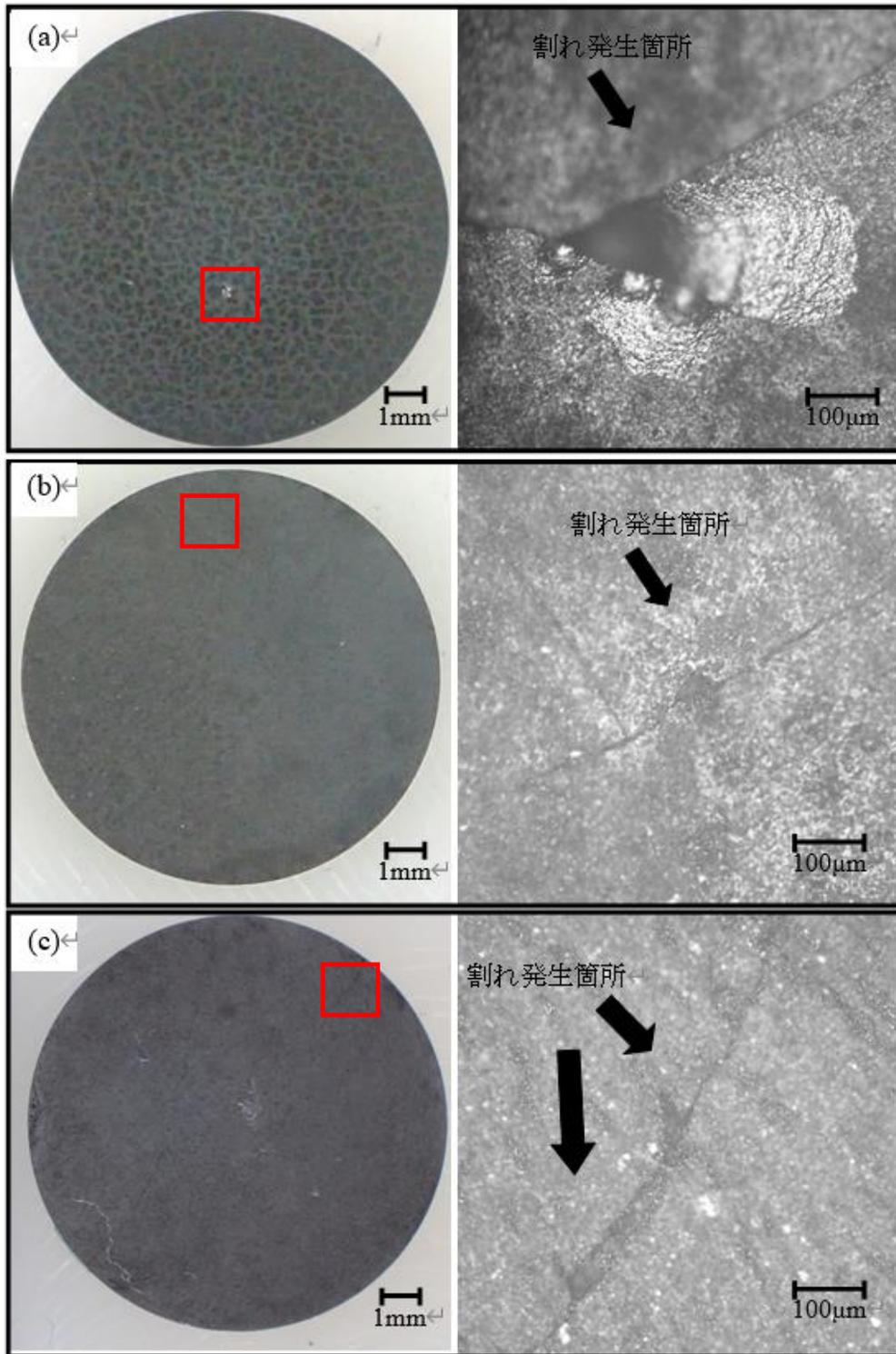


図 3.3.5-19 試験実施前後の試料の外観写真(4/4)
 (試験温度 700 °C 後 (a) 従来材, (b) 東工大製造材, (c) 物材機構製造材)

3.4 実機 B₄C 制御材の特性評価

3.4.1 実機 B₄C 制御材の特性評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構）【H28-H29】

3.4.1.1 平成 28 年度から平成 29 年度の実施内容及び成果【H28-H29】

平成 28 年度

(1) 実機 B₄C 制御材の熱衝撃試験による割れ特性評価

高速実験炉「常陽」で使用されている実機 B₄C 制御材のキャラクター化及び熱的・機械的特性を評価するため、実機 B₄C 制御棒の寿命評価に大きく影響すると考えられる B₄C 制御材の割れ特性を評価するために熱衝撃試験を行い、実機 B₄C 制御材（非照射材）の基礎データを取得した。供試材には、高速実験炉「常陽」制御棒材料照射用反射体（AMIR：Absorber Materials Irradiation Rig）装荷用 B₄C ペレット予備材（¹⁰B 濃縮度：90 at%、相対密度：92 %T.D.、非照射材）を用いた。AMIR 装荷 B₄C ペレット予備材（厚さ 50 mm）から厚さ 10 mm の円盤状の熱衝撃用試験片に加工した。切断にはリファインソーを用いた。また、切断後の端面をサイズメッシュ 325（50 μm）相当のダイヤモンド砥粒にて研磨した。通常の B₄C ペレットは面取り（目標：1C）処理を行うが研磨装置の機能制約のため面取りは行わないこととした。

熱衝撃試験の条件については、過去に原子力機構にて実施した熱衝撃試験及び JIS R 1648(2002)「ファインセラミックスの熱衝撃試験方法」を参考として、以下の条件にて熱衝撃試験を B₄C ペレットにクラックが発生し、割れるまで繰り返し行った。

(a)熱衝撃試験温度：600 °C（大気中）

(b)冷却水温度：約 20 °C（水面からの落下参考位置：600 mm）

電気炉にて昇温速度：10 °C/s で加熱し、試験温度到達後 30 min 保持した後、試料を取出して約 600 mm の高さから液温 20 °C の水中に自然落下させた。

(c)熱衝撃試験後の試料外観観察：試料の自然落下後、約 10 秒後に試料を回収し、純水洗浄・乾燥後、光学顕微鏡にて試料端部表面等の観察を行った。

予備試験として実施した試験温度 600 °C における熱衝撃試験結果を図 3.4.1-1 に示す。過去に原子力機構にて実施した熱衝撃試験にて報告された耐割れ性の特性評価等の試験結果では、試験温度 600 °C において 1 回の熱衝撃試験で割れが発生したと報告されている。今回の試験では、1 回目で明確な割れは発生しないもののクラックの発生が確認された。その後、試験片表面に酸化膜が形成することがないように十分乾燥させて熱衝撃試験を繰り返したところ、繰り返すたびにクラックが鮮明になるとともにクラックが連結していくなどクラックが成長・伸展することが確認された。試験を繰り返し 7 回目で試料側面にクラックの割れが確認された（図 3.4.1-2）。

平成 29 年度

(1) 実機 B₄C 制御材の熱衝撃試験による割れ特性評価

前年度に引き続き、高速実験炉「常陽」で使用されている実機 B₄C 制御材のキャラクター化及び熱的・機械的特性を評価するため、実機 B₄C 制御棒の寿命評価に大きく影響すると考えられる B₄C 制御材の割れ特性を評価するために熱衝撃試験を行い、

実機 B₄C 制御材（非照射材）の基礎データを拡充した。供試材及び熱衝撃試験用試験片の調製は平成 28 年度と同様の B₄C ペレットから厚さ 10 mm の円盤状の熱衝撃用試験片に加工した。切断にはリファインソーを用いた。また、切断後の端面をサイズメッシュ 325 (50 μm) 相当のダイヤモンド砥粒にて研磨した。通常の B₄C ペレットは面取り（目標：1C）処理を行うが、研磨装置の制約のため面取りは行わないこととした。熱衝撃試験の条件については平成 28 年度と同様としたが、試験温度は 300 °C、400 °C 及び再現性確認として 600 °C で実施した。

平成 29 年度は、平成 28 年度に実施した試験温度 600 °C での再現性試験と熱衝撃特性の傾向が大きく変わると考えられる試験温度 400 °C 及び 300 °C での熱衝撃試験を実施した。その試験結果を図 3.4.1-3 に示す。試験温度 600 °C では、平成 28 年度と同様の事象を確認した（図 3.4.1-4）。また、試験温度 400 °C において 2 回の熱衝撃試験でクラックの発生が認められ、11 回目で側面に割れの発生が確認された（図 3.4.1-5）。試験温度 400 °C、600 °C では、原子力機構での過去に行われた試験結果（600 °C では 2 回目で、400 °C では 3 回目でクラック発生等が原子力機構社内報告書で報告されている）と今回実施した結果の方が熱衝撃特性は良好であるが同様の傾向を示した。一方で、試験温度 300 °C では、高温域での傾向と大きく異なり、25 回目でクラックが発生し 52 回目で側面に割れが発生し、試験回数が大幅に増加した（図 3.4.1-6）。この 400 °C 以上で熱衝撃特性が大きく低下する傾向は、過去の原子力機構での曲げ強度試験の温度依存性（高温域では、曲げ強度特性が低下するという傾向）と良い一致を示した。

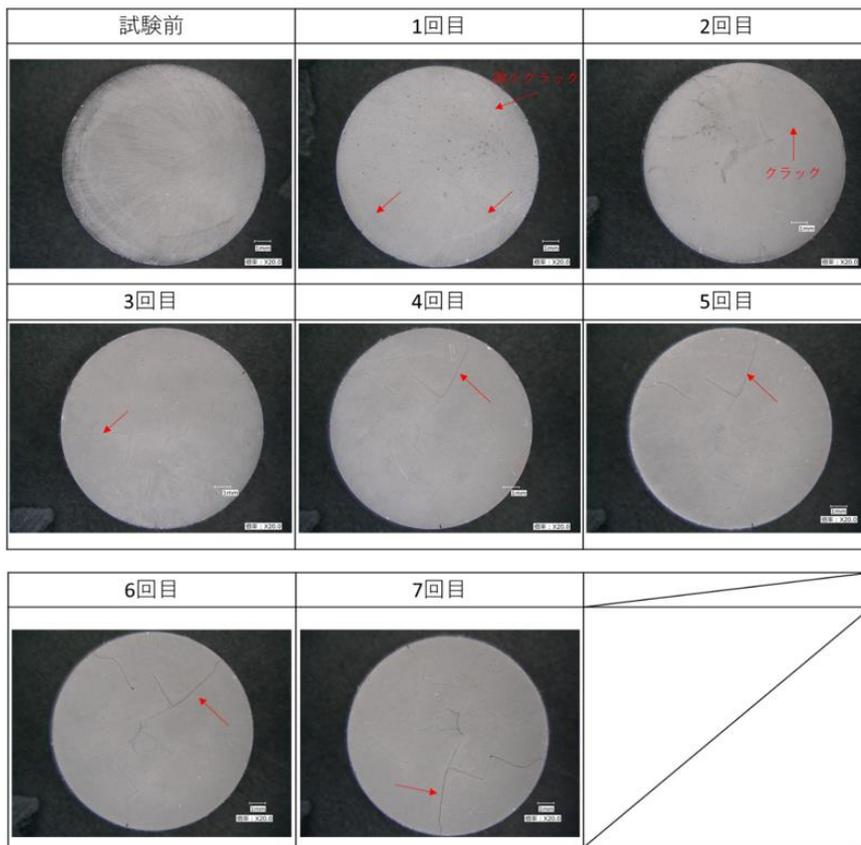


図 3.4.1-1 熱衝撃試験後の試料上端面の表面観察結果

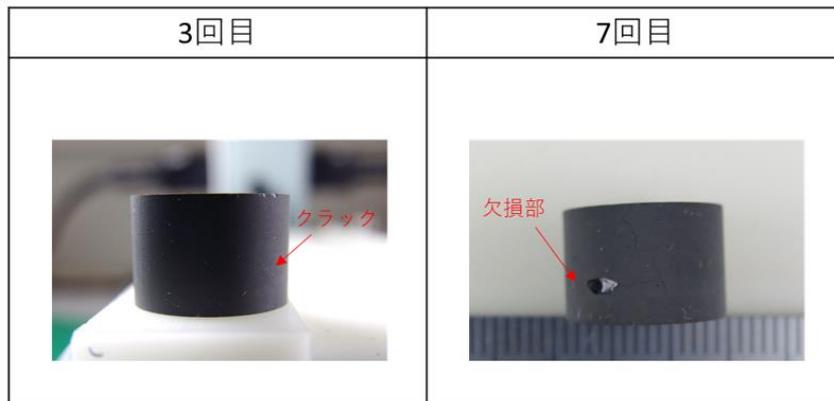


図 3.4.1-2 熱衝撃試験後の試料側面の表面観察結果 (3回目及び7回目)

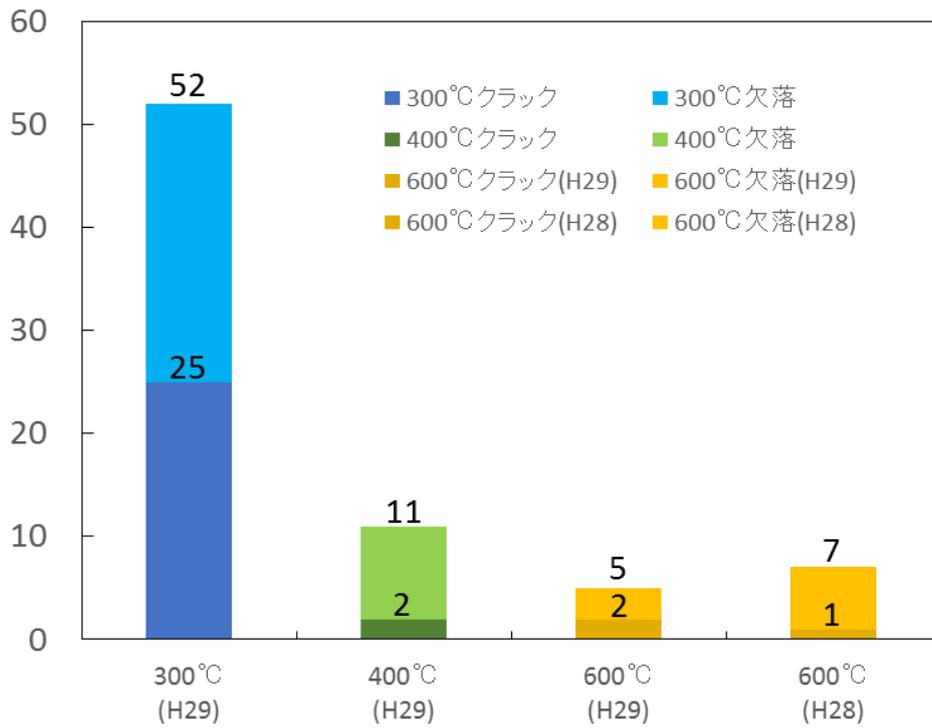


図 3.4.1-3 熱衝撃試験結果（欠損部発生までの試験回数）

600°C→20°C(水冷、クエンチ)

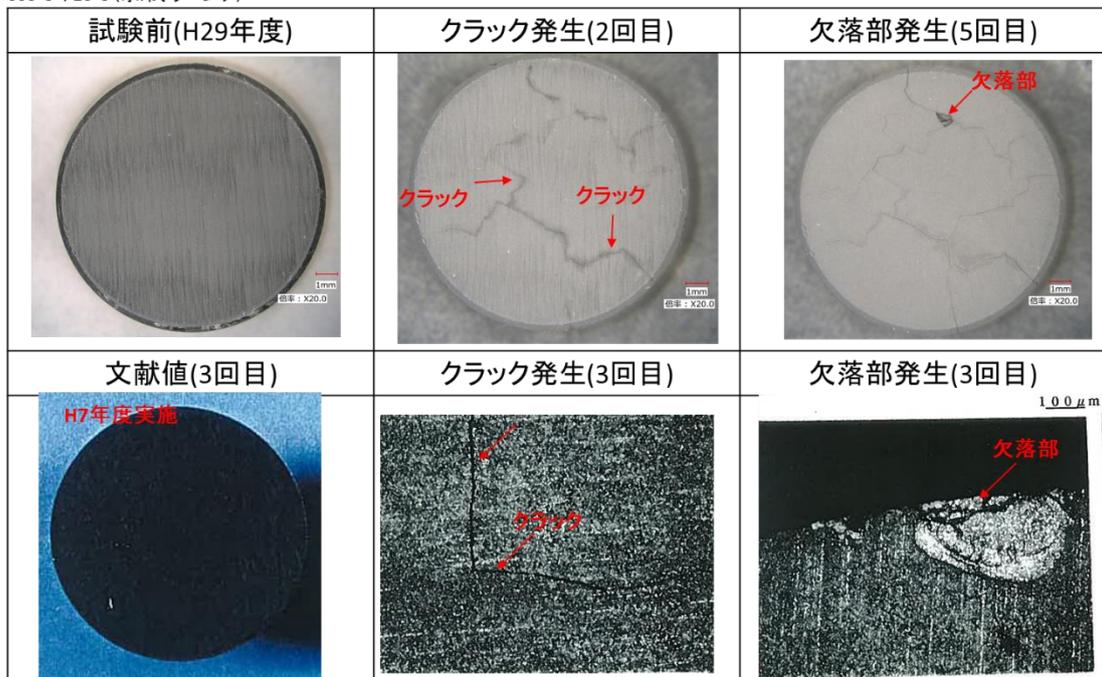


図 3.4.1-4 熱衝撃試験後の試料側面の表面観察結果（600°C、再現性確認）

400°C→20°C(水冷、クエンチ)

試験温度:400°C

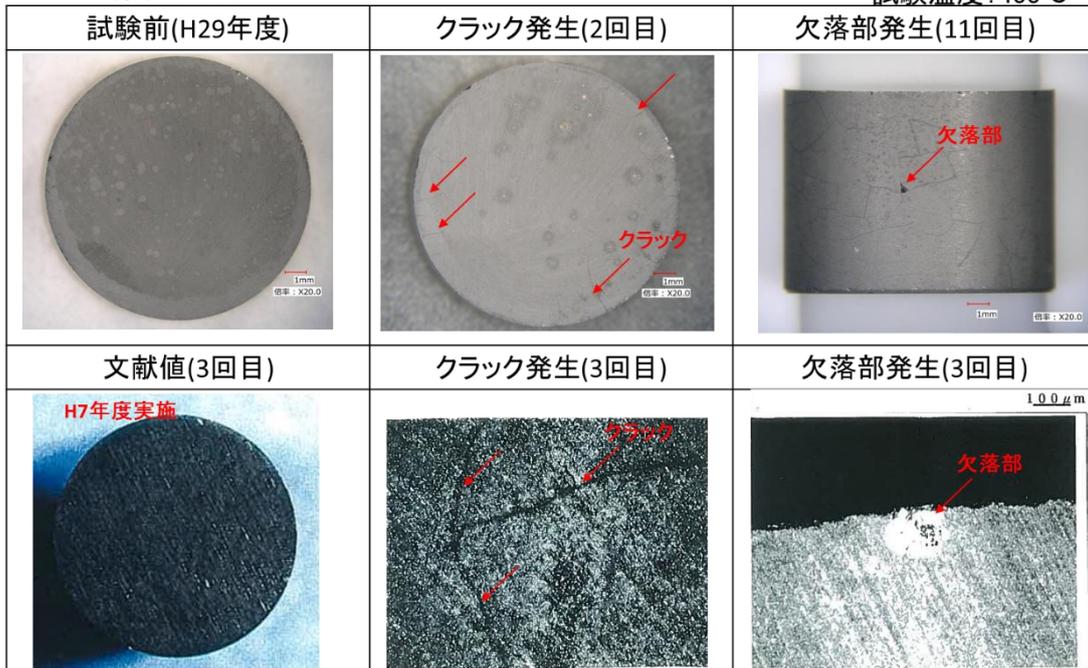


図 3.4.1-5 熱衝撃試験後の試料側面の表面観察結果 (400 °C)

300°C→20°C(水冷、クエンチ)

試験温度:300°C

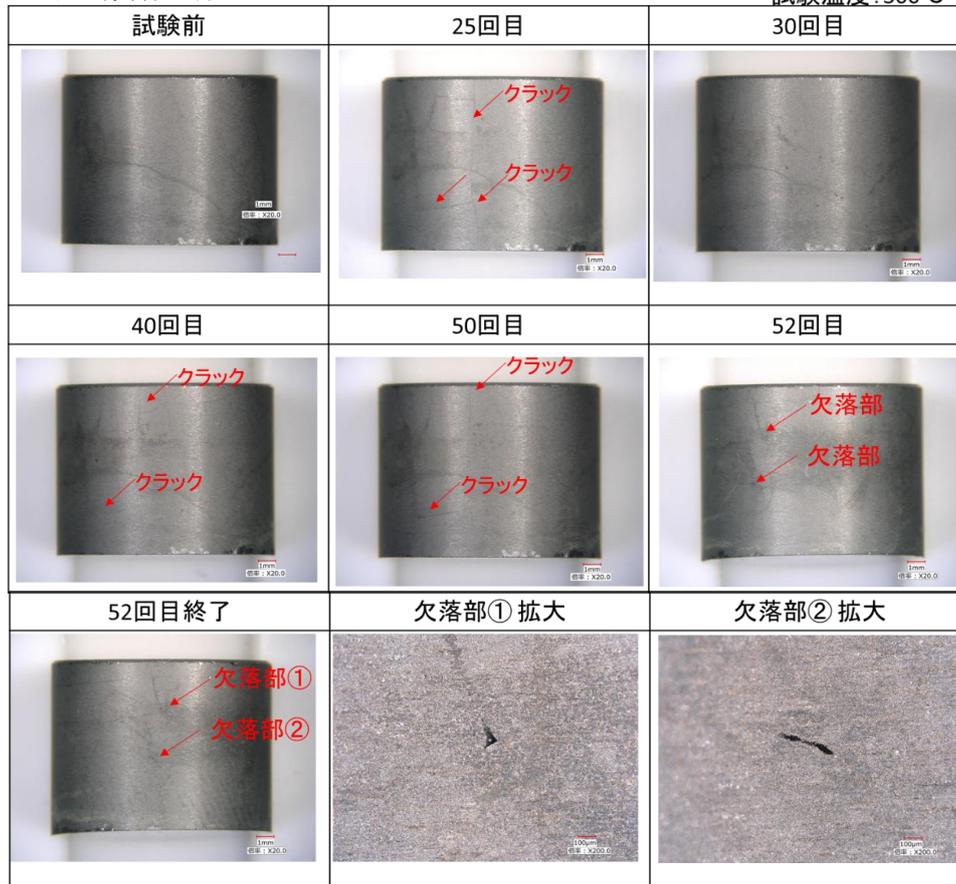


図 3.4.1-6 熱衝撃試験後の試料側面の表面観察結果 (300 °C)

3.4.2 実機 B₄C 制御材の中性子照射挙動評価（東京工業大学、再委託先：原子力機構） 【H28-R1】

3.4.2.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28-H30】

平成 28 年度

(1) 高速実験炉「常陽」で使用された実機 B₄C ペレットの微細組織観察

高速実験炉「常陽」で使用された B₄C 制御材の微細組織観察を行い、中性子照射挙動を評価し、スエリング、微細構造変化、燃焼度との関係を解析した。加えて、高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材で導入される細孔の有効性を確認するための微細組織観察データを取得するために、微細組織の結晶粒界等などの目的とする微細な観察エリアの試料を特定して、採取可能な集束イオンビーム加工観察装置（FIB（Focused Ion Beam）装置という。）の更新及び試料調製方法のモックアップ作業を行い、相対比較材として非照射 B₄C ペレット及び中性子照射 B₄C ペレットの微細組織観察データを取得した。

供試材には非照射材 B₄C ペレット（Lot No.:90A12、相対密度：90 %T.D.、¹⁰B 濃縮度：90 at%）を用いた。集束イオンビーム加工観察装置による TEM 観察試料作製について、更新した集束イオンビーム加工観察装置（FIB 装置）を用いて、平成 28 年度のモックアップ作業を通じて操作手順マニュアル等を整備した。以下に試料作製の手順を、図 3.4.2-1 に試料作製から電子顕微鏡観察の流れを示す。

- ① 照射脆化により割れた B₄C ペレットから 5 mm 角程度の小片を選別し、研磨用埋込マウントに入れ、エポキシ樹脂により包埋した。
- ② ダイヤモンド研磨盤(粒度 80~20 μm)により機械研磨を行い、試料表面を平滑化した。
- ③ 切断機を用い研磨用埋込マウントの樹脂部を切断し、FIB 加工用試料を取り出した。
- ④ 試料を研磨セルより搬出し、FIB 装置(日立ハイテク製 MI4050)に装填した。
- ⑤ FIB のイオンビームにより試料断面を粗加工し、1 試料 3 枚の切片(約 10 μm×10 μm×1 μm)を切り出した。このとき、組織状況のばらつきを考慮しなるべく広範な箇所から採取した。
- ⑥ 加工した 3 枚の切片について、マイクロプロービングシステムを用い φ3Mo メッシュに移し、Carbon-depo(固定)した。
- ⑦ 切片をさらに微細加工し、厚さ 0.1~0.15 μm に薄片化した。
- ⑧ 薄片加工が終了した試料付きの φ3Mo メッシュを FIB 装置から外し、TEM 観察ホルダーに装填した。
- ⑨ 薄片化した試料に対して微細組織観察を実施した。具体的には、低倍率(×10k)での全体概略把握及び粒内のヘリウムバブルの形成状況と電子回折像、粒界のヘリウムバブルの偏析状況を確認し、その他、介在物の形成状況の確認を実施した。

新 FIB 装置を用いたモックアップ作業については、新 FIB 装置の取扱い方法の習熟と性能確認等を行い、新 FIB 装置による加工速度の選択、試料調製時における留意点を把握し整理するため、非照射材 B₄C ペレットを用いたモックアップ作業を行い、薄膜原料ガスを試料表面に吹き付けながらイオンビームを照射するデポジション操作等の試料加

工条件の最適化を行い、FIB 操作マニュアル等を作成した。

非照射材 B₄C ペレットを観察した結果、照射材 B₄C ペレットとの相対比較材となる十分な薄さで加工精度が良く調製された TEM 観察試料が取得できた (図 3.4.2-2)。非照射材 B₄C ペレット組織データを取得し、粒内マトリックス中に数 nm レベルのマイクロバブルと 50 nm レベルの微小な介在物や試料表面から 1 μm~5 μm の領域での空隙、粒界 3 重点の介在物等を観察した。

平成 29 年度

(1) 高速実験炉「常陽」で使用された実機 B₄C ペレット (AMIR-6) の微細組織観察

前年度に引き続き、高速実験炉「常陽」で使用された B₄C 制御材の微細組織観察を行い、中性子照射挙動を評価し、スエリング、微細構造変化、燃焼度との関係を解析するとともに高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材で導入される細孔の有効性を確認するための微細組織観察データを取得した。

供試材には、高速実験炉「常陽」制御棒材料照射リグ (Absorber Materials Irradiation Rig) AMIR-6 で照射された B₄C ペレット (試料 ID: ①, A、相対密度 : 90 %T.D.、¹⁰B 濃縮度 : 30, 90 at%) を用いた。また、表 3.4.2-1 に AMIR-6 の照射条件等を示す。なお、AMIR-6 は 100 MW 定格出力第 23 サイクルから第 34 サイクルの間、炉内装荷位置第 6 列 [6C6] で照射された。集束イオンビーム加工観察装置による TEM 観察試料作製については、前年度のモックアップ作業を通じて整備した操作手順マニュアル等に基づき試料を作製した。

微細組織観察の結果、過去に観察した中性子照射 B₄C ペレットの微細組織と同様に、平板状のヘリウムバブルと球状のヘリウムバブルが粒内に形成されていることを観察した。また、今回観察した AMIR-6 では、試料の照射条件が照射温度で約 150 °C、燃焼度で 60×10^{20} cap/cc (capture/ cubic centimetre : B₄C ペレット 1 cm³ 当りの中性子吸収個数) 異なっているが、微細組織に顕著な違いは認められなかった (図 3.4.2-3)。

また、過去に観察した AMIR-8 照射材と比較すると、AMIR-6 照射材では、粒内においてヘリウムバブル径が大きく、粒界においてはヘリウムバブル形成量が少ない傾向を示し、その違いは、照射温度による影響と考えられる。

平成 30 年度

(1) 高速実験炉「常陽」で使用された実機 B₄C ペレット (AMIR-8) の微細組織観察

前年度に引き続き、高速実験炉「常陽」で使用された B₄C 制御材の微細組織観察を行い、中性子照射挙動を評価し、スエリング、微細構造変化、燃焼度との関係を解析するとともに高次構造制御材で導入される細孔の有効性を確認するための微細組織観察データを取得した。

供試材には、高速実験炉「常陽」制御棒材料照射リグ (Absorber Materials Irradiation Rig) AMIR-8 で照射された B₄C ペレット (試料 ID: C, D、相対密度 : 90 %T.D.、¹⁰B 濃縮度 : 30, 90 at%) を用いた。また、表 3.4.2-1 に AMIR-8 の照射条件等を示す。なお、

AMIR-8 は 100 MW 定格出力第 23 サイクルから第 34 サイクルの間、炉内装荷位置第 6 列 [6C6] で照射された。集束イオンビーム加工観察装置による TEM 観察試料作製については、平成 28 年度のモックアップ作業を通じて整備した操作手順マニュアル等に基づき試料を作製した。

微細組織観察の結果、過去に観察した中性子照射 B₄C ペレットの微細組織と同様に、各図中の微細組織における白いコントラストで示されるヘリウムバブルが観察された。各試料ともに結晶粒界に沿って、粗大なヘリウムバブルが連なって形成されていることが観察された。2 試料を比較すると照射温度が高い試料 ID:D の方が粒界に蓄積したヘリウムバブルが粗大化している傾向が認められた (図 3.4.2-4)。

3.4.2.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】

(1) 目的

高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材及び高速実験炉「常陽」で使用された B₄C 制御材中性子照射挙動の評価を行うとともに得られたデータをまとめ、実機制御棒制御材への適用を目指した高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材の材料設計指針の提示及び組成の検討を行った。さらに最終年度として、これまでの成果全体に基づき、高次構造制御セラミック制御材の最適製造プロセスの提案を含めて総合的評価を行った。

(2) 実機 B₄C ペレットの微細組織観察データの総合評価及び高次構造制御セラミック制御材への適用

供試材には、平成 30 年度に引き続き、以下に示す高速実験炉「常陽」制御棒材料照射リグ (Absorber Materials Irradiation Rig) AMIR-6 及び AMIR-8 で照射された B₄C ペレットを用いた。

- ・高速実験炉「常陽」制御棒材料照射リグ (Absorber Materials Irradiation Rig) AMIR-6 で照射された B₄C ペレット (相対密度 : 90 %T.D.、¹⁰B 濃縮度 : 30, 90 at%。また、表 3.4.2-1 に AMIR-6 の照射条件等を示す。なお、AMIR-6 は、100MW 定格出力第 23 サイクルから第 34 サイクルの間、炉内装荷位置第 6 列[6C6]で照射された。)
- ・高速実験炉「常陽」制御棒材料照射リグ (Absorber Materials Irradiation Rig) AMIR-8 で照射された B₄C ペレット (相対密度 : 95 %T.D.、¹⁰B 濃縮度 : 90 at%。また、表 3.4.2-1 に AMIR-8 の照射条件等を示す。なお、AMIR-8 は、100 MW 定格出力第 32 サイクルから第 33 サイクルの間、炉内装荷位置第 6 列[6D6]で照射された。)

集束イオンビーム加工観察装置による TEM 観察試料作製については、平成 28 年度のモックアップ作業を通じて整備した操作手順マニュアル等に基づき試料を作製した。

これまで取得した B₄C 制御材の微細組織観察データを総合評価し、中性子照射挙動を評価するため、B₄C 制御材の ¹⁰B(n,α)⁷Li 反応にて生成し、照射 B₄C ペレットの割れの要因の一つと考えられているヘリウムバブルの B₄C ペレット母相における粒内及び粒界での形成状況を評価し、照射温度及び燃焼度との関係性を評価した。図 3.4.2-5 に示すとおり、粒内では、レンズ状のヘリウムバブルが均一に形成されていた。なお、このレンズ状へ

リウムバブルは方位依存性が認められた。H29 年度及び H30 年度に取得したデータから、照射温度が高くなるほどヘリウムバブルの数密度が増加し、ヘリウムバブルの径が減少する傾向が認められた。これは、高温域側での照射点欠陥とヘリウムの拡散性が増加したため、照射点欠陥の再結合が起り、シンクへの吸収量が増加したためと考えられる。一方、低温域では、部分的にヘリウムバブルが連結・粗大化する傾向が認められた。これは、拡散性が低下した高密度のヘリウムバブル同士の連結が容易となったためと考えられる。低温域かつ高燃焼度の場合は、ヘリウムバブル連結体同士の連結により、さらに粗大化する傾向が認められた。

図 3.4.2-6 に示すとおり、粒界では、ヘリウムバブルが粒界に沿って形成されており、粒界シンクが照射点欠陥とヘリウムを吸収したためと考えられる。高温域では、粒界に蓄積したヘリウムバブルが粗大化する傾向を示し、照射点欠陥とヘリウムの拡散性増加によるものと考えられる。

以上より、総合的評価として粒内でのヘリウムバブル形成における照射温度依存性として、低温域では粗大化したヘリウムバブルが少数形成する傾向を示し、燃焼が進むとその傾向が大きくなることが示された。一方、粒界でのヘリウムバブル形成における照射温度依存性として、高温域においてヘリウムバブルが粗大化する傾向が示された。

また、高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材に導入する貫通型気孔周辺を想定し、B₄C ペレット製造時に内部に形成される空隙部の周辺についてヘリウムバブルの形成状況を R1 年度に観察した。粒界に粗大なヘリウムバブルを形成していた AMIR-8 照射材（試料 ID : C, D）の 2 試料を対象に観察を行った。それぞれの微細組織写真を図 3.4.2-7 及び図 3.4.2-8 に示す。

どちらの試料においても過去に粒内で観察された結果と同様に、粒界に沿ってヘリウムバブルが蓄積・粗大化していた。一方、空隙に接している粒界端部では、ヘリウムバブルの蓄積及び粗大化は抑制されていた。これは、粒界シンクに吸収されたヘリウムバブルが拡散することで、空隙部にヘリウムが放出されたためであると考えられ、貫通型気孔を導入した場合に、貫通型気孔に繋がった粒界がヘリウムの拡散パスとして働き、粒界でのヘリウムバブル偏析による脆性破壊の抑止可能性が示唆される。従って、高次構造制御 B₄C 基セラミック制御材は、従来の高速実験炉「常陽」で使用された B₄C 制御材と比較して長寿命化が期待される。

表 3.4.2-1 照射 B₄C ペレットの照射条件等

試料 ID	燃焼度 [$\times 10^{20}$ cap/cc] ^{*1}	照射温度 (ペレット 温度) [°C] ^{*2}	中性子照射量 ^{*3} [10^{26} n/m ²]	備考
①	37	517 (ペレット中心温度)	3.69	AMIR-6 照射 相対密度 : 90 % T.D. ¹⁰ B 濃縮度 : 30 at%
A	97	473~676		AMIR-6 照射 相対密度 : 90 % T.D. ¹⁰ B 濃縮度 : 90 at%
B ^{*4}	30.1	770~1,225	0.81	AMIR-8 照射 相対密度 : 95 % T.D. ¹⁰ B 濃縮度 : 90 at%
C	33.7	753~1,176		AMIR-8 照射 相対密度 : 95 % T.D. ¹⁰ B 濃縮度 : 90 at%
D	31.4	1,010~1,146		AMIR-8 照射 相対密度 : 95 % T.D. ¹⁰ B 濃縮度 : 90 at%

*1 平均燃焼度の計算補正值 (「常陽」炉心管理コード“MAGI”計算値 $\times 0.75$)

*2 平均照射温度の計算値 (汎用伝熱計算コード“HEATING-5”を用いた計算値)

ペレットの表面から中心部の温度範囲を示す

*3 AMIR-6, 8 における最高中性子照射量 ($E \geq 0.1$ MeV)

*4 原子力機構報告書 (内部文書)

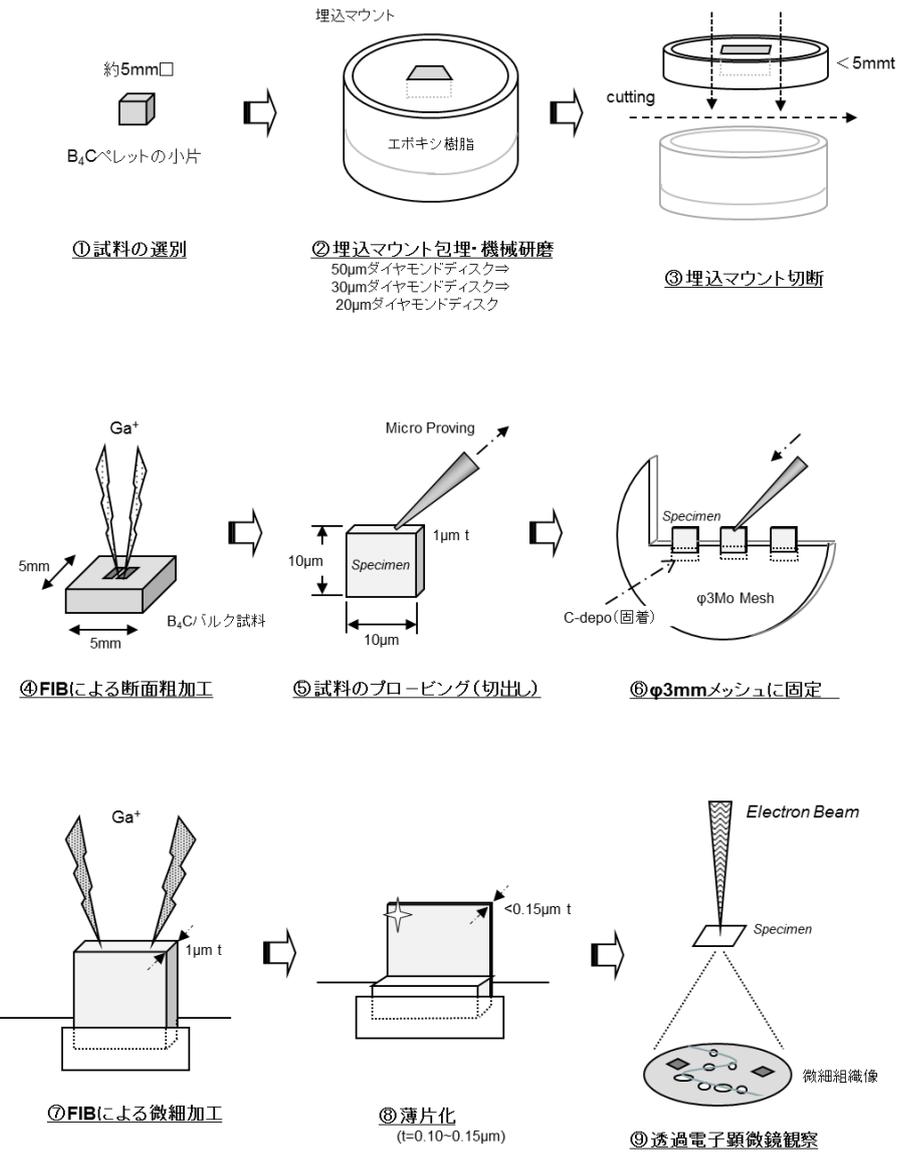


図 3.4.2-1 試料作製から電子顕微鏡観察までの流れ

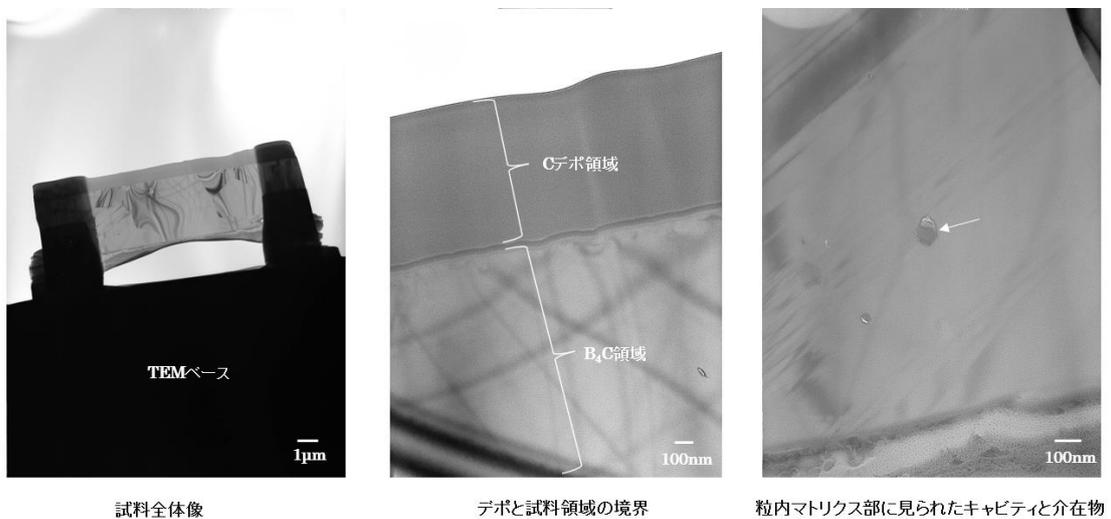


図 3.4.2-2 非照射材 B₄C ペレットの TEM 観察結果

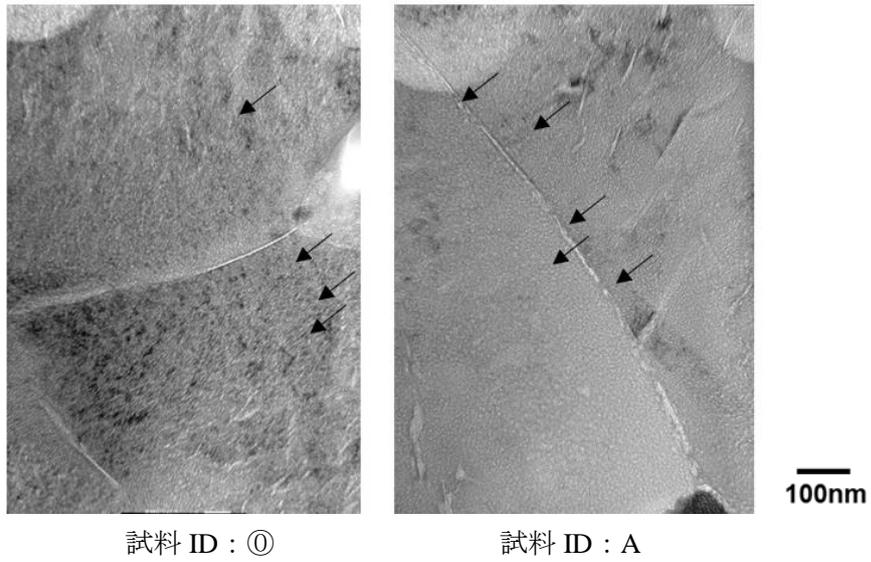


図 3.4.2-3 粒内におけるバブル組織の形成状況の比較
 (白いドット状のコントラストがヘリウムバブルである。代表例を矢印で示す。)

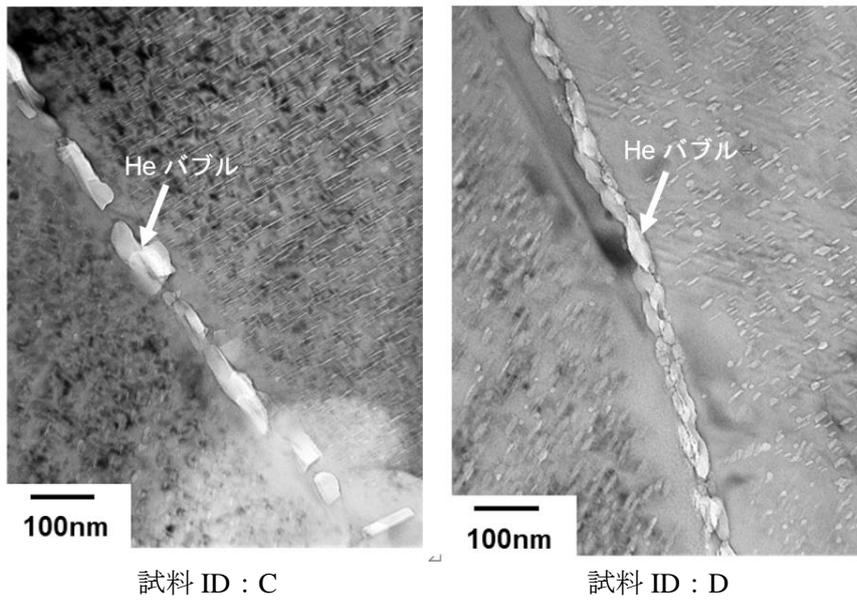


図 3.4.2-4 粒界におけるバブル組織の形成状況の比較

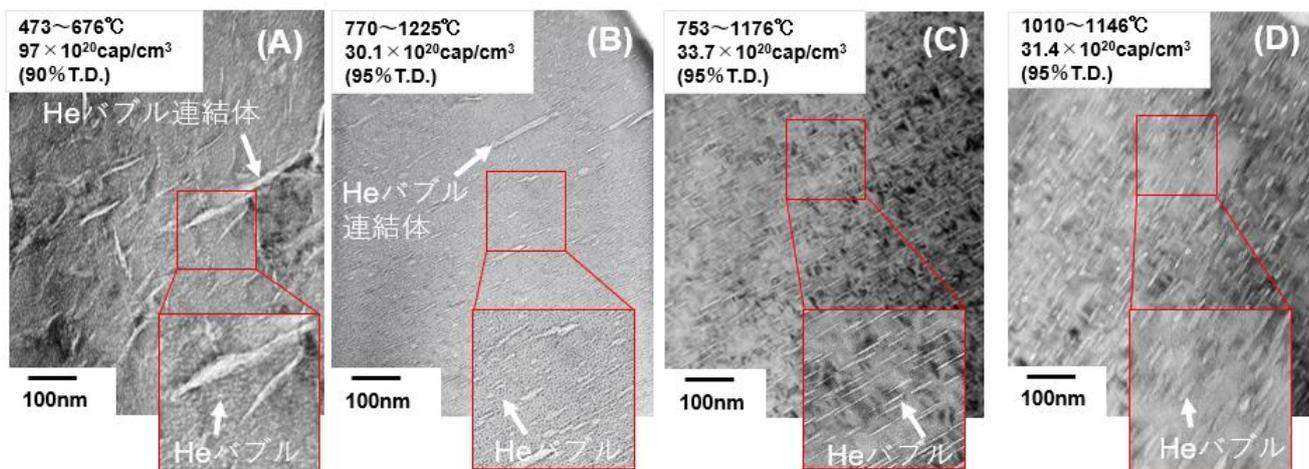


図 3.4.2-5 照射材 B_4C ペレットの TEM 観察結果-1 (粒内におけるヘリウムバブル形成状況)

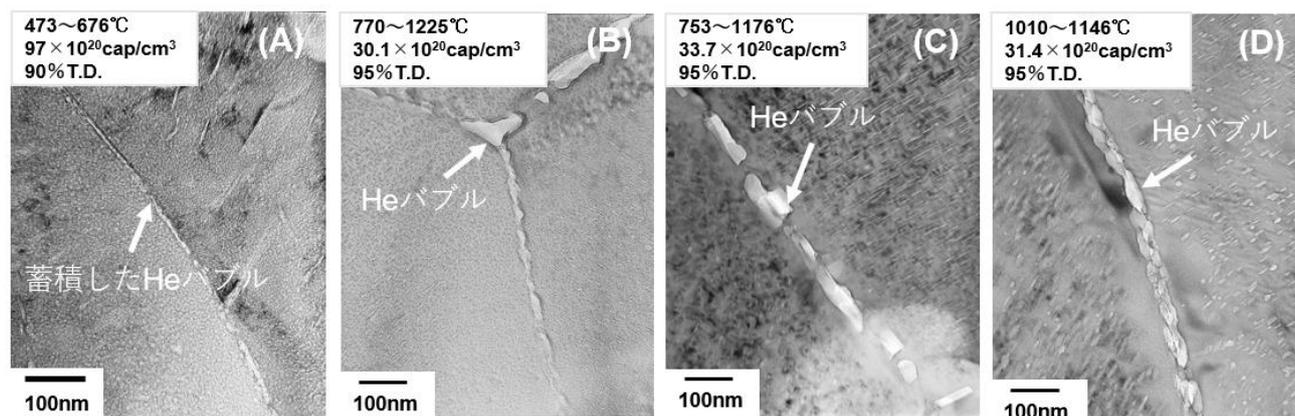


図 3.4.2-6 照射材 B_4C ペレットの TEM 観察結果-2 (粒界におけるヘリウムバブル形成状況)

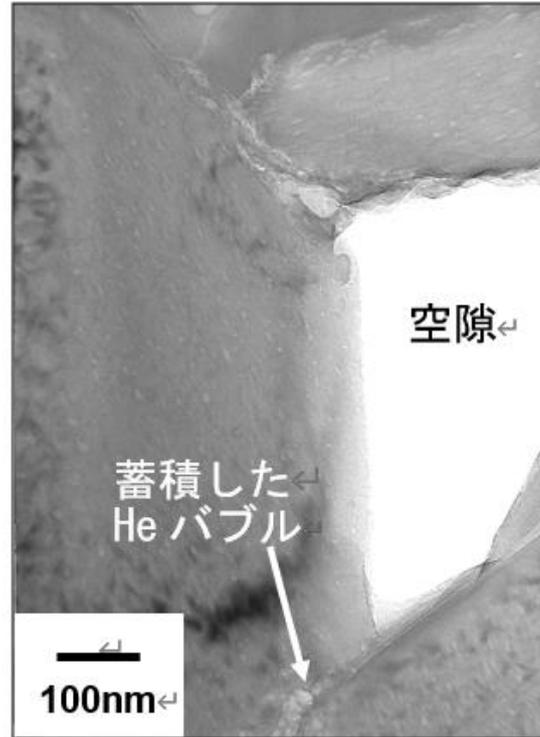


図 3.4.2-7 試料 ID:C の粒界におけるバブルの形成状況
(753~1176 °C (ペレット温度) 、 33.7×10^{20} cap/cc)

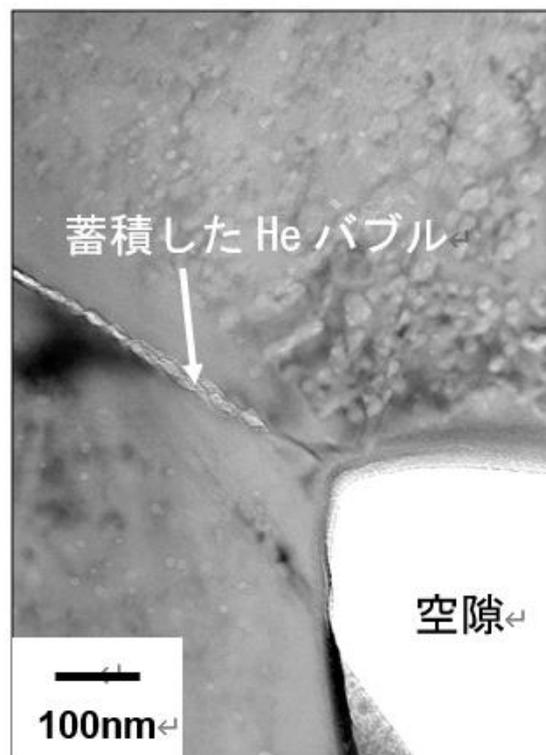


図 3.4.2-8 試料 ID:D の粒界におけるバブルの形成状況
(1010~1146 °C (ペレット温度) 、 31.4×10^{20} cap/cc)

3.5 B₄C ペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化（東京工業大学、再委託先：原子力機構）【H28-R1】

3.5.1 平成 28 年度から平成 30 年度の実施内容及び成果【H28-H30】

平成 28 年度

(1) B₄C ペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化

高度な形成技術を要する B₄C ペレット型制御材の製造・検査技術に関して、実機制御材の検査技術等で培ってきた技術を整理するとともに最新の製造・検査等の適用性等を検討するため、平成 28 年度は高速炉用制御材 B₄C ペレットの製造メーカーであるデンカ（株）との技術会議を行い、平成 29 年度以降に実施する実験室レベルでの B₄C ペレットの製造に資するための製造技術や製造条件等を調査した。また、B₄C ペレットの検査に関する技術等を調査した。

デンカ（株）での製造技術及び製造条件等の調査の結果、現状では B₄C ペレット製造ラインを撤去し、検査等に関する技術継承は行われておらず、関連書類が散在している現状を整理した。B₄C ペレットのホットプレス法による製造マニュアル等を参考入手し、平成 29 年度以降の高次構造制御材の製作に参考にすることとした。

また、B₄C ペレットの検査方法についてもデンカ（株）より関連資料を参考入手した情報を基に、ペレット中央部の直径を直角 2 方向（X 方向、Y 方向）でレーザー外径測定検査により 1 回測定していた過去の検査方法を、デジタルスコープでの外観検査時の記録を合わせた画像データを取得する検査方法に見直すことで、画像解析で 1 箇所のみでなく異常膨れなど最大外径を評価可能な検査技術の高度化を検討した。

平成 29 年度

(1) B₄C ペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化

前年度に引き続き、高度な形成技術を要する B₄C ペレット型制御材の製造・検査技術に関して、実機制御材の検査技術等で培ってきた技術を整理し最新の製造・検査等の適用性等を検討するため、平成 29 年度は高速炉用制御材 B₄C ペレットの製造メーカーであるデンカ（株）の連携を継続して製造・検査技術の技術継承及び高度化を検討する。また、B₄C ペレットの検査に関する最新の技術等を調査してその適用性等を具体的に検討した。

B₄C ペレットの検査技術の継承として、デンカ（株）での製造技術及び製造条件等の調査の結果、製品検査における外観検査で使用する“外観検査限度見本”の現存品を確認した。見本とされている「カケ（割れ）」や「傷」を図 3.5.1-1 に示す。想定していたものより大きく目視で十分に確認可能な「カケ」や「傷」の指標であった。当初は、これら標準的な「カケ」や「傷」のデータベース化を検討していたが、データベース化するには実際的な有用性が低いと判断して、外観写真等にて記録を残すこととした。また、「常陽」9 次取替制御棒で使用した B₄C ペレット製造時の外径測定データについて、バラつき等の分布を評価した。この外径データの分布を図 3.5.1-2 に B₄C ペレットの品質規格である 16.30 ± 0.10 とともに示すとともに、制御棒及び B₄C ペレットの配置を図 3.5.1-3

に示す。約 17 %のペレットの外径が 16.262[mm]で製造されており、外径 16.262 mm、外径 16.266 mm、16.275 mm にそれぞれピークを持ち、約 40 %のペレットの外径が 16.261 ~16.263 mm で製造されていることが確認できた。

B₄C ペレットの検査技術の高度化として、レーザー外径測定装置での中央部一点の 90°回転による 2 点測定ではなく、デジタルスコープでの外観検査時の記録を合わせた画像データの取得として、照射材料試験施設が所有するデジタルスコープ (VHX-6000、KEYENCE 製) を用いて画像データを取得し、画像解析で最大外径を評価する検査技術の高度化を検討した。供試材として、AMIR-6 装荷 B₄C ペレット予備材 (φ12.95×25.7^h mm) を用いた測定結果を図 3.5.1-4 に示す。

平成 30 年度

(1) B₄C ペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化

高度な形成技術を要する B₄C ペレット型制御材の製造・検査技術に関して、実機制御材の検査技術等で培ってきた技術を整理するとともに最新の製造・検査等の適用性等を検討するため、平成 30 年度は新規に形成した高次構造制御 B₄C ペレット型制御材を用いて既存の検査技術の適用性、技術継承を行うとともに最新の検査技術の適用性等などを評価し高度化を検討した。

B₄C ペレットの検査技術の高度化として、外観検査及び外径測定の高次構造制御 B₄C ペレット型制御材の試作として製作した円盤状試料 (外径: 11 mm、厚さ: 2 mm、リファレンス材となる原子力機構既存 B₄C 制御材、東工大製作の高次構造 B₄C 制御材、物材機構製作の高次構造 B₄C 制御材の 3 種類) へのデジタルスコープ (VHX-6000、KEYENCE 製) の適用性を検討した。その結果、外径測定においては、円盤状試料側面の光沢により、正確な外径プロファイルが取得できなかった (図 3.5.1-5)。平成 29 年度にはペレット形状の試料で、外径測定が正常にできていることから、試料サイズと光沢の影響が要因と考えられる。また、円盤平行面のマクロサイズにおける組織観察の結果、物材機構製作の高次構造 B₄C 制御材では、細孔が観察された (図 3.5.1-6)。高次構造制御材の検査方法の高度化の一つとして、試料表面における細孔の分布状況の検査の必要性が考えられる。

3.5.2 令和元年度の実施内容及び成果【R1】

(1) 目的

平成 30 年度に引き続き、新規に形成した高次構造制御 B₄C ペレット型制御材を用いて既存の検査技術の適用性検討及び技術継承を行うとともに、最新の検査技術の適用性等を評価し高度化を検討した。また、最終年度として、将来の高速炉制御材に関する安全基盤技術の維持・発展方策を提示した。

(2) B₄C ペレット型制御材の製造・検査技術の継承

平成 30 年度に検査技術の高度化として検討した円盤状試料のデジタルマイクロス

コープによる外径評価では、光沢が一要因と考えられるノイズが発生したため正常な外径測定のための 3D プロファイルが取得できなかった。そのため、令和元年度は改めて撮影条件について、照明方法（同軸落射、リング照射、ミックス照射の 3 パターン（図 3.5.1-7 参照）、平成 30 年度まではリング照明で撮影）と背景色（黒系、白系）とともに試料コントラスト調整のための試験片サポート治具の有無などについて検討した。検討の結果、背景色については B4C ペレットが黒色であるため、背景色に白色系を用いるとノイズが入り易く、3D プロファイルには不向きな傾向が示された。また、照明方法については、同軸落射はノイズ発生が多い傾向があり、リング照明またはミックスの方が 3D プロファイルに向いている傾向が示されたが小さなノイズ発生は抑えられず、円形状の 3D プロファイルは取得できなかった。さらに、3D プロファイル時のピント（焦点）合わせを補助する目的で適用を検討した試験片固定治具等については、ノイズ発生を抑える効果はあるもののノイズを完全に抑えることは困難であった。その検討概要を図 3.5.1-8、3.5.1-9 に示す。以上の結果、円盤状試料の 3D プロファイルは現状では困難であるが、外観検査等でのデジタルマイクロ스코ープによる組織観察等では、背景色は黒色で、照明方法はリング照射またはミックス照射が適していることを確認した。また、円盤状試料の外径寸法を測定するのは困難であり、焦点を合わせるとともにノイズを低下させる治具等の補助が必要なため、さらに詳しい検討が必要であることを確認した。

また、高次構造制御 B4C ペレット型制御材供試材で導入された細孔の配置イメージを図 3.5.1-10 に示す。この円盤状試料の底面に細孔が形成している物材機構製作材を供試材としてデジタルマイクロ스코ープ（VHX-6000、KEYENCE 製、原子力機構照射材料試験施設所有物）を用いて、その細孔の形成状況等を確認するとともに、細孔が底面に占める割合を評価して分布状況を観察した。その結果を図 3.5.1-11、3.5.1-12 にそれぞれ示す。また、図 3.5.1-13 には、図 3.5.1-12 で示した広域エリアでの孔の分布状態を示す。観察する場所により細孔占有率が異なるが、平均すると約 1 %であることを確認した。これらの細孔形成状況の組織データを製造・検査時に取得し記録することで、細孔が均一に所期のとおり形成されていることを容易に評価できると考えられる。さらに、デジタルマイクロ스코ープの適用性の検討として、細孔の詳細観察データを SEM（S-3400N 型操作電子顕微鏡、株式会社日立ハイテク製、原子力機構照射材料試験施設所有物）と比較するため、図 3.5.1-14 に各試料の観察結果を示す。物材機構製作材では、母相にある焼結時に発生したと考えられる空孔に加え、約 100 μm サイズの細孔の詳細が明瞭に確認できた。また、東工大製作材は、細孔が側面方向に導入されているため、原子力機構材と東工大製作材と比較すると、東工大製作材の方が空孔の分布が少ない傾向を示した。これは、原子力機構材の相対理論密度値を目標として高次構造制御材の相対理論密度を選定したため、東工大製作材では側面方向に導入された細孔分を差し引いた空孔が観察表面に形成されているものと考えられる。図 3.5.1-15 には、デジタルマイクロ스코ープでの観察像を示す。観察の結果、マクロ的な細孔の分布状態を評価するにはリング照明が適しており、ミクロ的な細孔の細部を確認するにはミックス照明が適していることを確認した。なお、SEM 像とデジタルマイクロ스코ープ像は同一視野ではないが、デジタルマ

イクロスコープでは、母材に導入される空孔や細孔の像が明瞭に観察されなかった。また、最大倍率が 2,000 倍であったため細孔の詳細な像は取得できなかった。しかしながら、画像を 2 値化させて分散率や占有率等の分布状態を確認するのであれば、デジタルマイクロスコープは簡便で有用な確認方法であることを確認した。

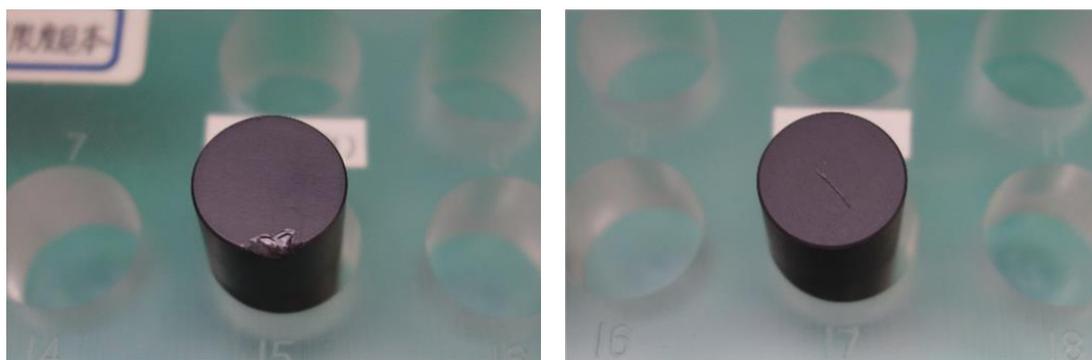
さらに、高次構造制御 B₄C ペレット型制御材を「常陽」で照射するための検査項目を、既存の検査項目の高度化とともに過去に検討した内容を再整理した。その結果、高次構造制御 B₄C ペレット型制御材の検査項目としては、従来ではレーザースキャンによるペレット中央部の寸法測定と目視で行っていた割れや傷等の外観検査については、容易に様々な記録が残せるとともに、厚さ 50 mm のペレットの試料全体の寸法を評価可能なデジタルマイクロスコープの適用が適していると考えられる。デジタルマイクロスコープの適用により、3 次元データの記録や細孔の分布状態も記録に残すことが可能となる。また、高次構造制御材を照射するための新しい検査項目として、試料内部の高次構造を確認するための X 線 CT による確認も検査項目の候補と考えられる。これらを整理した一覧を表 3.5.1-1 に示す。また、熱衝撃試験で得られた欠け等のデータを整備して表 3.5.1-2 に示す。これらの欠陥データは、平成 29 年度に確認した“外観検査限度見本”での「カケ（割れ）」の欠陥データよりも細かく、照射前の取扱い時の落下や衝突時の損傷確認などに役立つとともに製造時の欠陥も含めた許容サイズの検討を行うための損傷データとなると考える。この欠損サイズを高次構造制御材と既存の原子力機構既存材と比較すると、高次構造制御材の方が小さく、割れに至る熱衝撃試験の回数とともに高次構造制御材そのものの強度向上によるものと考えられる。これらのデジタルマイクロスコープや X 線 CT 等の最新の分析機器について、他の研究開発での知見等を積み重ねることで、将来の高速炉制御材に関する安全基盤技術の維持・発展の継続に資することができる。

表 3.5.1-1 高次構造制御材における検査項目の検討結果

既存ペレットの主な検査方法		新規提案検査項目 (高次構造制御ペレットの適用)
1 全B量、不純物分析 (焼結ロット毎に1個)	(省略)	(ICP-MSによる組成分析が可能<デンカ社内検討>)
2 結晶組織検査 (焼結ロット毎に1個)	×1,000倍で平均結晶粒径を評価	デジタルマイクロスコープの活用 新規：①x線CTによる内部構造検査 ②デジタルマイクロスコープによる断面検査
3 寸法、密度、外観検査 (全数)	外径：1/1,000mm、レーザースキャン、 ペレット中央部直径直角2点 高さ：1/1,000mm、ゲージ、ペレット 中心 密度：重量測定と外径寸法から理論密 度を評価 外観検査：割れ、ビット、傷、組織変 化、介在物、面取り、表面粗さ を色見本と比較し目視で確認	外径：デジタルマイクロスコープの活用 により詳細データ取得可能 高さ：デジタルマイクロスコープの活用 が可能 密度：デジタルマイクロスコープの活用 により詳細データが取得可能 外観検査：外径：デジタルマイク ロスコープの活用にて、画像デー タの記録も同時に保管が可能 新規：クラック等のデータベースの活用

表 3.5.1-2 熱衝撃試験において確認した欠損サイズ

試験温度 [°C]	発生した欠損サイズ [μm]			備考
	JAEA材	東工大材	NIMS材	
700	200×100	50×50	240×40	円盤状試料
500	250×100	30×30	50×20	
400	300×120	30×30	300×50	
600	800×600、 1,000×1,000	—	—	ペレット状 試料
500	250×100、 100×100、 100×150、 250×400	—	—	
400	300×300、 300×120	—	—	
300	300×20、 100×100、 180×100	—	—	



「カケ (割れ)」

「傷」

図 3.5.1-1 「もんじゅ」後備炉停止棒集合体用 B₄C ペレット外観検査限度見本 (参考例)

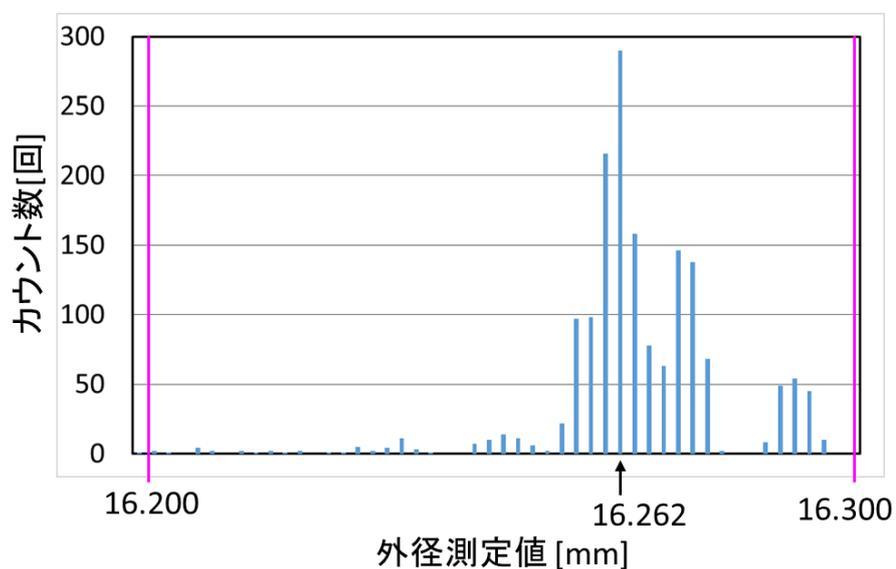
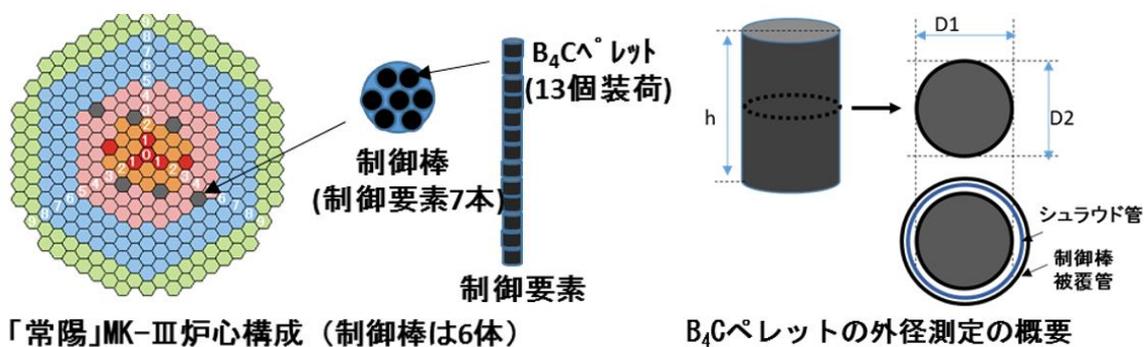


図 3.5.1-2 第 9 次取替制御棒 B₄C ペレットの外径測定値の分布図



「常陽」MK-Ⅲ炉心構成 (制御棒は6体)

B₄Cペレットの外径測定の概要

図 3.5.1-3 制御棒の構成及び B₄C ペレットの外径測定の概要

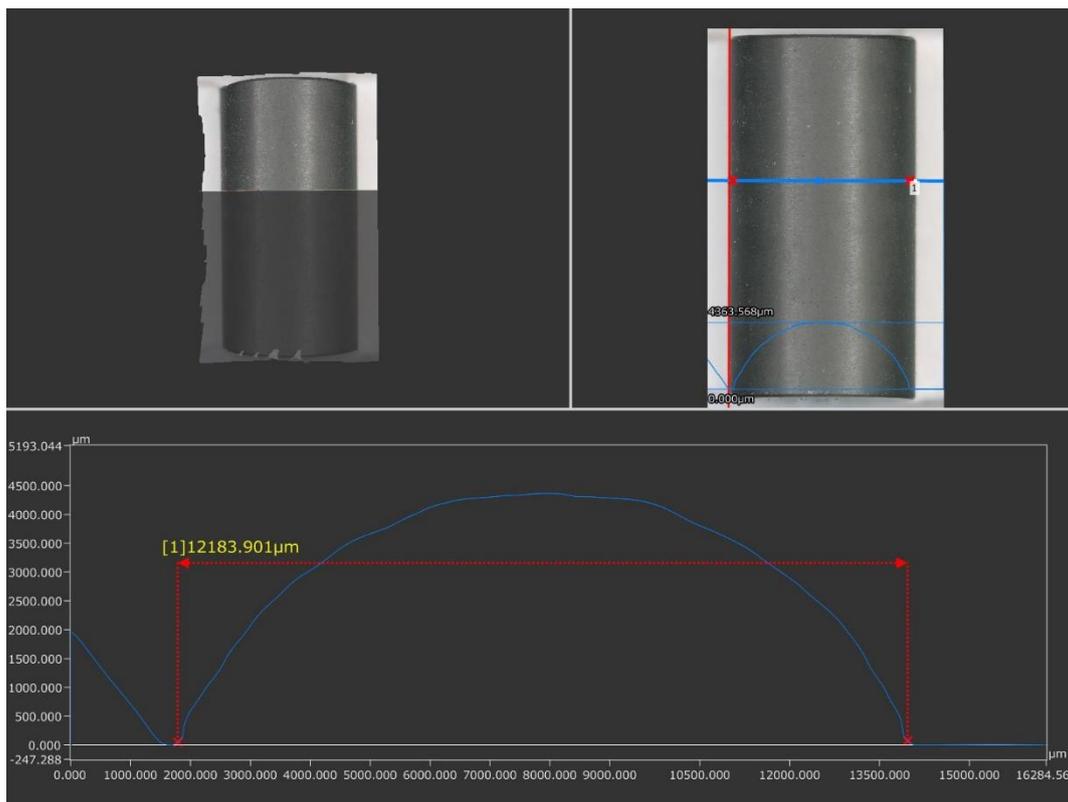


図 3.5.1-4 デジタルマイクロスコープによる B₄C ペレットの外径記録及び外径評価図

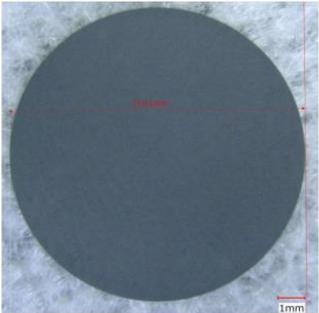
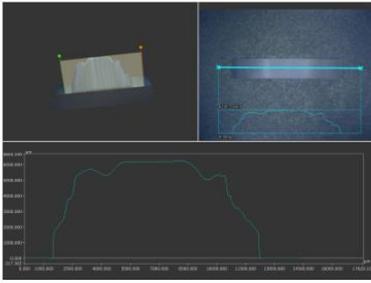
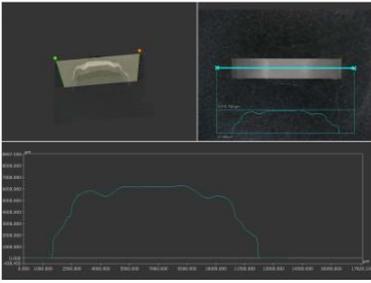
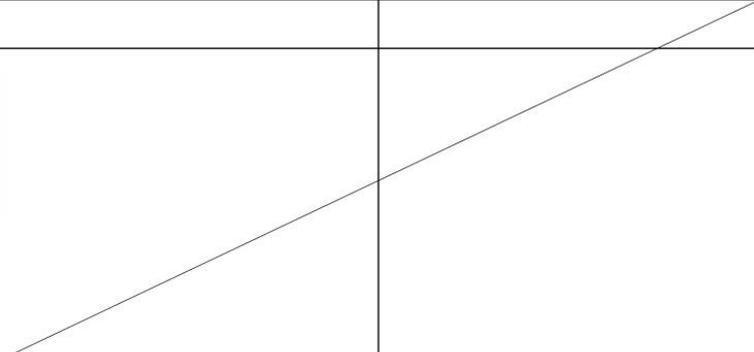
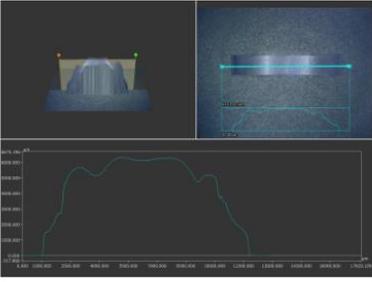
ペレット外径測定	厚さプロファイルNIMS材①	厚さプロファイルNIMS材②
		
厚さプロファイル東工大材①		
		

図 3.5.1-5 デジタルマイクロスコープによる B₄C 円盤状試料の外径評価図

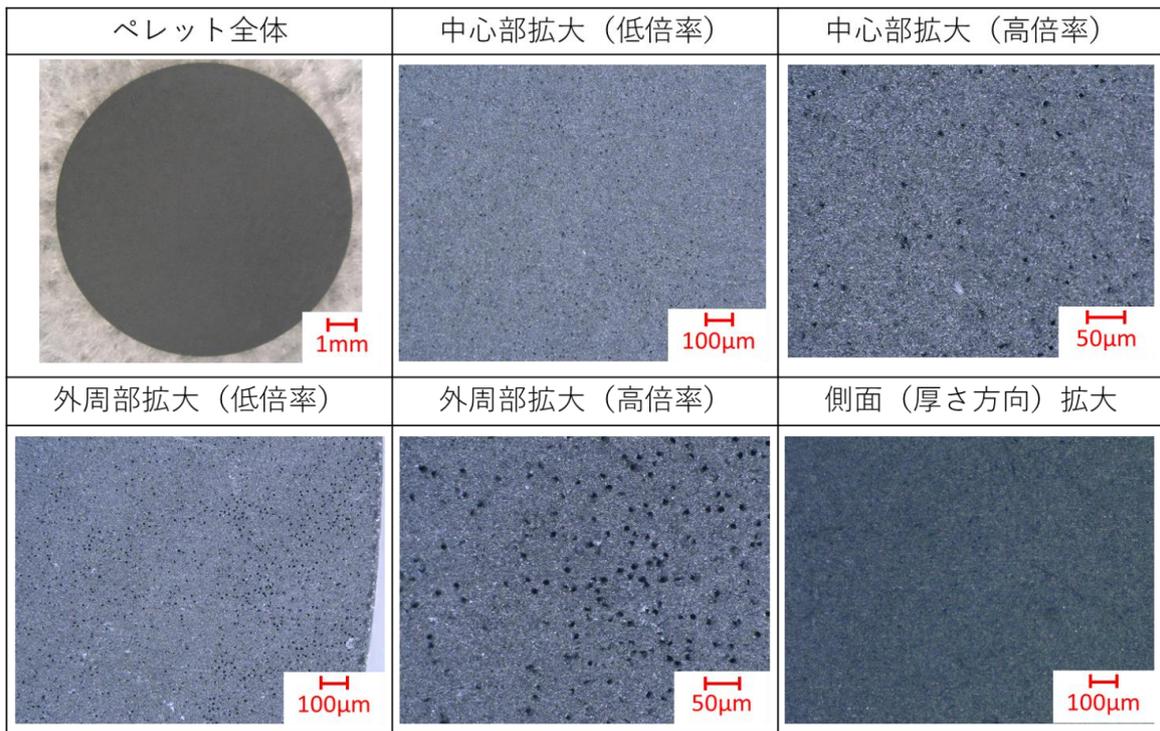


図 3.5.1-6 高次構造制御 B₄C 円盤状制御材（物材機構製作材）の詳細観察結果

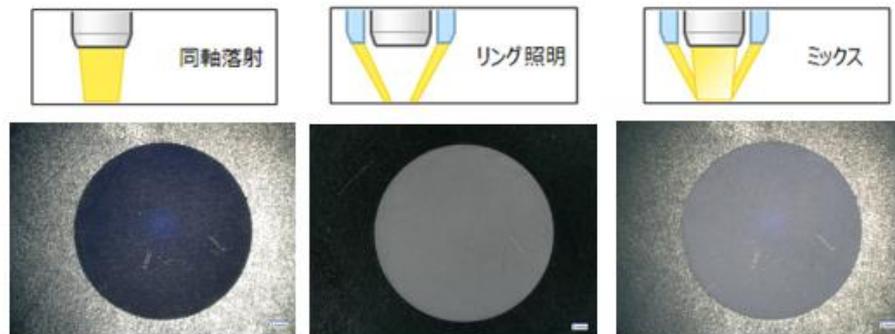


図 3.5.1-7 デジタルマイクروسコープの照明方法について

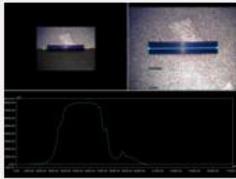
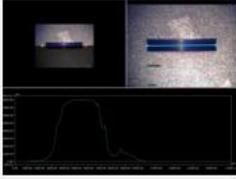
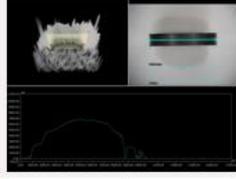
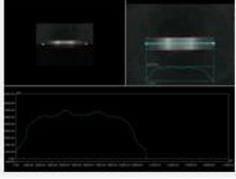
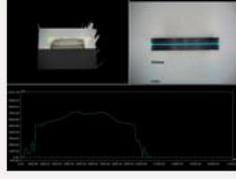
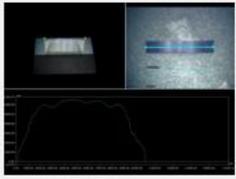
		背景色		
照明方法		白色	黒色	
同軸 落射		円盤の両端部 が測定NG		円盤の両端部 が測定NG
リング 照明		3Dプロファイル 円形NG大 背景にノイズ 発生		3Dプロファイル 円形NG
ミックス		3Dプロファイル 円形NG 背景にノイズ 発生小		3Dプロファイル 円形NG

図 3.5.1-8 外観検査方法の検討（撮像条件見直し：背景色、照明方法）の結果

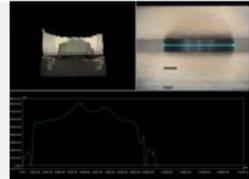
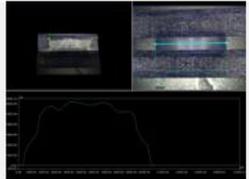
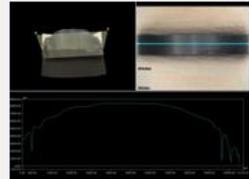
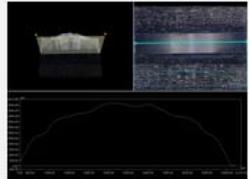
		照明方法：ミックス		
コントラストUp		背景：白色系	背景：黒色系	
端部に 治具設置		3Dプロファイル が円形NG 背景にノイズ 発生		3Dプロファイル 円形NG
倍率：30倍		3Dプロファイル 円形NG (両端部がNG)		3Dプロファイル 円形NG小 (比較的半円に 近い)

図 3.5.1-9 外観検査方法の検討（撮像条件見直し：コントラスト明確化等）の結果

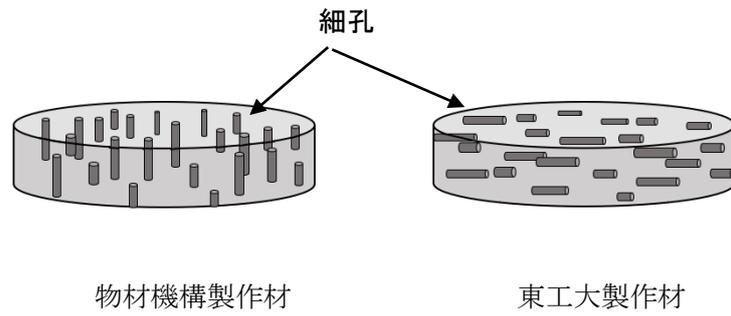


図 3.5.1-10 高次構造制御 B_4C ペレット型制御材（東工大及び物材機構製作材）に導入された細孔

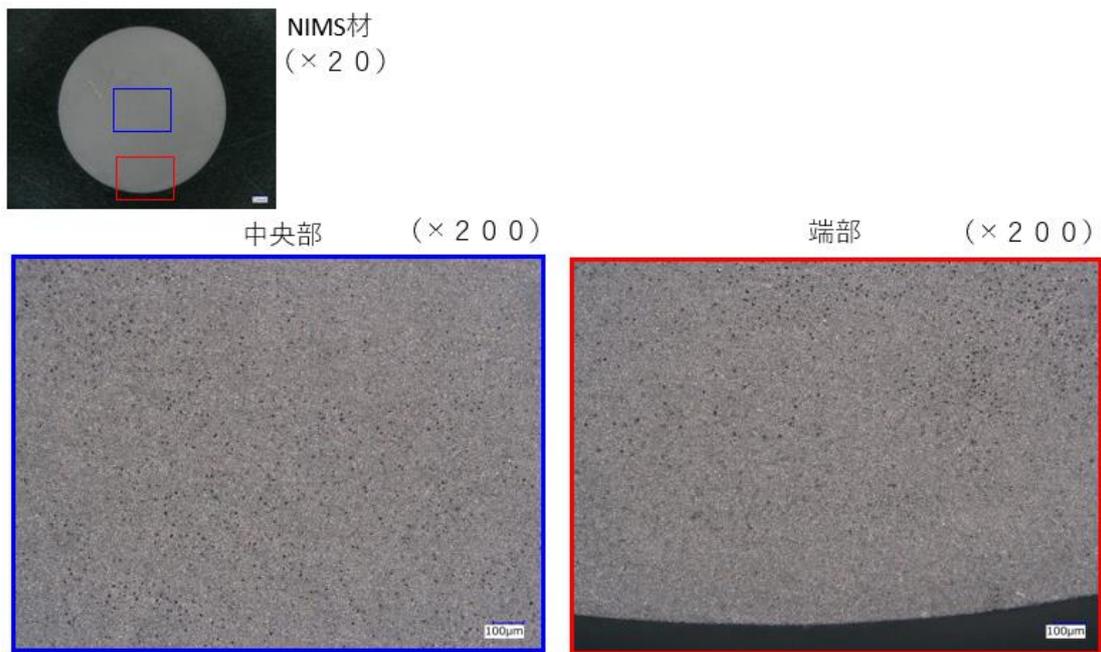


図 3.5.1-11 高次構造制御 B_4C ペレット型制御材（物材機構製作材）での外観観察（細孔評価）

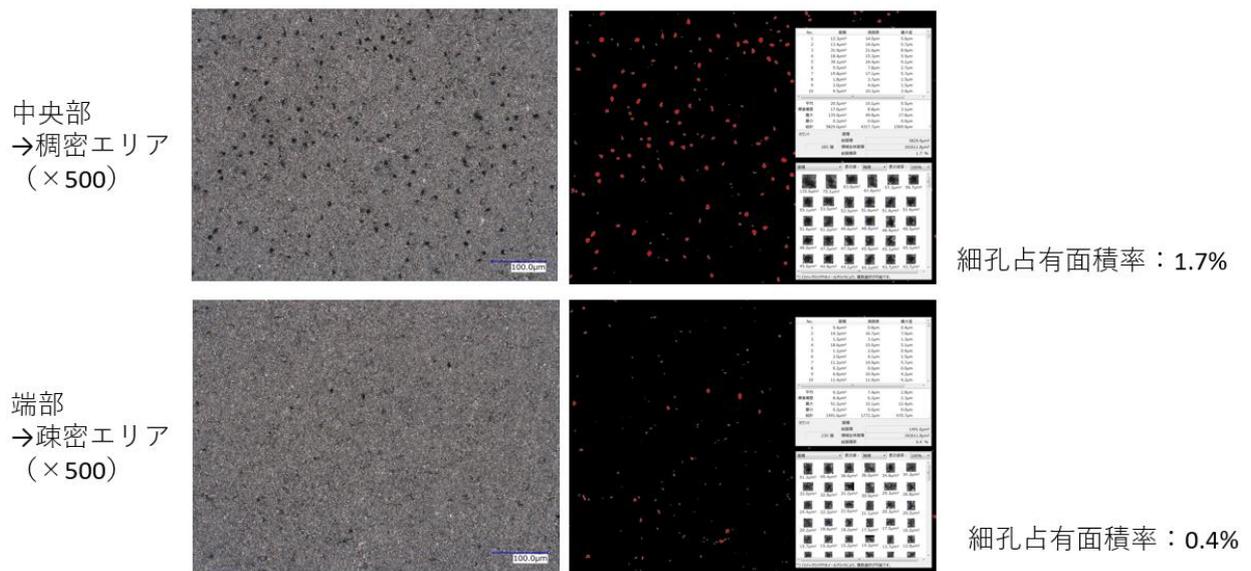


図 3.5.1-12 高次構造制御 B₄C ペレット型制御材（物材機構製作材）での外観観察
(細孔分布状態評価)

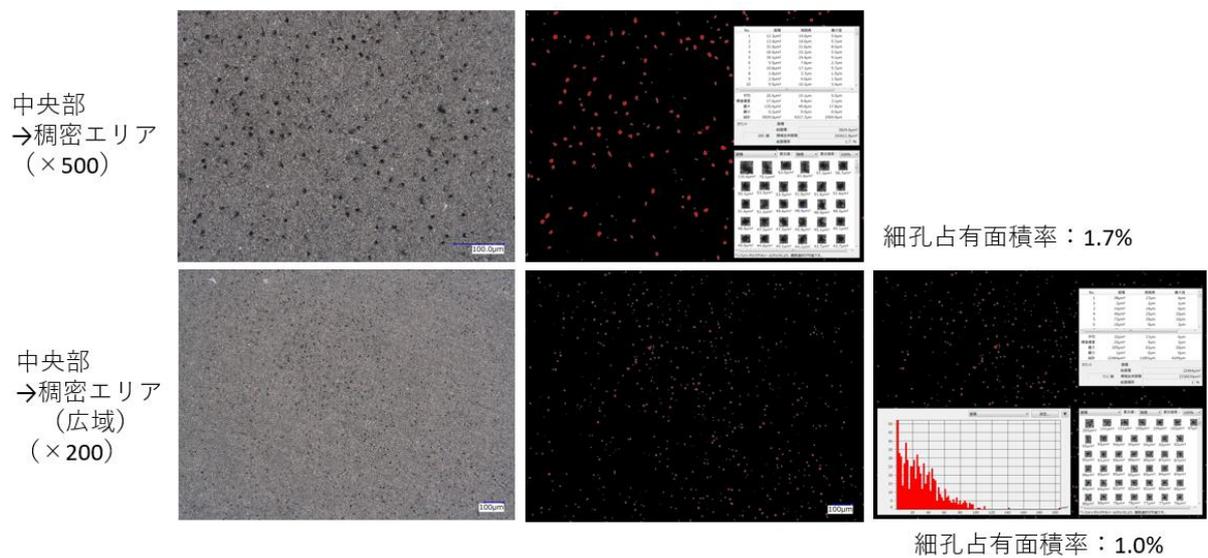


図 3.5.1-13 高次構造制御 B₄C ペレット型制御材（物材機構製作材）での外観観察
(広域での細孔分布状態評価)

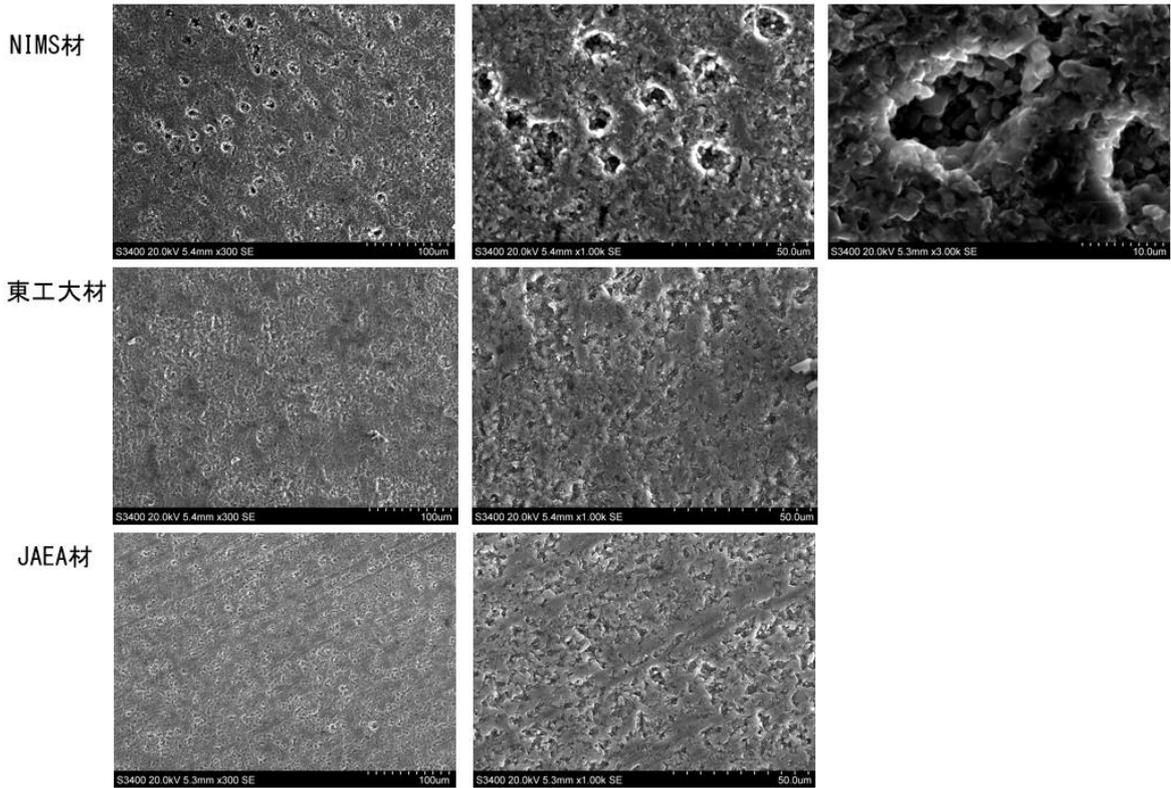


図 3.5.1-14 高次構造制御 B₄C ペレット型制御材での SEM 画像

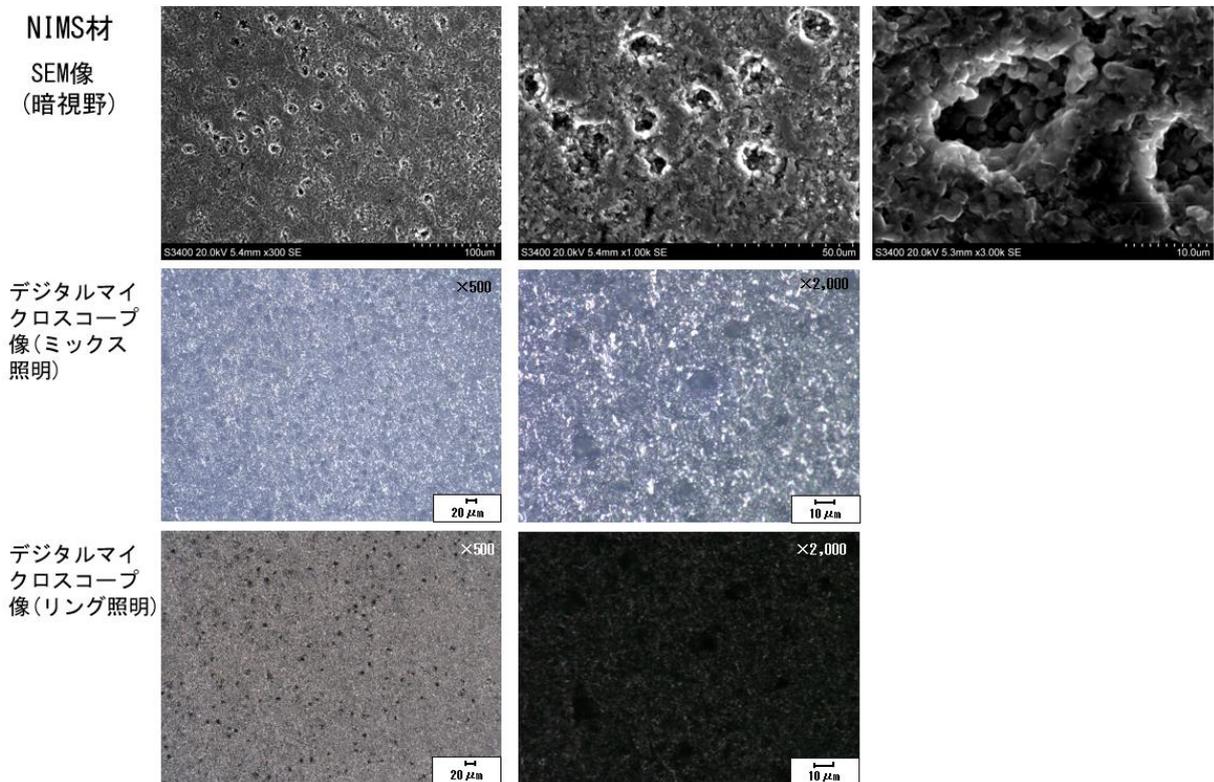


図 3.5.1-15 高次構造制御 B₄C ペレット型制御材 (物材機構製作材) における SEM 画像とデジタルマイクロスコープ画像の比較

3.6 研究推進【H28-R1】

(1) 目的

研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして研究を進めることを目標とした。

(2) 平成28年度の研究推進【H28】

平成 28 年度第 1 回実施担当者打合せ（平成 28 年 12 月 8 日、東工大 大岡山キャンパス）、第 2 回実施担当者打合せ（平成 29 年 3 月 13 日、原子力機構・大洗研究開発センター）を以下の通り開催し、各研究項目について進捗状況及び今後の進め方について確認した。

① 第 1 回実施担当者打合せ

1. 日時：平成 28 年 12 月 8 日（木）14 時 00 分～15 時 30 分
2. 場所：東京工業大学 大岡山キャンパス 北 1 号館 3 階 301 講義室
3. 議題（敬称略）
 - (1) 担当者自己紹介
 - (2) 研究提案概要説明及び研究内容、各研究機関の役割・実施内容等の確認について（東工大・吉田）
 - (3) 各研究機関進捗状況報告
 - ・東工大（吉田、片渕）
 - ・物材機構（鈴木）
 - ・原子力機構（前田（宏））
 - (4) 平成 29 年 1 月 13 日開催の原シス事業の中間フォローについて（東工大・吉田）
 - (5) 平成 29 年原シス契約締結必要書類の作製・提出について（東工大・吉田）
 - (6) その他（平成 28 年度第 2 回実施担当者打合せについて）

② 第 2 回 実施担当者打合せ

1. 日時：平成 29 年 3 月 13 日（月）13 時 30 分～17 時 00 分
2. 場所：日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター
福島燃料材料試験部 材料試験課（MMF）会議室
3. 議題（敬称略）
 - (1) 原シス事業の中間フォロー報告（東工大・吉田）
 - (2) 各研究機関進捗状況報告
 - ・東工大（吉田）
 - ・物材機構（鈴木）
 - ・原子力機構（井上）
 - (3) 平成 29 年原シス契約締結必要書類の作製・提出について（東工大・吉田）
 - (4) 平成 29 年原シス報告書の作成・提出について（東工大・吉田）
 - (5) その他（平成 29 年度実施担当者打合せについて）
 - (6) 原子力機構施設見学（MMF、常陽）

(3) 平成29年度の研究推進【H29】

平成 29 年度第 1 回実施担当者打合せ（平成 29 年 6 月 29 日、東工大 大岡山キャンパス）、第 2 回実施担当者打合せ（平成 29 年 12 月 7 日、物材機構・千現地区研究本館）、第 3 回実施担当者打合せ（平成 30 年 2 月 21 日、原子力機構・大洗研究開発センター）を以下の通り開催し、各研究項目について進捗状況及び今後の進め方について確認した。

① 第 1 回実施担当者打合せ

1. 日時：平成 29 年 6 月 29 日（木）14 時 00 分～17 時 00 分
2. 場所：東京工業大学 大岡山キャンパス 北 1 号館 3 階 301 講義室
3. 議題（敬称略）
 - (1) 担当者自己紹介
 - (2) 高速炉用制御材開発に関する話題提供（東工大・丸山）
 - (3) 各研究機関進捗状況報告
 - ・東工大（吉田、牧、元島）
 - ・物材機構（鈴木、東）
 - ・原子力機構（井上）
 - (4) H28 原シス報告書の作成・提出について（東工大・吉田）
 - (5) H29 原シス契約締結必要書類の作製・提出について（東工大・吉田）
 - (6) H28 原子力システム額の確定調査について（東工大・吉田）
 - (7) その他（平成 29 年度第 2 回実施担当者打合せについて）

② 第 2 回 実施担当者打合せ

1. 日時：平成 29 年 12 月 7 日（月）13 時 30 分～17 時 00 分
2. 場所：物質・材料研究機構 千現地区研究本館
居室棟 3F 小セミナー室
3. 議題（敬称略）
 - (1) 各研究機関進捗状況報告
 - ・東工大（吉田、牧）
 - ・物材機構（鈴木、東）
 - ・原子力機構（井上、静川）
 - (2) H29.12.19 開催の原シス事業の PO 中間フォローについて（東工大・吉田）
 - (3) H30 原シス契約締結必要書類の作製・提出について（東工大・吉田）
 - (4) H30.1.23 開催の原シス事業の成果報告会について（東工大・吉田）
 - (5) その他（平成 29 年度第 3 回実施担当者打合せについて）
 - (6) 物材機構施設見学

③ 第 3 回 実施担当者打合せ

1. 日時：平成 30 年 2 月 21 日（月）13 時 30 分～17 時 00 分

2. 場所：日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター
福島燃料材料試験部 材料試験課 (MMF) 会議室

3. 議題 (敬称略)

- (1) 原シス事業の PO 中間フォロー報告 (東工大・吉田)
- (2) H29 原シス事業の成果報告会報告 (東工大・吉田)
- (3) H30 原シス契約締結必要書類の作製・提出について (東工大・吉田)
- (4) 各研究機関進捗状況報告
 - ・東工大 (吉田、牧)
 - ・物材機構 (鈴木、東)
 - ・原子力機構 (井上、静川)
- (5) その他 (平成 30 年度実施担当者打合せについて)
- (6) 原子力機構施設見学 (MMF、常陽)

(4) 平成30年度の研究推進【H30】

平成 30 年度第 1 回実施担当者打合せ (平成 30 年 7 月 3 日、東工大 大岡山キャンパス)、第 2 回実施担当者打合せ (平成 30 年 12 月 11 日、物材機構・千現地区研究本館)、第 3 回実施担当者打合せ (平成 31 年 2 月 26 日、原子力機構・大洗研究開発センター) を以下の通り開催し、各研究項目について進捗状況及び今後の進め方について確認した。

① 第 1 回実施担当者打合せ

1. 日時：平成 30 年 7 月 3 日 (火) 14 時 00 分～17 時 00 分
2. 場所：東京工業大学 大岡山キャンパス 北 2 号館 5 階 523 講義室
3. 議題 (敬称略)
 - (1) 担当者自己紹介
 - (2) 前回議事録確認
 - (3) H29 原シス報告書について (東工大・吉田)
 - (4) H30 原シス契約について (東工大・吉田)
 - (5) H29 原シス額の確定検査について (東工大・吉田)
 - (6) 高速炉用制御材開発に関する話題提供 (東工大・丸山)
 - (7) 各研究機関進捗状況報告
 - ・東工大 (吉田、グバレビッチ、マレタスキチ、丸山、元島)
 - ・物材機構 (鈴木、打越、東)
 - ・原子力機構 (前田 (宏)、前田 (茂)、井上、静川、関尾)
 - (8) その他 (平成 30 年度第 2 回実施担当者打合せについて)

② 第 2 回 実施担当者打合せ

1. 日時：平成 30 年 12 月 11 日 (火) 14 時 00 分～17 時 00 分
2. 場所：物質・材料研究機構 千現地区研究本館 居室棟 4F 小セミナー室
3. 議題 (敬称略)

- (1) 前回議事録確認
- (2) H30.11.02 原シス中間評価報告（東工大・吉田）
- (3) H30.12.19 PO 中間フォローへの対応について（東工大・吉田）
- (4) 各研究機関進捗状況報告
 - ・東工大（吉田、マレタスキチ、牧）
 - ・物材機構（鈴木、打越、東）
 - ・原子力機構（前田（茂）、井上、静川）
- (5) その他（平成 30 年度第 3 回実施担当者打合せについて）

③ 第 3 回 実施担当者打合せ

1. 日時：平成 31 年 2 月 26 日（月）13 時 30 分～17 時 00 分
2. 場所：日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター MMF 会議室
3. 議題（敬称略）
 - (1) 前回議事録確認（東工大・吉田）
 - (2) H30 原シス事業の成果報告会報告（東工大・吉田）
 - (3) H31 原シス契約について（東工大・吉田）
 - (4) 各研究機関進捗状況報告
 - ・東工大（吉田、丸山、牧、マレタスキチ）
 - ・物材機構（鈴木、東）
 - ・原子力機構（前田（茂）、井上、静川）
 - (5) その他（平成 31 年度実施担当者打合せについて）
 - (6) 原子力機構施設見学（常陽）

(5) 令和元年度の研究推進【R1】

令和元年度第 1 回実施担当者打合せ（令和元年 6 月 24 日、東工大 大岡山キャンパス）、第 2 回実施担当者打合せ（令和元年 11 月 22 日、物材機構・千現地区研究本館）、第 3 回実施担当者打合せ（令和元年 2 月 27 日、新型コロナウイルスの影響によりメール審議）を以下の通り開催し、各研究項目について進捗状況及び今後の進め方について確認した。

① 第 1 回実施担当者打合せ

1. 日時：令和元年 6 月 24 日（月）14 時 00 分～16 時 30 分
2. 場所：東京工業大学 大岡山キャンパス 北 2 号館 5 階 523 講義室
3. 議題（敬称略）
 - (1) 前回議事録確認
 - (2) H30 原シス報告書について（東工大・吉田）
 - (3) H31(R1)原シス契約について（東工大・吉田）
 - (4) H30 原シス額の確定検査について（東工大・吉田）
 - (5) 各研究機関進捗状況報告
 - ・東工大（吉田、片渕、グバレビッチ、丸山、牧、元島）

- ・物材機構（鈴木、東）
- ・原子力機構（前田（宏）、板垣、井上、静川、関尾）
- (6) 原シス終了後の本研究プロジェクトについて（意見交換）
- (7) その他（令和元年度第2回実施担当者打合せについて）

② 第2回 実施担当者打合せ

1. 日時：令和元年11月22日（金）14時00分～17時00分
2. 場所：物質・材料研究機構 千現地区研究本館 居室棟4F小セミナー室
3. 議題（敬称略）
 - (1) 前回議事録確認
 - (2) H30原シス報告書について（東工大・吉田）
 - (3) H30原シス額の確定検査について（東工大・吉田）
 - (4) 令和元年度原シス中間フォローへの対応について（東工大・吉田）
 - (5) 令和元年度原シス成果報告会について（東工大・吉田）
 - (6) 各研究機関進捗状況報告
 - ・東工大（吉田、丸山、牧）
 - ・物材機構（鈴木、打越、東）
 - ・原子力機構（前田（茂）、井上、静川、関尾）
 - (7) 原シス終了後の本研究プロジェクトについて（意見交換）
 - (8) その他（令和元年度第3回実施担当者打合せについて）

③ 第3回 実施担当者打合せ

1. 日時：令和2年2月27日（木）14時00分～17時00分
2. 場所：新型コロナウイルス感染拡大防止のためメール審議とした
3. 議題（敬称略）
 - (1) 各研究機関進捗状況報告
 - ・東工大（吉田、牧）
 - ・物材機構（鈴木、東）
 - ・原子力機構（井上、静川）
 - (2) R1原シス報告書について（東工大・吉田）

4. 結言

本研究では、 B_4C の粒子径や配向性等の粒子自体の微構造制御と同時に気孔径、気孔形状、気孔配向等を同時に制御する（高次構造制御）ことで、熱的・機械的特性に優れ、中性子吸収時に生成するヘリウムを過剰に蓄積せずに放出し体積膨張を抑制する、高速炉の安全性の向上を目指した B_4C 基セラミック制御材（多孔体）の開発を目的とした。高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材の創製では、最適化したプロセスに基づいて作製することで達成目標値である 5-10 % の気孔率を有する高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材が得られることを明らかにした。無磁場スリップキャスト法では二次元的にランダムに配向した貫通型気孔及び CNT を有する高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材が作製可能であり、強磁場配向プロセスでは B_4C 結晶及び貫通型気孔を同時に制御した B_4C 基セラミック制御材の作製に成功した。また、高性能 B_4C 基セラミック制御材の創製に向けて、高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材の組成をパラメーターとして制御棒反応度値への影響評価を計算により行い、評価対象とする制御棒 1 体の制御棒反応度値は設計対応可能なレベルであることが確認でき、高速炉制御棒として反応度値において問題がないことを確認した。高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材の微構造評価では、高次構造制御により導入した貫通型気孔の配向角度分布を定量的に算出するとともに、その形成過程についても明らかにした。また、強磁場配向プロセスにより B_4C 結晶の c 軸方向及び貫通型気孔が一軸配向していることを確認した。熱的及び機械的特性評価では、CNT 添加、貫通型気孔の導入、 B_4C 結晶配向が B_4C 基セラミック制御材の特性に与える影響を明らかにし、CNT 添加及び貫通型気孔の導入によって実機 B_4C 制御材よりも優れた耐熱衝撃性を有する B_4C 基セラミック制御材が得られることが判明した。高速イオンビーム照射装置を用いたヘリウム照射実験では、照射試料を用いたヘリウム放出挙動評価を行うことで貫通型気孔の導入が B_4C 基セラミック制御材の内部に存在するヘリウムガスの放出に有効であることを明らかにした。このことから、ヘリウムガスが速やかに系外に放出されることで制御材のスエリングは減少すると考えられ、制御材及び被覆管の亀裂、割れが抑制されることで制御棒システムの長寿命化が期待される成果であるといえる。中性子照射した CNT 含有 B_4C 試料の特性評価では、 B_4C 母相及び CNT の中性子照射挙動及び熱処理による回復挙動を明らかにし、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の熱処理による B_4C 制御材中のクラック発生に対して CNT の添加が亀裂成長の抑制に効果的であるという結果が得られた。また、本研究で作製した高次構造制御 B_4C 基セラミック制御材ペレット及び実機 B_4C 制御材ペレットの熱衝撃特性の比較評価を行い、その結果から高次構造制御材ペレットは実機 B_4C 制御材ペレットよりも良好な熱衝撃特性を有していると考えられた。 B_4C ペレット型制御材の製造・検査技術の継承及び高度化では、新たにデジタルマイクロスコープの適用により 3 次元データの記録や細孔の分布状態も記録に残すことが可能となった。熱衝撃試験で得られた欠け等のデータを整備し、これらの欠陥データは照射前の取扱い時の落下や衝突時の損傷確認などに役立つとともに製造時の欠陥も含めた許容サイズの検討を行うための損傷データとなると考える。本研究で創製した高次構造制御材は優れた耐熱衝撃性を有することに加えて、ヘリウムバブルが貫通型気孔を介して速やかに外部へ放出するよう構造を制御しておりヘリウムバブルの内部応力が緩和されると考えられることや反応度強化においても大きな影響はないことが本研究から示されている。

以下、4カ年の本研究を総括する。

無磁場スリップキャスト法では、工業的に広く利用されるスリップキャスト法及びホットプレス焼結によって、本研究で目標としているヘリウム排気用貫通型気孔及びCNTが二次元的にランダムに配向した高次構造制御B₄C基セラミック制御材の作製が達成できた。特に最終年度では、最適化した作製プロセスにより焼結助剤(Al₂O₃)を添加することなくB₄C母相の緻密化が可能となっており、制御材としての反応度価値の観点においても工業的な優位性が期待できる。貫通型気孔を有する多孔質90 vol%B₄C/10 vol%CNTの熱的・機械的特性を評価した結果、熱伝導率の増加及び耐熱衝撃性が向上することを見出した。また、熱衝撃試験後の残存強度を評価したところ、強度低下が発生する臨界温度は実機B₄C制御材よりも150 °C高いことが明らかとなり、優れた耐熱衝撃性を有するB₄C基セラミック制御材であることを明らかにした。焼結助剤(Al₂O₃)を添加した試料(緻密質85 vol%B₄C/10 vol%CNT/5 vol%Al₂O₃)と比較しても同等の臨界温度であることから、無磁場スリップキャスト法による作製プロセスにおいて、貫通型気孔を導入した多孔質90 vol%B₄C/10 vol%CNTが最も特性の優れたB₄C基セラミック制御材であることを明らかにした。無磁場スリップキャスト法では、加圧焼結過程において貫通型気孔が潰れるため、径の大きいN66造孔材を用いる必要があり、その結果、強磁場配向プロセスにより作製した高次構造制御B₄C基セラミック制御材と比較して貫通型気孔の気孔径は大きく、制御材の曲げ強度は低下した。今後、熱的・機械的特性のさらなる向上に加えてヘリウム放出機能の観点からも、貫通型気孔の細孔化が課題となる。

強磁場配向プロセスでは、N66造孔材の配向による方位制御した細孔の導入とB₄C母相の結晶配向、及びSPSでの母相緻密化により、ガス放出特性と強度を両立するという目標を達成した。当初はAl₂O₃焼結助剤を用いた母相緻密化を目指したが、構成物が増えることによる分散条件探索の高度化、及び助剤液相時の細孔への流入を抑制するための焼結条件の探索が至難であり、実際の製造プロセスへの展開を考えた場合の課題であった。本研究において、焼結助剤を使用しない試料のエタノール処理による母相緻密化を見出したことにより、焼結助剤添加に起因する課題を解決することができた。エタノール処理は、仮焼した試料をエタノールに浸漬後に乾燥させるという簡便な方法であり、工業的にも有効であると考えられる。

本研究で見出した製造方法を実際の製造プロセスへ展開するためには、強磁場中で回転させながら成形するプロセス、及びSPSによる緻密化がバッチプロセスとなり、課題となる。強磁場による配向制御に関しては、現在、10 T級のマグネットでもボア径が180 mmの超伝導マグネットが市販されており、一度にさらに多数の試料の作製が可能となる段階となっている。B₄Cは硬度が高い材料であり、大きなサイズからの加工が難しいため、SPSでの緻密化に関しては、一度に多数のペレット状試料を同時に焼結するプロセスが求められる。現在、多数同時焼結用のダイス、及び装置の開発に取り組んでいるメーカーもあり、今後はこのようなメーカーとも連携しながら効率的に多量の試料を作製可能なプロセスの開発へとつなげることが重要となる。

また、本研究での開発材を将来的に高速炉に適用するためには、以下の課題の検討が必要である。

- (1) 本研究では試料製造装置の制約等により、円盤状試料での製造性を確認しているが、実機制御材B₄Cペレットのφ15 mm×50 mm¹サイズでの製造プロセスについて検討する必要がある。

る。

- (2) 工場レベルでの製造性（製造ロットによる組成等の定性値と気孔のバラつき等の定量値）を検討する必要がある。
- (3) 通常、高速炉における照射用材料の開発は、①非照射材でのコールド試験（熱時効試験等の炉外試験）にて有望な材料を選定する、②イオン照射等で耐照射損傷性を評価する、③中性子照射試験による評価を行う、ことで進められる。非照射材を用いたサーベイ評価はほぼ終了し、その評価はおおむね良好であることから、今後は実際の高速実験炉「常陽」等での高速中性子を用いた照射実験により、その優位性を確認することが重要である。