令和2年度 原子カシステム研究開発事業 成果報告会 (令和3年3月16日)

原子カシステム研究開発事業(安全基盤技術研究開発)

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



高速炉用制御材の課題(1)

高速炉

制御棒:原子炉の安全性を確保する上で高い性能と信頼性が要求される出力制御、 炉停止に極めて重要な役割



中性子照射によるヘリウム生成、体積膨張、 発熱に起因する熱応力による B_4C^{\prime} レットの割れ、欠け、破損



- ◆ 機械的相互作用(ACMI)による制御棒 (被覆管)の破損
- ◆ 破損したB₄Cペレットの炉内への混入

・制御棒寿命の短縮
 (¹⁰Bの核的寿命よりも短い)

・高速炉の安全性、健全性、信頼性を損なう

高速炉の健全性及び安全性の維持の観点から、 B₄C制御棒の高性能化を図ることで信頼性及び 安全性の確保、長寿命化を図ることが重要 国内での高速炉用B₄C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など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

本研究のB₄C基セラミック制御材(開発材)の コンセプト (1)



本研究のB₄C基セラミック制御材(開発材)の コンセプト (2)



スリップキャスティング法による高次構造制御 B₄C基セラミック制御材の創製



強磁場配向プロセスを用いた高次構造制御 B₄Cセラミック制御材の創製



B₄C粒子だけではなく造孔材(繊維状、針状)の配向も可能

本研究の研究目標

- ◆スリップキャスティングまたは強磁場配向プロセスを 利用した高次構造制御B₄C基セラミック制御材の製造 技術を新規に開発し、高性能制御材の開発を行い、高 速炉の安全基盤技術を発展させる。
- ◆開発した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 「制御材に関する安全基盤技術を維持・発展させる (高速炉用制御材メーカーと共同)。

本研究の構成

研究項目(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

① スリップキャスティング法の基礎的研究(東工大)

② 強磁場配向プロセスの基礎的研究(NIMS)

③ 多孔化プロセスの基礎的研究(東工大、NIMS)

④ B₄C制御材の反応度評価(JAEA)

研究項目(2)高次構造制御による B_4C 基セラミック制御材の創製に関する研究 ① スリップキャスティング法による B_4C 基セラミック制御材の創製(東工大) ② 強磁場配向プロセスによる B_4C 基セラミック制御材の創製(NIMS)

研究項目(3)高次構造制御B₄C基セラミック制御材の特性評価

① 微構造評価(東工大、NIMS)

② 熱的特性評価(東工大)

③ 機械的特性評価(東工大、NIMS)

④ B₄C制御材へのヘリウム照射実験(東工大)

⑤ 中性子照射B₄C制御材の特性評価(東工大、JAEA)

研究項目(4)実機B₄C制御材の特性評価

① 実機B₄C制御材の特性評価(東工大、JAEA)

② 実機B₄C制御材の中性子照射挙動評価(東工大、JAEA)

研究項目(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 (東工大、JAEA)

高次構造制御B₄C基セラミック制御材の作製プロセス (スリップキャスティング)

 ・固形分濃度(B₄C/CNT/N66) 20 vol%懸濁液の調製 (体積比 B₄C/CNT:N66 = 60:40)



高次構造制御B₄C基セラミック制御材の作製プロセス (スリップキャスティング)



(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 ①スリップキャスティング法の基礎的研究

- 1. スラリー調製条件の最適化
- 2. B₄C, Al₂O₃, カーボンナノチューブ(CNT), ナイロン(N66)繊維から成る4成分系スラリー の作製において、焼結助剤となるAl₂O₃及び造孔材となるN66繊維の添加量の最適化、また、 ホットプレス(HP)法による焼結条件の最適化を行うことでCNT及び柱状気孔の面内配向 を達成した。



(2)高次構造制御によるB₄C基セラミック制御材の創製に関する研究 ①スリップキャスティング法によるB₄C基セラミック制御材の創製

- 分散性、気孔形状(柱状)、気孔率の観点からΦ50.2mmのN66繊維を採用することで、 ホットプレス焼結後も柱状気孔が圧潰されることなく維持されることを確認し、スリップ キャスティング法により柱状気孔が面内配向したB₄C基セラミック制御材の作製を達成した。
- 2. スリップキャスト成形体のエタノール洗浄処理を行い、ホットプレス条件を2080℃、 40MPaとすることで柱状気孔を有しつつ全気孔率が5~10%の高次構造制御材の作製に成 功し、従来材と同様の中性子吸収効率が期待される。



<u>柱状気孔を有する90%B₄C/10%CNT</u>

気孔率: 6.0% (開気孔率: 4.4%)













(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 ②強磁場配向プロセスの基礎的研究

1. スラリー作製において、B₄C、N66繊維(造孔材)の2成分系、さらに焼結助剤となるAl₂O₃、 機械特性向上のためのCNTを添加した4成分系の分散条件の最適化、また、強磁場中での試 料の回転数の最適化を行うことでB₄Cのc軸配向とN66繊維の一軸配向の両立を達成した。



 ポリエチレンイミンの最適化量の決定とCNTスラ リーを別スラリーとして混合することにより、各成分 の分散を制御し、磁場中での試料の回転条件を1rpm、 30minとすることで、N66繊維の偏析を防止し、配 向と均一性の両立に成功した。



N66造孔材(成形体破断面RSの光学顕微鏡像)

N66繊維長軸が磁場印加により鉛直配向

(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多孔化プロセスの基礎的研究

- 1. 磁場応答性、繊維剛直性、寸法のバリエーションの点からN66繊維を採用することで、焼 結後のセラミックス材においても柱状気孔が維持されることを確認し、磁場中成形試料で は焼結後に一方向に配列した柱状気孔の導入を達成した。
- 2. 大気中加熱(400°C)により造孔材除去(柱状気孔導入)が容易に可能であり、造孔材を回転磁場で配列することで柱状気孔の向きを揃えることが可能であり、気孔率は焼結収縮 (50%)を考慮した造孔材添加量の増減で制御可能であることを見出した。



(2)高次構造制御による B_4C 基セラミック制御材の創製に関する研究 ②強磁場配向プロセスによる B_4C 基セラミック制御材の創製

放電プラズマ焼結(SPS)時のプレス方向と平行にN66を並べることで、SPSでのプレスによる柱状気孔の圧潰が妨げられ、SPS直前でのエタノール処理によりB₄C母相の緻密化に成功し、従来の制御材の全気孔率(5-10%以下)を維持しながら一方向に揃った柱状気孔の導入を達成した。



焼結体の断面組織観察

(3)高次構造制御B₄C基セラミック制御材の特性評価 ①微構造評価(1)

- 1. 電子線後方散乱回折(EBSD)を用いた微構造評価を行い、B₄C母相は配向、無配向共に等 軸晶の結晶粒となっており、磁場印加試料では磁場回転面と平行な面で0001面が集積して おり、c軸一軸配向となっていることを明らかにした。
- 2. EBSD結果より、B₄C母相のc軸配向角度分布を計算した。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を明らかにした。



(3)高次構造制御B₄C基セラミック制御材の特性評価 ①微構造評価(2)

- 1. X線CTによる内部の柱状気孔の観察を行い、回転磁場中で成形した試料では柱状気孔が一 方向に揃っており、配向柱状気孔の導入を達成した。
- 2. X線CT測定結果から柱状気孔の配向角度分布を計算し、磁場中配向試料では50%の柱状気 孔が垂直方向に対して21°以内の傾き角であり、無磁場試料では半分以上の柱状気孔が58° 以上に傾いていることを明らかにした。



(3)高次構造制御B₄C基セラミック制御材の特性評価 ②熱的特性評価(1)

- 1. ホットプレス焼結により作製したCNT含有 B_4 C基セラミック制御材(B_4 C/0~15vol%CNT/ 5vol%Al₂O₃)の熱的特性評価から、CNTを添加することで B_4 C基セラミックスの熱伝導率 が向上し、CNTの配向方向において熱伝導率が最大で36 W/m·Kを示すことを確認した。
- 本試料の熱衝撃パラメーター(**R'**)は10.6 kW/mであり、実機B₄C制御材の**R'**(4.0 kW/m)と比較して2.7倍の値が得られたことから、当初の目標(従来材の2倍以上の**R'**)を達成した。

CNT添加量 (vol%)	曲げ強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	ポアソン比	熱伝導率 (W/m·K@RT)	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶)	熱衝撃 パラメーター (kW/m)
0	736	476	0.35	32	5.1	6.3
2	621	432	0.31	36	5.1	7.1
10	645	263	0.35	34	5.0	10.6
15	520	230	0.33	32	4.9	9.7
実機B ₄ C 制御材(常陽)	435	400	0.34	28.0	5.0	4.0

CNT含有B₄C基セラミック制御材の熱的及び機械的特性

(3)高次構造制御B₄C基セラミック制御材の特性評価 ②熱的特性評価(2)

- 1. 熱衝撃試験による耐熱衝撃性評価において、スリップキャスティング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(柱状気孔を有する90%B₄C/10%CNT)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(臨界温度が300°C以下)と比較して優れた耐熱衝撃性を有することを確認した。
- 2. 一方向に配向した柱状気孔を有する強磁場配向B₄C基セラミック制御材では、方位制御した細孔の導入とB₄C母相の結晶配向により、ヘリウムガス放出用気孔の形成と優れた熱的特性の両立に成功した。



(3)高次構造制御B₄C基セラミック制御材の特性評価 ③機械的特性評価

- 1. 一方向に配向した柱状気孔を有するc軸配向B₄Cは、CNT無添加材のc軸平行方向でも 459MPaの強度が得られ、従来の制御材B₄Cの強度(435MPa)よりも高く、CNTを添加する ことでさらに高い強度を得ることに成功した。強磁場配向プロセスでは、N66繊維の配向 による方位制御した細孔の導入とB₄C母相の結晶配向、およびSPSでの母相緻密化により、 ガス放出特性に寄与する配向柱状気孔の形成と強度を両立するという目標を達成した。
- 2. 3点曲げ試験をc軸配向方向と垂直、平行方向で行い、曲げ強度の絶対値の評価および機械 特性の異方性についての評価を行った。

試料配向方向と荷重方向	3点曲げ試験結果				
	試料と荷重方向	3点曲げ強度 (MPa)	焼結密度 (%)		
c-axis // load	B₄C (c軸⊥)	554±98.2	01 2+1 7		
	B ₄ C (c軸//)	459±39.1	91.3±1.7		
	B₄C+CNT(c軸⊥)	642±41.4	01 610 1		
	B ₄ C+CNT(c軸//)	630±84.3	91.0±0.1		
č-axis ⊥ load					

(3)高次構造制御B_aC基セラミック制御材の特性評価 ④ B_aC制御材へのヘリウム照射実験

- 1. 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B₄C基セラミック制御材について、 質量分析計付属の示差熱天秤装置(TG-MS)により、加熱に伴い試料内部に生成したヘリウ ムガスの放出挙動を評価した。
- 2. 柱状気孔を有するB₄C基セラミック制御材では、400°C付近で速やかにヘリウムが放出さ れており、柱状気孔の導入がヘリウム放出を促進することを確認した。
- 3. 中性子照射したB₄C制御材と酷似したヘリウムバブルの成長形態を確認した。また、成長 したヘリウムバブルが空隙に放出する痕跡を観察した。



(3)高次構造制御B₄C基セラミック制御材の特性評価 ⑤中性子照射B₄C制御材の特性評価(1)

- 1. 照射条件として、<u>BAMI(軽水炉条件)で室温、1.5×10²⁴ n/m² (≥ 1 MeV)</u>及び <u>CALLISTO(加圧水型条件)で290°C、1×10²⁴ n/m² (≥ 1 MeV)</u>でそれぞれ中性子照射した B_4C 基セラミック制御材について照射による影響を評価した。さらに、加熱による回復挙動を 評価した。
- 2. 中性子照射試料では、照射欠陥、ヘリウム生成、熱応力に伴う亀裂生成による大幅な熱伝導率の低下を確認した(未照射B₄C/CNT複合体の熱拡散率:平均12.1 mm²/s)。
- 3. 加熱に伴う熱的特性の回復挙動評価では、400°C付近からB₄C結晶格子の回復による熱拡散率 の向上を確認した。また、CNTの添加により800°C以上での亀裂の発生・成長が抑制され、 高温域での使用が想定される制御材における長寿命化が期待される成果が得られた。



<u>800°C熱処理後の中性子照射</u>

<u>B₄C基セラミック制御材の外観写真</u>



(3)高次構造制御B₄C基セラミック制御材の特性評価 ⑤中性子照射B₄C制御材の特性評価(2)

- 1. 「常陽」実機制御B₄Cの非照射材及び照射材の熱衝撃特性の相関と、高次構造制御B₄Cの非 照射材の熱衝撃特性を比較した。その結果、JAEAにて過去に実施した複合材化B₄C等 (B₄C/SiCW等)と同等の高い熱衝撃耐性を高次構造制御B₄C が有しており、照射下でも有 用と考えられることを示し、当初目標を達成した。
- 2. 供試材
 - (a) 従来材(「常陽」実機制御B₄C): ¹⁰B濃縮度90at%, 92%T.D.、ホットプレス法
 (b) 東工大製造: 87.5vol%B₄C/2.5vol%Al₂O₃/10vol%CNT、スリップキャスティング法
 (c) NIMS製造: 87.5vol%B₄C/2.5vol%Al₂O₃/10vol%CNT、強磁場配向プロセス法



(4)実機B₄C制御材の特性評価 ①実機B₄C制御材の特性評価

- 実機B₄C制御材の非照射材を用いて、制御棒の寿命に大きく影響すると考えられる割れ特 性に係る熱衝撃特性を評価し、熱衝撃の繰り返しによるクラックの進展状況や欠損部の発 生状況といった熱衝撃におけるB₄C制御材における詳細な基礎データのを取得した。また、 JAEAにて過去に実施した熱衝撃試験結果と比較し、再現性を確認した。以上より、実機 B₄C制御材の基礎特性を評価するという当初目標を達成した。
- 2. 供試材

「常陽」実機制御B₄C:¹⁰B濃縮度90at%, 92%T.D.



(4)実機B₄C制御材の特性評価 ②実機B₄C制御材の中性子照射挙動評価

- 実機B₄C制御材の中性子照射挙動を評価するため微細組織観察を行い、B₄C制御材の割れの 一要因と考えられているHeバブルの形成状態について評価した。粒内には平板状及び球状 のHeバブルが形成されており、低い照射温度域では、粗大化したHeバブルが少数形成す る傾向を示した。また、粒界では、比較的小さなHeバブルが粒界に蓄積しており、高い照 射温度域にて粗大化する傾向を示した。また、空隙の周辺では蓄積したHeバブルが減少し ている傾向が認められた。以上より、中性子照射下におけるHeバブルの挙動とともに高次 構造制御による導入する貫通型気孔がHeバブルの拡散パスとして有効に機能し、脆性破壊 の抑止可能性を示唆することを確認し、照射下における高次構造制御材の有効性確認とい う当初目標を達成した。
- 2. 供試材:「常陽」制御棒材料照射リグ(AMIR)にて照射された実機B₄C制御材



照材済B₄C制御材の粒界におけるHeバブル形成

クラック及び粒界におけるHe バブル形成

(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 ④B₄C制御材の反応度評価

- 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て、原子炉の運転管理に必要と なる制御棒反応度価値への制御材組成が与える影響について、空孔率の有無(空孔率1%、 10%)やAl等の添加影響などの事前検討及び創製条件でのAl及びCNT添加に伴う¹⁰B量が 減少した条件にて評価した結果、制御棒反応度価値は¹⁰B量のみに依存し約5%減少するが、 設計対応可能であることを確認し、創製に向けた組成決定フィードバックという当初目標 を達成した。
- 2. 評価対象炉心及び制御棒仕様は、高速実験炉「常陽」MK-Ⅲ標準炉心(第3列平均スペクトル)とし、解析には燃焼度計算コードORIGEN2.2等を用いた。





¹⁰B充填量と制御棒反応度価値の関係

表(1)④ B₄C制御材の物性値

(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(1)

- 1. B₄Cペレット型制御材の製造・検査技術の継承を行うため、製造経験を有する(株)デン カ殿にて検査技術等について調査を行い、ホットプレス法における製造条件及び外観検査 時に用いる欠陥有無の指標となる「限度見本」等の情報を入手し整理した。また、製造 ロット内でのB₄Cペレット外径測定値の分布状況など過去の製造実績やレーザー外径測定 器による検査技術の精度等について情報を整理した。これらの結果は、検査技術の高度化 検討に資することとした。以上より、当初目的を達成した。
- 2.供試材:「常陽」第9次取替用製造B₄Cペレット用製造分(819個)



「カケ(割れ)」

「もんじゅ」後備炉停止棒集合体用B₄C ペレットの外観検査限度見本



「常陽」第9次取替制御棒B₄Cペレット外径測定分布状況



「常陽」制御棒の構成及びB₄Cペレット外径測定の概要

(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(2)

- 1. B₄Cペレット型制御材の製造・検査技術の高度化及び高次構造制御B₄C基セラミック制御材 の「常陽」照射を想定して、外径や貫通型気孔等の受入検査方法の高度化としてデジタル マイクロスコープの活用を検討した。その結果、従来と同じ精度でペレット全域にわたる 詳細なデータ取得可能といった有用性を確認した。以上より当初目的を達成した。
- 「常陽」実機制御棒B₄Cペレット、高次構造制御B₄C基セラミック制御材 2.



高次構造制御B₄Cセラミック制御材における検査項目検討結果

目標に対する達成度



研究業績





受賞 1件