

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|--|
| 題目(和文) | 高速炉用炭化ホウ素制御材の微構造制御による高性能化 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 小林知裕 |
| Author(English) | Tomohiro Kobayashi |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9470号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:矢野 豊彦,小原 徹,高橋 実,赤塚 洋,尾上 順 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9470号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 要約 |
| Type(English) | Outline |

論文概要

高速炉用炭化ホウ素制御材の微構造制御による高性能化

東京工業大学 大学院 原子核工学専攻

小林 知裕

第 1 章 緒言

はじめに

年々高まる電力需要に対して、安定して電力を供給するために、日本では火力発電および原子力発電を中心として発電がおこなわれてきた。特に原子力発電は、近い将来枯渇するといわれている石炭や石油、天然ガスを代表とする化石燃料を用いた火力発電に代わる発電方法として期待されている。2011年3月11日に発生した東日本大震災以降は、原子炉の安全性に対する関心が高まり、2013年12月現在、日本中の原子力発電所はすべて停止している状態である。しかしながら、火力発電や原子力発電以外の発電方法では、電力の安定供給に不安があることから、原子力発電所の再稼働を求める声が多い。

現在、原子炉の燃料にはウラン 235 (^{235}U) を濃縮した濃縮ウラン燃料を用いている。火力発電で使用している化石燃料の資源量が限られていることはよく知られているが、ウラン燃料もまた、限られた量しか地殻表面付近には存在していない。そのため、効率よくウラン燃料を使用するために、すなわちウラン 238 (^{238}U) の利用が可能な高速炉（または高速増殖炉、第 4 世代原子炉）の研究および開発が行われている。高速炉は、21 世紀後半から、現行の軽水型原子力発電に置き換わっていくものと期待されており、置き換えが完了すれば、今後 1000-2000 年にわたりウラン資源の心配がなくなるとされている。

原子力発電所の設計にあたり十分な安全性を確保するために、発電所に固有の安定性を持たせると同時に種々の安全施設を考慮して安全設計が行われている。一般に原子炉の安全性評価は次の 3 段階に分けられる。

- (1) 設計された原子炉が定常の運転状態で十分安定に運転できるか。
- (2) 起こりうる異常状態を想定し、プラントの固有の安定性と原子炉停止系、非常用炉心冷却系などの事故発生防止装置により炉心の損傷を許容限界内にとどめうるかどうか。
- (3) 事故発生防止装置の不動作や技術的には考えられない事故を仮定しても格納施設など

の事故拡大防止装置により外部へ被害を与えないか。

高速炉の場合も軽水炉と同様、安全性評価の手順は同じであるが、事故の想定と安全設計に影響を与える因子、および安全解析の手法については高速炉固有の特殊性を十分考慮する必要がある。高速炉の特殊性として一般的に挙げられているものには主として次のものがある。

- (1) 高速中性子エネルギー領域での核反応が中心になるので即発中性子寿命が短く遅発中性子割合が小さいため、即発臨界以上のまたは以下の反応度事故に対する過渡応答が敏感となる。
- (2) 炉心臨界量をはるかに超えた燃料が存在し、また必ずしも炉心の形状、配置を反応度が最大になるようには設計しないので燃料が熔融して集合する場合、あるいは炉心が変形する場合は大きな反応度が挿入される可能性がある。
- (3) 液体金属冷却高速炉において、冷却材として使用される液体金属は通常の運用では沸騰しないが、万一沸騰が発生した場合はボイド係数が主として正の値をとるため、ボイド係数が負となるような炉心設計が求められる。
- (4) 液体金属冷却高速炉において、冷却材としてナトリウム (Na) を用いる場合、Na は水や酸素と激しく反応するため、その取扱いに非常に高い技術が要求される。また、液体金属 Na が不透明であるため、燃料交換時等の管理性に難がある。

上記のうち、(1)-(3) に挙げた特性はどれも高速炉の出力を急激に上昇させうるものである。したがって、高速炉の安全性および安定性を確たるものとするため、炉の出力制御および緊急停止を担う制御棒に対する信頼を確かなものとする必要がある。高速炉用制御材として、炭化ホウ素 (B_4C) 制御材および SUS 製被覆管が用いられている。しかし、 B_4C 制御材は、中性子の照射により短期間のうちに損傷してしまうため、高速炉の安全性、健全性、経済性の観点から、 B_4C 制御材を用いた制御棒の長寿命化が求められている。

本研究の目的

これまでに行われてきた B_4C 制御材の長寿命化へのアプローチ方法は、制御棒設計の改良による ACMI の抑制および B_4C 制御材の高性能化という方法である。しかし、経済性の観点から高速炉の実用化を考慮すると、より高性能な B_4C 制御材を開発することで複雑な設計を必要としない単純な制御棒の実現 (Na ボンド型 → He ボンド型) が望まれる。本研究では、特に B_4C ペレットの機械的・熱的性質の向上に焦点を置き、① B_4C の微構造制御および② B_4C/CNT 複合材料の作製という二つの方向から B_4C 制御材の高性能化を試みるこ

とを目的とした。

本研究の概要

本論文の構成は以下のとおりである。

第1章「緒言」では、従来の研究を概観し、本研究の背景および目的を述べた。

第2章「熱炭素還元法による炭化ホウ素粉末の合成」では、 B_2O_3 とカーボンブラックの混合粉末を用いて熱炭素還元法により B_4C 粉末を合成し、合成条件（合成温度、原料粉末の組成）が合成 B_4C 粉末の形状および粒径に及ぼす影響について調べた。

第3章「熱炭素還元法による炭化ホウ素粉末合成における種粒子添加の影響」では、 B_2O_3 /カーボンブラックの混合粉末に種粒子として B_4C 粉末を添加し、種粒子添加が熱炭素還元法により合成した B_4C 粉末の形状および粒径に及ぼす影響について調べた。

第4章「炭化ホウ素/カーボンナノチューブ複合材料の機械的性質に与えるカーボンナノチューブ添加量および焼結助剤の影響」では、CNT が二次元にランダム配向したモデル材料として、Al および Al_2O_3 を焼結助剤として用い、ホットプレス法により B_4C /CNT 複合材料を作製し、焼結助剤および CNT 添加量が複合材料の機械的性質に与える影響について評価した。

第5章「炭化ホウ素/カーボンナノチューブ複合材料の熱的性質に与えるカーボンナノチューブ添加量および焼結助剤の影響」では、CNT が二次元にランダム配向したモデル材料として、Al および Al_2O_3 を焼結助剤として用い、ホットプレス法により B_4C /CNT 複合材料を作製し、焼結助剤および CNT 添加量が複合材料の熱的性質に与える影響について評価した。

第6章「押出成形法による炭化ホウ素/カーボンナノチューブ複合材料の作製および機械的性質」では、押出成形法により CNT を一方向に配向させ、ホットプレス法により CNT を 20 vol% 含む B_4C /CNT 複合材料を作製し、CNT の配向が複合材料の機械的性質に与える影響について評価した。

第7章「総括」では、本研究のまとめおよび総括として本研究の遂行による高速炉用制御材の長寿命化への貢献度を示した。

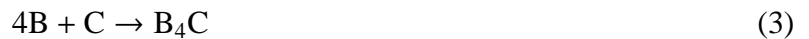
第2章 熱炭素還元法による炭化ホウ素粉末の合成

はじめに

第1章で述べたように、炭化ホウ素 (B_4C) 粉末や焼結体の形状および粒径を制御することにより、 B_4C ペレットの熱伝導率や破壊靱性、耐熱衝撃性を向上させることができる。

B₄C の微構造制御に関して、B₄C ナノワイヤーやウィスカーの選択的合成に関する報告がなされているが、炭化ケイ素 (SiC) や窒化ケイ素 (Si₃N₄) といった他の非酸化物セラミックスと比べると、微構造制御に関する研究例は少ない。熱炭素還元法、ゾルゲル法および前駆体法により B₄C 粉末を合成した際に、板状や柱状粒子が観察されたという報告はあるが、これらの研究は合成粉末中の残留炭素の低減および熱処理温度の低温化に焦点を当てており、合成条件が合成 B₄C 粉末の形態に与える影響について詳細な考察はなされていない。セラミックス粉末や焼結体を合成する際、セラミックスを構成する各粒子は合成条件下で最もエネルギーの低い状態となるように粒子形態や粒径等の微構造を形成することから、様々な条件下における微構造の変化を系統的に調べることにより、セラミックス粉末および焼結体の微構造を制御することができると考えられる。特に粉末の粒径や形状は、それを用いた焼結体の焼結性や微構造に深く影響を及ぼす重要な要因である。

本章および次章において、B₄C 粉末の一般的な合成方法である熱炭素還元法により B₄C 粉末を合成し、合成条件が粉末形態に与える影響について調べた。熱炭素還元法は式 (1)-(3) で表され、B₂O₃ 融液を介した B₄C の結晶成長と考えられる。



これまでに、ホウ素源として B₂O₃、炭素源としてカーボンブラック、活性炭やデンプンを使用して熱炭素還元法により B₄C 粉末の合成が検討されている。本章では、B₂O₃ とカーボンブラックの混合粉末を用いて、熱炭素還元法により B₄C 粉末を合成し、熱処理温度および混合粉末の組成が合成 B₄C 粉末の形状に及ぼす影響について調べることを目的とした。

まとめ

本章では、B₂O₃/C 混合粉末を用いて熱炭素還元法により B₄C 粉末を合成し、熱処理温度および混合粉末組成 (B₂O₃ 量) が合成 B₄C 粉末の形状に及ぼす影響について調べた。その結果、次の結論が得られた。

(1) 熱処理温度は、主に合成 B₄C 粒子の粒径に影響を与えることが分かった。温度 1550°C で合成した B₄C 粉末は粒径 40-60 μm を有する多面体状粒子であった。合成温度を上昇させると熱炭素還元反応による B₄C の生成反応が活性化し、多数の B₄C 核が生成された結果、1650 および 1750°C で合成した B₄C 粉末は、粒径が数 μm の小さな B₄C 粒子が凝集した樹枝状粒子を形成することが分かった。

(2) 混合粉末組成 (B₂O₃ 量) は、主に合成 B₄C 粒子の形状に影響を与えることが分かっ

た。7C 組成の混合粉末を用いて温度 1550°C で合成した B₄C 粒子は、多面体状粒子であったが、B₂O₃ 量の増加に伴い、骸晶の生成量が増加した。高温での熱処理において、7C 組成を用いた場合では B₄C 粒子の形状は多面体状であったが、B₂O₃ 量を増加させた混合粉末を用いた場合では、過剰量の B₂O₃ と生成した B₄C 粒子が反応することで合成 B₄C 粒子は丸みを帯びた形状を有することが分かった。

(3) 単体の B と C からの B₄C 合成と比較して、B₂O₃ と C から B₄C を合成する場合は、合成粒子は自形を示すことから、熱処理の初期に B₂O₃ が融解した融液となり、それに C が溶解し、過飽和となって B₄C 結晶が生成する機構であることが分かった。

第 3 章 熱炭素還元法による炭化ホウ素粉末合成における種粒子添加の影響 はじめに

前章では、B₂O₃/C 混合粉末の組成および熱処理温度が炭化ホウ素 (B₄C) 粒子の形状に与える影響について検討し、熱処理温度および混合粉末組成が、それぞれ B₄C 核の生成量および B₄C 粒子の形状に関係することを明らかにした。また、前章で合成した B₄C 粉末は粒径の大きな、さまざまな多面体状粒子であった。また、原料として使用した B₂O₃ が B₄C 粒子の結晶成長を促進することが示された。

セラミックス結晶の育成方法として無機化合物や金属をフラックス (融剤) としたフラックス法がある。フラックス法は結晶成長させたい粉末とフラックスを混合・加熱させ、溶解・再析出により結晶を成長させる方法である。B₂O₃/C 混合粉末を用いた熱炭素還元法による B₄C 粒子の合成は、B₂O₃ を自己フラックスとした、フラックス法の一つと考えられる。結晶成長では、目的結晶の種粒子を用いることで結晶を安定的に成長させ、形状を制御できることが知られている。例えば、Si₃N₄ と高温でガラスを形成する焼結助剤を混合して焼結をすることで、Si₃N₄ がガラス相へ溶解・再析出し、柱状に発達した Si₃N₄ 粒子が生成することが報告されている。そこで、B₂O₃/C 混合粉末に B₄C 種粒子を添加することで、板状や柱状形状を有する B₄C 粉末を合成することができると考えられる。

本章では、B₂O₃/C/B₄C 混合粉末を用いて熱炭素還元法により B₄C 粉末を合成し、あらかじめ添加した B₄C 種粒子が合成 B₄C 粉末の形状および粒径に与える影響について調べることを目的とした。

まとめ

本章では、B₂O₃/C/B₄C 混合粉末を用いて、熱炭素還元法により B₄C 粉末を合成し、B₄C 種粒子の添加が合成 B₄C 粉末の形状および粒径に及ぼす影響について調べた。その結果、

以下の結論が得られた。

(1) B_2O_3/C 混合粉末へ添加した B_4C 種粒子は、結晶成長における種粒子として働き、合成 B_4C 粉末の収率を向上させた。熱処理温度 $1450^\circ C$ では、 B_4C 収率は、種粒子添加量の増加に伴い向上した。一方、熱処理温度 1550 および $1750^\circ C$ では、ある種粒子添加量までは B_4C 収率が向上したが、その後収率はわずかに低下する傾向を示した。

(2) B_4C 種粒子を添加することにより、広い熱処理温度範囲で合成 B_4C 粉末の粒子形状を制御することが可能となった。種粒子添加量が少ない場合、熱処理温度 1450 および $1550^\circ C$ では、切頭八面体状や双晶等の多面体状粒子が観察され、温度 $1750^\circ C$ では樹枝状粒子や多面体状粒子が観察された。種粒子添加量がある一定量を超えると、合成 B_4C 粉末の形状は主に切頭八面体状となり、まれに板状や棒状粒子が観察された。また、合成 B_4C 粒子の粒径は種粒子添加量の増加に伴い減少した。粒径の大きな種粒子を使用した場合、粒径の小さな種粒子を使用した場合と比べ、合成 B_4C 粒子の粒径は大きくなった。

第 4 章 炭化ホウ素/カーボンナノチューブ複合材料の機械的性質に与えるカーボンナノチューブ添加量および焼結助剤の影響

はじめに

炭化ホウ素 (B_4C) は共有結合性が高く、難焼結性物質である。さらに、カーボンナノチューブ (CNT) を添加するとセラミックスの焼結性が低下することが知られている。CNT の添加により B_4C の機械的・熱的性質を向上させるためには、緻密な複合材料を作製する必要がある。これまでに、 B_4C のち密化に有効な焼結助剤について、多くの元素および化合物が報告されている。近年、特に、金属アルミニウム (Al) およびアルミナ (Al_2O_3) が、 B_4C の焼結助剤として極めて有効であることが分かってきた。Kim らは、 Al_2O_3 粉末を焼結助剤として、 B_4C 粉末をホットプレス法により焼結し、相対密度 98-99% の焼結体を得ている。Mashhadi らは、Al 粉末を焼結助剤として、常圧焼結により B_4C 焼結体を作製し、相対密度 95% を達成している。また、Miyazaki らは Al および Si 蒸気を含む Ar 雰囲気中で B_4C を常圧焼結することで、高密度の焼結体の作製および焼結温度の低温化に成功している。

さらに B_4C/CNT 複合材料の研究例として、Hirota らは、 $B/C/CNT/3 \text{ vol}\% Al_2O_3$ 混合粉末をパルス通電加圧焼結 (PECS) することで、密度 97-99% の B_4C/CNT 複合材料を作製している。これらの報告から、 B_4C/CNT 複合材料の焼結において Al および Al_2O_3 が有効であると考え、Al 粉末および Al_2O_3 粉末を B_4C/CNT 複合材料用焼結助剤として検討することとした。

本章では、 B_4C の焼結助剤として有効なアルミニウム系 (金属アルミニウム (Al) 粉末お

よびアルミナ (Al_2O_3) 粉末) を用いて, ホットプレス法により $\text{B}_4\text{C}/\text{CNT}$ 複合材料を作製し, 得られた複合材料のかさ密度および CNT 添加量 (0.5-20 vol%), 焼結助剤が $\text{B}_4\text{C}/\text{CNT}$ 複合材料の機械的性質に与える影響について調べることを目的とした.

まとめ

本章では, Al および Al_2O_3 焼結助剤を用いて, ホットプレス法により $\text{B}_4\text{C}/\text{CNT}$ 複合材料を作製し, 焼結助剤および CNT 添加量が複合材料の機械的性質に与える影響について調べた. その結果, 以下の結論が得られた.

複合材料の弾性率は, CNT 添加量の増加に伴い減少した. また, ホットプレス方向に対して CNT が配向していることが分かった. 複合材料のビッカース硬さは, CNT 添加量の増加に伴い大きく減少した. 複合材料の破壊靱性は, CNT を添加することにより向上した.

第 5 章 炭化ホウ素/カーボンナノチューブ複合材料の熱的性質に与えるカーボンナノチューブ添加量および焼結助剤の影響

B_4C ペレットを高速炉用制御材として用いる際, 高速中性子の照射, 中性子吸収による発熱等により, B_4C ペレットの半径方向に高い温度勾配が生じ, その結果熱応力によってペレットが破損することが問題となっている. そのため, ペレットの熱応力破壊を抑制するには B_4C 制御材の高熱伝導化が要求される. 1 章で示したように, CNT は高い熱伝導率を有していることから, $\text{B}_4\text{C}/\text{CNT}$ 複合材料もまた, 優れた熱伝達性を発現することが期待できる.

4 章では, 焼結助剤としてアルミニウム (Al) およびアルミナ (Al_2O_3) 粉末を用いてホットプレス法により炭化ホウ素 (B_4C) /カーボンナノチューブ (CNT) 複合材料を作製し, 焼結助剤および CNT 添加量が複合材料の機械的性質に与える影響について調べた. 本章では $\text{B}_4\text{C}/\text{CNT}$ 複合材料の熱的性質 (熱拡散率, 比熱, 熱伝導率) を測定し, カーボンナノチューブ添加量および焼結助剤が $\text{B}_4\text{C}/\text{CNT}$ 複合材料の熱的性質に与える影響について調べることを目的とした.

第 6 章 押出成形法による炭化ホウ素/カーボンナノチューブ複合材料の作製および機械的性質

1 章で示したように $\text{B}_4\text{C}/\text{CNT}$ 複合材料のペレット内で, ペレットの半径方向に対して放射状に CNT を配向させる, またはペレットの円周方向に CNT を配向させることにより, 熱伝導率の向上によるペレット内で発生する熱応力の緩和や破壊靱性の向上による亀裂進展の

抑制が期待できる。したがって、CNT を 1 方向に配向させた B₄C/CNT 複合材料を作製し、その機械的・熱的特性を評価することにより、CNT を配向制御させた B₄C/CNT 複合材料の特性を評価することができると考えられる。

板状や柱状セラミック粒子、セラミック短繊維を配向させる方法として押出成形法が挙げられる。押出成形法は、原料粉末に対して水および有機バインダーを添加することで、可塑性を有する坯土を調製し、金型から押し出すことで、粒子を配向させる成形技術である [?]. 本章では、CNT を配向させるための作製プロセスとして押出成形法に注目し、押出成形法により B₄C/CNT 複合材料の作製し、作製した B₄C/CNT 複合材料の機械的性質を評価することを目的とした。

第 7 章 総括

総括では、本研究のまとめおよび総括として本研究の遂行による高速炉用制御材の長寿命化への貢献度を示した。