

フッ化物処理のための熱力学データの取得

(核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター)

(契約業務報告書)

2002年3月

川崎重工業株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問合せください。

〒708-0698 岡山県苫田郡上齋原村 1550

核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター

環境保全技術開発部 管理課

公開資料
JNC TJ6400 2001-014
2002年3月

フッ化物処理のための熱力学データの取得

千代 亮*、東 達弘*、山崎 誠一郎*

要旨

転換施設に固有であるウラン等を含有するアルミナに対する処理技術として溶融塩電解法をあげることができる。その適用性を検討する上で不足している熱力学データを取得する必要があり、昨年度セリウムをウラン模擬物質として用い起電力測定試験を行ったところ、弗化物系においてアルミニウムよりも卑な電位をもつセリウムでは正確な検証ができないことがわかった。

そこで本年度はアルミニウムよりも貴なニッケルを用いて試験を行い、試験体系の妥当性、試験条件等の最適化を図ることとした。

研究の結果、アルミナはフッ化物溶融塩に溶解する際、同じく溶融塩中に溶解させたフッ化ニッケルを酸化させることができた。この現象はウランにおいても生じることが予想でき、電解還元によるアルミナからのウラン回収が難しいことを示唆するものであった。

本報告書は川崎重工業（株）が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した業務成果に関するものである。

サイクル機構担当部課室および担当者：人形峠環境技術センター 施設管理部 転換施設処理課

梅津 浩、天本 一平

*川崎重工業（株）パワープラント事業部 開発部 核燃料リサイクルグループ

目次

1. まえがき	1
2. 研究内容	2
2.1目的	2
2.2検討内容	2
2.3実施期間	2
2.4研究工程	3
3. 予備試験	4
4. 平衡電位測定試験	6
4.1平衡電位測定試験による活量係数導出理論	6
4.2起電力測定試験	8
4.2.1試料	8
4.2.2実験装置	9
4.2.3試験方法	10
4.2.4平衡電位測定試験	11
4.2.5アルミナ濃度依存性	13
4.2.6温度依存性	14
4.3考察	15
5. あとがき	25

1. まえがき

人形峠事業所に置ける製鍊転換プロセスからは、ウランや微量の FP、TRU を含んだアルミナ（使用済み流動媒体及びオフガス処理用吸着剤）が発生する。これらの放射性物質を含むアルミナは現在保管されており、今後の施設整理縮小に備え、処理が必要になる。しかしながら、これら転換施設に固有であるウラン等を含有するアルミナに対する処理技術はなく現在、合理的な技術を選択すべく、調査、基礎試験が進められている。

本件は、処理技術として溶融塩電解法の適用性を検討する上で不足している熱力学的データ（フッ化物溶融塩中の活量係数）の取得を行うことを目的とし、ウラン模擬物質として、Ni を用いて起電力測定試験の試験条件を最適化するものである。

2. 研究内容

2.1 目的

フッ化物中のニッケルフッ化物の活量係数を取得することを目的とし、最適条件を見いだす。

2.2 検討内容

(1) 予備試験

希土類元素等を使用して、参照電極の寿命及び電極構造材の寿命に関するデータを取得する。また Al_2O_3 濃度依存性等についてデータを取得する。

(2) 平衡電位測定試験

ウラン模擬物質を用いて、平衡電位の温度依存性に関するデータ等を取得し、最適試験条件を決定する。

2.3 実施期間

平成 12 年 8 月 10 日～平成 14 年 3 月 15 日

2.4 研究工程

項目	平成 12 年					平成 13 年		
	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
試験準備								
材料手配								
活量係数測定試験								
報告書作成								(3/15)納入

3. 予備試験

(1) BN 材料の耐久性

氷晶石系溶融塩により BN 材が腐食されることはほとんどない。David ら⁽¹⁾によるとアルミナをバインダとして使用している場合、バインダが溶出し、BN 材が破損するため、本研究ではバインダレスのものを採用した。

BN 材が破損するのは、熱疲労によるものと思われ、ルツボにして 3 回～5 回の使用で試験中に破損する。(図 3.1 参照)

参照極に使用する BN 管は厚さが 1.5mm と非常に薄いため、作業中にも破損しやすく、注意を要する。参照極は液絡の為、微少孔を作成していたため、そこからの破損が最も多かった。(図 3.2 参照) 参照極の場合、試験中に劣化することはほとんどなかったが、念のため 1 パッチにつき 1 本使用していた。

いずれにしても非常に高価な材料であるため、実機規模の装置を作成するには材料を検討する必要がある。



図 3.1 破損したるつぼ

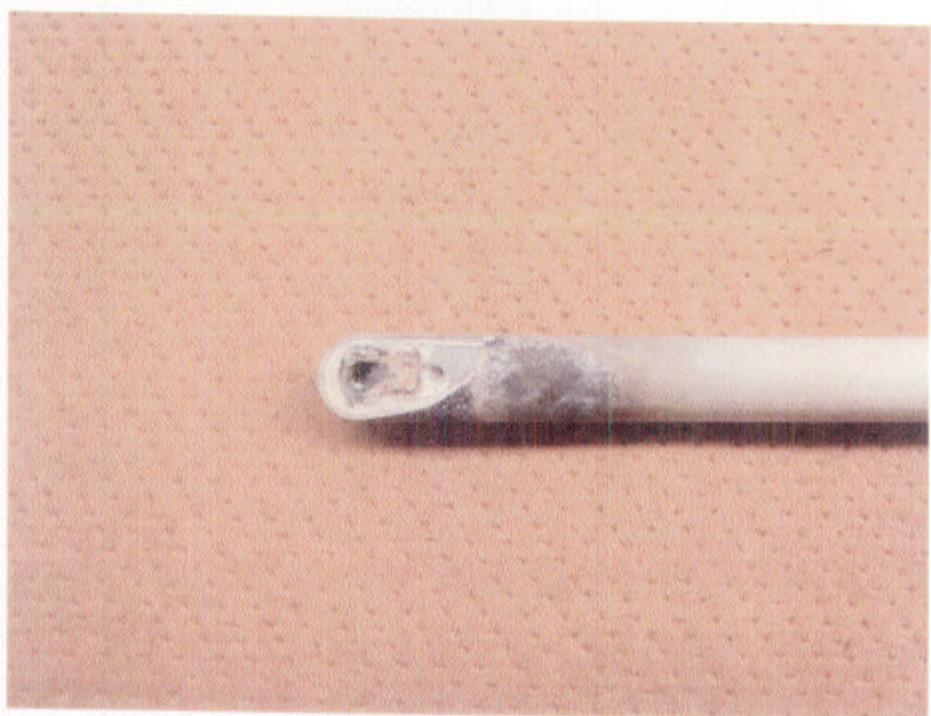


図 3.2 破損した電極管

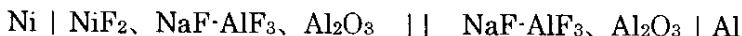
4. 溶融塩中の活量係数の測定

水晶石系溶融塩中で電気化学的測定（起電力測定）により、 UF_4 の活量係数を導出する方法を確立するため、ウラン模擬物質を用い、水晶石溶融塩中に添加し、起電力測定試験を行った。

またウラン模擬物質にはフッ化アルミニウムよりも貴な標準電位をもつフッ化ニッケルを用いた。以下に試験の詳細を記述する。

4.1 起電力測定試験による活量係数導出理論

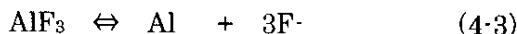
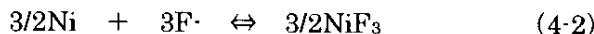
溶融塩中の活量係数は、次に示すセルの起電力により求める。



ここで、Ni(U 模擬物質)、|| : BN 膜（細孔で代用）である。両端の Ni、Al 間の起電力 E は、次の反応による。



ここで、各々の単極反応は、



の各反応での電位を E_{NiF_2} 、 E_{AlF_3} とし、ジャンクション電位を σE とすると、

$$E = E_{\text{NiF}_2} - E_{\text{AlF}_3} + \sigma E \quad (\text{ここでは、} \sigma E = 0 \text{ とみなしている}) \quad (4\cdot4)$$

と表せる。ここでネルンストの関係式を用いると E_{NiF_2} は、

$$E_{\text{NiF}_2} = E_{\text{NiF}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{NiF}_2)}{a(\text{Ni})} \quad (4\cdot5)$$

ここで、 $E_{\text{NiF}_2}^0$: 標準状態における起電力 (V)

$a(i)$: i の活量

R : 気体定数 ; $8.31451 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

T : 絶対温度 (K)

F : ファラデー定数 ; 9.64853×10^4 (J \cdot mol $^{-1}$ \cdot V $^{-1}$)

n : 電荷数 (2価の物では、n=2)

$E_{NiF_2}^0$ は、 NiF_2 の標準生成自由エネルギー $\Delta G_f^0(NiF_2)$ から計算でき、

$$E_{NiF_2}^0 = \Delta G_f^0(NiF_2) / 2F \quad (4 \cdot 6)$$

(4・5) 式の右辺第2項で、純金属の活量は 1 なので $a(M)=1$ となり、さらに、

$$a = \gamma \cdot X \quad (4 \cdot 7)$$

ここで、 γ : 活量係数、X : 濃度 (モル分率)

(4・5) 式を変形すると、

$$E_{NiF_2} = E_{NiF_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \{ X(NiF_2) \times \gamma(NiF_2) \} \quad (4 \cdot 8)$$

一方、共晶塩中での NiF_2 の生成自由エネルギーは、

$$\Delta G_f^0(NiF_2) = 3F \cdot E_{NiF_2}^0 \quad (4 \cdot 9)$$

と表すことができ、(4・8) 式は、

$$E_{NiF_2} = \frac{G^0(NiF_2)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln X(NiF_2) + \frac{RT}{2F} \ln \gamma(NiF_2) \quad (4 \cdot 10)$$

となる。この式を、 $\ln \gamma(NiF_2)$ について整理すると、活量係数は

$$\ln \gamma(NiF_2) = \frac{1}{RT} (\Delta G(NiF_2) - \Delta G_f^0(NiF_2)) \quad (4 \cdot 11)$$

ここで $\Delta G(NiF_2) = 2F(E + E_{AlF_4} - \delta E) - RT \ln X(NiF_2)$ である。

で表すことができる。よって試験により、起電力 E と NiF_2 濃度から活量係数が求められる。

4.2 起電力測定試験

本試験に採用した起電力測定 (EMF 法 : Electron Motive Force) は二つの電極間で電解質濃度を変え、その電極間の起電力を測定し、活量を求める方法である。以下に試験に必要な部材及び試料について述べる

4.2.1 試料

溶融塩や金属を用いた実験を行う場合、溶融塩や液体金属中の不純物（特に水分と酸素）が影響を及ぼすことはよく知られている。このため、実験に用いる溶融塩や液体金属は事前に十分な精製処理を行うとともに実験中も外気と遮断しておく必要がある。

本実験に用いた試料は試薬については主に水分を、金属については主に表面の酸化物を除去するために Ar 雰囲気内で以下の処理を行った。

(1) NaF、AlF₃ 塩（氷晶石塩）

（株）高純度科学研究所製の塩（mol 比、NaF : AlF₃ = 3:1）を 600°C で 16 時間真空乾燥して用いた。氷晶石(Na₃AlF₆)は純度が高いものを入手することが困難であったため、NaF と AlF₃を上記比率にて混合、加熱溶融することにより対応した。

(2) 金属

Ni、Al、Ta については以下のものを入手し、使用前にやすりもしくはサンドペーパーにて研磨し、表層の酸化膜を除去した状態で使用した。

金属	入手先	純度	形状
Ni	(株) ニラコ	99.99%	φ 5 × 100mm H
Al	(株) 高純度科学研究所	99.99%	約 φ 3~5 ショット
Ta	(株) 高純度科学研究所	99.9%	φ 1mm ワイヤー

(3) るつぼ及び電極管

るつぼ及び電極管材料は $\text{NaF}\cdot\text{AlF}_4$ ・ Al_2O_3 沸系に耐食性を有すると考えられる窒化ホウ素 (BN : (株)昭和电工製ショウセラム UHS-FL、純度 99.5%、添付試料一2 参照) を用いた。

4.2.2 実験装置

実験装置の構成はグローブボックス内に設置した電気化学セルとグローブボックス壁に設置したハーメチックシール端子を用いて接続した外部の測定装置からなる。装置概念図を図 4.1 に示す。

(1) 電気化学測定セル

使用した電気化学測定セル (以下電気セル) の概念図を図 4.2 に示す。また外観写真を図 4.3 に示す。電気セルはグローブボックス底部に設置した Inconel 製の炉心管内に設置し、O リングにてシールした。O リング周辺には水冷を施している。

$\text{NaF}\cdot\text{AlF}_4$ 、および Al_2O_3 を装荷する BN 製るつぼは均温を保つため、金属容器 (ステンレス容器) 内に収め、炉心管内に挿入した。るつぼの外観写真を図 4.4 に示す。

上部のフランジは中心に攪拌装置をとりつけ、その周囲に各種電極、熱電対および NiF_2 添加用のアルミナ管を設置した。攪拌用インペラにはタンタル (Ta) を用い、電気的な絶縁を考慮してアルミナ製ロッドをステンレス製シャフトに接続して直流モーターで駆動した。熱電対はステンレスシースの K 型熱電対を BN 管で被覆して用いた。また実験時に電気セル内部の雰囲気を一定に保つため、フランジに排気ポートを設けてグローブボックス外から直接電気セ

ル内のガスを吸引排気するとともに、Ar ガス導入ができる構造とした。フランジ底部にはステンレス製輻射熱遮蔽板を取り付け、熱損失の低減化を図った。

(2) 電極

実験に用いた電極の構造を図 4.5 に示す。各電極用のリードとしては、溶融金属中への溶解度が低く、塩による腐食を受けにくく、1,000°C程度の高温に耐えうるものが望ましい。本実験では、以上の観点および加工性から Ta を選択した。

① 参照極

参照極には Al 液体電極を用いた。Al は窒化ホウ素 (BN) で作られた管に装荷した。水晶石塩は管の細孔を通って電極に接している。外観写真を図 4.6 に示す。管を薄くでき、隔膜として作用できれば、細孔は必要なくなるが現状では製作が難しい。また Ta リード線の絶縁にも BN を用いた。Al 液体電極は水晶石系の溶融塩には多くの研究者に採用されている。文献によれば Al 液体電極の安定性は 3~5mV の範囲内である⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。

② 対極

対極は Ni 電極である。試験温度において固体金属であるため、一部浸漬し、溶融塩より上部にでた部分で Ta リード線と接続した。

(3) 計測装置

起電力の測定は株北斗電工製のポテンショメーター HE-106 を用いて行った。

起電力はチャートレコーダー（横河電器製 LR-4100）にて連続的に記録した。

4.2.3 試験方法

電解セル内への不純物（特に水分と酸素）の持込を最小限とするため、溶融塩と直接接する、るっぽ、電極管はあらかじめ 300°Cにて真空乾燥を行った。また実験

に用いた NaF、AlF₃、Al₂O₃、各種金属は 4.2.1 項で述べたような処理を施したもののを使用した。

所定の温度に昇温した後、塩の溶融を確認し、攪拌棒、電極管、熱電対を浸漬させた。NiF₂の添加はポテンショメーターの電位変化がある程度落ち着いたことを確認した後行った。

4.2.4 平衡電位測定試験 (NiF₂濃度依存性試験)

(1) 試験条件

試験条件を以下に示す。NaF、AlF₃は mol 比にして 3:1、Al₂O₃は重量濃度で 10% をそれぞれ装荷し攪拌後、加熱溶融し、溶融塩とした。試験条件を表 4.1 に示す。

表 4.1 試験条件

項目	条件	
塩	NaF	120g
	AlF ₃	80g
	Al ₂ O ₃	22g
添加物	NiF ₂	0.001~0.01 (mol 分率)
雰囲気	酸素濃度	<0.5ppm
	水分濃度	<1ppm
試験温度	約 1,000°C	

(2) 試験結果

溶融塩中にフッ化ニッケルを随時添加し、フッ化ニッケル濃度をパラメータとし平衡起電力を測定した。起電力測定において数時間にわたって数 mV 程度の変化しないものは平衡に達したと判断し、次の添加作業に移った。表 4.2 にフッ化ニッケル濃度ごとの測定平衡起電力 : E を示す。

また図 4.7 には横軸に NiF_2 濃度の対数表示をとり、フッ化ニッケルの平衡起電力 (E_{NiF_2} v.s. Al/AlF_3 参照電極) との関係を示す。

表 4.2 起電力測定結果

NiF_2 投入量 (mol 分率)	NiF_2 濃度 (mol 分率)	E_{NiF_2} v.s. Al/AlF_3 参照電極 (V)
0.002	<0.0001	0.26
0.006	0.0007	0.28
0.015	0.0028	0.35
0.030	0.0002	0.12

表 4.2 より溶融塩中の NiF_2 濃度を測定したところ溶融塩中の濃度は、投入量の約 1/10 程度しか存在しないことがわかった。これは、溶融塩中の NiF_2 が Al_2O_3 に起因する酸素イオンで酸化され NiO に転換してしまったことが推察される。また、測定 4 回目の電位値が 3 回目の値より卑な値になってしまった原因是、表中の NiF_2 濃度を見て分かる通り、何らかの原因で NiF_2 の酸化が 3 回目より 4 回目の方が進行し、溶融塩中の NiF_2 の絶対数が少なくなってしまったことに起因する。

4.2.5 アルミナ濃度依存性

4.2.4 の NiF_2 濃度依存性試験の知見から添加したフッ化物（今回は NiF_2 ）がアルミナに対して十分少なく、反応時間が十分に長い場合（平衡状態）、添加したフッ化物はアルミナに由来する酸素イオンによって酸化されることが予想される。本試験ではアルミナ濃度依存性を確認するため初期状態をアルミナ無しの状態で開始し、隨時アルミナを添加し、その時の電位変化を見た。

(1) 試験条件

表 4.3 試験条件（アルミナ濃度依存性試験）

項目		条件
塩	NaF	120g
	AlF_3	80g
	Al_2O_3	0~11g
添加物	NiF_2	0.003 (mol 分率)
雰囲気	酸素濃度	<0.5ppm
	水分濃度	<1ppm
試験温度		約 1,000°C

(2) 試験結果

投入したアルミナ濃度とその時の平衡電位を表 4.4 に示す。横軸に試験時間、縦軸に Al 参照電極に対する電位をとったものを図 4.8 に示す。結果よりアルミナ投入量が増加することにより電位差が小さくなり、試験開始から約 144 時間後には起電力が 0 となった。これは、アルミナ投入量が増すことにより、浴中の酸素イオンが増加し NiF_2 が NiO に酸化され、溶融塩中の NiF_2 が減少していったためと考えられる。また、試験後 Ni 電極を引き抜いたところ Ni 電極も表面が酸化されていた。

表 4.4 試験結果（アルミナ濃度依存性試験）

アルミナ投入量 (積算量)	$E_{\text{NiF}_2 \text{ V.S.}}$ Al/AlF ₃ 参照電極 (V)
0.001	0.33
0.006	0.14
0.007	0.02

4.2.6 溫度依存性

ネルンストの式より

$$E_{CeF_3} = E_{CeF_3}^0 + \frac{RT}{3F} \ln X \{ (CeF_3) \times \gamma(CeF_3) \}$$

となり、起電力は温度に依存することが予想される。前章よりアルミナの存在は電位を安定させないため、アルミナの存在しない溶融塩系で試験を行った。

(1) 試験条件

試験は以下のようないくつかの条件で行った。

項目	条件	
塩	NaF	120g
	AlF ₃	80g
	Al ₂ O ₃	—
添加物	NiF ₂	0.001 (mol 分率)
雰囲気	酸素濃度	<0.5ppm
	水分濃度	<1ppm
試験温度	1060°C~1090°C	

(2) 試験結果

温度と平衡起電力の関係を図 4.9 に示す。温度が上昇するほど起電力は高くなる傾向が見られ、ネルンストの式とも合致する結果となった。

4.3 考察

(1) Ni と NiF_2 の酸化

アルミナが十分な量（必要当量）存在するとき、熱力学平衡計算（添付資料－3）によれば、 NiF_2 は全量 NiO に酸化される。しかしながら、計算結果は無限時間経過後の状態を表すため、短時間では Ni は依然フッ化物のまま存在すると考えられる。

今回の起電力測定試験で示されたように約 24 時間経過した時点でフッ化物として存在したのは投入量の約 1/10 であった。また試験終了時に Ni 金属電極を観察したところ、図 4.10 に示す様な塩浸漬部分が黒色に変色している様子が観察され、おそらく Ni 金属が酸化されたものと思われ、浴塩中が酸化雰囲気であることを示している。

(2) 起電力測定試験

添加物である NiF_2 及び、電極である Ni が酸化されるため、起電力を測定するのは極めて難しい。アルミナの存在しない系において起電力測定を行うことは可能であることが予想できるが、アルミナ中のウランを回収するという本来の目的から外れるため、今回は行わなかった。

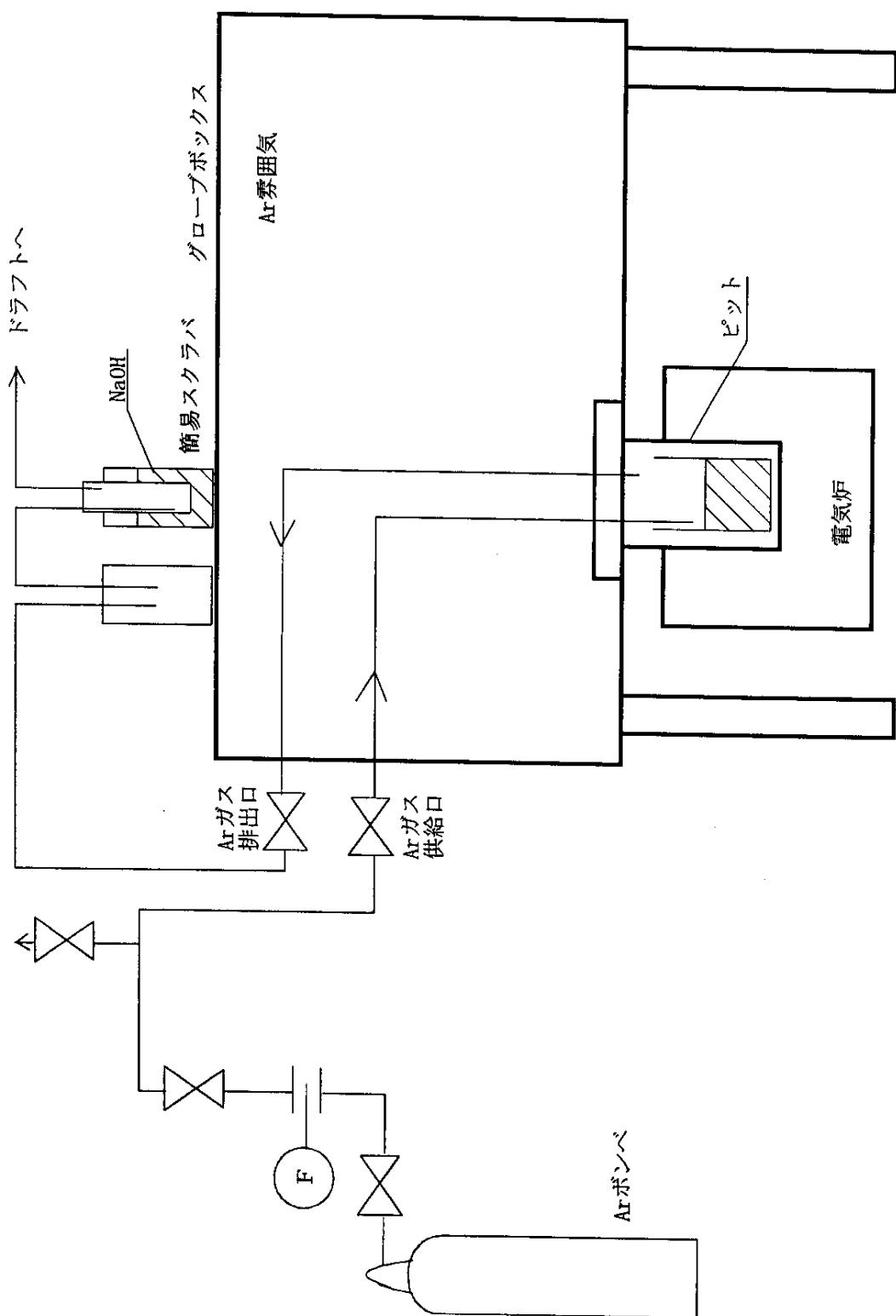


図 4.1 グローブボックス概念図

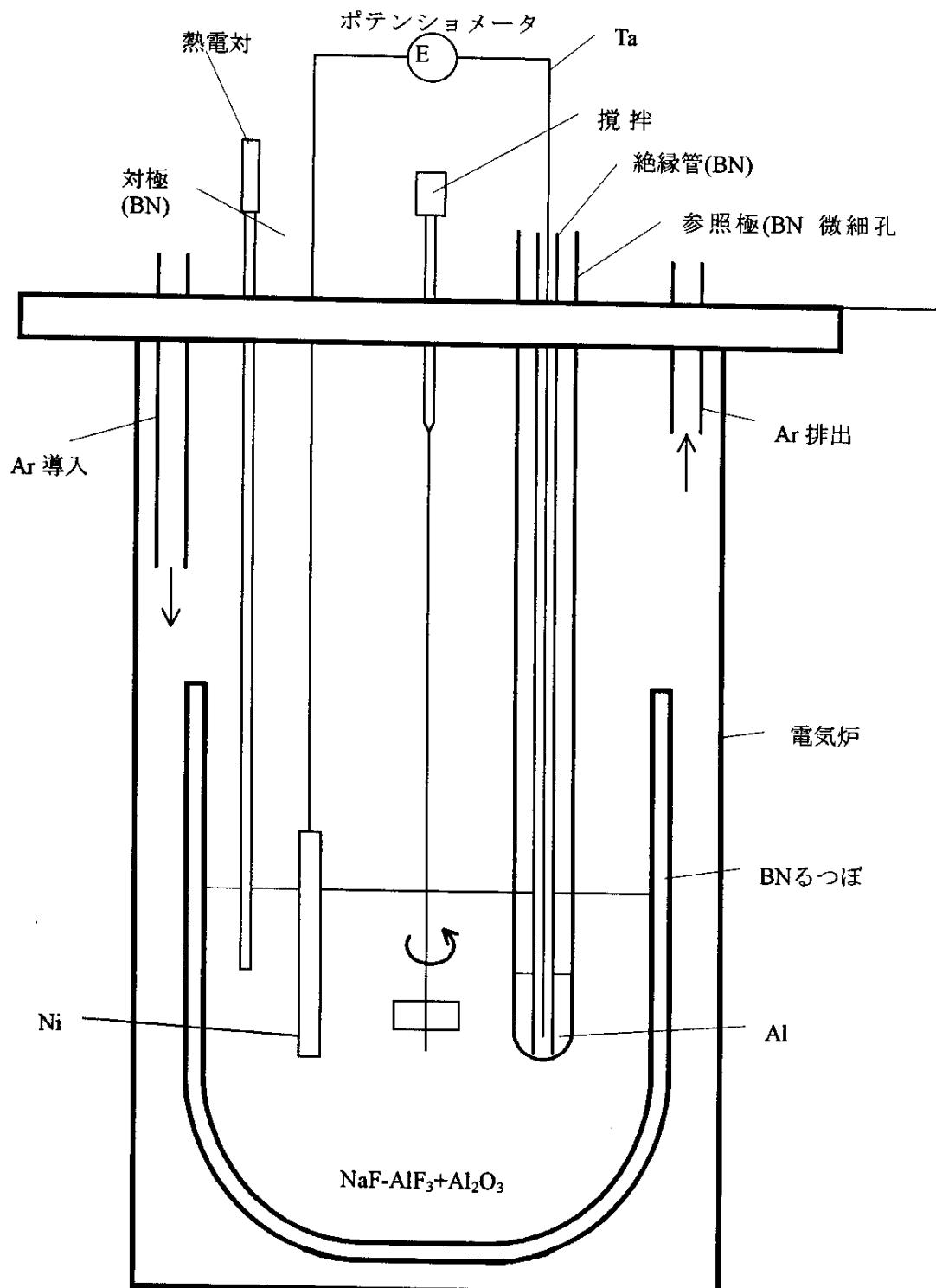


図 4.2 電気化学測定セル（電気セル）概念図

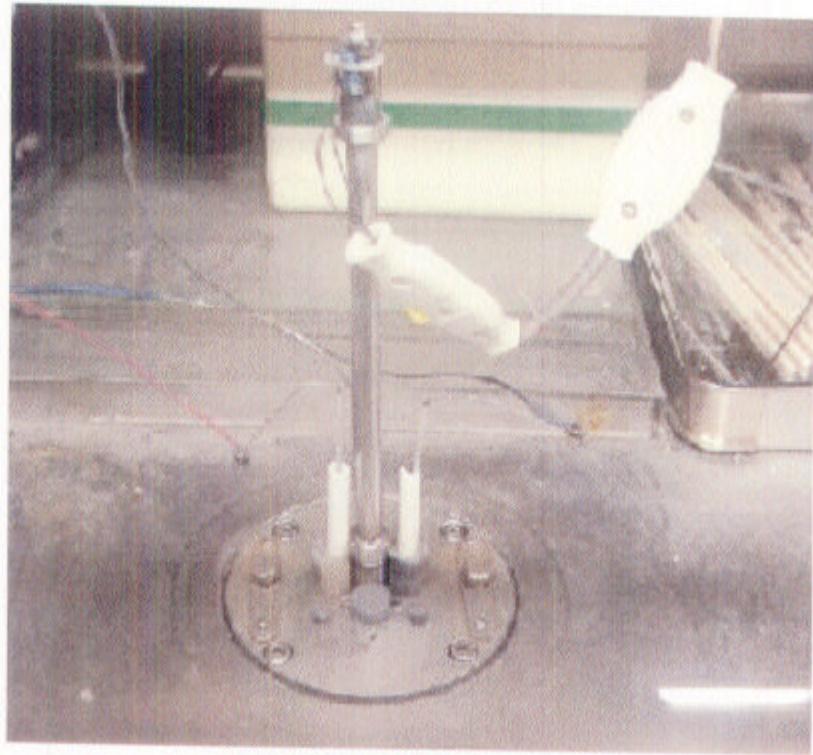


図 4.3 電気セル上部外観写真

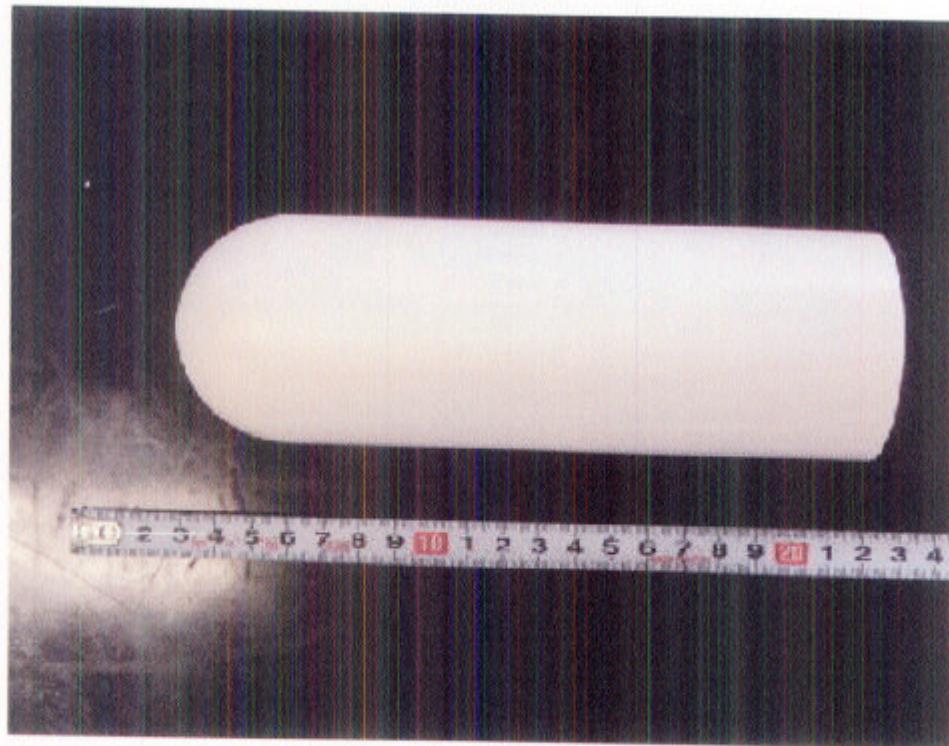


図 4.4 BN るつぼ外観写真

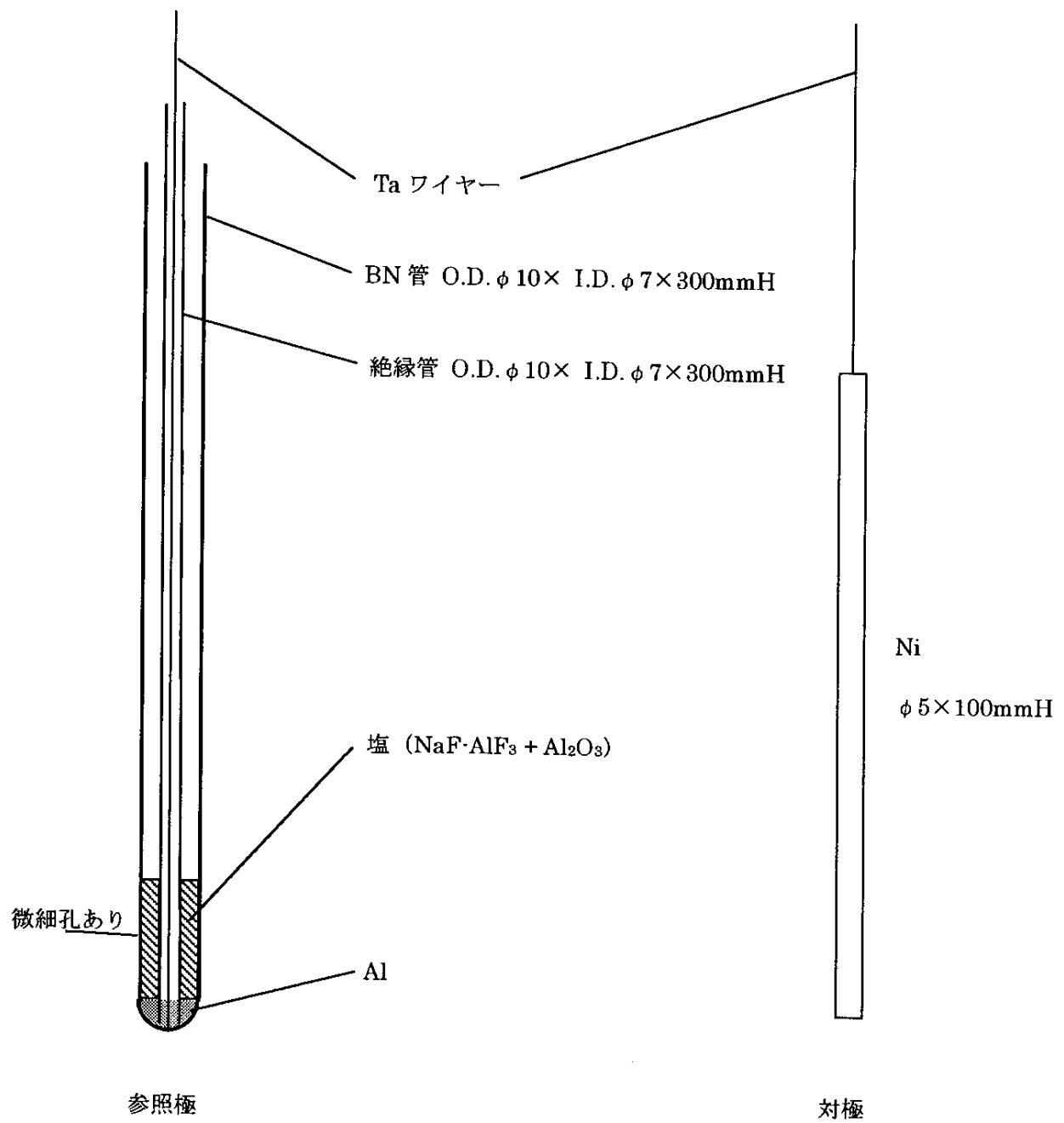
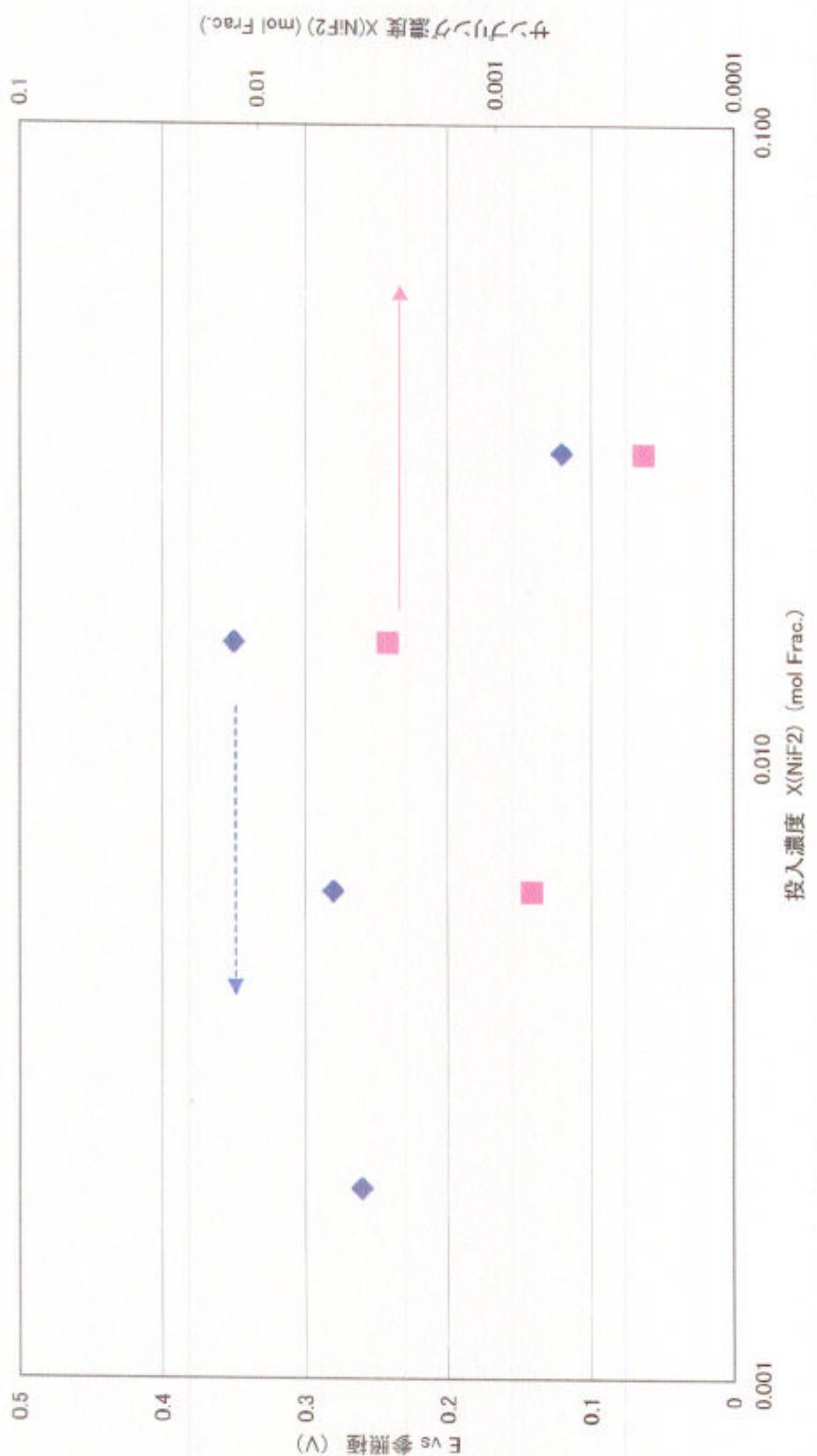


図 4.5 電極概念図



図 4.6 参照極外観写真



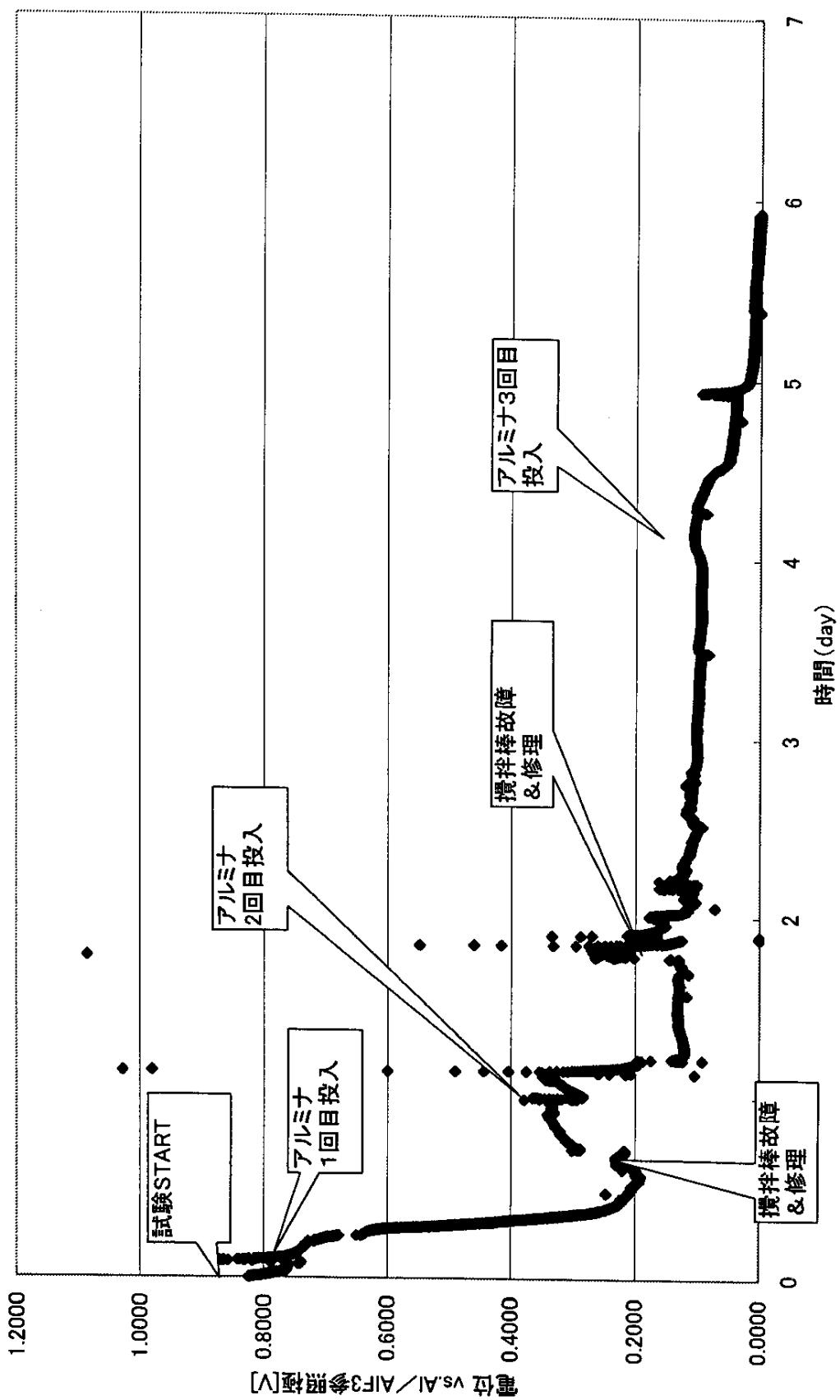


図4.8 アルミナ濃度依存性試験

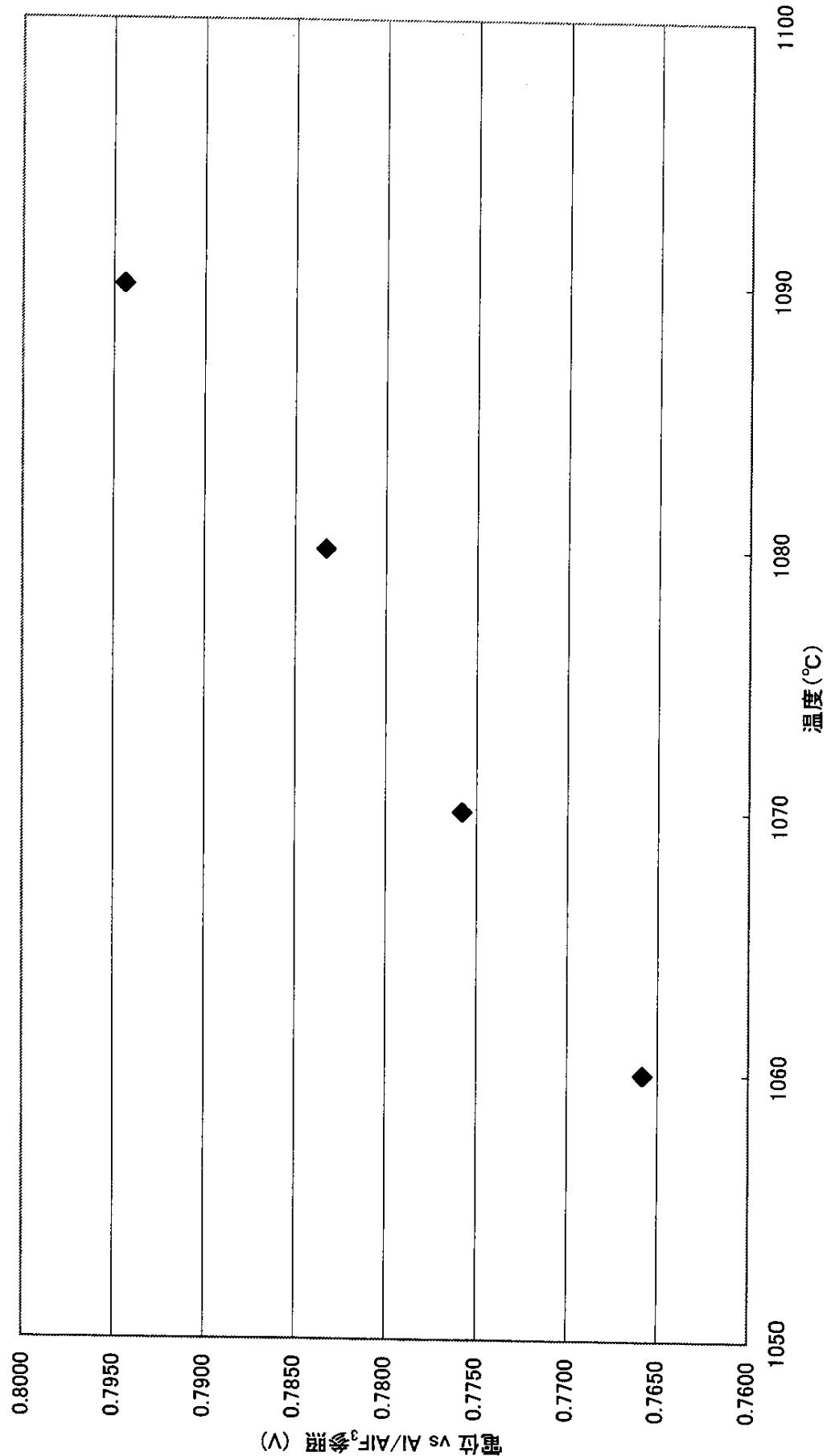


図4.9 溫度依存性

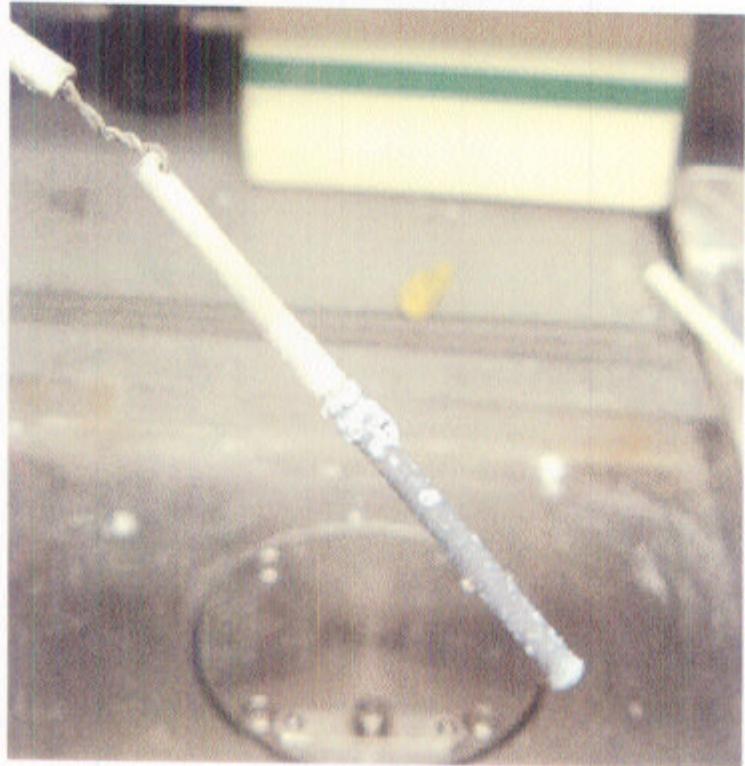


図 4.10 起電力試験後の Ni 電極

5. あとがき

NaF-AlF₃-Al₂O₃-NiF₂系にて、 Ni(0) / Ni(2) の平衡電位について以下の試験を行った。

①平衡電位測定試験（NiF₂ 濃度依存性試験）

② Al₂O₃ 濃度依存性試験

これらの試験により Al₂O₃ 共存系においては、 Al₂O₃ に起因する酸素イオンにより溶融塩中の NiF₂ が NiO に酸化されることが推察される結果を取得した。

また、別途、 Al₂O₃ が存在しない NaF-AlF₃-NiF₂ 系にて Ni(0) / Ni(2) の平衡電位の温度依存性試験を実施したところ、取得した電位データはネルンスト式に従う適切な値となった。このことからも、 Al₂O₃ の存在が、溶融塩中の金属フッ化物の酸化に影響していることが確認できた。

酸化還元電位の準位以上に、アルミナの持つ酸素イオンの影響が支配的であり、 Al₂O₃ 共存系での電解による回収処理は困難である結果となった。これらは、ウランを用いた試験も同様のことが考えられる。

本試験はウラン試験を行う前のコールド試験であり、条件設定や電気セルの改良など、ウラン試験にフィードバックしたものもあり、その意味では十分な成果は上がったと言えよう。

今後の展望、課題については同年度に行ったウラン試験「流動媒体処理の調査」に譲る。

参考文献

- (1) David G. ,Rovert J. G. :Molten salt Technique. Prenum Publishing Corp.
- (2) Thonstad, J. : Electrochim. Acta 15,1569 (1970)
- (3) Mashovests, V. P. and Revazyan, A. A.: J. Appl. Chem. USSR 31, 571(1958)
- (4) Paunovic, M.: Electrochim. Metal 3, 373 (1968)

* 標準生成エネルギーの評価法

今回使用した金属フッ化物は、試験温度（約 1000 ℃）の範囲では固体であるが、 $\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ 溶融塩中では溶解し、液体状態となる。そこで活量係数を計算する際に基準とする標準生成自由エネルギーの基準状態を、固体結晶状態の代わりに、過冷却液体状態とする。以下過冷却液体状態での希土類塩化物の標準生成自由エネルギーの計算法を示す。

各自由エネルギーの間には次の関係が成り立つ

$$\Delta G^0_{\text{liq}} = \Delta G^0_{\text{sol}} + \Delta G^0_{\text{fus}} \quad (1)$$

ΔG^0_{liq} : 過冷却液体状態での標準生成自由エネルギー

ΔG^0_{sol} : 個体結晶状態での標準生成自由エネルギー

ΔG^0_{fus} : 融解による自由エネルギー変化

は以下の手法によって計算する。

比熱 C_p は温度の関数として、通常次式のように表現される。

$$C_p = a + bT - c/T^2 \quad (2)$$

T : 絶対温度

a,b,c : 定数

固体と液体の比熱の差を ΔC_p とすると

$$\Delta C_p = (\Delta a) + (\Delta b)T - (\Delta c)/T^2 \quad (3)$$

両辺を積分すれば

$$\int C_p dt = \Delta H_{\text{fus}}^0 \quad (4)$$

$$= H^0 + (\Delta a)T + (\Delta b/3)T^2 + (\Delta c)/T \quad (5)$$

H^0_{fus} : 融解エンタルピー変化

なお、 ΔH^0 は、融点における融解エンタルピーから計算される定数である。ここで熱力学関係式より

$$\frac{d(\Delta G_{\text{fus}}^0/T)}{dT} = -\frac{\Delta H_{\text{fus}}^0}{T^2} \quad (5)$$

(4) 式を上の関係式に代入して両辺を積分すると

$$\Delta G_{fus}^0 = IT + \Delta H_0 - (\Delta a)T \ln T - \frac{(\Delta b)}{2} T^2 + \frac{(\Delta c)}{2T} \quad (6)$$

なお、I は (6) 式で融点における $\Delta G_{fus}^0 = 0$ として得られる定数である。

ΔG_{sol}^0 、定数 a、b、c 及び融点での融解エンタルピーは、詳細に測定されており、これらの数値を (6) 式に適用して ΔG_{fus}^0 を得、さらに (1) 式から ΔG_{liq}^0 を計算することができる。

ショウセラム[®] UHS

窒化ホウ素焼結体



販売技術資料
F-40-1

概要

ショウセラム[®] UHSは六方晶窒化ホウ素(hBN)のホットプレス焼結体であり、機械加工が容易な唯一のセラミックス材料として複雑な形状の製品に適しております。

また、熱伝導率が高いにもかかわらず高電気絶縁性を示す等、ユニークな特性をもっており、耐熱・耐蝕・耐熱衝撃性材料として幅広い分野でご使用いただいております。

特長

1. 热的安定性

窒素加圧下3000°Cまで安定で、不活性雰囲気下では2200°Cまで使用可能。また、熱膨張率が小さく熱伝導率が大きいために熱衝撃性にすぐれ熱的にきわめて安定。

2. すぐれた耐蝕性

ほとんどの有機溶剤、腐蝕性の化学薬品に対して安定であり、ほとんどの溶融金属、溶融ガラスにも濡れない特性を有する。

3. すぐれた電気特性

体積固有抵抗が大きく高温においても電気絶縁性、耐電圧にすぐれており、誘電率、誘電損失は高周波領域まで変化が少ない。

4. 潤滑作用

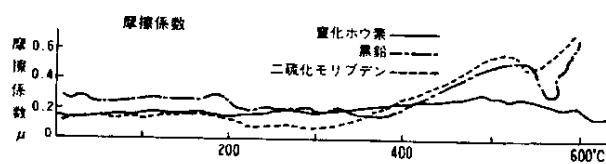
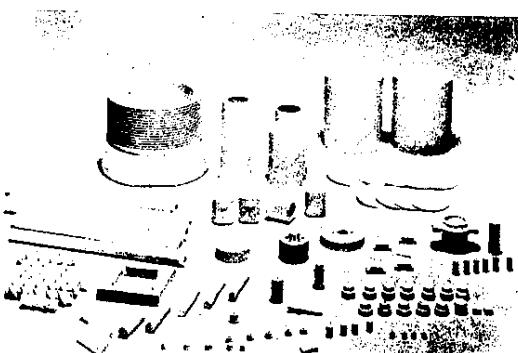
潤滑性が良好で高温まで安定しており、空気雰囲気下で900°C位まで摩擦係数が安定。

5. 機械加工が容易

容易に乾式で旋盤・フライス盤・ホール盤等により機械加工が可能で、ご要望どおりの形状に加工が可能。また、仕上精度は0.01mm程度まで可能。

6. その他

中性子吸収能力が高く、赤外線マイクロ波の透過性、蛍光特性など興味ある特性をもっているユニークな材料。



各種潤滑剤を空気中・白金上で摩擦係数について検討したものです。

摩擦係数の温度変化(空気中)

用途

六方晶窒化ホウ素(hBN)は、そのすぐれた特性により、ガラス加工、冶金用離型材、耐火材の添加剤、プラスチック強化用添加剤、電気絶縁用充てん材、複合メッキ等々、幅広い分野でご使用いただいておりますが、その典型的な用途例の一覧は次のとおりです。尚、使用適合製品の表示は次のとおりです。

UHS——六方晶窒化ホウ素成形体(ショウセラム)

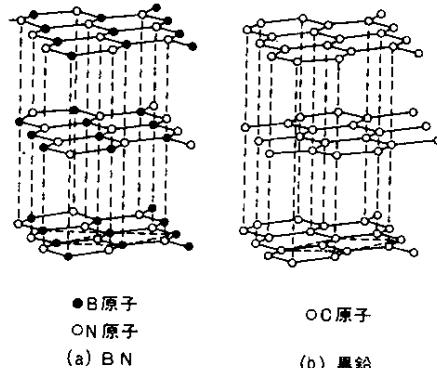
UHP——高純度六方晶窒化ホウ素粉末(ショウビーエヌ)

特 性		電気絶縁性に優れる	機械加工性に優れる	耐蝕性に優れる	熱的に安定である	潤滑作用がある	そ の 他
用 途		●高絶縁性 ●低誘電性 ●低損失	●均質 ●仕上精度良	●化学的不活性 ●耐薬品性 ●溶融メタル、 ガラスに濡れない	●熱膨張小 ●熱伝導大 ●高温強度大 ●耐スポーツリ ング大	●白色である ●高温潤滑	●蛍光特性 ●硼素含有 ●中性子吸収能 ●赤外、マイク ロ波透過
溶融金属関係	●るつぼ・治具 ●ポート・パイ プ ●バルブ・栓		UHS	UHP UHS	UHS		
ガラス関係	●潤滑材・離型 材・成型材 ●治具		UHS	UHP UHS	UHS	UHP UHS	
電子工業分野	●半導体拡散源 ●放熱シート ●高周波電気絶 縁材 ●遮蔽材	UHP UHS	UHS	UHP UHS	UHP UHS		UHS
高熱冶金工業関係	●耐熱・耐蝕・ 断熱部材 ●潤滑材 ●離形材		UHS	UHP UHS	UHS	UHS	
各種添加物	●耐火材・プラ スチックス ●複合メッキ	UHP		UHP	UHP	UHP	UHP
各種精密実験	●原子炉関係 ●ロケット部品 ●蛍光材料	UHP UHS	UHS	UHP UHS	UHP UHS	UHP UHS	UHP UHS
硼化物合成原料							UHP UHS

六方晶窒化ホウ素(hBN)の基礎物性値

項目	
外観	白色
化学式	B N
真比重	2.27 g / cm ³
結晶系	六方晶系
融点	3000°C ~ 3400°C (N ₂ 加圧下)

結 晶 構 造



代表的特性値

項目	製品の種類	UHS-D	UHS-FL
密度 (g / cm ³)		1.95	1.92
ショアーハード度 (Hs)		24	18
曲げ強度 (kg / cm ²)		650	420
圧縮強度 (kg / cm ²)		900	570
弾性率 (kg / cm ²)		4.2×10^5	4.0×10^5
熱伝導率 (cal / cm · sec · °C)		0.08(R.T)	0.18(R.T)
熱膨張係数 (1 / °C) (R.T ~ 1000°C)		0.7×10^{-6}	0.86×10^{-6}
固有比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		1×10^{14} (RT)	1×10^{14} (RT)
誘電率 (1 MHz)		4.0	3.5
誘電損失 ($\tan \delta$)		1×10^{-3}	5×10^{-4}
耐電圧 (KV/mm)		35	40
化学成分	B N (%)	95	99.5
	バインダー	B ₂ O ₃ · CaO	バインダーレス

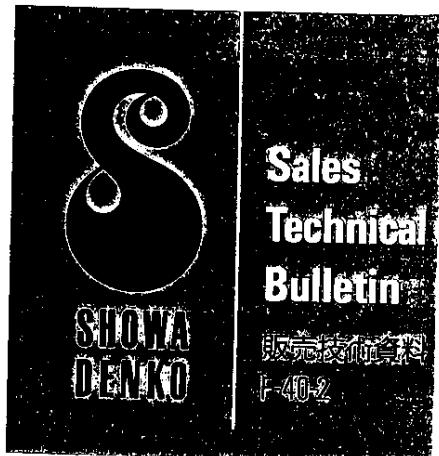
注文方法

ご用途に応じて、使用図面にて形状等につきご相談下さい。

ショウセラム[®] UHS

窒化ほう素焼結体

特性値比較表



セラミックス焼結体との特性値比較

品種 特性	ショウセラム		電極用 黒鉛	Al ₂ O ₃ 磁器	SiC 焼結体 (NS)	Si ₃ N ₄ 焼結体 (RB)
	UHS-D	UHS-FL				
外観	白色光沢 緻密質	白色光沢 緻密質	黒色光沢 緻密質	白色緻密質	黒色緻密質	灰色緻密質
主成分含有量 wt%	BN 95	BN 99.5	C 99	Al ₂ O ₃ 99	SiC	Si ₃ N ₄
比重 g/cc	1.95	1.92	1.7	3.9	3.1	2.9
熱的特性	急熱急冷可能範囲 °C	>1500	>1500	>1500	200	400
	大気中 °C	~950	~950	~500	~1600	~1600
	不活性 雰囲気中 °C	~2200	~2200	~2800	~1600	~2100
機械的特性	熱伝導率 (R.T) cal/cm·sec·°C	0.08	0.18	0.25~0.58	0.06	0.16
	熱膨張係数 R.T~1000°C × 10 ⁻⁶ /°C	0.7	0.86	1~3.5	7.7	4.2
電気的特性	硬度(モース) (ショア)	2 24	2 18	2~3 20~40	9	>9
	曲げ強度 kg/cm ²	650	420	80~200	3100	4900
	圧縮強度 kg/cm ²	900	570	330~650	—	—
	弾性係数 kg/cm ²	4.2 × 10 ⁵	4.0 × 10 ⁵	0.5~ 1.2 × 10 ³	3.5 × 10 ⁶	4.0 × 10 ⁶
	誘電率 (1MHz)	4~5	3.5	—	9.8	—
	誘電損失 tan δ (1MHz)	1 × 10 ⁻³	5 × 10 ⁻⁴	—	—	—
	固有比抵抗 (R.T) Ω·cm	>1 × 10 ¹⁴	>1 × 10 ¹⁴	0.5~ 1.2 × 10 ⁻³	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴
	耐電圧 KV/mm	35	40	—	20	—

ショウセラム[®] UHS

窒化ほう素焼結体

特性値



販売技術資料
F-40-4

耐酸化性・吸湿性・耐蝕性(代表例: UHS-D)

1. 空気中における酸化重量減少(mg/cm^2)

保持時間 (Hr)	重量減少	
	700°C	1000°C
2	0.014	0.35
10	0.062	0.85
30	0.138	4.80
60	0.235	10.00

2. 吸湿重量增加(mg/cm^2)

時間(Hr)	重量増加
2	0.23
5	0.29
10	0.32
50	0.44
100	0.55

②試片10mmφ ×50mm・20°C・湿度80%

3. 薬品耐蝕性

浸漬液	重量減少(mg/cm^2)	浸漬後曲げ強度※
濃硫酸	0	100
20%硫酸	10.7	60
濃磷酸	1.3	23
濃フロ酸	17.5	65
発煙硝酸	8.9	70
20%苛性ソーダ	8.9	82
四塩化炭素	1.3	20
ガソリン	1.6	100
ベンゼン	0.4	100
95%アルコール	14.6	48
アセトン	13.0	32

※浸漬前曲げ強度を100とする

※浸漬時間 168Hr

4. 対溶融金属反応性

4-1. 対溶融金属耐蝕性

金 属	温 度(°C)	雰 囲 気	反 応 性
Cu	1180	Vac	No
Ag	1060	Vac	No
Mg	750	Argon	No
Zn	520	Argon	No
Al	760	Vac	Negligible
In	260	Argon	No
Si	1530	Vac	Slightly
Ti	1920	Argon	Reacted
Ge	1060	Vac	No
Zr	1850	Vac	Reacted
Sn	330	Argon	No
Pb	430	Argon	No
Sb	730	Argon	No
Cr	2000	Vac	Reacted
Mo	2000	Vac	Reacted
Mn	1350	Vac	Negligible
W	2000	Vac	Reacted
Ta	2000	Vac	Reacted
Fe	1640	Vac	Slightly
Co	1600	Vac	Slightly
Ni	1550	Vac	No
Pt	1870	Vac	Reacted

4-2 対溶鋼耐蝕性(低炭素鋼)

溶 鋼 温 度 (°C)	溶鋼中の「B」濃度(%)	溶解速度 (mg/cm ² · sec)
1610	0	0.0886
	0.423	0.0825
	0.885	0.0639
1685	0	0.145
	0.472	0.124
	0.973	0.0826
	1.469	0.0601
1760	0	0.421
	0.469	0.293
	1.950	0.180

昭和電工株式会社 セラミックス事業部

第二営業部 機能材グループ

〒399-6461 長野県塩尻市大字宗賀1 TEL:(0263)52-0976 FAX:(0263)52-0923

ショウセラム[®] UHS

窒化ほう素焼結体

特性値



特性値の温度依存性

1. 比重量(g / cm³)

温 度 (°C)	UHS-D	UHS-FL
R T	1.950	1.920
200	1.946	1.916
400	1.945	1.916
600	1.946	1.916
800	1.945	1.915
1000	1.944	1.914

2. 比熱(cal / g·°C)

温 度 (°C)	UHS-D	UHS-FL
R T	0.19	0.19
200	0.28	0.28
400	0.36	0.36
600	0.40	0.40
800	0.43	0.43
1000	0.45	0.45

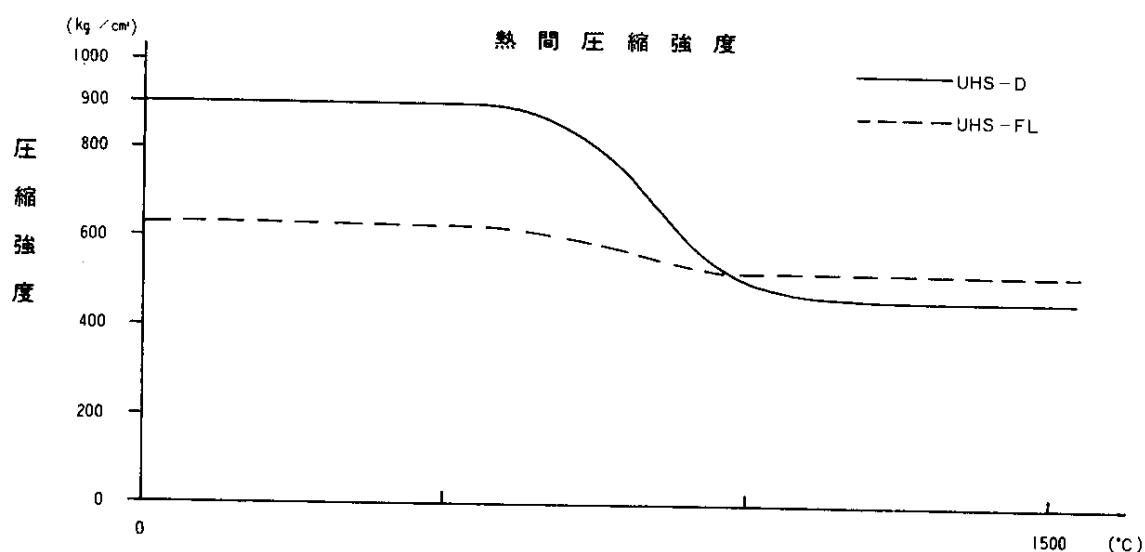
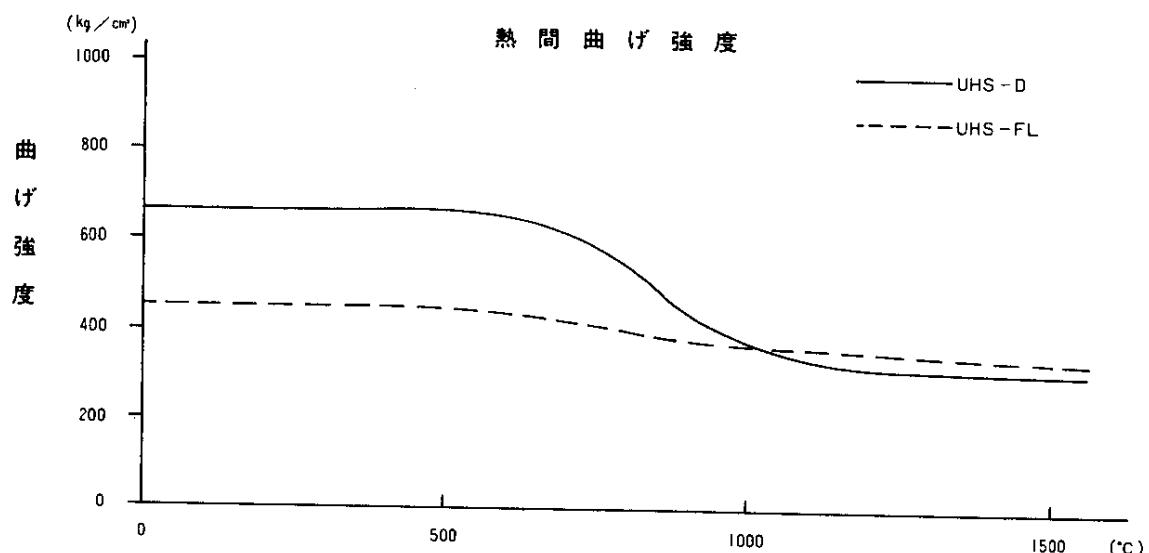
3. 固有比抵抗(Ω · cm)

温 度 (°C)	UHS-D	UHS-FL
R T	1×10^{14}	1×10^{14}
200	5×10^{11}	5×10^{11}
400	1.2×10^{10}	2×10^{10}
600	5×10^8	3×10^9
800	1.2×10^7	2×10^8
1000	1.8×10^5	1×10^7

4. 热伝導率(cal/cm·sec·°C)

温 度 (°C)	UHS-D	UHS-FL
R T	0.077	0.183
200	0.070	0.167
400	0.066	0.156
600	0.060	0.142
800	0.056	0.135
1000	0.055	0.130

5. 曲げ・圧縮強度の温度特性



昭和電工株式会社 セラミックス事業部

第二営業部 機能材グループ

〒399-6461 長野県塩尻市大字宗賀1 TEL:(0263)52-0976 FAX:(0263)52-0923

添付資料－3

* 热力学平衡計算

水晶石溶融塩系にアルミナとフッ化ニッケル、ニッケル、が存在する時、無限時間後の存在比の変化を熱力学計算コード（MALT2：日本熱測定学会）にて計算した。初期状態と無限時間後の組成を表1に示す。

表1 初期条件と計算結果

組成	初期状態 (mol)	無限時間後 (mol)
Ar	5	5
NaF	3	0.63
AlF ₃	1	0
Al ₂ O ₃	0.3	0
Ni	3	3
NiF ₂	0.001	0
NiO	-	0.001
NaAlO ₂	-	0.45
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	-	0.38

投入した NiF₂ は全量酸化する。Ni は計算上酸化しない。