TN241 77－29

制御棒材料検討会
memo－02

本資料は　年　月　日付けで登録区分、
変更する。
01.11.30 [技術情報室]

分置

第２回制御棒材料検討会
報　告

1977年10月

動力炉・核燃料開発事業団
高速増殖炉開発本部

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

〒319-1184　茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部　技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

第2回制御棒材料検討会報告*
要　　旨

この報告は，昭和52年7月28日に行なわれた高速炉用制御棒材料検討会での報告および討論をまとめたものである。報告内容は高速実験炉および原型炉の制御棒設計主要目およびB_4Cの製造メーカからの製造法等の差によるペレット特性のちがい。大学側からは希土類元素（主としてEu_2O_3）に関するものである。他に海外文献からの報告がなされた。B_4C ペレットの炉外評価試験(Ⅲ)の報告において加熱試験後B_4C の分析を行なったところ，Total B＋C量が少なかった点に関しては，メーカー2社および動・燃事業団の3者で分析を行ない検討を行なうこととなった。

1977年10月1日

実施責任者　植松邦彦**
取りまとめ担当　今野広一**

---

*　本報告集録資料には，投稿前及び評価検討をさらにする必要のあるデータが含まれているため引用はさけて下さい。

**　動力炉・核燃料開発事業団　高速増殖炉開発本部

N241 77-29
1977年10月
録区分
2001.11.30
変更表示

目　　次

1. 第2回制御棒材料検討会議事録 …… 1

2. 制御棒材料としての希土類元素－Eu_2O_3 について …… 11

3. 高速実験炉「常陽」用制御棒設計主要目 …… 27

4. 高速実験炉「常陽MK－Ⅱ」用制御棒設計主要目 …… 39

5. 高速原型炉「もんじゅ」用制御棒設計主要目 …… 45

6. B_4C ペレットのCharacter について …… 57

7. B_4C ペレットの製造及び特性について …… 69

8. B_4C ペレット炉外評価試験(Ⅱ) …… 97

9. FFTF reference B_4C のHe 放出挙動 …… 111

資　料　FFTF の制御棒製作の概要 …… 121

付　録　中性子吸収材料の科学技術及び評価 …… 127

T
N241 77-29
1977年10月

登録区分
2001.11.30
変更表示

1　第2回制御棒材料検討会議事録

○日　　時　；　昭和52年7月28日(木)13時30分～16時

○場　　所　；　動・燃事業団　第2会議室

○出 席 者　；　東京工業大学；鈴木弘茂，丸山忠司
（敬称略）

電気化学工業㈱；中島隆，渡辺修三，志儀忠輔

三菱金属中央研究所；中井英一郎，駒田紀一

動・燃事業団　東海；田中康正

大洗；伊藤正彦，郡司泰明

本社；岡田健，斉藤蔚，今野広一

（記録；今野広一）

○配布資料*　；　資料2－1　制御棒材料としての希土類元素－Eu_2O_3 について

（東京工業大学　丸山忠司，鈴木弘茂）

資料2－2　高速実験炉「常陽」の制御棒設計主要目

（大洗工学センター実験炉部技術課　郡司泰明）

資料2－3　高速実験炉「常陽MK－Ⅱ」の制御棒設計主要目

（高速増殖炉開発本部　宮川俊一）

資料2－4　高速原型炉「もんじゅ」の制御棒設計主要目と制御棒材料

（B_4C）の設計仕様の変遷について

（高速増殖炉開発本部　斉藤蔚）

資料2－5　B_4C ペレットのCharacter について

1. $^{N}B_4C$ ペレットの結晶粒径と気孔分布

2. B／C ratio の変化について

（電気化学工業株式会社　志儀忠輔）

資料2－6　B_4C ペレットの製造及び特性について

（三菱金属中央研究所　駒田紀一）

資料2－7　B_4C ペレットの炉外評価試験（Ⅱ）

（東海事業所技術部検査開発課　田中康正）

資料２－８　B_4C／SUS３１６　両立性試験における被覆管のふくれ及び
FFTF　reference B_4CのHe　放出挙動
（大洗工学センター燃料材料試験部MMF　伊藤正彦）

資料２－９　FFTF　の制御棒製作の概要－Carpenter　社のReport　より
（高速増殖炉開発本部　今野広一）

＊　本報告書に集録，集録の際一部加算修正

1－1　前回議事録の確認　　（高速増殖炉開発本部　今野広一）

前回（第1回）議事録及び報告資料については「N241　77－10　第1回制御棒材料検討会報告」として印刷し配布した。この報告書の付録として「制御棒用B_4C ペレットに関するデータの現状」と題して，物性データを収録しておいた。今後もデータの収録を行なってゆく予定なので，新しいデーター，実験値等を入手した場合は，今野まで送ってほしい。

1－2　制御棒材料としての希土類元素－Eu_2O_3について　　（東京工業大学　丸山忠司）

○一般に出発母塩と仮焼条件が焼結し易い粉末を得る重要な因子 → 水酸化物，硝酸塩，蟻酸塩，蓚酸塩および酢酸塩を仮焼して得られたEu_2O_3 粉末の焼結性を検討 → 水酸化物からのEu_2O_3 粉末が最も焼結しやすい。

○結晶型としては3種類。低温型の立方晶（C型），高温型の単斜晶（B型）さらに高温で安定な六方晶（A型）。

○C型からB型への転移は約1100℃で不可逆的である。

○熱伝導率は室温で0.008 cal/cm・sec・K でB_4C の約1/10。熱膨張率は10.3×10^{-6} K^{-1}（0～1200℃）でB_4C の約2倍。

○Eu_2O_3／SUSの両立性は800℃以下なら問題がないようである。

（斉藤）　C型（低温型）→ B型（高温型）転移において，約9％の密度増加（体積減少）が生じるとのことだが，ペレットの場合，ペレットの径方向の収縮は生じるのか？

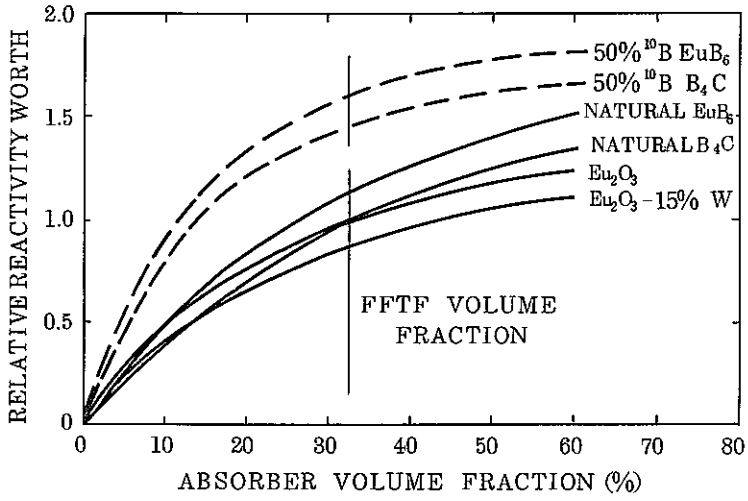
（丸山）　ペレット化した場合，大部分B型になってしまうからこの問題はない。転移（遅鈍型）は焼結の進行の最中におこるから，昇温速度を適当に制御することによって収縮き裂の発生は防止できる。

（鈴木）　ソ連の報告では，C型にCaO を加えて安定化している。C型ペレットの方がB型よりも放射線損傷に強いためと説明している。しかしC型はB型より原子密度が小さくなるのでその点好ましくないと思う。ステンレス鋼との両立性については，FBR で使用する範囲（max. 700℃）では問題がないと思われる。

（鈴木）　Eu は高価なため，安価なGd，Sm を加えたものについてもペレット製造を行ない物性の測定を行なった。今後実用化の評価を行なうためにも，動・燃　核設計グループでGd, Sm を添加した混合ペレットのWorth 及び核的寿命についての計算を行なってほしい。中性子吸収効率を改善する目的でソ連では減速剤入りの制

御材を使用することも考えているようだ。制御棒を安くするうえでも検討の余地があると思われる。

（今野）* Transactions 1977 Annual meeting で K. R. Birney, A. L. Pitner らがAbsorber Materials for Fast Reactor Control Applications という題で報告した中にFFTF での各種制御棒材についてのWorth 評価がなされている。参考のため記載しておく。



Relative absorber reactivity worths in FFTF

1－3 高速実験炉「常陽」の制御棒設計主要目　（実験炉部技術課　郡司泰明）

(1) 制御棒設計主要目

○ B_4C 材　製　法　；　ホットプレス

直　径　；　約１５㎜，高さ　；約２５㎜

密　度　；　約2.3　g／cc　以上

^{10}B濃縮度　；　約９１　w／o

○被覆管　SUS　316　TP

○初装荷用 B_4C 化学分析は全てペレットで分析。取替用については^{10}B濃縮度のみPowder でその他についてはペレットで分析している。

○照射後試験参考用として保管試料を用意しているが，初装荷用については焼結ロットとデータ（分析値，金相など）の対応がつきにくい。

○保管用試験試料サンプリング方法と分析試験用ペレットサンプリング方法の考え方を明確にしておく必要がある。

＊ 議事録作成時に加筆

(2) 被覆管のSwelling について

○SUS316の照射データの範囲内に制御棒用被覆材のSwelling 量も入るであろう。

○参考資料として米国のSwellingの式を使用して計算した結果を図に示す。（被覆管製造仕様も，製造メーカーも異なることになるため，計算結果を直接的には利用できないが参考になるであろう。）

（鈴木） 常陽用ペレットのB／C はいくらになるか？

（志儀） 原料段階でB／C＝4.1～4.2 である。

（鈴木） 制御棒のBowingの問題について今後検討してゆく必要があるのではないか。

（今野） ペレット及び被覆管の温度は，どの程度になるのか？

（郡司） 熱出力50MW炉心では

制御棒被覆管内面 max.～500℃

外　面 max.～450℃

ペレット中心 max.～830℃

熱出力75MW炉心では

制御棒被覆管内面 max.～530℃

外　面 max.～490℃

ペレット中心 max.～940℃

である。

（鈴木） 被覆材のSwellingにおいても（n，α）反応によるVoid Swellingの場合，高温でVoid Swellingの低下が生じ無いのではないか？

（伊藤） 750℃以上では，電顕観察の結果，Void が消失してしまうことが観察されている。

1－4 高速実験炉「常陽MK－II」の制御棒主要目 （高速増殖炉開発本部 今野広一）

○宮川俊一氏が説明する予定であったが，安全審査の準備のため出席できず，今野が説明を行なう。詳細についての質問は次回にしてほしい。

○B_4C 材　製　法；ホットプレス

直　径；16.3㎜，高さ；25㎜

密　度；2.14 g/cm³（90%T．D）

^{10}B濃縮度　；　90　w／o

○構造材材質　　SUS316

○「常陽MK－I」制御棒との大きな差はベント型（Top Vent）を採用し$^{10}B_4C$の（n，α）反応によるHe ガス圧の上昇を防いでいることに特徴がある。

○制御棒被覆管内面max．650℃である。

1－5　高速原型炉「もんじゅ」の制御棒設計主要目と制御棒材料（B_4C）の設計仕様の変遷について

（高速増殖炉開発本部　斉藤蔚）

○粗調整棒　　9本

・温度補償用，燃焼補償用，停止余裕用，反応度の誤差用

・スクラム機能あり

○微調整棒　　3本

・出力補償用，運転余裕＋バイト

・スクラム機能あり

○安　全　棒　　4本

・事故時挿入反応度補償用，停止余裕用

・スクラム機能あり

○後備炉停止棒　3本

・温度補償用，事故時挿入反応度補償用，停止余裕用，出力補償用

・スクラム機能あり

○設計温度

調整棒被覆管	620℃
安全棒被覆管	550℃
後備炉停止棒被覆管	550℃

○中性子吸収材ペレット仕様　（B_4C）

^{10}B濃縮度　；　34 w／o　（調整棒）

85 w／o　（安全棒，後備炉停止棒）

製作密度　；　95％T．D

○制御棒材料の濃縮度，製作密度に変遷が生じた理由は，プラント設計の一部変更およびモーツアルト計画への参加を通じて得た情報によるものである。

（鈴木）　資料が多いので，持ち帰って読んでいただき，次回に質疑応答を行なうことにしたい。

1－6　B_4C ペレットのCharacter について　　（電気化学工業株式会社　志儀忠輔）

○ 90％ T.D 前後で気孔率分布に差がある。よって米国で92％ T.D を取っている点には，何らかの理由があると思われる。

○ 98％ T.D では，やや粒径が大きい。しかし基本的には，原料粉径に依存する結果が得られた。

○ Nat. B_4C については大きな粒径の粉末を得ることが可能であるが，濃縮 B_4C 粉末は，今までの購入経験によれば，微粉末しか入手できない。

○ B rich の方に広大な B_4C がありそうである。よってElliot の状態図に近いと思われる。

○ 原料粉の調合によりB／C ≅ 4.0 に製作することは可能である。

（鈴木）　Elliot の状態図の方が有力であるとの話しであるが，今回報告のデータだけでは，不十分であると思われる。東工大の試験では，m.p がElliotの状態図より低い所にあると思われる。№1資料でペレットのエッチングには，何を使用したのか？エッチング時間が短いのではないか？

（志儀）　98％ T.Dのエッチング写真では，結晶粒界がわかると思われる。85％，92％ T.Dペレットは原料の粒子が殆どそのまま残っている。

（鈴木）　原料粉による影響は，ホットプレス条件を色々変えることにより，影響を生じさせず，結晶粒径をコントロールできるはずである。

（駒田）　B／C≅4.0にするための方法はどのようにしているか？

（志儀）　B／Cの異なる粉末を直接混合することにより行なっている。

1－7　B_4C ペレットの製造及び特性について　　（三菱金属中央研究所　駒田紀一）

○ 焼結法及びホットプレス法の経験がある。

○ 製造に関しては，寸法及び所定密度の達成を中心に行なってきた。

○ 28μ及び9μ程度の粒粉を用いてGreen ペレットを製造し焼結を行なうと，焼結中密度の低下現象を生じた。3μ以下の粉末を用いると焼結中の密度の低下は生じなかった。

○焼結法では最大９０％ T.Dまで達成可能である。

○焼結用粉末にCr,Ni,B_2O_3 ，パラフィンなどの添加物を加えて焼結性の効果を調べた。

○ B／C＞4.0では焼結特性が低下した。

○ホットプレス法では最大９７％ T.D まで製造した。B_4C 粉末の製造方法の差によって最大到達密度に差が生じた。

○電化さんの報告と同様B／C≧4.0でもってBが多くなる程，格子定数が直線的に増加する結果が得られた。

（志儀） Mg 還元によって製造したB_4C 粉末を入手してペレットを製造したが，密度の減少は生じなかった。原料粉末の粒径によるのではないか。

（駒田） 粒径はMg 還元法もカーボン サージ法もほぼ同一の大きさであり。粒径による影響でないと思われる。

（斉藤） ペレットの熱衝撃試験を行なったとのことであるが試験方法は？

（駒田） 例えば５００℃の炉に２分間保持し，次に３７０℃の炉に入れて２分間保持する条件でくり返し行なったものである。

（鈴木） ソ連ではTi やZr を２～2.5％添加しているが，Ti,Zr を入れて焼結性試験を行なったことがあるか？

（駒田） まだ行なっていないが，今後行ないたい。

（鈴木） Swelling ，Heの放出等を考えると色々な添加をこころみた方が良いのではないか。

１－８ B_4C ペレットの炉外評価試験（Ⅱ） （検査開発課 田中康正）

○B／C＝3.5，4.0，4.5をパラメーターとして炉外評価試験を行なった。今回報告分は前回の1,０００hr までのデータに引続き5,０００hr でのデータである。

○5,０００hr 加熱後のB_4C ペレットの分析を行ないB／Cの値を求めた。加熱前に比べてB／Cの値は大きくなっている。

○７５０℃までは，ほとんど被覆管の膨れは認められなかった。８５０℃では膨れが見られた。→ 内径の増加と肉厚の増加（反応層による）による相乗効果のようである。

○加熱後B_4C ペレットを化学分析した結果B＋CのTotal 量は約９０％にしかならなかった。→ 分析法および不純物のチェックが必要。

（志儀）　十分に水分を取ってキャプセルに封入したのか？B_4C は特に水分に弱いので注意する必要がある。

（田中）　B_4C はHe 雰囲気でキャプセルに封入されている。He の純度は非常に良いので水分はないと思われる。

（駒田）　三菱金属から動・燃へ納入したペレットである。納入前にペレットについては十分脱ガスを行なっている。

（田中）　分析方法に問題があるかもしれないので，２社にＢ量及びＣ量の分析を依頼したいのだが？

（電気化学工業，三菱金属中研）　了承した。

（今野）　田中より志儀さん，駒田さんにSample を直接渡たすことにし，分析結果についてはＦＢＲ 本部今野の方へ送ってほしい。Sample に必要な量については，直接田中と話をして決めてほしい。分析結果のつき合わせ，評価検討は次回の検討会で行なうことにしたい。

（鈴木）　ペレットからのSamplingのし方は十分注意し，ペレットの表面層と内部層が十分均一にまじるようにして分析してほしい。

１－９　B_4C／ＳＵＳ３１６両立性試験における被覆管の膨れ及びＦＦＴＦ reference B_4C のHe 放出挙動

（ＭＭＦ　伊藤正彦）

○炉外評価と同様ＪＭＴＲ 照射試験で被覆管の膨れが認められた → 被覆管にふくれが認められる部分の管厚（反応層を含めて）が厚くなっている → 反応層が形成されたことによる。

○ＦＦＴＦ reference B_4C の He 放出挙動についての実験式が発表された（Transaction １９７７ Annual Meeting)ので計算して図に示した。He 放出率は８００℃付近にピーク値があり１０００℃付近から再び放出率の上昇が始まることが示された。

１－１０ ＦＦＴＦ の制御棒製作の概要－Carpenter 社のReport より

（高速炉開発本部　今野広一）

○B_4C ペレットの脱ガスとしては，ピン封入前に９００℃，10^{-4} torr の真空で４時間保持させている。

○脱ガス後B_4C の水分検査をしている。（max. ５０μg／g）

○ Pinに成型後，ピン表面の残留CH＋F量が8×10^{-7} mg／mm^2 以下になるようCleaningしている。

○ Pinは制御棒に組立てられ寸法検査，外観検査終了後ポリエチレンでつつみ，内部をアルゴンガスでパージ後，シールし，コンテナーに入れて輸送される。

○ 以上品質管理体制に万全の努力をしていることがうかがわれる。日本としてもB_4C の製造から制御棒の製作，原子炉への輸送まで含めた品質管理体制の強化が必要と思われる。

1－11　第3回の会議運営について

(1)　第3回　議　案

日時　；　昭和52年10月27日（木）　13時30～

i）炉外評価試験で使用されたB_4C ペレット分析結果の検討（担当；電気化学工業，三菱金属中研，東海事業所技術部分析課）

ii）制御棒の設計について（担当；高速増殖炉開発本部）

iii）制御棒の照射後試験計画について（担当；伊藤）

iv）B_4C，制御棒材料に関するニュース，文献等についての報告（担当；全員）

(2)　第3回テーマとしてi）～iv）について検討，調査を行なう。詳細は会議案内（開催の1ケ月前）にて連絡する。

以　上

N241 77-29
1977年10月

2. 制御棒材料としての希土類元素－Eu_2O_3について

§1 はじめに …… 13

§2 Eu_2O_3 焼結体の製造 …… 13

§3 Eu_2O_3 の相転移について …… 14

§4 Eu_2O_3 の物性 …… 14

§5 高速炉制御材としての利用について …… 14

制御棒材料としての希土類元素－Eu_2O_3について

東京工業大学原子炉工学研究所

丸山忠司，鈴木弘茂

§1. はじめに

希土類元素とくに酸化ユーロピウムは単位体積あたりの核的価値，すなわち速中性子吸収能力が$^{N}B_4C$に匹敵しており，中性子吸収がB_4Cのように（n，α）反応でなく（n，γ）反応であるためHeの放出，ガススエリングがないなどの利点がある。また（n，γ）反応により生成する元素も中性子吸収体であるので反応度価値の減少が小さく長寿命であることから，高速炉制御棒材として有望視されている。

当研究室では昭和49年度より動力炉・核燃料開発事業団の委託を受けてEu_2O_3の焼結の基礎研究，相転移，弾性率，Eu_2O_3－Sm_2O_3－Gd_2O_3混合焼結体等の研究を行なってきた。以下はこれら研究結果のあらましとEu_2O_3を高速炉の制御棒材料として使用する場合の問題点等についてまとめてみた。

§2. Eu_2O_3焼結体の製造

ホットプレス法では1125℃～1500℃，400kg／cm^{2}前後の加圧で比較的短時間に95～100％T．D．の単斜晶ペレットが得られる。常圧焼結法では一般に1500～1750℃で3時間以上の時間で93～96％T．D．のものが得られている。我々の研究では1500℃，1時間の焼結で95％以上の密度を得ることを目標に置いて研究をすすめた。一般に出発母塩と仮焼条件が焼結し易い粉末を得る重要な因子であることが知られている。Eu_2O_3の場合も例外でないと予想されるので，まず水酸化物，硝酸塩，蟻酸塩，蓚酸塩および酢酸塩を市販のEu_2O_3（純度99.99％，信越化学製）から調製し，これら塩類の仮焼から得られたEu_2O_3粉末の焼結性を比較検討した。その結果水酸化物からの図1に示す調合で作られたEu_2O_3粉末がもっとも焼結し易いことがわかった。この原料粉末を用い，1500℃1時間の焼結で97％T．D．のものが得られている。

Eu_2O_3にSm_2O_3，Gd_2O_3を混合して焼結させる実験においても同様に出発母塩として水酸化物を用いて行なった。それぞれの混合比の違いによって最終密度に大きな変化があり，一般にGd_2O_3の含有量が多くなるとともに焼結性が悪くなり，Sm_2O_3が増すと焼結密度も上がる傾向があった。なおEu_2O_3：Sm_2O_3：Gd_2O_3＝50：25：25：mol％において97.5％T．D．のものが得られた。

§ 3. Eu_2O_3 の相転移について

Eu_2O_3 には図２に示すように３種類の多形が存在することが知られていて，そのうちの低温型の立方晶（Ｃ型），高温型の単斜晶（Ｂ型）さらに高温で安定になる六方晶（Ａ型）についてはその結晶構造が良く知られている。そしてEu_2O_3 のＣ型からＢ型への転移は通常１１００℃付近にあり，またこの転移は不可逆的である。そしてこのＣ→Ｂ転移に伴ない約９％の密度増加（体積減少）が起きる。そのためこの立方晶－単斜晶転移は制御棒用焼結ペレットの設計に際し大きな影響をおよぼすものと思われる。なおこの相転移の転移速度は温度ならびに雰囲気に大きく影響され，たとえば空気中では図４に示すような温度依存性をもつ。我々の研究では図５に示すように空気中および真空中で加熱した場合，後者の方が相転移が高温にずれてゆくのが認められた。Ainscough は水素雰囲気中で加熱してＣ→Ｂ転移温度が７５℃ほど高温側に移動することを見出している。この雰囲気の影響としてはEu_2O_{3-x}のように化学量論からのはずれが起き，これが転移温度を高くする原因になっていると考えられる。さらにＣ相粉末の粒度，微量不純物，ひずみなどによっても転移速度は変化する。

§ 4. Eu_2O_3 の物性

Eu_2O_3 のペレットはほとんどがＢ型（単斜晶）であるため立方晶（Ｃ型）についてのデータは少ない。

熱伝導率は室温で０００８ cal/cm•sec• Kと報告されておりこれはB_4C のそれの約１／10程度である。熱膨張率は$10.3\times10^{-6}\ K^{-1}$（０－１２００℃）で$B_4C$ の約２倍である。ヤング率の気孔率依存性は我々の研究によれば次式で表わされる。

$$E = E_0(1-bP)$$

ここで$E_0 = 1.42\times10^{12}\ dyn/cm^2$，$b = 2.0$ である。

希土類セスキ酸化物のヤング率を上式で整理すると密度１００％の時のヤング率E_0 の値は表１，図６に示すようにカチオン半径と直線関係にあり，また気孔率依存性の大きさｂはすべて$b = 2.0$ として表わされる。

Eu_2O_3 の熱伝導率の気孔率依存性もやはり$b = 2.0$ と表わされた。

§ 5. 高速炉制御材としての利用について

(1) 核的特性

天然のユーロピウムには$^{151}_{63}Eu$ と$^{153}_{63}Eu$ がそれぞれ４７.８％と５２.２％含まれており両者とも比較的大きな中性子吸収断面積を有している。そしてそれらは図７に示すような(n,γ)反応

の連鎖をもちしたがって核的価値の低下も少なく制御材としての寿命も長くなる。EBR−Ⅱ炉でEu_2O_3 の核的価値の変化を大ざっぱに見積ったところ図8のようになり，^{10}Bの減少にくらべて全Eu の減少はわずかであり，寿命の長いことが示されている。表3および表4は単位体積当りの中性子吸収の効率を材料別に比較した例である。Eu_2O_3 はこのように核的価値は$^{E}B_4C$ よりは劣るが寿命が長い点から微調整棒材料に適しているといえる。

(2) 照射特性

Eu_2O_3 ペレットの照射実績はあまり多くない。GE のレポートによれば最高２００℃で～2×10^{21} n／cm^2 の熱中性子照射を受けた場合一部き裂の入ったものもあったが，他は大きな組織変化は認められていなかった。ただしX線的には格子の損傷はあり非晶質化していた。ソ連の報告では５㎜φ×５㎜の試料を５２０℃で，中性子補獲密度～5×10^{21} n／cm^3, 全中性子フルエンス～1×10^{22} n／cm^2まで照射したとき体積増加は1.3％で，単斜晶は全く結晶性を失っていて非晶質化していた。しかし大きな組織変化はなくまた被覆管（Cr18Ni10＋Ti）との両立性も良好であった。またEu_2O_3 に少量のCaO を加え低温型である立方晶を安定化するとB型Eu_2O_3 よりも照射安定性が良いと報告している。

(3) 両　立　性

Eu_2O_3 はステンレス鋼と高温で反応し，この温度限界は８００℃ぐらいと思われる。ソ連の報告では表5に示すように７５０℃，７２０時間で加熱しても反応はなかった。（Cr16,Ni16,Mo2,Nb1.2,C<0.1％）１０００℃２５０ 時間ではEu がステンレス鋼中に１００μm拡散した。Eu_2O_3 －Na−SUS では７５０℃，７２０時間でペレット被覆管の双方に反応層ができた。米国のLeitten は９００℃～１２５０℃までＳＵＳ３１６との両立性を調べEu_2O_3 の反応は主にSi 含有量によって左右されると報告している。Martin によればB型Eu_2O_3 は９８０℃，１１８hr で激しく反応しEu はＳＵＳ中15μm入ったと報じている。そして表面にCr の多い化合物の析出を認めている。Wu によれば１０９３℃，２４時間でＳＵＳ３１６と反応し，反応生成物としてEu_2SiO_4 ，$EuSiO_3$ などユーロピウムケイ酸塩の存在を認めている。

(4) そ　の　他

Eu_2O_3 を制御棒として使用する場合，前述のように（n，γ）反応であるためガス放出が無く照射損傷も小さいと考えられる。欠点としては熱伝導度が低い，濃縮ボロンを用

いる場合に比べると吸収効率が劣ることなどである。前者を補うため，Eu_2O_3 に高融点金属を分散させることがソ連で考えられている。この方法で熱伝導度を１０倍位に上げ（Eu_2O_3 は約６ g/cm^3 の密度），６００～８００℃で～１$0^{22}$ n／cm^2 照射した時 B型Eu_2O_3 でスエリング量は３～４％，C型では１～1.5％であった。さらに中性子吸収効率を改善する目的として同じくソ連で減速剤入りの制御材を使用することも考えている。つまり減速材を用いて中性子を減速させることにより，実質的な吸収断面積を増す方法である。減速剤としてZirconium hydride や Yttrium hydride など水素含有量の多いものを使用する（Eu_2O_3 ：７ g/cm^3 ，H：（5～6）×１$0^{22}/cm^3$ ）。このような制御棒の物理的吸収効率は６０％濃縮のB_4C と同等の効率となる。しかし問題点は１年あるいはそれ以上の長期にわたり減速剤中に水素が保持され得るかどうかである。

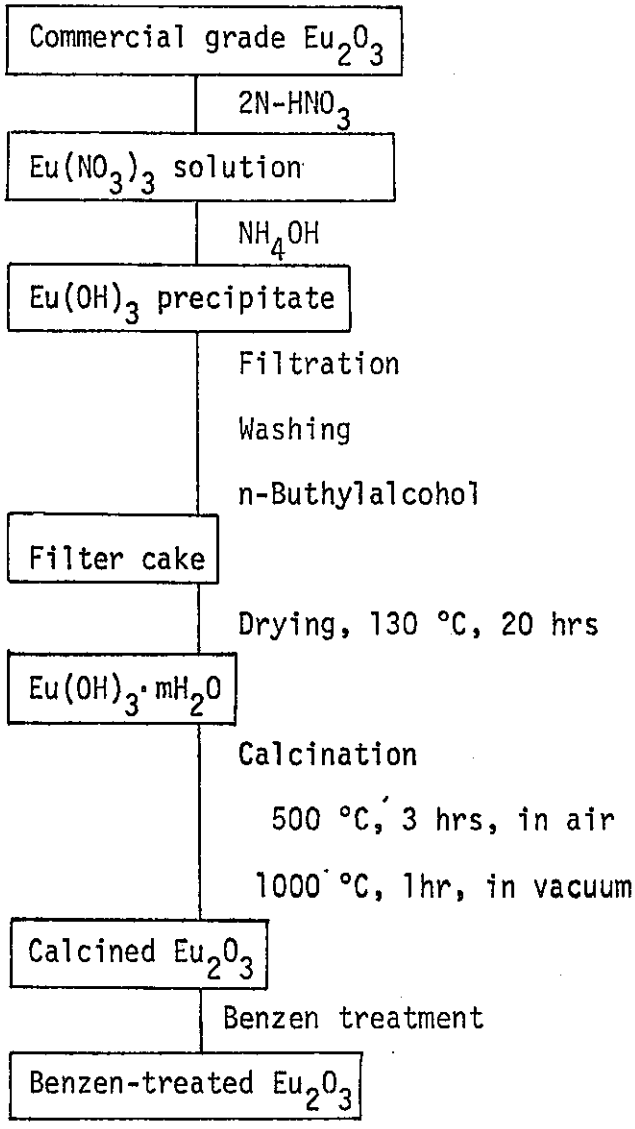


図 1. Eu_2O_3粉末の調製フローシート

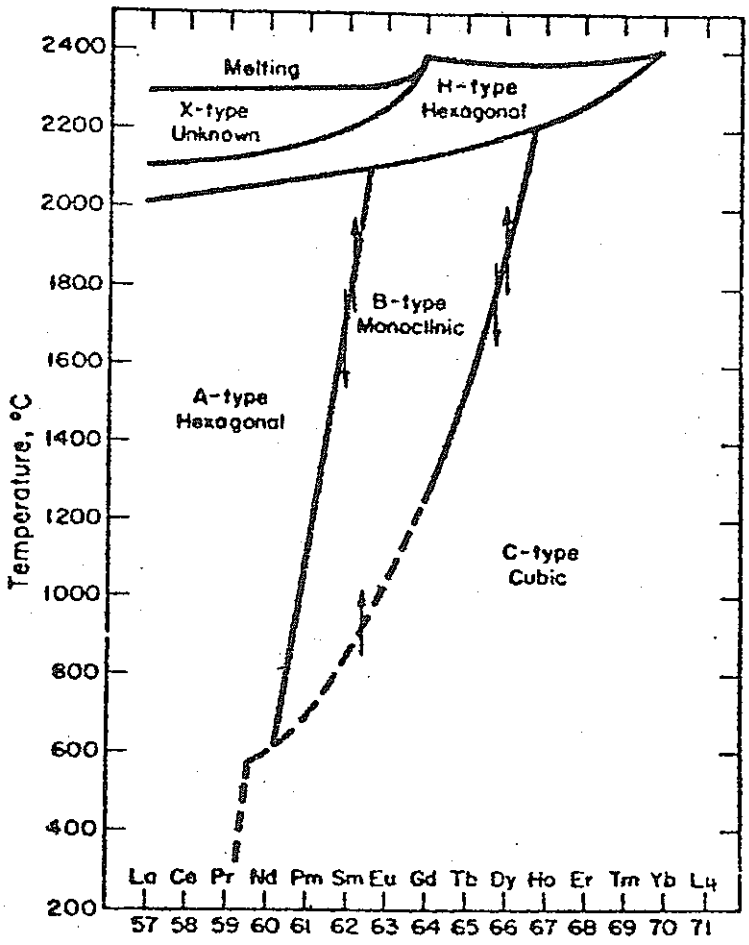


図2　希土類セスキ酸化物の相安定性

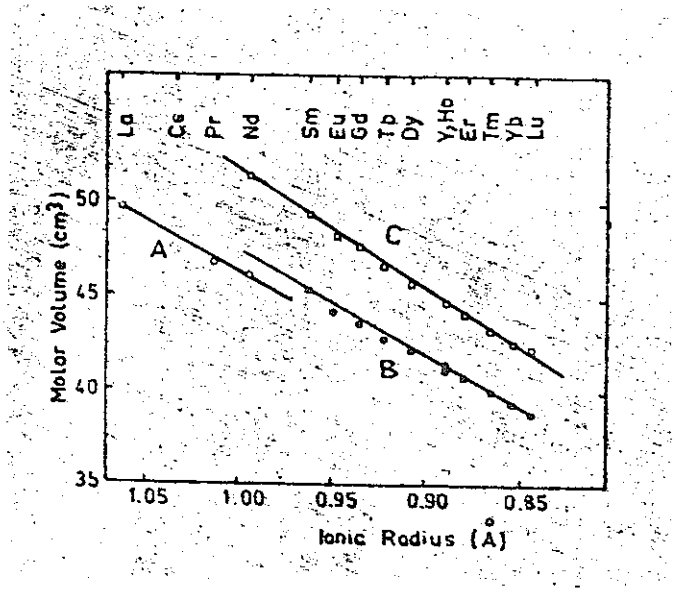


図3.　希土類セスキ酸化物のモル体積

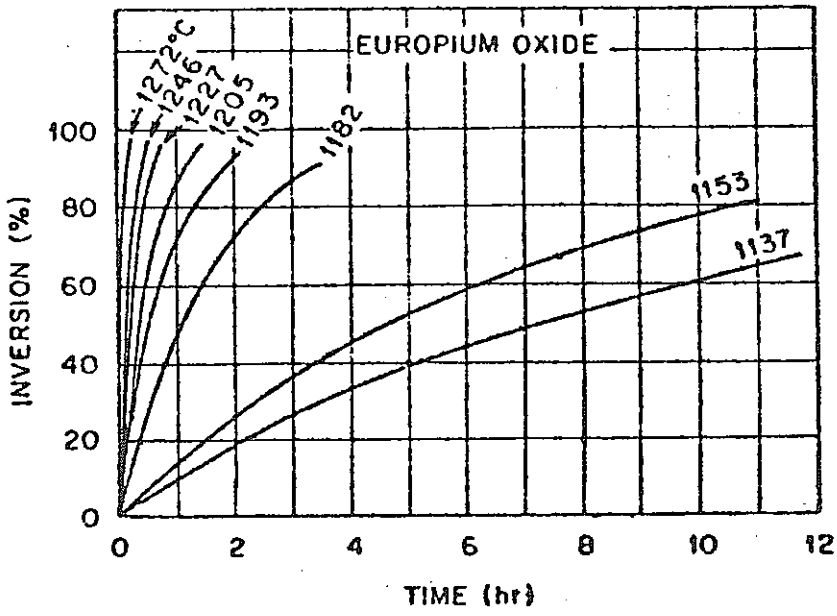


図 4. Eu_2O_3の立方晶から単斜晶への転移速度

Reprinted from the Journal of The American Ceramic Society, Vol. 59, No. 9-10 September-October, 1976
Copyright 1976 by The American Ceramic Society

Sept.-Oct. 1976

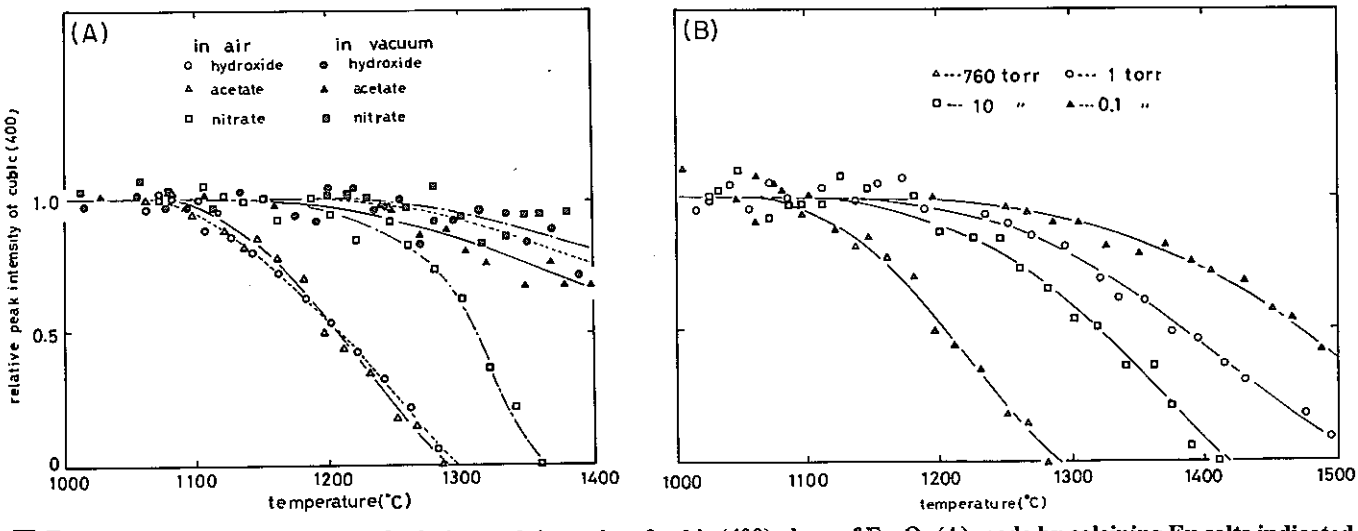


図 5. Temperature dependence of relative peak intensity of cubic (400) plane of Eu_2O_3 (*A*) made by calcining Eu salts indicated and (*B*) made from acetate (as a function of pressure).

表1　理論密度における各種希土類酸化物の弾性率および気孔率依存性

	E_0 (10^{12} dyn/cm^2)	μ_0 (10^{12} dyn/cm^2)	b_1	b_2	crystal structure	cation radius(A)	references
Y_2O_3	1.73	0.67	2.02	1.97	C	0.91	2
Sm_2O_3	1.45	0.55	2.08	1.98	B	1.00	5
Eu_2O_3	1.42	0.54	2.19	1.95	B	0.98	present work
Gd_2O_3	1.50	0.59	1.76	1.75	B	0.97	4
Tb_2O_3	—	—	—	—	—	0.93	—
Dy_2O_3	1.69	0.64	2.13	2.03	C	0.92	2
Ho_2O_3	1.69	0.66	2.09	2.04	C	0.91	2
Er_2O_3	1.75	0.68	2.11	2.10	C	0.89	2
Tm_2O_3	—	—	—	—	—	0.87	—
Yb_2O_3	1.87	0.73	1.99	1.97	C	0.86	3
Lu_2O_3	1.93	0.76	2.27	2.23	C	0.85	6

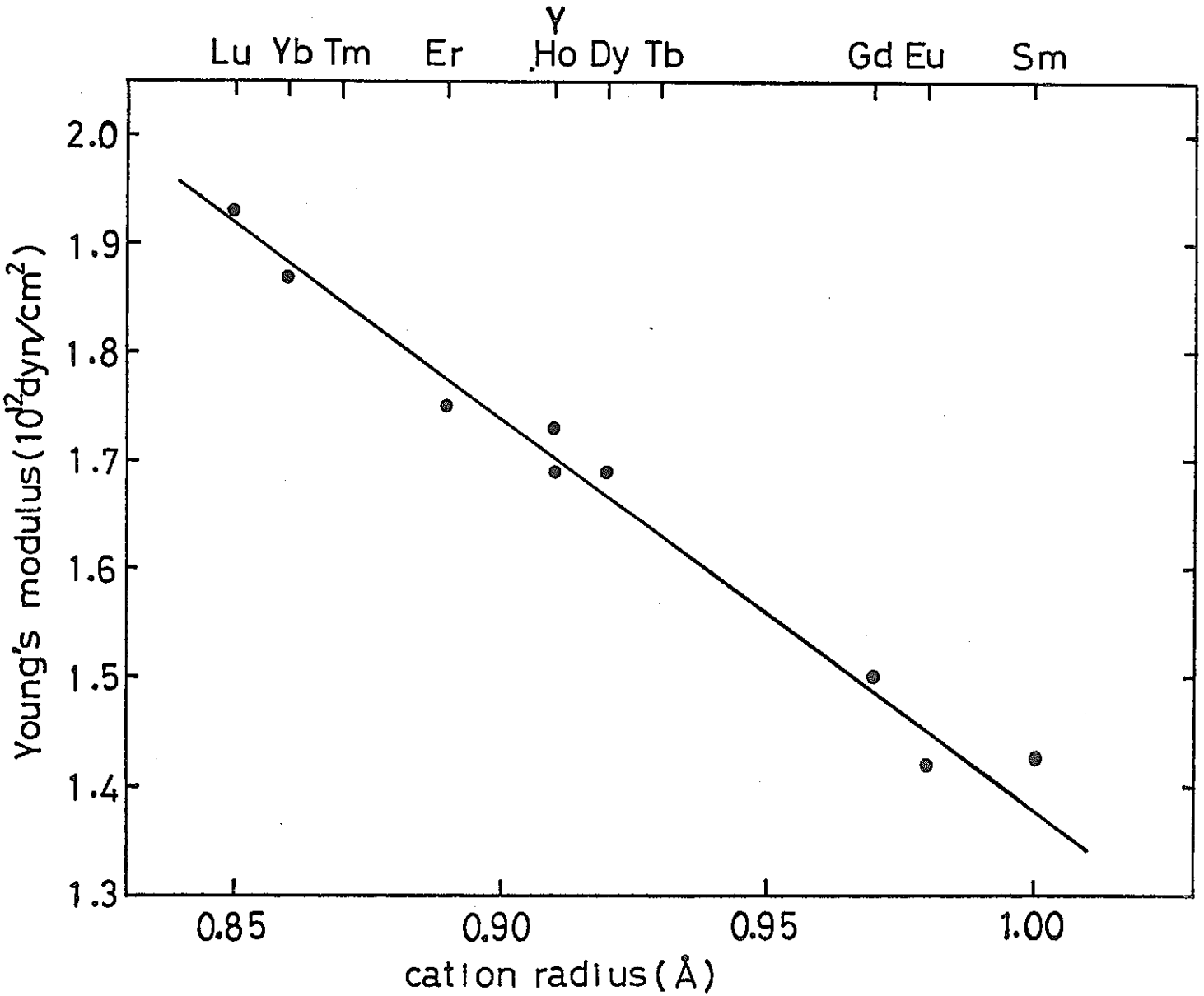


図 6. 希土類酸化物のヤング率とカチオン半径の関係

表 2　高速炉制御材の比較

物　質　名	B_4C	Ta	Eu_2O_3
中性子吸収反応	(n, α)	(n, γ)	(n, γ)
融　点　(℃)	2450	～3000	～2300
密　度　(g/cm³)	2.51	16.6	7.29(立方), 7.95(単斜)
室温における熱伝導度 (cal/cm・sec・℃)	0.08	0.13	0.008
熱膨張係数 (20～1000℃) (1/℃)	5.5×10^{-6}	6.8	10.4
反応度価値[14] (m¢/g) ( )内は文献7	天然 −55.8, ^{10}B −293.8 (天然 −1.720 m$/g)*	−5.83 (−0.143)	−20.6 (−0.705)
単位体積あたり相対比	天然 1.00 (〃 1.00)	0.87 (0.55)	1.19 (1.30)
寿　命	やや短かい(ex. 3～4.5ケ月)	一部連鎖, 10年使っても残3/4	連鎖, 10%減の時間はB_4Cの3倍 (ex, 12ケ月)
核加熱 (W/cm³)	天然 80	300	100
照射特性	He 放出 30～40%(1000℃)+ 4%△V/V(500℃, 1%^{10}B バーンアップ)	+0.3%△V/V(500～600℃, 1×10^{22} n/cm²)	+1.3%△V/V(520℃, 単斜晶は非晶質化 1×10^{22} n/cm²)
ステンレス鋼との両立性	600℃以下。Na が入ると500℃。Cr 被覆すると800℃, 5000hr まで良。	Na が介在すると問題。Mo 被覆すると650℃で良	800℃位。Na が介在すると750℃, 720hr で反応層生成。
コスト ($/ℓb)	天然 20, 92%^{10}B 3600	28	365
1000 MWe の LMFBR での制御棒コスト[6] ($)	天然 21.400 濃縮はEu_2O_3より上	225,000	950,000
使用例	多くの炉	DFR, PFR	BOR−60

＊ 1m$ = 0.417×10^{-3} %△K/K

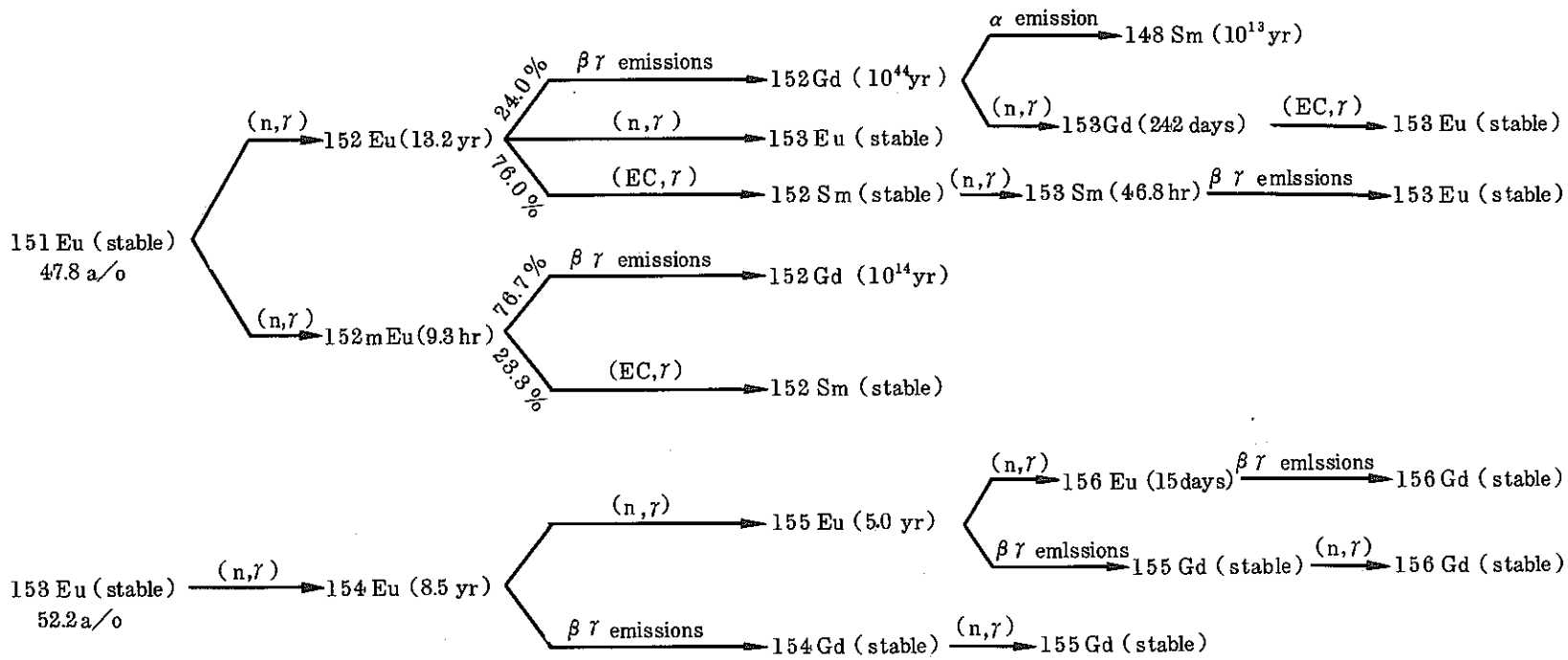

151 Eu (stable)
47.8 a/o
(n,γ)
152 Eu (13.2 yr)
(n,γ)
152m Eu (9.3 hr)
24.0 %
76.0 %
76.7 %
23.3 %
βγ emissions
(n,γ)
(EC,γ)
152 Gd (10^44 yr)
153 Eu (stable)
152 Sm (stable)
152 Gd (10^14 yr)
152 Sm (stable)
α emission
148 Sm (10^13 yr)
(n,γ)
153 Gd (242 days)
(EC,γ)
153 Eu (stable)
(n,γ)
153 Sm (46.8 hr)
βγ emissions
153 Eu (stable)
153 Eu (stable)
52.2 a/o
(n,γ)
154 Eu (8.5 yr)
(n,γ)
155 Eu (5.0 yr)
βγ emissions
154 Gd (stable)
(n,γ)
155 Gd (stable)
(n,γ)
156 Eu (15 days)
βγ emissions
156 Gd (stable)
βγ emissions
155 Gd (stable)
(n,γ)
156 Gd (stable)

図 7.　Eu の連鎖系列

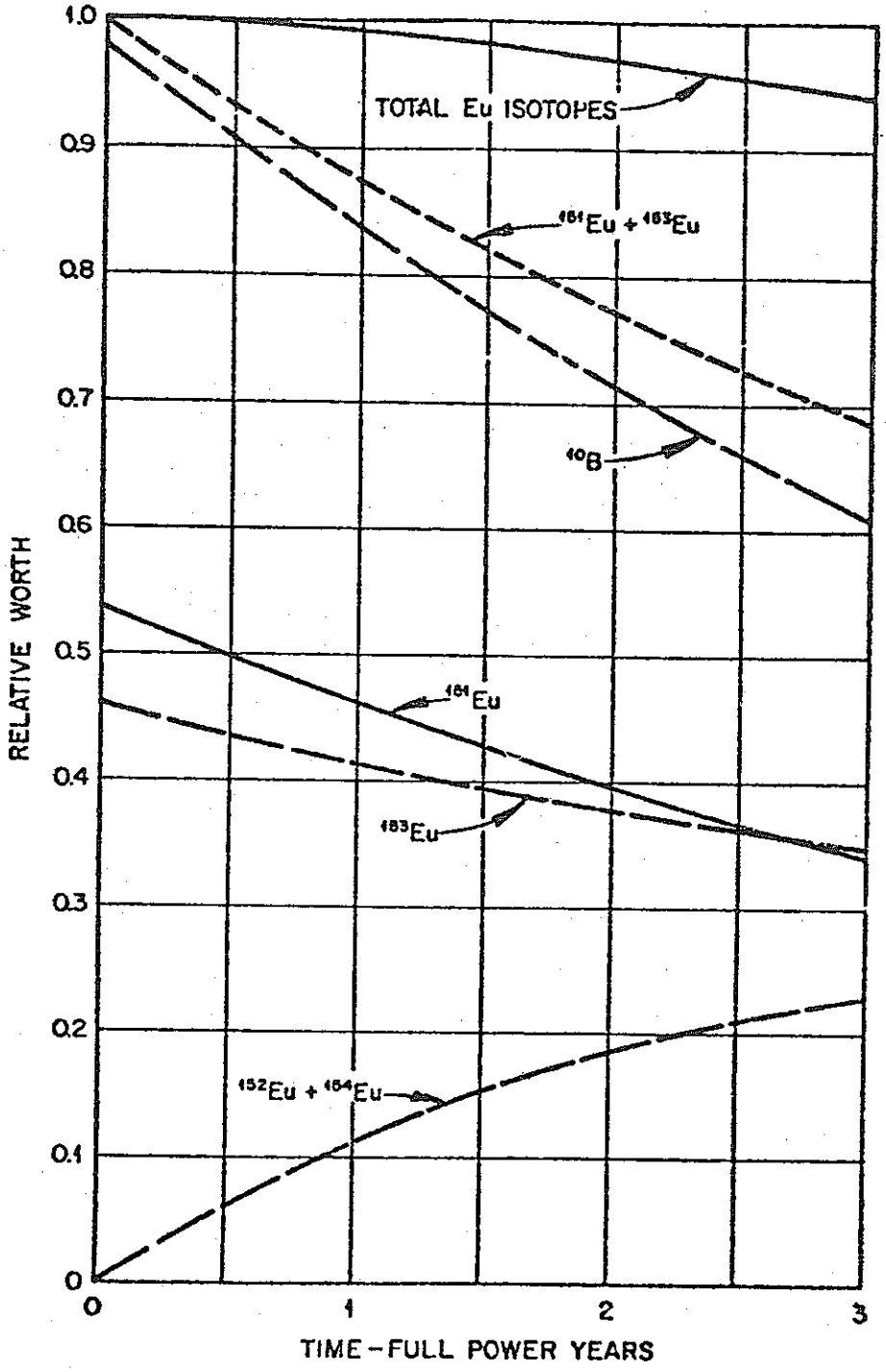


図8. EBR－II炉での制御棒の寿命

表3　高速炉における吸収材の核的価値

原子炉	吸収剤1 cm^3 当りの物理的有効性									
	B_4C 天然	B_4C 80%B^{10}	CrB_2+Ta 80%B^{10}	EuB_6 80%B^{10}	Eu_2O_3 $r=7\frac{g}{CM^3}$	Dy_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3 +Ta $r\,Eu_2O_3=6$	Ta	Re
BOP-60 (BOR-60)	0.25	1.0	0.87	—	0.23	—	0.04	0.1	0.22	—
BH-350 (BN-350)	0.3	1.0	0.87	0.92	0.37	0.1	0.08	0.16	0.37	0.31

表4　吸収材の核的価値

吸　収　材	理論密度 (g/cm^3)	EφC−16の臨界装置における吸収材1 cm^3 の効果 $\frac{\triangle k}{k}\times 10^{-6}$	相対効果
B_4C天然	2.5	12.7	1.00
B^{10}	2.3	61.4 *)	4.83
B_4C30%濃度	2.5	50.6	4.00
EuB_6天然	5.0	17.8	1.40
Eu_2O_3	7.4	163	1.28
Re	21.0	14.2	1.12
ReB_3	10	13.8	1.09
Eu	5.2	13.3	1.05
TaB_2	11.5	12.2	0.96
CrB_2	5.6	10.4	0.82
Li^6	0.5	10 *)	0.79
Ta	16.6	7.0	0.55
W	19.3	3.0	0.24
Nb	8.5	2.0	0.16
U−238	18.9	1.9	0.15
Mo	10.2	1.6	0.13

*) 計算

表5 COMPATIBILITY OF MONOCLINIC EUROPIA AND STAINLESS STEELS (AFTER HEUVEL [126])

Temperature (℃)	Exposure time (h)	Atmosphere	Results
650	2800	80% He/20% Ar	No attack
	5670	80% He/wt% Ar	
750	720	Argon	No attack
	280	80%He/20% Ar	
1000	250	Argon	Europium diffusion into steel for 100 μm

表6 アメリカにおける各種レア・アースの現在の価格と将来の見通し価格 (ドル/ポンド)

	1969年現在	バランスのとれない場合の見通し価格	バランスのとれた場合の見通し価格
軽希土グループ			
CeO_2 90%	1.50	1.00	0.75
99.9	3.50	2.00	1.25
La_2O_3 90	1.00	1.00	0.75
99.99	4.50	3.50	3.00
Pr_6O_{11} 90	14.75	13.00	7.00
99.9	34.00	20.00	12.00
Nd_2O_3 95	3.50	3.50	3.50
99.9	22.50	15.00	8.00
Sm_2O_3 99.9	40.00	25.00	15.00
Eu_2O_3 99.99	475.00	350～425	250～350
Gd_2O_3 99.9	60.00	30～40	15～20
重希土グループ			
Y_2O_3	38.00	15～20	10～15
Tb_4O_7	300.00	100～200	50～150
Dy_2O_3	75.00	30～50	20～30
Ho_2O_3	150.00	60～80	35～45
Er_2O_3	85.00	40～60	25～35
Tm_2O_3	1,250.00	500～750	200～300
Yb_2O_3	175.00	40～60	25～35
Lu_2O_3	3,000.00	750～1,000	500～750

N241 77-29
1977年10月

3 高速実験炉「常陽」用制御棒設計主要目

§ 1. 制御棒の概要 …… 29

§ 2. 制御棒設計主要目 …… 31

§ 3. 制御棒設計条件 …… 32

§ 4. 制御棒の材料 …… 33

§ 5. 参考データ …… 34

○初装荷および取替用B_4C ペレット化学分析結果 …… 34

○安全棒，調整棒B_4C 重量および^{10}B重量 …… 35

○316 Stainless steel の Swelling …… 36

高速実験炉「常陽」用制御棒設計主要目

高速実験炉部技術課　　郡　司　泰　明

§1. 制御棒の概要

制御棒には，安全棒と調整棒があり，安全棒（4本）は原子炉およびプラントの異常状態時に急速かつ安全に原子炉を停止し，調整棒（2体）は起動時および運転時の出力レベルの変更，燃焼に伴う反応度変化に応じ原子炉出力を制御することを目的としている。

安全棒と調整棒は，等量のB_4C 吸収棒を内蔵し保護管の外径，肉厚寸法が異なる以外は同一の構造である。

図1－1に炉心配置図，図1－2に制御棒構造概要図を示す。

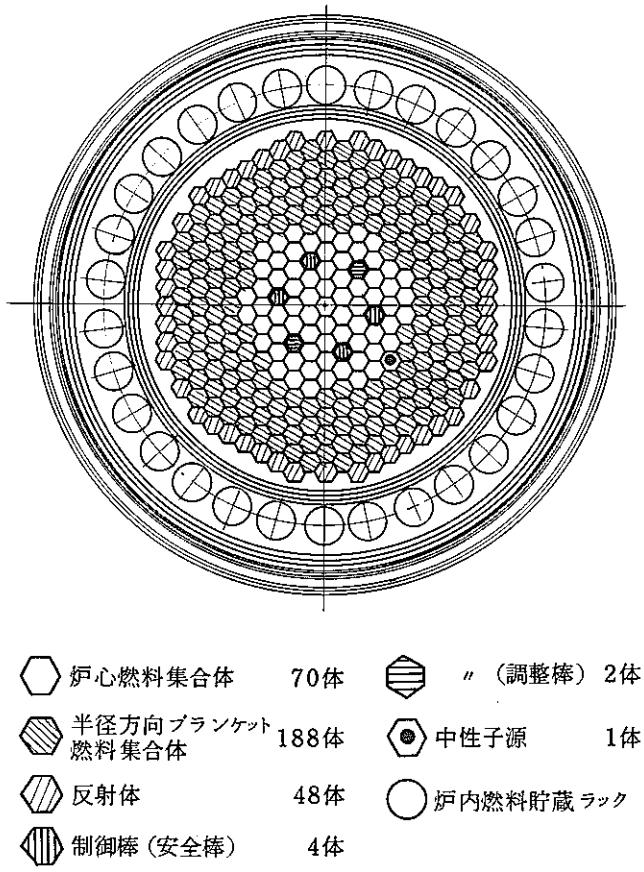


図1－1　炉心配置図

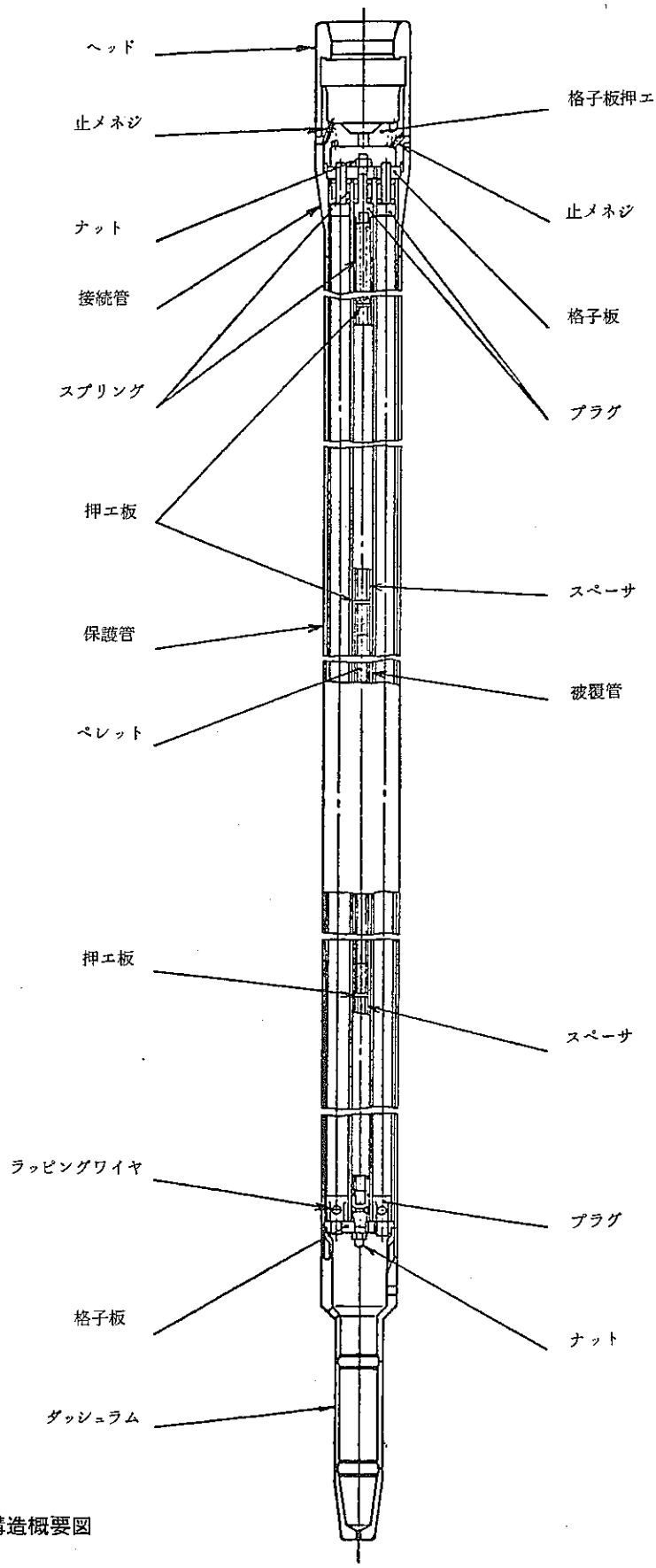


図1−2 制御棒構造概要図

§2. 制御棒設計主要目

○ 安全棒	4 本
(1) 安全棒	
型式	格子板支持方式
保護管形状	円管
全長	約2250㎜
集合体当り制御棒要素数	7 本
制御棒要素配列ピッチ	約19.7㎜
ハンドリングヘッド外径	約78㎜
保護管外径	約64.1㎜
保護管肉厚	約1.5㎜
安全棒全重量	約20㎜
(2) 制御棒要素	
型式	ラッピングワイヤ方式
制御棒要素形状	円管
全長	約1880㎜
制御棒要素外径	約17.6㎜
被覆管 内径	約15.2㎜
〃 肉厚	約1.2㎜
被覆管ーペレット間隙	約0.2㎜(片側0.1㎜)
ガスプレナム容積	約119cc
ラッピングワイヤ直径	約2㎜
ラッピングピッチ	約260㎜
(3) 制御材	
型式	B_4Cホットプレスペレット
ペレット直径	約15㎜
ペレット長さ	約25㎜
制御材全長	約700㎜
ペレット密度	約2.3g/cc

B^{10}濃　縮　度　　約９１　Ｗ／Ｏ

○　調　整　棒　　２　本

下記以外は，安全棒に同じ。

(1)　保　護　管

保護管外径　　約６５㎜

〃　　肉厚　　約1.９５㎜

§ 3.　制御棒設計条件

○　安　全　棒

(1)　設計圧力

制御棒要素設計圧力

内　圧　　８０kg／cm²（G）

（B^{10}の燃焼度５％で放出率１０％とした）

外　圧　　５kg／cm²（G）

（内圧を無視したときの炉心部における冷却材圧力）

制御棒要素以外の設計圧力

内　圧　　３kg／cm²（G）

（炉心部の圧力損失に伴なう内外圧力差）

(2)　設計温度

炉心より上　　６５０℃

（運転時の最高温度４３６℃に熱過渡条件を考慮した）

炉心より下　　５００℃

（冷却材入口温度３７０℃に超過渡条件を考慮した）

(3)　熱サイクル条件（回数は２５回／年に相当する）

通常起動停止　　７５　回

スクラム　　７５　回

(4)　耐震クラス　　A

(5)　中性子吸収体　　B_4Cペレット

(6)　使　用　年　数　　３年

(7)　保護管内流量　　0.６５kg／S

○ 調 整 棒

下記以外は安全棒に同じ

(1) 制御棒要素設計圧力

内 圧　　80 kg／cm² (G)

(B¹⁰の燃焼度3％で放出率18.8％とした)

(2) 熱サイクル条件　　(回数は25回／年に相当する)

通常起動停止　25回

スクラム　25回

(3) 使 用 年 数　　1年

(4) 保護管内流量　　2.2 kg／S

§4. 制御棒の材料

制御棒の材料は，設計圧力，設計温度，荷重条件などの使用条件に対し十分な安全性を確保すると同時に，ナトリウムとの共存性を考慮し，オーステナイトステンレス鋼を主として用いている。

部品名	材料	許容応力強さ kg／mm²			降伏強さ kg／mm²
		500℃	550℃	650℃	
ハンドリングヘッド 接続管 保護管 ダッシュラム	JIS G 3459 SUS316TP JIS G 4303 SUS316	7.5	—	5.2	21
中性子吸収体	炭化ホウ素 (B_4C)	—	—	—	—
被覆管	JIS G 3459 SUS316TP	—	—	6.9	30
エンドプラグ スペーサ 押エ板 格子板 ネジ類	JIS G 3459 SUS316TP JIS G 4303 SUS316	7.5	—	5.2	21
スプリング	インコネル X−750	—	—	—	—
ラッピングワイヤ	JIS G 4308 SUS316	—	—	—	—

§5. 参考データ

○ 初装荷および取替用B_4C ペレット化学分析結果（平均値）

	初装荷用 （TTJC00～02，TTJS00～04）	取替用 （TTJC03～06）
^{10}B濃縮度＊1	91.70w／o	91.50w／o
全 B 量		
Total B	77.70 〃	76.96 〃
TotalB＋Total C	99.35 〃	99.19 〃
不 純 物		
B_2O_3	0.015 〃	0.086 〃
Fe	0.09 〃	0.057 〃
Ti	0.046 〃	0.002 〃
Cl＋F	＜10 ppm	20.14 ppm
Co	＜40 〃	2.29 〃
Cu	38 〃	8.14 〃
Mn	＜29 〃	8 〃
Na	＜15 〃	17.29 〃

＊1 ^{10}B濃縮度については初装荷用がpellet，取替用がpowderよりSamplingされた。

○　安全棒・調整棒B_4C　重量および^{10}B重量

要素番号	炉　心	B_4C重量(gr)	^{10}B　重　量(gr)	備　　考
TTJS00		2046	1459	初装荷用
〃　01	3B3	2048	1461	〃
〃　02	3C3	2047	1460	〃
〃　03	3E3	2047	1460	〃
〃　04	3F3	2048	1461	〃
TTJC00		2047	1460	〃
〃　01	3A3	2047	1453	〃
〃　02	3D3	2045	1458	〃
〃　03		2036	1434	取替用
〃　04		2038	1435	〃
〃　05		2043	1439	〃
〃　06		2046	1441	〃

○316 Stainless steel の Swelling

Naclear Systems Materials Handbook で採用されているSwelling 式

◎ Solution Treated Type 316 Stainless steel

$$\frac{\triangle V}{V_0} = R\left[\phi t + \frac{1}{\alpha}\mathrm{Ln}\left\{\frac{1+\exp[\alpha(\tau-\phi t)]}{1+\exp(\alpha\tau)}\right\}\right]$$

$\frac{\triangle V}{V_0}$ = fractional Volume change

ϕt = fluence , 1 unit = 10^{22} n/cm^2 (E > 0.1 MeV)

$R = 0.01\exp(-49.8592+0.195283T-1.87409\times10^{-4}T^2)$

$\alpha = -1.117+6.889\times10^{-3}T$

$\tau = 1.0/(7.98769-2.98448\times10^{-2}T+2.87279\times10^{-5}T^2)$

T = temperature , ℃

◎ 20%CW Type 316 stainless steel

$$\frac{\triangle V}{V_0} = R\left[\phi t + \frac{1}{\alpha}\mathrm{Ln}\left\{\frac{1+\exp[\alpha(\tau-\phi t)]}{1+\exp(\alpha\tau)}\right\}\right]$$

$\frac{\triangle V}{V_0}$ = fractional Volume change

ϕt = fluence ,1 unit = 10^{22} n/cm^2 (E > 0.1 MeV)

$R = 0.01\exp[-88.5499+0.531072T-1.24156\times10^{-3}T^2$
$+1.37215\times10^{-6}T^3-6.14\times10^{-10}T^4]$

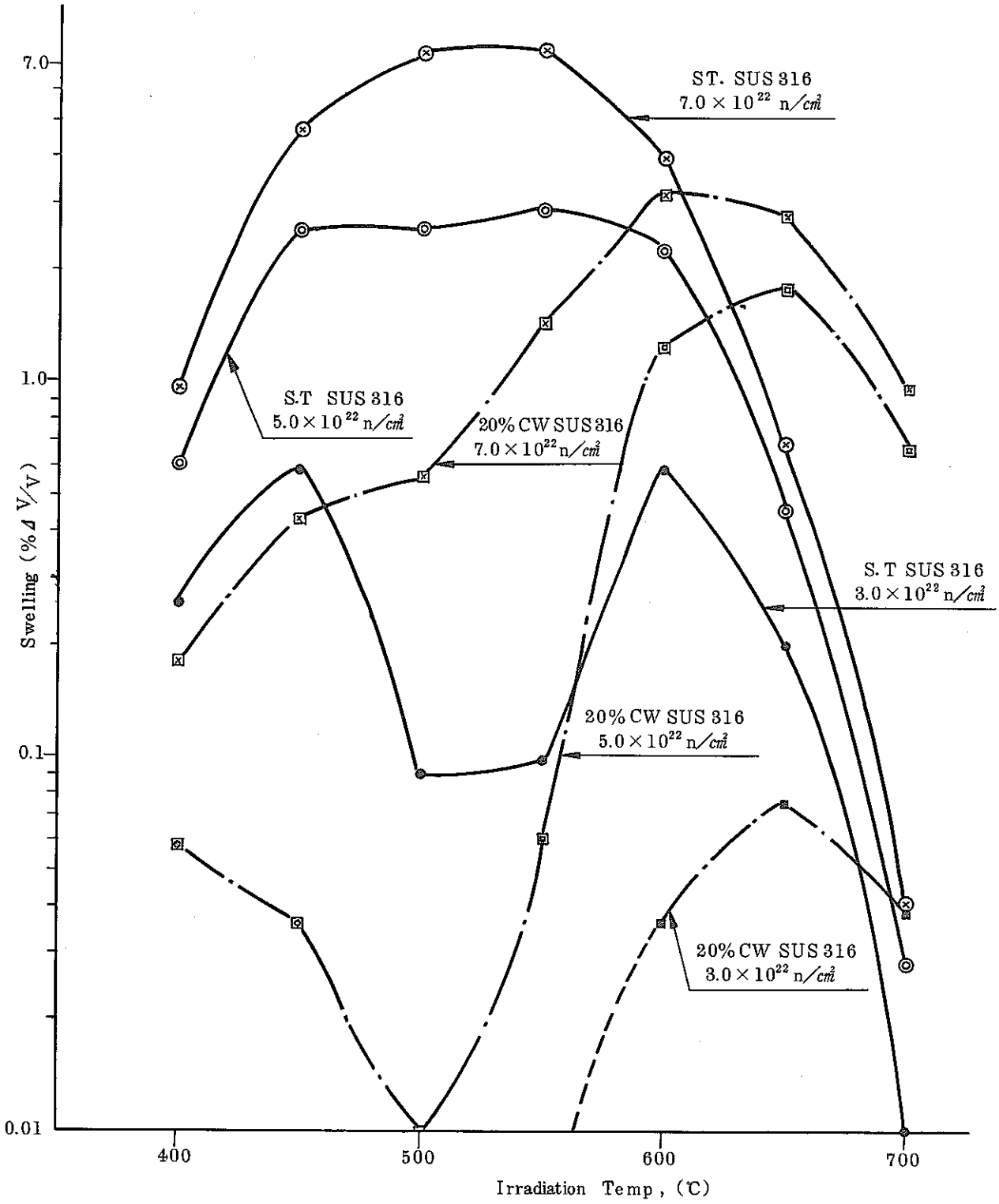
$\alpha = -1.12+6.89\times10^{-3}T$

$\tau = \exp[-16.7382+0.130532T-3.81081\times10^{-4}T^2$
$+5.51979\times10^{-7}T^3-3.26491\times10^{-10}T^4]$

T = temperature , ℃

<コメント>

このSwelling 式はあくまでも米国の材料（FFTF）が対象であり製造条件，化学成分等の異う材料には適用しない。あくまでも参考である。



S.T SUS 316 or 20% CW SUS 316 Swelling (stress-free Swelling)

References

HEDL-TC-68 : Working group Recommendations for metal Swelling & Creep equations for use in life.

N241 77-29
1977年10月

4 高速実験炉「常陽MK－Ⅱ」用制御棒設計主要目

§1 概　　要 …… 41

§2 MK－Ⅱ制御棒主要目 …… 42

高速実験炉「常陽MK－Ⅱ」用制御棒設計主要目

高速増殖炉開発本部　宮　川　俊　一

§1. 概　　要

MK－Ⅱ炉心の制御棒の構造は，MK－Ⅰ炉心安全棒のそれと基本的に同じであるが，制御棒要素の設計においては，ベント型としたこと及び寸法諸元の変更等の相違がある。主な相違点をまとめて下表に示す。

	MK－Ⅰ　制御棒	MK－Ⅱ　制御棒
型　　式	密　封　型	ベント型
被覆管　外径（mm）	17.6	18.1
肉厚（mm）	1.2	0.8
B_4Cペレット		
直径（mm）	15	16.3
密度（g/cc）	2.3	2.14
^{10}B濃縮度（w/o）	91	90
吸収体長さ（mm）	700	650

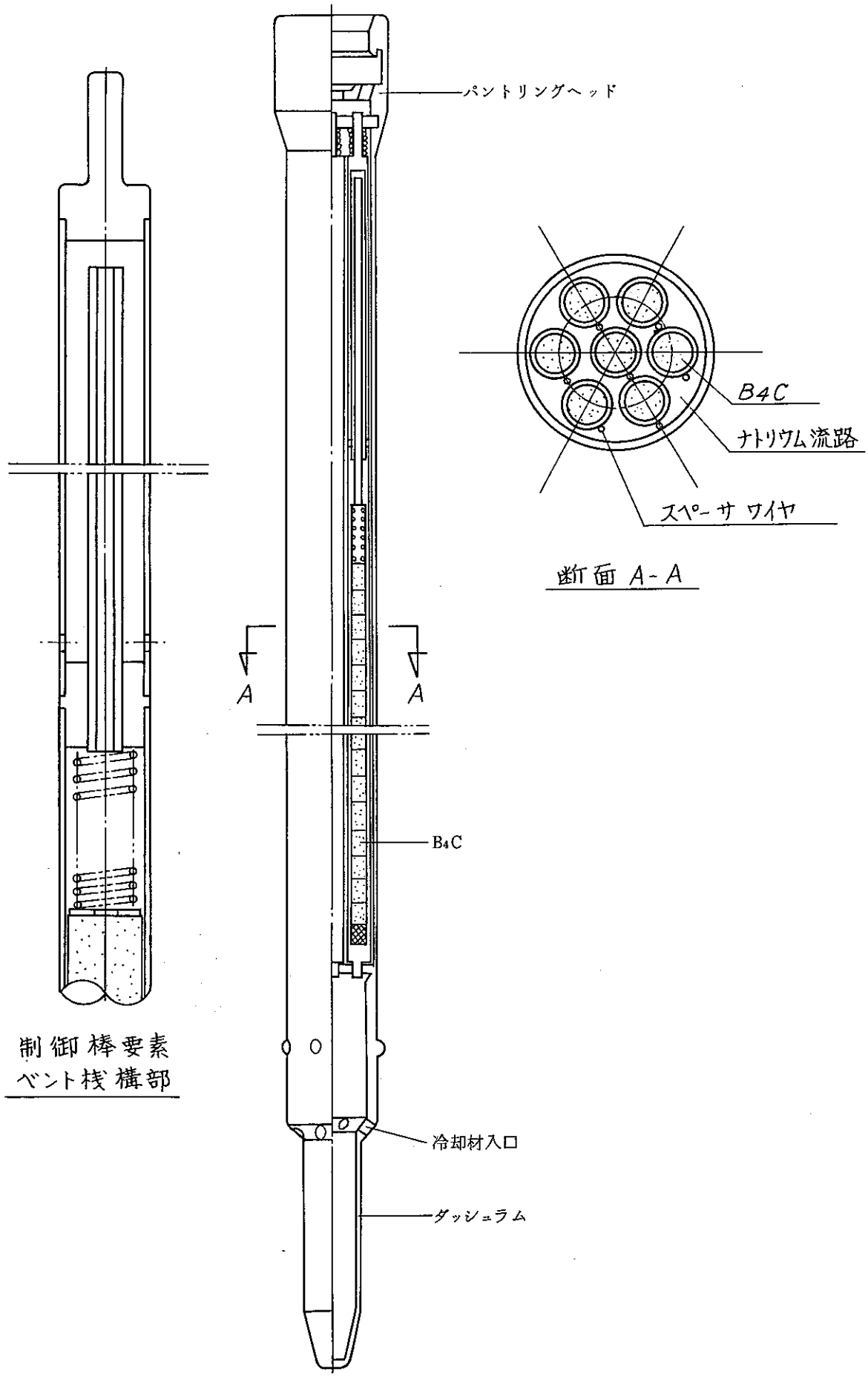
ベント型（Top Vent）の採用は，^{10}Bの（n，α）反応によるHe ガス圧の上昇を防ぎ，制御棒の使用期間を著しく長くすることをねらったものである。また，B_4C ペレット直径，^{10}B 濃縮度等の諸元については，炉心設計及びB_4C ペレット試作等の成果をとり入れて決定されたものである。

制御棒で最も高温になるのは制御棒要素であるが，MK－Ⅱの場合考えうる不確かさを考慮しても，被覆管内面（ホットスポット）で650℃以下であり，B_4C ペレット中心で最高約1400℃程度である。

次頁以下主要目及び構造概要図を示す。

§2. MK－Ⅱ制御棒主要目　　（MK－Ⅱ調整設計より）

形　　式	ペント型クラスタ
総重量（下部案内管を除く）	18.6 kg
構造材材質	SUS316
下部案内管外径	78.3（mm）
下部案内管内径	74.7（mm）
保護管外径	64.1（mm）
保護管内径	61.1（mm）
スペーサワイヤ直径	1.6（mm）
クラスタピン数	7
ピン配列ピッチ	19.8（mm）
被覆管外径	18.1（mm）
被覆管内径	16.5（mm）
被覆管肉厚	0.8（mm）
吸　収　体	
材　　質	B_4C
吸収体長さ	65.0（mm）
ペレット直径	16.3（mm）
B_4C製作密度	90（%T.D.）
	（2.14 g／cm^3）
B_4C装荷量（一本当り）	2030（g）
^{10}B濃縮度	90（W／O）
^{10}B装荷量（一本当り）	1410（g）
核的寿命	2　年



MK−II 制御棒構造概要図

N241 77-29
1977年10月

5 高速原型炉「もんじゅ」用制御棒設計主要目

§ 1 はじめに …… 47

§ 2 プラント全般 …… 47

§ 3 炉心特性 …… 48

§ 4 制御棒集合体 …… 49

§ 5 「もんじゅ」制御棒設計仕様の変遷 …… 54

高速原型炉「もんじゅ」用制御棒設計主要目

高速増殖炉開発本部　　斉藤　蔚

§1. はじめに

調整設計（Ⅳ）を基に概要を説明する。図1に「もんじゅ」炉心断面を示す。炉心燃料集合体は2領域に分かれ領域Ⅰに108体，領域Ⅱに90体　計198体で構成される。制御棒は領域Ⅰに19体挿入される。燃料領域の外側は172体のブランケット集合体で完全に囲まれる。

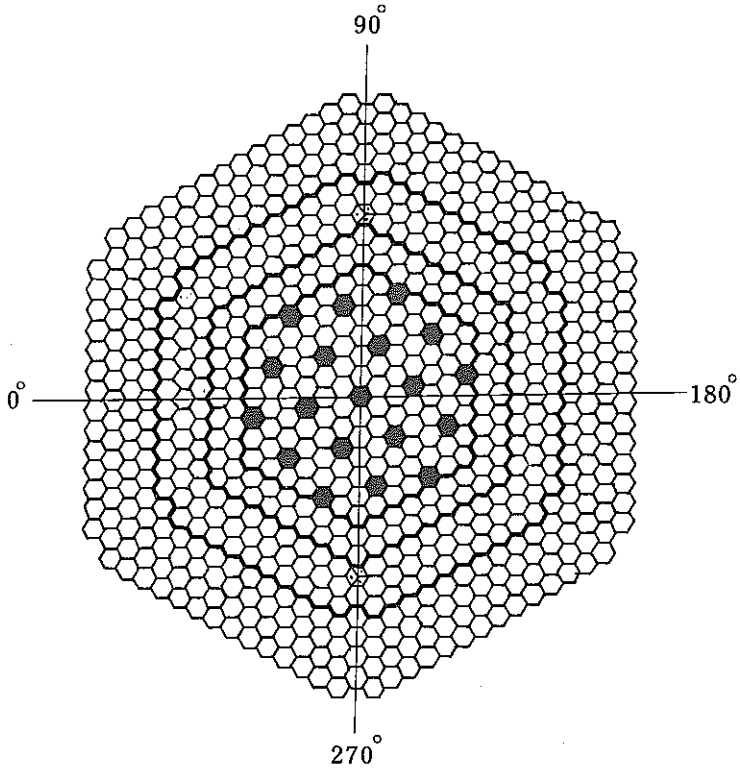


図1　「もんじゅ」炉心断面

§2. プラント全般

2.1　定　格　値

(a)	原子炉熱出力	714MWt
(b)	電気出力（発電端）	300MWe
(c)	プラント熱効率（発電端）	41.57%
(d)	原子炉出口温度	529℃
(e)	原子炉入口温度	397℃
(f)	蒸気温度／圧力（タービン主塞止弁前）	483℃／127kg／cm² (G)

(g) 炉心燃料平均燃焼度　　80,000MWD／T

(h) 増殖比（目標）　　1.2

2.2 形　式

(a) プラント形式　　ナトリウム冷却高速増殖炉

(b) 原子炉形式　　ループ形

(c) 蒸気サイクル　　ナトリウム再熱

(d) 燃料交換方式　　単回転プラグ固定アーム

(e) 炉心燃料　　ウランプルトニウム混合酸化物

(f) 燃料要素間スペーサ形式　　ワイヤ型

(g) 炉心形状　　直円柱

(h) ループ数

(i) 主冷却系　　3

(ii) 補助炉心冷却系　　3

§3. 炉心特性

3.1 炉心構成

(1) 構成要素

(a) 燃料集合体（領域Ⅰ／Ⅱ）　　108本／90本

(b) 制御棒（後備炉停止棒を含む）　　19本

(c) 中性子源　　2本

(d) 半径方向ブランケット　　172本

(e) 中性子しやへい体　　324本

（サーベイランス集合体8本を含む）

(2) 炉心寸法

(a) 高さ　　930mm

(b) 等価直径　　1,790mm

(c) L／D　　0.52

(d) 容積　　2,300ℓ

(3) ブランケット厚さ

(a) 軸方向厚さ（上／下）　　300mm／350mm

(b) 半径方向厚さ　　306mm

3.2 炉心核特性

(a) 中性子束分布

(i) 初装荷炉心

平均中性子束	3.5×10^{15} 個／cm^2 sec
最高中性子束	6.7×10^{15} 個／cm^2 sec

(ii) 平衡炉心

平均中性子束	3.5×10^{15} 個／cm^2 sec
最高中性子束	6.5×10^{15} 個／cm^2 sec

(b) 制御棒必要反応度

(i) 粗調整棒（9本）	4.51% △k／kk'
(ii) 微調整棒（3本）	1.38% △k／kk'
(iii) 安全棒（　　） （ワンロッドスタック時）	1.45% △k／kk'
(iv) 後備炉停止棒（　　）	3.54% △k／kk'

§4. 制御棒集合体

4.1 概　要

制御棒は，炉心の反応度制御（負荷追従，燃焼補償，温度補償，炉停止など）のために設けられるものであり，制御棒駆動機構および後備炉停止装置によって挿入・引抜きされる。

制御棒の本数および機能分担は次のとおり。

a) 粗調整棒　9本

- 温度補償用，燃焼補償用，停止余裕用，反応度の誤差用
- スクラム機能あり

b) 微調整棒　3本

- 出力補償用，運転余裕＋バイト
- スクラム機能あり

c) 安全棒　4本

- 事故時挿入反応度補償用，停止余裕用
- スクラム機能あり

d) 後備炉停止棒　　3　本

・温度補償用，事故時挿入反応度補償用，停止余裕用，出力補償用

・スクラム機能あり

4.2　設計条件

i) 設計温度

調整棒被覆管	620℃
安全棒被覆管	550℃
後備炉停止棒被覆管	550℃

ii) 運転温度

Na　温度

原子炉出口	529℃
原子炉入口	397℃

iii) 耐震条件

耐震クラスA

（スクラムに必要かつ充分な装置のみAs）

iv) 設計寿命　　0.5年

v) 冷却材流量

調　整　棒	約11kg／s
安全棒，後備炉停止棒	約　3kg／s

4.3　使用温度（計算値）

調整棒被覆管　　538℃（clad I.D. Max.）

調整棒B_4C中心温度956℃（Max.）

（参考）調整設計（I）による計算

・B_4C 平均温度	800℃	(Nominal)
	880℃	(max.)
・B_4C 中心温度	980℃	(Nominal)
	1175℃	(Hot spot)
・被覆管	530℃	(Norminal)
	600℃	(Hot spot)

4.4　機能上の要求

i）制御棒は，核熱設計・安全性・制御性から要求される反応度価値をもつため，前項の仕様のB_4Cペレットを収納すること。

ii）独立2系統の炉停止系をおき，少くとも1系統は1ロッドスタックの条件で，1%△k／kの停止余裕をもたせ，またその系統が不動作の場合を想定しても他の系統でコールド状態まで完全に炉停止ができる様に前項の仕様のB_4C ペレットを収納すること。

iii）各制御棒の機能は次のとおりとする。

粗　調　整　棒：　温度補償、燃焼補償，停止余裕，反応度の護差
スクラム機能あり

微　調　整　棒：　出力補償，運転余裕
スクラム機能あり

安　　全　　棒：　事故時挿入反応度補償，停止余裕
スクラム機能あり

後備炉停止棒：温度補償，事故時挿入反応度補償，停止余裕，出力補償
スクラム機能あり

iv）後備炉停止棒の核的特性は安全棒と同じとする。

v）案内管内にあって，安全棒，後備炉停止棒はストローク１１００㎜，調整棒はストローク１０００㎜上下動できること。

vi）制御棒およびその案内管は，燃料交換時に交換する。

vii）被覆管およびB_4C ペレットは十分冷却されること。

viii）制御棒案内管のハンドリングヘッドは，燃料交換機で取扱い可能な構造とする。

ix）制御棒および案内管は浮き上がらない構造とする。

x）案内管は冷却材圧力および制御棒の駆動摩擦によって浮き上らないこと。

xi）制御棒上端には，制御棒駆動機構に結合可能なヘッドを設ける。

4.5　構　　造

制御棒集合体の構造は大別して，制御棒とこれを収納する制御棒案内管から構成されており，以下にその詳細構造を説明する。調整棒・概略を図２に示す。

4.6　制御棒の基本仕様

表１にM社の基本仕様を示す。

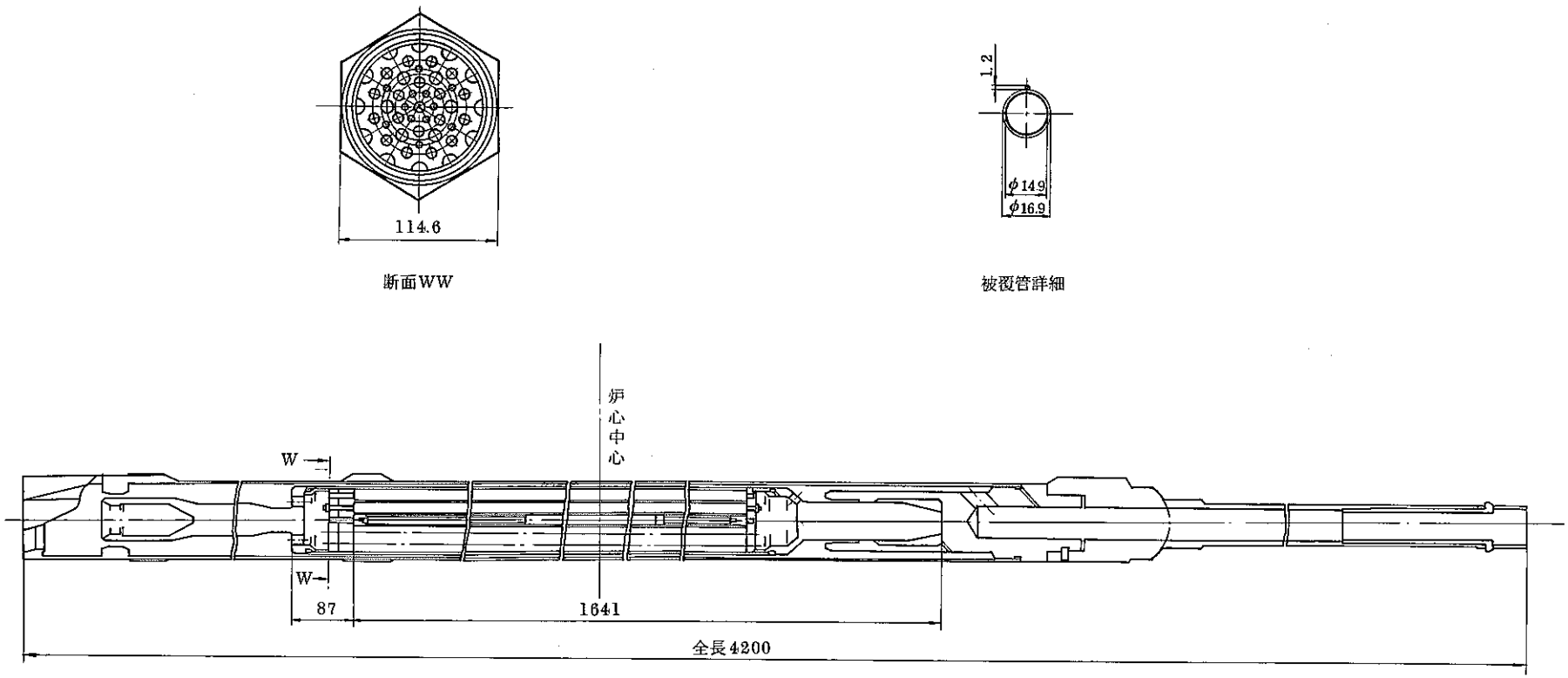


図2　調整棒概略図

表１　制御棒の基本仕様（Ｍ社案）

項目 ＼ 制御棒	粗調整棒	微調整棒	安全棒	後備炉停止棒
本数　本	9	3	4 (3)	3 (4)
中性子吸収材	B_4C	B_4C	B_4C	B_4C
^{10}B 重量（g／集合体）	1180	1180	4390	4390
B_4C 重量（g／集合体）	3530	3530	6330	6330
B_4C 製作密度 %T.D.（g／cc）	85（2.09）	85（2.09）	95（2.26）	95（2.26）
^{10}B濃縮度 wt %	43	43	90	90
吸収体有効長 mm	800	800	930	930
ストローク mm	1000	1000	1100	1100
ガスプレナム長さ mm	870	870	400	400
B_4Cペレット径 mm	11.9	11.9	14.6	14.6
被覆管 外径／内径 mm	15.8／12.2	15.8／12.2	16.9／14.9	16.9／14.9
制御要素 本	19	19	19	19
スクラム機能	有	有	有	有

§ 5. 「もんじゅ」制御棒設計仕様の変遷

制御棒材料としてのB_4C の ^{10}B濃縮度，製作密度等に変遷が生じた理由は，プラント設計の一部変更およびモーツアルト計画を通じて得た情報によるものである。表２及び表３に各設計毎のB_4C 仕様についてリストアップした。

表 2　調　　整　　棒

	^{10}B重量 (g/s/A)			B_4C 重量 (g/s/A)			B_4密度 (% T.D.)(g/cc)			^{10}B 濃度 (w/o)			B_4Cペレット径 (mm)			被覆管OD/ID (mm)			ガスプレナム (上/下)(mm)		
社別	H	T	M	H	T	M	H	T	M	H	T	M	H	T	M	H	T	M	H	T	M
⑤－1次			微 580 粗 630			3110	225	85	181	27.0	18.8	24.0		11.2	11.1	15.1 14.7	13.8 11.4	15.2 11.4	450	1300	330
⑤－2次			微 600 粗 530		3090	3450			188			微 22.5 粗 Nat		11.1	11.7		14.5 11.4	15.1 12.0			420
⑤－3次	730	774	1180	2700	3960	3320	75 184	90 227	75 184	27	25	45.6	11.7	11.4	11.6	15.9 12.0	15.5, 15.0 11.6	15.2 11.9	270 180	270 433	520
調－ (1)	1180		1180	3760		3530			85	40.3		43	11.6	11.9	11.9	15.7 11.9	15.8 12.2	15.8 12.2		578 363	
調－ (2)	1180	1180		3530	3510		95	95		45.6	45.3		11.1	11.1		16.8 11.4	16.8 11.4		570 300		
調－ (3)	1180	1180	1180	3530	4480	3510	95	95		45.6	34		11.1	12.6		16.8 11.4	16.9 12.9	16.8	570 300	553 338	
調－ (4)		1180	1180		4480	3530		95	85 209		34	43		12.6	11.9	16.9 12.9	16.9 12.9	15.8 12.2	530 300	553 338	870

表 3　安全棒，後備炉停止棒

	^{10}B重量 (g/s/A)			B_4C重量 (g/s/A)			B_4C密度 (%T. D.)(g/cc)			^{10}B 濃度 (w/o)			B_4Cペレット径(mm)			被覆管OD/ID (mm)			ガスプレナム (上/下)(mm)		
社別	H	T	M	H	T	M	H	T	M	H	T	M	H	T	M	H	T	M	H	T	M
⑤－1次			1850 (1260)			3210	 2.25	— —	 1.81	77	74	75 (50)	—	—	11.5	15.1 14.7	— —	15.2 11.8	—	1300	330
⑤－2次					3190	3240			 1.79		85	85		11.0	11.6		14.5 11.3	14.1 11.9			420
⑤－3次	2500	2833	3800	2780	4130	5480	85 2.02	90 2.14	85 2.02	90	89	90	11.6	12.0	14.6	14.1 11.9	15.0 12.2	16.9 14.9	310	270 433	480
調 (1)	3930		4390	5660		6330			95	90		90	14.6	14.6	14.6	16.9 14.9	16.9 14.9	16.9 14.9		413 198	
調 (2)	4390	4390		6330	6330		95	95		90	90		14.6	14.6		16.9 14.9	16.9 14.9		400		
調 (3)	4390	4390		6330	6730		95	95		90	85		14.6	14.6		16.9 14.9	16.9 14.9	16.9	400	388 273	
調 (4)		4390	4390		6730	6330		95	95 2.26		85	90		14.6	14.6	16.9 14.9	16.9 14.9	16.9 14.9	400	388 273	400

6. B_4CペレットのCharacterについて

§1 $^{N}B_4C$ペレットの結晶粒と気孔分布 …… 59

1.1 目　的 …… 59

1.2 試験方法 …… 59

1.3 試験結果 …… 60

1.4 まとめ …… 60

§2 B/C ratioの変化について …… 65

2.1 目　的 …… 65

2.2 B_4C原料 …… 65

2.3 検討項目及び方法 …… 65

2.4 検討結果 …… 66

B_4CペレットのCharacterについて

電気化学工業株式会社大牟田工場

志　儀　忠　輔

§1　$^{N}B_4C$ペレットの結晶粒径と気孔分布

1.1. 目　的

B_4C ペレットの気孔率，気孔径分布と結晶粒径の関係を把握する。

1.2. 試験方法

1.2.1. ホットプレス方法

装置：大気型高周波加熱式ホットプレス機

ペレット寸法：15φ×25^{h}

ホットプレス条件

1）98%T.D ペレット　250kg/cm²×2100℃×30min

2）92%　〃　〃　200　〃　×2000℃×30〃

3）85%　〃　〃　150　〃　×1900℃×30〃

以上の条件で目標の長さになるまでプレスを行ない，その後は圧力を減じて30minキープして終了した。又，使用した原料の分析値を表3に記した。

1.2.2. 試験項目，方法

1）嵩　密　度

得られたペレットの重量，及び寸法を精秤し，計算により求めた。又，ペレットを中心より半分に切断し上部，下部の嵩密度分布を求めた。

2）気孔率及気孔径分布

全気孔率は次式により計算して求めた。

全気孔率＝1－（嵩密度）／（真密度）

又，開気孔率及び開気孔径分布は水銀圧入式ポロシメーター（圧力範囲，0～800kg/cm²，細孔径93～75,000Å）にて測定した。

サンプル形状は10φ×10^{h}で行ない(1)で切断して嵩密度を測定したものを研

削して作成した。

3）結晶粒の観察

1)で測定したペレットの中心切断面を研摩し，リン酸過ヨウ素酸カリ液でエッチングして結晶粒の状態を観察した。

1.3. 試験結果

1.3.1. ペレットの嵩密度分布

測定結果を表1に記す。高密度ペレットに関しては密度の分布が少ないが，低密度ペレットについては明らかな密度の分布が認められる。

1.3.2. 気孔率，気孔径分布

測定結果を表2，図Ⅰに記す。この結果より

(1) 全気孔率が変化しても密閉気孔率にあまり変化はない。従って気孔率の増加はほゞ開放気孔の増加と等しい。

(2) 開放気孔の平均気孔径はペレット密度が大きくなるにつれて，小さくなるが，T.D 93％以上ではあまり変化はない。又，気孔径の分布もT.D 93％以上とこれ以下では顕著な相異が認められる。

1.3.3 結晶粒の観察

顕微鏡写真を写真1にしめす。

98％T.Dペレットに，やゝ粒成長が見られるが，特に異常なものではない。85％T.D，92％T.Dペレットは原料の粒子が殆んどそのまゝの粒径で残っている様である。これはホットプレス条件に依存するものとも考えられる。

1.4. まとめ

1）B_4C ペレットの気孔の状態はペレット密度T·D 93％前後を境として顕著な相異が認められる。

2）B_4C ペレットの結晶粒は原料の選択によりコントロール可能と思われる。特に高気孔率品ではこの傾向は強い。

但し，$^{10}B_4C$ では原料にどの選択の余地があるかは疑問がある。

表1. B_4C成形体の密度分布（嵩密度）

成形物全体	上　部	下　部	備　　考
98.5%	98.5(1)	98.5	98% TD目標
91.0	93.0(2)	88.6(3)	92%　〃
84.8	86.4(4)	83.1(5)	85%　〃

表2. B_4C成形体の気孔径分布

サンプル	成形体相対密度 (%T. D.)	<0.3μ	<0.1μ	<0.08μ	<0.06μ	<0.04μ	<0.02μ	<0.01μ	平均気孔径 (μ)	開気孔率 (%)	閉気孔率 (%)
(1)	98.3	100%	98	96	88	62	8	0	0.034	0.54	1.16
(2)	93.2	100	100	99	95	72	10	1	0.033	5.04	1.76
(3)	88.4	100	52	27	15	5	0	0	0.10	10.6	1.00
(4)	87.0	100	55	28	15	6	1	0	0.098	12.6	0.40
(5)	84.0	100	20	9	4	1	0	0	0.14	14.9	1.10

表3. 原料粉末の分析値

Total B	Total C	B_2O_3	Na	Ti	Mn	Fe	Cu	Co
76.0%	21.9%	0.29%	24 ppm	17 ppm	9 ppm	1510 ppm	25 ppm	0 ppm

原料粒子径		
	3μ以下	100%
	1　〃	65
	0.8　〃	50
	0.6　〃	40

(1)	98.3% TDペレット	密閉気孔率	1.16%
(2)	93.2 〃		1.76
(3)	88.4 〃		1.02
(4)	87.0 〃		0.40
(5)	84.0 〃		1.10

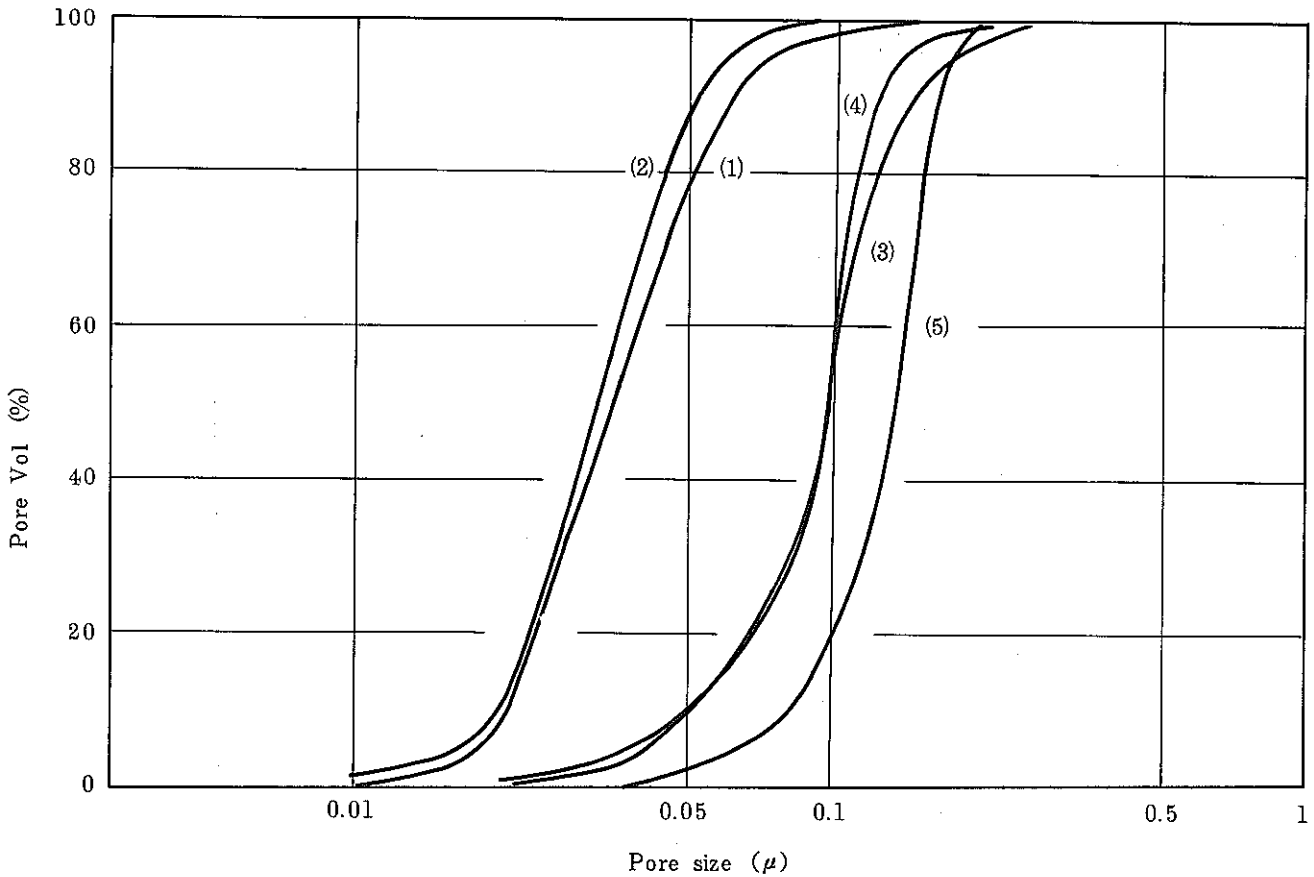
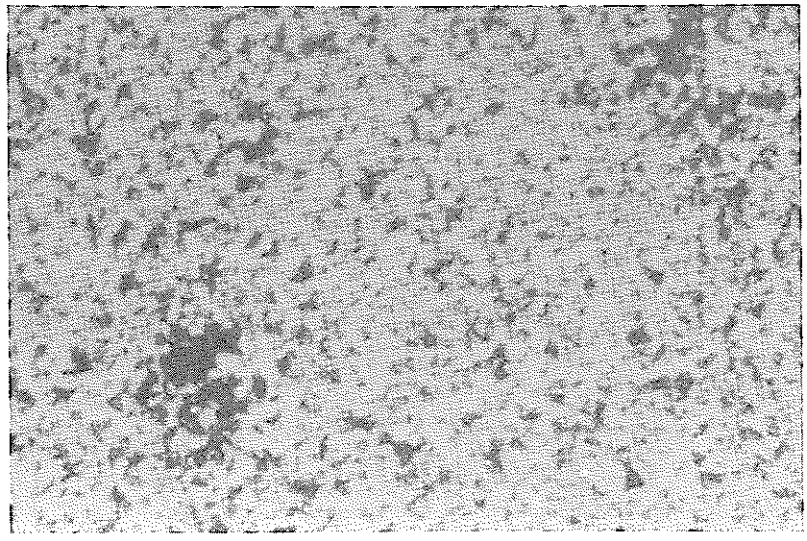
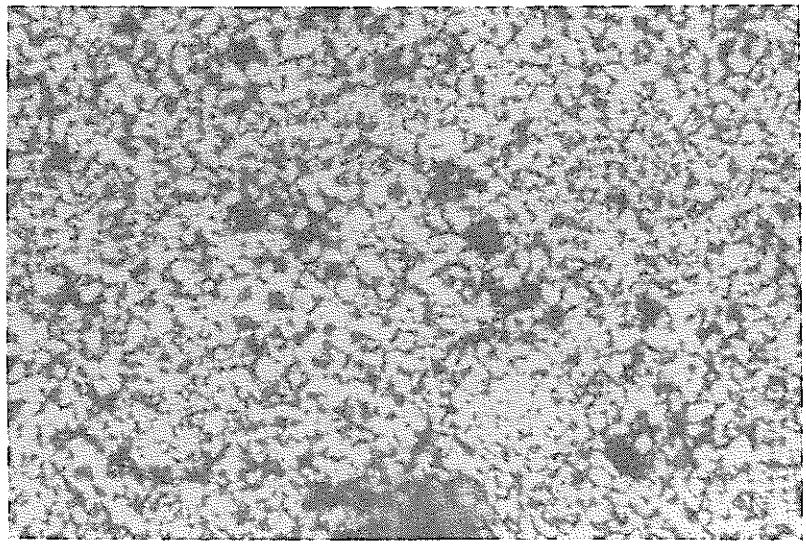


図 1. 気孔径分布

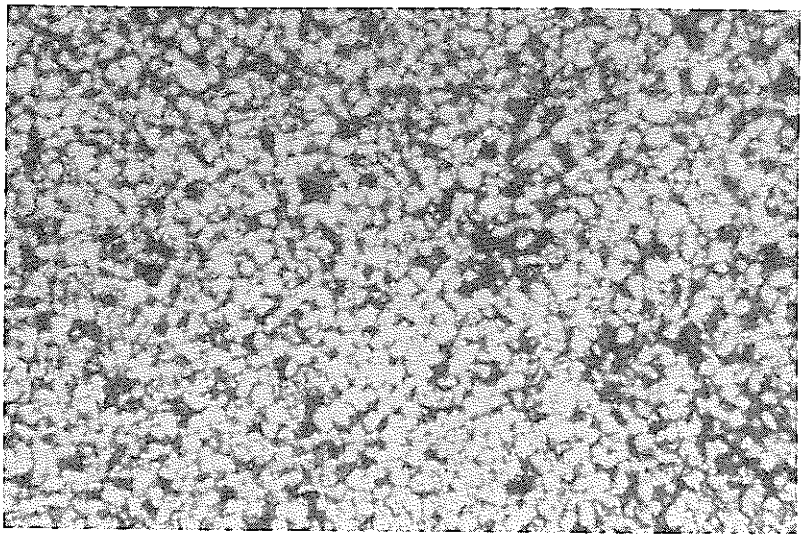


85% T.D. B_4C エッチング前（×1000）　10μ

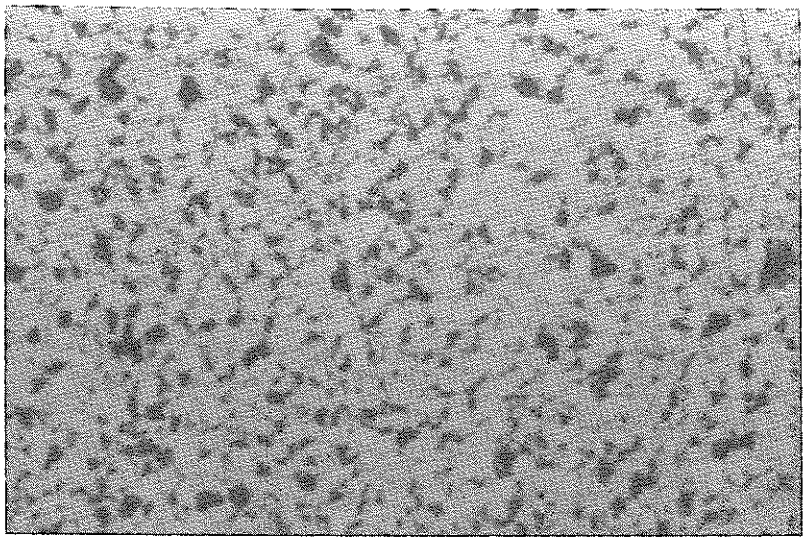


85% T.D. B_4C エッチング後（×1000）　10μ

写真1　B_4C成形体の微構造



92% T.D. B_4C エッチング後（×1000）　　10 μ



98% T.D. B_4C エッチング後（×1000）　　10 μ

§2　B／C ratioの変化について

2.1. 目　的

1）アーク炉操業により得られる$^{N}B_4C$についてB／C ratio が物性に及ぼす影響の検討。

2）現状にて入手可能な$^{N}B_4C$，$^{10}B_4C$の実態の把握。

2.2. B_4C原料

2.2.1. $^{N}B_4C$

大牟田工場の$^{N}B_4C$製造用アーク炉で得られたB／C ratioの異なる代表的サンプル8種につき検討した。表3に化学分析値，並びにX線回折結果を示す。

2.2.2. $^{10}B_4C$

当社にてこれまで常陽MK－I用ペレット原料等としてある程度のまとまった量使用した原料4種を比較のため表1に記した。

2.3. 検討項目及び方法

2.3.1. B／C ratio変化と結晶状態について

1）X線回折による鉱物組成の固定。

2）（021）（104）ピークより$d_{(021)}$ $d_{(104)}$を求め次の式により結晶格子定数を求める。

$$a_0 = \left\{ \frac{84}{16/d^2_{(021)} - 1/d^2_{(104)}} \right\}^{1/2}$$

$$c_0 = \left\{ \frac{63}{4/d^2_{(104)} - 1/d^2_{(021)}} \right\}^{1/2}$$

2.3.2. ホットプレス試験

B／C ratio の異なる$^{N}B_4C$を下記条件でホットプレスしホットプレスの可能性を検討する。

装　　置　：　大気型高周波加熱式ホットプレス機

寸　　法　：　8 ϕ × 7 h

モ　ー　ル　ド　：　人造黒船

ホットプレス　：　２５０kg/cm²，２１００℃×３０min

2.4. 検討結果

2.4.1. B／C ratio と結晶状態について

1）B／C ratio＜4.0の範囲ではfreeなCの存在が認められるが，B／C＞4.0ではfree Bの存在は認められない。B／C ＝ 8.0でわずかにBのピークらしいものが，認められる。B_4CのBrichな安定領域は極めて広い。

2）結晶格子定数a_0,c_0 の変化の状態を図２に示す。B／C＞4.0 の領域で明らかなa_0,c_0 の膨張が認められる。このデータの一部にはＪ２２７　７１－０１のデータを利用した。

2.4.2. ホットプレス結果

B／C ＞4.0のサンプルのホットプレスに際しては明らかなモールドとの反応，焼付きが認められた。この傾向はBrich のもの程，著しい傾向が認められた。

2.5. ま と め

B_4CのB／C ratioは4.0付近のものが好ましい。

$^{N}B_4C$の場合にはB／C ratio≒4.0の原料を選択使用する事も可能だが，$^{10}B_4C$では必ずしも理想的な原料を入手出来るとは限らず，この場合はCを添加してホットプレスする等，操作が必要であろう。このC添加ホットプレスについてはＪ２２７　７１－０１で検討済である。

表3. B_4C原料の化学分析値・X線回折結果

$^{N}B_4C$

	Total B	Total C	B/C (atom)	B_2O_3	Fe	Na	Ti	Mn	Cu	Co	X線回折
1	85.0%	11.8%	8.004	0.38%	0.3%<	16ppm	79	69	168	23	B_4C, B
2	84.4	12.4	7.563	0.23	0.28	15	37	83	125	23	B_4C
3	83.5	15.0	6.185	0.26	0.30	13	31	115	112	26	B_4C
4	81.2	17.2	5.245	0.22	0.23	14	36	94	150	31	B_4C
5	78.9	19.1	4.590	0.18	0.06	12	19	23	52	16	B_4C
6	75.8	22.0	3.828	0.35	0.14	16	25	72	66	23	B_4C, C
7	68.8	26.8	2.852	0.27	0.17	55	48	16	37	27	B_4C, C
8	69.0	28.3	2.709	0.06	0.04	13	17	10	20	19	B_4C, C

$^{10}B_4C$

	Total B	Total C	B/C (atom)	B_2O_3	Fe	Na	Ti	Mn	Cu	Co	$^{10}B/B$
1	80.4	19.9	4.803	—	0.02	—	—	10	10	10	89.6%
2	76.3	21.3	4.270	0.32	0.09	15	460	30	38	10	92.4
3	75.9	21.7	4.159	0.18	0.09	6	40	66	42	15	89.8
4	75.9	21.9	4.130	0.09	0.06	17	25	8	8	2	92.2

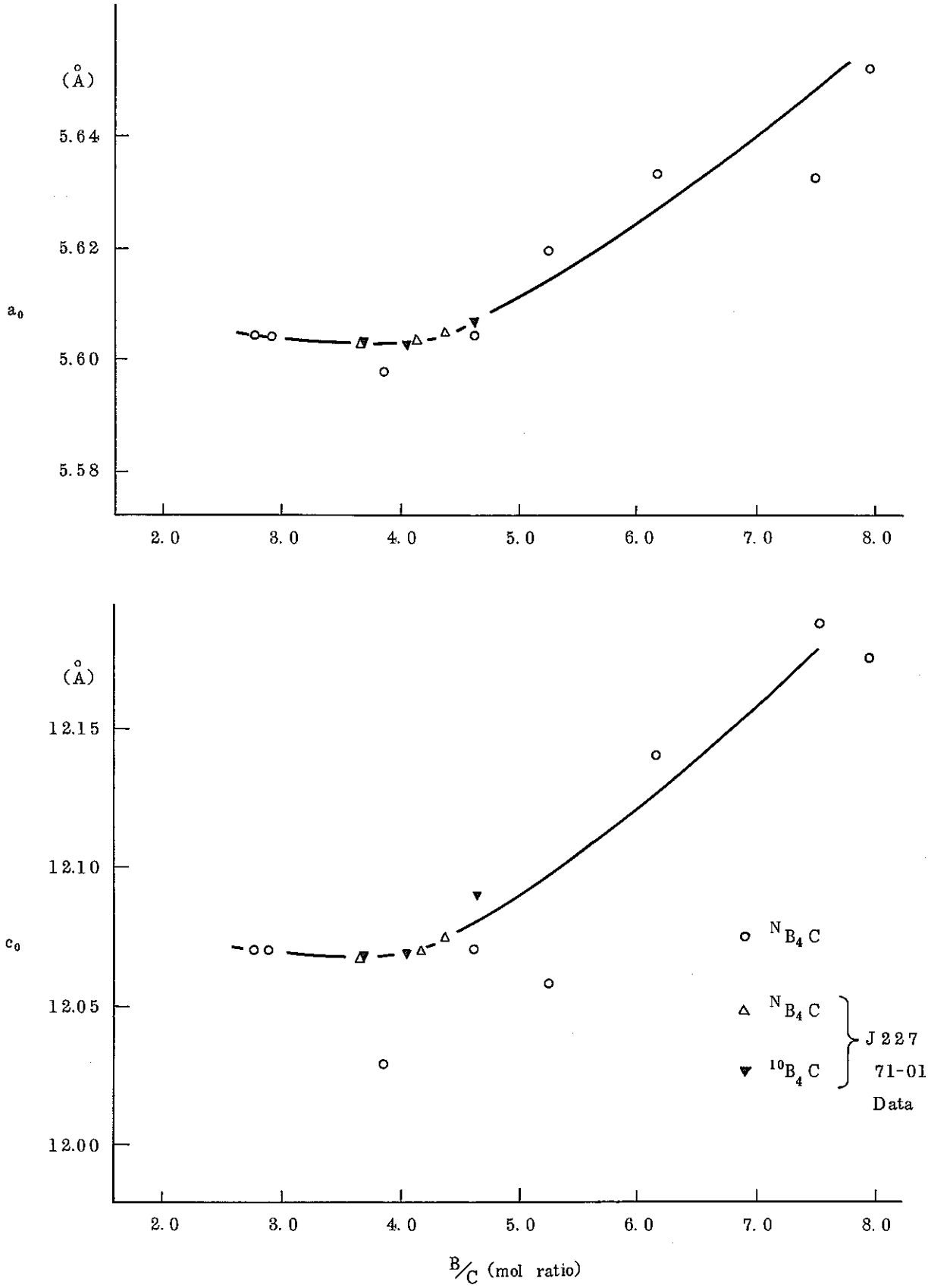


図2. B／C ratioによる a_0, c_0 の変化

N241 77-29
1977年 10月

7. B_4Cペレットの製造及び特性について

§1 はじめに …… 71

§2 製造データ …… 71

§3 特 性 …… 87

引用文献 …… 95

B_4C ペレットの製造及び特性について

株式会社 三菱金属中央研究所　駒　田　紀　一

§1. はじめに

種々特性を有するB_4Cペレットをどの程度までパラメトリックに製造できるかを明らかにすることを目的として、当社で製造したB_4Cペレットに関する製造データ、及び、これらのペレットに関する各種物性値の測定結果をまとめて報告する。これらのデータは主として昭和46年度から昭和52年度にかけて動力炉・核燃料開発事業団の委託により、実施した試験の結果である。

§2. 製造データ

2.1　冷間圧縮，焼結法

a）製造方法及び製造パラメータ

製造方法はフローシート（**図1**）に示すように、基本的にはバインダーを添加した原料粉末を冷間圧縮して、成形体とし、これを真空中で焼結するものである。製造試験条件は**表1**に示した範囲で冷間圧縮圧力、焼結温度、保持時間、添加物をパラメータとして試験を行なった。

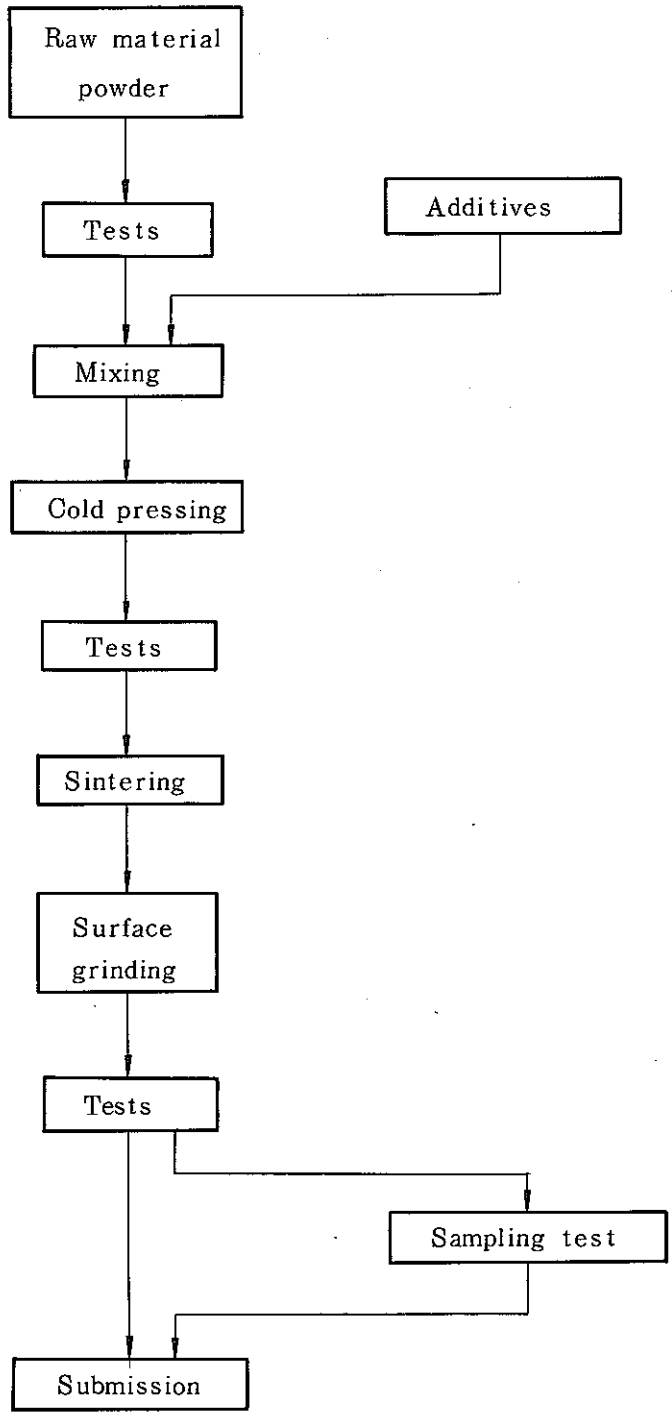


図 1. 冷間圧縮、焼結法製造フローシート

表1　製造試験条件

Compacting pressure	1000~4000kg/cm^2
Temperature	1600~2250°C
Hold time	2 ~ 4hrs
Atmosphere	Vacuum
Additives	Cr Ni BN B_2O_3 Zinc stearate Paraffin

b）冷間圧縮圧力と成形体密度

冷間圧縮圧力の成形体密度に与える影響を原料紛末の粒度を変化させて試験した結果を**図2**に示す。又、図中、2重丸印で示した圧力で複数回試験した場合の成形体密度のバラツキの様子を**図3**に示す。

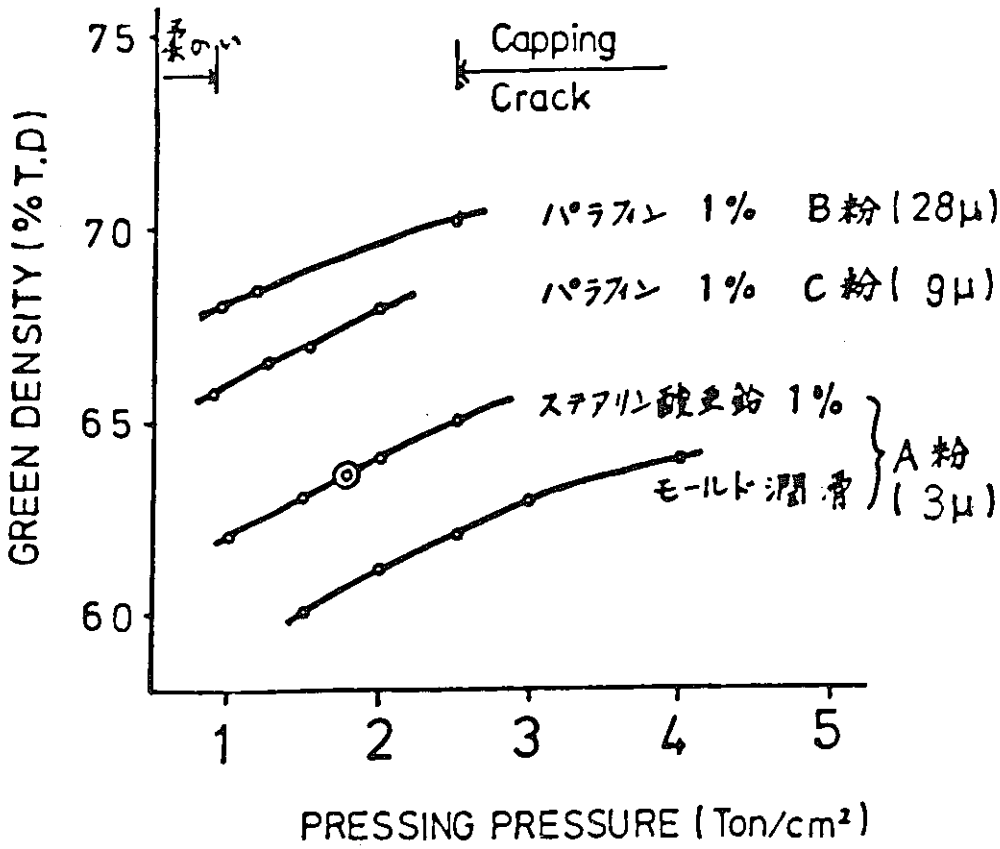


図 2. 冷間圧縮圧力と成形体密度の関係

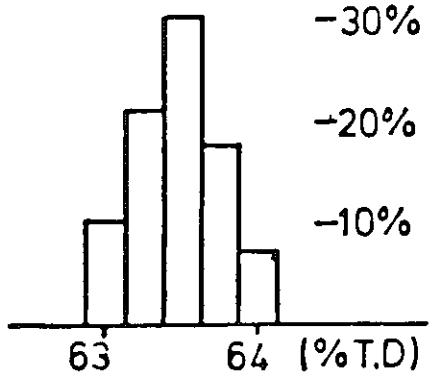


図 3. DISTRIBUTION OF GREEN PELLETS

c） 焼結特性

図4～6に粒度の異なる粉末の焼結特性を示す。粒度が小さい程、高密度のものを得ることが可能で、最も細粒の“A”粉末では最高90% T.D. に達する。以下の試験は全てこの“A”粉末を用いて行なったものである。密度、すなわち空孔率はこのように焼結温度との間に極めて良い相関性があり、空孔率のコントロールが充分に可能である。空孔の様子を**写真1**に示す。又、**図7**に“A”粉末を用いて行なった焼結縮みの測定例を示す。

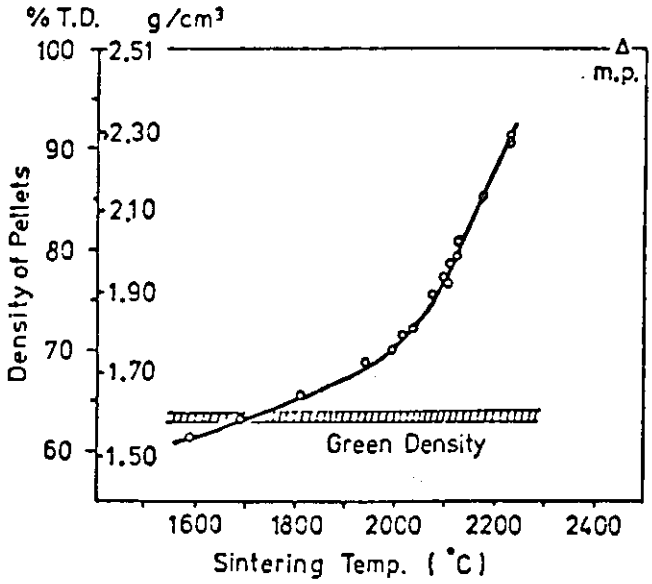


図4. 〔**A**〕粉末の焼結特性

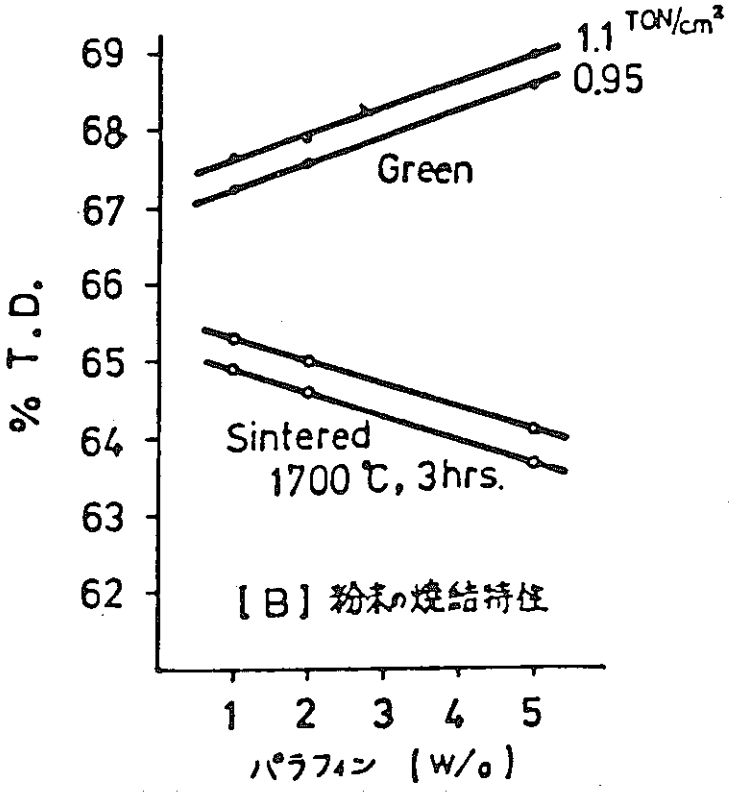


図 5. 〔B〕粉末の焼結特性

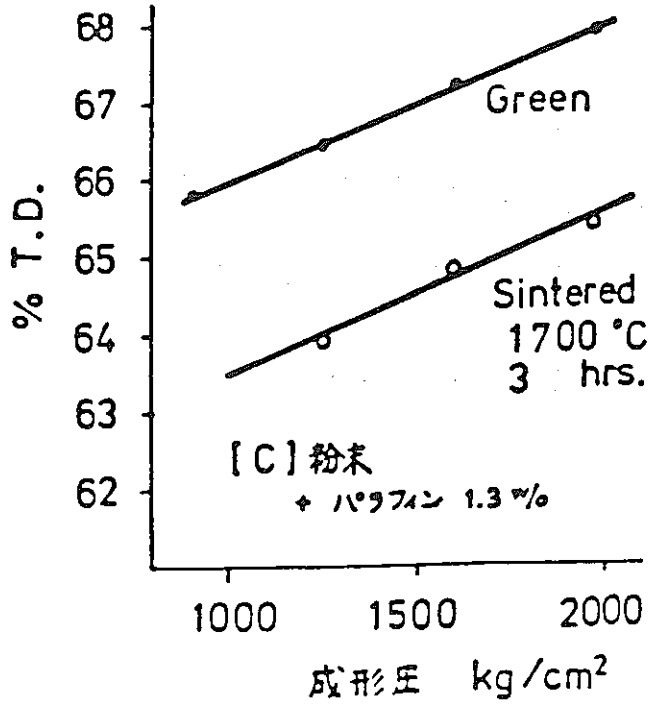


図 6. 〔C〕粉末の焼結特性

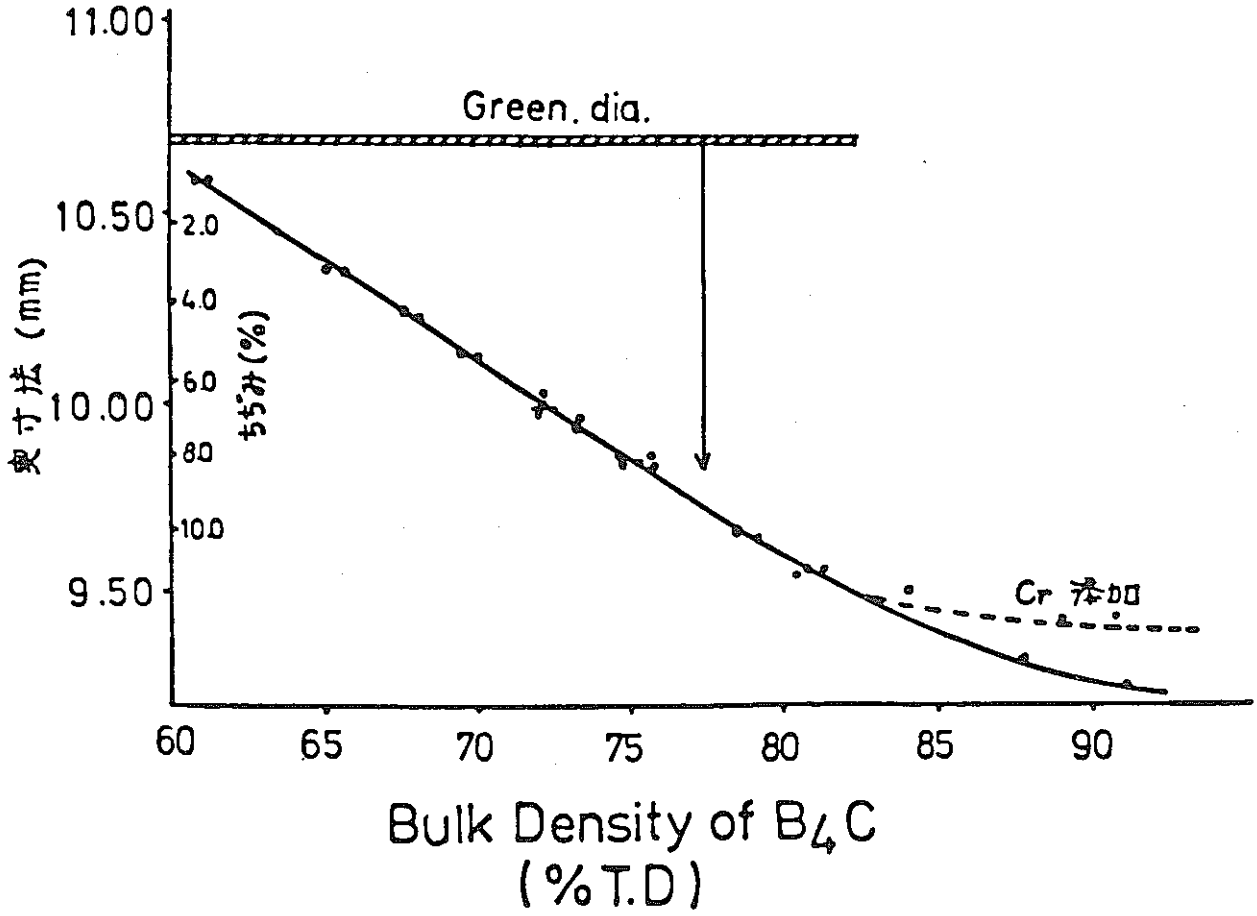
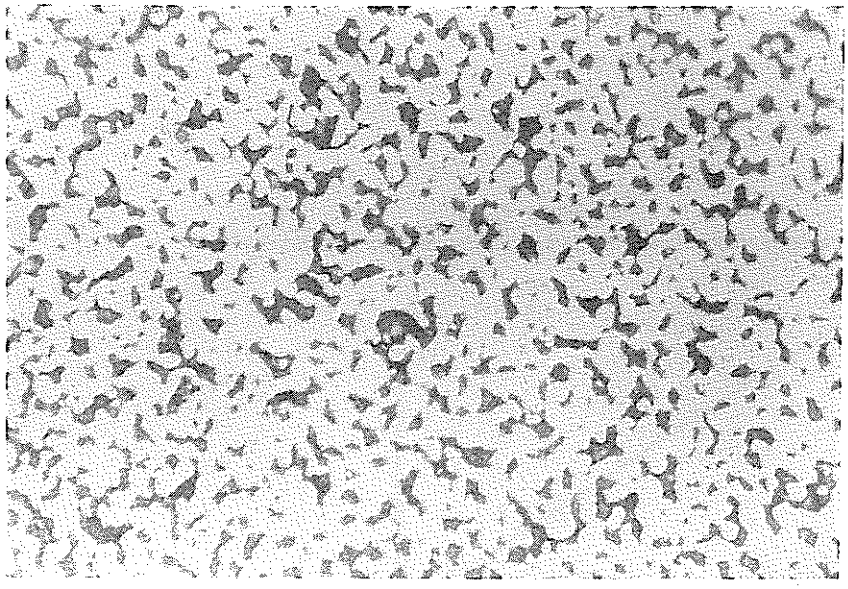


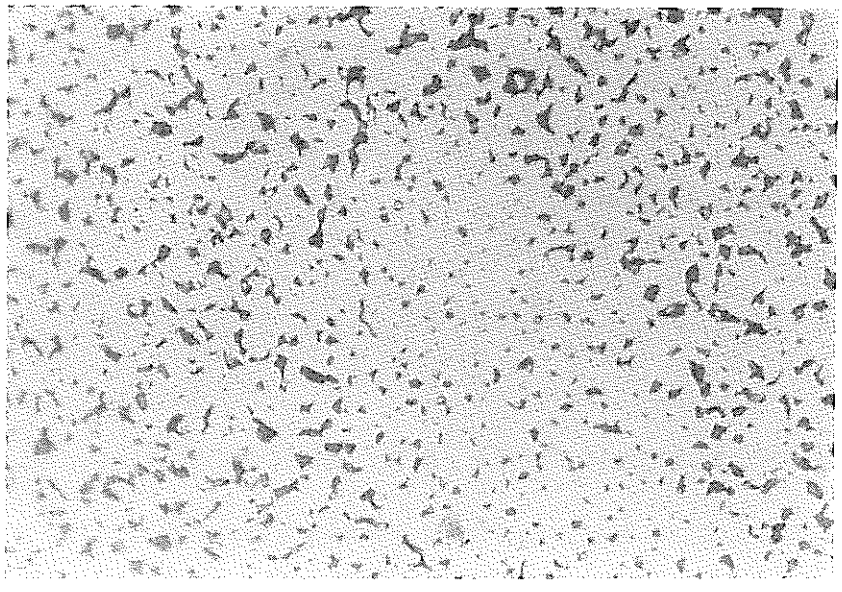
図 7. 焼結縮み（径方向）

d） 添加物の効果

図 8 に各種添加物の密度に及ぼす効果を、図 9 に特に効果の大きな Cr. Ni について密度と寸法の変化を示す。しかし、Cr, Ni 自身の混合重量の影響も大きく、B_4C 自身の密度に与える効果は小さい。図 10 には B＝75 $^{w}/_{o}$ の粉末に元素ホウ素を適当量混合し、$^{B}/_{C}$ を調整したものの焼結特性を示すが、この場合、ホウ素の揮発によりペレット表面が荒れ、密度を上げることは困難である。



70%TD 50μ



85%TD 50μ

写真 1. Cermographs of sintered pellet
(as polished)

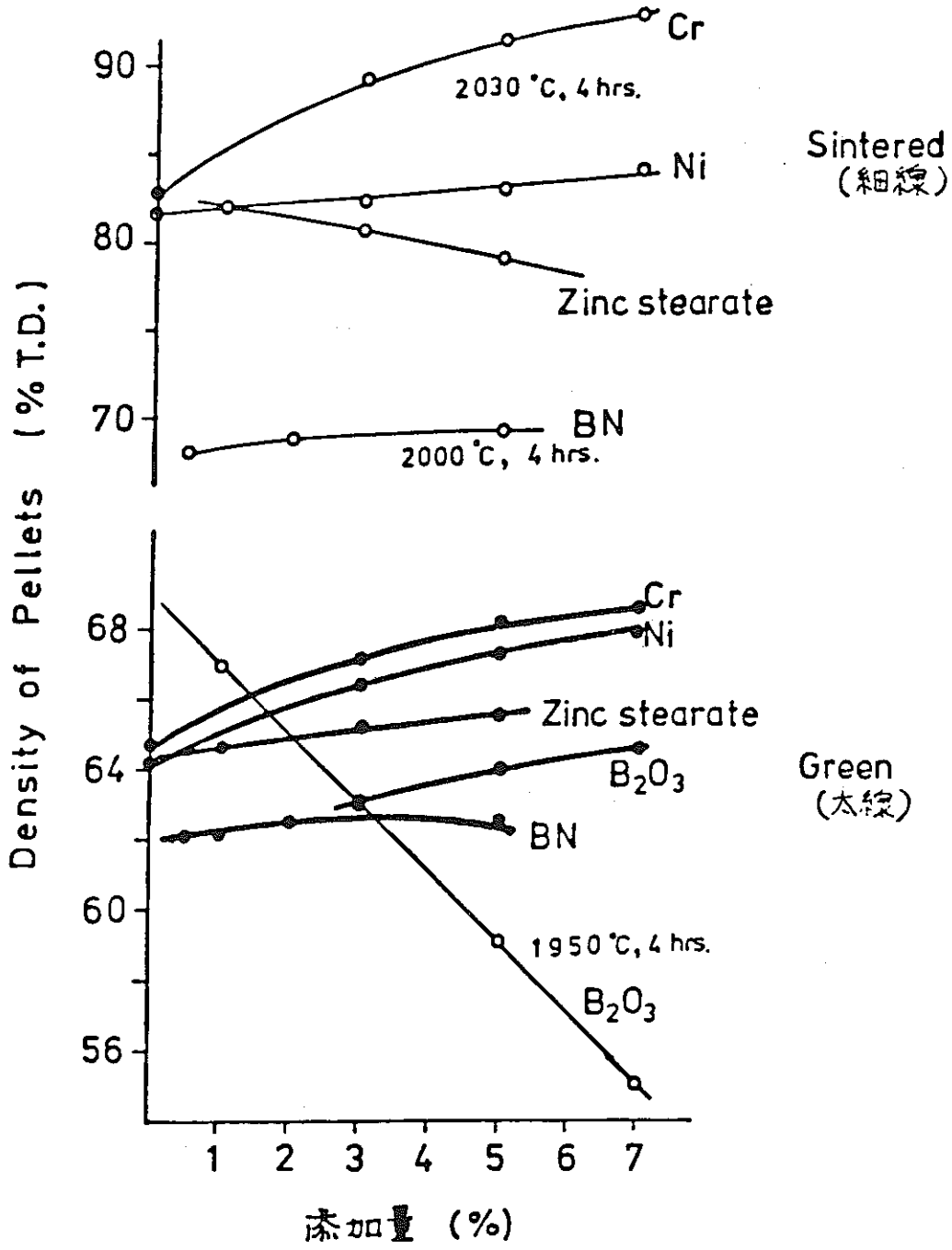


図 8. 添加物の焼結に及ぼす効果

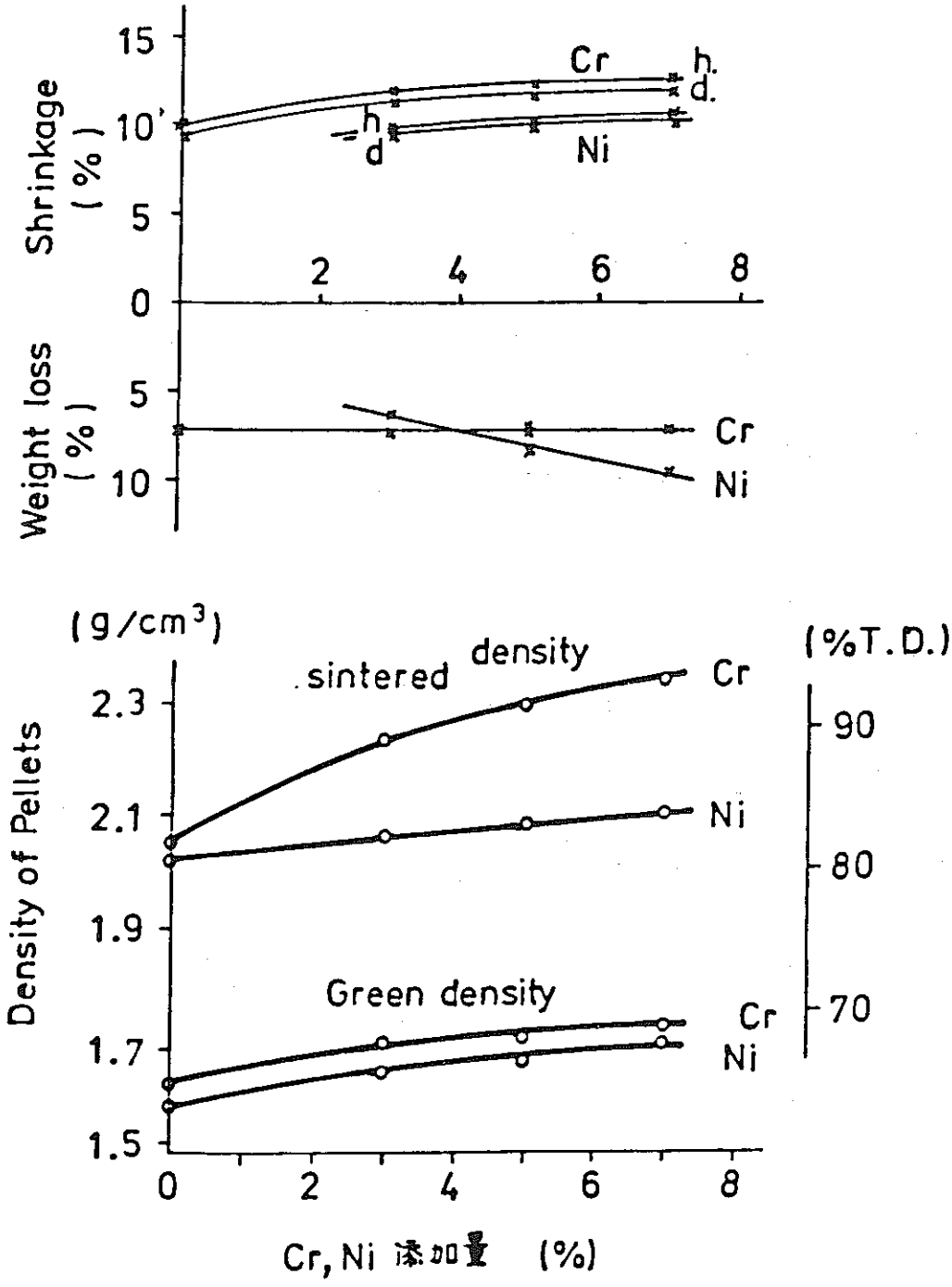


図 9. Cr, Ni の焼結に及ぼす効果

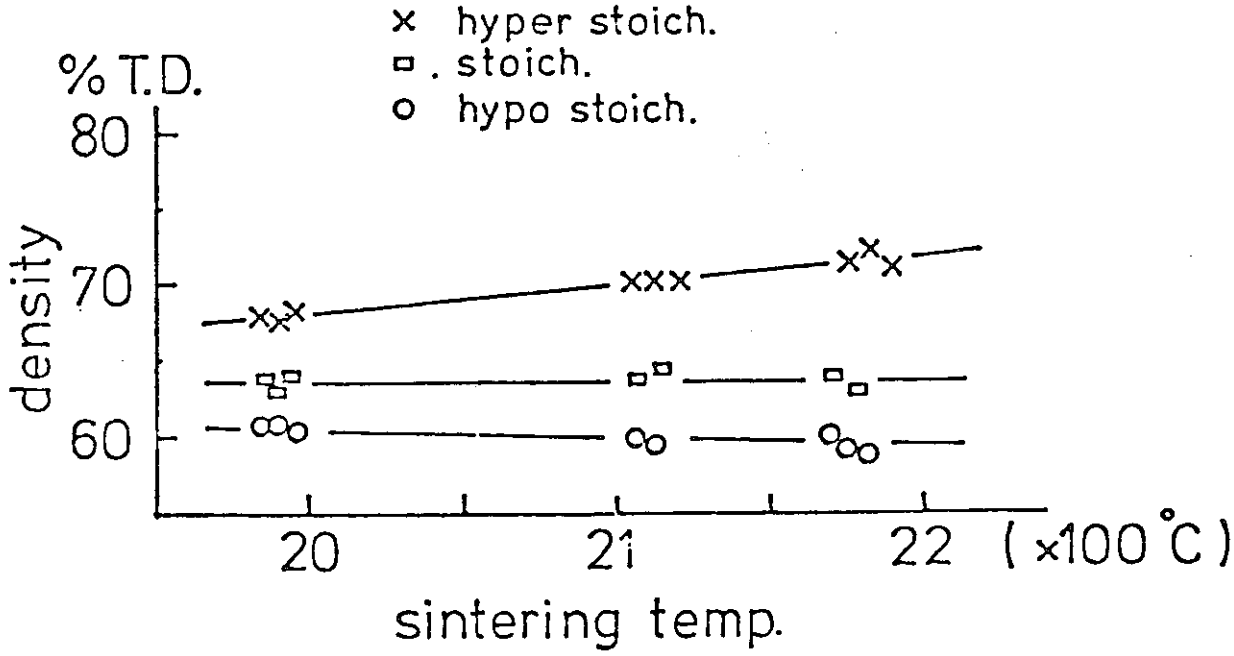


図 10. 元素ホウ素添加の影響

2.2 ホットプレス法

a) 製造方法及び製造パラメータ

製造方法は**図11**のフローシートに示す。 ホットプレス法の場合は、黒鉛製モールドへの原料粉末の充塡量によって目標密度をコントロールしているため、最高到達密度が最大の関心事となる。**表 2** には試験した製造条件の範囲を示す。

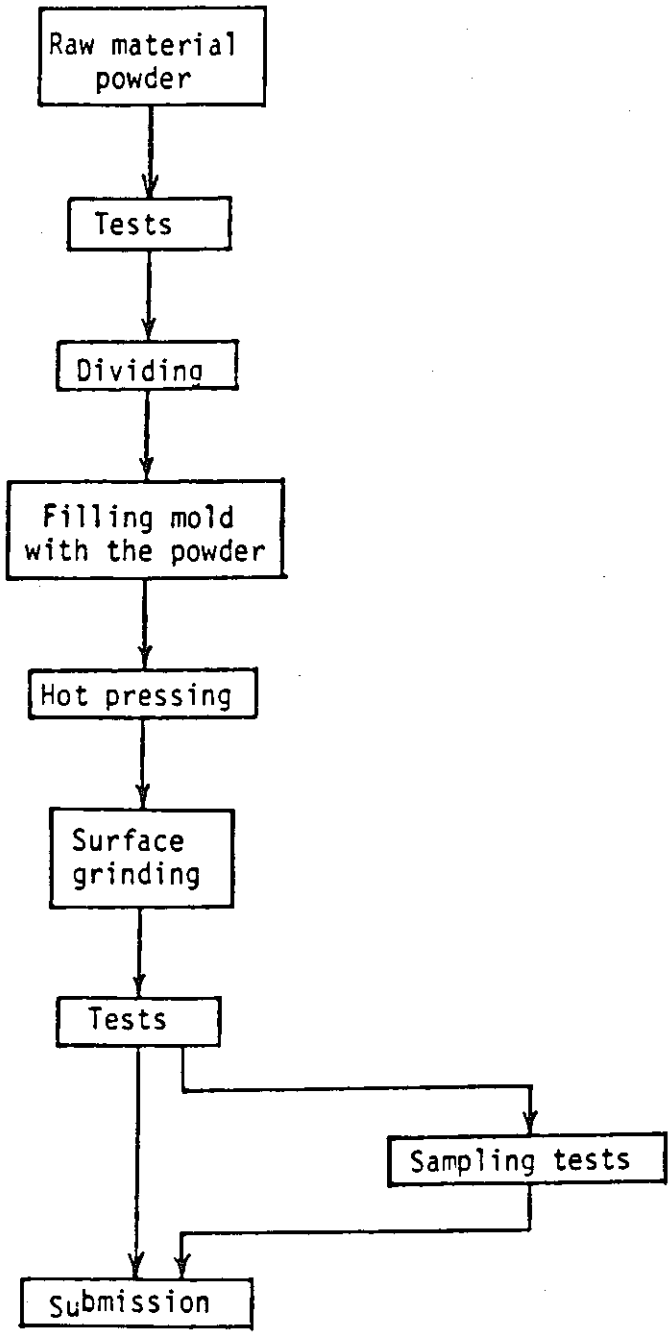


図 11. ホットプレス法製造フローシート

表2. 製造試験条件

Mold material	Graphite
Temperature	1850~2200°C
Pressure	160~260kg/cm²
Pressure application time	~30min
Atmosphere	Vacuum

b) 最高到達密度

表3に原料として用いた粉末の性状、表4に製造条件と最高到達密度を示す。これからわかるように原料の製造方法の到達密度に及ぼす影響が大きいことがわかる。収縮特性（図12）はホットプレス加圧中の密度の増加の様子を示すが、これから粉末により到達密度に限界があることが明らかである。粉末製造方法の差によるペレット組織の相違を写真2に示す。

表3. 原料粉末の性状

Powder	Powder Preparation Method	Particle Size(μ)	Boron	B/C
A	$2B_2O_3+7C=B_4C+6CO$	3.0	Natural	3.97
C		8.6	Natural	4.05
D	$4H_3BO_3+C+6Mg$ $=B_4C+6MgO+6H_2O$	8.4	Enriched	3.96
E		4.3	Enriched	3.96
F		7.7	Natural	3.54

表4. 原料による最高到達密度の相違

Powder	Temperature	Pressure	Time	Bulk density
A	2000~2100°C	220~230kg/cm²	~30min	>97%TD
C	〃	〃	〃	~95
D	2100	260	~40	~78
E	〃	250	〃	~88
F	〃	220	〃	~78

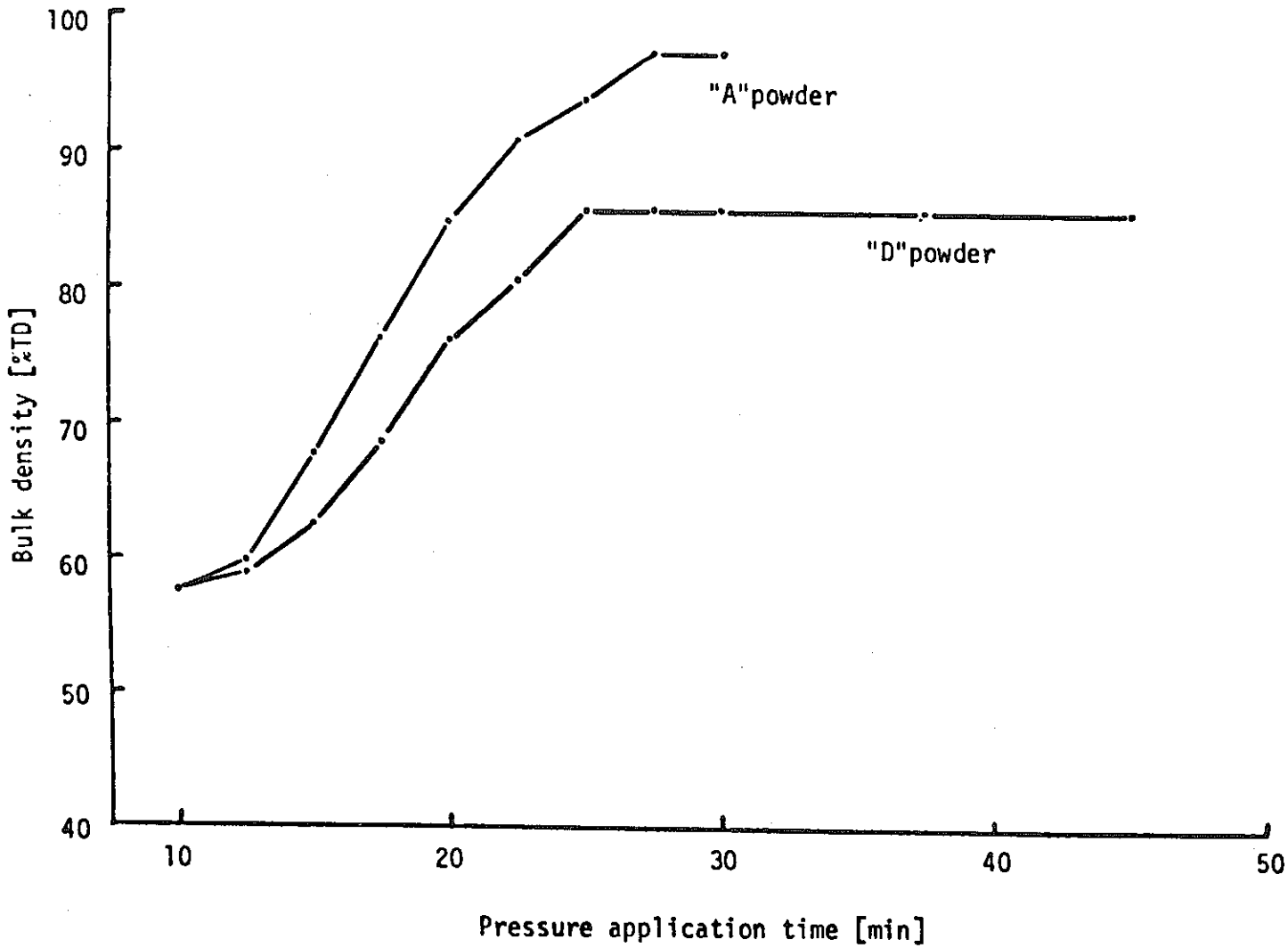
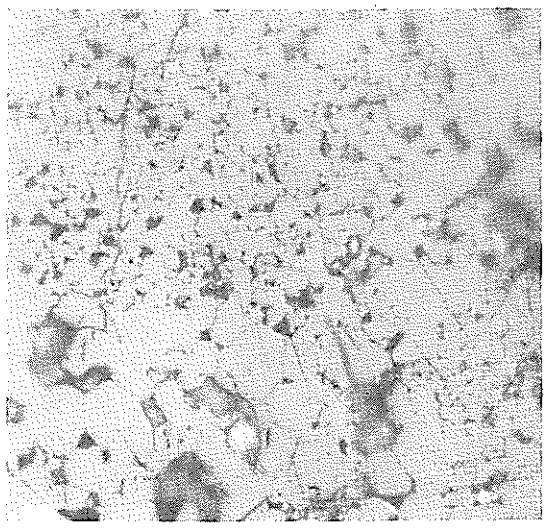
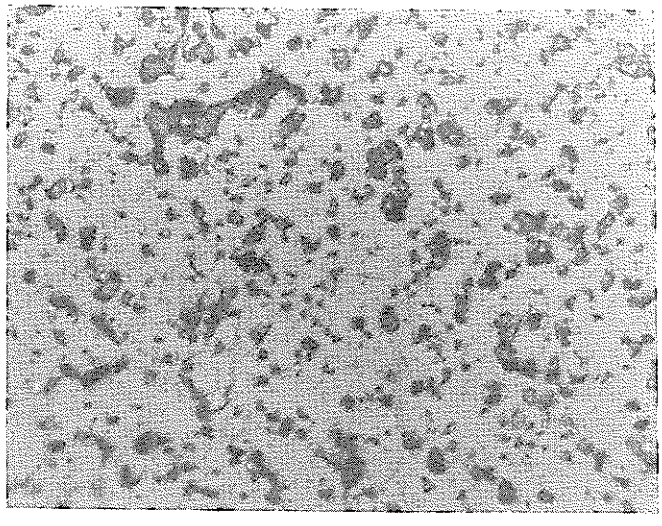


図 12　ホットプレスによる収縮特性



10μ

90%TD
($2B_2O_3+7C=B_4C+6CO$)



10μ

88%TD
($4H_3BO_3+C+6Mg=B_4C+6MgO+6H_2O$)

写真2　Cermographs of hot pressed pellet
(as etched)

§3. 特　性

3.1　熱伝導度

図13～15 に組成、空孔率、温度との関係を示す。測定値は非定常方式による測定法で得られた熱拡散率から算出したものである。**図15** における λt，λm はそれぞれ熱伝導度の理論値と実測値を表わし、両者は次の関係にある。

$$\lambda m = \lambda t\,(1 - \alpha_0 P)$$

P：空孔率

α_0　空孔の形状に対する係数（P＝0.3 の場合 2.28）

図16 には電気伝導度の測定結果を示すが、熱伝導度への寄与は大きくても 10^{-5} watt/*cm*℃ のオーダーで小さいものである。

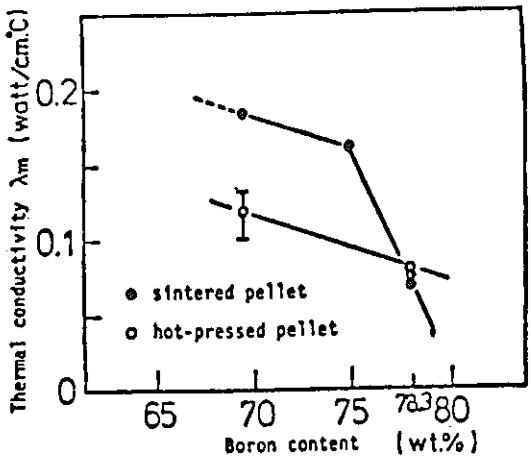


図13.　Measured thermal conductivity λm as a function of boron content. Porosity of sintered pellet was 0.25 and that of hot-pressed pellet was 0.15.

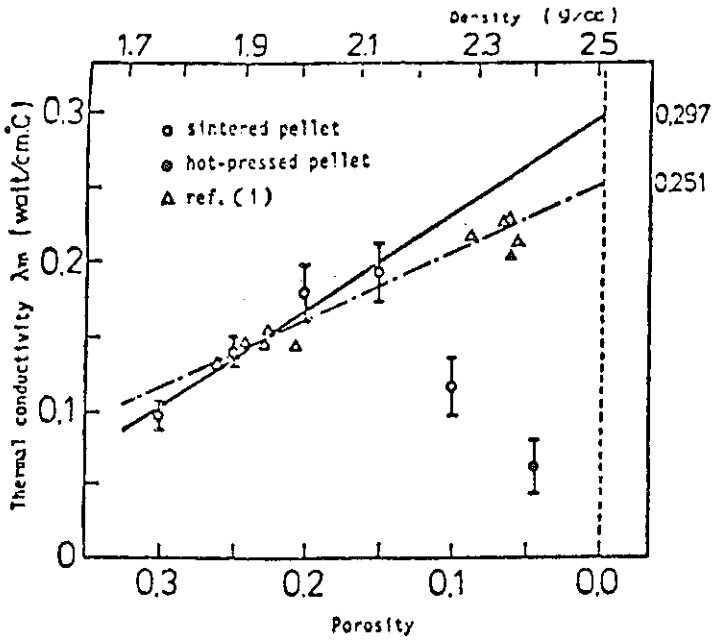


図 14. Measured thermal conductivity λm as a function of porosity. Dashed line is based on reference (1)

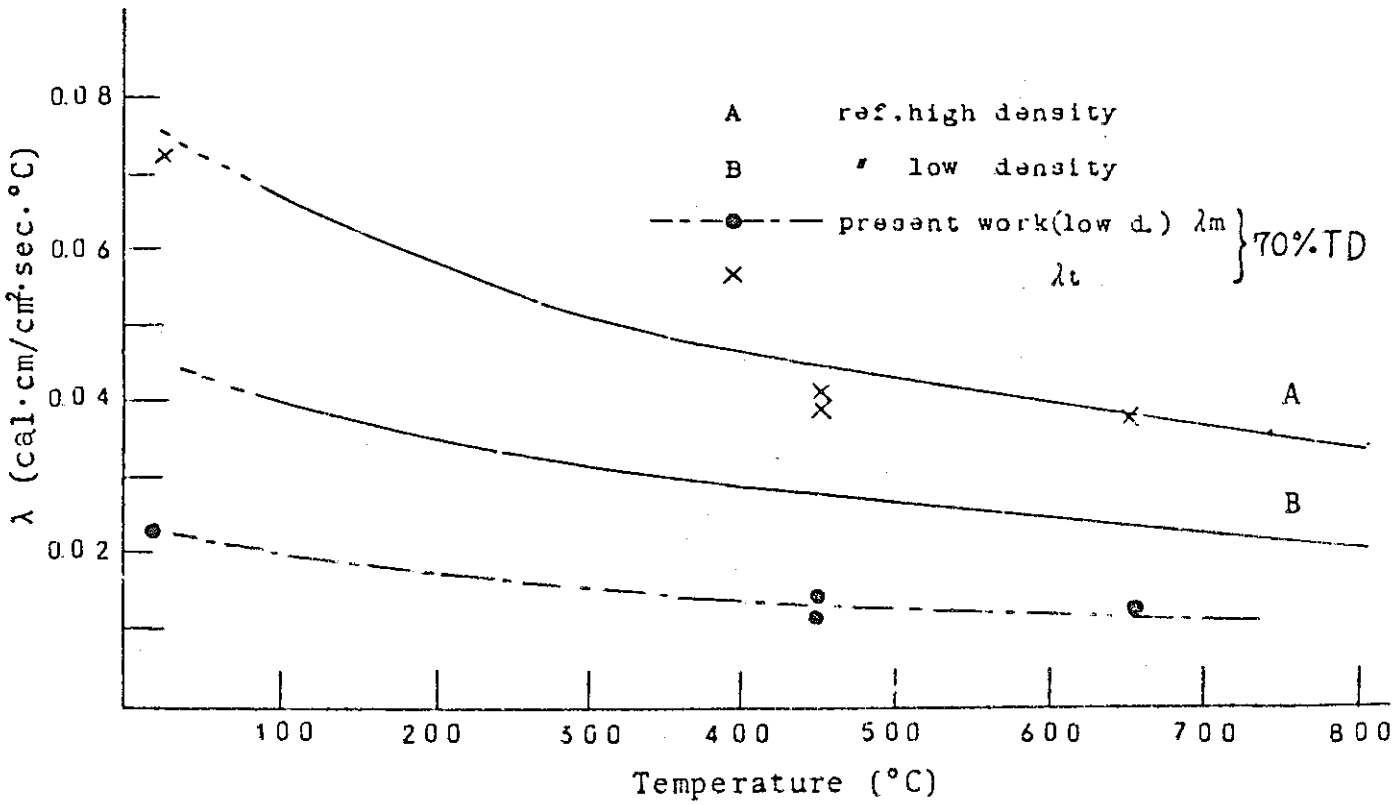


図 15. Measured & corrected thermal conductivities

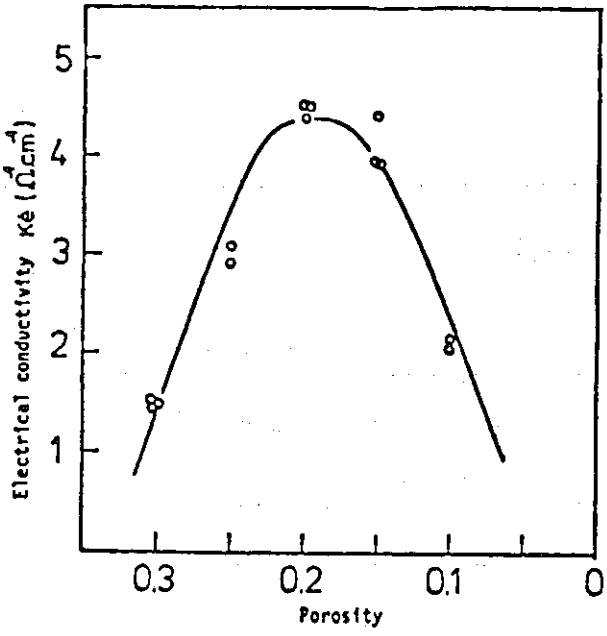


図 16. Observed electrical conductivity Ke as a function of porosity

3.2 比熱

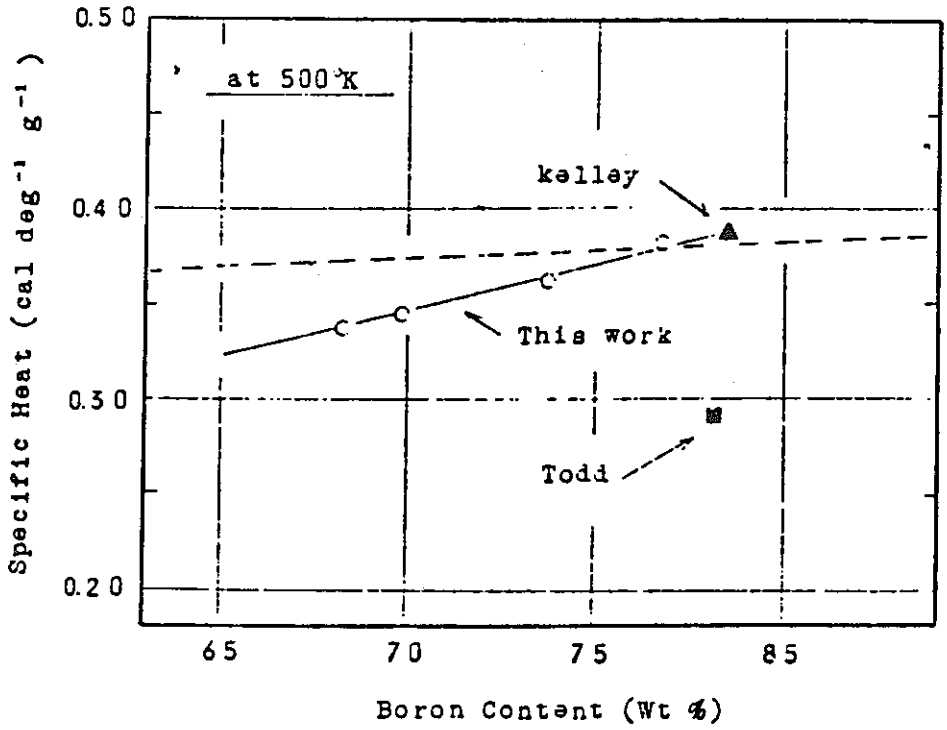
比熱は示差走査熱量計を用い高純度アルミナを基準として測定した。表 5、図 17、18 に組成及び温度との関係を示す。

表 5. Coefficients of the experimental fomula for various boron carbide

$Cp=A+BT+C/T^2$ (cal/deg.mole)

		A	B	C
Kelly*	B/C=4.0	22.99	5.40×10^{-3}	-10.72×10^{5}
present work	B/C=3.97	19.39	10.08	-8.47
	" =3.28	18.58	3.63	-8.66
	" =3.14	17.24	3.78	-8.34
	" =2.56	13.61	4.45	-6.18

*K.Kelley(1947) 298-1373°K±2%error



----- Keumann-Kopp Kopの法則線*

—○— This work（DSC測定）

▲ Kelley（1947）

■ Todd （1951）

* Graphite 及び Boron の比熱は下記の報告値の平均を使つた

Graphite	Lucks et al (1956)	0.28	Cal deg⁻¹ g⁻¹ (500°K)
	〃 (1960)	0.28	〃
	〃 (〃)	0.28_5	〃
Boron	Wise et al (〃)	0.41	〃

図 17. B−C（Graphite）系の比率

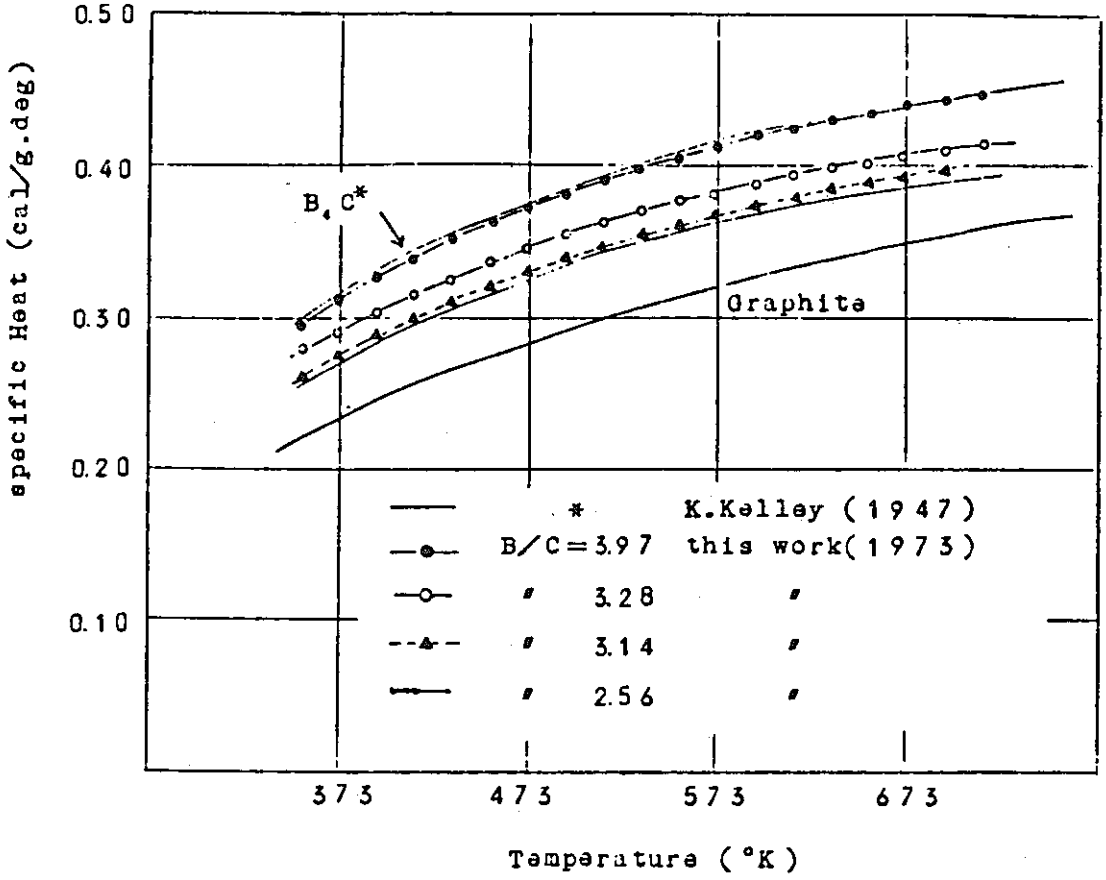


図18. Specific heat of boron carbide

3.3 熱膨張率

図19、20 にそれぞれ空孔率、温度との関係として示す。測定はディラトメータを用いて行なった。

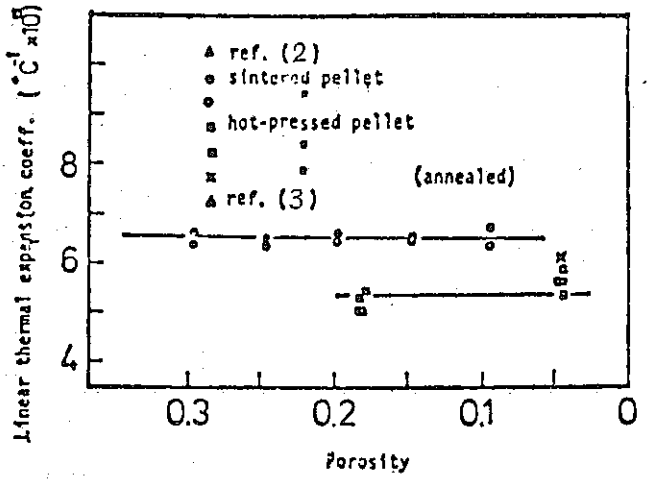


図 19. Linear thermal expansion coefficient for the temperature range of r.t. and around 1000°C. Solid circles and solid squares are obtained through static method and hollow ones are obtained through dynamic method.

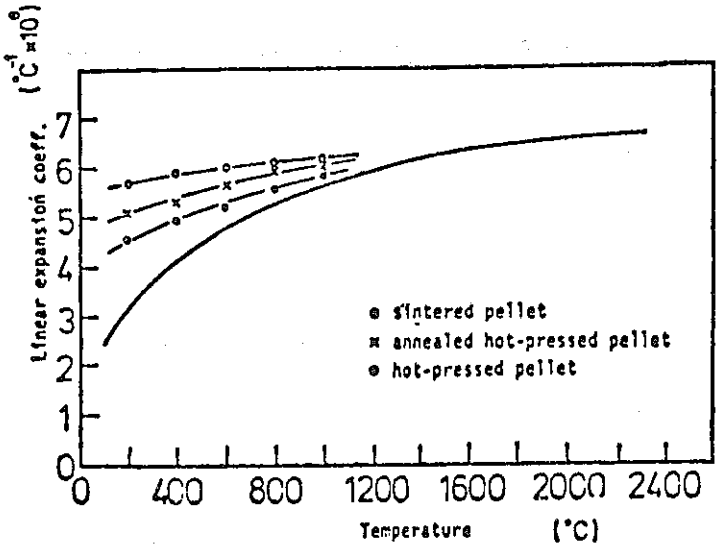


図 20. Temperature dependence of the linear thermal expansion coefficients. Solid line is based on reference(4).

3.4 結晶格子定数

図21に組成との関係を示すが、B/C が4及び6付近で不連続になっていることがわかる。又、図22は温度による格子定数の変化を表わしているが、 a軸方向とc軸方向とできわだった差はなく、異方性は小さいと考えられる。

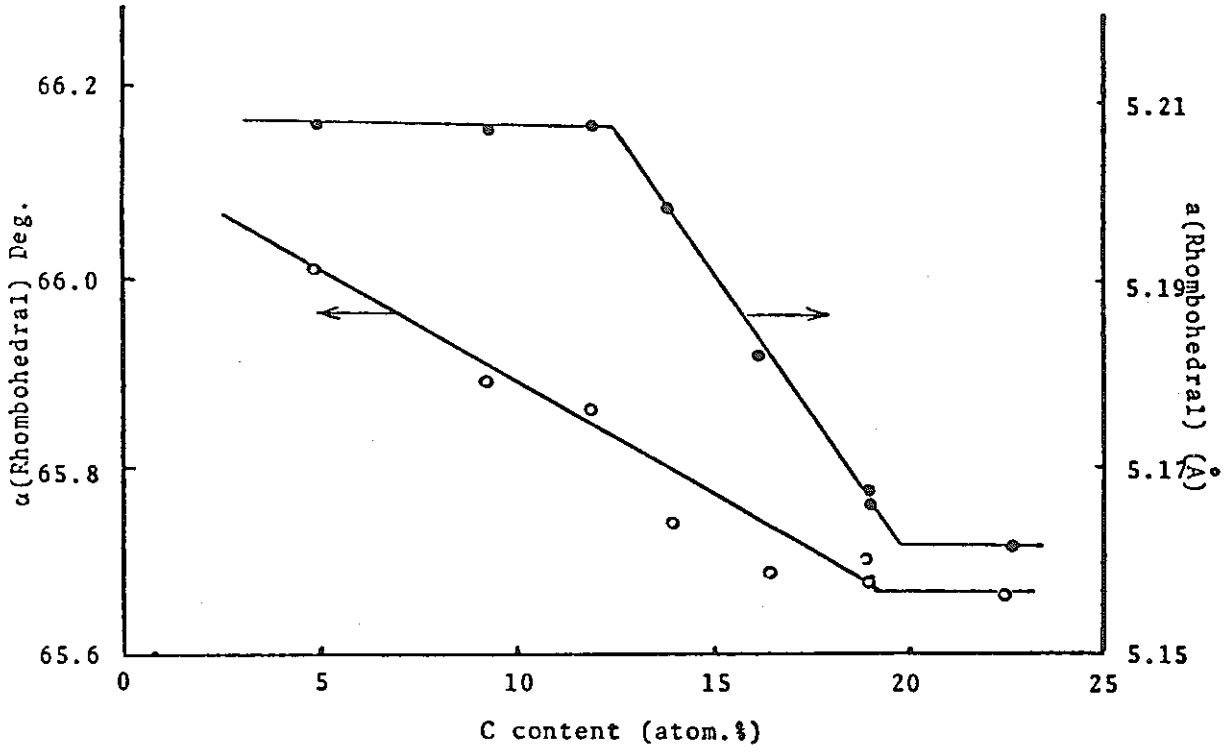


図21. Lattice Parameter Change

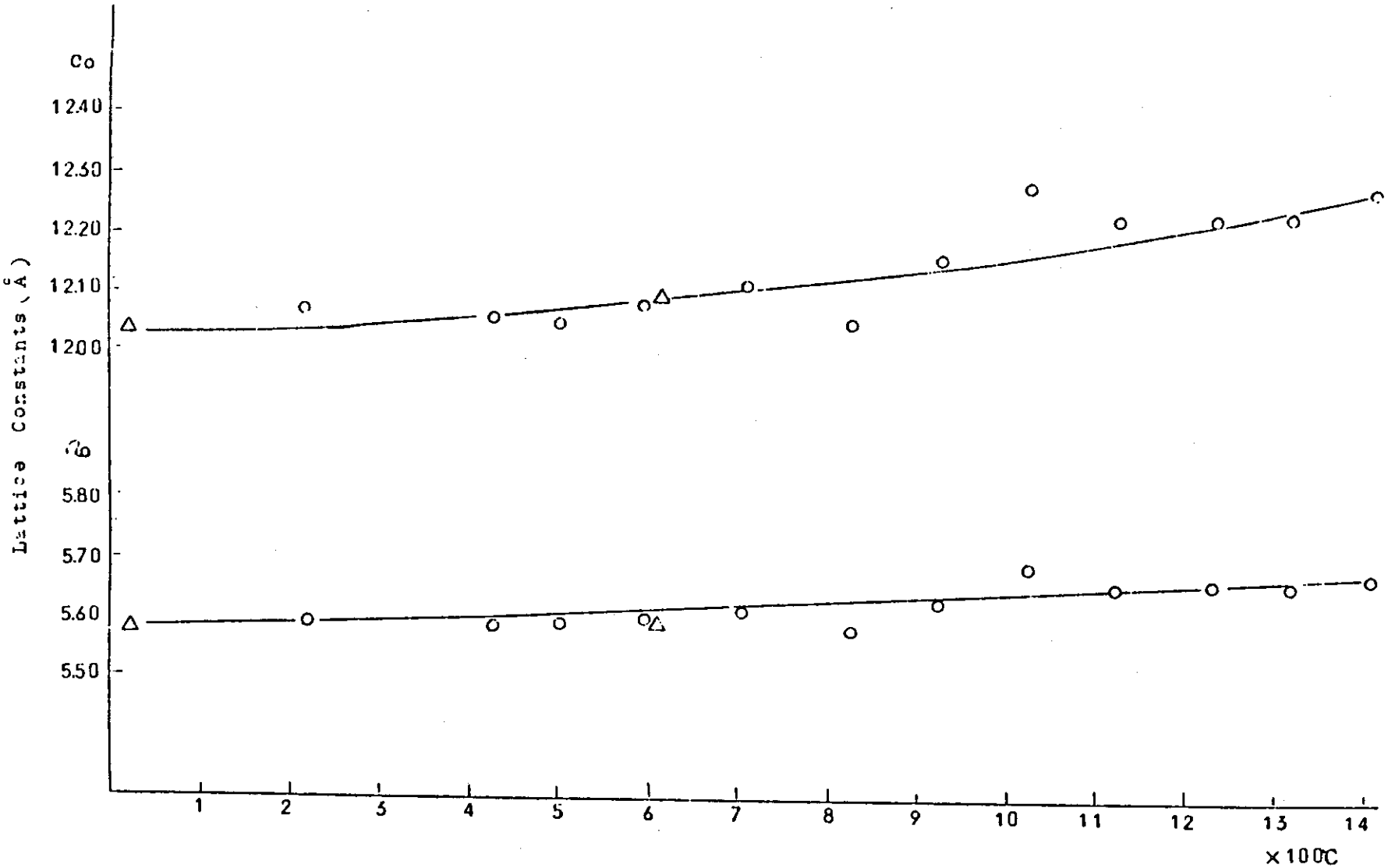


図 22　高温 X 線による格子膨張の測定結果

引用文献

(1) T. Iseki et al : J. Nucl. Sci. Technol., Vol.10 (1973) pp 632

(2) Y.S. Touloukian (ed) : Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials , Vol. 5

(3) Sd 227-70-01 "Measurement of Physical Properties of B_4C Pellet and Collection Test of Scrap" (1970)

(4) G.E.Russeher and A.L. Pitner : Nucl. Technol., Vol.16 (1972) pp 208

N241 77−29
1977年10月

8 B_4Cペレット炉外評価試験 (II)

§1 目　的 …… 99
§2 供試材 …… 99
§3 キャプセル組立 …… 99
§4 加熱条件 …… 99
§5 試験項目 …… 99
§6 試験結果 …… 99
§7 まとめ …… 100

B_4Cペレット炉外評価試験(Ⅱ)

東海事業所 技術部検査開発課

§1. 目　的

高速炉用制御材(炭化ホウ素)と被覆材(SUS316鋼)の両立性を炉外で調べる。

§2. 供試材(TABLE 1)

§3. キャプセル組立(FIG.1)

§4. 加熱条件

- ○加熱温度　550, 650, 750, 850℃
- ○保持時間　5000Hr
- ○加熱雰囲気　真空(1×10^{-4} mmHg)

§5. 試験項目

(1) 金　相

(2) 硬度測定

(3) 化学分析

(4) 被覆管の膨れ測定

§6. 試験結果

(1) 金　相

SUS316鋼スペーサーの縦断面を研摩状態およびクロム酸エッチング状態で観察した。結果をPHOTO.1～4に示す。550, 650℃では反応層は形成されず750℃で接触面近傍にわずかに反応層が観察された。850℃では反応層は厚くなり特に$B_{3.5}C$と$B_{4.5}C$で顕著である。550℃では反応層は形成されないが，エッチング状態で見た場合，接触面近傍で優先的に腐食されており，BあるいはCの粒界アタックに起因しているのではないかと考えられる。

(2) 硬度測定

金相と同じ試料について接触面近傍より連続してビッカース硬度（荷重５００ｇ）を測定した。結果をＦＩＧ２に示す。５５０，６５０，７５０℃では，接触面近傍の硬度上昇は，Hv ５０～７０ 程度であり，組成のちがいによる差はない様である。８５０℃では硬度上昇は大きく，特に$B_{3.5}C$と$B_{4.5}C$で顕著である。これは１０００時間までと同じ傾向を示す。

(3) 化学分析

５０００時間加熱後の炭化ホウ素ペレットの分析を行ないB/C値を求めた。結果TABLE２に示す。加熱前の値に比べていずれの試料ともB/C値は大きくなっている。またＢ＋ＣのTotal 量は約９０％にしかならず分析法および不純物をチェックする必要があろう。参考のために動燃で行なった分析法をのせておく。

○炭素：クーロメトリー（電量滴定法）

B_4C 0.2ｇ ― 燃焼〔助燃剤Fe 1.0ｇ，Sn 1.0ｇ〕― 分流〔$\frac{1}{50}$〕―$Ba(ClO_4)_2$ 吸収 ― 滴定

○ホウ素：融解－中和滴定法

B_4C 0.07ｇ ― 融剤混合〔Na_2CO_3 2.5ｇ，K_2CO_3 2.5ｇ，KNO_3 0.1ｇ〕― バーナー融解〔２０～３０分〕― 温湯溶解 ― HCl 酸性 ― 陽イオン交換 ― NaOH $\frac{1}{5}$N滴定〔PH 7.0 マンニット２０ｇ〕

(4) 被覆管の膨れ測定

加熱後の被覆管の膨れを測定した。ＦＩＧ３に結果を示す。７５０℃まではほとんど膨れは認められなかった。８５０℃では炭化ホウ素ペレットが入っていた場所に相当するところで，膨れが認められた。その状態は内径の増加によるものと肉厚の増加による相乗効果の様である。また，ペレットの膨れは認められなかった。

§7. まとめ

(1) ５５０，６５０℃では５０００時間加熱を行なっても反応層は形成されなかった。

(2) 被覆管の膨れは８５０℃で認められたが，その度合は炭化ホウ素の組成のちがいによって異なり，反応層厚さに比例している。（未反応では膨れは認められない。）

(3) ペレットの割れ，欠けは認められなかったが，B/C値は加熱処理によって変化した。

TABLE.1 CHEMICAL COMPOSITION AND SIZE

BORON-CARBIDE PELLET

MARK	COMPOSITION	TOTAL B (WT%)	TOTAL C (WT%)	B/C	DIAMETER (MM)	HEIGHT (MM)
$B_{3.5}C$	HYPO.STOICHI.	75.60	23.69	3.54	13.7	15.0
B_4C	STOICHIOMETRY	78.14	21.05	4.12	13.7	15.0
$B_{4.5}C$	HYPER.STOICHI.	79.57	19.82	4.45	13.7	15.0

PIN PARTS

	MATERIAL	O.D. (MM)	I.D. (MM)
CAPSULE	SUS316 (10%CW)	15.0	13.8
SPACER	SUS316 (ANNEAL)	13.7	
END-PLUG	SUS316 (ANNEAL)		
SPRING	SUS316 (CW)		

TABLE.2 CHEMICAL COMPOSITION OF BORON-CARBIDE PELLET AFTER 5000HR. HEAT TREATMENT

MARK	TEMP. (°C)	TOTAL B (WT%)	TOTAL C (WT%)	B/C
$B_{3.5}C$	650	70.6	21.3	3.69
	750	70.1	21.0	3.71
	850	68.6	20.7	3.69
B_4C	650	71.1	18.6	4.25
	750	70.8	18.5	4.26
	850	72.9	18.9	4.29
$B_{4.5}C$	650	72.9	17.9	4.53
	750	71.7	17.0	4.69
	850	70.2	17.0	4.59

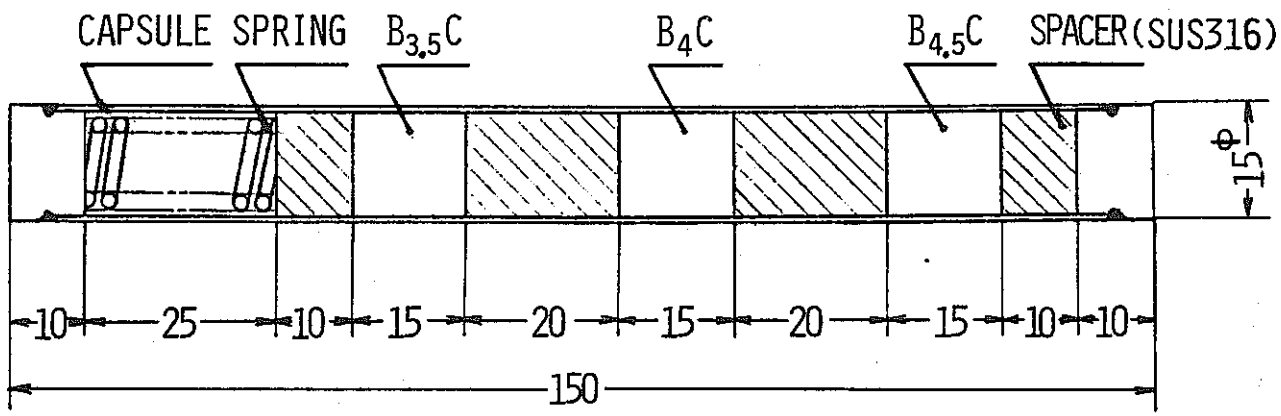


FIG.1 SECTIONAL DIAGRAM OF BORON-CARBIDE PIN

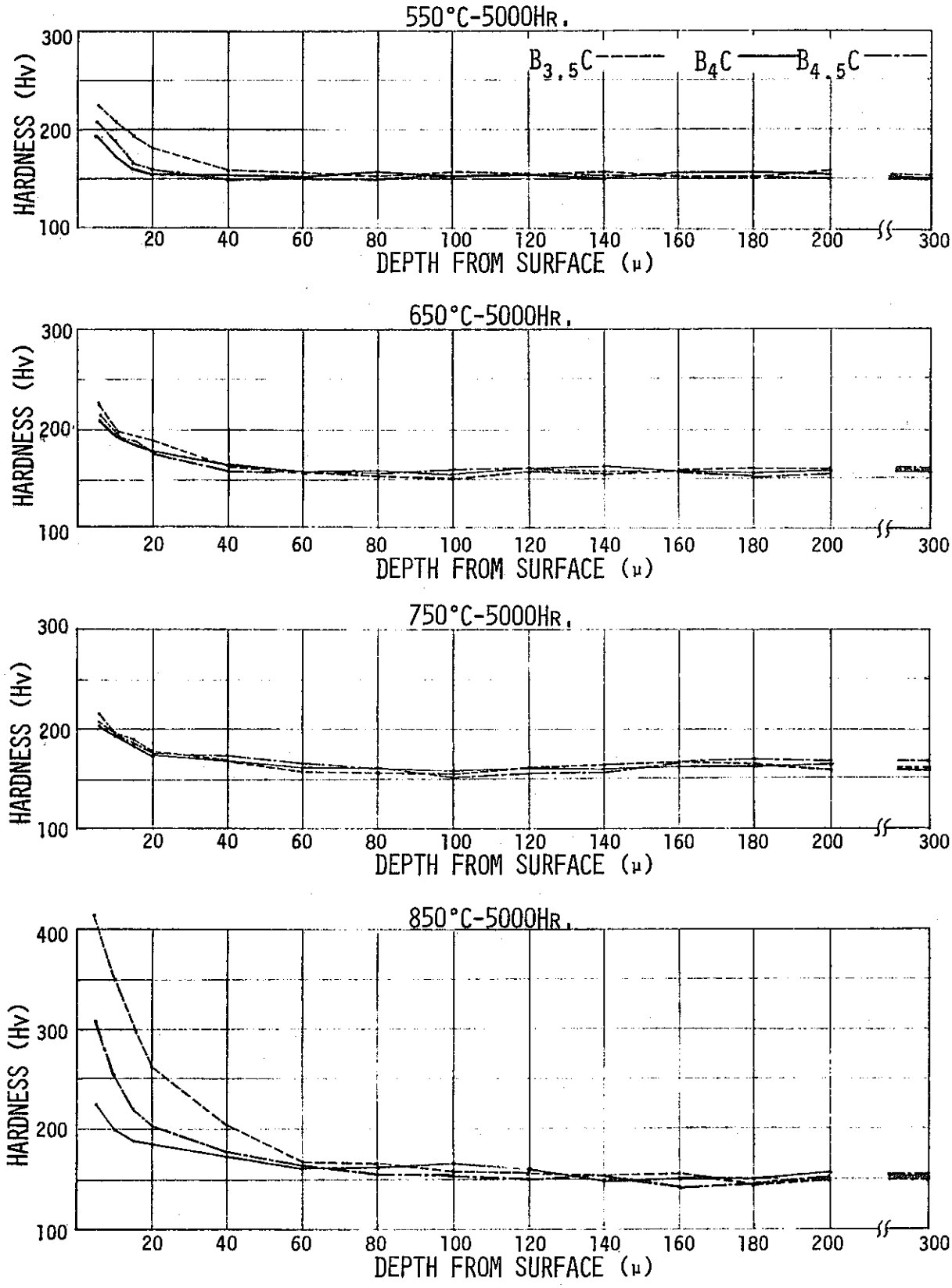


FIG.2 MICROHARDNESS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

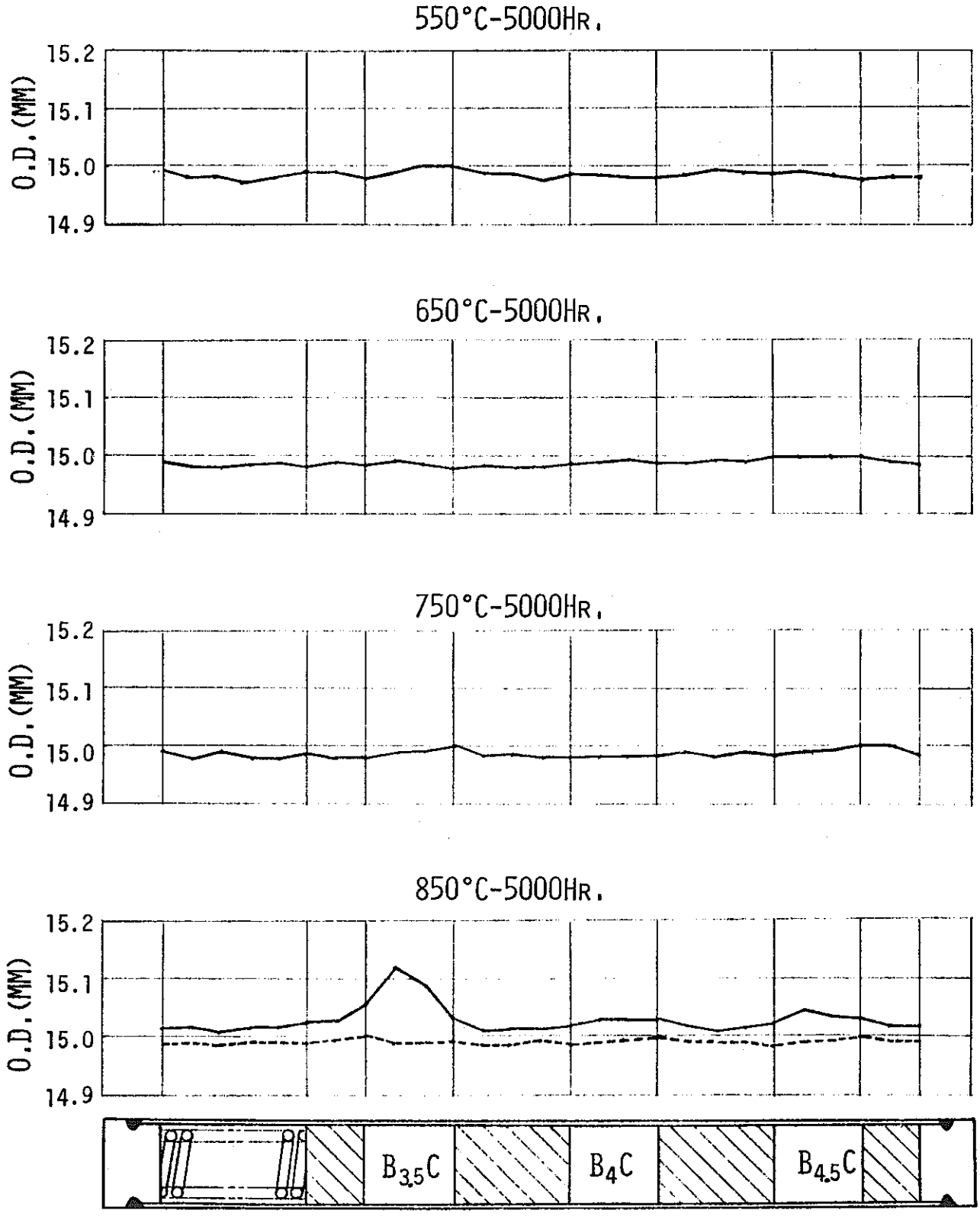
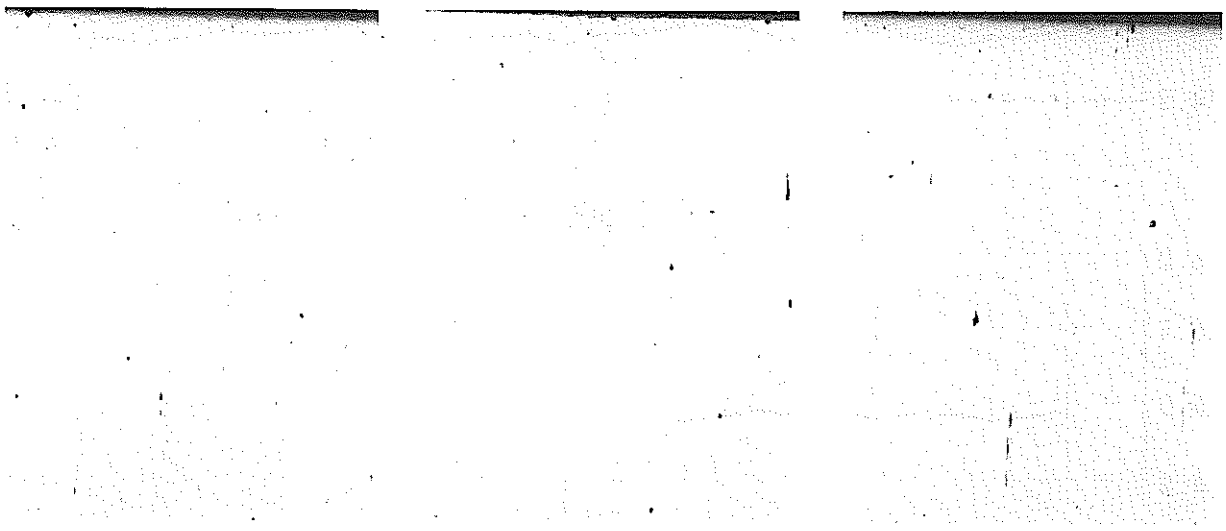


FIG.3
OUTER DIAMETER OF BORON-CARBIDE CAPSULE AFTER HEAT TREATMENT

550°C-5000Hr.

AS POLISHED

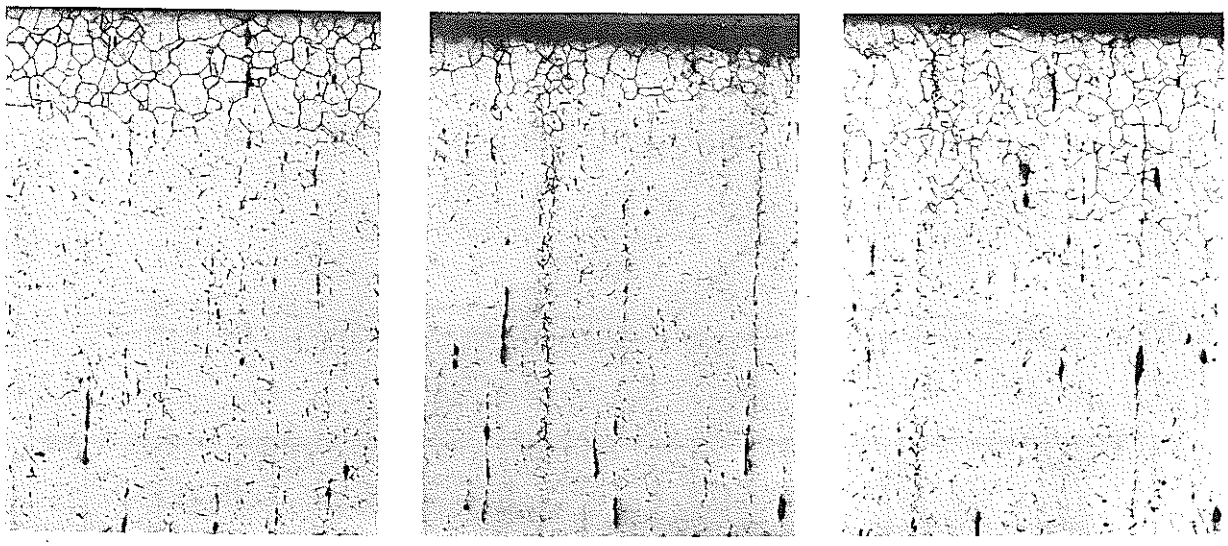
$B_{3.5}C$ B_4C $B_{4.5}C$



100μ

ETCHED

$B_{3.5}C$ B_4C $B_{4.5}C$



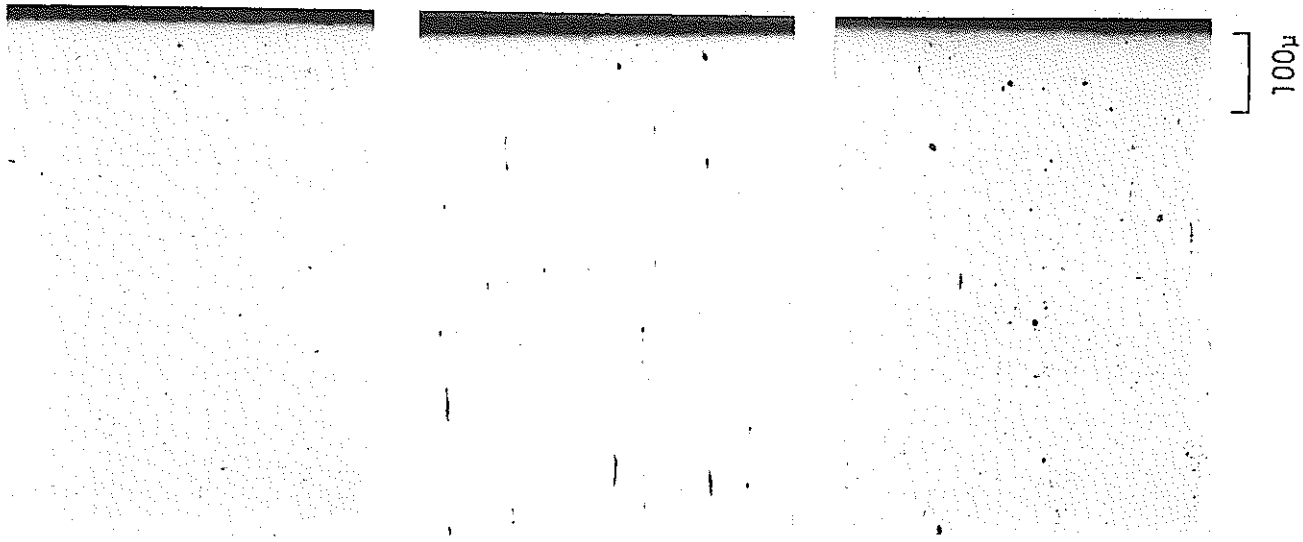
100μ

MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

650°C-5000Hr.

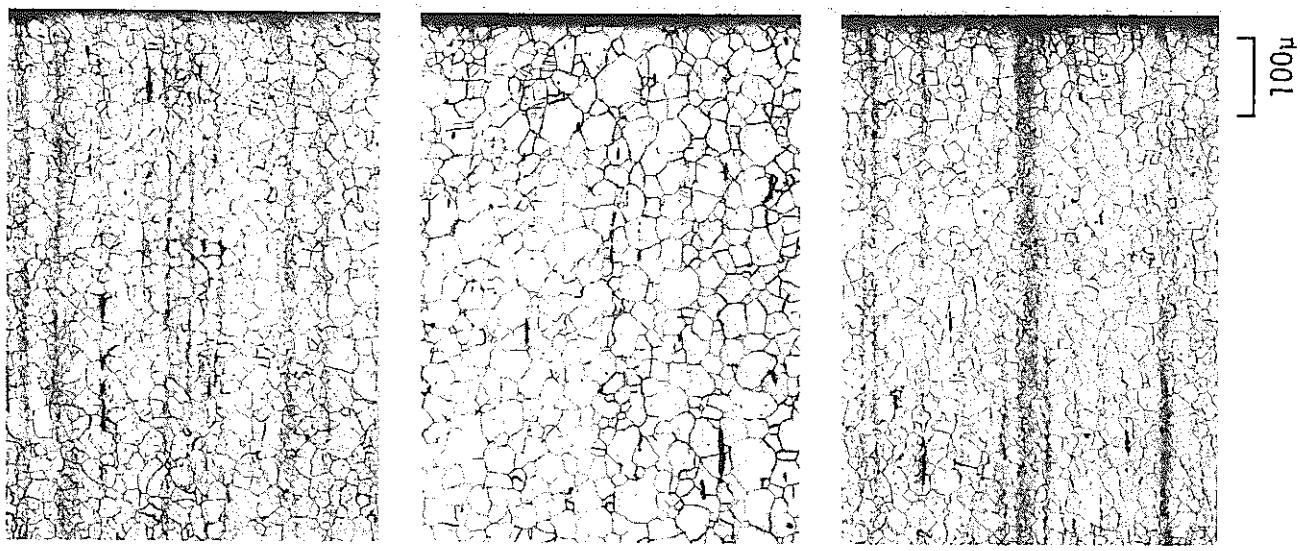
AS POLISHED

$B_{3.5}C$ B_4C $B_{4.5}C$



ETCHED

$B_{3.5}C$ B_4C $B_{4.5}C$

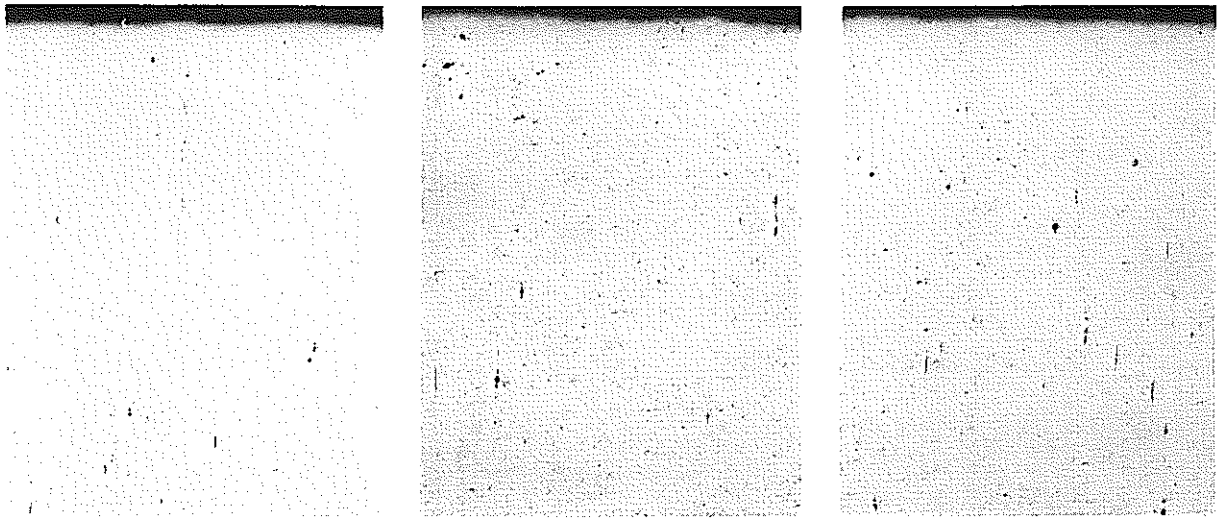


MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

750°C-5000Hr.

AS POLISHED

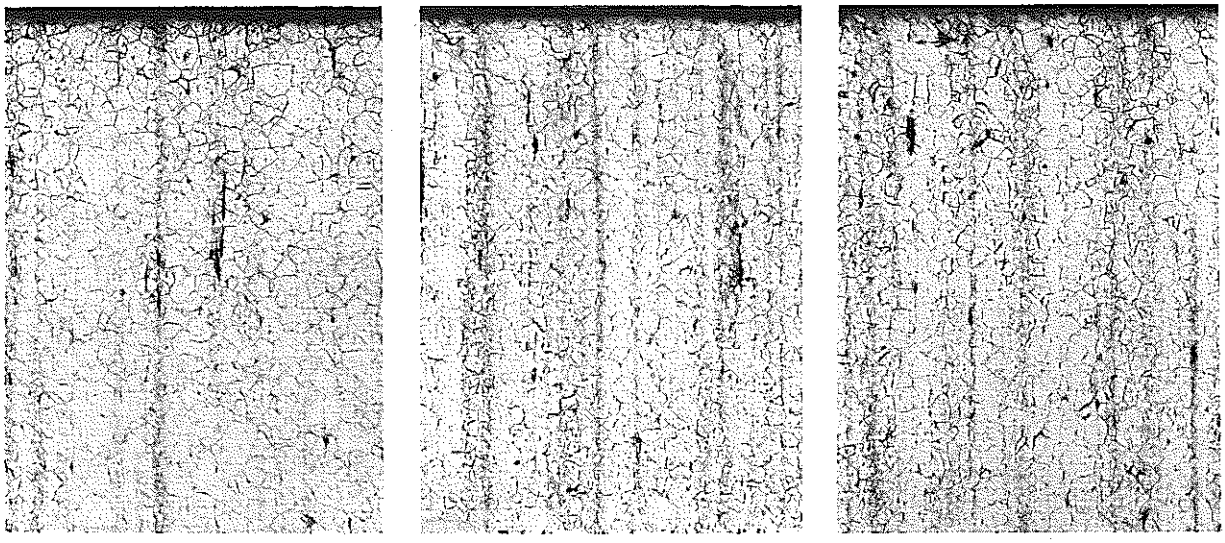
$B_{3.5}C$ B_4C $B_{4.5}C$



100μ

ETCHED

$B_{3.5}C$ B_4C $B_{4.5}C$



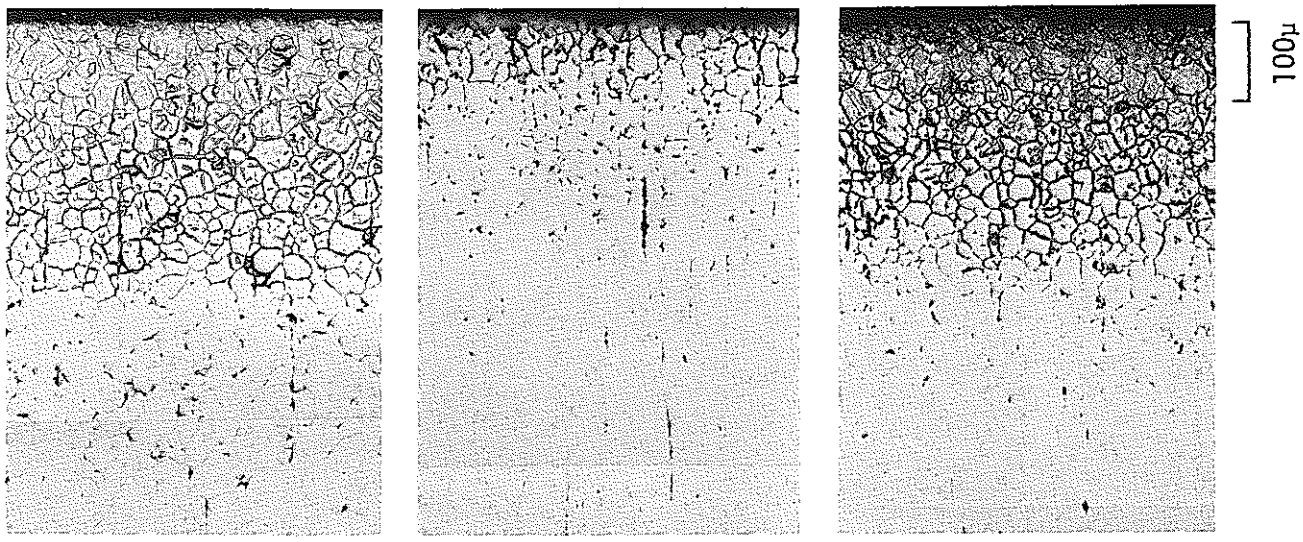
100μ

MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

850°C-5000Hr.

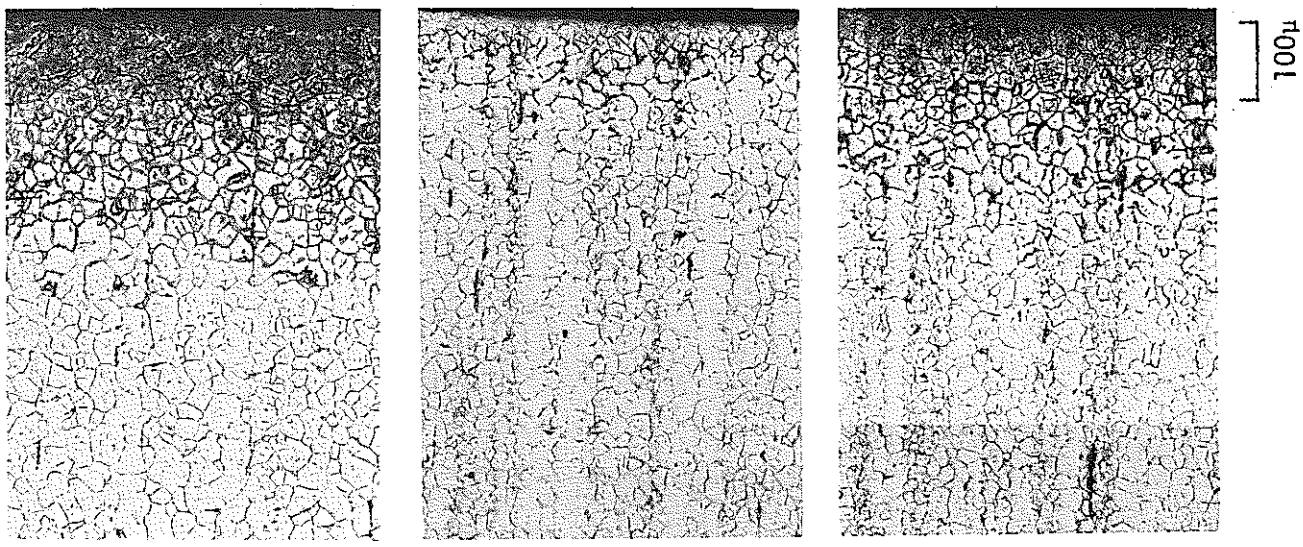
AS POLISHED

$B_{3.5}C$ B_4C $B_{4.5}C$



ETCHED

$B_{3.5}C$ B_4C $B_{4.5}C$



MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

N241 77-29

1977年10月

9. FFTF reference B_4CのHe放出挙動

§1 試　料 …… 113

§2 照　射 …… 114

§3 He放出挙動 …… 116

FFTF reference B_4CのHe放出挙動　文献より

燃料材料試験部照射材料試験室　伊　藤　正　彦

○参考文献　Nucl. Tech. Vol. 30 (1976) 77

Trans. ANS. Vol. 26 (1977) 174

§1. 試　料

FFTF reference B_4C及び密度，結晶粒度等の照射前特性をかえた種々のB_4Cペレット（Tabl.1に概略を示す。）

TABLE 1

Experiment Test Matrix

Specimen Type	% ^{10}B	% TD	Grain Size (μ)	B:C	Burnup (10^{20}capture/cm³)	Temperature (℉)	Temperature (℃)
Baseline (FFTF reference B_4C)	92	92	15	4.0	81	1285	696
	92	92	15	4.0	81	1345	729
	92	92	15	4.0	66	1460	793
	92	92	15	4.0	66	1510	821
Pellet density	92	80	13	4.0	71	1355	735
	92	80	13	4.0	71	1505	818
	92	99	12	4.0	82	1360	738
	92	99	12	4.0	82	1570	854
^{10}B Enrichment	20	92	12	4.0	21	1175	635
	20	92	12	4.0	21	1280	693
	50	92	10	4.0	50	1240	671
	50	92	10	4.0	50	1405	763
Grain size	92	92	8	4.0	72	1525	829
	92	92	28	4.0	72	1360	738
	92	92	28	4.0	72	1530	832
Stoichiometry	92	92	15	4.3	65	1455	791
	92	92	14	6.5	81	1410	766
	92	92	14	6.5	67	1495	813

§2. 照　射

ＥＢＲ－ⅡのＩＮＣＯＴ facility で照射された。Fig.1 に照射キャプセルの概要を示す。

照射キャプセルは温度及び圧力計装付であり，プレナム内He 圧及び温度（B_4C）が連続的に記録される。最大の照射量（燃焼度）は 8.1×10^{21} cap/cc である。典型的な例を Fig.2 に示す。

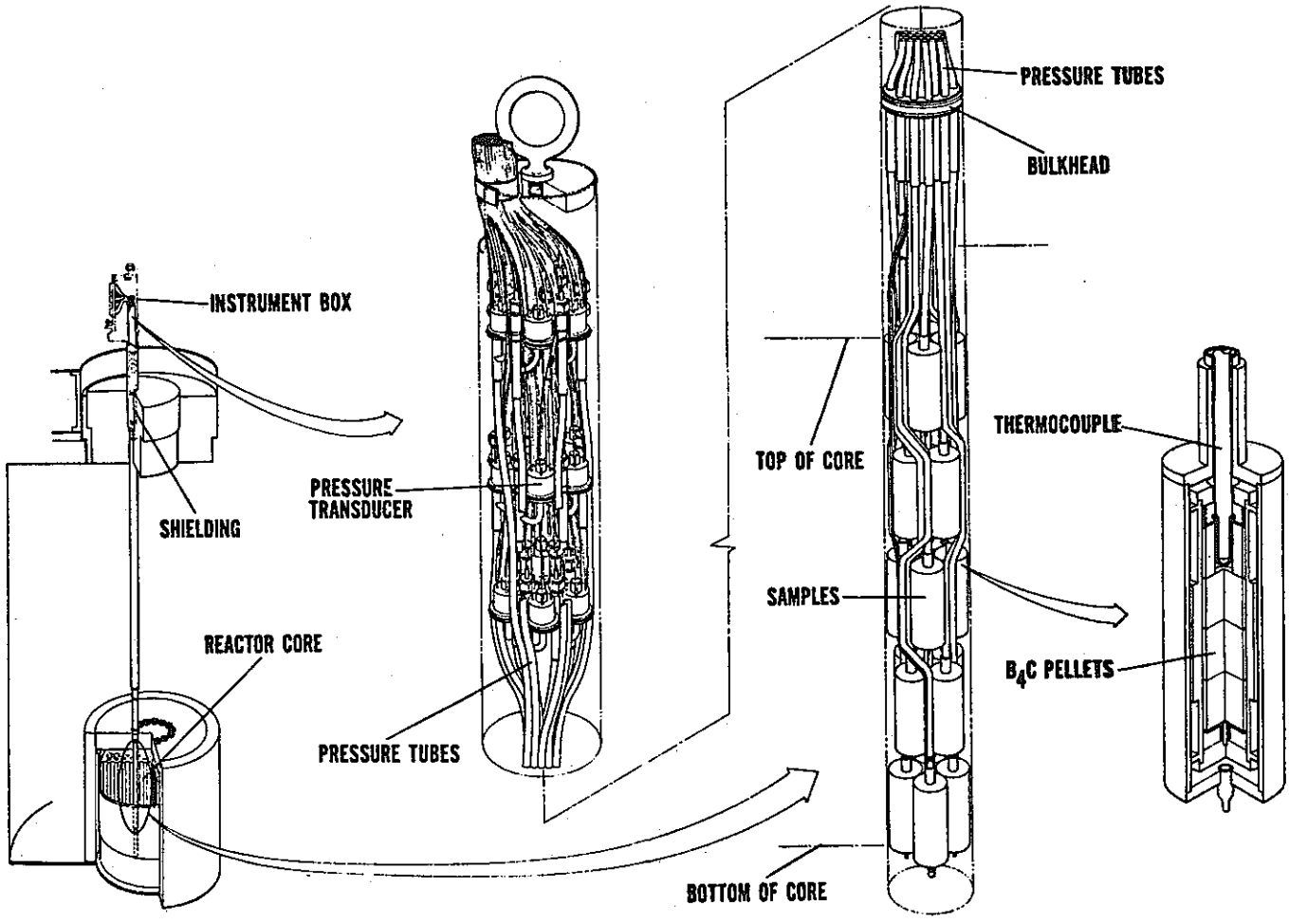


Fig. 1. Schematic of irradiation test assembly.

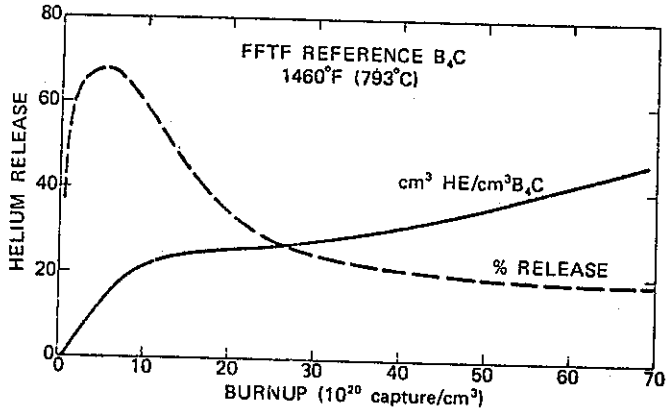


Fig. 2. Typical helium release behavior observed in test.

§ 3. He 放出挙動

3.1. FFTF reference B_4C

実験式が得られており，その実験式を下に示す。

He 放出量（STP・cm³ He／cm³ B_4C）＝ B・T

ここで

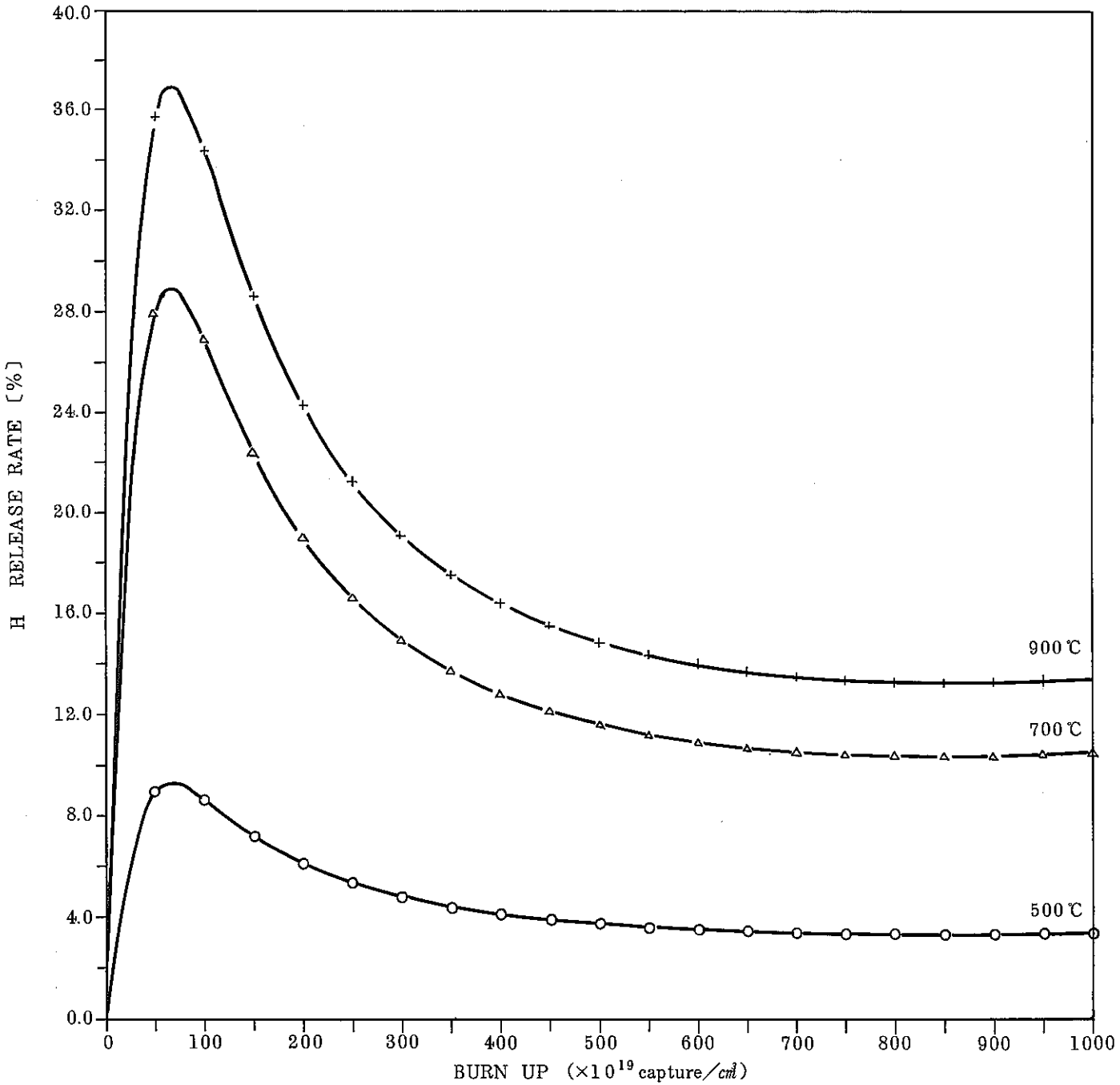
$$B = \frac{x^2 \exp(0.0116x)}{0.688 + 0.0184x^2}$$

$$T = 2.62 \exp\left(-\frac{2778}{\theta}\right) + 0.13 \exp\left\{-\left(\frac{1056-\theta}{111}\right)^2\right\}$$

x ： 燃焼率（10^{20} cap／cm³ を 1 unit とする）

θ ： 照射温度

上式より求めたHe 放出率の例を Fig.3， Fig.4 に示す。



Hig. 3. 実験式より求めたHe 放出率

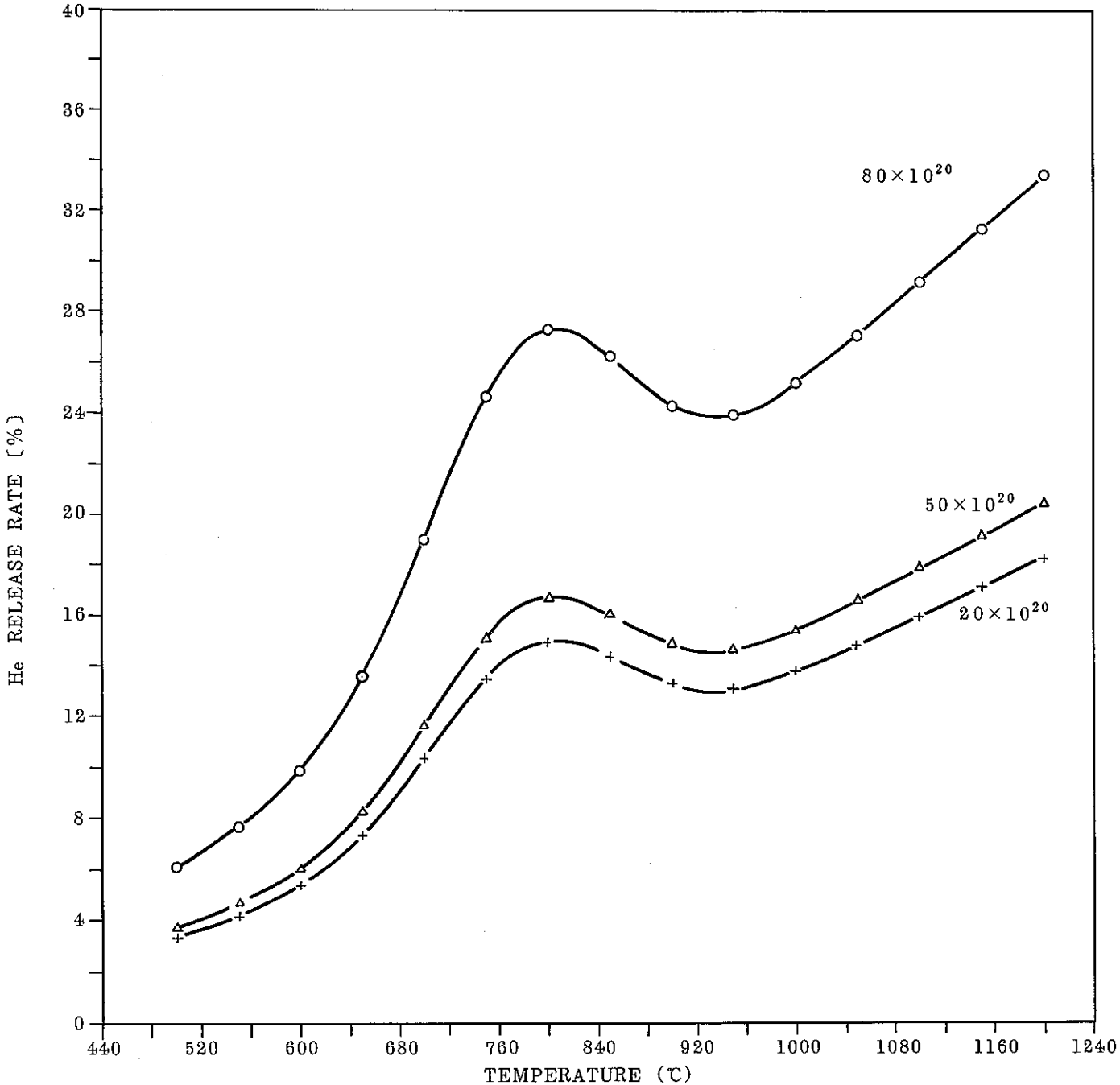


Fig. 4. 実験式より求めた**He**放出率

3.2 照射量及びB／C の影響

B／C の影響をFig.5に示すが，B/C＞4.0 のものがHe 放出量は大きい。また図から解かるように（FFTF reference B_4Cに対して）He 放出率は照射初期（10×10^{20} cap/cm³まで）に大きく，その後は小さくなりほぼ一定値（～２０％）をとる。

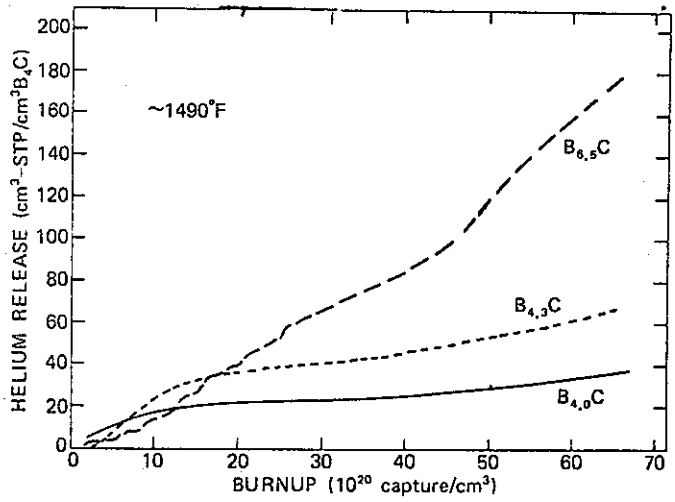


Fig. 5. Effect of stoichiometry on helium release.

3.3. He 保持率と⊿D／D

He 保持率と⊿D／D（スウェリング）との関係をFig.6 に示すが，He 保持率が多いほどスウェリングは大きくなる。これは照射前の特性にあまり影響されないようである。

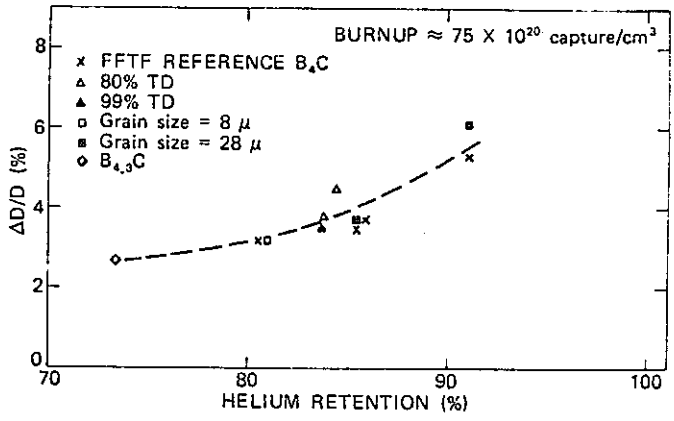


Fig. 6. Diametral expansion as a function of helium retention in boron carbide pellets.

3.4 照射量と $\Delta D/D$

照射による $\Delta D/D$ の変化を **Fig.7** に示す。

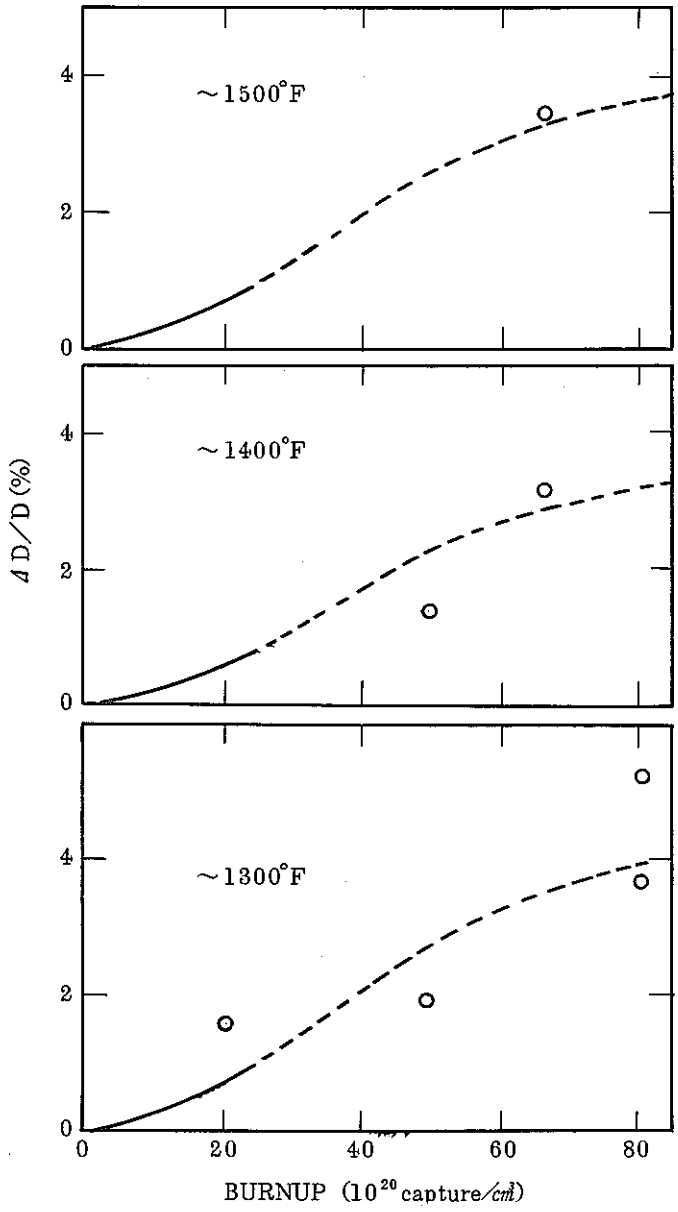


Fig.7. Diametral expansion of FFTF reference B_4C pellets.

N241 77−29

1977年10月

資料　ＦＦＴＦの制御棒製作の概要

（Carpenter 社の Report）

CONTROL ROD ASSEMBLIES

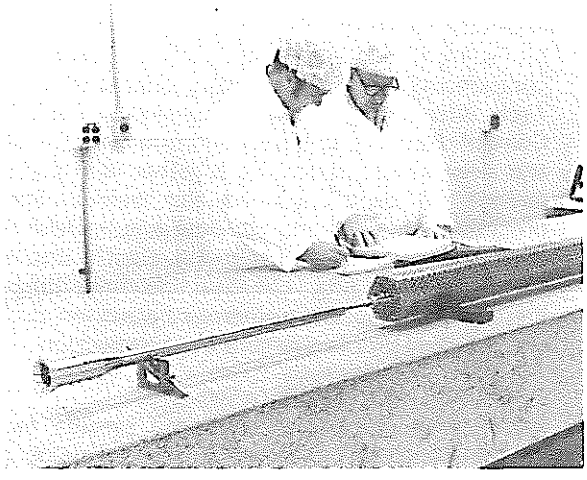
FAST FLUX TEST FACILITY

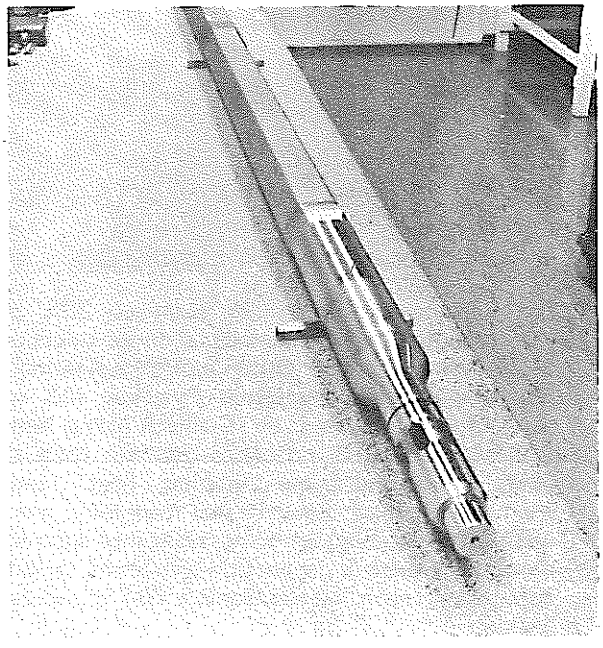
CarTech's Special Products Division fabricated all of the Control Rod Assemblies to be used in the first two core loadings of the Fast Flux Test Facility (FFTF). The FFTF, a test reactor for the liquid metal fast breeder reactor (LMFBR) development program, uses boron carbide as the neutron absorbing material in the Control Rod Pins.

The Control Rod Pins are assembled into two types of Control Rod configurations: the movable Control Rod Assembly and the Fixed Shim Assembly. Control Rod Absorber Assemblies move in and out of the reactor core to control the power level. The Fixed Shim Assemblies are placed in the core and remain stationary during reactor operation. Their purpose is to "shim" or eliminate flux peaks in the reactor core.

The Control Rod Absorber Assemblies consist of 61 Control Rod Pins arranged in a hexagonal array surrounded by a stainless steel perforated hexagonal duct. Stainless steel plates with Pyromet 718 wear pads are welded to both ends of the hexagonal pin bundle assembly. A shaft assembly and coupling are threaded, pinned and welded together to provide for movement of the Control Rod Absorber Assembly in the reactor. The length of the Control Rod Absorber Pins is approximately 64 inches (1625mm). The total length of the Control Rod Absorber Assembly is approximately 104 inches (2640mm).

The Control Rod Fixed Shim Assemblies consist of 61 Control Rod Pins in a hexagonal array surrounded by two concentric stainless steel hexagonal ducts. A handling socket is welded onto the upper end of the outer hexagonal duct. A nozzle and orifice assembly is welded onto the bottom end of the outer hexagonal duct to provide an inlet for the sodium coolant. The length of the Control Rod Fixed Shim Pins is approximately 96 inches (2440mm). The overall length of the Control Rod Fixed Shim Assembly is approximately 144 inches (3660mm).



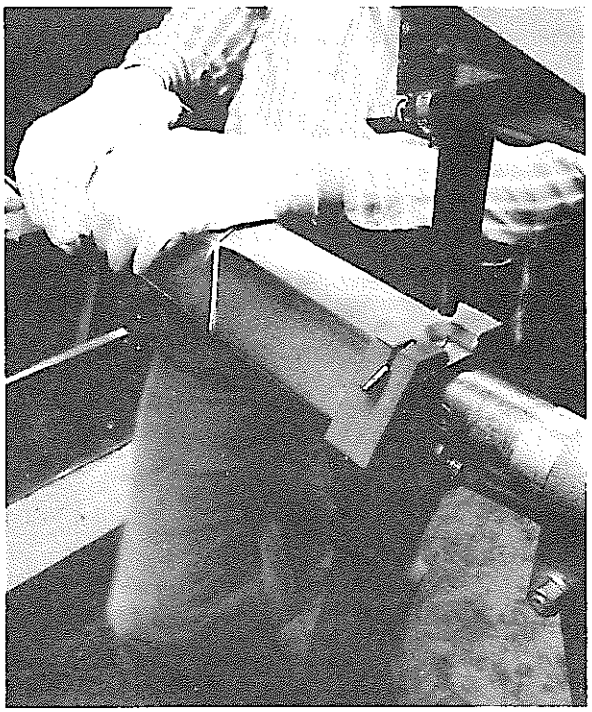


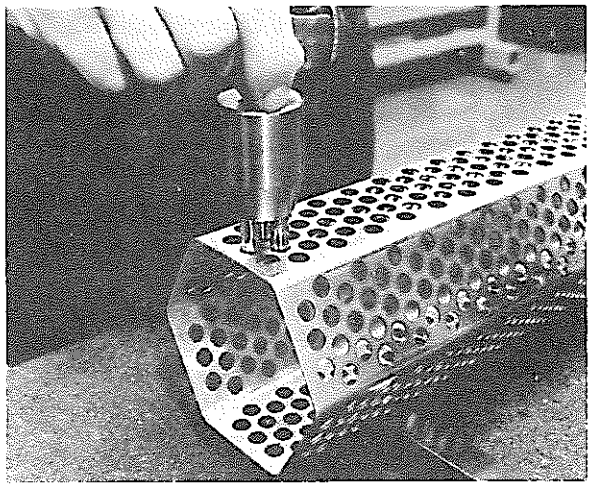
CONTROL ROD COMPONENTS

CarTech demonstrated its position as an integrated supplier by performing tasks other than just the final assembly of the Control Rod Assemblies. The major share of components and sub-assemblies were fabricated by CarTech's Special Products Division. Additionally, CarTech's Steel Division melted virtually all of the stainless steel and Pyromet 718 used in the Control Rod Assemblies.

CarTech fabricated the control rod cladding and plenum spacer tubing using the same tube making technology used to fabricate LMFBR fuel cladding and Boiling Water Reactor control rod cladding used in reactors throughout the free world. Special processes used include gun drilling, drawing, heat treating, chemical cleaning and a wide range of non-destructive tests including ultrasonic flaw detection, visible dye penetrant inspection and fluorescent penetrant inspection.

CarTech fabricated the seamless 20% cold worked stainless steel hexagonal inner ducts used on both the Absorber and Fixed Shim Assemblies. Additionally, the hexagonal Pyromet 718 wear pads were fabricated by CarTech using similar technology. Special processes used for these products include drawing, shaping, heat treating, chemical cleaning, conventional machining, electro discharge machining, grinding, resistance spot welding and numerous inspection processes including continuous recording electronic LVDT dimensional gaging.



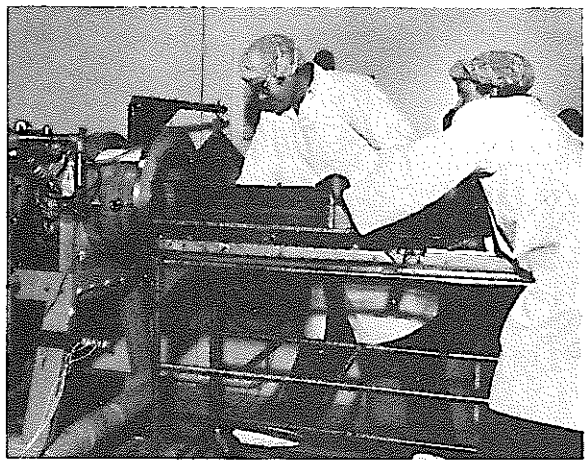


CarTech machined a wide variety of control rod assembly components including shafts, sleeves, pin spacers, couplers, wear pads and pins. These components were subsequently assembled by CarTech into sub-assemblies for eventual use in the Control Rod Assemblies. For example, the shaft and sleeves were assembled together with an interference fit, drilled, pinned and welded. Special processes used for these products include gun drilling, conventional machining, electro discharge machining, grinding, chemical cleaning, tungsten inert gas welding and numerous inspection processes including visible dye penetrant inspection.

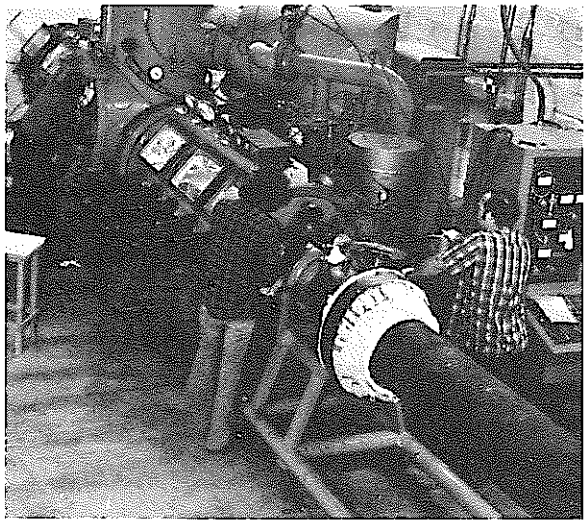
CONTROL ROD PINS

Prior to encapsulating the boron carbide pellets in the control rod pins, CarTech vacuum out-

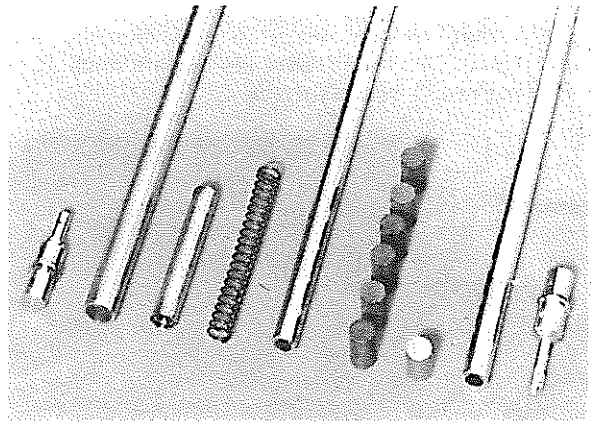
gassed the pellets at 1650°F (900°C) at 10^{-4} torr for four hours to remove volatile impurities. The resulting boron carbide was inspected for retained moisture (50 micrograms per gram maximum). Additionally, gas content, chlorine content and fluorine content of the pellets were measured on a sampling basis. After outgassing,



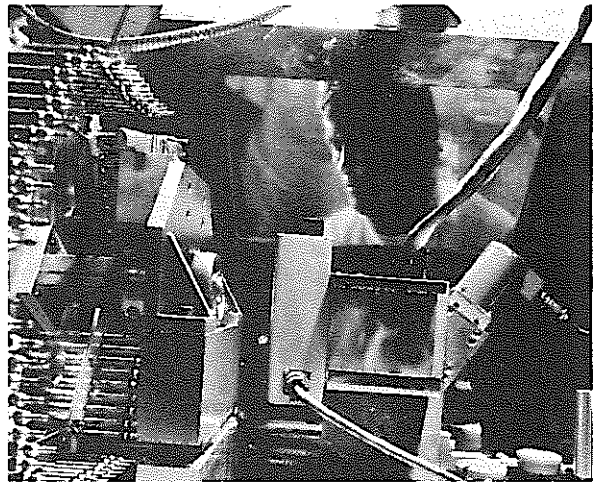
the boron carbide was transferred from the outgas retort in a high purity helium atmosphere into the high purity helium atmosphere of the weld chamber. The transfer was accomplished without degradation of atmosphere quality through the use of a CarTech designed triple door arrangement on the weld chamber.



The control rod pins were assembled and welded in CarTech's unique weld chamber which is three feet in diameter and twenty feet long. Prior to pin assembly, the weld box was evacuated to a vacuum of 10^{-4} torr and backfilled with high purity helium. Each control rod pin was loaded with two plenum spacers, a plenum spring, a pin spacer, a tag gas capsule and a 36 inch (914mm) long stack of boron carbide pellets. The end cap

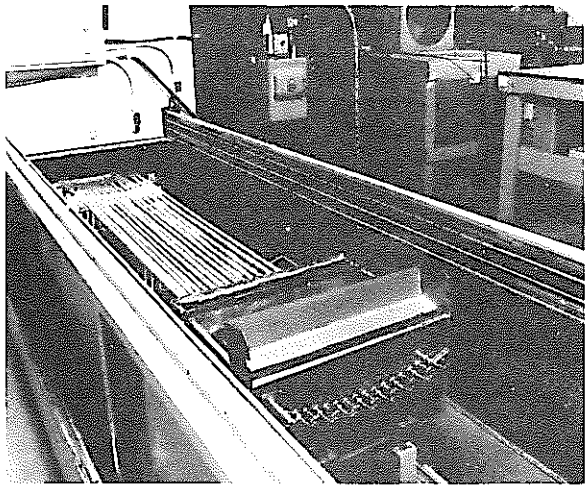


to cladding tungsten inert gas welds were performed in accordance with previously qualified weld parameters by a certified weld operator using qualified welding equipment and tooling. Throughout the assembly operations, the atmosphere in the weld chamber was monitored to insure a minimum helium purity of 99.9 mole percent.



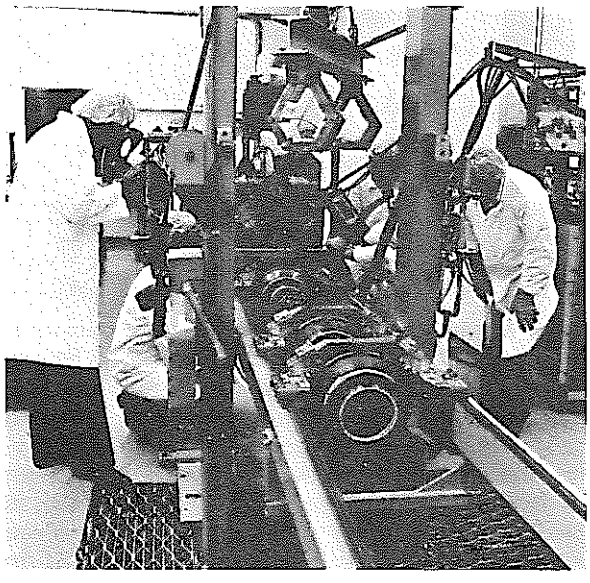
Each control rod pin was subjected to numerous inspections and non-destructive tests. A helium leak test was performed to insure that the leak rate from each pin was less than 10^{-8} standard cubic centimeter per second of helium. Radiography was performed over the pin's entire length to insure that the proper components had been placed in the proper order in each control rod pin. Additionally, radiography was performed on each cladding-to-end-cap weld to insure freedom from porosity in excess of .003" (.076mm), cracks, undercut and inclusions and to verify the minimum weld throat thickness. Dimensional inspection was performed on each pin to verify conformance to drawing requirements and to characterize certain physical characteristics for use in conjunction with post-irradiation studies. After final cleaning, control rod pins were tested to

insure that residual chlorine and fluorine was less than .0005 milligrams per square inch (8 x 10^{-7} mg/mm^2) of pin surface.

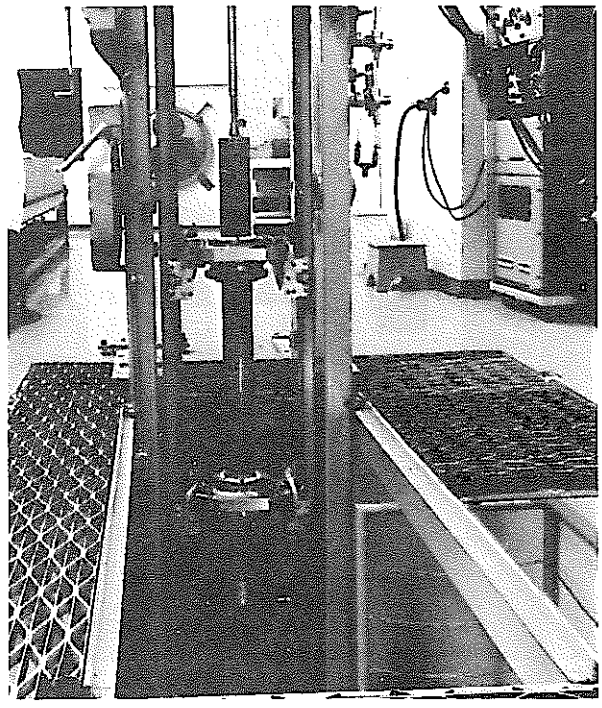


CONTROL ROD ASSEMBLIES

The completed control rod pins were assembled into control rod assemblies in a certified class 100,000 clean room. Assembly, welding and inspection operations were performed using CarTech designed tooling that enabled the assembly to be fully supported in either the vertical or horizontal position. All assembly welds were made in ac-



cordance with previously qualified weld parameters by a certified welder using qualified welding equipment and tooling. Final inspection of the control rod assemblies included visual inspection, visible dye penetrant inspection and dimensional inspection. Upon completion, each assembly was double wrapped in polyethylene, purged with



argon, sealed, and packed in specially designed shipping containers that were pressurized with argon.

QUALITY ASSURANCE

The fabrication of the control rod assemblies and associated components and sub-assemblies was performed under the surveillance and control of CarTech's quality assurance system. By contract, CarTech was required to comply with Quality Assurance Specification RDT F2-2T. In addition, CarTech's quality assurance system also complies with Quality Assurance Specification 10CFR50 Appendix B.

Detailed inspection data were compiled by Quality Assurance personnel throughout the fabrication of the assemblies and were submitted to the buyer as a permanent record of product conformance to specifications and drawing requirements. Additionally, complete traceability of materials was maintained and was certified for each individual control rod.

The information and data presented herein are typical or average values and are not a guarantee of maximum or minimum values. Applications specifically suggested for materials described herein are made solely for the purpose of illustration to enable the reader to make his own evaluation and are not intended as warranties, either express or implied, of fitness for these or other purposes.

N241 77-29
1977年10月

付 録　中性子吸収材料の科学技術及び評価

§ 1　原子炉制御用中性子吸収材料の選択及び使用法 …… 129
§ 2　ボロンカーバイド …… 132
§ 3　ボロンを含む材料 …… 142
§ 4　Ag－In－Cd 合金制御棒材料 …… 142
§ 5　ハフニウム …… 142
§ 6　吸収材料としてのタンタルの性能 …… 142
§ 7　ユウロピウム化合物 …… 146
§ 8　バーナブル・ポイズンとしてのランタニド …… 152
§ 9　結　　言 …… 152
§10　引用文献 …… 153

中性子吸収材料の科学技術及び評価

（Technology and assessment of neutron absorbing materials, B.T.Kelly, R.A. Murgatroyd の抄訳）

高速増殖炉開発本部　今　野　広　一

英国にて TRG Report 2953(S) Technology and assessment of neutron absorbing materials, B.T. Kelly, R.A. Murgatroyd（June 1977）が発行された。この報告書は，最近までの中性子吸収材料に関するデータの集録及び評価を行なっている。よって特に高速炉用中性子吸収材料に注目して抄訳を行なった。

§1　原子炉制御用中性子吸収材料の選択及び使用法

炉制御用中性子吸収材料の開発に関するレビューとしてはAnderson及びTheilacker[9]（1962），IAEA symposium[2]（1963）がある。それ以降，さらに多数データが集積され，各部門別，主題別に集積される傾向にある。例えば水炉に関する制御棒材料の挙動に関することはANS symposium[3]（1966）に，高速炉用としては，CEMA symposium[4]（1976）及びIAEA meeting[5]（1973）でのべられている。さらにセラミック中性子吸収材料[6]，ボロンカーバイド[7,8]，ランタニド[9]に関する諸性質及び挙動について報告されている。今回のレビューは特に，物理的及び金属学的諸性質及び照射挙動を中心に，吸収材料として評価されたもの，又は吸収材料として有用性のある材料のデータ収録を目的としている。（熱中性子炉及び高速炉用の制御棒，バーナブルポイズンに関するデータを収録）

1.1　選　択　基　準

中性子吸収材料は，①中性子吸収断面積の大きさ，娘核種も高吸収断面積を持つか否か（吸収材料か，バーナブルポイズンに利用するか）②両立性③幾何学的安定性④価格等の選択基準を考慮して選択される。**Table 1** に熱中性子炉用として適当な元素の核的性質を示す。この表から，Hf，Eu，Dy は娘核種も高い中性子吸収断面積を持ち，ワースの減少速度を減らすため制御棒材料として魅力的な材料といえる。B，Sm，Gd のような元素は，バーナブルポイズンとして使用するのに適当な材料といえる。幾何学的安定性に関し

ては，化学的又は金属学的（相変化など）不安定性，さらに高速中性子の照射による成長，ボイド形成について考慮する必要がある。材料の価格については，材料自身，製造及び検査費用，さらに制御棒としての寿命を考慮した価格評価をする必要がある。

1.2 材料の性質及び使用状況の比較

制御棒材料として最も広く使用されているものにをTable 2 に示す。現在主に使用されている材料はAg − In − Cd 合金及びボロン系のものである。Hf，Cd，Eu_2O_3は少量使用されているためTable 2 の他の材料グループに含ませた。ボロンは，^{10}B の高吸収断面積及び，低価格，比較的製造が容易，照射後の低activityのため，制御棒又はバーナブルポイズンとして使用するのに良い材料といえる。さらに，^{10}B を濃縮することによって天然ボロンの吸収断面積を大きくすることが可能である。

ボロンは（n，α）反応により中性子を吸収するが，この反応生成物である大きなHe原子，Li 原子がボロン格子に入り込み，スウェリングを生じさせる。このスウェリングとHe のボロン格子からの放出が問題で，これらの点に関する研究が行なわれた。（n，γ）型であるAg − In − Cd 合金及びHf は上記問題を生ぜず，熱中性子及びエピサーマル中性子領域での有効な制御棒として水炉の要求を十分満たしている。[10] Ag − In − Cd 合金は低融点でかつ高温では，クリープ強度が低下するため，水炉より高温の炉での使用は制限される。Hf は引抜きで作られ，高温での水による腐食に対しても強い。Hf の生産量は少なく高価[10]なため主に軍事用炉に使用されている。

TABLE 1

Nuclear properties of various possible neutron absorber materials [1, 6]

Element	Atomic weight	Isotope abundance	Thermal absorption cross section: Microscopic (barns)	Thermal absorption cross section: Macroscopic (cm^{-1})	Resonance absorption integral (barns)	Isotope produced by neutron absorption	Thermal absorption cross section of new isotope (barns)
B	10.82		755 ± 2	104	280	^{7}Li	6.033 ± 0.002
	10	0.198	3813				
Co	59	3.00	37.0 ± 1.5	3.37	48	^{60}Co	6 ± 2
Ag	107.88		63 ± 1	3.63	700	^{108}Ag	
	107	0.5135	31 ± 2		80.6	^{108}Cd	
	109	0.4865	87 ± 7		1870	^{110}Ag	
						^{110}Cd	0.2
Cd	112.41		2450 ± 50	118			
	113	0.1226	20000 ± 300			^{114}Cd	1.2
In	114.82		196 ± 5	7.3	2700		
	113	0.0423	58 ± 13		891	^{114}In	
						^{114}Sn	
	115	0.9577	207 ± 21		2294	^{116}In	
						^{116}Sn	0.006
Sm	150.35		5600 ± 200	166	1790		
	147	0.1507	87 ± 60		< 1350	^{148}Sm	
	149	0.1384	40800 ± 900			^{150}Sm	
	152	0.2363	224 ± 7		2850	^{153}Sm	
						^{153}Eu	420 ± 100
Eu	152.0		4300 ± 100	92.5			
	151	0.4777	7700 ± 80		< 3000	^{152}Eu	5500 ± 1500
	153	0.5223	450 ± 20			^{154}Eu	1500 ± 400
	154	τ=16 a	1500 ± 400		1280	^{155}Eu	14000 ± 4000
	155	τ=1.7 a	14000 ± 4000			^{156}Eu	
						^{156}Gd	
Gd	157.26		46000 ± 2000	1390	67		
	155	0.1473	61000 ± 5000			^{156}Gd	
	157	0.1568	240000 ± 12000			^{158}Gd	4 ± 5
Dy	162.51		950 ± 50	35		^{165}Dy	5000 ± 2000
	164	0.2818	2600 ± 300			^{166}Ho	64 ± 3
Hf	175.58		105 ± 5	481	~ 1860		
	174	0.0018	1500 ± 1000			^{175}Hf	
	176	0.0515	15 ± 15			^{177}Hf	380 ± 30
	177	0.1839	380 ± 30			^{178}Hf	75 ± 10
	178	0.2708	75 ± 10			^{179}Hf	65 ± 15
	179	0.1378	65 ± 15			^{180}Hf	14 ± 5
	180	0.3544	14 ± 5		15.7	^{181}Hf	
						^{181}Ta	21.3 ± 1.0
Ta	181	1.00	21 ± 1	1.18	507	^{182}Ta	17000 ± 2000
						^{183}W	20 ± 2
W	183.66		19.2 ± 1.0	1.21	170		
	182	0.264	20 ± 2			^{182}W	11 ± 1
	183	0.144	11 ± 1			^{184}W	2.0 ± 0.3
	184	0.306	2.0 ± 0.3			^{185}W	
						^{185}Re	100 ± 8
	186	0.284				^{187}W	90 ± 40
					306	^{187}Re	63 ± 5

TABLE 2

Usage of absorber materials in reactors - CIRCA 1974

Reactor type	Absorber material: Boron carbide MW(e)	Boron carbide % of total	Silver alloy MW(e)	Silver alloy % of total	Boron steel MW(e)	Boron steel % of total	Others MW(e)	Others % of total	Total MW(e)
Graphite Moderated Reactors	1118	15	-	-	5785	81	254	4	7157
Boiling Water Reactors	45550	99.8	-	-	94	0.2	44	-	45644
Pressurised Water Reactors	25130	33	49572	65	1540	2	100	-	76342
Heavy Water Reactors	273	7	275	7	30	1	3518	85*	4096
Liquid Metal Cooled Fast Breeder Reactors	1460	92	-	-	-	-	135	8	1595
TOTAL	73531	55	49837	37	7449	5	4051	3	134834

* Breakdown of Other Control Materials for Heavy Water Reactors

Material	MW(e)	HWR
Moderator Level	370	9 %
Cadmium	2148	52 %
Cobalt	440	11 %
Hafnium	340	8 %

§2 ボロンカーバイド

ボロンカーバイドは熱中性子炉及び高速炉の両方に使用されている。このボロンカーバイドに関する重要なレビューはCunninghamら[21] Holdenら[22] Lipp[7] Haessnar[6], Evans[8] たちによってなされている。

主反応である $^{10}B(n, \alpha)^{7}Li$ の吸収断面積を中性子エネルギーの関数Enとして **Fig.1** に示す。高速炉で重要になる第2次反応 $^{10}B(n, t)2\alpha$ の吸収断面積を **Fig.2**

に示す。天然ボロンの同位体組成は0.1978 ^{10}B，0.8022 ^{11}Bである。同位体分離の技術は確立し商業ベースで98%*の濃縮まで可能である。この ^{10}Bを濃縮できることが，吸収材料としてのボロンの価値を上げている。

2.1 製造法

$$2B_2O_3 + 7C = 6CO + B_4C \qquad (直接法)$$

$$2B_2O_3 + Mg + C = 6MgO + B_4C \qquad (Mg\ 法)$$

上記2方法があり，製造上，多量のCOの発生及び高温でのボロンの損失（volatilisationによる）が問題となる。直接法は吸熱反応で1500～2000℃必要である。反応が圧力に依存する。この直接法を大気圧下で行なうと約50 μmのボロンカーバイド粒子が得られる。低温で加圧して行なうと10 μm径以下の粒子が得られる。

Mg法は発熱反応で0.1～5 μmの粒子が得られる。[23]

最初の材料及び反応条件をコントロールすることにより，高純度のB_4Cの製造が可能である。

2.2 結晶構造

製造されたボロンカーバイドの結晶構造は，物理的性質及び照射挙動（例えばHeの放出）に関して重要である。

ボロンカーバイドの結晶構造の最初の決定はZhdanov とSevastyanov[24]及びClarke とHoard[25] によってなされた。Fig.3 に示すように，対角線上に3個の炭素原子を持つ菱面体単位格子の各偶部にボロンの正20面体を形成する構造であるとした（Fig.3 の組成は$B_{12}C_3$となっている）。しかしSilverとBray[26]が核磁気共鳴によって調べたところ，対角線上の3個の原子の中心位置の少なくとも60%は，炭素原子でなく，ボロン原子にしめられているとの結果を得た。

HoardとHughes[27] は深重に焼鈍したボロンカーバイドで（$B_{11}C$）（CBC）の結晶構造を得た。HynesとAlexander[28]の核磁気共鳴研究では，対角線上の－C－C－C－の中心位置の原子はBであるとの報告を支持する結果を得た。しかし，炭素原子とボロン

＊ 天然ボロンカーバイド粉末		£20～50／kg
濃縮40% ^{10}B	≈	£ 1100／kg
濃縮90% ^{10}B	≈	£ 4000／kg

原子の置換によって組成の広い範囲にわたってこの基礎的な結晶構造は変化しない。このことが，B－C系状態図の不一致の原因ともなっている。Samsonovら[29]は，0～28 at％Cの範囲に$B_{13}C_2$及びB_4C化合物の形成を報告している。Zhdanovら[24]は$B_{12}C_2$のより安定な化合物は菱面体構造を持つ$B_{12}CBC$であると言っている。HoardとHughes[27]は$B_{13}C_2$が完全に規則的な形で存在していることを示した。この2化合物の格子定数をTable 3に示す。

TABLE 3

Lattice parameters of boron carbide compounds

Compounds	a Å	α°	Reference
B_4C	5.174±0.007	65.5 ±0.1	(24)
$B_{13}C_2$	5.204±0.017	65.5 ±0.2	(24)
B_4C	5.167±0.003	65.68±0.05	(30)
B−C equilibrium	5.163	65.66	(31)

Allen[32]はB／C比をパラメータにした格子定数を測定した。格子定数は六方格子系であるとして測定した。（時々使用される方法でc軸は約12.1 Å，a軸は5.6 Åとなる。）Table 4にその結果を示す。C原子が大きなB原子によって置換されると格子定数は増加する。

TABLE 4

Variation of hexagonal lattice parameters with B/C ratio

Composition	$B_{4.00}C$	$B_{5.66}C$	$B_{7.00}C$
a	5.61	5.65	5.67
c	12.07	12.15	12.19

Fig.4 に3種のB－C系状態図を示す。原子力的な観点からながめると，B：Cの比が4.0よりもB濃度を十分に高めることが可能である点に注目する必要がある。これは，^{10}Bの濃縮よりも，多分低コストで制御棒の反応吸収価値を増加させることができる。

状態図の複雑さからは，物理的性質に関していくつかの問題が生じる。$B_{13}C_2$の融点は2450℃[23]らしい。一方B_4Cの融点は2350℃である。これらの結果はVuillard[35]によって支持されたが，$B_{13}C_2$は2480℃，B_4Cは2360℃で熔けたと報告している。

天然B_4Cの理論密度は2.512×10^{13} kg/m³，$B_{13}C_2$については2.45×10^{3} kg/m³であるとZhdanovら[24]は報告している。直接の測定で，それぞれ2.52×10^{3} kg/m³，2.44×10^{3} kg/m³を得た。$^{10}B_4C$は2.37×10^{3} kg/m³の理論密度を持つ。Table 5に有用な数値データを示す。

TABLE 5

Numerical values nuclear calculations involving B_4C

Atomic number boron	5
Atomic weight	10.8
Atomic number carbon	6
Atomic weight carbon	12
Molecular wt B_4C－natural isotopic composition	55.25
No. of molecules／g B_4C	0.109×10^{23}
No. of molecules／cm B_4C	0.277×10^{23}
Atoms／g ^{10}B in B_4C	0.087×10^{23}
Atoms／cm³ ^{10}B in B_4C	0.219×10^{23}

2.3 物理的及び機械的性質

炉設計上興味ある物理的性質は次の項目である。

- 熱膨張
- 比熱
- 熱伝導率
- ヤング率

○ポアソン比

○機械的強度

さらに，照射による特別の効果として

○スウェリング（volume swelling）

○ヘリウムガスの形成

○トリチウムの形成

が物理的性質の変化と同様に重要である。

中性子照射による基本的な効果は次の条件に依存する。

(a) 試料温度

(b) 古典的な原子変位損傷の程度

(c) $^{10}B \rightarrow {}^{7}Li$，$^{4}He$ の量及び照射時間

✡ ボロンカーバイドの比熱は多数の研究者によって[36−40]測定が行なわれており，これらの中には1.2×10^{21} cap／cm³ の燃焼度までのデータが含まれている。未照射材を用いた測定は273〜2600°Kの範囲でSheindlinら[37]によって行なわれたが，その実験式を以下に示す。

$$CpJ/g = 1.714 + 39.8\times10^{-5}T - 97.0\times10^{3}T^{-2} + 488.0\times10^{10}T^{-2}\exp(-33\times10^{3}/T) \quad \cdots(1)$$

T；絶対温度（°K）

Fig.5 に他のデータも含めて示す。HEDL の研究者達によるものをのぞいて良い一致をしている。井原ら[40]によれば，化学量論からcarbon−richになると373〜673°Kのグラファイトの比熱の方へ減少する（Neuman−Kopp law による予想より大きな変化をする）。

照射試料の比熱は未照射試料と比べて大きな差異はないため一般に(1)式を使用して良い。

✡ 熱膨張のデータをFig.6 に示す。Touloukian[43]が集録したデータを基にMahaginら[44]は次式を導き出した。

$$\alpha = 3.016\times10^{-6} + 4.30\times10^{-9}T - 9.18\times10^{-13}T^{2} \quad \cdots(2)$$

T；温度（℃）

井原ら[40]のデータによれば，製造方法によって差が生じる。すなわち焼結法によるものが，ホットプレス法によるものに比べて熱膨張が大きいとの結果を得ている。照射による熱膨張の変化はない。

✡ 熱伝導率については広く研究されたが，密度による補正を行なえば，多数の研究者達の結果は，かなり良い一致を示す。測定は，井関ら[45]，井原ら[49]，Grehierら[42]，Mahaginら[46]，Gilchristら[47]，LucksとDeem[48]，Ms Schultz[49]などが行なっているが，これらのデータを解析し理論密度での熱伝導率曲線を求めFig.7に示す。Porosityによる効果は次式によった。[46]

$$K(T) = K_0(T)\left(\frac{1-P}{1+2.2P}\right) \qquad \cdots (3)$$

$K_0(T)$ ；理論密度での熱伝導率曲線

P ；fractional pore volume

Baker[46]及びGilchrist[47]は，高速炉での照射において熱伝導率が大巾に減少することを示した。これに関しては，次節で述べる。

✡ 機械的性質は，ボロンカーバイドがporous brittle materialなものであるため，個々のもので非常に差がある。Table 6に密度の異なる原子炉用B_4Cの典型的な機械強度を示す。

TABLE 6

Mechanical properties of reactor grade boron carbide

Density kg/m³	Young's modulus GN/m²	Strengh, MN/m²	
		Bend	Compressive
2.40×10^3	360	205	840
2.11	280		

BMI[8]によって通常の商業ボロンカーバイドのデータが提出されているがそれをTable 7に示す。

TABLE 7

Mechanical properties of boron carbide

Compressive strength, ambient		2760 MN/m^2
Young's modulus	〃	448 GN/m^2
Shear modulus	〃	186 GN/m^2
Bulk modulus	〃	248 GN/m^2
Poisson's ratio	〃	0.21
Microhardness, (Knoop, 100g load)		2.8×10^3 kg/mm^2
Modulus of rupture − Ambient ℃		345 MN/m^2
	600 ℃	289 MN/m^2
	1000 ℃	241 MN/m^2

機械的性質に関するデータは，各研究者によって非常に異なった結果を報告している。(40～42)

2.4 照 射 挙 動

照射下での諸性質の変化は，熱中性子炉及び高速炉の両方に取って重要であるが，高速炉では $^{10}B(n, \alpha)^{7}Li$ 反応が比較的均一に行なわれるのに対し，熱中性子炉では，表面層でのみ反応が生じる。よって照射後のデータは照射された炉型によって異なることに注意する必要がある。熱は ^{10}B の 2.78 MeV／fission としてのものが B_4C ペレットでは比較的高い熱出力となり（例えば天然組成で大型高速炉では約200 W/cm^3 となる），それゆえ，大きな温度勾配が生じる。

炉運転下の B_4C の主要な性質は

i) He 及びトリチウムのペレット内の残留量。He の放出量は，制御棒をプレナム型にするか，ベント型にするかの設計に関係する。トリチウムに関しては，環境へ放出する前にトラップする必要がある。

ii) He ガス，リチウムの形成，照射損傷，及び温度と関連して生じるスウェリング及び性質の変化。

iii) 被覆材料との物理的，化学的相互作用。これには以下のものが含まれる。

(a) He 及びLi イオンのボンバードメントによって生じる被覆材の損傷。

(b) B，C，Li による被覆管との化学反応。

(c) 熱膨張差又はスウェリングによる被覆管の応力発生。

Valovage[50] が天然組成の B_4C（粉末，デスク，ホットプレス法によるペレット）を熱中性子炉で照射した。その結果をTable 8 に示す。

TABLE 8

Irradiation effects in B_4C − Valovage[50]

Specimen type	Environment	Temp. ℃	Time	Burn-up captures/cm³	Helium release, %
Discs 0.25 cm	Na	410	45	3.6×10^{21}	2.6
	Vacuum	290			
Discs 0.25 cm	Na, He	(500	20)	5.69	2.4
		(170	80)		2.6
Pellets					
a) Ni plated	Na	260	60	0.72	2.0
b) No plating	Na				4.0
Pellets					
a) Ni plated	Na	(500	52)	0.59	
b) No plating	Na	(170	40)		4.9
Discs 0.15 cm	Vacuum	260	20	7.88	3.9
					3.9
Powder	He	132	104	1.09	5.2
					10.0
					4.9
					5.1
					6.9

✡ 高速炉用ボロンカーバイドの開発については，ソ連で行なわれたIWGFR会議[5]で報告されている。Dahl[55] は，温度400～800℃，燃焼度 1.6×10^{21} captures／cm³ の範囲でのスウェリングを報告している。これをFig.9 に示す。Grehier ら[42] は，40％及び90％の濃縮 ^{10}B を 4×10^{21} captures/cm³ まで照射し，最大7％の体積スウェリングを報告している。英国の研究についてはMurgatroyd ら[56] が報告した。450℃及び650℃で 1.8×10^{21} captures/cm³ まで照射し1％のlinear スウェリングが生じたことを報告した。これらの研究は燃焼度を4％までのばし約 0.5×10^{23}/captures・

cm³のlinearスウェリング速度を得た。USSR[57] のデータでは，これらの温度範囲で同程度のスウェリングになるが，高温部で温度が上昇するに従い，急速にスウェリングが上昇している。2×10^{21} captures/cm³ を越えたペレットは一般にクラックが生じ，時々粒化（granulation）が生じるのが観察される。損傷は燃焼の増加に応じて大きくなる。照射中Na づけしたものはスウェリング速度が上昇するようである[58]。ソ連及び英国の研究者達によれば，B_4C のスウェリング圧力は450～650℃の温度範囲で，被覆鋼管を歪ませ破損するに十分な強さである。英国の研究によれば，1mm厚のM316鋼の被覆管は，B_4C のスウェリング速度に影響をあたえないように見える，それで照射クリープ又は熱クリープは明確にあらわれないように見える。

✡ He ガス放出率は400℃～800℃の温度範囲で温度に比例するが，Fig.10[55] に示したように約700℃の所に最大値があると思われる。燃焼度の上昇に比例して放出率は上昇する。密度及び結晶粒度には反比例する傾向にある。ガス放出率に関するデータを集めFig.11に示した。トリチウムの残留量に関するデータは少ないが，Grehier[42]は，トリチウムがいくらか残留することを示した。この結果は最近の英国及び米国の研究によって追認された。

✡ 英国のMahaginら[46]及び英国のGilchrist[47]の測定によれば，熱伝導率は照射により大巾に減少する。これらの結果を2.48×10^3 kg/m³ の密度に補正しFig.12に示す。このデータは，伝導率の変化が，照射温度や照射量にどのように依存するかは示していない。もしこの変化がHe及びLiの量によるのであれば，高燃焼まで変化は続くこと及び，ペレット内の内部温度の再分布なしには，温度に依存しないことが予想される。これらの結果は高速炉で使用される比出力の高い（200W/cm³ 又はそれ以上）ペレットの寸法には，限界があると思われる。

2.5 両　立　性

高速炉用鋼製被覆管とボロンカーバイドの炉外両立性試験が行なわれた。照射によるLi又はB_4Cの変化，被覆管の組成変化等の効果はもちろん無視している。Thorley[50]は，接触しているM316鋼への反応層を測定した。この結果よりpenetration depth xとして次式が求まる。

$$x^2 = 0.25\,t \exp\left(-\frac{23\times10^3}{T+273}\right) cm^2 \qquad \cdots(4)$$

（４５０≦T≦１０００℃）

T；温度　(℃)

t；秒

２０.７MN／m^2の圧力でB_4Cと鋼を接触させたDahl[55]の実験では，照射済試料と未照射試料間に有意差は生じなかったと報告している。この結果をThorleyのデータと一諸にFig.13に示す。Dahl[55]によれば，Naの存在は，３倍程度penetrationを増加させる。井原ら[40]のこの種の研究からは以下の結論を導き出している。

(i)　５００℃以下では反応は生じない。７００℃で約１０μmのFe_2B層を形成する。

(ii)　両立性の限界は１１００℃と１２００℃の間に存在する。

（$Fe-Fe_2B-Cr-CrB_2$系の共晶点は１２２６℃）

(iii)　B／C比でB量が多い物はより速く鋼を腐食するがB_4C密度はあまり重要でなかった。

(iv)　Liの存在はB及びCの鋼への拡散を促進させる。

(v)　腐食に対する強さは３０４＞３１６＞３１６Lの順であった。

(vi)　反応層の大部分は（Fe，Cr）Bである。

仏国のErlerら[60]は同位体組成を変化させた高密度B_4C（2.30×10^3 kg／m^3）と３０４L及び３１６L鋼との両立性試験を行なった。温度は５００℃及び６５０℃でNaを入れたのも試験した。反応深さは，温度及び^{10}B濃度に依存しないこが判明した。鋼中の反応層は，Cr及びNi量によって変化することを示した。３０４L鋼は３１６L鋼よりも反応層が深かった。これはThorley[59]による測定結果の３倍程度である。x^2／tより３２Kcal／moleの活性化エネルギーを得ている。Naの存在は何の効果も及ぼさなかった。ソ連のSmirnov[61]は，７００℃，10^4時間で３０４，４３０，４１３０ステンレス鋼とB_4C間で明確な反応は生じないと報告している。６００℃及び７５０℃，10^3時間で反応が生じなかったとの同様な報告をDünnerとHörle[62]が行なっている。彼らは，B_4C／Na／steel両立性においてB_4C中のfree carbon量が重要な基準となると言っている。英国のデータには厚さ0.015㎜の銅製拡散壁をもうけたものも含んでいる[56]。

Liの生成はLi－B－C系の研究をうながした。SecristとChilds[63]によると，リチウムカーバイド化合物は，Li_2C_2のみであると報告した。Li－B系ではLi_xB_y（約

9％Li 及び90％B）が観察された。B_4C及びLiを600～700℃に保持後焼入れし，X線によっ測定した結果Li_2C_2，Li_xB_x，B_4C及び少量のグラファイトが検出された。

ボロンカーバイドが被覆管を歪ませ，被覆管をラプチャーさせる可能性を考慮して流れている冷却材によるボロンカーバイドのerrosion/corrosionについての研究がなされた。燃焼による粒状化（granulation）の増加は，燃焼にともない損失速度が増加することを予想させる。米国の報告[64]では，550℃，Na流速5 m/s の条件で燃焼度0では100時間に約10 mg/cm²の損失に対し2×10^{21} captures/cm³ の試料では約50 mg/cm²（100時間）の損失である。

高速炉体系では，ほとんどボロンカーバイドのスウェリングによって発生する応力に対する被覆材の健全性の能力が，使用期間を決めてしまうようである。2～5％の歪で被覆材の破損が生じた[58, 65]。適度な延性をもつ被覆材の開発は，高速炉技術の確立には必要である。ベント型及び密封型制御棒の開発は，英国，仏国，米国，西独で進行中である。

§3 ボロンを含む材料

（省略）

§4 Ag－In－Cd 合金制御棒材

（省略）

§5 ハフニウム

（省略）

§6 吸収材料としてのタンタルの性能

最近，制御棒用吸収材として（特に高速炉用として）考慮されてきた。主要な中性子吸収反応は$^{181}Ta(n,\gamma)^{182}Ta$で，115日の半減期を持つβ崩壊で$^{182}W$となる。崩壊中，金属はβ及びγ線を吸収して崩壊熱の問題を生じさせる。これがTaを炉内で使用する際の主要問題の1つである。金属はまた液体ナトリウムと反応するため被覆しなければならない。しかしながら，Taは吸収材料としての能力を持っているので英国PFR内で制御棒として使用されている。比較的安価で製作は容易である。ボイドによるスウェリングは，はなはだしくない，（特に

低温では）さらに娘核種も有効な吸収断面積を持っている。

6.1 物理的性質

結晶構造は，格子定数a＝3.30Åの体心立方である。照射中，タングステンが形成されるが，タンタルの性質に影響をあたえる程ではない。Ta－W固溶体の格子定数はSchrammら[88]が測定した。その結果をFig.26に示す。融点は3300°Kである。密度は16.7×10^3 kg/m^{3}である。比熱の温度依存をFig.27[89,90]に示す。Grehierら[42]による熱伝導率をFig.28に示す。タンタルの熱膨張については種々報告されている。

6.75×10^{-6}/K　at　873°K　[42]

6.6　×10^{-6}/K　[19]

7.62×10^{-6}/K　293～973°K　[56]

他の物理的性質については他の文献[91]でさがすことができる。

6.2 照射及び未照射タンタルの機械的性質

英国PFRの制御棒に使用される高純度タンタルの機械的性質をTable 21に示す[56]。照射中，タンタルはタングステンに変わるためFranklinら[92]は2元系合金と照射材との強度を調べてみた。その結果をTable 22に示す。化学組成をTable 23に示す。

TABLE 21

Mechanical properties at 293K[56]

Elastic modulus GN/m^2	0.1% proof stress MN/m^2	UTS MN/m^2	Elongation %	Reduction of area %
137-379	218-303	276-354	14-30	30-80

TABLE 22

Effect of irradiation on the mechanical properties of tantalum[92]

Specimen description	Thermal neutron dose n/m²	UTS MN/m²	0.2% proof strength MN/m²	Elongation %
Unirradiated tantalum	-	290	207	40
Unirradiated Ta - 1.5 wt.% W	-	310	214	39
Unirradiated Ta - 3 wt.% W	-	361	266	35
Irradiated Ta	7.8×10^{24}	479	454	16
Irradiated Ta	1.6×10^{25}	595	561	7

TABLE 23

Typical chemical compositions (ppm) of tantalum

Material	Ta	C	Fe	Cu	Ni	Si	Nb	W	Mo	O	H	N
UK[56]	99.9% min.	10	20	10	20	30	50	100	150	25	4	10
US[19]	〃	30	-	-	-	-	240	150	-	22	-	21
US[91]	〃	10	3	10	-	-	-	-	-	40	0.3	<10
French[42]	〃	4.5	-	-	-	-	700	<150	-	4.3	-	6.3

タングステンの濃度が上昇するに従い強度は増加するが，照射材の強度上昇は照射損傷によるものであることがTable 22から明らかである。延性は約3×10^{24} n/m²の高速中性子照射量で40%から7%の延びに減少する。

6.3 腐 食 挙 動

LMFBRでは，タンタルは流動Naに溶けるだろう，例えば，Thorley[59]によれば，7 m/sの流量で0.2 mm/月の腐食損失をする。Claxton[93]によれば，858°K，2.7 ppmの酸素濃度，流量7 m/sの条件下で0.4 mm/年の壁厚減少（300 mm長さ，6 mmφ，0.1 mmの厚さのタンタル管）であると報告している。タンタルはNaループの低温部に

Ta_2O_5 形で析出していた。

タンタルはまた，不純物を吸収して体積膨張を生じる[16]ことが，Vaughn，Stewart及びSchwartz[94]の格子定数測定より判明した。**Fig.29**から，この効果が，未被覆タンタル制御棒の使用を防げるに十分であることが推定できる。炉内で使用されるタンタルは通常被覆されている。英国ＰＦＲにおいては，モリブデンの薄い層をメッキしている。molybdenum hexacarbonyl vapour の thermal decomposition によってコーテングが行なわれさらに照射下でのモリブデンコーティングの健全性確認試験が行なわれた[56]。SpechtとBennett[19]は，タンタルを３１６ステンレス鋼で被覆する方法を提案した。熱伝達のために吸収材と被覆材間に高純度，静止Na を満たすことは可能と思われるが，３１６ＳＳ／Na／Ta 系での両立性に関するデータがない。

6.4 照射下でのタンタルの挙動

照射下での腐食挙動については，モリブデンでコーティングしたタンタルをＤＦＲで照射して行なわれた[18]。約7×10^{26} n/m²（En＞0.11 MeV）の照射を行なったが（５年間），腐食の観点からは満足する結果を得た。

自己崩壊熱は運転上の大きな問題の１つと思われ，十分に注意する必要がある。このトピックスに関してはDickson[95]によって詳細に分析されている。英国ＰＦＲではタンタルの崩壊熱を４W/g[96]と推定している。米国の１０００MW LMFBR の概念設計では$1\frac{1}{4}$W/g[19]と推定している。これらの値のちがいは制御棒システムの幾何学的差異によると思われる。

照射中の寸法変化については６７３～１２７３°Kの範囲で約10^{26} n/m²（En＞0.11 MeV）の照射まで調べられた[16～18，42]。**Fig.30**にはEBR－Ⅱで2.5×10^{26} n/m²（En＞0.1 MeV）照射後電子顕微鏡でボイドの体積比を測定して得たWiffen[17]のデータと浸積密度測定により得たBatesとPitner[16]のデータをのせた。スウェリングは中性子の照射量と直線的比例関係になく，BatesとPitner[16]は実験式として次の式を提出している。

$$\% \left(\frac{\triangle V}{V}\right) = F(T)\,(\phi t)^{0.4} \qquad \cdots\cdots\cdots (12)$$

$$F(T) = 1.69 \exp\left(-\frac{(0.01T - 11.75)^2}{a}\right)$$

$$a = \frac{14.87 + 44.57 \exp(0.05(T - 1950))}{1 + \exp(0.05(T - 1950))}$$

T；温度（°F）

英国のＤＦＲでの照射によれば[18]，７７０～８２０°Kの温度範囲では，体積の膨張は初期に飽和し，照射を続けると，寸法は除々に減少することを示した。この減少は固溶体中の小さなタングステン原子によるもので，Fig.31に4×10^{26} n/m²（En>0.11MeV）までのこの挙動に関するデータを示す。約１１００°K以上の高温では，明らかにスウェリングの飽和が観察される[16]。Wiffen[17]によるボイドパラメータをTable 24に示す。

TABLE 24

Void parameters for neutron-irradiated tantalum

Irradiation temperature (K)	Fluence n/m² (En > 0.1 MeV)	Void parameters		
		Concentrations (voids/m³)	Av. dia (Å)	Volume fraction (%)
698	2.5×10^{26}	0×10^{21}	-	-
850	2.5	190	61	2.4
1063	2.5	6.1	117	0.65
1223-1323	4.4	≤ 0.3[a]	130	≤ 0.03[a]

(a) Void concentration locally variable. These are upper limits.

８５８°Kで照射した試料には，部分的に規則化したボイドの超格子が観察された。超格子定数は２０５Åである。ボイドの規則配列は他の温度では見られなかった。ボイドの規則配列はモリブデン[99]でも観察された。モリブデンの実際上のスウェリングの飽和は0.8 vol.%,[99] ７８０°Kでのタンタルにおいては，1 vol.%[18]であると推定された。

結論として，現在のデータを基にすれば高速炉用制御棒として魅力的な材料といえるだろう。欠点は照射後の高放射能と崩壊熱である。

§7 ユウロピウム化合物

ユウロピウム（主にセスキ酸化物であるEu_2O_3）は熱中性子炉及び高速炉の両方の中性子吸収材料として適当である[1,100]。天然ユウロピウムは^{151}Eu 47.8%と^{153}Eu 52.2%からなる。両同位体とも比較的高吸収断面積を持ち（n，γ）反応をする。欠点は長半減期の放

射能及び比較的金属の場合化学反応が強い点にある。Table 25に種々の化合物の密度を示す。

TABLE 25

Europium metal density in compounds

Compound	Metal density kg/m³
Eu	5.24×10^3
Eu_2O_3	6.85
Eu_3O_4	7.08
EuN	8.0
EuO	7.5
EuC_2	5.82
EuH_2	<6.0

Fig.32にユーロピウムの中性子吸収断面積をTable 26に熱中性子及び高速中性子に対する吸収断面積を示す。

TABLE 26

Thermal and fast neutron cross-sections of Europium

Isotope	$^{151}_{63}Eu$	$^{153}_{63}Eu$
	Cross section, b	
Thermal neutrons (En = 0.025 ev)	7000	320
Fast neutrons (LMFBR spectrum)	3.1	2.3

Fig.33, Fig.34 に崩壊図を示す。Fig.35にGodelとHendrie[101]が計算した熱炉での同位体比の変化を示す。高速炉に関してはFig.36に示す。

7.1 ユウロピアの構造

Eu_2O_3 の融点は約２３３０℃。一般的には購入粉末は立方晶からなっているが，7.96×１０^3 kg/m^{3}よりも密度が高くなるのに比例して単斜晶が含まれている場合がある。体心立方晶（Ｃ型）を加熱すると１１００℃以上で単斜晶（Ｂ型）に転移するが，空冷ではそのまま単斜晶にとどまる。２０００℃及びそれ以上で他の相へ転移する。報告されている相は，

(i) 六　方　晶　　Ａ型（２０００～２１４０℃）[102]

(ii) 六　方　晶　　Ｈ型（２１４０～２２６０℃）

(iii) 未 確 定 形　　Ｘ型（２２６０℃～融点）

原子炉条件では，単斜晶が最も重要な相である。（立方晶は，MoO_3 又はWO_3の添加によって安定化できるのだけれど）。

(a) Eu_2O_3 のＢ型→Ｃ型への転移する境界面での速度は，４００～１０００℃ではＣ相を通ってO_2 の拡散に依存する。

(b) Eu_2O_3 のＢ型は１０００～１１００℃で８００時間まで低O_2 雰囲気では安定である。

ペレット状にした単斜晶の保存には注意が必要である。空気中での保管はこれらのペレットを劣化させることになるからで，多分湿気によるのであろう。

7.2 ユーロピアの製造

単斜晶Eu_2O_3 の製造は比較的簡単である。１９６２年ＧＥ社の工場では３４５MN/m^{2}でコールドプレスしたペレットを空気中，１５００℃で１６時間焼結して製作したと報告している[106]。ホットプレス法も同様な成功をおさめ製造時間の短縮を達成している。

7.3 ユウロピアの性質

単斜晶の物理的，機械的性質は多くの研究室で調べられているが，立方晶については比較的少ない。

✡ 比熱に関してはKelley[107] によれば

立方晶相　　$Cp = 157.2 + 0.022T - 1.41 \times 10^4 T^{-2}$　J/mol·K

単斜晶相　　$Cp = 146.4 + 0.032T - 1.03 \times 10^4 T^{-2}$　J/mol·K

（$T < 895$°K）

$$Cp = 154.1 + 0.020T \ J/mol \cdot K \quad (T > 895°K)$$

Gvelesiani[108] によれば

$$Cp = a + bT - cT^{-2} \quad J/mol \cdot K \quad (T > 273°K)$$

	a	b	c
立方晶	136.7	7.36×10^{-3}	16.39×10^{5}
単斜晶	121.6	13.8	—

✡ 熱 膨 張 率

単斜晶相	10.3×10^{-6} /K	(0～1200℃)	Curtiss & Tharp[109]
	10.5×10^{-6} /K	(30～800℃)	Ploetzら[110]
	10.1×10^{-6} /K	(20～120℃)	Gilchristら[111]

✡ 熱伝導率についての報告は多数出版されている。[112～116]

1～4 W/m•K の範囲でかつ温度上昇に対して，一定または低下する傾向にある。

✡ ペレットの機械的性質は製造法や密度などに敏感である。原子炉で Eu_2O_3 を使用する際には，核的性質と同様その性質の照射による効果及び他の原子炉材料との両立性についての知識が必要とされる。

7.4 ユーロピア，ユーロピアボライド，及び分散型ユーロピアの性能

ユーロピアはＬＭＦＢＲの制御棒吸収材料として使用する提案がなされた[113]。一般には被覆管内に単斜晶の固体ペレットを入れ，これらの管は六角断面をもつラッパー管内に納められるという提案である。熱伝導率の低さと比較的高いエネルギーの発生によりピン直径は細いものとなりＰＦＲ用としては８㎜[121]，ＳＮＲ用としては１５.５㎜が提案されている。ユーロピアの開発は英国，ソ連，米国，西独で平行して進められている。

ユーロピアの中性子吸収断面積のデータは十分でないため，ＺＥＢＲＡやＳＮＥＡＫでもって得られている。B_4C と単斜晶ユーロピアの同体積の吸収体としての比較では，小寸法の場合は，後者の方が有効であるが，制御棒としての実寸大の寸法では，ボロンカーバイドの方が少し核的吸収としてはまさる。この変化はボロンカーバイドの軽原子によって高速中性子が減速されその結果 ^{10}B の有効吸収断面積が大きくなるためと考えられている。

✡ 単斜晶ユーロピアの照射挙動に関する情報は比較的断片的な情報しかない。ＧＥＴＲで１５０℃での照射試験ではＸ線のピークが消失した（アモルファスになったと思われる）

以外，いかなる効果も生じなかった[106]。Goltsevら[57]は５００℃で約１×１０^{26}n/m^{2}まで照射した結果，密度が約１％減少し，Ｘ線回折像が消えたと報告している。Inter-atom/GfKはラプソディ炉で４００～６００℃の範囲でペレットを2.5×１０^{26} n/m^{2}まで照射した。直径のスウェリングは0.9％以下であった（初期ペレット密度は９０％T.D）。ソ連ではユーロピアを基本とした制御棒を成功りに使用していると報告している[57]。

ユウロピアを使用することにともなって生ずる問題は中性子吸収によって長半減期の高エネルギーγ線を生じることである。Veale[122]はＰＦＲでの（ｎ，γ）反応によるユーロピアピンの発熱量を推定している。これをTable 28に示す。Fig.37にピン半径を関数としたγ－capture の確率を示す。

TABLE 28

Variation of γ-heating in europia pins of different diameter

Pellet diameter, mm	(n, γ) heating rate, W/g
7	7.5
18	15.2
25	17.8

7.5 ユーロピアの両立性

Leiten[123]の研究によればユーロピアとステンレス鋼との両立性に関する短時間での評価を行なっている。８００℃以上で反応が観察され，１０００℃で急激な反応を生じる。これは鋼中のＳｉの存在が重要な役目をする。type ３２１ステンレス鋼は１１００℃，３６０時間でユウロピアと反応し鋼側に２０μmの反応層を形成した[124]。西独の鋼1.4970，1.4981及び1.4988で行なわれた両立性試験の結果をTable 29に示す。

TABLE 29

Compatibility of monoclinic europia and stainless steels (after Heuvel[126])

Temperature ℃	Exposure time h	Atmosphere	Results
650	2800	80% He/20% Ar	No attack
	5670	〃	
750	720	Argon	No attack
	280	80% He/20% Ar	
1000	250	Argon	Europium diffusion into steel for 100 μm

単斜晶及び立方晶のユーロピアを３１６ステンレス鋼に接触させた試験について米国のデータ[127]と同様なものをDi Stefano は報告している。６５０℃又は７６０℃で250時間及び１０００時間試験したものには明確な反応は観察されなかった。８００℃での試験では，鋼の粒界にそった侵入深さは

$X_{mm} = 1 \times 10^{-3}\ t^{\frac{1}{2}}$　　（ｔ；時間）　単斜晶ユウロピア

Na の存在で鋼へのアタックがふえるわけではないが，明確な反応が単斜晶ユウロピアにも生ずる[126,127]。拡散を律速する生成物は立方晶で4.９５Åの格子定数を持つ$Na_2Eu_3O_4$ である。この反応はペレットのスウェリングと重量増加を導く。７㎜径のペレットの侵入深さは，[126]

$X_{meters} = t^{\frac{1}{3}} \times 3.9 \times 10^{5} \exp(-12340/T)$

ｔ；時間

Table 30[127]に他の研究の結果を示す。

TABLE 30

Effect of sodium on monoclinic europia pellets

Temp. ℃	Months	Weight increase, %	Diameter increase, %	Bulk diffusion depth, μm	Grain boundary penetration, μm
600	3	(0.07	0.02	15	22
		(0.1	0.2	15	22
		(0.1	0.2	15	22
	6	(0.1	0.3	16	27
		(0.1	0.3	20	30
800	3/4	0.3	0.9	80	156
	$1\frac{1}{2}$	0.3	1.0	100	-

7.6 ユウロピウムボライド

ＬＭＦＢＲ用の吸収材として西独及びソ連はEuB_6に関して興味を持っている。

（省　略）

§８ バーナブルポイズンとしてのランタニド

（省　略）

§９ 結　　言

熱中性子炉及び高速炉用中性子吸収材料の最近までの開発に関するレビューを行なった。燃料及び減速材について行なわれた研究に比べると，吸収材の開発は無視されてきたように見える。この仕事が，上記状態を矯正することに役立つことを希望する。

§ 10. 引用文献

1. ANDERSON W K and THEILACKER J S. Neutron Absorbing Materials for Reactor Control, USAEC (1962).

2. International Atomic Energy Agency, Physics and Material Problems of Reactor Control Rods (Proc. Symp. Vienna, 1963), IAEA, Vienna (1964).

3. Performance of Various Control Rod Materials in Water Reactors for Power Generation (Proc. Symp.), Trans. Am. Nucl. Soc. 91 (1966).

4. CEMA Symp. Atomic Power Stations with Fast Reactors, Obninsk, 1967.

5. Development and Application of Absorber Materials, IAEA, IWGFR, Specialists Meeting, Dimitrovgrad, USSR, 1973.

6. HAESSNAR F. J. Nucl. Mater. 21 (1967) 121.

7. LIPP A. Electroschmelzwerk Kempten, BNWL Trans. TR 44; from Tech. Rundschau 14, 28, 33 (1965); 4 (1966) 3-47, Dep CFSTI.

8. EVANS T W. Re. BNWL-679 (1968).

9. RAY W E. Nucl. Eng. Des. 173 (1971) 377-96.

10. SNYDER H J. Nucl. Eng. Int. 15 (1970) 250-52.

11. RADKOWSKY A and CREAGAN R J. Peaceful Uses of Atomic Energy (Proc. Conf. Geneva, 1964) 4, UN, New York (1965) 277.

12. RADKOWSKY A. Naval Reactors Physics Handbook 1 (1964) Chap. 4.7.

13. ORLOV V V et al. Peaceful Uses of Atomic Energy (Proc. Conf. Geneva, 1964) 4, UN, New York (1965) 287.

14. LEITTEN C F Jr and BEAVER R J. Nucl. Applic. 4 (1968) 399.

15. THORNE R P and HAWKINS N. Private communication.

16. BATES J F and PITNER A L. Nucl. Technol. 16 (1972) 406.

17. WIFFEN F E. Trans. Am. Nucl. Soc. 14 (1971) 603.

18. MURGATROYD R A, BELL I P and BLAND J T. ASTM STP 570 (1975) 421-32.

19. SPECHT E R and BENNETT J W. IAEA, IWGFR Specialists Meeting, Dimitrovgrad, USSR, 1973.

20. SMALLEY W R. Nucl. Applic. 4 (1968) 432.

21. CUNNINGHAM G W, JACOBY W R, MARTENS P R and WISNYL L G. "Boron carbide", Neutron Absorber Materials for Reactor Control, Section 4.3, US Govt. Printing Office (1962).

22. HOLDEN A N, WEIDENBAUM B and LEITEN C F. The Peaceful Uses of Atomic Energy (Proc. Conf. Geneva, 1964) 4, UN, New York (1963) 253.

23. SAMSONOV G V, MARKOVSKII L Ya, ZHIGACH A F and VALYASHKO M G. Boron e.g. Soedinenezi i Splaug. Acad. Sci. Ukr, SSR (1960) AEC Trans 5032.

24. ZHDANOV G S and SEVASTYANOV N G. C R Acad. Sci URSS 32 (1941) 432.

25. CLARKE H K and HOARD J L. J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 2115.

26. SILVER A H and BRAY P. J. Chem. Phys. 31 (1959) 247.

27. HOARD J L and HUGHES R E. The Chemistry of boron and its Compounds, John Wiley, New York (1967) Chap. 2.

28. HYNES T V and ALEXANDER M N. J. Chem. Phys. 54 (1971) 5296.

29. SAMSONOV G V, ZHURAVLEV N N and AMNUEL I G. Fiz. Met. Metallograd Akad. Nauk 3 (1936) 309.

30. SCOTT M W. The Chemistry of Boron and its Compounds, John Wiley, New York (1967) 56.

31. COPELAND G L, DONNELLY R G and MARTIN W R. Tucl. Technol. 16 (1972) 226.

32. ALLEN R D. J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 3582.

33. SCHURAVLOV N et al. Izv. Akad. Nauk SSR UTS 1 (1961) 133.

34. ELLIOT R P. H T Research Institute Rep. ARF 2200-12.

35. VUILLARD G. C R Acad. Sci. Paris 257 (1963) 3927.

36. HEDL. Private communication.

37. SHEINDLIN A E, BELEVICH I S and KOZEVNIKOV I G. Teplofiz. Vys. Temp. 10 (1972) 421.

38. KING E G. Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 1298.

39. HEDGE J C, KOSTINKO C and LANG J I. Reg. ASD-TDR-63-597 (1963).

40. IHARA S, TANAKA K. IAEA, IWGFR Specialists Meeting, Dimitrovgrad, USSR (1973).

41. HOMAN F J. Nucl. Technol. 11 (1972) 216.

42. GREHIER J, QUETIER M and YVARS M. IAEA, IWGFR Specialist Meeting, Dimitrovgrad, USSR (1973).

43. TOULOUKIAN Y S (Ed). Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials 5, Macmillan, New York (1969) 33.

44. MAHAGIN D E and BAKER D E. Trans. Am. Nucl. Soc. 152 (1972).

45. ISEKI T, MASAHIKO I and SUZUKI H. J. Nucl. Sci. Technol. 10 (1973) 632.

46. MAHAGIN D E, BATES J L and BAKER D E. Rep. HEDL-TME 73-78 (1973).

47. GILCHRIST K E. Unpublished.

48. LUCKS C F and DEEM H W. Rep. BMI-713 (1961).

49. SCHULTZ P. Private communication.

50. VALOVAGE W D. Rep. KAPL 1043 (1955).

51. HAMMAN D J and SCHALL P. Rep. SMI-1406 (1960).

52. HOYT E W, ZIMMERMAN D L, CUMMINGS W V and CLARKE W I. Rep. GEAP-3743 parts II, III (1962).

53. GRAY R C and LYNAM L R. Rep. WAPD-261 (1963).

54. MEFFORD C R and WILLIAMSON H E. Nucl. Applic. 4 (1968) 425.

55. DAHL R E. IAEA, IWGFR Specialists Meeting, Dimitrovgrad, USSR (1973).

56. MURGATROYD R and BELL I P. IAEA, IWGFR Specialists Meeting, Dimitrovgrad, USSR (1973).

57. GOLTSEV V P, GUSEVA T M. IAEA, IWGFR Specialists Meeting, Dimitrovgrad, USSR (1973).

58. BROCKLEHURST J E, KELLY B T, MURGATROYD R A, BROWN R G, BLAND J T and MOTTERSHEAD D M. Unpublished work.

59. THORLEY A. Unpublished work.

60. ERLER M, LAFON A, MARMONIER P and ROUSSEAU E. IAEA, IWGFR Specialists Meeting, Dimitrovgrad USSR (1973).

61. SMIRNOV V P, BESPALOV A G, ZOLOTUKHIM B M and PAVLINO L V. Rep. FEI-119 (AEC Trans 7183) (1969).

62. DÜNNER Ph and HÖRLE M. IAEA, IWGFR Specialists Meeting, Dimitrovgrad, USSR (1973).

63. SECRIST D R and CHILDS W J. Rep. TID-17149 (1962).

64. BUNNEL L R and BAKER D E. Rep. HEDL-TME 73-81 (1973).

65. VOTINOV S N et al. IAEA, IWGFR Specialists Meeting, Dimitrovgrad, USSR (1963).

66. PRUS L B, BYRON E S and THOMPSON J F. Nucl. Sci. Eng. 4 (1958) 415.

67. BEAVER R J and RICHT A E. Nucl. Technol. 16 (1972) 187.

68. GRAY R G, YENISCAVITCH W and LYNAM L R. Rep. WAPD-262 (1962).

69. PATTERSON D A and NEYRIG D A. Rep. ACNP-63006 (1963).

70. SCHAFFNIT W O. Rep. IDO-16502 (1959).

71. BARTZ M H. Peaceful Uses of Atomic Energy (Proc. Conf. Geneva, 1958) 5, UN, New York (1958) 466.

72. DUNNING D N, ANDERSON W K and MERTENS P R. Nucl. Sci. Eng. 4 (1958) 402.

73. RAY W E, NIESZ W A and COOPER H W. Nucl. Sci. Eng. 4 (1958) 386.

74. JOHNSON W V and NOONAN J E. Rep. KAPL-2000-5 (1959).

75. COHEN I. Ed. Neutron Absorber Materials for Reactor Control, USAEC (1962) Chap. 5.

76. COHEN I, LOSSO E F and EICKENBERG J D. Rep. WAPD-BT-6 (1958).

77. THORNE R P. Internal document.

78. SALVAGGIO G J. Nucl. Applic. 51 (1968) 26.

79. Work by GOLDMAN K M reported in The Metallurgy of Hafnium, USAEC (1960).

80. DEEM H W. Rep. BMI-853 (1953).

81. TAYLOR C V and GOODWIN J G. Rep. WAPD-TM-528 (1966).

82. SALVAGGIO G J, WEINBERG J G, KASS S and LONGUA K J. Rep. WAPF-TM-457. (1965).

83. O'DONNEL W J and LANGER B F. Nucl. Sci. Eng. 20 (1964) 1.

84. KASS S. Quoted in ref (78).

85. STANSFIELD B M. Rep. GA-10648 (1971).

86. STORMS E K. The Refractory Carbide, Academic Press, New York (1967).

87. RUBY E. Rep. AFML-TR-65-2. (1969).

88. SCHRAMM C H, GORDAN P and KAUFMANN A R. Trans. AIME 188 (1950) 195.

89. TAYLOR R E and FINCH R A. J. Less-Common Met. 6 (1964) 283.

90. HULTGREN R, ORR R L, ANDERSON T D and KELLEY K K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. John Wiley, New York (1963).

91. HAMPEL C A. Rare Metals Handbook, Reinhold, New York.

92. FRANKLIN C K, STAHL D, SHOBER F R and DICKERSON R F. Rep. BNI-1476 (1960).

93. CLAXTON K. Unpublished information.

94. VAUGHN D A, STEWART O N and SCHWARTZ C M. Trans. AIME 221 (1961) 937.

95. DICKSON A K. TRG Report 322(D).

96. BROWNE J J. Unpublished information.

97. KULCINSKI G L and MASTEL B. J. Appl. Phys. 41 (1970) 4752.

98. MANLEY J. Unpublished information.

99. EYRE B L and EVANS J H. Proc. BNES Reading Conf. (1971) 323-27.

100. YUDI M K. Nuclear Reactors Izdatel'stvo Inostr Lit, Moscow (1956) 183.

101. GODEL J D and HENDRIE J M. Nucl. Applic. 4 (1968) 418.

102. STECURA S. US Bureau of Mines Rep. 6616(1965).

103. AINSCOUGH J B, MOORE D A and OSBORNE S C. J. Nucl. Mater. 55 (1975) 229.

104. AINSCOUGH J B, MOORE D A and OSBORNE S C. Special Ceramics 6, British Ceramic Research Association (1975) 13.

105. POTTER P and PAPE R. Unpublished work.

106. HOYT E W et al. Rep. CEAP-3909 (1962).

107. KELLEY K K. US Bureau of Mines Bull. 584 (1960).

108. TSAGAREISHVILI D Sh and GVELESIANI G G. Russ. J. Inorg. Chem. 10 (1965) 171.

109. CURTISS C E and THARP A G. J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 151.

110. PLOETZ G L, KRYSTYNIAK C W and DUMAS H E. J. Am. Ceram. Soc. 41 (1958) 551.

111. GILCHRIST K E and BROWN R G. Unpublished work.

112. HUNTER O and CALDERWOOD W. J. Nucl. Mater. 49 (1973/74) 103.

113. SPENKE H. Atomwirtschaft 17 (1962) 161.

114. SCHICKFLUSS-BORGES, GRUNLING, Siemens AGB. Bericht No. 112/70 (1970).

115. KIPARISOV S S, KUZNETSOV S A, KOZLOV V G, BELYAKOV A I, MAKSIMOYASKII V V, PAHKINA M I. Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. (1971) 1073.

116. PASTO A E. Rep. ORNL-TM-4226 (1973).

117. PASHOS T J. Nucl. Applic. 4 (1968) 395.

118. LEITEN C F and BEAVER R J. Nucl. Applic. 4 (1968) 399.

119. SCHAFER M W and ROY R. J. Am. Ceram. Soc. 43 (1959) 11; 563.

120. ANDERSON W K and DUNNING D N. Nucl. Sci. Eng. 4 (1958) 458.

121. GATLEY J A. Unpublished work.

122. VEALE M R. Unpublished work.

123. LEITEN C F. Rep. ORNL-2946 (1960).

124. POTTER P and PAPE R. Unpublished work.

125. MARTIN M M. Cited in ref. (116).

126. HEUVEL C. Unpublished work.

127. Di STEFANO J R. Rep. ORNL-TM-4780,

128. DÜNNER Ph, HEUVEL H J and HÖRLE M. Interatom. Unpublished work.

129. SCHWETZ K and LIPP A. Atomwirtschaft, November 1973.

130. SPEAR K E and ALPENS A M. "Phase diagrams: Materials Science and Technology", Vol IV, Academic Press, NY, 1973.

131. HOLDEN A N et al. "Metal Borides for Control Rod Application", V 4 Plansee Seminar.

132. HÖRLE M and SCHULZ B. DAtF, Reaktortagung Düsseldorf, 1976.

133. WEHMANN U and de HAAN E. Interactom. Unpublished work.

134. HÖRLE M et al. DAtF, Reaktortagung Düsseldorf, 1976.

135. GSCHNEIDNER K A. Rare Earth Alloys, Van Nostrand, New York (1961).

136. DAANE A H. The Rare Earths, John Wiley, New York, London (1961) Chap. 13, pp. 177-99.

137. See ref. (128) Chap. 14, pp. 190-214.

138. RAY W E and GRAY W A. Dresser Products Inc, unpublished data, 1962.

139. STACY D W. Rep. IS-T-212 (1967).

140. SHAFFER P T B. No. 1 Materials Index, Plenum Press, New York (1964).

141. CURTISS C E and JOHNSON J R. J. Am. Ceram. Soc. 40 (1957) 815.

142. FLIPOT A J, DELBRASSINE A and GILISSEN R. Results of Five Years of BR2 Reactor Utilisation, Rep. INIS-mf-1121, Mol (1973).

143. KUBOTA T and TAKAHASHI S. J. Nucl. Sci. Technol. 51 (1968) 37.

144. WADA T, NORO K and TSUKUI K. Nuclear Fuel Performance, BNES Conf, London (1973) 63.1-63.3.

145. BEALS R J, HANDWERK J H and WRONA B J. J. Am. Ceram. Soc. 521 (1969) 578-81.

146. NODEN J D. Nucl. Eng. Int. 18207 (1973) 642.

147. ALDRED F H and WHITE A E S. Trans. Br. Ceram. Soc. 59 (1959) 199-223.

148. BUDNIKOV P P, KUSHAKOVSKI V I and BELEVANTSEV V S. Dokl. Akad. Nauk SSSR 1655 (1965) 1075-77.

149. FLERSY R, SCHURENKAMPER A, SIMON O and SCHRADER K H. Rep. EUR 4816 (1972).

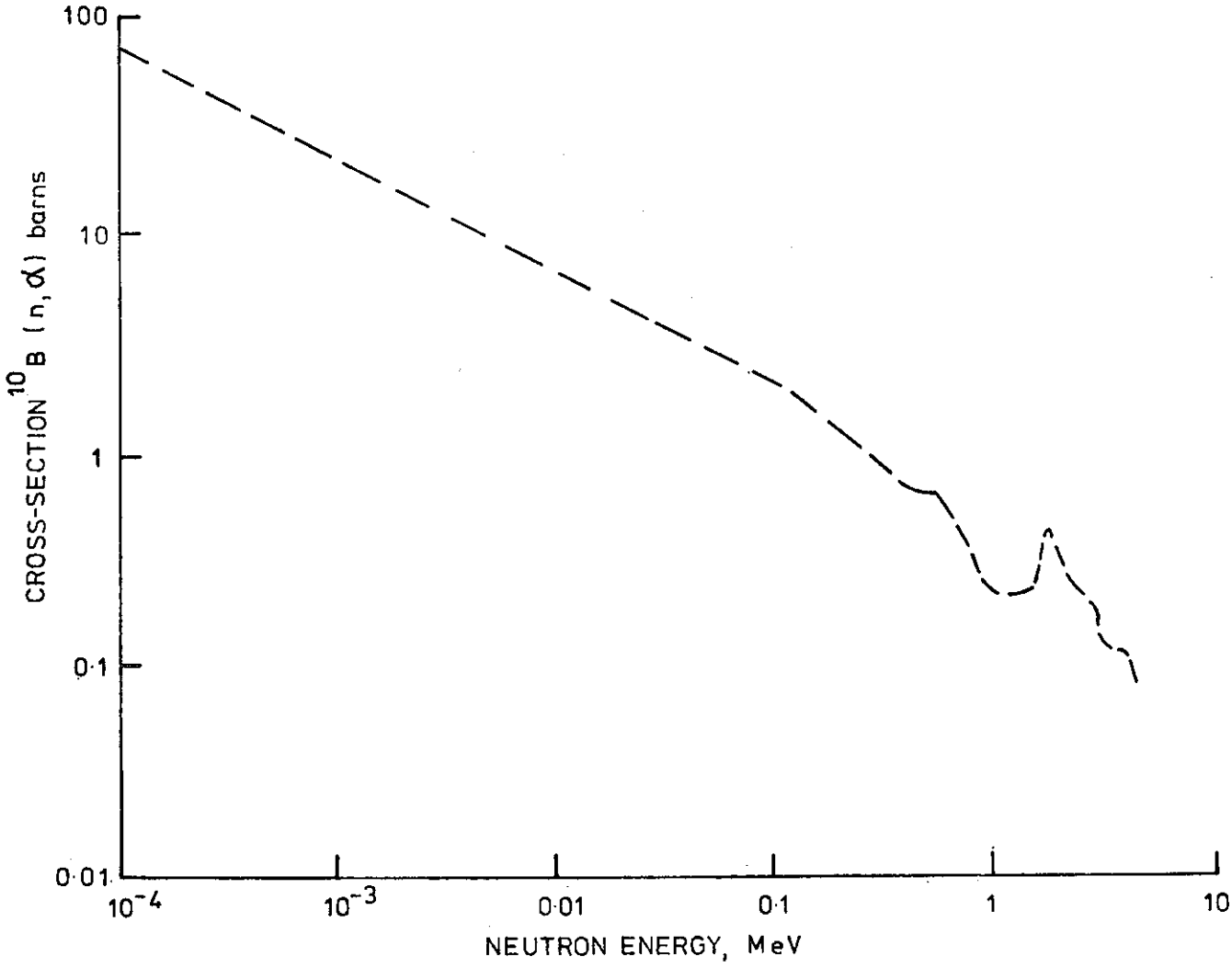


FIG 1. MICROSCOPIC CROSS SECTION ^{10}B (n, α)^{7}Li

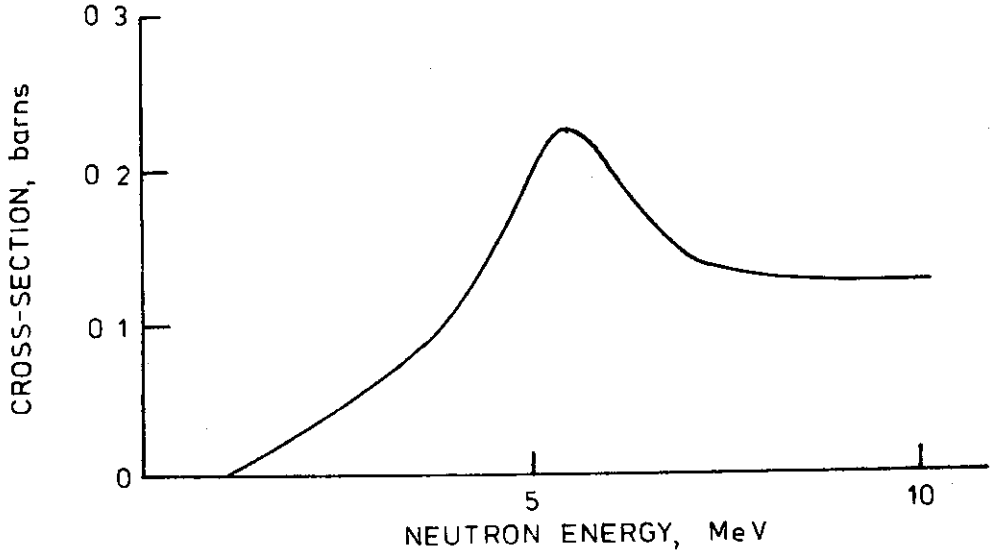
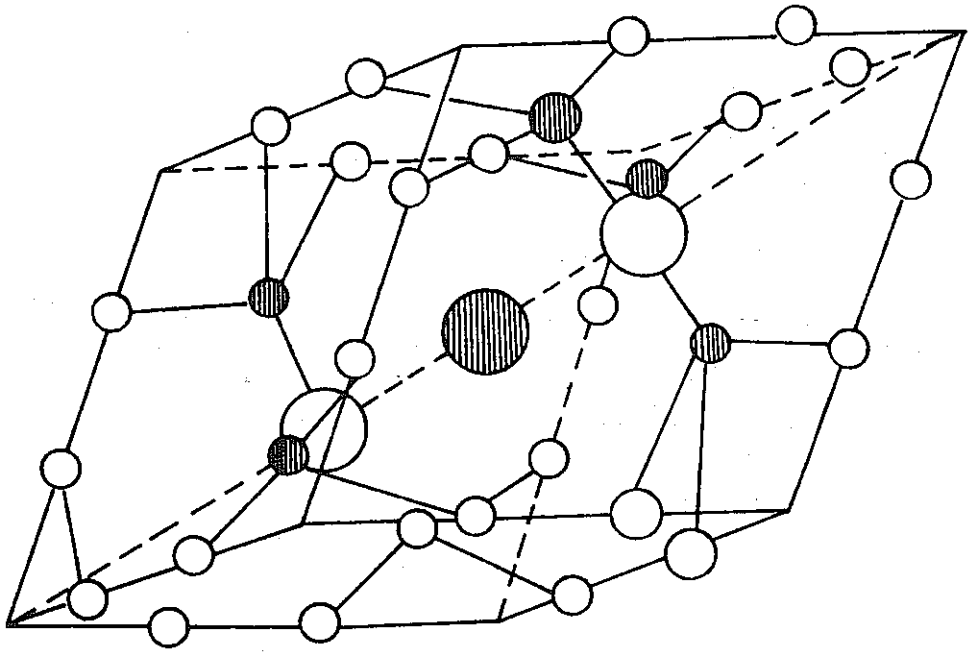


FIG. 2. MICROSCOPIC CROSS-SECTION ^{10}B (n, t) 2α REACTION ENDF/B



OPEN CIRCLES DESIGNATE RHOMBOHEDRAL SITES
SHADED " " EQUATORIAL SITES

THE TWO LARGE OPEN CIRCLES ARE C ATOMS AT THE END OF THE THREE ATOM CHAIN

THE LARGE SHADED CIRCLE IS THE ATOM AT THE CENTRE OF THE CHAIN (ALWAYS OR OFTEN B)

FIG. 3. CRYSTAL STRUCTURE OF B_4C

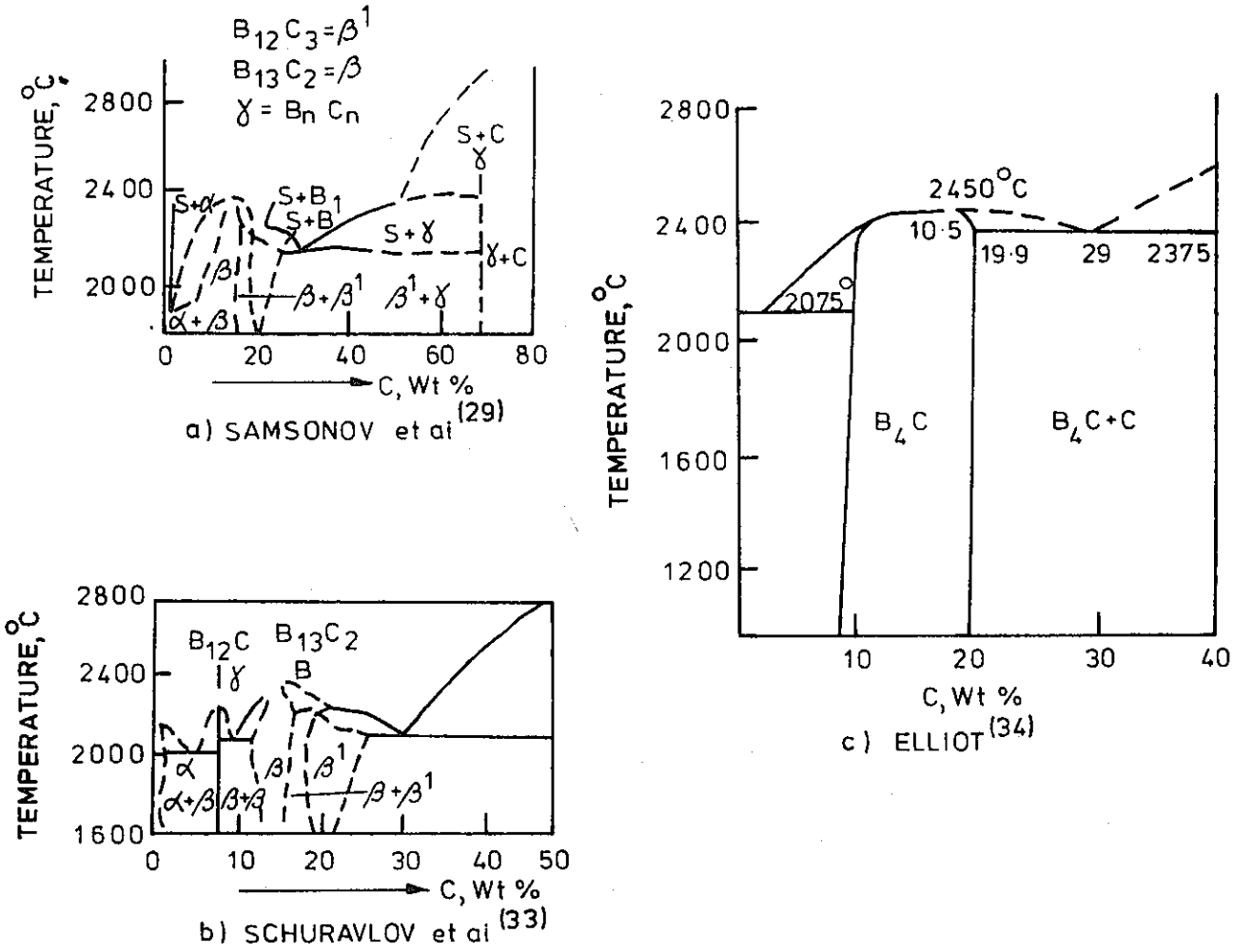


FIG. 4. PHASE DIAGRAMS B_4C

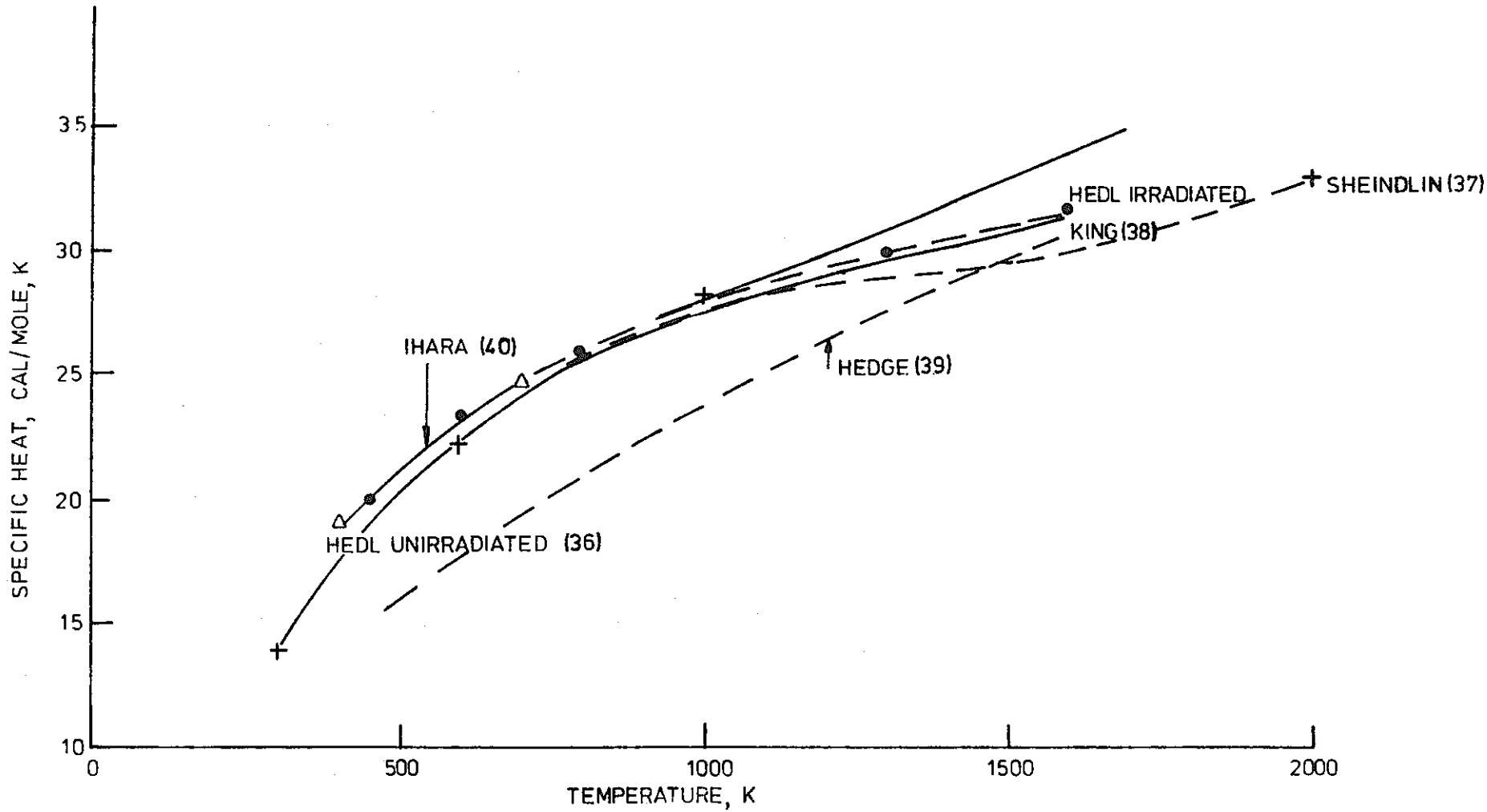


FIG. 5. SPECIFIC HEAT OF BORON CARBIDE

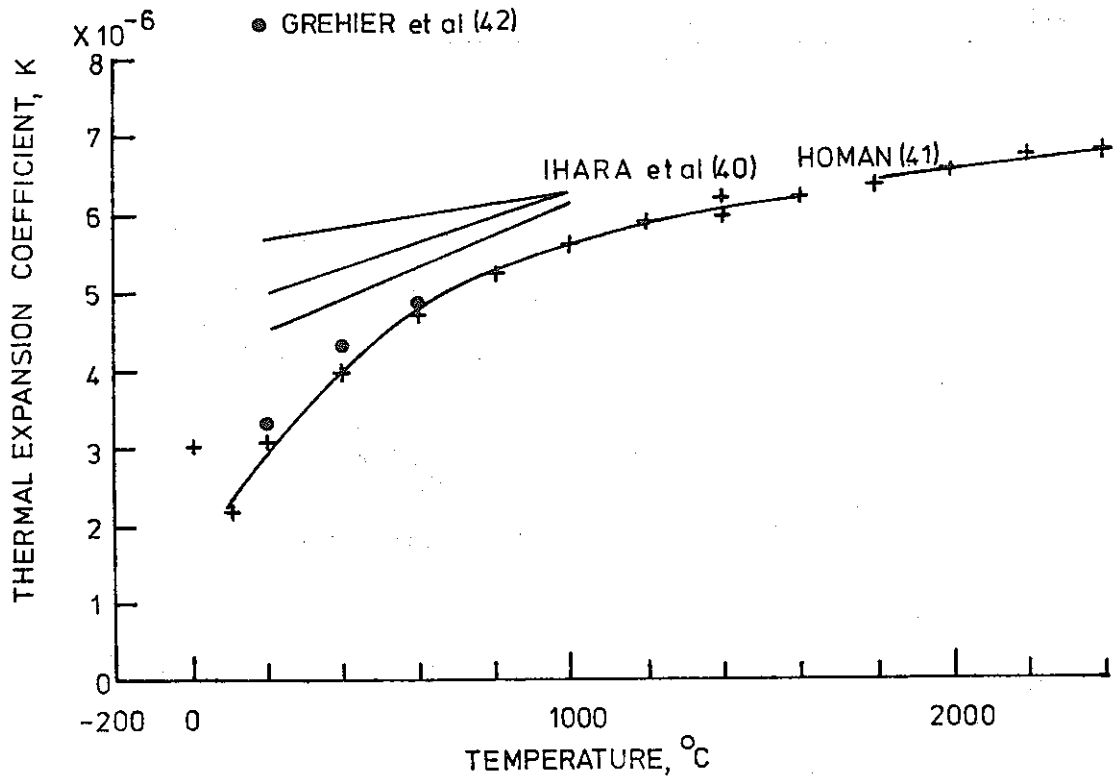


FIG.6. THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF BORON CARBIDE

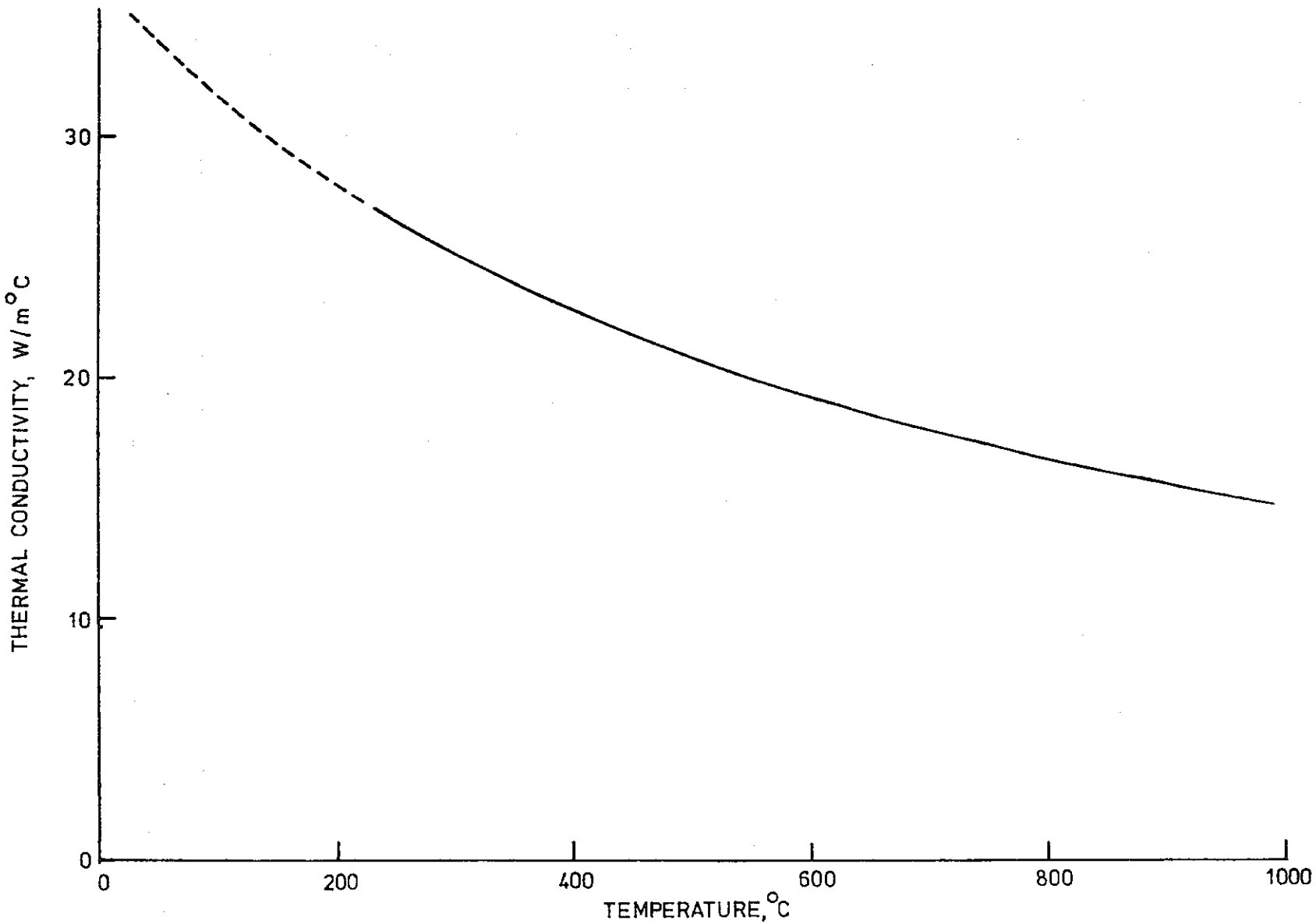


FIG.7. THERMAL CONDUCTIVITY OF THEORETICALLY DENSE BORON CARBIDE

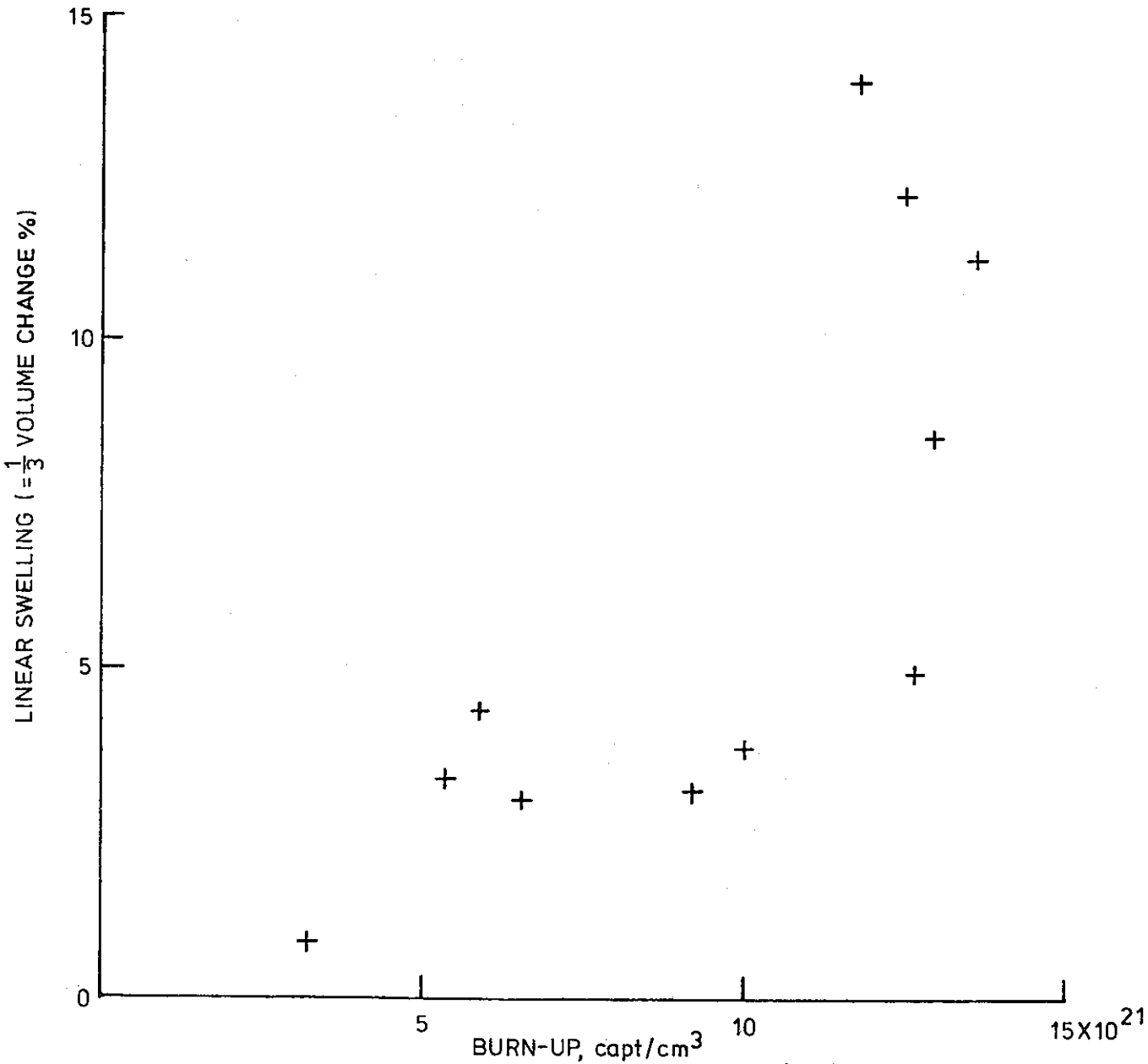


FIG. 8. SWELLING OF B_4C - GRAY AND LYNAM[53] (熱中性子炉)

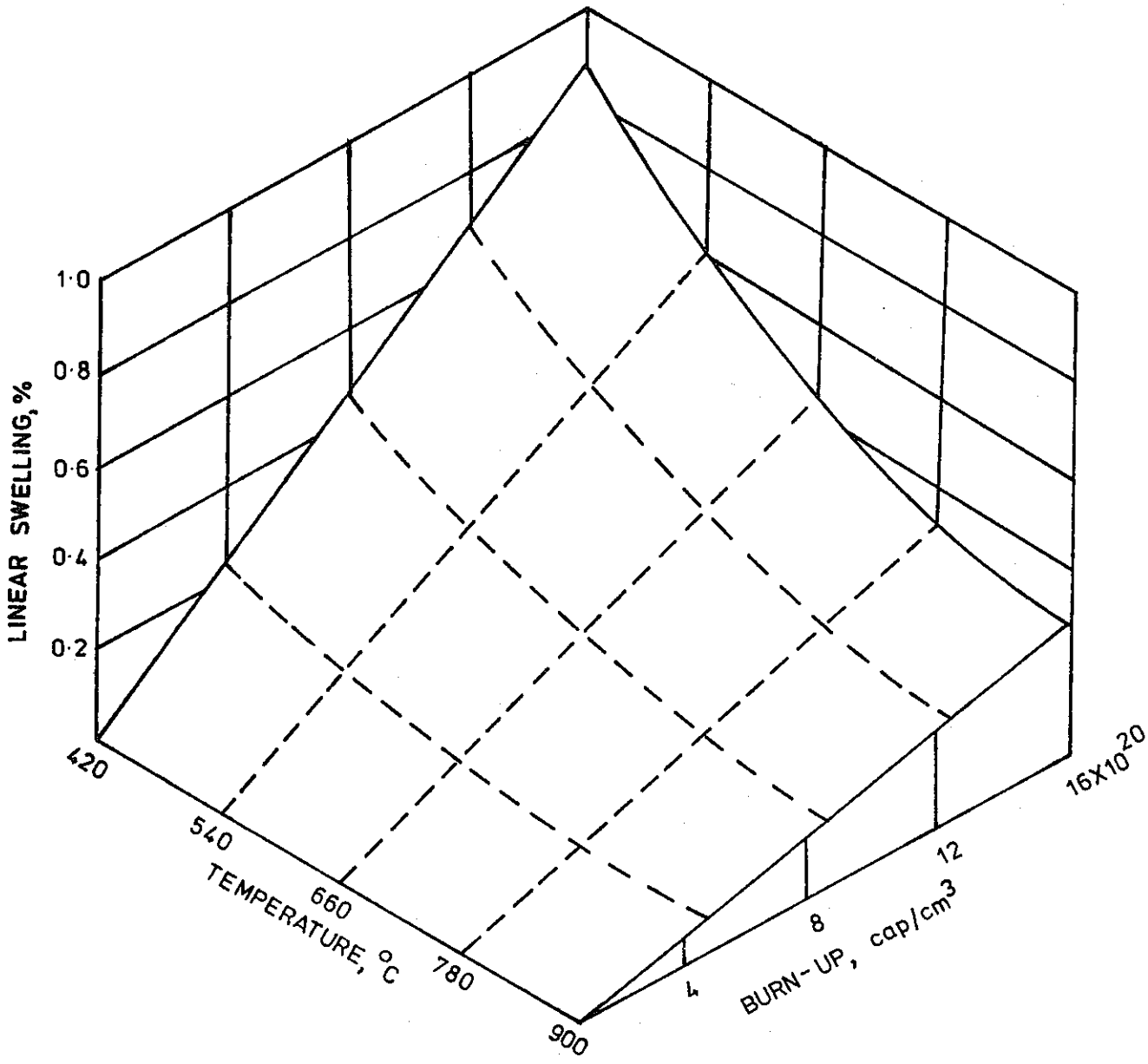


FIG. 9. SWELLING OF B_4C DAHL[55]

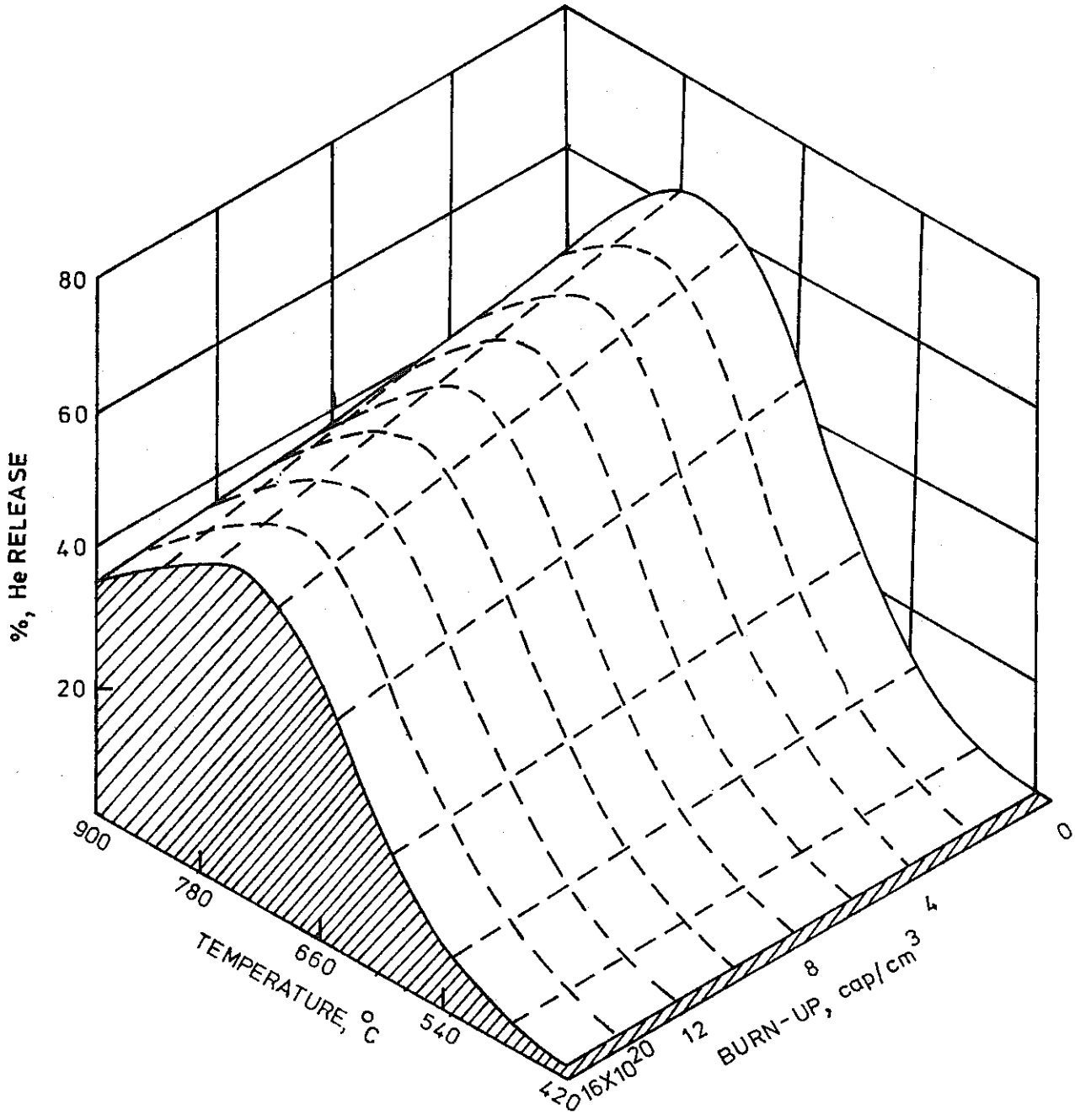


FIG.10. HELIUM GAS RELEASE AS A FUNCTION OF TEMPERATURE AND BURN-UP, DAHL [55]

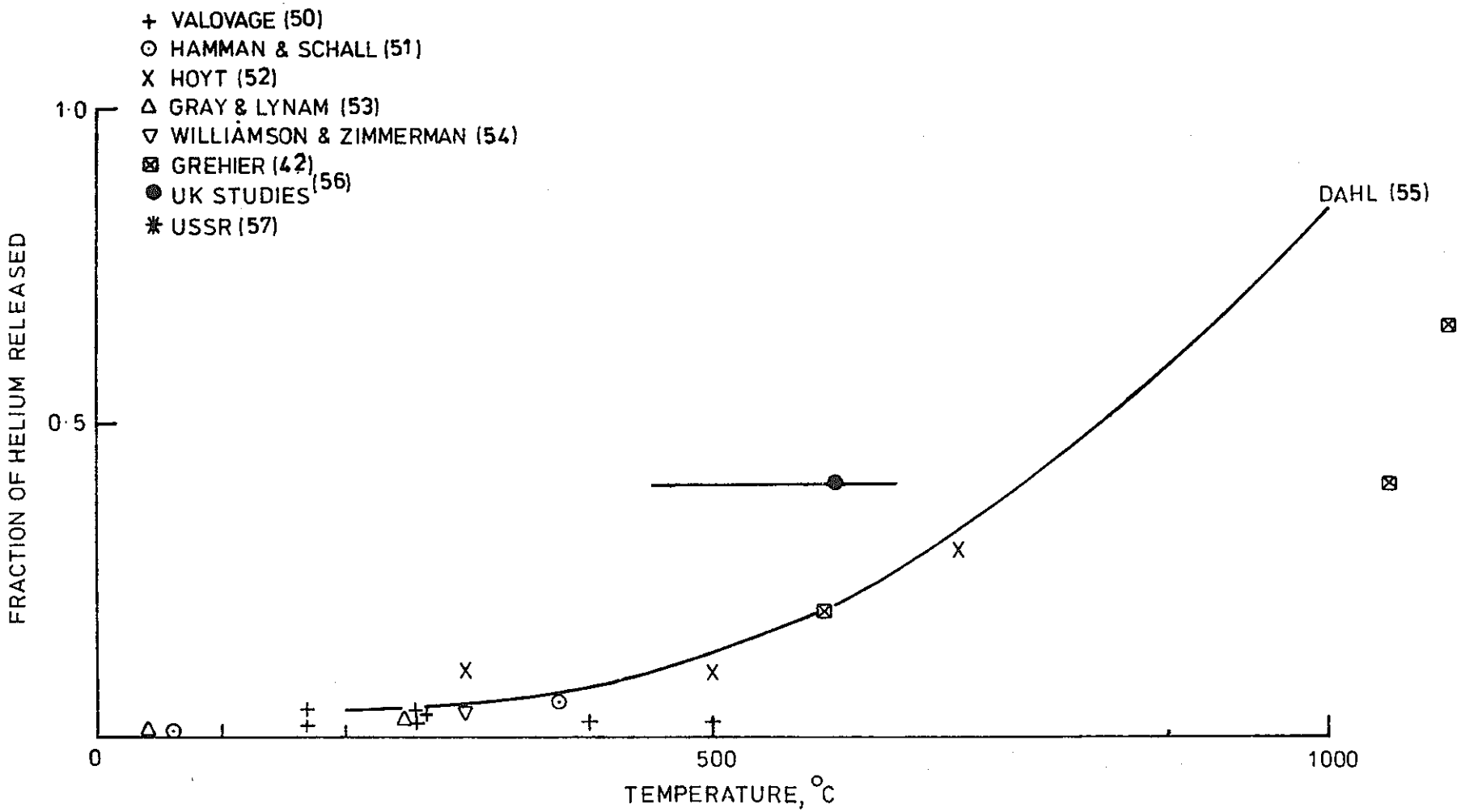


FIG. 11. SUMMARY OF GAS RELEASE DATA. THERMAL AND FAST REACTOR IRRADIATIONS

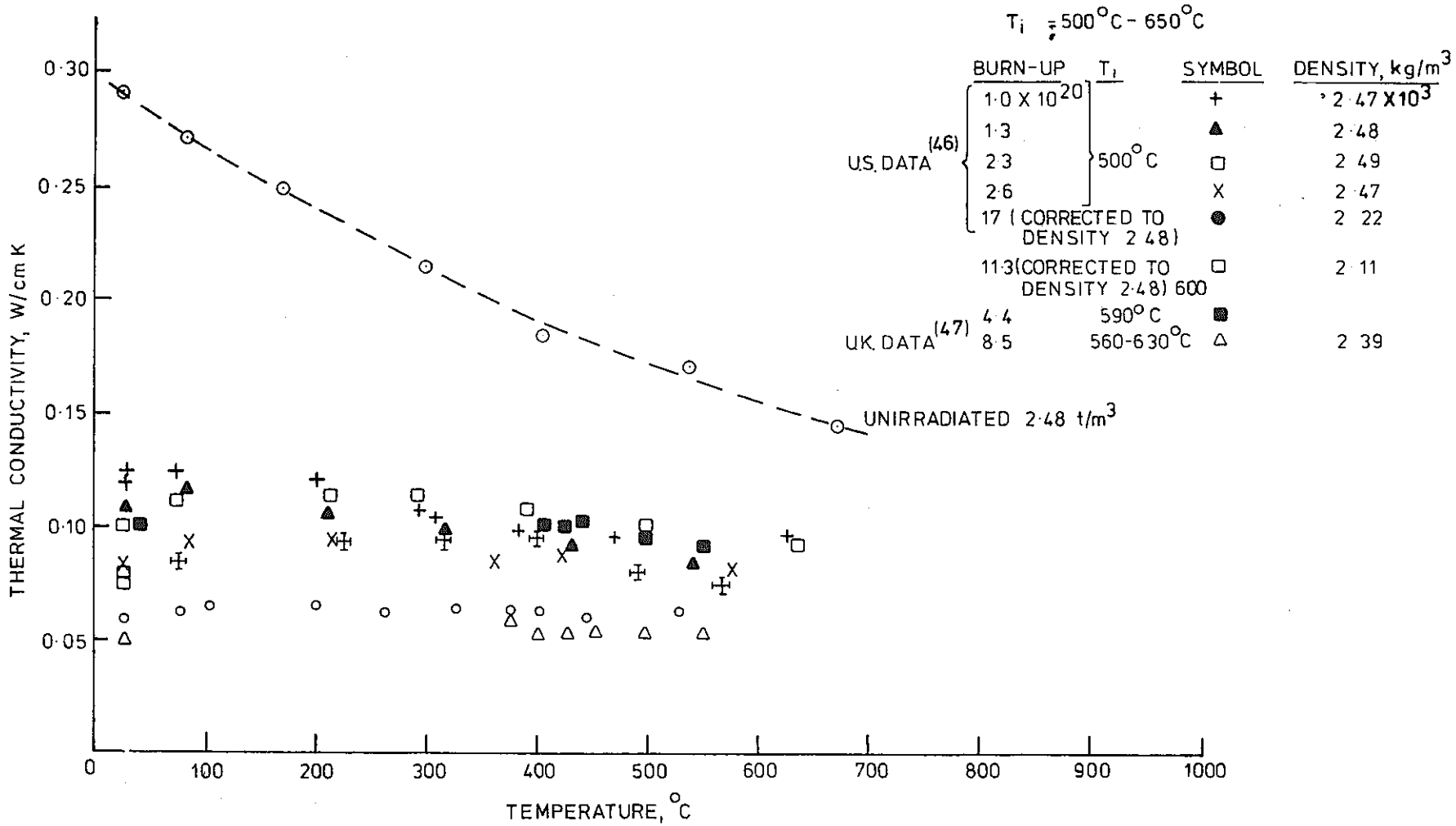


FIG.12. EFFECT OF IRRADIATION ON THERMAL CONDUCTIVITY OF BORON CARBIDE U.K. AND U.S. DATA

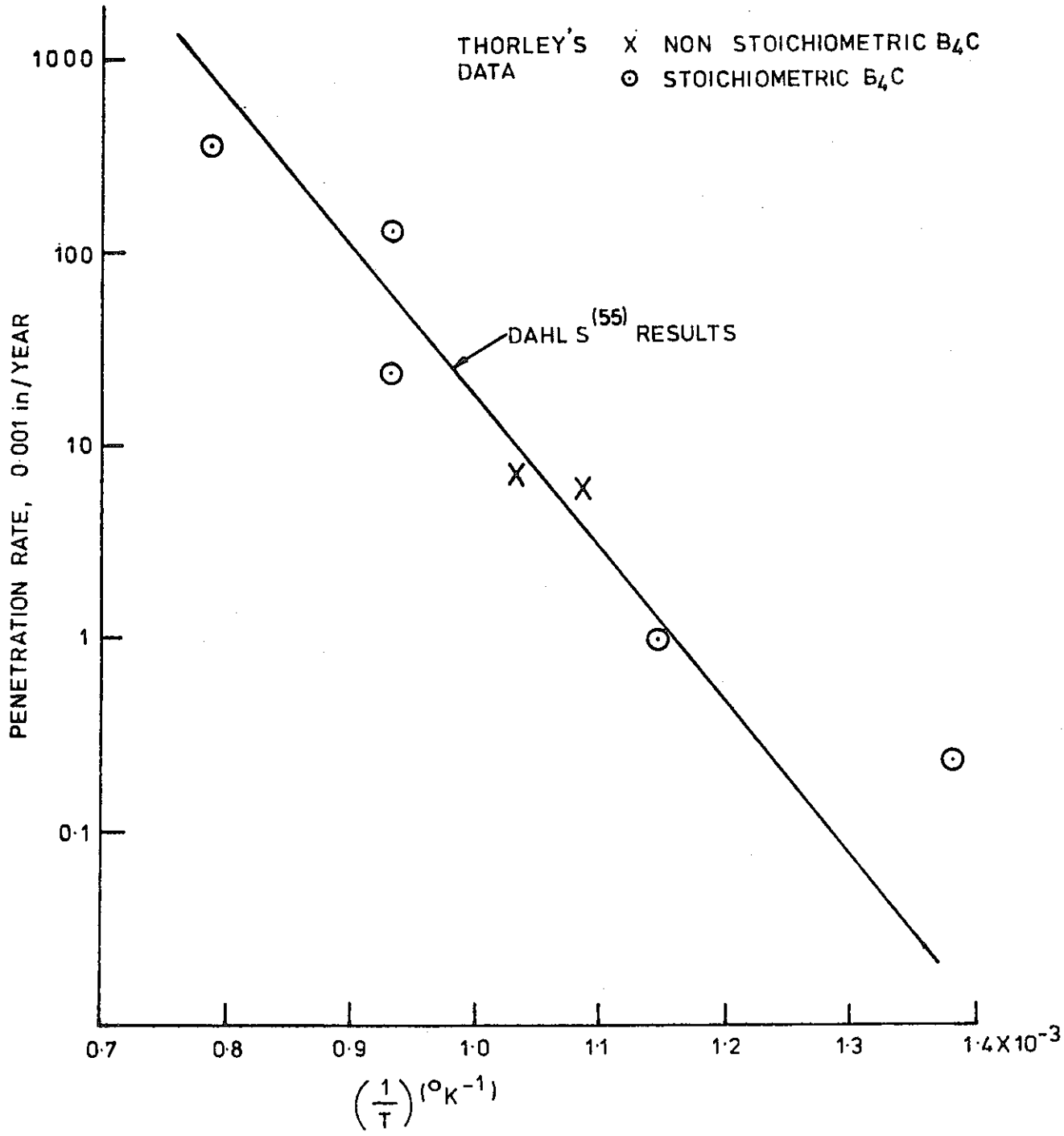


FIG.13. COMPARISON OF DAHL[55] AND THORLEY'S[59] DATA FOR REACTION RATE OF B_4C/ STEEL

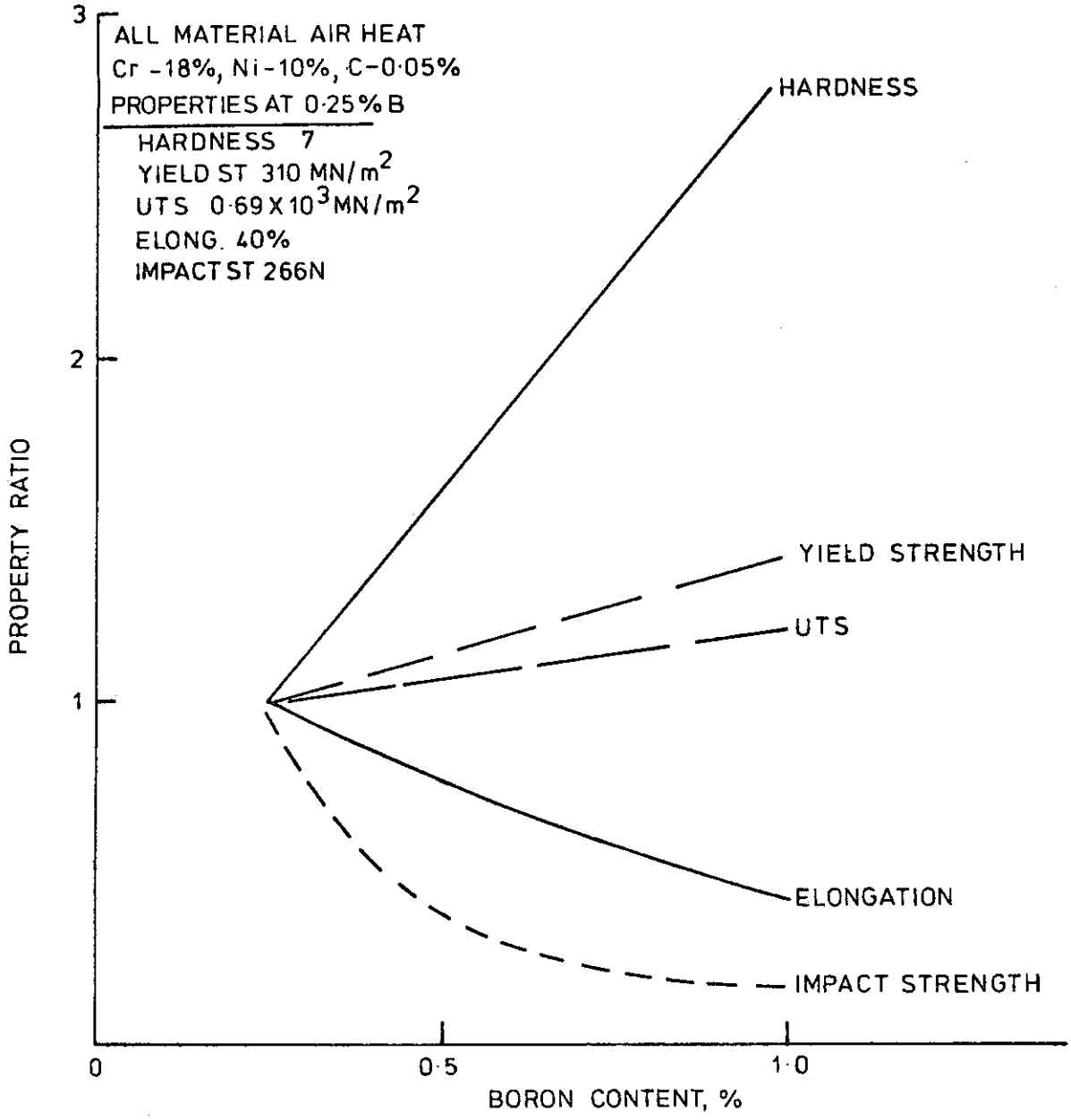


FIG.14. EFFECT OF BORON ON THE PROPERTIES OF STAINLESS STEEL[1]

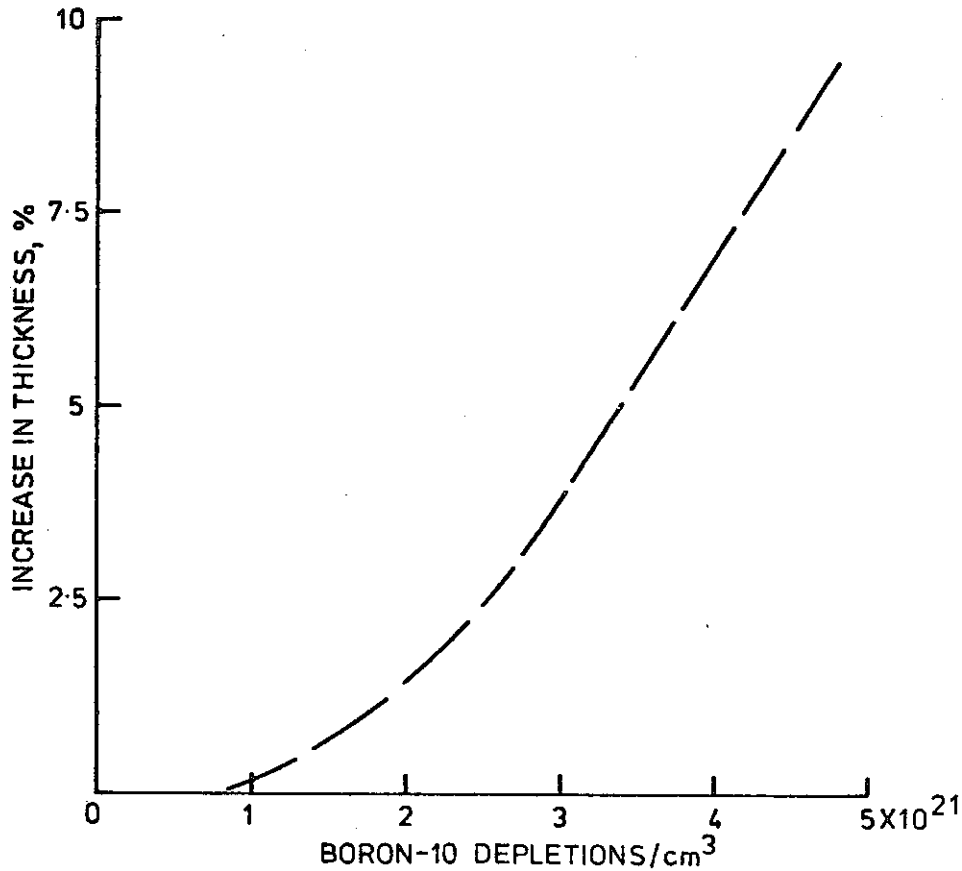


FIG. 15. THICKNESS INCREASE OF COPPER AND PRESSURE BONDED SAMPLES OF BORON STAINLESS STEEL

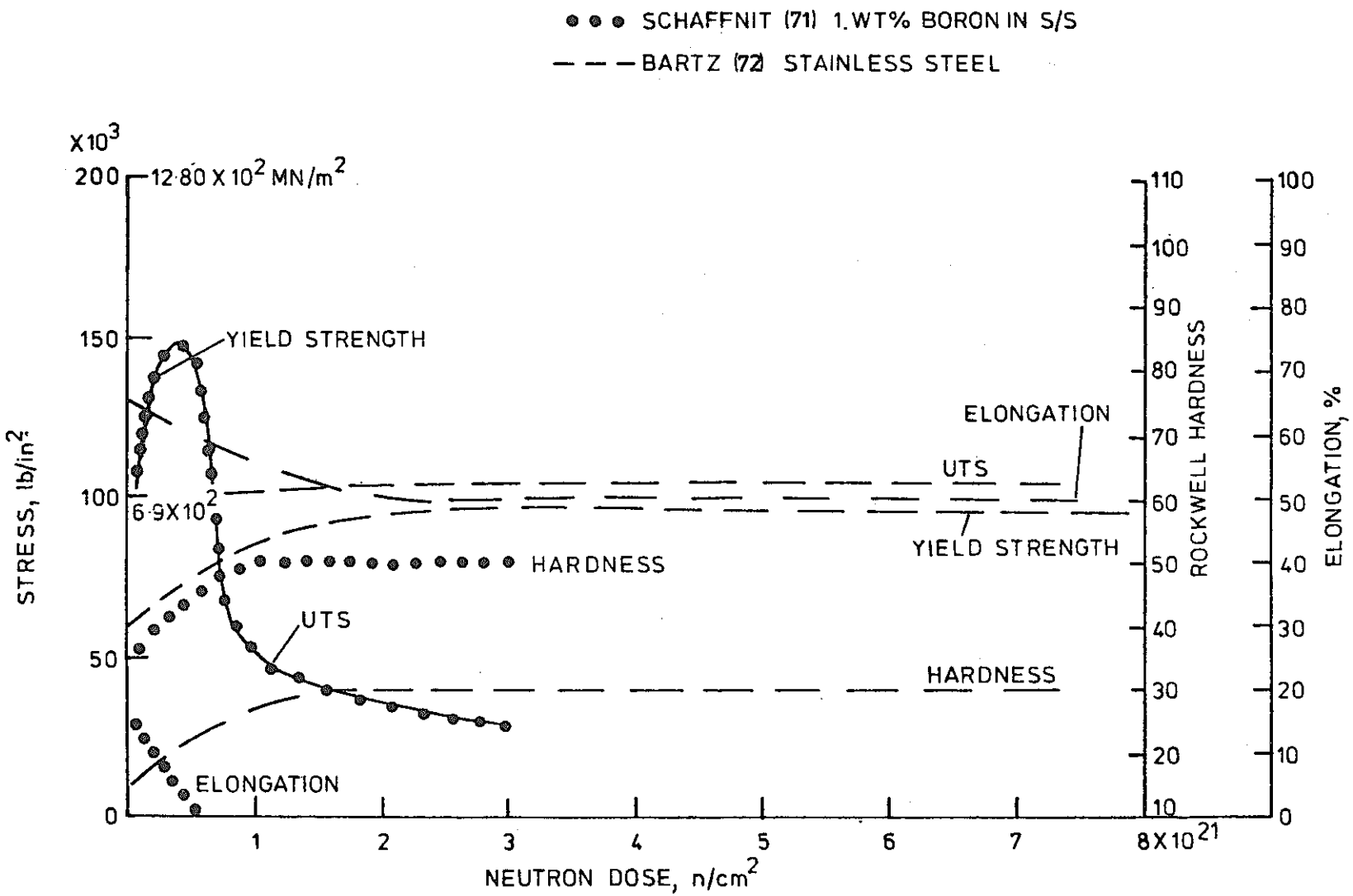


FIG. 16. COMPARISON OF CHANGES IN MECHANICAL PROPERTIES OF 1WT% BORON AND BORON FREE AUSTENITIC STAINLESS STEEL

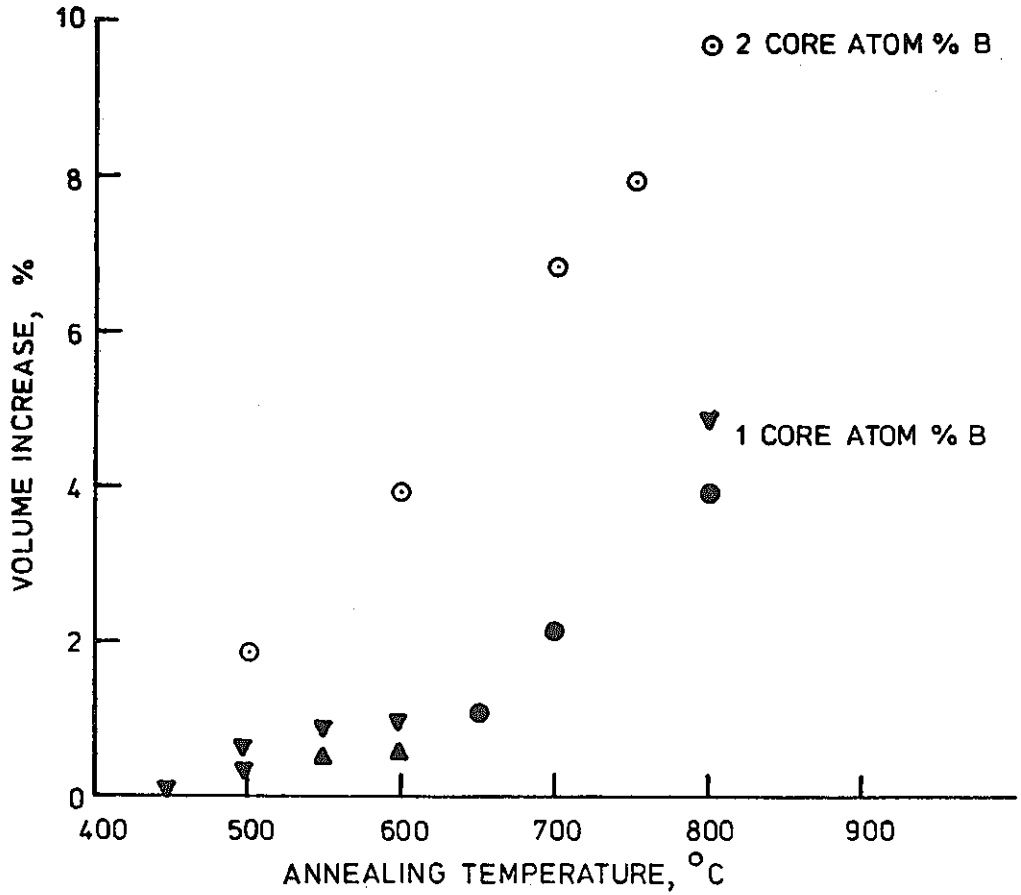


FIG. 17. EFFECT OF POST IRRADIATION ANNEALING ON DIMENSIONS OF BORON STAINLESS STEEL

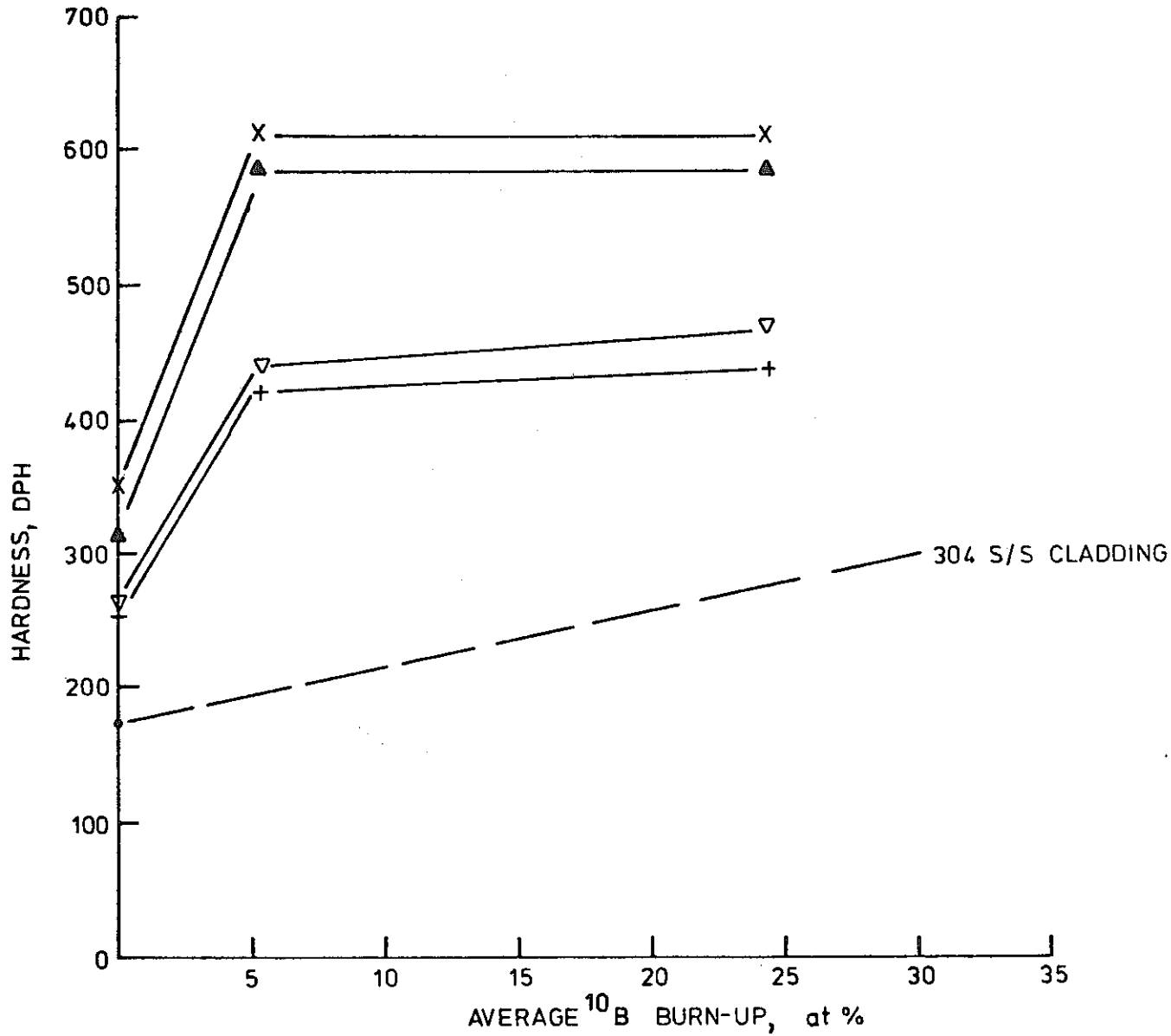


FIG.18. HARDNESS OF LAYERS IN BORON GRADIENT CONTROL RODS

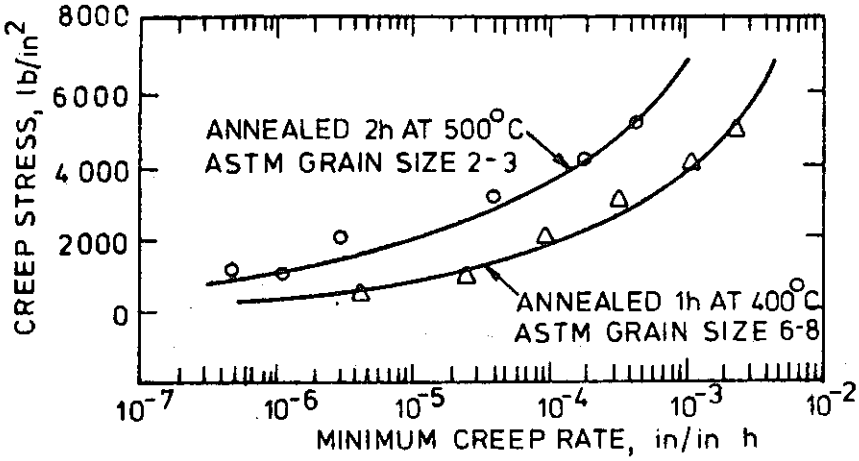


FIG.19. EFFECT OF GRAIN SIZE ON THE CREEP STRENGTH OF WROUGHT Ag, 15 W/o In 5 W/o Cd EXTRUDED AND ANNEALED ALLOY; CREEP TEST TEMPERATURE 550°C F[75]

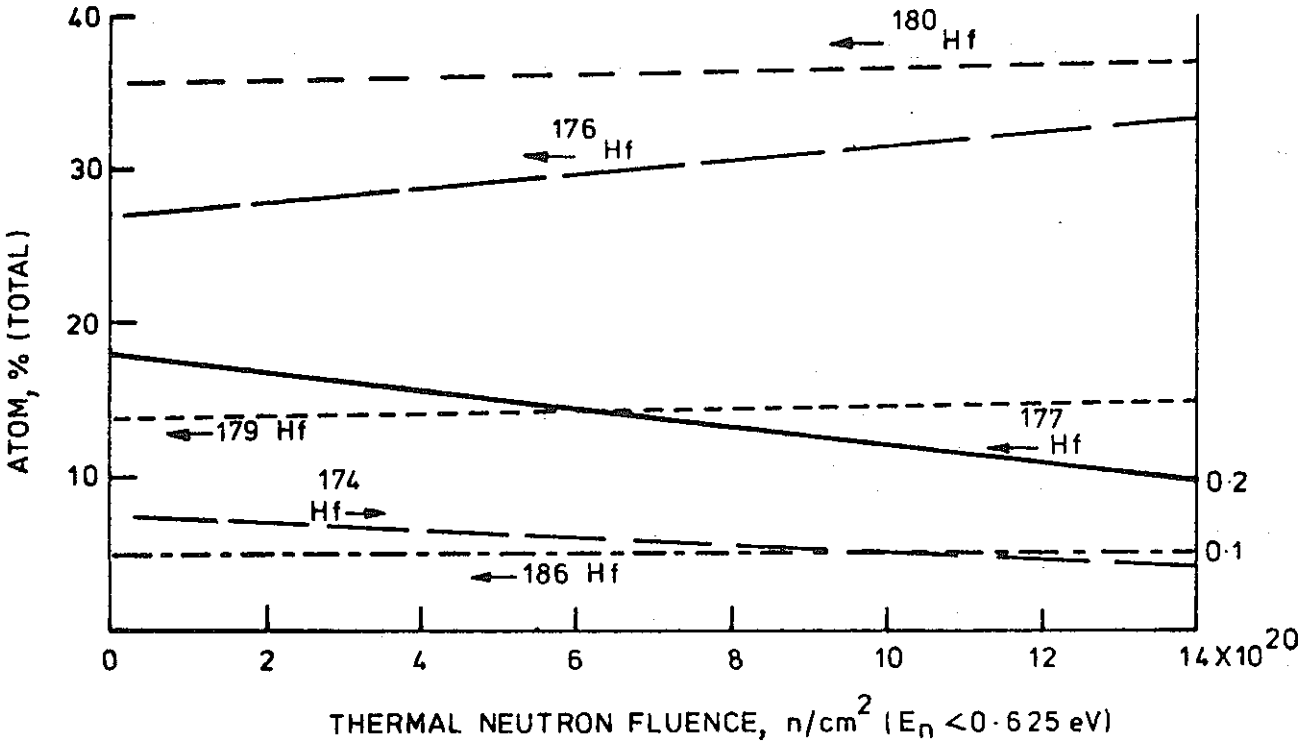


FIG.20. VARIATION OF HAFNIUM ISOTOPIC COMPOSITION WITH NEUTRON DOSE

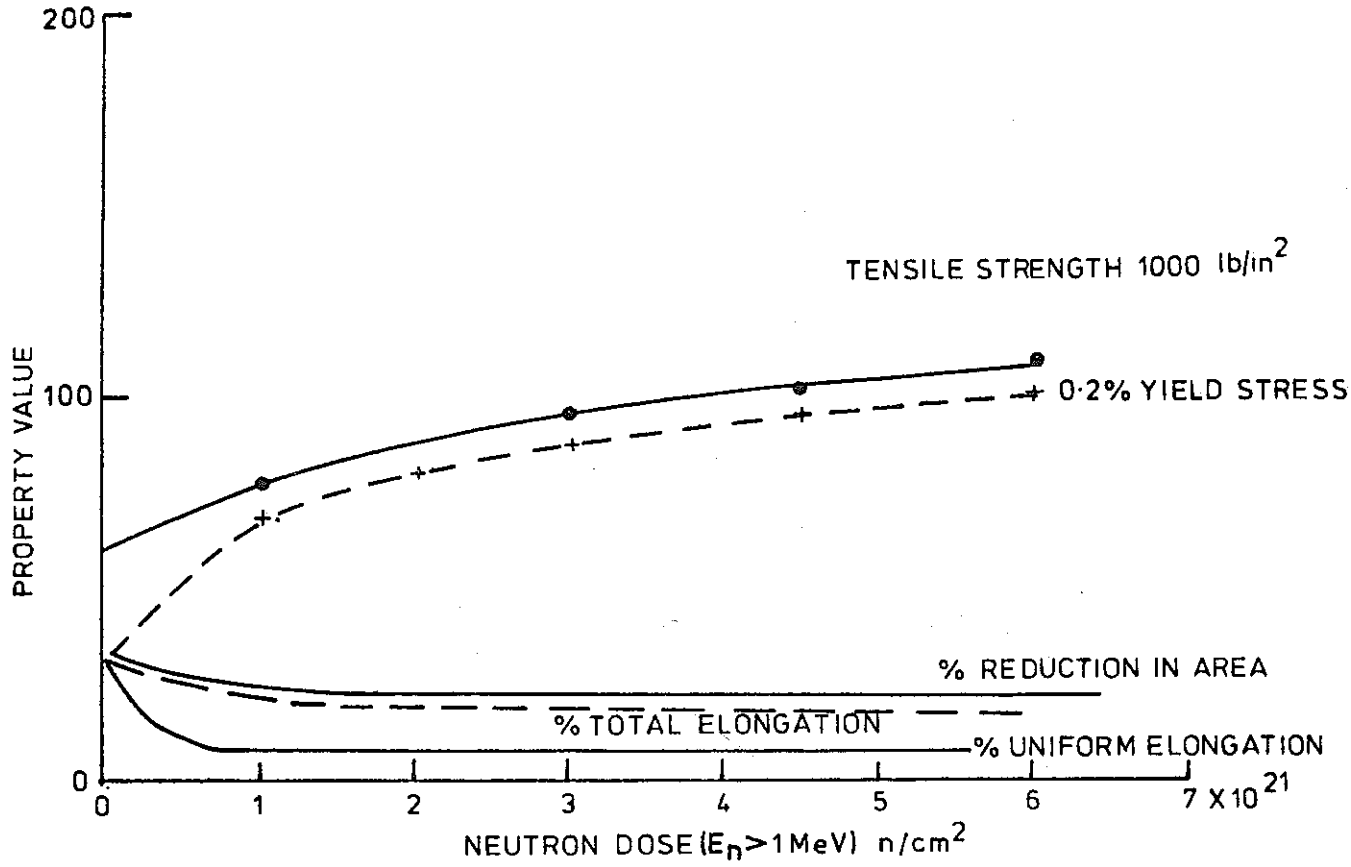


FIG. 21. ROOM TEMPERATURE MEASUREMENTS OF HAFNIUM MECHANICAL PROPERTIES

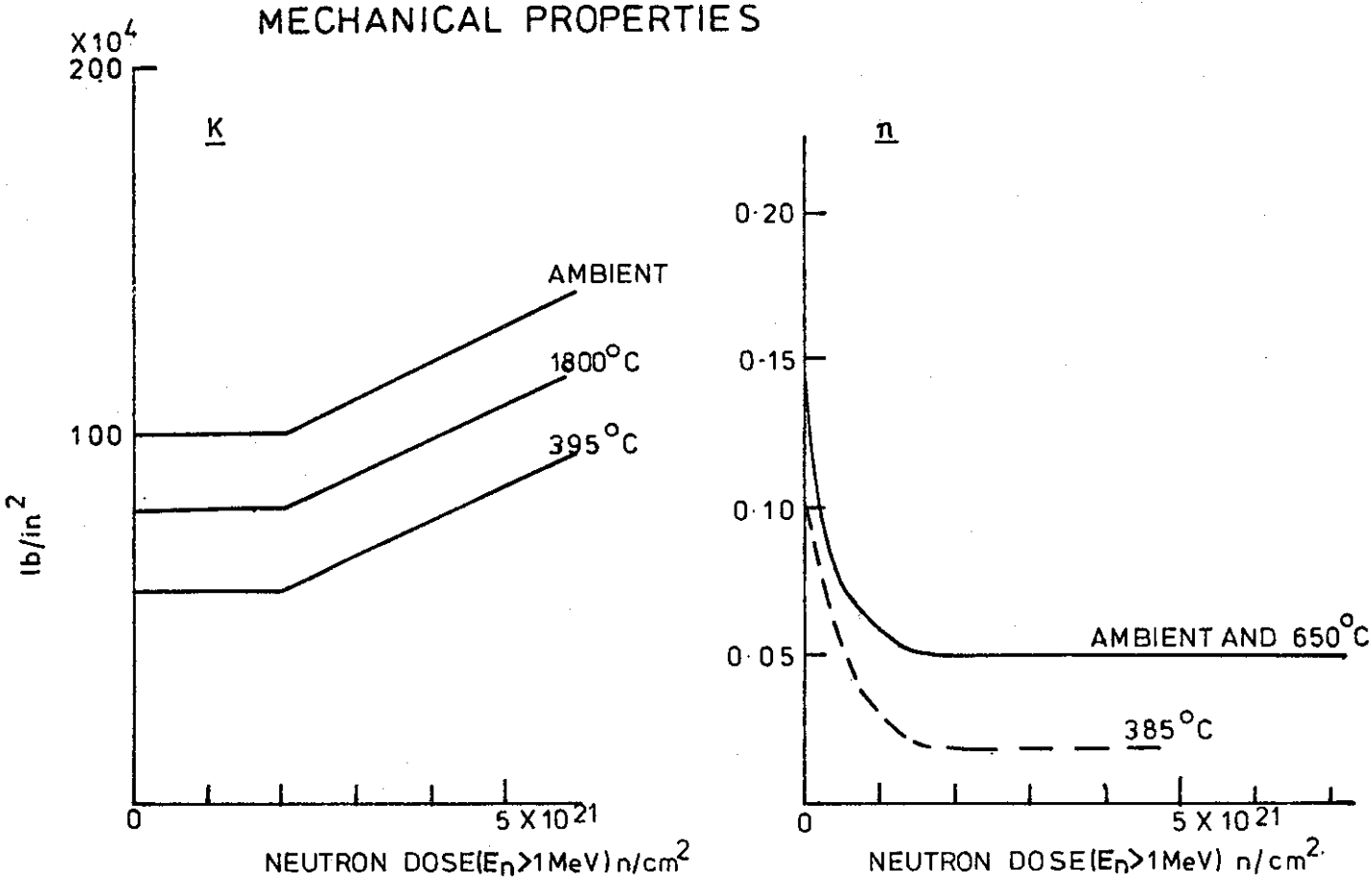


FIG. 22. EFFECT OF IRRADIATION ON THE PLASTIC PROPERTIES OF HAFNIUM

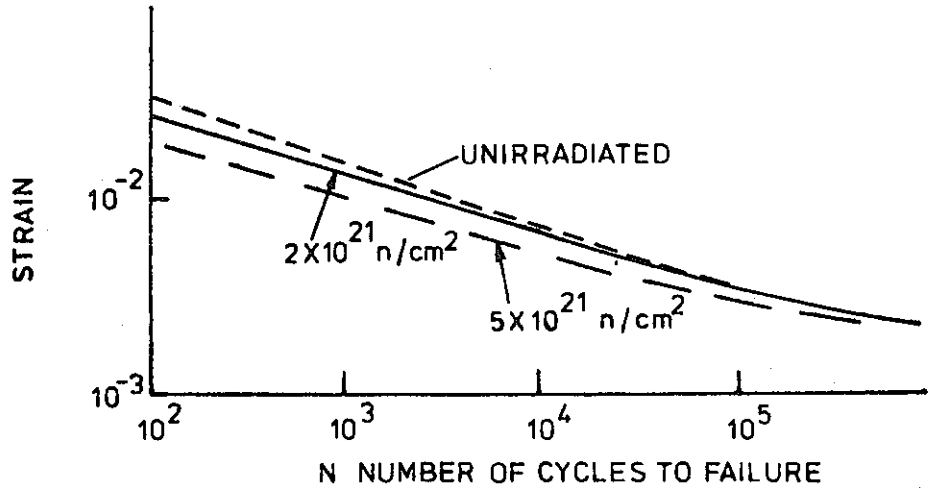


FIG. 23. FATIGUE BEHAVIOUR OF IRRADIATED HAFNIUM

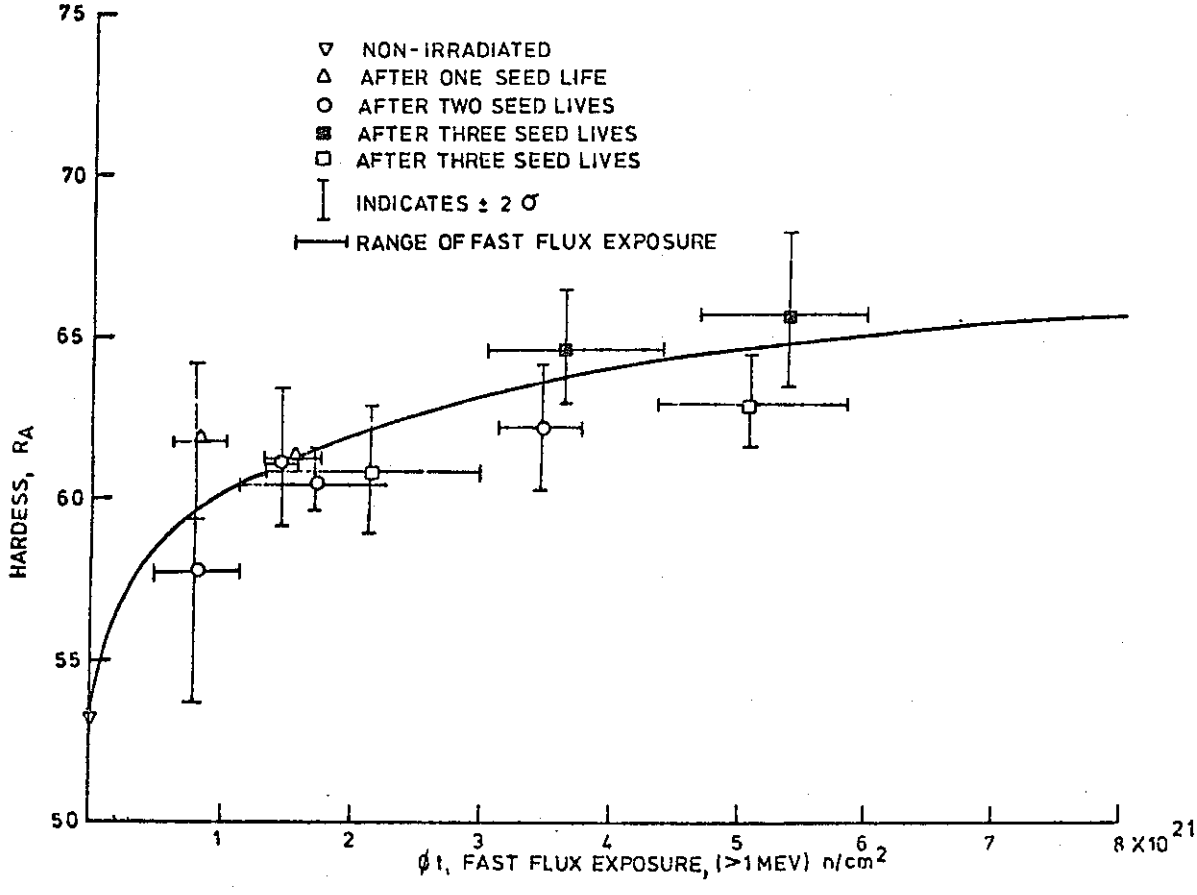


FIG. 24. ROOM TEMPERATURE HARDNESS OF PWR CORE 1 HAFNIUM

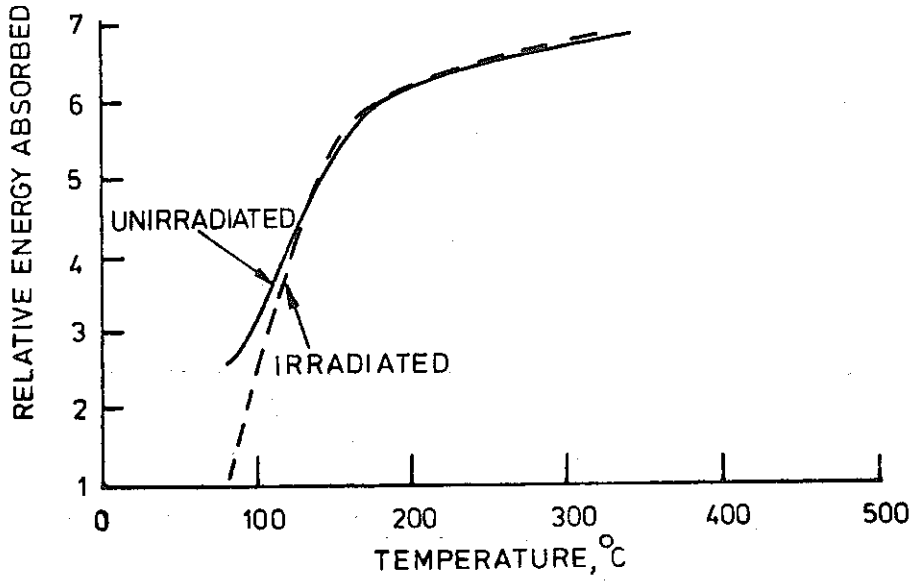


FIG.25. EFFECT OF TEMPERATURE ON IMPACT STRENGTH

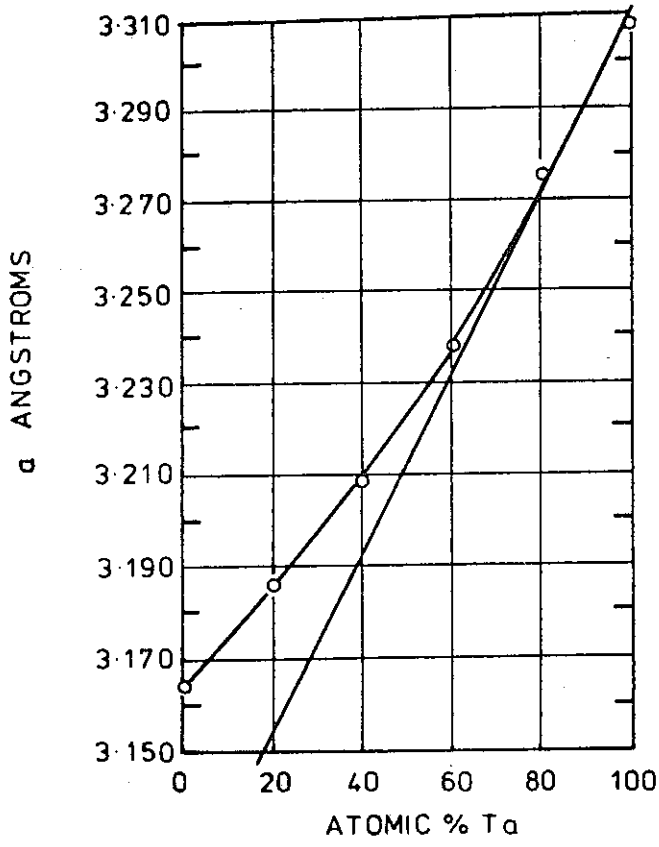


FIG.26. LATTICE PARAMETER OF TANTALUM-TUNGSTEN SOLID SOLUTION AS A FUNCTION OF COMPOSITION

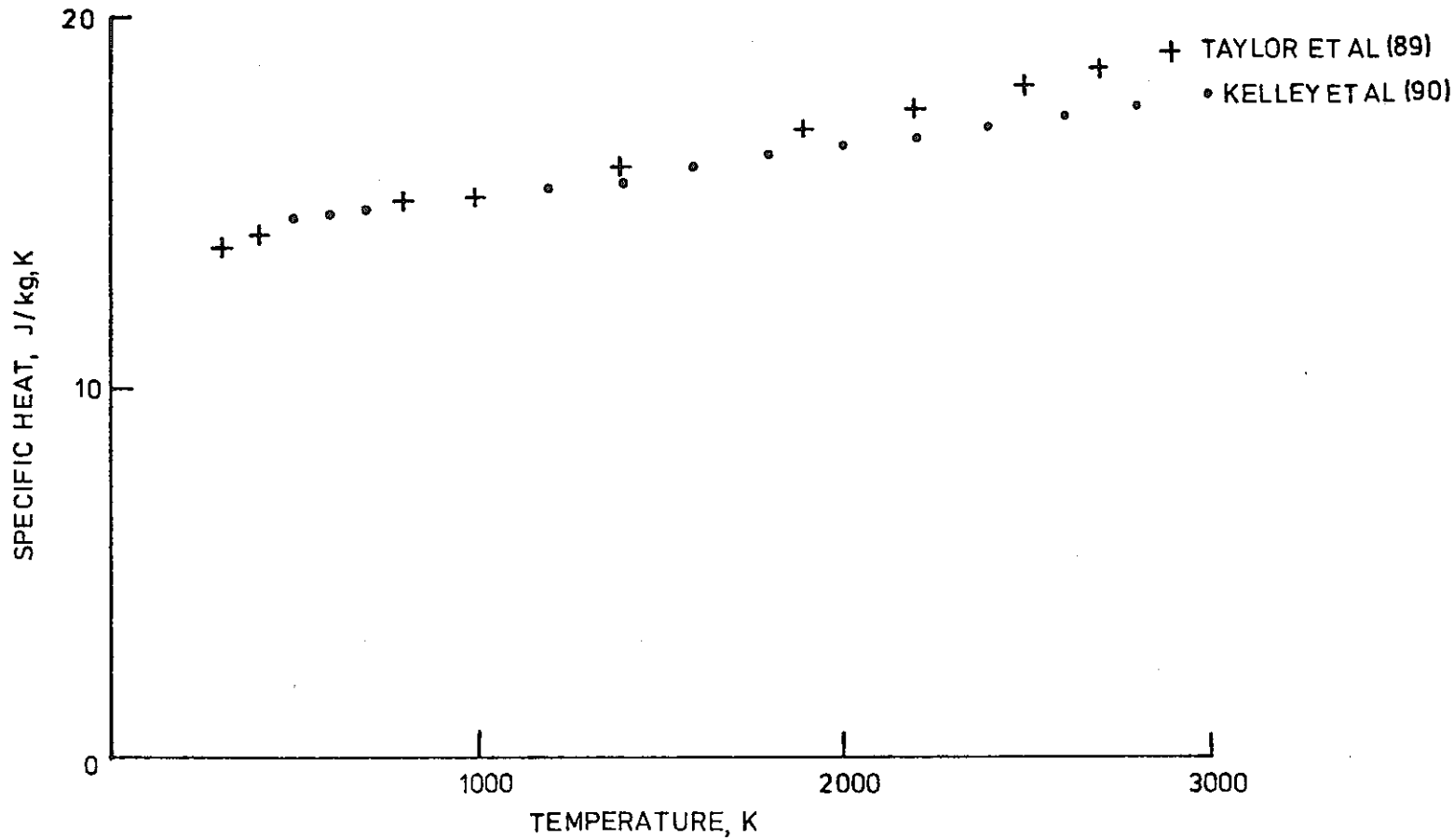


FIG.27. SPECIFIC HEAT OF TANTALUM

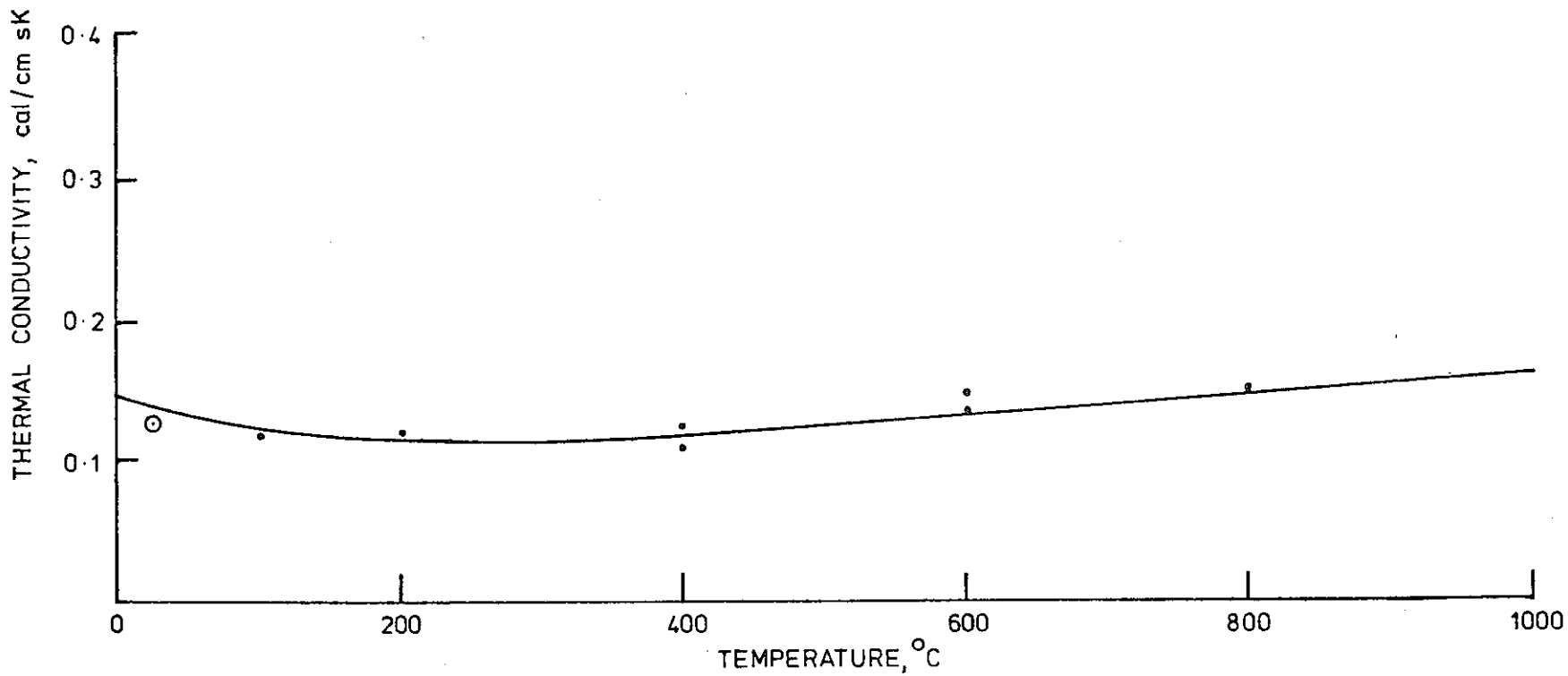


FIG. 28. THERMAL CONDUCTIVITY OF TANTALUM (AFTER GREHIER)[42]

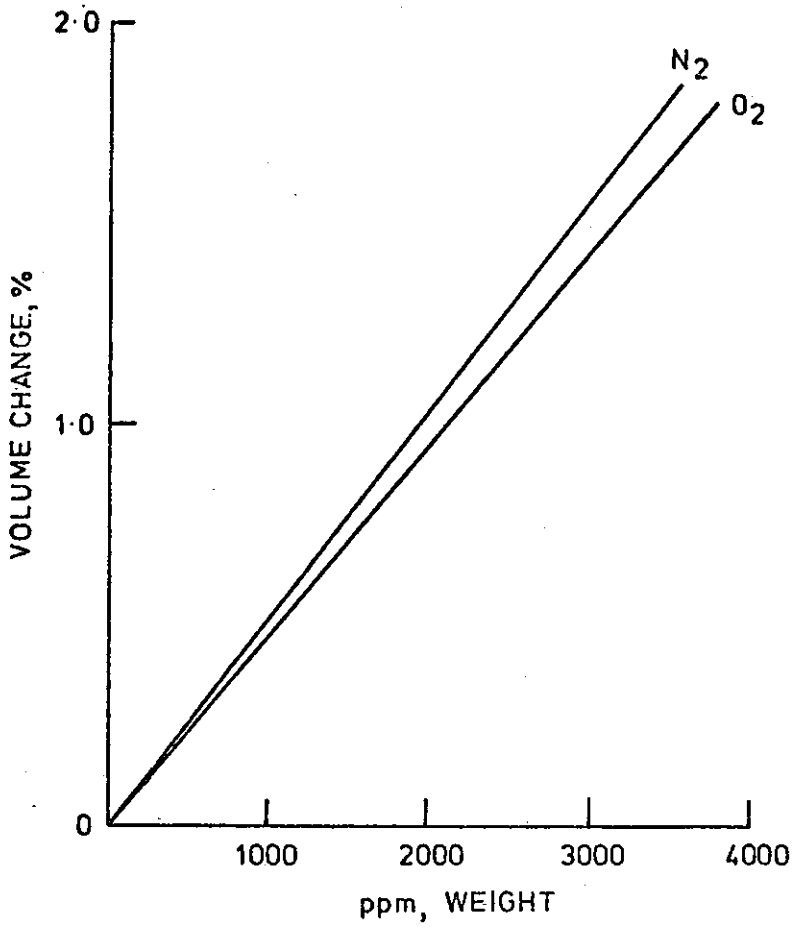


FIG. 29. VOLUME CHANGE IN TANTALUM DUE TO IMPURITIES[16]

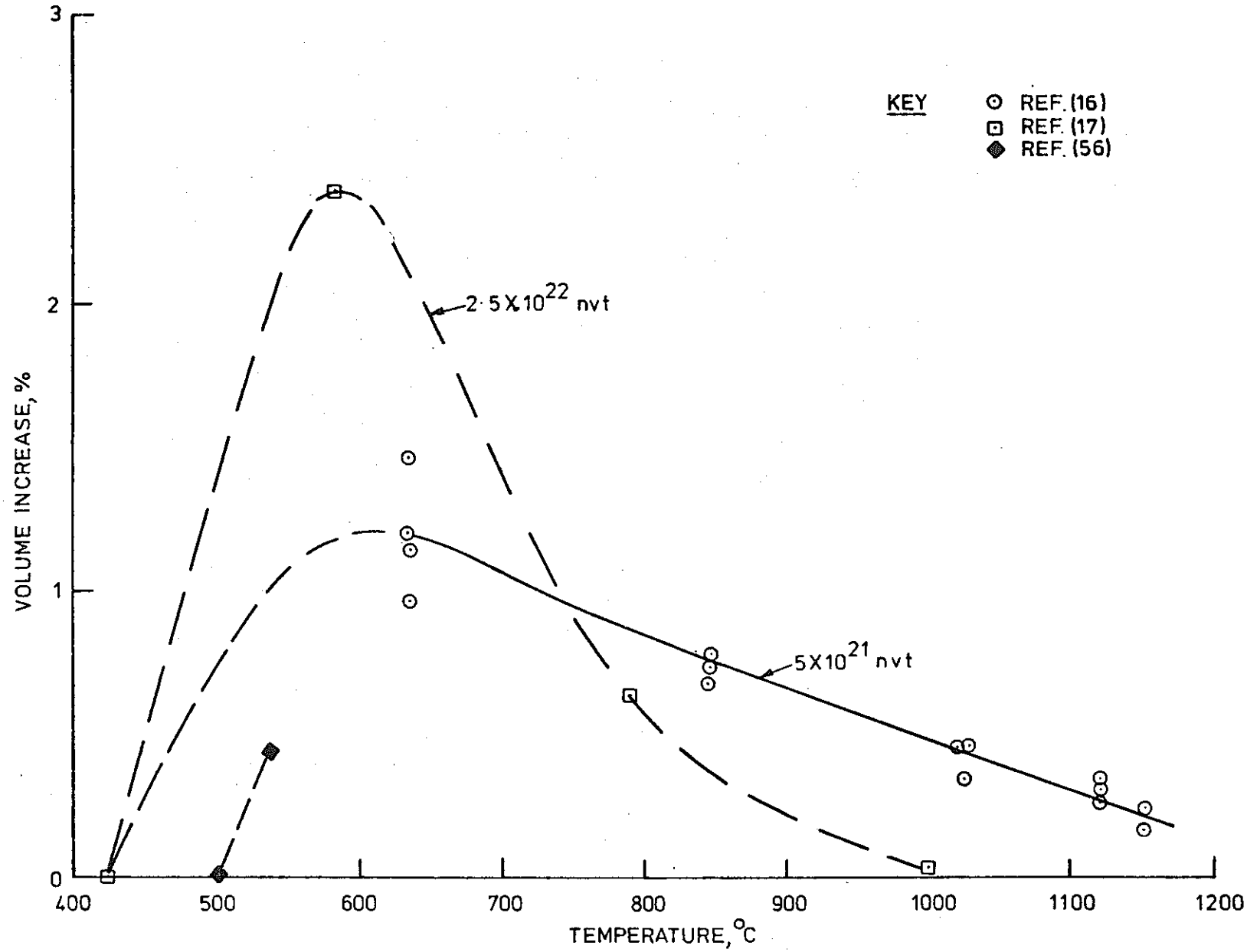


FIG. 30. EFFECT OF TEMPERATURE ON IRRADIATION INDUCED VOLUME INCREASE IN TANTALUM

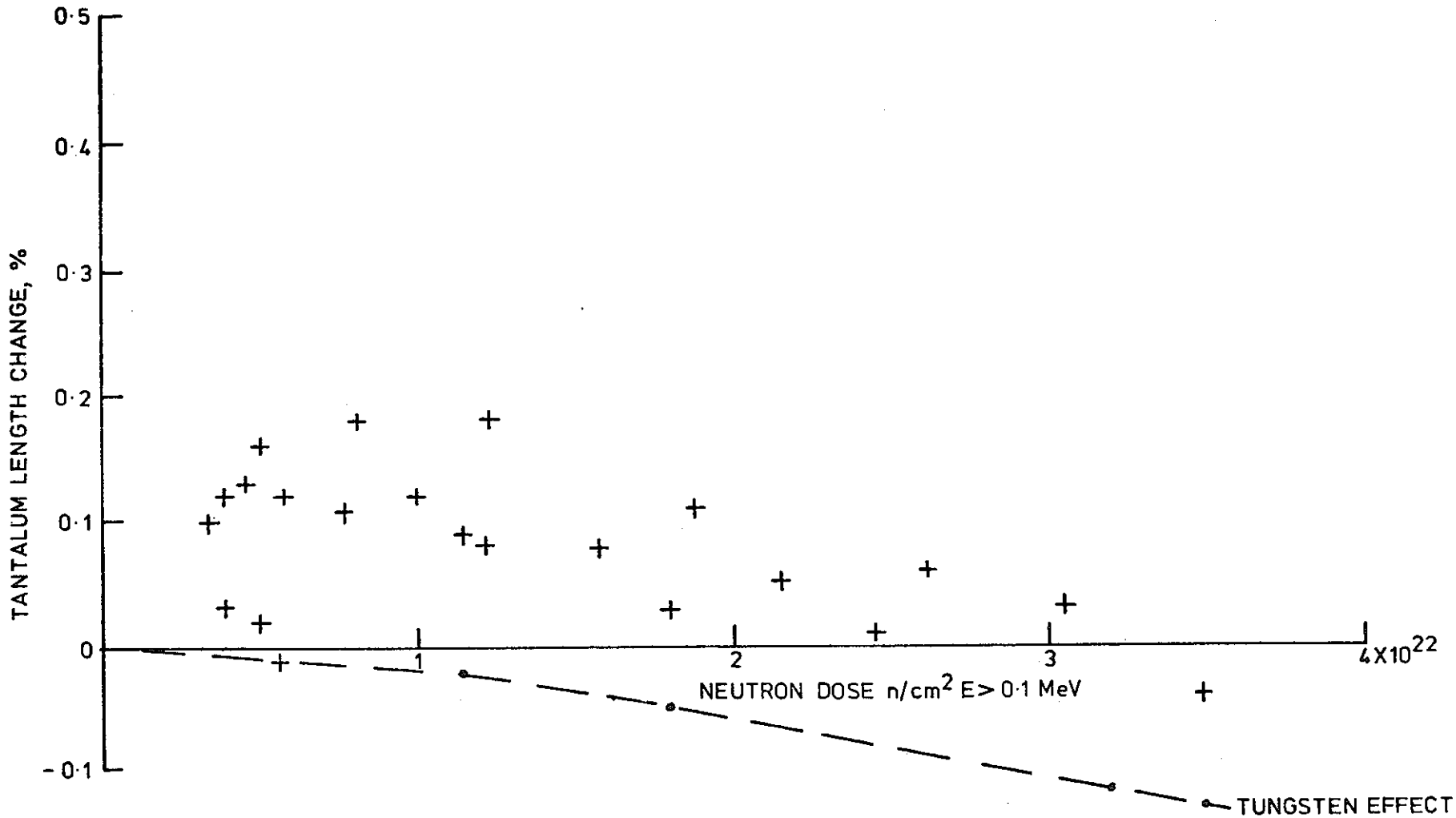


FIG. 31. LENGTH CHANGES IN Ta STRIP SPECIMENS IN DFR AT 770 K

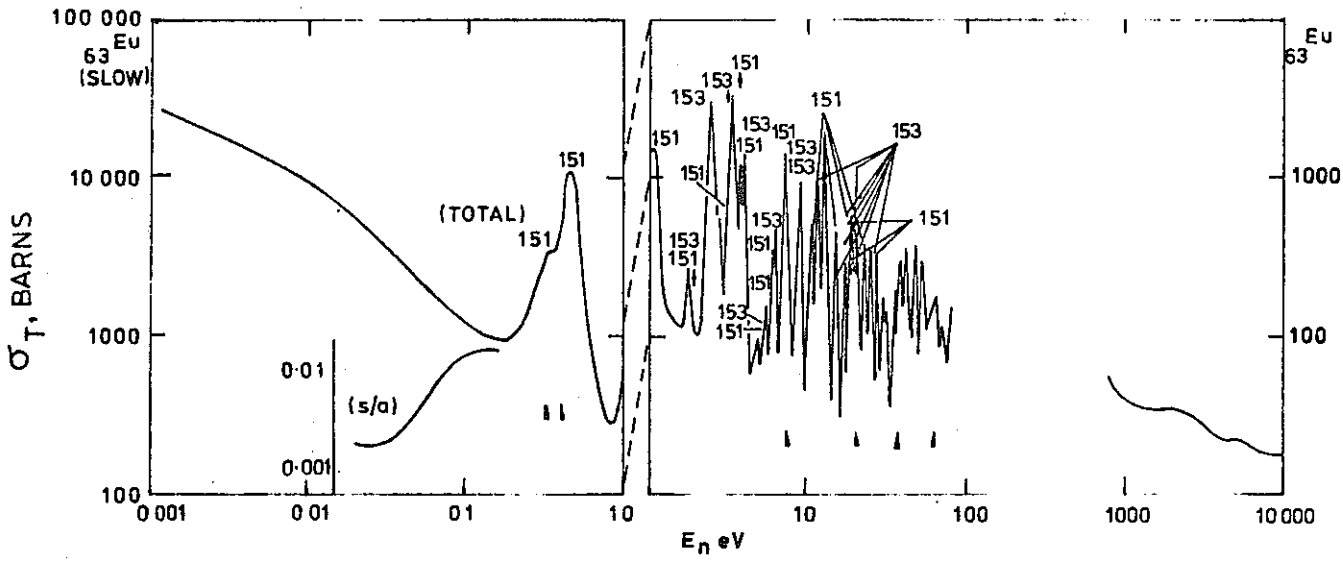


FIG. 32. NEUTRON ABSORPTION OF NATURAL EUROPIUM

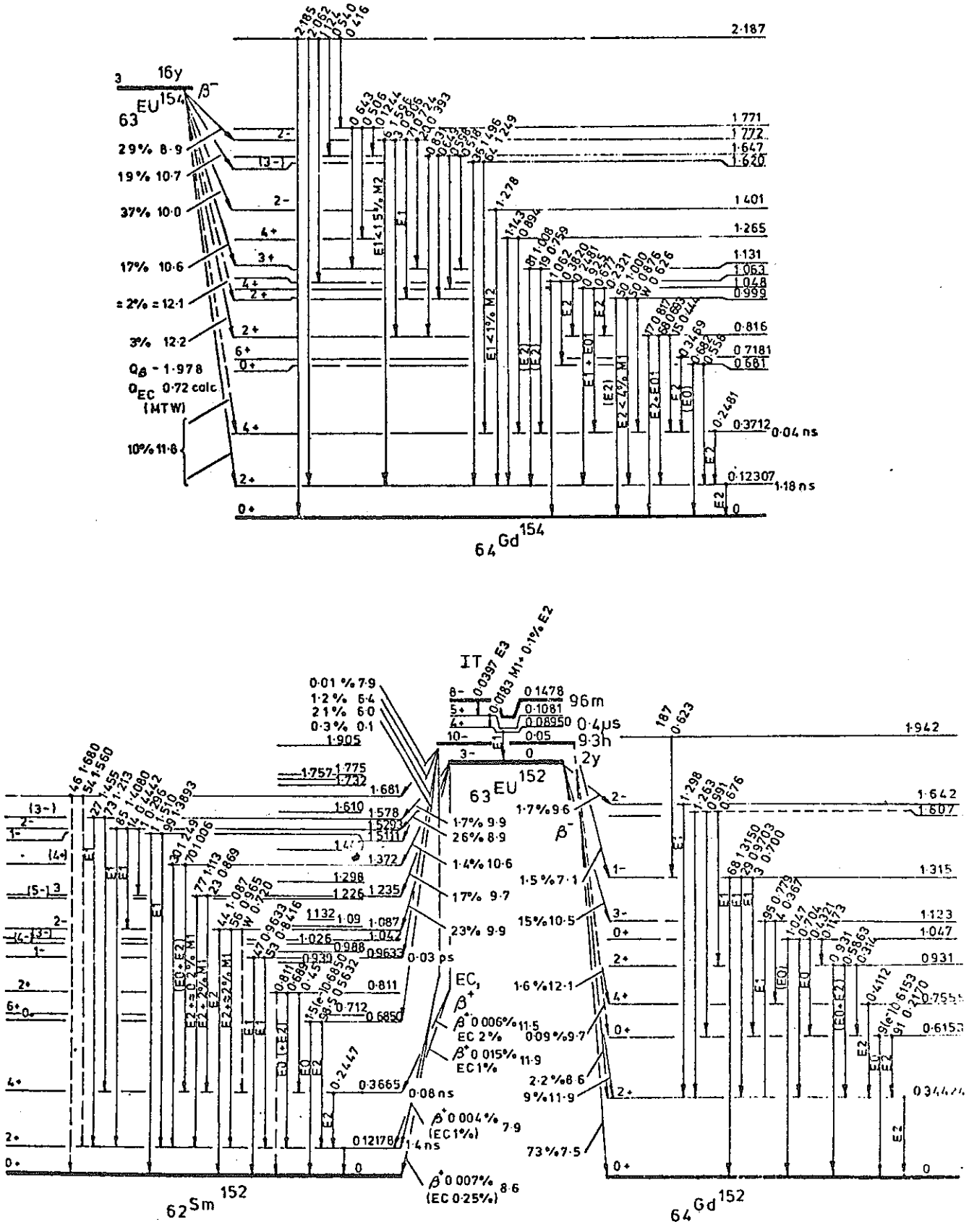


FIG. 33. DECAY SCHEMES OF Eu 152, 154

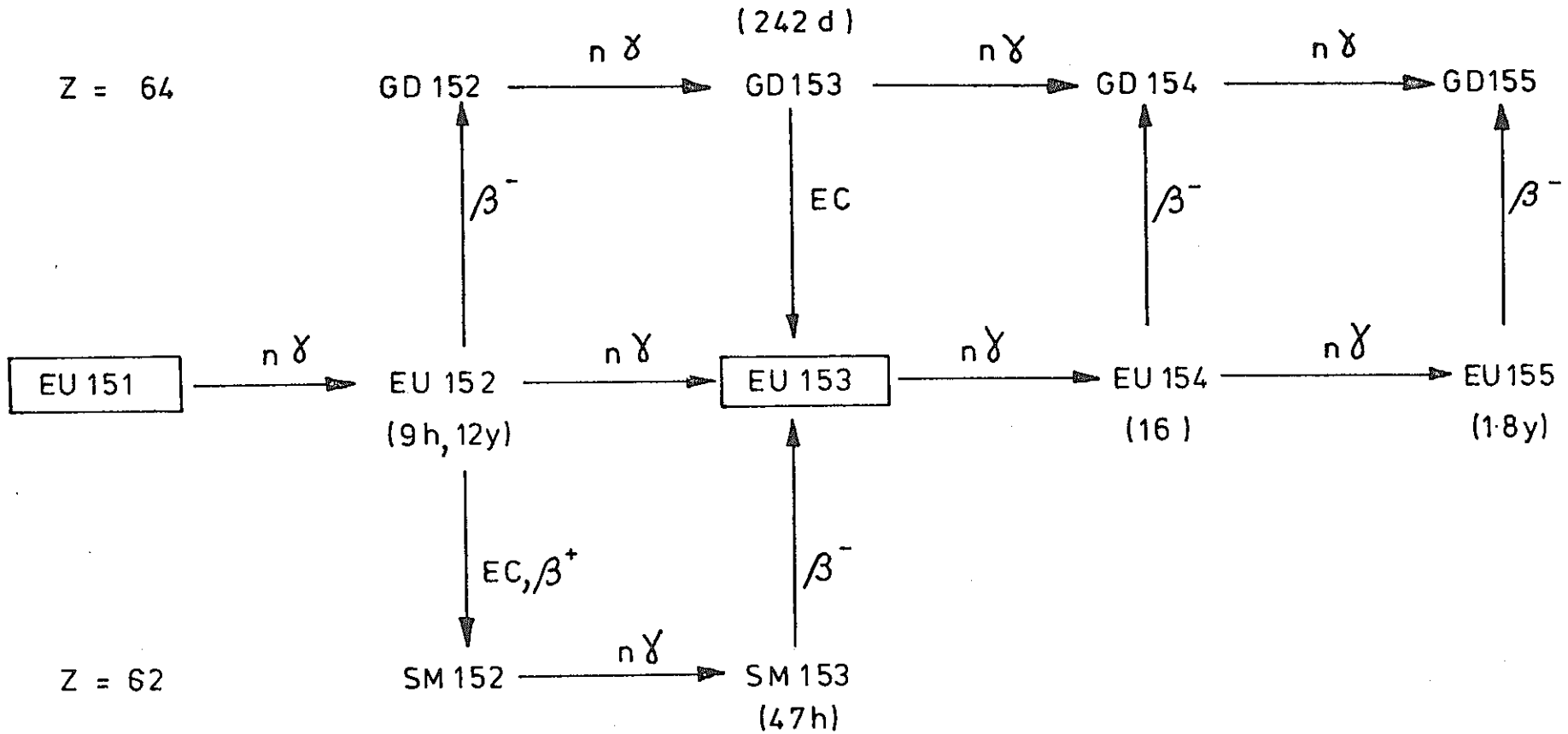


FIG.34. TRANSFORMATIONS IN IRRADIATED EUROPIUM

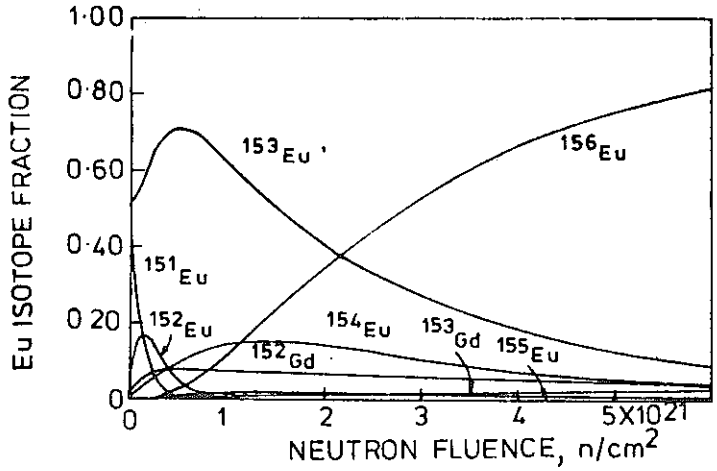


FIG. 35. EUROPIUM ISOTOPE FRACTIONS VS THERMAL-NEUTRON EXPOSURE

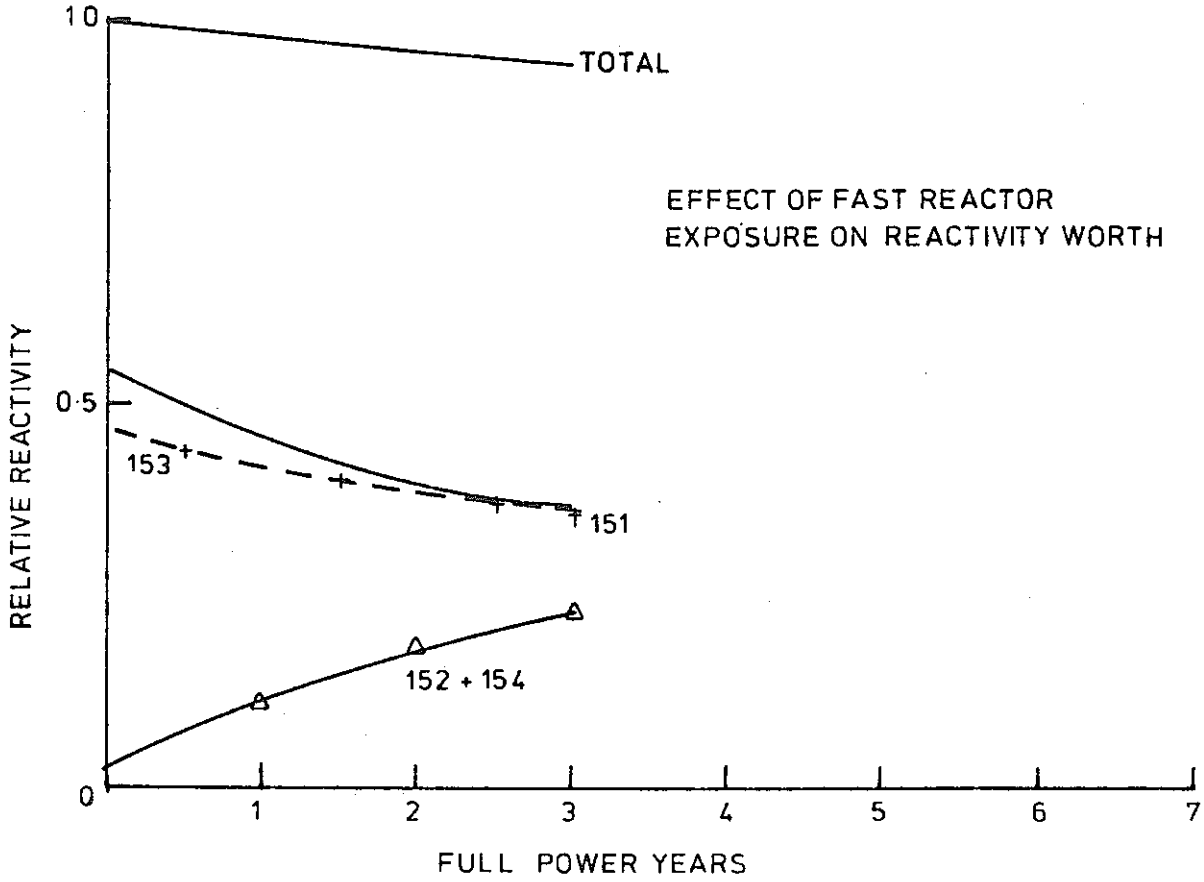


FIG. 36. EFFECT OF EXPOSURE ON RELATIVE WORTH OF EUROPIA

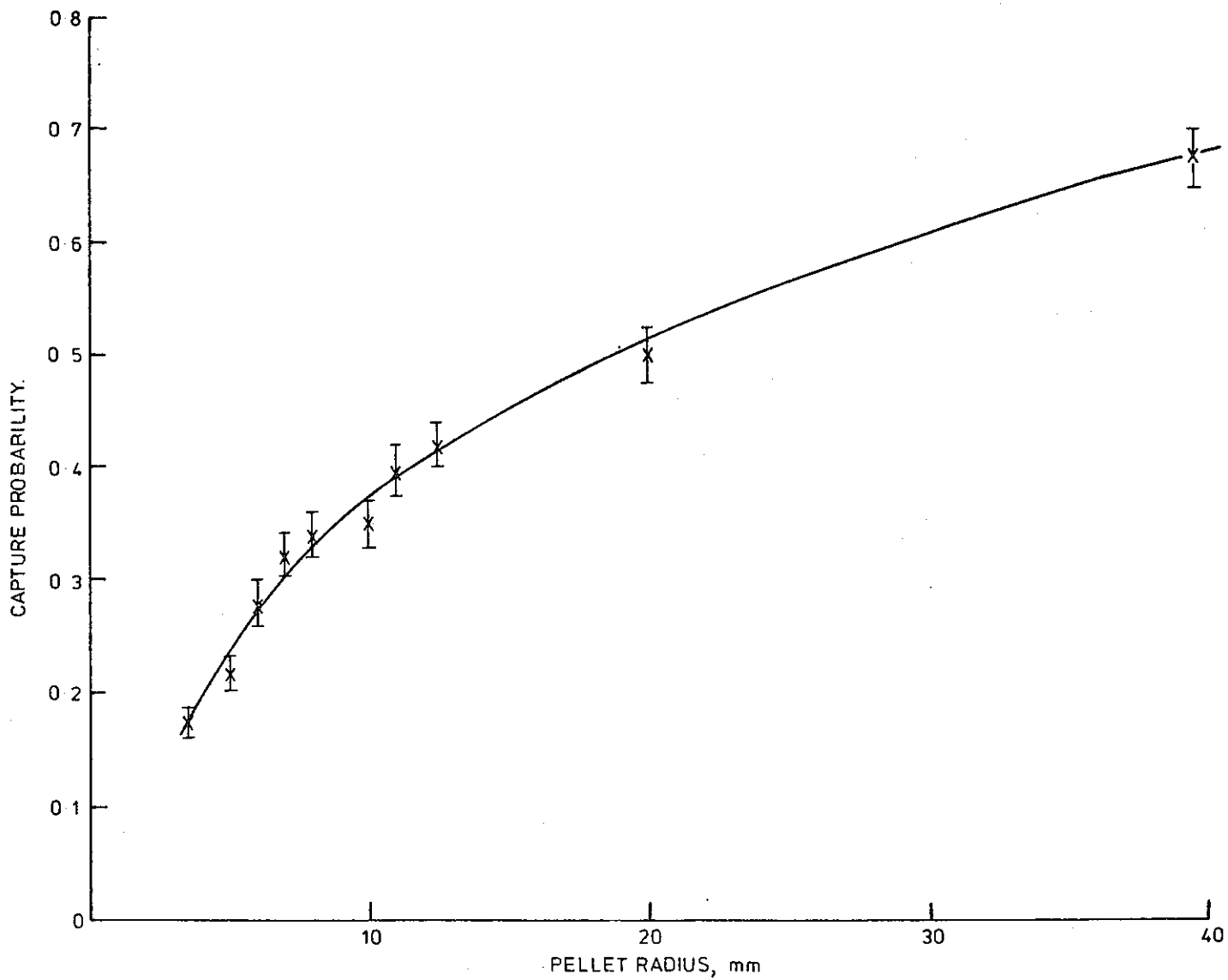
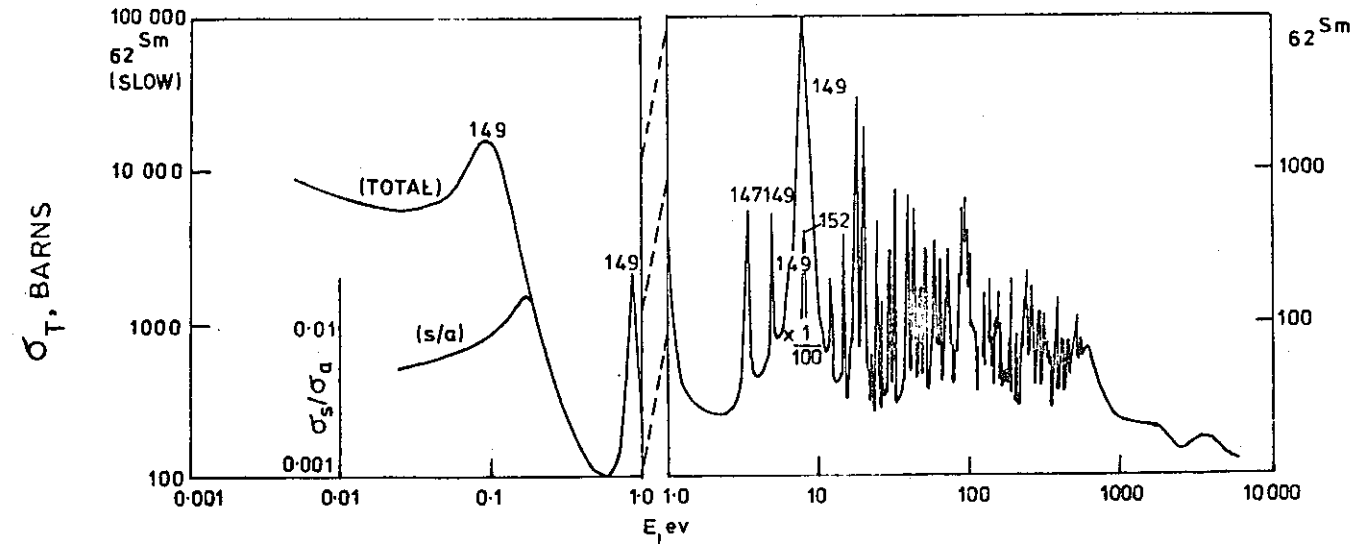
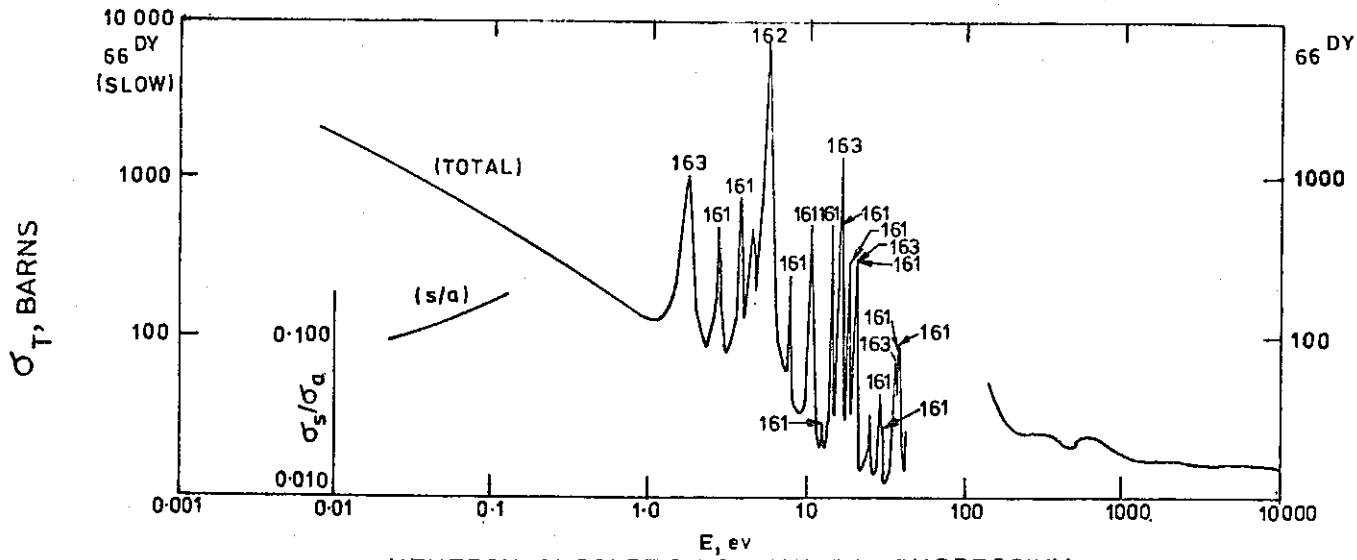


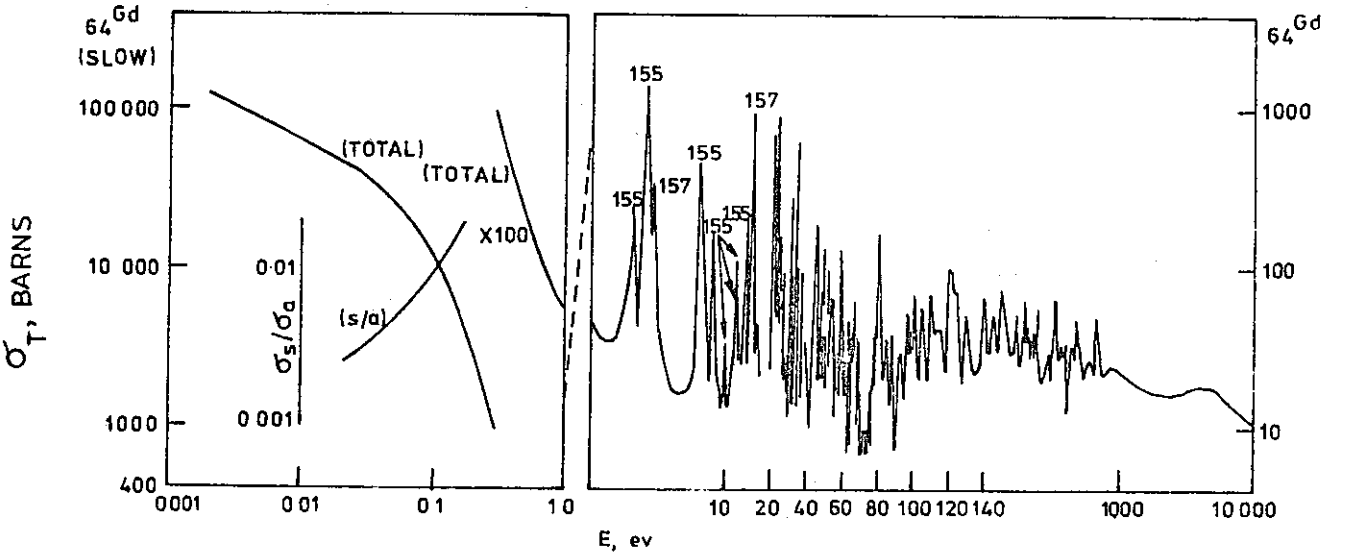
FIG. 37 VARIATION OF PHOTON ABSORPTION PROBABILITY WITH DIAMETER OF EUROPIA PINS



NEUTRON ABSORPTION OF NATURAL SAMARIUM



NEUTRON ABSORPTION OF NATURAL DYSPROSIUM



NEUTRON ABSORPTION OF NATURAL GADOLINIUM

FIG.38. NEUTRON CROSS SECTIONS OF THE LANTHANONS

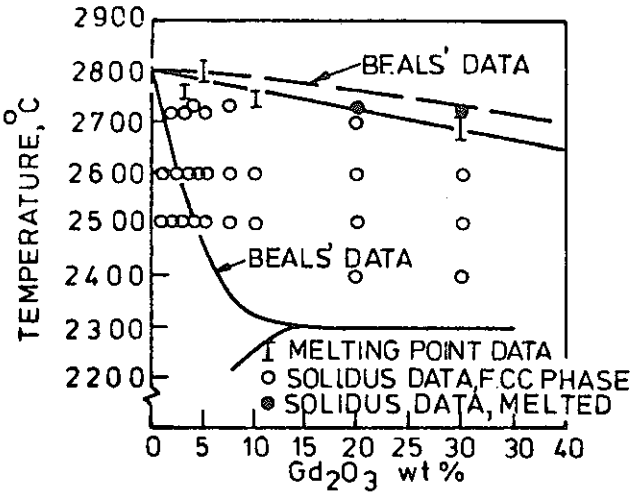


FIG.39. LIQUIDUS AND SOLIDUS DATA $Gd\,O_3/UO_2$

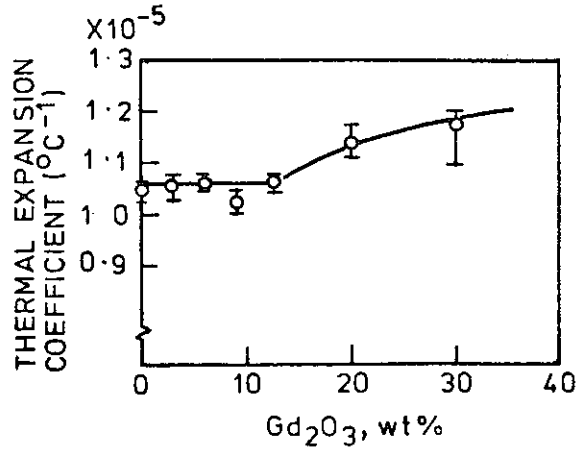


FIG. 40. THERMAL EXPANSION DATA $Gd\,O_3/UO_2$

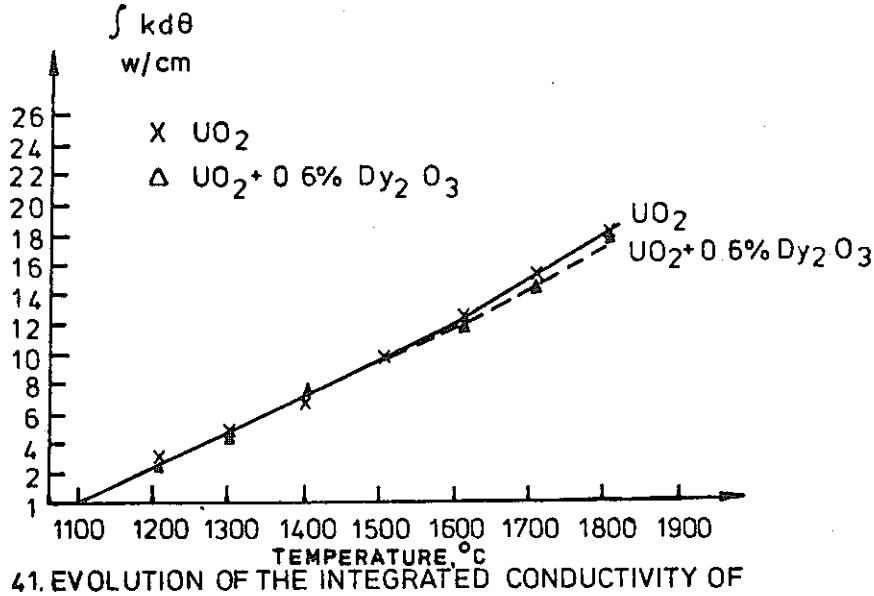


FIG. 41. EVOLUTION OF THE INTEGRATED CONDUCTIVITY OF UO_2+0·6% $Dy_2\,O_3$

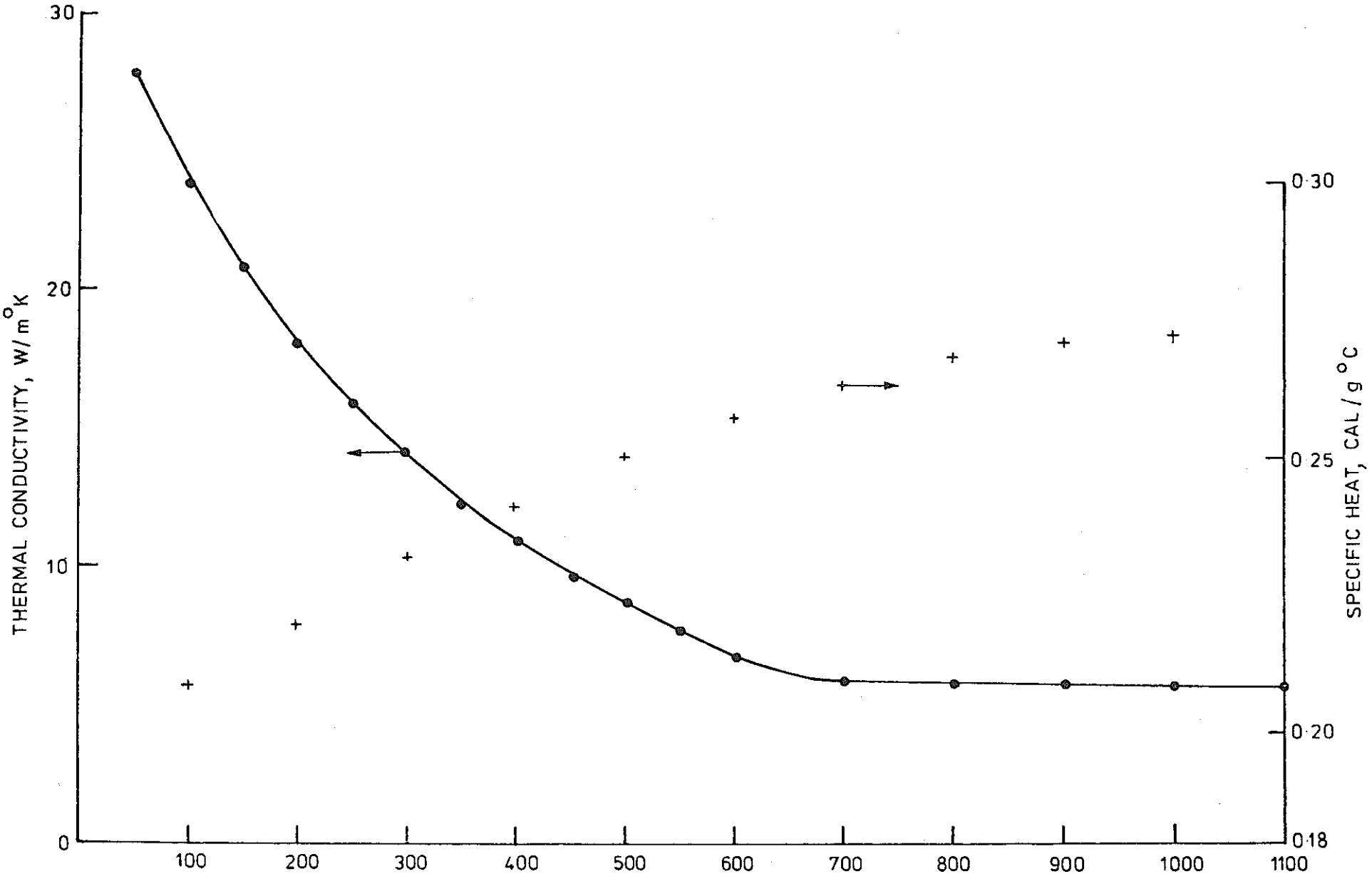


FIG.42. THERMAL CONDUCTIVITY AND SPECIFIC HEAT OF Gd_2O_3/Al_2O_3