

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
2001. 6. 6
変更する。

[技術情報室]

炭化ホウ素ペレットとSUS316 ステンレス鋼の炉外での両立性

Out-of-Pile Compatibility Test of Boron-Carbide
Pellet and SUS316 Stainless Steel

1978年5月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

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)
2001



炭化ホウ素ペレットとSUS316ステンレス鋼 の炉外での両立性

Out-of-Pile Compatibility Test of Boron-Carbide Pellet and SUS316 Stainless Steel

実施責任者 三 浦 信 *
報告者 大 森 拓 郎 *
小 幡 真 一 *
伊 藤 正 彦 **
田 中 康 正 *

期 間 1976年10月～1978年1月

日 的 炭化ホウ素とSUS 316ステンレス鋼の化学的相互作用を炉外試験で調べ、炭化ホウ素の組成のちがいによる反応度のちがいを評価する。

要 旨

炭化ホウ素とステンレス鋼の両立性は、低温では良好であるが、高温になると化学的相互作用を起こし反応層を形成して脆くなると言われている。本試験では、化学反応性に影響を与える因子として温度、時間および炭化ホウ素の組成をパラメーターとして炉外試験を行なったのち、SUS 316 鋼に対して光学顕微鏡観察、硬度測定、XMAによる測定などを行ない、反応度のちがいについて評価した。試験結果についてまとめてみると以下の様になる。

- (1) 650°C以下では反応層は形成されない。750°Cでは反応はわずかであるが850°C以上になると激しく反応し、表面にCrを含む Fe_2B 層を形成する。
- (2) 反応速度は炭化ホウ素の組成のちがいによって異なり、 B/C 値が化学量論($B/C=4.0$)からははずれた場合に大きくなる。
- (3) 炭化ホウ素とステンレス鋼被覆管が反応して、外径の膨れとなって現われる。
- (4) 加熱による炭化ホウ素ペレットの割れ、欠け、膨れは見られない。

目 次

1. はじめに	1
2. 供試材	2
3. キャプセル組立	3
4. 加熱試験条件	3
5. 評価試験項目	3
(1) スペーサー	3
(2) キャプセル	3
(3) 炭化ホウ素ペレット	4
6. 試験結果	4
(1) スペーサー	4
(2) キャプセル	7
(3) 炭化ホウ素ペレット	9
7. 考 察	10
8. ま と め	12
9. 参考文献	13
10. 付 録	15

1. はじめに

高速炉で使用される核燃料と被覆材の両立性については、炉内および炉外ともに比較的数据が整いつつあるが、制御材と被覆材の両立性については、基礎データが非常に乏しいのが現状である。

高速炉の制御材としては炭化ホウ素、タンタルあるいは酸化ユーロピウム等が考えられている。このうち、炭化ホウ素は、他に比べて照射実績も有り、核特性に優れ、またペレットの製造法も技術的に確立されており、従って、現在各国で稼働中の高速実験炉、原型炉および計画中の高速炉のほとんどすべてに採用されている。炭化ホウ素は、軽水炉の制御材として使用され、挙動に関する報告も多いが、高速炉では軽水炉に比べて燃焼度、温度が高く、高密度の中性子束を受け、炉心制御棒の消耗度も激しく、その寿命も短くなることが予想されている。

炭化ホウ素を制御材として使用する場合に重要な値は、

- (1) ペレットのスウェリングとそれによる被覆材の変形
- (2) $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応によるヘリウムガスの発生と放出およびそれによる被覆管内圧の上昇
- (3) ペレットと被覆材との化学的反応による脆化および破損

などであるが、明らかにされていない点が多い。

そこで、我々は、炉外での評価が比較的容易である上記(3)の炭化ホウ素とステンレス鋼との間の化学的相互作用に着目し、高速炉の炉内近似温度およびそれより高温条件下での適応性を調べることにした。本試験では、化学反応性に影響を与える因子として、温度、時間および炭化ホウ素の組成をパラメータとして炉外試験を行なったのち、SUS 316ステンレス鋼に対して光学顕微鏡観察、硬度測定、XMAおよびIMAによる分析などを行ない、反応度のちがいについて評価したので報告する。

2. 供 試 材

(1) 炭化ホウ素ペレット

今回の評価試験に供するためにBとCの配合比を3種類に変えたペレットを三菱金属株式会社に製作依頼した。製造法の概略は、真空中で約2000°Cでホットプレス法にて焼結されたものである。でき上がり寸法は、直径13.7mm、高さ15mmとした。焼結ペレットの分析結果をTABLE 1に示す。B/C = 3.71, 4.03, 4.47の3組成になっている。以下、この報告書では、上記組成の炭化ホウ素ペレットをそれぞれ $B_{3.5}C$ 、 B_4C 、 $B_{4.5}C$ と名付け、記号で印す。なお、末尾の付録に、 B_4C 原料粉末仕様書、 B_4C ペレット製造要領書、 B_4C ペレット試験検査成績書を付した。

(2) キャプセル

密封キャプセル組立用として住友金属工業(株)で製造された常陽ブランケット用被覆管 外径: 15.0mm, 内径: 13.8mm, 肉厚: 0.6mm, 冷間加工度10%のSUS 316鋼管から140mm長さに切り出し、キャプセルとした。その寸法をTABLE 2に、そのミルシートをTABLE 3に、その光学顕微鏡写真をPHOTO 1に示す。

(3) スペーサー

炭化ホウ素ペレットとSUS 316鋼の反応性を見るために、炭化ホウ素ペレットと同じ直径のスペーサー(中子)を作製した。高さは10mmと20mmの2種類とした。このスペーサーは、常陽ブランケット用端栓棒材から切り出したもので、そのミルシートをTABLE 4に、その光学顕微鏡写真をPHOTO 2に示す。

(4) 端 栓

溶接用端栓は、スペーサーと同じ素材から切り出した。

(5) スプリング

炭化ホウ素とSUS 316鋼スペーサーを接触させるため、スプリングを作製し、そのバネ力を利用した。素材は、SUS 316鋼冷間加工材のワイヤである。

3. キャプセル組立

前節で述べた構成部材をFIG1の様に組立てた。3種類の炭化ホウ素ペレットとSUS 316鋼スペーサーをサンドウィッチ状にキャプセルに充填し、両側を端栓溶接して密閉型のピンを作製した。キャプセル内部は1気圧のHeガス雰囲気とした。なお、組立てに際しては、炭化ホウ素ペレットおよびスペーサーが一直線になるようにし、FIG1の下側のみがキャプセル内面と接触するようにした。従って、上側はキャプセルと接しておらず約100 μ mのギャップがあいている。

4. 加熱試験条件

TABLE 5に加熱試験の条件を示す。温度としては550~1000 $^{\circ}$ C、時間としては100~5000 Hrとした。なお加熱雰囲気は、すべて $\sim 5 \times 10^{-4}$ Torrの真空中とした。

5. 評価試験項目

(1) スペーサー

炭化ホウ素ペレットに接していたSUS 316鋼スペーサーの縦断面を用いて反応性を調べるため、以下の試験を行なった。

- (A) 外観および寸法測定
- (B) 光学顕微鏡による観察
- (C) 硬度測定
- (D) XMAによる測定
- (E) IMAによる測定

(2) キャプセル

炭化ホウ素ペレットとの反応性およびキャプセルの膨れを調べるため、以下の試験を行なった。

- (A) 外観
- (B) 寸法測定
- (C) 光学顕微鏡による観察
- (D) SEMによる表面観察

(3) 炭化ホウ素ペレット

加熱前後における炭化ホウ素ペレットの性質の変化を調べるため以下の試験を行なった。

- (A) 外観および寸法測定
- (B) 化学分析

6. 試験結果

(1) スペーサー

(A) 外観および寸法測定

加熱試験後に、キャプセルを切断解体してSUS 316鋼スペーサーおよび炭化ホウ素ペレットを取り出した。

加熱前のスペーサー表面は金属光沢をしていたが、加熱後に取り出したスペーサーは、いずれも光沢が無くなっていた。PHOTO 3に外観写真を示す。550,650および750°Cでは5000 Hr, 加熱後も炭化ホウ素ペレットと接触していた面は光沢が無くなった程度であるが、850°Cでは500 Hr, 加熱後で接触面に多孔質状の反応生成物ができていた。1000°Cでは、反応生成物が皮膜となってスペーサー表面に付着していた。SEMによる接触面観察の結果、750°C × 5000 Hr, 後では、スペーサー加工時の研磨キズが残っているが、表面には非常に細かい反応生成物が付着していた。850°C × 5000 Hr, 後では全面が反応生成物で覆われていた。付着密度はかなり粗い様に思われる。

スペーサーの寸法測定の結果、直径変化はすべての試料とも測定誤差範囲内で加熱による変化は見られなかった。軸方向の長さ変化は、550,650および750°Cについては変化なく、850°Cについては多孔質状反応生成物を含んだ状態で測定したため、正確な値は出なかったが、やや増加の傾向にあった。1000°Cでは皮膜がハクリしており、正確な測定ができなかった。

(B) 光学顕微鏡による観察

炭化ホウ素ペレットとSUS 316鋼の化学的相互作用を見るためにFIG 2に示すように炭化ホウ素ペレットに接していたスペーサーの縦断面を用いて、接触面より内側へ向かって光学顕微鏡観察を行なった。方法は、SUS 316鋼スペーサーの縦断面を研磨状態およびクロム酸エッチング状態で観察し、倍率×100および一部については×400にて写真撮影した。

PHOTO 4~5は550°Cにおける光学顕微鏡写真である。

炭化ホウ素によるアタックは5000Hr, 加熱でも見られず、反応層も形成されなかった。しかし、5000Hr, 加熱の試料をエッチング状態で観察した場合、接触面近傍で優先的に腐食され、粒界が明瞭に現われているが、これはBあるいはCの粒界アタックに起因していると考えられる。その深さはB/C比によって異なり、 $B_{3.5}C$ と $B_{4.5}C$ で大きく、 B_4C で比較的小さか

った。

PHOTO. 6~7は650°Cの場合であるが、550°Cの場合と同様5000Hr.加熱でも反応層は認められなかった。SUS 316鋼スペーサーのマイクロ組織は、粒界に炭化物が析出していた。

PHOTO. 8~10は750°Cの場合である。1000Hr.以上の加熱になると炭化ホウ素ペレットとの接触面にわずかに反応層が形成された。また接触面近傍での腐食に対する感受性も大きくなった様に思われる。スペーサーの組織は、粒界、粒内および双晶境界に炭化物の析出が多くなっていた。

PHOTO. 11~14は850°Cの場合である。接触面近傍では、炭化ホウ素ペレットによるアタックが激しく反応層が形成された。これは明らかにステンレス鋼の組織とは異なったものである。加熱時間が長くなるにつれてBおよびCの粒界拡散が大きく、内側深くまで侵入している様である。エッチング状態の組織は、研磨状態で観察された粒界反応生成物が、エッチングによってさらに黒くなっただけである。反応層の厚さはB/C比によって異なり、 $B_{3.5}C$ 、 $B_{4.5}C$ で大きく、 B_4C で比較的小さかった。この傾向は、各加熱時間で同じである。850°C×5000Hr.加熱では粒界および粒内に析出していた炭化物は再固溶して少なくなると考えられるので、エッチングによる粒界の出現は、BおよびCが粒界拡散した結果、腐食に対する感受性が大きくなったことに起因するかも知れない。

PHOTO. 15~17は1000°Cの場合である。炭化ホウ素のアタックによる反応層の生成速度は著しく速く、スペーサー表面には皮膜となって反応生成物が生じていた。残ったスペーサー表面も反応層で覆われ、オーステナイトの粒界を通して内側深くまで、この化合物が侵入していた。反応層の厚さは、B/C比に対して850°Cの場合ほど差がなく、ほぼ等しい厚さであった。

(C) 硬度測定

光学顕微鏡観察と同じ試料面を炭化ホウ素ペレットとの接触面より内側に向かって連続してビッカース硬度(荷重500g)を測定した。結果をFIG 3~6に示す。

550°C加熱では接触面近傍での硬度上昇は、わずか5000Hr.後でHv 40~75の上昇である。このうち $B_{3.5}C$ ペレットに接していたスペーサーの硬度上昇が最も大きかった。

650°Cおよび750°C加熱でも550°Cの場合と同様の傾向を示した。但し、硬度が上昇している範囲は、試験温度の上昇とともに広がっていた。

850°C加熱では接触面近傍における硬度上昇は著しくなった。500Hr.後では B_4C ペレットに接していたスペーサーの硬度上昇はHv 20程度であったのに対して $B_{3.5}C$ ではHv 240、 $B_{4.5}C$ ではHv 200程度の上昇になり、B/C比のちがいで大きな差がある。また、上昇範囲の広がりも $B_{3.5}C > B_{4.5}C > B_4C$ の順になっていた。1000Hr.後および5000Hr.後でも同じ傾向を示し、硬度上昇の度合は $B_{3.5}C > B_{4.5}C > B_4C$ の順に大きさが異なっていた。

1000°C加熱では硬度上昇が850°Cに比べてさらに激しくなり、500Hr.後ではHv 580程

度の硬度となり、オーステナイト系ステンレス鋼焼鈍材の硬度約Hv 150に比して、非常に高い値を示した。これは、秋本らが行なった炉外試験¹⁾の結果にも見られていた。また、接触面から内側へ向かって約200 μ m入った所の硬度はHv 180程度で、約Hv 30の硬度上昇になった。これはBおよびCが内側深くまで拡散侵入した結果によるかもしれない。1000°C加熱の場合は850°C加熱で見られたB/C比のちがいによる硬度上昇の差は見られず、ほとんど同じ程度であった。

炭化ホウ素によるSUS 316鋼スペーサー接触面近傍のアタック部の硬度上昇を調べた結果、550~850°CまではB/C比のちがいによって上昇度が異なった。全般に $B_{3.5}C > B_{4.5}C > B_4C$ の順になった。また、硬度上昇範囲の広がり幅も $B_{3.5}C > B_{4.5}C > B_4C$ となり同じ傾向を示す。これは6(1)(B)項の光学顕微鏡観察結果で見られた反応層の厚さがB/C比のちがいによって異なっていたのに対応できる。1000°C加熱ではB/C比による差はなくなり、同じ程度になっているが、これも対応している。但し、光学顕微鏡観察結果で見られた反応層厚さと、硬度上昇範囲の広がり幅は必ずしも一致しなかった。これはBおよびCの拡散による硬度上昇ばかりでなく、Cが炭化物として析出したり又は析出していた炭化物が固溶したり、あるいは、ステンレス鋼スペーサーに若干残っていた加工時の残留歪が加熱中に除去されたりするなど、様々な挙動に原因していると考えられる。あるいは、硬度測定位置が粒界ばかりでなく粒内になる可能性もあり、それに起因するかも知れない。

(D) XMAによる測定

XMA (X-ray Microanalyser) は、電子線をレンズ系を用いて試料上に焦点を結ばせ、試料自身を対陰極とし、発生する特性X線を発光することにより組成分析を行なう装置である。試料から発生する特性X線の発生確率は重い元素になるほど大きく、従って今回の測定元素としたBあるいはCの様な軽元素は非常に発生確率が小さく分析も困難である。²⁾

代表的な試料について、光学顕微鏡観察と同じ面を炭化ホウ素ペレットとの接触面より内側に向かって測定した。PHOTO. 18は反射電子を使って得られた組成像である。850°C×500Hr加熱後で B_4C ペレットに接触していたSUS 316鋼スペーサー断面では、マトリックスと粒界で濃度差が見られ、粒界偏析がかなり起っているのが認められた。

FIG 7~9は、接触面からのB, C, Fe, Cr, Ni, Moの濃度分布を測定するため、線分析を行なった結果である。測定試料は、850°C×500Hr加熱後の $B_{3.5}C$ および B_4C ペレットに接触していたスペーサーである。Bは接触面近傍で濃度上昇が見られた。特に粒界でのピークが顕著に現われていた。Crは、接触面近傍でやや少なくなっていたが、Bと同じく粒界で大きなピークが現われていた。Cは、接触面から内側に向かつてほぼ均一に分布していた。Feは、全体にほぼ同じ濃度であったが、接触面近傍では、粒界で低くなっていた。NiもFeとほぼ同じ傾向を示した。Moは全体にほぼ同じ濃度であったが、接触面近傍の粒界では高くなっていた。

接触面近傍の反応層における各元素の挙動は、(B, Cr, Mo)と(Fe, Ni)は逆の動きを示した。すなわち(B, Cr, Mo)は同じ様な動きを示し、粒界で増加したが、(Fe, Ni)は前者が増加していた場所で、逆に減少の動きをした。Cは全体にほぼ同じ濃度であったが、これは接触面から侵入したCの拡散速度が速いため粒内深くまで浸透した結果によると考えられる。

FIG. 10はX線像による面分析の結果を示す。これはFIG. 7~8と同じ試料を用いたものであるが各元素の濃度差は線分析の結果ほどはっきりした挙動を示さなかった。

以上の結果から接触面近傍の化合物には、BおよびCrが多く存在していることがわかり、この化合物は、Crを含むホウ化物であることが想像できる。Bは、接触面近傍では多量に存在していたが、Cほど粒内深くまで侵入していない様である。また、過去の炉外試験¹⁾、照射後試験³⁾の結果に見られた反応層付近でのNi-rich層は存在しなかった。

(E) IMAによる測定

IMA (Ion Microprobe Analyzer)は高エネルギーのイオン(O_2^+ , Ar^+ など)を細いビームにして固体表面に照射し、試料からスパッタする2次イオンを質量分析計により分析して元素組成、同位体組成および元素分布などの情報を得る装置⁴⁾である。この分析装置は、固体の微小部分分析ができるという点では従来のXMAに類似しているが、水素を含むほぼ全元素に対して検出感度が高いという点でXMAより優れている。特に軽元素の分析に威力を発揮する。

今回は一部の試料について以下の条件で測定した。

- 1次イオン： Ar^+
- 1次イオン加速電圧：15KV
- 2次イオン検出： ^{11}B
- 測定方法：接触面より5 μm 間隔で $\sim 400\mu m$ まで分析(測定時間は20secとし、そのカウント数を計測)
- 測定試料：850 $^{\circ}C \times 1000Hr$. 1000 $^{\circ}C \times 100Hr$.

試験結果をFIG 11に示す。グラフ中の各ピークは、粒界に相当すると考えられる。接触面近傍では ^{11}B が多量に浸漬していた。特に、 $B_{3.5}C$ と $B_{4.5}C$ で顕著に現われていた。850 $^{\circ}C \times 1000Hr$ 加熱では3試料とも接触面から遠ざかるに従って徐々に ^{11}B 量は減少し、 $\sim 250\mu m$ 付近でほぼバックグラウンド値になっていた。一方1000 $^{\circ}C \times 100Hr$ 加熱では $\sim 80\mu m$ までは ^{11}B 量はあまり減少せず、その後徐々に減少した。加熱温度のちがいにより ^{11}B の拡散浸透速度が異なっている結果であろう。B/C比のちがいによる差は大きく、 B_4C で比較的カウント数が小さかった。この傾向は、光学顕微鏡観察および硬度測定結果と対応つけられる。

(2) キヤプセル

(A) 外観

各温度で加熱試験を行なった後のキャプセルの外観観察を行なった。結果をPHOTO. 19に示す。加熱前のキャプセル表面は金属光沢を呈していたが、加熱後では光沢は無くなり、全体に銀白色に変化していた。これは真空中での加熱とは言え 5×10^{-4} Torr. 程度であったため、表面が酸化したためであろう。また、850°C 加熱後の試料では炭化ホウ素ペレットが入っていた場所に相当するキャプセル表面に反応した跡が全周に輪となって白く現われ、その場所で膨れが認められた。これは、加熱時間の経過とともに顕著になっていった。1000°C 加熱ではこの傾向がさらに顕著になり、白〜うぐいす色を帯びた反応跡がキャプセル表面に現われていた。

PHOTO. 20~21は、炭化ホウ素ペレットに接触していたキャプセル内表面のSEM 観察結果を示す。加熱前のキャプセル内表面は、酸洗された様な感じで、金属光沢をしており非常になめらかであった。750°C × 5000Hr. 後では、 $B_{3.5}C$ ペレットに接触していた部分の内表面は、光沢を失った銀白色になっており、非常に細かい反応生成物が付着していた。ペレットに接触していた部分より少し離れたところでは内表面は加熱前と変わらなかったが、飛散してきた反応生成物が付着しているのが見られた。850°C × 5000Hr. 後の接触面では、うすいうぐいす色をした反応生成物が全面にできていた。それは多孔質で、細かい粒状のものも含んでいた。接触面より少し離れた部分では、比較的大きな粒状の反応生成物が飛散して来て、付着していた。接触面から約5mm離れた部分では、加熱前の表面状況が残っていたが、飛散してきた細かい反応生成物が付着していた。この加熱条件では、キャプセル内の全面に渡って反応生成物が飛散していると考えられる。

(B) 寸法測定

加熱前後におけるキャプセルの外径を直進ブレード式マイクロメーターを用い、5mm間隔で測定した。結果をFIG 12~15に示す。550,650および750°C 加熱では5000Hr. 後でもキャプセルの膨れは見られなかった。850°C 加熱では炭化ホウ素ペレットが入っていた場所に相当するキャプセルで膨れが認められた。その度合は、 $B_{3.5}C$ で最も顕著であり、850°C × 5000Hr. 加熱後ではキャプセルの直径変化で、 $B_{3.5}C$: 0.9%, B_4C : 0.3%, $B_{4.5}C$: 0.4% の膨れとなった。1000°C 加熱になると膨れはさらに激しくなり、500Hr. 後では $B_{3.5}C$: 3.6%, B_4C : 2.3%, $B_{4.5}C$: 2.4% と、大きな値になった。キャプセルと炭化ホウ素ペレットとのギャップは加熱前には100 μ mであったので、加熱後の膨れの原因として考えた場合、炭化ホウ素ペレットの熱膨張によるキャプセルの拡張のみでは説明できないほど、大きな膨れとなって現われ、さらに調査する必要がある。

(C) 光学顕微鏡による観察

そこで、キャプセルを切断して、膨れが見られた場所の横断面および一部は縦断面について光学顕微鏡観察を行なった。観察は研磨状態とし、炭化ホウ素ペレットに接触していた側と、その対角側（接触していなかった側）について行なった。結果をPHOTO. 22~32に示す。

PHOTO. 22~24は、750°C × 5000Hr.加熱後の結果であるが、スペーサーの場合と同様、反応層は非常に小さかった。PHOTO. 25~27は850°C × 5000Hr.加熱後の結果である。反応層は形成されており、接触側と非接触側を比較した場合、前者の方がわずかに反応層厚さは大きくなっていった。また、炭化ホウ素ペレットのB/C比のちがいによる反応層厚さはスペーサーの場合と同様の傾向を示し、 $B_{3.5}C$ の場合が最も大きく、 B_4C で最も小さかった。 $B_{3.5}C$ ではキャプセル肉厚の半分以上まで反応していた。また反応層厚さは、それぞれスペーサーの場合と大体等しかった。PHOTO. 28~30は1000°C × 100Hr.加熱後の結果である。反応速度は非常に速い。反応層厚さはB/C比のちがいによってあまり差は見られず、スペーサーの場合と同じ傾向を示した。また $B_{4.5}C$ の試料で接触側で多孔質状の反応生成物が $\sim 60\mu\text{m}$ の厚さまで形成されているのが見られた。PHOTO. 31は850°C × 5000Hr.加熱後の縦断面を用いた結果である。 B_4C と $B_{4.5}C$ ではキャプセルの膨れも小さく肉厚の変化も認められなかった。 $B_{3.5}C$ では炭化ホウ素ペレットとの接触領域で肉厚の増加が $\sim 6\%$ 生じており、反応層は一部ハクリしていた。PHOTO. 32は1000°C × 500Hr.加熱後の結果である。肉厚の増加はすべての試料で見られ、特に $B_{3.5}C$ で大きく約20%となった。この増加によって内側へ拡がり、ペレットと接触した後、逆に外側へ押されキャプセルの膨れとなって現われたのではないかと考えられる。肉厚、および外径の増加により、その脇では、キャプセル肉厚の減少が起ったことも写真から明らかである。

PHOTO. 33はBおよびCによるアタックが見られなかった部分のキャプセルの組織変化を観察した結果である。このキャプセルは10%冷間加工されたSUS 316鋼被覆管である。 σ 相の生成は750°C × 1000Hr.加熱以上で観察された。また750°C × 5000Hr.850°Cおよび1000°C加熱では、粒界および粒内に析出していた炭化物が固溶して少なくなっていくのが観察された。

(3) 炭化ホウ素ペレット

(A) 外観および寸法測定

加熱前後における炭化ホウ素ペレットの外観観察を行なった。550.650.750および850°Cでは多少侵食されたものがあったが、割れや欠けなどの損傷は見られなかった。また寸法変化も見られなかった。1000°C加熱ではSUS 316鋼スペーサーとの接触面で反応層が形成され、そのハクリしたものが表面に付着していたが、その他、割れ、欠けなどの損傷は見られなかった。なお、寸法測定は、キャプセルからの取り出しが不可能であったため、行なえなかった。

参考として加熱前後における重量変化を測定した。550°C × 5000Hr.加熱のペレットについて行なったところ以下の様な値になった。

B/C	加熱前 (g)	加熱後 (g)	重量変化 (g)
3.5	4.941	4.970	+ 0.029

40	5.114	5.133	+ 0.019
45	5.074	5.096	+ 0.022

いずれのペレットでも重量増加になったが、これは炭化ホウ素ペレットの組成の変化によるものかあるいは、加熱後のペレット保管中の水分吸収によるものかは、はっきりしない。

(B) 化学分析

加熱による組成の変化を調べるため、受入材および5000時間加熱後の炭化ホウ素ペレットを用い、BおよびCの分析を行ないB/C値を求めた。その分析方法を以下に示す。

○ B : 融解-中和滴定法⁵⁾

B₄C 0.07g - 融剤混合 [Na₂CO₃ 2.5g, K₂CO₃ 2.5g, KNO₃ 0.1g] - バーナー融解 (20~30分) - 温湯溶解 - HCl 酸性 - 陽イオン交換 - 1/5 N - NaOH 滴定 (pH 7.0, マンニット 20g)

○ C : 電量滴定法 (クーロメトリー)⁶⁾

B₄C 0.2g - 燃焼 (助燃剤 Fe 1.0g, Sn 1.0g) - 分流 (1/50) - Ba(C₂O₄)₂ 吸収 - 滴定結果をTABLE. 6に示す。加熱前の受入材の分析結果、B/C値は、Stoichiometryの試料で4.12となり、ミルシート値よりもHyper側へ寄っていた。650, 750および850°Cの各温度で5000Hr. 加熱後のペレットの分析結果、B/C値が、ほとんどの試料で加熱前より大きくなった。すなわち、Bの占める割合が大きくなった。加熱によってBおよびCがSUS 316鋼中へ拡散した結果、B/C比が変化し、また、拡散速度はCの方がはるかに大きいのでCの割合が小さくなったのではないかと考えられる。なお、BおよびC以外の不純物は、ほとんどFeであった。

加熱前後の分析に供した炭化ホウ素ペレットは同一番号のペレットではなく、同一ロットのペレットを粉碎して使用したことをつけ加えておく。

7. 考 察

以上の結果より炭化ホウ素とSUS 316鋼の両立性について考察を行なう。

炭化ホウ素ペレットとSUS 316鋼は、高温で化学的相互作用を起し、反応層を形成する。これは温度依存性が大きく影響し650°C以下では、ほとんど反応せず、750°Cではわずかに反応し、850°C以上では反応は著しくなる。反応生成物の組成をX線回折で測定したところ、Fe₂Bであることがわかった。XMAによる測定結果では、反応層付近でBおよびCrの濃度が高くなっていた。Niはホウ化物中へは固溶し難く、反応層および粒界で少なくなっていた。従ってFe₂Bであると考えられた反応生成物はCrを多量に含む(Fe, Cr)₂Bであろうと推察できる。

この反応生成物の生成速度は、炭化ホウ素の組成によって異なっていた。すなわち、化学量論

に近い B_4C では比較的小さく、それ以外の $B_{3.5}C$ および $B_{4.5}C$ で大きくなっていた。特に $B_{3.5}C$ で最大となっていた。この原因は、ペレット中に存在していた非結合のFree-CおよびFree-Bによると考えられる。炭化ホウ素とSUS 316鋼の接触面で反応層を形成し、ここからBおよびCが鋼の内部に拡散して行くものと考えられる。但し、 $B/C < 4.0$ ではFree-Cは存在するが、 $B/C > 4.0$ ではFree-Bは存在せずB-richな安定領域は広いという報告⁷⁾もある。しかし化学量論からはずれた場合に反応速度が大きくなっている結果から判断して、化学結合していないFree-Bが存在し、これが反応に寄与したのと考えられないこともない。この考え方を証明する意味でもFree-Bの分析法を確立することが重要であろう。

r-Fe中へのCおよびBの拡散係数⁸⁾を比較すると前者の方がはるかに大きく、従ってより内部まで拡散して行ったものと考えられる。Bは接触面近傍では多量に存在していたがCほど内部まで拡散して行かなかったと考えられる。550°C、650°Cでは反応層は形成されなかったが、接触面近傍でわずかに硬度上昇が見られたが、これはCの拡散による硬化と考えられる。また、反応層が形成した試料でも、反応層付近の硬度上昇はBによると考えられるが、内部では、Cの拡散による硬化が影響しているものと考えられる。

次に、キャプセル用被覆管の膨れの原因について検討を行なう。被覆管の膨れは、反応層が形成されている所で見られ、それ以外の場所では、極わずかである。SUS 316鋼被覆管の熱膨脹率(線膨脹率)は

$$\alpha_c = 1.63656 \times 10^{-5} + 7.29 \times 10^{-9} T \dots\dots\dots (9)$$

(T: 温度 °C)

B_4C ペレットの線膨脹率はRT~1050°Cの平均値で

$$\alpha_p = 6.5 \times 10^{-6} \dots\dots\dots (10)$$

850°Cでは $\alpha_c = 2.26 \times 10^{-5}$ となり、被覆管の線膨脹率の方が大きくなるので、加熱による炭化ホウ素ペレットの熱膨脹によって膨れが生じたことにはならない。縦断面全相写真の結果に見られた様に、反応層ができた所では、体積膨脹が起り、肉厚の増加が認められる。以上の事から被覆管の膨れの原因について推察してみると、まず炭化ホウ素ペレットとSUS 316鋼被覆管の間で化学的相互作用を起し、反応層を形成することにより被覆管内側へ向かって体積膨脹が生じ、続いて、ペレットと被覆管のギャップ以上の体積膨脹になると、被覆管内面がペレットに接触し、その後は、ペレットの拘束により、外側へ膨れが生じるのではないかと考えられる。炭化ホウ素ペレットと被覆管の間で最初はPCCIが起り、続いてPCMIを起こす結果であろう。PCI(PCCI & PCMI)を大きく起こすと破損の原因になり得るので、今後、照射試験も合わせて、PCIの評価を行なうべきである。

最後に今回の炉外試験の結果から反応速度を求めてみた。FIG 16は、加熱温度および炭化ホウ素の組成をパラメーターにした場合の反応速度をプロットしたものである。FIG 17は、各加熱

温度における最大値を海外におけるデータ^{11) 12) 13) 14)}と比較したものである。各国のデータは、実験方法がちがうにも係わらず比較的良く合っている。本試験の結果は、各国のデータに比べて低目であるがこの差は、加熱方法のちがい、炭化ホウ素の組成のちがい等によるものと考えられる。比較的低温側では差が大きくなっているが、高温に向かうに従ってほぼ同じ値に近づく様である。

また、炭化ホウ素とステンレス鋼の化学的反應層の形成は温度に大きく依存し、照射の有無による有意差は見られないと考えられる。従って、炉内で照射された場合の反應層厚さは、FIG17の安全側を見てHEDLのデータより計算すると、650℃でも100 μ m/yearとなり無視できない厚さとなる。今後さらに詳細な検討が必要であると考えられる。

8. ま と め

今回の評価試験結果についてまとめてみると以下の様になる。

- (1) 加熱温度が650℃以下では5000Hr.まで反應層は形成されない。750℃でも反應はわずかであるが、850℃以上になると著しい化学的反應を起し、両立性が悪くなる。また、表面にCrを含むFe₂B層を形成し、剥離することがある。残ったステンレス鋼表面もCrを含むFe₂B層で覆われ、粒界にも侵入している。
- (2) 従って炭化ホウ素は、低温から中温域では比較的安定であるが、高温ではきわめて活性な反應剤となり、ステンレス鋼をアタックする。
- (3) 両立性は炭化ホウ素の組成のちがいによって異なり、B/C値が化学量論から離れた場合に反應速度が大きくなる。これはFree-CあるいはFree-Bの存在に起因すると考えられる。1000℃加熱では、炭化ホウ素の組成に関係なく、反應速度はほとんど等しい。従って炭化ホウ素の組成としてはB/C = 40付近のものが好ましい。
- (4) 炭化ホウ素とステンレス鋼被覆管(キャプセル)が反應して肉厚増加および外径の膨れとなって現われる。これは750℃以下では、ほとんど認められないが850℃以上になると加熱時間とともに大きくなり問題となる。
- (5) 炭化ホウ素ペレットの加熱による損傷は、表面が浅く浸食される程度で、ペレット自身の割れ、欠け、寸法変化は認められない。
- (6) 炭化ホウ素の組成は、加熱によって変化し、B/C値が大きくなる傾向にある。

これらの結果から考えてみるとJOYO Mark-Iが定常運転の場合は、制御棒被覆管の内面最高温度は約500℃であり、炭化ホウ素による被覆管へのアタックは、問題にならない程で、両立性は良好と考えられるが、将来JOYOがMark-IIに移行した場合や計画中のMONJUの制御棒では温度が上昇し600~650℃での使用となり、両立性が問題となってくる可能性がある。

というのは、今回の試験はすべて乾燥状態における結果であったが、実際の液体ナトリウム環境下では炭化ホウ素と被覆管の化学的相互作用は加速され、両立性は約 100°C 悪くなるともいわれているからである。11) 12)

本実験では、炉外における炭化ホウ素とステンレス鋼の両立性に着目して調べたが、過去に系統的に行なわれた例は、あまり無く、その意味でも重要であると考えられる。今後、さらにナトリウムの効果について検討することが必要と考えられる。また、両立性を向上させる試みとして制御棒の種類・物性値、キャプセルの鋼種・構造などについても検討すべきであろう。

炉内では、化学的反應層形成による被覆管の脆化、被覆管自身の強度低下、Heガス放出による内圧上昇、ペレットのスウェリングが重なって起り、これらが厳しい条件になると破損に至る。従って炉外での系統的な検討と並行して、炉内での照射試験も系統的に行ない、それらの結果を合わせて、高温でより安定な制御棒の開発を進めるべきであろう。

最後に、本試験を行なうに当たり、IMAによる測定を行なって頂いた大洗工学センターNa技術開発室の各位および炭化ホウ素の化学分析を行なって頂いた技術部分析課の各位に対して感謝の意を表します。

9. 参 考 文 献

- (1) 秋元ら、「炭化ホウ素ペレットの炉外評価試験」SJ 221-72-01, 1972年2月
- (2) C.A.Andersen, "Electron Microprobe" John-Wiley, N.Y. (1966) 58
- (3) 鈴木ら、「高速炉用制御棒材料の照射後試験, 第2報」SN 941-75-27, 1975年4月
- (4) H.Tamura et al "Proc. 6th, Internat..Conf. X-ray Optics and Microanalysis" Univ Tokyo Press (1972)
- (5) AS TM Standard C 791 (1975)
- (6) JIS G 1211
- (7) 山下ら「B₄Cペレットの加熱安定性試験」J 227-71-01, 1971年5月
- (8) "Diffusion Data" Diffusion Information Center, Ohio, U.S.A.
- (9) 植松ら「高速増殖炉燃料ピン挙動解析コード"PIPER"」PNCT 841-76-16, 1976年4月
- (10) 秋元ら「炭化ホウ素ペレットの炉外評価試験(II)」SJ 221-73-03, 1973年2月
- (11) D.E.Dahl, "Boron Carbide Development for FFTF Control Elements" HEDL-SA-565, April, 1973
- (12) R.A.Murgatroyd et al, "Development of Boron Carbide Absorber Material for the UK Fast Reactor Program", Dimitrovgrad, Russian, International

Working Group for Fast Reactor Specialists' Meeting, 4-8, June, 1973.

- (13) M. Erler et al. "Compatibilite Carbure de Bore, Acier 316 Let 304Len Presence de Sodium", Dimitrovgrad, Russian, International Working Group for Fast Reactor Specialists' Meeting, 4-8, June, 1973
- (14) V.P. Smirnov et al. "The Interaction of Boron and Carbide with Austenitic Chromonickel Steel in a Medium of Sodium", FEI - 119, 1969

10. 付 録

SN841-78-46

注文番号 A - 28

B₄C 原料粉末仕様書

昭和50年9月30日

三菱金属株式会社

原 料 粉 末 仕 様

1. B₄C 粉末天然B₄C 粉末

粒 径

平均粒径 2 μ

最大粒径 10 μ

化学成分

Total B 77.0 ± 1.0 Wt %

Total C 23.0 ± 1.0 Wt %

不 純 物

原子炉級 *

*B₂O₃ < 0.1 Wt %

Na < 100 ppm

Cl+F < 100 ppm

Fe ≤ 0.8 Wt %

Ti ≤ 0.1 Wt %

Co ≤ 100 ppm

Cu ≤ 100 ppm

Mn ≤ 100 ppm

2. 炭素粉末

分光分析用炭素粉末

3. ボロン粉末

天然ボロン粉末

化学成分 B 99.5 %以上

不 純 物 試薬特級

SN841-78-46

注文番号 A-28

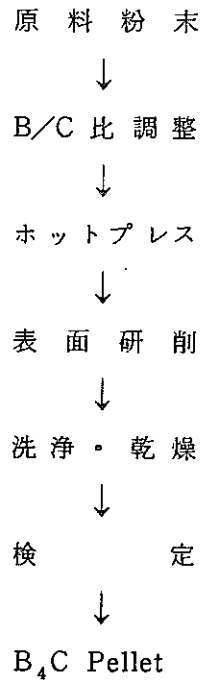
B₄Cペレット製造要領書

昭和50年9月30日

三菱金属株式会社

ペレット製造要領

1. ペレット製造工程



2. 製造要領

(a) 原料粉末

原料粉末は前記B₄C粉末仕様により入手した。

(b) B/C比の調整

原料B₄C粉末に金属ボロン粉末及びカーボン粉末を混合することによりB/C比の調整を行なった。

原料B₄C粉末をB/C = 4として、B/C = 3.5にはユニオンカーバイト社製分光分析用カーボン粉末を混合し、B/C = 4.5には三津和化学製金属ボロン粉末を混合した。

(c) ホットプレス

黒鉛モールドを使用した真空中温度 1850°C ~ 2200°Cにてプレス圧力 160 ~ 200 kg/cm²で約30分間加圧成形を行なった。成形ペレットの寸法は直径 14.1mm, 高さ 17.0mmになるようにした。

(d) 表面研削

ペレット寸法	直径	13.7	+ 0
			- 0.05
	高さ	15.0	± 0.5

ホットプレスペレットは以上所定寸法に仕上げるために円周面はセンターレスグラインダー上・下面は平面研削機により表面研削を行なった。

(e) 洗浄・乾燥

表面研削した各ペレットは超音波洗浄器にて n-ヘキサンで約 1 時間洗浄し、真空中 1300°C にて 2 時間乾燥させた。

(f) 検 定

(1) 寸法、重量及び寸法密度

寸法は 1/100 マイクロメータにて直径はペレット中央部を測定、高さは中心部を測定しこの結果より寸法密度を算出した。

(2) 化学成分分析

Total B

アルカリ溶融し CO₂ 駆除後カセイソーダにて中和滴定

Total C

1300°C で酸素により酸化し発生した CO₂ を Ba(ClO₄)₂ で捕集電導度を測定

un. comb. B

HNO₃ 溶出分をカセイソーダにて中和滴定

Cl + F

クロラニール酸水銀法および光度滴定法

その他不純物

分光分析による半定量

(3) X 線回析

Cu Kα (Nifilter) を使用しデフラクトメーターにて行なった。

各試料ともペレットは -100 メッシュに粉砕し分析を行なった。

SN841-78-46

注文番号 A-28

B₄C ペレット試験検査成績書

昭和50年9月30日

三菱金属株式会社

ペレット試験検査成績

1. 寸法, 重量測定および標準偏差

B / C 35

№	直径 (mm)	高さ (mm)	重量 (gr)	密度 (g/cm ³)
1	13.69	15.04	5.020	2.268
2	13.69	15.05	4.974	2.245
3	13.69	15.04	4.941	2.232
4	13.69	15.05	4.982	2.249
5	13.69	15.02	4.901	2.217
6	13.69	15.05	5.049	2.279
7	13.69	15.04	4.995	2.256
8	13.69	15.02	4.921	2.226
9	13.69	15.06	5.034	2.271
10	13.69	15.05	4.995	2.255
11	13.69	15.06	5.032	2.270
12	13.69	15.02	4.930	2.230
13	13.69	15.05	4.954	2.236
14	13.69	15.04	4.941	2.232
15	13.69	15.03	4.924	2.226
16	13.69	15.04	4.993	2.255
17	13.69	15.03	5.077	2.295
18	13.69	15.03	4.910	2.219
19	13.69	15.05	4.960	2.239
20	13.69	15.04	5.043	2.278

直径 (mm) 13.690±0

高さ (mm) 15.041±0.0123

重さ (gr) 4.979±0.0515

密度 (g/cm³) 2.249±0.0223

№	直径 (mm)	高さ (mm)	重量 (gr)	密度 (g/cm ³)
1	13.69	15.06	4.991	2.251
2	13.69	15.04	5.130	2.314
3	13.69	14.95	5.123	2.311
4	13.69	15.03	5.076	2.290
5	13.69	15.05	5.113	2.307
6	13.69	15.04	5.119	2.309
7	13.69	15.02	5.120	2.310
8	13.69	15.06	4.980	2.247
9	13.69	15.06	4.932	2.225
10	13.69	15.06	4.953	2.234
11	13.69	15.04	5.151	2.324
12	13.69	15.06	5.119	2.309
13	13.69	15.02	4.859	2.192
14	13.69	15.04	5.114	2.307
15	13.69	15.07	5.025	2.267
16	13.69	15.07	4.977	2.245
17	13.69	15.05	4.981	2.247
18	13.69	14.99	4.975	2.244
19	13.69	15.08	5.057	2.281
20	13.69	15.06	5.016	2.263

直径 (mm) 13.690 ± 0

高さ (mm) 15.043 ± 0.030

重さ (gr) 4.985 ± 0.0572

密度 (g/cm³) 2.274 ± 0.0372

B / C 4.5

№	直径 (mm)	高さ (mm)	重量 (gr)	密度 (g/cm ³)
1	13.69	15.02	5.023	2.272
2	13.69	15.02	5.031	2.276
3	13.69	15.02	5.000	2.262
4	13.69	15.02	4.961	2.244
5	13.69	15.02	5.035	2.277
6	13.69	15.03	5.081	2.297
7	13.69	15.03	4.982	2.252
8	13.69	15.01	5.030	2.277
9	13.69	15.02	4.939	2.234
10	13.69	15.92	5.044	2.297
11	13.69	15.03	5.052	2.284
12	13.69	15.02	5.006	2.264
13	13.69	15.94	5.036	2.290
14	13.69	15.03	5.074	2.293
15	13.69	15.03	5.015	2.267
16	13.69	15.03	5.033	2.275
17	13.69	15.02	5.026	2.277
18	13.69	15.03	5.053	2.284
19	13.69	15.03	5.052	2.284
20	13.69	15.02	5.048	2.283

直径 (mm) 13.690 ± 0.002

高さ (mm) 15.015 ± 0.029

重さ (gr) 5.026 ± 0.035

密度 (g/cm³) 2.274 ± 0.017

2. X線回折結果

B₄C Pellet

B / C = 3.5

2θ (deg)	d (Å)	h k l	I / I°
19.70	4.503	101	16
22.10	4.019	003	32
23.55	3.774	012	68
31.95	2.799	110	14
35.00	2.561	104	75
37.85	2.375	021	100
39.15	2.299	113	7
50.30	1.813	211	6
53.50	1.711	205	11
56.60	1.625	116	4
61.80	1.500	303	10
63.70	1.460	125	16
64.60	1.441	018	13
66.80	1.399	027	14
70.35	1.337	009	10
71.30	1.322	131	11
71.80	1.314	223	8
73.90	1.281	208	4
75.60	1.257	306	8

B₄C Pellet

B / C = 4.0

2 θ (deg)	d (Å)	h k l	I / I°
19.60	4.525	101	34
22.95	4.046	003	60
23.40	3.798	012	100
31.85	2.810	110	28
34.85	2.572	104	100
37.75	2.381	021	100
39.00	2.301	113	12
50.20	1.815	211	10
53.45	1.712	205	18
56.45	1.629	116	8
61.75	1.501	303	17
63.60	1.462	125	23
64.50	1.443	018	19
66.65	1.402	027	20
70.25	1.339	009	9
71.15	1.324	131	9
71.75	1.314	223	9
73.80	1.283	208	5
75.50	1.258	306	13

B₄C Pellet B / C = 4.5

2θ (deg)	a (Å)	hk l	I / I°
19.70	4.503	101	15
21.00	4.227	003	29
23.50	3.782	012	64
31.90	2.803	110	14
34.90	2.569	104	70
37.85	2.375	021	100
39.15	2.299	113	7
50.25	1.814	211	5
53.40	1.714	205	10
56.45	1.629	116	4
61.75	1.501	303	10
63.55	1.463	125	16
64.40	1.445	018	12
66.70	1.401	027	13
70.35	1.337	009	10
71.20	1.323	131	10
71.70	1.315	223	8
73.70	1.284	208	4
75.40	1.260	306	8

化学分析結果

成 分	Total B (wt %)	Total C (wt %)	B / C	un. comb. B (wt %)	Fe (wt %)
hyper . stoichiometry	77.66	19.28	4.47	0.50	<0.1
stoichiometry	77.43	21.33	4.03	<0.1	0.18
hypo . stoichiometry	75.85	22.70	3.71	0.20	<0.1

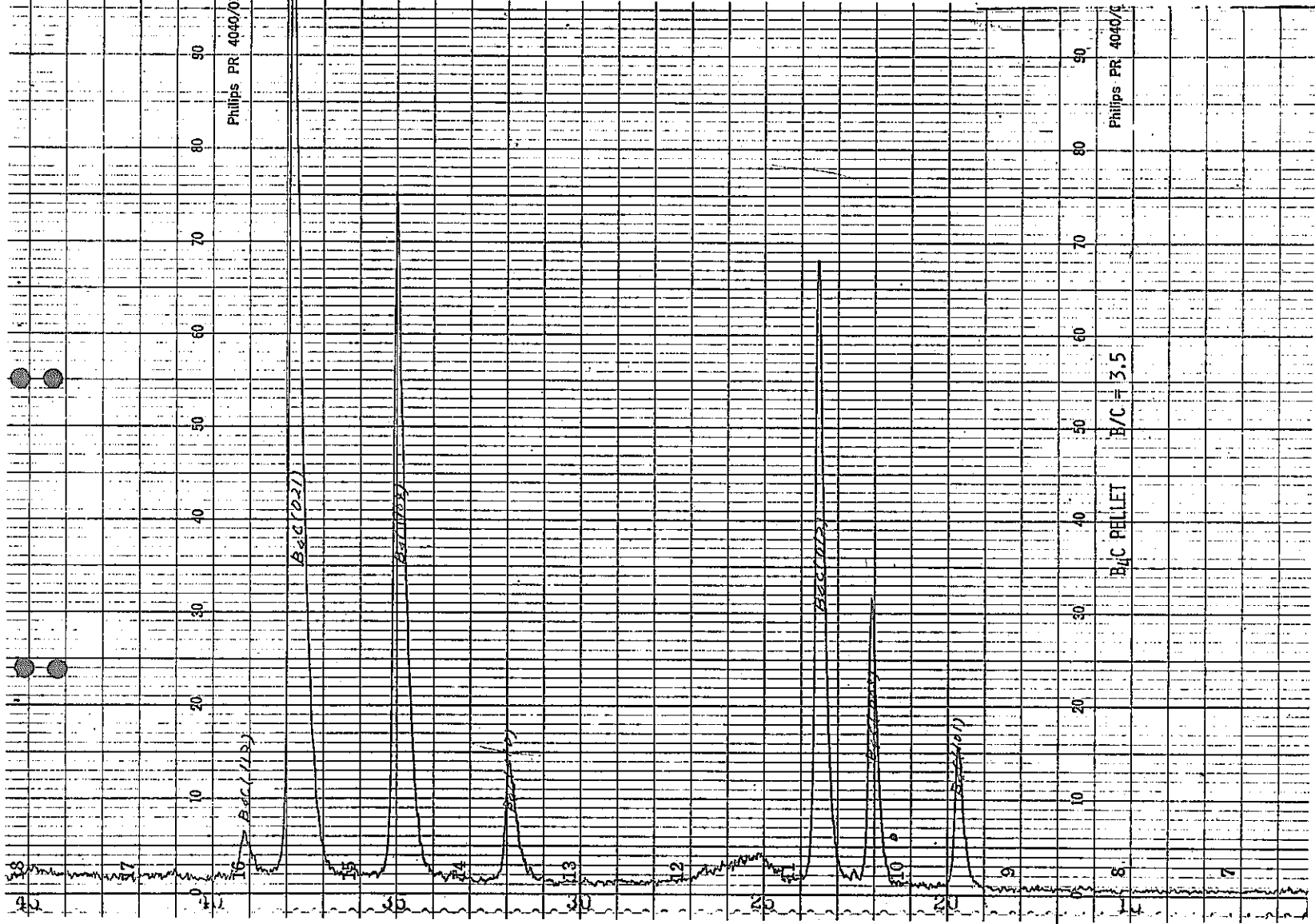
その他不純物

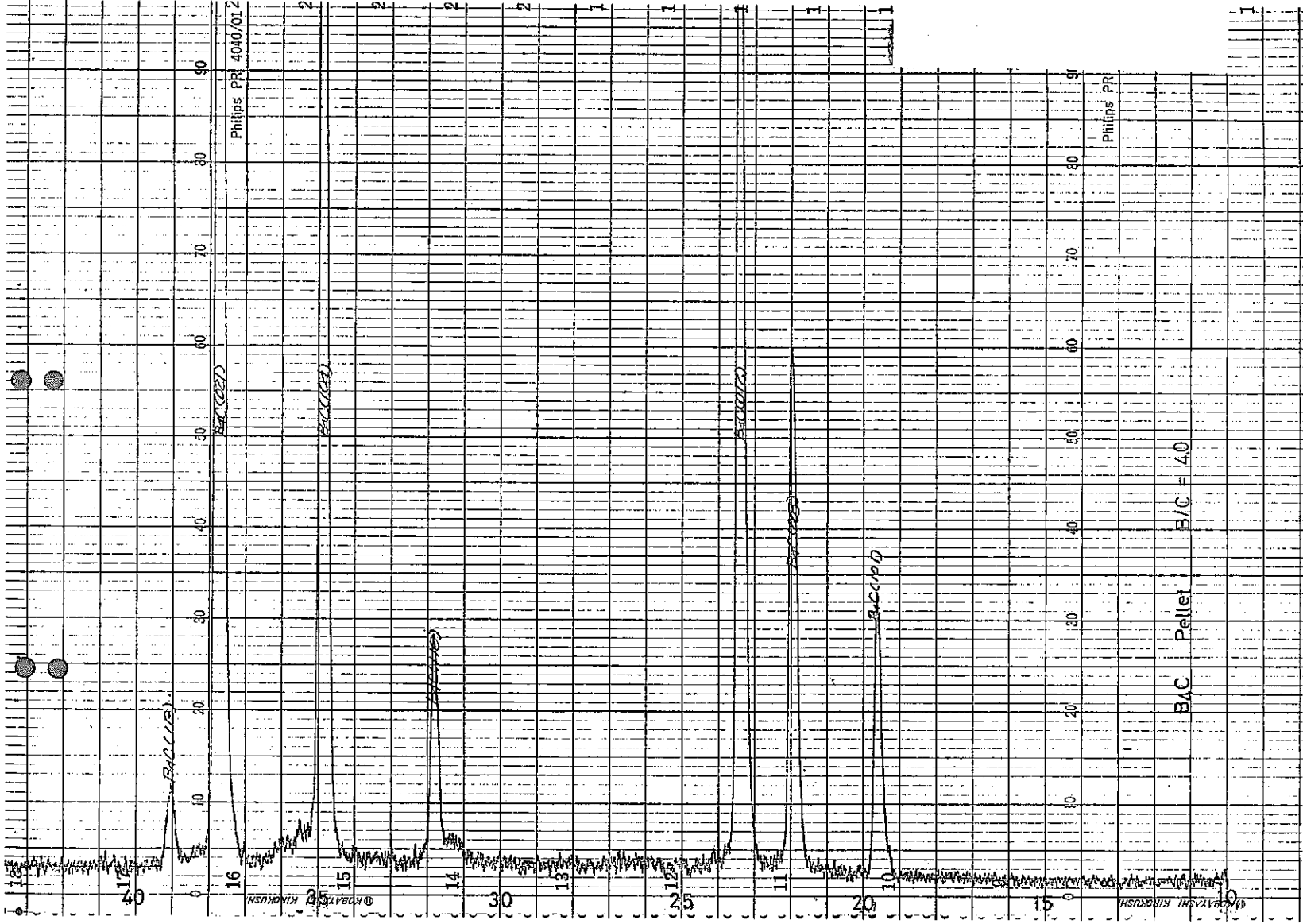
成 分	Al	Ca	Si	Mg	Mn	Na
hyper . stoichiometry	2	3	2	0	—	—
stoichiometry	2	2	3	2	—	—
hypo . stoichiometry	3	3	2	0	0	—

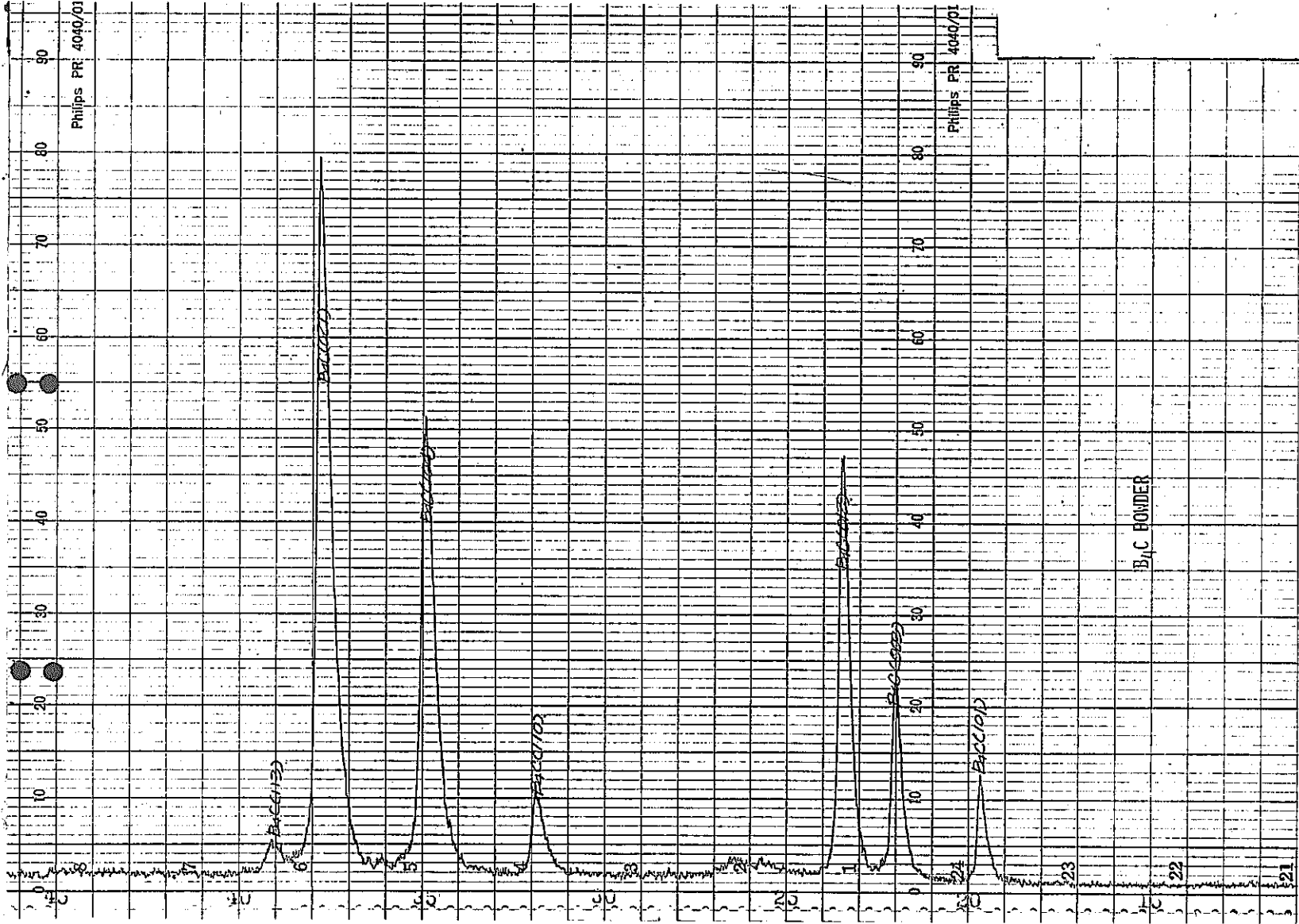
分析線は次の方式で表現してあります。

- 認められない
- 0 僅かにみとめられる
- 1 非常に弱い
- 2 弱い
- 3 明らかに見とめられる
- 4 強い
- 5 非常に強い

Cl + F : 分析限度以下







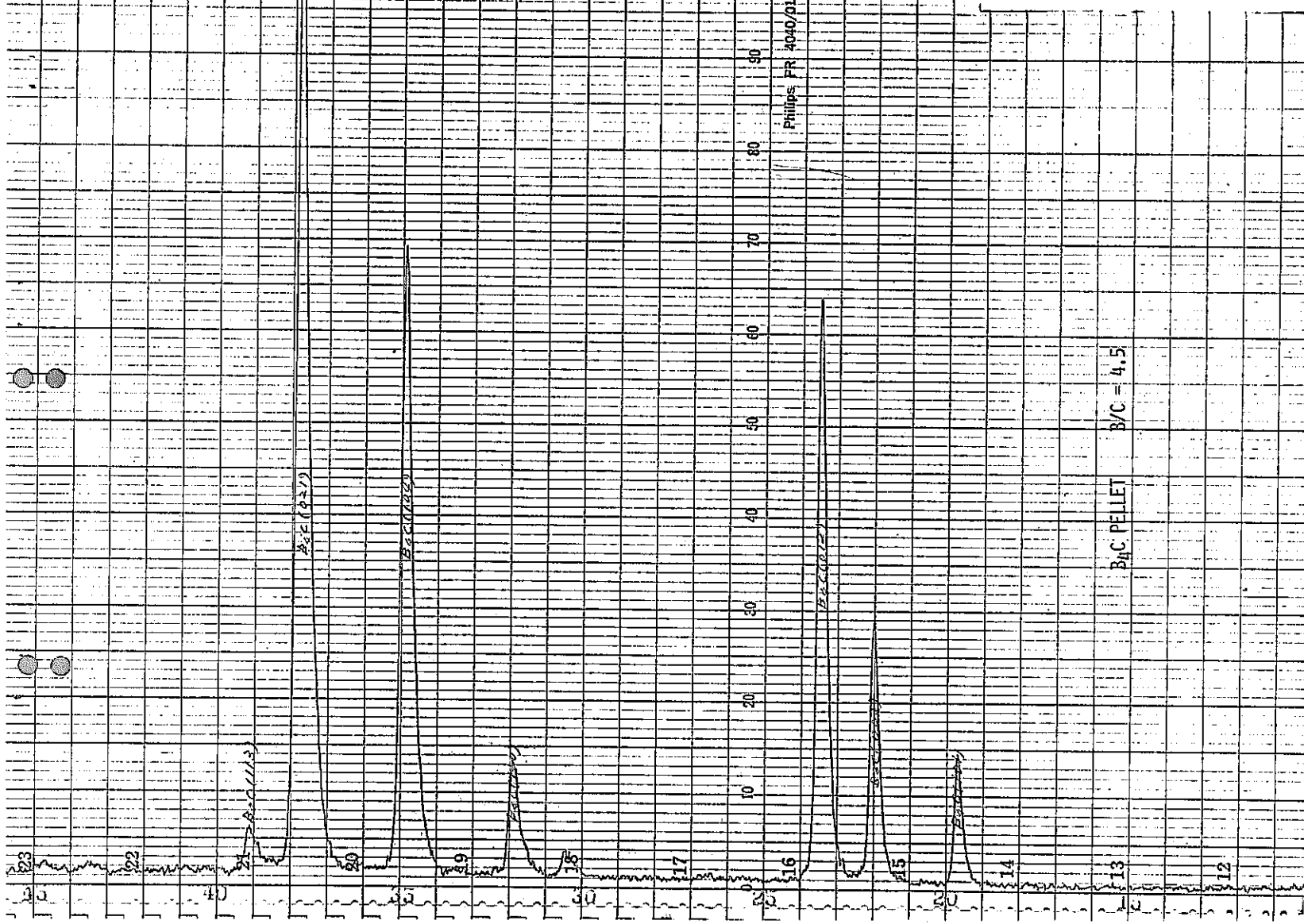


TABLE 1 CHEMICAL COMPOSITION AND SIZE OF BORON-CARBIDE PELLET

MARK	COMPOSITION	TOTAL B (WT%)	TOTAL C (WT%)	B/C	DIAMETER (MM)	HEIGHT (MM)
B _{3.5} C	HYPO. STOICHI.	75.85	22.70	3.71	13.7	15.0
B ₄ C	STOICHIOMETRY	77.43	21.33	4.03	13.7	15.0
B _{4.5} C	HYPER. STOICHI.	77.66	19.28	4.47	13.7	15.0

TABLE 2 SIZE OF PIN PARTS

	MATERIAL	O.D. (MM)	I.D. (MM)	LENGTH (MM)
CAPSULE	SUS316 (10%CW)	15.0	13.8	140
SPACER	SUS316 (ANNEAL)	13.7		10&20
END-PLUG	SUS316 (ANNEAL)			10
SPRING	SUS316			~30

TABLE 3 MILLSHEET OF CLADDING FOR CAPSULE

TRQ 9004-1

Lot No	品名	規格	数量	単位	材質	Tube No.		鋼種	メーカーコード	受注NO	発注NO	納入期日
						Start No	End No					
	A		49			S1001	S1049					

Lot No	品名	Material Code/Type	Heat No	外径	壁厚	長さ	Cold Work	Anneal Temp	Anneal Time
	B		C80554	15.0	0.6	2000			

Lot No	品名	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cv	Mo	Co	N	B
Min	1C	0.04					110.0	16.00	2.00			
Max	1D	0.08	0.75	2.00	0.03	0.03	140.0	18.00	3.00	0.10	0.035	0.001
1-FIV	1E	0.07	0.52	1.57	0.003	0.008	131.8	16.65	2.27	0.03	0.028	0.0003
製品	1F	0.06	0.52	1.54	0.003	0.009	131.9	16.65	2.52	0.04	0.031	0.0002
製品	1G	0.06	0.51	1.55	0.003	0.009	131.8	16.66	2.50	0.04	0.030	0.0002

Lot No	品名	Hardness	
		I	II
	1H	222	233

Burst Test	PRESSURE		STRESS	
	I	II	I	II
Spec				
測定値	630	640	560	560

Lot No	品名	Tensile Test	RT				High Temp									
			Temp	σ_B	σ_T	E	Temp	σ_B	σ_T	E						
	1I	Spec	RT	60	40	25	650	30	20	15						
		測定値	RT	747	726	635	623	510	330	650	442	431	372	359	160	170

Lot No	品名	Grain Size			Inclusion				Corrosion			Roughness			
		Spec	I	II	A	B	C	D	I	II	III	Spec	Outside	Inside	
	1J	60	76	77	25	20	10	20	9	9	50	15	15	70	30

住友金属工業株式会社 技術部 品質管理課



TABLE 5 HEAT CONDITION

TEMP. (°C)	HOLD TIME (Hrs.)		
550	500	1000	5000
650	500	1000	5000
750	500	1000	5000
850	500	1000	5000
1000	100	500	

TABLE 6 CHEMICAL COMPOSITION ANALYSIS OF BORON-CARBIDE PELLETS

(i) AS-RECEIVED (BEFORE HEATING)

MARK	COMPOSITION	MILL SHEET				PNC DATA			
		TOTAL B (WT%)	TOTAL C (WT%)	B+C (WT%)	B/C	TOTAL B (WT%)	TOTAL C (WT%)	B+C (WT%)	B/C
B _{3.5} C	HYPO. STOICHIOM.	75.85	22.70	98.55	3.71	75.60	23.69	99.29	3.54
B ₄ C	STOICHIOMETRY	77.43	21.33	98.76	4.03	78.14	21.05	99.19	4.12
B _{4.5} C	HYPER. STOICHIOM.	77.66	19.28	96.94	4.47	79.57	19.82	99.39	4.45

(ii) AFTER 5000hr. HEATED

MARK	HEAT TEMP. (°C)	TOTAL B (WT%)	TOTAL C (WT%)	B+C (WT%)	B/C
B _{3.5} C	650	74.0	22.8	96.8	3.61
	750	74.0	22.7	96.7	3.62
	850	75.3	23.1	98.5	3.63
B ₄ C	650	77.2	20.7	97.9	4.14
	750	79.5	20.9	100.4	4.23
	850	78.7	20.9	99.6	4.18
B _{4.5} C	650	79.1	19.2	98.3	4.58
	750	80.6	19.8	100.4	4.52
	850	79.3	20.1	99.4	4.38

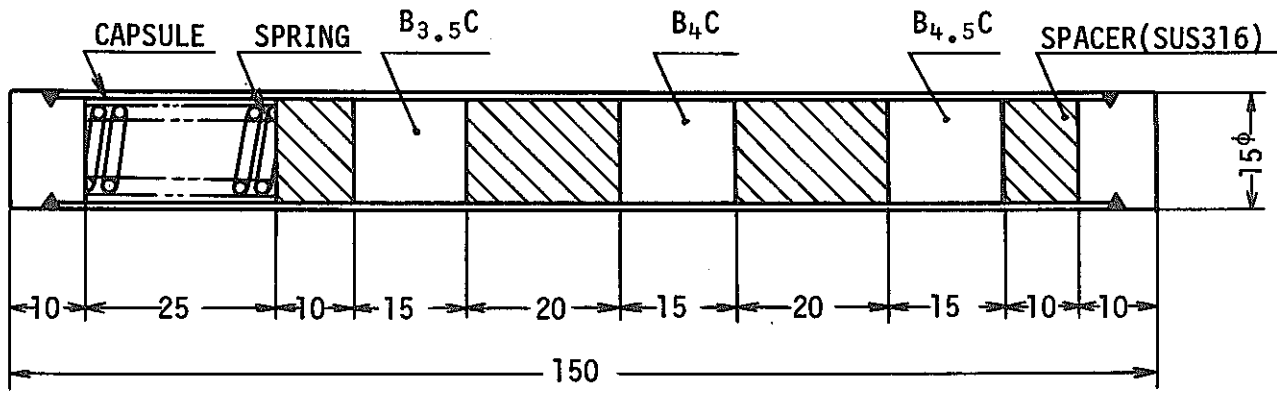


FIG. 1 SECTIONAL DIAGRAM OF BORON-CARBIDE PIN

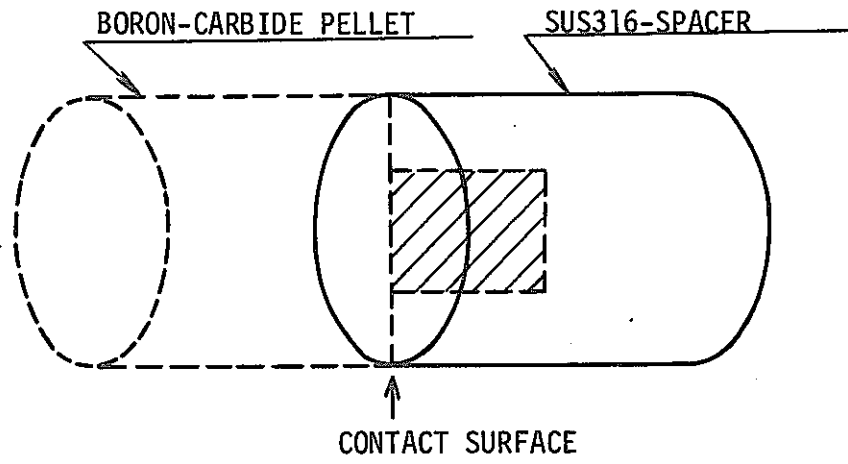


FIG. 2 MICROGRAPH AND HARDNESS MEASUREMENT SECTION

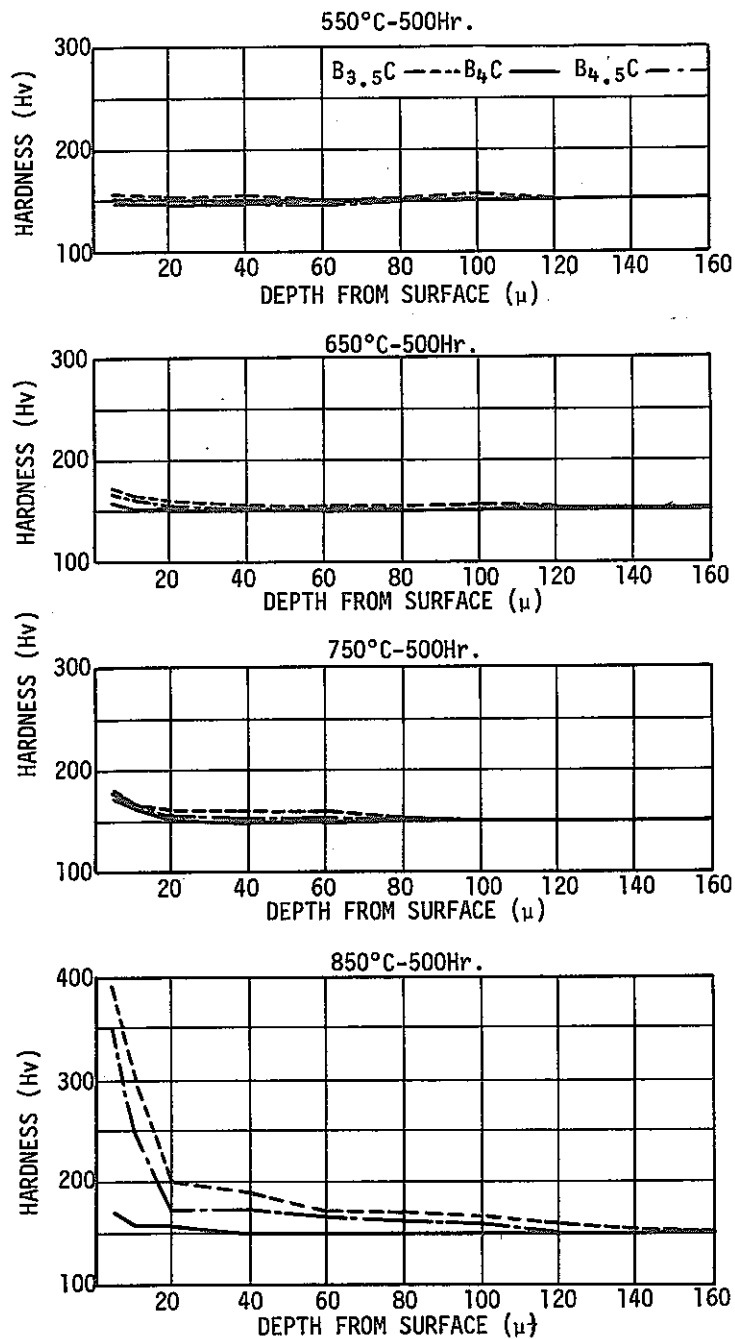


FIG. 3 MICROHARDNESS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETT

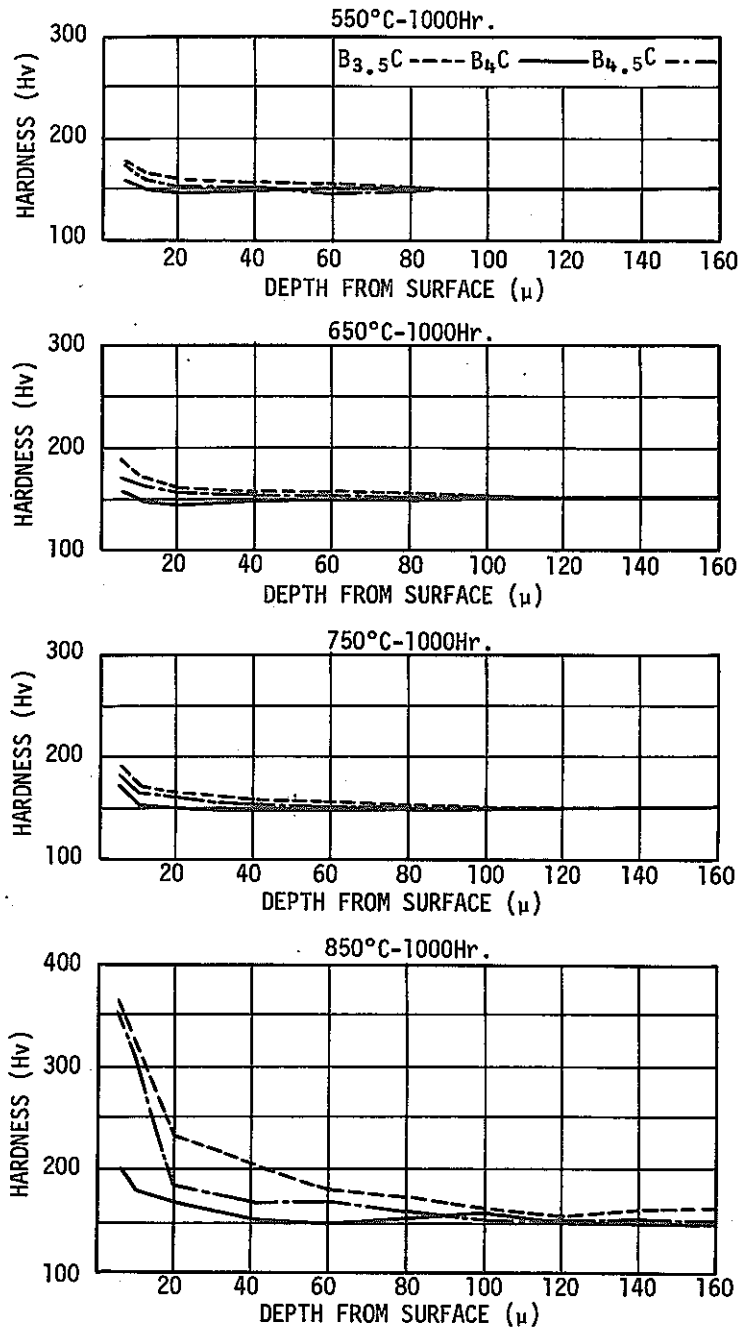


FIG. 4 MICROHARDNESS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETT

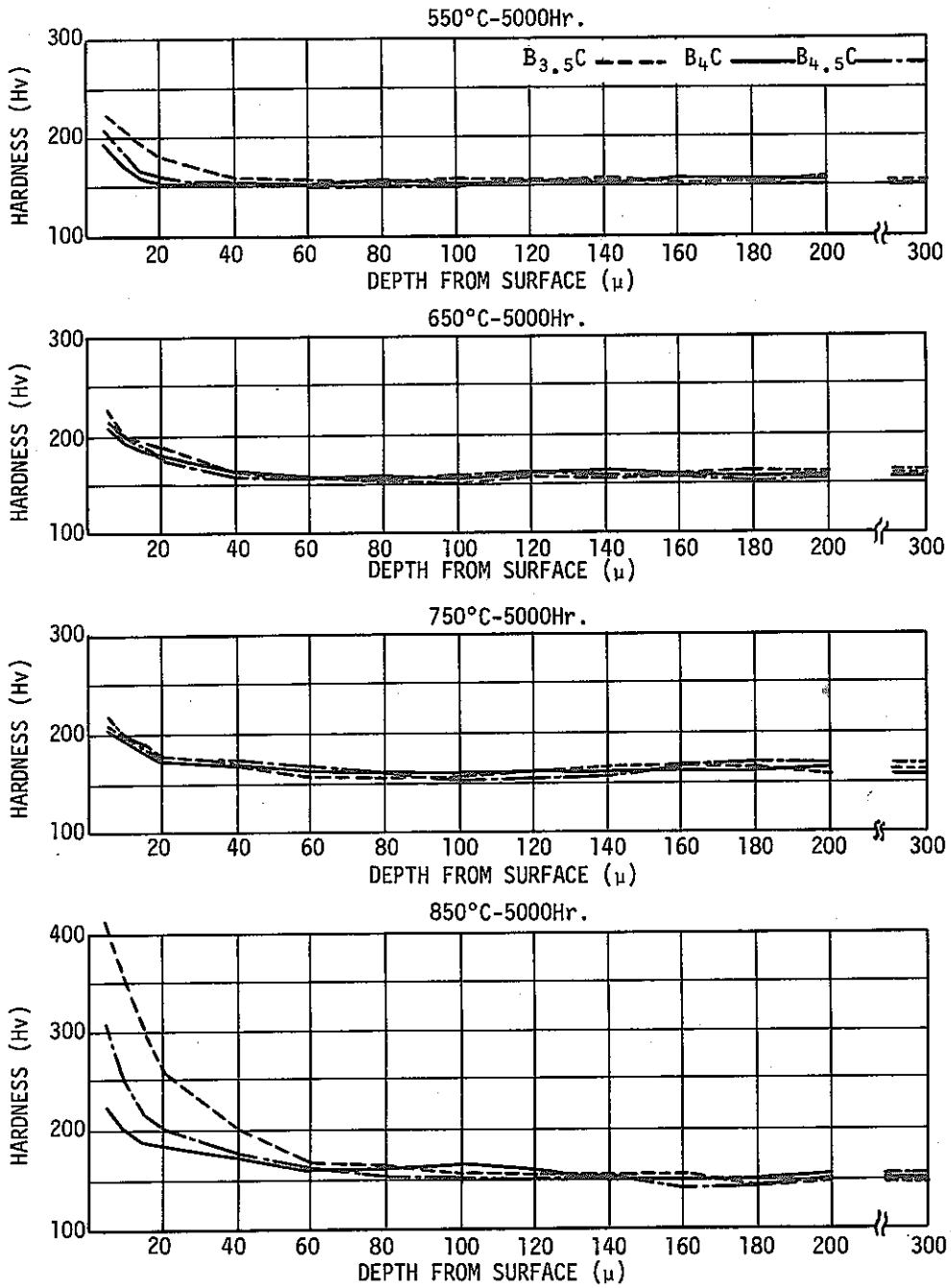


FIG. 5 MICROHARDNESS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETS

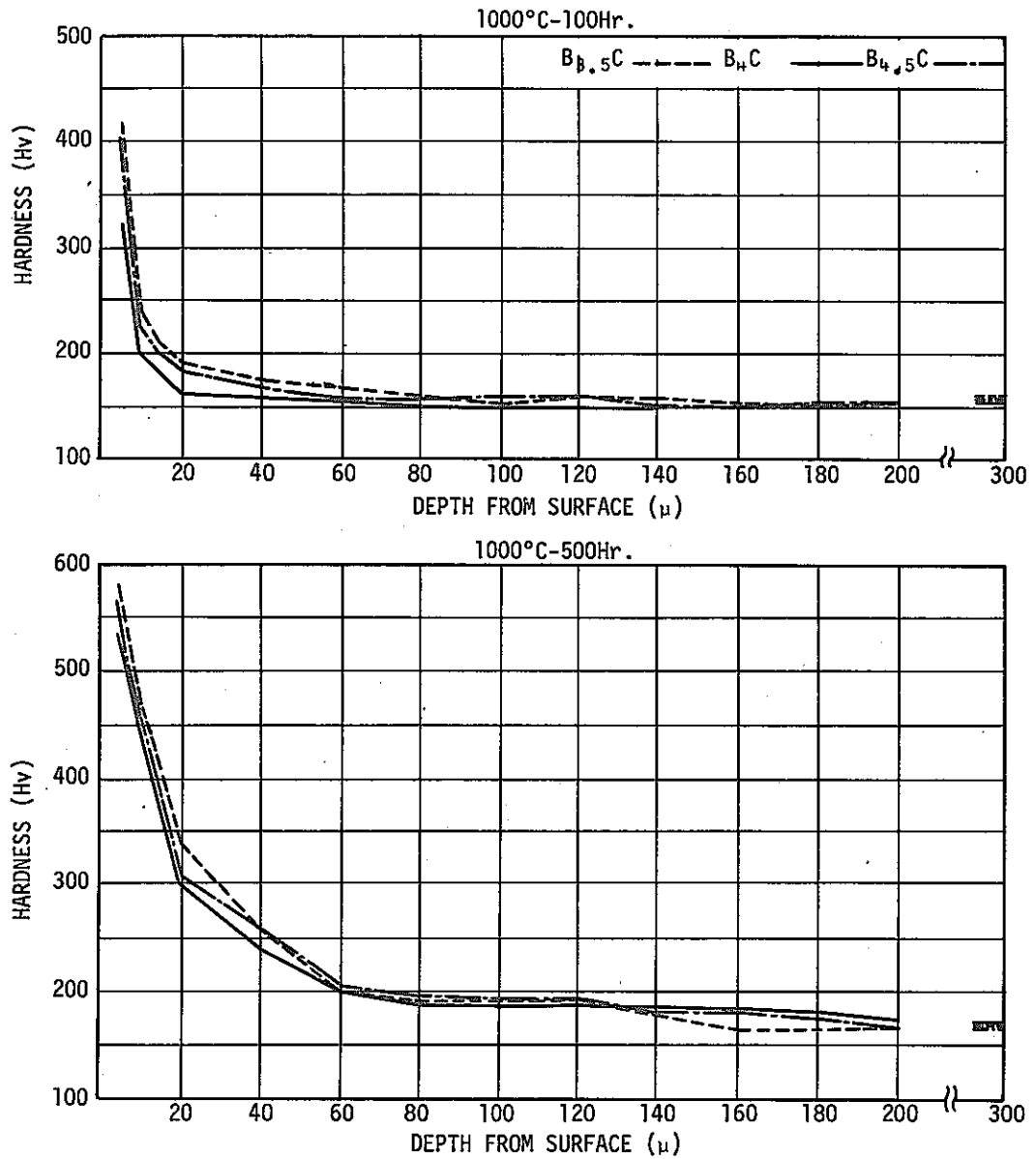


FIG. 6 MICROHARDNESS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETT



FIG. 7 XMA ANALYSIS OF SUS316 SPACER AFTER 850°CX500HR. HEATED, IN CONTACT WITH $B_{3.5}C$ PELLETT.

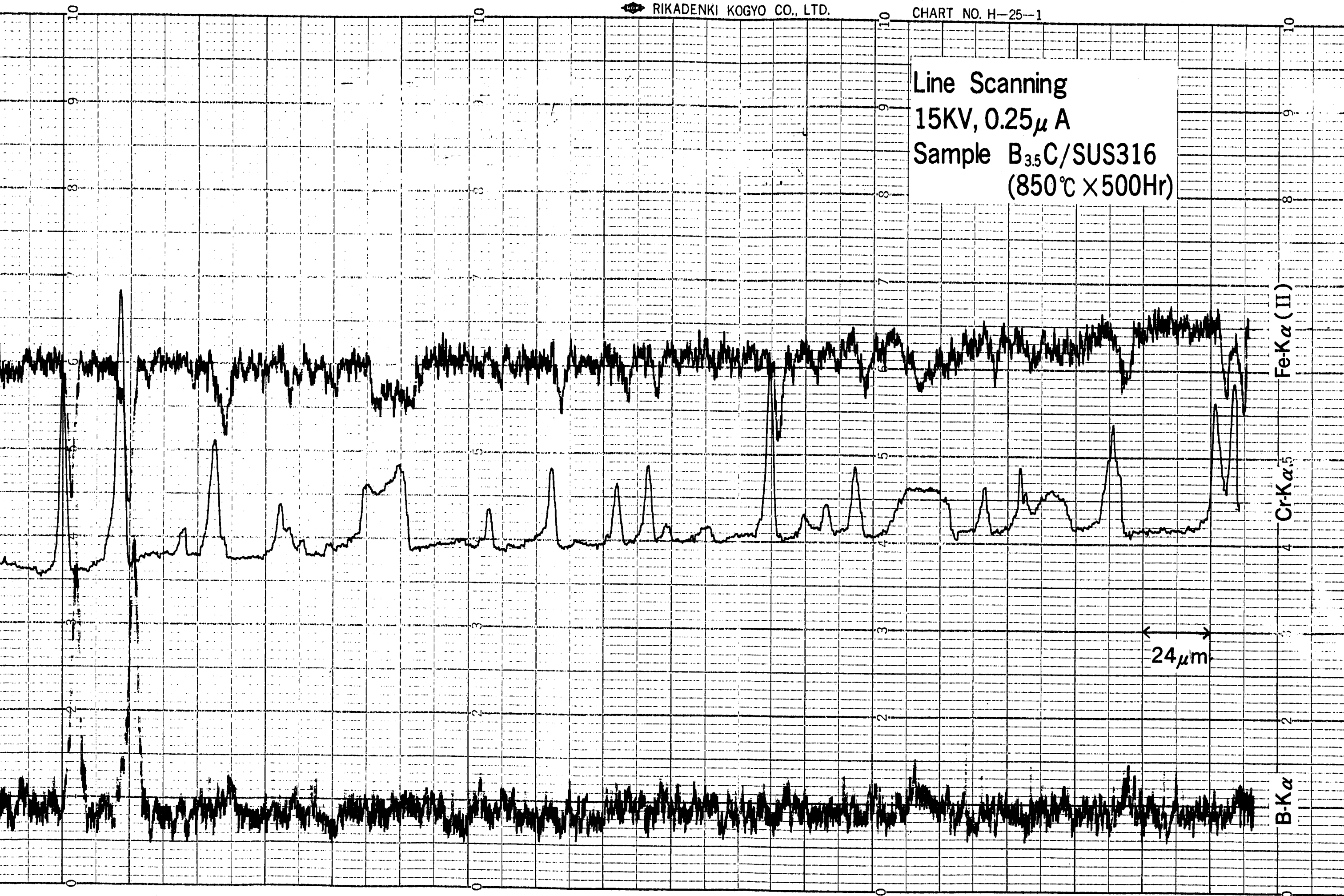


FIG. 7 XMA ANALYSIS OF SUS316 SPACER AFTER 850°CX500HR. HEATED, IN CONTACT WITH B_{3.5}C PELLETT.

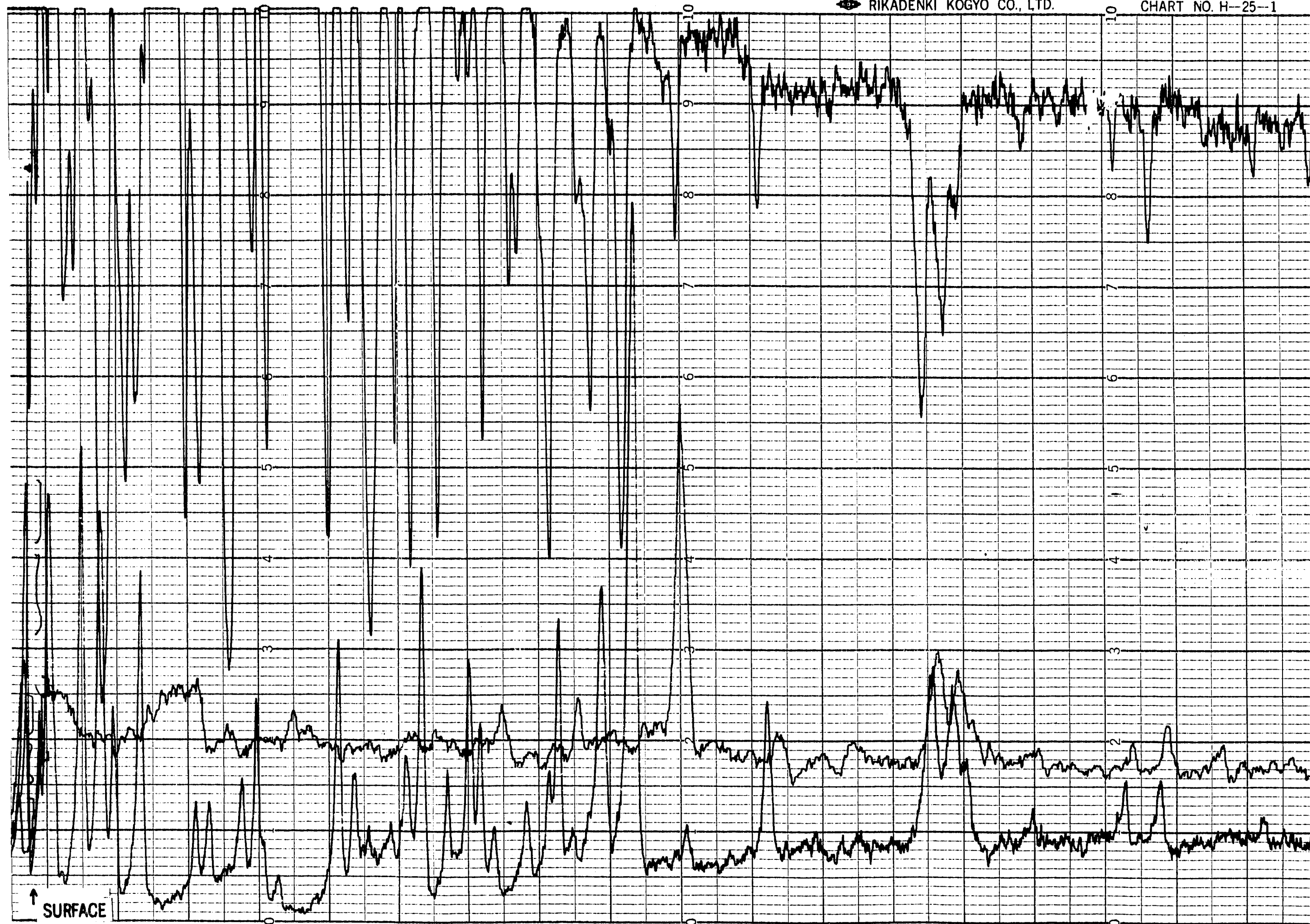


FIG. 8 XMA ANALYSIS OF SUS316 SPACER AFTER 850°CX500HR. HEATED, IN CONTACT WITH $B_{3.5}C$ PELLETT.

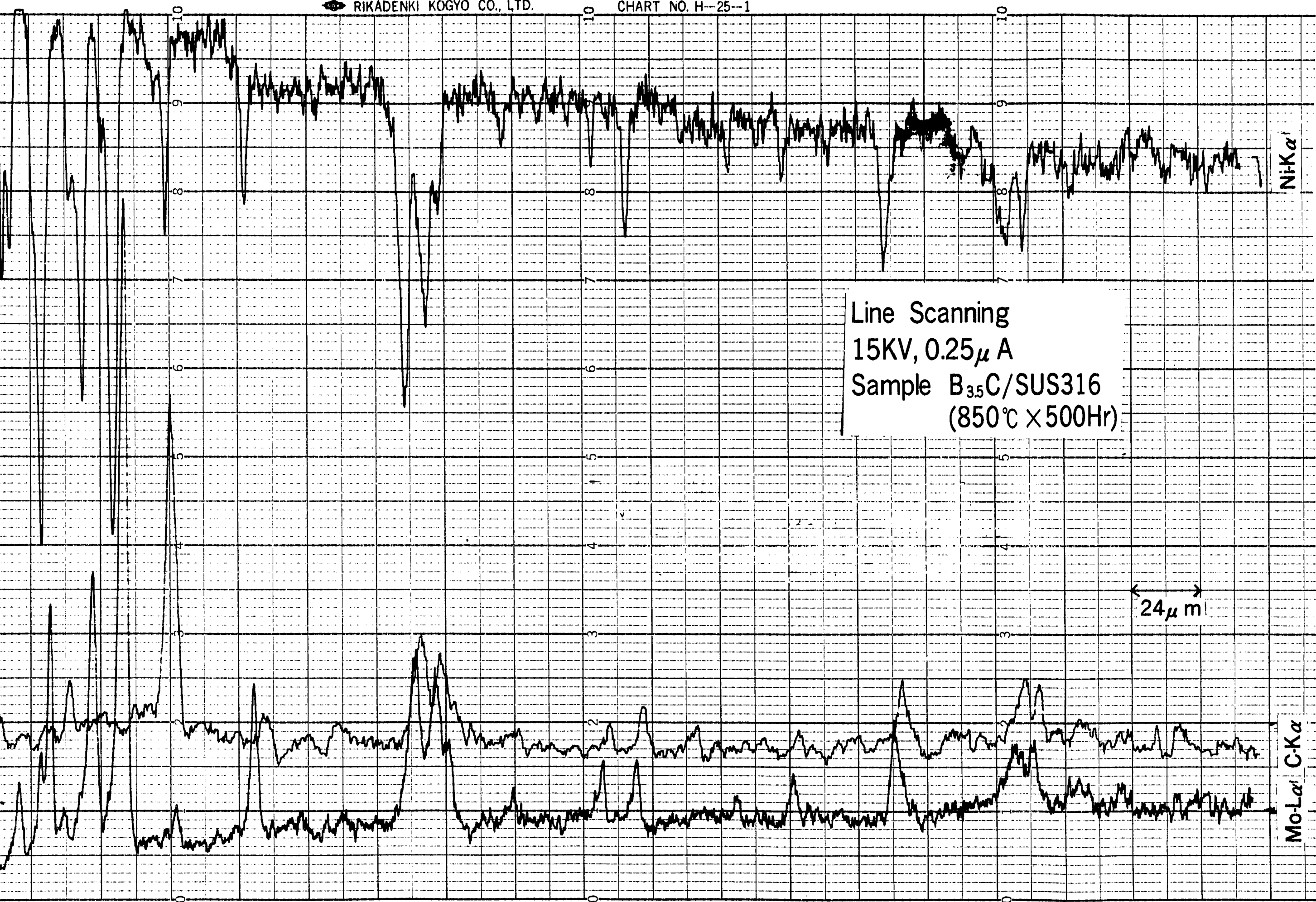


FIG. 8 XMA ANALYSIS OF SUS316 SPACER AFTER 850 $^{\circ}$ CX500HR. HEATED, IN CONTACT WITH $\text{B}_{3.5}\text{C}$ PELLET.

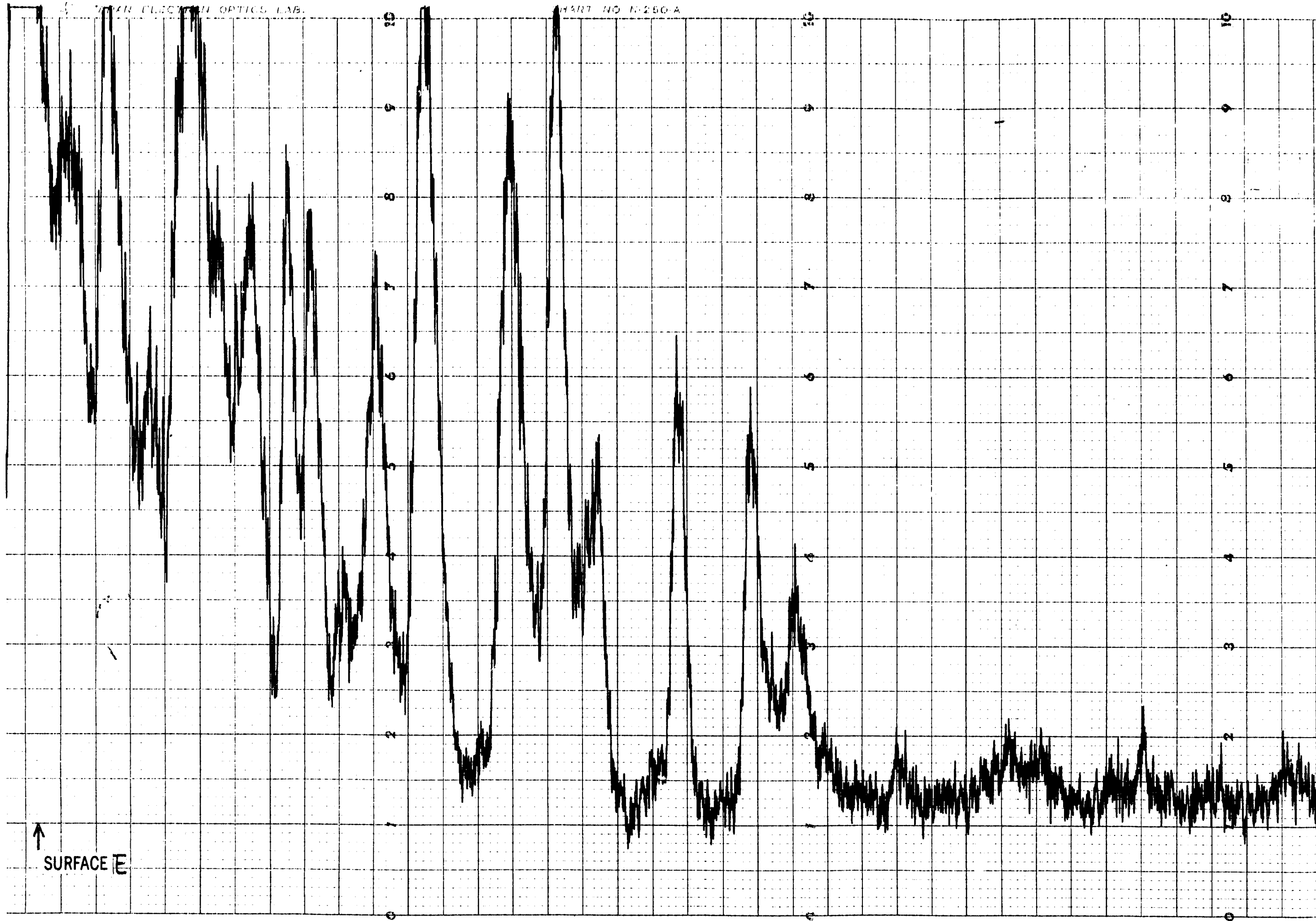


FIG. 9 XMA ANALYSIS OF SUS316 SPACER AFTER 850°CX500HR. HEATED, IN CONTACT WITH B₄C PELLETT.

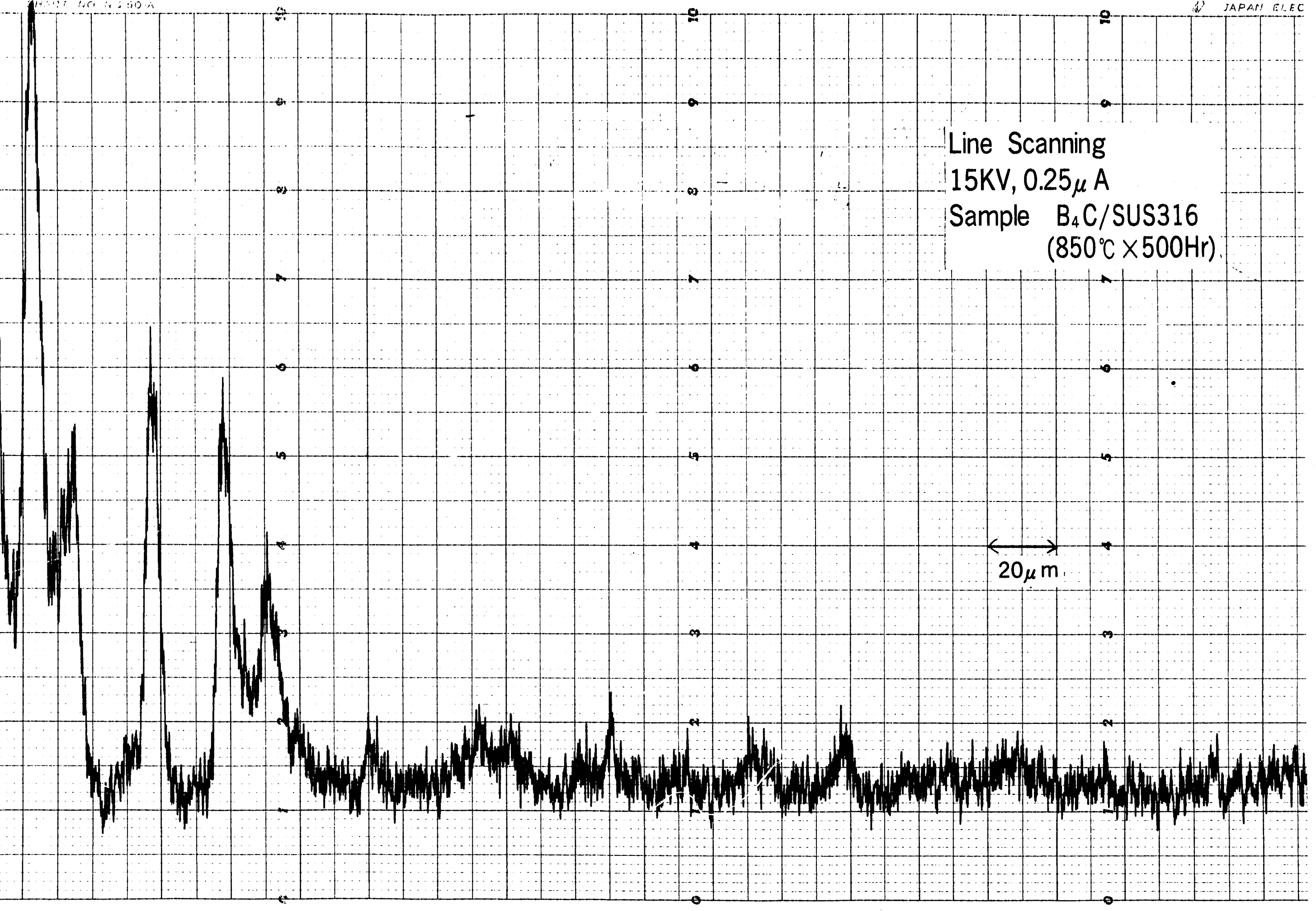


FIG. 9 XMA ANALYSIS OF SUS316 SPACER AFTER 850°CX500HR. HEATED, IN CONTACT WITH B₄C PELLETT.

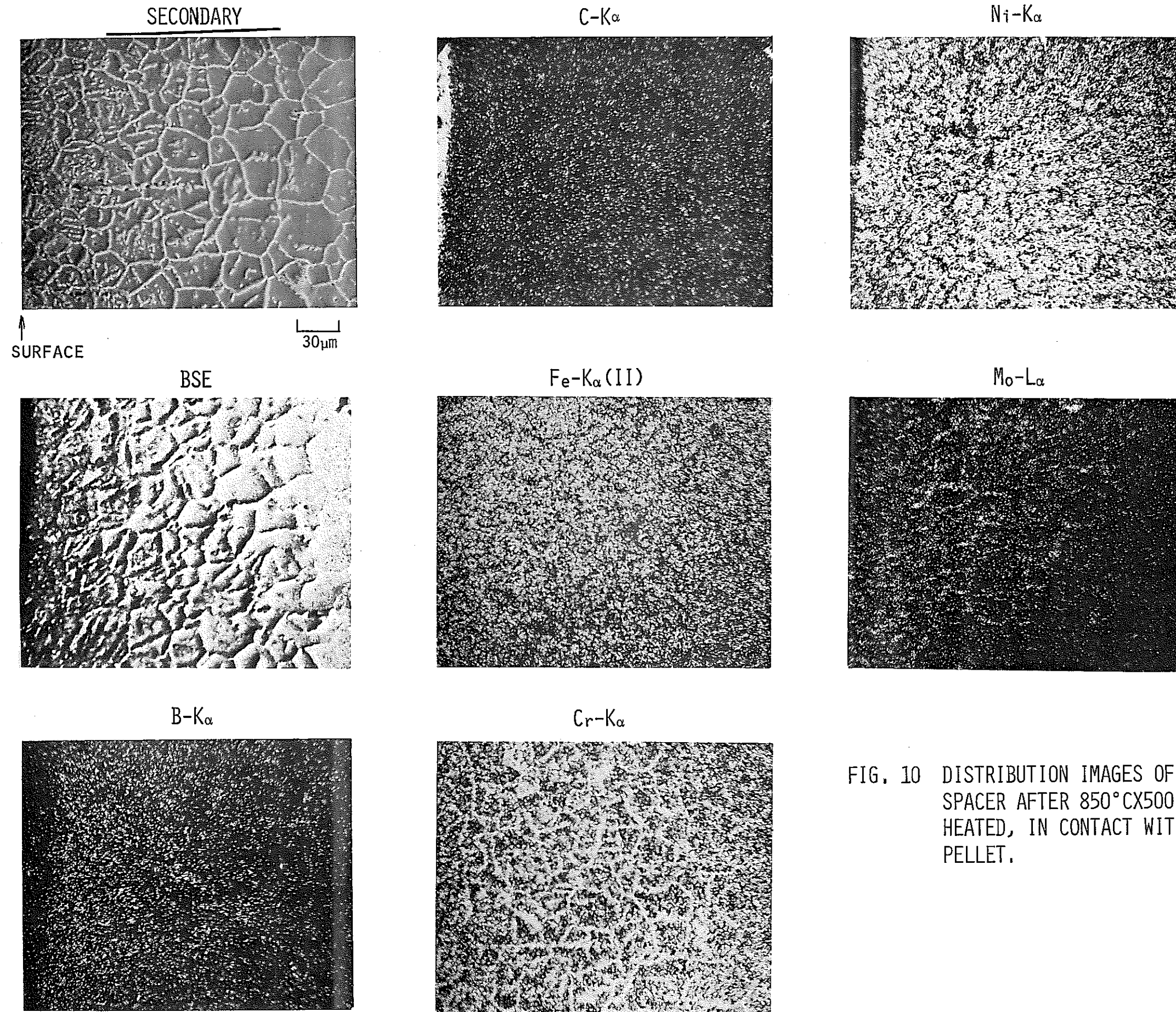


FIG. 10 DISTRIBUTION IMAGES OF SUS316 SPACER AFTER 850°CX500HR. HEATED, IN CONTACT WITH B_{3,5}C PELLETT.

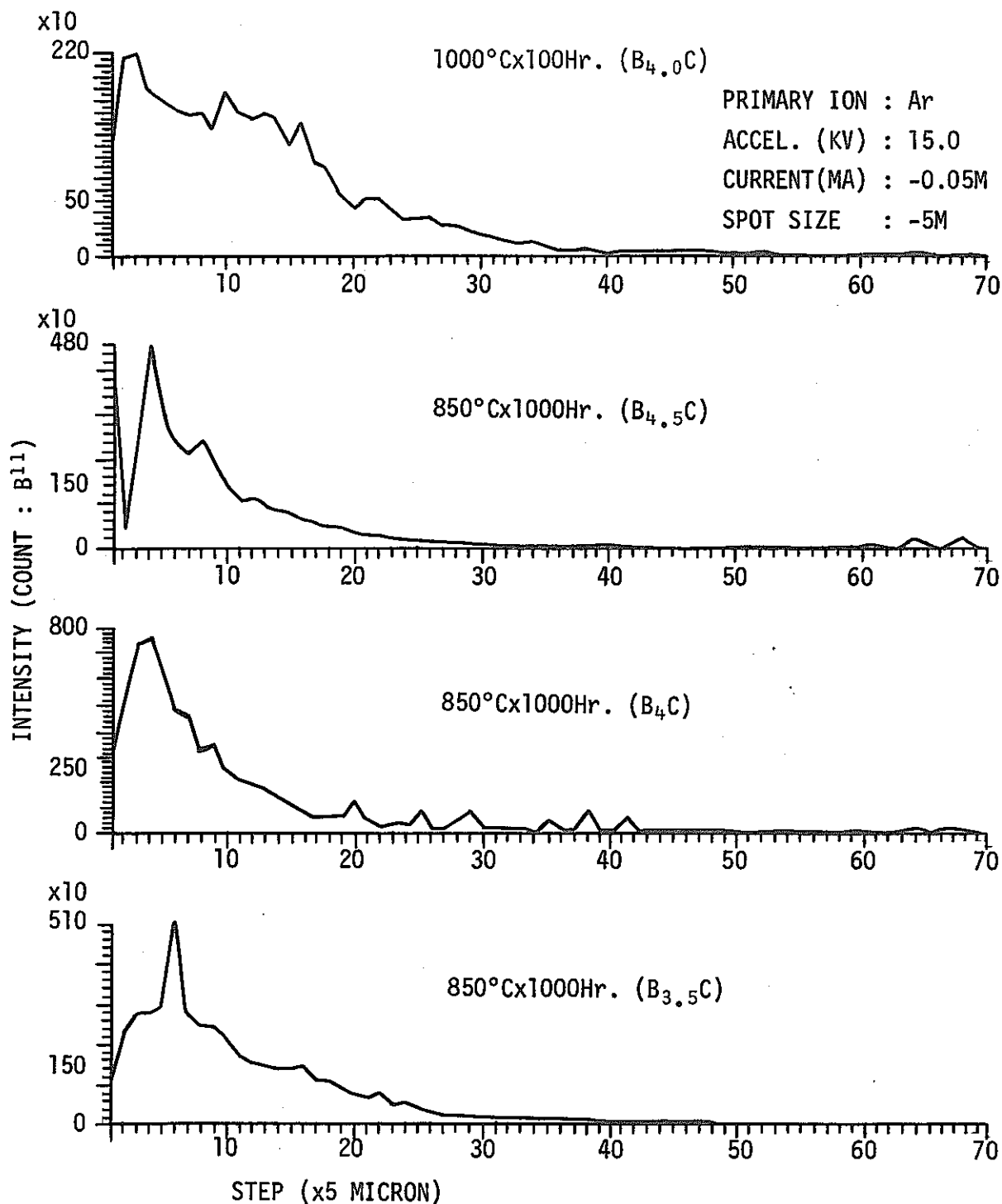


FIG. 11 PENETRATION OF BORON IN SUS316 SPACER

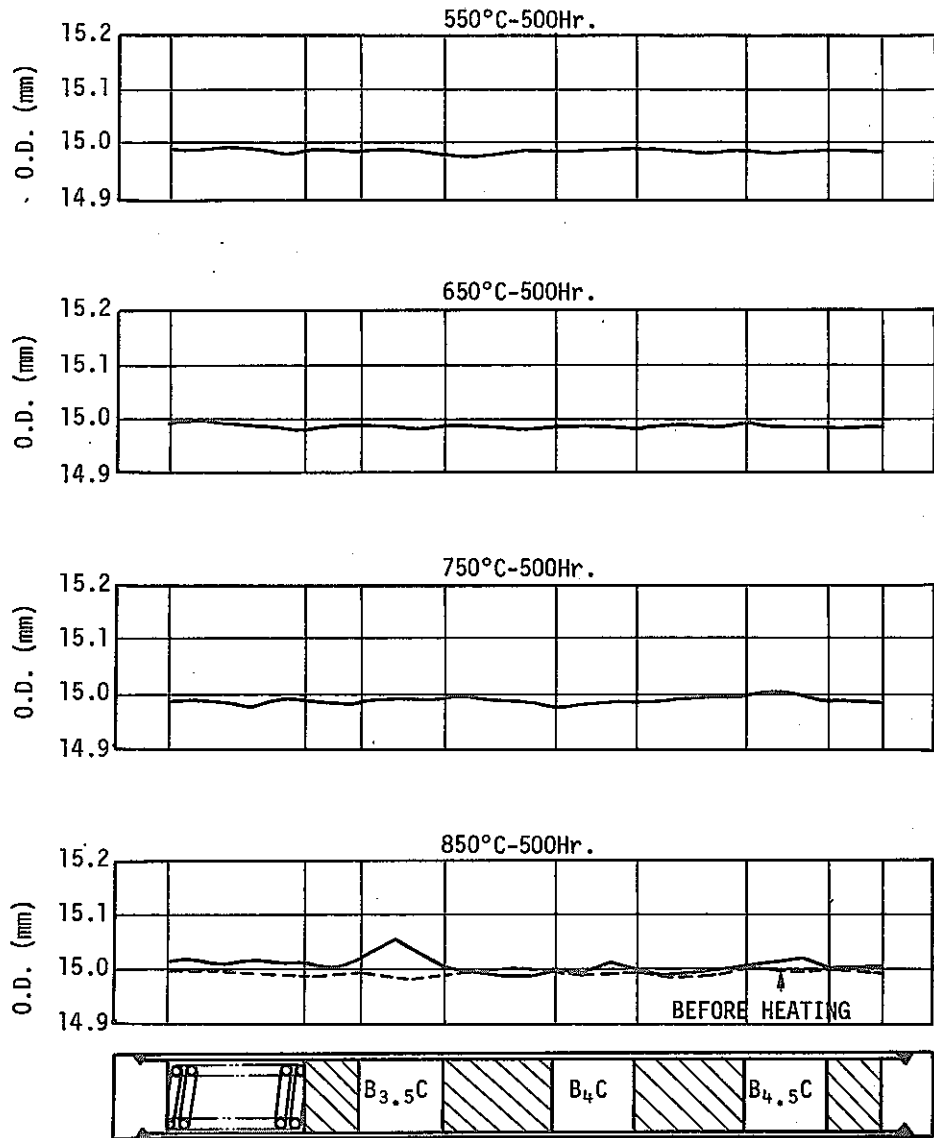


FIG. 12 OUTER DIAMETER OF BORON-CARBIDE CAPSULE AFTER HEAT TREATMENT (I)

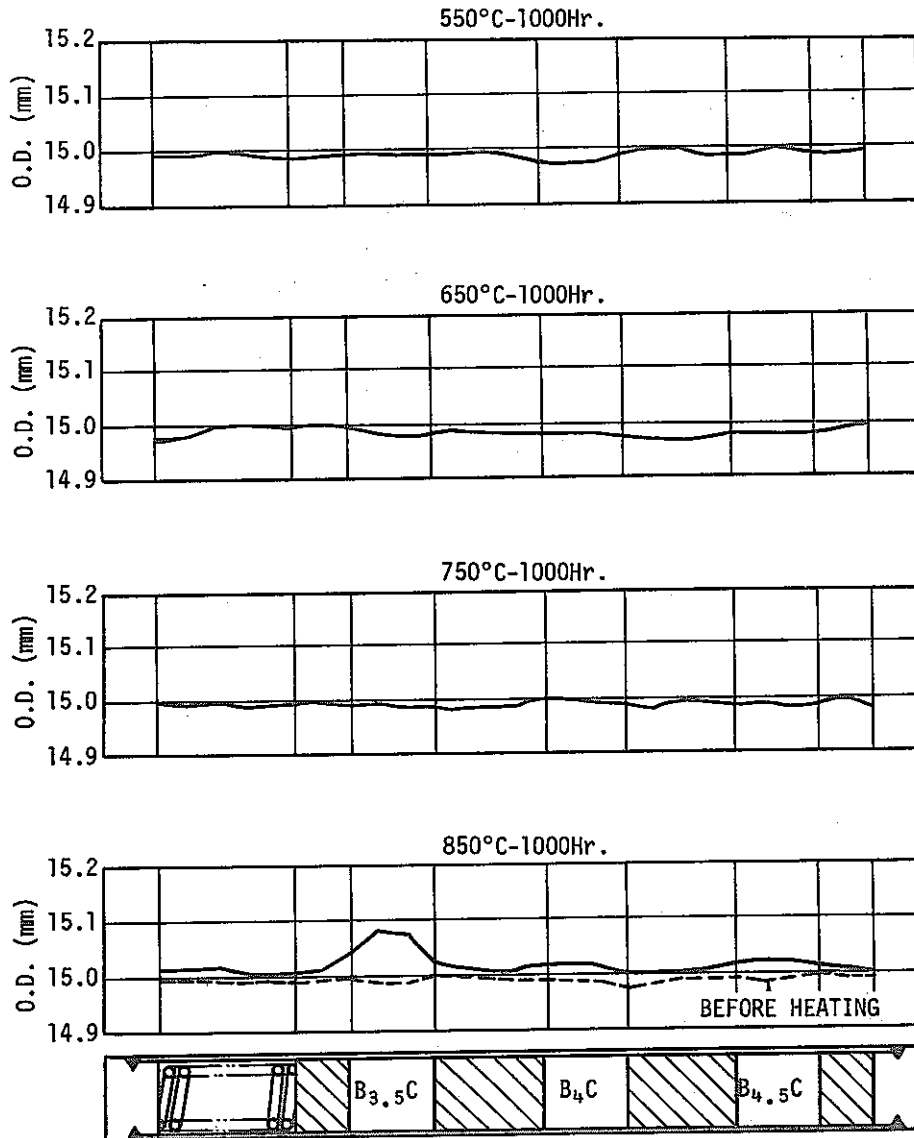


FIG. 13 OUTER DIAMETER OF BORON-CARBIDE CAPSULE AFTER HEAT TREATMENT (II)

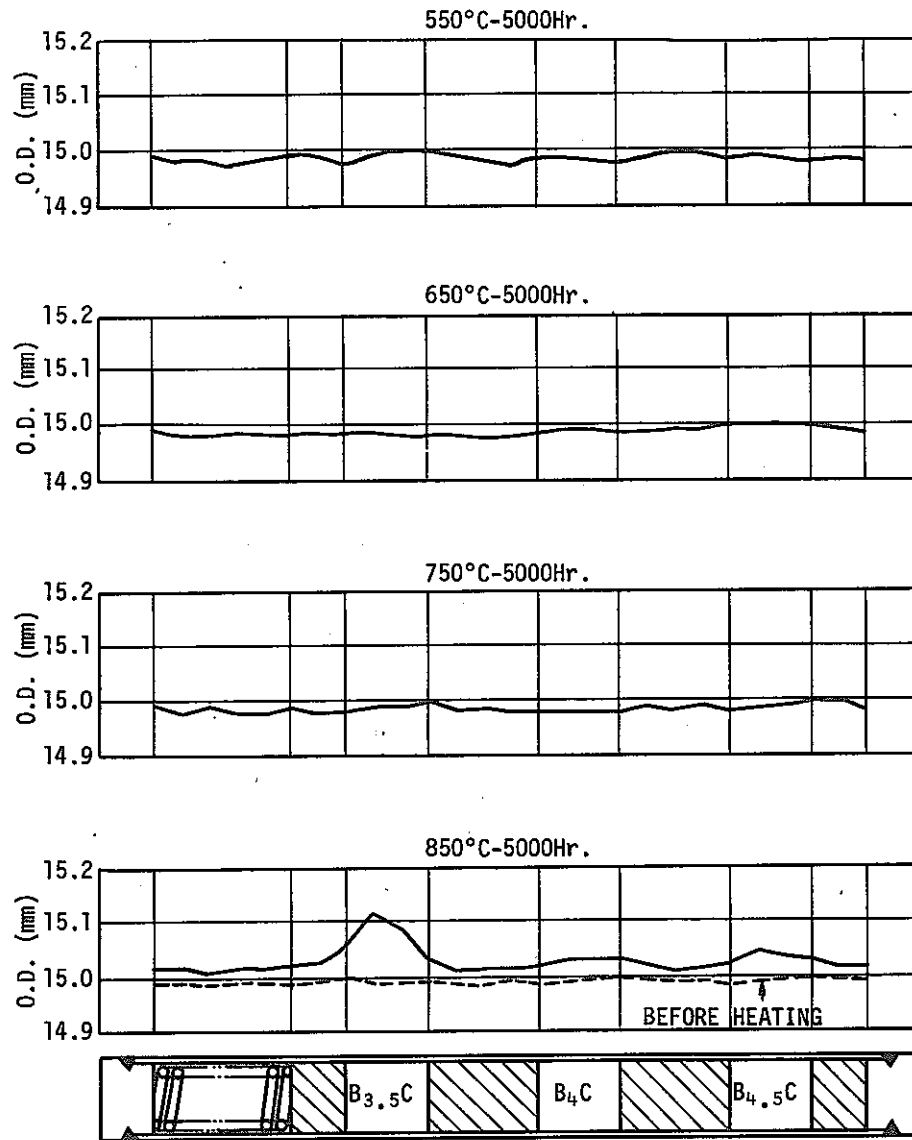


FIG. 14 OUTER DIAMETER OF BORON-CARBIDE CAPSULE AFTER HEAT TREATMENT (III)

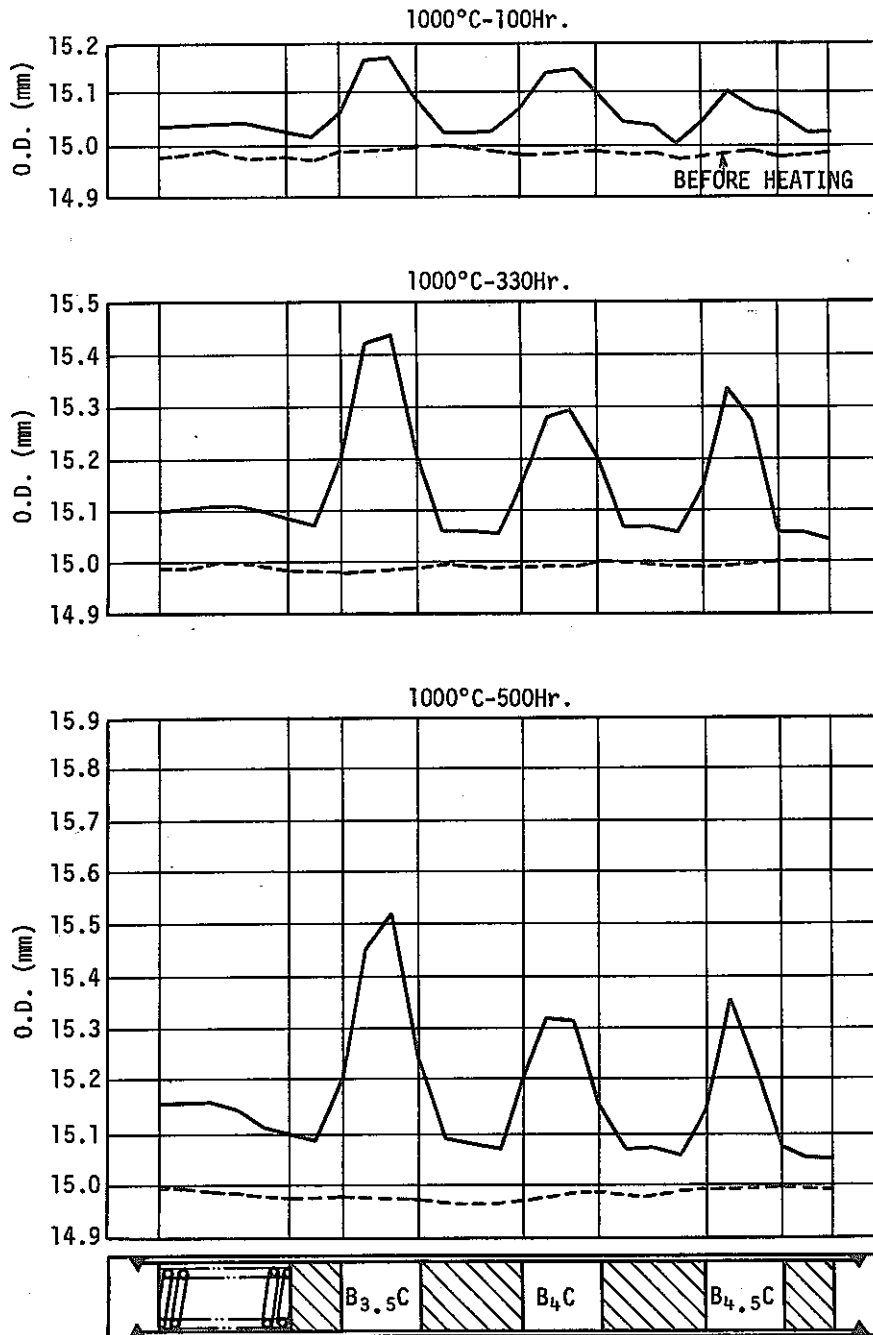


Fig. 15 OUTER DIAMETER OF BORON-CARBIDE CAPSULE AFTER HEAT TREATMENT (IV)

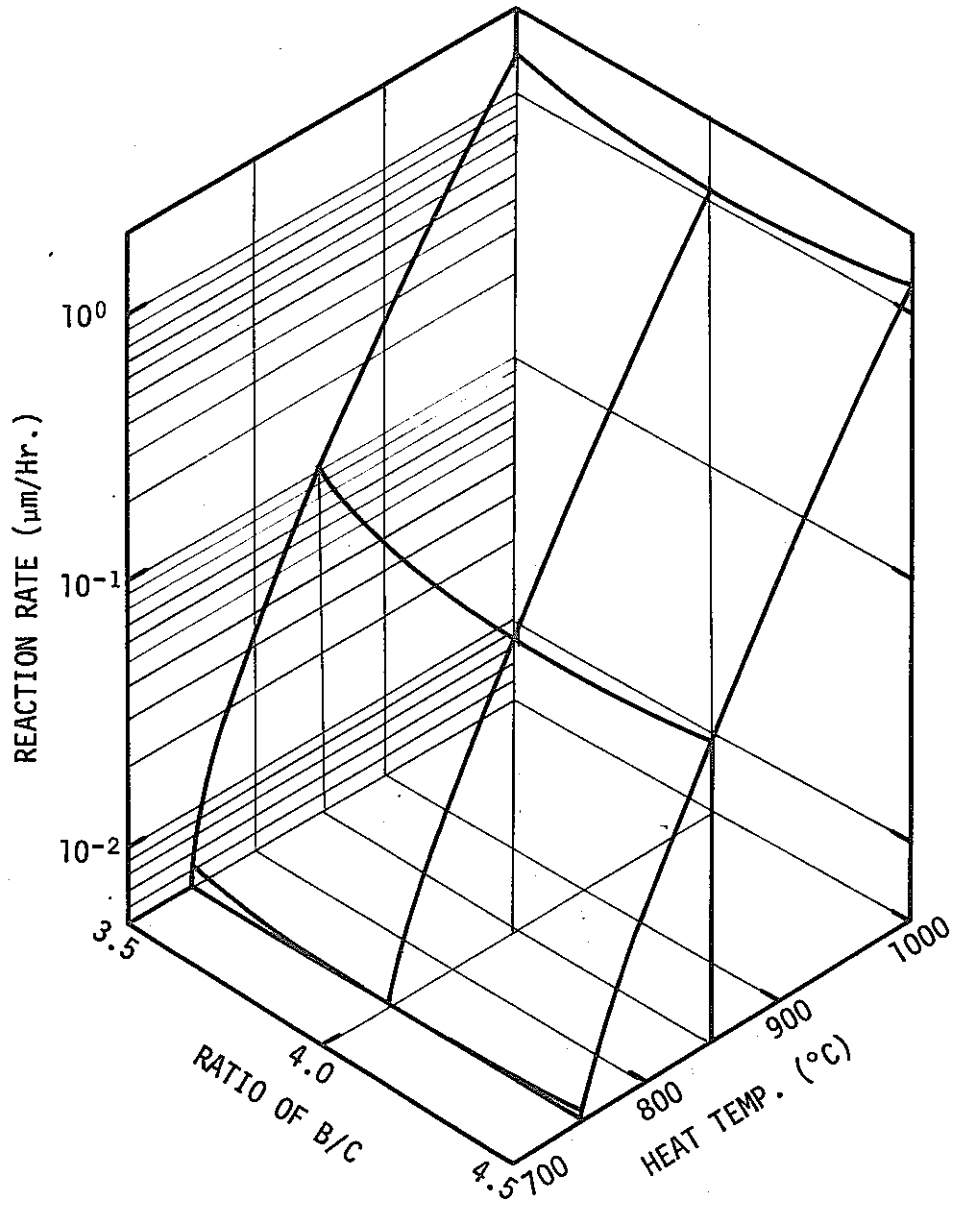


FIG. 16 REACTION RATES OF BORON-CARBIDE WITH SUS316

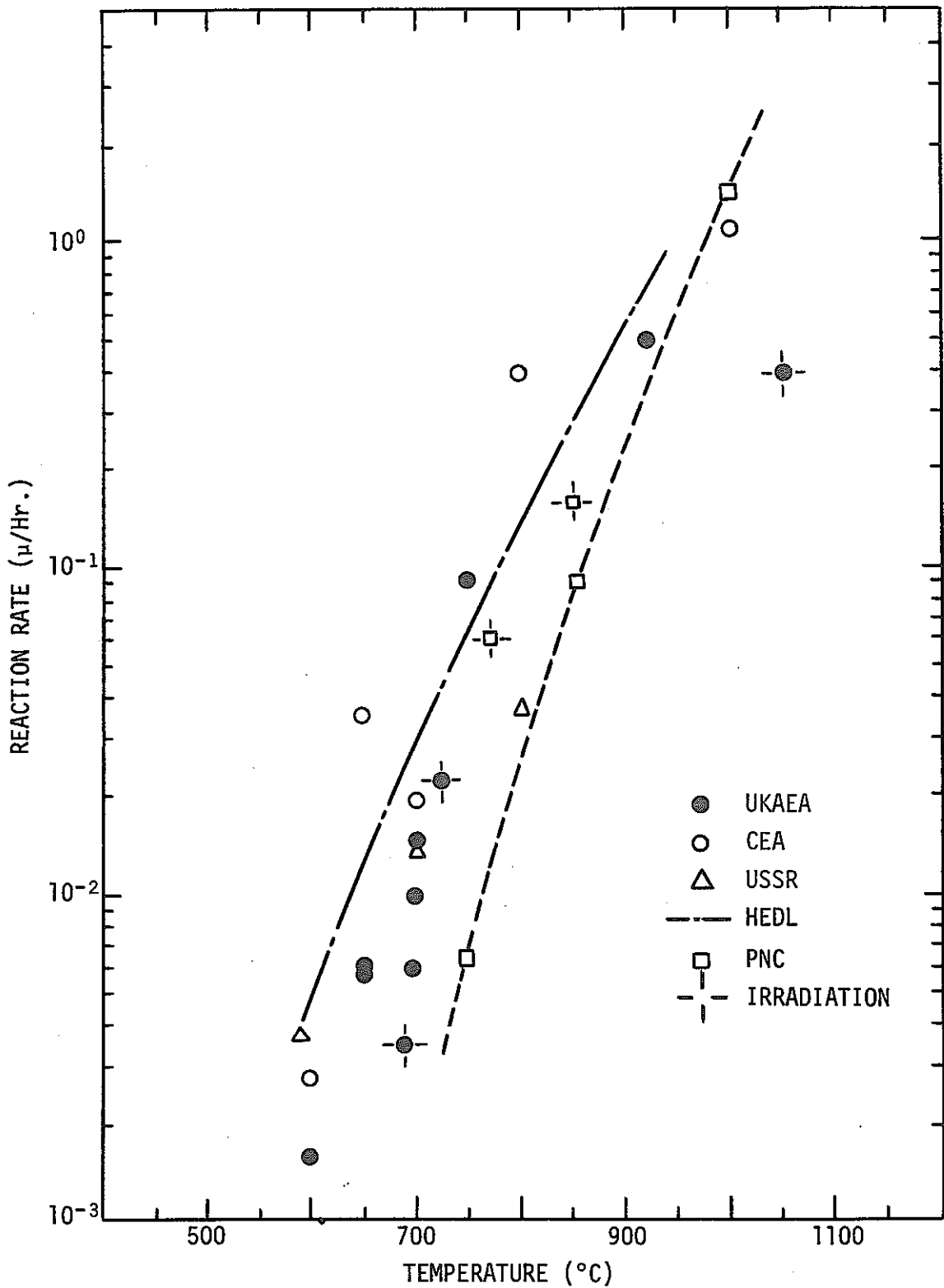
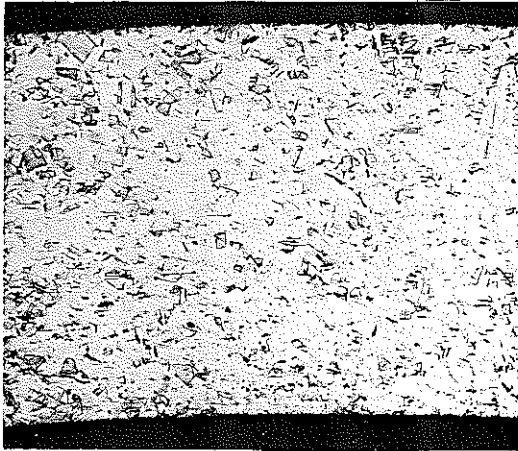


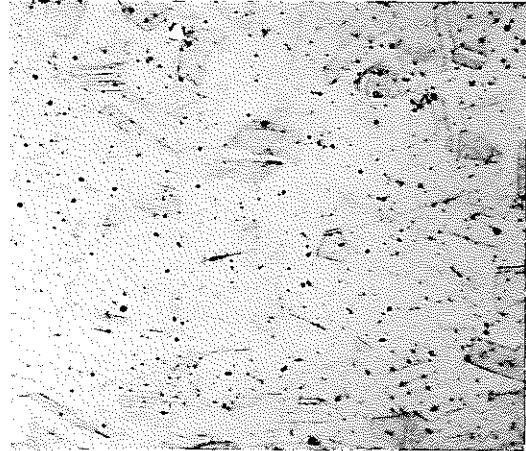
FIG. 17 COMPARISON OF REACTION RATE BETWEEN PNC RESULTS AND FOREIGN DATA

MICROSTRUCTURE

TRANSVERSE

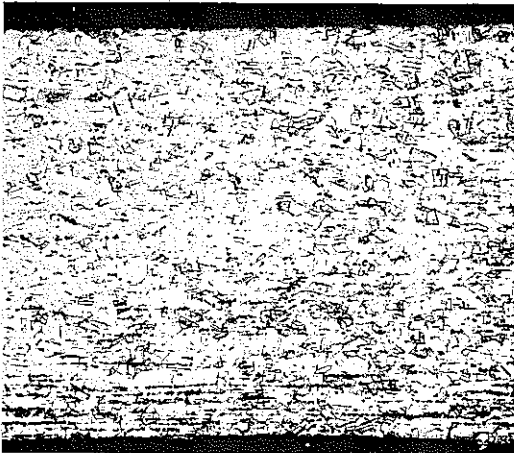


100 μ



25 μ

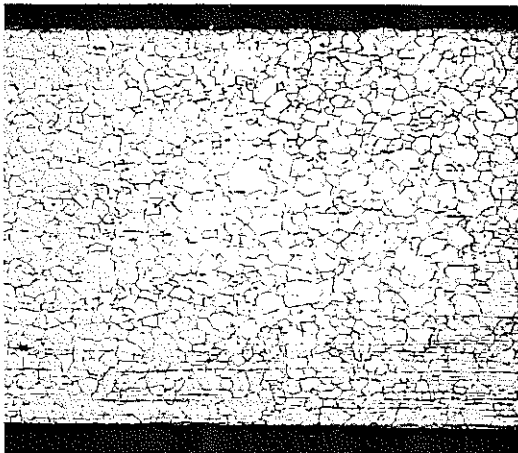
LONGITUDINAL



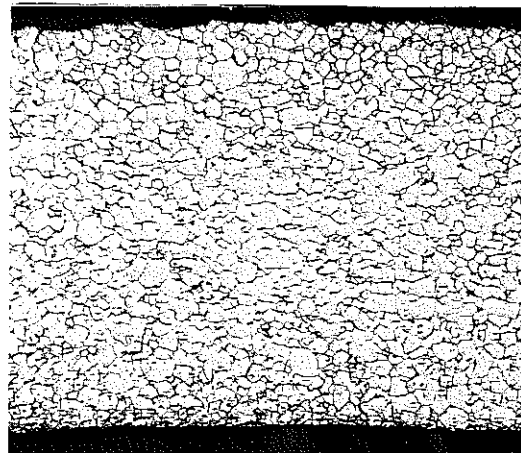
LONGITUDINAL

GRAIN SIZE

TRANSVERSE



100 μ

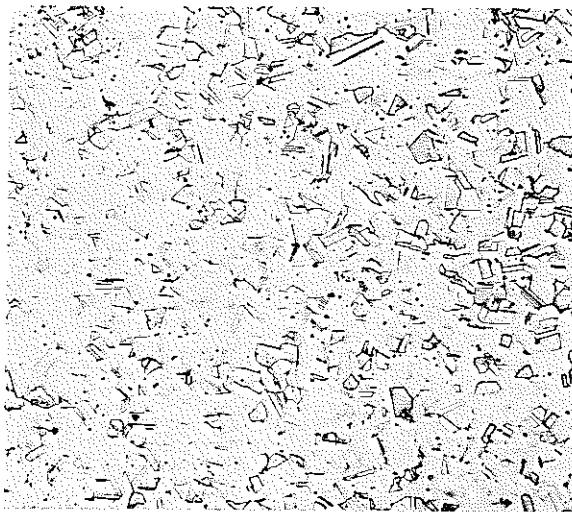


ASTM NO. 8.5

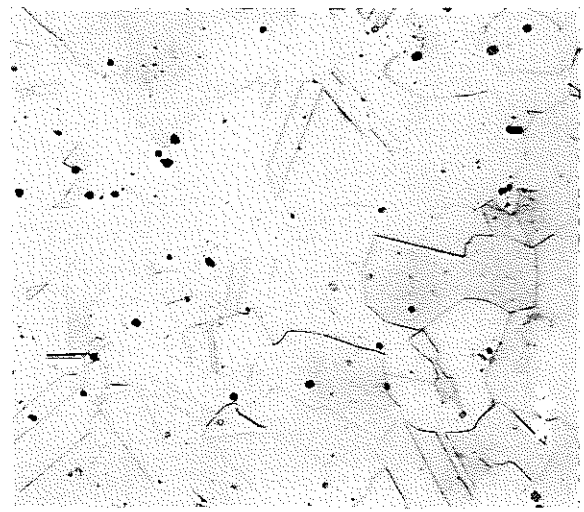
ASTM NO. 8.5

PHOTO 1 MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULES (AS-RECEIVED)

MICROSTRUCTURE

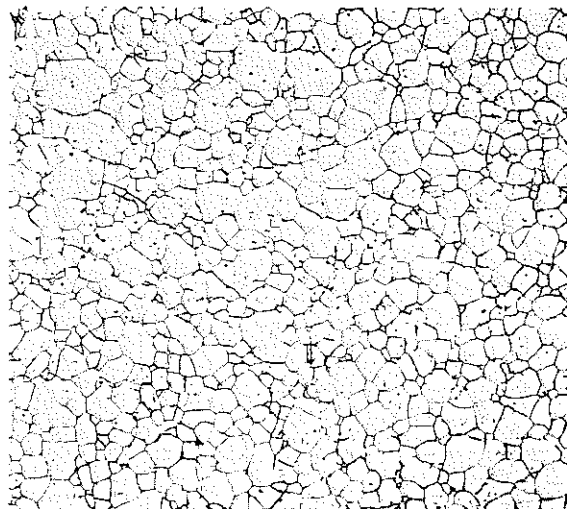


100 μ



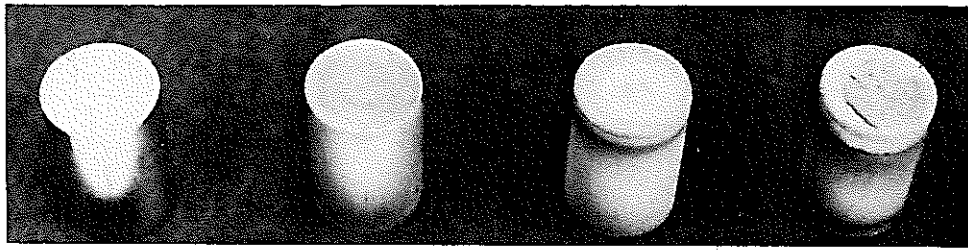
25 μ

GRAIN SIZE



ASTM NO. 7.5 100 μ

PHOTO 2 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER (AS-RECEIVED)



AS-RECEIVED

750°C
X
5000HR.

850°C
X
5000HR.

1000°C
X
500HR.

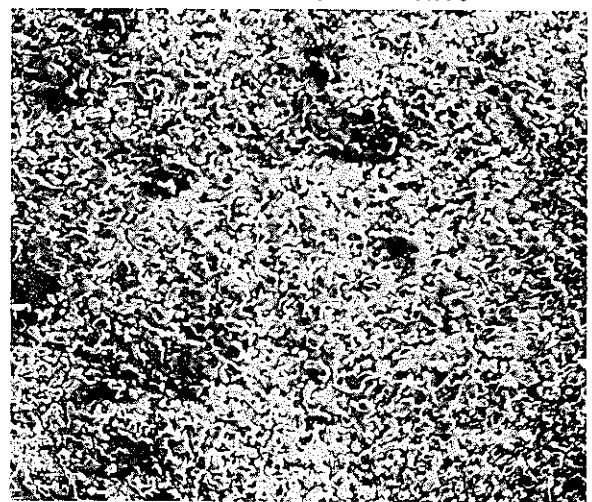
AFTER HEATED

AFTER 750°Cx5000HR.

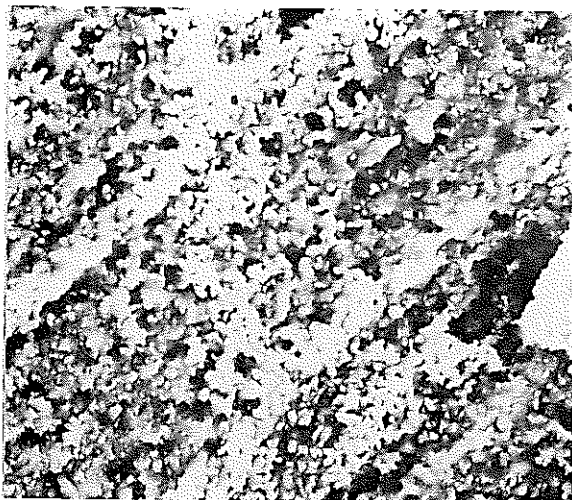


40µm

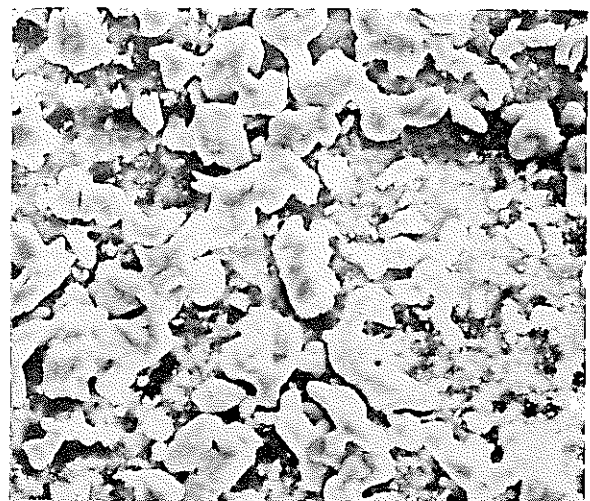
AFTER 850°Cx5000HR.



40µm



3µm



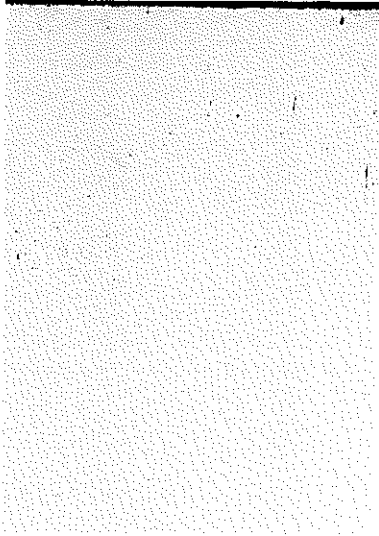
10µm

PHOTO 3 SPACER SURFACE AFTER HEATED, IN CONTACT WITH $B_{3.5}C$ PELLETT

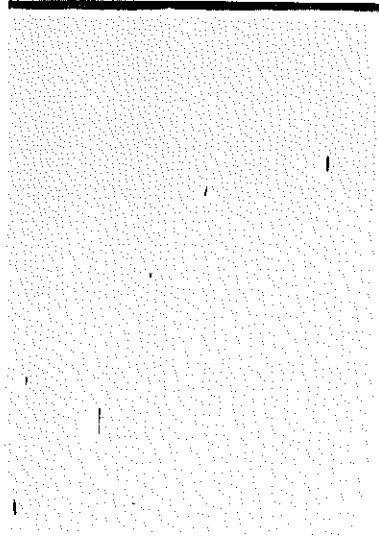
550°C-1000HR.

AS POLISHED

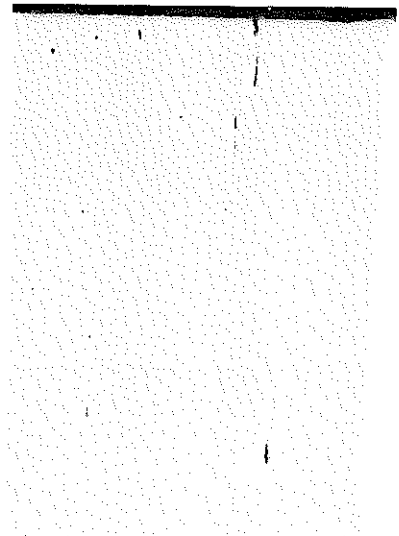
$B_{3.5}C$



B_4C



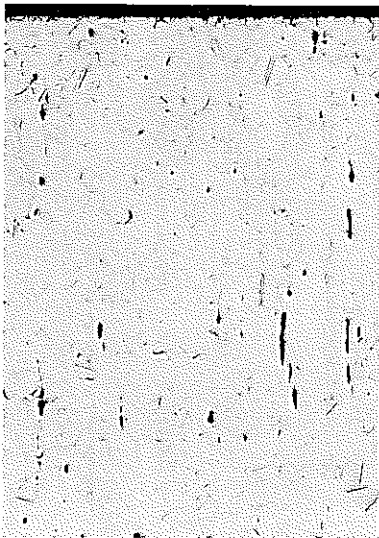
$B_{4.5}C$



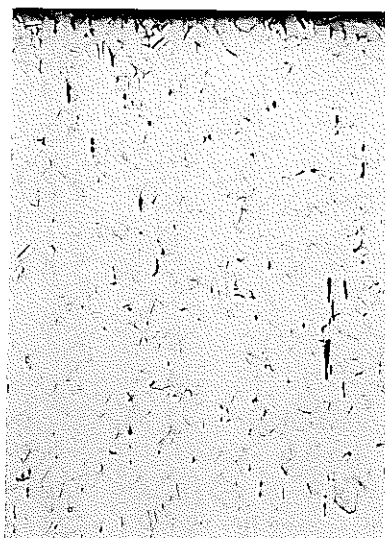
100μ

ETCHED

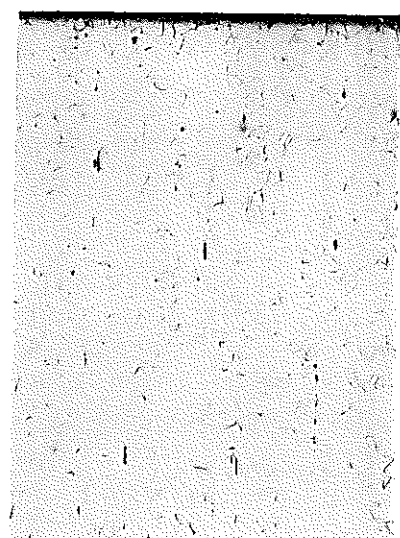
$B_{3.5}C$



B_4C



$B_{4.5}C$



100μ

PHOTO 4 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

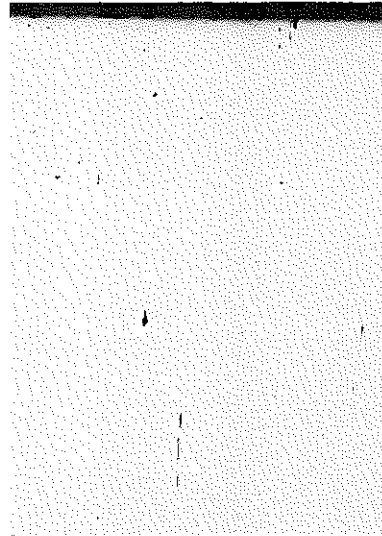
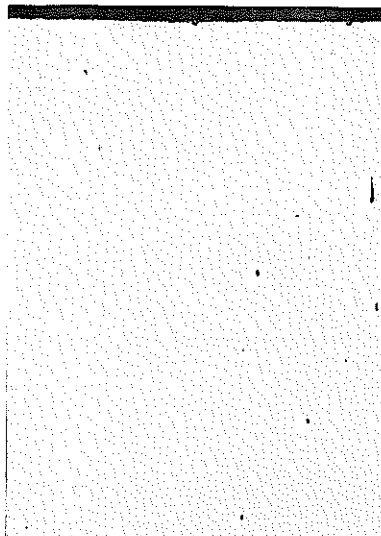
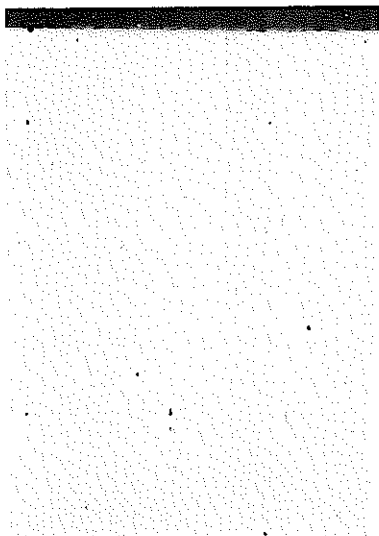
550°C-5000HR.

AS POLISHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



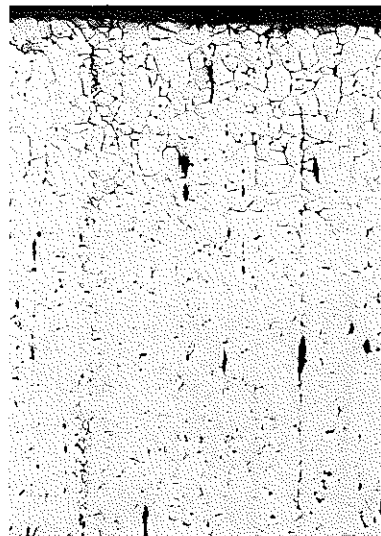
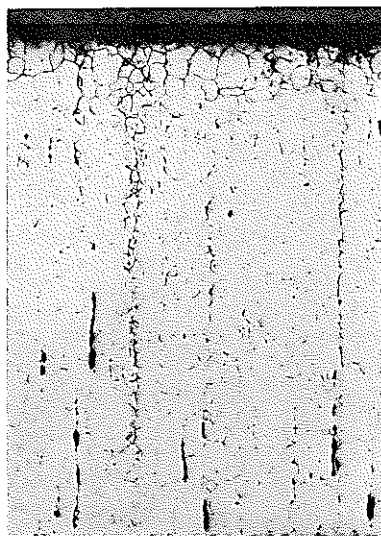
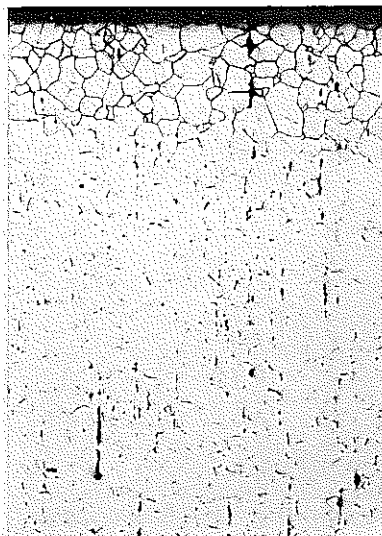
100μ

ETCHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



100μ

PHOTO 5 MICROGRAPHS OF SUS3L6 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETS

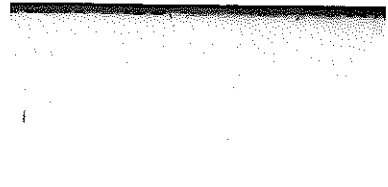
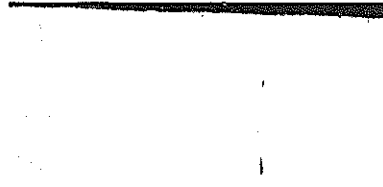
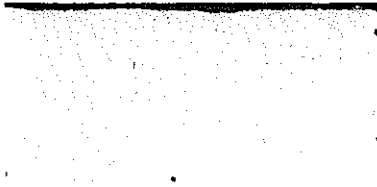
650°C-1000HR.

AS POLISHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



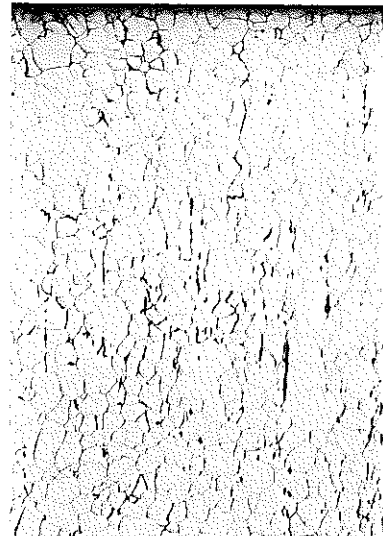
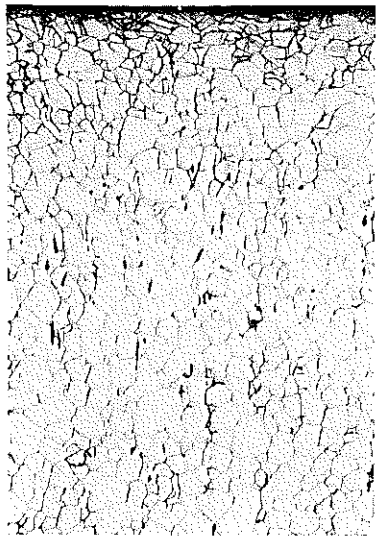
100μ

ETCHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



100μ

PHOTO 6 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETT

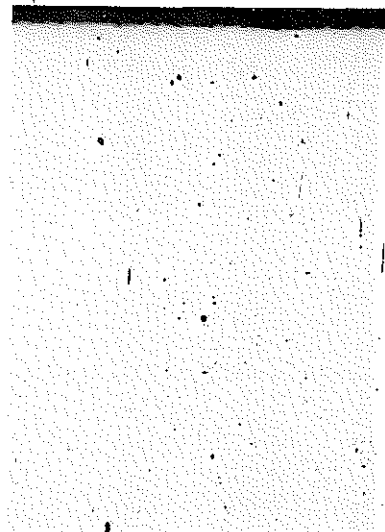
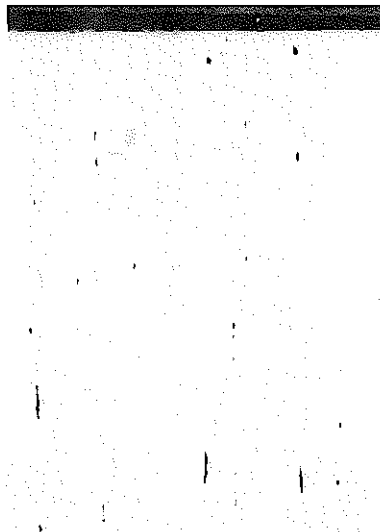
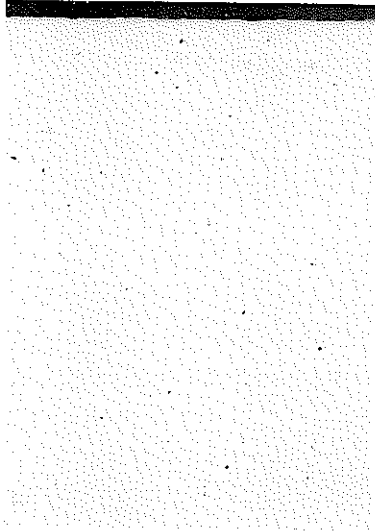
650°C-5000HR.

AS POLISHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



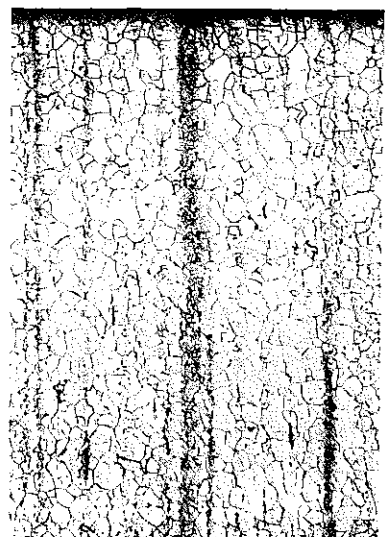
100μ

ETCHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



100μ

PHOTO 7 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETS

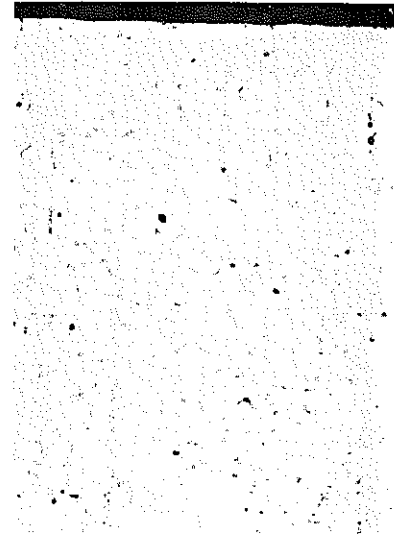
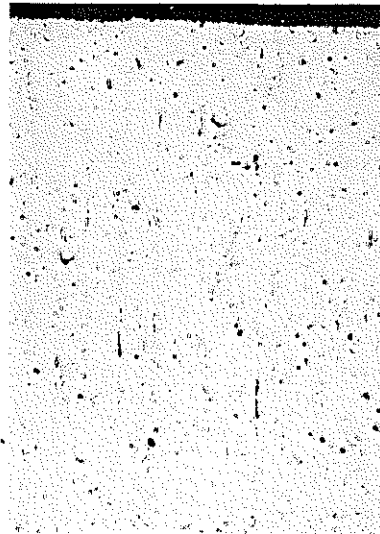
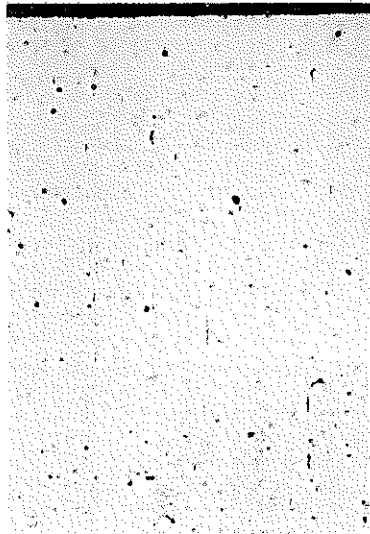
750°C-500Hr.

AS POLISHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



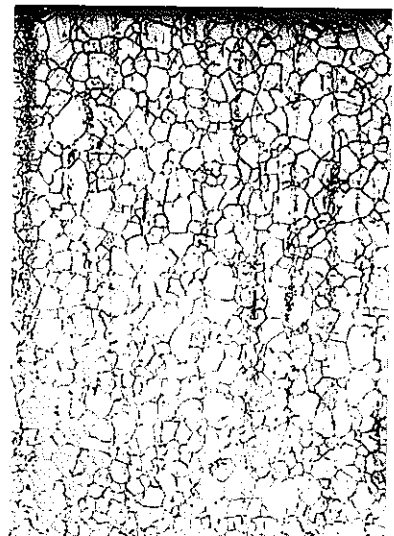
100μ

ETCHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



100μ

PHOTO 8 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETS

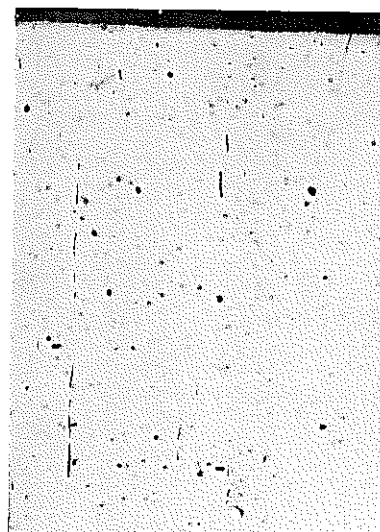
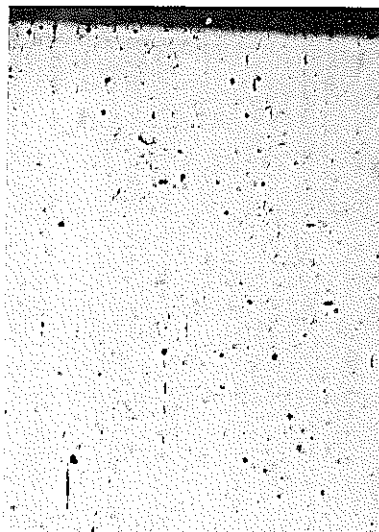
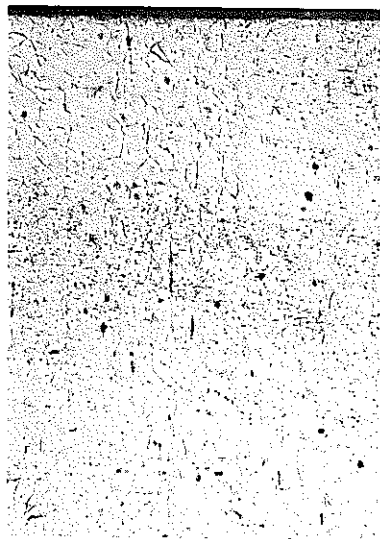
750°C-1000HR.

AS POLISHED

B_{3.5}C

B₄C

B_{4.5}C



100μ

ETCHED

B_{3.5}C

B₄C

B_{4.5}C



100μ

PHOTO 9 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETT

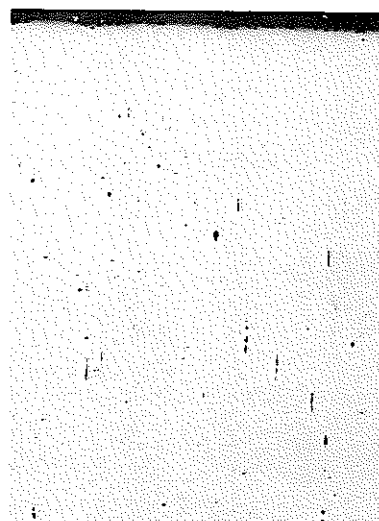
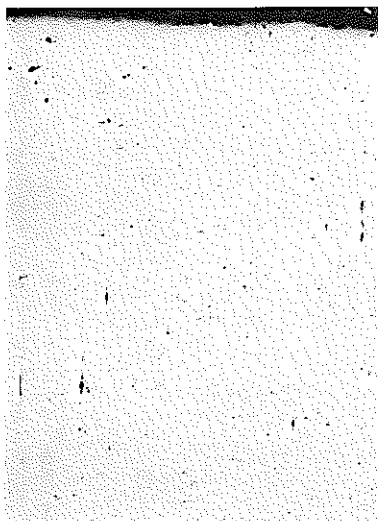
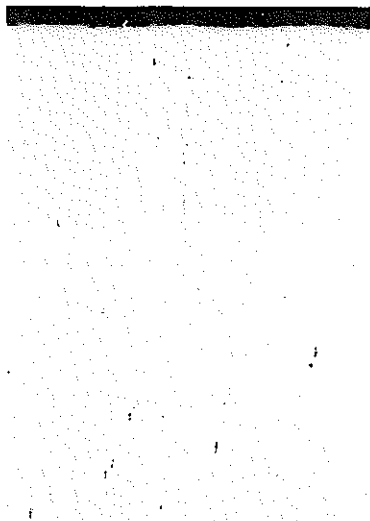
750°C-5000HR.

AS POLISHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



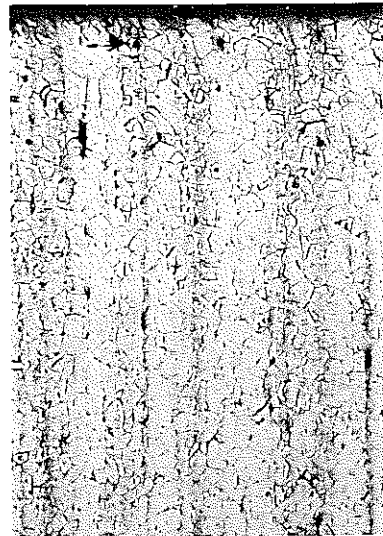
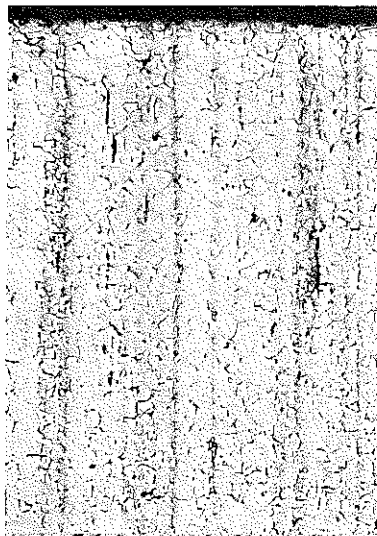
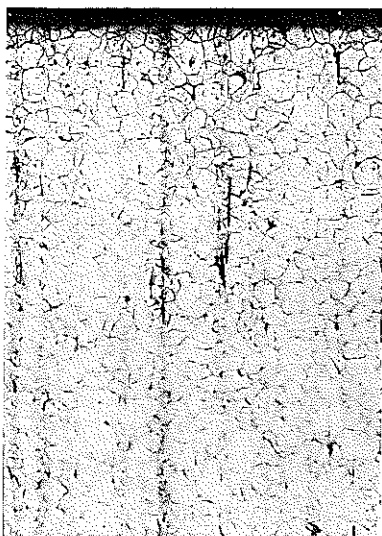
100μ

ETCHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



100μ

PHOTO 10 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETS

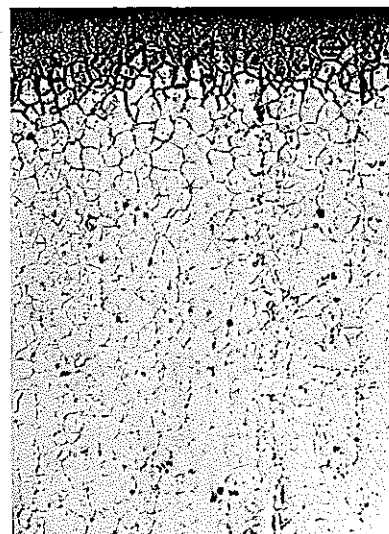
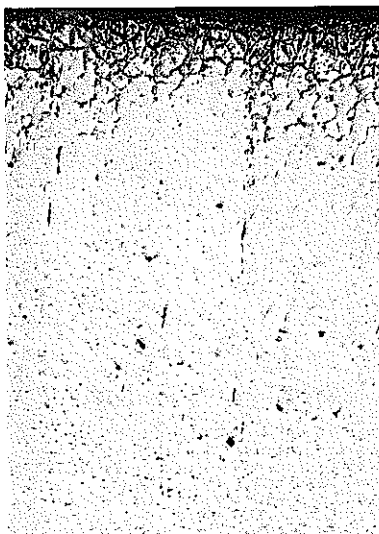
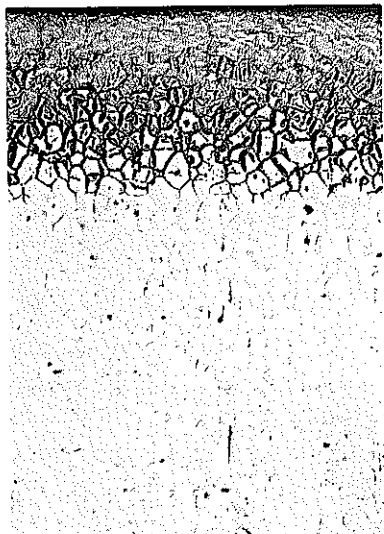
850°C-500HR.

AS POLISHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



ETCHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$

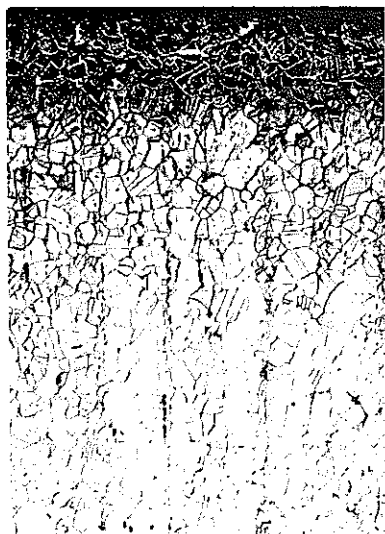


PHOTO 11 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETS

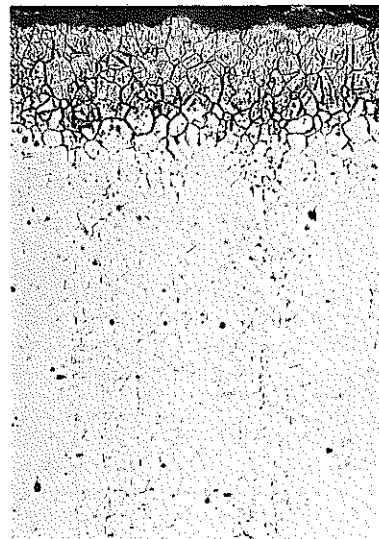
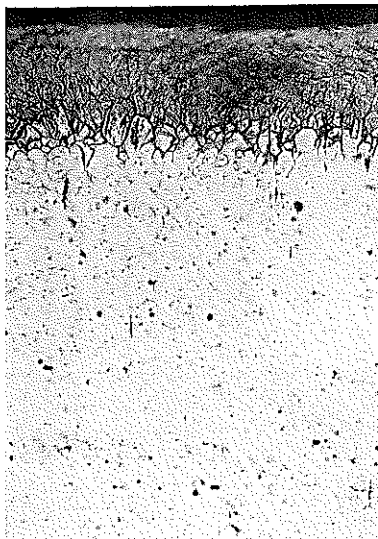
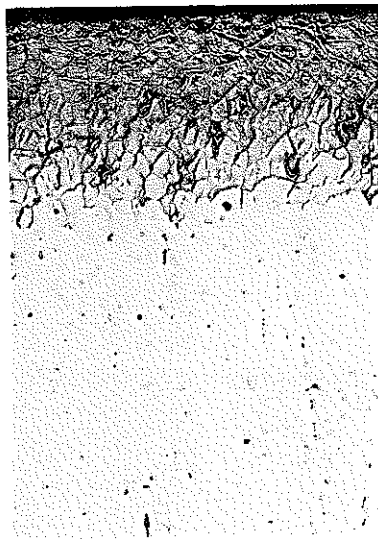
850°C-1000HR.

AS POLISHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



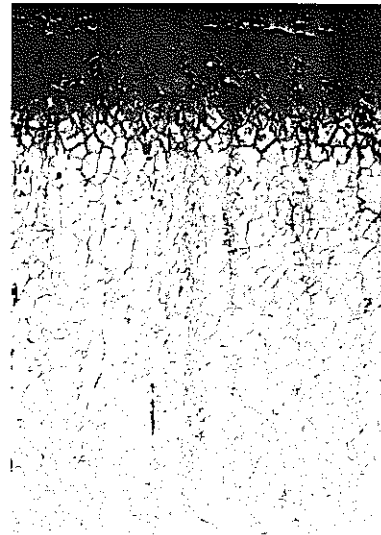
100μ

ETCHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



100μ

PHOTO 12 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

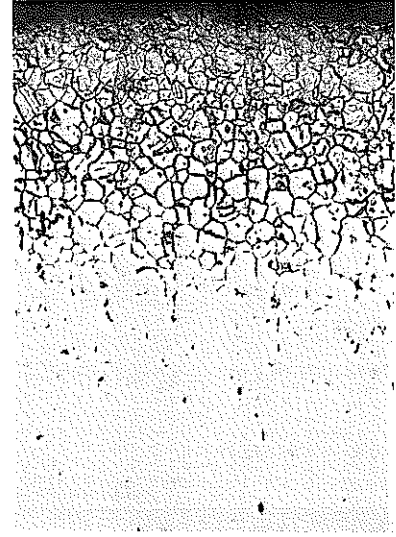
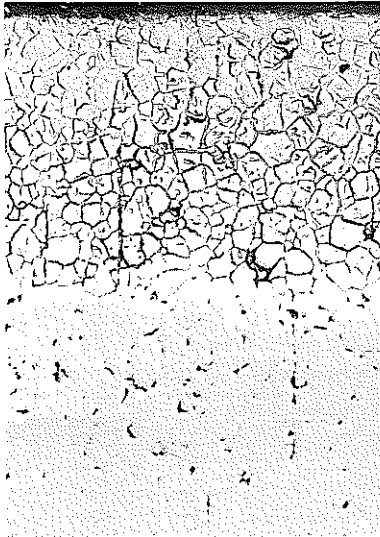
850°C-5000HR.

AS POLISHED

B_{3.5}C

B₄C

B_{4.5}C



100μ

ETCHED

B_{3.5}C

B₄C

B_{4.5}C



100μ

PHOTO 13 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETS

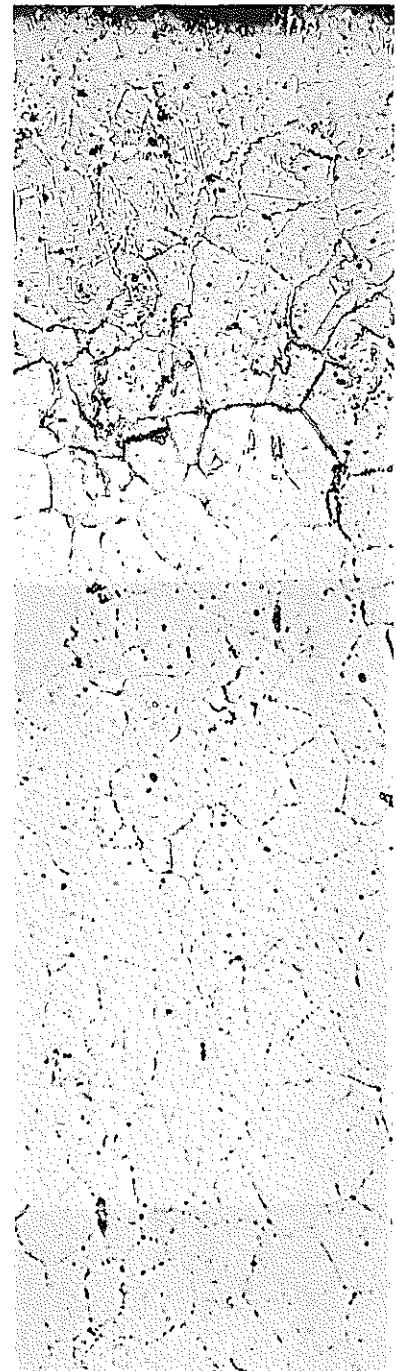
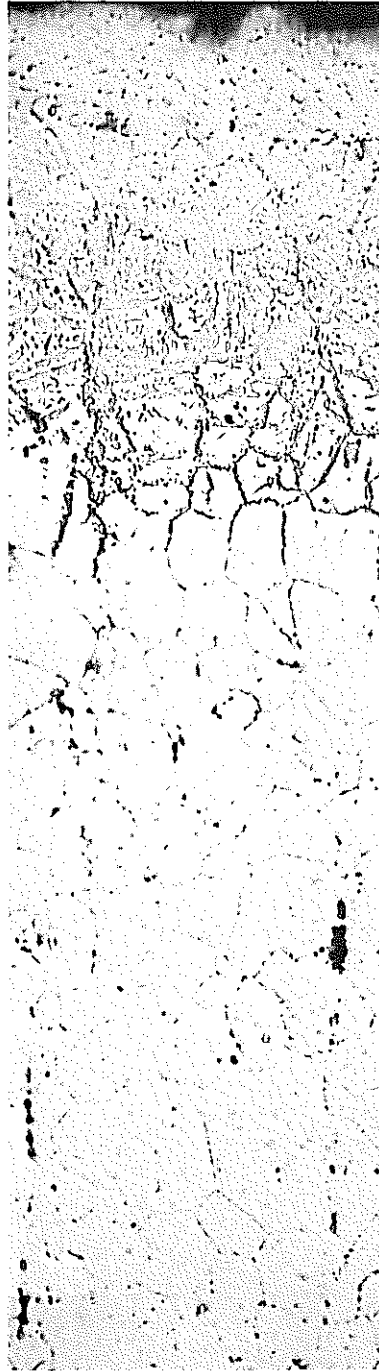
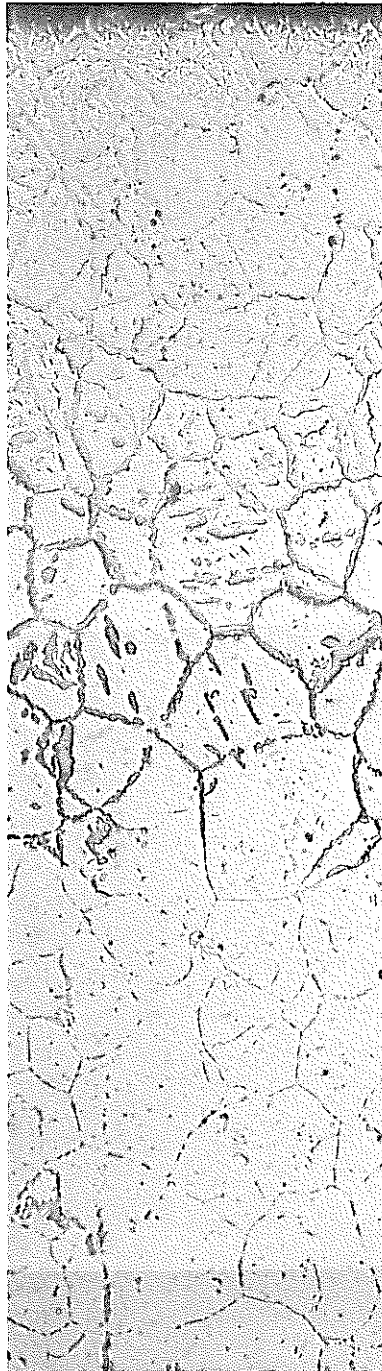
850°C-1000Hr.

AS POLISHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



25μ

PHOTO 14 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETS

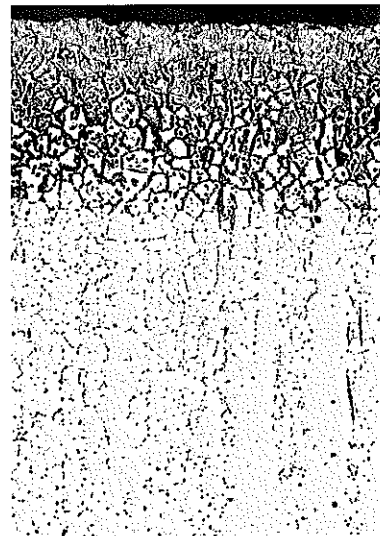
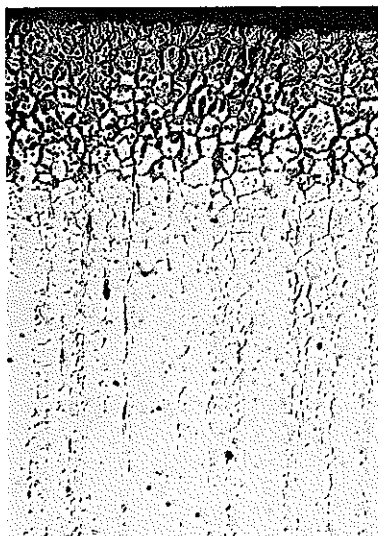
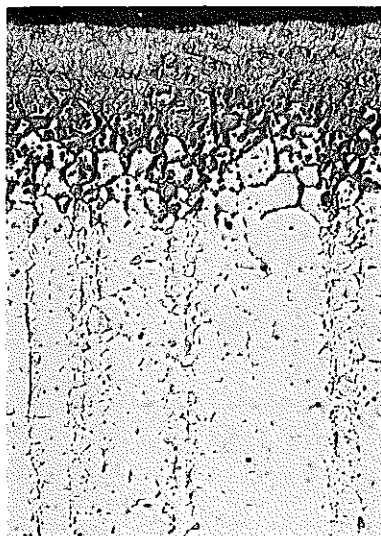
1000°C-100HR.

AS POLISHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



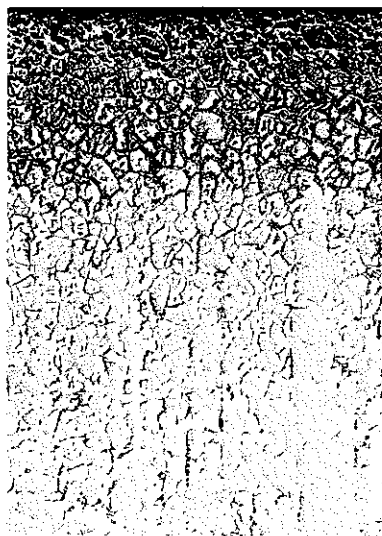
100μ

ETCHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



100μ

PHOTO 15 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETS

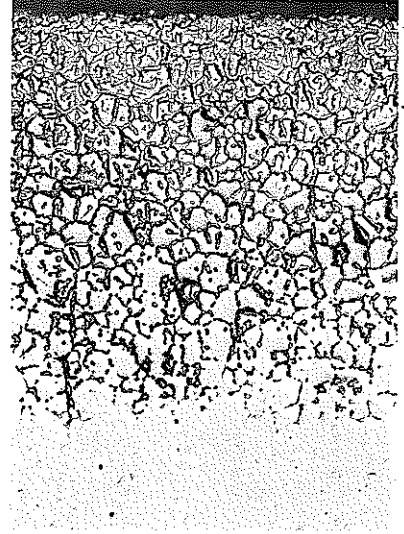
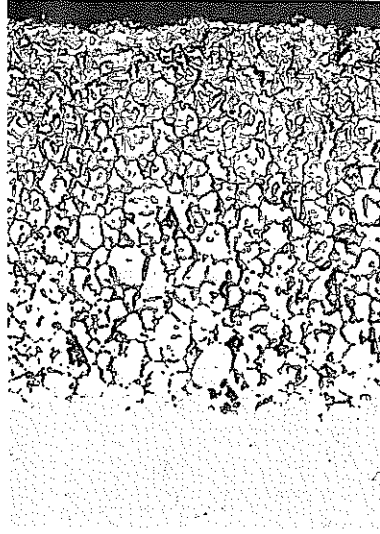
1000°C-500HR.

AS POLISHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



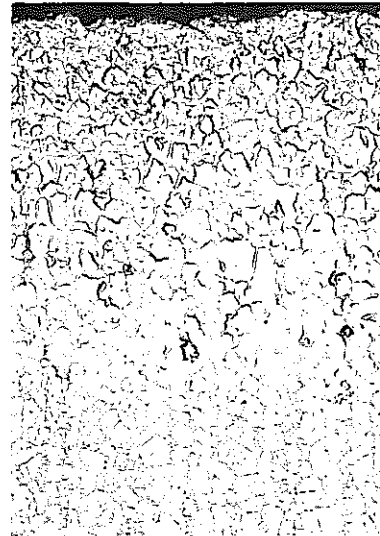
100 μ

ETCHED

$B_{3.5}C$

B_4C

$B_{4.5}C$



100 μ

PHOTO 16 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, WITH BORON-CARBIDE PELLETT

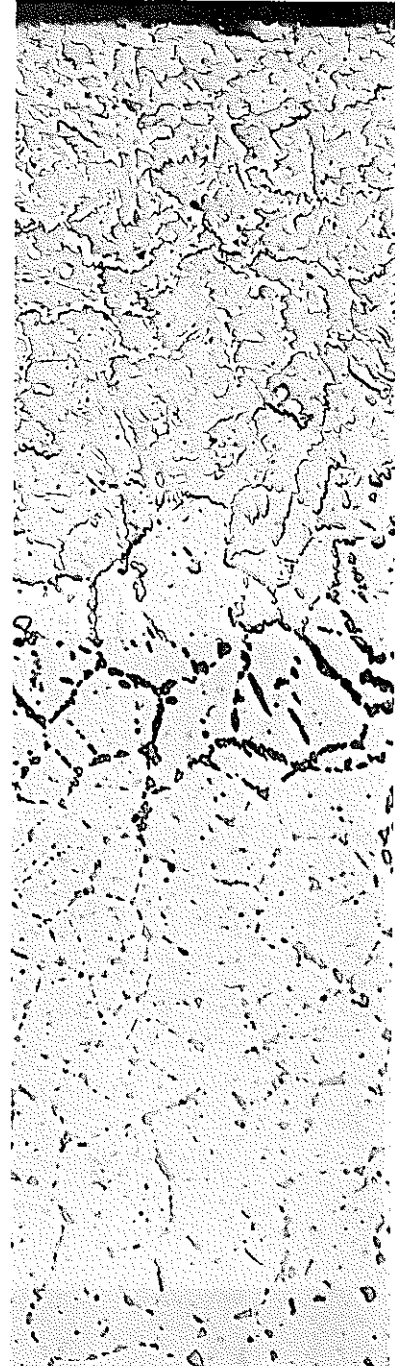
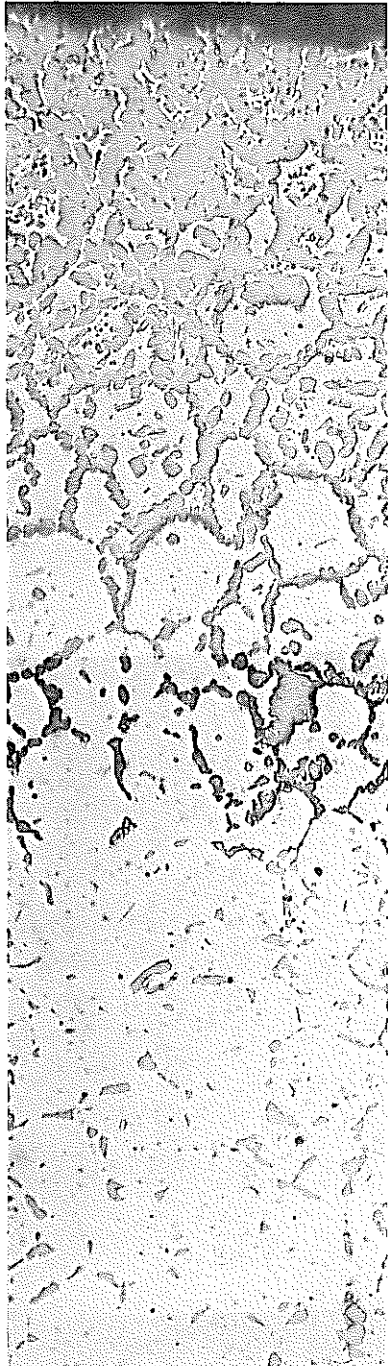
1000°C-100HR.

AS POLISHED

B_{3.5}C

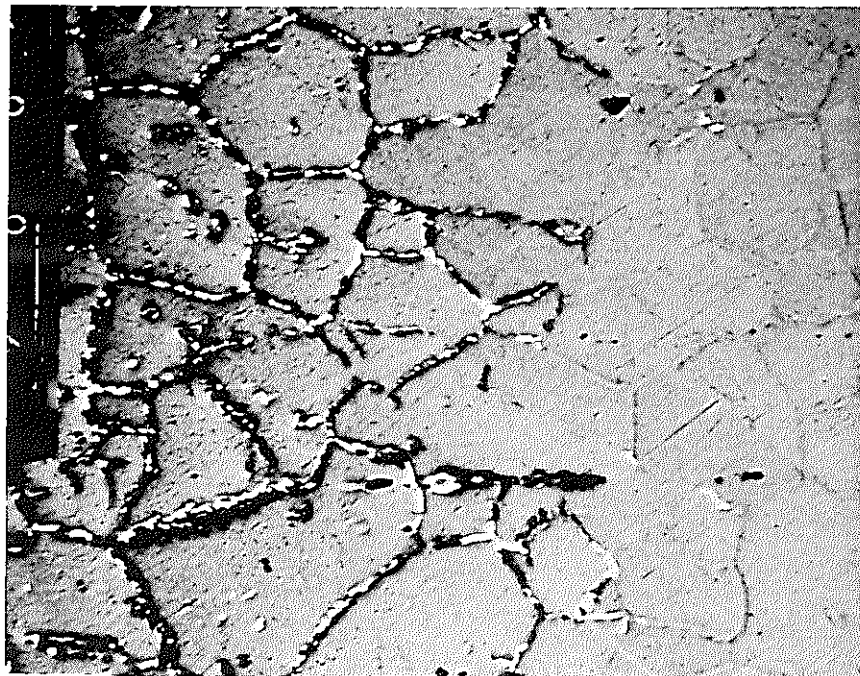
B₄C

B_{4.5}C



25μ

PHOTO 17 MICROGRAPHS OF SUS316 SPACER AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

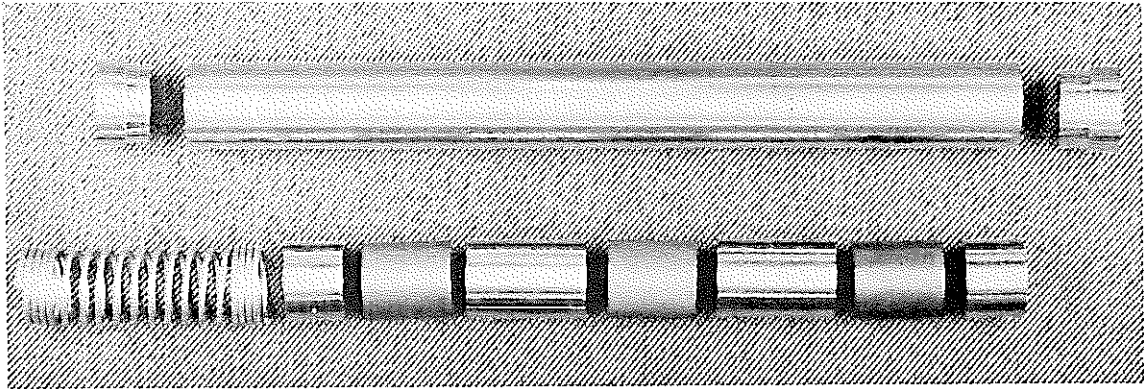


B_4C — \times — SUS316

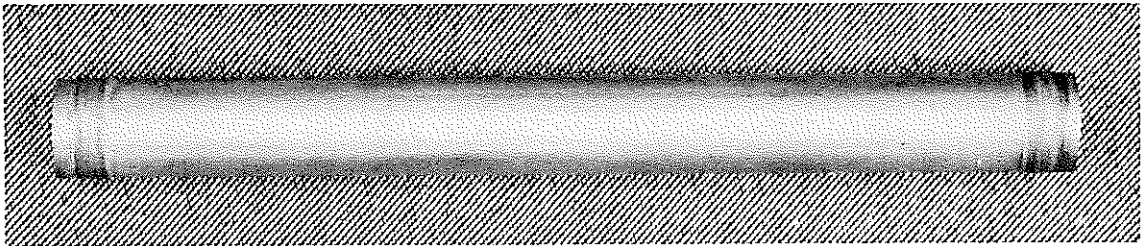
10 μ

PHOTO 18: COMPOSITION-IMAGE OF SUS316 SPACER AFTER 850°C-500HRS, HEATED, IN CONTACT WITH B_4C PELLETT.

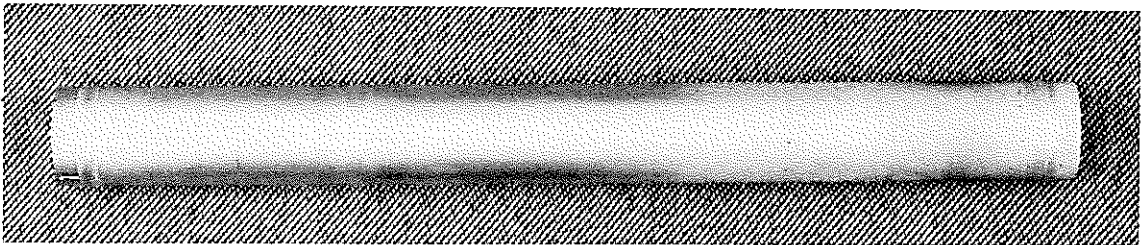
AS RECEIVED (BORON-CARBIDE PELLETS & PIN PARTS)



750°C-5000HR. HEATED



850°C-5000HR. HEATED



1000°C-500HR. HEATED

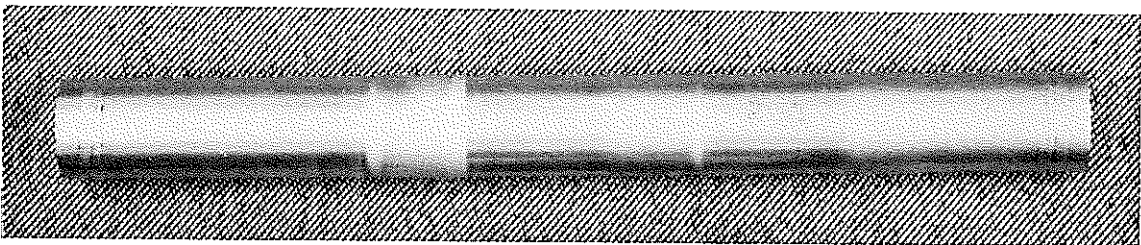
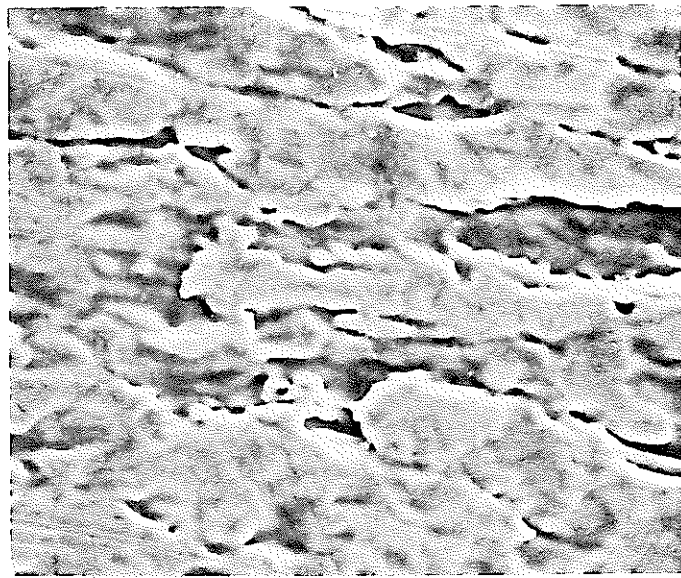


PHOTO 19 APPEARANCE OF CAPSULE AFTER HEAT TREATMENT

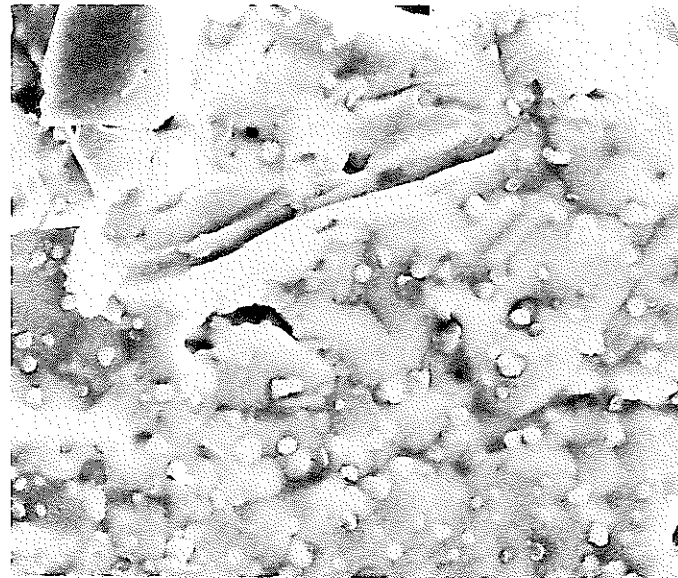


IN CONTACT WITH $B_{3.5}C$ 40µm

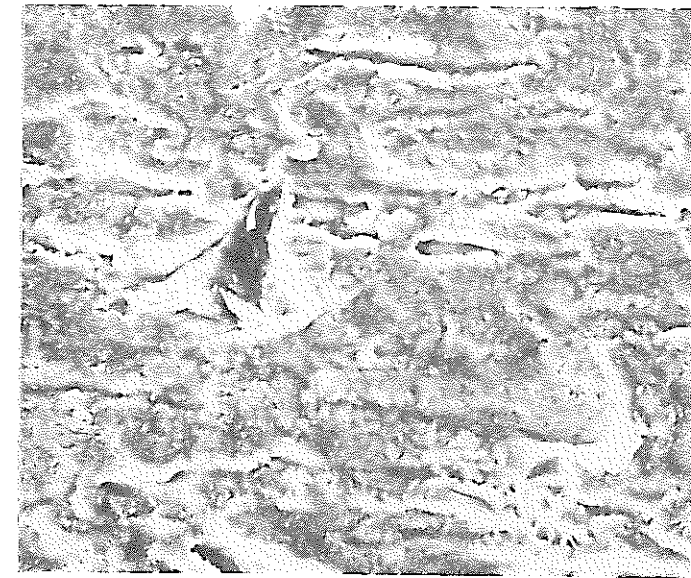
AS-RECEIVED



10µm



3µm



10µm

PHOTO 20 CAPSULE INNER SURFACE AFTER $750^{\circ}C \times 5000HR.$ HEATED IN CONTACT WITH $B_{3.5}C$ PELLETT

**この頁は PDF 化されていません。
内容の閲覧が必要な場合は、技術資料管理
担当箇所を参照して下さい。**

750°C-5000hr.

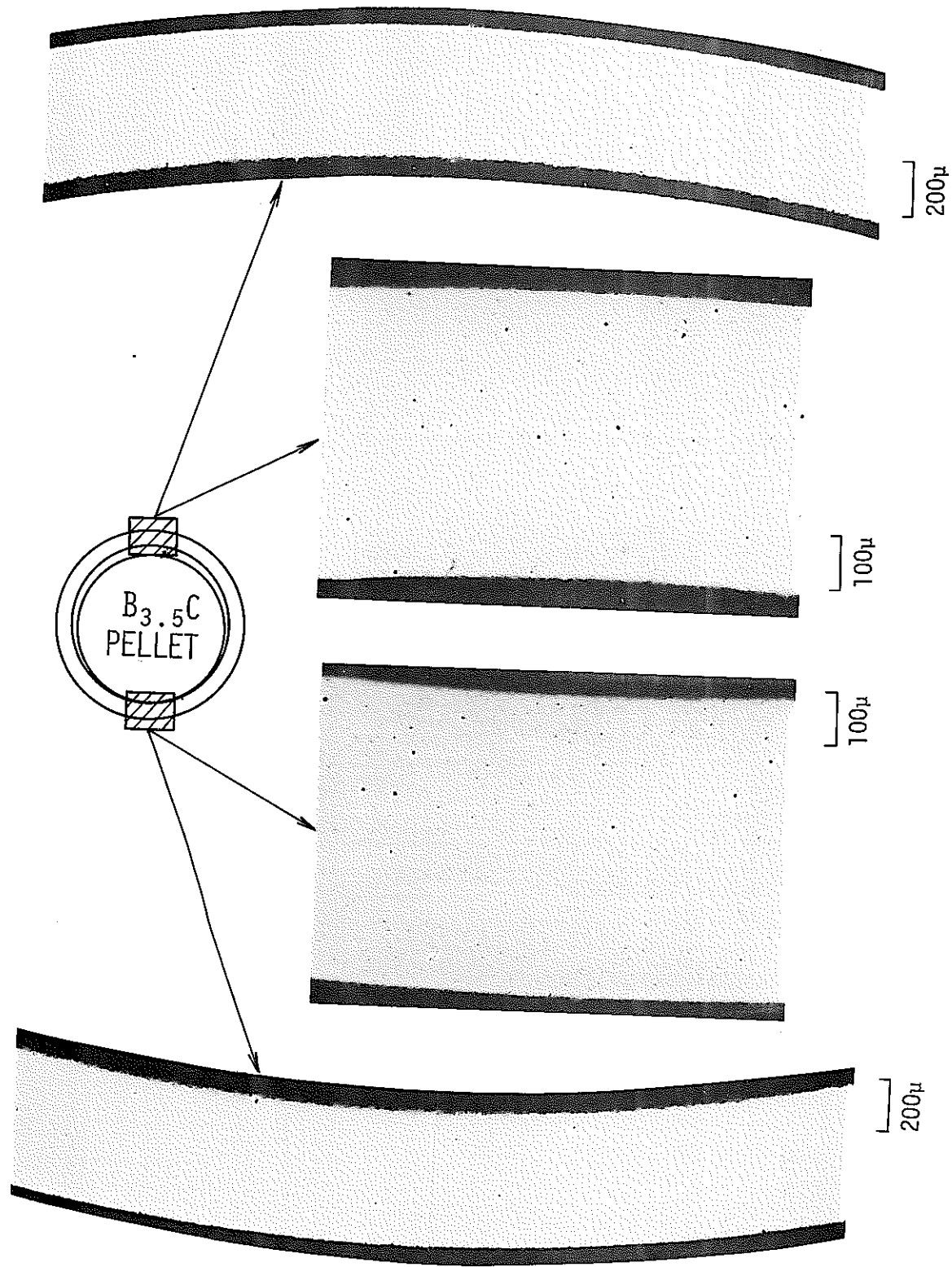


PHOTO 22 MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULE'S TRANSVERSE SECTION AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

750°C-5000Hr.

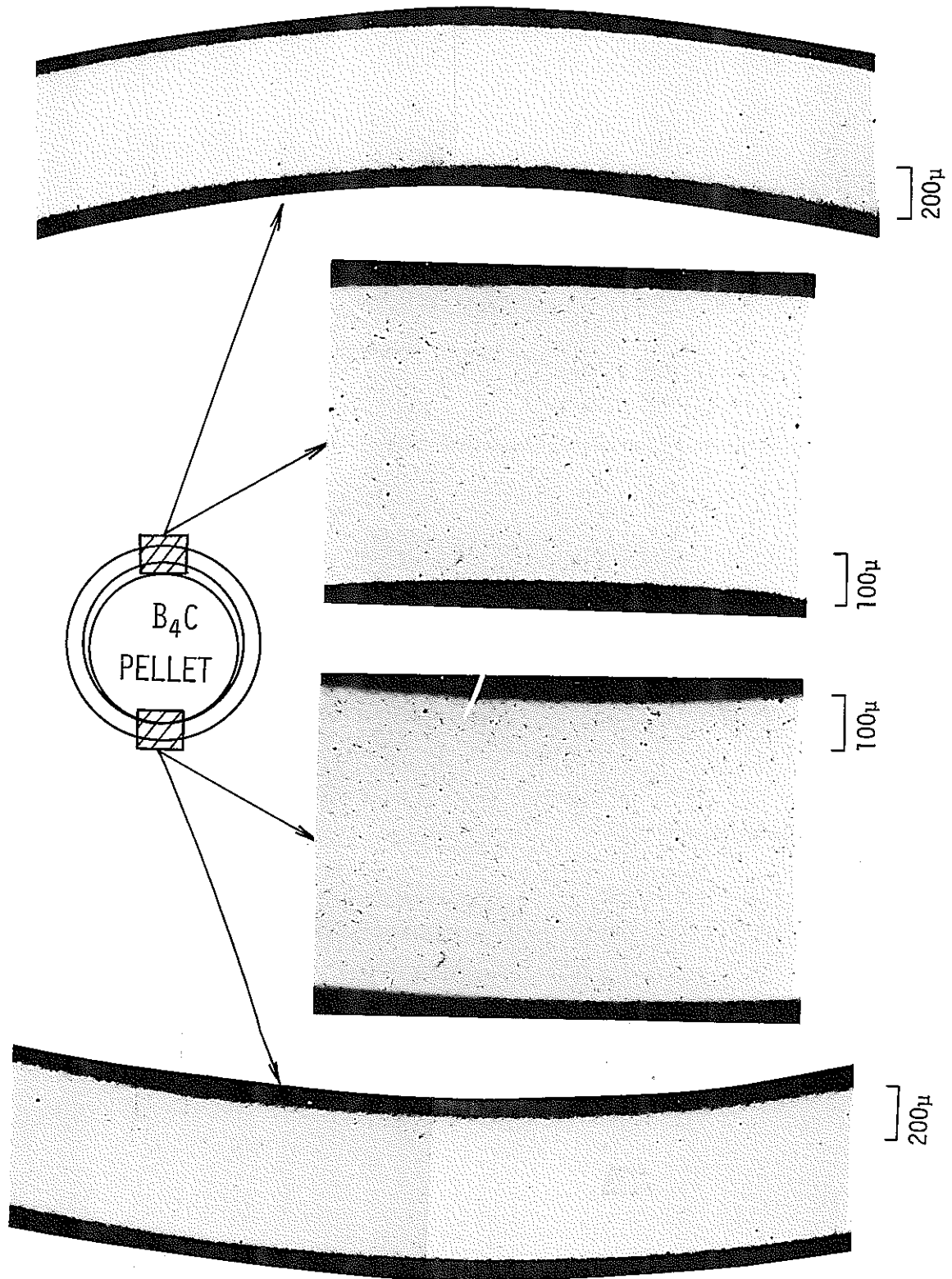


PHOTO 23 MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULE'S TRANSVERSE SECTION AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

750°C-5000HR.

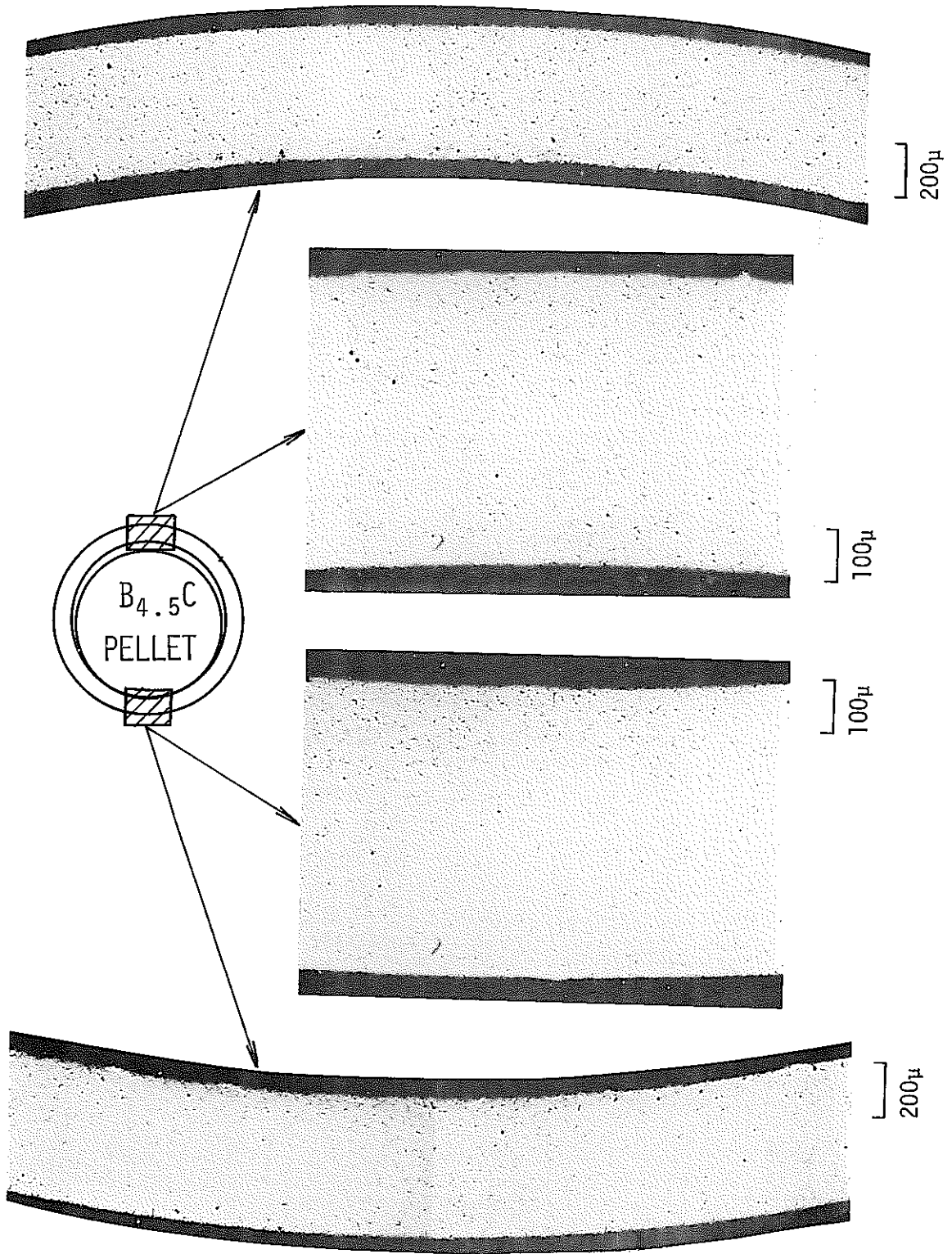


PHOTO 24 MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULE'S TRANSVERSE SECTION AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

850°C-5000HR.

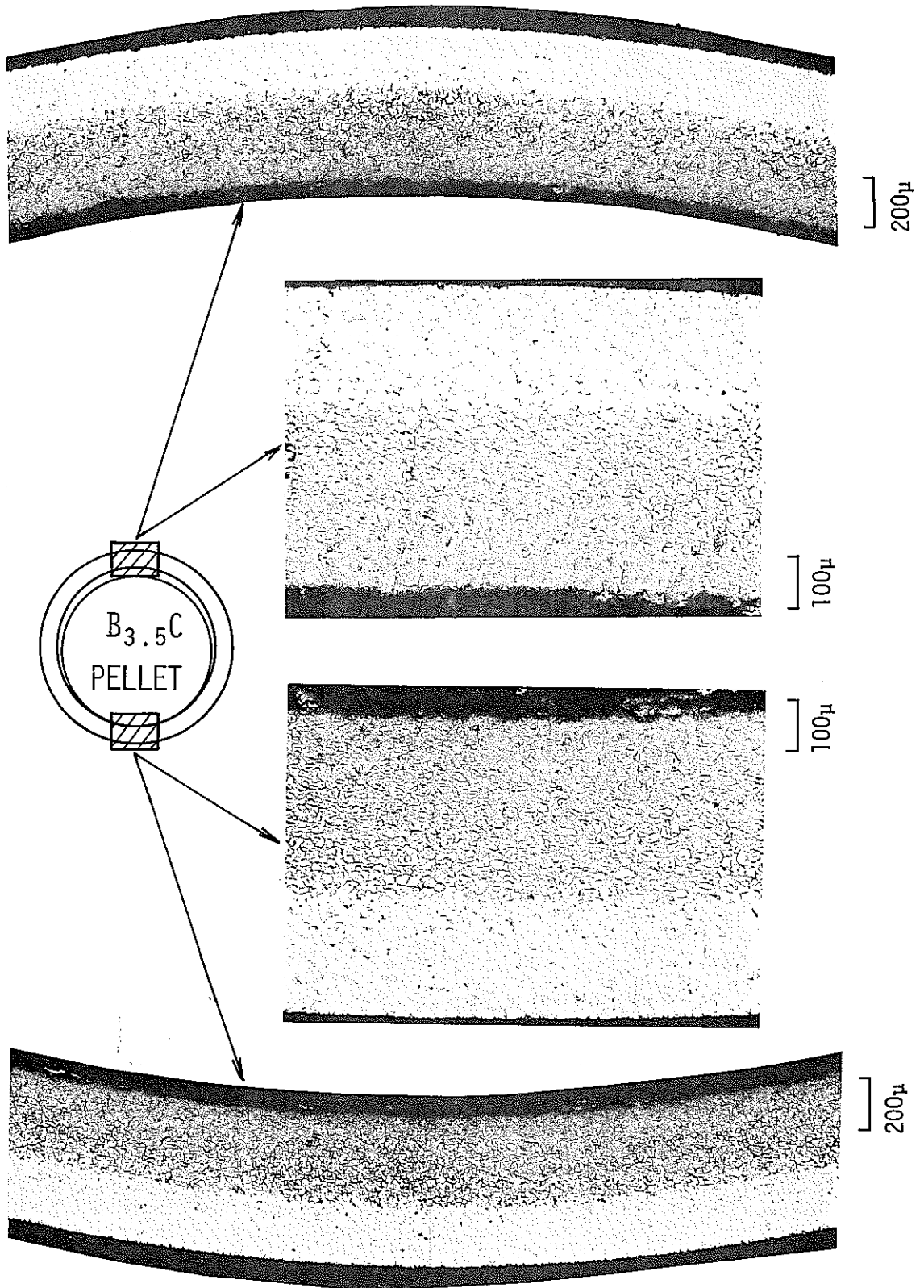


PHOTO 25 MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULE'S TRANSVERSE SECTION AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETT

850°C-5000HR.

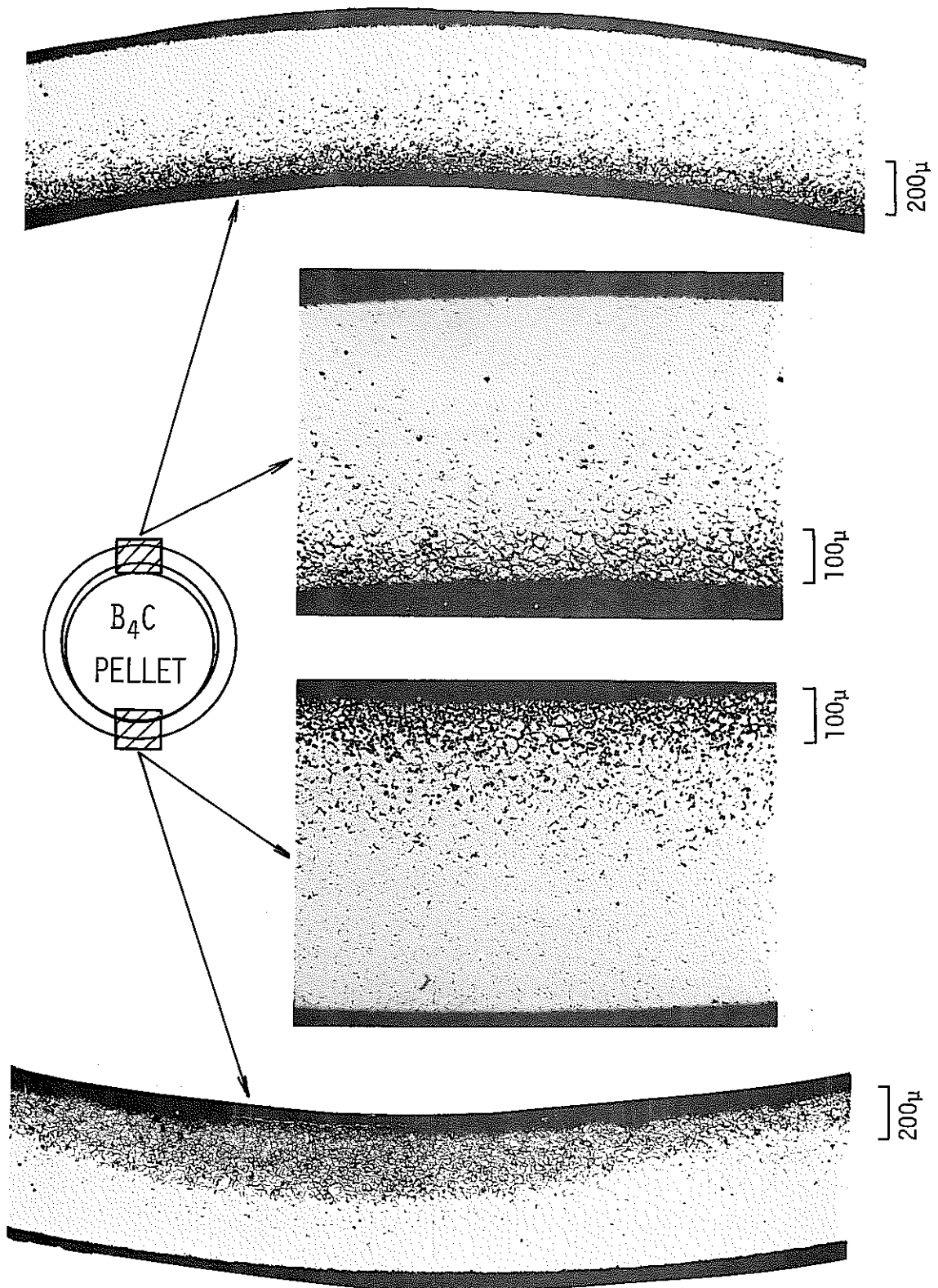


PHOTO 26 MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULE'S TRANSVERSE SECTION AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

850°C-5000Hr.

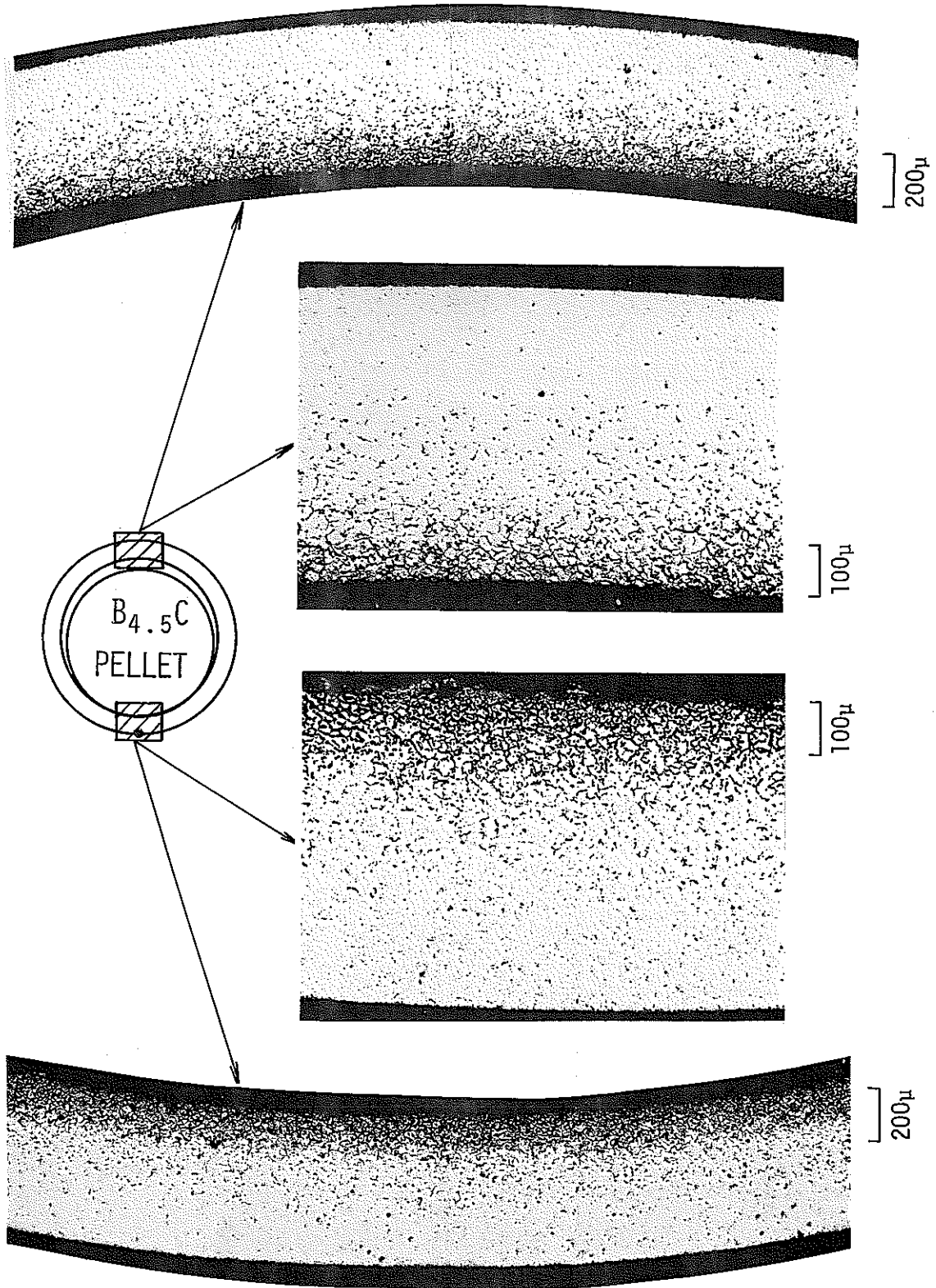


PHOTO 27 MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULE'S TRANSVERSE SECTION AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETT

1000°C-100HR.

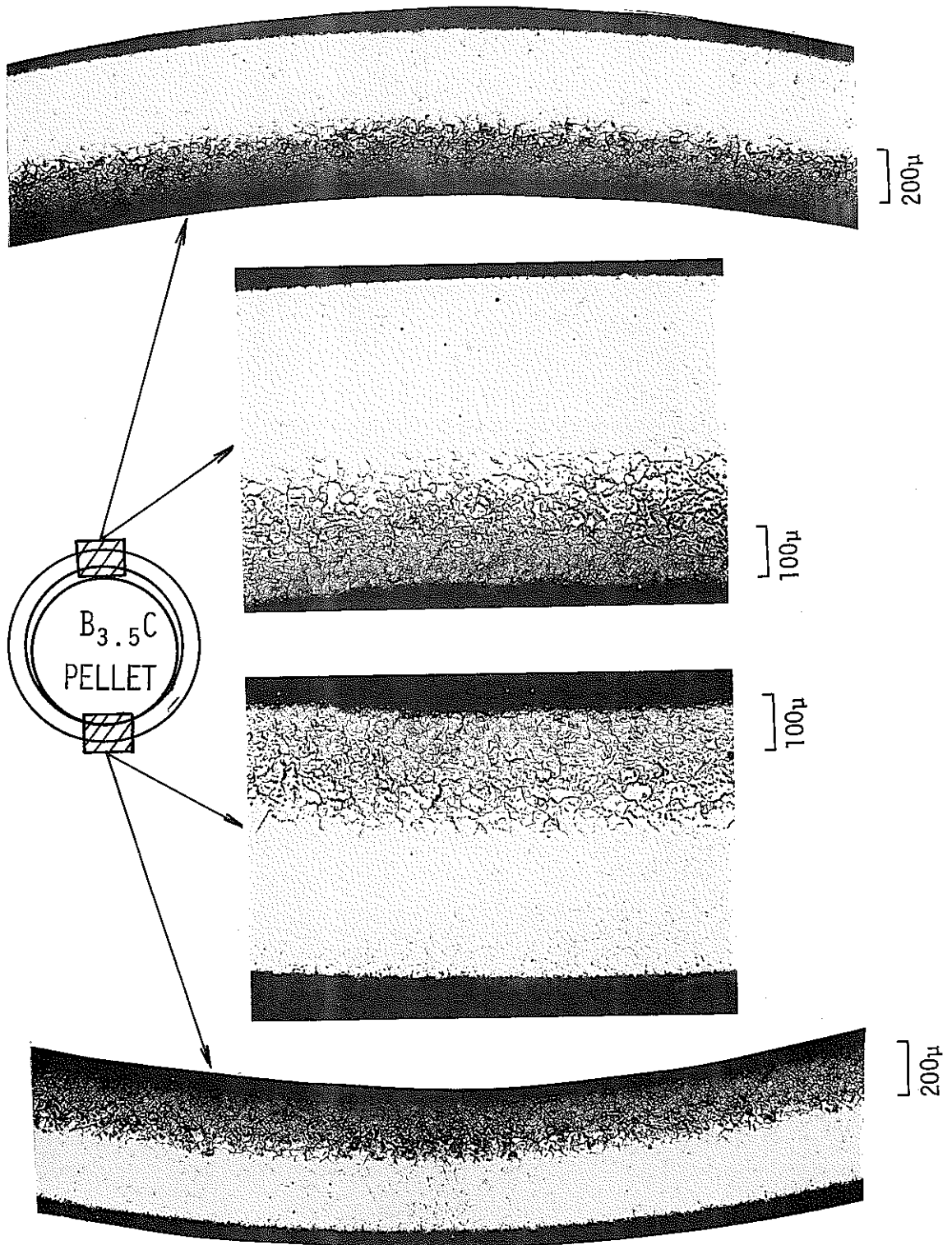


PHOTO 28 MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULE'S TRANSVERSE SECTION AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

1000°C-100HR.

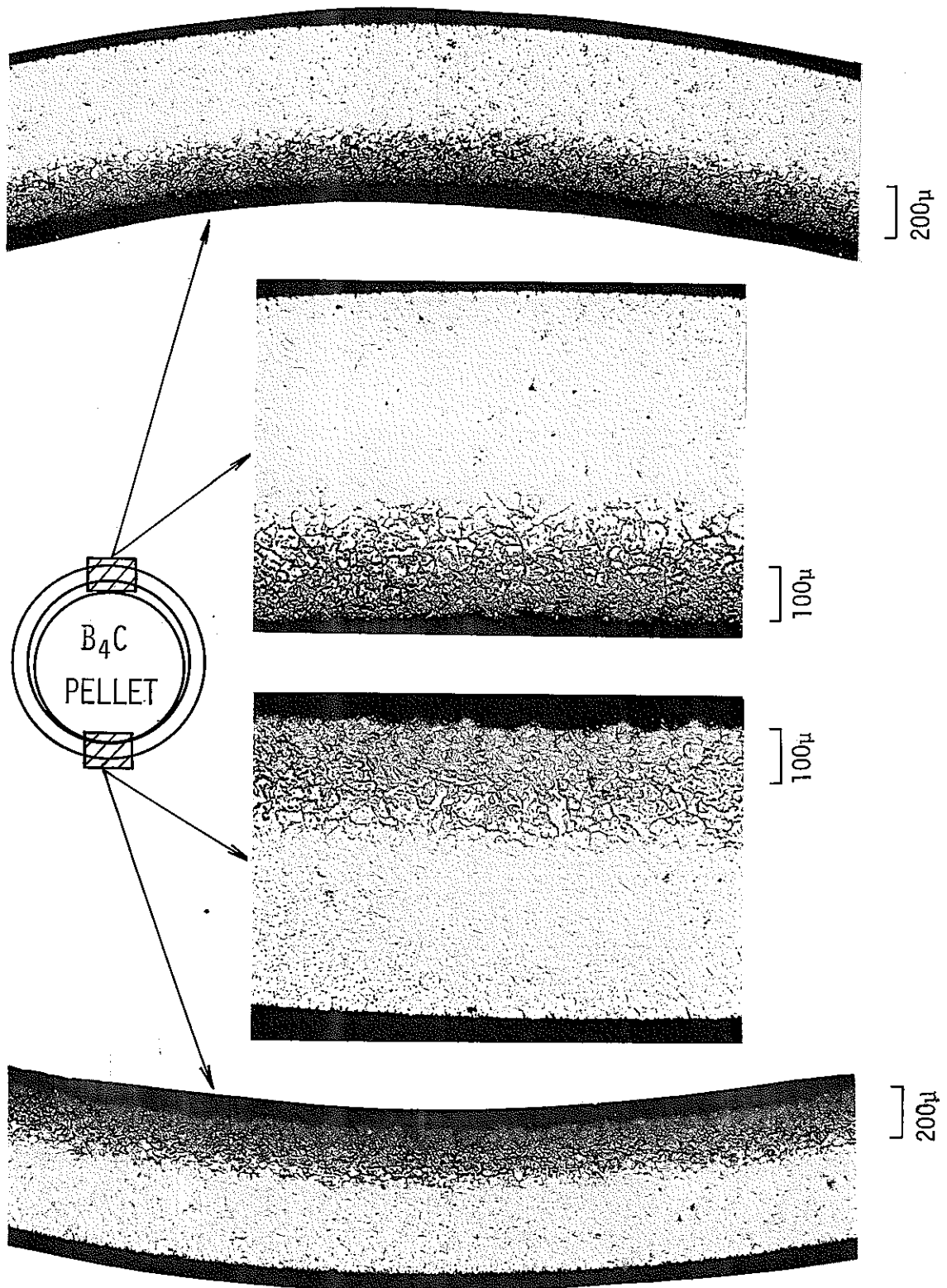


PHOTO 29. MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULE'S TRANSVERSE SECTION AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETT

1000°C-100HR.

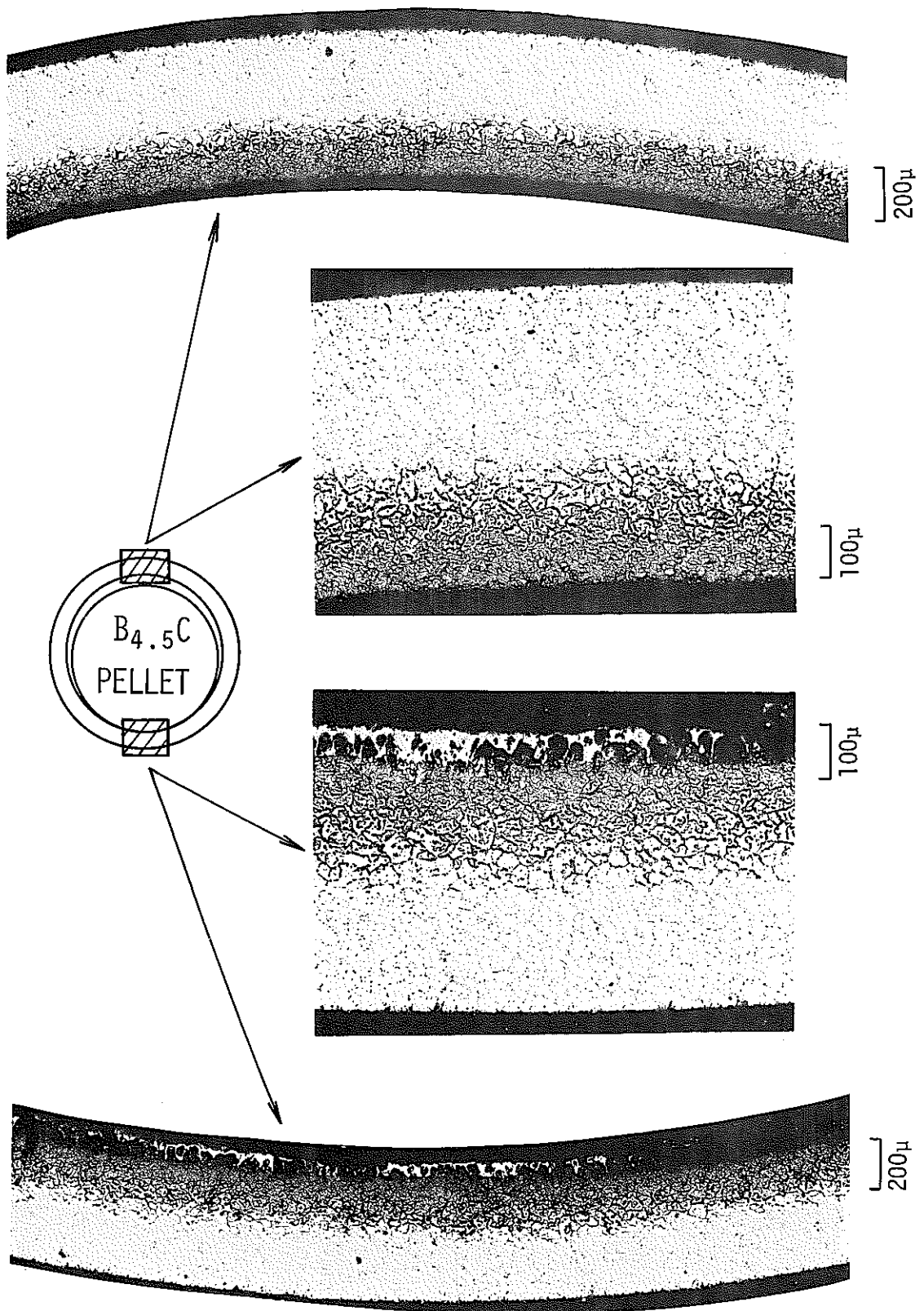


PHOTO 30 MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULE'S TRANSVERSE SECTION AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

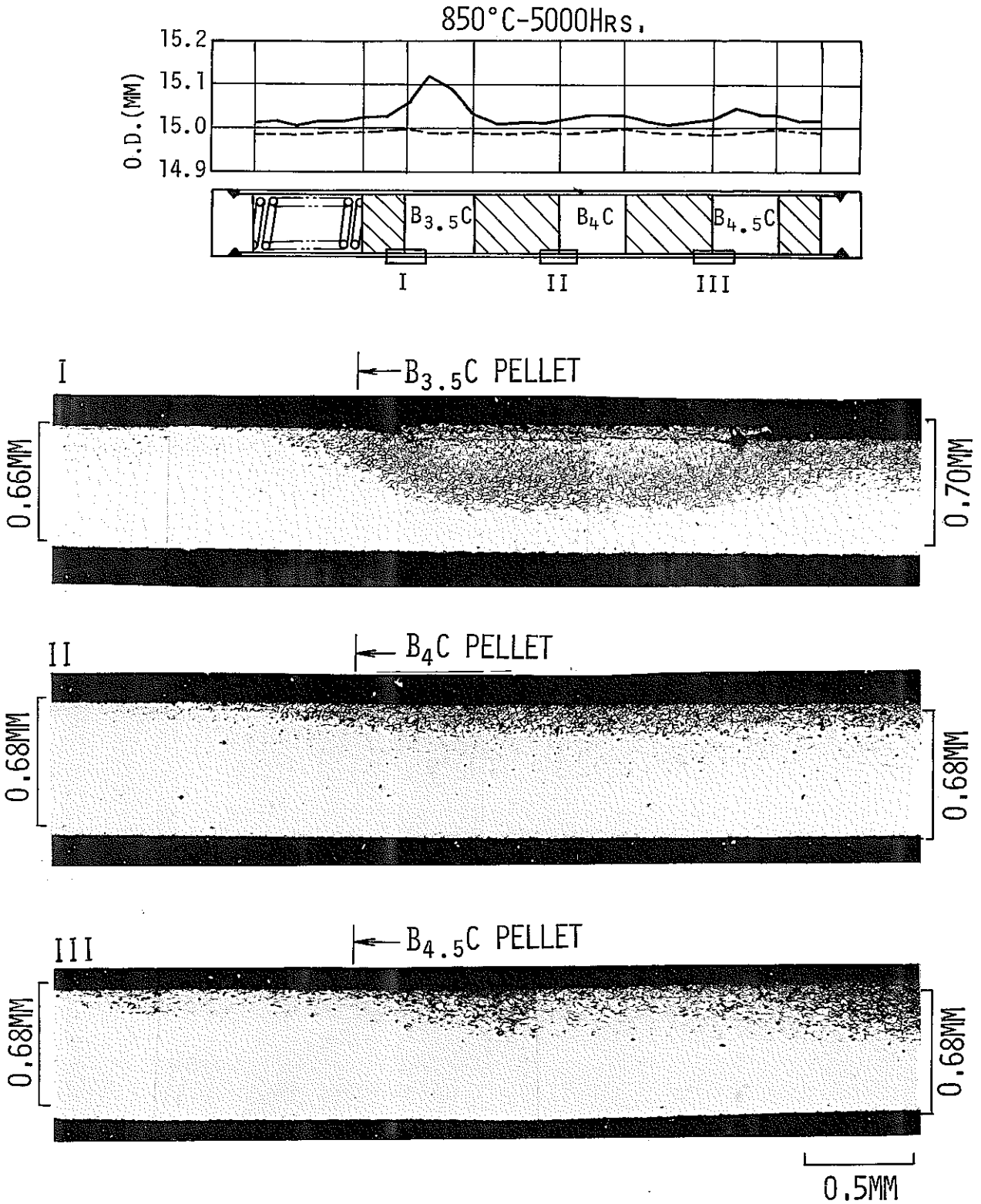


PHOTO 31 MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULE'S LONGITUDINAL SECTION AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLETT

1000°C-500Hrs.

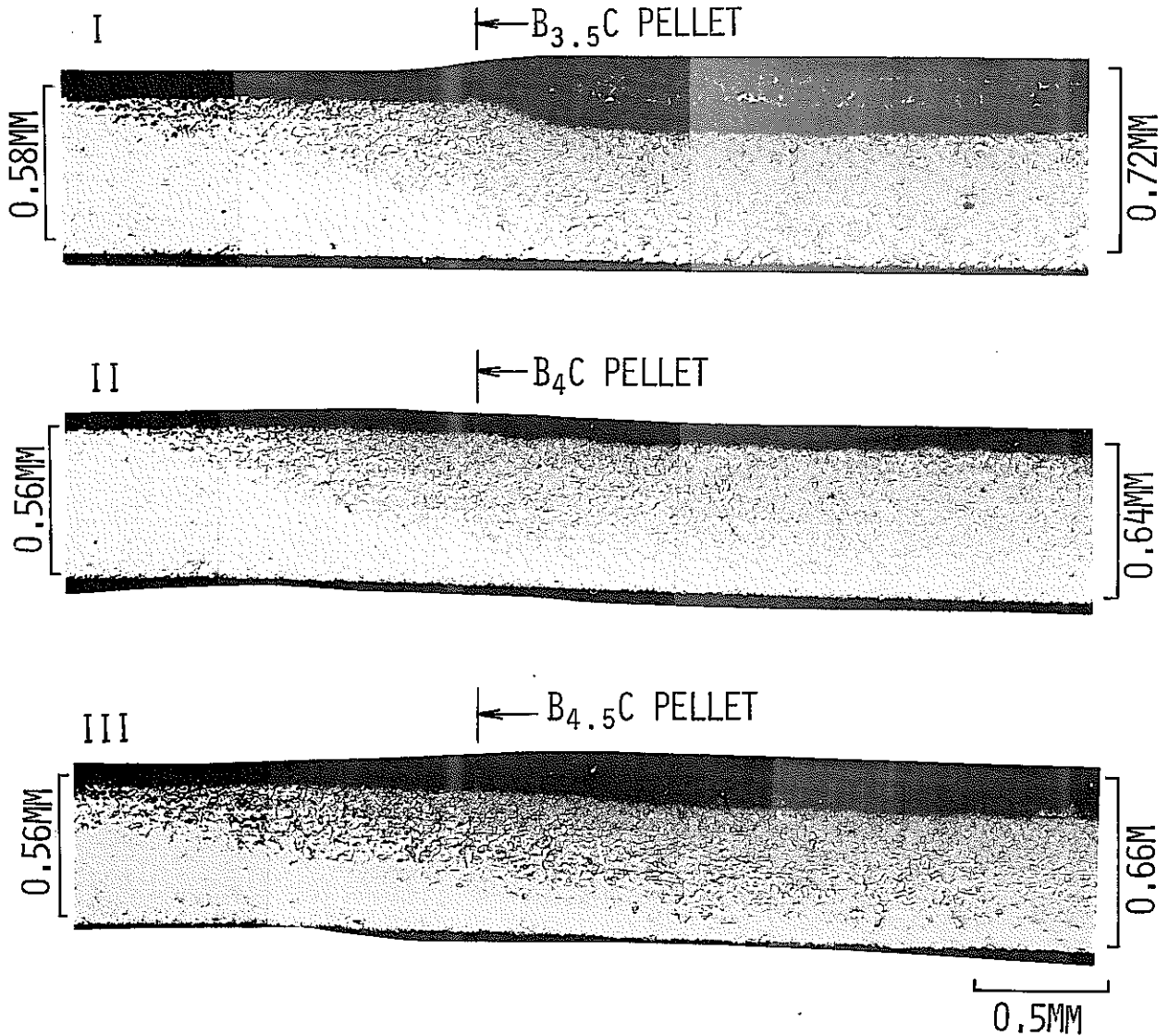
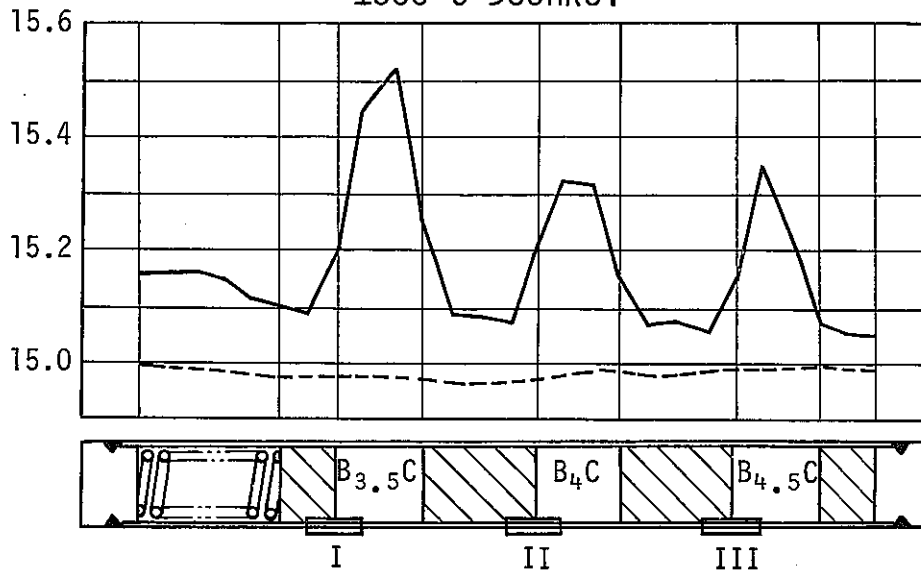


PHOTO 32 MICROGRAPHS OF SUS 316 CAPSULE'S LONGITUDINAL SECTION AFTER HEAT TREATMENT, IN CONTACT WITH BORON-CARBIDE PELLET

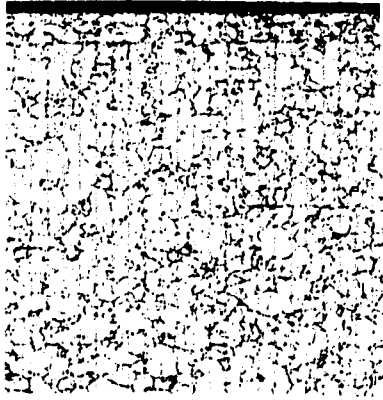
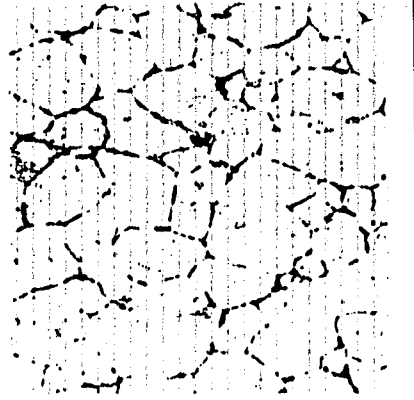
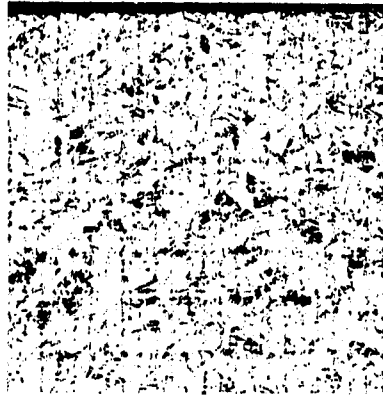

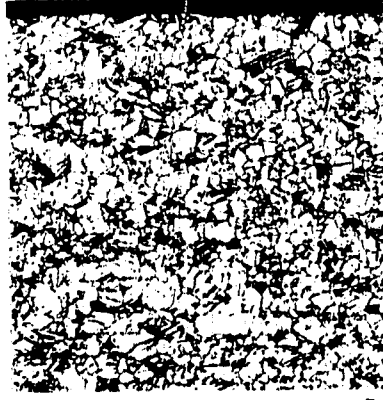

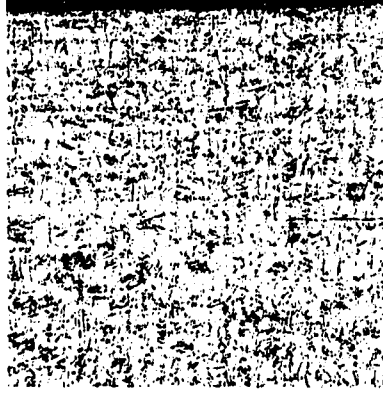

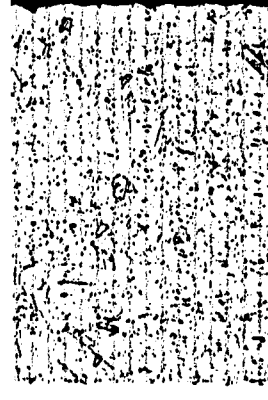
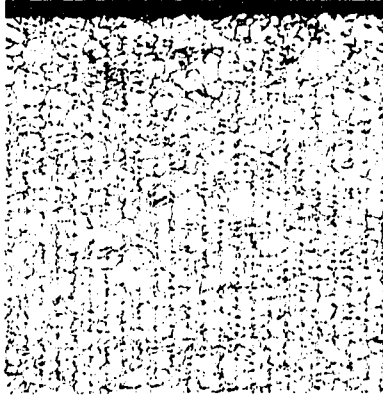

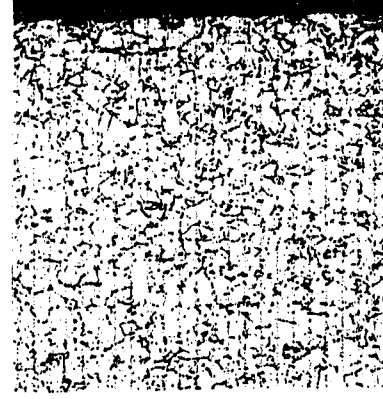
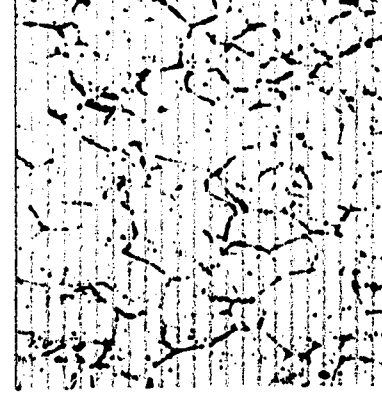
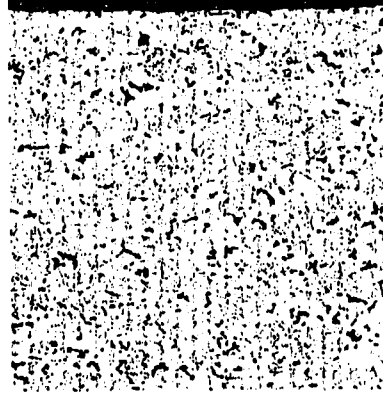


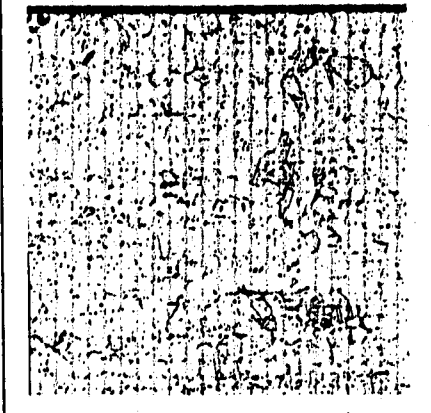
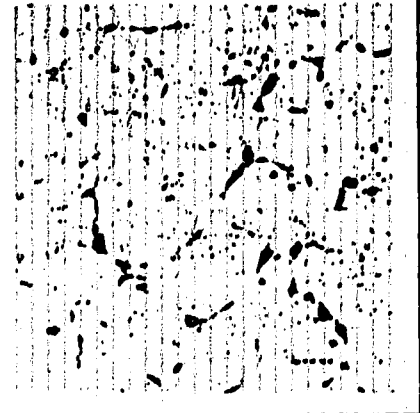
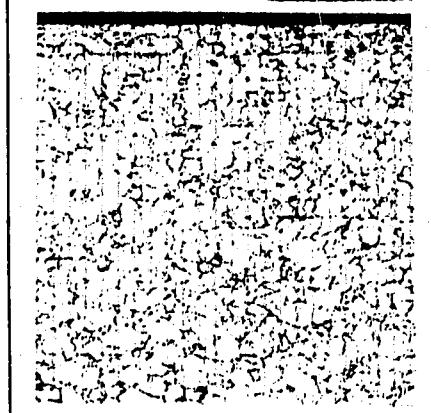
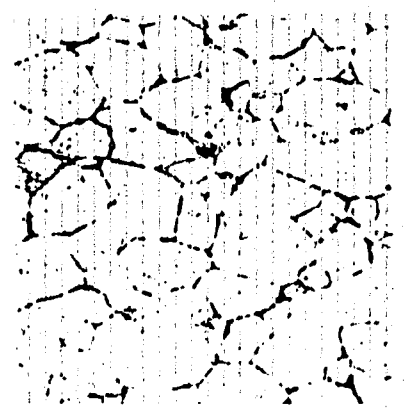
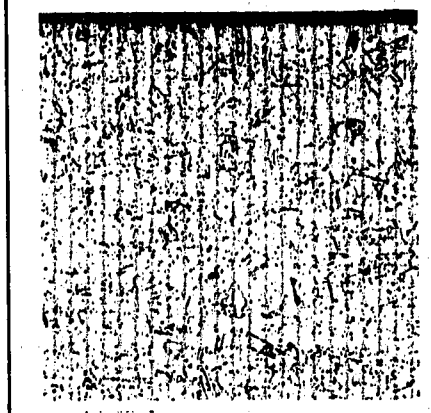
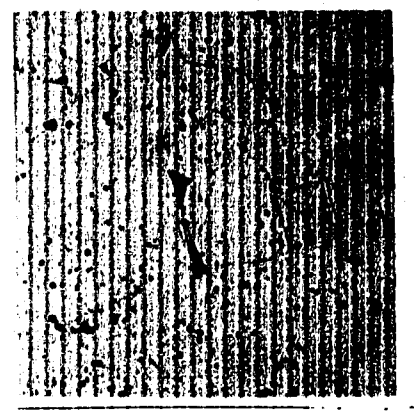
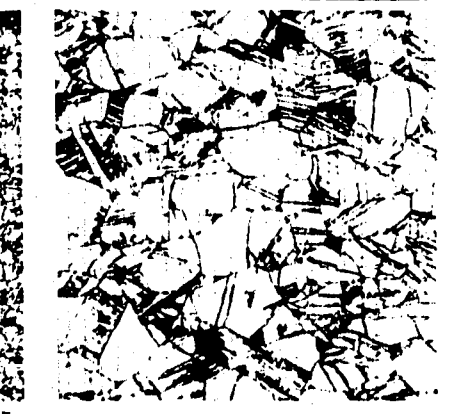
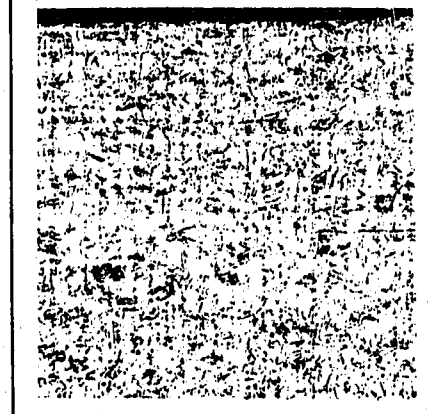

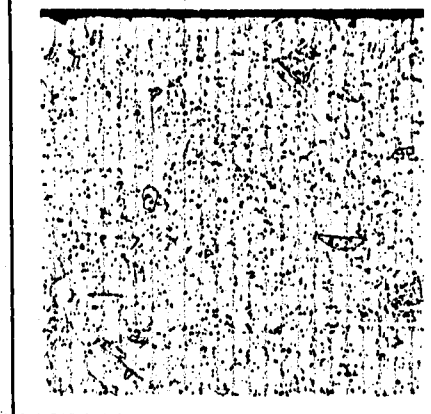
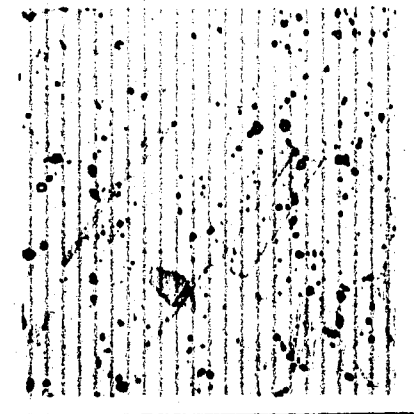
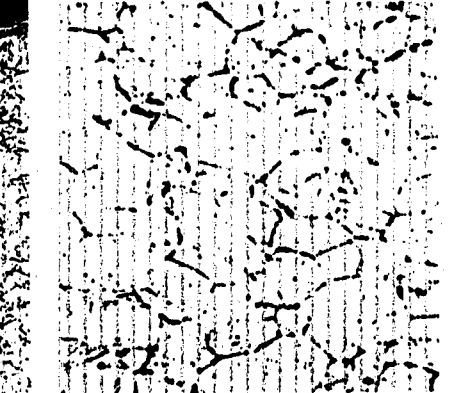


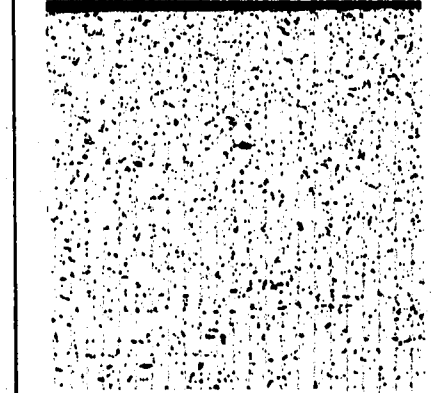
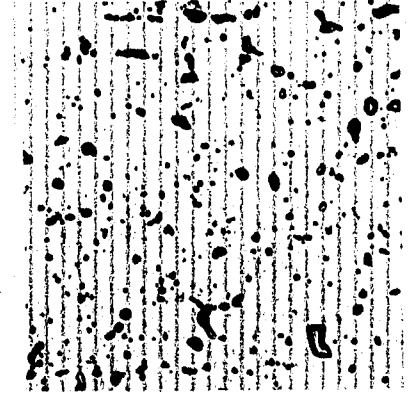
TEMP. HOLD -TIME	550°C	650°C	750°C	
100HR.				
500HR.				
1000HR.	 	 	 	
5000HR.	 	 	 	

PHOTO 33 MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULES AFTER HEAT TREATMENT OF 550 1000°C (L 100 & 25μ)

550°C	750°C		850°C		1000°C	
						
						
						
						

MICROGRAPHS OF SUS316 CAPSULES AFTER HEAT TREATMENT OF 550 1000°C (□ 100 & 25μ)