

高性能制御材に関するこれまでの研究成果と  
今後の研究課題

1993年7月

動力炉・核燃料開発事業団  
大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

## 高性能制御材に関するこれまでの研究成果と今後の研究課題

加納 茂 機(\*)

### 要 旨

#### 目 的

高速炉の飛躍的な高性能化を最終目的とした新素材の創製のためのフロンティア材料研究の一環として、制御棒材料として使用される中性子吸収材の長寿命化のため、従来使用されてきた $B_4C$ よりも優れた特性を有する高性能制御材を創製する。

#### 試験方法

高性能制御材の候補材として、 $B_4C$ /金属複合材 ( $B_4C/Ni$ ,  $B_4C/Zr$ ,  $B_4C/Mo$ ,  $B_4C/Cu-Ni$ )、 $B_4C$ 以外のホウ素系化合物 ( $EuB_6$ ,  $SiB_6$ ,  $TiB_2$ ) および $B_4C/SiC$ ウイスキーを研究対象とし、これらの材料のペレット製造プロセスの開発のため、焼結温度、保持時間、荷重などのプロセス条件の最適化を行うとともに、試作ペレットの組織観察、組成・構造解析、元素分布、硬さ、熱伝導率および耐熱衝撃特性の評価を行い、従来材である $B_4C$ の特性と比較した。

#### 試験結果

- (1) 総合評価の結果、 $B_4C/Cu-Ni$ 系複合材(サーメット)  $> B_4C/Mo > B_4C/SiC$ ウイスキー  $> B_4C/Zr$ 系の順で $B_4C$ よりも優れた特性を示すことが明らかとなった。
- (2)  $B_4C/Cu-Ni$ 系複合材(サーメット)が試作材中で最も良好な性能を示し、照射中のクラック防止およびACMI発生時のペレットクリープを期待できることが分かった。
- (3)  $B_4C/Cu-Ni$ 系複合材に次ぐ性能を発揮した $B_4C/Mo$ 系および $B_4C/Zr$ 系複合材については、 $Mo$ 系は $Zr$ 系に比べて耐熱衝撃性に優れ、 $Zr$ 系は熱伝導率に優れている。
- (4)  $B_4C/SiC$ ウイスキー複合材は $B_4C$ より優れた耐熱衝撃性を示した。
- (5) ホウ素化合物のうち、 $SiB_6$ 配合材(組成上は $SiB_6$ と $Si$ の複合材)は熱伝導率が最も低かったが、 $B_4C$ より優れた耐熱衝撃性を示した。 $TiB_2$ は最も高い熱伝導率を示したが、 $B_4C$ に比べてクラック防止性能の大きな向上は認められなかった。 $EuB_6$ は $B_4C$ よりクラックを発生しやすかった。

#### 結 論

これまでの研究の結果、 $B_4C$ より長寿命な高性能制御材を創製する見通しが得られた。さらに高性能制御材に関する核特性から見た炉内での適用性および今後の研究課題を明らかにした。これらの成果が得られたことから、本研究テーマは燃料材料開発部に移管された。

\* 技術開発部 先進技術開発室

## Results Obtained to Date and Future Research Subjects on High Performance Neutron Absorbing Materials

Shigeki Kano (\*)

### ABSTRACT

#### PURPOSE

To create high performance neutron absorbing materials possessing more excellent properties than conventional  $B_4C$  to prolong the life of control rod material, as one of the Frontier Research Thema to create new materials by which superior performance will be attained on fast reactors.

#### EXPERIMENTAL METHOD

$B_4C$ /Metal composites ( $B_4C/Ni$ ,  $B_4C/Zr$ ,  $B_4C/Mo$ ,  $B_4C/Cu-Ni$ ), borides ( $EuB_6$ ,  $SiB_6$ ,  $TiB_2$ ) and  $B_4C/SiC$  whisker have been investigated as the candidates of high performance neutron absorbing materials. Sintering conditions of temperature, time and load have been optimized to develop the manufacturing process of pellets made of these materials.

Microstructure, crystal structure, element distribution, microhardness, thermal conductivity and anti-thermal shock properties have been evaluated on trially manufactured pellets. These properties have been compared with those of  $B_4C$ .

#### TEST RESULTS

- (1) As results of overall evaluations, the following materials have showed more excellent properties than  $B_4C$  by the order of  $B_4C/Cu-Ni > B_4C/Mo > B_4C/SiC$  whisker  $> B_4C/Zr$ .
- (2)  $B_4C/Cu-Ni$  has showed the most excellent properties among tested materials. It has been clarified that prevention of crack generation during irradiation and pellet creep at the event of ACMI could be expected on this material.
- (3) On  $B_4C/Mo$  and  $B_4C/Zr$  which have showed excellent properties next to  $B_4C/Cu-Ni$ ,  $B_4C/Mo$  has possessed superior anti-thermal shock property to  $B_4C/Zr$ , on the other hand  $B_4C/Zr$  has possessed superior thermal conductivity to  $B_4C/Mo$ .
- (4)  $B_4C/SiC$  whisker has showed more excellent anti-thermal shock property than  $B_4C$ .
- (5)  $SiB_6$  has possessed the lowest thermal conductivity among tested materials, but showed more excellent anti-thermal shock property than  $B_4C$ .  $TiB_2$  has possessed the highest thermal conductivity among tested materials, but the significant improvement of possibility to prevent crack generation has not been recognized.

---

\* Technology Development Division Frontier Technology Development Section

$\text{EuB}_6$  has showed crack generation more easily than  $\text{B}_4\text{C}$ .

#### CONCLUSION

Through the research up to date, the prospect has been obtained to create high performance neutron absorbing materials possessing longer life than that of  $\text{B}_4\text{C}$ . Furthermore, it has been clarified that these new materials had possessed the applicability to in-reactor as control rod materials and the future research subjects have been listed.

As these results have been obtained, the research theme on the creation of high performance neutron absorbing material has been transferred from the Frontier Technology Development Section to the Fuels and Materials Development Division.

## 目 次

1. まえがき .....	1
2. 研究の必要性 .....	1
3. 研究目的 .....	2
4. 研究内容 .....	2
(1) 試作試験 .....	3
(2) 加外特性評価試験 .....	3
5. 研究の経過 .....	3
6. 研究成果および考察 .....	4
7. 制御材としての適用性に関する考察 .....	5
8. 今後の研究課題 .....	6
(1) 製造プロセスの改善 .....	6
(2) 特性評価 .....	7
(3) 材質毎の研究課題 .....	7
9. 将来計画および研究スケジュールの立案 .....	8
10. まとめ .....	8
11. あとがき .....	9

## 1. まえがき

高速炉の飛躍的な高性能化を最終目的とした新素材の創製のためのフロンティア材料研究を実施している。その一環として、核分裂制御材の長寿命化のため、従来、制御材として使用されてきたB<sub>4</sub>Cよりも優れた特性を有する高性能制御材の創製に関する研究を実施してきた。

これまでの材料成分設計、制御材ペレットの製造プロセス条件の検討、プロセス開発、試作ペレットの炉外での諸特性の評価などの結果、高性能制御材の創製の見通しが得られた。このため、本研究テーマはフロンティア研究からプロジェクト研究に模様がえし、研究の実施をフロンティア技術開発室（5年4月1日より先進技術開発室に名称変更）から燃料材料開発部に移管することとなった。

本資料は、研究テーマの移管に伴い、今後、燃材部が将来計画を立案する際の参考として、高性能制御材に関する研究の必要性、目的、内容、経過、これまでの研究成果、核特性上からの制御材としての炉内での適用性および今後の研究課題を述べる。

## 2. 研究の必要性

高速増殖炉制御棒用の中性子吸収材として、現在、ほぼ全ての炉においてB<sub>4</sub>Cが用いられている。これはB<sup>10</sup>の高速中性子の吸収能力が高いこと、B<sup>10</sup>濃縮度を変えることにより吸収能力の調整ができること、化学的に安定で、融点が高いこと、照射実績が豊富で、挙動データの蓄積が多いこと、入手が容易で、比較的安価であることなどの数多くの利点によるものである。

しかしながら、B<sub>4</sub>Cペレットは靱性が低いため、照射時の熱応力によって容易にクラックを生じること、中性子の吸収によりB<sub>4</sub>Cペレット内に発生したHeが原因となってスエリングを起こすという欠点がある。そのため、クラックにより生じたペレット片が被覆管の内部で移動、再配置（リロケーション）した後、ペレット片がスエリングすることによりペレット片と被覆管との間に強い機械的相互作用（ACMI）が発生し、被覆管を破壊してしまう恐れがある。そのため、吸収ピンの設計に当たっては、ペレットスエリングを考慮した上でペレットと被覆管との間のギャップを大きく取っているが、ペレットクラックによるリロケーションの程度はギャップの拡大に伴って逆に増大する傾向があり、ギャップの拡大によっても吸収ピンの寿命の大幅な延長が望めない状況である。

このようなB<sub>4</sub>Cペレットが引き起こす事象により、制御棒の実質的寿命（使用期間）は短くなる。「常陽」MK-IIではリロケーションを考慮しない場合に比べて1/2以下の寿命（1年）となっており、目標寿命が2年以上～4年程度（燃料の交換周期に合わせる）であることを考えると、B<sub>4</sub>Cペレットクラックのため、目標値よりも著しく短い寿命に抑えられていることになる。さらに、大型炉では1サイクルの期間が長くなる傾向があり（大型炉概念設計においては1サイクル12～15ヶ月）、最低条件としてもそれだけの期間は健

全であることが要求される。そこで、B<sub>4</sub>Cペレットのクラックを抑え、被覆管とのACMIを低減することにより、制御棒の健全性・信頼性を一層向上し、その長寿命化を達成する必要がある。

### 3. 研究目的

本研究では、上述の課題をフロンティア材料研究の一環としてとらえ、高速炉用制御棒の長寿命化のため、新たな中性子吸収材の創製と炉外特性の評価を行うことを研究の目的とする。

### 4. 研究内容

B<sub>4</sub>Cペレットがクラックを生ずる原因の一つとしては、ペレットに発生する熱応力と、ペレット内部でB<sup>10</sup>(n, α)Li反応で生成したHeによる内部応力とが考えられる。後者は比較的燃焼が進んだ時点（一般的には $50 \times 10^{20}$  cap/cm<sup>2</sup>程度必要）で問題となるものであるのに対して、前者によるクラックは照射の初期に発生し、全照射期間を通じてペレットリロケーションおよびACMIの原因となる。

ペレットに発生する熱応力は、炉昇降温時の過渡的なものと炉定常時にペレット内部に発生する温度勾配によるものとに分かれるが、クラック発生の主原因は基本的には次の要因に基づくものと考えられる。

- (1) B<sub>4</sub>Cの破壊靱性が低い
- (2) B<sub>4</sub>Cの熱伝導率が低い（照射初期に急速に低下してしまう）

これらの物性を改良し、ペレットクラックが発生しない吸収材を創製することにより制御棒の実質的な使用可能期間を延長することができると考えられる。

新型の中性子吸収材の創製のため、次の3方策を採用した。

#### (1) B<sub>4</sub>C/金属複合材

B<sub>4</sub>Cを各種の金属と複合化することにより、B<sub>4</sub>Cに金属の持つ高い靱性と延性並びに高熱伝導率を付与し、ペレットの耐熱衝撃性を向上する。さらに、金属の持つクリープ変形特性により、ACMI発生時の被覆管への応力を低減する効果も期待できる。金属の候補材として、Ni, Zr, Mo, Cu-Niを選定した。

#### (2) ホウ素系化合物

B<sub>4</sub>C以外のホウ素系化合物の中で、B含有率の比較的高いものを選定し、その耐熱衝撃性および照射挙動を調べ、B<sub>4</sub>Cに対する優位性を見出そうとするものである。候補材として、EuB<sub>6</sub>, SiB<sub>6</sub>, TiB<sub>2</sub>を選定した。



(3) B<sub>4</sub>C/SiC ウィスカ-複合材

高張力のウィスカ-状セラミックスとの複合化により、B<sub>4</sub>Cの靱性を向上しようとするものである。補強材としてはSiCウィスカ-を選定した。

これらの候補材に関して、以下に述べる試作試験および炉外特性評価試験を行った。

## (1) 試作試験

候補ペレットを試作することにより、ペレット製造に係わる各種の課題を摘出・改良するとともに、その技術的限界を把握した。試作材の評価のため以下の項目を測定した。

- ・ X線回折 —— 組成・構造分析
- ・ SEM観察 —— 組織観察
- ・ EPMA測定 — 元素分布測定

これらのデータを総合して、試作材のマイクロ組織・構造と構成する化合物の組成を求めた。

## (2) 炉外特性評価試験

試作材の性能評価のため、以下の炉外試験を行った。

- ・ 熱伝導率測定
- ・ 耐熱衝撃性評価試験
- ・ 硬さ測定

制御材としての有用性を評価するには、材料の機械的特性、熱的相安定性および化学的安定性（被覆管との共存性）並びにスエリング量やHe放出率などの照射挙動を総合的に評価する必要があるが、これまでの研究では、ペレットクラックの抑制に効果があるか否かを推定するため、上記の3点に評価項目を絞った。熱伝導率は照射中のペレット内の温度差を決定し、熱応力の程度を決める因子であり、耐熱衝撃性はペレットが熱応力によってクラックを生じやすいか否かを判定する指標である。硬さは材料の延性を推定し、熱応力を緩和する能力を判定するためのものである。これらの試験の結果を総合して候補材の性能評価を行い、有望と考えられるものの選定を行った。

## 5. 研究の経過

本研究は、昭和63年度から平成3年度まで、おおむね以下の経緯で進行した。

- ・ 昭和63年度 一次試作試験
- ・ 平成元年度 二次試作試験
- ・ 平成2年度 三次試作試験
- ・ 平成3年度 試作材の炉外特性評価試験

## 6. 研究成果および考察

高速炉用制御棒の長寿命化を目的として、中性子吸収材の寿命制限因子となるペレットクラックの生成を抑えるため、各種ホウ素系新素材の製造プロセスの開発、試作試験および炉外性能評価試験を行った。

製造プロセスの開発および試作試験は、 $B_4C$ /金属複合材 ( $B_4C/Ni$ ,  $B_4C/Zr$ ,  $B_4C/Mo$ ,  $B_4C/Cu-Ni$ )、 $B_4C$ 以外のホウ素系化合物 ( $EuB_6$ ,  $SiB_6$ ,  $TiB_2$ ) および  $B_4C/SiC$  ウィスカーに関して行った。

試作結果を表1～3に示す。

図1～2に各々熱伝導率測定結果および熱衝撃試験結果を示す。

表4に炉外性能の評価結果のまとめを示す。

研究の結果以下のことが明らかになった。

- (1) 総合評価の結果、 $B_4C/Cu-Ni$ 系複合材(サーメット)  $> B_4C/Mo > B_4C/SiC$  ウィスカー  $> B_4C/Zr$ 系の順で $B_4C$ よりも優れた特性を示すことが明らかとなった。
- (2)  $B_4C/Cu-Ni$ 系複合材(サーメット)が試作材中で最も良好な性能を示し、照射中のクラック防止およびACMI発生時のペレットクリープを期待できることが分かった。これは、ペレット中でCuが $B_4C$ と反応せず、単体で連続相を形成しているため、Cuの高温伝導性、高靱性、高延性の効果が現れたものである。本複合材は成形温度を低く設定する必要上、ペレット密度が上がりやすく、最高で理論密度の90% ( $B_4C$ 配合率50vol%)のものしか作れなかった。最高密度のものを製造するには、成形温度を精密に制御する必要があるため、製造条件の改善が今後の課題となる。
- (3)  $B_4C/Cu-Ni$ 系複合材に次ぐ性能を発揮した $B_4C/Mo$ 系および $B_4C/Zr$ 系複合材については、Mo系はZr系に比べて耐熱衝撃性に優れ、Zr系は熱伝導率に優れている。両金属ともほぼ完全に $B_4C$ と反応しており、いわゆるサーメットにはなっていないが、Zr系は熱伝導率の高い $ZrB_2$ の生成により高温伝導性となり、Mo系は $Mo_2B_6$ の均一な連続相が形成されたことが耐熱衝撃性の向上に寄与したものと考えられる。いずれの試作材も $B_4C$ と同様の容易さで製造可能である。
- (4)  $B_4C/SiC$  ウィスカー複合材は $B_4C$ よりも優れた耐熱衝撃性を示した。組織上、連続相が認められ、 $B_4C$ マトリックス中にウィスカー状SiCの存在が観察された。また、 $B_4C$ とSiCとの反応は認められなかった。SiCウィスカーによる強化機構により耐熱衝撃性が向上したものと考えられる。

(5) ホウ素化合物のうち、 $\text{SiB}_6$  配合材（組成上は  $\text{SiB}_4$  と  $\text{Si}$  の複合材）は熱伝導率が最も低かったが、 $\text{B}_4\text{C}$  より優れた耐熱衝撃性を示した。 $\text{TiB}_2$  は最も高い熱伝導率を示したが、 $\text{B}_4\text{C}$  に比べてクラック防止性能の大きな向上は認められなかった。 $\text{EuB}_6$  は  $\text{B}_4\text{C}$  よりクラックを発生しやすかった。

なお、Appendix 1 に 1992 年 12 月に大洗工学センターで開催された先進技術に関する日仏専門家会議で筆者が報告した高性能制御材についてのこれまでの研究成果を示す。高性能制御材に関するより詳細な研究成果については本 Appendix を参照されたい。

## 7. 制御材としての適用性に関する考察

以下に中性子吸収材としての核的特性の観点から、各種制御材の実機制御棒への適用性を、概略的に検討する。表 5 に常陽、もんじゅ、大型炉（60 万 KW 級）における制御棒の仕様を示す。濃縮技術上、 $\text{B}^{10}$  の最高濃縮度は 97 % が限界と考えられる。しかしながら、90 % を越えると価格が非常に高くなるため、まず、90 % を上限として、適用性を評価する。ここで、 $\text{B}^{10}$  と  $\text{B}^{11}$  の質量差を考慮すると、 $\text{B}_4\text{C}$  全体に占める  $\text{B}^{10}$  の体積は、 $\text{B}^{10}$  の濃縮度が 97 % および 90 % の場合、各々 97.2 % および 90.6 % に等しい。

「もんじゅ」の微調整棒、粗調整棒を除く  $\text{B}_4\text{C}$  制御棒の  $\text{B}^{10}$  濃縮度は 90 % である。この場合、表 1 に示す  $\text{B}_4\text{C}$  / 金属複合材では一部金属を添加するため 90 % 濃縮度は確保できない。

一方、「もんじゅ」の微調整棒、粗調整棒の  $\text{B}^{10}$  濃縮度は 39 % である。ここで、 $\text{B}^{10}$  と  $\text{B}^{11}$  の質量差を考慮すると、 $\text{B}_4\text{C}$  全体に占める  $\text{B}^{10}$  の体積は、40.8 % に等しい。 $\text{B}_4\text{C}$  / 金属複合材において、原料に  $\text{B}^{10}$  濃縮度 90.6 % の  $\text{B}_4\text{C}$  を用いたとすると、 $\text{B}^{10}$  濃縮度 40.8 % を確保するために必要な  $\text{B}_4\text{C}$  の混合比  $X$  % は以下の通りとなる。

$$X (\%) \times \frac{90.6 (\%)}{100 (\%)} = 40.8 (\%) \quad X = 45.0 (\%)$$

従って、 $\text{B}^{10}$  濃縮度 90.6 % の  $\text{B}_4\text{C}$  を複合材中に 45 % 混合する必要がある。この観点で、表 1 を見ると、 $\text{B}_4\text{C}$  /  $\text{Ni}$  は  $\text{B}^{10}$  濃縮度 40.8 % を達成できるペレット製造プロセスの見通しが、ほぼ得られている。 $\text{B}_4\text{C}$  /  $\text{Zr}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$  /  $\text{Mo}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$  /  $\text{Cu-Ni}$  では、試作材における  $\text{B}_4\text{C}$  配合率が 40.8 % より高くなっており、金属の配合率をさらに高くできるため、ペレット製造プロセスの見通しは十分得られている。

表 2 に示すホウ素化合物のうち、 $\text{EuB}_6$  は  $\text{Eu}$  が (n,  $\gamma$ ) 型の吸収能力を持ち、さらに、娘核種に吸収能力を持つものが多いため、 $\text{B}^{10}$  に比べて吸収能力の低下が少なく、制御棒の核的寿命を延ばすことができ、表 5 に示すいずれの制御棒へも適用性がある。 $\text{SiB}_6$  は  $\text{B}_4\text{C}$  に次いで最も B 含有量の高いもののひとつである。 $\text{TiB}_2$  は組成上 B の占める割合は低いものの密度が高いため吸収材単位体積当たりの B 含有率は  $\text{SiB}_6$  に次ぐものとなる。

表3に示すB<sub>4</sub>C/SiCウイスキーについては上式を考慮すると、「もんじゅ」微調整棒、粗調整棒のB<sup>10</sup>濃縮度を満足するペレット製造プロセスの見通しが得られている。

従って、B<sup>10</sup>濃縮度90.6%のB<sub>4</sub>Cを混合する場合、B<sub>4</sub>C/金属複合材とB<sub>4</sub>C/SiCウイスキーは核的特性のみから判断すると、「もんじゅ」の微調整棒3本および粗調整棒10本の取替え用として十分な適用性がある。EuB<sub>3</sub>等のホウ素化合物は表5に示すすべての制御棒への適用性が核的特性上ある。

次に、B<sup>10</sup>濃縮度97.2%のB<sub>4</sub>Cを混合する場合、表1に示すB<sup>10</sup>濃縮度90.6%および40.8%を確保するために各々必要なB<sub>4</sub>Cの混合比Y%およびZ%は、以下の通りとなる。

$$Y (\%) \times \frac{97.2 (\%)}{100 (\%)} = 90.6 (\%) \quad Y = 93.2 (\%)$$

$$Z (\%) \times \frac{97.2 (\%)}{100 (\%)} = 40.8 (\%) \quad Z = 42.0 (\%)$$

従って、B<sup>10</sup>濃縮度97.2%のB<sub>4</sub>Cを混合する場合、ホウ素系新素材の中性子吸収材としての適用性は、さらに拡大する。但し、B<sup>10</sup>濃縮度90.6%を確保するためには、B<sub>4</sub>C/金属複合材、B<sub>4</sub>C/SiCウイスキーとも、B<sub>4</sub>Cの混合量を高めるため、製造プロセスの改善が必要となる。

## 8. 今後の研究課題

これまで、フロンティア材料研究として、成分選定とこれらについてのペレット製造プロセス条件の検討を行い、製造プロセス開発の見通しを得るとともに、各種炉外特性の試験評価をB<sub>4</sub>Cと比較して行った。その結果、B<sub>4</sub>Cより優れた新型制御材創製の見通しを得るB<sub>4</sub>C/Cu-Ni系複合材（サーメット）、B<sub>4</sub>C/Mo系、B<sub>4</sub>C/SiCウイスキー、B<sub>4</sub>C/Zr系が、特にB<sub>4</sub>Cより優れた炉外特性を有することを明らかとした。

しかしながら、制御材の特性評価は最終的には中性子照射条件下で行うことが不可欠であり、長寿命化のため、耐割れ性のみならず照射環境特有のスエリング特性、He放出率等の評価並びに機械的特性、長時間熱的相安定性、被覆管との共存性の評価も必要である。

以下に、今後、燃材部が将来計画を立案する際の参考として、今後の研究課題を示す。

### (1) 製造プロセスの改善

これまでの研究でペレットの製造プロセスの見通しを得たが、中性子吸収材として持つべき要件（耐割れ性、照射特性、機械的性質、熱的安定性等）を満足するため、製造プロセス最適化のための改良を行う必要がある。耐割れ性、機械的性質、熱的相安定性の改善のためには、組織間の結合界面の強化、均一分散相および網目構造を確保するため、原料

粉末の選定、焼結条件の改善が必要である。He放出率との関係で最適なペレット密度を確保するため、製造プロセスの改善も必要となる。

## (2) 特性評価

- ① 耐割れ性：これまでの研究では、研究の第1ステップとして、スクリーニング試験条件として700℃（大気中） $\longleftrightarrow$ 水中という熱衝撃条件を選定し評価を行った。しかしながら、この条件は炉内での熱サイクル条件より厳しく、また、大気中の酸化雰囲気であるため、ペレット表面に酸化膜が生成し、この脆弱な酸化膜で最初に亀裂が発生し、これがペレット内部に進展したことが考えられる。そのため、実機条件よりクラック発生が加速されている可能性がある。従って、炉内における熱サイクル条件で耐割れ性を評価する必要がある。
- ② 熱的相安定性：実際の炉内におけるペレットの熱的条件（温度分布、使用時間）を解析評価し、得られた条件で結晶組織および結晶界面の相安定性を試験評価する必要がある。
- ③ 機械的性質：被覆管とのACMIを評価する上で必要となるペレットのクリープ特性を試験評価する必要がある。
- ④ 共存性：被覆管との共存性を試験評価する必要がある。
- ⑤ 照射特性：中性子照射試験によりペレットのスエリング特性、He放出率を評価する必要がある。また、本試験を通じ、実際の炉内の熱サイクル条件における耐割れ性、熱的相安定性、共存性の評価が可能となり、得られる知見から材料設計および製造プロセスの改良方策が明らかとなる。

## (3) 材質毎の研究課題

- ① B<sub>4</sub>C/Cu-Ni系複合材は最も優れた炉外特性を示したが、使用可能温度がCuの融点1000℃程度以下であるため、制御棒の設計に当たってはこの点に留意する必要がある。このため、制御棒内の温度分布解析および融解した場合の被覆管との共存性評価が必要である。また、密度90%TDのものは製造条件の裕度が小さく、安定製造できるか否かが今後の開発課題である。密度80%TDのものは容易に製造でき、B<sub>4</sub>C配合率を60vol%まで上げることができるが、熱伝導率の向上はあまり望めない。低密度品の耐熱衝撃性は評価していないが、組成および組織が高密度品と差が無いことから考えて、少なくとも靱性は高いと推定される。
- ② B<sub>4</sub>C/Zr系およびB<sub>4</sub>C/Mo系については、製造は容易であり、ペレット製造上はB<sub>4</sub>C：金属比に制限は無い。密度の向上も可能である。ただし、金属配合率を低くした場合、クラック改善効果が低下すると考えられるため、性能評価等の検討が必要で

ある。

- ③  $B_4C/SiC$  ウィスカー複合材は、ウィスカーとして太径のものを使用し、原料粉の混合方法を湿式ボールミル法とすることで  $B_4C$  ペレット中に  $20 \sim 30 \mu m$  程度の  $SiC$  ウィスカーを均一に分散させたものを得ることができ、ウィスカー強化機構により、 $B_4C$  より優れた耐熱衝撃性を示した。 $SiC$  ウィスカーはブリッジング効果、プルアウト効果によりセラミックスの破壊靱性を向上させる有効な手法としての期待が大きく、原子力以外の分野において、産学官での研究が盛んになってきている。これらの知見をもとに、製造プロセスの改良を行えば、 $B_4C/SiC$  ウィスカー複合材の耐割れ性が一層向上することが期待できる。
- ④  $TiB_2$  は  $B_4C$  と同様の容易さで製造することができ、熱伝導率は最も高いが、耐熱衝撃性は  $B_4C$  と同程度であり、粒界構造強化のための改良を必要とする。
- ⑤  $SiB_6$  配合材 ( $SiB_6$  と  $Si$  の複合材) は  $B_4C$  より優れた耐熱衝撃性を示すが、熱伝導率が最も低いので高温での組織中  $Si$  単体の拡散、融解等に留意する必要がある。
- ⑥  $EuB_6$  は核的特性は優れているが、 $B_4C$  よりも熱衝撃クラックを起こしやすく、粒径や粒界構造の強化のための改良を必要とする。

## 9. 将来計画および研究スケジュールの立案

上述した今後の研究課題はあくまでも参考であり、将来計画の検討・決定は、研究テーマ移管先である燃材部で主体的に行われるべきである。また、研究スケジュールについても、燃材部で主体的に検討・決定されるべきと考え、本資料からは除外した。

## 10. まとめ

これまでの研究により得られた結果を以下に示す。

- (1) 総合評価の結果、 $B_4C/Cu-Ni$  系複合材 (サーメット)  $> B_4C/Mo > B_4C/SiC$  ウィスカー  $> B_4C/Zr$  系の順で  $B_4C$  よりも優れた特性を示すことが明らかとなった。
- (2)  $B_4C/Cu-Ni$  系複合材 (サーメット) が試作材中で最も良好な性能を示し、照射中のクラック防止および  $\Delta CMI$  発生時のペレットクリープを期待できることが分かった。
- (3)  $B_4C/Cu-Ni$  系複合材に次ぐ性能を発揮した  $B_4C/Mo$  系および  $B_4C/Zr$  系複合材については、 $Mo$  系は  $Zr$  系に比べて耐熱衝撃性に優れ、 $Zr$  系は熱伝導率に優れている。
- (4)  $B_4C/SiC$  ウィスカー複合材は  $B_4C$  より優れた耐熱衝撃性を示した。

- (5) ホウ素化合物のうち、 $\text{SiB}_6$ 配合材（組成上は $\text{SiB}_{14}$ と $\text{Si}$ の複合材）は熱伝導率が最も低かったが、 $\text{B}_4\text{C}$ より優れた耐熱衝撃性を示した。 $\text{TiB}_2$ は最も高い熱伝導率を示したが、 $\text{B}_4\text{C}$ に比べてクラック防止性能の大きな向上は認められなかった。 $\text{EuB}_6$ は $\text{B}_4\text{C}$ よりクラックを発生しやすかった。
- (6) 高性能制御材の核特性上からの制御材としての炉内での適用性を明らかにした。
- (7) 高性能制御材に関する今後の研究課題を明らかにした。

## 11. あとがき

新しい成分系を有する原子力環境用新素材の創製・開発には、新たに、製造プロセスの確立のための検討が必要となるとともに、特に、中性子照射特性評価のリードタイムが長いこともあり、長期にわたる研究開発が不可欠となる。例えば、燃料被覆管用のODS鋼開発では、着手以来6年余を経過しているが、現状でも異方性解消のための製造プロセスの改良研究が続けられている。また、改良オーステナイト鋼については開発着手以来10年余を経過している。

従って、長寿命化およびこれによるコスト低減が期待できる高性能制御材については、これまでの研究で新素材創製の見通しが得られているとともに、核特性上、高速炉用中性子吸収材としての適用性があるので、今後は燃材部で実用化のための研究開発が息長く継続されることを期待する。

表 1 各試作材の試作試験結果(1) - B<sub>4</sub>C/金属複合材

	配合組成 (vol%) ( )内wt%		製造条件	密度 (g/cm <sup>3</sup> )		成形体組成 (X線回折結果)
	B <sub>4</sub> C	金属等		理論密度 (単純加算)	焼結体密度 ( )内相対密度	
B <sub>4</sub> C — Ni	40 (16)	60 (84)	1000℃×350kg/cm <sup>2</sup> 60min ホットプレス	6.31	5.76~5.77 (91.2~91.4)	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C, C
B <sub>4</sub> C — Zr	80 (61)	20 (39)	1700℃×350kg/cm <sup>2</sup> 60min ホットプレス	3.31	2.96~2.97 (89.4~89.7)	ZrB <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C, C
	60 (37)	40 (63)	1700℃×350kg/cm <sup>2</sup> 60min ホットプレス	4.11	3.69~3.71 (89.8~90.1)	ZrB <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C, C
	40 (21)	60 (79)	1800℃×350kg/cm <sup>2</sup> 60min ホットプレス	4.92	4.41~4.46 (89.8~90.7)	ZrB <sub>2</sub> , ZrC, C
B <sub>4</sub> C — Mo	80 (50)	20 (50)	1800℃×350kg/cm <sup>2</sup> 30min ホットプレス	4.05	3.67~3.70 (90.4~91.2)	Mo <sub>2</sub> B <sub>3</sub> , MoB <sub>2</sub> MoB, B <sub>4</sub> C
	60 (27)	40 (73)	1800℃×400kg/cm <sup>2</sup> 30min ホットプレス	5.60	5.08~5.11 (90.8~91.3)	Mo <sub>2</sub> B <sub>3</sub> , MoB <sub>2</sub> MoB, B <sub>4</sub> C
B <sub>4</sub> C — Cu-Ni	60 (30)	40 (70)	960℃×400kg/cm <sup>2</sup> 80min ホットプレス	5.07	3.79~3.93 (74.8~77.6)	Cu, B <sub>4</sub> C, Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C
	50 (22)	50 (78)	960℃×400kg/cm <sup>2</sup> 60min ホットプレス	5.71	4.56~4.67 (79.8~81.7)	Cu, B <sub>4</sub> C, Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>
	50 (22)	50 (78)	1040℃×400kg/cm <sup>2</sup> 30min ホットプレス	5.71	4.96~5.06 (86.8~88.6)	Cu, B <sub>4</sub> C, Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>
B <sub>4</sub> C (比較用)	100 (100)		1950℃×350kg/cm <sup>2</sup> 90min ホットプレス	2.51	2.21~2.31 (88.0~92.0)	B <sub>4</sub> C

\*1 試作の経緯は別途示す (表 1 2)



表 2 各試作材の試作試験結果(2) - ホウ素系化合物

	製造条件	密度 (g/cm <sup>3</sup> )		焼結体組成 (X線回折結果)	備考
		理論密度	焼結体密度 ( )内相対密度		
EuB <sub>6</sub>	2000℃×350kg/cm <sup>2</sup> 30min ホットプレス	4.88	4.02~4.11 (82.4~84.2)	EuB <sub>6</sub>	粒成長あり 原料 18 μm
	2000℃×350kg/cm <sup>2</sup> 60min ホットプレス		4.42~4.44 (90.6~91.0)	EuB <sub>6</sub>	粒成長あり 原料 7.4 μm
	1900℃×400kg/cm <sup>2</sup> 150min ホットプレス		4.35~4.40 (89.1~90.2)	EuB <sub>6</sub>	原料 7.4 μm
SiB <sub>6</sub> 配合材*1	1850℃×350kg/cm <sup>2</sup> 45min ホットプレス	2.47	2.14~2.15 (86.6~87.1)	SiB <sub>6</sub> , SiB <sub>14</sub> Si, FeSi <sub>2</sub>	割れやすい 原料 26 μm
	1800℃×350kg/cm <sup>2</sup> 40min ホットプレス		2.18~2.19 (88.3~88.7)	SiB <sub>6</sub> , SiB <sub>14</sub> Si, FeSi <sub>2</sub>	原料 8.5 μm
TiB <sub>2</sub>	1350℃×350kg/cm <sup>2</sup> 60min ホットプレス	4.50	4.02~4.07 (89.4~90.3)	TiB <sub>2</sub>	

\*1 組成上はSiB<sub>14</sub>とSiの複合材.

表 3 各試作材の試作試験結果(3) - ウィスカ-複合材

	製造条件	密度 (g/cm <sup>3</sup> )		焼結体組成 (X線回折結果)	備考
		理論密度 (単純加算)	焼結体密度 ( )内相対密度		
*1 B <sub>4</sub> C	乾式ボールミル混合 2000℃×350kg/cm <sup>2</sup> 30min ホットプレス	2.65	2.36~2.37 (89.3~89.7)	B <sub>4</sub> C, β-SiC	SiC凝集あり SiC粒状化
SiC ウィスカ-	湿式ボールミル混合 1900℃×350kg/cm <sup>2</sup> 90min ホットプレス		2.37~2.39 (89.7~90.1)	B <sub>4</sub> C, β-SiC	

\*1 配合比 B<sub>4</sub>C : SiCウィスカ- 80 : 20 (vol%) (75.9:24.1(wt%))

表 4 炉外性能評価試験結果のまとめ

候 補 材				評 価 結 果 ( 優 位 順 )			
No.	系	配合比 (vol%)	相対密度*1 (%TD)	熱伝導率	耐熱衝撃性	硬 さ (軟が優位)	総合評価
Ni40	B <sub>4</sub> C/Ni	40 : 60	90	× 10位	8位	○ 4位	×
Zr60	B <sub>4</sub> C/Zr	60 : 40	90	◎ 4位	○ 5位	○ 4位	◎ 4位
		40 : 60	90	◎ 2位	6位	(評価せず)	△
Mo80 Mo60	B <sub>4</sub> C/Mo	80 : 20	90	× 9位	(評価せず)	8位	(評価せず)
		60 : 40	90	○ 5位	◎ 2位	○ 4位	◎ 2位
Cu60LD Cu50LD Cu50	B <sub>4</sub> C/Cu-Ni	60 : 40	80	× 10位	(評価せず)	◎ 1位	(評価せず)
		50 : 50	80	7位	(評価せず)	◎ 1位	(評価せず)
		50 : 50	90	◎ 3位	◎ 1位	◎ 3位	◎ 1位
Eu	EuB <sub>6</sub>	—	90	○ 5位	× 10位	○ 7位	×
Si	SiB <sub>5</sub> 配合材*2	—	90	× 12位	○ 4位	9位	○
Ti	TiB <sub>2</sub>	—	90	◎ 1位	6位	(評価せず)	△
SiC	B <sub>4</sub> C/SiCウイカ-	80 : 20	90	(評価せず)	◎ 3位	(評価せず)	◎ 3位
—	B <sub>4</sub> C (比較用)	—	90	8位	8位	10位	—

\*1 ノミナル値.

\*2 組成上はSiB<sub>4</sub>とSiの複合材.

表 5 制 御 棒 の 仕 様

炉 名	B , C 制 御 棒 本 数	B <sup>10</sup> 濃 縮 度		密 度 ( % )
		v / o	v / o ***	
常 陽	6 本	9 0	9 0.6	
も ん じ ゅ	微 調 整 棒 * 3 本	3 9	4 0.8	9 5
	粗 調 整 棒 * 1 0 本	3 9	4 0.8	9 5
	後 備 炉 停 止 棒 ** 6 本	9 0	4 0.8	9 5
大型炉 ( 6 0 万 K W 級 )	1 9 本	9 0	9 0.6	

\* ペレット寸法 12.2φ × 25<sup>L</sup>

\*\* ペレット寸法 14.2φ × 30<sup>L</sup>

\*\*\* B<sup>10</sup>とB<sup>11</sup>との質量差を考慮して、計算で求めた値

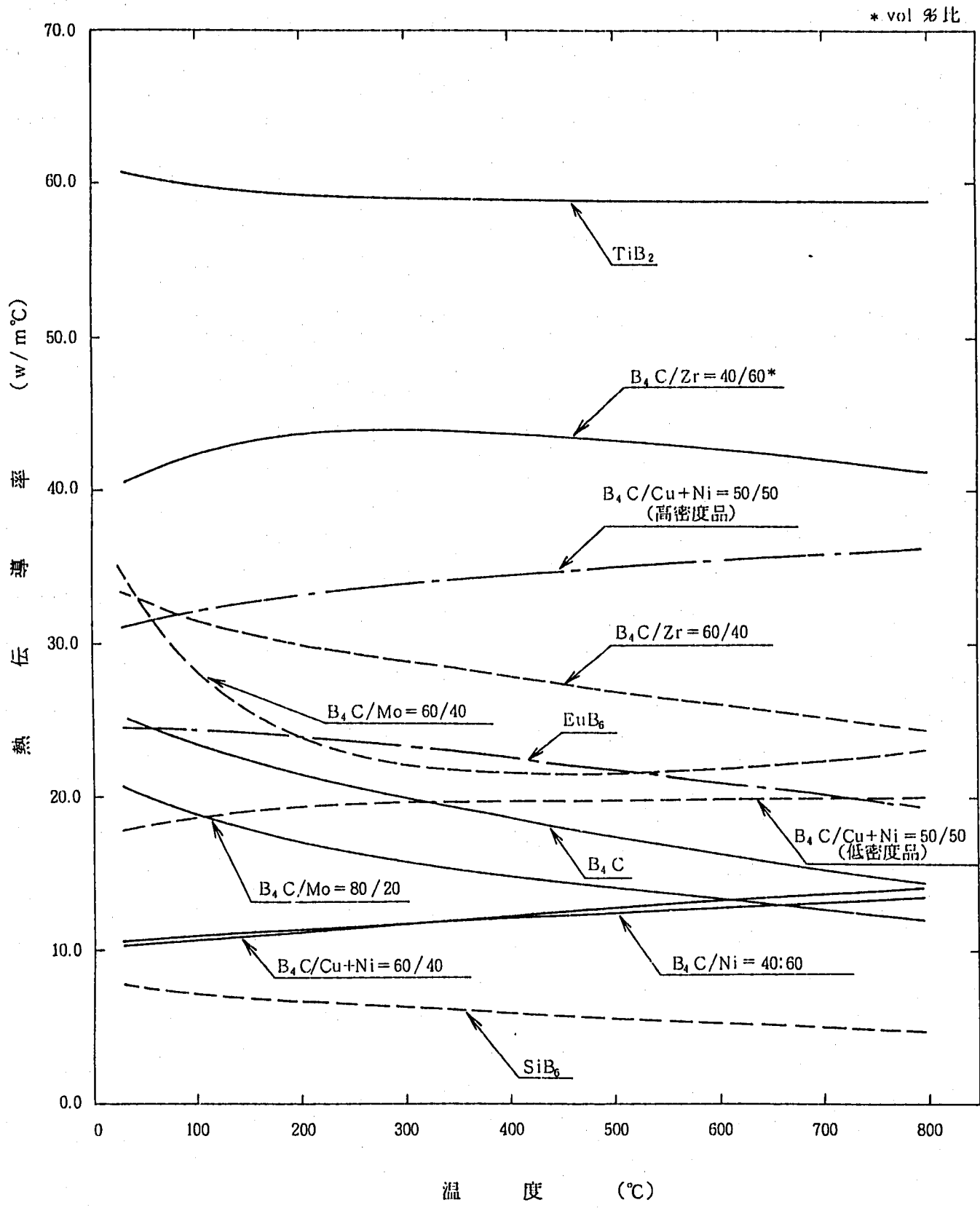


図1 炭化ホウ素サーメット及びホウ素化合物の熱伝導率

ペレットクラック発生サイクル数

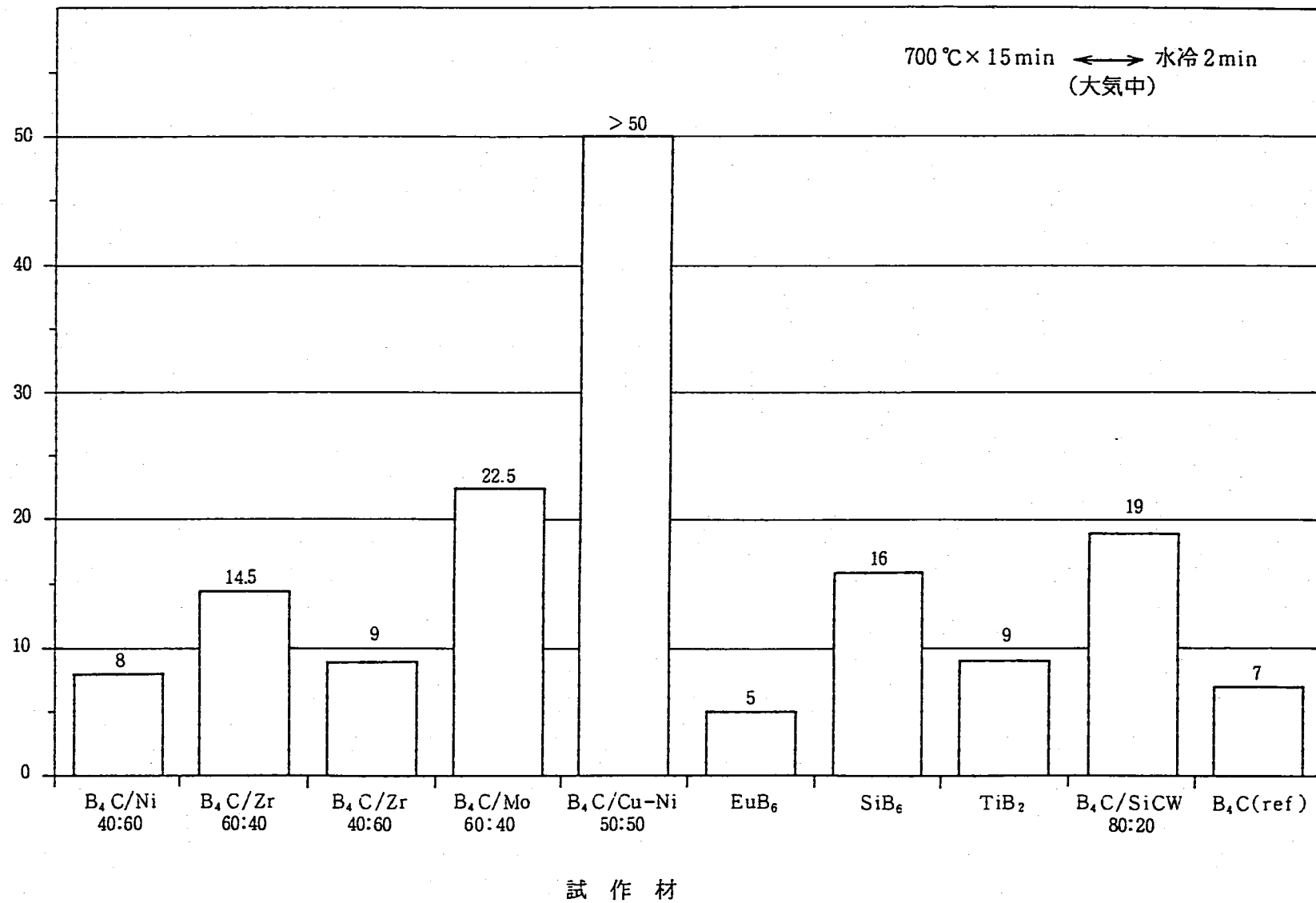


図2 各試作材の耐熱衝撃性評価結果

# Appendix I

# Research on Creation of New Materials for Innovative Improvement of Fast Reactor Performance

by

Shigeki Kano

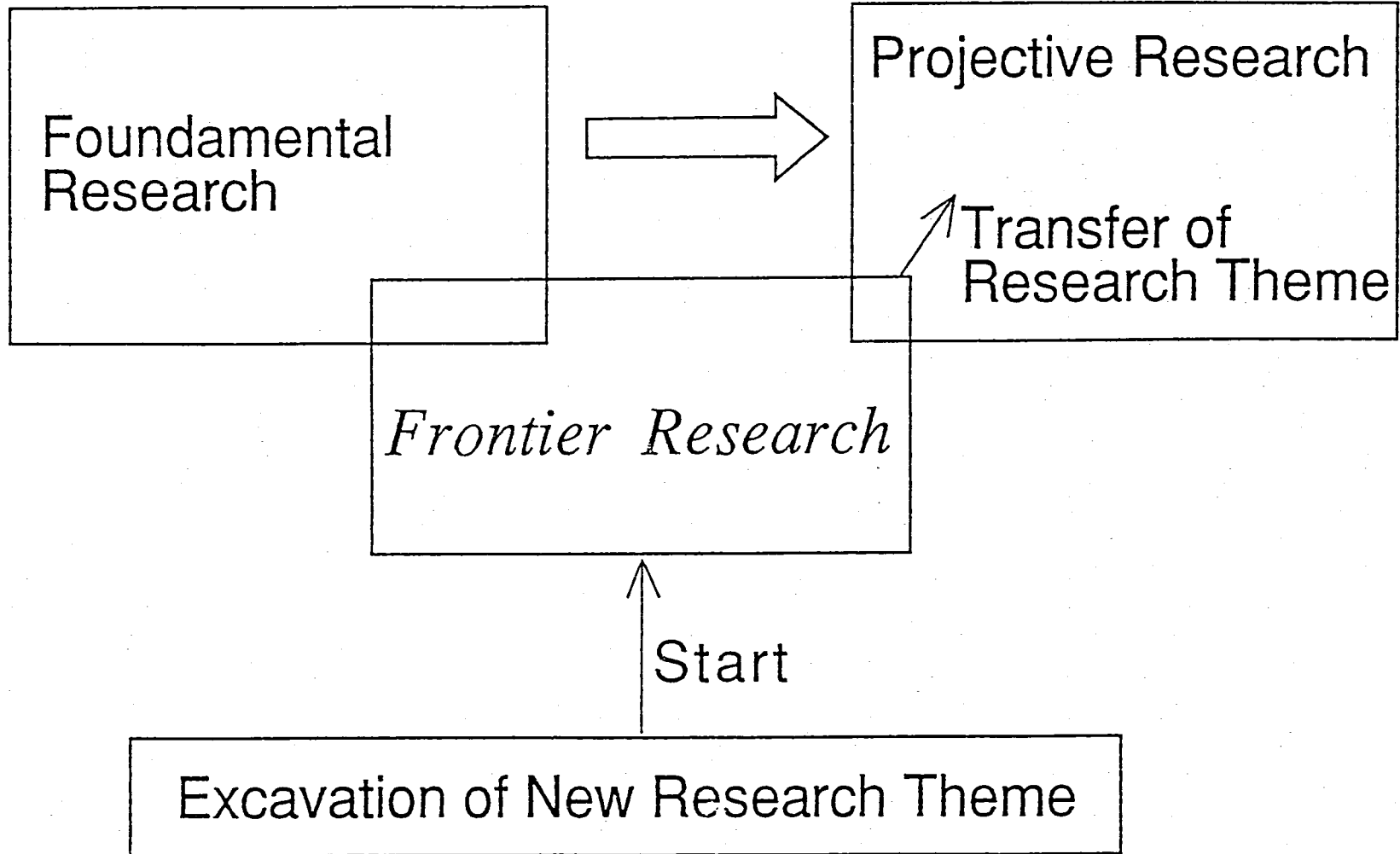
[Tel 0292-67-4141(Ext.3110)  
Fax 0292-66-3868]

Frontier Technology Development Section  
Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation  
4002 Narita, Oarai-cho, Higashi-Ibaraki-gun, Ibaraki, 311-13, Japan



# What is the Frontier New Materials Research ?

The O-arai Engineering Center (OEC) of PNC started the projective materials studies for a demonstration fast reactor several years ago. In the mean time, the seeds exploring research of new materials (the Frontier Research) was additionally started in 1988 based on the Long Term Program for Development and Utilization of Nuclear Energy issued by the Atomic Energy Committee in 1987, which encouraged the governmental research institutes to change their activities from the catch-up style approach to the creative approach to break through the existing nuclear technology. As a scope of research, it covers from the fundamental research to the mediation to projective study.



# Research Items of the Frontier New Materials

## 1. Creation of New Materials

\*(1) New Ceramics (*Engineering Ceramics*)

\*(2) High Performance Radiation Shielding Materials  
(*Composites*)

\*(3) Functionally Gradient Materials (*FGM*)

\*(4) High Performance Fission Reaction Control Materials  
(*Composites*)

(5) Super Refractory Materials  
(*Nb Base & Mo Base Alloys*)

## 2. Data Analysis and Evaluation

\*\* (1) Net-Worked Materials Data Base (*Data Free Way*)

\* Cross-over Research for Interexchange with Other  
Organizations

\*\* Net-Worked between PNC, JAERI and NRIM

# Projective Materials Study for Demonstration Fast Reactor

## *Structural Materials*

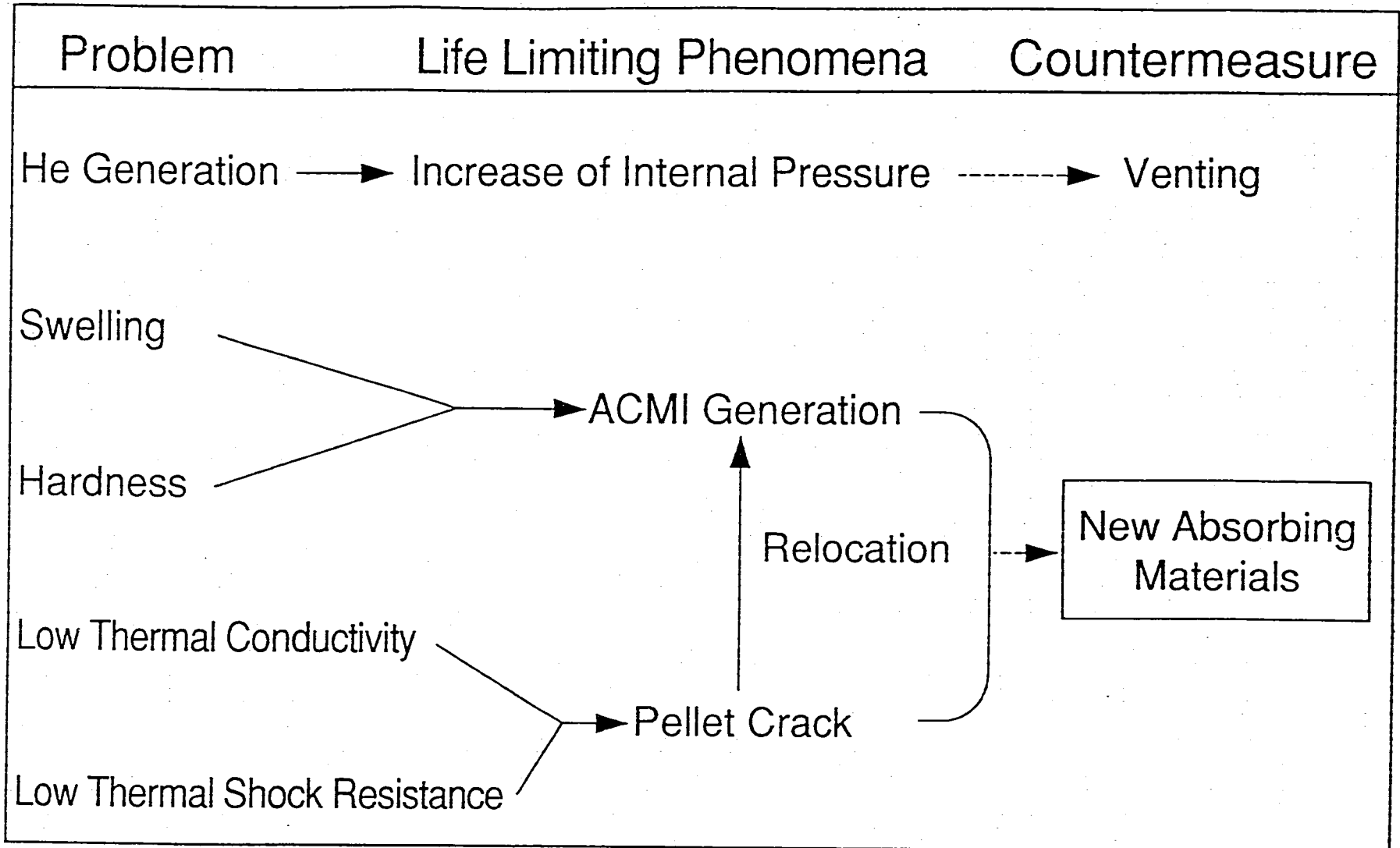
- 316FR(Low Carbon-Nitrogen Added)(← 304 SS)  
Reactor Vessel, Piping, IHX, Pump, etc.
- Mod. 9Cr-1Mo (← 2 1/4 Cr-1Mo, 321SS)  
Once-Through Steam Generator

## *Core Materials (Fuel Cladding, Wrapper Tube)*

- Advanced Austenitic Steel(PNC 1520)
- Ferritic/Martensitic Steel
- High Nickel Alloy
- Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steel

Research on  
High Performance Fission Reaction Control Materials

# Background



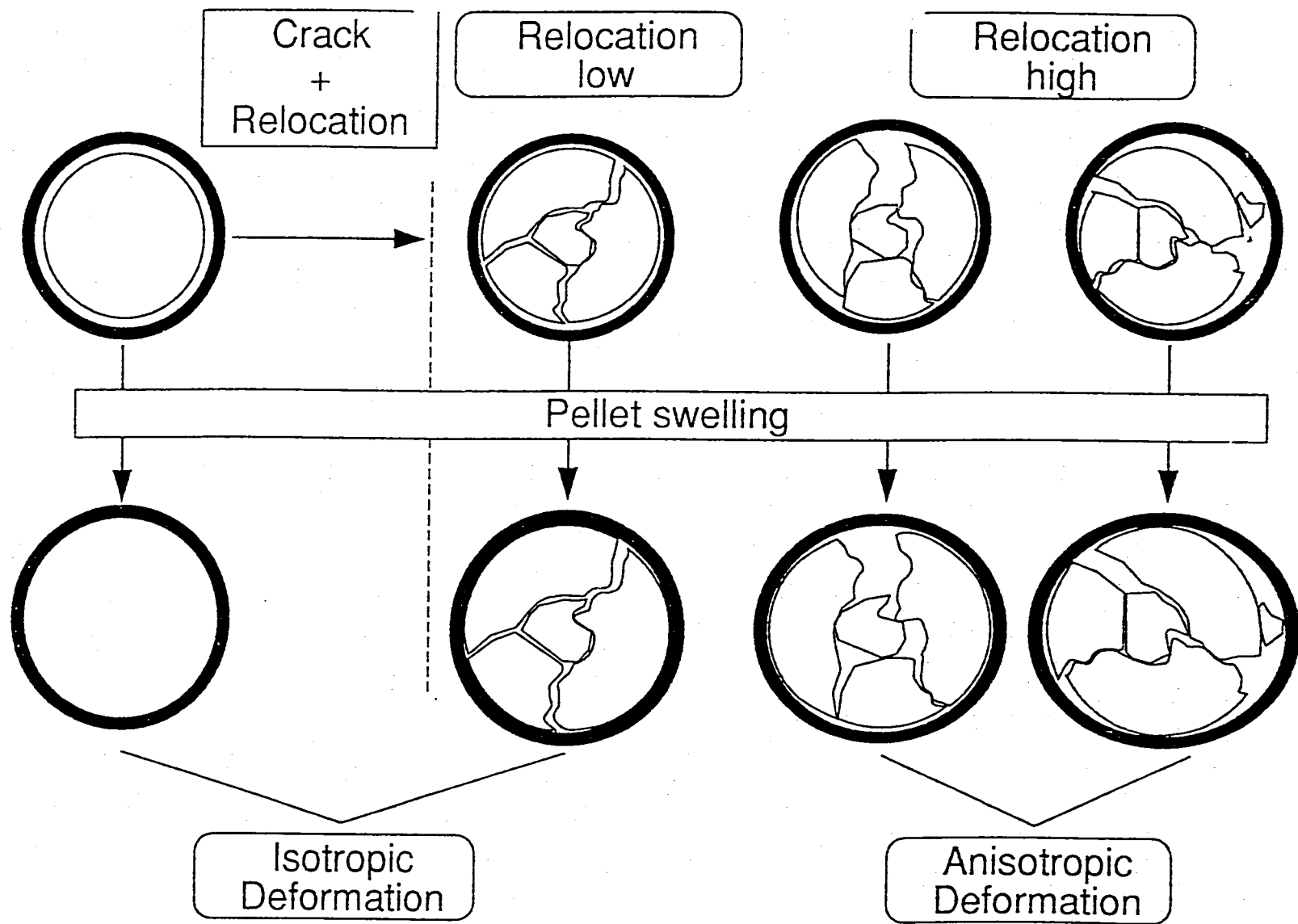
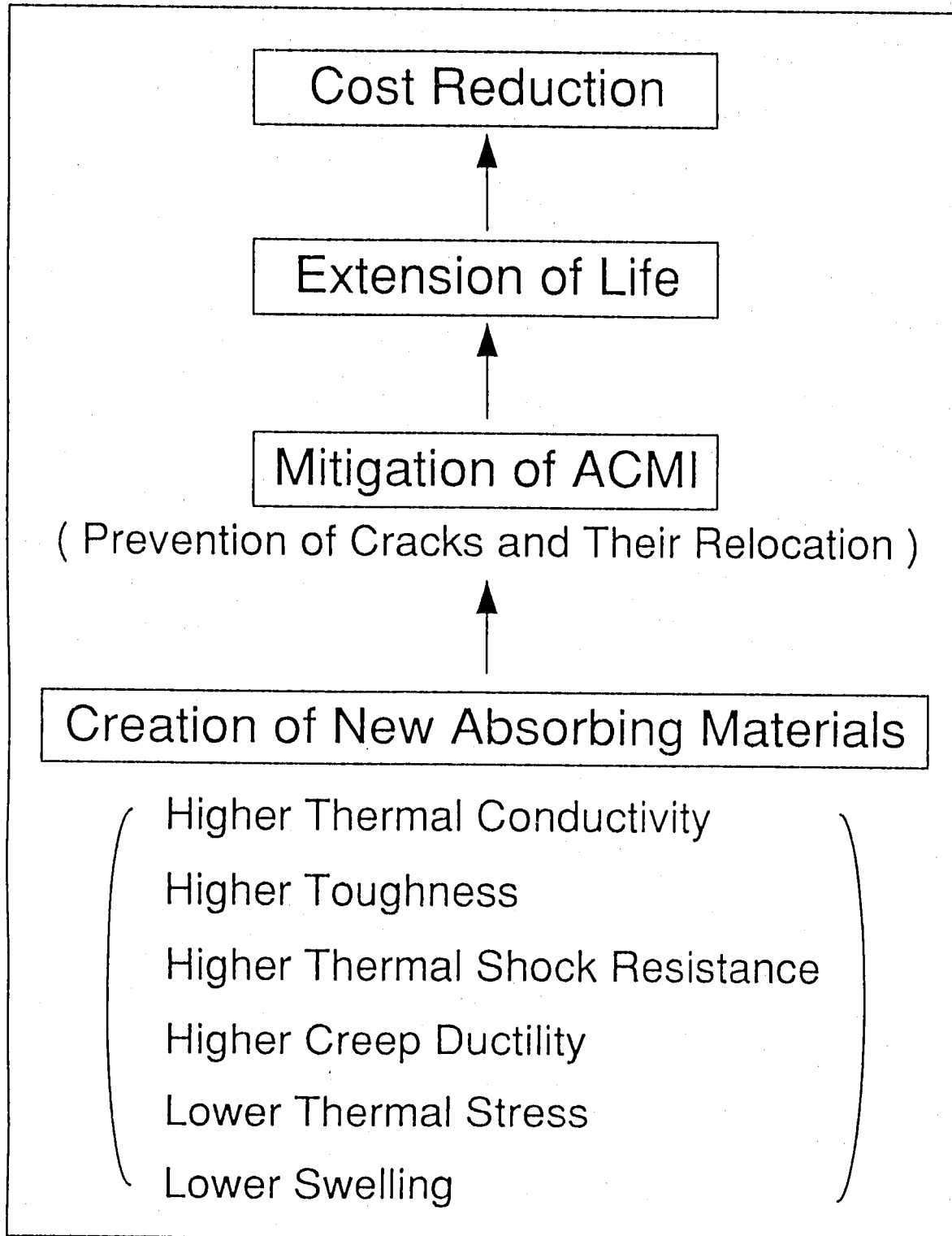


Fig. Relation between Pellet Relocation and Tube Deformation Mode

# Research Purpose





# Research Goal

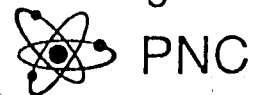
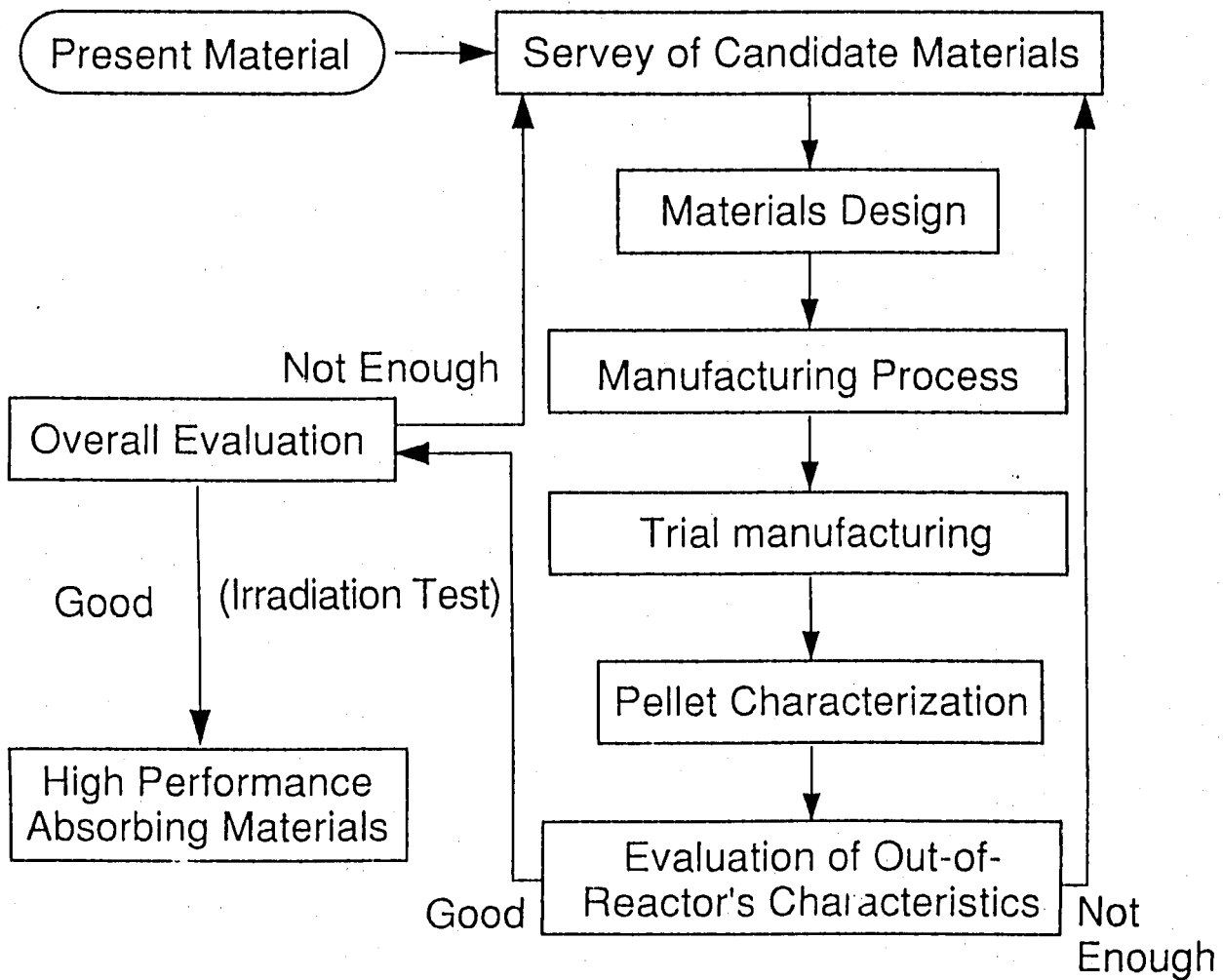
	Present		Goal
Burn up	$80 \times 10^{20}$ cap/cm <sup>3</sup>		$> 400 \times 10^{20}$ cap/cm <sup>3</sup>
Temperature of Cladding Tube	$\sim 500^\circ\text{C}$	$\Rightarrow$ $\Rightarrow$	$\sim 650^\circ\text{C}$
Life	a year		<u><math>&gt; 4</math> years</u>

# Research Subject

## Creation of New Absorbing Materials

- (1) Selection of Candidate Chemical Compositions
- (2) Investigation of Pellet Manufacturing Process
- (3) Characterization of Pellet
- (4) Evaluation of Out-of-Reactor's Characteristics
- (5) Screening of Promising Materials

# Research Flow



# Research Schedule

Item \ Fiscal Year	1988	1989	1990	1991
Manufacturing Process Characterization of Pellet	<u>B<sub>4</sub>C/Ni, B<sub>4</sub>C/Zr</u>	<u>B<sub>4</sub>C/Mo, B<sub>4</sub>C/Cu-Ni</u> EuB <sub>6</sub> , SiB <sub>6</sub> <u>B<sub>4</sub>C/SiC Wisker</u>	TiB <sub>2</sub> <u>B<sub>4</sub>C/SiC Wisker</u>	
Evaluation of Out-of-Reactor's Characteristics				

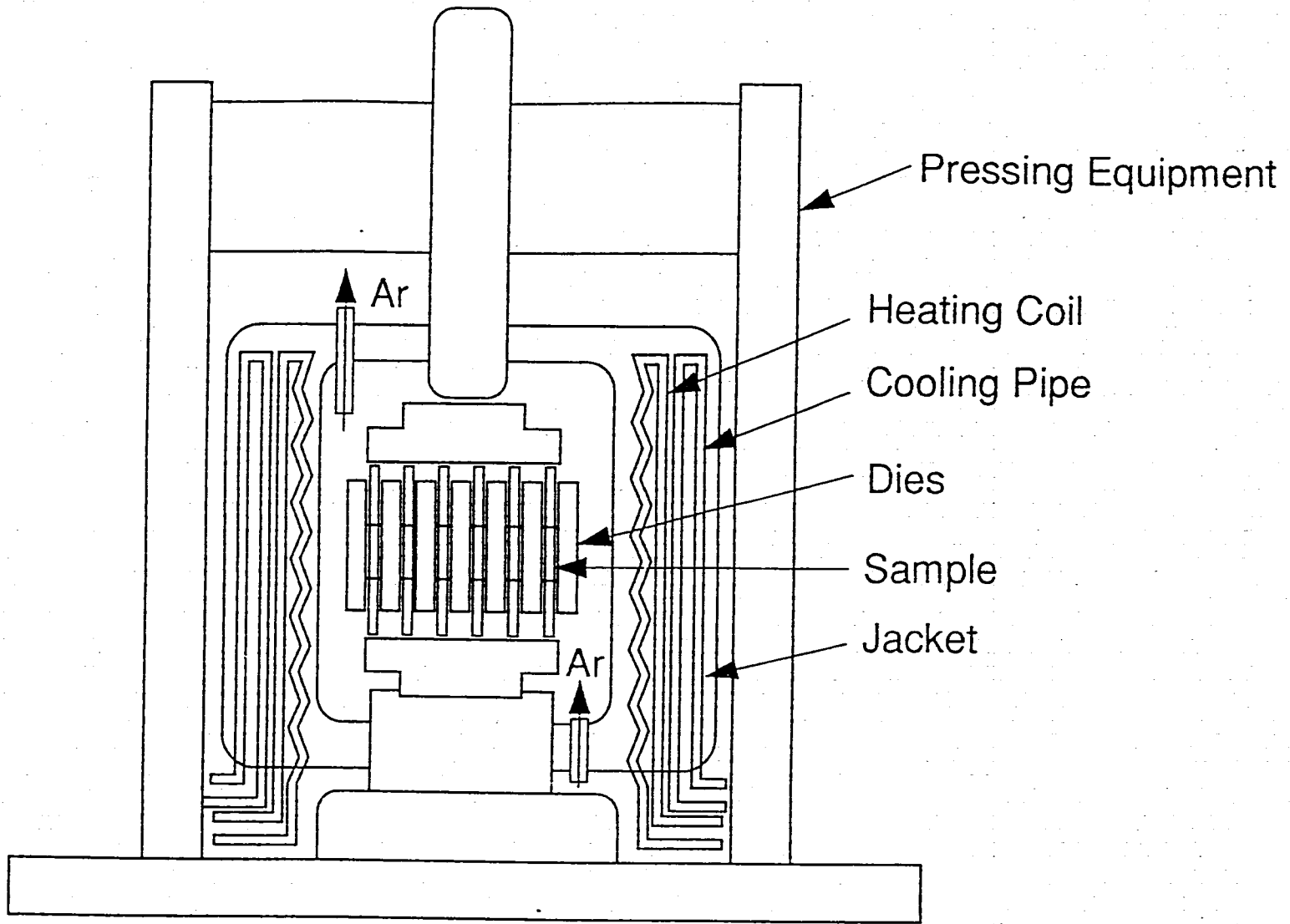


Fig. Hot Pressing Equipment

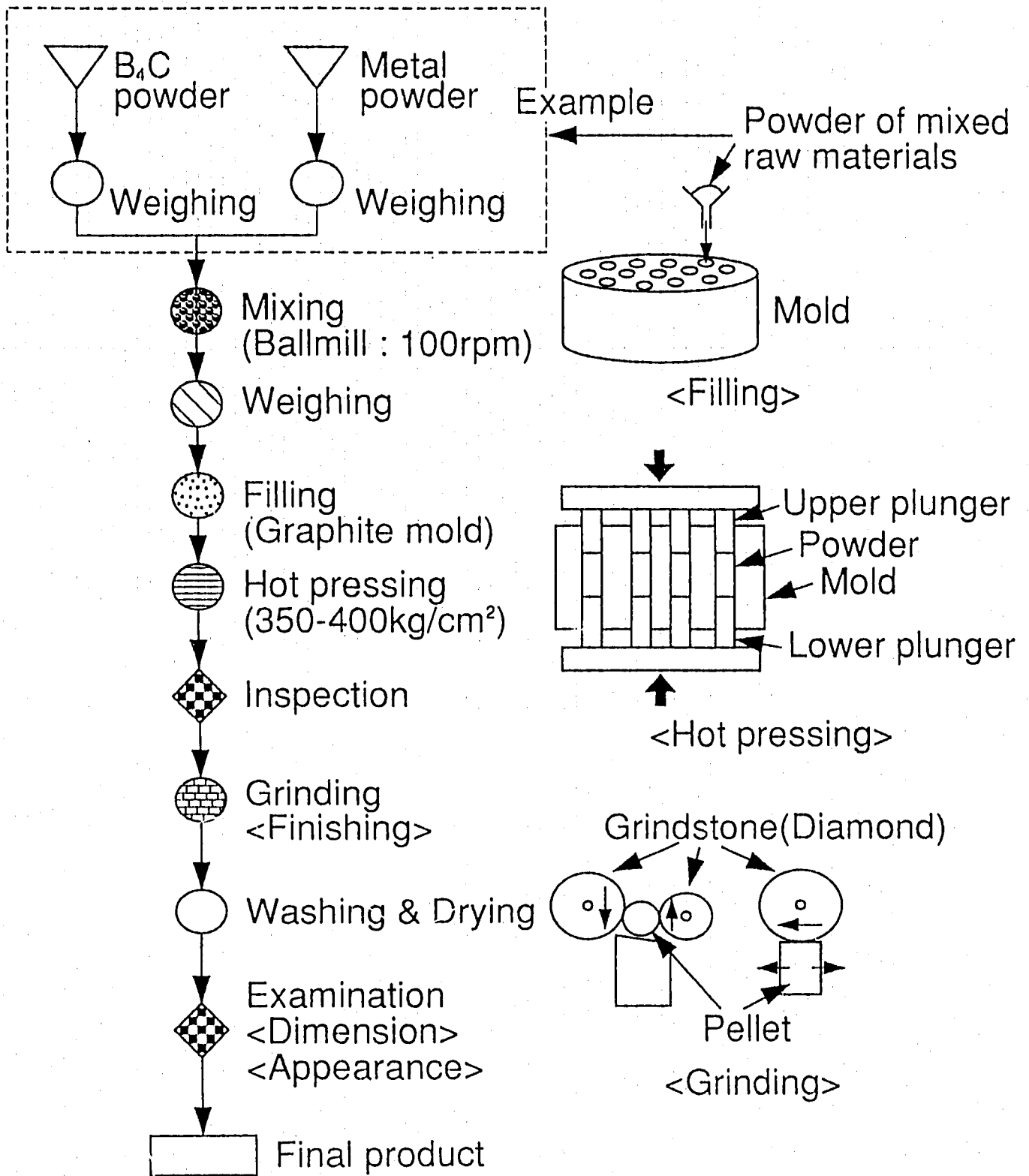


Fig. Manufacturing Process of Pellet

Table Results of B<sub>4</sub>C/Metal Trial Manufacturing

	Compositions vol% (wt%)		manufacturing conditions	Density (g/cm <sup>3</sup> )		X-Ray Diffraction
	B <sub>4</sub> C	Metal		TD	Density of Pellet (Smear Density)	
<u>B<sub>4</sub>C</u> Ni	40 (16)	60 (84)	1000°C × 350kg/cm <sup>2</sup> 60min Hot Press	6.31	5.76~5.77 (91.2~91.4)	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C, C
<u>B<sub>4</sub>C</u> Zr	80 (61)	20 (39)	1700°C × 350kg/cm <sup>2</sup> 60min Hot Press	3.31	2.96~2.97 (89.4~89.7)	ZrB <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C, C
	60 (37)	40 (63)	1700°C × 350kg/cm <sup>2</sup> 60min Hot Press	4.11	3.69~3.71 (89.8~90.1)	ZrB <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C, C
	40 (21)	60 (79)	1800°C × 350kg/cm <sup>2</sup> 60min Hot Press	4.92	4.41~4.46 (89.8~90.7)	ZrB <sub>2</sub> , ZrC, C
<u>B<sub>4</sub>C</u> Mo	80 (50)	20 (50)	1800°C × 350kg/cm <sup>2</sup> 30min Hot Press	4.05	3.67~3.70 (90.4~91.2)	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub> , MoB <sub>2</sub> MoB, B <sub>4</sub> C
	60 (27)	40 (73)	1800°C × 400kg/cm <sup>2</sup> 30min Hot Press	5.60	5.08~5.11 (90.8~91.3)	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub> , MoB <sub>2</sub> MoB, B <sub>4</sub> C
<u>B<sub>4</sub>C</u> Cu-Ni	60 (30)	40 (70)	960°C × 400kg/cm <sup>2</sup> 80min Hot Press	5.07	3.79~3.93 (74.8~77.6)	Cu, B <sub>4</sub> C, Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub> , C
	50 (22)	50 (78)	960°C × 400kg/cm <sup>2</sup> 60min Hot Press	5.71	4.56~4.67 (79.8~81.7)	Cu, B <sub>4</sub> C, Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>
	50 (22)	50 (78)	1040°C × 400kg/cm <sup>2</sup> 30min Hot Press	5.71	4.96~5.06 (86.8~88.6)	Cu, B <sub>4</sub> C, Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>
<u>B<sub>4</sub>C</u> (Ref.)	100 (100)		1950°C × 350kg/cm <sup>2</sup> 90min Hot Press	2.51	2.21~2.31 (88.0~92.0)	B <sub>4</sub> C

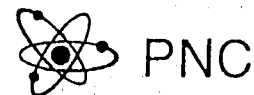


Table Basic Characteristics of Metals to Be Used for B<sub>4</sub>C/metal Composites

Metal	Atomic Weight	Theoretical Density (g/cm <sup>3</sup> )	Melting Point (°C)	Thermal Conductivity* (W/m · K)
Ni	58.7	8.8	1453	91
Zr	91.2	6.5	1852	23
Mo	95.9	10.2	2617	138
Cu	63.6	8.9	1083	398
B <sub>4</sub> C (Reference)	55.2	2.5	>2300	35

\* Room Temperature

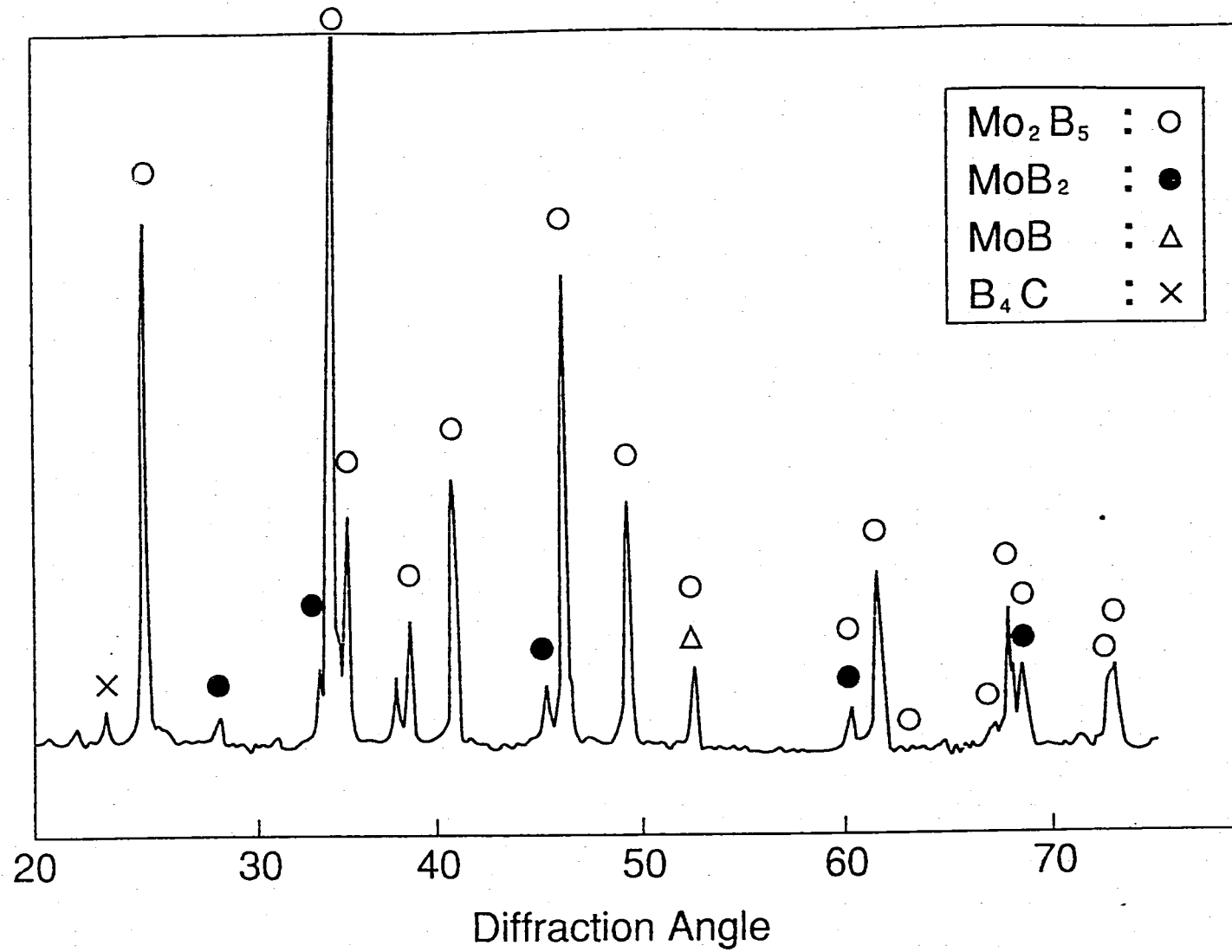


Fig. X - Ray Diffraction of B<sub>4</sub>C / Mo ( 80 : 20 )



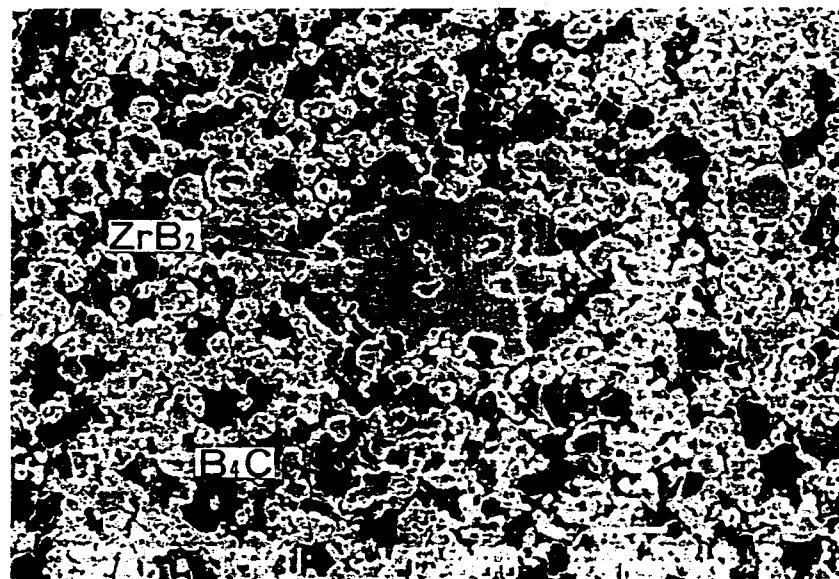
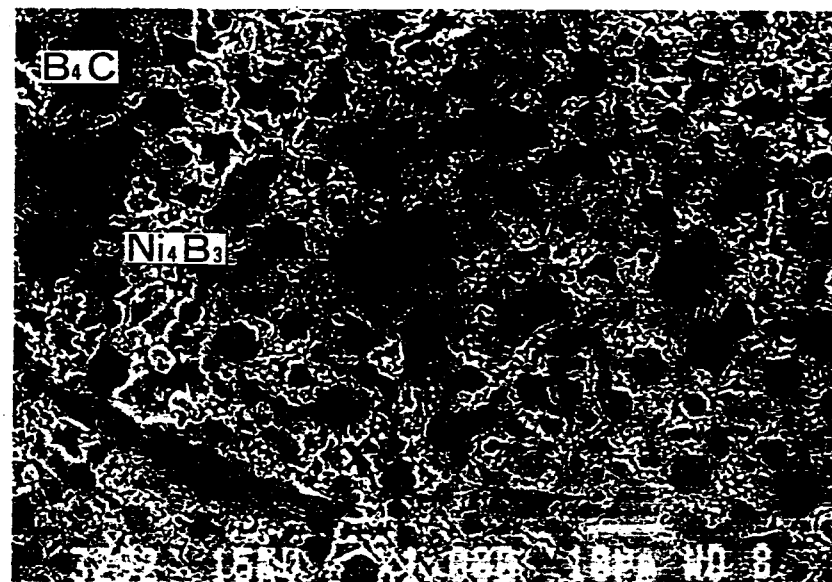
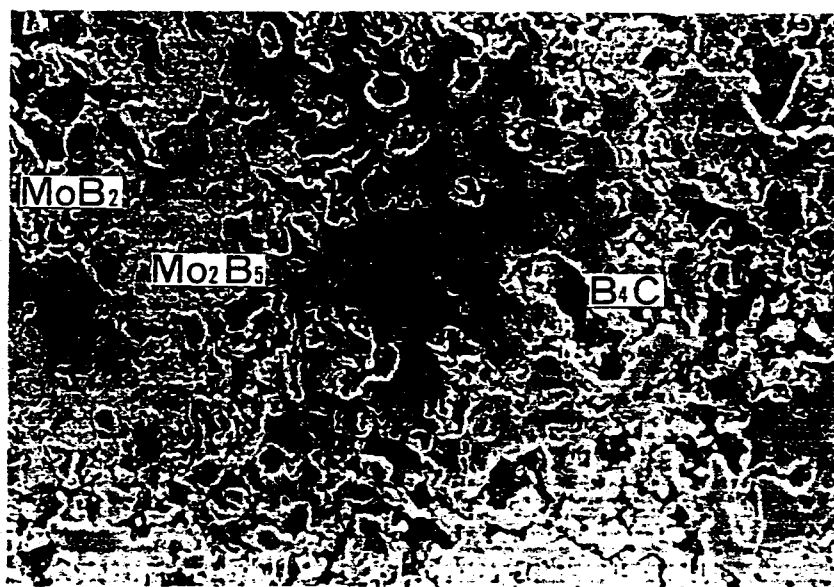
 $B_4C/Zr$  (60 : 40) $B_4C/Ni$  (40 : 60) $B_4C/Mo$  (60 : 40) $B_4C/Cu-Ni$  (88% TD, 50 : 50)Fig. Microstructures of  $B_4C$  cermets (SEM image)

Table Results of Borides Trial Manufacturing

	manufacturing conditions	Density (g/cm <sup>3</sup> )		X-Ray Diffraction	Notes
		TD	Density of Pellet (Smear Density)		
EuB <sub>6</sub>	2000°C X 350kg/cm <sup>2</sup> 30min Hot Press	4.88	4.02~4.11 (82.4~84.2)	EuB <sub>6</sub>	Grain Growth Raw Material 18 μm
	2000°C X 350kg/cm <sup>2</sup> 60min Hot Press		4.42~4.44 (90.6~91.0)	EuB <sub>6</sub>	Grain Growth Raw Material 7.4 μm
	1900°C X 400kg/cm <sup>2</sup> 150min Hot Press		4.35~4.40 (89.1~90.2)	EuB <sub>6</sub>	Raw Material 7.4 μm
SiB <sub>6</sub>	1850°C X 350kg/cm <sup>2</sup> 45min Hot Press	2.47	2.14~2.15 (86.6~87.1)	SiB <sub>6</sub> , SiB <sub>14</sub> Si, FeSi <sub>2</sub>	Cracked Raw Material 26 μm
	1800°C X 350kg/cm <sup>2</sup> 40min Hot Press		2.18~2.19 (88.3~88.7)	SiB <sub>6</sub> , SiB <sub>14</sub> Si, FeSi <sub>2</sub>	Raw Material 8.5 μm
TiB <sub>2</sub>	1350°C X 350kg/cm <sup>2</sup> 60min Hot Press	4.50	4.02~4.07 (89.4~90.3)	TiB <sub>2</sub>	

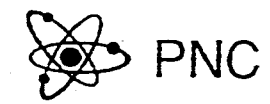


Table Results of B<sub>4</sub>C/SiC Wisker Trial Manufacturing

	Manufacturing Conditions	Density (g/cm <sup>3</sup> )		X-Ray Diffraction	Notes
		TD	Density of Pellet (Smear Density)		
*1 B <sub>4</sub> C	Dry Ball Mill 2000°C × 350kg/cm <sup>2</sup> 30min Hot Press	2.65	2.36~2.37 (89.3~89.7)	B <sub>4</sub> C β-SiC	SiC granulate
SiC Wisker	Wet Ball Mill 1900°C × 350kg/cm <sup>2</sup> 90min Hot Press		2.37~2.39 (89.7~90.1)	B <sub>4</sub> C β-SiC	

\*1 Mixing Ratio B<sub>4</sub>C : SiC Wisker 80 : 20(vol%) (75.9 : 24.1(wt%))

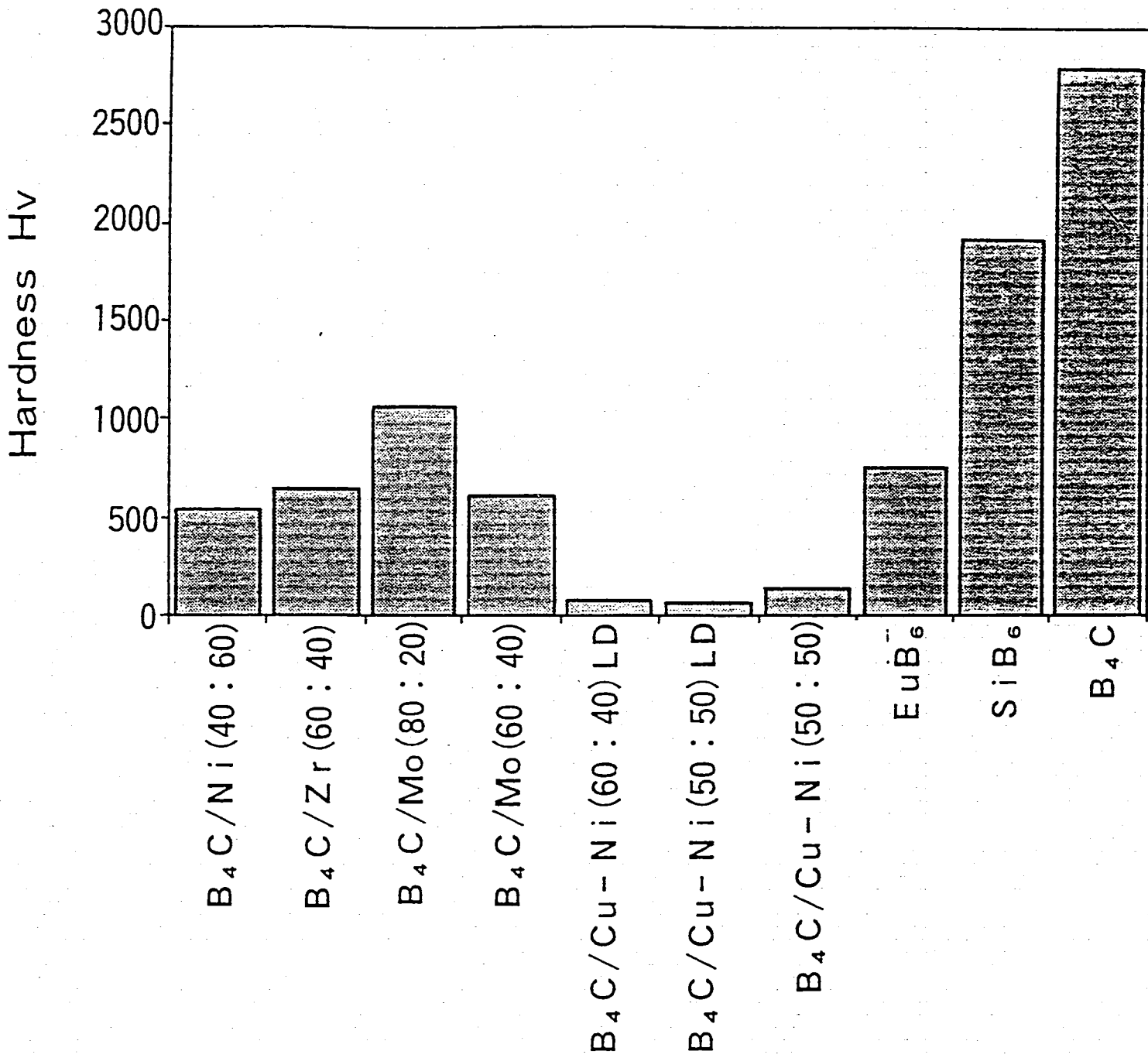


Fig. Hardness Data of Selected Materials

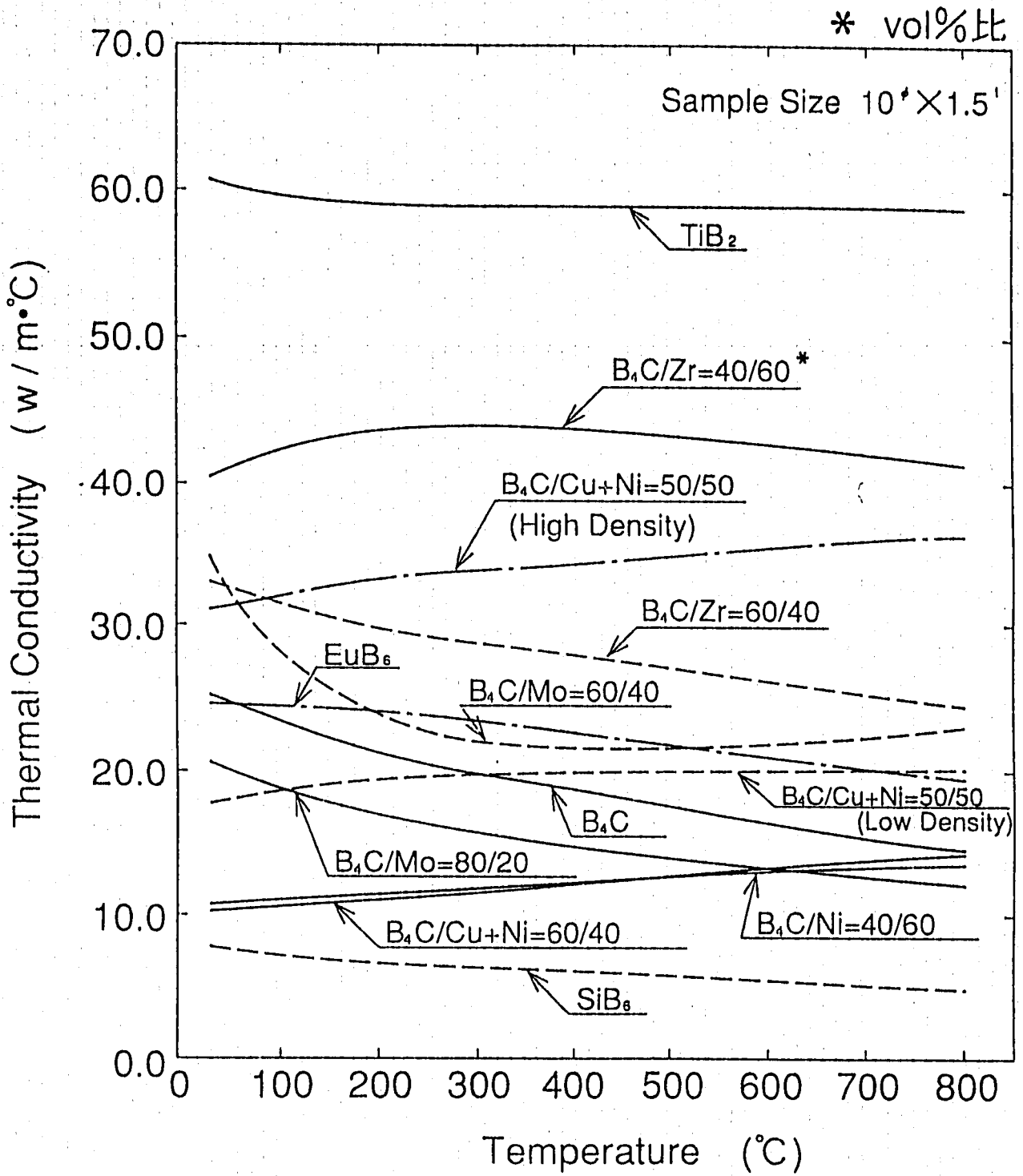
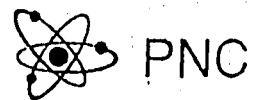


Fig. Thermal conductivity



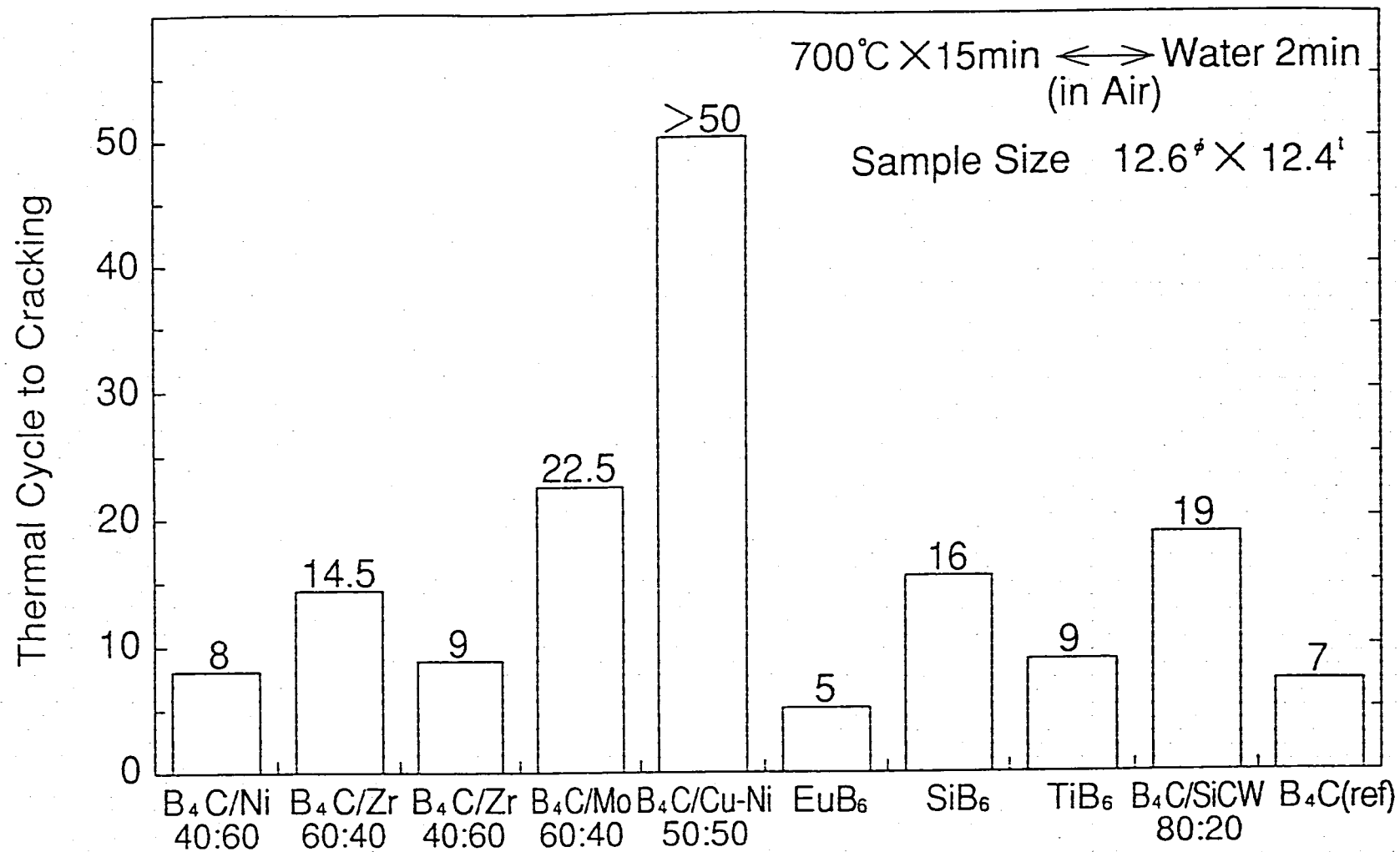


Fig. Thermal shock Resistance

Table Overall Evaluation of Out-of-Reactor 's Characteristics

Materials				Evaluation (Ranked)			
No.	Chemical Compositions	Mixing Ratio (vol%)	Smear Density *1 (%TD)	Thermal Conductivity	Thermal Shock Resistance	Hardness	Overall Evaluation
Ni40	B <sub>4</sub> C/Ni	40 : 60	90	× 10	8	○ 4	×
Zr60	B <sub>4</sub> C/Zr	60 : 40	90	◎ 4	○ 5	○ 4	◎ 4
		40 : 60	90	◎ 2	6	(Not Evaluated)	△
Mo80	B <sub>4</sub> C/Mo	80 : 20	90	× 9	(Not Evaluated)	8	(Not Evaluated)
Mo60		60 : 40	90	○ 5	◎ 2	○ 4	◎ 2
Cu60LD	B <sub>4</sub> C/Cu—Ni	60 : 40	80	× 10	(Not Evaluated)	◎ 1	(Not Evaluated)
Cu50LD		50 : 50	80	7	(Not Evaluated)	◎ 1	(Not Evaluated)
Cu50HD		50 : 50	90	◎ 3	◎ 1	◎ 3	◎ 1
Eu	EuB <sub>6</sub>	—	90	○ 5	× 10	○ 7	×
Si	SiB <sub>6</sub> *2	—	90	× 12	○ 4	9	○
Ti	TiB <sub>2</sub>	—	90	◎ 1	6	(Not Evaluated)	△
SiC	B <sub>4</sub> C/SiC Wisker	80 : 20	90	(Not Evaluated)	◎ 3	(Not Evaluated)	◎ 3
—	B <sub>4</sub> C(Ref.)	—	90	8	8	10	—

\*1 Nominal Value

\*2 Mixture of SiB<sub>14</sub> and Si

Table Specification of Control Rod

Reactor	Number of B <sub>4</sub> C Control Rod	B <sup>10</sup> Enrichment		Density (%)	
		w/o	v/o ***		
JOYO	6	90	90.6		
MONJU	Fine Control Rod *	3	39	40.8	95
	Coarse Control Rod *	10	39	40.8	95
	Backup Control Rod **	6	90	90.6	95
Large Scale Reactor (60万KW Class)	19	90	90.6		

\* Pellet Size 12.2  $\phi$   $\times$  25<sup>L</sup>

\*\* Pellet Size 14.2  $\phi$   $\times$  30<sup>L</sup>

\*\*\* Calculated Value Considering Mass Difference between B<sup>10</sup> and B<sup>11</sup>



## Mixing Rate of B<sup>10</sup><sub>4</sub>C in New Absorbing Materials

	B <sup>10</sup> Enrichment of B <sub>4</sub> C (v/o)	Mixing Rate of B <sup>10</sup> <sub>4</sub> C in New Absorbing Materials (v/o)	
		90.6v/o B <sup>10</sup> Enrichment B <sub>4</sub> C	97.2v/o B <sup>10</sup> Enrichment B <sub>4</sub> C
JOYO	90.6	100.0	93.2
MONJU	FCR 40.8	45.0	42.0
	CCR 40.8	45.0	42.0
	BCR 90.6	100.0	93.2
LSR	90.6	100.0	93.2

B<sup>10</sup> Enrichment 90w/o → 90.6v/o

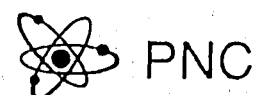
B<sup>10</sup> Enrichment 97.2w/o → 97.2v/o

### Table Applicability on New Absorbing Materials as Neutron Absorber

	Compositions v/o (w/o)		Applicability
	B <sub>4</sub> C	Metal	
$\frac{B_4C}{Ni}$	40 (16)	60 (84)	△
$\frac{B_4C}{Zr}$	80 (61)	20 (39)	○
	60 (37)	40 (63)	
	40 (21)	60 (79)	
$\frac{B_4C}{Mo}$	80 (50)	20 (50)	○
	60 (27)	40 (73)	
$\frac{B_4C}{Cu-Ni}$	60 (30)	40 (70)	○
	50 (22)	50 (78)	
	50 (22)	50 (78)	

	Compositions v/o (w/o)		Applicability
	B <sub>4</sub> C	SiC Wisker	
$\frac{B_4C}{SiC}$ Wisker	80 (75.9)	20 (24.4)	○

Compositions 100%	Applicability
EuB <sub>6</sub>	○
SiB <sub>6</sub>	○
TiB <sub>2</sub>	○



# Conclusions

- (1) Manufacturing process of new neutron absorbing materials pellets : developed
- (2) Evaluated : microstructure, crystal structure, density, hardness, thermal conductivity, thermal shock property
- (3) Selection of materials more excellent than  $B_4C$

# Residual Research Subjects

Improvement of Manufacturing Process

Neutron Irradiation Test

Cracking Resistance

Swelling

He Release Rate

Compatibility between Pellet and Cladding Tube

Creep Deformation Property (ACMI)

Phase Stability (Thermal Aging)

Table Specification of B<sub>4</sub>C Raw Material

Item		Analytical Results
Chemical Compositions	Total B (wt%)	75.0
	Total C (wt%)	20.9
	Total N (wt%)	0.26
	Total O (wt%)	2.62
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	0.39
	B / C (mol Ratio)	3.99
	Fe (wt%)	0.40
	Ti (wt%)	0.006
	Co (ppm)	51
	Cu (ppm)	21
	Mn (ppm)	49
	Na (ppm)	32
	Cl (ppm)	< 25
F (ppm)	< 25	
Ave. Grain Size (μm)		1.4
Process	$4\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO} \uparrow$	

Table Specification of Metal Raw Materials

Item	Catalogue Data			
	Ni	Zr	Mo	Cu
Purity (wt%)	$\geq 99$	$\geq 97$	$\geq 99.8$	$\geq 99.8$
Ave. Grain Size ( $\mu\text{m}$ )	3~7	3~7	2~3	100~200 mesh

Table Specification of  $\text{EuB}_6$  Raw Material

Item		Analytical Results
Purity (wt%)		$\geq 99.9$
Ave. Grain Size ( $\mu\text{m}$ )	Raw Material (a)	18.4~18.7
	Raw Material (b)	7.4
Process	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} \rightarrow 2\text{EuB}_6 + 3\text{CO} \uparrow$	

Table Specification of SiB<sub>6</sub> Raw Material

Item		Analytical Results
Chemical Compositions	Total B (wt%)	75.5
	Total Si (wt%)	22.1
	Total C (wt%)	1.64
	Total N (wt%)	0.04
	Total O (wt%)	0.34
	B / Si (mol Ratio)	8.87
	Fe (wt%)	0.51
X-Ray Diffraction		SiB <sub>6</sub> , SiB <sub>14</sub> , Si
Ave. Grain Size ( $\mu\text{m}$ )	Raw Material (a)	26
	Raw Material (b)	8.5



Table Specification of  $TiB_2$  Raw Material

Item		Analytical Results
Chemical Compositions	Total Ti (wt%)	> 65
	Total B (wt%)	> 29
	Total C (wt%)	0.12
	Total N (wt%)	0.16
	Total O (wt%)	1.78
	Fe (wt%)	0.15
	Ca (wt%)	0.06
Ave. Grain Size ( $\mu m$ )		2.75

## Table Specification of SiC Wisker Raw Material

Item		Catalogue Data	
		Raw Material (a)	Raw Material (b)
Chemical Compositions	SiO <sub>2</sub> (wt%)	< 0.5	< 0.5
	Co (wt%)	< 0.15	< 0.15
	Ca (wt%)	< 0.05	< 0.05
	Fe (wt%)	< 0.05	< 0.05
	Cr (wt%)	< 0.05	< 0.05
	Mg (wt%)	< 0.05	< 0.05
	Al (wt%)	< 0.08	< 0.08
Crystal Type		$\beta$	$\beta$
Diameter ( $\mu\text{m}$ )		0.1~1.0	1.0~1.4
Length ( $\mu\text{m}$ )		30~100	20~30
Aspect Ratio		ca.50~500	15~30
Content of Granular Material (wt%)		—————	< 1