

Title	原子炉過酷事故における燃料デブリおよびMCCI生成物の物性評価
Author(s)	中森, 文博
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61718
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

博士学位論文

原子炉過酷事故における
燃料デブリおよび MCCI 生成物の物性評価

中 森 文 博

2017年1月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第1章	序論.....	1
1.1	福島第一原子力発電所事故とその廃止措置.....	1
1.2	福島第一原子力発電所事故の経緯と燃料デブリおよび MCCI 生成物の生成.....	3
1.3	燃料デブリの研究動向.....	7
1.4	MCCI 生成物の研究動向.....	12
1.5	推定される燃料デブリおよび MCCI 生成物.....	17
1.6	本研究の目的と内容.....	18
1.7	参考文献.....	19
第2章	熱的および機械的物性の概要とその評価方法.....	23
2.1	燃料デブリと MCCI 生成物の取出し方法の検討および物性の必要性.....	23
2.2	機械的物性.....	26
2.2.1	弾性定数.....	26
2.2.2	ビッカース硬さ.....	27
2.2.3	破壊靱性.....	29
2.3	熱的物性.....	30
2.3.1	比熱.....	30
2.3.2	熱伝導率.....	32
2.4	妥当性の検討に用いた物性とその相関性.....	35
2.5	参考文献.....	39
第3章	ZrB ₂ の物性評価.....	42
3.1	序言.....	42
3.2	ZrB ₂ の研究動向.....	43
3.3	ZrB ₂ の物性評価.....	44
3.3.1	実験方法.....	44
3.3.2	実験結果と考察.....	45
3.4	結言.....	58
3.5	参考文献.....	59
第4章	Fe ₂ B の物性評価.....	63
4.1	序言.....	63
4.2	Fe ₂ B の研究動向.....	64
4.3	Fe ₂ B の物性評価.....	65
4.3.1	実験方法.....	65
4.3.2	実験結果と考察.....	66
4.4	結言.....	77

4.5	参考文献.....	78
第 5 章	ZrSiO ₄ の物性評価	82
5.1	序言	82
5.2	ZrSiO ₄ の研究動向.....	82
5.3	ZrSiO ₄ の物性評価.....	83
5.3.1	実験方法	83
5.3.2	実験結果と考察	84
5.4	結言	94
5.5	参考文献.....	95
第 6 章	結論.....	99
6.1	概要	99
6.2	福島第一原子力発電所の燃料デブリおよび MCCl 生成物の物性評価	99
6.3	燃料デブリおよび MCCl 生成物の被削性指数の評価.....	103
6.4	まとめ.....	109
6.5	参考文献.....	110
	謝辞.....	113
	研究業績リスト	114

第 1 章 序論

1.1 福島第一原子力発電所事故とその廃止措置

西暦 2011 年 3 月 11 日午後 2 時 46 分に日本国三陸沖を震源とするマグニチュード 9.0 を有する大地震が発生した。この地震は後に「東北地方太平洋沖地震」として名付けられ、それに伴う津波および余震により火災等の災害が発生し、日本国を未曾有の事態に陥れた。これらを総称して「東日本大震災（The Great East Japan Earthquake）」と呼ばれている[1.1]。この東日本大震災において、東日本各地で津波による建物の倒壊や地震に伴う火災が発生したが、特に「福島第一原子力発電所（1F：Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant）事故」による影響が 2016 年 11 月現在においても強く爪痕を残し、その対応に我が国は追われている。この事故はのちに国際原子力事象評価尺度（INES：International Nuclear Event Scale）においてレベル 7 の深刻な事故と位置付けられ（表 1-1）、1986 年に発生した旧：ソ連（現：ウクライナ）のチェルノブイリ原子力発電所事故と同等の最悪の事故と認定されている[1.2]。

この福島第一原子力発電所事故では、1 号機から 4 号機で水素爆発が起きたことで大きく原子炉建屋が損傷したり、大量の放射性物質を外部へ放出したりと、沸騰水型原子炉（BWR：Boiling Water Reactor）では最大の事故となった。これらの原子炉は、その後冷却・管理されることで現在は制御下にあるとされている[1.3]。今後の管理を考える上で、福島第一原子力発電所の廃止措置を行うことは、極めて重要である。この福島第一原子力発電所の廃止措置には 30–40 年を要すると考えられており（図 1-1 [1.4]）、2020 年に炉心溶融が起こったと考えられている 1 号機から 3 号機で燃料デブリ（炉心溶融物）と溶融コア・コンクリート反応（MCCI：Molten Core Concrete Interaction）生成物の取出し作業が開始される予定である。この燃料デブリおよび MCCI 生成物の取出し作業は、原子炉建屋を解体・撤去する上で余儀なくされる工程であり、廃止措置において極めて重要な作業である。

このような背景から、原子力技術に携わる研究者として福島第一原子力発電所の廃止措置に寄与することは最前の課題である。かつ我々の世代は、原子力発電による恩恵を受けた世

代でも有り、この廃止措置を完遂することは次世代に対する責任でもある。

そこで本章では、まず事故の経緯から「燃料デブリ」と「MCCI生成物」についてまとめるとともに、燃料デブリやMCCI生成物の解析・分析状況に触れ、本研究の目的と内容について整理した。

表 1-1 国際原子力事象評価尺度 (INES) の評価事例 (文献を参考に再作成[1.2])

		レベル	評価例 (INESの公式評価でないものを含む)
事故	7	深刻な事故	チェルノブイリ原子力発電所事故(1986年、旧ソ連・現ウクライナ) [暫定]福島第一原子力発電所事故(2011年、日本)
	6	大事故	キュシュテム再処理施設事故(1957年、旧ソ連・現ロシア)
	5	広範囲な影響を伴う事故	ウインズスケール原子力発電所事故(1957年、イギリス) TMI原子力発電所事故
	4	局所的な影響を伴う事故	ウインズスケール再処理工場事故(1973年、イギリス) サンローラン原子力発電所事故(1980年、フランス) プエノスアイレス臨界集合体RA-2臨界事故(1983年、アルゼンチン) JCOウラン加工工場臨界事故(1999年、日本)
異常な事象	3	重大な異常事象	パデロス原子力発電所事故(1989年、スペイン) 旧動燃アスファルト固化処理施設火災爆発事故(1997年、日本)
	2	異常事象	美浜発電所2号炉蒸気発生器伝熱管損傷事故(1991年、日本)
	1	逸脱	高速増殖炉もんじゅ二次系ナトリウム漏洩事故(1995年、日本) 敦賀発電所2号炉原子炉燃料冷却材漏洩事故(1999年、日本)

下記の出典をもとに作成した。

[出典]

- (1)原子力安全委員会(編):原子力安全白書 平成11年版、(2000年7月)、p.8
- (2)渡辺憲夫・平野雅司:国際原子力事象評価尺度(INES)情報に関する和訳データベースのホームページ解説、原子力誌、41(6)、630(1999)
- (3)資源エネルギー庁:海外発電所INES情報、
http://www2.enecho.go.jp/atom/jyoho/atommet/trouble/break/f_info.html(2000年1月)

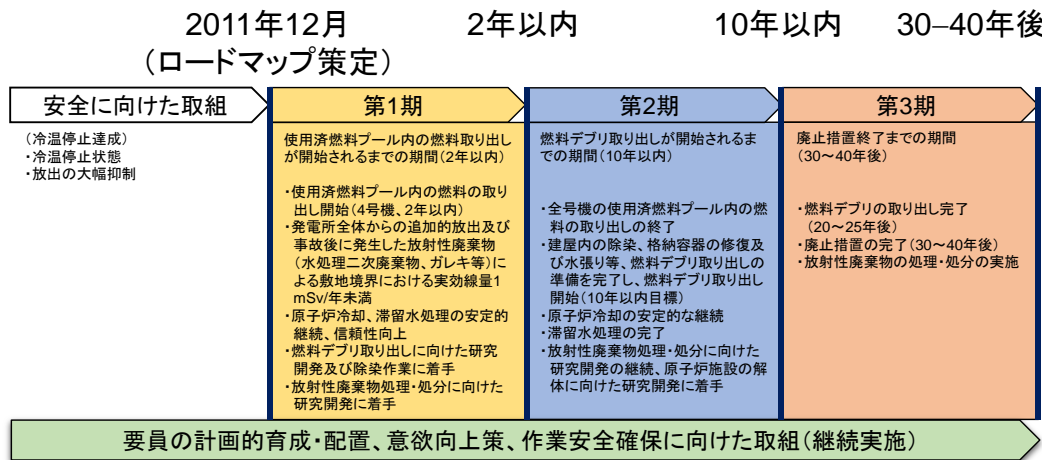


図 1-1 東京電力福島第一原子力発電所 1-4 号機の廃止措置に向けた中長期ロードマップ

(文献を参考に再作成[1.4])

1.2 福島第一原子力発電所事故の経緯と燃料デブリおよび MCCI 生成物の生成

ここでは、現在までに報告されている事故調査や解析結果等[1.5]を踏まえて福島第一原子力発電所事故の経緯と「燃料デブリ」および「MCCI 生成物」の生成過程に関して記述する。

東北地方太平洋沖地震の発生とともに福島第一原子力発電所の全ての原子炉で停止作業(スクラム)が行われた。地震により外部電源が損失したが、非常用電源により冷温停止作業が開始された。しかしながら、地震から約 50 分後に到着した発電所の防波堤を越す津波により、非常用電源や配電システムなどが冠水した。そのため、全電源喪失(ステーションブラックアウト)に至ることで発電所における冷却機能を失った。さらに、この津波の影響で海水ポンプも破損したことで、海水を送ることが不可能となり、原子炉冷却のための手段が絶たれた。1号機において、非常用復水器によって注水されることで短時間は炉心の冷却がされていたが、その後機能を失い炉心の露出に至った。2号機および3号機では、隔離時冷却系を使用した注水が压力容器内の蒸気駆動によって行われたため、早期の炉心の露出は防がれたと報告されている。しかしながら、その後2号炉では水位が低下することで、3号炉では高圧注入系による注水が停止することで、最終的に炉心が露出した。これより、1-3

号機の全ての炉心で炉心溶融に至ったと考えられている。これらの溶融した炉心は、压力容器底部に落下し、かつ压力容器底の制御棒駆動装置等の貫通部を損傷あるいは溶融することで格納容器底に落下したと考えられている。また、格納容器内の内圧および温度の上昇によって、フランジ等の貫通部のシールが損傷することで希ガスやヨウ素、セシウム等の揮発性核分裂性物質（FP: Fission Products）およびジルコニウム-水蒸気反応により発生した大量の水素が原子炉建屋に漏出した。その後、1-3号機の原子炉建屋では、前述した水素が爆発し、原子炉建屋が破壊されることで大量の放射性物質を環境中に放出した。ここで、原子炉に起きたと考えられている事象をまとめたものを図 1-2 に示す[1.6]。3号機に関しては、発生した水素が格納容器ベント配管を介して4号炉にも流入することで、そちらでも水素爆発を起こし、4号炉の原子炉建屋を破壊した。

その後も全電源喪失および冷却機能損失が継続したことで、使用済燃料プールの冷却機能も失われたことから、プール水位の減少による使用済燃料の露出および破損も懸念された。しかしながら、自衛隊等による消防ポンプ等による給水活動で使用済燃料プールの冠水状態は確保された。

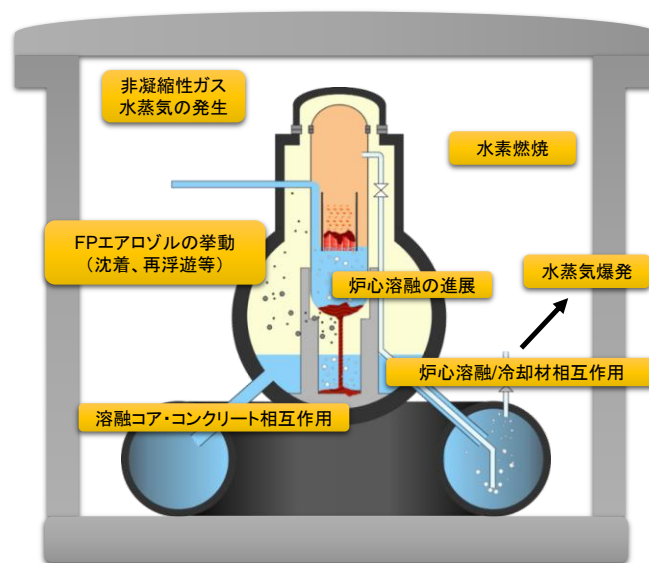


図 1-2 シビアアクシデント時の原子炉の主要な現象（文献を参考に作成[1.6]）

次に、前述した事象の炉心露出による炉心溶融で生成する「燃料デブリ」と「MCCI生成物」の生成過程について述べる[1.5].

原子炉停止1時間後から数時間後の時点での崩壊熱は定常運転時の1-1.5%であり、核燃料が冠水している限り燃料過熱は生じないと考えられている。また、炉心の露出が始まっても、炉心内にある程度水位が確保されている間は、炉心内で発生する蒸気によって、炉心は冷却され、温度上昇はかなり抑制される。しかしながら、炉心の水位が低下し、蒸気発生量が少なくなることによって除熱性能が損失する。この時、核燃料の温度上昇を断熱に近い条件として想定すると、崩壊熱を1%として毎分20-30℃の温度上昇となることがわかる。これより、核燃料の初期温度を280℃としても約1時間でジルカロイ系燃料被覆管の融点1850℃に達する。また、30分から1時間で酸化ウラン燃料の融点2800℃に達する。ここで、压力容器内の物質の融点等を図1-3に示す[1.6, 7]。図1-3から、上述の崩壊熱による温度上昇と共に、ジルカロイ-水蒸気反応が生じ、ジルカロイの酸化が進行することがわかる。この反応は発熱反応であり、反応速度が温度とともに増大する。このため、約1200℃を超えると、ジルカロイの酸化による発熱は、崩壊熱と同等となる。つまり、燃料温度が1200℃以上に達すると、ジルカロイ-水蒸気反応により、更に温度上昇が急速に進行する。上述の炉心の露出過程を前提としたModular Accident Analysis Program (MAAP) コード解析結果に基づいて、炉心の露出開始から1-2時間で燃料温度が酸化ウラン燃料の融点に達し、燃料損傷が開始したと推定されている。以上の想定による解析結果から、福島第一原子力発電所1-3号機内の炉内材料が溶融したと考えられており、その炉心溶融物が「燃料デブリ」として呼称されている。

上述の事象が起こった後、1号機では長時間にわたり炉心の露出が続いたと考えられている。そのため、燃料デブリが原子炉压力容器の底に落下し、制御棒駆動機構ハウジング等の原子炉压力容器底を溶融・貫通することで、燃料デブリの大部分が格納容器の底に落下したと推定されている(図1-2)。この時、燃料デブリと格納容器下部の構造材料であるコンクリ

ートが反応した可能性がある。この反応が、MCCIとして呼称されており、それにより生成する物質がMCCI生成物である。また、2号機、3号機では1号機と比較して炉心の露出時間が短いことから、炉心溶融と圧力容器の損傷は生じたが大部分の燃料デブリは圧力容器内に保持されていると推定されている。

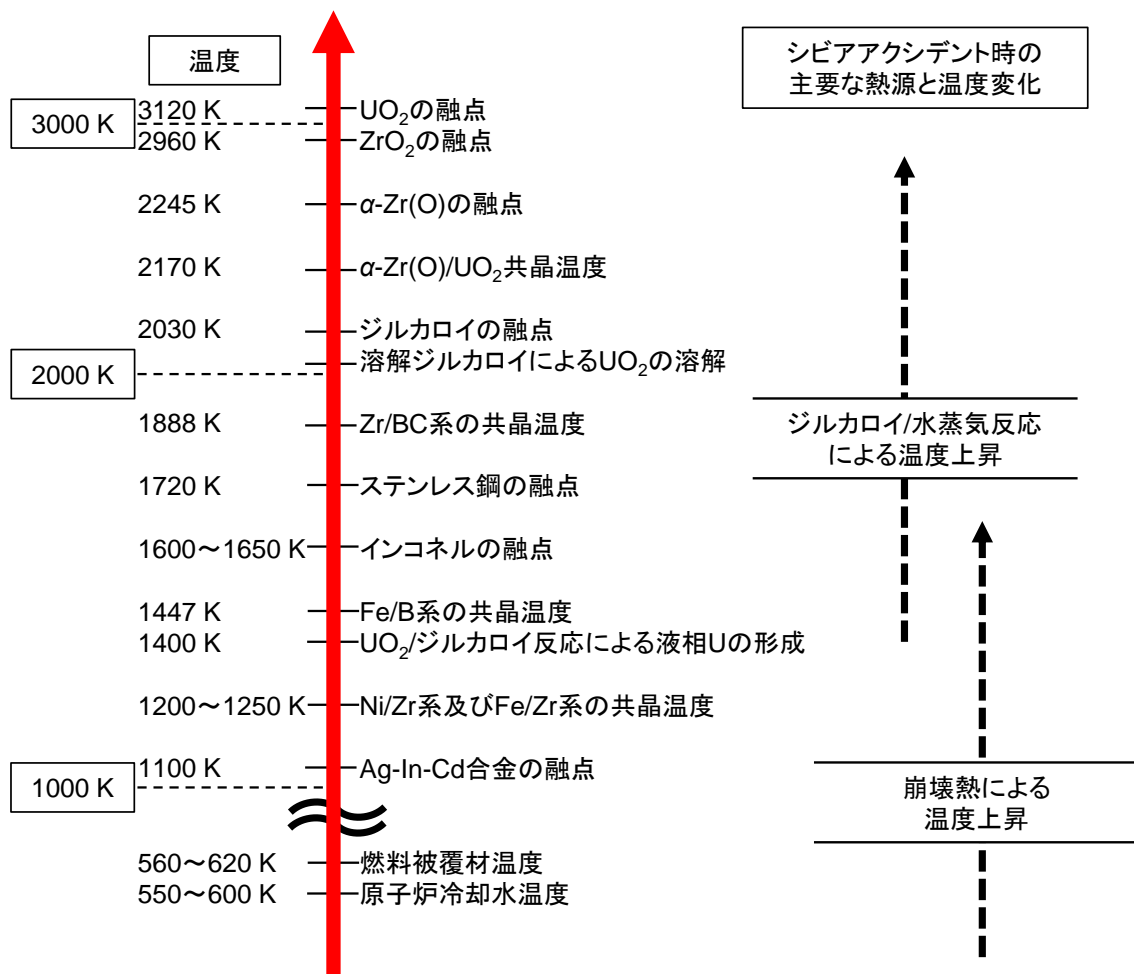


図 1-3 シビアアクシデント時に炉心構成材料に生じる現象

(文献を参考に再作成[1.6, 7])

1.3 燃料デブリの研究動向

前節で述べた燃料デブリの物性を把握することは、廃止措置における取出し作業において極めて重要である。また、取出した後の保管や管理をする上でその化学系および性状は、事前に把握すべき情報である。本節では、実際に炉心溶融を起こしたアメリカ合衆国スリーマイル島 2 号機 (TMI-2 : Three Mile Island Nuclear Generating Station Unit-2) の燃料デブリの分析結果と、1F の模擬燃料デブリの分析・解析結果に関して述べる。

国際廃炉研究開発機構 (IRID : International Research Institute for Nuclear Decommissioning) によって、TMI-2 から取出された燃料デブリの分析が行われている[1.8]。この分析に用いられた燃料デブリの採取場所と試料画像を図 1-4 に示す。図 1-4 に示した燃料デブリと、それを模擬して急冷あるいは徐冷にて作製された模擬燃料デブリから測定された硬さを図 1-5 に合わせて示す。まず、炉内の採取場所によって燃料デブリの性状が異なっていることがわかる。また、C 単相 (UO_2 に Zr 等が固溶したもの) の部分が高い硬さを示しており、最大で約 14 GPa であったことが報告されている。一方で、最も低い硬さを示した相は、Zr リッチである T+M (正方晶と単斜晶) であり、その値は約 5.2 GPa であることがわかる。これより、炉内における燃料デブリには様々な性状が存在し、その硬さ (物性) が異なることがわかる。

上述で TMI-2、つまり加圧水型原子炉 (PWR: Pressurized Water Reactor) の燃料デブリの生成相およびその硬さが明らかになった。しかしながら、1F は BWR であることから炉内材料は異なり、燃料デブリの性状やその物性は相異なることが想定される。そこで、2014 年に Takano らによって 1F の模擬燃料デブリの作製が行われた[1.9, 10]。Takano らは、1F の燃料デブリを模擬するために、 B_4C 、ステンレス鋼 (SUS316L)、Zr、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ 等を合わせてアーク溶解することで、溶融・合成した。TMI-2 で確認された知見から、压力容器内の場所によって燃料デブリの性状や化学系が異なるため (図 1-4)、それを模擬するために BWR の各炉心内位置に合わせた組成で、複数の模擬燃料デブリが作製された。それらの模擬燃料デブ

りの断面を電子顕微鏡，X 線回折およびエネルギー分散型 X 線分析を行うことで生成する物質や，その組成を明らかにした（図 1-6）．図 1-6 より，模擬燃料デブリが固化すると(U, Zr)O₂ セラミック部分と，金属質部分に分離することがわかる．かつ金属質部分は，Fe-Cr-Ni 合金と(Fe, Cr, Ni)₂(Zr, U)で構成されており，Fe₂Zr 型金属間化合物のほか，B を含んだ化合物として ZrB₂ や(Fe, Cr, Ni)₂B で表されるホウ化物が分散析出することが報告された．またこれらの模擬燃料デブリの雰囲気による性状を把握するために，模擬燃料デブリを Ar-0.1%O₂ 雰囲気で 1500 °C 加熱したものの分析も行われた．その結果，合金中の Zr と U および ZrB₂ 中の Zr が酸化することで，表面に Zr が豊富な(Zr, U)O₂ 酸化膜が成長することがわかった．またそれにともない，内部の B と Fe-Cr-Ni 合金から新たに(Fe, Cr, Ni)₂B が生成することが明らかにされた．これらの分析に加えて，模擬燃料デブリ中の物質の各相にマイクロビッカース硬度計による試験が行われ微小硬さが測定された．その結果，各相の硬さが明らかになり，その中でもホウ化物が高い値を示し，ZrB₂ が最も高い値を示すことが明らかにされた（図 1-7）．これらの結果から Takano らは，実際の燃料デブリにおいて，ホウ化物が密に析出している部位が存在すると，デブリ取出し時の切削工具等の負担となることを言及した．

また，Takano らは相関係の実験結果をより良く理解するために，B₄C/Fe，B₄C/Zr および B₄C/Fe/Zr 系の熱力学計算を，ギブズ自由エネルギー最小化に基づく Thermo-Calc プログラムを用いて行った[1.9]．具体的に，1473 K における平衡状態の支配的な相を金属成分に対する B₄C のモル比の関数として評価された（図 1-8）．この結果は，Takano らによって行われた模擬燃料デブリの作製実験結果を良く表現しているものであった．また，図 1-8 の B₄C/Fe の熱力学平衡計算結果に炉内の B₄C/Fe の割合を追記した．このことから，制御棒構成材料による共晶反応によって生成する燃料デブリには Fe₂B が多く生成する可能性がある．

本節から，BWR および PWR の燃料デブリには UO₂ およびその固溶体が生成することがわかった．また，1F の模擬燃料デブリの作製により，合金およびホウ化物（ZrB₂，(Fe, Cr,

$(\text{Ni})_2\text{B}$) の相が燃料デブリ中に生成する可能性があることが示唆された。1F の燃料デブリの中でもホウ化物は比較的高い硬さを示しており、TMI-2 の燃料デブリと比較してもその値は高い。つまり、ホウ化物の生成量が多い場合、燃料デブリの物性はホウ化物の物性に影響を受ける。そのため、燃料デブリの物性を把握する上で、ホウ化物の物性を正確に評価することが必要である。

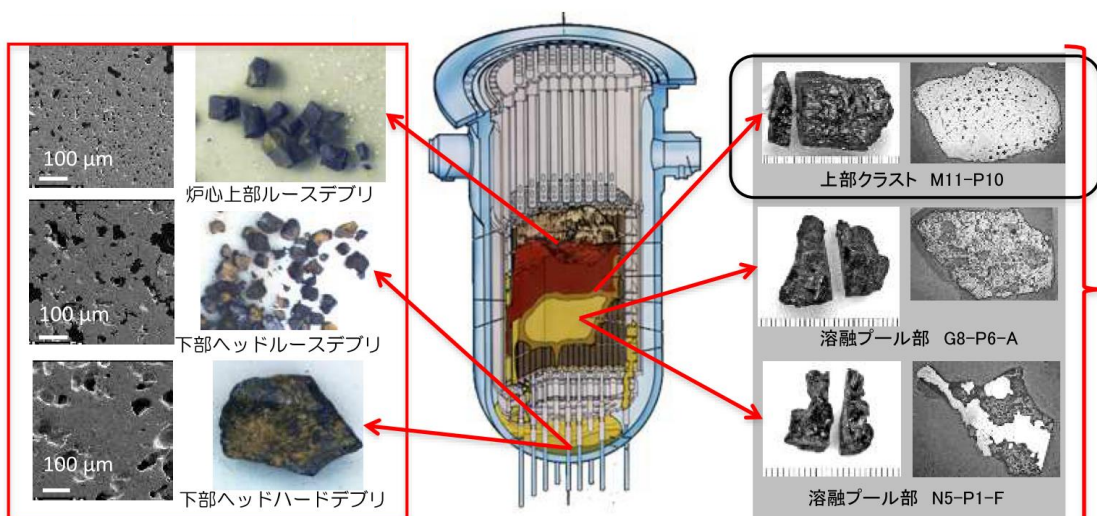


図 1-4 TMI-2 の燃料デブリの試料場所 (参考文献から一部加工[1.8])

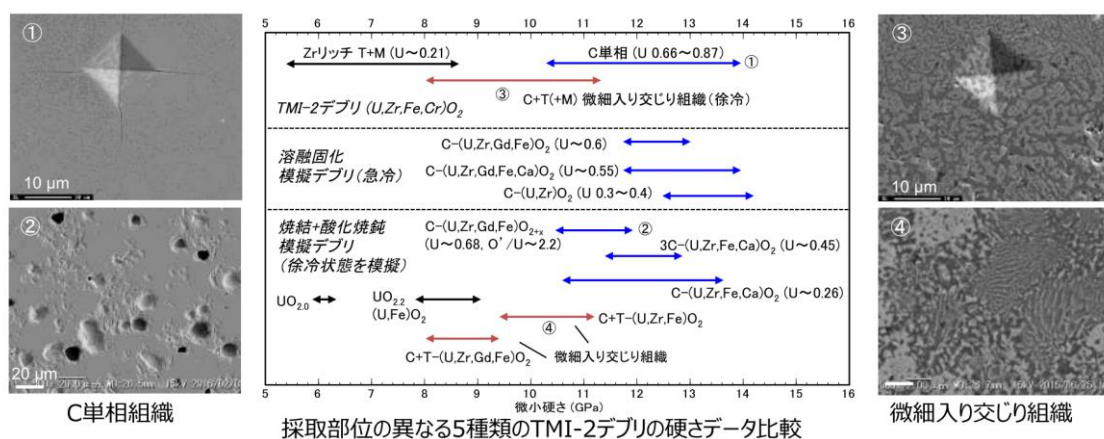


図 1-5 採取部位の異なる 5 種類の TMI-2 の燃料デブリの硬さ (参考文献から抜粋[1.8])

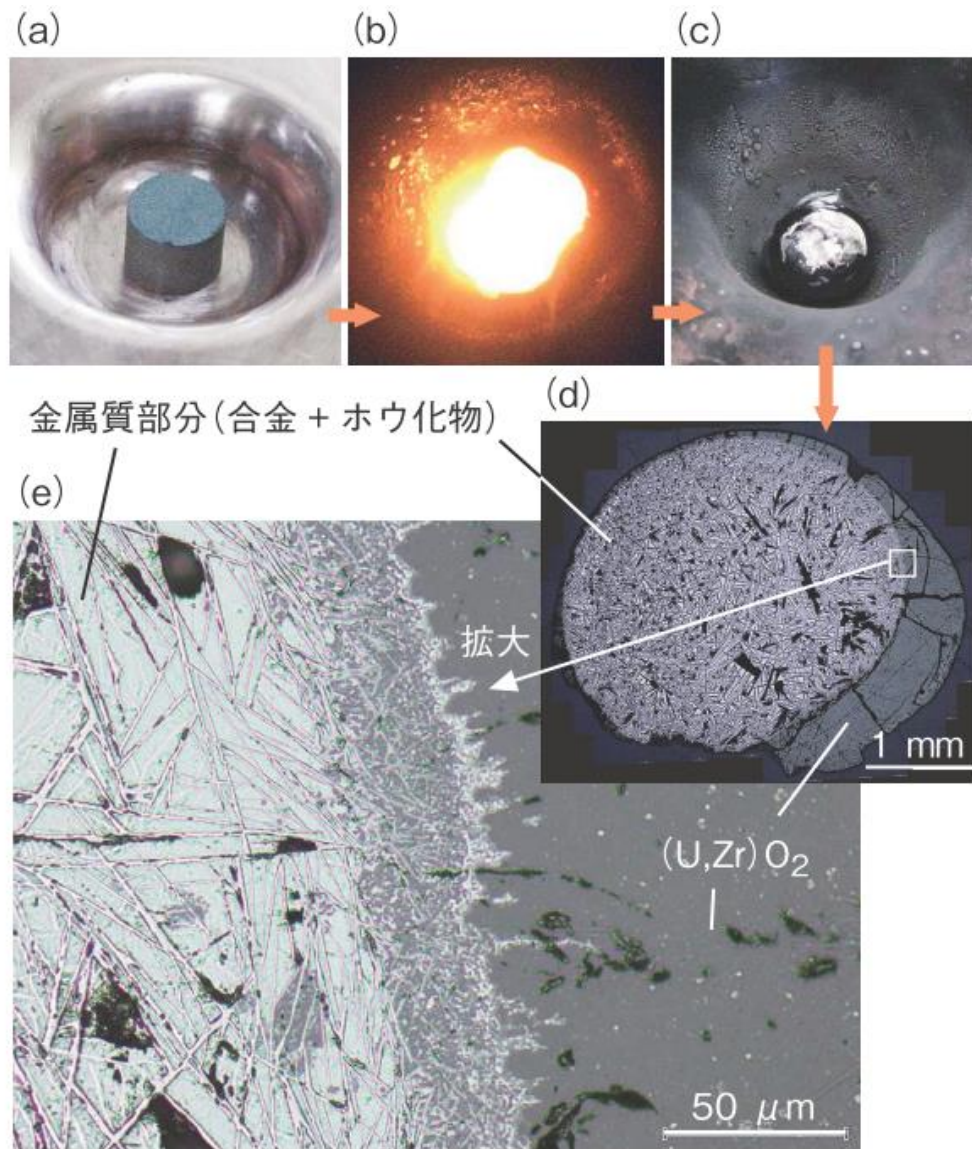


図 1-6 模擬燃料デブリ調整時の外観と断面観察像（参考文献から抜粋[1.10]）

(a)原料混合物 (b)アーク溶解時の様子 (c)冷却後の固化物の外観 (d, e)切断面の観察像：
 金属質部分には、Zr に還元された U が含まれるほか、薄片状の ZrB_2 結晶が析出する ((e)中
 の針状に分散しているもの)。

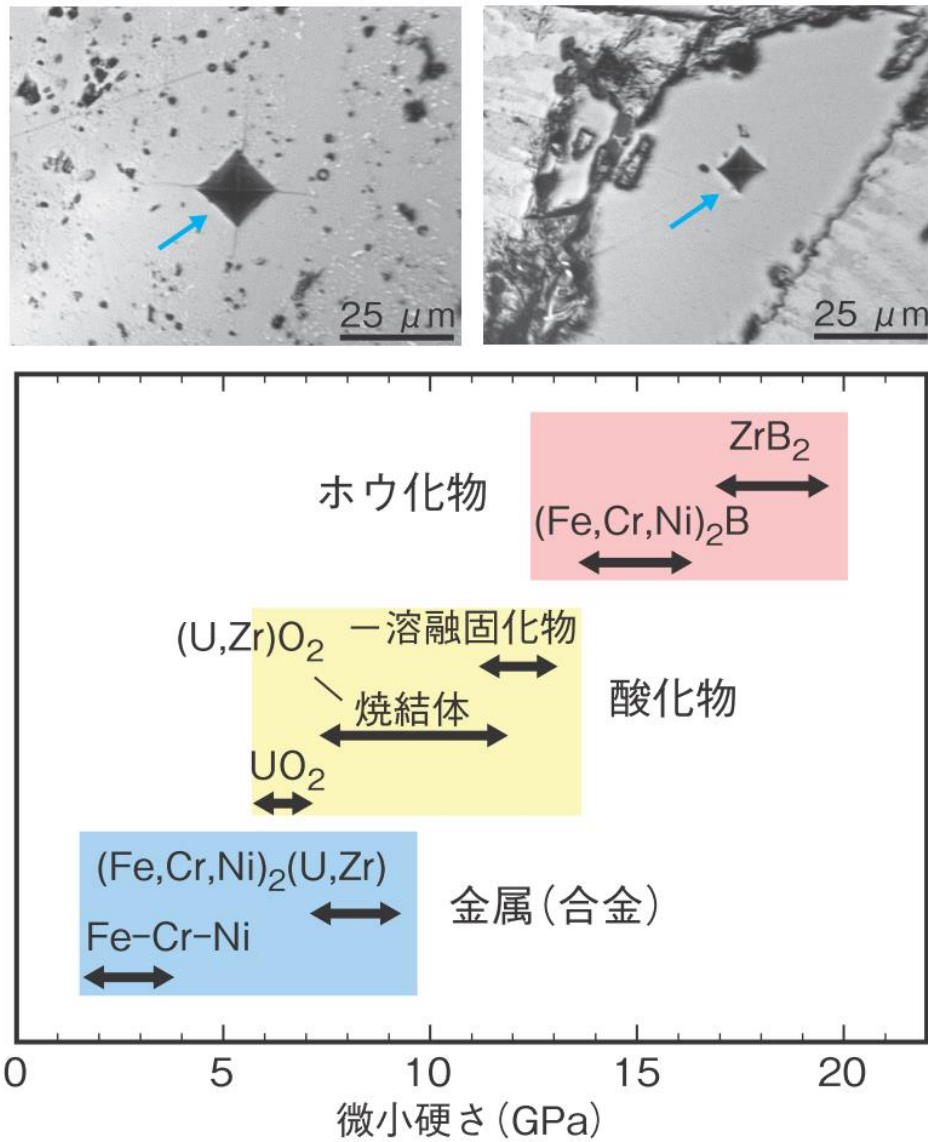


図 1-7 模擬燃料デブリ中の各相の微小硬さ測定値と圧痕観察像の例（参考文献から抜粋

[1.10] (f)および(g)は、それぞれ(U_{0.5}Zr_{0.5})O₂および ZrB₂ の圧痕を示している。図より、

金属，酸化物，ホウ化物の順に硬さが高い

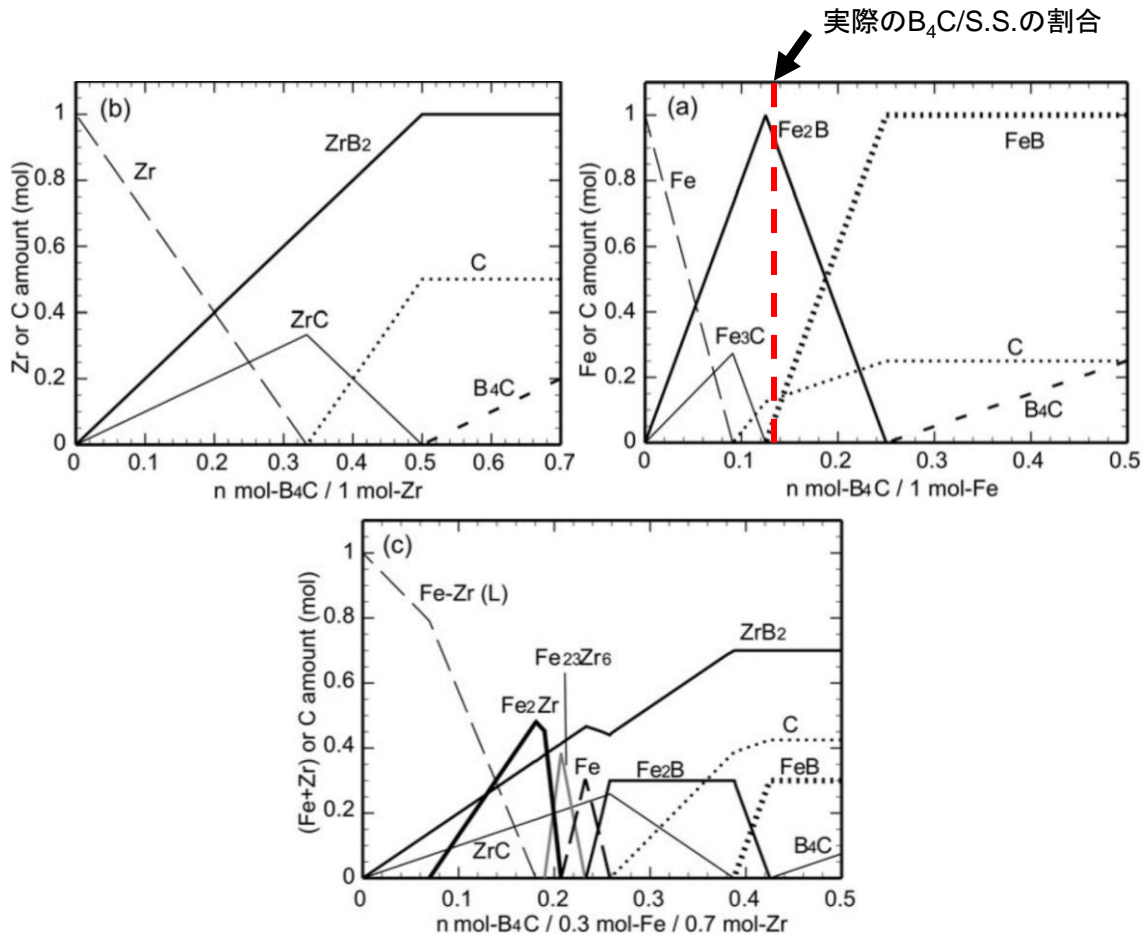


図 1-8 Takano らによる熱力学平衡計算（一部追記） [1.9]

1.4 MCCI 生成物の研究動向

本節では MCCI 生成物に関する研究動向と実際に MCCI を起こしたチェルノブイリ原子力発電所 4 号機 (Chernobyl-4) から採取された MCCI 生成物 (文献中では Chernobyl “lava” と呼称) の知見に関して述べる。

1993 年に Ball らによって熱力学平衡計算を用いて UO_2 , ZrO_2 およびコンクリートからなる MCCI 生成物の組成が評価されている [1.11]。Ball らは、燃料デブリ (文献ではコリウム (corium) と呼称) の組成を実際の燃料被覆管比に合わせて 84.5 mol.% UO_2 , 15.5 mol.% ZrO_2 あるいは 73.0 mol.% UO_2 , 27 mol.% ZrO_2 と仮定された。コンクリートに関しては、一般的に使用されている 3 種類のもので評価に用いられた。それらのコンクリートの組成を表 1-2 に

示す。以上の条件で評価された MCCI 生成物の状態図の中で SiO_2 が主物質であるコンクリート Basalt と Gravel の状態図を図 1-9, 10, 11 に示す。状態図から、MCCI 生成物中に、 UO_2 とその固溶体、単斜晶 ZrO_2 とその固溶体、Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、Wollastonite CaSiO_3 、Tridymite SiO_2 および ZrSiO_4 が生成することが明らかになった。それらの中でも、 UO_2 、Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ および ZrSiO_4 が、燃料デブリとコンクリートの割合が変化した場合でも基本的に生成する可能性が示唆された。

ここで、上記の Ball らの想定によって作製された状態図を基に熱力学平衡計算によって生成する物質の割合を推定した。熱力学平衡計算には熱力学平衡計算ソフトウェアおよび熱力学データベースである FactSage 6.1 を用いた。FactSage は多元系の熱力学平衡状態を予測することが可能なソフトウェアである[1.12]。ここでデータベースには「FACT53」を用いた。具体的に、組成を Ball らによって作製された状態図を参考に 1273 K における燃料デブリに対するコンクリートのモル比の関数として評価した（図 1-12, 13, 14）。生成する可能性のある物質は、Ball らによって作製された状態図と概ね一致した。一部差異が見られる理由として、Ball の報告以降熱力学データベースが充実したものによる影響と考えられる。今回推定した MCCI 生成物中の物質は、 UO_2 および SiO_2 が比較的多く生成する可能性があることがわかった。また、それらに次いで ZrSiO_4 が多く生成する可能性が明らかとなった。

また、実際にチェルノブイリ原子力発電所事故で生成した MCCI 生成物の解析事例が報告されている[1.13–16]。これらの文献では、MCCI 生成物が UO_2 、 ZrO_2 、Al-Fe-Cr および ZrSiO_4 とそれらの固溶体で構成されていることが報告されていた。この ZrSiO_4 は、ジルコニウム合金被覆管とコンクリートが反応したことで生成したと考えられている。チェルノブイリ原子力発電所の原子炉（黒鉛減速沸騰軽水圧力管型原子炉）と 1F の原子炉の炉型は異なるが、1F の原子炉でも被覆管にジルコニウム合金を使用している点から、1F の MCCI 生成物中に ZrSiO_4 が生成する可能性がある。

Ball らの熱力学平衡計算の結果から、MCCI 生成物中に生成する相が明らかになった。生

成相の中でも、 UO_2 とその固溶体および ZrSiO_4 が豊富に存在していることがわかった。MCCI 生成物の特性を評価する上で、これらの物性を把握することは重要である。 UO_2 は原子炉燃料であることから、様々な文献で熱的および機械物性を把握することができ、その値は良く検討されている[1.17-19]。その固溶体に関しては理論・半経験式を用いて推定することが可能である。そのため、 ZrSiO_4 の物性を調査・評価することが必要であると考えられる。

表 1-2 計算に使用されたコンクリート組成 (文献を参考に作成[1.11])

Concrete type	Concrete composition (mol.%)		
	CaO	Al_2O_3	SiO_2
Basalt	21.3	6.4	72.3
Limestone	59.8	4.4	35.8
Gravel	11.5	1.8	86.7

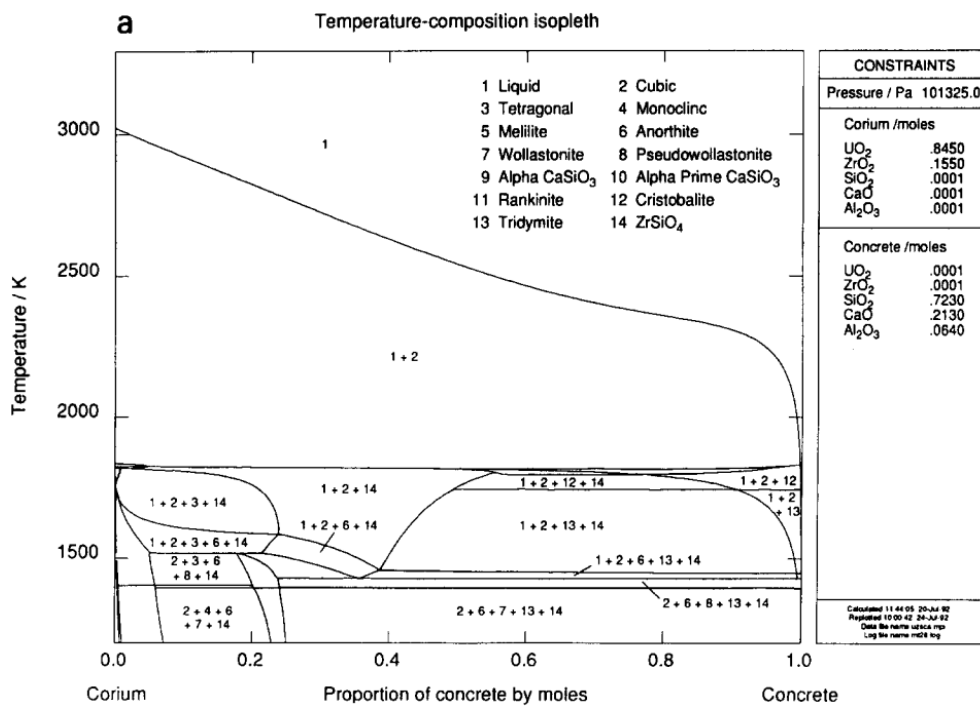


図 1-9 (参考文献から抜粋[1.11])

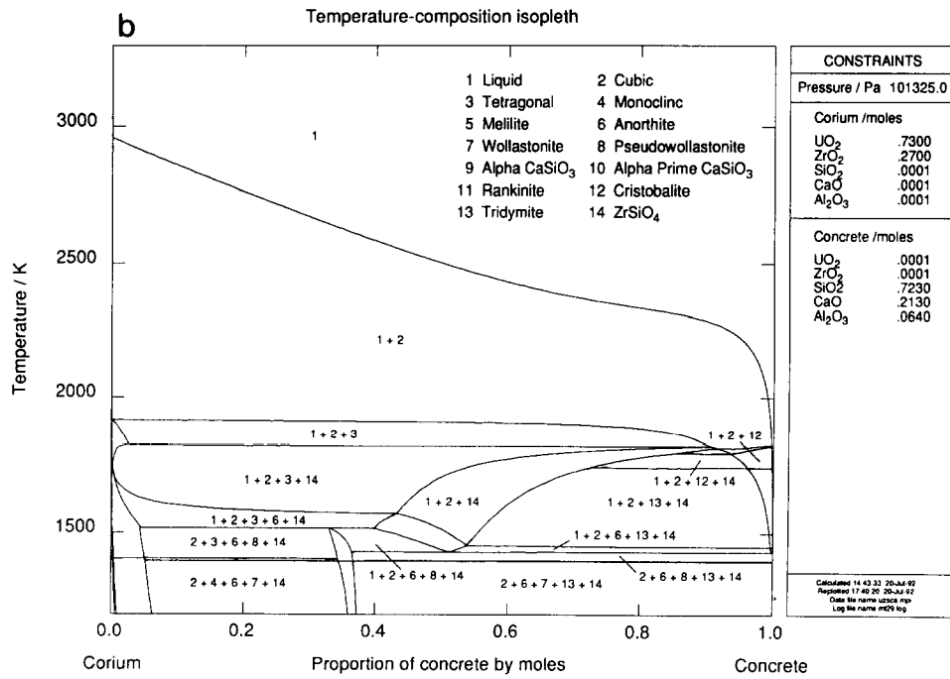


図 1-10 (参考文献から抜粋[1.11])

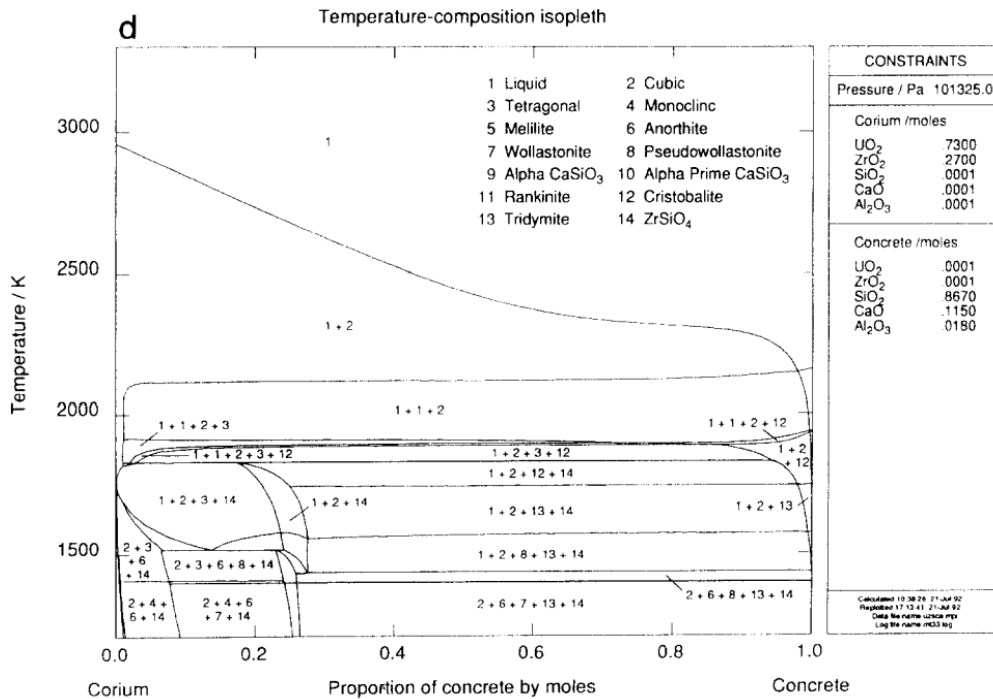


Fig. 3 (continued).

図 1-11 (参考文献から抜粋[1.11])

燃料デブリ	Mole
UO ₂	0.845
ZrO ₂	0.155

コンクリート	Mole
SiO ₂	0.723
CaO	0.213
Al ₂ O ₃	0.064

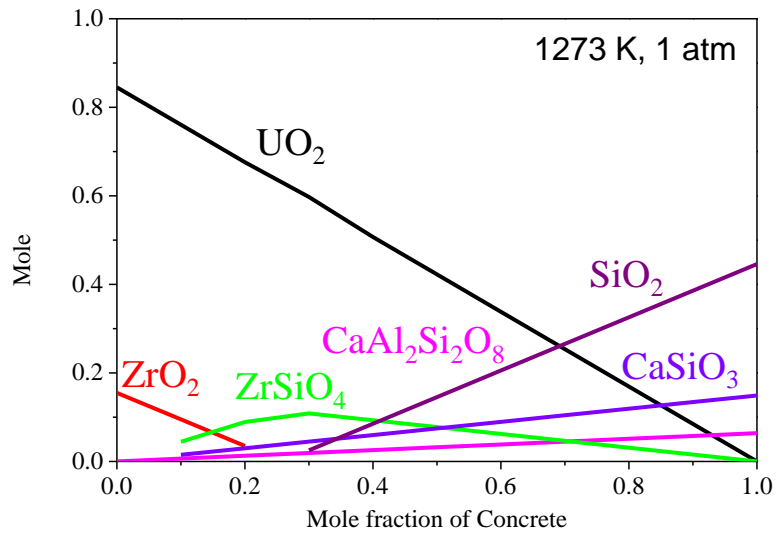


図 1-12 Ball らの状態図 (図 1-9) を基にした MCCI 生成物の熱力学平衡計算

燃料デブリ	Mole
UO ₂	0.730
ZrO ₂	0.270

コンクリート	Mole
SiO ₂	0.723
CaO	0.213
Al ₂ O ₃	0.064

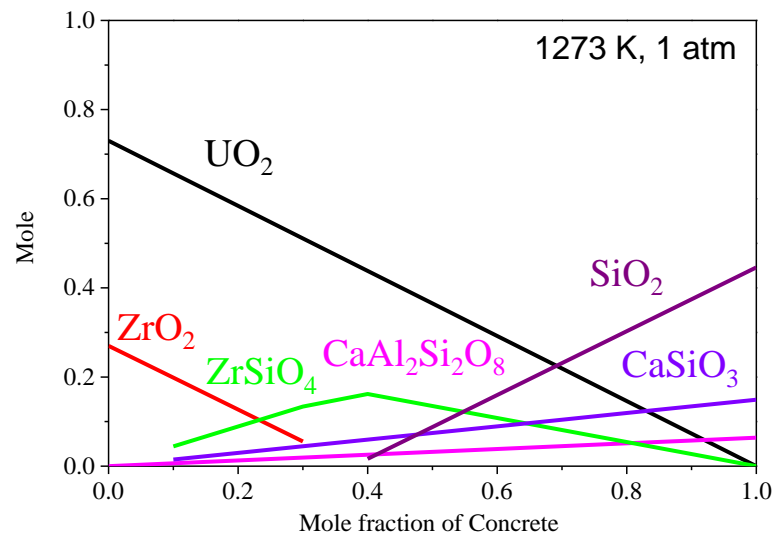


図 1-13 Ball らの状態図 (図 1-10) を基にした MCCI 生成物の熱力学平衡計算

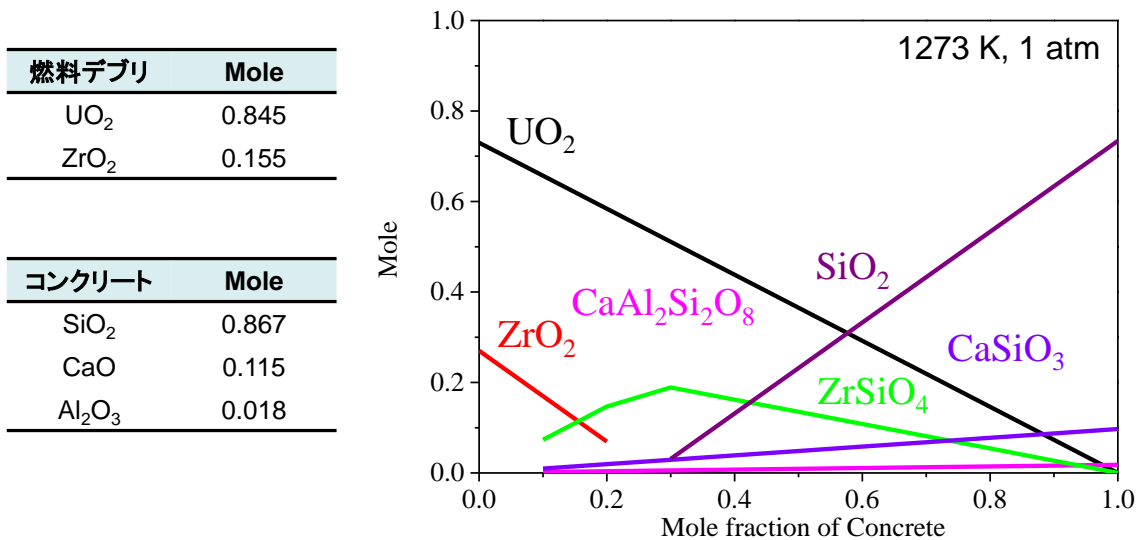


図 1-14 Ball らの状態図 (図 1-11) を基にした MCCI 生成物の熱力学平衡計算

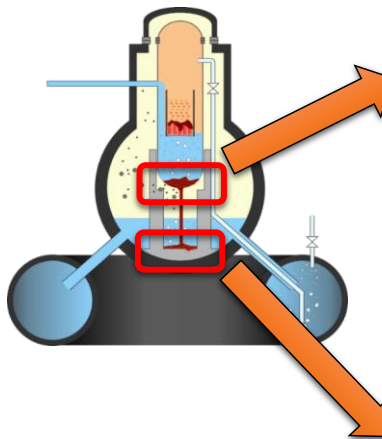
1.5 推定される燃料デブリおよび MCCI 生成物

前節までで、燃料デブリと MCCI 生成物中に含まれる可能性のある物質が明らかになった。これらを文献[1.20]を参考に図 1-15 にまとめる。また、それらの物質の硬さも示した。

燃料デブリにおいて、UO₂ および ZrO₂ が生成する可能性がある。特に UO₂ に関しては、極めて多く生成することが想定されている。両物質は原子炉燃料であることや耐熱性セラミックスとして一般に利用されていることから、様々な文献で物性を把握することができ、その値は良く検討されているものである[1.5, 9, 16–18, 33–35]。それらの固溶体に関しては理論・半経験式を用いて推定することが可能である。また金属に関しては、硬さが比較的低いことがわかる。そこで、本研究では比較的多く生成する可能性があり、高い硬さを示すホウ化物に着目した。その中でも、生成する量が多い可能性がある ZrB₂ と Fe₂B に着目した。

MCCI 生成物においては、UO₂ および SiO₂ が主な生成物であることがわかる。これらの物質の物性も良く知られている。そこで、本研究ではその次に多く生成する可能性があり、また高い硬さを示している ZrSiO₄ に着目し、その物性を評価することにした。

上述から、本研究では ZrB₂、Fe₂B および ZrSiO₄ に着目した。



組成式		推定生成割合	硬さ	備考
燃料デブリ(圧力容器内部)				
セラミックス	UO ₂	極多	6.4 ^[1.18]	炉内材料
	ZrO ₂	少	12.3 ^[1.21]	物性既知
金属	Zry-2	-	1-3 ^[1.20]	物性既知
	a-Zr(O)	-	1-11 ^[1.20]	物性既知
	Fe	少	0.6 ^[1.22]	物性既知
	Zr	多	0.8-1.8 ^[1.22]	物性既知
	C	多	-	物性既知
	Fe ₂ Zr	多	6.9 ^[1.23]	比較的低硬度
	Fe ₂₃ Zr ₆	多	-	
ホウ化物	B ₄ C	少	24 ^[1.20]	物性既知
	ZrB ₂	極多	19.5 ^[1.24]	
	Fe ₂ B	多(B ₄ C少)	14.3 ^[1.25]	
	FeB	多(B ₄ C大)	12.5 ^[1.26]	比較的低硬度
炭化物	Fe ₃ C	少	12.3 ^[1.27]	比較的低硬度
	ZrC	多	26 ^[1.28]	物性既知
MCCI生成物(圧力容器下部)				
酸化物	UO ₂	極多	6.4 ^[1.18]	炉内材料
	SiO ₂	極多	9.7 ^[1.29]	物性既知
	ZrO ₂	少	12.3 ^[1.21]	物性既知
	ZrSiO ₄	多	13.9 ^[1.30]	
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	多	7 ^[1.31]	比較的低硬度
	CaSiO ₃	多	6.6 ^[1.32]	比較的低硬度

図 1-15 燃料デブリと MCCI 生成物中に含まれる可能性のある物質

(本計算結果と文献を参考に作成[1.20])

1.6 本研究の目的と内容

以上のような背景から本研究では、福島第一原子力発電所の廃止措置に資するために、燃料デブリおよび MCCI 生成物中に生成すると考えられる ZrB₂、Fe₂B および ZrSiO₄ の物性を調査するとともに、それらの試料を作製し、物性を測定する。本研究で作製した試料から得られた物性は、報告例と比較検討することで、その妥当性を評価する。

第 2 章では、TMI-2 で燃料デブリの取出しに用いられた方法とその方法を適用する場合に把握する必要のある物性に関して説明する。合わせて、本研究で測定する熱的物性（比熱、熱伝導率）および機械的物性（弾性率、硬さ、破壊靱性）の概要とその測定方法に関して述べる。また、測定した物性の妥当性を評価するために用いた物性および評価手法についても記述する。

第 3 章では、燃料デブリに含まれる可能性がある物質の中で最も高い硬さを示した ZrB_2 について、第 4 章では ZrB_2 に次ぐ硬さを示す Fe_2B の物性の調査と評価を行う。第 5 章では MCCI 生成物中に生成すると考えられる $ZrSiO_4$ の物性の調査と評価を行う。

第 6 章では、得られた物性を整理し、本研究の主目的である「福島第一原子力発電所の廃止措置」に対して、燃料デブリおよび MCCI 生成物に含まれる可能性のある物質の物性を整理し、TMI-2 の燃料デブリ、炉内材料や工業材料等と比較することで、その位置付けを評価する。

1.7 参考文献

- [1.1] 内閣府, “防災白書 平成24年版防災白書 第1編 東日本大震災の概要と復興に向けた取り組み”, 2012年6月19日 (閣議決定) .
- [1.2] 原子力百科辞典 ATOMICA, “原子力施設の故障・トラブル・事故の国際評価尺度”, http://www.rist.or.jp/atomica/data/dat_detail.php?Title_Key=11-01-04-01, (2016年11月28日 アクセス) .
- [1.3] 東京電力株式会社, “福島原子力事故調査報告書”, 2012年6月20日.
- [1.4] 資源エネルギー庁, “エネルギー白書 平成24年度エネルギーに関する年次報告”, 2013年6月.
- [1.5] 原子力安全研究協会編, “軽水炉燃料のふるまい 平成25年 実務テキストシリーズNo.3 改訂第5版”, 原子力安全研究協会, 2014年.
- [1.6] 原子力百科辞典 ATOMICA “シビアアクシデント時の炉心溶融進展に関する研究”, http://www.rist.or.jp/atomica/data/dat_detail.php?Title_No=06-01-01-09, (2016年11月28日 アクセス) .
- [1.7] P. Hofmann, “Current knowledge on core degradation phenomena, a review”, J. Nucl. Mater. 270 (1999) 194–211.

- [1.8] 技術研究組合 国際廃炉研究開発機構 (IRID), “平成26年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金(燃料デブリの性状把握)」進捗状況”, 2016年4月.
- [1.9] M. Takano, T. Nishi and N. Shirasu, “Characterization of solidified melt among materials of UO_2 fuel and B_4C control blade”, *J. Nucl. Sci. Technol.* 51 (2014) 859–875.
- [1.10] 日本原子力開発機構, “原子力機構の研究開発成果2014”, 1-16, 2014年11月.
- [1.11] R. G. J. Ball, M. A. Mignanelli, T. I. Barry and J. A. Gisby, “The calculation of phase equilibria of oxide core-concrete systems”, *J. Nucl. Mater.* 201 (1993) 238–249.
- [1.12] C.W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, “FactSage thermochemical software and databases”, *Calphad* 26 (2002) 189–228.
- [1.13] B. E. Burakov, “A Study of High-Uranium Technogenous Zircon (Zr,U) SiO_4 from Chernobyl ‘Lavas’ in Connection with the Problem of Creating a Crystalline Matrix for High-Level Waste Disposal”, *Proc. International conference on safe management and disposal of nuclear waste, Jun 13-18; Avignon (France).* (1993) 243-246.
- [1.14] E. B. Anderson, B. E. Burakov and E. M. Pazukhin, “High-Uranium Zircon from ‘Chernobyl Lavas’”, *Radiochim. Acta.* 60 (1993) 149-151.
- [1.15] T. Geisler, B. E. Burakov, V. Zirlin, L. Nikolaeva and P. Pöml, “A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl ‘lava.’”, *Eur. J. Mineral.* 17 (2005) 883–894.
- [1.16] A. A. Shiryaev, I. E. Vlasova, B. E. Burakov, B. I. Ogorodnikov, V. O. Yapaskurt, A. A. Averin, A. V. Pakhnevich and Y. V. Zubavichus, “Physico-chemical properties of Chernobyl lava and their destruction products”, *Prog. Nucl. Energy.* 92 (2016) 104–118.
- [1.17] K. Yamada, S. Yamanaka, T. Nakagawa, M. Uno and M. Katsura, “Study of the thermodynamic properties of $(\text{U, Ce})\text{O}_2$ ”, *J. Nucl. Mater* 247 (1997) 289–292.

- [1.18] R.L. Gibby, “The effect of plutonium content on the thermal conductivity of (U, Pu)O₂ solid solutions”, *J. Nucl. Mater* 38 (1971) 163–177.
- [1.19] K. Yamada, S. Yamanaka and M. Katsura, “Mechanical properties of (U, Ce)O₂”, *J. Alloys Compd.* 271–273 (1998) 697–701.
- [1.20] 鷺谷忠博, 荻野英樹, 鍛冶直也, 宮本泰明, 川野昌平, “燃料デブリの性状把握”, 日本原子力学会2015年秋の大会 廃炉検討委員会「福島第一の中長期戦略と研究開発」個別セッションB-3, 2015年9月.
- [1.21] T. Oungkulsolmongkol, P. Salee-art, W. Buggakupta, “Hardness and Fracture Toughness of Alumina-Based Particulate Composites with Zirconia and Strontia Additives”, *Journal of Metals, Materials and Minerals* 20 (2010) 71–78.
- [1.22] G.V. Samsonov, *Mechanical Properties of the Elements. Handbook of the physicochemical properties of the elements.* 1968
- [1.23] A.I. Evstyukhin, I.I. Korobkov, V.V. Osipov, Translated from *Atomnaya Energiya* 28 (1970) 201–206.
- [1.24] S. Chakraborty, D. Debnath, A. Rahaman Mallick, P. Kumar Das, “Mechanical, Tribological, and Thermal Properties of Hot-pressed ZrB₂-B₄C Composite”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1–9 (2014) DOI:10.1111/ijac.12290.
- [1.25] A. Meneses-Amador, I. Campos-Silva, J. Martínez-Trinidad, S. Panier, U. Figueroa-López, A. Torres-Hernández, “An expression to determine the Vickers indentation fracture toughness obtained by the finite element method on Fe₂B layers”, *Surface & Coatings Technology* 215 (2013) 285–290.
- [1.26] Yu. A. Kunitskii, E. V. Marek, “SOME PHYSICAL PROPERTIES OF IRON BORIDES”, Translated from *Poroshkovaya Metallurgiya* 3 (1971) 56–59.
- [1.27] H. Adachi et al., *Hartree-Fock-Slater Method For materials Science* 2006.

- [1.28] D. Ferro, S.M. Barinov, T. J.V. Rau, A. Latini, R. Scandurra, B. Brunetti, “Vickers and Knoop hardness of electron beam deposited ZrC and HfC thin films on titanium”, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4701–4707.
- [1.29] 材料特性一覧 <https://www.coorstek.co.jp/jpn/products/pdf/materials.pdf> (2017年2月7日アクセス)
- [1.30] N. M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, E. F. Aglietti, Y. Sakka, “Dense zircon (ZrSiO₄) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering” *Ceramics International* 38 (2012) 1793–1799.
- [1.31] Dmisteinbergite Mineral Data
http://www.webmineral.com/data/Dmisteinbergite.shtml#.WJKE1_mLRbU (2017年2月2日アクセス)
- [1.32] F. S. Shirazi, M. Mehrali, A. A. Oshkour, H. S. C. Metselaar, N. A. Kadri, N. A. Abu Osman, “Mechanical and physical properties of calcium silicate/alumina composite for biomedical engineering applications”, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 30 (2014) 168–175.
- [1.33] M. Boniecki, D. Kaliński, Z. Librant, W. Wesołowski, “Superplastic joining of alumina and zirconia ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1351–1355.
- [1.34] S. Din, A. Kaleem, “Vickers hardness study of zirconia partially stabilized with lanthanide group oxides”, *Materials Chemistry and Physics* 53 (1998) 48–54.
- [1.35] N.K. Kulkarni, K. Krishnan, U.M. Kasar, S.K. Rakshit, S.K. Sali and S.K. Aggarwal, “Thermal studies on fluorite type Zr_yU_{1-y}O₂ solid solutions”, *J. Nucl. Mater* 384 (2009) 81–86.

第 2 章 熱的および機械的物性の概要とその評価方法

本章では、TMI-2 で用いられた燃料デブリの取出し方法から検討されている事柄に関して述べ、燃料デブリおよび MCCI 生成物の取出しに必要な熱的および機械的物性の概要とその評価方法に関して記述する。2.4 節では、燃料デブリおよび MCCI 生成物の取出しに必要な熱的および機械的物性を評価するために使用した物性に関して記述する。

2.1 燃料デブリと MCCI 生成物の取出し方法の検討および物性の必要性

本節では、実際に燃料デブリの取出し作業を行った TMI-2 を例に挙げ[2.1, 2], 1F において検討されている事柄に関して記述する。

TMI-2 は、1979 年 3 月 28 日に事故を起こすことで炉心溶融した。その後、1990 年 1 月に燃料デブリの取出し作業が完了したとされている。この知見を活かすために国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 (JAEA: Japan Atomic Energy Agency) によってその燃料デブリ取出し作業に関して調査がされた[2.1, 2]。TMI-2 の燃料デブリは圧力容器内で粉状や小石状といった比較的サイズの小さいものや、溶融の後に固化したことで大きな塊状になったもの、また燃料集合体の一部が破損して残ることで生成した切り株状のものが生成していたことが報告されている (図 2-1)。そのため、これらの燃料デブリの特徴に合わせて様々な取出し装置が用いられた。それらの実際に使用された取出し装置類が分類されたところ、打撃やせん断等の原理によって 6 種類に分類された (図 2-2)。これらの知見を 1F で用いることで、燃料デブリの取出し作業を行えると考えられている。

しかしながら、TMI-2 は PWR で、1F は BWR と炉型が異なる点や、また 1F では MCCI が起きた可能性がある点等で異なるケースがあり、炉内の燃料デブリの組成や分布状況などが TMI-2 の場合と異なることが前章でわかった。そこで、TMI-2 で用いられた取出し治具の設計・開発のために、各治具の分類により燃料デブリの回収・加工性等を評価するため

に必要な物性に関して実験データなどを用いることで検討された。その結果、TMI-2 で使用された装置類を 1F 用に設計・開発するために必要な燃料デブリの物性として、形状、大きさ、密度、機械的物性（弾性率、硬さ、破壊靱性）および熱的物性（融点、比熱、熱伝導率）が重要であると結論付けられた（表 2-1）。

図 2-2 と表 2-1 から、切断や破壊といった作業を行う場合は、熱的および機械的物性が重要であることがわかる。これより、本研究では ZrB_2 、 Fe_2B および $ZrSiO_4$ の熱的および機械的物性を評価する。

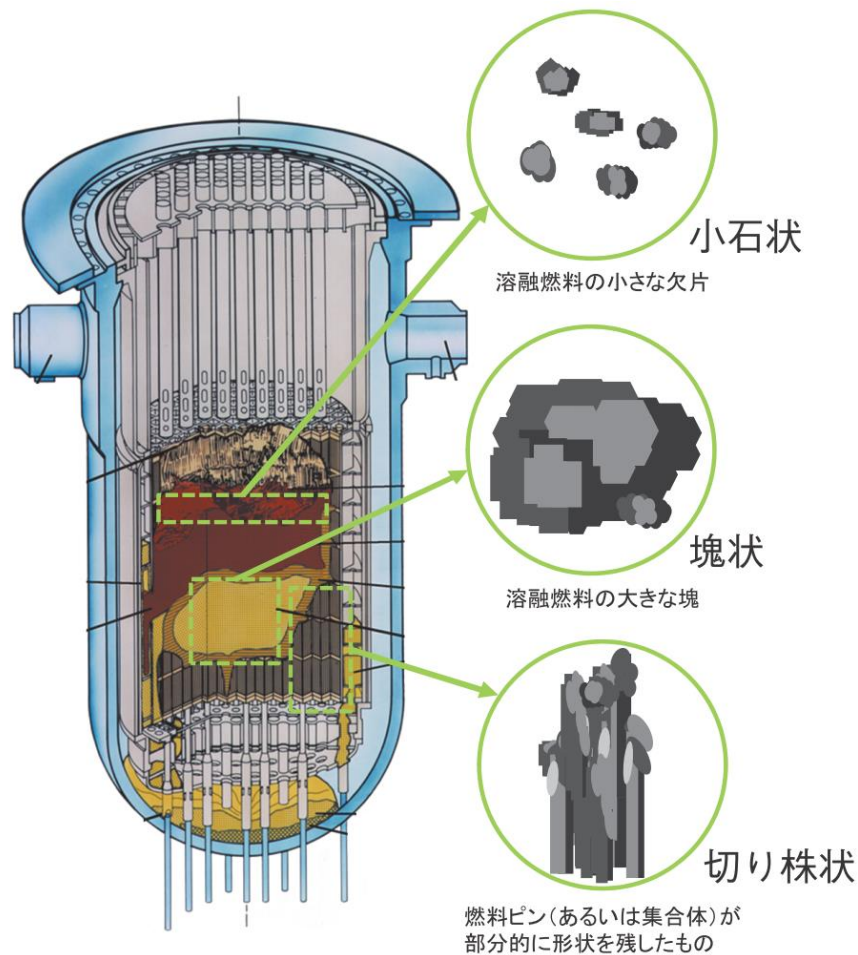


図 2-1 TMI-2 事故における燃料デブリのイメージ（参考文献から抜粋[2.1]）

TMI-2 事故で炉内に生成した燃料デブリは、小石状や大きな塊状、切り株状など部位によって様々な特徴があると報告されている。



図 2-2 取出し装置の分類 (参考文献から抜粋[2.1])

TMI-2 で使用された装置類をその原理によって 6 種類に分類できる。TMI-2 ではこれらの装置を用途 (対象となるデブリの特徴) によって使い分けられた。

表 2-1 取出し装置の検討に必要な燃料デブリ物性 (参考文献を参考に再作成[2.1])

加工性等を評価する物性を検討し、以下の物性が選定された。

装置の 分類	形状	大きさ	密度	熱的性質			機械的性質		
				融点	比熱	熱伝導率	硬さ	弾性率	破壊 靱性
(a)									✓
(b)							✓	✓	✓
(c)			✓	✓	✓	✓			
(d)	✓	✓	✓						
(e)	✓	✓	✓						
(f)					✓	✓	✓	✓	✓

*装置の分類については図 2-2 を参照

2.2 機械的物性

2.2.1 弾性定数

弾性定数は、物質に応力を加えた時の歪み具合を表す。これは応力を取り除いた後に物質が元の形状に戻る弾性変形領域にて成立する。この応力と歪から弾性定数を求めることが可能であり、その値が高いほど、応力を加えた時の歪の生じにくいことを表す。この弾性定数を求める方法として、破壊検査として「引張試験」、非破壊検査として「音速からの評価」等が挙げられる[2.3]。本研究では同一試料から他の物性も測定する点から、破壊検査である「引張試験」を用いると試験後に試料が破壊されるため、試料の再利用が可能である非破壊検査である「音速からの評価」を選定した。

この「音速からの評価」は、物質中に超音波を伝搬させることで、その超音波の速度（音速）を測定し、音速から物質の弾性定数を求める方法である[2.4]。図 2-3 に本研究で用いた音速測定機器の模式図を示す。まず、十分に平行かつ平面である試料の一端に設置した超音波トランスデューサからパルス超音波を発信させる。その後、パルス超音波は試料中を伝搬し、試料中と大気中の音響インピーダンスが異なるため、もう一端で反射され、再び超音波トランスデューサに戻る。このパルス超音波が発信され戻るまでの時間と伝搬経路長（試料厚さ）から音速を求める[2.4]。超音波の伝搬には縦波と横波があり、本研究では各波を発信する超音波トランスデューサを用いることで試料中に縦波および横波を伝搬させた。各トランスデューサから発信し、求められる超音波の速度を縦波音速 V_L 、横波音速 V_S とする。ここで、時刻 T_0 に超音波が試料に発信し、もう一方の試料端面で反射して戻った超音波を受信した時刻を T_1 とする。かつ、試料の厚さを L_0 、試料直径を D とすると、 T_0 、 T_1 、 L_0 、 D を用いて物質中の音速を次の式で求められる。ここで、超音波の伝搬時間に関しては、超音波の発信時をトリガーにすることで精度良く観測することができるシングアラウンド回路を返すことにより求めている[2.4]。

$$V_L, V_S = \frac{2L_0}{T_1 - T_0} \quad (2.1)$$

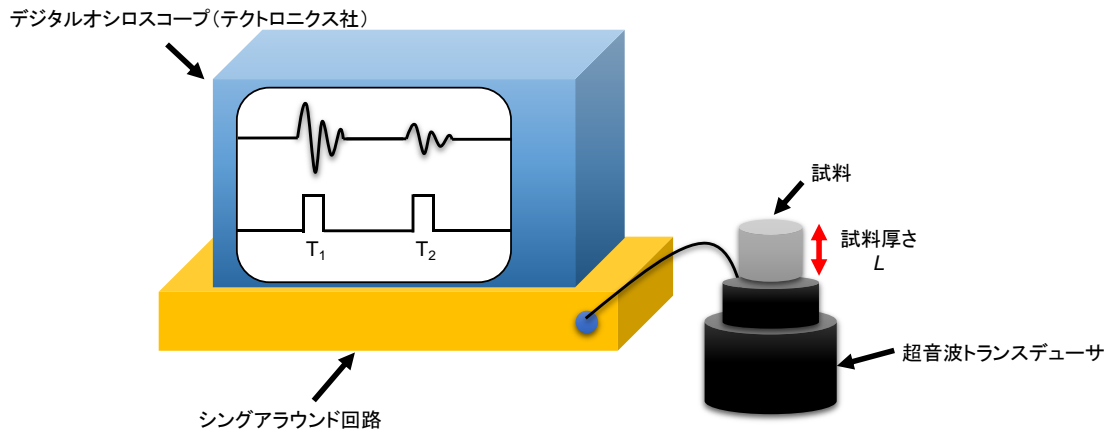


図 2-3 シングアラウンド式音速測定機器の模式図

こうして得られた音速から各弾性定数を算出する方法を記す。縦波の音速 V_L と横波の音速 V_S を用いて、次式から剛性率 G 、ヤング率 E 、体積弾性率 B 、ポアソン比 ν およびデバイ温度 θ_D を算出することができる[2.5, 6].

$$G = \rho V_S^2 \quad (2.2)$$

$$E = \frac{G(3V_L^2 - 4V_S^2)}{(V_L^2 - V_S^2)} \quad (2.3)$$

$$B = \rho \left(V_L^2 - \frac{4}{3} V_S^2 \right) \quad (2.4)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{V_L^2 - 2V_S^2}{V_L^2 - V_S^2} \quad (2.5)$$

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \cdot \left[\frac{9N}{4\pi V_0 \cdot ((V_L)^{-3} + 2(V_S)^{-3})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.6)$$

ここで h はプランク定数、 k_B はボルツマン定数であり、 N は単位格子中の原子の数である。

2.2.2 ビッカース硬さ

ビッカース硬さ試験は押し込み硬さ試験の一種であり、対面角が 136° のダイヤモンド製

四角錐の圧子（ビッカース圧子）を用いて、この圧子を任意の試験荷重で試料表面に押し付けた時の圧痕の大きさから評価する[2.7]. ビッカース硬度試験の概略図を図2-4に示す. 本研究では島津製作所 HMV-1 マイクロビッカース硬度計と松沢精機株式会社 HMT-1 ビッカース硬度計を試験に用いた. ビッカース硬度 H_V は試験荷重 P , 圧痕の表面積 S , 圧痕の対角線の長さ d を用いて次式で表される.

$$H_V = \frac{P}{S} = \frac{2P \sin\left(\frac{\phi}{2}\right)}{d^2} = \frac{2P \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (2.7)$$

ここで ϕ は圧子の対面角 136° である. 本研究では, 各材料に関して試験荷重を $0.09807\text{--}9.807\text{ N}$ から選定し, 荷重時間は $10\text{--}15\text{ s}$ とした. 各試験荷重にて10回測定し, その結果から値とその標準誤差を求めた.

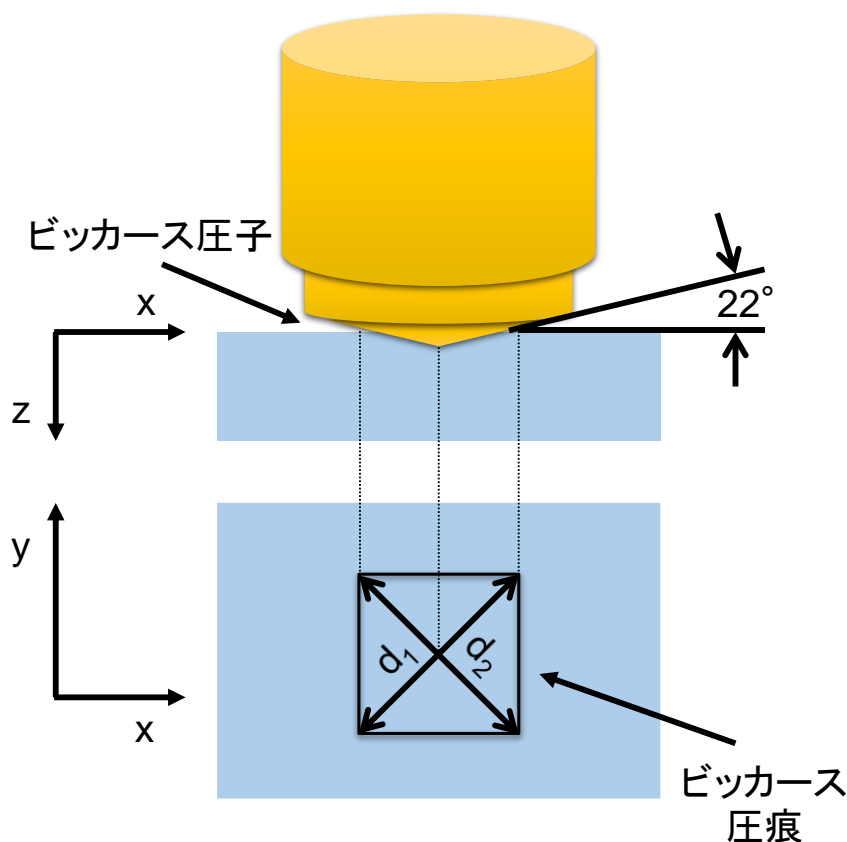


図2-4 ビッカース硬度試験の概略図（参考文献を基に作製[2.8]）

2.2.3 破壊靱性

破壊靱性は、物質の割れやすさ、欠けやすさを評価するための指標であり、物質に生成する亀裂を進展させるのに必要な応力係数である。物質には延びやすく粘り気を示し、破断するまで継続的に塑性変形を示す延性物質が存在し、特に金属がそれにあたる。一方で、物質が破断するまでの塑性変形が比較的少なく、割れが生じやすいものを脆性物質とよび、セラミックス等がそれにあたる。この延性、脆性を評価する指標として靱性が存在する。この靱性に関して値で評価すると、外力を受けた時に物質が破壊するまでに吸収するエネルギーで表され、物質の割れにくさを表す指標となる。これが破壊靱性 K_{IC} であり、単位は $\text{MPa m}^{1/2}$ で表される。この破壊靱性の評価方法として、物質に規程の亀裂を形成したものに曲げ変形を与えることで亀裂の進展具合から評価する 3 点曲げ試験と、ビッカース硬さ試験のビッカース圧痕に生成する亀裂から評価する方法が挙げられる。3 点曲げ試験には、比較的大きな試験片を用意する必要があることと、試料全体に力を加えるため試料の再利用が不可能となる。一方でビッカース硬さ試験を用いて破壊靱性を評価する方法では、上述の限りでないため本研究の評価方法として選定した。

このビッカース硬さ試験を用いて破壊靱性を評価する方法は、ビッカース圧痕とその圧痕の先端から生成するクラック長さから評価する。破壊靱性を算出する評価式は複数存在するが、本研究では、3 点曲げと結果と比較的整合性が報告されている Anstis et al.らによって提案された Direct crack measurement 法 (DCM) を選定した[2.9, 10]。図 2-5 に DCM による破壊靱性の評価方法の概略図を示す。試料の表面に前節で示したビッカース圧痕を生成する。物質にも依るが、ある試験荷重以降でクラックが生成する。ビッカース圧痕の中心からの亀裂先端の長さをレーザー顕微鏡により評価する。その後、下式にて破壊靱性を算出する。

$$K_{IC} = (0.016 \pm 0.004) \times (E/H_V)^{1/2} (F/c_0^{3/2}) \quad (2.8)$$

ここで、 F は試験荷重で単位は N で、 c_0 は圧痕の中心部からの亀裂長さで単位は m である。

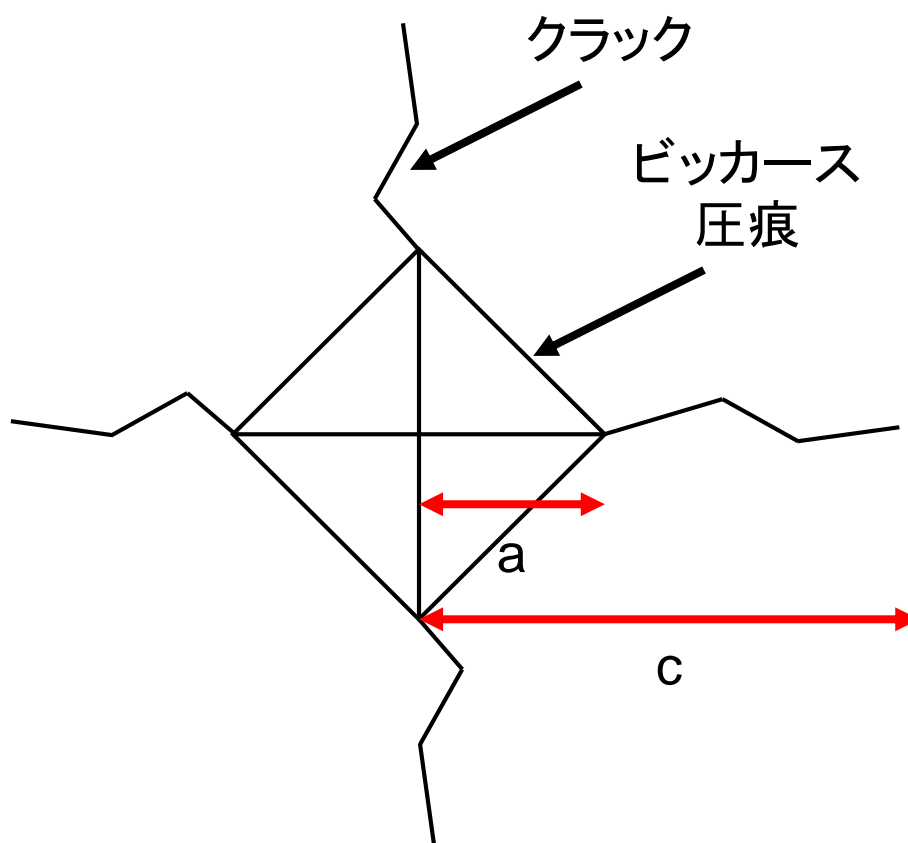


図 2-5 破壊靱性の評価のためのクラック模式図

2.3 熱的物性

2.3.1 比熱

物体に熱が加わるとその分だけ温度が上昇する。そのときの 1 °C 上昇する場合に必要な熱量を熱容量、その単位質量当たりの値を比熱とよんでいる[2.11]。本研究では、固体の比熱を示差熱分析によって測定する。試料の比熱を NETZSCH 社製 STA 449C Jupiter を用いて測定を行った。測定方法は、測定示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry ; DSC) である。DSC では、標準試料へ熱エネルギーを与え、その時の試料との差を温度関数とすることで比熱を評価する方法である。装置の概略図を図 2-6 に示す。本研究で用いた装置は熱流束型で、測定試料と標準試料との温度差で熱流束が生じ、この熱流束をシグナルとして検出する。本研究で用いた装置では、比熱を測定するさい標準試料側のホルダーを空にし、

第2章 熱的および機械的物性の概要とその評価方法

試料側で標準試料を測定した後、対象試料を測定して評価する。試料の比熱 C_p は各測定結果を用いて以下の式で評価した。

$$C_p = \frac{m_{\text{standard}}}{m_{\text{sample}}} \times \frac{DSC_{\text{sample}} - DSC_{\text{bas}}}{DSC_{\text{standard}} - DSC_{\text{bas}}} \times C_{p,\text{standard}} \quad (2.9)$$

ここで、 m_{standard} は標準試料の重さ、 m_{sample} は試料の重さ、 DSC_{sample} は試料測定時の DSC シグナル、 DSC_{standard} は標準試料測定時の DSC シグナル、 DSC_{bas} はブランク測定時の DSC シグナル、 $C_{p,\text{standard}}$ は標準試料の比熱である。この式から、対象試料の比熱を算出することができる。本研究では、標準試料として単結晶サファイアを用いて、その比熱は NETZSCH 社製の付属ソフトウェアで照合した。測定条件は、30 ml/min の Ar 気流下、昇温速度 10 K/min で温度範囲 300–1073 K の比熱を測定した。

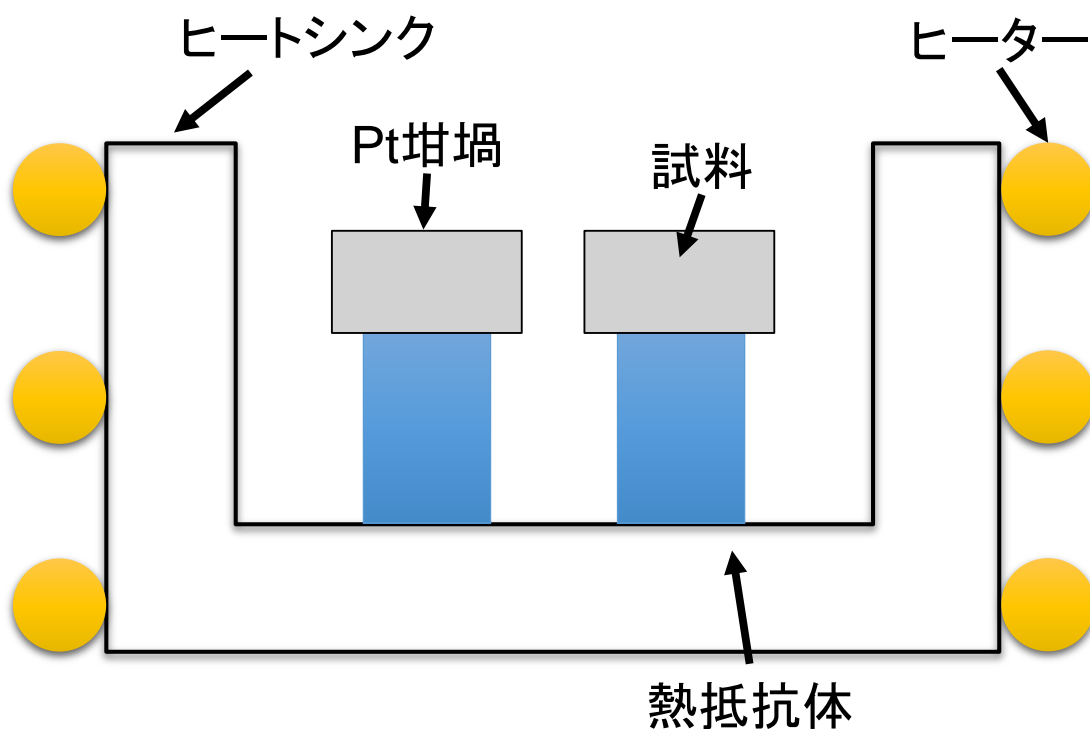


図 2-6 DSC の概略図

2.3.2 熱伝導率

物質に温度勾配が生じると、この勾配の大きさに比例して熱エネルギーが流れる。これが熱伝導として知られており、 x 軸上のある点 x においての垂直な単位面積を単位時間に流れる熱エネルギー q とすると

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (2.10)$$

と表せられる。ここで dT/dx は温度勾配であり、 κ は定数で熱伝導率と定義されている[2.11]。

この熱伝導率は、以下の式で算出できる[2.12]。

$$\kappa = DC_p\rho \quad (2.11)$$

ここで、 D は熱拡散率、 C_p は定圧比熱、 ρ は試料の嵩密度である。この C_p に関しては前節による測定結果あるいは参考文献を用いる。本節では熱拡散率 D の測定方法について述べる。

熱拡散率 D を測定する方法として、大別して「定常法測定法」と「非定常法測定法」が存在する。本研究では後者の「非定常法測定法」である「レーザーフラッシュ法」を選定した。このレーザーフラッシュ法では、試料の表面にパルスレーザー光を照射し、瞬間的に試料を加熱する。その後、試料表面から裏面へと熱が拡散し、この時の試料裏面温度の時間変化から熱拡散率を評価することが可能である。この時間変化から熱拡散率を評価する方法として、本研究ではハーフタイム法を使用した[2.12]。試料の温度分布を T 、時間と距離を t 、 x とすると、1次元の熱伝導方程式は以下で示すことができる。

$$\left(\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) \quad (2.12)$$

初期条件を、 $t=0$ における各位置の温度が与えられるとして、 $g \ll L$ とし、

$$T(x,0) = T_{\max} \quad (0 < x < g) \quad (2.13)$$

$$T(x,0) = 0 \quad (g < x < L) \quad (2.14)$$

とした。境界条件に関しては、試料端が断熱状態であるとして

$$\left[\frac{\partial T}{\partial x} \right]_{x=0} = 0, \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right]_{d=0} = 0 \quad (2.15)$$

とすることで方程式を解くと、厚さ d の試料の裏面温度が

$$\frac{T(t)}{T_{\max}} = 1 + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{(n\pi)^2 t}{\tau_0}\right) \quad (2.16)$$

となる。ここで $q(\text{J cm}^{-2})$ は試料表面に吸収される熱量とし、 T_{\max} はレーザーを照射した時の温度上昇の最大値、試料の嵩密度を ρ 、比熱を C_p とすると次式で表すことができる。

$$T_{\max} = \frac{q}{\rho C_p D} \quad (2.17)$$

また熱拡散時間 τ_0 は

$$\tau_0 = \frac{d^2}{D} \quad (2.18)$$

である。ここで、 $\frac{T(t)}{T_{\max}} = \frac{1}{2}$ となる点の時間 $t_{\frac{1}{2}}$ を用いると、

$$D = \frac{0.1388 d^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (2.19)$$

となり熱拡散率を算出することができる (図 2-7)。

本研究では、試料の熱拡散率を NETZSCH 社製 LFA457 Microflash を用いて測定した。装置の概略図を図 2-8 に示す。測定は、アルゴン気流下、室温から 1073 K まで行った。試料の輻射を考慮して解析モデルは COWAN モデルを用いた[2.13]。各温度において 3 回熱拡散率測定を行い、その平均値をその温度における計測値とした。

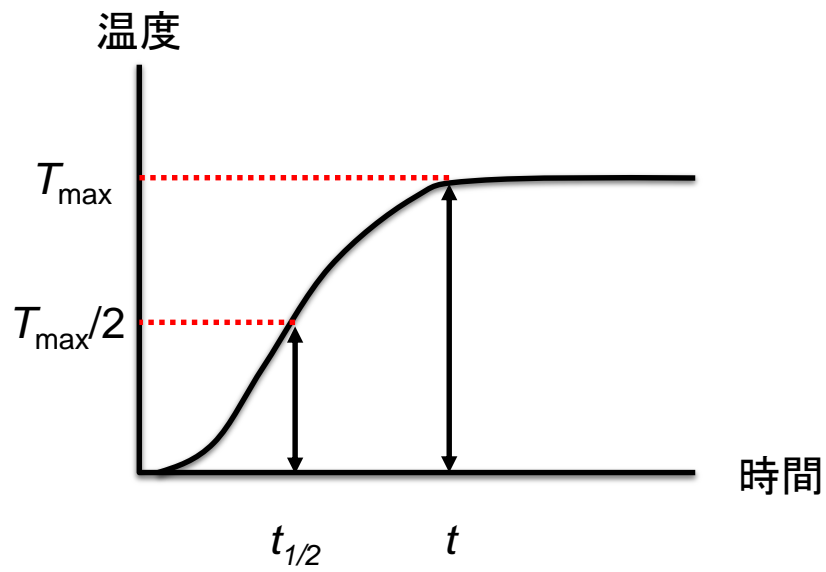


図 2-7 ハーフタイム法の模式図

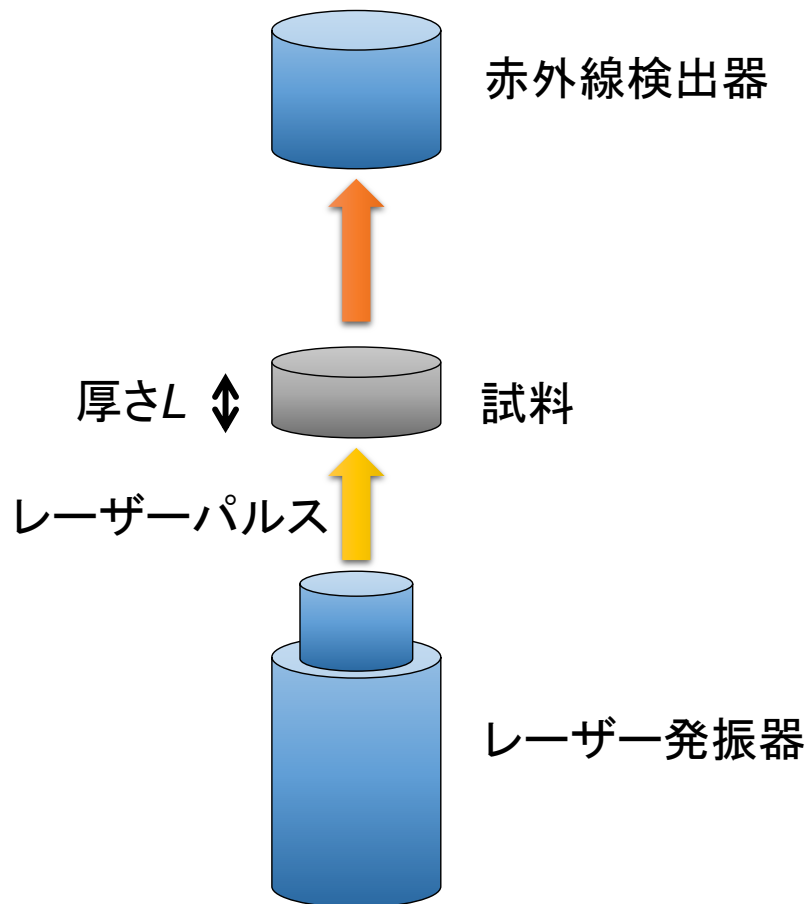


図 2-8 レーザーフラッシュ法測定装置概略図

2.4 妥当性の検討に用いた物性とその相関性

本研究では、上述までの燃料デブリおよび MCCI 生成物の取出し作業に必要な熱的・機械的物性を測定するとともに、その物性の妥当性を検討した。具体的には、取出し作業に必要な物性を報告値と比較するとともに、他の物性との相関性や半経験的な法則との整合性を吟味することで、本研究で評価した値が確からしいかを検討する。

熱膨張率

試料の相同定に用いる Rigaku 製試料水平型多目的 X 線回折装置 Ultima IV は、試料台を赤外線加熱高温装置 Reactor X に変更することで、高温環境下で XRD 測定を行うことができる。赤外線高温加熱部はベリリウム窓を用いて封じられており、雰囲気が大気、真空、不活性ガスあるいは活性ガス中での測定が可能となっている。これらの特性を有する XRD 装置を用いて高温 XRD 測定を行い、各測定温度で得られた XRD パターンから格子定数を算出する。算出した格子定数を用いて、以下の式を用いて測定温度域での平均線熱膨張係数を算出した。

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt} \quad (2.20)$$

ここで α は線熱膨張係数、 l は格子定数、 t は温度である。詳しい条件や、物性の妥当性検討に関しては各章で記述する。

比熱の推定

定圧比熱 C_p は以下の式で算出することが可能である[2.14, 15].

$$C_p = C_v + C_d + C_{el} \quad (2.21)$$

ここで C_p は定圧比熱であり、 C_v は格子比熱の調和項で

$$C_v = 9nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.22)$$

と表せられる[2.16, 17]. ここで, n はアボガドロ数である. 前項で音速から評価したデバイ温度 θ_D から上式を用いて推定することができる.

C_d は膨張項であり, ネルンスト-リンデマンの式で

$$C_d = \frac{\beta^2 V_m T}{\kappa} \quad (2.23)$$

と表せられる. ここで, κ は等温圧縮率であり, 音速から評価した体積弾性率を用いて $1/B$ である.

C_{el} は電子比熱項であり, 金属材料のための電子比熱項は, 次式で与えられる.

$$C_{el} = \gamma T \quad (2.24)$$

γ は, 電子比熱係数である.

電気抵抗率

本研究では, 四端子法を用いることで試料から電気抵抗率を測定した. 本研究では ZEM-3 (株式会社 ULVAC) を用いて測定を行った. 図 2-9 に, ZEM-3 の模式図を示す. 測定対象試料に定電流 I を流し, 試料に対して直列に接続した基準抵抗 R_0 に加わる電圧 V_2 から試料の電気抵抗を算出する. 具体的に電気抵抗率は下式によって求めることが可能である.

$$\rho = \frac{V_1 A}{I L} = \frac{V_1}{V_2 / R_0} \frac{A}{L} \quad (2.25)$$

ここで, A は試料の断面積, L はプローブ間の距離である. 測定時に, 試料の両端に発生する温度勾配によって熱起電力が生じ (ゼーベック効果), 測定値に影響がでる. この影響の対策として, 試料に流す電流の向きを両方向で行い, そのゼーベック効果による影響を排除する処理を行っている. 本研究における測定は, 室温から 1073 K まで He 雰囲気中で行った.

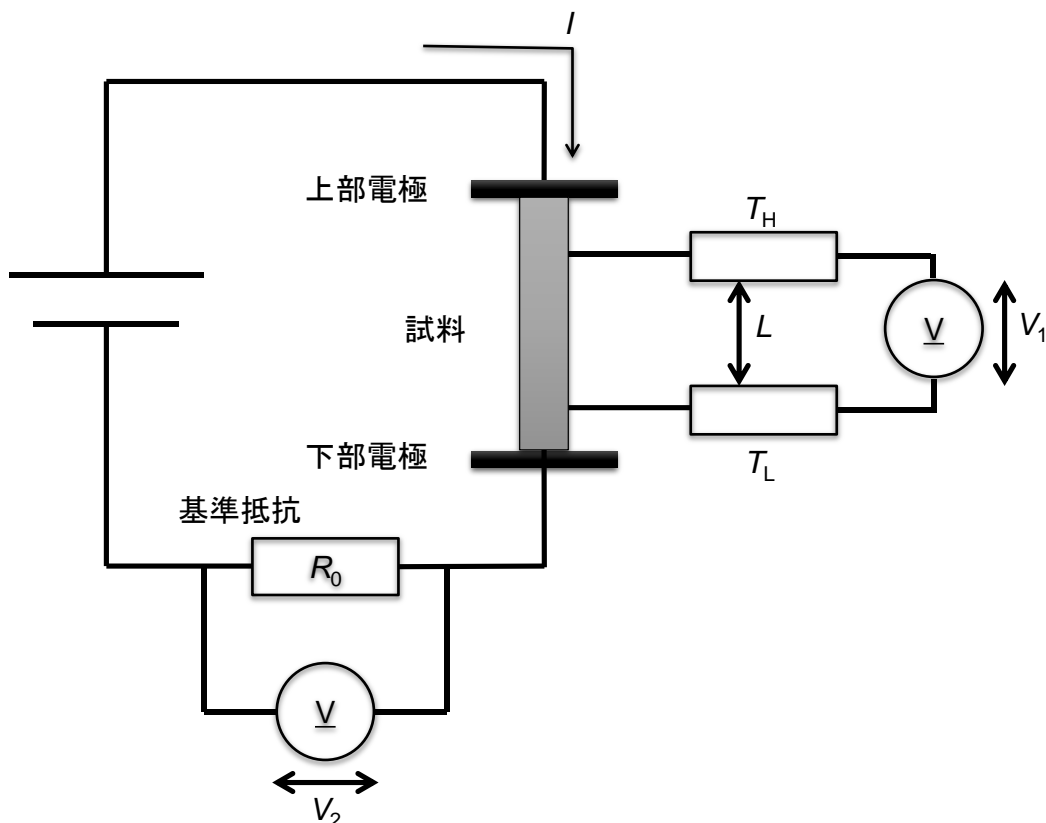


図 2-9 四端子法の概念図

電子状態計算によるローレンツ数の評価

第一原理計算とボルツマン輸送方程式を用いることで、電子熱伝導率を評価するために用いるローレンツ数を算出することが可能である。

第一原理計算には、「密度汎関数理論」によって構成されている Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) を用いた[2.18]。密度関数理論は、系の基底状態における全エネルギーが電子密度の汎関数として表すことが可能であり、Walter Kohn と Lu Jeu Sham によって提唱された独立粒子系のシュレーディンガー方程式 (コーン・シャム方程式) [2.19] を解くことで、多電子系を 1 電子として計算系を簡便に解くことが可能である。これにより、基底状態 (準安定状態) の物質の電子状態を計算することが可能である。

またボルツマン輸送方程式を用いるために、本研究では BoltzTraP と呼ばれるパッケージ

を使用した[2.20]. こちらは, 第一原理計算によって計算されたバンド構造の結果を用いてボルツマン輸送方程式を解くパッケージであり, 緩和時間を考慮していない電子熱伝導率 κ_{ele}' と電気伝導率 σ' を算出することができる. これより, 下式で示されるヴィーデマン・フランツ則を用いてローレンツ数を算出する[2.21].

$$L = \frac{\kappa_{\text{ele}}'}{\sigma' T} \quad (2.26)$$

融点と熱膨張係数の関係

熱膨張は, 結晶の格子振動の非調和性によって引き起こされることが知られている. 格子振動の非調和性は, 固体の融解挙動に影響を与える. このため原子振動の振幅は, 平均原子半径の約 10%を超えるとリンデマンの法則に基づいて, 固体の融解が起こる. これにより原子の振動は, 格子振動の非調和性を定義し, 既存の原子間ポテンシャルに依存する. これらの理由から, 材料の線熱膨張係数は, その融解挙動に関連することが知られており, 経験的に α_1 は, 融解温度 T_m に反比例する. 同等の比例定数は, 関連材料中に存在すると想定できる.

デバイ温度とリンデマンパラメータの関係

デバイ温度 θ_D は, リンデマンの関係によってモル質量 M , モル体積 V_m および融点 T_m と関連付けることができることが報告されている[2.22]:

$$\theta_D = A \cdot q^{5/6} \left(T_m / (M V_m^{2/3}) \right)^{1/2} \quad (2.27)$$

ここで, A は比例定数であり, q は, 化学式中の原子の数である. 本関係を用いて, 本研究で測定したデバイ温度の妥当性を融点との相関性から評価した.

ビッカース硬さとヤング率の関係

様々な物質に関して、ビッカース硬さとヤング率は直線的な関係を持つことが報告されており、図 2-10 にその報告例を示す[2.23]。ここで、比例定数に関してガラス材料が約 0.07 で、セラミックスが約 0.05 であることが報告されている。本研究で着目した物質と類似した物質を比較することで、その物性の妥当性を評価する。

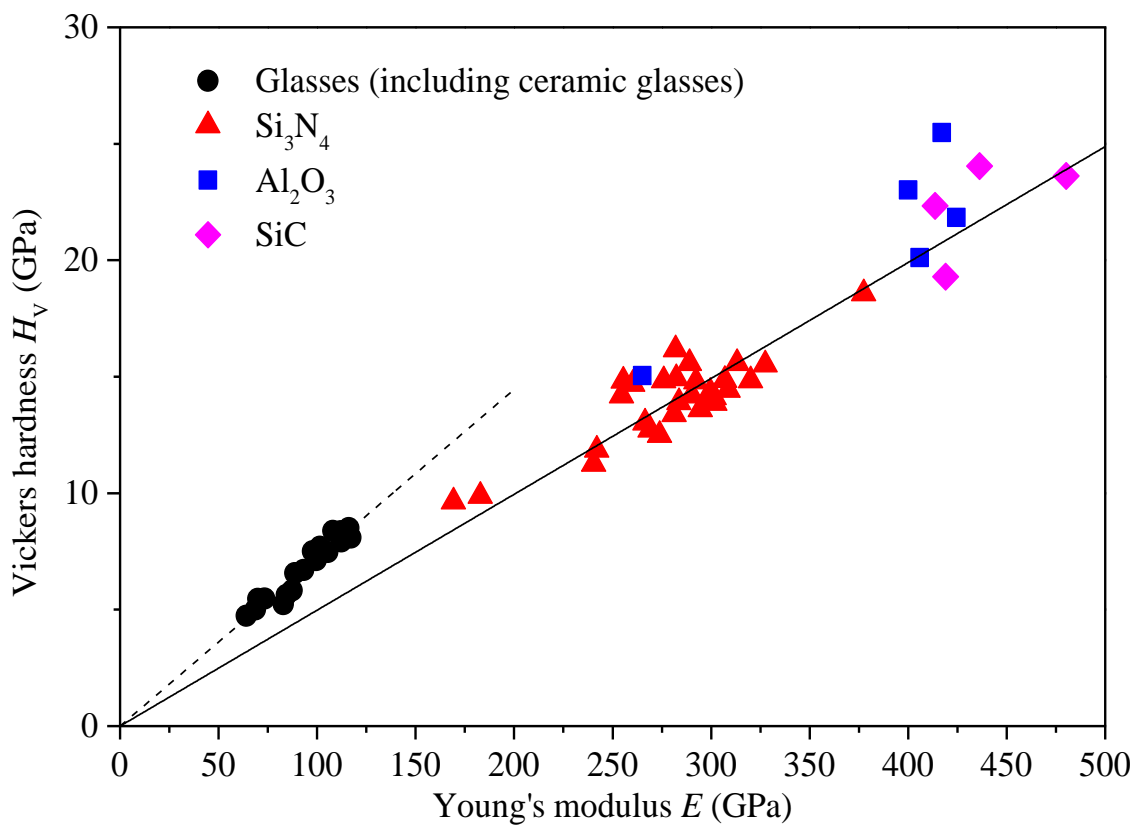


図 2-10 ビッカース硬さとヤング率の関係 (参考文献を参考に再作成[2.19])

2.5 参考文献

- [2.1] 日本原子力開発機構, “原子力機構の研究開発成果2013”, 1-13, 2013年11月.
- [2.2] K. Yano, T. Kitagaki, H. Ikeuchi, R. Wakui, H. Higuchi, N. Kaji, K. Koizumi, T. Washiya, “Direction on Characterization of Fuel Debris for Defueling Process in

第 2 章 熱的および機械的物性の概要とその評価方法

- Fukushima Daiichi Nuclear Power Station”, Paper Presented at the International Nuclear Fuel Cycle Conference, GLOBAL 2013: Nuclear Energy at a Crossroads, 2 (2013) 1554–1559.
- [2.3] 富士明良, 工業材料入門, 東京電機大学出版局, 2009年4月10日
- [2.4] 日本材料科学会編, 先端材料シリーズ 超音波と材料, 裳華房, 1992年3月25日.
- [2.5] F. Birch, “The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars: 2”, J. Geophys. Res. 66 (1961) 2199–2224.
- [2.6] O. L. Anderson, “A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants”, J. Phys. Chem. Solids. 24 (1963) 909–917.
- [2.7] 日本工業規格, JIS2244, ビッカース硬さ試験-試験方法.
- [2.8] 株式会社レックス, “硬さ試験の種類と換算表” http://www.rex-rental.jp/ken/ken01_sort.html, (2016年11月28日 アクセス).
- [2.9] A. Nastic, A. Merati, M. Bielawski, M. Bolduc, O. Fakolujo, and M. Nganbe, “Instrumented and Vickers Indentation for the Characterization of Stiffness, Hardness and Toughness of Zirconia Toughened Al_2O_3 and SiC Armor”, J. Mater. Sci. Technol. 31 (2015) 773–783.
- [2.10] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, “A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements”, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 533–538.
- [2.11] 大槻義彦, 物理学総論3 熱・統計力学, 学術図書出版社, 1995年4月.
- [2.12] 三谷幸寛, “熱伝導率測定の実状について”, IIC REVIEW 45 (2011) 42–49.
- [2.13] R. D. Cowan, “Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures”, J. Appl. Phys. 34 (1963) 926–927.

- [2.14] D.C. Wallace, “Specific Heat of Thorium at High Temperatures”, Phys. Rev. 120 (1960) 84–88.
- [2.15] F. Grønvold, N.J. Kveseth, A. Sveen and J. Tichý, “Thermodynamics of the UO_{2+x} phase I. Heat capacities of $\text{UO}_{2.017}$ and $\text{UO}_{2.254}$ from 300 to 1000 K and electronic contributions”, J. Chem. Thermodyn. 2 (1970) 665–679.
- [2.16] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, Solid State Physics, Cengage Learning Inc., (1976) 459.
- [2.17] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Hoboken, N.J., J. Wiley, (2004) 113.
- [2.18] 里子允敏, 大西樽平, “密度汎関数法とその応用 分子・クラスターの電子状態” 株式会社 講談社, (2003).
- [2.19] 小無健司, 湊和生, “アクチノイド物性研究のための計算科学入門”, 一般社団法人 日本原子力学会, (2013).
- [2.20] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities”, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 67–71.
- [2.21] R. Franz and G. Wiedemann, “Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle”, Annalen der Physik 165, 497–531 (1853).
- [2.22] 日本化学会編, “季刊化学総説 No.32 (1997) ペロブスカイト関連化合物 機能の宝庫”, 学会出版センター, 2002年1月10日.
- [2.23] K. Tanaka, H. Koguchi and T. Mura, “A dislocation model for hardness indentation problems—II”, Int. J. Eng. Sci. 27 (1989) 11–27.

第3章 ZrB₂の物性評価

3.1 序言

Takano らによって 1F の原子炉の炉心溶融物の物性評価が行われ、燃料デブリ内に ZrB₂ が存在する可能性があることが報告された[3.1]。ZrB₂ はジルコニウム系被覆管と制御材料である B₄C との反応によって生成すると考えられている。圧力容器から燃料デブリを取り出す場合に、ZrB₂ は比較的高い微小硬さを有している点から取出し作業時に留意する必要が述べられている (図 3-1)。つまり、ZrB₂ の量が多い場合や析出サイズが大きい場合、燃料デブリの取出し時、著しく ZrB₂ の特性の影響を受ける。このため、正確な ZrB₂ の特性を把握する必要がある。

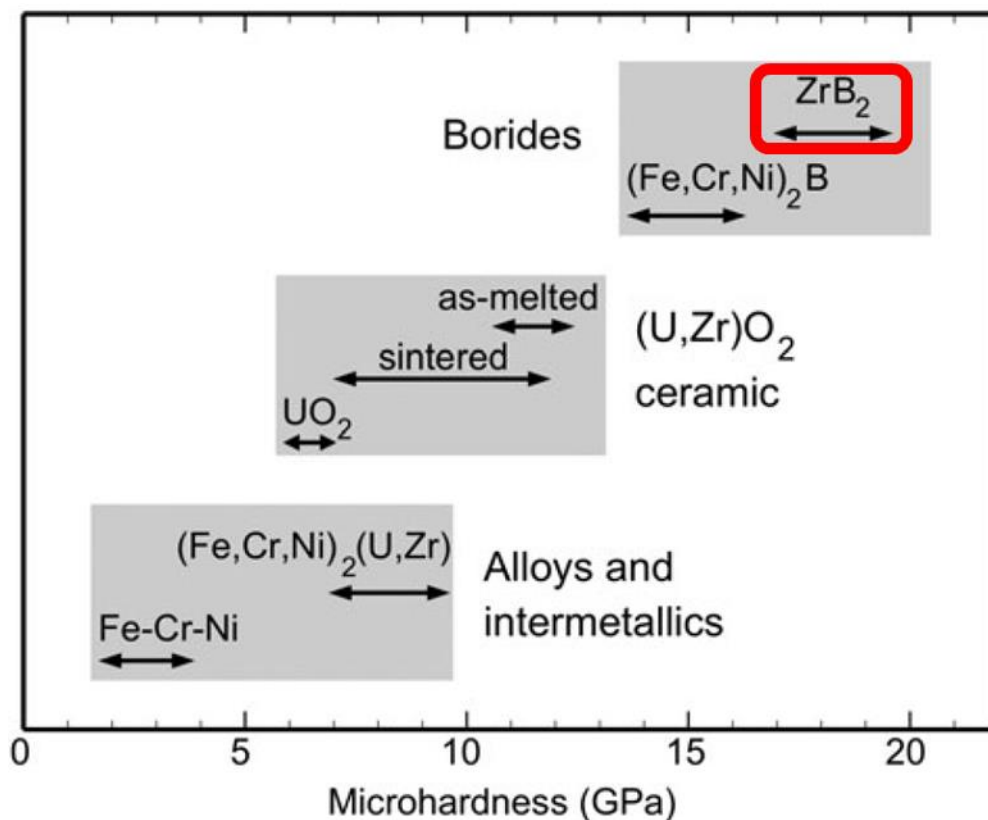


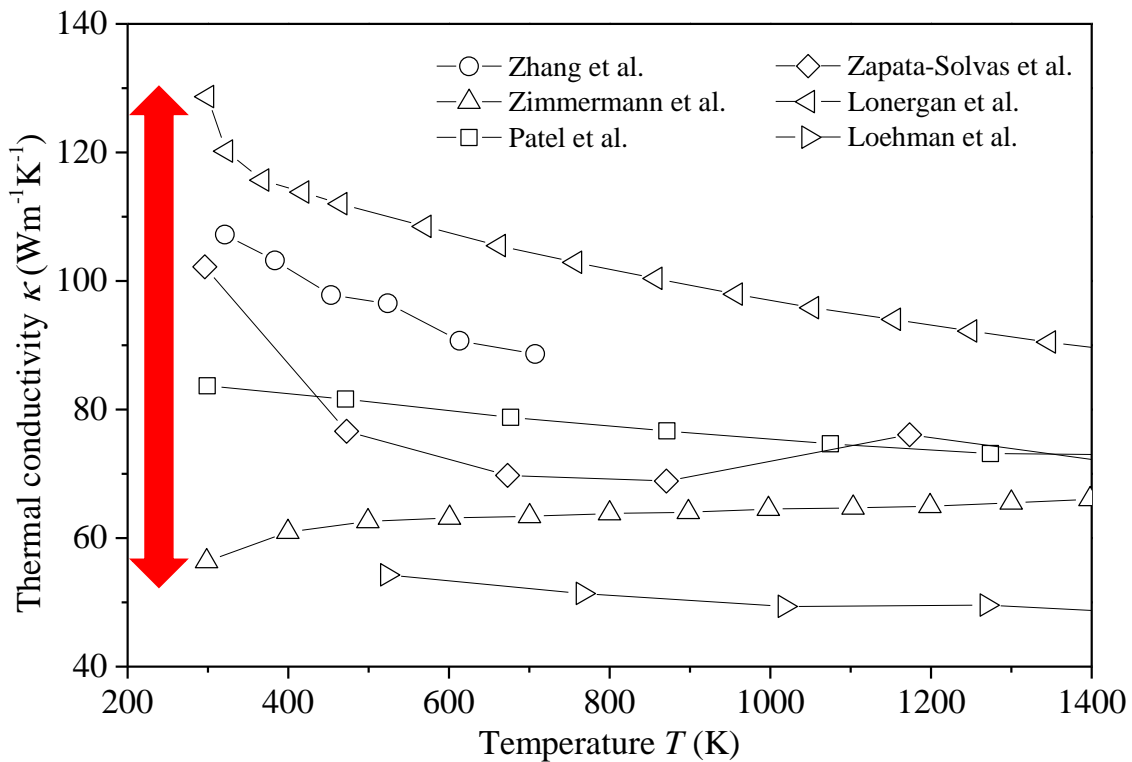
図 3-1 模擬燃料デブリ中の各相の微小硬さ (参考文献から一部加工[3.1])

3.2 ZrB₂の研究動向

ZrB₂は、六方晶系の結晶構造 ($P6/mmm$) をとっており、強力な結合を有して、3518 K という高い融点を示している[3.2]。この高融点、高い硬さや化学的不活性を有するため、ZrB₂は耐火材・超高温セラミックスとして魅力的であり、高温電極や切削工具として多くの研究がされており、様々な物性に関しての研究が行われている[3.2-10]。しかしながら、多くのグループによって報告されている物性にばらつきが多く見受けられた。例えば、室温での熱伝導率に関して、60[3.8]、83.7[3.9]、103[3.10]、および128[3.10] W/m K といったように不一致があることがわかった (図 3-2)。このバラツキの理由の一つとして、熱伝導率を算出するために使用される比熱の値[3.11]が報告例によって差があることがわかった。この ZrB₂の実験的に測定された比熱は、理論的に格子振動、熱膨張、および電氣的寄与によって推定される比熱との比較検証も行われておらず、その妥当性に関しての議論が不十分であった。つまり、比熱[3.8]の計算値と実験値との間に不一致がある場合、熱伝導率から逆算された熱拡散率にバラツキがあることがわかる。他には、ヤング率、硬さ、融点、およびデバイ温度といった物性は、相関性を有していることが知られているが、これらの物性間の関係の検証も行われていなかった。

この ZrB₂の熱拡散率をはじめとした物性の報告値のバラツキは、試料中の不純物や気孔に起因する推測した。したがって、不純物のない緻密なサンプルから、信頼性の高いデータを測定することが可能である。かつ、測定したデータの妥当性は、理論的に推定される値との比較を通して検証することができる。そこで本章では、高純度かつ高密度のバルク ZrB₂の試料から物性を測定し、その物性の相関性を確認する。

本章では ZrB₂に関して、熱的物性として比熱および熱伝導率、機械的物性として弾性定数、ビッカース硬さおよび破壊靱性を評価した。

図 3-2 ZrB₂の熱伝導率の報告例

3.3 ZrB₂の物性評価

3.3.1 実験方法

バルク ZrB₂は ZrB₂粉末(粒径 1.5–2.5 μm, 純度 98.5% (不純物 1.2%O, 0.2%N, 0.3%C 以下, 日本新金属株式会社)を焼結することで作製した。ZrB₂粉末と有機結合剤をラボプラストミル (TOYOSEIKI4C150) により 20 分間 413 K で混練した。その後, 混練物をハンドプレスで成形した後, 黒鉛坩堝を用いて Ar 雰囲気中, 2523 K で焼成した。作製したバルク試料の嵩密度を求めるために, 電子天秤を用いて質量とアルキメデス法により体積を測定した。相状態の確認のために XRD 測定は, X 線回折装置 UltimaIV(リガク)で CuK α 線源および半導体検出器を用いて行った。格子定数は角度校正に NIST Si 粉末を使用し, WPPF (Whole Powder Pattern Fitting) 法で算出した。格子定数から算出した理論密度と嵩密度から, 相対密度を算出した。

熱膨張係数は、微細な ZrB₂ 粉末（粒径 0.5–3 μm, 純度 98.5%（金属不純物 0.2%以下）、高純度化学株式会社）を使用し、高温 XRD 測定によって評価した。高温 XRD の測定のために、焼結用粉末と別の粉末を使用した。粉末の金属不純物が低いため格子定数に影響を及ぼさないと考えられる。熱膨張係数の測定は、赤外線加熱によって加熱し、室温から 1073 K まで真空中で行った。

音速と密度から弾性定数およびデバイ温度、ポアソン比を算出した。縦波および横波の音速は、シングア라운드式音速測定装置 UVM-2(超音波工業)を用いて空气中、室温で測定した。測定に使用したトランスデューサの周波数はそれぞれ 10 MHz である。

熱拡散率は、レーザーフラッシュ法により LFA457 Microflash(NETZSCH)を用いて測定した。測定は、Ar 気流下で室温から 1073 K の温度範囲で行った。熱拡散率の解析モデルには、試料上下面からの熱損失を考慮にいたした COWAN モデル[3.12]を選定し、温度応答曲線からハーフタイム法を用いることで熱拡散率を評価した。比熱は STA449C ジュピター (NETZSH) での示差走査熱量測定 (DSC) により測定した。熱伝導率は、熱拡散率、比熱、および密度を用いて算出した。

焼結したサンプルの試料状態を観察するために走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM-6500F (JEOL 社製) を用いた。硬さの評価には、室温でマイクロビッカース硬度計 (SHIMADZU HMV-1T) を用いて試験荷重 0.09807–4.903N, ビッカース硬度計 (松沢精機 MHT-1) を用いて試験荷重 9.807 N で行った。JIS 規格に基づいて荷重負荷時間は 15 秒に設定し、測定回数を 10 回とすることで標準誤差を求めた。

3.3.2 実験結果と考察

格子定数と熱膨張係数

バルク ZrB₂ の XRD パターンと一緒に文献データ[3.13]を図 3-3 に示す。得られたバルク試料は、単相の六方晶 (*P6/mmm*) ZrB₂ (図 3-4) であることが確認できた。算出した格子定

数は $a = 0.31677 \pm 0.00002$ nm および $c = 0.35294 \pm 0.00005$ nm であり、参考文献値 ($a = 0.31687$ nm および $c = 0.35300$ nm) [3.13]とよく一致したことで置換型あるいは侵入型不純物原子が少ないことも確認できた。バルク試料の相対密度は、格子定数から計算した理論密度の93.1%であり、緻密な試料が作製できたことが示唆された。バルク ZrB₂の表面のSEM像を図3-5に示す。図3-5は、バルク ZrB₂試料は、直径数 μm の球状細孔を有することを示している。

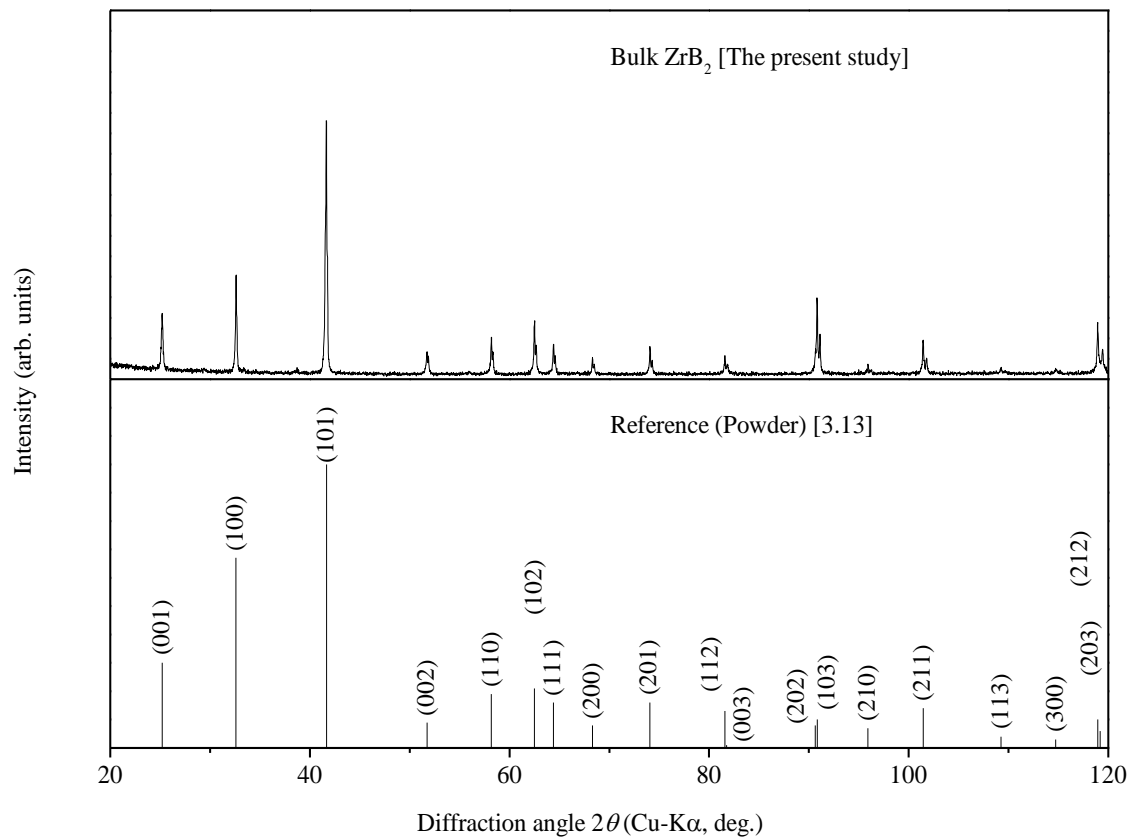


図 3-3 室温におけるバルク ZrB₂と文献データの XRD パターン[3.13]

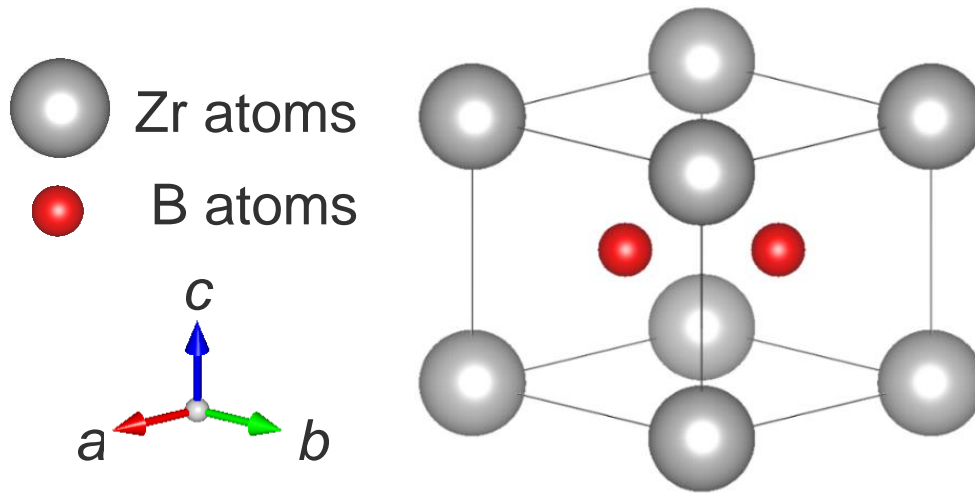


図 3-4 ZrB₂の結晶構造[3.13]

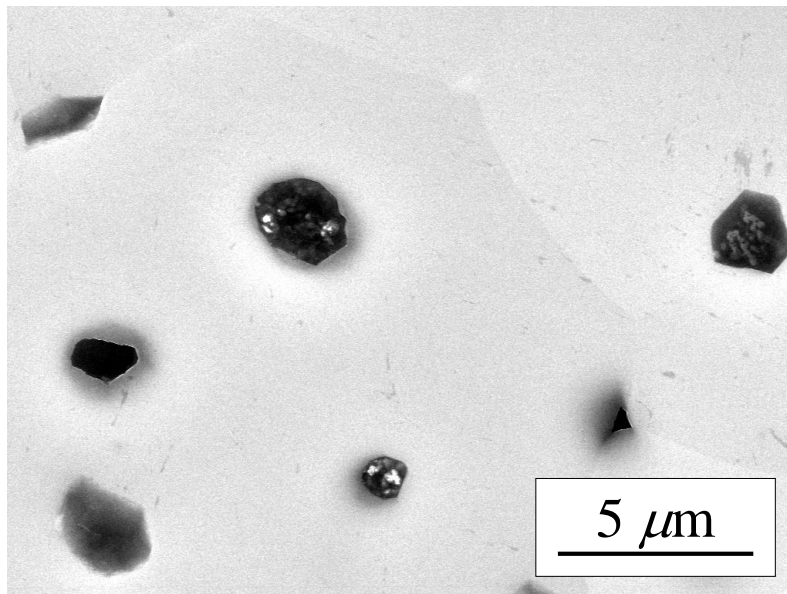


図 3-5 バルク ZrB₂表面の SEM 画像

高温 XRD パターンからは、全ての試験温度の XRD パターンで六方晶 ZrB₂に対応するものの以外は観察されなかった。これより、高温域においても試料が単相の ZrB₂を有していることが確認された。試験した温度範囲内の ZrB₂の温度依存性の格子定数は、XRD パターンから算出した。温度と ZrB₂の格子定数の変化を図 3-6 に示す。図 3-6 から格子定数は、線形

式を用いてフィットさせた.

$$a(T) = 0.3166 \pm 0.0002 + (0.22 \pm 0.02) \times 10^{-5} T \cdot (\text{nm}) \quad (3.1)$$

$$c(T) = 0.3530 \pm 0.0002 + (0.26 \pm 0.02) \times 10^{-5} T \cdot (\text{nm}) \quad (3.2)$$

ここで, T はケルビン温度である.

ZrB₂の格子体積は, 格子定数 a および c から算出した. 多結晶 ZrB₂の平均線熱膨張係数 α_1 は $\beta=3 \alpha_1$ から $7.0 \pm 0.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と算出された. この値は, 文献値 $5.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [3.3]と近い値である. ここで, 二ホウ化化合物の融点の関数としての熱膨張係数を図 3-7 に示した. 図 3-7 に示すように, 線熱膨張係数および融点[3.3, 3.14–16]との間に逆数の関係を示す. そこで, 次のような関係を定量化することができた.

$$\alpha_1 \cdot T_m \approx 0.021 \quad (3.3)$$

ここで ZrB₂の融点 T_m は, 文献データ[3.3]を用いた. この比例定数の値は, 純金属[3.17]では 0.019 であることが報告されており, 二ホウ化物の熱膨張および融点との間の関係は, 金属の関係と非常に酷似していることがわかった.

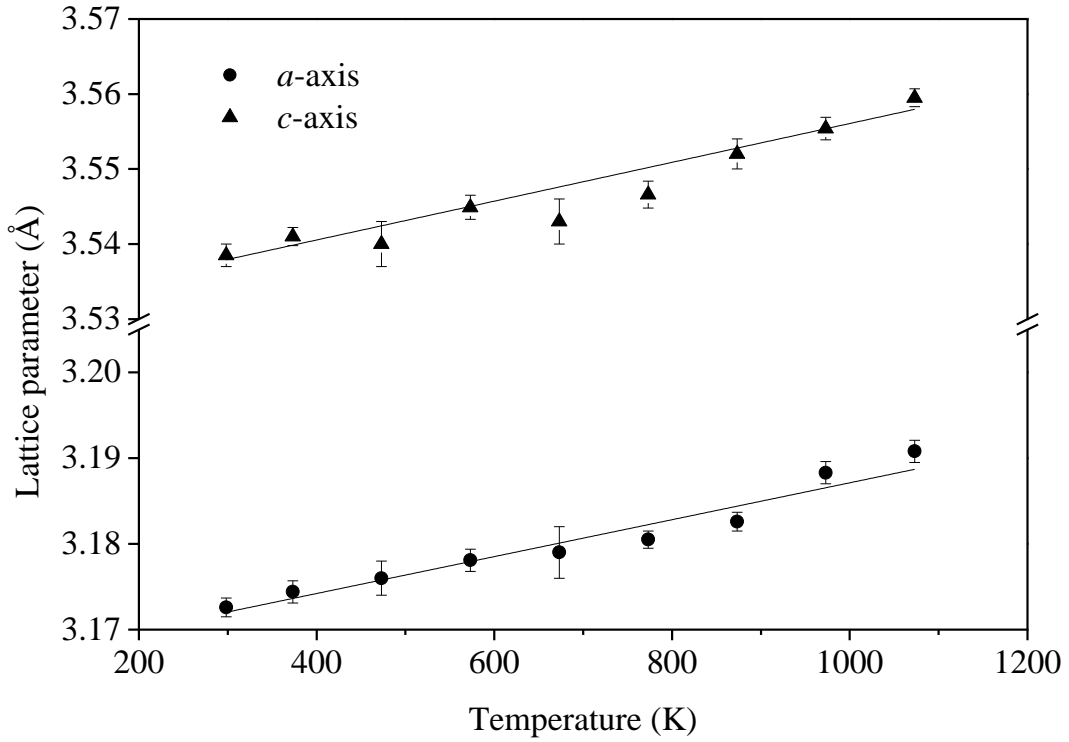


図 3-6 ZrB₂の温度 T と格子定数 a および c の関係 直線は線形近似線

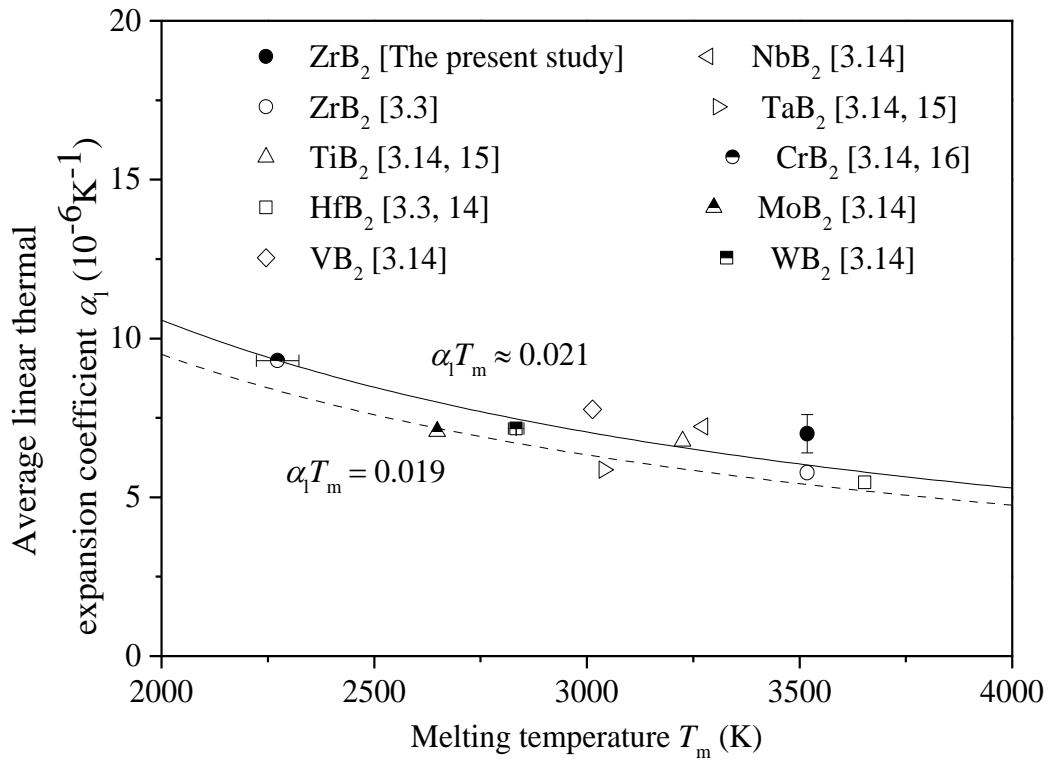


図 3-7 二ホウ化物のための線熱膨張係数 α_1 と融点 T_m の関係 ZrB₂の融点は、文献値[3.3]

弾性定数とデバイ温度

ZrB₂の縦波および横波の音速は、それぞれ、室温で9492と6167 m/sと測定された。関係式[3.18, 19]から算出したZrB₂の物理的特性を表3-1にまとめる。

図3-8は、他のホウ化化合物とB₄C[3.21, 22]およびZrB₂のリンデマンパラメータとデバイ温度の関係を示している。この図3-8はデバイ温度とホウ化化合物のリンデマンパラメータの間の線形関係を示している。この関係から、比例定数Aは1.66と計算された。hcp結晶構造の金属の比例定数は、1.80[3.23]と報告されている。これより、ホウ化物は金属に似た傾向を示していることがわかる。

表3-1 ZrB₂の物性

Crystal system		Hexagonal
Space group		<i>P6/mmm</i>
Lattice parameters (nm)	<i>a</i>	0.31677 ± 0.00002
	<i>c</i>	0.35294 ± 0.00005
Melting temperature (K)	<i>T_m</i>	3518 [3.2]
Linear thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ K ⁻¹)		
	<i>α_l</i>	7.0 ± 0.6
Bulk density (g/cm ³)	<i>ρ</i>	5.68
Young's modulus (GPa)	<i>E</i>	490
Shear modulus (GPa)	<i>G</i>	216
Bulk modulus (GPa)	<i>B</i>	224
Poisson's ratio	<i>ν</i>	0.135
Debye temperature (K)	<i>θ_D</i>	928

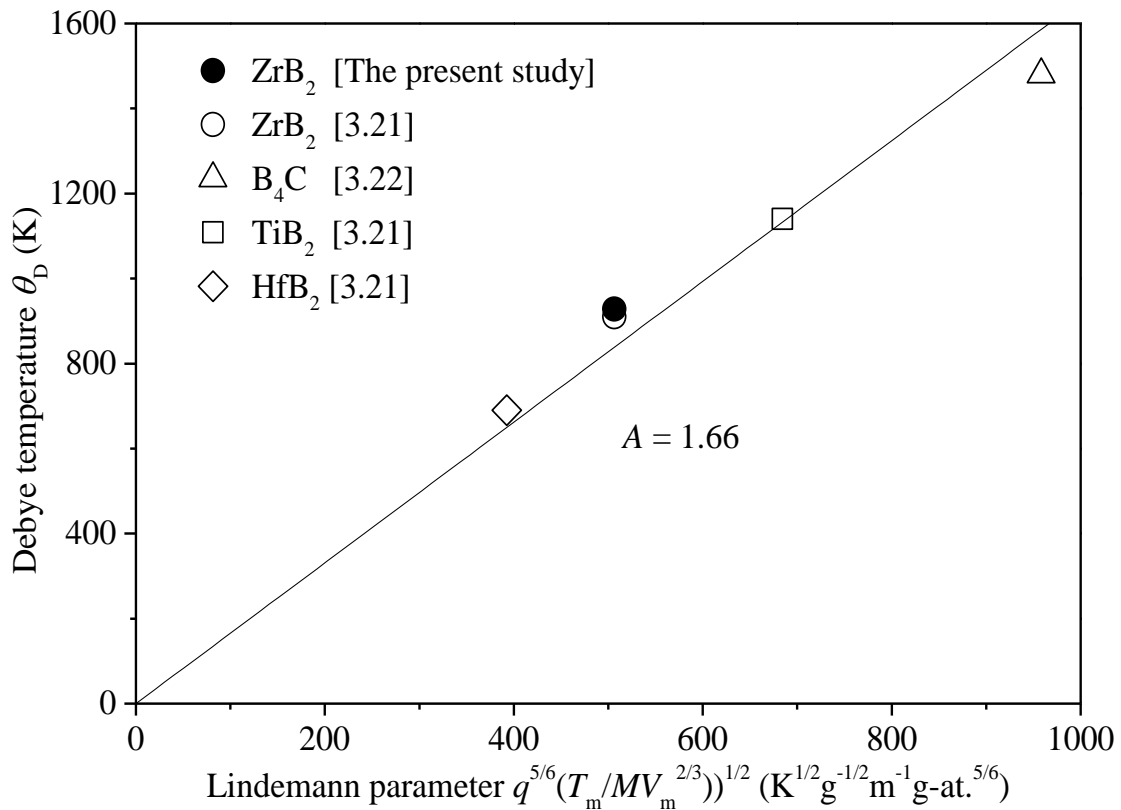


図 3-8 ホウ化物化合物のデバイ温度 θ_D とリンデマンパラメータ[3.20]との関係

比熱

図 3-9 は、DSC によって測定した ZrB₂ の定圧比熱 C_p を示している。実験的に得られた値を検証するために、理論計算を行った。電子比熱係数 γ は、参考文献[3.24]を用いた。計算によって求めた比熱を図 3-9 に合わせて示している。算出した C_p は実験的に得られた値とよく一致している。この結果は、測定によって評価した比熱の妥当性を示している。本研究で、実験的に得られた ZrB₂ の比熱 C_p は以下の温度の関係式として表すことが可能である。

$$C_p(\text{J/g K}) = 0.704 + 2.52 \times 10^{-5} T - 80.2 \times T^{-1} \quad (3.4)$$

図 3-10 に上式で表した実験値、計算によって算出した値および文献値と共に比熱を示した。本研究で得られた ZrB₂ の比熱は、NIST JANAF (Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs) [3.11]および Zimmermann[3.7]らによって報告されている値とよく一致し

ている。一方で, Lonergan ら[3.10]によって報告された値は, 本研究で測定した実験値および計算値のどちらよりも高いことがわかる。比熱の測定に関しては, 試料中の気孔率や微量の不純物は値に影響を及ぼさないため, この不一致の理由は不明である。

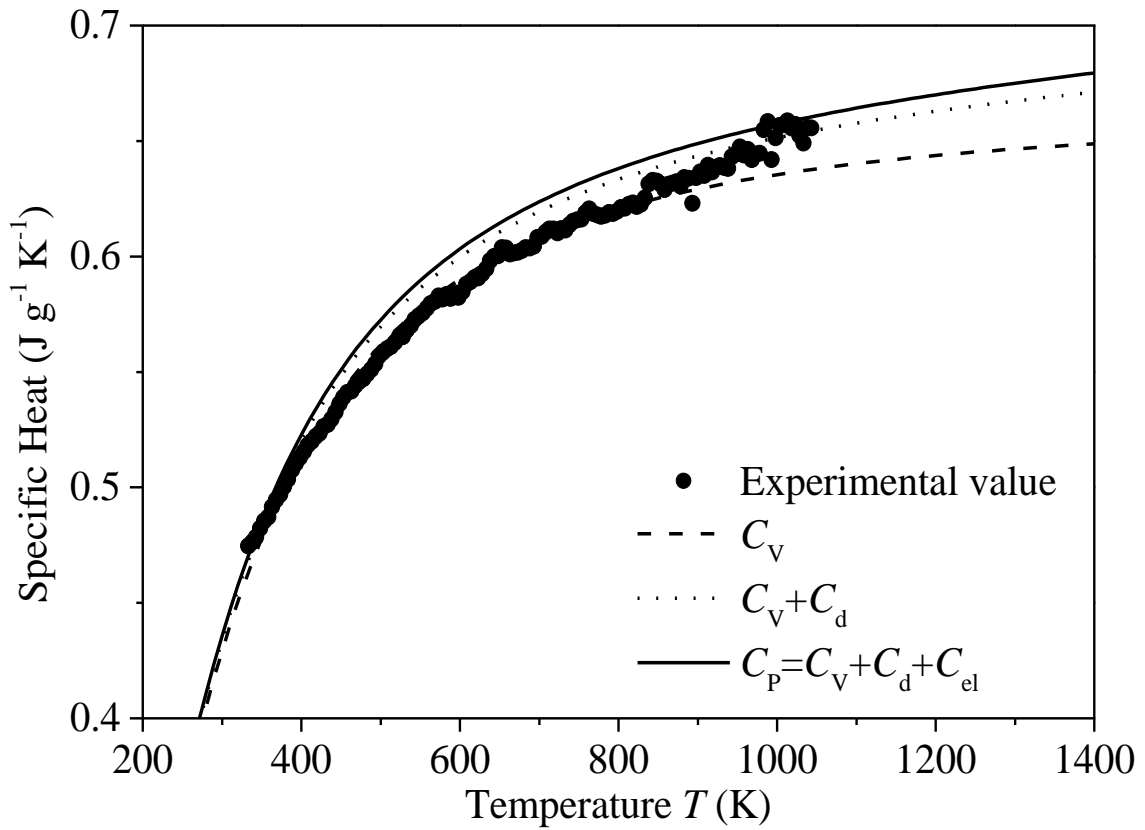


図 3-9 ZrB₂の実験および計算による比熱の比較

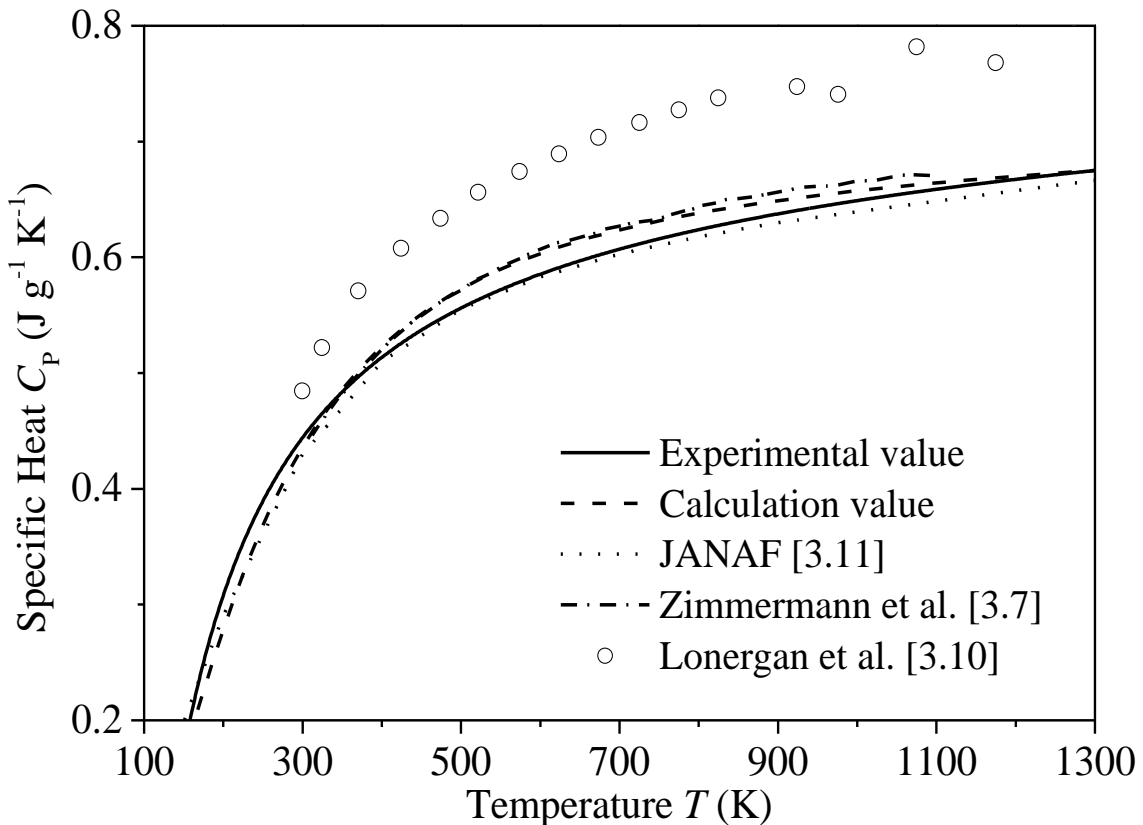


図 3-10 ZrB₂の DSC によって測定された比熱，計算値および報告値[3.7, 10, 11]との比較

熱伝導率

本研究で測定した熱拡散率と嵩密度，前述の比熱から熱伝導率を評価した．本研究で用いたバルク試料の相対密度は 93.1% であることから，Maxwell-Eucken の式を[3.25]用いて相対密度が 100% である場合の熱伝導率を推定した．

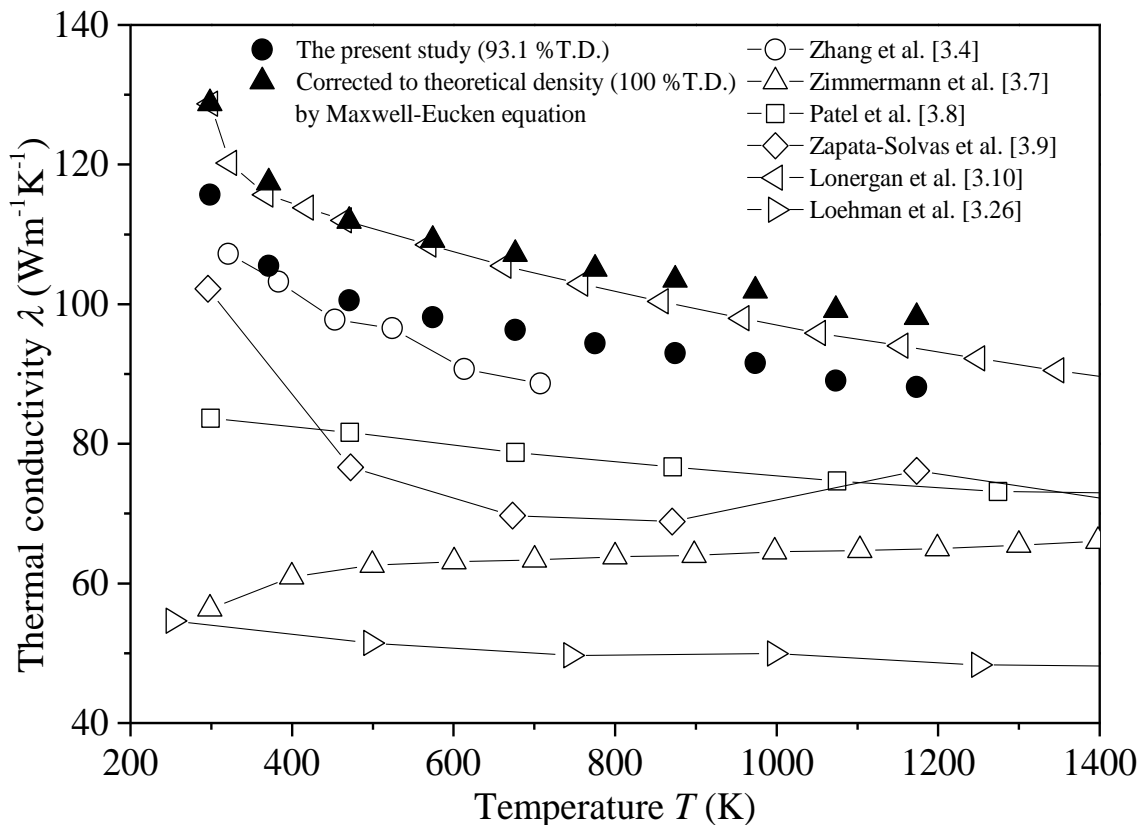
$$\lambda_p = \lambda_0(1 - P)/(1 + \beta_p P) \quad (3.5)$$

ここで λ_p は球状の気孔をランダムに有する物質の熱伝導率， λ_0 は 100% の相対密度である物質の熱伝導率であり， P は気孔率である．ここで β_p は定数であり，気孔の形状に依存する．図 3-5 のバルクの表面画像から，試料の気孔は球状であったため本研究では 0.5 とした．

図 3-11 に，本研究によって測定した熱伝導率と式(2.7)から推定した値を文献値と共に示した．本研究で得られた熱伝導率は，Lonergan らによって報告された値[3.10]を除いて，大幅

に超えていることがわかる。物質中に不純物や気孔が存在すると熱伝導率を低減させる傾向があることが知られており、このことから本研究で作製した試料は高純度かつ高密度であることが示唆される結果であった。

ここで、報告されている熱伝導率を評価したバルクに関して言及する。まず Zhang らによって報告された熱伝導率が本研究で評価した熱伝導率よりわずかに低かった。これは、本研究で作製したバルクの相対密度 93.1%より Zhang らのバルクの相対密度がわずかに低い 92.5%であったことによるものである[3.4]。Zimmermann らの報告した値に関しては、不純物による影響であると断定している。その理由として、彼らの論文内の記述においてボールミルによる粉碎中にタングステンカーバイドが混入し、相対密度が 100%を越えていることを述べている[3.7]。M. Patel に関しては、不純物や気孔率に関しての言及がないため、本研究より低い値を示している理由は不明である[3.8]。Zapata-Solvas らは、試料の熱処理において、ZrB₂の Zr と B が B₂O₃ および ZrO₂ というように酸化不純物として形成した可能性があることに言及していた。これらの不純物は熱伝導率を下げる可能性がある[3.9]。Loehman らは非常に低い熱伝導率を報告していることがわかる。これは彼らの試料の相対密度が 74% と非常に低いためである[3.26]。最後に相対密度を 100 %T.D.に補正した本研究結果と近い値を示している Lonergan らによる結果に関してであるが、彼らは熱伝導率の評価時に図 3-10 に示した高い比熱を使用している。このため、彼らの測定した熱拡散率は、本研究結果よりも低いものと考えられる。

図 3-11 ZrB₂の実験結果と文献から報告されたデータとの熱伝導率

ビッカース硬さと破壊靱性

本研究で評価したビッカース硬さと破壊靱性を表 3-2 に示す。図 3-12 では、本研究結果と文献値を示しており、横軸を試験荷重とした。図 3-12 より、本研究結果のビッカース硬さは、文献[3.28]とよく一致している。このビッカース硬さは、試験荷重を大きくすることで圧痕サイズが大きくなり、その値が低下する傾向を示すことが報告されている[3.33]。そのため、経験的にビッカース硬さと試験荷重において線形的な関係がみられる[3.33]。この関係が想定されている場合、M. S. ASL らによって報告されている値は本研究結果と一致する[3.27]。この理由として、彼らは比較的高い $90.1 \pm 0.3\%$ の相対密度を有する試料を用いたことによるものと考えられる。

評価式[3.34]より算出した破壊靱性と試験荷重を図 3-13 に文献値とともに示した。本研究

において、試験荷重が 0.09807 N の時に、ビッカース圧痕からクラックが発生しなかったため、破壊靱性は評価できなかった。本研究に着目すると、試験荷重を増加させると、破壊靱性がわずかに減少する傾向が見受けられた。図 3-13 を見ると、文献毎に破壊靱性の値がバラついていることがわかる。その文献の中でも Chakabotory ら[3.28, 29]と Yadhhukulakrishnan ら[3.30]の値は、本研究結果と良く一致した。

様々な物質に関して、ビッカース硬さとヤング率は直線的な関係を持つことが報告されている[3.36]。ここで、図 3-14 に二ホウ化化合物と本研究に関して、縦軸をビッカース硬さ H_V 、横軸をヤング率 E としてプロットした。ここで、セラミックスの関係が約 0.05 であることが報告されている[3.36]。また HCP 構造を有する金属は 0.004 と報告されている[3.23]。本研究結果と文献データから算出した比例定数は約 0.048 であった。つまり、二ホウ化化合物は、セラミックスに類似した機械的特性を示していることがわかった。

表 3-2 バルク ZrB₂のビッカース硬さおよび破壊靱性

Load	Vickers Hardness	Fracture toughness
F (N)	H_V (GPa)	K_{IC} (MPa m ^{1/2})
0.09807	23 ± 2	-
0.2452	19 ± 3	2.8 ± 0.7
0.4903	18 ± 5	2.7 ± 0.8
0.9807	17 ± 2	2.2 ± 0.5
1.961	14 ± 2	2.1 ± 0.5
2.942	13 ± 1	1.8 ± 0.5
4.903	13 ± 1	2.0 ± 0.5
9.807	16 ± 1	1.8 ± 0.5

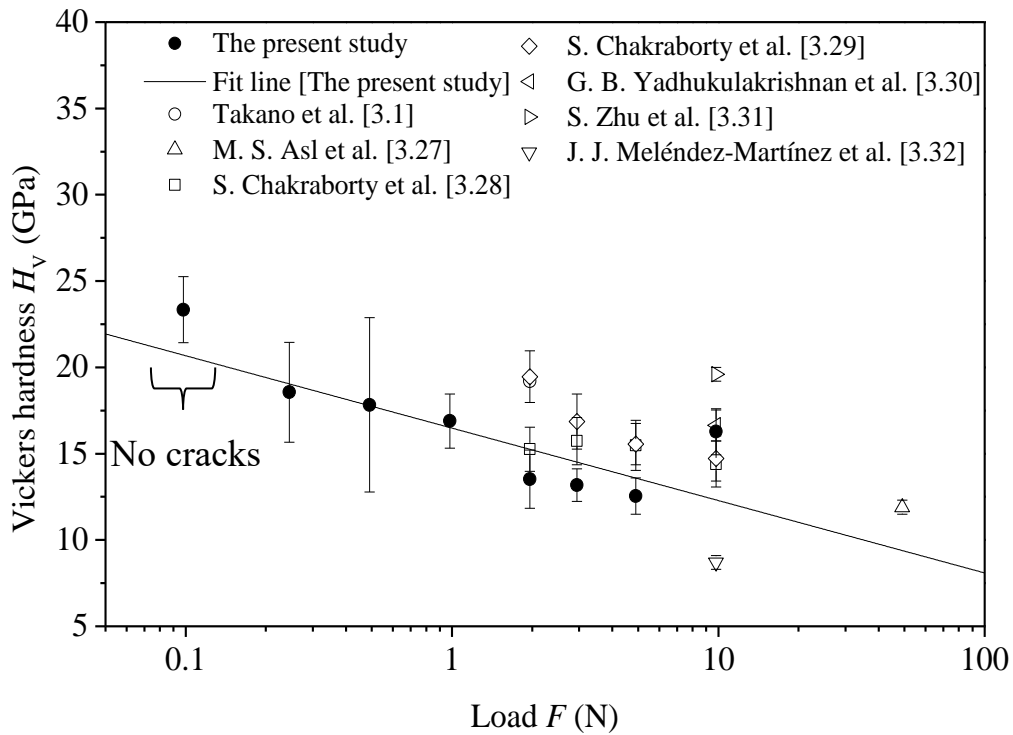


図 3-12 ビッカース硬さと試験荷重の関係 直線は最小二乗法によって得られた近似直線

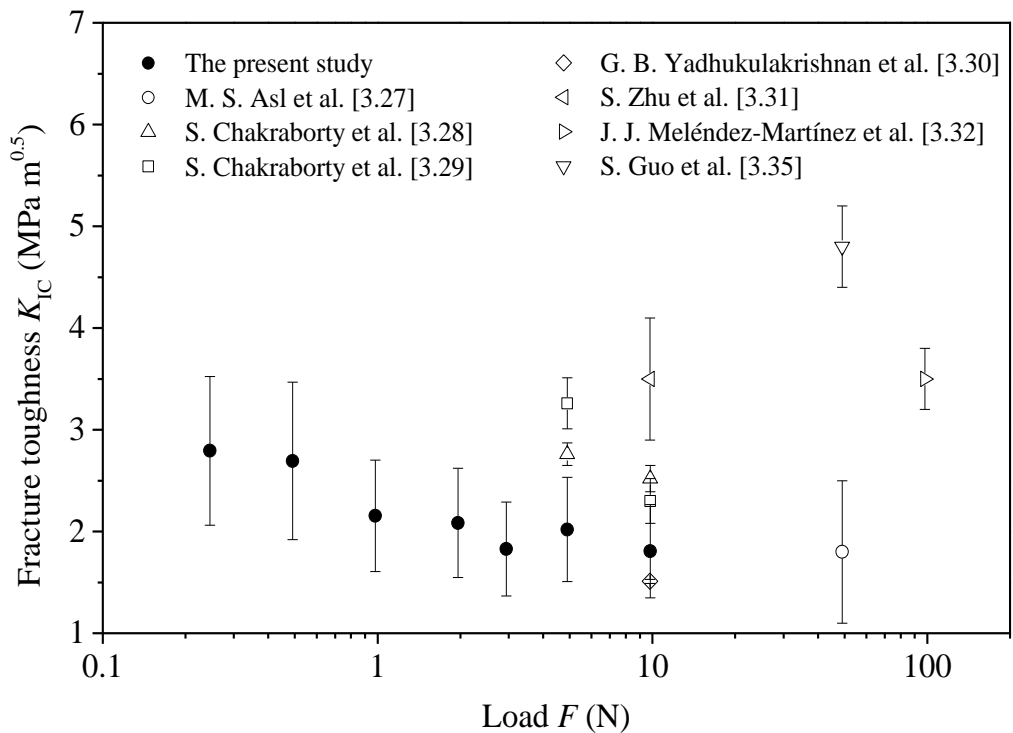
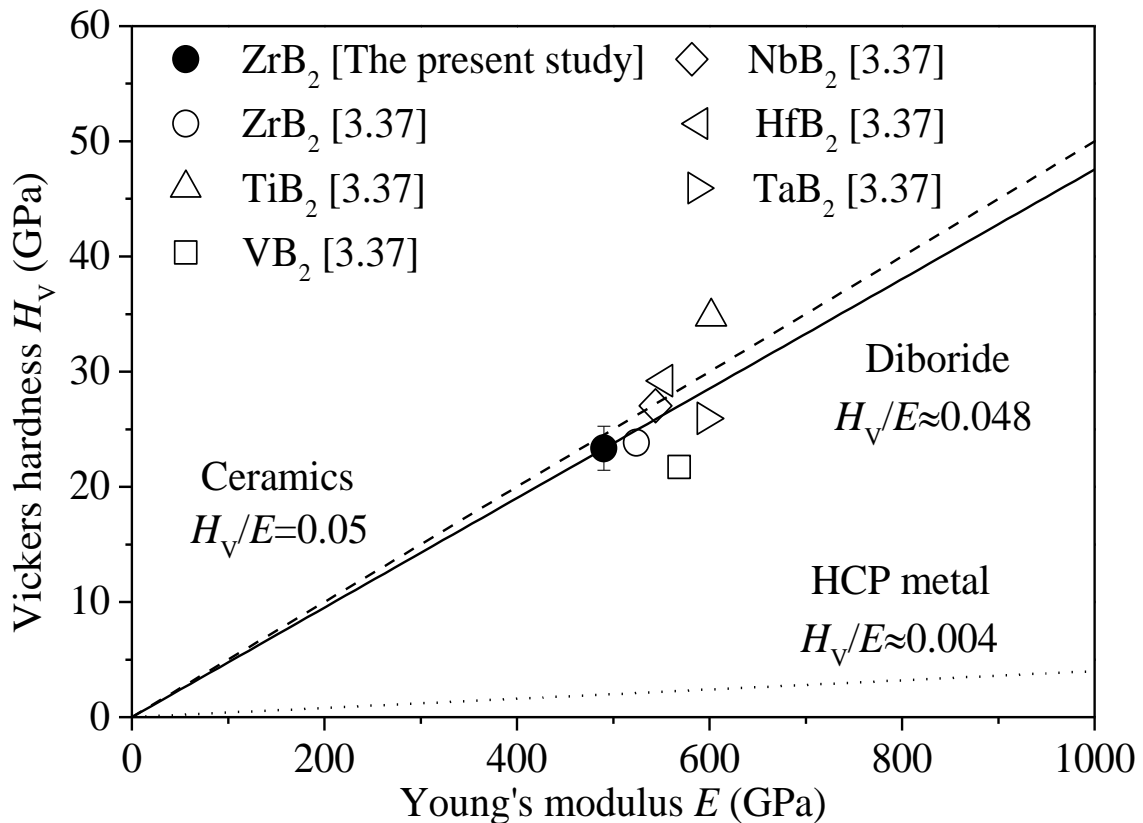


図 3-13 ZrB₂の破壊靱性と試験荷重の関係

図 3-14 二ホウ化化合物のヤング率 E とビッカース硬さ H_V の関係

3.4 結言

本章では、ZrB₂の熱的および機械的特性を評価した。93.1%の理論密度を有する単相バルク ZrB₂ サンプルは ZrB₂ 粉末を焼結することによって作製した。平均線熱膨張係数は、高温 XRD によって $7.0 \pm 0.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と評価した。ZrB₂ および関連する二ホウ化物の平均線熱膨張係数は、その融点に逆比例した。この関係の比例定数は 0.021 であった。ZrB₂, B₄C, TiB₂, および HfB₂ のデバイ温度は、リンデマンパラメータに関係付けることができ、その関係は直線で比例定数 1.66 であった。比熱は、DSC によって測定し、理論的計算値、並びに文献データと比較した。本研究の実験データは、計算による推定値とよく一致した。ZrB₂ の熱伝導率は、多くの文献によって報告されていたが、本実験で測定された熱伝導率は、文献データと比較して相対的に高い値であり、本研究で作製した試料が高純度かつ高密度であるこ

とが示唆される結果であった。ビッカース硬さは試験荷重に対して反比例する関係であり、13–23GPa であることが見出され、破壊靱性は 1.8–2.8 MPa m^{1/2} であった。以上の結果から ZrB₂ の確からしい物性値を取得することができた。

3.5 参考文献

- [3.1] M. Takano, T. Nishi and N. Shirasu, “Characterization of solidified melt among materials of UO₂ fuel and B₄C control blade”, J. Nucl. Sci. Technol. 51 (2014) 859–875.
- [3.2] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy and J. A. Zaykoski, “Refractory diborides of zirconium and hafnium”, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1347–1364.
- [3.3] D. L. McClane, W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas, “Thermal properties of (Zr, TM)B₂ solid solutions with TM = Hf, Nb, W, Ti, and y”, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 1552–1558.
- [3.4] L. Zhang, D. A. Pejaković, J. Marschall and M. Gasch, “Thermal and electrical transport properties of spark plasma-sintered HfB₂ and ZrB₂ ceramics”, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 2562–2570.
- [3.5] S. Guo, T. Nishimura and Y. Kagawa, “Preparation of zirconium diboride ceramics by reactive spark plasma sintering of zirconium hydride-boron powders”, Scr. Mater. 65 (2011) 1018–1021.
- [3.6] M. J. Thompson, W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas, “Elevated Temperature Thermal Properties of ZrB₂ with Carbon Additions”, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 1077–1085.
- [3.7] J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter and H. Wang, “Thermophysical properties of ZrB₂ and ZrB₂-SiC ceramics”, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 1405–1411.
- [3.8] M. Patel, V. V. B. Prasad and V. Jayaram, “Heat conduction mechanisms in hot pressed ZrB₂ and ZrB₂-SiC composites”, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 1615–1624.

- [3.9] E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, P. M. Brown and W. E. Lee, “Thermal properties of La₂O₃-doped ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3467–3472.
- [3.10] J. M. Lonergan, W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas, “Zirconium diboride with high thermal conductivity”, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 1689–1691.
- [3.11] H. P. D.R. Stull, “JANAF thermochemical tables”, Washington U.S. Department of Commerce. 1971.
- [3.12] R. D. Cowan, “Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures”, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 926–927.
- [3.13] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 00-034-0423.
- [3.14] C. L. Jiang, Z. L. Pei, Y. M. Liu, H. Lei, J. Gong and C. Sun, “Determination of the thermal properties of AlB₂-type WB₂”, *Appl. Surf. Sci.* 288 (2014) 324–330.
- [3.15] J. F. Justin and A. Jankowiak, “Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability”, *Aerosp. Lab J.* 8 (2011) 1–11.
- [3.16] P. S. Kislyi, S. N. L’vov, V. F. Nemchenko and G. V. Samsonov, “Physical properties of the boride phases of chromium”, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1 (1964) 441–443.
- [3.17] L. G. Van Uitert, H. M. O’Byrne, M. E. Lines, H. J. Guggenheim, and G. Zydzik, “Thermal expansion — An empirical correlation”, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 261–268.
- [3.18] F. Birch, “The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars: 2.”, *J. Geophys. Res.* 66 (1961) 2199–2224.
- [3.19] O. L. Anderson, “A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants”, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909–917.
- [3.20] F. A. Lindemann, “Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen”, *Phys. Z* 11 (1910)

- 609–612.
- [3.21] D. E. Wiley, W. R. Manning and O. Hunter, “Elastic properties of polycrystalline TiB₂, ZrB₂ and HfB₂ from room temperature to 1300 °K,” *J. Less Common Met.* 18 (1969) 149–157.
- [3.22] S. P. Dodd, G. A. Saunders, C. Lane and S. K. T. Oee, “Temperature and pressure dependences of the elastic properties of ceramic boron carbide (B₄C),” *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 2731–2736.
- [3.23] S. Yamanaka, K. Yamada, T. Tsuzuki, T. Iguchi, M. Katsura, Y. Hoshino and W. Saiki, “Mechanical and thermal properties of uranium intermetallic compounds,” *J. Alloys Compd.* 271 (1998) 549–556.
- [3.24] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, R. Asokamani, “Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB₂-type transition-metal diborides,” *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045115.
- [3.25] A. Eucken, “Allgemeine Gesetzmäßigkeiten für das Wärmeleitvermögen verschiedener Stoffarten und Aggregatzustände,” *Forsch. auf dem Gebiete des Ingenieurwesens* 11 (1940) 6–20.
- [3.26] R. Loehman, E. Corral, H. Dumm, P. Kotula and R. Tandon, “Ultra high temperature ceramics for hypersonic vehicle applications,” *SANDIA REPORTS* SAND 2006–2925, 2006.
- [3.27] M. S. Asl and M. G. Kakroudi, “Characterization of hot-pressed graphene reinforced ZrB₂-SiC composite,” *Mater. Sci. Eng. A* 625 (2015) 385–392.
- [3.28] S. Chakraborty, D. Debnath, A. R. Mallick and P. K. Das, “Mechanical and thermal properties of hot pressed ZrB₂ system with TiB₂,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 46 (2014) 35–42.

- [3.29] S. Chakraborty, D. Debnath, A. R. Mallick and P. K. Das, “Mechanical, Tribological, and Thermal Properties of Hot-Pressed ZrB₂-B₄C Composite”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) 568–576.
- [3.30] G. B. Yadhukulakrishnan, A. Rahman, S. Karumuri, M. M. Stackpoole, A. K. Kalkan, R. P. Singh and S. P. Harimkar, “Spark plasma sintering of silicon carbide and multi-walled carbon nanotube reinforced zirconium diboride ceramic composite”, *Mater. Sci. Eng. A* 552 (2012) 125–133.
- [3.31] S. Zhu, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas and S. C. Zhang, “Pressureless Sintering of Zirconium Diboride Using Boron Carbide and Carbon Additions”, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3660–3663.
- [3.32] J.J. Meléndez-Martínez, A. Domínguez-Rodríguez, F. Monteverde, C. Melandri and G. de Portu, “Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2543–2549.
- [3.33] J. Gong, J. Wu and Z. Guan, “Examination of the indentation size effect in low-load vickers hardness testing of ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2625–2631.
- [3.34] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, “A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements”, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533–538.
- [3.35] S. Q. Guo, Y. Kagawa and T. Nishimura, “Mechanical behavior of two-step hot-pressed ZrB₂-based composites with ZrSi₂,” *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 787–794.
- [3.36] K. Tanaka, H. Koguchi and T. Mura, “A dislocation model for hardness indentation problems-II”, *Int. J. Eng. Sci.* 27 (1989) 11–27.
- [3.37] A. L. Ivanovskii, “Hardness of hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from semi-empirical estimations”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 36 (2013) 179–182.

第 4 章 Fe₂B の物性評価

4.1 序言

Takano らは、燃料デブリを構成する物質の中でホウ化物が最も高い硬さを示すことを報告しており、燃料デブリの取出し時において留意する必要があることに言及した (図 3-1) [4.1]. このホウ化物は、B₄C に含まれている B が他の炉心構成材料(Zr 合金やステンレス鋼) と反応することによって生成する. 最も高い硬さを示した ZrB₂ に関しての物性は、前章にて評価した[4.2]. ここで、BWR では炉心の漏出による熔融の初期段階で、制御材料である B₄C が制御材被覆材料であるステンレス鋼と共晶反応を起こすことで、液相が生成すると考えられている[4.3]. この液相の組成は、ステンレス鋼の主成分である Fe と B₄C の主成分である B による共晶組成 Fe_{0.83}B_{0.17} である (図 4-1). つまり、B₄C と Fe の共晶反応によって生成した液相が凝固した燃料デブリには、ステンレス鋼由来の合金中に Fe₂B が多く分布した状態となっている可能性が高い[4.4]. これより Fe₂B は ZrB₂ よりも硬さが低いとはいえ、合金よりも大幅に硬さが高いため[4.1], Fe₂B の存在が B₄C とステンレス鋼の共晶反応で生成した燃料デブリの物性に大きな影響を与えることが予想される.

このような観点から、Fe₂B の硬さをはじめとした物性を正確に把握することは、燃料デブリの取出し技術の検討のためには極めて重要であると言える. そこで本章では、Fe₂B の物性に関して検討した.

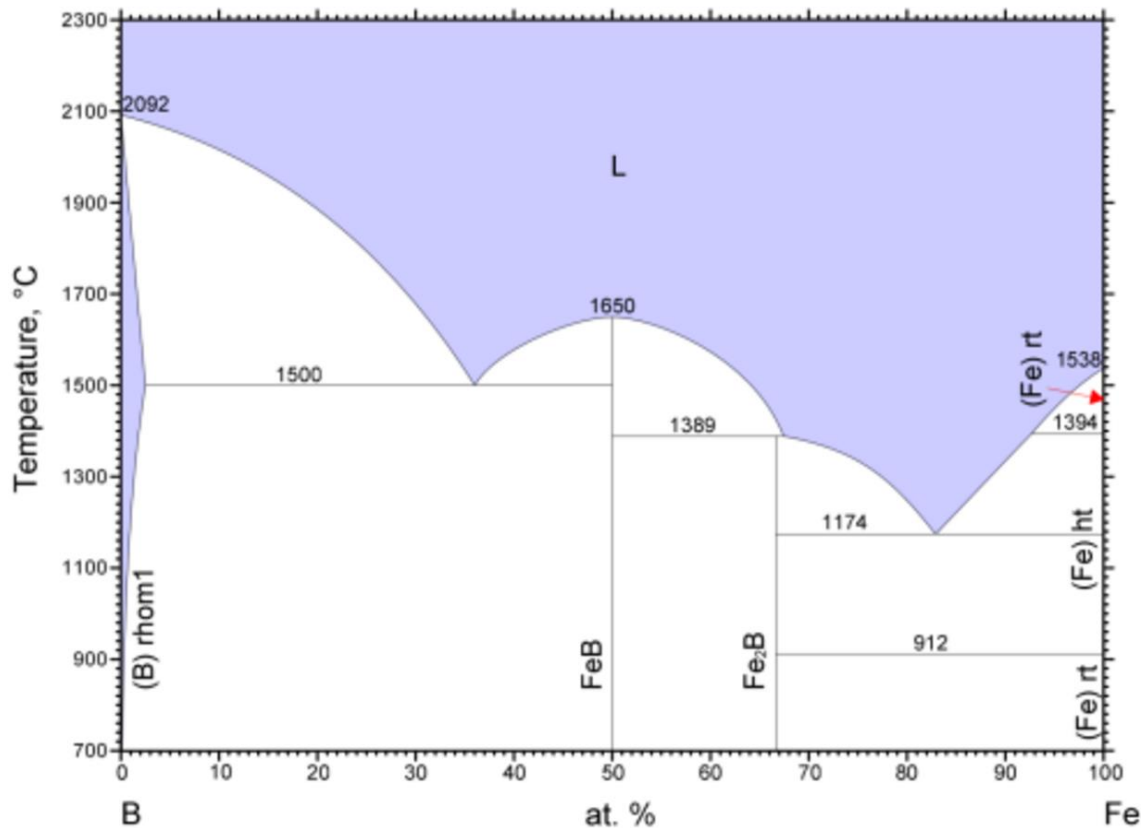


図 4-1 Fe-B の状態図 (参考文献から抜粋[4.4])

4.2 Fe₂B の研究動向

Fe₂B は耐摩耗または耐食性材料として研究されてきた。このため、ステンレス鋼の表面にホウ化処理(boronizing)を行うことで作製された Fe₂B 表面薄膜相試料から物性が測定されている。例えば、硬さ試験の一種であるヌーブ硬さ試験によってヤング率が評価[4.5]されている。また、試料表面にひずみゲージを設置することでヤング率の評価[4.6]が行われている。本論文で評価対象としているビッカース硬さに関しても、表面薄膜相に圧痕を生成することで評価されている[4.7, 8]。しかしながら、表面薄膜相試料を用いた試験では、試料サイズによる制限で、物性を直接測定することが困難である場合や、測定のための条件を十分に満たすことが難しい場合がある。Fe₂B 表面薄膜相試料を用いた場合では、ひずみゲージを用いたヤング率の評価においては Fe₂B 表面薄膜相のみを用いて試験を行ったのではなく、Fe₂B

表面薄膜相の基盤ごと試験を行った後、基盤であるステンレス鋼の影響を差し引くことでFe₂B表面薄膜相の物性値を推定している[4.6]。また、ヌープ硬さやビッカース硬さを測定した文献[4.5, 7, 8]においては、JIS規格で規定されている試験圧痕と試料の縁までの距離が満たされていないことがわかった。一方で、バルクFe₂Bを用いた文献も存在したが、熱伝導率の測定は1例[4.9]のみであり、室温における値のみしか報告されていなかった。また、燃料デブリの研削・圧縮時に把握すべき物性である破壊靱性の測定例も1例のみであり[4.10]、Fe₂Bの物性データが乏しいことがわかった。

上述の燃料デブリの取出しに必要なFe₂Bの物性データの少なさから、本研究では単相バルクFe₂Bを作製することで、熱的・機械的物性を評価する。作製したバルクFe₂Bは、その相状態を評価するためにX線回折(X-ray Diffraction : XRD)法を用いて品質を確認する。その後、熱的物性では熱拡散率を測定し、熱伝導率を算出する。機械的物性に関しては、音速測定による弾性定数の算出と、ビッカース硬度試験機を用いたビッカース硬さおよび破壊靱性の評価を行う。

4.3 Fe₂Bの物性評価

4.3.1 実験方法

バルクFe₂Bは、Fe₂B粉末(粒径150 μm, 純度99%, フルウチ化学株式会社)を焼結することで作製した。まずFe₂B粉末をタングステンカーバイド製乳鉢で10分間すり潰すことで粒径を小さくした。その後、放電プラズマ焼結法(SPS)を用いてバルク状に成形するために粉末を焼結した。SPSの焼結条件は、Ar気流下において室温から圧力30 MPaを加えた。その後、最大温度1373 Kまで昇温し、10分間保持した。SPSによって作製したバルクは、電子天秤により質量を測定し、アルキメデス法を用いて体積を評価することで嵩密度を算出した。品質確認のために用いたXRD測定は、X線回折装置UltimaIV(リガク)でCuK α 線源およびシンチレーション検出器を用いて行った。格子定数の算出には、NIST Si粉末を使用

することで装置の系統誤差を補正した後、WPPF(Whole Powder Pattern Fitting)法を用いて算出した。格子定数と単位格子中の原子量から算出した理論密度と嵩密度から、相対密度を算出した。

バルク Fe₂B 中の音速を測定することで、弾性定数、デバイ温度およびポアソン比を評価した。測定条件は空气中、298 K で、シングア라운드式音速測定装置 UVM-2(超音波工業)を用いることで縦波および横波の音速を測定した。音速の測定のために超音波を励起したトランスデューサの周波数は 10 MHz である。

熱拡散率は、レーザーフラッシュ法により評価した。測定装置には LFA457 Microflash(NETZSCH)を用いた。測定条件として、Ar 気流下、298 K から 1073 K の温度範囲で測定を行った。解析モデルには COWAN モデル[4.11]を使用することで試料上下面からの熱損失を考慮した。得られた温度曲線からハーフタイム法を用いて解析することで熱拡散率を評価した。また電子熱伝導率を評価するために電気伝導率を測定した。測定には ZEM-3(ULVAC)を用いた。測定方法は四端子法で、ヘリウム雰囲気にて 298 K から 1073 K の温度範囲で測定を行った。

硬度評価として、ビッカース硬度計 MHT-1(松沢精機)を用いて 298 K においてビッカース硬さを測定した。試験条件は、試験荷重を 9.8 N とし、JIS 規格に基づいて保持時間を 10 秒とした。試験回数は 10 回行うことで、標準誤差も評価した。

4.3.2 実験結果と考察

相同定と格子定数

バルク Fe₂B の XRD パターンを文献データ[4.12]と共に図 4-2 に示す。両 XRD パターンは良く一致し、正方晶($I4_1/mmm$)Fe₂B (図 4-3)の単相であることが確認できた。得られた XRD パターンと文献のミラー指数から算出した格子定数は $a=0.51047 \pm 0.00018$ nm, $c=0.4242 \pm 0.0003$ nm であった。文献データの値($a=0.51059$ nm, $c=0.42509$ nm) [4.12]とよく一致し

たことで、本研究で作製したバルク Fe₂Bには固溶あるいは侵入型原子が極めて少ないことが確認でき、良品質なバルクであることがわかった。格子定数と格子中の原子量から算出した理論密度は 7.36 g/cm³ であり、嵩密度が 6.81 g/cm³ であることから、相対密度は 92.5%T.D. と算出された。これより、高品質で緻密なバルク Fe₂B を作製できたことがわかった。

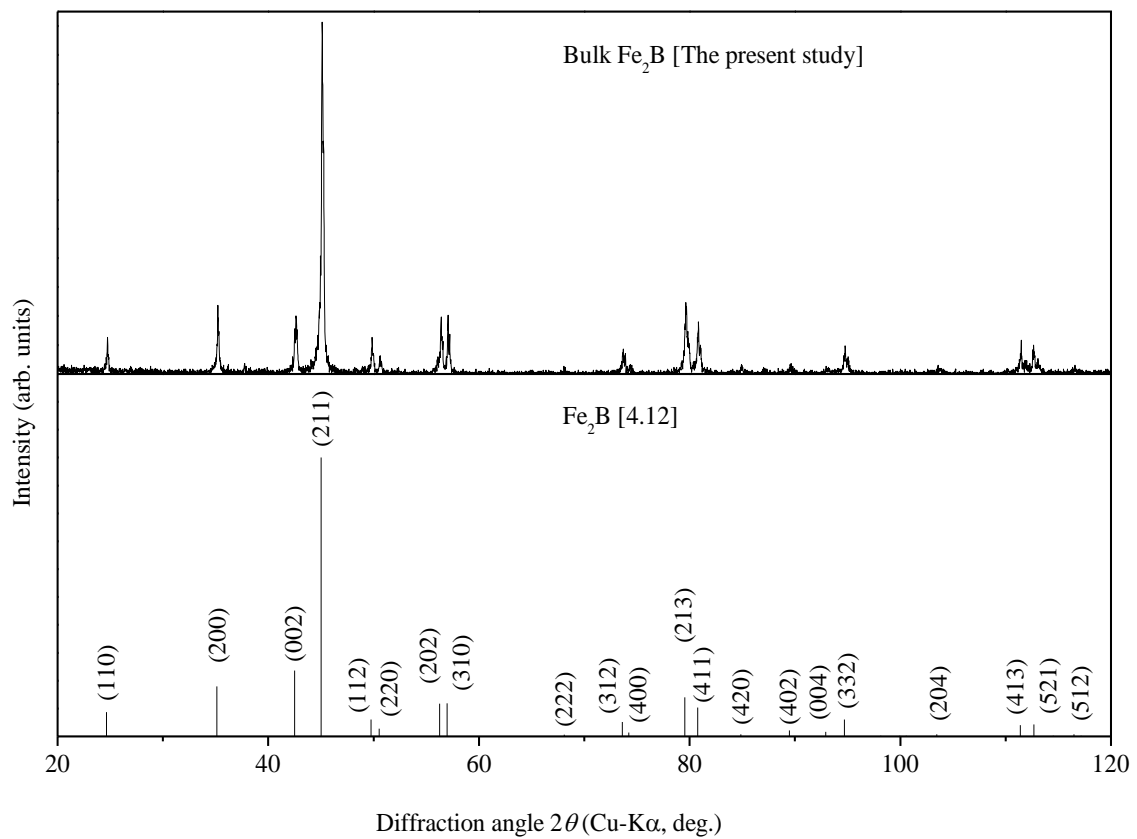
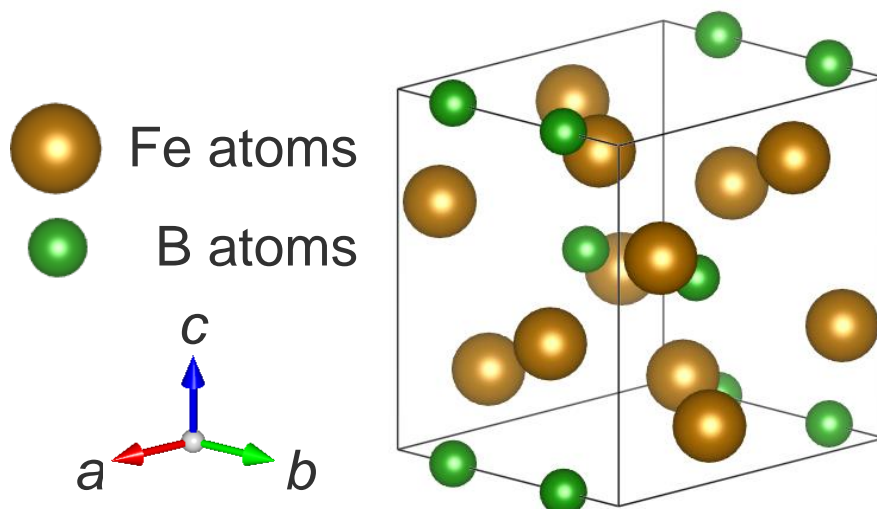


図4-2 本研究で作製したバルク Fe₂B と文献の XRD パターン [4.12]

図 4-3 Fe₂B の結晶構造[4.12]

熱伝導率

本研究で測定した熱拡散率と嵩密度，文献の比熱[4.13]を用いることで熱伝導率を評価した．ここで，電気伝導率 σ を図 4-4，熱伝導率 κ を図 4-5 に文献値[4.9]とともに示した．本研究で得られた電気伝導率 σ は温度とともに低減しており，金属的な挙動を示している．また文献値[4.9]とよく一致していることもわかる．熱伝導率 κ に関しては，報告例が非常に限られており，298 Kにおいて $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であるという 1 点のみが報告されていた[4.9]．しかしながら，本研究で得られた値は室温において $20.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり，その値は文献値よりも大幅に高い値である．ここで，本研究値と文献値との不一致について検討するために，熱伝導率を格子による寄与と電子による寄与に分けて考察した．

熱伝導率は，次式に示すように格子熱伝導率 κ_{lat} と電子熱伝導率 κ_{ele} の寄与に別けて評価できることが知られている．

$$\kappa = \kappa_{\text{ele}} + \kappa_{\text{lat}} \quad (4.1)$$

ここで電子熱伝導率 κ_{ele} は，(2.2)式に示すヴィーデマン・フランツ則を用いて電気伝導率 σ から算出できることが報告されている[4.14]．

$$\kappa_{\text{ele}} = L\sigma T \quad (4.2)$$

ここで L はローレンツ数であり、2.4節にて述べたVASPとBolztraPを用いて評価した。その結果、熱伝導率および電気伝導率を実験にて測定した温度域において約 $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ であった。ローレンツ数は、金属において $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ であることが知られている。これより、本研究でFe₂Bの電子熱伝導率を評価するためのローレンツ数は、 $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ を用いた。金属では、一般的に電子熱伝導率 κ_{ele} の寄与が支配的であることが知られており、上式を用いて図4-6に、本研究で測定した電気伝導率とローレンツ数から、算出した電子熱伝導率 κ_{ele} を示した。 κ_{ele} は、 κ よりもやや低い値となっていることがわかる。つまり、Fe₂Bの熱輸送は一般的な金属と同様に主に電子によって担われていることがわかり、また本研究で得られた熱伝導率の値が文献値と比較して確からしい値であることが分かった。

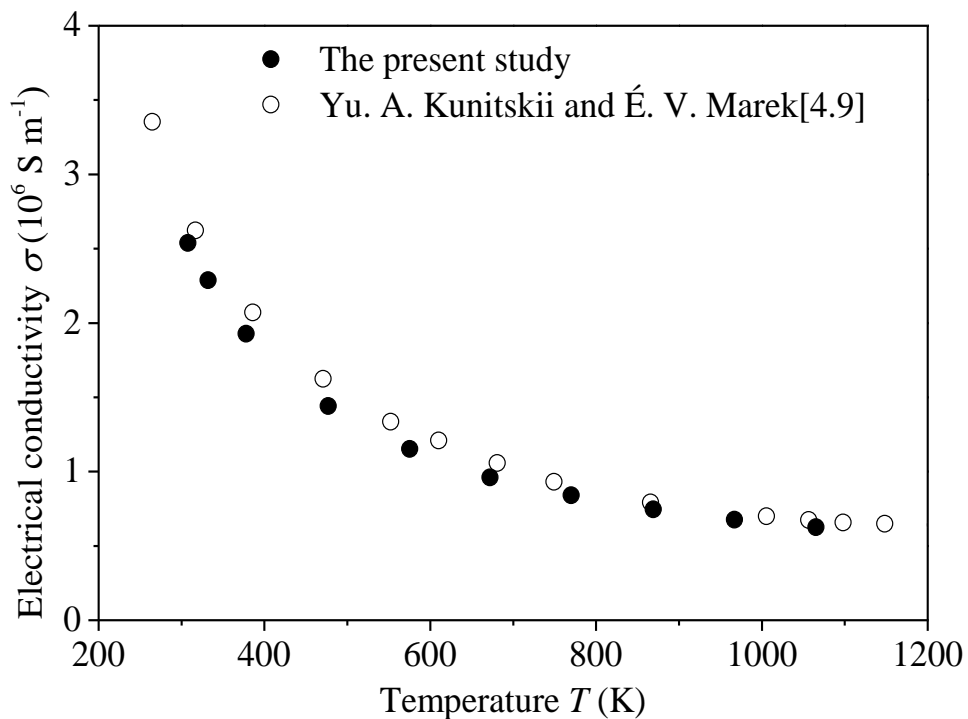
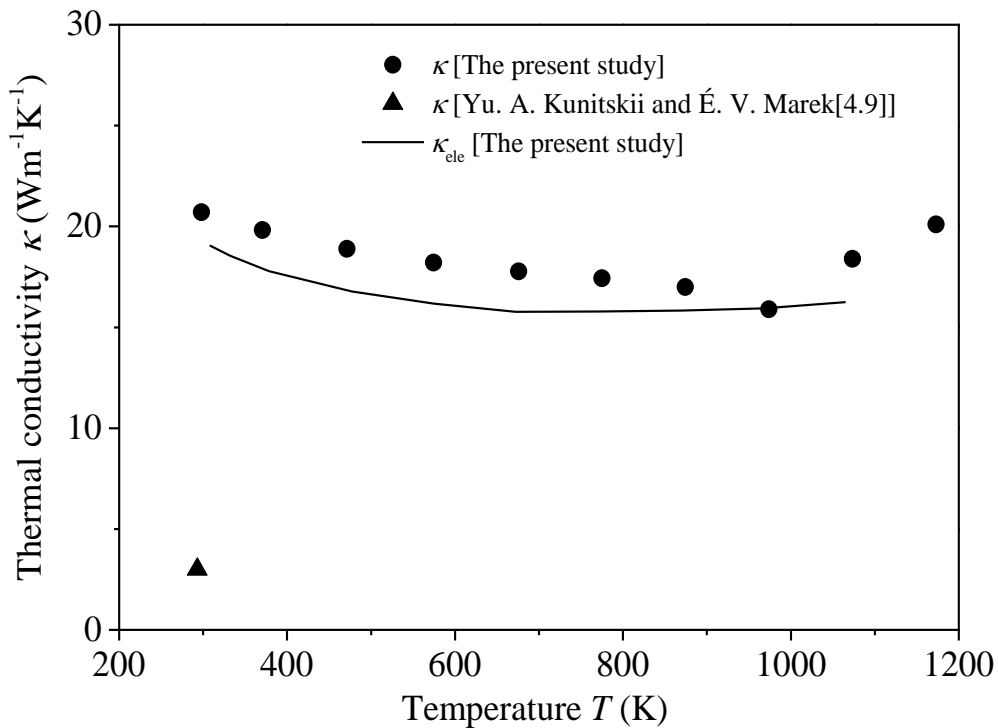


図4-4 本研究で作製したバルクFe₂Bと文献の電気伝導率[4.9]

図4-5 本研究で作製したバルクFe₂Bと文献の熱伝導率[4.9]

弾性定数とデバイ温度

本研究で作製したバルク Fe₂B 中における縦波および横波の音速は、6335 および 3962 m/s であった。音速から評価した弾性定数とデバイ温度を表 4-1 に示す(融点は文献値[4.4])。表 4-2 では、本研究結果の弾性定数の値と文献値[4.5, 6, 15–21]を比較した。文献[4.5]と文献[4.6]は、ステンレス鋼表面をホウ化処理(boronizing)することによって作製した Fe₂B 表面薄膜相試料を用いて試験されている。文献[4.5]においては、表面薄膜相断面へヌープ硬さ試験を行うことで、得られたヌープ硬さから関係式を用いることでヤング率が評価されている。その値は約 290 GPa であり、本研究結果である 252 GPa より少し高い値となっている。この理由として、文献[4.5]では圧痕の縁から基盤であるステンレス鋼までの距離が十分に離れていなかったために、基盤であるステンレス鋼がヌープ硬さ試験結果へ影響を及ぼした可能性が考えられる。文献[4.6]においては、表面薄膜相に設置したひずみゲージを用いて、ステンレス鋼基盤ごと Fe₂B 表面薄膜相の曲げモーメントとひずみ値を測定し、ステンレス鋼基盤の

影響を差し引くことで Fe₂B 表面薄膜相のヤング率が評価されている。この文献[4.6]のヤング率は 259.88 GPa であり、本研究の 252 GPa と良い一致を示している。

計算による評価では密度汎関数理論(Density Functional Theory : DFT)や状態方程式(Equation of State : EOS)を用いて評価されている。それら値は実験的に評価された値と比較してバラツキが大きいことがわかり、DFT では最小値で 184.4 GPa, 最大値で 355.2 GPa であり、EOS では 397.22 GPa であった。このため、本研究結果のヤング率 E は、計算的に評価された値よりも、実験で測定された文献値と近い値を示した[4.5, 6]。剛性率 G および体積弾性率 B に関しては、実験的に評価された値は報告がない。また、計算的に評価された値は、本研究結果と大きく離れている。

Fe₂B の結晶構造は CuAl₂ 構造と呼ばれている。図 4-6 は、CuAl₂ 構造を有するホウ化物とのリンデマンパラメータとデバイ温度の関係を示している。この関係において、hcp 結晶構造の金属の比例定数は、1.80 と報告されており、本ケースにおいて比例定数は 1.52 と算出された。本研究値を除いた Fe₂B のデバイ温度は計算によって求められた値である。CuAl₂ 結晶構造から算出した関係に対して、本研究値が相対的に近いことがわかる。このため本研究で評価したデバイ温度、つまり音速は良くこの関係を表していることがわかる。

表4.1 Fe₂Bの物性一覧 (融点は文献値[4.4])

Crystal system		Tetragonal
Space group		<i>I4/mcm</i>
Lattice parameters (nm)	<i>a</i>	0.51047±0.00018
	<i>c</i>	0.4242±0.0003
Melting temperature (K)	<i>T_m</i>	1662 [4.4]
Bulk density (g/cm ³)	<i>ρ</i>	6.81
Relative density (%T.D.)		92.5
Young's modulus (GPa)	<i>E</i>	252
Shear modulus (GPa)	<i>G</i>	107
Bulk modulus (GPa)	<i>B</i>	182
Poisson's ratio	<i>ν</i>	0.179
Debye temperature (K)	<i>θ_D</i>	620

表 4.2 本研究で作製したバルク Fe₂B と文献の弾性定数[4.4, 5, 15–21].

Young's modulus <i>E</i> (GPa)	Shear modulus <i>G</i> (GPa)	Bulk modulus <i>B</i> (GPa)	Type ^{*1}	Method ^{*2}	Reference
252	107	182		Pulse echo technique	The present study
283±2.5			E	Indentation	[4.5]
283±3.0	-	-			
282.9±3.6					
259.88	-	-		Strain gauge	[4.6]
-	-	258		DFT	[4.15]
397.22	152.77	331.04		EOS	[4.16]
190	67	194		DFT	[4.17]
		249.73	C	DFT	[4.18]
355.2	144.0	222.3		DFT	[4.19]
355	143	228		DFT	[4.20]
184.4	60.2	249.7		DFT	[4.21]

*1 E : Experiment, C : Calculation

*2 DFT : Density functional theory, EOS : Equation of state

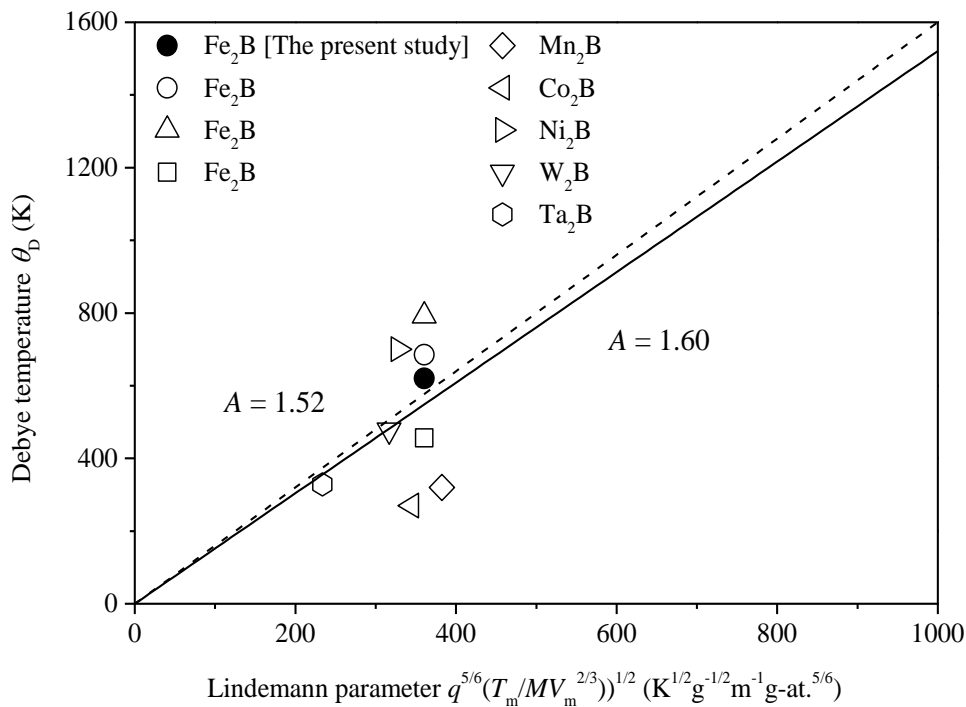


図 4-6 CuAl₂ 構造を有するホウ化物のデバイ温度 θ_D とリンデマンパラメータとの関係

[4.26, 27]

ビッカース硬さと破壊靱性

ビッカース硬さ試験によって形成した圧痕とそれにもなうクラックを図 4-7 に示す. 図 4-7 から, 圧痕にクラックが伴っており, 負荷された試験荷重のエネルギーの一部はクラック形成のために費やされたと考えられる.

破壊靱性 K_{IC} は, ビッカース圧痕に発生するクラックの長さを用いて評価した[4.22]. ビッカース硬さ H_V および破壊靱性 K_{IC} を, 文献データ[4.7, 8, 10, 16]とその評価方法[4.23–25] および Takano らによって測定された模擬燃料デブリ中の $(Fe_{0.75}Cr_{0.17}Ni_{0.08})_2B$ の硬さ[4.1]とともに表 4-3 に示した.

まず, 本研究で得られたビッカース硬さ H_V が文献データ[4.7, 8]と良く一致していることがわかる. 文献データ[4.7, 8]は, Fe₂B 層断面に垂直に試験を行ったものである. その試験圧痕は, JIS 規格で制定した試料の縁からの距離を満たしていない. しかしながら, 試験圧

痕が最大で 10-20 μm 程度のサイズであるのに対して表面薄膜厚は 100 μm 以上あることから、本研究で得られたビッカース硬さの値とほぼ一致したのであろうと考えられる。また、文献データ[4.16]と僅かに差があるが、これは文献の試料が鉄のマルテンサイトと Fe₂B の二相から構成されているために、その影響が表れたものであると考えられる。

破壊靱性 K_{IC} に関しては、文献値[4.8, 10, 16]と良く一致していることがわかる。文献値[4.8]では表面薄膜相試料を用いた試験と、有限要素解析を用いた解析によって評価されている。文献[]の試料は我々と同様に放電プラズマ焼結法によって作製したバルクを用いて、三点曲げ試験によって破壊靱性を測定している。また、本研究結果の Fe₂B は模擬燃料デブリ中に生成した(Fe_{0.75}Cr_{0.17}Ni_{0.08})₂B と比較して、ビッカース硬さ H_V が低い値を示した。この差は組成の違いによるものと考えられる。

図 4-8 に Fe₂B のビッカース硬さとヤング率をプロットした。ここでは、同一論文内においてビッカース硬さとヤング率を評価している文献を比較した。この関係において、セラミックスが約 0.05 であり、前章から二ホウ化化合物が 0.048 である。また金属単体では bcc 構造を有するものは 0.006 であることが報告されている[4.28]。Fe₂B はホウ化物であることから、0.048 の関係に近い本研究結果の方が確からしい値を示していることがわかる。

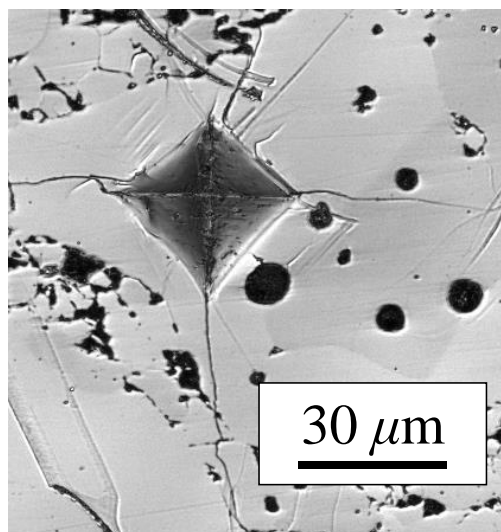


図4-7 バルク Fe₂B の表面に作製したビッカース圧痕

表 4-3 本研究で作製したバルク Fe₂B と文献のビッカース硬さと破壊靱性[4.1, 7, 8, 10, 16]

Vickers hardness	Fracture toughness	Evaluation method of	Fe ₂ B state	Reference
<i>H_v</i> (GPa)	<i>K_{IC}</i> (MPa ^{1/2})	fracture toughness		
12±1* ¹	2.8±0.7	DCM* ²	Single phase bulk	The present study
12.5–12.7	-	-	Layer	[4.7]
	2.60±0.5–3.60±1.1	A* ³		
	3.54±1.6–7.10±3.7	B* ⁴		
9.0±2.0–14.3±1.3	2.78±0.5–3.44±0.9	C* ⁵	Layer	[4.8]
	2.59±0.4–3.47±0.9	FEM* ⁶		
-	3.0±0.2, 4.0±0.2	Three-point bending test	Single phase bulk	[4.10]
14	2.79–4.79	Not listed	With martensite	[4.16]
			In mixture	
15.0±1.1	-	-	(Fe _{0.75} Cr _{0.17} Ni _{0.08}) ₂ B	[4.1]

*1 Evaluated indent has cracks, *2 DCM : Direct crack measurement[4.22], *3 A : Calculation from the indent and crack length[4.23], *4 B : Calculation from the indent and crack length[4.24], *5 C : Calculation from the indent and crack length[4.25], *6 FEM : Finite element method

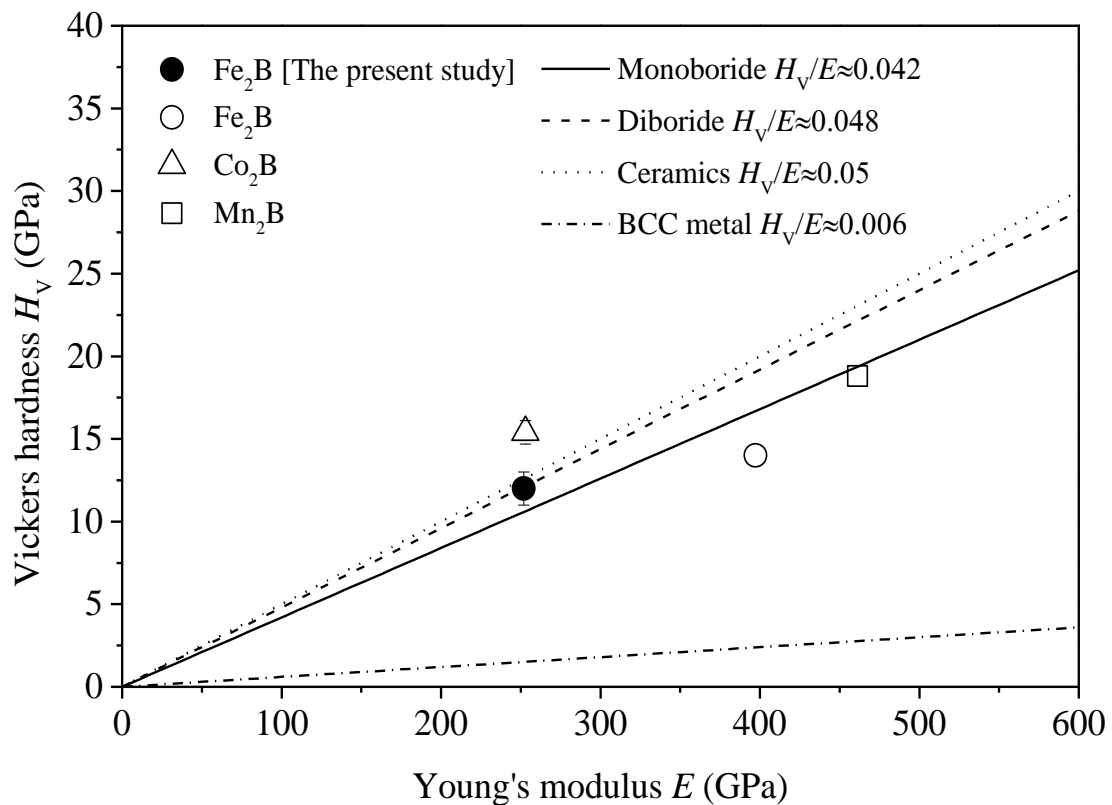


図4-8 Fe₂B, Co₂B, Mn₂Bのヤング率 E とビッカース硬さ H_V の関係[4.21, 29, 30]

4.4 結言

本章では、炉心損傷初期時に生成する液相が凝固した燃料デブリに多く含まれる可能性がある Fe₂B の熱的および機械的特性を評価した。SPS 法を用いることで Fe₂B 粉末から相対密度 92.5%を有する緻密な単相バルク Fe₂B を作製した。レーザーフラッシュ法を用いて熱拡散率を測定し、熱伝導率を評価した結果、室温で $20.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。四端子法を用いた電気伝導率の測定により電子熱伝導率を評価することで、298 K において約 $19 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であることがわかった。これより、Fe₂B 中の熱伝導は主に電子によって担われていることが明らかになり、文献値と比較して妥当な値であることがわかった。また弾性定数は音速を測定することで求め、ヤング率は 252 GPa であった。単相バルク Fe₂B のビッカース硬さ H_V および破壊靱性 K_{IC} は、12 GPa および $2.8 \text{ MPa m}^{1/2}$ であった。リンデマンパラメータおよびビッカース硬さとヤング率の関係から、本章では Fe₂B の確からしい物性を取得できた。

4.5 参考文献

- [4.1] M. Takano, T. Nishi and N. Shirasu, “Characterization of solidified melt among materials of UO₂ fuel and B₄C control blade”, *J. Nucl. Sci. Technol.* 51 (2014) 859–875.
- [4.2] F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto and S. Yamanaka, “Mechanical and thermal properties of bulk ZrB₂”, *J. Nucl. Mater.* 467 (2015) 612–617.
- [4.3] P. Hofmann, “Current knowledge on core degradation phenomena, a review”, *J. Nucl. Mater.* 270 (1999) 194–211.
- [4.4] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams 2nd Edition*, T. B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, ASM International, Almere, 480–483, ISBN 087170403X (1990).
- [4.5] I. Campos-Silva, J. Martínez-Trinidad, M.A. Doñu-Ruíz, G. Rodríguez-Castro, E. Hernández-Sánchez and O. Bravo-Bárceñas, “Interfacial indentation test of FeB/Fe₂B coatings”, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1809–1815.
- [4.6] M. Kawakami, T. Endoh and Y. Watanabe, “Houkatestu no yanguristu oyobi X-sen zanryuouyoku sokutei”, *The society of Materials Science* 29 (1980) 91–93 [in Japanese].
- [4.7] I. Campos-Silva, E. Hernández-Sánchez, G. Rodríguez-Castro, H. Cimenoglu, J.L. Nava-Sánchez, A. Meneses-Amador and R. Carrera-Espinoza, “A study of indentation for mechanical characterization of the Fe₂B layer”, *Surf. Coat. Technol.* 232 (2013) 173–181.
- [4.8] A. Meneses-Amador, I. Campos-Silva, J. Martínez-Trinidad, S. Panier, U. Figueroa-López and A. Torres-Hernández, “An expression to determine the Vickers indentation fracture toughness obtained by the finite element method on Fe₂B layers”, *Surf. Coat. Technol.* 215 (2013) 185–290.
- [4.9] Y.A. Kunitskii and É.V. Marek, “SOME PHYSICAL PROPERTIES OF IRON

- BORIDES”, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 10 (1971) 216–218.
- [4.10] Z. Huang, S. Ma, J. Xing and B. Wang, “Bulk Fe₂B crystal fabricated by mechanical ball milling and plasma activated sintering”, *J. Alloys Comp.* 582 (2014) 196–200.
- [4.11] R. D. Cowan, “Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures”, *J. Appl. Phys* 34 (1963) 926–927.
- [4.12] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 01-076-4446.
- [4.13] C. Bale, P. Chartrand, S. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melancon, A. Pelton and S. Petersen, “FactSage thermochemical software and databases,” *Calphad* 26 (2002) 189–228.
- [4.14] R. Franz and G. Wiedemann, “Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle”, *Annalen der Physik* 165, 497–531 (1853).
- [4.15] M. Ibrir, S. Berri, S. Alleg and R. Bensalem, “Thermodynamic properties of Fe₂B under high pressure from first-principles calculations”, *Energy Procedia* 36 (2013) 612–617.
- [4.16] B. Xiao, J. D. Xing, J. Feng, C. T. Zhou, Y. F. Li, W. Su, X. J. Xie and Y. H. Cheng, “A comparative study of Cr₇C₃, Fe₃C and Fe₂B in cast iron both from ab initio calculations and experiments”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 115415.
- [4.17] B. Xiao, J.D. Xing, S.F. Ding and W. Su, “Stability, electronic and mechanical properties of Fe₂B”, *Physica B* 403 (2008) 1723–1730.
- [4.18] C.T. Zhou, J.D. Xing, B. Xiao, J. Feng, X.J. Xie and Y.H. Chen, “First principles study on the structural properties and electronic structure of X₂B (X = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo and W) compounds”, *Comput. Mater. Sci.* 44 (2009) 1056–1064.
- [4.19] L. Li, W. Wang, L. Hu and B. Wei, “First-principle calculations of structural, elastic and thermodynamic properties of Fe-B compounds”, *Intermetallics* 46 (2014) 211–221.

- [4.20] A. F. Bialon, T. Hammerschmidt, R. Drautz, S. Shah, E. R. Margine and A. N. Kolmogorov, “Possible routes for synthesis of new boron-rich Fe-B and Fe_{1-x}Cr_xB₄ Compounds”, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 081901.
- [4.21] B. Xiao, J. Feng, C.T. Zhou, J.D. Xing, X.J. Xie, Y.H. Cheng and R. Zhou, “The elasticity, bond hardness and thermodynamic properties of X₂B (X=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W) investigated by DFT theory”, *Physica B* 405 (2010) 1274–1278.
- [4.22] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, “A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements”, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533–538.
- [4.23] D. K. Shetty, I. G. Wright, P. N. Mincer and A. H. Clauer, “Indentation fracture of WC-Co cermets”, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1873–1882.
- [4.24] M. T. Laugier, “New formula for indentation toughness in ceramics”, *J. Mater. Sci. Lett.* 6 (1987) 355–356.
- [4.25] K. Niihara, “A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics”, *J. Mater. Sci. Lett.* 2 (1983) 221–223.
- [4.26] B. D. Hanson, M. Mahnig, Louis E. Toth, “Low temperature heat capacities of transition metal borides”, *Z. Naturforsch.* 26 (1971) 739–747.
- [4.27] R. Kuentzler, “Low Temperature Specific Heat Measurements of Semi-Borides of the First Series of Transition Elements”, *physica status solidi (b)* 41 (1970) 291–296.
- [4.28] S. Yamanaka, K. Yamada, T. Tsuzuki, T. Iguchi, M. Katsura, Y. Hoshino, W. Saiki, “Mechanical and thermal properties of uranium intermetallic compounds”, *J. Alloy Compd.* 271–273 (1998) 549–556.
- [4.29] A. N. Minkevich, “Diffusion boride layers in metals”, *Met. Sci. Heat Treat.*, 3 (1961) 347–351.

- [4.30] H. Niu, X. Chen, W. Ren, Q. Zhu, A. R. Oganov, D. Li, Y. Li, “Variable-composition structural optimization and experimental verification of MnB₃ and MnB₄”, Phys. Chem.Chem.Phys. 16 (2014) 15866–15873.

第 5 章 ZrSiO₄ の物性評価

5.1 序言

Ball らは、熱力学平衡計算を用いて UO₂-ZrO₂-SiO₂-CaO-Al₂O₃ の相状態を評価した結果 [5.1], コンクリートの組成が, SiO₂ が豊富である Basalt (72.3 mol%SiO₂, 21.3 mol.%CaO, 6.4 mol.% Al₂O₃), Limestone (35.8 mol%SiO₂, 59.8 mol.%CaO, 4.4 mol.% Al₂O₃) および Gravel (86.7 mol%SiO₂, 11.5 mol.%CaO, 1.8 mol.% Al₂O₃) の場合, 燃料デブリ (84.5 mol.% UO₂, 15.5 mol.% ZrO₂ and 73.0 mol.% UO₂, 27 mol.% ZrO₂) と反応する場合, UO₂, Anorthite CaAl₂Si₂O₈ および ZrSiO₄ が生成する可能性があることを状態図にて報告した. この様な背景を踏まえて, MCCI を起こした事例であるチェルノブイリ事故の報告例を調査したところ, MCCI 生成物に ZrSiO₄ が含まれていることが報告されていた [5.2–5]. これは, Zr 合金を用いた被覆管とコンクリートによる反応によって生成したと考えられており, 1F においても同様の事象が起こっている可能性がある. 実際には, UO₂ 燃料の U が固溶した (Zr, U)SiO₄ として一部が U に置換されている状態である [5.2–5]. 本章では ZrSiO₄ の物性に関して検討した.

5.2 ZrSiO₄ の研究動向

ZrSiO₄ は天然鉱物として存在することが知られていることと, 化学的不活性で, 高融点を有していることから耐火材料として研究されてきた [5.6–17]. しかしながら, 複数のグループによって報告された値を比較すると, その値にバラツキが見受けられた. 例えばビッカース硬さでは, 最小で 4.2 GPa [5.14] で最大で 13.7 GPa [5.10] と 3 倍以上の差がみられた. この差に関しての言及はされていなかった. ヤング率に関しては, 実験では 210 [5.6], 154 [5.7] GPa, 計算では 288 GPa [5.18] と報告されていた. 熱伝導率では, 報告例が 2 例あり, それぞれ 600 K で 5.4 [5.19], 4.3 [5.20] Wm⁻¹K⁻¹ であった. この様なバラツキがあるにも関わらず, その値に関して議論された報告はなかった. 表 5-1 より, これらの値の不一致は, 測定試料中の多孔性に起因するものと考えている. このため, 信頼性の高い値を取得するために高密

度の試料を用意することに留意した。作製したバルク ZrSiO₄ の相状態を XRD 法により評価することで、単相であることを確認する。その後、熱的物性として熱拡散率を測定し、熱伝導率を評価するとともに、機械的物性として弾性定数、ビッカース硬さおよび破壊靱性を評価した。本章では、それらの取得した値を報告例と比較することでその妥当性を検討する。

表5-1 参考文献のヤング率，熱伝導率およびZrSiO₄試料の気孔率[5.6, 7, 18–20]

Young's modulus E (GPa)	Thermal conductivity κ (Wm ⁻¹ K ⁻¹) (at 600 K)	Porosity (%)	Ref.
210	-	6.4	[5.6]
154	-	13	[5.18]
288	-	*	[5.7]
-	5.4	11	[5.19]
-	4.3	19.1	[5.20]

* Calculation result by density functional theory

5.3 ZrSiO₄ の物性評価

5.3.1 実験方法

バルク ZrSiO₄ は ZrSiO₄ 粉末(粒径<75 μm, 純度 99%, フルウチ化学株式会社)を焼結することで作製した。焼結方法として放電プラズマ焼結法(SPS)を用いて焼結した。焼結条件は、Ar 気流下において圧力 100 MPa, 最高温度 1673 K, 保持時間 10 分間である。焼結後、SPS 中に還元した酸素を補填するために電気炉を用いて大気中で 24 時間, 1523 K で熱処理を行った。バルクの嵩密度は、質量とアルキメデス法にて求めた体積から算出した。XRD 測定は、X 線回折装置 UltimaIV(リガク)で CuK α 線源および半導体検出器を用いて行った。格

格子定数の算出には、角度校正に NIST Si 粉末を使用し、WPPF(Whole Powder Pattern Fitting)法を用いて算出した。格子定数と単位格子中の原子量から算出した真密度と嵩密度から、相対密度を算出した。またバルク ZrSiO₄ 中の音速を測定することで弾性定数、ポアソン比およびデバイ温度を評価した。シングア라운드式音速測定装置 UVM-2(超音波工業)を用いて空气中、室温で縦波および横波の音速を測定した。測定に用いた超音波トランスデューサの周波数は縦波に 5 MHz、横波に 10 MHz である。熱拡散率は、レーザーフラッシュ法により LFA457 Microflash(NETZSCH)を用いて測定した。測定条件は、Ar 気流下で 298 K から 1173 K の温度範囲で試験を行った。解析モデルに COWAN モデル[5.21]を用いてハーフタイム法により熱拡散率を算出した。ビッカース硬さは、マイクロビッカース硬度計 (SHIMADZU HMV-1T) を用いて 298 K で測定した。試験条件は、試験荷重を 0.2452–9.807 N、ビッカース圧子の保持時間を 10 秒、試験回数 10 回とした。

5.3.2 実験結果と考察

バルク ZrSiO₄ の XRD パターンを文献データ[5.22]と共に図 5-1 に示す。両 XRD パターンは良く一致しており、作製したバルクは、正方晶(*I4₁/amd*)ZrSiO₄ (図 5-2) の単相であることが確認できた。XRD パターンから算出した格子定数は $a = 0.66009 \pm 0.00010$ nm, $c = 0.59775 \pm 0.00017$ nm であり、文献データの値($a = 0.65989$ nm, $c = 0.59857$ nm)[5.22]とよく一致した。格子定数と単位格子中の分子量から算出した理論密度は 4.67 g/cm³ で、バルク ZrSiO₄ の嵩密度は 4.55 g/cm³ であった。よって、相対密度は 97.4%T.D.と算出された。図 5-3 は、バルク ZrSiO₄ 試料は、直径数 μm 以下の様々な気孔を有することを示している。

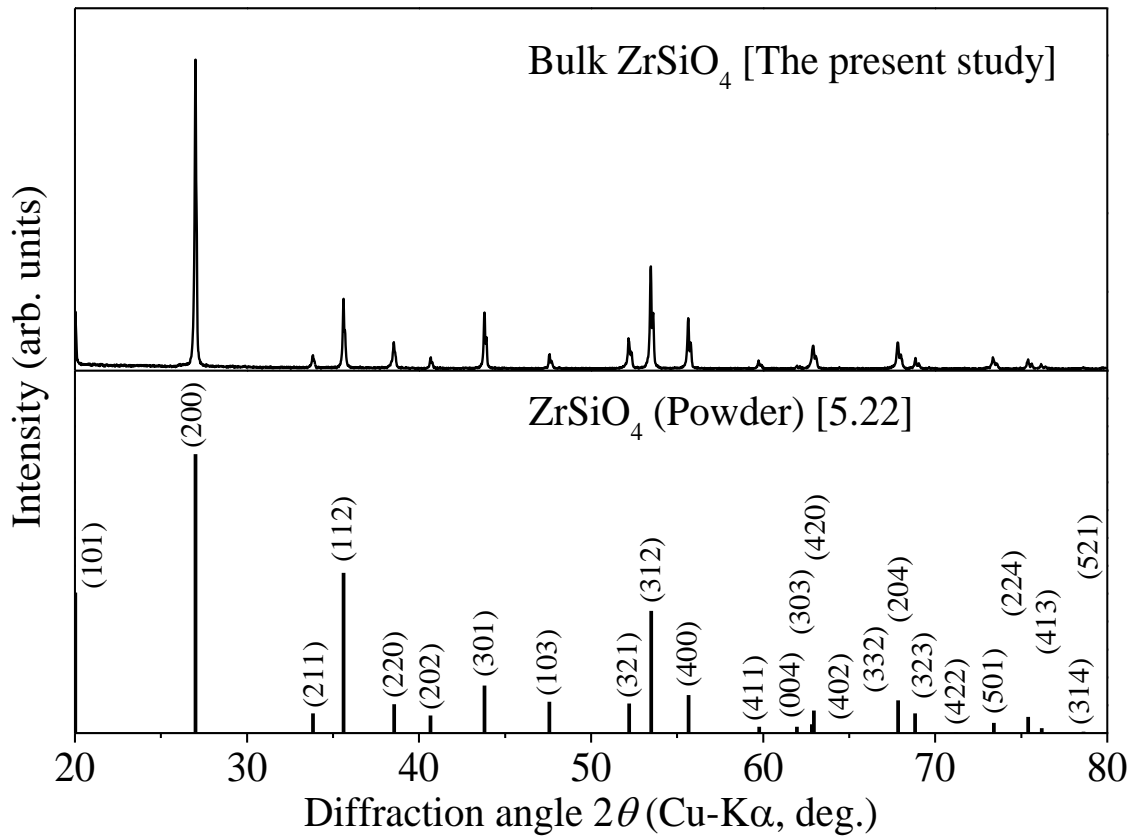


図5-1 本研究で作製したバルクZrSiO₄と文献のXRDパターン[5.22]

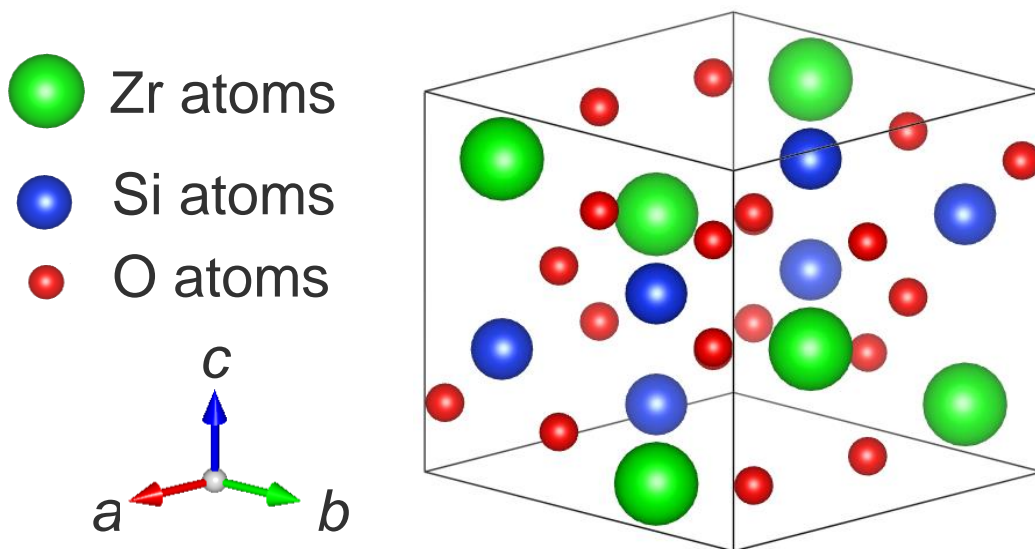
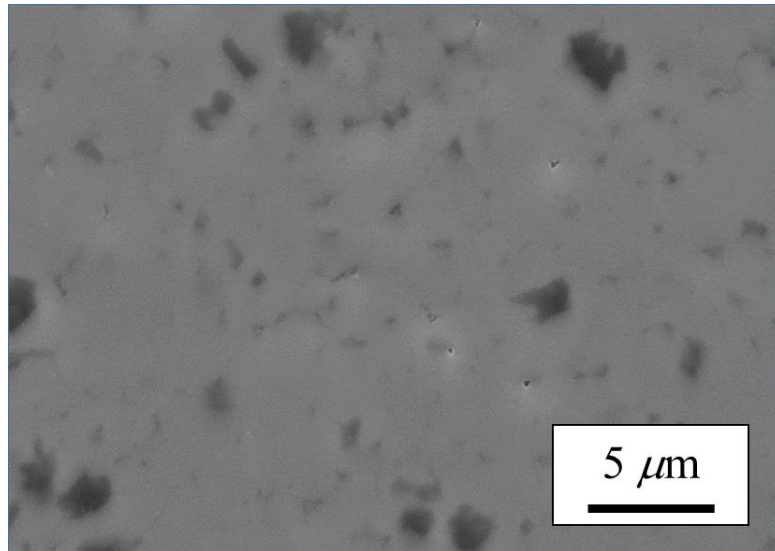


図5-2 ZrSiO₄の結晶構造 (Space group *I4₁/amd*)

図5-3 バルクZrSiO₄のSEM画像

弾性定数とデバイ温度

バルク ZrSiO₄ の縦波および横波の音速は、それぞれ、8843 および 4849 m/s であった。縦波の音速 V_L と横波の音速 V_S を用いて、剛性率 G 、ヤング率 E 、体積弾性率 B 、ポアソン比 ν およびデバイ温度 θ_D を算出した[5.23, 24]。算出した ZrSiO₄ の物理的特性を表 5-2 にまとめた（融点は文献値[5.1]）。表 5-3 では、弾性定数を文献値とともに示した[5.6, 7, 18]。ヤング率に着目すると、実験によって測定された値[5.6, 18]の中で本研究結果が最大の値を示した。この理由として、文献[5.6, 8]の試料の相対密度はそれぞれ 93.6, 87%であるのに対して、本研究で作製したバルクの相対密度が 97.4%であったことによるものである。文献[5.6]によって評価された剛性率に関しても同様のことが言える。文献[5.7]は密度汎関数理論によって弾性定数を計算している。本研究結果と比較すると全ての弾性定数がわずかに高い値を示している。これは計算モデルにおいて、気孔のない相対密度 100%であるバルクを想定しているためである。バルク試料の相対密度が高いと音速が速くなり、弾性定数全般が高く算出されることが算出式からわかる。相対密度とヤング率の関係を図 5-4 に示す。このような観点から、本研究で評価したバルクの気孔率約 2.6%を考慮したヤング率は、計算によって評価

されたヤング率[5.7]と良い一致を示すことが想定され、一方で彼らの計算は ZrSiO₄ のヤング率を精度良く計算出来ているとも言える。

図 5-5 は、ZrSiO₄ と同一の結晶構造を有する HfSiO₄ とのリンデマンパラメータとデバイ温度の関係を示している[5.25–28]。これらの比例定数 A は 1.52 と算出された。ここで hcp 構造を有する金属は 1.60 である。報告されている値も含めて、1.52 の関係に一致していることがわかる。中でも、本研究値が良く一致していることが見受けられる。

表5-2 ZrSiO₄の物性一覧（融点は文献値[5.1]）

Crystal system	Tetragonal	
Space group	$I4_1/amd(141)$	
Lattice parameters (nm)	a	0.66009 ± 0.00010
	c	0.59775 ± 0.00017
Melting temperature (K)	T_m	2550 [5.1]
Theoretical density (g/cm ³)	ρ	4.67
Relative density (%T.D.)		97.4
Young's modulus (GPa)	E	275
Shear modulus (GPa)	G	107
Bulk modulus (GPa)	B	213
Poisson's ratio	ν	0.285
Debye temperature (K)	θ_D	727

表 5-3 本研究で測定したバルク ZrSiO₄ と文献[5.6, 7, 18]の弾性定数

Young's modulus <i>E</i> (GPa)	Shear modulus <i>G</i> (GPa)	Bulk modulus <i>B</i> (GPa)	Type*	Reference
275	107	213		The present study
210	-	-	E	[5.6]
154	64.4	-		[5.18]
288	111	236	C	[5.7]

*E: Experiment, C: Calculation

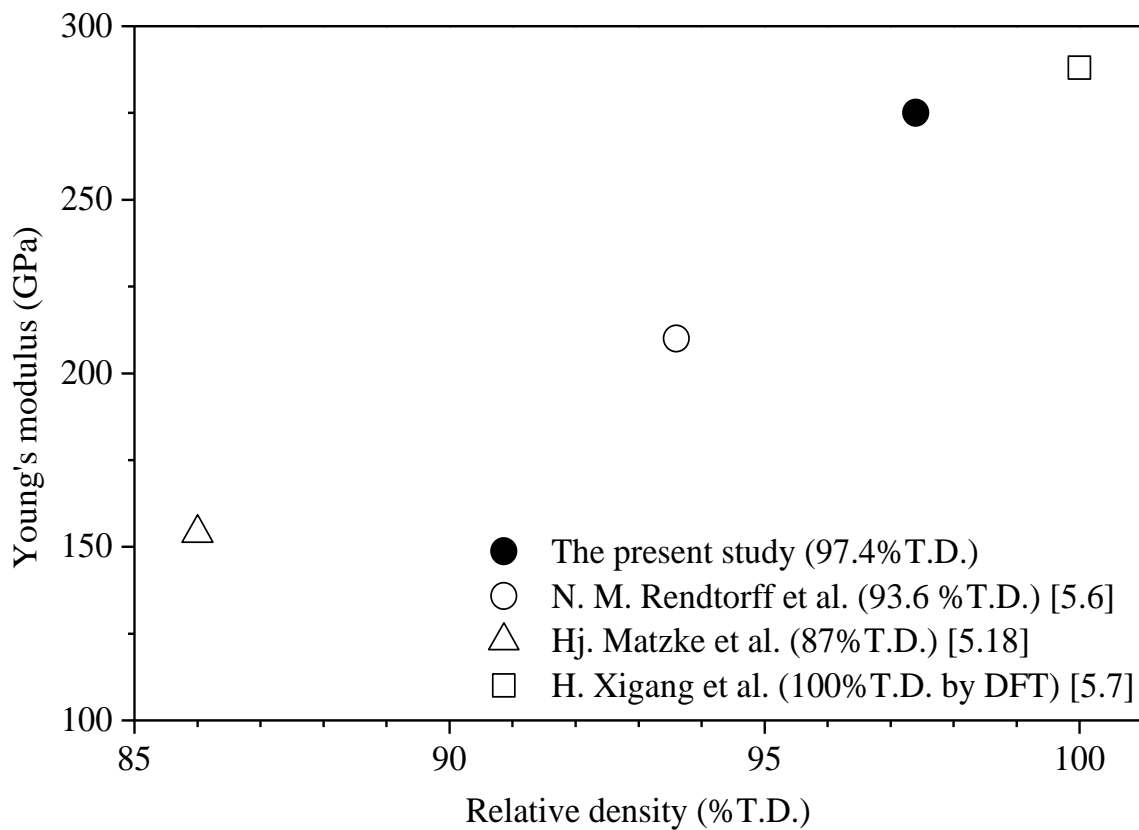


図 5-4 ZrSiO₄ のヤング率と相対密度の関係[5.6, 7, 18]

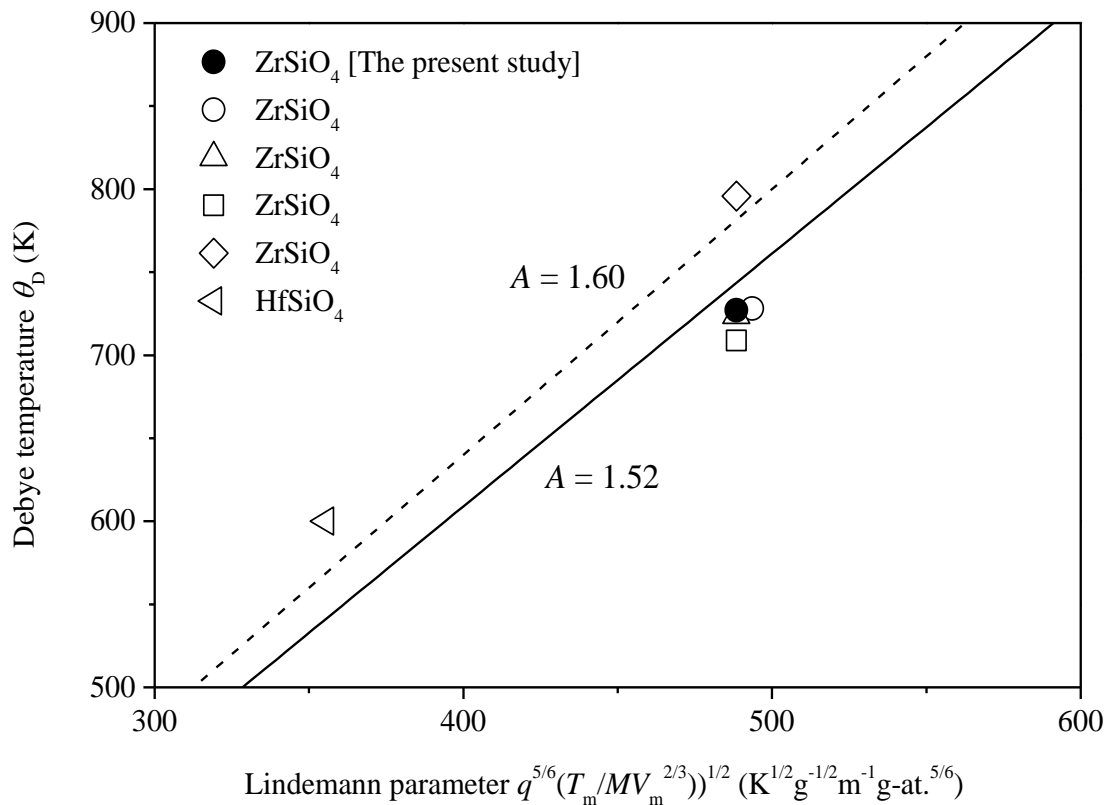


図 5-5 ZrSiO₄ および HfSiO₄ のデバイ温度とリンデマンパラメータの関係[5.25–27]

熱伝導率

熱拡散率測定後のバルク試料の色を確認したところ白色であったため、試験中において酸素が失われていないと考えられる。測定した熱拡散率と比熱の文献値[5.28]および嵩密度から評価した熱伝導率 κ を図 5-6 に文献値[5.19, 20]と共に示す。熱伝導率 κ の報告例が 2 例あり、本研究結果は、そのどちらよりも高い値であった[5.19, 20]。熱伝導率を低下させる原因として、気孔の混入と酸素欠陥によるフォノン-点欠陥散乱が上げられる。まず気孔率に関して確認した所、M. Burghartz らの試料の相対密度は 89%で[5.19]、N.H. Norton らの試料の相対密度は 80.9%であり[5.20]、本研究で用いたバルク試料の相対密度 97.4%よりも低いものであった。次に酸素欠陥に関する影響を確認したが、これらの文献には試料の色といった情報は書かれておらず、その影響は不明である。これより、彼らの用いた試料の相対密度が低かったため、本研究結果と比較して低い熱伝導率を示したと考えられる。ここで、本研

究の試料の相対密度を 100%に補正した時の熱伝導率を Nilsen の式によって推定している [5.29]. これより, ZrSiO₄ の熱伝導率は最大で 298 K において約 14 Wm⁻¹K⁻¹ を示すことが明らかになった.

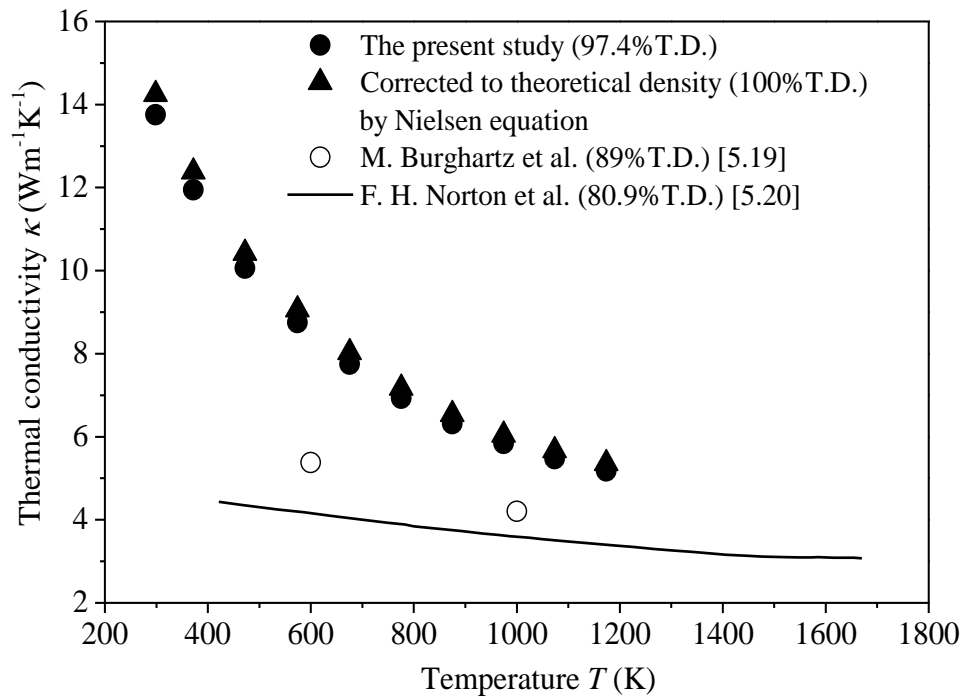


図 5-6 本研究で作製したバルク ZrSiO₄ と文献[5.19, 20]の熱伝導率と温度の関係

ビッカース硬さと破壊靱性

表 5-4 に本研究で作製したバルク ZrSiO₄ から評価したビッカース硬さと破壊靱性を示す. 図 5-7 には, 試験荷重とビッカース硬さの関係を文献値[5.6, 8-11]とともに示した. 試験荷重が 0.2452-0.9807 N であった時に, 圧痕にクラックが発生しなかった. ビッカース硬さの値は, 試験荷重に対して減少することが報告されており, その減少はインデントサイズ効果として知られている[5.31]. これより, 経験的にビッカース硬さと試験荷重に線形的な関係がみられることが知られている[5.30]. このビッカース硬さと試験荷重の直線関係が本研究で作製したバルク ZrSiO₄ でも成り立つと想定する場合, 本研究結果は N. M. Rendtoff らおよ

び Y. Shi らの値に近いことがわかる。この理由として、彼らの用意した試料の相対密度がそれぞれ 99.5, 99.1%であったことによるものである[5.10, 11].

ZrSiO₄ の破壊靱性は、ビッカース圧痕に生成したクラックの長さを用いて評価した[5.31]. 本研究で選定した破壊靱性の評価方法に用いることのできる圧痕とクラックの関係は、 $2.5 > (c_0/a_0)$ である[5.31]. ここで c_0 は圧痕の中心からのクラック先端の長さで、 a_0 はクラックの対角線の長さである。そのため、この関係を満たした試験荷重 9.807 N のものから破壊靱性を評価した。その結果を表 5-5 に文献値[5.9–12, 15–17]とともに示した。本研究結果は文献[5.9, 11, 12, 15-17]に近い値である。G. Suarez らの破壊靱性が低い理由として、彼らが用意した試料の相対密度が 89–92%であったためと考えている。破壊靱性は、クラックの進展しにくさを表す指標であり、そのクラックの進展経路として粒内と粒界がある。緻密な試料は粒内クラックが生成しやすく、その粒を割るためにクラックを進展させるエネルギーが使用されることでクラック長さが短くなり、破壊靱性の値が高くなる。一方で、多孔性を示す試料は粒界がクラックの進展経路として選択されやすく、クラックを進展させるエネルギーが減少しにくい。そのためクラック長さが長くなることで破壊靱性が低い値となる。ここで、N. M. Rendtorff らと Mori らの試料の相対密度が~99%にも関わらず N. M. Rendtorff らの破壊靱性が表中で高い値を示していることがわかる。この理由として、彼らはボールミル (ZrO₂ ポットおよびボール) を使用したことによるものと考えている。粉砕時による ZrO₂ 微粒子の混入に関して言及されていないものの、それによる影響が考えられる。つまり、ZrO₂ 微粒子によってクラックの進展が阻害されることにより破壊靱性が高くなった可能性が考えられる。

図 5-8 に本研究で評価した ZrSiO₄ のビッカース硬さとヤング率を文献値とともにプロットした。直線は各物質の傾向を示しており、酸化物および炭化物といったセラミックスが約 0.05 の比例定数を示す[5.32]。これより、本研究値は報告値と比較してセラミックスの関係に近いことがわかり、妥当な値を取得できたことが示唆される結果となった。

表 5-4 本研究で評価した ZrSiO₄ のビッカース硬さと破壊靱性一覧

Load F	Vickers hardness H_V	Fracture toughness K_{IC}
(N)	(GPa)	(MPa m ^{1/2})
0.2452	17±3	-
0.4903	13±2	-
0.9807	16±2	-
1.961	14±1	-
2.942	13.6±0.9	-
4.903	12.1±0.6	-
9.807	13±1	2.1±0.5

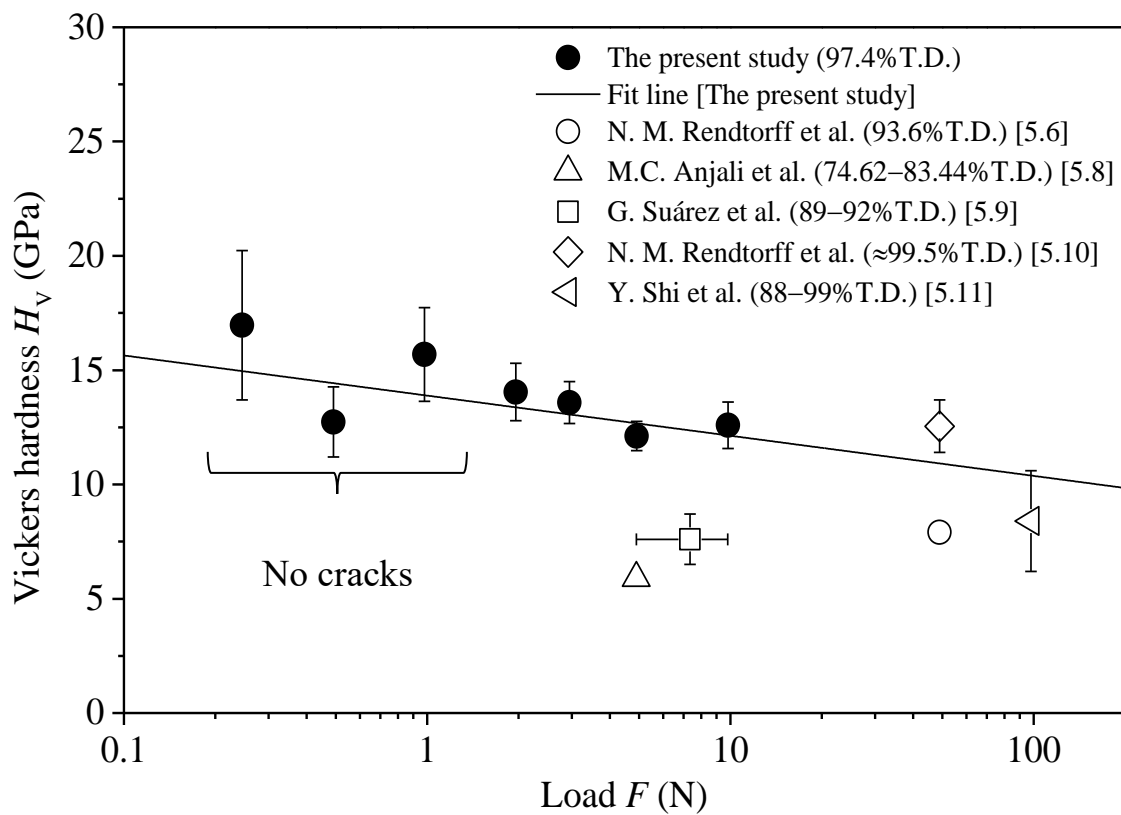


図 5-7 バルク ZrSiO₄ のビッカース硬さ H_V と試験荷重の関係 (文献[5.6, 8–11])

表 5-5 本研究で作製した ZrSiO₄ と文献の破壊靱性[5.9–12, 15–17]

Test load P (N)	Fracture toughness K_{IC} (MPa m ^{1/2})	Method	Reference
9.8	2.1±0.5	DCM ^{*1}	The present study
29.4	1.41±0.5–1.70±0.6	A ^{*2}	[5.9]
-	3.6	B ^{*3}	[5.10]
-	2.5±0.2–3.0±0.4	SENB ^{*4}	[5.11]
-	3	SENB ^{*4}	[5.15]
-	3.0±0.6	SENB ^{*4}	[5.17]
-	3.0±0.4	SENB ^{*4}	[5.16]
-	2.6	B ^{*3}	[5.12]
-	2.7	B ^{*3}	

*1 DCM : Direct crack mesurement, *2 A : Calculation from the indent and crack length, *3

B : Niihara equation, *4 SENB : Single edge notched beam method

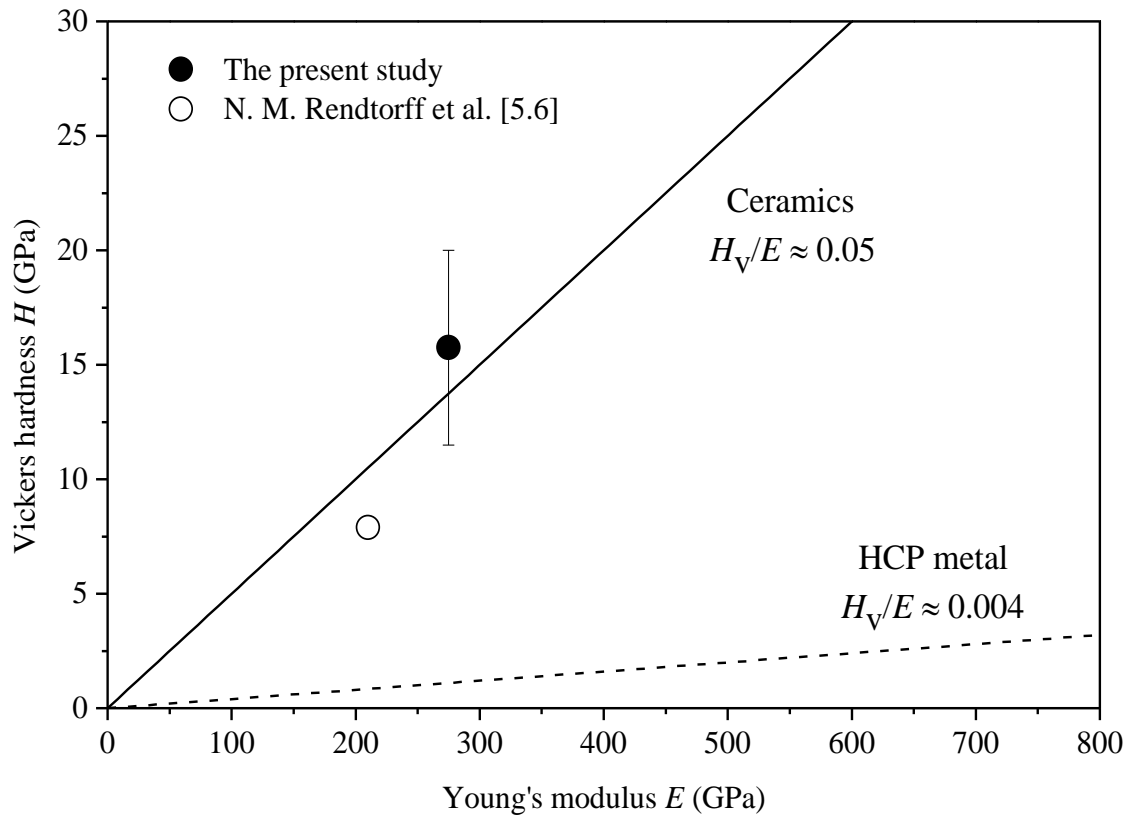


図 5-8 ZrSiO₄ のヤング率 E とビッカース硬さ H_V の関係

5.4 結言

本章では、MCCI によって生成すると考えられる ZrSiO₄ の熱的および機械的物性を評価した。報告されている文献値のバラツキが試料の相対密度が低いことに起因すると考えられたため、放電プラズマ焼結と熱処理から相対密度 97.4%を有する緻密なバルク試料を作製することで物性を評価した。熱伝導率は、熱拡散率を 298 から 1173 K まで測定することで評価し、298 K で約 14.3 Wm⁻¹K⁻¹を示した。弾性定数は音速を測定することで評価し、それぞれヤング率は 275 GPa、剛性率は 107 GPa、体積弾性率は 213 GPa であった。ビッカース硬さと破壊靱性はそれぞれ 17 ± 3GPa, 2.1 ± 0.5 MPa m^{1/2}であった。以上の結果から本章では妥当性のある ZrSiO₄ の物性を取得できた。

5.5 参考文献

- [5.1] R. G. J. Ball, M. A. Mignanelli, T. I. Barry and J. A. Gisby, “The calculation of phase equilibria of oxide core-concrete systems”, *J. Nucl. Mater.*, 201 (1993) 238–249.
- [5.2] B.E. Burakov, “A Study of High-Uranium Technogenous Zircon (Zr,U)SiO₄ from Chernobyl ‘Lavas’ in Connection with the Problem of Creating a Crystalline Matrix for High-Level Waste Disposal.”, *Proceedings of International Conference SAFE WASTE* (1993) 19–28.
- [5.3] E. B. Anderson, B. E. Burakov and E. M. Pazukhin, “High-Uranium Zircon from ‘Chernobyl Lavas,’” *Radiochim. Acta*, 60 (1993) 149–151.
- [5.4] T. Geisler, B. E. Burakov, V. Zirlin, L. Nikolaeva and P. Pöml, “A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl ‘lava’”, *Eur. J. Mineral.* 17 (2005) 883–894.
- [5.5] A. A. Shiryaev, I. E. Vlasova, B. E. Burakov, B. I. Ogorodnikov, V. O. Yapaskurt, A. A. Averin, A. V. Pakhnevich and Y. V. Zubavichus, “Physico-chemical properties of Chernobyl lava and their destruction products,” *Prog. Nucl. Energy* 92 (2016) 104–118.
- [5.6] N. M. Rendtorff, G. Suarez, Y. Sakka and E. F. Aglietti, “Influence of the zirconia transformation on the thermal behavior of zircon-zirconia composites”, *J. Therm. Anal. Calorim.* 110 (2012) 695–705.
- [5.7] H. Xiang, Z. Feng, Z. Li and Y. Zhou, “Theoretical investigations on mechanical and thermal properties of MSiO₄ (M = Zr, Hf)”, *J. Mater. Res.* 30 (2015) 2030–2039.
- [5.8] M. C. Anjali, P. Biswas, D. Chakravarty, U. S. Hareesh, Y. S. Rao and R. Johnson, “Low temperature in-situ reaction sintering of zircon: Alumina composites through spark plasma sintering”, *Sci. Sinter.* 44 (2012) 323–330.
- [5.9] G. Suárez, S. Acevedo, N. M. Rendtorff, L. B. Garrido and E. F. Aglietti, “Colloidal

- processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO₄)”, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1015–1021.
- [5.10] N. M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, E. F. Aglietti and Y. Sakka, “Dense zircon (ZrSiO₄) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering”, *Ceram. Int.* 38 (2012) 1793–1799.
- [5.11] Y. Shi, X. Huang and D. Yan, “Fabrication of hot-pressed zircon ceramics: Mechanical properties and microstructure,” *Ceram. Int.* 23 (1997) 457–462.
- [5.12] T. Mori, H. Hoshino, H. Yamamura, H. Kobayashi and T. Mitamura, “Mechanical Properties of High Purity Sintered ZrSiO₄”, *J. Ceram. Soc. Japan* 98 (1990) 1017–1022 [in Japanese].
- [5.13] H. S. Jang and B. R. Cho, “Effects of SiO₂ and 3Y-TZP on Mechanical Properties of Zircon,” *Korean J. Mater. Res.* 26 (2016) 182–186.
- [5.14] K.-B. Lee and J.-B. Kang, “Sintering Behavior of Zircon with SiO₂”, *Korean J. Mater. Res.* 18 (2008) 604–609 [in Korean].
- [5.15] Y. Shi, I. Huang and D. O. Yan, “Mechanical properties and toughening behavior of particulate- reinforced zircon matrix composites”, *J. Mater. Sci. Letter* 18 (1999) 213–216.
- [5.16] Y. Shi, X. Huang and D. Yan, “Toughening of hot-pressed ZrSiO₄ ceramics by addition of Y-TZP”, *Mater. Lett.* 35 (1998) 161–165.
- [5.17] Y. Shi, X. Huang and D. Yan, “Synergistic strengthening and toughening of zircon ceramics by the additions of SiC whisker and 3Y-TZP simultaneously”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 1003–1010.
- [5.18] H. Matzke, V. V. Rondinella and T. Wiss, “Materials research on inert matrices: A screening study”, *J. Nucl. Mater.* 274 (1999) 47–53.
- [5.19] M. Burghartz, H. Matzke, C. Leger, G. Vambenepe and M. Rome, “Inert matrices for the

- transmutation of actinides: fabrication, thermal properties and radiation stability of ceramic materials”, *J. Alloys Compd.* 271 (1998) 544–548.
- [5.20] F. H. Norton and W. D. Kingery, A.E.C. reports. N.Y.O. The measurement of thermal conductivity of refractory materials. USA: United States Atomic Energy Commission; 1952, Report no. NYO-602.
- [5.21] R. D. Cowan, “Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures,” *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 926–927.
- [5.22] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), .No: 01-072-6856 CSD: 96734(ICSD) Name: Zircon. 1997.
- [5.23] F. Birch, “The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars: 2.,” *J. Geophys. Res.* 66 (1961) 2199–2224.
- [5.24] O. L. Anderson, “A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants,” *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909–917.
- [5.25] R. Dutta and N. Mandal, “Effects of pressure on the elasticity and stability of zircon (ZrSiO₄): First-principle investigations”, *Comput. Mater. Sci.* 54 (2012) 157–164.
- [5.26] H. Özkan and J. C. Jamieson, “Pressure dependence of the elastic constants of nonmetamict zircon”, *Phys. Chem. Miner.* 2 (1978) 215–224.
- [5.27] F. Chiker et al., “Investigating the Structural, Thermal, and Electronic Properties of the Zircon-Type ZrSiO₄, ZrGeO₄ and HfSiO₄ Compounds”, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 5811–5821.
- [5.28] I. Barin, “Thermochemical data of pure substances”, Weinheim: VCH; (1989) 1736.
- [5.29] L. E. Nielsen, “Thermal conductivity of particulate-filled polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (1973) 3819–3820.
- [5.30] J. Gong, J. Wu and Z. Guan, “Examination of the indentation size effect in low-load

vickers hardness testing of ceramics”, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2625–2631.

- [5.31] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, “A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements”, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 533–538.
- [5.32] K. Tanaka, H. Koguchi, T. Mura, “A dislocation model for hardness indentation problems —II”, Int. J. Eng. Sci. 27 (1989) 11–27.

第6章 結論

6.1 概要

福島第一原子力発電所事故から5年半以上の歳月が経過し、今日も廃止措置作業が行われている。2020年を目処に炉心溶融を起こしたと考えられている原子炉において燃料デブリおよびMCCI生成物の取出し作業が開始される。このため、取出し作業のために2020年までに燃料デブリおよびMCCI生成物の物性を把握することで、取出し技術の選定や開発が必要とされている。このような背景から、本研究では福島第一原子力発電所の燃料デブリに含まれている可能性のある ZrB_2 、 Fe_2B およびMCCI生成物に含まれている可能性のある $ZrSiO_4$ の物性を調査するとともに、試料を作製することで評価した。各物質において、取出し技術の選定や開発に必要な物性は報告されているものの、バラツキが確認されたものや信頼性の低い値が見受けられた。この物性の不一致は、試料中の不純物や気孔に起因すると考えられ、本研究では各物質を高純度かつ高密度な試料で作製することで物性を評価した。

本章では、各章で評価した ZrB_2 、 Fe_2B および $ZrSiO_4$ の物性ととも、炉内材料、TMI-2の燃料デブリおよび福島第一原子力発電所の燃料デブリおよびMCCI生成物に含まれる可能性のある物質の物性と比較検討し、また燃料デブリおよびMCCI生成物の被削性指数を評価することで福島第一原子力発電所の廃止措置において寄与する事柄について述べる。

6.2 福島第一原子力発電所の燃料デブリおよびMCCI生成物の物性評価

本研究で評価した ZrB_2 、 Fe_2B および $ZrSiO_4$ の熱伝導率をTMI-2および炉内材料の熱伝導率[6.1-4]と共に図6-1に示す。ここで、 Fe_2B の熱伝導率は、Nielsenの式[5.29]を用いて補正した値である。まず ZrB_2 の熱伝導率が他の物質と比較して高いことがわかる。次いで Fe_2B の熱伝導率が高い。TMI-2の熱伝導率(VIP-9D, 9E, VIP-11B, 12A, 12B)が低い、これは試料が多孔性を示していることや混合物であることによるものである。ここで、密に ZrB_2 が燃料デブリ中に析出した場合を考える。燃料デブリの細断にプラズマアークカッター等

の溶断といった手法が用いられると（図 1-5 [6.5]），熱伝導率が高く高融点（3518 K）を示す ZrB_2 が想定する場所以外に熱を伝える可能性が考えられる。

図 6-2 においては，熱伝導率と熱膨張係数をプロットした。コンクリートと Zr 合金が反応することで $ZrSiO_4$ が生成する。この $ZrSiO_4$ の熱伝導率はコンクリートより高く，熱膨張係数が低いことがわかる。この図の傾きは，熱歪（W/m, 熱伝導率/熱膨張係数）を示しており，右に行くほど大きな熱歪を示す。

図 6-3 では，工業材料[6.6]とともに破壊靱性とヤング率に関してプロットした。MCCI によって，コンクリート表面に $ZrSiO_4$ が生成すると大幅にヤング率および破壊靱性が向上することがわかる。かつ，本研究で評価した物質が WC や SiC といった共有結合性炭化物といった比較的硬質とされている材料と近い傾向を示している。取出し技術に依るが，これらの材料を加工するような治具の耐久性等を参考に取出し治具を設計すると良い指針になると考えられる。

図 6-4 に本研究で評価した ZrB_2 , Fe_2B および $ZrSiO_4$ と炉内材料, TMI-2 の燃料デブリ [6.7] およびコンクリートのビッカース硬さ H_V と破壊靱性 K_{IC} を示す。Takano らによって燃料デブリ中に含まれる可能性がある物質の中でホウ化物（ ZrB_2 および $(Fe, Cr, Ni)_2B$ ）が比較的高い微小硬さを示すことが報告されており[6.8]，図 6-4 でも同様の傾向が見られた。破壊靱性 K_{IC} に関しては，Fe-Cr-Ni が他の物質よりも比較的高い値を示した。 ZrB_2 と $ZrSiO_4$ は比較的近い物性を示していることがわかった。 $ZrSiO_4$ はコンクリートと比較して極めて高い値を示しており，MCCI 生成物の切断作業においての障壁となると考えられる。TMI-2 の燃料デブリの硬さと比較すると， ZrB_2 および $ZrSiO_4$ がそれら値よりも高い値を示した。これにより，過去に使用された治具よりも高強度かつ高耐久性を有するものを用意する必要がある。燃料デブリおよび MCCI 生成物の取出し方法の観点から，せん断，研削および圧縮といった原理を利用した方法を用いる場合はビッカース硬さ H_V が高い ZrB_2 および $ZrSiO_4$ が少ない方が燃料デブリの切断や細分が容易であると考えられる。しかしながら，打撃・衝撃とい

った原理を用いる場合は破壊靱性 K_{IC} が低いほど物質が粉碎しやすいため、Fe-Cr-Ni の量が多いと作業が困難になる可能性がある。

以上の結果から、燃料デブリおよび MCCI 生成物中の物質において、 ZrB_2 が熱的および機械的物性で比較的高い値を示すことが明らかになった。MCCI 生成物として生成する可能性がある $ZrSiO_4$ は、 ZrB_2 と同様の機械的特性を示しており、取出し時に留意する必要があることがわかった。今後は、これらの物質の生成量に加えて、燃料デブリおよび MCCI 生成物内の析出サイズおよび析出密度の予測が重要であろうと考えられる。

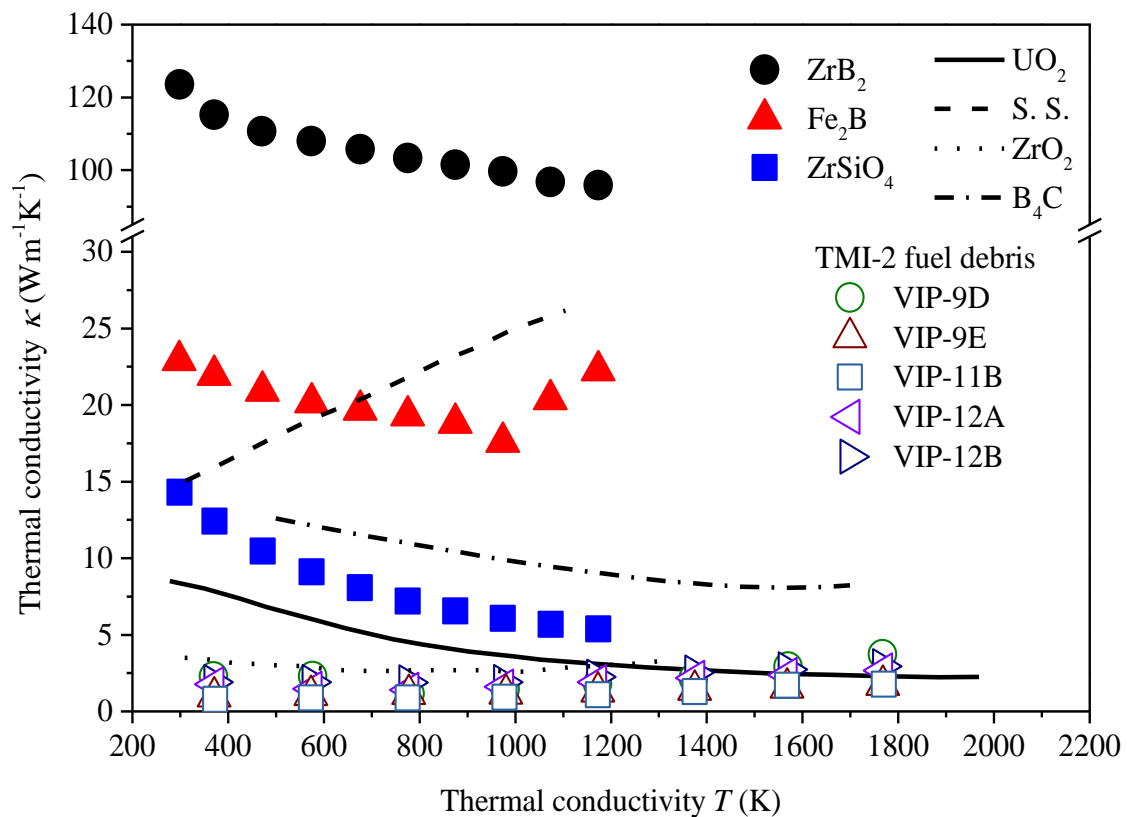


図 6-1 ZrB_2 , Fe_2B および $ZrSiO_4$, TMI-2 および炉内材料の熱伝導率[6.1-4]

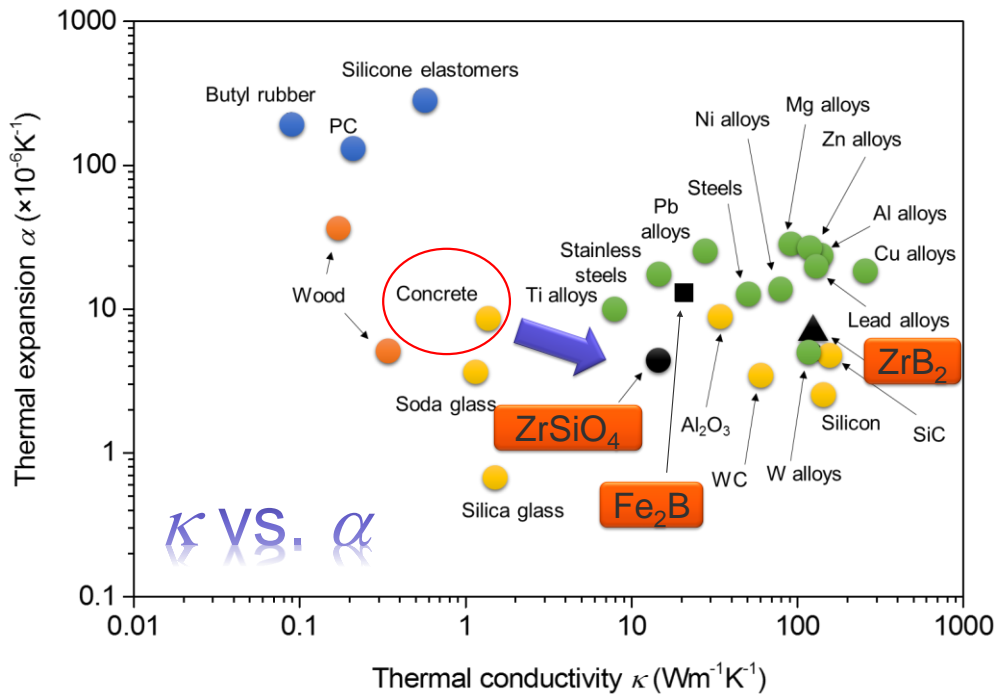


図 6-2 ZrB₂, Fe₂B, ZrSiO₄ および工業材料[6.6]の熱伝導率 (298 K) と熱膨張係数
(工業材料の値は中間値をプロット)

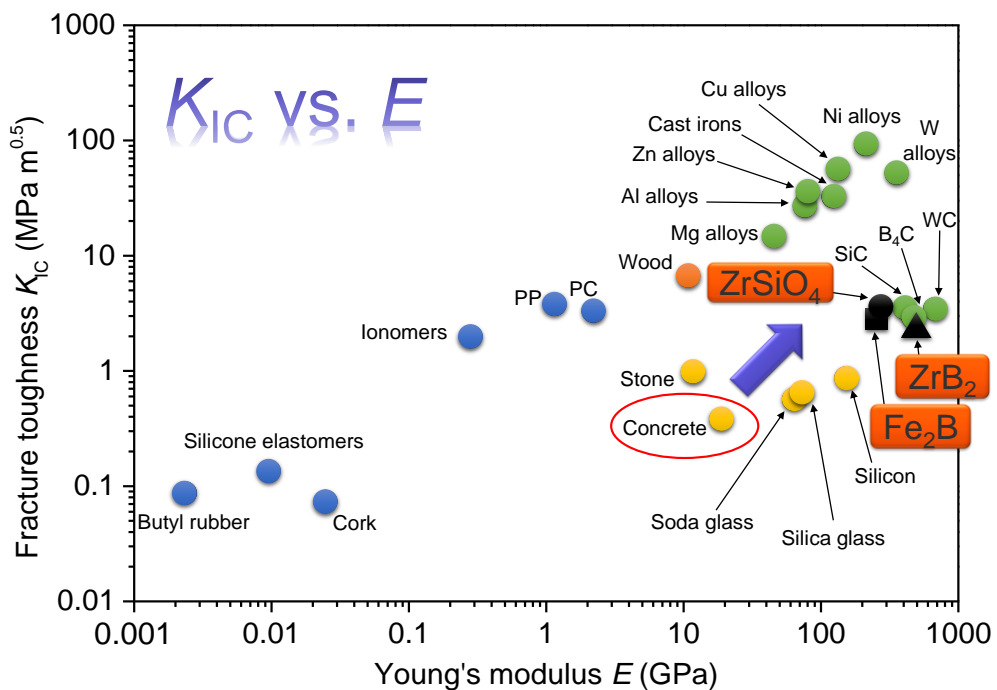


図 6-3 ZrB₂, Fe₂B, ZrSiO₄ および工業材料[6.6]の破壊靱性とヤング率
(工業材料の値は中間値をプロット)

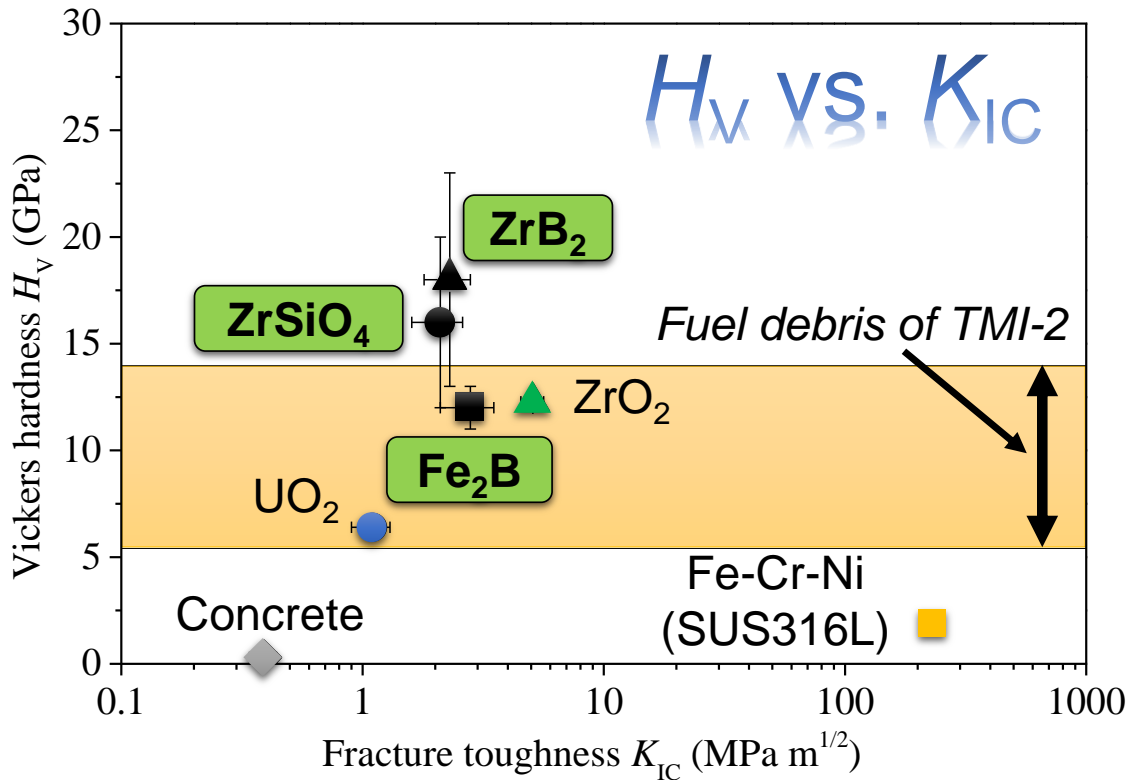


図 6-4 ZrB₂, Fe₂B および ZrSiO₄, TMI-2 および炉内材料のビッカース硬さおよび破壊靱性の比較[6.6, 7, 9-13]

6.3 燃料デブリおよび MCCI 生成物の被削性指数の評価

本節では、実際の燃料デブリおよび MCCI 生成物の取出しを想定して、本論文にて評価した物性を用いて被削性指数 M.R の評価を行う。

TMI-2 の燃料デブリの取出しにおいて研削・圧縮といった原理を利用するコア・ボーリングが使用されたことが報告されている[6.5]。このコア・ボーリングにおいて、「被削性指数 (M.R : Machinability rating)」と呼ばれる評価指数が存在する[6.14]。これは式(6.1)によって表され、対象とする物質の切削性を定量的に示す指標である。この指数は、硫黄快削鋼 (AISI-B1112) を削った場合の工具寿命に対する切削速度を 100 として、被研削物質の同寿命に対する切削速度を割合で表すものである。

$$\text{被削性指数 M.R.} = \frac{\text{工具寿命 20 分に対応する任意材料の切削速度}}{\text{工具寿命 20 分に対応する硫黄快削鋼の切断速度}} \times 100 \quad (6.1)$$

上式によって評価された代表的な工作物の被削性指数 M.R を表 6-1 に示す。この被削性指数 M.R に関しての工具の寿命を表したものを図 6-5 に示す。この図は、「テーラーの寿命線図」と呼ばれており、任意の切削速度に対する工具寿命を推定することが可能である。

前述した M.R を評価することで燃料デブリおよび MCCI 生成物の研削による取出し作業の工具寿命を見積もることができ、工具の交換頻度やそれに伴う廃棄物の量を推定するための知見を得ることができる。この M.R を評価する方法として、実際に硫黄快削鋼を、取出し作業に用いる切削工具にて切削し、また本研究で評価を行った物質で切削試験を行う方法と、難削指数 DTCR から評価する方法が存在する[6.15, 16].

ここで、上述した難削指数 DTCR を求める方法を記述する。具体的には、被削性物質におけるレーダーチャートを作成する。このレーダーチャートは、被削性物質の機械的および熱的物性を用いて作成する。基本となる物性から定義されるパラメータは ①硬さ (Hv) ②引張強度 (MPa) ③伸び (%) ④(熱伝導率×比熱×密度)^{-0.5}の4つである。これらのパラメータを求めた後、基準材料 (S45C) の物性に対しての値を求める。基準材料 S45C のレーダーチャートと、それを基準に求めた SUS304 のレーダーチャートを図 6-5 に示す。図 6-6 に示したように、レーダーチャートは各軸、象限によって物質の研削性も評価が可能である。例えば、硬さは工具の摩耗を表し、熱特性は切削温度を表す。ここで、被削性物質の熱伝導率、比熱、密度が高いと、パラメータの式から値が小さくなることわかる。つまり、これらの物性が高いことで、切削による摩擦熱が伝導することで切削工具の消耗が抑えられることわかる。切削において、硬さだけでなく熱特性の観点においても留意する必要がある。そのため、このレーダーチャートを作成することで対策を講じることが可能である。また、このレーダーチャートの面積が難削指数 DTCR を表している。DTCR が高いほど、被削物質が削り難いことを表している。つまり、1/DTCR は削りやすさを表すこととなり、

被削性指数 M.R と図 6-7 の相関を持つ。この関係を用いて、本研究で評価した物質の被削性指数 M.R を評価する。

表 6-1 代表的な工作物の被削性率 M.R (参考文献を参考に再作成) [6.14]

被削材		M.R	被削材		M.R	
快削鋼(AISIB1112)		100%	ステンレス鋼(オーステナイト系)		50-40	
銅合金		100-70	Ni 合金		50-20	
銅	軟	85-70	チタニウム		30-20	
	中	65-50	耐 熱 合 金	Fe 基	A-286	27-20
	硬	60-50			インコロイ 901	
鋳鉄		50		Ni 基	インコネル X	27-20
鍛鉄		50			インコネル 713C	
ステンレス鋼	フェライト系	65-50		Co 基	L605	15-6
	マルテンサイト系	55-40			ステライト 21	

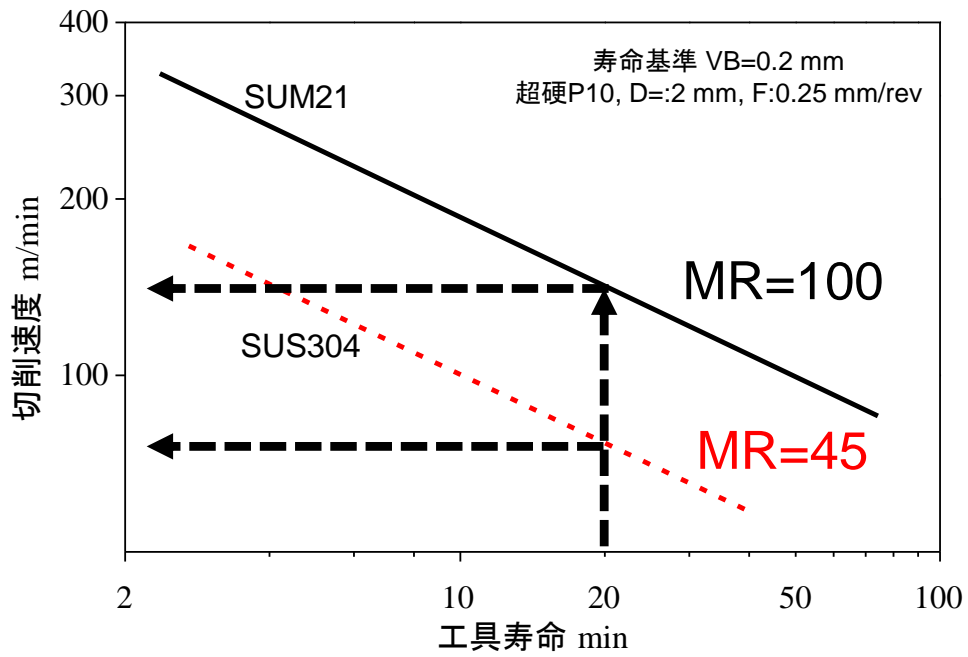


図 6-5 テーラーの寿命線図 (参考文献[6.16]を参考に再作成)

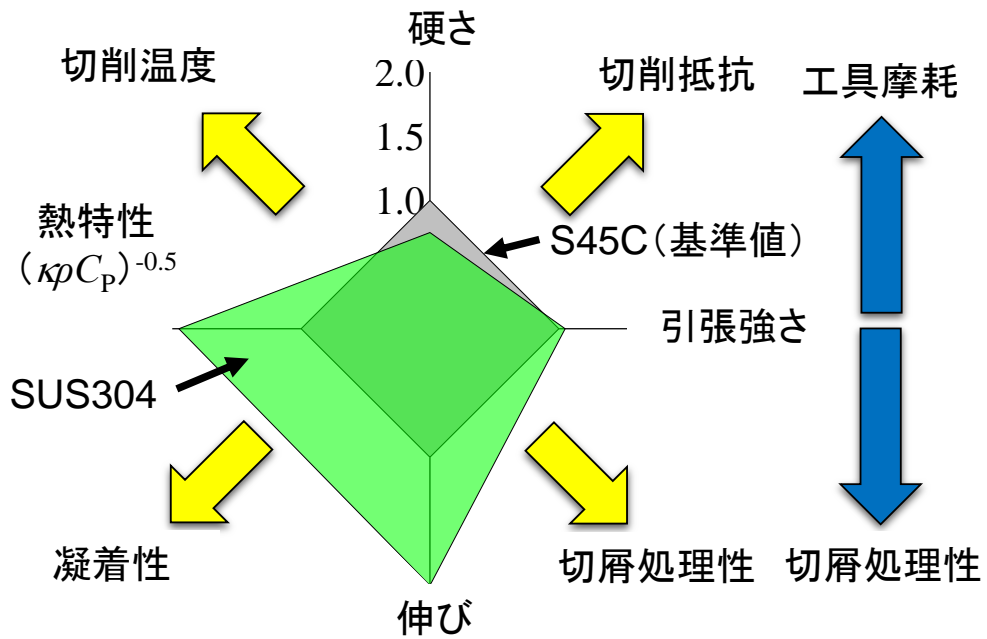


図 6-6 S45C と SUS304 のレーダーチャート (参考文献[6.14]を参考に再作成)

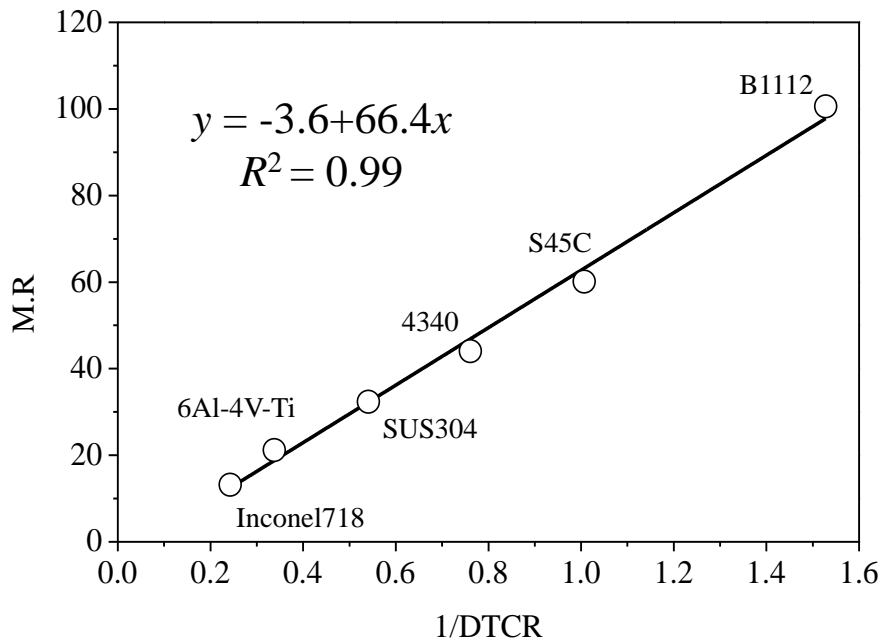


図 6-7 被削性指数 M.R と難削指数 DTCR の関係 (参考文献[6.14]を参考に再作成)

本研究で取得した物性から作成したレーダーチャートを図 6-8 に示した. また, 比較として UO_2 [6.9, 20-21]および難削材 Al_2O_3 [6.14]のレーダーチャートも示した. ここで, 引張強度は文献値を用いた[6.6, 17, 18, 19]. 伸びは, 脆性材料であることから 0 とした. これより, 本研究で評価した ZrB_2 , Fe_2B および ZrSiO_4 は, Al_2O_3 と同様の振る舞いを示していることがわかる. 中でも, ZrB_2 のレーダーチャートの面積は, Al_2O_3 より大きいことがわかる. ここで, 図 6-5 から推定した低 M.R 値のテーラーの寿命線図を図 6-9 に示す. 図 6-5 と同様の工具を用いた場合, M.R が 4 のものに対して 10 のものでは, 切削速度 10 m/min において工具の寿命が前者では 20 分, 後者では 35 分と 1.75 倍の差が生じると推定できる. このため, これらのレーダーチャートに記した値と誤差を用いて, 下式によって物性の誤差を考慮した被削性指数 M.R を表 6-2 に示した. ZrB_2 および Fe_2B の物性から求めた被削性指数 M.R は前述のような誤差を有しておらず, 真値が工具の寿命を精度良く表すことが可能である. 一方で, ZrSiO_4 は他の 2 物質と比較して大きな誤差を有しているが, 定量的にその幅を把握しているため, 工具の寿命の上限・下限を推定することが可能である. これらの本研究で評

評価した3つの物質は UO_2 より切削し難いことが明らかとなり、中でも ZrB_2 は難削材として知られている Al_2O_3 を超える切削が困難な物質であった。また ZrSiO_4 はそれと同等の難削材である可能性を示唆する結果であった。

$$\text{MR} = -3.6 + 66.4(1/\text{DTCR}) = X \pm Y \quad (6.2)$$

$$X = -3.6 + \frac{66.4}{\frac{1}{4} \cdot \frac{H}{200} \cdot \left(\frac{T}{600} + \frac{1}{(KRS)^{0.5} \cdot 0.00215} \right)} \quad (6.3)$$

$$Y = \frac{66.4}{\left\{ \frac{1}{4} \cdot \frac{H}{200} \cdot \left(\frac{T}{600} + \frac{1}{(KRS)^{0.5} \cdot 0.00215} \right) \right\}^2 \cdot \frac{1}{4}} \quad (6.4)$$

$$\sqrt{\left(\left(\frac{h}{200} \right) \cdot \left(\frac{T}{600} + \frac{1}{(KRS)^{0.5} \cdot 0.00215} \right) \right)^2 + \left(\frac{H}{200} \cdot \left(\sqrt{\left(\frac{t}{600} \right)^2 + \left(\frac{1}{0.00215 \cdot ((KRS)^{0.5})^2} \cdot \sqrt{0.5 \cdot (KRS)^{-0.5} \cdot \sqrt{(KR_s)^2 + (S \cdot \sqrt{(kR)^2 + (Kr)^2})^2}} \right)} \right) \right)^2}$$

定数：基準材料 S45C の物性値， H ：硬さ A ， h ：硬さ A の誤差， T ：引張強さ B ， t ：引張強さ B の誤差， K ：熱伝導率 κ ， k ：熱伝導率 κ の誤差， R ：密度 ρ ， r ：密度 ρ の誤差， S ：比熱 C_p ， s ：比熱 C_p の誤差

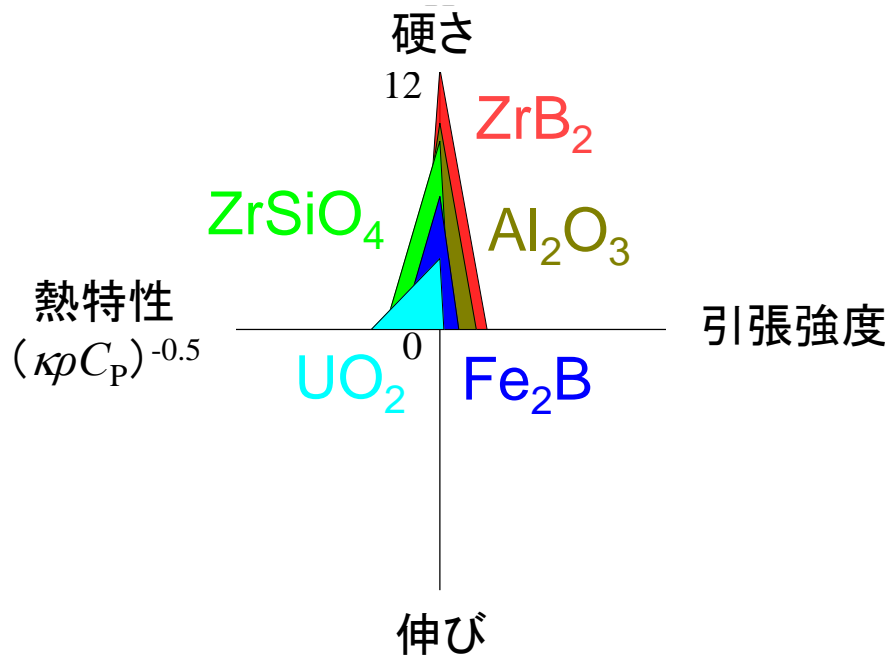


図 6-8 本研究で評価した物質， UO_2 および Al_2O_3 のレーダーチャート

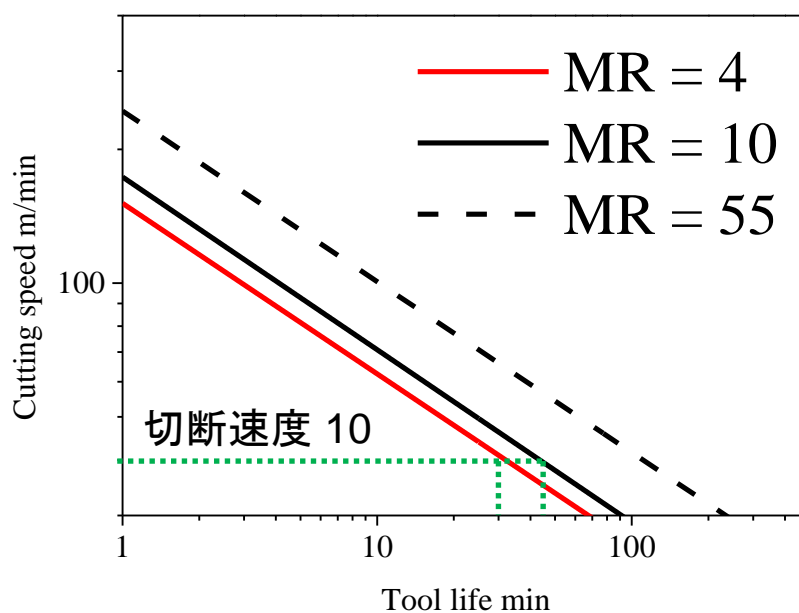


図 6-9 推定低 MR 値のテーラーの寿命線図 (図 6-5 より推定)

表 6-2 本研究で評価した物質， UO_2 および難削材 Al_2O_3 の被削性指数 M.R

物質	M.R
ZrB_2	3.7 ± 0.6
Fe_2B	12 ± 1
ZrSiO_4	6 ± 2
UO_2 [6.15-17]	21
Al_2O_3 [6.9]	5

6.4 まとめ

「福島第一原子力発電所の廃止措置への貢献」を目指し，燃料デブリおよび MCCI 生成物に含まれる可能性がある物質の機械的および熱的物性を評価した本研究により，次の成果が得られた。

- ・ ZrB_2 , Fe_2B , $ZrSiO_4$ の文献を調査するとともに試料を作製・物性評価を行い, 信頼性の高いデータが得られた.
- ・ 本研究で評価した物質と炉内材料, TMI-2 の物質と物性を比較することで福島第一原子力発電所の燃料デブリおよび MCCI 生成物中の物質の位置付けを得た.
- ・ 本研究で評価した物性を用いてコア・ボーリングによる取出し作業の指標としてなり得る被削性指数 M.R を評価した.

各項目においても, 燃料デブリおよび MCCI 生成物の取出しにおいて重要なデータが得られたと考えている. 実際の燃料デブリおよび MCCI 生成物は混合物であるため, それを模擬した試験・試料による物性測定が必要になってくる. しかしながら, 本研究で評価した物質が密な状態で析出した場合や, これらの物性を用いて様々な性状の燃料デブリおよび MCCI 生成物の物性を推定する場合の重要な基礎データとなる. 本論文が 2050 年の廃止措置完了に向けて, 一日も早い作業の進展に寄与できればと考えている.

6.5 参考文献

- [6.1] F. Nagase and H. Uetsuka, “Thermal properties of Three Mile Island Unit 2 core debris and simulated debris”, J. Nucl. Sci. Technol. 49 (2012) 96–102.
- [6.2] R. L. Gibby, “The effect of plutonium content on the thermal conductivity of (U, Pu)O₂ solid solutions”, J. Nucl. Mater. 38 (1971) 163–177.
- [6.3] KYOCERA Corporation, “Zirconia (Zirconium Oxide, ZrO₂) Fine Ceramics (Advanced Ceramics) (他の物質との比較) ” ,
<http://global.kyocera.com/prdct/fc/list/material/zirconia/zirconia.html>, (2016年11月15日 アクセス) .

- [6.4] T. Matsui, Y. Arita, K. Naito and H. Imai, “High temperature heat capacities and electrical conductivities of boron carbides”, *J. Nucl. Mater.* 186 (1991) 7–12.
- [6.5] K. Yano, T. Kitagaki, H. Ikeuchi, R. Wakui, H. Higuchi, N. Kaji, K. Koizumi and T. Washiya, “Direction on characterization of fuel debris for defueling process in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station”, Paper Presented at the International Nuclear Fuel Cycle Conference, GLOBAL 2013: Nuclear Energy at a Crossroads, 2, (2013) 1554–1559.
- [6.6] D. C. M. Ashby, H. Shercliff and D. Cebon, “Materials, 3rd Edition engineering, science, processing and design”, Elsevier Science & Technology, (2013) A-14.
- [6.7] 技術研究組合 国際廃炉研究開発機構 (IRID) , 平成26年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金 (燃料デブリの性状把握)」進捗状況, 2016年4月.
- [6.8] M. Takano, T. Nishi and N. Shirasu, “Characterization of solidified melt among materials of UO_2 fuel and B_4C control blade”, *J. Nucl. Sci. Technol.* 51 (2014) 859–875.
- [6.9] K. Yamada, S. Yamanaka, M. Katsura, “Mechanical properties of $(\text{U}, \text{Ce})\text{O}_2$ ”, *J. Alloys Compd.* 271–273 (1998) 697–701.
- [6.10] T. Oungkulsolmongkol, P. Salee-Art, W. Buggakupta, “Hardness and Fracture Toughness of Alumina-Based Particulate Composites with Zirconia and Strontia Additives”, *J. Met. Mater. Miner.* 20 (2010) 71–78.
- [6.11] E. Owaki, K. Uji, E. Sakai, M. Daimon, “Application of micro Vickers hardness for evaluation of concrete durability”, *Cement & Concrete* 638 (2000) 36–41 [in Japanese].
- [6.12] V. Muthukumar, V. Selladurai, S. Nandhakumar, M. Senthilkumar, “Corrosion and hardness behaviour of AISI 316L SS implanted with argon and oxygen ions”, *Manuf. Eng.* 9 (2010) 75–79.
- [6.13] K. Yamanaka, Y. Ohara, S. Yamamoto, T. Mihara, “Imaging of cracks using nonlinear ultrasound”, *Hihakai Kensa (The Japanese society for non-destructive inspection)* 56

- (2007) 280–285 [in Japanese].
- [6.14] 難削材加工.COM http://www.nansakuzaikakou.com/handbook/point_3.html (2016年2月2日 アクセス)
- [6.15] 山根八洲男, 関谷克彦, “難削指数による難削性の評価”, 精密工学会誌 70 (2004) 407–411.
- [6.16] 山根八洲男, “特殊鋼の切削加工”, 特殊鋼 63 (2014) 2–5.
- [6.17] A. Meneses-Amador, I. Campos-Silva, J. Martínez-Trinidad, S. Panier, U. Figueroa-López, A. Torres-Hernández, “An expression to determine the Vickers indentation fracture toughness obtained by the finite element method on Fe₂B layers”, Surface & Coatings Technology 215 (2013) 285–290.
- [6.18] H. Abdizadeh, H.R. Baharvandi, K. Shirvani Moghaddam, “Comparing the effect of processing temperature on microstructure and mechanical behavior of (ZrSiO₄ or TiB₂)/aluminum composites”, Materials Science and Engineering A 498 (2008) 53–58.
- [6.19] G. Sim, Y. Seok Choi, D. Lee, K. Hwan Oh, J. J. Vlassak, “High tensile strength of sputter-deposited ZrB₂ ceramic thin films measured up to 1016 K”, Acta Materialia 113 (2016) 32–40.
- [6.20] R.L. Gibby, “The effect of plutonium content on the thermal conductivity of (U, Pu)O₂ solid solutions”, J. Nucl. Mater 38 (1971) 163–177.
- [6.21] K. C. Radford, G. R. Terwilliger, “Compressive Deformation of Polycrystalline UO₂”, Journal of the American Ceramic Society 58 (2006) 274–278.

謝辞

本博士論文の作成にあたり、御指導・御鞭撻を賜りました、大阪大学理事・副学長 山中伸介教授に心から感謝の意を表します。また、ビジネスエンジニアリング専攻技術知マネジメント講座の山本孝夫教授ならびに環境・エネルギー工学専攻量子エネルギー工学講座原子力社会工学領域の北田孝典ならびに、共生エネルギーシステム学講座環境エネルギー材料工学領域の黒崎健准教授には、本博士論文の審査を通して貴重な御助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻共生エネルギーシステム学講座環境エネルギー材料工学領域の牟田浩明准教授には、本論文執筆にあたって主査として、また基礎的な知識の御鞭撻から実験における熟練した技術の御教授まで全ての面で御指導をして頂き、心から敬意と感謝を申し上げます。大石佑治助教には、本博士論文の基となっている各論文の執筆そして各種実験に関して直接御指導頂きました。どんなに忙しい時でも、昼夜、休日を問わず御指導をして頂き、心から感謝を申し上げます。

研究室生活においては、秘書でおられた寺杣和子氏、榎麻由美氏、現在御世話になっている古谷須美子氏には、実験資材の手配や出張の清算手続き等、温かいご支援をいただきました。環エネの事務および秘書様達に心から感謝致します。

本研究においての ZrB_2 試料は宮川化成工業様によって作製して頂きました。福島への貢献ということで、貴重な御試料と御技術を御提供頂き誠に有難う御座いました。

また、福井大学附属国際原子力工学研究所の福元謙一教授を始めとした先生方には、実験および議論にも加わって頂きました。心から感謝を申し上げます。

研究室では同期である熊谷将也君をはじめとし、先輩方、後輩方には御支援を頂き誠に有難う御座いました。また、苦楽を共にした友人達にも感謝します。

最後に、様々な面で支援、協力いただいた家族に心より感謝致します。

中森文博

研究業績リスト

【本論文に関わる研究業績】

1 学術論文

- [1.1] F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, S. Yamanaka, “Mechanical and thermal properties of bulk ZrSiO₄”, Journal of Nuclear Science and Technology, Taylor & Francis Group, (under review).
- [1.2] 中森文博, 大石佑治, 熊谷将也, 牟田浩明, 黒崎健, 福元謙一, 山中伸介, “Fe₂Bの機械的および熱的物性”, 日本原子力学会和文論文誌, 一般社団法人日本原子力学会, 15, 223–228, 2016.
- [1.3] F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, S. Yamanaka, “Mechanical and thermal properties of bulk ZrB₂”, Journal of Nuclear Materials, Elsevier E.V., 467, 612–617, 2015.

2 国際会議発表

- [2.1] F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, S. Yamanaka, “Mechanical and Thermal Properties of Bulk ZrSiO₄”, The Nuclear Materials Conference 2016, P1.38, Montpellier, France (November 2016).
- [2.2] F. Nakamori, Y. Ohishi, M. Kumagai, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, S. Yamanaka, “Thermal and Mechanical Properties of Bulk Fe₂B”, 2016 TMS Annual Meeting & Exhibition, AA-5, Nashville, USA (February 2016).
- [2.3] F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, S. Yamanaka, “Physical

Properties of ZrB_2 ”, The 3rd Asian Zirconium Workshop, P.33, Tsuruga, JAPAN (October 2015).

- [2.4] F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, “Thermal and mechanical properties of bulk ZrB_2 ”, 2015 TMS Annual Meeting & Exhibition, B130, Orlando, USA (March 2015).

3 国内会議発表

- [3.1] 中森文博, 大石佑治, 牟田浩明, 熊谷将也, 黒崎健, 山中伸介, “BWR における燃料デブリおよび MCCI 生成物の物性評価”, 第 2 回次世代イニシアティブ廃炉技術カンファレンス (NDEC-2), 目黒区大岡山, 2017 年 3 月.
- [3.2] 中森文博, 大石佑治, 牟田浩明, 熊谷将也, 黒崎健, 山中伸介, “原子炉過酷事故により生成する燃料デブリの物性評価”, 日本原子力学会「2016 秋の大会」学生ポスターセッション, 13, 久留米, 2016 年 9 月.
- [3.3] 中森文博, 大石佑治, 牟田浩明, 熊谷将也, 黒崎健, 福元謙一, 山中伸介, “ ZrB_2 , Fe_2B の物性評価”, 第 29 回核燃料部会夏期セミナーポスターセッション, 群馬, 2016 年 7 月.
- [3.4] 中森文博, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 福元謙一, 山中伸介, “ Fe_2B の機械的及び熱的物性”, 日本原子力学会「2015 秋の大会」, 119, 静岡, 2015 年 9 月.
- [3.5] 中森文博, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 福元謙一, 山中伸介, “ ZrB_2 の物性評価”, J-ACTINET 勉強会「学生・若手研究者ポスター」, 1, 大阪, 2015 年 5 月.
- [3.6] 中森文博, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, “ ZrB_2 の機械的及び熱的特性”, 日本原子力学会「2015 春の年会」, E24, 茨城, 2015 年 3 月.

4 受賞・採択

[4.1] 日本原子力学会「2016 秋の大会」学生ポスターセッション 博士特別賞 受賞

[4.2] 平成 26 年度大阪大学第 3 回「若手研究者支援事業」学長リーダーシップ経費採択

【その他の研究業績】

5 学術論文

[5.1] Y. Ohishi, F. Kargl, F. Nakamori, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, “Physical properties of core-concrete systems: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ molten materials measured by aerodynamic levitation”, Journal of Nuclear Materials, Elsevier E. V., in press.

[5.2] K. Ohsawa, F. Nakamori, Y. Hatano, M. Yamaguchi, “Thermodynamics of hydrogen-induced superabundant vacancy in tungsten”, Journal of Nuclear Materials, Elsevier E. V., 458, 187–197, 2015.

[5.3] 大澤一人, 中森文博, 波多野雄治, 山口正剛, “水素によるタングステン中の空孔の超多量生成”, 九州大学応用力学研究所所報, 148, 25–33, 2015.

6 国際会議発表

[6.1] Y. Ohishi, F. Nakamori, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, S. Yamanaka, F. Kargl, “Thermophysical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Molten Materials Measured by Aerodynamic Levitation”, The Nuclear Materials Conference 2016, P1.42, Montpellier, France (November 2016).

- [6.2] Y. Ohishi, F. Nakamori, H. Muta, K. Kurosaki, J. T. Okada, T. Ishikawa, Y. Watanabe, S. Yamanaka, “Thermophysical properties of Zr-O liquid alloys measured by electrostatic levitation”, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference, P-115, Yokohama, Japan (October 2016)
- [6.3] H. Seno, T. Naito, H. Muta, H. Nakamori, Y. Ohishi, K. Kurosaki, S. Yamanaka, "Physical Property Measurement and Corrosion Behavior Evaluation for Intermetallic Compounds Precipitated in Zirconium Alloy Cladding", MRS Fall Meeting 2014, DD12.01, Boston, USA (November 2014).

7 国内会議発表

- [7.1] 中森文博, Jürgen Brillo, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, “炉心溶融物の物性評価 (3) 電磁浮遊法を用いて測定した Fe-B 溶融物の密度”, 日本原子力学会「2016 秋の大会」, 3B03, 久留米, 2016 年 9 月.
- [7.2] 大石佑治, Florian Kargl, 中森文博, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, “炉心溶融物の物性評価(2)ガス浮遊法を用いて測定した ZrO₂-Al₂O₃ 溶融物の粘性と密度”, 日本原子力学会「2016 秋の大会」, 3B02, 久留米, 2016 年 9 月.
- [7.3] 近藤俊樹, 大石佑治, 中森文博, 岡田純平, 石川毅彦, 渡邊勇基, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, “炉心溶融物の物性評価(4)静電浮遊法を用いて測定した Zr-O 溶融合金の熱物性”, 日本原子力学会「2016 秋の大会」, 3B04, 久留米, 2016 年 9 月.
- [7.4] A. Mohamad, Y. Ohishi, F. Nakamori, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, “Thermal and mechanical properties of α -MoSi₂”, 日本原子力学会「2016 秋の大会」, 2B18, 久留米, 2016 年 9 月.
- [7.5] 鬼塚貴志, 中森文博, 有田裕二, 山本琢也, 大澤一人, 小無健司, 山中伸介, 山脇

道夫, “第一原理計算によるウラン合金中水素の挙動解析”, 第5回 IFERC-CSC 研究会, 講演 20, 東京, 2016年1月

[7.6] 鬼塚貴志, 中森文博, 有田裕二, 山本琢也, 大澤一人, 小無健司, 山中伸介, 山脇道夫, “第一原理計算による UNiAl における水素挙動解析”, 第4回 IFERC-CSC 研究会, 講演 32, 東京, 2015年2月

[7.7] 瀬野普司, 内藤剛大, 牟田浩明, 中森文博, 大石佑治, 黒崎健, 山中伸介, “ジルコニウム合金被覆管に析出する金属間化合物の物性評価”, 日本原子力学会「2014 秋の大会」, C23, 京都, 2014年9月

8 受賞・採択

[8.1] IFERC-CSC Project 日本枠計算機利用採択 (Collaborator) 2016年度 採択
代表者 鬼塚貴志 Project Title 「Analysis of Hydrogen Behavior in Uranium alloys by first-principles calculation」

[8.2] IFERC-CSC Project 日本枠計算機利用採択 (Collaborator) 2015年度 採択
代表者 鬼塚貴志 Project Title 「Analysis of Hydrogen Behavior in Uranium alloys by first-principles calculation」

[8.3] IFERC-CSC Project 日本枠計算機利用採択 (Collaborator) 2014年度 採択
代表者 有田裕二 Project Title 「Analysis of Hydrogen Behavior in UNiAl by first-principles calculation」