

原子力用 B<sub>4</sub>C 制御材

(1970年～現在)

Key-words：炭化ホウ素、ボロンカーバイド、中性子吸収材、中性子制御材料、中性子遮蔽材料

注1 核分裂で発生した熱を H<sub>2</sub>O (中性子を減速する効果のある“軽水”)を用いて取り出す“軽水炉”の内、冷却水を直接沸騰させてきた蒸気をタービンに送り発電する型の原子炉。

注2 燃料としてウランと使用済み核燃料を再処理して取り出したプルトニウムを使用し、且つ「高速」(エネルギーの高い)の中性子を利用してプルトニウムを増殖する、ウラン資源を効率よく利用できる原子炉。

B<sub>4</sub>C (炭化ホウ素/ボロンカーバイド) は比較的軽く (2.5g/cm<sup>3</sup>), 非常に固い (H<sub>v</sub>=4.1 × 10<sup>4</sup>MPa) セラミックである。また、ホウ素含有量が高く、ホウ素の同位体である <sup>10</sup>B (天然ホウ素中に約 20% 占める) が (n, α) 反応により中性子を吸収することから、B<sub>4</sub>C は中性子吸収能が高いという特徴を有する。また、ホウ素は濃縮という操作で <sup>10</sup>B 濃度を 90% 程度まで調整できることから、B<sub>4</sub>C は様々な原子炉において核分裂反応制御材料や中性子遮蔽材料として使用されている。天然組成 (<sup>10</sup>B: 約 20%) の B<sub>4</sub>C 粉末が商用発電用原子炉の 6 割近くを占める沸騰水型原子炉<sup>注1)</sup> (BWR) の制御材料として使用されている。また、<sup>10</sup>B 濃度を調整した B<sub>4</sub>C 焼結体が核燃料サイクルの確立をめざして開発されている高速増殖炉<sup>注2)</sup> (FBR) の制御材料として使用されている。B<sub>4</sub>C は、このほかに試験研究用原子炉でも制御材料や遮蔽材料 (含、複合材) として実用化されている。

## 1. 適用分野

沸騰水型原子炉、高速増殖炉等の原子炉の制御

の消費 (プルサーマル計画) および高速増殖炉の開発等が進められている。

## 2. 適用分野の背景

原子力エネルギーは、地球温暖化ガスの削減が重要な課題となっている中で、供給安定性、経済性、環境負荷において優れており、欠かすことの出来ない重要なエネルギー源となっている。2006 年には、国内で 55 基の商用原子力発電所が稼働しており、全発電電力量の 3 割以上を原子力が担っている。

資源に恵まれないわが国はエネルギーの安定確保と資源の有効利用のために、安全確保を大前提に核燃料サイクルの確立を基軸とした原子力エネルギー政策を進めてきた。今後一層の原子力開発利用を進める観点で、副生成するプルトニウムの商用運転中の軽水炉で

3. B<sub>4</sub>C (炭化ホウ素) の特徴

B<sub>4</sub>C の結晶構造は菱面体晶型 (rhombohedral) であり、**図 1** に示すように、対角線上に 3 個の炭素原子をもつ菱面体単位格子の各頂点にホウ素の正二十面体を形成する構造である。しかし、対角線上の炭素連鎖の中央部は特にホウ素によって置換されやすく (B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> の組成となる)、また二十面体のホウ素 (特に黒丸) が逆に炭素によって一部置換することも起こり得るなどのことが見いだされている。このように、ある B 含有率内でホウ素-炭素系の化合物や固溶体は、結晶の骨格は同じで格子点の元素が置換されるだけであり、それにつれて面間距離がわずかに変化するが粉末 X 線回折図形のピーク数や強度比はほとんど変わらない。このことにより、B-C 系状態図の研究が非常に困難となり、状態図が研究者によって一致しない原因にもなっている<sup>1), 2)</sup>。

B<sub>4</sub>C は比較的軽く (密度 = 2.5g/cm<sup>3</sup>), 極めて高い硬度 (ピッカーズ硬度 = 4.1 × 10<sup>4</sup>MPa) を有し、ダイヤモンドおよび c-BN に次ぐ超硬物質である<sup>3)</sup>。

B<sub>4</sub>C のもう一つの特徴は、中性子吸収能が大きいことである。これは、B<sub>4</sub>C のホウ素含有量が 78.3% (天然組成) と高く、ホウ素の同位体である <sup>10</sup>B (天然ホウ素中に約 20% 占める) が次に示す (n, α) 反応により中性子を吸収することに起因している。

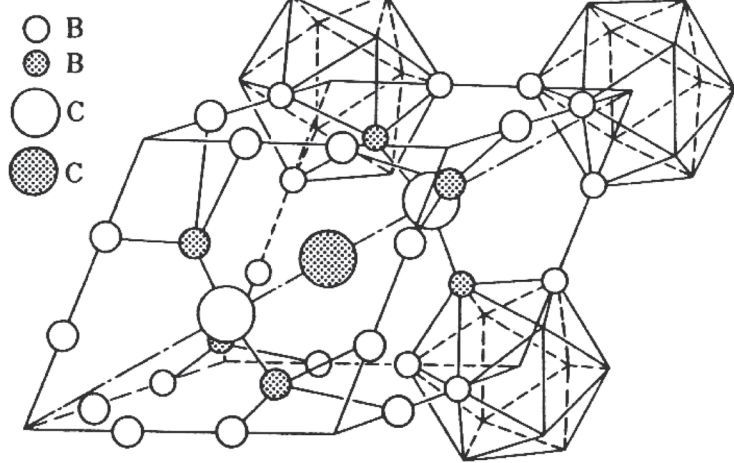
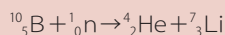


図1 B<sub>4</sub>C の結晶構造

菱面体晶型 (rhombohedral) であり、対角線上に 3 個の炭素原子を持つ菱面体単位格子の各頂点にホウ素の正二十面体を形成する構造。対角線上の炭素連鎖の中央部は特にホウ素に置換されやすい (B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> の組成となる)。



多くの中性子吸収材料が中性子を吸収して人体に有害とされている $\gamma$ 線を放出するのに対し、 $^{10}\text{B}$ は中性子吸収に際して $\gamma$ 線を放出しないのも特徴である。

また、 $^{10}\text{B}$ の濃度(天然ホウ素は約20%)を「濃縮」という操作により、90%程度にまで調整することが可能であり、用途によって使い分けができる。

$\text{B}_4\text{C}$ は他の多くの炭化物、ホウ化物と同様に難焼結性であるのが特徴の一つであり、高純度の成形物を製造する方法としては一般にホットプレス法が採られている。

#### 4. 製法と製品の使用形態

$\text{B}_4\text{C}$ の一般的な製法を表1に示す。

この中で、「無水ホウ酸の炭素還元法」が工業的に最も多く用いられる方法である。原料を電気炉等で加熱して得たインゴットを粉碎、精製、整粒して粉末状の $\text{B}_4\text{C}$ を得る。インゴットを得る段階で多量の $\text{CO}$ ガスが発生し、 $\text{B}_2\text{O}_3$ の融点および沸点がともに低いため、加熱中の揮発損失が多く $\text{B}/\text{C}$ 比が4.0からずれやすい。沸騰水型原子炉(BWR)の制御棒には、本製法で得られる天然B組成の $\text{B}_4\text{C}$ 粉末(粒)をステンレス鋼管に充填したものが使用されている(図2参照)。

表1  $\text{B}_4\text{C}$ の一般的な製法

反応プロセス	備考
1. 直接合成法 $4\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C}$	・研究的製法
2. ホウ素酸化物の還元法 (1) 無水ホウ酸の炭素還元法 $2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO}$ (2) 炭素存在化での無水ホウ酸のMg還元法 $2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{Mg} + \text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 6\text{MgO}$	・工業的製法、但し $\text{B}/\text{C}$ が4.0からずれやすい ・ $^{10}\text{B}$ 濃縮 $\text{B}_4\text{C}$ 粉末の製法に適する
3. 窒化ホウ素と炭素の反応 $4\text{BN} + \text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 2\text{N}_2$	
4. 塩化物の固相炭化 $4\text{BCl}_3 + 6\text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 12\text{HCl}$	
5. 塩化物の気相炭化 (1) $4\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 12\text{HCl}$ (2) $4\text{BCl}_3 + \text{CO} + 7\text{H}_2 \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 12\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	・炭化ホウ素膜或いは高純度微粉末の製法

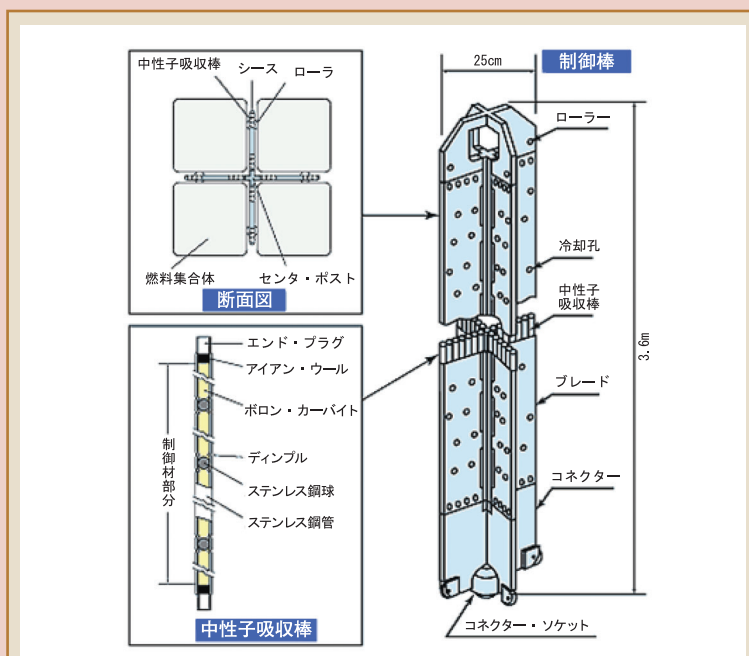


図2 沸騰水型原子炉(BWR)の制御棒

$\text{B}_4\text{C}$ (ポロンカーバイド)粉末(粒)をステンレス鋼管に充填した「中性子吸収棒」を「ブレード」に収納したもので、燃料集合体の間隙を上下する構造。(Hitachi,Ltd.Web サイト掲載の図/「制御棒の構造」より引用)

「無水ホウ酸のMg還元法」は、比較的低温で $B_4C$ が得られる方法であるが、Mgによる $B_2O_3$ の還元はいわゆるテルミット反応であり、安定に $B_4C$ を得るためには、この激しい還元反応をコントロールする必要がある。この方法は比較的成本は高いが、反応をうまくコントロールすれば反応中の揮発損失が少なく、比較的小規模で高純度の $B_4C$ が微粉末の形態で得られる。わが国で開発中の高速増殖炉(FBR)の制御材は、本製法で得られる $^{10}B$ 濃度を調整した $B_4C$ 微粉末を出発原料として、ホットプレス法で焼結した円柱状のペレットである。このペレットをステンレス被覆管に充填し、さらにそれを束ねて制御棒集合体となる(図3参照)。

### 5. 将来展望

$B_4C$ は、極めて大きな中性子吸収断面積を有する反面、その中性子吸収反応が $(n, \alpha)$ 反応であるために、生成したHeが $B_4C$ の結晶内に保持されることにより

体積膨張(スウェリング)する等の問題点がある。また、BWRの制御棒に関しては、 $B_4C$ に比べて炉内で長期間使用できる点で、ハフニウムの使用が検討されている。しかし、 $B_4C$ は他のホウ素化合物に比べて高温まで安定であり、豊富な照射データが蓄積されていることから、B/C組成比や結晶粒径を規定する等の設計段階での配慮により前述の原子炉で使用されており、それ以外に試験研究用原子炉でも制御材材料や遮蔽材料として実用化あるいは実用化が検討されている(含、黒鉛・金属・樹脂等の他材料との複合材)。

### 文献

- 1) G. V. Samsonov et al., *Fiz. Met. Metallovd. Acad. Nauk*, **3**, 309 (1956).
- 2) R. P. Elliott, "Armor Research Report", U. S. A. (1961).
- 3) 玉木昭平, セラミックス, **24**, 533-537 (1989).

[執筆者] 玉木 昭平

電気化学工業(株) 研究開発部

〒103-8338 東京都中央区日本橋室町2-1-1

\* 所属・肩書は執筆当時のものです



図3 高速増殖炉(FBR)の制御棒

高速実験炉「常陽」の炉心の一部断面を示す展示模型。六角形の燃料集合体と制御棒集合体で構成されている。燃料集合体に囲まれた部分に円柱状の $B_4C$ 焼結体を充填した被覆管を束ねた制御棒集合体が配置(中央部)されている。