

# 炭化硼素(B<sub>4</sub>C)の熱応力破壊に及ぼす 粒径と気孔率の影響

佐藤千之助\*, 車田 亮\*, 宇賀地弘和\*\*  
伊藤正彦\*\*\*, 柚原俊一\*\*\*, 池永慶章\*\*\*

(昭和60年9月6日受理)

## Influences of grain size and porosity on the thermal stress fractures of Boron Carbides

Sennosuke SATO\*, Akira KURUMADA\*, Hirokazu UGACHI\*\*,  
Masahiko ITO\*\*\*, Syun-ichi YUHARA\*\*\* and Yoshiaki IKENAGA\*\*\*

*Abstract* — This paper deals with the influences on the thermal stress crackings and the thermal diffusivities of the grain size and the porosity of Boron Carbide - B<sub>4</sub>C pellets as an absorber material of a fast breeder reactor (FBR). The grain size G and the porosity P are systematically changed in very wide manufacturing conditions. Thermal stress crackings are given by means of the water quenching and the Joule's heating methods for the disk specimens. The thermal shock resistance, the thermal shock fracture toughness, the thermal diffusivity and other properties are all expressed quantitatively by Knudsen type expression such as  $S = S_0 G^{-m} \exp(-nP)$ , at high temperature up to 1050°C; where S<sub>0</sub>, m and n are empirical constants of materials. Temperature dependences of these properties are also expressed by similar experimental formulas.

### 1. 緒 論

炭化硼素(B<sub>4</sub>C)はダイヤモンド, 等軸晶系の窒化硼素などについて硬度が大であり, 融点も高く(2450°C)<sup>(1)</sup>,

強度も大きいセラミック材である。そのため工業的には研磨材などとしても広く実用化されている。また, B中に含まれる同位元素<sup>10</sup>Bは非常に大きな中性子吸収断面積をもつため, B<sub>4</sub>Cはペレット状または粒状に加工され原子炉用の中性子吸収材料として用いられている。<sup>(1) ペ</sup>

\* 茨城大学工学部機械工学第二学科(日立市中成沢町)

Department of Mechanical Engineering II, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

\*\* 茨城大学大学院工学研究科機械工学第二専攻(日立市中成沢町)

Graduate Student, Department of Mechanical Engineering II, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

\*\*\* 動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター(茨城県大洗町)

Oarai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Oarai Ibaraki 311-13, Japan

レット状の場合はステンレス鋼被覆管に封入されてロッド状で使用されるが、その炉内における中性子吸収により著しく発熱し、しばしば熱応力破壊を生ずる。<sup>(2)</sup> このことは $B_4C$ ペレットのスイリングと相俟って被覆管に対して局所的な機械的相互作用を及ぼし、被覆管の異常変形や破損を引き起こし、冷却材中に $B_4C$ の破片が放出される可能性を生ずる。そのため、中性子吸収材の長寿命化を計る場合には、 $B_4C$ ペレットのスイリング評価に加えて、その熱応力破壊の挙動の解明が要求されている。

本研究はFBR用の $B_4C$ ペレットの粒径および気孔率が耐熱衝撃性に及ぼす影響を系統的に検討するため、7種類の試料円板に対し、急冷強度測定法および熱衝撃強度<sup>(3)</sup>ならびに熱衝撃破壊靱性<sup>(4)</sup>の測定法により室温から1200°Cに至るこれら試料の機械的ならびに熱的物性の定量的な総合評価を行なったものである。これにより $B_4C$ 中性子吸収材ペレットの最適仕様の決定に資することを目的としたものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 $B_4C$ 試料

本研究に用いた試料は電気化学工業においてホットプレス法により製造されたものである。ホットプレス法は黒鉛の型を用い、2050°C前後で200~250 kg/cm<sup>2</sup>に20~30分間加圧保持して製造するものである。<sup>(1)</sup>

Table 1は本研究にて用いた粒径および気孔率の異なる7種類の $B_4C$ 試料円板の物性値を示したものである。これには現用のFBR用中性子吸収材料で気孔率が6~14%と比較的小さな高密度材料も含まれている。

Table 1 Physical properties of  $B_4C$ -pelet.

(G-TD)	(5-77)	(5-83)	(5-90)	(5-98)	(10-90)	(20-90)	(30-90)
Grain size G ( $\mu\text{m}$ )	5	5	5	5	10	20	30
Theo. density TD (%)	77	83	90	98	90	90	90
Porosity P (%)	23	17	10	2	10	10	10
Density $\gamma$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.94	2.10	2.27	2.46	2.26	2.25	2.23
Young's modu. E (GPa)	197	252	313	412	296	288	285
Poisson's ratio $\nu$	0.162	0.154	0.157	0.152	0.163	0.159	0.157

G-TD; Grain size ( $\mu\text{m}$ )-Theo. density (%)

本研究に用いた試料は直径12.6 mm $\pm$ 0.1 mmの $B_4C$ ペレットからダイヤモンドカッターにより厚さ1.26 mm(直

径に対して約0.1)の薄円板に切断したものである。なお、この円板の熱衝撃破壊靱性測定のための緑スリットはまず薄刃のダイヤモンドカッター(厚さ0.5 mm)により加工し、ついで薄刃かみそりとダイヤモンドペーストを用いて超音波加工機により深さ比は $C/R=0.25$ 、スリット先端の曲率半径は粒径に近い20  $\mu\text{m}$ 以下に加工した。

### 2.2 実験方法

#### (1) 急冷強度測定

試料円板は急冷に際し外周部の局所的熱伝達の変化を避けるため、その外周を黒鉛製リング状治具(外径40 mm内径12.6 mm, 厚さ1.26 mm)で保持して横型管状炉内で所定の温度まで昇温し、数分間保持したのち炉を急傾斜させ円板を保持具ごと回転落下させ水槽内に投入急冷させる。この際、試料円板は加熱温度と水温との差、冷却温度差 $T_d$ (temperature difference)の熱衝撃を受け損傷を生ずる。ついでこれら円板に1/8インチの鋼球圧子による円板曲げ試験を行い、曲げ強度 $\sigma_b$ を測定し $T_d$ の影響を評価する。特にこの円板曲げ試験法は(本研究のために開発したもので)従来の方法に比べ、圧子の接触圧分布、支持外周縁および破壊の確率を考慮した点に特徴がある。以下、この曲げ強度試験法の要領を述べる。

#### (2) 円板曲げ強度試験

従来の円板の曲げ問題は、たとえば荷重点の接触部が単純な集中荷重や等分布荷重の場合として取り扱われ、また円板外周が支点にされているものがほとんどで、これでは、現実的な支持が困難で、支点外周縁の影響も不明瞭である。本研究において直径2Rと厚さtの比が10:1の円板の0.9 $\times$ 2Rの位置を支持し、Hertzの接触圧分布を考慮した円板の応力分布の有限要素法解析を行った。要素分割は720個に要素分割し、接触幅比の種々の場合について計算した。Fig. 1は円板の曲げの計算条件を示す。Fig. 2は円板下面の円周方向応力 $\sigma_\theta$ の分布を示す。円板中心の最大円周方向応力 $\sigma_{\theta\text{max}}$ は各接触幅比についてFig. 1の応力分布のLagrange補間法により算出した。これから $\sigma_{\theta\text{max}}$ のChevishev多項式近似法により次式の $P/Rt=1$ の規準荷重に対する $\sigma_{\theta\text{max}}$ の多項近似式を得た。

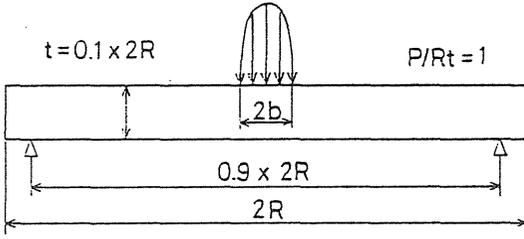


Fig. 1 Stress distribution subjected to Hertzian compressive loading at the center of the disk.

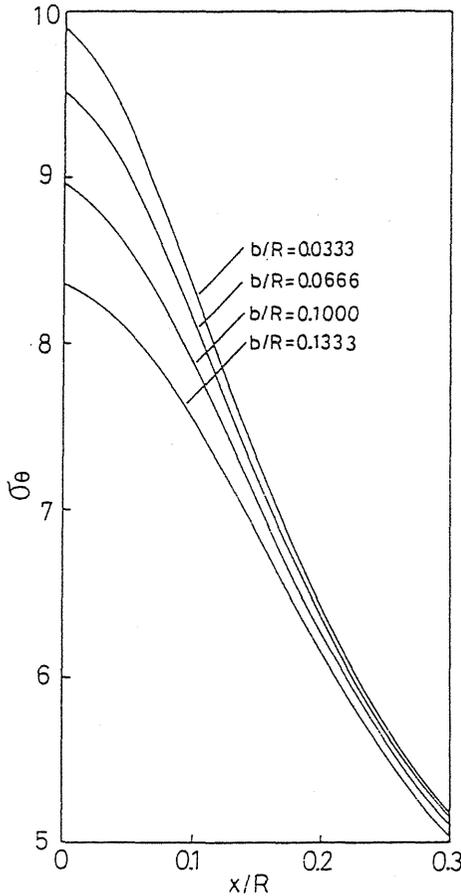


Fig. 2 Circumferential stress distributions in the disk.

$$[\sigma_{\theta \max}]_1 = 9.9864 + 1.0112 \left(\frac{b}{R}\right) - 164.2 \left(\frac{b}{R}\right)^2 + 540.6 \left(\frac{b}{R}\right)^3 - 436 \left(\frac{b}{R}\right)^4 \quad (1)$$

曲げ強度は  $\sigma_b$  は次式から計算される。

$$\sigma_b = [\sigma_{\theta \max}]_1 \cdot P/Rt \quad (2)$$

2 a の円板の外周を支点とし、半径 b なる領域に等分布荷重 P が作用する場合の円板の中心部下面の円周応力  $\sigma_{\theta \max}$  は

$$\sigma_{\theta \max} = \frac{3Pb^2}{8t^2} \left\{ 4(1+\nu) \ln \frac{a}{b} + 4 - (1-\nu) \frac{b^2}{a^2} \right\} \quad (3)$$

ここで  $a = 0.9R$  とし、上式を  $P/Rt = 1$  で基準化すれば

$$P/Rt = P \pi b^2 \times 0.9 / at \quad (4)$$

$$[\sigma'_{\theta \max}]_1 = \frac{3a}{7.2 \pi} \left\{ 4(1+\nu) \ln \frac{a}{b} + 4 - (1-\nu) \frac{b^2}{a^2} \right\} \quad (5)$$

(5)式に  $b/R = 0.05$ ,  $a/t = 4.5$ ,  $\nu = 0.2$  および  $a/b = 18$  を代入すると 10.666 になる。また(1)式に  $b/R = 0.05$  を代入すると 9.69 になる。すなわち支店を直径とし等分布荷重による場合は約10%ほど大きな値を与え、支店外周の影響が無視できないことを示している。

試料円板の中央に圧縮荷重を加えるときの応力は円板中央部の上、下面が最大で外周では小さく、その分布に大きな変化がある。Weibull の確率論に従って単軸引張強度との対応について考察する。

円板内の垂直応力  $\sigma_r$ ,  $\sigma_{\theta}$ ,  $\sigma_z$  のうち、 $\sigma_z$  はほとんど圧縮応力となるので  $\sigma_r$ ,  $\sigma_{\theta}$  の二軸応力場として考える。試料円板の有限要素の i 番目の要素の応力を  $S_{i1}$ ,  $S_{i2}$  とし、

$$S_{i1} = \sigma_{\theta}, S_{i2} = \sigma_r \quad (6)$$

とする。円板下面の最大主応力を  $\sigma_{\theta \max}$  とし、

$$u_{i1} = S_{i1} / \sigma_{\theta \max}, u_{i2} = S_{i2} / \sigma_{\theta \max} \quad (7)$$

とおくと、この要素の二軸応力破壊の危険度  $R_{(2)}$  は

$$R_{(2);i} = C \alpha V_i (S_{i1}^m + S_{i2}^m) = C \alpha V_i (u_{i1}^m + u_{i2}^m) \cdot \sigma_{\theta \max}^m \quad (8)$$

ここに C は欠陥き裂の密度、 $\alpha$  と m は Weibull の係数で、m は均一性係数とも呼ばれる。

円板全体の破壊の危険度は

$$R_{(2)} = \sum_i C \alpha V_i (\mu_{i1}^m + \mu_{i2}^m) \cdot \sigma_{\theta \max}^m \quad (9)$$

円板の体積  $V$  とそのテスト部が同体積の一軸引張試験の強度を  $S_t$  とすると、円板の曲げ強度  $S_b$  は

$$\sum_i C \alpha V_i (\mu_{i1}^m + \mu_{i2}^m) S_b^m = V S_t^m \quad (10)$$

それゆえ  $S_b$  と  $S_t$  の比は

$$S_b / S_t = \left\{ \frac{\nu}{\sum V_i (\mu_{i1}^m) + (\mu_{i2}^m)} \right\}^{1/m} \quad (11)$$

$m$  の種々の値に対する上式の計算結果を Fig. 3 に示す。

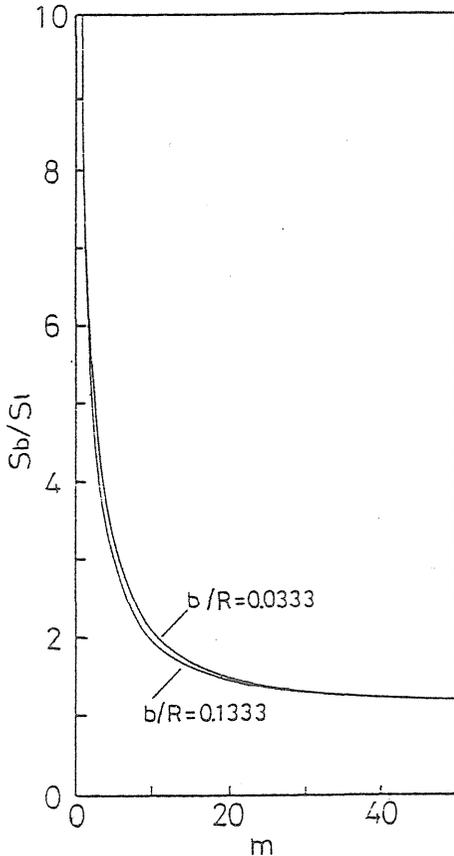


Fig. 3 Ratio of bending strength of the disk and tensile strength as a function of the homogeneity factor.

試料円板の寸法が  $V_1, V_2$  と異なる場合の曲げ強度の比は次式で表わされる。

$$S_{b1}/S_{b2} = \left\{ \frac{\sum V_{i2} (\mu_{i1}^m + \mu_{i2}^m)_2}{\sum V_{i1} (\mu_{i1}^m + \mu_{i2}^m)_1} \right\}^{1/m} = \frac{(S_b/S_t)_2}{(S_b/S_t)_1} \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{1/m} \quad (12)$$

(3) 熱衝撃強度

$B_4C$  ペレットはFBR内において著しい中性子吸収発熱によりその内部が高温、その外面は被覆管を介してナトリウム冷却材により冷却されるため比較的低温の状態にある。それゆえ、熱応力はその内部が圧縮応力場にその外面が引張応力場にある。このような応力場の正確なシミュレーションは容易ではないが、二次元的に見れば円板の中心部の円形領域を局部的に加熱した場合の応力場に近似できる。

円板の中心部の円形領域を局部的に加熱した場合の非定常熱応力問題はRiney<sup>(5)</sup>によって解析されている。これによると、半径  $R$  の円板の中心部  $0 \leq r \leq a$  に単位体積、単位時間に発熱量  $q$  の加熱を受ける円板の応力は初期温度ゼロ、外側境界断熱の条件において円周方向の熱応力  $\sigma_{\theta}$  のみを示すと次式のようになる。

$$\frac{\sigma_{\theta}}{E \alpha Q_0} = 2 \left( \frac{a}{R} \right) \sum_1 \left[ J_1(m_1 r / R) \frac{R}{m_1 r} J_0(m_1 r / R) \times \frac{J_1(m_1 a / R)}{m_1^3 (J_0(m_1))^2} \left[ 1 - \exp(-\tau m_1^2) \right] \right] \quad (14)$$

ここに、

$$Q_0 = q R^2 / k, \quad \tau = \kappa t / R^2$$

ここで  $E, \alpha$  および  $k$  はそれぞれ材料の縦弾性係数、熱膨張係数および熱伝導率、 $\tau$  は無次元時間、 $\kappa$  は熱拡散率、 $t$  は時間、 $m_1$  は一次第一種ベッセル関数  $J_1(r) = 0$  の正根  $\Sigma$  はこの正根の総和を示す。

上式は  $\tau \geq 0.25$  では加熱半径比  $a/R$  によって定まる特定の最大応力に収れんする。この最大値は特性無次元熱応力  $S_*$  と定義され、次式で表わす。

$$S_* = \sigma_{\theta \max} / E \alpha Q_0 \quad (15)$$

$S_*$  は本研究の  $a/R = 0.2$  の場合、 $S_* = 5.213 \times 10^{-2}$  である。いま、円板の中心部を  $W$  なる電力により急加熱を行ない、 $\tau \leq 0.25$  において円板の外縁部に生ずる  $q_{\max}$  がその材料の引張強度  $\sigma_t$  に達して破壊を生ずる限界の電力値  $W$  を測定すれば、熱衝撃に関与する機械的ならびに

熱的物性値を一括した熱衝撃強度  $\Delta$  が次式により決定される。<sup>(3)</sup>

$$\Delta = \sigma_1 k / E \alpha = S_* \beta W / \pi h (a/R)^2, \quad (W/mm) \quad (16)$$

ここで  $\beta$  は加熱効率であり,  $h$  は試料円板の厚さである。

(4) 熱衝撃破壊靱性

試料円板に予め長さ  $C$  なる縁スリットを加工し, その円板に対して前項と同様にその中心部に熱衝撃を加え, スリット先端の応力拡大係数がその材料の破壊靱性値  $K_{Ic}$  に達したとき, き裂が伝播する限界の電力値  $W$  を測定した。これにより, (熱衝撃と破壊靱性が関与する物性を示す) 熱衝撃破壊靱性  $\Delta$  は次式から決定される。

$$\begin{aligned} \beta &= K_{Ic} k / E \alpha = F_1 \sqrt{\pi c} \beta W / \pi h (a/R)^2, \\ & \quad (W/mm^{1/2}) \end{aligned} \quad (17)$$

ここに  $K_{Ic}$  はモード I の破壊靱性値,  $F_1$  は縁スリットを有する円板に(13)式で示される熱応力が生ずる場合の縁スリット先端の無次元応力拡大係数で, (17)式は佐藤と淡路らにより, 熱応力分布の(13)式を7次の多項式近似を行ない, Tweed と Rooke<sup>(6)</sup>の方法を一般化する解析を行なって得られたものである。<sup>(4)</sup>

なお本研究におけるジュール加熱半径比  $a/R = 0.2$ , スリット寸法比  $c/R = 0.25$  の場合は  $F_1 = 0.00701$  である。

(5) 熱拡散率

前項の熱衝撃強度および熱衝撃破壊靱性の測定は,  $\tau \geq 0.25$  に対応する時間  $t_*$  の間ステップ状にジュール加熱を継続する必要がある。この加熱時間の決定には熱拡散率  $\kappa$  の値が必要である。熱拡散率  $\kappa$  は熱衝撃試験と同じ装置を用い, 熱電対の指示をオシログラフに導き, 中心加熱開始後外周付近のある半径位置での温度上昇に至る時間  $t$  を測定することにより, 次式によって決定される。<sup>(7)</sup>

$$\kappa = \tau_* R^2 / t \quad (18)$$

ここに  $\tau_*$  は特性無次元熱拡散時間で熱電対の取り付け半径位置  $r/R = 1.00$ , 加熱半径比  $a/R = 0.2$  の場合は 0.1169 である。上式から  $\kappa$  が定まると, 加熱時間  $t_*$  は次式によって決定される。<sup>(8)</sup>

$$t_* = 0.25 R^2 / \kappa \quad (19)$$

加熱時間の多少の不確か性は  $\tau = 0.25$  付近における温度分布の形がほぼ一定になるため, 熱応力分布に対して

ほとんど影響しない。また本研究の方法により求めた, いくつかの金属性試料円板の熱拡散率  $\kappa$  の値は既知のデータとほぼ一致することが確かめられている。

熱拡散率の測定のための試料には, 熱衝撃強度の際と同様の試料を用い, 電力値は破壊しない範囲で設定した。しかしながら  $\Delta$  試験のように比較的低い電力値で実験を行う場合, 室温においては試料の電気抵抗が大き過ぎるため, 加熱の開始に対し, 試料に与えられる電力や電流の応答が悪くなる傾向が見られた。このように室温では加熱部の温度上昇につれて電気抵抗が著しく変化する可能性があり, 電力値を低く設定して正確な実験値を得ることが困難である。そのため  $\Delta$  試験では室温の代わりに 200°C のデータを用い, 電力値が高い  $\Delta$  試験では支障がないので室温 (20°C) を用いた。また 1200°C では熱電対 (CA-0.05 mm  $\phi$ ) の連続使用に支障のおそれがあるので 1050°C にて実験を行った。

2.3 高温熱衝撃試験装置

Fig. 4 は本研究で用いた高温熱衝撃試験装置の高温炉の断面図を示したものである。図において①は試料円板

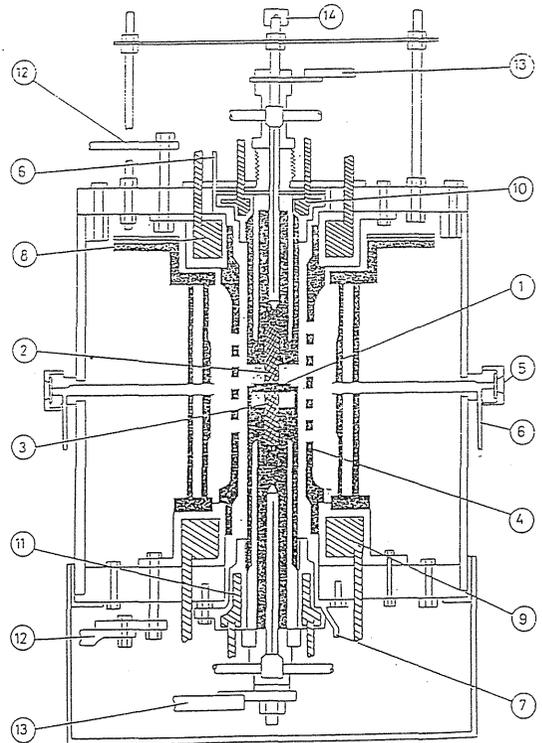


Fig. 4 Vertical section of the high temperature thermal shock testing apparatus.

②および③は上下のジュール加熱用黒鉛電極、④はコイル状黒鉛ヒータで最高約 2800℃まで昇温できる。⑤は温度測定孔であるが、本研究では熱電対を試料の台座に取り付け、直接試料の温度を測定した。⑥および⑦は炉内の雰囲気を不活性ガス（窒素ガス）化するためのガスの導入口および排出口である。炉内は高温になるため、⑧、⑨および⑩、⑪の水冷回路によりヒータおよびベローズがそれぞれ冷却されている。⑫はヒータ加熱のための電源端子で、⑬はジュール加熱用電源端子で電流および電力トランスジューサを介して加熱電源に接続される。⑭は弾性ビームに支持されたプッシュロッドでこれを押すことにより上部電極②を短路させ通電加熱をすることができる。

#### 2.4 破壊強度に及ぼす粒径および気孔率の関係式

多結晶セラミックスの粒径  $G$  や気孔率  $P$  の影響に関しては、いくつかの研究が発表されている。金属やセラミックス材料の強度と結晶粒径の関係は Petch<sup>(9)</sup> の式によって表わされることはよく知られている。しかしながら、 $B_4C$  などの多孔質成形体の場合のデータは、Petch の式における  $G$  の指数 ( $-0.5$ ) とは明らかに異なり、かなり小さくなる。また本研究においては、粒径  $G$  に加えて気孔率  $P$  の影響も合わせて考慮するものとし、一般化した粒度  $G$  の式、

$$S_f = S_0' G^{-m} \quad (20)$$

と Ryshkeswitch<sup>(10)</sup> と Duckworth<sup>(11)</sup> の気孔率の式、

$$S_f = S_0'' \exp(-np) \quad (21)$$

とを組合わせた Knudsen<sup>(12)</sup> の式、

$$S_f = S_0 G^{-m} \exp(-np) \quad (22)$$

を用いることにする。ここで  $S_f$  は破壊強度、 $S_0$  は気孔率 0 に対する強度、 $m$  および  $n$  は定数である。本研究においては破壊強度のみならず熱衝撃強度などの他の物性もこの形式の実験式で整理した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ヤング率およびポアソン比

ヤング率  $E$  およびポアソン比  $\nu$  は  $B_4C$  ペレットにひずみゲージを貼り、圧縮荷重を加えて荷重方向およびそれに垂直方向のひずみを測定することにより算出した。

本研究における  $E$  および  $\nu$  のデータは前述の Knudsen の式によって次のように整理できる。

$$E = 489 G^{-0.059} \exp(-3.51P), GP_a \quad (23)$$

$$\nu = 0.151 G^{0.011} \exp(0.25P) \quad (24)$$

ここで  $G$  および  $P$  は粒径 ( $\mu m$ ) および気孔率である。これによれば、 $E$  は  $G$  が大きくなると僅かながら減少する。また  $E$  は  $P$  が大きくなると減少し、 $E$  の変化は  $G$  よりも  $P$  に強く依存することが分かる。 $\nu$  は  $G$  の影響が小さく、 $P$  の影響も小さい。また実験によって得られた  $\nu$  は約 0.15 で、金属材料が 0.25 ~ 0.33 程度の値を示すのに比べて小さいが、これは  $B_4C$  が多孔質成形体であり荷重方向のひずみのかかなりの割合が空隙により吸収され、荷重に垂直な方向のひずみの増加が小さいことを意味していると考えられる。 $(B_4C$  は粒子状では研摩剤に用いられるほど高硬度材料であるため、ペレットに成形された後は粒子自身の弾性変形よりも粒子間の空隙の変形の割合が大きいと推察される。)

#### 3.2 ビッカース硬度

ビッカース硬度  $H_v$  と粒径  $G$  および気孔率  $P$  の関係は次式のように整理された。

$$H_v = 3612 G^{-0.209} \exp(-6.00P) \quad (25)$$

$H_v$  は前述のヤング率の結果と同様に  $G$  が大きくなると減少し、 $P$  が大きくなるとかなり急激に減少する傾向を示す。 $B_4C$  ペレットの硬度は  $B_4C$  粒子自身の硬度ではなく、実際には粒子間の空隙も含めて生じたくぼみの大きさを測定していると考えられる。したがって  $H_v$  の値は  $G$  および  $P$  によって支配される空隙の大きさおよび数に依存するものと考えられる。

#### 3.3 急冷強度測定法による耐熱衝撃性

多孔質成形体は金属材料などと同様に温度の上昇に伴い熱膨張を起すが、本研究で用いた  $B_4C$  ペレットはホットプレス法に伴う残留応力が温度上昇と共に減少する傾向にあると考えられる。高温から水槽内にて室温程度に急冷された試料は急激に収縮するが、その際に試料内部に発生するエネルギーの許容範囲内であれば急冷の前後で試料の機械的強度の劣化は小さいが、急冷の際の温度差がある限界以上に大きくなると、内部エネルギーが試料の弾性エネルギーの許容範囲を越え、微視的または巨

視的破損を生じ機械的強度は急激に劣化する。

Fig.5 は冷却温度差  $T_d$  と円板曲げ強度  $\sigma_b$  との関係を示すものである。これによれば  $T_d \div 300 \sim 400^\circ\text{C}$  程度で  $\sigma_b$  の急激な劣化, 減少が見られる。また, 試料の弾性エネルギーの許容範囲は試料内の空隙の大きさや数に大きく影響されるものと考えられ, 粒径および気孔率の違いによって変化すると考えられる。急冷による  $\sigma_b$  の急激な劣化の起こる温度差  $T_d$  は粒径  $G$  および気孔率  $P$  が大きくなると大きくなり, 次式のように整理された。

$$T_d = 219 G^{0.0544} \exp(1.99P), \text{ }^\circ\text{C} \quad (26)$$

これによると  $T_d$  は  $G$  および  $P$  の影響が比較的小さいが,  $G$  および  $P$  の増大に伴い, 収縮によるエネルギーを収容する空隙の大きさおよび数は増大すると考えられ, 先に述べた理論と一致する。また急激な劣化を生ずる温度差以上での  $\sigma_b$  の低下の度合は粒径および気孔率が大きくなると小さくなる傾向を示した。B<sub>4</sub>C 試料の急冷による劣化は円板表面では引張り, 内部では圧縮応力を生ずるため, 冷却面に直角方向のき裂を生じ易いであろう。Fig.5 からみて  $P$  および  $G$  が大きく, ヤング率  $E$  が小さい材料ほど  $T_d$  が高く, 急冷の前後における  $\sigma_b$  の劣化の度合が小さいことが分かる。

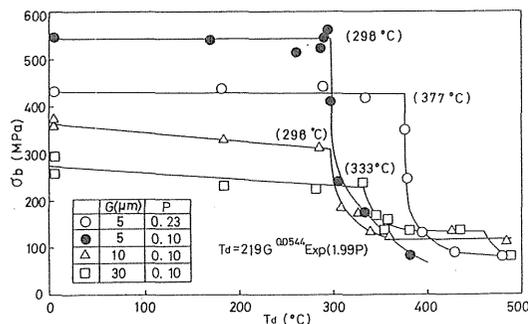


Fig. 5 Changes of fractures strength of B<sub>4</sub>C-pellet subjected to thermal shock at various quenching temperature differences.

### 3.4 熱拡散率

Fig.6 はB<sub>4</sub>C 試料の室温, 400°C, 800°Cおよび1200°Cにおける熱拡散率  $\kappa$  の値を示したものである。図中, 実線は本研究における実験式(27)を表わし, データの範囲を付記した。また破線, 一点鎖線および二点鎖線はMahaginら<sup>(13)</sup>のレーザー・フラッシュ法による実験式を組み合わせ変形した実験式(28)を表わす。

$$\kappa = 20.9 G^{-0.127} \exp(-0.780P - 2.21 \times 10^{-3}T$$

$$+ 7.15 \times 10^{-7} T^2), \text{ mm}^2/\text{sec} \quad (27)$$

$$\kappa = (1-P) / \{100(1+P)(1.76 + 0.0269T)\}, \text{ mm}^2/\text{sec} \quad (28)$$

ここで  $G$  および  $T$  の単位はそれぞれ粒径 ( $\mu\text{m}$ ) および絶対温度 (K) である(28)式は粒径  $G = 5 \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲で昨年行った同様な実験の結果<sup>(14)</sup>とよく一致するものであるが, 昨年の試料は  $G$  および  $P$  を単独に変化させたものではなく実際には  $\kappa$  は  $G$  および  $P$  の相互の影響を受ける傾向があるため, (28)式における整理法は修正を要するものと考えられる。本研究のデータによれば  $\kappa$  は  $G$  および  $P$  が大きくなると減少する傾向を示した。これは  $G$  および  $P$  の増大に伴い熱伝導の障害となる空隙が増加するためと考えられる。また  $\kappa$  は温度上昇すると減少しその度合は次第にゆるやかになっている。これは高温になるにつれ熱伝導を支配する原子の弾性振動<sup>(13)</sup>の伝達が阻害される傾向があるためと考えられよう。

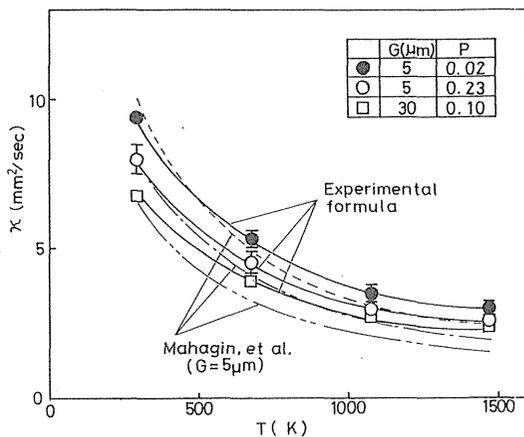


Fig. 6 Thermal diffusivity of B<sub>4</sub>C-disk at different temperatures.

以上の結果より求めた  $\kappa$  より(19)式を用いて熱衝撃試験に必要な加熱時間  $t_*$  が合理的に定められる。 $t_*$  は実験における誤差および余裕を考慮して室温, 200°C, 800°Cおよび1050°Cでそれぞれ  $t_* = 2, 3.5, 5, 7 \text{ sec}$  とした。

### 3.5 熱衝撃強度および熱衝撃破壊靱性

#### (1) 加熱効率

熱衝撃試験において円板試験片の上面および下面の接触抵抗による発熱量はその試料円板と電極との接触痕の

状態がほぼ同程度なのでその発熱量の半分が試料に供給されるものと考えられる。いま、種々の電流に対して円板試料の上下面の状況に対応するよう上・下電極を接触させた場合の電力 $W$ 。および試料円板を含めた実験状態での電力 $W_0$ を測定することにより、本研究における加熱効率 $\beta$ は近似的に次式で定められる。

$$\beta = (W - W_0) / W \quad (29)$$

$\beta$ は温度ならびに電流値によりかなり大きく変化し、温度上昇につれて増大する傾向がある。これは試料温度がほぼ一定であるとする、雰囲気温度が高くなると熱伝導による熱の損失が少なくなるためと考えられる。

### (2) 熱衝撃強度

Fig. 7 は気孔率 $P = 0.1$ 一定の場合の熱衝撃強度 $\Delta$ と粒度 $G$ の関係を示し、Fig. 8 は粒径 $G = 5 \mu\text{m}$ 一定の場合の $\Delta$ と $P$ の関係を示したものである。図中、一点鎖線、実線および破線はそれぞれ炉内温度 $T = 20^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ および $1050^\circ\text{C}$ における実験式(30)の値を示すもので、実験値はよく満足する。図中のデータの範囲は各粒径に対する実験式の値に対して、本研究の $W_0$ より求めた $\Delta$ の差異の程度を示すものである。また本研究における $\Delta$ の実験値はKnudsenの式に温度による補正を行い、次式のように整理した。

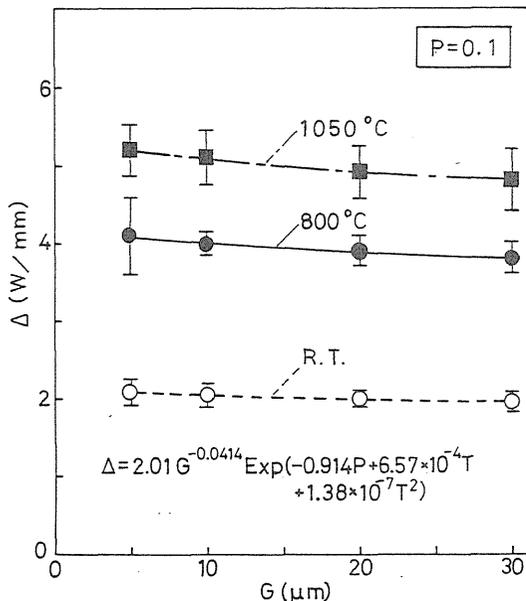


Fig. 7 Thermal shock resistance of  $B_4C$ -disk as a function of grain size.

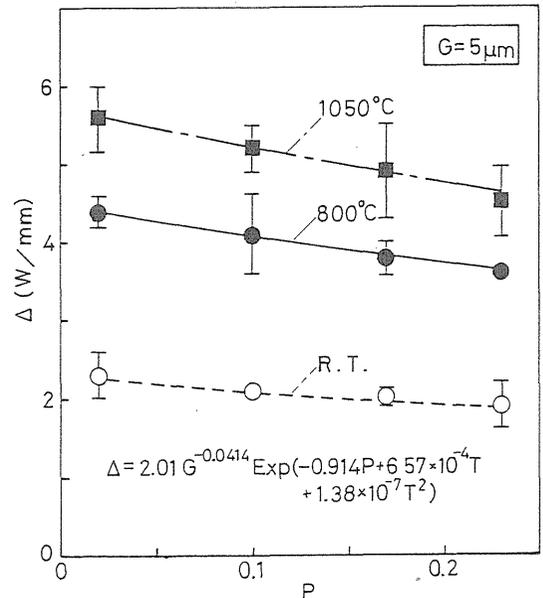


Fig. 8 Thermal shock resistance of  $B_4C$ -disk as a function of porosity.

$$\Delta = 2.01 G^{-0.0414} \exp(-0.914P + 6.57 \times 10^{-4} T + 1.38 \times 10^{-7} T^2), W/mm \quad (30)$$

ここで $T$ は絶対温度である。これによると $\Delta$ は $G$ および $P$ が大きくなると幾分低下する傾向が認められる。熱衝撃破壊は熱衝撃により生じた熱ひずみとその材料の収容できる全ひずみの量を超過したときに起こると考えられる。したがって $G$ および $P$ が増大すると試料のひずみ収容能力が増すと考えられるが、実際には $G$ および $P$ の増大に伴い粒子間の空隙等の欠陥が増加しき裂の発生によって破壊し易くなり、 $\Delta$ の値が低下するものと考えられる。

また $\Delta$ は温度の上昇に伴い増大する傾向を示した。これは本研究に用いた $B_4C$ ペレットはホットプレス法で製造されたものであり、温度が上昇すると機械的強度が低下し、ヤング率 $E$ が低下すること、熱膨脹によって試料内部の残留応力が小さくなる傾向があるためと考えられ、昨年本研究室で行った常圧焼結法で製造されたペレットの実験結果とは異なる傾向を示した。<sup>(14)</sup>

### (3) 熱衝撃破壊靱性

Fig. 9 は気孔率 $P = 0.1$ 一定とした場合の熱衝撃破壊靱性 $\rho$ と粒径 $G$ との関係を示し、Fig. 10 は粒径 $G = \mu\text{m}$ 一定の場合の $\rho$ と $P$ の関係を示したものである。これら

$$\begin{aligned} \nabla = & 4.25G^{0.105} \exp(-1.11P + 3.95 \times 10^{-4}T \\ & - 9.82 \times 10^{-8}T^2) \text{ W/mm}^{1/2} \end{aligned} \quad (3)$$

熱応力き裂は試料円板の縁スリットから発生し、フィラーの粒界に沿い組織中に存在する空隙等の欠陥を縫うよ

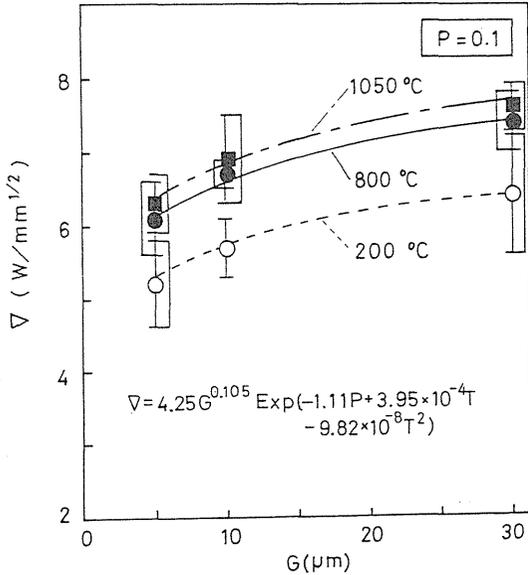


Fig. 9 Thermal shock fracture toughness of B<sub>4</sub>C-disk as a function of grain size.

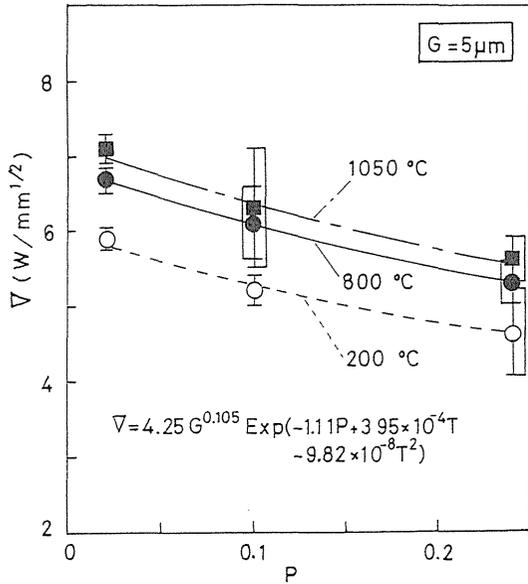


Fig.10 Thermal shock fracture toughness of B<sub>4</sub>C-disk as a function of porosity.

うに進展することが知られているが、Gが大きくなると空隙は大きくなるが、大きな粒子の存在がき裂の伝播を妨げると考えられ、 $\nabla$ は大きくなるものと推察される。この $\nabla$ に及ぼすGの影響は $\Delta$ の場合とは逆にGが大きくなると $\nabla$ も増大する。また、Pの増大に伴い空隙は増加しき裂は伝播し易くなり $\nabla$ は減少すると考えられる。

また $\nabla$ は $\Delta$ と同様に温度の上昇につれて増大する傾向を示したが、その度合は実験式(3)から分かるように $\Delta$ の場合よりも小さい。熱応力破壊は空隙間に起こる微小な初期き裂の発生とその伝播の難易に依存すると考えられるが、温度の上昇によって残留応力は小さくなり初期き裂は発生し難くなる。しかしき裂の伝播に関しては温度の影響が小さいと考えられる。

### 3.6 水冷法による急冷強度と熱衝撃強度 $\Delta$ の比較

水冷法による急冷熱衝撃試験はB<sub>4</sub>C試料円板の軸方向まがり板厚方向に対して与えられ、ジュール加熱による熱衝撃強度 $\Delta$ の試験はB<sub>4</sub>Cペレットの半径方向に対して与えられる。また急冷による強度の遷移温度差は単なる温度差を示すものであるが、ジュール加熱による熱衝撃強度 $\Delta$ は単位間隔を破壊することなく通過しうる電力または熱流の速度を示すもので、物理的意義が異なる。したがって双方の耐熱衝撃性のデータは単純に比較することが困難である。しかし、水冷法の場合の遷移温度差 $T_d$ と $\Delta$ 試験における雰囲気温度との関係の考察を試みる。Fig. 11は $T_d$ と $\Delta/k$ の関係を示したものである。ここに $k = \kappa\rho \cdot C_p$ なる関係から、本研究の熱拡散率 $\kappa$ と、

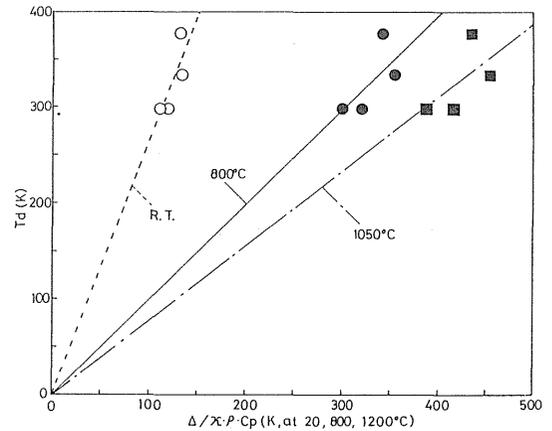


Fig.11 Correspondences between temperature differences in the thermal shock by water quenching and calculated values by the thermal shock resistance testing.

熱膨脹による補正を加えた密度 $\rho$ および $\rho = 2.4 \text{ g/m}^3$ における比熱 $C_p$ を用い、雰囲気温度 ( $\rho$ および $C_p$ は試料温度) がそれぞれ $20^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$ の場合について $\Delta/\kappa \cdot \rho \cdot C_p$ を計算した。この図から $T_d$ と $\Delta/\kappa \cdot \rho \cdot C_p$ の間に比例関係を仮定すると次式のようになる。

$$T_d = 2.64 \Delta/\kappa \cdot \rho \cdot C_p \text{ (K; at } 20^\circ\text{C)} \quad (32-1)$$

$$T_d = 0.99 \Delta/\kappa \cdot \rho \cdot C_p \text{ (K; at } 800^\circ\text{C)} \quad (32-2)$$

$$T_d = 0.77 \Delta/\kappa \cdot \rho \cdot C_p \text{ (K; at } 1050^\circ\text{C)} \quad (32-3)$$

上式から $800^\circ\text{C}$ 付近で $T_d$ と $\Delta/\kappa \cdot \rho \cdot C_p$ はよい一致をしていることがわかる。遷移温度差 $T_d$ から熱衝撃強度 $\Delta$ を推定する場合、雰囲気温度が $20^\circ\text{C}$ の場合は $\Delta$ 値を大きく見積る可能性がある。

#### 4. 結 論

本研究は高速増残炉 (FBR) 吸収材料用炭化硼素( $B_4C$ )ペレットが炉内において中性子吸収により著しく発熱し熱応力破壊を生じ易いことに注目し、粒径 $G$ および気孔率 $P$ の異なる7種類の $B_4C$ 試料に対してヤング率 $E$ , ポアソン比 $\nu$ およびビッカース硬さ $H_v$ などの機械的性質の測定, 急冷熱衝撃による強度の遷移温度 $T_d$ , 熱拡散率 $\kappa$ , 熱衝撃強度 $\Delta$ および熱衝撃破壊靱性 $r$ を測定して熱応力破壊に及ぼす粒径 $G$ および気孔率 $P$ の影響と温度依存性の定量的な評価を試みたものである。本研究の測定結果は次のように評価される。

- (1) 室温におけるヤング率 $E$ およびビッカース硬さ $H_v$ は $G$ および $P$ が増大するに従って減少する。ポアソン比は $\nu$ は $G$ および $P$ に関係なくほぼ一定である。
- (2) 急冷熱衝撃を与えた試料円板の曲げ試験による, 劣化を生ずる遷移温度差 $T_d$ は $G$ および $P$ が増大するに従って上昇する。しかし, 劣化していない試料の曲げ強度 $\sigma_b$ は $G$ および $P$ が増大するに従って減少する。劣化の前後の $\sigma_b$ の差は $G$ および $P$ が増大すると減少する傾向を示す。本実験に関連して円板の曲げ試験法における周辺支持領域の影響を含めた精密な曲げ強度の計算式を与えた。
- (3) 熱拡散率 $\kappa$ は $G$ および $P$ が増大するに従って減少し, 温度の上昇に対しても減少する傾向を示す。
- (4) 熱衝撃強度 $\Delta$ は熱拡散率 $\kappa$ と同様に $G$ および $P$ が減少するに従って増大するが,  $1050^\circ\text{C}$ までの温度の上昇に従って増大する傾向を示す。
- (5) 熱衝撃破壊靱性 $r$ は $G$ が増加するに従って増大し,  $P$ が増加すると減少する傾向を示す。また温度の上昇に対しては $r$ は増大する傾向を示したが, その温度依存性は熱衝撃強度 $\Delta$ の場合よりも小さい。
- (6) 急冷法による熱衝撃の遷移温度差 $T_d$ と熱衝撃強度 $\Delta$ との比較は物理的な内容が異なるので単純ではないが,  $\Delta$ を熱伝導率で除した $\Delta/\kappa \cdot \rho \cdot C_p$ (K; 熱拡散率,  $\rho$ ; 密度,  $C_p$ ; 比熱)は急冷法の $T_d$ と同次元で, 両者の間に比例関係が見い出された。しかし,  $T_d$ と $\Delta$ 試験の雰囲気温度との間では明確な関係が見い出されなかった。
- (7)  $B_4C$ の熱応力破壊に及ぼす粒径 $G$ の影響としては熱衝撃強度 $\Delta$ と熱衝撃破壊靱性 $r$ の間に本実験の範囲では相反する傾向があり,  $\Delta$ は $G$ が小さい方が,  $r$ は $G$ が大なる方がよい。また気孔率 $P$ は $\Delta$ ,  $r$ ともに $P$ が小さい方がよい。本実験の範囲からは, 熱衝撃に対する $\Delta$ と $r$ を最大ならしめるような粒径 $G$ と気孔率 $P$ の最適条件を見出すことはできない。しかし, 一般に熱応力破壊を生じ難い $B_4C$ セラミックスとしては, 機能的にみてピーク応力がなく, 定常的な熱応力が主なる場合は $\Delta$ の特性のよい $G$ が比較的小さい場合がよく, ピーク応力があり非定常的な熱応力が繰り返されるような場合には $r$ の特性のよい $P$ が比較的大きい材料がよいと言える。

#### 参 考 文 献

- (1) 長谷川, 三島監修, 原子炉材料ハンドブック, 日刊工業新聞社, (1977) P. 407, 408.
- (2) G. W. Hollenberg, Ceramic bull., Vol. 59, (1980) P. 539.
- (3) S. Sato, et al., Carbon, Vol. 13, (1975) P. 309.
- (4) S. Sato, et al., Carbon, Vol. 16, (1978) P. 103.
- (5) T. D. Riney, J. Appl. Mech., Vol. 28, (1961) P. 631.
- (6) J. Tweed, et al., Intern. J. of Eng. Sci., Vol. 11, (1973) P. 65.
- (7) H. Awaji, S. Sato, Trans. ASME H, Vol. 100, (1978) P. 175.
- (8) S. Sato, et al., 6th London Intern. Conf. Carbon and Graphite, London, (1982) P.

- 31.
- (9) H. J. Petch, J. Iron and Steel, Inst., Vol. 174 (1953) P. 25.
- (10) E. Ryskewitch, J. Am. Cerm. Soc., Vol. 36, (1953) P. 25.
- (11) W. Duckworth, J. Am. Cerm. Soc., Vol. 36, (1953) P. 68.
- (12) F. P. Knudsen, J. Am. Cerm. Soc., Vol. 40, (1957) P. 378.
- (13) D. E. Mahagin, J. L. Bates, D. E. Baker, Boron Carbide Thermal Conductivity, (1973) HEDL-SA-578.
- (14) 佐藤千之助, 「高速増殖炉呼収材料用炭化硼素ペレットの熱衝撃強度および熱衝撃破壊靱性に関する研究」 PNC SJ 268 84-02 (1984)