

Doc No. 18-180-I-175 Rev. 0

2020年11月26日

トランスニュークリア株式会社

株式会社神戸製鋼所

バスケット用ほう素添加アルミニウム合金 (1B-A3J04-0)  
に含有されるほう素化合物の相安定性に係る説明資料

## 1. はじめに

本図書では、バスケット用ほう素添加アルミニウム合金（1B-A3J04-0）（以下、「本アルミ合金」という）に関する実機条件での相安定性について説明する。本図書の構成を以下に示す。

2章では、本アルミ合金に含有されるほう素化合物の相安定性について、補足説明資料 1-7 別紙 1 で用いた Al-B 系状態図に関し新たに実施した文献調査に基づき説明する。

3章では、仮想的な評価として、供用期間中にほう素化合物が相変化した場合に本アルミ合金に及ぼす影響について検討した結果を説明する。

## 2. 本アルミ合金に含有されるほう素化合物の相安定性について

### 2.1 補足説明資料 1-7 別紙 1 で使用した Al-B 系状態図について

図 1(a)に、補足説明資料 1-7 別紙 1 で使用した Al-B 系状態図<sup>1)</sup>を示す。この状態図では、213℃未満で安定相が AlB<sub>2</sub>から AlB<sub>12</sub>に変化する。そこで当該状態図の元文献<sup>2)</sup>を調査した結果、下記のように 213℃の等温線の評価に問題が認められた。

図 1(a)のベースとなる Mirkovic 等の元文献に掲載されている状態図を図 1(b)に示す。この図では、破線で示された等温線により 213℃以下で AlB<sub>12</sub>が安定相になる可能性が示唆されている。Mirkovic 等は、972℃における AlB<sub>2</sub>の分解反応の反応熱、及び Meschel 等の AlB<sub>12</sub>の標準生成エンタルピー<sup>3)</sup>を用いて AlB<sub>2</sub>の標準生成エンタルピーを求め、これにより 213℃の等温線の評価している。一般に、ある物質の熱力学データを実験的に求める場合には、反応の最終状態として組成が明確な均一相が得られている必要があるが、Mirkovic 等の実験では、組成不明な相が生じており<sup>※1</sup>、目的の生成物 (AlB<sub>12</sub>) は生成されていないと認められるため、AlB<sub>2</sub>の標準生成エンタルピーを適切に評価できていないと判断される。なお、Meschel 等の実験では、X線回折分析（以下、「XRD 分析」という。）により結晶化された AlB<sub>12</sub>の生成が確認されている。つまり元文献では、組成不明な相を AlB<sub>12</sub>と熱力学的に等価として扱い AlB<sub>2</sub>の標準生成エンタルピーを評価している。図 1(b)で 213℃の等温線が破線となっているのは、このような実験の不完全性を反映していると推察される。

※1) Mirkovic 等の元文献では、以下のとおり記述されている。XRD 分析の結果に関する記述から、AlB<sub>2</sub>の熱分解により Al 相が得られたと判断されるが、もう一つの相は同定不可と判断される。

“The XRD analysis of the samples after the completion of the DSC experiments showed definitely that all the crystalline AlB<sub>2</sub> is entirely decomposed. The only phase present with clear crystalline signals was fcc-aluminum. Some small and broad X-ray signals near the peaks of AlB<sub>12</sub>(cr) may indicate

the presence of  $AlB_{12}$  with very imperfect crystals, or possibly to some extent as amorphous phase. These signals, however, are not very clear.”

<和訳 (参考) >

DSC 試験の完了後のサンプルを XRD 解析したところ、全ての  $AlB_2$  の結晶が完全に分解されていることが分かった。明確な結晶信号を有する相は、唯一 fcc 構造のアルミニウムのみであった。 $AlB_{12}$  の結晶の X 線ピークの近傍にある小さく幅のあるいくつかの信号は、非常に不完全な結晶の  $AlB_{12}$  の存在、或いは、ある程度の非晶質相の存在の可能性を示しているかもしれない。これらの信号は、しかしながら、あまり明瞭なものではない。

## 2.2 $Al$ - $B$ 系状態図に関する文献調査

次に、 $Al$ - $B$  系状態図について、バスケットの使用温度 (100~225°C程度) に着目した文献調査を実施した。この結果新たに見つかった状態図を図 2 に示す。図 2 には 3 点の状態図を示したが、いずれもバスケットの使用温度 (100~225°C程度) での安定相は  $AlB_2$  と認められる。Cho 等<sup>4)</sup>は、Mirkovic 等の文献を引用し、実験的に確認された 972°C の等温線を採用しているが、213°C の等温線は当該の状態図において認められない。この理由を確認するため Mirkovic 等及び Cho 等の熱力学データに基づいて検討した結果を下記の 2.3 項に示す。

## 2.3 213°C前後での安定相の判定方法について

図 3 に、Cho 等の文献に掲載されている  $AlB_2$  及び  $AlB_{12}$  の標準生成エンタルピーを抜粋して示す。この図には、Mirkovic 等の元文献の値もプロットされており、 $AlB_{12}$  についてはほぼ同じ値が用いられているが、 $AlB_2$  については、Mirkovic 等よりも低い値が採用されている。表 1 に、Mirkovic 等及び Cho 等の  $AlB_2$  と  $AlB_{12}$  の標準生成エンタルピーをまとめて示す。

以下に、この評価値を用いて、213°Cにおける相安定性を検討するための手順とその結果を示す。

- ① 図 4 に、ギブスエネルギーの評価図を示す。この図では、横軸を  $B$  の原子分率、縦軸をギブスエネルギーとした。なお、図 4(a)は Mirkovic 等、図 4(b)は Cho 等のデータに基づきそれぞれ評価したものである。
- ②  $Al$  単体及び  $B$  単体のギブスエネルギーについて、参考文献 7 の評価式を用いて計算し、上記①のグラフにプロットした。表 2 に、具体的な計算式及び計算値を示す。
- ③ 以下の式を用いて、 $AlB_2$  及び  $AlB_{12}$  の標準生成ギブスエネルギーをそれぞれ求めた。

$$\Delta_f G(AlB_2) = \Delta_f H(AlB_2) - T \times \Delta_f S(AlB_2)$$

$$\Delta_f G(AlB_{12}) = \Delta_f H(AlB_{12}) - T \times \Delta_f S(AlB_{12})$$

ここで、

$\Delta_f G(AlB_2)$  : AlB<sub>2</sub> の標準生成ギブスエネルギー

$\Delta_f G(AlB_{12})$  : AlB<sub>12</sub> の標準生成ギブスエネルギー

$\Delta_f S(AlB_2)$  : AlB<sub>2</sub> の標準生成エントロピー (1.017 J/mol atoms K)<sup>2)</sup>

$\Delta_f S(AlB_{12})$  : AlB<sub>12</sub> の標準生成エントロピー (-0.445 J/mol atoms K)<sup>2)</sup>

$T$  : 絶対温度

$\Delta_f H(AlB_2)$  及び  $\Delta_f H(AlB_{12})$  については表 1 に示す値をそれぞれ用いた。 $\Delta_f S(AlB_2)$  及び  $\Delta_f S(AlB_{12})$  について、Mirkovic 等は熱力学の基本的な法則に基づき検討しており妥当であると判断されるため、その値で統一した。表 3 に、 $\Delta_f G(AlB_2)$  及び  $\Delta_f G(AlB_{12})$  の具体的な計算値を示す。

- ④ Al 単体と B 単体のプロットを繋いだ線分上で、AlB<sub>2</sub> 及び AlB<sub>12</sub> の B 原子分率に対応する位置から、上記③で求めた  $\Delta_f G(AlB_2)$  及び  $\Delta_f G(AlB_{12})$  だけ下側の位置にそれぞれプロットする。表 4 に、具体的な計算値を示す。
- ⑤ Al 単体、AlB<sub>2</sub> 及び AlB<sub>12</sub> のギブスエネルギーの評価点を線分で繋ぎ<sup>※2</sup>、本アルミ合金の 213°C における安定相を判定する<sup>※3</sup>。

※2) 厳密には各相のギブスエネルギー曲線に対する共通接線を用いるが、ここでは AlB<sub>2</sub> と AlB<sub>12</sub> の安定性評価という目的を踏まえ、近似的に線分を用いた。なお、AlB<sub>2</sub> や AlB<sub>12</sub> のような定比化合物のギブスエネルギー曲線は、組成の僅かな変化に対しても敏感で鋭い曲率で変化するため（刃形状の下に凸の放物線となる）<sup>8),9)</sup>、共通接線の代わりに線分を用いた場合においてもその誤差は非常に小さくなる。

※3) AlB<sub>2</sub> 及び AlB<sub>12</sub> における B 原子の化学ポテンシャルを比較して、より低い側を安定相と評価した。

Mirkovic 等のデータを用いた評価結果である図 4(a) では、本アルミ合金の組成範囲で Al、AlB<sub>2</sub>、及び AlB<sub>12</sub> が安定相と評価され、図 1 の状態図に描かれている 213°C の等温線が示す状態が再現された。一方、Cho 等のデータを用いた図 4(b) では、213°C において Al 及び AlB<sub>2</sub> が安定相と評価され、図 2 の状態図と整合する結果が得られた。

以上より、213°C 前後での安定相の判定は、評価に使用する標準生成エンタルピーに依存すると判断される。

## 2.4 標準生成エンタルピーの算定に基づく安定相の評価

ここでは、経済協力開発機構原子力機関（以下、「OECD/NEA」という。）における熱力学データの選定方法<sup>10),11)</sup>に準じ、 $\text{AlB}_2$ 及び $\text{AlB}_{12}$ の標準生成エンタルピーを算定し、その結果に基づく相安定性の評価を示す。

まず、図3に示すデータについて、 $\text{AlB}_2$ 及び $\text{AlB}_{12}$ の標準生成エンタルピーに関する文献調査を実施した。この結果を、表5及び図5にまとめて示す。OECD/NEAでは、実測値を基にした評価値のみを対象としているため、本項の検討対象となるのは、Mirkovic等、Meschel等及びDomalski等の熱力学データである。Mirkovic等については、本図書2.1項の評価結果により除外される。また、Meschel等は $\text{AlB}_2$ について評価していない。よって、 $\text{AlB}_2$ の標準生成エンタルピーについては、Domalski等のみが検討対象となる。Domalski等は、ふっ素を用いた燃焼カロリーメトリーにより $\text{AlB}_2$ 及び $\text{AlB}_{12}$ の燃焼熱を測定し、これらの標準生成エンタルピーを評価している。この実験の生成物である $\text{AlF}_3$ （固相）及び $\text{BF}_3$ （気相）は、XRD分析及び赤外分光法によりそれぞれ確認されていることから、信頼できる熱力学データと判断される。 $\text{AlB}_{12}$ の標準生成エンタルピーについては、実測値に基づいているのはMeschel等及びDomalski等である。Meschel等は、AlとBの粉体を混合後ペレット状に固めて加熱し、 $\text{AlB}_{12}$ の生成熱を測定、その結果を用いて標準生成エンタルピーを評価している。生成物である $\text{AlB}_{12}$ は、XRD分析により確認されていることから、信頼できる熱力学データと判断される。

次に、OECD/NEAが公開しているガイドライン<sup>11)</sup>では、2つ以上の熱力学データが存在する場合は、以下の重み平均及び不確定度を使用することになっている。

$$\text{重み平均 } (\bar{X}) \text{ の計算式 } \bar{X} \equiv \frac{\sum_{i=1}^N \left( \frac{X_i}{\sigma_i^2} \right)}{\sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{\sigma_i^2} \right)}$$

$$\text{不確定度 } (\sigma_{\bar{X}}) \text{ の評価式 } \sigma_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{\sigma_i^2} \right)}}$$

ここで、 $N$ : 文献数、 $i$ : 文献番号（文献数により任意に割り当てられる1～ $N$ までの整数値）、 $X_i$ : 文献値の公称値、 $\sigma_i$ : 文献値の不確定度。 $\text{AlB}_{12}$ の標準生成エンタルピーに関する評価結果を、表5に算定値として示す。この算定値に基づき、 $\text{AlB}_2$ の相安定性の観点から保守側となるよう定めた評価使用値（表5参照）を用いて、本図書2.3項に示した方法でギブスエネルギーの評価を行った。なお評価温度は、バスケットの最高使用温度である225℃、及び貯蔵末期（60年後）に対応する条件として100℃を用いた。この結果を図6に示す。どちらの温度条件においても、 $\text{AlB}_2$ は安定相と認められる。

以上の評価結果より、本申請におけるバスケットの温度条件（100～225℃）において本アルミ合金に含有される $\text{AlB}_2$ は安定相と判断される。

### 3. ほう素化合物が相変化した場合の評価について

2章では、本申請におけるバスケットの使用温度で  $AlB_2$  が安定相であることを示したが、本章では、仮想的に  $AlB_2$  が全て  $AlB_{12}$  に変化するとした場合に本アルミ合金に及ぼす影響について評価する。

表6に、 $AlB_2$  及び  $AlB_{12}$  の硬さ及び破壊靱性値について文献調査の結果をまとめて示す。硬さについては、ヌープ硬さとビッカース硬さの両方で、 $AlB_{12}$  の方が大きな値である。破壊靱性値についても、 $AlB_{12}$  の方が大きな値を示している。したがって、供用期間中に  $AlB_2$  が全て  $AlB_{12}$  に変化したと仮定しても、本アルミ合金の機械的特性が劣化することは無いと考えられる。

用語説明（参考）

用語	記号	説明
ギブスエネルギー	$G$	エンタルピー $H$ から $TS$ を引いたもので、熱力学的平衡の判定に用いられる。ここで、 $T$ : 絶対温度、 $S$ : エントロピー。
標準生成ギブスエネルギー	$\Delta_f G$	標準状態（1 気圧）において化合物が成分元素の単体から生成するときに生じるギブスエネルギー変化。
エンタルピー	$H$	内部エネルギーに圧力と体積を加えたもの。定圧変化では、エンタルピーの変化は移動した熱量に等しい。
標準生成エンタルピー	$\Delta_f H$	標準状態（1 気圧）において化合物が成分元素の単体から生成するときに生じるエンタルピー変化。
反応エンタルピー	$\Delta_r H$	生成系のエンタルピーから反応系のエンタルピーを引いたものに等しい。
エントロピー	$S$	ギブスエネルギーの温度依存性を示す量。
標準生成エントロピー	$\Delta_f S$	生成系のエントロピーから反応系のエントロピーを引いたものに等しい。
化学ポテンシャル	—	系の自由エネルギーへの 1 モルあたりの寄与。純物質では 1 モルあたりのギブスエネルギーに等しい。

参考文献)

- 1) H. Okamoto, "Phase Diagrams for Binary Alloys", ASM International, (2010)
- 2) D. Mirkovic, J. Grobner, R. S. Fetzer, O. Fabrichnaya, H. L. Lukas, "Experimental study and thermodynamic re-assessment of the Al-B system", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 384, Issues 1-2, p168, (2004)
- 3) S. V. Meschel, O. J. Kleppa, "Standard enthalpies of formation of  $AlB_{12}$  and  $Al_4C_3$  by high temperature direct synthesis calorimetry", Journal of Alloys and Compound, Vol. 227, Issues 1, p93, (1995)
- 4) J. Cho, S. Kim, "Mechanical Behaviors and Stability of Al-rich Al-Mg-B Alloys", Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Aluminum Alloys, p1757, (2010)
- 5) N. A. Belov, M. E. Samoshina, A. N. Alabin, K. Y. Chervyakova, "Effect of Copper and Magnesium on the Structure and the Phase Composition of Boron/Aluminum Composite Ingots", Russian Metallurgy, Vol. 2016, No. 1, p76, (2016)
- 6) O. N. Carlson, "The Al-B (Aluminum-Boron) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 11, No. 6, p560, (1990)
- 7) A. T. Dinsdale, "SGTE DATA FOR PURE ELEMENTS", CALPHAD, Vol. 15, No. 4, p317, (1991)
- 8) 谷口雅男、"不定比化合物の安定領域 -相分離の観測-", 熱測定、5 巻、p19、(1978)
- 9) 中平光興、"不定比化合物"、日本結晶学会誌、14 巻、p73、(1972)
- 10) 北村暁、"地層処分システムの性能を評価するための熱力学データベースの整備"、日本原子力学会誌、Vol. 62、No. 1、(2020)
- 11) H. Wanner, "TBD-3 GUIDELINES FOR THE ASSIGNMENT OF UNCERTAINTIES (Version of 1st June 1999)", OECD/NEA, (1999)
- 12) E. S. Domalski, G. T. Armstrong, "Heats of Formation of Aluminum Diboride and  $\alpha$ -Aluminum Dodecaboride", JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards, A. Physics and Chemistry Vol. 71A, No. 4, p307, (1967)
- 13) C. E. Campbell, U. R. Kattner, "A Thermodynamic Assessment of the Ni-Al-B System", Journal of Phase Equilibria, Vol. 20, No. 5, p485, (1999)
- 14) "COST 507: Thermochemical Database for Light Metal Alloys", Vol. 2, edited by I. Ansara, A. T. Dinsdale, and M. H. Rand, European Communities, (1998)
- 15) A. A. Giardini, J. A. Kohn, L. Toman, D. W. Eckart, "Vector Hardness Properties of Boron and Aluminum Borides", Boron Synthesis, Structure, and Properties Proceedings of the Conference on Boron, p140-158, (1960)
- 16) X. Yao, "HIGH-PRESSURE, HIGH TEMPERATURE SINTERING OF POLYCRYSTALLINE CUBIC BORON NITRIDE WITH IMPROVED THERMOSTABILITY AND MECHANICAL PROPERTIES FOR



HIGH TEMPERATURE APPLICATIONS”, The University of Utah, Doctor’s thesis,  
(2014)

表1 標準生成エンタルピー ( $\Delta_f H$ ) の文献値比較

(kJ/mol atoms) ※

AlB <sub>2</sub>	AlB <sub>12</sub>	出典
-7.667	-11.517	Mircovic 等 <sup>2)</sup>
-16.6	-11.4	Cho 等 <sup>4)</sup>

※) 原子1モルに相当するギブスエネルギーの単位。AlB<sub>2</sub>について Mircovic 等(元文献)の値を例にとれば、-23.000kJ/mol なので、この値をAlB<sub>2</sub>の構成原子数(3個)で除すると-7.667kJ/mol atomsとなる。

表2 Al単体、及びB単体のギブスエネルギー ( $G$ ) (213°C)

(kJ/mol)

Al単体	B単体
-15.01 <sup>※1)</sup>	-3.562 <sup>※2)</sup>

※1) Al単体のギブスエネルギー評価式<sup>7)</sup>は、以下の通りである。(単位: J/mol)

$$-7976.15 + 137.093038 T - 24.3671976 T \ln(T) - 1.884662E-3 T^2 - 0.877664E-6 T^3 + 74092 T^{-1}$$

※2) B単体のギブスエネルギー評価式<sup>7)</sup>は、以下の通りである。(単位: J/mol)

$$-7735.284 + 107.111864 T - 15.6641 T \ln(T) - 6.864515E-3 T^2 + 0.618878E-6 T^3 + 370843 T^{-1}$$

表3 AlB<sub>2</sub>、及びAlB<sub>12</sub>の標準生成ギブスエネルギー ( $\Delta_f G$ ) (213°C)

(kJ/mol atoms)

AlB <sub>2</sub>	AlB <sub>12</sub>	参照
-8.161	-11.30	Mircovic 等 <sup>2)</sup>
-17.09	-11.18	Cho 等 <sup>4)</sup>

表4 AlB<sub>2</sub>、及びAlB<sub>12</sub>のギブスエネルギー ( $G$ ) (213°C)

(kJ/mol atoms)

AlB <sub>2</sub>	AlB <sub>12</sub>	参照
-15.54	-15.74	Mircovic 等 <sup>2)</sup>
-24.47	-15.63	Cho 等 <sup>4)</sup>

表5 AlB<sub>2</sub>の標準生成エンタルピー ( $\Delta_f H$ ) に関する文献調査結果  
(kJ/mol atoms)

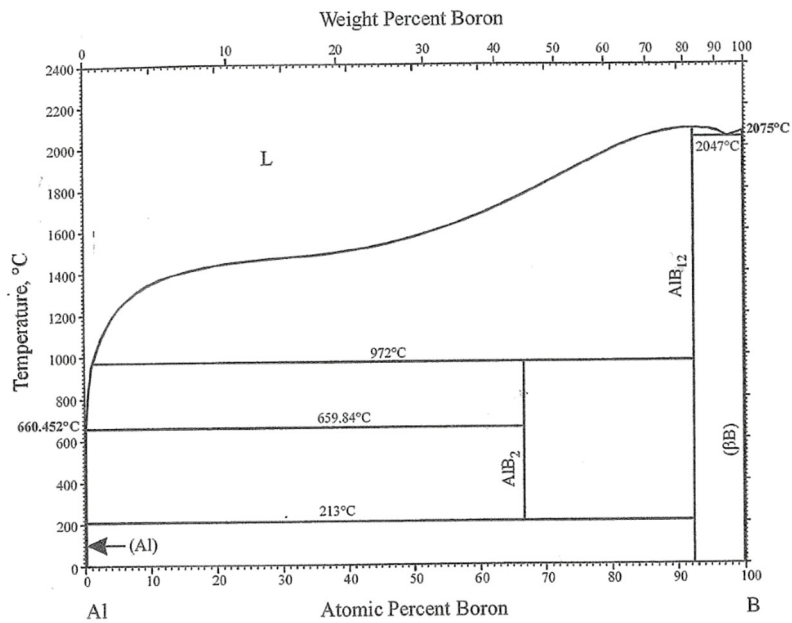
$\Delta_f H(AlB_2)$	$\Delta_f H(AlB_{12})$	評価方法	出典
-7.667	—	<b>実験</b>	Mirkovic 等 <sup>2)</sup>
—	<b><u>-11.4±0.6</u></b>	<b>実験</b>	Meschel 等 <sup>3)</sup>
<b><u>-22.3±4.2</u></b>	<b><u>-15.4±3.2</u></b>	<b>実験</b>	Domalski 等 <sup>12)</sup>
-19.1	-27.8	計算	Campbell 等 <sup>13)</sup>
-28.6	-15.3	計算	COST 507 <sup>14)</sup>
—	-11.5±0.6	算定値	—
<b><u>-18.1</u></b> (-22.3+4.2)	<b><u>-12.1</u></b> (-11.5- 0.6)	評価使用値*	—

※) 算定値の不確定度の範囲で、AlB<sub>2</sub>の相安定性の観点から保守側になる値をギブスエネルギーの使用値とした。具体的には、AlB<sub>2</sub>の標準生成エンタルピーは上限値、AlB<sub>12</sub>では下限値を使用した。

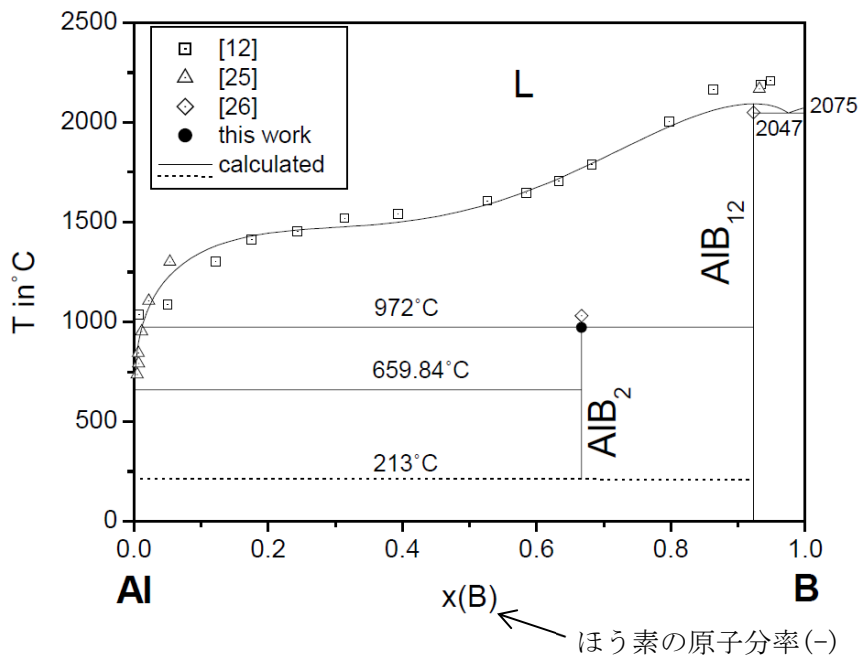
表6 ほう素化合物の機械的特性

ほう素化合物	ヌーブ硬さ <sup>※1</sup> (-)	ビッカース 硬さ <sup>※1</sup> (GPa)	ビッカース 硬さ <sup>※1</sup> (-)	破壊靱性値 K <sub>IC</sub> 値 (MPa・m <sup>1/2</sup> )
AlB <sub>2</sub>	960 <sup>15)</sup>	19 <sup>16)</sup>	1938 <sup>16), ※3</sup>	1.5 <sup>16)</sup>
AlB <sub>12</sub>	2210~2445 <sup>15), ※2</sup>	27 <sup>16)</sup>	2754 <sup>16), ※3</sup>	2.8 <sup>16)</sup>

- ※1) ヌーブ硬さとビッカース硬さの最も大きな違いは試験に用いる圧子の形状である。どちらも四角錐形状だが、前者は菱形、後者は正方形の断面形状である。ヌーブ硬さ試験は、脆い材料の評価に適しているとされている。
- ※2) 結晶方位により値が異なるため、範囲標記とした。
- ※3) 文献値から換算して求めた値。JIS R 1610を参考に、GPa単位の値を102倍した。

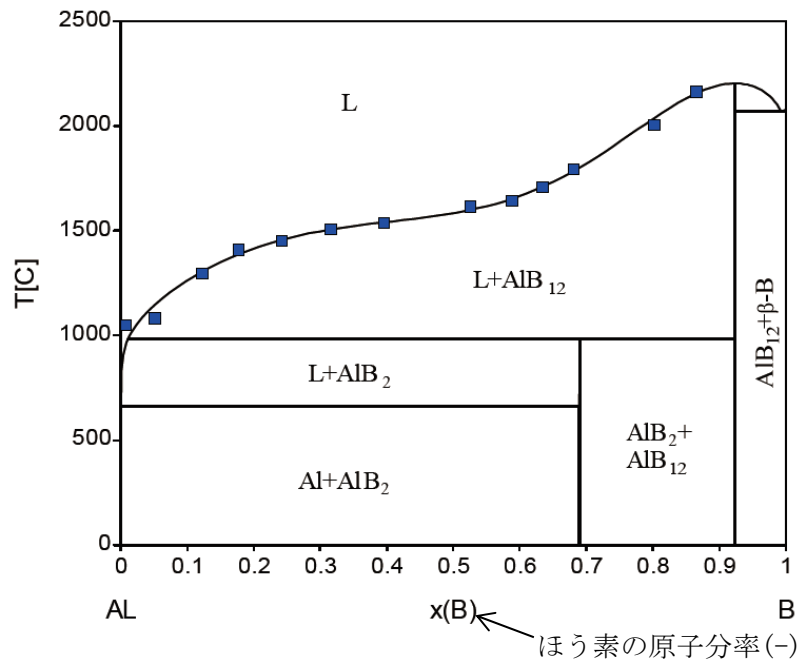


(a) Okamoto<sup>1)</sup> (補足説明資料 1-7 別紙 1-4 図の再掲)

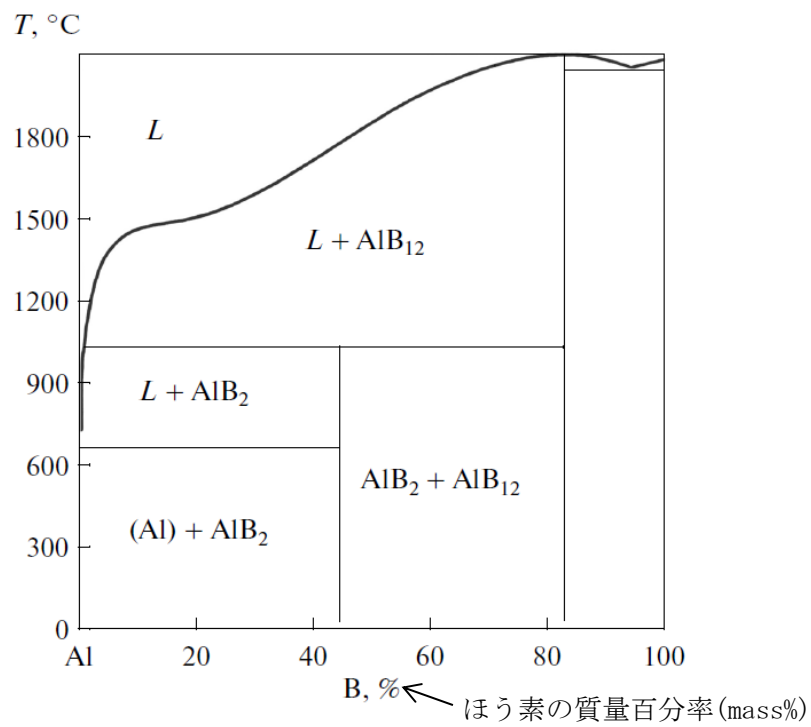


(b) Mirkovic 等<sup>2)</sup> ((a)の元文献)

図1 Al-B系状態図 (その1)

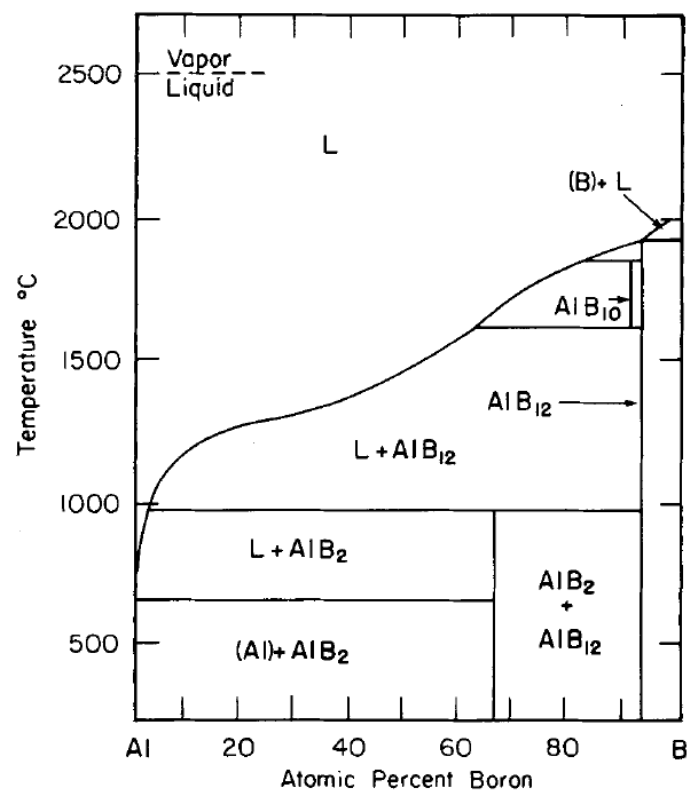


(a) Cho 等<sup>4)</sup>



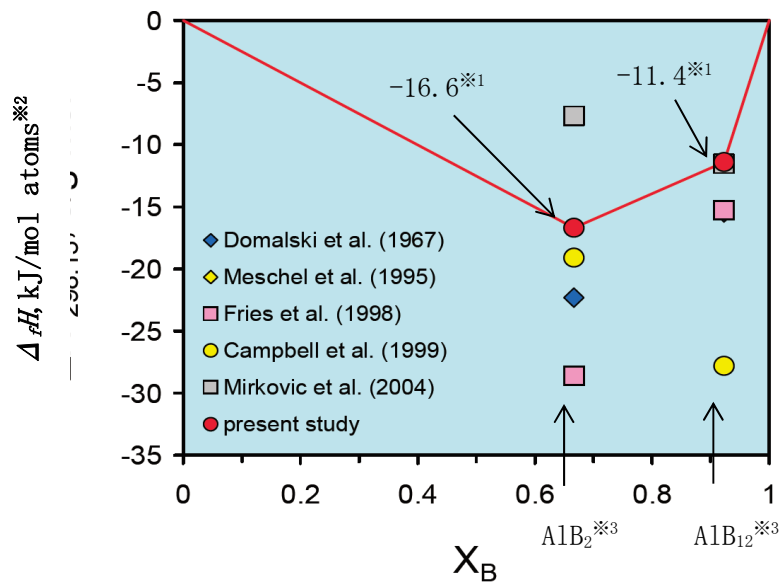
(b) Belov 等<sup>5)</sup>

図 2 (1/2) Al-B 系状態図 (その 2)



(c) Carlson 等<sup>6)</sup>

図2 (2/2) Al-B系状態図 (その2)



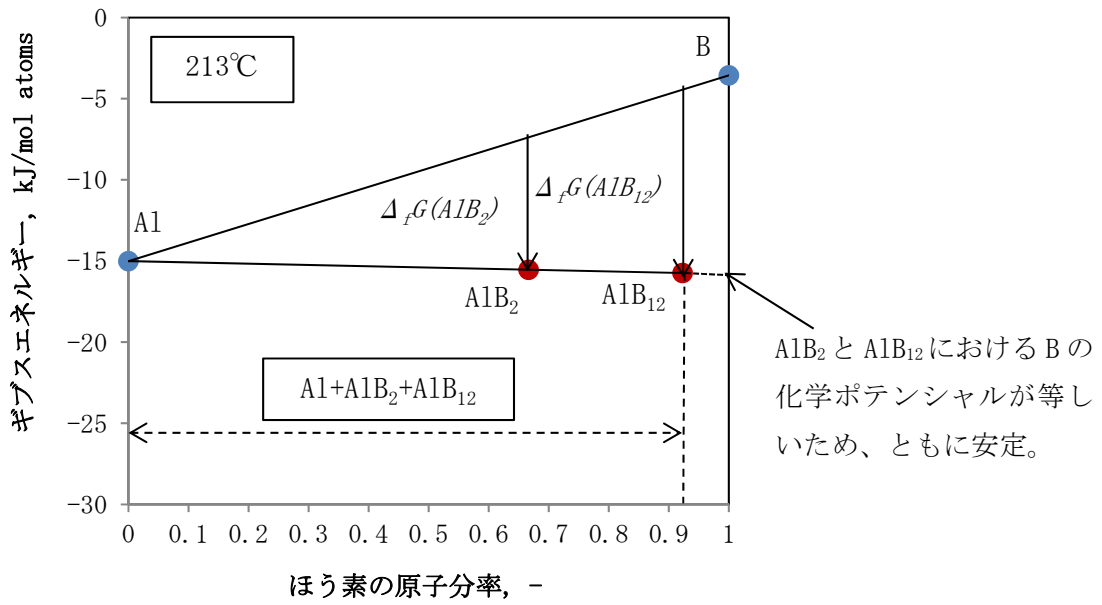
注) 本図は、参考文献4に対して以下の点を追記・修正して掲載した。

※1) 本図における読み取り値を追記した。

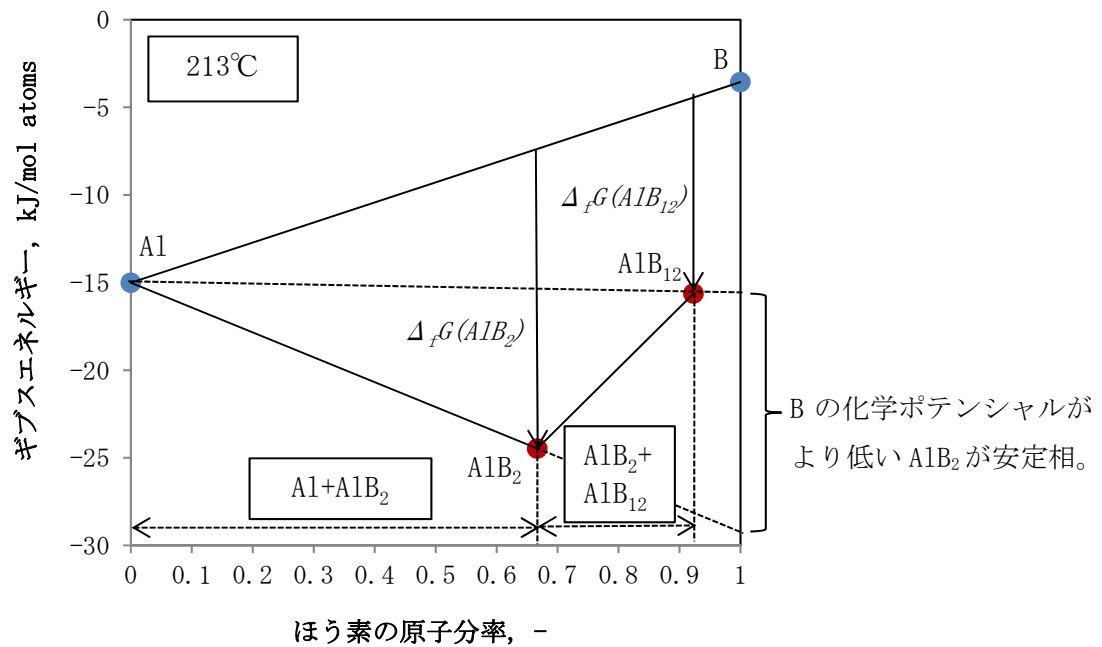
※2) 標準生成エンタルピーの単位を修正した。

※3) ほう素化合物の化学式を追記した。

図3  $AlB_2$  と  $AlB_{12}$  の標準生成エンタルピー<sup>4)</sup>



(a) Mircovic 等<sup>2)</sup> のデータを用いたケース



(b) Cho 等<sup>4)</sup> のデータを用いたケース

図4 文献値に基づくギブスエネルギーの評価



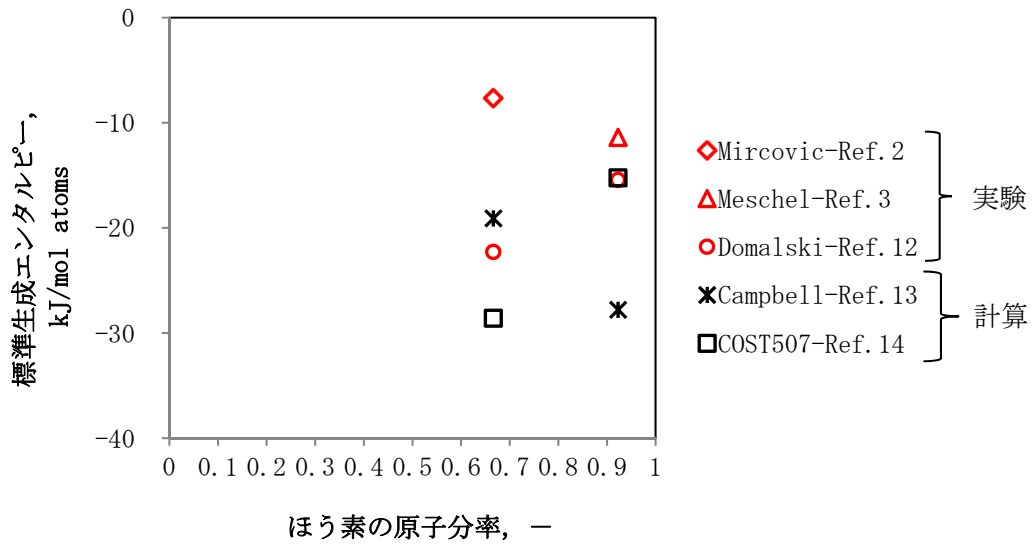


図5 標準生成エンタルピーに関する文献調査結果

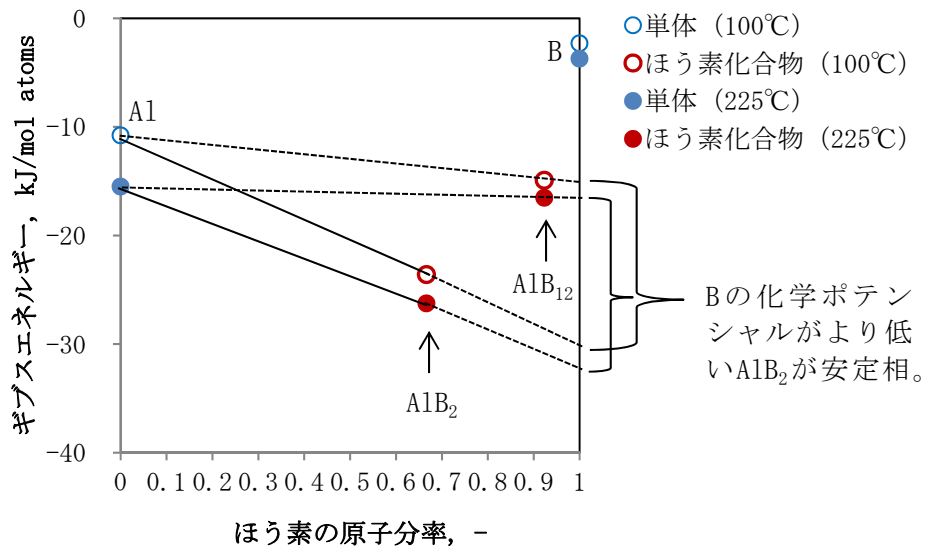


図6 バスケットの温度条件におけるほう素化合物のギブスエネルギー評価