研究速報

有機金属錯体を利用した中性子吸収材料の研究*

茅野 秀夫**, 大野 博教***, 高木 涼子**
高久 啓***, 長谷川良雄****

Hideo Kayano, Hironori Ohno, Ryoko Takagi, Hiroshi Takaku and Yoshio Hasegawa: Study on Neutron Absorbing Materials Using Organometallic Complexes.

A new dispersion-type sintered neutron absorbing alloy has been developed. An organometallic complex of highly neutron absorbing Gd, Sm and In is melted by heating to 200°C. Powder particles of Fe-13Cr are then coated with the molten complex, followed by powder rolling and sintering. Because of this procedure of heating and decomposing the thin film of an organometallic complex, the fine carbide particles of uniform size are distributed uniformly in the alloy and the grain growth is suppressed. The resulting neutron absorbing material has thus high values of both hardness and mechanical strength at room temperature and also in ductility.

(Received January 25, 1979)

I 緒 言

従来、中性子吸収材料としては、Al 中に B_4C あるいは B_2O_3 を分散させた Boral や Boroxal と称する材料が使用されている^{1,2}。これらの材料は B_4C あるいは B_2O_3 粉末と Al 粉末を混合し、焼結して圧延し、Al 被覆したものであり、強度が 4.62kg/mm^2 で低くまた耐食性、耐酸化性が悪い²。また、B を鉄またはステンレス鋼に加えたものもあるが B 量を 2wt% 以上含むと著しくもろくなるので、加工できるのは B が 2wt% までであり³、従って中性子吸収能力は低い。さらに B_4C を焼結した材料もあるが成形には大きさの限度があり大きなものができないこと、単独ではもろいのでステンレス鋼板等による被覆が必要なことなど種々の欠点がある⁴。よって強度が大で、耐食性ならびに耐酸化性にすぐれ、かつ中性子吸収能の大なる中性子吸収材の開発が望まれている。

本研究は、従来知られた中性子吸収材の前記諸欠点を除去、改善した新規な中性子吸収材を目的とし、金属粉末に中性子吸収能の大きい元素の有機金属錯体を薄膜状にコーティングし、これを粉末圧延した後、熱処理をして有機金属錯体を熱分解させ、熱分解によって生成した中性子吸収能の大きい微粒無機炭化物を均一に分散した機械的にすぐれ、しかも延性にすぐれた中性子吸収材料を得ることを目的としたものである。

II 原料および実験方法

II-1 原料とその製法

中性子吸収用元素としては、吸収断面積、断面積のエ

ネルギー特性および価格の点から B, Gd, Sm および In またはこれらの組み合わせが好ましい。これらの中性子吸収特性は Fig. 1 に示す通りである⁵。

本研究に使用した有機金属錯体は、Table 1 に示す。

Gd および Sm のアセチルアセトネートは、 Gd_2O_3 および Sm_2O_3 を HCl と H_2O で完全に透明な液体になるまで溶解する一方、アセチルアセトンに NH_4OH を、沈殿物がなくなり透明になるまで添加し、上記 2 混合物を混合して、pH 7.4 になるまで HCl または NH_4OH で調整して Gd および Sm のアセチルアセトネートの沈殿物を得る⁶。

In のアセチルアセトネートは、In 金属を塩酸と H_2O で溶解後 NH_4OH で pH 6.2 に中和し、それにアセチルアセトネートを添加して製造した⁶。

中性子吸収能の異なる 2 つの元素を合金に添加する場合、錯体の状態で混合した後、添加する方が技術的に簡単である。Table 1 に示すように、Sm のアセチルアセトネートの融点は 148°C であり、インジウムアセチルアセトネートの融点は 185°C である。融点の異なるこの 2 つのアセチルアセトネートを混合した後、 185°C 程度に加熱すると Fig. 2 に示すように 2 つの錯体とは異なった融点の錯体ができる。この混合錯体は 1000°C に真空中で加熱することによって $GdSmC$ の化合物にな

* 昭和54年1月25日受理

** 東北大学金属材料研究所大洗施設，〒311-13茨城県東茨城郡大洗町成田町

*** 電力中央研究所エネルギー環境技術研究所，東京都狹江市岩戸北2-11-1

**** 特殊無機材料研究所，茨城県鹿嶋郡旭村鹿田字山野

Fig. 1 Neutron absorbing characteristic.

Table 1 Organometallic complexes used and their melting points.

有機金属錯体	Melting point (°C)
Gd(AA) ₃ *	142
Sm(AA) ₃	146
In(AA) ₃	186
(In+Sm)(AA) ₃	146~186

* AA: Acetylacetonate

る。上記錯体は、Table 1 に示したような融点を示すので、200°C 前後に加熱して Fe-13 Cr 粉末と混合し、合金粉末表面に薄膜状に表面被覆した後、粉末圧延をする。

Fe-13 Cr 原料粉末は水噴霧製造法により作製したもので、その平均粒径は 3μ であり、湿式法による化学分析値は以下の通りである。

分析値 (wt%)

Cr	11.85	Si	0.86	Mn	0.06
C	0.063	P	0.012	S	0.008
Fe	rest				

有機金属錯体を Fe-13 Cr 粉末に混合した後、熱焼成することによって無機化し、炭化物になる。有機金属錯体と Fe-13 Cr 焼成体中の含有金属および炭素量との関

Fig. 2 Melting point of (In+Sm) (AA)s.

Fig. 3 Relation of residual contents of C and neutron absorber element contents for additive organometallic complexes (Gd(AA)₃).

係を Fig. 3 に示す。図から明らかなように有機金属錯体と含有金属とは比例関係にある。In と Fe-13Cr 合金は融点が異なり、Fe-13Cr 合金に In 金属の状態に添加することはできないが、錯体の形で添加することによって均一微細に分散させることができる。

II-2 実験方法

100メッシュの Fe-13Cr の粉末に Table 1 に示す金属錯体をそれぞれ 3% 混合した後、粉末圧延をし、その後、1300°C で 5 時間真空中で熱焼成をし、それぞれの試料について光学顕微鏡による組織観察および硬度測定を行った。さらに上記試料を冷間圧延をした後、1000°C で 1 時間真空中で焼なましを行った試料について、組織の光学顕微鏡観察、透過電顕観察および硬度測定、室温での引張り試験を行った。

III 結果および考察

III-1 組織観察

Fe-13Cr 粉末に有機金属錯体をそれぞれ 3% 添加し、真空中 1300°C で 5 時間焼結後、光学顕微鏡による組織観察を行った。組織観察は焼結したままの試料および腐蝕させた試料について行った。

得られた結果は、Photo. 1 に示す。組織写真から明らかなように、一般に有機金属錯体を入れた試料においては無添加試料に比較して、残留気孔の存在が多く認められる。しかし、In および Sm の錯体ではその量がきわめて少ない。また、腐蝕写真から明らかなように、有機金属錯体を入れた試料では結晶粒が小さい。ただし、インジウムおよびサマリウムアセチルアセトネートの場合には、無添加の場合と著しい差異が認められない。

焼結した試料を冷間圧延後、1000°C で熱処理をし、焼結体と同様、光学顕微鏡による組織観察を行った。観察結果は Photo. 2 に示す。写真から明らかなように、有機金属錯体を入れた試料はともに残留気孔が焼結状態に比較して著しく減少しており、また、無添加の試料に比較して有機金属錯体を入れた試料では、結晶粒の成長が抑制されている。

III-2 硬度測定

1300°C 5 時間焼結したままの試料およびそれを冷間で圧延した試料のマイクロビッカース硬度の測定をした。得られた結果を Fig. 4 に示す。図から明らかなように、焼結した試料ではサマリウムアセチルアセトネートを除いては、無添加の場合と同じかまたはそれ以下の硬度であった。これは焼結中に有機物が蒸発し、気孔が形成されるためであると思われる。

冷間圧延した試料では無添加試料に比較して著しく硬

Fig. 4 Vickers' hardnesses of Fe-13Cr alloy containing organometallic complexes.

Photo. 1 Structure observation of Fe-13Cr alloy containing an organometal complex (as sintered).

Photo. 2 Structure observation of Fe-13Cr alloy containing an organometal complex (as annealed).

度が増加し、特にガドリニウムアセチルアセトネート、サマリウムアセチルアセトネート、およびインジウムサマリウムアセチルアセトネートを添加した試料での増加が著しい。中でもガドリニウムアセチルアセトネートを添加した試料で硬度の増加は最も著しい。

冷間圧延後、1000°C で1時間熱処理をし、それを炉冷した試料では図から明らかなように、冷間圧延した試料より硬度が低下し、サマリウムアセチルアセトネートを添加した試料において最も著しい硬度の増加が認められる。

III-3 引張り試験結果

1300°C, 1時間熱処理後、冷間圧延をし、さらに 1000

°C で1時間熱処理をし、それを炉冷した試料の引張り試験を室温で行った。

引張り試験片の形状は、平行部の長さが 3 cm, 幅 1 cm, つかみ部の長さ 1.5 cm, 厚み 0.3 mm であり、インテスコ製インストロン型引張り試験機でひずみ速度 $2.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ である。

得られた結果を Fig. 5 に示す。図から明らかなように、無添加試料に比較して、インジウムアセチルアセトネートを添加した試料の降伏応力を除いて、いずれも降伏応力および引張り応力の増加が認められ、特にインジウムサマリウムアセチルアセトネートを添加した試料においては降伏応力および引張り応力の増加が著しい。こ

Fig. 5 Tensile characteristic of Fe-13Cr alloy containing organometallic complexes.

の原因としてはインジウムとサマリウムの複合炭化物が形成され、分散しているためであると思われる。またサマリウムアセチルアセトネートを添加した試料では無添加試料に比して伸びの増加が観察された。これは添加した錯体の脱酸効果によるものと思われる。

IV 結 言

中性子吸収能の大きい有機金属錯体を Fe-13 Cr 粉末

に表面被覆して粉末圧延後焼成して、新しい分散型粉末焼成中性子吸収合金を開発した。

得られた特長は以下の通りである。

1) 合金粉末中に中性子吸収能の大きい Gd, Sm, In の有機金属錯体が薄膜状に被覆されたものを加熱し、分解させるために、粒径のそろった炭化物微粒子が合金中に均一に分散し、結晶粒の成長も抑制される。そのため室温での硬度も高く、また機械的強度もすぐれている。

2) 粒子が均一微細に分散しているために延性にすぐれ、特にサマリウムアセチルアセトネートを添加した試料においては、無添加試料より伸びの増加が観察された。

3) インジウムとサマリウムのアセチルアセトネートを混合したものは、両者とは異なった融点を有し、Fe-13Cr 粉末に混合した結果、In, Sm, C の炭化物が均一に分散した。

謝 辞

本研究を行うにあたり、種々御指導と御助言をいただいた矢島聖使教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) C. R. Tipton Jr.: Reactor Handbook **1** (1960), 1057. Intersci Pub.
- 2) 金属便覧 (1960) 1203. 金属学会.
- 3) C. R. Tipton Jr.: Reactor Handbook, **1** (1960), 790. Intersci Pub.
- 4) F. J. Haesnar: J. Nuc. Mat. **21** (1967), 121.
- 5) R. A. Murgatroyd and B. T. Kelly: Atomic En. Rev. **15** (1977), 1.
- 6) Y. I. Baukov and I. F. Lutsenko: Organomet. Chem. Rev. **A6** (1970), 355.

ニ ュ ー ス

1980年国際粉末冶金会議

——投稿申込締切日の延期について——

1980年ワシントン D.C. で6月22日～27日に開催される国際粉末冶金会議 (MPIF 主催) の講演募集については先に本協会誌 Vol. 26 No. 3 に通知致しましたが、講演申込数が少なく、Dr. Hausner より手紙が参り、我国からの多数の参加を希望しております。奮って参加されることを希望致します。

そのためにアブストラクト提出のデッドラインは10月1日まで延期されました。

なおアブストラクトタイプ用紙は協会事務所にあります。御申し込み下さい。