Fe₂B の機械的および熱的物性

中森 文博^{1,*}, 大石 佑治¹, 熊谷 将也¹, 牟田 浩明¹,
黒崎 健¹, 福元 謙一², 山中 伸介^{1,2}

Mechanical and Thermal Properties of Fe₂B

Fumihiko NAKAMORI^{1,*}, Yuji OHISHI¹, Masaya KUMAGAI¹, Hiroaki MUTA¹,
Ken KUROSAKI¹, Ken-ichi FUKUMOTO² and Shinsuke YAMANAKA^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871, Japan

²Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui, 1-2-4 Kanawacho, Tsuruga-shi, Fukui 914-0055, Japan

(Received April 22, 2016; accepted in revised form July 25, 2016; published online October 12, 2016)

Fe₂B appears to have formed in the fuel debris at the Fukushima Daiichi nuclear disaster site through the reaction between stainless steel and the control material B₄C. In order to conduct defueling operations, understanding the physical properties of Fe₂B is of extreme importance. In the present study, we have prepared an Fe₂B bulk sample with 92.5% theoretical density by spark plasma sintering of Fe₂B powder, and we have evaluated the mechanical and thermal properties of the sample. The thermal diffusivity was measured by a laser flash method in an argon flow. The thermal conductivity was evaluated from the heat capacity, thermal diffusivity, and density. The electron thermal conductivity was calculated from measurement values of electric conductivity. The longitudinal and shear sound velocities were measured by a ring-around method at room temperature in air, which enables the elastic modulus and Debye temperature to be evaluated. The hardness measurements were performed at room temperature in air using a Vickers hardness tester. The fracture toughness was estimated from a crack produced by an indenter. The maximum Vickers hardness and fracture toughness were determined to be 12 GPa and 2.8 MPa m^{0.5}, respectively.

KEYWORDS: fuel debris, iron boride, mechanical properties, thermal properties, elastic modulus, thermal diffusivity, thermal conductivity, electric thermal conductivity, Vickers hardness, fracture toughness

I. 緒 言

2011年3月11日の福島第一原子力発電所(1F)事故による炉心溶融によって生成していると考えられている燃料デブリを取り出すことは、廃炉のために必須である。この燃料デブリの取り出し方法として、スリーマイル島原子力発電所2号機で用いられた6種類の取り出し技術を適用することが検討されている¹⁾。取り出し技術には、打撃や溶断、研削等の原理を利用しており、具体的にはプラズマアークカッターによる燃料デブリの一部を溶断する方法や、ボーリングシステムといった燃料デブリに穴を空ける方法である。しかしながら、これらの方法を適用するため

には、燃料デブリの物性を把握することが必要不可欠である。例えば、プラズマアークカッターを使用するためには燃料デブリの融点や熱伝導率といった熱的物性が必要となり、ボーリングシステムを使用するためには弾性定数、硬さおよび破壊靱性といった機械的特性を把握する必要がある¹⁾。このため、燃料デブリの物性を理解することは極めて重要である。

炉心内部にある燃料デブリは、主に燃料集合体と制御棒構成材料から構成されていると考えられている。福島第一原子力発電所で事故を起こした原子炉は沸騰水型原子炉であり、燃料集合体にはUO₂と被覆管材料であるZr合金、そして制御棒構成材料として制御材B₄Cとその被覆材料であるステンレス鋼(Type-316L SS)が使用されている。これらの材料を用いて2014年にTakanoらによってアーク溶解法により模擬燃料デブリが作製された²⁾。模擬燃料デブリは、Fe-Cr-Ni等の合金および金属間化合物からな

¹ 大阪大学大学院 工学研究科環境・エネルギー工学専攻

² 福井大学附属国際原子力工学研究所

* Corresponding author, E-mail: nakamori@ms.see.eng.osaka-u.ac.jp

る金属相, (U, Zr)O₂ 等のセラミック相およびホウ化物 (ZrB₂ および (Fe,Cr,Ni)₂B) から構成されており, これらの物質が 1F の燃料デブリに含まれている可能性があることが報告された。

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, 燃料デブリの取り出し時において留意する必要があることに言及した²⁾。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, 本研究グループがすでに評価した³⁾。しかしながら, BWR では炉心損傷の初期段階において, 制御材料である B₄C が制御棒構成材料であるステンレス鋼と共晶反応を起こし, 液相が生成すると考えられている⁴⁾。ステンレス鋼の主成分である Fe と B₄C の主成分である B の共晶組成は Fe_{0.83}B_{0.17} であることから, B₄C とステンレス鋼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は, ステンレス鋼由来の合金中に Fe₂B が豊富に分布した状態となっている可能性が高いと考えられる。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²⁾, 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と予想される。このような観点から, Fe₂B の硬さを始めとした物性を正確に把握することは, 燃料デブリの取り出し技術の検討のためには極めて重要であるといえる。そこで本研究では, Fe₂B の物性に関して検討した。

現在までに Fe₂B は主に耐摩耗および耐食性材料として研究されてきており, ステンレス鋼表面にホウ化処理 (boronizing) を行うことで作製された Fe₂B 薄膜相試料を用いて, 様々な試験が行われている。例えばヌーブ硬さ試験によるヤング率の評価⁵⁾やひずみゲージを用いたヤング率の評価⁶⁾, ビッカース硬さ試験によるビッカース硬さが報告されている^{7,8)}。しかしながら, 薄膜相試料を用いた物性測定では, 試料サイズによる制限のために, 試料の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のが難しい場合がある。Fe₂B 薄膜相試料の場合, ひずみゲージを用いたヤング率の評価では Fe₂B 薄膜相のみを用いて試験を行ったのではなく, Fe₂B 薄膜相の基盤ごと試験を行い, 基盤の影響を差し引くことで Fe₂B 薄膜相の物性値を推定している⁶⁾。また, ヌーブ硬さやビッカース硬さを測定した例^{5,7,8)}では, 試験圧痕から試料の縁までの距離が狭く, JIS 規格を満たしていない。バルクの Fe₂B を用いた物性試験もいくつか報告されているが, 熱伝導率の測定は 1 例⁹⁾のみであり, 室温における値しか報告されていない。また, 破壊靱性の測定も 1 例のみ報告されている¹⁰⁾。これらの Fe₂B の物性の文献の少なさから, 本研究では単相バルク Fe₂B を作製し, 燃料デブリの取り出しに必要な物性を評価する。作製したバルク Fe₂B の相状態を X 線回折 (X-ray Diffracton :

XRD) 法により評価することで, 単相であることを確認する。熱的物性は, 熱拡散率を測定し, 熱伝導率を算出する。機械的物性は音速を測定することで弾性定数を算出するとともに, ビッカース硬さおよび破壊靱性を測定する。

II. 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)) から作製した。Fe₂B 粉末をタングステンカーバイド製乳鉢で 10 分間すり潰した後, 放電プラズマ焼結法 (SPS) を用いて焼結した。焼結条件は, Ar 気流中, 圧力 30 MPa, 温度 1,373 K, 保持時間 10 分である。バルクの嵩密度は, 体積と質量から算出した。XRD 測定は, X 線回折装置 UltimaIV (リガク) で CuKα 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。

バルク Fe₂B の弾性定数およびデバイ温度を評価するために音速を測定した。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 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 気流中で室温から 1,073 K の温度範囲で行った。試料上下面からの熱損失を考慮するために COWAN モデル¹¹⁾ を使用し, ハーフタイム法を用いて熱拡散率を算出した。熱伝導率 κ は, 下式を用いて算出した。

$$\kappa = DC_p\rho \quad (1)$$

ここで, D は熱拡散率, C_p は定圧比熱¹²⁾, ρ は嵩密度である。電気伝導率は, ZEM-3 (ULVAC) を用いて測定した。測定は四端子法で, ヘリウム雰囲気, 室温から 1,073 K の温度範囲で測定した。ビッカース硬さは, ビッカース硬度計 MHT-1 (松沢精機) を用いて室温で測定した。試験条件は, 試験荷重を 9.8 N, 保持時間を 10 秒, 試験回数 10 回とした。

III. 実験結果と考察

バルク Fe₂B の XRD パターンを文献データ¹³⁾ とともに Fig. 1 に示す。両 XRD パターンはよく一致しており, 作製したバルクは, 正方晶 (I4/mmm) Fe₂B 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 $a = 0.51047 \pm 0.00018$ nm, $c = 0.4242 \pm 0.0003$ nm であり, 文献データの値 ($a = 0.51059$ nm, $c = 0.42509$ nm)¹³⁾ 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 7.36 g/cm³ で, バルク Fe₂B の嵩密度は 6.81 g/cm³ であった。よって, 相対密度は 92.5% T.D. と算出された。

電気伝導率 σ を Fig. 2, 熱伝導率 κ を Fig. 3 に文献

Fig. 1 XRD patterns of Fe₂B together with the literature data¹³⁾

Fig. 2 Electrical conductivity of Fe₂B as a function of temperature with reported data from the literature⁹⁾

値⁹⁾とともに示す。本研究で得られた電気伝導率 σ は温度とともに低減するという金属的な挙動を示し、その値は文献値⁹⁾とよく一致していた。熱伝導率 κ については、Fe₂Bの熱伝導率の報告例は非常に限られており、室温において $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であるという報告のみがなされている⁹⁾。一方、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となった。そこで、熱伝導率における文献値とのずれ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。

$$\kappa = \kappa_{\text{ele}} + \kappa_{\text{lat}} \quad (2)$$

ここで電子熱伝導率 κ_{ele} は、下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¹⁴⁾。

$$\kappa_{\text{ele}} = L\sigma T \quad (3)$$

ここで L はローレンツ数であり、金属における値は $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ である。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いる。Fig. 2

Fig. 3 Thermal conductivity of Fe₂B as a function of temperature with reported data from the literature⁹⁾

に、本研究で測定した電気伝導率から、(3)式がホウ化物にも成り立つと仮定して求めた電子熱伝導率 κ_{ele} を示す。 κ_{ele} は、 κ よりもやや低い値となった。すなわち、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おり、また本研究で得られた熱伝導率の値は妥当であることがわかる。

バルク Fe₂B の縦波および横波の音速は、それぞれ、6335 および 3962 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、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^{15,16)}。

$$G = \rho V_S^2 \quad (4)$$

$$E = \frac{G(3V_L^2 - 4V_S^2)}{(V_L^2 - V_S^2)} \quad (5)$$

$$B = \rho \left(V_L^2 - \frac{4}{3} V_S^2 \right) \quad (6)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{V_L^2 - 2V_S^2}{V_L^2 - V_S^2} \quad (7)$$

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \cdot \left[\frac{9N}{4\pi V_0 \cdot ((V_L)^{-3} + 2(V_S)^{-3})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

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。バルク Fe₂B の特性と(4)~(8)式から算出した弾性定数とデバイ温度をTable 1に示す(融点は文献値¹⁷⁾)。Table 2では、本研究結果の弾性定数と文献値^{5,6,18~24)}を比較する。文献⁵⁾と文献⁶⁾では、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 薄膜相試料を用いて試験されている。文献⁵⁾では、薄膜相断面ヘヌーブ硬さ試験を行い、得られたヌーブ硬さからヤング率が求められている。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。これは、文献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ブ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⁶⁾で

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算出されている。この文献⁶⁾のヤング率は 259.88 GPa であり、本研究の 252 GPa とよい一致を示している。すなわち、文献⁶⁾の測定手法は Fe₂B のヤング率を精度よく算出できているといえる。計算的には密度汎関数理論 (Density Functional Theory : DFT) や状態方程式 (Equation of State : EOS) で評価されており、その値は実験的に評価された値と比較してバラツキが大きく、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。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^{5,6)}。剛性率 G および体積弾性率 B に関して、実験的に評価された値は報告がない。しかしながら、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。

ビッカース試験によって形成した圧痕とクラックを

Table 1 Sample characteristics and elastic modulus of Fe₂B

Crystal system Space group		Tetragonal I4/mcm
Lattice parameters (nm)	a	0.51047 ± 0.00018
	c	0.4242 ± 0.0003
Melting temperature (K)	T_m	1662 ¹⁷⁾
Bulk density (g/cm ³)	ρ	6.81
Relative density (%T.D.)		92.5
Young's modulus (GPa)	E	252
Shear modulus (GPa)	G	107
Bulk modulus (GPa)	B	182
Poisson's ratio	ν	0.179
Debye temperature (K)	θ_D	620

Fig. 4 に示す。Fig. 4 に示したように、圧痕にクラックが伴っており、負荷された試験荷重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できることが知られており、本研究では以下の式を用いて算出した²⁵⁾。

$$K_{IC} = (0.016 \pm 0.004) \times (E/H_V)^{1/2} (F/c_0^{3/2}) \quad (9)$$

ここで、 F は試験荷重で単位は N であり、 c_0 は圧痕の中心部からの亀裂長さで単位は m である。ビッカース硬さ H_V および破壊靱性 K_{IC} を、文献データ^{7,8,10,19)}とその評価方法^{26~28)}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²⁾とともに **Table 3** に示す。本研究で得られたビッカース硬さ H_V は文献データ^{7,8)}とよく一致した。文献データ^{7,8)}は、Fe₂B 層断面に垂直に試験を行っている。その試験圧痕は試料の縁から JIS 規格を満たす程離れてはいないものの、試験圧痕が最大で 10~20 μ m 程度のサイズであるのに対して膜厚は 100 μ m 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。文献データ¹⁹⁾とわずかに差があるが、これは文献の試料が鉄のマルテンサ

Fig. 4 Laser micrograph of indent of Vickers test in bulk Fe₂B surface

Table 2 Elastic modulus of Fe₂B with reported data taken from the literature^{5,6,18~24)}

Young's modulus E (GPa)	Shear modulus G (GPa)	Bulk modulus B (GPa)	Type ^{a)}	Method ^{b)}	Reference
252	107	182		Pulse echo technique	The present study
283 ± 2.5					
283 ± 3.0	—	—	E	Indentation	5)
282.9 ± 3.6					
259.88	—	—		Strain gauge	6)
—	—	258		DFT	18)
397.22	152.77	331.04		EOS	19)
190	67	194		DFT	20)
		249.73	C	DFT	21)
355.2	144.0	222.3		DFT	22)
355	143	228		DFT	23)
184.4	60.2	249.7		DFT	24)

^{a)} E: Experiment, C: Calculation.

^{b)} DFT: Density functional theory, EOS: Equation of state.

Table 3 Vickers hardness and fracture toughness of Fe₂B with reported data taken from the literature^{7,8,10,19)}

Vickers hardness H_V (GPa)	Fracture toughness K_{IC} (MPa ^{0.5})	Evaluation method of fracture toughness	Fe ₂ B state	Reference
$12 \pm 1^a)$	2.8 ± 0.7	DCM ^{b)}	Single phase bulk	The present study
12.5–12.7	—	—	Layer	7)
9.0 ± 2.0 – 14.3 ± 1.3	2.60 ± 0.5 – 3.60 ± 1.1	A ^{c)}	Layer	8)
	3.54 ± 1.6 – 7.10 ± 3.7	B ^{d)}		
	2.78 ± 0.5 – 3.44 ± 0.9	C ^{e)}		
	2.59 ± 0.4 – 3.47 ± 0.9	FEM ^{f)}		
—	3.0 ± 0.2 , 4.0 ± 0.2	Three-point bending test	Single phase bulk	10)
14	2.79–4.79	Not listed	With martensite	19)
<hr/>				
15.0 ± 1.1	—	—	In mixture (Fe _{0.75} Cr _{0.17} Ni _{0.08}) ₂ B	2)

a) Evaluated indent has cracks, b) DCM: Direct crack measurement²⁵⁾, c) A: Calculation from the indent and crack length²⁶⁾, d) B: Calculation from the indent and crack length²⁷⁾, e) C: Calculation from the indent and crack length²⁸⁾, f) FEM: Finite element method.

Fig. 5 Vickers hardness and fracture toughness of materials in simulated fuel debris

イトと Fe₂B の二相から構成されているためであると考えられる。破壊靱性 K_{IC} に関しても、文献データ^{8,10,19)}とよく一致した。文献データ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おり、文献データ¹⁰⁾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。本研究結果の Fe₂B は、模擬燃料デブリ中の (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。

燃料デブリ中の Fe₂B の位置付けを評価するために、**Fig. 5** に燃料デブリ中に存在すると考えられている物質 (Fe₂B, ZrB₂, UO₂, ZrO₂, Fe–Cr–Ni)^{3,29–32)} のビッカース硬さ H_V と破壊靱性 K_{IC} を示す。Takano ら²⁾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が比較的高い微小硬さを示すことが報告されており、Fig. 5 でも同様の傾向がみられた。模擬燃料デブリの研究結果から確認された物質は (Fe, Cr, Ni)₂B であり、その硬さは 13.6

～16.2 GPa と報告されている²⁾。本研究より Fe₂B の硬さは 12 ± 1 GPa であり、模擬燃料デブリ中の物質より低い値を示した。この差は組成の違いによるものと考えられる。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。Fe₂B は ZrB₂ と同様の破壊靱性を示しており、Fe–Cr–Ni に比べ UO₂ や ZrO₂ と近い値を示す。燃料デブリの取り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 Fe₂B 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。また、Fe₂B は制御棒構成材料であるステンレス鋼と制御材 B₄C との共晶反応によって生成すると考えられるため、ステンレス鋼由来の合金中に Fe₂B が分布した状態となっている可能性が高い。そのため、Fe₂B の生成量に加えて、析出サイズおよび析出密度の予測が今後重要であろうと考えられる。

IV. 結 言

本研究では、燃料デブリを構成する物質の中でも最も硬さが高いと考えられているホウ化物の一種である Fe₂B の熱的および機械的特性を評価した。SPS 法を用いて Fe₂B 粉末から相対密度 92.5% を有する単相のバルク Fe₂B を作製した。レーザーフラッシュ法に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。四端子法を用いて電気伝導率を測定し、電子熱伝導率を評価したところ、室温で約 $19 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。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った。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 $2.8 \text{ MPa}^{0.5}$ であった。これらの値は、燃料デブリを構成すると考えられる ZrB₂, UO₂, ZrO₂ および Fe–Cr–Ni と

比較して, Fe_2B のビッカース硬さ H_V は ZrB_2 に次いで高い値であり, 破壊靱性 K_{IC} は ZrB_2 と近い値を示した。

— 参考文献 —

- 1) 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 Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station," *Proc. Global 2013*, Salt Lake City, USA, Sep. 29-Oct. 3, 2013, 1554-1559, ISBN 978-1-62993-820-2 (2013), [CD-ROM].
- 2) M. Takano, T. Nishi, N. Shirasu, "Characterization of solidified melt among materials of UO_2 fuel and B_4C control blade," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **51**, 859-875 (2014).
- 3) F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, S. Yamanaka, "Mechanical and thermal properties of bulk ZrB_2 ," *J. Nucl. Mater.*, **467**, 612-617 (2015).
- 4) P. Hofmann, "Current knowledge on core degradation phenomena, a review," *J. Nucl. Mater.*, **270**, 194-211 (1999).
- 5) I. Campos-Silva, J. Martinez-Trinidad, M. A. Doñu-Ruiz, G. Rodriguez-Castro, E. Hernández-Sánchez, O. Bravo-Bárceñas, "Interfacial indentation test of $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ coatings," *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 1809-1815 (2011).
- 6) M. Kawakami, T. Endoh, Y. Watanabe, "Houkatestu no yanguristu oyobi X-sen zanryuouryoku sokutei," *Soc. Mater. Sci.*, **29**, 91-93 (1980), [in Japanese].
- 7) I. Campos-Silva, E. Hernández-Sánchez, G. Rodríguez-Castro, H. Cimenoglu, J. L. Nava-Sánchez, A. Meneses-Amador, R. Carrera-Espinoza, "A study of indentation for mechanical characterization of the Fe_2B layer," *Surf. Coat. Technol.*, **232**, 173-181 (2013).
- 8) 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 Fe_2B layers," *Surf. Coat. Technol.*, **215**, 185-290 (2013).
- 9) Y. A. Kunitskii, É. V. Marek, "Some physical properties of iron borides," *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, **10**, 216-218 (1971).
- 10) Z. Huang, S. Ma, J. Xing, B. Wang, "Bulk Fe_2B crystal fabricated by mechanical ball milling and plasma activated sintering," *J. Alloys Comp.*, **582**, 196-200 (2014).
- 11) R. D. Cowan, "Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures," *J. Appl. Phys.*, **34**, 926-927 (1963).
- 12) C. Bale, P. Chartrand, S. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melancon, A. Pelton, S. Petersen, "FactSage thermochemical software and databases," *Calphad*, **26**, 189-228 (2002).
- 13) International Centre for Diffraction Data, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, Card No. 01-076-4446.
- 14) R. Franz, G. Wiedemann, "Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle," *Ann. Physik.*, **165**, 497-531 (1853).
- 15) F. Birch, "The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars, Part 2," *J. Geophys. Res.*, **66**, 2199-2224 (1961).
- 16) O. L. Anderson, "A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants," *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 909-917 (1963).
- 17) 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).
- 18) M. Ibrir, S. Berri, S. Alleg, R. Bensalem, "Thermodynamic properties of Fe_2B under high pressure from first-principles calculations," *Energy Procedia*, **36**, 612-617 (2013).
- 19) B. Xiao, J. D. Xing, J. Feng, C. T. Zhou, Y. F. Li, W. Su, X. J. Xie, Y. H. Cheng, "A comparative study of Cr_7C_3 , Fe_3C and Fe_2B in cast iron both from *ab initio* calculations and experiments," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 115415 (2009).
- 20) B. Xiao, J. D. Xing, S. F. Ding, W. Su, "Stability, electronic and mechanical properties of Fe_2B ," *Physica B*, **403**, 1723-1730 (2008).
- 21) C. T. Zhou, J. D. Xing, B. Xiao, J. Feng, X. J. Xie, Y. H. Chen, "First principles study on the structural properties and electronic structure of X_2B ($\text{X} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo}$ and W) compounds," *Comput. Mater. Sci.*, **44**, 1056-1064 (2009).
- 22) L. Li, W. Wang, L. Hu, B. Wei, "First-principle calculations of structural, elastic and thermodynamic properties of Fe-B compounds," *Intermetallics*, **46**, 211-221 (2014).
- 23) A. F. Bialon, T. Hammerschmidt, R. Drautz, S. Shah, E. R. Margine, A. N. Kolmogorov, "Possible routes for synthesis of new boron-rich Fe-B and $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_4$ Compounds," *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 081901 (2011).
- 24) B. Xiao, J. Feng, C. T. Zhou, J. D. Xing, X. J. Xie, Y. H. Cheng, R. Zhou, "The elasticity, bond hardness and thermodynamic properties of X_2B ($\text{X} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W}$) investigated by DFT theory," *Physica B*, **405**, 1274-1278 (2010).
- 25) G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 533-538 (1981).
- 26) D. K. Shetty, I. G. Wright, P. N. Mincer, A. H. Clauer, "Indentation fracture of WC-Co cermets," *J. Mater. Sci.*, **20**, 1873-1882 (1985).
- 27) M. T. Laugier, "New formula for indentation toughness in ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 355-356 (1987).
- 28) K. Niihara, "A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 221-223 (1983).
- 29) K. Yamada, S. Yamanaka, M. Katsura, "Mechanical properties of $(\text{U,Ce})\text{O}_2$," *J. Alloys Comp.*, **271-273**, 697-701 (1998).
- 30) T. Oungkulsolmongkol, P. Salee-art, W. Buggakupta, "Hardness and fracture toughness of alumina-based particulate composites with zirconia and strontia additives," *JOM*, **20**, 71-78 (2010).
- 31) V. Muthukumaran, V. Selladurai, S. Nandhakumar, M. Senthilkumar, "Corrosion and hardness behaviour of AISI 316L SS implanted with argon and oxygen ions," *Manuf. Eng.*, **2**, 75-79 (2010).
- 32) K. Yamanaka, Y. Ohara, S. Yamamoto, T. Mihara, "Imaging of cracks using nonlinear ultrasound," *J. N.D.I.*, **56**, 280-285 (2007), [in Japanese].