

J A E R I - M  
91-097

模擬TRU含有Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>に関する基礎研究

1991年6月

藏本 賢一・上薙 裕史・早川 一精  
村岡 進・柳 忠\*

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこみください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1991

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 ニッセイエプロ株式会社

模擬TRU含有 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ に関する基礎研究

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

藏本 賢一・上蘭 裕史・早川 一精

村岡 進・柳 忠\*

(1991年5月17日受理)

現在、高レベル廃棄物(HLW)の固化に関して最も実用化に近いのはボロシリケート系ガラス固化体である。しかしPUREX法においてソルトフリープロセスが採用され、かつ群分離技術がさらに進展すれば、危険核種、特にTRUの固化には熱的安定性に富むセラミック固化が有利と考えられる。

本研究は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ で安定化した $\text{ZrO}_2$ をベースにした、模擬TRUを含有したセラミックスに関する基礎研究である。

本研究ではPu, AmとCmの代用元素としてそれぞれCeとNdを用いた。市販のサブミクロン粉体TZ-8Yに所定の量のCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>あるいはNd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液を加えペースト状にした。乾燥後、ラバープレスを用いてペレットにし1400°C、16時間の通常焼結を行った。

これらペレット試料について密度測定、エックス線回折、走査型電子顕微鏡観察を行った結果、次のことが明らかとなった。(1)ペレット試料の相対密度の最高値は96.4%であった。(2)各元素は均一に分散しており、結晶相は立方晶のみを確認した。また150°Cでの硝酸または蒸留水中浸出試験よりガラス固化体(PO500)に比して、耐水性が10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>倍以上優れていることが分かった。

The Fundamental Study for  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Stabilized  $\text{ZrO}_2$   
Containing Simulated TRU

Ken-ichi KURAMOTO, Hiroshi KAMIZONO, Issei HAYAKAWA  
Susumu MURAOKA and Tadashi YANAGI\*

Department of Environmental Safety Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 17, 1991)

Borosilicate glass waste form is considered to be the most suitable material for the immobilization of high-level nuclear waste (HLW). However when the salt-free process on Purex method is adopted and the group partitioning technique of HLW is completely developed, ceramic waste forms which are excellent in thermal stability seem better for the immobilization of hazardous TRU elements.

This work is a fundamental study on the solidification of TRU with  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$ .

In this work, Ce and Nd were used as substitutes for Pu and Am or Cm. TZ-8Y (submicron powder) and designed  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  or  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  solution were mixed into paste. After dried, the paste was pelletized by the rubber press, and then sintered at  $1400^\circ\text{C}$  for 16h.

Densities of the sintered pellets were measured and their micro-structure was observed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that (1) the relative density of ceramic pellet sample was as high as 96.4%, (2) each element was distributed homogeneously and only cubic phase existed. From leach tests in nitric acid and distilled water at  $150^\circ\text{C}$ , those ceramic pellet samples showed aqueous corrosion rates which were about  $10^2$  to  $10^3$  times lower than that of a glass waste form(P0500).

---

\* Osaka University

Keywords: Immobilization, Ceramic Forms, High-level Radioactive Wastes,  
TRU Element, Solidification, Density, X-ray Diffraction,  
Scanning Electron Microstructure

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
1.1 高レベル廃棄物固化体の現状 .....	1
1.1.1 固化の必要性 .....	1
1.1.2 S i系ガラス固化体 .....	2
1.1.3 L I Pガラス固化体 .....	2
1.2 ジルコニアセラミックスの特徴 .....	3
1.2.1 ジルコニアセラミックスの諸特性 .....	3
1.2.2 ジルコニアセラミックスの可能性 .....	4
1.3 本実験のあらまし .....	5
2. 実 験 .....	5
2.1 予備実験 .....	5
2.1.1 ホールミルに関する諸条件の決定 .....	6
2.1.2 焼結温度と時間の決定 .....	6
2.1.3 ジルコニアの固溶性 .....	6
2.2 本実験 .....	7
2.2.1 ペレット試料作製 .....	7
2.2.2 X線回折によるcubic相の確認と格子定数の測定 .....	7
2.2.3 SEM観察（表面観察と平均粒径測定） .....	9
2.2.4 密度測定 .....	9
2.2.5 強酸中浸出率測定 .....	10
2.2.6 蒸留水中浸出率測定 .....	10
3. 結果と考察 .....	11
3.1 試 料 .....	11
3.2 X線回折解析 .....	11
3.3 SEM観察 .....	12
3.4 浸出率実験 .....	12
4. 結 論 .....	14
謝 辞 .....	14
参考文献 .....	15

## Contents

1. Introduction .....	1
1.1 Present Condition of High-level Nuclear Waste Forms .....	1
1.1.1 Necessity of Immobilization .....	1
1.1.2 Glass Forms of Si System .....	2
1.1.3 Glass Forms of LIP System .....	2
1.2 Character of Zirconia Ceramics .....	3
1.2.1 Characteristics of Zirconia Ceramics .....	3
1.2.2 Possibility of Zirconia Ceramics .....	4
1.3 Outline for This Study .....	5
2. Experimental Procedure .....	5
2.1 Preliminary Experimental .....	5
2.1.1 Decision of Conditions for Ball Mill Mixing .....	6
2.1.2 Decision of Conditions for Sintering Temperature and Time .....	6
2.1.3 Solid Solubility of Zirconia .....	6
2.2 Main Experiment .....	7
2.2.1 Experimental Procedure of Pellet Samples .....	7
2.2.2 X-ray Diffraction-confirmation of Cubic Phase and Determination of Lattice Parameter .....	7
2.2.3 Observation of SEM .....	9
2.2.4 Determination of Densities .....	9
2.2.5 Determination of Leach Rates in Nitric Acid .....	10
2.2.6 Determination of Leach Rates in Distilled Water .....	10
3. Results and Discussion .....	11
3.1 Samples .....	11
3.2 X-ray Diffraction .....	11
3.3 Observation of SEM .....	12
3.4 Determination of Leach Rates .....	12
4. Conclusion .....	14
Acknowledgment .....	14
References .....	15

## 1. 緒 言

### 1.1 高レベル廃棄物固化体の現状

#### 1.1.1 固化の必要性

高レベル廃棄物、いわゆるHLW (High Level nuclear Waste) は、主として使用済燃料の再処理工程において排出される、きわめて放射能レベルの高い ( $>370 \text{ GBq}/\text{ml}$ ) 廃液であり、その危険度は非常に高く、長期間の保管、隔離、厳重な管理が必要になる。

すなわち、その処分にあたっては、適切な方法で減容すると共に安定な形に変えて有害核種の漏洩を防ぎ、生物圏から十分に離れた、安定した場所の施設に収納して隔離し、将来、いつ如何なる個人及び集団に対しても、被爆線量が適切に定められた線量限度を越えないようにするのが基本対策である。

具体的な処分方法としては、アイデアの段階に過ぎないものまで合わせると10近くもの方法が考えられているが、近い将来に最も実用可能性が高く、プラントになりつつあるのが地層処分である。地層処分においては、高レベル廃棄物中の有害核種は次の3つの要素からなる多重防御（マルチバリア）システムにより保護され、浸出、漏洩、移行が妨げられている。

- (1) 高レベル廃棄物固化体とパッケージ
- (2) 廃棄物処理場（処分施設）
- (3) 周辺の地質環境

本研究においては、高レベル廃棄物（以下HLW）固化体（以下固化体）に注目したが、この固化体の満足すべき項目は以下のようである。

- (1) 固体であり、液体を含まないこと
- (2) 容易に分散しないこと
- (3) 爆発性でなく、自然発火性もないこと
- (4) 物理的（密度、機械的性質）に安定であること
- (5) 熱的（熱膨張、熱伝導度など）に安定であること
- (6) 組織安定性（浸出挙動など）に優れていること
- (7) 放射線損傷（照射効果など）が起こりにくいこと

米国では、1981年に7種の固化法がサバンナリバー再処理施設において比較評価された。その結果、固化体性能と製造技術の2面から、総合評価のもっとも高かったホウケイ酸塩ガラスが第一位にランクされ、固化体性能は優れているが、性能技術が開発途上にあるシンロックが第二位にランクされ、代替固化法として位置づけられた。

また、わが国はフランス核物質公社（COGEMA）とイギリス核燃料公社（BNFL）との間に再処理委託契約を締結しており、これより生じるHLWは、ホウケイ酸塩ガラス固化体として1992年以降に返還開始が予定されている。さらには、わが国独自の核燃料サイクルの確立が必要であることから、現在建設が進められつつある第二再処理工場より生じるHLWもホウケイ酸

塩ガラスで固化される方針である<sup>1)</sup>。

### 1.1.2 Si系ガラス固化体

高レベル廃液のガラス固化処理技術を開発するために、動力炉・核燃料開発事業団では数多くのガラス溶融を行ってきた。その結果、亀井らは一つの基礎ガラス組成（PO500）を開発し、これについて詳細な物性測定を進め、模擬ガラス固化体としての基礎データをほぼ取得することができた<sup>2)</sup>。Table 1.1にPO500の組成を示す。

Table 1.1 Composition of PO500

Element	Contents (wt%)
matrix	71
SiO <sub>2</sub>	43
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
Li <sub>2</sub> O	3
Na <sub>2</sub> O	1
K <sub>2</sub> O	2
CaO	2
ZnO	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5
wastes	29
Na <sub>2</sub> O	7.4
corrosion products	8.4
fission products	13.2

酸化物及び炭酸塩などの試薬を用いて目標組成になるように秤量、混合し、白金ルツボで1200°C-2.5時間溶融し、途中3回攪拌を行った。溶融後、黒鉛モールドにそそぎこみ、直ちに小型電気炉に移し510°Cで2時間保持後、約17°C/時間の速度で室温付近まで徐冷した。その後、各種物性測定用試料に加工し、試料に用いた。

ガラス固化体物性測定は、物理的、熱的、機械的、化学的性質など固化処理、貯蔵、処分管理上必要と考えられる項目について行われた。結果をTable 1.2に示す。

### 1.1.3 LIPガラス固化体

HLWの固化処理法の一つとして提案されている鉛・鉄リン酸ガラス（LIPG）固化体の最大の特徴は、低溶融温度（≤950°C）で、低浸出性（～10<sup>-6</sup>g/cm<sup>2</sup>·d）である点である。大阪大学原子力工学科の吉添らは、溶融温度を950°Cとして、模擬HLWの含有率を≥10wt%にまで高めることを試み、作製したガラス固化体の耐水性と熱的性質について調べた。

商用模擬廃液（SW-11：硝酸酸性溶液）に適当量のギ酸を加え、pH値が0.8になるまで脱硝した。このとき生成する沈殿（Zr, Mo化合物）を除去したHLWを10wt%, 15wt%, 20wt%の含有率で含むガラス固化体を作製し、MCC-2法に基づいて蒸留水中で浸出試験を行った。更に、結晶生成がみられた試料については、固化体組成のうちP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量を高めて、液相温度を下げるにより十分にガラス化させ、同様の浸出試験を行った。その結果、脱硝HLWを10wt%含有する固化体は完全にガラス化し、浸出率も～4.6×10<sup>-7</sup>(g/cm<sup>2</sup>·d)と低

浸出性を示した。15wt%含有固化体の場合には若干の $P_2O_5$ の晶出がみられたが、浸出性にはほとんど影響がみられなかった ( $\sim 3.1 \times 10^{-7}$  (g/cm<sup>2</sup>·d))。20wt%ではNaPb<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の結晶がX線回折パターンより確認され、浸出性は前者に比べ約100倍低下した。一方 $P_2O_5$ 含有量を高めたものについてはいずれも結晶化を抑制することはできたが、浸出性は低下した。

また、微小定荷重熱膨張計により、ガラス転移温度： $T_g$ 、熱膨張計数： $\alpha$ を求めた。さらに、DTA法により臨界冷却温度： $T_{cc}$  (critical cooling rate)、最大結晶化温度： $T_{mc}$  (temperature of maximum rate of crystallization) を測定した。それら物性値をTable 1.2に示す。これより、10wt%HLW含有ガラスの $T_g$ は415°Cで、 $\alpha$ は $145 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  (100-300°C) であった。これらの値をPO500と比較すると、 $T_g$ は70°C低く、 $\alpha$ は約1.7倍であった。さらに $T_{mc}$ は約650°Cであった<sup>3)</sup>。

Table 1.2 Physical characteristics of PO500 and LIP glass(10wt% waste content)

Evaluation	PO500	LIP (10wt%)
Leach rates (g/cm <sup>2</sup> ·d)	$2.7 \times 10^{-5}$	$4.6 \times 10^{-7}$
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.78	4.70
$\alpha (\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$	84	145
$T_g$ (°C)	600	
$T_s$ (°C)	484	415
$T_{mc}$ (°C)		650

## 1.2 ジルコニアセラミックスの特徴

### 1.2.1 ジルコニアセラミックスの諸特性

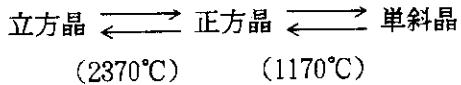
工学基礎としての材料化学 (material chemistry) の重要性が強調され始めてからはや10年が経過したが、この間、材料化学の概念はいさきかも色あせることなく、物質の特性を追求すると共に、さらにfineな物性を求めて模索しつつあるように思える。このfineとは、さらに高度で精密でしかも複合化された物性を意味し、単位重量当たりさらに付加価値の高い材料を目指すということである。

特にセラミックスは陶磁器、耐火物、セメント、ガラスなどとして、人類の生活に貢献した長い歴史をもっているが、近年、耐熱性だけではなく機械的強度、電磁気的性質、光学的性質などの新しい機能をもった特殊セラミックスが、ファインセラミックスの名のもとに次々と登場し、特にエレクトロニクスの分野において重要な地位を占めつつある。

その中で $ZrO_2$ は熱的、電気的、さらには機械的性質において、特徴ある多機能材料である。最近の応用例をあげれば、限界電流型酸素センサー、航空機タービン動翼のサーマルバリア、切断工具、ポンプ部品などの高韌性 $ZrO_2$ 機械構造部品などがある。このような多機能にともな

って、 $ZrO_3$  粉末にも高度な粉体設計（粒径や粒度分布など）が必要となりつつある<sup>4)</sup>。

またこのジルコニアには温度によって3つの結晶型がある。



焼結体とする場合には、このような変態を避けるため、通常、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$ などの安定化剤を添加し、低温まで安定な立方晶の固溶体とする。これを安定化 $ZrO_3$ と称している。また、安定化剤の量を減少させ、立方晶に一部、单斜晶または正方晶が共存した $ZrO_3$ を部分安定化 $ZrO_3$ と称している。

Fig. 1.1 に $ZrO_3 - Y_2O_3$ 系状態図を示し、安定化あるいは部分安定化領域を描いた<sup>5)~16)</sup>。粉末においても、合成段階で $Y_2O_3$ などの安定化剤を添加し、安定化あるいは部分安定化したものが主として先の応用例の焼結材として使用されている。

### 1.2.2 ジルコニアセラミックスの可能性

ガラス固化体はHLWを均一に固化できることが特徴であるが、ホウケイ酸塩系ガラスは化学的耐久性が、リン酸塩系ガラスは熱的性質が悪く、両者とも大きな欠点をもっている。そこで、熱力学的に安定な酸化物系の結晶化固化体（ $Y_2O_3$ 安定化 $ZrO_3$ ）に注目した。

結晶質固化体では、HLWの各々の元素はセラミックマトリックスと結合し結晶格子中に固定される。そこで、まずHLWに含まれる元素をその化学的性質から4群に分ける。

- (a) アクチノイド、ランタノイド
- (b) アルカリ、アルカリ土類金属
- (c) ルテニウム、モリブデン
- (d) 鉄、ニッケル

一方、廃棄物含有率という観点から固溶範囲を予測するための経験的な規則として次のことが知られている。

- (1) 固溶する2種の元素の原子半径の差がお互いに15%以内である
- (2) 各々の結晶構造の型が同じでなければならない
- (3) この2種の元素の原子価が2以上異なってはならない
- (4) 電気陰性度がほとんど同じでなければならない。

Table 1.3 に $Zr$ 、 $Y$ 、 $Ce$ 、 $Nd$  ( $Ce$ でランタノイド、アクチノイドの4価元素の、 $Nd$ で3価元素の模擬をした) のイオン半径、酸化物結晶型、原子価、電気陰性度を示す。

$ZrO_3 + \chi Y_2O_3$  は常温でも立方晶系萤石型になることが知られており、また六方晶系A型は、萤石型構造と極めて類似したところがありむしろ萤石型の欠陥型ないし規則的欠陥型とみることができる。

ランタニド、アクチノイドは長期にわたり有害性の高い物質であり、固定化が最重要であると考えられる。また、 $ZrO_3 + \chi Y_2O_3$  系に対して上記(1)~(4)にも合致するため Purex 法におけるソルトフリープロセスの採用と、群分離技術のさらなる発展を見越して、この分離さ

Table 1.3 Chemical characteristics of Zr, Y, Ce, Nd<sup>[18], [19]</sup>

Element	Ionic radius	Crystal type of oxide	Stable valence	Electro-negativity
Zr	0.072	Fluorite type with nonoclinic	4+	1.4
Y	0.090	A type structure with cubic	3+	1.2
Ce	0.087 / 0.101	A type structure with hexagonal	4+ / 3+	1.1
Nd	0.098	A type structure with hexagonal	3+	1.1

れた各々の群のうち、本研究では特に(a)についての固化材として $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化ZrO<sub>2</sub>系セラミック固化の可能性について調べた。安定化ジルコニアと模擬廃液の固溶実験から、安定化ジルコニアはアクチノイド及びランタニドを高濃度まで固溶できること、アルカリ及びアルカリ土類金属、白金族の固溶限界は小さく、第2相を析出し易いことが知られている<sup>[20], [21]</sup>。また $\text{Y}_2\text{O}_3$ 部分安定化ZrO<sub>2</sub>は極めて高浸出性であることが知られている<sup>[22]</sup>。

### 1.3 本実験のあらまし

現在、使用済核燃料再処理工程から排出されるHLW中には35~40wt%の非放射性Naが含まれており、このことがHLWのガラス固化処理法の一つの根拠となっている。しかし近い将来、PUREX法においてソルトフリープロセスの採用が見込まれており、かつ群分離技術が更に進展すれば、HLWの一層効果的な処理処分法が可能となり、その際危険核種のセラミック固化がガラス固化に代わって有利となる。すなわち、ボロシリケート、鉛・鉄リン酸塩等によるガラス固化体の浸出性は今後改良されても $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}$ 程度であるためその処分システム法は高性能なマルチバリアとの組合せとなり、また困難な処分地の選定も伴う。これらの諸問題の負担を軽減させる一つの有効な方法として一層の低浸出性固化体の開発が挙げられる。

本研究はガラス固化体に比べ更に浸出率が2~3桁低いセラミック固化体の開発を目標とした基礎研究である。

まず、市販の粉体TZ-8YにCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を加え均一に混合した。それをラバープレスを用いてペレット状にし1400°C、16時間で通常焼結させ炉内にて放冷した。このようにして作製したペレット試料からSEM観察、密度測定、浸出率測定を実施すると共に、焼結粉体についてX線回折による特性評価を行った。

## 2. 実験

### 2.1 予備実験

焼結に至るまでのボールミルの条件及び焼結温度と時間の決定を行うと共に $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶量を

Table 1.3 Chemical characteristics of Zr, Y, Ce, Nd<sup>[18), 19)</sup>

Element	Ionic radius	Crystal type of oxide	Stable valence	Electro-negativity
Zr	0.072	Fluorite type with nonoclinic	4+	1.4
Y	0.090	A type structure with cubic	3+	1.2
Ce	0.087 / 0.101	A type structure with hexagonal	4+ / 3+	1.1
Nd	0.098	A type structure with hexagonal	3+	1.1

れた各々の群のうち、本研究では特に(a)についての固化材として $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化ZrO<sub>2</sub>系セラミック固化の可能性について調べた。安定化ジルコニアと模擬廃液の固溶実験から、安定化ジルコニアはアクチノイド及びランタニドを高濃度まで固溶できること、アルカリ及びアルカリ土類金属、白金族の固溶限界は小さく、第2相を析出し易いことが知られている<sup>20), 21)</sup>。また $\text{Y}_2\text{O}_3$ 部分安定化ZrO<sub>2</sub>は極めて高浸出性であることが知られている<sup>22)</sup>。

### 1.3 本実験のあらまし

現在、使用済核燃料再処理工程から排出されるHLW中には35~40wt%の非放射性Naが含まれており、このことがHLWのガラス固化処理法の一つの根拠となっている。しかし近い将来、PUREX法においてソルトフリープロセスの採用が見込まれており、かつ群分離技術が更に進展すれば、HLWの一層効果的な処理処分法が可能となり、その際危険核種のセラミック固化がガラス固化に代わって有利となる。すなわち、ポロシリケート、鉛・鉄リン酸塩等によるガラス固化体の浸出性は今後改良されても $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}$ 程度であるためその処分システム法は高性能なマルチバリアとの組合せとなり、また困難な処分地の選定も伴う。これらの諸問題の負担を軽減させる一つの有効な方法として一層の低浸出性固化体の開発が挙げられ得る。

本研究はガラス固化体に比べ更に浸出率が2~3桁低いセラミック固化体の開発を目標とした基礎研究である。

まず、市販の粉体TZ-8YにCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を加え均一に混合した。それをラバープレスを用いてペレット状にし1400°C、16時間で通常焼結させ炉内にて放冷した。このようにして作製したペレット試料からSEM観察、密度測定、浸出率測定を実施すると共に、焼結粉体についてX線回折による特性評価を行った。

## 2. 実験

### 2.1 予備実験

焼結に至るまでのボールミルの条件及び焼結温度と時間の決定を行うと共に $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶量を

知るために以下の予備実験を行った。

### 2.1.1 ボールミルに関する諸条件の決定

文献<sup>23)</sup>を参考に、混合するボールの量、水の量、回転速度、混合時間、回転速度を決定した。ミル容量は500 mlであったのでボールは2種類用い、大(10mmφ)154個、小(3mmφ)66個を使用した。また、回転数は120rpm、粉体：水は重量比で1:2が適量であることが判明した。混合(解碎)時間をえた、市販の東ソー株製ジルコニア粉体TZ-0Y(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含まないサブミクロンの粉体)+12.5 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合粉体の仮焼体のSEM写真をFig. 2.1に示す。解碎していない試料に比べ3時間以上かけたものは十分に解碎されているのがわかる。従ってボールミル混合時間を3.5時間に決定した。

### 2.1.2 焼結温度と時間の決定

東ソー株製ジルコニア粉体TZ-8Y(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を8 mol%含有するサブミクロンの粉体)を用いて焼結温度を1300°Cと1400°Cに、焼結時間を0~16時間<sup>13)~16)、24)~33)</sup>に絞って焼結させた結果Table 2.1のような結果を得た。

Table 2.1 Relation between sintering temperature and time and density

Sample	Sintering temperature (°C)	Sintering time (h)	Density/Relative density (g/cm <sup>3</sup> ) / (%)
1	1300	0	4.17 / 69.88
2	1300	1	5.43 / 90.95
3	1300	4	5.65 / 94.61
4	1300	16	5.68 / 95.11
5	1400	0	5.69 / 95.38
6	1400	1	5.56 / 93.08
7	1400	4	5.57 / 93.22
8	1400	16	5.72 / 95.88

さらに試料のX線回折パターンの代表的なものをFig. 2.2に示す。全ての試料でcubic相を確認した。以上の結果より焼結条件を1400°C-16時間と決定した。

### 2.1.3 ジルコニアの固溶性

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のZrO<sub>2</sub>への固溶性の程度を調べるためにTZ-0Yに所定の量のY(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を均一に混合し1400°C-16時間焼結した。作製した試料の密度： $\rho$ と相対密度： $\rho_{rel}$ をTable 2.2に、X線回折パターンの代表的なものをFig. 2.3に示す。

Tabel 2.2 Relation between  $\text{Y}_2\text{O}_3$  content and density

Sample	$\text{Y}_2\text{O}_3$ content (mol%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{rel.}}$ (%)
1	8.0	5.77	96.7
2	10.0	5.65	95.3
3	15.0	5.37	92.0
4	18.0	5.27	91.1
5	20.0	4.83	84.0
6	22.0	4.76	83.4

$\rho_{\text{rel.}}$  が96.7~83.4(%)とかなりの差がみられ、作製した全ての試料で cubic 相が確認されたが他の結晶相は確認できなかった。よって  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の  $\text{ZrO}_2$  への固溶量は 22 mol% 以上であることがわかった。 $\text{ZrO}_2$  への添加物という観点で  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を考えて、本実験ではマトリックス (8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ) に対して Ln 含有量を 5.0 ~ 12.5 mol% にすることにした。

## 2.2 本実験

### 2.2.1 ペレット試料作製

TRU のうち、4 値元素を Ce で、3 値元素を Nd で模擬した Ln を含む、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  で安定した  $\text{ZrO}_2$  ペレット試料を次の手順で調整した。そのチャート図を Fig. 2.1 に示す。なお焼結時には実規模プロセスを考慮し、HIP による焼結は用いないことにした。

- ① TZ-8Y に、所定の量の Ce ( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>, Nd ( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub> 水溶液を粉体表面に水が浮かないように注意しながら均一に混合した。
- ② その混和体を十分に乾燥させた。
- ③ 得られた粉体をアルミナ乳鉢中で十分に解碎した後、700 °C (昇温速度: 200 °C/h) で仮焼 (脱硝) させた。
- ④ その仮焼体をジルコニア製ボールミルを用いて約 3.5 時間湿式混合し、乾燥解碎した。このとき解碎が十分でないと焼結後、Fig. 2.4 の様な不均一部分が出来てしまうので配慮する。
- ⑤ その試料の約 4 g をシリンダー状一軸予備成形機により約 370 kg/cm<sup>2</sup> で加圧し、直径 20 mm, 厚さ約 5 mm のペレットを作製した (このときの密度は約 2.4 g/cm<sup>3</sup> であった)。その後、薄いゴムでくるんでラバープレス機を用い約 1000 kg/cm<sup>2</sup> で全方向加圧した (このときの密度は約 4.0 g/cm<sup>3</sup> であった)。
- ⑥ 試料をアルミナルツボに入れマッフル炉内で 1400°C, 16 時間加熱焼結させ、炉内にて自然放冷した。

### 2.2.2 X 線回折による cubic 相の確認と格子定数の測定

焼結試料の結晶相の確認と格子定数の測定のため X 線回折を行った。

X 線試料としては、焼結時にペレット-ペレット間あるいはルツボ-ペレット間の溶着を防ぐ

ため、それらの間にペレットと同一組成の粉体をセットしたものを焼結後回収して用いた。また格子定数の算出にはS i 内部標準法を用い、さらに理論値との比較も行った。その際理論格子定数 ( $d_{th}$  : nm) は(1)式で表される。

$$d_{th} = A \left\{ R_{zr} + R_0 + \frac{(\sum P_k M_k \Delta R_k)}{100 + \sum M_k (P_k - 1)} \right\} \quad (1)^{(34)}$$

ここで

$$\Delta R_k = R_k - R_{zr}$$

$R_{zr}$  : Zr<sup>4+</sup>のイオン半径 (nm)

$R_0$  : O<sup>2-</sup>のイオン半径 (nm)

$M_k$  : K<sub>th</sub>元素の含有量 (mol%)

$P_k$  : K<sub>th</sub>酸化物分子中の各元素の数

A : 蛍石型構造の単位格子の幾何学的係数

$R_k$  : K<sub>th</sub>元素のイオン半径 (nm)

(1)式よりCe, Ndの理論格子定数は以下のようになる。

$$d_{ce} = 2.3094 (0.221 + \frac{0.018Y + 0.006C}{100 + Y}) \quad (2)$$

$$d_{nd} = 2.3094 (0.221 + \frac{0.018Y + 0.034N}{100 + Y + N}) \quad (3)$$

ここでY, C, NはそれぞれY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル濃度である。

理論密度 ( $\rho_{th}$  : g/cm<sup>3</sup>) は(4)式で表される。

$$\rho_{th} = (A_{zr} + 2A_0 + \frac{\sum P_k M_k \{ \Delta A_k + [P_{0k}/P_k - 2] A_0 \}}{100 + \Delta M_k (P_k - 1)}) \times (Z/10^{-24} N d_{th}^3) \quad (4)^{(34)}$$

$A_{zr}$  : Zrの原子量 (91.22)

$A_0$  : Oの原子量 (15.999)

$\Delta M_k$  : K<sub>th</sub>元素とZrの原子量の差

N : アボガドロ数 ( $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

Z : 単位格子あたりの分子数 (4)

$P_{0k}$  : K<sub>th</sub>酸化物分子中の酸素原子数

$d_{th}$  : 格子定数 (nm)

(4)式より  $C_e$ ,  $N_d$  の理論密度式は以下のようになる。

$$\rho_c = 6.64 (123.22 + \frac{-20.64Y + 48.90C}{100+Y}) / d_{th} \quad (5)$$

$$\rho_{Nd} = 6.64 (123.22 + \frac{-20.64Y + 90.04N}{100+Y+N}) / d_{th} \quad (6)$$

### 2.2.3 SEM観察（表面観察と平均粒径測定）

構成元素の分布状態と表面観察、また粒径測定のため、試料のSEM観察を行った。

まず機械的にペレットを破壊し破面を作った。さらに、試料の粒径観察のため、ダイヤモンドカッタを用いてペレット試料を半月状に切りその切断面をサンドペーパー、シリカ研磨砂、ダイヤモンドペースト等を用いて研磨し、それぞれをSEM試料とした。安定化ジルコニアは導電性がないため、カーボンを観察面上に蒸着させて観察した。

### 2.2.4 密度測定

焼結後のペレット試料の密度はその形状と重量から求めた。

また、より正確な密度測定のため次の手順にしたがって測定した。

- ① 試料を沸騰水中で約2時間煮沸し、開気孔中の空気をすべて排除した。
- ② 室温まで温度を下げたのち、水中重量 ( $W_1$ ) と拭き取り重量 ( $W_2$ ) (堅く絞ったガーゼで試料の表面を軽く拭いてやり、表面の浮いた水を取り除いたときの重量) を測定する。
- ③ 120 °Cで24時間乾燥したのち、乾燥重量 ( $W_3$ ) を測定した。
- ④ (7), (8), (9)式により、見かけ比重 ( $\rho_s$  : g/cm³), かさ比重 ( $\rho_b$  : g/cm³) 開気孔率 ( $P_o$  : %) を算出した。

$$\rho_s = \frac{W_3}{W_3 - W_1} \quad (7)$$

$$\rho_b = \frac{W_3}{W_2 - W_1} \quad (8)$$

$$P_o = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \quad (9)$$

- ⑤ 密度算出の際には、水の温度補正を行った。

## 2.2.5 強酸中浸出率測定

ペレット試料間の耐水性の比較のために強酸中（硝酸溶液：pH～0.8）浸出試験を次の手順で行った。

- ① ペレット試料を蒸留水とエタノールで超音波洗浄した。
- ② MCC-2法を参考に、圧力容器-テフロンルツボ中に試料台と共に試料を入れ、さらに所定の溶液（pH～0.8 の硝酸水溶液）50mlを入れ容器をセットした。
- ③ 大型オーブン中にて、150 °Cで3, 7, 14, 28日の浸出試験を行った。
- ④ 試験後、溶液のpH値測定及びICPを用いて各元素の濃度分析を行った。
- ⑤ 各元素の浸出率（LRi）は(10)式を用いて算出した。

$$LR_i = \frac{A_i \cdot V}{F_i \cdot SA \cdot T} \quad (10)$$

Ai : 浸出溶液中の各元素の濃度 (g/ml)

V : 浸出溶液体積 (50ml)

Fi : 各元素のF-因子

SA : 各試料の表面積 (cm<sup>2</sup>)

T : 浸出時間 (day)

ここでF-因子とは各元素の試料中での酸化物換算重量存在比である。

## 2.2.6 蒸留水中浸出率測定

ジルコニアペレットとガラス試料間の耐水性比較のために蒸留水中（pH～5.8）浸出試験を次の手順で行った。

- ① ペレット、ガラス試料を蒸留水とエタノールで超音波洗浄した。
- ② MCC-2法を参考に、圧力容器-テフロンルツボ中に試料台と共に試料を入れ、さらに所定の溶液（pH～5.8 の硝酸水溶液）50mlを入れ容器をセットした。
- ③ 大型オーブン中にて、150 °Cで28日の浸出試験を行った。
- ④ 試験後、溶液のpH値測定及びICPを用いて各元素の濃度分析を行った。
- ⑤ 各元素の浸出率（LRi）は(10)式を用いて算出した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 試 料

本実験で作製した試料の組成をTable 3.1に示す。

Table 3.1 Composition of C-, N-series samples

Sample	Composition (mol%)		
	T Z - 8 Y	C e O <sub>2</sub>	N d O <sub>1.5</sub>
C-series			
C-5.0	95.0	5.0	---
C-7.5	92.5	7.5	---
C-10.0	90.0	10.0	---
C-12.5	87.5	12.5	---
N-series			
N-5.0	95.0	---	5.0
N-7.5	92.5	---	7.5
N-10.0	90.0	---	10.0
N-12.5	87.5	---	12.5

#### 3.2 X線回折解析

作製した試料のX線回折パターンのうち代表的なものをFig. 3.1ならびにFig. 3.2に示す。

Fig. 3.1より、作製した全試料でcubic相(fluorite構造)が確認された。さらにFig. 3.2より、Lnの添加量が増えるにしたがってパターンが低角度側に移動しているのがわかる。これは格子中のZr<sup>4+</sup>, Y<sup>3+</sup>よりイオン半径の大きいCe<sup>4+</sup>, Nd<sup>3+</sup>の置換により面間隔が大きくなっているためである。また含有量と格子定数との関係をFig. 3.3に示す。これより、C-, N-シリーズで、

$$d_{\text{obs.}} = 5.139 + 0.0028 C$$

$$d_{\text{obs.}} = 5.140 + 0.0032 N$$

(C, N: Ce, Ndのモル濃度)

であることが判った。またN-シリーズの12.5 mol%点が0~10.0 mol%の直線上に乗っていないのは、この点付近でNdO<sub>1.5</sub>の固溶限界を越えたためと思われる。XRD Pでピークが認められないのは、第2相がごく微量であったためと思われる。

C-シリーズの格子定数と密度の関係をTable 3.2に、N-シリーズをTable 3.3に示す。

ここで $\rho_{\text{rel.}}$ は相対密度の平均値である。

Table 3.2, 3.3よりN-シリーズよりもC-シリーズ試料の方が $\rho_{\text{rel.}}$ の値が高いことがわかる。また、両シリーズ試料ともCe, Ndの含有量が増えるにしたがって $\rho_{\text{rel.}}$ の値は低くなる。

Table 3.2 Relation between CeO<sub>2</sub> content and density,  
lattice parameter (C-series)

Ce content (mol%)	Lattice parameter $d_{\text{obs.}}$ (nm)	$d_{\text{th}}$ (nm)	Density $\rho_{\text{obs.}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{th}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{rel.}}$ (%)
0.0	0.5140	0.5135	5.72	5.97	95.9
5.0	0.5135	0.5140	5.80	6.02	96.4
7.5	0.5160	0.5142	5.80	6.05	95.9
10.0	0.5169	0.5145	5.80	6.08	95.4
12.5	0.5174	0.5147	5.79	6.12	94.6

Table 3.3 Relation between CeO<sub>2</sub> content and density,  
lattice parameter (N-series)

Nd content (mol%)	Lattice parameter $d_{\text{obs.}}$ (nm)	$d_{\text{th}}$ (nm)	Density $\rho_{\text{obs.}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{th}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{rel.}}$ (%)
0.0	0.5140	0.5135	5.72	5.97	95.9
5.0	0.5156	0.5151	5.72	6.00	95.2
7.5	0.5164	0.5160	5.72	6.03	94.9
10.0	0.5172	0.5168	5.69	6.05	94.1
12.5	0.5171	0.5177	5.56	6.11	91.0

っている。一方、N-シリーズの  $\rho_{\text{rel.}}$  が低いのは、Nd (3+) とマトリックスの Zr (4+) との原子価の違いのため酸素空孔がより多く生成したためと思われる。

### 3.3 SEM観察

C-シリーズ試料の代表的なEDXA写真をFig. 3.4に示す。

Fig. 3.4よりZr, Y, Ceのいずれの元素も均一に分布しているのがわかる。N-シリーズでも同様であった。また、粒径測定は、エッチング処理が困難であったため正確には行えなかった。その為ここではFig. 3.5のような焼結表面で観察を行い、linear intercept method より求めた。その結果平均約8.7 μmであった。

### 3.4 浸出率実験

#### i) 強酸中浸出率

150 °Cで行った浸出率の結果をTable 3.4, Fig. 3.6に示す。

Table 3.4 Leach rates of C-, N-series in nitric acid(pH=0.8)

Sample	Leach time (d)	Leach rates (g/cm <sup>2</sup> ·d)		
		Zr	Y	Ce or Nd
C-5.0	3	1.8E-7	7.4E-7	1.5E-6
C-5.0	7	3.0E-8	3.0E-7	1.1E-6
C-5.0	14	1.1E-8	1.4E-7	8.1E-7
C-5.0	28	1.2E-8	4.9E-8	2.9E-7
C-7.5	3	2.3E-7	4.9E-7	5.5E-7
C-7.5	7	4.2E-8	2.6E-7	1.0E-6
C-7.5	14	1.4E-8	1.5E-7	N.D.
C-7.5	28	1.4E-8	5.1E-8	2.2E-8
C-10.0	3	1.5E-7	8.9E-7	3.9E-6
C-10.0	7	4.1E-8	4.5E-7	3.5E-6
C-10.0	14	9.4E-9	2.9E-7	2.2E-6
C-10.0	28	1.4E-8	1.4E-7	7.4E-7
C-12.5	3	9.0E-8	1.7E-6	6.6E-6
C-12.5	7	3.6E-8	3.6E-7	3.2E-6
C-12.5	14	1.8E-8	3.1E-7	1.5E-6
C-12.5	28	1.0E-8	1.8E-7	1.2E-6
N-5.0	3	1.6E-7	6.4E-7	1.9E-6
N-5.0	7	4.8E-8	4.3E-7	2.3E-6
N-5.0	14	1.8E-8	2.8E-7	1.6E-6
N-5.0	28	8.1E-9	3.6E-8	1.8E-7
N-7.5	3	1.9E-7	1.5E-6	8.0E-6
N-7.5	7	1.8E-8	6.0E-7	4.2E-6
N-7.5	14	3.2E-8	3.6E-7	2.0E-6
N-7.5	28	1.7E-8	8.4E-8	2.8E-7
N-10.0	3	1.7E-7	2.1E-6	9.4E-6
N-10.0	7	4.2E-8	1.0E-6	4.0E-6
N-10.0	14	2.0E-8	6.5E-7	3.3E-6
N-10.0	28	1.8E-8	8.7E-8	1.8E-6
N-12.5	3	1.2E-7	6.9E-6	3.8E-5
N-12.5	7	4.7E-8	2.8E-6	1.3E-5
N-12.5	14	1.5E-8	3.7E-6	1.9E-5
N-12.5	28	3.1E-9	1.6E-6	5.6E-6

Fig. 3.6 に見られるように浸出率は全体的に初期に高い値を示し、時間の経過と共に低下している。これは焼結の不完全な部分が選択的に侵食されたためと思われる。また密度の低下と共に浸出率が増大している。これは低密度試料は多数の開気孔を有し事実上表面積が増加していることになる。この原因として(a)粉体のプロセシングにおける不均一性、(b)模擬廃棄物含有量の増加等が考えられる。(a), (b)いずれの因子がより支配的であるかは今後の研究課題である。

## ii) 蒸留水中浸出

150 °Cでの結果をTable 3.5に示す。なお、比較にはPO500を用いた。

Table 3.5 Leach rates of ceramic and glass samples  
in distilled water (pH=5.8)

Sample	Leach rates (g/cm <sup>2</sup> · d)			
	Zr	Y	Ce or Nd	
C-7.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7	
C-12.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7	
N-7.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7	
N-12.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7	
	Si	Na	Cs	Ba
Glass (P0500)	1.3E-4	3.3E-4	2.3E-5	6.5E-5
				9.9E-6

Table 3.5 で < 記号は ICP 測定の検量線から求めた経験的検出限界値を意味する。C-, N- シリーズいずれの試料の LR<sub>i</sub> もほぼ等しくまたガラス固化体のものに比べて 3 ~ 4 衡以上低いことが解った。

#### 4. 結論

本研究により次のような結果を得た。

- ① 上記のような混合法を用い 1400°C, 16 時間の焼結で、相対密度の最高値 96.4% のセラミック固化試料を作製することが出来た。
- ② X 線回折、SEM 観察からその試料は均一に混合されていることを確認され、結晶相は fluorite 型の cubic 相のみであった。
- ③ 強酸中、蒸留水中浸出試験からガラス固化体 (P0500) に比して、2 ~ 3 衡以上低い超耐水性の固化体の作製の可能性が明らかとなり、所期の目的を達成できた。

#### 謝辞

本報告書を作成するにあたり、大阪大学工学部原子力工学科の山本忠史教授には種々のご指導を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

Table 3.5 Leach rates of ceramic and glass samples  
in distilled water (pH=5.8)

Sample	Leach rates (g/cm <sup>2</sup> · d)				
	Zr	Y	Ce or Nd		
C-7.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7		
C-12.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7		
N-7.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7		
N-12.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7		
	Si	Na	Cs	Ba	
Glass (P0500)	1.3E-4	3.3E-4	2.3E-5	6.5E-5	9.9E-6

Table 3.5 で < 記号は ICP 測定の検量線から求めた経験的検出限界値を意味する。C-, N- シリーズいずれの試料の LR<sub>i</sub> もほぼ等しくまたガラス固化体のものに比べて 3 ~ 4 衡以上低いことが解った。

#### 4. 結論

本研究により次のような結果を得た。

- ① 上記のような混合法を用い 1400°C, 16 時間の焼結で、相対密度の最高値 96.4% のセラミック固化試料を作製することが出来た。
- ② X 線回折、SEM 観察からその試料は均一に混合されていることを確認され、結晶相は fluorite 型の cubic 相のみであった。
- ③ 強酸中、蒸留水中浸出試験からガラス固化体 (P0500) に比して、2 ~ 3 衡以上低い超耐水性の固化体の作製の可能性が明らかとなり、所期の目的を達成できた。

#### 謝辞

本報告書を作成するにあたり、大阪大学工学部原子力工学科の山本忠史教授には種々のご指導を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

Table 3.5 Leach rates of ceramic and glass samples  
in distilled water(pH=5.8)

Sample	Leach rates (g/cm <sup>2</sup> · d)			
	Zr	Y	Ce or Nd	
C-7.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7	
C-12.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7	
N-7.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7	
N-12.5	< 7E-9	< 4E-7	< 4E-7	
	Si	Na	Cs	Ba
Glass (P0500)	1.3E-4	3.3E-4	2.3E-5	6.5E-5
				Sr 9.9E-6

Table 3.5 で < 記号は ICP 測定の検量線から求めた経験的検出限界値を意味する。C-, N- シリーズいずれの試料の LR<sub>i</sub> もほぼ等しくまたガラス固化体のものに比べて 3 ~ 4 枠以上低いことが解った。

#### 4. 結論

本研究により次のような結果を得た。

- ① 上記のような混合法を用い 1400°C, 16 時間の焼結で、相対密度の最高値 96.4% のセラミック固化試料を作製することが出来た。
- ② X 線回折、SEM 觀察からその試料は均一に混合されていることを確認され、結晶相は fluorite 型の cubic 相のみであった。
- ③ 強酸中、蒸留水中浸出試験からガラス固化体 (P0500) に比して、2 ~ 3 枠以上低い超耐水性の固化体の作製の可能性が明らかとなり、所期の目的を達成できた。

#### 謝辞

本報告書を作成するにあたり、大阪大学工学部原子力工学科の山本忠史教授には種々のご指導を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) 天沼 優, “放射性廃棄物処理に関する研究開発”, 産業技術出版, 285(1983).
- 2) 亀井文夫, 五十嵐寛, 佐々木憲明, 永井裕, “高レベル模擬ガラス固化体の物性”, 原子力学年会要旨集(第2分冊), 104(1983).
- 3) Yamagi, T., Yosizoe, M., and Kuramoto, K., “Leach Rates of Lead-Iron Phosphate Waste Glasses”, High Level Radioactive Waste and Spent Fuel Management; Vol. 2, pp. 275-278, edited by S.C. Slate, R. Kohout, and Suzuki, A., 1989.
- 4) 宗宮重行, 吉村昌弘, “ファインセラミックス事典”; 技報堂出版, pp. 208-235(1987).
- 5) D. A. Moore and I. F. Ferguson, “Zirconia-Stabilized Cubic Europa”, J. Am. Ceram. Soc., **65** [9] 414-418(1982).
- 6) C. Pascual and P. Duran, “Phase Equilibria and Ordering in the Ervia-Zirconia System”, J. Mater. Sci., **16**(1981) 3067-3076.
- 7) J. R. Hellmann and V. S. Stibican, “Phase Relations and Ordering in the Systems  $MgO-Y_2O_3-ZrO_2$  and  $CaO-MgO-ZrO_2$ ”, J. Am. Ceram. Soc., **66** [4] 265-267(1983).
- 8) H. M. Kandil, J. D. Greiner and J. F. Smith, “Single-Crystal Elastic Constants of Yttria-Stabilized Zirconia in the Range 20 to 700°C”, J. Am. Ceram. Soc., **67** [5] 341-346(1984).
- 9) R. Chaim, M. Ruhle and A. H. Heuer, “Microstructural Evolution in a  $ZrO_2$ -12 wt%  $Y_2O_3$  Ceramic”, J. Am. Ceram. Soc., **68** [8] 427-431(1985).
- 10) R. Chaim, A. H. Heuer, and D. G. Brandon, “Phase Equilibrium in  $ZrO_2-Y_2O_3$  Alloys by Liquid-Film Migration”, J. Am. Ceram. Soc., **69** [3] 243-248(1986).
- 11) K. Muraleedharan, J. Subrahmanyam and S. B. Bhaduri, “Identification of t' Phase in  $ZrO_2$ -7.5 wt%  $Y_2O_3$  Thermal-Barrier Coatings”, J. Am. Ceram. Soc., **71** [5] C226-C227(1988).
- 12) V. S. Stibican, R. C. Hink and S. P. Ray, “Phase Equilibria and Ordering in the System  $ZrO_2-Y_2O_3$ ”, J. Am. Ceram. Soc., **61** [1] 17-21(1978).
- 13) C. Pascual and P. Duran, “Subsolidus Phase Equilibria and Ordering in the System  $ZrO_2-Y_2O_3$ ”, J. Am. Ceram. Soc., **66** [1] 23-27(1983).
- 14) Tani, E., Yoshimura, M. and Somiya, S., “Revised Phase Diagram of the System  $ZrO_2-CeO_2$  Below 1400°C”, J. Am. Ceram. Soc., **66** [7] 506-510(1984).
- 15) R. Ruh, K. S. Mazdiyasni, P. G. Valentine, and H. O. Bielstein, “Phase Relations in the System  $ZrO_2-Y_2O_3$  at Low  $Y_2O_3$  Contents”, J. Am. Ceram. Soc., [7] C190-C192(1984).
- 16) M. Jayarayna, Yoshimura, M. and Somiya, S., “Subsolidus Phase Relations in the Pseudoternary System  $ZrO_2-Y_{0.5}CrO_{1.5}$  in Air”, J. Am. Ceram. Soc., [11] C240-C242(1984).
- 17) Hinatsu, Y. and Miromura, T., Phase Relations in the System  $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$  and  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , Mat. Res. Bull., **21**, 1343-1349(1986).
- 18) 乾利成, 中原昭次, 山内修, 吉川要三郎, “改訂化学”; 化学同人, pp. 178(1981).

- 19) 中原光興, “結晶化学” ; 講談社, pp.121-155(1973).
- 20) Muromura, T. and Hinatsu, Y., “Reaction between Simulated High-Level Radioactive Waste and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized Zirconia in Air”, J.Nucl.Mater., **137**, 227-235(1986).
- 21) Muromura, T. and Hinatsu, Y., “Fluorite Type Phase in Nuclear Waste Ceramics with High Zirconia and Alumina Contents”, J.Nucl.Mater., **151**, 55-62(1987).
- 22) 川久保隆, 平山秀雄, 後藤昭, 金子正, “290 °C純水中におけるセラミックスの腐食挙動” 材料, 38, 300—306(1988).
- 23) 素木洋一, “セラミック製造プロセス” ; 技報堂出版, pp.133-153.
- 24) W.H. Rhodes, “Agglomerate and Particle Size Effect on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia”, J.Am.Ceram.Soc., **64** [1] 19-22(1981).
- 25) M.J. Verkerk, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, “Effect of Impurities on Sintering and Conductivity of Yttria-Stabilized Zirconia”, J.Mater.Soc., **17**(1982)3113-3122.
- 26) C.Pascual and P.Duran, “Kinetics and Mechanism of the Solid-State Synthesis of Fluorite in  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Er}$ ) Systems”, J.Mater.Soc., **17**(1982)3431-3436.
- 27) C.Pascual, J.R.Jurado and P.Duran, “Electrical Behaviour of Doped-Yttria Stabilized Zirconia Ceramic Materials”, J.Mater.Soc., **18**(1983)1315-1322.
- 28) A.J.A. Winnubst, K.Keizer and A.J. Burggraaf, “Mechanical Properties and Fracture Behaviour of  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  Ceramics”, J.Mater.Soc., **18**(1983)1958-1966.
- 29) Sato, T. and Shimada, M., “Crystalline Phase Change in Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing”, J.Am.Ceram.Soc., [8] C212-C213(1984).
- 30) G.S. Corman and V.S. Stubican, “Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System  $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ”, J.Am.Ceram.Soc., **68** [4] 174-181(1985).
- 31) C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greaves and L.M. Moroney, “EXAFS Study of Yttria-Stabilized Zirconia”, J.Am.Ceram.Soc., **69** [3] 272-277(1986).
- 32) D.Dimos and D.L.Kohlstedt, “Diffusional Creep and Kinetic Demixing in Yttria-Stabilized Zirconia”, J.Am.Ceram.Soc., **70** [8] 531-536(1987).
- 33) J.Duh, H.Dai and B.Chiou, “Sintering, Microstructure, Hardness, and Fracture Toughness Behavior of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ”, J.Am.Ceram.Soc., **71** [10] 813-819(1988).
- 34) R.P. Ingel and Lewis III, “Lattice parameters and Density for  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized  $\text{ZrO}_2$ ”, J.Am.Ceram.Soc., **69** [4] 325-332(1986).

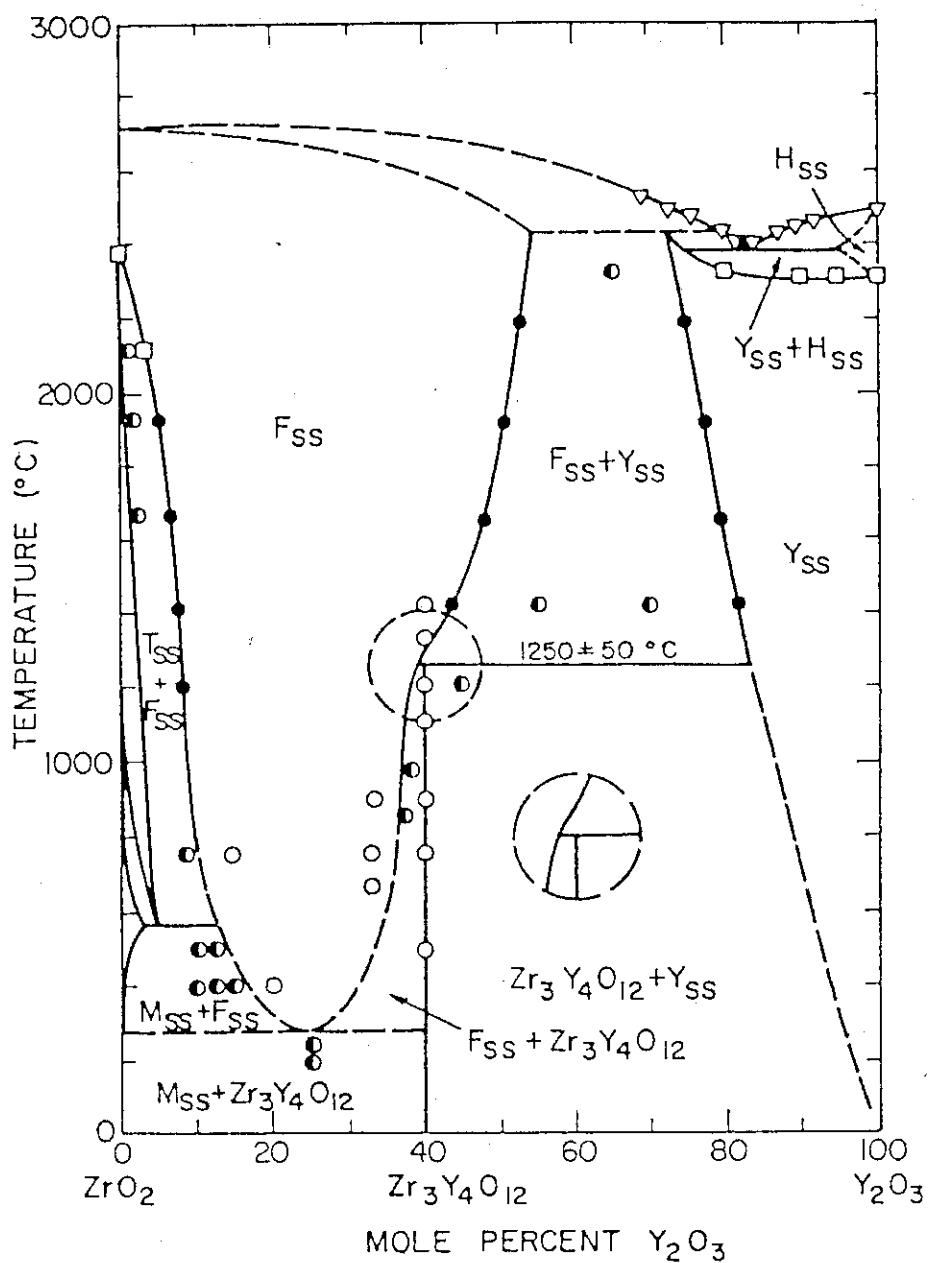
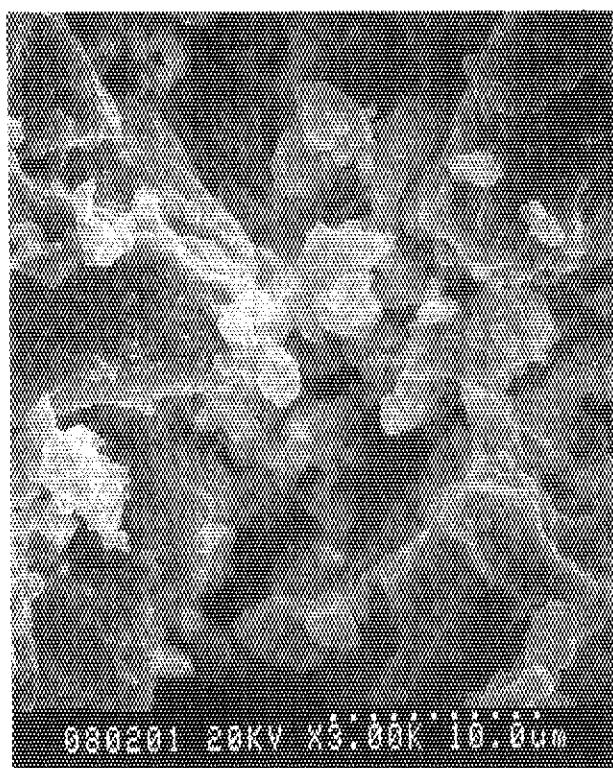
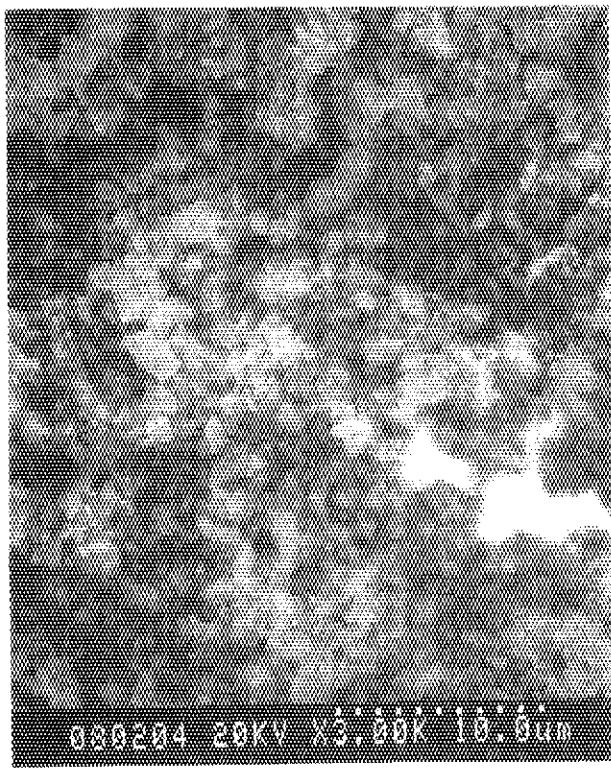


Fig. 1. 1

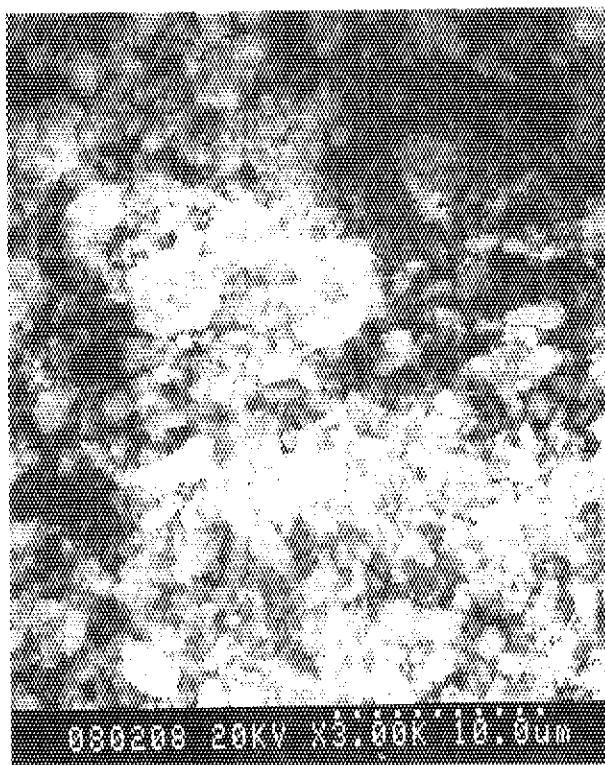
Phase diagram for the system  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . In subsolidus region, open and half-filled circles indicate the presence of 1 and 2 phases, respectively; filled circles show results obtained by precise measurements of cell dimensions; open squares those found by using a high-temperature X-ray furnace; and open triangles those obtained with a strip furnace.



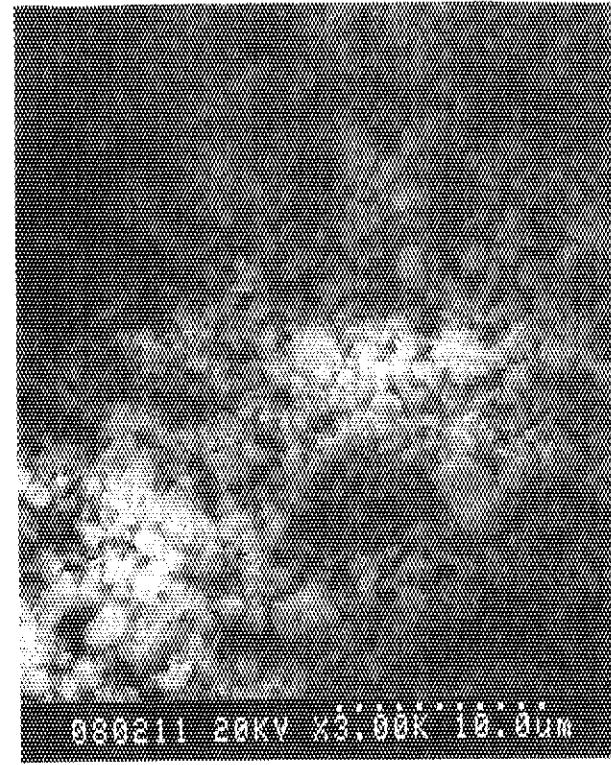
(a) 0h running



(b) 3.5h running



(c) 5.0h running



(d) 7.0h running

Fig. 2.1 Scanning electron micrographs of TZ-0Y + 12.5mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  calcined powder.

## Diffraction pattern Search/Match report

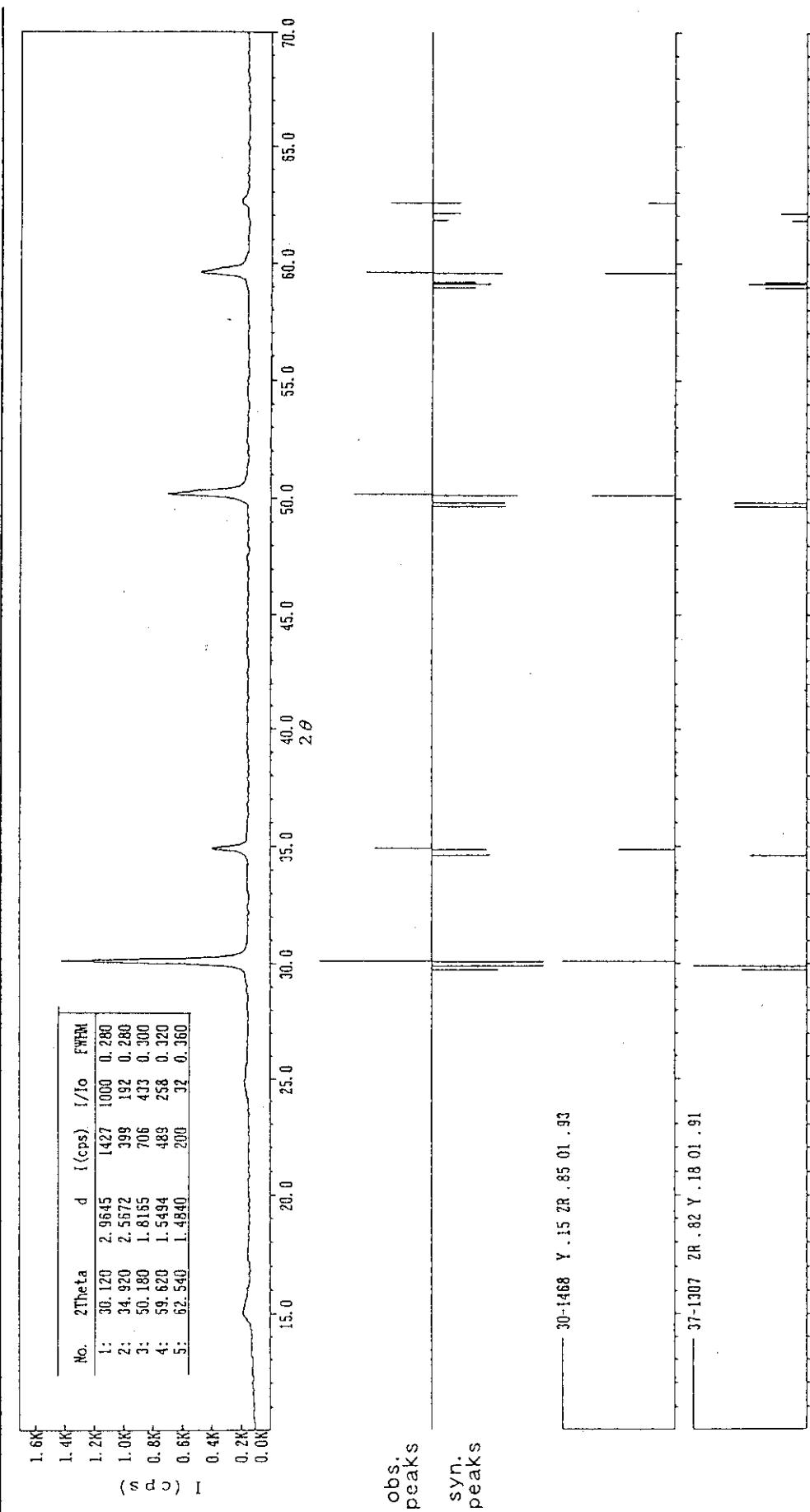
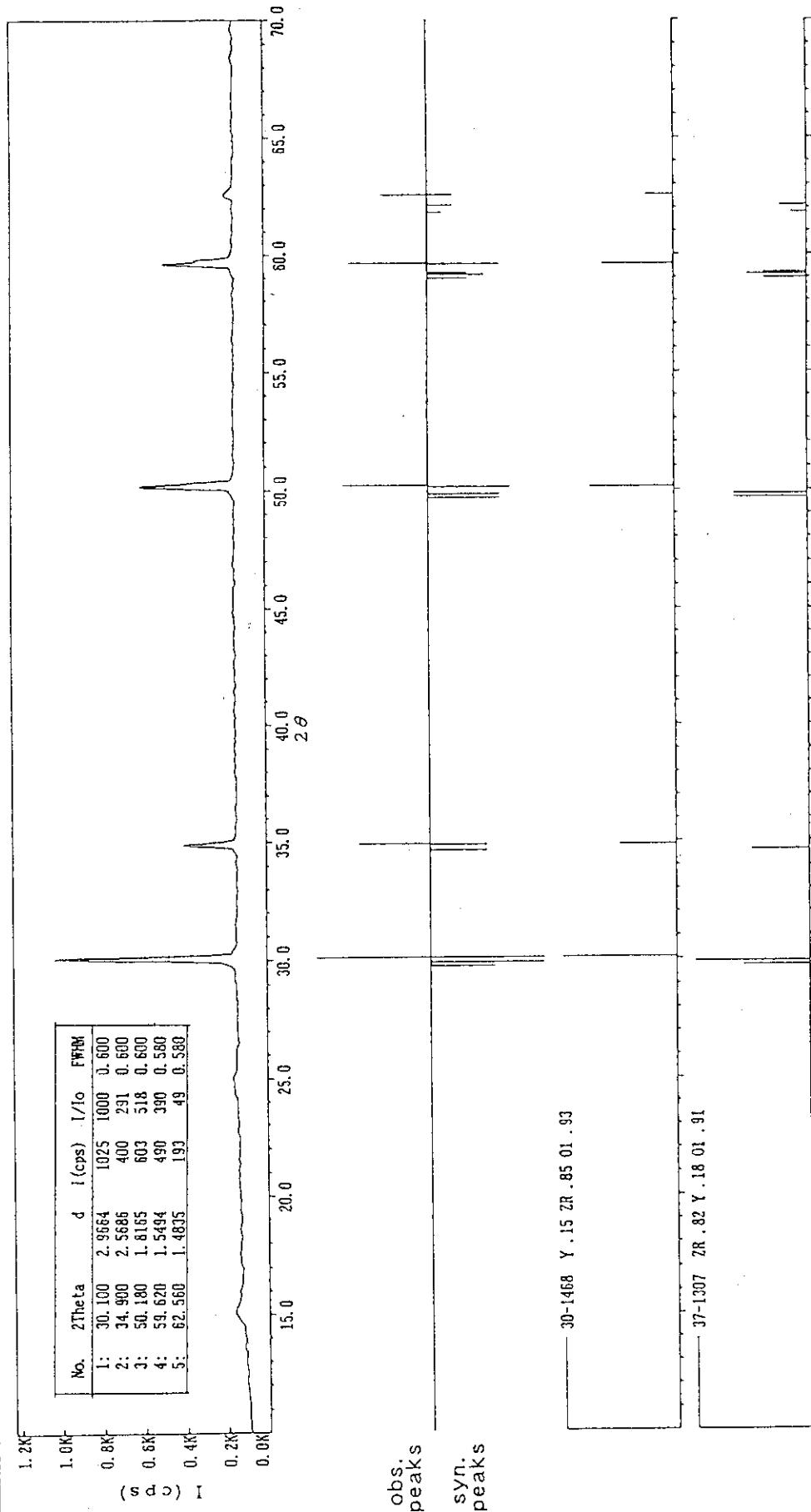


Fig. 2.2 XRD of TZ-8Y-X°C-Xh sintered powder.

## Diffraction pattern Search/Match report

Fig. 2. 3 XRD pattern of Tz-Y + Xmol%  $Y_2O_3$  sintered powder.

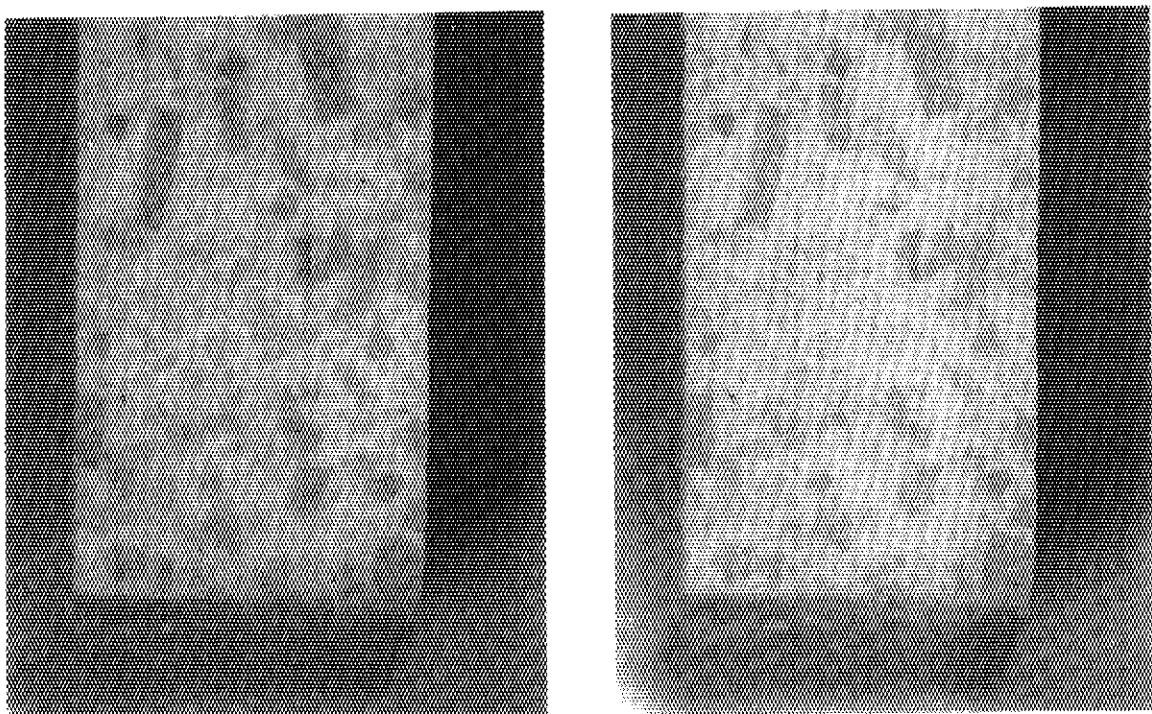
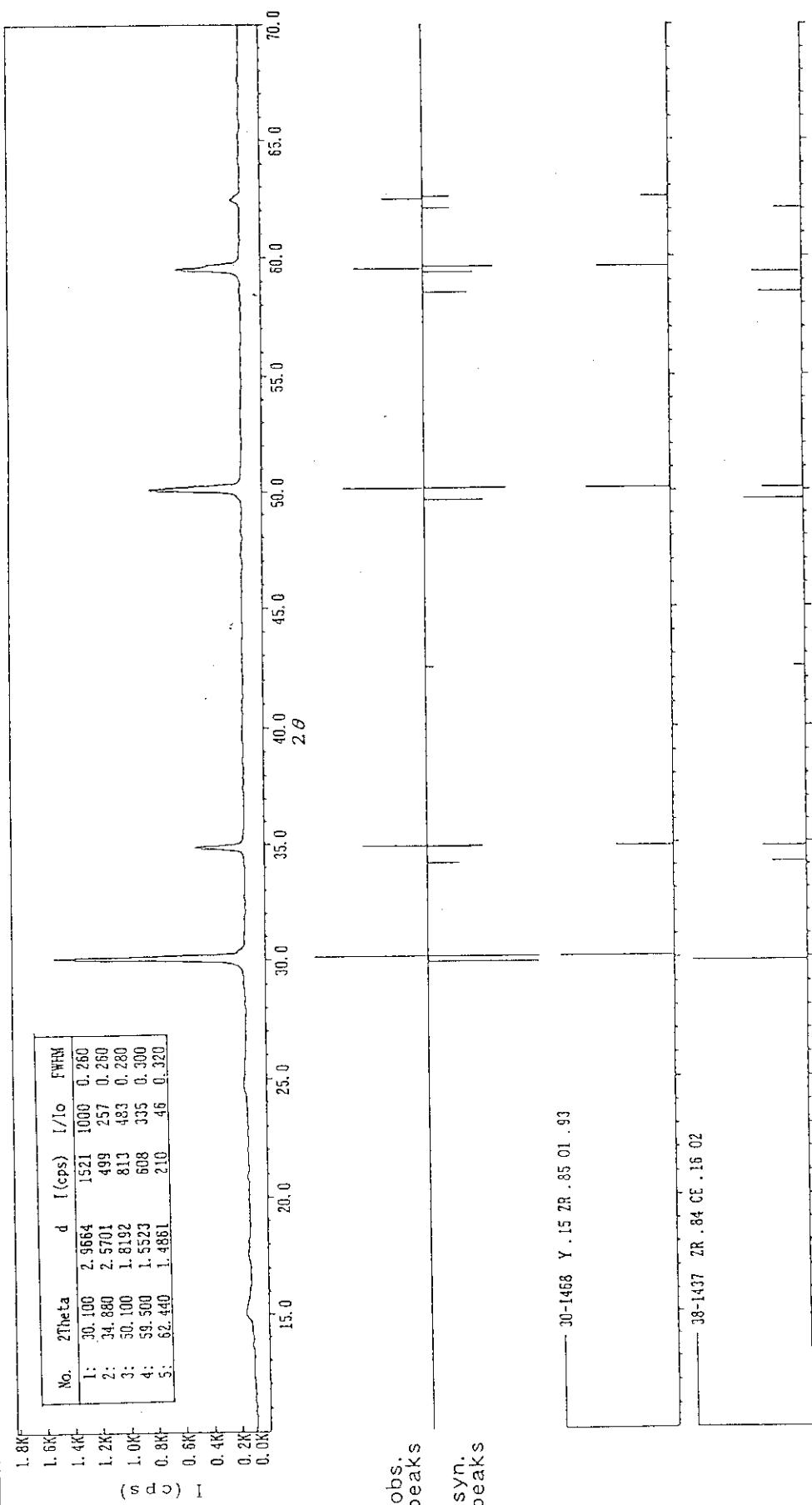
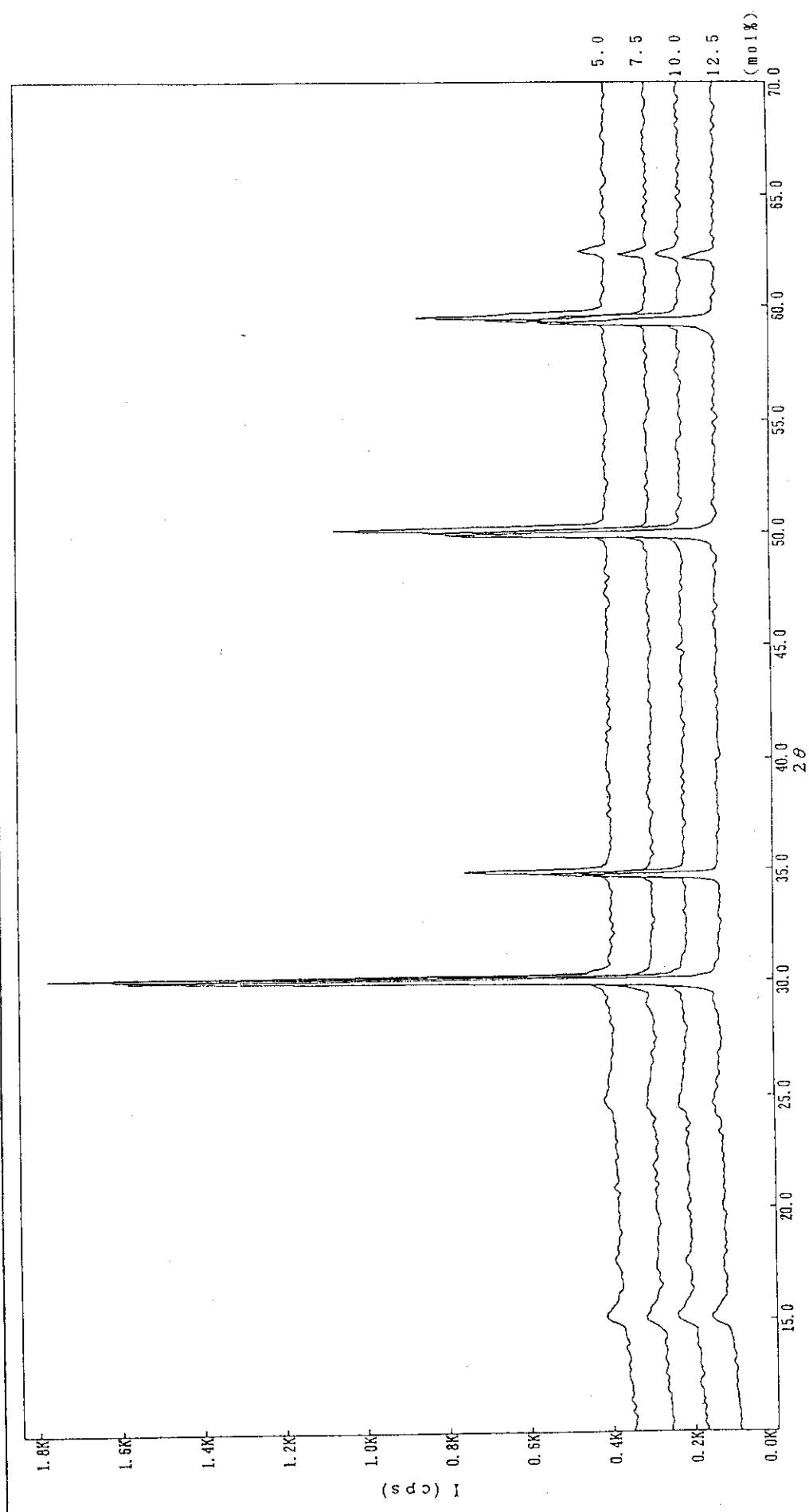


Fig. 2.4 The fault sample in the step of 2-1-4

## Diffraction pattern Search/Match report

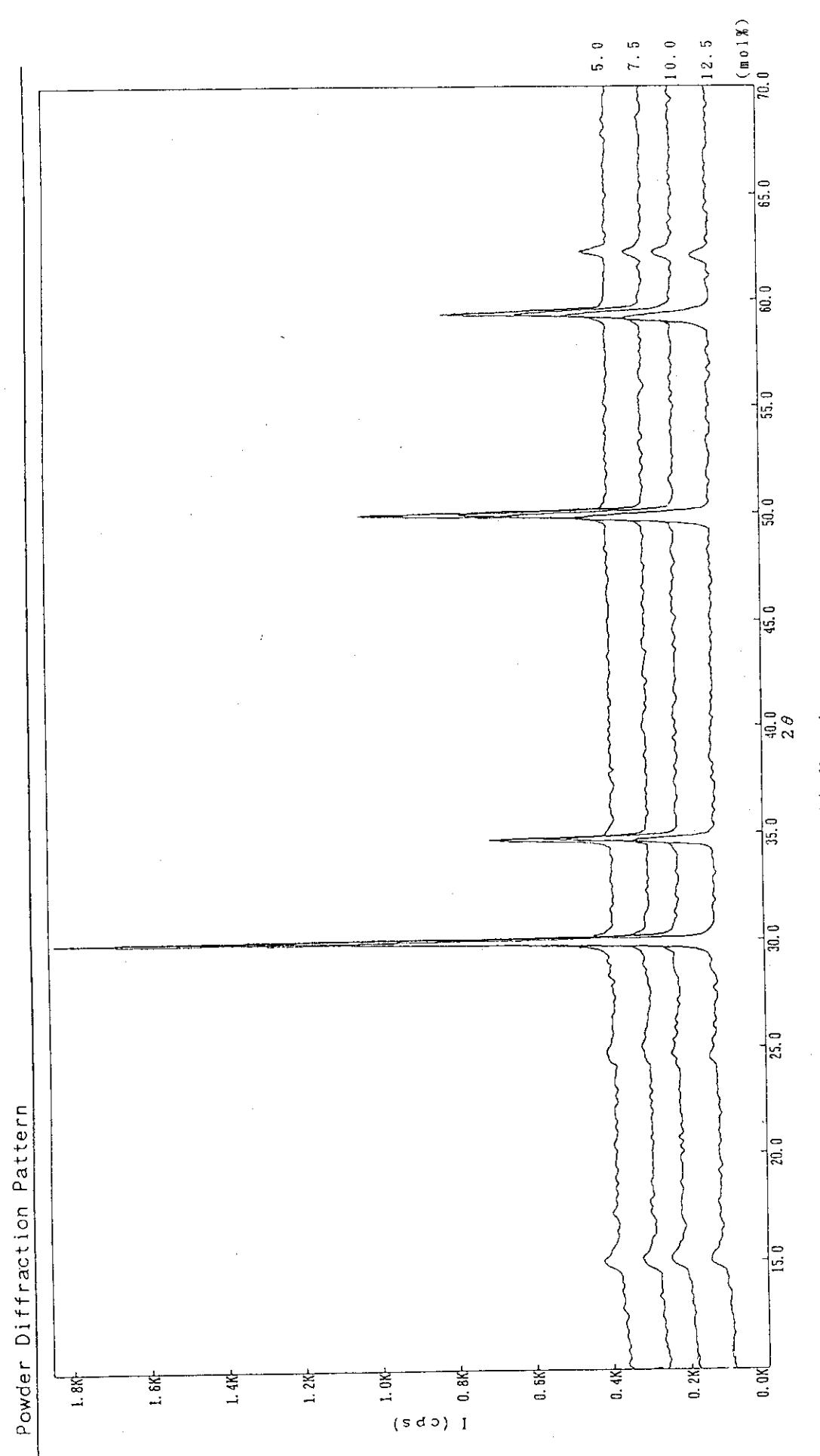
Fig. 3.1 XRD pattern of  $\text{Zr}-8\text{Y} + \text{xmol}\%\text{CeO}_2$  or  $\text{Nd}_{0.5}$  powder.

## Powder Diffraction Pattern



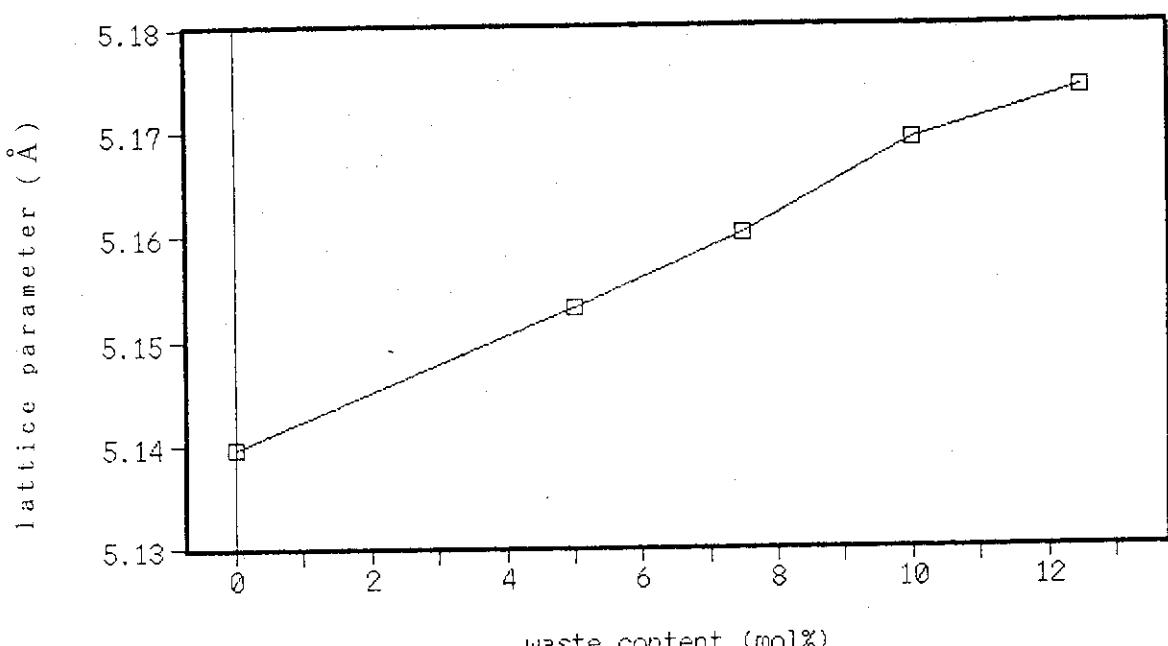
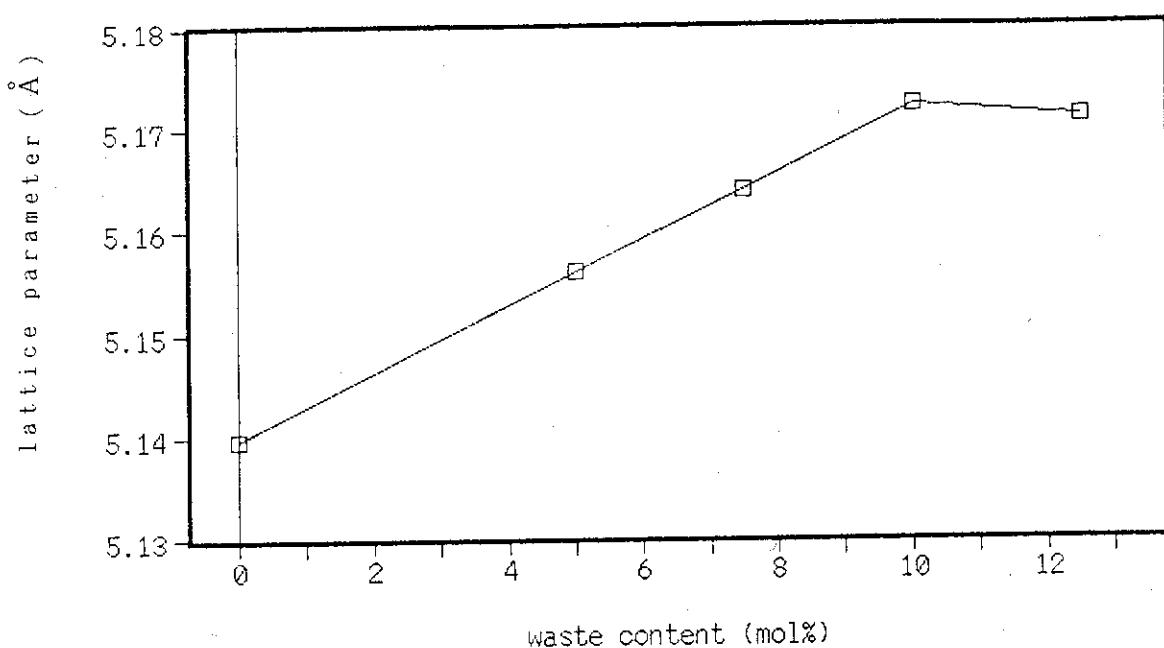
(a) C-series

Fig. 3.2 XRD patterns of C-, N-series powders.



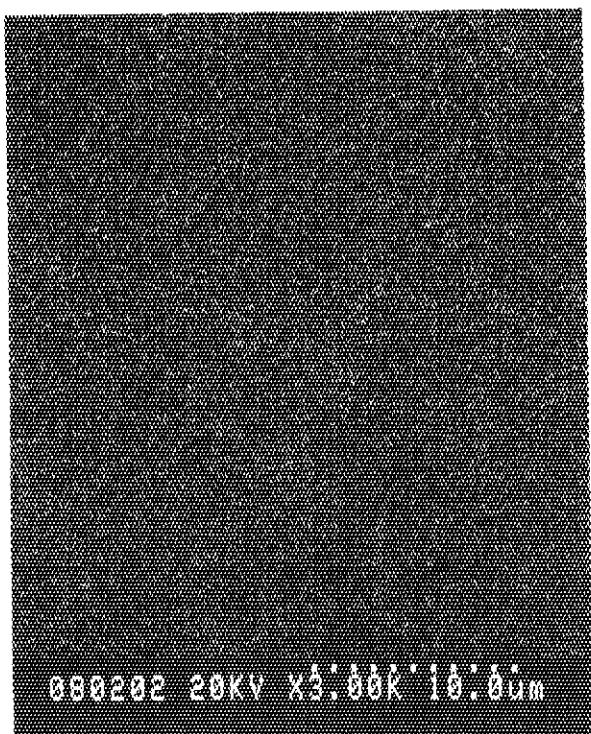
(b) N-series

Fig. 3.2 XRD patterns of C-, N-series powders.

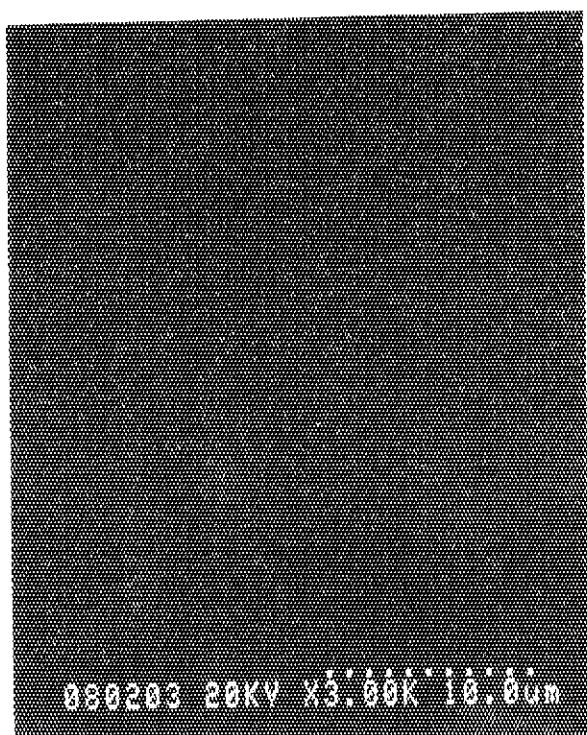
(a)  $\text{CeO}_2$ (b)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ Fig. 3.3  $\text{CeO}_2$  or  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  content and lattice parameter.



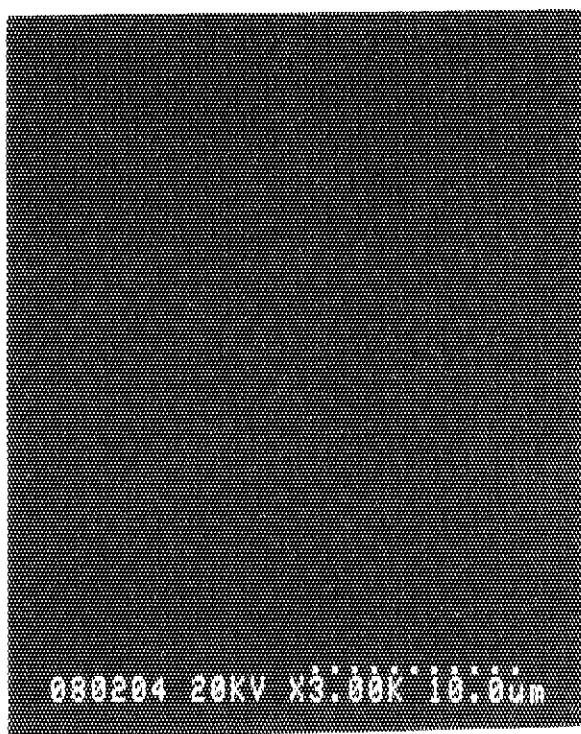
(a) crushed surface



(b) EDXA of Zr



(c) EDXA of Y



(d) EDXA of Ce

Fig. 3.4 Major EDXA photographs of ceramic samples.

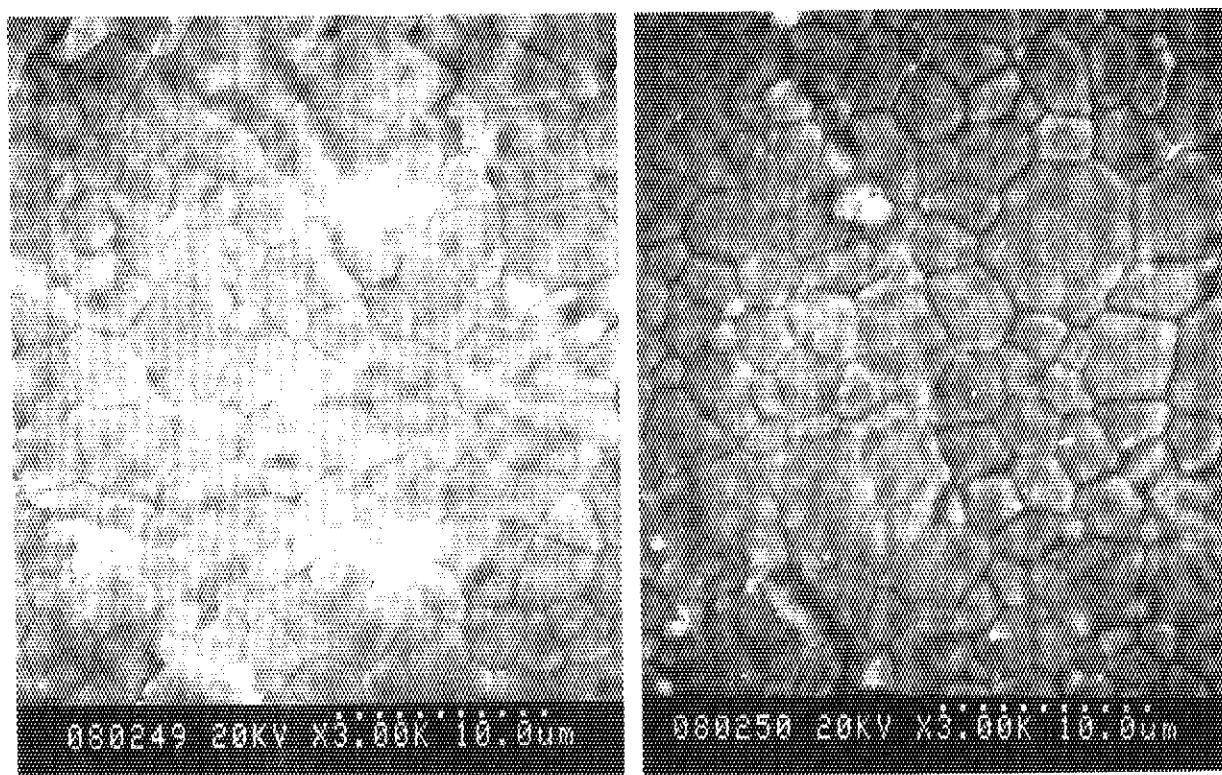


Fig. 3.5 Scanning electron micrographs of as-fired surface.

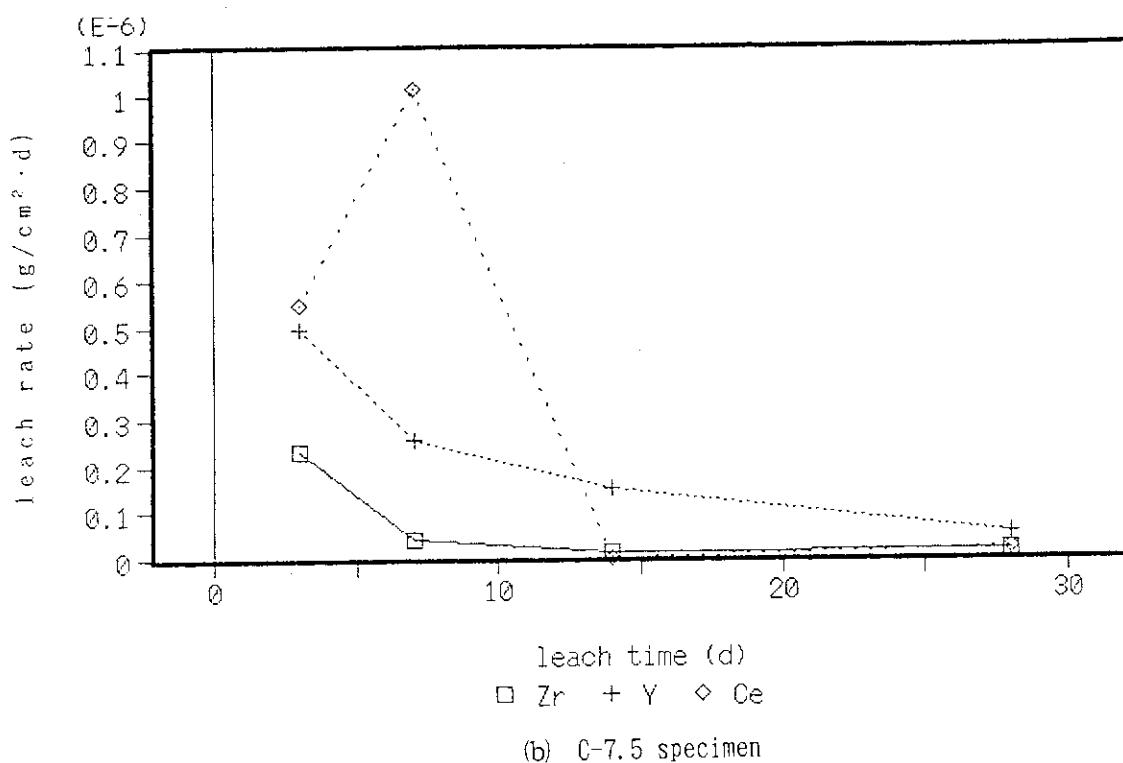
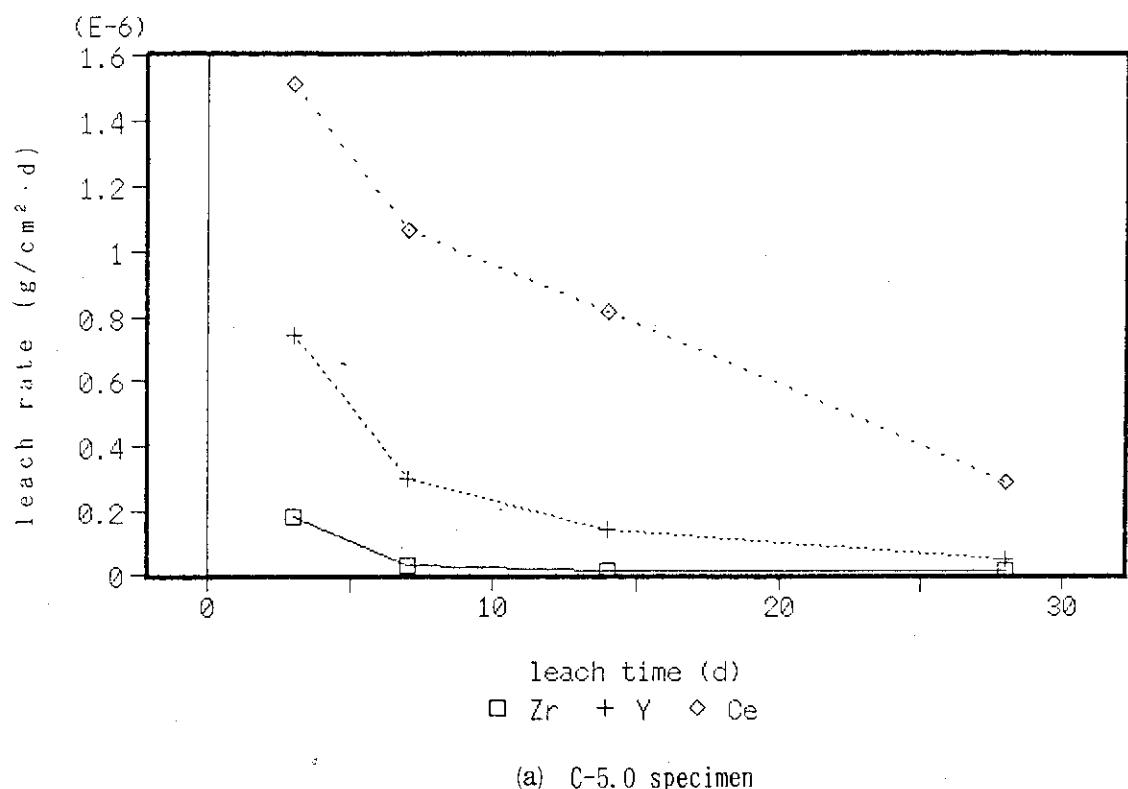


Fig. 3.6 Leach time and leach rates at 150°C in nitric acid.

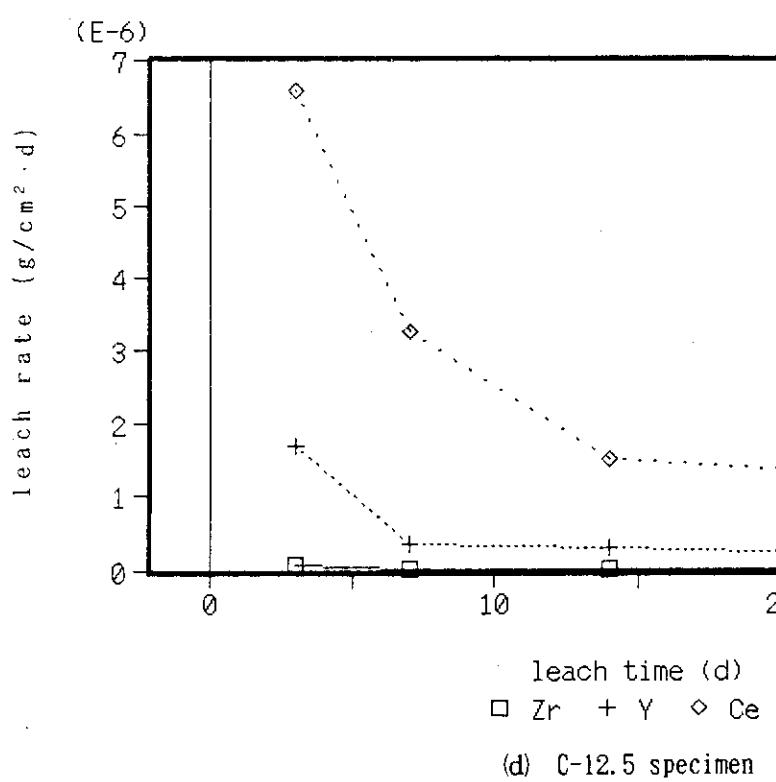
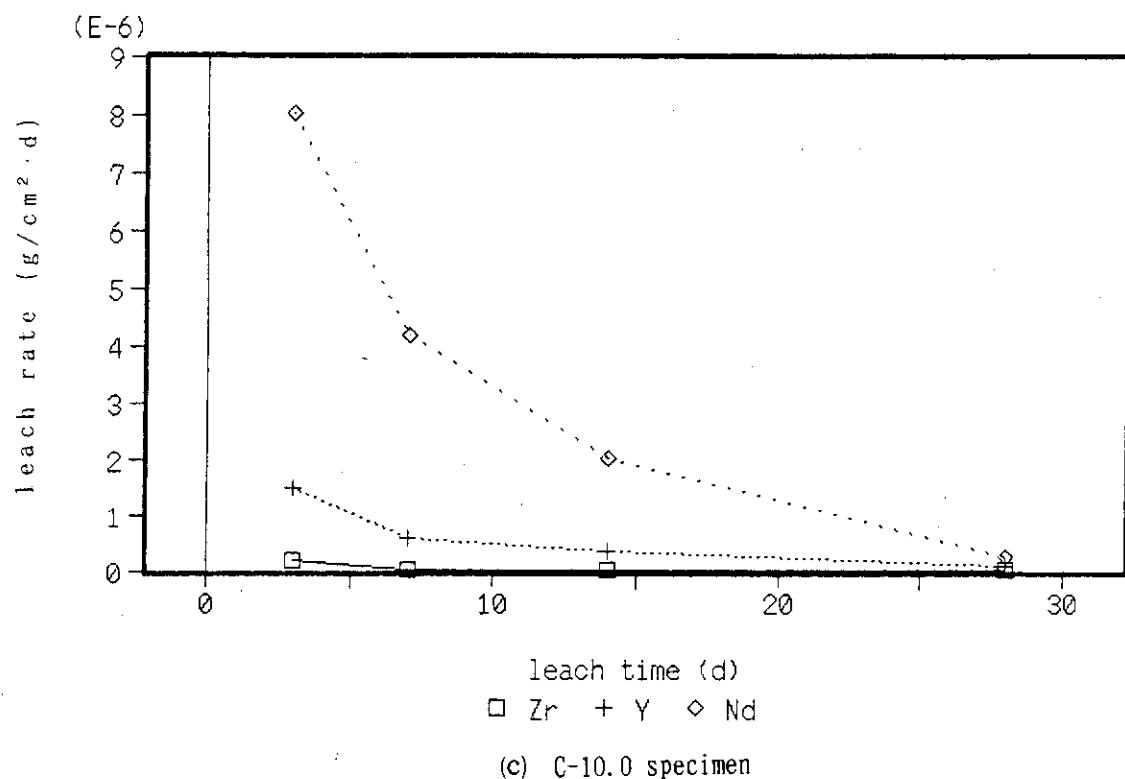


Fig. 3.6 Leach time and leach rates at 150°C in nitric acid.

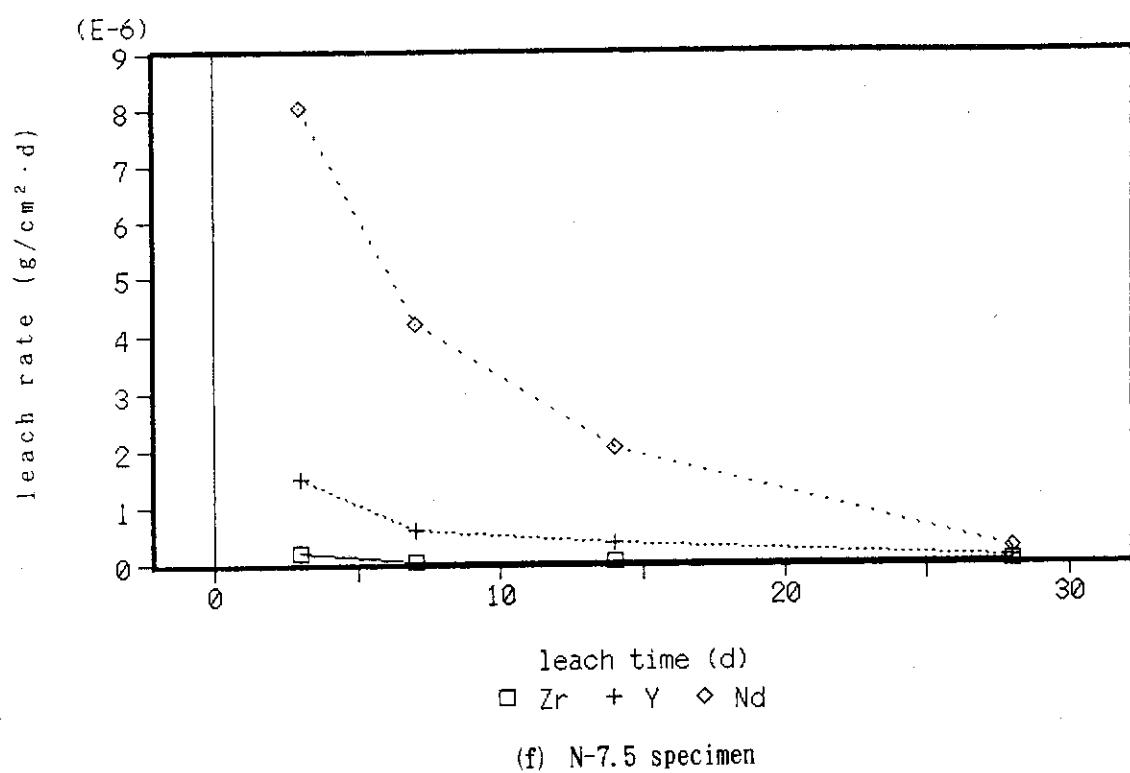
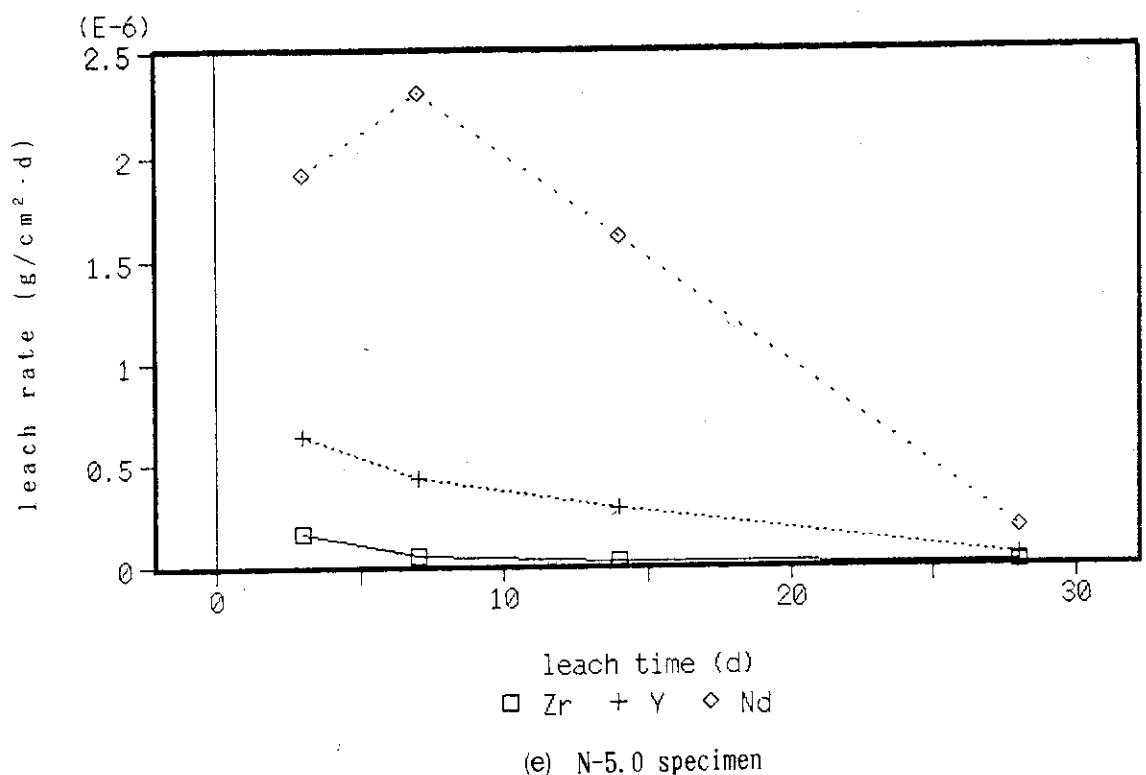
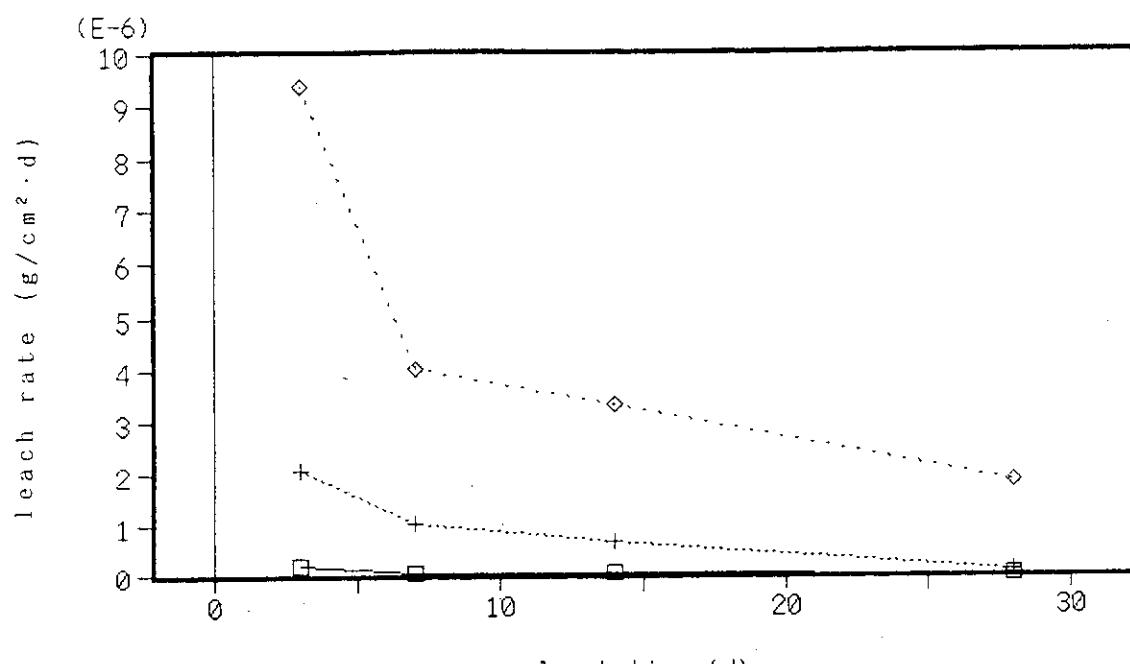
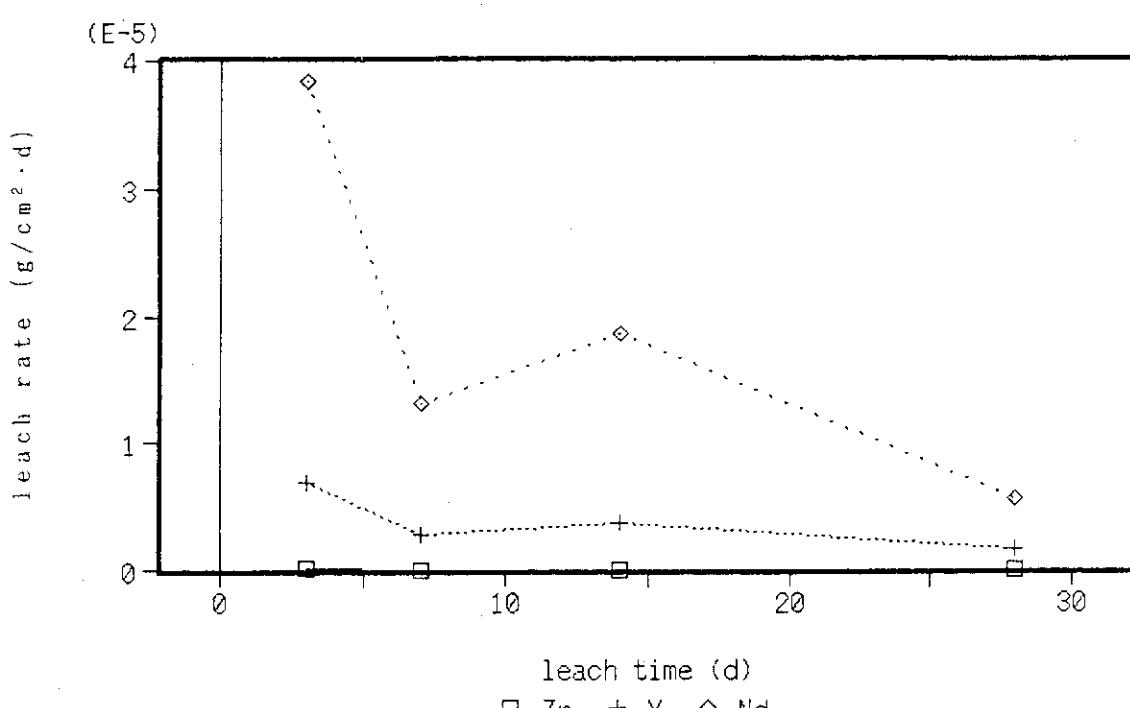


Fig. 3.6 Leach time and leach rates at 150°C in nitric acid.



(g) N-10.0 specimen



(h) N-12.5 specimen

Fig. 3.6 Leach time and leach rates at 150°C in nitric acid.