JAERI-Research
97-028

ジルコニア固体電解質型酸素センサの中性子照射特性試験

1997年3月

日浦寛雄・遠藤泰一・山浦高幸
新見素二・星屋泰二・齋藤順市
相沢静男・大岡紀一・小桧山守*

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

本レポートは，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。
入手の問合わせは，日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて，お申し越しください。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）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行　日本原子力研究所
印　　刷　㈱原子力資料サービス

ジルコニア固体電解質型酸素センサの中性子照射特性試験

日本原子力研究所大洗研究所材料試験炉部
日浦　寛雄・遠藤　泰一・山浦　高幸・新見　素二
星屋　泰二・齋藤　順市・相沢　静男・大岡　紀一
小桧山　守*

（1997年2月受理）

原研大洗研究所材料試験炉部では，軽水炉等で照射された高燃焼度燃料内部の化学的挙動を解明することを目的に，燃料棒内酸素ポテンシャル測定技術の開発試験を行っている。

本開発試験においては，MgO，CaO，Y_2O_3で各々安定化したジルコニア固体電解質（MSZ, CSZ,YSZ）を用いた酸素センサをJMTRで中性子照射し，照射下及び照射後測定においてその起電力特性等について評価した。その結果，照射下では，YSZ試料の起電力は，$1\times10^{23}\,m^{-2}$の中性子照射量（E＞1 MeV）までの範囲で，照射量とともに低下した。$9\times10^{21}\,m^{-2}$の中性子照射量（E＞1 MeV）まで照射したMSZ試料の起電力は理論値とほぼ同じ値を示した。また，照射後のMSZ，CSZ，YSZ試料の起電力は理論値より低い値を示すが，CSZ試料はMSZ，YSZ試料に比べ起電力の低下が少ないことが判明した。

大洗研究所：〒311－13　茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀3607
＊茨城大学

JAERI－Research 97－028

Neutron Irradiation Characteristic Tests of Oxygen Sensors Using Zirconia Solid Electrolyte

Nobuo HIURA, Yasuichi ENDOU, Takayuki YAMAURA
Motoji NIIMI, Taiji HOSHIYA, Junichi SAITO
Shizuo SOUZAWA, Norikazu OOKA and Mamoru KOBIYAMA*

Department of JMTR
Oarai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received February, 1997)

In the Department of JMTR of Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), the in-situ measuring technique of oxygen potential has been being developed to study the chemical behavior of high burn-up fuel base-irradiated in the Light Water Reactor.

In this test for development of the technique, oxygen sensors using zirconia solid electrolyte stabilized by MgO, CaO and Y_2O_3, named MSZ, CSZ and YSZ, respectively, were irradiated by neutrons in the Japan Materials Testing Reactor (JMTR) of JAERI and the characteristics of electromotive force of these sensors under and after irradiation were discussed. From the experimental results, the electromotive force of YSZ sample under irradiation decreased with an increase in irradiation fluence within a range of neutron fluence ($E > 1$ MeV) up to $1 \times 10^{23} m^{-2}$. The electromotive force of MSZ sensor irradiated with neutron fluences ($E > 1$ MeV) up to $9 \times 10^{21} m^{-2}$ was almost equal to the theoretical value of the electromotive force. It was shown that after irradiation, a decrease in the electromotive force of CSZ sensor was smaller than those of MSZ and YSZ sensors, although the electromotive forces of MSZ, CSZ and YSZ sensors were smaller than the theoretical value.

Keywords: Zirconia, Electrolyte, Oxygen Sensor, MgO, CaO, Y_2O_3, Electromotive Force, Neutron Irradiation, JMTR

---

* Ibaraki University

目　　次

1. 試験目的 …… 1
2. 酸素センサの原理 …… 1
3. 酸素センサの設計製作 …… 1
3.1 酸素センサの構造 …… 1
3.2 酸素センサの組立 …… 2
4. 照射に用いた機器 …… 3
4.1 照射用ラビット …… 3
4.2 照射用キャプセル …… 3
5. 照射条件 …… 4
5.1 照射用ラビット …… 4
5.2 照射用キャプセル …… 4
6. 照射後及び照射下試験 …… 4
6.1 照射後試験 …… 4
6.2 照射下試験 …… 5
7. 試験結果と考察 …… 5
7.1 照射後試験 …… 5
7.2 照射下試験 …… 8
8. ま と め …… 9
謝　　辞 …… 9
参考文献 …… 10

Contents

1. Purpose ····· 1
2. Principle of Oxygen Sensors ····· 1
3. Design and Production of Oxygen Sensors ····· 1
3.1 Structure of Oxygen Sensors ····· 1
3.2 Construction of Oxygen Sensors ····· 2
4. Tools Used for Irradiation ····· 3
4.1 Rabbits ····· 3
4.2 Capsules ····· 3
5. Condition of Irradiation ····· 4
5.1 Rabbits ····· 4
5.2 Capsules ····· 4
6. Post Irradiation and In-situ Tests ····· 4
6.1 Post Irradiation Tests about Rabbit ····· 4
6.2 In-situ Tests by Capsule ····· 5
7. Results and Discussion ····· 5
7.1 Post Irradiation Tests ····· 5
7.2 In-situ Tests ····· 8
8. Conclusions ····· 9
Acknowledgments ····· 9
References ····· 10

Figure Captions

Figure 1 Principle of oxygen sensors
Figure 2 Construction process of oxygen sensors
Figure 3 Structure of oxygen sensors for irradiation using Hydraulic Rabbit
Figure 4 Structure of oxygen sensors for irradiation using advanced capsule
Figure 5 Outline of Hydraulic Rabbit for irradiation of oxygen sensor
Figure 6 Outline of advanced capsule for irradiation of oxygen sensor
Figure 7 Outline of measuring equipment of electromotive force after irradiation
Figure 8 Relation between temperature and electromotive force after irradiation
Figure 9 Relation between transport number and electromotive force
Figure 10 Relation between temperature and transport number
Figure 11 Relation between temperature and ion conductivity of oxygen ion
Figure 12-1 Cole-Cole plot of YSZ sample (No.1)
Figure 12-2 Cole-Cole plot of YSZ sample (No.2)
Figure 12-3 Cole-Cole plot of MSZ sample
Figure 12-4 Cole-Cole plot of CSZ sample (No.1)
Figure 12-5 Cole-Cole plot of CSZ sample (No.2)
Figure 13-1 Impedance bode plot of unirradiated YSZ sample at 873K (No.1)
Figure 13-2 Impedance bode plot of unirradiated YSZ sample at 873K (No.2)
Figure 13-3 Impedance bode plot of unirradiated YSZ sample at 973K (No.1)
Figure 13-4 Impedance bode plot of unirradiated YSZ sample at 973K (No.2)
Figure 13-5 Impedance bode plot of unirradiated YSZ sample at 1073K (No.1)
Figure 13-6 Impedance bode plot of unirradiated YSZ sample at 1073K (No.2)
Figure 13-7 Impedance bode plot of unirradiated YSZ sample at 1123K
Figure 13-8 Impedance bode plot of unirradiated YSZ sample at 1173K (No.1)
Figure 13-9 Impedance bode plot of unirradiated YSZ sample at 1173K (No.2)
Figure 13-10 Impedance bode plot of unirradiated YSZ sample at 1273K
Figure 13-11 Impedance bode plot of YSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 923K
Figure 13-12 Impedance bode plot of YSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 973K
Figure 13-13 Impedance bode plot of YSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 1023K
Figure 13-14 Impedance bode plot of YSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 1073K
Figure 13-15 Impedance bode plot of YSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 1123K
Figure 13-16 Impedance bode plot of CSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 923K (No.1)
Figure 13-17 Impedance bode plot of CSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 923K (No.2)
Figure 13-18 Impedance bode plot of CSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 973K (No.1)

Figure 13-19 Impedance bode plot of CSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 973K (No.2)
Figure 13-20 Impedance bode plot of CSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 973K (No.3)
Figure 13-21 Impedance bode plot of CSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 1023K (No.1)
Figure 13-22 Impedance bode plot of CSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 1023K (No.2)
Figure 13-23 Impedance bode plot of CSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 1073K (No.1)
Figure 13-24 Impedance bode plot of CSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 1073K (No.2)
Figure 13-25 Impedance bode plot of CSZ sample irradiated with $8.9\times10^{22}m^{-2}$ at 1123K
Figure 13-26 Impedance bode plot of MSZ sample irradiated with $8.9\times10^{21}m^{-2}$ at 923K
Figure 13-27 Impedance bode plot of MSZ sample irradiated with $8.9\times10^{21}m^{-2}$ at 973K (No.1)
Figure 13-28 Impedance bode plot of MSZ sample irradiated with $8.9\times10^{21}m^{-2}$ at 973K (No.2)
Figure 13-29 Impedance bode plot of MSZ sample irradiated with $8.9\times10^{21}m^{-2}$ at 1023K
Figure 13-30 Impedance bode plot of MSZ sample irradiated with $8.9\times10^{21}m^{-2}$ at 1073K
Figure 14 Reration between temperature and the spin of dipole
Figure 15 Relation between testing time and electromotive force under irradiation
Figure 16 Relation between temperature and electromotive force under irradiation

Table Captions

Table 1 Structures of oxygen sensor cell for irradiation using Hydrauric Rabbit

Table 2 Conditions about electromotive forces characteristic tests of oxygen sensors

Table 3 Activation energy of oxygen ion conduction

Table 4 Activation energy of dipole of stabilized zirconia

Photograph Captions

Photograph 1 Infrared gold image furnace in hot cell

Photograph 2 Digital temperature program controller and hybrid recorder

1. 試験目的

軽水炉燃料の照射挙動に関して被覆管の PCI 破損機構を解明することが重要なテーマとなっている。そこで、①燃料棒中心温度、② FP ガス圧力、③燃料棒内酸素ポテンシャルを測定することが必要となる。

これまで JMTR では、燃料棒内の FP ガス圧力計及び燃料中心温度計を再計装する技術 [1) 2)] を確立した。さらに、酸素ポテンシャル変化を測定することにより燃料棒内の被覆管内の化学的挙動を把握するため、ジルコニア固体電解質を用いた酸素センサの技術開発を進めている [3)]。しかしながら、センサ機能に及ぼす中性子の影響に関する知見はないことから、酸素センサに及ぼす中性子照射の影響を明らかにしなければならない。

そこで本試験では、①照射前特性試験のための『炉外試験用酸素センサ』②照射下特性試験のための『キャプセル照射用酸素センサ』③照射後特性試験のための『ラビット照射用酸素センサ』（ラビット：直径 32 ㎜,長さ 150 ㎜の短照射時間用照射容器）を製作し、それぞれの試験条件下で得られた酸素センサの起電力特性について比較検討し、中性子照射の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 酸素センサの原理

安定化ジルコニア固体電解質 [4) ~8)] は結晶構造中に酸素イオン空格子を有する酸素イオン導電体であり、図 1 の酸素センサの原理図に示すように高酸素分圧側から低酸素分圧側に酸素イオンが移動する。これを用いて酸素濃淡電池を構成すると、イオン輸率 1 の条件下で酸素分圧に応じた起電力が発生する。このとき、①式に示すネルンストの式が成り立つので、標準極側の酸素分圧が既知であれば、起電力と温度を測定することにより、未知の測定極側の酸素分圧が求められる。

本試験で用いた酸素センサは既知の酸素分圧の標準極と測定極を使用しているので、温度を測定することにより、既定の起電力が得られる。そこで、中性子照射下での酸素センサの起電力と温度の関係を測定し、未照射における既知の起電力特性と比較することで、中性子照射による影響を調べた。

3. 酸素センサの設計製作

3.1 酸素センサの構造

酸素センサは以下の部材から構成される。

1. 試験目的

軽水炉燃料の照射挙動に関して被覆管の PCI 破損機構を解明することが重要なテーマとなっている。そこで、①燃料棒中心温度、②FP ガス圧力、③燃料棒内酸素ポテンシャルを測定することが必要となる。

これまで JMTR では、燃料棒内の FP ガス圧力計及び燃料中心温度計を再計装する技術 [1) 2)] を確立した。さらに、酸素ポテンシャル変化を測定することにより燃料棒内の被覆管内の化学的挙動を把握するため、ジルコニア固体電解質を用いた酸素センサの技術開発を進めている [3)]。しかしながら、センサ機能に及ぼす中性子の影響に関する知見はないことから、酸素センサに及ぼす中性子照射の影響を明らかにしなければならない。

そこで本試験では、①照射前特性試験のための『炉外試験用酸素センサ』②照射下特性試験のための『キャプセル照射用酸素センサ』③照射後特性試験のための『ラビット照射用酸素センサ』（ラビット：直径 32 ㎜,長さ 150 ㎜の短照射時間用照射容器）を製作し、それぞれの試験条件下で得られた酸素センサの起電力特性について比較検討し、中性子照射の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 酸素センサの原理

安定化ジルコニア固体電解質 [4) ~8)] は結晶構造中に酸素イオン空格子を有する酸素イオン導電体であり、図 1 の酸素センサの原理図に示すように高酸素分圧側から低酸素分圧側に酸素イオンが移動する。これを用いて酸素濃淡電池を構成すると、イオン輸率 1 の条件下で酸素分圧に応じた起電力が発生する。このとき、①式に示すネルンストの式が成り立つので、標準極側の酸素分圧が既知であれば、起電力と温度を測定することにより、未知の測定極側の酸素分圧が求められる。

本試験で用いた酸素センサは既知の酸素分圧の標準極と測定極を使用しているので、温度を測定することにより、既定の起電力が得られる。そこで、中性子照射下での酸素センサの起電力と温度の関係を測定し、未照射における既知の起電力特性と比較することで、中性子照射による影響を調べた。

3. 酸素センサの設計製作

3.1 酸素センサの構造

酸素センサは以下の部材から構成される。

1. 試験目的

軽水炉燃料の照射挙動に関して被覆管の PCI 破損機構を解明することが重要なテーマとなっている。そこで、①燃料棒中心温度、②FP ガス圧力、③燃料棒内酸素ポテンシャルを測定することが必要となる。

これまで JMTR では、燃料棒内の FP ガス圧力計及び燃料中心温度計を再計装する技術[1) 2)]を確立した。さらに、酸素ポテンシャル変化を測定することにより燃料棒内の被覆管内の化学的挙動を把握するため、ジルコニア固体電解質を用いた酸素センサの技術開発を進めている[3)]。しかしながら、センサ機能に及ぼす中性子の影響に関する知見はないことから、酸素センサに及ぼす中性子照射の影響を明らかにしなければならない。

そこで本試験では、①照射前特性試験のための『炉外試験用酸素センサ』②照射下特性試験のための『キャプセル照射用酸素センサ』③照射後特性試験のための『ラビット照射用酸素センサ』（ラビット：直径 32 ㎜,長さ 150 ㎜の短照射時間用照射容器）を製作し、それぞれの試験条件下で得られた酸素センサの起電力特性について比較検討し、中性子照射の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 酸素センサの原理

安定化ジルコニア固体電解質[4) ~8)]は結晶構造中に酸素イオン空格子を有する酸素イオン導電体であり、図 1 の酸素センサの原理図に示すように高酸素分圧側から低酸素分圧側に酸素イオンが移動する。これを用いて酸素濃淡電池を構成すると、イオン輸率 1 の条件下で酸素分圧に応じた起電力が発生する。このとき、①式に示すネルンストの式が成り立つので、標準極側の酸素分圧が既知であれば、起電力と温度を測定することにより、未知の測定極側の酸素分圧が求められる。

本試験で用いた酸素センサは既知の酸素分圧の標準極と測定極を使用しているので、温度を測定することにより、既定の起電力が得られる。そこで、中性子照射下での酸素センサの起電力と温度の関係を測定し、未照射における既知の起電力特性と比較することで、中性子照射による影響を調べた。

3. 酸素センサの設計製作

3.1 酸素センサの構造

酸素センサは以下の部材から構成される。

(1) 標準極

酸素センサの標準極には、長時間安定な酸素分圧を保持するため金属/金属酸化物の混合粉末である Ni/NiO,Fe/FeO,Cr/Cr_2O_3 がよく使用されている。これらのうち、本試験で使用した標準極は過去の実験結果[4]から最も安定した起電力を長時間示した Ni/NiO を選定し、99.9％の Ni 粉末(63 μ以下)と 99％の NiO 粉末(約 9 μ)をモル比で 7：3 に秤量・混合し調製した。標準極側の電極には、外径 2 ㎜,長さ 50 ㎜の Ni 棒を使用した。

(2) 測定極

酸素センサの測定極には、Fe/FeO が示す酸素分圧が燃料棒中の予想される酸素分圧 ($P_{O2}=10^{-15}$～10^{-22}atm at 1073K) に近いことからこれを模擬燃料として使用した。また、99.9％以上の Fe 粉末(50 μ以下)と 99.9％以上の FeO 粉末(177 μ以下)をモル比で 4：1 に秤量・混合し調製した。測定極側の電極には、外径 14 ㎜,長さ 60 ㎜電解鉄製のセルケースそのものを使用した。

(3) 固体電解質

現在、主に Y_2O_3,CaO,MgO を安定化材とするジルコニア固体電解質（以後、それぞれ YSZ,CSZ,MSZ と称する）が酸素センサ材料として用いられている。本試験では、外径 6 ㎜、内径 4 ㎜、長さ 50 ㎜の丸底形状の 8mol％の Y_2O_3 で安定化したジルコニア固体電解質(株式会社ニッカトー製,ZR-8Y)、11mol％の CaO で安定化したジルコニア固体電解質(株式会社ニッカトー製,ZR-11)、9mol％の MgO で安定化したジルコニア固体電解質(株式会社ニッカトー製,ZR-9M)を用い、表 1 に示す 3 種類のセルを形成した。

表 1　ラビット照射用酸素センサのセル構成

セル	標準極	/	固体電解質	/	測定極
①	(+) Ni/NiO	/	YSZ(ZR-8Y)	/	Fe/FeO (-)
②	(+) Ni/NiO	/	CSZ(ZR-11)	/	Fe/FeO (-)
③	(+) Ni/NiO	/	MSZ(ZR-9M)	/	Fe/FeO (-)

(4) リード線

リード線には、φ 0.5 ㎜の SUS304 ワイヤを用いた。

3.2 酸素センサの組立

酸素センサの組立は図 2 に示すように以下の手順で行った。

① 固体電解質に Ni/NiO 粉末を入れ、先端から約 20 ㎜の位置まで突き固めた。

② 固体電解質に Ni 電極棒を挿入した。

③ 固体電解質の先端から約 42 ㎜の位置まで Ni/NiO 粉末を少量ずつタッ

ピングして充填した。
④ ③にアルミナ粉末を入れ、更にその上端を耐熱セメントでシールした。
⑤ セルケースにFe/FeO粉末を少量入れた後、④を入れた。
⑥ セルケースの先端から約42㎜の位置までFe/FeO粉末を少量ずつタッピングして充填した。
⑦ アルミナ粉末を約6㎜つめ、Fe/FeO粉末が外に漏れ出ないようにした。
⑧ アルミナ緩衝材を入れた。
⑨ 固体電解質を中心に保持し、Ni電極棒とセルケースとの接触を避けるためにストッパーを固定金具により固定した。
⑩ セルケースと固定金具を溶接した。
⑪ リード線をNi電極棒と固定金具に溶接し、取り付けた。

ラビット照射用酸素センサは上記部材を使用して製作し、その構造を図3に示す。キャプセル照射用酸素センサは上記部材に加えMIケーブル及びSUS保護管を使用して製作し、その構造を図4に示す。

キャプセル照射用酸素センサは、ラビット照射用酸素センサに以下に示す改良を加えキャプセル内にそれを計装出来るように構造変更し、作製したものである。

① ラビット照射用酸素センサの固定金具を、熱電対用の碍子が固定可能な形状とした。
② 碍子の先端部に温接点が位置するように熱電対を通し、耐熱セメントで温接点を固定して上記の固定金具に取り付けた。
③ 丸底形状のアルミナ保護管にアルミナ緩衝材を少量詰め、②を挿入し、更にアルミナ緩衝材とスペーサを詰込んだ。
④ SUS保護管にアルミナ緩衝材を少量詰め、③を挿入した。
⑤ MIケーブルにボスを溶接し、アルミナ碍子とスリーブを予め通した。
⑥ センサ側リードとMIケーブル側リードを溶接し、リード間が接触しないように絶縁碍子を予め通した。
⑦ SUS保護管とスリーブを全周溶接した。

4. 照射に用いた機器

4.1 照射用ラビット

酸素センサの中性子照射による起電力の影響を調べるため、ラビットに酸素センサを組込み照射を行った。ラビットの概略を図5に示す。

4.2 照射用キャプセル

照射下で酸素センサの性能試験を行うために、キャプセルを製作した。これ

ピングして充填した。
④ ③にアルミナ粉末を入れ、更にその上端を耐熱セメントでシールした。
⑤ セルケースにFe/FeO粉末を少量入れた後、④を入れた。
⑥ セルケースの先端から約42㎜の位置までFe/FeO粉末を少量ずつタッピングして充填した。
⑦ アルミナ粉末を約6㎜つめ、Fe/FeO粉末が外に漏れ出ないようにした。
⑧ アルミナ緩衝材を入れた。
⑨ 固体電解質を中心に保持し、Ni電極棒とセルケースとの接触を避けるためにストッパーを固定金具により固定した。
⑩ セルケースと固定金具を溶接した。
⑪ リード線をNi電極棒と固定金具に溶接し、取り付けた。

ラビット照射用酸素センサは上記部材を使用して製作し、その構造を図3に示す。キャプセル照射用酸素センサは上記部材に加えMIケーブル及びSUS保護管を使用して製作し、その構造を図4に示す。

キャプセル照射用酸素センサは、ラビット照射用酸素センサに以下に示す改良を加えキャプセル内にそれを計装出来るように構造変更し、作製したものである。

① ラビット照射用酸素センサの固定金具を、熱電対用の碍子が固定可能な形状とした。
② 碍子の先端部に温接点が位置するように熱電対を通し、耐熱セメントで温接点を固定して上記の固定金具に取り付けた。
③ 丸底形状のアルミナ保護管にアルミナ緩衝材を少量詰め、②を挿入し、更にアルミナ緩衝材とスペーサを詰込んだ。
④ SUS保護管にアルミナ緩衝材を少量詰め、③を挿入した。
⑤ MIケーブルにボスを溶接し、アルミナ碍子とスリーブを予め通した。
⑥ センサ側リードとMIケーブル側リードを溶接し、リード間が接触しないように絶縁碍子を予め通した。
⑦ SUS保護管とスリーブを全周溶接した。

4. 照射に用いた機器

4.1 照射用ラビット

酸素センサの中性子照射による起電力の影響を調べるため、ラビットに酸素センサを組込み照射を行った。ラビットの概略を図5に示す。

4.2 照射用キャプセル

照射下で酸素センサの性能試験を行うために、キャプセルを製作した。これ

にキャプセル照射用酸素センサを計装して用いた。キャプセルの概略を図 6 に示す。

5. 照射条件

5.1 照射用ラビット

JMTR の中性子照射条件を以下に示す。

① 照射温度…約 503K

② 照射量（E>1MeV）…8.9×10^{21}～$8.9\times10^{22}m^{-2}$

③ 照射時間…14～140h

5.2 照射用キャプセル

JMTR の中性子照射条件を以下に示す。

① 照射温度…約 980～1040K

② 照射量（E>1MeV）…～$1.1\times10^{25}m^{-2}$

③ 照射時間…～550h

6. 照射後及び照射下試験

6.1 照射後試験

ラビットは照射後、JMTR ホットラボにて解体を行い、ラビット照射用酸素センサを取り出し、起電力測定を行った。

(1) 測定装置

起電力測定装置を図 7 に示す。

酸素センサの加熱には、写真 1 に示す横置型赤外線ゴールドイメージ炉（真空理工株式会社製）をホットセル内にセットし、温度コントロールには、写真 2 に示すデジタル温度プログラムコントローラ（真空理工株式会社製,HPC-7000）を用いた。

なお、酸素センサの温度測定には、K 型熱電対を用いた。

一方、起電力測定及び温度測定は、写真 2 に示すハイブリッドレコーダ（横河電気株式会社製,HR-1300）を用いた。

交流インピーダンス測定には、インピーダンス/ゲイン・フェイズアナライザ（英国ソーラトロン社製）を使用した。

(2) 起電力特性試験

JMTR ホットラボにて起電力特性試験を行った酸素センサと、測定温度範囲を

にキャプセル照射用酸素センサを計装して用いた。キャプセルの概略を図 6 に示す。

5. 照射条件

5.1 照射用ラビット

JMTR の中性子照射条件を以下に示す。

① 照射温度…約 503K

② 照射量（E>1MeV）…8.9×10^{21}～$8.9\times10^{22}m^{-2}$

③ 照射時間…14～140h

5.2 照射用キャプセル

JMTR の中性子照射条件を以下に示す。

① 照射温度…約 980～1040K

② 照射量（E>1MeV）…～$1.1\times10^{25}m^{-2}$

③ 照射時間…～550h

6. 照射後及び照射下試験

6.1 照射後試験

ラビットは照射後、JMTR ホットラボにて解体を行い、ラビット照射用酸素センサを取り出し、起電力測定を行った。

(1) 測定装置

起電力測定装置を図 7 に示す。

酸素センサの加熱には、写真 1 に示す横置型赤外線ゴールドイメージ炉（真空理工株式会社製）をホットセル内にセットし、温度コントロールには、写真 2 に示すデジタル温度プログラムコントローラ（真空理工株式会社製,HPC-7000）を用いた。

なお、酸素センサの温度測定には、K 型熱電対を用いた。

一方、起電力測定及び温度測定は、写真 2 に示すハイブリッドレコーダ（横河電気株式会社製,HR-1300）を用いた。

交流インピーダンス測定には、インピーダンス/ゲイン・フェイズアナライザ（英国ソーラトロン社製）を使用した。

(2) 起電力特性試験

JMTR ホットラボにて起電力特性試験を行った酸素センサと、測定温度範囲を

にキャプセル照射用酸素センサを計装して用いた。キャプセルの概略を図 6 に示す。

5. 照射条件

5.1 照射用ラビット

JMTR の中性子照射条件を以下に示す。

① 照射温度…約 503K

② 照射量（E>1MeV）…8.9×10^{21}～$8.9\times10^{22}m^{-2}$

③ 照射時間…14～140h

5.2 照射用キャプセル

JMTR の中性子照射条件を以下に示す。

① 照射温度…約 980～1040K

② 照射量（E>1MeV）…～$1.1\times10^{25}m^{-2}$

③ 照射時間…～550h

6. 照射後及び照射下試験

6.1 照射後試験

ラビットは照射後、JMTR ホットラボにて解体を行い、ラビット照射用酸素センサを取り出し、起電力測定を行った。

(1) 測定装置

起電力測定装置を図 7 に示す。

酸素センサの加熱には、写真 1 に示す横置型赤外線ゴールドイメージ炉（真空理工株式会社製）をホットセル内にセットし、温度コントロールには、写真 2 に示すデジタル温度プログラムコントローラ（真空理工株式会社製,HPC-7000）を用いた。

なお、酸素センサの温度測定には、K 型熱電対を用いた。

一方、起電力測定及び温度測定は、写真 2 に示すハイブリッドレコーダ（横河電気株式会社製,HR-1300）を用いた。

交流インピーダンス測定には、インピーダンス/ゲイン・フェイズアナライザ（英国ソーラトロン社製）を使用した。

(2) 起電力特性試験

JMTR ホットラボにて起電力特性試験を行った酸素センサと、測定温度範囲を

表２に示す。

表２　酸素センサの起電力特性試験条件

試料	中性子フルエンス (E>1MeV)	測定温度
MSZ	$8.9\times10^{21}m^{-2}$	873～1273K
MSZ	$8.9\times10^{22}m^{-2}$	873～1073K
CSZ	$8.9\times10^{22}m^{-2}$	923～1073K
YSZ	$8.9\times10^{22}m^{-2}$	923～1073K
YSZ	unirrad	873～1273K

(3) 直流インピーダンス測定

定電流発生装置を用いて、酸素センサのリード間に定電流を流し、電圧を測定することにより直流抵抗を求めた。

(4) 交流インピーダンス測定

酸素センサのリードをインピーダンス/ゲイン・フェイズアナライザに接続し、1×10^{-1}Hz～1×10^{5}Hz の間で、酸素センサの位相とインピーダンスを測定した。

6.2　照射下試験

照射下試験は、JMTR 運転中におけるキャプセル用酸素センサの温度と起電力の関係を調べるため、起電力寿命試験及び起電力特性試験について行った。

(1)測定機器

起電力測定及び温度測定には、ハイブリッドレコーダ（横河電気株式会社製,HR-1300）を使用した。

(2) 起電力寿命試験

設定温度を 973K 一定とし、時間に対する起電力の変化を測定した。

(3) 起電力特性試験

起電力寿命試験中（中性子照射量約 $1\times10^{22}m^{-2}$, $5\times10^{22}m^{-2}$, $1\times10^{23}m^{-2}$, $2\times10^{23}m^{-2}$の計 4 回）に 980～1040K の間で昇温と降温を繰り返し、起電力を測定した。

7. 試験結果と考察

7.1　照射後試験

7.1.1 起電力特性試験

(1) 酸素センサ起電力と温度との関係

温度に対する起電力変化を図８に示す。

表２に示す。

表２　酸素センサの起電力特性試験条件

試料	中性子フルエンス (E>1MeV)	測定温度
MSZ	$8.9\times10^{21}m^{-2}$	873～1273K
MSZ	$8.9\times10^{22}m^{-2}$	873～1073K
CSZ	$8.9\times10^{22}m^{-2}$	923～1073K
YSZ	$8.9\times10^{22}m^{-2}$	923～1073K
YSZ	unirrad	873～1273K

(3) 直流インピーダンス測定

定電流発生装置を用いて、酸素センサのリード間に定電流を流し、電圧を測定することにより直流抵抗を求めた。

(4) 交流インピーダンス測定

酸素センサのリードをインピーダンス/ゲイン・フェイズアナライザに接続し、1×10^{-1}Hz～1×10^{5}Hz の間で、酸素センサの位相とインピーダンスを測定した。

6.2　照射下試験

照射下試験は、JMTR 運転中におけるキャプセル用酸素センサの温度と起電力の関係を調べるため、起電力寿命試験及び起電力特性試験について行った。

(1)測定機器

起電力測定及び温度測定には、ハイブリッドレコーダ（横河電気株式会社製,HR-1300）を使用した。

(2) 起電力寿命試験

設定温度を 973K 一定とし、時間に対する起電力の変化を測定した。

(3) 起電力特性試験

起電力寿命試験中（中性子照射量約 $1\times10^{22}m^{-2}$, $5\times10^{22}m^{-2}$, $1\times10^{23}m^{-2}$, $2\times10^{23}m^{-2}$の計 4 回）に 980～1040K の間で昇温と降温を繰り返し、起電力を測定した。

7. 試験結果と考察

7.1　照射後試験

7.1.1 起電力特性試験

(1) 酸素センサ起電力と温度との関係

温度に対する起電力変化を図８に示す。

点線は熱力学的データ[9]から理論的に求められる計算値である。$8.9\times10^{21}m^{-2}$で照射したMSZ試料及び未照射のYSZ試料は計算値とほぼ一致していることが分かる。

また、照射量が$8.9\times10^{22}m^{-2}$に増加すると、すべての試料（MSZ試料,CSZ試料,YSZ試料）において、起電力の低下がみられる。このことから、照射量が8.9×10^{21}～$8.9\times10^{22}m^{-2}$の間に起電力低下のしきい値があると推測される。

さらにCSZ試料は、MSZ及びYSZ試料と比較すると、計算値より起電力の低下が小さいことが分かる。

(2) 酸素センサ輸率と温度の関係

固体電解質型酸素センサは、図9に示す起電力と輸率の関係[10]を形成しているので、P"x＞P'xのとき、界面ⅡではX+e⁻→X⁻、界面ⅠではMX→M⁺+X+e⁻の反応が生じ、イオン電流と大きさが等しく方向が逆である電子電流が流れる。また、図の回路図[11]にたとえれば環状電流（J）として表わすことが出来、計算式によって、イオン伝導全体に占める割合を表わすとともに、平均輸率として求めることができる。

図8の縦軸を輸率として置き換え、熱力学的データを用いた計算値の輸率を1とし図10に温度に対する輸率の変化を示す。

$8.9\times10^{21}m^{-2}$で照射したMSZ試料及び未照射のYSZ試料は、ほぼ輸率1である。

$8.9\times10^{22}m^{-2}$で照射したMSZ試料は、873～1073Kで、輸率が約0.45～0.8、$8.9\times10^{22}m^{-2}$で照射したCSZ試料は、923～1073Kで、輸率が約0.85～0.95、$8.9\times10^{22}m^{-2}$で照射したYSZ試料は、923～1073Kで、輸率が約0.6～0.75となっている。

このような中性子照射による輸率低下の原因は、ジルコニアが中性子照射によりβ崩壊と同時に電子を放出すると、電子電流が流れ酸素イオン伝導が減少し、その結果輸率が低下するためと考えられる。

これらの$8.9\times10^{22}m^{-2}$で照射した試料のうち、CSZ試料は、MSZ及びYSZ試料と比較して輸率の低下が少ないと言える。

7.1.2 直流インピーダンス測定

印加電流と測定電圧から直流抵抗を求め、直流抵抗の逆数と温度の関係を図11に示す。未照射のYSZ試料及び$8.9\times10^{22}m^{-2}$で照射したYSZ試料は一致した値を示し、$8.9\times10^{21}m^{-2}$で照射したMSZ試料とは傾きはほぼ同じである。ただし、$8.9\times10^{22}m^{-2}$で照射したCSZ試料については前述のような傾向がみられない。

この結果から求めた酸素イオン伝導の活性化エネルギーを表3に示す。

表３　酸素イオン伝導の活性化エネルギー

試料	中性子ﾌﾙｴﾝｽ(n/m^{-2})	活性化ｴﾈﾙｷﾞｰ(J/mol)	活性化ｴﾈﾙｷﾞｰ(eV)
YSZ	unirrad.	159795	1.657
YSZ	8.9×10^{22}	131012	1.358
CSZ	8.9×10^{22}	73025	0.757
MSZ	8.9×10^{21}	167037	1.732

YSZ 試料の活性化エネルギーについて、未照射では 1.657eV であるのに対し、照射量が 8.9×10^{22}m^{-2} になると 1.358eV に若干低下することから、酸素イオン伝導の易動度は増加している。また、8.9×10^{22}m^{-2} で照射した CSZ 試料は 0.757eV、8.9×10^{21}m^{-2} で照射した MSZ 試料は 1.732eV である。

7.1.3 交流インピーダンス測定

インピーダンスは交流を流すと電圧に対して電流の遅れが生じる。この表示には Cole-Cole Plot と Impedance Bode Plot [12] がよく用いられる。

(1) Cole-Cole Plot

Cole-Cole Plot はインピーダンスの複素平面表示である。測定結果を図 12-1～図 12-5 に示す。

未照射試料と比較して照射した試料では半円がつぶれ、2 つ又は 3 つに半円が分かれる傾向が見られる。これは、照射によりダイポールの緩和挙動が不均一な分布を持つためである。

ここで、中性子照射による酸素センサの起電力低下の原因は次のように考えられる。酸素センサのようにジルコニア固体電解質両側の酸素ポテンシャルに差がある場合、固体電解質に電場がかっている状態であるのでダイポールが発生する。また、上記のように中性子照射によりダイポールの緩和挙動が不均一になり、これにより電子が流れる道が生ずる。そこを電子電流が流れることにより、酸素イオン伝導が減少しその結果、起電力が減少することになる。

(2) Impedance Bode Plot

Impedance Bode Plot はインピーダンスの絶対値(｜Z｜)と位相差（φ）を周波数の関数として表示したものである。測定結果を図 13-1～図 13-30 に示す。

照射した試料では、未照射試料と比較して位相が最も変化するピークは高周波側にずれていることから、イオン伝導の緩和挙動が変化していることが分かる。

位相の曲率が最も変化しているときの周波数から角周波数を求め、それと温度との関係を示すと図 14 となる。

この結果から求めた、ダイポールの活性化エネルギーを表４に示す。

表４　ダイポールの活性化エネルギー

試料	照射ﾌﾙｴﾝｽ(n/m^{-2})	活性化ｴﾈﾙｷﾞｰ(J/mol)	活性化ｴﾈﾙｷﾞｰ(eV)
YSZ	unirrad.	128626	1.334
YSZ	8.9×10^{22}	60200	0.624
CSZ	8.9×10^{22}	98895	1.025

YSZ 試料の活性化エネルギーについて未照射では、1.334eV であるのに対し、照射量が 8.9×10^{22}m^{-2} になると 0.624eV に低下することから、ダイポールは動き易くなっていると判断される。8.9×10^{22}m^{-2} で照射した試料について、YSZ では 0.624eV であるのに対して、CSZ は 1.025eV である。

また添加材の違いによって起電力に差が生じる原因としては、活性化エネルギーに差が生じているためと考えられる。つまり、CSZ 試料は MSZ 及び YSZ 試料と比較して、ダイポールの活性化エネルギーの差が照射後で小さく、ダイポールが動き難いため起電力の低下が少ないと考えられる。

7.2　照射下試験

7.2.1 起電力寿命試験

酸素センサ（YSZ 試料）の試験時間に対する起電力の変化を図 15 に示す。

試験温度が約 973K 一定の条件下では、測定起電力は試験開始直後に 231mV、64 時間後には 180mV まで低下した。その後、起電力は 64 時間～98 時間まで 216mV に回復した。98 時間～255 時間では 92mV に起電力は低下した。

255 時間以降においては、起電力出力は不安定になった。

7.2.2 起電力特性試験

酸素センサの起電力と温度の関係を調べるため測定温度を昇降温さる起電力特性試験を４回行った。1 回目の起電力特性試験では、67 時間～69 時間で起電力の回復が生じた。しかし、その後の試験では、この現象は見られなかった。

図 16 に酸素センサの温度に対する起電力の変化を示す。

照射下における酸素センサの起電力は未照射の場合と比較して、起電力が低下している。1×10^{23}m^{-2}照射は、1×10^{22}m^{-2}照射及び 5×10^{22}m^{-2}照射と比較して起電力出力は大きく低下していることが分かった。

また、照射下の起電力特性は未照射の場合と比較して傾きが変化していることからエントロピーも変化していることが明らかになった。

8. まとめ

本実験では、酸素センサの起電力特性に及ぼす中性子照射の影響を明らかにするため、照射下及び照射後において起電力と温度の関係を調べた。

(1) 照射後試験

未照射の YSZ 試料および照射量（E>1MeV）$8.9\times10^{21}m^{-2}$ で照射した MSZ 試料の起電力は熱力学的データから求めた計算値とほぼ一致した。

照射量（E>1MeV）が $8.9\times10^{22}m^{-2}$ の場合、測定起電力は計算値に対して約5～55％低下したが、これは照射による電子伝導が寄与していると判断される。しかしながら、同一照射量において CSZ 試料の測定起電力は YSZ 及び MSZ 試料のそれと比較して低下が少ない傾向がみられたが、これは、CSZ 試料のダイポールに関して、照射による活性化エネルギーの変化が小さいことによるものと推測される。

(2) 照射下試験

試験温度が約 973K 一定の条件下においては、YSZ 試料の測定開始時の起電力は、231mV であるのに対し、照射量（E>1MeV）$1\times10^{22}m^{-2}$ まで照射すると約 20％、さらにその 10 倍の照射量（$1\times10^{23}m^{-2}$）まで照射すると約 60％低下した。

試験温度が約 980～1040K においては、最大照射量(E>1MeV)が $2\times10^{23}m^{-2}$ まで照射した YSZ 試料の測定起電力は、未照射の YSZ 試料のそれと比較して低下することが判明した。

なお、CSZ 試料は YSZ 試料及び MSZ 試料と比較して起電力に及ぼす中性子照射の影響が少ないことが照射後試験により明らかになった。

今後は、照射下における機能特性試験を引き続き実施するとともに、耐放射線性に優れた固体電解質の検討を進めていく予定である。

謝 辞

本報告書の作成にあたり適切な指導を賜りました福井工業大学の幸塚善作教授、山里産業㈱企画開発室長の木村秀雄氏に深く感謝致します。また、本キャプセルの製作にあたっては、助川電気工業㈱の方々に御協力を頂いた。さらに、本技術開発に際して、御協力と助言を頂いた新保利定前材料試験炉部長をはじめ、全般にわたり御助言を頂いた酒井陽之管理部次長兼プルトニウム技術開発室長、照射第１課の諸氏に深く感謝致します。

8. まとめ

本実験では、酸素センサの起電力特性に及ぼす中性子照射の影響を明らかにするため、照射下及び照射後において起電力と温度の関係を調べた。

(1) 照射後試験

未照射の YSZ 試料および照射量（E>1MeV）$8.9\times10^{21}m^{-2}$ で照射した MSZ 試料の起電力は熱力学的データから求めた計算値とほぼ一致した。

照射量（E>1MeV）が $8.9\times10^{22}m^{-2}$ の場合、測定起電力は計算値に対して約5～55%低下したが、これは照射による電子伝導が寄与していると判断される。しかしながら、同一照射量において CSZ 試料の測定起電力は YSZ 及び MSZ 試料のそれと比較して低下が少ない傾向がみられたが、これは、CSZ 試料のダイポールに関して、照射による活性化エネルギーの変化が小さいことによるものと推測される。

(2) 照射下試験

試験温度が約 973K 一定の条件下においては、YSZ 試料の測定開始時の起電力は、231mV であるのに対し、照射量（E>1MeV）$1\times10^{22}m^{-2}$ まで照射すると約 20%、さらにその 10 倍の照射量（$1\times10^{23}m^{-2}$）まで照射すると約 60%低下した。

試験温度が約 980～1040K においては、最大照射量(E>1MeV)が $2\times10^{23}m^{-2}$ まで照射した YSZ 試料の測定起電力は、未照射の YSZ 試料のそれと比較して低下することが判明した。

なお、CSZ 試料は YSZ 試料及び MSZ 試料と比較して起電力に及ぼす中性子照射の影響が少ないことが照射後試験により明らかになった。

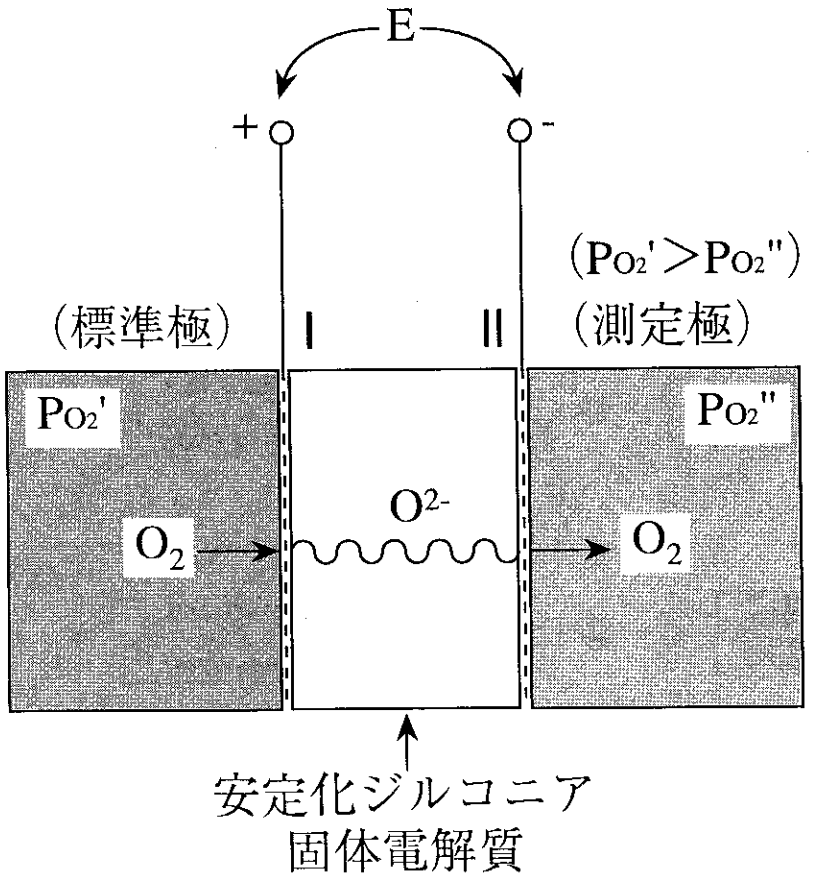
今後は、照射下における機能特性試験を引き続き実施するとともに、耐放射線性に優れた固体電解質の検討を進めていく予定である。

謝 辞

本報告書の作成にあたり適切な指導を賜りました福井工業大学の幸塚善作教授、山里産業㈱企画開発室長の木村秀雄氏に深く感謝致します。また、本キャプセルの製作にあたっては、助川電気工業㈱の方々に御協力を頂いた。さらに、本技術開発に際して、御協力と助言を頂いた新保利定前材料試験炉部長をはじめ、全般にわたり御助言を頂いた酒井陽之管理部次長兼プルトニウム技術開発室長、照射第１課の諸氏に深く感謝致します。

参考文献

1) 清水道雄他:照射済燃料棒への熱電対再計装技術の開発,UO2 ペレット中心加工技術及び燃料棒組立技術,JAERI-Tech 95-037(1995)
2) 中村仁一,遠藤泰一:出力変動時の FP ガス放出,JMTR における動力炉燃料再照射試験,JAERI-Research 95-083(1995)
3) 齋藤順市,星屋泰二:燃料棒内酸素センシング技術の開発,酸素センサーの特性試験,JAERI-Tech 96-015(1996)
4) 清山哲朗:化学センサ(1985),共立出版
5) 工藤徹一,笛木和雄:固体アイオニクス(1986),講談社
6) 近藤重雄:エネルギー資源,8,509(1987)
7) 山添 昇:電気化学,55,200(1987)
8) 田中武彦:応用物理,49,956(1980)
9) R.A.Rapp:Physicochemical Measurements in Matals Research. Part2.(1970),Interscience Pub.New York
10) 笛木和雄:化学の領域,30,297(1976)
11) 笛木和雄:化学の領域,30,298(1976)
12) 興戸正純,沖 猛雄:日本金属学会誌,32,199-207(1993)



・ネルンストの式

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}'}{P_{O_2}''} \quad \cdots \quad ①$$

(E…起電力　R…気体定数
T…絶対温度　F…ファラデー定数
P_{O_2}'…標準極側の酸素分圧
P_{O_2}''…測定極側の酸素分圧)

・酸素分圧の高い側の界面 I

$$\frac{1}{2}O^2(P_{O_2}') + 2e \rightarrow O^{2-}$$

・酸素分圧の低い界面 II

$$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O^2(P_{O_2}'') + 2e$$

図1　酸素センサの原理

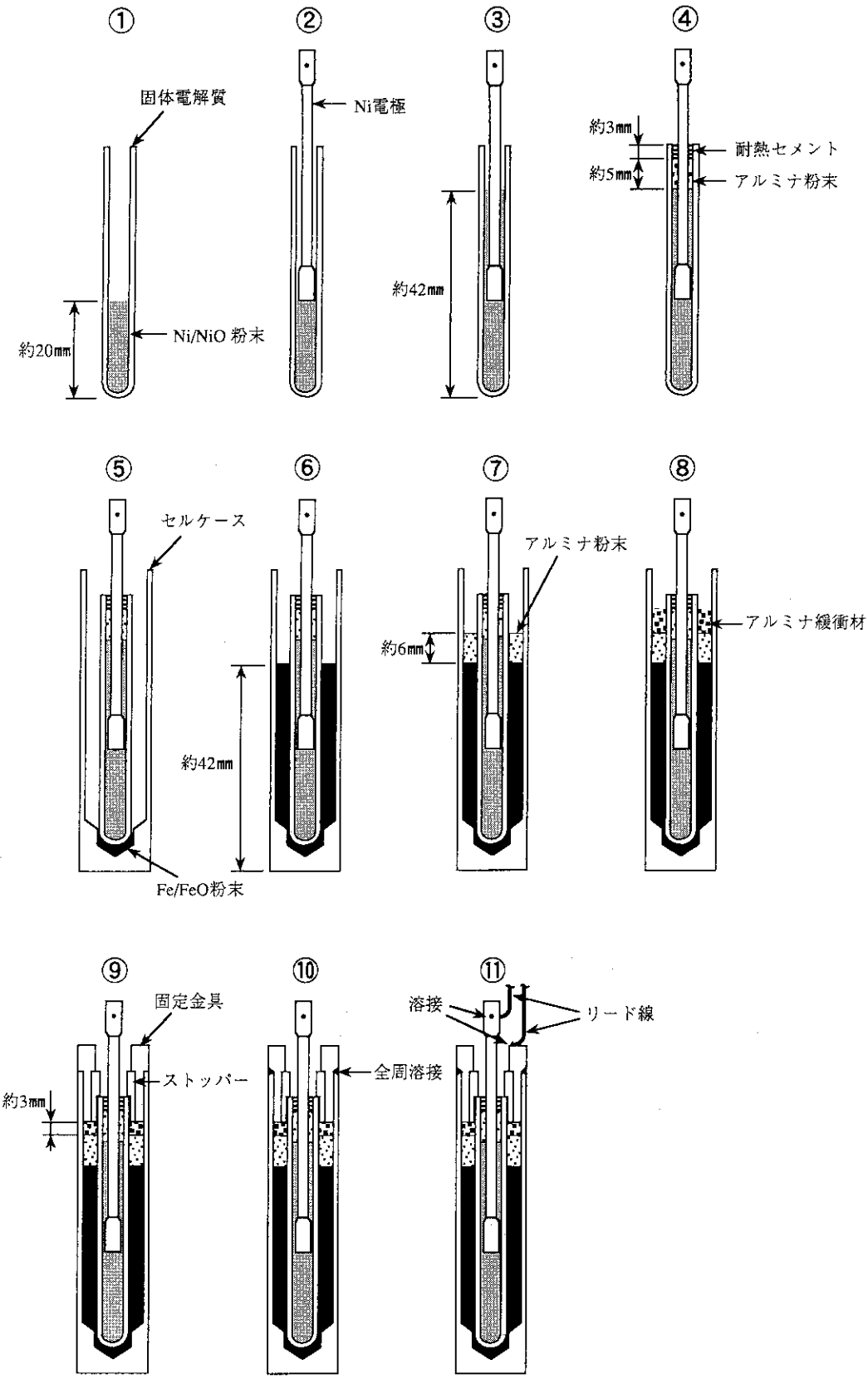


図2　酸素センサの組立手順

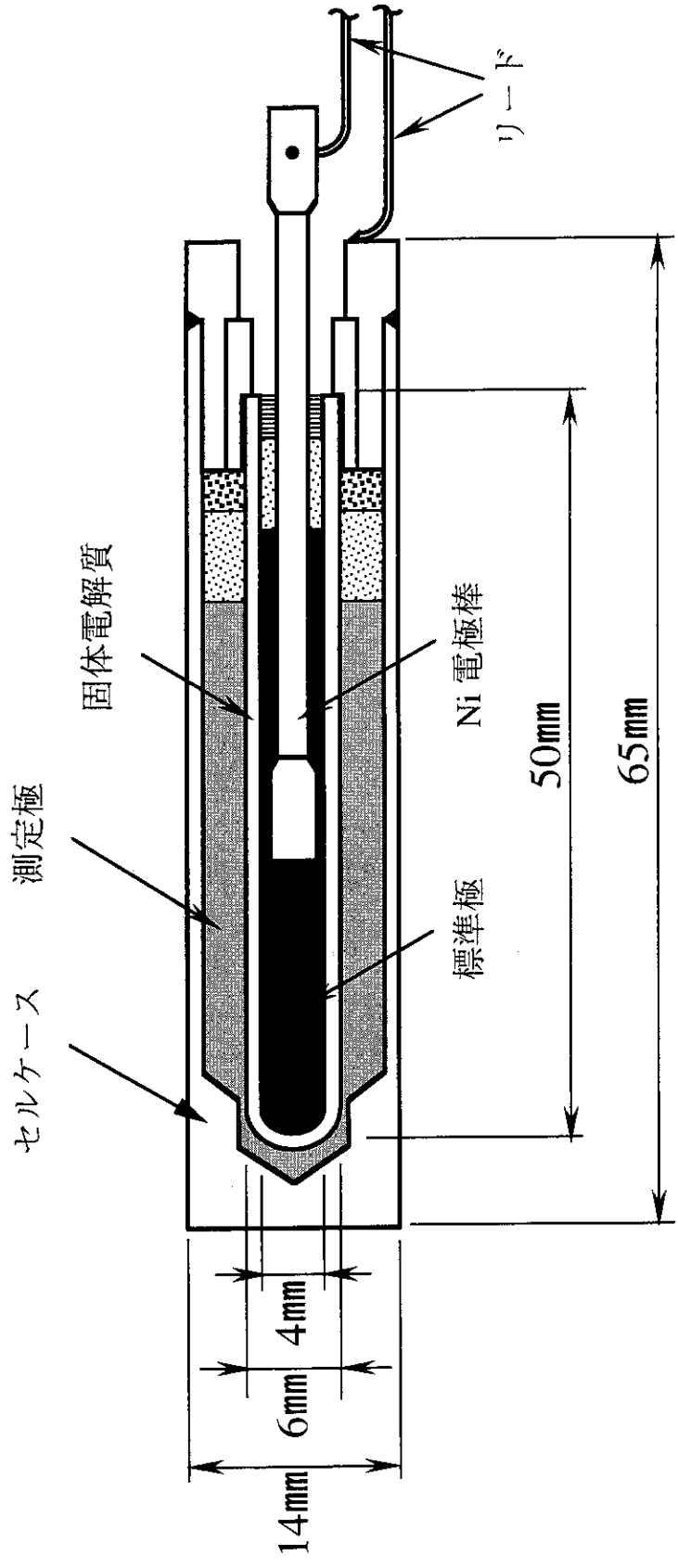


図3 ラビット照射用酸素センサの構造

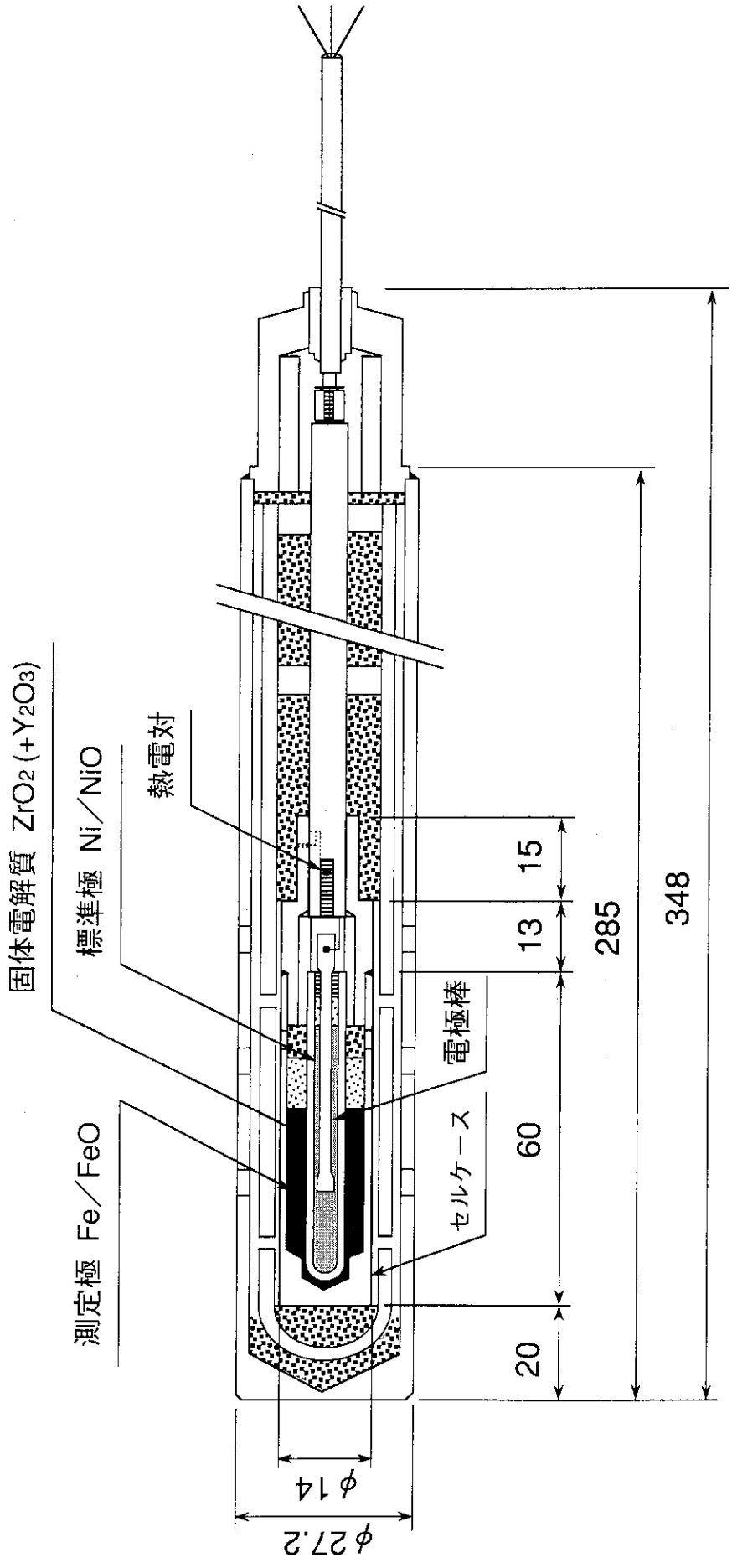


図4 キャプセル照射用酸素センサの構造

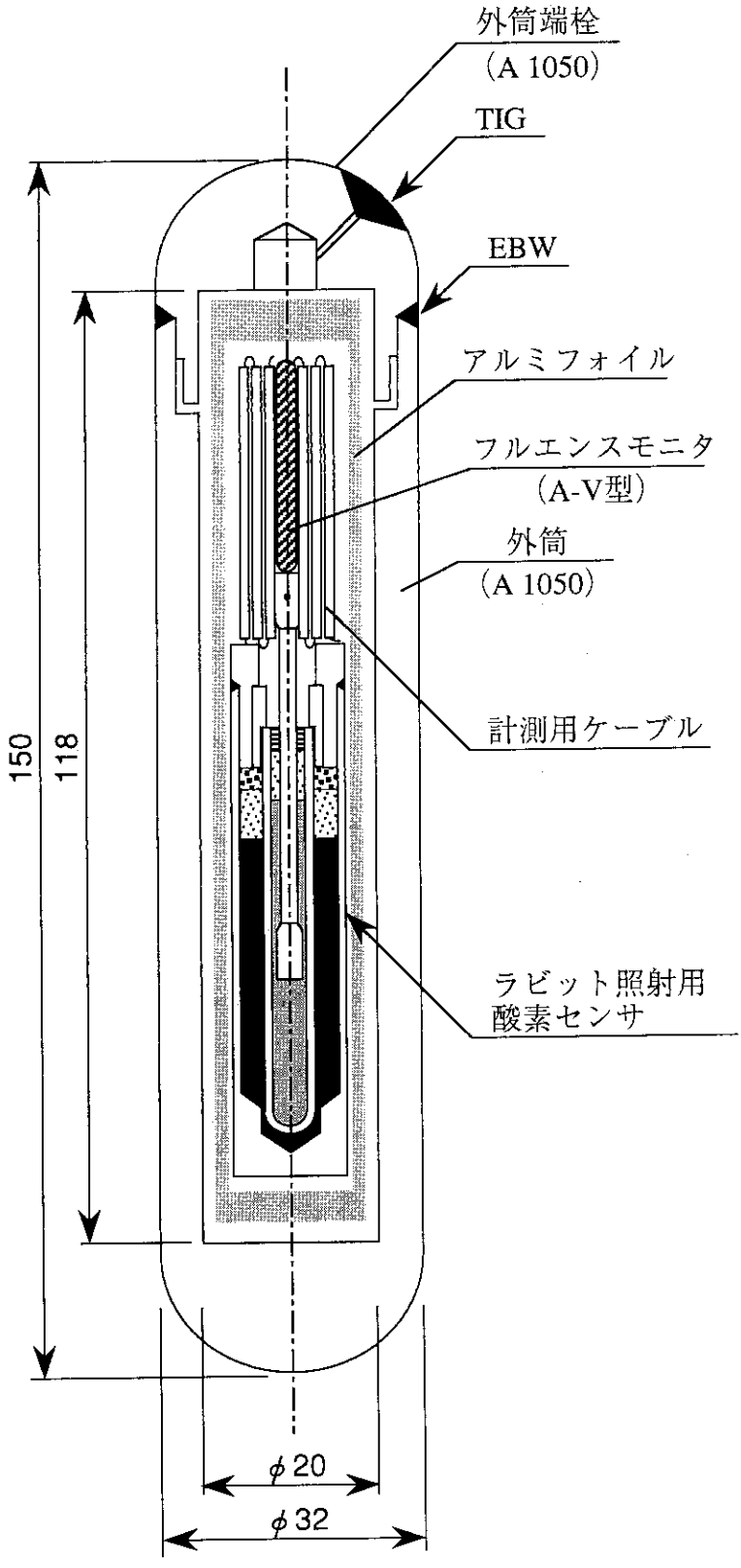


図5　酸素センサ照射用ラビット概略図

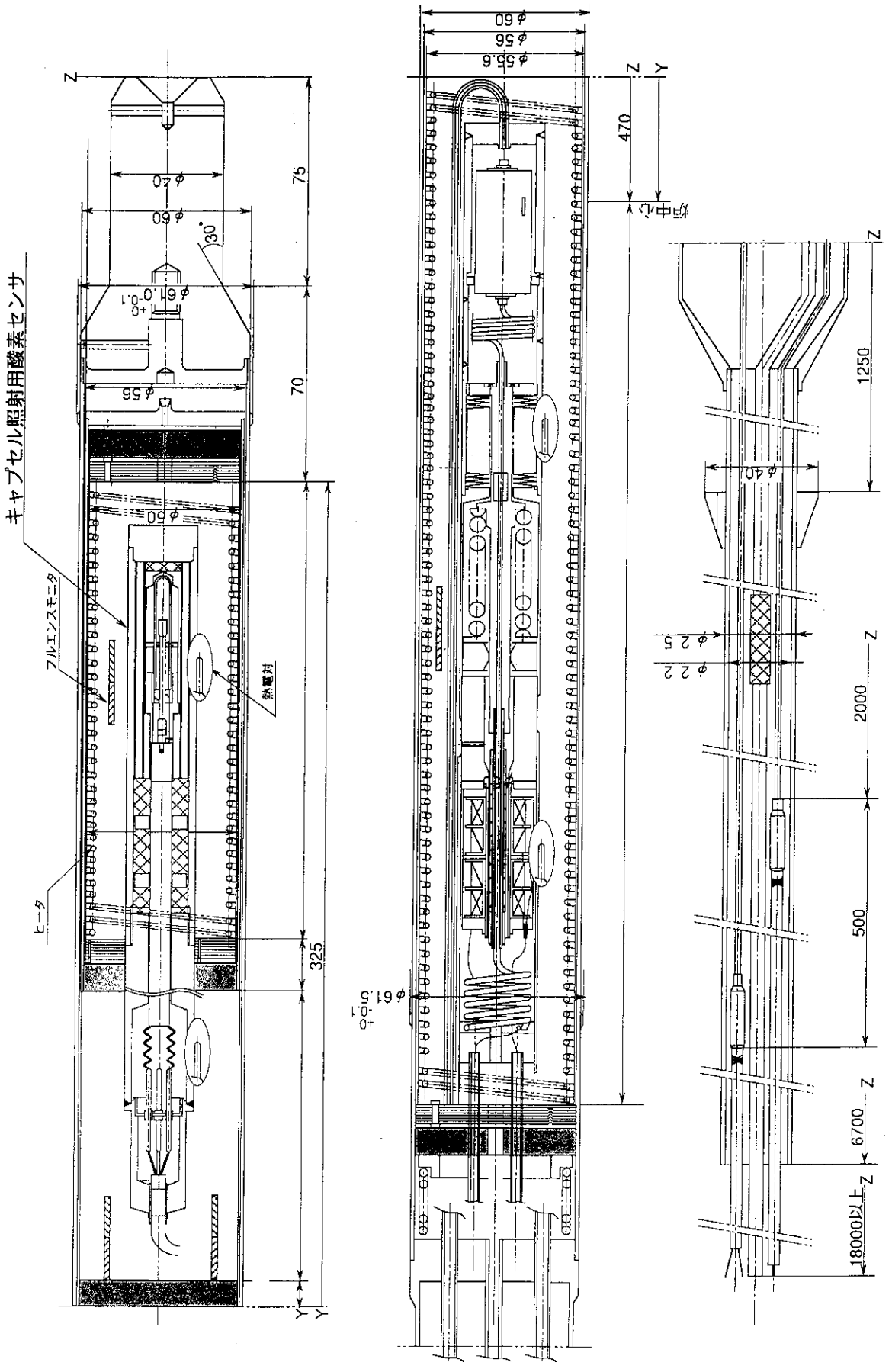


図6　酸素センサ照射用キャプセル概略図

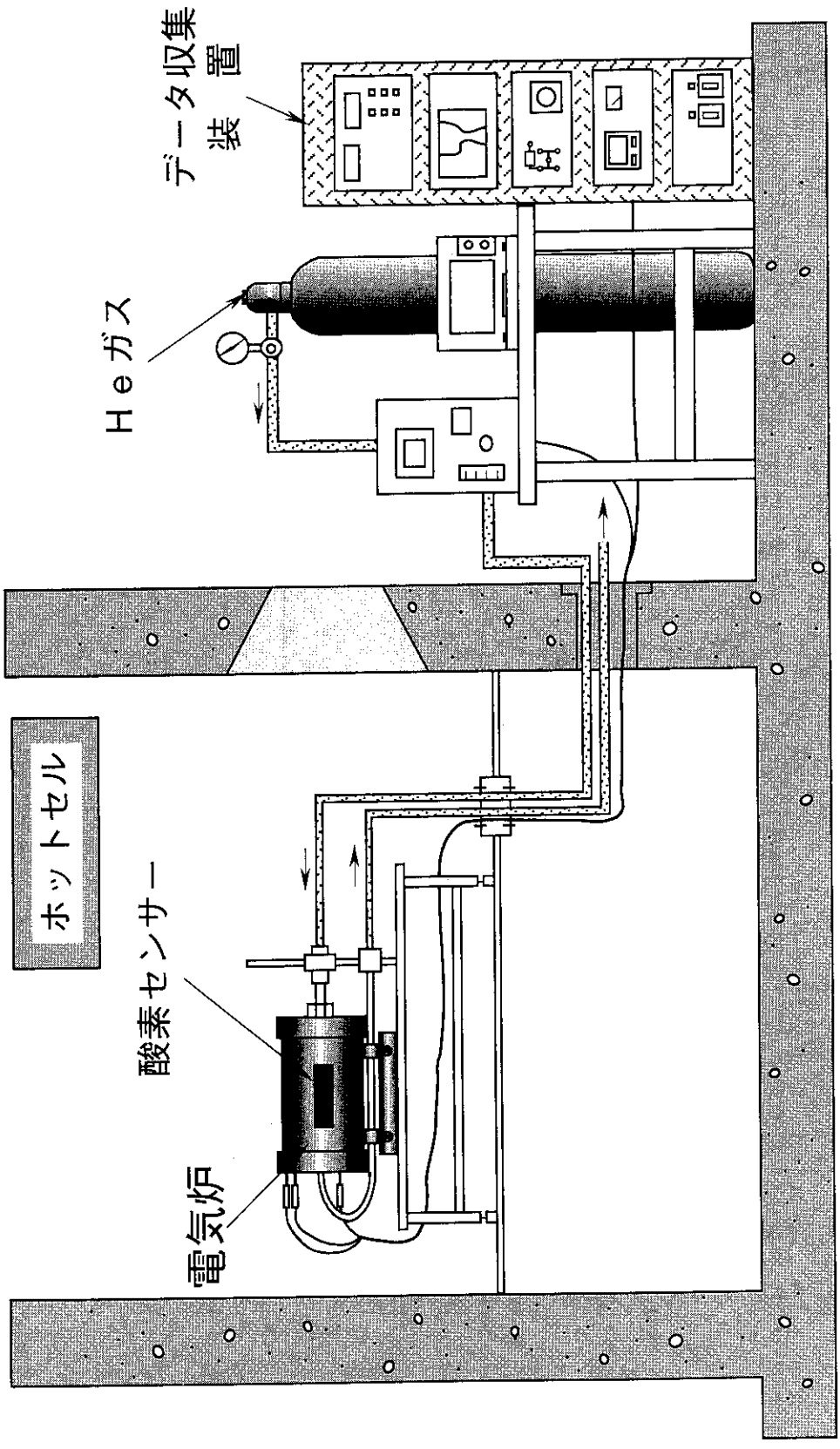


図7　照射後起電力測定装置概略図

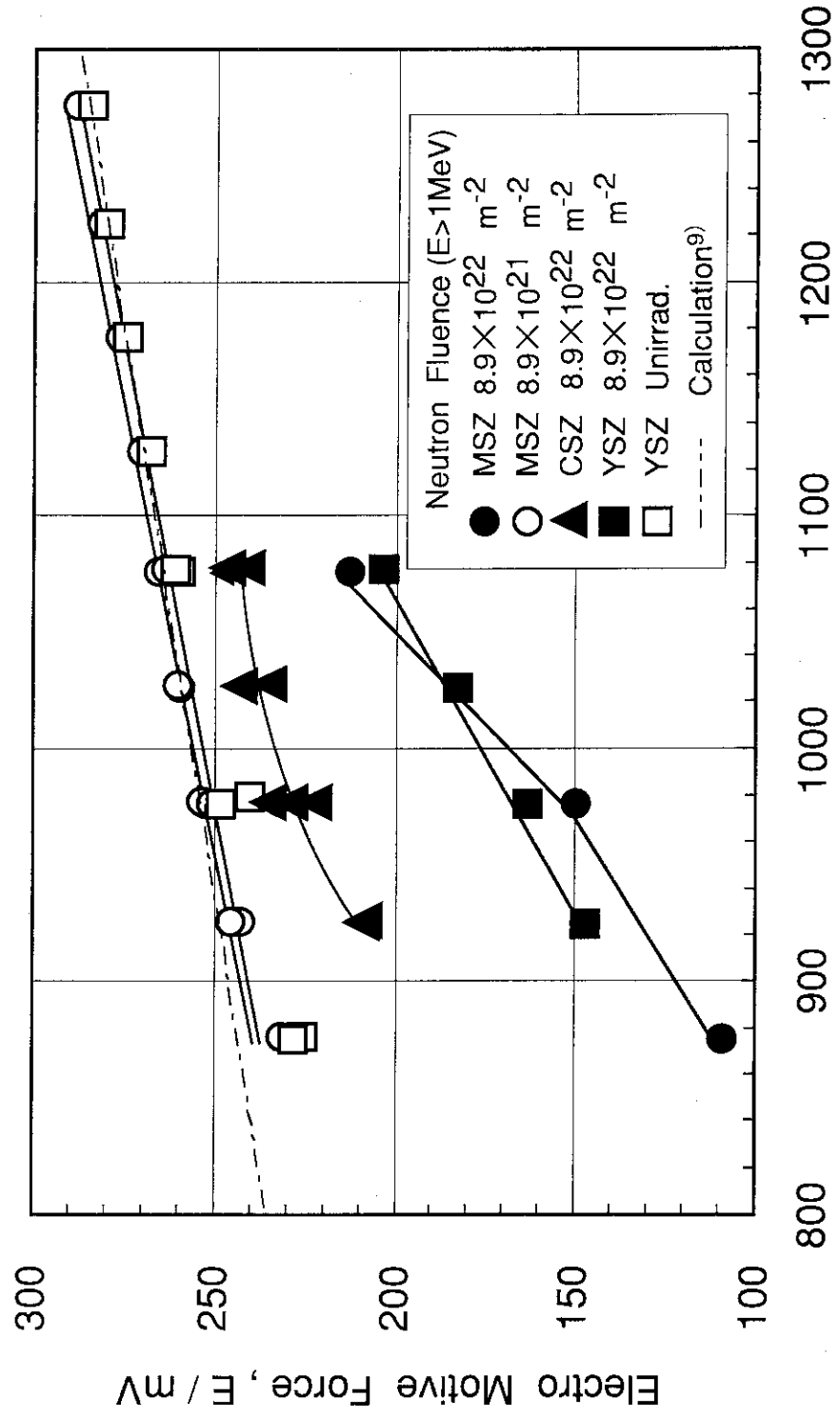
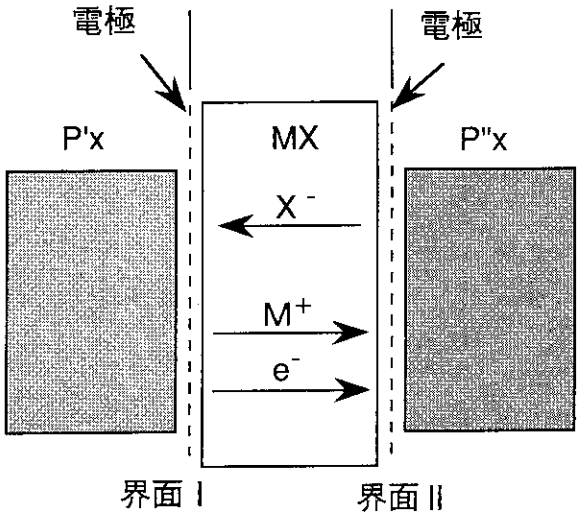


図8　照射後における起電力と温度の関係



P"x ＞ P'x の場合

界面 II

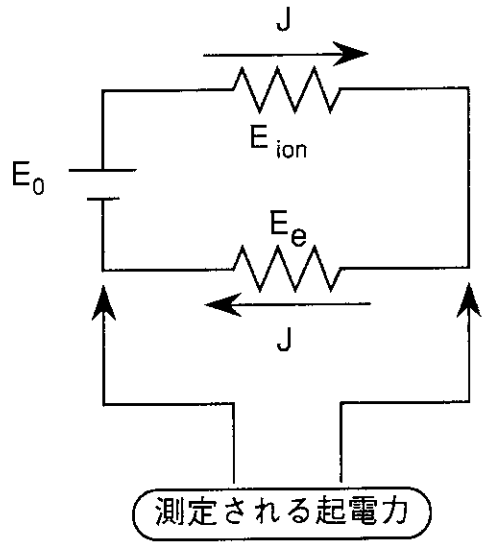
$X + e^- \rightarrow X^-$

界面 I

$MX \rightarrow M^+ + X + e^-$

＜固体濃淡電池＞

⇓



＜固体濃淡電池の等価回路＞

$E_{ion} = \rho_{ion} J$

$E_e = \rho_e J$

$E_0 = E_{ion} + E_e = (\rho_{ion} + \rho_e) J$

ρ_{ion} ：イオン抵抗率
ρ_e ：電子抵抗率
J ：環状電流

$$\frac{E}{E_0} = \frac{E_e}{E_0} = \frac{\rho_e}{\rho_{ion} + \rho_e} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + \sigma_e} = \bar{t}_{ion}$$

⇓ t_{ion} が場所によって異なる場合

$$dE = t_{ion}\, dE_0$$

⇓ 積分

$$E = \frac{1}{|Z_2| F} \int_{\mu'x}^{\mu''x} t_{ion}\, d\mu x$$

⇓ $t_{ion} = 1$のとき

$$E_0 = \frac{1}{|Z_2| F} (\mu''x - \mu'x)$$

$$\bar{t}_{ion} = \frac{\int_{\mu'x}^{\mu''x} t_{ion}\, d\mu x}{\int_{\mu'x}^{\mu''x} d\mu x} = \frac{E}{E_0}$$

図9　起電力と輸率の関係

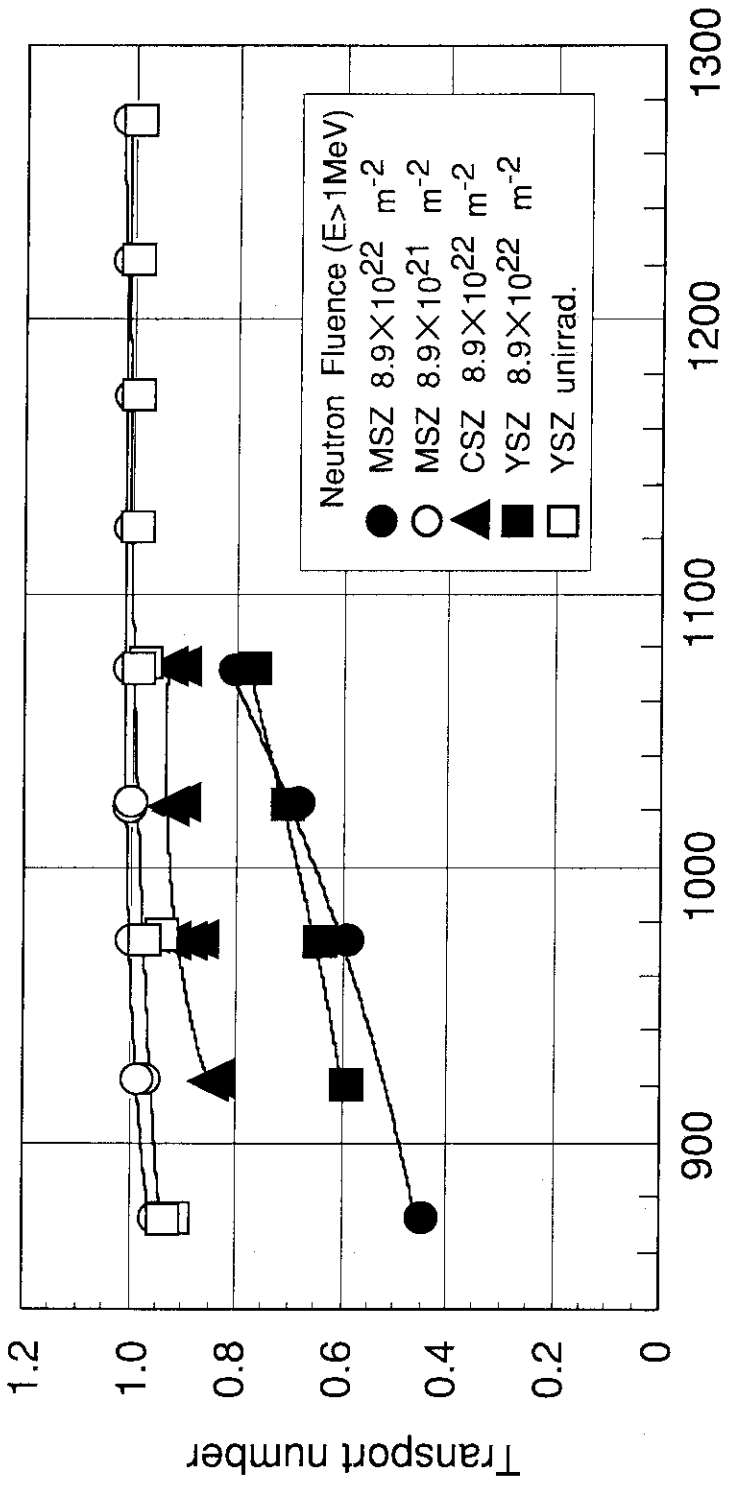


図10　輸率と温度の関係

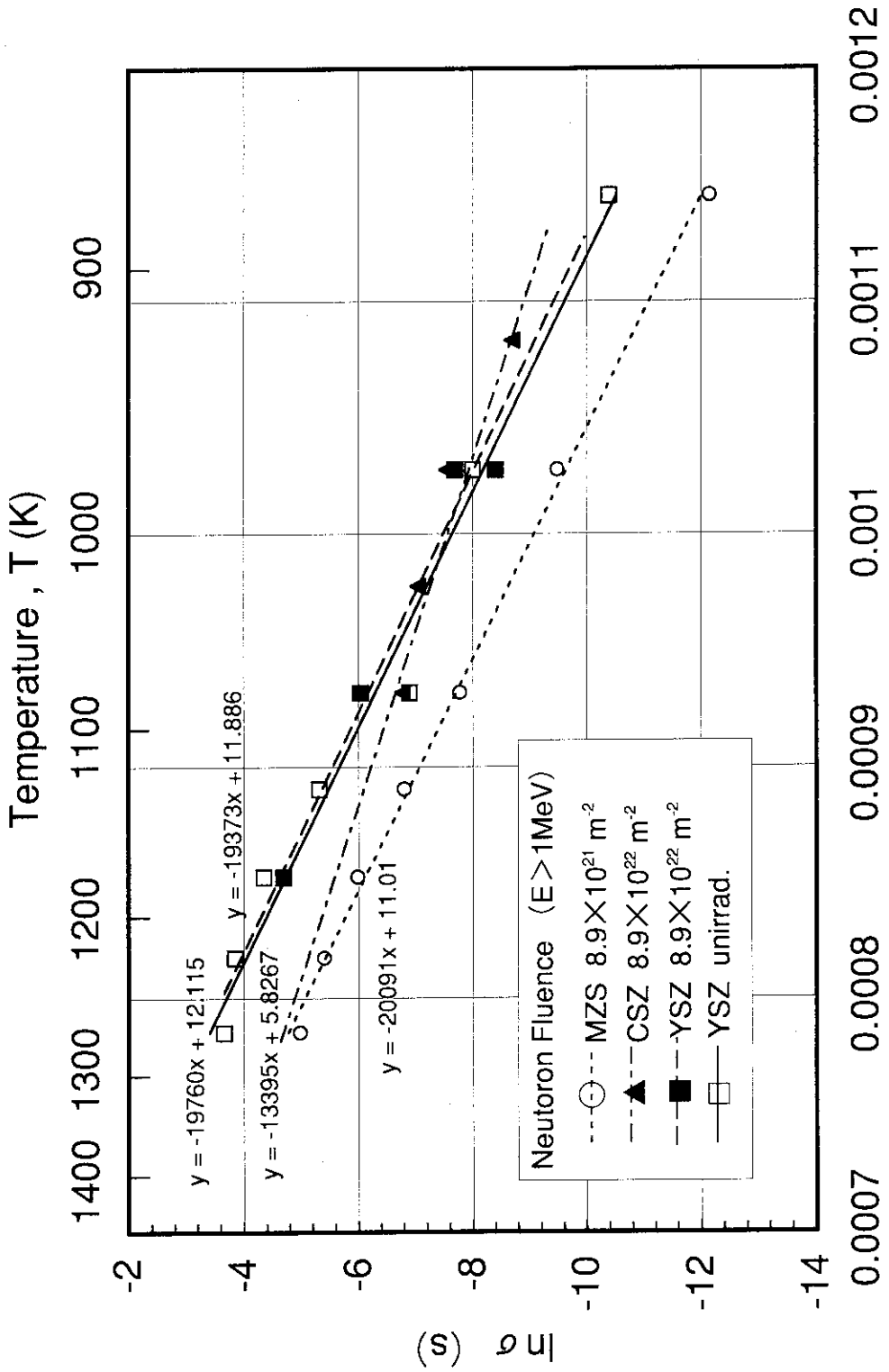
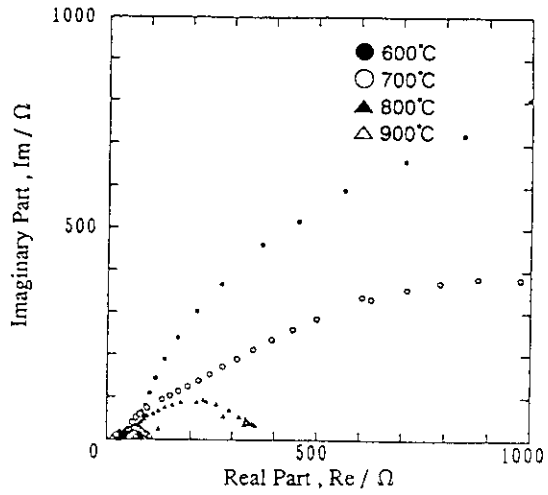
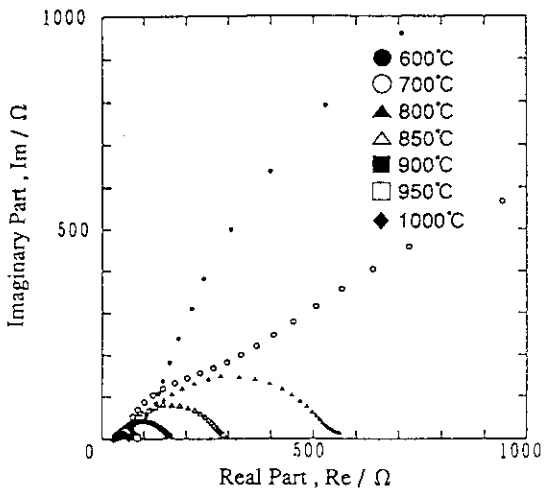


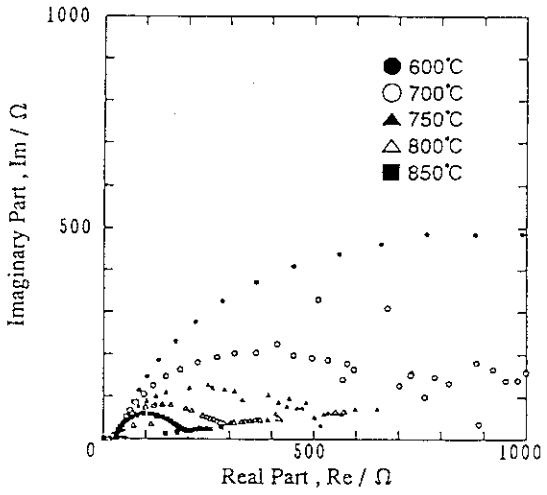
図11　酸素イオン伝導度と温度の関係



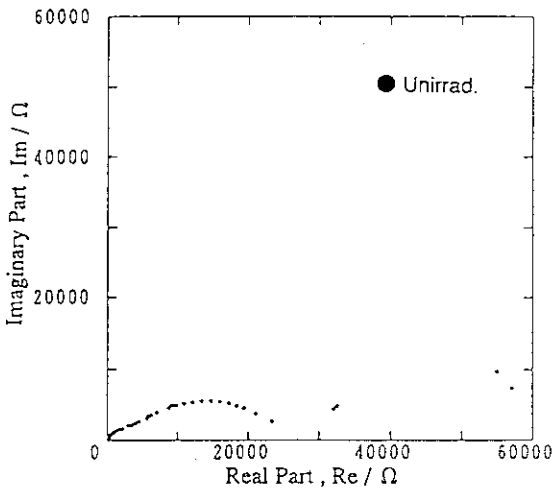
(a) 未照射YSZ試料（1回目）



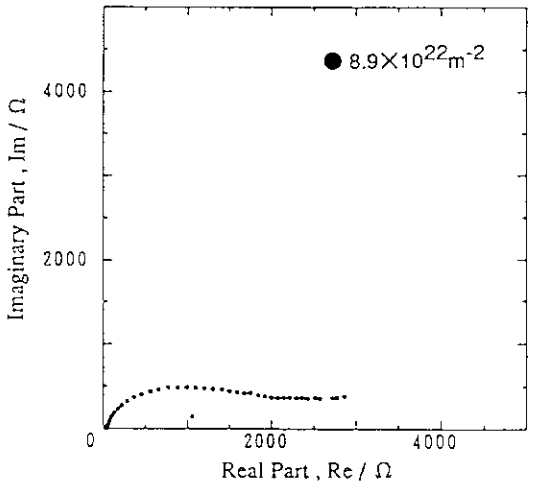
(b) 未照射YSZ試料（2回目）



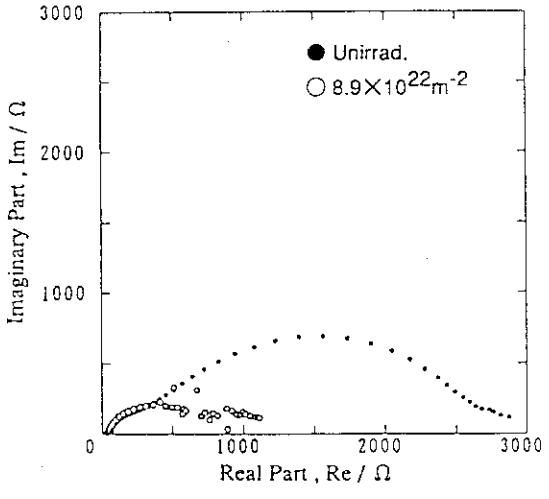
(c) 8.9×10^{22}m^{-2}照射YSZ試料



(d) 未照射YSZ試料（600℃）

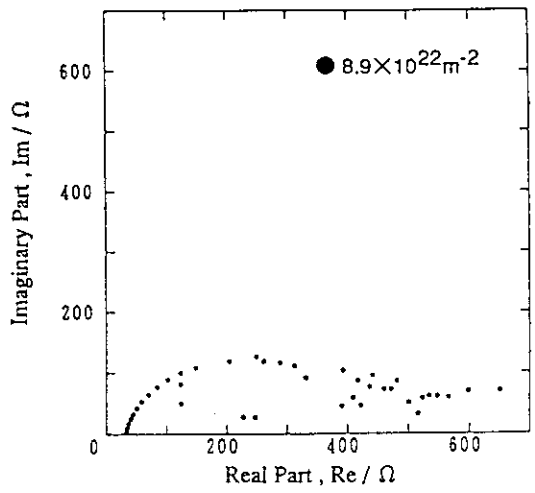


(e) 8.9×10^{22}m^{-2}照射YSZ試料（650℃）

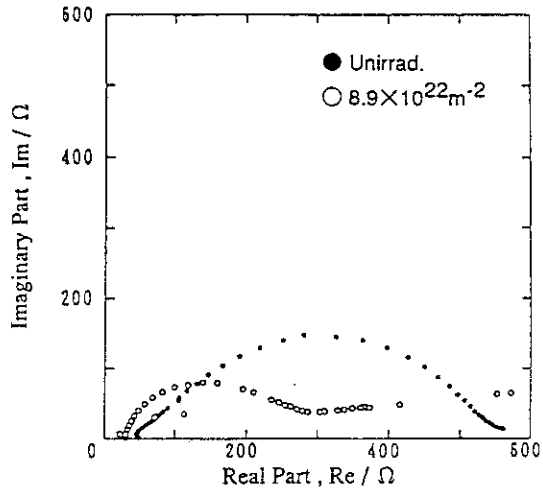


(f) YSZ試料（700℃）

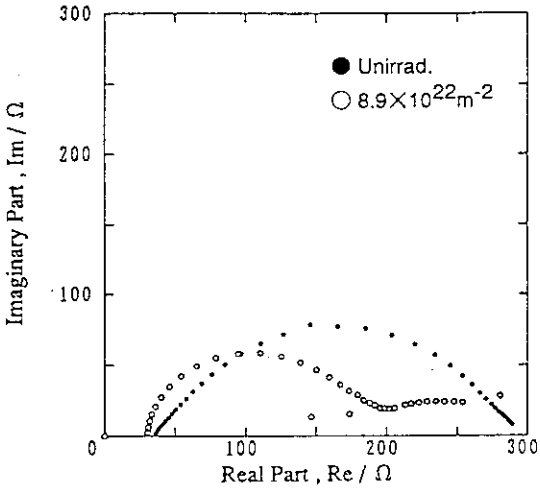
図12-1　YSZ試料のCole-Cole Plot（その1）



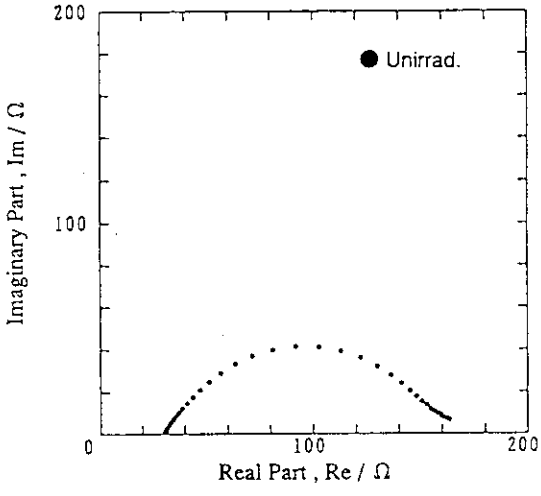
(g) 8.9×10^{22}m^{-2}照射YSZ試料（750℃）



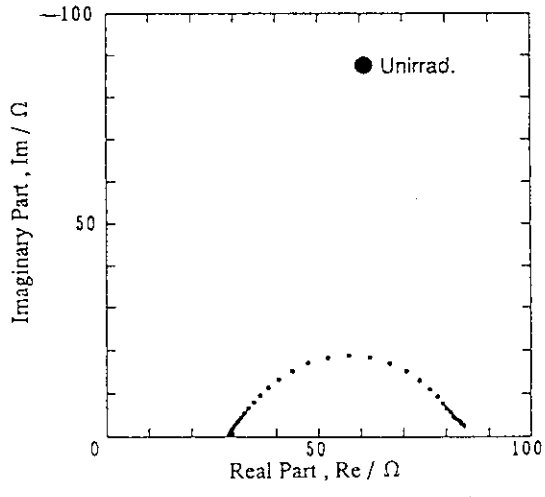
(h) YSZ試料（800℃）



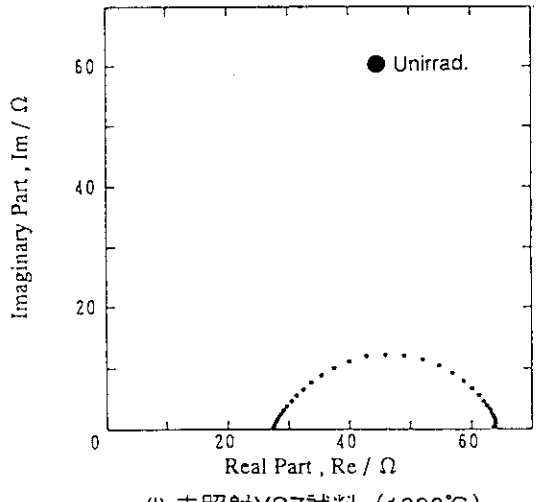
(i) YSZ試料（850℃）



(j) 未照射YSZ試料（900℃）

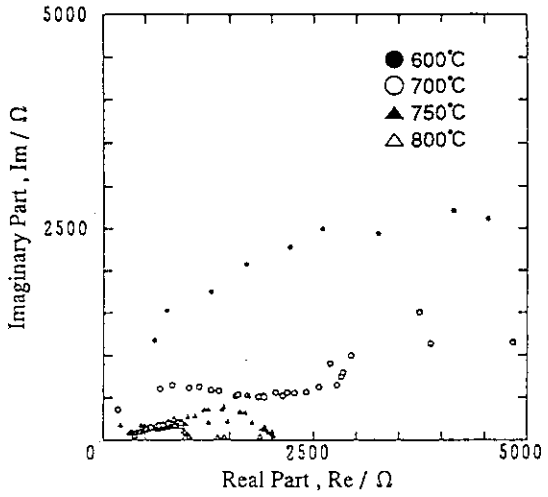


(k) 未照射YSZ試料（950℃）

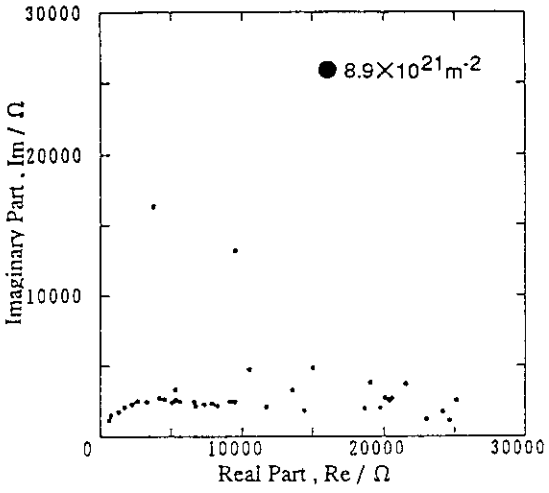


(l) 未照射YSZ試料（1000℃）

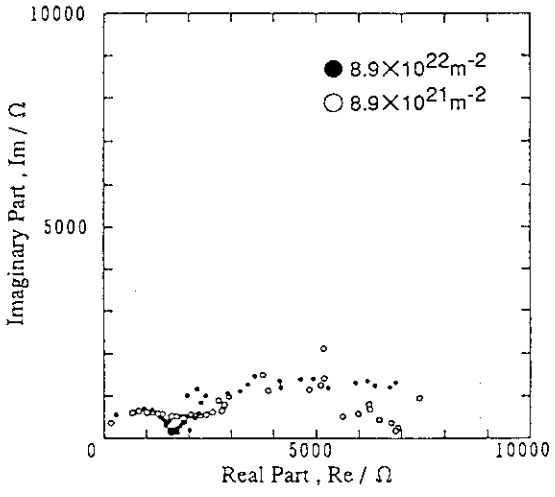
図12-2　YSZ試料のCole-Cole Plot（その2）



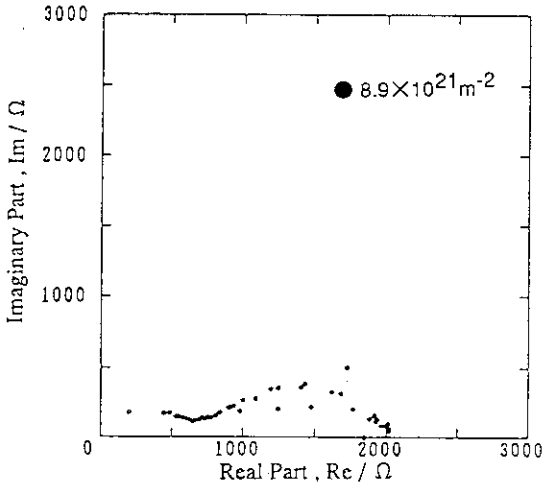
(a) 8.9×10^{21}m^{-2}照射MSZ試料



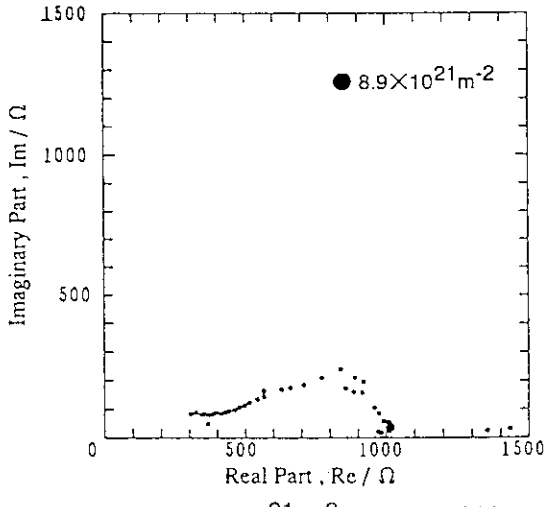
(b) 8.9×10^{21}m^{-2}照射MSZ試料（650℃）



(c) MSZ試料（700℃）

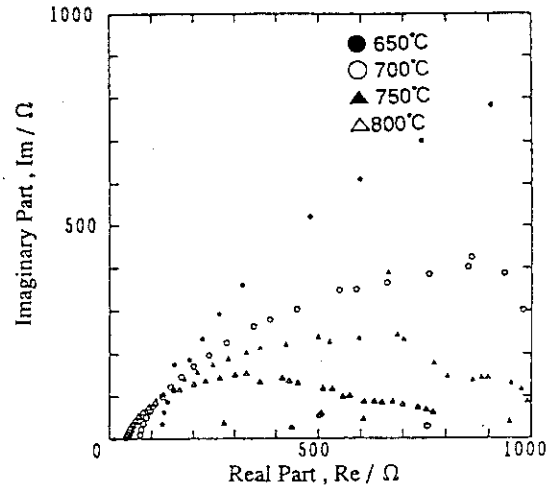


(d) 8.9×10^{21}m^{-2}照射MSZ試料（750℃）

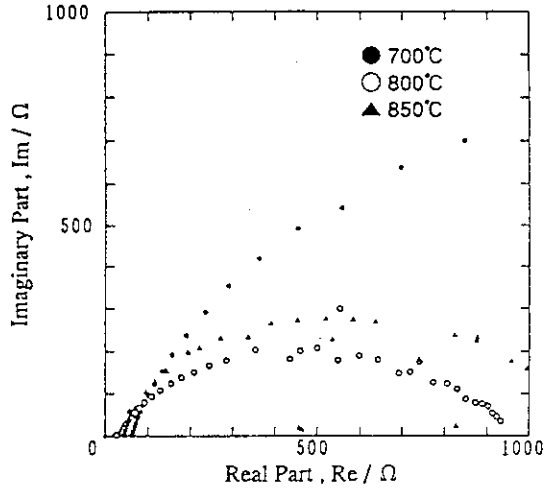


(e) 8.9×10^{21}m^{-2}照射MSZ試料

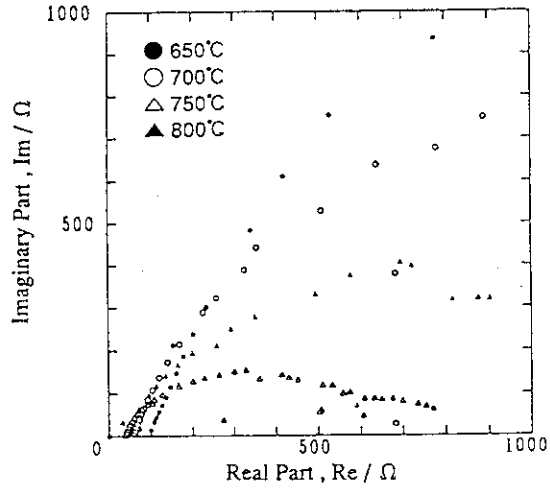
図12-3　MSZ試料のCole-Cole Plot



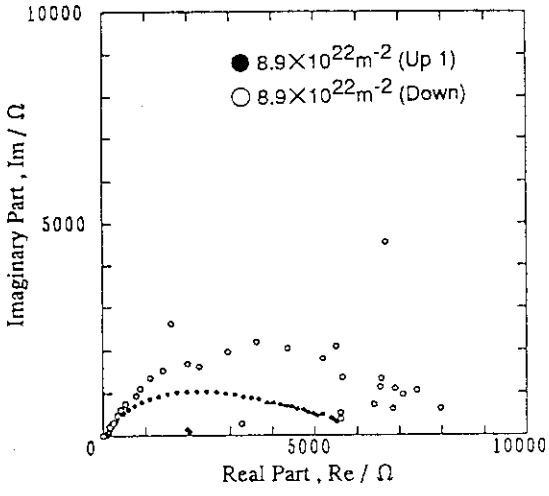
(a) 8.9×10^{22}m^{-2}照射CSZ試料（1回目）



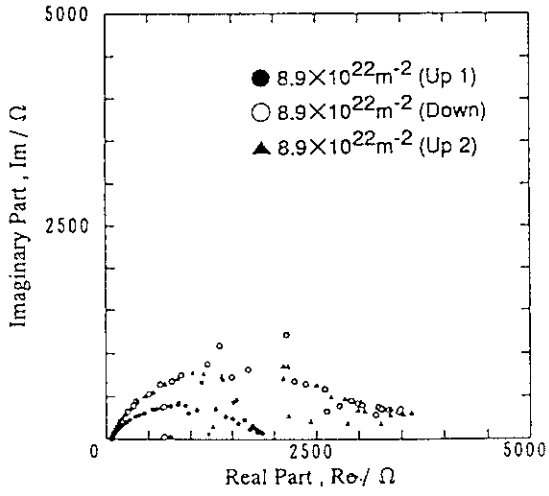
(b) 8.9×10^{22}m^{-2}照射CSZ試料（2回目）



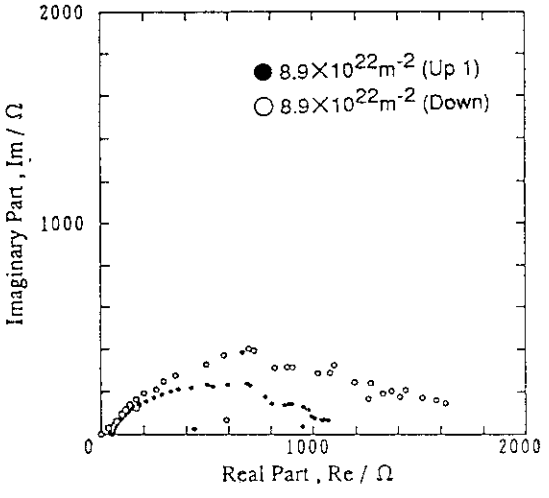
(c) 8.9×10^{22}m^{-2}照射CSZ試料（3回目）



(d) CSZ試料（650℃）

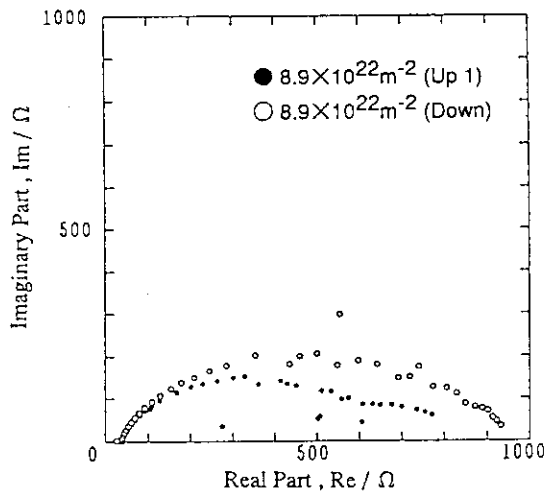


(e) CSZ試料（700℃）

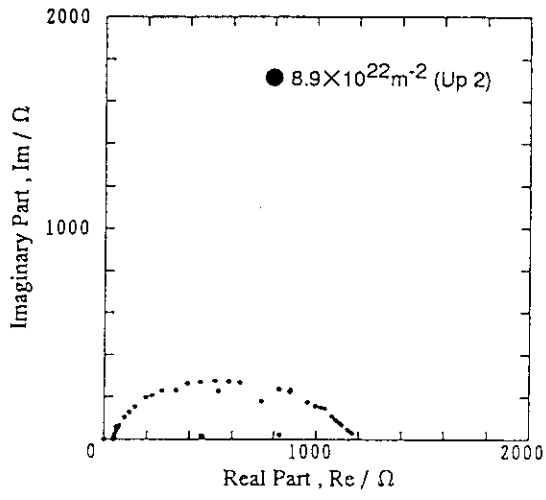


(f) CSZ試料（750℃）

図12-4　CSZ試料のCole-Cole Plot（その1）



(g) CSZ試料（800℃）



(h) 8.9×10^{22}m^{-2}照射CSZ試料（850℃）

図12-5　CSZ試料のCole-Cole Plot（その2）

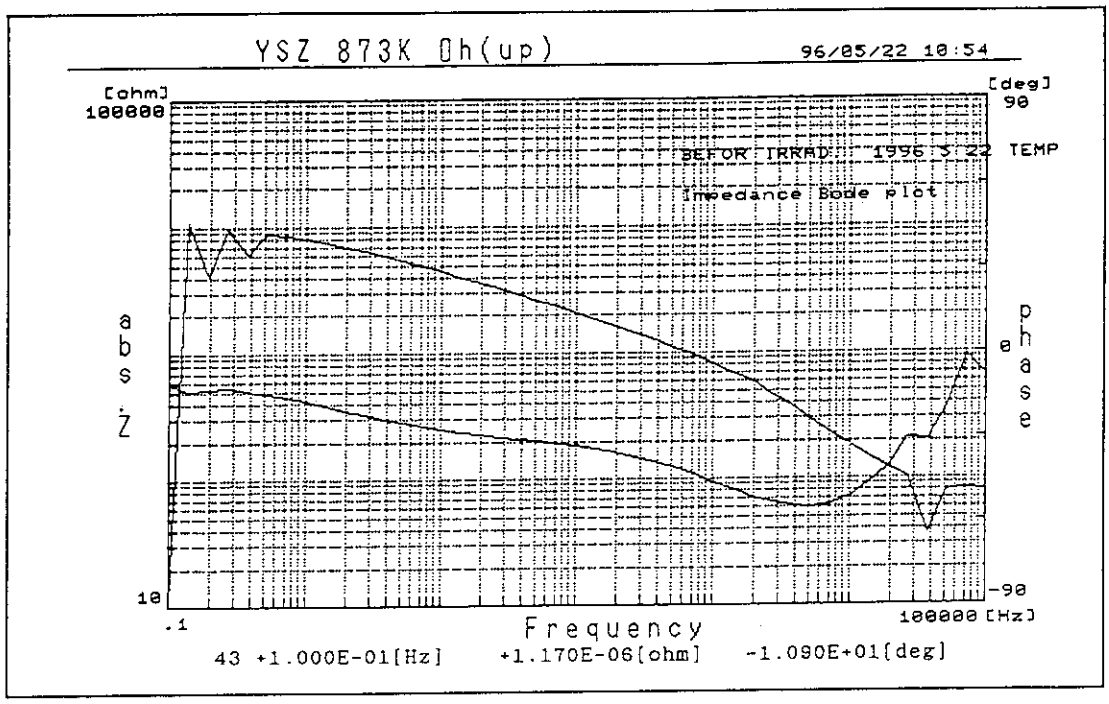


図13-1 未照射YSZ試料の873KにおけるImpedance Bode Plot（1回目）

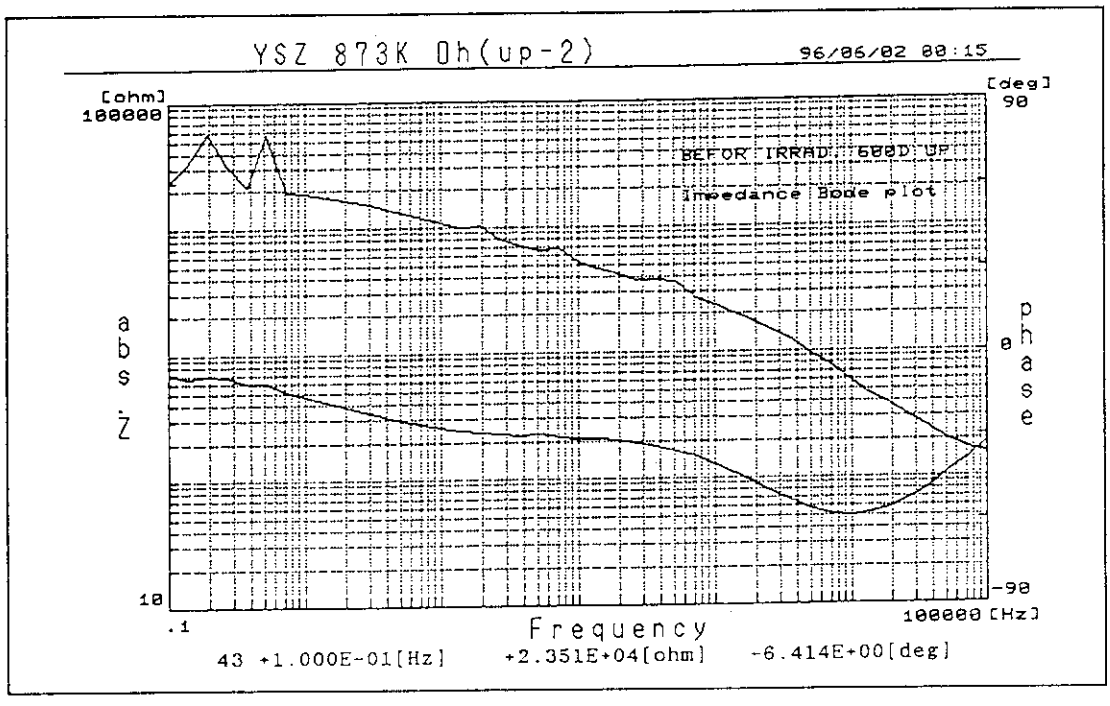


図13-2 未照射YSZ試料の873KにおけるImpedance Bode Plot（2回目）

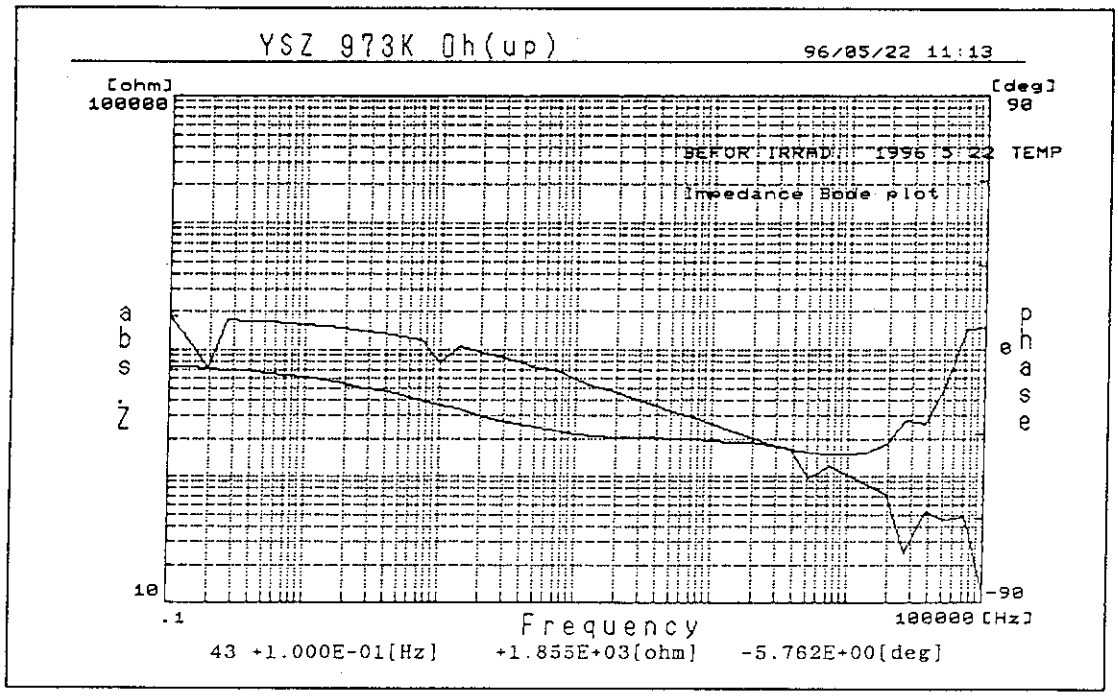


図13-3　未照射YSZ試料の973KにおけるImpedance Bode Plot（1回目）

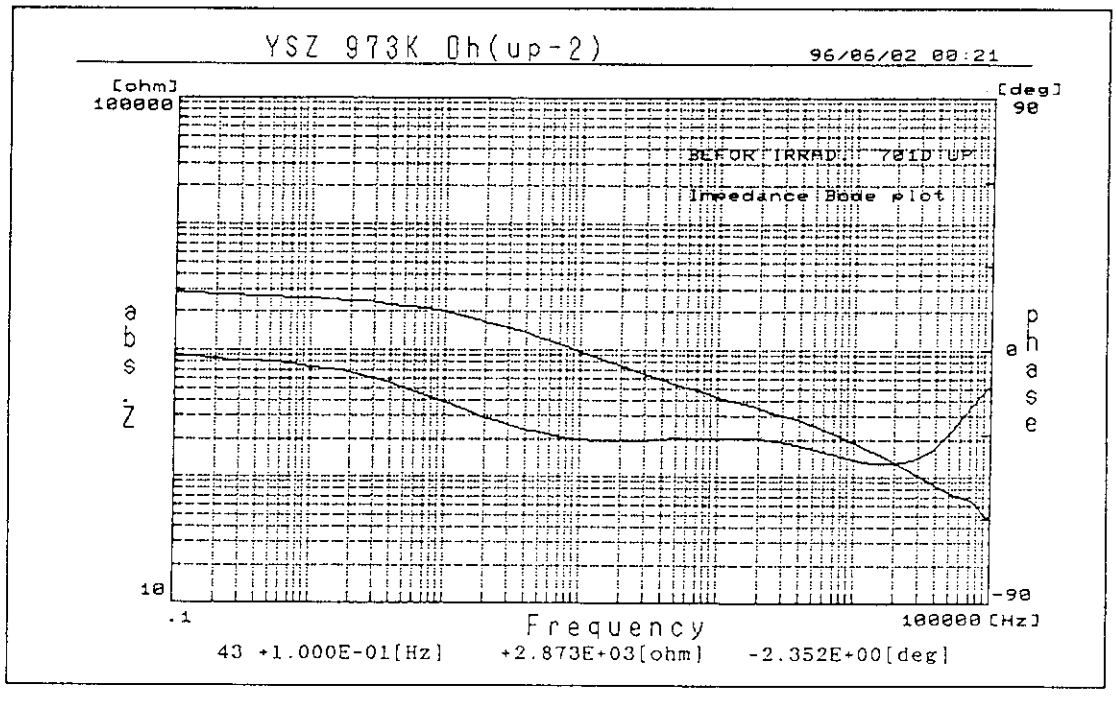


図13-4　未照射YSZ試料の973KにおけるImpedance Bode Plot（2回目）

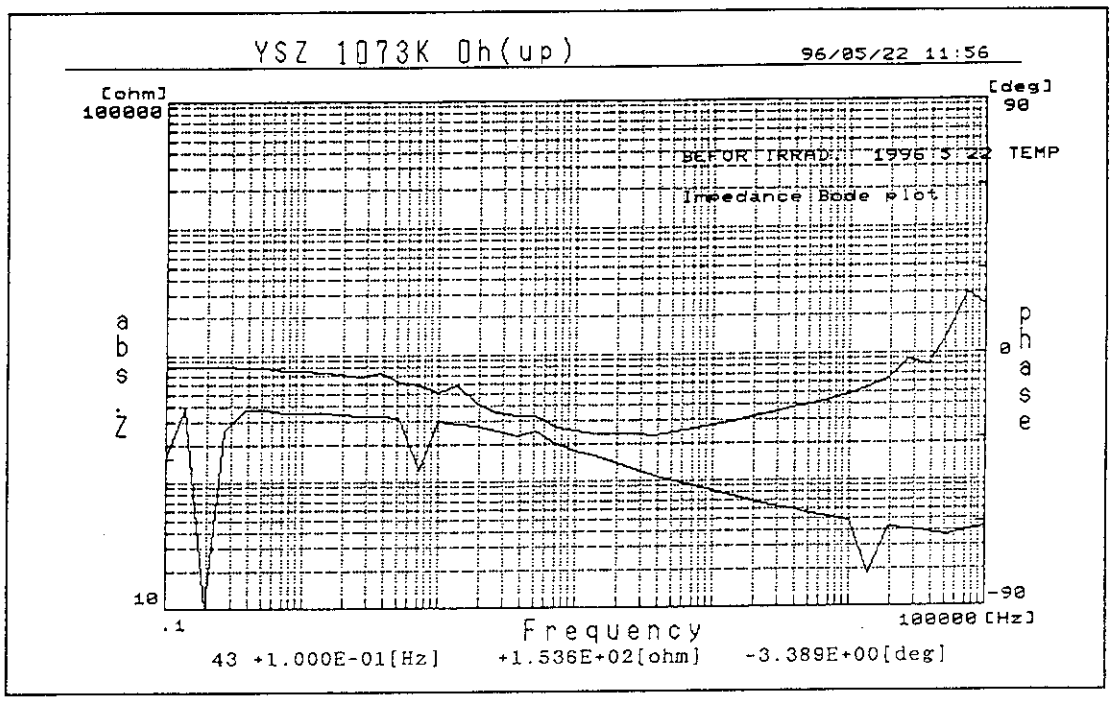


図13-5　未照射YSZ試料の1073KにおけるImpedance Bode Plot（1回目）

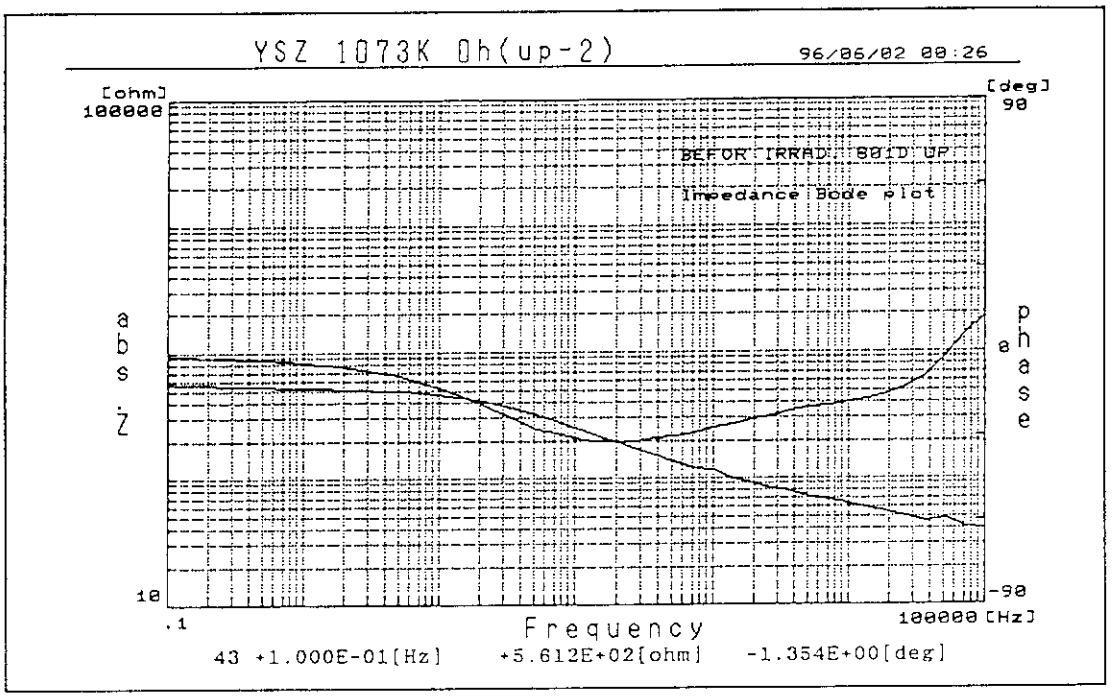


図13-6　未照射YSZ試料の1073KにおけるImpedance Bode Plot（2回目）

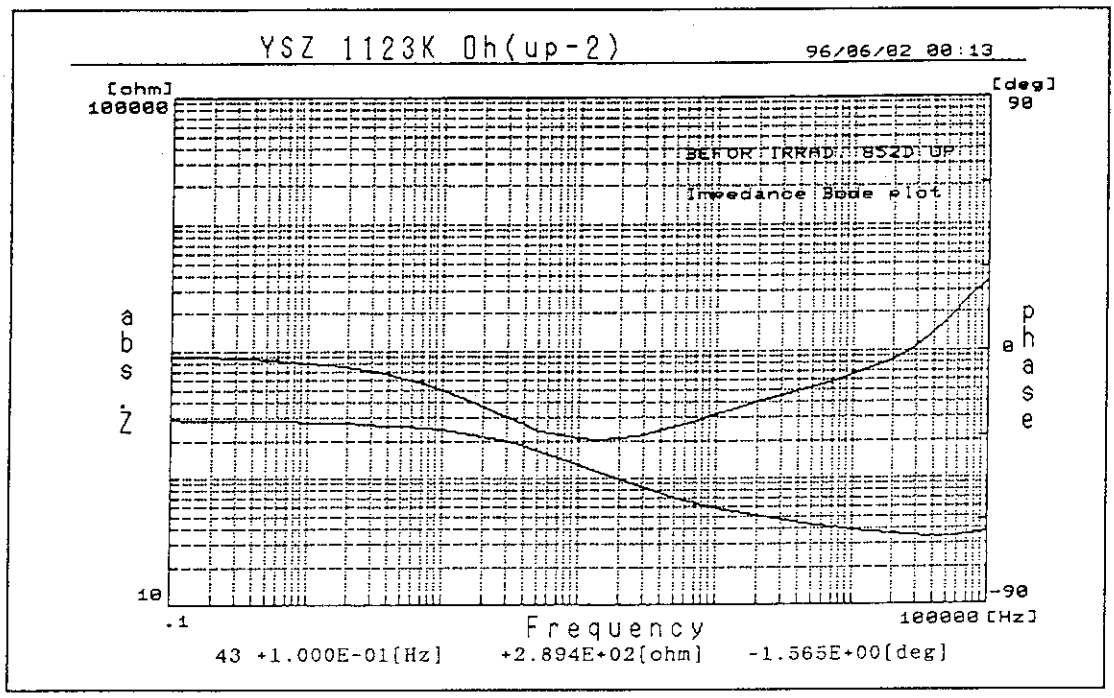


図13-7 未照射YSZ試料の1123KにおけるImpedance Bode Plot

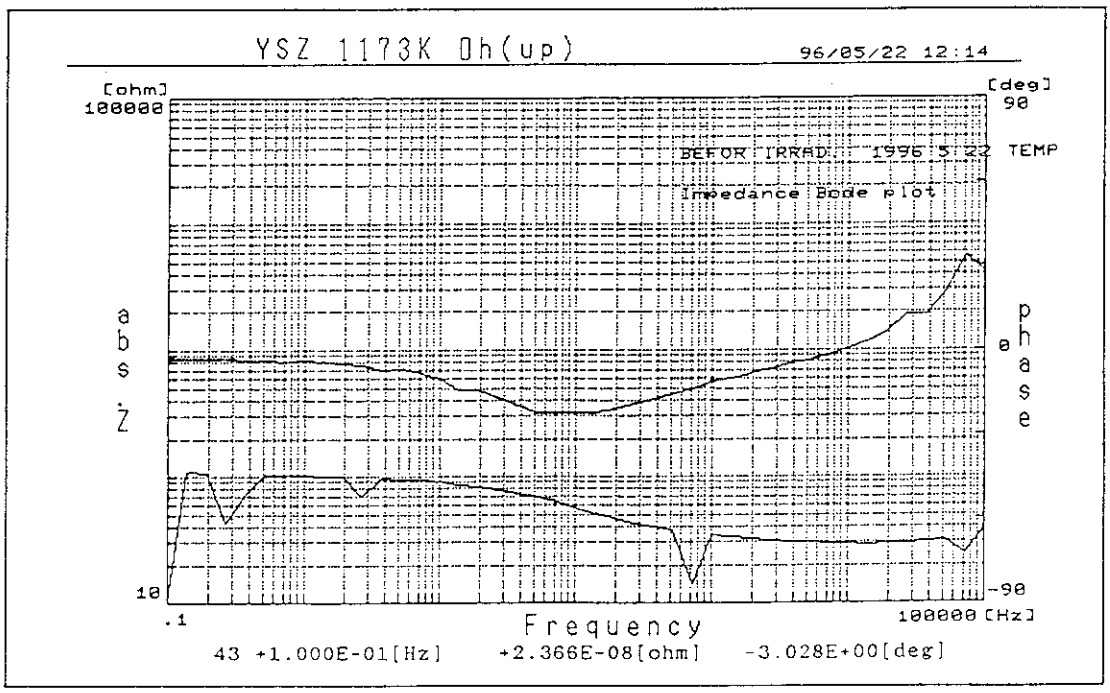


図13-8 未照射YSZ試料の1173KにおけるImpedance Bode Plot（1回目）

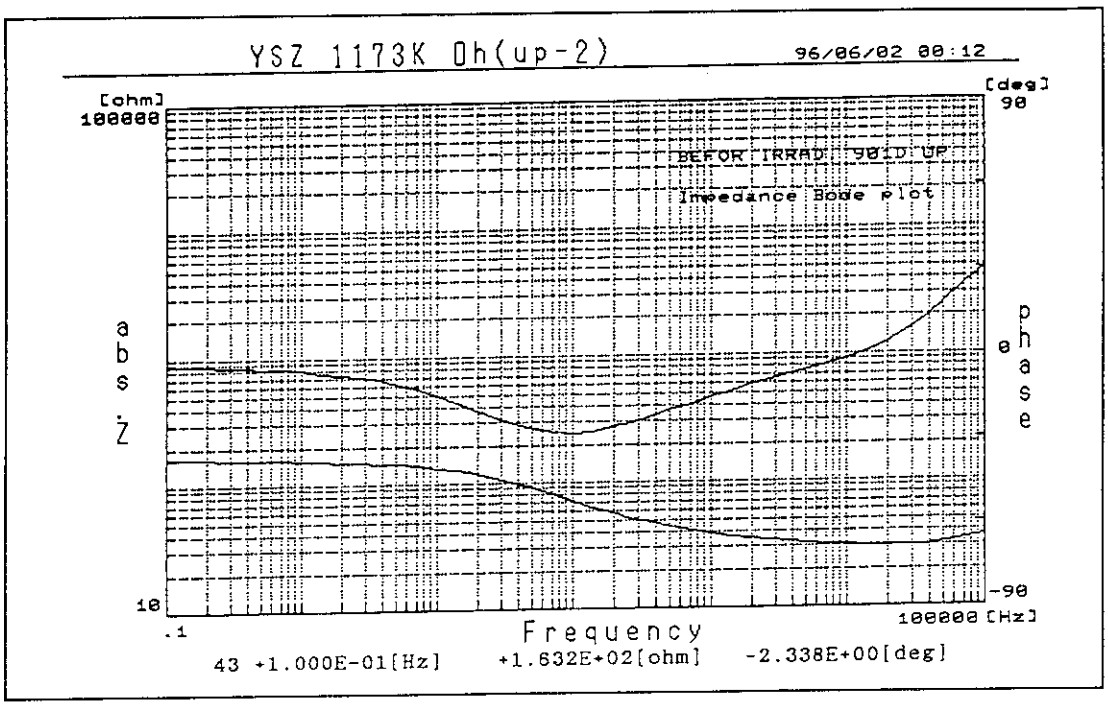


図13-9　未照射YSZ試料の1173KにおけるImpedance Bode Plot（2回目）

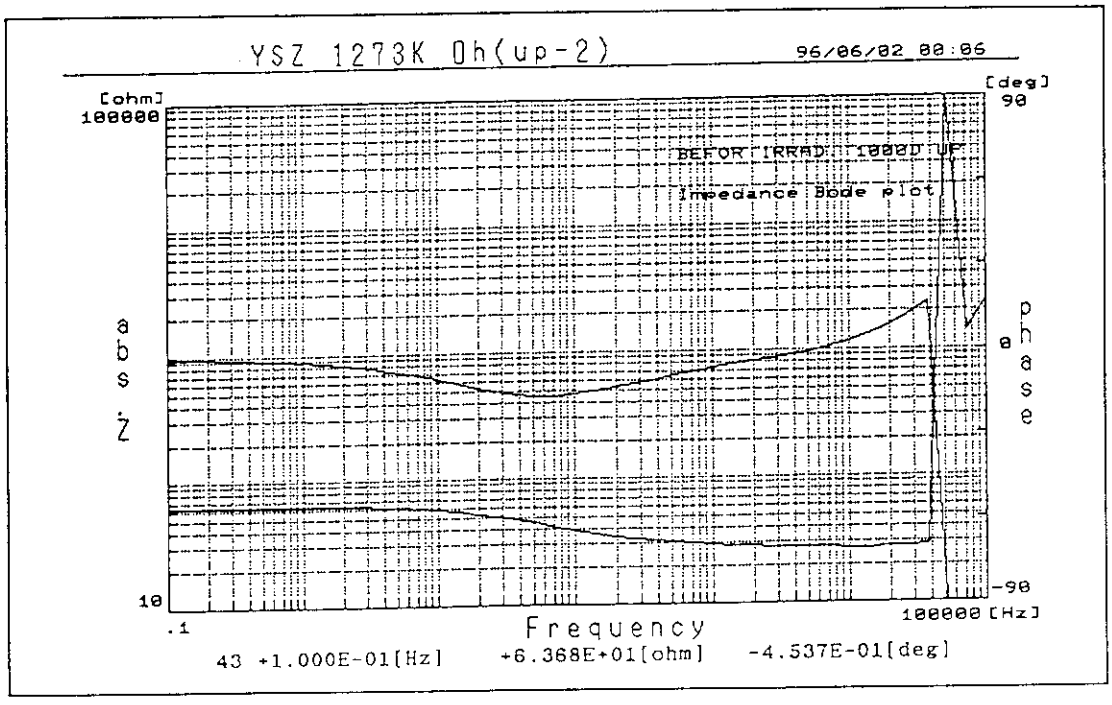


図13-10　未照射YSZ試料の1273KにおけるImpedance Bode Plot

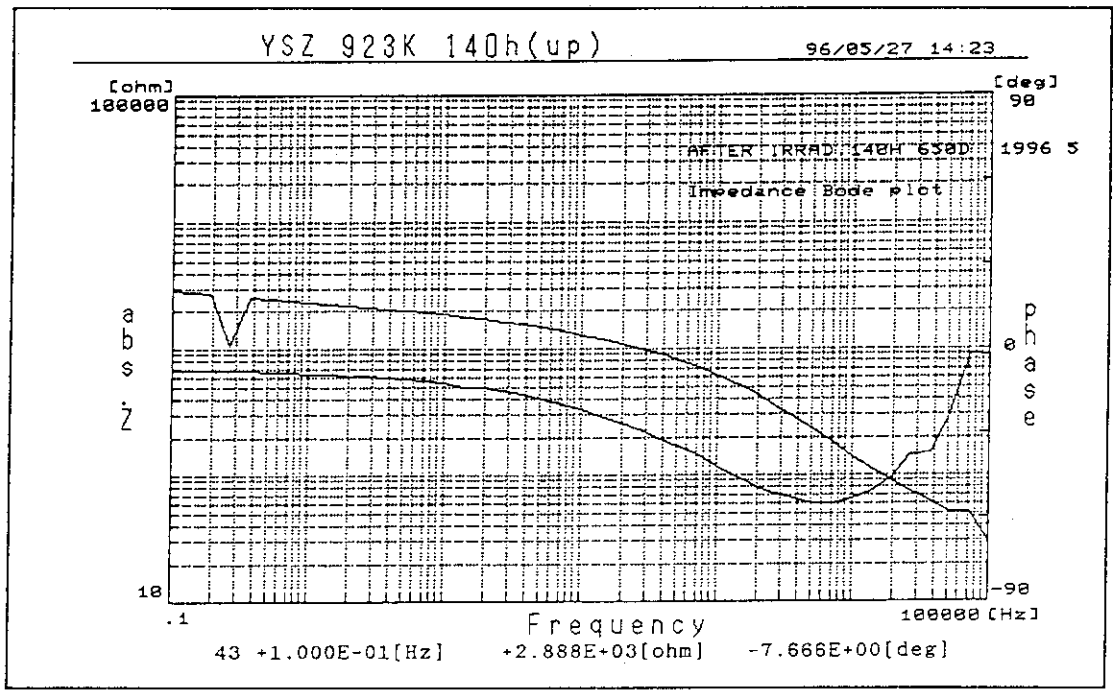


図13-11　8.9×$10^{22}$$m^{-2}$照射YSZ試料の923KにおけるImpedance Bode Plot

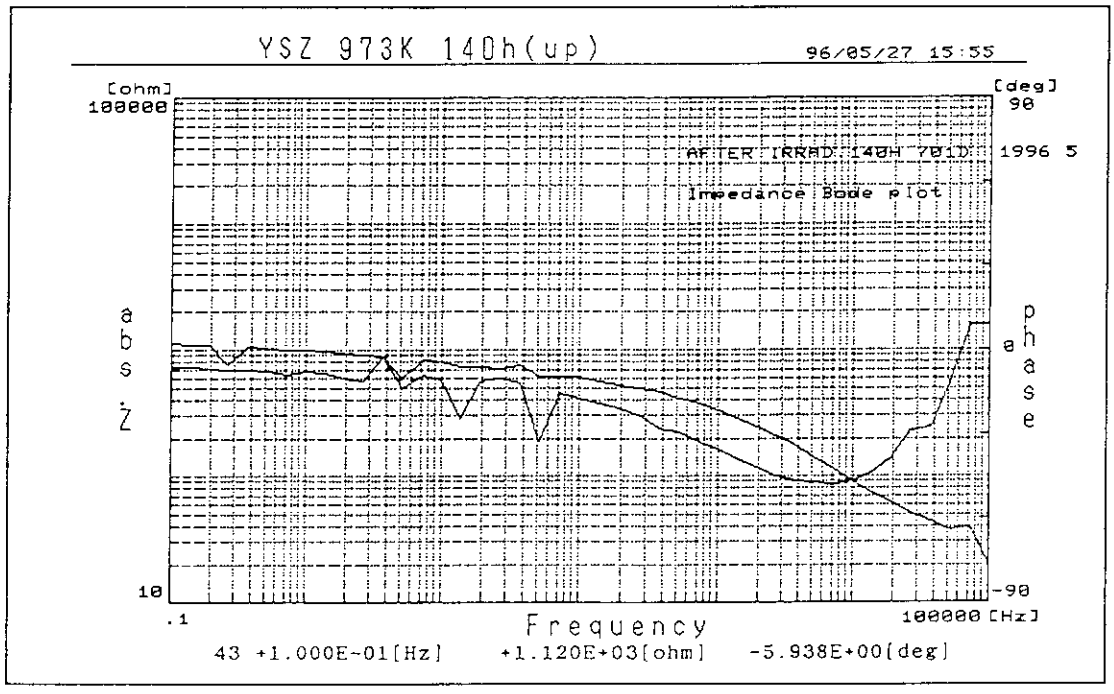


図13-12　8.9×$10^{22}$$m^{-2}$照射YSZ試料の973KにおけるImpedance Bode Plot

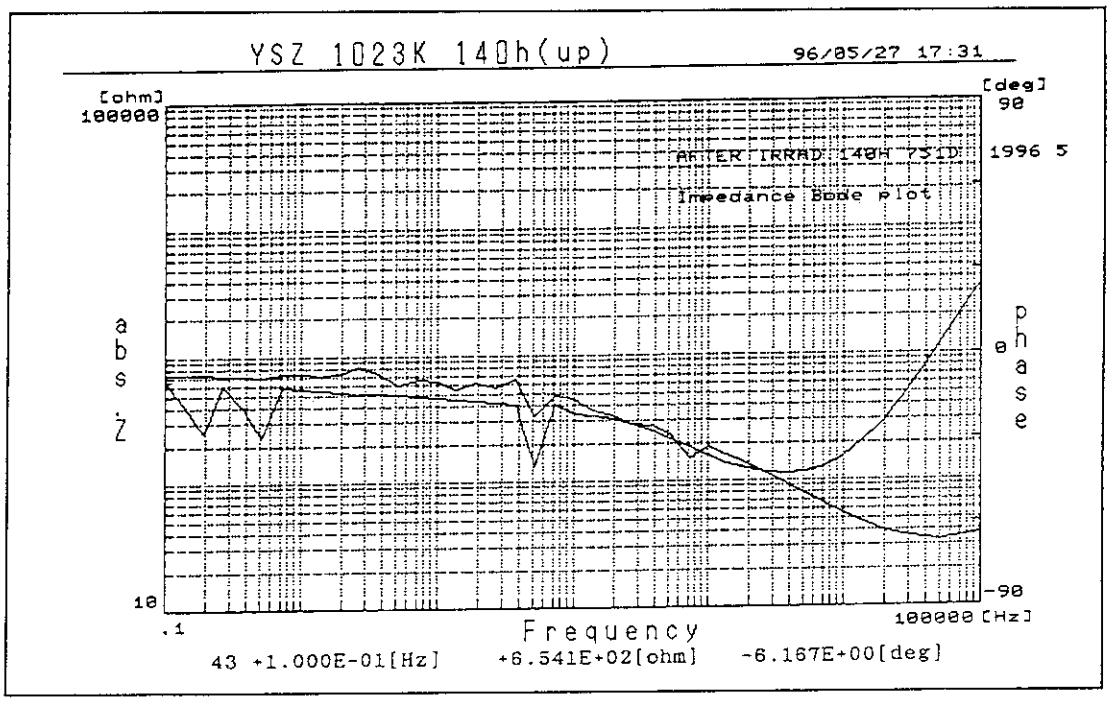


図13-13　8.9×$10^{22}$$m^{-2}$照射YSZ試料の1023KにおけるImpedance Bode Plot

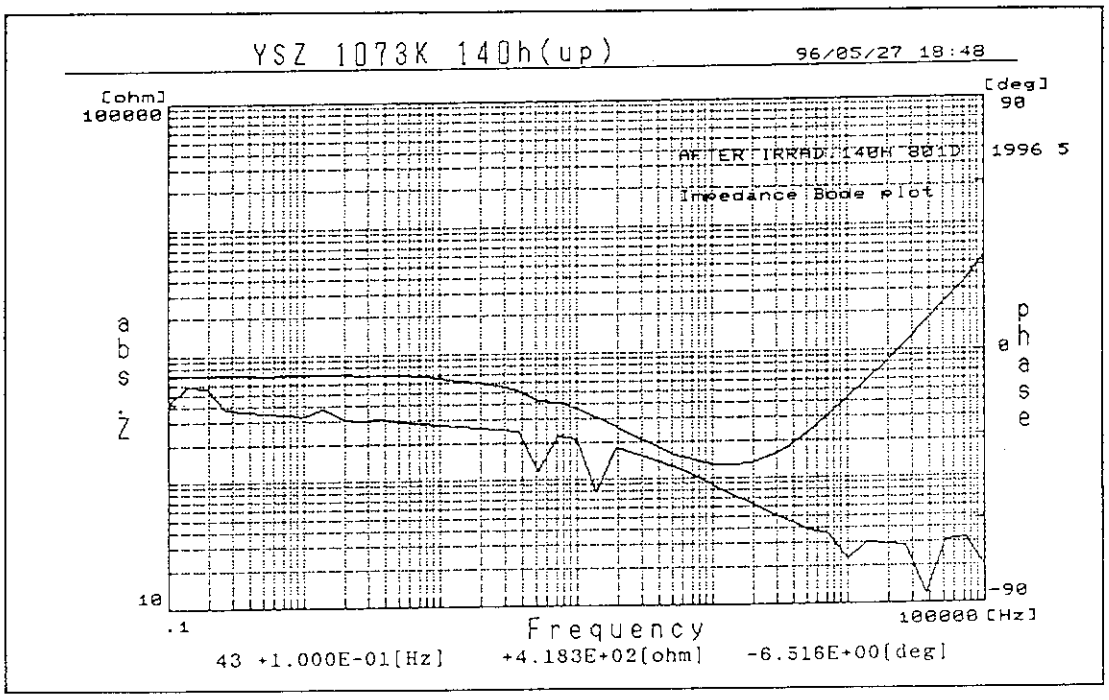


図13-14　8.9×$10^{22}$$m^{-2}$照射YSZ試料の1073KにおけるImpedance Bode Plot

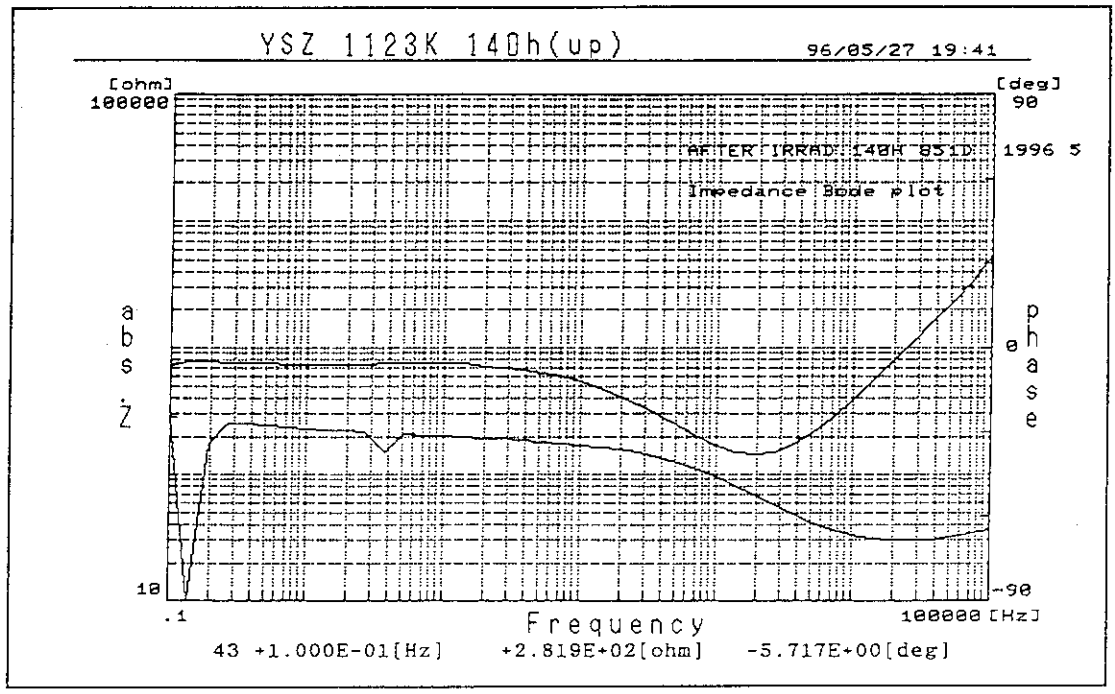


図13-15 $8.9\times10^{22}m^{-2}$照射YSZ試料の1123KにおけるImpedance Bode Plot

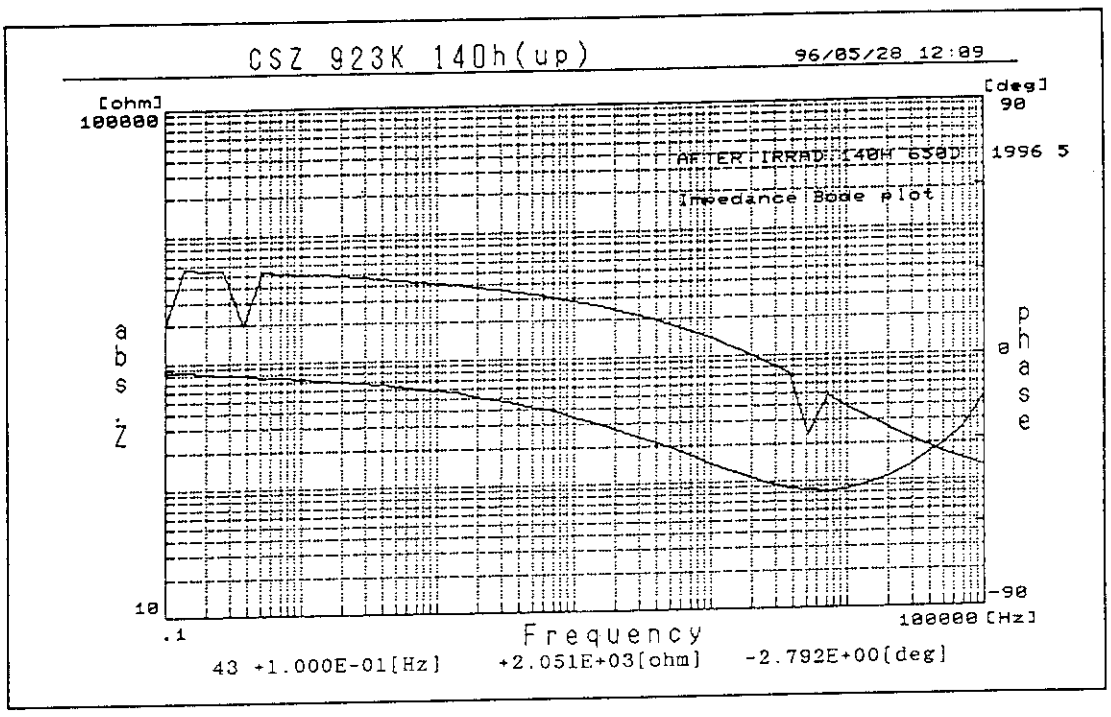


図13-16　8.9×$10^{22}m^{-2}$照射CSZ試料の923KにおけるImpedance Bode Plot（1回目）

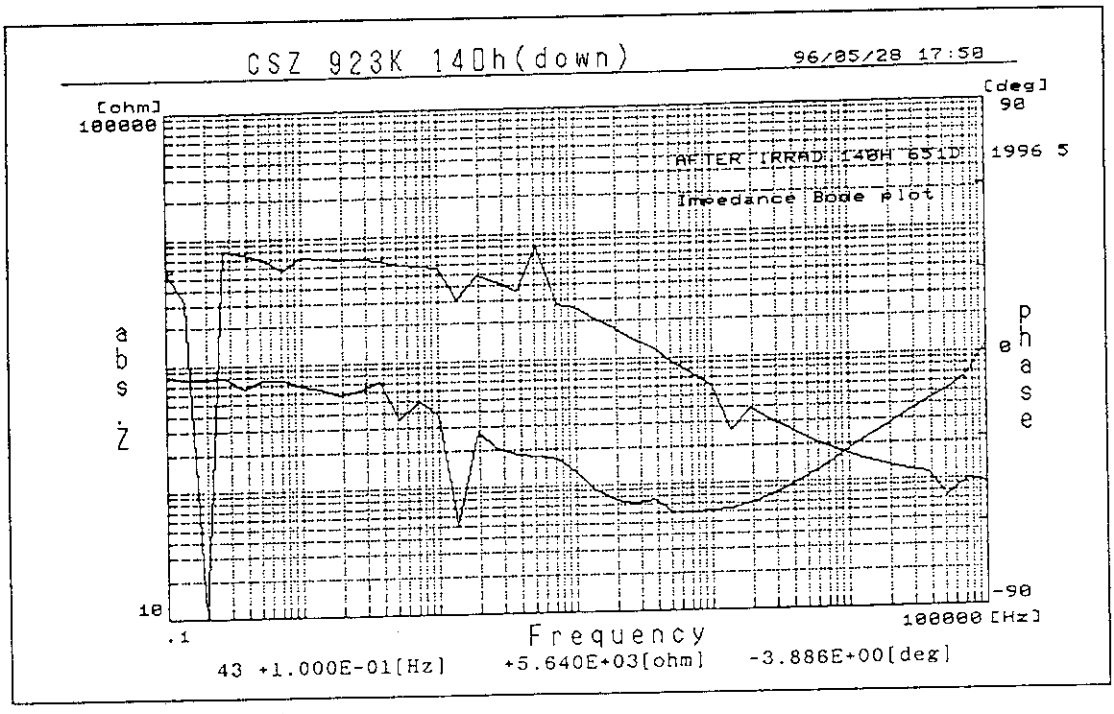


図13-17　8.9×$10^{22}m^{-2}$照射CSZ試料の923KにおけるImpedance Bode Plot（2回目）

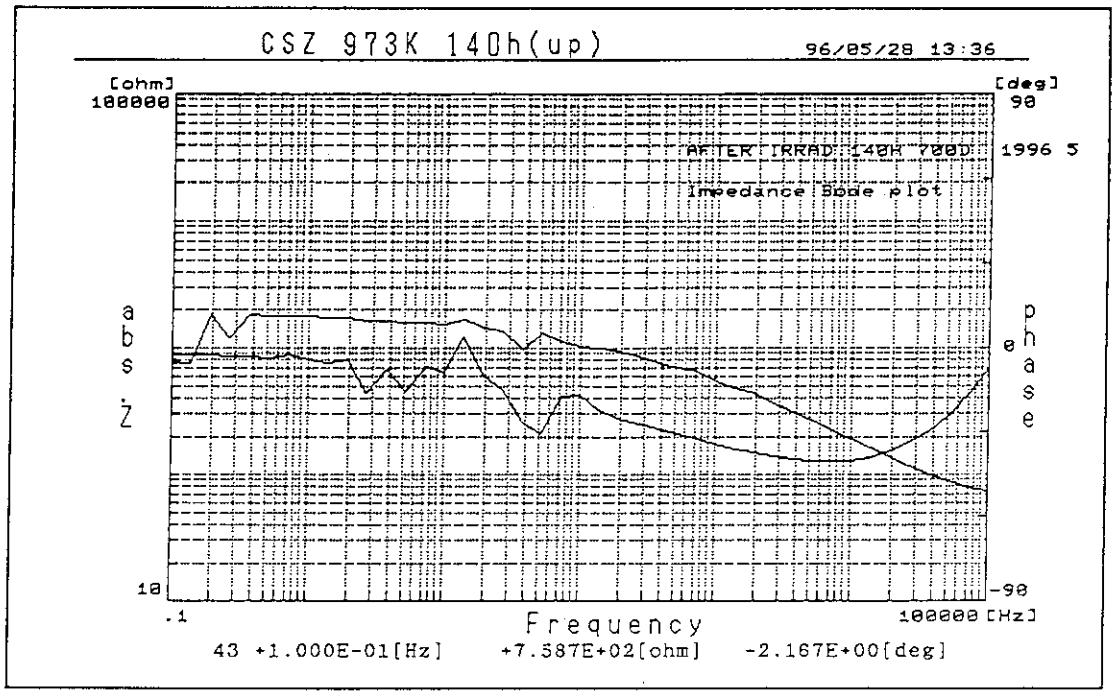


図13-18　8.9×10^{22}m^{-2}照射CSZ試料の973KにおけるImpedance Bode Plot（1回目）

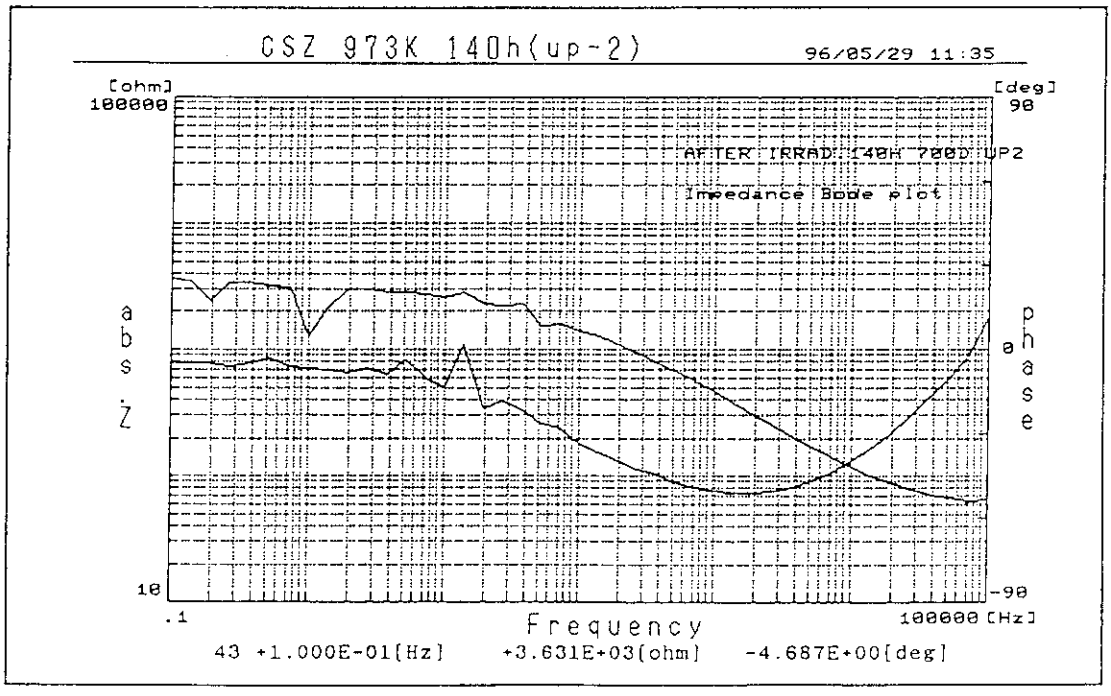


図13-19　8.9×10^{22}m^{-2}照射CSZ試料の973KにおけるImpedance Bode Plot（2回目）

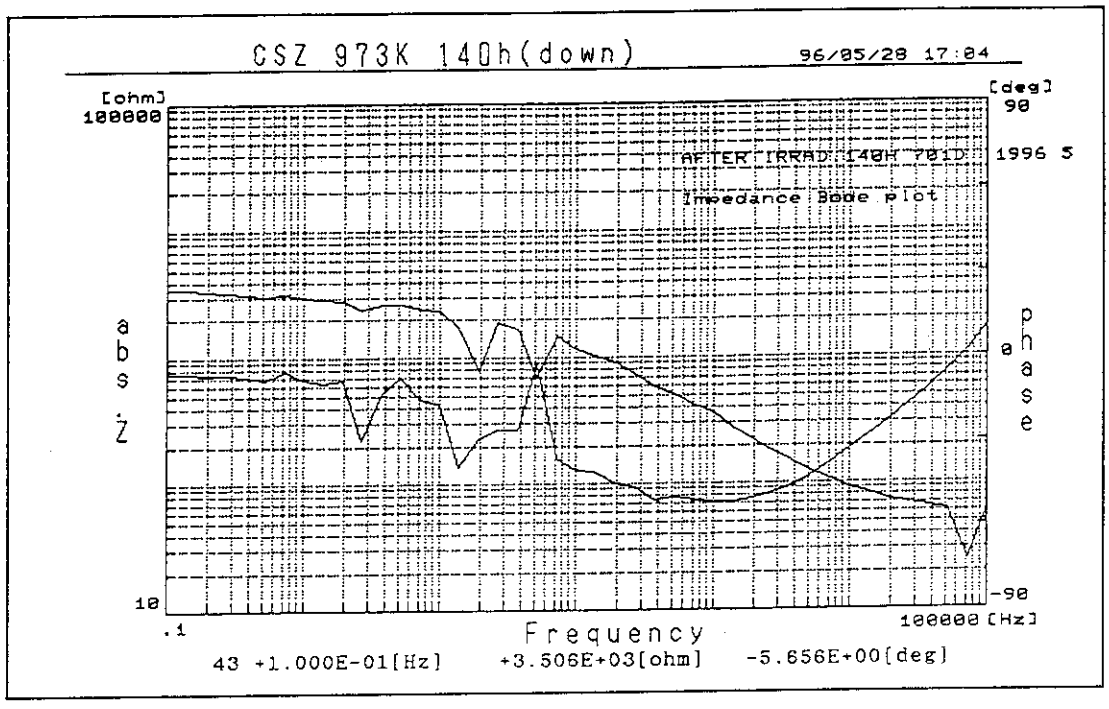


図13-20　8.9×10^{22}m^{-2}照射CSZ試料の973KにおけるImpedance Bode Plot（3回目）

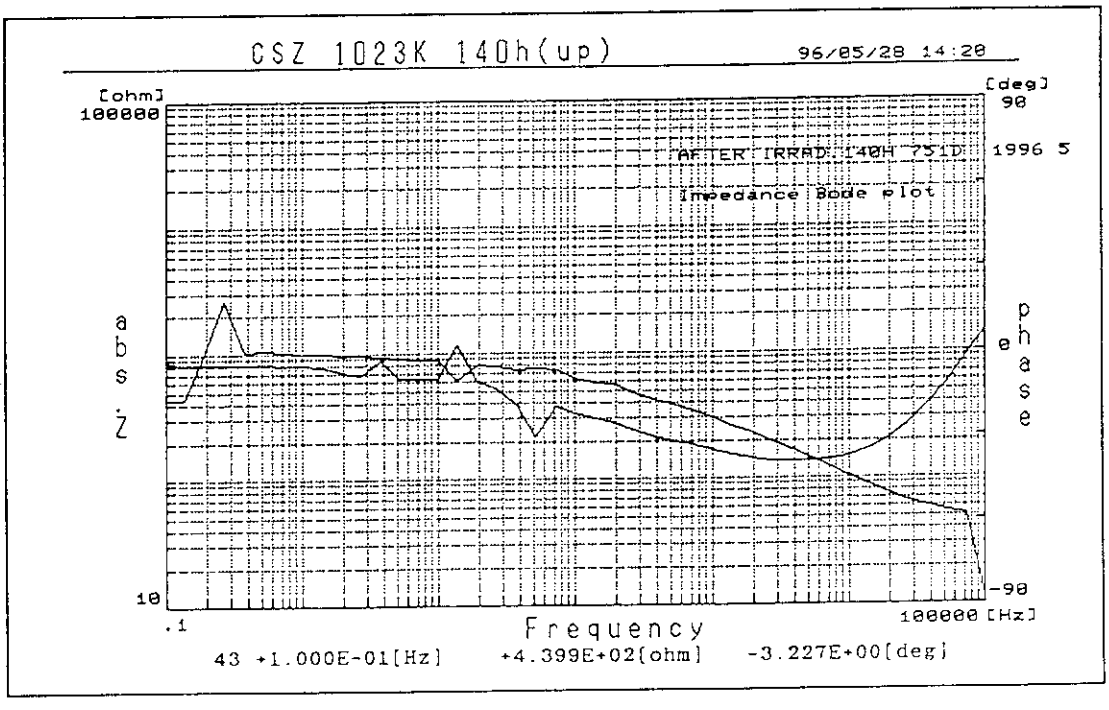


図13-21　8.9×10^{22}m^{-2}照射CSZ試料の1023KにおけるImpedance Bode Plot（1回目）

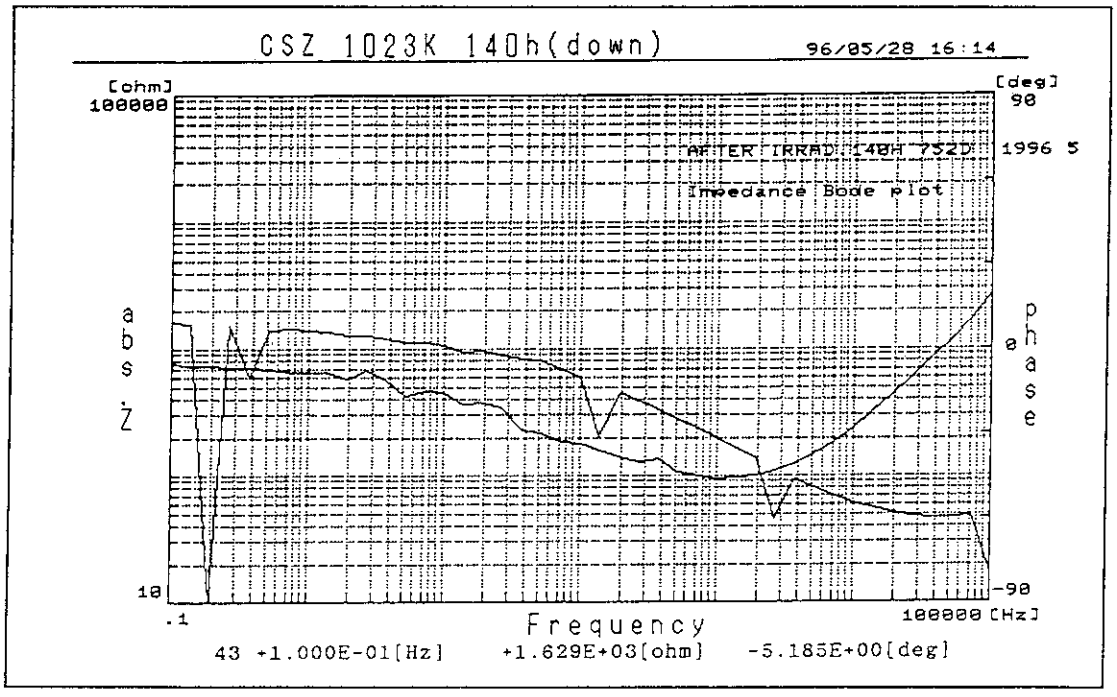


図13-22　8.9×$10^{22}$$m^{-2}$照射CSZ試料の1023KにおけるImpedance Bode Plot（2回目）

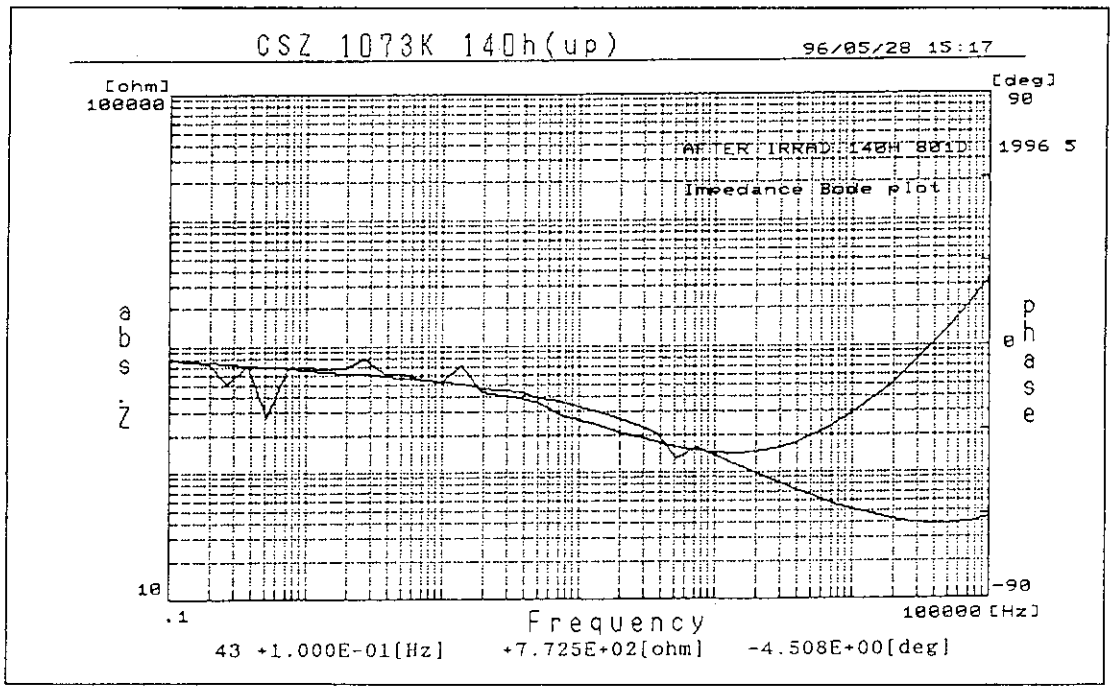


図13-23　8.9×$10^{22}$$m^{-2}$照射CSZ試料の1073KにおけるImpedance Bode Plot（1回目）

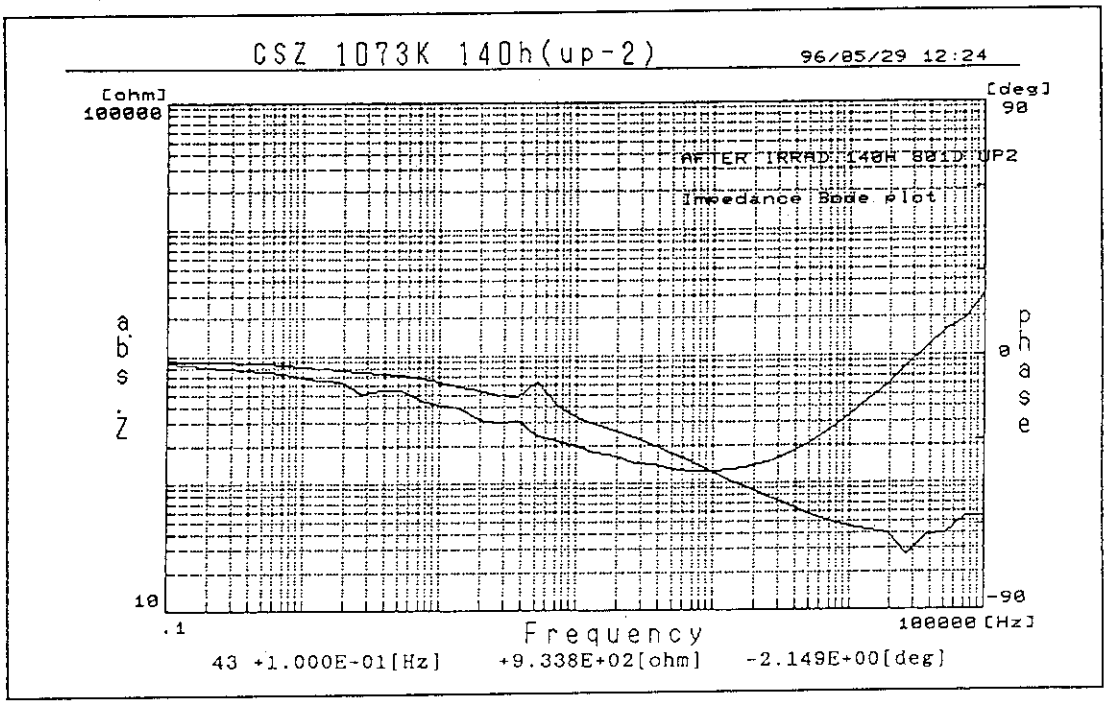


図13-24　8.9×$10^{22}$$m^{-2}$照射CSZ試料の1073KにおけるImpedance Bode Plot（2回目）

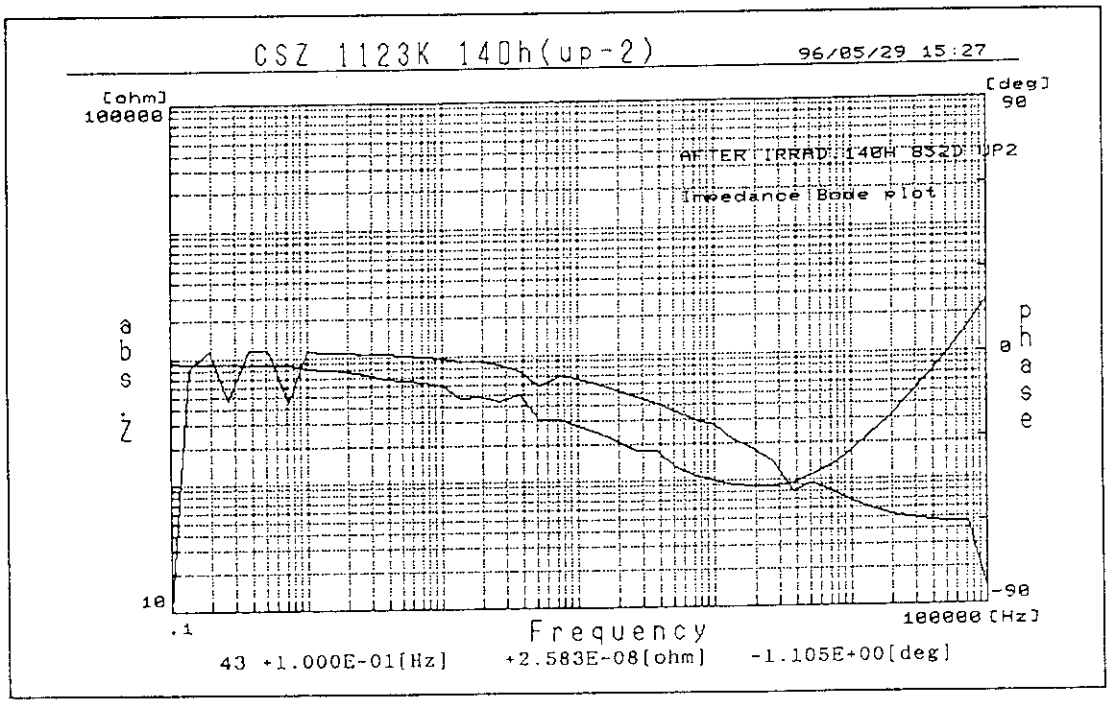


図13-25　8.9×$10^{22}$$m^{-2}$照射CSZ試料の1123KにおけるImpedance Bode Plot

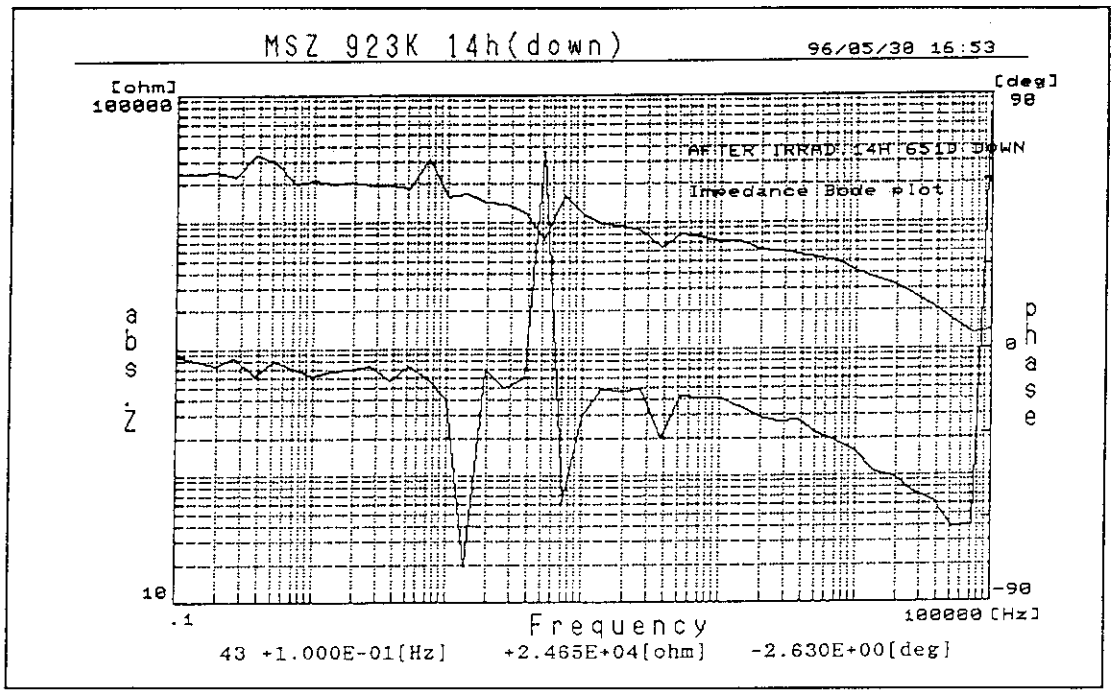


図13-26　8.9×10^{21}m^{-2}照射MSZ試料の923KにおけるImpedance Bode Plot

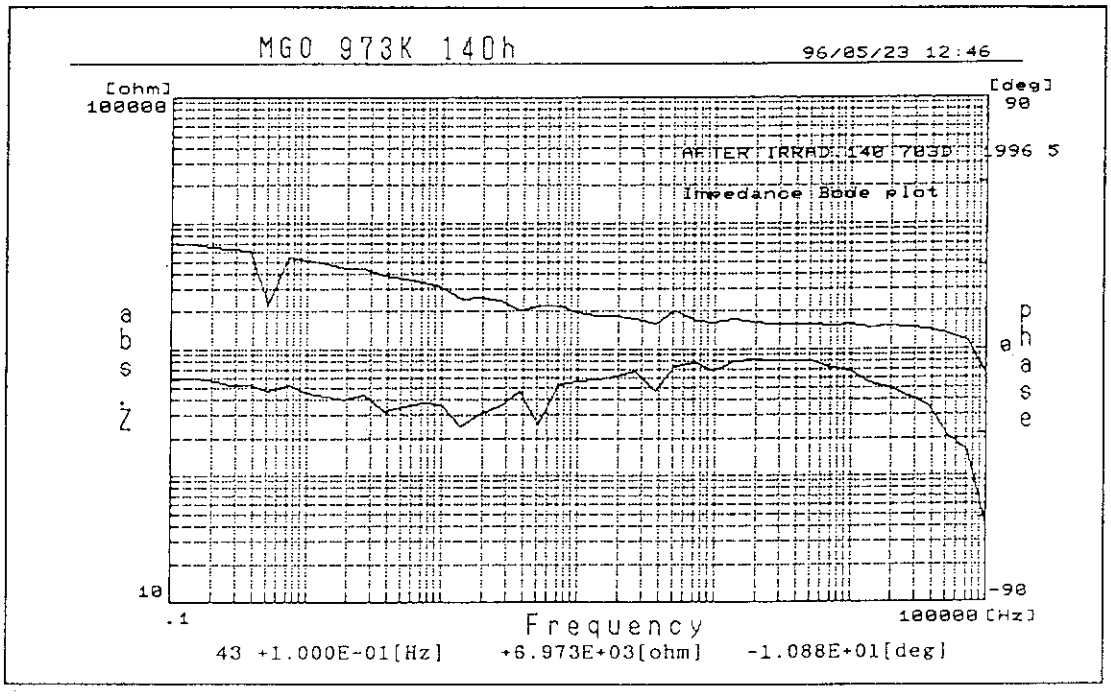


図13-27　8.9×10^{21}m^{-2}照射MSZ試料の973KにおけるImpedance Bode Plot（1回目）

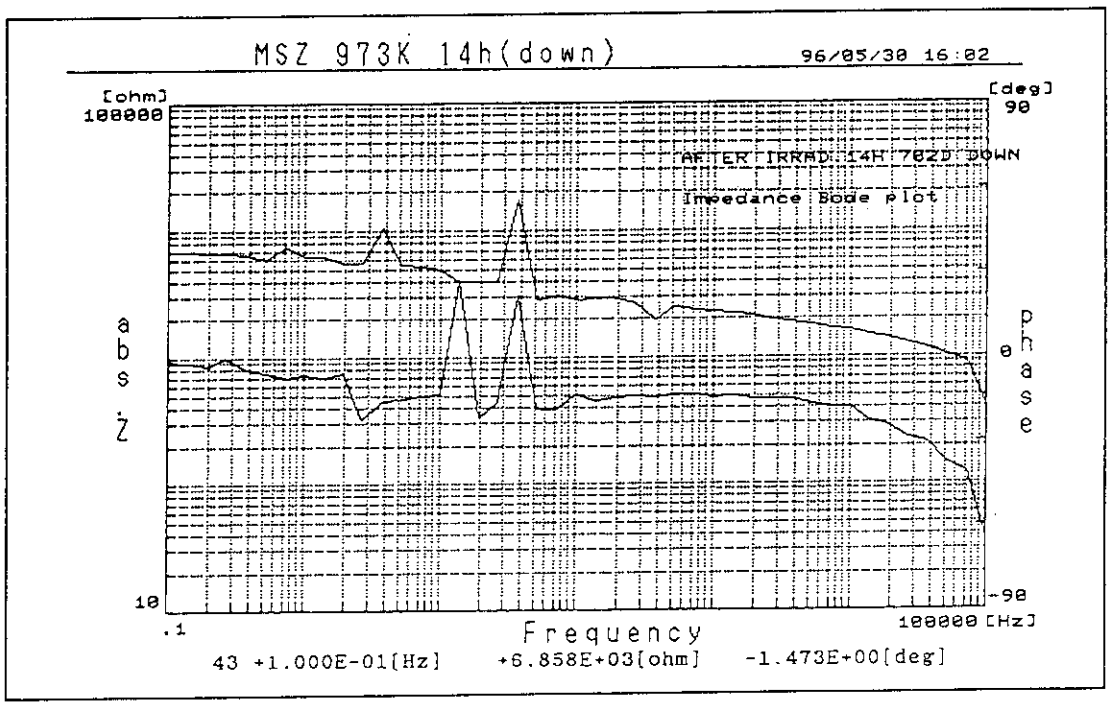


図13-28　8.9×$10^{21}$$m^{-2}$照射MSZ試料の973KにおけるImpedance Bode Plot（2回目）

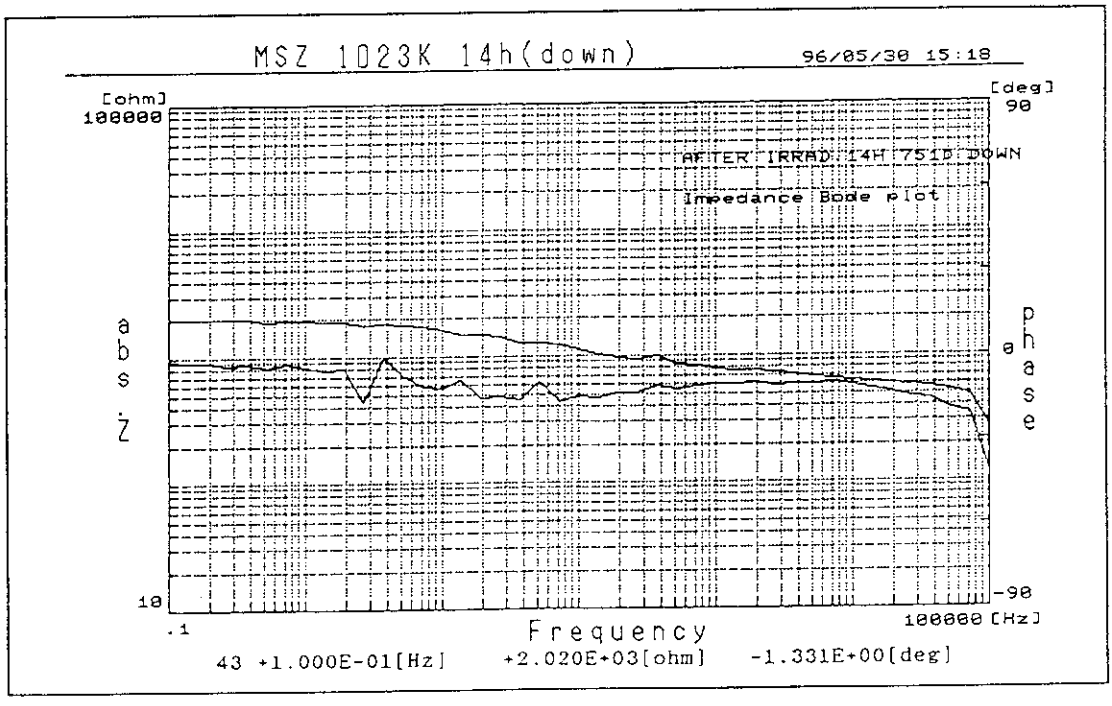


図13-29　8.9×$10^{21}$$m^{-2}$照射MSZ試料の1023KにおけるImpedance Bode Plot

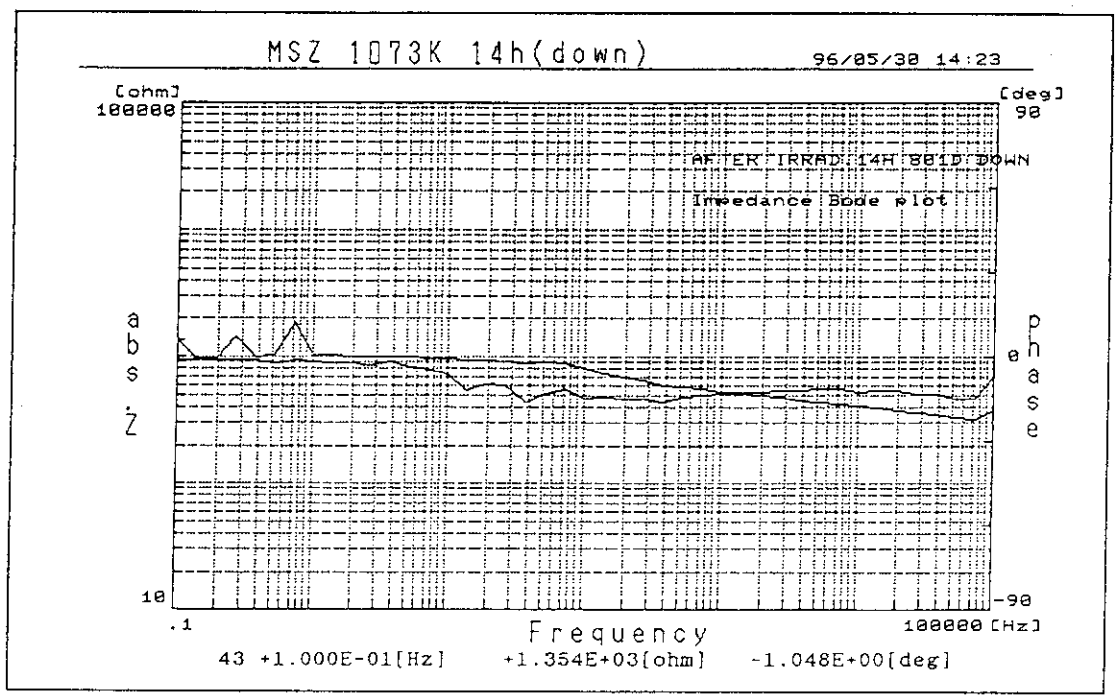


図13-30 $8.9\times10^{21}m^{-2}$照射MSZ試料の1073KにおけるImpedance Bode Plot

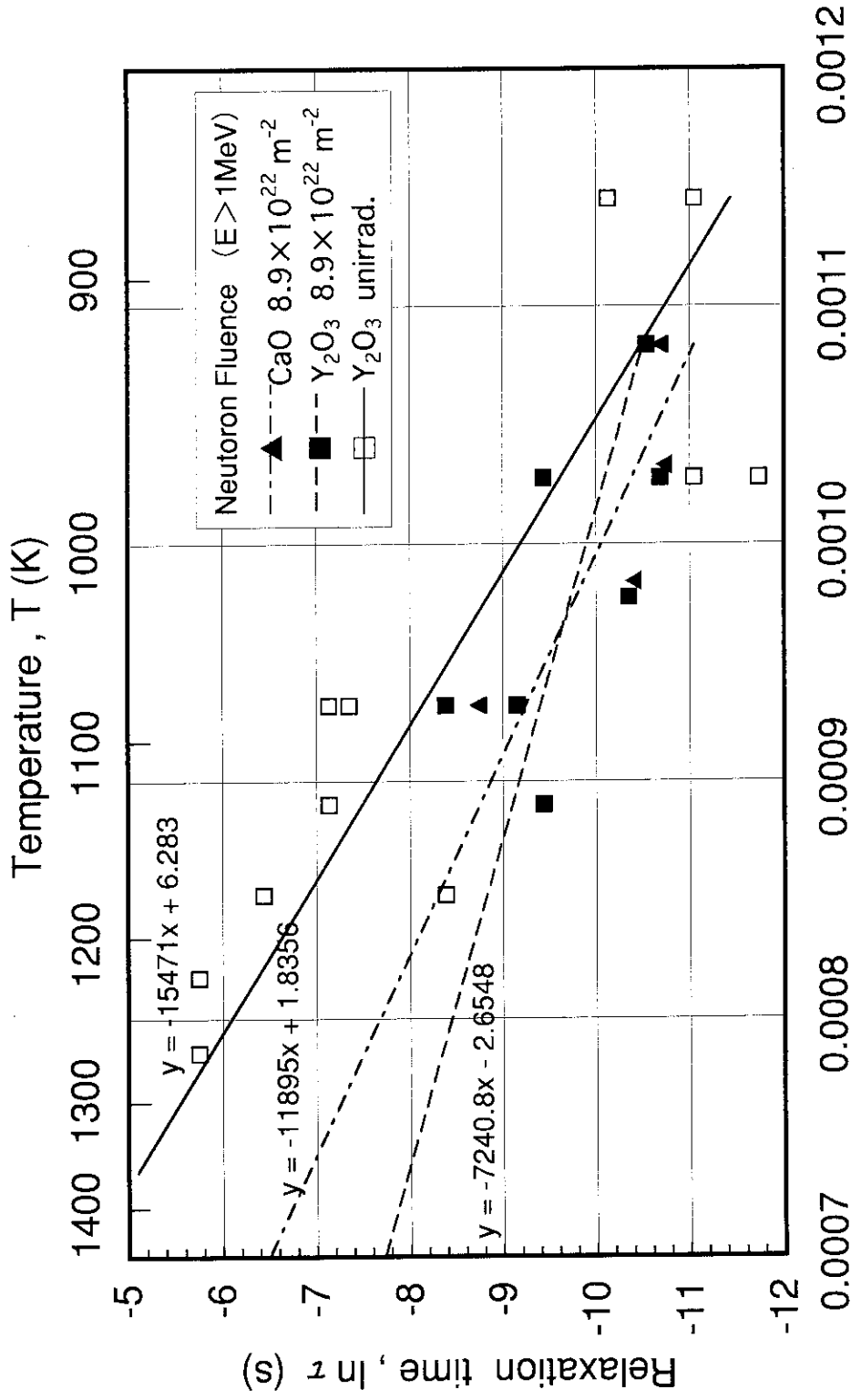


図14 ダイポールの回転速度と温度の関係

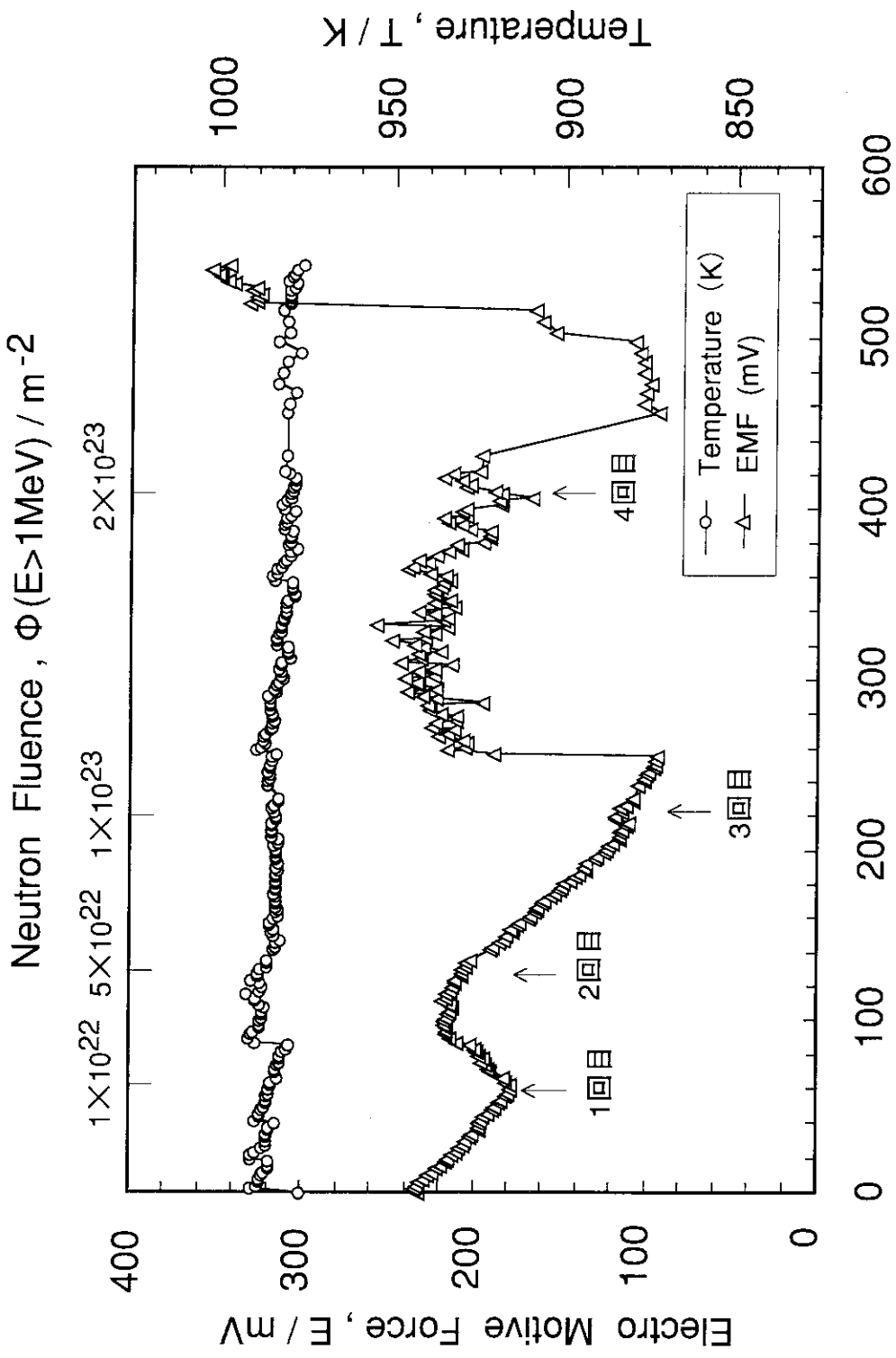


図15　照射下における起電力と試験時間の関係

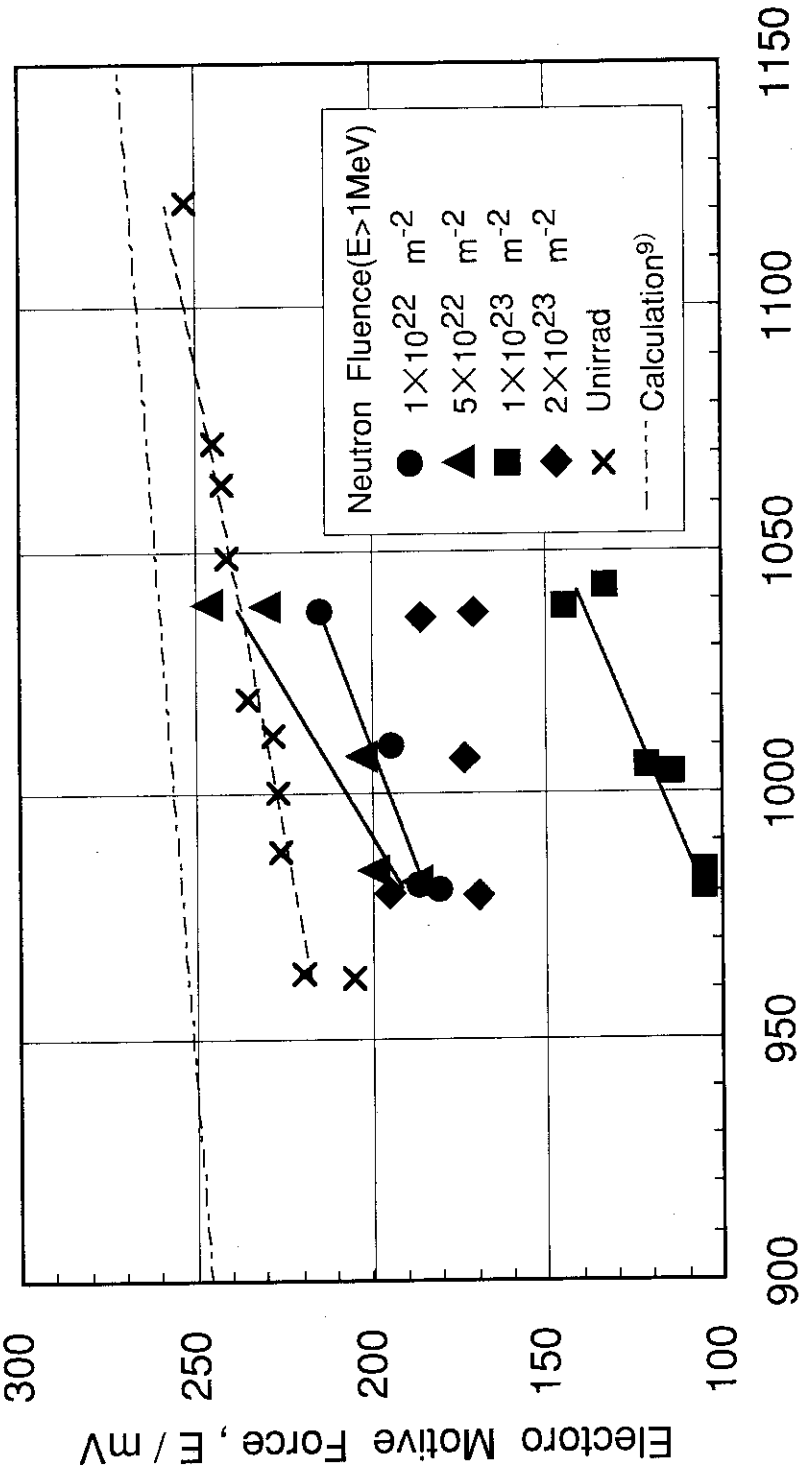


図16　照射下における起電力と温度の関係

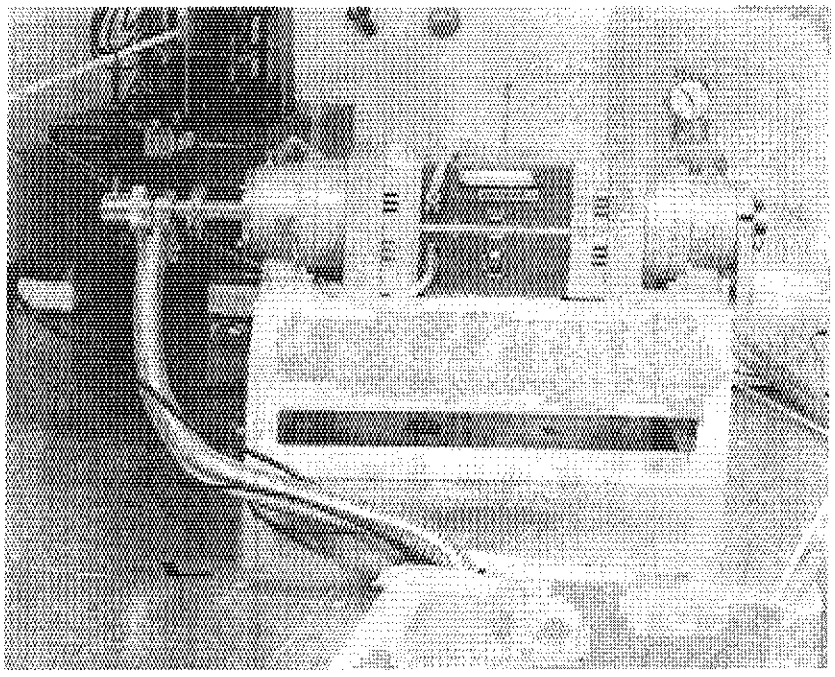


写真1　赤外線ゴールドイメージ炉（ホットセル内）

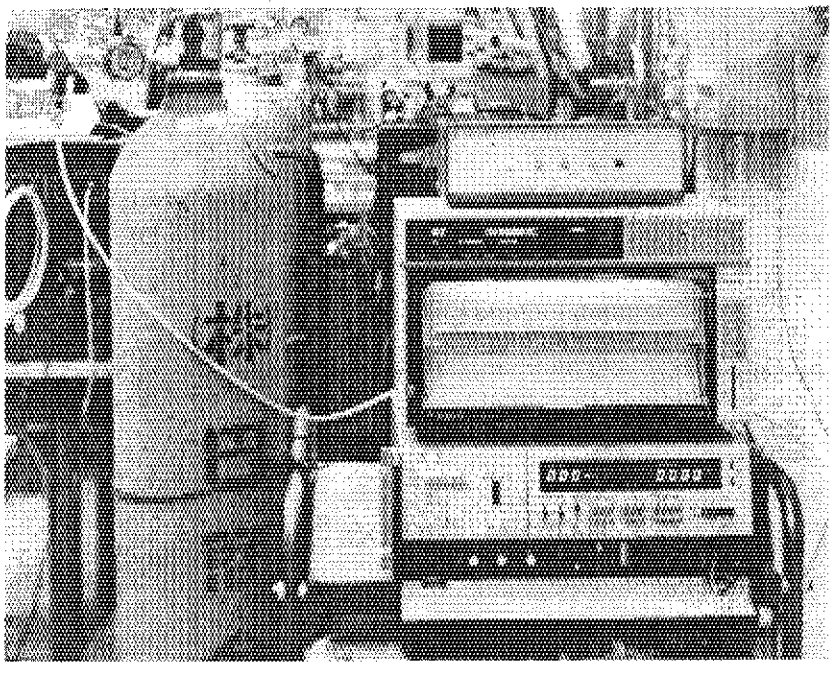


写真2　デジタル温度プログラムコントローラ、ハイブリッドレコーダ