

JAERI-Review  
2000-008



JP0050383



ジルコニア系超塑性セラミックス材料への  
中性子照射試験の検討

2000年5月

柴田大受・本橋嘉信\*・石原正博・馬場信・・・林 君夫

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開している研究報告書です。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 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行っております。

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 〒319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2000

編集兼発行 日本原子力研究所

ジルコニア系超塑性セラミックス材料への中性子照射試験の検討

日本原子力研究所大洗研究所核熱利用研究部

柴田 大受<sup>+1</sup>・本橋 嘉信<sup>\*1</sup>・石原 正博・馬場 信一・林 君夫

(2000年3月22日受理)

高温工学試験研究炉 (HTTR) を用いた高温工学に関する先端的基礎研究の一環として超塑性セラミックス材料に関する高温照射試験研究が提案されている。本報告書では、その効率的な実施に資することを目的とし、セラミックスの超塑性変形機構を概観し、代表的な超塑性セラミックス材料である安定化正方晶ジルコニア(TZP)について、中性子照射が超塑性変形挙動に与える影響について検討した。その結果、照射促進拡散により超塑性変形の活性化エネルギーの低下が期待されることを指摘した。また、TZP の初めての中性子照射試験条件として、高速中性子照射量  $5 \times 10^{20} \text{n/cm}^2$ 、照射温度  $600^\circ\text{C}$  程度を選定し、材料試験炉(JMTR)で予備照射試験を実施することとした。さらに、照射による TZP の放射化量を評価し、熱中性子照射量  $3 \times 10^{20} \text{n/cm}^2$  の照射直後で放射能は  $10^{10} \text{Bq/g}$  (約  $0.3 \text{Ci/g}$ ) のオーダーであり、1年間で約 1/100 に減衰することを示した。

---

大洗研究所：〒311-1394 茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀 3607

+1：高温工学試験研究炉開発部

\*1：茨城大学

An Investigation of Neutron Irradiation Test  
on Superplastic Zirconia-Ceramic Materials

Taiju SHIBATA<sup>+1</sup>, Yoshinobu MOTOHASHI<sup>\*1</sup>, Masahiro ISHIHARA,  
Shinichi BABA and Kimio HAYASHI

Department of Advanced Nuclear Heat Technology  
Oarai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Oarai-Machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received March 22, 2000)

A neutron irradiation test on superplastic ceramic materials at high temperature has been proposed as an innovative basic research on high-temperature engineering using the High Temperature Engineering Test Reactor (HTTR). For the effective execution of the test, we reviewed the superplastic deformation mechanism of ceramic materials and discussed neutron irradiation effects on the superplastic deformation process of stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP), which is a representative superplastic ceramic material. As a result, we pointed out that the decrease in the activation energy for superplastic deformation is expected by the radiation-enhanced diffusion. We selected a fast neutron fluence of  $5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$  and an irradiation temperature of about  $600^\circ\text{C}$  as test conditions for the first irradiation test on TZP and decided to perform a preliminary irradiation test by the Japan Materials Testing Reactor (JMTR). Moreover, we estimated the radioactivity of irradiated TZP and indicated that it is in the order of  $10^{10} \text{ Bq/g}$  (about  $0.3 \text{ Ci/g}$ ) immediately after irradiation to a thermal neutron fluence of  $3 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$  and that it decays to about 1/100 in a year.

Keywords: Neutron Irradiation, Superplastic, Ceramics, Stabilized Zirconia, TZP,  
Activation Energy, Radiation-Enhanced Diffusion, Radioactivity, HTTR

---

+ 1 Department of HTTR Project

\* 1 Ibaraki University

## 目次

1. はじめに	1
2. 超塑性変形機構	2
2.1 結晶質材料の高温変形機構	2
2.2 超塑性変形の特徴	3
3. 安定化ジルコニアの中性子照射試験	10
3.1 ジルコニアの物性	10
3.2 これまでの照射研究	11
3.3 中性子照射試験の検討	13
3.3.1 超塑性変形への照射効果	13
3.3.2 照射試験条件	16
3.3.3 放射化量	18
4. まとめ	28
謝辞	28
参考文献	29

## Contents

1. Introduction	1
2. Superplastic Deformation Mechanism	2
2.1 Deformation Mechanism of Crystalline Material at High Temperatures	2
2.2 Characteristics of Superplastic Deformation	3
3. Neutron Irradiation Test on Stabilized Zirconia	10
3.1 Material Properties of Zirconia	10
3.2 Review of Irradiation Tests	11
3.3 Investigation of Neutron Irradiation Test	13
3.3.1 Irradiation Effects on Superplastic Deformation	13
3.3.2 Irradiation Test Conditions	16
3.3.3 Radioactivity	18
4. Summary	28
Acknowledgements	28
References	29

This is a blank page.

## 1. はじめに

日本原子力研究所(原研)の高温工学試験研究炉(HTTR)は、高温ガス炉技術の確立と高度化に加えて、大型試料の高温での照射が可能であるという照射炉としての特有の機能を活かして、各種の高温工学に関する先端的基礎研究を実施することを目的としている<sup>1)~3)</sup>。その先端的基礎研究の一環として、耐熱セラミックス複合材料の照射損傷機構に関する研究の一つとして、超塑性セラミックス材料に関する高温照射試験研究が計画されている。これは、セラミックス材料が通常ほとんど塑性変形を示さないのに対して、結晶粒径を微細化した正方晶の安定化ジルコニア(TZP)等のセラミックスが高温で大きな塑性変形(超塑性)を示すことに着目し、超塑性変形機構や超塑性変形後の試料の機械的物性等に対する照射効果を明らかにすることを目指したものである<sup>4)</sup>。

セラミックスは金属に比べて耐熱性、耐腐食性に優れるなどの特徴を有するが、脆性材料であるため金属のような塑性加工が困難なことが大きな欠点の一つである。セラミックスにおいても超塑性現象を利用することができれば、製品加工の自由度を高くすることが可能になるが、その変形機構の詳細については未だ定説が確立されておらず<sup>4)~6)</sup>、未知の部分も多い。また、超塑性加工したセラミックスの原子力分野への利用も期待されるところではあるが、その照射効果については世界でも研究例が見あたらないのが現状である。したがって、上記の超塑性セラミックス材料に関する高温照射試験研究を実施することは、セラミックスの超塑性変形機構の解明に貢献するとともに、将来のセラミックス材料の原子力分野への利用拡大の観点からも非常に有意義であると考えられる<sup>4)</sup>。しかし、HTTRではまだ照射炉としての実績が無いため、HTTRを用いた高温照射試験を効率的に実施するためには、事前に他の炉を用いた予備照射試験を実施してHTTRでの照射試験条件を検討しておく必要がある。

本稿では、今後の超塑性セラミックスの照射研究の効率的な実施に資することを目的とし、まずこれまでに説明されているセラミックスの超塑性変形機構を概観する。次に、一般的な安定化ジルコニアの材料特性及びこれまでの照射研究の知見について述べる。また、代表的な超塑性セラミックスであるTZPを中性子照射した場合について、照射欠陥の導入による拡散の促進などの観点から超塑性変形機構への照射効果を考察し、上記の予備照射試験の第1段階として有効と考えられる照射試験条件を提案する。さらに、中性子照射による放射化量について評価を行う。

## 2. 超塑性変形機構

脆性材料であるセラミックスにおいても、高温で超塑性を発現することがおよそ 10 年前に見いだされ<sup>4-6)</sup>、初めにセラミックスで金属と同様の超塑性<sup>9)10)</sup>を示すことが発見されたのは正方晶の安定化ジルコニア(TZP)であった。ジルコニア( $ZrO_2$ )はイオン結合性のセラミックスであるが、その後、窒化ケイ素( $Si_3N_4$ )や炭化ケイ素( $SiC$ )などの共有結合性のセラミックスについても超塑性現象が発見されている<sup>11)</sup>。これまでセラミックスの超塑性現象については精力的に研究が進められてきており、その主要な変形機構は金属と同様に粒界すべりであると考えられているが、その変形メカニズムの詳細については未だ定説が確立されていない<sup>4)</sup>。以下では、まず結晶質材料の高温変形機構について述べ、次にこれまでに説明されているセラミックスの超塑性変形機構の特徴について述べる。

### 2.1 結晶質材料の高温変形機構

結晶質材料の高温変形において、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と変形応力 $\sigma$ の関係は、結晶構造や金属・非金属に関わらず一般に以下の式で表現することができ、それはセラミックスでも同様である<sup>12)</sup>。

$$\dot{\epsilon} = \frac{ADGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad \dots(2.1)$$

ここで、 $A$ ：係数、 $D$ ：拡散係数、 $G$ ：剛性率、 $b$ ：バーガースベクトル、 $k$ ：ボルツマン定数、 $T$ ：温度、 $d$ ：結晶粒径、 $p$ ：粒径指数、 $n$ ：応力指数である。また、拡散係数 $D$ は以下の式で表される。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \dots(2.2)$$

ここで、 $D_0$ ：定数、 $Q$ ：活性化エネルギー、 $R$ ：気体定数である。高温での多結晶材料の変形機構は、Table 2.1<sup>5)13)</sup>に示すように  $p$  及び  $n$  の値により特徴付けられており、転位クリープ、拡散クリープ、Harper-Dorn クリープ、超塑性変形に大別することができる。

超塑性変形は拡散クリープや転位クリープとは独立の機構であり、その主要な変形機構は粒界すべりとそれに付随する調整機構であると考えられている。したがって、クリープ変形では、個々の結晶粒が引張応力の方向に伸ばされるが、超塑性変形では、理想的な場合には結晶粒は引張方向には伸ばされないのが特徴である<sup>14)</sup>。これまでの研究では、超塑性機構の主要な変形パラメータとして、粒径指数  $p$ 、ひずみ速度感受性指数  $m(=1/n)$  及び活性化エネルギー  $Q$  の 3 つの変数が主として議論されている<sup>15)</sup>。



## 2.2 超塑性変形の特徴

金属やセラミックスを高温で変形する際に出現する超塑性現象は、変態超塑性と微細結晶粒超塑性とに大別することができる。変態超塑性は、試料に応力をかけた状態で相変態温度をはさんで加熱・冷却する際に現れるものであり、鉄やチタンなどの同素変態する合金で報告されているが実用例は少ない。一方、微細結晶粒超塑性は、結晶粒径を微細（1  $\mu\text{m}$  以下）にした材料を高温変形させる際に出現し、数百%以上の伸びを示すものである<sup>14)</sup>。以下では、この微細結晶粒超塑性について述べる。

### (1) セラミックスの超塑性の特徴

Fig. 2.1<sup>4)</sup>は結晶粒径を微細（1  $\mu\text{m}$  以下）にした 3Y-TZP（3 mol% イットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) で安定化した正方晶  $\text{ZrO}_2$  多結晶体 (TZP)) の引張及び曲げ試験における超塑性変形の例である。TZP は代表的な超塑性セラミックス材料であり、高温（約 1350°C 以上）での引張試験では数百%以上の伸びを示すことが知られている。セラミックスの超塑性の主要な変形機構は金属のそれと同様に粒界すべりであると考えられており、粒界すべりによって粒界三重点に生じる応力集中を緩和する機構が超塑性変形を律速するものと考えられている<sup>15)16)</sup>。Fig. 2.2<sup>17)</sup>は TZP の超塑性変形において粒界すべりの全ひずみに対する寄与が 80% 以上を占めていることを表している。

多結晶材料の高温変形においては、引張応力下では粒界すべりに伴い粒界キャビティが発生・成長するため、通常は大きな変形をする前に破壊してしまう。特にセラミックスでは金属材料に比べて粒界の分離や粒界キャビティの形成が容易であるため、セラミックスの超塑性変形を考えるにあたりその粒界構造に着目することが重要である。超塑性を示すセラミックスの粒界構造は、非晶質相（アモルファス相）の有無によって次のように大別することができる<sup>4)</sup>。

1) 非晶質相が粒界全面を覆うように存在する場合

2) 非晶質相が粒界全面には存在しない場合

（非晶質相を含まない、または、粒界三重点などに局在する）

1) は金属材料にはないセラミックス特有の超塑性現象であり、粒界非晶質相の粘性流動により超塑性変形が進行する。伸び量は 100% 程度にとどまるのが特徴であり、この機構は粒界の液相を経由した溶解-析出機構により促進された一種の拡散クリープによる変形であるとの説がある<sup>16)</sup>。一方、2) の場合には金属の超塑性と類似の変形挙動を示す。超塑性セラミックスの代表的な材料である TZP では、粒界に 1nm 程度の非晶質相が存在するという説と存在しないという説があるが、粒界には非晶質相は存在しないという見方が強い<sup>3)15)18)</sup>。

TZP で超塑性が得られた理由として、①粒径が極めて微細であったため変形抵抗が小さく、キャビティ発生や粒界分離を生じる応力以下で変形が可能であったこと、②TZP では

変形中の結晶粒成長が遅いため微細結晶粒が保たれたこと、が挙げられており、超塑性セラミックスの微細組織は共通して以下のような特徴を有している<sup>5)</sup>。

- 1) 結晶粒径が微細であること (平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  以下)
- 2) 結晶粒が均一で等軸なこと
- 3) 変形中の結晶成長速度が小さいこと

1)、2)の条件を満足するためには、原料粉末の微細化、均一化が重要である。特に、現在では、プレカーサープロセッシングなどにより、ナノメートル単位での結晶粒の製作が可能となってきた。また、3)が重要なのは、超塑性に必要な変形速度は比較的小さいので、長時間の高温変形では結晶成長により結晶粒が粗大化して超塑性特性が低下してしまうからである。結晶成長を抑えるためには、他の成分の添加や別のセラミックスとの複合化などが有効であり、例えば、TZP に酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )を添加した際には TZP の結晶成長が抑制されることが報告されている。また、超塑性セラミックスへの少量のガラス相の添加は、必ずしも延性の改善にはつながらないが、変形応力を低減することができるが示されている<sup>15)19)20)</sup>。このように他の成分を添加した場合、添加成分の粒界近傍への析出や偏析などが想定され、超塑性特性や機械的性質の改善につながる可能性があり、今後の展開として興味深い分野である。

Fig. 2.3<sup>21)</sup>は TZP の超塑性変形を利用してアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) と接合した場合の微細組織であり、セラミックスの接合技術として超塑性セラミックスを利用する研究も展開されている<sup>21)22)</sup>。また、セラミックス複合材料として  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  系や  $\text{ZrO}_2/\mu\text{ライト}$  ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 系などについて超塑性の研究がなされており、 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  系では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が母相となった材料 (80wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) でも超塑性の発現が報告されている<sup>5)</sup>。また、TZP はイオン結合性のセラミックスであるが、共有結合性のセラミックスである SiC や  $\text{Si}_3\text{N}_4$  についても超塑性の研究が進められており、プレカーサープロセッシングが微細組織制御のための重要な基盤の一つとされている<sup>11)</sup>。このように、接合技術への応用や各種のセラミックスで超塑性現象が発現していることなどから、セラミックスの超塑性現象の利用は多くの分野でのセラミックス製品の利用を拡大する技術として期待されている。

## (2) 金属とセラミックスの超塑性の相違点

セラミックスの超塑性も金属の超塑性と同様の変形機構での説明がなされており、以下に示すようにいくつかの相違点が明らかになっている<sup>6)15)19)</sup>。

### 1) 結晶粒径

超塑性が発現する結晶粒径は、金属では  $10 \mu\text{m}$  以下であるが、セラミックスではその  $1/10$  の  $1 \mu\text{m}$  以下である。

### 2) 応力-ひずみ速度の関係

金属の超塑性では、応力-ひずみ速度の両対数の関係が、S字状の3つの領域あるいは4つの領域からなるが、セラミックスの場合この4つの領域の報告はなく、

多くの場合単一又は二つの領域で表されている。Fig. 2.4<sup>23)</sup>は TZP の超塑性変形における応力-ひずみ速度の例である。

### 3) 試料のくびれ

金属の超塑性では、多くの場合試料がくびれを生じた後に破断するのに対して、セラミックスでは試料にくびれは生じない。

ひずみ速度感受性指数 ( $m$  値) は超塑性変形の主要なパラメータの一つであり、上記のくびれの解釈との関連が深い<sup>14)15)</sup>。材料を変形させた場合、塑性変形の進行に伴い材料は加工硬化し、塑性変形を続けるのに必要な変形応力  $\sigma_f$  がひずみ量  $\varepsilon$  及びひずみ速度  $\dot{\varepsilon}$  とともに増加する。この関係は、加工硬化指数  $n$  及びひずみ速度感受性指数  $m$  を用いて以下のように表される。

$$\sigma_f \propto \varepsilon^n \dot{\varepsilon}^m \quad \dots(2.3)$$

引張試験では、あるひずみ量で試験片にくびれが発生しくびれ部に塑性変形が集中すると、その部分のひずみ量及びひずみ速度が増加する。その際、 $m$  と  $n$  が十分に大きな材料では、その部分の変形抵抗が大きくなりくびれの発達が抑えられるので、破断に至らず大きな変形量が得られる。したがって、超塑性の発現のためには、金属・セラミックスともに  $m$  が 0.3~0.5 以上が必要であるとされている。金属では  $m$  値が大きければくびれが生じても変形が局部に集中せずに大きな伸びが得られると考えられているが、セラミックスの場合、大きな  $m$  値は超塑性のための必要条件ではあるが十分条件ではないと言われている<sup>15)</sup>。

Table 2.1 Deformation mechanisms for polycrystalline materials <sup>5)13)</sup>.

Deformation mechanisms	n	p	Characteristics
Dislocation creep			
Power-law creep (Low temperature)	5 ~ 7	0	Independent of grain size Dislocation core diffusion (Low temperature)
Power-law creep (High temperature)	3 ~ 5	0	Lattice diffusion (High temperature)
Diffusion creep			
Coble creep	1	3	Grain boundary diffusion (Low temperature)
Nabarro-Herring creep	1	2	Lattice diffusion (High temperature)
Harper-Dorn creep	1	0	Independent of grain size
Superplastic deformation	2 ~ 3	2 ~ 3	Grain boundary sliding + Accommodation process

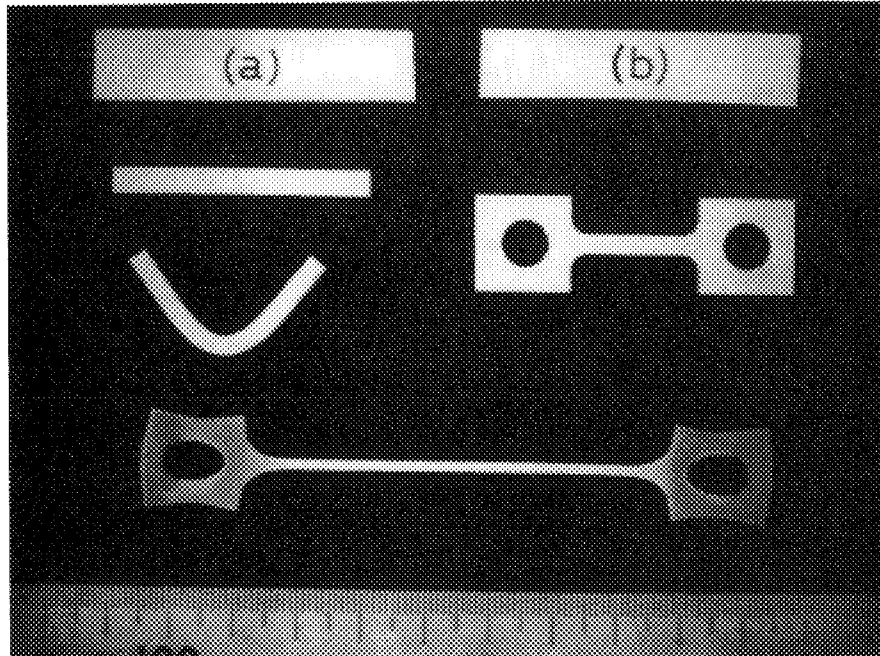


Fig. 2.1 Experimental results of superplastic deformation of 3Y-TZP<sup>4)</sup>.

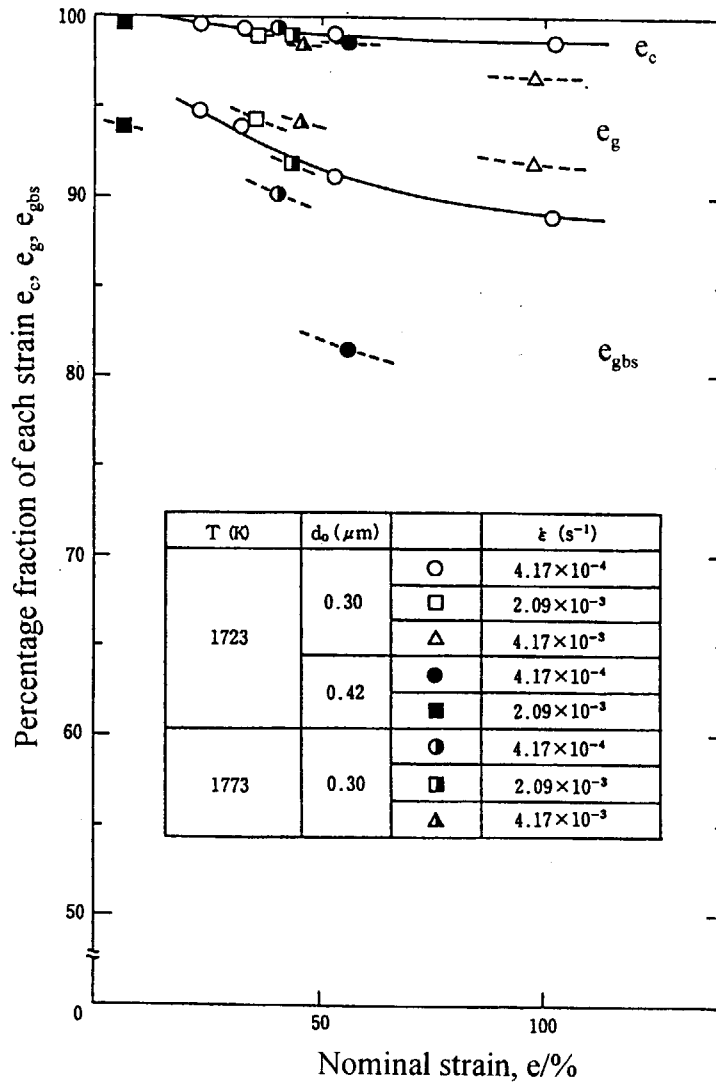


Fig. 2.2 Variations of percentage fractions of strains  $e_c$ ,  $e_g$  and  $e_{gbs}$  with progress in strain <sup>17)</sup>.

( $e_c$ : cavitation,  $e_g$ : grain deformation,  $e_{gbs}$ : grain boundary sliding)

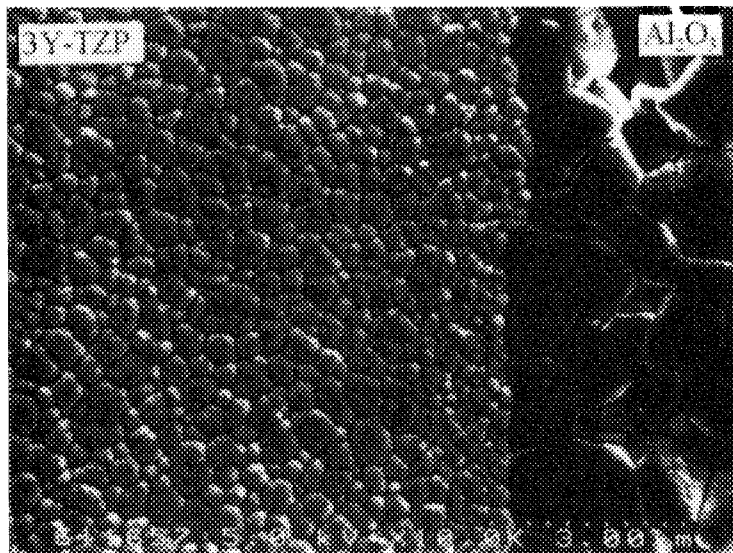


Fig. 2.3 Typical FE-SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$  bonded regions <sup>21)</sup>.  
(Thermal etching was made to observe microstructure.)

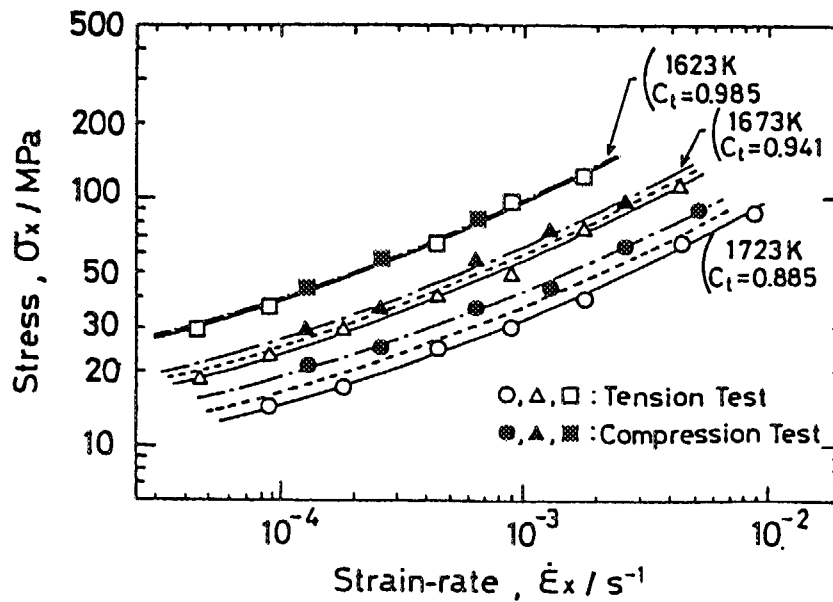


Fig. 2.4 Stress against strain-rate of 3Y-TZP at tension and compression tests <sup>23)</sup>.

### 3. 安定化ジルコニアの中性子照射試験

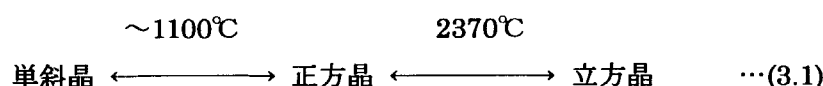
安定化  $ZrO_2$  は高強度、高靱性などの構造用セラミックスとしての優れた性質を持ち、また高いイオン電導性を示す固体電解質である。また、室温で正方晶が準安定に存在するよう焼結した TZP は代表的な超塑性材料として知られている。以下では、まず一般的な安定化  $ZrO_2$  の材料特性及びこれまでの照射研究の知見について述べる。また、TZP の超塑性変形への照射効果について考察し、予備照射試験の第 1 段階として有効と考えられる照射試験条件を提案する。さらに、中性子照射による放射化量について述べる。

#### 3.1 ジルコニアの物性

$ZrO_2$  はジルコニウムイオン ( $Zr^{4+}$ ) と酸素イオン ( $O^{2-}$ ) からなるイオン結合性セラミックスである。このようなイオン結合性セラミックスでは、陽イオンと陰イオンの自己拡散係数は異なり、イオン電導などの特性は速いほうのイオン ( $ZrO_2$  では  $O^{2-}$ )、拡散クリープなどの固体の変形特性は遅いほうのイオン ( $ZrO_2$  では  $Zr^{4+}$ ) に支配されることが知られている<sup>24)25)</sup>。ここでは、 $ZrO_2$  の熱・機械的性質及び電気的性質について述べる。

##### (1) 熱・機械的性質

$ZrO_2$  の結晶構造としては単斜晶(Monoclinic)、正方晶(Tetragonal)及び立方晶(Cubic)があり、高温では安定性の高い螢石型構造を有する立方晶をとる。ジルコニアは、昇温や降温の際には以下のように相転移が生じ、その際に大きな体積変化(正方晶から単斜晶への転移で 4.6%程度の体積膨張)を伴うので、昇温や降温の際に破壊してしまうという問題があり高温用途での実用化は困難であった<sup>26)-28)</sup>。



この問題を解決するため、 $ZrO_2$  に酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)、イットリア( $Y_2O_3$ )などの安定化剤を 10%程度固溶させ全ての温度範囲で立方晶を取らせる方法がとられている。これに対して、安定化剤を少なくして完全には立方晶の構造を安定化させず、立方晶と正方晶が共存するようにしたものを部分安定化ジルコニア (Partially Stabilized Zirconia: PSZ) といい、立方晶の母相中に準安定な正方晶粒子が析出あるいは分散した状態となっている。例えば、 $ZrO_2$  に  $Y_2O_3$  を 3 mol%程度固溶させた  $Y_2O_3$  安定化  $ZrO_2$  では、焼結条件によって立方晶中に正方晶を準安定的に室温まで保持できる。この多結晶体では、外部から応力が働いた場合に正方晶がマルテンサイトの単斜晶に相転移して応力を緩和することができ、材料の破壊靱性を大幅に向上させることが可能である<sup>26)-28)</sup>。



Table 3.1<sup>27)28)</sup>に3 mol%  $Y_2O_3$ で安定化したTZP (3Y-TZP)の代表的な物性値を示す。このセラミックスは、高靱性に加えて、高強度、高硬度、耐摩耗性や耐食性に優れる、熱伝導率が低い、などの特長を有している。

## (2)電気的性質

固体中の導電性が主に固体内のイオンによって示される物質を固体電解質という。酸素イオン導電性を示す固体電解質として、 $ZrO_2$ や酸化トリウム( $ThO_2$ )にCaOや $Y_2O_3$ を10モル%程度固溶させた安定化ジルコニアやトリアが知られている<sup>29)30)</sup>。例えば、 $Y_2O_3$ 安定化 $ZrO_2$ では、結晶格子中の2個の $Zr^{4+}$ イオンが2個の $Y^{3+}$ イオンに置き換わり、その周辺の4点の $O^{2-}$ 格子位置のうち3点が $O^{2-}$ イオンによって占められ酸素イオンの空格子点が1個導入される。その結果、酸素イオンが固体内を移動できるようになりイオン導電性を示すのである。固体電解質の両側に電極を取り付け両側に酸素濃度の違うガスを接触させれば、電極間に酸素分圧の違いにより起電力が生じる。この原理を利用して、固体電解質は酸素分圧を測定するための酸素センサーとして自動車の排気ガスセンサーやストーブの酸欠防止センサーなどに利用されている<sup>29)31)</sup>。原子力分野への利用としては軽水炉燃料棒内の酸素ポテンシャル測定のための酸素センサーとしての利用が挙げられる<sup>32)</sup>。また、固体電解質は酸素と水素の反応を利用した燃料電池としても利用される<sup>31)</sup>。

## 3.2 これまでの照射研究

セラミックスへの照射効果についての研究は金属のそれに比べて遅れており、個々のセラミックスについては $Al_2O_3$ 等の一部のセラミックスを除いては十分に調べられているとは言い難い<sup>33)34)</sup>。セラミックスへの中性子照射では一般に体積増加(スエリング)や伸びを生じる。これは照射により導入された格子欠陥による結晶格子の膨張、あるいは、格子欠陥のうちの空孔やH, Heが集合してできたポイドやバブルの形成に起因する。一般に低温・低照射量では格子膨張が体積増加の主な要因であり、高照射量や高温照射の場合にはポイドの形成によりスエリングが生じる<sup>34)</sup>。また、照射による結晶の非晶質化により大きな体積増加が生じることも知られている<sup>35)37)</sup>。スエリングはセラミックスへの照射効果のうちでも比較的よく調べられているものではあるが、それでも安定化 $ZrO_2$ については大道<sup>38)</sup>がまとめているように断片的なデータしか取得されていない。Table 3.2<sup>38)40)</sup>にこれまでの照射研究の知見をまとめ、以下にその概要を示す。ただ、安定化 $ZrO_2$ についての照射効果に関する知見は非常に限られたものであり、かつ、そのほとんどが立方晶の安定化 $ZrO_2$ に関するものであることから、超塑性を示す正方晶の安定化 $ZrO_2$  (TZP)への照射効果についてはほとんど明らかになっていない。

## (1) 中性子照射

6mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ をそれぞれ 650, 875 及び 1025K の温度で 0.1MeV 以上の中性子照射した場合、照射量  $3.5 \times 10^{21} \text{n/cm}^2$  でのスエリングはそれぞれ $\sim 0.5\%$ 、 $\sim 2.0\%$ 及びほとんどゼロ、であったことが報告されている<sup>39)</sup>。875K の場合にスエリングは最大であり、この温度は約 0.3Tm (Tm : 融点) に相当する。これは、金属材料のスエリングが最大となる照射温度である 0.3 $\sim$ 0.5Tm と同じ範囲にあり、この範囲の大きなスエリングはポイドスエリングである<sup>33)34)38)</sup>。

また、3Y-TZP へ室温で高速中性子を  $2.4 \times 10^{17} \text{n/cm}^2$  照射した場合、電気伝導度が約 30% 低下したこと、またその際には結晶の相変化は生じなかったことが報告されている<sup>40)</sup>。

## (2) 核分裂片及びイオン照射

大道<sup>38)</sup>は、 $\text{ZrO}_2$  への核分裂片の照射効果について過去の研究の知見をまとめている。それによると、 $\text{ZrO}_2$ -13CaO-17 $\text{UO}_2$  焼結体の照射では、 $10^{21} \text{fissions/cm}^3$  程度の照射量ではスエリングは無視できる程度であり、立方晶  $\text{ZrO}_2$  相の結晶構造は保持されていた。この試料は照射により、正方晶  $\text{ZrO}_2$  相の喪失(相変態)及び斜方晶  $\text{CaZrO}_3$  相の非晶質化が生じており、この相変態は中性子照射によっても生じるものである。また、文献<sup>41)</sup>では、 $\text{UO}_2$  のような蛍石型構造の結晶は核分裂片の照射による非晶質化は起こらないこと、 $\text{ZrO}_2$  への核分裂片の照射により単斜晶から立方晶への相変化が生じたことが述べられており、非晶質化よりも立方晶への相変化の方が生じ易いとされている。

福田ら<sup>42)</sup>は、80MeV のヨウ素(I)イオンを 8mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  に照射して、照射後試料の加熱処理による回復挙動について報告している。それによると、未照射試料のラマンスペクトルでは正方晶の典型的なパターンが見られたが、 $5 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$  の照射後には正方晶のピークが全く見られなくなったこと、480 $^\circ\text{C}$ の温度で 5 分間の加熱処理で元のスペクトル状態に回復したことが述べられており、これは照射による損傷が不規則状態(disorder)であったためと推測している。このように、ラマン分光分析は結晶状態の解析に用いられ<sup>45)</sup>、X 線回折では困難なジルコニアの正方晶と立方晶の識別も可能なことから<sup>46)</sup>、照射による安定化ジルコニアの結晶状態の変化を調べるのに有効な手法の一つであると考えられる。

Sasajima ら<sup>43)</sup>は、10mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  に 60keV のキセノン(Xe)イオンを 300 $\sim$ 1473K の範囲で最大  $1.8 \times 10^{16} \text{ions/cm}^2$  のフルエンスで照射して、スエリングに対する照射温度及び照射量依存性について調べている。それによると、照射により欠陥クラスターやバブルの形成が見られ、スエリング量は照射フルエンス及び照射温度の増加とともに大きくなり、この照射条件の範囲ではスエリング量は最大約 4% であった。また、この照射条件の範囲では非晶質化は生じていない。

Yanagisawa ら<sup>44)</sup>は、安定化  $\text{ZrO}_2$ 、二酸化プルトニウム( $\text{PuO}_2$ )、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの成分から

なる混合焼結体を照射したところ、28%FI(MA(Fission per Initial Metallic Atom)の時点で結晶の平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ から $6\ \mu\text{m}$ に増加(結晶成長)したと報告している。

以上のように、安定化 $\text{ZrO}_2$ は $\text{UO}_2$ と同様の蛍石型結晶構造を持つため放射線への安定性が高いことで知られており、岩石燃料という新たな原子炉燃料の形態の構成要素の一つとして検討されている<sup>47)48)</sup>。この燃料は、 $\text{PuO}_2$ を安定化 $\text{ZrO}_2$ に固溶したものを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及びスピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )に分散させた構成であり、上述の大道、福田ら、Sasajimaら及びYanagisawaらの研究は、この岩石燃料に関連するものである。また、NaguibとKelly<sup>35)</sup>により重イオン照射による非晶質化の発生の可能性についての判断基準が示されており、それによれば、結晶化温度と融点の比及び結晶の結合のイオン性から見て、 $\text{ZrO}_2$ は重イオン照射によっては非晶質化は生じないと考えることができる。

### 3.3 中性子照射試験の検討

ここでは、中性子照射が超塑性変形挙動に与える影響について検討し、特に導入される欠陥と超塑性変形の活性化エネルギーとの関係について考察する。また、TZPを中性子照射した後に超塑性変形させて、超塑性変形挙動への照射効果を調べる場合、その照射試験の第1段階として適切と考えられる試験条件を提案し、さらに中性子照射による試料の放射化量について評価する。

#### 3.3.1 超塑性変形への照射効果

##### (1) 想定される照射効果

一般にセラミックスの塑性変形は起こりにくいので、その照射効果に関する研究はほとんど見られないのが現状であり<sup>49)</sup>、現段階ではセラミックスの超塑性変形への照射効果を推定することは困難である。前述したように、セラミックスの超塑性変形は粒界すべりが主要な変形機構であり、粒界すべりとそれによって粒界三重点に発生する応力集中の緩和過程が超塑性変形を律速するものと考えられている<sup>15)16)</sup>。その変形挙動は、式(2.1)及び(2.2)で示した半経験式で表現され、これまでの超塑性セラミックスの研究では、変形の活性化エネルギー $Q$ 、ひずみ速度感受性指数 $m$ 及び結晶粒径指数 $p$ の3つが超塑性変形の主要なパラメータとして議論されてきている。超塑性セラミックスであるTZPへ中性子照射した場合、欠陥の導入はもちろんのこと、正方晶から立方晶への相変化、結晶粒成長、粒アスペクト比、キャビテーション挙動などが変化し、硬さ、破壊靱性値、粒界すべりの変形抵抗などの機械的特性にも影響が生じると考えられる。また超塑性変形の主要なパラメータにも影響が生じると考えられ、Fig. 3.1のように応力-ひずみ速度の関係を照射した場合と非照射の場合とを比較すれば、照射による $Q$ と $m$ への影響を評価することができ

る。特に  $Q$  への影響は、照射による自己拡散の促進と密接に関連していると考えられる。

佐久間<sup>15)</sup>はこれまでの研究の知見から、TZPの超塑性変形の活性化エネルギーは500~600kJ/molの範囲であり、それが正方晶ZrO<sub>2</sub>の格子拡散の活性化エネルギー623kJ/molとそれほど異なるものではないことを述べている。しかし、正方晶ZrO<sub>2</sub>の格子拡散の活性化エネルギーについてのデータはこの一点だけであり、その組成がCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>であり超塑性の研究に用いられているTZPの組成とは異なることなどから、この結果だけから格子拡散による緩和過程が超塑性変形を律速していると結論するのは危険であるとしている<sup>15)</sup>。このように、格子拡散の活性化エネルギーと超塑性変形の活性化エネルギーとは現段階では厳密に対応付けられるものではないが、密接な関連があると考えられるので、照射による欠陥の導入により変形の活性化エネルギーに変化が生じると推定することができる。

一方、超塑性変形は粒界すべりをその主要な変形機構としているため、粒界拡散の効果も考慮しておく必要がある。特に、多結晶体への中性子照射では粒界近傍に点欠陥集合体が形成されることが知られており<sup>50)</sup>、照射により粒界拡散が促進される可能性がある。また、照射によって前述したような結晶状態の変化や粒界近傍への溶質原子の偏析・析出<sup>51)</sup>などの現象が発現する可能性もあるので、粒界構造や結晶状態の変化などにも着目していく必要がある。

## (2)超塑性変形への照射促進拡散の効果について

物質の構成元素の拡散（自己拡散）は熱平衡の空格子点が移動することで起こり、その自己拡散定数は点欠陥の濃度と易動度との積に比例する。以下では、照射促進拡散が超塑性変形の活性化エネルギーに与える影響について考察する。なお、UO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>やPuO<sub>2</sub>など蛍石型構造をとる酸化物の自己拡散の特徴は酸素イオンの拡散係数が陽イオンの拡散係数に比べて著しく大きいことであり、固体としての機械的性質は自己拡散の遅い方の陽イオンによって保持されていることが知られている<sup>24)25)</sup>。したがって、TZPの超塑性変形においてもその変形特性は自己拡散の遅いZrイオンの効果が支配的であると考えられる。

高温の材料では、結晶中に空格子点や格子間原子のような点欠陥が熱平衡の状態が存在し、その濃度は高温ほど大きくなる。また、このような点欠陥は放射線照射によっても導入され、放射線照射下での点欠陥濃度は照射温度、照射量、照射時間などに複雑に依存するが、放射線照射下では点欠陥濃度が増加して非照射状態に比べて拡散が促進されることが知られている（照射促進拡散）。一方、易動度については、点欠陥の種類複雑さと多様性のため、セラミックス中の易動度に関する情報は極めて乏しいのが現状である<sup>52)</sup>。したがって、自己拡散が超塑性変形に密接に関連しているとすれば、照射効果として、格子欠陥濃度の増加により照射促進拡散が起こり超塑性変形が促進されると推測することができる。ここで、自己拡散係数は、活性化エネルギーを用いて以下のように表現することができる<sup>53)</sup>。

$$D=D_0\exp(-Q/kT) \quad \dots(3.2)$$

$$Q=E_f+E_m \quad \dots(3.3)$$

$Q$  は自己拡散の活性化エネルギー、 $E_f$  及び  $E_m$  はそれぞれ欠陥の生成エネルギーと欠陥の移動エネルギーである。照射により欠陥が熱的に非平衡状態で導入される場合には、照射欠陥のない熱的平衡状態と比べて、その分の欠陥の生成エネルギーが不要となるため活性化エネルギーが低下し、自己拡散係数の増加及び拡散の促進が生じる。そのため、照射により超塑性変形の活性化エネルギーが低下し、非照射状態に比べて低い温度で超塑性が発現すること、あるいは、同一温度で比較した場合にひずみ速度が向上することが期待される。

ここで、純金属の場合には、その熱的拡散係数がかなりの大きさになるのは融点（絶対温度）の約半分以上の温度であるため、照射により導入された欠陥により拡散の促進効果が顕著に現れるのはそれ以下の温度であるとされている<sup>54)</sup>。超塑性変形挙動に及ぼす照射効果を調べるため、照射後の試料を超塑性変形温度まで加熱する場合、TZP の超塑性変形が生じる温度は約 1350℃程度以上（1623K）であり、これは  $ZrO_2$  の融点（約 2700℃（2973K））の約半分以上の温度に相当する。したがって、超塑性変形温度まで加熱した際に熱的拡散係数が著しく増加してしまい、照射による拡散の促進効果が顕著に現れない可能性も想定する必要がある。

金属材料では、格子間原子の熱平衡濃度は空孔の熱平衡濃度に比べて数桁小さく、空孔のみが熱平衡状態で存在している。一方、セラミックスの欠陥の熱平衡濃度に関する情報は少ないが一般に金属に比べて欠陥の熱平衡濃度は低いことが知られており、融点直下における空孔濃度は面心立方金属では  $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 、体心立方金属では  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  であるのに対し、 $ZrO_2$  と同様の螢石型構造のイオン結晶である  $CaF_2$  及び  $UO_2$  の融点直下におけるフレンケル欠陥（陽イオンの空孔と格子間イオン）濃度はそれぞれ  $3.7 \times 10^{-11}$  及び  $1.9 \times 10^{-8}$  と計算されている<sup>55)</sup>。したがって、 $ZrO_2$  についても非照射状態での欠陥の熱平衡濃度は金属のそれに比べて数桁小さいことが予想される。このように、照射により欠陥を導入した TZP を超塑性温度で変形させる場合、非照射状態での欠陥濃度が小さいため、融点の半分程度の温度であっても照射促進拡散の効果により変形の活性化エネルギーに影響が出るものと期待される。

以上をまとめると、中性子照射した TZP を超塑性変形させる場合、変形の活性化エネルギーだけに着目すれば、非照射状態に比べて照射により導入された欠陥の寄与分だけ変形の活性化エネルギーが低下し、特に低温で超塑性変形のひずみ速度が向上する効果が期待される。一方、照射によって正方晶から立方晶への相変化や結晶粒成長が生じる可能性があることなどから、粒界すべりの変形抵抗が大きくなり超塑性変形が発現しにくくなることも想定される。超塑性変形にはこれらが複雑に関与していると考えられるので、現時点では単に活性化エネルギーの観点だけから超塑性変形が発現しやすくなると判断すること

はできず、今後、照射による粒界構造の変化なども考慮して研究を進めていく必要がある。

### 3.3.2 照射試験条件

以下では、超塑性セラミックスへの中性子照射試験の第1段階として、適切と考えられる中性子照射量及び照射温度を検討する。

#### (1) 中性子照射量

これまでの安定化  $ZrO_2$  等への照射研究の知見を検討し、照射による欠陥の導入の観点から TZP の超塑性変形挙動への照射効果を調べるために適切と考えられる中性子照射量を検討する。なお、前節の記載と重複するが、検討に用いたこれまでの照射研究の知見を以下に再掲する。

①3Y-TZP へ室温で高速中性子を  $2.4 \times 10^{17} \text{n/cm}^2$  照射した場合、電気伝導度が約 30% 低下し、その際には結晶の相変化は生じていない<sup>40)</sup>。安定化  $ZrO_2$  は酸素イオンによってイオン導電性を示すため、この電気伝導度の低下は照射により導入された点欠陥により酸素イオンの導電性が低下したためと推定される。

②6mol% $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  を高速中性子(>0.1MeV)で照射した場合、875K の照射温度で  $3.5 \times 10^{21} \text{n/cm}^2$  の照射量で約 2% のポイドスエリングが生じている<sup>39)</sup>。

これらの事例から、安定化  $ZrO_2$  に高速中性子を照射した場合、 $10^{17} \text{n/cm}^2$  以上の照射量で点欠陥を導入することができるが、①の事例は主に O イオンのはじき出しに起因するものと考えられるので、この程度の少ない照射量では Zr イオンのはじき出しの効果が現れにくいと推測される。一方、②の事例からは、この程度の照射量ではスエリングの効果も考慮する必要が生じてくるので、照射量が多すぎると超塑性変形に与える点欠陥導入の影響を調べるのが困難になることがわかる。 $ZrO_2$  に対するスエリングの照射量依存性については研究例が少なく明確になっていないが、照射効果が体系的に調べられている  $Al_2O_3$  では、スエリング量は  $10^{21} \text{n/cm}^2$  以上の中性子照射量で急激に増加することが知られている<sup>34)</sup>。また、 $ZrO_2$  は  $Al_2O_3$  より耐スエリング性に優れているので、これ以下の照射量ではスエリングの影響は顕著には現れないものと考えられる。

したがって、超塑性変形に与える点欠陥導入の影響を調べるには、照射量は  $10^{21} \text{n/cm}^2$  以下が適していると考えられる。ただし、照射後に約 1350℃以上の高温で超塑性変形試験を実施するため、欠陥の回復の可能性も想定すると、これまで超塑性現象への照射に関する研究の実績がないことから初めての照射試験としては  $10^{21} \text{n/cm}^2$  以下の範囲でなるべく多い照射量が望ましいと考えた。日本原子力研究所大洗研究所の材料試験炉 (JMTR) において燃料領域の照射孔を用いれば、 $5 \times 10^{20} \text{n/cm}^2$  (>1MeV) の照射量が 1 サイクルの照射で達成可能である<sup>56),57)</sup>。

なお、 $Al_2O_3$ 、 $MgAl_2O_4$  及び  $MgO$  の 3 種類の酸化物セラミックスに室温でイオン照射し

た場合、100dpa(dpa: displacement per atom)までは非晶質化しないことが報告されている<sup>37)</sup>。TZP への中性子照射においても、はじき出し損傷量を計算することができればこれらの結果との比較が可能であるが、セラミックスにおけるはじき出し損傷量はその構成元素や結晶構造、照射する放射線の種類などに複雑に関係しているため、評価は容易ではない。そこで、まず評価の第1段階として、はじき出し損傷量の大ききかな値を下記の単色エネルギー $E$ の高速中性子に対する評価式<sup>58)</sup>を用いて見積もった。

$$\bar{\nu} \cong \frac{1}{A} \left( \frac{E}{E_d} \right) \quad \cdots(3.4)$$

$$C_d = t\phi\sigma_p\bar{\nu} \cong t\phi\sigma_s \frac{1}{A} \left( \frac{E}{E_d} \right) \quad \cdots(3.5)$$

ここで、 $\bar{\nu}$  : 平均はじき出し損傷量、 $A$  : ターゲットの原子の質量数、 $E_d$  : はじき出しのしきいエネルギー、 $C_d$  : はじき出し数、 $t$  : 照射時間、 $\phi$  : 高速中性子束、 $\sigma_p$  : 一次はじき出しの断面積、 $\sigma_s$  : 弾性散乱断面積である。平均はじき出し損傷量 $\bar{\nu}$ は、一つの1次はじき出し原子 (PKA: Primary Knock-on Atom) によってはじき出される原子の数の平均値を示すものである。また、はじき出し数 $C_d$ は、この期間の照射によって生じるターゲット原子あたりのはじき出し数(dpa)である。以上の式を用いて、TZP の構成元素である Zr 及び O について、それぞれ $\bar{\nu}$ 及び $C_d$ を計算した。計算にあたっては、 $E=1\text{MeV}$ 、 $t\phi=5\times 10^{20}(\text{n/cm}^2)$ とした。ZrO<sub>2</sub>の構成原子のはじき出しのしきいエネルギーについてはあまりよく調べられていないため、UO<sub>2</sub>における U 及び O 原子のはじき出しエネルギー<sup>59)</sup>を基に Zr 及び O についてそれぞれ 40eV 及び 20eV を仮定した。計算結果を計算条件と共に Table 3.3 に示す。Zr 原子及び O 原子のはじき出し数は、両者の質量数及びしきいエネルギーの違いによって差異が生じ、それぞれ約 1.1dpa 及び約 6.6dpa となった。以上は大まかな評価ではあるが、前述の非晶質化が生じない 100dpa に比較してもかなり小さいことから、TZP の中性子照射試験において、 $5\times 10^{20}\text{n/cm}^2$ 程度の照射量では非晶質化の影響は小さいと考えられる。なお、はじき出し損傷量については、今後の研究の進展に伴いより詳細な評価が必要である。

## (2)照射温度

前述したように ZrO<sub>2</sub>の融点は約 2700°Cであり、TZP で超塑性変形が生じるのは約 1350°C以上である。中性子照射による超塑性変形への影響を調べるにあたり、照射後に約 1350°C以上で高温変形させるので、中性子照射温度は融点の半分より十分低ければ、照射によって導入した陽イオン (Zr<sup>4+</sup>) 位置の欠陥が照射期間中の再結合によって消滅してしまう効果は小さいと考えられる。また、ZrO<sub>2</sub>については陽イオン (Zr<sup>4+</sup>) の拡散が遅いことが知られており、1200°Cにおいて 1 μm 拡散するのに約  $3\times 10^3$  時間要するとの計算例

もある<sup>60)</sup>。このように、 $ZrO_2$  中の  $Zr^{4+}$  の拡散係数は小さく、数百℃程度の照射温度であれば照射温度依存性は小さいと推定される。このようなセラミックスへの照射によって導入された欠陥の結合・回復に対する照射温度依存性は興味深いところであり、詳細は今後の研究の進展に伴い明らかにしていく必要がある。また、TZP は超塑性変形温度近傍では結晶成長する可能性があるが、数百℃程度のような  $ZrO_2$  の融点に比べて十分低い温度では結晶成長は少ないと考えられる。したがって、目標とする照射温度を数百℃程度のオーダーであればよいとした。上述の JMTR の燃料領域の照射孔では温度制御をしないバスケット照射において試料の照射温度は 600℃程度のオーダーであると見積もられている<sup>57)</sup>。

なお、前述の②の事例で 2% のポイドスエリングが生じたのは 875K (約 600℃) であるが、上述の照射量  $5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$  はこの事例よりも約 1 桁少ないので、この程度の照射量なら 600℃程度の照射でもスエリングの影響は小さいと考えられる。

### (3) 照射条件の提案

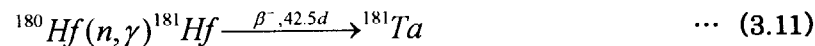
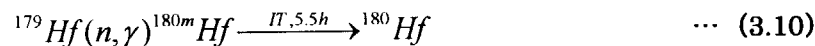
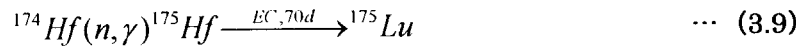
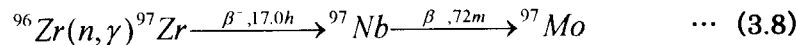
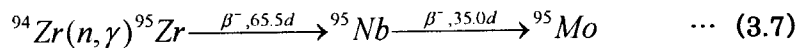
以上、(1) 及び (2) により、超塑性セラミックスへの中性子照射試験の第 1 段階として JMTR の燃料領域の照射孔を用いたバスケット照射を考え、高速中性子照射量を  $5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2 (>1\text{MeV})$ 、試料の照射温度を 600℃程度とした。なお、これらの条件の選定にあたってはバスケットの設計条件<sup>57)</sup>を考慮に入れており、現在、平成 12 年度の照射試験を目指して準備を進めている。

### 3.3.3 放射化量

放射化量の評価は今後の超塑性セラミックスの原子力分野への展開を視野に入れた場合に重要な項目の一つであり、ここでは中性子照射による 3Y-TZP の放射化量について述べる。低放射化材料については、例えば核融合炉の構造材への要求事項の一つとしても重要とされており、今後の原子力分野への応用の観点から材料の低放射化は重要な項目の一つである<sup>61)</sup>。

3Y-TZP の構成元素は、Zr, O 及び Y であるが、今回の評価では中性子照射による大まかな放射化量及びその減衰挙動を調べることを主目的とし、構成元素のうち放射化量の多い Zr 及び Y を検討対象とした。また、天然のジルコニウム鉱物中にはハフニウム(Hf)が不純物として少量含まれているため、3Y-TZP 試料についても Hf を考慮することとした。検討対象とした元素のうち、Y には天然の同位体は存在しないが、Zr と Hf については天然の同位体が存在する。放射化量の評価には、これらの核種の存在比と各々の核種と中性子との反応を考慮する必要がある。Table 3.4<sup>62)63)</sup>に放射化の計算に用いた核データの値を示す。なお、今回は評価の第 1 段階として、まず放射化量の概算値を見積もることとして熱中性子吸収断面積を用いた。以下に、放射化の検討にあたり着目した反応を示す。





ここで、生成核種の崩壊の半減期が十分短いと考えられるものは放射化の評価から除外することとし、今回の評価では (3.6)、(3.8)、(3.10) の反応を除外して、(3.7)、(3.9)、

(3.11) の反応を考慮することとした。今回対象とした 3Y-TZP 試料中には、Hf が重量比で 1.7% 含まれているので、試料中の各成分の重量比は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  : 5.15%、Hf : 1.7%、 $\text{ZrO}_2$  : 93.15% である。この重量比と核種の天然の存在比より試料中に含まれる  $^{94}\text{Zr}$ 、 $^{174}\text{Hf}$ 、 $^{180}\text{Hf}$  の原子数を求め、生成する  $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{175}\text{Hf}$ 、 $^{181}\text{Hf}$  からの放射エネルギーを計算した。なお、(3.7) の反応による放射能は、 $^{95}\text{Zr}$  と  $^{95}\text{Nb}$  による過渡平衡が成立する。3Y-TZP 試料 1 g を熱中性子束  $1 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2\text{s}$  で照射した場合について、照射時間を変数とした計算結果を Figs. 3.2-3.5 に示す。その結果、照射直後の放射能は照射時間が 30 日（照射量では約  $3 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ ）の場合およそ  $10^{10} \text{ Bq/g}$ （約  $0.3 \text{ Ci/g}$ ）のオーダーであり、また、約 1 年間冷却すれば放射エネルギーは約 1/100 に減少することがわかった。

なお、酸素原子の同位体である  $^{17}\text{O}$ （天然の存在比=0.038%）からは (n,  $\alpha$ ) 反応（熱中性子に対する反応断面積= $0.235 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ ）により  $^{14}\text{C}$  が生成するが  $^{64}\text{Ni}$ 、 $^{14}\text{C}$  の生成量あまり多くないことと  $^{14}\text{C}$  の半減期が 5730 年と非常に長いことから、生成する放射エネルギーは少ないと考えられる。上記の条件で 30 日間照射した場合を計算すると、生成した  $^{14}\text{C}$  による照射直後の放射エネルギーは  $10^3 \text{ Bq/g}$  のオーダーと少ないが、放射エネルギーの減衰がほとんど期待できないので  $\text{ZrO}_2$  を構造用部材などへ大量に適用する際には注意が必要である。

Table 3.1 Typical material properties of 3Y-TZP <sup>27)28)</sup>.

Density (g/cm <sup>3</sup> )	6.05
Bending strength (MPa) (room temperature)	900~1500
Young's modulus (MPa) (room temperature)	$2.1 \times 10^5$
Poisson's ratio	0.31
Fracture toughness (MNm <sup>-3/2</sup> ) (room temperature)	8~12
Rockwell hardness (HRA)	92
Thermal expansion coefficient ( /°C) (20~ 400°C) (20~1000°C)	$9.6 \times 10^{-6}$ $10.4 \times 10^{-6}$
Thermal conductivity (W/mK) (room temperature) (600°C)	3.3 2.9
Specific heat (J/g°C) (room temperature)	0.46 (0.11 cal/g°C)

Table 3.2 Experimental results of irradiation effects on stabilized  $ZrO_2$  <sup>38)-44)</sup>.

Composition	Source	Irradiation Condition	Result
6mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Fast Neutron (>0.1MeV)	3.5 × 10 <sup>21</sup> n/cm <sup>2</sup> Irradiation Temperature: 650, 875, 1025K	Temperature / Swelling 650K / ~0.5 vol% 875K / ~2.0 vol% (void swelling) 1025K / near zero ( 875K ≅ 0.3T <sub>m</sub> , T <sub>m</sub> : absolute melting temperature )
3mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (3Y-TZP)	Fast Neutron	2.4 × 10 <sup>17</sup> n/cm <sup>2</sup> Irradiation Temperature: Room Temperature	Conductivity: 30% decreased
ZrO <sub>2</sub> -13wt%CaO-17wt%UO <sub>2</sub>	Fission	about 10 <sup>21</sup> fissions/cm <sup>3</sup>	Thickness and Density: essentially unchanged Cubic ZrO <sub>2</sub> phase: retained Tetragonal ZrO <sub>2</sub> phase: changed Orthorhombic CaZrO <sub>3</sub> phase: became amorphous
8mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	I ion (80MeV)	5 × 10 <sup>15</sup> ions/cm <sup>2</sup>	Tetragonal ZrO <sub>2</sub> phase was not observed after irradiation. (by Raman Spectrum)
10mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Xe ion (60keV)	~1.8 × 10 <sup>16</sup> ions/cm <sup>2</sup> Irradiation Temperature: 300~1473K	Defects were recovered by annealing. (480°C, 5 minutes)
23PuO <sub>2</sub> -17SZR-56Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4MgO (wt%) (SZR: 11mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> )	Fission	28 % FIMA (Fission per Initial Metallic Atom)	Defect clusters and Bubbles: formed Amorphization: did not occur Swelling: ~4 vol% (with increase in fluence and temperature)
			Grain growth: 2 μm → 6 μm (average grain size)

Table 3.3 Analytical conditions and results for irradiation damage of ZrO<sub>2</sub>.

(a) Analytical conditions : E=1MeV、 $t\phi = 5 \times 10^{20} (/cm^2)$

	A (Mass number)	$\sigma_s (10^{-28}m^2)$	E <sub>d</sub> (eV)
Zr	91	8.0	40
O	16	4.2	20

(b) Analytical results

	$\bar{v}$	C <sub>d</sub> (dpa)
Zr	275	1.1
O	3125	6.6

Table 3.4 Nuclear data of Y, Zr and Hf for analysis of activation <sup>62)63)</sup>.

Atomic number	Nuclide	Isotopic abundance (%)	Mass (a.m.u.)	Thermal neutron(*) capture cross section (10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup> )
39	<sup>89</sup> Y	100	88.91	1.277
40	<sup>90</sup> Zr	51.45	89.90	11.12E-3
	<sup>91</sup> Zr	11.22	90.91	1.247
	<sup>92</sup> Zr	17.15	91.91	229.2E-3
	<sup>94</sup> Zr	17.38	93.91	49.81E-3
	<sup>96</sup> Zr	2.80	95.91	22.80E-3
72	<sup>174</sup> Hf	0.162	173.94	561.5
	<sup>176</sup> Hf	5.206	175.94	23.48
	<sup>177</sup> Hf	18.606	176.94	373.5
	<sup>178</sup> Hf	27.297	177.94	84.03
	<sup>179</sup> Hf	13.629	178.95	42.79
	<sup>180</sup> Hf	35.100	179.95	13.00

(\*)E=0.0253eV

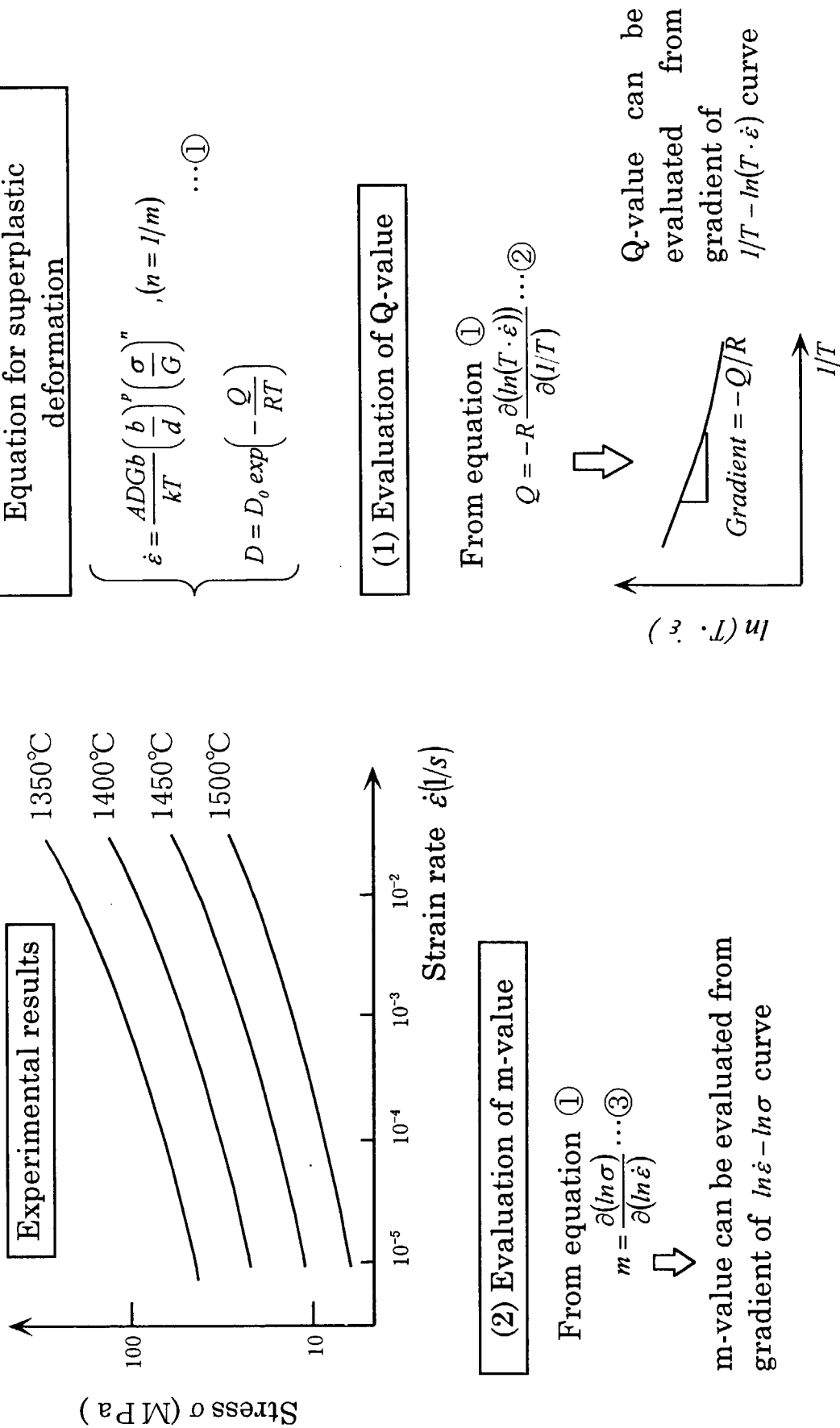


Fig.3.1 Schematic illustration of evaluation of Q and m values from experimental results.

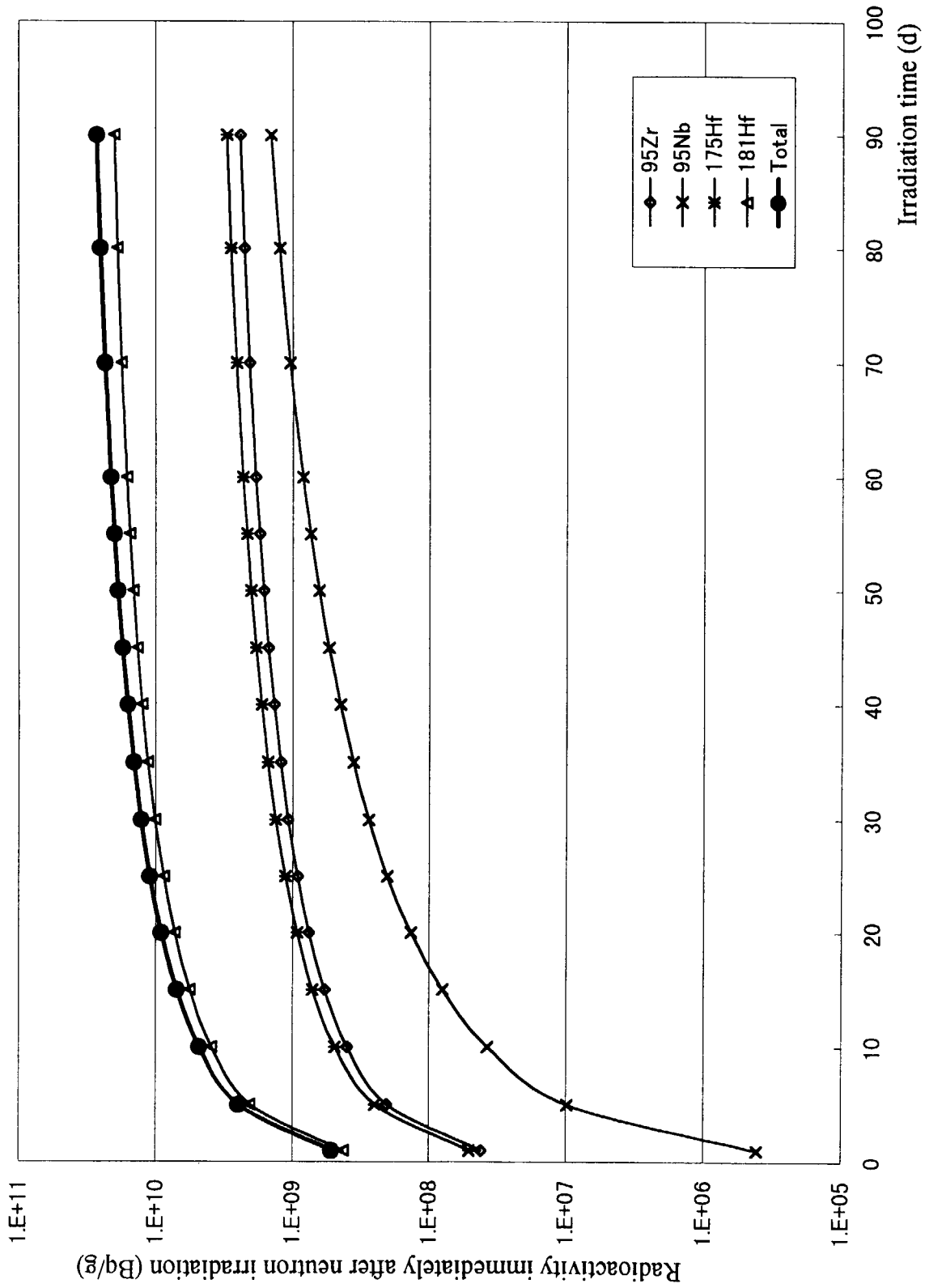


Fig. 3.2 Analytical results of radioactivity immediately after neutron irradiation for 3Y-TZP as a function of irradiation time (neutron flux =  $1 \times 10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>s).

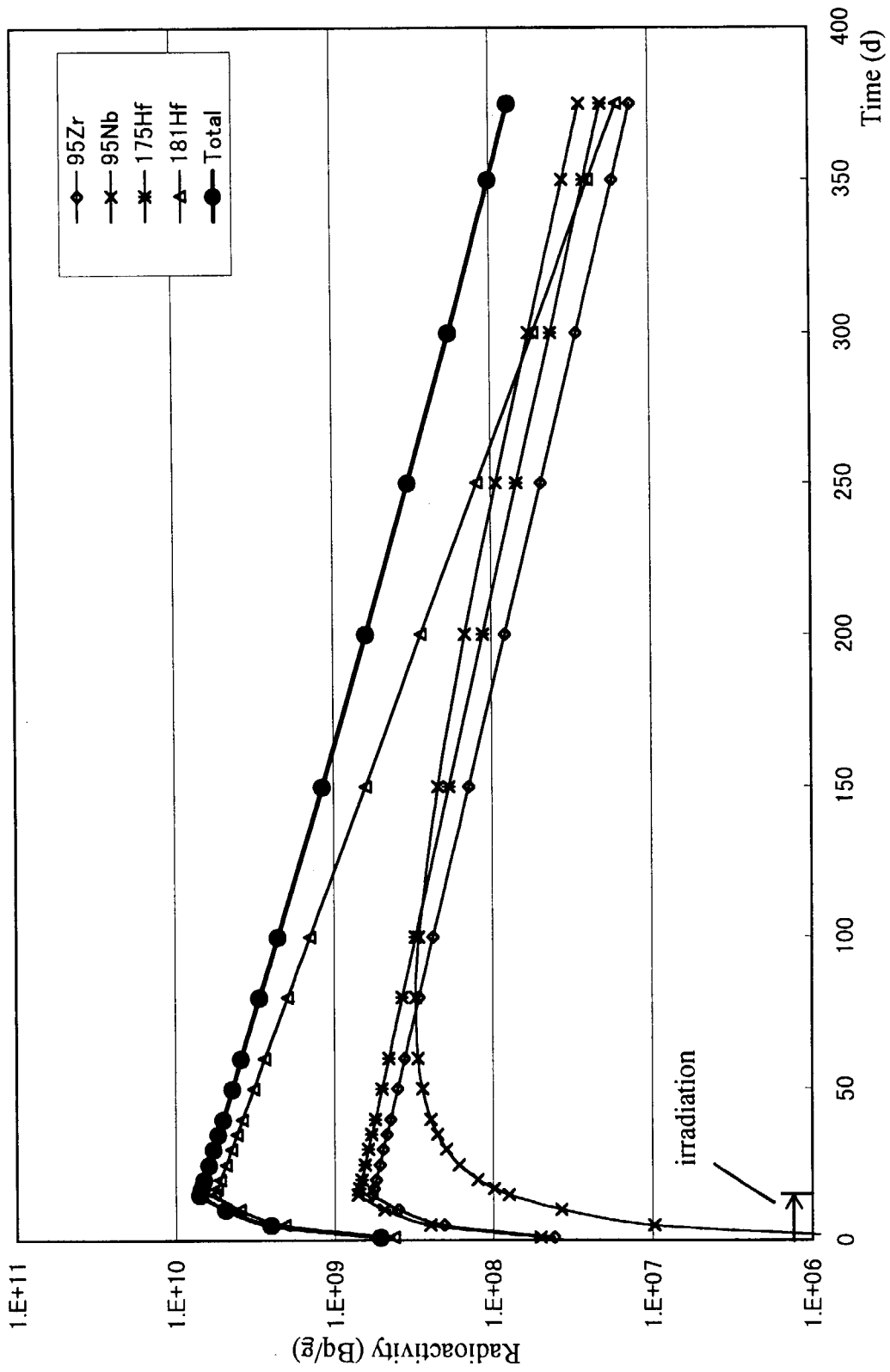


Fig. 3.3 Analytical results of decay of radioactivity for irradiated 3Y-TZP (irradiation time = 15 days).

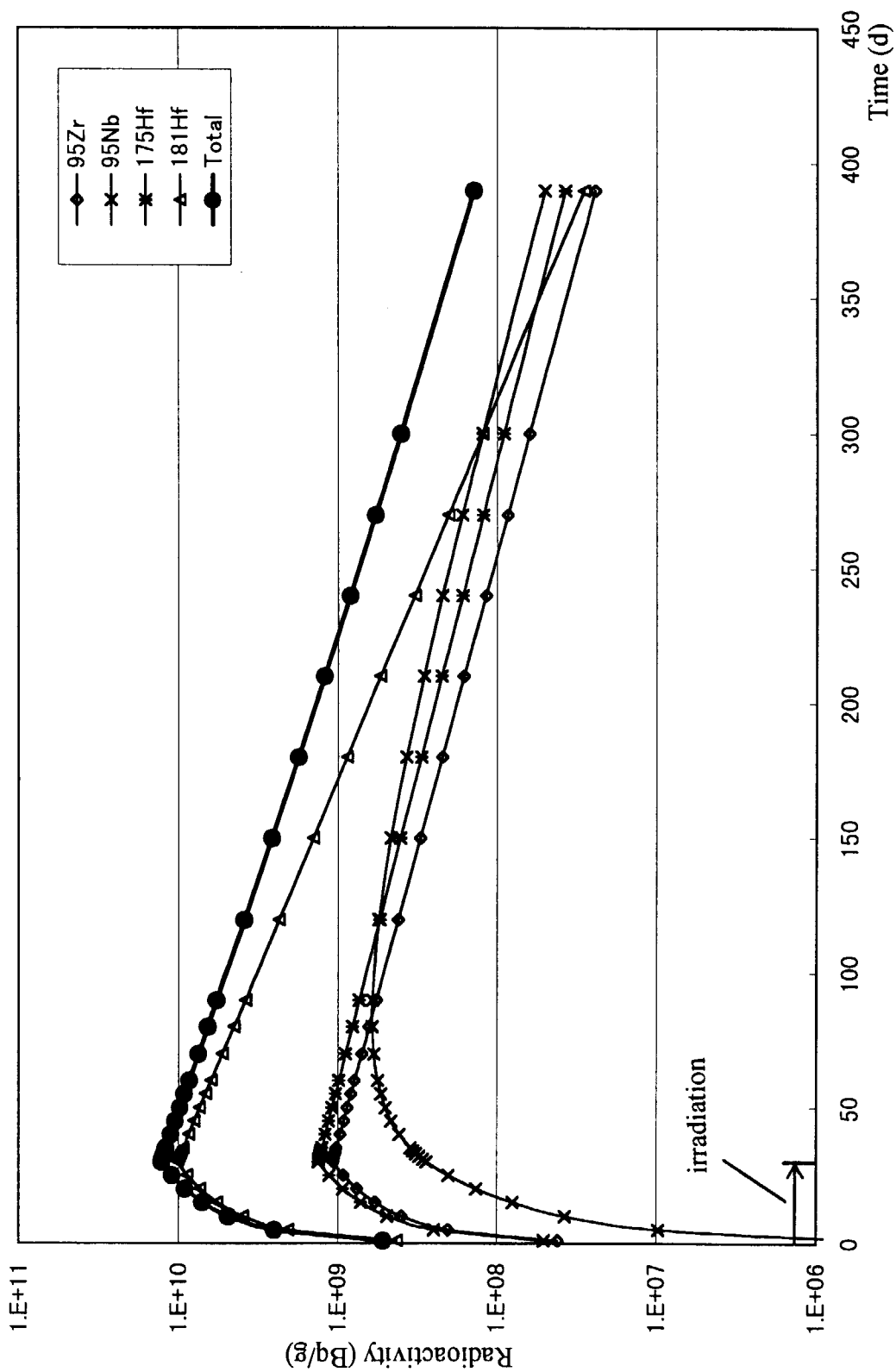


Fig. 3.4 Analytical results of decay of radioactivity for irradiated 3Y-TZP (irradiation time = 30 days).



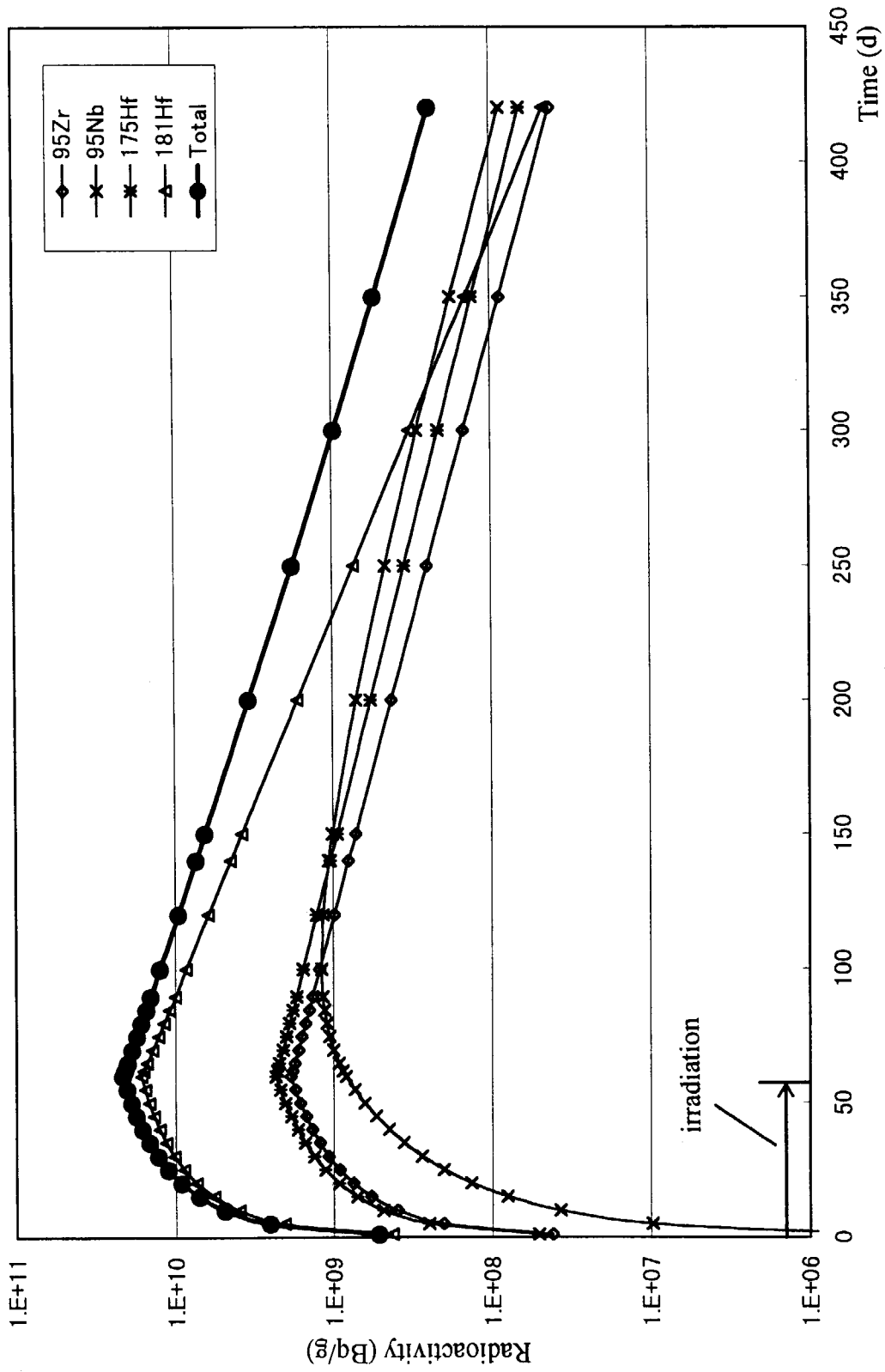


Fig. 3.5 Analytical results of decay of radioactivity for irradiated 3Y-TZP (irradiation time = 60 days).

#### 4. まとめ

HTTR を用いた高温工学に関する先端的基礎研究の一環として提案されている超塑性セラミックス材料に関する高温照射試験研究について、その効率的な実施に資することを目的とし、代表的な超塑性セラミックス材料である正方晶の安定化ジルコニア (TZP) への中性子照射試験について検討した。

本稿ではまず、TZP の超塑性変形機構の特徴について述べた。また、一般の安定化ジルコニア ( $ZrO_2$ ) の材料特性及びこれまでの照射研究の知見について述べた。

次に、これらに基づき、TZP の超塑性変形特性へ与える照射効果について検討し、以下の結果を得た。

(1) 照射による欠陥の導入により自己拡散が促進され、非照射状態に比べて変形の活性化エネルギーが低下し、特に低温で超塑性変形のひずみ速度が向上する効果が期待されることを指摘した。また、その際、照射による結晶の相変化や結晶粒成長、粒界構造の変化などを考慮すべきことを述べた。

(2) 照射中の欠陥の再結合や結晶成長の可能性を考慮して、JMTR を用いた予備照射試験の第1段階として適切と考えられる中性子照射条件を検討した。検討にあたっては、JMTR のバスケット照射の設計を考慮した。その結果、高速中性子照射量  $5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2 (>1\text{MeV})$  程度、照射温度  $600^\circ\text{C}$  程度を選定した。

(3) 中性子照射による TZP の放射化量について、 $3 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$  程度の熱中性子照射直後の放射化量は約  $10^{10} \text{ Bq/g}$  (約  $0.3\text{Ci/g}$ ) のオーダーであり、約1年間の冷却で放射エネルギーは約1/100に減少することを示した。

本稿では、主に照射促進拡散の観点から照射が超塑性変形の活性化エネルギーに与える影響について考察したが、超塑性セラミックスへの照射効果については世界でも研究例が見あらず、現時点でその詳細を論じるのは困難である。詳細については、今後の研究により明らかにしていく予定である。なお、平成12年度にはJMTRで超塑性材料の照射試験を実施する計画であり、準備を進めている最中である。

#### 謝 辞

本稿をまとめるにあたり、貴重なご助言をいただきましたエネルギーシステム研究部の斎藤保氏に深く感謝いたします。また、JMTRでの照射条件について議論していただきました材料試験炉部の板橋行夫課長代理をはじめとする照射第1課の諸氏及び石井忠彦氏、佐川勉氏をはじめとする同部計画課の諸氏に感謝いたします。さらに、激励と助言をいただきました大洗研究所の田中利幸所長、高温工学試験研究炉開発部の馬場治部長、同部HTTR技術開発室の國富一彦室長、菊地孝行氏、核熱利用研究部の宮本喜晟部長、塩沢周策次長に感謝いたします。

超塑性セラミックス材料に関する高温照射試験研究は高温工学に関する先端的基礎研究の一環として計画されており、その計画策定にあたっては、東海大学の石野葉教授及び茨城大学の奥達雄教授をはじめとする HTTR 利用研究委員会及び日本原子力学会の「セラミックス系新素材の高温照射試験計画」特別専門委員会の各位にご尽力をいただきました。関係各位に深く感謝いたします。

### 参考文献

- 1)日本原子力研究所：“高温工学試験研究の現状 1998 年” (1999).
- 2)柴田大受：JAERI-Review 95-005，“HTTR による高温高性能半導体の製造の有用性についての検討” (1995).
- 3)石野葉他：JAERI-Review 99-019，“セラミックス新素材の高温照射試験計画に関する調査” (1999).
- 4)文献 3)，本橋嘉信執筆分，215.
- 5)若井史博：鉄と鋼，75，389 (1989).
- 6)本橋嘉信：新素材，No.6，33(1993).
- 7)若井史博：粉体及び粉末冶金，38，643 (1991).
- 8)Y. Maehara and T. G. Langdon：J. Mater. Sci. 25，2275 (1990).
- 9)小林勝，宮川松男：鉄と鋼，72，2001(1986).
- 10)松木賢司，本橋嘉信，前原泰裕，西原公：塑性と加工（日本塑性加工学会誌），37，No.420，33(1996).
- 11)F. Wakai: Proc. of Symp. on Int. Joint Project Ceramics Superplasticity, Tokyo, 1(1999).
- 12)W. Rogger Cannon and Terence G. Langdon: J. Mater. Sci., 18，1(1983).
- 13)丸山公一，中島英治：“高温強度の材料科学 クリープ理論と実用材料への適用”，内田老鶴圃，東京，15(1997).
- 14)松澤剛雄，高橋清監修：“ニューマテリアルハンドブック”，昭晃堂，東京，685(1993).
- 15)佐久間健人：まてりあ，37，760(1998).
- 16)若井史博：セラミックス，30，584(1995).
- 17)Y. Motohashi, T. Sekigami, T. Sakuma and M. Ohmori: Proc. of Int. Conf. on Superplasticity in Adv. Mater., Osaka, 221(1991).
- 18)T. Sakuma: Mater. Sci. Forum, 294-296，59(1999).
- 19)佐久間健人：セラミックス，30，590(1995).
- 20)K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma: Acta Metall. Mater., 43，1235 (1995).
- 21) Y. Motohashi, T. Sakuma and C. C. Chou: Proc. of Int. Conf. on Thermomechanical

- Processing of Steels & Other Materials, 1999(1997).
- 22) Y. Motohashi, K. Jyumonji and T. Sakuma: Mater. Sci. Forum, 170-172, 427(1994).
- 23) 本橋嘉信, 渡辺孝二: 機論A編, 58, 1438(1992).
- 24) 安藤健, 大石行理: 原子力誌, 23, 891(1981).
- 25) 大石行理: セラミックス, 31, 889(1996).
- 26) 堂山昌男, 山本良一編, 水田進, 河本邦仁: "材料テクノロジー13 セラミック材料", 東京大学出版会, 東京, 22(1986).
- 27) 日本セラミックス協会編: "セラミック工学ハンドブック", 技報堂出版株式会社, 東京, 2006(1989).
- 28) ファインセラミックス事典編集委員会編: "ファインセラミックス事典", 技報堂出版株式会社, 東京, 207(1987).
- 29) 文献 26), 98.
- 30) 辻利秀: 熱測定, 17, 41(1990).
- 31) 小菅皓二: "不定比化合物の化学", 培風館, 東京, 191(1985).
- 32) 日浦寛雄他: 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).
- 33) 日本材料科学会編: "先端材料シリーズ 照射効果と材料", 裳華房, 東京, 91(1994).
- 34) 福谷耕司, 寺澤倫孝, 小沢国夫: 原子力誌, 30, 657(1988).
- 35) H. M. Naguib and Roger Kelly: Radiat. Effects, 25, 1(1975).
- 36) Linn W. Hobbs: J. Non-Crystal. Solids, 182, 27(1995).
- 37) S. J. Jinkle and L. L. Snead: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B, 116, 92(1996).
- 38) 大道敏彦: JAERI-Review 96-008, "岩石燃料のスエリングの検討" (1996).
- 39) F. W. Clinard, JR., D. L. Rohr and W. A. Ranken: J. Am. Ceram. Soc., 60, 287(1977).
- 40) H. Ohno, T. Nagasaki, Y. Katano, J. Tateno and H. Katsuta: J. Nucl. Mater., 155-157, 372(1988).
- 41) R. M. Berman, M. L. Bleiberg and W. Yeniscavich, J. Nucl. Mater., 2, 129 (1960).
- 42) 福田幸朔, 鹿志村悟, 白鳥徹雄, 大道敏彦, 室村忠純: 日本原子力学会 1997 秋の大会 予稿集 K22, 835(1997).
- 43) N. Sasajima, T. Matsui, K. Hojou, S. Furuno, H. Otsu, K. Izui and T. Muromura: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B, 141, 487(1998).
- 44) K. Yanagisawa, T. Yamashita, H. Kanazawa, H. Amano and T. Muromura: J. Nucl. Sci. Technol., 36, 1153(1999).
- 45) P. Barberis, T. Merle-Mejean, P. Quintard: J. Nucl. Mater., 246, 232(1997).
- 46) 岩本信也, 梅咲則正, 遠藤茂樹: 窯業協会誌, 93, 281(1985).
- 47) H. Akie, T. Muromura, H. Takano and S. Matuura, Nucl. Technol., 107, 182(1994).
- 48) 高野英機, 室村忠純: 原子力工業, 42, No.3, 60(1996).

- 49)文献 33), 136.
- 50)文献 33), 139.
- 51)高橋平七郎, 竹山太郎: 原子力誌, 27, 507(1985).
- 52)文献 33), 126.
- 53)石野榮: ”照射損傷”, 東京大学出版会, 東京, 12(1979).
- 54)文献 53), 159.
- 55)幾原雄一編著: ”セラミック材料の物理 結晶と界面”, 日刊工業新聞社, 東京, 38(1999).
- 56)日本原子力研究所 大洗研究所 材料試験炉部: ”JMTR 照射ハンドブック” (1994).
- 57)日本原子力研究所 大洗研究所 材料試験炉部 照射第1課: 私信.
- 58)文献 53), 47.
- 59)J. Soullard: J. Nucl. Mater., 135, 190(1985).
- 60)吉村昌弘: ”ジルコニアセラミックス 11” 内田老鶴圃, 東京, 1(1991).
- 61)原子炉材料研究委員会構造材料研究開発推進専門部会: JAERI-Review 99-014, ”核融合原型炉構造材料開発に関する検討” (1999).
- 62)長倉三郎他編集: ”岩波理化学辞典第5版”, 岩波書店, 東京, 1532(1998).
- 63)K. Shibata and T. Narita (Eds.): JAERI-Data/Code 98-006, ”Descriptive Data of JENDL-3.2” (1998).
- 64)天道芳彦、五十嵐信一: 原子力工業, 28, No.5, 20(1982).

This is a blank page.

# 国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
上率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10<sup>-19</sup> J

1 u = 1.66054 × 10<sup>-27</sup> kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バー	b
バル	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10<sup>-10</sup> m

1 b = 100 fm = 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>

1 bar = 0.1 MPa = 10<sup>5</sup> Pa

1 Gal = 1 cm/s<sup>2</sup> = 10<sup>-2</sup> m/s<sup>2</sup>

1 Ci = 3.7 × 10<sup>10</sup> Bq

1 R = 2.58 × 10<sup>-4</sup> C/kg

1 rad = 1 cGy = 10<sup>-2</sup> Gy

1 rem = 1 cSv = 10<sup>-2</sup> Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値は CODATA の1986年推奨値による。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」 mmHg を表2のカテゴリーに入れている。

## 換算表

力	N (=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (N·s/m<sup>2</sup>) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))

動粘度 1 m<sup>2</sup>/s = 10<sup>4</sup> St (ストークス) (cm<sup>2</sup>/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg (Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>
	6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1

- 1 cal = 4.18605 J (計量法)  
 = 4.184 J (熱化学)  
 = 4.1855 J (15 °C)  
 = 4.1868 J (国際蒸気表)
- 仕事率 1 PS (仏馬力)  
 = 75 kgf·m/s  
 = 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

