

ゾルゲル法を用いたCERMET燃料・  
固化体製造に関する研究  
(公募型研究に関する共同研究報告書)

2003年5月

九州大学  
核燃料サイクル開発機構

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

電話: 029-282-1122 (代表)  
ファックス: 029-282-7980  
電子メール: jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184, Japan

© 九州大学 核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2003

## ゾルゲル法を用いた CERMET 燃料・固化体製造に関する研究

(公募型研究に関する共同研究報告書)

出光 一哉\* 稲垣八穂広\* 有馬 立身\*

### 要 旨

ゾルゲル法を用いた CERMET 燃料・固化体製造に関して、ジルコニウム酸化物粒子の製造条件の決定およびジルコニウム酸化物と金属の共存性という観点から研究を行った。製造条件に関しては、内部ゲル化法の出発溶液、滴下方法について、また乾燥、仮焼について適当な条件を見いだすことにより、 $Zr_{0.85-x}Y_{0.1}Er_{0.05}Ce_xO_2$  の酸化物粒子を  $x=0.0 \sim 0.2$  の範囲で作成することが可能となった。焼結条件に関しては更に最適化する必要がある。ジルコニウム酸化物と金属との反応に関しては、YSZ (安定化ジルコニア) -Zr、YSZ-Zry4 および YSZ-Si の組み合わせで、800°C~1150°C、最長 112 日間の条件で等温加熱試験を実施した。YSZ-Zr では、1000°C以上で Zr に反応層および YSZ に組織変化が現れ始めた。YSZ-Zry4 では、1000°Cの長時間加熱により YSZ に組織変化が現れ、それ以上の温度では、Zry4 に反応層も形成された。YSZ-Si においては、1000°C以下では、共存性は保たれた。それ以上の温度では、YSZ と Si が反応を起こし、YSZ 側に反応層が形成された。

---

本報告書は、九州大学が核燃料サイクル開発機構との共同研究契約により実施した研究成果に関するものである。

#### 機構担当課室

東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 プルトニウム燃料開発グループ

\* 九州大学

Research of Zirconia-based Oxide Spheres for CERMET Fuel:  
Production through Internal Gelation Process  
and the Compatibility with Zr, Zircaloy-4 and Si

(Document of Collaborative Study :  
JNC Cooperative Research Scheme on the Nuclear Fuel Cycle)

IDEIMITSU Kazuya\* INAGAKI Yaohiro\* ARIMA Tatsumi\*

Abstract

Optimizing of sol-gel processes was carried out for manufacturing of zirconium based oxide spheres used in CERMET fuels. In addition, compatibility of CERMET fuels was studied. The  $Zr_{0.85-x}Y_{0.1}Er_{0.05}Ce_xO_2$  ( $x=0.0\sim0.2$ ) oxide spheres were made by preparation of suitable starting materials and the dropping method for an internal gelation process, and through suitable drying, calcination and sintering processes. However, further studies were needed for optimizing the sintering condition. About the reaction of YSZ (yttria-stabilized zirconia) with Zr, Zry4 and Si, isothermal heating tests have been done at the temperature range from 800°C to 1150°C for a maximum of 112 days. Some reactions between YSZ and Zr were observed at temperatures  $\geq 1000^\circ\text{C}$ , which means the formation of a metallic reaction layer at the interface between them and the occurrence of metallic phases inside the YSZ. Similar results were observed for the YSZ-Zry4 (cladding) system. The YSZ and Si were compatible below the temperature of 1000°C. However, above the temperatures, Si attacked YSZ so that the reaction layers formed on the YSZ side.

---

This work was performed by Kyushu University under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison:

Plutonium Fuel Technology Group Advanced Fuel Recycle Technology Group Tokai Works

\* KYUSHU UNIVERSITY

## 目 次

1 序論	1
1. 1 イナートマトリックス燃料	1
1. 2 サーメット燃料	1
1. 3 内部ゲル化法による粒子燃料の製造	3
1. 4 サーメット燃料の共存性	4
1. 5 本論文の構成	5
2 実験方法	6
2. 1 内部ゲル化法による酸化物粒子の製造	6
2. 1. 1 出発溶液	6
2. 1. 2 滴下・洗浄および乾燥方法	6
2. 1. 3 仮焼および焼結法	7
2. 2 サーメット共存性試験	7
2. 2. 1 試料	7
2. 2. 2 等温加熱試験	8
2. 3 分析方法	8
2. 3. 1 密度測定	8
2. 3. 2 热分析	8
2. 3. 3 X線回折法	9
2. 3. 4 試料観察	9
3 結果および考察	10
3. 1 内部ゲル化法と酸化物粒子	10
3. 1. 1 出発溶液の組成とゲル化の関係	10
3. 1. 2 滴下と洗浄方法の検討	11
3. 1. 3 ゲル球の乾燥条件の決定	12
3. 1. 4 仮焼条件の最適化	13
3. 1. 5 酸化物粒子のキャラクタリゼーション	13
3. 2 サーメット燃料の共存性	16
3. 2. 1 安定化ジルコニアとジルコニウムの反応	16
3. 2. 2 安定化ジルコニアとジルカロイの反応	17
3. 2. 3 安定化ジルコニアとシリコンの反応	18
3. 2. 4 反応層の生成機構	19
4 結論	21

謝辞	23
参考文献	24

## 図 目 次

図 1.1 サーメット燃料概念図（断面）	32
図 1.2 サーメット燃料内温度分布	32
図 1.3 内部ゲル化法による酸化物粒子製造のフローチャート	33
図 2.1 共存性実験用加熱試料および装置	34
図 3.1 出発溶液中の金属硝酸塩水和物の割合とゲル化の有無	35
図 3.2 アンモニア水による洗浄の回数と導電率の関係	36
図 3.3 乾燥中に破損したゲル球の割合	37
図 3.4 乾燥時 30℃におけるゲル球の大きさの変化	38
図 3.5 乾燥時 60℃におけるゲル球の大きさの変化	38
図 3.6 乾燥時 30℃におけるゲル球の重量変化	39
図 3.7 乾燥時 60℃におけるゲル球の重量変化	39
図 3.8 TG/DTA 曲線（昇温速度 5°C/min）	40
図 3.9 TG/DTA 曲線（昇温速度 5°C/min、220°Cで 20 分間保持）	41
図 3.10 70Zr10Y5Er15Ce 酸化物粒子	42
図 3.11 85Zr10Y5Er 酸化物粒子の SEM 像	43
図 3.12 80Zr10Y5Er5Ce 酸化物粒子の SEM 像	43
図 3.13 75Zr10Y5Er10Ce 酸化物粒子の SEM 像	44
図 3.14 70Zr10Y5Er15Ce 酸化物粒子の SEM 像	44
図 3.15 酸化物粒子の密度と理論密度との比	45
図 3.16 酸化物粒子の X 線回折パターン	46
図 3.17 ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 状態図	47
図 3.18 ZrO <sub>2</sub> -Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 状態図	47
図 3.19 ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 状態図	48
図 3.20 ZrO <sub>2</sub> -PuO <sub>2</sub> 状態図	48
図 3.21 CeO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 状態図	49
図 3.22 ジルコニウム酸化物の擬三元系状態図 (Re: Y and/or Er, M: Ce or Pu)	50
図 3.23 ジルコニウム酸化物の添加元素と格子定数の関係	51
図 3.24 Zr-YSZ 反応層 (1050°C, 84 d)	52
図 3.25 Zr-YSZ 反応層 (1100°C, 5 d)	53
図 3.26 Zr-YSZ 反応層 (1100°C, 7 d)	54
図 3.27 Zr-YSZ 反応層 (1150°C, 7 d)	55
図 3.28 Zr-YSZ (1050°C, 84 d) における YSZ の組織変化	56
図 3.29 Zr-YSZ 反応系における YSZ 組織変化の温度および時間依存性	57
図 3.30 エリンガムダイアグラム	58
図 3.31 Zry4-YSZ 反応層 (1050°C, 22 d)	59
図 3.32 Zry4-YSZ 反応層 (1050°C, 84 d)	60
図 3.33 Zry4-YSZ 反応層 (1100°C, 7 d)	61

図 3.34 Zry4-YSZ 反応層 (1150°C, 7 d) . . . . .	62
図 3.35 Si-YSZ 反応層 (1050°C, 84 d) . . . . .	63
図 3.36 Si-YSZ 反応層 (1100°C, 7 d) . . . . .	64
図 3.37 Si-YSZ 反応層 (1100°C, 7 d) . . . . .	65
図 3.38 Si-YSZ 反応層 (1150°C, 7 d) . . . . .	66
図 3.39 1100°Cにおける反応層の成長曲線 . . . . .	67
図 3.40 反応層の成長速度定数と温度の関係 . . . . .	68

## 表 目 次

表 1.1 サーメット燃料候補材の性質 . . . . .	27
表 3.1 Zr-Y-O 系の出発溶液の組成 . . . . .	28
表 3.2 Zr-Y(Er)-Ce-O 系の出発溶液の組成 . . . . .	29
表 3.3 Zr-Y-Er-Ce-O 系の出発溶液の組成 . . . . .	30
表 3.4 仮焼中にゲル球内で起こることが予想される反応 . . . . .	31
表 3.5 イオン半径 (単位は nm) . . . . .	31

## 1 序論

### 1. 1 イナートマトリックス燃料

兵器解体プルトニウムおよび軽水炉から発生するプルトニウムの利用法として、核燃料物質としてウランを含まずプルトニウムだけを含んだイナートマトリックス燃料の開発が進められている[1-4]。イナートマトリックス燃料とは、燃焼中にプルトニウムを発生しない不活性な母材に燃料物質（ここでは、プルトニウムを指す）が添加された燃料のことである。イナートマトリックスの候補材としては、核特性および化学的安定性からジルコニアが注目されている。ジルコニアを基にしたイナートマトリックス燃料は、再処理せずに処分することが考えられており、そのためにも化学的安定性は必要である。ジルコニアの特徴を以下にまとめる。

- ・中性子の吸収断面積が小さい
- ・融点が高い（2720°C）
- ・化学的に安定である
- ・照射下でも比較的安定に存在できる

但し、ジルコニア単体では、单斜晶（1170°C以下）、正方晶（～2370°C）、立方晶（2370°C以上）と結晶構造が変化する。そのため、現実的にはジルコニアに構造安定化剤（ $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等）が添加され、室温から融点まで萤石型立方晶構造（ $\text{CaF}_2$ 型）を保持できるようにして、使用される。

安定化ジルコニアをイナートマトリックスとした燃料の研究では、ポールシェラー研究所（PSI）のものが進んでいる[1, 2]。そこでは、構造安定化材として  $\text{Y}_2\text{O}_3$  が選ばれており、バーナブルポイズンとして  $\text{Er}_2\text{O}_3$  が選ばれている。燃料としては、 $\text{PuO}_2$  が実際は使われることになるが、取り扱うことのできる施設が限られていることから、多くは  $\text{Pu}$  の代替物質として  $\text{Ce}$  が使用され、実験が行われている。本研究でも、PSI で提案されているものを参考にしながら研究を進めた。

イナートマトリックスの他の組み合わせとしては、バーナブルポイズンに  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  を用いたものも存在する[4]。また、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  を全く使用しないものの研究も行われている。 $\text{Er}_2\text{O}_3$  にしろ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  にしろ希土類元素は酸化状態としては+3価をとるものが多く、それらの多くはジルコニアに固溶し、安定化することが可能である。安定化材を添加しなくても  $\text{ZrO}_2-\text{PuO}_2$  や  $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$  だけで立方晶構造をとることは可能であるが、低い温度になると構造が変化する可能性がある。いずれにしろ、 $\text{Pu}$  が核分裂すれば核分裂生成物（FP）として希土類元素は多く生成されるので、燃料中には、必ず希土類元素が含まれることになる。

### 1. 2 サーメット燃料

イナートマトリックスとして安定化ジルコニアを選択すると、そのままでは、以下に示すような点で熱的性質を改善する必要がある。

- ・安定化ジルコニアの熱伝導度が低い
- ・潜熱が大きく、緊急冷却装置への負担が大きくなる

そこで、現在までに上の点を考慮した二つのタイプの燃料の開発が進められている。CERCER (ceramic-ceramic) と CERMET (ceramic-metal) である。CERCER とは酸化物燃料を熱伝導度のよい別の酸化物中に分散させたものであり、代表的なものとしてスピネル ( $MgAl_2O_4$ ) へ分散させたものがある [3]。一方、CERMET とは酸化物燃料を金属母材へ分散させたものと指す。代表的なものとして  $UO_2$  をステンレス鋼へ分散させたものをはじめ、 $Al-UO_2$ 、 $Mo-UO_2$  などがある [5]。本研究では、CERMET に注目して研究を行った。

サーメット燃料の形態として、例えば、振動充填燃料のようなもの、上で述べた  $UO_2$ -ステンレス鋼のように完全に金属母材中に分散したものが考えられるが、本研究では、特に後者の方に注目している。図 1. 1 に酸化物粒子燃料分散型サーメット燃料の概念図を示す。勿論、本研究で得られた成果は前者の研究に対しても十分有用である。

表 1. 1 にサーメット燃料に関する金属、酸化物の物性値をまとめる。 $ZrO_2$  の熱伝導度は単体では、 $UO_2$  と比較してもそれほど差はない [6]。ところが、 $ZrO_2$  を安定化させたものになると、温度に関係なく  $2 \sim 3 \text{ Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$  という低い値をとるようになる [7, 8]。したがって、熱伝導度に優れた金属と組み合わせサーメットにすることで熱的性質が改善されるのである。

ここで、 $ZrO_2$  をサーメット燃料の酸化物相にした時の燃料内温度分布の計算を行う。その際、以下のようない仮定をした [2]。

- ・酸化物粒子の熱伝導度は金属母材のものに比較して小さいため無視する
- ・燃料内の熱伝導度は一定
- ・燃料中の出力は  $40 \text{ kWm}^{-1}$  で一定
- ・酸化物粒子と金属母相の体積比は 50: 50
- ・燃料・被覆管ギャップ温度は 200 K

図 1. 2 にサーメット燃料内の温度分布を示す。比較のため  $UO_2$  燃料とペレットタイプのものも同時に示している。金属母相としては、Zr および Si を選んだ。これらを選んだ主な理由は、中性子吸収断面積が小さいということである。図から明らかのように、サーメットにすることにより燃料の中心温度が～1000°C 以下に下がっている。燃料の温度が下がれば、核分裂生成物の放出を低減できるといった効果も期待できる。

### 1. 3 内部ゲル化法による粒子燃料の製造

核燃料の製造には、それらの持つ放射能および毒性を考慮し、燃料の均質性、作業効率の向上、作業中の安全性、製造過程での廃棄物の軽減化などが要求される。ゾル・ゲル法で燃料を製造する利点としては、現行の粉末・加圧成形法に比べ、

- ・原料を液体状で混合するため均質性が高い
- ・形状を自由に変えられる、加工の行程（切削、研磨など）を省略できる
- ・焼結温度が低くなることが期待できる
- ・原材料費が比較的安価である

などが挙げられる。問題点としては、燃料への不純物の混入、溶媒への燃料物質の溶解といったことが考えられる。ゾル・ゲル法では従来より材料のもとになるアルコキシド溶液が使用されることが多いが、今回はアルコキシド溶液よりも比較的入手が容易で安価な硝酸溶液を使った方法を採用した[2]。

ゾル・ゲル法による燃料製造は、すでにある程度確立されつつある。中でも、外部ゲル化法は、核燃料サイクル開発機構においても研究が進められている。内部ゲル化法を説明する前に簡単に外部ゲル化法についても触れておく。燃料の材料となる出発溶液の液滴をアンモニアガス雰囲気下の3~5 mmの筒中を通過させ、アンモニア水中に滴下する。滴下中に液滴のpHが酸性からアルカリ性になり、室温で表面からゲル化反応が起きる。形状が保持できる程度に表面がゲル化したものをそのままアンモニア溶液中に約24 h 浸しておくと酸化物粒子のゲル状粒子（ゲル球）が得られる。このように、ゲル化に必要なアンモニアが液滴の外部から内部に進行し、ゲル化反応が起きることから、この様な方法のことを外部ゲル化法と呼んでいる。

一方、内部ゲル化法は、実験装置の規模を大きくしなくてすむことから実験室レベルでの実験が十分可能である。酸化物粒子燃料の材料のもとになる硝酸溶液から内部ゲル化法で製造する過程を説明する[9, 10]。今回行った製造法では、酸化物粒子に含まれる金属の硝酸溶液とアンモニアドナーであるヘキサメチレンテトラミン（HMTA）の混合溶液が出発溶液の主成分になる。具体的にジルコニアを例にとって、ゲル化反応の過程を示すと以下のようになる。 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  を溶解度限界に近い高濃度で1 N 硝酸溶液に溶かす。アンモニアドナーとなる HMTA とゲル化助剤である尿素（Urea）の混合溶液をゲル化剤溶液として用意する。これらを冷却下で混合したものが、出発溶液となる。

出発溶液の液滴を100°C前後に加熱したシリコーンオイル中に滴下する。液滴中のHMTAは(1. 1)の加水分解反応を起こしてホルムアルデヒドとアンモニアを生じる。



(1. 1) の反応で生じたアンモニアと  $ZrO(NO_3)_2$  が (1. 2) の反応を起こす。



(1. 1) および (1. 2) のゲル化反応が液滴の内部から進行することから、このようなゲル化の過程を通してゲル球を生成する方法を内部ゲル化法と呼んでいる。

ゲル球をシリコーンオイル中から取り出し、表面に残ったシリコーンオイルをケロシンで洗浄し、ゲル球中に生じた硝酸アンモニウムを除去するためにアンモニア水で洗浄を行った後、乾燥、仮焼、焼結の過程を経て、酸化物粒子が完成する。内部ゲル化法を利用した酸化物粒子の製造過程のフローチャートを図 1. 3 に示す。

#### 1. 4 サーメット燃料の共存性

本研究で対象となるサーメット燃料は、ジルコニアが金属母材に分散する形態となっている。その場合、振動充填燃料のように粒同士（球に限らない）の接触面積が狭いものに比べて、分散型のものではジルコニア・金属間の接触面積が大きくなる。図 1. 2 で示したように、燃料の温度がサーメットの場合、ペレット状のものよりは、かなり低くはなっているものの、最も高いところでは  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$  に達する。つまり、ジルコニアと金属母材が高温で、長時間接触することになる。燃料の健全性という点から、サーメットが燃料として成立するには、なるべくジルコニアと金属母材間で化学反応が起きない方がよい。実際の炉内照射場で酸化物粒子や金属母材にどのような組織の変化が起こるのかという点では、不明な点が残るが、燃料となる酸化物と金属母材の間で、どのような化学変化が起きるのか、組織の変化が起きるのかということを把握することは、重要である。

このようなジルコニアと金属間の反応を、燃料の共存性という観点から調べた研究は少ない。先に述べた  $\text{Al}-\text{UO}_2$ 、 $\text{Mo}-\text{UO}_2$  などの共存性の研究は存在する [5]。サーメット燃料ではないが、 $\text{UO}_2$  のナトリウムポンディングという研究も存在する [11]。これも金属が液体にはなっているが、酸化物と金属との反応であることに違いない。事故時の  $\text{UO}_2$  と被覆管の反応も、雰囲気が水蒸気中（高酸素分圧下）という違いはあるが、酸化物と金属の反応になる [12]。ジルコニアと金属という組み合わせでは、温度は低いが、燃料電池の研究でイオン伝導体と電極間の反応の研究が行われている。

## 1. 5 本論文の構成

本論文では、ゾル・ゲル法によるジルコニア粒子の製造法と、サーメット燃料のジルコニアと金属相の共存性について議論を行った。第2章では、それぞれの実験方法について述べた後、分析方法について記述した。第3章では、結果および考察として、ゾル・ゲル法によるジルコニア粒子の製造法に関する実験結果と、それについての考察を同時に行い、その後、サーメット燃料の共存性に関する実験結果と考察を記述した。最後に第5章で、それぞれのテーマに関する結論を述べた。

## 2 実験方法

### 2. 1 内部ゲル化法による酸化物粒子の製造

#### 2. 1. 1 出発溶液

##### (1) 金属溶液

安定化ジルコニアの材料として  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  粉末（純度 99.0%、鹿特級、関東化学）および  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  粉末（純度 99.99%、鹿特級、関東化学）を用いて、金属の重量モル濃度が 1.6 mol/kg である硝酸溶液を作成した。実際は、 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  粉末は溶解しにくいため、室温にて一定期間静置し、Zr と Y の金属溶液を混合する直前に、濾紙で濾過して、その上澄み溶液だけを使用した。

本実験では Pu の代替物質として Ce を使用した。Ce の金属溶液は、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  粉末（関東化学）を Y と同様に金属の重量モル濃度が 1.6 mol/kg になるように作成した。

Pu の割合が多い燃料では、燃焼の初期に反応度が大きくなるため、バーナブルポイズンが必要になる。今回は Er をバーナブルポイズンとして選んだ。 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  粉末（純度 99.9%、鹿特級、添川理化学）をこれまでの金属溶液と同様に重量モル濃度が 1.6 mol/kg になるように作成した。

また、すべての金属溶液の硝酸濃度が 1 N になるように濃硝酸を使って濃度の調整を行った。

##### (2) ゲル化剤

ゲル化剤として HMTA 粉末（純度 99.0%、特級、関東化学）と Urea（純度 99.0%、特級、関東化学）を使用した。それぞれ、重量モル濃度は、1.6 mol/kg および 1.4 mol/kg であった。

HMTA 溶液と Urea 溶液の混合比は、金属溶液の金属のモル数に対して、HMTA が 1.2、Urea 溶液が 1.05 になるように決めた。そのようにして規定の混合比になったものをゲル化剤として使用した。

##### (3) 出発溶液

金属溶液とゲル化剤をそれぞれビーカーに取り分け、冷却する。冷却法としては、投げ込み式冷却器をナイブラインを満たした水槽内に投入する方法を使った。冷媒であるナイブラインを-3°Cにしておき、金属溶液およびゲル化剤溶液を十分に冷却する。その後、冷却下において、ゲル化剤溶液を少量ずつ金属溶液に混ぜることにより出発溶液を作成した。このとき、ゲル化が起こらないように注意しながら、十分に攪拌し、混合した。

### 2. 1. 2 滴下・洗浄および乾燥方法

#### (1) 滴下

出発溶液は、加熱されたシリコーンオイル中に滴下した。シリコーンオイル（KF-54、信越化学）は、300 cc のビーカーに 200~250 cc を入れて、マントルヒーターで 80~100°C に加熱した。口径

約 1.2 mm のスポットで出発溶液をとり、滴下した。この時、液滴の大きさになるべくばらつきがないように、スポットの先端の液滴が自重で落ちるまで十分な大きさになるようにして滴下を行った。

### (2) 洗浄方法

シリコーンオイルに滴下した出発溶液は数十秒後に球状のゲルとなる（以後、ゲル球と呼ぶ）。ゲル球をステンレス製の網ですくい上げ、ゲル球に付着したシリコーンオイルを洗浄する。今回は洗浄溶液としてケロシン（関東化学）を用いた。洗浄の際にゲル球を破損しないように注意しながら、数回洗浄を繰り返した。洗浄後はアンモニア溶液中に浸し保管した。

ゲル球には、ゲル化反応の過程で副生成物として少なからず硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) が残存する。硝酸アンモニウムは、加熱の際に反応性が高くなるため、ゲル球に大量に存在すると、その後の仮焼および焼結の際に、ゲル球を破損する恐れがある。そこで、今回は 2 N のアンモニア溶液（濃度 28%、林純薬工業）を使って硝酸アンモニウムの除去を行った。硝酸アンモニウムの残存量の目安として、洗浄溶液であるアンモニア溶液の導電率を測定し、導電率が 2 mS/cm 以下になるまで洗浄を繰り返した。洗浄後は再びアンモニア溶液中に浸し保管した。

### (3) 乾燥方法

アンモニア溶液に浸されたゲル球は、指で軽くつまんだだけで潰れるくらいに柔らかい。これをある温度条件下で一定期間乾燥させれば、直径 1.2 mm~1.4 mm の固い粒子になる。ゲル球の効率的な乾燥条件を決定するために、室温および恒温槽を使って温度条件を変えて乾燥を行った。恒温槽では最高 60°C の条件で乾燥した。

## 2. 1. 3 仮焼および焼結法

仮焼はゲル球の生成過程で混入する有機物および副生成物を除去するために行う。仮焼の最高温度を 500°C とし、室温から昇温速度 5°C/min で徐々に温度を上げていった。加熱には管状電気炉（いすゞ製作所）を用い、大気中にて仮焼を行った。

仮焼した後、ジルコニア超高温炉（品川白煉瓦製 LUV0II-25）を用いて焼結を行った。焼結は所定の温度にて 4 時間、大気中にて行い、焼結温度に到達するまでの昇温速度は 5°C/min であった。

## 2. 2 サーメット共存性試験

### 2. 2. 1 試料

#### (1) 安定化ジルコニア

酸化物燃料の代替物質として  $ZrO_2$  に  $Y_2O_3$  が 8 mol% 添加された安定化ジルコニアを使った。結晶構造は X 線回折法を用いて立方晶の単相であることを確認した。試料は、直径 10 mm の棒材から、無ひずみ低速カッターを用いて厚さ 1 mm の円盤状試料を切り出した。その後、耐水研磨紙 ( $\sim \#2000$ ) およびアルミナ懸濁粒子 (粒径  $\sim 0.06 \mu m$ ) にて機械研磨を試料表面に施した。

#### (2) 金属母材

サーメット燃料の金属母材として Zr と Si を選び、試験を行った。Zr (99.7%、ニラコ) は、 $10 \times 10 \times 1$  mm の板状試料を、試料表面を安定化ジルコニアと同様の機械研磨を施して使用した。Si (99.99%、フルウチ化学) は直径  $10 \times$  厚さ 1 mm の円盤状試料を、同様の機械研磨を表面に施して使用した。

#### (3) 被覆管材

被覆管の材料として Zircaloy-4 を使用した。本試験で使用した Zircaloy-4 は住友金属工業より供与して頂いたものであり、その化学組成は ASTM の規格に準じたものであった。試料は、直径 10  $\times$  厚さ 1 mm の円盤状試料を、上の材料と同様の機械研磨を表面に施して使用した。

## 2. 2. 2 等温加熱試験

加熱用試料としては、安定化ジルコニアを金属母材または被覆管材ではさみこみ、密着性を保たせるために更にその上から Mo 製の治具で押さえたものを使用した (図 2. 1)。加熱用試料を石英ガラス管に封入し、管状電気炉で等温加熱した。封入時には、管内を  $\sim 10^{-3}$  torr に真空引きしながら封じた。加熱温度は  $800^\circ C \sim 1150^\circ C$ 、反応時間は最長 112 日であった。

## 2. 3 分析方法

### 2. 3. 1 密度測定

仮焼および焼結した酸化物粒子試料の密度測定は、マルチボリウム密度計 (島津製作所製 1305) を用いて行った。この装置は、ガス置換法に基づく体容積膨張法を用いて試料の体積を測定するものである。

## 2. 3. 2 熱分析

仮焼時のゲル球の重量変化および化学反応を調べるために熱分析を行った。分析には、九州大学中央分析センター所有の TG/DTA320 示差熱熱重量同時測定装置（セイコー電子工業製）を用いた。分析中の雰囲気は 2 次圧 1 kg/m<sup>2</sup>、流量 250 m<sup>3</sup>/min の N<sub>2</sub>ガスであった。

## 2. 3. 3 X線回折法

焼結後の酸化物粒子の結晶構造および格子定数の測定を同中央分析センター所有の X 線回折装置（島津製作所製 XD-D1）を用いて行った。測定条件は、Cu ターゲット、管電流 40 mA、管電圧 30 kV、回折角(2θ) 20~100°、走査速度 2° /min であった。

## 2. 3. 4 試料観察

### (1) 内部ゲル化法により作成した酸化物粒子の観察

ゲル球および酸化物粒子の外観を実体顕微鏡（オリンパス製 SZ1145）にて観察し、デジタルカメラ（ニコン製 COOLPIX4500）を使って撮影した。

酸化物粒子表面および内部の状態を走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-5200）を使って観察し（以後、SEM 観察と呼ぶ）、エネルギー分散型分析計を使って元素分析を行った。酸化物粒子の観察用試料の作成は以下のよう手順で行った。酸化物粒子をアクリル製冷間埋め込み包埋樹脂にて埋め込み、耐水研磨紙（～#2000）およびアルミナ懸濁粒子（粒径～0.06 μm）にて機械研磨を観察面に施した。更に、観察時の試料のチャージアップを防ぐために、観察面表面に Pd-Au 蒸着を施した。

### (2) 共存性試験で得られた試料の反応層の観察

本試験で得られた試料の観察には電子顕微鏡として EPMA-1600（島津製作所製）を用いた。元素分析は、波長分散型分析計を用いて行った。分析する元素に対して、Zr には ADP、Y、Sn および Si には PET、O には LS7A を分光結晶として使った。分析は、面分析および線分析を注目する場所に関して行った。面分析の結果を示す場合、反射電子像（BEI）と分析元素の濃度を白黒の濃淡で表している。BEI 像では、軽い原子を多く含む場合、黒っぽい像になる。元素濃度は、白く現れている方が、濃度が高いことを示している。観察試料の作成に際しては、アルミナ懸濁液ではなく、ダイヤモンドペースト（粒径～0.25 μm）を使って、観察面の研磨を行った。これは、ジルコニアやジルコニウム金属などの固さの異なったそれぞれが固い材料を、効率よく研磨するためである。

### 3 結果および考察

#### 3. 1 内部ゲル化法と酸化物粒子

##### 3. 1. 1 出発溶液の組成とゲル化の関係

出発溶液をシリコーンオイルに滴下することにより生成するゲル球を表すのに、「良好なゲル球」という表現を用いることがあるが、これはゲル球同士がオイルの中で凝集せず、一つ一つが独立して球形を保っている場合を指している。また、試料名として「90Zr-10Y」と表した場合、ZrおよびYの原子比が90:10であることを意味する。

表3. 1に出発溶液にZr-Y系溶液の組成およびゲル化の結果を示している。ここでは、溶液の組成とゲル化の関係についてだけ述べ、シリコーンオイルとゲル化の関係については後で述べる。ゲル化実験の結果、Yの割合が10 mol%～25 mol%である出発溶液は、いずれのものも良好なゲル化反応が起きた。しかしながら、硝酸と金属の割合(NO<sub>3</sub>/Me比)が0.7以下のものでは、シリコーンオイルに滴下する前に、すでにゲル化反応が起きていた。

表3. 2に出発溶液にZr-Y(Er)-Ce系溶液の組成およびゲル化の結果を示している。Ceが入ると、ゲル球がいくらか柔らかいものになる傾向が見られた。特にCeを30 mol%～40 mol%添加したものでは、その傾向が顕著に現れ、50Zr-10Y-40Ceでは、最終的にゲル化しなかった。また、この溶液に対しては、NO<sub>3</sub>/Me比も低くなってしまい、ゲル化反応が進みにくくなる傾向が見られた。65Zr-15Y-20Ceに関しては、HMTA/Me比および、Urea/Me比を小さくしているが、つまりアンモニアドナーが少なくなったせいで、ゲル化の進行が遅くなるという結果になった。ゲル化速度が遅いと効率的にゲル球を生成できないので、製造条件には適さない。

表3. 3に出発溶液にZr-Y-Er-Ce系溶液の組成およびゲル化の結果を示している。溶液の組成をゲル化がうまくいく条件でそろえ、シリコーンオイルも90～97℃に設定した。その結果、60Zr-15Y-5Er-20Ceを除いて、良好なゲル球を作成することができた。ここでも、60Zr-15Y-5Er-20Ceに対しては、Zr以外の金属の濃度を増やすと、ゲル化が起こりにくくなるという傾向が見られた。

出発溶液とゲル化反応の関係については、Zrの割合が多いものほど、ゲル化しやすく、逆に、それ以外のものの割合が多いとゲル化しにくくなる傾向が見られた。更に、Ceの割合が多くなっても、ゲル化反応が起こりにくくなると言えそうである(図3. 1)。その原因については、出発溶液の原料となる金属の硝酸塩水和物に注目した。出発溶液に使用するそれぞれの硝酸塩水和物は、ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>Oである。これを見ると、Zrだけが二水和物で、それ以外は五水和物または六水和物である。したがって、Zrの割合が多いものは、出発溶液中の硝酸塩に付加している水の量が少なくなっていると考えられる。一方、Zr以外のものが

出発溶液中に多くなると、それらに付加している水の量が多くなっていると考えられる。シリコーンオイルの温度が約 100°C になっているので、いくらか硝酸塩から水がとれる可能性もあるが、全てがとれるとは考えにくいし、とれた水もまだゲル球に十分存在していると考えられる。したがって、ゲル球に存在する特に硝酸塩に付加した水の割合が多いものはゲル化しにくいと推察される。

ゲル化反応に対する硝酸と金属の割合 ( $\text{NO}_3/\text{Me}$  比) については、ゲル化の反応式 (1. 2) を見ても分かることおり、アンモニアの存在量が多ければそれだけゲル化反応が起こりやすくなる。今、HMTA からアンモニアが供給されるとし、最も単純な以下の式で与えられるアンモニアの水溶液中の平衡反応を考える。



アンモニアの電離定数が、 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$  [mol/l] であることから、アンモニア濃度を  $x$  とすると、 $K_b = [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3\text{OH}] = [\text{OH}^-]^2 / x$  が成り立つ。水のイオン積が、 $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$  (mol/l)<sup>2</sup> であるので、 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$  より、pH とアンモニア濃度  $x$  との関係は、 $\text{pH} = 0.5 \log x + 11.63$  と求まる。したがって、硝酸濃度が下がったことにより、pH が上昇し、アンモニアの濃度もそれにともなって上昇したと考えられる。その結果、ゲル化反応が起きやすくなり、滴下前にゲル化が起きたものと考えた。

### 3. 1. 2 滴下と洗浄方法の検討

#### (1) シリコーンオイルの温度

シリコーンオイルの温度を 105°C 以上にすると良好なゲル球ができなかった。そのようなシリコーンオイル中で見られる現象としては、ゲル球同士が凝集したり、ゲル球から気泡のようなものが現れた。シリコーンオイルの温度が高いと、液滴の内部に含まれる水分が 100°C 以上で沸騰し、ゲル化中の液滴から発生するようになる。温度が高いので本来ならば、ゲル化反応を促進するはずであるが、このような現象が起こると、液滴の表面がゲル化することを妨げ、表面がゲル化するに至らないことが考えられる。その結果、表面が完全にゲル化していないので、ビーカーの底でゲル球同士が凝集したものと考えた。また、シリコーンオイル中に残存した液滴またはゲル球の一部からも水泡が発生するようになると、液滴がシリコーンオイルに一様に接触せず良好なゲル球を形成できなくなると考えられる。

## (2) シリコーンオイルの種類

シリコーンオイルを粘性の低いものに変えて、滴下を行った。使用したシリコーンオイルは、SRX350（東レシリコーン）であった。この場合、滴下した液滴が短い時間でビーカーの底まで到達してしまい一つの液滴がゲル化する前に、ゲル球同士が凝集した。一つの液滴がゲル化するまで十分時間をかけねば、ゲル化したかもしれないが、作業の効率が落ちるので、それ以後使用しなかった。

## (3) ケロシンによる洗浄

ゲル球の表面に付いたシリコーンオイルは、酸化物粒子に対して不純物となるので、十分に洗浄する必要がある。 $Ce$  を加えていない出発溶液は表面が比較的固くゲル化していたが、 $Ce$  が混ざると、柔らかくなる傾向がある。そのため、特に  $Ce$  が混ざったゲル化の洗浄を行う際には、なるべく静かに表面についたシリコーンオイルを洗い流す必要があった。

## (4) アンモニア水による洗浄

ゲル球に副生成物として含まれる硝酸アンモニウムは、仮焼の際に熱分解反応を起こすことから、できるだけ除去しておく必要がある。そこで、洗浄液であるアンモニア水（2 N）の導電率が 2 mS/cm 以下になるのを目安に、ゲル球の洗浄を数回繰り返した。図 3. 2 に洗浄回数と導電率の関係を示す。どの出発溶液に対しても 4 回以上洗浄を繰り返せばよいことが分かった。ここで重要なのは、洗浄の回数ではなく、導電率が下がることである。今回は、出発溶液の重さ約 40 g 以下から作られるゲル球に対して、1 回の洗浄に 180 cc 程度のアンモニア水を用いている。

### 3. 1. 3 ゲル球の乾燥条件の決定

乾燥温度の違いによるゲル球の変化を、ゲル球の大きさおよび重量を測定することにより調べた。また、乾燥中に破損するものがあるので、その都度それらは取り除いた。組成の異なるゲル球をそれぞれ 80 個用意し、それらを各乾燥温度下で乾燥させた。ゲル球の大きさは、破損したゲル球を除いたものの平均粒径（ゲル球の直径）として定義する。重量も同様に正常なゲル球の重さを平均して求めた。図 3. 3 は破損したゲル球の割合を示している。Y の割合が多いほど、乾燥温度が高いほど、ゲル球の破損する割合が大きくなつた。図 3. 4 と図 3. 5 に、乾燥温度 30°C および 60°C における平均粒径と乾燥時間の関係を示した。乾燥開始後約 2 時間程度で大きさの変化がなくなる。また、Zr の割合が多いものの方が、最終的な粒径の大きさが小さくなる傾向がある。いずれのゲル球も最終的な粒径は 1.2~1.4 mm の範囲に収まつていた。図 3. 6 と図 3. 7 は、乾燥温度 30°C および 60°C におけるゲル球の重量減少と時間の関係を表している。グラフの縦軸は、24 時間経過した

時に重量変化がなくなると仮定し、それぞれの測定時に減少していた分と最終的に減少した分の比を表したものである。温度が高い方が、短時間で重量減少することが分かる。更に、Yの割合が多いものほど、重量減少の割合が小さくなっている、特に乾燥温度の低い時にそのことが強く現れている。乾燥の際の重量減少は主にゲル球中の水分が蒸発していると考えられる。つまり、Zrに比べてYの方が、ゲル球中の水分を保持しやすいことが予想される。いずれにせよ、24時間以内で、全ての組成、温度条件でゲル球の収縮は止み、乾燥は完了するものと考えて良い。

以上のことから考慮し、ゲル球にCeを混合したものでは、室温で24時間以上乾燥させることとした。この時も最終的なゲル球の粒径は1.2~1.4mmの範囲に収まっていた。いくつかの組成のゲル球については、室温以上の高温で乾燥を行ったこともあったが、その際は、ゲル球表面の急激な乾燥を防ぐために、ゲル球全体を布で覆った。それにより、乾燥中のゲル球の破損は起こりにくくなつた。

### 3. 1. 4 仮焼条件の最適化

ゲル球の仮焼条件を設定するために、TG/DTA分析を行った。温度条件の一つは、昇温速度5°C/min一定で、室温から500°Cまで上昇させるものであり（仮焼条件#1）、一つは、昇温速度は同じで、途中220°Cで20分間温度を一定に保ち、その後、再び500°Cまで昇温していくというものであった（仮焼条件#2）。仮焼条件#1のTG/DTAの結果を図3.8に示す。TG曲線を見ると、温度上昇とともにゲル球の重量が減少していくのが分かる。100°Cまでは、主にゲル球の水分が抜けていき、その後は、ゲル球に残った副生成物（硝酸アンモニウムなど）、水分、およびゲル化剤の熱分解反応で生じた生成物が抜けていったものと考えられる。DTA曲線を見ると、100°Cまでの水の蒸発による吸熱反応が現れており、230°C~260°C付近に大きな発熱ピークが現れていることがわかる。表3.4に硝酸アンモニウム、HMTAおよび尿素の熱分解反応をまとめた。結局、この仮焼条件では、ゲル球は、粉々に粉碎しており、球形の形状を保つことはできなかった。仮焼条件#2では、200°C以上で起きる反応を緩やかに起こさせるために、220°Cで温度を一定に保つという温度条件を加えた。その結果、ゲル球は球形のままで仮焼を行うことができた。TG/DTAの結果を図3.9に示す。TG曲線を見ると40分から80分（200°Cから~300°C）にかけての重量減少の速度が小さいことが分かる。したがつて、仮焼条件として、昇温速度5°C/minで、途中220°Cで20分で一定に保つこととし、実験を進めた。

### 3. 1. 5 酸化物粒子のキャラクタリゼーション

表 3. 3 で示した出発溶液から生成したゲル球を乾燥させ、仮焼条件#2 で仮焼を行い、Ce を 0.0 ~15 mol%含むもの、および Ce を 20 mol%含み、HMTA/Me 比が 1.0 のものに関しては、全て 1700°C で焼結を行った。Ce を 20 mol%含み、HMTA/Me 比が 1.2 のものに関しては、1800°C で焼結を行った。これら酸化物粒子はすべて密度測定、X 線構造解析を行った。

図 3. 10 は、70Zr10Y5Er15Ce を焼結したもののが外観の写真である。色は薄桃色をしており、粒子の大きさは、平均 9.4 mm であった。写真からも分かるとおり、ほとんどのものは球形をしているが、ひび割れや、表面に細かい凹凸が観察できる。他の組成の酸化物粒子の色と大きさも、これと似たようなものであった。

図 3. 11-14 は、酸化物粒子の SEM 断面像である。100 倍と 2000 倍に拡大したものを並べて示した。いずれの酸化物粒子にも、粒子表面に通じる大きなクラックが観察された。更に、2000 倍の像では、粒子の内部に多数の空隙が存在することが確認できた。これらの結果から、本実験で得られた酸化物粒子の焼結密度は、それほど高くないと予想される。元素分布は、図には示していないが、いずれの元素も均一に分布していた。

焼結密度に関して、格子定数と理論密度を以下のような方法で評価した。ジルコニアに希土類元素が固溶する場合の格子定数の変化は、Kim により経験的に求められている [13]。これを本実験の Zr-Y-Er-Ce 系にも適用する。萤石立方晶構造の格子定数を  $a$  [nm] とすると、次式を使って計算することができる。

$$a = 0.5120 + \sum_k (0.0212\Delta r_k + 0.00023\Delta z_k)n_k \quad (3. 2)$$

ここで、 $\Delta r_k$  はホストイオンである Zr イオンと  $k$  番目の添加イオンとのイオン半径の差 ( $r_k - r_{Zr}$ ) である。但し、イオン半径として、表 3. 5 に示した Shannon 等によって求められた配位数 8 に対するイオン半径を採用している [14]。また、 $\Delta z_k$  は、Zr イオンと添加イオンのイオン価数の差 ( $z_k - z_{Zr}$ ) である。 $n_k$  は、 $k$  番目のイオンのイオンモル濃度 [%] である。ここで求めた格子定数  $a$  を使って理論密度を計算する。ジルコニアに 3 個の希土類元素が固溶するとき、それらの添加量に合わせて空孔が生じると考えると、理論密度  $D(\text{th.})$  は、下記の式で与えられる [15]。

$$D(\text{th.}) = \frac{4 \left\{ (1-x-y-z)M_{\text{Zr}} + xM_{\text{Ce}} + yM_{\text{Y}} + zM_{\text{Er}} + \left(2 - \frac{y+z}{2}\right)M_{\text{O}} \right\}}{N_A d^3} \quad (3. 3)$$

ここで、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ Ce、Y、Er のモル比であり、 $M$ は原子量、 $N_A$ はアボガドロ数である。

図 3. 15 に、理論密度および酸化物粒子の密度をプロットした。合わせて、それらの密度比も示した。理論密度は、Ce の原子量が Zr に比べて重いため、添加量の増加と共に密度も上昇する。しかしながら、実験値は、逆に Ce の添加量の増加と共に減少していた。更に、理論密度との比も 0.8 から 0.7 へ減少していた。これらの結果は、SEM 像で観察された酸化物粒子に空隙が多いことと矛盾しないものとなっており、焼結性を向上させる余地がまだ十分にあることを意味している。焼結密度を上げるのに、(1) 焼結条件、(2) 出発溶液、(3) ゲル球の大きさを見直す必要があると考えた。本実験では、1700°C、4 時間、大気雰囲気下で焼結を行っているが、焼結時間を長くする、還元雰囲気下の焼結、真空引きしながらの焼結を試す必要がある。出発溶液では、金属溶液とゲル化剤の比を変えて、焼結性との関係を調べる必要がある。また、ゲル球の大きさに関しては、これまでのものより小さくし、なるべく均一にゲル化、仮焼、焼結が起きるようにすれば、密度の上昇が期待できると考えている。

図 3. 16 は、Ce の添加量を 0 から 15 mol%までえた酸化物粒子の X 線回折パターンを示している。いずれも、萤石型立方晶構造の単相であった。Ce の添加量の増加と共にピーク位置が、角度の小さい側にシフトしているのが分かる。これは、Ce の添加量の増加に伴って、格子定数が大きくなっていることを意味する。Ce の添加量が 20 mol%のものについては、HMTA/Me 比が 1.2 のものは 1800°Cで焼結したが、その酸化物粒子の回折パターンは、単相を示していなかった。一方、HMTA/Me 比 1.0 のものを 1700°Cで焼結したものは、他のものと同様に単相を示していた。ジルコニア系酸化物の状態図の研究はこれまで多くのものが存在する。 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [16-19]、 $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  [16, 20, 21]、 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  [22, 23]、 $\text{ZrO}_2\text{-PuO}_2$  [24, 25] の状態図をそれぞれ、図 3. 17、図 3. 18、図 3. 19、図 3. 20 に示した。また、 $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  の状態図を図 3. 21 に示した [26]。二元系に限らず  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_{0.5}\text{-CeO}_2$  のような三元系状態図の研究も存在する [27]。本実験で得られた酸化物粒子の場合、 $\text{Y}_{0.5}$  と  $\text{Er}_{0.5}$  が合計で 15 mol% 添加されているので、それだけで萤石型立方晶構造になると考えられる。 $\text{Y}_{0.5}$  と  $\text{Er}_{0.5}$  は希土類元素としてだけでなく、イオンの大きさもほぼ同じ値を持ち、 $\text{ZrO}_2$  と固溶体を形成する場合、似たようなふるまいを示す。そこで、これらの酸化物をまとめて  $\text{ReO}_{0.5}$  と表し、更に、 $\text{CeO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  を同じと考え  $\text{MO}_2$  とし、本実験の結果と他の研究者の結果を擬三元系状態図として図 3.

22 にまとめた。これらの酸化物は焼結温度が 1600~1700°C であり、結晶構造は状態図で示されたどの組成に対しても萤石型立方晶を持つと判断されたものである。そこで、それらの格子定数と添加元素の割合との関係を図 3. 23 に示した。格子定数の決定は、図 3. 16 に示したピークと面指数の関係からそれぞれ格子定数を算出し、それらと  $\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta$  を一次関数で最小自乗近似し、 $\theta = 90^\circ$  へ外挿した値を最終的に格子定数として採用する方法をとった。実験で得られた格子定数は、添加元素の増加と共に増加しており、Kim の計算値よりもわずかに大きい値にはなっているものの良い一致を示している。同図には、他の実験によって得られた Zr-Y-Er-Ce (or Pu) 系酸化物の格子定数もプロットした。Degueldre 等および Burghartz 等によって得られた値は、本実験の結果と同じ傾向を示している [28, 29]。Zr-Y 系および Zr-Er 系の格子定数では、添加量の増加と共に、本実験との差が大きくなっている。これは、Ce の添加量が、格子定数の変化に大きく寄与していることを表している。Duwez 等によって得られた Zr-Ce 系の格子定数の変化とよく一致していることもそのことを裏付けている [22]。Zr-Pu 系の格子定数の変化は、酸化雰囲気で焼結したものが、本実験に近い傾向を示している [25]。これは、Ce が Pu の代替物質として妥当であることを意味している。本実験と直接比較することはできないが、Zr-Pu 系でも還元雰囲気で焼結したものの格子定数は、酸化雰囲気のものに比べ、格子定数が大きくなるという結果が得られている [25]。

### 3. 2 サーメット燃料の共存性

#### 3. 2. 1 安定化ジルコニアとジルコニウムの反応

Zr と YSZ の組み合わせにおいては、800°C~1000°C の範囲で、1 日反応させた限り、反応層および組織変化は現れていなかった。しかしながら、1000°C の温度で、長時間反応させた場合 (30 日および 112 日)、加熱試料に変化が見られた。

図 3. 24 は Zr-YSZ 試料を 1050°C で 84 日間反応させたものの分析結果である。図から分かるとおり、Zr と YSZ の接触面において、Zr の金属層が YSZ に付着しており、Zr の母相から剥離していた。また、YSZ においては、場所に関係なく観察面のいたる所で、白色金属相が観察された。これは、1000°C で長時間反応させた試料の変化と同様の傾向を示していた。

加熱温度を 1100°C にし、5 日間反応させた試料の、Zr-YSZ 接触面付近の分析結果を図 3. 25 に示す。1000°C および 1050°C で長時間反応させた場合と同様に、Zr の金属層が母相から剥離し、YSZ に付着していた。線分析の結果からもそのことは明らかである。線分析の結果は、更に、O が剥離層のところで、濃度が上昇していること、Y がほとんど、移動していないことを示していた。Zr と YSZ の界面のところで濃度分布の傾斜が見られるが、これは、電子顕微鏡のビーム経の広がりに

より生じた結果であると考えられる。図 3. 26 に 1100℃にて 7 日間反応させた試料の分析結果を示す。剥離層の厚さは、5 日間のものとほとんど変わらなかった。反応時間によって、剥離層の厚さが大きく増加することは無かった。同 1100℃において 22 日間以上反応させたものでは、YSZ のバルク中に白色金属相が観察された。

加熱温度を 1150℃にし、7 日間反応させた試料分析結果を図 3. 27 に示す。温度が最も高いせいで、剥離層も厚いものとなっていた。O、Y の分布に関しては、1000℃および 1100℃で観察されたものと同じような傾向が見られた。また、YSZ バルク中にこれまでと同様の白色金属相が観察された。

ここで、Zr-YSZ 加熱試料の YSZ バルク中に観察された組織変化について着目する。図 3. 28 に 1050℃で 84 日加熱した試料の YSZ 中の組織変化の分析結果を示す。YSZ が酸化物であるにも係わらず BEI が全体的に白っぽく見える。これは、YSZ 中からある程度酸素が抜けていることを示している。酸素の面分析の結果も同様のことを表している。Zr に関しては、酸素の少ないところで濃度が高くなっている。これとは逆に、酸素の多いところでは、Y の濃度が高くなっている。これらのこととは、 $ZrO_2$  と  $Y_2O_3$  の固溶体である YSZ では、 $ZrO_2$  の方が酸素が抜けやすいことを示唆している。

図 3. 28 で見られるような YSZ の組織変化を、温度と時間の関数として示したのが、図 3. 29 である。このような組織変化は温度が高いほど、時間が長いほど観察されやすい。YSZ から酸素が抜けた金属相は、はじめ YSZ の粒界近傍にできやすいことが図 3. 29 から読みとれる。特に 1050℃で 22 日間反応させた試料および 1100℃で 7 日間反応させた試料の組織変化は、そのことをよく示している。YSZ は酸素の超イオン伝導体であり、酸素は極めて速く固体中を拡散することが可能である。粒界では粒内に比べて更に拡散係数は大きくなる。従って、温度の上昇、時間の経過とともに YSZ をはさんでいる Zr に酸素が拡散するのに、粒界の方から優先的に酸素が抜けていったことが予想される。このような酸素の移動が十分に起きた結果が、1050℃で 84 日間反応させた試料に見られた組織変化を導いたものと考えた。

このような YSZ の Zr による還元作用は、エリンガムダイアグラムからも理解できる(図 3. 30)。この図に示した YSZ の酸素ポテンシャルは、 $Y_2O_3$  を  $ZrO_2$  に 8mol% 固溶させたものに対して平衡酸素分圧を求め、その値から計算した[30]。明らかに  $Zr/ZrO_2$  の平衡酸素分圧の方が低くなってしまい、 $ZrO_2-8\text{mol\%}Y_2O_3$  は容易に、Zr から還元作用を受けることを示している。

### 3. 2. 2 安定化ジルコニアとジルカロイの反応

Zircaloy-4 と YSZ の組み合わせにおいても、800℃～1000℃の範囲で、1 日反応させた限り、反

応層および組織変化は現れていなかった。しかしながら、1000°Cの温度で、長時間反応させた場合（30日）、加熱試料に変化が見られた。この時見られた変化は、YSZ バルク中から酸素が抜けるというものだけであった。

図3.31は、Zry4-YSZ 試料を1050°Cで22日間反応させたものの分析結果である。Zr-YSZの場合と同様Zr金属層の剥離が見られる。OおよびYの分布に関する傾向も同じ傾向を示していた。Zr-YSZと異なる点は、金属相であるZircaloy-4がZrとSnの合金であるということである。したがって、分析結果もそれを反映したものとなっている。注目すべきは、Snの濃度上昇が、剥離層とZircaloy-4母相の境界付近に集中していることである。その濃度は、Zircaloy-4中のSn濃度の約2~3倍であった。本実験で使用しているZircaloy-4中のSn濃度は1.3wt%である。Zr-Sn状態図を見ると、加熱実験で見られたようなSnの濃度上昇程度では、まだSnの固溶限以下である[31]。したがって、このようなSnの濃縮は単純なZr-Sn状態図からだけでは説明できない。おそらく、YSZ中から酸素がZircaloy-4へ移動するとき、酸素とともに剥離層中のSnも同時に移動していったものと考えられる。Zircaloy-4中の酸素濃度の上昇とともにSnの固溶限が下がったのかもしれないが、Snの移動、析出挙動は今のところ理解できていない。このようなSnの現象は、1050°Cで84日間反応させた試料の分析結果でも観察された（図3.32）。

図3.33はZry4-YSZ試料を1100°Cで7日間酸化させた試料の分析結果である。温度が上昇しても反応の様子は、1050°Cのものと同様の傾向を示していた。元素分布に関する傾向も1050°Cと同じ傾向を示していた。

図3.34は同試料を1150°Cで7日反応させたものの分析結果である。温度が高くなつたことにより、剥離層が厚くなっていた。元素の分布に関しては、1050°Cおよび1100°Cと同様の傾向を示していた。

Zr-YSZ試料で見られたYSZバルクの組織変化は、Zry4-YSZ試料でも観察された。温度が高く、時間が長い方が、そのような組織変化は大きくなっていたが、Zr-YSZほどではなかった。

### 3.2.3 安定化ジルコニアとシリコンの反応

SiとYSZの組み合わせにおいても、800°C~1000°Cの範囲で、1日反応させた限り、反応層および組織変化は現れていなかった。更に、長時間反応させた場合（30日）であっても、反応層および組織変化は観察できなかった。

加熱温度を1050°Cにし、84日間反応させた試料の、Si-YSZ接触面付近の分析結果を図3.35に示す。Zr-YSZおよびZry4-YSZの場合と異なり、YSZ側に反応層が生成している。更に、反応層の

厚さがきわめて大きい。元素分布に関しては、反応層中で、それぞれが均一に分布しているというよりは、むしろ粒状に分布しているように見える。

図3.36は、1100℃で7日間反応させた試料の分析結果を示している。線分析の結果からSiはほぼ同じ濃度でYSZ中に分布しているのが分かる。更に、それぞれの元素分布は、ZrとSiが、YとOが同じような濃度変化を示している。図3.37は、1100℃で7日間反応させた試料の面分析の結果である。

図3.38は、1150℃で7日間反応させた試料の面分析の結果である。温度が高くなつたことにより、反応層も厚くなつてゐる。元素分布は、1050℃および1100℃のものと同様の傾向を示していた。

それぞれの試料で見られた反応層を点分析することにより、 $Y_{0.11}Zr_{0.26}Si_{0.63}$ および $Y_{0.06}Zr_{0.11}Si_{0.33}O_{0.5}$ の2相が生成していることが分かった[32]。但し、ここで示した各元素のモル比は試料の反応条件、分析箇所の違いにより10%程度の誤差を持つ。

### 3.2.4 反応層の生成機構

図3.39に1100℃における反応層の厚さと時間の関係を示した。更に図3.40には反応層の成長速度定数と温度の関係を示した。ここでいう反応層とは、Zr-YSZおよびZry4-YSZの剥離層も含んでいる。反応層の成長速度が放物線則に従うと仮定し、成長速度定数を求めた。Zr-YSZおよびZry4-YSZに関しては、反応時間が長くなつても、反応層はそれ程成長しないことが分かる。つまり、放物線則で表される拡散現象が反応層の成長と関係しているとは言いがたい。それでも考えられる拡散現象としては、YSZからZrまたはZircaloy-4への酸素の拡散がある。仮に、1100℃において14日間反応させた場合、Zr合金中の酸素の拡散距離は約2mmと見積もることができる[33]。この長さは、実験で得られた反応層厚さ(10μm以下)に比べて極めて大きな値になる。更に、活性化工エネルギーの値を比較してみると、図3.40から、Zr-YSZおよびZry4-YSZに対して約500kJ/molが得られている。この値は、 $\alpha$ -Zr中の酸素拡散に対する活性化工エネルギーの値の229kJ/molに比べてもかなり大きな値になっている。Zircaloy-4の場合、更にSnの拡散も考えられるが、Zrの場合と比較しても、反応層の厚さはわずかに小さいものとなっているが、活性化工エネルギーの値にはほとんど差はない。従って、Snの拡散が関係するとしてもその影響は、小さいものと考えられる。ところで、これらの系では、反応層といつても金属相がYSZに付着し、母相から剥離している層のことであった。剥離する原因としては、金属相であるZrまたはZircaloy-4とYSZとの熱膨張率の差が考えられる。Zrに関しては熱膨張率 $\Delta L/L_0^{-1}$ は1100℃において0.7%であり[34]、一方YSZの方は、約1%である[35]。剥離層が、YSZに強く付着していることからも、反応実験後の冷却過程にお

いて、熱膨張率の差が原因で金属母相から剥離したと考えることもできる。その際、YSZからの酸素が金属相に固溶し、その表面が母相に比べいくらか固くなつており、固さの違いが、剥離することを助長したとも考えられる。

一方、Si-YSZの場合、図3.39を見ても分かることおり、時間の増加とともに反応層の厚さも大きくなつており、剥離やクラックなども見られないことから、拡散をともなつたSiとYSZの反応が、反応層の成長を律速していると考えられる。SiとYSZが固体-固体あるいは、気体-固体で反応したにせよ、Siの気体とYSZの反応を考えることには意味がある。この反応系では、Siが酸化していないことから、酸素分圧が極めて低いと考えられる。つまり  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  の平衡酸素分圧よりも低い酸素分圧下で反応が進行していたことになる。1100°Cにおいて、 $\text{Si}/\text{SiO}_2$  の平衡酸素分圧は  $6.9 \times 10^{-25}$  atm以下であり、このような低酸素分圧下ではSiまたはSiOの気体が反応に関与する主な化学種となる。その結果、SiまたはSiOがYSZへ拡散していき、 $(\text{Zr}, \text{Y})\text{Si}_2$  や Zr-Y-Si-O 化合物から形成される反応層が成長したと考えた。

#### 4 結論

ゾル・ゲル法を用いた CERMET 燃料・固化体製造に関して、ジルコニウム酸化物粒子の製造条件の決定およびジルコニウム酸化物と金属相との反応の実験を通して、以下のような結論を得た。

##### ジルコニウム酸化物粒子の製造条件の決定

- (1) Ce 添加量が 20 mol%以下の条件では、Zr に対して Y を 10 mol%、Er を 5 mol%添加した出発溶液から酸化物粒子を作成することが可能となった。但し、焼結密度は 70%~80%であった。
- (2) 出発溶液の組成に関して、Zr 以外の金属の硝酸塩水和物の割合が多いとゲル化が起こりにくく、特に Ce の割合が多いものはその傾向が強かった。アンモニアドナーとなる HMTA の割合が少なすぎると、ゲル化は起こりにくくなり、逆に、硝酸濃度が少なくなると、滴下する前にゲル化反応が起きた。
- (3) ゲル球の乾燥は、24 時間以上静置すればよく、シリコーンオイルの温度は 90℃ ~100℃が適当であった。仮焼は 5°C/min で 500℃まで温度上昇させ、途中 220℃で 20 分間一定温度に保つとゲル球が破損することがなかった。
- (4) 焼結は、1700℃、4 時間、大気雰囲気下で行ったが、今回試した出発溶液と仮焼までの条件では、焼結密度が低いものとなった。
- (5) 酸化物粒子は萤石型立方晶構造を持ち、格子定数は Zr 以外の金属の添加量とともに増加した。中でも Ce の添加量の寄与が大きいことが分かった。

##### ジルコニウム酸化物 (YSZ) と金属相との反応

- (1) 反応温度が 1000℃以下の場合、YSZ-Si では、反応は起きなかった。YSZ-Zr または、YSZ-Zry4 でも、800℃から 900℃では共存性は保たれた。但し、YSZ-Zr では、1000℃において接触面での変化および YSZ 内部の還元反応が特に長時間反応させた際に現れた。同様に YSZ-Zry4 でも 1000℃の長時間反応させた際には YSZ 内部の還元反応が現れた。
- (2) 反応温度が 1000℃より高くなると、いずれの組み合わせでも接触面で反応層が観察された。Zr および Zircaloy-4 の場合、それら金属相が ZrO<sub>2</sub>に付着し、金属側で剥離していた。Zircaloy-4 の場合、剥離していた場所に Sn の濃縮が認められた。また長時間反応させると、YSZ バルク中に、金属析出物らしきものが現れていた。一方、Si の場合は、YSZ 側に Si が移動し、(Zr, Y)Si<sub>2</sub> および Zr-Y-Si-O 化合物からなる反応層を形成していた。
- (3) YSZ-Zr および YSZ-Zircaloy-4 の場合、反応時間とともにそれほど反応層は成長していなかった。YSZ-Si では、反応層の厚さが他のものに比べて厚くなっており、時間とともに反応層は成長し

ていた。これは、Si の YSZ への拡散現象が原因であると考えた。

(4) サーメット燃料の共存性という点では、燃料の最高温度が 1000°C 以下になるので、金属相に Si を用いた場合、成立すると考えられる。Zr を用いた場合では、長時間使用すると、YSZ が還元される恐れがあり、酸化物相に性能の変化が現れることが予想される。Zircaloy-4 が被覆管として使用される場合、酸化物相と接触する位置での温度が 1000°C より十分低くなるので、ほとんど問題なく使用できると考えられる。

### 謝辞

ゾル・ゲル法によるジルコニア粒子の製造法に関して、ご指導、ご助言を頂きました前ポールシエラー研究所の G. Ledegerber 博士に心より感謝致します。同研究所の C. Degueldre 博士にも、ジルコニア粒子燃料の物性に関する助言を頂き、感謝申し上げます。更に同研究所の材料挙動グループの方々に感謝の意を申し上げます。

EPMA に関してご指導頂いた九州大学工学研究院の若杉孝三氏、熱分析装置および X 線回折装置を快く使わせて頂いた渡辺美登里博士に、心より感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] C. Degueldre, U. Kasemeyer, F. Botta, G. Ledergerber: "Plutonium incineration in LWR's by a once-through cycle with a rock-like fuel", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 412, p. 15 (1995).
- [2] K. Idemitsu: "Incineration of excess plutonium in a cermet fuel", PSI Technical Report TM-43-97-29 (1997).
- [3] Hj. Matzke, V.V. Rondinella, T. Wiss: "Materials research on inert matrices: a screening study", J. Nucl. Mater., Vol. 274, p. 47 (1999).
- [4] W.L. Gong, W. Lutze, R.C. Ewing: "Zirconia ceramics for excess weapons plutonium waste", J. Nucl. Mater., Vol. 277, p. 239 (2000).
- [5] S. Nazaré, G. Ondracek, F. Thümmler: "Die technologie von cermets", High Temp. High Press., Vol. 3, p. 615 (1971).
- [6] S. Raghavan, H. Wang, R.B. Dinwiddie, W.D. Porter, M.J. Mayo: "The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia", Script. Materialia, Vol. 39, p.1119 (1998).
- [7] M.A. Pouchon, C. Degueldre, P. Tissot: "Determination of the thermal conductivity in zirconia based inert matrix nuclear fuel by oscillating differential scanning calorimetry and laser flash", Thermochim. Acta, Vol. 323, p. 109 (1998).
- [8] P.G. Klemens, M. Gell: "Thermal conductivity of thermal barrier coatings", Mat. Sci. Engin., A245, p. 143 (1998).
- [9] P. Marsh, R. Knecht, M. Nicolet: " Sol-gel processingb of ceramics: Manufacturing of Zr- and (Zr,Ce)-oxide microspheres", PSI Technical Report TM-43-91-29 (1991).
- [10] T. Shiratori, J. Wichser, G. Ledergerber: " Sol-gel processingb of ceramics: Manufacturing of zirconium uranium nitride microspheres", PSI Technical Report TM-43-93-19 (1993).
- [11] Y.S. Kim, D.R. Olander, S.K. Yagnik: "Liquid-metal-bonded gap for light water reactor fuel rods", Nucl. Technol., Vol. 128, p. 300 (1999).
- [12] P. Hofmann, S.J.L. Hagen, G. Schanz: "Reactor core materials interactions at very high temperatures", Vol. 87, p. 146 (1989).
- [13] D.J. Kim: "Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure  $\text{MO}_2$  oxide ( $\text{M}=\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ) solid solutions", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 8, p. 1415 (1989).
- [14] R.D. Shannon, C.T. Prewitt: "Effective ionic radii in oxides and fluorides", Acta Cryst., Vol. B25, p. 925 (1969).

- [15] S.J. Hong, A.V. Virkar: " Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, No. 2, p. 433 (1995).
- [16] M.A. Rouanet: "High temperature solidification and phase diagrams of the  $ZrO_2-Er_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3$  and  $ZrO_2-Yb_2O_3$  systems", C. R. Acad. Sc. Paris, t267, p. 1581 (1968).
- [17] K.K. Srivastava, R.N. Patil, C.B. Choudhary, K.V.G.K. Gokhale, E.C. Subbarao: "Revised phase diagram of the system  $ZrO_2-Y_2O_3$ ", Trans. J. Br. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 3, p. 85 (1974).
- [18] V.S. Stubican, R.C. Hink, S.P. Ray: "Phase equilibria and ordering in the system  $ZrO_2-Y_2O_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., Vol.61, No. 1-2, p. 17 (1978).
- [19] C. Pascual, P. Duran: "Subsolidus phase equilibria and ordering in the system  $ZrO_2-Y_2O_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 66, No. 1, p.23 (1983).
- [20] R.K. Stewart, O. Hunter: " Stabilization of zirconia by erbia", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 53, No. 7, p. 421 (1970).
- [21] P. Duran: "The system erbia-zirconia", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 60. No. 11-12, p. 510 (1977).
- [22] P. Duwez, F. Odell: "Phase relationships in the system zirconia-ceria", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 33, No. 9, p. 274 (1950).
- [23] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya: "Revised phase diagram of the system  $ZrO_2-CeO_2$  below 1400°C", Vol. 66, No. 7, p.506 (1983).
- [24] D.F. Carroll: "The system  $PuO_2-ZrO_2$ ", Vol. 46, No. 4, p. 194 (1963).
- [25] P.G. Mardon, D.J. Hodkin, J.T. Dalton: "Some observations on the Pu-Zr-O system", Vol. 32, p. 126 (1969).
- [26] V. Longo, L. Podda: "Phase equilibrium diagram of the system ceria-yttria for temperatures between 900 and 1700°C", J. Mater. Sci., Vol. 16, No. 3, p. 839 (1983).
- [27] L. Li, O.V.D. Biest, P.L. Wang, J. Vleugels, W.W. Chen, S.H. Huang: " Estimation of the phase diagram for the  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  system", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 2903 (2001).
- [28] C. Degueldre, S. Conradson: "Characterization of ternary and quaternary zirconias by XRD and EXAFS: result comparison data modeling", Appl. Pnys., Vol. A73, p. 489 (2001).
- [29] M. Burghartz, G. Ledergerber, F. Ingold, P. Heimgartner, C. Degueldre: "X-ray diffraction analysis and data interpretation of stabilized zirconia inert matrix fuel doped with plutonium", Vol. 38, No. 3-4, p. 247 (2001).
- [30] J.H. Park, R.N. Blumenthal: "Thermodynamic properties of nonstoichiometric yttria-stabilized zirconia at low oxygen pressures", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, p. 1485 (1989).

- [31] N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, J.C. Brachet: "A thermodynamic database for zirconium alloys", *J. Nucl. Mater.*, Vol. 275, p. 287 (1999).
- [32] N. Bertolino, U.A. Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir: "Combustion synthesis of Zr-Si intermetallic compounds", *J. Alloys and Comp.*, Vol. 288, p. 238 (1999).
- [33] I.G. Ritchie, A. Atrens: "The diffusion of oxygen in alpha-zirconium", *J. Nucl. Mater.*, Vol. 67, p. 254 (1977).
- [34] Y. S. Touloukian, E.H. Buyco: "Thermophysical Properties of Matter Volume 12 Thermal expansion-metallic elements and alloys", Plenum, New York (1970).
- [35] S.P. Terblanche: "Thermal-expansion coefficients of yttria-stabilized cubic zirconia", *J. Appl. Cryst.*, Vol. 22, p. 283 (1989).

表 1. 1 サーメット燃料候補材の性質

	Cr	Mo	W	Si	Zr	ZrO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>
Thermal conductivity /W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	90.3	138	178	148	22.7	4-6	3-8
Melting point /K	1860	2620	3400	1410	1850	2720	2840
Heat capacity at R.T. /J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>	23.3*	23.8*	24.4*	20.0*	26*	57**	64**
Linear expansion coefficient at R.T. /10 <sup>-6</sup> · K <sup>-1</sup>	8.4	5.1	4.5	4.2	5.8	8.8	9.4
Density /g · cm <sup>-3</sup>	7.19	10.22	19.3	2.33	6.51	5.8	10.9
Thermal neutron capture cross section /10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup>	3.1	2.5	19.2	0.13	0.185	0.2	8

To be compared with \* 3 · R = 25 J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup> \*\* 9 · R = 75 J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>

表 3. 1 Zr-Y-O 系の出発溶液の組成

組成	90Zr-10Y	90Zr-10Y	80Zr-20Y	80Zr-20Y	75Zr-25Y	75Zr-25Y
金属溶液						
重量 [g]	13.62	9.41	9.33	13.14	13.00	13.04
Zr [mol/kg]	1.0	1.5	1.5	1	1	1
Y [mol/kg]	1.4	1.8	1.8	1.7	1.4	1.4
Me [mol/kg]	1.03	1.53	1.55	1.09	1.08	1.08
NO <sub>3</sub> [mol/kg]	1	1	1	1	1	1
NO <sub>3</sub> /Me	0.97	0.66	0.64	0.92	0.93	0.93
ゲル化剤溶液						
重量 [g]	20.98	19.06	21.57	19.04	21.03	21.01
HMTA [mol/kg]	1.6	1.8	1.6	1.8	1.6	1.6
Urea [mol/kg]	1.4	1.6	1.4	1.6	1.4	1.4
出発溶液						
重量 [g]	34.6	28.47	30.9	32.18	34.03	34.05
Me [mol/kg]	0.41	0.50	0.47	0.44	0.41	0.41
NO <sub>3</sub> [mol/kg]	0.39	0.33	0.30	0.41	0.38	0.38
HMTA/Me	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Urea/Me	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
オイル温度 [℃]	~90	107	-	92	~94	106
滴下結果	良好	ゲル球の凝集	冷却下でゲル化	良好	良好	ゲル球の凝集

表 3. 2 Zr-Y(Er)-Ce-O 系の出発溶液の組成

組成	65Zr-15Y-20Ce	70Zr-10Y-20Ce	60Zr-10Y-30Ce	50Zr-10Y-40Ce	65Zr-5Er-30Ce
金属溶液					
重量 [g]	19.84	18.75	22.7	15.68	10.47
Zr [mol/kg]	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43
Y [mol/kg]	1.6	1.6	1.6	1.6	
Ce [mol/kg]	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Er [mol/kg]					1.6
Me [mol/kg]	1.49	1.48	1.49	1.51	1.49
NO <sub>3</sub> [mol/kg]	1.07	1.08	1.07	1.06	1.07
NO <sub>3</sub> /Me	0.72	0.73	0.72	0.7	0.72
ゲル化剤溶液					
重量 [g]	16.00	33.8	42.15	28.1	18.7
HMTA [mol/kg]	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Urea [mol/kg]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
出発溶液					
重量 [g]	35.84	52.55	64.85	43.78	29.17
Me [mol/kg]	0.76	0.47	0.46	0.48	0.47
NO <sub>3</sub> [mol/kg]	0.76	0.35	0.33	0.33	0.34
HMTA/Me	0.5	1.2	1.2	1.2	1.2
Urea/Me	0.5	1.05	1.05	1.05	1.05
オイル温度 [°C]	93~96	92~95	90~95	90~95	90~95
滴下結果	ゲル化の進行 が遅い	良好	柔らかいゲル 球	非常に柔らか く脆い	非常に柔らか く脆い

表 3. 3 Zr-Y-Er-Ce-O 系の出発溶液の組成

組成	85Zr-10Y-5Er	80Zr-10Y-5Er-5Ce	75Zr-10Y-5Er-10Ce	70Zr-10Y-5Er-15Ce	65Zr-10Y-5Er-20Ce	65Zr-10Y-5Er-20Ce	60Zr-15Y-5Er-20Ce
金属溶液							
重量 [g]	8.25	25.15	16.12	18.47	10.42	15.89	10.15
Zr [mol/kg]	1.49	1.49	1.49	1.49	1.43	1.43	1.43
Y [mol/kg]	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Er [mol/kg]	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Ce [mol/kg]	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Me [mol/kg]	1.42	1.34	1.27	1.20	1.49	1.49	1.50
NO <sub>3</sub> [mol/kg]	1	1	1	1	1.07	1.08	1.07
NO <sub>3</sub> /Me	0.67	0.67	0.67	0.67	0.72	0.72	0.71
ゲル化剤溶液							
重量 [g]	14.82	45.74	29.27	31.8	18.7	22.43	18.34
HMTA [mol/kg]	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Urea [mol/kg]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
出発溶液							
重量 [g]	23.07	70.89	45.39	50.27	29.12	38.32	28.49
Me [mol/kg]	0.51	0.48	0.45	0.44	0.48	0.56	0.47
NO <sub>3</sub> [mol/kg]	0.36	0.35	0.36	0.37	0.34	0.40	0.34
HMTA/Me	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0	1.2
Urea/Me	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	0.8	1.05
オイル温度 [℃]	90~95	90~95	90~95	90~95	95	94~97	92~95
滴下結果	良好	良好	良好	良好	良好	良好	非常に柔らかく脆い

表 3.4 仮焼中にゲル球内で起こることが予想される反応

副生成物およびゲル化剤	反応およびその他
硝酸アンモニウム: $\text{NH}_4\text{NO}_3$	M.P. = 169.5°C $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (at around 210°C)
HMTA: $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	Decomposition into HCHO, NH <sub>3</sub> , HCN, NO <sub>x</sub> , CO <sub>2</sub> and etc. at above 263°C
尿素: $\text{NH}_2\text{CONH}_2$	Decomposition into biuret and ammonia by slow heating $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ (biuret): decomposition at 197°C NH <sub>3</sub> (ammonia)

表 3.5 イオン半径(単位は nm)

Ion	Coordination number			
	IV	VI	VII	VIII
O <sup>2-</sup>	0.138	0.140		0.142
Zr <sup>4+</sup>		0.072	0.078	0.084
Y <sup>3+</sup>		0.0892		0.1015
Er <sup>3+</sup>		0.0881		0.100
Ce <sup>4+</sup>		0.080		0.097
Pu <sup>4+</sup>		0.080		0.096

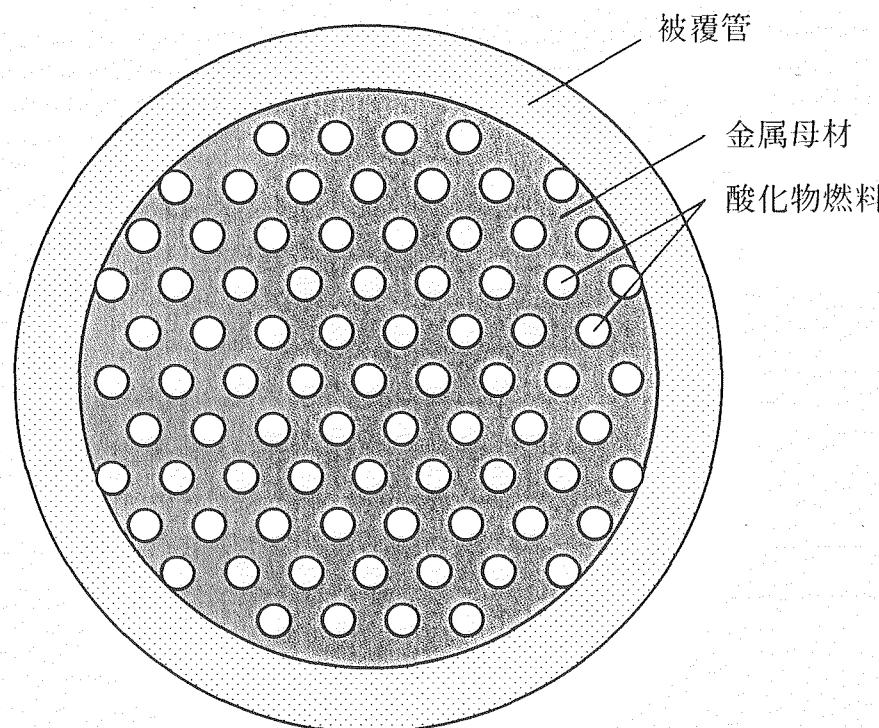


図1.1 サーメット燃料概念図（断面）

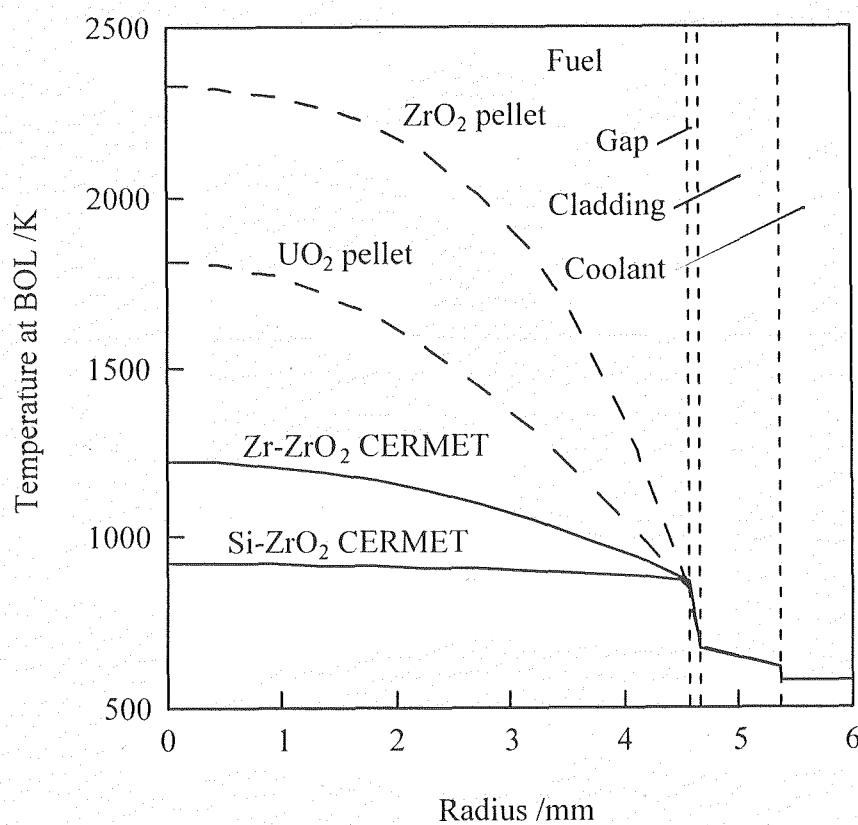


図1.2 サーメット燃料内温度分布

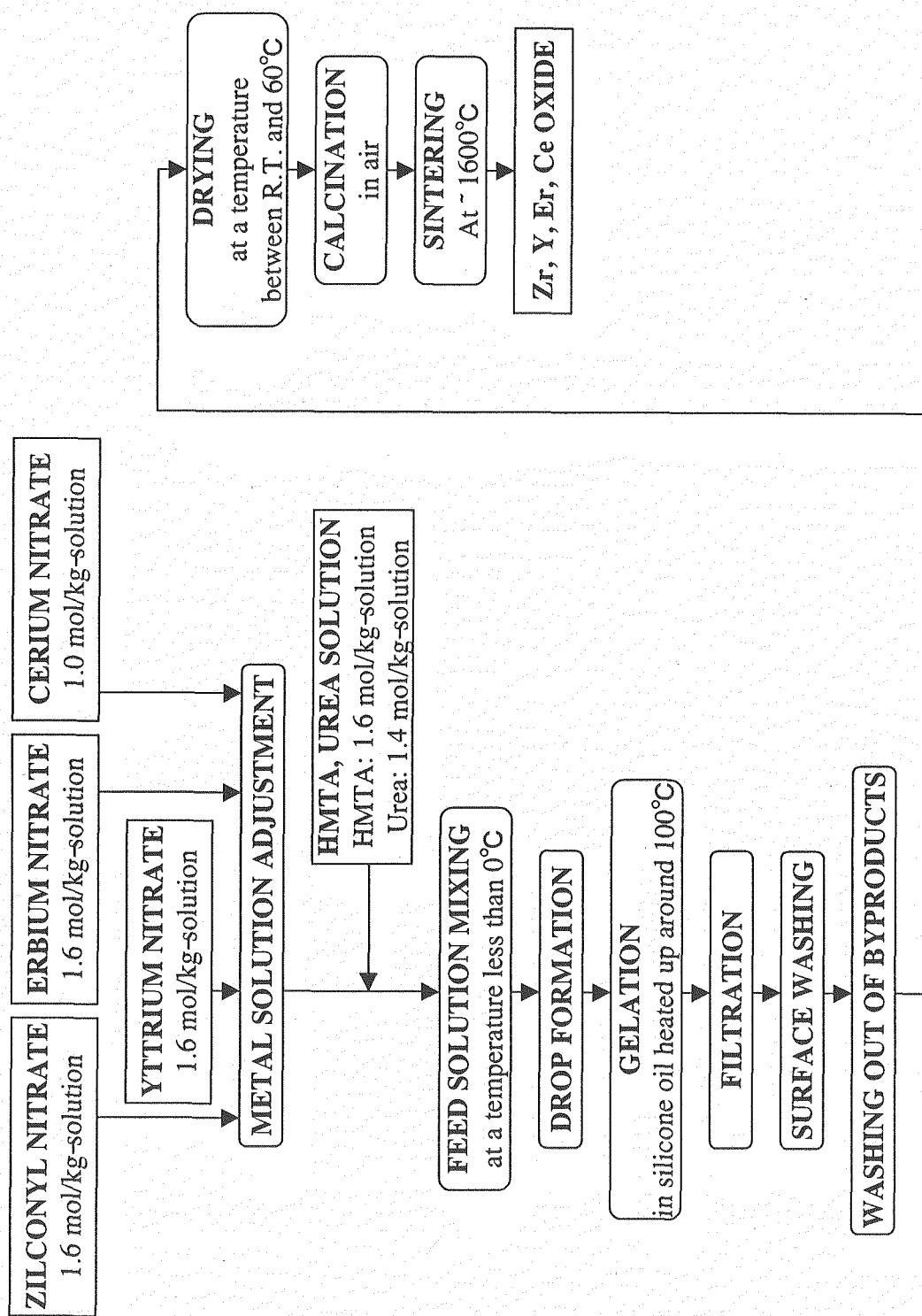


図 1-3 内部ゲル化法による酸化物粒子製造のフローチャート

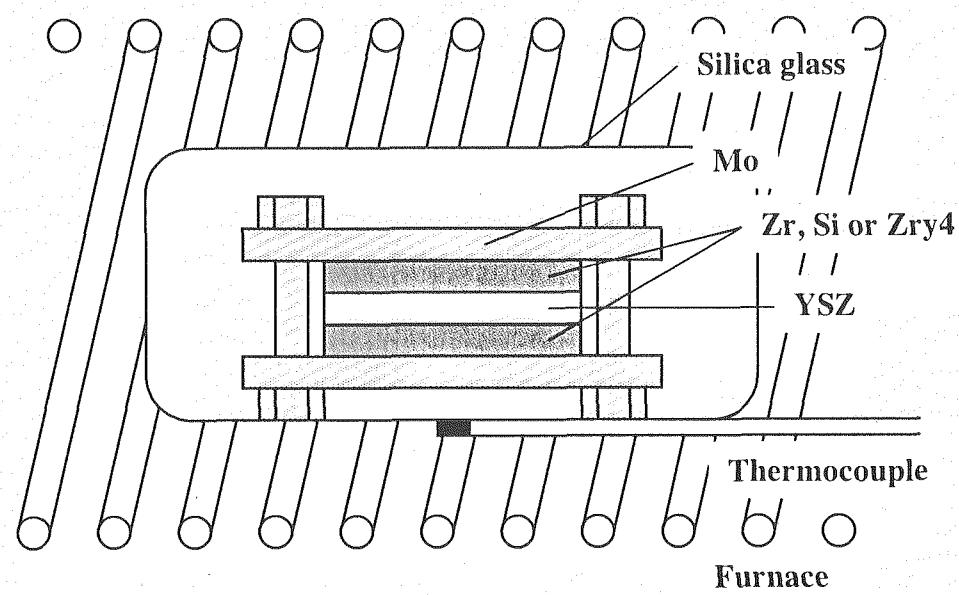


図 2. 1 共存性実験用加熱試料および装置

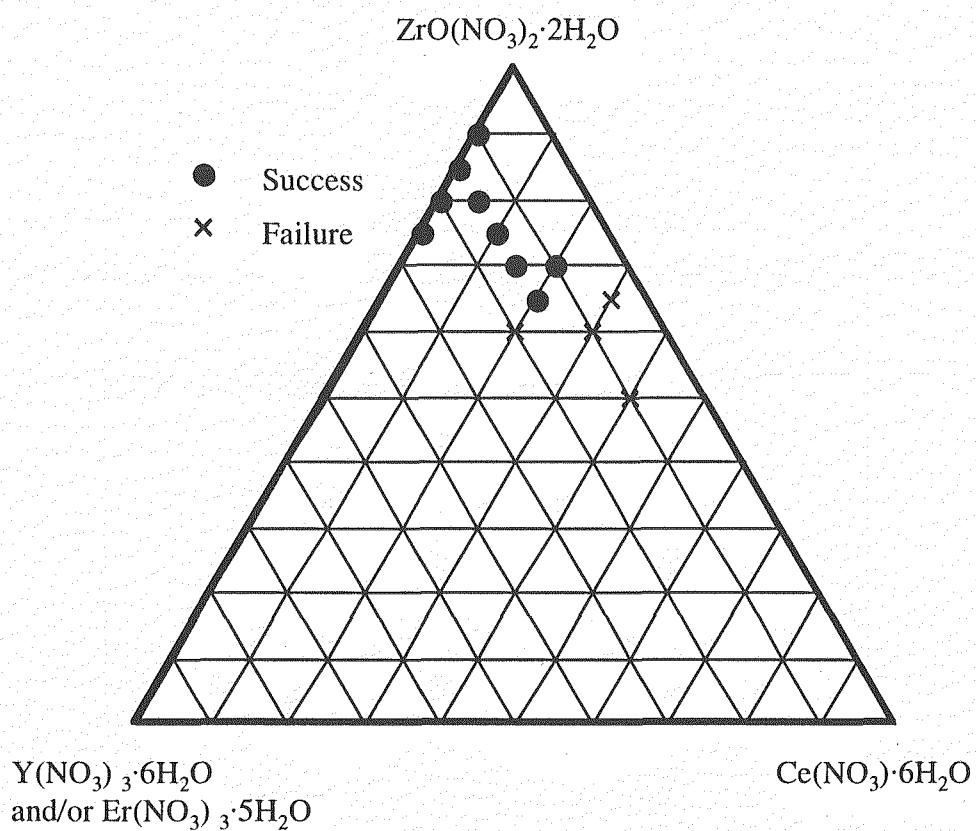


図 3. 1 出発溶液中の金属硝酸塩水和物の割合とゲル化の有無

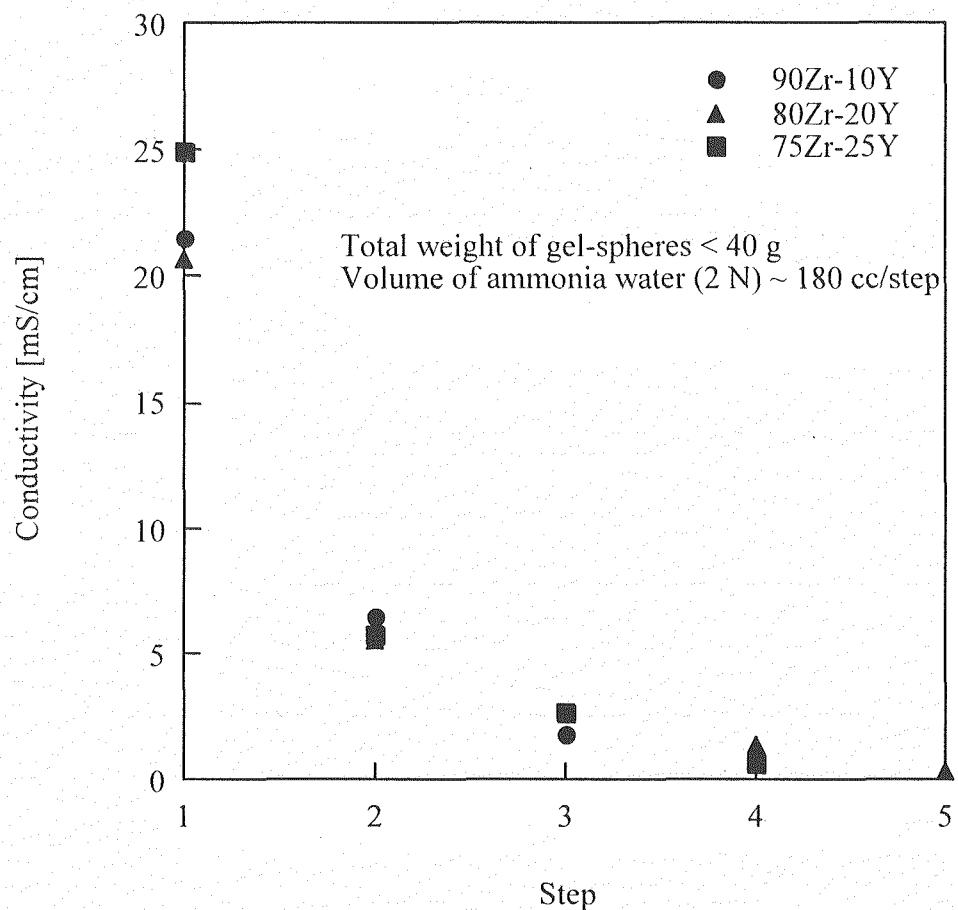


図 3. 2 アンモニア水による洗浄の回数と導電率の関係

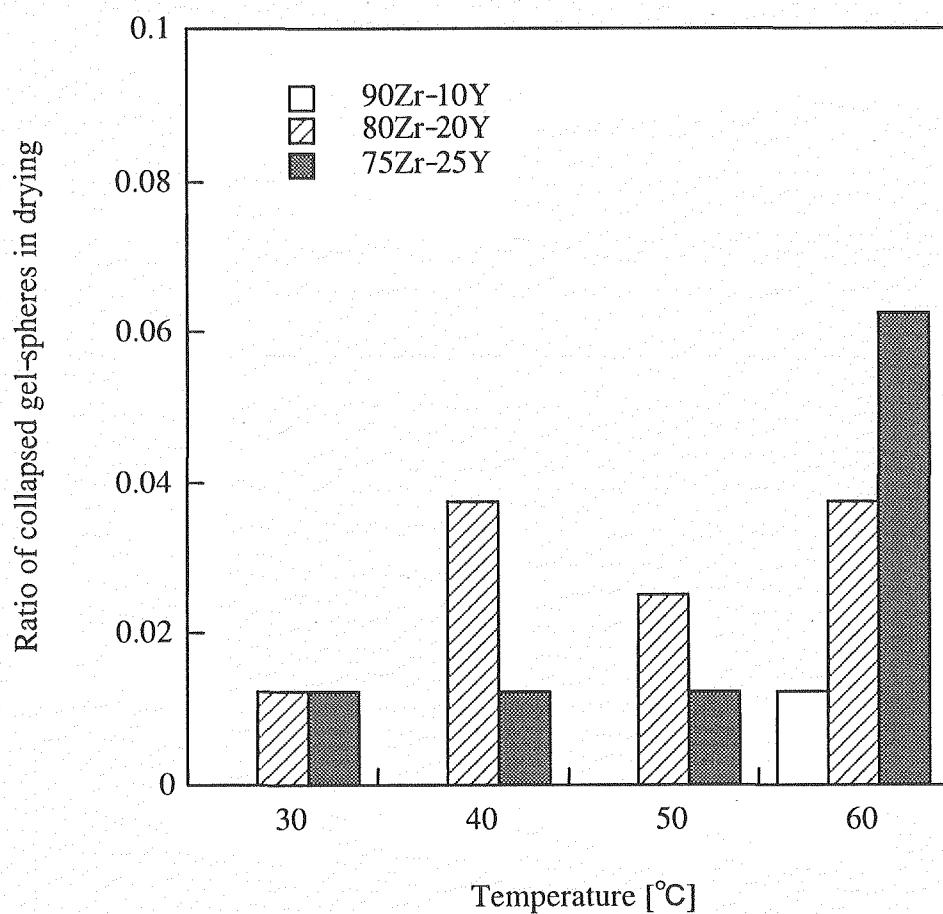


図3. 3 乾燥中に破損したゲル球の割合

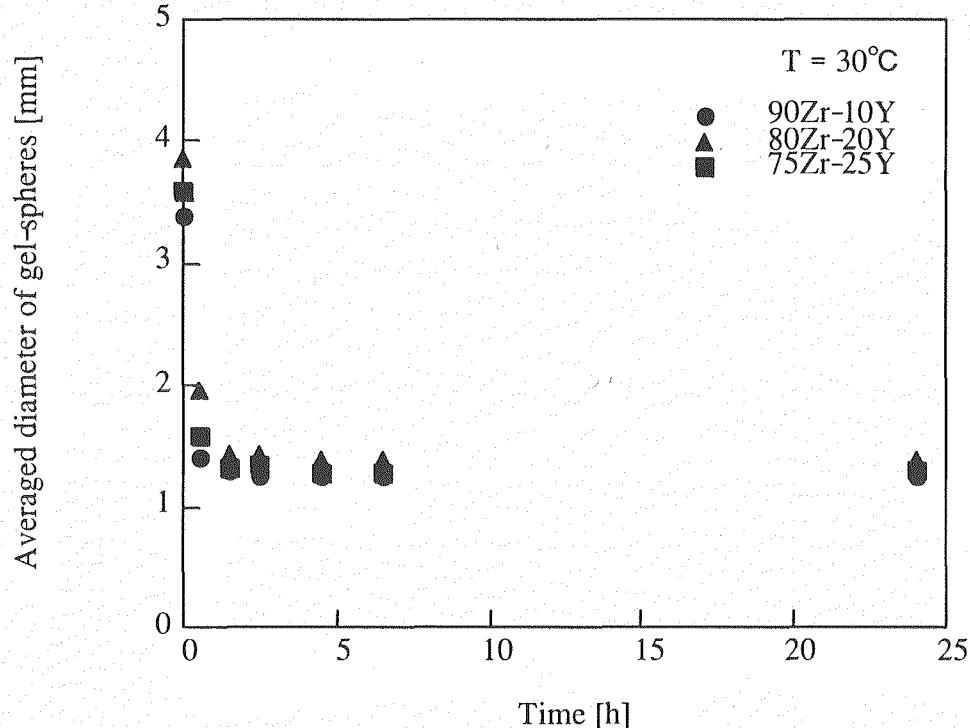


図3.4 乾燥時30°Cにおけるゲル球の大きさの変化

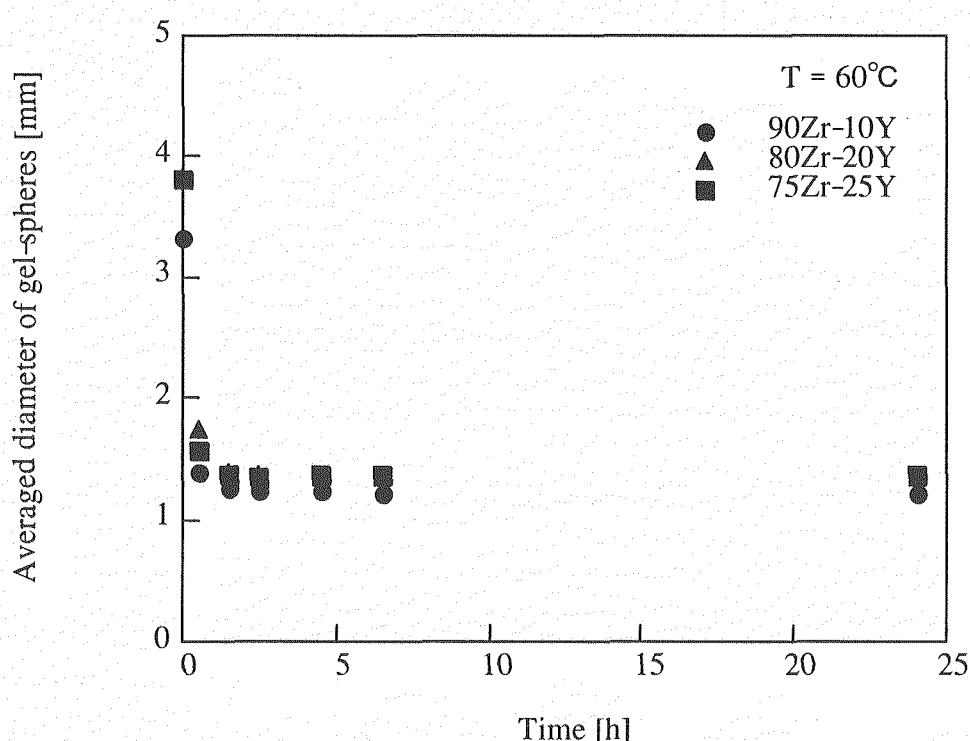
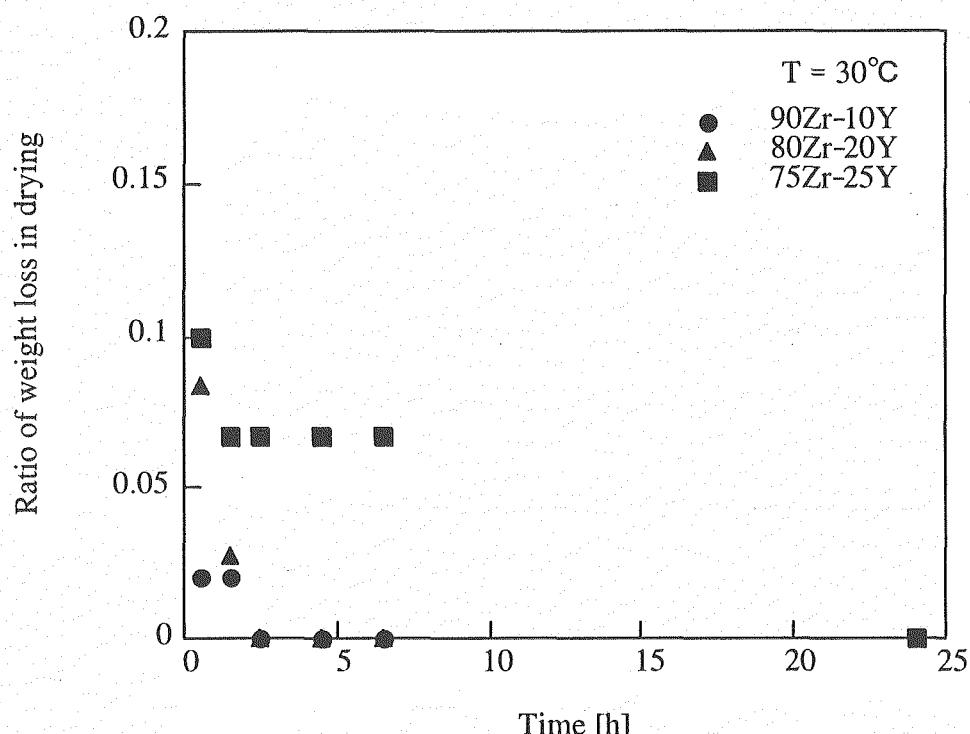
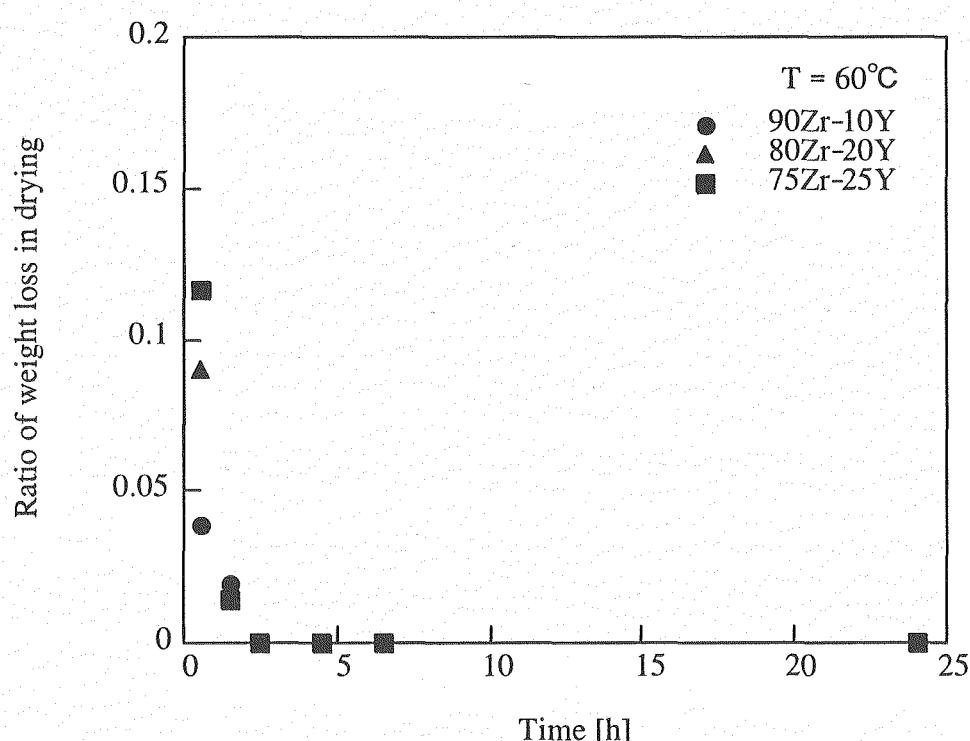


図3.5 乾燥時60°Cにおけるゲル球の大きさの変化

図 3.6 乾燥時  $30^\circ\text{C}$ におけるゲル球の重量変化図 3.7 乾燥時  $60^\circ\text{C}$ におけるゲル球の重量変化

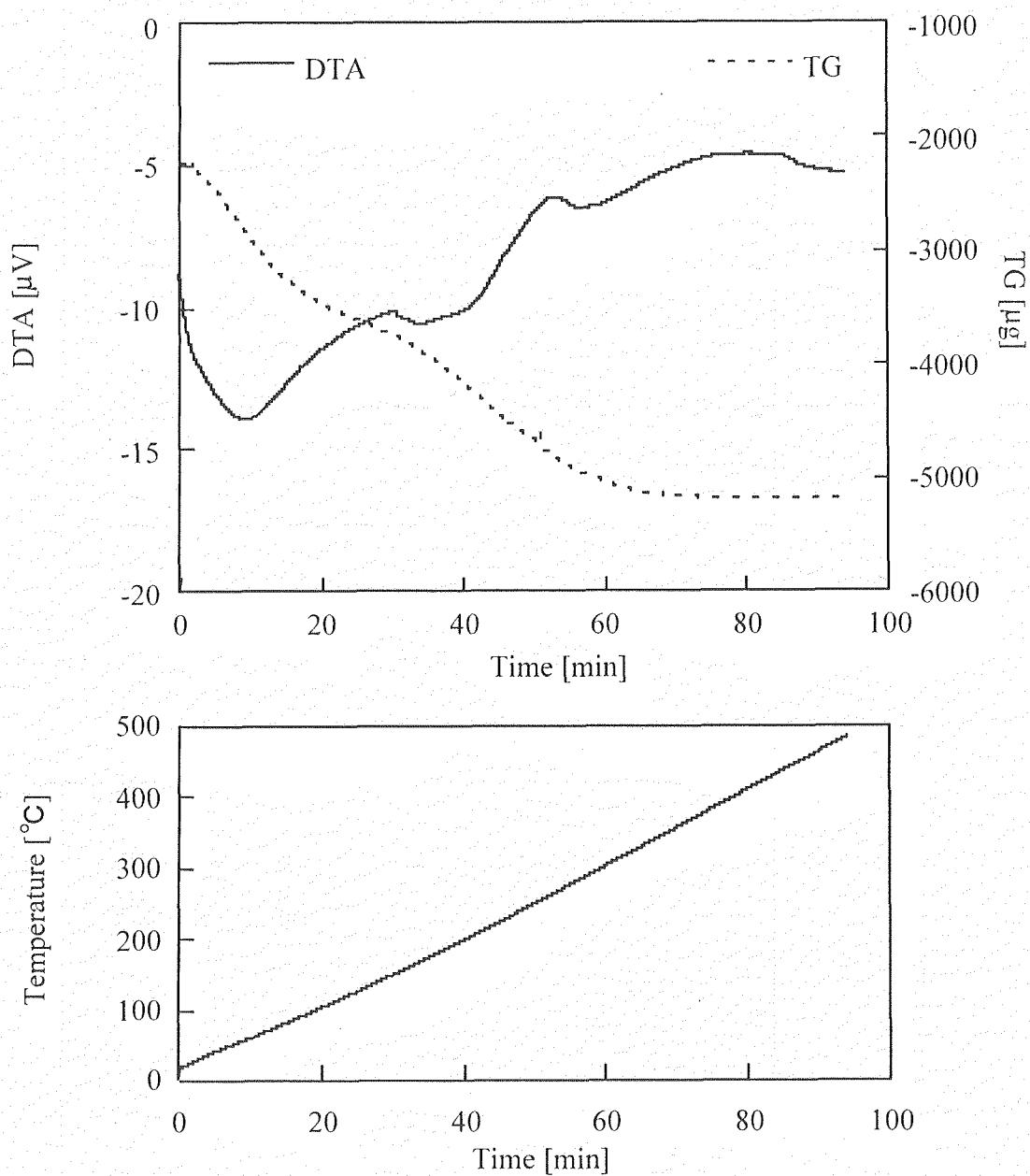


図 3. 8 TG/DTA 曲線（昇温速度 5°C/min）

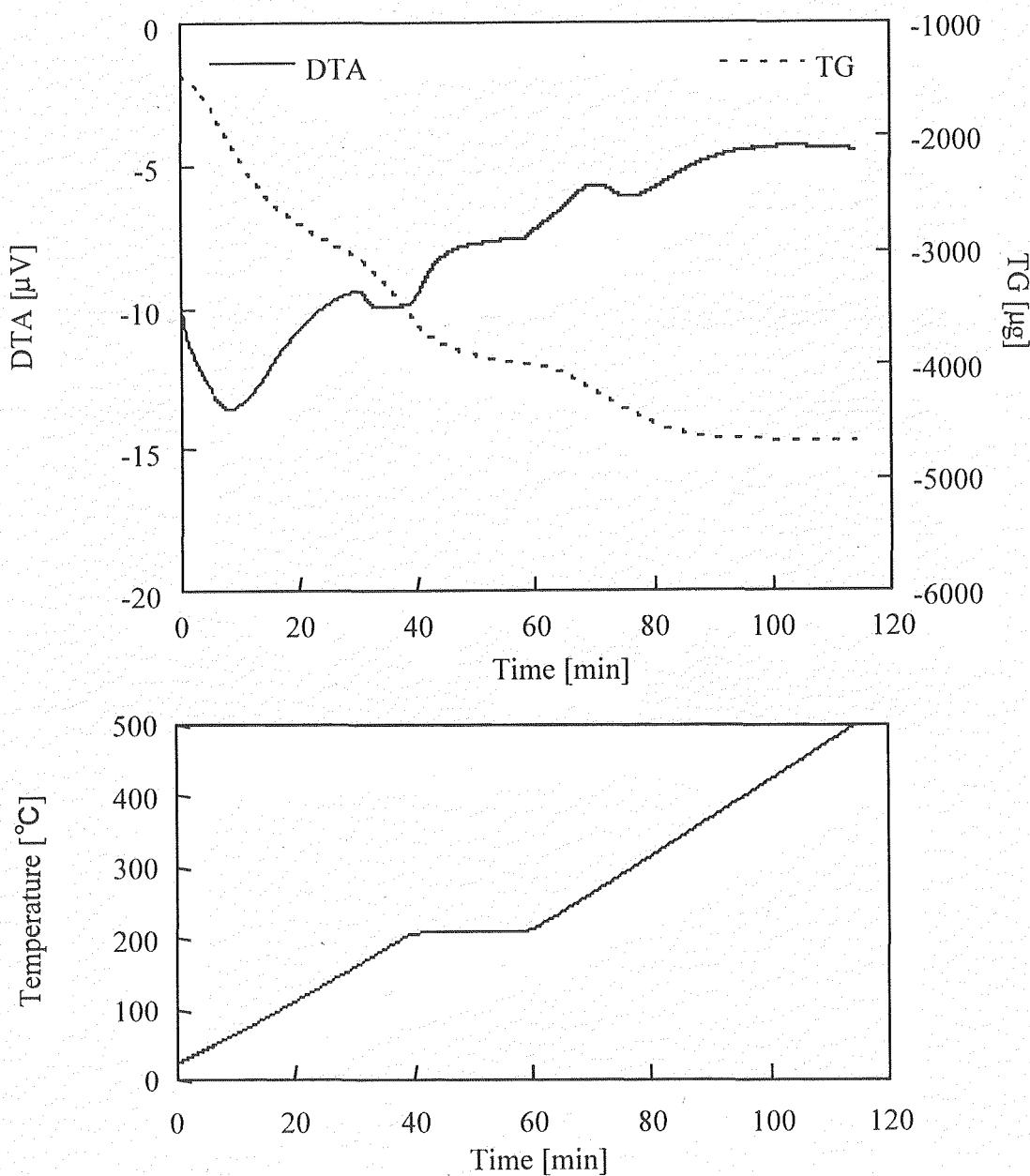


図 3. 9 TG/DTA 曲線（昇温速度 5°C/min、220°Cで 20 分間保持）

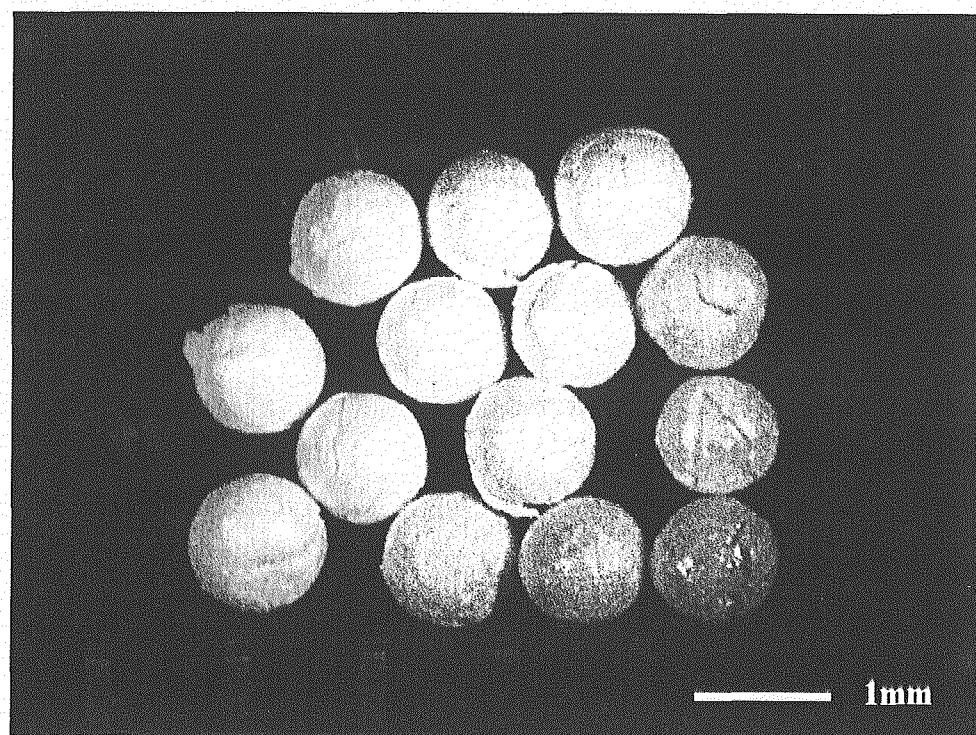


図 3. 10 70Zr10Y5Er15Ce 酸化物粒子

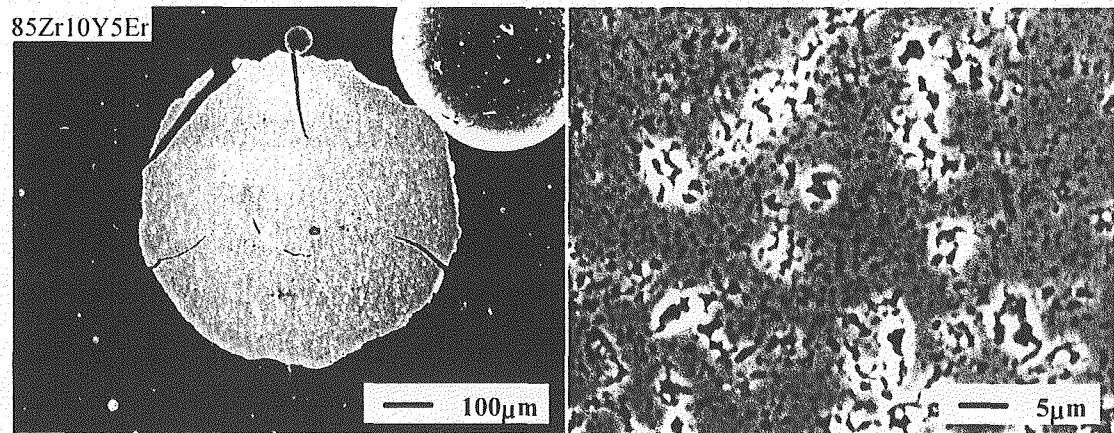


図 3. 11 85Zr10Y5Er 酸化物粒子の SEM 像

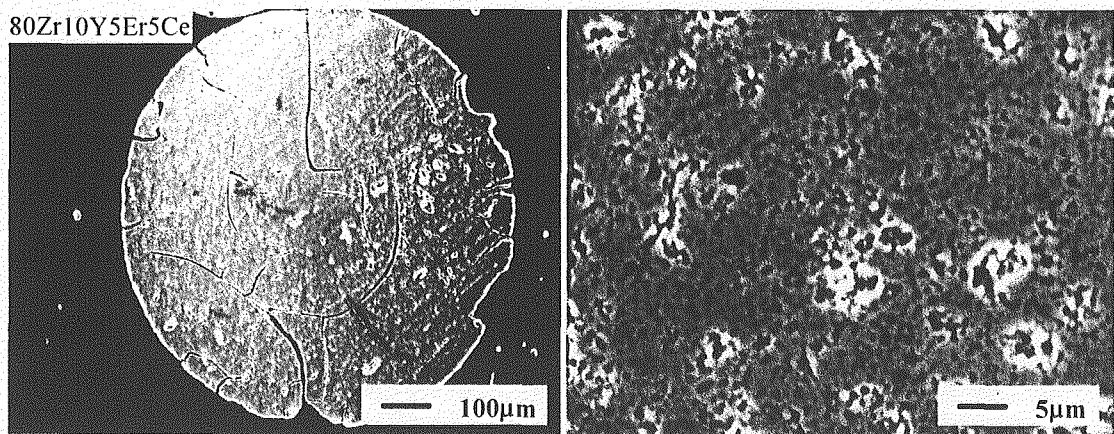


図 3. 12 80Zr10Y5Er5Ce 酸化物粒子の SEM 像

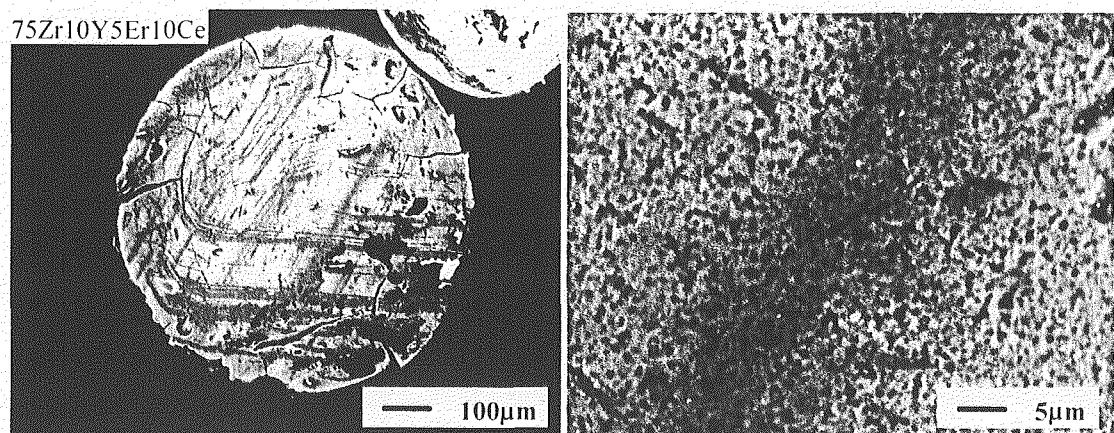


図 3. 13 75Zr10Y5Er10Ce 酸化物粒子の SEM 像

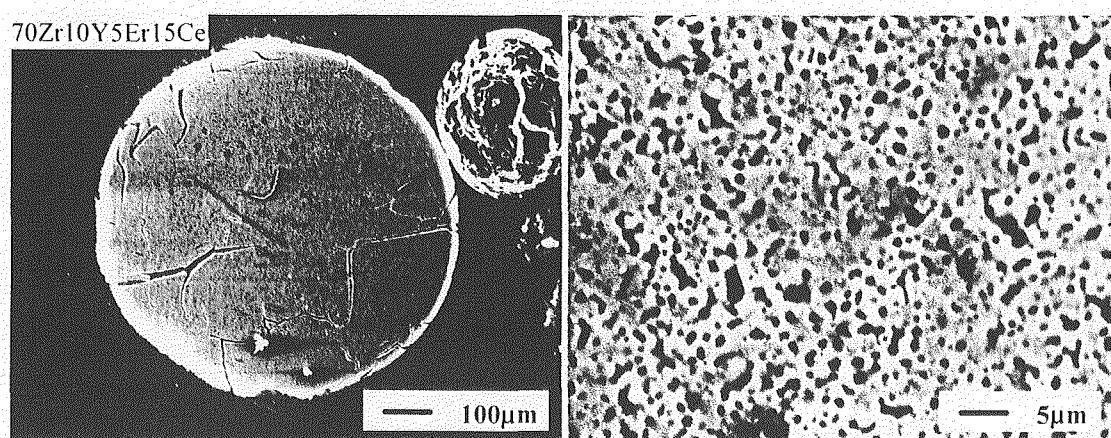


図 3. 14 70Zr10Y5Er15Ce 酸化物粒子の SEM 像

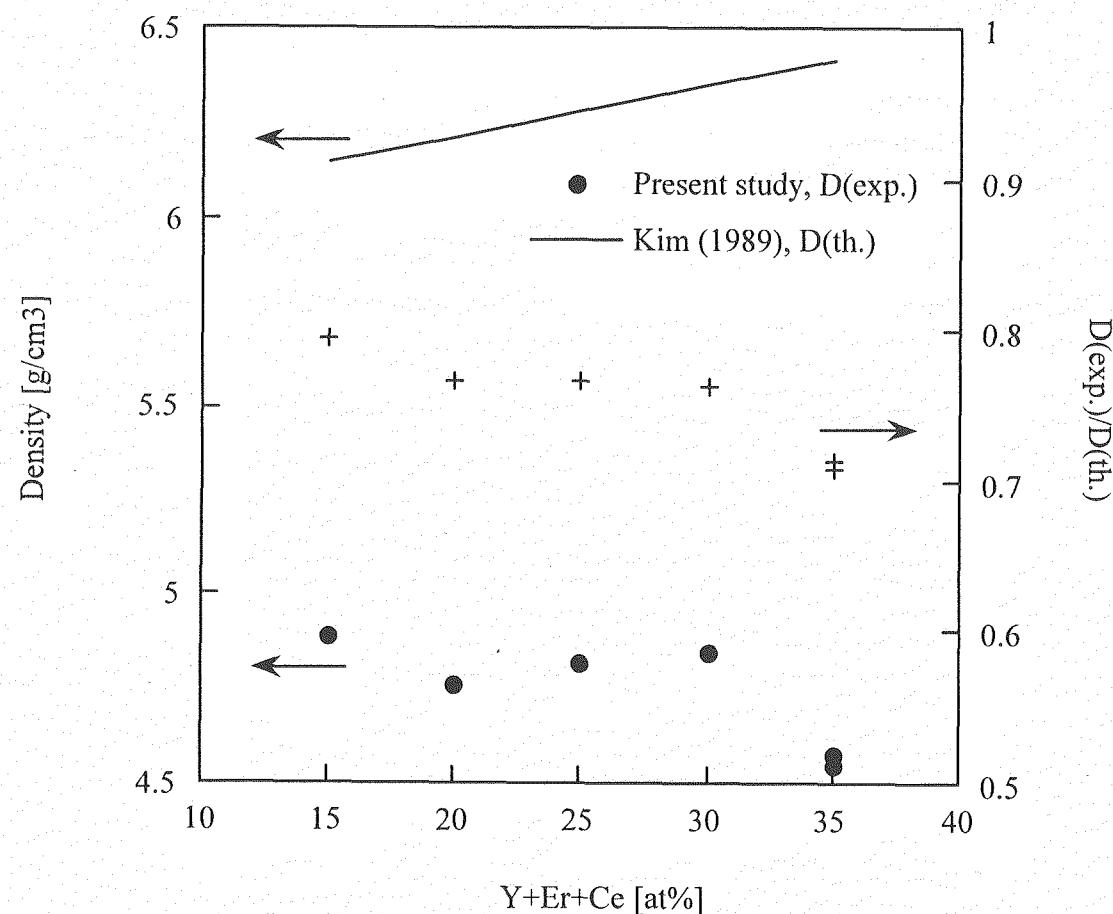


図 3. 15 酸化物粒子の密度と理論密度との比

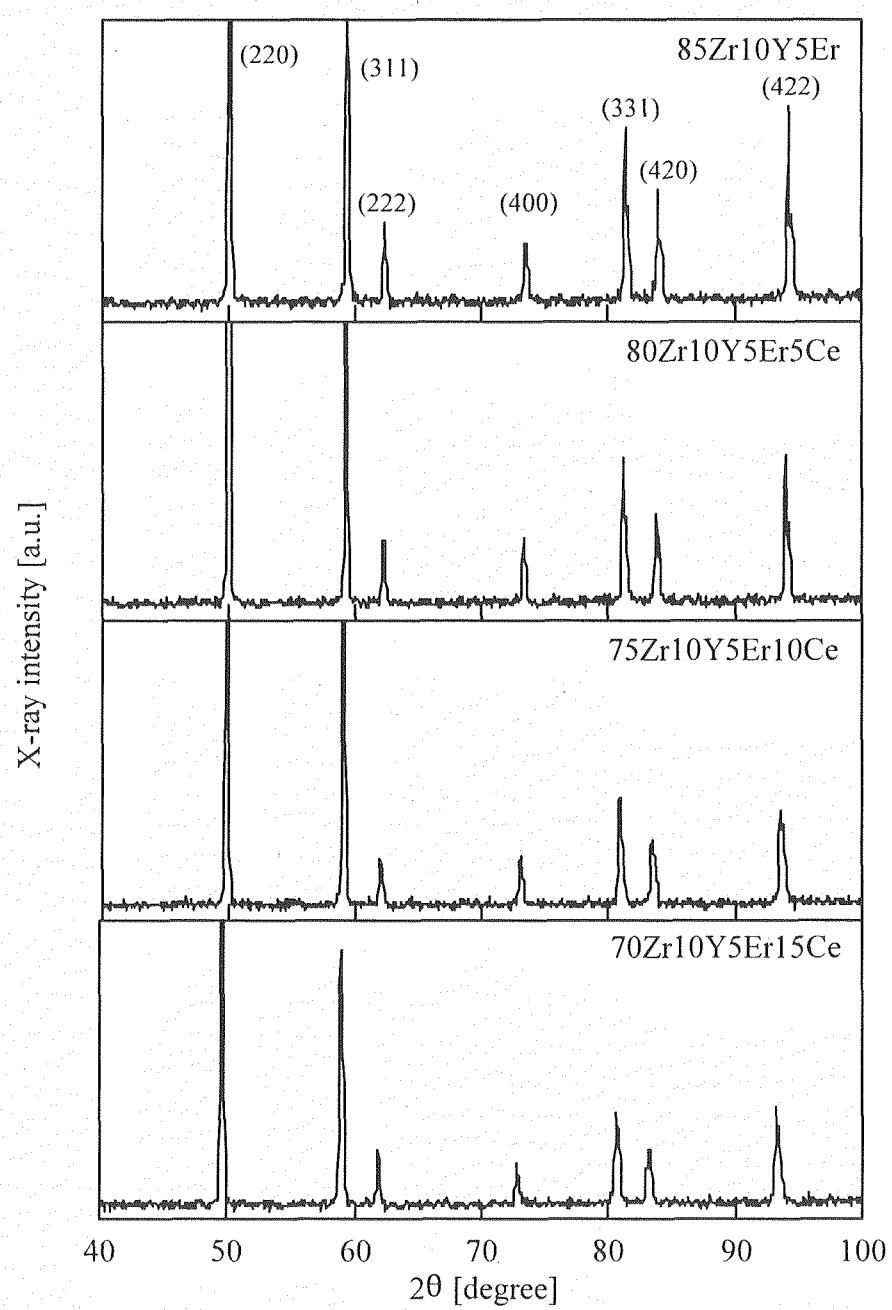
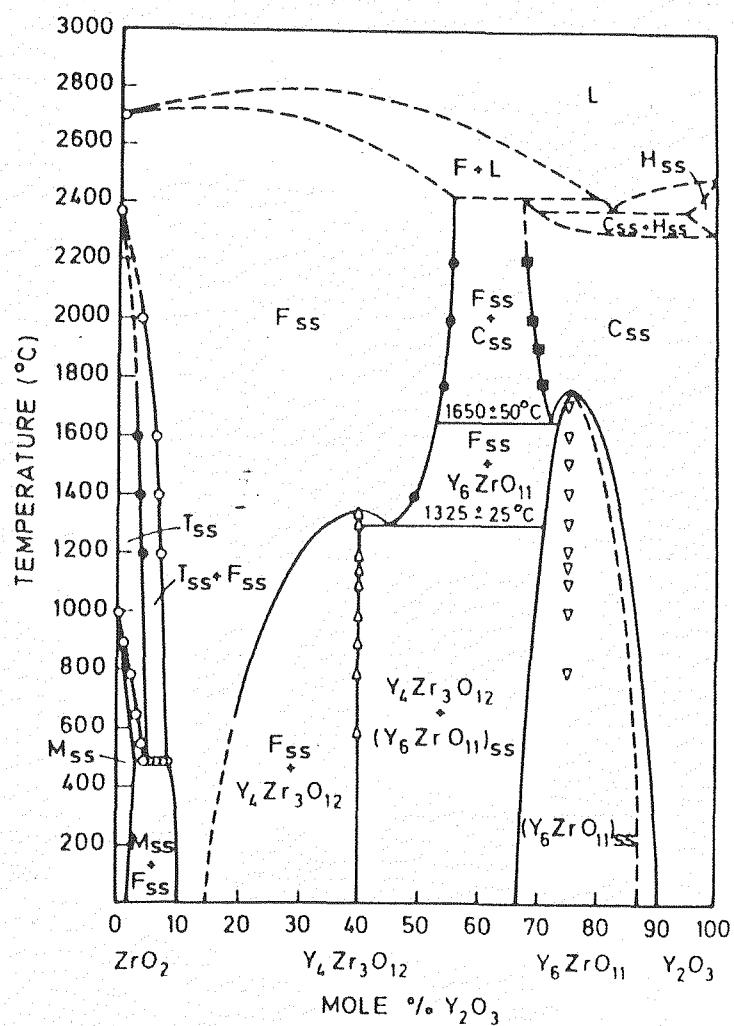
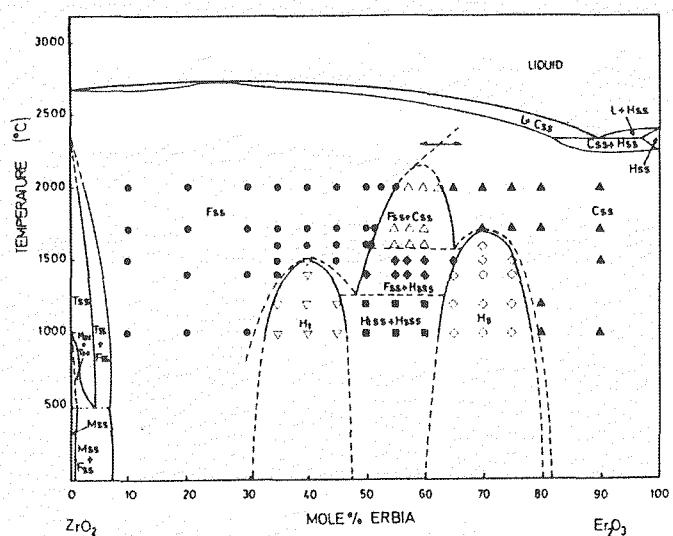
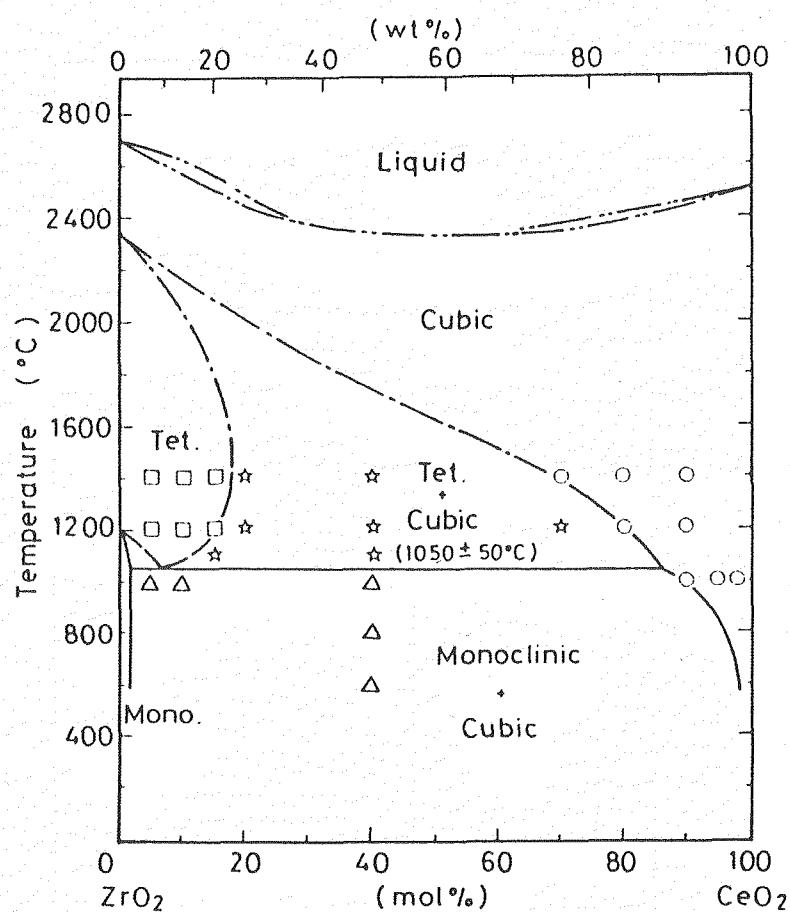
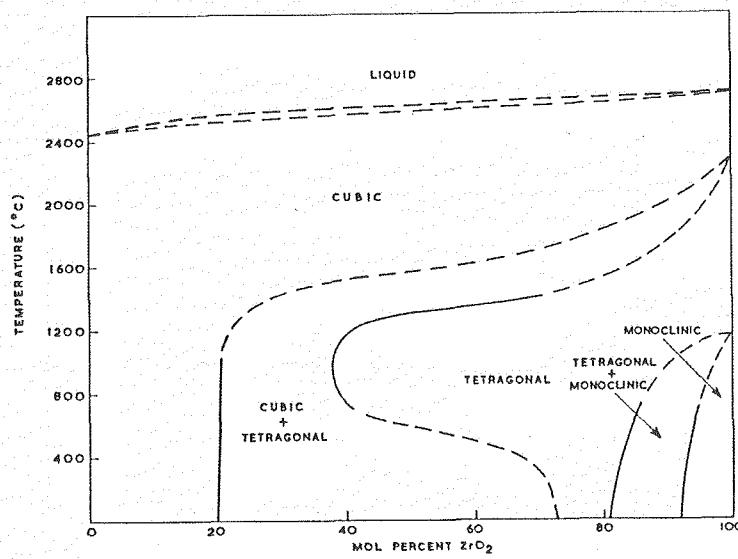


図 3. 16 酸化物粒子の X 線回折パターン

図 3. 17  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  状態図図 3. 18  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Er}_2\text{O}_3$  状態図

図3.19 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>状態図図3.20 ZrO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>状態図

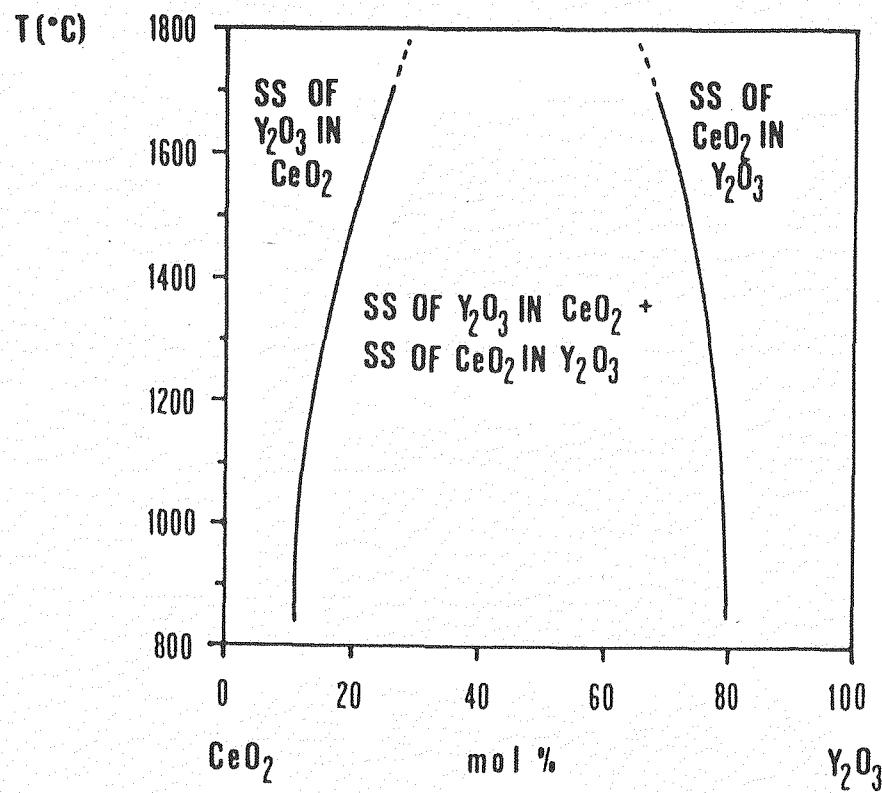


図 3. 21  $\text{CeO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  状態図

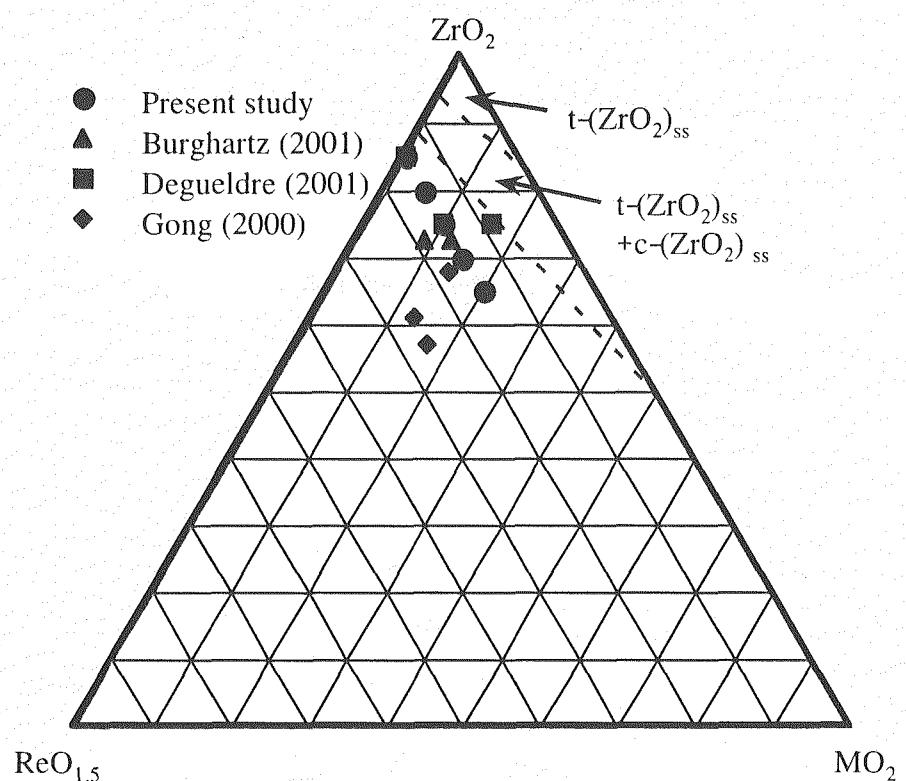


図 3.22 ジルコニウム酸化物の擬三元系状態図 (Re: Y and/or Er, M: Ce or Pu)

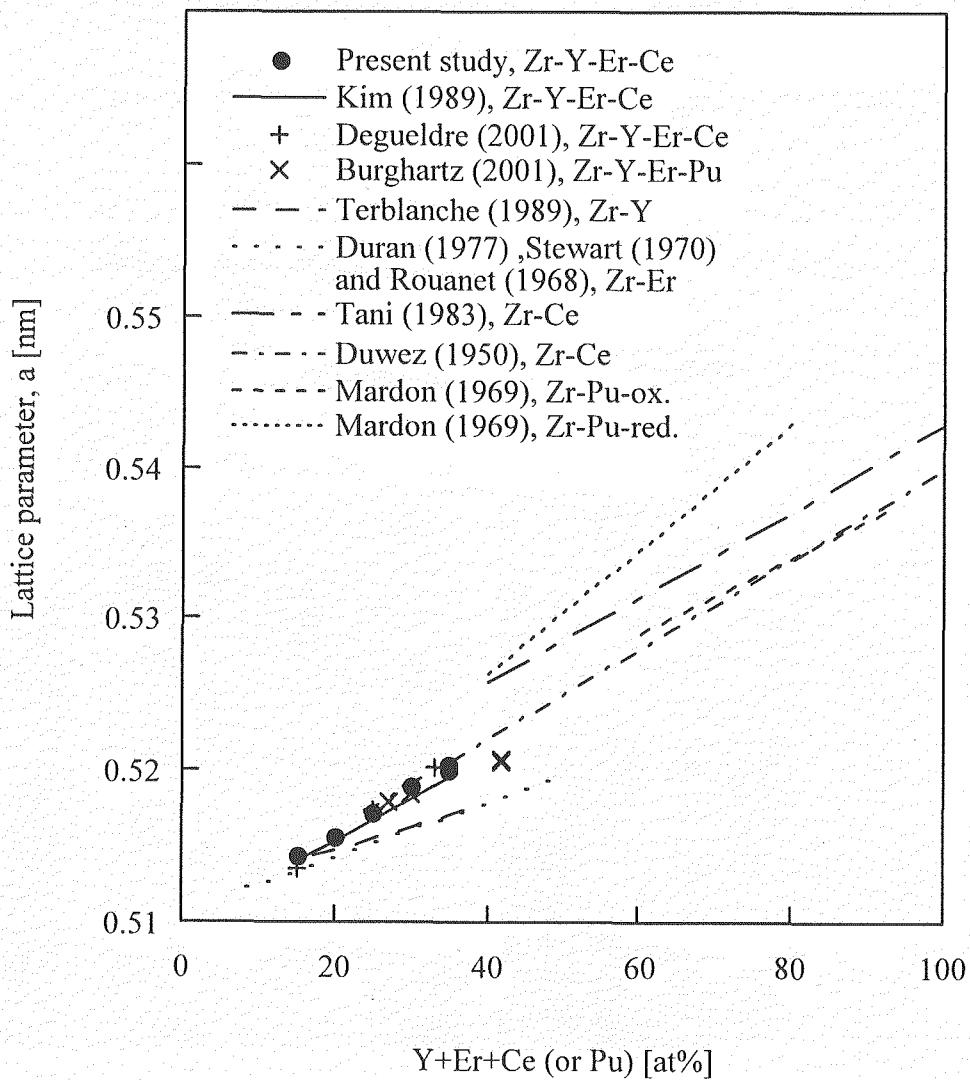


図 3. 23 ジルコニウム酸化物の添加元素と格子定数の関係

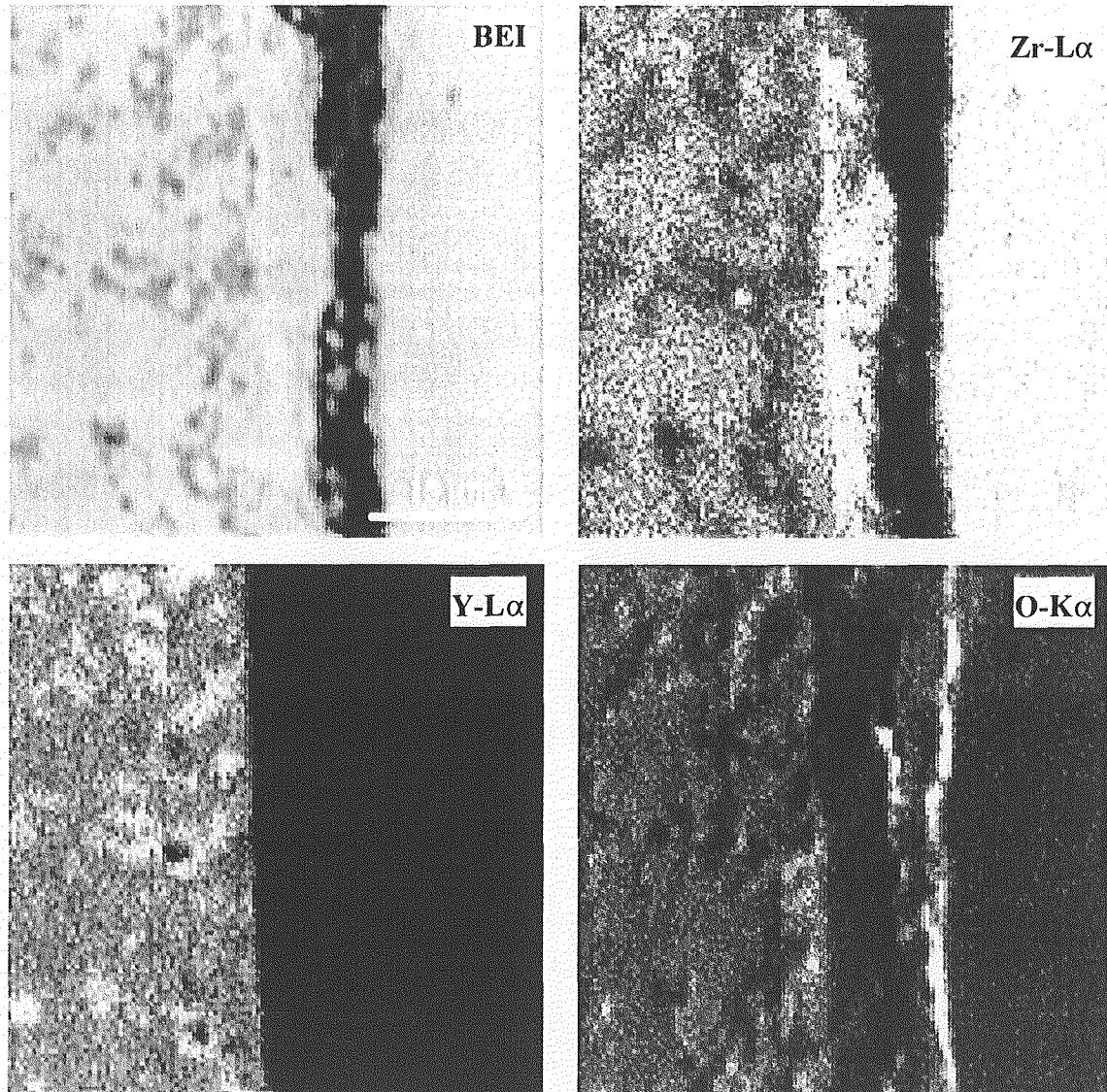


図3. 24 Zr-YSZ 反応層 (1050°C, 84d)

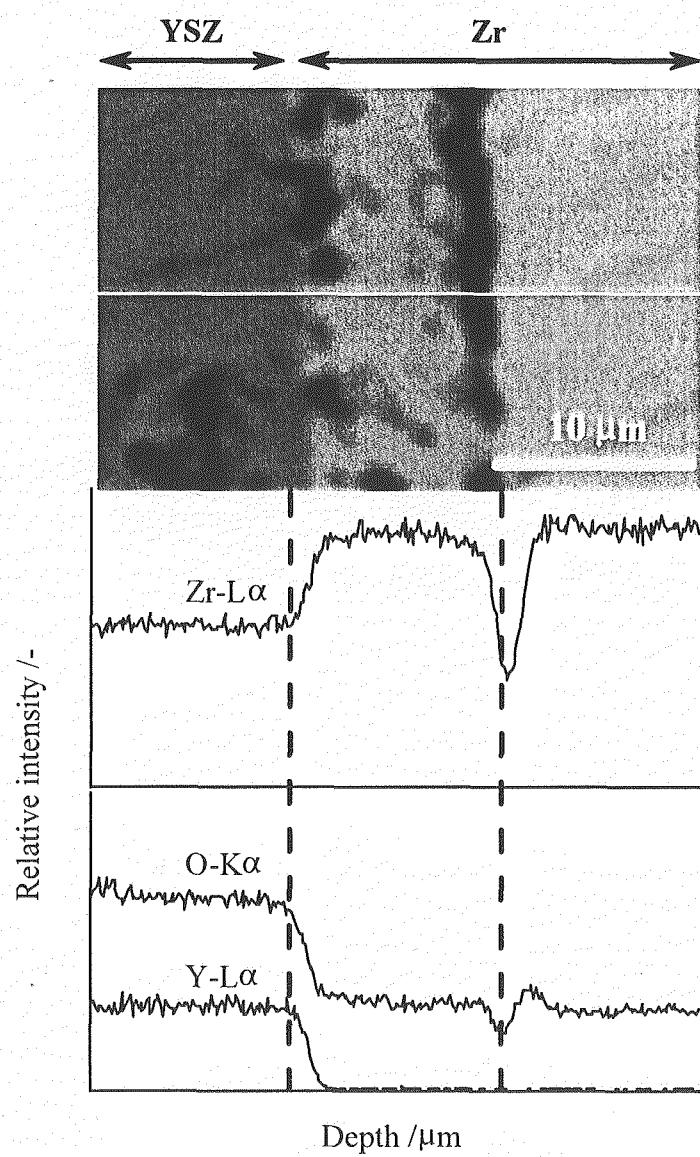


図 3. 25 Zr-YSZ 反応層 (1100°C, 5d)

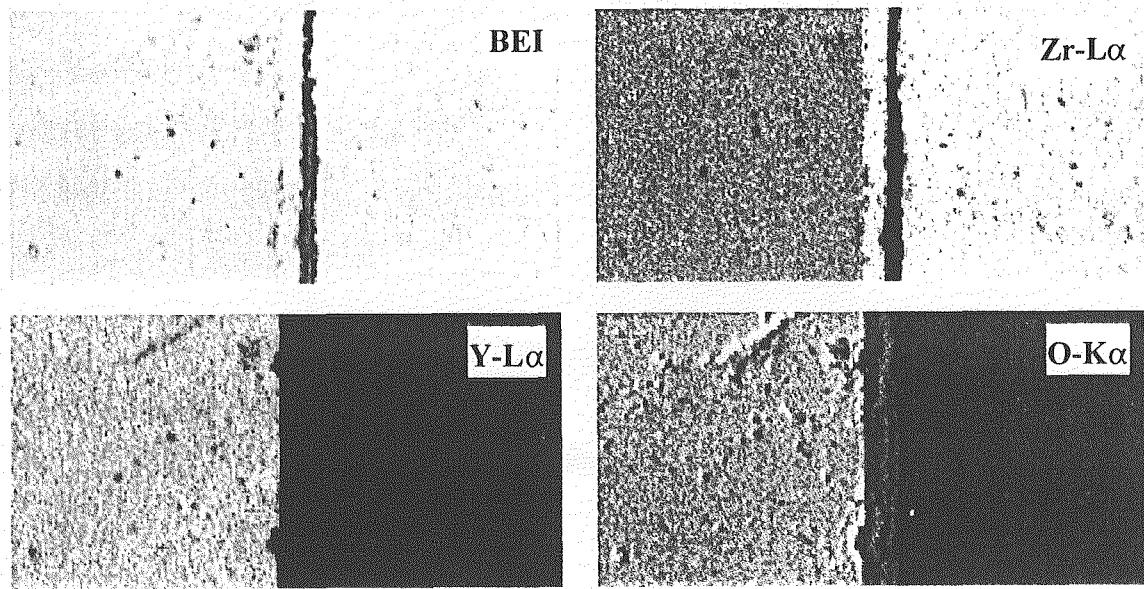


図3. 26 Zr-YSZ 反応層 (1100°C, 7d)

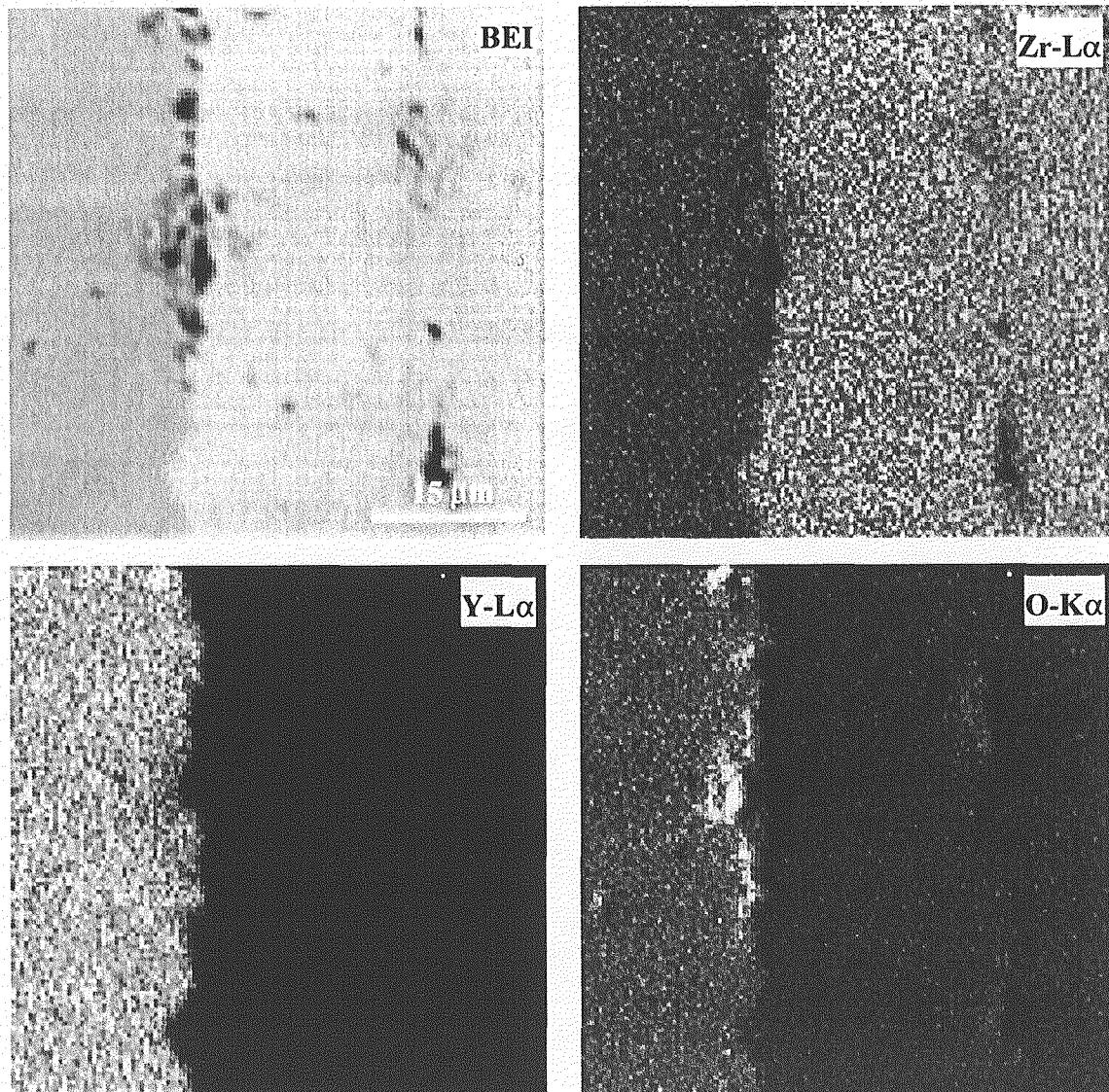


図 3. 27 Zr-YSZ 反応層 (1150°C, 7d)

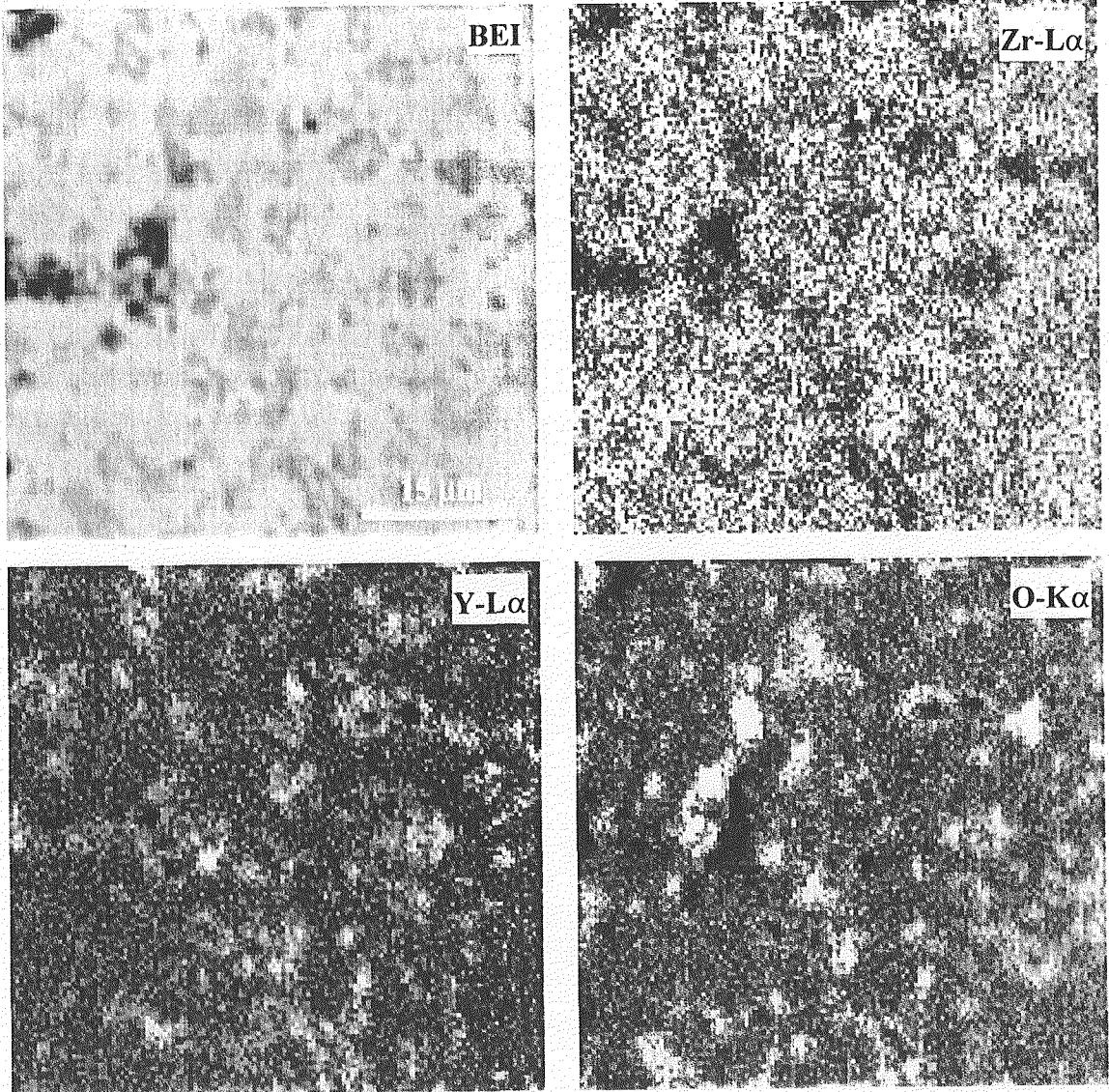


図3. 28 Zr-YSZ (1050°C, 84d) における YSZ の組織変化

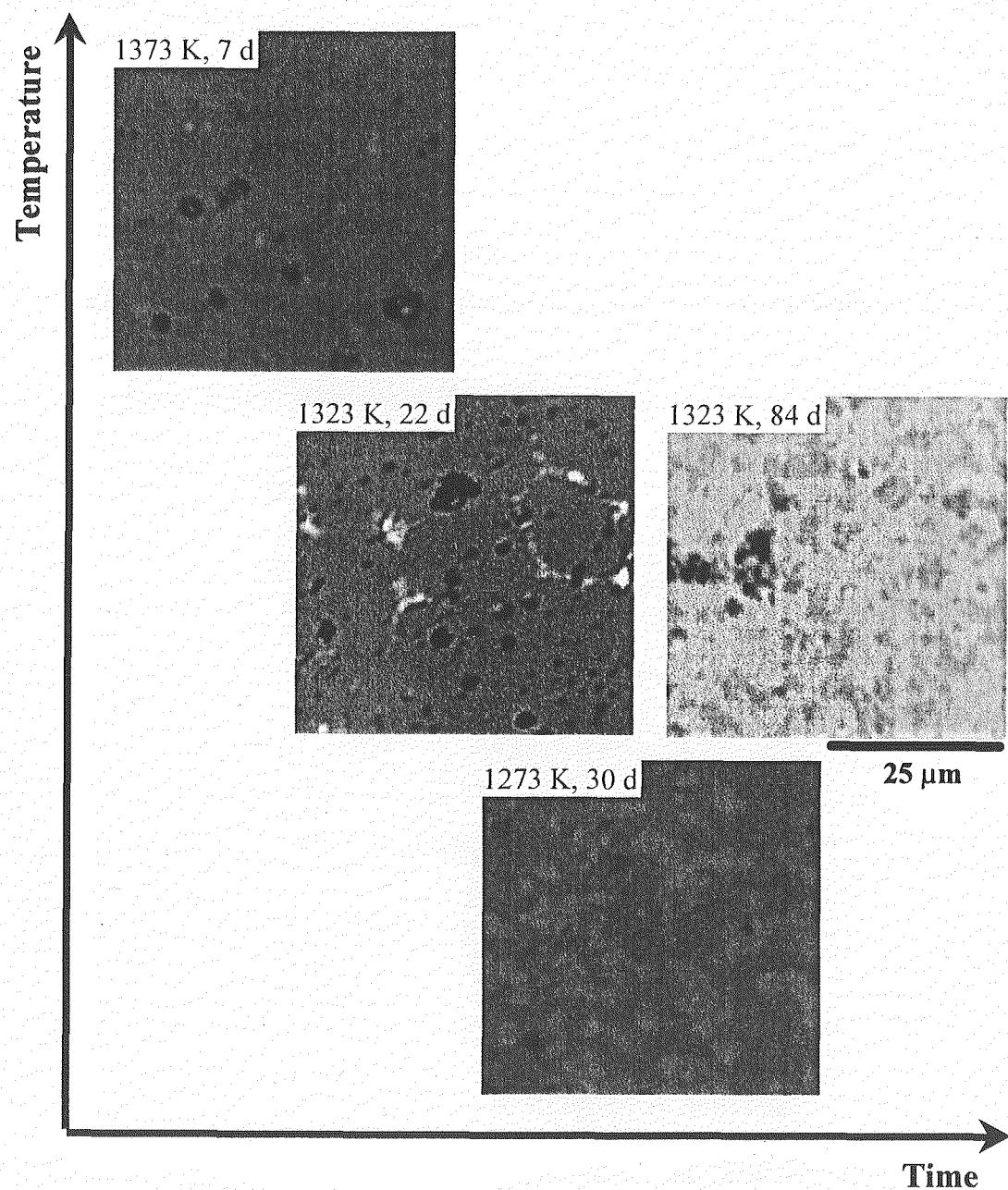


図 3. 29 Zr-YSZ 反応系における YSZ 組織変化の温度および時間依存性

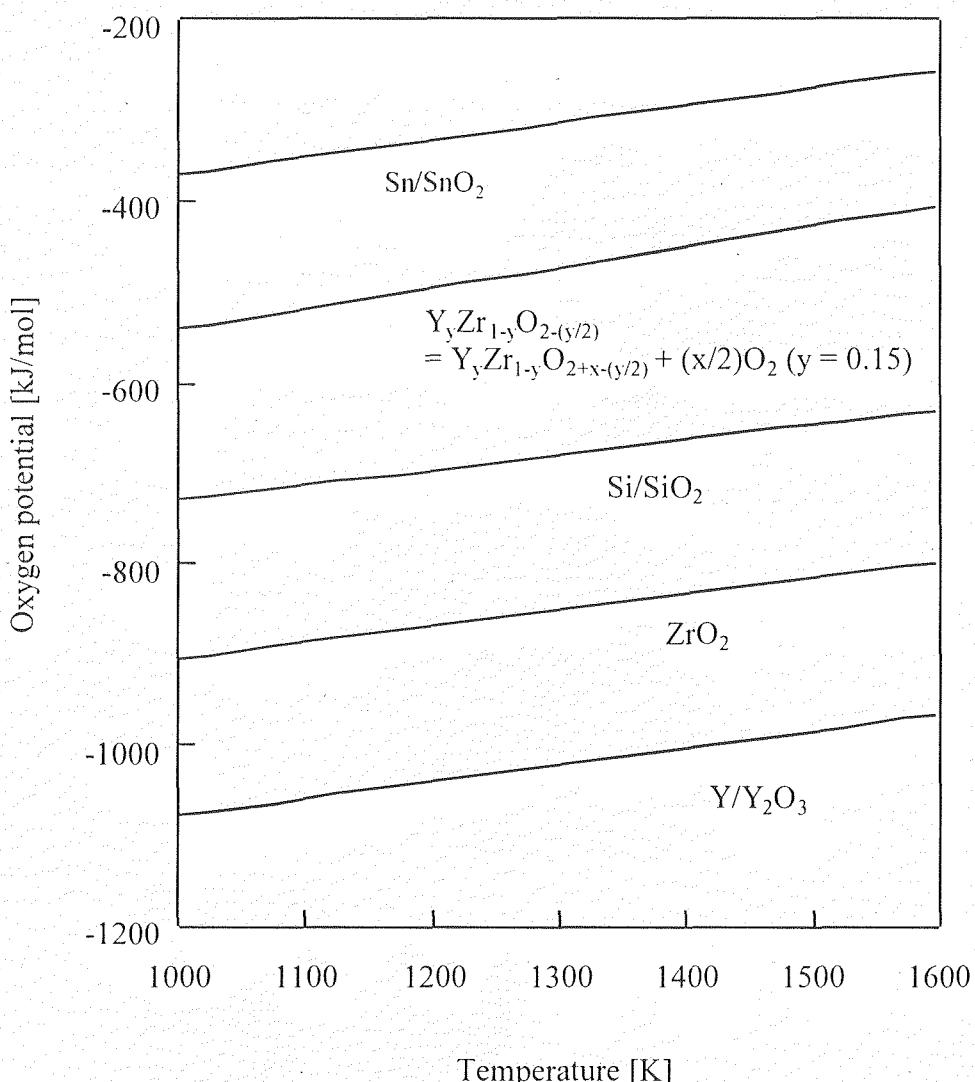


図3. 30 エリンガムダイアグラム

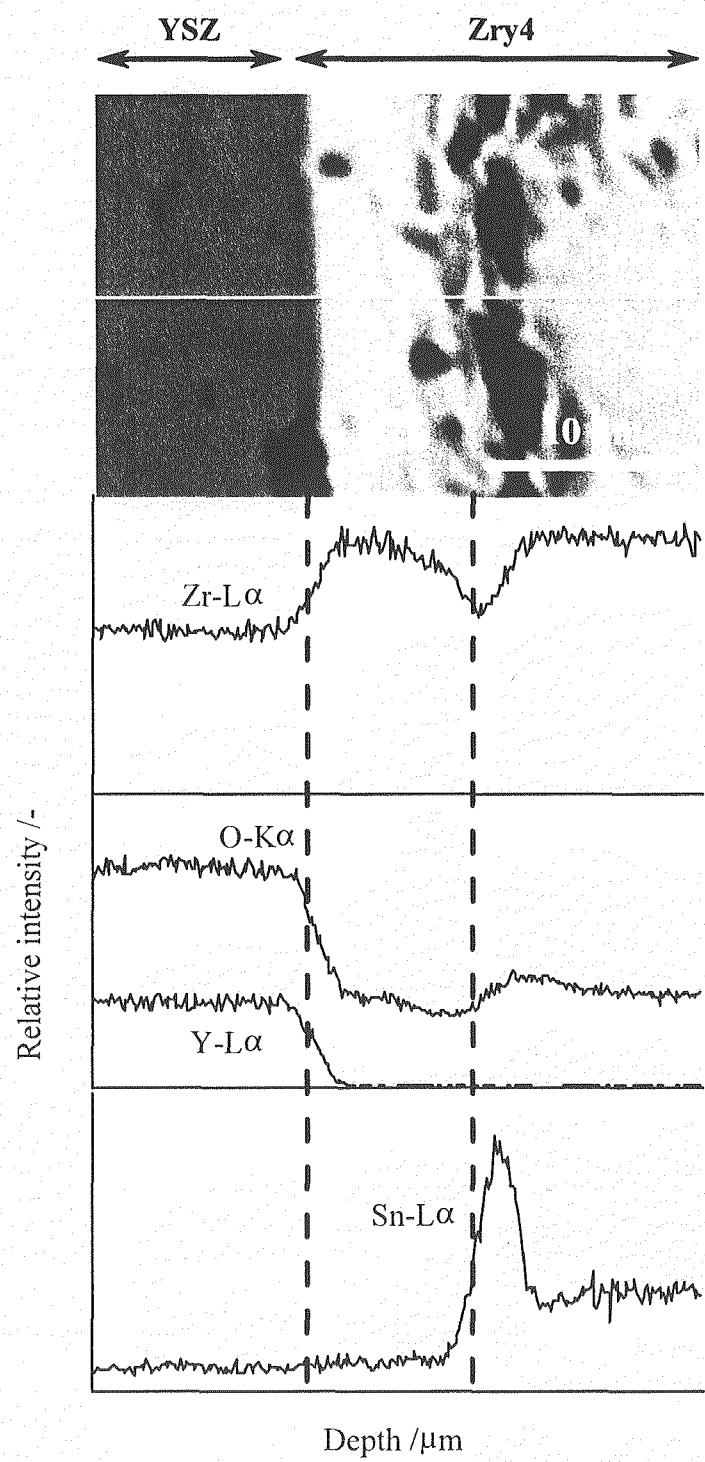


図3. 31 Zry4-YSZ 反応層 (1050°C, 22d)

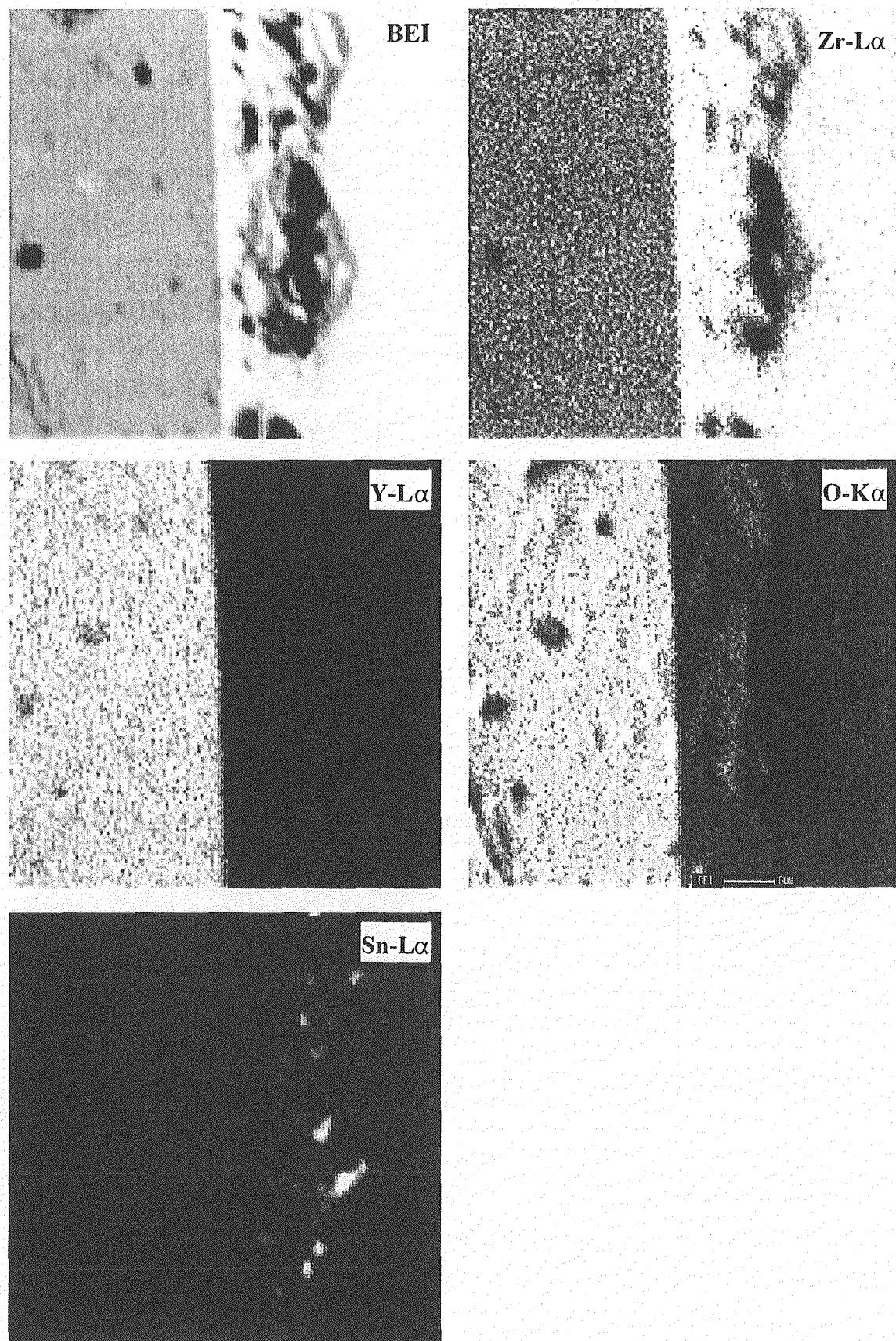


図 3. 32 Zry4-YSZ 反応層 (1050°C, 84d)

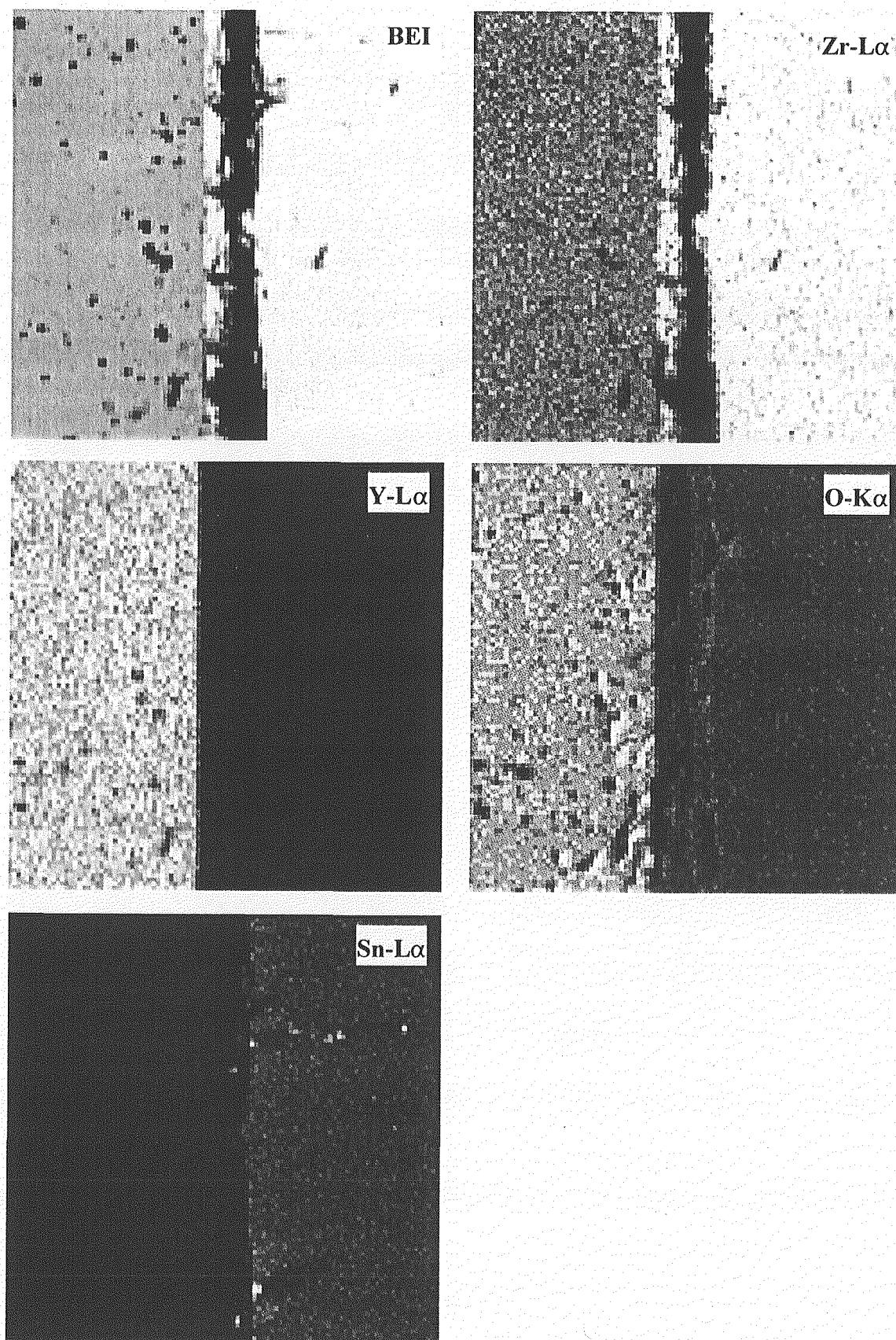


図 3. 33 Zry4-YSZ 反応層 (1100°C, 7d)

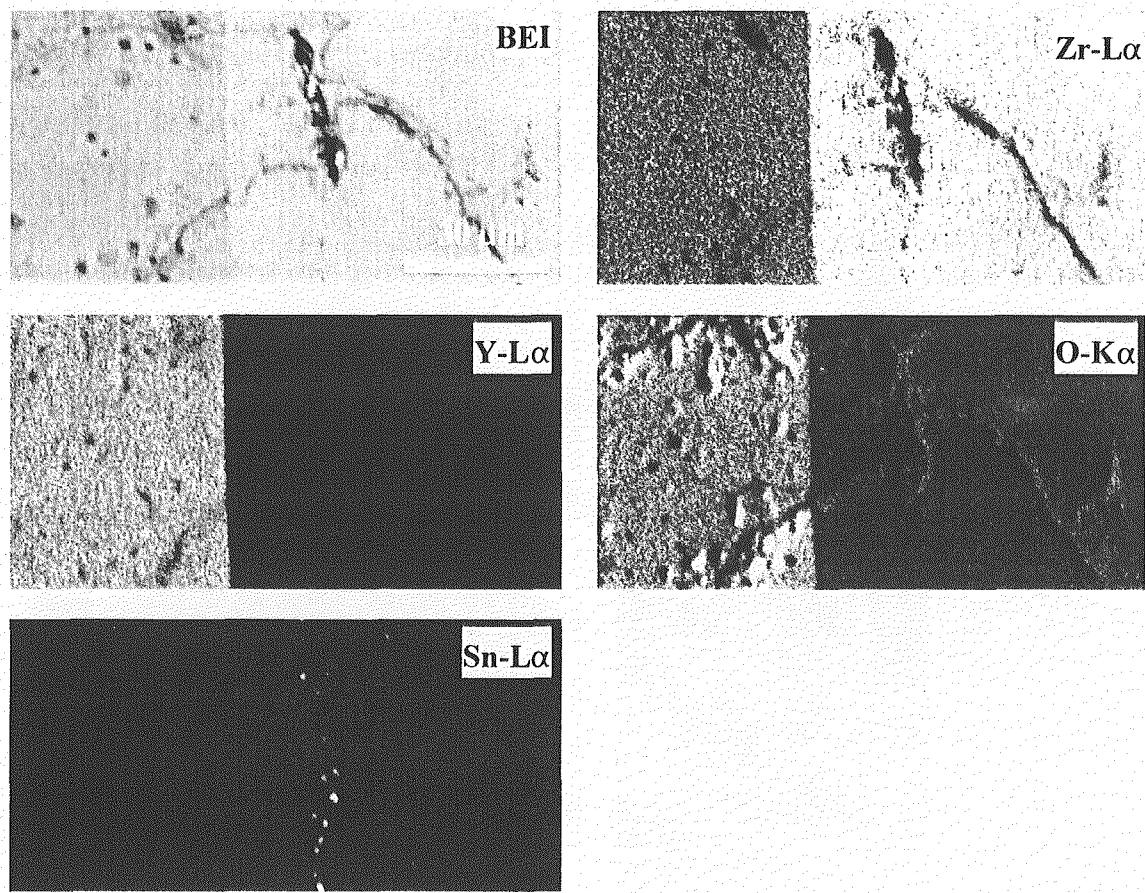


図 3. 34 Zry4-YSZ 反応層 (115°C, 7d)

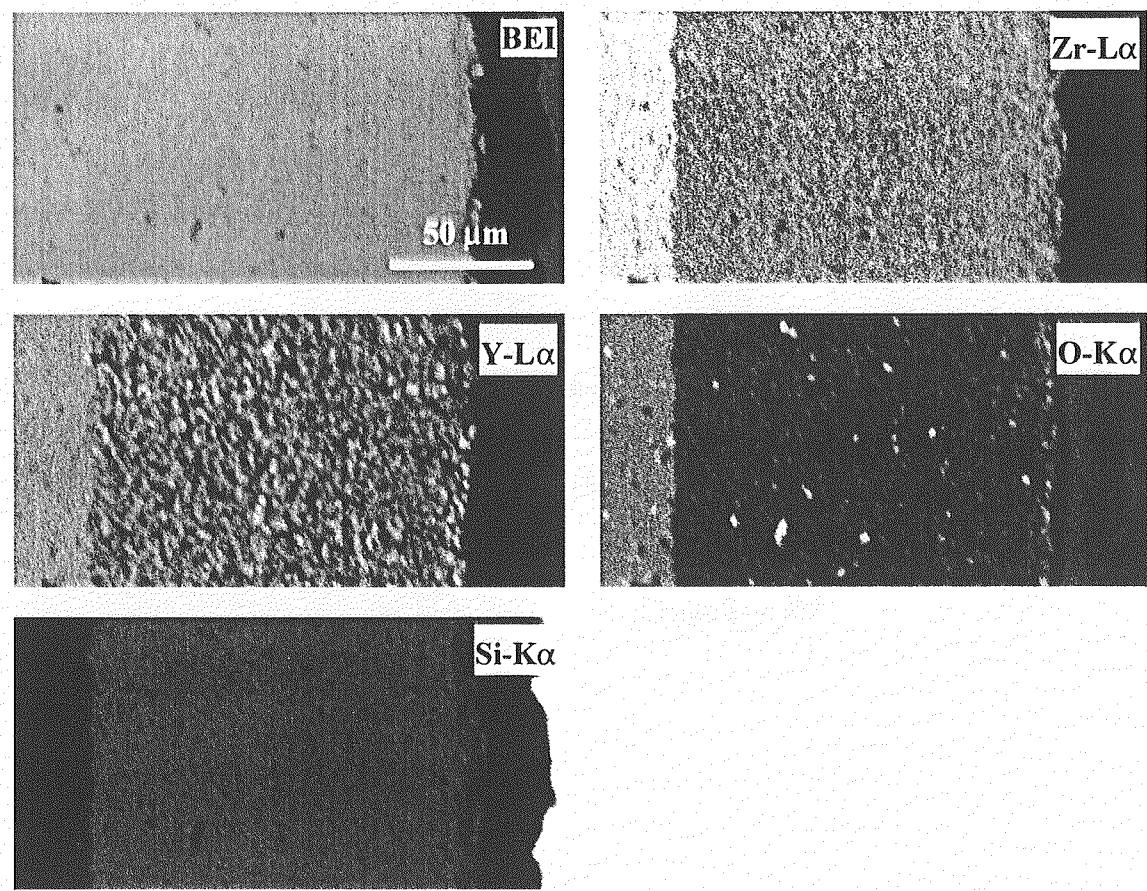


図 3. 35 Si-YSZ 反応層 (1050°C, 84d)

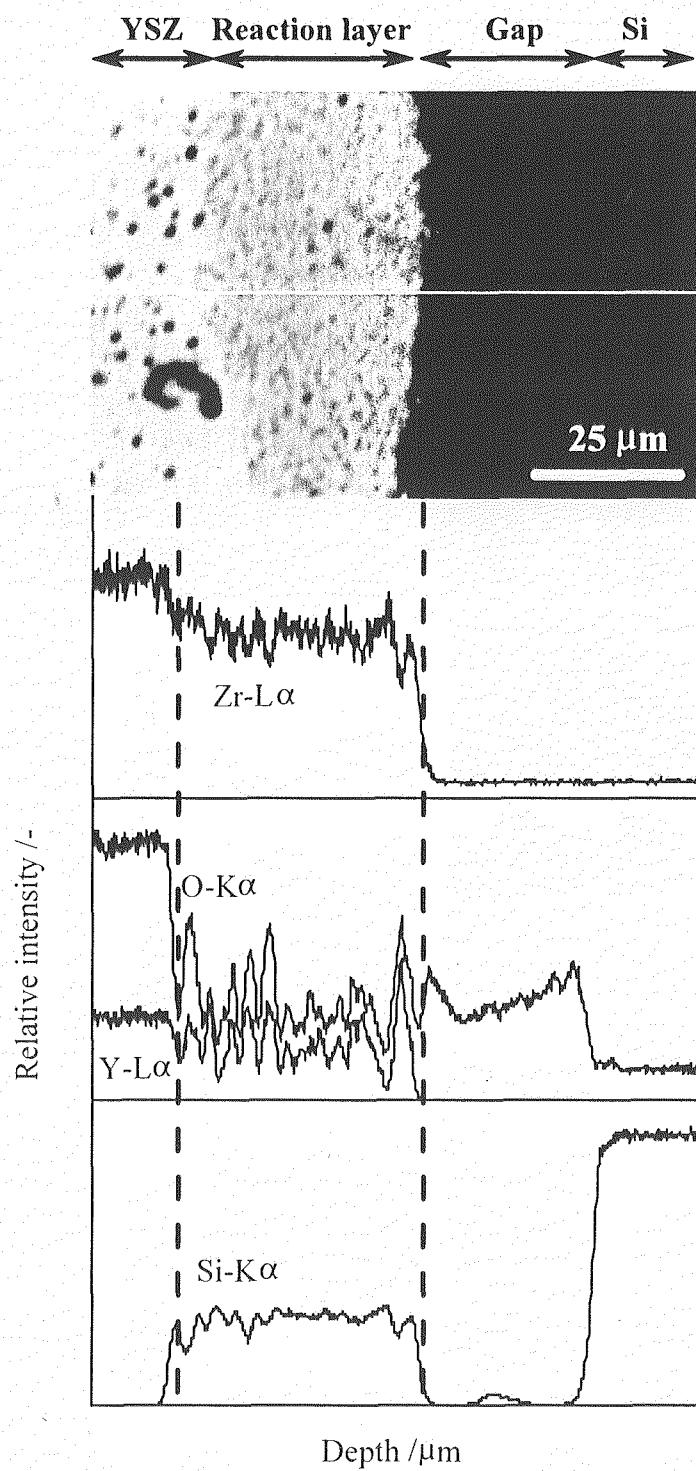


図3. 36 Si-YSZ 反応層 (1100°C, 7d)

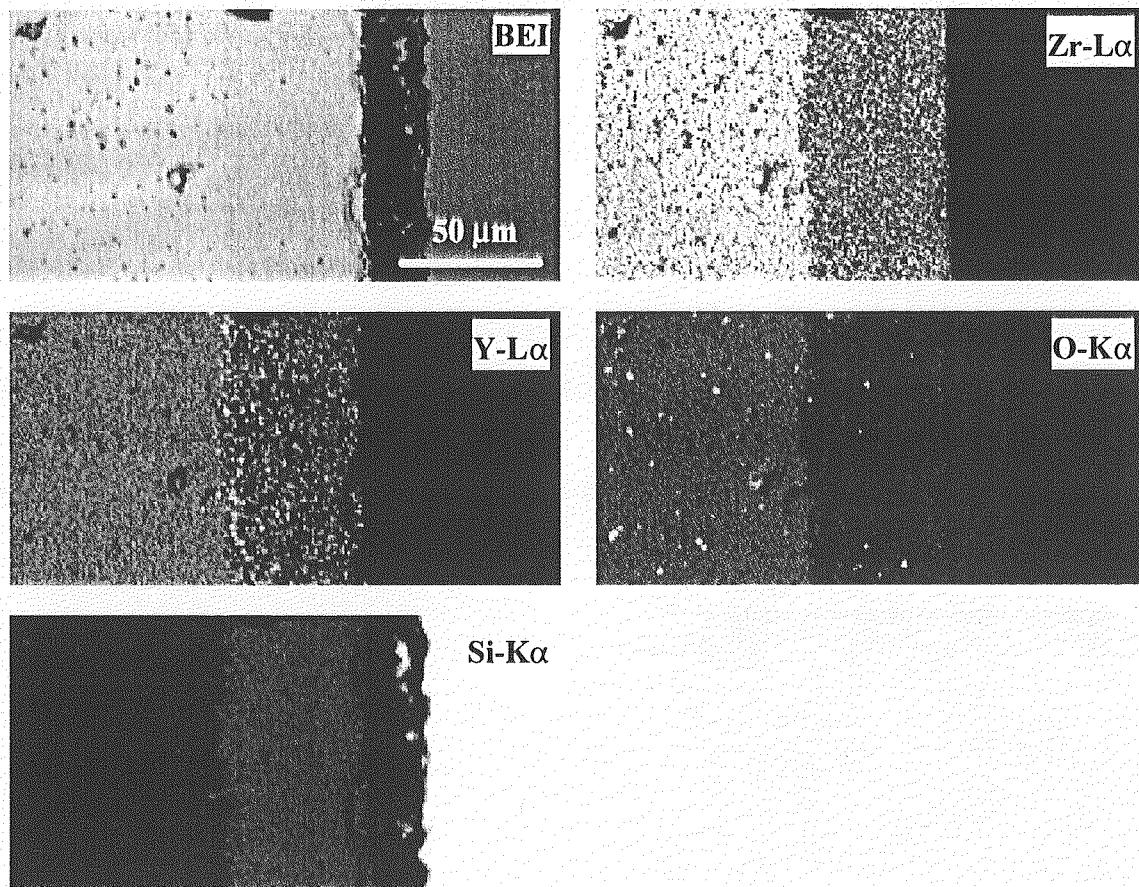


図3. 37 Si-YSZ 反応層 (1100°C, 7d)

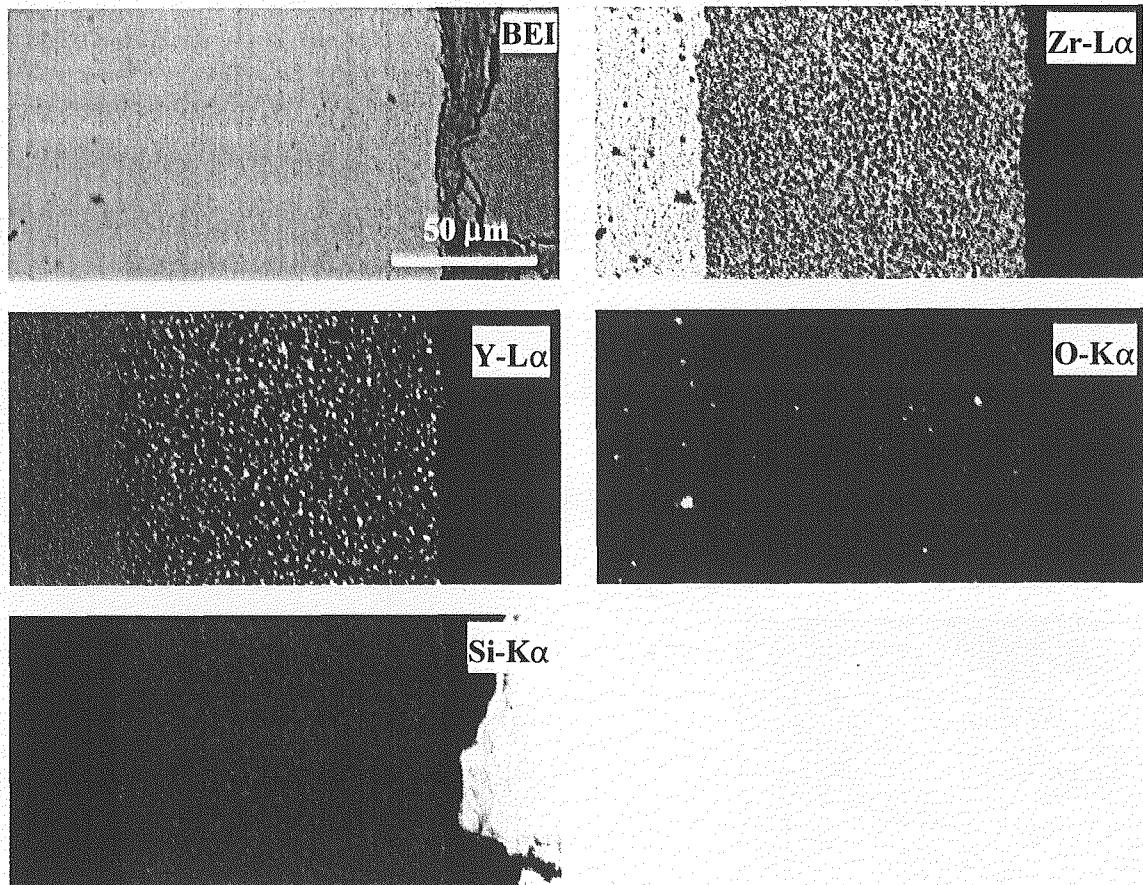


図 3. 38 Si-YSZ 反応層 (1150°C, 7d)

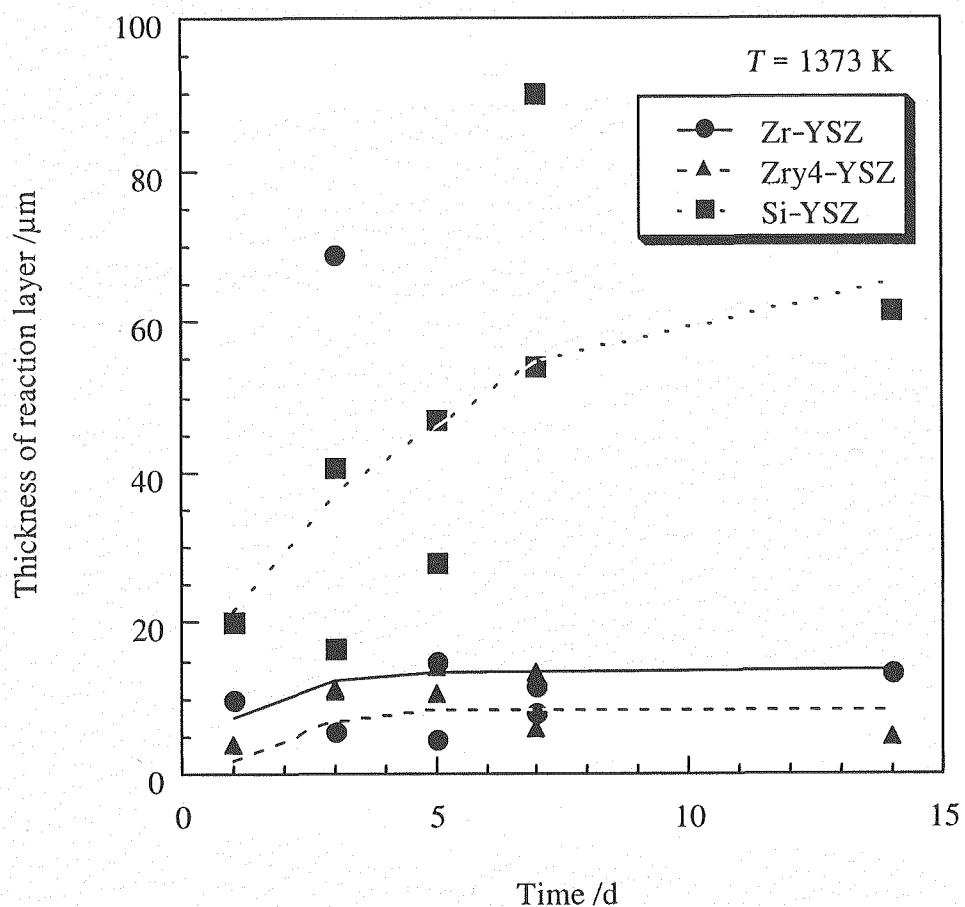


図3. 39 1100°Cにおける反応層の成長曲線

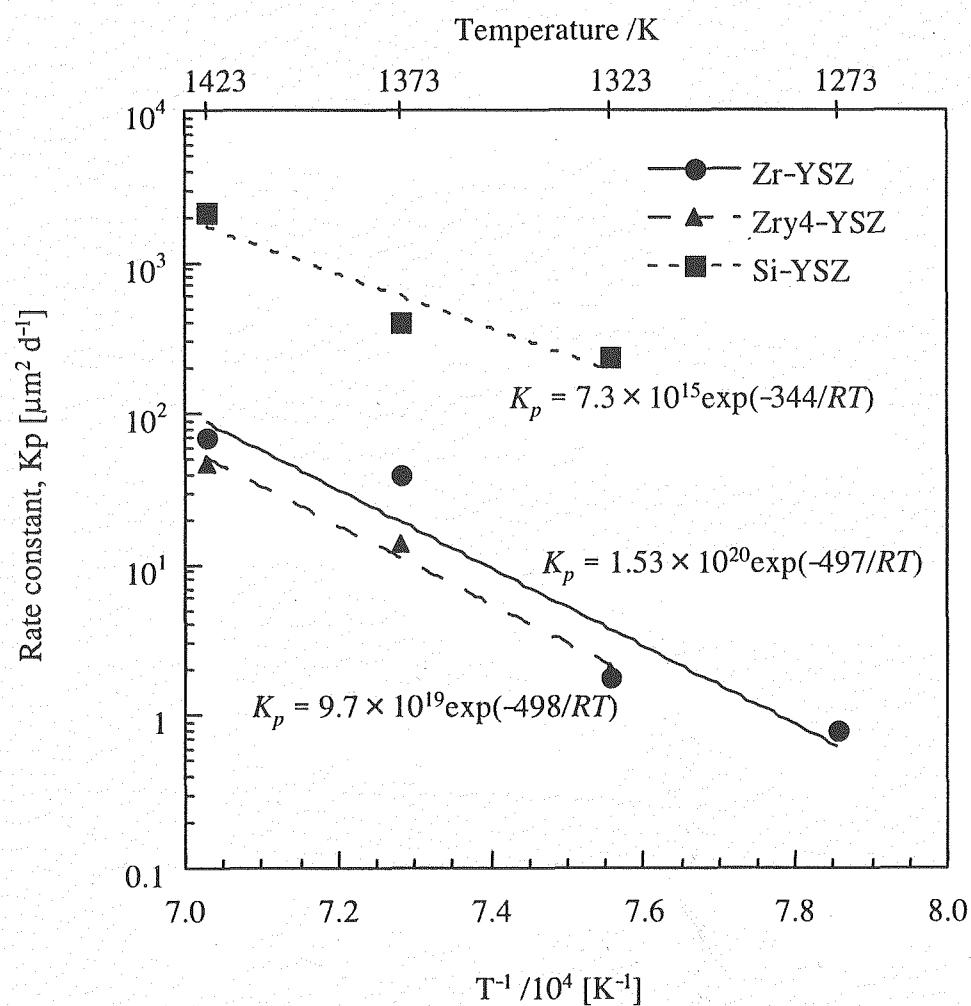


図 3. 40 反応層の成長速度定数と温度の関係