

Si₃N₄ を母材とした Am 含有ターゲット 燃料製造プロセスの開発

(共同研究報告書)

2004年3月



東京工業大学 原子炉工学研究所
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

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
東京工業大学
(Tokyo Institute of Technology)
2004

Si₃N₄を母材としたAm含有ターゲット燃料製造プロセスの開発

(共同研究報告書)

矢野 豊彦¹⁾、逢坂 正彦²⁾、滑川 卓志²⁾

要 旨

本報告は、東京工業大学と核燃料サイクル開発機構の間の共同研究として実施した「Si₃N₄を母材としたAm含有ターゲット燃料製造プロセスの開発」に関する成果報告書である。

Am酸化物を模擬したCe酸化物を用いて、Si₃N₄を母材とした高密度ターゲット燃料の製造可能性を総合的に検討した。なお、実際にAmを用いた実用化を前提に、製作において使用できる機器、熱処理条件等、定められた技術仕様のもとで検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 成形圧と成形体密度は対数関数の関係になっており、成形圧力が大きいほど成形体密度は大きくなった。成形助剤として、ステアリン酸を2wt%添加することが効果的であった。また、助剤の粒径の影響は小さかった。

(2) 13wt%-Ce含有試料では、5wt%-Al₂O₃添加試料(焼結温度:1750°C), 5wt%-ZrO₂添加試料(焼結温度:1800°C)において理論密度の90%以上の緻密な焼結体が得られた。20wt%-Ce含有試料では、金属酸化物助剤を添加しない試料(焼結温度:1800°C), 5wt%-ZrO₂添加試料(焼結温度:1800°C)で同様に理論密度の90%以上の焼結体を得ることができた。

(3) 成形助剤量(ステアリン酸2wt%), 焼結助剤組成(Ce含有量が13wt%で助剤無し、13wt%-Ce-5wt%Al₂O₃、13wt%-Ce-5wt%-ZrO₂、20wt%-Ceで助剤無し、20wt%-Ce-5wt%-ZrO₂)について特性評価用試料を作製した。焼結温度は、13wt%-Ce-5wt%-Al₂O₃組成は1750°Cであり、その他は1800°Cとした。Ce含有量が13wt%で助剤無しの試料以外の試料はすべて理論密度の95%以上の緻密な焼結体が得られた。CeはCe_{4.67}(SiO₄)₃OあるいはCeSiO₄Nとして一部結晶化していることが明らかになった。ZrO₂を添加した場合は窒化ケイ素の分解を起こしZrNを生成した。8M硝酸中、沸点にて4時間保持による重量減少は、いずれの候補材も1%程度以下であった。熱伝導度はAl₂O₃添加試料では15W/m·Kとやや低かったが、その他は40~50W/m·K程度と高かった。

1) 東京工業大学 原子炉工学研究所

2) 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 燃料材料試験部 照射燃料試験室

Development of Manufacturing Processes of Am-Bearing Target Materials Based on Si_3N_4 Inert Matrix

Toyohiko YANO¹⁾, Masahiko OSAKA²⁾, Takashi NAMEKAWA²⁾

Abstract

This study was conducted as a collaborative work between Tokyo Institute of Technology and Japan Nuclear Cycle Development Institute. Manufacturing processes of dense Si_3N_4 matrix containing up to 20wt% Ce were examined and developed to confirm the possibility of manufacturing Am-bearing target fuel. The processes were designed under some restrictions on equipments and processing parameters mentioned in the contract. The obtained results were summarized as follows.

- (1) Packing density of the raw powders after uni-axial press was increased with increasing pressure mostly following an exponential law. The addition of 2wt% stearic acid on the raw mixture was very effective to increase applied pressure without breaking of the compact.
- (2) Bulk density of the sintered bodies containing 13wt%Ce was more than 90% of the theoretical density with additional sintering aids of Al_2O_3 (5wt%:1750°C sintering) and ZrO_2 (5wt%:1800°C sintering). Bulk density of the sintered bodies containing 20wt%Ce was more than 90% of the theoretical density with additional sintering aids of ZrO_2 (5wt%:1800°C sintering) or without additional sintering aids(1800°C sintering).
- (3) Five compositions were selected for further investigation of materials properties as follows: 13wt%Ce without additional oxide(1800°C sintering), 13%Ce with 5wt% Al_2O_3 , (1750°C sintering). 13%Ce with 5wt% ZrO_2 (1800°C sintering), 20wt%Ce without additional oxide(1800°C sintering)., 20wt%Ce with 5wt% ZrO_2 (1800°C sintering). All raw powders were mixed with 2wt% stearic acid. Except for the specimen of 13%Ce with 5wt% Al_2O_3 , densities of the other sintered bodies were more than 95% of theoretical densities. Secondary crystalline phases of $\text{Ce}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ or CeSiO_2N were observed by X-ray diffractometry. In the case of ZrO_2 addition, Si_3N_4 was partly decomposed to form ZrN . The weight loss of these sintered bodies after immersion in boiling 8N- HNO_3 was less than 1wt%. Thermal conductivity of the 13%Ce with 5wt% Al_2O_3 specimen was ~ 15 W/mK, whereas these of the other specimens were 40~50 W/mK.

1) Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology

2) Alpha-gamma section, Fuels and Materials Division, O-arai Engineering Center, Japan

Nuclear Cycle Development Institute

(目 次)

1. 緒言	1
1.1. はじめに	1
1.2. 技術仕様	1
2. 成形性の検討	3
2.1. はじめに	3
2.1.1. 一軸加圧成形について	3
2.2. 実験方法	4
2.2.1 原料粉末	4
2.2.2 試料組成	4
2.2.3 原料粉末の混合	4
2.2.4 粒度調整した試料粉末の作製	5
2.2.5 成形	6
2.2.6 焼結	6
2.2.7 密度測定、表面観察	6
2.3. 結果及び考察	7
2.3.1. 成形性について	7
2.3.2. 焼結性について	8
2.3.3. 焼結体の表面に見られた層について	9
2.4. まとめ	9
3. 焼結助剤の検討	20
3.1. はじめに	20
3.1.1. 焼結助剤としての CeO ₂	20
3.1.2. 焼結助剤の選択	20
3.1.3. 金属酸化物助剤	21
3.1.4. BN ルツボ, BN/Si ₃ N ₄ 詰め粉の使用	22
3.2. 実験方法	22
3.2.1. 原料粉末	22
3.2.2. 混合	22
3.2.3. 成形	23
3.2.4. 焼結	23
3.2.5. 密度測定	23
3.3. 結果及び考察	24
3.3.1. 13wt%-Ce 含有試料	24
3.3.2. 20wt%-Ce 含有試料	25

3.4. まとめ	26
4. 不活性マトリックスとしての特性評価	41
4.1. はじめに	41
4.1.1. 熱伝導度測定	41
4.1.2. 硝酸溶解試験	41
4.2. 実験方法（1）、特性評価用試料の作製	41
4.2.1. 使用した原料粉末、薬品	41
4.2.2. 試料組成及び試料名	42
4.2.3. 混合	42
4.2.4. 成形	42
4.2.5. 焼結	43
4.2.6. 熱伝導度用試料の研磨	43
4.3. 実験方法（2）、特性評価	43
4.3.1. 密度測定	43
4.3.2. X線回折測定	44
4.3.3. 熱伝導度測定	44
4.3.4. 硝酸溶解試験	44
4.4. 結果及び考察	45
4.4.1. 焼結時の収縮率と重量減少及び焼結体の密度と開気孔率	45
4.4.2. X線回折測定	45
4.4.3. 熱伝導度測定	46
4.4.4. 微構造観察	46
4.4.5. 硝酸溶解試験	47
4.5. まとめ	48
5. 結言	72
5.1. まとめ	72
5.2. 今後の課題	74
参考文献	75

(表 一 覧)

表 2-1. 各成形圧に対する成形体密度及び焼結体のかさ密度	10
表 3-1. 13wt%‐Ce の試料の組成及び理論密度	27
表 3-2. 20wt%‐Ce 含有試料の組成及び理論密度	27
表 3-3. 焼結温度 1700°Cでの結果 (13wt%‐Ce)	28
表 3-4. 焼結温度 1750°Cでの結果 (13wt%‐Ce)	28
表 3-5. 焼結温度 1800°Cでの結果 (13wt%‐Ce)	29
表 3-6. 1750°Cでの焼結結果 (20wt%‐Ce)	30
表 3-7. 1800°Cでの焼結結果 (20wt%‐Ce)	30
表 4-1. 試料名と試料組成、及び焼結温度	50
表 4-2. 円柱形試料の作製結果	50
表 4-3. 热伝導度用測定用試料の作製結果	50
表 4-4. XRD 分析のまとめ	51
表 4-5. 热伝導度測定結果	51
表 4-6. 硝酸溶解試験結果	51
表 5-1. Si ₃ N ₄ を母材としたターゲットの推奨製造条件	74

(図一覧)

図 2-1. 各成形圧における圧力分布と密度分布	12
図 2-2. 焼結時の試料配置	13
図 2-3. ステアリン酸 1wt% 添加成形体の密度	14
図 2-4. ステアリン酸 1wt% 添加焼結体のかさ密度	14
図 2-5. ステアリン酸 2wt% 添加成形体の密度	15
図 2-6. ステアリン酸 2wt% 添加焼結体のかさ密度	15
図 2-7. ステアリン酸 3wt% 添加成形体の密度	16
図 2-8. ステアリン酸 3wt% 添加焼結体のかさ密度	16
図 2-9. ステアリン酸 2% 添加試料成形体の密度（粒径の小さな助剤を使用）	17
図 2-10. ステアリン酸 2% 添加焼結体のかさ密度（粒径の小さな助剤を使用）	17
図 2-11. ステアリン酸の量と成形体密度との関係 (CIP 成形 200MPa)	18
図 2-12. 助剤粒径の違いによる焼結体かさ密度（平均）の変化	18
図 2-13. 表面に付着した層の XRD チャート	19
図 3-1. $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ 系の相図	31
図 3-2. $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の相図	31
図 3-3. 焼結助剤の有効性	32
図 3-4. $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相図	33
図 3-5. $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 系相図	33
図 3-6. $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系相図	34
図 3-7. 焼結時の配置図	35
図 3-8. 高さ方向の収縮率に及ぼす焼成温度の影響 (13wt%-Ce)	36
図 3-9. 直径の収縮率に及ぼす焼成温度の影響 (13wt%-Ce)	36
図 3-10. 重量変化に及ぼす焼成温度の影響 (13wt%-Ce)	37
図 3-11. 焼結体密度に及ぼす焼成温度の影響 (13wt%-Ce)	37
図 3-12. 相対密度に及ぼす焼成温度の影響 (13wt%-Ce)	38
図 3-13. 直径の収縮率に及ぼす焼成温度の影響 (20wt%-Ce)	39
図 3-14. 重量変化に及ぼす焼成温度の影響 (20wt%-Ce)	39
図 3-15. 焼結体のかさ密度に及ぼす焼成温度の影響 (20wt%-Ce)	40
図 3-16. 焼結体の相対密度に及ぼす焼成温度の影響 (20wt%-Ce)	40
図 4-1. 焼結時の配置	52
図 4-2. 13CeZ の表面に析出した黄色い層の XRD チャート	53
図 4-3. 金属窒化物の酸化反応の Ellingham 図	54
図 4-4. 13Ce の XRD チャート	55
図 4-5. 20Ce の XRD チャート	55

図 4-6. 13CeA の XRD チャート	56
図 4-7. 13CeZ の XRD チャート	56
図 4-8. 20CeZ の XRD チャート	57
図 4-9. 13Ce の SEM 写真 (焼結体中央部)	58
図 4-10. 13Ce の SEM 写真 (焼結体外周部)	59
図 4-11. 20Ce の SEM 写真 (焼結体中央部)	60
図 4-12. 20Ce の SEM 写真 (焼結体外周部)	61
図 4-13. 13CeA の SEM 写真 (焼結体中央部)	62
図 4-14. 13CeA の SEM 写真 (焼結体外周部)	63
図 4-15. 13CeA の SEM 写真 (気孔)	64
図 4-16. 13CeZ の SEM 写真 (焼結体中央部)	65
図 4-17. 13CeZ の SEM 写真 (焼結体周辺部)	66
図 4-18. 20CeZ の SEM 写真 (焼結体中央部)	67
図 4-19. 20CeZ の SEM 写真 (焼結体周辺部)	69
図 4-20. 20CeZ の SEM 写真 (気孔)	69
図 4-21. 重量減少と試験時間の関係	70
図 4-22. 硝酸試験前ペレットの光学写真	71
図 4-23. 硝酸 4 時間後ペレットの光学写真	71

1. 緒言

1.1. はじめに

ネプツニウム：Np、アメリシウム：Am、キュリウム：Cmなどのマイナーアクチニド（MA）を使用済み燃料から分離・回収し、高速炉などの原子炉炉心や加速器駆動システムへ装荷して燃料として使用し、あるいは核変換し、最終処分に関わる廃棄物の減少・減容を達成することにより環境負荷を低減した核燃料サイクルを構築することが求められている。

核燃料サイクル開発機構と日本原子力研究所は、共同研究として、「MA含有燃料及びターゲット試料の作製並びに照射特性評価」を平成14年度から実施しており、核燃料サイクル開発機構はその中のNpを含有する燃料及びAmを含有するターゲットの開発を担当している。「ターゲット」とは、MAを高濃度で母材と組み合わせたものであり、MAの核変換効率の向上が求められる。ターゲットはウランを含有しないため、新たに炉内で生成されるMAが非常に少ないことが利点である。本研究は、東京工業大学と核燃料サイクル開発機構の共同研究として実施した、「 Si_3N_4 を母材としたAm含有ターゲット燃料製造プロセスの開発」に関する開発研究である。

母材の選定に関する調査研究の結果[1]、 Si_3N_4 は高温特性が良好、被覆管及びNaとの共存性が良好、照射スウェーリングが小さい、などの利点から ZrO_2 、 MgO 、 SiC 、 TiN とともに、ターゲット候補としてあげられている。また、ターゲットの形態としては、結晶の性質上、固溶体の形成は難しいので、酸化物混合型として期待されている。

本研究では、Am酸化物を模擬したCe酸化物を用いて、 Si_3N_4 を母材としたターゲット燃料の製造可能性を総合的に検討した。なお、検討にあたっては、実際にAmを用いた実用化を前提に、製作において使用できる機器、熱処理条件条件等、次項に示す技術仕様のもとで検討を行った。

1.2. 技術仕様

(1) 試料仕様

Si_3N_4 を母材とし、Am酸化物の模擬材としてCe酸化物を含有した円柱状ペレット焼結体。

- 1) Ce濃度：13、20wt%
- 2) 焼結体寸法（目標値）： $\phi 5.4\text{mm} \times h 4\text{mm}$
- 3) 相対密度（目標値）：理論密度の90%以上
- 4) 外観上、欠け、割れ、ひび等が無いこと

(2) 製作手順の検討

AGFにおけるAmを含有した試料作製に適用できることを前提として、以下の条件を満たすこと。

- 1) 粉末調整：回転・揺動式ボールミルまたは遊星式ボールミルによる原料粉末調整・混合
- 2) 粉末形態：一般市販品を使用、Ceについては酸化物(CeO_2)とする
- 3) 金型成形：上下一軸プレス、成形圧力300MPa以下
- 4) 焼結条件：最高温度1900°C、常圧、不活性(Ar、N₂またはHe)または還元(Ar/H₂、H₂濃度5%以下)とする
- 5) 焼結助剤・添加剤：有機物に関しては、予備焼結で除去できる範囲で添加可能
- 6) 試料取扱：焼結工程を除く粉末・ペレット取扱は空気雰囲気に適合すること(化学反応等が無いこと)

(3) 焼結条件検討

焼成温度をパラメータとし、焼成密度の変化を把握する試験を実施する。

(4) 検査項目（原料）

- 1) 粉末形態・性状
- 2) 粒径、比表面積
- 3) 不純物濃度

(5) 検査項目（焼成体）

- 1) 外観：欠け、割れ、ひびが無いこと
- 2) 寸法：外形及び高さ
- 3) 密度：重量及び寸法から計算
- 4) 構成相の同定：X線回折、EPMA等により構成相の同定を行う
- 5) 結晶形態・性状：金相写真からの測定等により、結晶形態・粒径、状態観察を行う
- 6) 热伝導度測定：室温
- 7) 酸への溶解性：8M硝酸、沸点-4hにおける溶解試験を実施
- 8) 热安定性試験：He雰囲気中12時間保持した後、外観、寸法、金相観察等を行う。保持温度は焼成温度。

2. 成形性の検討

2.1 はじめに

試料の成形は一軸加圧成形のみで行う必要がある。一軸加圧成形では成形体内の密度分布が大きくなるために、焼結時にひびや割れが生じる可能性がある。さらに、成形体の高さが大きいほど密度分布が大きくなることが知られているが[2]、本研究で作製する試料の目標寸法は高さと直径がほぼ等しい円柱型であり、密度分布の影響は非常に重要と考えられる。そこで、はじめに、成形圧や潤滑材の添加量などが、成形体、焼結体にどのような影響を及ぼすかを検討した。

2.1.1. 一軸加圧成形について

(1) 成形方法

一軸加圧成形は最も基本的な成形方法である。金型に粉末を入れ、ダイに圧力を加え成形する。量産性に優れ、小さい成形体では精度良く短時間で成形できることが長所である。短所としては、一軸方向にのみ圧力を加えるため、応力が均一にかかりず、成形体内に密度分布が生じてしまうことがあげられる。密度分布が大きいと、焼結時に割れやひびの原因となる。成形時にかかる圧力分布と成形体の密度分布を図2-1に示す[2]。成形圧が増加するにつれ、成形体内の密度分布が大きくなることがわかる。この密度分布を小さくするにはいくつかの方法があるが、ここでは最も簡単な潤滑材を添加する方法をとった。

(2) 潤滑材 [2]

潤滑材は成形性を良くし、また離型性を向上させる目的で使用される。潤滑材の効果は単純に摩擦理論で説明することができる。ある重量 W の物体が摩擦のある水面上にあるとする。その物体に面に水平な力を加えると、ある程度までは静止したままであるが、さらに強い力をかけると滑り始める。滑り始めたときの力（最大摩擦力）を F とすると、 F/W は一定の値となり、静止摩擦係数と呼ばれる面と面の材質、粗さにより定まる無次元の定数となる。

$$\mu = F / W$$

この値が大きいほど滑り始めるために力が必要であり、滑りにくいということになる。ここである物体と摩擦のある面の間に、静止摩擦係数の小さな固体もしくは液体が存在すると、何もないときにくらべて最大摩擦力が減少し滑りやすくなる。潤滑材はこれと同様に、粉体のまわり薄く層をつくり、粒子間の摩擦を減少させる働きがある。このため、粒子同士が滑りやすくなり、結果として粉末がよく充填し、密度分布も小さくすることができます。単純な脂肪酸では、炭素鎖が長くなるにつれ、摩擦係数がさがり、潤滑材としての効果が高くなる。また、炭化水素と比較すると、同じ分子量でも脂肪酸のほうが滑りやすく、力

ルボキシリル基が潤滑性に大きな影響を及ぼしている。他にも親水基、例えばアミノ基や水酸基なども潤滑性を向上させる要因となる。

本実験では潤滑材としてステアリン酸を使用した。これはセラミックスの成形に一般に使用されている代表的な潤滑材であり、安価で特に悪い影響がないため広く用いられている。

2.2. 実験方法

2.2.1. 原料粉末

本実験で使用した原料粉末を次に示す。

Si_3N_4	宇部興産, SN-E10, 平均粒径: $0.5 \mu\text{m}$
CeO_2	和光純薬工業, 和光特級, 99.9%
MgO	高純度化学研究所, 99%
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	岩谷化学工業, MH30, 平均粒径: $0.40 \mu\text{m}$, 99.9%
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	ステアリン酸, 和光純薬工業, 試薬特級, 95%

2.2.2. 試料組成

窒化ケイ素は難焼結性であるため、焼結助剤を加える必要がある。本実験では成形性を検討することを目的としているため、焼結助剤は十分に緻密化する組成を選択した。そのため、本章の実験では 5wt% - CeO_2 + 5wt% - MgO を焼結助剤とした。これは Haitao らにより、比較的低温で十分に焼結することが報告されている組成である [3]。

成形助剤にステアリン酸を用いた。ステアリン酸添加量が大きいほど、成形圧を高くすることができると推測できる。今回の実験ではステアリン酸添加量を原料粉末総量の 0, 1, 2, 3wt% 添加した試料を作製した。

また、成形体内の密度分布を小さくするために、原料粉末の粒度調整を行う方法がある。混合粉末中の粒子径に大きな差があると、粉末の充填が悪くなるので、結果として成形性を低下させる原因となる。本実験で使用する Si_3N_4 は非常に粒径が小さいため ($0.5 \mu\text{m}$)、焼結助剤の CeO_2 と MgO の粒径を小さくすることにより、適した粒径分布が得られると考えた。粒径の小さい粉末を得るために、 CeO_2 は遊星ボールミルで粉碎し、 MgO は粒径の小さい $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($0.4 \mu\text{m}$) を大気炉で仮焼して用いた。

2.2.3. 原料粉末の混合

90wt% - Si_3N_4 、5wt% - CeO_2 、5wt% - MgO の組成になるように原料粉末をはかりとった。混合粉末の総量は約 20g になるようにした。これにステアリン酸を 0, 1, 2, 3wt% 添加し、ボールミルで混合した。混合条件を以下に示す。

ボールミル

ボール: Si_3N_4 ボール $\phi 10\text{mm}$, 60 個

容器: ポリエチレンボトル

媒液: エタノール 80ml (ステアリン酸 0wt%)

エタノール 100ml (ステアリン酸 1, 2, 3wt%)

粉末量: 20g+ステアリン酸

混合時間: 24 時間

混合後、得られたスラリーをロータリーバキュームエバポレータ (REN-1VN, 岩城硝子製) を用いて真空乾燥させた。エバポレータの湯温は 60°C とした。真空ポンプにはアスピレータ (A-3S, 東京理科器械製) を用いた。その後、混合粉末をアルミナ乳鉢で解碎し、目開き 355 μm のふるいに通した。

2. 2. 4. 粒度調整した試料粉末の作製

Si_3N_4 の粒径が非常に小さいため、焼結助剤である CeO_2 , MgO も小さい粒子を用いた試料を作製した。 CeO_2 は遊星ボールミルで粒径を小さくした。

遊星ボールミル (P-7, Fritsch 製)

ボール: Si_3N_4 ボール $\phi 3\text{mm}$, 25g (ポット 1つに対して)

容器: Si_3N_4 ポット × 2

溶媒: エタノール 20ml (ポット 1つに対して)

混合量: 7g (ポット 1つに対して)

回転速度: 試料台 600 rpm, ポット 1200 rpm

混合時間: 20 分

MgO は粒径の小さい $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を原料粉末とし、これを以下の高温大気炉で仮焼したのち用いた。アルミナルツボに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉末を入れ、高温大気炉で以下に示す条件で仮焼した。

高温大気炉 (K-14-20, ネムス製)

ルツボ: アルミナ

蓋: なし

昇温速度: 10°C/min

保持温度: 500°C

保持時間: 2 時間

降温速度: 自然放冷

XRD により MgO が得られたことを確認した。これらの助剤粉末を用いてステアリン酸量を 2wt% とし、2. 3. 3 で示した方法で混合粉末を作製した。

2.2.5. 成形

成形は金型を用いた一軸加圧成形で行った。原子炉で用いられる燃料ペレットと同じ寸法にする必要があるため、焼結体の高さ/直径がおよそ1になるような寸法で行った（成形体重量約1.3g）。金型の直径は10mmである。成型圧はステアリン酸添加量0, 1, 2wt%の試料は20, 40, 60, 80, 100, 120MPaとした。ステアリン酸量3wt%及び粒径調整を行った試料では、より高圧での成形が可能であると考え、40, 60, 80, 100, 120, 140MPaとした。保持時間は1分間である。また、すべての試料組成において、比較用にCIP成形した試料も作製した。一軸加圧成形20MPa, 1分間で一次成形を行った後、プラスチックバックにいれ、真空下でシールした。これをCIP容器に入れ、200MPaで1分間CIP成形した。

2.2.6. 焼結

焼結は黒鉛炉を用いて焼結を行った。焼結条件を以下に示す。焼結時の試料の配置を図2-2に示す。

黒鉛炉 (FVPH-R-5, ハイマルチ5000, 富士電波工業製)
 ルツボ：黒鉛
 詰め粉：BN
 霧囲気：0.1MPa-N₂, 2l/min
 升温速度：20°C/min
 保持温度：1750°C
 保持時間：1時間
 降温速度：自然放冷

2.2.7. 密度測定、表面観察

得られた焼結体の目視で表面観察を行い、ひびや割れがないか調べた。密度測定はアルキメデス法を用いて行った。アルキメデス法には、飽水方法として煮沸法と真空法がある。どちらの方法を用いても同様の測定結果が得られるため[6]¹⁰⁾、本章では煮沸法を、次章以降では主に真空法で行った。

(1) 乾燥質量の測定

試料を十分に乾燥させた後、質量を測定し、乾燥質量 W_d とする。JIS R1634では110±5°Cで乾燥させデシケータ中で放冷した後、重量を測定し、恒量に達した質量を乾燥質量とするが、本研究では110°Cで6時間以上乾燥させた後、デシケータ中で放冷し、秤量してその質量を乾燥質量とした。また、乾燥質量は飽水前後、どちらでも良いとされているが、本章の実験では、はがれやすい層が生成したため、飽水後に測定した。

(2) 煮沸法による飽水

試料をビーカーなどに入れ、十分量の水を加える。ホットスター等で静かに加熱し、3時間以上沸騰させ、室温まで冷却する。

(3) 真空法による飽水

2kPa 以下に維持できる真空装置中に、ビーカーなどに入れた試料を置く。真空引きをし、容器内の圧力が 2kPa 以下になったのち、さらに 15 分間真空引きを続ける。その後、静かに水を加える。注水後、真空ポンプを停止し、大気圧に戻した後 30 分放置する。

(4) 水中質量の測定

飽水した試料を針金で水中に懸垂したまま測定し、針金の質量を補正した値を水中質量 W_2 とする。

(5) 含水質量の測定

開気孔のみに水が満たされている状態の質量を含水質量と呼ぶ。水中質量を測定した後、水を含ませたガーゼで表面の水のみをふき取る。この質量を測定し、含水質量 W_3 とする。

(6) かさ密度、見掛け密度、開気孔率の計算

● 見掛け密度

見掛け密度は試料の閉気孔は体積に含め、開気孔は体積から除いた密度である。これは次式で求めることができる。

$$\rho_a = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \cdot \rho_w$$

ここで ρ_w は測定温度での水の密度である。

● かさ密度

かさ密度は試料の開気孔、閉気孔の両方を体積に含めた密度である。かさ密度は次式で求めることができる。

$$\rho_a = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \cdot \rho_w$$

● 開気孔率

開気孔率は、試料の閉気孔、開気孔を含めた体積中の開気孔部分の体積の百分比である。開気孔率は次の式により計算することができる。

$$\rho_a = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \times 100$$

2.3 結果及び考察

2.3.1. 成形性について

成形圧と成形体密度を表 2-1 に示す。ステアリン酸を添加しない場合では、成形圧 20MPa の成形においても、型との摩擦が大きすぎ、型から取り出す前に割れてしまうのがほとんどであった。このため、ステアリン酸添加なしの試料は 20MPa で成形したもの、及び CIP 成形したもののみを作製し、焼結は行わなかった。

ステアリン酸 2, 3wt% 添加した試料、及び助剤の粒径を小さくした試料では

音も無く型から取り出せた。ステアリン酸 1wt% 添加のものでは、80MPa 以上の成形圧では型から取り出すとき音がしたが、型から半分程度出した後はスムーズに取り出せた。

図 2-3 にステアリン酸を 1wt% 添加した試料の成形圧-成形体密度を示す。同様に、図 2-5, 2-7, 2-9 にそれぞれステアリン酸 2wt% 添加試料、ステアリン酸 3wt% 添加試料、粒度調整した試料（ステアリン酸 2wt%）の成形圧-成形体密度の関係を図示した。成形圧と成形体密度は、対数関数の関係になっていることがわかる。成形圧力が大きいほど成形体密度は大きくなつた。また、ステアリン酸添加量が大きくなるほど、同じ成形圧で成形体密度の大きくなる傾向が見られ、潤滑材によって粒子の充填が良くなることが確認できた。助剤の粒径を小さくした試料の成形体密度は、同じステアリン酸量（2wt%）の試料と比較して同程度であった。

成形体密度は CIP を行った試料が一番高かった。CIP 成形を行つた成形体の寸法密度とステアリン酸添加量の関係を図 2-11 に示す。ステアリン酸添加量と CIP 成形体の密度も対数的な関係であった。

2.3.2. 焼結性について

1750°C、1 時間の焼結をした試料の密度測定結果を表 2-1 に示す。

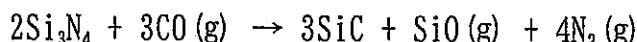
成形圧と焼結体かさ密度の関係を図 2-4（ステアリン酸 1wt%）、2-6（ステアリン酸 2wt%）、2-8（ステアリン酸 3wt%）、2-10（粒度調整した試料、ステアリン酸 2wt%）に示す。成形圧が大きいほど焼結体密度が増加するが、ある程度以上の力をかけて成形すると気孔や亀裂が生じ、密度が低下することがわかる。これは一軸成形によって生じる密度分布が大きくなり、焼結時にこれを緩和するために気孔や亀裂が生じたためである。特に高い圧力で一軸成形した焼結体には、加圧方向と垂直の向きに大きな亀裂が入つた。CIP での成形は、全方向から圧力がかかるため、このようなことは観察されなかつた。ステアリン酸 2wt% 添加した試料が焼結密度が最も高く一番よい結果となつた。ステアリン酸 3wt% は、割れを生ぜずに最も高い成形圧を加えることができたが、焼結体密度は全般に低く、成形圧依存性が認められず、また、ばらつきが大きく、良好ではなかつた。

助剤粒径の大小と焼結体かさ密度の関係を図 2-12 に示す。助剤の粒径を小さくした試料では、密度分布が改善されたためか、成形圧 120MPa での成形体においても亀裂は入らず、焼結体密度も向上した。マトリックスの作製時、 Al_2O_3 の粒子径を調節することは困難であると予想されるが、粒子径が小さい方が高い成形圧をかけられ、密度も向上する。成形圧が 80MPa までは、焼結体密度に差は認められなかつた。

2.3.3. 焼結体の表面に見られた層について

全ての焼結体の表面には、はがれやすい緑色の層が形成していた。これを集めてXRDで分析した。この結果を図2-13に示す。

この結果この層は α -SiCであることがわかった。この形成はN₂ガス中の微量の酸素が炉材のカーボンと反応し、COガスが生成し、以下の反応が起こったためであると考えられる。



2.4. まとめ

原料組成を90wt% - Si₃N₄、5wt% - CeO₂、5wt% - MgO、ボールミル24時間混合とし、種々の成形条件で円柱型の試料を成形後、焼結条件1750°C、1時間、窒素雰囲気常圧焼結（黒鉛るつぼ、BN詰め粉）と一定とし、焼結した。成形圧を増加させると、成形体内の密度分布が原因と見られる焼結体の割れが生じた。潤滑材であるステアリン酸を添加せずに成形すると、型との摩擦が大きすぎ、成形圧20MPaでの成形においても、大部分が型から抜き出すときに割れた。成形圧と成形体密度は対数関数の関係になっており、成形圧力が大きいほど成形体密度は大きくなかった。同じ成形圧をかけて成形した試料では、ステアリン酸の添加量が増すにつれて成形体密度が増加した。しかしながら、焼結体の密度はステアリン酸2wt%添加のものが最も良い結果となり（~3.10 g/cm³）、ステアリン酸3wt%添加の焼結体はステアリン酸1wt%添加の焼結体とあまり変わりはなかつた。このことから、ステアリン酸2wt%添加が最も良いと判断し、特性評価用試料ではこの添加量とすることを決定した。助剤粒径の大小と焼結体かさ密度の関係も検討し、助剤の粒径を小さくした試料では、成形圧を高くしても成形体に亀裂は入らないことがわかった。

表 2-1. 各成形圧に対する成形体密度及び焼結体のかさ密度

ステアリン酸 なし			
成形圧 (MPa)	成形体密度 (g cm ⁻³)	かさ密度 (g cm ⁻³)	割れ
20	1.251	-	-
CIP	1.619	-	-
CIP	1.618	-	-
ステアリン酸 1 wt%			
成形圧 (MPa)	成形体密度 (g cm ⁻³)	かさ密度 (g cm ⁻³)	割れ
20	1.309	2.97	
20	1.301	3.00	
40	1.396	3.01	
40	1.392	3.01	
60	1.436	3.01	
60	1.443	3.01	
80	1.491	3.00	×
80	1.489	3.01	×
100	1.516	3.01	×
100	1.512	3.01	×
120	1.548	3.01	×
120	1.539	3.00	×
CIP	1.649	3.01	
CIP	1.650	2.99	
ステアリン酸 2 wt%			
成形圧 (MPa)	成形体密度 (g cm ⁻³)	かさ密度 (g cm ⁻³)	割れ
20	1.334	3.04	
20	1.327	3.05	
40	1.418	3.08	
40	1.419	3.08	
60	1.463	3.06	
60	1.463	3.09	
80	1.511	3.10	
80	1.512	3.10	
100	1.542	3.10	
100	1.535	3.08	
120	1.566	3.00	×
120	1.570	3.00	×
CIP	1.661	3.02	

CIP	1.662	3.12	
ステアリン酸 2wt% 細かい粉末で作成した試料			
成形圧 (MPa)	成形体密度 (g cm ⁻³)	かさ密度 (g cm ⁻³)	割れ
40	1.382	3.07	
40	1.374	3.06	
60	1.441	3.09	
60	1.442	3.08	
80	1.480	3.09	
80	1.482	3.10	
100	1.514	3.10	
100	1.524	3.10	
120	1.537	3.09	
120	1.541	3.11	
140	1.573	3.10	×
140	1.571	3.09	×
CIP	1.654	3.12	
CIP	1.655	3.12	
ステアリン酸 3wt%			
成形圧 (MPa)	成形体密度 (g cm ⁻³)	かさ密度 (g cm ⁻³)	割れ
40	1.415	2.99	
40	1.411	2.98	
60	1.471	3.00	
60	1.467	2.98	
80	1.510	2.94	×
80	1.519	2.98	×
100	1.547	2.95	×
100	1.544	2.97	×
120	1.570	2.96	×
120	1.572	2.99	×
140	1.590	2.99	×
140	1.590	2.96	×
CIP	1.677	2.99	
CIP	1.681	2.99	

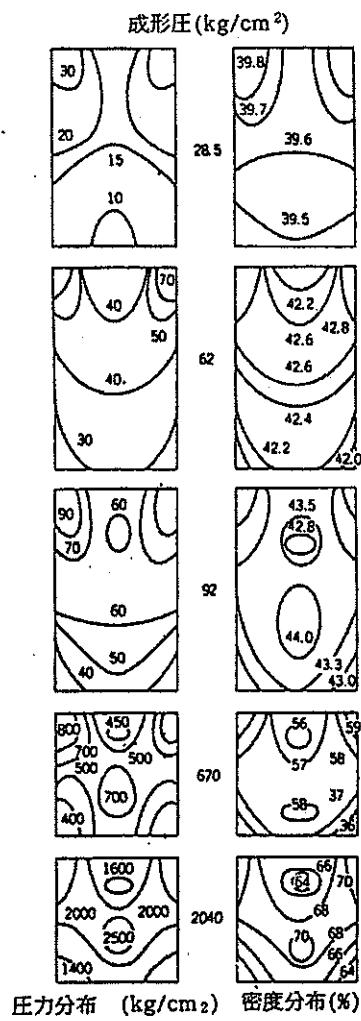


図 2-1. 各成形圧における圧力分布と密度分布 [2]

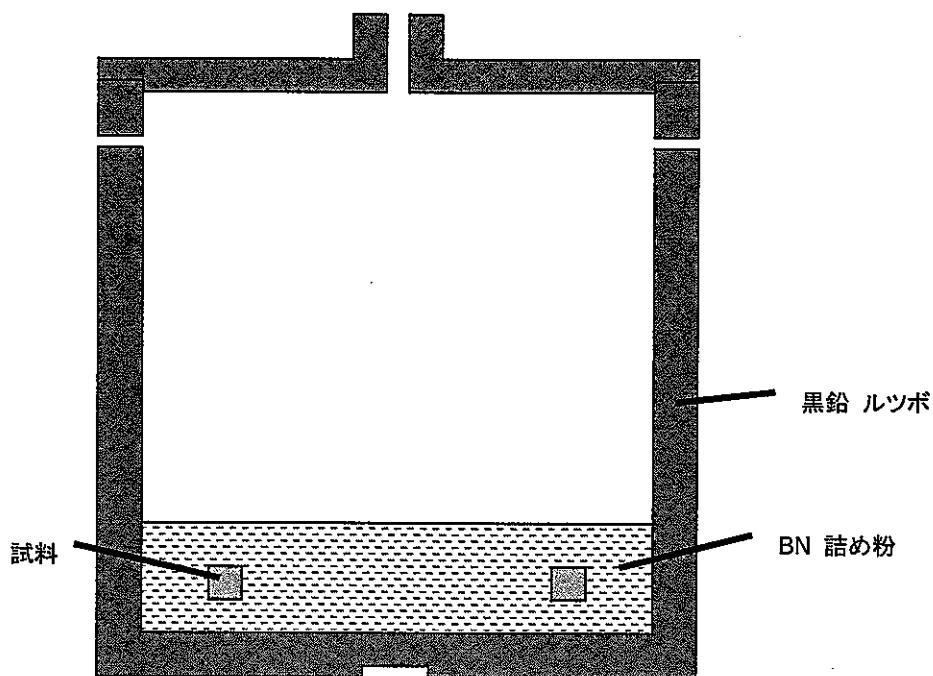


図 2-2. 焼結時の試料配置

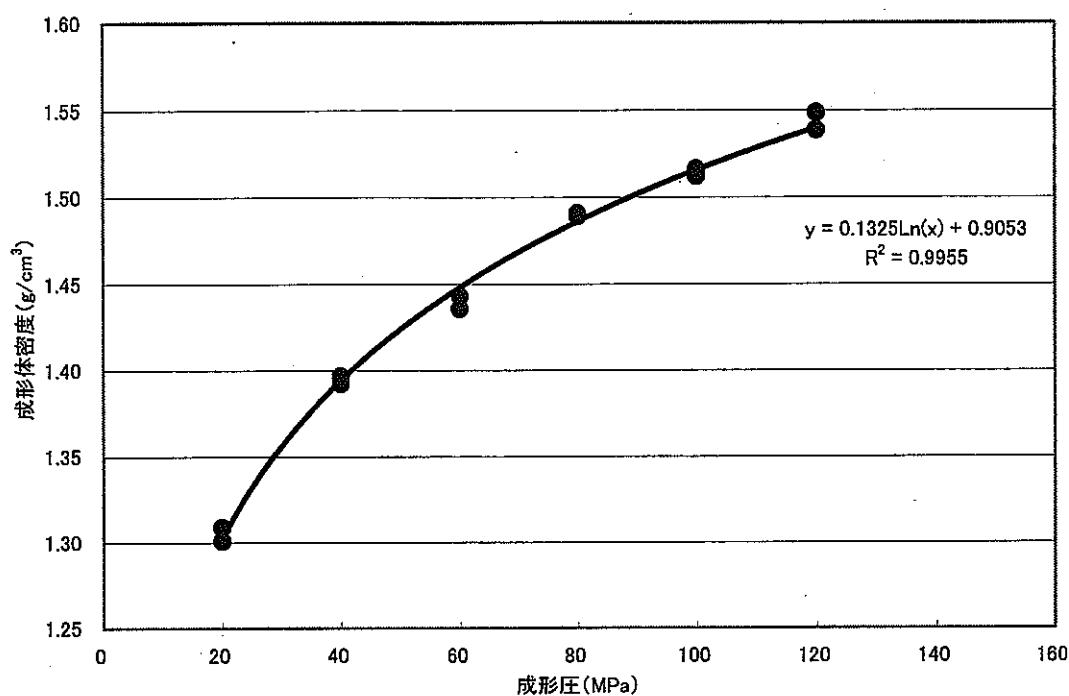


図 2-3. ステアリン酸 1 wt% 添加成形体の密度

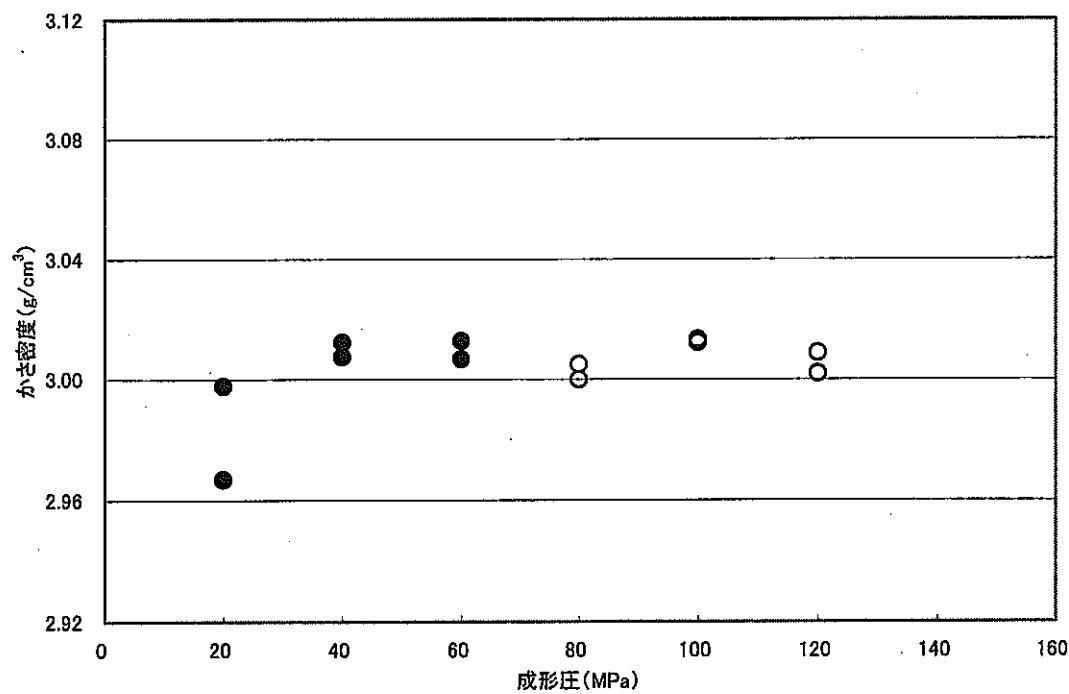


図 2-4. ステアリン酸 1 wt% 添加焼結体のかさ密度

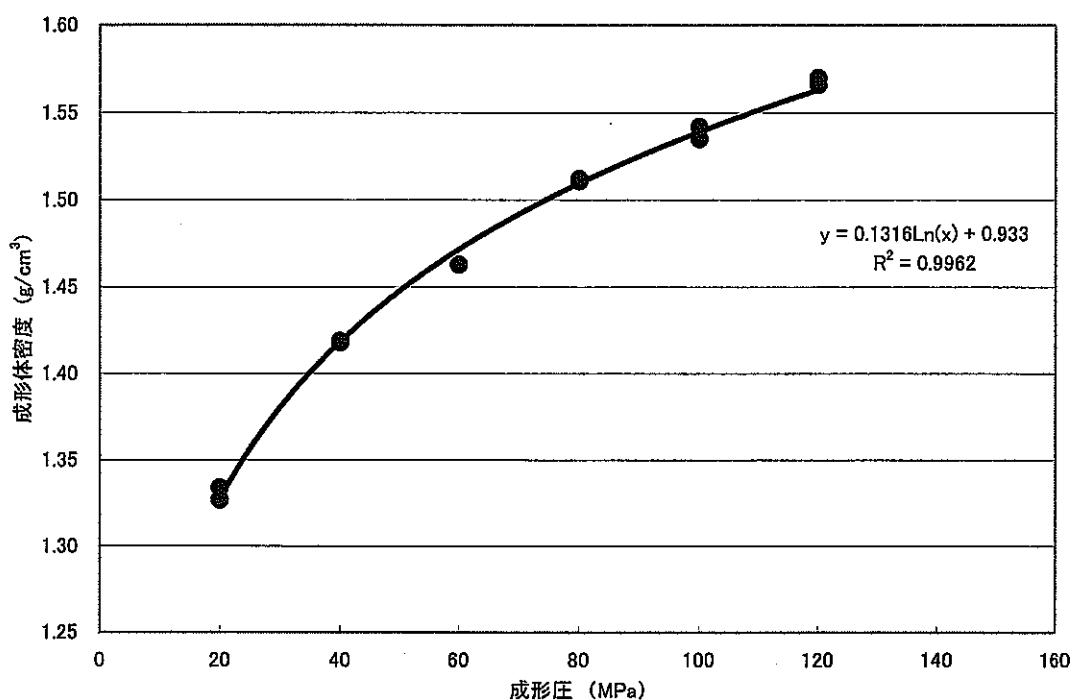


図 2-5. ステアリン酸 2wt % 添加成形体の密度

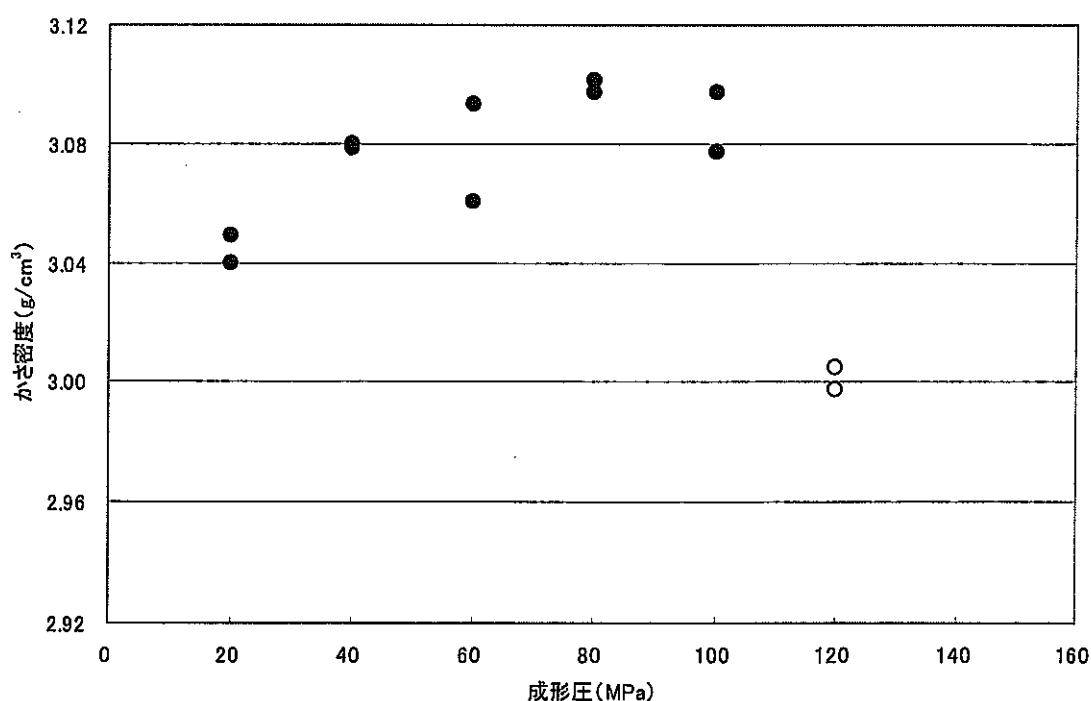


図 2-6. ステアリン酸 2wt % 添加焼結体のかさ密度

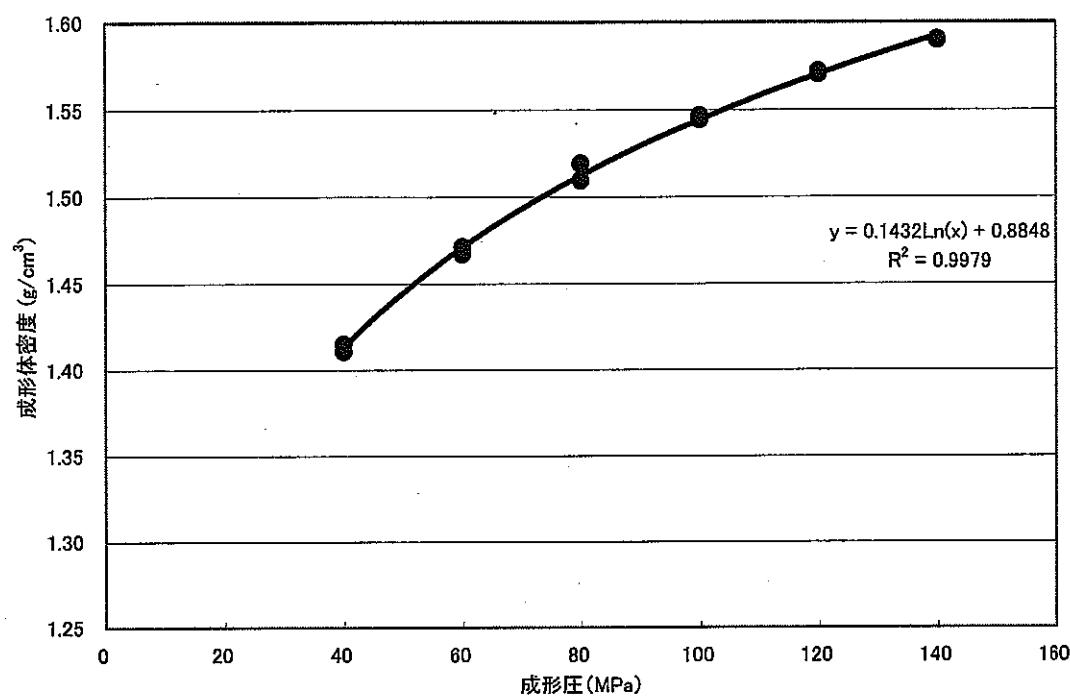


図 2-7. ステアリン酸 3wt% 添加成形体の密度

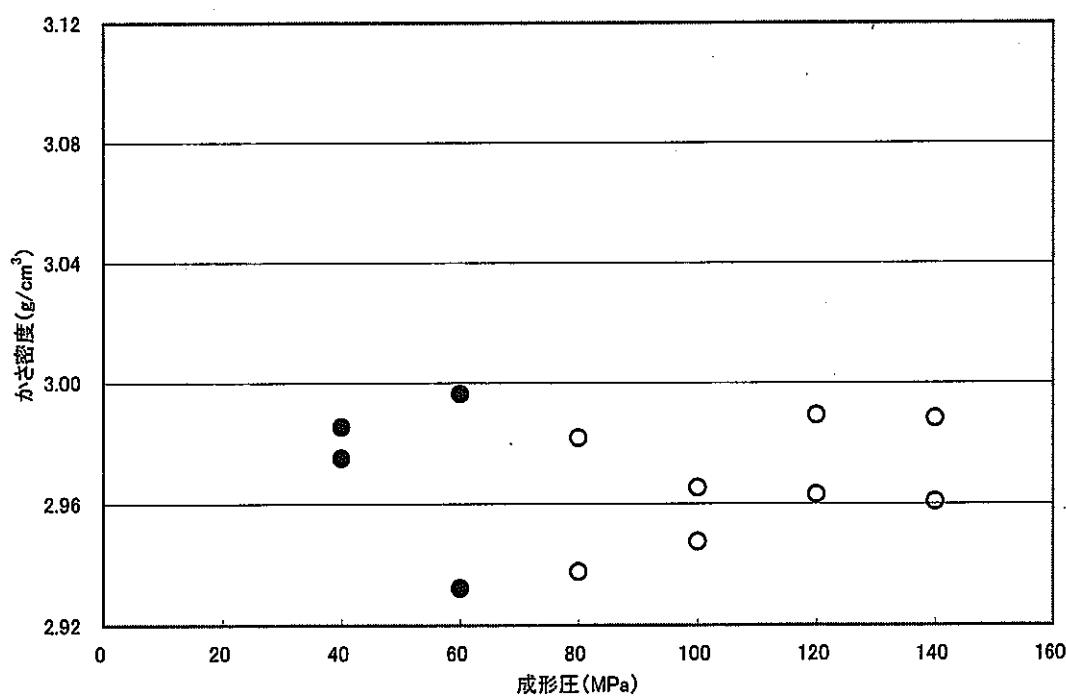


図 2-8. ステアリン酸 3wt% 添加焼結体のかさ密度

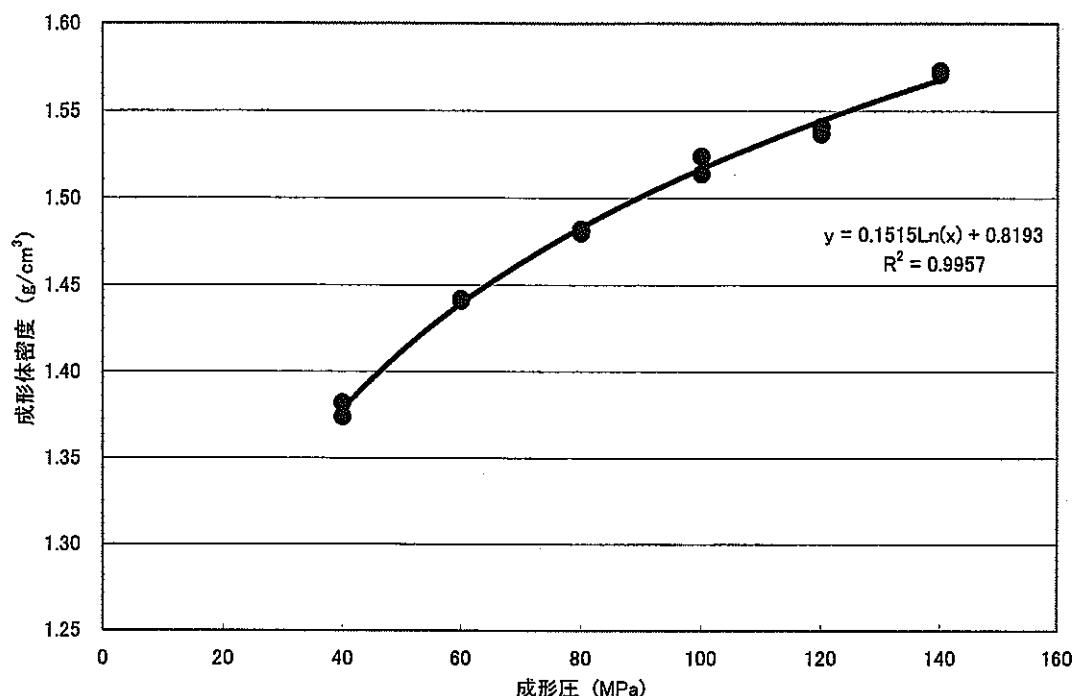


図 2-9. ステアリン酸 2% 添加試料成形体の密度（粒径の小さな助剤を使用）

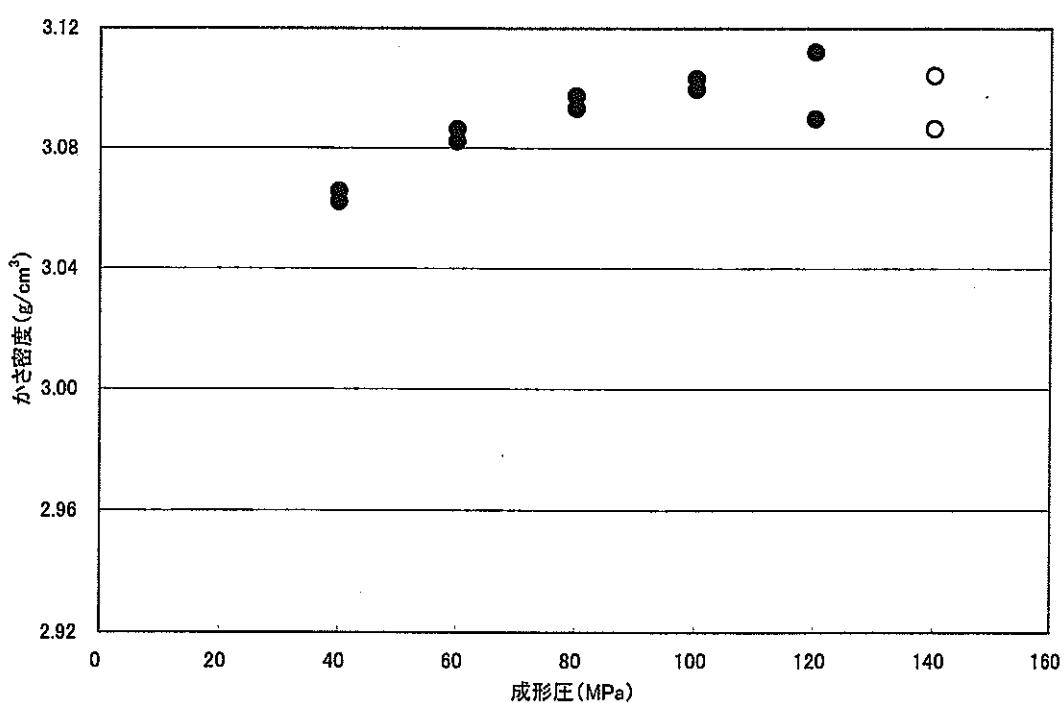


図 2-10. ステアリン酸 2% 添加焼結体のかさ密度（粒径の小さな助剤を使用）

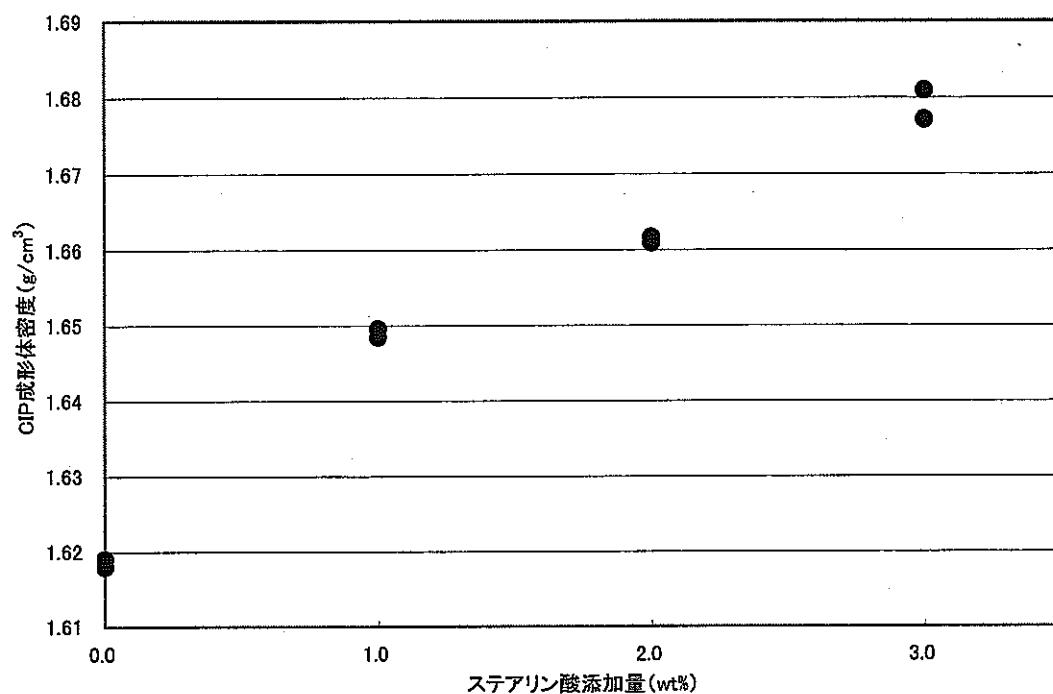


図 2-11. ステアリン酸の量と成形体密度との関係 (CIP 成形 200MPa)

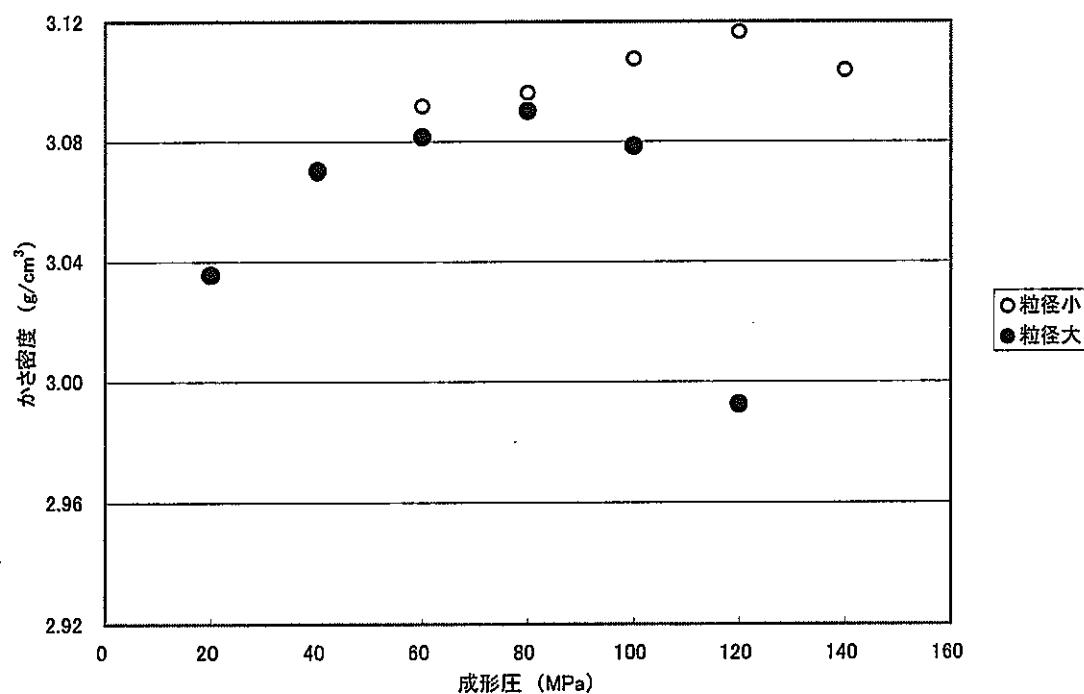


図 2-12. 助剤粒径の違いによる焼結体かさ密度（平均）の変化

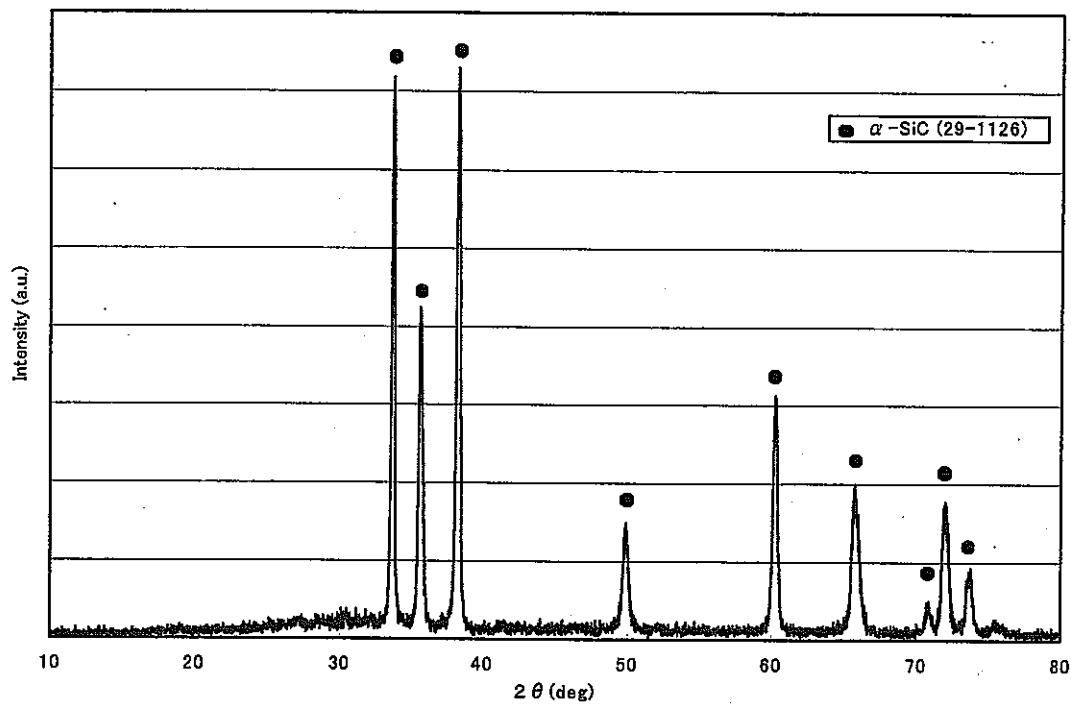


図 2-13. 表面に付着した層の XRD チャート

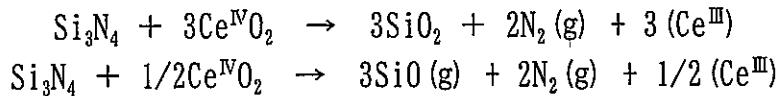
3. 焼結助剤の検討

3.1 はじめに

模擬材として添加する CeO₂は、焼結助剤としても働き、焼結時に液相を生成する。液相生成温度は 1670°C 程度であるため、焼結温度はそれほど高くないと推測されるが、実際に焼結してみると CeO₂のみではかなり高温でないと十分に緻密化しない。このため本章では、CeO₂の他に金属酸化物を焼結助剤として 5wt% 添加し、焼結性を検討した。CeO₂量 16wt% (Ce 量 13wt%), 24.6wt% (Ce 量 20wt%) の 2 種類の試料を作製した。

3.1.1. 焼結助剤としての CeO₂

CeO₂-SiO₂系も高温でガラス相を生成するため、焼結助剤として使用することができる。Ce の安定な酸化数に、3 値、4 値が存在する。酸化雰囲気では 4 値が安定である。しかし、還元性の環境下では 3 値が安定であり、焼結時に Si₃N₄と還元反応を起こすことが知られている。

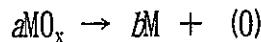


Si₃N₄-SiO₂-Ce₂O₃系の相図 [5] を及び Ce₂O₃-SiO₂系の相図 [6] を図 3-1, 図 3-2 に示す。

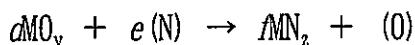
3.1.2. 焼結助剤の選択

窒化ケイ素の焼結助剤における金属酸化物の有効性について、熱力学的視点から評価する試みが Negita によって報告されている [7]。この論文では、金属酸化物が窒化ケイ素と反応し、窒化ケイ素が酸化されることに注目している。金属酸化物の酸素が窒化ケイ素と反応する場合次の 2 つの可能性がある。

1) 金属酸化物が金属に還元する可能性



2) 金属酸化物が金属窒化物となる可能性



これらの反応が焼結温度 (2000K) で起こるかを図 3-3 に示す。図中、斜線の領域に

ある金属酸化物は焼結助剤として良いと期待されるものであり、それらの大部分は実際に焼結ができたという報告がある。

本研究においてもこの結果を参考にし、3.1.3に示す金属酸化物を選択した。

3.1.3. 金属酸化物助剤

本章では次の金属酸化物助剤を用いた。

- Al_2O_3

Al_2O_3 は窒化ケイ素の焼結によく用いられている助剤である。液相生成温度が低く、焼結体の機械的特性も優れている。 $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の相図[8]を図3-4に示す。

- Y_2O_3

Y_2O_3 系の助剤もしばしば使用されているが、本実験では $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系に低い温度での共晶点が存在することに注目し、使用することにした。 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Ce}^{\text{III}}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 系の相図[9]を図3-5に示す。

- $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ （重量比1:1）

$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ 系の焼結助剤は、焼結性に優れ、焼結温度も比較的低いため、最もよく用いられている。粒界にYAG相が生成することにより、機械的性質や高温強度が優れている。

- ZrO_2

図3-3によると ZrO_2 は有効な焼結助剤であるとされているが、窒化ケイ素の焼結において使用される頻度は他の助剤に比べて低い。 $\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系の液相生成温度が高く、焼結も高温で行う必要があるためである。本実験でこの助剤を使用したのは、 ZrO_2 中に CeO_2 がある程度固溶するため、これにより焼結体の結晶相に変化する可能性がある。

- MgO

第2章の実験で使用した焼結助剤である。特徴として、焼結温度が低いことがあげられる。 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系の相図[10]を図3-6に示す。窒化ケイ素の焼結において CeO_2-MgO 系助剤の最適な組成は、重量比1:1である[3]が、本章の実験では5wt%に統一した。

- CeO_2 のみ

金属酸化物を添加せず CeO_2 のみで焼結した試料も作製する。

上記の6種の試料を作製する。また、以後試料名として次の略語を使用する。

Al_2O_3 添加：A

Y_2O_3 添加：Y

$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加：AY

ZrO_2 添加：Z

MgO 添加：M

金属酸化物添加なし (CeO_2 のみ) : n

試料名、助剤組成及び理論密度を表 3-1 (13wt% - Ce), 表 3-2 (20wt% - Ce) にまとめて示す。

3.1.4. BN ルツボ, BN/ Si_3N_4 詰め粉の使用

第 2 章の実験では黒鉛のルツボを使用していた。黒鉛ルツボ中で焼結した試料は、表面が炭化され、 SiC が生成していた。これは、黒鉛ルツボ内の CO 分圧が高いために発生したものである。これを防ぐため、本章では BN ルツボを用いて焼結した。また詰め粉も第 2 章では BN を使用していたが、本章では BN/ Si_3N_4 の 1:1 (重量比) 混合物を使用することにした。詰め粉中の Si_3N_4 が酸化されると、 SiO ガスが発生し、ペレットの分解反応を抑制する効果があり、より有効な詰め粉であると期待される。

3.2 実験方法

3.2.1. 原料粉末

本実験で使用した原料粉末を次に示す。

Si_3N_4	宇部興産, SN-E10, 平均粒径: $0.5 \mu\text{m}$
CeO_2	和光純薬工業, 和光特級, 99.9%
MgO	高純度化学研究所, 99%
Al_2O_3	大明化学工業株式会社, TM-D, 平均粒径: $0.19 \mu\text{m}$, 99.99%
ZrO_2	高純度化学研究所, 99.5%
Y_2O_3	信越化学工業, 99.9%
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	ステアリン酸, 和光純薬工業, 試薬特級, 95%

3.2.2. 混合

CeO_2 の量は 16wt%, 24.6wt% であり、さらに金属酸化物助剤 (Al_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , MgO) を 5wt% 添加した。比較用として金属酸化物を添加しない試料も作製した。ここでは焼結性を検討することが目的なので、試料の形はペレット状とし、ステアリン酸量は原料粉末重量に対して 1% とした。このような組成になるように原料粉末を秤量し、遊星ボールミルで混合した。遊星ボールミルの条件は次のとおりである。

遊星ボールミル (P-7, Fritsch 製)

ボール: Si_3N_4 ボール $\phi 3\text{mm}$, 25g (ポット 1 つに対して)

容器: Si_3N_4 ポット × 2

溶媒：エタノール 20ml (ポット1つに対して)
混合量：約5g+ステアリン酸 (ポット1つに対して)
回転速度：試料台 200rpm、ポット 400rpm
混合時間：20分

混合後、得られたスラリーをロータリーバキュームエバポレータ (REN-1VN, 岩城硝子製) で真空乾燥した。湯槽温度は60°Cである。その後、凝集した粉末をアルミナ乳鉢で解碎し、目開き355μmのふるいに通した。

3.2.3. 成形

成形は一軸加圧成形で行った。成形圧は80MPa、保持時間は1分とした。成形体は直径10mm、高さ4.5mm程度のペレット状である（成形体重量約0.6g）。

3.2.4. 焼結

焼結は発熱体に黒鉛を使用した黒鉛炉で行った。焼結雰囲気は0.1MPa、N₂で、2l/minの流速でN₂ガスを流した。焼結温度は13wt%-Ceの試料で1700°C, 1750°C, 1800°C、20wt%-Ceの試料では1750°C, 1800°Cとした。BNルツボを使用し、BN/Si₃N₄（重量比1:1）の詰め粉中で焼結した。焼結時の試料の配置を図3-7に図示する。

黒鉛炉 (FVPH-R-5, ハイマルチ5000, 富士電波製)
ルツボ：BNルツボ2段
詰め粉：BN/Si₃N₄（重量比1:1）
昇温速度：20°C/min
保持温度：1700°C, 1750°C, 1800°C
保持時間：2時間
降温速度：自然放冷

3.2.5. 密度測定

得られた焼結体の密度測定を行った。13wt%-Ceの試料は寸法密度のみを測定した。寸法密度はマイクロメータを用いて高さ、直径を、電子天秤により重量を測定し、円柱として密度を算出した。20wt%-Ceの試料では焼結後に変形した試料もあったため、アルキメデス法による密度測定も行った（アルキメデス法による密度測定手順は2.2.7参照）。

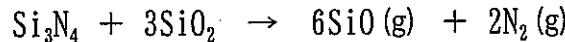
3.3 結果及び考察

3.3.1. 13wt%Ce 含有試料

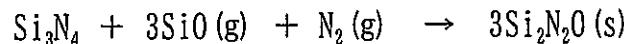
13wt%Ce 含有試料焼結体の寸法密度、相対密度、重量減少、収縮率を表3-3(1700°C焼結試料)、表3-4(1750°C焼結試料)、表3-5(1800°C焼結試料)に示す。

焼結体の高さ方向の収縮率、直径方向の収縮率をそれぞれ図3-8、図3-9に示す。MgO添加の試料を除き、焼結温度の上昇とともに収縮率が増加していることがわかる。MgO添加の試料は次に述べるように、重量減少が非常に大きく、これが焼結による緻密化の影響を上回った結果であると考えられる。また、焼結助剤の種類や焼結温度によって高さ方向、直径方向の収縮率が異なることがわかる。成形時に生じる密度分布が、焼結時の高さ方向と直径方向の収縮力に差をつけていることが推測される。同じ試料では焼結温度の上昇とともに高さ方向への収縮率が直径方向に比べて大きくなる傾向がある。助剤の種類によっても差があるが、助剤粉末の粒径の差により密度分布や成形性の異なることが原因であると考えている。

図3-10に各組成の焼結時の重量変化を示す。同じ試料、焼結温度の試料であっても、重量変化が異なることがわかる。試料番号が2のものの方が重量減少は大きくなつた。図3-7の配置図に示したように、試料番号1はBNルツボの下段、試料番号2はBNルツボの上段で焼結した。ルツボ形状や、ルツボの蓋にかかる圧力の差から、下段のルツボ内の方が気密であることが推測される。BNルツボ中焼結時の重量減少は、次式が主な原因であると考えられている[11]。



この反応を抑制するために、窒化ケイ素の焼結では通常N₂ガス圧を高める方法が用いられている(ガス圧焼結)。また他の方法として、詰め粉を使用することにより、詰め粉中のSi₃N₄が反応し、ルツボ内のSiO分圧を増加させ反応を抑制することができる。後者の方法はルツボ内が気密であるほど、効果が高いと考えられる。このことはより気密であるルツボ下段で焼結した試料の重量減少が小さいことの原因であると考えられる。また、ほとんどの試料について焼結後、重量増加が起こつた。先に示した反応は可逆反応であるから、ルツボ中に発生したSiO(g)は再びSi₃N₄上などに析出する可能性がある。そのため、詰め粉中のSi₃N₄が反応し、SiOガスとなり、これが試料表面に析出したものと考えられる。この反応式として和田らにより次式が報告されている[11]。



ルツボの気密性に影響される重量変化や、重量の増加はN₂のガス圧が低いことにより発生したものと考えられるため、雰囲気ガス圧を増加させることによって安定した重量変化の試料を得ることができると考えられる。

重量変化は添加した助剤の種類によって大きく異なった。特に、MgOを添加した試料では、重量減少が著しい。CeO₂-MgO系助剤の最適な助剤組成は、CeO₂とMgOが1:1(重量比)であることが報告されている。MgOは揮発性の高い物質であるため、16wt% -CeO₂+5wt%-MgOの組成では液相生成温度が高く、その前に揮発してしまうことが原因の一つであると考えられる。しかしながら、重量減少は5%を上回っているため、別の原因もあると思われるが、詳しくは検討していない。

図3-11に各温度で焼結した焼結体の密度(寸法密度)、図3-12に相対密度を示す。液相生成温度が助剤間で異なるため、最適な焼結温度に違いが生じることがわかる。Al₂O₃を添加した試料が最も低い温度で焼結することができた。重量減少が非常に大きいMgO添加試料は、緻密な焼結体が得られなかつた。ZrO₂及び金属助剤添加なしの試料は、温度が上がるにつれて、緻密化の進行したことがわかる。13wt%-Ceの試料では、金属酸化物助剤としてAl₂O₃及びZrO₂を添加した試料で、目標値の相対密度90%を達成することができた。

3.3.2. 20wt%-Ce含有試料

20wt%-Ce含有試料の焼結体の寸法密度、相対密度、重量減少、収縮率を表3-6(1750°C焼結試料)、3-7(1800°C焼結試料)にまとめて示す。

焼結時の直径方向の収縮率を図3-13に示す。20wt%-Ceを添加した試料では、焼結後焼結体の中央が膨らんだように変形した試料が見られたため、高さ方向への収縮率は図示しなかつた。表3-6、3-7中に示してあるが、Y₂O₃及びMgO添加の試料に変形があった。この変形には重量減少が必ずしも伴っていないため、単純になんらかの物質の揮発したことだけが原因ではないと考えられる。直径方向への収縮率はすべての試料で、焼結温度の増加に伴い大きくなる傾向が見られた。

図3-14に重量変化を図示した。焼結温度の増加に伴い、重量減少が大きくなつた。13wt%-Ce含有試料と同様に重量増加が見られた。

図3-15にアルキメデス法によるかさ密度を、図3-16にかさ密度から算出した相対密度をまとめた。20wt%-Ce含有試料では、焼結助剤を新たに添加せずに、相対密度90%以上の焼結体が得られることがわかる。焼結助剤を添加したものでは、ZrO₂添加試料が良好な結果となつた。13wt%-Ce含有試料において緻密化したAl₂O₃添加試料は、相対密度87%程度とあまり高い密度を得られなかつた。

3.4 まとめ

Ce 含有 Si_3N_4 の緻密化に及ぼす金属酸化物助剤の影響を検討した。 CeO_2 の量は 16wt%, 24.6wt% とし、さらに金属酸化物助剤 (Al_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , MgO) を 5wt% 添加したもの、及び添加しない組成について、ステアリン酸量を 1% とし、遊星ポールミルで 20 分混合した。一軸成形 80MPa でペレット状に成形し、BN るつぼ、BN/ Si_3N_4 (重量比 1:1) の詰め粉を用い、常圧の窒素中、1700? 1800°C で 2 時間焼結した。

13wt%-Ce 含有試料では、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ もしくは ZrO_2 を添加することにより、相対密度 90% 程度の緻密な焼結体を得ることができた。 MgO 添加試料は重量減少が大きく緻密化しなかった。助剤を添加しない場合、1800°C 焼結で 86% 程度であった。20wt%-Ce 含有試料では、焼結助剤を添加せずに 90% 程度まで緻密化し、また、 ZrO_2 を添加することによりさらに緻密な焼結体が得られた。焼結条件 (温度、雰囲気) が焼結時の重量変化などに敏感に作用し、その程度は添加する助剤により異なることがわかった。

表 3-1. 13wt%-Ce の試料の組成及び理論密度

試料名	混合組成 (wt%)						理論密度 (gcm ⁻³)
	Si ₃ N ₄	CeO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	
A	79.03	15.97	5.00				3.55
AY	79.03	15.97	2.50	2.50			3.57
Y	79.03	15.97		5.00			3.58
Z	79.03	15.97			5.00		3.60
M	79.03	15.97				5.00	3.54
n	84.03	15.97					3.52

注) 理論密度はそれぞれの化合物結晶の密度と体積割合から算出

表 3-2. 20wt%-Ce 含有試料の組成及び理論密度

試料名	混合組成 (wt%)						理論密度 (gcm ⁻³)
	Si ₃ N ₄	CeO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	
A	70.43	24.57	5.00				3.76
AY	70.43	24.57	2.50	2.50			3.77
Y	70.43	24.57		5.00			3.79
Z	70.43	24.57			5.00		3.81
M	70.43	24.57				5.00	3.74
n	75.43	24.57					3.71

注) 理論密度はそれぞれの化合物結晶の密度と体積割合から算出

表 3-3. 焼結温度 1700°Cでの結果 (13wt%Ce)

試料名	重量変化 (wt%)	焼成収縮率(%)		寸法密度(gcm ⁻³)		相対密度 (%)
		高さ	直径	成形体	焼結体	
A1	2.28	20.0	19.5	1.64	3.17	89.2
A2	1.63	20.1	19.6	1.65	3.18	89.6
AY1	3.18	19.2	19.4	1.65	3.18	89.1
AY2	2.55	19.8	19.6	1.65	3.20	89.7
Y1	7.49	15.8	16.2	1.66	2.95	82.5
Y2	5.62	16.4	16.4	1.66	2.94	82.2
Z1	4.33	18.3	17.8	1.66	3.08	85.7
Z2	3.25	18.6	18.2	1.66	3.09	85.8
M1	1.09	10.6	15.0	1.62	2.49	70.4
M2	-0.72	12.4	17.6	1.63	2.66	75.3
n1	7.32	15.1	14.6	1.61	2.74	77.8
n2	4.98	15.9	15.3	1.61	2.74	78.0

表 3-4. 焼結温度 1750°Cでの結果 (13wt%Ce)

試料名	重量変化 (wt%)	焼成収縮率(%)		寸法密度(gcm ⁻³)		相対密度 (%)
		高さ	直径	成形体	焼結体	
A1	1.09	21.2	19.7	1.65	3.22	90.6
A2	-0.15	21.8	20.2	1.65	3.24	91.2
AY1	2.28	20.1	19.6	1.65	3.21	90.0
AY2	0.84	21.0	20.1	1.65	3.24	90.7
Y1	2.45	18.3	17.5	1.65	2.98	83.2
Y2	5.50	19.1	17.8	1.66	3.14	87.8
Z1	2.30	20.3	19.4	1.66	3.22	89.4
Z2	2.97	20.3	19.4	1.66	3.24	89.9
M1	-6.25	11.3	16.0	1.63	2.39	67.5
M2	-2.67	12.2	16.6	1.62	2.54	71.7
n1	2.02	18.2	16.9	1.62	2.86	81.2
n2	4.55	18.8	17.2	1.61	2.97	84.4

表 3-5. 焼結温度 1800°Cでの結果 (13wt% - Ce)

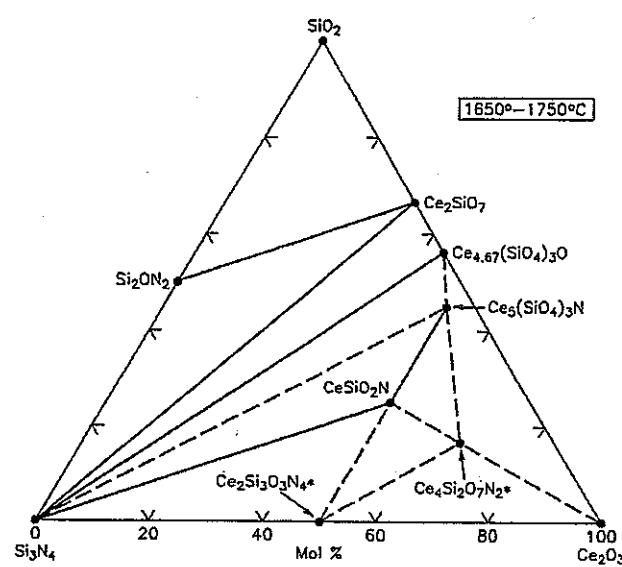
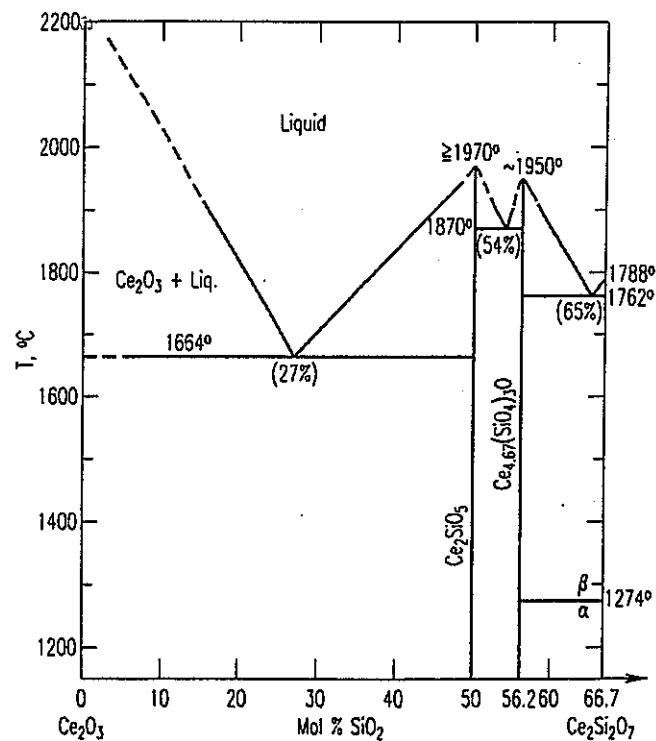
試料名	重量変化 (wt%)	焼成収縮率(%)		寸法密度(gcm ⁻³)		相対密度 (%)
		高さ	直径	成形体	焼結体	
A1	-0.52	21.9	20.0	1.65	3.23	90.9
A2	-2.00	22.3	20.4	1.65	3.22	90.8
AY1	0.99	20.7	19.7	1.65	3.20	89.7
AY2	-0.40	21.4	20.1	1.65	3.22	90.1
Y1	3.91	20.4	18.5	1.66	3.19	89.2
Y2	2.16	20.6	18.8	1.65	3.16	88.2
Z1	3.41	20.9	19.8	1.66	3.30	91.6
Z2	3.06	21.0	19.7	1.66	3.29	91.5
M1	-5.29	11.7	15.7	1.63	2.41	68.1
M2	-7.57	12.6	16.6	1.63	2.43	68.7
n1	3.14	20.2	18.2	1.61	3.04	86.4
n2	1.53	20.5	18.5	1.61	3.04	86.3

表 3-6. 1750°Cでの焼結結果 (20wt%-Ce)

試料名	重量変化 (wt%)	焼成収縮率 (%)		寸法密度 (gcm ⁻³)		かさ密度 (gcm ⁻³)	相対密度 (%)	備考
		高さ	直径	成形体	焼結体			
A1	1.28	18.9	17.8	1.76	3.18	3.25	86.6	
A2	-0.62	20.1	18.8	1.76	3.24	3.30	87.8	
AY1	2.41	-1.5	17.8	1.75	2.57	2.94	78.0	変形
AY2	-0.16	19.2	18.7	1.76	3.22	3.29	87.4	
Y1	4.45	-17.9	15.9	1.76	2.15	2.93	77.3	変形
Y2	1.74	19.6	17.8	1.76	3.23	3.36	88.6	
Z1	2.06	20.7	19.6	1.77	3.44	3.56	93.6	
Z2	-1.63	21.5	20.4	1.76	3.40	3.53	92.9	
M1	-2.30	4.6	18.5	1.72	2.60	3.03	80.9	変形
M2	-7.20	-31.9	19.6	1.72	1.83	2.75	73.5	変形
n1	3.38	19.8	18.1	1.71	3.22	3.33	89.6	
n2	1.34	19.7	18.4	1.71	3.18	3.33	89.8	

表 3-7. 1800°Cでの焼結結果 (20wt%-Ce)

試料名	重量変化 (wt%)	焼成収縮率 (%)		寸法密度(gcm ⁻³)		かさ密度 (gcm ⁻³)	相対密度 (%)	備考
		高さ	直径	成形体	焼結体			
A1	0.82	17.8	17.5	1.76	3.11	3.17	84.4	
A2	-0.80	20.1	18.9	1.76	3.25	3.25	86.5	
AY1	2.23	16.2	18.6	1.76	3.17	3.25	86.2	
AY2	-0.26	13.1	19.0	1.75	3.01	3.19	84.7	
Y1	4.19	10.9	17.4	1.76	2.95	2.79	73.6	変形
Y2	1.43	-13.2	17.6	1.76	2.28	3.02	79.7	変形
Z1	1.99	21.8	20.3	1.77	3.56	3.65	96.0	
Z2	-1.78	22.2	20.4	1.76	3.44	3.56	93.6	
M1	-2.35	8.8	20.4	1.73	2.86	3.08	82.4	変形
M2	-7.27	3.2	20.3	1.73	2.56	3.04	81.4	変形
n1	3.24	20.5	18.9	1.72	3.33	3.44	92.5	
n2	1.13	21.4	19.2	1.71	3.29	3.34	90.1	

図 3-1. Si_3N_4 - SiO_2 - Ce_2O_3 系の相図 [5]図 3-2. Ce_2O_3 - SiO_2 系の相図 [6]

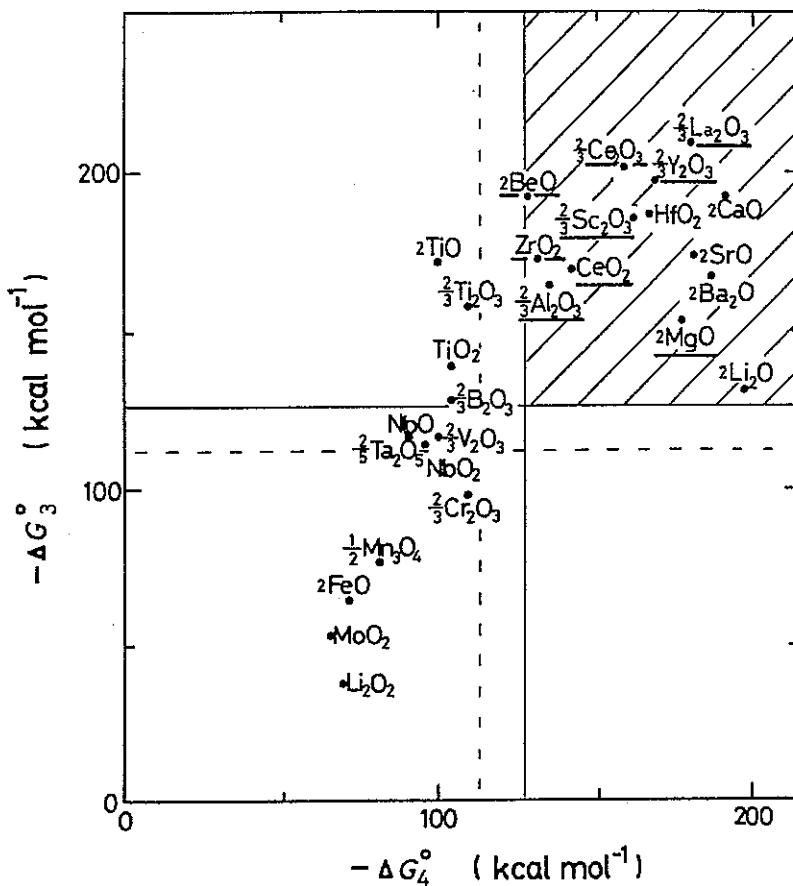
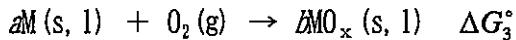
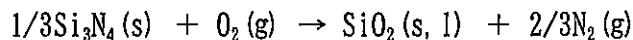


図 3-3. 焼結助剤の有効性 [7]

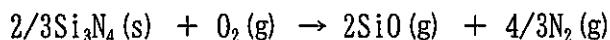
ΔG_3° , ΔG_4° はそれぞれ次の反応式の 2000K における標準自由エネルギーである。



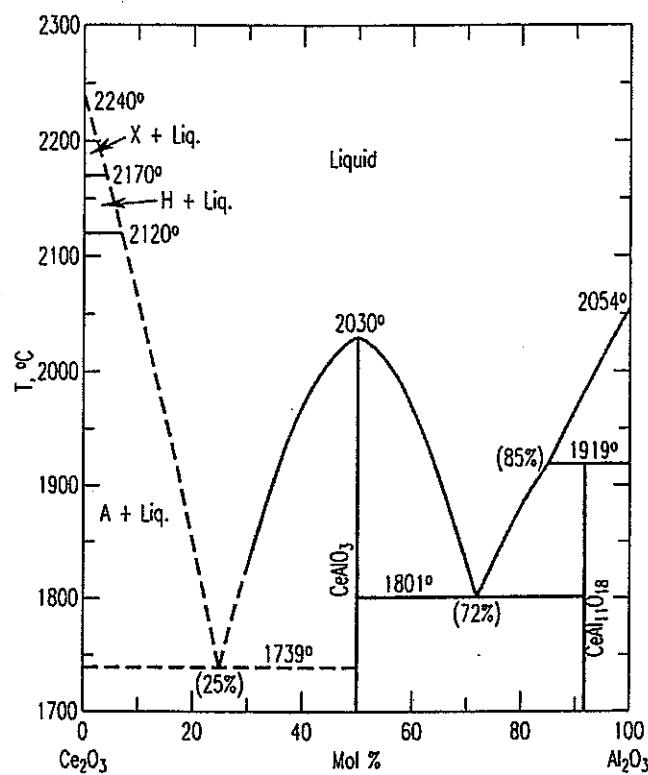
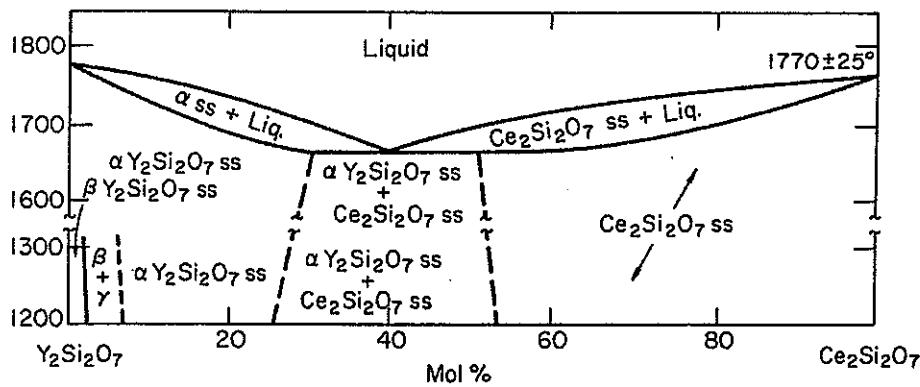
図中の実線で表されている値は窒化ケイ素が酸素と反応し、二酸化ケイ素になる反応の 2000K における標準自由エネルギーの正負を逆にした値である。この反応式は次のように表される。

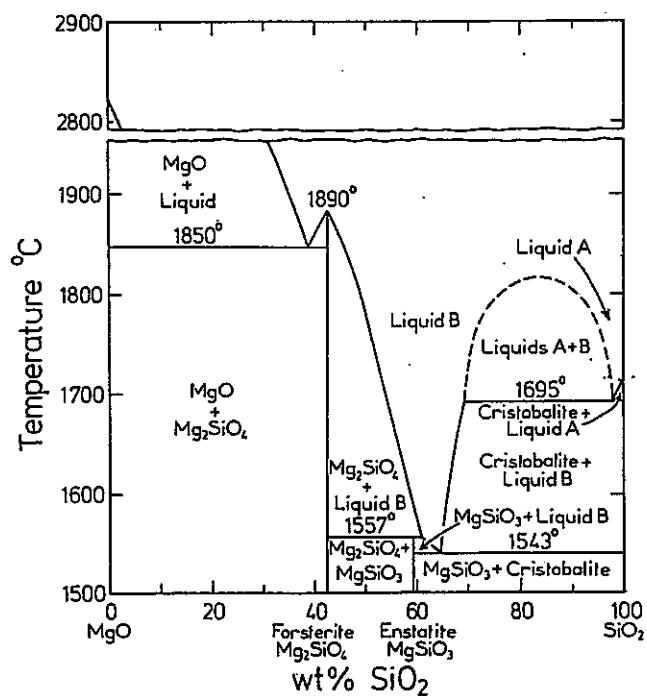


また図中の点線で表されている値は、窒化ケイ素が一酸化ケイ素になる反応の 2000K における標準自由エネルギーの正負を逆にした値であり、この反応式は次のようにになる。

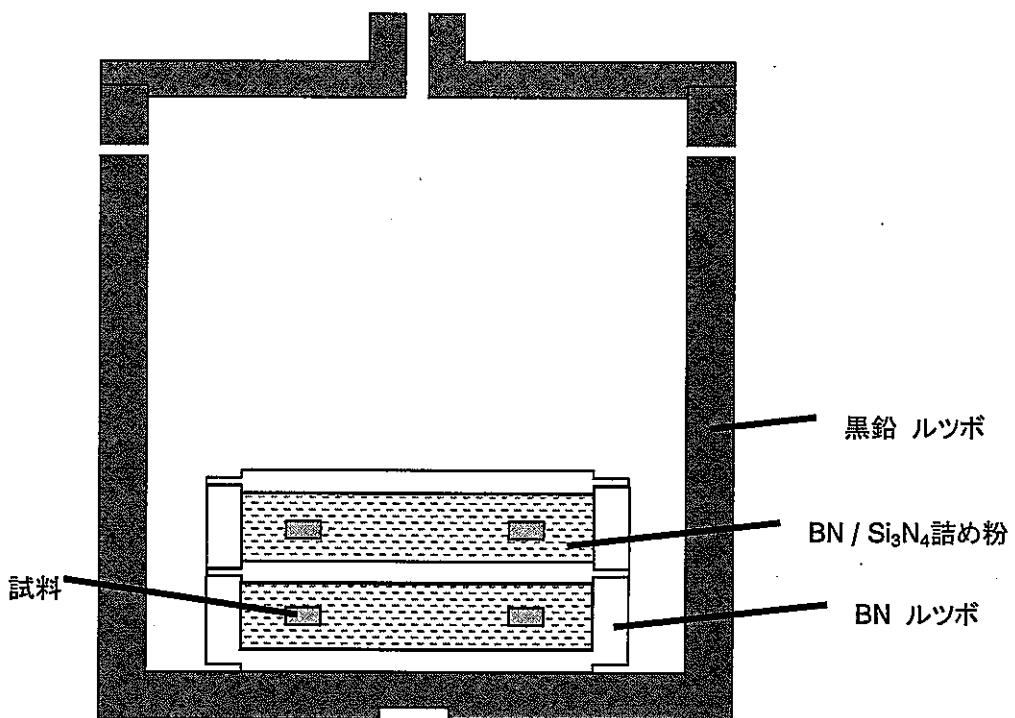


したがって、図中の斜線の領域にある金属酸化物は 2000K において窒化ケイ素を酸化させることができないと考えられ、焼結に適した焼結助剤と言える。さらに下線が引いてある金属酸化物は、実際に焼結に適しているという報告があるものである [7]。

図 3-4. Ce₂O₃-Al₂O₃系相図 [8]図 3-5. Y₂Si₂O₇-Ce₂Si₂O₇系相図 [9]

図 3-6. MgO-SiO₂ 系相図 [10]

A)



B)

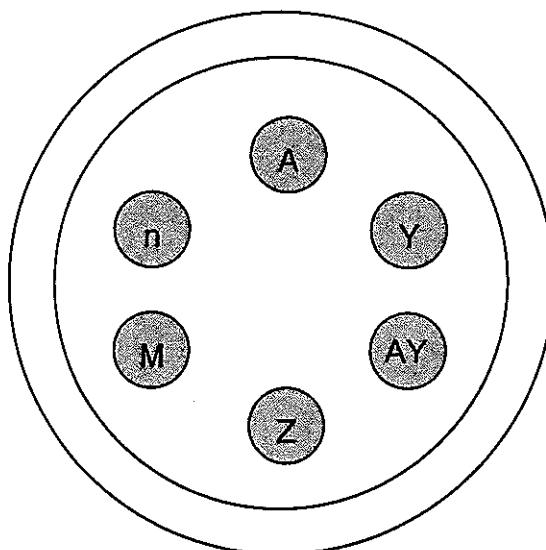


図 3-7. 焼結時の配置図

A) ルツボの配置

B) 試料の配置 (BN ルツボ下段の試料を No. 1, 上段を No. 2 とする)

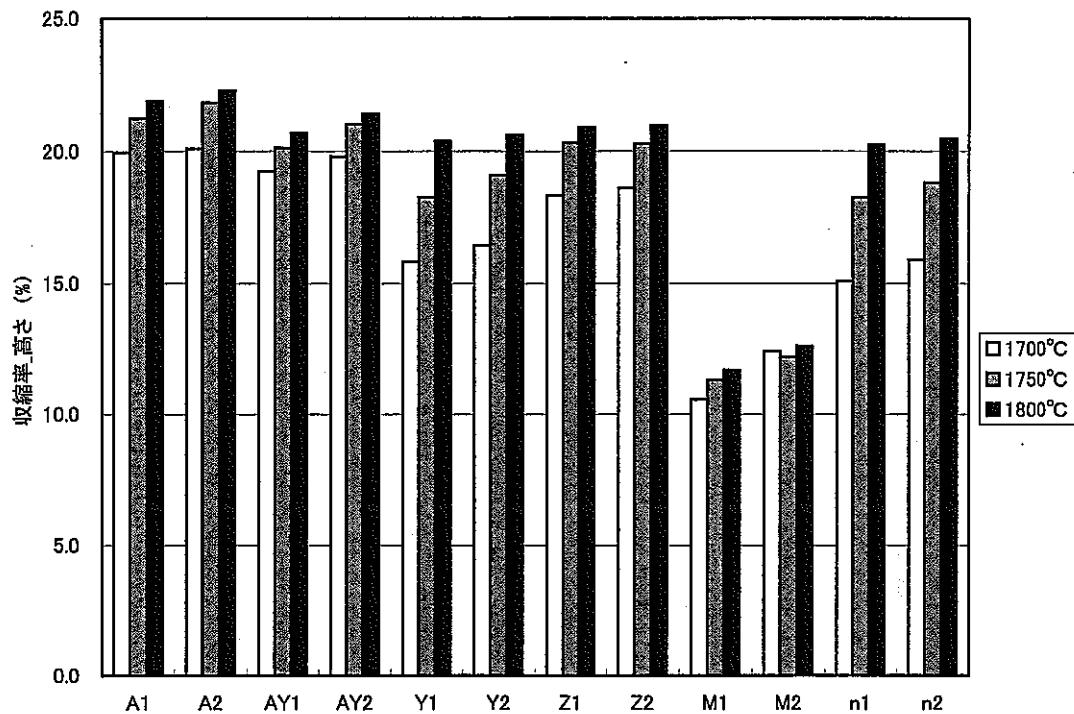


図 3-8. 高さ方向の収縮率に及ぼす焼成温度の影響 (13wt%Ce)

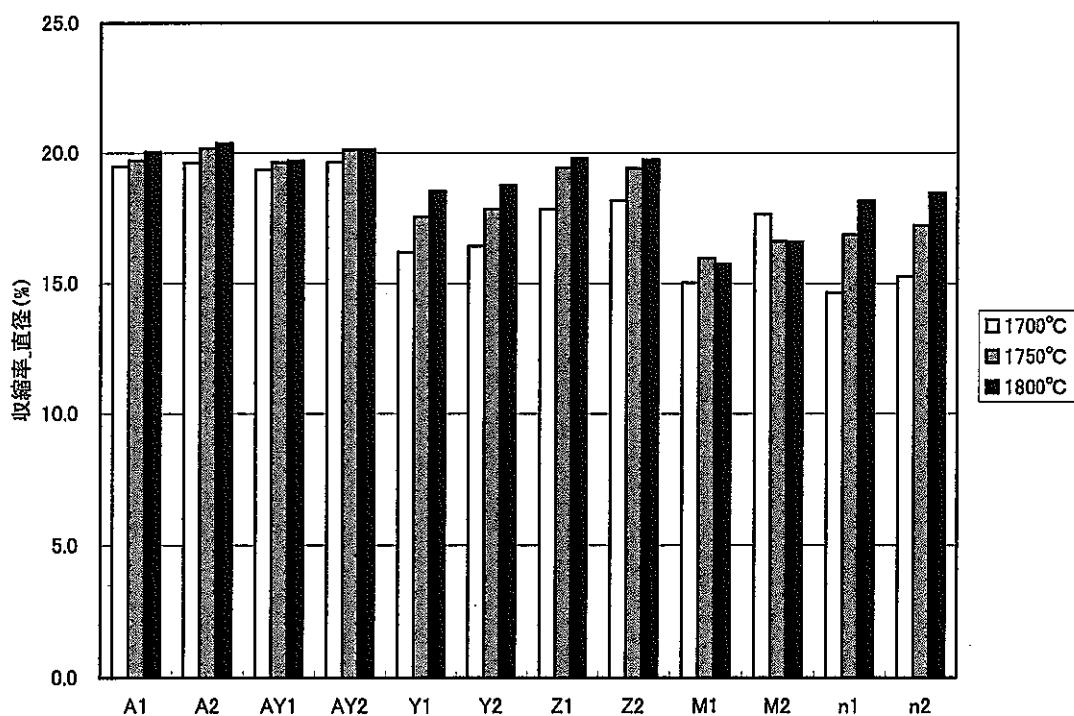


図 3-9. 直径の収縮率に及ぼす焼成温度の影響 (13wt%Ce)

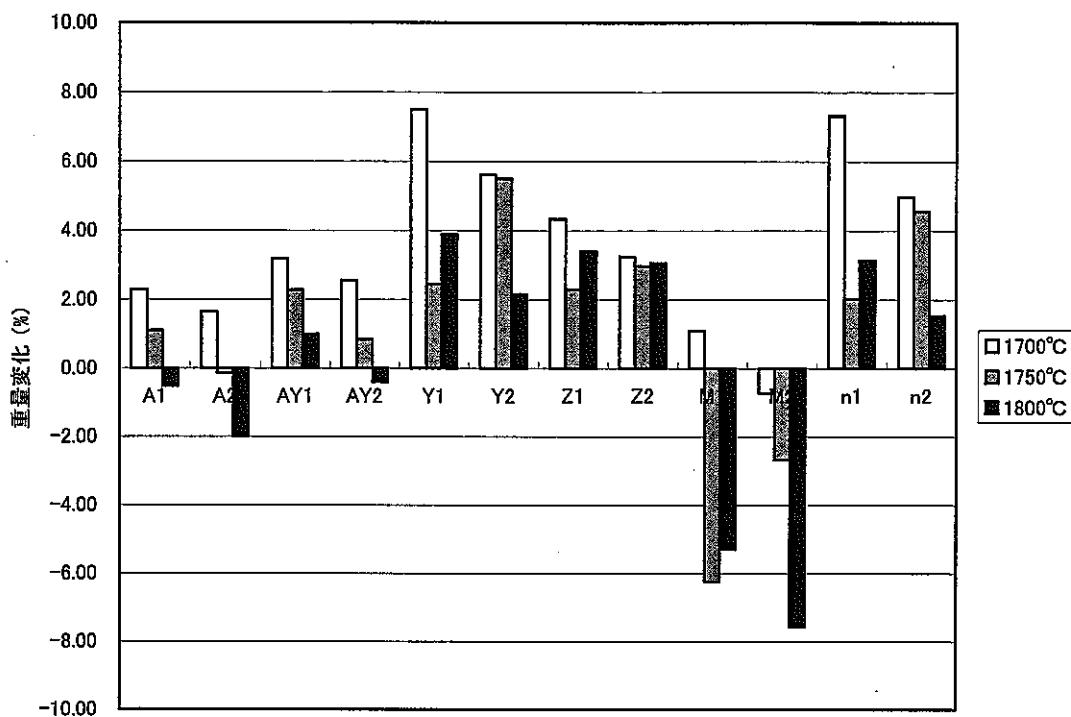


図 3-10. 重量変化に及ぼす焼成温度の影響 (13wt%-Ce)

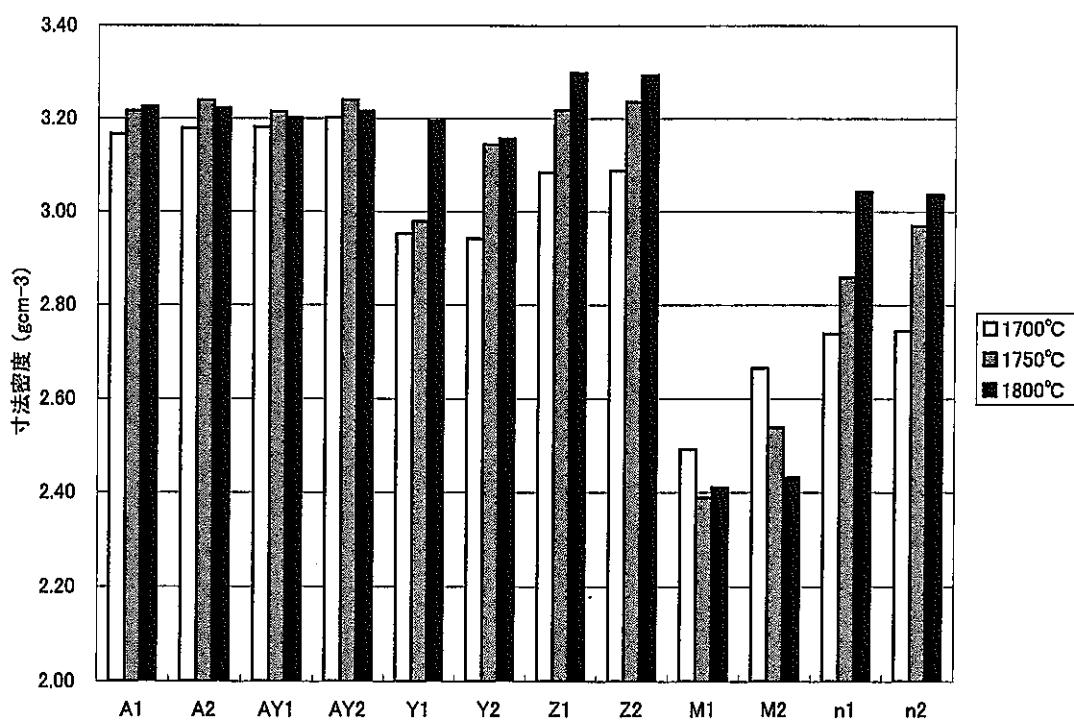


図 3-11. 焼結体密度に及ぼす焼成温度の影響 (13wt%-Ce)

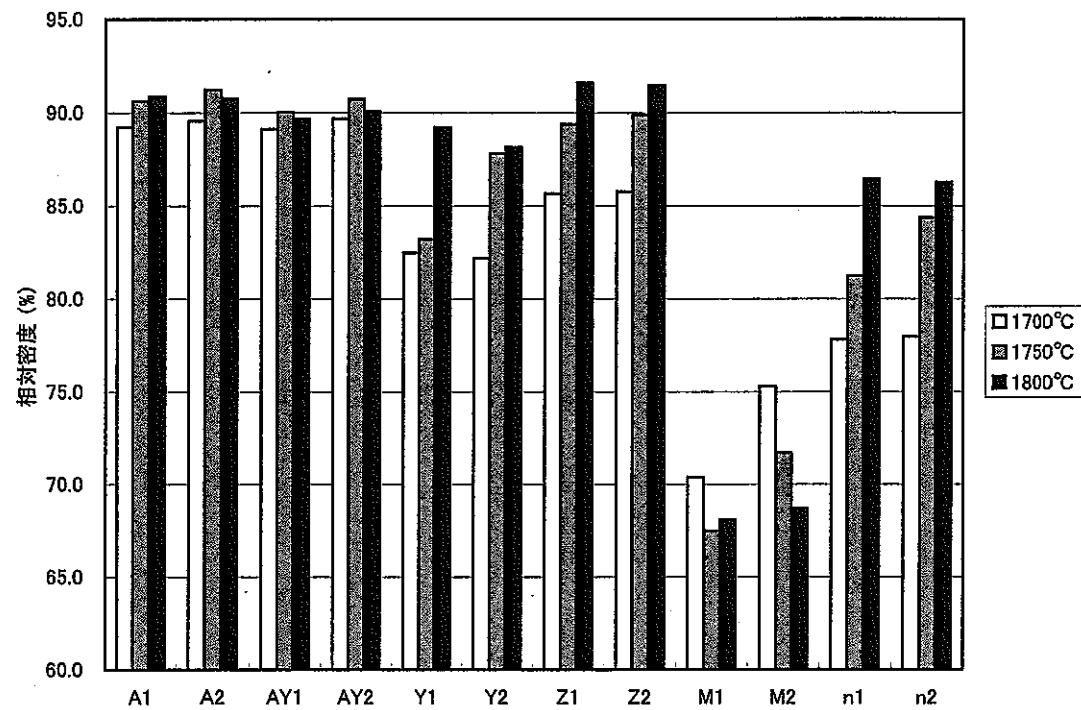


図 3-12. 相対密度に及ぼす焼成温度の影響 (13wt% -Ce)

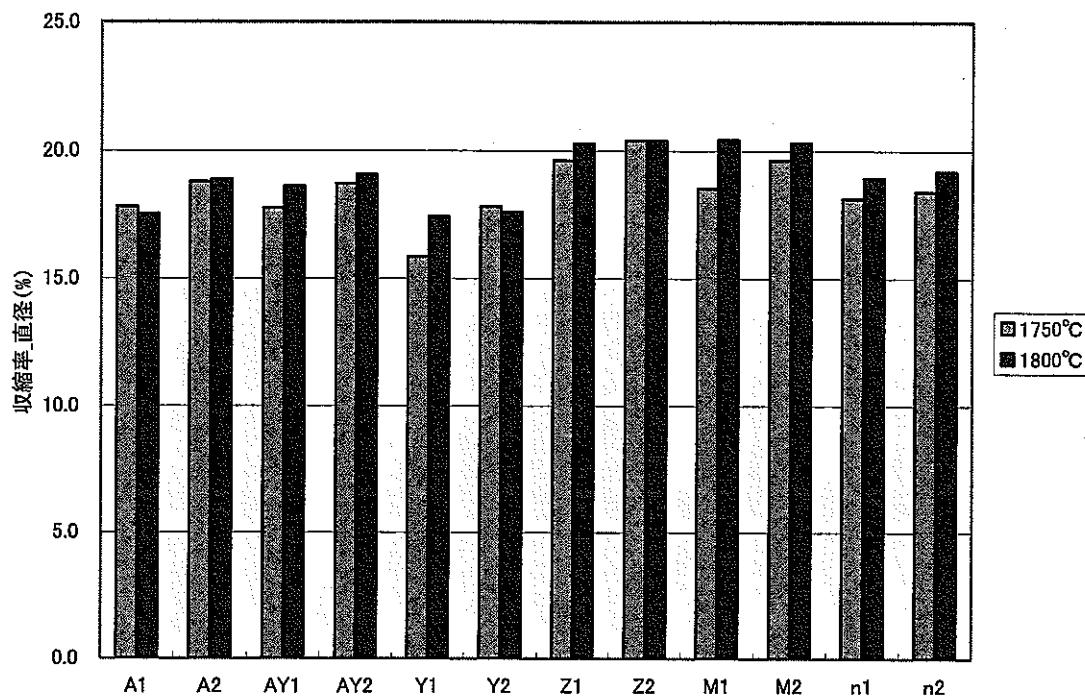


図 3-13. 直径の収縮率に及ぼす焼成温度の影響 (20wt%-Ce)

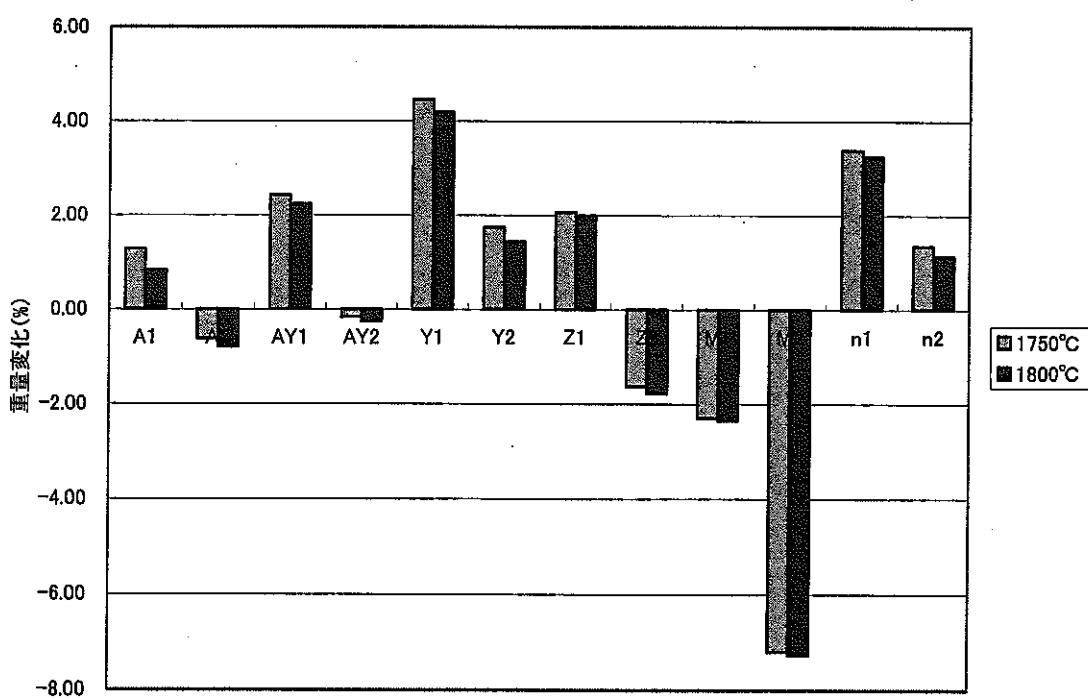


図 3-14. 重量変化に及ぼす焼成温度の影響 (20wt%-Ce)

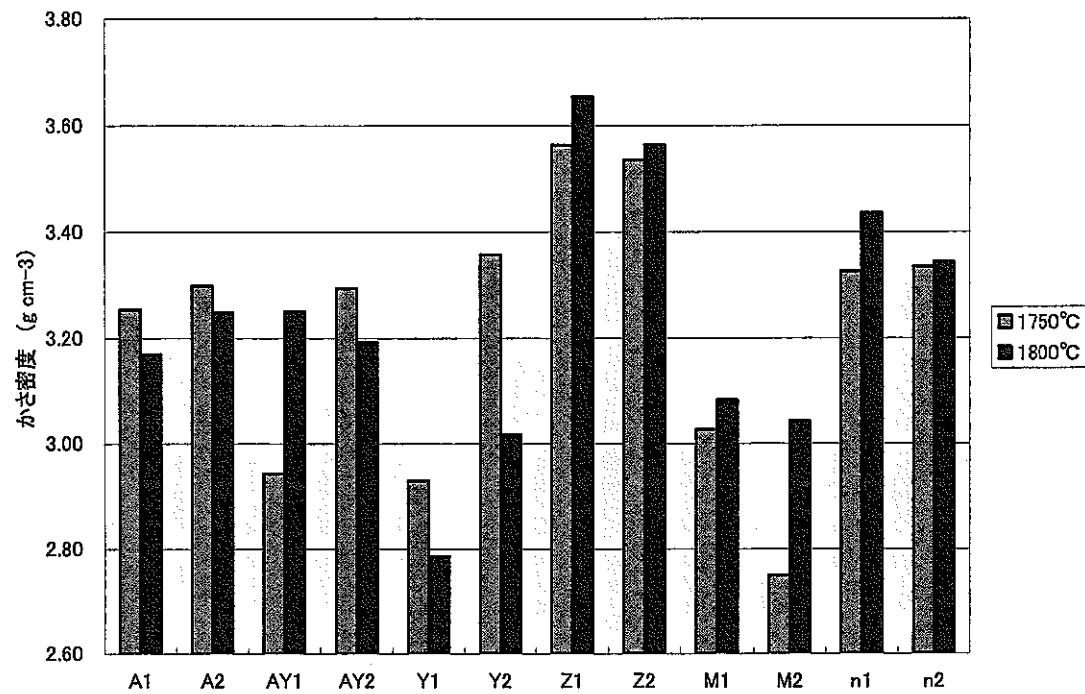


図 3-15. 焼結体のかさ密度に及ぼす焼成温度の影響 (20wt%Ce)
(アルキメデス法)

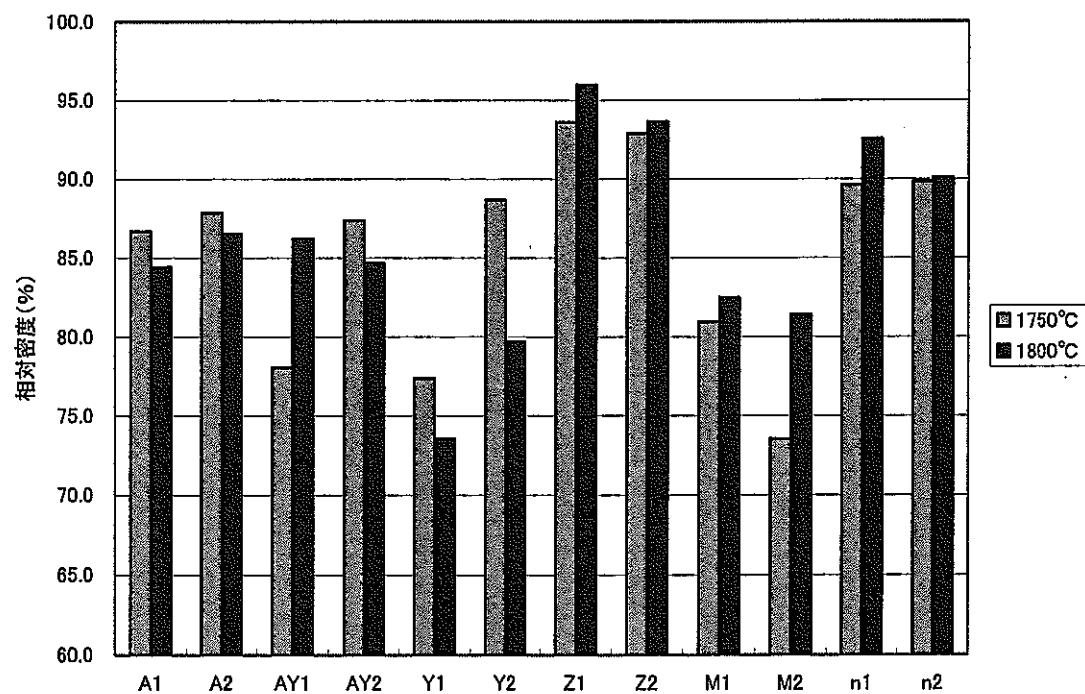


図 3-16. 焼結体の相対密度に及ぼす焼成温度の影響 (20wt%Ce)

4. 不活性マトリックスとしての特性評価

4.1. はじめに

今までの実験より、成形助剤の添加量や、適切な焼結助剤が明らかになった。本章では、今までの実験で明らかとなった方法により焼結体を作製し、より詳細に特性を評価し、窒化ケイ素を母材とした本系が不活性マトリックスとして使用できるかどうかの基礎データを取得した。

4.1.1. 热伝導度測定

固定した核分裂性物質が原子炉で核分裂すると、大きな熱エネルギーを発生するため、冷却材により効率よく冷却される必要がある。ターゲットが融解しないためにはマトリックスの融点が高いことも要求されるが、同時に熱伝導度が高いことも重要である。そのため本実験ではマトリクスに要求される特性として重要な熱伝導度を測定した。窒化ケイ素自体の熱伝導度は高いが、液相焼結により焼結するセラミックスでは、熱伝導度は主に粒界に存在する酸化物ガラス相に支配される。

4.1.2. 硝酸溶解試験

8M-HNO₃による溶解試験を行った。硝酸への溶解性が良ければ、現行の再処理プロセスに適合可能である。一方、溶解性がほとんどない場合には核変換のための照射を一回だけ行うプロセスが考えられる。文献によると、Si₃N₄は硝酸に対して安定である[12]ため、後者のプロセスを採用することになると思われる。このため、溶出は主にガラス相からになると考えられる。

4.2 実験方法（1）、特性評価用試料の作製

4.2.1 使用した原料粉末、薬品

Si ₃ N ₄	宇部興産、SN-E10、平均粒径：0.5 μm
CeO ₂	和光純薬工業、和光特級、99.9%
Al ₂ O ₃	大明化学工業株式会社、TM-D、平均粒径：0.19 μm、99.99%
ZrO ₂	関東化学、99.0%
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	ステアリン酸、和光純薬工業、試薬特級、95%
HNO ₃	和光純薬工業、69～70wt%

4.2.2. 試料組成及び試料名

第3章の実験から、焼結助剤として、 ZrO_2 及び Al_2O_3 が緻密化に有効であることが明らかとなった。本章では13wt%Ce含有の試料として、13wt%Ceのみ、13wt%Ce+5wt% Al_2O_3 、13wt%Ce+5wt% ZrO_2 の3組成、20wt%Ce含有試料として、20wt%Ceのみ、20wt%Ce+5wt% ZrO_2 の2組成の試料を作製する。焼結温度は13wt%Ce+5wt% Al_2O_3 の試料は1750°C、その他の試料は1800°Cとした。また試料名は、それぞれ13Ce、13CeA、13CeZ、20Ce、20CeZとし、以後、これを用いる。試料形状については4.2.4に示す。試料名、組成、焼結温度をまとめたものを表4-1に示す。

成形時のステアリン酸添加量は全ての試料で原料粉末に対して2wt%である。

4.2.3. 混合

表4-1に示したような試料組成になるように原料粉末をはかりとり、ボールミルで24時間混合した。ボールミルの条件を以下に示す。

ボールミル

ボール： Si_3N_4 ボール $\phi 3mm$
 容器：ポリエチレンボトル
 媒液：エタノール 160ml
 混合量：約40g+ステアリン酸
 混合時間：24時間

混合後、得られたスラリーをロータリーバキュームエバポレータで真空乾燥した。エバポレータの湯温は60°Cとした。その後、混合粉末をアルミナ乳鉢で解碎し、目開き355μmのふるいを通してした。

4.2.4. 成形

本章では2種類の形状の試料を作製した。一つは $\phi 10mm$ の金型を使用し、焼結体の高さ/直径が0.9程度になるようにしたもので、実際に作製するマトリックスと類似した形状である。もう一つは焼結体の高さが1.6~2.0mmになるようにしたもので、熱伝導度測定に用いた。焼結時に表面がいくらか反応するため両表面を研磨して使用するが、それでも円柱状の試料の中央部から切り出した試料と全く同一であるとは言い難い。しかしながら、 Si_3N_4 の円柱試料の中央部を切り出すことが困難であったため、今回の実験では薄い試料を作製した。また、熱伝導度測定装置の試料サイズにあわせるため、金型は $\phi 12mm$ のものを使用した。

(1) 円柱形試料の成形

直径10mmの金型を使用し、成形圧60MPa、保持時間1分間で成形した。成形体重量

は約 1.27g とした。成形圧は第 2 章の実験では 80~100MPa が良いという結果となつたが、それぞれの助剤で粒径などが異なり成形性に幅があり、また、成形圧が高すぎると割れが入るため、安全を見越して 60MPa とした。

(2) 热伝導度用試料の成形

直径 12mm の金型を使用し、成形圧 50MPa、保持時間 1 分間で成形を行った。成形体重量は約 0.46g とした。

4.2.5. 焼結

焼結は黒鉛発熱体を用いた電気炉で行った。前章では BN ルツボを 2 段重ねて焼結を行っていたが、ルツボの上段、下段で重量減少に差が出るため、本章では 1 段のみで焼結を行った。焼結体の配置図を図 4-1 に示す。詰め粉は前章と同じく BN/Si₃N₄（重量比 1:1）とした。

黒鉛発熱体電気炉 (FVPHP-R-5 型, ハイマルチ 5000, 富士電波製)

ルツボ : BN ルツボ 1 段

詰め粉 : BN/Si₃N₄ (重量比 1:1)

雰囲気 : 0.1MPa-N₂, 2 l/min

昇温速度 : 20°C/min

保持温度 : 1750°C, 1800°C

保持時間 : 2 時間

降温速度 : 自然放冷

4.2.6. 热伝導度測定用試料の研磨

焼結体の表面は雰囲気中の酸素との反応や揮発などの影響で、通常、焼結体内部と異なっている。熱伝導度測定用の試料は、薄い円盤状の成形体を焼結したものであり、そのまま熱伝導度測定を行うと表面の影響を大きく受けてしまう。円柱状試料の熱伝導度と近い値を得るために、試料表面を研磨し、酸化膜などを取り除いた。表面研磨は 3 段階で行い、最終的に 2~4 μm のダイヤモンド砥粒で研磨した。

4.3 実験方法 (2)、特性評価

4.3.1. 密度測定

円柱形試料の密度をアルキメデス法により測定した。熱伝導度測定用の試料は体積が小さいため、アルキメデス法では誤差が大きくなる可能性があるので、寸法測定で密度を決定した。

4.3.2. X線回折測定

円柱形試料を半分に切断し、その片方をX線回折測定用の試料とした。SiC乳鉢で粉碎後、X線回折測定を行った。測定条件を以下に示す。

X線回折測定 (PW-1700, Philips 製)

管球: Cu

管球電圧: 40kV

管球電流: 30mA

サンプリングタイム: 1秒

ステップ間隔: 0.02 deg

測定範囲(2θ): 10~80 deg

4.3.3. 热伝導度測定

研磨した热伝導度用試料を使用し、比熱及び热拡散率を測定し、热伝導度を計算により求めた。測定条件を以下に示す。

热伝導度測定 (LF/TCM-FA8510B, 理学電気製)

レーザー出力: 2.6kV

雰囲気: 真空

試料温度: 室温

4.3.4. 硝酸溶解試験

円柱形試料を用いて、硝酸溶解試験を行った。

69-70wt%の硝酸を51mlメスピペットではかりとり、100mlメスフラスコに入れた。メスフラスコの標線まで蒸留水を加え、よく振り混ぜ、8M-HNO₃とした。この硝酸を三角フラスコに移し、ホットスターで静かに加熱した。硝酸の温度が90°Cとなつたところで試料を入れた。各試料は鉛筆で識別できるようにマークした。鉛筆の文字は硝酸試験中落ちることはなく、また記入による試料の重量増加は非常にわずかであり、無視することができる。試験温度は沸点(110°C付近)とし、静かに煮沸し、沸点を維持した。試験時間は計4時間であり、1時間ごとに取り出して重量を測定した。重量測定は、炭酸ナトリウムで試料を中和後、流水で洗浄し、110°Cで6時間以上乾燥させた後に行った。また、試験溶液は1時間ごとに新しいものを用いた。これは、煮沸により硝酸の濃度の低下が考えられるためである。

4.4 結果及び考察

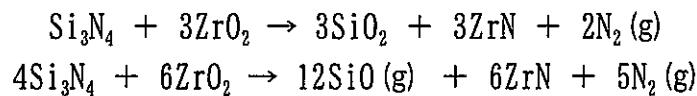
4.4.1. 焼成時の収縮率と重量減少及び焼結体の密度と開気孔率

円柱形試料の焼結体かさ密度、相対密度、開気孔率、重量減少、収縮率を表4-2にまとめて示す。また、熱伝導度用試料の焼結体寸法密度、相対密度、重量減少、収縮率を表4-3にまとめて示す。

円柱形試料の重量減少は2%以下であった。前章の実験では重量増加が見られたが、本章の実験ではすべての試料で重量減少が起こった。この原因として、前章ではBNルツボを2段使用し焼結したため、外側のカーボンルツボ中の詰め粉量が多く、このため焼結体の周囲のSiOガス分圧が高くなり、試料表面で重量減少の反応よりも固体が析出し重量が増加する反応が主に起こっていたことがあげられた。本章の実験では反対にSiO分圧が低いため、焼結体からSiOガスやN₂ガスが抜ける反応が主に起こったと考えられる。相対密度は、13Ceを除いては95%以上と十分に緻密化していることがわかる。開気孔率も同様に、13Ceを除いて1%以下と小さいことがわかった。

熱伝導度測定用試料は、円柱形試料と比較して重量減少が大きくなつた。固相反応では、固相の表面積が大きいほど反応速度が速くなるため、重量あたりの表面積が大きい熱伝導度用試料の方が大きい重量減少になつたと考えられる。

円柱形試料、熱伝導度測定用試料の両方において、ZrO₂を添加した試料の表面にはがれやすい黄色の層が生成していた。前章の実験においてもZrO₂の表面は黄色であったが、はがれることはなかった。この層を筆で払い取り、XRDで分析した結果、ZrNであることがわかった。この結果を図4-2に示す。XRD中のBNは試料表面についていた詰め粉である。代表的な金属窒化物の酸化反応についてのEllingham図[13]を図4-3に示した。ガラス相の安定性や窒化ケイ素やガラスへの溶解度など、さまざまな原因があるが、自由エネルギーを見る限りではZrNが1700°C付近で生成することがわかる。この反応式は次の2通り考えられ、次式のように表される。

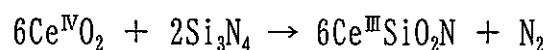


しかし、相対密度は95%以上と緻密化しているため、表面の粉末を筆で除去できる範囲で除去した後、特性評価を行つた。

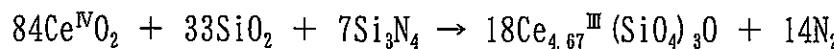
4.4.2. X線回折測定

各焼結体のXRDチャートを図4-5(13Ce)、図4-6(20Ce)、図4-7(13CeA)、図4-8(13CeZ)、図4-8(20CeZ)に示す。また、XRDにより同定された相を表4-4にまとめ示す。すべての試料でCeがCeSiO₂NもしくはCe_{4.67}(SiO₄)₃Oとして結晶化していた。

また Ce が 3 価に還元していた。CeSi₂N が生成する反応式は最も単純な反応式で表すと、次のようになる。



Ce_{4.67}(SiO₄)₃O も同様に単純な反応式で表すと次式のようになる。



まず第一に注目されることは、助剤の種類によって生じる結晶相が異なることがある。Al₂O₃を添加した試料では Ce_{4.67}(SiO₄)₃O のピークは見られず、また、ZrO₂を添加した試料では CeSi₂N の存在が認められなかった。13Ce と 20Ce を比較すると、Ce 添加量の多い 20Ce のほうが CeSi₂N の強度が大きかった。また 13CeZ と 20CeZ を比較すると 20CeZ のほうが Ce_{4.67}(SiO₄)₃O のピーク強度が強くなった。Ce の添加量とともに、Ce を含む相の強度は大きくなる傾向となることがわかる。また、添加した助剤によって Ce が析出しやすい相が異なることがわかる。ZrO₂を添加した試料では、Ce 添加量が増すとともに目立って Ce_{4.67}(SiO₄)₃O のピーク強度が大きくなつたが、CeSi₂N が析出することはなかった。また、ZrO₂を添加した試料では、ZrN のピークが見られ、焼結体内部においても ZrN が生じていることが確認された。

4.4.3. 热伝導度測定

熱拡散率の測定結果を表 4-5 に示す。熱容量は、全ての試料を測定することができなかつた。熱容量は一般に組成が変化してもあまり変化しないため、全ての試料で熱容量が同程度であると仮定し、測定値の平均値を全試料の熱容量とし、求めた熱伝導度も表に示した。同じ金属助剤添加のものでは Ce 量が多いほど、熱伝導度は悪くなつた。これは熱伝導度の悪いガラス相が増加することが原因であると思われる。また、Al₂O₃を助剤として添加した試料では、17W/m·K と他の試料と比較して半分以下の小さい値となつた。Al₂O₃を添加することにより、ガラス中や Si₃N₄中の Si が Al と置換されるが、この Al-N 及び Al-O の結合が熱伝導を悪くしていると考えられる。これは Si₃N₄と Al₂O₃の固溶体であるサイアロンの熱伝導度が悪いことから推測される。

4.4.4. 微構造観察

13Ce (組成 : Si₃N₄-CeO₂、13wt% -Ce) の研磨面をプラズマエッティングして、SEM により観察した写真を図 4-9~4-10 に示す。中央部では、最大 10μm の Si₃N₄の柱状結晶が発達し、比較的多量の粒界相を含み、ほぼ緻密化しているが、所々に数μm の気孔が散在し密度の低い部分が見られた。試料の外側約 40μm は気孔多く、緻密ではな

かった。また、その内側の部分も数 μm の気孔が多数分布していた。

20Ce (組成: Si_3N_4 - CeO_2 , 20wt% -Ce) の研磨面をプラズマエッティングして、SEMにより観察した写真を図 4-11～4-12 に示す。3wt%-Ce のみの試料と異なり、試料の外側に顕著な多孔質な層は見られなかった。大きい気孔はあまり見られず、焼結体内側、外側ともによく緻密化していることがわかる。13Ce 試料に比べて、 Si_3N_4 粒子の柱状晶の発達は少ない傾向であった。粒界相の割合がかなり多いことがわかる。外周部では、所々に数 μm の気孔が散在していた。

13CeA 試料 (13wt%-Ce, Al_2O_3 5wt%) 研磨面をプラズマエッティングして、SEMにより観察した写真を図 4-13～4-14 に示す。全体に、気孔はあまりみられず、緻密化していた。 Si_3N_4 の粒子は、柱状あるいは板状であり、中央部で大きいもので数 μm であり、試料の外側では、 Si_3N_4 の粒径がさらに小さかった。全体に粒界相が多い。また、この試料には、図 4-15 に示すように、内部及び周辺部を問わず、焼結体の所々に、数 100 μm にも及ぶ割れ目状の大きな気孔が分布していた。この成因は不明であるが、成形時の顆粒の不均一な分布などに原因があると思われる。

13CeZ 試料 (13wt%-Ce, ZrO_2 5wt%) 研磨面をプラズマエッティングして、SEMにより観察した写真を図 4-16～4-17 に示す。 Si_3N_4 の粒子は、柱状あるいは板状であり、粒径が他の試料と比較して大きく、10 μm 程度あった。所々に径数 μm で深さがある気孔が存在し、その数は内側より外側の方が少なかった。この成因は不明であるが、成形時の顆粒の不均一な分布などに原因があると思われる。粒界相の量は、比較的少ないと考えられた。また、プラズマによる窒化ケイ素粒子のエッティングされた面には、0.1 μm 程度の微細な丸い粒子がびっしりと分布している。これは、 ZrO_2 を添加した系だけに観察されたので、何らかの反応生成物である可能性がある。

20CeZ 試料 (20wt%-Ce, ZrO_2 5wt%) 研磨面をプラズマエッティングして、SEMにより観察した写真を図 4-18～4-20 に示す。 Si_3N_4 の粒子は、柱状あるいは板状であり、粒径が他の試料と比較して大きく、10 μm 程度あった。気孔は均一に分布しておらず、中央部には図 4-20 に示したような密度の低い部分を形成していた。また、外周部の極表面付近には薄い多孔質な層が見られた。13CeZ 試料に比べると、粒界相の量は多くなっている。

4.4.5. 硝酸溶解試験

硝酸溶解試験の結果を表 4-6 にまとめて示す。図 4-21 に重量減少と試験時間の関係を図示する。すべての試料の重量減少は 1% 以内であり、色が変化した以外は目立った外見の変化は見られなかった。全ての試料で試験後、試料の色が白色もしくは淡くなつた。 ZrN と見られる表面の黄色い部分は反応せず、黄色のままであった。硝酸溶解試験の前後の試料の写真を図 4-22, 図 4-23 に示す。ただし、試験前の写真はとっていなかつたため、同じ組成の違う試料の写真をのせた。

13Ce では他の試料よりも大きな重量減少が見られたが、これは 13Ce の試料の開気孔率が 4% と、他の試料に比べて大きいためであると考えられる。その他の試料ではほぼ同程度の重量減少となり、 CeO_2 も含めた金属酸化物の量が多いほど重量減少が大きくなる傾向が見られた。

4.5 まとめ

焼結助剤組成 (Ce 含有量が 13wt %で助剤無し、13wt %Ce-5wt % Al_2O_3 、13wt %Ce-5wt % ZrO_2 、20wt %Ce で助剤無し、20wt %Ce-ZrO₂)について、ステアリン酸を 2wt % 添加し、ポールミルにより 24 時間混合し、円柱状試料については 60MPa で、ペレット状試料については 50MPa で、一軸加圧成形し、常圧の窒素中で 2 時間焼結して特性評価用試料を作製し、不活性マトリックスとして使用可能であるかを検討した。焼結温度は、13wt %Ce-5wt % Al_2O_3 は 1750°C であり、その他は 1800°C とした。Ce 含有量が 13wt %で助剤無しの試料以外の試料は全て理論密度の 95% 以上の緻密な焼結体が得られた。

XRD 分析から Ce は CeSiO_4N もしくは $\text{Ce}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ として結晶化していた。また Ce は 3 倍に還元していた。 ZrO_2 を添加した試料では、 ZrN が生成していた。固定する元素が結晶化していることは、不活性マトリックスから固定元素が溶出しにくいことを示唆する。

焼結体は、基本的には、比較的多量の粒界相の中に柱状の Si_3N_4 結晶が分布している緻密な構造であった。13wt %-Ce で助剤無しの場合、焼結体の外周部に約 40 μm の気孔の多い層があったが、20wt %-Ce で助剤なしの組成では、焼結体内部・外周部とともに、かなり均一に緻密化が進んでいた。13wt %-Ce で Al_2O_3 を 5wt % 含有する試料では、粒界相の量が多く、また、 Si_3N_4 粒子の粒径は小さかった。また、不均一に数 100 μm にも及ぶ割れ目状の大きな気孔が分布していた。13CeZ 試料 (13wt %-Ce, ZrO_2 , 5wt %) 及び 20CeZ 試料 (20wt %-Ce, ZrO_2 , 5wt %) では、 Si_3N_4 の粒子は、柱状あるいは板状であり、粒径が他の試料と比較して大きく、10 μm 程度あった。焼結体中央部には数 μm で深さがある気孔や低密度部分が存在した。また、プラズマによる窒化ケイ素粒子のエッティングされた面には、0.1 μm 程度の微細な丸い粒子が分布していた。

硝酸溶解試験の結果、8M-HNO₃ (沸点 4 時間) による重量減少はいずれも 1% 程度以下であった。 Si_3N_4 は硝酸に対してほとんど不溶であるため、重量減少はガラス相からの溶出であると考えられる。XRD による結果とあわせて、窒化ケイ素マトリックスは固定化する能力に優れていると言える。

焼結体の熱伝導度は、多量の酸化物が含まれているにもかかわらず、 Al_2O_3 添加した試料以外では 40~50W/m·K 程度と高いことがわかった。 Al_2O_3 添加した試料では 15W/m·K とやや低かったが、酸化物系の他のマトリックス母材 (MgAl_2O_4 , MgO, CeO_2) と比較

すると同程度であった。

表 4-1. 試料名と試料組成、及び焼結温度

試料名	混合組成(wt%)				焼結温度(°C)
	Si ₃ N ₄	CeO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	
13Ce	84	16			1800
13CeA	79	16	5		1750
13CeZ	79	16		5	1800
20Ce	75.4	24.6			1800
20CeZ	70.4	24.6		5	1800

表 4-2. 円柱形試料の作製結果

試料名	かさ密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	開気孔率 (%)	重量減少率 (%)	高さ方向収縮率 (%)	直径方向収縮率 (%)
13Ce	3.09	87.8	4.8	1.64	19.6	19.8
20Ce	3.54	95.5	0.8	1.78	21.8	21.8
13CeA	3.43	96.5	0.4	1.40	21.5	22.0
13CeZ	3.44	95.7	0.7	1.39	22.4	22.2
20CeZ	3.66	96.2	0.9	1.38	22.1	22.2

表 4-3. 热伝導度用測定用試料の作製結果

試料名	寸法密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	重量減少率 (%)	高さ方向収縮率 (%)	直径方向収縮率 (%)
13Ce	3.15	89.5	3.30	23.1	21.4
20Ce	3.41	91.9	3.77	24.2	21.8
13CeA	3.15	89.5	3.30	23.1	21.4
13CeZ	3.23	89.7	7.29	24.0	22.8
20CeZ	3.44	90.4	5.63	22.9	22.5

表 4-4. XRD 分析のまとめ

試料名	同定相		
13Ce	Si_3N_4 (s)	$\text{Ce}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (w)	CeSiO_2N (w)
20Ce	Si_3N_4 (s)	$\text{Ce}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (w)	CeSiO_2N (m)
13CeA	Si_3N_4 (s)	CeSiO_2N (m)	
13CeZ	Si_3N_4 (s)	$\text{Ce}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (m)	ZrN (m)
20CeZ	Si_3N_4 (s)	$\text{Ce}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (s)	ZrN (m)

(s) > (m) > (w) の順で強いピークであることを示す。

表 4-5. 热伝導度測定結果

試料名	热拡散率 (cm^2/s)	密度 (g/cm^3)	热伝導度 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
13Ce	0.1845	3.25	40.71
20Ce	0.1656	3.50	39.43
13CeA	0.0743	3.37	17.04
13CeZ	0.2144	3.32	48.39
20CeZ	0.1767	3.61	43.31

※热伝導度は热容量を $0.68\text{cal}/\text{K}\cdot\text{g}$ としたときの値である。

表 4-6. 硝酸溶解試験結果

試料名	試験時間(h) / 重量変化(wt%)			
	1h	2h	3h	4h
13Ce	-0.41	-0.53	-0.67	-1.04
20Ce	-0.04	-0.07	-0.08	-0.11
13CeA	-0.48	-0.51	-0.53	-0.58
13CeZ	-0.27	-0.34	-0.37	-0.42
20CeZ	-0.35	-0.45	-0.51	-0.60

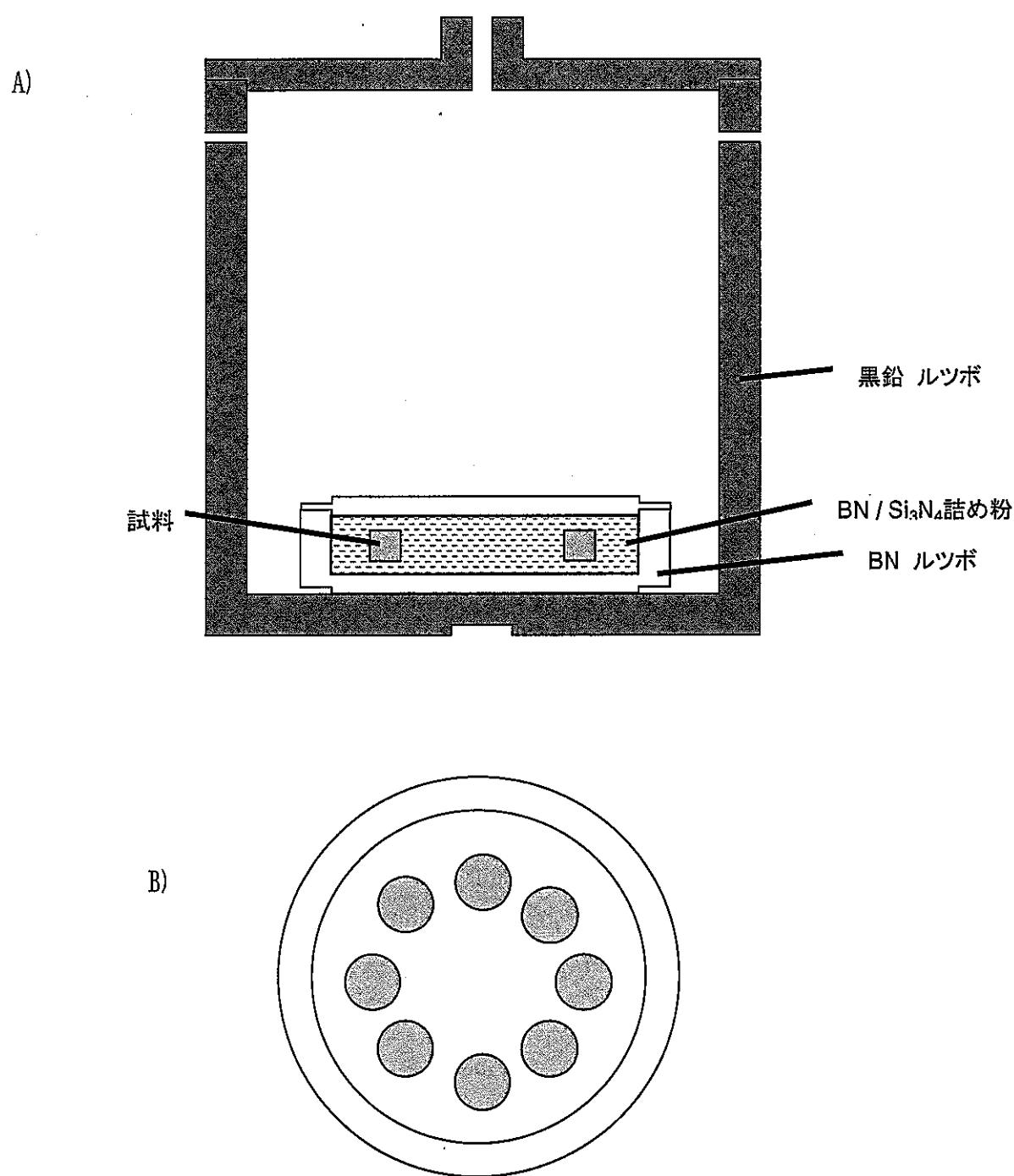


図 4-1. 焼結時の配置
A) ルツボの配置
B) 焼結体の配置 (同じ組成の試料を同時に 8 個焼結した)

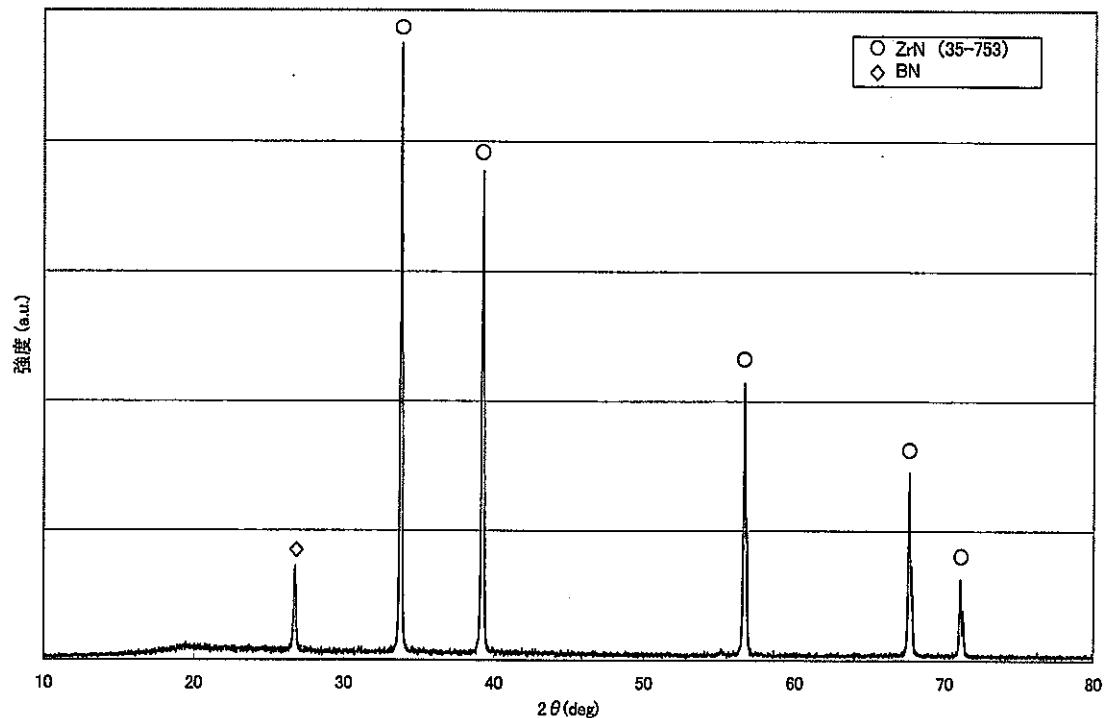


図 4.2 13CeZ の表面に析出した黄色い層の XRD チャート

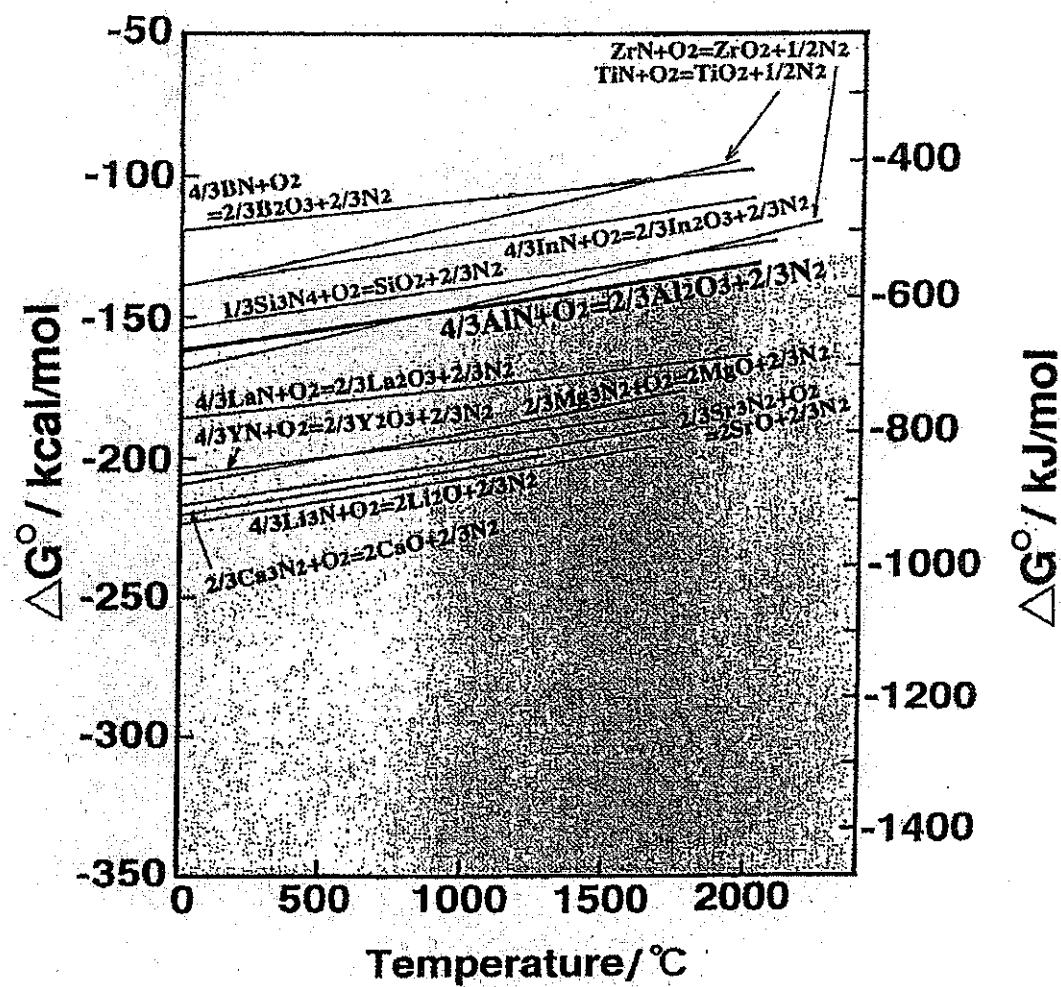


図 4-3. 金属窒化物の酸化反応の Ellingham 図 [13]

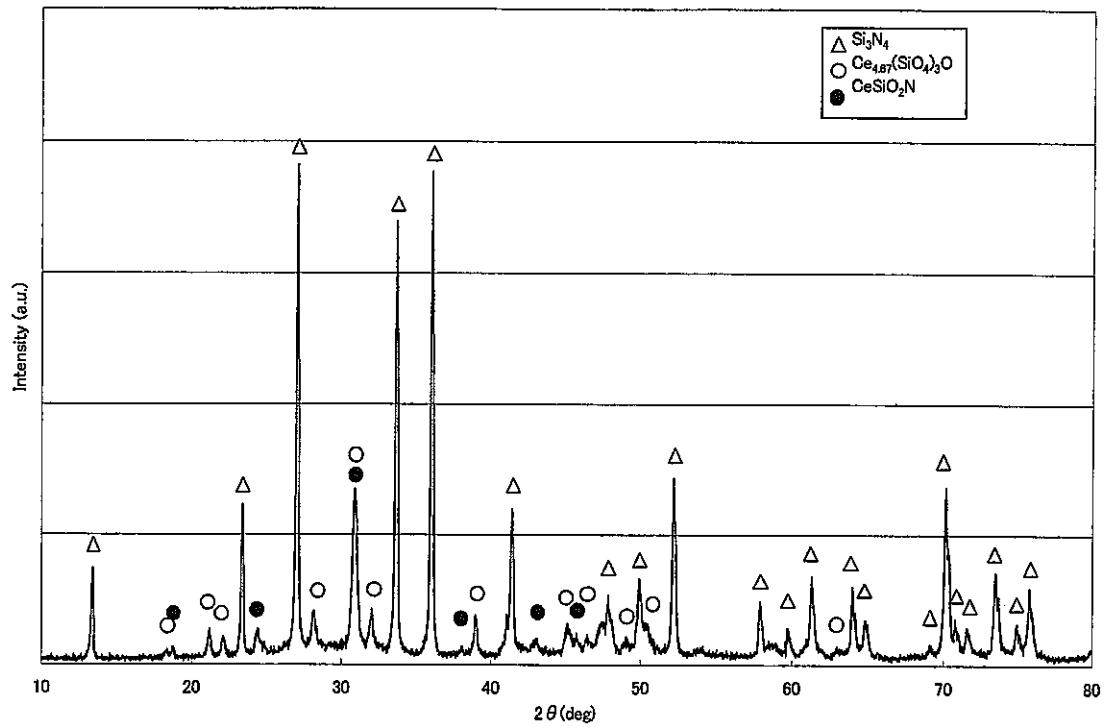


図 4-4. 13Ce の XRD チャート

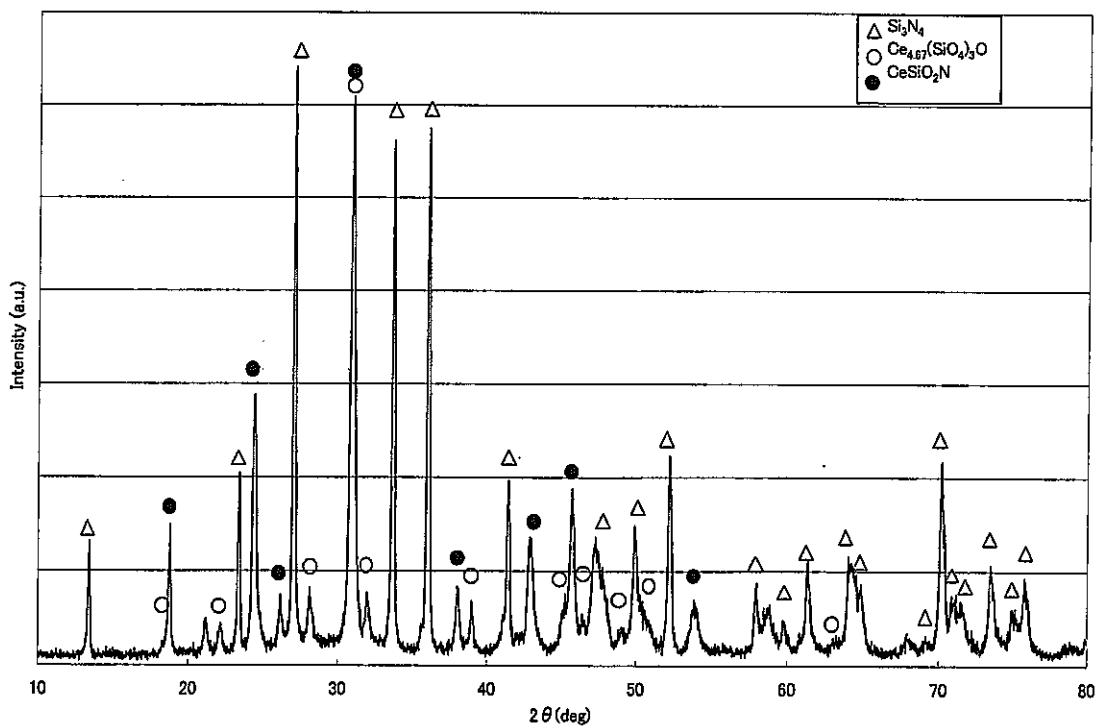


図 4-5. 20Ce の XRD チャート

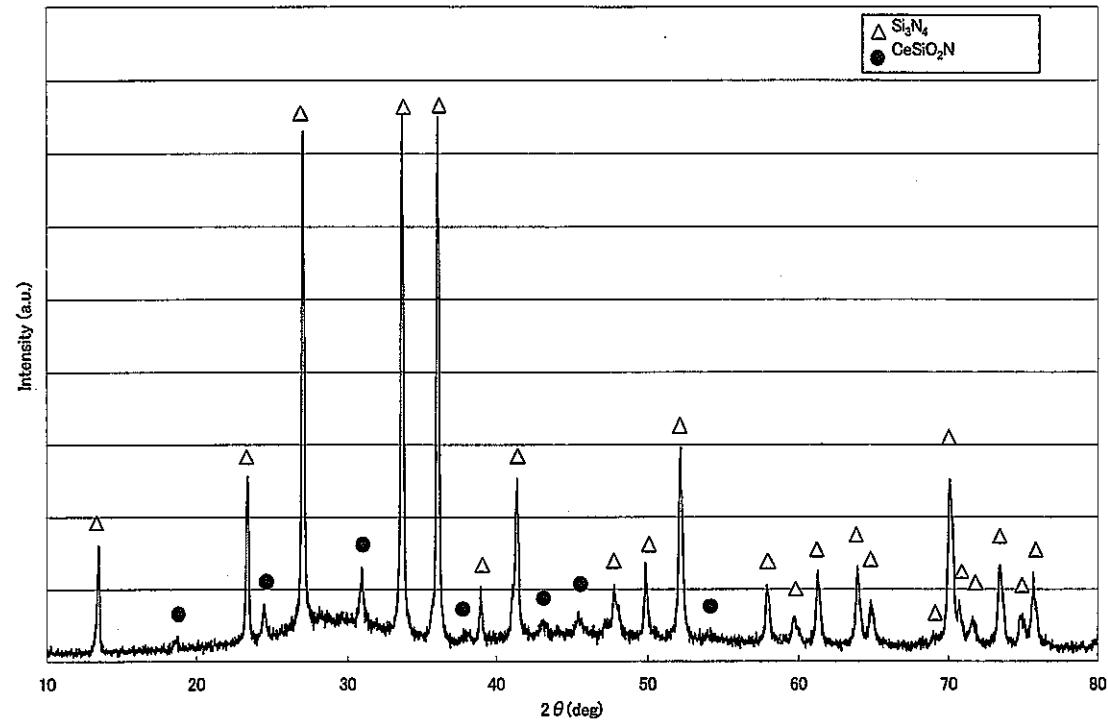


図 4-6. 13CeA の XRD チャート

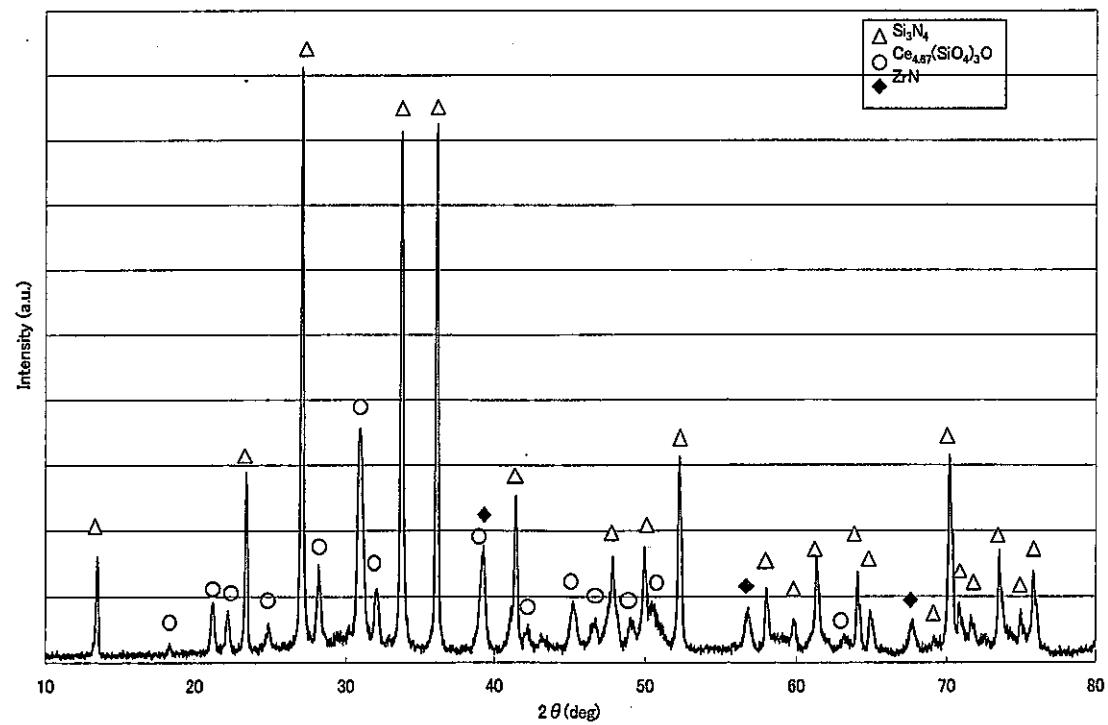


図 4-7. 13CeZ の XRD チャート

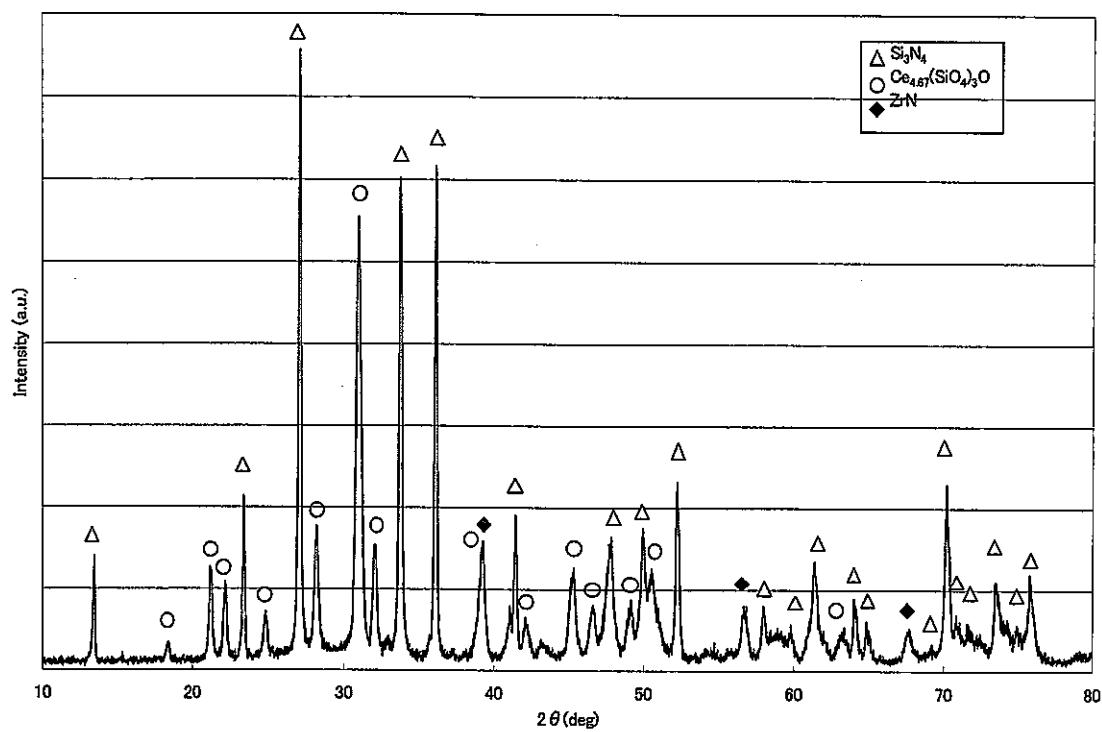
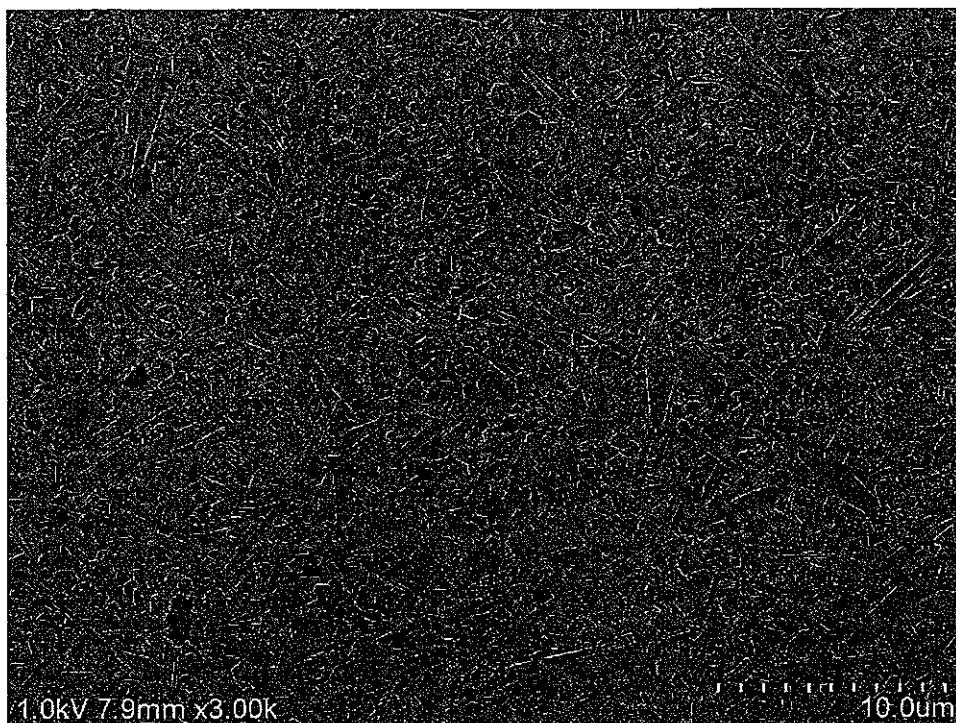


図 4-8. 20CeZ の XRD チャート

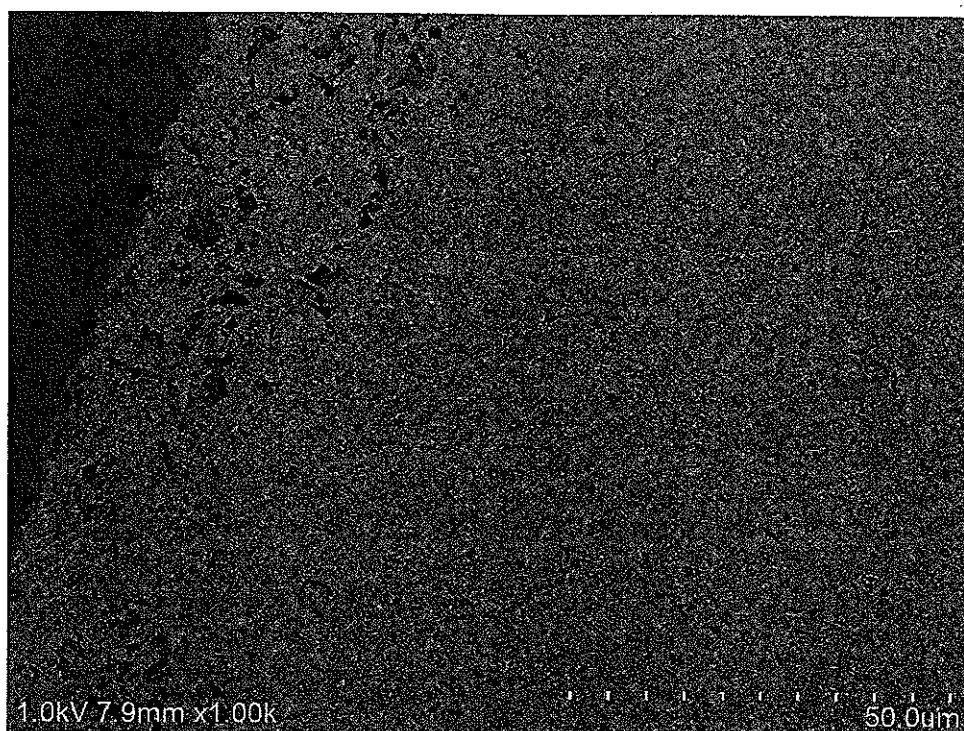


(a) 3000 倍

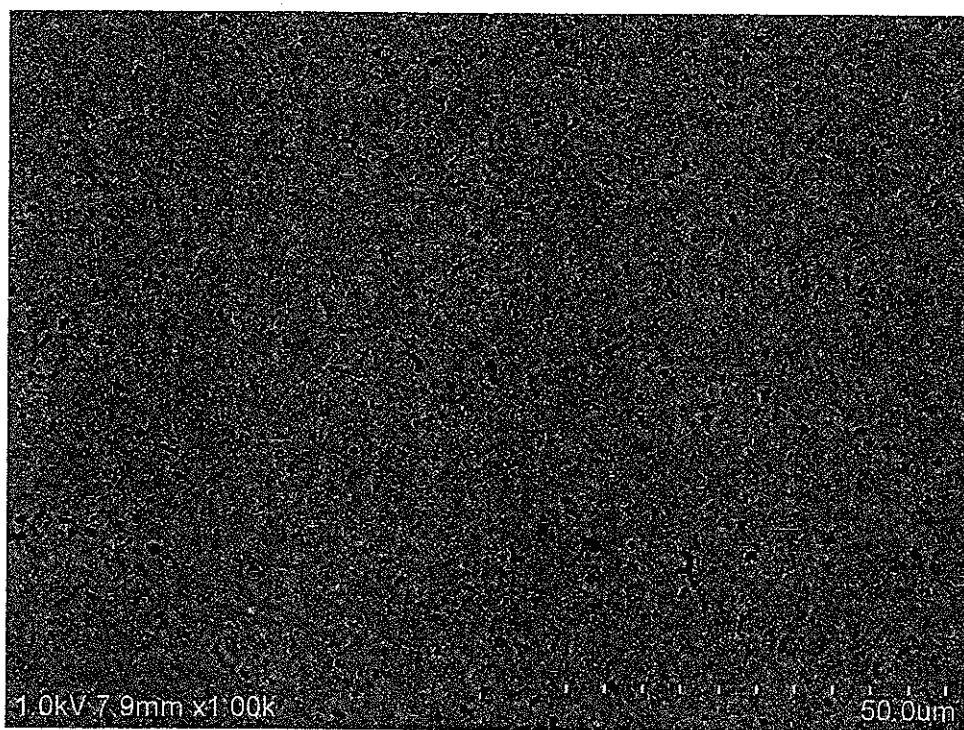


(b) 10000 倍

図 4-9. 13Ce の SEM 写真 (焼結体中央部)

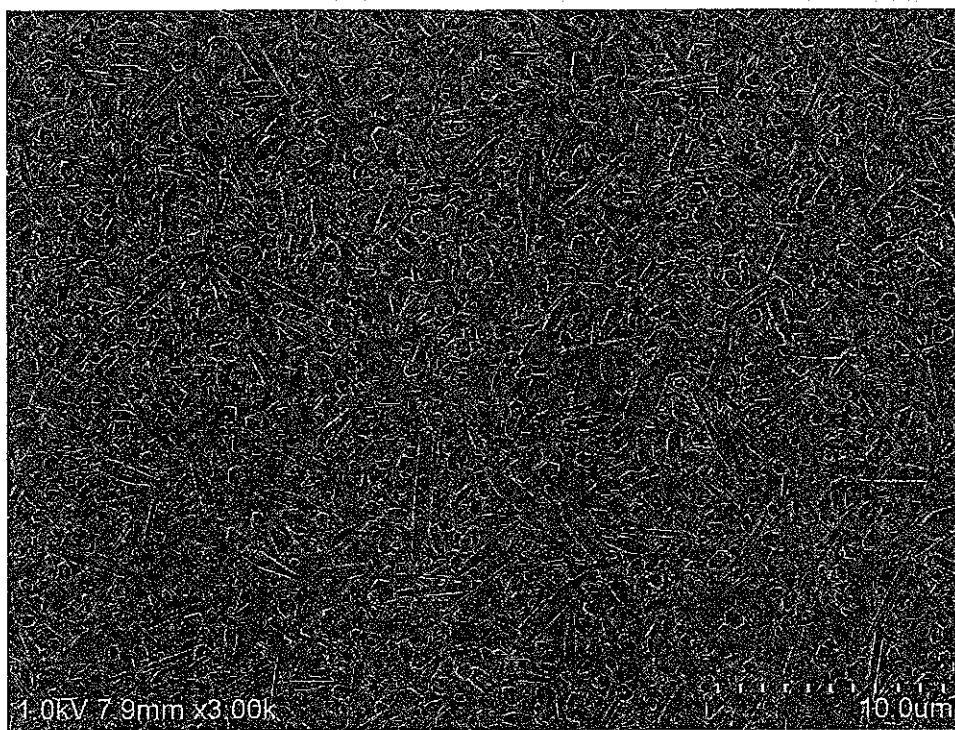


(a) 1000 倍

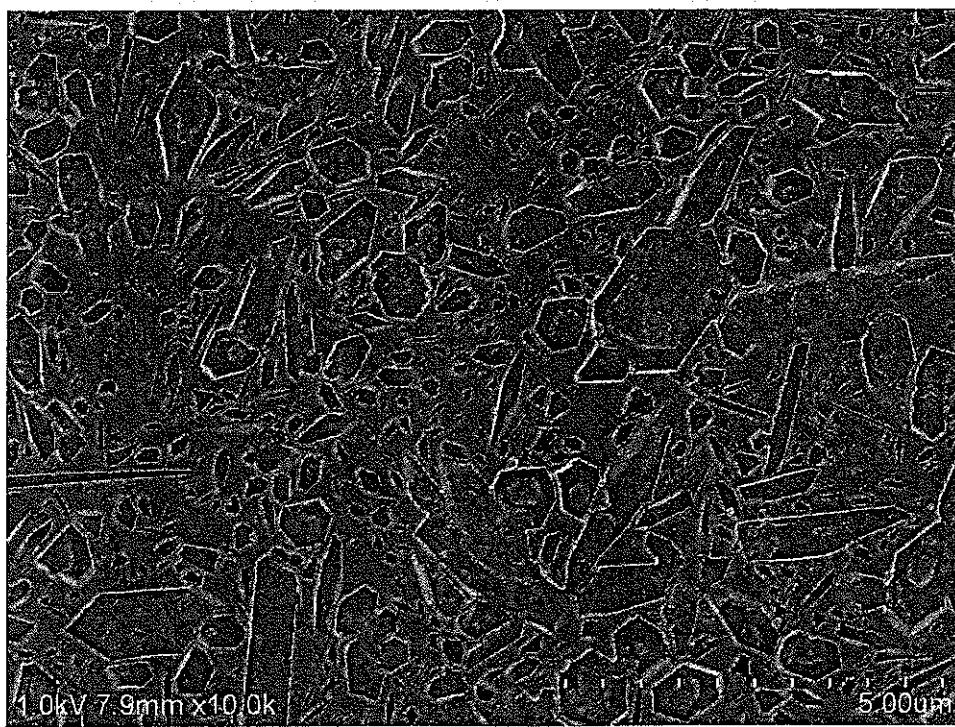


(b) 1000 倍

図 4-10. 13Ce の SEM 写真 (焼結体外周部)



(a) 3000 倍



(b) 10000 倍

図 4-11. 20Ce の SEM 写真 (焼結体中央部)

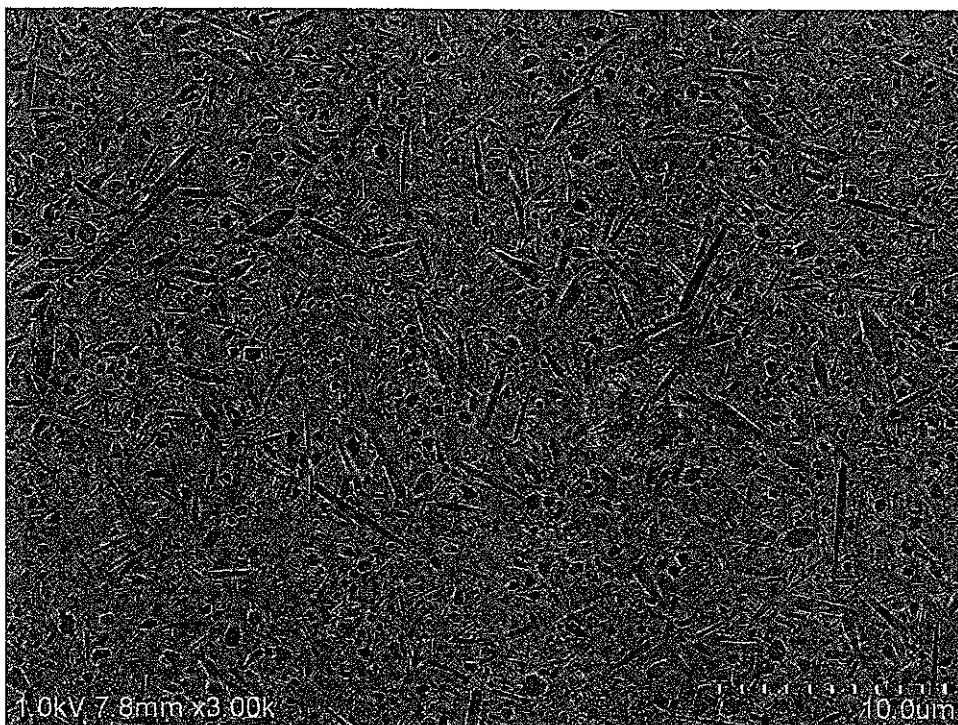


(a) 1000 倍

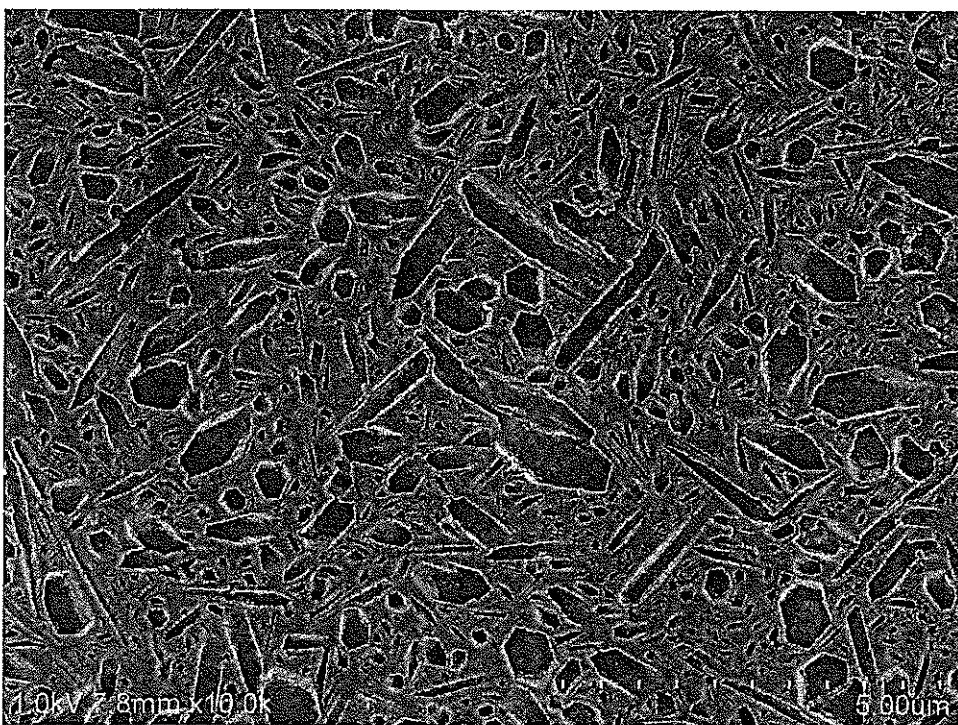


(b) 3000 倍

図 4-12. 20Ce の SEM 写真 (焼結体外周部)

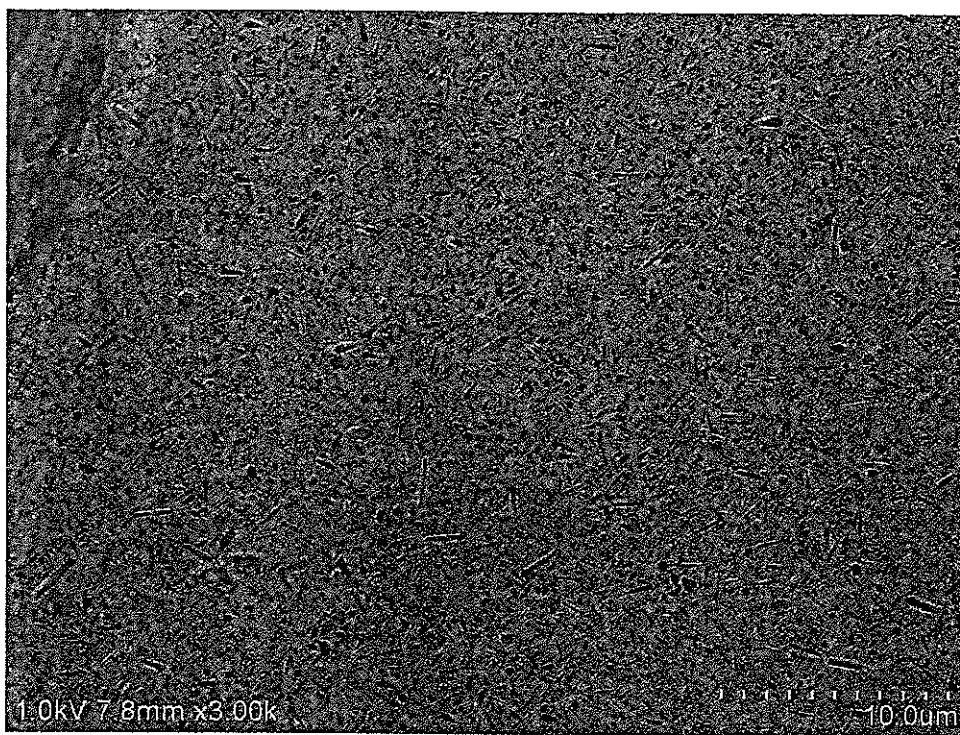


(a) 3000 倍

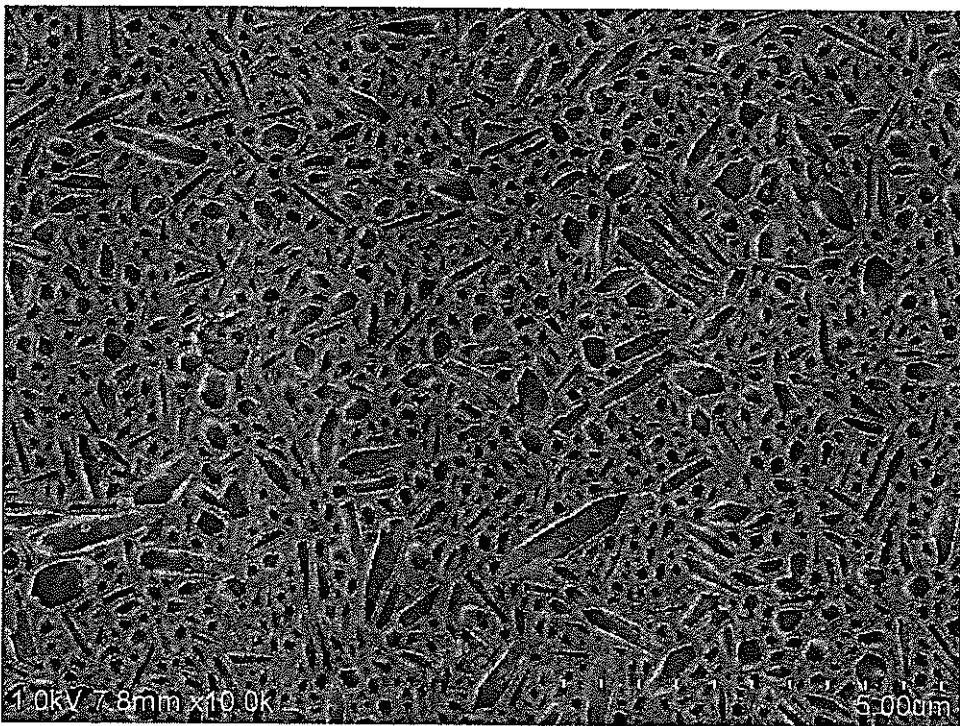


(b) 10000 倍

図 4-13. 13CeA の SEM 写真 (焼結体中央部)

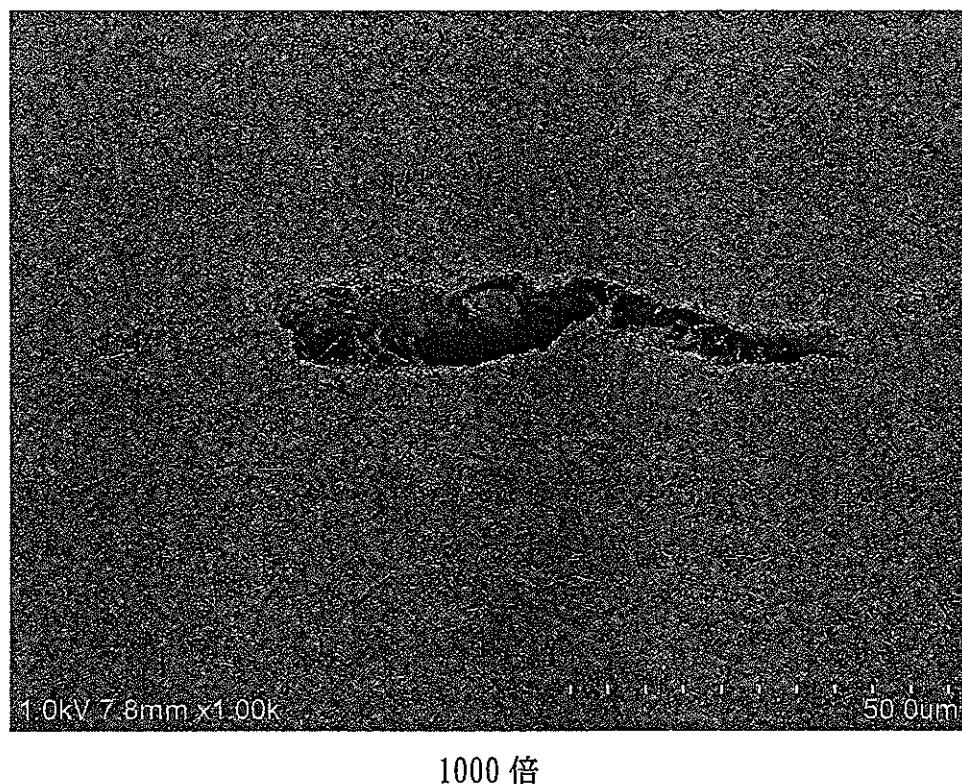


(a) 3000 倍



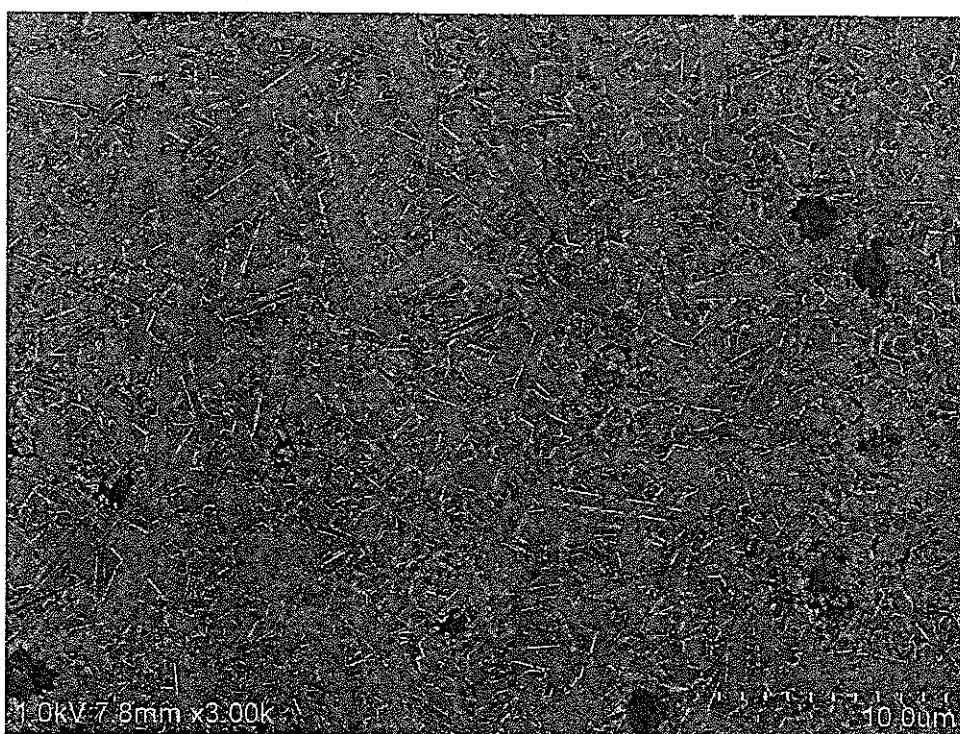
(b) 10000 倍

図 4-14. 13CeA の SEM 写真 (焼結体外周部)

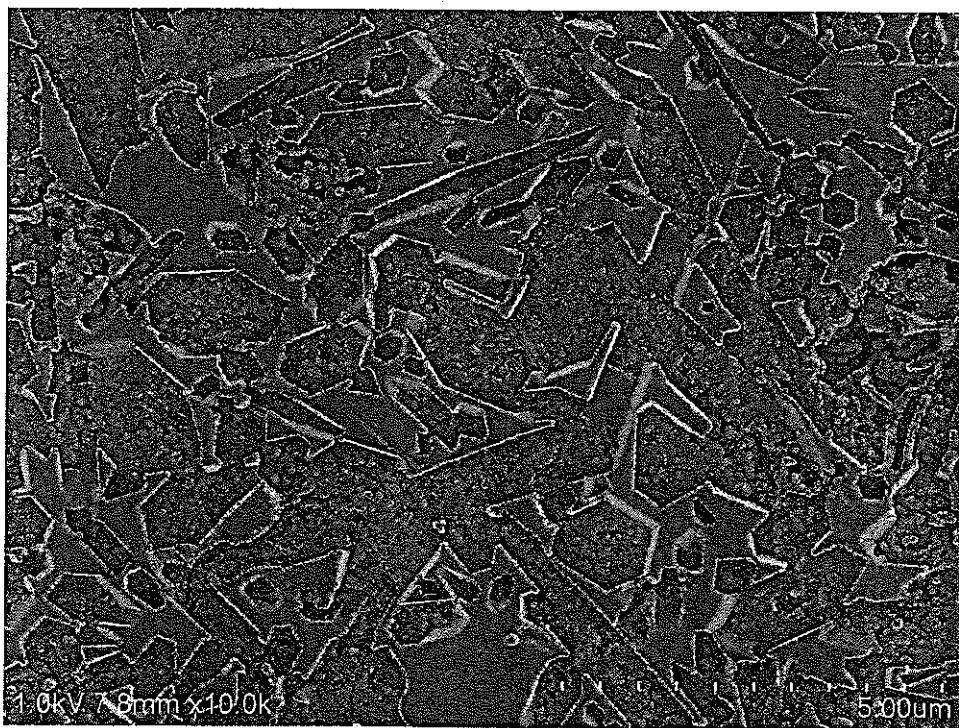


1000 倍

図 4-15. 13CeA の SEM 写真 (気孔)

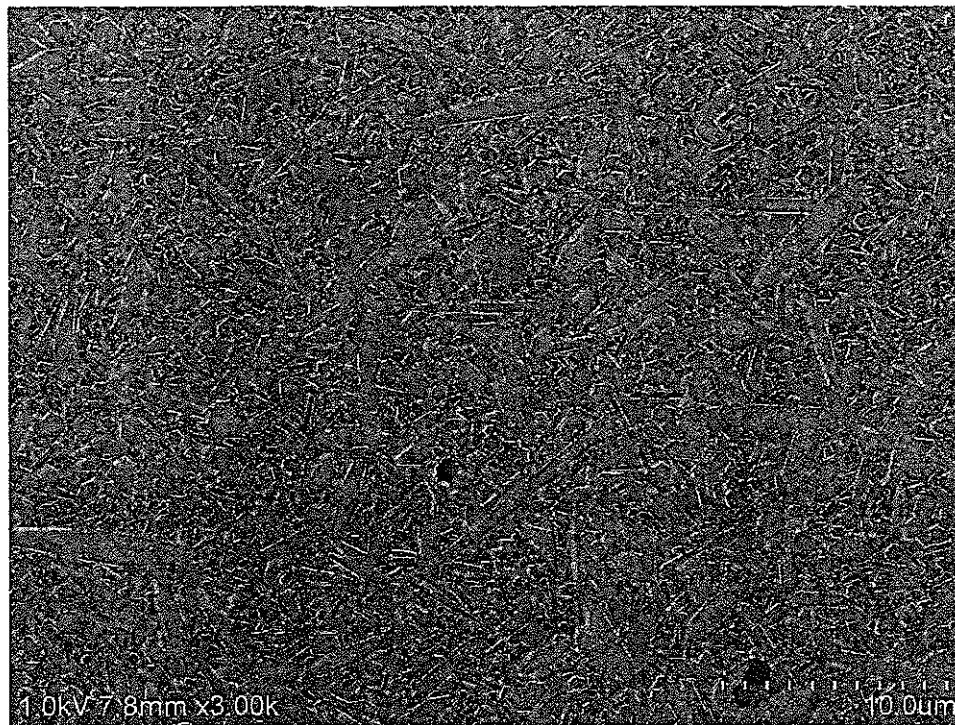


(a) 3000 倍

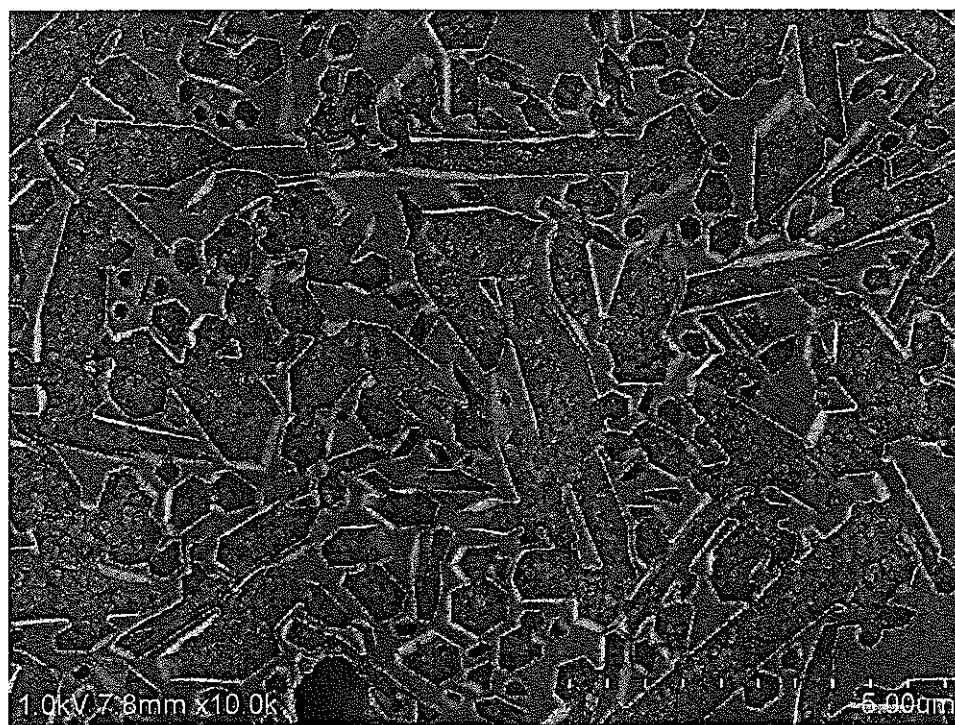


(b) 10000 倍

図 4-16. 13CeZ の SEM 写真 (焼結体中央部)

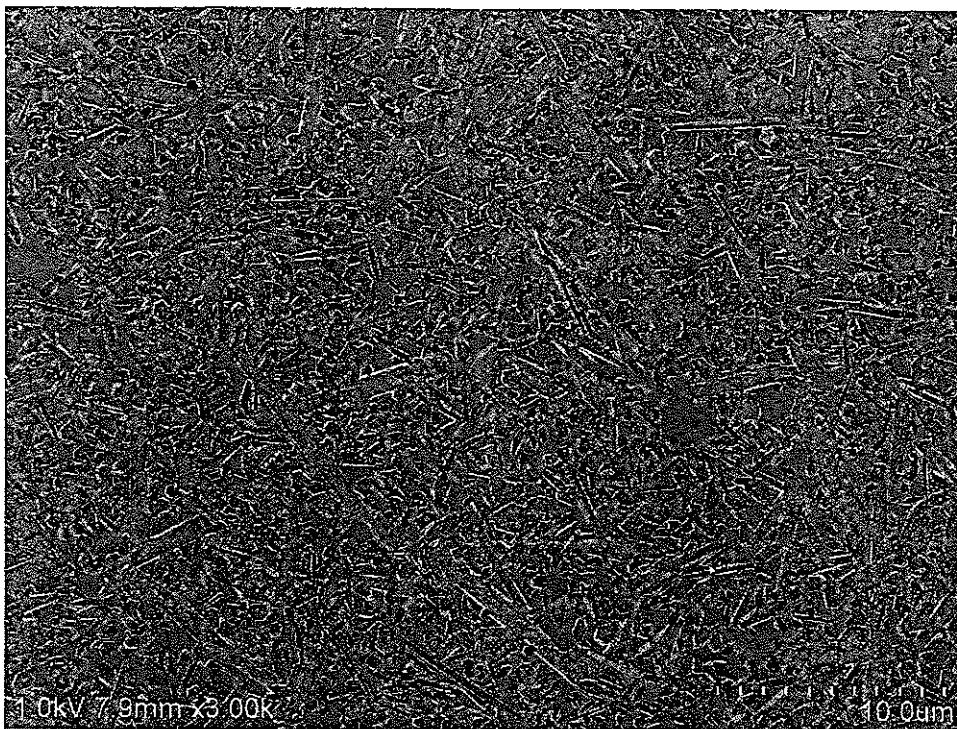


(a) 3000 倍

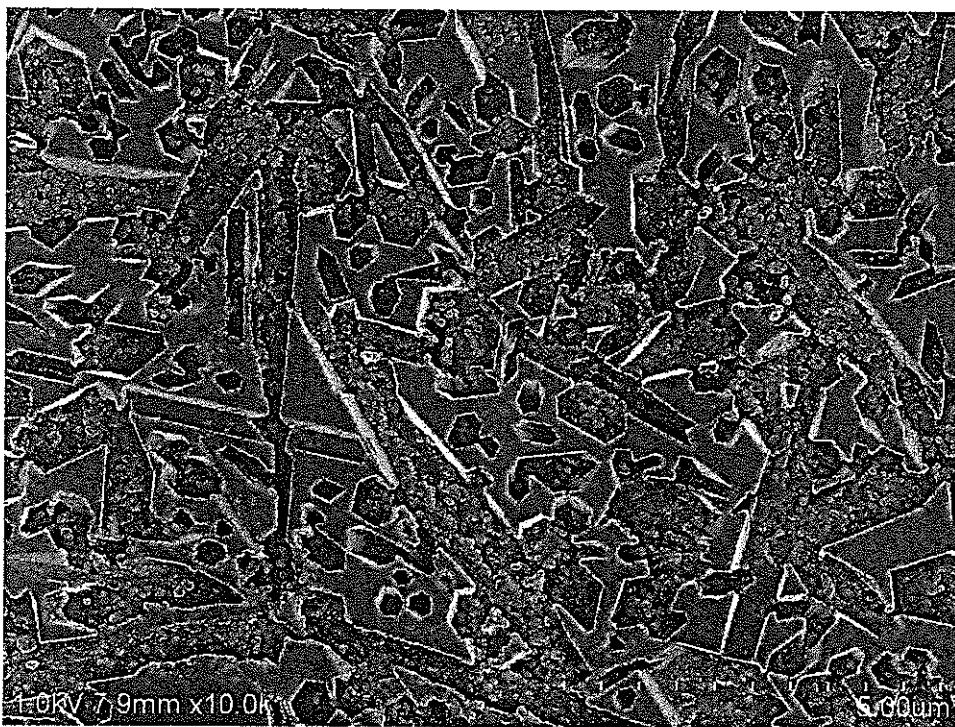


(b) 10000 倍

図 4-17. 13CeZ の SEM 写真 (焼結体周辺部)

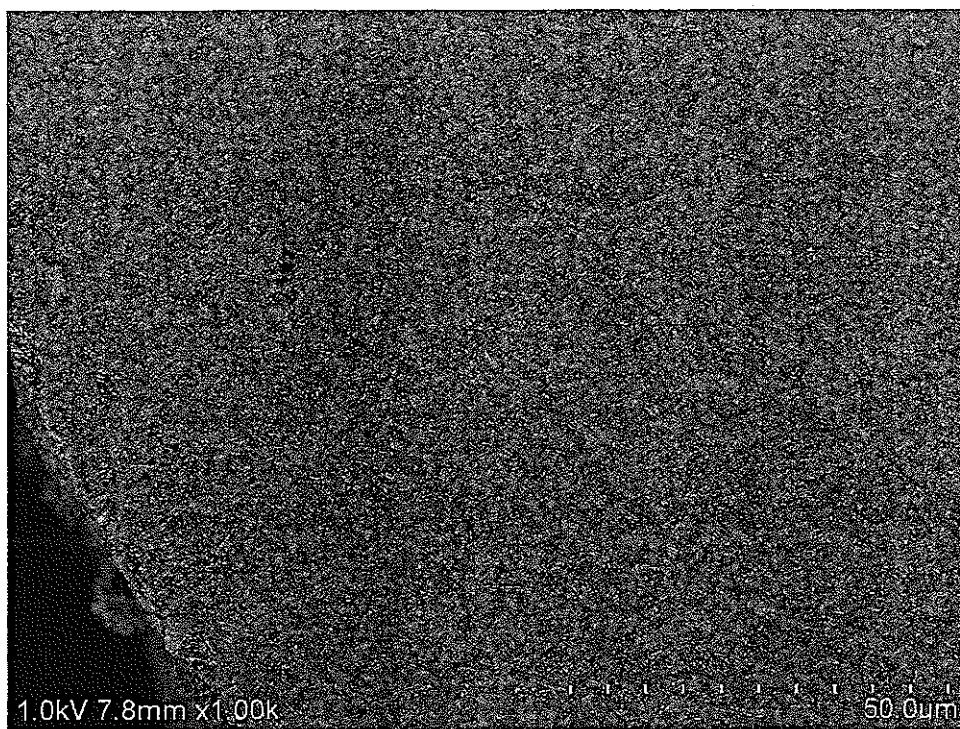


(a) 3000 倍

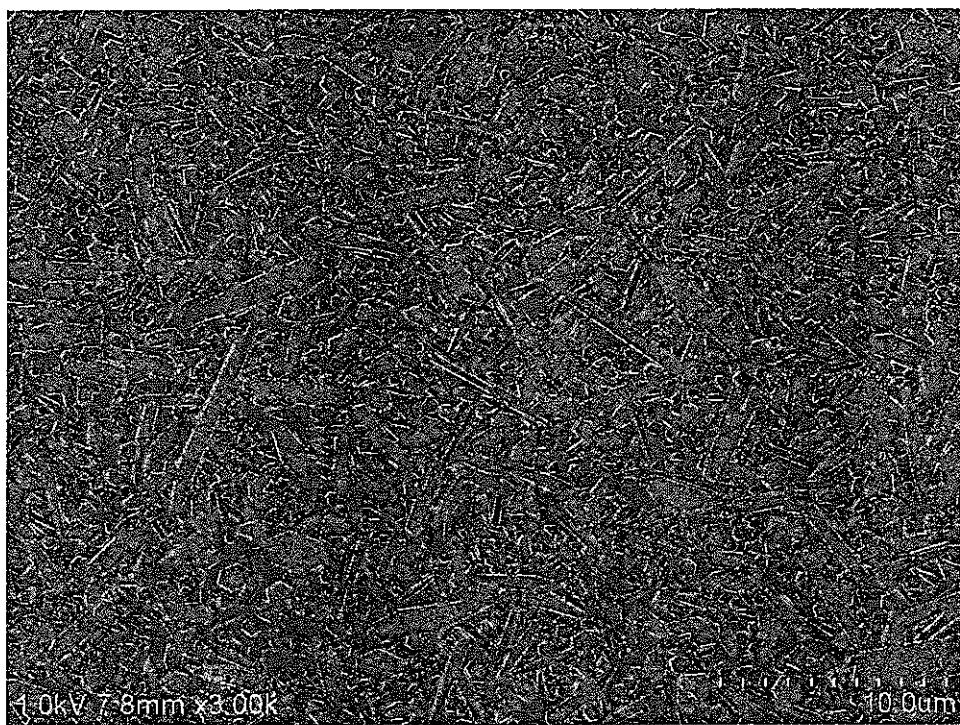


(b) 10000 倍

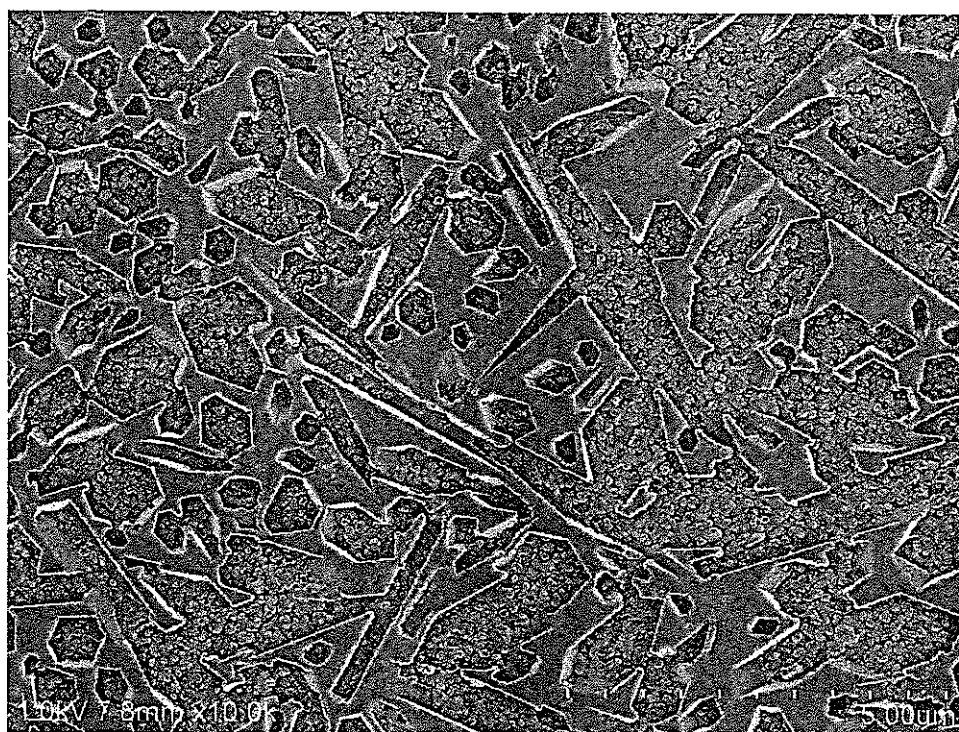
図 4-18. 20CeZ の SEM 写真 (焼結体中央部)



(a) 1000 倍

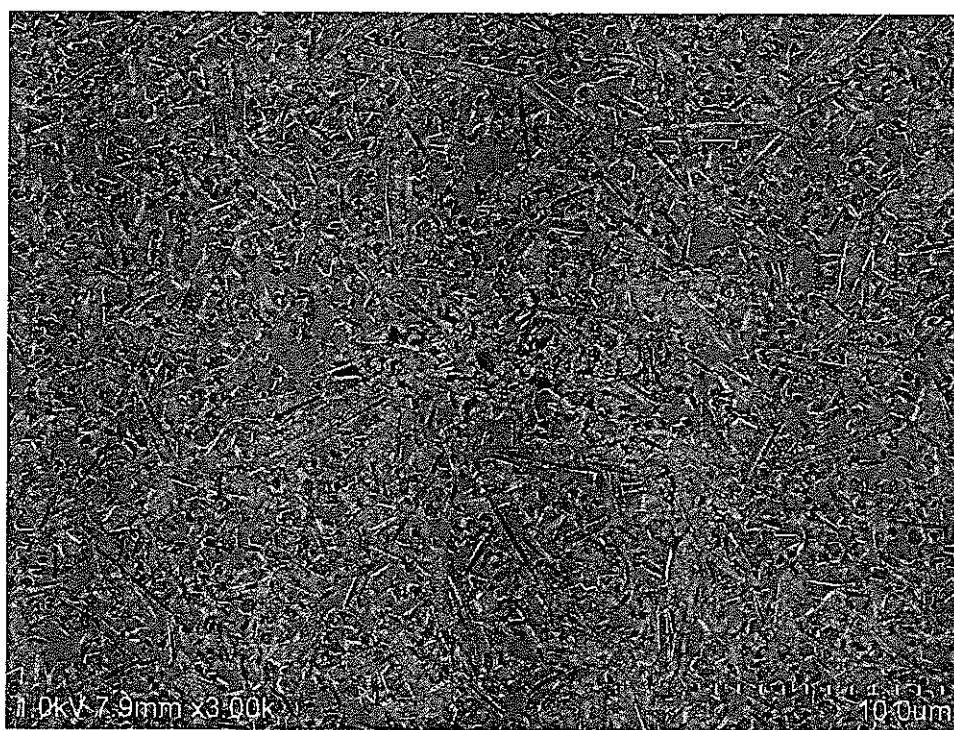


(b) 3000 倍



(c) 10000 倍

図 4-19. 20CeZ の SEM 写真 (焼結体周辺部)



3000 倍

図 4-20. 20CeZ の SEM 写真 (気孔)

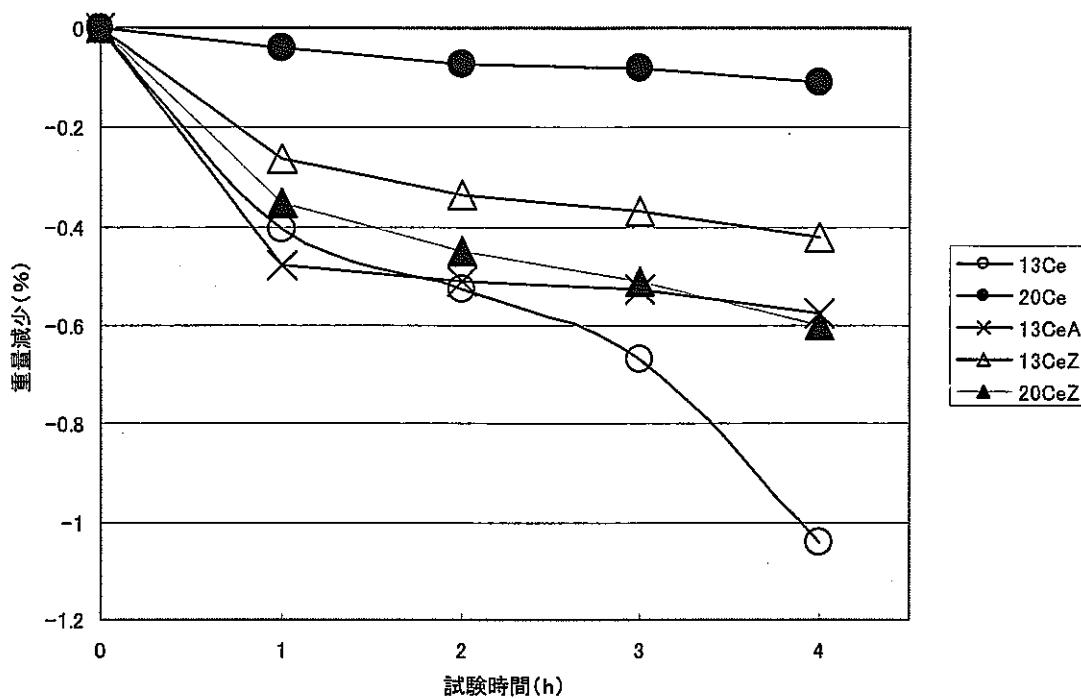


図 4-21. 重量減少と試験時間の関係

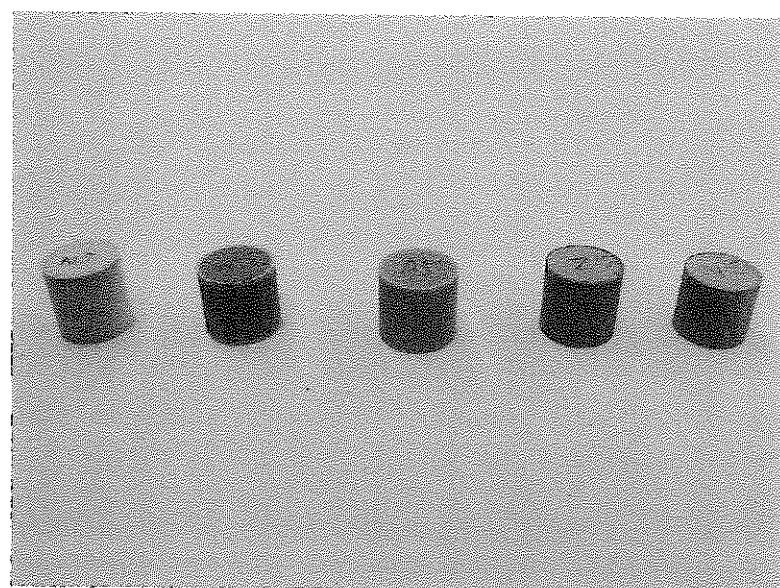


図 4-22. 硝酸試験前ペレットの光学写真

※硝酸試験での初期状態の写真を撮り忘れたため、同じ組成の別の試料の写真を示す。

左から 13Ce、20Ce、13CeA、13CeZ、20CeZ

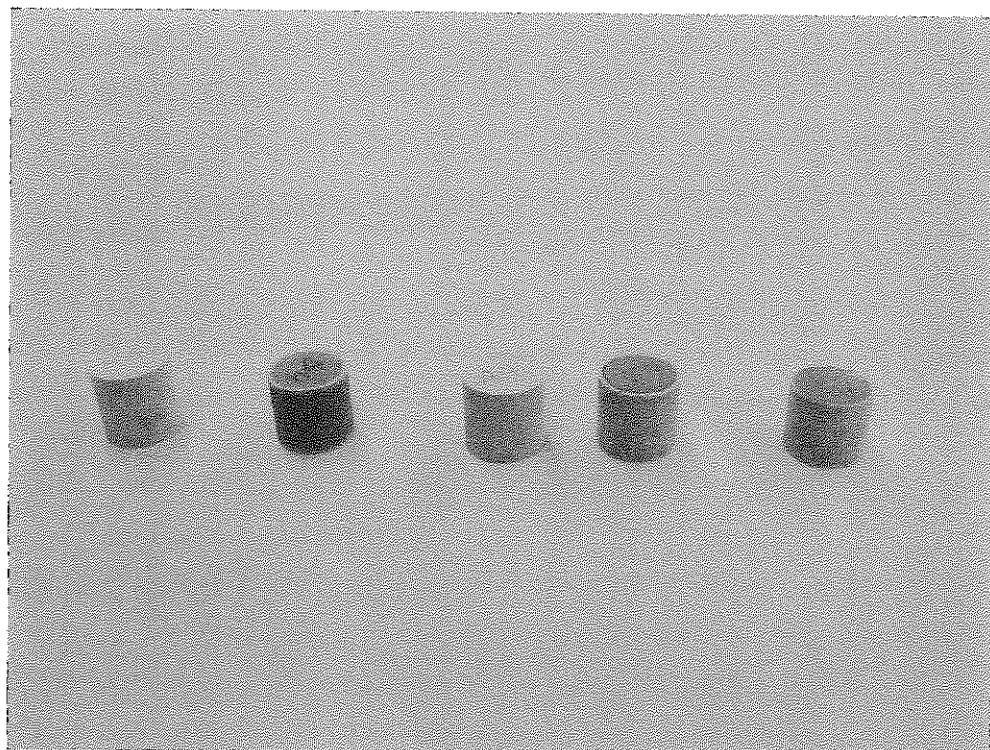


図 4-23. 硝酸 4 時間後ペレットの光学写真

左から 13Ce、20Ce、13CeA、13CeZ、20CeZ

5. 結言

5.1 まとめ

本報告書は、東京工業大学と核燃料サイクル開発機構の共同研究として実施した、「 Si_3N_4 を母材とした Am 含有ターゲット燃料製造プロセスの開発」に関する実施報告書である。

2. 「成形性の検討」では、原料組成を 90wt%-\(\text{Si}_3\text{N}_4\), 5wt%-\(\text{CeO}_2\), 5wt%-\(\text{MgO}\)、ボールミル 24 時間混合とし、種々の成形条件で円柱型の試料を成形後、焼結条件 1750°C、1 時間、窒素雰囲気常圧焼結（黒鉛るつぼ、BN 詰め粉）と一定とし、焼結した。成形圧を増加させると、成形体内の密度分布が原因と見られる焼結体の割れが生じた。潤滑材であるステアリン酸を添加せずに成形すると、型との摩擦が大きすぎ、成形圧 20MPa での成形においても、大部分が型から抜き出すときに割れた。成形圧と成形体密度は対数関数の関係になっており、成形圧力が大きいほど成形体密度は大きくなつた。同じ成形圧をかけて成形した試料では、ステアリン酸の添加量が増すにつれて成形体密度が増加した。しかしながら、焼結体の密度はステアリン酸 2wt% 添加のものが最も良い結果 ($~3.10 \text{ g/cm}^3$) となり、ステアリン酸 3wt% 添加の焼結体はステアリン酸 1wt% 添加の焼結体とあまり変わりはなかった。このことから、ステアリン酸 2wt% 添加が最も良いと判断し、特性評価用試料ではこの添加量とすることを決定した。助剤粒径の大小と焼結体かさ密度の関係も検討し、助剤の粒径を小さくした試料では、成形圧を高くしても成形体に亀裂は入らないことがわかった。

3. 「焼結助剤の検討」では、\(\text{Ce}\) 含有 Si_3N_4 の緻密化に及ぼす金属酸化物助剤の影響を検討した。 CeO_2 の量は 16wt%, 24.6wt% とし、さらに金属酸化物助剤 (Al_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , MgO) を 5wt% 添加したもの、及び添加しない組成について、ステアリン酸量を 1% とし、遊星ボールミルで 20 分混合した。一軸成形 80MPa でペレット状に成形し、BN るつぼ、BN/\(\text{Si}_3\text{N}_4\) (重量比 1:1) の詰め粉を用い、常圧の窒素中、1700 ~ 1800°C で 2 時間焼結した。13wt%-\(\text{Ce}\) 含有試料では、 Al_2O_3 添加試料 (焼結温度 : 1750°C), ZrO_2 添加試料 (焼結温度 : 1800°C) において理論密度の 90% 以上の緻密な焼結体を得た。20wt%-\(\text{Ce}\) 含有試料では、金属酸化物助剤を添加しない試料 (焼結温度 : 1800°C), ZrO_2 添加試料 (焼結温度 : 1800°C) で同様に理論密度の 90% 以上の焼結体を得た。この結果から、特性評価に使用する焼結助剤の組成を決定した。

4. 「不活性マトリックスとしての特性評価」では、これまでの実験から定めた、成形助剤量(ステアリン酸 2wt%), 焼結助剤組成(Ce 含有量が 13wt% で助剤無し、13wt% \(\text{Ce}\)-5wt% Al_2O_3 , 13wt% \(\text{Ce}\)-5wt% ZrO_2 , 20wt% \(\text{Ce}\) で助剤無し、20wt% \(\text{Ce}\)-\(\text{ZrO}_2\)) について特性評価用試料を作製し、不活性マトリックスとして使用可能であるかを検討した。

討した。焼結温度は、13wt%Ce-5wt%Al₂O₃は1750°Cであり、その他は1800°Cとした。Ce含有量が13wt%で助剤無しの試料以外の試料はすべて理論密度の95%以上の緻密な焼結体が得られた。

XRDからCeが結晶化していることが明らかになった。固定する元素が結晶化していることは、不活性マトリックスから固定元素が溶出しにくいことを示唆する。焼結体は、基本的には、比較的多量の粒界相の中に柱状のSi₃N₄結晶が分布している構造であった。13wt%-Ceで助剤無しの場合、焼結体の外周部に約40μmの気孔の多い層があつたが、20wt%-Ceで助剤なしの組成では、焼結体内部・外周部ともに、かなり均一に緻密化が進んでいた。13wt%-CeでAl₂O₃を5wt%含有する試料では、粒界相の量が多く、また、Si₃N₄粒子の粒径は小さかった。また、不均一に数100μmにも及ぶ割れ目状の大きな気孔が分布していた。13CeZ試料(13wt%-Ce, ZrO₂, 5wt%)及び20CeZ試料(20wt%-Ce, ZrO₂, 5wt%)では、Si₃N₄の粒子は、柱状あるいは板状であり、粒径が他の試料と比較して大きく、10μm程度あった。焼結体中央部には数μmで深さがある気孔や低密度部分が存在した。また、プラズマによる窒化ケイ素粒子のエッティングされた面には、0.1μm程度の微細な丸い粒子が分布していた。硝酸溶解試験の結果、8M-HNO₃(沸点4時間)による重量減少はいずれも1%程度以下であった。Si₃N₄は硝酸に対してほとんど不溶あるため、重量減少はガラス相からの溶出であると考えられる。XRDによる結果とあわせて、窒化ケイ素マトリックスは固定化する能力に優れていると言える。

焼結体の熱伝導度は、多量の酸化物が含まれているにもかかわらず、Al₂O₃添加した試料以外では40~50W/m·K程度と高いことがわかった。Al₂O₃添加した試料では15W/m·Kとやや低かったが、酸化物系の他のマトリックス母材(MgAl₂O₄, MgO, CeO₂)と比較すると同程度であった。

以上の結果をまとめ、本ターゲットの推奨製造条件を表5-1のように定めた。焼結助剤については、ZrO₂添加の場合により高密度の焼結体が得られたが、新たな相(ZrN)の生成が無いという観点から、助剤無しの場合がより適していると言える。本推奨条件は、MOX燃料において採用されている乾式粉末冶金法、すなわち一軸成型、常圧焼結法に適合するものである。また本条件において作製された焼結ペレットは要求仕様を十分満たすものである。

これまで常圧焼結による高密度焼結体の作製が困難とされていたSi₃N₄について、試験条件等を最適化することによりAm模擬材であるCeを含有するターゲットとしての製造条件を確立した。これにより今後Si₃N₄を母材としたAm含有ターゲット開発の見通しを得た。

5.2 今後の課題

本研究の結果から、窒化ケイ素は Al 含有ターゲット用不活性マトリックスとして使用できる可能性が十分にあることがわかった。しかし、これ以上のことを判断するためには、時間の都合でできなかつた他の特性評価をする必要がある。特に、高温保持後の焼きしまりや結晶化の有無などは、マトリックス材の選択に重要である。

また、焼結助剤についても検討の余地が残っている。Al の高い蒸気圧を考慮すると焼結温度は低いほど良い。このため、1700°C 程度で焼結できる助剤組成を見出すことも、窒化ケイ素をマトリックス材として検討するために重要である。

窒化ケイ素のマトリックスとしての応用は、現在、基礎研究にとどまっており、研究の新規性は高い。これらのこととを今後の課題として、窒化ケイ素の新しい用途、例えば直接処分用ターゲット形態としての利用等の開発を行うことは重要であると思われる。

表 5.1 Si_3N_4 を母材としたターゲットの推奨製造条件

混合条件	
ボール	Si_3N_4 ボール $\phi 3\text{mm}$
容器	ポリエチレンボトル
溶媒	エタノール 160ml
混合量	約 40g + ステアリン酸
混合時間	24 時間
焼結条件	
ルツボ	BN ルツボ 1 段
詰め粉	BN/ Si_3N_4 (重量比 1:1)
雰囲気	0.1 MPa-N ₂ , 2 l/min
昇温速度	20°C/min
保持温度・時間	1800°C, 2 時間
降温速度	自然放冷
焼結助剤	無し

参考文献

- [1] 逢坂正彦、吉持宏、堂野前貴子、井上賢紀：“高速炉用 Am 含有ターゲット候補選定に関する検討”，JNC TN9420 2003-002, (2003)
- [2] 齊藤勝義 著，ファインセラミックスの成形と有機材料，CMC (1985)
- [3] Y. Haitao, G. Ling, Y. Runzhang, Y. Guotao, H. Peiyun, *Mater. Chem. Phys.*, 69 281-283 (2001)
- [4] JIS R1634 解説
- [5] F. F. Lange, S. C. Singhal, R. C. Kuznicki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 [5-6] 249-252 (1977)
- [6] A. C. Tas, M. Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [11] 2953-2960 (1994)
- [7] K. Negita, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4 755-758 (1985)
- [8] P. Wu, A. D. Pelton, *J. Alloys Compd.*, 179 259-287 (1992)
- [9] N. A. Toropov, I. F. Andreev, A. N. Sokolov, L. N. Sanzharevskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 6 [3] 519 (1970); *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 6 [3] 455 (1970)
- [10] K. H. Jack, *J. Mater. Sci.*, 11 1135-1158 (1976)
- [11] K. Yokoyama, S. Wada, *J. Ceram. Soc. Japan*, 108 [3] 230-235 (2000)
- [12] L. A. レイ 著, 井関孝善訳, セラミックスの耐食性ハンドブック, 共立出版,
ISBN : 4320088492 (1985)
- [13] J. Watarum, M. E. Brito, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [12] 3103-3108 (1996)