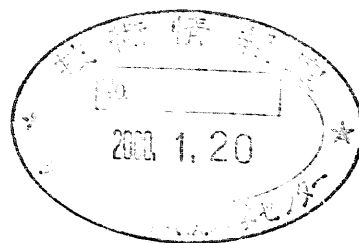


電気的手法による燃料の微細構造の評価 (V)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1997年3月



大阪大学

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター

システム開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, System Engineering Division, O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-machi, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken 311-13, Japan.

© 動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1997

電気的手法による燃料の微細構造の評価 (V)

山中 伸介*

要 旨

本報告書は、『電気的手法による燃料の微細構造の評価 (V)』について1996年10月29日-1997年3月17日の間に実施した試験研究の結果を記述したものである。1992年より電気的手法によって燃料の微細構造を評価することを目的とし調査を開始し、1996年度にその検証試験を終了した。

酸化物セラミックスの熱伝導率、拡散係数、電気伝導率のような輸送特性は、その微細構造に極めて敏感である。近年、セラミックスの輸送特性への微細構造の影響を把握するための方法の1つとしてインピーダンス法が注目されている。1996年度は、燃料の微細構造を評価するために製作した試験装置を用い、種々の気孔率を持つUO₂焼結体について電気的性質を測定、評価し、誘電率からUO₂焼結体の微細構造に関する有益な情報が得られることを確認した。また、UO₂焼結体の熱拡散率をレーザーフラッシュ法により、弾性定数を音速測定により、硬度、降伏応力を硬度測定により求め、UO₂焼結体について得られた電気的性質と熱的性質及び機械的性質の相関について議論した。

以上の結果を総合的に評価した結果、インピーダンス法による照射後燃料の微細構造評価の可能性を見い出すことができた。

本報告は、大阪大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容成果である。

契約番号 080D0186

事業団担当課室 燃料材料開発部 照射燃料試験室 (阿部和幸)

* 大阪大学工学部 原子力工学科

Evaluation of Fuel Microstructure by Electrical Conductivity Measurement(V)

Shinsuke YAMANAKA*

ABSTRACT

This report describes the results of survey undertaken as the study on Evaluation of Fuel Microstructure by Electrical Conductivity Measurement during a period of October 29 1996–March 17 1997.

It is known that the transport properties of oxide ceramics such as thermal conductivity, diffusivity and electrical conductivity are strongly affected by the microstructure. In recent years, impedance spectroscopy has been one of the attractive methods to elucidate the effect of the microstructure on the transport properties. In the present study, using an apparatus developed for identifying of the microstructure of FBR fuel by means of measuring impedance of the fuel, the measurement of electrical conductivities was performed for sintered UO_2 with various porosities at room temperature in vacuum. It was found that the conductivities and capacities were strongly affected by the porosity. The thermal diffusivities of UO_2 with various porosities were measured by means of laser flash method, and elastic constant, hardness and yield strength of UO_2 were evaluated by pulse echo and microhardness measurements, respectively. The correlation between electric properties of UO_2 , thermal properties and mechanical properties were discussed on the basis of the experimental results. From the results obtained in the present study, it was verified that impedance spectroscopy is applicable for evaluation of microstructure of irradiated fuel.

This work was performed under a contract between Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation and Osaka University.

PNC Liaison : Fuels and Materials Division, Alpha-Gamma Section (Kazuyuki ABE)

* Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University

目次

1. 序論	1
2. 酸化物セラミックスの電気的性質と構造	2
2. 1 複素インピーダンス	2
2. 2 セラミックスの構造と誘電緩和現象	4
2. 3 酸化物セラミックスの複素インピーダンス	5
3. 酸化物セラミックスの熱的性質及び機械的性質と構造	13
3. 1 熱伝導率と構造	13
3. 2 機械的性質と構造	13
4. 実験	18
4. 1 試料	18
4. 2 インピーダンス測定	18
4. 3 熱拡散率測定	18
4. 4 音速及び硬度測定	19
5. 結果と考察	20
5. 1 電気的性質	20
5. 2 熱的性質	20
5. 3 機械的性質	21
6. 結論	22
7. 参考文献	23

図表リスト

表 2. 1	各等価回路に対するDの式と、C、Rの変換式及び ($ Y $ 、 θ)、 ($ Z $ 、 θ) の組からのC、Rの計算式	25
表 2. 2	等価回路定数	26
表 2. 3	伝導度の活性化エネルギー	27
表 2. 4	多結晶 UO_2 の電気伝導度の活性化エネルギー	28
表 2. 5	活性化エネルギーの計算値	29
表 2. 6	(U, G d) O_2 の組成、粒径、密度	30
表 3. 1	気孔構造の測定法	62
表 3. 2	各種セラミックスのヤング率の式のbの値	63
表 3. 3	各種セラミックスのR y s h k e w i t c hの式のbの値	64
図 2. 1	容量と抵抗の並列回路と直列回路における 交流電圧と電流の位相関係	31
図 2. 2	インピーダンスの図示例	32
図 2. 3	誘電特性の測定システム	33
図 2. 4	測定系における多結晶セラミックスの基本的な電氣的等価回路	34
図 2. 5	多結晶セラミックスの電氣的等価回路と複素インピーダンスプロット	35
図 2. 6	部分安定化ジルコニア(Y S Z)の300℃での 複素インピーダンスプロット	36
図 2. 7	図 2. 4の電氣的等価回路の複素インピーダンスプロット	37
図 2. 8	ジルコニアのインピーダンス測定結果(240℃)と計算結果	38
図 2. 9	ジルコニアのインピーダンスプロット(300℃)	39
図 2. 10	ジルコニアの粒内及び粒界抵抗のアレニウスプロット	40
図 2. 11	ジルコニア単結晶のインピーダンスプロット(300℃)	41
図 2. 12	単結晶 UO_2 の複素アドミッタンスプロット	42
図 2. 13	単結晶 UO_2 の電氣的等価回路と複素アドミッタンスプロット	43
図 2. 14	単結晶 UO_2 の複素キャパシタンスプロット	44
図 2. 15	多結晶 UO_2 の複素インピーダンスプロット	45

図2. 16	多結晶 UO_2 の複素アドミッタンスプロット	46
図2. 17	多結晶 UO_2 の複素キャパシタンスプロット	47
図2. 18	多結晶 UO_2 の電氣的等価回路	48
図2. 19	抵抗の温度依存性	49
図2. 20	brick layerモデル	50
図2. 21	σ_B/σ_{GB} 比の温度依存性	51
図2. 22	全伝導度を求めるための抵抗の配置	52
図2. 23	多結晶 UO_2 の全伝導度の計算値	53
図2. 24	UO_2 の複素インピーダンスプロット	54
図2. 25	(U, Gd) O_2 の複素インピーダンスプロット	55
図2. 26	(U, Gd) O_2 の粒内の電気伝導度の Gd_2O_3 濃度依存性 (室温)	56
図2. 27	(U, Gd) O_2 の粒界の電気伝導度の Gd_2O_3 濃度依存性 (室温)	57
図2. 28	(U, Gd) O_2 の粒界へのGdイオンの析出	58
図2. 29	(U, Gd) O_2 の粒界の容量の結晶粒径依存性	59
図2. 30	ポテンシャル障壁の厚みの Gd_2O_3 濃度依存性	60
図2. 31	(U, Gd) O_2 の電気伝導度の温度依存性	61
図3. 1	セラミックス焼結体の微細構造の模式図	65
図3. 2	UO_2 の熱伝導度の温度依存性	66
図3. 3	UO_2 の熱伝導度の気孔率依存性	67
図3. 4	UO_2 の熱伝導度の気孔率依存性	68
図3. 5	UO_2 の熱伝導度の気孔率依存性 (1270 K)	69
図3. 6	アルミナ焼結体の気孔率と曲げ強度	70
図3. 7	マグネシアの破壊強度の粒径依存性	71
図4. 1	種々の気孔率を持つ UO_2 の微細構造の光学顕微鏡写真	72
図4. 2	複素インピーダンス測定装置	73
図4. 3	熱拡散率測定装置	74
図4. 4	超音波パルスエコー測定装置	75
図5. 1	UO_2 のインピーダンスプロットの気孔率依存性	76

図 5. 2	UO ₂ の電気伝導率の気孔率依存性	77
図 5. 3	UO ₂ の誘電率の気孔率依存性	78
図 5. 4	UO ₂ の熱伝導率の気孔率依存性	79
図 5. 5	UO ₂ の熱伝導率の温度依存性	80
図 5. 6	UO ₂ の熱伝導率の温度依存性	81
図 5. 7	UO ₂ の縦波音速の気孔率依存性	82
図 5. 8	UO ₂ の横波音速の気孔率依存性	83
図 5. 9	UO ₂ のヤング率の気孔率依存性	84
図 5. 10	UO ₂ の剛性率の気孔率依存性	85
図 5. 11	UO ₂ のポアソン比の気孔率依存性	86
図 5. 12	UO ₂ のビッカース硬度の気孔率依存性	87
図 5. 13	UO ₂ の降伏応力の気孔率依存性	88
図 5. 14	UO ₂ の応力-ひずみ曲線の気孔率依存性	89
図 5. 15	UO ₂ のビッカース硬度とヤング率の相関	90

1. 序論

本報告書は、『電気的手法による燃料の微細構造の評価（V）』について1996年10月29日－1997年3月17日の間に実施した研究の成果をまとめたものである。

高速炉の商用化に向けて経済性並びに安全性の向上が要求されており、燃料及び被覆管の高性能化への期待がますます高まっている。混合酸化物燃料の製造時における正確な物性値の把握と、炉内での使用中の燃料の種々の物性の変化を予測しておくことが重要である。特に、燃料の物性としては熱伝導度及び熱容量などの熱的性質並びに機械的性質が燃料ピンの性能や被覆管の健全性に直接関係する重要なものである。しかしながら、炉内で使用時の燃料の物性測定は、極めて困難であるため、照射後燃料の測定結果から予測せざるをえない。照射後燃料の物性の評価でさえ核分裂生成物の生成による組成及び相変化、気孔、クラックの発生のような微細構造の変化などのためやはり現段階では困難な状況にある。

本研究は、燃料の物性の中で特に電気的性質に着目する。燃料の電気的性質の変化から燃料の気孔、クラック、粒界等の微細構造変化並びに核分裂生成物成分混入による組成変化を予測し、さらに、燃料の電気的性質と熱的性質及び機械的性質などの他の物性との相関関係を明らかにしようとするものである。

燃料の電気的性質の測定方法としては、近年セラミックスの電気的性質の測定法として注目されている複素インピーダンス法を選定した。本方法を用いることにより、燃料の電気的性質と燃料の気孔、クラック、粒界等の微細構造並びに組成の関係を明確にすることが可能になると考えられる。また、複素インピーダンス法の測定の簡便さは、現場における製造後の燃料の性能検査並びに照射後の燃料の物性評価のためのデータを容易に得られると期待される。

1995年度までに、セラミックスの微細構造とその物性の相関について調査し、混合酸化物燃料を対象としその微細構造が直接関係すると考えられる物性について調査を実施し、調査結果に基づき燃料の微細構造評価のための試験装置を試作した。また、酸化物セラミックスの構造と複素インピーダンスの相関を明らかにすることを目的としジルコニア及びアルミナ焼結体の測定試験を行ってきた。1996年度は種々の気孔率を持つ UO_2 を作成し、その熱的性質及び機械的性質と電気的性質との相関関係を明らかにすることを目的とし試験を実施した。

2. 酸化物セラミックスの電氣的性質と構造

2. 1 複素インピーダンス

直流分極成分に微小交流成分を重畳させて電極に印加し、電極反応を解析する試みは、19世紀末から今世紀にかけてKohlraush, Warburg, Krugerらによって始められ、現在では、電極反応解析、電気分析等に広く利用されている〔1-3〕。特に、応用分野では、電池反応、腐食反応の解析に多く利用されている。この方法は、複素インピーダンス法と呼ばれ、非定常法の1つとして高い精度をもった測定である。

誘電物質の電氣的等価回路は、非常な高周波領域でもないかぎり、一般的に図2.1に示すように容量Cと抵抗Rを並列あるいは直列に接続した回路で表すことができる。しかし、これらの等価回路におけるCやRは、材料の物質定数を必ずしも直接には与えない。即ち、図2.1の R_p 、 R_s はそのまま誘電体の直流抵抗分を与えるのではなく、誘電体に交流電界が印加されたとき、それに相当する電気束密度の時間変化（位相）が電界のそれより δ だけ遅れる要素を与えているにすぎない。実際の物質の等価回路として、図2.1(a)の並列回路を考えるのが妥当である（直列回路のほうではその直流抵抗が無限大となり実際に即さない）が、ある条件の下では直列回路で考える方法が好都合であることもあり、これらの等価回路とそれらに対応するベクトル図についての簡単な説明を行う。

図2.1(a)の並列回路において、その両端に交流電圧Vが印加されたとき、並列抵抗 R_p を流れる電流 I_R はVと同位相であるが、並列容量 C_p を流れる電流 I_c ($j\omega C_p V$)の位相はVより $\pi/2$ だけ進んでおり、全電流Iは R_p の存在により、 I_c より δ だけ位相の遅れを生じることをそのベクトル図は示している。一方、図2.1(b)の直列回路においては、直列容量 C_s と直列抵抗 R_s を流れる電流は同一で全電流Iに等しいことから、この場合は C_s と R_s にかかるそれぞれの電圧 V_C と V_R の位相関係を問題にすることになり、ベクトル図はそれを示している。

これらの等価回路を用いて物質の誘電特性を説明する場合、等価回路の構造と電氣的パラメータを物質の実際の誘電定数に対応させるのに、通常、 C 、 R 、 $D (= \tan \delta)$ 、 $Q (= 1/D)$ 、 $[Y]$ 、 $[Z]$ 、 $\theta (\pi/2 - \theta)$ などの電氣的量が測定される。アドミッタンス Y とインピーダンス Z は互いに逆数の関係にあるが、これらを図2.1の並列回路と直列回路にそれぞれ適用すると、

$$Y = R_p + j\omega C_p \quad (1)$$

$$Z = R_s - (j\omega C_s)^{-1} \quad (2)$$

のようになる。また、 D は、

$$D = 1/\omega C_p R_p = \omega C_s R_s \quad (3)$$

となる。並列回路と直列回路におけるCとRの間の変換は、 $Y = 1/Z$ の関係から求めることができ、 D を用いたそれらの変換式を表2.1に示す。

インピーダンス測定により得られた結果を図示する一般的方法としては、

1) ボード線図表示 (Bode Plot)

2) 複素平面表示 (Cole-Cole plot)

がよく利用される。ボード線図とは測定インピーダンス Z の絶対値 $|Z|$ の対数 $\log |Z|$ と位相角 ϕ を周波数 f あるいは各速度 ω にたいしてプロットする方法である。複素平面表示はインピーダンス ($Z = Z' + jZ''$) の実数成分 Z' を x 軸に、虚数成分 Z'' を y 軸に描いたものである。参考例として、 R 、 C の並列回路にたいするボード線図と Cole-Cole プロットを図 2. 2 に示す。ボード線図では $\log |Z| - \log \omega$ の関係において横軸に平行な部分が抵抗成分に相当し、傾き -1 の直線部分が容量成分に相当する。一方、Cole-Cole プロットで半円となり、 $\omega \rightarrow \infty$ で R_{soln} 、 $\omega \rightarrow 0$ で $R_{\text{soln}} + r$ 値となり $-Z''$ が最大となる ω_0 では $\omega_0 = (rCa)^{-1}$ となる。

複素インピーダンス測定には、ノイズ印加による高速フーリエ変換 (FFT) アナライザを用いる方法と、単一正弦波を掃引して測定するデジタルフーリエ積分 (FRI) 方法がある。前者は、数分で測定が完了し、簡便な方法ではあるが、標本化するための関数による誤差が含まれ易いので注意を要する、限られた周波数範囲しか測定できないと言った欠点がある。それに対して後者は、測定時間は長くかかるが、各周波数ごとで測定、演算を行うので、精度の良いデータを任意の周波数範囲でとることができる。

FRI を利用してインピーダンスを測定する装置は FRA (frequency response analyzer) と呼ばれ、各周波数の正弦波を段階的に変えて印加し、その電位、電流のフーリエ積分によるデジタル処理をパソコンで行った複素量を求め、インピーダンスと位相差を求める方法である。すなわち、アナログ方法におけるロックインアンプ法のデータ処理をデジタル処理化した方法と言える。ノイズ印加による FFT インピーダンス法は、フーリエ級数を利用して、時間領域データを周波数領域データとして処理する方法で、その計算過程に FFT アルゴリズムで高速演算処理を行い、インピーダンスを伝達関数として求める方法である。即ち、デジタル法のいわゆる多重化の利点を十分生かした測定法である。印加する信号はノイズに限らず、各周波数成分を含む励起信号で良くパルスなども利用される。

材料の種々の誘電特性を求めるための測定システムの例を図 2. 3 に示す。材料の誘電特性の評価のためによく行われる測定は、誘電パラメータの組み (C 、 D) あるいは ($|Z|$ 、または $[Y]$ 、 θ) の

- 1) 周波数依存性
- 2) 温度依存性
- 3) 信号レベル依存性
- 4) DC バイアス依存性
- 5) 雰囲気依存性

などが挙げられる。

このような測定システムを用いて材料の誘電特性を測定する場合、特に注意しなければならないのは、

- 1) 試料の精密な温度制御
- 2) 測定システムそのものがもつ固有の浮遊アドミタンスに起因する誤差の除去

である。

2. 2 セラミックスの構造と誘電緩和現象

セラミックスは単一成分からなるものでも、多結晶であれば結晶粒内と粒界またはそれ以上の領域からなる。測定系におけるセラミックスの等価回路は、最も単純なものとして図 2. 4 に示すような回路で表すことができるが、実際には粒内や粒界部の組成には少なからず分布が存在することから、等価回路における粒内と粒界部のそれも、本来分布した値をもつ R, C の並列結合したものが多数、直列あるいは並列に接続した多緩和系として表されるべきものである。このような R と C の値における分布がセラミックスの構造を反映しているとすれば、等価回路による誘電特性（実際にはインピーダンス特性）の解析から、材料の電氣的構造に関する知見が得られることが期待される。

先に述べたように、実際が多結晶セラミックスでは結晶粒内のインピーダンス (R_b 及び C_g) と電極界面のインピーダンス (電極界面抵抗 R_{el} 及び容量 C_{el}) に加えて、結晶粒界のインピーダンス (R_g 及び C_g) を考慮する必要がある。測定系におけるセラミックスの等価回路が図 2. 4 のそれで表されるとしたとき、その全インピーダンスは、それぞれの部分のインピーダンスの和として次式で与えられる。

$$\begin{aligned} Z &= Z_b + Z_{el} + Z_g \\ &= (R_b - j \omega R_b^2 C_b) / (1 + \omega^2 R_b^2 C_b^2) \\ &\quad + (R_{el} - j \omega R_{el}^2 C_{el}) / (1 + \omega^2 R_{el}^2 C_{el}^2) \\ &\quad + (R_g - j \omega R_g^2 C_g) / (1 + \omega^2 R_g^2 C_g^2) \end{aligned} \quad (4)$$

各々の Z は、Y の逆数によって与えられるものと同じである。

ここで、

$$Z = Z' - j Z'' \quad (5)$$

として、 Z' を Z'' にたいしてプロットする (複素インピーダンスプロットと呼ばれる) と、それぞれの緩和時間 $\tau_b (= R_b C_b)$ $\tau_g (= R_g C_g)$ $\tau_{el} (= R_{el} C_{el})$ が大きく異なる場合、分離した 3 つの半円から成るグラフが得られる。そのグラフからそれぞれの部分 R, C の値を求めることができる。それらの値から、材料の評価が可能となる。

通常、 $C_{el} \gg C_b, C_g$ であることより、電極部分の半円は最も低周波数側に現れ、用いる測定周波数の領域では観測されないことも多い。そのような条件でコールーコールプロットをとると、図 2. 5 に示したような 2 つの円弧を描く。左側の円弧が高周波側で横軸を切る点は、 R_b に対応し、結晶粒内の抵抗に相当する。右側の円弧の低周波側で横軸を切る点は $R_b + R_g + R_{el}$ に対応し、直流 2 端子法による抵抗に相当する。また、中央の $R_b + R_g$ 表される点は直流 4 端子法による抵抗に相当する。最近では周波数が自動的に掃引でき、かつ、パソコンと連結することによりコールーコールプロットが自動的に描ける簡便な装置が各種市販されており、これをもちいて R_b を測定し、導電率を求めている研究者が多くなっている。

部分安定化ジルコニア (YSZ) セラミックスにたいして実際に測定された複素インピーダンスプロットの報告例 (電極部分は除かれている) を図 2. 6 に示す。このような測定による緩和現象の考察から、YSZ セラミックスの強度劣化についての研究がな

されている [4]。図 2. 6 のグラフでは、明瞭に分離した 2 つの半円（実際には、円弧）が見られるが、これは Y S Z セラミックス内に、電気的性質の異なる少なくとも 2 つ以上の相が存在していることを示している。この 2 つの半円を粒内と粒界部の誘電性に対応させると、それらの半円を分離する周波数 ω は $1 / \tau_s$ で与えられる ($\tau_s = R_s C_s$)。このような誘電緩和現象の解明によりセラミックス内の構造についての知見を得ることが可能になる。

しかし、上述のような 2 つの円弧が明瞭に現れることばかりではなく、円弧がただ 1 つとなったり、それが歪んだり、また、円弧の中心が横軸よりも下にくる場合もあって、その解析が困難な場合も多い。また、図 2. 5 に示したものより、さらに複雑な等価回路を考えなければならない場合もあり、試料の抵抗を明確に区別できない場合もある。図 2. 1 の等価回路で電極部を除いたもので、 τ_b 及び τ_g の値の組み合わせにより、インピーダンスプロットがどのように変化するかを調べた結果 [5] を図 2. 7 に示す。 τ の値が 1 桁程度以下しか変わらない場合には、2 つの半円は分離せず、中間にわずかなくびれができるか融合したような図になる。このような図が得られた場合、セラミックスの組織と関連させた特性の評価については十分な注意が必要となる。

2. 3 酸化物セラミックスの複素インピーダンス

セラミックスの微細構造とインピーダンス測定により評価された電気的等価回路の相関関係を得ることは、セラミックス材料の等価回路の個々のパラメータと外部条件（雰囲気など）あるいは微細構造の変化との関係を明らかにするために極めて有用である。言い換えれば、セラミックスのインピーダンス測定は種々の材料科学的問題への応用が可能である。

インピーダンス法によればセラミックスの粒内及び粒界の抵抗を分離することが可能であるため、焼結、結晶粒の成長、固相析出などの重要な過程の研究に用いることができる。最もよい例は、ジルコニアセラミックスについてであり、そのインピーダンスプロットは微細構造に基づききれいに分離する。ジルコニアは、多形、イオン伝導、変態強化など興味のある現象を示し、電気的応用並びに構造的応用について工学的にも重要な材料である。

UO₂ のような酸化物燃料へもインピーダンス法が応用され始めている。インピーダンス法を用いれば、燃料物質の基礎物性を正確に把握できるとともに、燃料の構造ならびに成分分布を含めた微細構造を明らかにすることが可能であることが分かって来ている。

(1) ジルコニア ZrO₂ の複素インピーダンス

純粋なジルコニア ZrO₂ は、多形であり 3 つの結晶構造を持ち、室温では単斜晶であり、1170℃ 以上では正方晶、2370℃ 以上では立方晶へと変態する。工業的には、CaO、MgO、Y₂O₃ を添加し高温相を安定化させ安定化ジルコニアとして使用される。完全に立方晶を安定化させたジルコニアを F S Z、正方晶を安定化させたジルコニアを T S Z、立方晶中に正方晶を部分的に析出させたジルコニアを P S Z を呼ぶ。酸素センサーや燃料電池のような電気的応用には F S Z が、構造材料としての利用には

P S ZあるいはT S Zが用いられる。

セラミックスの特性化へのインピーダンス法の最初の応用は、Bauerle [6]によって1969年に行われた。ジルコニアについての典型的なインピーダンス法による測定結果を図2.8に示す。図2.8(a)のアドミッタンスプロット及び図2.8(b)のインピーダンスプロットにおいて粒内、粒界、電極界面に起因する3つの円弧が見られる。また、図2.8(c)に表2.2の条件で計算したインピーダンスプロットを示す。図2.8(b)の実験結果をよく再現しているのが分かる。

図2.9に3mol% Y₂O₃添加ジルコニアと6mol% Y₂O₃添加ジルコニアのインピーダンス測定結果の比較を示す。Y₂O₃の添加量によりインピーダンスプロットがかなり異なっているのが分かる。3mol% Y₂O₃添加ジルコニアの場合、抵抗は結晶粒界により支配されているが、6mol% Y₂O₃添加ジルコニアの場合、粒界の寄与は小さい。この結果は、透過型電子顕微鏡の組織観察結果を合わせると粒界相を分散させることにより結晶粒界の抵抗を減少させると報告されている。また、この結果から、6mol% Y₂O₃添加ジルコニアの方が酸素センサーとしてよい特性を持つと判断できる。粒界相の構造並びに成分の情報は、以下の式で伝導度の温度依存性を調べることから得ることができる。

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-\Delta H_m/kT)$$

ここで、 ΔH_m はイオンの移動の活性化エネルギーである。図2.10と表2.3にその結果を示す。3mol% Y₂O₃添加ジルコニアの場合、直線の傾きは粒内と粒界で明らかに異なっている。このような挙動は、個々の結晶粒が完全に粒界相で覆われている構造に基づくbrick layerモデルにより説明できる。6mol% Y₂O₃添加ジルコニアの場合には、両者ともほぼ同様な傾きを示す。この挙動は、結晶粒の接触が比較的良く粒界相が連続的に存在せず分離しているような構造に基づくeasy pathモデルにより説明できる。これらのインピーダンス法による測定結果は、それぞれのジルコニアの透過型電子顕微鏡による観察結果と極めて良く一致している。

セラミックスの場合、単結晶といっても微細な析出物が存在する場合がある。図2.11にY₂O₃添加ジルコニア単結晶のインピーダンス測定結果を示す。図2.11(a)と図2.11(b)は両者ともジルコニア単結晶のものであるが、測定結果はかなり異なっている。電子顕微鏡による観察により(a)の試料はかなりの単斜晶が含まれていることが分かった。このように、インピーダンス法によればセラミックス中の微細な析出物の存在も確認できる。

(2) UO₂の複素インピーダンス

Hamptonらのグループは、複素インピーダンス法を燃料の電気的性質の測定へ応用して、単結晶及び多結晶UO₂の種々の特性の評価を行っている[7, 8, 9]。以下にHamptonらのグループにより報告されている測定結果を要約する。

Hamptonら[7]は、棒状の単結晶UO₂の電気的アドミッタンスを300K-1500Kの温度で10-10MHzの周波数範囲で複素インピーダンス測定により行っている。彼らによって測定されたデータ(図2.12)は、アドミッタンスプロファイルを用いた周波数範囲(10Hz-10MHz)ではtraverseされていない。

抵抗成分の熱活性化は、プロファイルを完全に同定するのに十分に回路の特性周波数を変化させなかったと考えられる。しかし、プロファイルの一部から、重要な特徴の幾つかを同定した。

低温で (700 K)、プロファイルは Y' 軸の切片で負の傾きを示す。高温 (1300 K) でも、この切片は、まだ同定できたが、傾きは、正であった。中間温度 (1065 K) については、プロファイルは V 字型を示していた。低周波数側で負の傾きを示し、高周波数側で正の傾きを示した。最も可能性の高いプロファイルを図 2. 13 a) に示した。

この形のアドミッタンスプロファイルは、2つの異なる等価回路により生じる (図 2. 13 b) 及び c))。どちらかを決定するため、複素キャパシタンス ($C^* (= Y^* / i\omega)$) が用いられ、図 2. 14 に示した。どちらの等価回路も半円のキャパシタンスプロファイルを示すが、 C^* 切片の比が大きく異なる。低周波数 C^* 切片は、約 $1.1 \mu\text{F}$ で測定温度に独立であった。高周波数切片は、半円弧でキャパシタンスプロファイルの低周波数部分をフィティングすることにより評価された、これは実キャパシタンス軸の中心である。この手法により、高周波数切片は、低周波数切片より 2000 倍大きいと評価され、大きな温度依存性をもつことが分かった。次式でそれは表される。

$$C = 4.4 \times 10^{-4} \exp(T/200) \quad (1)$$

容量の温度依存性は、700–1300 K の半円アドミッタンスの大きさの変化を説明する。アドミッタンスの低周波数の特徴あるいはインピーダンスプロファイルは電圧依存性を示し、これは正しい等価回路を同定するために用いられる。キャパシタンスプロファイル及び電圧依存性から、彼らは、最も可能性の高い等価回路は、容量と抵抗の並列回路と容量の直列回路の図 2. 13 (b) であると同定した。

良く認められている遷移 (おそらく外因的なものから真性的なものへ) が 1300 K で観測された。相当する特徴ある活性化エネルギーは、 1.4 eV (高温) 及び 0.12 eV (低温) であると報告している。これは、以前の報告と良く一致していたと述べている。さらに、彼らは、このデータを用いて 1500 K 以上での熱伝導度へのスモールポーラロン寄与を評価した。

Collier ら [3] は、Hampton らの複素インピーダンス法を用いた単結晶 UO_2 についての最初の研究 [1] を多結晶材料の研究へと拡張した。彼らは、多結晶 UO_2 のディスク試料の電氣的インピーダンスが周波数範囲 $10 \text{ Hz} - 10 \text{ MHz}$ 温度 $108 - 380 \text{ K}$ で測定した。

図 2. 15 に示すように、彼らにより測定された種々の温度及び電圧での複素インピーダンスプロットにおけるデータを見ると 3つの異なる部分が存在していることが分かる。図 2. 16 及び 17 から、これらの 3つの部分は、また、複素アドミッタンス及びキャパシタンスプロットでも見いだすことができる。

複素インピーダンスプロットの低周波数領域 (即ち、 Z' の大きな値) は、電圧依存性を示している。バイアス電圧の増加は、横軸の低周波数切片及びピークの大きさを減少させる。これは、この領域では Z' 切片から導かれる抵抗が非オーミックなものであることを示している。この挙動は、明らかに、図 2. 16 で分かる。ここで、電極の容

量（低周波数 C' 切片）は、電圧に依存する。プロファイルの電圧依存の部分は、電極の分極に起因すると考えられる。単結晶の複素インピーダンスプロットとの比較すると、高周波電圧依存の部分は（即ち、低い Z' ）は、材料の結晶粒内の性質を含んでいることが分かる。この領域の決定は、複素キャパシタンス表示の相当する容量切片の大きさから判断された。その大きさは、22.5の誘電率に相当し、通常の化学量論的単結晶 UO_2 の値 ($\epsilon = 24$) より幾分小さいものであった。

複素インピーダンスプロットの第三の領域は、粒界効果であると考えられる。多結晶材料は、約7%気孔を含んでいるが、それ自身がこの中間領域の原因であるとは考えにくい。気孔の空間的分布は抵抗を乱すため、2つの領域が存在することは可能である。異なった電氣的物質が領域として存在するためであると考えられるほうが可能性が高いとした。

複素インピーダンスあるいはアドミッタンスの各部分の基本的電氣的定数（電気伝導度及び誘電定数）は、適切な等価回路を設定することによりデータから導ける。Hamptonら[7]は、単結晶 UO_2 の複素アドミッタンスの研究から、プロファイルを抵抗と容量の2つの並列回路からなるとして解釈した。

Collierら[9]は、多結晶についても少なくとも3つの容量と抵抗の組からなると考えた。（図2.18） R_E 、 C_E ：電極、 R_B 、 C_B ：バルク材料、 R_{GB} 、 C_{GB} ：粒界によるものとして250Kのインピーダンス応答から評価された値から評価した定数（ R_E 、 C_E 、 R_B 、 C_B 、 R_{GB} 、 C_{GB} ）をもとに図2.18の等価回路を用いて彼らにより計算されたインピーダンスプロファイルを図2.19に示す。実験と計算によるプロファイルは、よく一致していることが分かる。

Collierらは、3つの領域の Z' 切片から R_B 、 R_{GB} 、 R_E を導いた。これらの切片は、温度に依存しており、おそらく等価回路抵抗の熱的活性化によるものである。これらの（熱的活性化）抵抗と等価回路とを用いて複素インピーダンスプロットとその温度依存性を計算したところ、各温度で実測と計算のプロファイルは良く一致していたと報告している。これは、等価回路の選択の正しさを示している。

多くの研究者は、スモールポラロン伝導を仮定し、活性化エネルギーと $pre\ factor$ を評価している。

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_A/kT) \quad (2)$$

これは、高温（1400K付近かそれ以上）では受け入れられている。ここで、測定された活性化エネルギーはホッピングと結合エネルギーの寄与である。低温では、ホッピングエネルギーの活性化エネルギーへの寄与は、結合エネルギーと比較して小さいので、次式を用いるのが適当である。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT) \quad (3)$$

彼らは、上の式に基づき、Arrhenius diagramを作成した。両方の解析による活性化エネルギーを表2.2に示す。

一般に多くのセラミックス材料においてそうであるように、Huntley[10]は、多結晶酸化ウランでもその電氣的特性、特に、誘電定数は気孔率依存性を示すと報告している。彼らは、77Kで酸化ウランの誘電定数の気孔率依存性の測定を行った。

しかし、彼らの測定では、化学量論性が一定でなかったので結果は複雑である。データは、混合導電体についての式の多くにより解析されたが、Maxwell [11] によって与えられている次式によりもっともよく記述された。

$$\varepsilon_m = \varepsilon_2 [1 - 3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)P / ((\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + P(\varepsilon_2 - \varepsilon_1))] \quad (4)$$

Collierらの用いた多結晶UO₂は、アルキメデス法により測定された試料密度 $10.27 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ であり、単結晶UO₂の $11.04 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ と比較して、気孔率7%と評価された。彼らは、結晶粒内にすべての気孔が分布していると仮定し、気孔は空であるとして $\varepsilon_1 = 1$ と置き、 ε_m が 22.5 になるような ε_2 の値として 24.9 を得た。この値は、以前に測定された単結晶の報告値 [7, 12, 13, 14] と良く一致している。

Collierらは、複素インピーダンスプロットへの2相構造の効果を、層モデルにより解析した。彼らは、粒内相と粒界相は、次のような2つの方法で存在できるとした。

- 1) 第2相は完全に結晶粒を包む
- 2) 1つの相のみが存在するが、結晶粒の間は点で局所的に接触し、伝導は制限される。

LISICON系 [15] の研究は、複素インピーダンスプロットにおいて粒内と粒界について同じ活性化エネルギーを報告している。これは、制限効果を示している。Collierらの結果では、活性化エネルギーが異なっているので、粒界は制限効果により生成されているようではないとして、その構造として1) を選択した。

Macdonald [16] は、複素インピーダンスプロットへの微細構造の効果について多くのモデルを紹介している。brick layerモデルを図2.20(i) に示した。ここで、1辺Dの立方体結晶粒が厚さd ($d \ll D$) の第2相に囲まれている。粒界に沿っているもの、あるいは、粒内及び粒界を横切るもの(それぞれ、図2.20(ii) 及び(iii))、これらのうちどちらが支配的であるかは、導電性の相対的大きさに依存する。もし電流が粒界に沿って流れるならば、1つの円弧しかインピーダンスあるいはモジュラススペクトルで観測されなかったであろう。交流伝導の2つの相を含んだ経路として予想されるように、2つの円弧を与える。このように、全伝導度は、2つの並列回路を用いて解析できる、そこでは、等価回路の成分は、粒界によって占められる全体積の分率 (X_{GB}) により重み付けされる。解析において、全伝導度は、直流4端子法、即ち、電極インピーダンスからの寄与なしの巨視的伝導度により測定された導電性を表現するのに用いられる。

全巨視的伝導度で表される複素プロファイルは、2つの円弧をもち、それは、粒内と粒界を横切る伝導を有するbrick layerモデルを支持する。このような系について、測定された電気的特性から微細構造の重要な評価を得ることが可能である。

[6, 17] 2つの重要な定数は、粒界相により占められる全体積の分率、あるいは、粒界体積率 X_{GB} :

$$X_{GB} = 3 [(C_{GI} \varepsilon_{GB}) / (C_{GB} \varepsilon_{GI})] \quad (5)$$

及び、結晶粒の大きさDにたいする粒界厚さdの比は、

$$d/D = [(C_{GI} \epsilon_{GB}) / (C_{GB} \epsilon_{GI})] \quad (6)$$

これらの表現において、 C_{GI} 及び C_{GB} は粒内、粒界の容量であり、 ϵ_{GI} 及び ϵ_{GB} は粒内及び粒界の静的誘電定数、 D は結晶粒の大きさ、 d は結晶粒を包む第2相の厚さである。この解析において、気孔率の効果は、考慮されない。我々は、 C_{GI} 、 C_{GB} 、 ϵ_{GI} のデータをもっているが、 ϵ_{GB} についてどのような値を取れば良いかが問題である。普通、2つの誘電定数 (ϵ_{GB} と ϵ_{GI}) は等しいと仮定される。しかし、酸化ウランにおいて、化学量論性からの顕著なずれが生じ得る [12]。これは、誘電定数に影響を与える。酸素同位体拡散実験は、バルク材料とは異なった速度でアニオン拡散が粒界に沿って生じることが示されている、異なった化学量論性及び粒内及びそれを覆う相についての可能な機構を与える。蛍石型構造の酸化ウラン (UO_{2+x}) は、大きな非化学量論性を示し、 U_4O_9 ($x=0.25$) へと構造相変態を生じる。 U_4O_9 の誘電定数は約100である [7]。これは、粒界の誘電定数についての上限を与える。このように、微細構造特性の評価が可能にするためには、粒界の誘電定数を次の範囲にする必要がある。

$$\epsilon(UO_2) = 24 < \epsilon_{GB} < 100 = \epsilon(U_4O_9) \quad (7)$$

これは、粒界の体積分率を与える。：

$$1.5\% < X_{GB} < 6.25\% \quad (8)$$

試料の走査型電子顕微鏡写真は、結晶粒の大きさの平均値 (D) として $8 \mu m$ を与えた。これは、結晶粒界の有効厚さ d の範囲として、

$$0.04 \mu m < d < 0.17 \mu m \quad (9)$$

この値は、電気的特性がこの厚さの第2相をもちいてモデル化されることを意味している。結晶粒のミスマッチの空間的度合は、おそらく、これより小さい。電荷分離が結晶粒界で生ずるとき、式(5)から計算された粒界分率の範囲は、VankijkとBurggraaf [17]による方法を使用すれば粒界相の伝導度prefactorについての適当な値を計算することを可能にする。これは、アドミッタンスのprefactorより実際的に使用できるものである。

$$\sigma_{0(GB)} = l X_{GB} / 3 Z_0 A \quad (10)$$

ここで、 A と l は、試料の面積及び厚さである。粒界データ及び試料の大きさは、次式を与える。

$$\sigma_{0(GB)} = X_{GB} \times 1.3 \times 10^4 (\Omega^{-1} m^{-1}) \quad (11)$$

表2.2の活性化エネルギーと結合して、この公式は、選定された粒界分率における温度範囲に亙る σ_B / σ_{GB} の比を測定データから計算可能にする。(図2.21)この図は、低温で、結晶粒は、粒界より伝導性がよく、高温では、伝導度は粒内より粒界の方が大きくなることを示している。このように、低温では、図2.20(ii)粒と粒界による伝導の仮定は正しいように思われる。高温では、図2.20(iii)に示された状況が生じるであろう。中間の温度での状況は、Nafe [18]によってトリア及びジルコニア電解質について研究された。

全伝導度は、brick layerモデルにおける種々の相の抵抗の和(図2.22)によって明らかに計算できる。全抵抗は、 z 方向の柱の成分抵抗を考慮することにより決定される。これらの柱は、スラブを生成するように y 方向にたしあわせられる。

そして、スラブは、試料全体を与えるように z 方向に組み合わせられる。粒と粒界による伝導 (図 2. 20 (i i)) を仮定した全伝導度は、式 (1 2) によって与えられ、そして、式 (1 3) は、粒界による伝導を考慮している。(図 2. 20 (i i) 及び (i i i))

$$\sigma_{(total1)} = (R_b + R_{gb1}) / [D (1 + (X_{GB}/3))] \quad (1 2)$$

$$\sigma_{(total2)} = [2 (R_b + R_{gb1}) + R_{gb2}] / [D (1 + (X_{GB}/2)) R_{gb2} (R_b + R_{gb1})] \quad (1 3)$$

R_b 、 R_{gb1} 、 R_{gb2} は、バルク及び粒界の抵抗である。(図 2. 22 参照) この手法は、N a f e [17] のそれと同様である、 R_{gb3} の寄与は考慮されていない。

表 2. 4 に与えられたデータは、抵抗の温度依存性を評価するのに利用された。このように、各温度、粒界分率での伝導度が計算された。結晶粒界に対する補正は式 (1 0) を使用し粒界分率の各値で適応される必要がある。式 (1 2) (1 3) を使用し計算された全伝導度は、A r r h e n i u s の手法により解析された (図 2. 23 及び表 2. 5)。

最初のモデルでは (式 (1 2))、粒の辺の伝導を無視した。それは、低い活性化エネルギーを与えた。全伝導度は、第 2 のモデル (式 (1 3)) 及び実験データより低かった。粒界体積分率の増加は、伝導度の大きさと活性化エネルギーを増大させた。低温では、活性化エネルギーのみが増加し、伝導度の大きさはほとんど影響されなかった。

以上のように、複素インピーダンス法は、多結晶 UO_2 中の結晶粒内、粒界、電極の定量的なデータを与え、種々の特性を抽出することが可能であることがわかる。各領域の電気伝導度は、異なった活性化エネルギー (結晶粒内について 0.13 eV 、電極について 0.17 eV 、粒界について 0.29 eV) を持っている。単結晶材料において示された電極-試料界面における非オーミック効果は、多結晶材料において見いだされている。物理的微小構造が、バルクのそれとは異なった性質を示す。(というのは、結晶粒の表面の化学量論性は、粒のそれとは同じでない) 薄い結晶粒界層により囲まれたバルク材料の立方体結晶粒によりモデル化できることが分かった。C o l l i e r らによって得られた 270 K における 3 つの領域の近似的大きさは、電極について 1、結晶粒について 8、有効粒界厚さについて $0.4 \mu\text{m}$ ($\epsilon = 24$) であった。また、低温で、粒界領域は、粒内よりも伝導度が低い。電氣的微小構造は、粒内とそれ以外の両方の伝導により決定されるが、室温以上では、粒界領域は粒内より伝導性が高いことが分かった。したがって、高温での多結晶 UO_2 の電気伝導度は、結晶粒界の伝導によってのみ決定されることになる。

K u b o ら [19] は、複素インピーダンス法により Gd_2O_3 を添加した UO_2 の粒内及び粒界の電氣的性質を測定し、図 2. 24 及び 2. 25 のような複素インピーダンスの測定結果を得ている。 Gd_2O_3 濃度は $0.5 - 10 \text{ wt}\%$ (表 2. 6) で、測定温度は $295 - 1273 \text{ K}$ 、測定周波数は $5 - 4 \times 10^7 \text{ Hz}$ である。図 2. 26 に示すように (U, Gd) O_2 の粒内の電気伝導度は Gd_2O_3 濃度と共に直線的に増加し、これは、正孔の濃度が Gd_2O_3 濃度と共に増加することを意味している。(U, Gd) O_2 の粒界

の容量は、 UO_2 のその約3倍大きい。図2. 27に示すように(U, Gd) O_2 の粒界電気伝導度は、 UO_2 よりも大きい、 Gd_2O_3 濃度が増えると共に急速に増加する。粒界を横切る正孔の移動のエネルギーが、粒内におけるそれよりも大きく、 Gd_2O_3 濃度と共に増加すると考えられている。これらの結果から、Kuboらは、図2. 28のように(U, Gd) O_2 の粒界へのGdイオンの析出が粒界を横切る正孔の移動のポテンシャル障壁を形成していると考えた。ポテンシャル障壁の厚みは、図2. 29の粒界の容量の測定値から図2. 30に示すように数nmであると評価された。図2. 31の正孔の移動の活性化エネルギーから導かれたエネルギー障壁の大きさは、 Gd_2O_3 濃度に伴い増加した。

このように、インピーダンス法を用いれば燃料の微細構造を粒径あるいは気孔のような構造だけでなく粒界相の存在も明らかにすることが可能であると思われる。

3. 酸化物セラミックスの熱的性質及び機械的性質と構造

セラミックスの物性は、その材質のみならず、微細構造にも著しく影響を受ける。セラミックスの微細構造とは、材料の組織すなわち結晶相の種類、非晶質相、気孔、クラックなどの存在状態、それらの大きさ、形状、存在量、分布などと、結晶構造、結晶欠陥をも含めたものである。セラミックスの微細構造の模式図を図3. 1に示す。微細構造は、X線回折法、光学顕微鏡及び電子顕微鏡による観察により評価され、気孔などの構造因子は表3. 1に示したような分析法がある。

セラミックスのこのような微細構造に影響される物性としては、強度、ヤング率などの機械的性質、熱伝導率などの熱的性質、導電率などの電気的性質、光、音などの吸収、透過、散乱、そして吸着、反応、界面化学的性質などが挙げられる。これらの物性のうち機械的性質、熱的性質、電気的性質を対象とし、微細構造とのかかわりについて以下で述べる。

3. 1 熱伝導率と構造

UO₂の熱伝導度は、照射中の燃料ピンの性能を理解するとき重要な定数となる。結果として、この問題の多くの論文が推奨熱伝導度とともに発表されている[20-23]。熱は、主として、UO₂中をフォノンとスモールポラロンにより伝わる。これらの2つの機構は、低温及び高温で、両方とも重要である。熱伝導度の大きさは、熱のキャリアの動き安さで決まるが、その場合、抵抗となるものに不純物、格子欠陥、結晶粒界あるいは気孔などがある。

UO₂の熱伝導度は焼結体について多くのデータが報告されている。その測定方法は、非定常熱流測定や中心加熱法などである。熱伝導度は、温度によって大きい影響を受け、常温以上で温度上昇とともに急激に低下する。その他に、気孔率、O/U、結晶粒径、燃焼度などにより影響されることが知られている。

300K以下では30Kあたりに最低値(0.01W/cm/°C)が見られるが、これは常磁性、反強磁性の変態点に相当する。また、300K近傍には最高値があり、30-300Kのあいだの急増はこの間における熱容量の急増によるものと思われる。300K以上、すなわち核燃料として大切な常温から高温にいたる温度範囲における測定値は非常に多く、かなり良い一致を示している。熱伝導度は、1300-1600°Cまでは温度上昇に従って減少し、このあたりで最低値を示す。1500°C前後で最低値に下がったのち、それ以上の温度では増加し、2400°Cでは最低値の30%増加が見られる。

Hardingら[20]は、温度773Kから融点までの完全に密なUO₂の熱伝導度に関する理論的見地の再検討を行い、そして、十分な物理的基礎をもった推奨を提示している。図3. 2に、Hardingらによって得られた熱伝導度曲線を示す。完全に密なUO₂の熱伝導度を温度の関数として示してある。Brandtら[21]による曲線は実験的に得られたものである。1300K以下では、2つの曲線の間大きな差はない。結論として、Hardingらは、773-3120Kの温度で完全に密なUO₂の熱伝導の式として次式を提案している。

$$k \text{ (Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)} = (0.0375 + 2.165 \times 10^{-4}T)^{-1} + 4.715 \times 10^9 T^{-2} \exp[-1.41/kT] \quad (1)$$

この推奨式の不確かさは、1800Kまでで約7%で、3120Kで15%に増加する。酸化物燃料の気孔は、必然的にその熱伝導度を減少させる。したがって、燃料製造過程で内部気孔あるいはボイドを除去することが望ましい。しかし、適度な量の気孔は、照射時に蓄積されるFPの貯蔵のためには有効であり、燃料のスエリングを減少させる。燃料の気孔率は、原子炉燃料の設計変数であり、熱伝導度へ影響することが知られている。(図3.3)

熱伝導度への気孔率の効果の理論的解析において最も重要な変数は、体積気孔率であり、次式で定義される。

$$P = \text{気孔の体積} / (\text{気孔の体積} + \text{固体の体積}) \quad (2)$$

加えて、気孔の幾何学的形状及び物理的性質もまた重要である。気孔の幾何学的形状は、熱流の方向に関するその大きさ、形、配向性により定義される。重要である物理的性質は、固体の輻射率及び気孔の中にトラップされているガスの熱伝導度である。

はじめて、ポーラスな物体の熱伝導度を理論的に取り扱ったのは、Eucken [24] である。最初はMaxwellにより導かれた非均質媒体の電気伝導度についての方程式を同じ媒質における熱伝導度の密接に関連する問題に適用した。Loeb [25] は、同じ問題を解析した。Biancheria [26] は、Euckenの式が基礎とした電氣的類似性について再検討し、気孔形状の効果を理論的に説明づけた。KampfとKarsten [27] は、気孔率の効果をLoebと同様な方法で解析した。

原子炉燃料材料についての最も重要な特別な場合は、等方的な気孔である。その場合、もし気孔の伝導度が固体の伝導度にくらべて小さい場合は ($k_p/k_s \ll 1$)、次の式が導かれる。

$$k = k_s (1 - P^{2/3}) \quad (3)$$

この結果は、KampfとKarsten [27] により得られた。

等方的気孔を取り扱うとき、FrancisとKingery [28] は間違っ気孔の断面積率を体積分率とした。気孔の伝導度がゼロの限界において、次式を導いた。

$$k = k_s (1 - P) \quad (4)$$

式(4)はLoeb式として知られている。しかし、気孔率のUO₂の熱伝導度への効果を過小評価することが分かった。この欠点は、調整定数を導入することにより次のように修正された。

$$k = k_s (1 - \alpha P) \quad (5)$$

式(5)は、修正Loeb式と呼ばれる。2-3の値をもつ定数 α の値は、UO₂の熱伝導度の測定値にこの式を当て嵌めることにより決定された。KampfとKarstenは、式(3)が、1.7-2.5の範囲の α で式(5)の形の関数で近似されることを示した。

有効気孔伝導度は、気孔を横切る伝導と輻射熱流束を考慮することにより得られる。

$$q = k_g (dT/l_p) + \epsilon \sigma [(T+dT)^4 - T^4] = k_p (dT/l_p) \quad (6)$$

ここで、

dT : 気孔を横切る温度降下

T : 気孔の壁の平均温度

k_g : 気孔の中のガスの熱伝導度

ε : 材料の輻射率

σ : Stefan-Boltzmann定数

l_v : 有効気孔熱伝導度を求めるために設定したユニットセルの1辺の長さ

小さな気孔については、 $dT/T \ll 1$ であり、輻射の項は $4\varepsilon\sigma T^3 dT$ に対して直線化される。気孔伝導度はこのように、

$$k_p = k_g + 4\varepsilon\sigma l_v T^3 \quad (7)$$

となる。

曲率をもつ気孔について、最後の項は、1の桁の形状因子がかけられる。図3、4は、種々の条件での k_s/k_p を示す。気孔の有効熱伝導度にたいする輻射の寄与は、高温で大きな気孔についてはかなりの大きさになる。特に、ヘリウムが詰まっている場合はそうである。

気孔の効果のBiancheria [26]の解析は、次の公式を与える。:

$$k/k_s = (1-P) / (1 + (\alpha-1)P) \quad (8)$$

もし、 $(\alpha-1)P \ll 1$ ならば、式(8)は修正Loeb式になる。しかし、後の式の定数 α は純粋に経験的性質に反して、式(8)において α は、固体中にランダムに分布した特別な形状の同じ大きさの気孔について評価できる。球について、 $\alpha=1.5$ 及び式(8)は、Eucken [24]により導出された気孔率の補正因子を導く。回転楕円体のような軸対象な形状について、形状因子 α は、気孔の軸の長さの比に依存し1.5よりも大きくなる。形状因子は、軸比が10の回転楕円体についてほぼ3の大きさになる。Marino [29]は、熱伝導度比 k_p/k_s を説明することにより気孔率解析のMaxwell-Euckenの式を拡張し:

$$k/k_s = (1-P) / (1 + \beta P) \quad (9)$$

式(9)の2つの材料の熱伝導度を取り扱う方程式から気孔の熱伝導度の関数としての β についての表現を導いた。

$$\beta = (1-P) \left((2/3)Q - 1 \right) - (2/3)rQ \\ / \left[(1-P) + (2/3)rPQ \right] \quad (10)$$

ここで、 r は気孔の熱伝導度と母材料の熱伝導の比、 Q は r と気孔の形状の関数である。

Schulz [30]は、2つの相の材料の熱伝導度についての一般的関係の信頼性を高い気孔率をもつ材料について研究した。つぎの式を提案した。

閉気孔:

$$k = k_s (1-P)^x \\ x = (1 - \cos^2 \alpha) / (1-F) + (\cos^2 \alpha / 2F) \quad (11)$$

開気孔:

$$(k_s - k) (1-P) \left[2(1 - \cos^2 \alpha) / (k_s + k) + (\cos^2 \alpha / k) \right] \\ = P (2 - \cos^2 \alpha) \quad (12)$$

k_s , k は、固体材料及びポーラス材料についての熱伝導度である。 F 及び $\cos^2 \alpha$ は、

気孔についての形状及び配向因子である。これらの式を、UN、Al₂O₃の熱伝導度の実験データにたいして適応した。

Shimizuら [31] は、高い気孔率 ($0.044 < P < 0.470$) をもつ、UO₂の熱拡散率の測定を行い、Schulzの式を用いた気孔形状を考慮した熱伝導率の気孔率依存性の評価を行った (図3.4, 3.5)。その結果、熱伝導率の実験データは、 $k/k_s = (1-P)^{2.4}$ の式で良く記述できると報告している。得られた $x=2.4$ は、気孔の形状を回転楕円体近似し、その(軸長/2) : (最大回転半径)の比が0.2の場合で、その気孔が等方的に存在する場合のSchulzの式に相当し、SEMによる気孔形状と配向の観察結果と比較して妥当なものであるとしている。

3.2 機械的性質と構造

気孔が存在すると、セラミックスの弾性定数は低下する。これまでに、ヤング率の気孔率依存性を示す関係式が数多く報告されている。以下にその例を示す。

$$E = E_0 (1 - a_1 P - a_2 P^2)$$

$$E = E_0 \exp(-bP)$$

$$E = E_0 (1 - P) / (1 + a_1 P) = E_0 (1 - a_2 P / (a_1 - 1) / P)$$

ここで、 E_0 は気孔を含まないセラミックスのヤング率である。上の3つの式は、気孔率が小さい場合には、

$$E = E_0 (1 - bP)$$

となり、表3.2に**b**の値を示す。**b**は、2-4の値をとる。UO₂については**b**及び E_0 の値が報告されている。また、ポアソン比についても、

$$\nu = \nu_0 (1 - cP)$$

のような式が報告されており、UO₂については

$$\nu = 0.319 - 0.34P$$

のような式が報告されている。

破壊強度は、基本的には原子間結合力に等しく、破壊により生成する自由表面積と表面自由エネルギーの積に比例する。材料の理想的な破壊強度は、表面自由エネルギーあるいはその1/2乗に比例することがPolanyi [32]、Orwan [33]により導かれた。しかし、実際のセラミックスについては、構造に敏感であり、理論的な強度とはかなり差が生じるであろう。この差を埋める理論として最弱リンク説、あるいは、Griffith flaw理論 [34]がある。Griffithによれば、セラミックス内部のGriffith flawと呼ばれる微細な傷に応力が集中し、破壊の原因になる。そして、強度 σ は、弾性率E、表面張力 γ 、flaw深さc、比例係数Kを用いて、

$$\sigma = K (E \gamma / c)^{1/2}$$

と表現できる (Kは、0.8-1.2の範囲の定数である)。破壊強度と表面自由エネルギーは関係があり、材料が置かれた環境により強度が異なることになる。

また、セラミックスの強度は、微細構造に敏感であり、気孔率、気孔形状、気孔分布状態などに影響される。このため、強度の気孔率依存性について、多くの実験式が提唱

されている。

強度が単純に粒子の占める体積 $(1 - P)$ に比例するとすると

$$\sigma = \sigma_0 (1 - P)$$

が得られ、ここで、 σ_0 は気孔率が0の時の強度である。

また、上の式の体積を補正した式として、

$$\sigma = \sigma_0 (1 - aP)$$

があり、べき乗化した式として、

$$\sigma = \sigma_0 (1 - P)^n$$

$$\sigma = \sigma_0 (1 - P^n)$$

などがある。

Schiller [35] は、次のような式を提案している。

$$\sigma = a - b \log P$$

Ryshkewitch [36] は、

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP)$$

のような式を提案している。

アルミナセラミックスの曲げ強度にたいする気孔率の影響の例を図3. 6に示す。表3. 3に各種セラミックス材料のbの値を示す。

Knudsen [37] は気孔率の増加に伴う粒子間の接触面積の減少が破壊強度の低下の主な原因と考え、Ryshkewitchの式に粒径Dを考慮した次式を提案している。

$$\sigma = aD^{-n} \exp(-bP)$$

マグネシアの破壊強度の粒径依存性を図3. 7に示す。

4. 実験

4. 1 試料

UO₂焼結体及び単結晶を試料として用いた。各焼結体は、それぞれ気孔率4.8、10.2、14.9、21.3%を持つものを作成した。試料の微細構造を図4.1に示す。いずれの試料も約10 μ mの結晶粒からなる。いずれの試料においても、気孔はほぼ試料全体にほぼ均一に分布しているものの、気孔率4.8%の試料は5–10 μ mの大きさの不規則な形状の気孔が、気孔率10.2–21.3%の試料は不規則な形状の気孔に加えて直径約20 μ mの球状気孔が存在する。

4. 2 インピーダンス測定

本研究ではインピーダンスの測定法として単一正弦波を掃引して測定するデジタルフーリエ積分法を採用し、ソーラトロン社のインピーダンス/ゲインフェーズアナライザーSolartron 1260を用い測定を行った。

作成した測定装置の概略図を図4.2に示す。このインピーダンスアナライザーにより試料に正弦波が段階的に印加されその電位、電流のフーリエ積分によるデジタル処理はNEC9821Xeパソコンで行った。本装置を使用することで10 μ Hz–32MHzの広い周波数域でのインピーダンスの測定解析が可能となる。回路のリード線には白金線を用い、系外からのノイズの侵入を防止するため絶縁管でシールドした。

系の反応管及び試料ホルダーは透明石英ガラス製でロータリーポンプ、ターボポンプを用いて10⁻⁶Paまでの排気能力を持つ。試料は試料ホルダーの先端に置かれている。

インピーダンス測定用試料は、直径20mm×厚さ10mmに切り出したものに、アルゴンスパッタ蒸着により金を両面に蒸着し電極となる多孔質白金メッシュを白金ペーストにより焼き付けた。更に、これを測定回路のリード線の先端にスポット溶接し回路を完成させた。

気孔率10.2、14.9、21.3%の試料について真空度10⁻⁵Paで室温でインピーダンスの測定を行った。測定条件は印加交流電圧0.5V、周波数域は1Hz–10MHzで、高い方向から低い方向に対数的にスイープさせた。スイープ測定点数は10–20point/decade、積分時間は1–5s、ディレイ時間は0.1–2sとした。

得られた結果はScribner Associates, Inc. 製のImpedance/Gain Phase and Analysis softwareで解析した。

4. 3 熱拡散率測定

UO₂焼結体の熱拡散率の測定は、レーザーフラッシュ法により行った。UO₂焼結体試料は、直径10mm×厚さ1mmに切り出したものを用い、試料の気孔率は4.8、10.2、14.9、21.3%であった。図4.3に示したような理学電機(株)製の熱拡散率測定装置を用いた。測定は、室温、200、400、600℃で真空中で

行った。

4. 4 音速及び硬度測定

超音波パルスエコー法を用いてUO₂焼結体中の音速測定を実施した。装置図を図4.4に示す。超音波の送受信には、5MHzのトランスジューサーを用い、その計測制御には日本マッテック社Echometer 1062を使用した。また、試料と透明石英遅延材との接着にはソニコートSHN13を用いた。横波音速測定は、室温のみ、縦波音速測定は室温から700Kまでヘリウム気流中で実施した。音速測定精度は、±20 m/sである。得られた音速より、弾性定数の評価を行った。

微少硬度測定は、松沢精機製のビッカース硬度試験器MHT-1により実施した。測定は、荷重1 kg f 30 sでそれぞれ10回実施し、最高値と最小値を除き平均値を求め、それぞれの荷重での硬度を評価した。荷重1 kgの場合は、圧痕の大きさは用いた試料の結晶粒約10個分の大きさに相当し、従って、得られた硬度は粒界及び気孔の影響を受けたものになっていると考えられる。得られた硬度並びに弾性定数から降伏応力を評価した。

5. 結果と考察

5. 1 電気的性質

UO₂焼結体の複素インピーダンスプロットの気孔率依存性を図5. 1に示す。インピーダンスプロットの形状は試料の気孔率によって著しく変化することが分かる。得られたインピーダンスプロットの形状は完全な半円ではなく、すこし押しつぶされたような円弧である。インピーダンスプロットの形状から試料の等価回路としては、粒内、粒界、電極のそれぞれの抵抗と容量の並列回路からなる直列回路からなると考えられる。

この等価回路に基づき、粒内、粒界、電極の抵抗を求め、それぞれの部分の電気伝導率を評価した。電気伝導率の気孔率依存性を図5. 2に示す。試料の粒内及び粒界の伝導率は気孔率と共に減少していくことが分かる。試料の微細構造観察から、気孔率の大きさにより結晶粒の大きさ及び粒界構造に大きな変化はない。気孔率の増加に伴う伝導率の減少が、ポアフォーマーの添加によって残留する微量の不純物の影響であるのか、気孔そのものが影響する微細構造に起因するのかは明らかにすることができなかった。

また、粒内、粒界、電極の容量を求め、それぞれの部分の誘電率を評価した。誘電率の気孔率依存性を図5. 3に示す。試料の粒内の誘電率は気孔率と共に減少していくことが分かる、一方、粒界の誘電率は気孔率と共に増加していく。先にも述べたように気孔率の大きさと粒内誘電率の関係は簡単なモデルで計算できる。図に示すように計算値と実測値は良く一致しており、誘電率から見ると今回用いたUO₂焼結体試料はほぼ大きさの揃った気孔が均一に分散していると考えて良いことがわかる。粒内の誘電率の気孔率依存性は、試料の微細構造により説明できることが分かった。

このように室温で数秒の測定でUO₂焼結体のインピーダンスを測定でき、その結果から評価された粒内誘電率から気孔率を評価できる可能性が見いだされた。インピーダンス法をUO₂燃料の製造過程で用いれば非接触での内部クラックなどの検出に応用できると考えられる。また、照射後の燃料の構造評価にも十分適応可能であると思われる。

5. 2 熱的性質

レーザーフラッシュ法により測定したUO₂焼結体の熱伝導率の気孔率依存性を図5. 4に、また、各温度での熱伝導率と気孔率の関係を最小自乗により直線で整理して求めた式を同頁に示す。yが熱伝導率、xが気孔率、Rが相関係数である。いずれの温度においても、熱伝導率と気孔率の関係は修正Loebの式に従っていることが分かる。すなわち、熱伝導率から見て今回用いたUO₂焼結体の微細構造には大きな異方性はなく気孔もほぼ均一に分散していると考えられる。この結果はインピーダンス測定の結果と良く一致している。

UO₂焼結体の熱伝導率の温度依存性を図5. 5に示す。いずれの試料においても、熱伝導率の逆数と温度には直線関係があることが分かり、特に異常は認められない。また、図5. 6に示すように、今回の測定結果から気孔率0%のUO₂の熱伝導率の温度依存性を求めた結果、文献値と極めて良く一致していた。

5. 3 機械的性質

UO₂焼結体の縦波及び横波音速の気孔率依存性を図5. 7及び5. 8に示す。縦波及び横波とも気孔率の増加に伴い音速が減少していくことが分かる。気孔率Pと音速Vの関係は、縦波及び横波について、次式で表せる。

$$V_{l*} = V_l (1 - bP) \quad V_{s*} = V_s (1 - cP)$$

ここで、 V_{l*} 及び V_{s*} は気孔率Pの試料の縦波及び横波音速、 V_l 及び V_s は密度100%即ち気孔率0のUO₂の縦波及び横波音速を表している。

次に従いUO₂の縦波音速 V_{l*} 及び横波音速 V_{s*} から剛性率G、ヤング率E及びポアソン比 ν を評価した。

$$G = \rho V_s^2$$

$$E = G \left[\frac{3V_l^2 - 4V_s^2}{V_l^2 - V_s^2} \right]$$

$$\nu = (E/2G) - 1 = \frac{V_l^2 - 2V_s^2}{2(V_l^2 - V_s^2)}$$

ここで、 ρ はUO₂の密度である。図5. 9、5. 10、5. 11にUO₂のヤング率E、剛性率G及びポアソン比 ν の気孔率依存性を示す。UO₂の剛性率G、ヤング率E、ポアソン比 ν とも気孔率とともに減少していくことが分かる。いずれの性質も文献値と良く一致していた。

セラミックス材料の塑性変形応力は、硬度試験より推定できる。ビッカース硬度HVは、次式で定義される。

$$HV = 2(PH/d^2) \sin \phi$$

ここでPHは荷重、dは圧痕の対角線長さ、 2ϕ は圧子の頂角(136度)である。

荷重1kgで得られたUO₂焼結体のビッカース硬度の気孔率依存性を図5. 12に示す。硬度は気孔率の増加に伴い減少している。

イオン結合性のセラミックス材料の硬度と降伏応力Yの関係は、

$$PH/Y = HV/Y \sin \phi$$

$$= 1 + 1.2 \times \ln \left[\frac{(E/Y) \pi^{1/2} \cot \phi}{8(1-\nu^2)} \right]$$

のような式が提案されている。この式を用いて、測定された硬度、音速測定結果から評価したE及び ν を使用し、(U, Ce)O₂の降伏応力を求めた。得られた降伏応力の気孔率依存性を図5. 13に示す。UO₂の降伏応力は、気孔率の増加に伴い大きく減少することが分かった。室温付近では、セラミックス材料は塑性変形しないので、気孔を多く含むUO₂は低い応力で破壊することになると考えられる。更に、ヤング率と降伏応力から破断時のひずみを推測すると図5. 14のようになり、0.8-1.2%となり、他のセラミックスと大きな差がないことが分かった。また、図5. 15に示すようにヤング率と硬度の間には相関が見られることも分かった。

6. 結論

高速炉燃料の微細構造を複素インピーダンスを測定することにより明らかにすることを最終目標として、種々の気孔率を持つUO₂の電気伝導率が測定を行い、熱的性質並びに機械的性質との相関関係を調べた。

得られた結果は、以下の通りである。

- 1) 種々の気孔率を持つUO₂焼結体について電氣的性質を室温で真空中で測定、評価した。UO₂焼結体の電気伝導率及び誘電率は焼結体の気孔率により変化することが分かった。誘電率からUO₂焼結体の微細構造、特に、気孔率及び気孔分布に関する情報が得られることが分かった。
- 2) UO₂焼結体の熱伝導率の測定を室温から600℃で真空中でレーザーフラッシュ法により測定した。UO₂の熱伝導率は気孔率の増加に伴いいずれの温度でも減少することが分かった。UO₂焼結体の弾性定数、硬度、降伏応力などを音速測定及び硬度測定により評価した。
- 3) UO₂の弾性定数、硬度、降伏応力は、気孔率が増加するにつれて減少していくことが分かった。

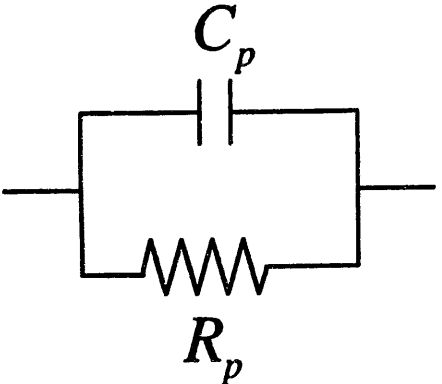
UO₂焼結体について得られた電氣的性質は、熱的性質及び機械的性質と相関関係があることが分かった。製造後及び照射後の高速炉燃料において、微細構造に敏感な熱的性質及び機械的性質について、複素インピーダンス法による予測の可能性を見い出すことができた。

7. 参考文献

- [1] 日本化学会編, 実験化学講座9, 電気磁気 (1991)
- [2] 逢坂 他, 電気化学法, 講談社サイエンティフィク (1990)
- [3] 桑原 誠, セラミックス, 24(1989)566.
- [4] M. Kleitz et al., Science and Technology of Zirconia, Am. Ceram. Soc., (1981)310.
- [5] M. Kuwabara, J. Mater. Sci. Lett., 5(1986)7.
- [6] J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, 30(1969)2657.
- [7] R.N. Hampton et al., J. Nucl. Mater., 139(1986)185.
- [8] R.N. Hampton et al., J. Nucl. Mater., 154(1988)245.
- [9] I.T. Collier et al., J. Nucl. Mater., 168(1989)268.
- [10] D.J. Huntley, Can. J. Phys., 44(1966)2952.
- [11] J.C. Maxwell, A treatise on electricity and magnetism, 3rd.ed., vol1, (1891)440.
- [12] J. Tateno, J. Chem. Phys. 81(1984)6130.
- [13] J.D. Axe et al., Phys. Rev., 151(1966)676.
- [14] J. Schoenes, Phys. Rev., 63(1980)301.
- [15] P.G. Bruce et al., J. Electro. Chem. Soc., 130(1983)662.
- [16] R.J. MacDonald, Impedance Spectroscopy, (Wiley Chichester, 1988).
- [17] T. Vankijk et al., Phys. Status Solidi, A63(1981)229.
- [18] H. Nafe, Solid State Ionics, 13(1984)255.
- [19] T. Kubo et al., J. Nuc. Sci. Technol., 30(1993)664
- [20] J. Harding et al., J. Nucl. Mater., 166(1989)223.
- [21] R. Brandt et al., J. Non-Equilib. Thermodyn., 1(1967)3.
- [22] D. Martin, J. Nucl. Mater., 110(1982)73.

- [23] G. Hyland, J. Nucl. Mater., 113(1983)125.
- [24] A. Eucken, Forsch. Geb. Ingenieurw., B3, Forschungsheft No.353(1932)
- [25] A. Loeb, J. Am. Ceram. Soc., 37(1954)96.
- [26] A. Biancheria, Trans. Am. Nucl. Soc., 9(1966)15.
- [27] H. Kampf et al., Nucl. Appl. Technol., 9(1970)288.
- [28] J. Francl et al., J. Am. Ceram. Soc., 37(1954)99.
- [29] G. Marino, J. Nucl. Mater., 38(1971)178.
- [30] B. Schulz, High Temp.-High Press., 3(1981)649.
- [31] S. Shimizu et al., 日本原子力学会1993年春の年会予稿集540(1993)
- [32] M. Polanyi, Z. Physik, 7(1921)323.
- [33] E. Orowan, Rept. Prog. in Phys., 12(1949)185.
- [34] A. Griffith, Phil. Tans. Roy. Soc.(London), A221, (1920)163.
- [35] K. Schiller, Cement and Concrete Res., 1(1971)419.
- [36] E. Ryshkewitch, J. Am. Ceram. Soc., 36(1953)65.
- [37] F. Knudsen, J. Am. Ceram. Soc., 42(1959)376.

表 2. 1 各等価回路に対するDの式と、C、Rの変換式及び(|Y|、θ)、(|Z|、θ)の組からのC、Rの計算式

等価回路	損失係数	変換式	計算式*
	$D = \frac{1}{\omega C_p R_p}$	$C_s = (1 + D^2) C_p$	$C_p = \frac{ Y \sin \theta}{\omega}$

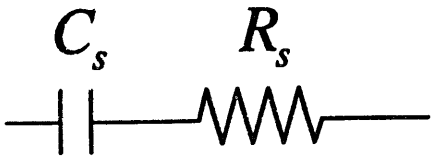
	$D = \omega C_s R_s$	$C_p = \frac{1}{1 + D^2} C_s$	$C_s = \frac{1}{\omega Z \sin \theta}$
		$R_p = \frac{1 + D^2}{D^2} R_s$	$R_s = Z \cos \theta$

表 2. 2 等価回路定数

$C_{gi} = 4.8pF$	$C_{gb} = 1.7nF$	$C_e = 2.0\mu F$
$R_{gi} = 2.1M\Omega$	$R_{gb} = 1.5M\Omega$	$R_e = 5.0M\Omega$

表2. 3 伝導度の活性化エネルギー

Sample	Composition	Structure	ΔH_{gi} (eV)	ΔH_{gb} (eV)
<i>Y - TZP</i>	<i>3.0 m% Y₂O₃</i>	<i>Tetragonal</i>	0.92	1.09
<i>Y - PSZ</i>	<i>4.7 m% Y₂O₃</i>	<i>Cubic + Tetragonal</i>	1.07	1.15
<i>Y - PSZ</i>	<i>6.0 m% Y₂O₃</i>	<i>Cubic + Tetragonal</i>	1.07	1.12

表2. 4 多結晶UO₂の電気伝導度の活性化エネルギー

	$\sigma T = \sigma_0 \exp[-E_A/kT]$		$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_A/kT]$	
	σ_0 (K ⁻¹ m ⁻¹)	E_A (eV)	σ_0 (K ⁻¹ m ⁻¹)	E_A (eV)
Bulk	1.2×10^4	0.14	25	0.13
Grain boundary	1.2×10^5	0.31	197	0.29
Electrode layer	3.7	0.19	5×10^{-3}	0.17

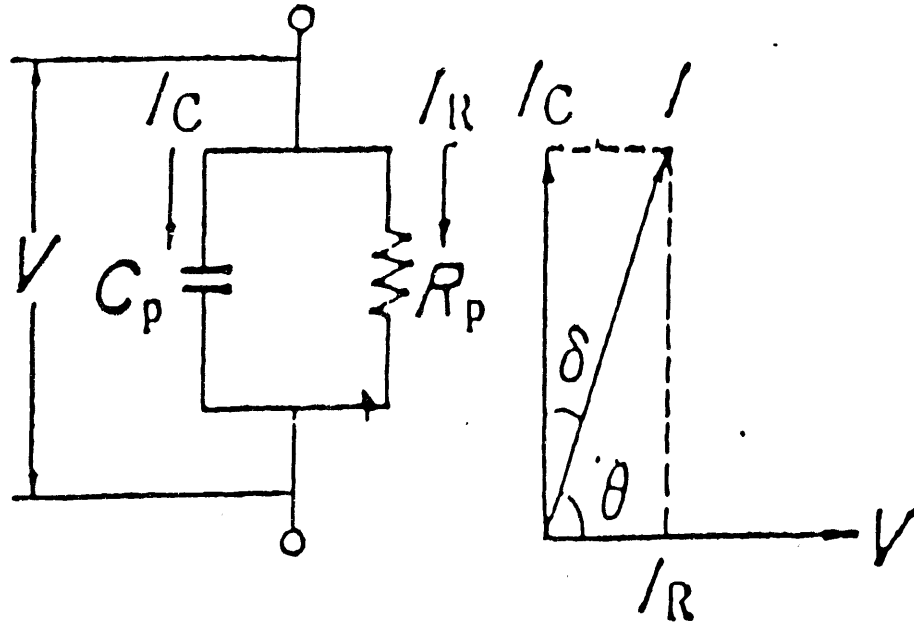
表 2. 5 活性化エネルギーの計算値

X_{GB}	E_A	$\ln \sigma_0$	Correlation coefficient
0.01	0.135	3.51	0.9998
0.02	0.155	4.52	0.997
0.03	0.175	5.85	0.996
0.04	0.192	6.53	0.996
0.05	0.206	7.33	0.996
0.06	0.218	8.01	0.997

表2. 6 (U, Gd) O₂の組成、粒径、密度

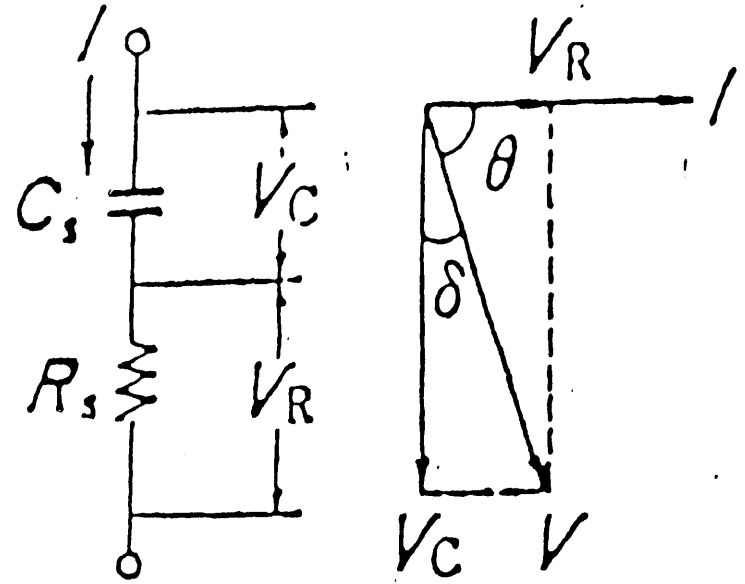
No.	Material	Gadolinia content (wt%)	Grain size (μm)	Density (%TD)	Sintering atmosphere†
1	Standard UO ₂	0	13	97.7	A
2	Large-grained UO ₂	0	63	98.8	B
3-1	Large-grained (U, Gd) O ₂	0.5	37	98.2	C
3-2		1.5	37	97.4	C
3-3		3.0	33	98.0	C
3-4		4.5	28	97.8	C
3-5		10.0	59	97.9	C
4-1	(U, Gd) O ₂ with various grain size	0.5	26	98.5	C
4-2		3.0	16	97.6	C
4-3		4.5	18	92.5	C
4-4		4.5	10	98.6	D
4-5		10.0	39	92.1	C
4-6		10.0	9	98.9	D

† A: 100% H₂B: Sintering in CO/CO₂ → reducing in 100% H₂C: Sintering in CO/CO₂ → reducing in 8% H₂/N₂D: Sintering in 8% H₂/N₂



(a) 並列回路

ベクトル図



(b) 直列回路 ベクトル図

図2. 1 容量と抵抗の並列回路と直列回路における交流電圧と電流の位相関係

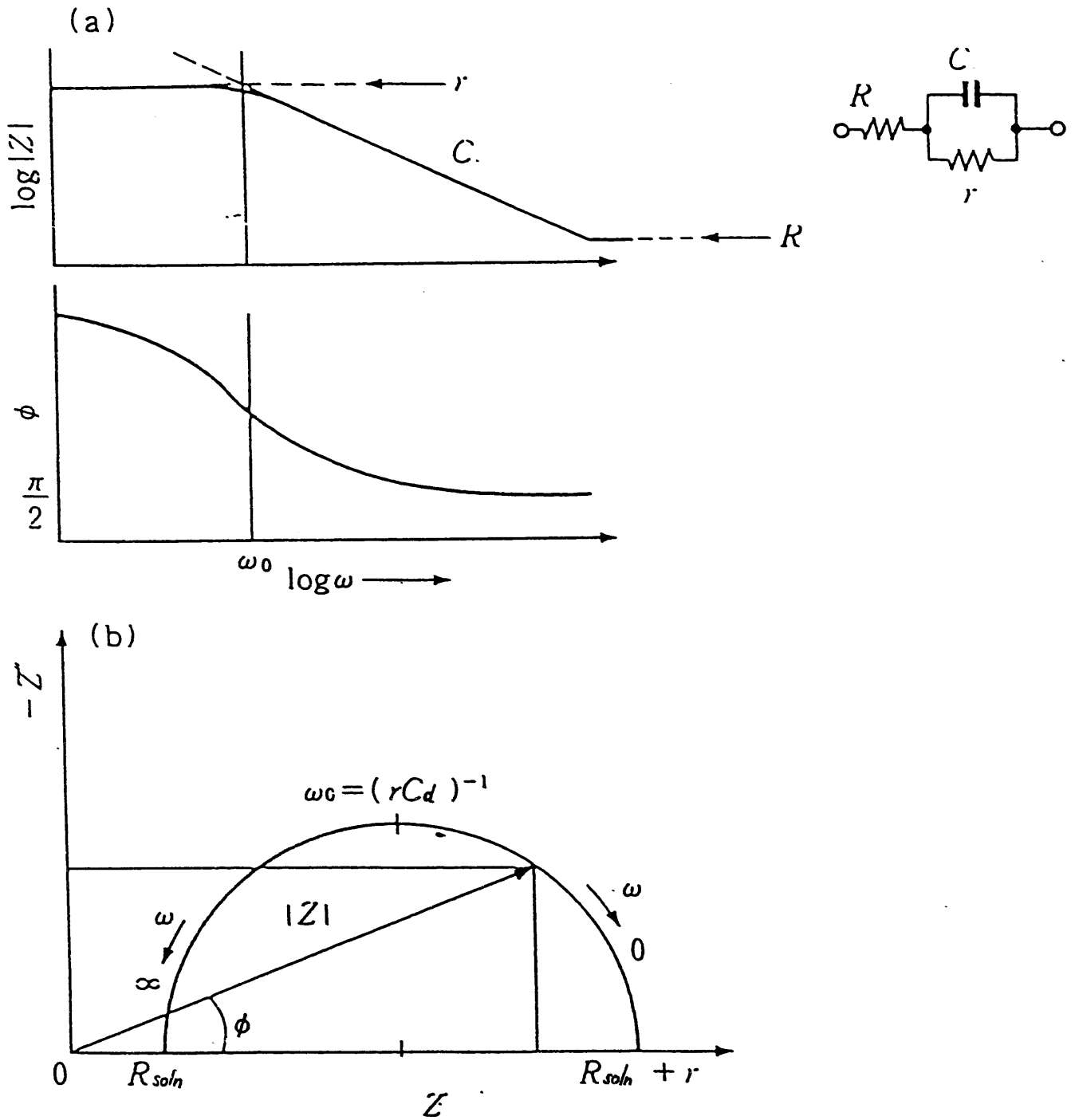
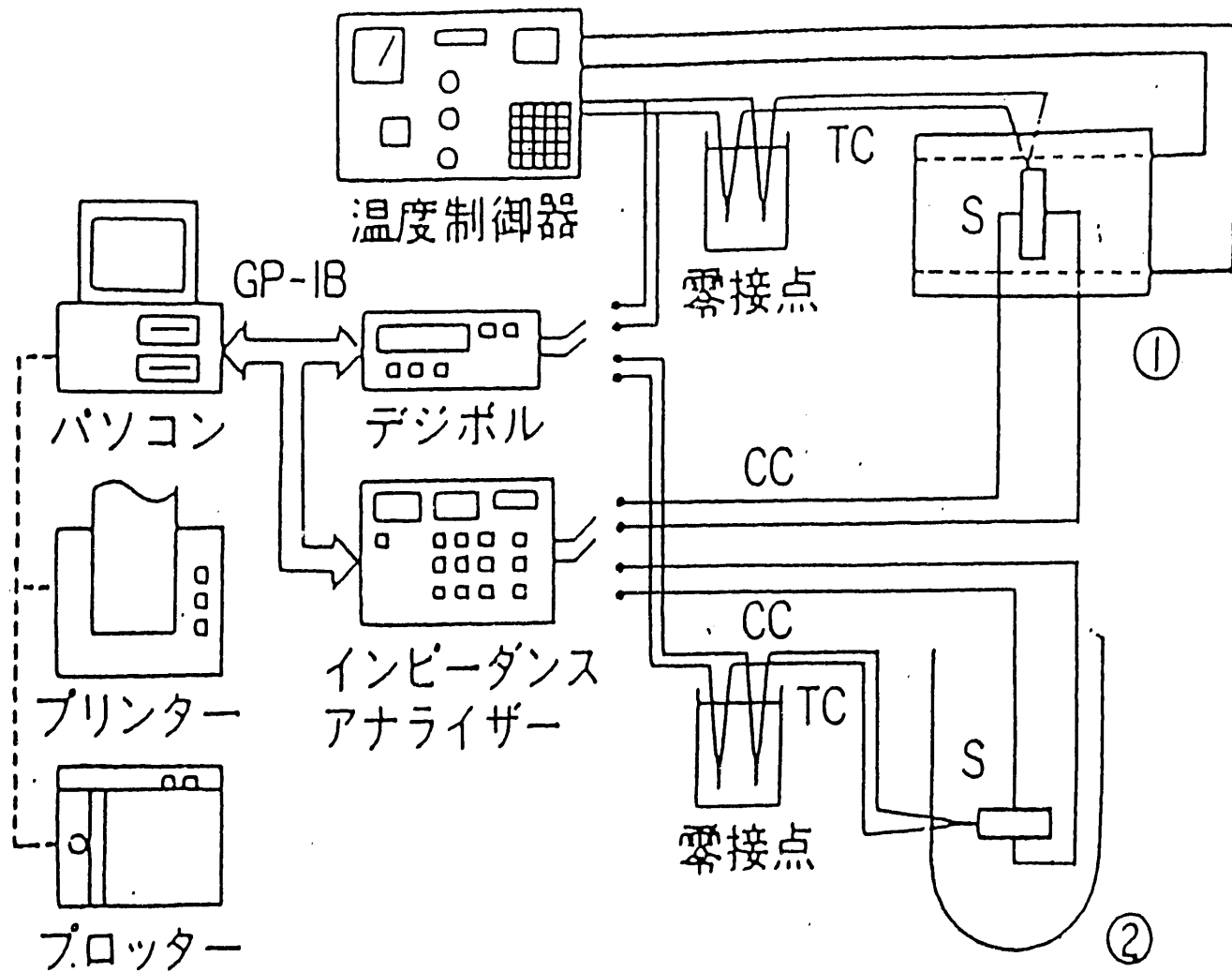


図2. 2 インピーダンスの図示例

- (a) ボード線図、
 - (b) 複素インピーダンスプロット (コールーコールプロット)
- r 、 R : 抵抗、 C : 容量



① 赤外線加熱炉, ② 低温測定用クライオスタット
 CC : 同軸ケーブル. TC : 熱電対. S : 試料

図2. 3 誘電特性の測定システム

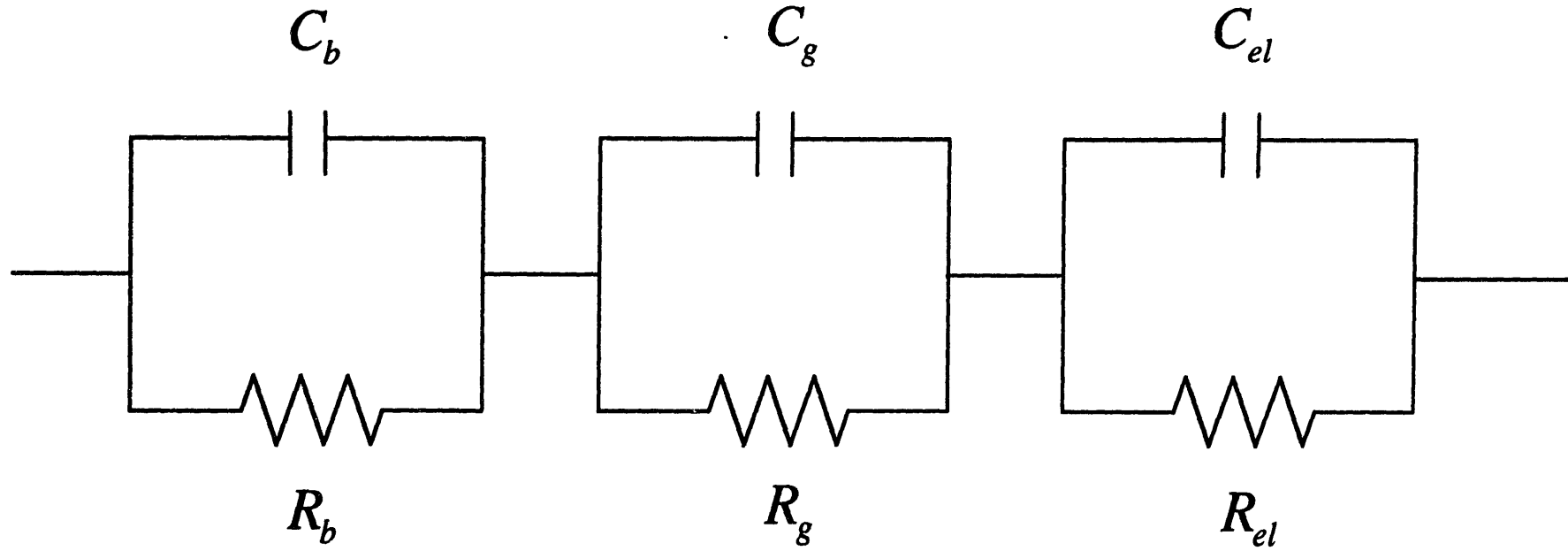


図2. 4 測定系における多結晶セラミックスの基本的な電氣的等価回路

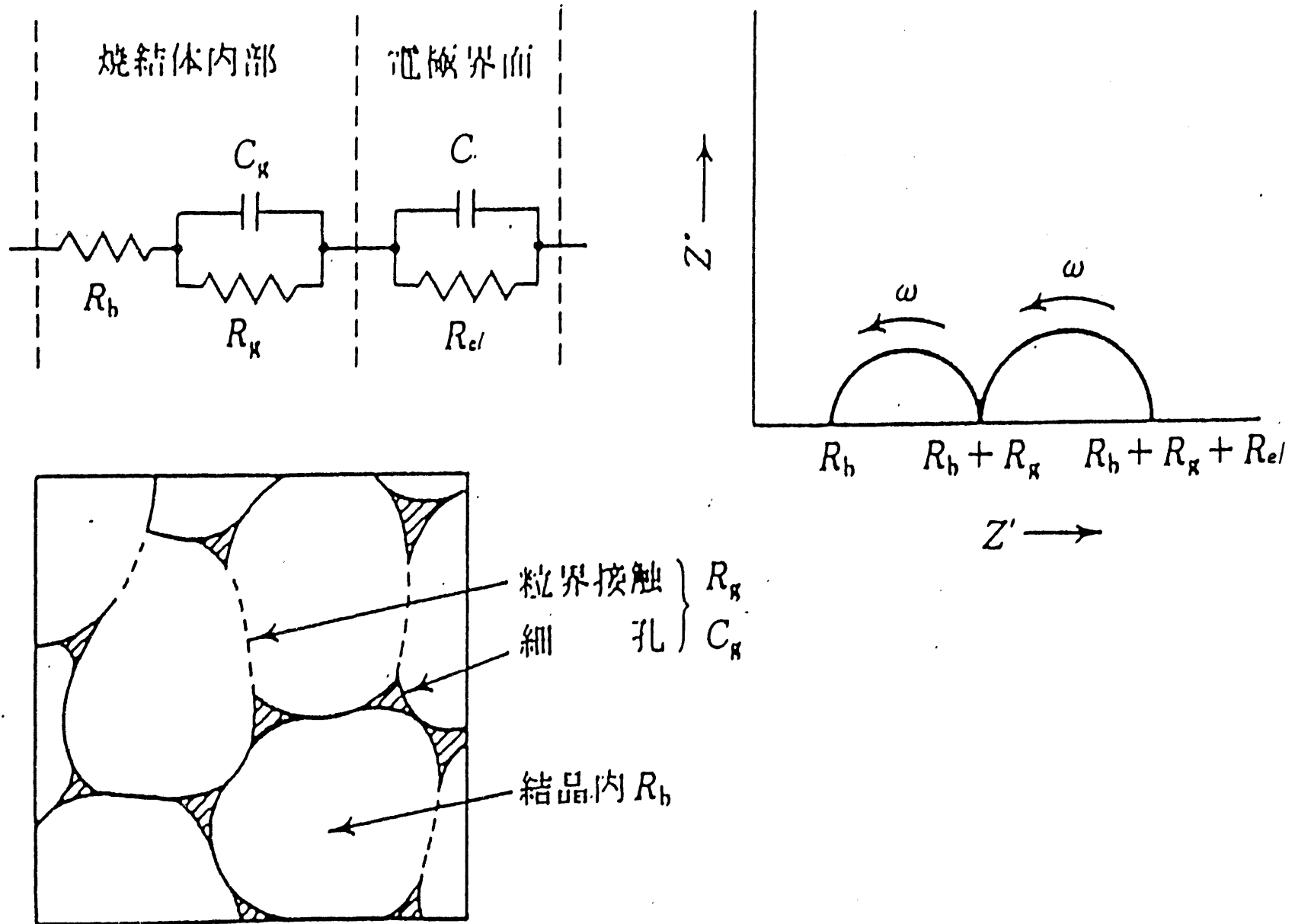


図 2. 5 多結晶セラミックスの電気的等価回路と複素インピーダンスプロット

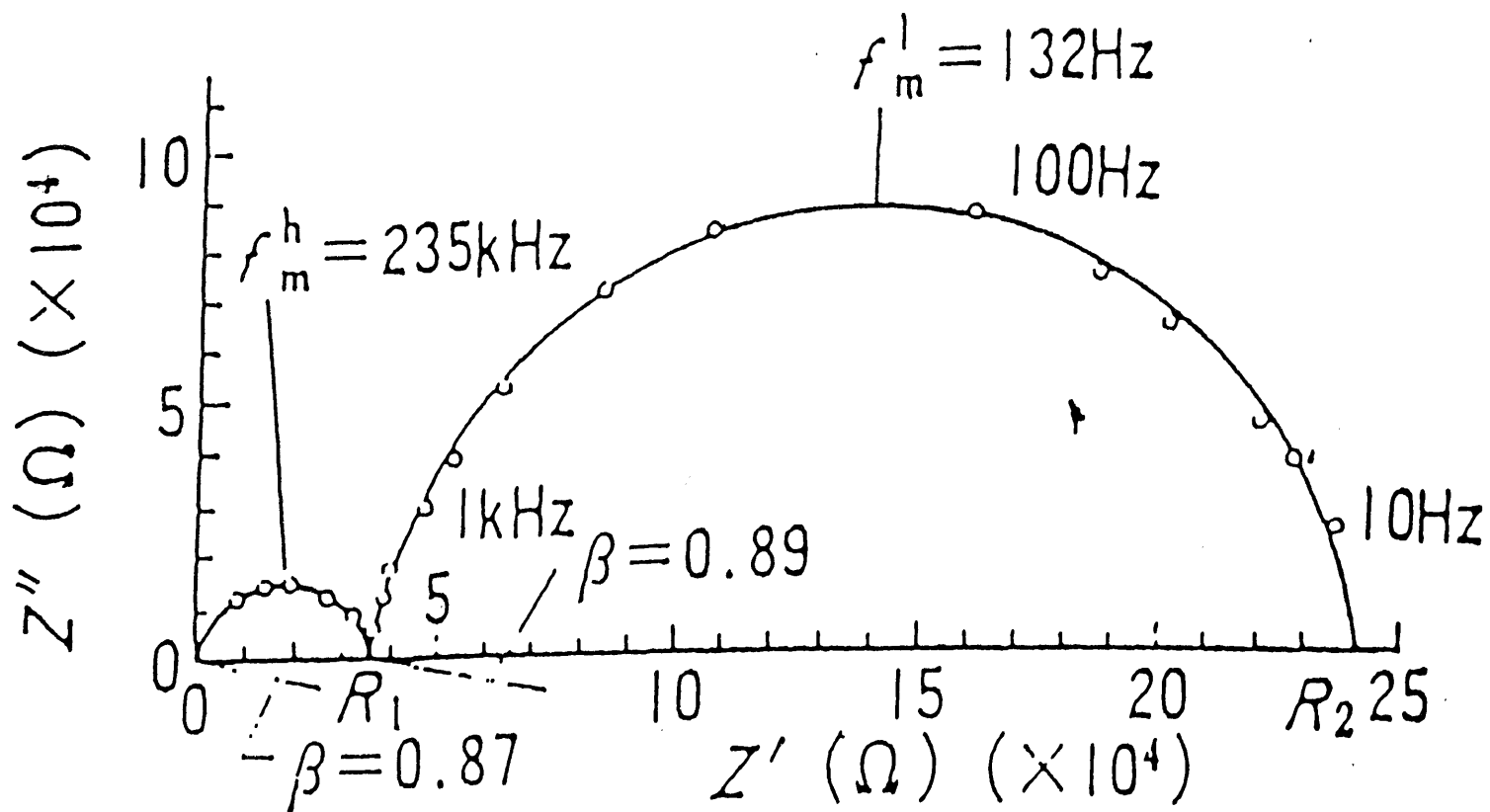


図2. 6 部分安定化ジルコニア(YSZ)の300℃での複素インピーダンスプロット

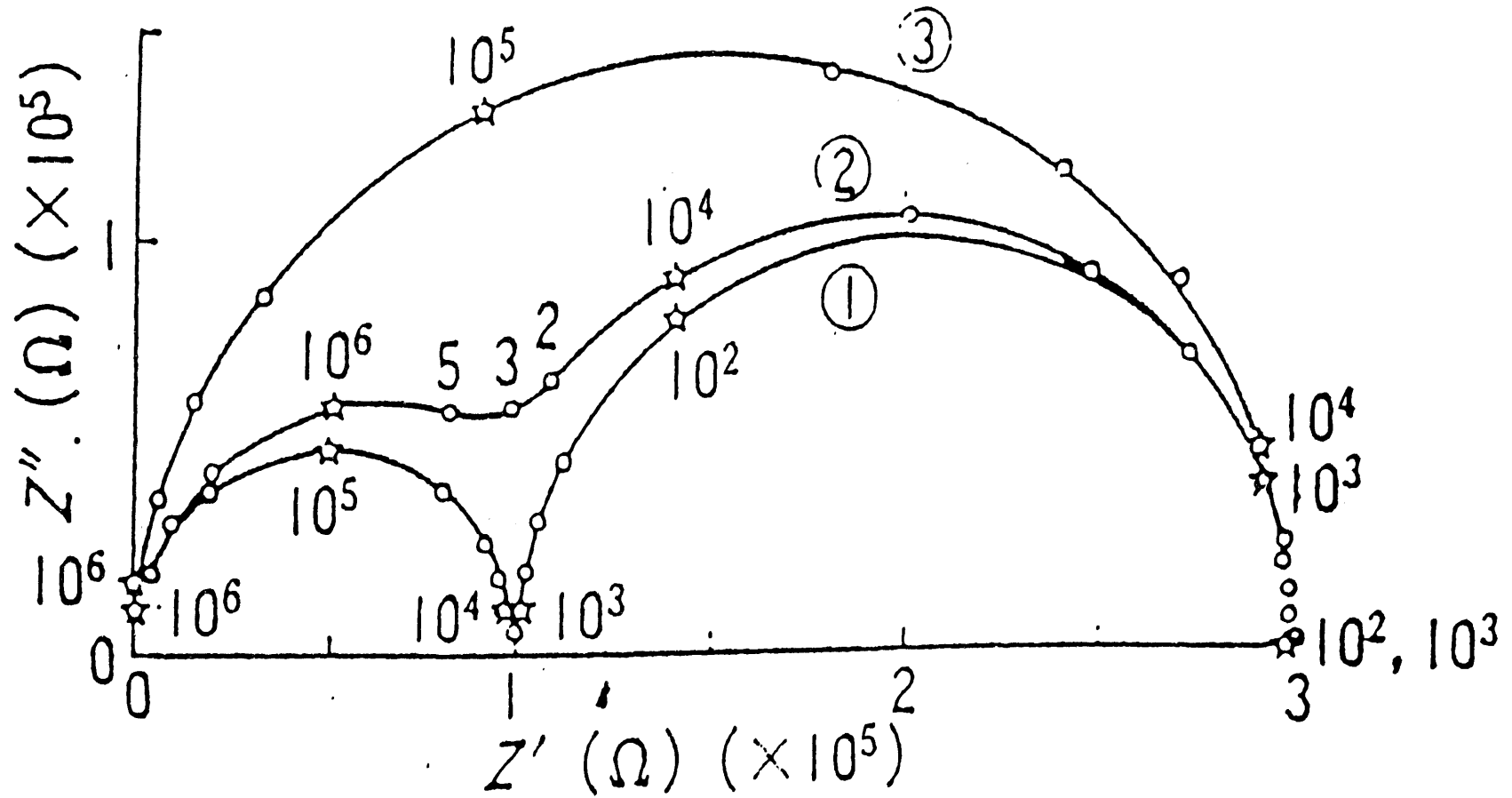


図2. 7 図2. 4の電氣的等価回路の複素インピーダンスプロット
 電極部を無視し、 $R_b=100\text{ k}\Omega$, $R_g=200\text{ k}\Omega$, $C_b=100\text{ pF}$ とし、
 ① $C_g=10^4\text{ pF}$ ② $C_g=10^3\text{ pF}$ ③ $C_g=10^2\text{ pF}$ とした場合

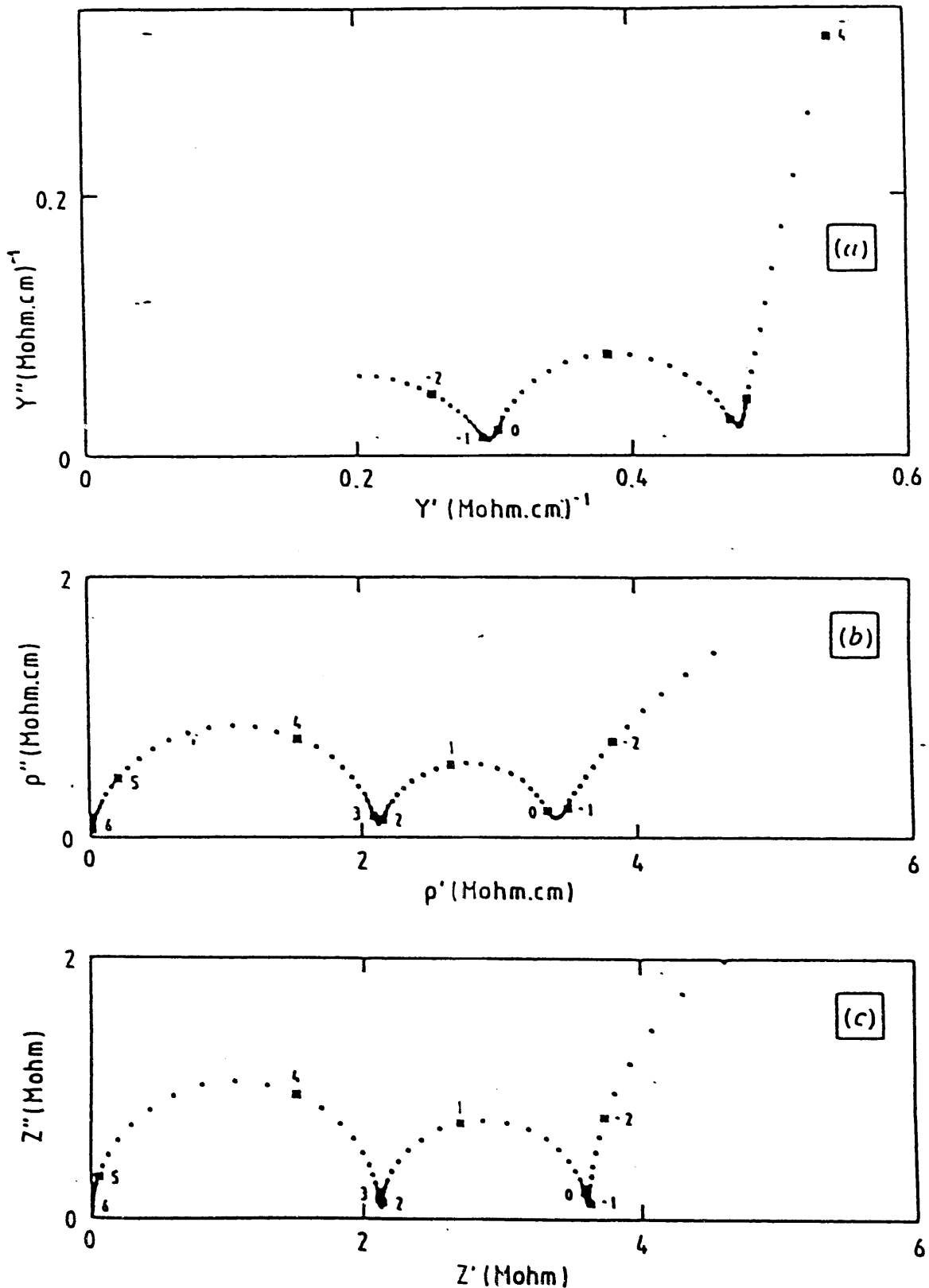


図2. 8 ジルコニアのインピーダンス測定結果 (240°C) と計算結果
 (a) 6 mol% Y_2O_3 添加ジルコニアの実験アドミッタンスプロット
 (b) 6 mol% Y_2O_3 添加ジルコニアの実験インピーダンスプロット
 (c) 6 mol% Y_2O_3 添加ジルコニアの計算インピーダンスプロット

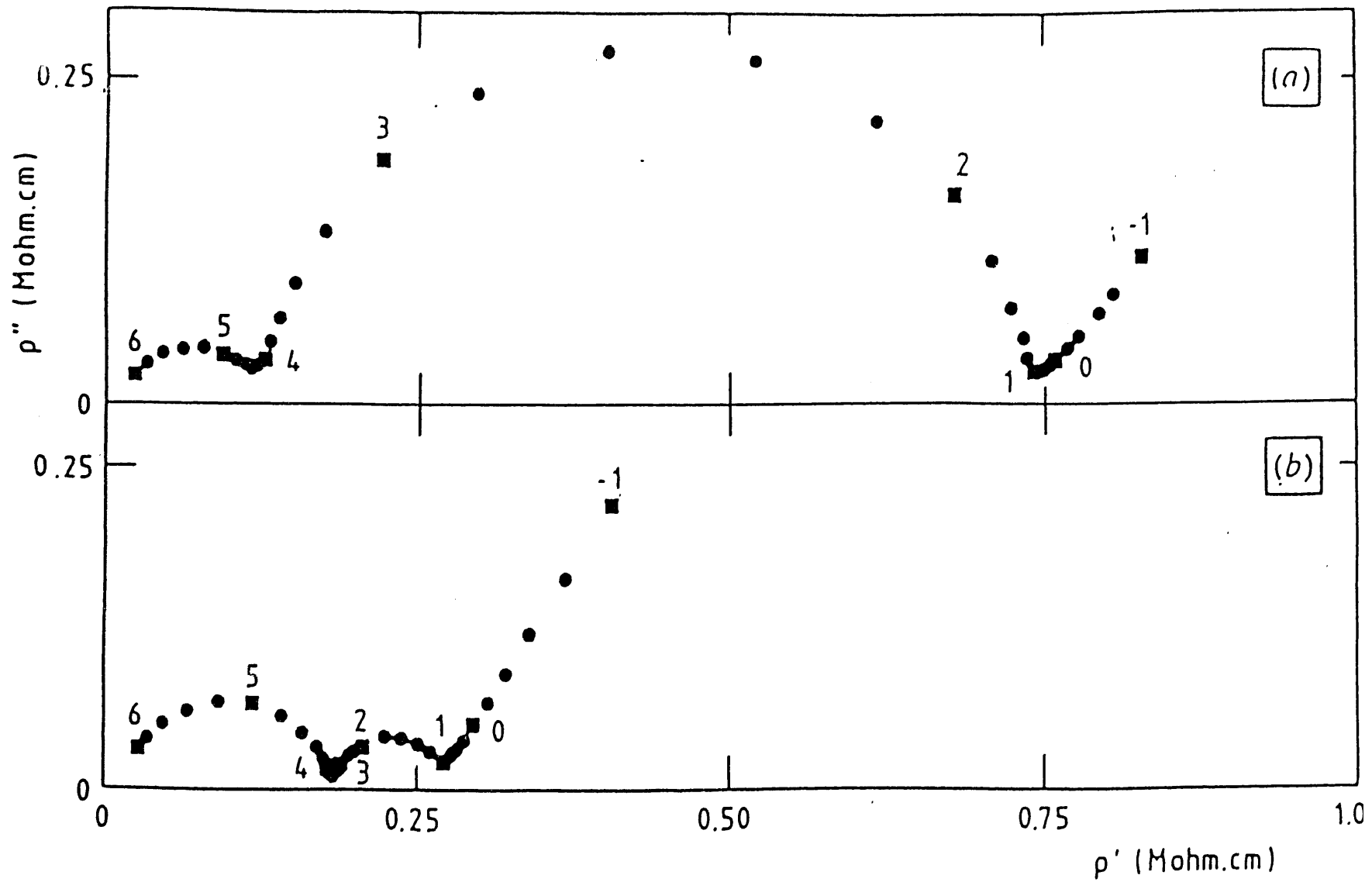


図2. 9 ジルコニアのインピーダンスプロット (300°C)

(a) 3 mol% Y_2O_3 添加ジルコニア

(b) 6 mol% Y_2O_3 添加ジルコニア

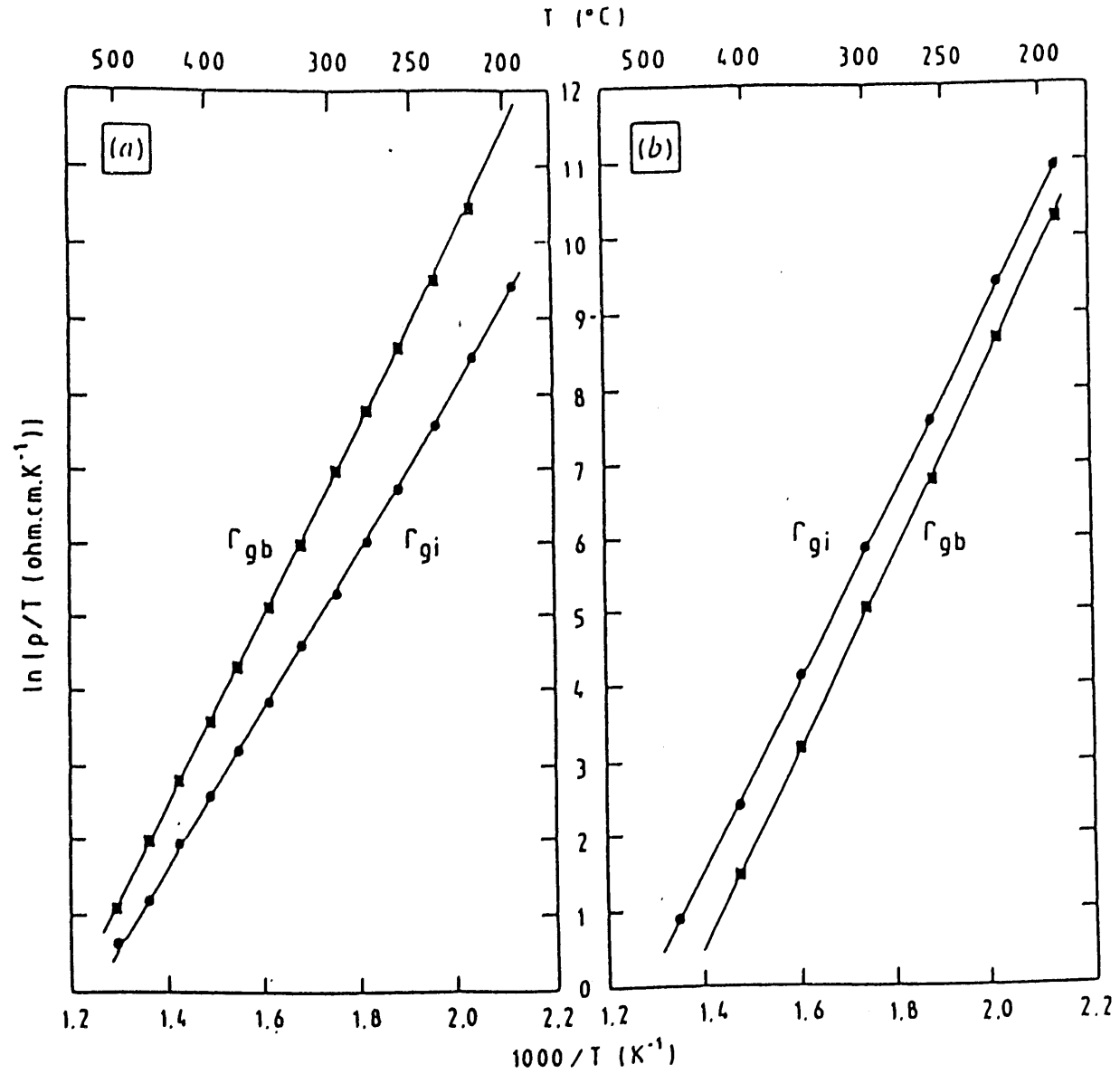


図2. 10 ジルコニアの粒内及び粒界抵抗のアレニウスプロット

(a) 3 mol% Y_2O_3 添加ジルコニア

(b) 6 mol% Y_2O_3 添加ジルコニア

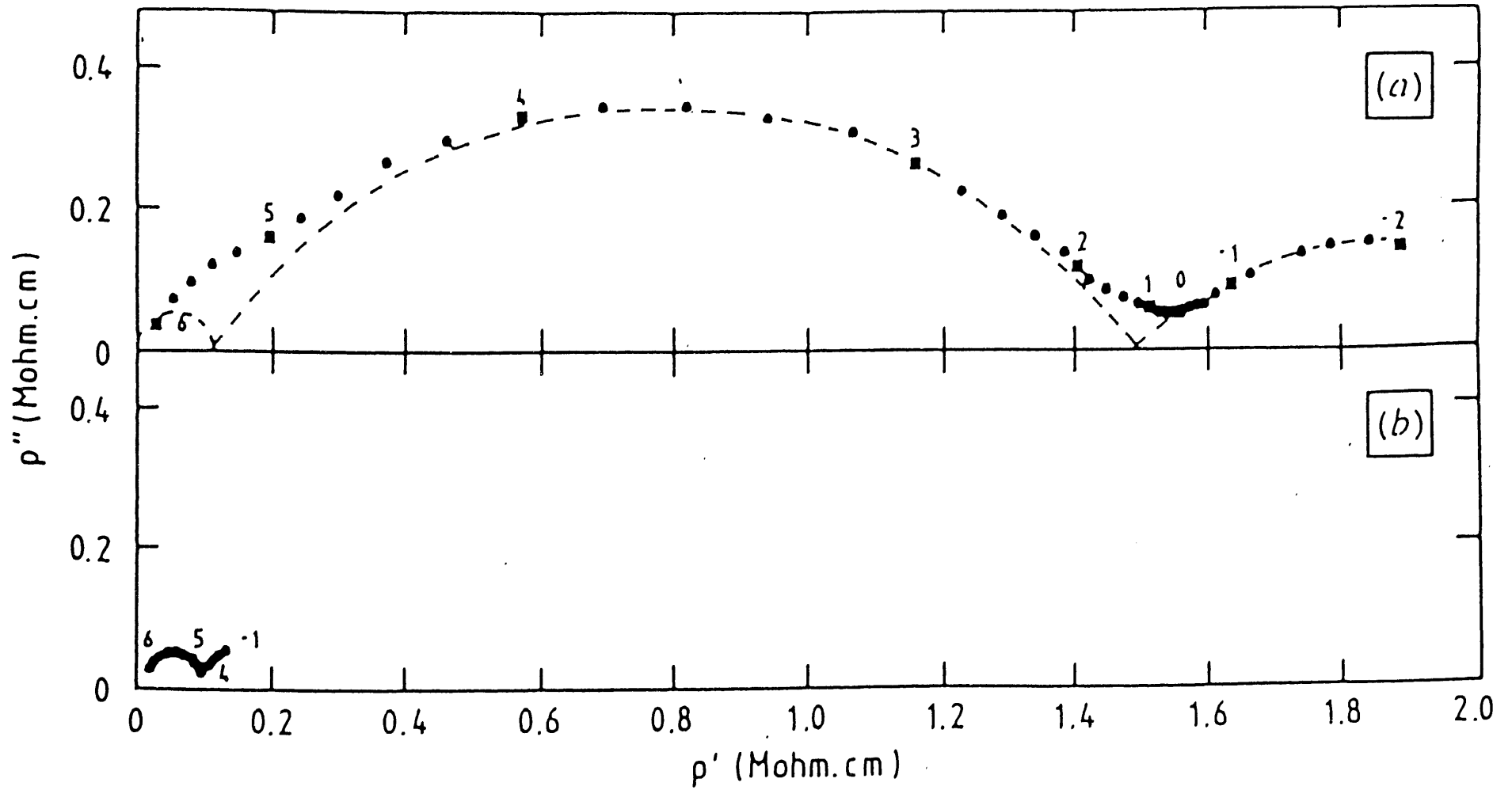


図2. 11 ジルコニア単結晶のインピーダンスプロット (300°C)

(a) 2. 2 mol% Y_2O_3 添加ジルコニア

(b) 3. 4 mol% Y_2O_3 添加ジルコニア

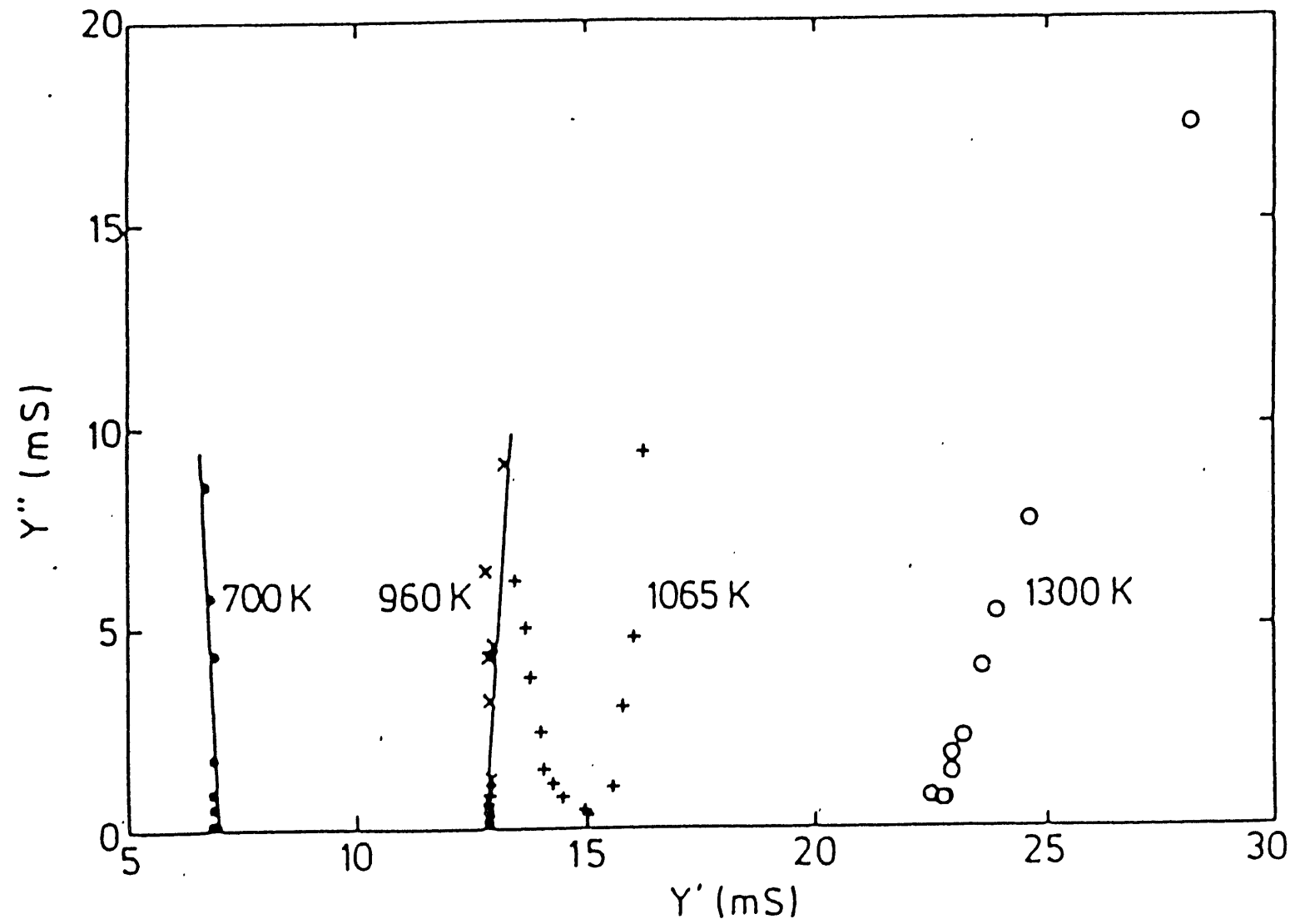


図2. 12 単結晶 UO_2 の複素アドミッタンスプロット

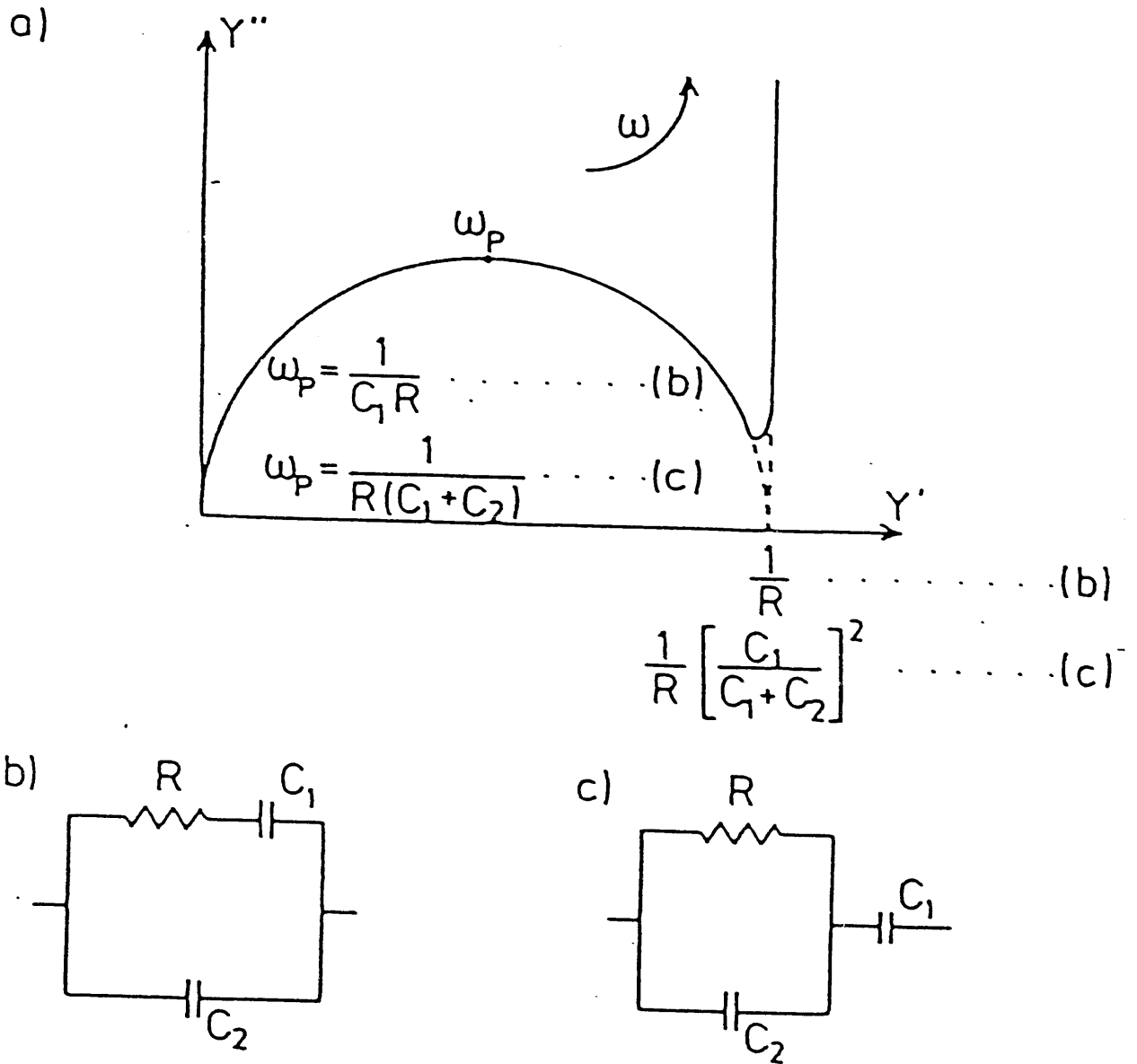


図2. 13 単結晶UO₂の電氣的等価回路と複素アドミッタンスプロット

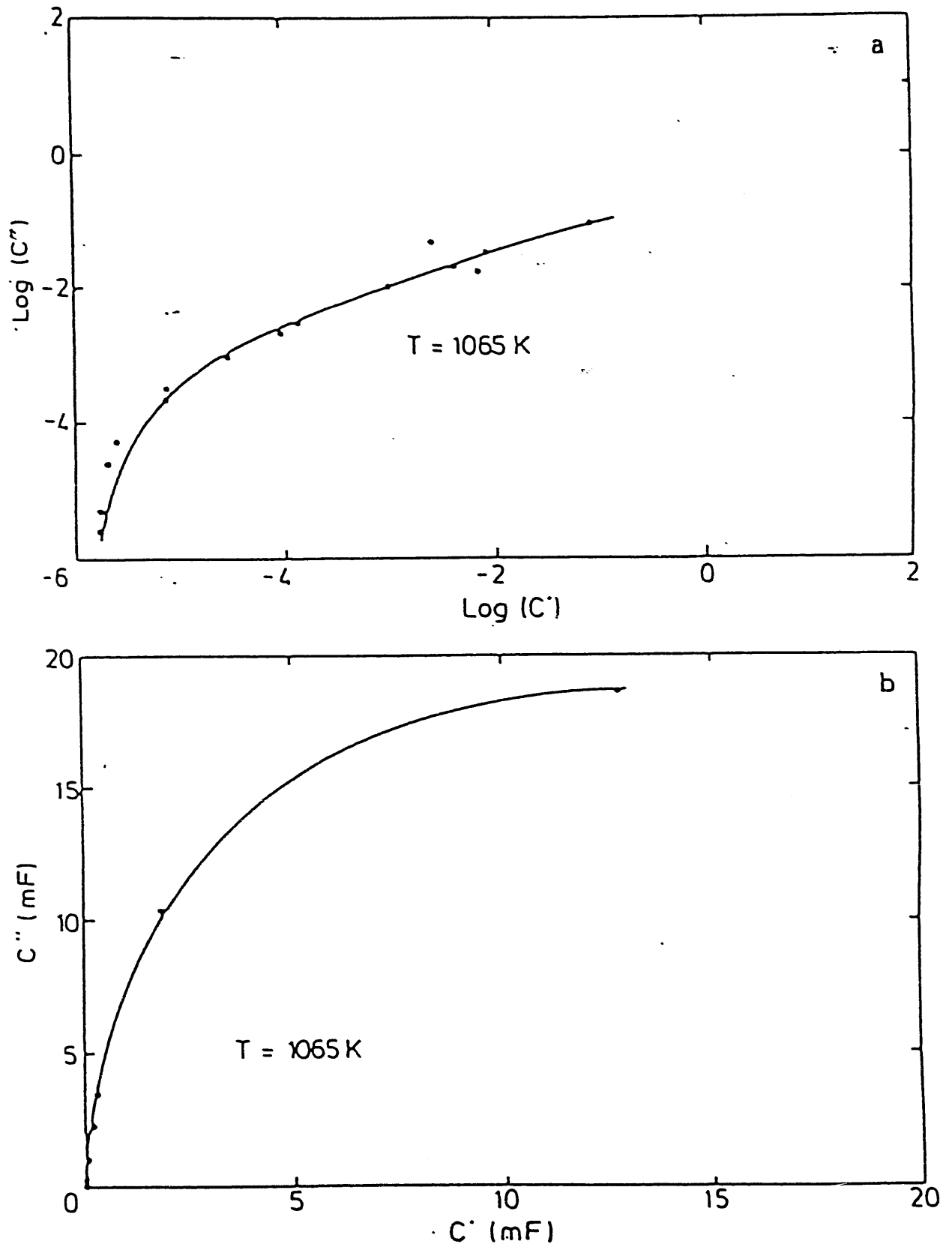


図2. 14 単結晶 UO_2 の複素キャパシタンスプロット

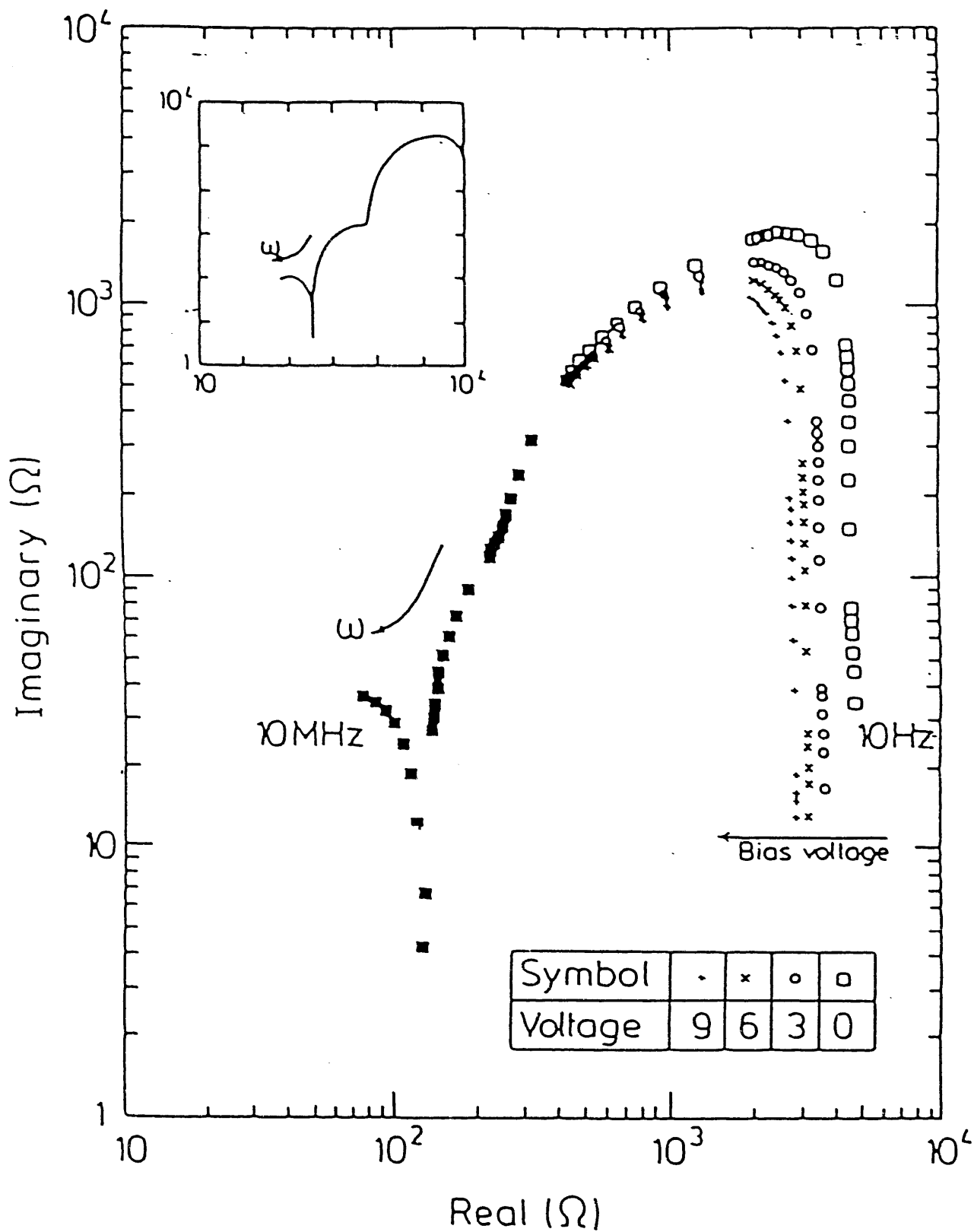


図2. 15 多結晶 UO_2 の複素インピーダンスプロット

温度：250 K、電圧：□0 V, ●3 V, x 6 V, + 9 V

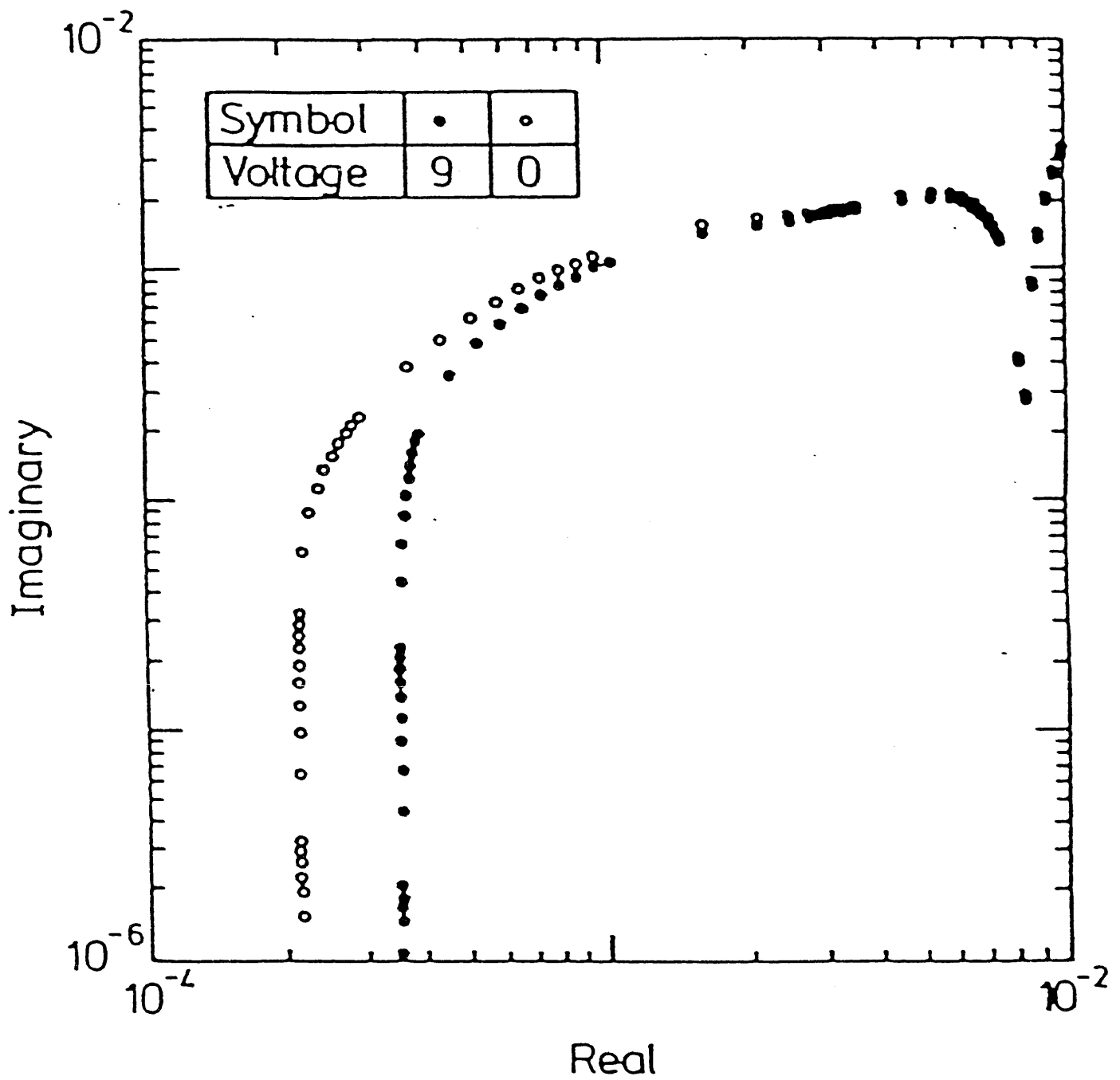


図2. 16 多結晶 UO_2 の複素アドミッタンスプロット
 温度：250 K、電圧：○0 V、●9 V

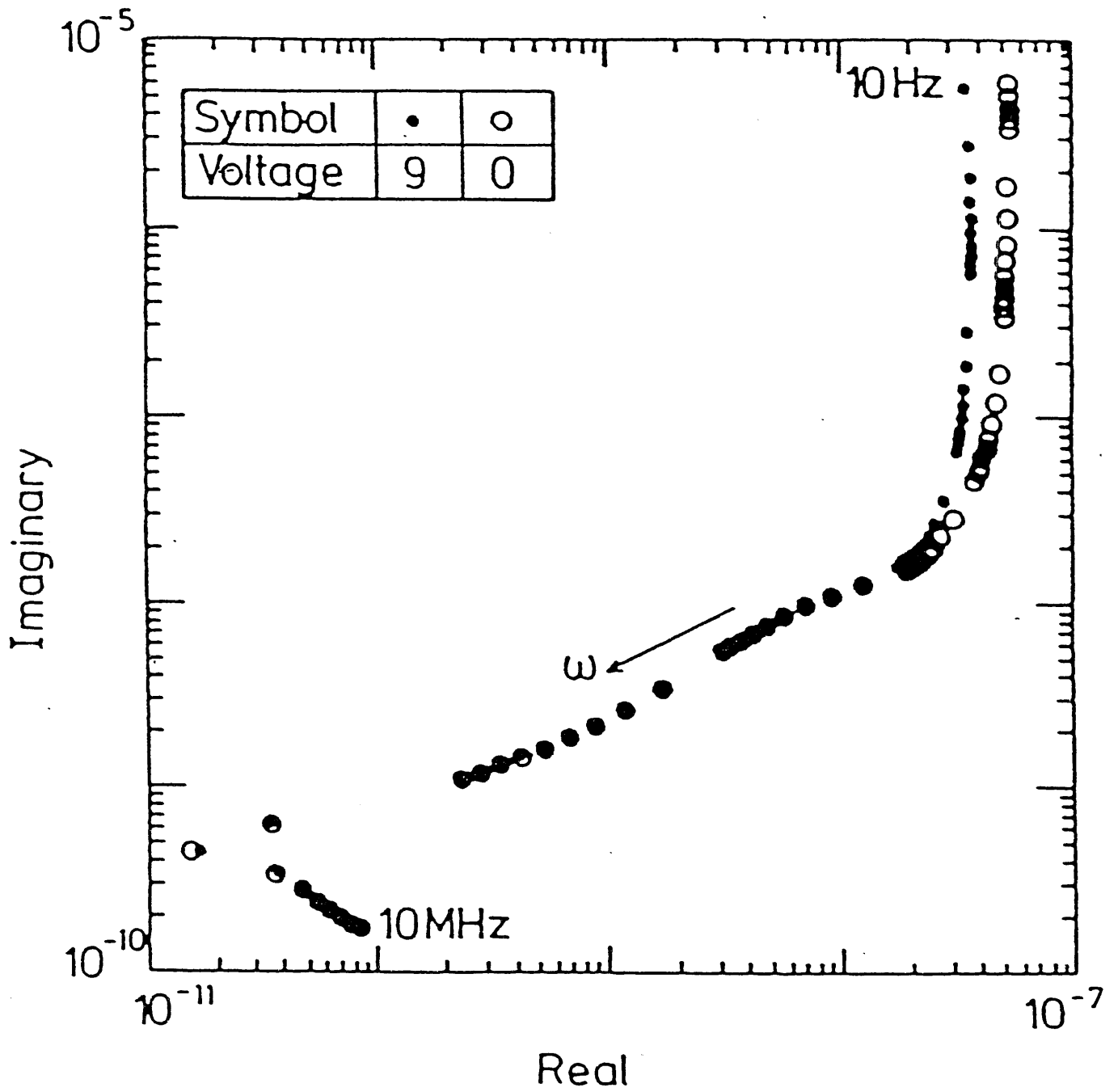


図2. 17 多結晶UO₂の複素キャパシタンスプロット
 温度：250 K、電圧：○0 V, ●9 V

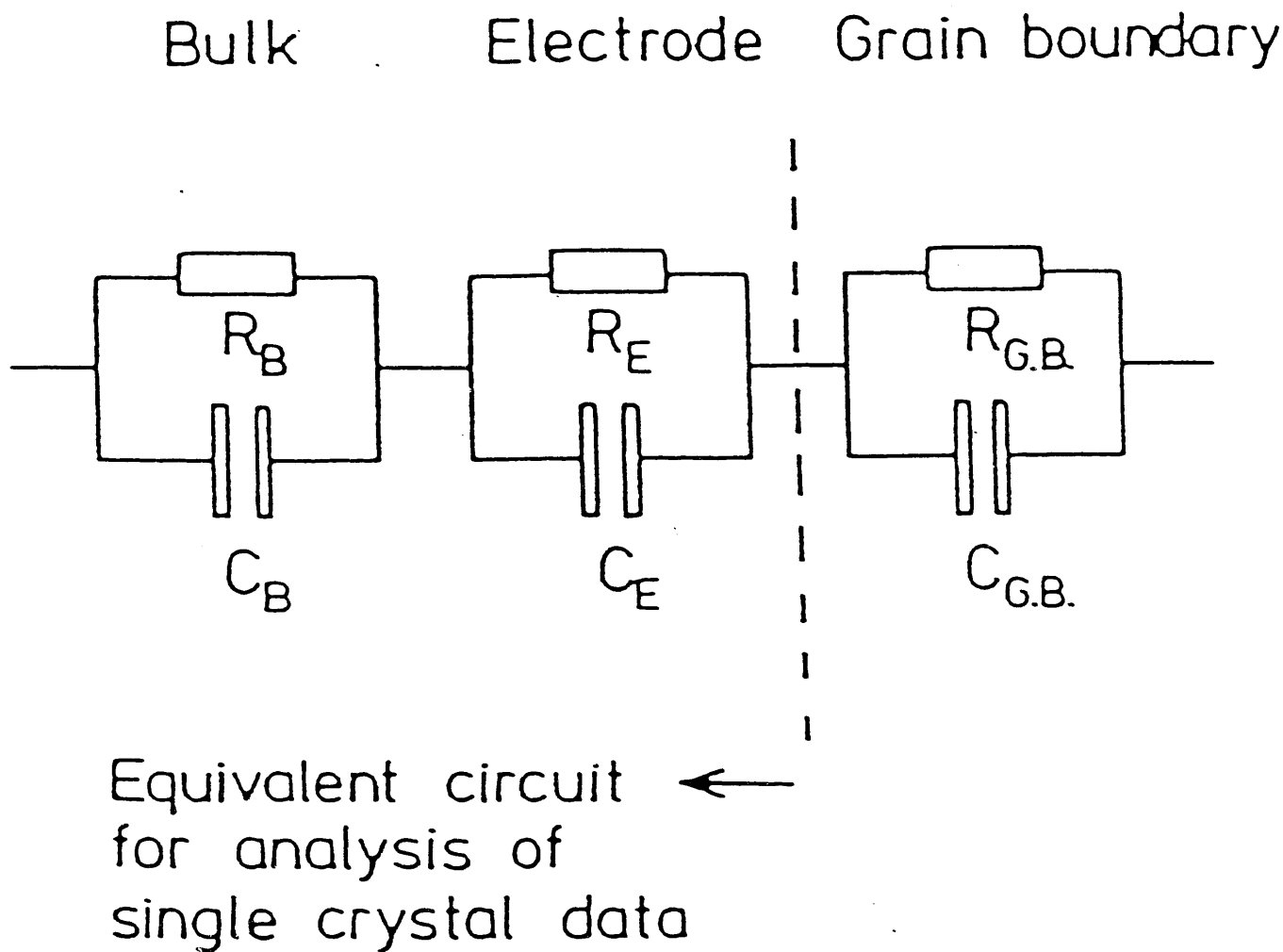


図2. 18 多結晶UO₂の電氣的等価回路

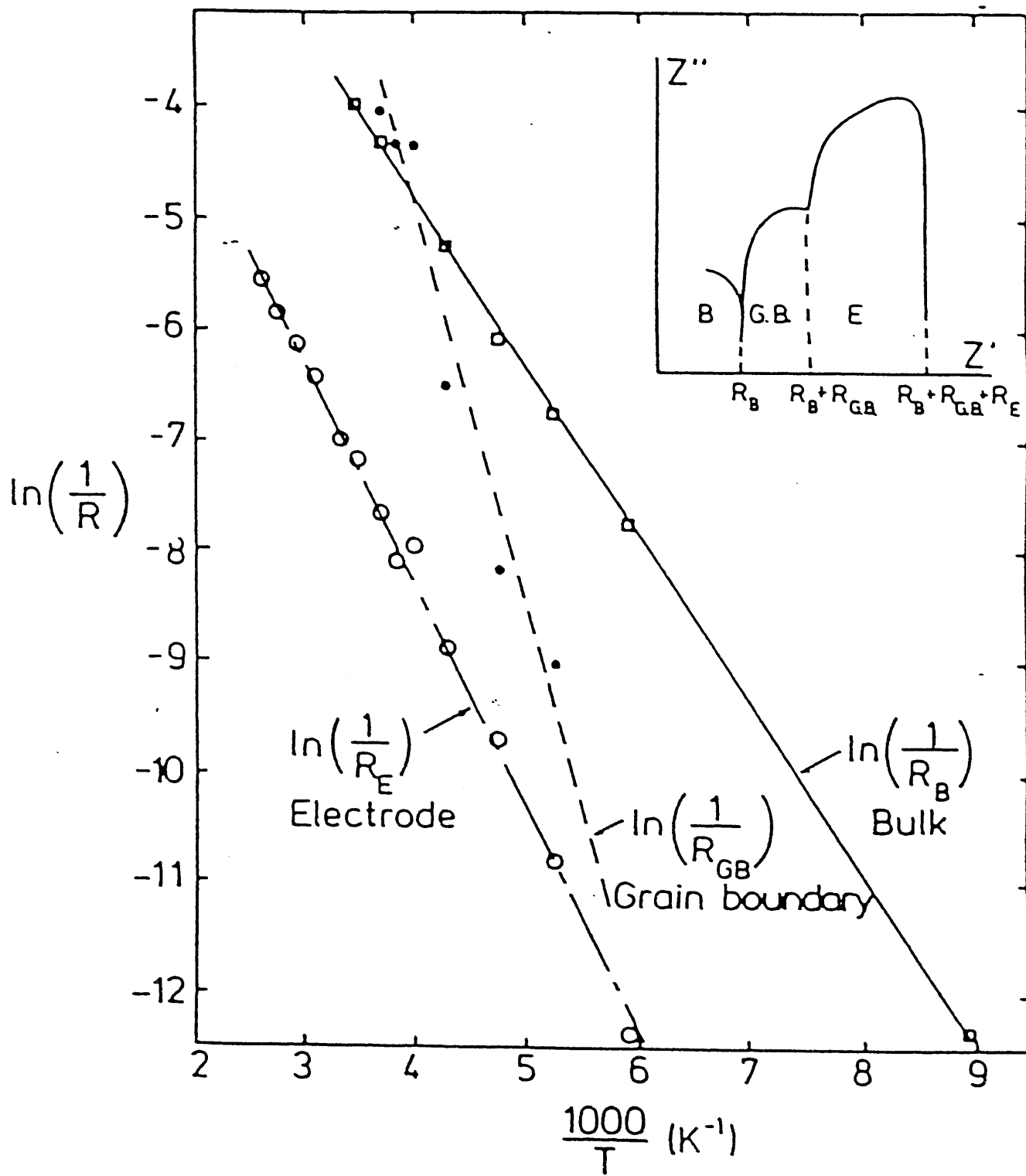
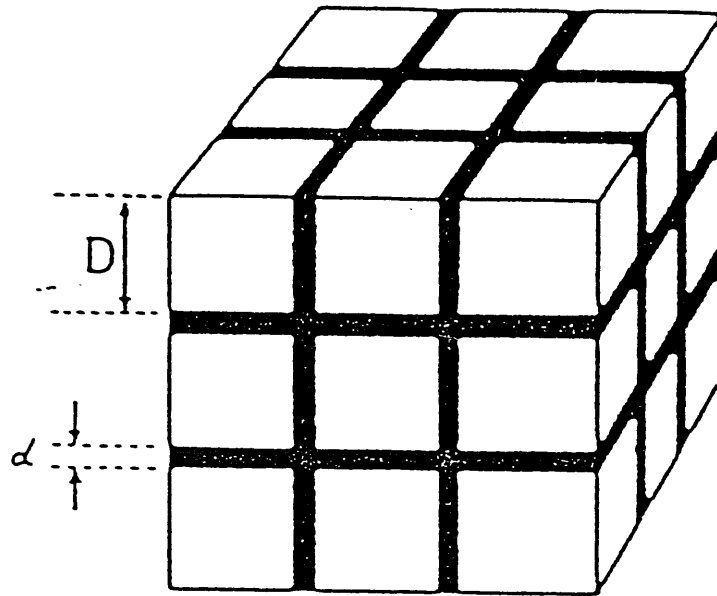
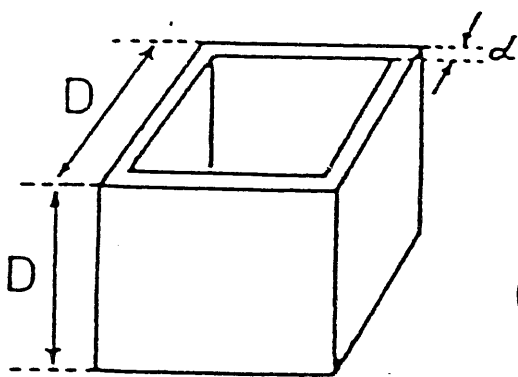


図2. 19 抵抗の温度依存性

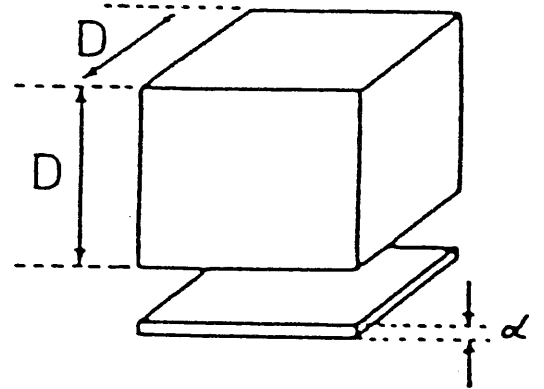


(i)



(ii)

↓
Current
flow



(iii)

図2.20 brick layerモデル

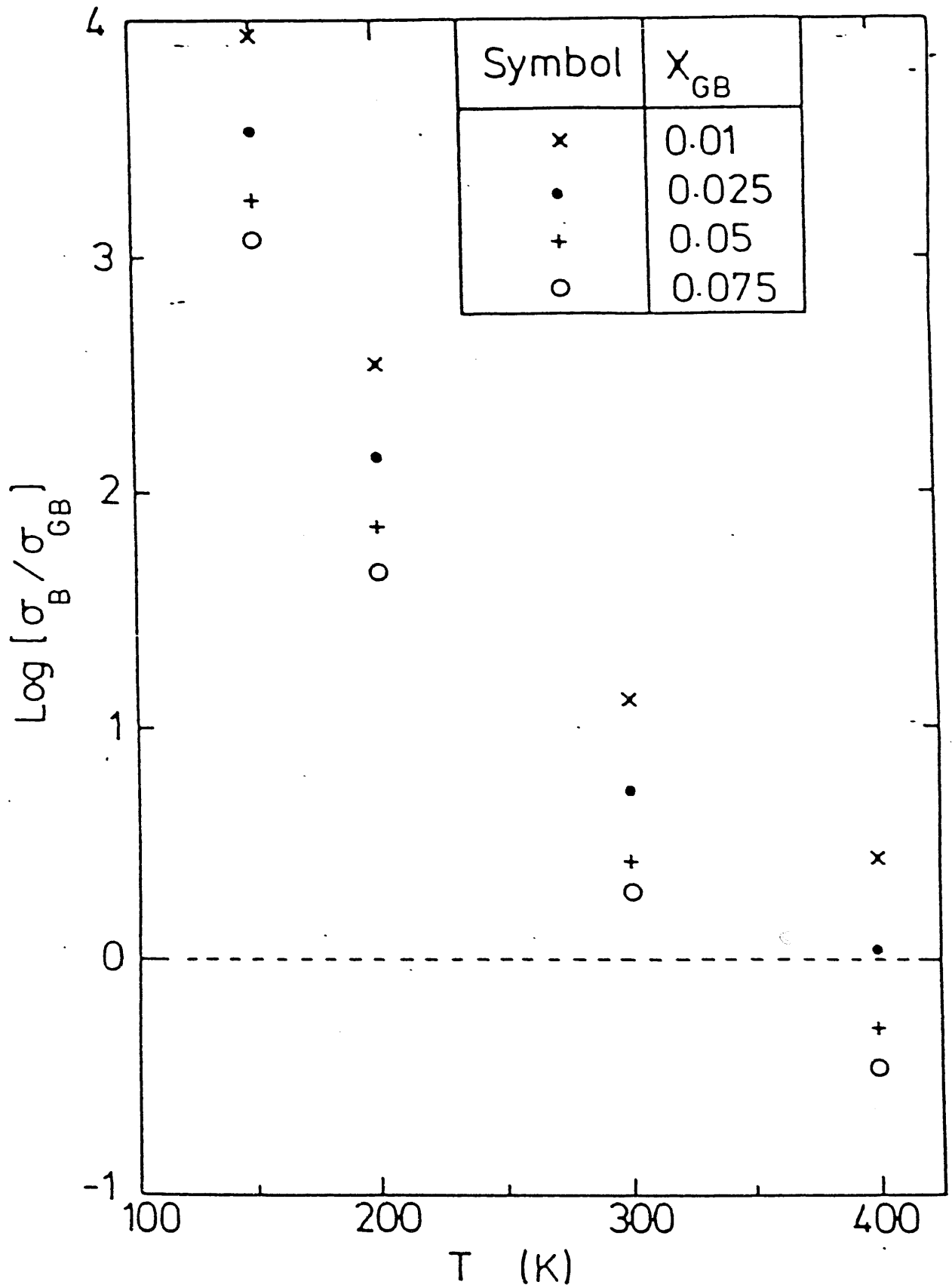


図2. 21 σ_B / σ_{GB} 比の温度依存性

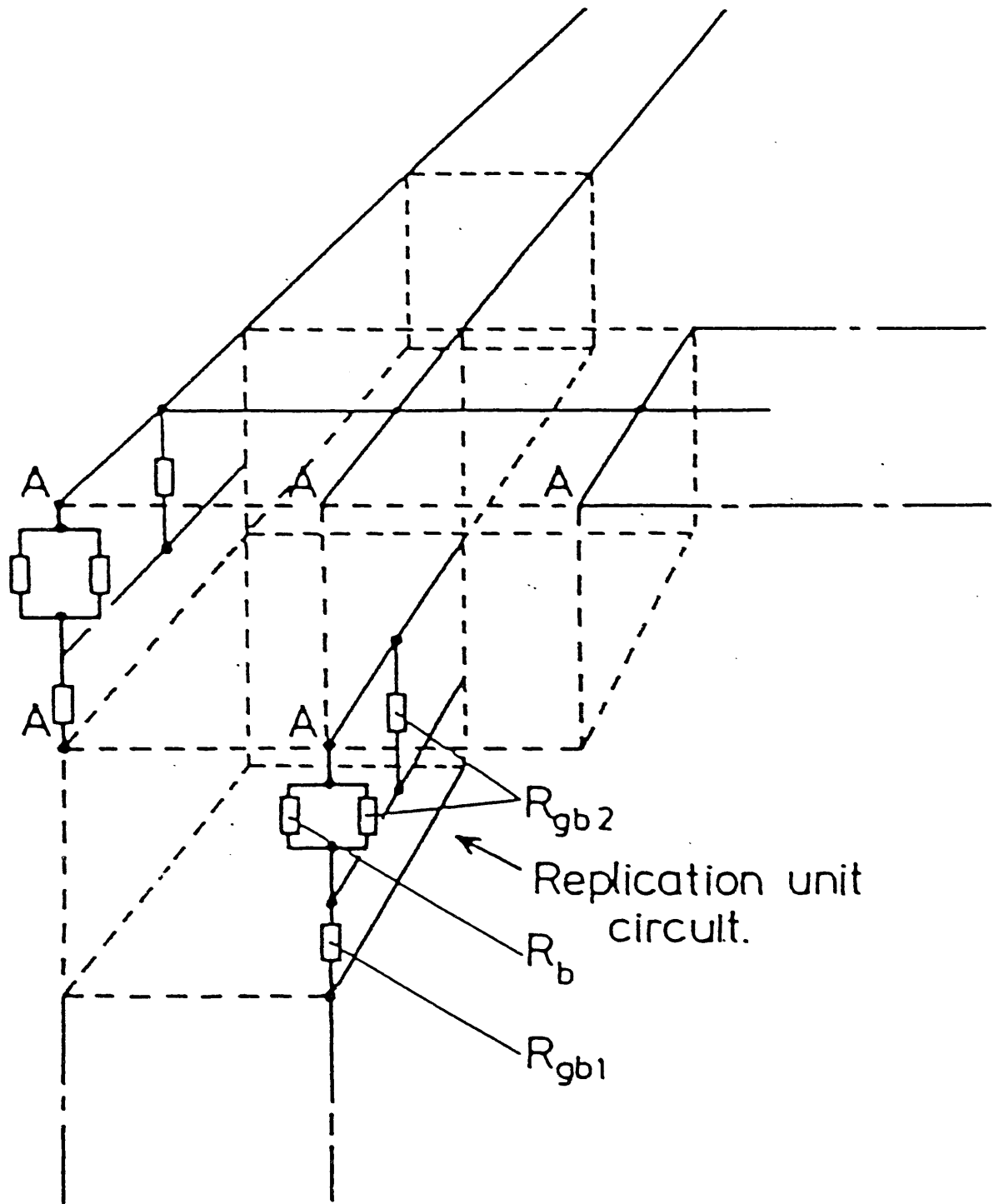
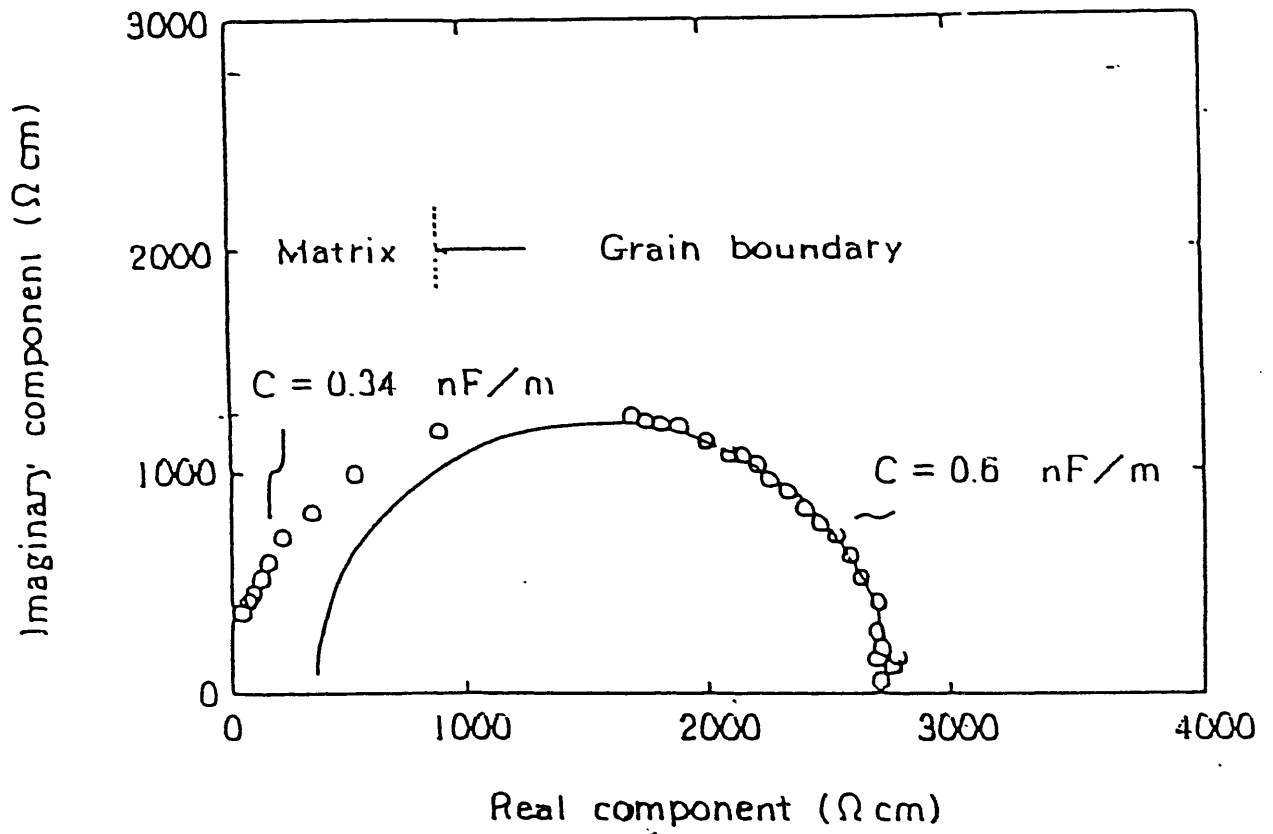


図 2. 2 2 全伝導度を求めるための抵抗の配置



(a) Standard UO_2 , grain size: $13 \mu\text{m}$

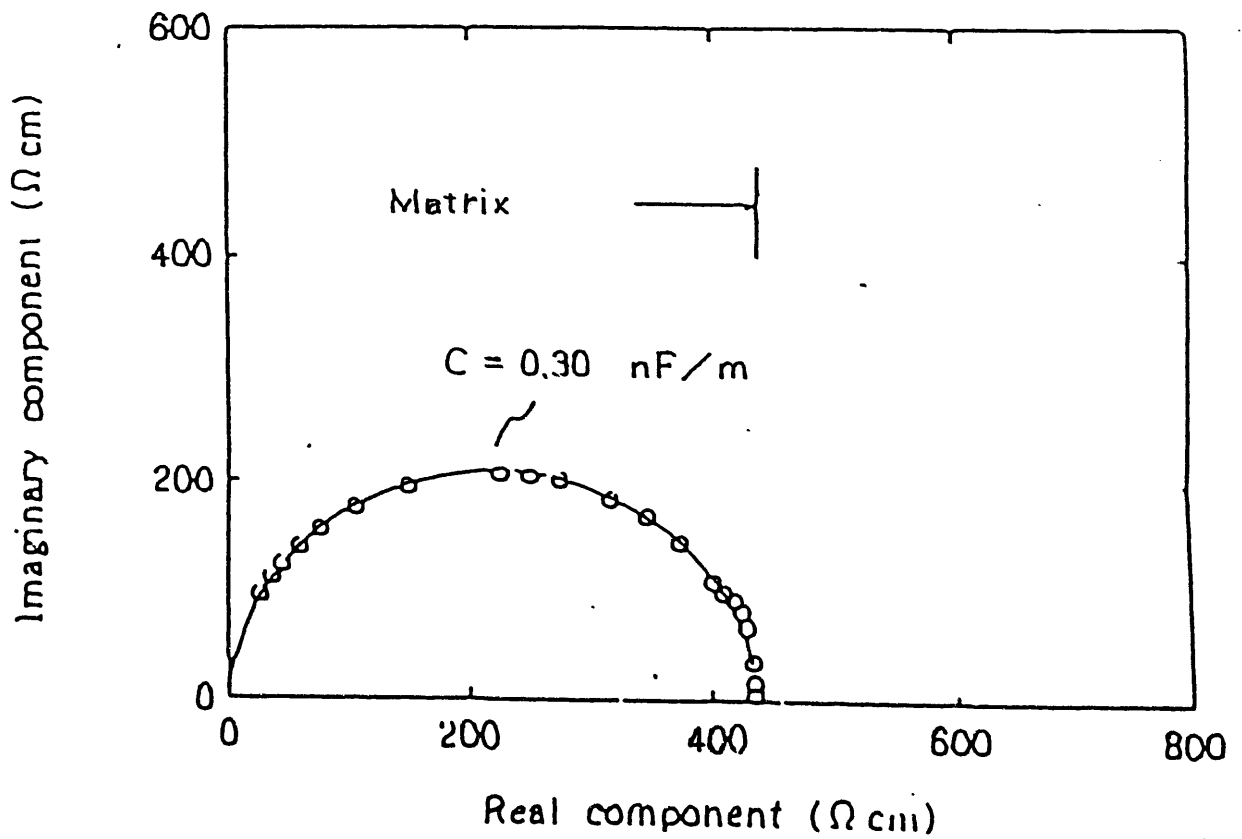
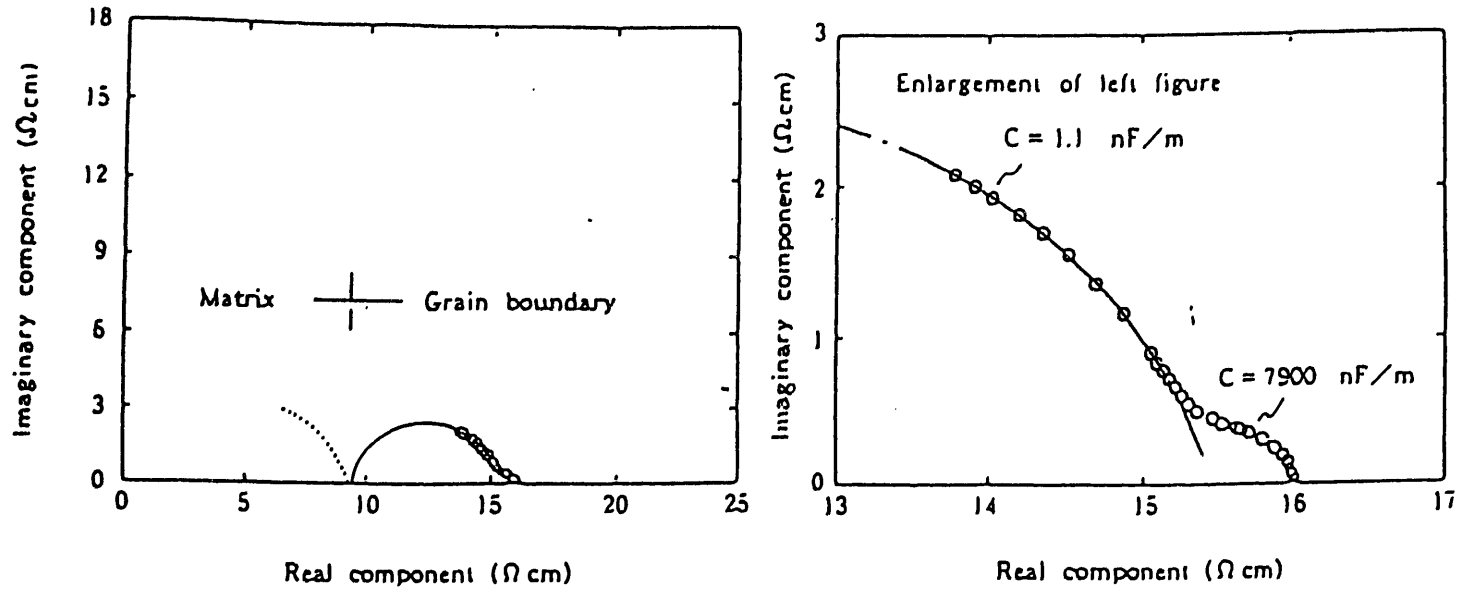
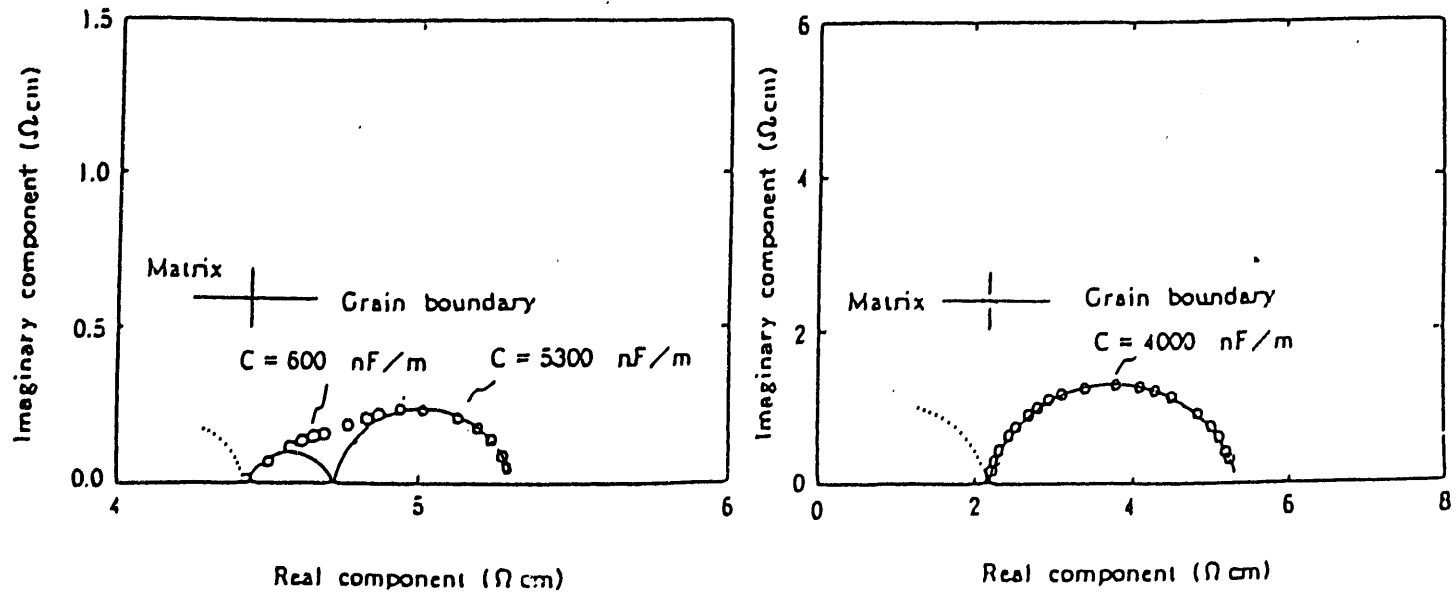


図2. 24 UO_2 の複素インピーダンスプロット



(a) Gd content: 0.5 wt%



(b) Gd content: 3.0 wt%

(c) Gd content: 4.5 wt%

図2. 25 (U, Gd) O_2 の複素インピーダンスプロット

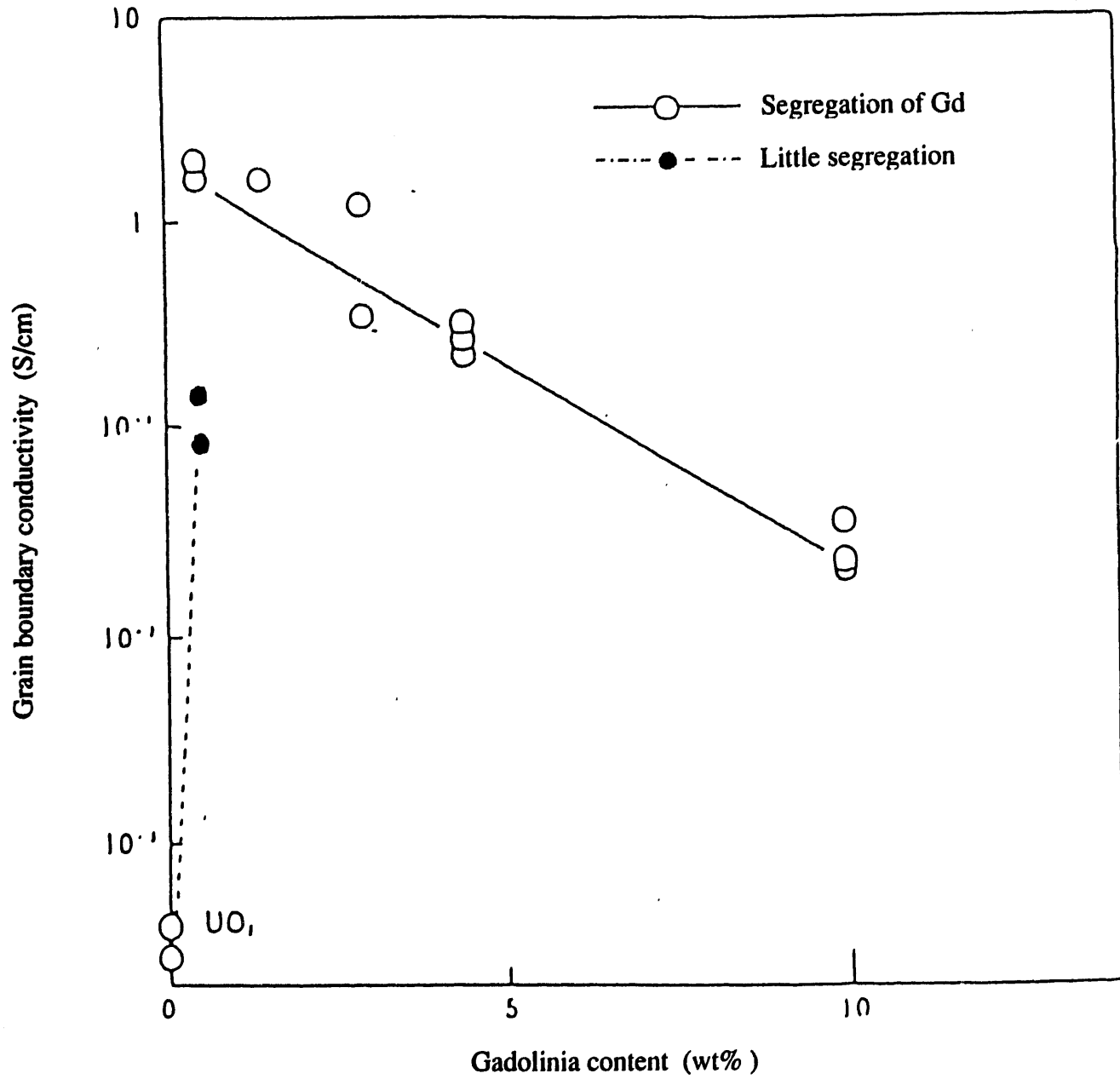


図 2. 26 (U, Gd) O₂の粒内の電気伝導度のGd₂O₃濃度依存性 (室温)

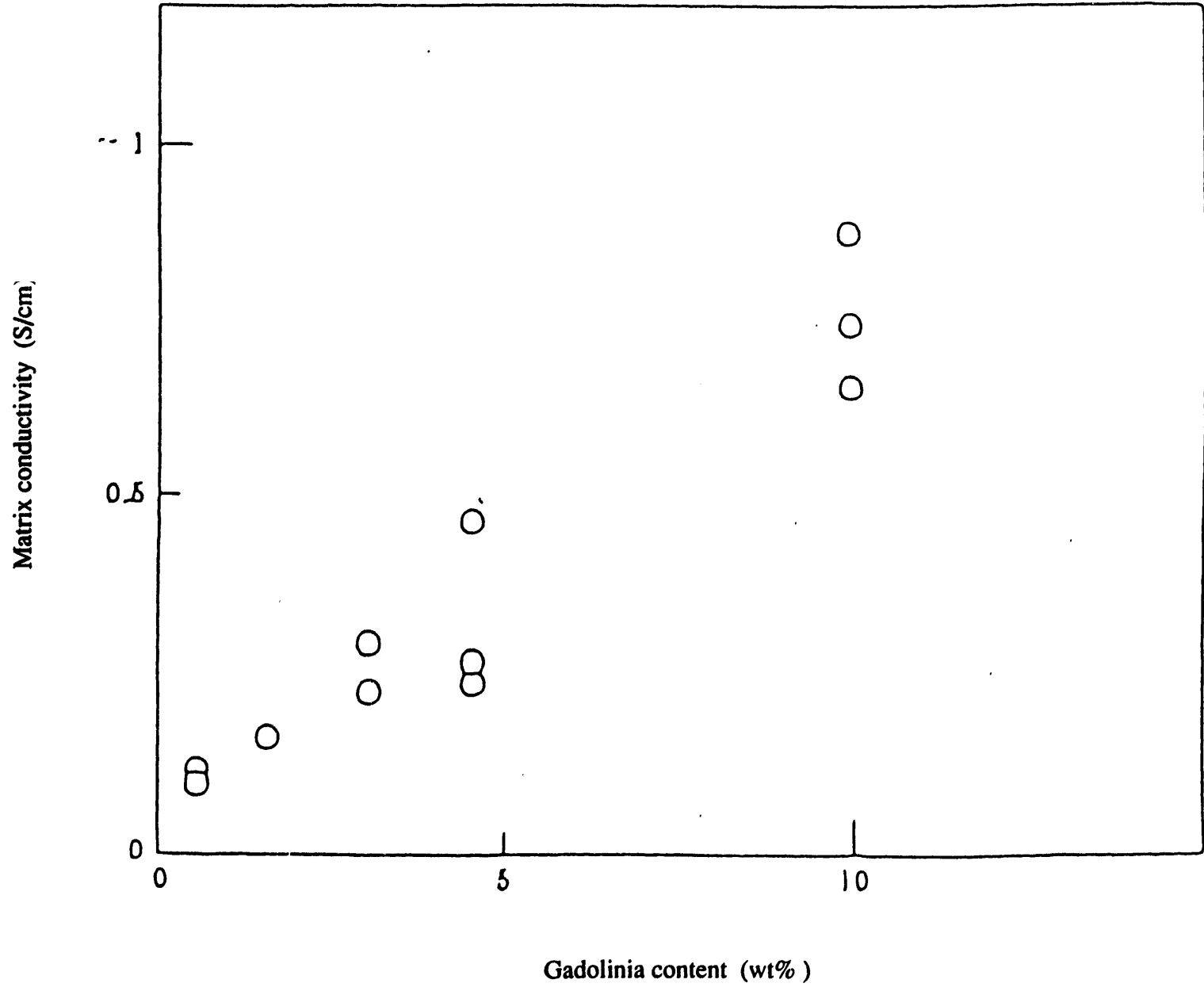


図2. 27 (U, Gd) O₂の粒界の電気伝導度のGd₂O₃濃度依存性 (室温)

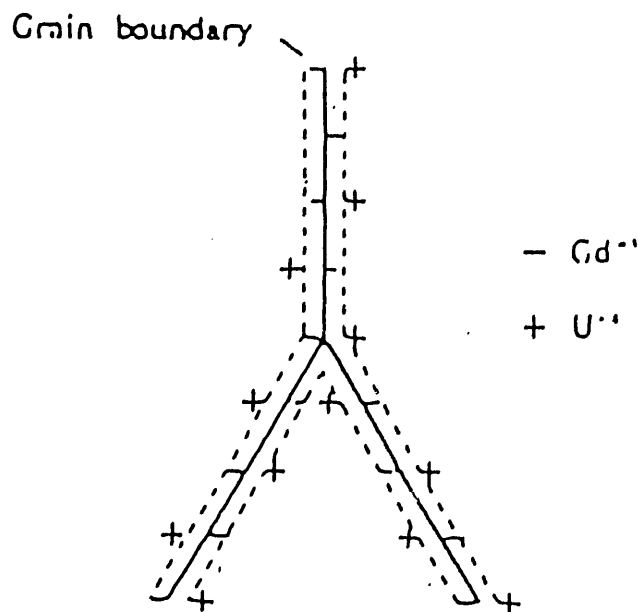
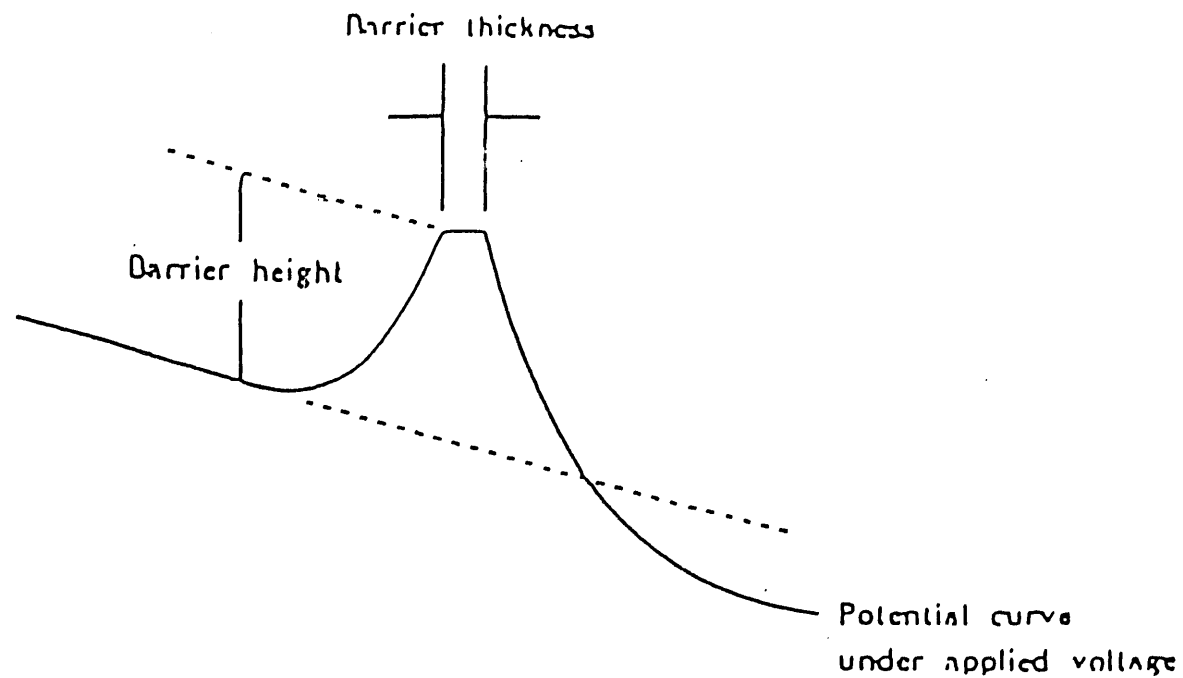


図2. 28 (U, Gd) O₂の粒界へのGdイオンの析出

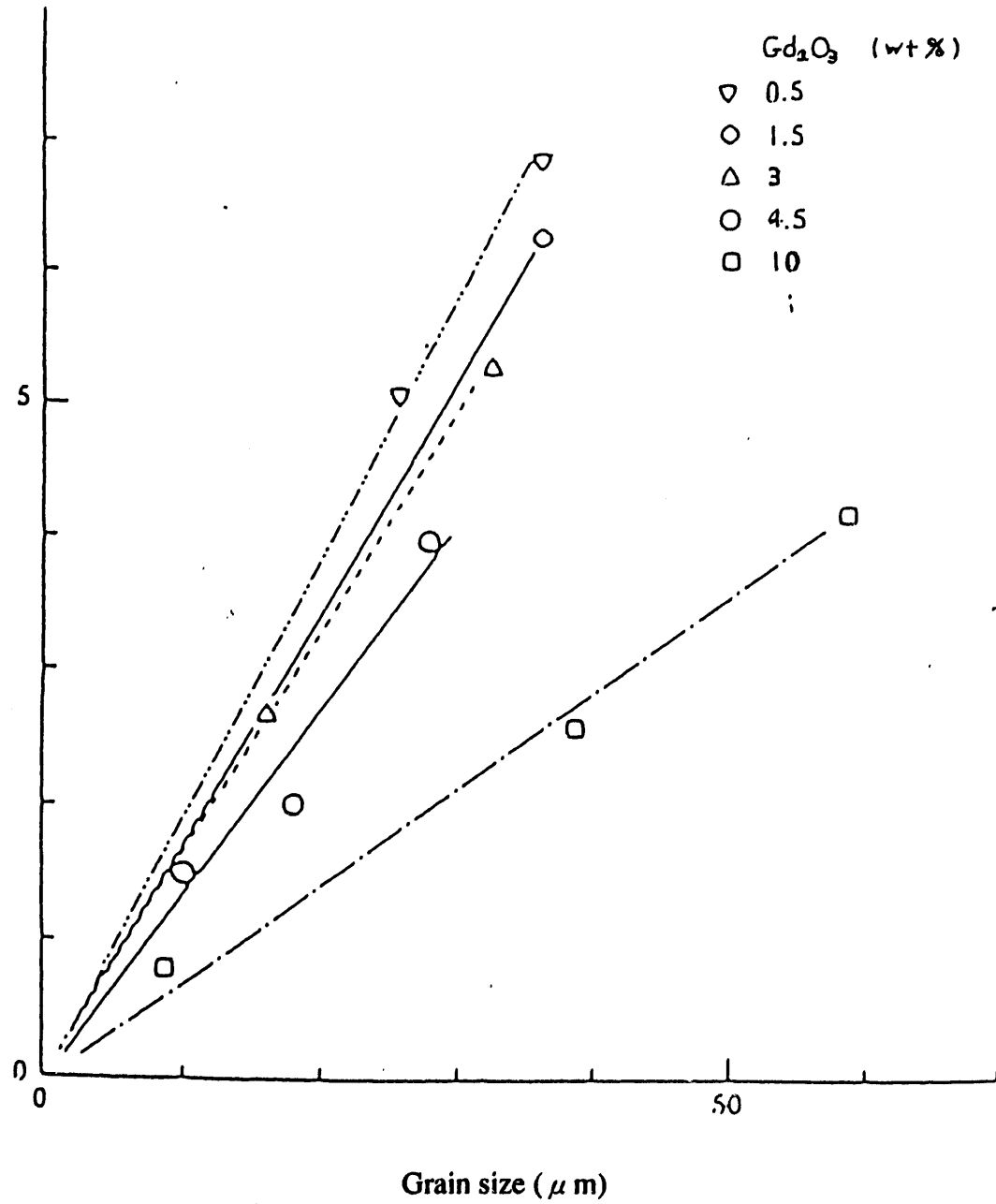


図2. 29 (U, Gd) O_2 の粒界の容量の結晶粒径依存性

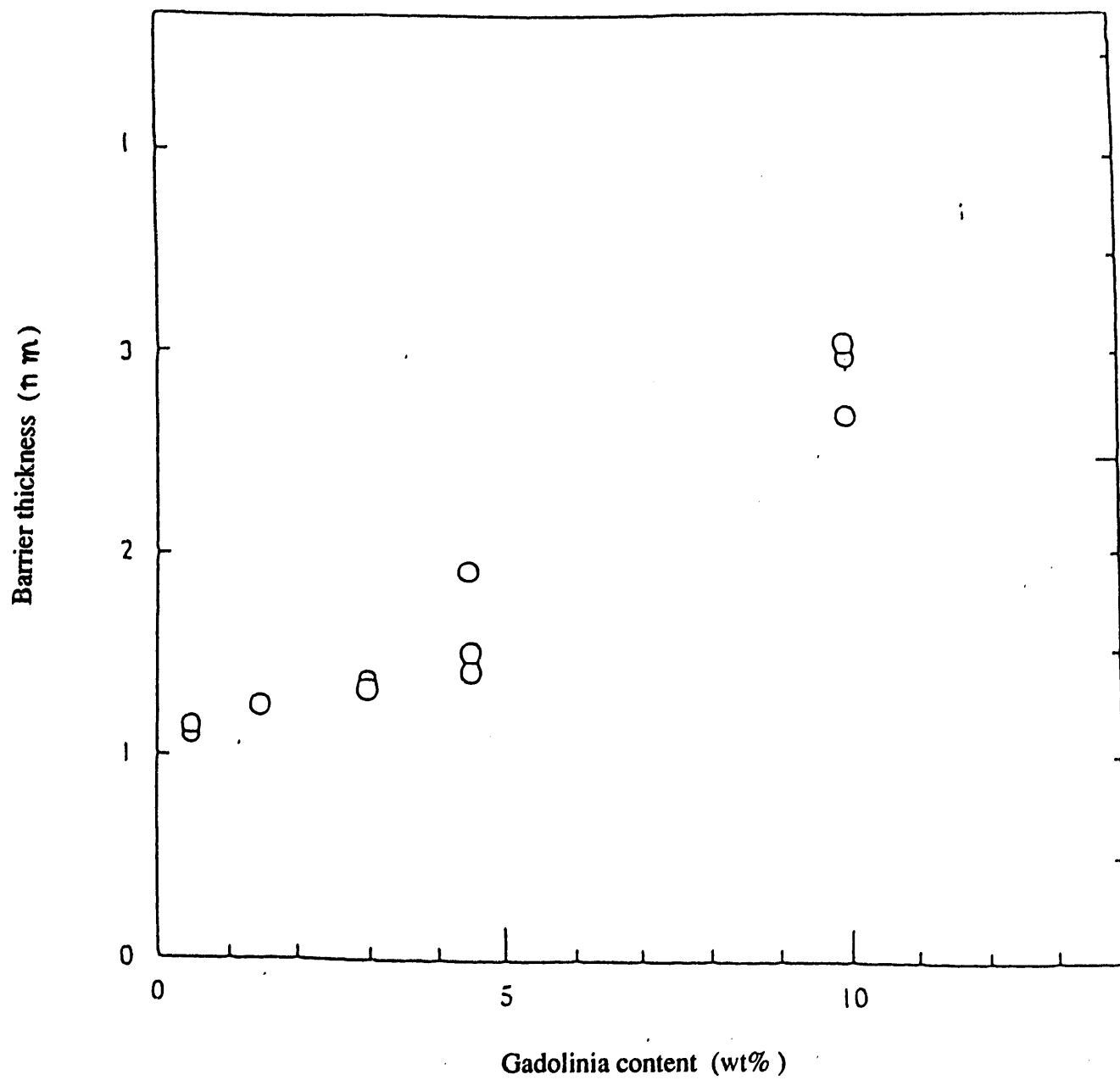


図 2. 30 ポテンシャル障壁の厚みの Gd_2O_3 濃度依存性

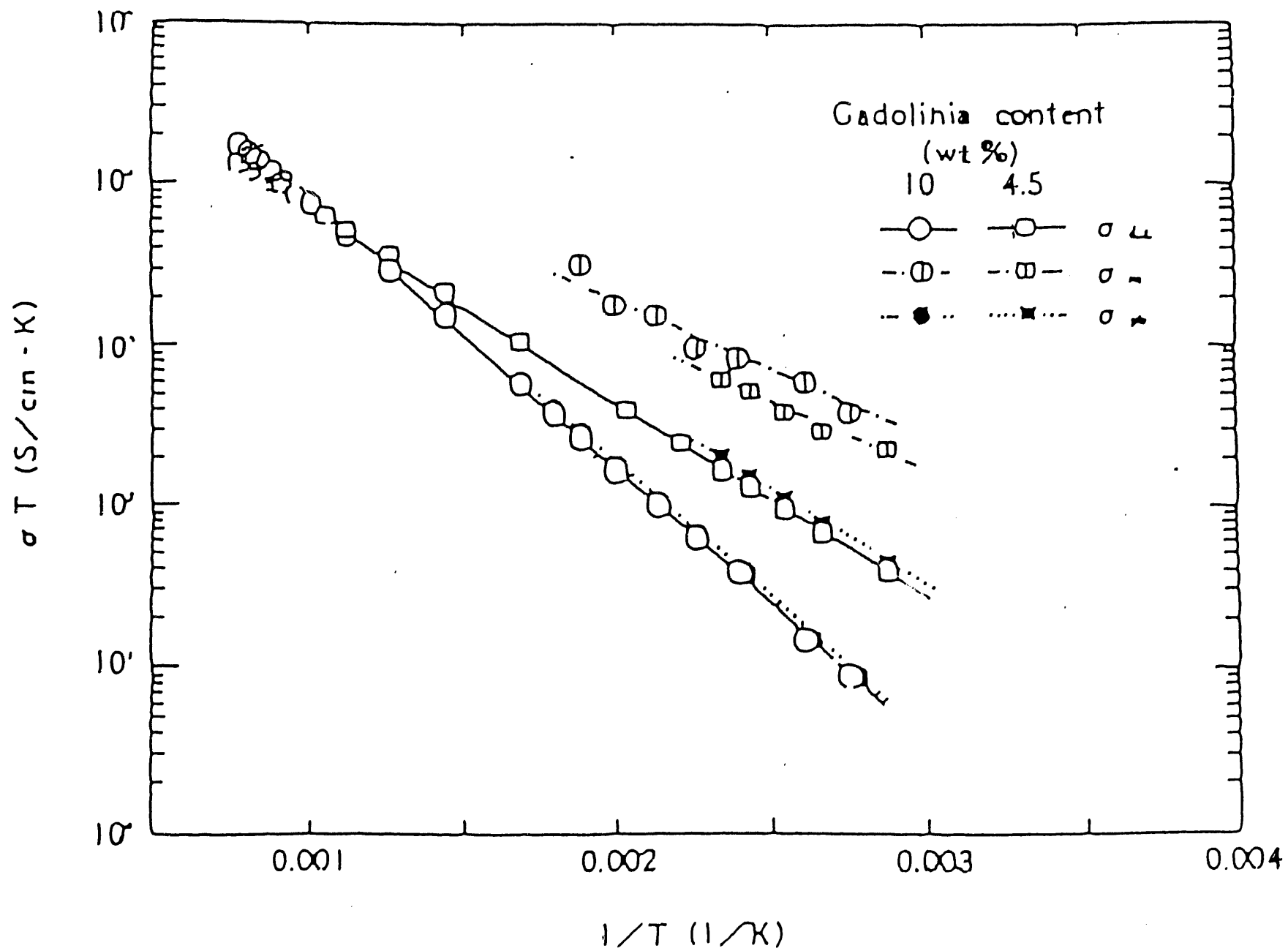


図2. 31 (U, Gd) O₂の電気伝導度の温度依存性

表 3. 1 気孔構造の測定法

気孔率 (比重)	ピクノメーター 空気比較式ピクノメーター ヘリウムピクノメーター 吸水率 アルキメデス法 X線小角散乱法 ルシャトリエの比重瓶 ガス吸着法
細孔径	水理半径 通気率 毛細管上昇法 細孔径分布の平均又はピーク位置
細孔径分布	ガス吸着法 水銀圧入法 X線小角散乱法 顕微鏡観察 (ステレオロジー) ガス透過法 毛細管上昇法
比表面積	ガス吸着法 液相吸着法 湿潤熱法 ガス透過法 水銀圧入法

表3. 2 各種セラミックスのヤング率の式のbの値

材 料	b	文 献
Al_2O_3	3.95	Knudsen
MgO	4.74	Spriggs et al.
ZrO_2	3.54	Smith et al.
SiC	3.2	Coblentz
Si_3N_4	2.4	Rice
ソーダ 石灰ガラス	1.9	Hasselman et al.

表3. 3 各種セラミックスのRyshkewitchの式のbの値

材 料	測定条件		研究者	b
焼結体				
アルミナ	圧縮	室温	Ryshkewitch	8~9
	圧縮	室温	Trostel	5.1
	曲げ	室温	Spriggsら	6.0~8.3
	曲げ	室温	Spriggs	5.21
ジルコニア	圧縮	室温	Ryshkewitch	7
	圧縮	室温	Trostel	6.4
トリア	圧縮	室温	Knudsen	6.6
	曲げ	室温		3.7~5.5
	曲げ	1000°C		6.6
ベリリア	曲げ	室温	Fryxellら	2.18~2.51
	曲げ	1200°C		1.44~4.25
水和物				
3 CaO·SiO ₂	圧縮	室温	大門正機ら	2.5~3.7
	曲げ	室温		2.0~4.0
3 CaO·Al ₂ O ₃ +セッコウ	圧縮	室温	後藤誠史ら	5.7
α-半水セッコウ	圧縮	室温	大門正機ら	3.2
	曲げ	室温		3.3
β-半水セッコウ	圧縮	室温	大門正機ら	3.5
	曲げ	室温		3.5

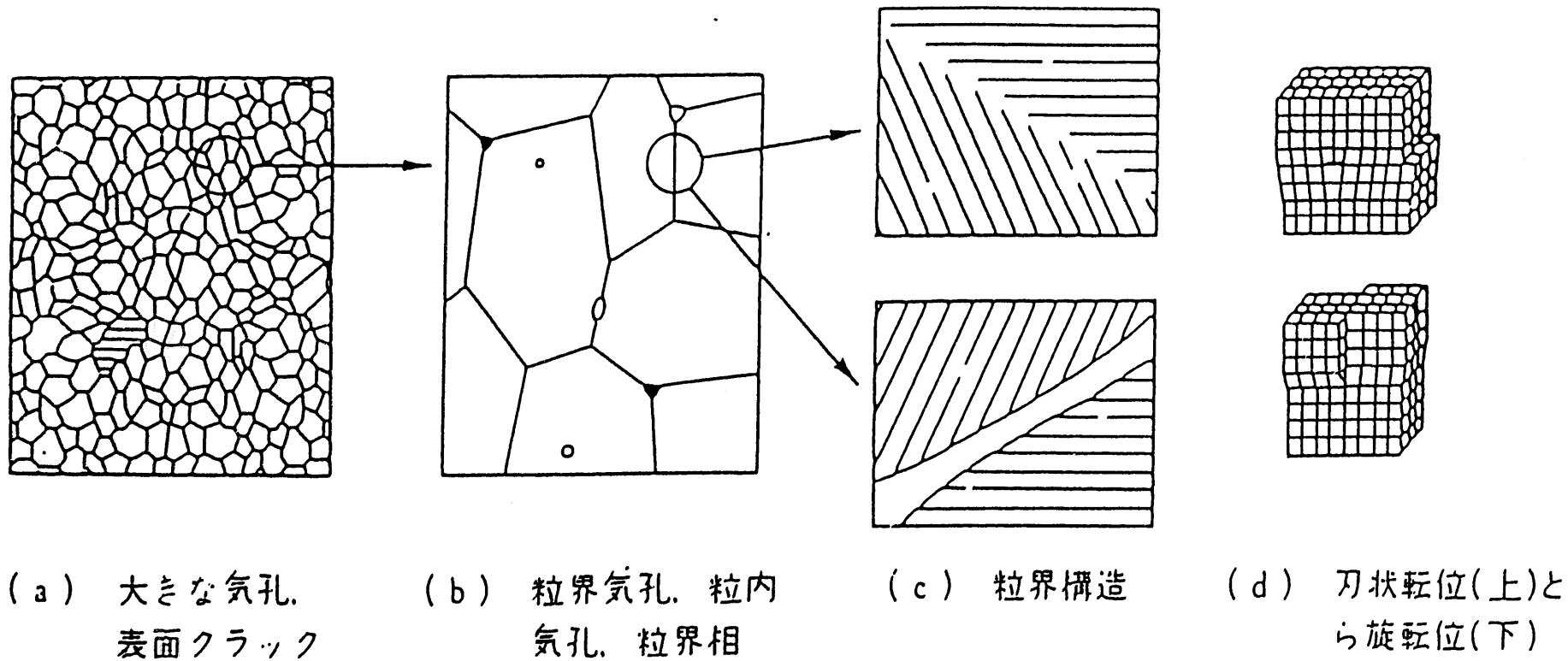
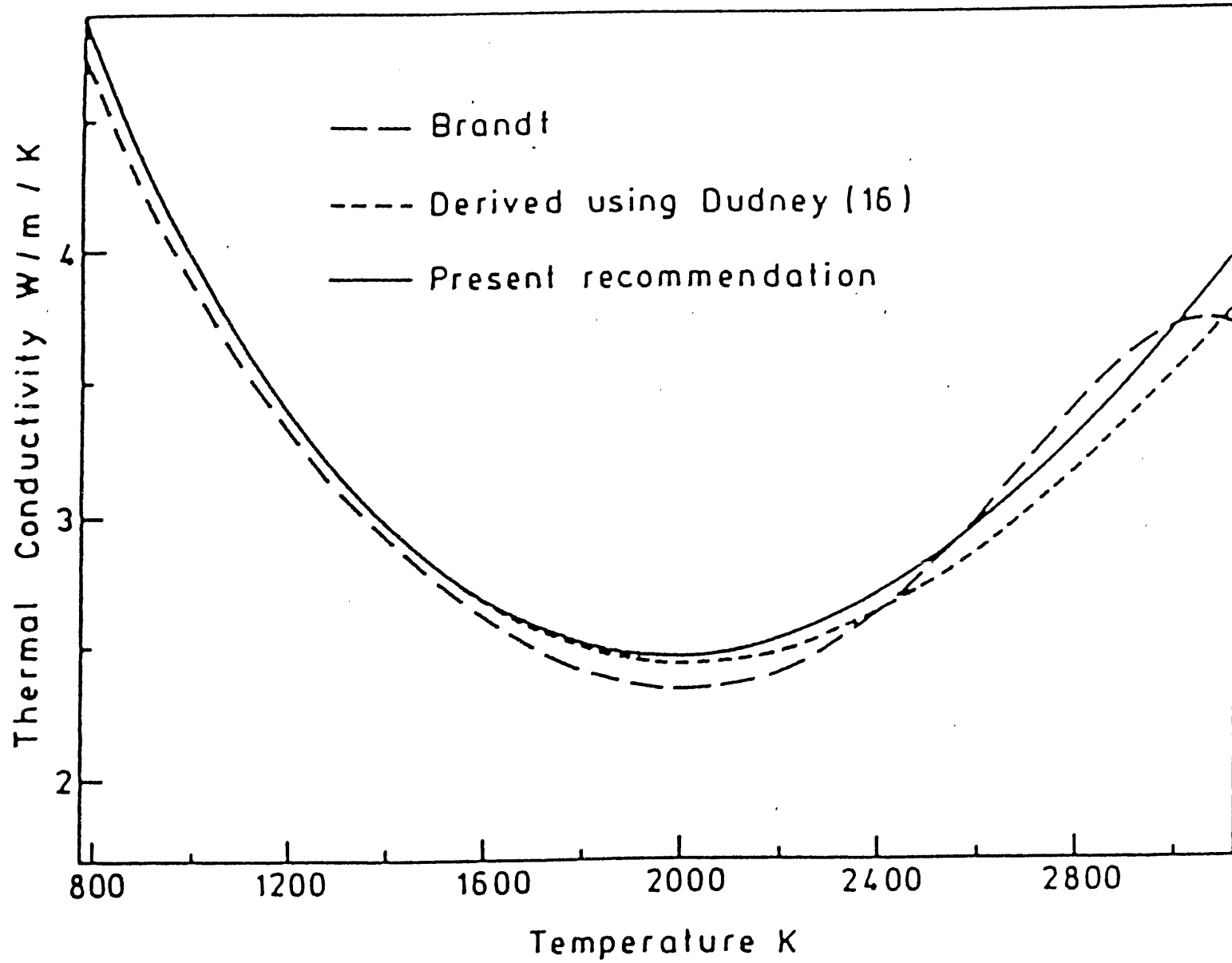
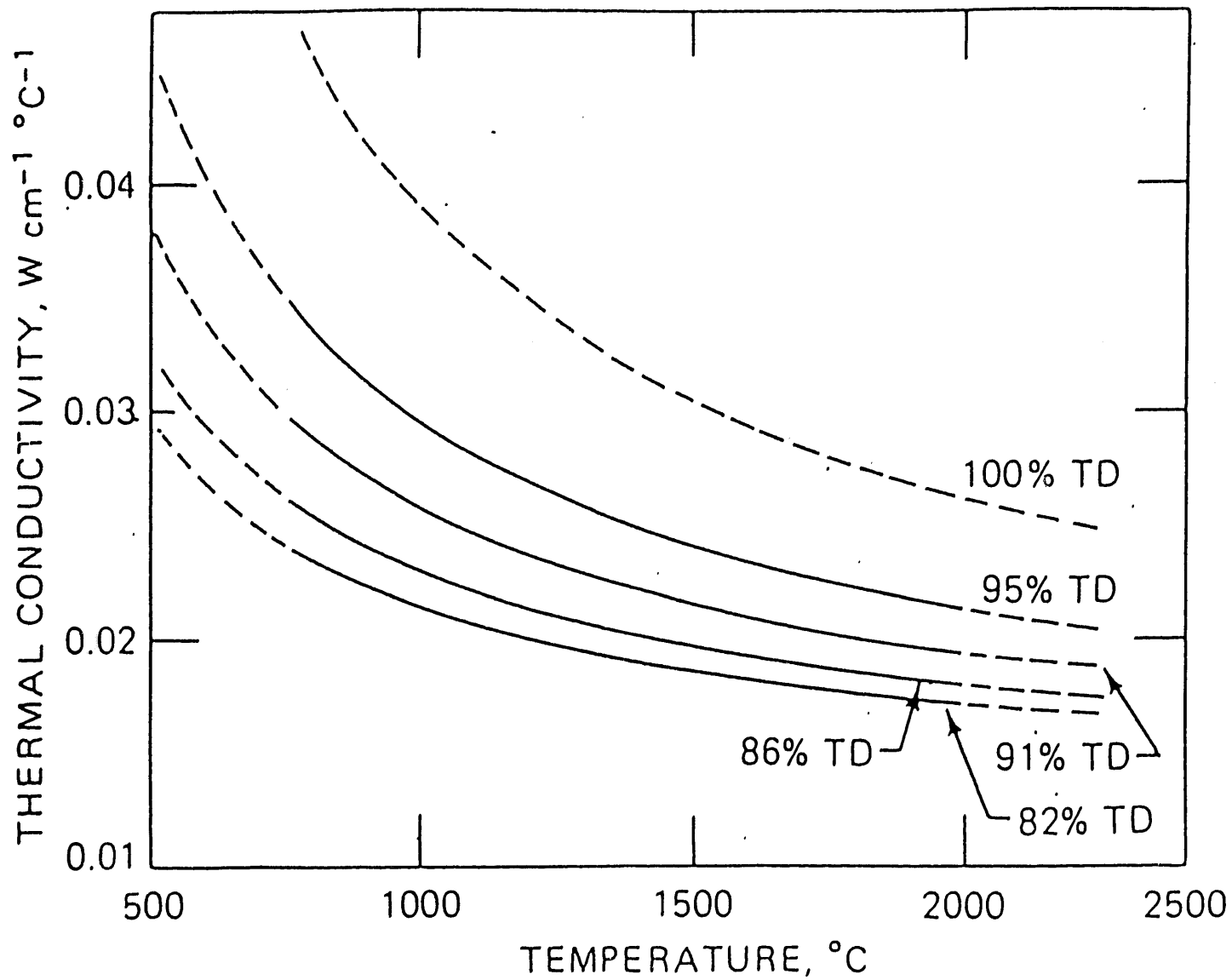


図3.1 セラミックス焼結体の微細構造の模式図

図3. 2 UO_2 の熱伝導度の温度依存性

図3. 3 UO₂の熱伝導度の気孔率依存性

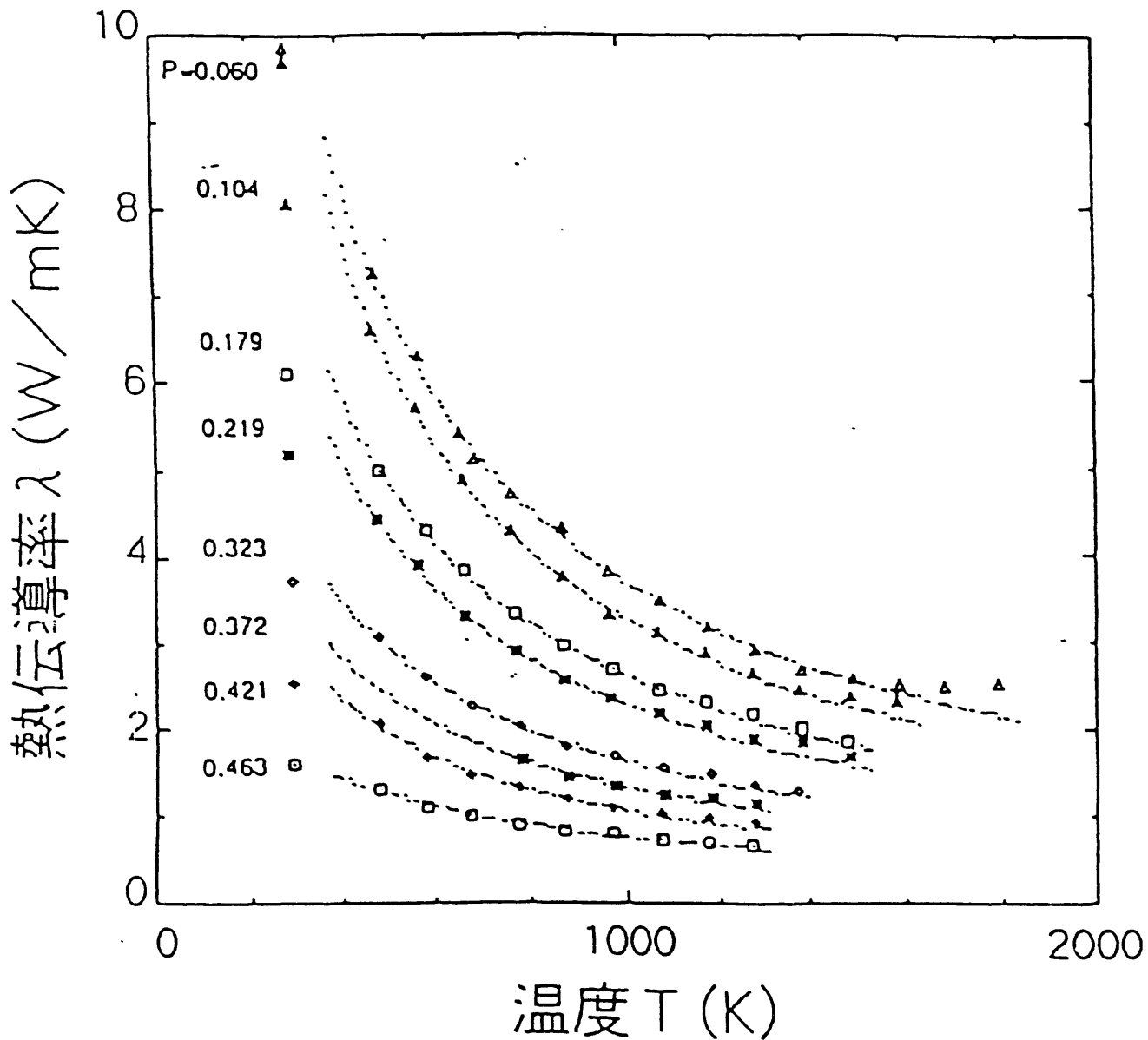


図3. 4 UO_2 の熱伝導度の気孔率依存性

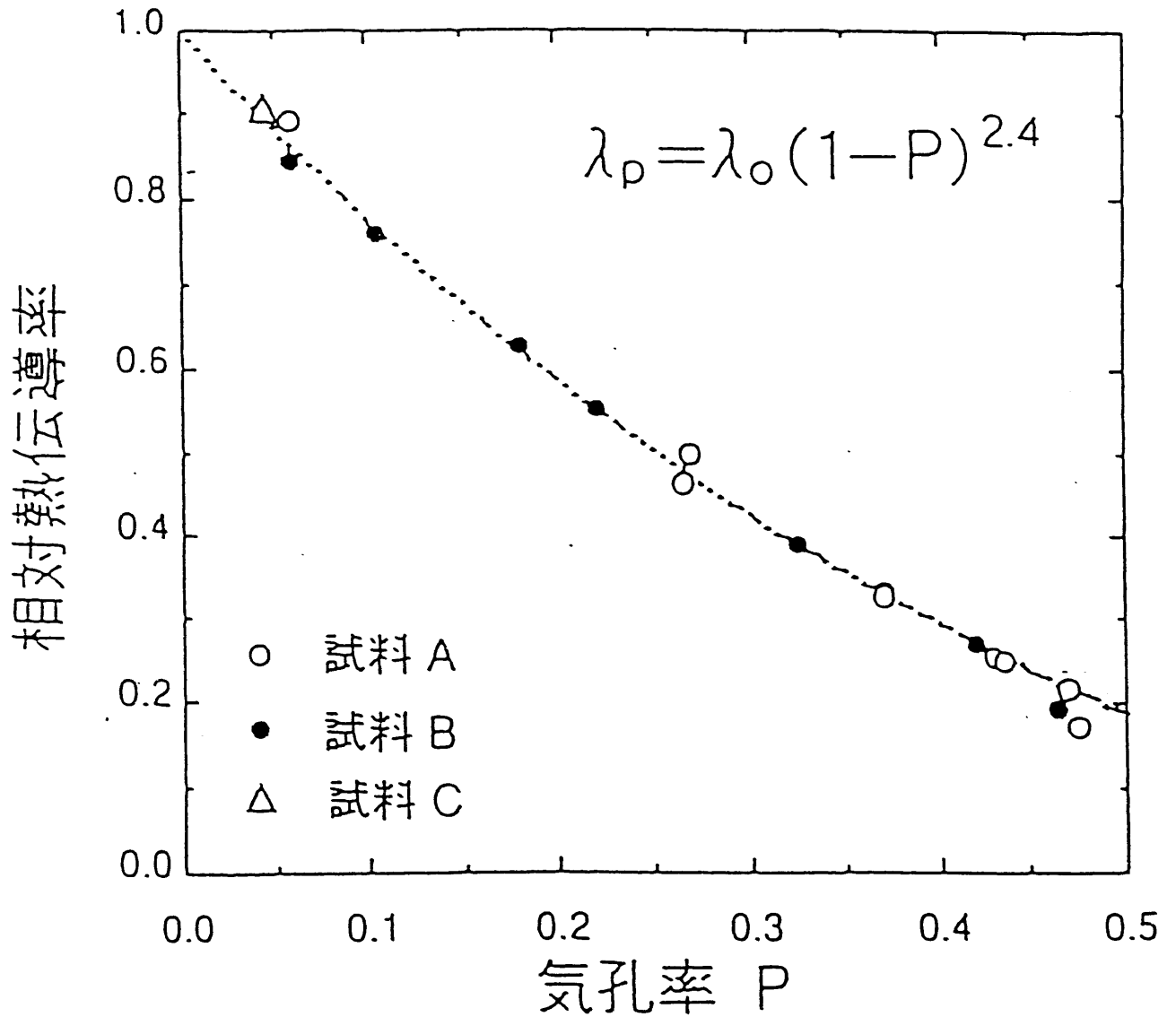


図3. 5 UO_2 の熱伝導度の気孔率依存性 (1270K)

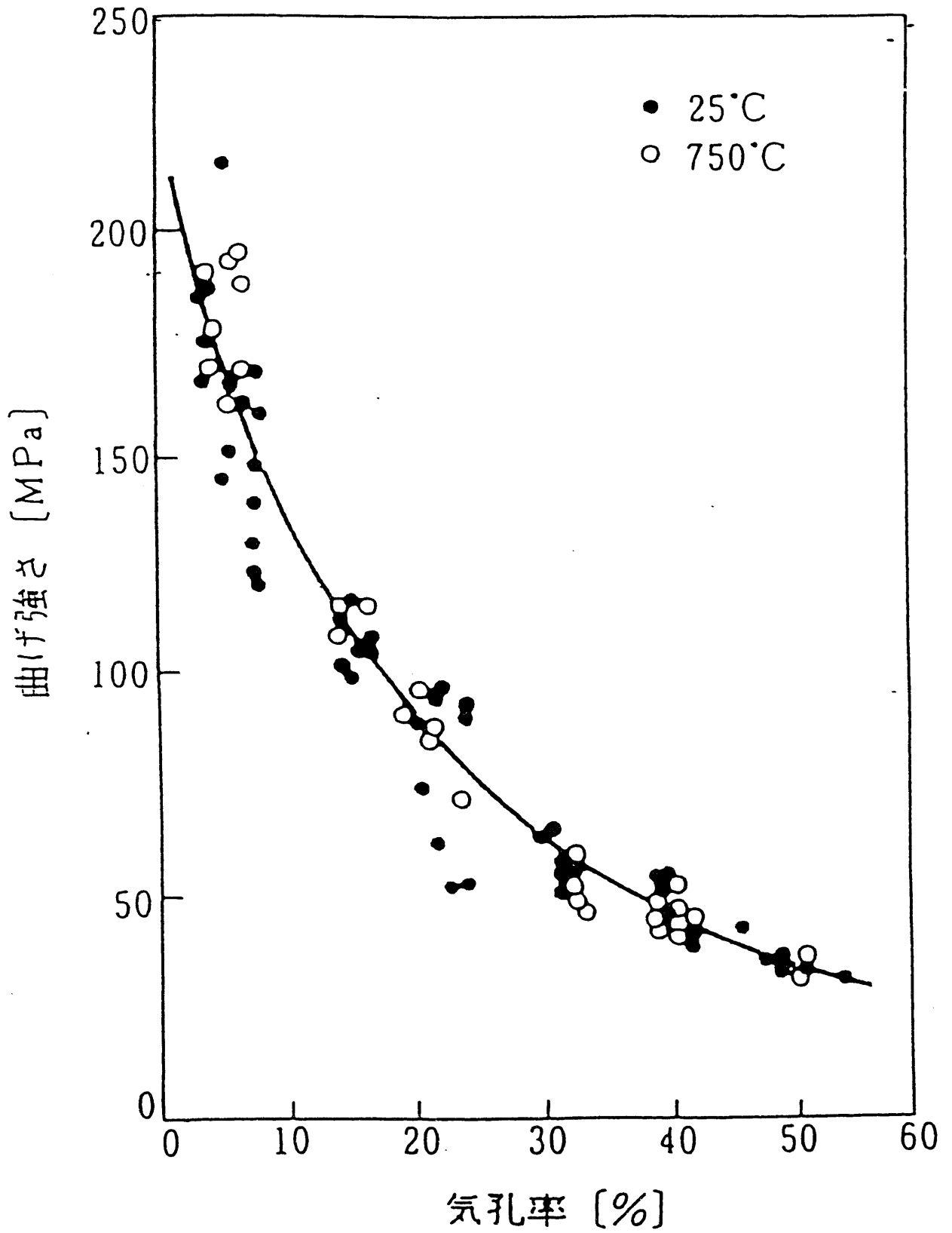


図3. 6 アルミナ焼結体の気孔率と曲げ強度

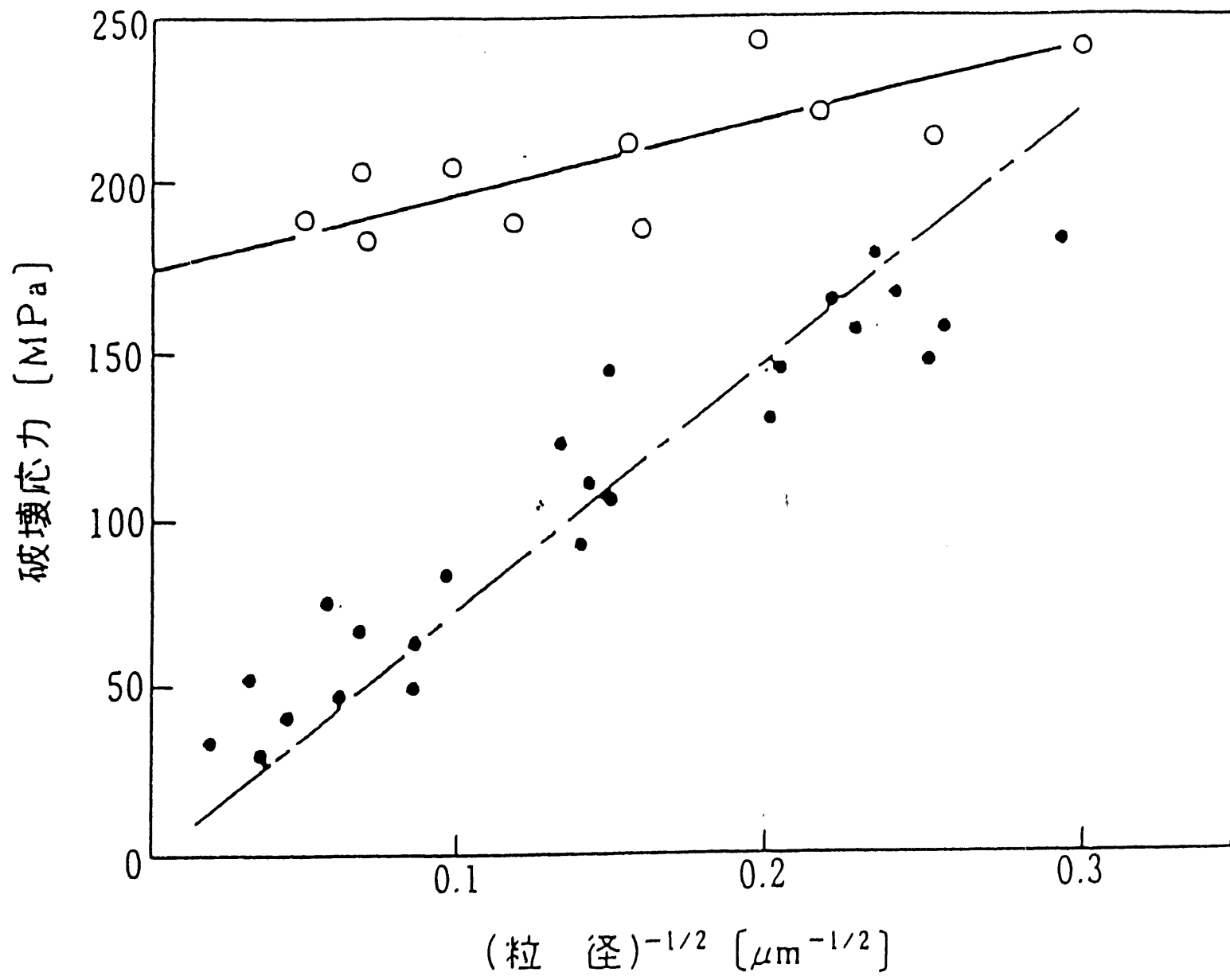
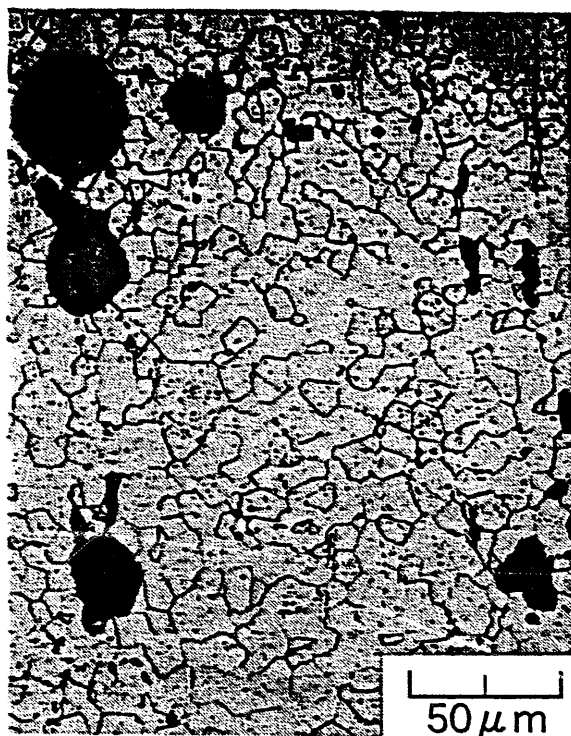


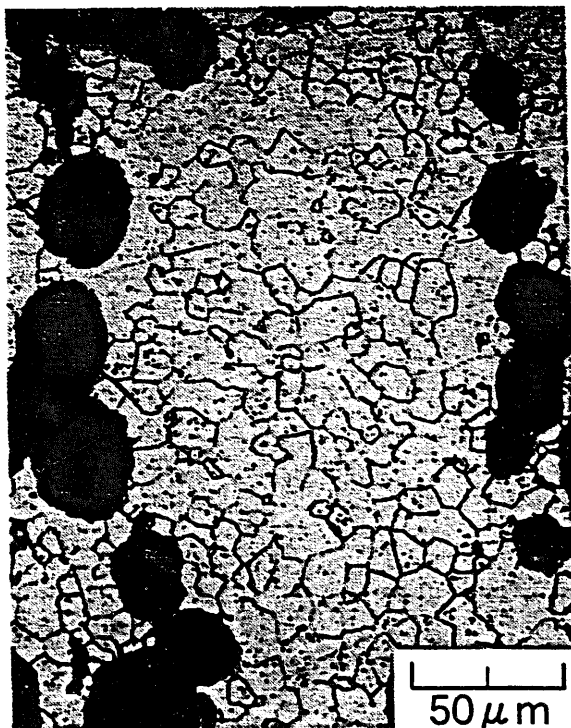
図3.7 マグネシアの破壊強度の粒径依存性



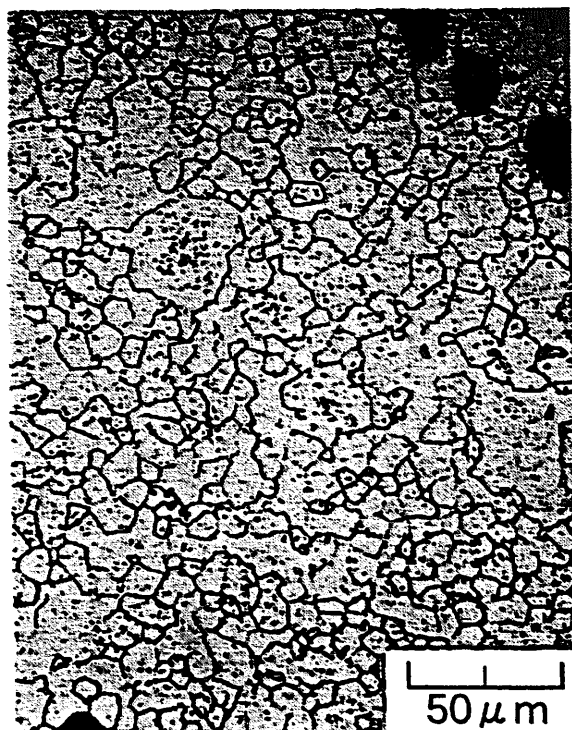
Porosity~10.2%



Porosity~4.8%



Porosity~21.3%



Porosity~14.9%

図4. 1 種々の気孔率を持つUO₂の微細構造の光学顕微鏡写真

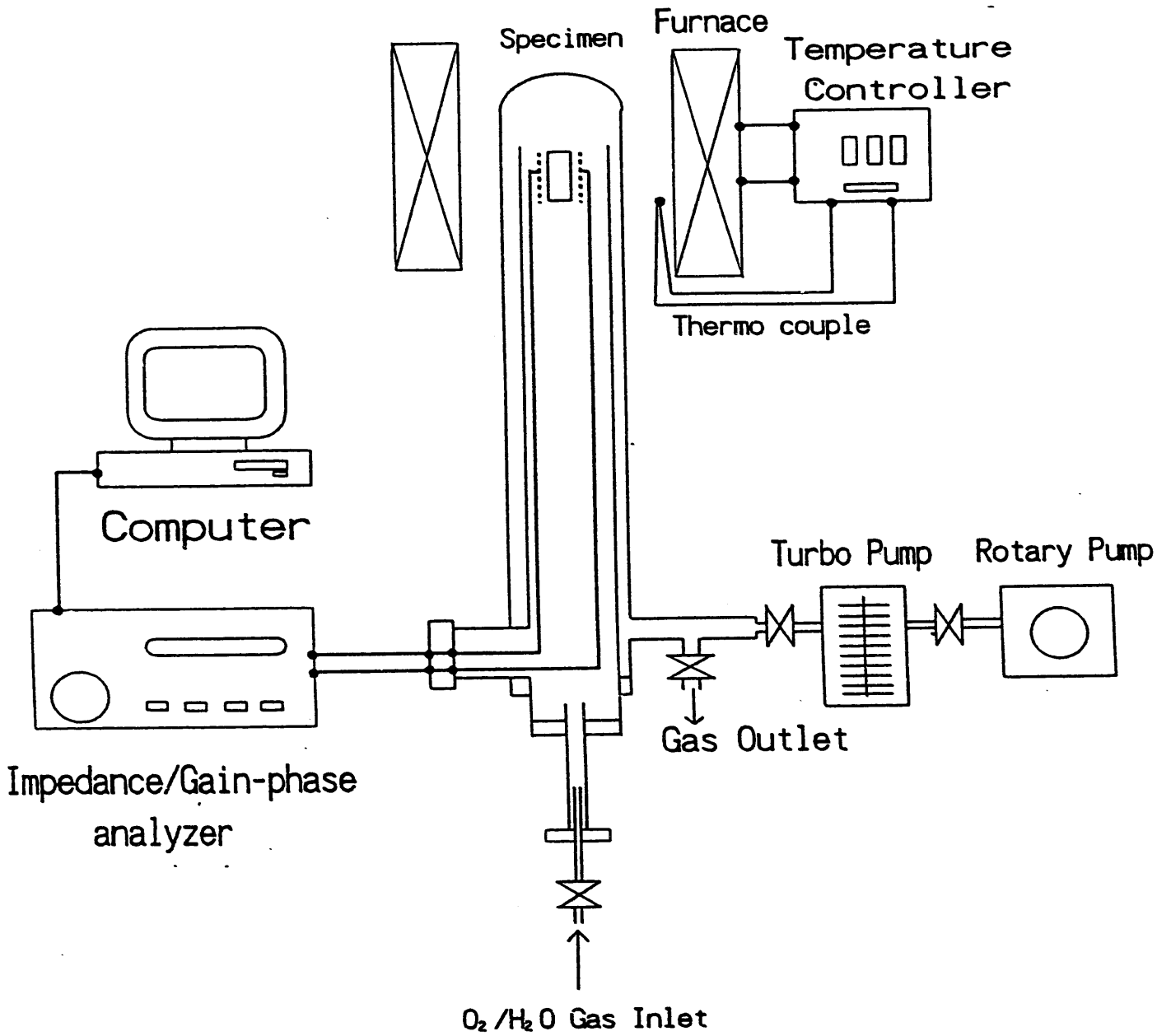


図4. 2 複素インピーダンス測定装置

熱拡散率測定装置

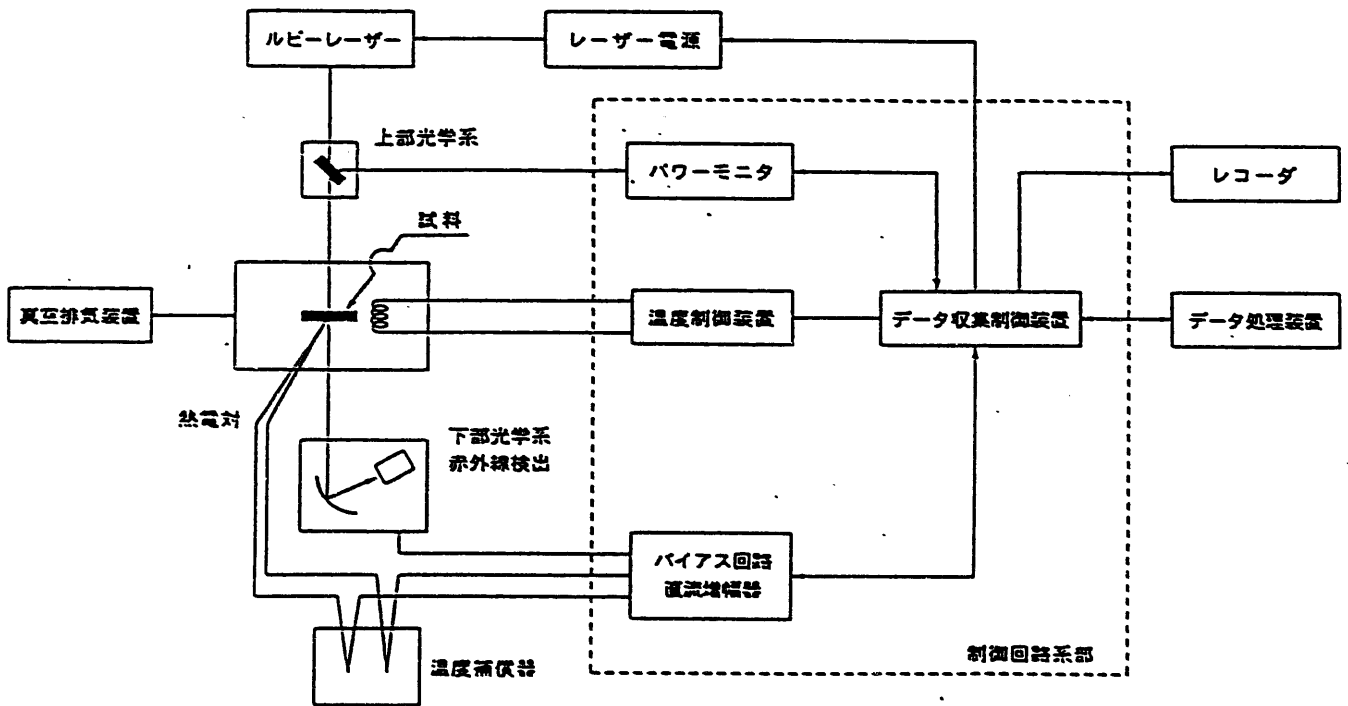
装置 レーザーフラッシュ法

試料表面にパルスレーザーを照射して、試料裏面の温度変化より熱拡散率を求める。図のように照射レーザーにはルビーレーザーが使用され、測温には熱電対と赤外線温度計が使用される。

測定温度 室温～1300℃（常用）

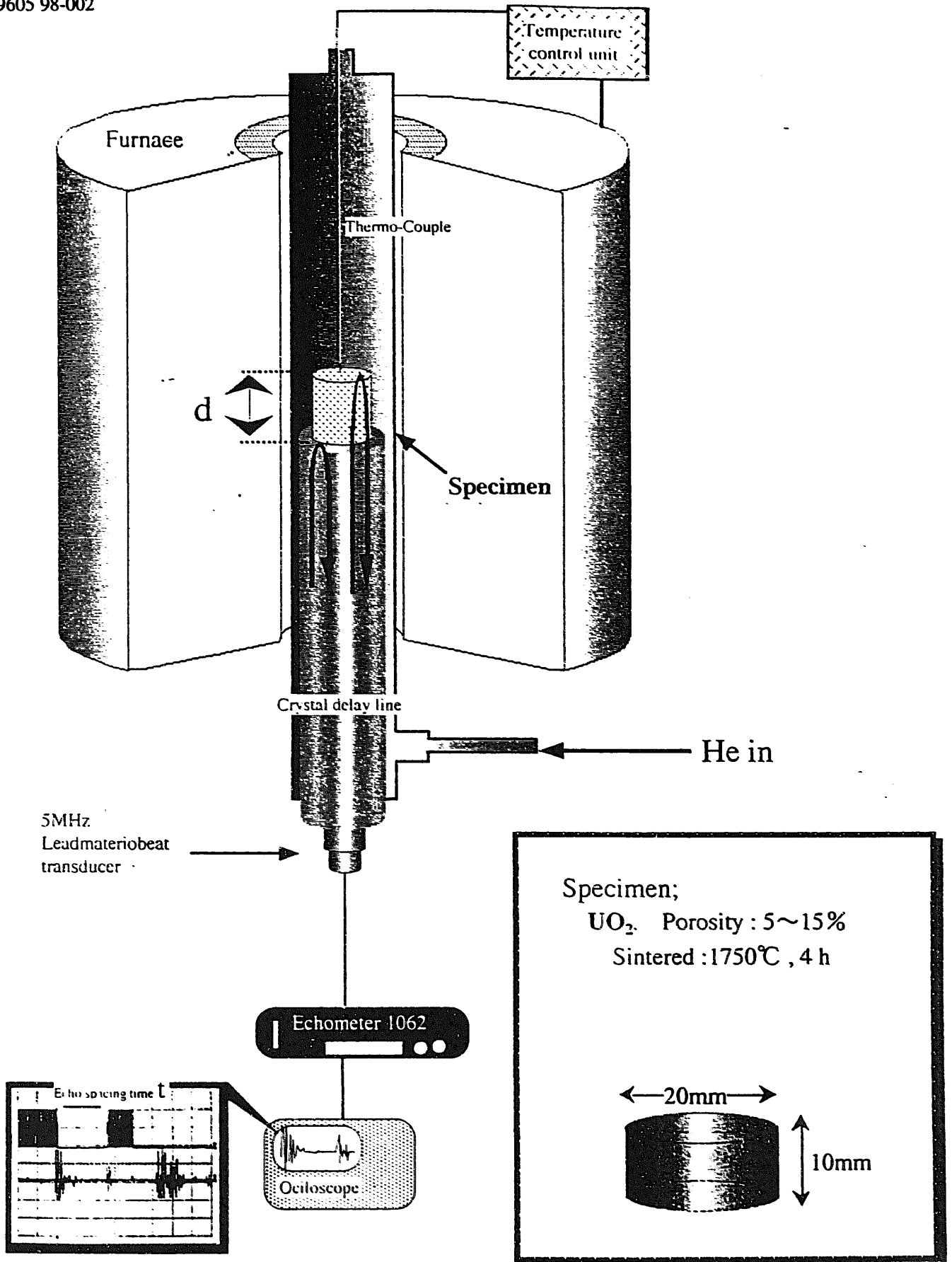
雰囲気 真空

メーカー 理学 PS-7



熱拡散率測定装置構成図

図4. 3 熱拡散率測定装置



Velocity of ultrasonic wave $V=2d/t$

図 4. 4 超音波パルスエコー測定装置

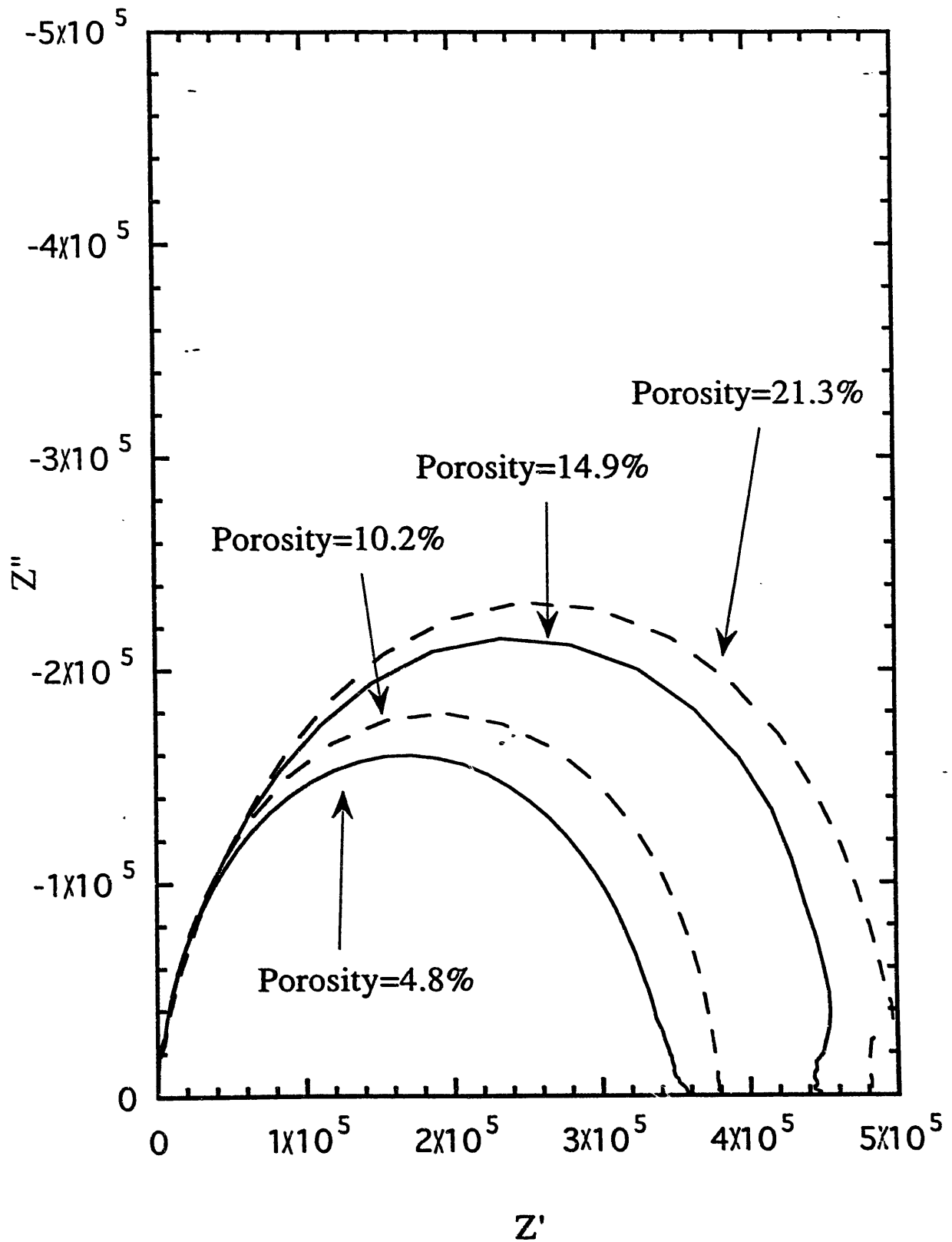
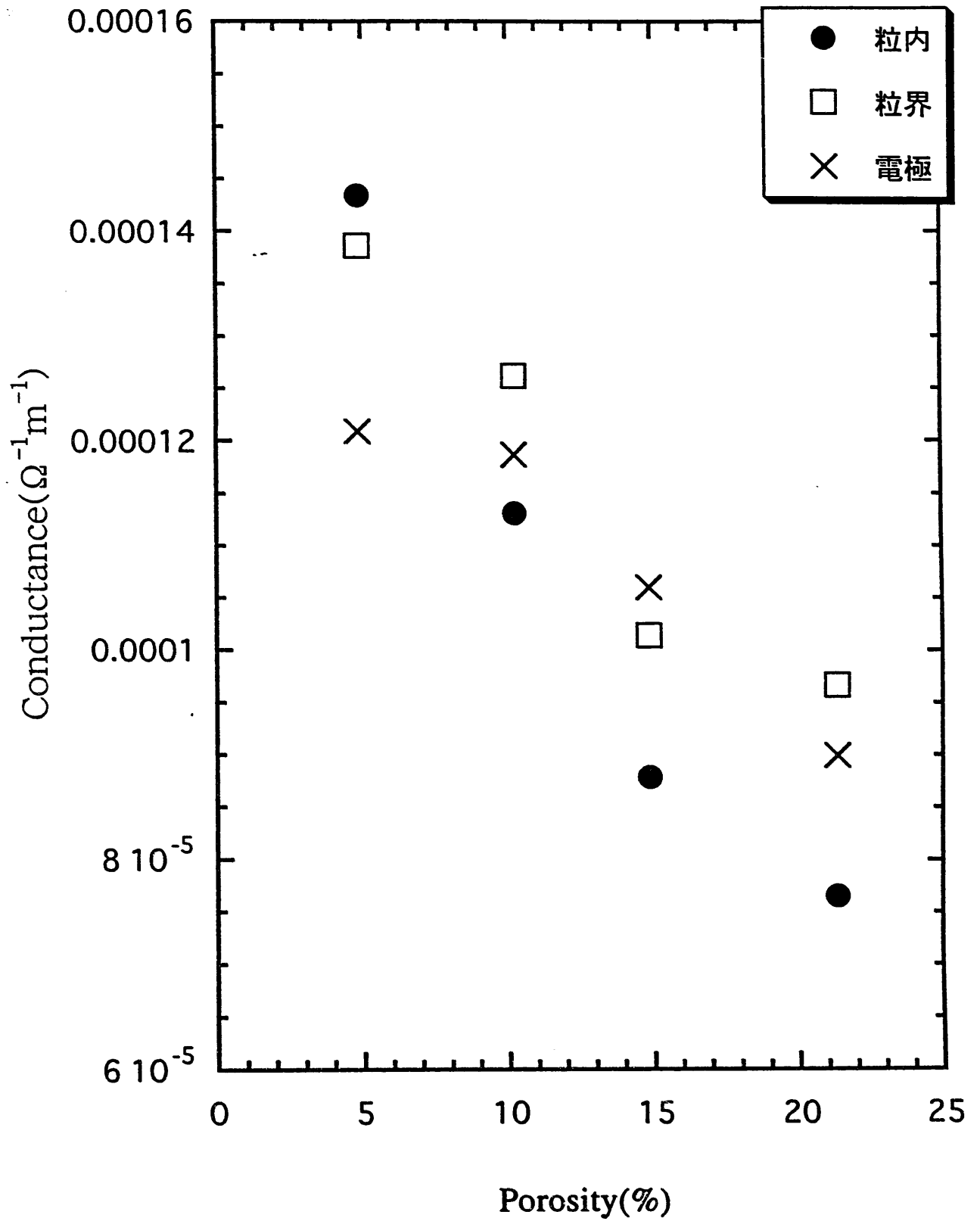
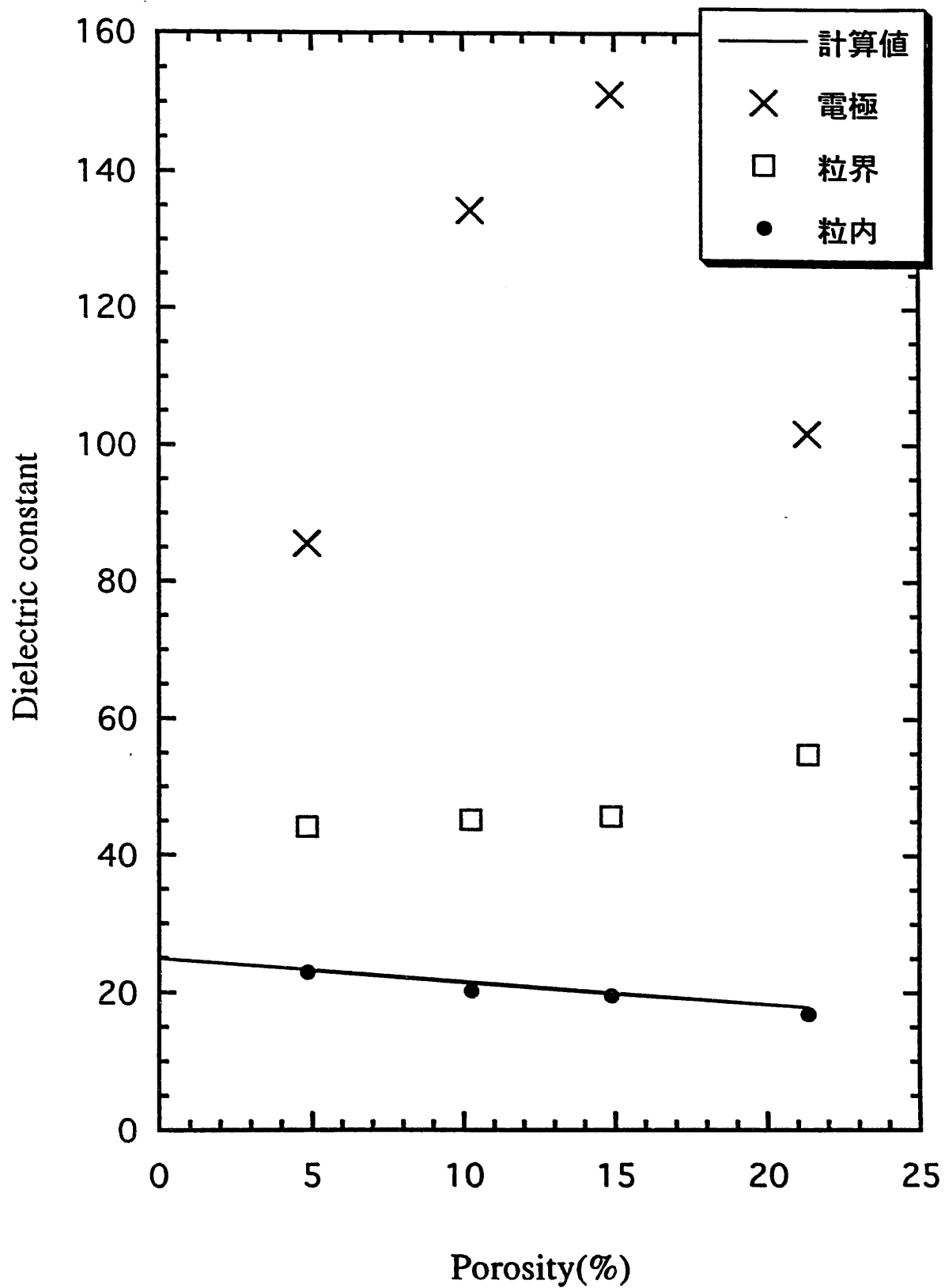


図5. 1 UO_2 のインピーダンスプロットの気孔率依存性

図5. 2 UO_2 の電気伝導率の気孔率依存性

図5. 3 UO_2 の誘電率の気孔率依存性

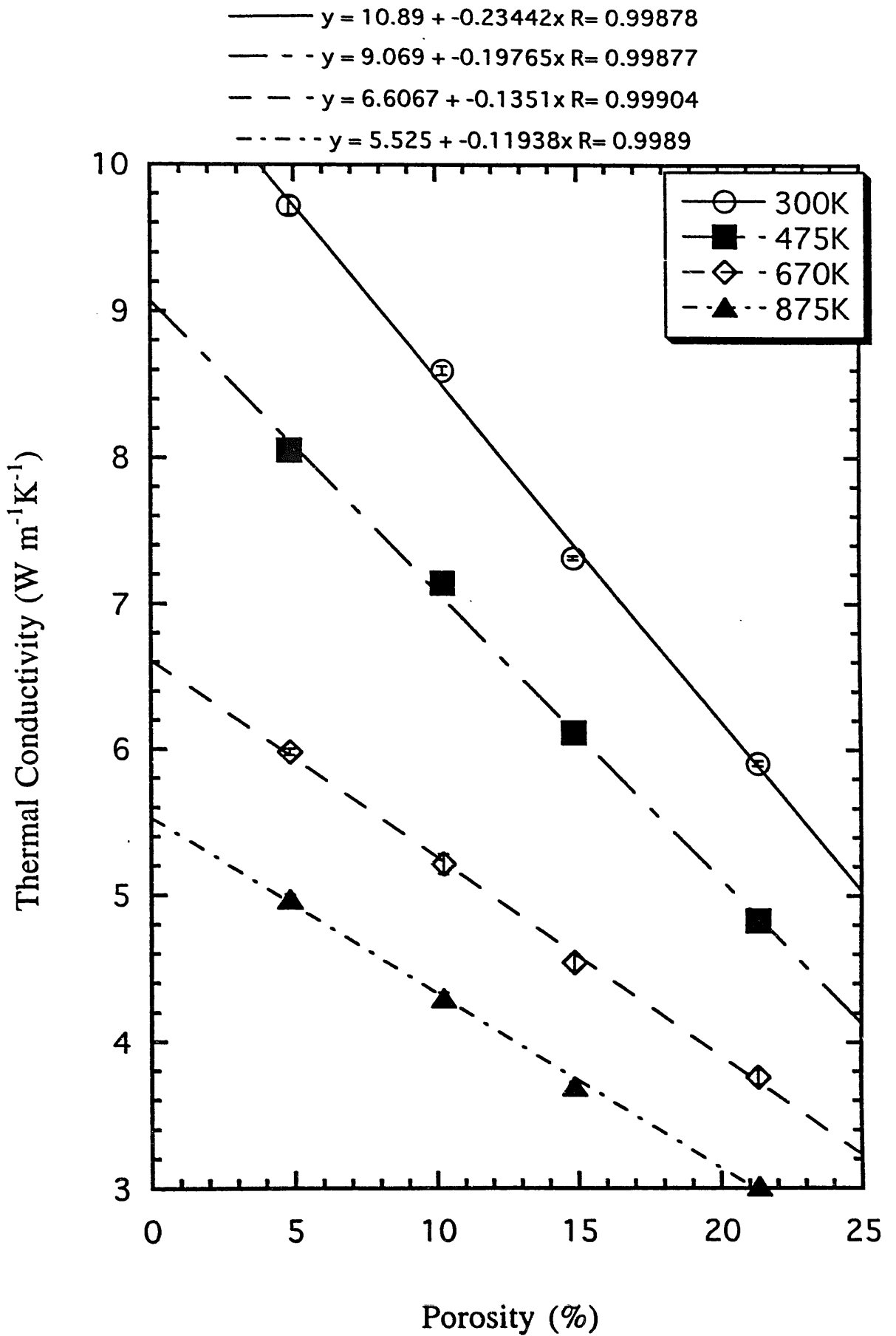


図5. 4 UO₂の熱伝導率の気孔率依存性

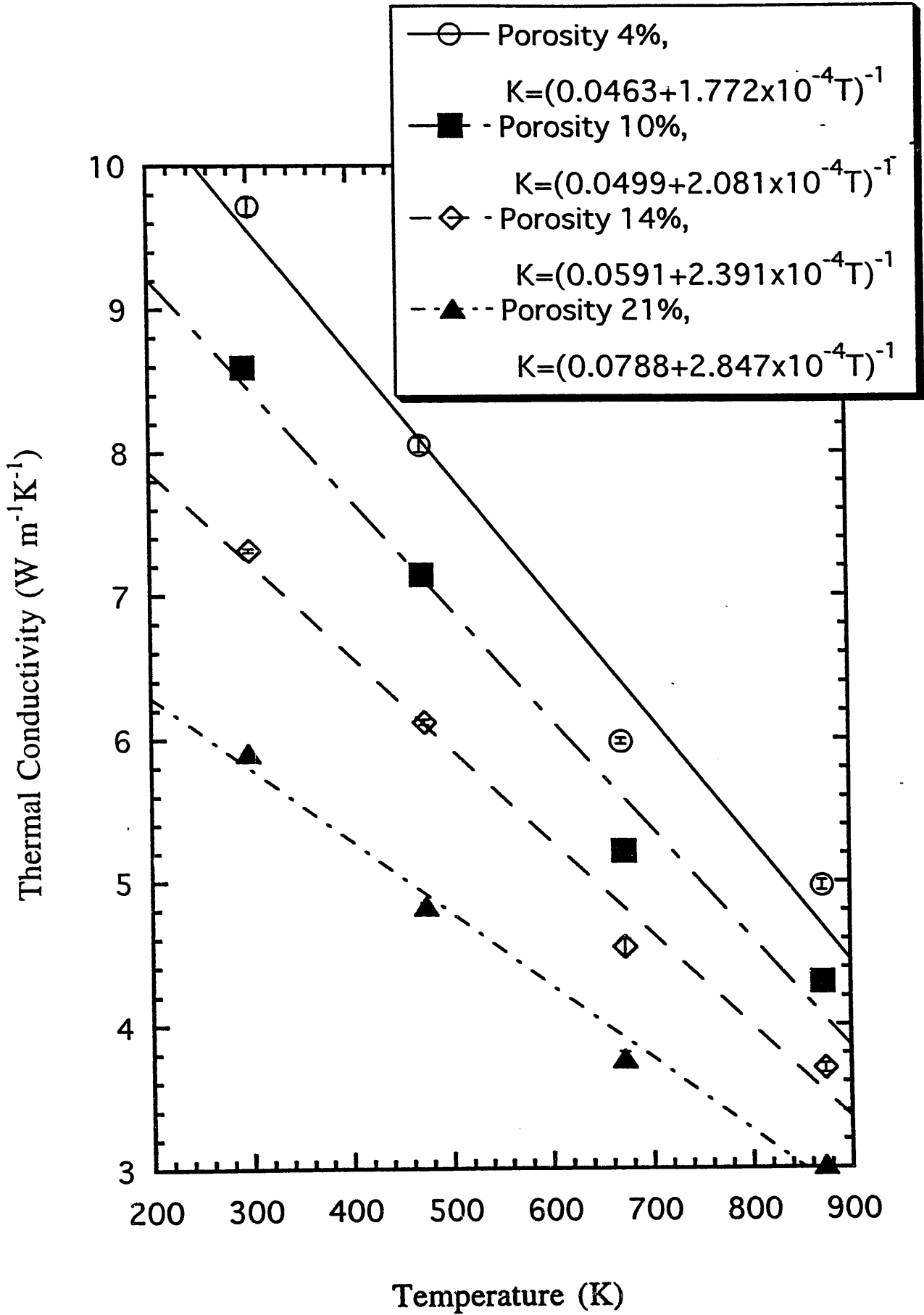


図5.5 UO₂の熱伝導率の温度依存性

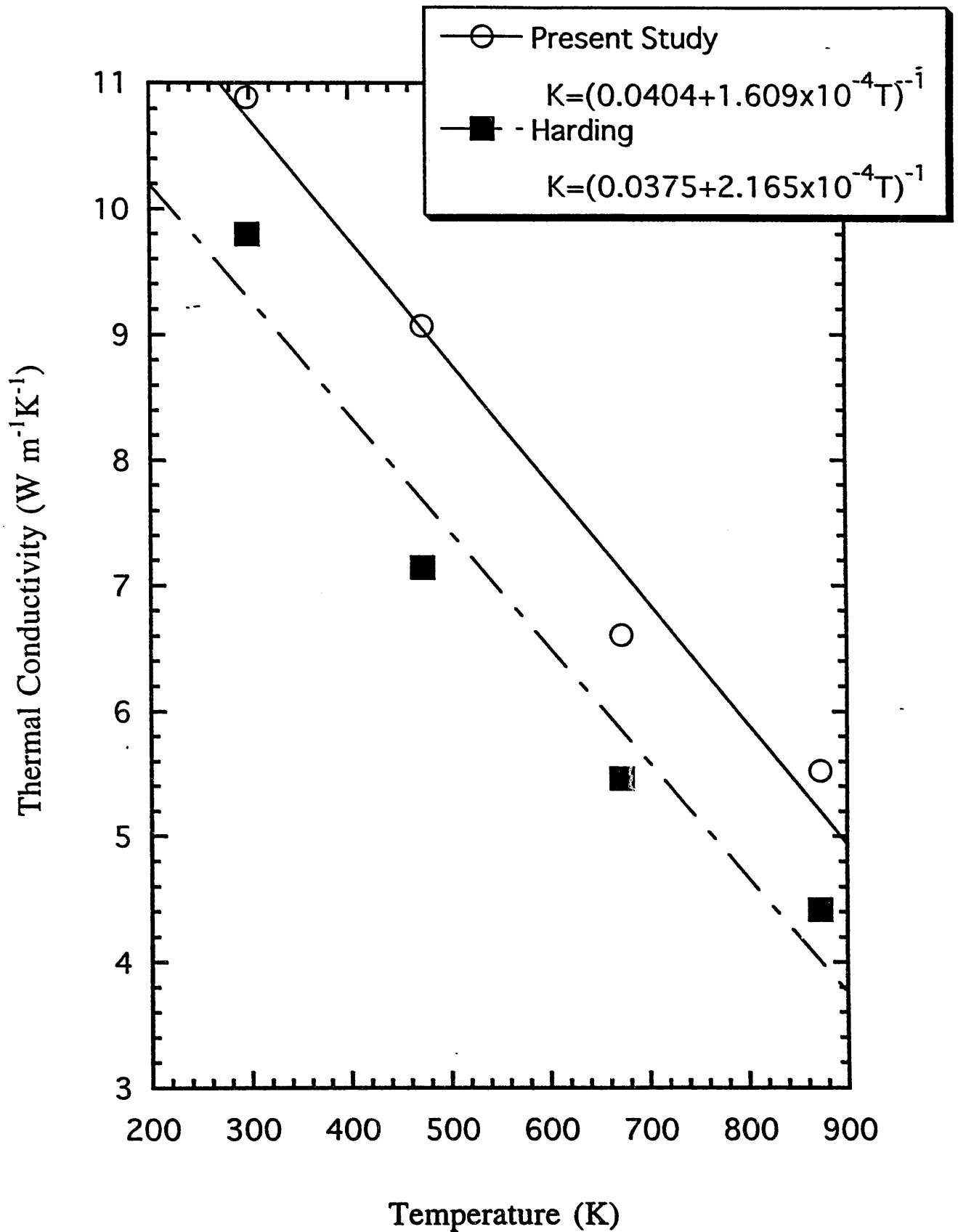


図5. 6 UO₂の熱伝導率の温度依存性

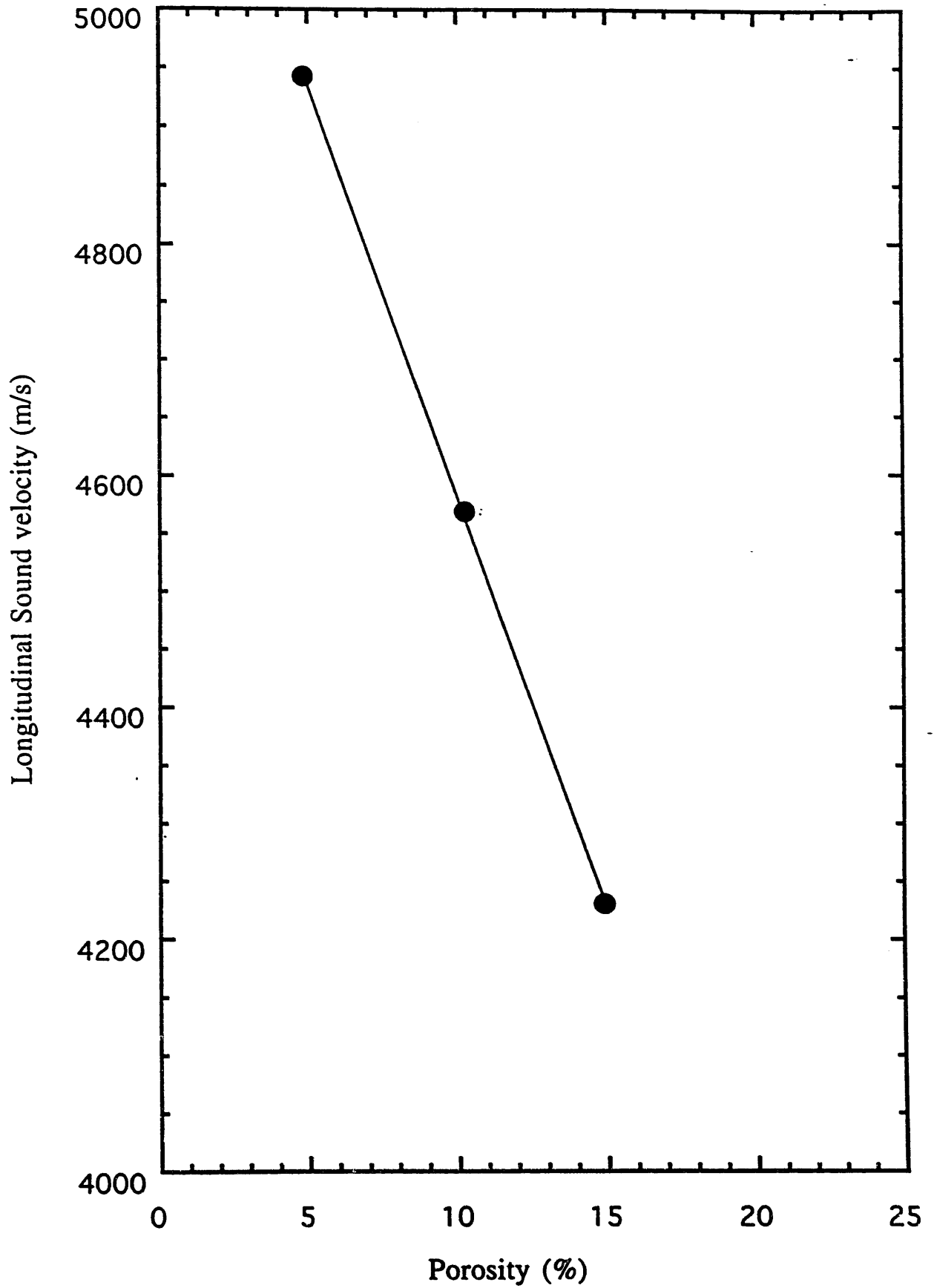
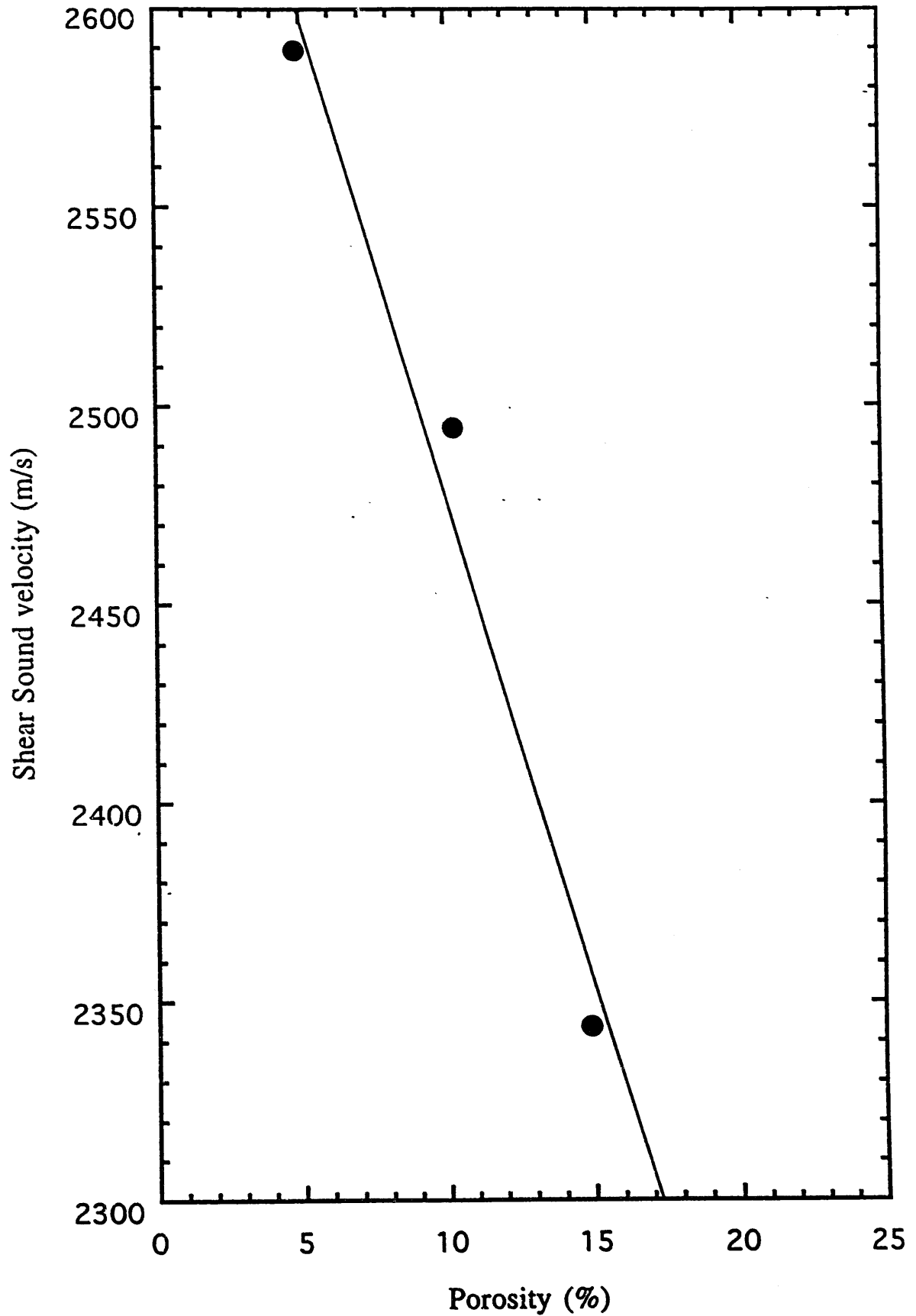


図5. 7 UO₂の縦波音速の気孔率依存性

図 5. 8 UO_2 の横波音速の気孔率依存性

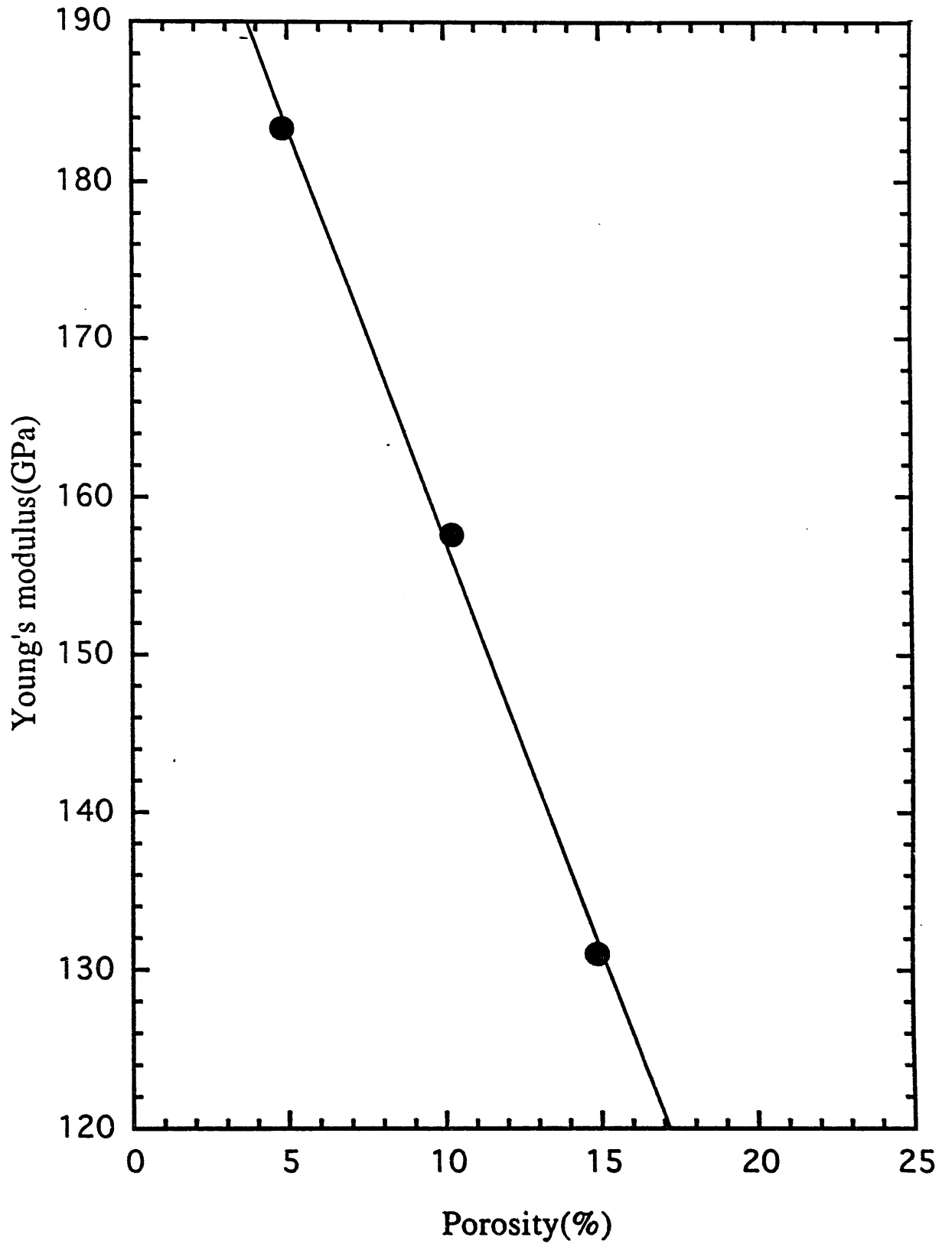


図5. 9 UO_2 のヤング率の気孔率依存性

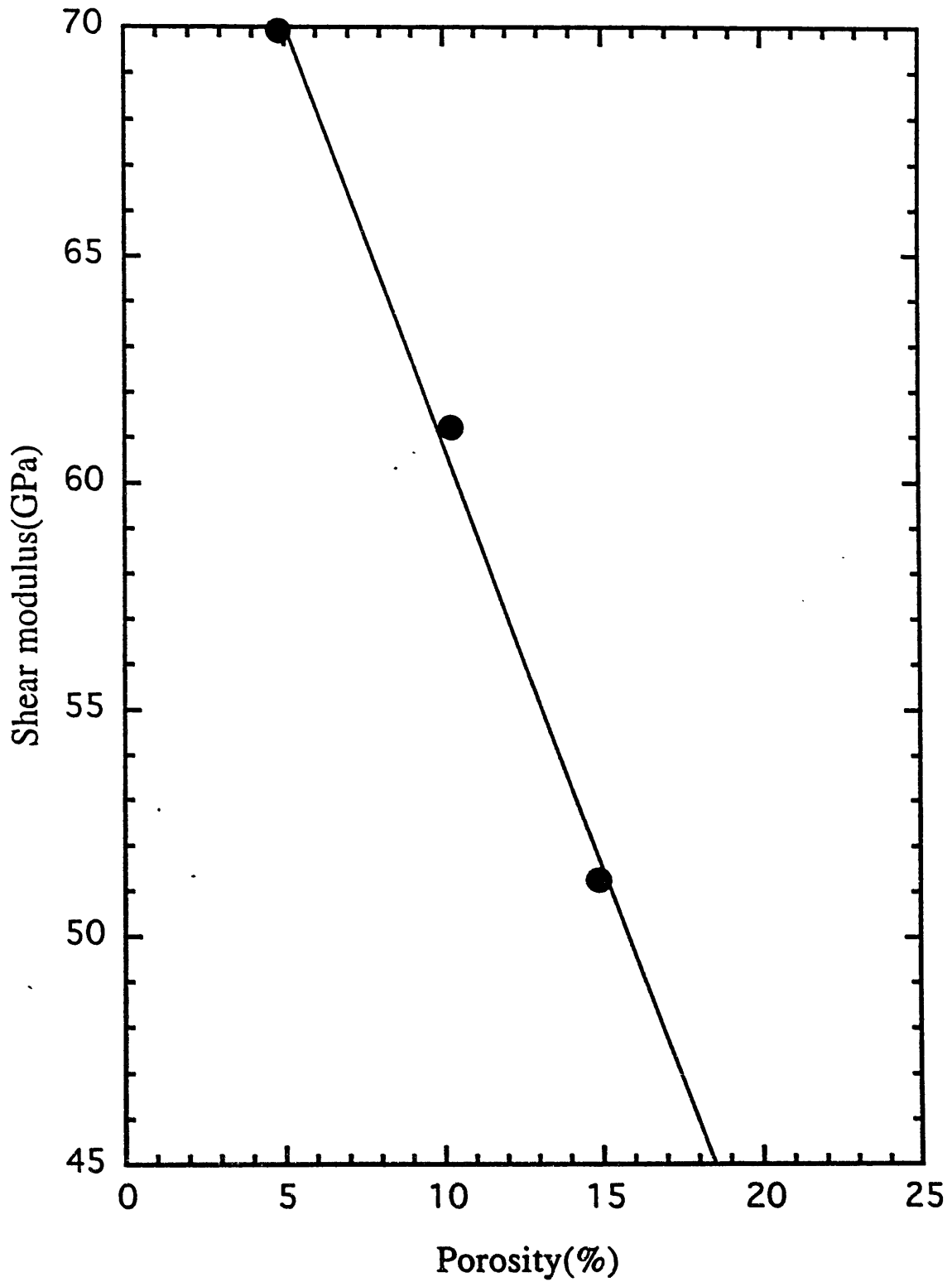


図5. 10 UO₂の剛性率の気孔率依存性

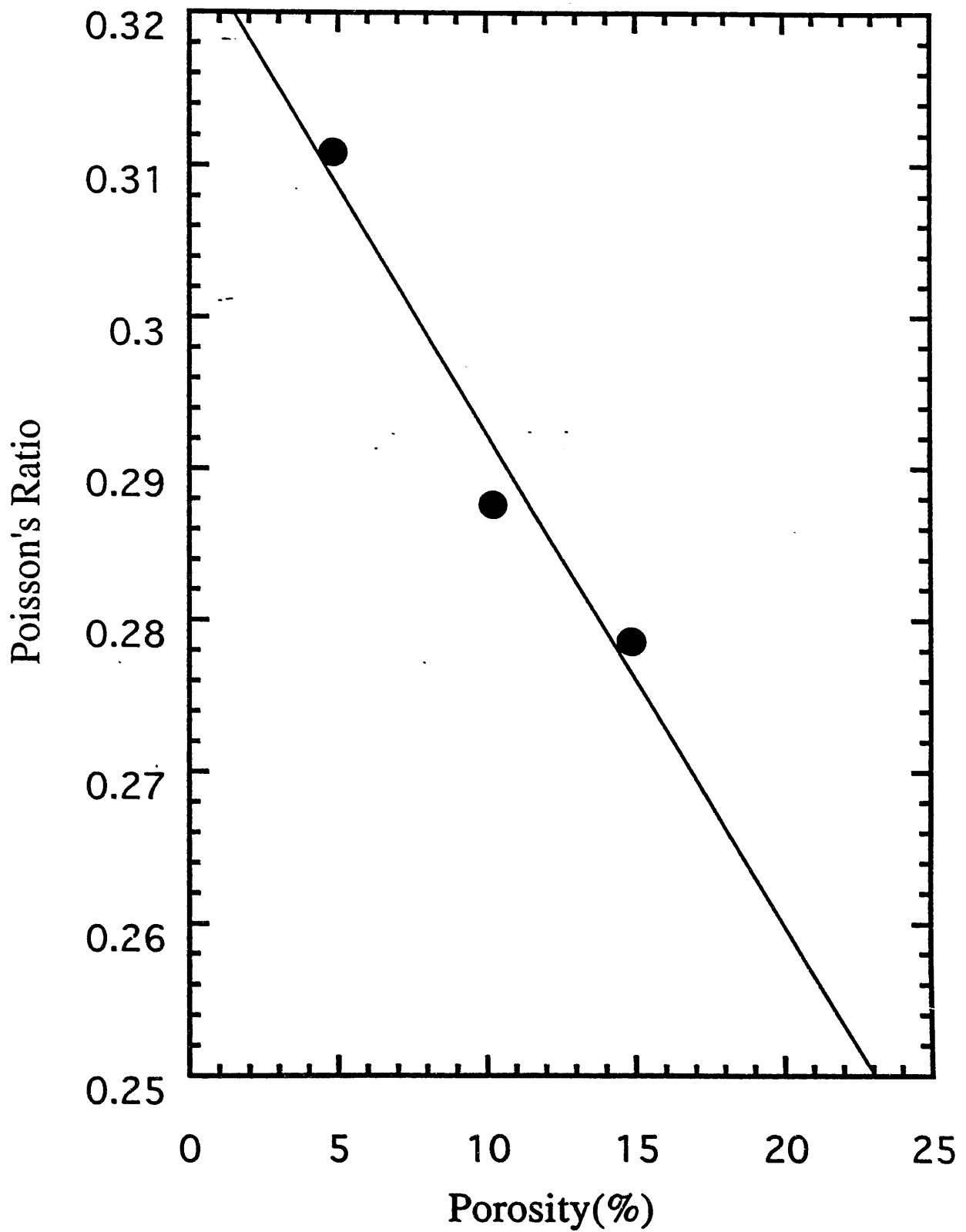
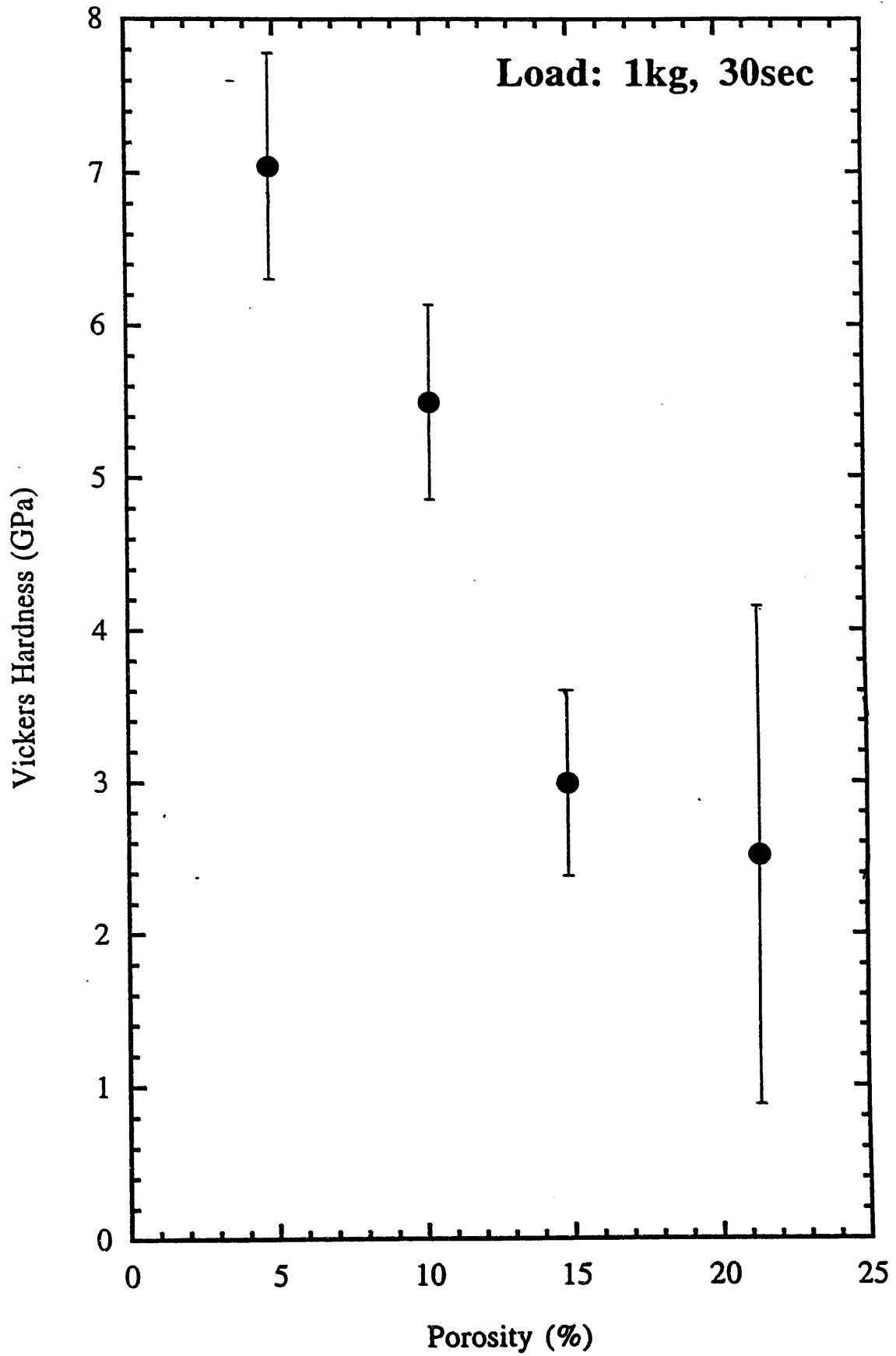


図5. 11 UO_2 のポアソン比の気孔率依存性

図5. 12 UO_2 のピッカース硬度の気孔率依存性

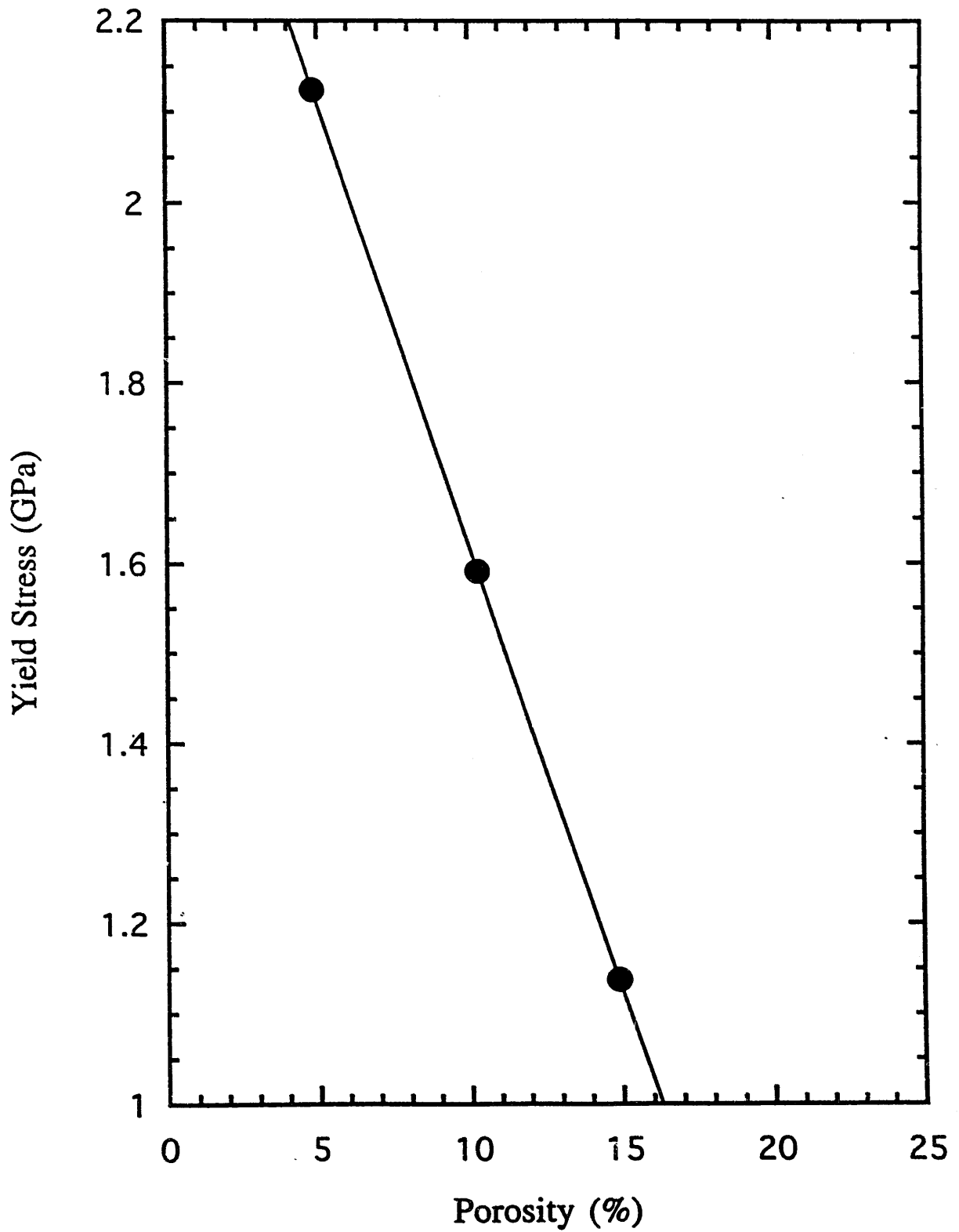


図5. 13 UO₂の降伏応力の気孔率依存性

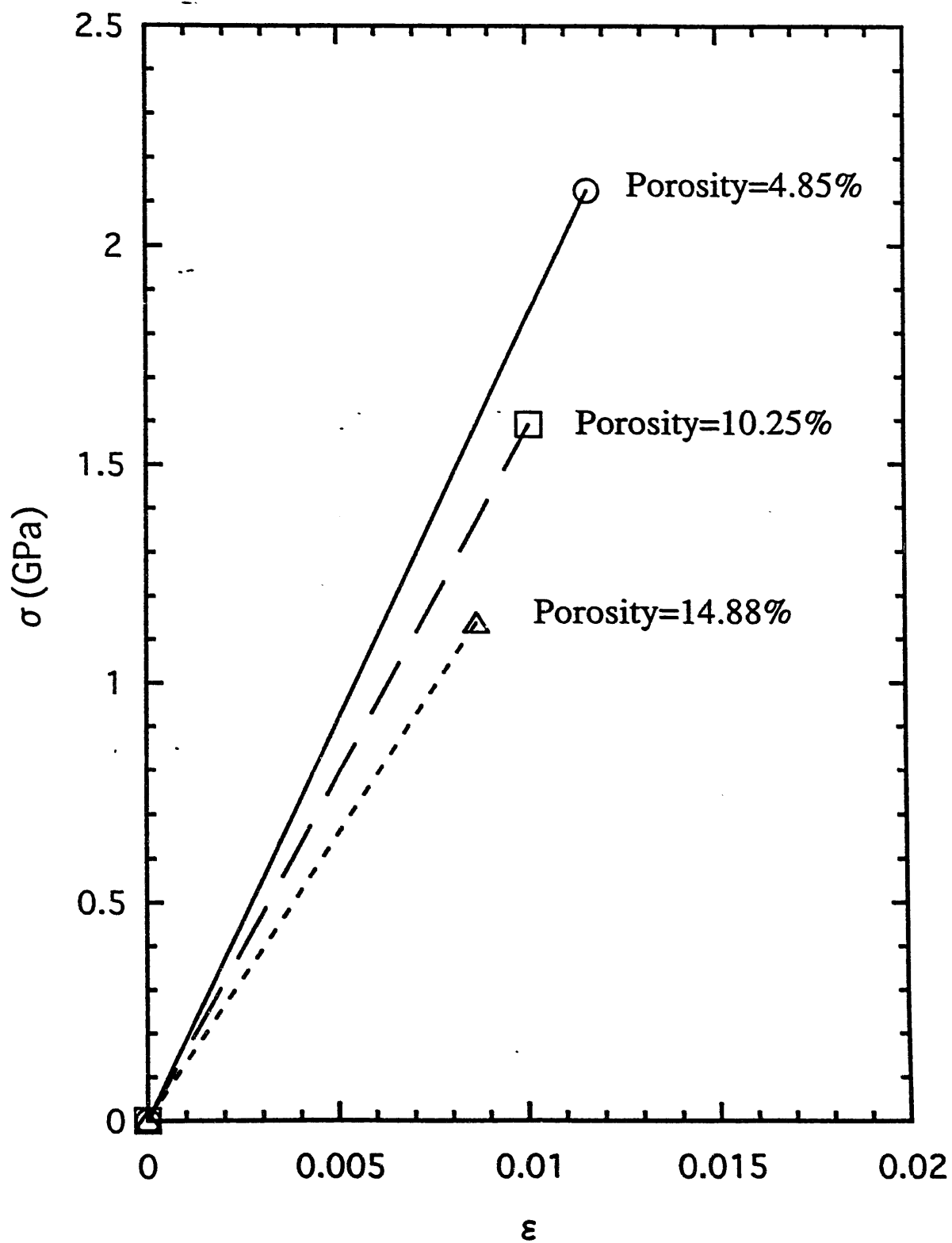


図5. 14 UO_2 の応力-ひずみ曲線の気孔率依存性

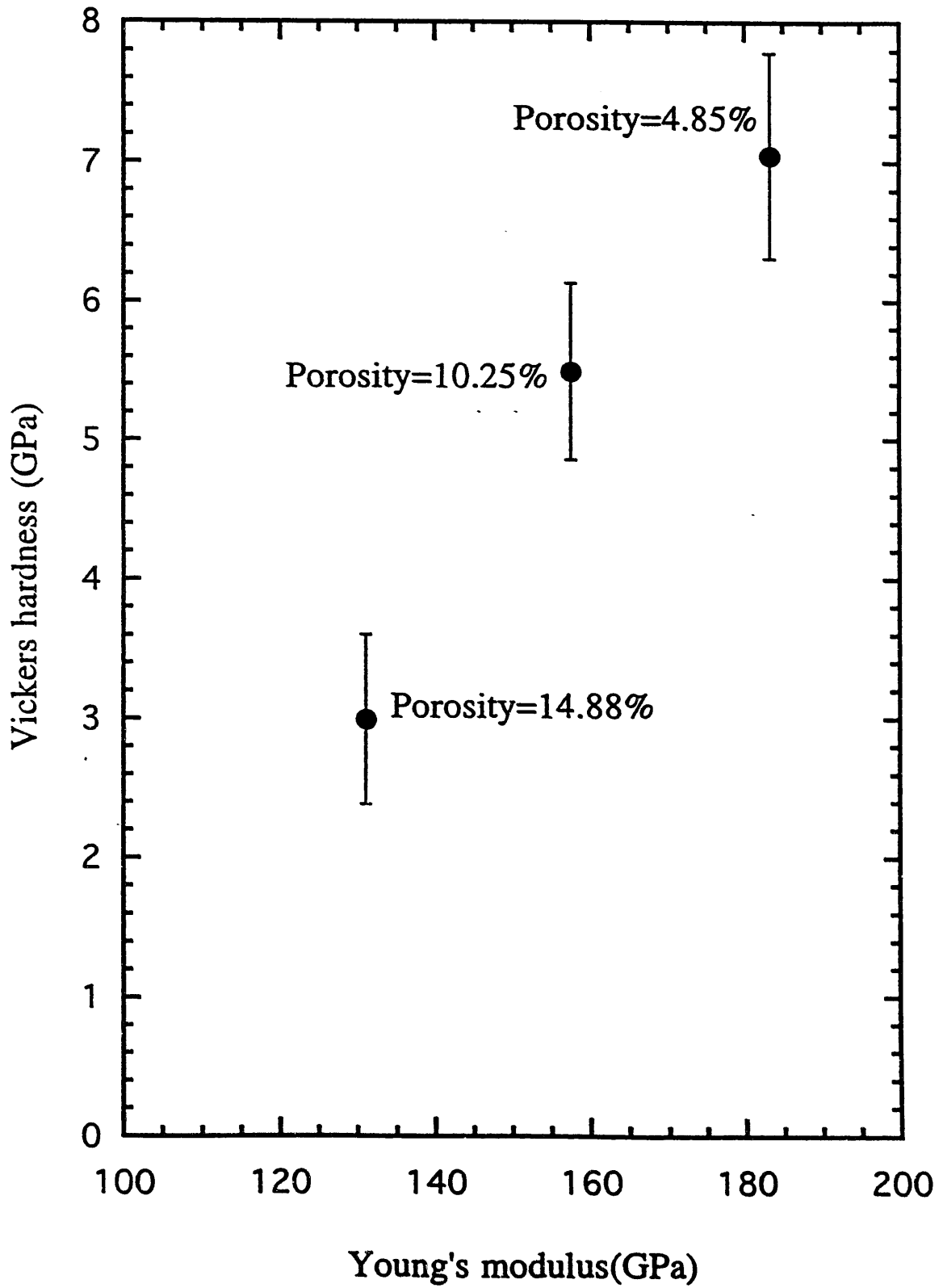


図5. 15 UO₂のビッカース硬度とヤング率の相関