

JAERI-M

5 6 7 4

燃料粒子の被覆の密度測定

1974年4月

井川勝市, 岩本多實

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

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

燃料粒子の被覆の密度測定

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

井川 勝市・岩本 多實

(1974年4月1日受理)

被覆燃料粒子の品質管理技術の開発に寄与することを目的として、TRISO-II型粒子の第2, 3, 4被覆層の密度測定法と、その精度を調べるための実験を行なった。第4層(高密度炭素層)については、酸化前後の体積と重量の差を、メタキンレンによる液体置換法により求め、密度を計算する方法がよいことがわかった。第2層(高密度炭素層)については、BISOの段階で粒子を研磨することにより最外炭素層小片のみを残し、浮遊沈降法で密度は実際より大きくであると判断できる結果を得た。第3層(炭化ケイ素層)については、試料採取のための条件選択を行なった。測定はヨウ化メチレンとベンゼンによる浮遊沈降法で行ない、得られたデータの統計的解析を試みた。現在開発中のジルコニウムカーバロイ被覆の密度測定法についても若干の実験を行なった。

Density Determination of the Coating Layers of Fuel Particles

Katsuichi IKAWA and Kazumi IWAMOTO
Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI
(Received April 1, 1974)

To make for the development of the methods of quality control of coated fuel particles, a series of experiments have been made concerning the determination of densities of the coating layers and also the assessment of accuracies of the determination techniques. For the high-density pyrolytic carbon layer, the liquid displacement and the sink-float techniques were compared. The condition for sample preparation were studied for the silicon carbide layer. The data obtained were treated statistically to assess the respective accuracies. Experiments made on a zirconium carbide layer are also described.

目

次

1. まえがき	1
2. 密度測定法の文献調査	1
3. 高密度炭素層の密度測定	2
3.1 置換法	3
3.2 浮遊沈降法	4
3.3 置換法と浮遊沈降法の比較	5
4. 炭化ケイ素層の密度測定	6
5. シルコニウムカーバロイ層の密度測定	8
6. 結 論	9
7. 謝 辞	10
8. 参考文献	10

1 ま え が き

高温ガス炉用燃料の品質管理技術の開発に寄与することを目的として、燃料粒子の被覆の密度測定法と、その精度に関する実験を行なった。高温ガス炉には被覆燃料粒子を黒鉛マトリックス中に分散して成形した形態の燃料を用いる。被覆燃料粒子は直径数100ミクロンのセラミック燃料球を厚さ数10ミクロンの炭素層で2, 3重に被覆したものである。実用燃料粒子では炭化ケイ素層をサンドイッチ状に炭素層中に挿入した形式が勧められる。耐照射安定性の観点から、内側炭素層は低密度に、外側炭素層は高密度になっている。

被覆燃料粒子の寿命は高密度炭素層の品質に支配される。密度はBAF(結晶子の配向度を示す尺度)とともに高密度炭素層の品質を評価する2大因子のひとつである。したがって先ず高密度炭素層の密度をとりあげた。原研で採用が予定されている燃料粒子は通称TRISO-IIと呼ばれるもので、本実験でも多くの場合この型の粒子を試料とした。この粒子は、内側から順に低密度炭素、高密度炭素、炭化ケイ素、高密度炭素の被覆が施されている。すなわち高密度炭素層が第2層と第4層にある。これらの密度は別々の方法で測定するのが望ましい。従来は原研でもメーカーでも第2層、第4層ともに粒子と同時に被覆した平板試片を用いて密度測定を行っていた。しかしこの方法は非常に不正確で、定量的な照射試験を含む多くの目的には不適である。たとえばHewette⁽¹⁾の報告には粒子による測定値 1.75 g/cm^3 に対して、平板による測定値 1.89 g/cm^3 、同様に 1.81 g/cm^3 に対して 1.94 g/cm^3 などの例が出ている。またBrowning⁽²⁾らも 2.03 g/cm^3 に対して 1.88 g/cm^3 、 1.66 g/cm^3 に対して 1.76 g/cm^3 など大小関係さえもまちまちな測定例を報告している。これで平板測定は事実上意味をなさないことがわかる。

高密度炭素層の次に炭化ケイ素層をとりあげた。炭化ケイ素層の第1の機能は固体の核分裂生成物の保持であり、第2の機能は保強殻としての働きであるが、密度が 3.15 g/cm^3 (98%相当)に下がっただけで第1の機能は果さないという報告⁽³⁾があり、また密度が下がれば第2の機能が落ちることも当然予想される。したがって密度測定は不可欠である。

最後に現在、原研で開発中のジルコニウム・カーバロイ被覆についても若干の実験を試みた。これは炭化ジルコニウム-炭素系合金であり、まだ実用の段階には至っていない。今後、原研で予定されている性能試験(主として固体核分裂生成物保持力、耐熱性および照射安定性の試験)は寸法、組成、および密度をパラメーターとして進められる。密度はこれら3大パラメーターのひとつであり正確な測定法をみつける必要がある。

本報では、実験に先立って行なった密度測定法に関する文献調査の結果を概説したあと、上記3種の被覆層に対して適当な密度測定法をみつけるために行なった実験と、その結果について述べ、随所で簡単な考察を試みる。

2 密度測定法の文献調査

密度測定法は大きく2つに分かれる。1つは体積と重さを測定する方法である。他の1つは試料と同じ密度の液体をみつける方法である。試料が小さい場合にはこの方が有利である。

1 ま え が き

高温ガス炉用燃料の品質管理技術の開発に寄与することを目的として、燃料粒子の被覆の密度測定法と、その精度に関する実験を行なった。高温ガス炉には被覆燃料粒子を黒鉛マトリックス中に分散して成形した形態の燃料を用いる。被覆燃料粒子は直径数100ミクロンのセラミック燃料球を厚さ数10ミクロンの炭素層で2, 3重に被覆したものである。実用燃料粒子では炭化ケイ素層をサンドイッチ状に炭素層中に挿入した形式が勧められる。耐照射安定性の観点から、内側炭素層は低密度に、外側炭素層は高密度になっている。

被覆燃料粒子の寿命は高密度炭素層の品質に支配される。密度はBAF(結晶子の配向度を示す尺度)とともに高密度炭素層の品質を評価する2大因子のひとつである。したがって先ず高密度炭素層の密度をとりあげた。原研で採用が予定されている燃料粒子は通称TRISO-IIと呼ばれるもので、本実験でも多くの場合この型の粒子を試料とした。この粒子は、内側から順に低密度炭素、高密度炭素、炭化ケイ素、高密度炭素の被覆が施されている。すなわち高密度炭素層が第2層と第4層にある。これらの密度は別々の方法で測定するのが望ましい。従来は原研でもメーカーでも第2層、第4層ともに粒子と同時に被覆した平板試片を用いて密度測定を行っていた。しかしこの方法は非常に不正確で、定量的な照射試験を含む多くの目的には不適である。たとえばHewette⁽¹⁾の報告には粒子による測定値 1.75 g/cm^3 に対して、平板による測定値 1.89 g/cm^3 、同様に 1.81 g/cm^3 に対して 1.94 g/cm^3 などの例が出ている。またBrowning⁽²⁾らも 2.03 g/cm^3 に対して 1.88 g/cm^3 、 1.66 g/cm^3 に対して 1.76 g/cm^3 など大小関係さえもまちまちな測定例を報告している。これで平板測定は事実上意味をなさないことがわかる。

高密度炭素層の次に炭化ケイ素層をとりあげた。炭化ケイ素層の第1の機能は固体の核分裂生成物の保持であり、第2の機能は保強殻としての働きであるが、密度が 3.15 g/cm^3 (98%相当)に下がっただけで第1の機能は果さないという報告⁽³⁾があり、また密度が下がれば第2の機能が落ちることも当然予想される。したがって密度測定は不可欠である。

最後に現在、原研で開発中のジルコニウム・カーバロイ被覆についても若干の実験を試みた。これは炭化ジルコニウム-炭素系合金であり、まだ実用の段階には至っていない。今後、原研で予定されている性能試験(主として固体核分裂生成物保持力、耐熱性および照射安定性の試験)は寸法、組成、および密度をパラメーターとして進められる。密度はこれら3大パラメーターのひとつであり正確な測定法をみつける必要がある。

本報では、実験に先立って行なった密度測定法に関する文献調査の結果を概説したあと、上記3種の被覆層に対して適当な密度測定法をみつけるために行なった実験と、その結果について述べ、随所で簡単な考察を試みる。

2 密度測定法の文献調査

密度測定法は大きく2つに分かれる。1つは体積と重さを測定する方法である。他の1つは試料と同じ密度の液体をみつける方法である。試料が小さい場合にはこの方が有利である。

前者の方法は置換法と総称され、適当な流体を試料で置換し、排除された流体の体積より試料の体積を求める方法である。アルキメデスの原理による方法、ピクノメトリーによる方法、体積減少による圧力増加測定による方法などがある。流体は第1、2の方法は液体、第3の方法は気体にかぎられる。後者は浮遊法 (floatation method) と呼ばれる。この中では重液法 (Sink float technique) と、密度勾配法 (density gradient column) の2つに分類される。

このほかX線や γ 線の減衰を利用する方法、水銀ボロシメータによる方法、低沸点気体の毛管凝縮を利用する方法、充填層の気体透過率による方法、密度の異なる2つの粘性液中の沈降速度による方法などがあげられる。

物質の基本密度について理論密度とかX線の密度と呼ばれている密度がある。これはヘリウム密度よりもっと基本的な値を提供し、一般には格子定数から計算される。

液体置換法：最も広く用いられ、置換液は目的に応じて使いわけられる。開気孔に置換液が侵入してほしくない場合には表面張力の小さな液体、侵入してほしくない場合は水銀を用いる。黒鉛の密度測定法のJ I S⁽⁴⁾ではn-ブタノール、軽水炉燃料標準検査法のUO₂ペレット密度で開気孔への浸透を考慮する場合にはメタキシレンとテトラリンを勧めている。有機液体は一般に純度が悪い。水銀は取り扱いに不便である。水はこれらの中で純度が高く温度と密度の関係が正確に測定されていることから広くつかわれているが、室温での蒸気圧が高い欠点がある。この他置換液に四塩化炭素を用いることもある⁽⁶⁾。

燃料粒子の検査に何を用いればよいかは簡単にはきめられない。UO₂粒に被覆したPyC層についてはメタキシレンによるピクノメトリーと水銀による真空ピクノメトリーが等しい値を示すことが認められた^(7,8)。しかし密度が1.7 g/cm³以下のPyC層には開気孔を含める点から水銀を用いるべきであることを同時に認めた。このことよりバッファ層の密度測定は水銀にたよらなければならない。水銀による多くの方法についてはAshworth⁽⁹⁾による報告がある。

気体置換法：用いられる気体はヘリウムまたは空気である。ヘリウムは吸着による誤差の心配がなく、直径の小さな毛細管にも侵入可能なため開気孔が無視できる場合には理論密度の代用ができる。空気は粗い測定に用いられベックマンと呼ばれる商品がある。ドラゴンプロジェクトでは核の密度測定にこれを用いているらしい⁽¹⁰⁾。置換流体に気体を用いる場合の最大の欠点は試料が多量にいることである。これは気体の熱膨張が大きいことからくる本質的な欠点である。このことより被覆層の密度測定には不適である。

重液法、浮遊法の一つであり、試料より密度の大きい液体と小さい液体とを混合する。混合比が適当なところで試料と同じ密度の液体が得られる。この液体の中では試料は浮きも沈みもしない。

重液法の決定的な利点は試料が小さくてすむことである。この利点は照射後試験を考慮する場合にますます効果を発揮する。欠点は4.7 g/cm³より密度の大きい透明液体が存在しないこと^(9,24)であった。しかしその後、比重の小さな標準試片と組合わせた複合試料をつくることによって密度4.7 g/cm³以上試料の測定も可能であることが示された⁽¹³⁾。もし粒のまま密度を測定するのでなく、被覆をはく離することができればPyCもSiCも4.3以下であるから複合試料を作成する必要性はなくなる。

重液には色々な液体が考えられるが、PyC測定にはテトラブromエタン、SiC測定にはヨウ化メチレンが適当である。この他ソーリュ溶液(HgI₂, 270g+KI 230g+水80cc)やクレ-リシの重液⁽¹²⁾などが考えられるが前者は強い毒性、後者はタリウムの重金属の毒性とマロン酸が皮膚につくと白い跡が残るなどの欠点があり適当でない。

密度勾配法：この方法はOsterとYamamoto⁽¹³⁾により詳しく紹介されている。原理は比重の異なる2種の液の濃度勾配をつくとそれは密度勾配に比例するから試料の止まった位置から密度を知ることができるというものである。濃度勾配のつくり方には攪拌、混合法^(13,14)、重力による方法⁽¹⁵⁾などが紹介されている。1番目の方法は照射後試験に、2番目はPyCの測定⁽¹⁶⁾に利用されている例がある。ただ、この方法は単位体積あたりの外部表面積の大きな試料には適さないという指摘もある⁽⁶⁾。

沈降速度法：この方法はRoy⁽¹⁷⁾によって紹介されている。沈降速度による方法はストークスの法則を利用するのであるから、試料の形状が単純であることが必要であったが、この点はRoyにより解決された。すなわち2種類の液体を使用することにより形状因子が消されてしまうためである。この方法は、核付きで測定可能、多量の試料を必要としない、などの利点を持っている。

3 高密度炭素層の密度測定

3.1 置換法

容積約5ccのフタなし比重ビン(Fig.1)を使用した。測定手順は次のとおりである。まず比重ビンに試料を入れ、その前後の重量差より試料重量 W_1 を求める。比重ビンに置換液を入れ栓をし30°Cの恒温槽中に10分入れ、その後恒温槽より取り出しビンのまわりの水分をよくふきとり天秤室に5分放置しその重量 W_2 を測る。同様にして置換液のみを入れた比重ビンの重量 W_3 を測り、(1)式により体積 V を求める。ここで ρ_L は置換液の30°Cにおける密度である。前に取り出した粒を石英ボートに入れ小型マッフル炉に入れる。空気中で加熱しPyC層をCO₂として除去する。酸化前と同様の測定を行ない、それぞれ W'_1 , W'_2 , W'_3 , V' を求める。ここで酸化前後の体積と重量の差により(2)式から高密度PyC層の密度が求まる。

$$V = \frac{W_3 - (W_2 - W_1)}{\rho_L} \quad (1)$$

$$\rho_C = \frac{W_1 - W'_1}{V - V'} \quad (2)$$

この方法は被覆粒子の酸化前後の密度測定の組合せであるから、被覆そのものの密度測定の前にその予備実験として微小球の密度測定に関する実験を行なった。まず置換液として水とメタキシレンとを比較した。直径0.5-0.7 μ mの焼結アルミナ球とTRISO-II型被覆燃料粒子を使用し、毎回4g以上の粒を用い各10回測定したところTable.1の値となった。この表中のCoeff. varは変動係数(Coefficient of Variation)で標準偏差を平均値で割った量である。通常%で表わす。この表に示した結果によるとアルミナの場合は水とメタキシレンで差が

重液には色々な液体が考えられるが、PyC測定にはテトラブロムエタン、SiC測定にはヨウ化メチレンが適当である。この他ソーリュエ溶液(HgI₂, 270g+KI 230g+水80cc)やクレ-リンの重液⁽¹²⁾などが考えられるが前者は強い毒性、後者はタリウムの重金属の毒性とマロン酸が皮膚につくと白い跡が残るなどの欠点があり適当でない。

密度勾配法：この方法はOsterとYamamoto⁽¹³⁾により詳しく紹介されている。原理は比重の異なる2種の液の濃度勾配をつくとそれは密度勾配に比例するから試料の止まった位置から密度を知ることができるというものである。濃度勾配のつくり方には攪拌、混合法^(13,14)重力による方法⁽¹⁵⁾などが紹介されている。1番目の方法は照射後試験⁽¹⁶⁾に、2番目はPyCの測定⁽¹⁴⁾に利用されている例がある。ただ、この方法は単位体積あたりの外部表面積の大きな試料には適さないという指摘もある⁽⁶⁾。

沈降速度法：この方法はRoy⁽¹⁷⁾によって紹介されている。沈降速度による方法はストークスの法則を利用するのであるから、試料の形状が単純であることが必要であったが、この点はRoyにより解決された。すなわち2種類の液体を使用することにより形状因子が消されてしまうためである。この方法は、核付きで測定可能、多量の試料を必要としない、などの利点を持っている。

3 高密度炭素層の密度測定

3.1 置換法

容積約5ccのフタなし比重ビン(Fig.1)を使用した。測定手順は次のとおりである。まず比重ビンに試料を入れ、その前後の重量差より試料重量 W_1 を求める。比重ビンに置換液を入れ栓をし30℃の恒温槽中に10分入れ、その後恒温槽より取り出しビンのまわりの水分をよくふきとり天秤室に5分放置しその重量 W_2 を測る。同様にして置換液のみを入れた比重ビンの重量 W_3 を測り、(1)式により体積 V を求める。ここで ρ_L は置換液の30℃における密度である。前に取り出した粒を石英ボートに入れ小型マッフル炉に入れる。空気中で加熱しPyC層をCO₂として除去する。酸化前と同様の測定を行ない、それぞれ W'_1 , W'_2 , W'_3 , V' を求める。ここで酸化前後の体積と重量の差により(2)式から高密度PyC層の密度が求まる。

$$V = \frac{W_3 - (W_2 - W_1)}{\rho_L} \quad (1)$$

$$\rho_C = \frac{W_1 - W'_1}{V - V'} \quad (2)$$

この方法は被覆粒子の酸化前後の密度測定の組合せであるから、被覆そのものの密度測定の前にその予備実験として微小球の密度測定に関する実験を行なった。まず置換液として水とメタキシレンとを比較した。直径0.5-0.7 μ mの焼結アルミナ球とTRISO-II型被覆燃料粒子を使用し、毎回4g以上の粒を用い各10回測定したところTable.1の値となった。この表中のCoeff. varは変動係数(Coefficient of Variation)で標準偏差を平均値で割った量である。通常%で表わす。この表に示した結果によるとアルミナの場合は水とメタキシレンで差が

ないが、熱分解炭素は水ぬれが悪いのでTRISO-IIを水で測定すると測定精度がおち、かつ小さい側にづれることがわかる。したがって被覆燃料粒子に対しては置換液としてメタキシレンを使用するのがよいと判断した。本報の実験には市販のメタキシレン(東京化成、試薬GR級、98%以上)を用いたので、蒸留水を基準に密度検定を行なった。30℃で4回測定の結果、0.8541, 0.8550, 0.8554, 0.8543 g/cm³であった。またメタキシレンの蒸発を考慮、毛管栓にフタをかぶせた比重ビン(Fig.1)で2回測定した。結果は0.8552, 0.8558 g/cm³となり決定的な差はなかった。なお文献値は0.8540 g/cm³(30℃)である。次に使用試料量の下限を決めるための測定を行なった。燃料粒子と類似の大きさのガラス球を試料とし、5-6 g(比重ビン容積の約2/3), 2-3 g(比重ビン容積の約1/3), および約1 gの3つの量についてそれぞれ5回測定した。決果はTable.2にあげてある。これにより試料は少なくとも比重ビンの約1/3の容積を満たさなければならないことがわかる。

以上の予備実験の結果に基づいて、置換液をメタキシレン、試料量を比重ビンの1/3以上として第4層の測定精度を調べるための測定を行なった。試料は外国製TRISO-II粒子(1回4 g以上)で、酸化条件は850℃で1時間とした。5回測定の結果は平均1.733 g/cm³ 標準偏差0.005 g/cm³(変動係数0.29%)であった。その後、炭化ケイ素層の試料採取条件を決める目的で行なった実験(後述)の結果から、酸化温度は850℃より低い方が望ましいことがわかった。そこで酸化温度選択のため、次の追加実験を行なった。酸化温度700℃と800℃の比較を行なった。加熱はいずれも空気中で2時間とした。再現性をみるために各々2度づつ行なった。結果をTable.3に示す。これによると酸化温度による差は認められないから、昇温、降温時間の点、および炭化ケイ素層酸化の可能性の点から、800℃より700℃の方が望ましい。

最後に、Table.1, 2, および文中に示した標準偏差の計算法についてことわりが必要である。数学的な標準偏差の定義は分散の平方根であるが、近年品質管理の分野では不偏分散の平方根を用いることが多くなった。これは測定値そのもののばらつきを評価するものではなく、問題にしている測定法を評価する場合(すなわち有限の測定回数から無限の測定回数のばらつき¹⁸⁾の評価)に有効であることが統計学的に説明できる。そのような意味からTable.1, 2, および文中に示した標準偏差は不偏分散の平方根をとった。

3.2 浮遊沈降法

上で述べた置換法はTRISO-IIの第4層に対しては実用的で、かつ精度の高い方法であるが、空気中加熱の操作が含まれりため第2層には適用できない。第2層に対して最も実用的と考えられる方法がここに述べる浮遊沈降法である。この方法が第4層にも適用できることはもちろんである。

重液としてテトラブロムエタンと四塩化炭素を用いた。試料採取方法は次のようにした。まず試料をエポキシ樹脂の中に埋め込む。樹脂が固まったのち研磨によりFig.2のように最外層のみを残す。この研磨は600番と1000番の研磨紙を用い、10倍のルーペで見ながら進め、最後の形状と寸法を顕微鏡でたしかめ、その下の層が残っていないことを確認する。これをN-ジメチルホルムアミド、に浸し試料が樹脂からはがれるのをまつ。試料はアセトンで洗

浄後、乾燥させ浮遊沈降法に使用する。この方法では最外層被覆しか採取できないので TRISO-II の第2層に対しては、炭化ケイ素を被覆する前の段階（すなわち BISO の段階）で測定にかける。

この方法の測定精度を調べる目的で外国製 BISO 粒子を試料として5回測定を行なった。結果は 1.717, 1.708, 1.670, 1.659, 1.652 g/cm³ であった。標準偏差は 0.030 g/cm³（変動係数 1.8%）である。この変動は試料の変動と測定の変動との和（試料による分散を S²、測定による分散を U² とすると、実際の測定値から計算された分散 σ^2 は S²+U²）であるから、測定法そのものの精度を調べる目的には同一試料片をくりかえし用いなければならない。この目的には国産粒子を使用した。試片を1度使用するたびにアセトン洗浄と乾燥を行なった。6回測定の結果は、1.730, 1.716, 1.735, 1.735, 1.739, 1.715 g/cm³ であった。この標準偏差は 0.013 g/cm³、変動係数は 0.8% である。

3.3 置換法と浮遊沈降法の比較

上記2方法を同一試料に適用した場合、同じ密度が得られなければならない。Table.4 は国産 TRISO-II 粒子の第4層に対してこの点を確認する目的で行なった測定の結果である。この表の結果では例外なく浮遊沈降法の方が大きい。これはどちらかの方法に系統的な誤差が含まれていることを示唆している。先ず置換法の検定を行なった。標準試料として三津和化学の粒状錫 (>99.99%) を用いた。5回測定（置換液メタキシレン）の結果、平均値は 7.25 g/cm³ であった。文献値は 7.28 g/cm³ であるからほぼ一致しており、Table.4 の差は浮遊沈降法の誤差によるのではないかと考えられる。置換法は数gの粒子を試料とするのに対して、浮遊沈降法は1粒子から Fig.2 の方法で採取した非常に小さい試片である。したがって試料の採取法の差や形態の差も検討しなければならない。この目的のため置換法と浮遊沈降法の比較を形態も同一の試料によって行なった。試料には大きさの異なる2種類のガラス球を用いた。一方は直径約 1.5 mm、他方は約 0.5 mm である。測定結果を Table.5 に示す。この結果からは置換法と浮遊沈降法の差は認められない。したがって Table.4 の差は試料の形態の差、または試料採取法の差のいずれかによると判断できる。

置換法は粒子の集団を試料とするので、平均値の密度が得られるが、浮遊沈降法では1粒子から採取した小片を試料とするので、ある特定の粒子の被覆の密度が得られる。そのため粒子のサンプリング方法が問題になる。Table.4 の浮遊沈降法に用いた試片は次の方法でサンプリングした粒子から採取したものである。直径 10 cm のシャーレの外側底面に方眼紙をはり、1 cm 間隔の目盛の交点に番号をつけた。その上に 5 g 以下の粒子をばらまいた。交点が一番近い粒をその番号の粒と決めた。5 g を越えると粒が密になり交点とその番号がかくれる率が高いのでよくない。サイコロを2度投げて出た数字により乱数表の行と列の番号を決め、それによって2桁の数字を1つ選ぶことができる。シャーレには 01 から 84 までの番号がついているから、85 から 99 までの数を選んだ場合は粒を拾わない。この方法によって Table.4 にある各々の試料種について 10 粒づつサンプリングを行なった。この方法はランダムサンプリングであると判断してよい。しかしながらこれだけでは問題は解決しない。なぜなら Table.4 の右欄に () で示した試料数はいずれも 10 より小さい。これは Fig.2 の方法で樹脂から小片

を採取する際、樹脂から小片がはがれない、はがれても破損して時計用ピンセットでも扱えない破片になる、などの理由で全数測定ができなかったからである。Table.4 には出ていないが、ある種の粒子ではジメチルホルムアミド中に2昼夜放置してもはがれず、10粒中わずかに1粒から非常に不正確なデータがとれただけであった。具体的にいえば、この1粒から採取した小片は1日、乾燥器の中で70℃に保っても秤量ピンからはがれなかった。すなわちしめりが残っていたのである。このような事実を考え合わせると、Table.4の浮遊沈降法の値は何らかの「選ばれた品質」をもった粒子による値であったかもしれない。外国では同一バッチの粒子であっても核の直径の分布に被覆の厚みが直線的に対応して分布していることが知られている⁽¹⁹⁾。本研究でも何らかの情報を期待して、Table.4の浮遊沈降法の測定値を粒子のグリセリン中における沈降速度に対してプロットした。すなわちFig.2の方法で小片を採取する前に、その粒子のグリセリン中における沈降速度を測っておき、小片密度を測定後、各々の沈降速度(実際には一定目盛間の通過時間)に対応させたわけである。

外国の例のように粒子の直径に対応させるより、沈降速度に対応させる方が理にかなった方法であることは次のように説明できる。粒子の直径の分布により被覆厚さの分布が影響されるのは、被覆の厚さが流動層中での粒子の運動状態(大きな粒子は沈む)に影響されるからである。しかし直径とともに粒子の比重の分布も形状因子(完全球形からのずれ)の分布も流動状態を支配するから、これらの因子をすべて含みかつ流動層中と類似のモードで関連づけられる沈降速度と対応させる方が理論的に妥当である。具体的な方法は次のとおりである。グリセリンを入れた200ccのメスシリンダーをガラスばりの恒温水槽に入れ、20℃に保持した。粒子を落とし、メスシリンダーの一定目盛間の粒子の通過時間をストップウォッチで測定した。グリセリンを選んだ理由は、室温付近で粘度が高くかつ測定後の粒子の洗浄が容易であるからである。

Fig.3はTable.4の試料名Bの試料について、浮遊沈降法測定値(Table.4の右欄)を沈降時間に対してプロットしたものである。データのばらつきが大きいので沈降速度を制御可能の独立変数と考え、回帰分析にかけた。図中の直線は回帰直線である。この直線は若干右下りである。しかし相関係数を計算した結果は0.079で相関係数の有意水準表⁽²⁰⁾との対照から、危険率5%で有意でないことがわかった。

サンプリングの問題がないならば形態の差が問題であると考えなければならない。ひとつの問題はFig.2の方法で小片を削り取ると、内側の閉気孔が開気孔になることである。このため測定値は実際より大きく出る。しかし、この効果を定量的に議論することは不可能である。その理由は、研磨の際、研磨面よりわずかに内側にある閉気孔も研磨材の粗さに応じて開気孔になること、および気孔の形状と寸法が不明であることの2つである。

4 炭化ケイ素層の密度測定

国産TRISO-II粒子を試料とし、次の手順で測定を行なった。

- (1) 粒子をハンマーでたたいてひび割れをつくる。
- (2) 空気または酸素中で加熱して、炭素層を炭酸ガスとして除く。

を採取する際、樹脂から小片がはがれない、はがれても破損して時計用ピンセットでも扱えない破片になる、などの理由で全数測定ができなかったからである。Table.4 には出ていないが、ある種の粒子ではジメチルホルムアミド中に2昼夜放置してもはがれず、10粒中わずかに1粒から非常に不正確なデータがとれただけであった。具体的にいえば、この1粒から採取した小片は1日、乾燥器の中で70℃に保っても秤量ピンからはがれなかった。すなわちしめりが残っていたのである。このような事実を考え合わせると、Table.4の浮遊沈降法の値は何らかの「選ばれた品質」をもった粒子による値であったかもしれない。外国では同一バッチの粒子であっても核の直径の分布に被覆の厚みが直線的に対応して分布していることが知られている¹⁹⁾。本研究でも何らかの情報を期待して、Table.4の浮遊沈降法の測定値を粒子のグリセリン中における沈降速度に対してプロットした。すなわちFig.2の方法で小片を採取する前に、その粒子のグリセリン中における沈降速度を測っておき、小片密度を測定後、各々の沈降速度(実際には一定目盛間の通過時間)に対応させたわけである。

外国の例のように粒子の直径に対応させるより、沈降速度に対応させる方が理にかなった方法であることは次のように説明できる。粒子の直径の分布により被覆厚さの分布が影響されるのは、被覆の厚さが流動層中での粒子の運動状態(大きな粒子は沈む)に影響されるからである。しかし直径とともに粒子の比重の分布も形状因子(完全球形からのずれ)の分布も流動状態を支配するから、これらの因子をすべて含みかつ流動層中と類似のモードで関連づけられる沈降速度と対応させる方が理論的に妥当である。具体的な方法は次のとおりである。グリセリンを入れた200ccのメスシリンダーをガラスばりの恒温水槽に入れ、20℃に保持した。粒子を落とし、メスシリンダーの一定目盛間の粒子の通過時間をストップウォッチで測定した。グリセリンを選んだ理由は、室温付近で粘度が高くかつ測定後の粒子の洗浄が容易であるからである。

Fig.3はTable.4の試料名Bの試料について、浮遊沈降法測定値(Table.4の右欄)を沈降時間に対してプロットしたものである。データのばらつきが大きいので沈降速度を制御可能の独立変数と考え、回帰分析にかけた。図中の直線は回帰直線である。この直線は若干右下りである。しかし相関係数を計算した結果は0.079で相関係数の有意水準表²⁰⁾との対照から、危険率5%で有意でないことがわかった。

サンプリングの問題がないならば形態の差が問題であると考えなければならない。ひとつの問題はFig.2の方法で小片を削り取ると、内側の閉気孔が開気孔になることである。このため測定値は実際より大きく出る。しかし、この効果を定量的に議論することは不可能である。その理由は、研磨の際、研磨面よりわずかに内側にある閉気孔も研磨材の粗さに応じて開気孔になること、および気孔の形状と寸法が不明であることの2つである。

4 炭化ケイ素層の密度測定

国産TRISO-II粒子を試料とし、次の手順で測定を行なった。

- (1) 粒子をハンマーでたたいてひび割れをつくる。
- (2) 空気または酸素中で加熱して、炭素層を炭酸ガスとして除く。

- (3) 硝酸(比重1.40) + 水(1:1) 中に入れ、煮沸する。
- (4) 冷却後粗い 濾紙で 濾過すると炭化ケイ素が残る。
- (5) 大きな破片を時計用ピンセットで捨てる。
- (6) 水洗後空気乾燥器で乾燥する。
- (7) ヨウ化メチレンとベンゼンによる浮遊沈降法で測定する。

これらのプロセスのうち測定値に大きく影響するのは酸化条件と乾燥時間であると考えた。

まず乾燥時間をきめることにした。酸素中850℃で1時間という酸化条件で得た試片について70℃における乾燥時間を変えてみた。結果は0分で1.791, 15分で3.067, 20分で3.130, 40分で3.145 g/cm³ となった。これは40分でもまだ平衡に達していないことを示す。そこで20分, 40分, 60分を比較した。この場合の酸化条件は空气中700℃で2時間であった。再現性をみるために各々3回ずつ測定した。結果は20分で3.153, 3.152, 3.160 g/cm³, 40分で3.162, 3.177, 3.188 g/cm³, 60分で3.188, 3.184, 3.188 g/cm³ であった。これによると60分でもまだ平衡に達していないようにも見える。しかしその後100分でのデータと比較したところ60分で十分であると判断できるデータを得た。(Table.6 参照)ここで測定結果に次のような原因不明の系統的ばらつきが出ることを認めた。700℃空气中で1時間加熱で得た試片を100分乾燥した場合のデータが2種類ある。すなわち3.185, 3.183, 3.188 g/cm³ および3.172, 3.161, 3.163 g/cm³ である。これらの2種類は測定日が異なるだけである。前者より後の方がいずれも値が小さい。小さい値が出た測定日と同じ日に60分乾燥の測定も3回行なった。結果は3.155, 3.165, 3.171 g/cm³ であった。これを上記の60分のデータと比較してもやはり小さい。ただ60分と100分とは変わらないという証明にはなった。48年8月に制定になったはずのJIS(分析・試験の許容差通則)には平行測定と呼ばれる日時指定の測定があるが、炭化ケイ素の密度測定にはかかる考慮を払う根拠がみつからない。この問題に関して後に詳細な実験を行なった。

酸化条件をきめるには、まず空気がよいか酸素がよいかをきめなければならない。どちらでもよいなら空気の方が簡単でよい。上で乾燥時間の比較のためにとったデータを再び引用する。40分乾燥を例にとると、酸素中850℃で1時間の場合と、空气中700℃で2時間の場合とではTable.7に示すように明らかに差がある。この差は酸素850℃では炭化ケイ素が酸化されるためであると判断できる。この判断が正しいかどうかはともかく、減圧弁、酸素ポンプ、気密炉の必要な酸素酸化を用いるより、温度のみが問題の空気酸化を用いた方が実用上得策であることは確実である。しかしJISの炭化ケイ素中の遊離炭素の定量⁽²¹⁾では酸素800℃で40分間である。炭化ケイ素と密着している炭素を除くのであるから、原理的には本実験の酸化処理と同じである。ただし密度測定の場合ではできれば炭化ケイ素中の遊離炭素は残しておきたい。これが必ずしもJISの条件をまねるべきでないと考えた一つの理由である。炭化ケイ素中の遊離炭素と高密度被覆炭素とどちらが酸化速度が速いかを判断するデータは少なくとも筆者は持っていない。

雰囲気が決まったら次は温度と時間をきめなければならない。イスブラ(イタリー)では温度700℃と800℃, 時間8時間と24時間で測定値を数多く比較している⁽²²⁾。試料は黒鉛板上に蒸着した炭化ケイ素であった。雰囲気は空気であった。その結果700℃で8時間で一番

高い密度を得た。炭化ケイ素が酸化しても、その中の遊離炭素が酸化しても密度が実際よりも低くなるから、できるだけ高密度が得る条件が望ましいわけである。ついでながら炭化ケイ素の表面酸化層を除却する目的のフッ化水素処理は効果がないことも上記のレポートから明らかである。基本方針としては高密度炭素層を除くに十分でかつできるだけ低い温度をみつけることである。国産TRISO-II粒子による補足実験によると、600℃1時間でも最外層(ハンマー処理なし)が大部分酸化した。700℃1時間で完全であった。しかし、外国製BISO粒子では550℃1時間でも高密度炭素が大部分酸化した。結論として空气中700℃で1時間で十分であるといえる。しかし実際の検査ではマッフル炉など温度分布の悪い炉を使う可能性もあるから、実用上酸化時間は2時間とするのが望ましい。

浮遊沈降法の検定に太平洋金属製ニッソランダムNG60(緑色炭化ケイ素質研削材)を用いた。粒度は200-300ミクロンであったから、被覆粒子から採取した炭化ケイ素試片の寸法に近いので都合がよい。純度は99.5%以上であった。⁽²³⁾カタログの真比重は3.21であった。測定を3回行った結果は3.209, 3.210, 3.214 g/cm³で満足であった。ついでながら炭化ケイ素のX線密度はよくわからない。現在までの調査では下限が3.210 g/cm³, 上限が3.217 g/cm³であったが後者は測定者が明らかでない。

最後に残された問題は測定日による差の問題である。これに対して次の追加実験を行なった。国産TRISO-II粒子17gを十分混合したのち、約4gずつ4群に分けた。各群から10粒ずつサンプリングを行なった。前述の測定日による差の例ではサンプリングのかたまりによる影響が含まれている可能性があるため、この追加実験では3.3節で述べた方眼紙と乱数表による方法でランダムサンプリングを行なった。各群の10粒から分離した炭化ケイ素破片から大きな破片5片ずつを選び、上で選択した条件で密度測定を行なった。その際、各群は別々の日に測定し、かつ何らかの情報を期待して各測定日の測定時点で室温と天候を記録した。測定結果のまとめをFig.4に示す。ここから群間に差があることは直観的に読みとれる。測定室は空調が十分であり、かつ室温の測定日による差は小さいから室温と天候の影響は考えられない。原因は現在のところ不明である。なお上の直観による判断が誤りでなかったことは、後に一元配置法による分散分析で確認したので念のためその計算結果をTable.8に示す。下分布表との対照から信頼水準95%で群間に有意差があることがわかる。

5 ジルコニウムカーバロイ層の密度測定

ジルコニウムカーバロイ層については被覆技術、検査技術がともに未完成であり、密度測定についても測定上の細かい条件選択や測定値の統計的検討を行ない段階に至っていない。本節で述べる実験は測定法そのものを検討する目的で行なったものである。

実験に用いた試料は国産BISO粒子にジルコニウムカーバロイの被覆を施したものである。まずカーバロイの被覆を施す前の粒子(BISO)1827mgを1200℃酸素中で30分加熱した。これによって炭素被覆は炭酸ガスとして除かれ、酸化ウラン粉末1684mgが残った。次にカーバロイ被覆を施した粒子(密度測定用粒子)1692mgを上と同じ条件で加熱した。加熱後に

高い密度を得た。炭化ケイ素が酸化しても、その中の遊離炭素が酸化しても密度が実際よりも低くなるから、できるだけ高密度が得る条件が望ましいわけである。ついでながら炭化ケイ素の表面酸化層を除却する目的のフッ化水素処理は効果がないことも上記のレポートから明らかである。基本方針としては高密度炭素層を除くに十分でかつできるだけ低い温度をみつけることである。国産TRISO-II粒子による補足実験によると、600℃1時間でも最外層（ハンマー処理なし）が大部分酸化した。700℃1時間で完全であった。しかし、外国製BISO粒子では550℃1時間でも高密度炭素が大部分酸化した。結論として空气中700℃で1時間で十分であるといえる。しかし実際の検査ではマッフル炉など温度分布の悪い炉を使う可能性もあるから、実用上酸化時間は2時間とするのが望ましい。

浮遊沈降法の検定に太平洋金属製ニッソランダMNG60（緑色炭化ケイ素質研削材）を用いた。粒度は200-300ミクロンであったから、被覆粒子から採取した炭化ケイ素試片の寸法に近いので都合がよい。純度は99.5%以上であった。⁽²³⁾カタログの真比重は3.21であった。測定を3回行った結果は3.209, 3.210, 3.214 g/cm³で満足であった。ついでながら炭化ケイ素のX線密度はよくわからない。現在までの調査では下限が3.210 g/cm³, 上限が3.217 g/cm³であったが後者は測定者が明らかでない。

最後に残された問題は測定日による差の問題である。これに対して次の追加実験を行なった。国産TRISO-II粒子17gを十分混合したのち、約4gずつ4群に分けた。各群から10粒ずつサンプリングを行なった。前述の測定日による差の例ではサンプリングのかたまりによる影響が含まれている可能性があるため、この追加実験では3.3節で述べた方眼紙と乱数表による方法でランダムサンプリングを行なった。各群の10粒から分離した炭化ケイ素破片から大きな破片5片ずつを選び、上で選択した条件で密度測定を行なった。その際、各群は別々の日に測定し、かつ何らかの情報を期待して各測定日の測定時点で室温と天候を記録した。測定結果のまとめをFig.4に示す。ここから群間に差があることは直観的に読みとれる。測定室は空調が十分であり、かつ室温の測定日による差は小さいから室温と天候の影響は考えられない。原因は現在のところ不明である。なお上の直観による判断が誤りでなかったことは、後に一元配置法による分散分析で確認したので念のためその計算結果をTable.8に示す。下分布表との対照から信頼水準95%で群間に有意差があることがわかる。

5 ジルコニウムカーバロイ層の密度測定

ジルコニウムカーバロイ層については被覆技術、検査技術がともに未完成であり、密度測定についても測定上の細かい条件選択や測定値の統計的検討を行なう段階に至っていない。本節で述べる実験は測定法そのものを検討する目的で行なったものである。

実験に用いた試料は国産BISO粒子にジルコニウムカーバロイの被覆を施したものである。まずカーバロイの被覆を施す前の粒子(BISO)1827mgを1200℃酸素中で30分加熱した。これによって炭素被覆は炭酸ガスとして除かれ、酸化ウラン粉末1684mgが残った。次にカーバロイ被覆を施した粒子(密度測定用粒子)1692mgを上と同じ条件で加熱した。加熱後に

残ったものは、上と同じ酸化状態の酸化ウラン粉末と二酸化ジルコニウムの混合物であると考えてよい。重量は1668mgであった。これを硝酸(比重1.40)+水(容積比1:1)中で、10分間沸騰後、濾過することによって前者と後者を分離した。濾過残渣は二酸化ジルコニウムである。水洗、乾燥後、1200℃酸素中で1分間加熱(濾紙を除くため)して得られた二酸化ジルコニウムの重量と、上記混合酸化物重量との差から、酸化ウラン粉末の量は1143mgである。上記のようにカーボロイ被覆を施す前の粒子1827mgからは、加熱後、酸化ウラン粉末1684mgが残るから、ここで得られた1143mgは密度測定試料粒子からカーボロイ被覆を除いた重量が $(1827/1684) \times 1143 = 1241$ mgであったことに相当する。したがって試料粒子(上記、1692mg)中のカーボロイ被覆の重量は $1692 - 1241 = 451$ mgである。

カーボロイ被覆を施した粒子の密度を3.1節に述べた置換法(メタキシレン, 30℃)で測定したところ、 6.146 g/cm^3 であった。したがって試料粒子1692mgの体積は 0.276 cm^3 である。この粒子量のカーボロイ被覆を施す前の体積を同様に求めると 0.199 cm^3 であった。試料中の被覆の体積はこれらの体積の差であるから 0.077 cm^3 である。これと上記の被覆重量(451mg)とから求める被覆密度は 5.9 g/cm^3 となる。

密度が 4.7 g/cm^3 より小さい場合は3.2節に述べた浮遊沈降法を適用できる。ただしヨウ化メチレンの密度は 3.3 g/cm^3 であるから試片の密度がこれを越える場合はギ酸タリウム-水系を使う。ギ酸タリウム-マロン酸タリウム系はクレーリンの重液と呼ばれ古くから重宝されてきた重液であるが、予備実験の結果、透明度および密度調整の両方の点ですぐれているギ酸タリウム-水系を選んだ。具体的には恒温槽中(7.0-8.0℃)中で、十分過飽和のギ酸タリウム水溶液をつくる。その中に試料を入れ、攪拌しながら温度を下げていき丁度試料が、沈降を始めた時の温度を読む、なお、温度を上げていき、試料が浮上した時の温度を読む方が時間的には速いように思われるが、飽和水溶液の状態になるのに時間がかかり不正確な温度を読み取りやすいことが予備実験によりわかった。ギ酸タリウム-水系の温度と密度の関係をFig.5⁽²⁴⁾に示す。

実験に用いた試料粒子は、この場合は、アルミナ球にジルコニウムカーボロイ被覆を施したものである。なぜならFig.2の方法で小片を削り取るのであるから核が燃料である必要はないからである。2種類の試料粒子から採取した小片の測定値は 4.2 g/cm^3 、および 4.0 g/cm^3 であった。

ギ酸タリウム-水系による浮遊沈降法は置換法より精度が低いこと、および 4.7 g/cm^3 以上に適用できないことの2つの欠点のためカーボロイ被覆の密度測定法としては先に述べた置換法を選ぶ。

6 結 論

第4層(高密度炭素層)の密度測定法としては、700℃空気中で2時間加熱して第4層を除く前と後の重量および体積の差から第4層の重量と体積を求める方法で十分な精度が得られる。体積測定はフタなし比重ビンによるメタキシレン置換法がよい。1回の試料量は5g以上

残ったものは、上と同じ酸化状態の酸化ウラン粉末と二酸化ジルコニウムの混合物であると考えてよい。重量は1668mgであった。これを硝酸(比重1.40)+水(容積比1:1)中で、10分間沸騰後、濾過することによって前者と後者を分離した。濾過残渣は二酸化ジルコニウムである。水洗、乾燥後、1200℃酸素中で1分間加熱(濾紙を除くため)して得られた二酸化ジルコニウムの重量と、上記混合酸化物重量との差から、酸化ウラン粉末の量は1143mgである。上記のようにカーボロイ被覆を施す前の粒子1827mgからは、加熱後、酸化ウラン粉末1684mgが残るから、ここで得られた1143mgは密度測定試料粒子からカーボロイ被覆を除いた重量が $(1827/1684) \times 1143 = 1241$ mgであったことに相当する。したがって試料粒子(上記、1692mg)中のカーボロイ被覆の重量は $1692 - 1241 = 451$ mgである。

カーボロイ被覆を施した粒子の密度を3.1節に述べた置換法(メタキシレン、30℃)で測定したところ、 6.146 g/cm^3 であった。したがって試料粒子1692mgの体積は 0.276 cm^3 である。この粒子量のカーボロイ被覆を施す前の体積を同様に求めると 0.199 cm^3 であった。試料中の被覆の体積はこれらの体積の差であるから 0.077 cm^3 である。これと上記の被覆重量(451mg)とから求める被覆密度は 5.9 g/cm^3 となる。

密度が 4.7 g/cm^3 より小さい場合は3.2節に述べた浮遊沈降法を適用できる。ただしヨウ化メチレンの密度は 3.3 g/cm^3 であるから試片の密度がこれを越える場合はギ酸タリウム-水系を使う。ギ酸タリウム-マロン酸タリウム系はクレーリンの重液と呼ばれ古くから重宝されてきた重液であるが、予備実験の結果、透明度および密度調整の両方の点ですぐれているギ酸タリウム-水系を選んだ。具体的には恒温槽中(7.0-8.0℃)中で、十分過飽和のギ酸タリウム水溶液をつくる。その中に試料を入れ、攪拌しながら温度を下げいき丁度試料が、沈降を始めた時の温度を読む、なお、温度を上げていき、試料が浮上した時の温度を読む方が時間的には速いように思われるが、飽和水溶液の状態になるのに時間がかかり不正確な温度を読み取りやすいことが予備実験によりわかった。ギ酸タリウム-水系の温度と密度の関係をFig.5⁽²⁴⁾に示す。

実験に用いた試料粒子は、この場合は、アルミナ球にジルコニウムカーボロイ被覆を施したものである。なぜならFig.2の方法で小片を削り取るのであるから核が燃料である必要はないからである。2種類の試料粒子から採取した小片の測定値は 4.2 g/cm^3 、および 4.0 g/cm^3 であった。

ギ酸タリウム-水系による浮遊沈降法は置換法より精度が低いこと、および 4.7 g/cm^3 以上に適用できないことの2つの欠点のためカーボロイ被覆の密度測定法としては先に述べた置換法を選ぶ。

6 結 論

第4層(高密度炭素層)の密度測定法としては、700℃空气中で2時間加熱して第4層を除く前と後の重量および体積の差から第4層の重量と体積を求める方法で十分な精度が得られる。体積測定はフタなし比重ビンによるメタキシレン置換法がよい。1回の試料量は5g以上

が望ましい。

第2層(高密度炭素層)の密度はBISOの段階で測定する。粒子の大部分を研磨で除き、最外層小片を残す。これをテトラブromエタンと四塩化炭素による浮遊沈降法で測定する。しかしこの方法は測定値が実際より大きく出る傾向があるので、品質検査に適用する場合は合否判定にデータ処理上の工夫が必要である。

第3層(炭化ケイ素層)は、700℃空气中2時間の加熱で炭素層を除き、続く硝酸処理で核を除く。残る炭化ケイ素小片をヨウ化メチレンとベンゼンによる浮遊沈降法にかける。測定日により測定値に差が出ることもあるが原因は不明である。

ジルコニウムカーバロイ被覆層に対しては、化学分析で得られる被覆層の重量と、被覆前後のメタキシンレン置換法で求めた体積の差から計算できる。ギ酸タリウム-水系による浮遊沈降法は適当でない。

7 謝 辞

このレポートの実験は東海大学卒論実習生金井良吉君に負うところが多い。

8 参 考 文 献

- (1) D.M.Hewette II : "Carbon" 7 (1969) 373
- (2) M.F.Browning, D.A.Vaughan, J.F.Dettore, J.M.Blocher, Jr :
"BMI-1735" (1965)
- (3) R.Farthmann et al : "Atomwirts" 17 (1972) 265
- (4) 日本規格協会 : "JIS-R7222 高純度カーボン素材の物理的試験法" (1962)
- (5) 原子燃料公社 : "燃料要素およびその構成部材の標準試験法" (1964)
- (6) C.F.Cullis, A.C.Norris, D.L.Trium : "J.Phys.E(Scientific Instruments)"
11 (1970) 911
- (7) F.Mucha, P.Koss : "SGA-M-16" (1968) 5
- (8) R.J.Bard, H.R.Baxman, J.P.Bertino, J.A.O'Rourke : "Carbon" 6 (1968)
603
- (9) D.R.Ashoworth : "J.Brit Ceram.Soc" 6 (1969) 70
- (10) J.F.G Conde, J.Holliday, J.Keegan, P.D.Frampton, S.E.Hammond : "D.
P.Report 577" (1967)
- (11) E.L.Simons : "Anal.Chem" 35 (1963) 407-408
- (12) 白須賀公平 : "セラミックス" 8 (1973) 229
- (13) G.Oster, M.Yamamoto : "Chem.Rev" 63 (1963) 257-258
- (14) D.C.Canda, W.R.Laing : "Anal.Chem" 39 (1967) 691-692
- (15) G.Halma : "Clay Minerals" 8 (1969) 47
- (16) ハーウエル : "照射後試験パンフレット"

が望ましい。

第2層(高密度炭素層)の密度はBISOの段階で測定する。粒子の大部分を研磨で除き、最外層小片を残す。これをテトラブromエタンと四塩化炭素による浮遊沈降法で測定する。しかしこの方法は測定値が実際より大きく出る傾向があるので、品質検査に適用する場合は合否判定にデータ処理上の工夫が必要である。

第3層(炭化ケイ素層)は、700℃空气中2時間の加熱で炭素層を除き、続く硝酸処理で核を除く。残る炭化ケイ素小片をヨウ化メチレンとベンゼンによる浮遊沈降法にかける。測定日により測定値に差が出ることもあるが原因は不明である。

ジルコニウムカーバロイ被覆層に対しては、化学分析で得られる被覆層の重量と、被覆前後のメタキソレン置換法で求めた体積の差から計算できる。ギ酸タリウム-水系による浮遊沈降法は適当でない。

7 謝 辞

このレポートの実験は東海大学卒論実習生金井良吉君に負うところが多い。

8 参 考 文 献

- (1) D.M.Hewette II : "Carbon" 7 (1969) 373
- (2) M.F.Browning, D.A.Vaughan, J.F.Dettore, J.M.Blocher, Jr :
"BMI-1735" (1965)
- (3) R.Farthmann et al : "Atomwirts" 17 (1972) 265
- (4) 日本規格協会 : "JIS-R7222 高純度カーボン素材の物理的試験法" (1962)
- (5) 原子燃料公社 : "燃料要素およびその構成部材の標準試験法" (1964)
- (6) G.F.Cullis, A.C.Norris, D.L.Trimm : "J.Phys.E(Scientific Instruments)"
11 (1970) 911
- (7) F.Mucha, P.Koss : "SGA-M-16" (1968) 5
- (8) R.J.Bard, H.R.Baxman, J.P.Bertino, J.A.O'Rourke : "Carbon" 6 (1968)
603
- (9) D.R.Ashoworth : "J.Brit Ceram.Soc" 6 (1969) 70
- (10) J.F.G Conde, J.Holliday, J.Keegan, P.D.Frampton, S.E.Hammond : "D.
P.Report 577" (1967)
- (11) E.L.Simons : "Anal.Chem" 35 (1963) 407-408
- (12) 白須賀公平 : "セラミックス" 8 (1973) 229
- (13) G.Oster, M.Yamamoto : "Chem.Rev" 63 (1963) 257-258
- (14) D.C.Canda, W.R.Laing : "Anal.Chem" 39 (1967) 691-692
- (15) G.Halma : "Clay Minerals" 8 (1969) 47
- (16) ハーウエル : "照射後試験パンフレット"

が望ましい。

第2層(高密度炭素層)の密度はBISOの段階で測定する。粒子の大部分を研磨で除き、最外層小片を残す。これをテトラブロムエタンと四塩化炭素による浮遊沈降法で測定する。しかしこの方法は測定値が実際より大きく出る傾向があるので、品質検査に適用する場合は合否判定にデータ処理上の工夫が必要である。

第3層(炭化ケイ素層)は、700℃空气中2時間の加熱で炭素層を除き、続く硝酸処理で核を除く。残る炭化ケイ素小片をヨウ化メチレンとベンゼンによる浮遊沈降法にかける。測定日により測定値に差が出ることもあるが原因は不明である。

ジルコニウムカーバロイ被覆層に対しては、化学分析で得られる被覆層の重量と、被覆前後のメタキシレン置換法で求めた体積の差から計算できる。ギ酸タリウム-水系による浮遊沈降法は適当でない。

7 謝 辞

このレポートの実験は東海大学卒論実習生金井良吉君に負うところが多い。

8 参 考 文 献

- (1) D.M.Hewette II : "Carbon" 7 (1969) 373
- (2) M.F.Browning, D.A.Vaughan, J.F.Dettore, J.M.Blocher, Jr :
"BMI-1735" (1965)
- (3) R.Farthmann et al : "Atomwirts" 17 (1972) 265
- (4) 日本規格協会 : "JIS-R7222 高純度カーボン素材の物理的試験法" (1962)
- (5) 原子燃料公社 : "燃料要素およびその構成部材の標準試験法" (1964)
- (6) C.F.Cullis, A.C.Norris, D.L.Trimm : "J.Phys.E(Scientific Instruments)"
11 (1970) 911
- (7) F.Mucha, P.Koss : "SGA-M-16" (1968) 5
- (8) R.J.Bard, H.R.Baxman, J.P.Bertino, J.A.O'Rourke : "Carbon" 6 (1968)
603
- (9) D.R.Ashoworth : "J.Brit Ceram.Soc" 6 (1969) 70
- (10) J.F.G Conde, J.Holliday, J.Keegan, P.D.Frampton, S.E.Hammond : "D.
P.Report 577" (1967)
- (11) E.L.Simons : "Anal.Chem" 35 (1963) 407-408
- (12) 白須賀公平 : "セラミックス" 8 (1973) 229
- (13) G.Oster, M.Yamamoto : "Chem.Rev" 63 (1963) 257-258
- (14) D.C.Canda, W.R.Laing : "Anal.Chem" 39 (1967) 691-692
- (15) G.Halma : "Clay Minerals" 8 (1969) 47
- (16) ハーウエル : "照射後試験パンフレット"

- (17) A.S.Roy : "Anal.chem." 33 (1961) 1426-1428
- (18) W.Volk : "Applied Statistics for Engineers" Mc Graw-Hill (1975)
- (19) H.Bairiot, J.Vangeel, L.Aerts : "Trans ANS" (1970) 583
- (20) 吉田洋一, 吉田正夫 : "新数学シリーズ9 教表" 培風館 (1958)
- (21) 日本規格協会 : "JIS-R6124, 炭化ケイ素研削材の化学分析法" (1961)
- (22) E.Erben, H.Havsner : "EUR-4946e"
- (23) 太平洋金属株式会社岩瀬工場 : "検査報告書" (1973)
- (24) Meyer.R.J. : "Gmelins Handbuch" 38 (1940) 398

Table 1 Effect of displacing liquid on the accuracy of density determination.

Microspheres	Displ. liq.	Mean (g/cm ³)	St. dev. (g/cm ³)	Coeff. var. (%)
Alumina	<i>m</i> -xylene	3.443	0.004	0.12
	water	3.445	0.004	0.12
TRISO-II	<i>m</i> -xylene	3.120	0.004	0.13
	water	3.068	0.018	0.50

Number of measurements: 10 times each.

Sample: > 4g in each measurement.

Table 2 Effect of apparent sample volume on the accuracy of density measurement.

Sample (g)	Smple volume	Mean (g/cm ³)	St. dev. (g/cm ³)	Coeff. var. (%)
5 - 6	About 2/3 pycnometer	2.503	0.002	0.08
2 - 3	About 1/3 pycnometer	2.504	0.002	0.08
1		2.496	0.045	1.80

Displacing liquid: *m*-xylene.

Sample: Glass microspheres.

Number of measurements: 5 times each.

Table 3 Effect of oxidation temperature on measured density.

Temperature (°C)	4th layer density (g/cm ³)	
	1st run	2nd run
700	1.598	1.598
800	1.596	1.610

Table 4 Comparison between liquid displacement method and sink-float method for 4th layer density of TRISO-II particles.

Sample	Liq. displ. (g/cm ³)	Sink-float [*] (g/cm ³)
A	1.691	1.769 (5)
B - 1	1.646	1.719 (5)
B - 2	1.664	1.725 (8)
B - 3	1.696	1.736 (3)
C - 1	1.598	1.660 (4)
C - 2	1.598	1.662 (3)
C - 3	1.596	1.660 (3)
C - 4	1.610	1.656 (3)

* Average values of parenthesized numbers of measurement.

Table 5 Comparison between liquid displacement method and sink-float method for glass sphere density.

Method	Sample L (g/cm^3)	Sample S (g/cm^3)
Liq. displ. (water)	2.502	2.495
Liq. displ. (m-xylene)	2.503	2.497
Sink - float	2.502	2.487

Sample L: about 1.5 mm dia.

Sample S: about 0.5 mm dia.

Table 6 Effect of drying time on the measured value of silicon carbide density.

Drying time	Measured value (g/cm^3)	Mean (g/cm^3)
20 min.	3.153, 3.152, 3.160,	3.155
40 min.	3.162, 3.177, 3.182,	3.174
60 min.	3.188, 3.184, 3.188,	3.187
100 min.	3.185, 3.183, 3.188,	3.185

Table 7 Effect of Oxidation condition on the measured value of silicon carbide density.

<i>Oxidation condition</i>	<i>Measured value (g/cm³)</i>	<i>Mean (g/cm³)</i>
<i>850°C, oxygen, 1 h,</i>	<i>3.143, 3.148, 3.145,</i>	<i>3.145</i>
<i>700°C, air, 2 h,</i>	<i>3.162, 3.177, 3.182,</i>	<i>3.174</i>

Drying: .40 min at 70°C in air.

Table 8 Analysis of variance by one-way layout.

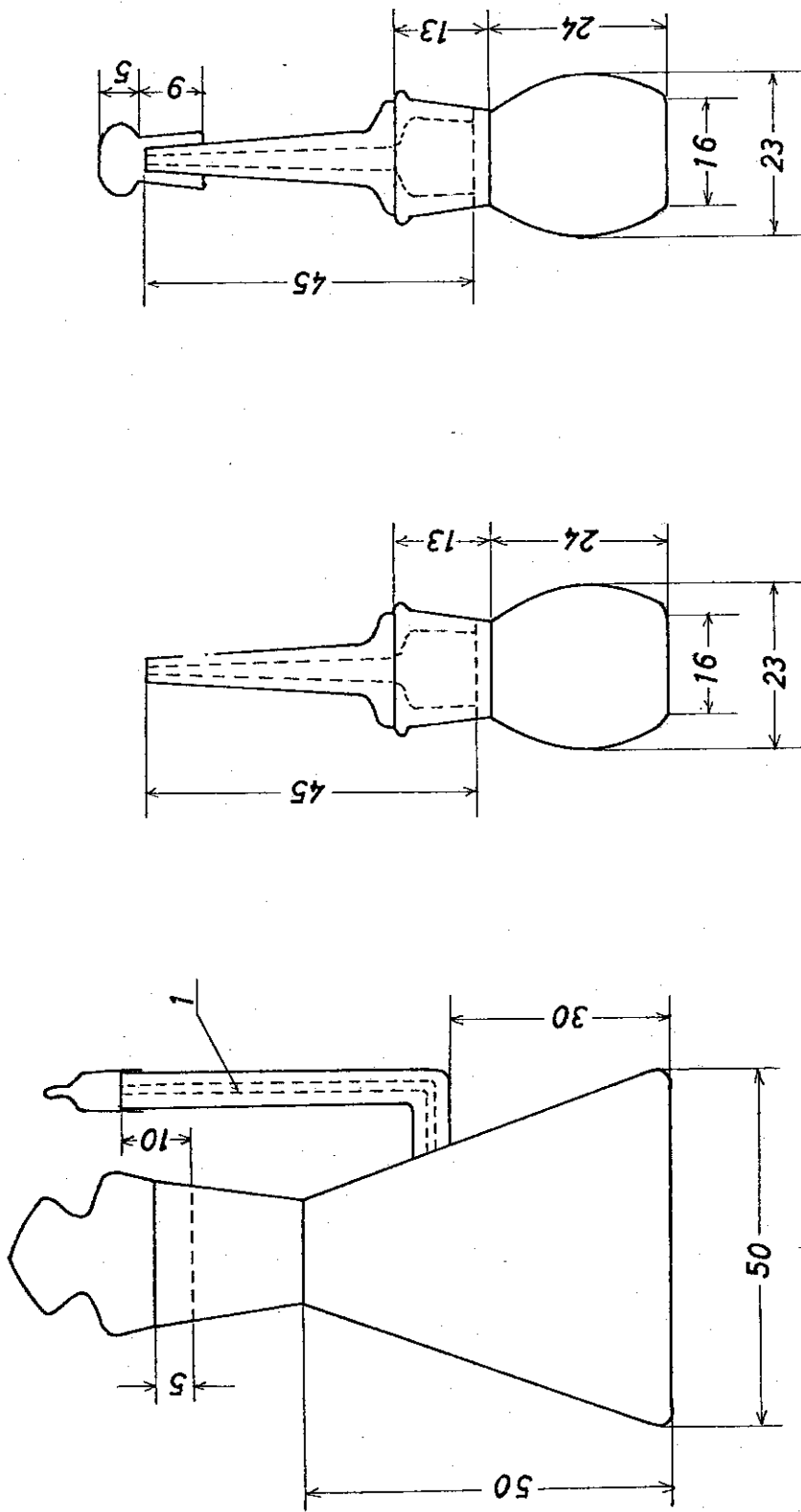
<i>Factor</i>	<i>Q</i>	<i>DF</i>	<i>U</i>	<i>R</i>
<i>Between groups</i>	<i>0.0009798</i>	<i>3</i>	<i>0.0003266</i>	<i>9.36</i>
<i>Within groups</i>	<i>0.0005582</i>	<i>16</i>	<i>0.00003489</i>	
<i>Total</i>	<i>0.0015379</i>	<i>19</i>		

Q : Sum of squares.

DF : Degree of freedom.

U : Mean square.

R : Variance ratio.



(a) Pycnometer for graphite density. (JIS R7222, 1962)
(b) Pycnometer used in the present experiment.
(c) Pycnometer of the type b with a cap.

Fig.1 Comparison of pycnometer. (Size unit: mm)

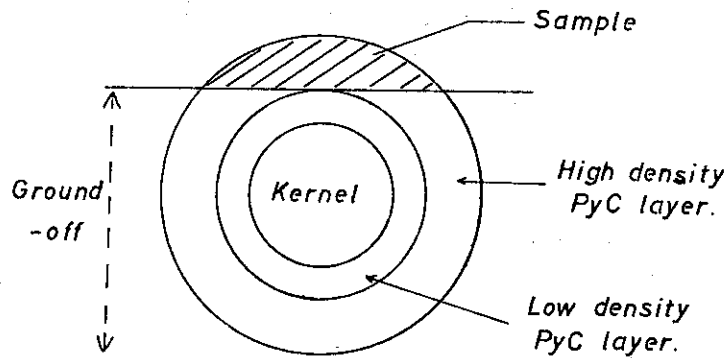


Fig. 2 Method of sampling outer PyC layer for sink-float method.

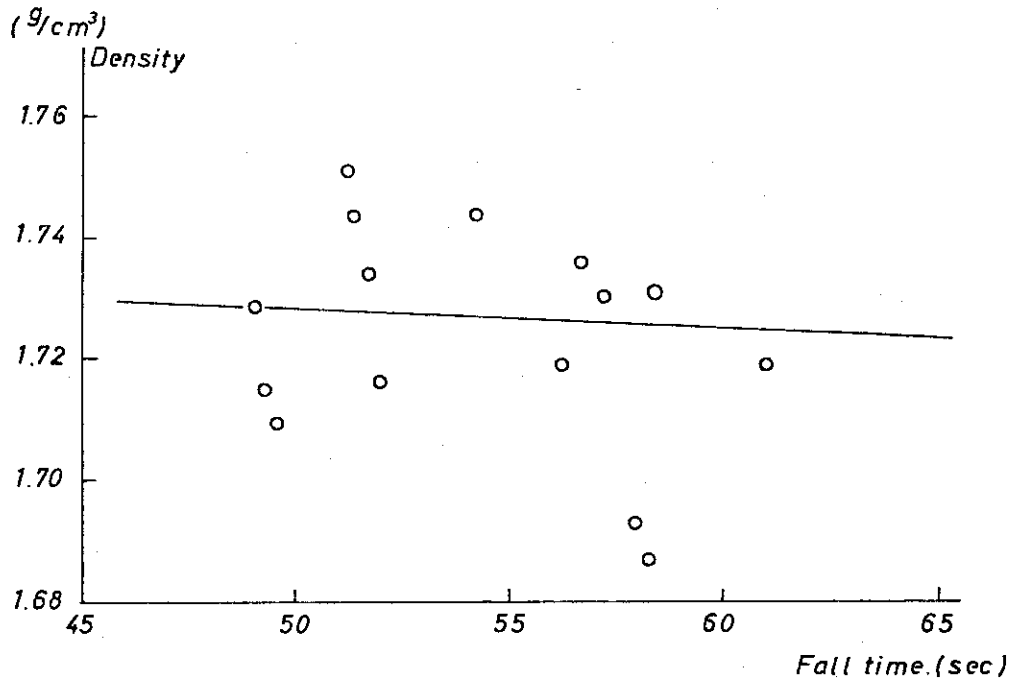


Fig. 3 Regression analysis of 4th layer density against fall time in about 4cm interval in glycerin at 20°C.

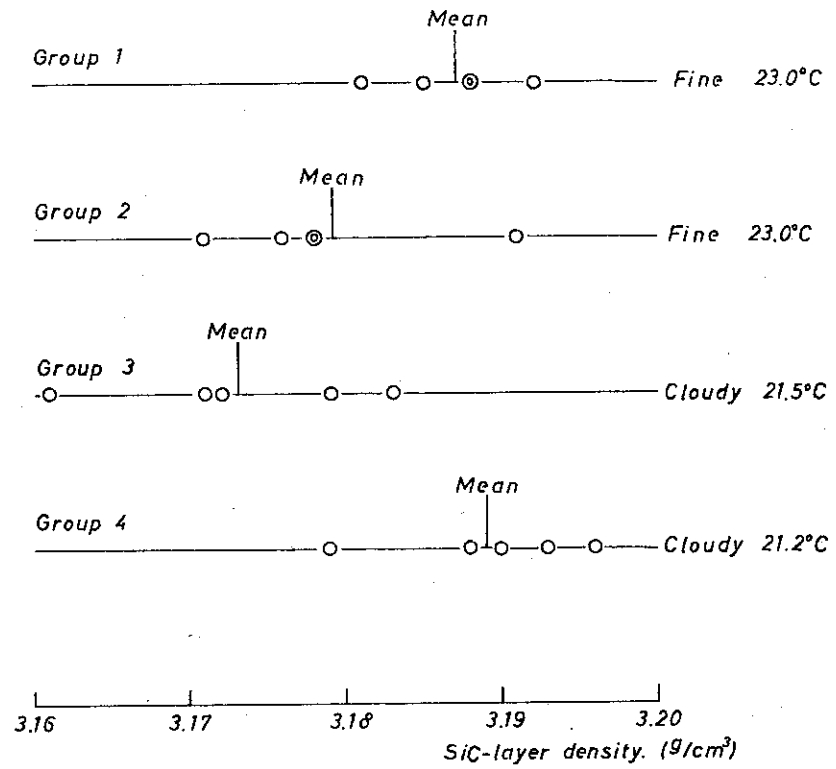


Fig. 4 Silicon carbide density distribution showing significant differences among groups.

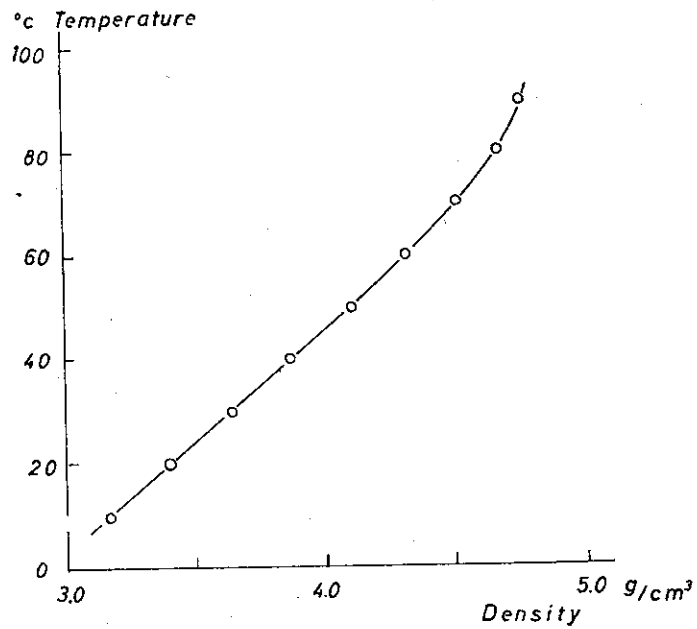


Fig. 5 Relation between temperature and density of saturated aqueous solution of thallium formate.

(Gmelin Handbuch. Nr. 38, s 398)