

JAERI - M  
82-152

PyCの蒸着及び組織

1982年11月

小川清行・井川勝市

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section  
Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura,  
Naka-gun Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 (株)原子力資料サービス

PyC の 蒸 着 及 び 組 織

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

小 川 清 行・井 川 勝 市

(1982年10月7日受理)

熱分解炭素蒸着に関する以下の2種類の実験を行った。そのひとつはアルミナ粒子及びバッファ層付UO<sub>2</sub>粒子に、流動層蒸着により、ラミナー組織の熱分解炭素を被覆する実験である。炭素原料としてベンゼンを用い、蒸着温度は1000°Cとした。

他のひとつは黒鉛面上にガス流方向に均一な炭素被覆を施す実験である。炭素原料に主としてn-ベキサンを用い、蒸着温度は750-850°Cとした。いずれの実験でも蒸着物の微細組織の観察を行った。

Deposition and Microstructure of Pyrolytic Carbon

Kiyoyuki OGAWA and Katsuichi IKAWA

Division of Nuclear Fuel Research,  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received October 7, 1982)

Two kinds of experiment concerning pyrolytic carbon deposition have been carried out. In one experiment, an attempt was made to coat alumina particles as well as buffer-coated  $UO_2$  particles with pyrolytic carbon of laminar structure by means of a fluidized bed technique. Benzene was used as the carbon source and the temperature was  $1000^{\circ}C$ .

In the other experiment, carbon deposition was made on graphite surface. Possibility was tested to obtain uniform coating along the direction of gas stream. Carbon source, in this case, was mainly n-hexane and the temperature ranged  $750\sim 850^{\circ}C$ . Microstructure of the deposit was studied in both experiments.

Keywords: Pyrolytic Carbon, Deposition, Fluidized Bed,  
Microstructure Benzene, n-hexane,  $UO_2$  Particles,  
Graphite Surface

目 次

1. まえがき .....	1
2. 実験試料 .....	3
3. 実験方法 .....	3
4. 実験結果および考察 .....	4
5. まとめ .....	8
謝 辞 .....	8
参考文献 .....	8

Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental Sample .....	3
3. Experimental Procedure .....	3
4. Experimental Results and Discussion .....	4
5. Conclusion .....	8
Acknowledgement .....	8
References .....	8

## 1. ま え が き

高温ガス炉用燃料には被覆燃料粒子が用いられている。原研で開発されている多目的高温ガス炉では TRISO 型燃料粒子を用いており、球状  $UO_2$  燃料核のまわりを熱分解炭素 (PyC) と炭化ケイ素 (SiC) で四重に被覆した被覆粒子である<sup>(1)</sup>。このうち PyC 層はガス状 FP (例えば Kr, Xe,  $I_2$ ) に対して障壁としての役目をし且つ SiC 層を粒子の内側及び外側の酸化性ガスによる化学的腐食から防護する役目がある。一方 SiC 層は压力容器として作用するが、金属 FP 放出に対する主たる障壁を構成している<sup>(2)</sup>。本実験の目的は破損粒子の研究に使用するためバッファ粒子にラミナー層の PyC を被覆すること及びスリーブ用黒鉛に PyC を蒸着被覆するため、予備実験として円筒状黒鉛を使って PyC 被覆することにある。一般にガス状炭化水素の熱分解は所謂“小滴 (droplets)”又は“集塊モデル”を基礎にして論じられている<sup>(3)</sup>。この定性的機構は次の 4 つの過程で PyC の形成を記述している。

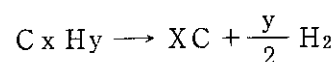
1. この過程はガス状炭化水素の相互解離及び重合により誘起する。
2. 核の形成には炭素質の種を伴うガス相の富化が好ましい。
3. これらの核が他の分子或は種を捕獲して、生長して行き、かくして集塊を形成して行く。
4. 蒸着の実際過程は基体表面に対する集塊の蓄積から成る。

小滴機構に基づいて Linke 等はまた、ガス相中で濃度の高いタール状炭化水素の濃縮で発生し、更に成長して結局、粒子表面上に蒸着する集合体の大きさを計算している。これが PyC 層の組織要素を形成する。LTI 層では  $1400^\circ\text{C}$  で被覆ガスの濃度が最大効果をもち、従って低濃度又は高濃度で組織要素の大きさは  $0.07 - 0.7 \mu\text{m}$  及び  $0.3 - 0.9 \mu\text{m}$  に変化する。高被覆温度では濃度の影響は小で、TEM (透過電子顕微鏡観察) 結果が立証しているように、既に濃縮している集合体の蒸発の大きいことが組織要素の小さいことにつながっている。

また発生する核が安定の場合、ガス空間からの炭素又は炭化水素化合物の蓄積により  $1 \mu\text{m}$  直径までの集合体に成長し得る<sup>(4)</sup>。この凝集作用機構では熱分解ガスの分子もまた高分子種も核及び小さな集塊に寄与している。凝集モデルでは発生する集塊は従って、小滴モデルでも同じであるが、その形成の初期では粘性、準流動性の集合状態を示している。集合体は成長中に含有水素を失う。集合体の瞬間の水素含有量が大きざっぱに流動的か或は固体状集合かどうかを区別している。それ故、発生する集合体は一定の初期パラメータ及びガス空間中の滞留時間に依存して種々の性質を示すことになる。

上述した熱分解機構では種々の熱分解の時間的経過—中間体生成、核形成、集合体生長及び重合—は非常に強く外的条件に依存し、これが種々の PyC の性質となる。

熱分解の初期には簡単なモデル、すなわち単一原子機構で説明された。簡単な分解反応



から出発し且つ自由 C 原子は個々に或は小さなクラスター状で結晶組織に配列すると考える。

併し乍ら、熱分解過程中の質量分析の研究では、<sup>(5,6,7)</sup> ガス中にラジカル及び高分子炭化水素

の存在を示している。従って分解反応はラジカル形成及び引き続き重合が起っていると考えられる。脱水素作用はこの場合、全過程中徐々に起っている。

これに対して“集合体セデル”<sup>(3)</sup>では集合体はガス相中で核形成が開始される。発生する高分子中間生成物の分圧が飽和値を超えると、安定な核が形成する。炭素を含むガス相からの蓄積が続いて、最大1  $\mu\text{m}$ 直径の集合体に成長して行く。この集合体の蒸着は次いで攪乱拡散により起こる。蒸着時点での集合体の大きさ並びに状態（流体或は固体）が発生するPyCの組織の決定因子となる。蒸着の際集塊（集合体）が液状であると、それは基体表面に衝突する際融解する。更に脱水素化が続いた後組織は異方性の高い結晶方位を生ずる。境界領域のみ強度が強く、且つ練り粉状をした集塊は蒸着基体になお不完全に順応することになり、その程度に応じて結晶子の事実上、低い方位の異方性の組織となる。固体集塊はその中では結晶子は半径方位をとり、且つそのC軸は外側に向いているので、蒸着の際結晶学的優先方位をとることはない。固体集塊から主として構成している層は等方性であるといわれている。

流動層粒子に蒸着したPyCは次の4つの組織グループに分類されて来ている<sup>(8)</sup>。粒状炭素、柱状炭素、ラミナー炭素及び等方性炭素である。

被覆パラメータの範囲は、それぞれ作られた組織の型に応じて、次の三つの領域に分類されている<sup>(9)</sup>。

1. 低温度、高分圧領域、 $\gamma$ では優先方位の高いラミナー組織と低いLc値組織が形成される。
2. 中間領域、 $\gamma$ では低いLc値をもつ、低密度等方性の蒸着物が形成される。
3. 高温度、低分圧領域、 $\gamma$ では小か中程度の異方性を有する密な“粒状”組織と比較的大きいLc値組織が形成される。

TEMによると流動層粒子に蒸着するPyCは成長模様から作られ、その形は蒸着条件と共に変化している。また蒸着条件で変化する三つの異なる微細組織が成長模様内に観察されている。微細組織とは成長模様の表面には $\gamma$ 平行な(002)面を持って配列している緻密に詰め込んだ小さな炭素結晶子から成る“モザイク”構造；長く曲り或はねぢれたリボン或はファイバーの軸に平行な(002)面を持って配列した炭素結晶子を有する“もつれたファイバー”構造及びかなり長い距離にわたり互にほんのわずか方位のくいちがっている大きな結晶子から成る“層状”構造である<sup>(10)</sup>。

また低温度蒸着のPyCでは異方性と被覆速度との間には関係がみられて、約1.0  $\mu\text{m}/\text{min}$ 以下の被覆速度では、値が小さくなるにつれて、X線異方性因子は急激に大きくなっている<sup>(11)</sup>。

PyCは高速中性子束照射下では、激しい異方性結晶の変化のため複雑な機構で破損に至る。とくにクリープ歪限界等に関連し且つとして“petalling”と名付けられる型の破損が粒子又は拘束された板状試料のPyCで起る。<sup>(12,13)</sup>本実験で作製したラミナー層の被覆は予定されている照射実験を行うことが目的である。またもう一つの実験であるスリーブ用黒鉛へのPyCの被覆はスリーブを通してのFP移行の低減化をはかることが目的である。

## 2. 実験試料

ラミナー層被覆の目的で使用した粒子には、予備実験で、直径600～850  $\mu\text{m}$ の範囲に互るアルミナ粒子を使用し、この経験を基にして $\text{UO}_2$ を核に持つ直径670～700  $\mu\text{m}$ のバッファー粒子を使用した。蒸着PyCの原料としては特級試薬のベンゼンを使った。

またスリーブ用PyC被覆には密度約1.76  $\text{g}/\text{cm}^3$ のIG-11黒鉛試料を使用した。1個の試料寸法は直径10mm、長さ10mmで、円筒試料である。これを1個又は長手方向に10個並べてPyC被覆を実施した。使用したPyCの原料には特級試薬のベンゼン或はn-Hexaneを使用した。

## 3. 実験方法

### 3.1 ラミナーPyC被覆

アルミナ粒子及び $\text{UO}_2$ 核バッファー粒子の上にラミナーPyCを30  $\mu\text{m}$ 程度被覆するのが実験目的である。実験に用いた実験装置の概要をFig. 1に示す。流動層の装置は従来当研究室で使用していたものを使った。<sup>(15)</sup> 目的とする粒子量は1乃至2 g程度であるので、水冷ガス導入管を用いず、簡単な実験装置で蒸着実験を実施した。図に示すように使用石英管の内径は27  $\phi$ 、長さ1200mmのもので、ノズル部分の傾斜角度は60度である。アルミナ粒及びバッファー粒子がアルゴンガスを流している蒸着前後に落下してこない様にまた粒子回収率が上がるように、直径8  $\phi$ の鉄の玉を粒子落下防止用に使用した。蒸着原料にはベンゼンを使用し、蒸着温度は石英管の外側のPR熱電対でコントロールし、石英管の使用上限を考慮して1000 $^{\circ}\text{C}$ 一定とした。石英管内ノズル部分に鉄の玉をおき、その上に粒子を所定量入れた場合の室温でのコールドラン・テストでは、キャリアーのアルゴンガスを2300  $\text{cc}/\text{min}$ で常時流し乍ら、これに別回路のベンゼン溶液の蒸気を飽和させた状態で送る。アルゴンガス流量700  $\text{cc}/\text{min}$ を加えた場合には、平衡状態ではアルミナ粒子の流動は目立ず、粒子表面で絶えず数粒が飛び上る状態になる。この状態の流量を実験の基準に採った。蒸着温度1000 $^{\circ}\text{C}$ では粒子がキャリアーガスの噴流で循環することが期待出来るからである。第1回のコーティングでPyCの厚さが不十分な場合には、同じ条件でその被覆粒子を引き続き第2回のコーティングに使用した。ベンゼン溶液は室温(20～23 $^{\circ}\text{C}$ )状態で使用した。またアルミナ粒子に被覆したPyCをつぶして、その破片につき密度を測定した。測定方法はテトラブロムエタンと四塩化炭素による浮遊沈降法によった。



## 2. 実験試料

ラミナー層被覆の目的で使用した粒子には、予備実験で、直径600～850  $\mu\text{m}$ の範囲に互るアルミナ粒子を使用し、この経験を基にして $\text{UO}_2$ を核に持つ直径670～700  $\mu\text{m}$ のバッファー粒子を使用した。蒸着PyCの原料としては特級試薬のベンゼンを使った。

またスリーブ用PyC被覆には密度約1.76  $\text{g}/\text{cm}^3$ のIG-11黒鉛試料を使用した。1個の試料寸法は直径10mm、長さ10mmで、円筒試料である。これを1個又は長手方向に10個並べてPyC被覆を実施した。使用したPyCの原料には特級試薬のベンゼン或はn-Hexaneを使用した。

## 3. 実験方法

### 3.1 ラミナーPyC被覆

アルミナ粒子及び $\text{UO}_2$ 核バッファー粒子の上にラミナーPyCを30  $\mu\text{m}$ 程度被覆するのが実験目的である。実験に用いた実験装置の概要をFig. 1に示す。流動層の装置は従来当研究室で使用していたものを使った。<sup>(15)</sup>目的とする粒子量は1乃至2g程度であるので、水冷ガス導入管を用いず、簡単な実験装置で蒸着実験を実施した。図に示すように使用石英管の内径は27  $\phi$ 、長さ1200mmのもので、ノズル部分の傾斜角度は60度である。アルミナ粒及びバッファー粒子がアルゴンガスを流している蒸着前後に落下してこない様にまた粒子回収率が上るように、直径8  $\phi$ の鉄の玉を粒子落下防止用に使用した。蒸着原料にはベンゼンを使用し、蒸着温度は石英管の外側のPR熱電対でコントロールし、石英管の使用上限を考慮して1000 $^{\circ}\text{C}$ 一定とした。石英管内ノズル部分に鉄の玉をおき、その上に粒子を所定量入れた場合の室温でのコールドラン・テストでは、キャリアーのアルゴンガスを2300  $\text{cc}/\text{min}$ で常時流し乍ら、これに別回路のベンゼン溶液の蒸気を飽和させた状態で送る。アルゴンガス流量700  $\text{cc}/\text{min}$ を加えた場合には、平衡状態ではアルミナ粒子の流動は目立ず、粒子表面で絶えず数粒が飛び上る状態になる。この状態の流量を実験の基準に採った。蒸着温度1000 $^{\circ}\text{C}$ では粒子がキャリアーガスの噴流で循環することが期待出来るからである。第1回のコーティングでPyCの厚さが不十分な場合には、同じ条件でその被覆粒子を引き続き第2回のコーティングに使用した。ベンゼン溶液は室温(20～23 $^{\circ}\text{C}$ )状態で使用した。またアルミナ粒子に被覆したPyCをつぶして、その破片につき密度を測定した。測定方法はテトラブロムエタンと四塩化炭素による浮遊沈降法によった。

### 3.2 スリーブのPyC被覆

本実験は実際の高温ガス炉用スリーブに対す被覆ではなく、その前段階の予備実験を行ったものである。こゝではスリーブを模擬してIG-11黒鉛試料にPyC被覆を行った。

- (i) 実験に使用した装置をFig. 2に示す。長さ1m、内径27φの石英管を縦型シリユニット炉におき、管内の炉中央に上部より石英棒で吊した底孔つきの石英容器にIG黒鉛試料1個を入れておき、下部より原料液の蒸気をアルゴンガスに飽和させたものを流しこんで、所定時間PyC被覆を行った。6時間毎に試料を取り出して重量増加を測定した。原料液にはベンゼン及びn-Hexaneを使用し、前者は室温に、後者は0°Cに保持して、被覆を継続した。
- (ii) 前の実験を延長して、次の実験では黒鉛試料10個に被覆させた。実験装置の略図をFig. 3に示す。均熱性の良い、電気抵抗炉を横型にし、実験(i)と同じ石英管を挿入して、石英管のほぼ中央に10個の試料を配列しておき、同様にPyC被覆を行った。蒸着温度はPR熱電対により石英管の外側に図の様におき調節した。炉内試料温度分は中央部分と端の部分では温度差は5乃至6°C程度ではほぼ均一温度分布と判断された。使用したn-Hexaneの原料液の温度は0°Cに保持して行った。6時間乃至7時間蒸着後、それぞれの試料の重量増加の測定をし、これを継続して行い、最終蒸着時間後試料を取り出し、硬化樹脂に埋めこんで、その断面のPyCの組織を観察した。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 ラミナーPyC被覆

流動層中での核燃料粒子に対するPyCの蒸着は非常に複雑な過程であることが判明している<sup>(16,17)</sup>。その原因は被覆中多くの効果がある点にある。この効果は若干のパラメータの影響を受け、それは4つの次のグループに整理される<sup>(11,18)</sup>。

1. 流動層パラメータ： 反応管の直径、ガス配給系、ノズル形状
2. 粒子パラメータ： 粒子直径、粒子密度、粒子数
3. ガスパラメータ： キャリヤ及び原料ガスの種類、原料ガスの濃度、導入ガス量
4. 熱的パラメータ： 反応管の温度、導入炭化水素の形成エンタルピー及び活性化エネルギー

実験では他の因子はほぼ一定しているので、PyC原料を運ぶアルゴンガス流量の程度が生成するPyCの組織に決定的に影響すると思われる。また流動層では導入ガス量の増加は粒子の回転を増すことと並んで種々の流動状態を作り出すことが知られている、後者ではノズル型流動層の場合三つの特長あるグループに分類される<sup>(3)</sup>。

1. "Spouting"： この場合キャリヤガスは垂直なガス通路状の形をした管の中を通り抜

### 3.2 スリーブのPyC被覆

本実験は実際の高温ガス炉用スリーブに対す被覆ではなく、その前段階の予備実験を行ったものである。こゝではスリーブを模擬してIG-11黒鉛試料にPyC被覆を行った。

(i) 実験に使用した装置をFig. 2に示す。長さ1m、内径27φの石英管を縦型シリユニット炉におき、管内の炉中央に上部より石英棒で吊した底孔つきの石英容器にIG黒鉛試料1個を入れておき、下部より原料液の蒸気をアルゴンガスに飽和させたものを流しこんで、所定時間PyC被覆を行った。6時間毎に試料を取り出して重量増加を測定した。原料液にはベンゼン及びn-Hexaneを使用し、前者は室温に、後者は0°Cに保持して、被覆を継続した。

(ii) 前の実験を延長して、次の実験では黒鉛試料10個に被覆させた。実験装置の略図をFig. 3に示す。均熱性の良い、電気抵抗炉を横型にし、実験(i)と同じ石英管を挿入して、石英管のほぼ中央に10個の試料を配列しておき、同様にPyC被覆を行った。蒸着温度はPR熱電対により石英管の外側に図の様におき調節した。炉内試料温度分は中央部分と端の部分では温度差は5乃至6°C程度では均一温度分布と判断された。使用したn-Hexaneの原料液の温度は0°Cに保持して行った。6時間乃至7時間蒸着後、それぞれの試料の重量増加の測定をし、これを継続して行い、最終蒸着時間後試料を取り出し、硬化樹脂に埋めこんで、その断面のPyCの組織を観察した。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 ラミナーPyC被覆

流動層中での核燃料粒子に対するPyCの蒸着は非常に複雑な過程であることが判明している<sup>(16,17)</sup>。その原因は被覆中多くの効果その際発生するPyCの組織に決定的作用をする点にある。この効果は若干のパラメータの影響を受け、それは4つの次のグループに整理される<sup>(11,18)</sup>。

1. 流動層パラメータ： 反応管の直径、ガス配給系、ノズル形状
2. 粒子パラメータ： 粒子直径、粒子密度、粒子数
3. ガスパラメータ： キャリヤ及び原料ガスの種類、原料ガスの濃度、導入ガス量
4. 熱的パラメータ： 反応管の温度、導入炭化水素の形成エンタルピー及び活性化エネルギー

実験では他の因子はほぼ一定しているので、PyC原料を運ぶアルゴンガス流量の程度が生成するPyCの組織に決定的に影響すると思われる。また流動層では導入ガス量の増加は粒子の回転を増すことと並んで種々の流動状態を作り出すことが知られている、後者ではノズル型流動層の場合三つの特長あるグループに分類される<sup>(3)</sup>。

1. "Spouting"： この場合キャリヤガスは垂直なガス通路状の形をした管の中を通り抜

け、その上にあるガス空間で粒子をふき上げる。

2. "bubbling": これは粒子内の側管内でのガス気泡の規則的上昇により特長づけられる。
3. "Slugging": 円錐形ノズル管内全体で不規則に出現する脈動がみられ、種々の大きさの気泡が上方に噴射している。

本実験の場合も、1と2がみられ、ガス流量大なるときには上記3項の現象もみられるのではないかと推測する。得られた結果をまとめたのがTable 1である。実験試料1~3では原料ガス濃度大で、比較的短い蒸着時間で得られたものである。実験試料4~6までは第一回の被覆工程ではPyCの厚さが小さく不十分であったので、引き続き第二回の被覆を実施した結果である。No.1試料のPyCは被覆速度も大きく、Fig. 4(a)に見られるように等方性の組織を有し、偏光下でマルテークロスが見られなかった。No.3試料はNo.1試料に比べ、被覆速度は小さいが、光学異方性を測定した結果ではOPTAF(光学異方性因子)値は1.05で等方性に近いものが得られた。キャリアガス流量は2300 cc/minと同一で、ベンゼン蒸気を飽和したアルゴンガス流量を400 cc/minと500/minと下げた場合の被覆PyCでは、Fig. 4(b)に見られる様に層状のラミナー組織が得られた。偏光下でマルテークロスが明瞭であった。図に見られる様にラミナーPyCは何層かの積重なりで得られた。Fig. 4(c)はこの条件で第1回目に被覆したPyCであるが、明らかに柱状組織に近いことを示している。光学異方性も第一回被覆は第2回被覆よりも強いことがTable 1からも知られる。被覆状態が第1回と第2回とは多少異なることからこうなったものと思われる。表中のBAF値はOPTAF値から次の換算式<sup>(19)</sup>

$$BAF = \frac{2(\eta - 1)\left(\frac{1}{2} + OPTAF\right)}{(\eta - OPTAF)} - 2$$

に従って計算したものである。OPTAF測定値は偏光径20 μmで測定した値を示す。これらの試料では、別に異方性の強い黒鉛試料で12 μmの光径のスポットからの反射率測定値との比較から、大ざっぱに見積って30%の細孔があると判断されるので、実際のOPTAF値は表の値よりかなり大きく、BAFで4以上にあると推定される。

Fig. 4(d)はバッファ粒子に被覆したラミナーのPyCを示す。バッファ粒子のPyC被覆層の厚さは、Fig. 5に示す被覆前後の粒子のX線ラジオグラフから実測したもので、2回の被覆では約30 μmの満足のいく被覆層が得られた。アルミナ粒子に被覆したPyCの密度は2.07 g/cm<sup>3</sup>と高く、ラミナーPyCに対応した値が得られている。バッファ粒子の場合も被覆条件がほぼ同じであることから、それに近い値と思われる。

これらの実験条件では、表面濃縮炭素の蒸着速度に比べ、dropletsの蒸着速度は減少する筈で、ラミナー炭素の蒸着を起すものとみられる。低炭化水素濃度では、dropletsの形状は減少して、dropletsは多分新しい生長円錐体のための核形状のsitesとしての役割を有するのみで、蒸着炭素の大部分は表面濃縮から来るものと期待される。また基体表面上の炭素の可動性は低蒸着温度のため低下して、より大きな面状分子の蒸着傾向を増加する。炭素の可動性の小さいことと新しい成長模様の核形成速度の低いことが、粒子上の成長conesの形成と結晶子の優先方位を作り出すとするKaae等の見解<sup>(8)</sup>とも本実験結果はほぼ一致している。

## 4.2 スリーブの PyC 被覆

(i) スリーブより冷却剤への放出FP量を出来るだけ少なく抑えるため、その表面に均一な PyC 被覆をする目的で、先ず予備段階として、IG-11 黒鉛試料 1 個に被覆を実施した。装置は Fig. 2 に示すものを使用した。蒸着 PyC の条件と構造因子を Table 2 に示す。原料ベンゼン又は n-Hexane を運搬するアルゴンガス流量は 130 cc/min で一定とした。ベンゼン及び n-Hexane に対する PyC 重量増加対時間曲線をそれぞれ Fig. 6 及び Fig. 7 に示す。蒸着温度 850°C、ベンゼン室温保持（蒸気圧：80 mmHg）の場合には図に示すように、30 時間を境にして蒸着の様子は異なるが、何れもその前後では直線的重量増加を示している。しかも前半では PyC の蒸着割合は大で、後半は少なく漸次飽和して行くことがわかる。蒸着組織に変化が見られる可能性もあるが、蒸着量が少いため同定は困難であった。

蒸着が n-Hexane の場合、20°C で蒸気圧が 140 mmHg と高いので 0°C（蒸気圧 50 mmHg）に保持して蒸着を実施した。蒸着は同じ条件であるにもかかわらず、Table 2 に示すように、ベンゼン（C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>）に比べ n-Hexane（C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>）ではほぼ 10 倍の蒸着速度で進行している。分子内の炭素原子の割合が n-Hexane の方が  $\frac{1}{2}$  以下で且つ蒸気圧が小であるにもかかわらず蒸着量が多い、このちがいは n-Hexane では鎖状結合であるが、他方はベンゼン核を形成しているためと考えられる。

850°C 蒸着では、Fig. 7(c) にみられるようにほぼ直線的に PyC 蒸着量は増加するが、66 時間で取り出した試料はつまみ状に端面がふくれ、この様な状態で被覆されるかぎり、蒸着温度 850°C は適当とはいえない。

750°C 蒸着経過はベンゼンの場合と蒸着量も含めてかなり類似している。800°C では初期の立上りを除けばほぼ直線的に重量増加は進行している。これらは初期の間は蒸着表面の面積が大で、蒸着量も増すが、この間でポア等が埋まると以後直線的に PyC が蒸着して行くものと思われる。750°C で 72 時間蒸着後の PyC の厚さは 10 μm 程度では表面に様に被覆されている。

Fig. 8 に各試料の PyC の金相写真を示す。OPTAF 測定では組織が円錐状晶又は柱状晶の部分では光学異方性は大きく、2 を超えていた。droplets の形成が阻止されたことを示す 750°C での一様な柱状晶成長を除けば、850°C と 800°C で等方性組織と柱状又は円錐状組織が二層になって蒸着している。上記等方性組織について 850°C では OPTAF 1.06 と 800°C での 1.12 に比べより等方性を示しており、温度が低いと等方性の組織はおこりにくいことを示す例と思われる。この程度の温度でも何等かの要因があれば、droplets（高分子重量の重合物の集合体）が形成されて試料表面に蓄積することがあることを示している。

(ii) 長さの大きいスリーブ用被覆に近づけるため、横型炉の中に石英管をおき、その中央部に IG-11 黒鉛試料 10 個を円筒方向に密着させて並べ、被覆実験を行ったのが以下の結果である。（装置は Fig. 3 参照）。炉内試料温度分布差は 5 乃至 6°C であるが、ほとんど均一とみなせた。Fig. 9 に各試料位置での重量増加曲線を 6 時間毎にプロットしたものを示す。横軸にガス出口側に近い方から試料 No. 1 として以下ガス入口側の端試料を No. 10 とした。

蒸着時間計 72 時間、蒸着温度  $800^{\circ}\text{C}$  及びアルゴン流量  $100\text{cc}/\text{min}$  とした場合である。時間が経過するにつれ、両端部とほぼ中央部に重量増加の谷が出来、No. 9 及び No. 4 試料の位置で極大を示している。最大と最小蒸着量の差は  $18\text{mg}$  で  $30\%$  にも達する。スリーブでは均一で一様な被覆が要求され且  $30\mu\text{m}$  程度を必要とする見地からすると、所要厚さを得るには時間がかかり過ぎることと同時に均一厚さの被覆の点から難点がある。なお、参考のため試料 No. 1, 4 及び 9 での重量増加対時間曲線を Fig. 10 に示す。この場合は各試料は何れも漸増状態であるが、蒸着速度は減少する傾向を示している。

次の実験条件は蒸着温度  $850^{\circ}\text{C}$  及びアルゴン流量  $150\text{cc}/\text{min}$  で実施した。横軸に各試料位置をとった、7 時間毎の重量増加曲線を Fig. 11 に示す。極大と極小を示す位置もかなり Fig. 10 の場合とことなり、蒸着種の炭化水素がガス入口からガス出口側に流されていることが判る。最小蒸着量位置は No. 10 であるが、Fig. 9 では No. 1 試料で正反対になっている。既にガス入口側の試料の蒸着は幾分小さくなっている。Fig. 11 を詳細に見ると、蒸着時間 91 時間まではガス入口側の試料の PyC 蒸着量は出口側試料より大であるが、蒸着が飽和して行くため、それ以後は出口側の試料の方が PyC 蒸着量は大となる。最大と最小蒸着量の差も  $10\mu\text{m}$  では  $10\%$  で、前記にくらべ比較的均一被覆に近づいている。蒸着層の厚さも 120 時間程度では  $30\mu\text{m}$  で所定厚さに達している。

試料位置 No. 1, 6 及び 10 についての重量増加曲線を Fig. 12 に示す。ガス流入側に近い No. 6 及び 10 試料はほぼ同じ曲線経過であるが、ガス出口側の No. 1 試料では 14 時間までは立上り部分で、重量増加も急であり、以後直線的に漸増する形態を示している。No. 6 及び 10 試料では立上り部分は 30 時間までで、以後直線的増加で、14 時間から 91 時間までは No. 1 試料より重量増加は大きい。No. 1 試料の重量増加は後半に入り大きく、遂には No. 10 試料より増加は大になることは前述した通りである。これらの重量増加の曲線の形は  $750^{\circ}\text{C}$  で  $130\text{cc}/\text{min}$  のガス流量で示された試料での形と類似している。

噴流層での実験に比べ、これら黒鉛円筒試料を用いた実験では、基体上の静的被覆であるので、蒸着 PyC は本実験のように温度が低いと一層組織的に柱状晶の発生がしやすい雰囲気になると思われる。Fig. 13 に蒸着温度  $850^{\circ}\text{C}$  及びアルゴンガス流量  $150\text{cc}/\text{min}$  で蒸着した PyC の組織を示す。 $800^{\circ}\text{C}$  及び  $100\text{cc}/\text{min}$  の場合の試料では PyC の厚さが薄過ぎて、顕微鏡観察が不可能であった。Fig. 13(a) で柱状晶の中に粒状晶が被覆層の中央部に見られるが、Fig. 13(b) に示す様にほとんど柱状晶で占められている。Fig. 13(c) は (b) の拡大写真である。粒状晶が蒸着 PyC に見られるのは、試料を 7 時間毎に取り出し、再び元の位置におくと云った操作のため、蒸着部分が毎回変化した状態に置かれる可能性があることが、考えられる原因である。柱状晶が見られるのは一般に低温度及び低濃度蒸着の特徴であって、前記の測定結果から判断してもこれら PyC の異方性はかなり強いものであると推定される。

スリーブの PyC 被覆では均一被覆が重要な課題となる。異方性の強い PyC を被覆した場合、一般に照射によって亀裂が生成するので、被覆の効果を大幅に失う可能性もある。この点がひとつの大きな問題である。

## 5. ま と め

1. バッファー粒子量約 1.5 g での流動層を用いた実験では、常時アルゴンガスを 3250 cc/min 流し、これに合流する原料キャリアガス流量 400 cc/min のとき蒸着温度 1000°C 及び時間 13 時間で、ラミナー層 PyC を 27  $\mu$ m 被覆することが出来た。
2. 黒鉛試料 10 個ならべての蒸着時間 72 時間の被覆実験では蒸着温度 800°C 及びアルゴンガス流量 100 cc/min では途中 2 つの山が出来るが、一般的傾向としてガス入口側が高く、ガス出口側が蒸着量が小さい結果となった。また蒸着温度 850°C、ガス流量 150 cc/min 及び蒸着時間 122 時間では同様に途中 2 つの山が出来るが、傾向としてガス出口側が PyC 蒸着量小さく、出口側が高くはなるが、比較的一様に被覆される傾向を示した。得られる PyC の組織は一部粒状晶もまじることはあるが、大部分は成長した柱状晶である。

## 謝 辞

本研究の実施に当り、OPTAF 測定を行っていただき、また数々の有益な助言を下された小林紀昭氏に感謝します。最後に本研究の推進に御激励を賜った燃料工学部下川部長に謝意を表します。

## 参 考 文 献

- (1) 日本原子力研究所：多目的高温ガス炉研究開発の現状（1980）
- (2) P. E. Brown, R. L. Faircloth : J. Nucl. Mat. 59 (1976) 29
- (3) J. Linke, K. Koizlik, H. Nickel : Jül-1417 (1977)
- (4) A. Abdel-Halim, E. Gyarmati, H. Nickel : Jül-1714 (1981)
- (5) L. Sütterlin : KFA-Bericht, Jül-735-RW (1971)
- (6) R. Haange, E. Gyarmati, H. Nickel : Jül 946-RW (1973)
- (7) R. Avni, J. D. Winefordner, H. Nickel : Jül-1188 (1975)
- (8) J. L. Kaae, T. D. Gulden, S. Liang : Carbon 10 (1972) 701
- (9) J. C. Bokros : Carbon 3 (1965) 17
- (10) E. Pollmann, J. Pelissier, C. S. Yust, J. L. Kaae : Nucl. Tech., 35 (1977) 301
- (11) J. Guilleray, R. L. R. Leferve, M. S. T. Price : in P. L. Walker

## 5. ま と め

1. バッファー粒子量約 1.5 g での流動層を用いた実験では、常時アルゴンガスを 3250 cc/min 流し、これに合流する原料キャリアガス流量 400 cc/min のとき蒸着温度 1000°C 及び時間 13 時間で、ラミナー層 PyC を 27  $\mu$ m 被覆することが出来た。
2. 黒鉛試料 10 個ならべての蒸着時間 72 時間の被覆実験では蒸着温度 800°C 及びアルゴンガス流量 100 cc/min では途中 2 つの山が出来ることが、一般的傾向としてガス入口側が高く、ガス出口側が蒸着量が小さい結果となった。また蒸着温度 850°C、ガス流量 150 cc/min 及び蒸着時間 122 時間では同様に途中 2 つの山が出来ることが、傾向としてガス出口側が PyC 蒸着量小さく、出口側が高くはなるが、比較的一様に被覆される傾向を示した。得られる PyC の組織は一部粒状晶もまじることはあるが、大部分は成長した柱状晶である。

## 謝 辞

本研究の実施に当り、OPTAF 測定を行っていただき、また数々の有益な助言を下された小林紀昭氏に感謝します。最後に本研究の推進に御激励を賜った燃料工学部下川部長に謝意を表します。

## 参 考 文 献

- (1) 日本原子力研究所：多目的高温ガス炉研究開発の現状（1980）
- (2) P. E. Brown, R. L. Faircloth : J. Nucl. Mat. 59 (1976) 29
- (3) J. Linke, K. Koizlik, H. Nickel : Jül-1417 (1977)
- (4) A. Abdel-Halim, E. Gyarmati, H. Nickel : Jül-1714 (1981)
- (5) L. Sütterlin : KFA-Bericht, Jül-735-RW (1971)
- (6) R. Haange, E. Gyarmati, H. Nickel : Jül 946-RW (1973)
- (7) R. Avni, J. D. Winefordner, H. Nickel : Jül-1188 (1975)
- (8) J. L. Kaae, T. D. Gulden, S. Liang : Carbon 10 (1972) 701
- (9) J. C. Bokros : Carbon 3 (1965) 17
- (10) E. Pollmann, J. Pelissier, C. S. Yust, J. L. Kaae : Nucl. Tech., 35 (1977) 301
- (11) J. Guilleray, R. L. R. Leferve, M. S. T. Price : in P. L. Walker



## 5. ま と め

1. バッファー粒子量約 1.5 g での流動層を用いた実験では、常時アルゴンガスを 3250 cc/min 流し、これに合流する原料キャリアガス流量 400 cc/min のとき蒸着温度 1000°C 及び時間 13 時間で、ラミナー層 PyC を 27  $\mu$ m 被覆することが出来た。
2. 黒鉛試料 10 個ならべての蒸着時間 72 時間の被覆実験では蒸着温度 800°C 及びアルゴンガス流量 100 cc/min では途中 2 つの山が出来ることが、一般的傾向としてガス入口側が高く、ガス出口側が蒸着量が小さい結果となった。また蒸着温度 850°C、ガス流量 150 cc/min 及び蒸着時間 122 時間では同様に途中 2 つの山が出来ることが、傾向としてガス出口側が PyC 蒸着量小さく、出口側が高くはなるが、比較的一様に被覆される傾向を示した。得られる PyC の組織は一部粒状晶もまじることはあるが、大部分は成長した柱状晶である。

## 謝 辞

本研究の実施に当り、OPTAF 測定を行っていただき、また数々の有益な助言を下された小林紀昭氏に感謝します。最後に本研究の推進に御激励を賜った燃料工学部下川部長に謝意を表します。

## 参 考 文 献

- (1) 日本原子力研究所：多目的高温ガス炉研究開発の現状（1980）
- (2) P. E. Brown, R. L. Faircloth : J. Nucl. Mat. 59 (1976) 29
- (3) J. Linke, K. Koizlik, H. Nickel : Jül-1417 (1977)
- (4) A. Abdel-Halim, E. Gyarmati, H. Nickel : Jül-1714 (1981)
- (5) L. Sütterlin : KFA-Bericht, Jül-735-RW (1971)
- (6) R. Haange, E. Gyarmati, H. Nickel : Jül 946-RW (1973)
- (7) R. Avni, J. D. Winefordner, H. Nickel : Jül-1188 (1975)
- (8) J. L. Kaae, T. D. Gulden, S. Liang : Carbon 10 (1972) 701
- (9) J. C. Bokros : Carbon 3 (1965) 17
- (10) E. Pollmann, J. Pelissier, C. S. Yust, J. L. Kaae : Nucl. Tech., 35 (1977) 301
- (11) J. Guilleray, R. L. R. Leferve, M. S. T. Price : in P. L. Walker

- Jr. ed. "Chemistry and Physics of Carbon" Vol, 15, Marcell De-  
kker, Newyork (1979) 94
- (12) J. B. Sayers et al, : in "Nuclear Fuel Performance" British Nuc-  
ler Energy Society (1973) P. 32.1
  - (13) J. C. Janrier et al : ibid. P. 33.1
  - (14) S. Veprek, M. R. Haque, H. R. Oswald : J. Nucl, Mat. 63 (1976) 405
  - (15) F. Kobayashi, : 未公開資料 (1971) 51
  - (16) H. Nickel : Jül - 687 - RW (1970)
  - (17) E. Gyarmati et al. : Jül - 1052 - RW (1974)
  - (18) J. P. Thomas : Dragon Project Report 790 (1972)
  - (19) H. B. Grübmeier, G. P. Scheidler : Jül - 597 - RW (1969) 13

Table 1 Deposition conditions and structural parameters in the particle coating experiment

Sample No.	Kernel	Dep. temp. (°C)	Dep. time (hr)	Particle weight (g)	Benzene consumption (cc)	Flow of fluidizing argon (cc/min)		Thickness (μm)	Avg. dep. rate (μm/min)	OPTAF (-)	BAF (-)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	
						I	II						
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	0.5	0.9794	22		1250	35	1.17				
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	2	1.0566	34	2300	700	15	0.13				
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	2	1.0087	44	2300	900	30	0.25	1.05			
4	First coating	1000	4	1.0040	35	2300	500	11	0.046	1.61	3.11		
	Second coating	1000	5	0.9044	52	2300	500	25.5	0.085	1.53	2.78	2.06	
5	First coating	1000	6	1.4968	40	2300	400	10	0.028	1.47	2.55		
	Second coating	1000	6	0.8389	44	2300	400	21	0.058	1.43	2.40	2.07	
6	First coating	1000	6	1.5260	25	3250	400						
	Second coating	1000	7	1.3014	54	3250	400			1.38	2.15		
								Total					
								Total	27			0.035	

Table 2 Deposition conditions and structural parameters in the graphite coating experiment

Sample No.	Sample size (mm)	Dep. temp. (°C)	Source liquid	Liquid consumption (cc)	Liquid temp. (°C)	Dep. time (hr)	PyC weight (g)	Amount of flowing argon (cc/min)	OPTAF (-)	BAF (-)	Optical appearance	Thickness (μm)
1	10×10 <sup>φ</sup>	850	Benzene	60	Room temp.	60	0.0429	130				4 ~ 5
2	"	850	n-Hexane	120	0	66	0.3663	"	1.06	1.17	Isotropic	60
									2.17	6.02	Growth cones	
3	"	800	"	134	"	72	0.1316	"	1.12	1.35	Isotropic	31
									2.26	6.63	Growth cones	
4	"	750	"	95	"	72	0.0302	"	2.26	6.63	Columnar	10

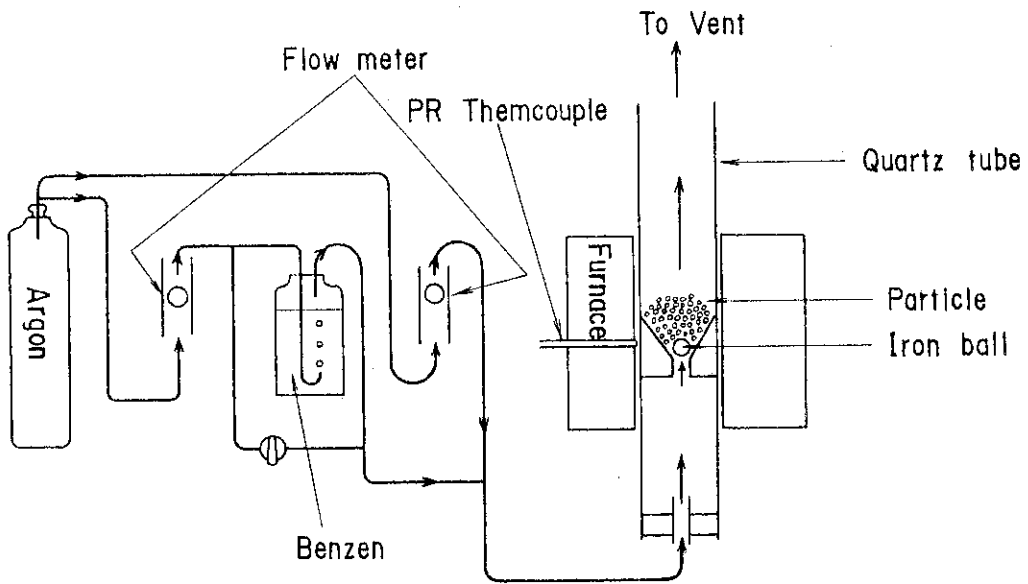


Fig.1 Schematic diagram of particle coating apparatus

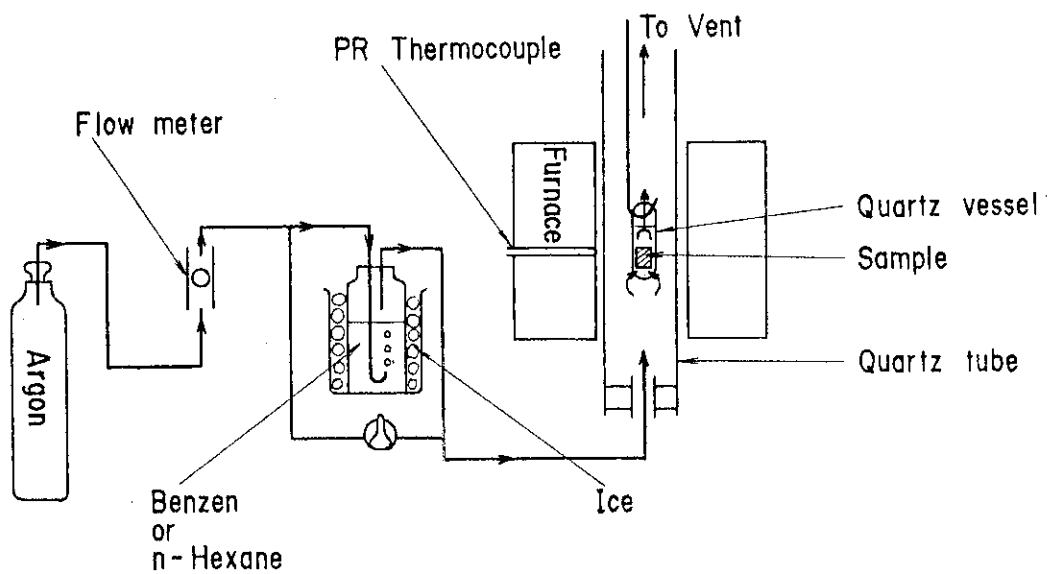


Fig.2 Schematic diagram of graphite coating apparatus

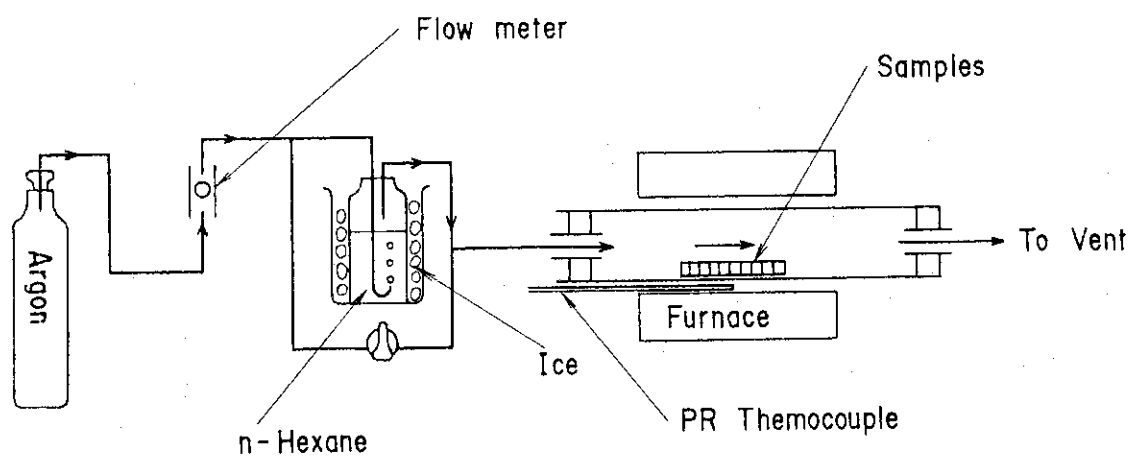


Fig. 3 Schematic diagram of deposition apparatus

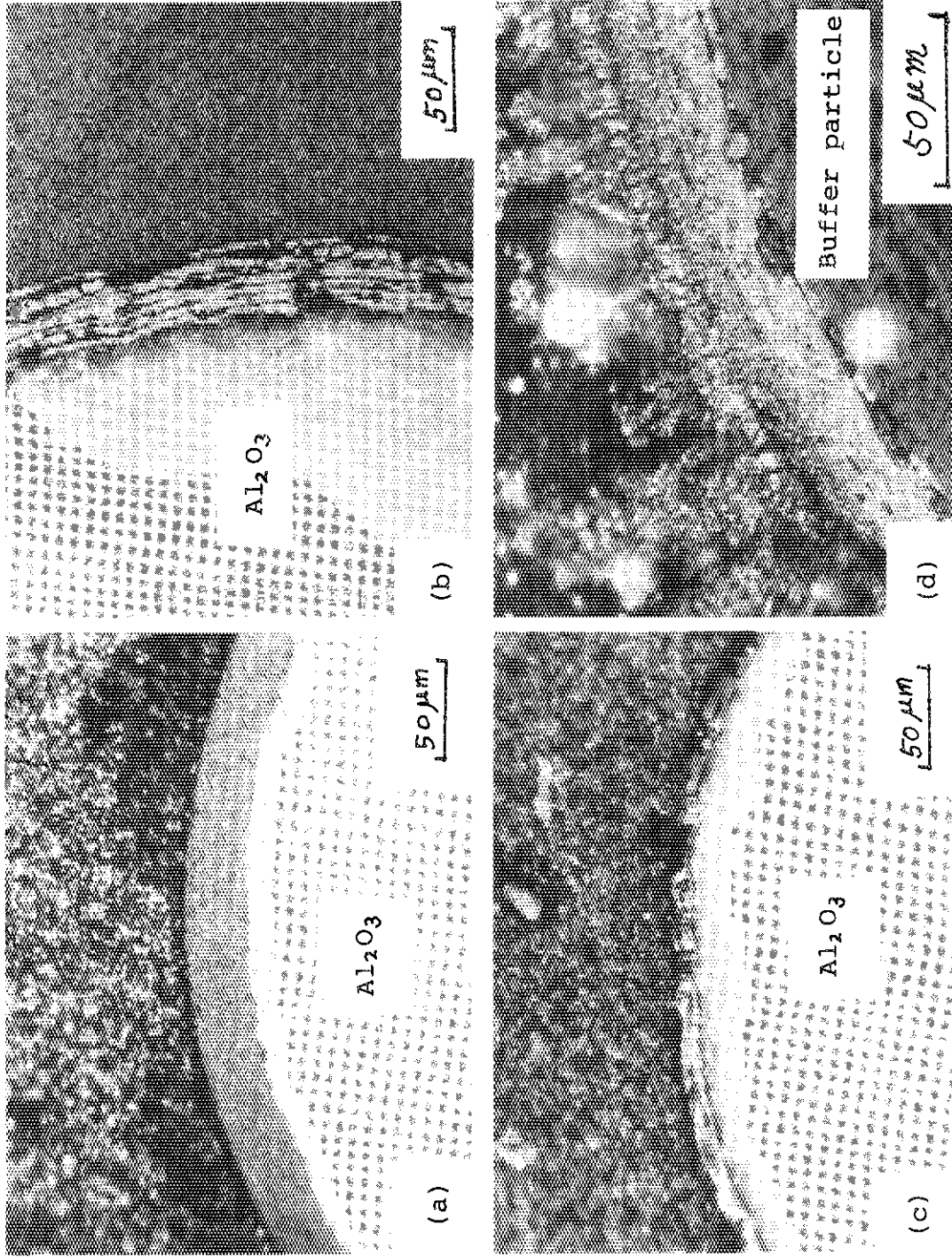


Fig. 4 Microstructures of pyrolytic carbons deposited in a bed of fluidized particles : (a) isotropic carbon (b) laminar carbon (c) columnar carbon (d) laminar carbon

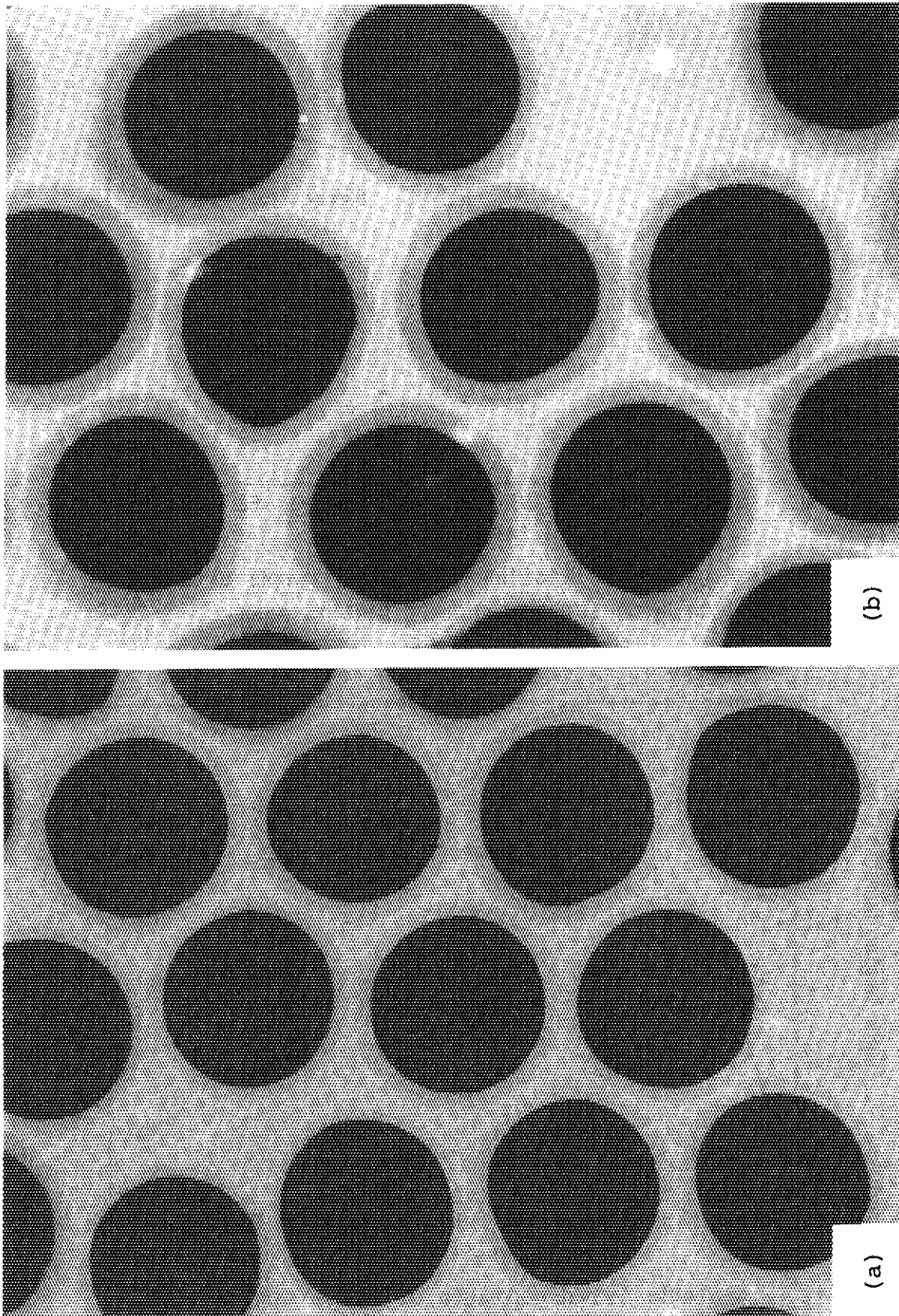


Fig. 5 X-ray radiograph of buffer particles : (a) before pyrolytic carbon coating  
(b) after pyrolytic carbon coating



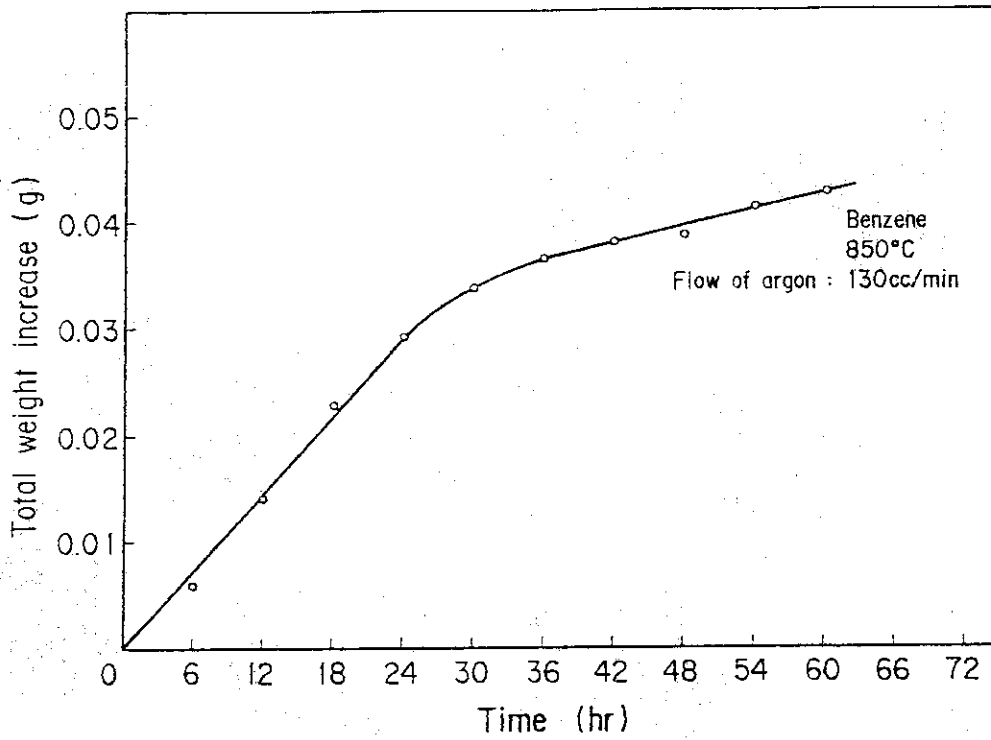


Fig. 6 Pyrolytic carbon deposition on graphite sample at 850°C from an argon stream containing benzene vapor

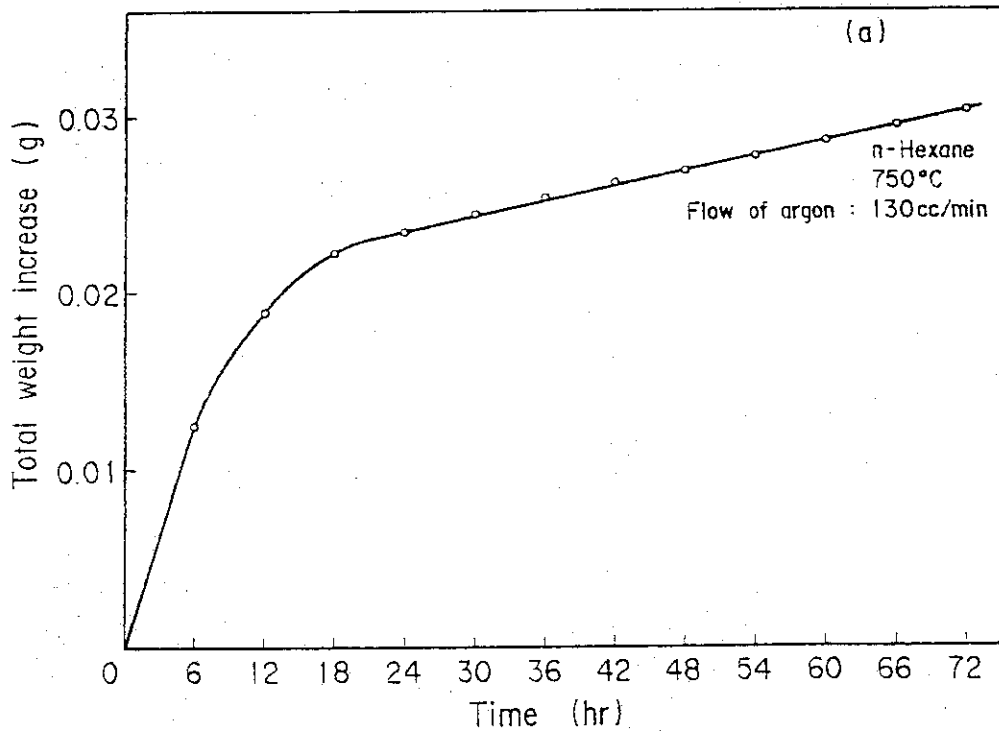


Fig. 7(a) Pyrolytic carbon deposition on graphite sample at 750°C from an argon stream containing n-hexane vapor

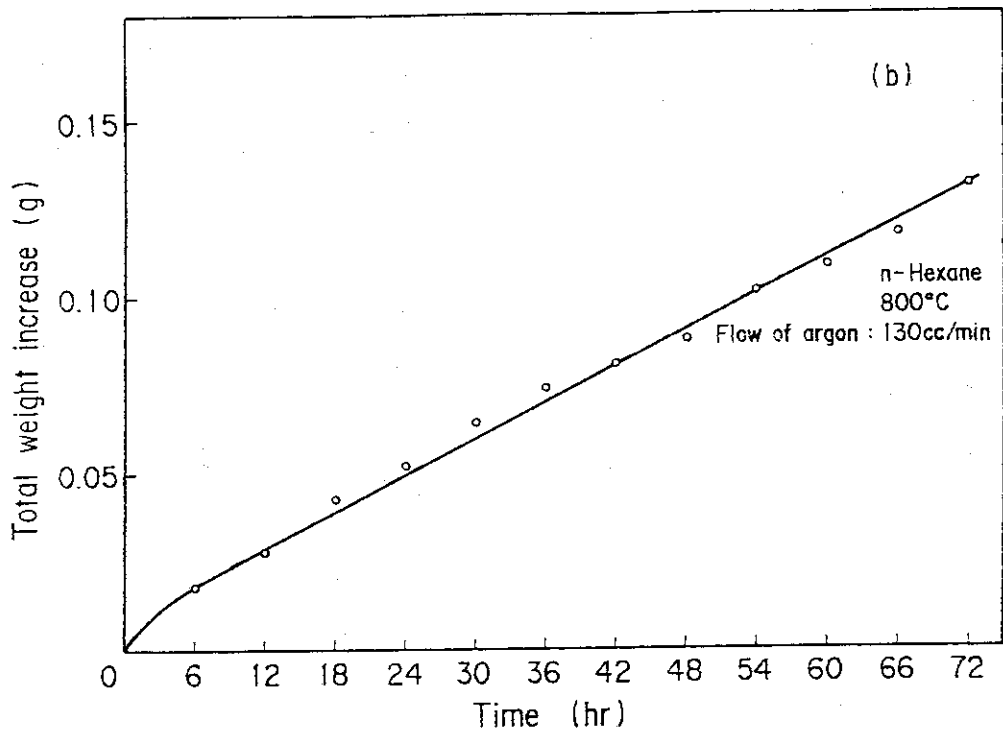


Fig. 7(b) Pyrolytic carbon deposition on graphite sample at 800°C from an argon stream containing n-hexane vapor

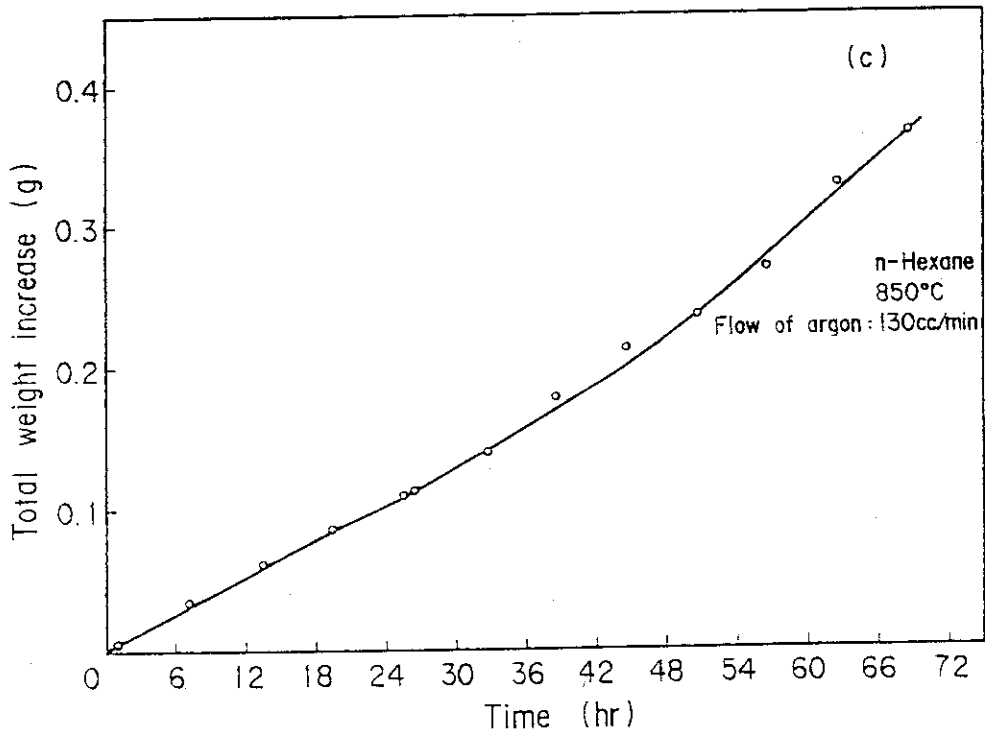


Fig. 7(c) Pyrolytic carbon deposition on graphite sample at 850°C from an argon stream containing n-hexane vapor

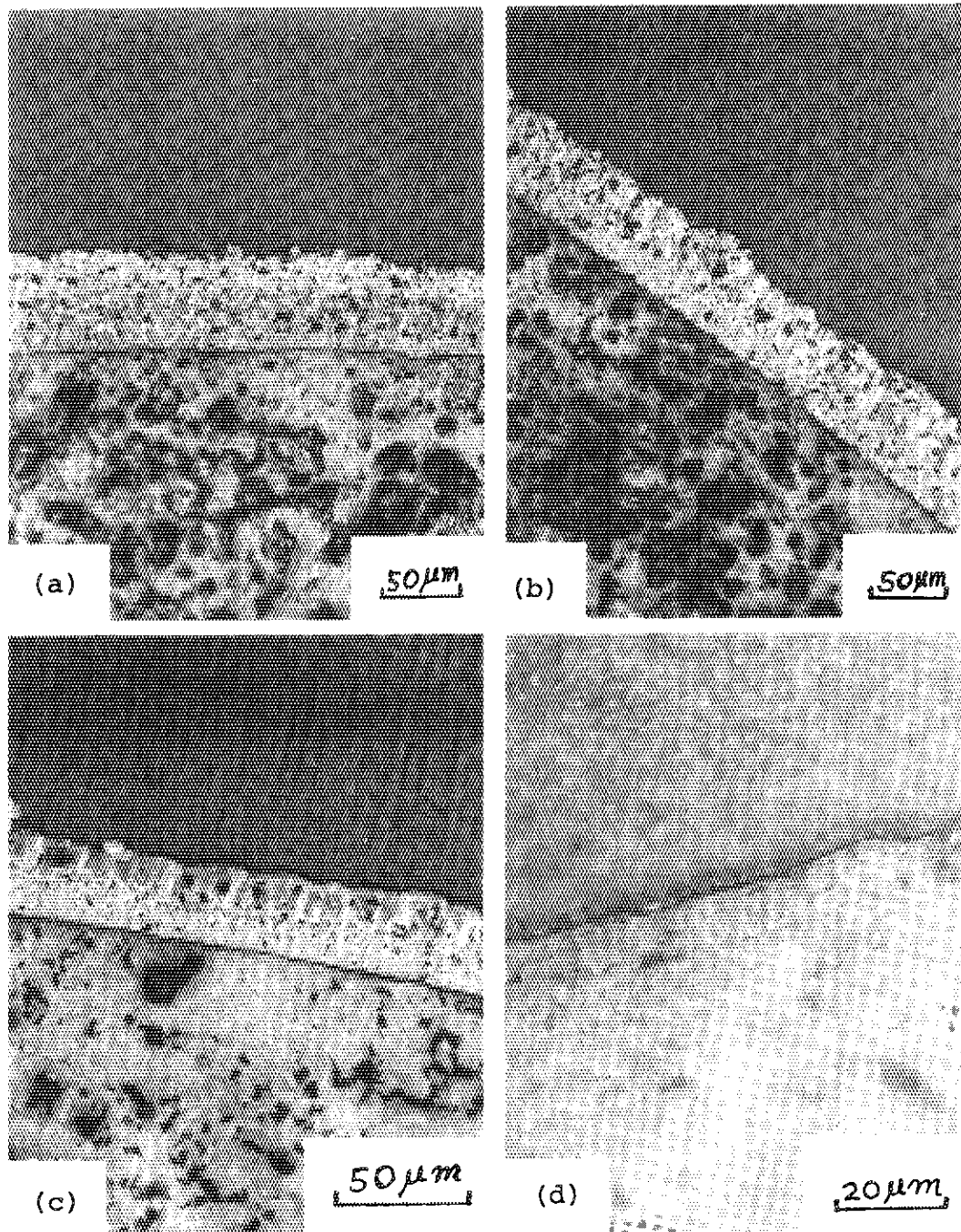


Fig. 8 Microstructures deposited on graphite cylinders  
 ( flow of argon : 130 cc/min )  
 (a) (b) granular structure deposited from n-Hexane  
 at 850°C  
 (c) granular and columnar structure deposited from  
 n-Hexane at 800°C  
 (d) columnar structure deposited from n-Hexane at  
 750°C

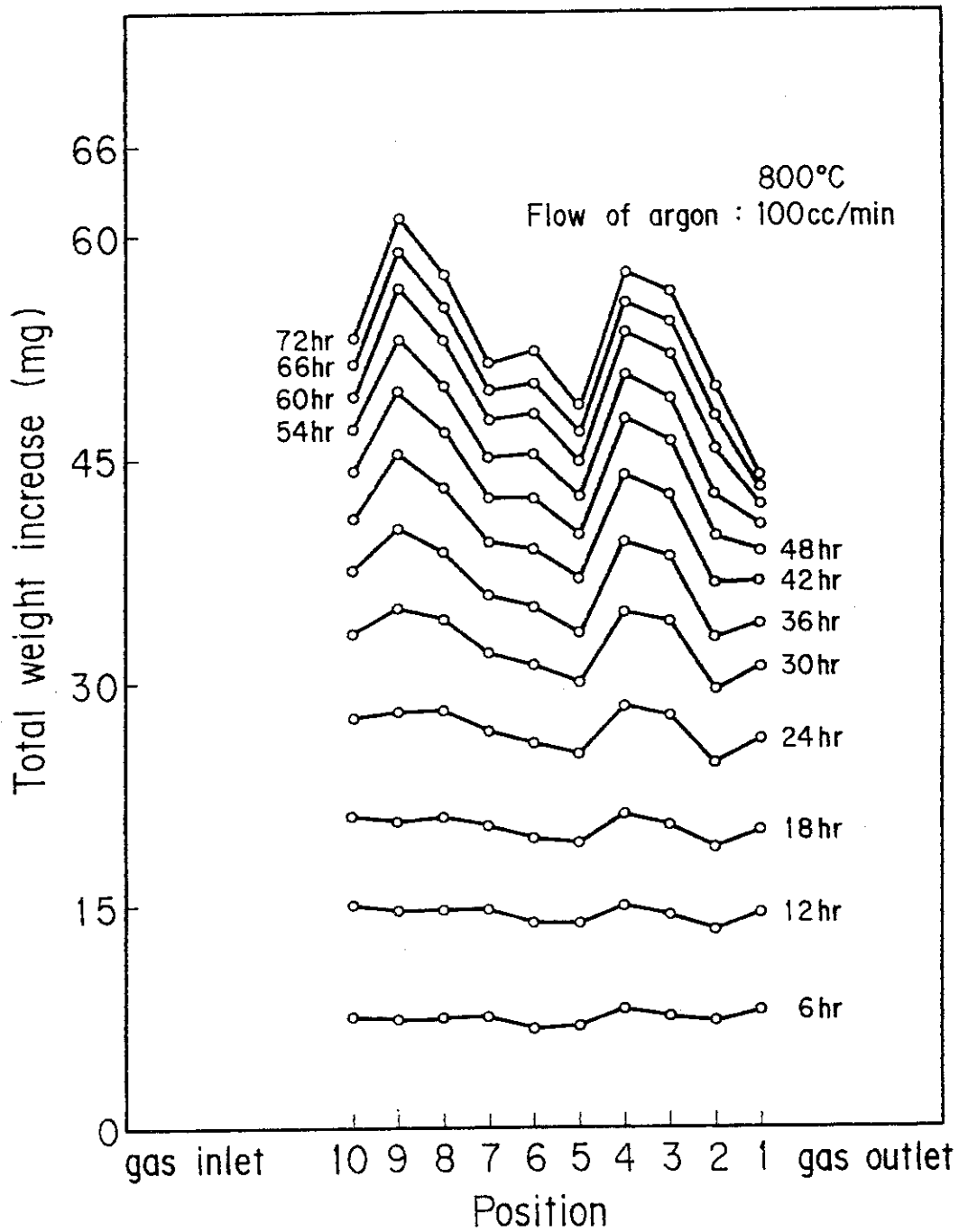


Fig.9 Pyrolytic carbon deposition on graphite samples arranged along the furnace at 800°C from an argon stream containing n-hexane vapor

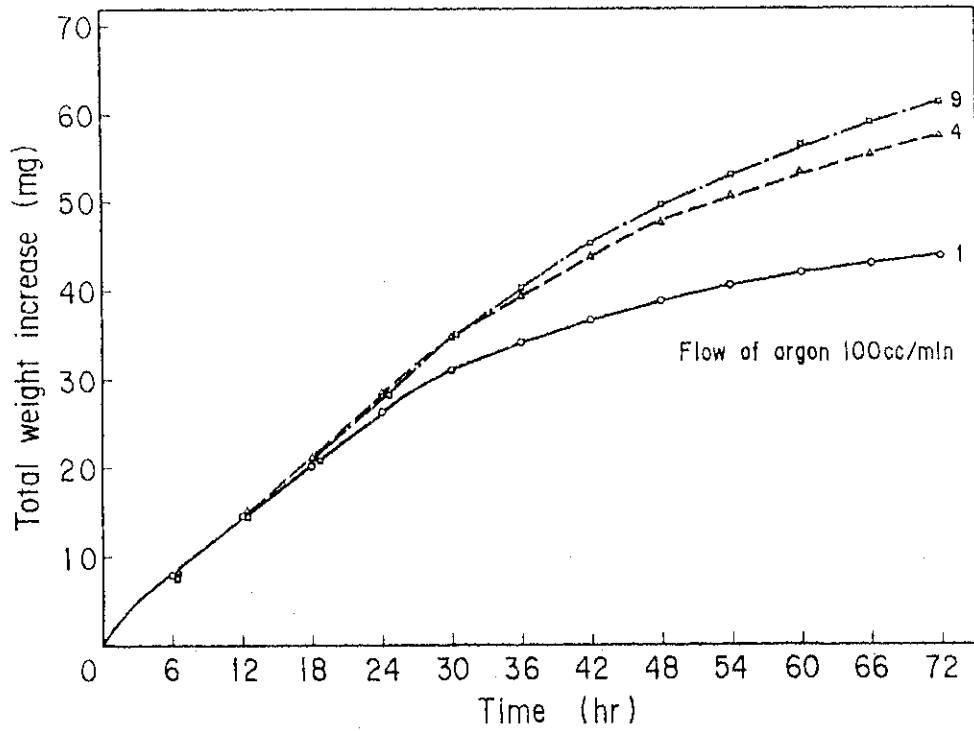


Fig. 10 Weight increase of graphite samples at various positions heated at 800°C in n-hexane vapor

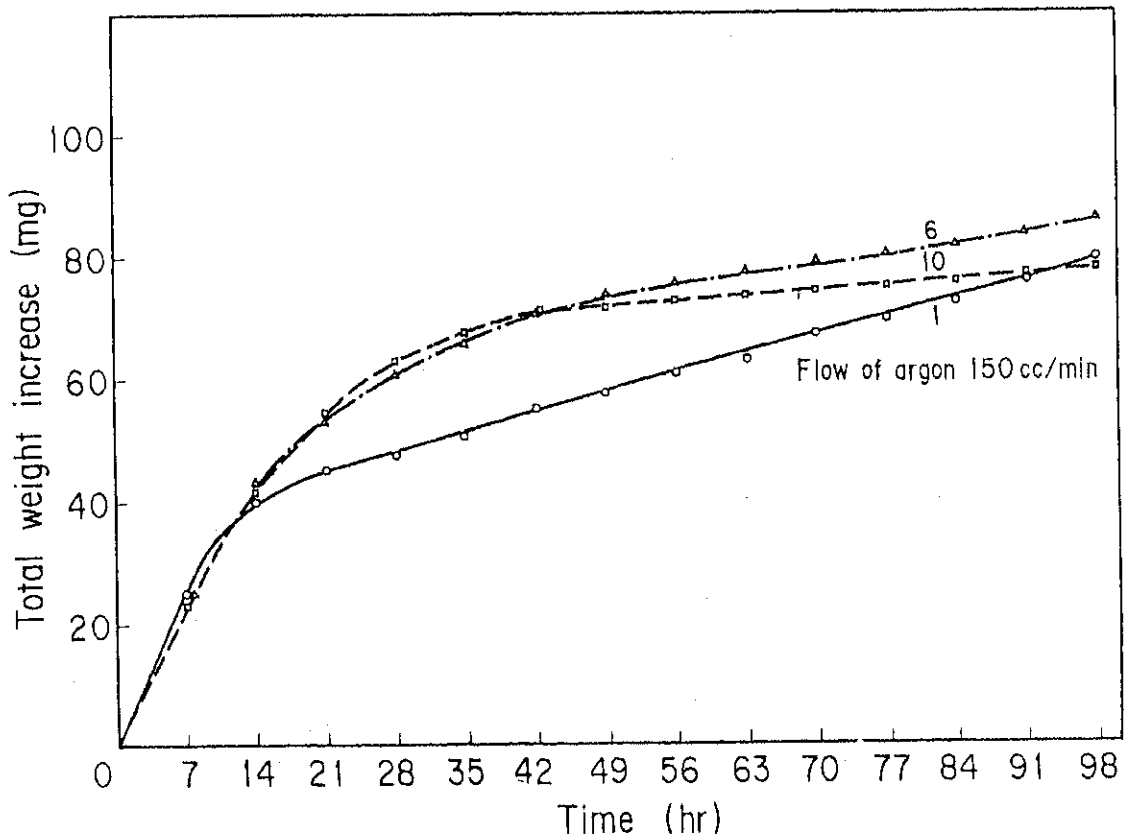


Fig. 12 Weight increase of graphite samples at various positions heated at 850°C in n-hexane vapor

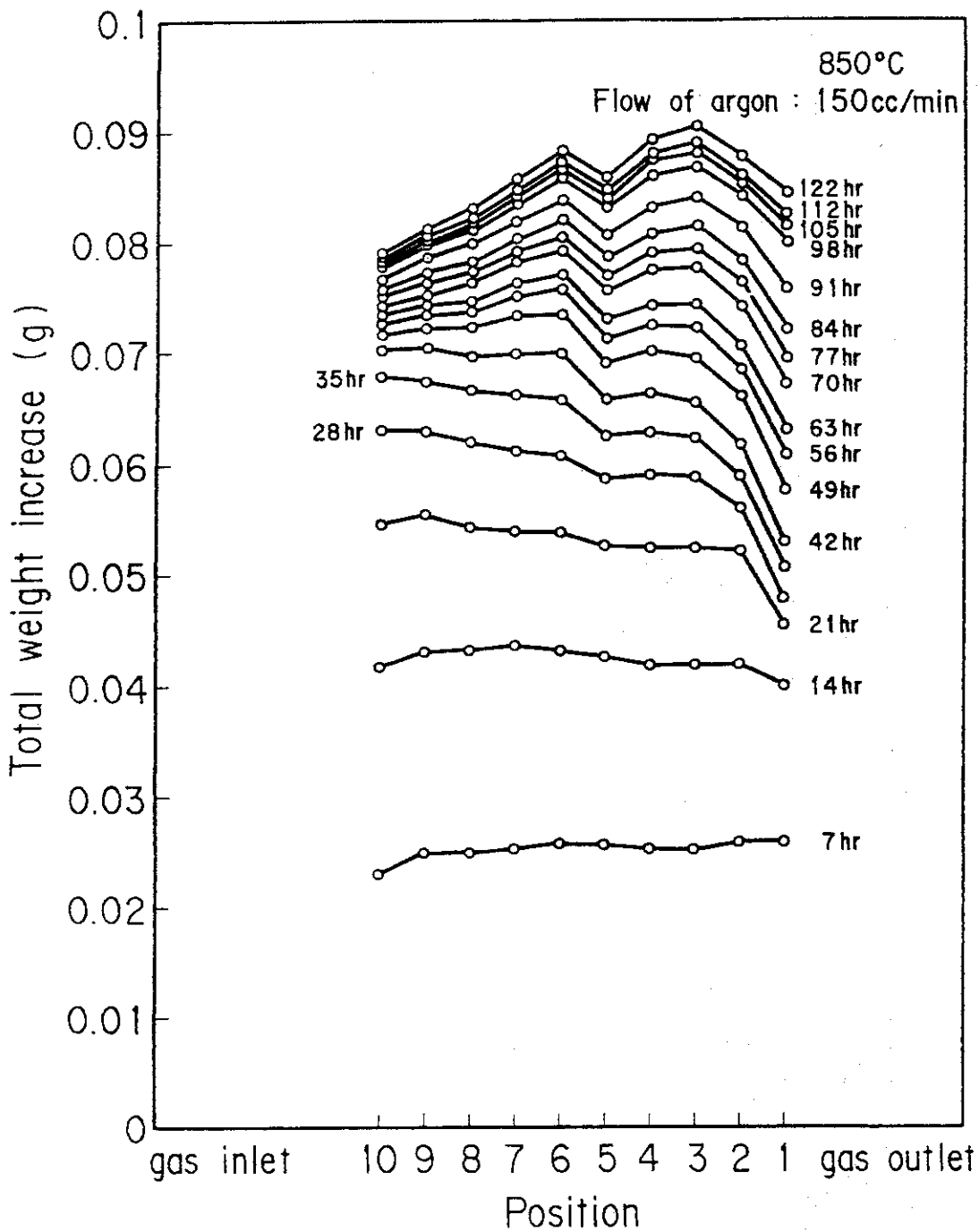


Fig. 11 Pyrolytic carbon deposition on graphite samples arranged along the furnace at 850°C from an argon stream containing n-hexane vapor

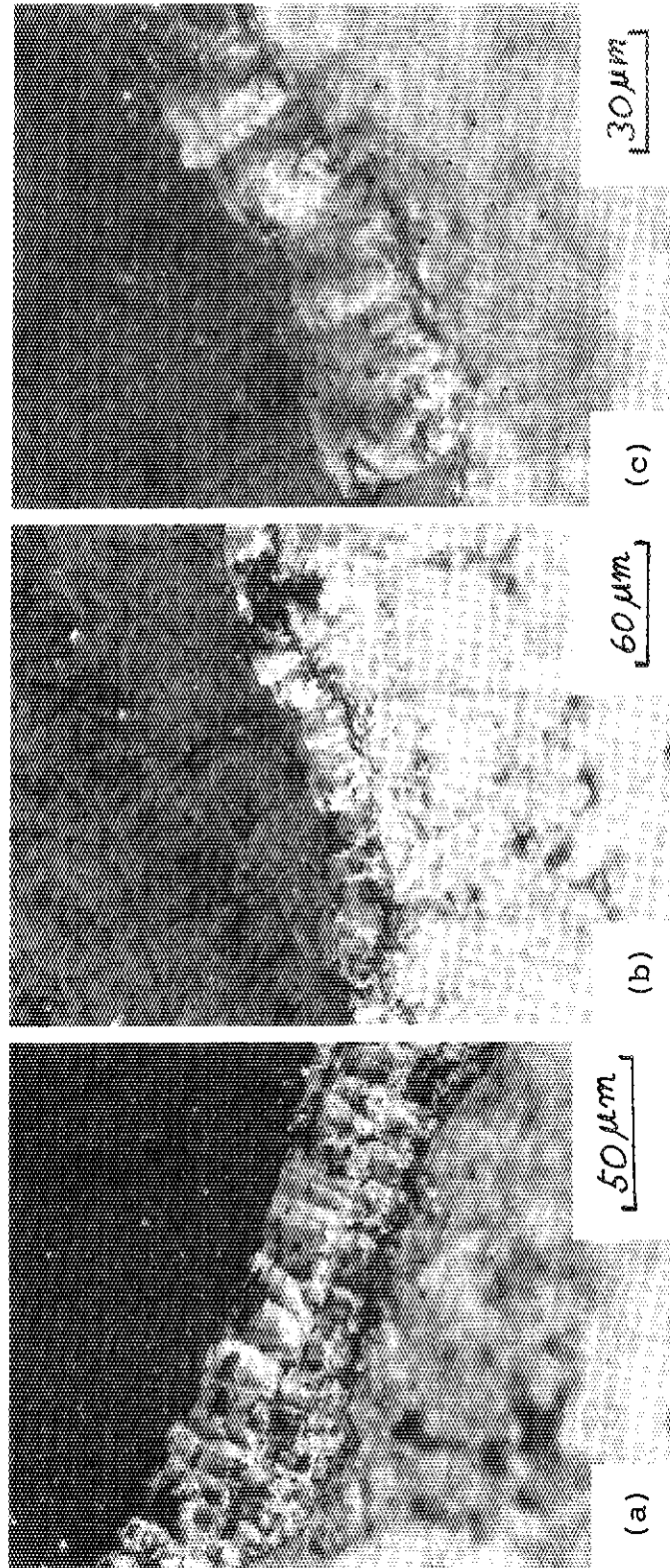


Fig. 13 Typical microstructures deposited on graphite cylinders (flow of argon:

150 cc/min )

(a) columnar and granular structure deposited from n-Hexane at 850°C

(b) (c) columnar structure deposited from n-Hexane at 850°C