

JAERI-M
84-023

被覆燃料粒子SiC層のラマンスペクトル

1984年2月

湊 和生・福田幸朔

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。
入手の問い合わせは、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, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

被覆燃料粒子 SiC 層のラマンスペクトル

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

湊 和生・福田 幸朔

(1984年1月25日受理)

高温ガス炉用被覆燃料粒子の SiC 層のラマンスペクトルを測定した。試料として、炉外加熱前後の 5 種の被覆粒子を用いた。その結果、これらの SiC 層は、余剰 Si および余剰 C を含まない定比の β -SiC であることがわかった。この結果は、化学分析による結果と一致した。1800°C で 1 時間の加熱による SiC 層のラマンスペクトルの大きな変化は、認められなかった。横波光学モードの強度は強かったが、縦波光学モードの強度はたいへん弱かった。縦波光学モードと横波光学モードの強度比は、どの試料においても 0.1 以下であった。これらの試料の外表面は、カリフラワー構造ではなく、大きな結晶粒が重ね合わさった構造をしていた。

Raman spectra of SiC layers of coated fuel particles

Kazuo MINATO and Kousaku FUKUDA

Department of Fuels and Materials Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 25, 1984)

Silicon carbide coating layers of coated fuel particles for High Temperature Gas-cooled Reactor were characterized using Raman spectroscopy. Samples were chosen from five batches of as-produced and heat-treated particles. These SiC layers were found to be stoichiometric β -SiC containing no excess silicon or excess carbon, which was consistent with the result obtained by chemical analysis. No marked effect on the spectra was produced by the heat treatment at 1800°C for 1h. While the line intensity of transverse optical mode was strong, that of longitudinal optical mode was very weak. The ratio of longitudinal to transverse optical line intensities was less than 0.1 without exception. The outer surface morphology of these SiC layers did not show a cauliflower-like structure with undefined grains but consisted of large interlocked grains.

Keywords : HTGR, Coated Fuel Particles, Silicon Carbide, Raman Spectrum, Morphology, Heat Treatment, Very High Temperature, Longitudinal Optical Mode, Transverse Optical Mode

目 次

1. はじめに	1
2. 測 定	1
2.1 ラマン効果	1
2.2 SiCのラマンスペクトル	2
2.3 試 料	3
2.4 装 置	4
3. 結果および検討	4
4. 結 論	5
謝 辞	6
参考文献	6

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Raman effect	1
2.2 Raman spectrum of SiC	2
2.3 Sample	3
2.4 Equipment	4
3. Result and discussion	4
4. Conclusion	5
Acknowledgement	6
References	6

1. はじめに

高温ガス炉用の Triso 被覆燃料粒子は、直径 500 μm 前後の微小球燃料核を低密度熱分解炭素層 (buffer-PyC)、内側高密度熱分解炭素層 (IPyC)、化学蒸着炭化ケイ素層 (SiC)、および外側高密度熱分解炭素層 (OPyC) の四層によって被覆したものである。これらの被覆層は、気体状および固体状の核分裂生成物 (FP) を粒内に保持する機能を有している。とくに、SiC 層は、金属 FP の拡散障壁として重要である。

近年、SiC 層中の FP の拡散係数や、パラジウム (Pd) による SiC 層の腐食速度が、SiC 層の蒸着条件 (温度、被覆速度、キャリアガス等) に依存するというデータが得られている。⁽¹⁻³⁾ そのため、これらの結果と種々の条件で蒸着された SiC 層の諸特性との関係を調べる研究が行なわれている。⁽⁴⁻⁹⁾ これらの研究では、以前のように密度測定や組織観察を行なうばかりではなく、X線回折、小角 X線散乱、SEM 観察、TEM 観察、ラマンスペクトル測定などを行なっている。

SiC 層のラマンスペクトルを測定することにより、SiC 層中の遊離 Si および C の有無が化学分析によらずに得られる。また、 β -SiC と α -SiC の区別もできる。さらに、SiC、Si、および C の結晶性の良否についても情報が得られる。Krautwasser ら⁽⁷⁾ は、種々の条件で蒸着した SiC 層について、炉外加熱、照射、および照射後加熱による影響を調べている。

ここでは、原研仕様の被覆燃料粒子の SiC 層のラマンスペクトルを測定したので、その結果を報告する。また、SiC 層の外表面組織とラマンスペクトルの関係についても検討した。

2. 測定

2.1 ラマン効果

ラマン効果を古典的に説明すると、つぎのようになる。⁽¹⁰⁾ 分子を構成している原子核が振動数 ν_i で振動している場合、原子核の変位 Q は、つぎのように表わされる。

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_i t \quad (2-1)$$

この場合、分子の電子配置も、原子核と同様に、振動数 ν_i で振動すると考えられる。したがって、分極率 α は、つぎのようになる。

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha / \partial Q) Q \quad (2-2)$$

ここで、この分子に振動数 ν_i の光をあてた場合、分子に誘起される分極 P は、式 (2-1) および (2-2) を用いて、つぎのように表わされる。

1. はじめに

高温ガス炉用の Triso 被覆燃料粒子は、直径 500 μm 前後の微小球燃料核を低密度熱分解炭素層 (buffer-PyC)、内側高密度熱分解炭素層 (IPyC)、化学蒸着炭化ケイ素層 (SiC)、および外側高密度熱分解炭素層 (OPyC) の四層によって被覆したものである。これらの被覆層は、気体状および固体状の核分裂生成物 (FP) を粒内に保持する機能を有している。とくに、SiC 層は、金属 FP の拡散障壁として重要である。

近年、SiC 層中の FP の拡散係数や、パラジウム (Pd) による SiC 層の腐食速度が、SiC 層の蒸着条件 (温度、被覆速度、キャリアガス等) に依存するというデータが得られている⁽¹⁻³⁾。そのため、これらの結果と種々の条件で蒸着された SiC 層の諸特性との関係を調べる研究が行なわれている⁽⁴⁻⁹⁾。これらの研究では、以前のように密度測定や組織観察を行なうばかりではなく、X線回折、小角 X線散乱、SEM 観察、TEM 観察、ラマンスペクトル測定などを行なっている。

SiC 層のラマンスペクトルを測定することにより、SiC 層中の遊離 Si および C の有無が化学分析によらずに得られる。また、 β -SiC と α -SiC の区別もできる。さらに、SiC、Si、および C の結晶性の良否についても情報が得られる。Krautwasser ら⁽⁷⁾ は、種々の条件で蒸着した SiC 層について、炉外加熱、照射、および照射後加熱による影響を調べている。

ここでは、原研仕様の被覆燃料粒子の SiC 層のラマンスペクトルを測定したので、その結果を報告する。また、SiC 層の外表面組織とラマンスペクトルの関係についても検討した。

2. 測定

2.1 ラマン効果

ラマン効果を古典的に説明すると、つぎのようになる⁽¹⁰⁾。分子を構成している原子核が振動数 ν_i で振動している場合、原子核の変位 Q は、つぎのように表わされる。

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_i t \quad (2-1)$$

この場合、分子の電子配置も、原子核と同様に、振動数 ν_i で振動すると考えられる。したがって、分極率 α は、つぎのようになる。

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q) Q \quad (2-2)$$

ここで、この分子に振動数 ν_i の光をあてた場合、分子に誘起される分極 P は、式 (2-1) および (2-2) を用いて、つぎのように表わされる。

$$\begin{aligned}
 P &= \alpha E \\
 &= \{ \alpha_0 + (\partial \alpha / \partial Q) Q_0 \cos 2 \pi \nu_0 t \} E_0 \cos 2 \pi \nu_0 t \\
 &= \alpha_0 E_0 \cos 2 \pi \nu_0 t \\
 &\quad + (E_0 Q_0 / 2) (\partial \alpha / \partial Q) \{ \cos 2 \pi (\nu_0 + \nu_i) t + \cos 2 \pi (\nu_0 - \nu_i) t \}
 \end{aligned}
 \tag{2-3}$$

振動分極は、その振動数の光を放出するので、式(2-3)からわかるように、この分子は、振動数 ν_0 および $\nu_0 \pm \nu_i$ の光を放出する。前者の振動数 ν_0 の光がレイリー(Rayleigh)散乱光であり、後者の振動数 $\nu_0 \pm \nu_i$ の光がラマン(Raman)散乱光である。ラマン散乱光のうち、振動数 $\nu_0 - \nu_i$ のものをストークス(Stokes)線、振動数 $\nu_0 + \nu_i$ のものを反ストークス(anti-Stokes)線という。式(2-3)において、ストークス線と反ストークス線の強度が等しくなっているが、これは考察をきわめて単純化したためであり、実際にはストークス線の方が反ストークス線よりも強い。また、式(2-3)からわかるように、ラマン散乱が起こるためには、 $(\partial \alpha / \partial Q) \neq 0$ でなければならない。つまり、すべての振動がラマン活性であるのではなく、分極率の変化を伴う振動のみがラマン活性である。

分子の振動準位は、その分子に特有なものであるので、ラマンスペクトルを測定することにより、物質の同定ができるわけである。

2.2 SiCのラマンスペクトル

SiCの結晶構造は、原子面の重なり方の違いによって種々の型をとり、 α 型と β 型に大別される。 α -SiCには、六方晶型のもので菱面体型のものがあり、74個の構造が報告されている。⁽¹¹⁾ そのうち、代表的なものとしては、六方晶型(P6₃mc)の4Hおよび6H、ならびに菱面体型(R3m)の15Rおよび21Rなどが挙げられる。 β -SiCは、ZnS型構造(F43m)をしており、3C-SiCとも呼ばれている。⁽¹²⁾

被覆燃料粒子のSiC層は、X線回折によって、大部分が β -SiCであることがわかっている。ZnS型結晶には、3重に縮重した、赤外およびラマンの両方に活性な格子振動が1つある。⁽¹³⁾ この構造では、原子間結合は、電気陰性度の異なる原子の存在のため、イオン性を帯びている。そのため、縦波格子振動では巨視的な分極電場の発生を伴うので、格子振動は、縦波光学(LO)モードと横波光学(TO)モードに分裂し、LOモードの振動数(ω_L)はTOモードの振動数(ω_T)に比べて高くなる。⁽¹⁴⁾ すなわち、 β -SiCのラマン散乱では、TOモードおよびLOモードが観測される。Krautwasserら⁽⁷⁾は、これらのモードを790 cm⁻¹および966 cm⁻¹に、また、Geraultら⁽¹⁵⁾は、800 cm⁻¹および960 cm⁻¹に、それぞれ観測している。

α -SiCの結晶構造は、対称性が β -SiCの場合よりも劣り、単位格子中の原子数も多い。これらのことから、観測されるラマン線は、 β -SiCの場合よりも多い。たとえば、4H-SiCでは、9本のラマン線が観測されている。⁽¹⁶⁾ α -SiCのラマン散乱については、Feldmanら^(16,17)によって詳しく研究されている。

SiC被覆層には、 β -SiCおよび α -SiCの他に、余剰なSiまたはCが含まれている可能性がある。Veprekら⁽¹⁸⁾は、Siの多結晶(c-Si)から非晶質(a-Si)への変化とラマンスペクトルとの関係を明らかにした。それによると、c-Siは 520 cm^{-1} に鋭いピークもつが、非晶質になるにしたがい、 480 cm^{-1} を中心としたブロードなバンドを形成する。ダイヤモンドでは 1330 cm^{-1} ⁽¹⁹⁾に、単結晶の黒鉛では、 1580 cm^{-1} ⁽²⁰⁾または 1575 cm^{-1} ⁽²¹⁾に、それぞれ鋭いピークが観測されている。また、グラッシーカーボンなどでは、 1580 cm^{-1} および 1355 cm^{-1} ⁽²⁰⁾、 1590 cm^{-1} および 1340 cm^{-1} ⁽²²⁾、または、 1585 cm^{-1} および 1360 cm^{-1} ⁽²³⁾に、それぞれ2つのピークが観測されている。非晶質の炭素では、 1500 cm^{-1} 付近を中心としたブロードなバンドが観測されている。^(20, 23)

Gormanら⁽²⁴⁾は、非晶質SiCのラマンスペクトルを測定し、 $\sim 508\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークはSiC試料中のSi-Si結合によるものとした。また、 1442 cm^{-1} を中心としたバンドは、SiC試料中のC-C結合によるものとした。Krautwasserら⁽⁷⁾は、被覆燃料粒子SiC層のラマンスペクトルを測定し、Gormanら⁽²⁴⁾と同様な結論を下した。すなわち、 515 cm^{-1} のピークは試料中のSi-Si結合によるものであり、 1582 cm^{-1} および 1360 cm^{-1} のピークは試料中のC-C結合によるものであるとした。

2.3 試料

ラマンスペクトルを測定した試料は、高温ガス炉用のTriso被覆燃料粒子のSiC層である。測定試料として、Table 1に示すように、5種類の被覆燃料粒子のSiC層を用いた。これらのうち、試料5-P、6-P、および7-Pは、それぞれ製造バッチの異なる被覆燃料粒子である。一方、試料5-Cおよび6-Cは、製造バッチは試料5-Pおよび6-Pとそれぞれ同一であるが、被覆燃料粒子を燃料コンパクトに成型後、燃料コンパクトを電気化学的に解砕して取り出した被覆燃料粒子である。したがって、試料5-Cおよび6-Cは、燃料コンパクト成型時に真空中 1800°C で1時間の熱処理を受けている。

これらの被覆燃料粒子のSiC層の蒸着温度⁽²⁵⁾、蒸着速度⁽²⁵⁾、密度、遊離Si量、およびC/Si比を、Table 1に示す。SiC層は、水素雰囲気中でメチルトリクロロシラン(MTS, CH_3SiCl_3)の熱分解によって、化学的に蒸着したものである。用いた流動床の直径は、 100 mm である。⁽²⁵⁾密度は、ヨウ化メチレン(CH_2I_2)とベンゼン(C_6H_6)の混合液を用いて、浮遊沈降法で測定した。遊離Si量は、SiC試料に硝酸ナトリウム(NaNO_3)、硝酸(HNO_3)、フッ化水素酸(HF)を加えて加熱し、塩化アルミニウム(AlCl_3)、モリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)、およびANSを加えて、発色したモリブデン青の吸光度を測り、定量した(JIS-R 6124)。C/Si比は、全炭素量および全ケイ素量の比から求めた。全炭素量は、SiC試料を酸素雰囲気中で水酸化ナトリウム(NaOH)、および過酸化ナトリウム(Na_2O_2)を用いてアルカリ融解した後、融解物を硫酸で溶解し、生成する二酸化炭素量法で測定した。⁽²⁶⁾全ケイ素量は、全炭素量の測定の際にできるケイ素のアルカリ塩を用いて、JIS-R 6124に従って測定した。

ラマンスペクトルの測定では、被覆燃料粒子をその赤道面付近まで研磨し、得られたSiC層

の研磨面を測定点とした。

2.4 装置

測定に用いた装置は、レーザを光源とした、顕微ラマン測定装置^(*) 付のラマン分光光度計^(**) である。顕微ラマン測定装置を用いることにより、レーザ・ビーム径を1 μ m程度まで小さくすることができ、微小部分の分析が可能である。分光器は、ダブルモノクロメータとトリプルモノクロメータの選択ができる。トリプルモノクロメータの場合は、迷光率が 10^{-14} 以下($\Delta 20\text{ cm}^{-1}$)であるので、低波数領域の測定に適している。

ここでは、Ar⁺レーザ(514.5 nm)を光源として用い、出力200 mWで測定した。レーザ・ビーム径は、2~3 μ mに絞り、測定位置の選択および確認は、モニターテレビによって行なった。レーザ・ビームをSiC層研磨面に照射している様子を、Fig. 1に示す。分光器は、低波数側(25~900 cm^{-1})ではトリプルモノクロメータを、高波数側(800~1800 cm^{-1})ではダブルモノクロメータを、それぞれ用い、入射光と90°方向に散乱された光を測定した。

3. 結果および検討

SiC層のラマンスペクトルの全体的傾向を見るために、まず、ダブルモノクロメータを用いて測定した。その結果をFig. 2に示す。測定試料は5-Pである。測定された中で一番大きなピークは、 β -SiCのTOフォノン(796 cm^{-1})であり、LOフォノンのピーク(970 cm^{-1} 付近)は小さく、ブロードになっていた。LOフォノンとTOフォノンの強度比($I_{\text{LO}}/I_{\text{TO}}$)は、0.1以下であった。波数1520 cm^{-1} 付近および1710 cm^{-1} 付近の小さなピークは、それぞれ、倍音(2TO)および結合音(LO+TO)と考えられる^(7,27)。余剰C(1350~1370 cm^{-1} および1575~1590 cm^{-1})⁽⁷⁾は、検出されなかった。余剰Siについては、Fig. 2からでは明らかでないので、トリプルモノクロメータを用いて、低波数側を再測定した。その結果をFig. 3に示す。この図からわかるように、余剰Si($\sim 480\text{ cm}^{-1}$ および $\sim 580\text{ cm}^{-1}$)⁽⁷⁾は、検出されなかった。これらのことから、このSiC層は、ほぼ定比の β -SiCであることがわかった。この結果は、化学分析による結果と一致した。

試料5-C, 6-P, 6-C, および7-Pのラマンスペクトル測定結果を、Fig. 4~Fig. 7にそれぞれ示す。これらのスペクトル測定においては、低波数領域(25~900 cm^{-1})では、a-Siおよびc-Siのピーク確認のためにトリプルモノクロメータを使用し、高波数領域(800~1800 cm^{-1})では、ダブルモノクロメータを使用した。

これらの試料も、試料5-Pと同様に、余剰Siおよび余剰Cをほとんど含まない、定比の β -SiCであることがわかり、化学分析による遊離SiおよびC/Si比の測定結果と一致した。

(*) R-MPS-01型(日本分光)

(**) R-800型(日本分光)

の研磨面を測定点とした。

2.4 装置

測定に用いた装置は、レーザを光源とした、顕微ラマン測定装置^(*)付のラマン分光光度計^(**)である。顕微ラマン測定装置を用いることにより、レーザ・ビーム径を1 μ m程度まで小さくすることができ、微小部分の分析が可能である。分光器は、ダブルモノクロメータとトリプルモノクロメータの選択ができる。トリプルモノクロメータの場合は、迷光率が 10^{-14} 以下($\Delta 20\text{ cm}^{-1}$)であるので、低波数領域の測定に適している。

ここでは、Ar⁺レーザ(514.5 nm)を光源として用い、出力200 mWで測定した。レーザ・ビーム径は、2~3 μ mに絞り、測定位置の選択および確認は、モニタテレビによって行なった。レーザ・ビームをSiC層研磨面に照射している様子を、Fig. 1に示す。分光器は、低波数側(25~900 cm^{-1})ではトリプルモノクロメータを、高波数側(800~1800 cm^{-1})ではダブルモノクロメータを、それぞれ用い、入射光と90°方向に散乱された光を測定した。

3. 結果および検討

SiC層のラマンスペクトルの全体的傾向を見るために、まず、ダブルモノクロメータを用いて測定した。その結果をFig. 2に示す。測定試料は5-Pである。測定された中で一番大きなピークは、 β -SiCのTOフォノン(796 cm^{-1})であり、LOフォノンのピーク(970 cm^{-1} 付近)は小さく、ブロードになっていた。LOフォノンとTOフォノンの強度比(I_{LO}/I_{TO})は、0.1以下であった。波数1520 cm^{-1} 付近および1710 cm^{-1} 付近の小さなピークは、それぞれ、倍音(2TO)および結合音(LO+TO)と考えられる。^(7,27) 余剰C(1350~1370 cm^{-1} および1575~1590 cm^{-1})⁽⁷⁾は、検出されなかった。余剰Siについては、Fig. 2からでは明らかでないので、トリプルモノクロメータを用いて、低波数側を再測定した。その結果をFig. 3に示す。この図からわかるように、余剰Si($\sim 480\text{ cm}^{-1}$ および $\sim 580\text{ cm}^{-1}$)⁽⁷⁾は、検出されなかった。これらのことから、このSiC層は、ほぼ定比の β -SiCであることがわかった。この結果は、化学分析による結果と一致した。

試料5-C, 6-P, 6-C, および7-Pのラマンスペクトル測定結果を、Fig. 4~Fig. 7にそれぞれ示す。これらのスペクトル測定においては、低波数領域(25~900 cm^{-1})では、a-Siおよびc-Siのピーク確認のためにトリプルモノクロメータを使用し、高波数領域(800~1800 cm^{-1})では、ダブルモノクロメータを使用した。

これらの試料も、試料5-Pと同様に、余剰Siおよび余剰Cをほとんど含まない、定比の β -SiCであることがわかり、化学分析による遊離SiおよびC/Si比の測定結果と一致した。

(*) R-MPS-01型(日本分光)

(**) R-800型(日本分光)

試料5-Cおよび6-Cは、試料5-Pおよび6-Pをそれぞれ熱処理したものであるが、熱処理前後におけるラマンスペクトルの大きな変化は見られなかった。ただし、試料6-Cの β -SiCのLOフォノンのピークは、試料6-Pのそれよりも小さかった。しかし、試料5-Pと5-Cの間には、そのような変化は見られなかった。また、明確には判断できないが、熱処理前においては検出されなかったc-Siのピーク($\sim 508\text{cm}^{-1}$)が、熱処理後においてはわずかに存在するようにも見える。

ここで測定したすべての試料に共通している大きな特徴は、 β -SiCのLOフォノンのピークが小さく、ブロードになっていることである。とくに、試料7-Pでは、LOフォノンのピークは確認できなかった。 $I_{\text{Lo}}/I_{\text{T0}}$ はどの試料においても0.1以下であった。結晶の周期性による長距離秩序が保たれているならば、 $I_{\text{Lo}}/I_{\text{T0}}$ は、ある定まった値になり、散乱角が 90° の場合にはゼロにはならない。^(14,28) Krautwasserら^(7,8)は、種々の流動床および条件で蒸着した、被覆燃料粒子のSiC層のラマンスペクトルを測定した。その結果、 $I_{\text{Lo}}/I_{\text{T0}}$ は、0.78 \sim 0.0の間であった。その1例をFig. 8に示す。しかし、 $I_{\text{Lo}}/I_{\text{T0}} < 0.11$ であったSiC層は、ある特定の流動床で蒸着したものばかりであり、ほとんどの場合、余剰Siを含んでいた。ところが、余剰Siを含んでいても、他の流動床で蒸着したSiC層では、LOフォノンのピークがはっきりと現われていた。彼らは、この現象をSiCの微細構造の違いによるものと結論づけた。その1つの証拠として、 $I_{\text{Lo}}/I_{\text{T0}}$ が大きなSiC層の外表面は、大きな結晶粒が重ね合わさった

(large, interlocked grains) 構造をしているが、一方、 $I_{\text{Lo}}/I_{\text{T0}}$ が小さなSiC層の外表面は、いわゆるカリフラワー構造(cauliflower structure)をしていることを見出した。

そこで、ここでも、SiC層試料の外表面をSEMによって観察した。その結果をFig. 9に示す。ところが、ここで観察したすべての試料の外表面は、カリフラワー構造ではなく、大きな結晶粒が重ね合わさった構造をしていた。また、上に述べたように、これらの試料には、余剰Siはほとんど含まれていなかった。すなわち、 $I_{\text{Lo}}/I_{\text{T0}}$ の小さなSiC層は、Krautwasserら^(7,8)が観察したような、外表面がカリフラワー構造をした余剰Siを含むSiC層ばかりではないことがわかった。

$I_{\text{Lo}}/I_{\text{T0}}$ は、SiCの結晶性の乱れなどの微細構造に基づくものであると考えられるが、詳細については明らかでない。また、SiC層の外表面の構造と $I_{\text{Lo}}/I_{\text{T0}}$ とは、簡単には結び付かないことがわかった。SiC層の製造条件から見ると、Krautwasserら⁽⁷⁾の実験から、 $I_{\text{Lo}}/I_{\text{T0}}$ は、流動床内の温度分布や粒子の流動状態に依存しているのではないかと考えられる。今後、直径24mmの流動床を用い、種々の条件でSiCを蒸着し、それらについてラマンスペクトルを測定したり、他の諸性質について調べる予定である。これらを通して、 $I_{\text{Lo}}/I_{\text{T0}}$ についても新しい知見が得られるものと期待される。

4. 結 論

製造バッチの異なる3種およびそれらを熱処理した2種の高温ガス炉用被覆燃料粒子のSiC層のラマンスペクトルを測定し、以下の結論を得た。

試料5-Cおよび6-Cは、試料5-Pおよび6-Pをそれぞれ熱処理したものであるが、熱処理前後におけるラマンスペクトルの大きな変化は見られなかった。ただし、試料6-Cの β -SiCのLOフォノンのピークは、試料6-Pのそれよりも小さかった。しかし、試料5-Pと5-Cの間には、そのような変化は見られなかった。また、明確には判断できないが、熱処理前においては検出されなかったc-Siのピーク($\sim 508\text{ cm}^{-1}$)が、熱処理後においてはわずかに存在するようにも見える。

ここで測定したすべての試料に共通している大きな特徴は、 β -SiCのLOフォノンのピークが小さく、ブロードになっていることである。とくに、試料7-Pでは、LOフォノンのピークは確認できなかった。 $I_{\text{LO}}/I_{\text{T0}}$ はどの試料においても0.1以下であった。結晶の周期性による長距離秩序が保たれているならば、 $I_{\text{LO}}/I_{\text{T0}}$ は、ある定まった値になり、散乱角が 90° の場合はゼロにはならない。^(14,28) Krautwasser^(7,8)は、種々の流動床および条件で蒸着した、被覆燃料粒子のSiC層のラマンスペクトルを測定した。その結果、 $I_{\text{LO}}/I_{\text{T0}}$ は、0.78 \sim 0.0の間であった。その1例をFig. 8に示す。しかし、 $I_{\text{LO}}/I_{\text{T0}} < 0.11$ であったSiC層は、ある特定の流動床で蒸着したものばかりであり、ほとんどの場合、余剰Siを含んでいた。ところが、余剰Siを含んでいても、他の流動床で蒸着したSiC層では、LOフォノンのピークがはっきりと現われていた。彼らは、この現象をSiCの微細構造の違いによるものと結論づけた。その1つの証拠として、 $I_{\text{LO}}/I_{\text{T0}}$ が大きなSiC層の外表面は、大きな結晶粒が重ね合わさった

(large, interlocked grains) 構造をしているが、一方、 $I_{\text{LO}}/I_{\text{T0}}$ が小さなSiC層の外表面は、いわゆるカリフラワー構造(cauliflower structure)をしていることを見出した。

そこで、ここでも、SiC層試料の外表面をSEMによって観察した。その結果をFig. 9に示す。ところが、ここで観察したすべての試料の外表面は、カリフラワー構造ではなく、大きな結晶粒が重ね合わさった構造をしていた。また、上に述べたように、これらの試料には、余剰Siはほとんど含まれていなかった。すなわち、 $I_{\text{LO}}/I_{\text{T0}}$ の小さなSiC層は、Krautwasser^(7,8)が観察したような、外表面がカリフラワー構造をした余剰Siを含むSiC層ばかりではないことがわかった。

$I_{\text{LO}}/I_{\text{T0}}$ は、SiCの結晶性の乱れなどの微細構造に基づくものであると考えられるが、詳細については明らかでない。また、SiC層の外表面の構造と $I_{\text{LO}}/I_{\text{T0}}$ とは、簡単には結び付かないことがわかった。SiC層の製造条件から見ると、Krautwasser⁽⁷⁾の実験から、 $I_{\text{LO}}/I_{\text{T0}}$ は、流動床内の温度分布や粒子の流動状態に依存しているのではないかと考えられる。今後、直径24mmの流動床を用い、種々の条件でSiCを蒸着し、それらについてラマンスペクトルを測定したり、他の諸性質について調べる予定である。これらを通して、 $I_{\text{LO}}/I_{\text{T0}}$ についても新しい知見が得られるものと期待される。

4. 結 論

製造バッチの異なる3種およびそれらを熱処理した2種の高温ガス炉用被覆燃料粒子のSiC層のラマンスペクトルを測定し、以下の結論を得た。

- (1) ここで測定した5種のSiC層は、余剰Siおよび余剰Cをほとんど含まず、ほぼ定比の β -SiCであることがわかった。この結果は、化学分析による遊離SiおよびC/Siの測定結果と一致した。
- (2) 真空中1800°Cで1時間の熱処理による、SiC層のラマンスペクトルの大きな変化は、認められなかった。
- (3) ここで測定した5種のSiC層では、 β -SiCのTOフォノンのピークが最大で、LOフォノンのピークは小さく、ブロードになっていた。LOフォノンとTOフォノンの強度比は、どの試料についても、0.1以下であった。
- (4) ここで測定した5種のSiC層の外表面は、いわゆるカリフラワー構造 (cauliflower structure) ではなく、大きな結晶粒が重ね合わさった (large, interlocked grains) 構造をしていた。
- (5) SiC層の外表面構造とLOフォノンとTOフォノンの強度比とは、簡単には結び付かなかった。

今回は初めての測定ではあったが、ラマンスペクトルの測定は、SiC層の性質を調べる上で有力な手段であることがわかった。今後、種々のSiC層について系統的にラマンスペクトルを測定し、得られる情報をより詳細に解析することによって、新しい知見が得られることと期待される。

謝 辞

ここに報告したラマンスペクトルの測定は、コロンビア貿易㈱および日本分光㈱の御好意により、日本分光㈱において行なわれたものである。両社関係者に感謝致します。また、本報告まとめるにあたり、御激励下さった、燃料工学部長岩本多実氏に感謝致します。

参 考 文 献

- (1) R. Förthmann et al., High Temp. High Press., 14, 477 (1982).
- (2) T. N. Tiegs, ORNL/TM-7203 (1980).
- (3) R. J. Lauf, ORNL/TM-7393 (1980).
- (4) R. J. Lauf, D. N. Braski, ORNL/TM-7209 (1980).
- (5) R. J. Lauf, D. N. Braski, ORNL/TM-7571 (1981).
- (6) A. Naomidis et al., High Temp. High Press., 14, 53 (1982).
- (7) P. Krautwasser et al., J. Am. Ceram. Soc., 66(6), 424 (1983).
- (8) P. Krautwasser et al., ORNL-5871, P. 29 (1982).
- (9) P. Krautwasser et al., "Jahrestagung Kerntechnik '80", P. 618 (1980).
- (10) 伊藤光男, "新実験化学講座4", P. 659, 丸善 (1976).

- (1) ここで測定した5種のSiC層は、余剰Siおよび余剰Cをほとんど含まず、ほぼ定比の β -SiCであることがわかった。この結果は、化学分析による遊離SiおよびC/Siの測定結果と一致した。
- (2) 真空中1800°Cで1時間の熱処理による、SiC層のラマンスペクトルの大きな変化は、認められなかった。
- (3) ここで測定した5種のSiC層では、 β -SiCのTOフォノンのピークが最大で、LOフォノンのピークは小さく、ブロードになっていた。LOフォノンとTOフォノンの強度比は、どの試料についても、0.1以下であった。
- (4) ここで測定した5種のSiC層の外表面は、いわゆるカリフラワー構造 (cauliflower structure) ではなく、大きな結晶粒が重ね合わさった (large, interlocked grains) 構造をしていた。
- (5) SiC層の外表面構造とLOフォノンとTOフォノンの強度比とは、簡単には結び付かなかった。

今回は初めての測定ではあったが、ラマンスペクトルの測定は、SiC層の性質を調べる上で有力な手段であることがわかった。今後、種々のSiC層について系統的にラマンスペクトルを測定し、得られる情報をより詳細に解析することによって、新しい知見が得られることと期待される。

謝 辞

ここに報告したラマンスペクトルの測定は、コロンビア貿易㈱および日本分光㈱の御好意により、日本分光㈱において行なわれたものである。両社関係者に感謝致します。また、本報告まとめるにあたり、御激励下さった、燃料工学部長岩本多実氏に感謝致します。

参 考 文 献

- (1) R. Förthmann et al., High Temp. High Press., 14, 477 (1982).
- (2) T. N. Tieg, ORNL/TM-7203 (1980).
- (3) R. J. Lauf, ORNL/TM-7393 (1980).
- (4) R. J. Lauf, D. N. Braski, ORNL/TM-7209 (1980).
- (5) R. J. Lauf, D. N. Braski, ORNL/TM-7571 (1981).
- (6) A. Naomidis et al., High Temp. High Press., 14, 53 (1982).
- (7) P. Krautwasser et al., J. Am. Ceram. Soc., 66(6), 424 (1983).
- (8) P. Krautwasser et al., ORNL-5871, P. 29 (1982).
- (9) P. Krautwasser et al., "Jahrestagung Kerntechnik '80", P. 618 (1980).
- (10) 伊藤光男, "新実験化学講座4", P. 659, 丸善 (1976).

- (1) ここで測定した5種のSiC層は、余剰Siおよび余剰Cをほとんど含まず、ほぼ定比の β -SiCであることがわかった。この結果は、化学分析による遊離SiおよびC/Siの測定結果と一致した。
- (2) 真空中1800°Cで1時間の熱処理による、SiC層のラマンスペクトルの大きな変化は、認められなかった。
- (3) ここで測定した5種のSiC層では、 β -SiCのTOフォノンのピークが最大で、LOフォノンのピークは小さく、ブロードになっていた。LOフォノンとTOフォノンの強度比は、どの試料についても、0.1以下であった。
- (4) ここで測定した5種のSiC層の外表面は、いわゆるカリフラワー構造 (cauliflower structure) ではなく、大きな結晶粒が重ね合わさった (large, interlocked grains) 構造をしていた。
- (5) SiC層の外表面構造とLOフォノンとTOフォノンの強度比とは、簡単には結び付かなかった。

今回は初めての測定ではあったが、ラマンスペクトルの測定は、SiC層の性質を調べる上で有力な手段であることがわかった。今後、種々のSiC層について系統的にラマンスペクトルを測定し、得られる情報をより詳細に解析することによって、新しい知見が得られることと期待される。

謝 辞

ここに報告したラマンスペクトルの測定は、コロンビア貿易株式会社および日本分光株式会社の御好意により、日本分光株式会社において行なわれたものである。両社関係者に感謝致します。また、本報告まとめるにあたり、御激励下さった、燃料工学部長岩本多実氏に感謝致します。

参 考 文 献

- (1) R. Förthmann et al., High Temp. High Press., 14, 477 (1982).
- (2) T. N. Tieg, ORNL/TM-7203 (1980).
- (3) R. J. Lauf, ORNL/TM-7393 (1980).
- (4) R. J. Lauf, D. N. Braski, ORNL/TM-7209 (1980).
- (5) R. J. Lauf, D. N. Braski, ORNL/TM-7571 (1981).
- (6) A. Naomidis et al., High Temp. High Press., 14, 53 (1982).
- (7) P. Krautwasser et al., J. Am. Ceram. Soc., 66(6), 424 (1983).
- (8) P. Krautwasser et al., ORNL-5871, P. 29 (1982).
- (9) P. Krautwasser et al., "Jahrestagung Kerntechnik '80", P. 618 (1980).
- (10) 伊藤光男, "新実験化学講座4", P. 659, 丸善 (1976).

- (1) P. T. B. Shaffer, *Acta Cryst.*, B 25, 477 (1969).
- (2) N. F. M. Henry, K. Lonsdale, "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. 1, The Kynoch Press (1969).
- (3) 石井紀彦 他, 化学の領域, 27, 888 (1973).
- (4) 石井紀彦 他, 化学の領域, 27, 1005 (1973).
- (5) J. P. Gerault et al., *Thin Solid Films*, 101, 83 (1983).
- (6) D. W. Feldman et al., *Phys. Rev.*, 173, 787 (1968).
- (7) D. W. Feldman et al., *Phys. Rev.*, 170, 698 (1968).
- (8) S. Veprek et al., *J. Phys. C*, 14, 295 (1981).
- (9) J. E. Smith et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 8-10, 179 (1972).
- (10) B. S. Elman et al., *Phys. Rev. B*, 24 (2), 1027 (1981).
- (11) F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 53 (3), 1126 (1970).
- (12) M. I. Nathan et al., *J. App. Phys.*, 45 (5), 2370 (1974).
- (13) R. B. Wright et al., *J. Nucl. Mater.*, 63, 415 (1976).
- (14) M. Gorman, S. A. Solin, *Solid State Commun.*, 15, 761 (1974).
- (15) 鈴木信幸, 私信 (1983).
- (16) 星野 昭, 伊藤光男, 分析化学, 25 (10), 702 (1976).
- (17) L. Patrick, W. J. Choyke, *Phys. Rev.*, 123 (3), 813 (1961).
- (18) M. Cardona, G. Güntherodt, "Light Scattering in Solids II", P. 58, Springer-Verlag, (1982).

Table 1 Samples studied by Raman spectroscopy.

Sample	Particle	SiC				
		Deposition		Density ¹⁾ (Mg/m ³)	Free Si ²⁾ (wt%)	C/Si ³⁾
		Temp. (°C)	Rate (µm/min)			
5-P	79OPCl (as-produced)	1600	0.37	3.20	<0.02	1.01
5-C	79OPCl (removed from compact) ⁴⁾	1600	0.37	—	—	—
6-P	80OPCl (as-produced)	1630	0.37	3.21	<0.02	1.01
6-C	80OPCl (removed from compact) ⁴⁾	1630	0.37	—	—	—
7-P	81OPCl (as-produced)	1600	0.37	3.20	0.03	1.04

1) observed by the sink-float method

2) observed under JIS-R 6124

3) observed under JIS-R 6124 and Bunseki Kagaku, 25(10), 702 (1976)

4) Particles were heated at 1800°C (2073K) for 1h in vacuum during the compact fabrication.

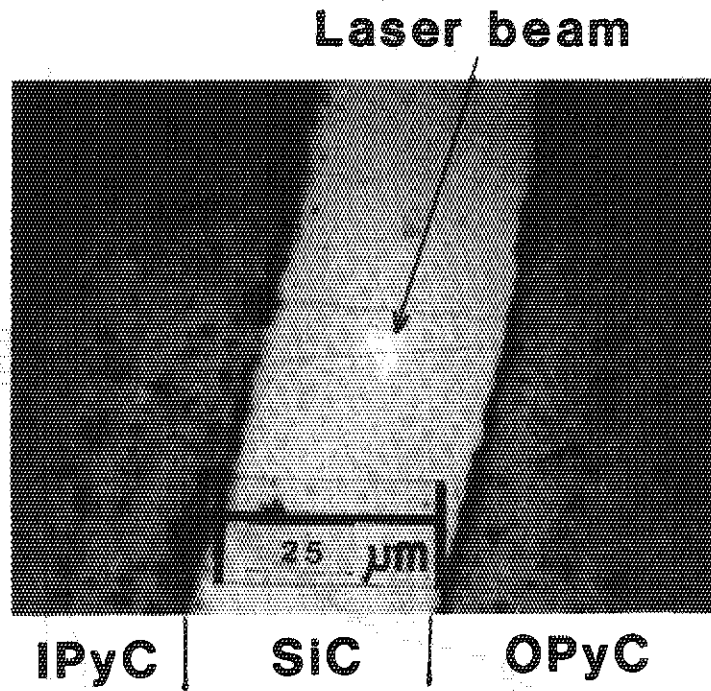


Fig. 1 Typical observation spot of the SiC layer.

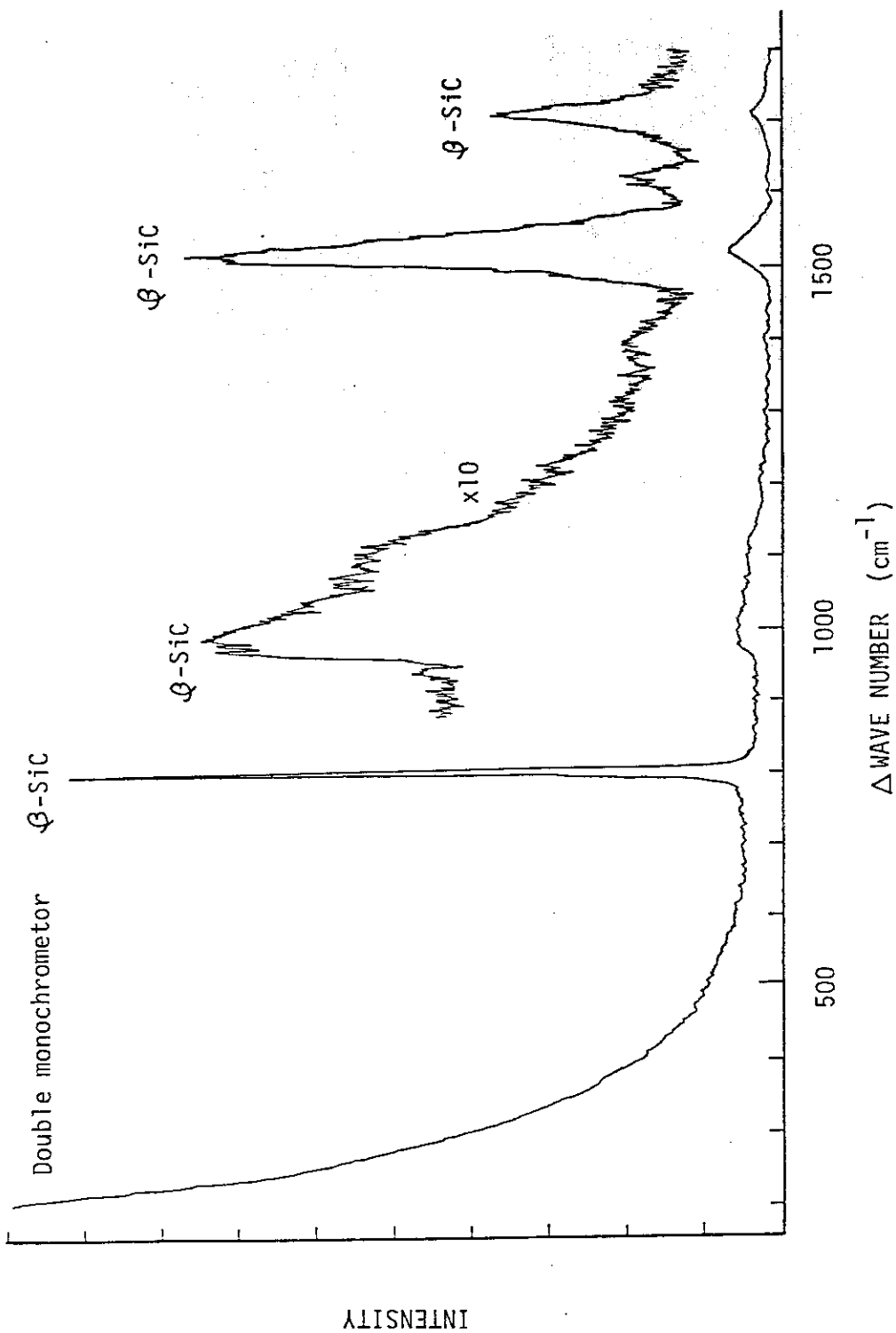


Fig. 2 Raman spectrum of Sample 5-P SiC layer obtained by double monochromator.

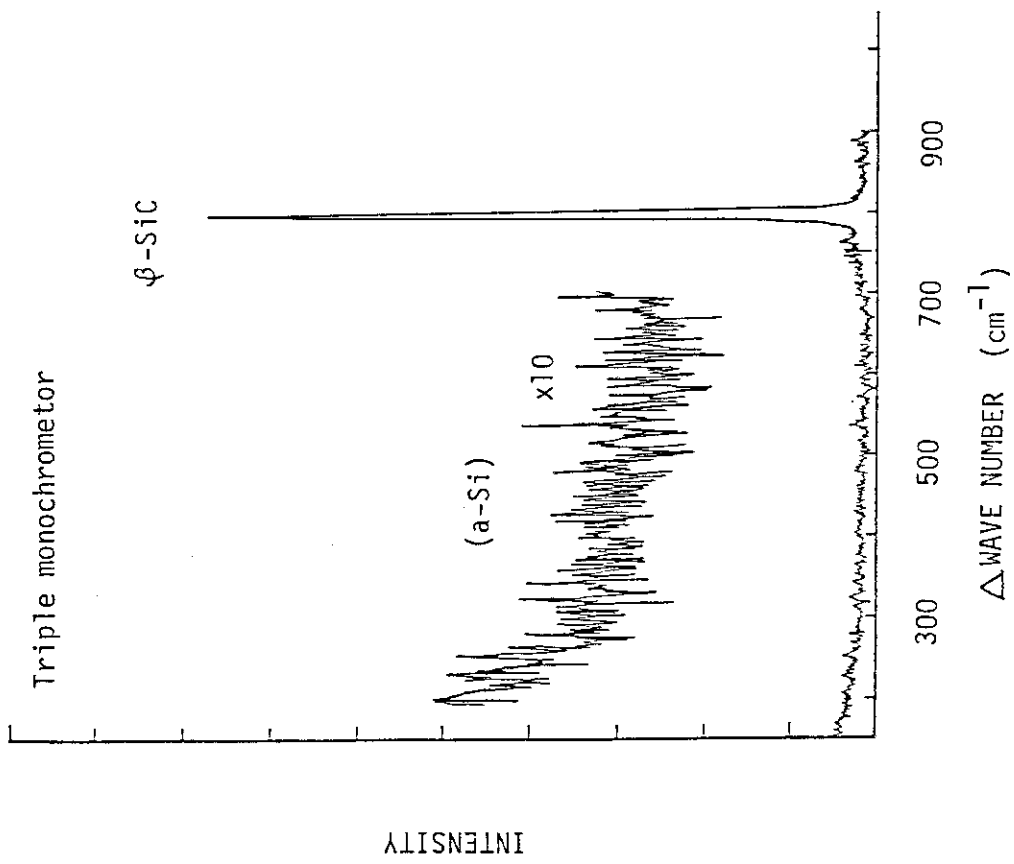


Fig. 3 Raman spectrum of Sample 5-p SiC layer obtained by triple monochromator.

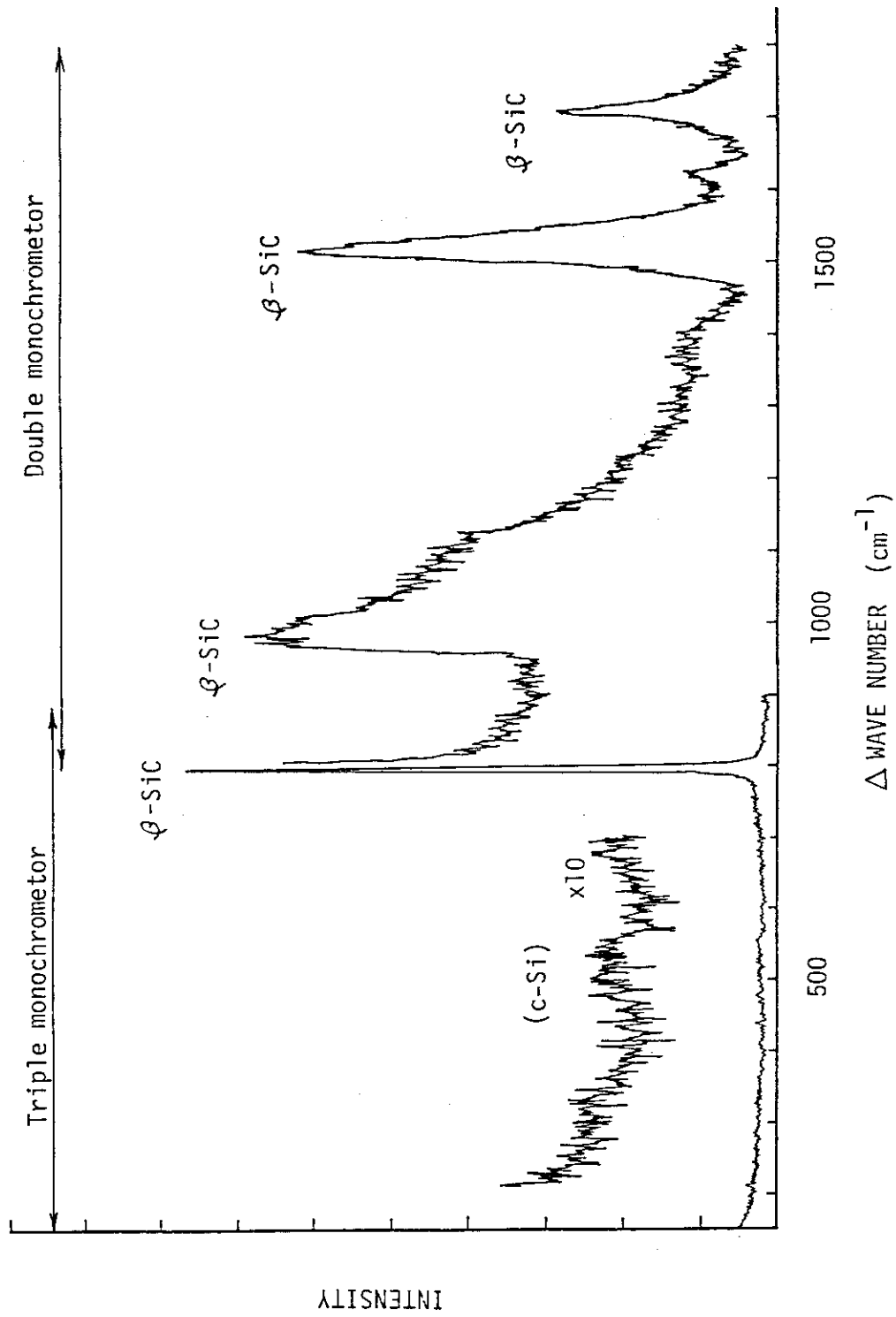


Fig. 4 Raman spectrum of Sample 5-C SiC layer.

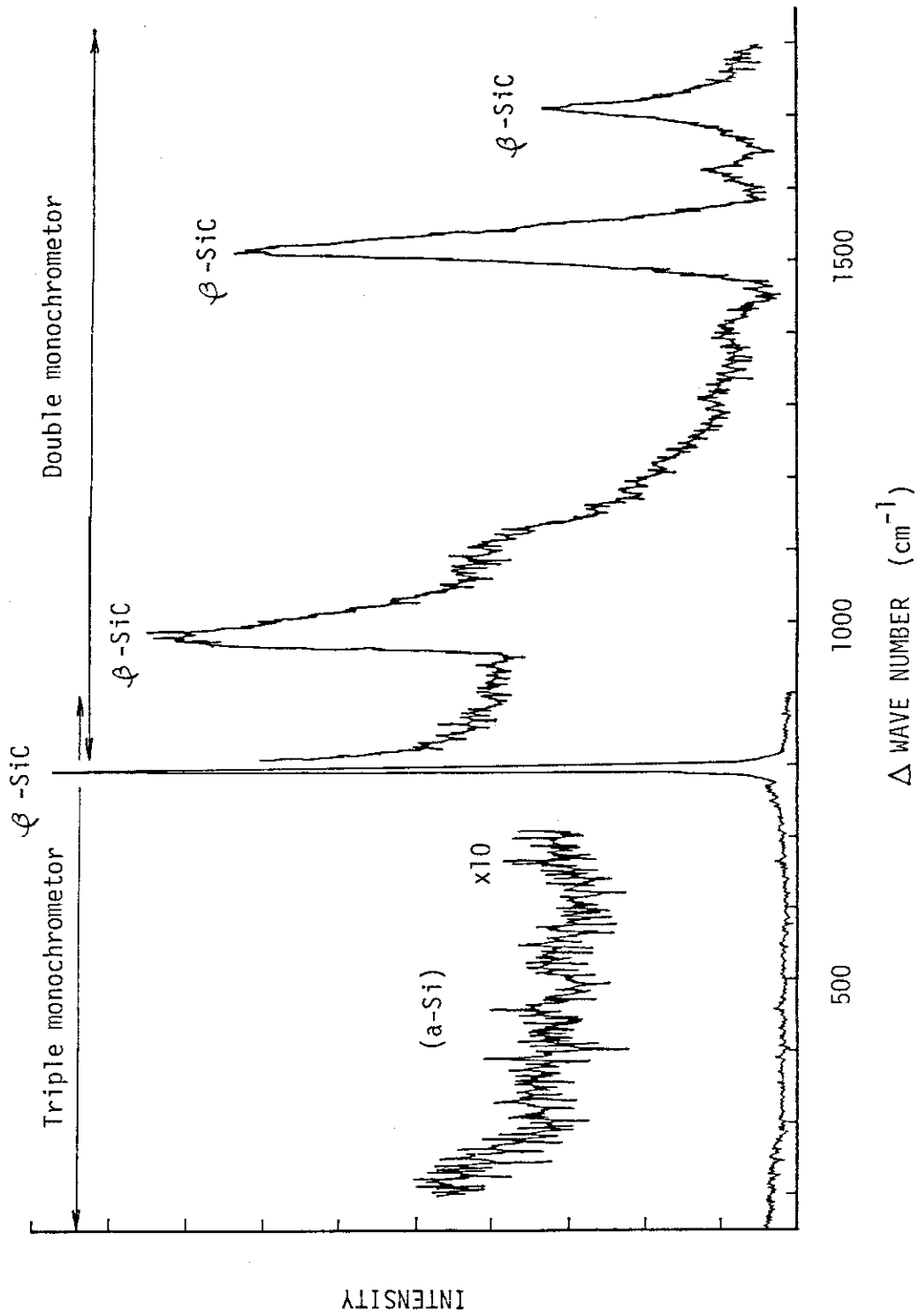


Fig. 5 Raman spectrum of Sample 6-P SiC layer.

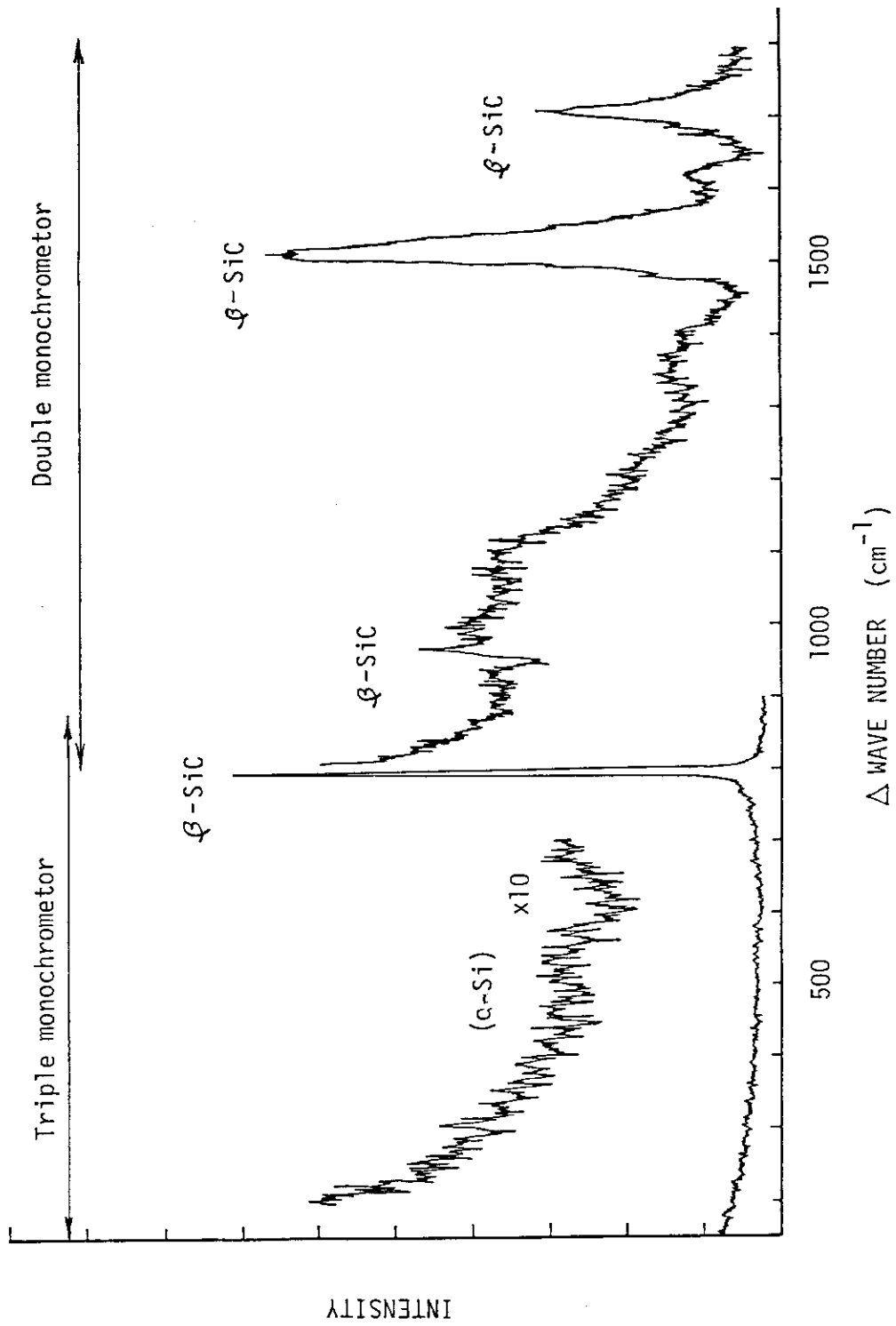


Fig. 6 Raman spectrum of Sample 6-C SiC layer.

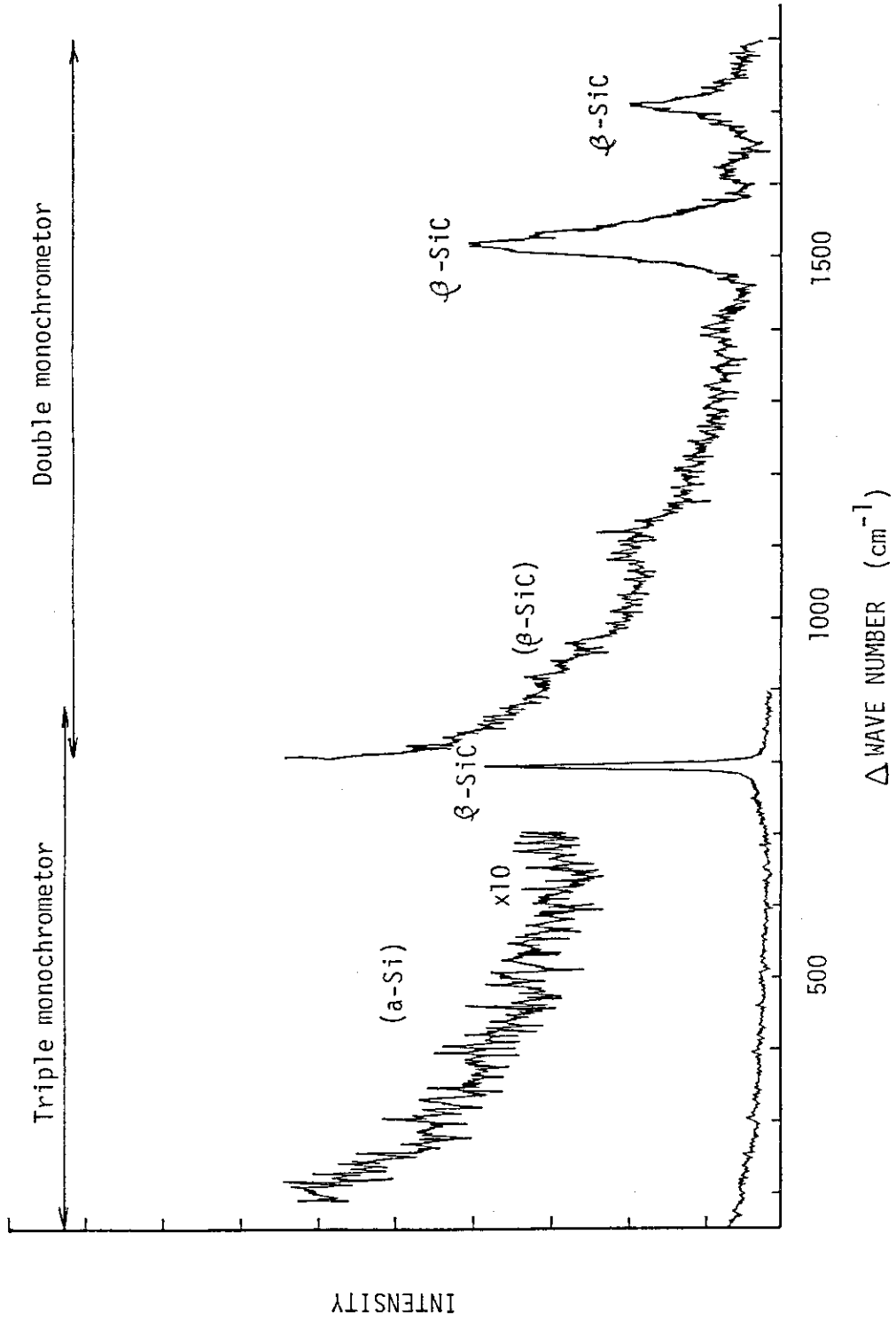


Fig. 7 Raman spectrum of Sample 7-P SiC layer.

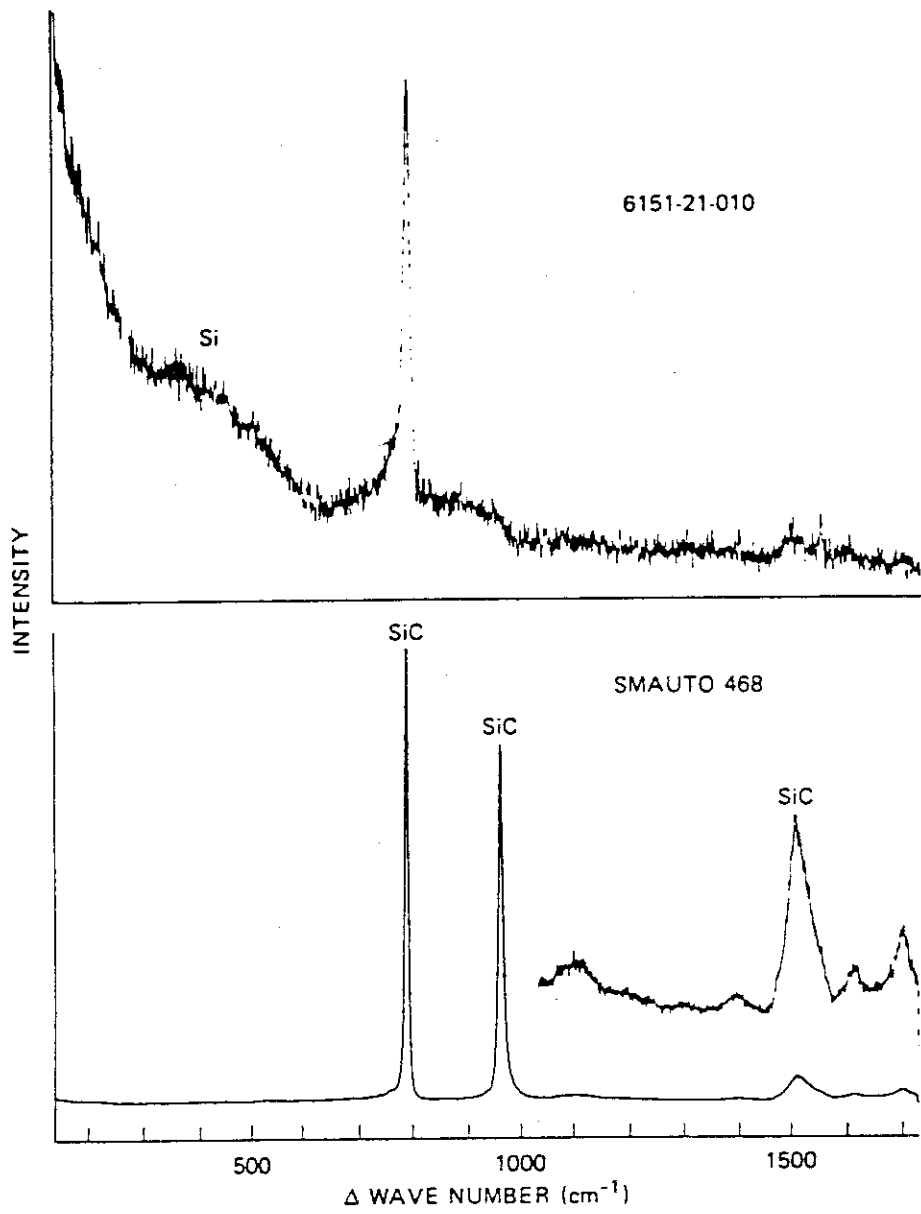
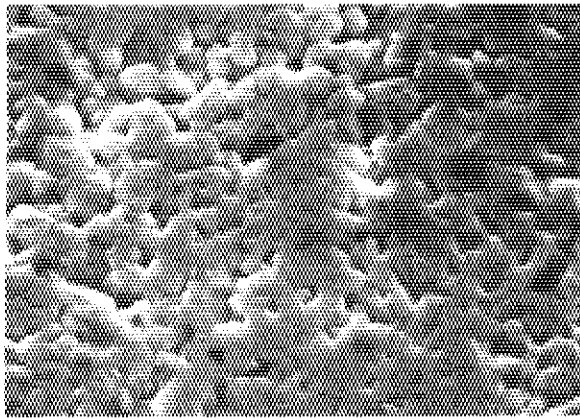
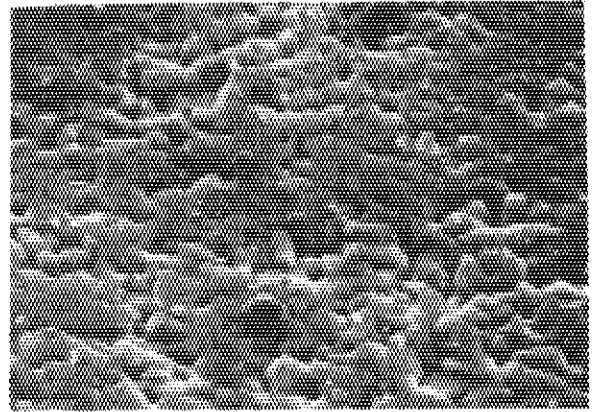


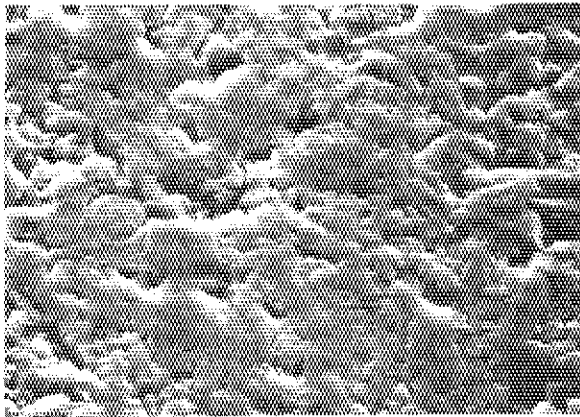
Fig. 8 Raman spectra of the SiC layers observed by Krautwasser et al.(7).



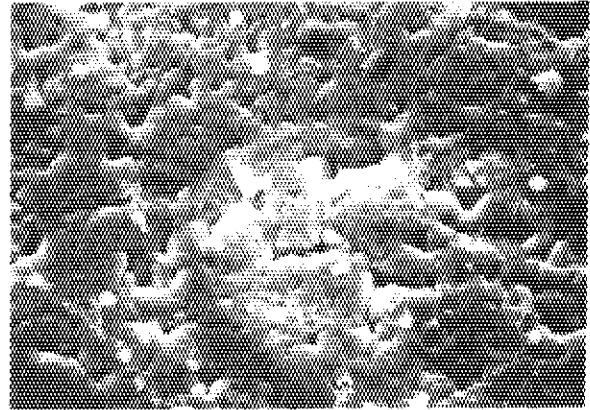
5-P



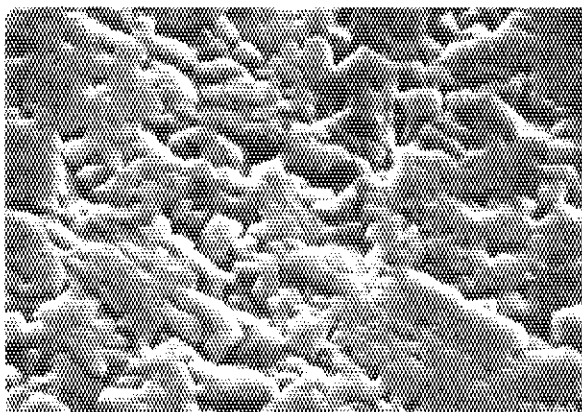
5-C



6-P



6-C



7-P

10 μ m

Fig. 9 Outer surface morphology of the SiC layers obtained by scanning electron microscopy.