

JAERI-M

8718

U-Pu 混合炭化物の X 線回折用試料の作成法

1980年3月

福島 奨

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.

U-Pu混合炭化物のX線回折用試料の作成法

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

福島 奨

(1980年1月29日受理)

U-Pu 混合炭化物系燃料物質の粉末は、空気中においてきわめて不安定である。これらの粉末を空気雰囲気中での変質なく、デイクラクトメータによってX線回折するための試料作成法を新たに考案した。本法では、不活性ガス雰囲気グローブボックス中で粉末試料を少量のエポキシ系樹脂と混合し、これをX線試料板にモールドする。本法で作成した試料は、つぎのような優れた性能を有している。

- (1) 試料の量が少なくてよい(0.2 g以下)。
- (2) 空気雰囲気グローブボックス内のX線回折においても、U-Pu 混合炭化物粉末は変質しない。
- (3) Pu が飛散しないのでグローブボックス内のPu 汚染が少い。
- (4) X線回折線の測定精度が高い。

Preparation of X-Ray Diffraction
U-Pu Mixed Carbide Fuel Samples

Susumu FUKUSHIMA

Division of Nuclear Fuel Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 29, 1980)

U-Pu mixed carbide powder is extremely unstable in the air. To prevent oxidization of the powder in air, a sample preparation method was contrived for X-ray diffraction with a diffractometer. The powder is mixed with small quantity of epoxy resin and the mixture is mounted on a sample holder in a glovebox with an inert atmosphere. Advantages to the method are :

- (1) The amount of sample for X-ray diffraction can be small (less than 0.2g).
- (2) The U-Pu mixed carbide powder is chemically stable even in a glovebox with an air atmosphere.
- (3) The glovebox keeps clean, because Pu-bearing powder is not dispersed.
- (4) X-ray diffraction pattern is obtained with high accuracy.

Keywords: Uranium-Plutonium Mixed Carbide, X-Ray Diffractometer, X-Ray Diffraction Sample, Sample Preparation, Powder, Epoxy Resin, Oxidation Prevention, Glovebox

目 次

1. はじめに	1
2. X線回折試料に必要な条件	2
3. 試料作成手順	2
3.1 試料マウント用試料板の作成	2
3.2 試料のマウント	3
3.3 試料の保管	4
4. 結果および検討	4
4.1 エポキシ系樹脂	4
4.2 マウント法	4
4.3 X線回折精度	5
4.4 試料の変質	6
5. ま と め	6
参 考 文 献	7

Contents

1. Introduction 1

2. Required Conditions for X-Ray Diffraction Sample ... 2

3. Procedures of Sample Preparations 2

 3.1 Preparations of Sample Holder for Mounting 2

 3.2 Mounting of Sample 3

 3.3 Storage of Mounted Sample 4

4. Results and Discussions 4

 4.1 Epoxy Resin 4

 4.2 Mounting Method 4

 4.3 Accuracy of X-Ray Diffraction 5

 4.4 Change in Quality 6

5. Summary 6

References 7

図 表 リ ス ト

- 表 1 試料板にエポキシ系樹脂を使用してマウントした場合と樹脂を使用しないでマウントした場合の Si 粉末の X 線回折線 ($\text{Cu-K}\alpha$) の比較
- 表 2 試料板にエポキシ系樹脂を使用してマウントした場合と樹脂を使用しないでマウントした場合の Si 粉末の格子定数の比較
- 表 3 空气中露出実験に供した UC, (U, Pu)C の成分元素の定量値
- 図 1 X 線回折用試料板の作成手順
- 図 2 X 線回折試料の作成手順
- 図 3 エポキシ系樹脂の X 線回折記録 (a) Si 粉末を混入した場合, (b) 樹脂のみの場合
- 図 4 球状粉末粒子の充填方法 (a) 最緻密充填, (b) 正方系粗充填
- 図 5 試料板に (a) エポキシ系樹脂を使用してマウントした場合と (b) 樹脂を使用しないでマウントした場合の Si 粉末の X 線回折図形の比較
- 図 6 試料板にエポキシ系樹脂でマウントした UC 粉末の空气中露出時間に対する X 線回折図形変化 (a) 1 日間, (b) 66 日間
- 図 7 試料板にエポキシ系樹脂でマウントした ($\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2}$) C 粉末の空气中露出時間に対する X 線回折図形変化 (a) 1 日間, (b) 50 日間
- 図 8 X 線試料板にエポキシ系樹脂でマウントした UC および (U, Pu) C の空气中露出時間に対する格子定数の時間変化
- 写真 1 試料板にエポキシ系樹脂でマウントした Si 粉末 (325 メッシュ以下) の X 線回折面

1. はじめに

デフラクトメータによるX線回折は多結晶体物質の同定および確性試験として簡便な方法の一つである。液体金属冷却型高速増炉の燃料として有望視されているU-Pu混合炭化物系燃料の開発研究をすすめるうえでもX線回折は欠くことのできない確性試験の手段である。

U, Pu炭化物は化学的にきわめて活性な物質で、空気中の酸素、水分と容易に反応して変質する。とくに、粉末状のものを変質なく取扱うためには高純度の不活性ガス雰囲気が必要である。一方、デフラクトメータによるX線回折用多結晶体試料は結晶配向、結晶粒子の大きさの効果を除去して測定精度および再現性を高めるために粉末化する(粒径 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mm)ことが望ましい¹⁾。また、X線回折に寄与する試料部は、極く表面(深さ $1 \sim 3 \times 10^{-2}$ mm)に限られる。このように雰囲気に対して不安定な物質のX線回折用試料は変質し易く、しかも誤った情報を与え易い条件にある。この理由から、X線回折に供する試料の作成およびX線回折は高純度の不活性ガス雰囲気中をすすめる必要がある。

一般に、Pu含有物質を対象としたX線回折装置は、Puを包蔵するために構成装置のうち一体構造になったゴニオメータ、X線管球部および計数管のみをグローブボックス内に格納し、その他の構成装置はボックス外に設置する方式が採られる。この方式ではボックス内組込みに伴う市販装置の改造がほとんどないので経費の節減になり、また測定精度、安全性の見地からも優れている。しかし、グローブボックスで高純度の不活性ガス雰囲気を長時間維持するためには、高性能のガス循環精製装置を付設した真空規格構造のボックスが必要になる。この種のグローブボックスはその製作費が空気雰囲気グローブボックスの製作費に比べてきわめて大きいので、これを物質の同定、確性試験を主目的としたX線回折に適用することは実用的でない。また、アルゴンはX線吸収係数が大きいので雰囲気ガスとして不適當である。そのうえアルゴン、ヘリウムは電気絶縁耐力比が小さいので²⁾、雰囲気ガスとして使用した場合特性X線の励起電圧以下でX線管球電極間で放電が起る。その他、Pu含有X線回折試料では安全性、貴重なPu量の節減および実験済み試料からのPu回収作業の軽減などの見地からその採取量は少いほど望ましい。

以上の理由から、U-Pu混合炭化物系燃料の開発研究をすすめている原研大洗研究所燃料研究棟ではX線回折装置を普通のパネル型空気雰囲気グローブボックス(窒素によるOnce-through置換が可能)に組込んでいる。その対策として、測定中に試料が空気中の酸素、水分によって容易に変質しないし、しかも試料採取量が従来に比べて少くてよいX線回折試料作成法を考案した。

本報告は、新しく考案したU-Pu混合炭化物系燃料物質のデフラクトメータによるX線回折用試料作成法およびその検討結果について述べる。

2. X線回折試料に必要な条件

U, Pu 炭化物のように空気雰囲気中で不安定な物質のディフラクトメータによるX線回折用試料を作成するうえで必要な条件は次のとおりである。

- (1) 試料の変質を防ぐため、高純度不活性ガス雰囲気中で粉末化（-325メッシュ）し、所定の試料板に短時間でマウントすること。
- (2) 貴重なPuを節約するためマウントする試料は必要最少限にすること。
- (3) 粉末試料が試料板から脱落しにくいこと。これは試料がPuを含有する場合、グローブボックス内のPu汚染によるバックグラウンドを最少限に抑える観点からも重要である。
- (4) 試料板にマウントした粉末試料は空気中に露出しても容易に変質しないこと。
- (5) 粉末試料は試料板回折面に対して水平に、しかも均一かつ緻密にマウントすること。これはディフラクトメータによるX線回折において回折線の重心位置は(1)式によって表わされるように $\Delta(2\theta)$ だけずれるが、このずれを最小限に抑えるためである。

$$\Delta(2\theta) = - \left\{ \frac{\sin 2\theta}{2\mu R} - \frac{t \operatorname{cosec} \theta}{R [\exp(2\mu t \operatorname{cosec} \theta) - 1]} \right\} - \frac{A^2 \sin 2\theta}{3R^2} - \frac{2S \cos \theta}{R} \quad (1)$$

ここで、 2θ はブラッグ角度、 μ は試料の線吸収係数、 t は試料の厚さ、 $2A$ はX線の照射を受けている部分の試料の長さ、 R はゴニオメータの半径、 S は試料の偏心距離である。右辺の第1項は反射に寄与するX線が試料内までにはいることによる誤差、第2項はブラッグレングスの条件による誤差、第3項は試料位置の偏心による誤差である。

3. 試料作成手順

新しく考案したU, Pu 炭化物系燃料物質のX線回折用試料作成方法について以下に述べる。

3.1 試料マウント用試料板の作成

粉末試料をマウントする試料板はつぎのような手順で作成する。

- (1) アルミニウム製試料板（理学電機規格品、縦50mm×横35mm×厚さ1.5mm、試料マウント用打抜き孔縦18mm×横20mm付）および同寸法の磨きガラス板（厚さ1～2mm）（理学電機規格品の粉末試料用ガラス製試料板でも可）を準備する。

2. X線回折試料に必要な条件

U, Pu 炭化物のように空気雰囲気中で不安定な物質のディフラクトメータによるX線回折用試料を作成するうえで必要な条件は次のとおりである。

- (1) 試料の変質を防ぐため、高純度不活性ガス雰囲気中で粉末化（-325メッシュ）し、所定の試料板に短時間でマウントすること。
- (2) 貴重なPuを節約するためマウントする試料は必要最少限にすること。
- (3) 粉末試料が試料板から脱落しにくいこと。これは試料がPuを含有する場合、グローブボックス内のPu汚染によるバックグラウンドを最少限に抑える観点からも重要である。
- (4) 試料板にマウントした粉末試料は空気中に露出しても容易に変質しないこと。
- (5) 粉末試料は試料板回折面に対して水平に、しかも均一かつ緻密にマウントすること。これはディフラクトメータによるX線回折において回折線の重心位置は(1)式によって表わされるように $\Delta(2\theta)$ だけずれるが、このずれを最小限に抑えるためである。

$$\Delta(2\theta) = - \left\{ \frac{\sin 2\theta}{2\mu R} - \frac{t \operatorname{cosec} \theta}{R [\exp(2\mu t \operatorname{cosec} \theta) - 1]} \right\} - \frac{A^2 \sin 2\theta}{3R^2} - \frac{2S \cos \theta}{R} \quad (1)$$

ここで、 2θ はブラッグ角度、 μ は試料の線吸収係数、 t は試料の厚さ、 $2A$ はX線の照射を受けている部分の試料の長さ、 R はゴニオメータの半径、 S は試料の偏心距離である。右辺の第1項は反射に寄与するX線が試料内までにはいることによる誤差、第2項はブラッグブレントノの条件による誤差、第3項は試料位置の偏心による誤差である。

3. 試料作成手順

新しく考案したU, Pu 炭化物系燃料物質のX線回折用試料作成方法について以下に述べる。

3.1 試料マウント用試料板の作成

粉末試料をマウントする試料板はつぎのような手順で作成する。

- (1) アルミニウム製試料板（理学電機規格品、縦50mm×横35mm×厚さ1.5mm、試料マウント用打抜き孔縦18mm×横20mm付）および同寸法の磨きガラス板（厚さ1～2mm）（理学電機規格品の粉末試料用ガラス製試料板でも可）を準備する。

- (2) 両試料板表面の汚れを有機溶媒（アルコール，アセトン等）で除去する。
- (3) アルミニウム製試料板のX線回折面（平滑面側）とガラス板磨き面を合わせ，図1に示すようにその間にアセチルセルローズ膜（厚さ0.05～0.10mm，電子顕微鏡観察用レブリカ材）をはさむ。セルローズ膜はカミソリまたはカッターの刃によって両板にはさんだまゝ両板と同じ寸法に切断する。この場合，両試料板の合せ面およびセルローズ膜面は直接手で触れないように注意する。
- (4) アルミニウム製試料板，セルローズ膜およびガラス板の間に隙間が生じないように留意しながら，図1に示したように4側面を透明接着テープ（たとえば，セロテープ）ではりつけて固定する。この場合も試料マウント孔の底となるセルローズ膜を直接手で触れたり，傷をつけないように注意する。

3.2 試料のマウント

粉末試料の試料板へのマウントは次のような手順で高純度不活性ガス雰囲気グローブボックス中ですゝめる。

- (1) 3.1で作成した試料板，2液反応型（主剤と硬化剤混合）エポキシ系樹脂，同樹脂混合作用小型ガラス容器（約30φのガラスシャーレが適している）および攪拌棒をあらかじめ高純度不活性ガス雰囲気グローブボックス内に搬入し，吸着ガスおよび水分を十分に枯らす。
- (2) ペレットまたは塊状試料（約0.2g）はマウント直前にメノウ乳鉢中で325メッシュ以下に粉碎する。
- (3) 試料板のマウント用孔の中央付近に粉末試料を移す。攪拌棒先端にエポキシ系樹脂約0.1cc（粉末試料のかさ容積とほぼ同じ量）をとり，孔底面のセルローズ膜上で試料と静かに混ぜ合わせる。この場合，攪拌棒はセルローズ膜面を傷つけないために硬質紙製のものが望ましい。全粉末試料が樹脂と完全混合しぬれた状態になれば，試料混入樹脂をセルローズ膜上に大ざっぱに拡げる。（図2参照）
- (4) 試料板を約10分間水平な場所に置く。この結果，試料混入樹脂は孔全体に流れて均一な厚さになる。試料板下側からガラス板，セルローズ膜を通して試料混入樹脂の膜面接着状況を目視で観察する。
- (5) 新しいエポキシ系樹脂を試料混入樹脂のうへに孔一杯まで静かに加える。この場合，既存樹脂と新たに加えた樹脂が混じり合わないように注意する。この樹脂追加は，試料混入樹脂がその厚さが薄くしかも試料が多量に混合しているため機械的強度が弱いので補強することを目的としている。
- (6) 樹脂が硬化するまで（5時間以上）試料板を水平場所で保管する。
- (7) 試料板合せ固定用の接着テープを取り除き，ついでガラス板，セルローズ膜の順にはがす。この場合，硬化したエポキシ系樹脂は平滑なセルローズ膜面に対して接着性がないので，飽くまでも見掛上接着しているのみである。しかし，4，5日以上経過するとセルローズ膜はPuの α 線によって損傷を受けるために樹脂面からはがし難くなるので注意を要

する。この手順は空気雰囲気グローブボックス中ですゝめてもとくに問題ない。

以上の手順で作成されたX線回折試料では、後述するようにX線回折面の試料分散密度が高く、またアルミニウム製試料板の回折面と同じ高さで試料が水平にマウントされる。また、このマウント試料では粉末粒子が α 、 γ -放射線照射損傷に対して強いエポキシ系樹脂で被覆、結合されているので空気中においても変質し難く、しかも試料の脱落、飛散がない。

3.3 試料の保管

試料の酸化による変質防止の観点から有効と考えられるX線回折までのマウント試料の取扱いおよび保管上の注意点はつぎのとおりである。

- (1) マウント試料作成からX線回折までの時間はできるだけ短縮する。
- (2) マウント試料は高純度不活性ガス雰囲気グローブボックス中で保管し、X線回折直前に空気雰囲気グローブボックスに搬入する。
- (3) 3.2(7)で述べた接着テープ、セルローズ膜のとりはずしをX線回折直前に同グローブボックス内で行い、回折試料面の空气中露出時間を短縮する。
- (4) マウント試料表面にコロージョン液を塗布し薄い被膜を形成する。

4. 結果および検討

4.1 エポキシ系樹脂

3.2で粉末試料をX線試料板にマウントするために使用したエポキシ系樹脂は、接着剤として市販されている2液反応型である。硬化したエポキシ系樹脂はそのX線回折結果を図3(a)および(b)に示すように非晶質であり、またマウントした試料のX線回折を妨害するような結晶性物質を含んでいない。また、エポキシ系樹脂によるX線回折線のバックグラウンドの乱れも小さい。Pu試料からの α 、 γ -放射線照射に対するエポキシ系樹脂の耐久性は、樹脂中に等量のPuO₂粉末を混入しその外観を目視観察することによって調べた。その結果、1年経過後においても樹脂表面状態の変化、混入粉末の剥離および試料板に対する接着力の低下は認められなかった。

以上の実験結果は、エポキシ系樹脂がダイフラクトメータによるX線回折用粉末試料のマウント剤として使用するうえでX線学的問題がないことを示唆している。とくに放射線に対する特性が他系合成樹脂または接着剤に比べてきわめて優れている。

4.2 マウント法

ダイフラクトメータによるX線回折用試料として必要な条件は、前述したように回折面の試料密度が高くしかも試料が試料板回折面に対して水平かつ平滑にマウントされていることであ

する。この手順は空気雰囲気グローブボックス中ですゝめてもとくに問題ない。

以上の手順で作成されたX線回折試料では、後述するようにX線回折面の試料分散密度が高く、またアルミニウム製試料板の回折面と同じ高さで試料が水平にマウントされる。また、このマウント試料では粉末粒子が α 、 γ -放射線照射損傷に対して強いエポキシ系樹脂で被覆、結合されているので空気中においても変質し難く、しかも試料の脱落、飛散がない。

3.3 試料の保管

試料の酸化による変質防止の観点から有効と考えられるX線回折までのマウント試料の取扱および保管上の注意点はつぎのとおりである。

- (1) マウント試料作成からX線回折までの時間はできるだけ短縮する。
- (2) マウント試料は高純度不活性ガス雰囲気グローブボックス中で保管し、X線回折直前に空気雰囲気グローブボックスに搬入する。
- (3) 3.2(7)で述べた接着テープ、セルローズ膜のとりはずしをX線回折直前に同グローブボックス内で行い、回折試料面の空气中露出時間を短縮する。
- (4) マウント試料表面にコロージョン液を塗布し薄い被膜を形成する。

4. 結果および検討

4.1 エポキシ系樹脂

3.2で粉末試料をX線試料板にマウントするために使用したエポキシ系樹脂は、接着剤として市販されている2液反応型である。硬化したエポキシ系樹脂はそのX線回折結果を図3(a)および(b)に示すように非晶質であり、またマウントした試料のX線回折を妨害するような結晶性物質を含んでいない。また、エポキシ系樹脂によるX線回折線のバックグラウンドの乱れも小さい。Pu試料からの α 、 γ -放射線照射に対するエポキシ系樹脂の耐久性は、樹脂中に等量のPuO₂粉末を混入しその外観を目視観察することによって調べた。その結果、1年経過後においても樹脂表面状態の変化、混入粉末の剥離および試料板に対する接着力の低下は認められなかった。

以上の実験結果は、エポキシ系樹脂がダイフラクトメータによるX線回折用粉末試料のマウント剤として使用するうえでX線学的問題がないことを示唆している。とくに放射線に対する特性が他系合成樹脂または接着剤に比べてきわめて優れている。

4.2 マウント法

ダイフラクトメータによるX線回折用試料として必要な条件は、前述したように回折面の試料密度が高くしかも試料が試料板回折面に対して水平かつ平滑にマウントされていることであ

る。

粉末試料への樹脂の添加量の目安は以下のようにして得た。今、粉末試料の粒子を等大の球と仮定すると、粒子の最緻密充填方法は図4(a)に示すように粒子が積重なった場合である。このような理想的充填を得るためには粉末に潤滑剤を混入し高圧で圧縮する方法を採らなければならない。図4(b)に示すような最も効率の悪い正方系粗充填の場合には各粒子を結合するために必要な最少樹脂量は粉末試料の真の体積とほぼ等量である。しかし、実際に攪拌混合で全粉末粒子が樹脂で完全に濡れるために必要な樹脂量は必要最少量の約2倍である。これは粉末試料の見掛け容積にほぼ相当する。

二液混合型エポキシ系樹脂では主剤と硬化剤を等量混合したとき、硬化が始まるまでに要する時間は約1時間である。硬化前の液状樹脂中に混入された微粉末粒子の沈降速度は、次式で表わされる⁴⁾。

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho - \rho')}{\eta} g r^2 \quad (2)$$

ここで、 v は沈降速度 (cm/sec)、 r は粒子の半径 (cm)、 ρ 、 ρ' はそれぞれ粒子および液状樹脂の密度 (g/cm^3)、 η は液状樹脂の粘性率 ($g/cm \cdot sec$)である。 $r = 2.5 \times 10^{-3} cm$ (325メッシュ)、 $\rho = 1.36 g/cm^3$ 、 $\rho' = 1.07 g/cm^3$ 、 $\eta = 4.75 \times 10^4 g/cm \cdot sec$ (20°Cにおいて)とすると、 $v = 3.58 \times 10^{-5} cm/sec$ となる。したがって、樹脂の硬化が始まり粘性が増大するまでに粉末粒子が沈降する深さは約1mmである。これは試料板孔中にマウントした粉末混合樹脂の高さ(約0.5mm)に比べて大きい。この計算結果は、試料の過剰樹脂との混合においても大部分の粉末が樹脂が硬化するまでに試料板孔の底面のセルローズ膜面上に沈んでいることを示唆している。しかも、実際に膜面上に沈んだ粒子は図4(b)に示した充填より高密度充填にあると推定される。写真1は、Si粒子(粒径 $4.5 \times 10^{-3} cm$ 以下)をマウントしたX線回折面の顕微鏡写真であるが、粒子充填密度がきわめて高いことがわかる。

マウントしたX線回折試料面の試料板回折面に対する水平度および平面度は測微指示計(最小目盛 $5 \times 10^{-4} cm$)によって調べた。その結果、水平度および平面度の違いはともに検出限界以下であった。このような精度の高いX線回折試料面を得ることに成功した理由として、エポキシ系樹脂が平滑なセルローズ膜面に対して接着性がないという性質を見出し、これを利用したことおよび硬化時の体積収縮率がきわめて小さいこと⁵⁾にあると考えられる。

4.3 X線回折精度

3で述べた手順で作成した試料のX線回折精度は、X線回折用標準試料であるSi粉末(粒径 2.5μ 、理学電機採用標準試料)を用いて調べた。表1にCuK α 線に対して得られた各X線回折線の結果をエポキシ系樹脂を使用しないで試料板に直接マウントした場合の結果と比較し

*) UC, PuCおよび(U, Pu)Cの密度

て示す。各回折線のブラック角度 (2θ) および相対強度比 (積分強度) は測定精度以内でよく一致している。また、表2に示すように回折線 (511), (440), (531), (620) および (533) から求めた a を $f(\cos^2\theta)$ で最小自乗法により $\theta = 90^\circ$ に外挿して求めた格子定数もきわめてよい一致を示している。図5にステップスキニング法 (ステップ間隔 $2/100^\circ$, 計数時間 20 sec) によって求めた (422), (533) 面の回折像を比較して示すが、プロファイルおよび半値巾に試料のマウント法による違いは認められない。

以上の実験結果は、3の手順で作成した試料にX線回折精度上の問題がないことを示唆している。

4.4 試料の変質

空气中に露出したときの試料の変質は、実際にUCおよび(U, Pu)C粉末(-325メッシュ)を用いて、これらの平衡相および主相の格子定数の時間変化をX線回折で測定することによって調べた。試料の粉末化およびマウントは、循環精製装置付Arガス雰囲気グローブボックス(O_2 : 1 ppm, H_2O : 1 ppm)⁶⁾中で3で述べた手順に従ってすゝめた。実験に供した試料の成分元素の分析値は表3に示すとおりである。その結果得られたX線回折線の時間変化の一例およびUC, (U, Pu)C相の格子定数の時間変化を図6, 7および8にそれぞれ示す。約50日空气中露出後においても試料の酸化を示唆する UO_2 , $(U, Pu)_2O_3$ および $(U, Pu)O_2$ のような酸化物相の新たな生成および増大は認められない。Brettら⁷⁾ およびその他の研究者^{8, 9, 10, 11, 12)}によるとUC, (U, Pu)C相中に酸素が固溶すると格子定数が変化する。しかし、約50日間空气中露出ではUC, (U, Pu)C相の格子定数はとも時間に依存せず一定であった。したがって、これらの相においては格子定数の変化を伴うような酸化は起っていないと推定できる。Mendelsohnら¹³⁾ およびBurnhanら¹⁴⁾によるとPu含有試料では α -放射線による自己損傷のため格子定数が時間とともに増大する。しかし、計算によると $Pu/(U+Pu) = 0.2$ の(U, Pu)Cでは調製後50日間の自己損傷による格子定数の増大は測定誤差($\pm 0.0006 \text{ \AA}$)以内である。

以上の実験結果から、3の手順で作成したU, Pu炭化物系燃料物質のX線試料は、空気雰囲気中のX線回折においても酸化による有意な変質をしないと結論することができる。この理由として、全粉末粒子がエポキシ系樹脂によって完全に被覆され、変質は樹脂の酸素、水分の透過性だけに依存しているためと考えられる。

5. ま と め

以上述べたように、酸素、水分に対してきわめて活性なU, Pu炭化物系燃料物質のディフラクトメータによるX線回折が空気雰囲気中でも可能なX線試料の作成法を考案した。本法で作成したX線回折試料は従来法に比べてつぎのような点で優れていることが判った。

て示す。各回折線のブラック角度 (2θ) および相対強度比 (積分強度) は測定精度以内でよく一致している。また、表 2 に示すように回折線 (511), (440), (531), (620) および (533) から求めた a を $f(\cos^2\theta)$ で最小自乗法により $\theta = 90^\circ$ に外挿して求めた格子定数もきわめてよい一致を示している。図 5 にステップスキニング法 (ステップ間隔 $2/100^\circ$, 計数時間 20 sec) によって求めた (422), (533) 面の回折像を比較して示すが、プロファイルおよび半値巾に試料のマウント法による違いは認められない。

以上の実験結果は、3 の手順で作成した試料に X 線回折精度上の問題がないことを示唆している。

4.4 試料の変質

空气中に露出したときの試料の変質は、実際に UC および (U, Pu)C 粉末 (-325 メッシュ) を用いて、これらの平衡相および主相の格子定数の時間変化を X 線回折で測定することによって調べた。試料の粉末化およびマウントは、循環精製装置付 Ar ガス雰囲気グローブボックス ($O_2 : 1 \text{ ppm}$, $H_2O : 1 \text{ ppm}$)⁶⁾ 中で 3 で述べた手順に従ってすゝめた。実験に供した試料の成分元素の分析値は表 3 に示すとおりである。その結果得られた X 線回折線の時間変化の一例および UC, (U, Pu)C 相の格子定数の時間変化を図 6, 7 および 8 にそれぞれ示す。約 50 日空气中露出後においても試料の酸化を示唆する UO_2 , $(U, Pu)_2O_3$ および $(U, Pu)O_2$ のような酸化物相の新たな生成および増大は認められない。Brett ら⁷⁾ およびその他の研究者^{8, 9, 10, 11, 12)} によると UC, (U, Pu)C 相中に酸素が固溶すると格子定数が変化する。しかし、約 50 日間空气中露出では UC, (U, Pu)C 相の格子定数はとも時間に依存せず一定であった。したがって、これらの相においては格子定数の変化を伴うような酸化は起っていないと推定できる。Mendelsohn ら¹³⁾ および Burnhan ら¹⁴⁾ によると Pu 含有試料では α -放射線による自己損傷のため格子定数が時間とともに増大する。しかし、計算によると $Pu / (U + Pu) = 0.2$ の (U, Pu)C では調製後 50 日間の自己損傷による格子定数の増大は測定誤差 ($\pm 0.0006 \text{ \AA}$) 以内である。

以上の実験結果から、3 の手順で作成した U, Pu 炭化物系燃料物質の X 線試料は、空気雰囲気中の X 線回折においても酸化による有意な変質をしないと結論することができる。この理由として、全粉末粒子がエポキシ系樹脂によって完全に被覆され、変質は樹脂の酸素、水分の透過性だけに依存しているためと考えられる。

5. ま と め

以上述べたように、酸素、水分に対してきわめて活性な U, Pu 炭化物系燃料物質のディフラクトメータによる X 線回折が空気雰囲気中でも可能な X 線試料の作成法を考案した。本法で作成した X 線回折試料は従来法に比べてつぎのような点で優れていることが判った。

- (1) 試料の採取量が少い(0.2 g以下)ため貴重なPu量の節減およびその後の使用済み試料からのPu回収作業の軽減になる。
- (2) 空気中においても酸化による試料の変質は起り難い。
- (3) マウントした粉末試料の剥離、飛散がないので、グローブボックス内のPu汚染を少く抑えることができる。
- (4) X線回折試料面における試料充填密度が高く、平面でしかも試料板回折面に対して水平であるのでX線回折精度が高い。

最後に、本X線試料作成法を考案するにあたり有意義なご助言をいただいた燃料工学部下川純一郎長、同部岩本多実次長並びにプルトニウム燃料研究室渡辺齊室長に深く感謝の意を表します。また、試料の調製にご協力をいただいたプルトニウム燃料研究室鈴木康文氏、笹山龍雄氏、荒井康夫氏および試料の分析にご協力をいただいたプルトニウム燃料研究室前多厚氏の各位に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) B.D.Cullity : "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Massachusetts, (1956). 日本語版, 幸田成康校閲, 松村源太郎訳 : "X線回折要論", アグネ, 東京, P.261(1963)
- 2) 電気学会 : "電気工学ハンドブック", 電気学会, 東京, P.479(1967)
- 3) 仁田 勇監修 : "X線結晶学"上, 丸善, 東京, P.289(1964)
- 4) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎 : "粉体 理論と応用", 丸善, P.108(1964)
- 5) 村橋俊介, 小田良平, 井本 稔編集 : "プラスチックハンドブック", 朝倉書店, 東京, P.272(1974)
- 6) 福島, 阿部, 高橋, 前多, 渡辺 : "Pu炭化物分析試料取扱い用不活性ガス雰囲気グローブボックス" JAERI-M 7528(1978)
- 7) N.H.Brett, E.A.Harper, H.J.Hedger and J.S.Pottinger : "Carbides in Nuclear Energy" Vol.1, Macmillan & Co Ltd, London, 162(1964)
- 8) P.Magnier, J.Trouvé and A.Accary : 文献6)に同じ, P.95
- 9) F.Anselin, G.Dean, R.Lorenzelli and R.Pascard : 文献6)に同じ, P.113
- 10) R.I.Stoops and J.V.Hamme : J.Am. Ceram. Soc. 47, 59(1964)
- 11) M.Boncoeur and A.Accary : J.Nucl. Mat. 25, 271(1968)
- 12) P.E.Potter : AERE-R 5544(1967)
- 13) K.Mendelsohn, E.King, J.A.Lee, M.H.Rand, C.S.Griffin and R.S.Street : Plutonium 1965, Proc. Intern. Conf. on Plutonium(London, 1965) P.189
- 14) J.B.Burnham, R.E.Skavdahl and T.D.Chikalla : 文献6)に同じ, P.51

- (1) 試料の採取量が少い(0.2 g以下)ため貴重なPu量の節減およびその後の使用済み試料からのPu回収作業の軽減になる。
- (2) 空気中においても酸化による試料の変質は起り難い。
- (3) マウントした粉末試料の剥離、飛散がないので、グローブボックス内のPu汚染を少さく抑えることができる。
- (4) X線回折試料面における試料充填密度が高く、平面でしかも試料板回折面に対して水平であるのでX線回折精度が高い。

最後に、本X線試料作成法を考案するにあたり有意義なご助言をいただいた燃料工学部下川純一部長、同部岩本多実次長並びにプルトニウム燃料研究室渡辺齊室長に深く感謝の意を表します。また、試料の調製にご協力をいただいたプルトニウム燃料研究室鈴木康文氏、笹山龍雄氏、荒井康夫氏および試料の分析にご協力をいただいたプルトニウム燃料研究室前多厚氏の各位に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) B.D.Cullity : "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Massachusetts, (1956). 日本語版, 幸田成康校閲, 松村源太郎訳: "X線回折要論", アグネ, 東京, P.261(1963)
- 2) 電気学会: "電気工学ハンドブック", 電気学会, 東京, P.479(1967)
- 3) 仁田 勇監修: "X線結晶学"上, 丸善, 東京, P.289(1964)
- 4) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎: "粉体 理論と応用", 丸善, P.108(1964)
- 5) 村橋俊介, 小田良平, 井本 稔編集: "プラスチックハンドブック", 朝倉書店, 東京, P.272(1974)
- 6) 福島, 阿部, 高橋, 前多, 渡辺: "Pu炭化物分析試料取扱い用不活性ガス雰囲気グローブボックス" JAERI-M 7528(1978)
- 7) N.H.Brett, E.A.Harper, H.J.Hedger and J.S.Pottinger: "Carbides in Nuclear Energy" Vol.1, Macmillan & Co Ltd. London, 162(1964)
- 8) P.Magnier, J.Trouvé and A.Accary: 文献6)に同じ, P.95
- 9) F.Anselin, G.Dean, R.Lorenzelli and R.Pascard: 文献6)に同じ, P.113
- 10) R.I.Stoops and J.V.Hamme: J.Am. Ceram. Soc. 47, 59(1964)
- 11) M.Boncoeur and A.Accary: J.Nucl. Mat. 25, 271(1968)
- 12) P.E.Potter: AERE-R 5544(1967)
- 13) K.Mendelsohn, E.King, J.A.Lee, M.H.Rand, C.S.Griffin and R.S.Street: Plutonium 1965, Proc.Intern.Conf.on Plutonium(London, 1965)P.189
- 14) J.B.Burnham, R.E.Skavdahl and T.D.Chikalla: 文献6)に同じ, P.51

表1 試料板にエポキシ樹脂を使用してマウントした場合と樹脂を使用しないでマウントした場合のSi 粉末のX線回折線 (Cu-K α) の比較

hKl	エポキシ樹脂でマウントした場合			エポキシ樹脂でマウントしない場合			ASTM**	Phillips Lab.		
	I / I ₀ *	2 θ (°)		I / I ₀ *	2 θ (°)			I / I ₀ *	α_1	α_2
		α_1	α_2		α_1	α_2				
111	100	28.39		100	28.39		100	28.442	28.514	
220	55	47.33		56	47.21	47.33	60	47.302	47.428	
311	32	56.07		32	56.07	56.22	35	56.122	56.274	
400	6	69.09		6	69.09	69.28	8	69.130	69.326	
331	11	76.34		11	76.34	76.56	13	76.376	76.600	
422	16	88.00		16	88.00	88.27	17	88.030	88.306	
511, 333	8	94.92		8	94.92	95.23	9	94.952	95.264	
440	5	106.69		5	106.69	107.07	5	106.708	107.092	
531	10	114.07		10	114.07	114.51	11	114.092	114.534	
620	8	127.53		8	127.53	128.12	9	127.544	128.126	
533	5	136.89		5	136.89	137.62	5	136.892	137.622	
444								158.628	160.200	

* 相対強度 ** ASTMカード

表2 試料板にエポキシ系樹脂を使用してマウントした場合と樹脂を使用しないでマウントした場合のSi粉末の格子定数の比較

エポキシ樹脂でマウントした場合	エポキシ樹脂でマウントしない場合	ASTM*	Phillips Lab.
5.4305±0.0005 Å 25°C	5.4305±0.0005 Å 25°C	5.4301 Å 26°C	5.43062 Å 21.0°C

* ASTMカード

表3 空气中露出試験に供した試料UCおよび(U, Pu)Cの成分元素の定量値

試料	Pu/(U+Pu)(%)	C(wt%)	O(wt%)
UC		4.73	0.320
(U, Pu)C	19.86	4.55	0.378

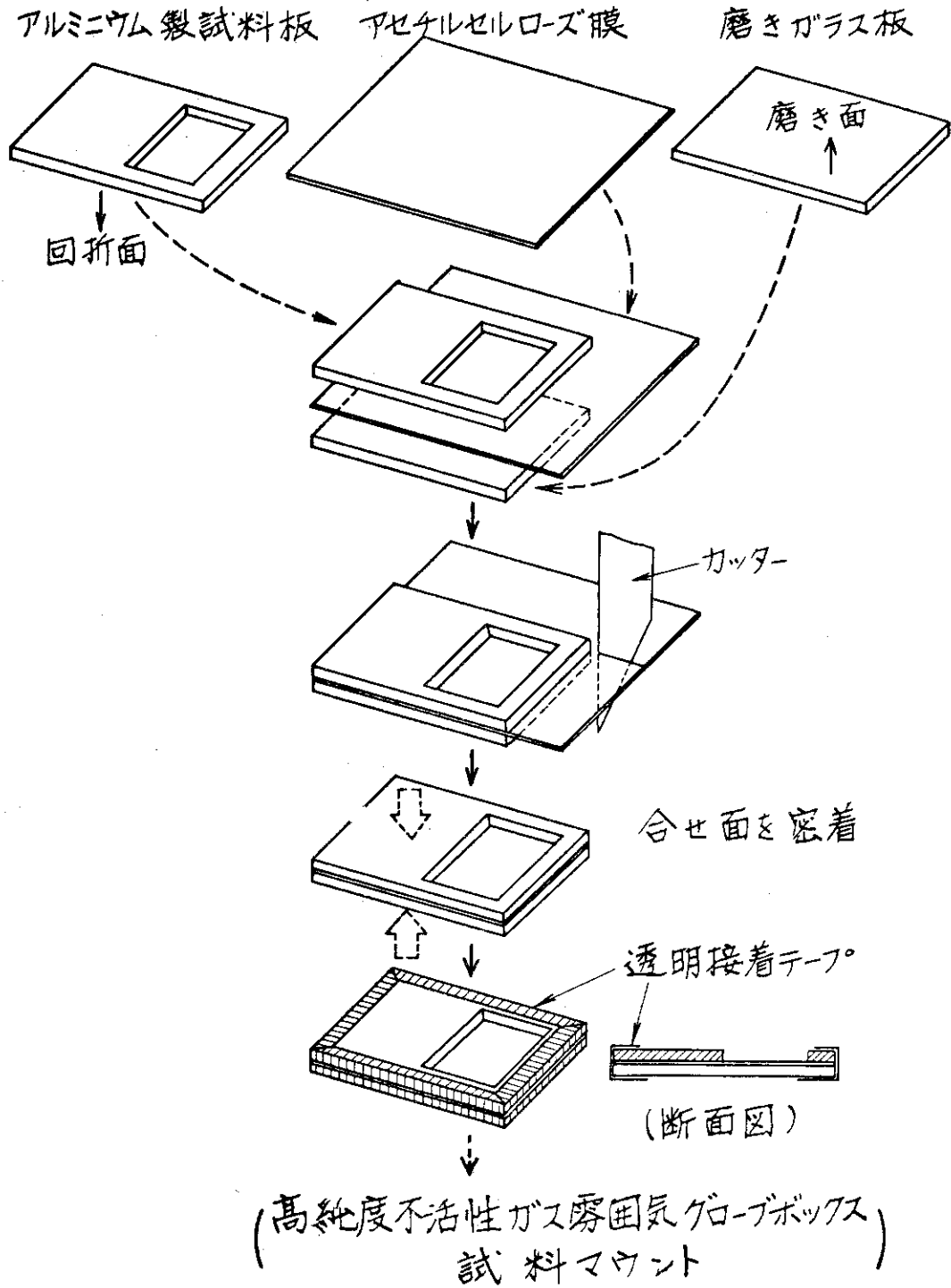


図1 X線回折用試料板の作成手順

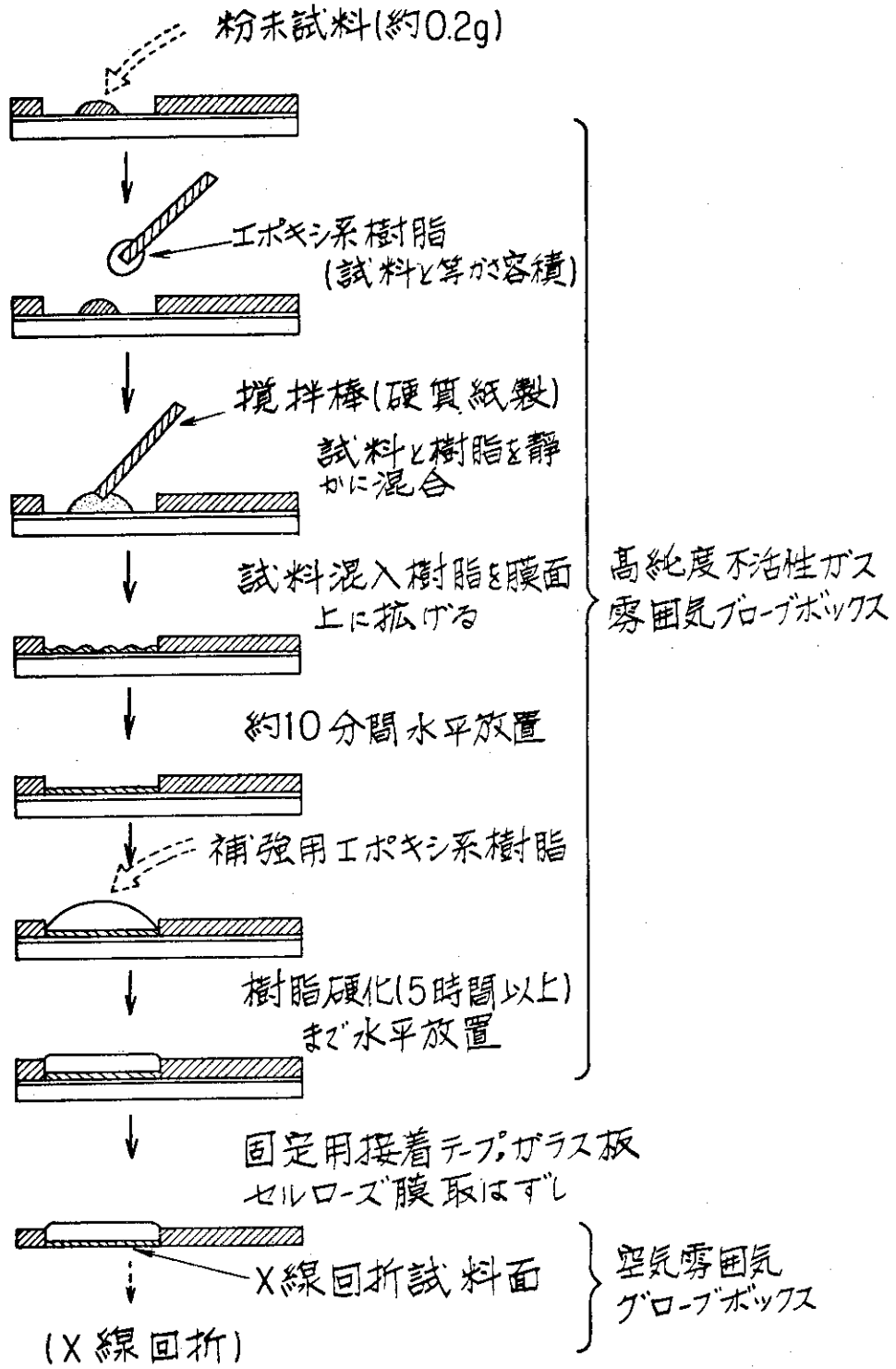


図2 X線回折試料の作成手順

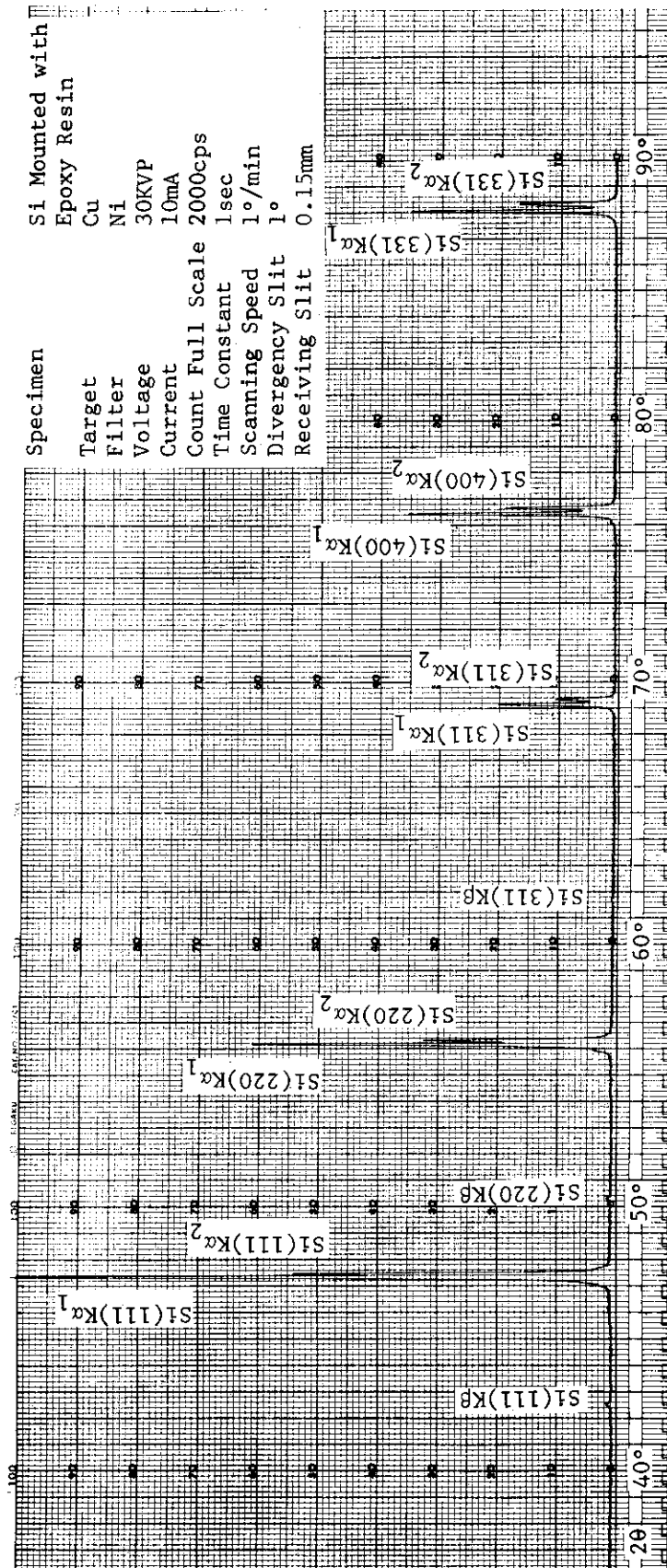


図 3 エポキシ系樹脂の X線回折記録
 (a) Si 粉末を混入した場合

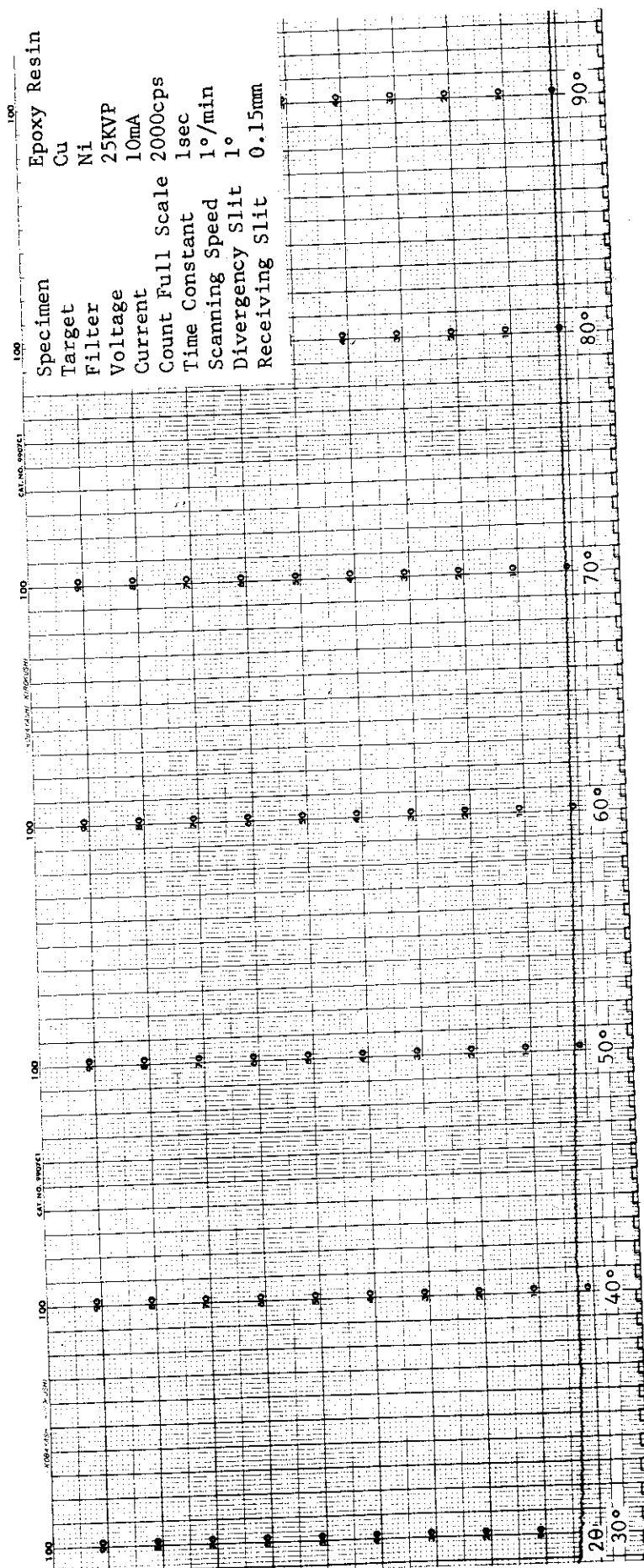
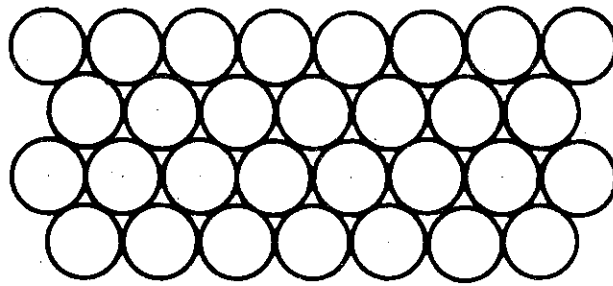
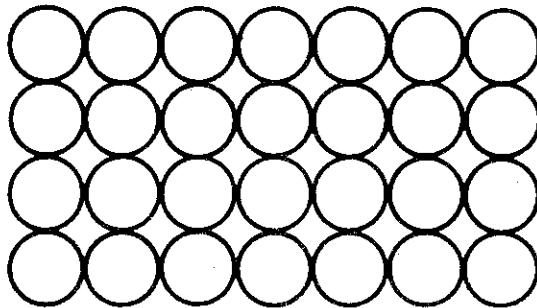


図 3 エポキシ系樹脂の X線回析記録
 (b) 樹脂のみの場合



(a)



(b)

図4 球状粉末粒子の充填方法

(a) 最緻密充填

(b) 正方系粗充填

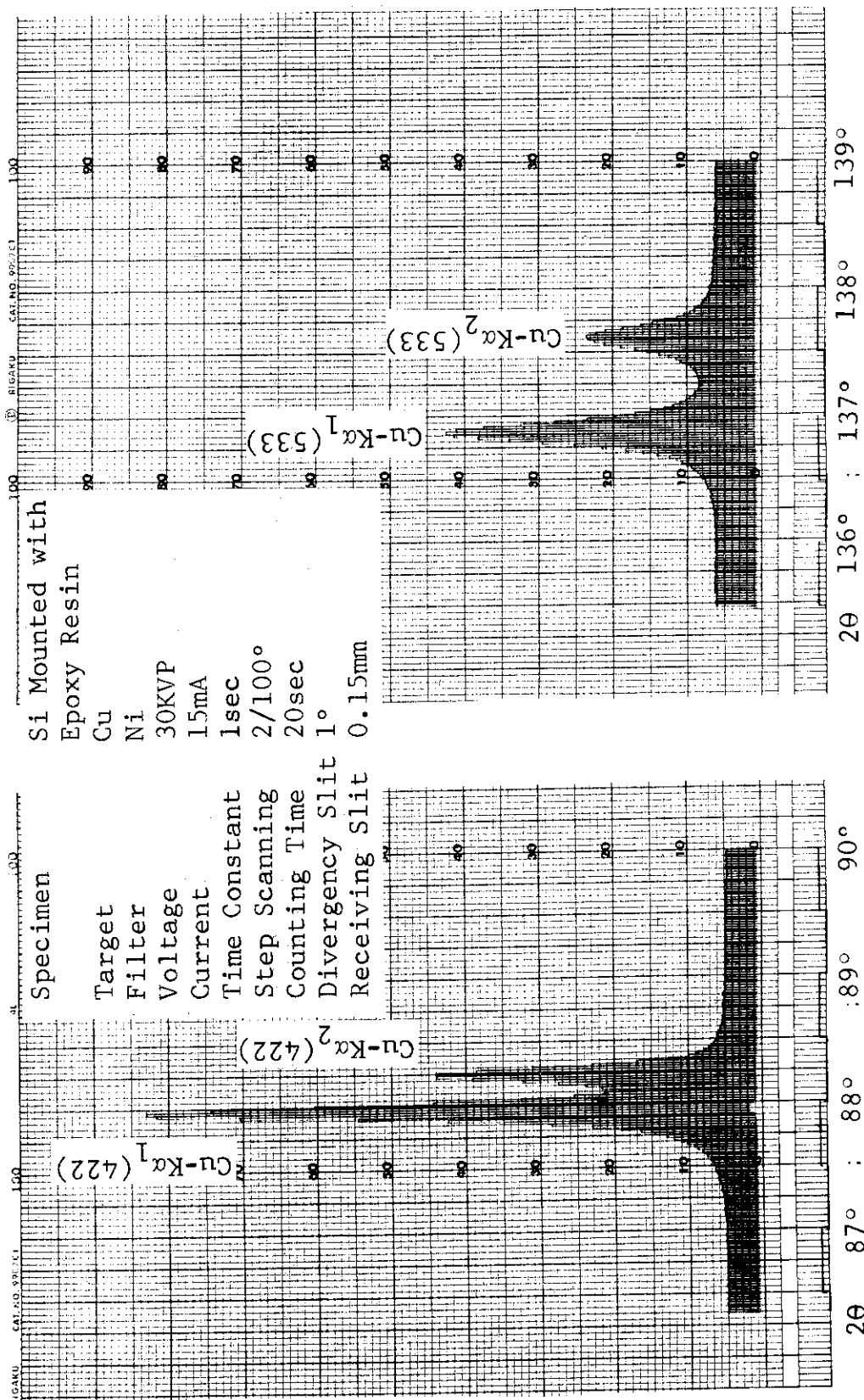


図5 試料板

(a) エポキシ系樹脂を使用してマウントした場合のSi粉末のX線回折図形の比較

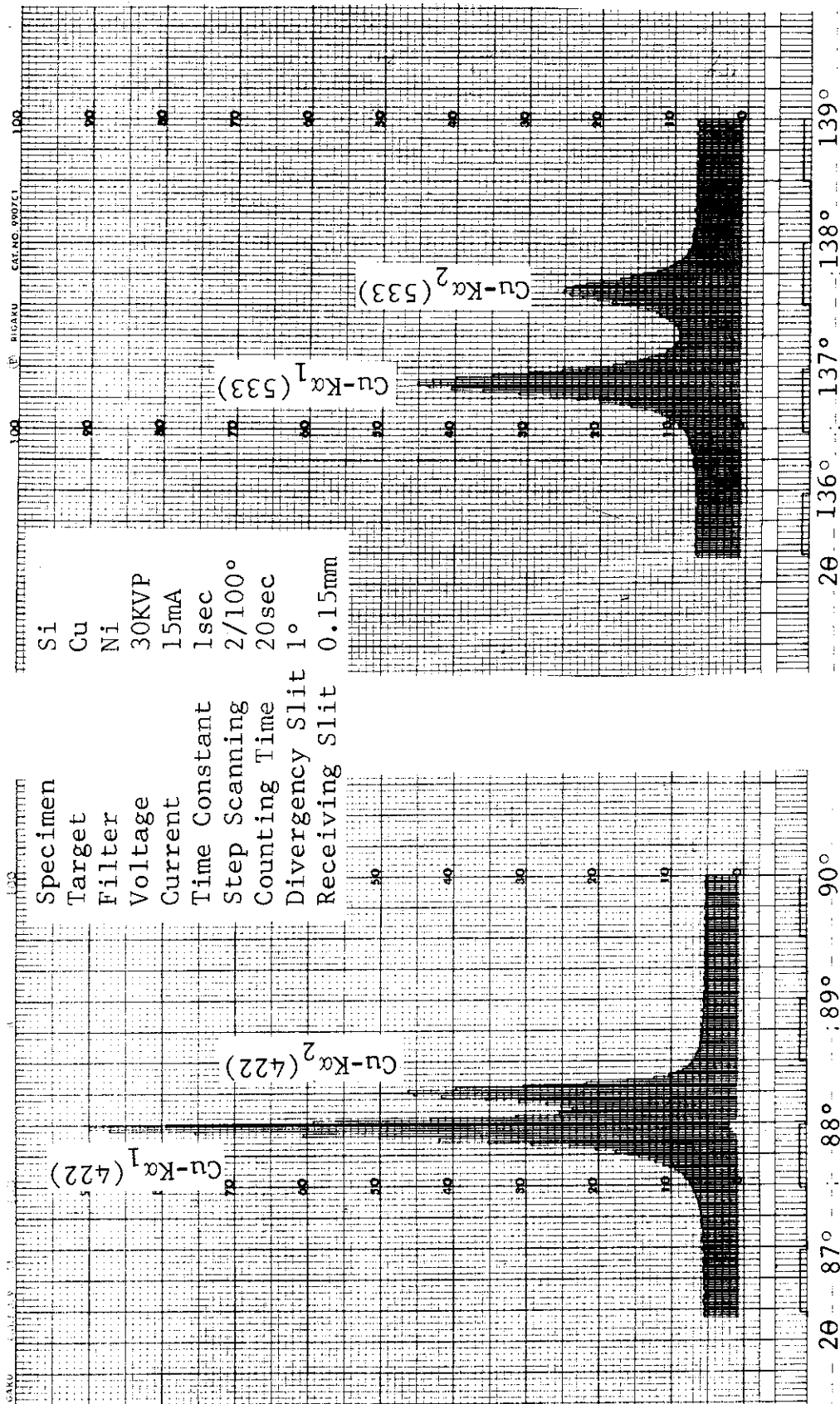


図5 試料板 (b) 樹脂を使用しないでマウントした場合のSi粉末のX線回析図形の比較

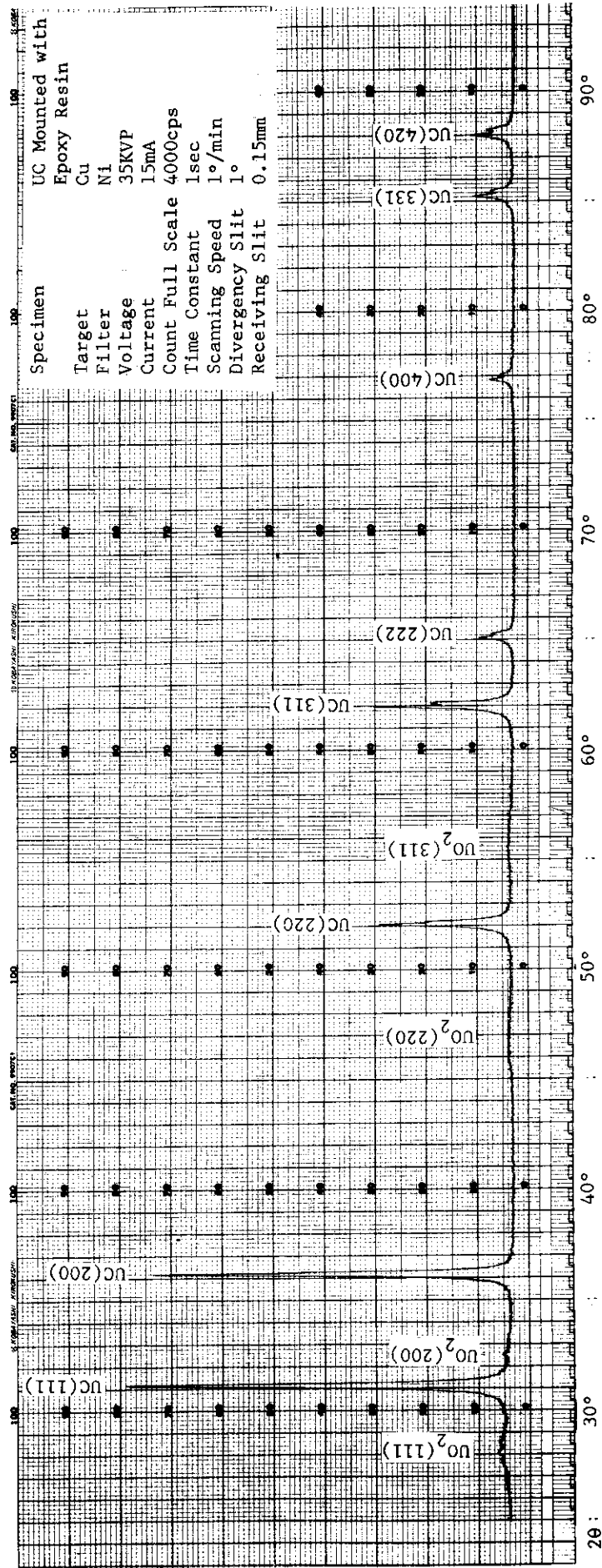


図 6 試料板にエポキシ系樹脂でマウントしたUC粉末の空气中露出時間に対するX線回析図形変化 (a) 1 日間

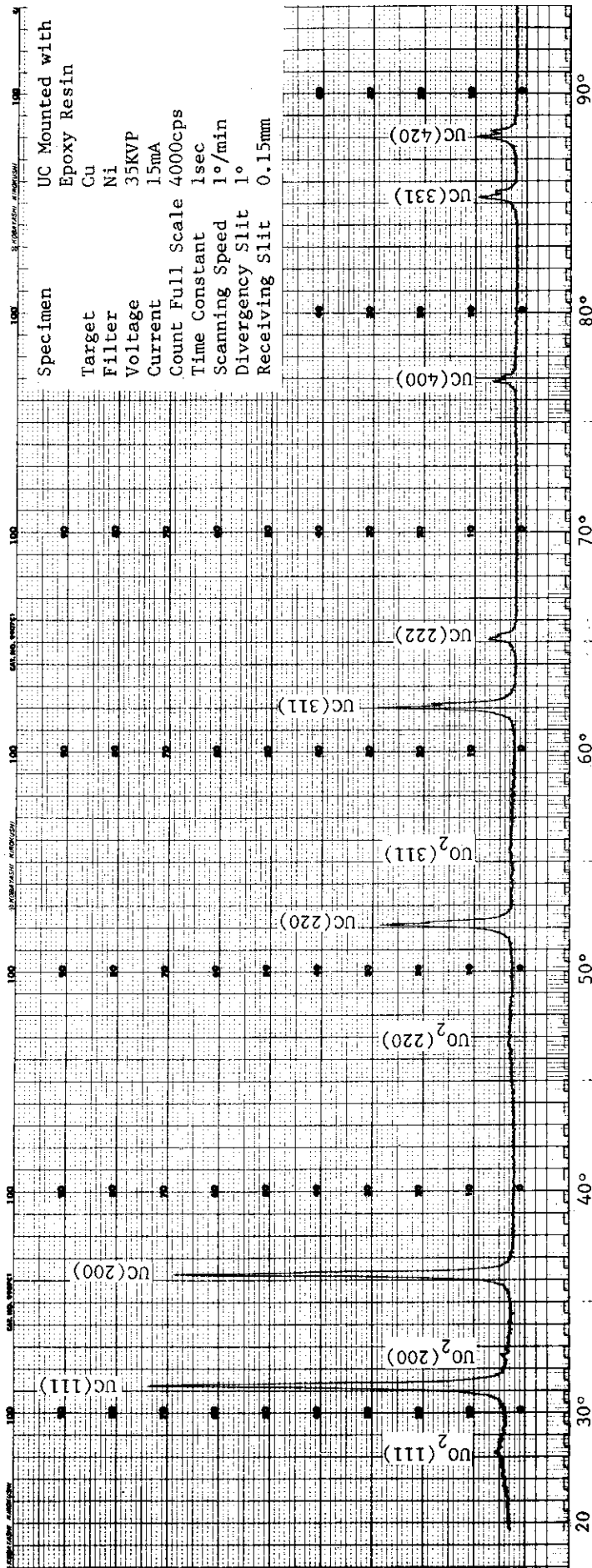


図 6 試料板にエポキシ系樹脂でマウントしたUC粉末の空气中露出時間に対するX線回析図形変化 (a) 66日間

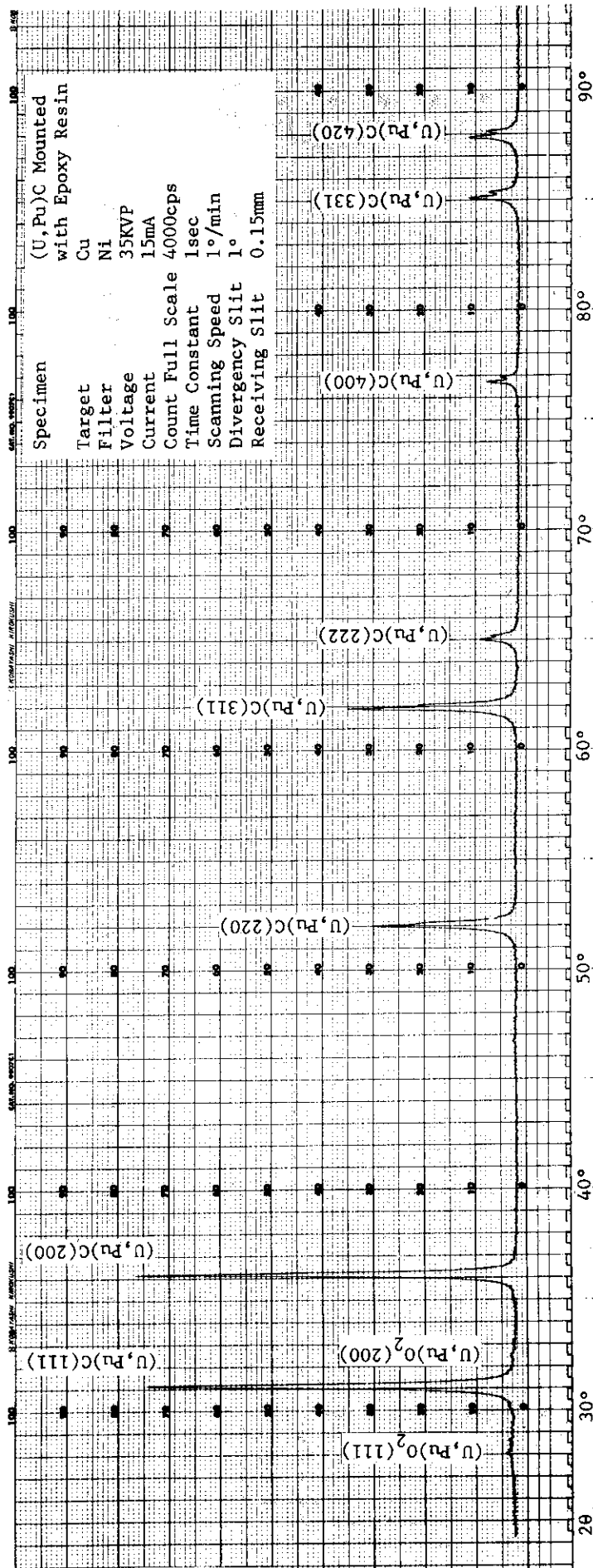


図7 試料板にエポキシ系樹脂でマウントした(U 0.8, Pu 0.2) C粉末の空气中露出時間に対するX線回析図形変化

(a) 1日間

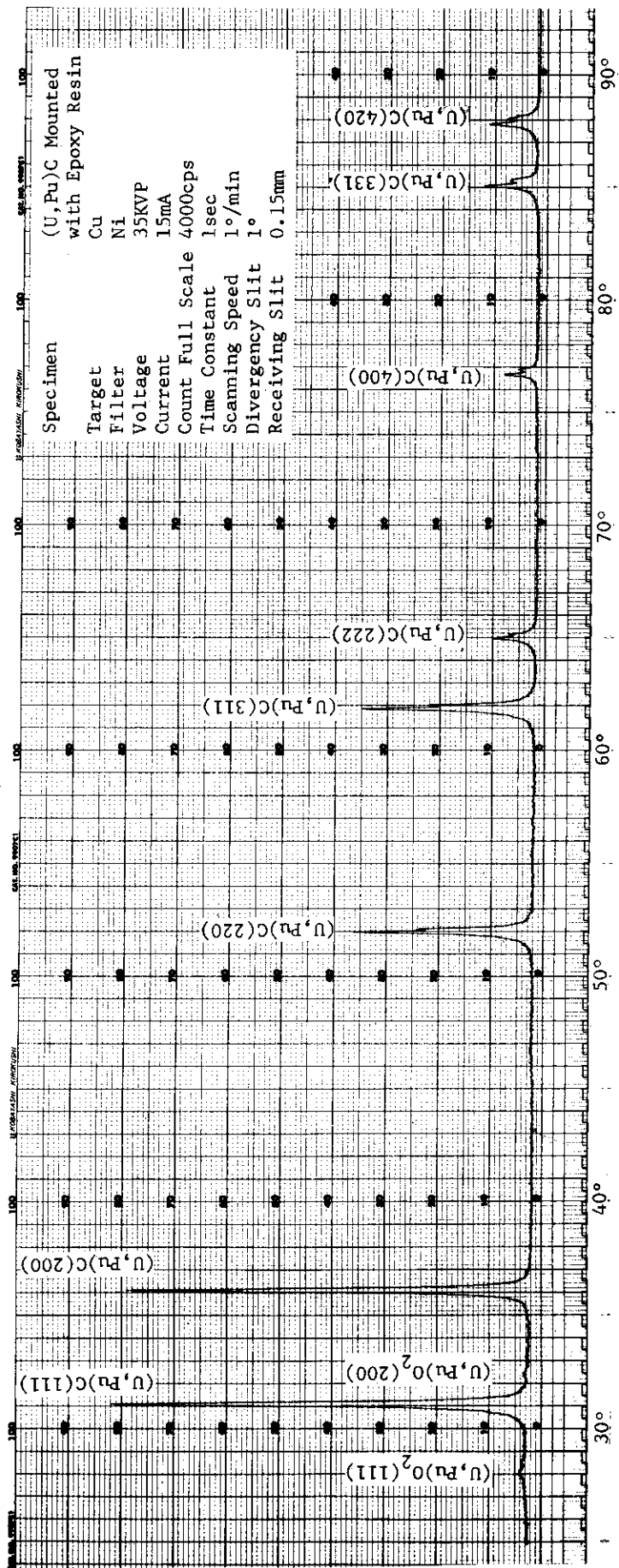


図7 試料板にエポキシ系樹脂でマウントした (U 0.8, Pu 0.2) C 粉末の空气中露出時間に対する X線回析図形変化 (b) 30日間

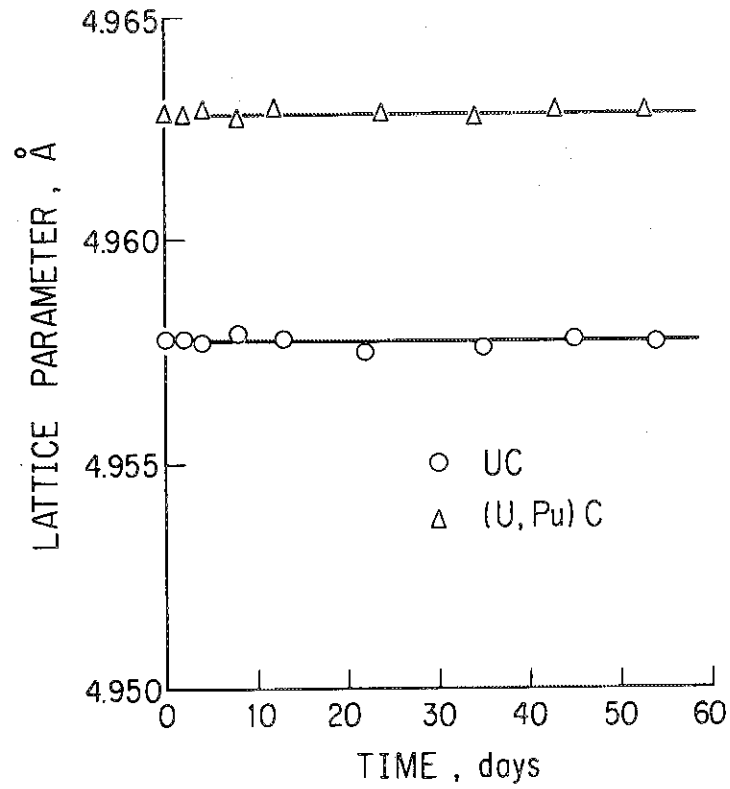


図8 X線試料板にエポキシ系樹脂でマウントしたUCおよび(U, Pu)Cの空气中露出時間に対する格子定数変化

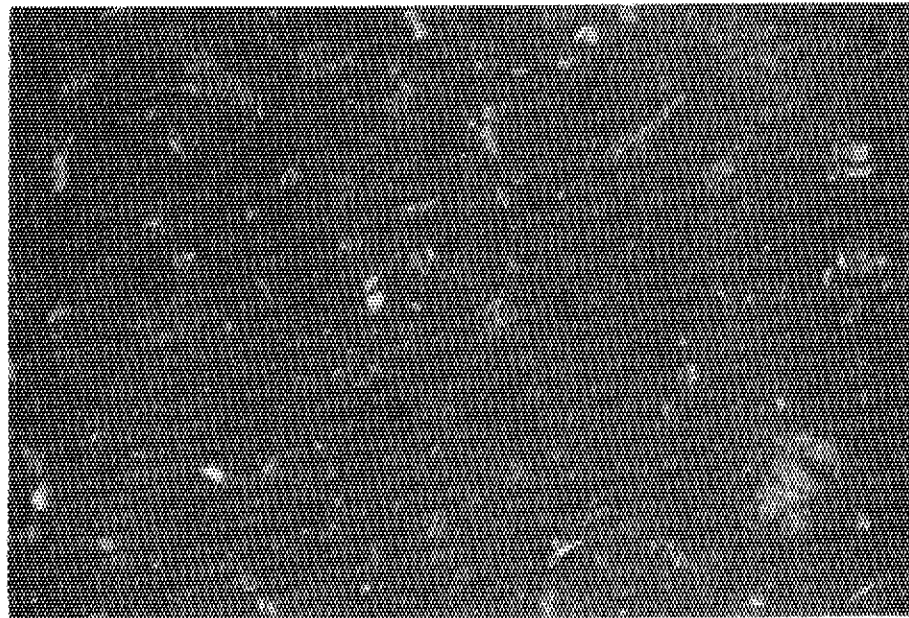


写真1 試料板にエポキシ系樹脂でマウントしたSi粉末(325メッシュ以下)のX線回折面(倍率100倍)

黒色: Si粉末粒子が回折表面に配列している部分
 白色: Si粉末粒子が回折表面で欠けていて樹脂のみの部分