

JAERI-M
9302

ThO₂ 燃料核の密度の浮力法による
高精度測定

1981年1月

山岸 滋・高橋 良寿・柴 是行

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.

ThO₂ 燃料核の密度の浮力法による高精度測定

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

山岸 滋・高橋 良寿・柴 是行

(1981年1月8日受理)

ThO₂ 燃料核密度の測定精度を，比重びん法と浮力法について検討した。目標精度 0.3 % の場合の必要試料量は，比重びん法では 25 g であるが，浮力法では 1 g で充分であることがわかった。ゾルゲル法で製造した ThO₂ 核の密度を浮力法で測定し，その測定精度の試料量依存性が，装置，アタッチメント等の制約に基づいて求めた理論値と一致することを確めた。焼結 ThO₂ 核の密度は，ゾルゲル法の各製造工程の諸条件に大きく依存することを明らかにした。

JAERI-M 9302

High Accuracy Measurement of ThO_2 Kernel Density by Buoyancy Method

Shigeru YAMAGISHI, Yoshihisa TAKAHASHI and Koreyuki SHIBA

Division of Nuclear Fuel Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 8, 1981)

Accuracy was compared between pycnometer and buoyancy methods in measuring densities of ThO_2 kernels. It was found that, in order to measure with accuracy less than 0.3 %, 25 g of samples were required by pycnometer method but only 1 g was by the buoyancy method.

Densities of ThO_2 kernels prepared by a sol-gel process were measured by the buoyancy method; sample weight dependence of the accuracy was found to agree with one calculated on the basis of limits estimated for the apparatus and attachments used. Sintered ThO_2 kernel density was found to depend considerably on the conditions of each step of the sol-gel process.

Keywords: Accuracy, ThO_2 Kernel Density, Pycnometer Method,

Buoyancy Method, Sol-gel Process, Sample Weight Dependence

目 次

1. はじめに	1
2. 使用機器および薬品の特性	1
3. 置換法の精度の検討	2
3.1 比重びん法の精度	2
3.2 その他の置換法の精度	3
4. 浮力法による密度測定方法およびその精度	3
4.1 測定用アタッチメント	3
4.2 測定操作	3
4.3 測定精度の評価	4
4.4 実際の ThO_2 焼結球の密度測定における再現性と試料量依存性	5
5. 各種 ThO_2 焼結球の密度測定	5
6. 結 論	6
謝 辞	6
参考文献	6
付録 密度測定用試料を四塩化炭素でぬらすための装置および操作手順	7

Contents

1. Introduction	1
2. Characteristics of apparatus and chemicals used	1
3. Accuracy of substitution method	2
3.1 Accuracy of pycnometer method	2
3.2 Accuracy of other substitution methods	3
4. Accuracy of buoyancy method	3
4.1 Attachment for measurement	3
4.2 Procedures	3
4.3 Evaluation of accuracy	4
4.4 Reproducibility and sample weight dependence of actual density measurements for sintered ThO_2 kernels	5
5. Density of sintered ThO_2 kernels prepared under various conditions	5
6. Conclusions	6
Acknowledgements	6
References	6
Appendix Apparatus and procedures for dipping samples in CCl_4	7

1. はじめに

筆者らは、ゾルゲル法による ThO_2 , $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 燃料核の製造研究を続けている。^{(1)~(10)} 其中で、製造条件の焼結密度に与える影響を調べ、製造条件により密度を制御することも目的の一つとしている。

固体の密度の測定法は、その原理により次の4つに大別できる。^{(11)~(13)}

- (1) 置換法⁽¹¹⁾⁽¹³⁾ : 重量と体積を測定する方法
 - (a) 置換した流体の体積より試料体積を求める方法
 - (b) 置換した液体の重量とその密度より試料体積を求める方法(比重びん法など)とがある。
- (2) 浮力法⁽¹¹⁾ : 重量と密度既知の液体中での重量を測定する方法。
- (3) 浮遊法⁽¹¹⁾⁽¹³⁾ : 試料に働く浮力と重力が釣り合う液体をつくりその密度を測定する方法
- (4) 沈降速度法⁽¹²⁾ : 粘性液体中での沈降速度を測定する方法。

1粒約1mgの ThO_2 , $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 燃料核の密度としては、個々の粒子の密度を問題とする場合と製造バッチ全体の密度を問題とする場合がある。前者の目的には、小試料の測定に適した浮遊法または沈降速度法に頼らざるを得ない。後者の目的には、数多くの粒子を一群として扱う必要から浮遊法、沈降速度法は不適當である。筆者らの目的は後者であり、1g以下の少量の試料で、かつ、誤差0.3%程度の高精度の測定を必要とした。そこで、残る(1), (2)の方法について、可能な条件での測定精度を検討した。その検討に基づき、(2)の浮力法を選択して、目標とする精度を得るアタッチメントを製作した。これを用いて目標精度の測定が可能であることを確認した。また、実際に筆者らが各種条件で製造した ThO_2 燃料核の密度測定を行い、製造条件の影響の予備的検討を行った。

2. 使用機器および薬品の特性

(1) 天秤 : Mettler 社製 B 5 型直示天秤 (最小読取値 0.1 mg) を用いた。天秤の精度は、最小読取値 0.1 mg で、読取時に他の要因で 0.1 mg の誤差が加わるとし、一回の秤量に ± 0.2 mg の誤差があるとした。

(2) ピペット容量 : 置換用または浮力提供用の液体の密度測定には 10 ml のホールピペットを使用した。このピペットの刻線まで汲み上げ、排出した 24.8°C の蒸留水の重量を 4 回測定したところ、平均値 9.9659 g, 標準偏差 (σ) 0.0047 g であった。誤差として 3σ をとり、同温度の水の密度の文献値 0.997095 g/cm³ から計算したピペットの容量は 9.995 ± 0.014 ml ($\pm 0.14\%$) であった。

(3) 四塩化炭素 : 置換用、浮力提供用液体には、市販特級の四塩化炭素を用いた。数種のロットの異なる四塩化炭素の密度を前記ピペットを用いて測定した値を文献値⁽¹⁴⁾ と共に温度に対して Fig. 1 に示す。2 回の秤量誤差 (各 0.2 mg) と前記のピペット容量誤差より算出した密

1. はじめに

筆者らは、ゾルゲル法による ThO_2 , $(\text{Th, U})\text{O}_2$ 燃料核の製造研究を続けている。^{(1)~(10)} その中で、製造条件の焼結密度に与える影響を調べ、製造条件により密度を制御することも目的の一つとしている。

固体の密度の測定法は、その原理により次の4つに大別できる。^{(11)~(13)}

- (1) 置換法⁽¹¹⁾⁽¹³⁾：重量と体積を測定する方法で
 - (a) 置換した流体の体積より試料体積を求める方法
 - (b) 置換した液体の重量とその密度より試料体積を求める方法(比重びん法など)とがある。
- (2) 浮力法⁽¹¹⁾：重量と密度既知の液体中での重量を測定する方法。
- (3) 浮遊法⁽¹¹⁾⁽¹³⁾：試料に働く浮力と重力が釣り合う液体をつくりその密度を測定する方法
- (4) 沈降速度法⁽¹²⁾：粘性液体中での沈降速度を測定する方法。

1粒約1mgの ThO_2 , $(\text{Th, U})\text{O}_2$ 燃料核の密度としては、個々の粒子の密度を問題とする場合と製造バッチ全体の密度を問題とする場合がある。前者の目的には、小試料の測定に適した浮遊法または沈降速度法に頼らざるを得ない。後者の目的には、数多くの粒子を一群として扱う必要から浮遊法、沈降速度法は不相当である。筆者らの目的は後者であり、1g以下の少量の試料で、かつ、誤差0.3%程度の高精度の測定を必要とした。そこで、残る(1), (2)の方法について、可能な条件での測定精度を検討した。その検討に基づき、(2)の浮力法を選択して、目標とする精度を得るアタッチメントを製作した。これを用いて目標精度の測定が可能であることを確認した。また、実際に筆者らが各種条件で製造した ThO_2 燃料核の密度測定を行い、製造条件の影響の予備的検討を行った。

2. 使用機器および薬品の特性

(1) 天秤：Mettler社製B5型直示天秤(最小読取値0.1mg)を用いた。天秤の精度は、最小読取値0.1mgで、読取時に他の要因で0.1mgの誤差が加わるとし、一回の秤量に $\pm 0.2\text{mg}$ の誤差があるとした。

(2) ピペット容量：置換用または浮力提供用の液体の密度測定には10mlのホールピペットを使用した。このピペットの刻線まで汲み上げ、排出した24.8°Cの蒸留水の重量を4回測定したところ、平均値9.9659g、標準偏差(σ)0.0047gであった。誤差として3 σ をとり、同温度の水の密度の文献値0.997095g/cm³から計算したピペットの容量は9.995 \pm 0.014ml(±0.14%)であった。

(3) 四塩化炭素：置換用、浮力提供用液体には、市販特級の四塩化炭素を用いた。数種のロットの異なる四塩化炭素の密度を前記ピペットを用いて測定した値を文献値⁽¹⁴⁾と共に温度に対してFig. 1に示す。2回の秤量誤差(各0.2mg)と前記のピペット容量誤差より算出した密

度測定誤差は室温付近では $\pm 0.002 \text{ g/cm}^3$ であった。いずれのロットについても文献値より若干小さい値を示すが、温度依存性も含めて、誤差の範囲で一致していた。

3. 置換法の精度の検討

3.1 比重びん法の精度

置換法の代表的なものである比重びん法を取り上げ、市販の比重びんで最も小さい5 ml 用のもの(空重量10.9276 g)を対象に検討した。本法で固体試料密度 ρ_s を測定する場合、置換液体密度 ρ_l 、空の比重びん重量 W_E 、試料を入れた比重びん重量 W_S 、置換液体を満した比重びん重量 W_L 、試料を入れたのち残りの部分に置換液体を満した比重びん重量 W_G を測定する。この場合、試料の重量 w_s 、試料と同体積の置換液体の重量 w_l は、

$$w_s = W_S - W_E \quad \text{①}$$

$$w_l = W_S + W_L - W_G \quad \text{②}$$

であるので、 ρ_s は

$$\rho_s = \frac{\rho_l w_s}{w_l} = \frac{\rho_l (W_S - W_E)}{W_S + W_L - W_G} \quad \text{③}$$

によって求められる。この場合、 ρ_s の測定誤差 $\Delta\rho_s$ は、 ρ_l の誤差 $\Delta\rho_l$ 、各重量測定値の誤差 ΔW 、他に、 W_G 測定時の比重びんへの液体の満し方(ふたのしめ方とキャピラリ一部液体表面の判定の仕方)が W_L 測定時と全く同じにならないために入る内容積誤差 ΔV から導入される。

W_L 測定時を基準にすれば、 W_G の誤差 ΔW_G は、

$$\Delta W_G = \Delta W + \Delta V \cdot \rho_l \quad \text{④}$$

と置くことができる。したがって、 w_s 、 w_l の誤差 Δw_s 、 Δw_l は、

$$\Delta w_s = \sqrt{2} \Delta W \quad \text{⑤}$$

$$\Delta w_l = \sqrt{2 \Delta W^2 + \Delta W_G^2} \quad \text{⑥}$$

となり、測定誤差 $\Delta\rho_s$ は

$$\Delta\rho_s = \rho_s \sqrt{\left(\frac{\Delta\rho_l}{\rho_l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta w_s}{w_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta w_l}{w_l}\right)^2} \quad \text{⑦}$$

で表わされる。

2.で述べた天秤、ピペットを用いて ρ_l 、 w_s 、 w_l を求める場合、 $\Delta\rho_l/\rho_l = 0.0014$ 、 $\Delta W = 0.0002 \text{ g}$ より $\Delta w_s = 0.00028 \text{ g}$ である。 ΔV に基づく ΔW_G の評価のため、市販の特級四塩化炭素(23°C)を比重びんに満して測定を繰返したところ、6回の平均は19.6444 g、標準偏差0.0035 gであった。これより、置換液体に四塩化炭素を用い5 ml用比重びんを使用する場合の ΔW_G は、上述の標準偏差の3倍と評価すると、 $\Delta W_G = 0.0105 \text{ g}$ であり、⑥式より Δw_l も0.0105 gと評価できる。以上の値を用いて $\rho_s = 10 \text{ g/cm}^3$ の場合について計算した測定密度の相対誤差 $\Delta\rho_s/\rho_s$ およびその要素 $\Delta\rho_l/\rho_l$ 、 $\Delta w_s/w_s$ 、 $\Delta w_l/w_l$ を試料の体積 V_s に対し

度測定誤差は室温付近では $\pm 0.002 \text{ g/cm}^3$ であった。いずれのロットについても文献値より若干小さい値を示すが、温度依存性も含めて、誤差の範囲で一致していた。

3. 置換法の精度の検討

3.1 比重びん法の精度

置換法の代表的なものである比重びん法を取り上げ、市販の比重びんで最も小さい5ml用のもの(空重量10.9276g)を対象に検討した。本法で固体試料密度 ρ_s を測定する場合、置換液体密度 ρ_l 、空の比重びん重量 W_E 、試料を入れた比重びん重量 W_S 、置換液体を満した比重びん重量 W_L 、試料を入れたのち残りの部分に置換液体を満した比重びん重量 W_G を測定する。この場合、試料の重量 w_s 、試料と同体積の置換液体の重量 w_l は、

$$w_s = W_S - W_E \quad (1)$$

$$w_l = W_S + W_L - W_G \quad (2)$$

であるので、 ρ_s は

$$\rho_s = \frac{\rho_l w_s}{w_l} = \frac{\rho_l (W_S - W_E)}{W_S + W_L - W_G} \quad (3)$$

によって求められる。この場合、 ρ_s の測定誤差 $\Delta\rho_s$ は、 ρ_l の誤差 $\Delta\rho_l$ 、各重量測定値の誤差 ΔW 、他に、 W_G 測定時の比重びんへの液体の満し方(ふたのしめ方とキャピラリ一部液体表面の判定の仕方)が W_L 測定時と全く同じにならないために入る内容積誤差 ΔV から導入される。

W_L 測定時を基準にすれば、 W_G の誤差 ΔW_G は、

$$\Delta W_G = \Delta W + \Delta V \cdot \rho_l \quad (4)$$

と置くことができる。したがって、 w_s 、 w_l の誤差 Δw_s 、 Δw_l は、

$$\Delta w_s = \sqrt{2} \Delta W \quad (5)$$

$$\Delta w_l = \sqrt{2 \Delta W^2 + \Delta W_G^2} \quad (6)$$

となり、測定誤差 $\Delta\rho_s$ は

$$\Delta\rho_s = \rho_s \sqrt{\left(\frac{\Delta\rho_l}{\rho_l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta w_s}{w_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta w_l}{w_l}\right)^2} \quad (7)$$

で表わされる。

2で述べた天秤、ピペットを用いて ρ_l 、 w_s 、 w_l を求める場合、 $\Delta\rho_l/\rho_l = 0.0014$ 、 $\Delta W = 0.0002 \text{ g}$ より $\Delta w_s = 0.00028 \text{ g}$ である。 ΔV に基づく ΔW_G の評価のため、市販の特級四塩化炭素(23°C)を比重びんに満して測定を繰返したところ、6回の平均は19.6444g、標準偏差0.0035gであった。これより、置換液体に四塩化炭素を用い5ml用比重びんを使用する場合の ΔW_G は、上述の標準偏差の3倍と評価すると、 $\Delta W_G = 0.0105 \text{ g}$ であり、⑥式より Δw_l も0.0105gと評価できる。以上の値を用いて $\rho_s = 10 \text{ g/cm}^3$ の場合について計算した測定密度の相対誤差 $\Delta\rho_s/\rho_s$ およびその要素 $\Delta\rho_l/\rho_l$ 、 $\Delta w_s/w_s$ 、 $\Delta w_l/w_l$ を試料の体積 V_s に対し

てFig. 2に示す。図より密度測定相対誤差 $\Delta\rho_s/\rho_s$ は、試料体積に逆比例する体積測定の誤差 $\Delta w_1/w_1$ にほとんど支配されており、 $\rho_s \approx 10 \text{ g/cm}^3$ の $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ を0.3%の誤差で測定するには実に25gもの試料を必要とすることがわかる。

より少ない試料で測定誤差を小さくするには、 Δw_1 を小さくするような比重びんを使用すればよいと思われる。 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ の密度を、約1gすなわち約0.1mlの試料を用いて0.3%程度の誤差で測定するという目的のためには、 $\Delta w_1/w_1 < 0.0026$ にする必要がある。この場合 $w_1 = 0.159 \text{ g}$ である故 $\Delta w_1 < 0.0004 \text{ g}$ にする必要がある。今、仮りに Δw_1 がふたのさしこみ方にのみ起因すると考えると、5ml用比重びん(ふたの直径7.7mm)の場合ふたの入り方に0.14mmの誤差があることになる。より小さい比重びんを作って $\Delta w_1 < 0.0004 \text{ g}$ にしても、同じ0.14mmの誤差が入るとすれば、比重びんの入口(ふた)の直径は1.5mm以下にしなければならない。これは事実上達成不可能であり、比重びん法で前記の目標とする測定は難しいと考えられる。

3.2 その他の置換法の精度

試料と置換す流体の体積を測定する置換法においても、ある一定容積の空間内に試料がある場合とない場合について、そこを満たす流体の体積を測定することは、比重びん法と類似している。それ故、試料を出し入れする部分には、比重びん法における“ふた”の場合と同様の問題がある。また、容量を読取る部分には、比重びん法におけるキャピラリ上端における液面の判定と同様の問題がある。従って、この方法が、特に小体積試料の場合、比重びん法に比べて格段に精度が良いとは考えられない。それ故、これ以上の検討はしなかった。

4. 浮力法による密度測定方法およびその精度

4.1 測定用アタッチメント

四塩化炭素から浮力を受けた状態での重量測定は、2.1で述べた天秤にFig. 3に示すようなアタッチメントをつけ加えて測定する方式で行った。アタッチメントは、四塩化炭素容器、それを天秤皿に触れぬように支持する台、試料を入れるつる付の小さな石英製バケツ、そのバケツを四塩化炭素中に浸した状態で天秤にかけるための0.3mm ϕ のニッケル線製のフックから成る。ニッケル線の途中には四塩化炭素液面をよぎる部分の判定のため、1mmの間隔をあけてその両側を約5mmの長さに押しつぶして平らにしたマーカー部を設けた。

4.2 測定操作

- ① 試料入り秤量びんの重量 W_1 、空の秤量びんの重量 W_2 を測定し、試料重量 w_s を求める。
- ② 秤量した試料を石英バケツに移し、Appendixに述べた装置、手順によりその表面に気

てFig. 2に示す。図より密度測定相対誤差 $\Delta\rho_s/\rho_s$ は、試料体積に逆比例する体積測定の誤差 $\Delta w_1/w_1$ にほとんど支配されており、 $\rho_s \approx 10 \text{ g/cm}^3$ の $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ を0.3%の誤差で測定するには実に25gもの試料を必要とすることがわかる。

より少ない試料で測定誤差を小さくするには、 Δw_1 を小さくするような比重びんを使用すればよいと思われる。 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ の密度を、約1gすなわち約0.1mlの試料を用いて0.3%程度の誤差で測定するという目的のためには、 $\Delta w_1/w_1 < 0.0026$ にする必要がある。この場合 $w_1 = 0.159 \text{ g}$ である故 $\Delta w_1 < 0.0004 \text{ g}$ にする必要がある。今、仮りに Δw_1 がふたのさしこみ方にのみ起因すると考えると、5ml用比重びん(ふたの直径7.7mm)の場合ふたの入り方に0.14mmの誤差があることになる。より小さい比重びんを作って $\Delta w_1 < 0.0004 \text{ g}$ にしても、同じ0.14mmの誤差が入るとすれば、比重びんの入口(ふた)の直径は1.5mm以下にしなければならない。これは事実上達成不可能であり、比重びん法で前記の目標とする測定は難しいと考えられる。

3.2 その他の置換法の精度

試料と置換す流体の体積を測定する置換法においても、ある一定容積の空間内に試料がある場合とない場合について、そこを満たす流体の体積を測定することは、比重びん法と類似している。それ故、試料を出し入れする部分には、比重びん法における“ふた”の場合と同様の問題がある。また、容量を読取る部分には、比重びん法におけるキャピラリ上端における液面の判定と同様の問題がある。従って、この方法が、特に小体積試料の場合、比重びん法に比べて格段に精度が良いとは考えられない。それ故、これ以上の検討はしなかった。

4. 浮力法による密度測定方法およびその精度

4.1 測定用アタッチメント

四塩化炭素から浮力を受けた状態での重量測定は、2.1で述べた天秤にFig. 3に示すようなアタッチメントをつけ加えて測定する方式で行った。アタッチメントは、四塩化炭素容器、それを天秤皿に触れぬように支持する台、試料を入れるつる付の小さな石英製バケツ、そのバケツを四塩化炭素中に浸した状態で天秤にかけるための0.3mm ϕ のニッケル線製のフックから成る。ニッケル線の途中には四塩化炭素液面をよぎる部分の判定のため、1mmの間隔をあげてその両側を約5mmの長さに押しつぶして平らにしたマーカー部を設けた。

4.2 測定操作

- ① 試料入り秤量びんの重量 W_1 、空の秤量びんの重量 W_2 を測定し、試料重量 w_s を求める。
- ② 秤量した試料を石英バケツに移し、Appendixに述べた装置、手順によりその表面に気

泡が残らぬよう四塩化炭素でよくぬらす。

- ③ 四塩化炭素にぬらした試料および浮力提供用四塩化炭素は天秤室に数時間置き温度をそろえる。
- ④ Fig. 3のようにセットしてあるニッケル線製フックに、四塩化炭素にぬれた試料の入った石英バケツをひっかけ天秤をバランスさせる。
- ⑤ ニッケル線のマーカのほぼ中央に四塩化炭素液面がくるように、容器内の四塩化炭素量を調節する。
- ⑥ 天秤が安定したところで重量 W_3 を読取る。
- ⑦ 石英バケツを取出して試料を除き、空のバケツを再びフックにかける。
- ⑧ ⑤⑥の操作を行い、容重量 W_4 を読取る。
- ⑨ 同時に数々の試料の測定をする場合には④～⑧を繰り返す。
- ⑩ 最後の試料についての⑧の操作を終えたのち、四塩化炭素密度測定のため、すみやかにバケツのあった部分の四塩化炭素を2で述べたピペットで汲上げ容重量 W_6 の秤量びんに移し、その重量 W_8 を秤量する。

4.3 測定精度の評価

4.2の操作により測定した $W_1 \sim W_6$ から、試料重量 w_s 、試料の受ける浮力すなわち試料と同体積の四塩化炭素の重量 w_1 、四塩化炭素の密度 ρ_1 は

$$w_s = W_1 - W_2 \quad (8)$$

$$w_1 = w_s - (W_3 - W_4) = (W_1 - W_2) - (W_3 - W_4) \quad (9)$$

$$\rho_1 = (W_6 - W_8) / v, \quad (v = 9.995 \pm 0.014 \text{ mL}) \quad (10)$$

で表わされ、試料密度 ρ_s は③式と同じ式で与えられる。

$$\rho_s = \rho_1 w_s / w_1 \quad (11)$$

この場合の ρ_s の測定誤差 $\Delta \rho_s^*$ は、3.1の場合と同様に、 $W_1 \sim W_6$ の誤差 ΔW (0.0002 g)と四塩化炭素の密度の誤差 $\Delta \rho_1 / \rho_1$ (0.0014)の他に、 W_4 の測定時にニッケル線(直径 d)が四塩化炭素表面をよぎる部分が W_3 の測定時に比べ Δx だけ異なることによる浮力の誤差から導入される。

W_3 測定時を基準にすれば W_4 の誤差 ΔW_4 は

$$\Delta W_4 = \Delta W + \pi d^2 \Delta x \rho_1 / 4 \quad (12)$$

と置くことができる。従って、この場合、 w_s の誤差 Δw_s は⑤式と同じ $\sqrt{2} \Delta W$ で与えられるが、 w_1 の誤差 Δw_1^* は

$$\Delta w_1^* = \sqrt{3 \Delta W^2 + (\Delta W + \pi d^2 \Delta x \rho_1 / 4)^2} \quad (13)$$

となり、測定誤差 $\Delta \rho_s^* / \rho_s$ は⑦式と同じ形の式で表わされる。

$$\frac{\Delta \rho_s^*}{\rho_s} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \rho_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta w_s}{w_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta w_1^*}{w_1}\right)^2} \quad (14)$$

ここで Δw_1^* は、 Δx が最大0.05 cmと評価できるので、 $\rho_1 = 1.59 \text{ g/cm}^3$ の場合について⑬式を用いて $\Delta w_1^* = 0.00043 \text{ g}$ と計算できる。(d = 0.03 cmのニッケル線を使用し、より細くて扱いにくい線を使用しなかったのは、上の計算においてdまたは Δx を零に近づけ $\Delta W_4 = \Delta W$ とした場合でも $\Delta w_1^* = 0.0004 \text{ g}$ でほとんど差がなかったからである。)

⑭式の第1項、第2項は⑦式の場合と同じであるので、 $\Delta w_1^*/w_1$ と $\Delta \rho_s^*/\rho_s$ を $\rho_s = 10 \text{ g/cm}^3$ の試料について計算したものをFig. 4に合わせて示す。図より、この方法による(Th, U)O₂の密度測定誤差は、約0.3 gの試料を使えば0.1 g/cm³ (1%)程度、1 gの試料では0.03 g/cm³ (0.3%)程度に抑えられることが明らかである。

4.4 実際のThO₂焼結球の密度測定における再現性と試料量依存性

前項の検討は測定装置、測定条件の側から行ったものである。本項では、同じThO₂焼結球試料について数回測定し、前項で検討した誤差内で再現性、試料量依存性があるかを検討した。Table 1はその結果である。表中の測定値につけた誤差は、d = 0.03 cm, $\Delta x = 0.05 \text{ cm}$, $\Delta W = 0.0002 \text{ g}$ とし、実測した ρ_1 , ρ_s をもとに⑭式を用いて計算したものである。この誤差を考慮に入れると、本法の再現性は満足いくものであることがわかる。表には大量の試料を用いて比重びん法で測定した値も示した。これらと比較すると、浮力法では比重びん法と良く一致した測定値が約1/20の試料で、同程度の精度で得られていることがわかる。

Fig. 5は、同じ試料(G 20 S)について、試料量を変えて密度を測定した値を示している。高精度の二つの測定値の平均値は9.32 g/cm³である。図には試料量に依存する精度 $\Delta \rho_s^*$ を⑭式により計算し $9.32 \pm \Delta \rho_s^* \text{ g/cm}^3$ の線も合わせて示した。これより、前項で検討した測定精度が実際の測定にも保たれていることがわかる。

5. 各種ThO₂焼結球の密度測定

ゾルゲル法で製造した各種のThO₂焼結球の密度を、前章で述べた方法により測定した。その結果をTable 2に示す。測定値につけた誤差は⑭式により求めたもので、主として試料の量に依存するものである。測定値は、試料により9.09 ~ 9.92 g/cm³の広い範囲にわたっている。これは測定誤差の範囲をはるかに越えたものであり、ThO₂焼結球の密度をその製造条件により制御できることを示唆している。密度に及ぼす製造条件としては、原料ゾルの製法と特性、洗浄条件、乾燥条件、焼結条件などが考えられる。Table 2の試料の焼結条件は、空气中で300°C/hの昇温速度で1300°Cまで加熱し同温度で3 h保持後炉内で自然冷却するパターンに統一している。また、原料ゾルのTh濃度も約1 mol/lに固定している。(ゾルの特性、洗浄条件、乾燥パターンの詳細は別報⁽¹⁵⁾を参照。)

Table 2の試料は、乾燥時に破損しない条件の検討、洗浄条件と洗浄程度の検討のために製造したものである。そのため、表の結果から各種条件の密度に及ぼす効果について体系的に明らかにすることは困難であるが、おおまかに次のことはいえる。

ここで Δw_1^* は、 Δx が最大0.05 cmと評価できるので、 $\rho_1 = 1.59 \text{ g/cm}^3$ の場合について⑬式を用いて $\Delta w_1^* = 0.00043 \text{ g}$ と計算できる。(d = 0.03 cmのニッケル線を使用し、より細くて扱いにくい線を使用しなかったのは、上の計算においてdまたは Δx を零に近づけ $\Delta W_s = \Delta W$ とした場合でも $\Delta w_1^* = 0.0004 \text{ g}$ でほとんど差がなかったからである。)

⑭式の第1項、第2項は⑦式の場合と同じであるので、 $\Delta w_1^*/w_1$ と $\Delta \rho_s^*/\rho_s$ を $\rho_s = 10 \text{ g/cm}^3$ の試料について計算したものをFig. 4に合わせて示す。図より、この方法による(Th, U)O₂の密度測定誤差は、約0.3 gの試料を使えば0.1 g/cm³ (1%)程度、1 gの試料では0.03 g/cm³ (0.3%)程度に抑えられることが明らかである。

4.4 実際のThO₂焼結球の密度測定における再現性と試料量依存性

前項の検討は測定装置、測定条件の側から行ったものである。本項では、同じThO₂焼結球試料について数回測定し、前項で検討した誤差内で再現性、試料量依存性があるかを検討した。Table 1はその結果である。表中の測定値につけた誤差は、d = 0.03 cm、 $\Delta x = 0.05 \text{ cm}$ 、 $\Delta W = 0.0002 \text{ g}$ とし、実測した ρ_1 、 ρ_s をもとに⑭式を用いて計算したものである。この誤差を考慮に入れると、本法の再現性は満足いくものであることがわかる。表には大量の試料を用いて比重びん法で測定した値も示した。これらと比較すると、浮力法では比重びん法と良く一致した測定値が約1/20の試料で、同程度の精度で得られていることがわかる。

Fig. 5は、同じ試料(G 20 S)について、試料量を変えて密度を測定した値を示している。高精度の二つの測定値の平均値は9.32 g/cm³である。図には試料量に依存する精度 $\Delta \rho_s^*$ を⑭式により計算し $9.32 \pm \Delta \rho_s^* \text{ g/cm}^3$ の線も合わせて示した。これより、前項で検討した測定精度が実際の測定にも保たれていることがわかる。

5. 各種ThO₂焼結球の密度測定

ゾルゲル法で製造した各種のThO₂焼結球の密度を、前章で述べた方法により測定した。その結果をTable 2に示す。測定値につけた誤差は⑭式により求めたもので、主として試料の量に依存するものである。測定値は、試料により9.09 ~ 9.92 g/cm³の広い範囲にわたっている。これは測定誤差の範囲をはるかに越えたものであり、ThO₂焼結球の密度をその製造条件により制御できることを示唆している。密度に及ぼす製造条件としては、原料ゾルの製法と特性、洗浄条件、乾燥条件、焼結条件などが考えられる。Table 2の試料の焼結条件は、空气中で300°C/hの昇温速度で1300°Cまで加熱し同温度で3 h保持後炉内で自然冷却するパターンに統一している。また、原料ゾルのTh濃度も約1 mol/lに固定している。(ゾルの特性、洗浄条件、乾燥パターンの詳細は別報⁽¹⁵⁾を参照。)

Table 2の試料は、乾燥時に破損しない条件の検討、洗浄条件と洗浄程度の検討のために製造したものである。そのため、表の結果から各種条件の密度に及ぼす効果について体系的に明らかにすることは困難であるが、おおまかに次のことはいえる。

- (1) 原料ゾルの効果としては、一括中和法で製造した場合に低密度を与える傾向がみられる。
- (2) 洗浄程度 (NO_3^- 残留程度) は密度に特に影響しないようである。
- (3) 乾燥条件のみが異なる試料の比較から、乾燥条件が密度に影響することは明らかである。

6. 結 論

- (1) 比重びん法で約 10 g/cm^3 の $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 焼結球密度を 0.3% (0.03 g/cm^3) の精度で測定するには、約 25 g の試料を必要とする。1 g の試料では 6.8% の誤差が入る。
- (2) 本法のアタッチメントを用いた浮力法で同様の測定を 0.3% の精度で行うには 1 g の試料でよい。0.6 g でも 0.5%、0.3 g でも 1% の精度が保障される。
- (3) ゾルゲル法で製造した ThO_2 焼結球の密度は、その製造工程の諸条件に大きく依存する。

謝 辞

本報告の中の比重びん法の測定の一部を分担してくれた白鳥徹雄氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 柴, 山岸, 高橋, 白鳥: 昭和 52 年日本原子力学会年会予稿集 (1977), H 6
- 2) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 同上, H 7
- 3) 山岸, 白鳥, 高橋, 柴: 同上, H 8
- 4) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 同上, H 9
- 5) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 昭和 53 年日本原子力学会年会予稿集 (1978), E 39
- 6) 白鳥, 山岸, 高橋, 柴: 同上, E 40
- 7) 高橋, 山岸, 柴: 昭和 54 年日本原子力学会年会予稿集 (1979), H 18
- 8) 山岸, 高橋, 柴: 同上, H 19
- 9) 山岸, 高橋, 柴: 昭和 55 年日本原子力学会年会予稿集 (1980), G 36
- 10) 高橋, 山岸, 柴: 同上, G 35
- 11) 日本化学会(編): "新実験化学講座 1, 基本操作(I)", p 79, 丸善(1975)
- 12) A. S. Roy: Anal. Chem., 33 (1961) 1426 - 1428
- 13) 井川, 岩本: JAERI-M 5674 (1974)
- 14) 日本化学会(編): "化学便覧基礎編 II" 丸善(1966)
- 15) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 投稿中 (JAERI-レポート)

- (1) 原料ゾルの効果としては、一括中和法で製造した場合に低密度を与える傾向がみられる。
- (2) 洗浄程度 (NO_3^- 残留程度) は密度に特に影響しないようである。
- (3) 乾燥条件のみが異なる試料の比較から、乾燥条件が密度に影響することは明らかである。

6. 結 論

- (1) 比重びん法で約 10 g/cm^3 の $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 焼結球密度を 0.3% (0.03 g/cm^3) の精度で測定するには、約 25 g の試料を必要とする。1 g の試料では 6.8% の誤差が入る。
- (2) 本法のアタッチメントを用いた浮力法で同様の測定を 0.3% の精度で行うには 1 g の試料でよい。0.6 g でも 0.5%、0.3 g でも 1% の精度が保障される。
- (3) ゾルゲル法で製造した ThO_2 焼結球の密度は、その製造工程の諸条件に大きく依存する。

謝 辞

本報告の中の比重びん法の測定の一部を分担してくれた白鳥徹雄氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 柴, 山岸, 高橋, 白鳥: 昭和 52 年日本原子力学会年会予稿集 (1977), H 6
- 2) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 同上, H 7
- 3) 山岸, 白鳥, 高橋, 柴: 同上, H 8
- 4) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 同上, H 9
- 5) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 昭和 53 年日本原子力学会年会予稿集 (1978), E 39
- 6) 白鳥, 山岸, 高橋, 柴: 同上, E 40
- 7) 高橋, 山岸, 柴: 昭和 54 年日本原子力学会年会予稿集 (1979), H 18
- 8) 山岸, 高橋, 柴: 同上, H 19
- 9) 山岸, 高橋, 柴: 昭和 55 年日本原子力学会年会予稿集 (1980), G 36
- 10) 高橋, 山岸, 柴: 同上, G 35
- 11) 日本化学会 (編): "新実験化学講座 1, 基本操作 (I)", p 79, 丸善 (1975)
- 12) A. S. Roy: Anal. Chem., 33 (1961) 1426 - 1428
- 13) 井川, 岩本: JAERI-M 5674 (1974)
- 14) 日本化学会 (編): "化学便覧基礎編 II" 丸善 (1966)
- 15) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 投稿中 (JAERI-レポート)

- (1) 原料ゾルの効果としては、一括中和法で製造した場合に低密度を与える傾向がみられる。
- (2) 洗浄程度 (NO_3^- 残留程度) は密度に特に影響しないようである。
- (3) 乾燥条件のみが異なる試料の比較から、乾燥条件が密度に影響することは明らかである。

6. 結 論

- (1) 比重びん法で約 10 g/cm^3 の $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 焼結球密度を 0.3% (0.03 g/cm^3) の精度で測定するには、約 25 g の試料を必要とする。1 g の試料では 6.8% の誤差が入る。
- (2) 本法のアタッチメントを用いた浮力法で同様の測定を 0.3% の精度で行うには 1 g の試料でよい。0.6 g でも 0.5%、0.3 g でも 1% の精度が保障される。
- (3) ゾルゲル法で製造した ThO_2 焼結球の密度は、その製造工程の諸条件に大きく依存する。

謝 辞

本報告の中の比重びん法の測定の一部を分担してくれた白鳥徹雄氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 柴, 山岸, 高橋, 白鳥: 昭和 52 年日本原子力学会年会予稿集 (1977), H 6
- 2) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 同上, H 7
- 3) 山岸, 白鳥, 高橋, 柴: 同上, H 8
- 4) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 同上, H 9
- 5) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 昭和 53 年日本原子力学会年会予稿集 (1978), E 39
- 6) 白鳥, 山岸, 高橋, 柴: 同上, E 40
- 7) 高橋, 山岸, 柴: 昭和 54 年日本原子力学会年会予稿集 (1979), H 18
- 8) 山岸, 高橋, 柴: 同上, H 19
- 9) 山岸, 高橋, 柴: 昭和 55 年日本原子力学会年会予稿集 (1980), G 36
- 10) 高橋, 山岸, 柴: 同上, G 35
- 11) 日本化学会 (編): "新実験化学講座 1, 基本操作 (I)", p 79, 丸善 (1975)
- 12) A. S. Roy: Anal. Chem., 33 (1961) 1426 - 1428
- 13) 井川, 岩本: JAERI-M 5674 (1974)
- 14) 日本化学会 (編): "化学便覧基礎編 II" 丸善 (1966)
- 15) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 投稿中 (JAERI-レポート)

- (1) 原料ゾルの効果としては、一括中和法で製造した場合に低密度を与える傾向がみられる。
- (2) 洗浄程度 (NO_3^- 残留程度) は密度に特に影響しないようである。
- (3) 乾燥条件のみが異なる試料の比較から、乾燥条件が密度に影響することは明らかである。

6. 結 論

- (1) 比重びん法で約 10 g/cm^3 の $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 焼結球密度を 0.3% (0.03 g/cm^3) の精度で測定するには、約 25 g の試料を必要とする。1 g の試料では 6.8% の誤差が入る。
- (2) 本法のアタッチメントを用いた浮力法で同様の測定を 0.3% の精度で行うには 1 g の試料でよい。0.6 g でも 0.5%, 0.3 g でも 1% の精度が保障される。
- (3) ゼルゲル法で製造した ThO_2 焼結球の密度は、その製造工程の諸条件に大きく依存する。

謝 辞

本報告の中の比重びん法の測定の一部を分担してくれた白鳥徹雄氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 柴, 山岸, 高橋, 白鳥: 昭和 52 年日本原子力学会年会予稿集 (1977), H 6
- 2) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 同上, H 7
- 3) 山岸, 白鳥, 高橋, 柴: 同上, H 8
- 4) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 同上, H 9
- 5) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 昭和 53 年日本原子力学会年会予稿集 (1978), E 39
- 6) 白鳥, 山岸, 高橋, 柴: 同上, E 40
- 7) 高橋, 山岸, 柴: 昭和 54 年日本原子力学会年会予稿集 (1979), H 18
- 8) 山岸, 高橋, 柴: 同上, H 19
- 9) 山岸, 高橋, 柴: 昭和 55 年日本原子力学会年会予稿集 (1980), G 36
- 10) 高橋, 山岸, 柴: 同上, G 35
- 11) 日本化学会 (編): "新実験化学講座 1, 基本操作 (I)", p 79, 丸善 (1975)
- 12) A. S. Roy: Anal. Chem., 33 (1961) 1426 - 1428
- 13) 井川, 岩本: JAERI-M 5674 (1974)
- 14) 日本化学会 (編): "化学便覧基礎編 II" 丸善 (1966)
- 15) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴: 投稿中 (JAERI-レポート)

付録 密度測定用試料を四塩化炭素でぬらすための装置および操作手順

測定用試料表面を四塩化炭素でぬらすためには、Fig. A 1の装置を用いて真空排気した状態で行う。装置は、四塩化炭素溜A、脱気四塩化炭素溜B、浸漬部C、真空ポンプP、バルブV 1、V 2、V 3から成る。浸漬部Cは、テーパジョイント部で底部がはずせるようになっている。底部の中に試験管Dが配置され、その上部開口部は浸漬部Cの上端にBよりV 2を経るのびるノズルを受入れる形に置かれる。Dの中には試料を入れたつる付の石英バケツEをセットするための容器Fを配置する。Dの中には5～6個のFを積み重ねて配置することができる。Fの側面には穴をあけ、上部断面もできるだけ凹凸を持たせて、排気、四塩化炭素の導入が容易になるようにしたほか、DへFを出し入れする場合のフックをかける手掛（穴）を提供している。

Fig. A 1の装置を用いて試料を四塩化炭素にぬらすための操作手順は次のとおりである。

- (1) 重量を測定した試料を石英バケツEに入れる。
- (2) 試料入りの石英バケツをセット用容器Fに入れる。
- (3) E入りのFをフックを用いて試験管Dに積み重ね最上部に空のFを置く。
- (4) Dを浸漬部Cにセットする。
- (5) バルブV 1を閉じ、V 2、V 3を開き排気する。
- (6) 充分排気したのち、バルブV 2、V 3を閉じる。
- (7) Aに四塩化炭素を入れる。
- (8) バルブV 1を開き、Aの四塩化炭素の大部分をBに入れる。
- (9) V 1を閉じる。
- (10) V 2を開き、Bの脱気した四塩化炭素をDの中の各Fに満たし、F内のEに入っている試料を四塩化炭素でぬらす。
- (11) Cを大気圧にもどし、テーパジョイントをはずし、四塩化炭素にぬれた試料の入った石英バケツをその容器Fごと別の容器（秤量ビン）に移す。

Table 1 Reproducibility of density measurements by a buoyancy method

Sample	Buoyancy method			Pycnometer method		
	Weight (g)	Density ρ_s (g/cm ³)	Accuracy $\Delta\rho_s^*$ (g/cm ³)	Weight (g)	Density ρ_s (g/cm ³)	Accuracy $\Delta\rho_s^*$ (g/cm ³)
G8D1S	0.8118	9.67	0.03			
	0.8114	9.70	0.04			
G8D2S	0.5570	9.64	0.05			
	0.6357	9.61	0.04			
G11S	0.7373	9.11	0.03			
	0.7373	9.07	0.03			
G17S	0.6212	9.90	0.05	10.0862	9.92	0.06
	0.5802	9.92	0.05			
G18S	1.5981	9.90	0.02	9.8402	9.87	0.07
	0.5510	9.89	0.05			
	0.5973	9.91	0.05			
	0.7379	9.95	0.04			
G19S	0.5655	9.77	0.05	7.9124	9.71	0.08
G20S	1.2491	9.28	0.02			
	0.9723	9.35	0.03			

Table 2 Densities of ThO₂ kernels prepared under various conditions

Kernel NO.	Source sol		Washing		NO ₃ ⁻ residue (NO ₃ /Th mol ratio)	Drying pattern	Density** (g/cm ³)
	NO.	Method*	Temp. (°C)	Time (h)			
G6D2S	T-29A	S	80	5		1	9.59 ± 0.05
G7D1S	"	"	"	"		3	9.32 ± 0.07
G8D1S	"	"	"	"		2	9.69 ± 0.02
G8D2S	"	"	"	"		4B	9.62 ± 0.03
G9S	T-11A	O	"	"		4B	9.26 ± 0.05
G10D1S	T-28A	O	"	"		2	9.43 ± 0.10
G10D2S	"	"	"	"		4B	9.23 ± 0.07
G11S	T-10A	O	"	"		4B	9.09 ± 0.02
G13W1D1S	T-33A	S	30	5	<0.0006	2	9.72 ± 0.08
G13W2D1S	"	"	60	5	"	2	9.68 ± 0.05
G13W3D1S	"	"	30	1	"	2	9.79 ± 0.07
G13W4D1S	"	"	R.T.	1	<0.001	2	9.82 ± 0.06
G13W4D2S	"	"	"	1	"	5	9.79 ± 0.07
G13W5D1S	"	"	"	0	0.12	2	9.80 ± 0.08
G13W5D2S	"	"	"	"	"	5	9.85 ± 0.11
G13W5D3S	"	"	"	"	0.06	4B	9.69 ± 0.07
G13W6D1S	"	"	80	5	<0.0006	2	9.67 ± 0.07
G13W6D2S	"	"	"	"	"	5	9.57 ± 0.09
G13W7D1S	"	"	R.T.	2		6C	9.47 ± 0.03
G17S	T-41A-8	S	R.T.	3		4C	9.92 ± 0.05
G18S	"	"	"	4		2	9.90 ± 0.02
G19S	"	"	"	4		6C	9.66 ± 0.03
G20S	"	"	"	6		6C	9.31 ± 0.02
G24D2S	T-50A-7-3	"	"	4		4C	9.66 ± 0.05
G25D1S	"	"	"	"		6C	9.48 ± 0.05
G26D2S	"	"	"	"		8A	9.70 ± 0.05
G80D1S	T-68A-6-3	"	"	"		4'A	9.57 ± 0.04
G80D2S	"	"	"	"		9A	9.74 ± 0.03
G80D3S	"	"	"	"		8'A	9.76 ± 0.05
G80D4S	"	"	"	"		8A	9.71 ± 0.07
G81D1S	"	"	"	"		6C	9.33 ± 0.03
G81D2S	"	"	"	"		4'C	9.71 ± 0.04
G81D3S	"	"	"	"		6D	9.42 ± 0.04
G81D4S	"	"	"	"		9D	9.47 ± 0.11

* S: stepwise neutralizing technique. O: once-neutralizing technique.

** Error: accuracy.

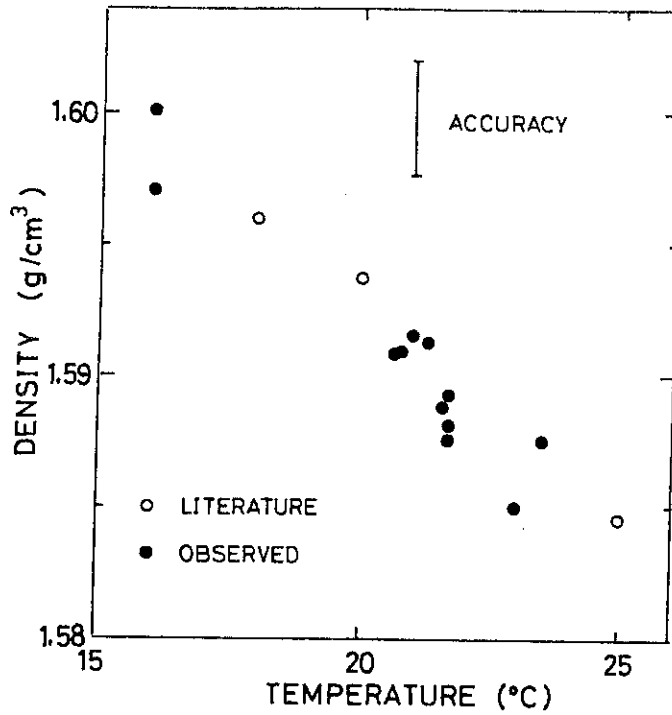


Fig.1 Density of carbon tetrachloride used for density measurement

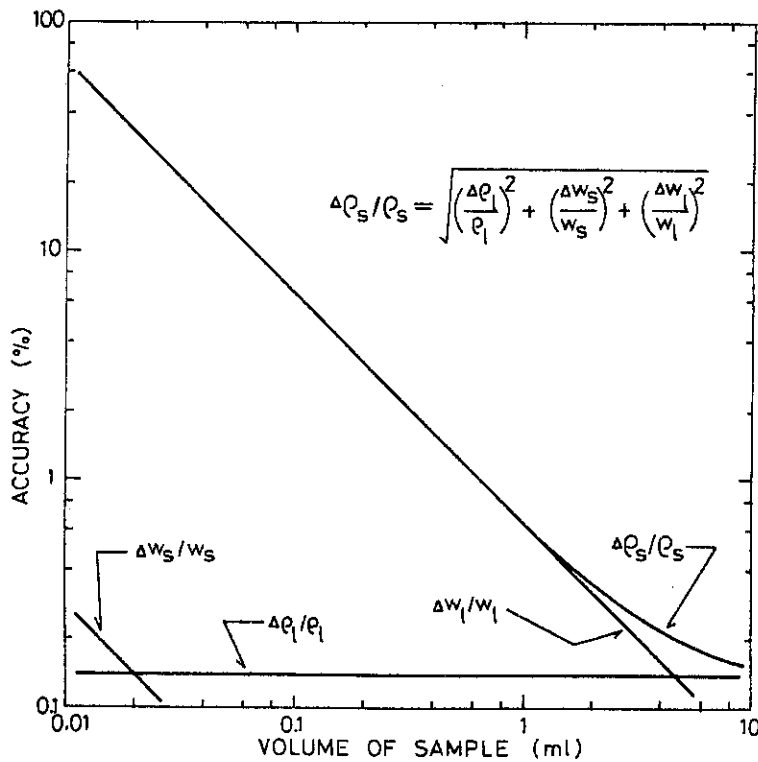


Fig.2 Accuracy of density measurements by using 5 ml pycnometer
(in case of sample density $\rho_s = 10 \text{ g/cm}^3$)

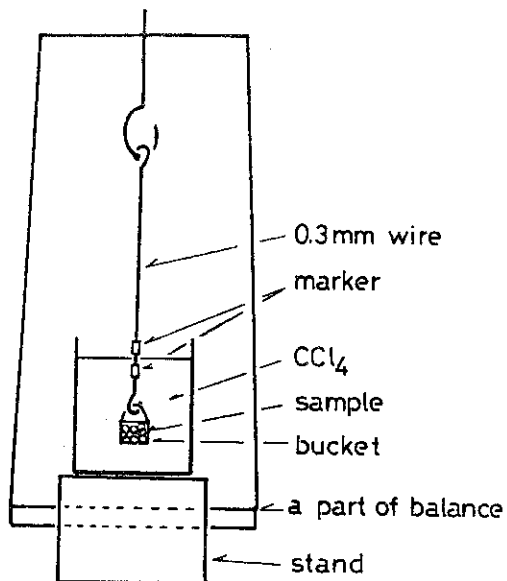


Fig.3 Attachment for buoyancy measurement

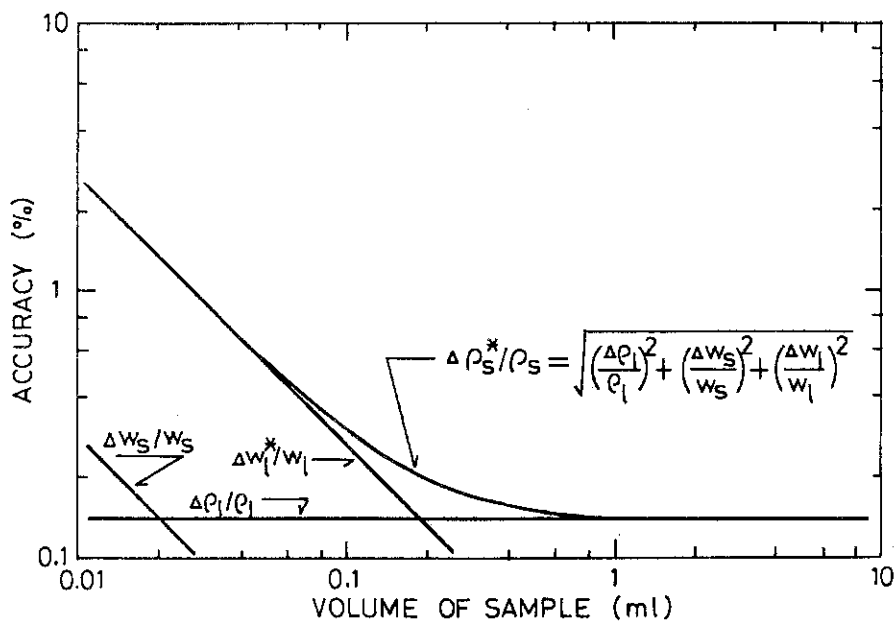


Fig.4 Accuracy of density measurements by a buoyancy method
(in case of sample density $\rho_s = 10 \text{ g/cm}^3$)

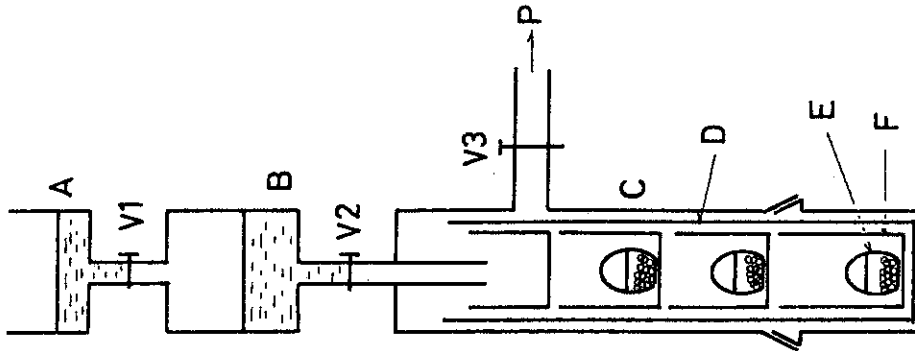


Fig. A1
 Apparatus for dipping samples in CCl_4 without enclosing air bubbles.
 A: CCl_4 tank, B: degassed CCl_4 tank, C: chamber for dipping, D: test tube, E: bucket, F: vessel, P: pump, V1-V3: valves.

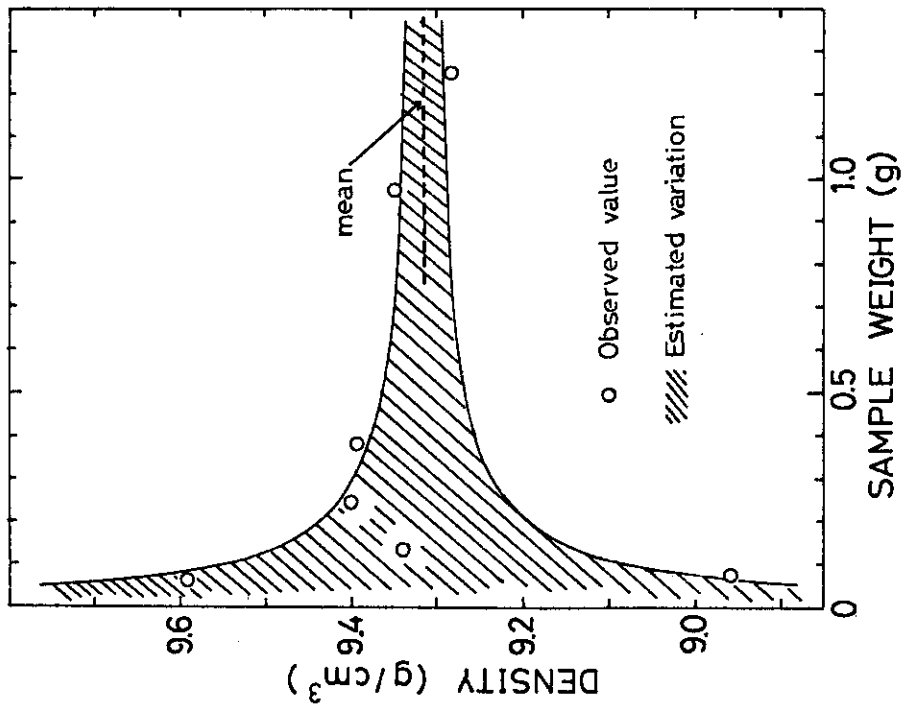


Fig. 5 Scattering of observed density depending on sample weight.
 Variation of observed values is within estimation.