

JAERI-M

9568

非水冷型ノズルによるL T I
熱分解炭素蒸着

1981年7月

小川 徹・井川 勝市

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.

非水冷型ノズルによるL T I熱分解炭素蒸着

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

小川 徹・井川勝市

(1981年6月19日受理)

水冷ガス導入管を用いずに、ノズル口の閉塞なしに熱分解炭素を被覆する方法を開発した。同法では、ノズル口前後に適当な温度分布を与えることによって、水冷ガス導入管を不要としている。同法の採用により、プロピレンガスによる噴流床内での吸熱効果を最小にすることができ、被覆温度の制御が容易になる。得られた熱分解炭素層は、十分な密度、等方性、均質性、ヤング率を有していた。また、同噴流床中の熱分解炭素蒸着挙動を調べ、従来型の水冷導入管を用いた噴流床についての同様な研究と比較した。結果については、Lefevre および Linke らの集塊モデルによって考察した。

JAERI-M 9568

Deposition of LTI pyrolytic carbon by a nozzle without
water cooling

Toru OGAWA and Katsuichi IKAWA
Division of Nuclear Fuel Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received June 19, 1981)

A method for pyrolytic carbon (PyC) coating has been developed, in which the inlet is prevented from clogging without employing a water-cooled gas injector. In the method, an appropriate temperature distribution is given around the inlet in order to dispense with the water-cooled gas injector. The method minimizes the endothermic effect of propene within a spouted bed to facilitate a control of the coating temperature; the PyC character is easily controlled. The PyC layer having proper density, isotropy, homogeneity and Young's modulus has been obtained. Also the PyC deposition behavior in the spouted bed has been investigated to compare with a similar study on a conventional spouted bed having a water-cooled gas injector. The results were discussed resorting to the agglomerate models by Lefevre and Linke et al.

Keywords: LTI Pyrolytic Carbon, ZrC, Coated Fuel Particle,
Spouted Bed, Microhardness, Microstructure, Density, Deposition

目 次

1. 緒 言	1
2. 従来の研究	2
2.1 熱分解炭素層の最適化	2
2.2 熱分解炭素蒸着のモデル	3
2.2.1 Lefevre のモデル	3
2.2.2 Linkeらのモデル	4
2.3 本研究の目的	5
3. 実験方法	6
4. 実験結果	7
4.1 温度分布	7
4.2 被覆工程中の圧力変化	7
4.3 蒸着物の分布	8
4.4 被覆層密度の温度依存性	8
4.5 被覆層破面の構造	9
4.6 微小硬度およびヤング率	9
4.7 プラズマ酸化組織	10
4.8 粒子真球度	11
5. 考 察	12
5.1 噴流床の特性	12
5.2 L T I 被覆層の性状	13
6. 結 論	13
謝 辞	14
参考文献	15

Contents

1. Introduction	1
2. Previous studies	2
2.1 PyC Optimization	2
2.2 Models of PyC deposition	3
2.2.1 Model by Lefevre	3
2.2.2 Model by Linke et al.	4
2.3 Purpose of the present study	5
3. Experimental method	6
4. Results	7
4.1 Temperature distribution	7
4.2 Pressure change during a coating run	7
4.3 Distribution of deposits	8
4.4 Temperature dependence of coating density	8
4.5 Fractographs of coatings	9
4.6 Microhardness and Young's modulus	9
4.7 Etch figure by plasma oxidation	10
4.8 Sphericity of particles	11
5. Discussion	12
5.1 Characteristics of spouted bed	12
5.2 Character of LTI coating	13
6. Conclusion	13
Acknowledgements	14
References	15

1. 緒 言

原研において開発が進められている多目的高温ガス炉では、Triso型被覆粒子燃料が用いられる。これは、 UO_2 燃料核を、第1層低密度炭素（バッファー層）、第2層高密度炭素、第3層炭素ケイ素（ SiC ）、第4層高密度炭素によって、四重に被覆したものである。各被覆層は、Table 1に示したようにそれぞれ所定の機能を有し、全体として燃料粒子の健全性を保つようになっている。各層が燃料粒子の全寿命にわたって要求される役割を十分に果たすためには、かなり厳格な条件を満たさなければならない。Table 2には、照射試験用試作燃料粒子の現時点での規格を示した。

ところで、第3層材料である SiC については、 $1500^{\circ}C$ 以上での耐熱性に問題があるうえ、 Ag, Pd 、希土類等の核分裂生成物（FP）との両立性も良くない。⁽⁵⁻⁷⁾そこで、我々は SiC の代替材として炭化ジルコニウム（ ZrC ）を第3層とした被覆燃料粒子の開発研究を行ってきた。⁽⁸⁻¹¹⁾Fig. 1に、 ZrC 噴流床被覆装置の概略を示した。現在我々の採用している臭化物法では、噴流床下方で臭素とジルコニウムとの反応により臭化ジルコニウム蒸気（ $ZrBr_4$ ）を発生させ、^(8,9)噴流床内で同臭化物とメタンとの反応により ZrC を生成する構成になっている。

一般に第2層および第4層の熱分解炭素は、メタン、プロピレン等の炭化水素を原料として、同様な噴流床内で燃料粒子上に蒸着されているが、噴流床内への反応気体の導入にあたっては、ノズルの蒸着物による閉塞を防ぐために水冷ガス導入管を用いている（Fig. 2）。しかし、Barnert が指摘しているように、水冷ガス導入管を用いてもノズル口近傍にクレーター状の蒸着物が形成されることを防ぐことはできず、その陰に落ちた粒子にはしばしば十分な厚さの被覆が施されないといったことが起きる。また、水冷管を用いる結果、噴流床内には大きな温度勾配が生じ、互いに異なった蒸着条件の領域が形成されてしまう。また、 ZrC 被覆装置との関連では、同装置がノズル下方に臭化物発生部分を有しているために、第2、第4層被覆のための水冷導入管を用いることは、装置構成を徒らに複雑にするばかりか、装置の運転を著しく煩雑にする。特に、臭化ジルコニウムは常温で固体であるので、これの水冷管外壁上への析出を防ぐ工夫が必要になる。

本研究では適切な装置構成によれば水冷導入管を用いなくても、ノズル閉塞なしに熱分解炭素被覆を施すことができることを示した。また、同法によって熱分解炭素性状が容易に制御できることを実証した。得られた熱分解炭素については、低温酸化による組織観察、破面の走査電顕（SEM）観察、光学異方性（OPTAF）測定、微小硬度測定、によって、従来の水冷導入管を用いて得られた熱分解炭素と比較した。また、噴流床内の各領域における蒸着物の性状⁽¹³⁾を調べ、水冷導入管を用いた従来型の噴流床に関する同様な研究結果と比較した。最後に、 ZrC 被覆装置において、第3層 ZrC 層から第4層熱分解炭素層までを一貫して被覆することができることを実証した。

2. 従来の研究

2.1 熱分解炭素層の最適化

噴流床中で生成される熱分解炭素は、原料炭化水素濃度、蒸着温度、ベッド表面積等の条件⁽¹⁴⁾によって、Fig.3に示したような様々な組織を呈する。その中で、等方質熱分解炭素（Fig.3d）が、高速中性子照射による寸法変化に対して最も安定である。異方性が $BAF=1.20$ 以上の熱分解炭素被覆層は中性子照射の結果、いわゆる petalling（炭素層が花卉のように開裂してしまう現象）^(15,16)によって破損してしまった。

等方質熱分解炭素には、メタンを原料として $1800\sim 2100^{\circ}\text{C}$ で生成されるHTI（high-temperature isotropic）と、プロピレンを原料として $1200\sim 1400^{\circ}\text{C}$ で生成されるLTIとがある。近年は、製造上の理由と優れた照射安定性のために、LTIが広く用いられている。

LTI層が、燃料の全寿命にわたってTable 1に示したような機能を保持するためには、その性状についてかなり厳密な規格化が必要である。

LTI層の透過電顕（TEM）⁽¹⁷⁾観察によれば、同層はミクロン径の球状、多面体状、あるいは円錐状の粒子から成っている。これらの粒子は、走査電顕（SEM）による破面観察でも認められており、SGF（spherical growth feature）と呼びならわされている。SGF間には比較的大きな（ $\sim 0.1\ \mu\text{m}$ ）気孔が存在する。また、個々のSGFはさらに次のような2種類の要素から成っている。

- ① モザイク成分。Lc \cong La \cong 3nmで、（002）面をSGF表面に対して平行に配置する。モザイク成分集合中にはほとんど気孔は存在せず、あたかも3次元のブロックを積み重ねたようになっている。
 - ② ファイバー成分。Lc \cong 3nmの繊維状あるいはリボン状の結晶子で、（002）面は繊維の長さ方向に平行である。ファイバー成分の集合は微小な気孔を相当量含んでいる。
- この2種の成分の相対量と分布は、蒸着温度や気体組成によって変化し、LTI層の性状を定める。したがって、最適なLTI層についての、最も厳密な規定は、これら2種の成分の相対量を指定することであろう。LTI層中の6 \sim 25nm径の気孔の量と、ファイバー成分の量との間には相関が認められている^(18,19)。そして、X線小角散乱による気孔径分布から、NAF（normalized amount of fiber component）というパラメータを求めて、ファイバー成分の量を指定する試みがなされている。NAF \cong 1.0ではモザイク成分が多く、NAF \geq 1.2ではファイバー成分が多い。NAF \leq 1.05では、照射によりモザイク成分集合中に亀裂が発生するので、ガス透過が上がる。また、著しい場合には被覆層の破損にいたる。一方、NAF \geq 1.35では、製造時のガス透過率が高すぎて好ましくない。

定性的にLTI層の構造を議論するには、低温酸化組織について、高密度成分（HDC：high-density component）とカーボン・ブラック状成分（CBC：carbon-black-

(20)
like component) の分布を観察する方法がある。上述のTEM観察との比較では、ほぼ前者がモザイク成分、後者がファイバー成分に対応している。本研究ではLTI層の構造を検討するうえでこの方法を採用した。

TEM観察やX線小角散乱は、日常的な検査法としては、試料調整や装置操作が難しすぎて実用的ではない。密度、異方性、組織、蒸着速度等の測定より容易なパラメータによって最適なLTI層を定義できるなら、その方が望ましい。

(21)
Harmonらによって、種々なOLTI層を有するTrisoおよびBiso被覆燃料粒子の照射試験が行われ、仕様決定のための資料が得られている。1000~1500°Cで 1.22×10^{21} n/cm² (E > 0.18 MeV) までの照射条件では、Triso型粒子のOLTI層としては、密度1.85~1.95 Mg/m³、OPTAF ≤ 1.01のものが最もすぐれた耐照射性を示した。また、被覆速度は異方性および気孔構造に関するパラメータであるが、3 μm/min以下では異方性が大きくなってOLTI層破損率が高くなり、8 μm/min以上では開気孔が多くなってガス透過率が高くなる。ただし、被覆速度の具体的な限界は、個々の被覆装置、被覆条件に依存するものである。

2.2 熱分解炭素蒸着のモデル

熱分解炭素の性状の制御のためには、熱分解炭素生成機構に関わる知見が必要である。これについては、先に述べたTEM観察の結果などを資料として、Agglomerate (集塊) モデル(22)が主流となってきた。これには、Lefevreによるもの(23, 24)と、Linkeらによるものがある。

2.2.1 Lefevre のモデル

熱分解炭素の生成の初期の段階では、炭化水素分子から分子量の大きな重合物が形成される。重合物はさらに重合と脱水素化の過程に入って粘性を増していき、最終的には少量の水素を含んだ固体状炭素小集塊(subagglomerate)になる。その途中のまだ粘性の低い段階で、表面張力の作用で小集塊は球状の形態をとる。小集塊表面が適度な粘性を有している限り、小集塊同士は衝突によってくっつき合い、また、噴流床内の燃料粒子表面に捕獲される。しかし、小集塊表面の脱水素化が十分進行したのちは、衝突によっても付着することなく、気相中の煤として運び去られてしまう。当然、小集塊同士の衝突の方が、小集塊と粒子の衝突よりも確率が高い。その結果、粒子上の熱分解炭素層は、個々の小集塊からというより、いくつもの小集塊の固まった集塊から成っている。衝突時に有していた粘性の程度によって、これら小集塊や集塊の球形からの変形の度合いが異なってくる。したがって、被覆層の組織、密度は、これら小集塊および集塊の寸法と衝突時の粘性によって定まる。

いま所与の反応温度と反応気体組成において、原料炭化水素を固体状重合物にまで還元するのに要する時間を t_0 とする。また、小集塊が集塊に捕えられるまでの平均寿命を t_s 、集塊が粒子に捕えられるまでの平均寿命を t_a とする。定義から $t_s < t_a$ である。また、球の無秩序空間充填率を約60%と仮定する。ここで3つの場合が考えられる。

① $t_o \leq t_s$

小集塊は衝突以前に相当脱水素化が進んで、黒鉛の理論密度 (TD) に近い球状固体粒子になっている。したがって、集塊の密度は $0.6 TD$ になり、被覆層の密度は $0.6 \times 0.6 TD \cong 0.8 \text{ Mg/m}^3$ になる。これはほぼバッファー層の形成条件に近い。

② $t_s < t_o < t_a$

小集塊はまだ柔らかい。したがって、集塊の密度は、 $0.6 TD \sim TD$ になる。一方、集塊は粒子に捕獲される前に粘性を大分失ってしまっている。そこで、被覆層の密度は、 $0.6 \times 0.6 TD \sim 0.6 TD = 0.8 \sim 1.35 \text{ Mg/m}^3$ になる。

③ $t_a < t_o$

小集塊は液状に近く、集塊の内部でほとんど個性を失ってしまうから、集塊の密度はほぼ TD である。また、集塊も粒子に捕獲された時点ではまだ柔らかいので、被覆層の密度は、 $0.6 TD \sim TD = 1.35 \sim 2.26 \text{ Mg/m}^3$ となる。集塊が球状の個性を保っていれば等方質熱分解炭素が生成し、液状に近くて粒子上でつぶれてしまっただ個性を失えば、異方性の高い層状熱分解炭素が生成する。

以上のモデルは、被覆条件と被覆層の密度・異方性との相関を良く説明する。また、SEM 観察による SGF (2.1 節) の大きさと被覆条件との対応もつけることができる。しかし、TEM 観察によれば、SGF はその内部に、被覆条件に応じた複雑な構造を有している。その意味から、集塊あるいは小集塊の構造をより詳しく議論できるようなモデルが必要になる。

2.2.2 Linkeらのモデル

Linkeらのモデルは集塊モデルあるいは液滴モデルと呼ばれている。同モデルの原理的な基礎は、Sutterlin の熱集塊 (pyroaggregate) 仮説⁽²⁵⁾にある。同仮説によれば、集塊の生成と維持にはエネルギーの供給が必要である。そして、個々の集塊の生成と崩壊との統計的過程を通じて、集塊の群は総体として、エネルギー密度の増大する方向に移動する。集塊は大きな内部エネルギーを有し、その内部で個々の原子は高い可動性をもっている。したがって、炭化水素分子の集塊は速かにほとんどの水素を放出してしまう。こうして、液滴に似た挙動を示す、ほとんど炭素原子からなる集塊が形成される。

ここでは、核発生段階は省略して、核の成長から始めて液滴モデルを解説する。核は成長すると同時に水素を放出してゆき、次第にタール状の液滴になる。そして、粒子表面上にはこの液滴が捕獲される。そして、捕獲時点での液滴の状態によって、熱分解炭素の性状が決定される。

気相中での液滴の成長速度は時間とともに減少してくる。一方、それとともに、液滴表面からの再蒸発過程が重要性を増してくる。そして、ある時点で成長と再蒸発の二つの過程は平衡して、液滴はもはや成長しなくなる。また、再蒸発とともに水素の離脱も効果を現わし始める。というのは、液滴の成長が速いあいだは、表面に新たにつけ加わった層が内部からの脱水素化を妨害し、また、水素を液滴に供給するからである。水素の離脱は液滴の寸法には影響しないが、液滴のやわらかさに影響する。したがって、粒子に捕獲される時点での液滴の状態は、炭

化水素濃度と温度とによって次のように決定される。

炭化水素濃度も温度も低い場合には、液滴の成長速度も再蒸発速度も遅く、これら両過程間の平衡はなかなか達成されず、その前に液滴は粒子表面に捕獲されてしまう。脱水素化の程度も小さく、せいぜい液滴の外殻が固化しているのにとどまる。内部は未だタール状であって、液滴が粒子に捕獲されたのちに固化する。この二段階の固化過程によって、熱分解炭素層が二種の炭素相から成ることが説明される。

上の例と同程度の濃度で、温度を高くすると、再蒸発も脱水素化も急速なので、液滴は早く平衡寸法に達してしまし、気相中に滞留している間に固化も完了してしまう。そこで、結晶化した小さな球状集塊として粒子表面に捕獲される。

次いで、濃度は高いが温度が低い場合には、液滴からの水素の離脱は進まず、液滴は液状のまま粒子表面に捕獲される。液滴は粒子表面上につぶれて広がってから固化するので、炭素基底面が粒子表面に平行に配列する。この場合、熱分解炭素層は密度・異方性ともに著しく高くなる。しかし、同じ濃度で温度が高い場合には、既に気相中で液滴は相当量の水素を失うが、液滴の寸法が大きいので内部はタール状にとどまる。この場合は最初の例と同じく、熱分解炭素は二種の炭素相を含むことになる。

2.3 本研究の目的

熱分解炭素性状が制御しがたい一つの理由は、炭化水素の熱分解反応にともなう熱効果のために、噴流床の温度制御が困難なためである。Table 3に、各種炭化水素の熱分解にともなう正味の熱収支を載せた。メタン、プロパン、プロピレンでは大きな吸熱反応、アセチレンでは大きな発熱反応であることが分かる。しかし、プロピレン熱分解の熱効果はほとんど比熱項だけだから成っているので、同ガスを十分に予熱しておけば熱効果を抑えることができる。ただし、十分に予熱されたプロピレンは噴流床に入る以前に熱分解を始めてしまい、ノズル口を閉塞してしまうおそれがある。本研究の着想は、この問題に対処するために、ノズル口前後の温度分布の効果を調べた点にある。

また、噴流床の中では温度および気体の流れの分布があるために、場所によって熱分解炭素生成の条件が異なる。燃料粒子は噴流床中の異なった蒸着領域のあいだを移動するので、厳密には、被覆層は異なった性状の幾種類かの熱分解炭素の複合したものになる。水冷ガス導入管を廃し、プロピレン熱分解の熱効果を抑えることによって、この問題についても改善が期待できる。

3. 実 験 方 法

本実験に用いた噴流床被覆装置はFig.1に模式的に示したものであるが、これまでZrO₂層被覆に用いてきたものとは、黒鉛ノズルの形状が異なっている (Fig.4)。噴流床内径は3.5mmであり、40°開き角の円錐形の底部を有し、ノズル口 (オリフィス) は3mmφである。オリフィスに到るガス導入部は3mmφ×80mmℓの直管であり、その底部に接した、内径4mmφのアルミナ管を通してプロピレンが供給される。第3層ZrO₂被覆工程では、このアルミナ管内にメタンと水素の混合ガスを流し、その外側に臭化ジルコニウムを流すようになっている。熱分解炭素被覆工程における気体組成はTable 4に示した。本実験ではFigs. 6, 7のように、温度分布を2通りに変えて蒸着挙動を調べた。その際、温度分布は誘導コイル位置を調節することによって変化させた。

Table 5に実験に用いた粒子の寸法・密度を示した。また、Fig.5はこれらの粒子を噴流床に無秩序充填したときの、粒子体積と初期ベッド深さの関係である。実験では初期ベッド深さを4.3mmにそろえた。したがって、初期ベッド表面積は粒子寸法によって異なったが、600cm²前後であった。

幾つかの被覆実験では、噴流床の上方あるいは底部から様々な位置に白金-白金ロジウム熱電対を挿入して、ガス流路内の温度分布を測定した。また、プロピレンガスの系に油マノメータを接続して圧力の変化を読んだ。

噴流床内部の蒸着領域を調べる目的で、幾つかの実験では、黒鉛ノズルの壁面に径方向に孔をあけ、1.5mmφのタングステン棒 (プローブ) を通した。タングステン・プローブは、Figs. 6, 7のように並列に4本 (I~IV) を配置した。そのうち2本 (I, II) はベッド表面 (BS) よりも低く、1本 (III) は初期ベッド表面の直上に、さらに1本 (IV) は上方に置いた。

粒子上およびプローブ上の熱分解炭素蒸着物については、密度・組織・SEM破面を調べた。また、数度の被覆実験ののち黒鉛ノズルを縦に切断し、断面の金相観察、破面のSEM観察を行って、ノズル壁面上の蒸着物を調べた。粒子上に生成された熱分解炭素層については、さらにプラズマ酸化によって、組織を観察した。密度が1.8Mg/m³を超えた熱分解炭素層については、光学異方性 (OPTAF) の測定も行なった。プラズマ酸化、光学異方性測定の方法は小林による既報^(27,28)の通りである。密度は熱分解炭素破片を採取し、四塩化炭素とテトラブromエタンの混合液による浮遊沈降法で測定した。

また、被覆層のヴィッカーズ微小硬度を測定した。そのために、被覆粒子をエポキシ樹脂に埋込み、赤道面まで研磨、バフ仕上げののち、研磨面に金を薄く真空蒸着した。圧痕をつける際の荷重は25g、荷重保持時間は30秒であった。周囲の材質 (樹脂、第3層SiCあるいはZrC) の影響を防ぐために、圧痕は熱分解炭素層の中央につけるように努めた。密度1.33Mg/m³の熱分解炭素層の厚さ80μmに対して圧痕寸法は25μm以下、密度1.93Mg/m³厚さ60μmに対して20μm以下であった。

4. 実験結果

4.1 温度分布

粒子装荷前、装荷後、およびプロピレン導入中の噴流床内の温度分布を測定した (Fig. 6)。ここでは意図的に、噴流床高さ方向に大きな温度勾配をつけた。すなわち、オリフィス温度 1300°C に対して、その 60 mm 上方では 1400°C に達した (図中白丸)。しかし、粒子を装荷すると、粒子が熱を運ぶので温度分布はより平坦になった (図中黒丸)。ただし、オリフィスの上方 25 mm より下の領域の温度は、熱電対挿入によって粒子の運動が著しく乱れ、装置から粒子が噴き出してしまうために測定できなかった。オリフィスより下方ではさらに大きな温度勾配がつけられており、 15 mm の距離で約 150°C 低下した。以上の温度分布を、温度分布 A とする。温度分布 B (Fig. 7) では噴流床内の温度分布を平坦にし、オリフィス上方 60 mm の間で $\pm 15^{\circ}\text{C}$ であった。

4.2 被覆工程中の圧力変化

噴流床の温度上昇・安定化までは、オリフィスからは不活性ガス (Ar, He) のみを導入した。粒子装荷後に温度および流動状態が安定してからプロピレンガスの系を開くと、同系に接続したマンメータは一瞬圧力上昇を示したが、直ちに回復し、以後ゆるやかに圧力が低下していく傾向を保った (Fig. 8)。一方、温度はプロピレン流入によって、オリフィス下方 15 mm のガス流路内および粒子ベッド表面直上では、約 20°C 降下したにすぎず、以後もプロピレンガス系を閉じるまでほとんど変化しなかった (Fig. 6, ×印)。

粒子充填層を横切つての圧力降下 ΔP は、ベッド深さ L 、粒子密度 ρ_p 、ベッド空隙率 ϵ_b として、

$$\Delta P = L \rho_p (1 - \epsilon_b)$$

である。十分深い噴流床の場合には、圧力降下は上式の値の約 $\frac{2}{3}$ となり、当面の対象のような浅い噴流床ではさらに小さくなるが、 $\Delta P \propto L \rho_p$ の関係はほぼ保たれる。粒子に熱分解炭素が被覆されていく結果、粒子体積が増すので L が増加するが、 ρ_p は減少する。本実験の対象の範囲内では、 L と ρ_p の変化は相殺して ΔP はほぼ一定になるか、 ρ_p の減少の効果の方が上回って ΔP は漸減すると考えられる。Fig. 12 の曲線は初期の過渡状態の後にはほぼこの傾向を示している。したがって、被覆期間を通して噴流床の状態は安定しているといつて良いであろう。おそらく初期過渡状態は、プロピレンガスとオリフィス下部流路との熱伝達が平衡に達していないためである。流路はほぼ 30 秒以内にプロピレンに熱を奪われて平衡温度に達する。これによって、プロピレン系を閉じた際の圧力降下も説明することができる。

4.3 蒸着物の分布

噴流床中の温度，反応物質濃度の分布は一様ではなく，そのために，場所によって，蒸着する熱分解炭素の量，密度・組織が異なってくる。本実験で得られた，熱分解炭素の密度・線成長速度の空間分布は，Fig.6, 7に見る通りである。ここで第1に実用上重要なのは，Fig.9に示したように，温度分布Aの採用によってオリフィスの閉塞は十分に防止されていることである。一方，Fig.10に見る通り，温度分布Bではオリフィスの閉塞が進行している。

ノズル壁面を離れた噴流床中の熱分解炭素蒸着物の分布については，温度分布A, Bの相違の効果は小さかった。蒸着はスパウトの内部で最も盛んであり，プローブⅡ, Ⅲ上の蒸着速度プロファイルの山の裾野はスパウト近傍のアナルス中で終わっていた。しかし，プローブⅠ上では蒸着速度は小さく，プロファイルは中央が薄く外側に向かって厚くなっていた。

プローブ上，壁面上および粒子上の蒸着物の組織を，Fig.11, 12に示した。組織に関しても温度分布の違いの効果は見られなかった。プローブ上の蒸着物はそれぞれ特定の組織を有していたが，Fig.11に見るように，同一のプローブ上では組織は一様であった。すなわち，蒸着速度の大きいプローブ中央（Fig.11左）と，蒸着速度の小さい中央をはずれた位置（右）とで，組織の違いは見られなかった。ただし，Fig.12から分かる通り，ノズル壁面上の蒸着物の組織は，同じ高さにあるプローブ上の蒸着物の組織と異なっていた。プローブⅠ, Ⅱ上の蒸着物の組織は乱れの大きな柱状を呈したのに対し，同じ高さの壁面では偏光に対して不活性な等方質であった。同時に被覆された粒子上の熱分解炭素の組織は，プローブⅢ上の蒸着物組織との類似性を示した。

Fig.6, 7には蒸着物の密度の分布も示した。蒸着速度，組織と同じく，この場合も温度分布の効果はあまり見られなかった。プローブⅠ, Ⅱ上の蒸着物の密度が $1.95 \sim 2.10 \text{ Mg/m}^3$ と高かったのに対し，プローブⅢ上の蒸着物は粒子上の蒸着物にほぼ等しい $1.85 \sim 1.90 \text{ Mg/m}^3$ の密度を有していた。ベッドより上方のプローブⅣ上の蒸着物は煤の塊のような外見を呈し，密度も 1.5 Mg/m^3 程度にすぎなかった。

Fig.13にこれら蒸着物の破面のSEM像を示した。密度の高いプローブⅡ上の蒸着物は，乱れた層がち密に重なったような破面を呈した（Fig.13 b）。中程度の密度を示したプローブⅢ上の蒸着物の破面は，直径 $3 \mu\text{m}$ 以上の比較的大きな球状粒子の集合から構成されていた。そして，球状粒子の集合の間にはかなり大きな気孔が存在した（Fig.13 a）。球状粒子はプローブⅡ上の蒸着物中にも点在していたが，直径 $1 \mu\text{m}$ 程度の小さなものであった（Fig.13 b 右）。プローブⅠとほぼ同じ高さの壁面上の蒸着物は，直径 $5 \mu\text{m}$ 前後の粗大なごつごつした形の粒子を積み重ねたような構造を有していた（Fig.13 c）。しかし，右側のより高倍率の写真では，粒子の表面に直径 $1 \mu\text{m}$ 弱の円立が見られることから，これらの粗大粒子は元来はより小さな球状粒子の集合だったものと考えられる。

4.4 被覆層密度の温度依存性

温度分布AおよびBについて，粒子上の熱分解炭素被覆層の密度の温度依存性を調べた。

Fig.14に密度とノズル口（オリフィス）温度の関係を示した。鎖線で示したのは、多数の被覆実験の結果をもとにGuillerayらが導出した関係である。ただし、この場合、横軸は反応領域温度である。Guillerayらの定義によれば、反応領域温度とは、スパウトの内側の最も蒸着が盛んな領域の温度である。我々の実験の場合、ベッド中ではプローブⅢの高さのスパウトにおいて最も蒸着が盛んであった。また、既に見たように、蒸着物の密度・組織も、粒子上の熱分解炭素層の密度・組織に近かった。したがって、しいて反応領域温度をとるならプローブⅢの位置の温度になる。その場合、Fig.14において、温度分布Aのプロット（白丸）は100°C右に、温度分布Bのプロット（黒丸）は20°C右に移動する。が、この場合にも、同図上の三本のプロットの一致は良くない。いまのところ、互いに著しく異なった温度分布のもとで得られた、これらの密度の値を、噴流床中の特定の点における温度の函数として、矛盾なく整理することはできない。

実用上の関連では、Fig.14のプロットは、オリフィス温度の制御によって被覆層密度を自在に制御できることを示している。また、被覆速度および異方性については、密度1.93 Mg/m³の被覆層でさえ6 μm/minの速度で蒸着され、そのOPTAFは1.02以下であった。なお、線蒸着速度は、粒子装荷量すなわち初期ベッド表面積を介して調節可能である。

4.5 被覆層破面の構造

温度分布Aで得られた被覆層の破面を、従来の水冷導入管を用いた噴流床で得られた被覆層の破面と、Fig.15に比較した。Fig.15 aは水冷導入管を用いて内径2.2 mmの噴流床中で得られた熱分解炭素で、密度は1.85 Mg/m³であった。破面は0.5 μmφ弱の球状粒子（SGF、2.1節参照）からなり、対になる破面の側にSGFが抜けた痕跡と見えるくぼみ（S）と、SGF間の気孔（P）とが見られる。これとほぼ同密度（1.87 Mg/m³）であるが、温度分布Aで得られた熱分解炭素の破面（Fig.15 b）では、SGFはより小さく、互いに融合したようになって個々の識別が難しい。気孔（P）は前者の場合よりも大きく、SGFの間というより、SGFの集合の間に細長く伸びている。Fig.15 cのように、これより密度の高い（1.93 Mg/m³）熱分解炭素では、総じてSGFの個性は一層はっきりしなくなっている。ただし、比較的SGFの形の明瞭な領域も見られる（同写真の中央と左下）。また、気孔（P）は少なく、より小さい。一方、低密度（1.33 Mg/m³）の熱分解炭素は、球型のSGFが無秩序に詰まったような構造を見せている（Fig.15 d）。この場合、気孔（P）の大きさは1.87 Mg/m³の試料とあまり異ならないが、数は増えているように見える。Fig.15 b～dの気孔はいずれも細長く、被覆層の成長方向（矢印）に対して傾いている。

4.6 微小硬度およびヤング率

金属材料の場合、ヴィッカーズ硬度は材料の塑性変形に対する抵抗の指標である。しかし、熱分解炭素は大きな弾性を有しているので、試料表面を適当な可塑物質（金属薄膜や煤）で覆わなければ、硬度試験の圧痕が残らない。したがって、このようにして読んだ圧痕の大きさか

ら求めた硬度の値は、むしろヤング率の指標である。

Fig.16 にヴィッカース微小硬度と熱分解炭素密度の関係を示した。温度分布Aで得られた熱分解炭素に関する限り、微小硬度は密度に対してほぼ一次の依存性を示した。最小自乗法による直線のあてはめから、

$$H_v = 128 (\rho - 0.60) \quad (\text{kg/mm}^2) \quad (1)$$

を得た。ただし、 ρ は密度 (Mg/m^3)、 H_v はヴィッカース微小硬度である。Schulze⁽³⁰⁾によれば、熱分解炭素の微小硬度測定の場合、荷重P、圧痕の対角線長d、とヤング率Eとの間には、 $E = 25 P/d^2$ の関係がある。したがって、 H_v の定義より、 $E = 13.5 H_v$ である。例えば、(1)式で $\rho = 1.80 \text{ Mg/m}^3$ のとき、 $E = 2073 \text{ kg/mm}^2 = 20300 \text{ MPa}$ となる。すなわち、

$$E = 16900 (\rho - 0.60) \quad (\text{MPa}) \quad (2)$$

である。

いま、閉気孔率 ϵ は、嵩密度を ρ_b 、熱分解炭素の理論密度を $\rho_0 = 2.20 \text{ Mg/m}^3$ として、

$$\epsilon = \frac{\rho_b}{2.20 \rho} (2.20 - \rho) \quad (3)$$

と表わされる。 ϵ を用い、 $\alpha = \rho_b / \rho$ とおいて、(2)式は次のように書き直される。

$$E = 27000 \{ 1 - (1.375/\alpha) \epsilon \} \quad (4)$$

ところで、気孔率50%までの、多孔質単相材料のヤング率については、Mackenzie⁽³¹⁾の近似式が存在する。そして、弾性変形のポワソン比が0.3の物質については次式がある。

$$E = E_0 (1 - 1.9 \epsilon + 0.9 \epsilon^2) \quad (5)$$

(5)式を用い、 $\alpha = 0.95$ と仮定した場合の相対ヤング率 (E/E_0) と密度の関係を、(4)式による関係とFig.17に比較した。両者は一致しないが、(5)式による曲線を直線で近似すると、ほぼ平行することが分かる。したがって、温度分布Aで得られた熱分解炭素層は、少なくとも弾性的性質に関する限り、多孔質単相材料として近似的に扱えることができよう。

4.7 プラズマ酸化組織

2.1節で述べたように、熱分解炭素は高密度のHDC成分と低密度のCBC成分とから成っている。これら2つの成分の酸化挙動が異なるために、熱分解炭素層研磨面を酸素プラズマに曝したとき、様々な組織が現われる。そして、これらの組織と、高速中性子照射下での被覆層の安定性との間に相関があることが知られている。いま、被覆層の組織をFig.18のように概念化するなら、同図の1のようにHDC成分の連続した殻構造を有するものや、3のように不均一な蝕像を示すものは、照射安定性が劣るといわれている。

Fig.19に本実験で観察された組織を示した。aはFig.15 aに破面を示したのと同じ、水冷ガス導入管を用いた実験室規模の噴流床中で生成された熱分解炭素層である。それに対し

て、b, cはそれぞれ温度分布AおよびBのもとで得られた、aと同程度の密度（ 1.85 Mg/m^3 前後）の熱分解炭素層である。これら三者の間には明らかな違いは認められず、Fig.18の概念図の2と4の間のようなエッチ組織を示している。ところで、いずれの粒子においても、内側の第2層熱分解炭素は、パイロットスケール（1バッチ500g）の噴流床で従来法により被覆されたものである。これら第2層のエッチ組織が、よりはっきりした殻構造を示していることが注目される。そして、Fig.16に見るように、微小硬度についても、Fig.19 aの第4層熱分解炭素（黒丸）はほぼ図の直線にのる値を示したのに対し、これら第2層と同一のパイロットスケール装置で被覆された第4層熱分解炭素（三角）はかなり低い値を示した。

4.8 粒子真球度

被覆粒子の真球度あるいは形状因子（shape factor）は、粒子断面における最大径と最小径の比によって表わされる。完全な球体では真球度1.00であり、形状が球からずれるほど真球度の値は大きくなる。被覆燃料粒子の被覆層の応力計算では球殻であることを前提しており、真球度が1.00からあまり大きく離れないことが重要である。しかし、十分な真球性をもった燃料核を用いても、被覆を施したあとの粒子の真球性は劣化する可能性がある。このことは、被覆工程における形状劣化効果として知られている。そして、Guillerayらによれば、コーン型のノズルを用いた噴流床では、スパウト中での蒸着に対するアナルス中での蒸着の比率が大きいとき、形状劣化が著しい。⁽²²⁾

Fig.20に各100粒の粒子についての粒径分析装置による真球度の測定結果を示した。⁽³³⁾ここに、横軸は真球度、縦軸は累積頻度である。Fig.20 aはアルミナ核に、Fig.4左側のノズルを用いて1350°CでZrOを $22 \mu\text{m}$ 被覆したのち粒子を装置から取り出し、熱分解炭素用ノズル（Fig.4右）に交換して、温度分布Aで密度 1.93 Mg/m^3 の熱分解炭素を $60 \mu\text{m}$ 被覆した結果である。Fig.20 bは、約 $600 \mu\text{m}$ φのUO₂に第2層まで被覆して平均 $730 \mu\text{m}$ φとした二重被覆粒子を装荷し、Fig.4右側のノズルを用いて、ZrO層と第4層熱分解炭素を連続して被覆した結果である。ZrO層は $30 \mu\text{m}$ 厚、第4層は密度 1.95 Mg/m^3 で $50 \mu\text{m}$ 厚であった。a, b両図においても、被覆前後で真球度の分布はほとんど変化していない。aでは被覆後の方が真球性がわずかに悪くなっているが、bではむしろわずかに良くなっている。しかし、この程度の差は試料集団間のばらつきに帰せられるであろう。

以上のように、本実験の被覆方法では形状劣化効果は十分に小さい。これは4.3節で述べたように、蒸着が多くスパウト中で起き、アナルス中の蒸着の寄与が十分小さいためであると考えられる。

5. 考 察

5.1 噴流床の特性

本実験で検討した、非水冷型ノズルを用いた噴流床被覆装置の特性を理解するために、従来の水冷ガス導入管を用いた被覆装置の特性との比較を、以下に試みた。

Fig. 21は、Penkallaら⁽¹³⁾が、水冷ガス導入管を用いた噴流床について、熱分解炭素蒸着分布を調べた結果である。本実験結果 (Figs. 6) と異なり、蒸着が最も盛んなのはスパウトとアナルスの境界であった。また、我々の実験では、蒸着物の密度・組織はオリフィスからの距離にのみ依存し、噴流床内の径方向位置には依存しなかった (Figs. 11, 12) のに対し、Penkallaらの結果は著しい径方向依存性を示した。すなわち、スパウト中央部では、静止基体上に蒸着した熱分解炭素に良く見られるような、乱れの小さい柱状晶組織であったが、スパウトとアナルスの境界では比較的異方性の大きい等方質組織、また、アナルス内では異方性の小さい等方質組織であった。Penkallaらはこれらの組織の形成について、液滴モデル (2.2.2参照) に基づいて次のように解釈している。柱状晶熱分解炭素は、液滴の表面捕獲によってではなく、炭化水素熱分解の初期段階で生成した小分子量の化学種が、表面に吸着されて、それが炭素に転換したものである。これを単原子機構と呼ぶ。次いで、これら小分子量化学種から気相中で液滴が形成される。液滴がまだ比較的柔らかいうちに表面に捕獲されれば、比較的異方性の大きな等方質熱分解炭素が形成される。気相中で固化が進行したのちに、液滴が表面に捕獲されれば、異方性の小さい等方質熱分解炭素が形成される。

したがって、Fig. 21上で熱分解炭素生成の時間的系列を考えると、組織 1 → 2 → 3 の順になるであろう。噴流床中の気体の流れは Fig. 23 のように模式化されるので、スパウトからアナルスの中に拡がっていく気体の流れにしたがって、液滴が形成・固化されていったものと考えられる。

Fig. 22は、我々の結果 Figs. 6, 11, 12 をもとに構成したものである。上と同様な考察に従えば、我々の結果では、オリフィスから上方に垂直に連なる、時間的系列を想定することができる。我々の結果 (Fig. 22) と Penkalla らの結果 (Fig. 21) との相違の原因は、噴流床に入る以前の気体の予熱の効果に帰せられるであろう。2つの図を比較すると、Fig. 22の噴流床は Fig. 21の噴流床の上半分、すなわち気体が十分に加熱された後の所から、始まっていると見ることもできる。

他に、Guilleray らも噴流床中の蒸着速度プロファイルを得ている。⁽²²⁾ それによると、蒸着速度のピークは、噴流床底部では二つ、上部では単一であった。Guilleray らの実験では、Penkallaらの場合よりも、噴流床中の粒子装荷量が相対的に大きく、したがって、ベッドが深いようである。そのために、あるベッド深さを通過して気体が十分に加熱されたあとの領域では、我々の噴流床に近い挙動を示したものと考えられる。

5.2 L T I 被覆層の性状

プローブⅢ上の蒸着物の組織・密度と被覆層の組織・密度との類似性、および噴流床内の蒸着速度プロファイルの分布から考えて、プローブⅢの高さ辺りのスパウト中とその近傍のアナルス中を、蒸着領域と見なして良いであろう。また、その外部における蒸着の寄与は十分小さいと仮定すると、被覆層の構造はこの蒸着領域で形成された集塊の充填として捉えることができる。我々の実験条件の範囲で生成したL T I被覆層の密度は、Lefevre のモデル(2.2.1)では、 $t_a < t_o$ の場合に相当する。つまり、個々の集塊は理論密度に近い密度を有するが、それが表面に捕獲された時点での柔らかさによって、被覆層の中での充填のされ方が異なってくる場合である。破面に観察されたSGF(4.5節)を集塊と見なすなら、我々の観察はこのモデルと良く一致する。また、集塊を見かけ上、単相物質と見なすならば、被覆層の弾性的性質(4.6節)も、このモデルによって説明できる。

しかし、実際には、個々の集塊はまたH D CとO B Cとの2成分から成っているものである。そして、集塊中の2成分の分布、相対量は、蒸着温度に依存するはずである。我々の実験の範囲では、被覆層のヤング率は密度に一次依存性を示し、さらに、密度は蒸着温度に一次依存性を示した。換言すれば、ヤング率は気孔率のみに依存し、蒸着温度は気孔率に影響すると仮定できる。したがって、蒸着温度によっては、SGF中の2成分の相対量は著しくは変化せず、SGFは見かけ上、単相物質であるとして良いであろう。このことは、5.1の考察とあわせて、本実験で得られたL T I被覆層の均質性を保証するものと考えられる。

6. 結 論

水冷ガス導入管を用いずに、しかもノズルの閉塞なしに熱分解炭素被覆を施す方法を開発した。同法はノズル前後に適当な温度分布を与えることにより、水冷導入管を不要とするものである。同法の採用によって、プロピレンガスによる噴流床内での吸熱効果を最小にすることができ、被覆温度の制御が容易になった。したがって、被覆層の性状の制御が容易になり、十分な密度・低異方性・均質性・ヤング率を有する等方質(L T I)熱分解炭素が得られることを実証した。また、蒸着速度も実用上適当な値が得られた。これによって、単一の被覆装置でZrC層から最外層熱分解炭素層までを一貫して被覆できるようになった。

5.2 L T I 被覆層の性状

プローブⅢ上の蒸着物の組織・密度と被覆層の組織・密度との類似性、および噴流床内の蒸着速度プロファイルの分布から考えて、プローブⅢの高さ辺りのスパウト中とその近傍のアナリス中を、蒸着領域と見なして良いであろう。また、その外部における蒸着の寄与は十分小さいと仮定すると、被覆層の構造はこの蒸着領域で形成された集塊の充填として捉えることができる。我々の実験条件の範囲で生成したL T I被覆層の密度は、Lefevre のモデル(2.2.1)では、 $t_a < t_o$ の場合に相当する。つまり、個々の集塊は理論密度に近い密度を有するが、それが表面に捕獲された時点での柔らかさによって、被覆層の中での充填のされ方が異なってくる場合である。破面に観察されたSGF(4.5節)を集塊と見なすならば、我々の観察はこのモデルと良く一致する。また、集塊を見かけ上、単相物質と見なすならば、被覆層の弾性的性質(4.6節)も、このモデルによって説明できる。

しかし、実際には、個々の集塊はまたH D CとO B Cとの2成分から成っているものである。そして、集塊中の2成分の分布、相対量は、蒸着温度に依存するはずである。我々の実験の範囲では、被覆層のヤング率は密度に一次依存性を示し、さらに、密度は蒸着温度に一次依存性を示した。換言すれば、ヤング率は気孔率のみに依存し、蒸着温度は気孔率に影響すると仮定できる。したがって、蒸着温度によっては、SGF中の2成分の相対量は著しくは変化せず、SGFは見かけ上、単相物質であるとして良いであろう。このことは、5.1の考察とあわせて、本実験で得られたL T I被覆層の均質性を保証するものと考えられる。

6. 結 論

水冷ガス導入管を用いずに、しかもノズルの閉塞なしに熱分解炭素被覆を施す方法を開発した。同法はノズル前後に適当な温度分布を与えることにより、水冷導入管を不要とするものである。同法の採用によって、プロピレンガスによる噴流床内での吸熱効果を最小にすることができ、被覆温度の制御が容易になった。したがって、被覆層の性状の制御が容易になり、十分な密度・低異方性・均質性・ヤング率を有する等方質(L T I)熱分解炭素が得られることを実証した。また、蒸着速度も実用上適当な値が得られた。これによって、単一の被覆装置でZrC層から最外層熱分解炭素層までを一貫して被覆できるようになった。

謝 辞

本実験の遂行に当って、OPTAF測定を行って下さった他、熱分解炭素研究の先輩として有益な助言を賜った、小林紀昭氏に感謝します。また、鹿志村悟氏には、粒径分析装置の調整に忙しいなか、真球度測定をしていただき感謝します。

本報告をまとめるにあたり、御助言と御激励を賜った、燃料工学部下川部長、実用燃料試験室岩本室長に謝意を表します。また、親切な御批評を賜った、燃料工学部佐々木泰一博士に感謝します。

References

- (1) K. Fukuda et and K. Iwamoto, JAERI-M 6311 (1975).
- (2) T. N. Tiegs and J. M. Robbins, ORNL-5539 (1979).
- (3) K. Ikawa, F. Kobayashi and K. Iwamoto, J. Nucl. Sci. Technol. 15(1978)56.
- (4) Y. Kurata, K. Ikawa and K. Iwamoto, J. Nucl. Mater. 92(1980) 351.
- (5) R. L. Pearson and T. B. Lindemer, ORNL/TM-6741 (1979).
- (6) H. Suzuki, T. Iseki and T. Imanaka, J. Nucl. Sci. Technol. 14(1977)438.
- (7) F. Homan, H. Nabielek and L. Yang, Juel-1502 (1978).
- (8) K. Ikawa and K. Iwamoto, J. Nucl. Mater. 52(1974)128.
- (9) T. Ogawa, K. Ikawa and K. Iwamoto, J. Nucl. Mater. 97(1981) 104.
- (10) T. Ogawa and K. Ikawa, J. Nucl. Mater. (in press).
- (11) T. Ogawa and K. Ikawa, J. Nucl. Mater. (in press).
- (12) E. Barnert, Juel-1457 (1977).
- (13) H. -J. Penkalla, E. Gyarmati and H. Nickel, Juel-1555 (1978).
- (14) R. J. Bard et al., Carbon 6(1968)603.
- (15) J. B. Sayers et al., in "Nuclear Fuel Performance", British Nuclear Energy Society, (1973), p. 32.1
- (16) J. C. Janvier et al., *ibid.* p. 33.1.
- (17) E. Pollmann et al., Nucl. Technol. 35(1977)301.
- (18) P. Krautwasser, D. Stoever and R. Foerthmann, in Juel-Conf-25 (1978), p. 22.
- (19) P. Krautwasser et al., Nucl. Technol. 35(1977)310.
- (20) H. Lühleich et al., presented at SCI 4th International Carbon Conference, London, September 1974.
- (21) D. P. Harmon and C. B. Scott, Nucl. Technol. 35(1977)343.
- (22) J. Guilleray, R. L. R. Lefevre and R. J. Price, in P. L. Walker Jr. ed. "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 15, Marcell Dekker, New York, (19)
- (23) J. Linke, K. Koizlik and H. Nickel, Juel-1348 (1976).

- (24) K. Koizlik et al., Thin Solid Films 40(1977)115.
- (25) L. Suetterlin, Juel-735-RW (1971).
- (26) R. L. Beatty et al., ORNL-4531 (1970).
- (27) F. Kobayashi et al. , 1975 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan (Ohsaka).
- (28) F. Kobayashi et al. , 1978 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan (Akita).
- (29) B. Thorley et al., Canad. J. Chem. Eng. 37(1959)184.
- (30) H. A. Schulze, Juel-1078-RW (1974).
- (31) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, (1976).
- (32) H. Luhlreich et al., Z. Anal. Chem. 255(1971)97.
- (33) P. Koss and K. Wallish, SGAE Ber. No. 2100 (1973).
- (34) D. Van Velzen et al., Canad. J. Chem. Eng. 52(1974)145.

Table 1 Functions of respective coating layers of Triso-coated fuel particles

Layer	Material	Function
1st	low-density PyC	Free volume to accomodate pressure of fission-product gases and CO.
2nd	high-density PyC	Protection of 2nd layer from fission fragment. Protection of 3rd layer from chemical attack by kernel material and fission products.
3rd	SiC or ZrC	Forcing 3rd layer into a stable compression mode. Diffusion barrier to metallic fission products. Dimensional stability.
4th	high-density PyC	Diffusion barrier to fission-product gases. Protection of 3rd layer during fuel element fabrication. Forcing 3rd layer into a stable compression mode.

Table 2 Present specification of Triso-coated UO₂ particles in JAERI.

Kernel	
Type	UO _{2.00} ^{+0.01} _{-0.00}
Diameter (μm)	600±30 (σ≤30)
Density (Mg/m ³)	96.0±1.5 % T.D.
Buffer	
Thickness (μm)	60±7 (σ≤9.0)
Density (Mg/m ³)	1.10±0.10
Inner PyC	
Thickness (μm)	30±5 (σ≤3.8)
Density (Mg/m ³)	1.85±0.05
OPTAF	<1.03
SiC	
Thickness (μm)	25±5 (σ≤3.2)
Density (Mg/m ³)	≥3.20
Outer PyC	
Thickness (μm)	45±5 (σ≤5.4)
Density (Mg/m ³)	1.85±0.05
OPTAF	<1.03

Table 3 Thermal properties of typical coating gases (26)
(R. L. Beatty et al., ORNL-4531(1970))

Gas	$\int_{298}^{1500} C_p dT$ (kcal/mole)	$\Delta H_f, 1500K$ (kcal/mole)	Net Heat Generated (kcal/mole) (kW at 1 mole/min)	
CH ₄	-19	-22	-41	-2.9
C ₂ H ₂	-19	53	+34	+2.4
C ₃ H ₈	-45	-31	-76	-5.3
C ₃ H ₆	-38	0	-38	-2.6

Table 4 Coating gas composition of present study.

Gas	Flow rate (cc/min)
C ₃ H ₆	730
Ar(in)*	1700
Ar(out)**	1450
He	630
total	4510

* Flowing through alumina inlet pipe.

**Flowing outside alumina inlet pipe.

Table 5 Parameters of feed particles.

Type	Diameter (μ m)	Density (Mg/m ³)
Al ₂ O ₃ /ZrC	734	3.99
UO ₂ /PyC/ZrC	827	5.96
UO ₂ /PyC/ZrC	733	5.10

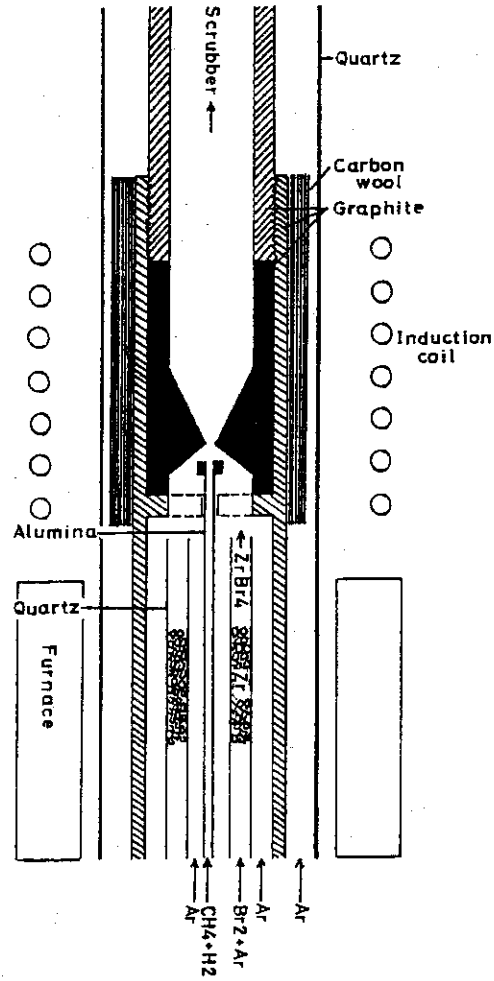


Fig. 1 Schematic representation of ZrC coating apparatus.

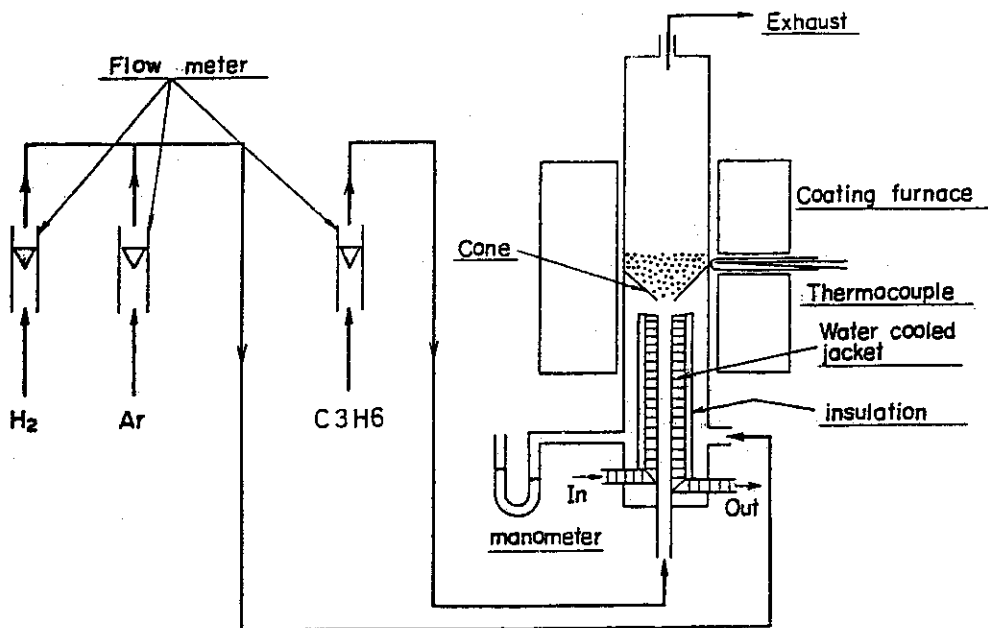


Fig. 2 Schematic representation of conventional PyC coating apparatus.

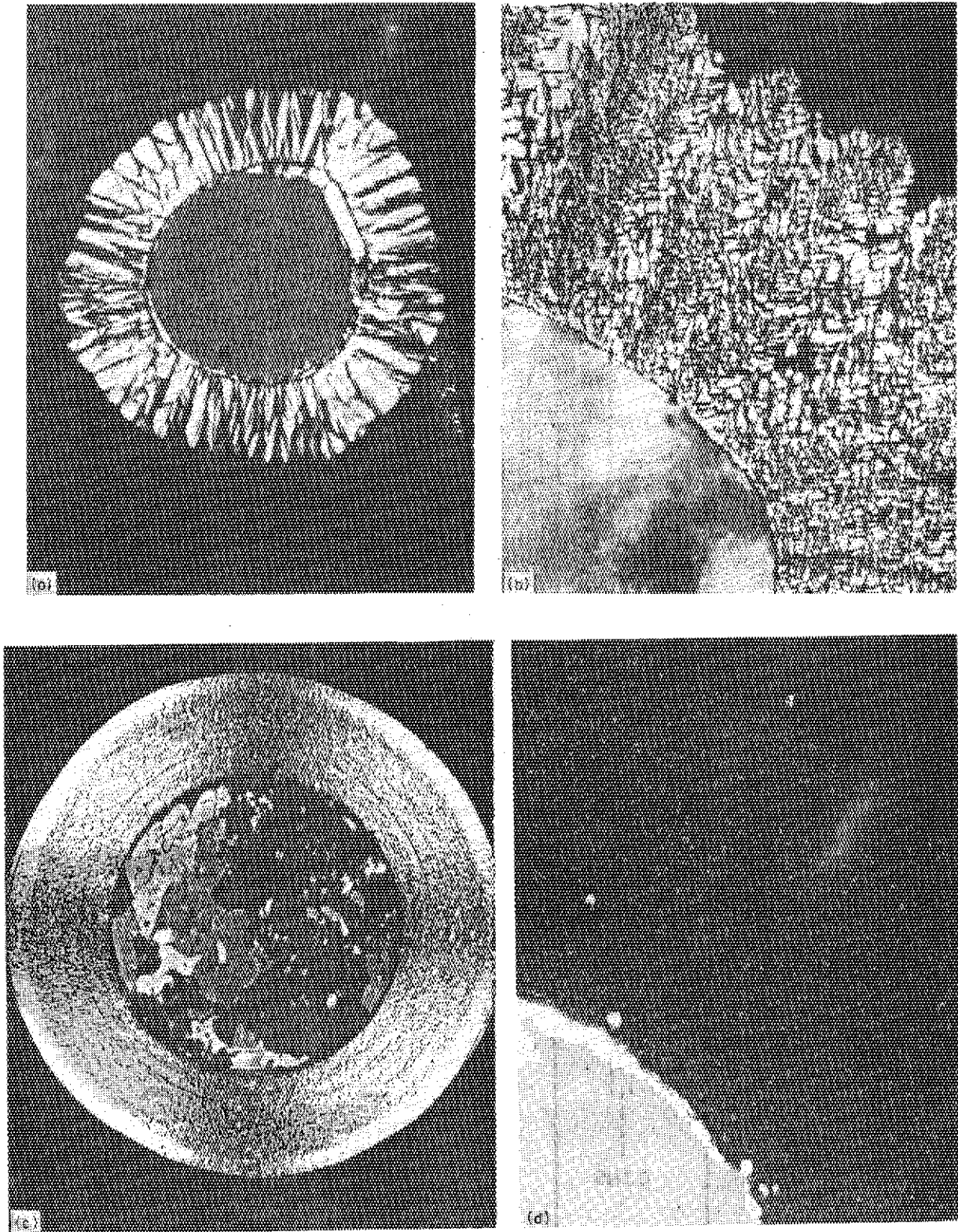


Fig. 3 Microstructures of PyC obtained in a fluidized bed (14)
Photo (d) was taken under polarized light.

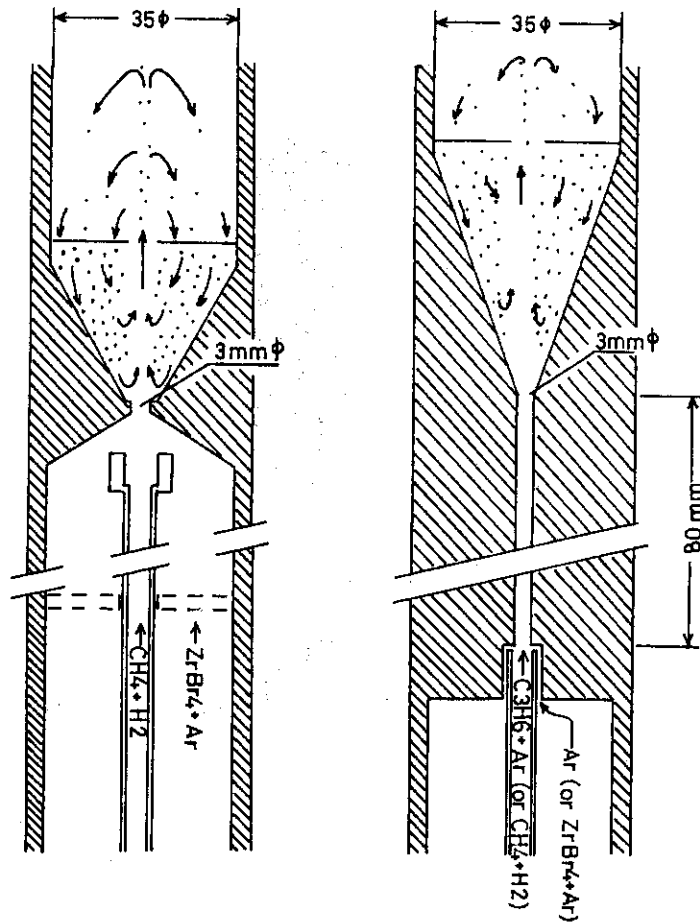


Fig. 4 A 60° nozzle for deposition of ZrC (left); a 40° nozzle for deposition of PyC and ZrC (right).

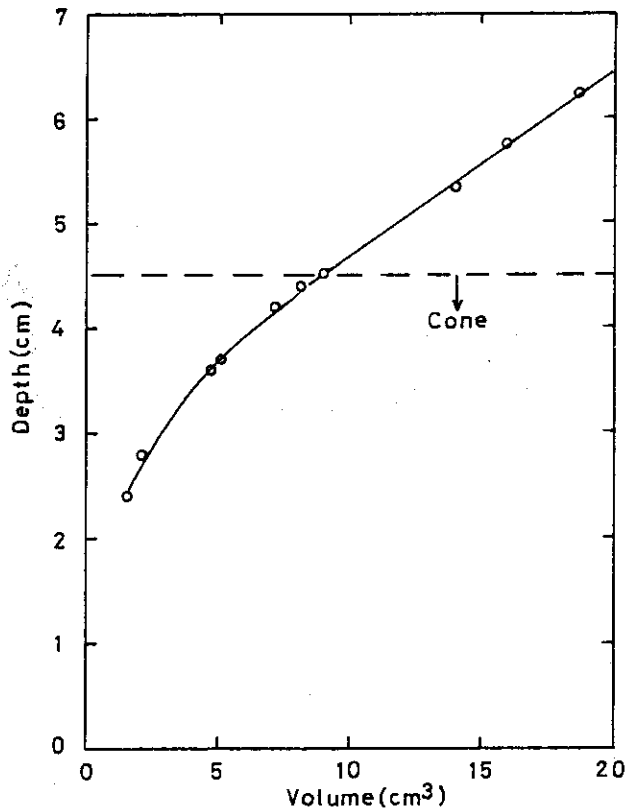


Fig. 5 Relation between particle charge volume and initial bed depth.

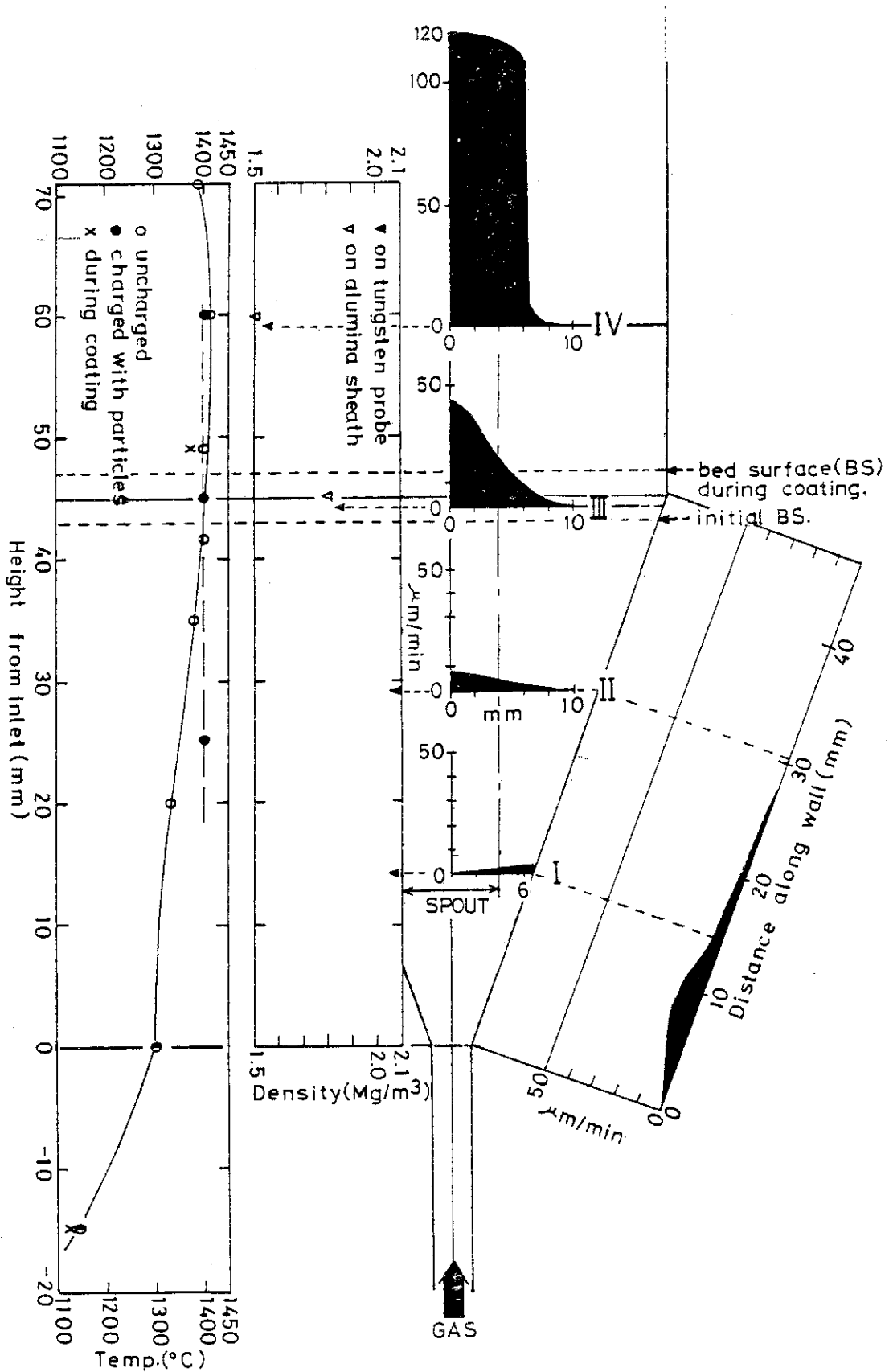


Fig. 6 Spatial distribution of temperature, linear coating rate and density of the deposit in a spouted bed without water-cooled gas injector. (Temperature profile A).

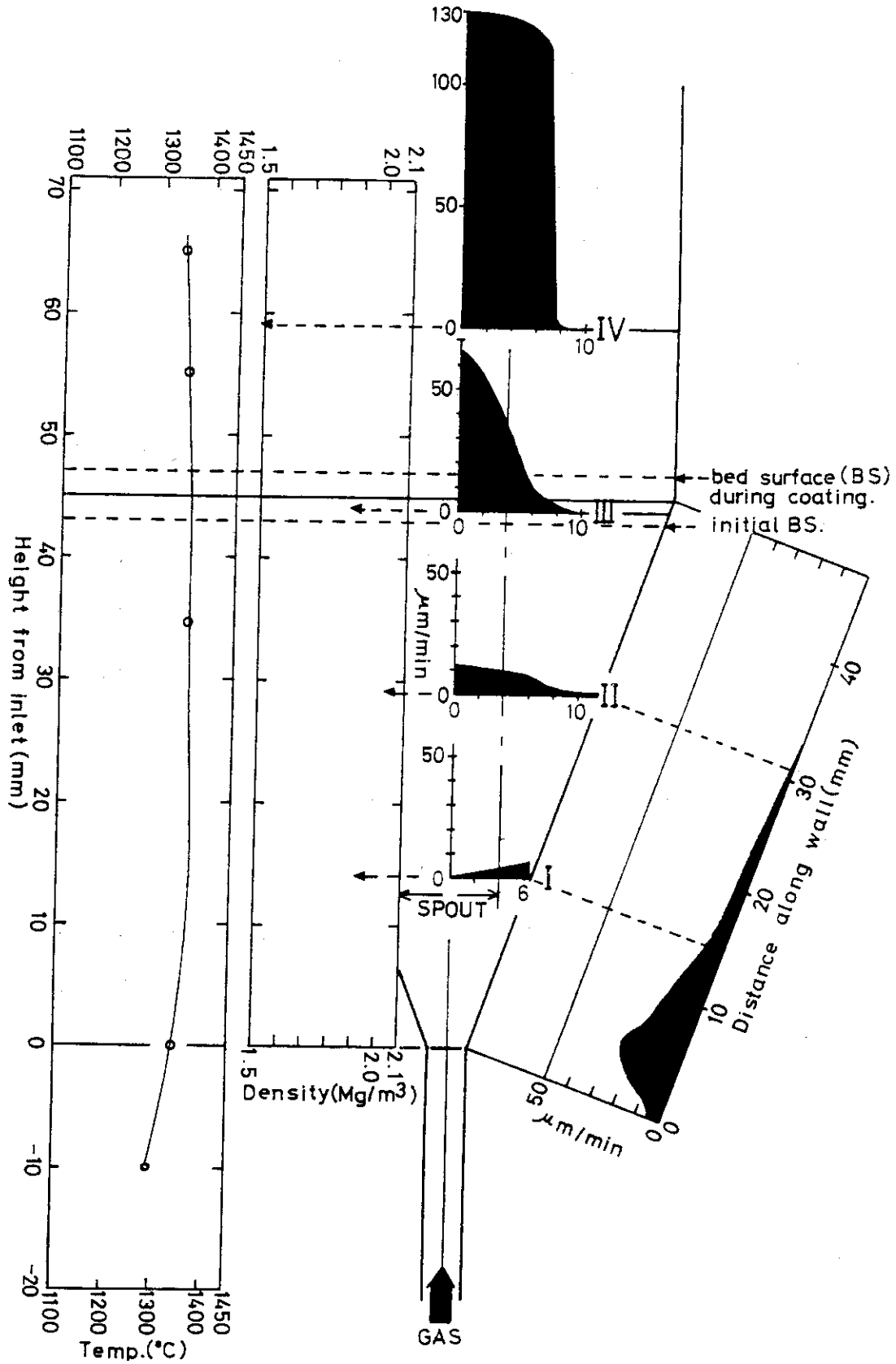


Fig. 7 Spatial distribution of temperature, linear coating rate and density of the deposit in a spouted bed without water-cooled gas injector. (Temperature profile B).

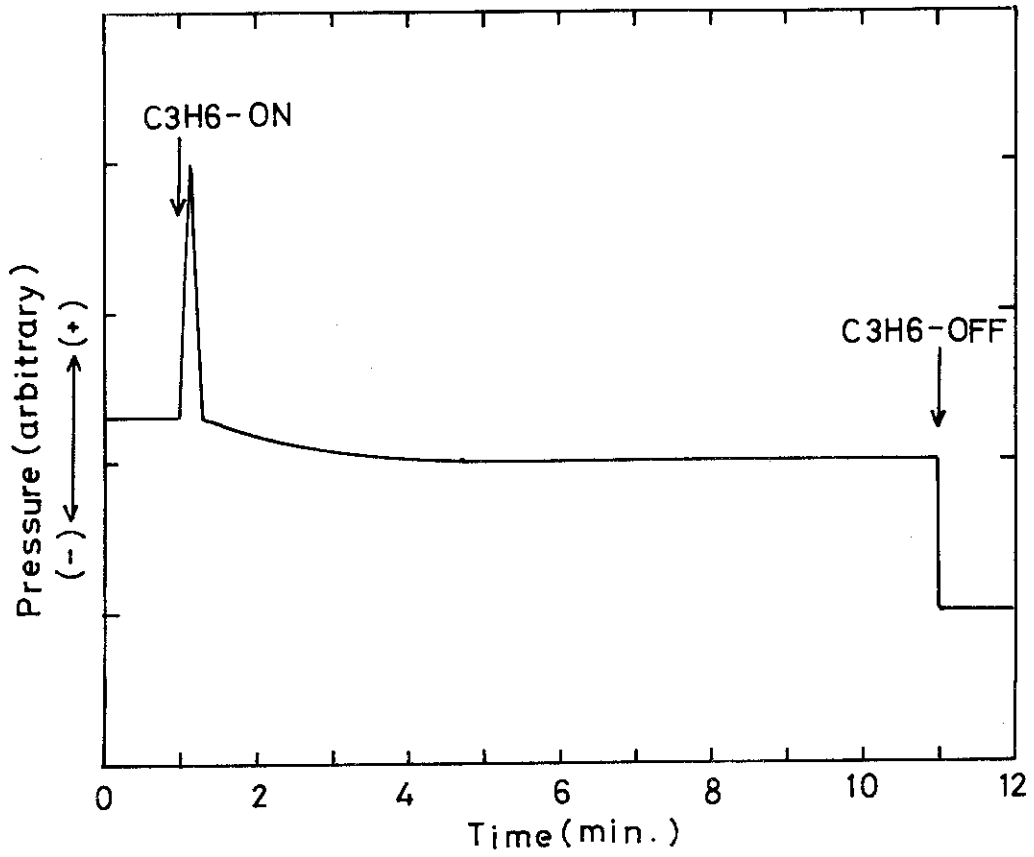


Fig. 8 Typical pressure change during a coating run.

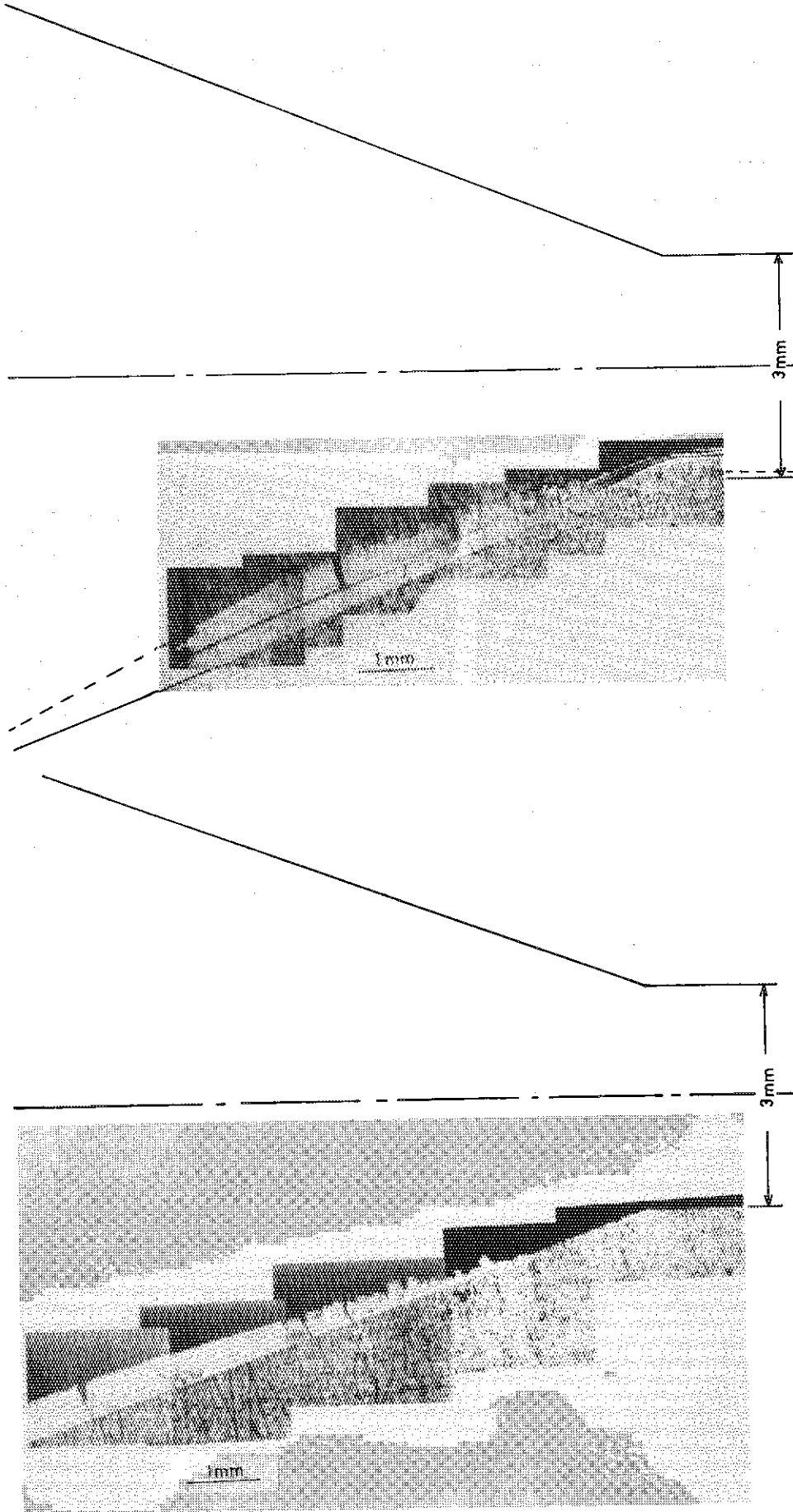
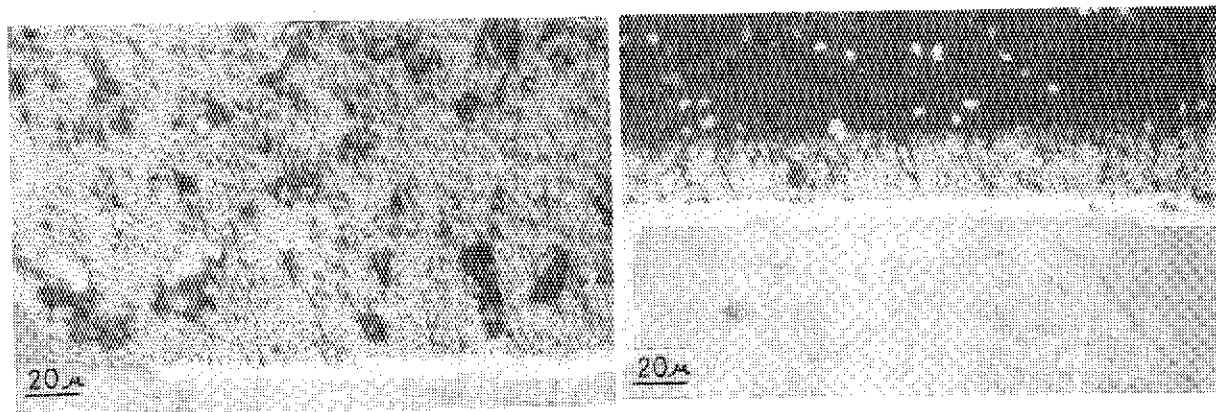
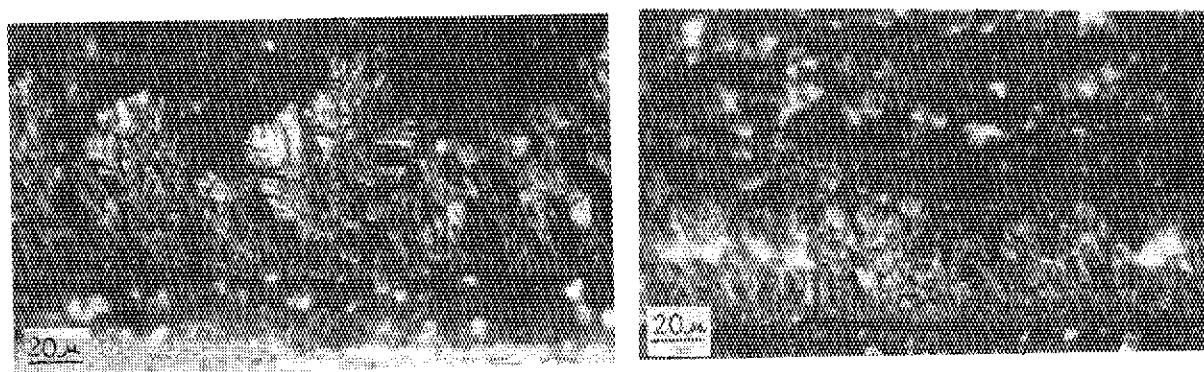


Fig. 10 Deposit near the gas inlet after 3 coating runs with temperature profile B.

Fig. 9 Deposit near the gas inlet after 5 coating runs with temperature profile A.



III



II

Fig. 11 Microstructures of deposits on probes II and III. Left photos were taken from the center; right photos from the end.

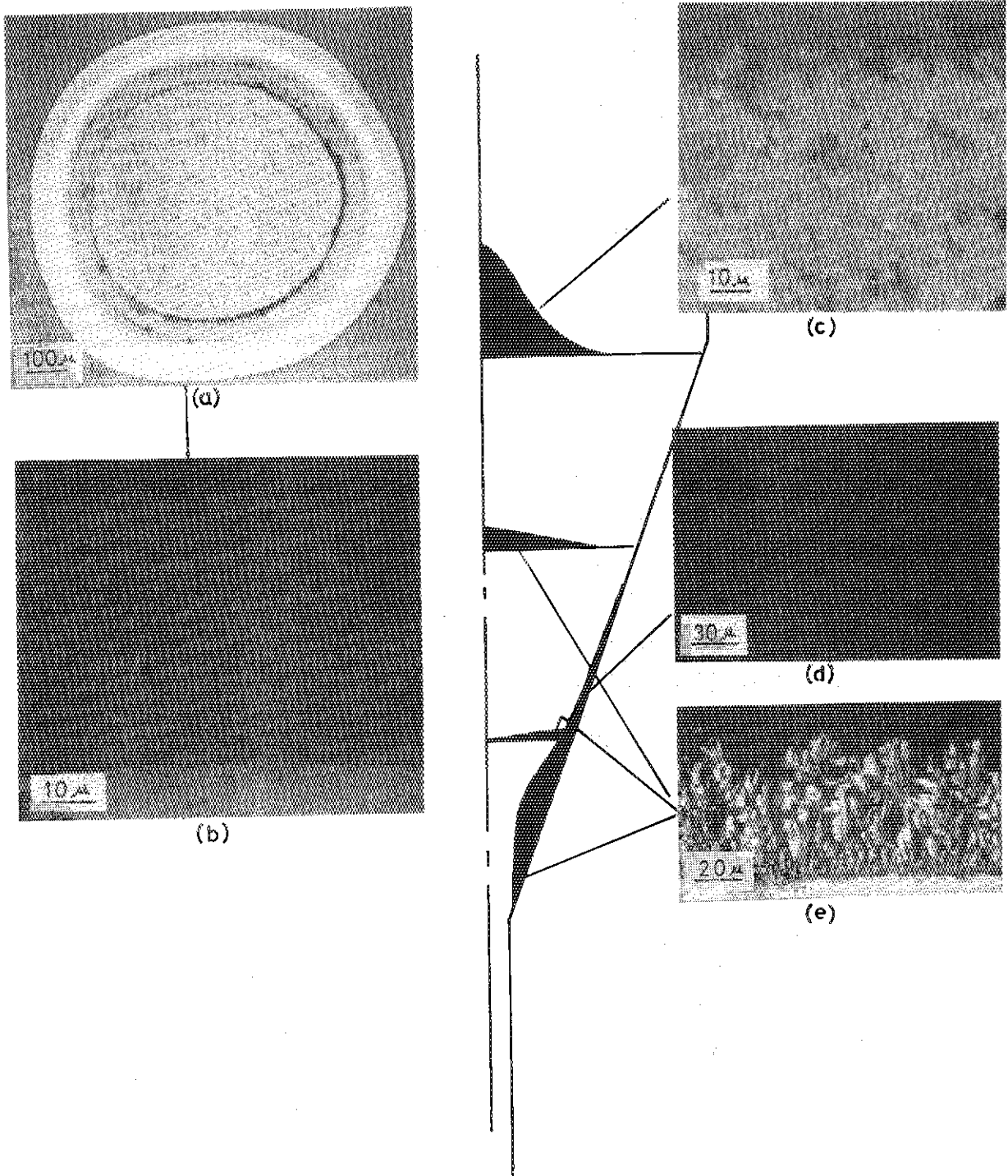


Fig. 12 Microstructural variation of deposit within a spouted bed.

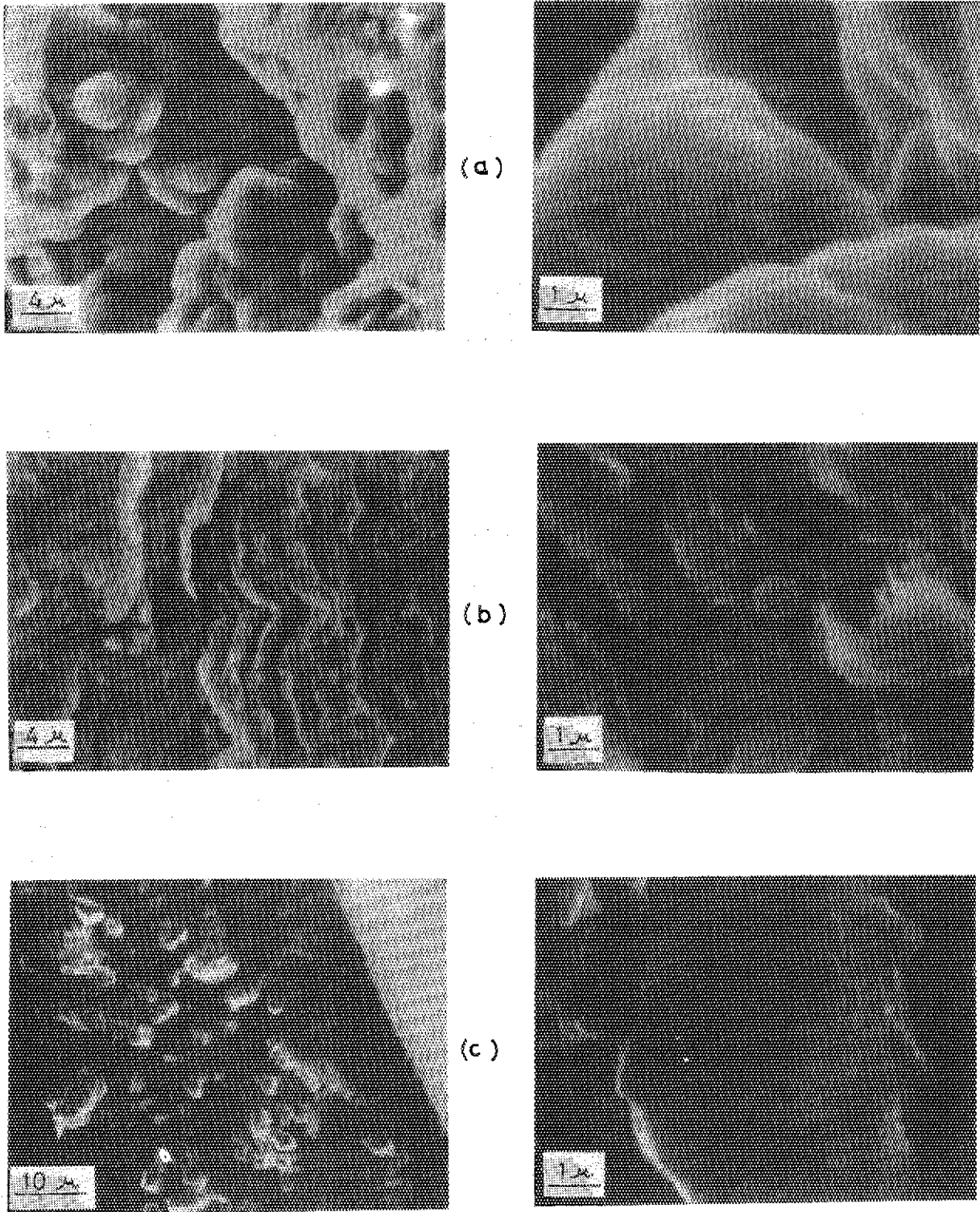


Fig. 13 SEM observation of fracture surfaces of deposits on (a) probe III , (b) probe II , and (c) nozzle wall at the height of probe I.

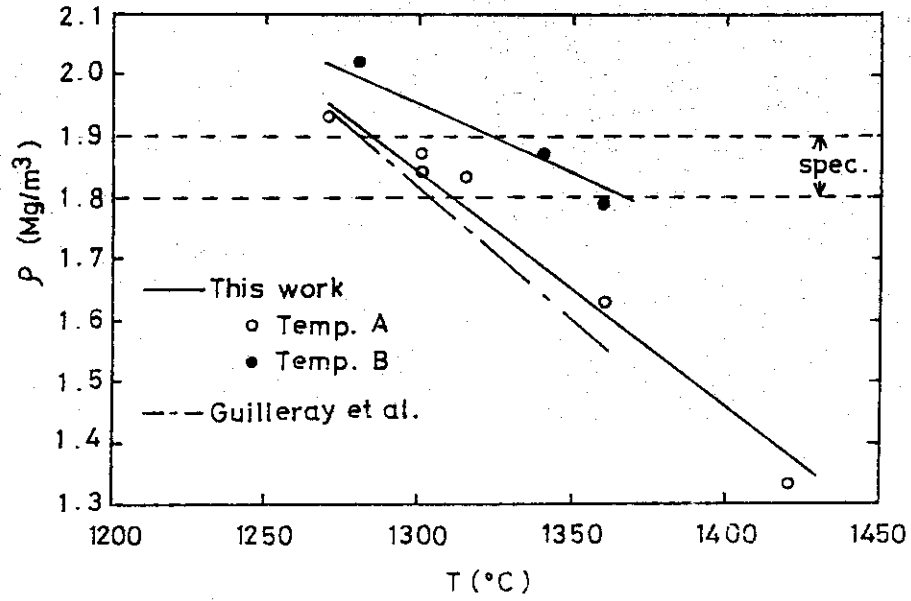


Fig. 14 Density of PyC vs. nozzle-inlet temperature. Data by Guilleray et al. (22) is a function of reaction zone temperature.

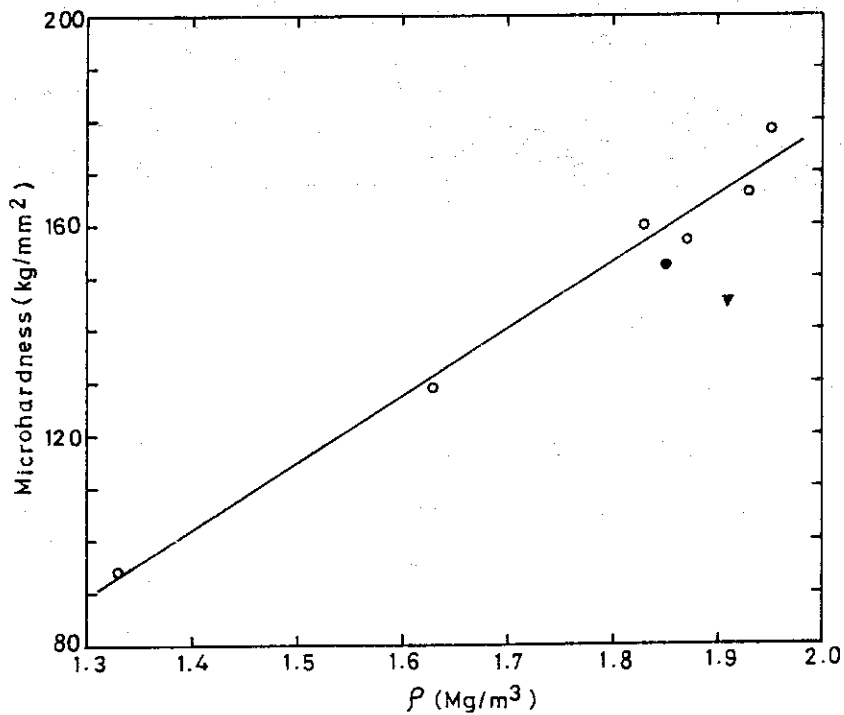


Fig. 16 Microhardness vs. density of PyC. Open circles are results on PyC obtained with temperature profile A. Solid circle and triangle are results on PyC from coaters with water-cooled gas injector. Straight line is for open circles.

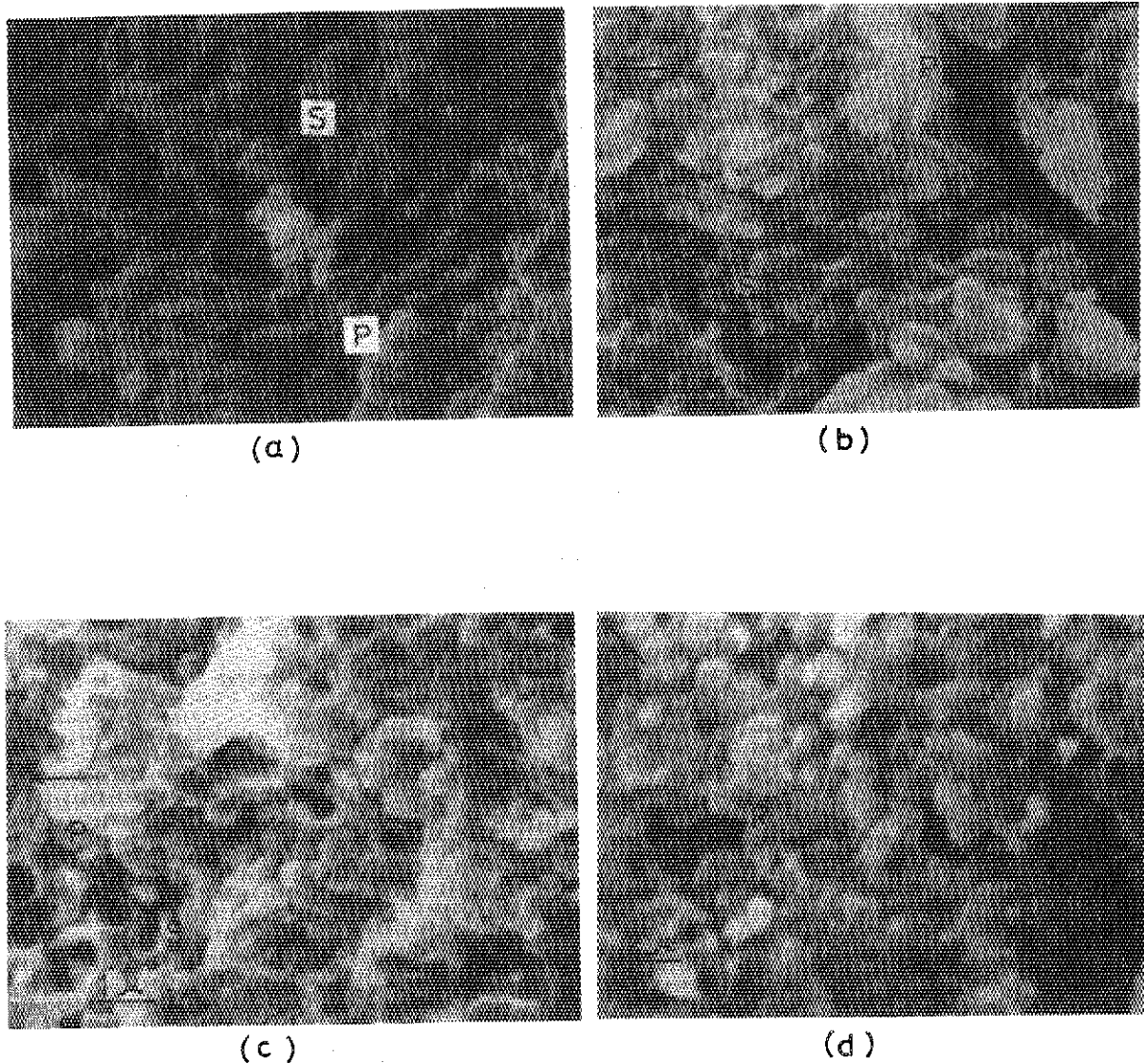


Fig. 15 SEM observation of fracture surfaces of PyC coating layers; (a) PyC from a coater with water-cooled gas injector ($\rho = 1.85 \text{ Mg/m}^3$), (b)- (d) PyC's obtained with temperature profile A, having densities 1.87, 1.93 and 1.33 Mg/m^3 , respectively. Arrow indicate the growth direction of the layer.

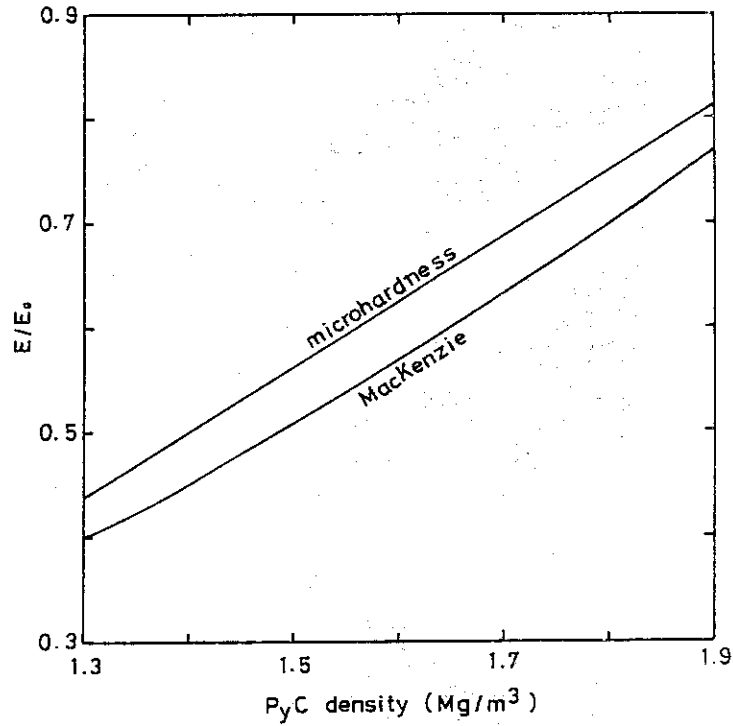


Fig. 17 Comparison between relative elastic moduli by microhardness measurements and that by MacKenzie's equation. The ratio of bulk density to sink-float density is assumed to be 0.95.

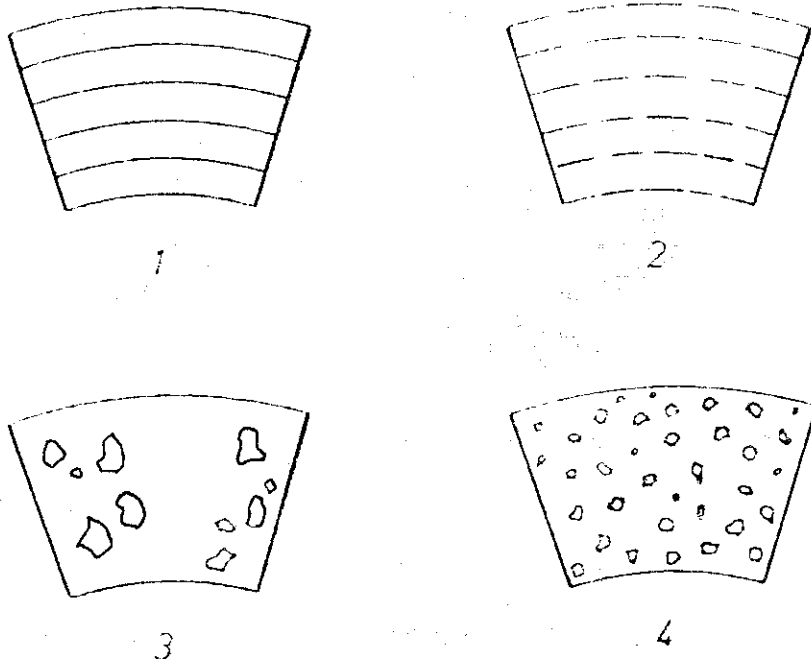


Fig. 18 Generalized etch patterns of PyC by plasma oxidation (30).

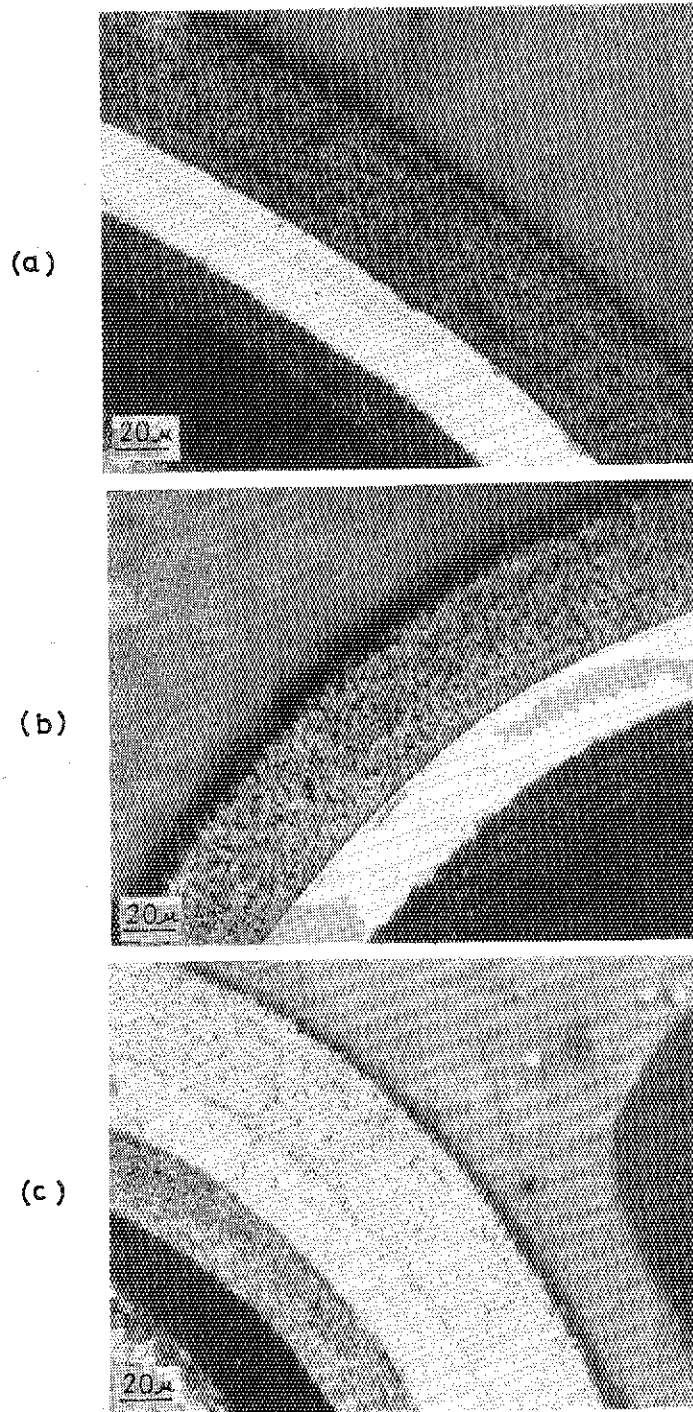


Fig. 19 Etch patterns of PyC by plasma oxidation. (a) PyC from a coater with water-cooled gas injector ($\rho = 1.85\text{Mg/m}^3$). (b) PyC obtained with temperature profile A ($\rho = 1.87\text{Mg/m}^3$). (c) PyC obtained with temperature profile B ($\rho = 1.87\text{Mg/m}^3$). Inner (second-layer) PyC's were deposited in a pilot-scale coater with water-cooled gas injector.

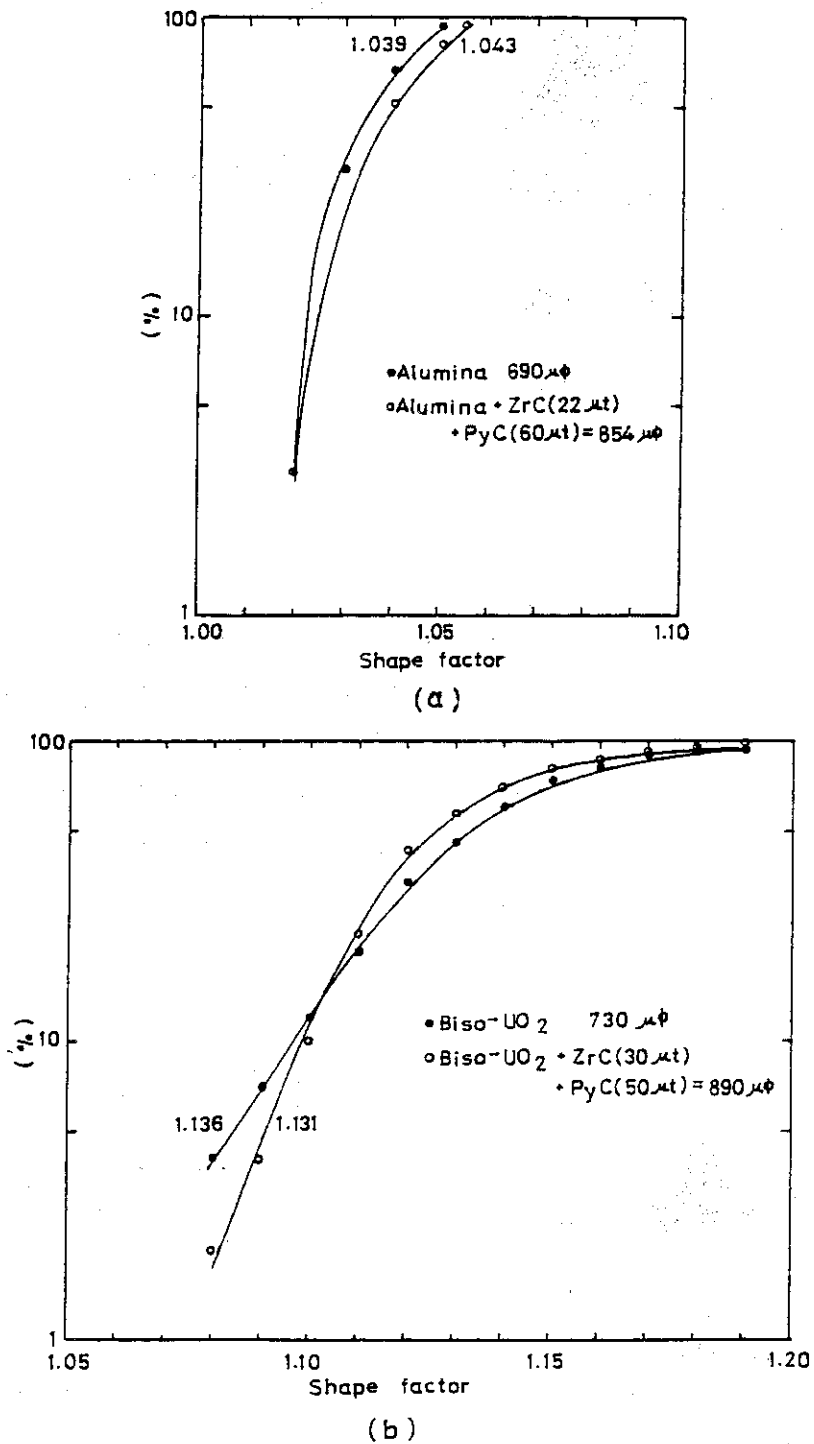


Fig. 20 (a) Shape factor of coated alumina particles before and after coating of ZrC and PyC. (b) Shape factor of ZrC-Triso UO₂ before and after coating of ZrC and outer PyC. Numbers in the figures are the antilog meanvalues.

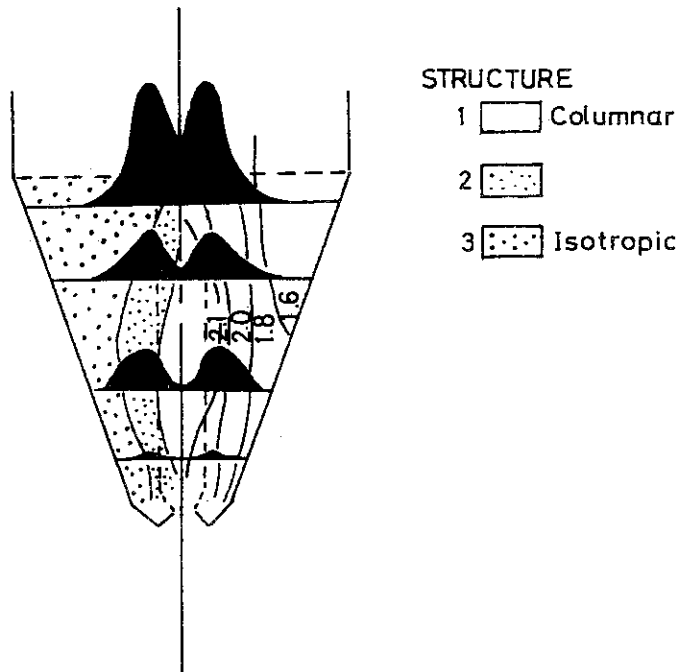


Fig. 21 Typical result by Penkalla et al. (13) about PyC distribution within a spouted bed employing water-cooled gas injector. Shaded profile represents linear coating rate at respective height. The left half shows distribution of microstructure. Lines on the right half are equidensity contours.

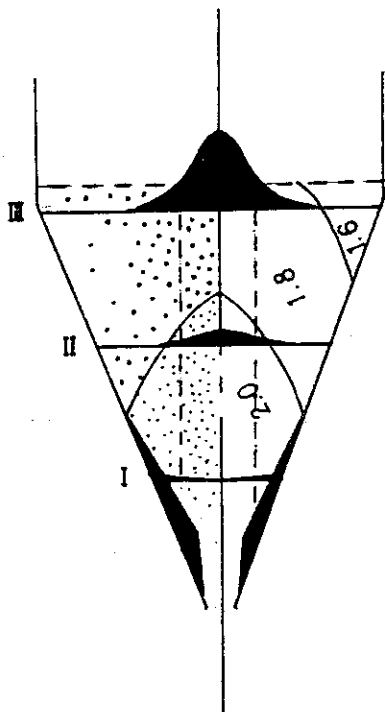


Fig. 22 Construction from Figs. 6, 11 and 12 for comparison with Fig. 21

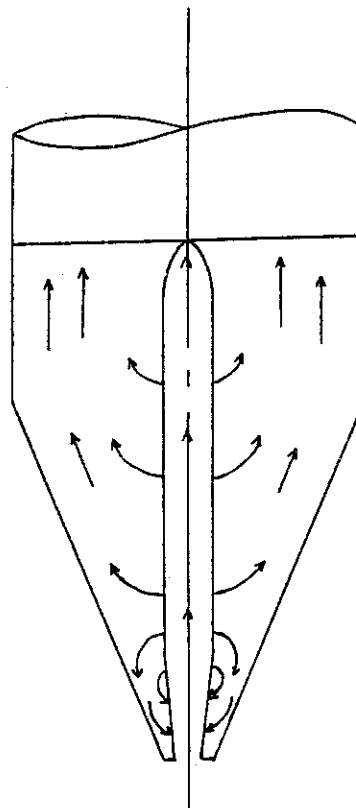


Fig. 23 General gas flow pattern within a spouted bed (34)