

炭化ウランの構造と生成に関する
研究の展望

1968 年 1 月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

炭化ウランの構造と生成に関する研究の展望

要 旨

炭化ウランの構造と生成について従来の研究の概括を行なうとともに問題点を論じた。内容は炭化物の構造、炭化物の生成の熱力学、炭化物の合成の三部から成っている。炭化物の構造の項では組成と相の関係、不純物の結晶構造に与える影響など、炭化ウランの生成に関する問題に重点を置いた。生成の熱力学の項では炭化ウランの生成と安定性の条件を検討した。最後に炭化ウランの合成を生成機構の立場からとり上げた。特に固相反応は粉体系で扱うことが多いので、自己拡散と対応させ、反応界面を平面として拋物線則に還元する試みをした。

1967年9月

日本原子力研究所 東海研究所
物理・化学部 田川博章

Structure and Formation of the Carbides of Uranium

Summary

The literature on the carbides of uranium is reviewed, including the crystal structures, thermodynamics and formation of the carbides. Mono- and di-carbide of uranium as non-stoichiometric compounds are described, with emphasis on the phase diagram, and the effect of impurities (oxygen and nitrogen etc.) on the lattice dimensions. The conditions for the formation and stability of the carbides are also discussed in their thermodynamics. The mechanism of formation of uranium carbides are considered from the aspect the self-diffusion in the carbides.

September, 1967

HIROAKI TAGAWA
Division of Physics and Chemistry, Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute

目 次

1. ま え が き	1	3.1 炭化ウランの熱力学的諸量	12
2. 炭化ウランの構造	2	3.1.1 生成熱	12
2.1 ウラン-炭素系の状態図	2	3.1.2 比熱とエントロピー	12
2.1.1 金属ウランと一炭化ウランの間の相	2	3.1.3 生成の自由エネルギー	12
2.1.2 一炭化ウラン相	3	3.2 炭化ウラン生成の熱力学	13
2.1.3 一炭化ウランと二炭化ウランの間の相	3	3.2.1 金属ウランと炭化水素との系	13
2.1.4 三炭化二ウラン	4	3.2.2 酸化ウランと炭素との系	14
2.1.5 二炭化ウラン相	4	3.3 炭化ウランの蒸発挙動	14
2.2 一炭化ウランの構造	4	4. 炭化ウランの合成	16
2.2.1 結晶構造と非化学量論的組成	4	4.1 炭化ウランの生成機構	16
2.2.2 格子定数の温度依存性	6	4.1.1 炭化ウラン中の自己拡散	16
2.2.3 一炭化ウランに対する酸素の固溶	6	4.1.2 金属ウランと炭素との反応	16
2.2.4 一炭化ウランに対する窒素の固溶	7	4.1.3 酸化ウランと炭素との反応	17
2.3 三炭化二ウランの構造	7	4.1.4 金属ウランと炭化水素との反応	18
2.3.1 結晶構造	7	4.2 炭化ウランの生成反応	19
2.3.2 格子定数の温度依存性	8	4.2.1 金属ウランの粉化	19
2.4 二炭化ウランの構造	8	4.2.2 金属ウランと炭素	20
2.4.1 結晶構造と非化学量論的組成	8	4.2.3 ADU, U_3O_8 と炭素	20
2.4.2 格子定数の温度依存性と変態	9	4.2.4 UO_2 と炭素	21
2.4.3 ウランの一炭化物と二炭化物の 結晶の配向	10	4.2.5 ウランと炭化水素	21
2.5 炭化ウランの原子間距離	11	4.2.6 炭化ウランの水素還元	21
3. 炭化ウラン生成の熱力学	12	あとがき	22
		参考文献	23

Contents

1. Introduction	1	2.3 Structure of uranium sesquicarbide	7
2. Structures of uranium carbides	2	2.3.1 Crystal structure	7
2.1 Uranium-Carbon phase diagram	2	2.3.2 Temperature dependence of the lattice parameter	8
2.1.1 Phase between uranium and uranium monocarbide	2	2.4 Structure of uranium dicarbide	8
2.1.2 Uranium monocarbide phase	3	2.4.1 Crystal structure and its non-stoichiometry	8
2.1.3 Phase between monocarbide and dicarbide of uranium	3	2.4.2 Temperature dependence of the lattice parameter	9
2.1.4 Uranium sesquicarbide	4	2.4.3 Crystal orientation between monocarbide and dicarbide of uranium	10
2.1.5 Uranium dicarbide phase	4	2.5 Interatomic distances	11
2.2 Structure of uranium monocarbide	4	3. Thermodynamics on formation of Uranium carbides	12
2.2.1 Crystal structure and its non-stoichiometry	4	3.1 Thermodynamic properties of uranium carbides	12
2.2.2 Temperature dependence of the lattice parameter	6		
2.2.3 Dissolution of oxygen	6		
2.2.4 Dissolution of nitrogen	7		

3.1.1	Heats of formation	12	4.1.4	Reaction of uranium with hydrocarbons	18
3.1.2	Heat capacities and entropies	12	4.2	Preparation of uranium carbides	19
3.1.3	Free energies of formation	12	4.2.1	Pulverization of uranium by decomposition of the hydride ...	19
3.2	Thermodynamics of formation of uranium carbide	13	4.2.2	Reaction of uranium with carbon	20
3.2.1	Uranium-Hydrocarbon system	13	4.2.3	Reaction of ADU or U_3O_8 with carbon	20
3.2.2	Uranium dioxide-carbon system...	14	4.2.4	Reaction of uranium dioxide with carbon	21
3.3	Vaporization	14	4.2.5	Reaction of uranium with hydrocarbons	21
4.	Fabrication processes of uranium carbides	16	4.2.6	Reduction of uranium carbides with hydrogen	21
4.1	Mechanism of formation of uranium carbides	16	Acknowledgement	22	
4.1.1	Self diffusion in uranium carbides	16	References	23	
4.1.2	Reaction of uranium with carbon	16			
4.1.3	Reaction of uranium dioxide with carbon	17			

1. ま え が き

核燃料物質としてウランの炭化物に対する関心は近年とみに高くなり、多くの国において研究開発が行なわれている。核燃料物質には多くの性質、すなわち、ウラン密度の高いこと、高热伝導度、高融点を持つこと、相変態のないこと、照射による寸法安定性の高いことなどが要求される。これらの条件をある程度満たすものとして UO_2 が使われているが、核燃料としての限界が明らかになるにしたがい、さらに新しい核燃料の開発の必要が強調されるに至った。高出力密度、高温、高 burn up 運転を目指す炉としては fissile density が高いこと、熱伝導の高いことが必要であって、ウラン炭化物はかような

点において有力な候補となりうる。

炭化ウランに関する研究は 1958 年頃から強力に進められるようになり、その構造、製造法、照射試験など多くの知見が集められている。炭化ウランには 3 つの化合物がある。このうち UC と UC_2 は非化学量論的組成の化合物である。いずれの炭化物もその構造および性質は製造方法、加熱処理条件に支配されることが知られている。この綜説は、炭化ウランの物性および製造法の基本となる構造と生成の機構に関する文献の評価を目的としてまとめたものであって、製造方法の評価につながることを意図した。

2. 炭化ウランの構造

2.1 ウラン-炭素系の状態図

ウランと炭素との系には 3 つの化合物, UC, U_2C_3 , UC_2 が存在する. 一炭化ウラン UC は面心立方格子の結晶構造を持ち, 室温から融点までの温度範囲に安定に存在する. 体心立方格子の三炭化二ウラン U_2C_3 は室

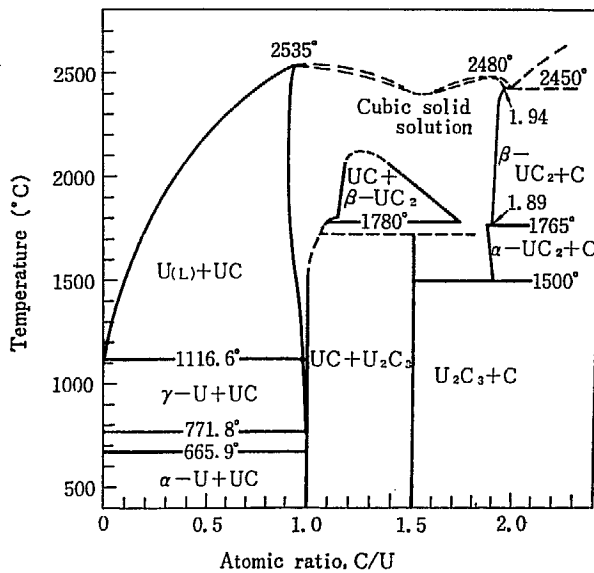


Fig. 1 Phase diagram of the uranium-uranium dicarbide system

TABLE 1 Some physical characteristics of uranium carbides

Compound	Uranium monocarbide	Uranium sesquicarbide	Uranium dicarbide	
Composition	UC	U_2C_3	UC_2	
Formula weight	250.04	512.09	262.05	
Carbon content (wt %)	4.80	7.04	9.16	
Crystal Structure	fcc NaCl-type	bcc Pu_2C_3 -type	bct CaC_2I -type	fcc NaCl-type
	O_h^5 - $Fm\bar{3}m$	T_d^2 - $I\bar{4}3d$	D_{4h}^{17} - $I4/m\bar{m}$	O_h^5 - $Fm\bar{3}m$
Lattice parameter (Å)	4.9605	8.0885	$a = 3.525$ $c = 6.000$	5.47 (at 1900°C)
Theoretical density (g/cm^3)	13.611	12.852	11.68	
Stability limit (°C)	2535m	1780d	1765t	2480m

* Calculated on the basis of stoichiometric compound

温から 1780°C までの範囲内で安定であるが, 1780°C 以上で $UC+UC_2$ に分解する. したがって融点は持たない. 二炭化ウラン UC_2 は 1500°C 以上融点まで安定に存在するが, その温度以下でも準安定相として存在する. 1765°C に変態点があり, 低温相 (α - UC_2) は正方晶系, 高温相 (β - UC_2) は立方晶系に属している. 相の細部については明らかにされていないところが多いが, 現在までに報告されたウラン-炭素系の平衡状態図を Fig. 1 に, 結晶構造に関する若干の性質を TABLE 1 に示した.

2.1.1 金属ウランと一炭化ウランの間の相

純粋な金属ウランは融点が 1132.3°C であって, 室温から融点までの温度範囲に 3 つの変態がある. すなわち, α 相は室温から 667.7°C まで安定で, 結晶構造は斜方晶系に属し, 空間群は $Cmcm$; β 相は 667.7°C から 774.8°C の範囲に存在し, その構造は複雑な正方晶系 (空間群は $P4/m\bar{m}$) に属し, 単位胞は 30 原子から成立っている; γ 相は 774.8°C から融点の間に存在し, 単位胞に 2 原子を含む体心立方格子の構造に結晶している¹⁷⁾³⁵⁾.

金属ウランは僅かな量の炭素を固溶して共晶を作り, 純粋なウランの変態温度ならびに融点をいくらか下げる. Fig. 2 に炭素濃度の小さい領域でのウラン-炭素系の状態図を示した. 共晶点は 1116.6°C, この点における炭素含有量は 0.98 a/o である¹⁷⁾.

共晶点よりも高炭素側の領域における液相線は MAL-

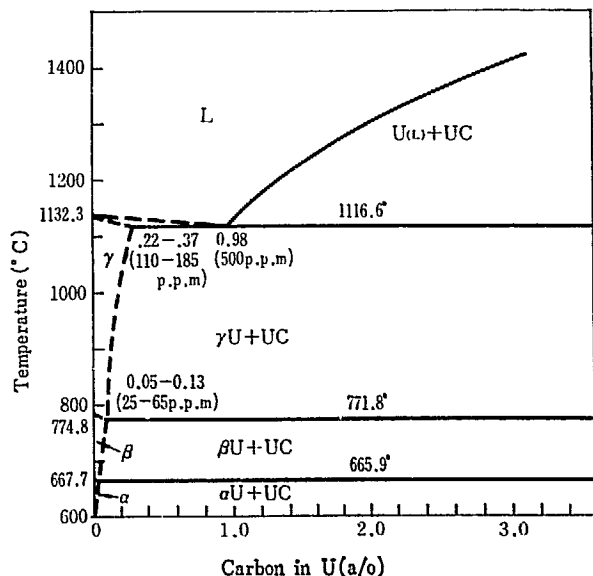


Fig. 2 Phase diagram of the uranium-carbon system. After BLUMENTHAL¹⁷⁾

LETT *et al.*⁸⁹⁾, STORMS¹¹⁷⁾ によって測定された。両者の一致は非常によい。

2.1.2 一炭化ウラン相

均一な組織の一炭化ウランの存在領域は 1000°C 以下の温度では非常に狭いが、温度の上昇とともに広がる。一炭化物に対するウランの固溶限界は MAGNIER, ACCARY⁸³⁾ によると、1700°C において UC_{0.96} に最大値を持ち、この温度を外れると固溶限は高炭素側に寄る。GUINET⁵³⁾ は固溶限界として 2150°C にて UC_{0.91} を得た。Fig. 1 には GUINET の実測値を示した。STORMS¹¹⁶⁾ は BUCKLEY²⁹⁾ が導いた一炭化ウラン中の金属ウランの固溶を示す式を用いて固溶限曲線を求めた。曲線の形は GUINET のそれとよく似ているが、固溶の最高値は 2000°C において C/U=0.93 である。

UC 相は 1500°C 以下においては過剰の炭素を取り込まないが¹³⁸⁾、高温になると UC₂ と固溶体を作るため、UC 相の存在領域が広がる。BURDICK *et al.*³⁰⁾ は 1700°C から油中に急冷したものについて UC_{1.12} を与えている。

UC は高温において蒸発が起り、組成が時間とともに変わるので、融点の測定はかなりむずかしい。これまでに測定された結果を TABLE 2 にまとめたが、その値はばらばらである。WITTEMAN, BOWMAN¹³⁸⁾ は UC_{1.1} の融点が

TABLE 2 Melting point of uranium monocarbide

Melting point (°C)	Reference
2275	RUNDLE <i>et al.</i> ¹⁰⁵⁾
2590±50	CHIOTTI ³⁴⁾
2350~2400	MALLETT <i>et al.</i> ⁸⁹⁾
2520	BROWNLEE ²⁸⁾
2280	NEWKIRK, BATES ⁹³⁾
2560±50	WITTEMAN, BOWMAN ¹³⁸⁾
2535	WITTEMAN, WALLACE ¹³⁹⁾

2560±50°C, WITTEMAN, WALLACE¹³⁹⁾ は UC_{0.94} の融点が 2535°C であることを報告している。一炭化物の congruent 蒸発は 3.3 で述べるように UC_{1.10} 付近の組成で起るので¹³⁸⁾、実際に測定された値はこの組成におけるものであろう。酸素、窒素など融点に影響を与えると思われる不純物の効果については何も知られていない。

2.1.3 一炭化ウランと二炭化ウランの間の相

UC-UC₂ の間の領域は Fig. 1 にみられるように、固相線には極小値がある。また、1780°C を境にして高い部分は UC と β-UC₂ とが固溶体として存在し、この温度よりも低い部分では UC₂ が U₂C₃ に分解して UC+U₂C₃ または U₂C₃+C の相として存在する。

固相線の極小は共晶ではなく、単なる融点の極小である。この点は UC_{1.35}, 2350±50°C³⁶⁾; UC_{1.54}, 2450±50°C¹³⁸⁾; UC_{1.54}, 2400°C¹³⁹⁾ などが報告されているが、一致した値にはなっていない。

1780°C 以上の UC と β-UC₂ とが固溶体として存在する領域には完全に混り合わない部分がある。この固溶限の最高温度は UC_{1.31}, 2025°C⁸⁹⁾; UC_{1.35±0.05}, 2050±50°C¹³⁸⁾; UC_{1.2-1.3}, 2100°C 以上¹¹⁰⁾が報告されている。固溶限曲線の形について多くの報告がなされているが、Fig. 1 は SEARS *et al.*¹¹⁰⁾ の結果を示した。固溶限曲線の低炭素側における 1780°C の UC₂ 変態等温線と交わるころの組成は UC_{1.15}¹³⁶⁾, UC_{1.0-1.065}¹³⁸⁾ が、高炭素側では UC_{1.6}¹³⁸⁾, UC_{1.68}³⁷⁾¹²²⁾, UC_{1.78}⁸⁸⁾, UC_{1.54}¹³⁶⁾, UC_{1.92}⁸³⁾ などが知られているが、おそらく UC_{1.7} 付近に交点があるのであろう。UC_{1.1} ないし UC_{1.7} における UC₂ の α↔β の変態温度は 1780°C であって、炭素が第二相として存在する場合の UC₂ よりも 15~20°C 高い温度を示している¹³⁶⁾¹³⁷⁾。

UC_{1.5} ないし UC_{1.9} の 1780°C と 1500°C の間の領域についてははっきりしないが、MALLETT *et al.*⁸⁷⁾ は平均組成 UC_{1.54} (UC₂+Widmanstätten 構造の UC) と UC_{1.70} (大部分 UC₂, わずかに UC を含む) を 1600°C にて 1 時間加熱したところ、前者は U₂C₃ に、後者は U₂C₃+UC に変わるのを認め、IMOTO *et al.*⁶⁴⁾ は UC_{1.66} を 1600°C にて 100 時間加熱して U₂C₃ に変わるのを認めている。これらのことから、高温における UC と UC₂ との固溶体は冷却にともなって、どの径路をとるかはわからないが、α-UC₂+U₂C₃ の平衡状態になるものと思われる。平衡状態にない場合には UC+UC₂+C の三相が認められる⁵²⁾。

C/U が 1.5 よりも大きい炭化物の 1500°C 以下の相は U₂C₃+C である。IMOTO *et al.*⁶⁴⁾ は UC₂+UC の混

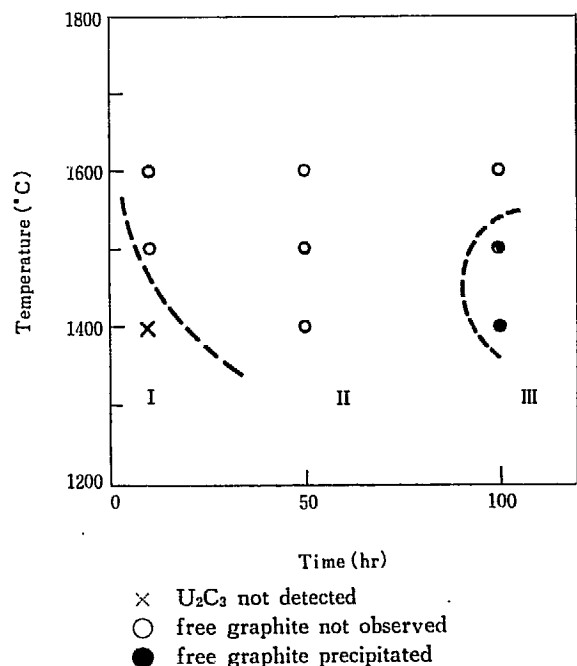
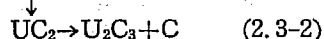
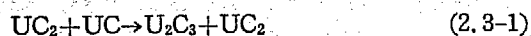


Fig. 3 Time-temperature diagram for the formation of U₂C₃ and the precipitation of graphite in U-C pellet with 7.77 w/o total carbon (C/U=1.66) after sintering in vacuo at 2200°C for 2 hr. After IMOTO *et al.*⁶⁴⁾

合炭化物 ($C/U=1.66$) を加熱して U_2C_3 の生成条件を明らかにした。この関係を Fig. 3 に示した。温度、時間の函数として 3 つの領域に分けられる。領域 (I) は U_2C_3 の生成が認められないが、(II) では温度に関係なく (2.3-1) の反応が起り、さらに 1500°C 以下の領域 (III) においては残余の UC_2 が (2.3-2) 式にしたがって分解し炭素を析出する。



(2.3-1) 式の反応速度は (2.3-2) 式よりも遥かに大きいと考えられる。CHUBB, DICKERSON³⁷⁾ は $UC_{1.5}(UC+UC_2)$ が U_2C_3 に完全に変態するのに要する時間として 1500°C にて 1/4 時間、 1400°C にて 1 時間、 1200°C にて 100 時間以上、また NORREYS *et al.*⁹⁵⁾ は電導度の変化から (2.3-1) の反応が 1400°C では 80 分で完了するとしている。なお平衡状態図には記されないが、 UC_2 が準安定相として 1500°C から室温まで存在する。 UC_2/UC_2+C の境界は GODFREY *et al.*⁵²⁾ によって $UC_{1.91}$ が与えられている。

2.1.4 三炭化ニウラン

U_2C_3 は 1800°C 以上の温度から急冷した炭化物中には通常は見いだせない。初期の研究においてはアーク溶融などによって作られた炭化物の微細構造にみられる Widmanstätten 構造から、この化合物の存在が予言され、MALLET *et al.* によって初めて確認された⁸⁷⁾。

U_2C_3 は外力を与えなければ生成しにくいとされていたが⁸⁷⁾、HENNEY *et al.*⁵⁵⁾⁵⁶⁾ は U-C 系合金に溶けている酸素と窒素とが U_2C_3 への転移に影響を与えることを明らかにした。すなわち、4000 ppm の酸素を含む UC_2+UC の炭化物を高真空下、 $1000\sim 1750^\circ\text{C}$ の温度にて焼鈍すると U_2C_3+C が生成する。また純粋な UC と脱ガスした黒鉛とを 10^{-5}mmHg の真空中で加熱しても U_2C_3 が得られた。純粋な UC と炭素とから U_2C_3 の生成することは SATO *et al.*¹⁰⁸⁾ も同じ頃見いだしている。非常に純粋な物質から $UC_{1.5}$ の組成の炭化物を作り、 U_2C_3 の分解温度を狭んで加熱-冷却のサイクルを繰返すと、冷却中に容易に U_2C_3 が生成する¹³⁸⁾。したがって、 U_2C_3 は出発物質が酸素ないしは窒素のような他の炭化物の構造を安定にする不純物を含まないか、あるいは含むとしても微量であれば容易に生成することがわかる。

U_2C_3 はウランあるいは炭素を過剰に固溶しない化学量論的組成の化合物である。いずれかの元素が過剰になる場合には、第二相として UC あるいは UC_2 が現われる。融点は存在せず 1700°C と 1800°C の間で $UC+UC_2$ に分解する。MALLET *et al.*⁸⁷⁾ はこの温度を 1780°C とした。C/U が 1.5 よりも大きい炭化物は分解温度が 1500°C に下り、平衡状態における相は U_2C_3+C となる。

2.1.5 二炭化ウラン相

UC_2 は平衡状態図の上からは室温では存在しない化合物であるが、 $UC_2 \rightarrow U_2C_3 + C$ の反応速度が小さいこと、不純物として酸素を含むときは UC_2 の構造が安定化されるために、高温から急冷された場合には準安定相として室温においても存在する。化学式としては UC_2 として記されているが、実際の二炭化ウランは C/U 比が 2 ではなく、1.85~1.94 の幅を持っている。

融点は $2450\sim 2500^\circ\text{C}$ ⁸⁸⁾、 $2475 \pm 30^\circ\text{C}$ ¹²⁹⁾、 2480°C ¹³⁹⁾ の値が報告されている。この組成はいずれも $UC_{1.8\sim 1.9}$ の範囲にある。Fig. 1 にみられるように、UC- UC_2 間に融点の極小があり、 $UC_{1.8\sim 1.9}$ に極大があって、極大よりも高炭素側において炭化物が炭素と共晶を作る。共晶の温度は $2450 \pm 50^\circ\text{C}$ ⁵⁹⁾、 2450°C ¹³⁹⁾、組成は C/U 比で約 2 である。

UC- UC_2 固溶体の共晶温度における固溶限は $UC_{1.94}$ であり、 UC_2 の $\alpha \leftrightarrow \beta$ 変態温度 (1765°C) における組成は $UC_{1.89}$ である¹¹⁷⁾¹³⁸⁾。 $\beta UC_2 + C$ と固溶体との境界は STORMS の結果を示した¹¹⁷⁾。

UC_2 は 1765°C において変態する。低温相は正方晶系、高温相は立方晶系である。WILSON¹³⁶⁾ は高温 X 線カメラを使って初めてこの現象を捉えた。変態温度は 1820°C と報告したが、熱分析の結果ではいくらか低い値を示唆している¹¹⁶⁾。立方晶系の βUC_2 は急冷しても得られないので、 CaC_2 の低温型 (I 型、正方晶系) $\xrightarrow{480^\circ\text{C}}$ 高温型 (IV 型、立方晶系) の変態²⁴⁾ と同じ構造のものと考えられる²¹⁾²⁵⁾。

αUC_2 は双晶を形成する。金属顕微鏡による微細構造は両相間に次の配向のあることを示している³²⁾。

$$\text{面について} \quad (001)_\beta // (001)_\alpha$$

$$\text{方向について} \quad [011]_\beta // [111]_\alpha$$

$UC_2 \rightarrow U_2C_3 + C$ の分解は 1500°C 付近の温度で起る。 UC_2 は酸素、窒素など、構造を安定にする不純物を含みやすいので、測定値は必ずしも一定しない。今までに報告された値としては次のものがある： 1775°C 以下⁸⁸⁾、 1500°C 以下³⁷⁾⁷⁹⁾、 1550°C 以下⁶²⁾、 1750°C ⁵⁵⁾、 $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ ⁶⁴⁾、 1600°C ¹⁰³⁾。

2.2 一炭化ウランの構造

2.2.1 結晶構造と非化学量論的組成

UC の結晶構造は RUNDLE *et al.*¹⁰⁵⁾、LITZ *et al.*⁸¹⁾ によって決められたように、面心立方格子の食塩型構造であり、空間群は O_h^5-Fm3m である。構造を規定する量の一つとして格子定数が測定されている。その値は 4.951\AA から 4.962\AA の範囲に散っているが、出発物質の純度、特に酸素、窒素の UC への溶け込み、UC の生成とその後の加熱処理の条件、C/U 比などの諸因子に支配されることがわかった。これらのことを考慮すると 4.9605\AA

TABLE 3 Lattice parameter data for UC

Lattice parameter (Å)	Fabrication condition	Reference
4.951 ± 0.001	U or UO ₂ +C	RUNDLE <i>et al.</i> ¹⁰⁵⁾
4.955		LITZ <i>et al.</i> ⁸¹⁾
4.951	heating U+C in an inert atm. at 2000°C	WILHELM <i>et al.</i> ¹³²⁾
4.951	arc melting under an argon atm.	MALLETT <i>et al.</i> ⁸⁷⁾
4.962	melting U+C; heating at 1700°C for 2 hr.	BURDICK <i>et al.</i> ⁸⁰⁾
4.9598 ± 0.0003	arc melting U+C; UC _{0.965}	AUSTIN and GERDS ¹⁵⁾
4.9505 ± 0.0004	heating U+C in high vac. at 1050°C, 2 hr	WILLIAMS and SAMBELL ¹³³⁾
4.9554 ± 0.0003	melting U+C in argon atm.	FARR <i>et al.</i> ⁴⁴⁾
4.9600 ± 0.0005	arc melting U+C	WILLIAMS <i>et al.</i> ¹³⁴⁾
4.9614 ± 0.0005	arc melting U+C	WILSON ¹³⁶⁾
4.9601	heating UO ₂ +C in vacuo; UC _{0.83}	FERGUSON <i>et al.</i> ⁴⁶⁾
4.960 ± 0.0002	heating U ₃ O ₈ +C in argon atm. or in vacuo	HIGASHI ⁵⁸⁾ , ATODA <i>et al.</i> ¹¹⁾
4.955	heating UH ₃ +C at 1100°C, 2 hr in vacuo	MUKAIBO <i>et al.</i> ⁹⁰⁾
4.9601 ± 0.001	arc melting in argon atm.	HENNEY <i>et al.</i> ⁵⁶⁾
4.9606 ± 0.0005	arc melting U+C	WITTEMAN and BOWMAN ¹³⁸⁾
4.9608		ANSELIN <i>et al.</i> ⁸⁾
4.96597 ± 0.0004	electron bombardment melting U+C	MAGNIER ⁸⁶⁾
4.9609 ± 0.0002	arc melting U+C; UC _{0.995}	STORMS ¹¹⁷⁾
4.9534 ± 0.0003	arc melting U+C in argon atm; annealing at 1500°C	MCIVER ⁸⁹⁾

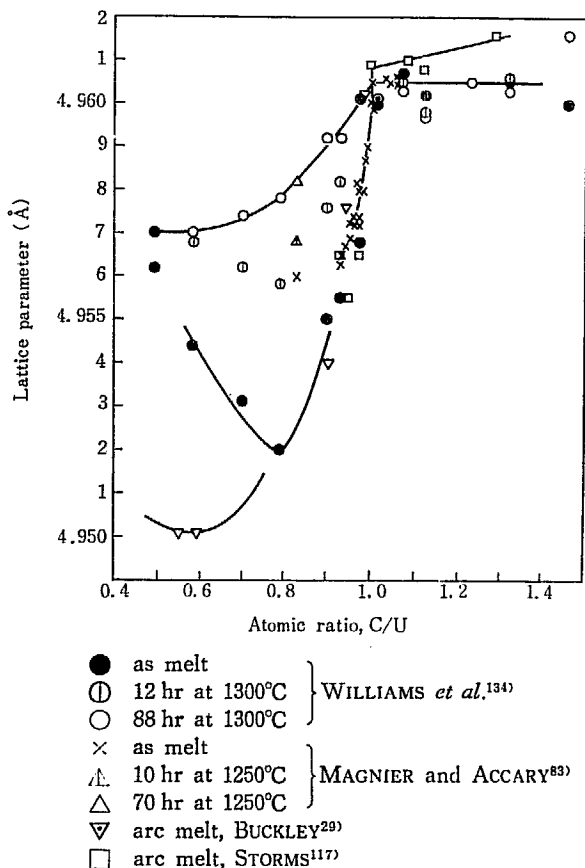


Fig. 4 Variation of the lattice parameter of UC with carbon content and heat treatment

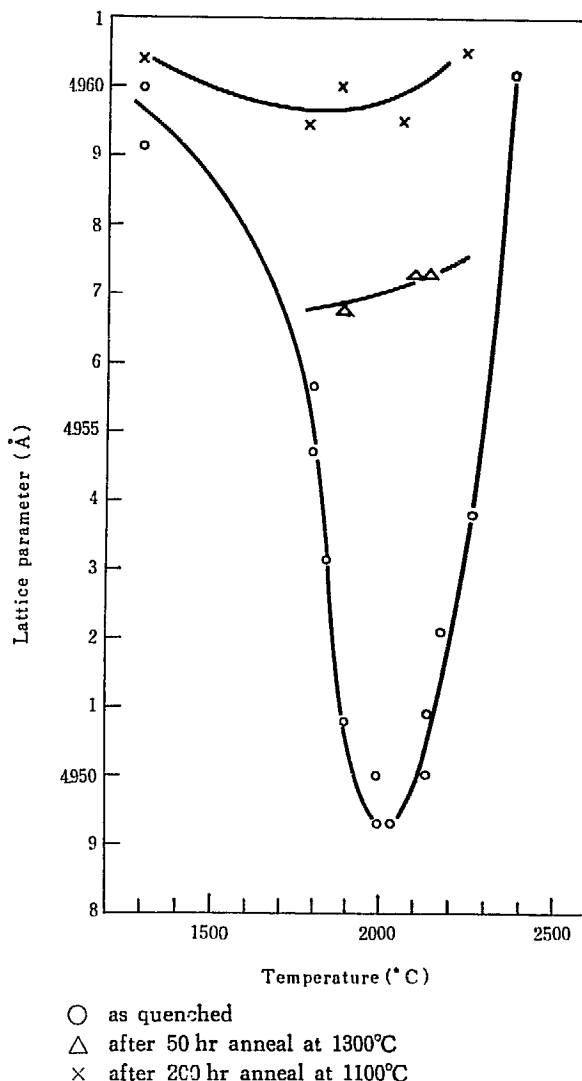


Fig. 5 Effect of heat treatments on UC_{0.89} prepared by solid state reaction at 1100°C. After BUCKLEY²⁹⁾

が信頼性のある値として採用できる。格子定数の実測値および生成条件を TABLE 3 にまとめた。

一炭化物の格子定数がばらつくところから、組成と加熱処理の格子定数に与える影響について系統的な研究が WILLIAMS *et al.*¹³⁴⁾, BUCKLEY²⁹⁾, MAGNIER⁸³⁾⁸⁶⁾ らによってなされている。Fig. 4 に C/U 比と格子定数との関係を示したが、金属ウランと炭素とからアーク溶融によって作られた C/U 比が 1 よりも小さい炭化物が 1250°C または 1300°C にて焼鈍されると格子定数は次第に大きくなり一定値に近づく傾向を持っている。UC_{1.00} は生成条件、加熱処理の影響を全く受けないことが明らかである。このことは UC_{1.00} が高温で過剰のウランを固溶して格子欠陥を持った非化学量論的組成の炭化物 UC_{1-x} (0 ≤ x ≤ 0.09) になり、生成温度および冷却速度が凍結される欠陥濃度を支配するということを意味する。1250°C, 1300°C における焼鈍は過剰のウランを放出して格子欠陥の少ない構造に変わる助けをする。Fig. 5 はこの現象を良く示している。すなわち、炭化ウラン UC_{0.89} は 1100°C においてウランと炭素とから合成されたものであるが、この炭化物が 1100°C から 2400°C の温度範囲内で加熱、急冷されると格子定数は 2000°C 付近において最小値を示すようになる。Fig. 1 の平衡状態図と合せて検討すると、UC は 2000°C²⁹⁾ あるいは 2150°C⁸³⁾ においてウランを最も多く固溶する。この場合の組成は BUCKLEY によれば UC_{0.93} であり¹¹⁶⁾, GUINET⁵³⁾ によると UC_{0.91} である。格子定数は Fig. 5 から明らかなように 4.9493 Å であって、UC_{1-x} のとりうる最小値になる。格子定数の縮んだ UC_{1-x} は 1100°C あるいは 1300°C で焼鈍すると過剰に固溶したウランを放出して格子欠陥の少ない結晶になるので、格子定数は大きくなる。Fig. 4 の 1300°C (WILLIAMS *et al.*) と 1250°C (MAGNIER, ACCARY) の温度において焼鈍した UC の格子定数が Fig. 5 の BUCKLEY による 1300°C での焼鈍値と一致していることは、UC に取り込まれたウラン量がほぼ同じであり、再現性のあることを示す。

C/U 比が 1 より大きい場合には、炭素原子が UC の格子間に割り込むことが考えられる。Fig. 4 から明らかなように、炭素濃度が増しても格子定数が UC_{1.00} の値と変わらないという結果 (WILLIAMS *et al.*¹³⁴⁾, WITTEMAN¹³⁷⁾) と格子定数が大きくなるという結果 (BURDICK *et al.*³⁰⁾, STORMS¹¹⁷⁾) とが得られている。状態図からは 1600°C 以上において UC_{1.00} が炭素を固溶して UC_{1+x} (x ≥ 0) の形になりうるので、どの程度まで炭素が UC 格子間に凍結できるか興味のあるところである。

2.2.2 格子定数の温度依存性

UC は面心立方格子の食塩型構造であって、室温から融点までその構造は変わらない。結晶格子の加熱による伸びは WILSON¹³⁶⁾, FERGUSON *et al.*⁴⁶⁾ によって高温 X 線カメラを用いて測定されている。Fig. 6 はその結果で

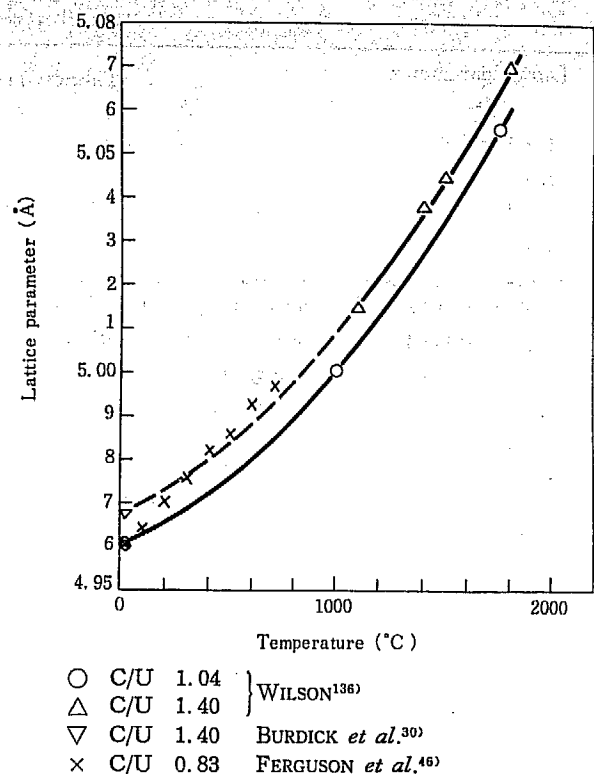


Fig. 6 Variation of the lattice parameter of UC with temperature

あって、WILSON は UC_{1.04} と UC_{1.40} (UC + U₂C₃), FERGUSON *et al.* は UC_{0.83} について求めた。UC_{1.40} は UC と僅かな U₂C₃ からできているが、UC_{1.40} の値が UC_{1.04} よりもおよそ 0.01 Å 大きく、伸びの挙動も似ていることから、UC 相は UC_{1.00} にいくらかの炭素が溶けた UC_{1+x} として存在するように考えられる。

2.2.3 一炭化ウランに対する酸素の固溶

UC は酸素を固溶する。UO という化合物は実在しないが、固溶は恐らく酸素が炭素の位置に置き換わることによって起ると考えられる。固溶は UC の構造を変えないで、ある範囲内で均一相として存在する。

UC が生成するとき、製造方法にも依存するが、多少の酸素が UC 中に固溶する。この量は注意深い方法によっても 50 ないし 4000 ppm の程度になる。

酸素が UC に固溶すると酸素と炭素のイオン半径が異なるので (UO は面心立方構造、格子定数は 4.91 Å と推定されている)、格子定数が変化する。MAGNIER *et al.*⁸⁵⁾, ANSELIN *et al.*⁸⁾, BRETT *et al.*²⁶⁾, STOOPS, HAMME¹¹⁵⁾ によって求められた酸素量と UC_{1-x}O_x の格子定数との関係を Fig. 7 に示した。固溶酸素量に対する格子定数は必ずしも一致しないが、これは均一な UC_{1-x}O_x を作ることで、固溶酸素の化学分析がむずかしいことによる。酸素の固溶によって格子定数が最大値を示す傾向がある。MAGNIER *et al.*⁸⁵⁾ は UC_{0.97}O_{0.03} (1800 ppm の酸素含有量に相当) の組成にて 4.913 Å を得ている。

固溶酸素量が増すと格子定数は減少するが、ある量を越えると一定値を示すようになり、同時に UO₂ 相が現

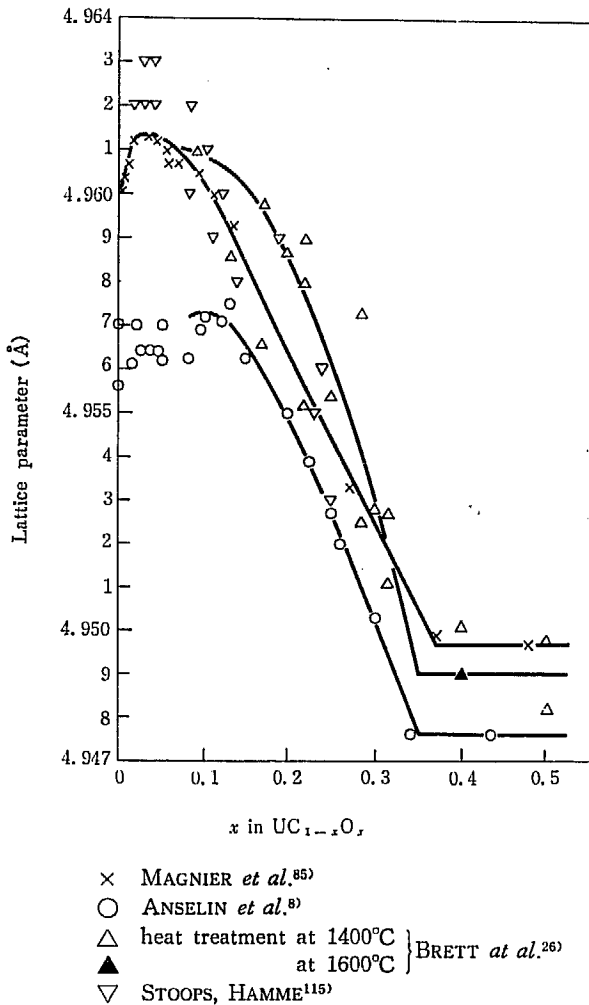


Fig. 7 Variation of the lattice parameter of $UC_{1-x}O_x$ with oxygen content

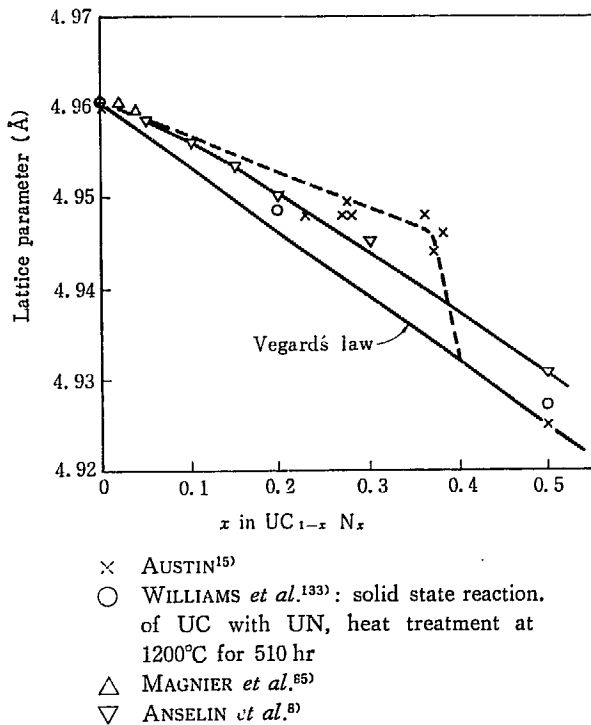


Fig. 8 Variation of the lattice parameter of $UC_{1-x}N_x$ with nitrogen content

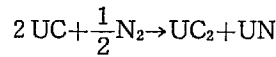
われる。この点が酸素の固溶限界になる。ANSELIN *et al.*, BRETT *et al.*, MAGNIEr *et al.* は $UC_{0.65}O_{0.35}$, STOOFS, HAMME は $UC_{0.75}O_{0.25}$ を報告しているが、Fig. 7 から $UC_{0.65}O_{0.35}$ が信頼性が高いように思われる。

2.2.4 一炭化ウランに対する窒素の固溶

UC は酸素と同様に窒素をも固溶する。UN は面心立方格子の構造を持ち、格子定数は 4.890 \AA である (AUSTIN¹⁵⁾, WILLIAMS *et al.*¹³³⁾, ANSELIN *et al.*⁸⁾). 窒素は多くの場合 UC の製造時に固溶される。その量は酸素ほどは多くなく、50 ないし 100 ppm の程度である。UC 中の炭素が窒素と置換する温度は 1200°C 以上である。

UC と UN との固溶は Vegard 則にしたがい、固溶体の格子定数は窒素量に比例して減少する。Fig. 8 に固溶窒素量と格子定数の変化を示した⁸⁾¹⁵⁾⁸⁵⁾¹³³⁾。

溶けた UC は窒素と反応して UC_2 になる。



かような現象はアーク溶融の際に窒素が雰囲気中存在すると起る可能性がある。

2.3 三炭化ニウランの構造

2.3.1 結晶構造

U_2C_3 は空間群が $T_d^6-I\bar{4}3d$ の体心立方格子の構造であることが知られている⁸⁷⁾¹⁴²⁾。単位胞はウラン 16 原子と炭素 24 原子からできている。ウラン原子の位置は

- ウラン原子: $uuu; u+1/2, 1/2-u, \bar{u}$
 $\bar{u}, u+1/2, 1/2-u; 1/2-u, \bar{u}, u+1/2$
 $u+1/4, u+1/4, u+1/4; u+3/4, 1/4-u, 3/4-u$
 $3/4-u, u+3/4, 1/4-u; 1/4-u, 3/4-u, u+3/4$
 ここで $u=0.050$ 。炭素の位置は AUSTIN¹⁶⁾ によって中性子線回折によって決められている。

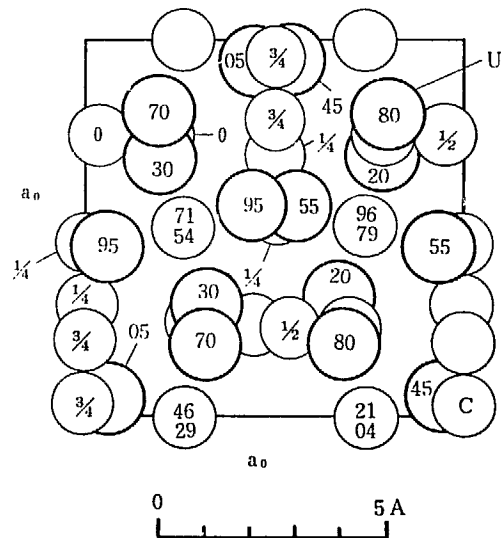


Fig. 9 The cubic U_2C_3 structure projected along a cube axis. After WYCKOFF^{140b)}

炭素原子: $u \ 0\ 1/4; \bar{u} \ 1/2 \ 1/4; u+1/4, \ 1/2, \ 1/4$

$3/4-u, \ 0, \ 1/4$

$u=0.295$, C-C 距離は 1.295 \AA である。U₂C₃ の構造を Fig. 9 に示した。

U₂C₃ の格子定数の測定値はいずれも 8.0885 \AA の近傍にあるので、U₂C₃ がウラン、炭素ともに固溶しない化学量論的組成の化合物であることを示している。

TABLE 4 に報告された U₂C₃ の格子定数をまとめた。

TABLE 4 Lattice parameter data for U₂C₃

Lattice parameter (Å)	Reference
8.088 ± 0.001	MALLETT <i>et al.</i> ⁸⁷⁾
8.089 ± 0.001	BURDICK <i>et al.</i> ³⁰⁾
8.0885 ± 0.0005	AUSTIN ¹⁵⁾
8.0870 ± 0.005	WILSON ¹³⁶⁾
8.088 ± 0.001	Henney <i>et al.</i> ⁵⁶⁾
8.0882	STREET <i>et al.</i> ¹¹⁹⁾
8.088	NORREY <i>et al.</i> ⁹⁵⁾
8.0889 ± 0.0009	WITTEMAN, BOWMAN ¹³⁸⁾
8.0891 ± 0.0003	FARR <i>et al.</i> ⁴⁵⁾

2.3.2 格子定数の温度依存性

U₂C₃ は UC が第二相として存在すると 1800°C 付近まで、炭素が共存すると 1500°C 付近まで安定に存在する化合物である。U₂C₃ の格子定数の温度依存性は WILSON¹³⁶⁾, STREET *et al.*¹¹⁹⁾, NORREYS *et al.*⁹⁵⁾ によって測定されている。Fig. 10 にこれらの値を示したが、測定値の一致はかなり良い。

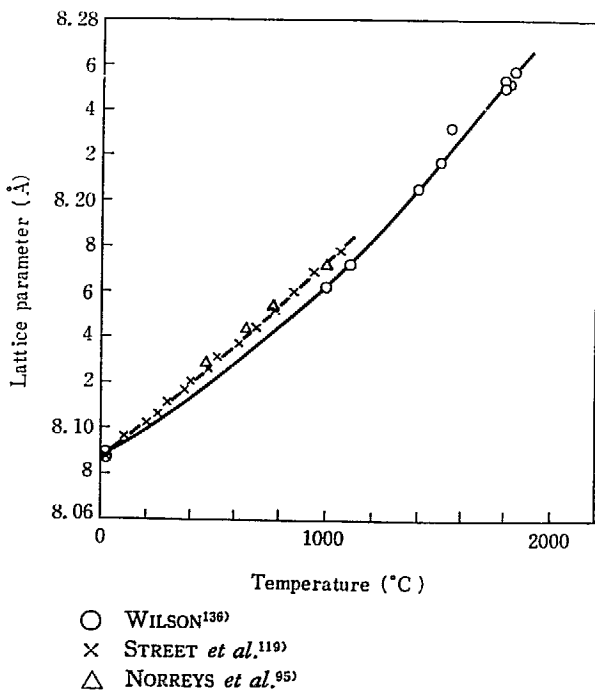


Fig. 10 Variation of the lattice parameter of U₂C₃ with temperature

2.4 二炭化ウランの構造

2.4.1 結晶構造と非化学量論的組成

UC₂ の結晶構造は体心正方格子であって、空間群は I4/mmm である⁸¹⁾¹⁰⁵⁾。炭化カルシウム I 型²⁴⁾ と同じ構造である。中性子線回折によって炭素の位置が決められ、炭化カルシウム I 型が再確認された¹³⁾¹⁶⁾。各原子の位置は

ウラン原子: $000, \ 1/2 \ 1/2 \ 1/2$

炭素原子: $000, \ 1/2 \ 1/2 \ 1/2 \pm 00z$

ここで $z=0.388$, C₂ の炭素間距離は 1.34 \AA であって、二重結合に相当する。

格子定数の測定は数多くなされているが一致に乏しく、a 軸の長さは 3.504 から 3.527 \AA の間に、c 軸の長さは 5.952 から 6.002 \AA の範囲に散在している。測定された格子定数を TABLE 5 に示した。UC₂ の組成に幅があること、第二相として遊離炭素が存在すること、酸素の固溶、加熱処理条件などの諸要因が格子定数に影響を与えると考えられるので、正確な値は推測の域を出ないが、 $a_0=3.525 \text{ \AA}$, $c_0=6.000 \text{ \AA}$ が信頼性の高い値と考えられる。

二炭化ウランは化学式では UC₂ と書かれるが、常に炭素の不足した化合物として存在し、その組成は UC_{1.85} から UC_{1.94} の範囲にある。最も普通に得られる組成は UC_{1.85} である¹⁹⁾²²⁾⁶⁴⁾。二炭化物の結晶構造は UC₂ として解析されるのに UC₂ の組成としてなせ得られないのか、遊離炭素が共存しても UC₂ の組成にならないのはなぜか、炭素の不足分だけ不純物、たとえば固溶しやすい酸素が置き換ったのか、あるいは C と C₂ とが統計的に分布して格子欠陥のない化合物なのか、などの疑問が生ずるが、定量的に明らかにされていない。

格子定数に与える影響として今までに現象的に明らかにされたことを整理すると

- 1) 二炭化物の組成と遊離炭素の関係¹³⁸⁾——高温から急冷された炭化物は遊離炭素が少ないと C/U 比が大きく、格子定数も大きい。すなわち、UC_{1.91} ないし UC_{1.94} では遊離炭素が 0.09 ないし 0.05 w/o であって格子定数は $a_0=3.5241 \pm 0.0005 \text{ \AA}$, $c_0=5.9962 \pm 0.0008 \text{ \AA}$ 。第二相として遊離炭素を 0.1 ないし 3 w/o 含むと UC_{1.90} ないし UC_{1.89} であって、 $a_0=3.5190 \pm 0.0011 \text{ \AA}$, $c_0=5.9787 \pm 0.0017 \text{ \AA}$ 。
- 2) 二炭化物と固溶酸素の関係——固溶酸素量が減ると格子定数が大きくなる。McIVER によるとアーク溶融で作られた二炭化物は酸素を約 1 w/o 含有する。この炭化物(組成は UC_{1.983} であるが遊離炭素を含む)の格子定数は $a_0=3.518 \text{ \AA}$, $c_0=5.983 \text{ \AA}$, 1500°C にて真空中で加熱すると格子定数は増大する。この関係を Fig. 11 に示した⁸⁹⁾。HENNEY *et al.*⁵⁶⁾ は

TABLE 5 Lattice parameter data for UC₂

Lattice parameter (Å)		Fabrication condition	Reference
a ₀	c ₀		
3.517 ±0.001	5.987 ±0.001	quenched form 2400°C	RUNDLE <i>et al.</i> ¹⁰⁵⁾
3.504 ±0.001	5.951 ±0.001		
3.507 ±0.001	5.962 ±0.001	quenched from 2700°C	LITZ <i>et al.</i> ⁸¹⁾
3.54	5.99	heating U or U ₃ O ₈ +C at 2400°C	
3.517	5.987	heating UO ₂ +C at 2400°C	WILHELM <i>et al.</i> ¹³²⁾
3.509 ±0.003	5.980 ±0.005	arc melting U+C in He atm.	AUSTIN ¹⁵⁾
3.517 ±0.002	5.987 ±0.002		ATOJI <i>et al.</i> ¹³⁾
3.516	5.972	arc melting U+C in He atm.	WILSON ¹³⁶⁾
3.5266	6.0023		heating UO ₂ +C in vacuo
3.524 ±0.002	5.996 ±0.004	heating U ₃ O ₈ +C	HIGASHI ⁵⁸⁾ , ATODA <i>et al.</i> ¹¹⁾
3.523 ±0.002	5.996 ±0.003	heating UH ₃ +C at 1100°C; reheating at 1700°C	LEITNAKER ⁷⁹⁾
3.515	5.990		MUKAIBO <i>et al.</i> ⁹⁰⁾
3.519	5.98	arc melting UO ₂ +C	HENNEY <i>et al.</i> ⁵⁶⁾
3.525	6.00	heating at 1750°C in vacuo	
3.517	5.979	quenched from 2200°C; UC _{1.85}	IMOTO <i>et al.</i> ⁶⁴⁾
3.523	5.995	slow cooling from 2200°C; UC _{1.87}	
3.5238±0.0007	5.9835±0.0024	arc melting U+C; UC _{1.89}	WITTEMAN and BOWMAN ¹³⁸⁾
3.522 ±0.008	5.982 ±0.015	arc melting U+C	WALLACE <i>et al.</i> ¹²⁹⁾
3.5254±0.0003	6.0002±0.0007	arc melting U+C in He atm.; UC _{1.94}	FARR <i>et al.</i> ⁴⁵⁾
3.518 ±0.001	5.983 ±0.005	arc melting of UC+C; UC _{1.983}	McIVER ⁸⁹⁾

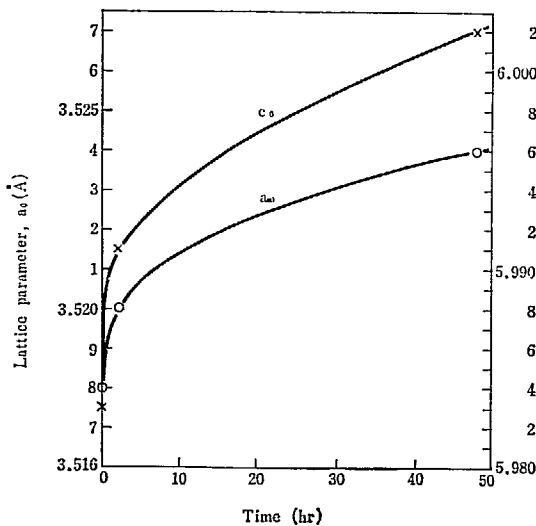


Fig. 11 Variation of the lattice parameter of UC₂ after evacuated at 1500°C. After McIVER⁸⁹⁾

UO₂ を伴った UC_{1.8} の炭化物の格子定数は a₀=3.517 Å, c₀=5.98 Å であるが, 1500°C, 10⁻⁵mmHg の条件で処理したところ格子定数は a₀=3.525 Å, c₀=6.00 Å になることを見いだした。これらのことは炭素の位置にあった酸素が高温, 高真空下で一酸化炭素として除かれる結果, UC₂ の格子定数が大きくなったということの意味するようと思われる。

UC₂→U₂C₃ の転移については既に 2.1.5 で述べたが, 結晶構造の立場から GILLAM⁵¹⁾ はウラン原子が僅かに移動することによって UC₂ から U₂C₃ の新しい格子を容易に作ることを示した。

2.4.2 格子定数の温度依存性と変態

α-UC₂ の格子定数の温度依存性は WILSON¹³⁶⁾ が UC_{2.06} (相としては UC₂, 遊離炭素を含む), FERGUSON *et al.*⁴⁶⁾ が UC_{1.82} について測定している。Fig. 12 (a) と Fig. 12 (b) にそれぞれ a 軸長と c 軸長の温度変化を示した。WILSON と FERGUSON の結果は室温における a₀, c₀ の値が異なり, 高温における結晶格子の伸びの挙動も違っている。この相違は結合炭素量の違いか, 含まれている不純物, 特に酸素量の違いによるものかははっきりしない。c 軸長は 1200°C 付近に最大値があるが, UC₂ の単位胞の体積は温度とともに単調に増加する。軸比 c₀/a₀ は室温から 1000°C 付近までは 1.70 であるが, 1000°C を越えると僅かに減少し, 立方晶系への変態温度では 1.63 になる。

1765°C の変態温度以上にて UC₂ は正方晶系から立方晶系に変る。CaC₂ の変態²⁴⁾ と同じように, β-UC₂ は NaCl 型の構造である。格子定数は 1900°C において 5.47 Å¹³⁶⁾, 5.488 Å²¹⁾ の値が報告され, BOWMAN¹⁹⁾ によって 1860°C から 2150°C までの格子定数の温度依存性が調べられている。結果を Fig. 13 に示した。

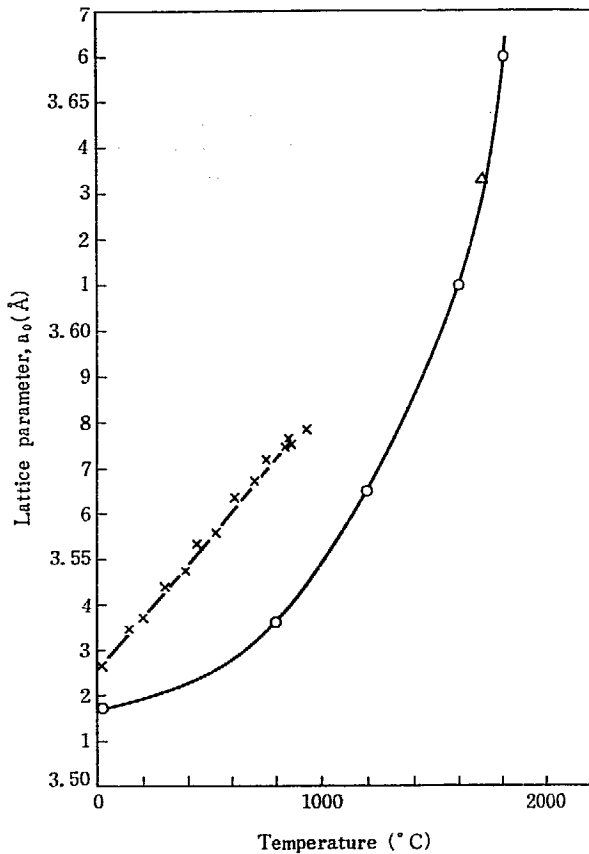
α-UC₂ と β-UC₂ の格子定数を比較するために, α-UC₂ の $\sqrt{2}a_0^2 \cdot c_0$ を併せて示した。変態点において両者の体積が連続的であるようには思われない。

結合した二つの炭素は自由回転しているか, あるいは [111] 方向に不規則に配列しているかのどちらかであろう。炭素間距離は 1.32 ないし 1.40 Å であって, α-UC₂ の値と同じと考えて差支えない²¹⁾。

2.4.3 ウランの一炭化物と二炭化物の結晶の配向

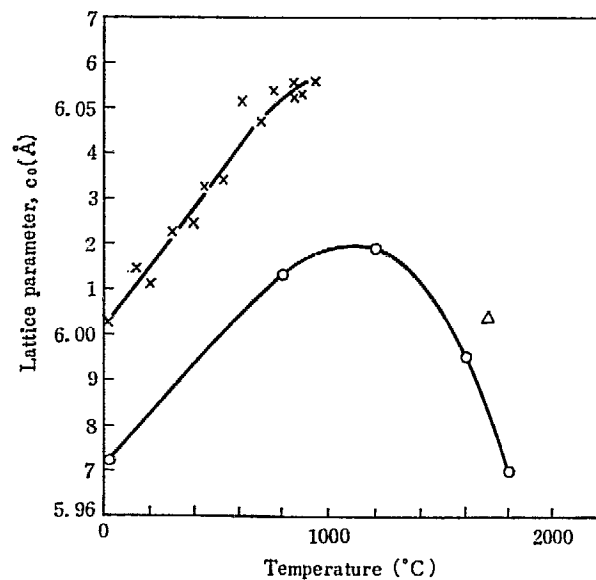
UC-UC₂ 系の炭化物が高温から冷却されるとき、析出する UC と UC₂ の結晶の間に配向関係のあることが知

られている⁸⁸⁾¹²²⁾。この配向はエピタクシーによるものと考えられる。EYRE *et al.*⁴³⁾ は C/U 比が 1 よりいくらか大きな炭化物について、MAGNIER *et al.*³⁴⁾ は UC 単結晶の (100) 面上に生長する UC₂ の配向を調べた。すなわち、UC と UC₂ とが NaCl 型の固溶体を作る領域では



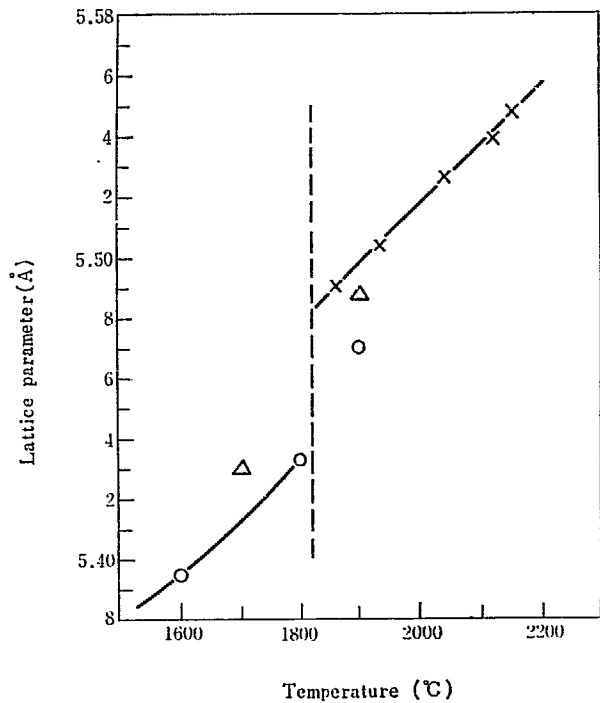
○ WILSON¹³⁶⁾
 × FERGUSON *et al.*⁴⁶⁾
 △ BOWMAN *et al.*²¹⁾

Fig. 12(a) Variation of the tetragonal lattice parameter, a₀ of UC₂ with temperature



○ WILSON¹³⁶⁾
 × FERGUSON *et al.*⁴⁶⁾
 △ BOWMAN *et al.*²¹⁾

Fig. 12(b) Variation of the tetragonal lattice parameter, c₀ of UC₂ with temperature



○ WILSON¹³⁶⁾
 × BOWMAN¹⁹⁾
 △ BOWMAN *et al.*²¹⁾

Fig. 13 Variation of the lattice parameter of cubic UC₂ with temperature (The lattice parameters of tetragonal UC₂ were calculated as $\sqrt[3]{2a_0^2c_0}$)

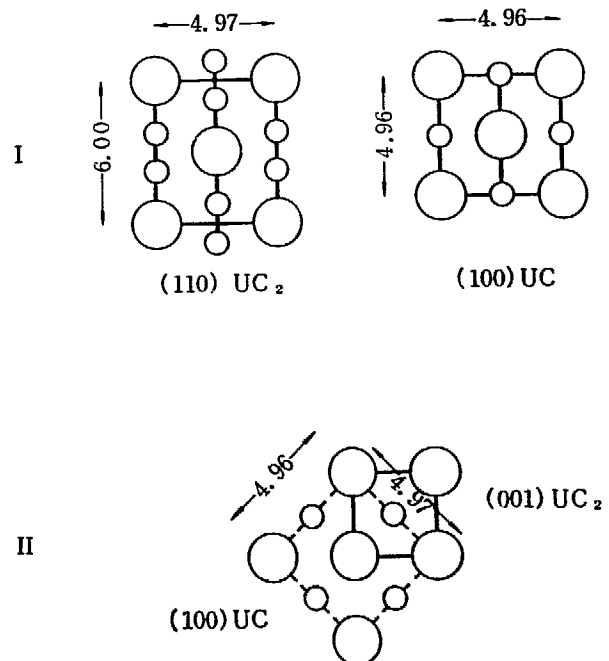


Fig. 14 Orientation of lattice plains in UC and UC₂
 I (100) UC and (110) UC₂
 II (100) UC and (001) UC₂

$$I \begin{cases} (110)_{UC_2} // (100)_{UC} \\ [001]_{UC_2} // [100]_{UC} \end{cases}$$

となる。温度が 1780°C よりも低い領域では

$$II \begin{cases} (001)_{UC_2} // (100)_{UC} \\ [100]_{UC_2} // [110]_{UC} \end{cases}$$

となる。この関係を Fig. 14 に示した。高温領域 (I) においては, UC, UC₂ いずれも面心立方結晶構造となり, 格子定数がほぼ等しくなることから UC の (100) と β-UC₂ の (100) が配向し, UC₂ の変態点以下で体心正方構造に変わるため, β-UC₂ の (100) が α-UC₂ の (110) に対応するようになる。低温領域 (II) においては UC の (100) と α-UC₂ の (001) とが劈開面であるということからエピタクシーとして配向することになる。

2.5 炭化ウランの原子間距離

炭化ウランの結晶構造がX線回折, 中性子線回折によって明らかにされ, 原子間距離がわかるようになった。結晶内の原子間距離は結合の性質を知る上に重要な意味を持っている。格子定数および中性子線回折によって得られた C-C 距離を TABLE 6 に示した¹³⁾¹⁶⁾²¹⁾。原子間距離は AUSTIN¹⁶⁾ によって計算されたが, 新しく得られた情報を基にして再計算した。U₂C₃, α-UC₂ の炭素間の距離はそれぞれ 1.295, 1.34 であって, いずれも二重結合的である。結合次数との関係を Fig. 15 に示した。α-UC₂ は CaC₂, LaC₂ と同形であるが, 炭素間距離は異なる。室温付近における ThC₂ の結晶構造は単斜晶系に属し,

TABLE 6 Interatomic distances in uranium carbides

UC		a ₀ =4.9605Å	
U-12 U	3.50	C-12 C	3.50
U-6 C	2.48		
U ₂ C ₃		a ₀ =8.0885 Å	
U-3 U	3.34	U-3 U	2.50
U-2 U	3.48	U-3 C	2.56
U-6 U	3.68	U-3 U	2.82
		C-C	1.295
α-UC ₂		a ₀ =3.525Å c ₀ =6.00Å	
U-8 U	3.90	U-2 C	2.33
U-4 U	3.53	U-8 C	2.59
		C-C	1.34
β-UC ₂		a ₀ =5.47Å	
U-12 U	3.87	C ₂ -12 C ₂	3.87
U-6 C ₂	2.74	C-C	1.34

炭素間距離は 1.47Å に広がる^{63)140a)}。この炭素間距離の違いはこれら炭化物が水と反応したときに発生する炭化水素の構造と密接な関係がある。

炭化ウランは金属-炭素の強い結合と金属-金属の弱い結合を持っている。RUNDLE¹⁰⁴⁾ は NaCl 型の炭化物, 酸化物, 窒化物の金属-金属の距離が PAULING⁹⁷⁾ の原子価から求められる距離よりも大きいときに, これらの化合物が安定であることを示した。TABLE 7 は U-C, U-U の距離から求めたウランの半径である。炭素原子の半径は σ 結合では 0.772Å, 二重結合では 0.667Å を使った⁹⁸⁾。比較のために Pauling の金属半径を TABLE 7 に示した。Pauling 半径は UC, UC₂ では U-C 距離から得た半径に近いが, U-U からの半径よりは小さい。U₂C₃ では U-U 結合は強いが U-C 結合が弱いので, 高温で UC+UC₂ に分解するのであろう。

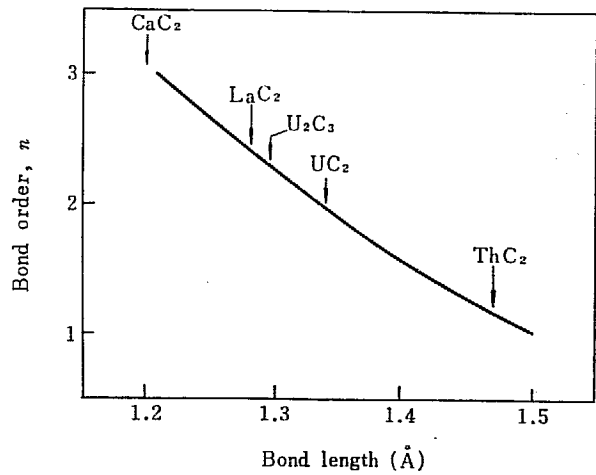


Fig. 15 The relation between C-C distance in MC₂-type carbides and the bond order. Solid line in $D(n)=1.504-0.71 \log n$, After PAULING⁹⁸⁾

TABLE 7 Uranium radii in carbides¹⁶⁾, in Å

Compound	r* from U-C	r from U-U	r calc.**
UC	1.71	1.75	1.70
α-UC ₂	1.65	1.77	1.70
	1.92	1.95	
β-UC ₂	2.07	1.94	1.55
U ₂ C ₃	1.84	1.67	1.62
	1.89	1.74	
	2.15	1.84	

* r from U-C distance in α-UC₂ and in U₂C₃ was taken for double bond radius of carbon (0.667Å)

** r (1) was taken as 1.45Å

3. 炭化ウラン生成の熱力学

炭化ウランの熱力学的性質の測定と推定には多くの努力が払われている。この分野では既に二度国際原子力機関 (IAEA) によるシンポジウムが開かれ、また優れた綜説が数多く発表されているので⁶⁵⁾⁹⁾¹⁾⁹⁹⁾、ここでは炭化ウランの生成と安定の条件を検討するのに必要な事項のみをとり上げた。

3.1 炭化ウランの熱力学的諸量

3.1.1 生成熱

UC: 燃焼法によって FARR *et al.*⁴⁴⁾ と DROEGE *et al.*⁴¹⁾ によって測定された。前者は4%の遊離ウランと850ppmの酸素とが含まれているのでこれを補正して -21.0 ± 1.0 kcal/mole を得た。後者は -20.0 ± 5.0 kcal/mole であるが、遊離ウランと1450ppmの酸素の補正はされていない。HUBER, HOLLEY は FARR *et al.*⁴⁴⁾ の測定値を再計算した。その結果は -21.7 ± 1.0 kcal/mole であって、Vienna Panel によって採用された⁶⁵⁾。

U₂C₃: 燃焼法によって -49 ± 4 kcal/mole の値が得られている⁴¹⁾。

UC₂: UC_{1.90} の生成熱として -21.1 ± 2 kcal/mole が得られている⁶⁵⁾。Vienna Panel は -23 ± 2 kcal/mole を採用した。

3.1.2 比熱とエントロピー⁶⁵⁾

比熱の測定は若干の研究者によってなされているが、Vienna Panel で採用された式は次の通りである。温度範囲は 298°C ないし 2050°K。

$$\text{UC: } C_p = 13.40 + 1.02 \times 10^{-3} T - 1.46 \times 10^5 / T^2 \quad (3.1-1)$$

$$\text{U}_2\text{C}_3: C_p = 29.90 + 3.06 \times 10^{-3} T - 3.71 \times 10^5 / T^2 \quad (3.1-2)$$

$$\text{UC}_2: C_p = 16.50 + 2.04 \times 10^{-3} T - 2.25 \times 10^5 / T^2 \quad (3.1-3)$$

これから求められたエントロピー $S_{298}^\circ - S_0^\circ$ は UC, U₂C₃, UC₂ についてそれぞれ 14.3 ± 0.1 , 27.9 ± 3.0 , 16.2 ± 0.5 cal/mole^{°K} である。ただし U₂C₃ は UC と UC₂ との和である。

TABLE 8 The standard entropies and heats of formation of the uranium carbides⁶⁵⁾

Compound	S_{298}° (cal mol ⁻¹ ·°K ⁻¹)	ΔH_{298}° (kcal/mole)
UC	14.2 ± 0.2	-21.7 ± 1.0
U ₂ C ₃	27.9 ± 3.0	-49.0 ± 4.0
UC ₂	16.2 ± 0.5	-23.0 ± 2.0

Vienna Panel によって採択された生成熱と標準エントロピーを TABLE 8 に示した。

3.1.3 生成の自由エネルギー⁶⁵⁾

炭化物の生成の自由エネルギーは生成熱、標準エントロピー、高温の比熱から計算によって求めることができる。この計算のためにウランと炭素については TABLE 9 の値を使った⁶³⁾。ウランは 941°K と 1048°K とに変態

TABLE 9 Heat capacities and heats of transformation of uranium and carbon

T (°K)	C _p (cal mole ⁻¹ ·°K ⁻¹)		L ₁ , L ₂ (cal/mole) Uranium
	Uranium	Carbon	
298	6.6	2.1	
700	9.0	4.4	
1000			1800
1405			2500
1750	8.5	5.9	
2050	8.5	6.1	

TABLE 10 Heats, free energies and entropies of formation of the uranium carbides from 298°K to 2500°K⁶⁵⁾

T (°K)	ΔH° (kcal/mole)	ΔS° (cal mole ⁻¹ ·°K ⁻¹)	ΔG° (kcal/mole)
	(U) + <C> = <UC>		
298	-21.7	+1.0	-22.0
500	-21.6	+1.4	-22.3
1000	-21.3	+1.8	-23.1
1500	-25.2	-1.6	-22.8
1750	-25.1	-1.5	-22.5
2000	-24.9	-1.4	-22.1
2500	-24.6	-1.2	-21.6
(U) + 3<C> = <U ₂ C ₃ >			
298	-49.0	-0.1	-49.0
500	-48.8	+0.3	-49.0
1000	-48.4	+0.9	-49.3
1500	-56.6	-6.0	-47.6
1750	-56.6	-5.9	-46.3
2000	-56.5	-5.9	-44.7
2500	-56.3	-5.9	-41.6
U + 2<C> = <UC ₂ >			
298	-23.0	+1.5	-23.5
500	-23.1	+1.5	-23.9
1000	-23.2	+1.1	-24.3
1500	-27.7	-2.6	-23.8
1750	-27.7	-2.6	-23.2
2000	-27.8	-2.7	-22.4
2500	-24.5	-1.0	-22.0

があるが、1000°K における 1 つの変態と考えた。ΔC_p の平均値は相変化を含まない。誤差は生成熱の範囲内にはいる。ウラン炭化物の生成熱、エントロピー、および自由エネルギーを TABLE 10 に示した。

U₂C₃ は 2050°K で UC_{1+x} と UC_{2-y} に分解する。非化学量論的組成と化学量論的組成との自由エネルギー差は僅かなので、これを無視すると

$$\langle U_2C_3 \rangle = \langle UC \rangle + \langle UC_2 \rangle \quad \Delta G^0_{2050} = 0$$

その結果

$$2\langle U \rangle + 3\langle C \rangle = \langle U_2C_3 \rangle \quad \Delta G^0_{2050} = -44,400 \text{ cal/mole}$$

U₂C₃ の生成熱、エントロピーは

$$\Delta H^0_{2050} = -56,500 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta S^0_{2050} = -5.9 \text{ cal/mole} \cdot ^\circ\text{K}$$

これから ΔS⁰₂₉₈ = -0.1 cal/mole·°K,

$$S^0_{298}\langle U_2C_3 \rangle = 27.9 \text{ cal/mole} \cdot ^\circ\text{K}$$

ウランの炭化物の Gibbs 自由エネルギーの温度依存性を Fig. 16 に示した。この図から UC₂ と U₂C₃ の生成自由エネルギーは 1500°K ないし 2000°K の範囲にわたって 100 cal 以内の違いしかないことが明らかである。エネルギー差の小さいことは U₂C₃+C と UC₂ との間の変態速度の小さいことに対応する。また低い温度における UC₂ の安定は少量の酸素によることも説明できる。

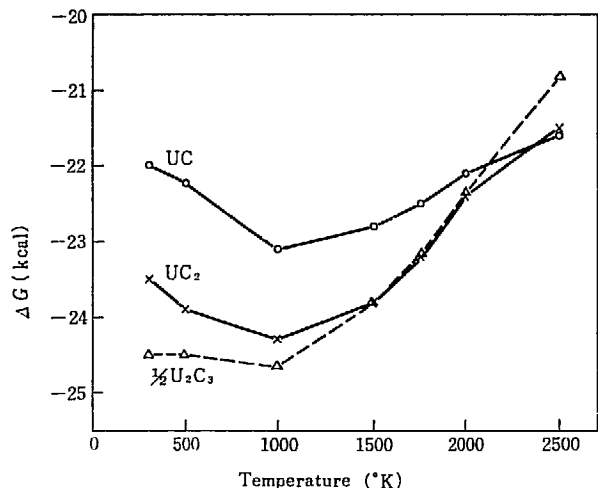


Fig. 16 Free energy of formation of UC, 1/2 U₂C₃ and UC₂.⁶⁵⁾

3.2 炭化ウラン生成の熱力学

炭化ウランの熱力学量を使って炭化ウランの生成の条件を検討した。炭化ウランの生成反応は数多くあるが、そのうちの主な反応として金属ウランと炭化水素との反応、酸化ウランと炭素との反応について述べる。金属ウランと炭素とからの炭化ウランの生成熱、生成の自由エネルギーについては 3.1 に述べた。なお、炭化ウランの生成の熱力学には WARD, CUNNINGHAM の綜説がある¹³⁰⁾。

3.2.1 金属ウランと炭化水素との系

炭化水素は気相あるいは固相としてのウランの炭化剤になる。化合物の形によって炭化水素の還元力が異なる

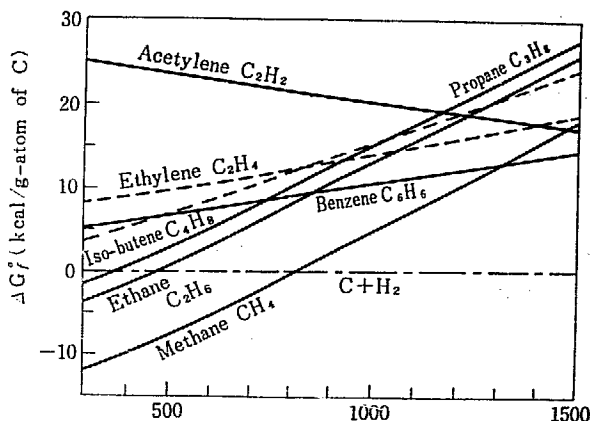
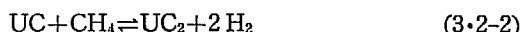


Fig. 17 Standard free energies of formation of hydrocarbons. After HOUGEN and WATSON⁶⁰⁾

ので、Fig. 17 に温度の関数として炭素のグラム原子当りの生成標準自由エネルギー変化を示した⁶⁰⁾。炭化水素の生成の標準自由エネルギーは室温付近においても多くは正の値であるが、低級炭化水素、あるいは炭素への熱分解は実際には高温においてしか起らない。触媒作用をする物質があれば分解は顕著である。炭化水素が炭化反応を起すまで分解が起らなければ、高い正の自由エネルギーは炭化物生成の駆動力として寄与するに違いない。SANO *et al.*¹⁰⁶⁾¹⁰⁷⁾ によると粉化ウランと炭化水素との反応では炭化水素の分解反応よりも炭化物の生成反応が速いことが示されている。ただ、ウランは炭化水素分解の触媒作用を持つであろうし、反応器壁もこの作用があるから、副生する遊離炭素の共存には注意を払う必要がある。

炭化水素の一例としてメタンを選ぶとウランとの反応は (3-2-1), (3-2-2) の両式で示される。



両式の P_{H₂}²/P_{CH₄} と温度との関係を Fig. 18 に示した。メタンの熱分解よりは UC, UC₂ の生成反応が生成系に傾いていることがわかる。エタン、プロパンなど炭素数が 2 以上の炭化水素の生成の自由エネルギーはいずれも

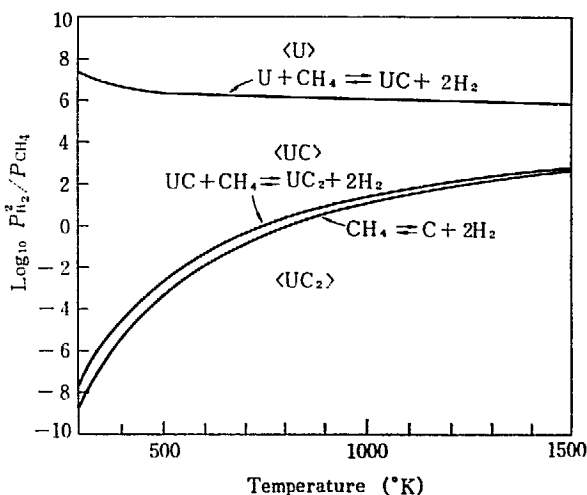


Fig. 18 Methane-hydrogen equilibrium pressures

メタンのそれよりも大きいので、平衡定数は大きくなる。平衡組成に近い炭化水素、水素の混合ガス中でウランを処理すれば化学量論的組成の炭化物が得られる⁹⁾¹⁰⁾。

3.2.2 酸化ウランと炭素との系

酸化ウランとして通常扱われる酸化物は UO_2 と U_3O_8 である。空気中では $800^\circ C$ 付近まで U_3O_8 は安定に存在するが、真空中で高温に加熱されると、酸素を失って UO_2 の組成の方向に変わる。 $U_3O_8-UO_2$ 系の組成と酸素圧との関係については多くの研究があるが、Fig. 19 には CHAPMAN, MEADOWS³³⁾ によって得られた関係を示した。

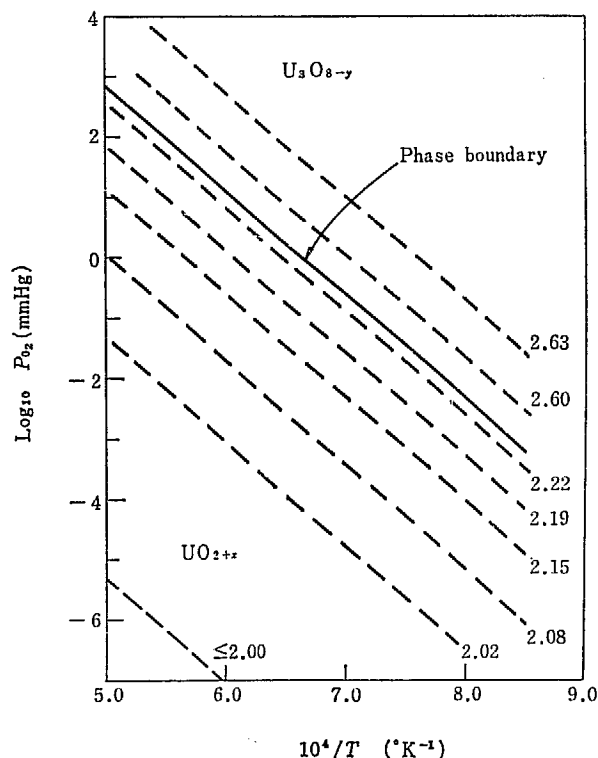
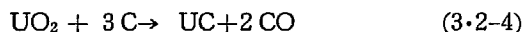
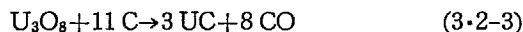


Fig. 19 Relation of oxygen pressure and temperature to compositions between $UO_{2.00}$ and $U_{2.63}$ in the system of uranium-oxygen. After CHAPMAN and MEADOWS³³⁾

U_3O_8 , UO_2 は炭素と次の各反応式にしたがって炭化ウランになる。

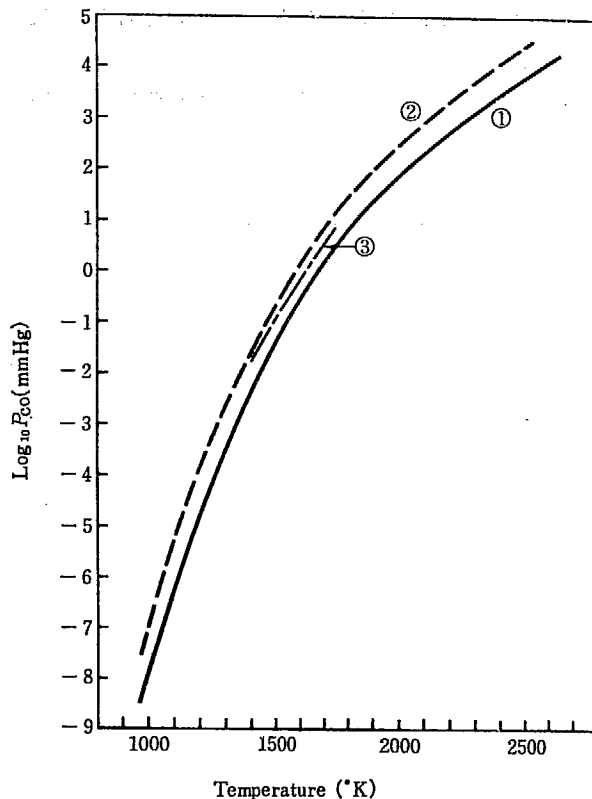


(3.2-3) の反応は炭素による UO_2 への還元と (3.2-4) の炭化物生成の逐次的二反応から成り立っているので、出発酸化物が異なっても基本的には UO_2 と炭素との反応 (3.2-4) のみを考えればよい。

UO_2 と炭素との反応の平衡圧を Fig. 20 に示した。HEUSLER⁵⁷⁾ は CO 平衡圧を $1750^\circ K$ から $2070^\circ K$ の範囲で測定して (3.2-5) 式を得ている。

$$\log P_{CO}(\text{mmHg}) = -19,100/T + 12.09 \quad (3.2-5)$$

AINSLEY, SOWDEN^{2b)} は $1423^\circ K$ から $1673^\circ K$ の範囲において類似した関係式 (3.2-6) を求めている。結果を Fig. 20 に併せて示した。



- ①—Calculated from Vienna Panel's data⁶⁵⁾
 ②—Observed by HEUSLER⁵⁷⁾:

$$\log P = -\frac{19,000}{T} + 12.09$$

 ③—Observed by AINSLEY, SOWDEN^{2b)}:

$$\log P = -\frac{18,500}{T} + 11.45$$

Fig. 20 Equilibrium pressures of the reaction:
 $UO_2 + 3 C \rightleftharpoons UC + 2 CO$

$$\log P_{CO}(\text{mmHg}) = -18,500/T + 11.45 \quad (3.2-6)$$

一方、Vienna Panel による炭化物の生成自由エネルギーから計算によって求めた平衡圧を Fig. 20 に示した。計算の基礎になる自由エネルギーは次式によった。

$$UO_2: \Delta G(\text{cal}) = -258 + 40 T \quad \langle 298-1405^\circ K \rangle$$

$$\Delta G(\text{cal}) = -269,700 + 97 T - 15.4 T \log T \quad \langle 1405^\circ K - 2000^\circ K \rangle$$

(RAND, KUBASCHEWSKI⁹⁹⁾)

$$CO: \Delta G(\text{cal}) = -26,700 - 20.95 T \quad \langle 298^\circ K - 2500^\circ K \rangle$$

(KUBASCHEWSKI, EVANS⁷⁶⁾)

UC: Fig. 16 の値を使う

HEUSLER, AINSLEY の測定値は炭化ウランの自由エネルギーから計算によって求めた値と比較的よく一致する。Fig. 20 から 10^{-2} mmHg の真空では $1100^\circ C$ 付近から炭化ウランの生成が起ることになる。

3.3 炭化ウランの蒸発挙動

高温におけるウラン-炭素系の蒸気圧の測定は多くの研究者によって行なわれているが、その結果は必ずしも

一致していない。研究の対象は UC_2+C の二相領域に重点が置かれている。 UC_2+C についてはターゲット捕集法を使った KNUDSEN 法⁶³⁾⁴²⁾⁴⁹⁾⁷⁸⁾⁷⁹⁾⁸²⁾、セルからの重量減少法⁵⁹⁾、質量分析を使った KNUDSEN 法⁹⁴⁾¹¹⁷⁾ の各方法によって UC_2+C が研究されている。UC に近い組成の炭化物の研究は LANGMUIR 蒸発による方法¹²⁷⁾¹²⁸⁾、ターゲット捕集法³¹⁾、質量分析を使った KNUDSEN 法¹¹⁷⁾ などがある。炭化ウランの蒸発現象については綜説に譲り⁶⁵⁾⁹²⁾¹¹⁶⁾、ここでは状態図との関係についてのみ述べる。

ウラン-炭素系の広い領域にわたって STORMS¹¹⁷⁾ は質量分析計を使った KNUDSEN 法によって蒸気圧を測定した。その結果を Fig. 21 に示した。図からウランの蒸気圧は UC 領域においては炭素組成が増すと急激に減少するが、UC- UC_2 間の互いに混り合わない領域 (miscibility gap) では組成に依存せずに一定値となる。 UC_2 の領域での組成変化に対しては緩やかに変る。

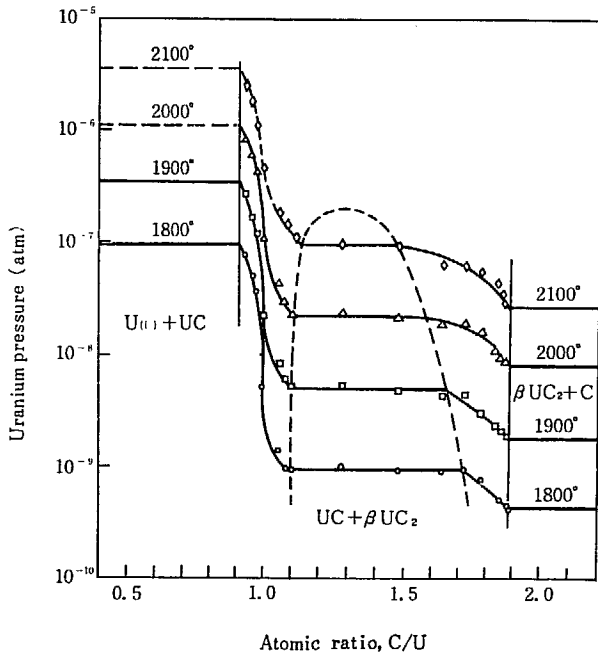


Fig. 21 Pressure of U(g) as a function of composition at various temperatures. After STORMS¹¹⁷⁾

炭化ウランの蒸発種としては U, UC_2 , C_1 , C_3 が観察されている。 C_1 , C_3 の蒸気圧は STULL, SINKE¹²⁰⁾ によって与えられ、 C_3 が C_1 より僅かに大きい。STORMS¹¹⁷⁾ によると UC_2 の蒸気圧は UC_2+C と $UC_{1.087}$ との間では一定であり、 $UC_{1.078}$ 以下では炭素組成の減少とともにいちじるしく小さくなることを見いだされた。

蒸発種が平衡状態にあり、同じ蒸発係数を持っていると考えたとウランと炭素についての全モル蒸発速度が計算できる。STORMS¹¹⁷⁾ はウラン炭化物の組成とウラン、炭素の各蒸発速度の比との関係を得た。Fig. 22 に結果を

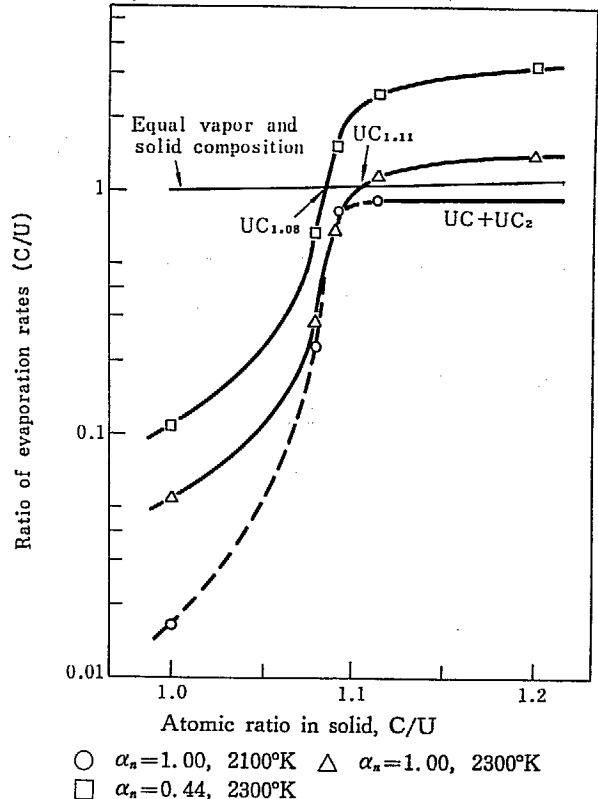


Fig. 22 Comparison of the vapor and solid composition of UC during free evaporation. After STORMS¹¹⁷⁾

示した。この図から 2200°K 以下では congruent 蒸発は UC_2 の領域にある。炭素の蒸発係数がこの組成でウランのそれよりも小さいと、 UC_2 はウランを撰択的に失って炭化物の表面に炭素の層が生成する。ALCOCK *et al.*⁴³⁾⁵⁾ は蒸発に伴って試料表面および粒界に炭素が析出することを示している。2200°K 以上では congruent 組成は $UC_{1.11}$ に移動する。congruent 組成が $UC_{1.10}$ の近くにあるという多くの結果と一致する (LEITNAKER, WITTEMAN⁷⁹⁾, $UC_{1.07 \pm 0.05}$, 2000°K~2550°K; VOZZELLA *et al.*¹²⁸⁾, $UC_{1.1}$, 2450°K; WITTEMAN, BOWMAN¹³⁸⁾, $UC_{1.065}$, 2380~2480°K; BOWMAN, KRUPKA²⁰⁾, $UC_{1.1}$, 2300°K; DECRESSENTE, MILLER⁴⁰⁾, $UC_{1.1}$, 2250~2520°K)。また CARNIGLIA³¹⁾ は $UC_{2.2}$ の試料を 2300°K で加熱するときに撰択的に炭素を失うことを見いだしている。一方 UC の蒸発については DECRESSENTE, MILLER⁴⁰⁾ が LANGMUIR 条件で蒸発させたところ、ウランを失って $UC_{1.1}$ の組成になり congruent 蒸発することを報告している。この組成は UC_2 の蒸発の結果とよく一致する。なお、Fig. 22 にはウランの蒸発係数 α_n が 0.44 とすると congruent 組成は 2100°K と 2300°K の間で $UC_{1.08}$ になることを示した。この組成は実際の測定値に近いので蒸発係数がどの程度の値になるかの結論は得られない。

4. 炭化ウランの合成

炭化ウランの合成には多くの方法が知られている。その方法は次の反応に基礎を置いている。

- $U + C \rightarrow UC$
- $U + CH_4 \rightarrow UC + 2H_2$
- $UO_2 + 3C \rightarrow UC + 2CO$
- $U_3O_8 + 11C \rightarrow 3UC + 8CO$
- $(NH_4)_2U_2O_7 + 8C \rightarrow 2UC + 2NH_3 + 6CO + H_2O$
- その他の方法

方法 a) と b) は金属ウランと炭素との反応、方法 c), d), e) は酸化ウランと炭素との反応である。基本的な反応は初めの 3 つの反応 a), b), c) である。ADU (ammonium diuranate) は空气中、300°C で熱分解し三酸化ウランとなる¹³¹⁾。



UO_3 はさらに空气中、700°C で U_3O_8 に変る。 U_3O_8 は水素気流中で 700°C ないし 1000°C の温度で UO_2 に変るので、反応 d), e) は c) と同じカテゴリーに入る。反応 a) ないし e) では UC の生成を示したが、 UC_2 は UC からの逐次生成反応と考えられるので、化学量論的に炭素量を増せば UC_2 が得られることになる。

方法 f) には溶融した Zn-20 w/o Mg 合金に金属ウランを溶かし、炭素を添加して UC とする方法⁶⁸⁾、炭素の存在下で UF_4 を珪素で還元する方法、炭素の存在下に UF_4 をマグネシウムで還元する方法などがある。ここでは工業的製法になりうる a) から e) までの反応について述べる。

4.1 炭化ウランの生成機構

4.1.1 炭化ウラン中の自己拡散

炭化ウランの生成機構、性質を理解する意味において、また金属あるいは酸化物との両立性を検討する上において自己拡散は重要な意味を持っている。自己拡散は CHUBB *et al.*³⁸⁾ によって、化学拡散は OSTHAGEN, BAUER⁹⁶⁾, SMILEY, TURNER¹¹³⁾ によって測定されている。CHUBB³⁸⁾ は 1200°C から 2100°C の範囲にわたって ^{14}C と ^{235}U の拡散層の厚さから自己拡散係数を求めた。Fig. 23 に UC 中のウランと炭素の拡散係数の温度依存性を示した。炭素の自己拡散係数はウランの 10^3 倍の大きさであって、炭化ウランの生成反応には炭素の拡散が重要であることを意味する。自己拡散係数は

$$\text{炭素: } D_C = 0.020 e^{-50,000/RT}$$

$$\text{ウラン: } D_U = 0.0013 e^{-64,000/RT}$$

SMILEY¹¹³⁾ は UC を水素雰囲気中で還元し、炭素の UC

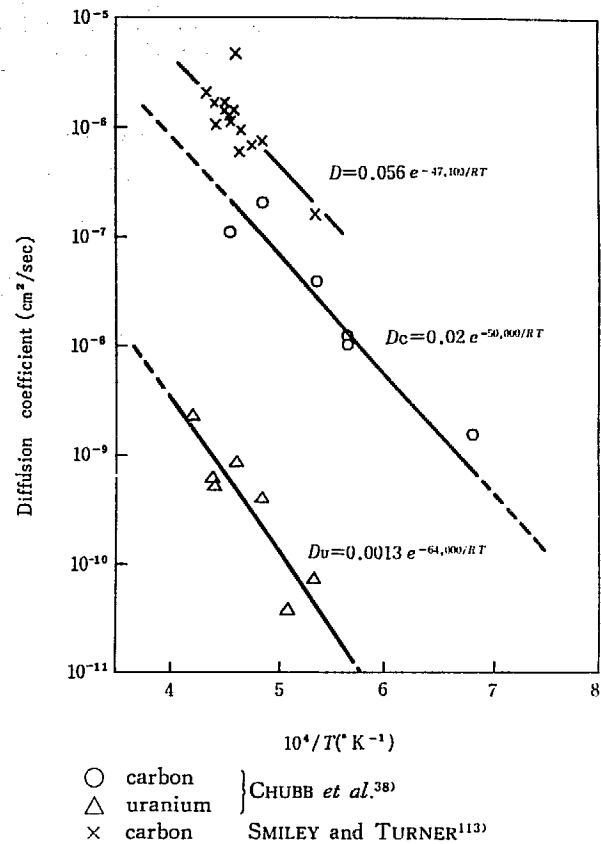


Fig. 23 Self-diffusion coefficients of carbon and uranium in UC

中の拡散の速度を求めた。結果を Fig. 23 に併せて示したが、CHUBB *et al.* の結果とかなりよく一致する。OSTHAGEN は UC, UC_2 の化学拡散を ^{14}C を使って測定し、 UC_2 について

$$D_{UC_2} = 0.082 e^{-53,800/RT}$$

を得ている。この値は UC の自己拡散の値よりも、また Fig. 24 に示す UC_2 層の生成速度よりも大きい。

4.1.2 金属ウランと炭素との反応

金属ウランは炭素と反応して反応界面に UC を生ずる。高温においては UC_2 も生成し、U/UC/ UC_2 /C の順に生成層が並ぶのがみられる。UC と UC_2 の間には U_2C_3 が生成する可能性があるが観察されていない。

金属ウランと炭素との反応は放物線則に従う。TAKEUCHI *et al.*¹²³⁾ はウランを黒鉛粉体中に埋め込み、成型したのち 800°C ないし 1100°C にて反応させた。生成した UC は水との反応によって発生する気体の量から求めた。この UC を層の厚さ x に換算すると反応時間 t との間に (4.1-1) 式が成り立つ。

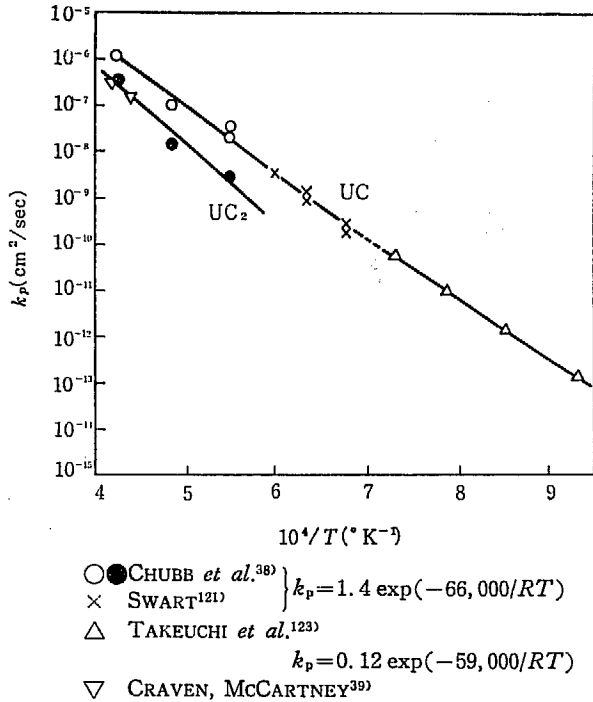


Fig. 24 Rate of formation of uranium carbides in the reaction of U with carbon

$$x^2 = 2 k_p t \quad (4.1-1)$$

ここで k_p (cm²/sec) は反応速度定数。この式は炭素の生成 UC 層中での拡散が律速段階であることを意味する。結果を Fig. 24 に示した。活性化エネルギーは 59 kcal/mole である。

SWART¹²¹⁾, CHUBB *et al.*³⁸⁾ はウランが融体の領域において炭素との反応を行ない、低温においては UC を、高温においては UC と UC₂ の生成を確かめた。彼らは顕微鏡を使って反応界面に垂直な断面について生成層の厚さを測定した。反応温度に関係なく UC の生成は放物線則を満足する。UC₂ の場合も同様に放物線則を満足する。SWART, CHUBB *et al.* の結果を Fig. 24 に示した。図から明らかなように、700°C から 2100°C の広い温度範囲にわたって UC 層の生成速度の対数值は絶対温度の逆数とほぼ直線関係にある。このことから UC の生成速度が炭素の拡散によって支配されるので、ウランが固相であっても熔融相であっても UC の生成速度に大きな影響を与えないと考えられる。

固体反応においては一般に生成物中の自己拡散の大きさは反応速度と密接な関係にあることが知られている⁸⁰⁾¹⁰⁹⁾。金属ウランと炭素との反応では Fig. 23 と Fig. 24 とを比較することにより、反応温度全域にわたり $k_p = D_c$ の関係があり、特に 1600°C においては $k_p = D_c$ である。

放物線則の速度定数 k_p を使うことによって粉体状のウランと炭素とから UC が生成する場合の反応時間を推定することができる。生成層の厚さが速度抵抗になる場合には放物線則が適用できるので、反応体が均一に混合された状態で、また粉体を理想的に半径 R の球から

できているとすれば、(4.1-2) 式が成り立つ⁶⁷⁾。

$$R^2 [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = 2 k_y t \quad (4.1-2)$$

ここで α : 反応率, k_y (cm²/sec): 反応速度。この式は反応界面が平面について求められたものに球の条件を入れたため、反応率が 70% 程度にまでしか適用できないという制約がある。拡散が均一な濃度勾配の下に起るとして SERIN, ELLICKSON¹¹²⁾ は (4.1-3) を導いている。

$$1 - \alpha = \frac{6}{\pi^2} \sum_n \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{R^2} \right) \quad (4.1-3)$$

α は反応率, D は自己拡散係数, n は正の整数。(4.1-2) か (4.1-3) のいずれかの式に Fig. 24 の速度定数を使えば、任意の温度における粉体の大きさと反応時間との関係が求まる。より粗い近似をすれば半径 R の球を厚さ $2R$ の広い平面と考えると、(4.1-1) 式を使えばよい。たとえば 2μ の粒子では反応温度 1100°C において反応の完結時間は 200 秒になる。

4.1.3 酸化ウランと炭素との反応

酸化ウランは高温で炭素と反応し、反応界面に炭化物が生成すると同時に一酸化炭素が離脱する。生成層は UO₂/UC/UC₂/C の順であって、比較的低い温度では UC₂ は UC よりも生成速度が小さいので観察できない。

UO₂ と炭素との反応によってできる UC, UC₂ 層は放物線則に従う。CRAVEN, McCARTNEY³⁹⁾ は粒子径 0.9μ の UO₂ 粉体を 150 kg/cm² の圧力で板に成型、黒鉛粉体中にて 1650°C ないし 2130°C の温度で真空中にて加熱した。生成した炭化物の層は 2000°C 以下では UC を、

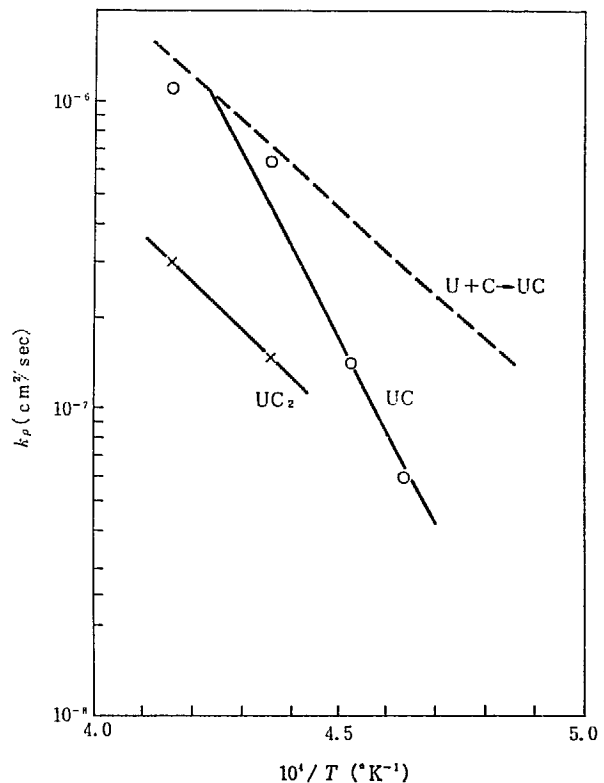


Fig. 25 Rate of formation of uranium carbides in the reaction of UO₂ slub with carbon. After CRAVEN and McCARTNEY³⁹⁾

それ以上の温度では UC と UC₂ を認めた。炭化物の層の厚さ x は (4.1-1) 式を満足する。層の生成速度 k_p と温度との関係を Fig. 25 に示した。活性化エネルギーは 140 kcal/mole である。2000°C を越えると反応速度は金属ウランの炭化速度に等しくなり、金属ウランと UO₂ との差は消える。AUSKERN, BELLE¹⁴⁾ は UO₂ 中の酸素原子の自己拡散を測定しているが、これによると酸素の拡散係数は炭化ウラン中の炭素の自己拡散係数と同程度ないしは大きい。したがって、金属ウランの炭化反応より多くの炭素を必要とする UO₂ との反応では、UO₂ の炭素による還元よりも、UC 中の炭素の拡散がより重要な意味を持つことになる。

UC₂ の生成速度は Fig. 24 にみられるように CHUBB *et al.*³⁸⁾ がウラン-炭素の反応系で得た値と一致している。このことはウラン側の反応体が金属であろうと酸化物であろうとそれには関係なく、UC₂ をはさむ UC と炭素の両相の炭素の濃度勾配の差によってのみ UC₂ の生成速度が支配されるからであろう。

酸化物と炭素からの炭化物の生成反応の多くは粉体系によって行なわれている。粉体系の反応では粉体の形状、成型のしかた、微視的には粉体表面の格子欠陥の状態などに支配されるが、これらの測定がむずかしいので、反応機構を詳しく捉えることができず、また反応の速度表現も統一されたものがないために、一義的にこれらの結果を整理して比較することはなされていない。反応速度は普通次の (4.1-4) または (4.1-5) 式が使われている。

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt \quad (4.1-4)$$

$$\log(1 - \alpha) = -kt \quad (4.1-5)$$

(4.1-4) 式は (4.1-2) 式と同一である。(4.1-5) 式は一次反応の速度表現であるが、(4.1-3) 式において時間 t が大きい場合には第 2 項以下が省略できるので、(4.1-5) は (4.1-3) 式と同一になる。いずれの表現においても、UC の生成反応では $k_p \doteq D_c$ が成り立つので、放物線則の速度定数 k_p と (4.1-4) の k または (4.1-5) の kt との関係を求めることができる。すなわち、

$$k = 2k_p/R^2 \quad (4.1-6)$$

$$k_t = \pi^2 k_p/R^2 \quad (4.1-7)$$

AINSLEY *et al.*^{2a)} は粒子径が約 10 μ と 100 μ の UO₂ と炭素との粉体反応が (4.1-5) 式に従うことを示した。(4.1-7) 式を使ってこの結果を整理し、 k_p を求めたものが Fig. 26 である。CRAVEN³⁹⁾ の UO₂ 片についての値、U+C \rightarrow UC の反応速度値を同時に示した。板状 UO₂ と炭素の速度定数に較べると、粉状 UO₂ の場合には粒子径が小さいほど速度定数は大きく、活性化エネルギーは粒子径が 10 μ の場合は 89 kcal/mole、100 μ の場合は 128 kcal/mole であって CRAVEN の値よりも小さくなる。

固体反応が放物線則に従う場合は、自己拡散が重要な意味を持ち、反応速度定数は自己拡散の値と比較できる大きさになり、活性化エネルギーも両者が近い値になることが期待できる。粉体反応においては、粉体にするこ

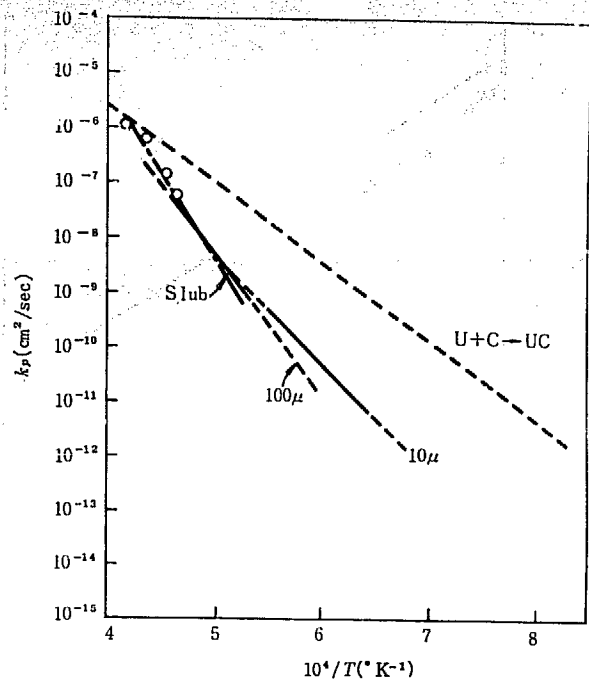


Fig. 26 Rates of formation of UC in the reaction of UO₂ with carbon. 10 μ and 100 μ particles: AINSLEY *et al.*^{2a)} Slub: CRAVEN, McCARTREY³⁹⁾ U+C: CHUBB *et al.*³⁸⁾

とによる構造の乱れが生ずるため、低い温度においては反応速度は焼結された構造欠陥の少ない板状試料の場合よりも遥かに大きくなるが、高温になるに従って構造欠陥が焼鈍されて減少する結果、反応速度は板状のそれに近づくことになる。したがって、活性化エネルギーは密度の高い板状試料の値が化学拡散の活性化エネルギーとしての意味を持つことになり、粉体反応についての値は見掛けの活性化エネルギーとなる。粉体反応の反応完了時間の推定は板状試料についての k_p を使って (4.1-1) 式から求められる。また、粒子径を考慮に入れるならば、Fig. 25 の k_p と (4.1-5) および (4.1-7) とから容易に求めることができる。

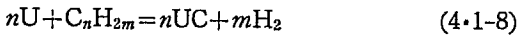
4.1.4 金属ウランと炭化水素との反応

ウランと炭化水素とから炭化ウランが生成する機構はウラン粉体の形で、また閉じられた系での全圧の変化から調べられているが¹⁰²⁾¹⁰⁶⁾¹⁰⁷⁾、反応の挙動は判っても、ウランと炭素からの炭化物の生成速度と直接比較できるような測定は行なわれていない。しかしながら、炭化ウランの生成速度を支配するものは反応界面における炭素活量と生成層を炭素が拡散する速さであろうから、速度としてはおそらくウランと炭素との反応速度と同程度、ないしは UC₂ が容易に生成することからそれよりも大きな値が期待できよう。生成層としては反応体が炭素の場合と同じように、U/UC/UC₂/炭化水素の順になるものと思われる。

金属ウランの粉体は通常水素化ウランの熱分解によって作られる。ウランの焼結は 300°C 付近の温度から起る

ので、粒子径は熱分解の温度に依存する。表面積は 0.2 ないし 0.9 m²/g の範囲にあるので^{72,77)}、均一な球からできているとすれば、粒子半径は 0.65 ないし 0.18 μ になる。

ウランと炭化水素とから UC が生成する反応は一般的に (4.1-8) 式で示される。



閉じられた系での反応の進行に伴う圧力の変化は:

p_t = p₀ - x p_r + m x p_r = p₀ + x(m-1)p_r (4.1-9)

ここで p₀ は炭化水素の初圧, p_r は全ウランと反応するのに必要な炭化水素量の圧力表示, p_t は全圧, x は炭化水素の反応率. 700°C でプロパンとウランの反応による圧力変化の一例を Fig. 27 に示した¹⁰⁶⁾. プロパンでは (p_t - p₀)/p_r は反応完了時には 3 になるが, 過剰のプロパンが存在すると一部は熱分解するので, この値は 3 を越えるはずである。

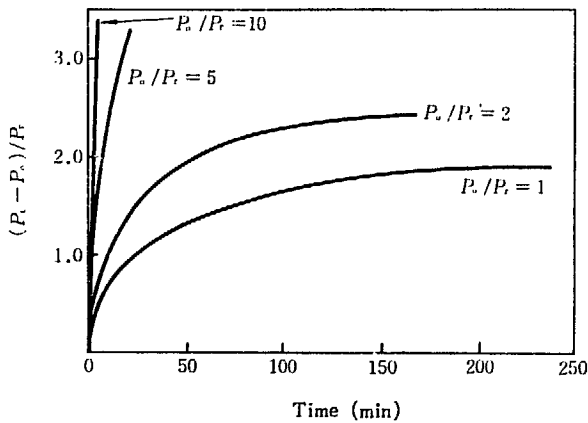
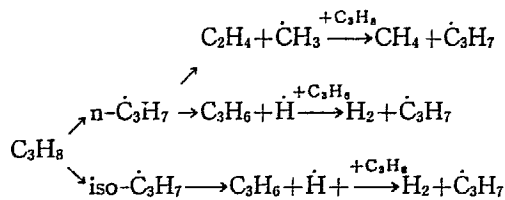


Fig. 27 Pressure change in the reaction of uranium with propane at 700°C. After SANO et al.¹⁰⁶⁾

炭化水素の種類は反応速度に影響を与える。炭化水素は高温で熱分解し、遊離基が生成する。たとえばプロパンでは次のように分解する。



生成した遊離基はウラン上で直接反応して水素を放出するか、分解して炭素を析出するか、あるいは連鎖反応によって新しいラジカルを作るので、遊離基のできやすさは反応性の尺度と考えられる¹¹¹⁾。

遊離基の生成のしやすさの尺度として、炭化水素からの水素原子の引き抜きのエネルギーを考慮することができる。TABLE 11 に炭化水素の解離エネルギーを示した。水素の引き抜きやすさを遊離基の生成のしやすさと近似すると TABLE 11 から次の順序が求まる。

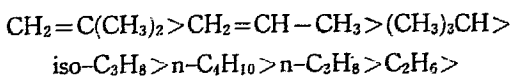
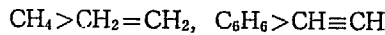


TABLE 11 Dissociation energies of bonds, in kcal¹¹¹⁾

Table with 4 columns: R', R'', H, CH3, C2H5. Rows list various hydrocarbons and their dissociation energies.



SANO et al.¹⁰⁷⁾ は C₁ ないし C₄ の炭化水素のウランとの反応性として次の結果を得た: C₃H₈, C₄H₁₀ > CH₄ > C₂H₄. 反応性のこの順序は遊離基のできやすさの順序とよく対応する。

4.2 炭化ウランの生成反応

炭化ウランを製する方法は原料的にはウランを出発物質とするものと酸化ウランを出発するものとに大別できる。粉末冶金的方法あるいは鋳造によって炭化物にされ、さらに成型体として核燃料に使われる。この行程にはいくつかの変化があるので、要約すると Fig. 28 のようになる。炭化物の合成にとってむずかしいことは不純物の混入を防止することであり、均一な、かつ化学量論的組成にすることである。炭化ウラン燃料の製造法については技術が関与することでもあり、また ACCARY¹⁾, FROST⁴⁸⁾, JAKESOVA⁶⁶⁾, AKIMOTO³⁾, GAMBA⁵⁰⁾ の綜説があるので、ここでは触れない。

4.2.1 金属ウランの粉化

金属ウランの粉化には機械的粉砕と化学的粉砕の両者

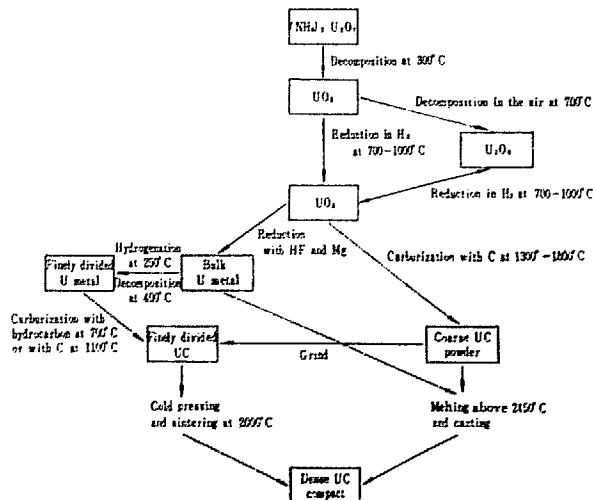
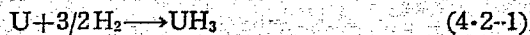
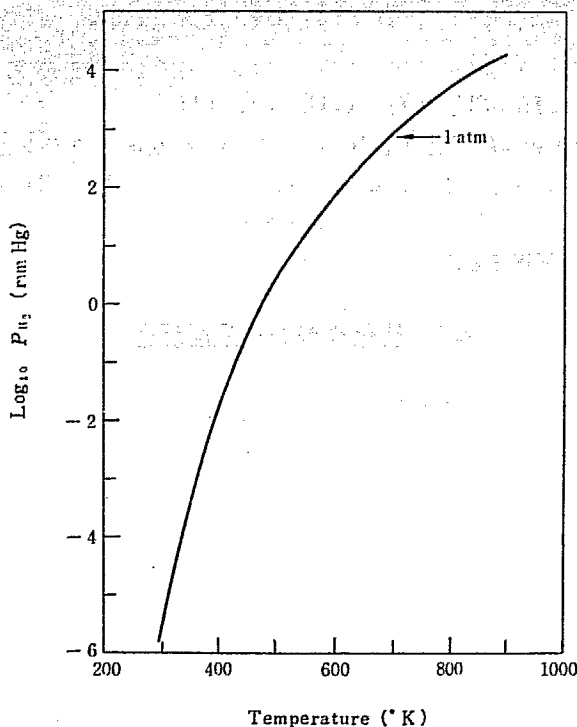


Fig. 28 Possible steps in the production of UC

がある。多量に処理するためには前者が優れているが、微粉体を得るためには後者が適している。この方法は金属ウランを 200 ないし 250°C にて (4-2-1) の反応に従って水素化物とする。この際 UH_3 は微粉になる。



次に 400°C ないし 450°C にて真空中で熱分解するとウランを粉体として取り出すことができる。 UH_3 の生成自由エネルギーとして、 $\Delta G(\text{cal}) = -30,700 + 43.6 T$ が与えられている⁹⁹⁾。 ΔG から求めた温度と平衡圧との関係を Fig. 29 に示した。水素の圧力は 200°C では約 1 mmHg, 420°C において 760 mmHg となる。



29 Equilibrium pressure of the reaction $\text{U} + 3/2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{UH}_3$

水素化と真空熱分解の過程を 1 サイクルとして何回か繰返して微粉化する試みがされている。BROWN *et al.*²⁷⁾ は水素化を 200°C にて水素圧 200 mmHg で行ない、400°C 真空中にて熱分解を行なって表面積の変化を調べた。1 サイクルでは 0.45~0.50 m²/g, 2 サイクルでは 0.58~0.89 m²/g, 4 サイクルでは 0.69 m²/g であった。少なくとも 2 回のサイクルは微粉化に充分意義のあることがわかる。

4.2.2 金属ウランと炭素

製法はウランの融点以下における固相反応と UC の融点以上でのアーク溶融とに大別できる。固相反応に使う原料ウラン粉体は水素化-熱分解によって得たものを使うことが多い。反応速度は Fig. 24 に示したが、この値を使って大略の反応時間が推定できる。実際にはウランと炭素の密度差が大きいので均一な混合物とすることがむずかしい、反応前に微粉体であったウランが反応中

に焼結して粒子径が大きくなる、酸素汚染によってウランの表面に酸化物層が生成することなどのために、推定値よりは遥かに長い時間を必要とする。多くの報告では反応完結時間として 1100°C において 30 分ないし 2 時間が示されているが、反応時間を推定すると UH_3 の熱分解で得られるウラン粒子は大きくても 1 μ 程度に見積もればよいから、1 分以内で反応が完結することになる。ウランと炭素の混合物を圧縮、成型すれば反応時間は短縮できよう¹⁰⁰⁾。

UC は炭素とさらに反応して高級炭化物になる。UC₂ の生成速度は Fig. 24 に示す通りであって反応速度は UC の約 10 分の 1 である。SATO *et al.*¹⁰⁸⁾ によると両者の反応からは必ずしも均一相の炭化物が得られず、反応温度によって生成する炭化物の種類が異なる。X 線的に調べると次のようになる。

UC + 1/2 C からは U₂C₃ が生成するはずであるが、

UC	< 1300°C
UC + U ₂ C ₃	1400~1700°C
UC + UC ₂	> 1800°C

UC + C からは

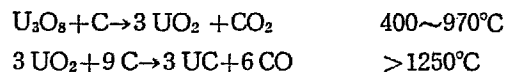
UC + UC ₂	< 1300°C
UC + U ₂ C ₃ + UC ₂	1400~1600°C
UC + UC ₂	> 1700°C

4.2.3 ADU, U₃O₈ と炭素

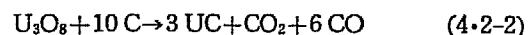
ADU (ammonium diuranate) が比較的低い温度で熱分解し UO₃ となり、さらに U₃O₈ になるので、結局は U₃O₈ と炭素との反応になる¹⁸⁾。

U₃O₈ は高温、真空中では自ら酸素を失って低級な酸化物に変る傾向があるので、U₃O₈ を出発物質として直接化学量論的炭化物を作ることがむずかしい⁷⁷⁾¹¹⁸⁾¹⁴¹⁾。

ATODA *et al.*¹²⁾, WILLIAMS¹³⁵⁾ はこの反応を詳細に調べ、U₃O₈ は炭素との反応に二段階あることを明らかにした。



したがって全反応としては (4-2-2) になる。化学反応



式からは U₃O₈ 1 モルに対し炭素が 11 モル必要とされていたが、実際には (4-2-2) 式のように 10 モルで足りるので、過剰の炭素は UC に取り込まれることになる。11 C (原料中の炭素として 12.36 w/o) では生成炭化物中の炭素濃度は 7.22 w/o (UC_{1.55}) になる¹⁸⁾¹²⁵⁾¹²⁶⁾。

WILLIAMS¹³⁵⁾ は初めの炭素量 x (mole) と生成した炭化物中の炭素量 y (w/o) との間に関係式を見いだした。

$$y = 1.34x - 8.84$$

ここで $9.7 < x \leq 10.5$ 。UC₂ についても UC と同じように (4-2-3) 式が成り立つ¹²⁾。



4.2.4 UO_2 と炭素

真空中あるいは不活性ガス気流中では炭化物の生成反応は Fig. 20 の平衡圧-温度との関係から明らかなように、 1200°C 付近から起る。反応速度を大きくするために、普通 1500°C 以上の温度が使われる¹⁸⁾¹¹⁸⁾¹²⁵⁾¹⁴¹⁾。この反応によって炭化物を生成することは原料である UO_2 の酸素の一部が UC あるいは UC_2 中に固溶すること、また炭化物の炭素量の制御がむずかしいという欠点はあるが、金属ウランを通らないで炭化物を作ることができるので、経済的な燃料製造方法と考えられる。

反応と成型を同時に行なう方法として、 UO_2+C 混合物を直接ホットプレスすることが試みられている¹⁰¹⁾。この方法は一酸化炭素の成型器からの除法がむずかしいという欠点を持っている。

4.2.5 ウランと炭化水素

ウランとしては微粉化されたものが、炭化水素としては主としてメタン、プロパンが使われる。炭化水素中の空気を除去すること、反応性の高いことではプロパンが優れている。反応の最適温度としてメタンでは 650°C ないし 700°C ⁴⁷⁾⁶⁹⁾⁷⁰⁾⁷⁵⁾、プロパンでは 600°C ⁷⁰⁾⁷³⁾ が報告されている。反応温度が低くなると炭素の含有量が減少し⁷²⁾、高い温度では UC がさらに UC_2 にまで炭化される。いずれの条件においてもわずかな遊離炭素を含むが、高温ほど多くなる傾向がある。UC あるいは UC_2 の均一相を得るために、同時に遊離炭素の生成をも抑制するために炭化水素と水素の混合気体が使われる。平衡組成における混合条件は Fig. 18 に与えられるが、実際には炭化水素と水素の混合比は 1:10 付近が選ばれている。均一組成で、かつ遊離炭素のない炭化ウランの合成方法として流動法が使える⁹⁾¹⁰⁾。特に炭化水素の混合物はこのために有効である。

4.2.6 炭化ウランの水素還元

UC_2 と水素とは (4.2-4) の平衡関係があり、過剰の炭素を除去することができる。



平衡定数は Fig. 18 に示した。

UO_2+C の反応によって作られた 250 mg の UC_2 (全炭素 9.03 w/o, 遊離炭素 0.79 w/o, 酸素 0.69 w/o) を水素気流中 (2.5 l/min) で 6 時間処理すると 500°C 以上の温度で炭素の減少がみられる¹¹⁴⁾。Fig. 30 に結果を示した。炭素量の減少は UC_2 の UC への変化を意味する。X線回折の結果は化学分析値とほぼ一致した組成を与える。UC の格子定数は 4.959 \AA であった。表面積 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ の UC_2 250 mg を 1000°C 、水素気流中で処理

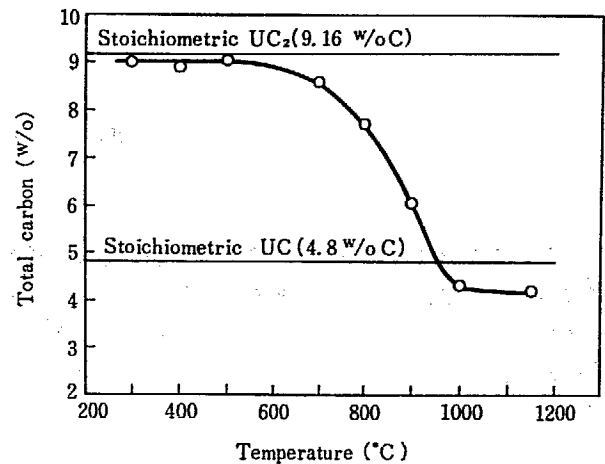


Fig. 30 Conversion of UC_2 to UC in flowing hydrogen at various temperatures. Hydrogen flow rate 2.5 l/min, reaction time 6 hr. After SOWDEN *et al.*¹¹⁴⁾

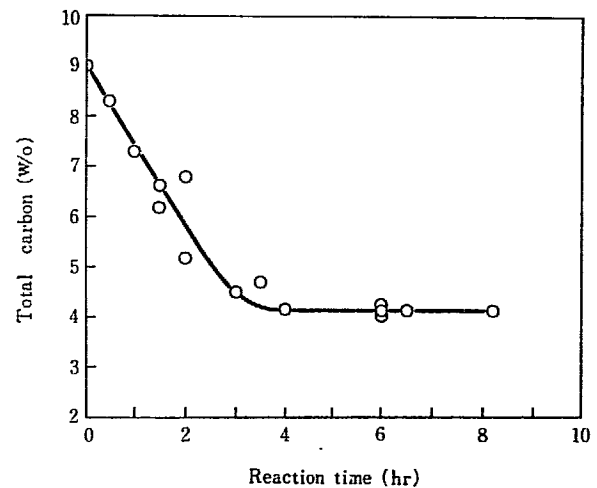


Fig. 31 Conversion of UC_2 to UC at 1000°C in hydrogen flowing at 1.0 l/min. After SOWDEN *et al.*¹¹⁴⁾

した場合の炭素の減少を Fig. 31 に示した。水素気流中では生成するメタンは系外に逃れるので、反応条件の如何を問わず最終的には UC になるものと考えられる。HARDER⁵⁴⁾ は $UC_{1.19}$ を水素気流中で処理したところ炭素の含有量は 4.3~4.7 w/o になったが、不純物として酸素を含んでいるので、これを考慮に入れると $UC_{1-x}O_x$ の形になる。これらのことから UC_2 は水素によって UC に還元することができるが、含まれている酸素は炭化物中に残り、 $UC_{1-x}O_x$ の形で安定に存在することになる。

高温においては炭化物の還元はより顕著になり、UC はさらに金属ウランにまで還元される。生成したウランは蒸発するので、実際には UC の形でしか得ることができない。炭素はアセチレンのような高温で安定な炭化水素として除かれるに違いない¹¹³⁾。

あ　と　が　き

ウランの炭化物は数多く存在する炭化物の中でも詳細に調べられた化合物の一つである。核燃料としての UC と UC₂ はいずれも非化学量論的組成の化合物であり、構造と物性との関係を明らかにするためには恰好の化合物である。この綜説は炭化ウランについて特に構造と生成の機構に焦点を合せた。非化学量論的化合物の構造は物性と、また生成の条件とも密接な関係を持ち、生成の機構はウラン炭化物の製造法の基礎になると考えたからである。非化学量論的化合物としての炭化ウランの物性は今までのところ明らかにされていないが、いずれ構造との関連のもとに研究の対象とされるであろう。

著者は以前から固体の構造と化学反応性との関係に大

きな関心を持ち、酸化物、炭化物、窒化物のいくつかを取り扱ってきた。そしてこれをマテリアル・サイエンスの体系の中で捉えたいと考えている。マテリアル・サイエンスは近年形を整えてきた新しい学問体系であって、内容的には材料の製造方法、材料の物性、生産工程の機構に大別できよう。この綜説は材料の製造方法の評価の見地から炭化ウランの構造と合成を取り上げたつもりである。かような考え方の基礎になるものは恩師東京大学工学部牧島象二先生、米田幸夫先生に負うところがきわめて大きい。またこの論文をまとめるのにあたり当燃料化学研究室佐々木泰一、内藤奎爾両博士に適切な助言をいただいた。あわせて厚く感謝いたします。

Reference

- 1) ACCARY, A.: *J. Nucl. Materials*, **8**, 281 (1963)
- 2a) AINSLEY, R., HARDER, B. R., HODGE, N., SOWDEN, R. G., WHITE, D. B. and WOOD, D. C.: Proceedings of the Conference on New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels, Vol. 1, IAEA, 349 (1963)
- 2b) AINSLEY, R. and SOWDEN, R. G., quoted from DAWSON, J. K. and SOWDEN, R. G.: Chemical Aspects of Nuclear Reactors, Vol. 1, Butterworths, 176 (1963)
- 3) AKIMOTO, Y.: *Shin Kinzoku Kogyo*, **2** (1965)
- 4) ALCOCK, C. B., EICK, H. A., RAUH, E. G. and THORN, R. J.: Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology, IMD Special Report No. 13, Metallurgical Society of the AIME, 257 (1964)
- 5) ALCOCK, C. and GRIEVESON, P.: Proceedings of the Symposium on "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, 563 (1962)
- 6) ALEXANDER, C. A., WARD, J. J., OGDEN, J. S. and CUNNINGHAM, G. W.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy" Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 192 (1964)
- 7) ALIRE, R. M. and MCCRARY, J. H.: *J. Chem. Phys.*, **45**, 3958 (1966)
- 8) ANSELIN, F., DEAN, G., LORENZELLI, R. and PASCARD, R.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy" Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 113 (1964)
- 9) Argonne National Laboratory, ANL-7020, 88 (1966)
- 10) Argonne National Laboratory, ANL-7175, 119 (1966)
- 11) ATODA, T., HIGASHI, I., TAKAHASHI, Y., SASA, Y. and KOBAYASHI, M.: *Sci. Paper Inst. Phys. Chem. Research*, **55**, 217 (1961)
- 12) ATODA, T., KOBAYASHI, M., SASA, Y., TAKAHASHI, Y. and HIGASHI, I.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 2, Macmillan & Co. Ltd., 496 (1964)
- 13) ATOJI, M. and MEDRUD, R. C.: *J. Chem. Phys.*, **31**, 332 (1959)
- 14) AUSKERN, A. B. and BELLE, J.: *J. Nucl. Materials*, **3**, 267 (1961)
- 15) AUSTIN, A. E. and GERD, A. F.: BMI-1272 (1958)
- 16) AUSTIN, A. E.: *Acta Cryst.*, **12**, 159 (1959)
- 17) BLUMENTHAL, B.: *J. Nucl. Materials*, **2**, 197 (1960)
- 18) BOLTA, C. and STRASSER, A.: NDA-2145-6 (1960)
- 19) BOWMAN, M. G.: LADC-6391 (1964)
- 20) BOWMAN, M. G. and KRUPKA, M. C.: TID-7676, 128 (1964)
- 21) BOWMAN, A. L., ARNOLD, G. P., WITTEMAN, W. G., WALLACE, T. C. and NERESON, N. G.: *Acta Cryst.*, **21**, 670 (1966)
- 22) BRADLEY, M. J. and FERRIS, L. M.: *Inorg. Chem.*, **3**, 189 (1964)
- 23) BRADLEY, M. J. and FERRIS, L. M.: *Inorg. Chem.*, **3**, 730 (1964)
- 24) BREDIG, M. A.: *J. Phys. Chem.*, **46**, 801 (1942)
- 25) BREDIG, M. A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 493 (1960)
- 26) BRETT, N. H., HARPER, E. A., HEDGER, H. J. and POTTINGER, J. S.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 162 (1964)
- 27) BROWN, F., DENNARD, F. S., ELLIS, P., GOOD, P. T. and LAPAGE, R.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 2, Macmillan & Co. Ltd., 693 (1964)
- 28) BROWNLEE, L. D.: *J. Inst. Metals*, **87**, Part 2, 58 (1958)
- 29) BUCKLEY, S. N.: AERE-3872 (1961)
- 30) BURDICK, M. D., PARKER, H. S., ROTH, R. S. and MCGANDY, E. L.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **54**, 217 (1955)
- 31) CARNIGLIA, S. C.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 403 (1964)
- 32) CHANG, R.: *Acta Cryst.*, **14**, 1097 (1961)
- 33) CHAPMAN, A. T. and MEADOWS, R. E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 614 (1964)
- 34) CHIOTTI, P.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**, 123 (1952)
- 35) CHIOTTI, P., KLEPPER, H. H. and WHITE, R. W.: *Trans. Am. Soc. Metals*, **51**, 772 (1959)
- 36) CHUBB, W. and PHILLIPS, W. M.: *Trans. Am. Soc. Metals*, **53**, 465 (1961)
- 37) CHUBB, W. and DICKERSON, R. F.: TID-7676, 38 (1964)
- 38) CHUBB, W., GETZ, R. W. and TOWNLEY, C. W.: *J. Nucl. Materials*, **13**, 63 (1964)
- 39) CRAVEN, B. and MCCARTNEY, E. R.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 12 (1961)
- 40) DECRESCENTE, M. A. and MILLER, A. D.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 342 (1964)
- 41) DROEGE, J. W., LEMMON, A. W. and FILBERT, P. B.: BMI-1313, 38 (1959)
- 42) EICK, H., BANK, E. and THORN, R.: Proceedings of Symposium on "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, 549 (1962)
- 43) EYRE, B. L. and SOLE, M. J.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 33 (1964)
- 44) FARR, J. D., HUBER, E. J., HEAD, E. L. and HOLLEY C. E.: *J. Phys. Chem.*, **63**, 1455 (1959)
- 45) FARR, J. D., WITTEMAN, W. G., STONE, P. L. and WESTRUM, E. F., Jr.: *Advan. Thermophys. Properties Extrem Temp. Pressures*, 162 (1965)
- 46) FERGUSON, I. F., STREET, R. S. and WATER, T. N.: AERE-M-819 (1961)
- 47) FINLEY, J. J., KORCHYNSKY, M. and SARIAN, S.: ORO-266 (1960)
- 48) FROST, B. R. T.: *J. Nucl. Materials*, **10**, 265 (1963)
- 49) FUJISHIRO, S.: *Nippon Genshiryoku Gakkai Shi*, **3**, 913 (1961)
- 50) GAMBA, O. O.: NAA-SR-10929 (1965)
- 51) GILLAM, E.: *Acta Cryst.*, **15**, 1183 (1962)
- 52) GODFREY, T. G. and LEITNAKER, J. M.: ORNL-TM-1595 (1966)
- 53) GUINET, P. and VAUGOYEAU, H.: *Compt. Rend.*, **26**, 1312 (1965)
- 54) HARDER, B. R., READ, J. and SOWDEN, R. G.: *J. Nucl. Materials*, **17**, 203 (1965). See also AERE-R-4877 (1965)
- 55) HENNEY, J., HILL, N. A. and LIVEY, D. T.: AERE-

- R-4175 (1962)
- 56) HENNEY, J., LIVEY, D. T. and HILL, N. A.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **62**, 955 (1963). See also AERE-R-4176 (1963)
- 57) HEUSLER, O.: *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **154**, 353 (1926)
- 58) HIGASHI, I.: *Rikagaku Kenkyusho Hokoku*, **37**, 271 (1961)
- 59) HOFFMAN, C. G.: quoted from Reference Mo. 138.
- 60) HOUGEN, O. A. and WATSON, K. M.: "Chemical Process Principles Charts", John Wiley & Sons, Pub., 40 (1943)
- 61) HUBER, E. J. and HOLLEY, C. E.: Proceedings of the Symposium on "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, 581 (1962)
- 62) HUDDLE, R. U., GOUGH, J. R. C. and BEUTLER, H.: TID-7654 (1962)
- 63) HUNT, E. B. and RUNDLE, R. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4777 (1951)
- 64) IMOTO, S., SANO, T. and TAKADA, Y.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1. Macmillan & Co. Ltd., 7 (1964)
- 65) International Atomic Energy Agency, "The Uranium-Carbon and Plutonium-Carbon Systems", Technical Reports Series No. 14 (1963). A report from a panel held in Vienna, Oct. 8-12, 1962.
- 66) JAKESOVA, L. and JAKES, D.: *Atomic Energy Review*, **1**, 3 (1963)
- 67) JANDER, W.: *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **163**, 1 (1927)
- 68) JOHNSON, T. R., WHITE, G. D., KRUGER, O. L., STEUNENBERG, R. K. and HANDWERK, J.: TID-7676, 2 (1964)
- 69) KALISH, H. S., BOWMAN, F. E. and CRANE, J.: NYO-2684 (1959)
- 70) KALISH, H. S.: TID-7589, 59 (1960)
- 71) KALISH, H. S., LITTON, F. B., BOWMAN, F. E., CRANE, J. and HAHN, W. C.: NYO-2688 (1960)
- 72) KALISH, H. S., LITTON, F. B., CRANE, J. and KOHN, M. L.: NYO-2691 (1960)
- 73) KALISH, H. S., LITTON, F. B., CRANE, J. and KOHN, M. L.: NYO-2692 (1961)
- 74) KALISH, H. S., LITTON, F. B., CRANE, J. and KOHN, M. L.: NYO-2694 (1961)
- 75) KIZER, D. E. and KELLER, D. L.: BMI-1441, 64 (1960)
- 76) KUBASCHEWSKI, O. and EVANS, E. L. L.: "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press (1958)
- 77) KUBO, T., JINRIKI, K., FUJIOKA, I. and KATO, S.: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **64**, 73 (1961)
- 78) LANGER, S. and SIMNAD, M. T.: GA-1848 (1960)
- 79) LEITNAKER, J. M. and WITTEMAN, W. G.: *J. Chem. Phys.*, **36**, 1445 (1962)
- 80) LINDNER, R. and AKERSTRÖM, A.: *Z. physik. Chem. (N. F.)*, **6**, 162 (1956)
- 81) LITZ, L. M., GARETT, A. B. and GROXTON, F. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1718 (1948)
- 82) LONSDALE, H. K. and GRAVES, J. N.: Proceedings of the Symposium on "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, 601 (1962)
- 83) MAGNIER, P. and ACCARY, A.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 22 (1964)
- 84) MAGNIER, P., COLLARD, C., TOURNAIRE, M. and ACCARY, A.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 41 (1964)
- 85) MAGNIER, P., TROUVÉ, J. and ACCARY, A.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 95 (1964)
- 86) MAGNIER, P.: CEA-R-2852 (1965)
- 87) MALLETT, M. W., GERDS, A. F. and VAUGHAN, D. A.: *Trans. Electrochem. Soc.*, **98**, 505 (1951)
- 88) MALLETT, M. W., GERDS, A. F. and NELSON, H. R.: *Trans. Electrochem. Soc.*, **99**, 197 (1958)
- 89) McIVER, E. J.: AERE-R-4983 (1966)
- 90) MUKAIBO, T., NAITO, K., SATO, K. and UCHIJIMA, T.: Proceedings of the Symposium on "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, 645 (1962)
- 91) MUKAIBO, T. and NAITO, K.: *Nippon Genshiryoku Gakkai Shi*, **5**, 601 (1963)
- 92) NAITO, K.: *Nippon Kinzoku Gakkai Kaiho*, **5**, 159 (1966)
- 93) NEWKIRK, H. W. and BATES, J. L.: HW-59468 (1959)
- 94) NORMAN, J. H. and WINCHELL, P.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 3802 (1964)
- 95) NORREYS, J. J., WHEELER, M. J. and GILLAM, E.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 1 (1964)
- 96) OSTHAGEN, K. H. and BAUER, A. A.: BMI-1686 (1964)
- 97) PAULING, L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 542 (1947)
- 98) PAULING, L.: "The Nature of the Chemical Bond", 3rd Ed., Cornell Univ. Press, 224 (1960)
- 99) RAND, M. E. and KUBASCHEWSKI, O.: AERE-R-3487 (1960)
- 100) REGAN, M. C. and HEDGER, H. J.: AERE-R-3802 (1961)
- 101) RILEY, B.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 2, Macmillan & Co. Ltd., 485 (1964)
- 102) ROUGH, F. A. and CHUBB, W.: BMI-1488 (1960)
- 103) RUDY, E. and BENESOVSKY, F.: *Monatsh Chem.*, **94**, 204 (1963)
- 104) RUNDLE, R. E.: *Acta Cryst.*, **1**, 180 (1948)
- 105) RUNDLE, R. E., BAENZIGER, N. C., WILSON A. S. and McDONALD, R. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 99 (1948)
- 106) SANO, T., IMOTO, S. and TAKADA, Y.: *Nippon Genshiryoku Gakkai Shi*, **1**, 425 (1959)
- 107) SANO, T., IMOTO, S. and TAKADA, Y.: *Nippon Genshiryoku Gakkai Shi*, **2**, 285 (1960)
- 108) SATO, K., NAITO, K. and MUKAIBO, T.: *Nippon Genshiryoku Gakkai Shi*, **4**, 754 (1962)
- 109) SCHMALZRIED, H.: *angew. Chem.*, **75**, 353 (1963)
- 110) SEARS, M. B., FERRIS, L. M. and GRAY, R. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 269 (1966)
- 111) SEMENOV, N. N., translated by BRADLEY, J. E. S.: "Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity", Vol. 1, Pergamon Press Ltd. (1958)
- 112) SERIN, B. and ELLICKSON, R. T.: *J. Chem. Phys.*, **9**, 742 (1941)
- 113) SMILEY, W. G. and TURNER, W. D.: NAA-SR-7921 (1963)
- 114) SOWDEN, R. G., HODGE, N., MORETON-SMITH, M. J. and WHITE, D. B.: Symposium on "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 297 (1964)
- 115) STOOPS, R. F. and HAMME, J. V.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 59 (1964)
- 116) STORMS, E. K.: LA-2942 (1964)
- 117) STORMS, E. K.: Proceedings of the Symposium on

- "Thermodynamics", with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids, Vol. 1, IAEA, 309 (1966)
- 118) STRASSER, A.: NDA-2140-2 (1959)
- 119) STREET, R. S. and RAND, M. H.: AERE-M-1327 (1963)
- 120) STULL, D. R. and SINKE, G. C.: "Thermodynamic Properties of the Elements", Am. Chem. Soc. (1956)
- 121) SWART, E. L.: *Trans. Metallur. Soc. AIME.*, **215**, 553 (1959)
- 122) TAKAHASHI, S., ISHII, B., YAMAMOTO, K., UCHIKOSHI, H. and AKIMOTO, Y.: "Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology", IMD Special Report No. 13, Metallurgical Soc. of the AIME, 627 (1964)
- 123) TAKAHASHI, S., HONMA, T. and SATO, T.: *Nippon Kinzoku Gakkai Shi*, **28**, 11 (1964)
- 124) TAYLOR, K. M., LENIE, C. A. and SMUDSKI, P. A.: ORO-212 (1959)
- 125) TAYLOR, K. M.: TID-7589, 14 (1960)
- 126) TAYLOR, K. M. and MCMURTRY, C. H.: ORO-400 (1961)
- 127) VOZZELLA, P. A., MILLER, A. D. and DECRESSENTE, M. A.: TID-7676, 154 (1964)
- 128) VOZZELLA, P. A., MILLER, A. D. and DECRESSENTE, M. A.: Presented at the 66th Annual Meeting of the Am. Ceram. Soc., Chicago (1964), quoted Reference No. 116.
- 129) WALLACE, T. C., KRICKORIAN, N. H. and STONE, P. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1404 (1964)
- 130) WARD, J. J. and CUNNINGHAM, G. W.: BMI-1441, 58 (1960)
- 131) WHEELER, V. J., DELL, R. M. and WAIT, E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1829 (1964)
- 132) WILHELM, H. A., CHIOTTI, P., SNOW, A. I. and DAANE, A. I.: *J. Chem. Soc.*, 1949 (Suppl. Issue No. 2) 31.
- 133) WILLIAMS, J. and SAMBELL, R. A. J.: *J. Less Common Metal*, **1**, 217 (1959)
- 134) WILLIAMS, J., SAMBELL, R. A. J. and WILKINSON, D.: AERE-M-625 (1960)
- 135) WILLIAMS, N. R.: AERE-R-5098 (1965)
- 136) WILSON, W. B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 77 (1960)
- 137) WITTEMAN, W. G.: quoted from Reference No. 116.
- 138) WITTEMAN, W. G. and BOWMAN, M. G.: TID-7676, 121 (1964)
- 139) WITTEMAN, W. G. and WALLACE, T. C.: quoted from Reference No. 117
- 140a) WYCKOFF, R. W. G.: "Crystal Structures", 2nd Ed., Vol. 1, Interscience Pub., 354 (1963)
- 140b) WYCKOFF, R. W. G.: "Crystal Structures", 2nd Ed., Vol. 2, Interscience Pub., 38 (1964)
- 141) YAMAMOTO, K.: *Nippon Genshiryoku Gakkai Shi*, **6**, 134 (1964)
- 142) ZACHARIASEN, W. H.: *Acta Cryst.* **5**, 17 (1952)