

JAERI-M

6180

核燃料化合物の相関係、結晶構造、および物性

1975年7月

田川 博章・藤野 威男・館野 淳

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

核燃料化合物の相関係、結晶構造、および物性

日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部

田川 博章, 藤野 威男, 館野 淳

(1975年6月24日受理)

核燃料化合物の相関係、結晶構造、若干の物性について示した。取上げた項目はトリウム、ウラン、プルトニウムの酸化物、炭化物、窒化物の1)相関係、2)融点、3)結晶構造、4)熱膨脹、5)拡散、6)磁氣的性質、7)電氣的性質に関する総説である。文献数は1) 54 , 2) 14 , 3) 89 , 4) 27 , 5) 32 , 6) 121 , 7) 48 。

Phase Relations, Crystal Structures and Physical  
Properties of Nuclear Fuels

Hiroaki TAGAWA, Takeo FUJINO and Jun TATENO

Division of Chemistry, Tokai, JAERI

( Received June 24, 1975 )

Phase relations, crystal structures and physical properties of the compounds for nuclear fuels are presented, including melting point, thermal expansion, diffusion and magnetic and electric properties. Emphasis is on oxides, carbides and nitrides of thorium, uranium and plutonium (Reference number 384).

## 目 次

1. まえがき .....	1
2. 相関係 .....	1
2.1 酸化物 .....	1
2.1.1 トリウム-酸素系 .....	1
2.1.2 ウラン-酸素系 .....	2
2.1.3 プルトニウム-酸素系 .....	2
2.2 硫化物 .....	4
2.2.1 トリウム-硫黄系 .....	4
2.2.2 ウラン-硫黄系 .....	4
2.2.3 プルトニウム-硫黄系 .....	5
2.3 窒化物 .....	5
2.3.1 トリウム-窒素系 .....	5
2.3.2 ウラン-窒素系 .....	5
2.3.3 プルトニウム-窒素系 .....	9
2.4 燐化物 .....	9
2.4.1 トリウム-燐系 .....	9
2.4.2 ウラン-燐系 .....	9
2.4.3 プルトニウム-燐系 .....	9
2.5 炭化物 .....	10
2.5.1 トリウム-炭素系 .....	10
2.5.2 ウラン-炭素系 .....	11
2.5.3 プルトニウム-炭素系 .....	11
3. 融点 .....	15
3.1 酸化物 .....	15
3.2 硫化物 .....	15
3.3 窒化物 .....	15
3.4 燐化物 .....	17
3.5 炭化物 .....	17
4. 結晶構造 .....	18
4.1 酸化物 .....	18
4.1.1 三二酸化物 $M_2O_3$ .....	18
4.1.2 二酸化物 $MO_2$ .....	20
4.1.3 七酸化三ウラン $U_3O_7$ .....	21
4.1.4 八酸化三ウラン $U_3O_8$ .....	21
4.1.5 三酸化ウラン $UO_3$ .....	23

4.2	硫化物	23
4.2.1	一硫化物 $MS$	23
4.2.2	三二硫化物 $M_2S_3$	23
4.2.3	二硫化物 $MS_2$	23
4.3	窒化物	23
4.4	燐化物	28
4.5	炭化物	28
4.5.1	一炭化物 $MC$	28
4.5.2	三二炭化物 $M_2C_3$	28
4.5.3	二炭化物 $MC_2$	28
5.	熱膨脹	35
5.1	酸化物	35
5.1.1	酸化トリウム	35
5.1.2	酸化ウラン	35
5.1.3	酸化プルトニウム	35
5.2	窒化物	35
5.2.1	窒化トリウム	35
5.2.2	窒化ウラン	37
5.2.3	窒化プルトニウム	37
5.3	炭化物	37
5.3.1	炭化トリウム	37
5.3.2	炭化ウラン	37
5.3.3	炭化プルトニウム	41
6.	拡散	41
6.1	酸化物	41
6.1.1	酸化トリウム	41
6.1.2	酸化ウラン	41
6.2	窒化物	43
6.3	炭化物	43
7.	磁氣的性質	48
7.1	酸化物	48
7.1.1	$UO_2$	48
7.1.2	$UO_2 - ThO_2$ 固溶体	48
7.1.3	$U_4O_9$	48
7.1.4	$U_3O_8$	48
7.1.5	$\alpha - Pu_2O_3 (PuO_{1.52})$	50
7.1.6	$PuO_2$	50
7.1.7	$PuO_2 - ThO_2$ 固溶体	50

7.2	硫化物	50
7.2.1	US	50
7.2.2	US-Th S 固溶体	52
7.2.3	$U_3S_5$	52
7.2.4	$US_2$	52
7.2.5	Th S	53
7.2.6	Pu S, $Pu_3S_4$ , $\alpha$ - $Pu_2S_3$ , $PuS_2$	53
7.3	窒化物	54
7.3.1	UN	54
7.3.2	UC-UN 固溶体	54
7.3.3	UO-UN 固溶体	55
7.3.4	$U_2N_3$	55
7.3.5	Th N, $Th_3N_4$	55
7.3.6	Th C-Th N 固溶体	55
7.3.7	Pu N	55
7.4	磷化物	55
7.4.1	UP	55
7.4.2	UP-US 固溶体	57
7.4.3	UP-Th P 固溶体	57
7.4.4	$UP_2$	57
7.4.5	$UP_2$ -Th $P_2$ , $U_3P_4$ -Th $P_4$ 固溶体	57
7.4.6	$U_3P_4$	59
7.4.7	Pu P	59
7.5	砒化物の固溶体	59
7.5.1	UAs-US 固溶体	59
7.5.2	UAs-UP 固溶体	59
7.6	炭化物	61
7.6.1	UC, $UC_2$	61
7.6.2	$U_2C_3$	61
7.6.3	UC-UO 固溶体	61
7.6.4	Th C	61
7.6.5	Th $C_2$	61
7.6.6	$PuC_{1-x}$	61
7.6.7	$Pu_2C_3$	62
8.	電気的性質	68
8.1	酸化物	68
8.2	Na Cl 型化合物	71
8.2.1	炭化物	72

8.2.2	窒化物 .....	72
8.2.3	燐化物 .....	74
8.2.4	硫化物 .....	74
8.2.5	NaCl型化合物の電子構造 .....	74



## 1. まえがき

核燃料化合物に関する基礎的研究は、現在も引続いて行われてるが、原子力開発の進展に伴って核燃料の形態に対する要求も、また核燃料化合物の種類も増加した。原子炉の型式と化合物の対応をみると、軽水炉では $UO_2$ が使用されるが、高温ガス冷却炉では $UO_2$ 、 $UC_2$ 、 $(U, Th)C_2$ 、あるいは $UC_2 + ThO_2$ の混合物が、高速増殖炉では $(U, Pu)O_2$ 、さらには $(U, Pu)C$ 、 $(U, Pu)N$ が対象にされる。

これら化合物の核燃料としての評価を行うにあたって、動力炉の立場をとるならば、高出力、高燃焼度を期待できるかどうか、評価の基準になるものと思われる。この要求を核燃料の性質面から検討すると、出力に関しては核分裂によって発生する熱エネルギーの燃料物質内の移動；燃焼度については核分裂生成物の燃料物質内の蓄積と放出とが問題になるであろう。出力、あるいは熱的挙動を支配するおもな物性は、密度、とくに核分裂性物質の密度；融点；熱伝導率；熱膨脹などである。燃焼度、あるいは核分裂生成物の挙動に関しては、核燃料物質内の、燃料構成元素および核分裂生成物の拡散；核分裂生成物の蓄積によって惹起される体積膨脹、いわゆるスエリング；燃料物質の高温クリープなどの諸物性を知ることが必要になる。

核燃料化合物はそれ自体核燃料物質として重要であるが、さらに構成元素がいずれも5f電子殻を持つアクチノイドに属するので、結晶構造、化学結合性など物質の本性に関しても学問的興味を有する。この系列では化学結合に5f・6d・7s電子が関与するので、その特徴としての磁氣的、電氣的性質は重要であり、さらに4f電子殻を持つランタノイドとの対比は興味のあるところである。

本総説ではかような意味から、結晶構造、および化学結合から派生する幾つかの物性を取り上げた。核燃料化合物としては、トリウム、ウラン、プルトニウムの酸化物、硫化物、窒化物、燐化物、炭化物を選んだ。内容は第1～6章を田川、第7章を藤野、第8章を館野が担当した。

## 2. 相関係

トリウム、ウラン、プルトニウムの酸化物、硫化物、窒化物、燐化物、炭化物の平衡相状態図を示し、簡単な説明を加える。

### 2.1 酸化物

#### 2.1.1 トリウム-酸素系

この系では $ThO_2$ が唯一の化合物として存在する。相状態図をFig. 2-1<sup>1)</sup>に示す。高温では一部酸素を失い、非化学量論の $ThO_{2-x}$ になる：空気中におけるトリウム過剰側の組成はO/Th比として1.985(1735°C)、1.87(2700°C)、1.997(3390°C、融点)である。1400～1900°C、 $P_{O_2} = 10^{-2} \sim 10^{-6}$  atmの条件下では、xは次式で与えられる<sup>2)</sup>：

$$\log x = -1.870 - 0.340 \times 10^4 / T(K) - 0.166 \log P_{O_2} \text{ (atm)}$$

## 1. まえがき

核燃料化合物に関する基礎的研究は、現在も引続いて行われてそのが、原子力開発の進展に伴って核燃料の形態に対する要求も、また核燃料化合物の種類も増加した。原子炉の型式と化合物の対応をみると、軽水炉では $UO_2$ が使用されるが、高温ガス冷却炉では $UO_2$ 、 $UC_2$ 、 $(U, Th)C_2$ 、あるいは $UC_2 + ThO_2$ の混合物が、高速増殖炉では $(U, Pu)O_2$ 、さらには $(U, Pu)C$ 、 $(U, Pu)N$ が対象にされる。

これら化合物の核燃料としての評価を行うにあたって、動力炉の立場をとるならば、高出力、高燃焼度を期待できるかどうか、評価の基準になるものと思われる。この要求を核燃料の性質面から検討すると、出力に関しては核分裂によって発生する熱エネルギーの燃料物質内の移動；燃焼度については核分裂生成物の燃料物質内の蓄積と放出とが問題になるであろう。出力、あるいは熱的挙動を支配するおもな物性は、密度、とくに核分裂性物質の密度；融点；熱伝導率；熱膨張などである。燃焼度、あるいは核分裂生成物の挙動に関しては、核燃料物質内の、燃料構成元素および核分裂生成物の拡散；核分裂生成物の蓄積によって惹起される体積膨脹、いわゆるスエリング；燃料物質の高温クリープなどの諸物性を知ることが必要になる。

核燃料化合物はそれ自体核燃料物質として重要であるが、さらに構成元素がいずれも5f電子殻を持つアクチノイドに属するので、結晶構造、化学結合性など物質の本性に関しても学問的興味を有する。この系列では化学結合に5f・6d・7s電子が関与するので、その特徴としての磁氣的、電氣的性質は重要であり、さらに4f電子殻を持つランタノイドとの対比は興味のあるところである。

本総説ではかような意味から、結晶構造、および化学結合から派生する幾つかの物性を取り上げた。核燃料化合物としては、トリウム、ウラン、プルトニウムの酸化物、硫化物、窒化物、燐化物、炭化物を選んだ。内容は第1～6章を田川、第7章を藤野、第8章を館野が担当した。

## 2. 相関係

トリウム、ウラン、プルトニウムの酸化物、硫化物、窒化物、燐化物、炭化物の平衡相状態図を示し、簡単な説明を加える。

### 2.1 酸化物

#### 2.1.1 トリウム-酸素系

この系では $ThO_2$ が唯一の化合物として存在する。相状態図をFig. 2-1<sup>1)</sup>に示す。高温では一部酸素を失い、非化学量論の $ThO_{2-x}$ になる：空気中におけるトリウム過剰側の組成はO/Th比として1.985(1735°C)、1.87(2700°C)、1.997(3390°C、融点)である。1400～1900°C、 $P_{O_2} = 10^{-2} \sim 10^{-6}$  atmの条件下では、xは次式で与えられる<sup>2)</sup>：

$$\log x = -1.870 - 0.340 \times 10^4 / T(K) - 0.166 \log P_{O_2} \text{ (atm)}$$

### 2.1.2 ウラン-酸素系

この系には酸化物として20近くの相があり、このうち少くとも4相 $UO_2$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_3O_8$ ,  $UO_3$ は熱力学的に安定な、代表的酸化物である。O/U>2.20の領域では非化学量論性、相転移、結晶構造の長周期性(例えば Infinitely adaptive structure<sup>3)</sup>, Shear structure<sup>4)</sup>)などの存在が複雑に絡まるので、相関係は必ずしも明確ではない。平衡状態図をFig. 2-2に示す。<sup>5)</sup>

$UO_2$ は室温付近では化学量論組成の化合物であるが、高温では組成に幅を生じる。ウラン過剰側 $UO_{2-x}$ の相境界は1200℃ではO/U比が1.994であるが、2300℃では1.70、偏晶点2450℃では1.65になる<sup>6)</sup>。酸素過剰側 $UO_{2+x}$ の組成は300℃までは化学量論組成のO/U=2.00であるが、900℃では2.17、1123℃を越えるとO/U比は温度の上昇とともに僅かずつ増加し、1600℃では2.28になる。

$U_4O_9$ は $2.20 \leq O/U \leq 2.25$ の組成幅がある。室温から分解温度の間に3つの相がある。 $\alpha-U_4O_9$ 相は65℃以下では安定であるが、 $\beta$ 相への転移の温度は組成に依存する<sup>7)</sup>。 $\beta$ 相は65~約560℃、 $\gamma$ 相は560~1123℃の範囲にて存在する<sup>8)</sup>。 $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移の温度も組成に依存する。1123℃にて $U_4O_9$ は $UO_{2+x}$ 相に変る。

$U_{2.25}-UO_{2.27}$ の間では、500℃以下に2つの中間相がある。 $r_1$ 相( $2.33 \leq O/U \leq 2.38$ )は400℃以下において安定であるが、それ以上では $r_2+UO_{2.61}$ に分解する。 $r_2$ 相( $2.30 \leq O/U \leq 2.35$ )はさらに550℃にて $U_4O_9+UO_{2.61}$ に分解する。

$U_3O_8$ 相には少くとも2つの変態がある<sup>9)</sup>。相転移の温度は組成に依存する:すなわち、 $UO_{2.667}$ の $\alpha$ 相から $\beta$ 相への転移温度は390℃であるが、O/U比が小さくなると、この温度は600℃付近まで上昇する<sup>10)</sup>。

$UO_{2.67}-UO_{3.0}$ の間には $UO_3$ 相があり、少くとも6変態( $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon-UO_3$ 相、高圧相としての $\zeta-UO_3$ )が存在する。 $UO_3$ 相互の相関係ははっきりしない。

高圧では $U_2O_5$ 相が生成し、ウラン-酸素の相状態が変わる<sup>53)</sup>。

### 2.1.3 プルトニウム-酸素系

この系にはC- $Pu_2O_3$  (O/Pu=1.51), C'- $Pu_2O_3$  (O/Pu=1.62), A- $Pu_2O_3$  (O/Pu=1.50),  $PuO_{2-x}$  (x=0.005または0.2),  $PuO_2$  (O/Pu=2.00)の各相が存在する<sup>11)</sup>。 $Pu_2O_3$ のC, C', Aの記号は結晶構造の違いを示し、希土類酸化物C型, A型に対応する。相状態図をFig. 2-3に示す<sup>12)</sup>。

$PuO_2$ は空气中、融点近くの温度まで化学量論組成を示すが、雰囲気中の酸素分圧が下がると、1100℃付近においても一部酸素を失い、O/Pu比は2よりも小さくなる<sup>13)</sup>。融点は2390℃である<sup>14)</sup>。

A- $Pu_2O_3$ は化学量論組成の化合物であり、融点2085℃まで安定である。A- $Pu_2O_3$ に僅かに酸素が加わるとC- $Pu_2O_3$ になる。C相は350℃付近までは安定であるが、さらに温度が高くなるとA- $Pu_2O_3$ +C'- $Pu_2O_3$ に分解する。C'- $Pu_2O_3$ は高温においてのみ存在する。その組成は350℃ではO/Pu=1.62であり、温度が高くなると組成に幅を生じ、600℃以上では1.62~1.69の値になる。C'相はC相と結晶構造は同一であるが、固溶体を作らない。C'- $Pu_2O_3$ と $PuO_2$ とは二相領域(C- $PuO_{1.62+x}+Pu_{2-x}$ )を挟んで、連続固溶体にな

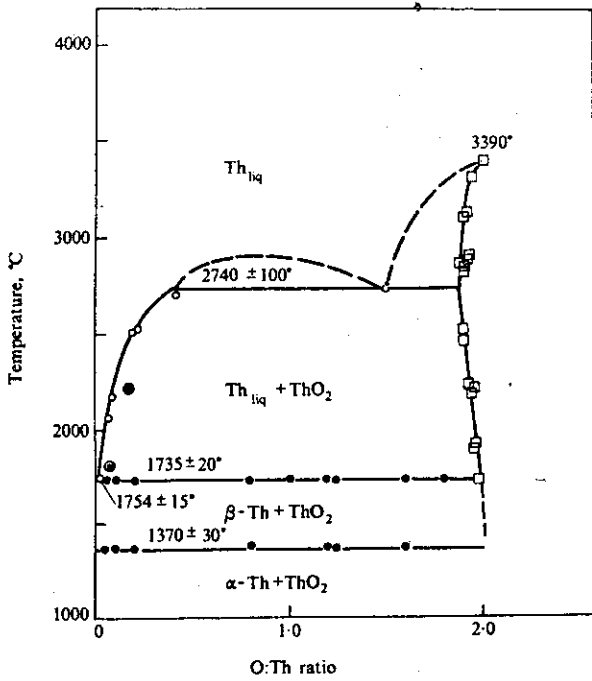


Fig. 2-1 The thorium-oxygen phase diagram (Ref. 1)

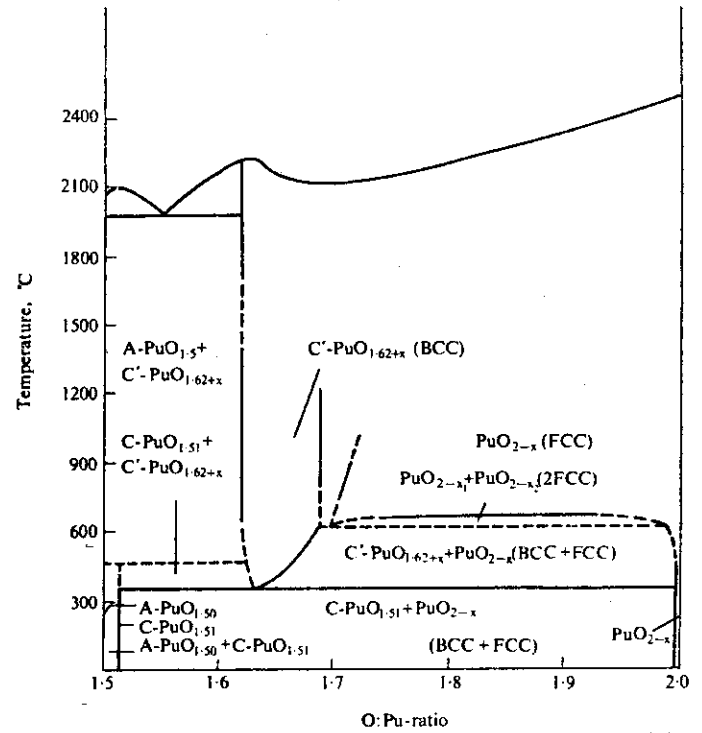


Fig. 2-3 The plutonium-oxygen phase diagram (Ref. 12)

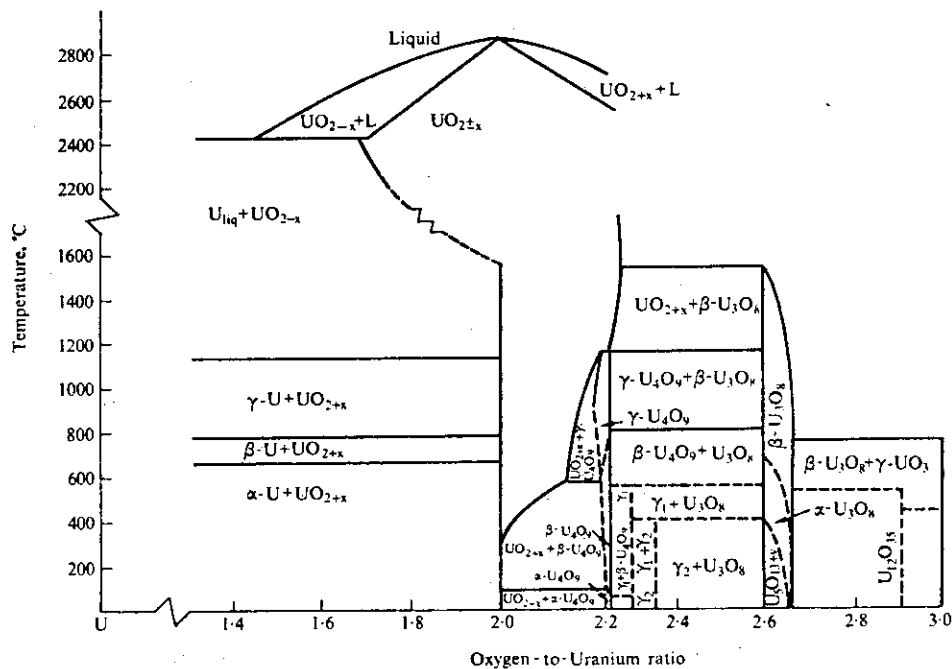


Fig. 2-2 The uranium-oxygen phase diagram (Ref. 5)

る。C'-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点は2360℃, PuO<sub>2</sub>との共融点は2280℃である。

2.2 硫化物

2.2.1 トリウム-硫黄系

この系にはThS, Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Th<sub>7</sub>S<sub>12</sub>, ThS<sub>2</sub>, Th<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の硫化物があり, ThSとTh<sub>2</sub>S<sub>3</sub>が最も安定である。相状態図に関する報告はない。

ThSはほぼ化学量論組成であるが<sup>16)</sup>, トリウム過剰側と硫黄過剰側において格子定数に僅かの違いが見出されている<sup>54)</sup>。融点は2335℃である<sup>15)</sup>この温度では分解は起らない。

Th<sub>2</sub>S<sub>5</sub>は真空中で加熱すると950℃にてThS<sub>2</sub>になり, 水素中でもこの組成は変わらない。ThS<sub>2</sub>は真空中にて融点以上に加熱すると, ThS<sub>1.71~1.76</sub>の組成を持った均一相Th<sub>7</sub>S<sub>12</sub>になる。次の融点が報告されている<sup>16)</sup>: Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 1950℃; Th<sub>7</sub>S<sub>12</sub>, 1770℃; ThS<sub>2</sub>, 1905℃。

2.2.2 ウラン-硫黄系

この系には8つの硫化物が知られている: US, U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>S<sub>5</sub>, α-US<sub>2</sub>, β-US<sub>2</sub>, γ-US<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, US<sub>3</sub>。相関係の詳細は明らかではないが, Carter<sup>17)</sup>によって作製された相状態図をFig. 2-4に示す。

USの融点は2462℃である。僅かではあるが非化学量論性に基ずく組成幅がある(US<sub>0.96</sub>-US<sub>1.01</sub>)<sup>15), 17)</sup> U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>S<sub>5</sub>はそれぞれ1950℃, 1800℃にて分解し, US, U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>になる。

US<sub>2</sub>には3つの変態がある<sup>18)</sup>。γ相からβ相への相転移は425℃付近で不可逆的に起る。β相のα相への転移は1350℃で起る。α-US<sub>2</sub>の組成幅はS/Uとして1.80~1.93である<sup>19)</sup>。α相は真空中, 1500℃以上において分解してU<sub>3</sub>S<sub>5</sub>, 次いでU<sub>2</sub>S<sub>3</sub>になる。

US<sub>3</sub>はβ-US<sub>2</sub>と硫黄の反応によって作られるが, 真空中, 500℃付近にて分解し, U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>になる。さらに加熱するとβ-US<sub>2</sub>になる<sup>18), 19)</sup>。

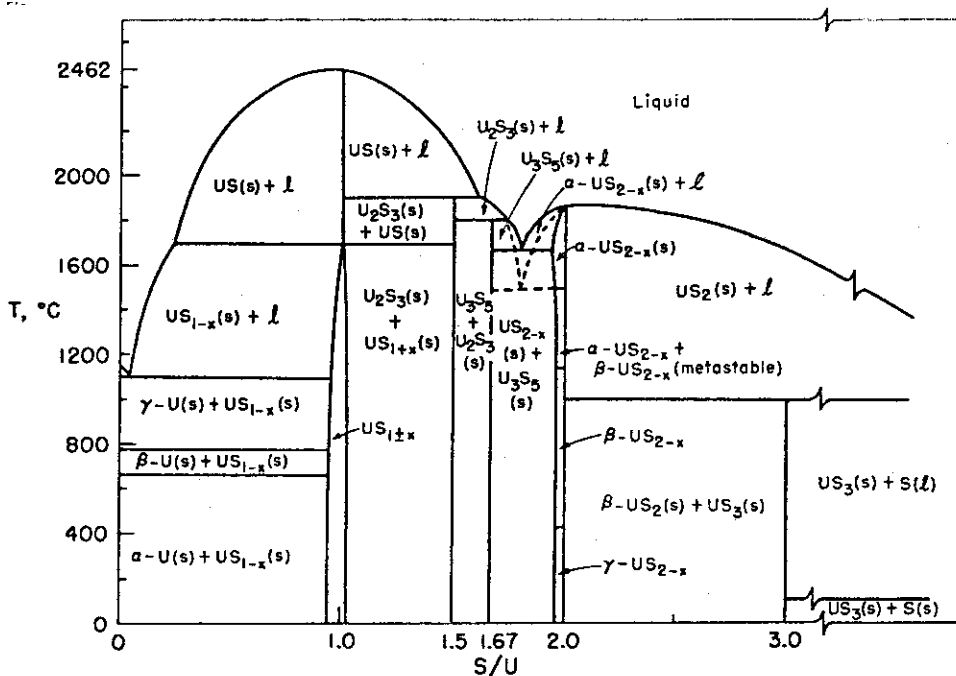


Fig. 2-4 The uranium-sulfur phase diagram (Ref. 17)

### 2.2.3 プルトニウム-硫黄系

この系には  $\text{PuS}$ ,  $\text{Pu}_3\text{S}_4$  ( $r\text{-Pu}_2\text{S}_3$ ),  $\text{Pu}_5\text{S}_7$  ( $\beta\text{-Pu}_2\text{S}_3$ ),  $\text{Pu}_2\text{S}_3$  ( $\alpha\text{-Pu}_2\text{S}_3$ ),  $\text{PuS}_{2-x}$  ( $0.1 < x < 0.2$ ),  $\text{PuS}_2$  の 6 硫化物が存在する。相状態図は Allbutt and Junkison<sup>20,21)</sup> と Marcon<sup>22,23)</sup> によって作製された。後者の研究ではとくに  $\text{Pu}_3\text{S}_4$  -  $\text{Pu}_2\text{S}_3$  系の相関係が詳しい。両者の著るしい相異は Allbutt らが  $\beta\text{-Pu}_2\text{S}_3$  を  $\alpha\text{-Pu}_2\text{S}_3$  の高温相として取扱うが、Marcon は  $\beta\text{-Pu}_2\text{S}_3$  と  $\alpha\text{-Pu}_2\text{S}_3$  とは組成の異なる化合物として区別する点である。Fig. 2-5(A) は Allbutt and Junkison<sup>20)</sup>, Fig. 2-5(B) は Marcon<sup>22)</sup> によって作られた状態図を示す。

$\text{PuS}_2$  は加熱すると硫黄は蒸発し、 $500\sim 600^\circ\text{C}$  にて  $\text{PuS}_{2-x}$  ( $x=0.1\sim 0.24$ ) になる。 $600^\circ\text{C}$  以上では  $\alpha\text{-Pu}_2\text{S}_3$  に変わるが  $1100^\circ\text{C}$  までは安定である。真空中でさらに  $1350^\circ\text{C}$  に加熱すると  $\beta\text{-Pu}_2\text{S}_3$  ( $\text{S}/\text{Pu}=1.4\sim 1.5$ ),  $1550^\circ\text{C}$  の加熱では  $r\text{-Pu}_2\text{S}_3$  ( $\text{S}/\text{Pu}=1.3\sim 1.5$ ) に変わる<sup>22,23)</sup> Allbutt らによると<sup>20)</sup>, 真空中で  $\alpha\text{-Pu}_2\text{S}_3$  を加熱すると、 $\beta\text{-Pu}_2\text{S}_3$  は生成することなく、 $\text{S}/\text{Pu}$  比が僅かに小さい  $r\text{-Pu}_2\text{S}_3$  ( $\text{S}/\text{Pu}=1.38$ ) に変わる。 $\beta$  相は  $\alpha\text{-Pu}_2\text{S}_3$  の高温相として相転移によって生じる。 $\beta$  相は  $1550^\circ\text{C}$  付近まで安定である。 $r$  相は融点が  $1725^\circ\text{C}$ ,  $1700\sim 1800^\circ\text{C}$  にて congruent に蒸発する ( $\text{S}/\text{Pu}=1.38$ )。

$\text{PuS}$  は融点まで相転移がなく、 $\text{PuS}_{0.95-1.00}$  の組成幅がある<sup>23)</sup>。

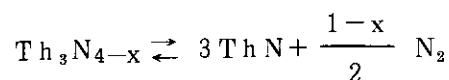
## 2.3 窒化物

### 2.3.1 トリウム-窒素系

この系には通常の合成条件では  $\text{ThN}$ ,  $\alpha\text{-Th}_3\text{N}_4$  の 2 つの窒化物が存在する。かつては  $\text{Th}_2\text{N}_3$  が存在すると云われたが、 $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$  であることが判った<sup>24)</sup>。 $2500\sim 5500\text{ atm}$  の高圧下、 $400\sim 500^\circ\text{C}$  にてトリウムとアンモニアから  $\text{Th}_2\text{N}_2(\text{NH})$  が生成し、これを  $270^\circ\text{C}$  以上の温度にて分解すると、 $\alpha\text{-Th}_3\text{N}_4$  とは結晶構造の異なる  $\beta\text{-Th}_3\text{N}_4$  が得られる<sup>25)</sup>。Fig. 2-6 はトリウム-窒素系の状態図である。

$\text{ThN}$  の融点は  $2820^\circ\text{C}$  ( $P_{\text{N}_2}=3\text{ atm}$ ) であるが、窒素圧が下がると融点も下がる： $0.03\text{ atm}$  では  $2640^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ atm}$  では  $2770^\circ\text{C}$  である。 $1530^\circ\text{C}$  を越えると組成幅を持つようになり、トリウム過剰側の組成は  $\text{ThN}_{0.87}$  にまで広がる。窒素過剰側も拡がりを持ち、 $1615^\circ\text{C}$  では  $\text{N}/\text{Th}=1.03$ ,  $2065^\circ\text{C}$  では  $1.08$  になる<sup>26)</sup>。

$\text{Th}_3\text{N}_4$  は  $1500^\circ\text{C}$  以下では化学量論組成であるが、それ以上の温度では  $\text{N}/\text{Th}$  比が  $1.33$  よりも小さくなり、 $1960^\circ\text{C}$  では  $\text{ThN}_{1.29}$  になる。 $\text{Th}_3\text{N}_4$  の分解圧は  $1960^\circ\text{C}$  にて  $1\text{ atm}$  になる<sup>27)</sup>。分解によって  $\text{ThN}$  が生成する：



### 2.3.2 ウラン-窒素系

相状態は Bugl and Bauer<sup>28)</sup>, Benz and Bowman<sup>29)</sup>, Sasa and Atoda<sup>30)</sup>, Benz et al.<sup>31)</sup> らの研究によってほぼ明らかになった。Fig. 2-7 にウラン-窒素系の相状態図を示す<sup>32)</sup>。窒化物として  $\text{UN}$ ,  $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ ,  $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ ,  $\text{UN}_2$  の 4 相がある。

UNの融点は $2830^{\circ}\text{C}$  ( $P_{\text{N}_2} = 3.5 \text{ atm}$ )であるが<sup>33)</sup>,窒素圧が下がると融点も下がる<sup>28,29)</sup>:  $0.06 \text{ atm}$ では $2659^{\circ}\text{C}$ ;  $0.10 \text{ atm}$ では $2722^{\circ}\text{C}$ ;  $1 \text{ atm}$ では $2751^{\circ}\text{C}$ である。高温においても非化学量論性に基く組成幅はほとんど認められない<sup>31)</sup>。

$\text{U}_2\text{N}_3$ には $\alpha$ ,  $\beta$ の2相があるが, 厳密には組成が異なるので, 別の化合物ということになる。  $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ は $P_{\text{N}_2} \leq 1 \text{ atm}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$ 以下の条件下で容易に合成される窒化物である。かなり幅の広い組成域 ( $1.54 \leq \text{N}/\text{U} < 1.75$ )を持ち<sup>34)</sup>, 窒素圧, 温度の関数として $\text{N}/\text{U}$ 比が変る。 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ の平衡窒素圧よりも僅かに低い条件下で $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ に変る。 $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ の組成は $\text{N}/\text{U} = 1.50$ の近傍にある。

$\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ の窒素含量が増すと $\text{UN}_2$ 相に変るが<sup>35)</sup>, 化学量論の $\text{UN}_2$ は得られていない。それも $\text{N}/\text{U}$ 比として $1.75 \sim 1.78$ であり, 結晶構造も理想的 $\text{CaF}_2$ 型構造ではないので,  $\text{UN}_2$ 相であるかどうかの疑問点が残る。

$\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ ,  $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ ,  $\text{UN}_2$ の相関係はランタノイド酸化物に類似する。すなわち, 下記のような関係がある:

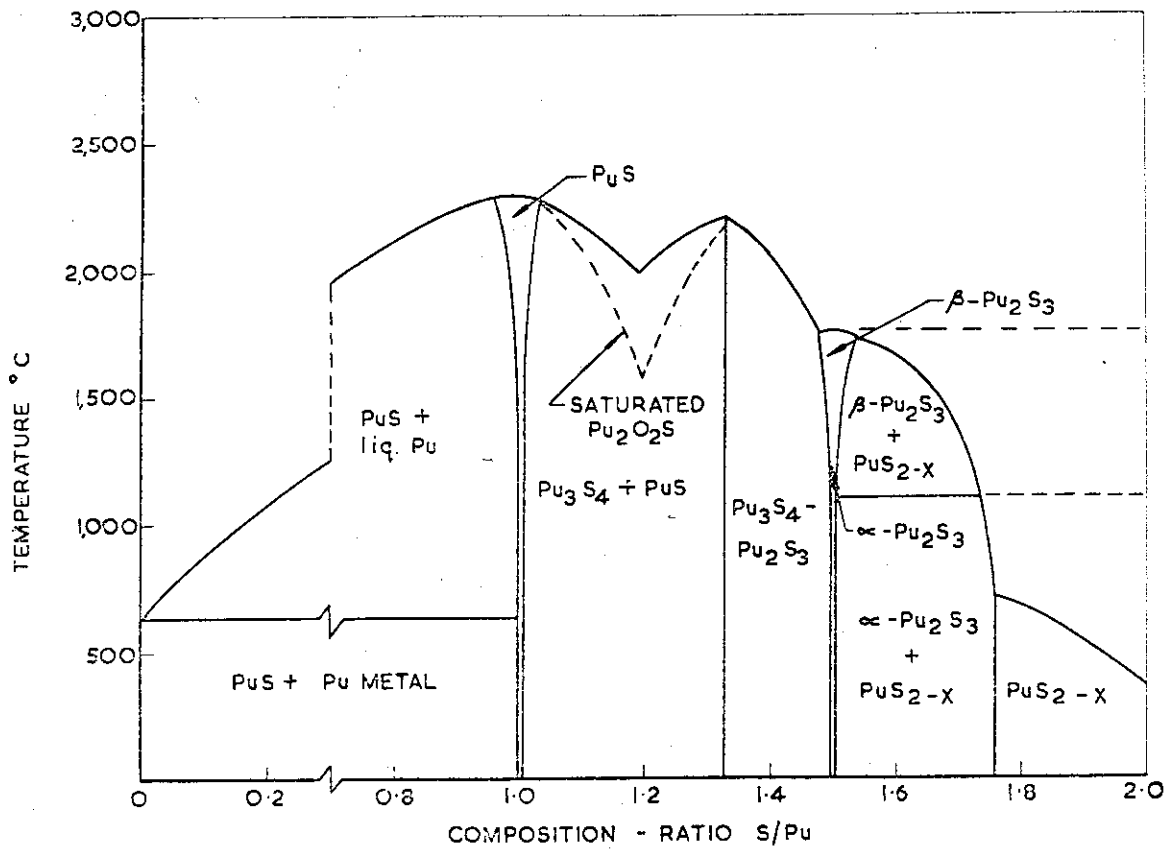


Fig.2-5(A) The plutonium-sulfur phase diagram (Ref. 20)

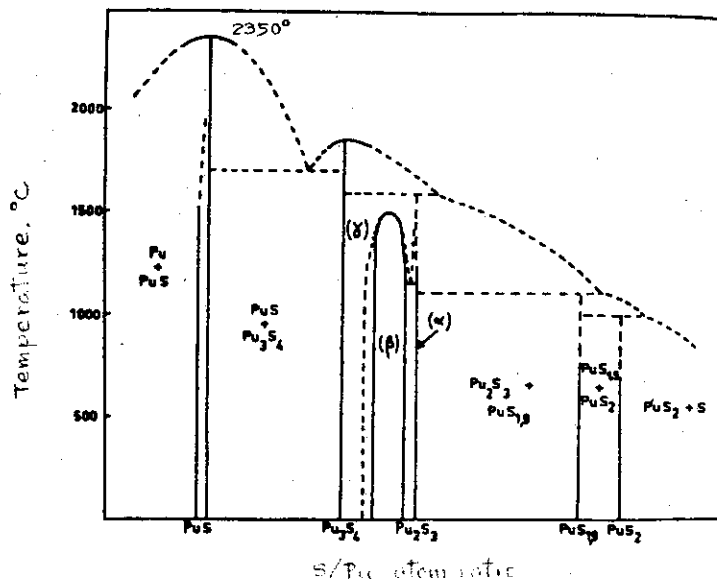


Fig.2-5(B) The plutonium-sulfur phase diagram (Ref. 22)



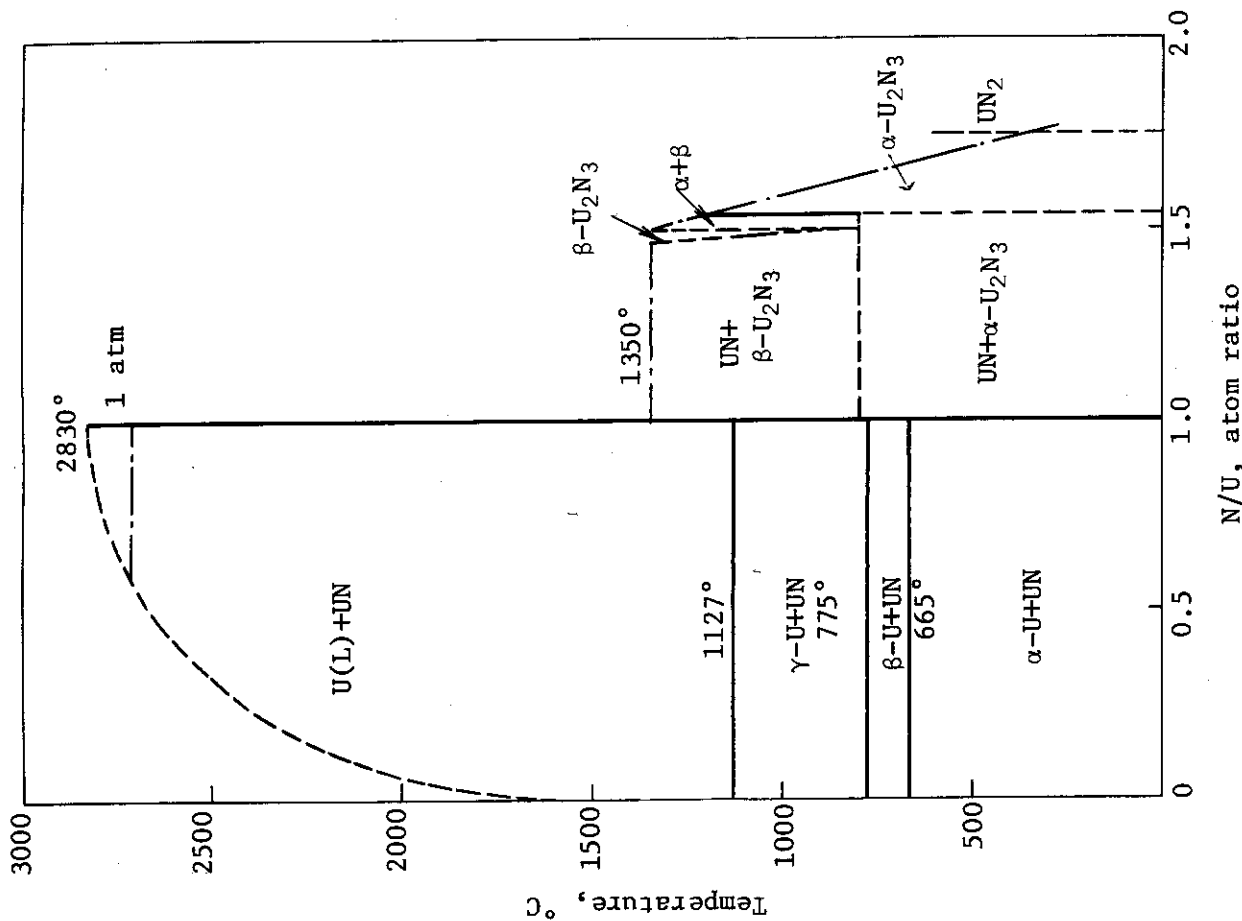


Fig. 2-7 The uranium-nitrogen phase diagram (Ref. 32)

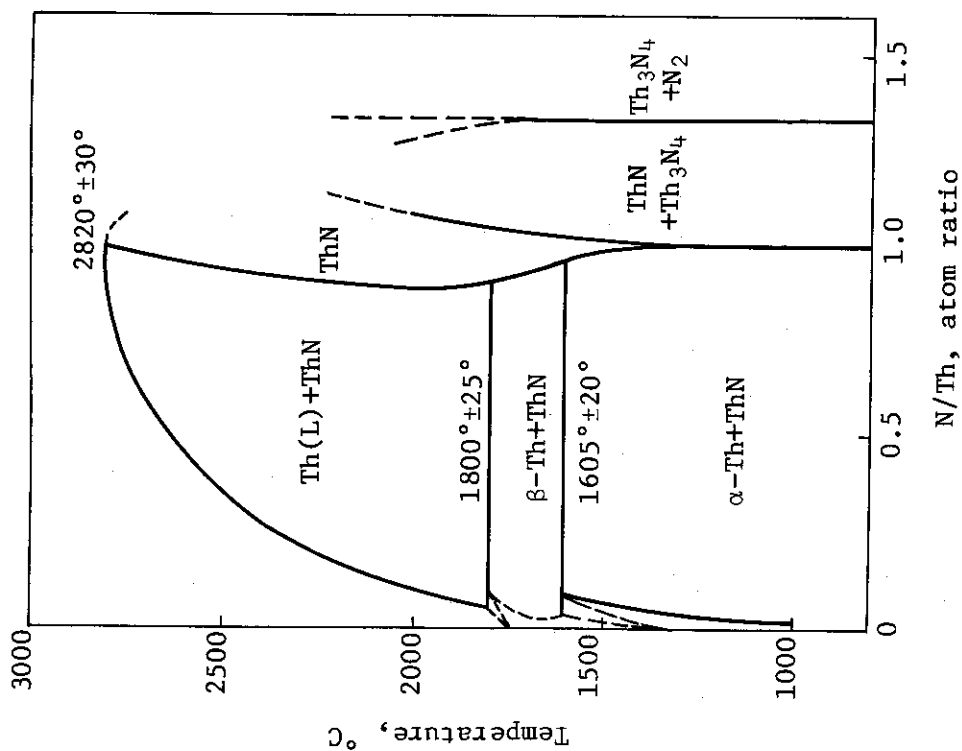
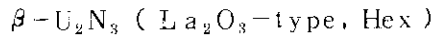
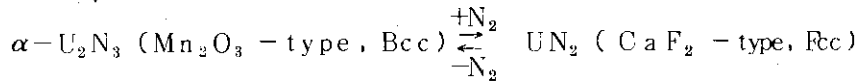


Fig. 2-6 The thorium-nitrogen phase diagram (Ref. 26)



$\uparrow\downarrow > 800^\circ\text{C}$



2.3.3 プルトニウム-窒素系

この系には  $\text{PuN}$  が唯一の化合物として存在する。25 atm までの窒素圧下では  $\text{PuN}$  は congruent 融解しない。1 atm では  $2584^\circ\text{C}$  にて融ける<sup>36)</sup>。congruent 融解の温度として  $2830 \pm 30^\circ\text{C}$  (  $50 \pm 20$  atm  $\text{N}_2$  ) の推定値がある<sup>37)</sup>。-

2.4 燐化物

2.4.1 トリウム-燐系

Benz によって作製された相状態図を Fig. 2-8 に示す<sup>38)</sup>。燐化物には  $\text{ThP}$ ,  $\text{Th}_3\text{P}_4$  の 2 相がある。 $\text{ThP}$  は  $2990^\circ\text{C}$  にて congruent 融解する ( $\text{P}/\text{Th} = 0.99$ )。組成幅が報告されているが一致しない： $\text{ThP}_{0.55} - \text{ThP}_{0.96}$ <sup>39)</sup>； $\text{ThP}_{0.4} - \text{ThP}_{0.7}$  ( $1200^\circ\text{C}$ )<sup>40)</sup>。 $\text{Th}_3\text{P}_4$  は真空中  $1200^\circ\text{C}$  で燐を失って  $\text{ThP}$  に変る。

2.4.2 ウラン-燐系

$\text{UP}$ ,  $\text{U}_3\text{P}_4$ ,  $\text{UP}_2$  の 3 相が存在する。Benz and Ward<sup>41)</sup> によって作られた相状態図を Fig. 2-9 に示す。

$\text{UP}$  の融点は  $2613^\circ\text{C}$ <sup>42)</sup>、非化学量論性に基づく組成幅は僅かである ( $\text{P}/\text{U} \geq 0.997$ )。 $\text{UP}_2$  はウランと  $\text{PH}_3$  から  $400^\circ\text{C}$  にて作られるが、真空中  $700 \sim 800^\circ\text{C}$  にて分解して  $\text{U}_3\text{P}_4$  になる。これは  $1350 \sim 1400^\circ\text{C}$  にて一部燐を失い、 $\text{UP}$  に変る。

2.4.3 プルトニウム-燐系

この系には  $\text{PuP}$  のみが存在する<sup>43)</sup>。2 atm のアルゴン中で  $2600^\circ\text{C}$  にて融けるが<sup>44)</sup>、congruent 融解ではない。

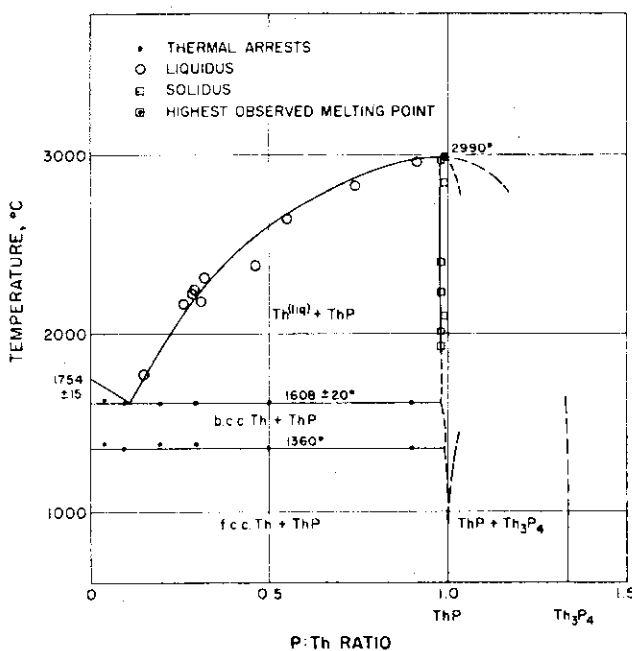


Fig. 2-8 The thorium-phosphorous phase diagram (Ref. 38)

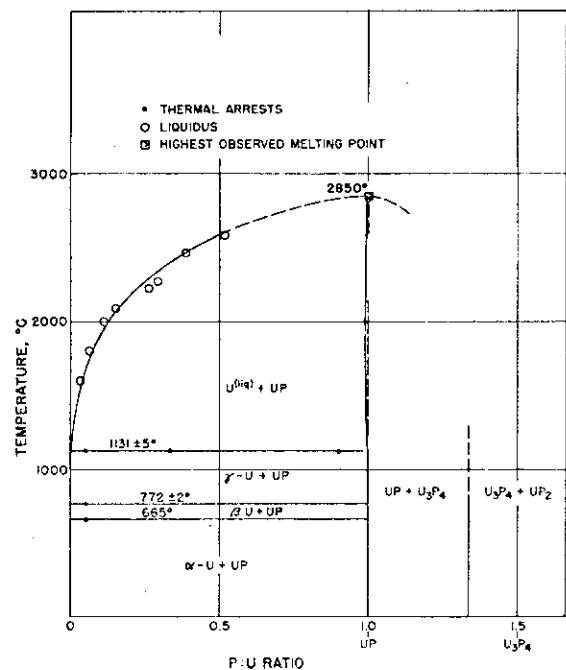


Fig. 2-9 The uranium-phosphorous phase diagram (Ref. 41)

2.5 炭化物

2.5.1 トリウム-炭素系

ThC, ThC<sub>2</sub> の2相がある。Th<sub>2</sub>C<sub>3</sub> は高圧下においてのみ合成されるが、常圧に戻すと短期間にThC+ThC<sub>2</sub> に分解する<sup>45)</sup>。Benz and Stone<sup>46)</sup> によつて作製された相状態図をFig. 2-10に示す。炭化トリウムは高温において金属トリウムから二炭化物まで、連続固溶体を作る。この特徴はトリウム化合物、ウラン、プルトニウムの炭化物にはみられない独特のものである。

ThCの融点は2500°C (C/Th=0.97) であつて、低温においてもかなり広い組成幅を持つ。Th-ThC間の相状態についてはChiotti and White<sup>47)</sup>, Benz et al.<sup>46)</sup> の報告があるが一致しない。すなわち、二相領域の形状とその最高温度が異なる：前者はC/Th=0.44にて1600°C、後者はC/Th=0.30にて1140°Cである。

ThC<sub>2</sub>の融点は2445°C (C/Th=1.96) であり、室温から融点の間に3つの相変態(α, β, γ-ThC<sub>2</sub>)がある。ウラン過剰側のThC<sub>2</sub>の相境界は1190~2000°Cの間ではC/Th=1.94であるが、2000°Cを越えると僅かに増加し、2445°CのThC<sub>2</sub>-C共晶点ではC/Th=1.96になる。

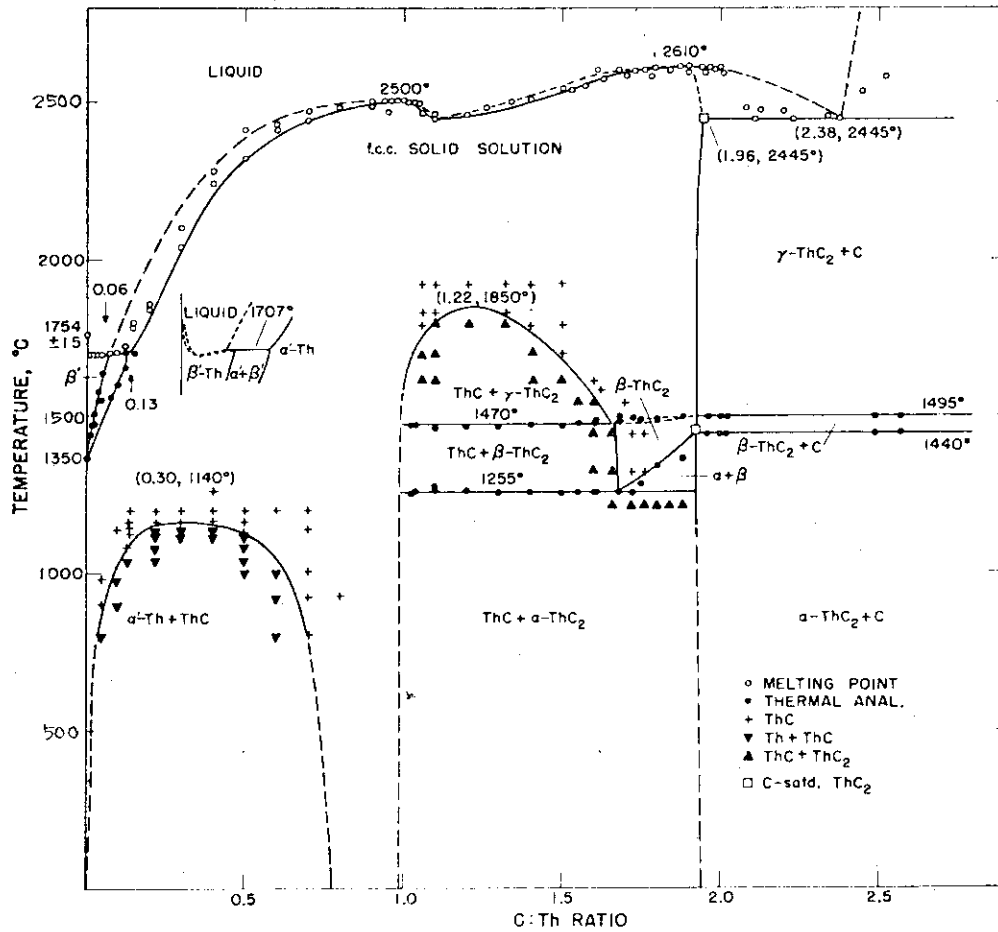


Fig. 2-10 The thorium-carbon phase diagram (Ref. 46)

2.5.2 ウラン-炭素系

相状態図は Storms<sup>48)</sup>, Benz et al. の金相学的研究<sup>49)</sup>, 高温 X線回折による研究<sup>50)</sup> によってほぼ完成した。Fig. 2-11 は Benz et al.<sup>49)</sup> により作製された状態図である。炭化物としては UC, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, α-UC<sub>2</sub>, β-UC<sub>2</sub> の 4 相がある。

UC の融点は 2490°C (C/U=0.98) である。低炭素側に僅かな組成幅がある (C/U ≥ 0.97)。高炭素側は 1500°C を越えると拡がりを示し, 2050°C 以上では UC<sub>2</sub> と完全固溶する。2000°C 以上では蒸発が激しくなる。congruent 蒸発の組成は UC<sub>1.1</sub> である<sup>48)</sup>。

U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> は 1820°C 以下では安定に存在する。生成速度が小さいので, UO<sub>2</sub>+C, U+C の反応では一般には UC+UC<sub>2</sub> の混合物になる。

UC<sub>2</sub> は 1500°C 以下では準安定相として存在するが, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> よりも生成しやすく, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> への転移速度も小さいので, 通常 UC<sub>2</sub> 相として存在する。融点は 2430°C (C/U=1.96) である<sup>49)</sup>。

UC<sub>2</sub> には α, β の 2 相がある。相転移は CaC<sub>2</sub> と同じ型の正方晶 ↔ 立方晶の構造変化を伴う。転移速度が大きいので, 急冷しても高温相は得られない。α 相の組成域は 1.77 ≤ C/U ≤ 1.91 である。

2.5.3 プルトニウム-炭素系

この系には Pu<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, PuC, Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, PuC<sub>2</sub> の 4 炭化物が存在する。プルトニウム-炭素系の相状態図を Fig. 2-12 に示す<sup>51)</sup>。いずれの炭化物も congruent に融解しない。

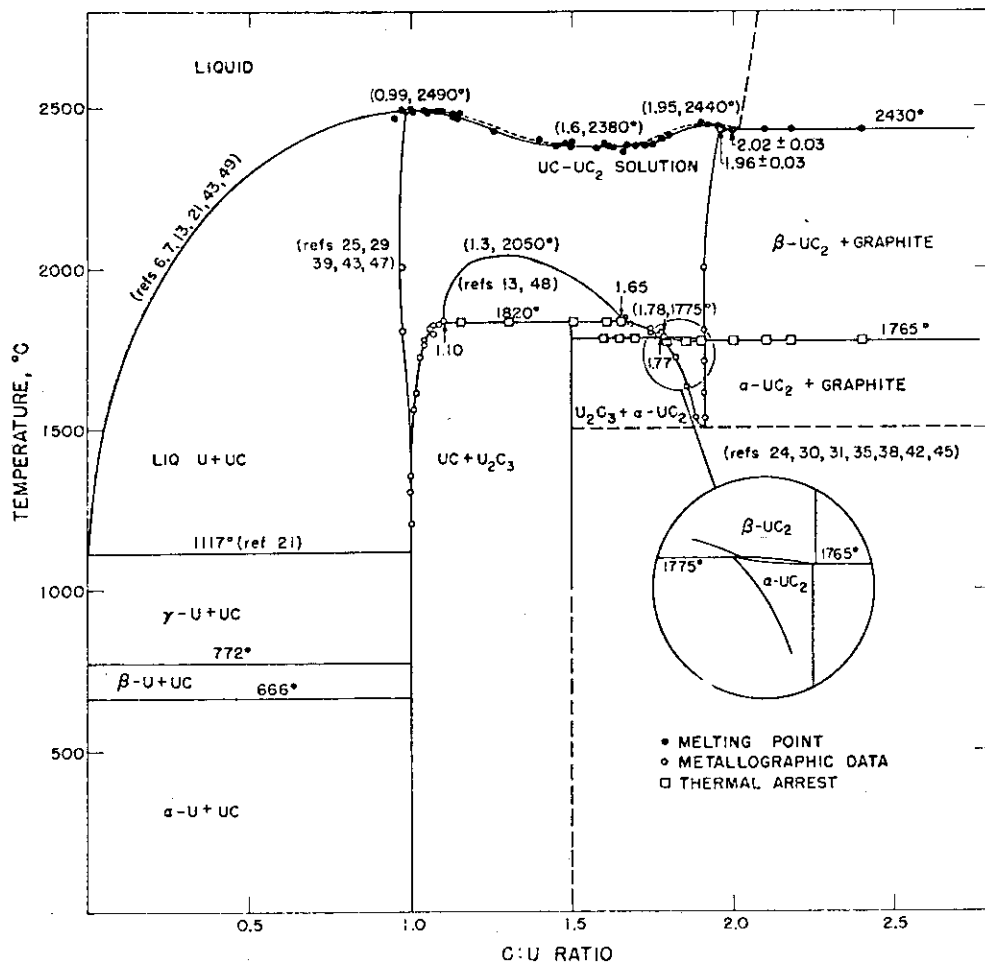
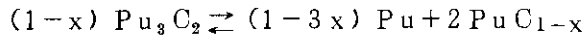


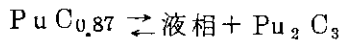
Fig. 2-11 The uranium-carbon phase diagram (Ref. 49)

これはトリウム、ウランの炭化物との大きな相異点である。

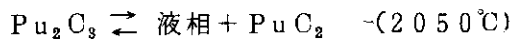
$\text{Pu}_3\text{C}_2$  は 575°C において包晶反応によって分解する：



$\text{PuC}$ 相は炭素の不足した炭化物であって、通常  $\text{PuC}_{1-x}$  と記される。組成幅も広く、630°Cにその幅は最大値を示す。1654°Cにおいて次のような平衡関係が成り立つ：



$\text{Pu}_2\text{C}_3$  はプルトニウム炭化物中では最も生成しやすい相である。2050°C以下で安定であり、組成に幅があることはプルトニウム過剰側と炭素過剰側の  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  の格子定数の違いから指摘されているが、詳細は不明である。融点はなく、次の平衡関係が成立つ：



$\text{PuC}_2$  は 1660°C以上の高温においてのみ安定であり<sup>52)</sup>、この温度以下では容易に  $\text{Pu}_2\text{C}_3 + \text{C}$  に分解する。1710°Cに正方晶  $\alpha\text{-PuC}_2$  から立方晶  $\beta\text{-PuC}_2$  への相転移点がある。また 2230°Cにおいて  $\text{PuC}_2$  は次のように分解する。

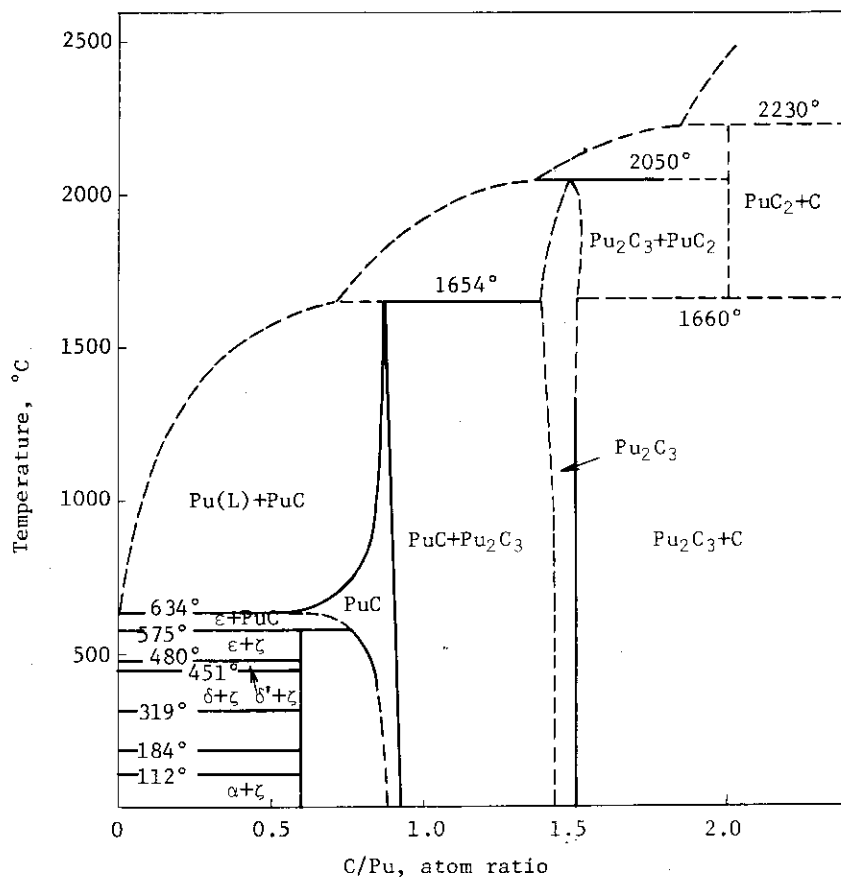
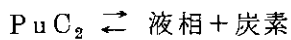


Fig. 2-12 The plutonium-carbon phase diagram (Ref. 51)

## 文 献

- 1) R. Benz, *J. Nucl. Mater.*, 29, 43 (1969).
- 2) S. C. Carniglia, S. D. Brown and T. F. Schroeder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 13 (1971).
- 3) J. S. Anderson, *J. C. S. Dalton, Trans.*, 1973, 1107.
- 4) B. G. Hyde, *Acta Cryst.*, A27, 617 (1971).
- 5) C. Keller, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, ed. by J. C. Bailar, Jr. et al, Vol.5, p225, Pergamon Press, Oxford (1973).
- 6) R. E. Latta and R. E. Fryxell, *J. Nucl. Mater.*, 35, 195 (1970).
- 7) T. Ishii, K. Naito and K. Ohshima, *Solid State Commun.*, 8, 677 (1970).
- 8) H. Blank and C. Bonchi, *Acta Cryst.*, A24, 657 (1968).
- 9) H. R. Hoekstra, S. Siegel, L. H. Fuchs and J. J. Katz, *J. Phys. Chem.*, 59, 131 (1955).
- 10) T. Ishii, K. Naito and K. Ohshima, *J. Nucl. Mater.*, 35, 335 (1970).
- 11) Report of a panel on thermodynamics of plutonium oxides, The plutonium-oxygen and uranium-plutonium-oxygen systems, IAEA, Vienna (1967).
- 12) H. Blank, EUR3563e (1967).
- 13) L. M. Atlas and G. J. Schlehman, *Thermodynamics 1965*, Vol.2, p407, IAEA (1966).
- 14) W. L. Lyon and W. E. Baily, *J. Nucl. Mater.*, 22, 332 (1967).
- 15) P. D. Shalek, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 155 (1963).
- 16) E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles and N. L. Lofgren, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4019 (1950).
- 17) E. D. Cater, ANL-6140 (1960).
- 18) M. Picon and J. Flahaut, *Bull. Soc. Chim. France*, 1958, 772.
- 19) F. Grønfold, H. Haraldsen, T. Thurmann-Moe and T. Tufte, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 2117 (1968).
- 20) M. Allbutt and A. R. Junkison, AERE-R 5541 (1967).
- 21) M. Allbutt, R. M. Dell and A. R. Junkison, *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, p124, North Holland (1970).
- 22) J. P. Marcon, cited from G. Rapfael, CEA-R-3912 (1969).
- 23) J. P. Marcon, CEA-R-3919 (1969).
- 24) R. Benz, *Acta Cryst.*, 21, 838 (1966).
- 25) R. Juza und H. Gerke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 363, 245 (1968).
- 26) R. Benz, C. G. Hoffman and G. N. Rupert, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 191 (1967).
- 27) S. Aronson and A. B. Auskern, *J. Phys. Chem.*, 70, 3937 (1966).

- 28) J. Bugl and A. A. Bauer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 425 (1964).
- 29) R. Benz and M. G. Bowman, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 264 (1966).
- 30) Y. Sasa and T. Atoda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 102 (1970).
- 31) R. Benz and W. B. Hutchinson, *J. Nucl. Mater.*, 36, 135 (1970).
- 32) H. Tagawa, *J. Nucl. Mater.*, 51, 78 (1974).
- 33) R. Benz., *J. Nucl. Mater.*, 31, 93 (1969).
- 34) H. Tagawa and N. Masaki, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1099 (1974).
- 35) R. E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson and R. A. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 99 (1948).
- 36) W. M. Olson and R. N. R. Mulford, *J. Phys. Chem.*, 68, 1048 (1964).
- 37) K. E. Spear and J. M. Leitnaker, ORNL-TM2106 (1968).
- 38) C. A. Javorsky and R. Benz, *J. Nucl. Mater.*, 23, 192 (1967).
- 39) K. A. Gingerich and D. W. Wilson, *Inorg. Chem.*, 4, 987 (1965).
- 40) H. Adachi and Imoto, *Tech. Rep. Osaka Univ.*, 18, 377 (1968).
- 41) R. Benz and C. H. Ward, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1187 (1968).
- 42) Y. Baskin, *Nucl. Sci. Eng.*, 24, 332 (1966).
- 43) A. E. Gorum, *Acta Cryst.*, 10, 144 (1957).
- 44) O. L. Kruger and J. B. Moser, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 825 (1966).
- 45) M. C. Krupka, *J. Less-Common Metals*, 20, 135 (1970).
- 46) R. Benz and P. L. Stone, *High Temp. Sci.*, 1, 114 (1969).
- 47) P. Chiotti and R. W. White, *J. Nucl. Mater.*, 23, 37 (1967).
- 48) E. K. Storms, *The Refractory Carbides*, p176, Academic Press (1967).
- 49) R. Benz, C. G. Hoffman and G. N. Rupert, *High Temp. Sci.*, 1, 342 (1969).
- 50) R. Benz and J. D. Farr, *J. Nucl. Mater.*, 42, 217 (1972).
- 51) H. Holleck und H. Kleykamp, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nu. 73, Transurane Teil C, s201*, Verlag Chemie (1972).
- 52) J. G. Reavis and J. A. Leary, *Plutonium 1970 and other Actinides*, p809 (1970).
- 53) H. R. Hoekstra, S. Siegel and F. X. Gallagher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3237 (1970).
- 54) S. Aronson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1611 (1967).

### 3. 融点

#### 3.1 酸化物

トリウム、ウラン、プルトニウムの酸化物は、相状態図 (Fig. 2-1~3) からわかるように、高い融点を持つ。アクチノイド酸化物の中で、高温においても安定に存在する酸化物は、二酸化物  $MO_2$  と三二酸化物  $M_2O_3$  である。Fig. 3-1 にアクチノイド元素とこれら酸化物の融点の関係を示す。 $MO_2$  では原子番号が大きくなると融点は次第に下る。 $PuO_2$  までは融点測定が可能であるが、 $AmO_2$  から  $CmO_2$  の二酸化物は高温において分解し、低次の酸化物に変わるので、融点は測定されていない。 $M_2O_3$  はプルトニウムよりも原子番号の大きなアクチノイドのみが作る酸化物である。 $MO_2$  の場合とは逆に、 $M_2O_3$  の融点は原子番号が大きくなるに従って高くなる。

酸化物では融点  $T_m$  と融解熱  $\Delta H_m$  との間に Epstein and Holand の式が成り立つ<sup>1)</sup>：

$$\Delta H_m / T_m = \alpha NR$$

ここで  $\alpha$  は 1 に近い係数、 $N$  は分子を構成する原子数、 $R$  は気体定数 ( $1.98719 \text{ cal deg}^{-1}$ ) である。 $T_m$  と  $\Delta H_m$  の関係は一般に Richard の法則といわれ、 $\Delta H_m / T_m \approx 2$  で与えられるが一致は良くなかった。Epstein は 56 元素について  $\bar{\alpha} = 1.181 \pm 0.315$ 、46 金属酸化物について  $\bar{\alpha} = 1.178 \pm 0.324$  を得た<sup>2)</sup>。

$ThO_2$ 、 $UO_2$ 、 $PuO_2$  の融点はそれぞれ  $3390$ <sup>3)</sup>、 $2865$ <sup>4)</sup>、 $2390$ <sup>5)</sup> °C である。また  $ThO_2$ 、 $UO_2$  の融解熱はそれぞれ  $21.4$ 、 $18.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  である。Epstein<sup>2)</sup> は  $UO_2 - PuO_2$  系酸化物の融点の測定値<sup>5)</sup> を用い、さらにこの融体系を理想溶液近似して、 $UO_2$ 、 $PuO_2$  の融解熱として  $21.2$ 、 $16.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  を得た。

#### 3.2 硫化物

トリウム、ウラン、プルトニウムの硫化物の種類は多いが、最も融点が高く、安定な硫化物は一硫化物である。 $S/M > 1.5$  の硫化物は高温では硫黄、ないしは硫黄過剰の蒸気を出して低次の硫化物  $M_2S <_3$  または  $MS$  に変る。アクチノイド元素の原子番号と一硫化物の融点の関係を Fig. 3-2 に示す。いずれも  $2400^\circ\text{C}$  付近に融点があることがわかる。

#### 3.3 窒化物

窒化物の融点は窒素圧に依存する。換言すれば窒化物が congruent 融解するためには高圧が必要になる。 $Th-N$  系について、融点は  $0.03 \text{ atm } N_2$  では  $2640^\circ\text{C}$  ( $N/Th = 0.85$ )、 $1 \text{ atm } N_2$  では  $2770^\circ\text{C}$  ( $N/Th = 0.98$ )、 $2 \sim 3 \text{ atm } N_2$  では  $2820 \pm 30^\circ\text{C}$  である<sup>6)</sup>。 $U-N$  系について、融点は  $0.1 \text{ atm } N_2$  では  $2725^\circ\text{C}$  ( $N/U = 0.89$ )、 $1 \text{ atm } N_2$  では  $2751^\circ\text{C}$  ( $N/U = 0.95$ )、 $5 \text{ atm } N_2$  では  $2830 \pm 30^\circ\text{C}$  ( $N/U = 0.995$ ) である<sup>7,8)</sup>  $PuN$  の融点は  $1 \text{ atm } N_2$  では  $2580^\circ\text{C}$  である<sup>9)</sup>。congruent 融解の温度として  $2830 \pm 50^\circ\text{C}$  ( $P_{N_2} = 20 \text{ atm}$ ) が推定される<sup>10)</sup>。Fig. 3-2 にアクチノイド窒化物の融点を示す。



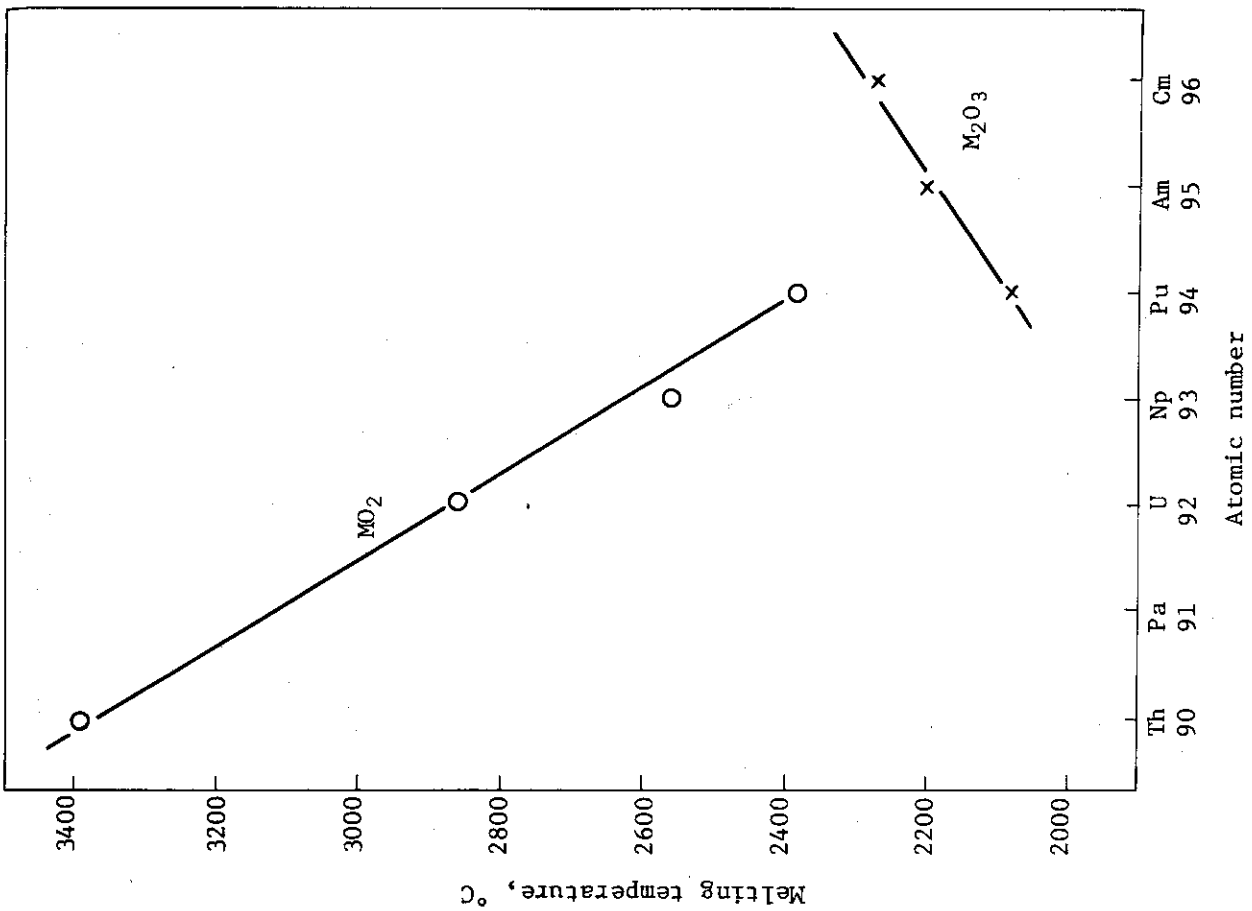


Fig. 3-1 Melting temperatures of actinide di- and sesquioxides

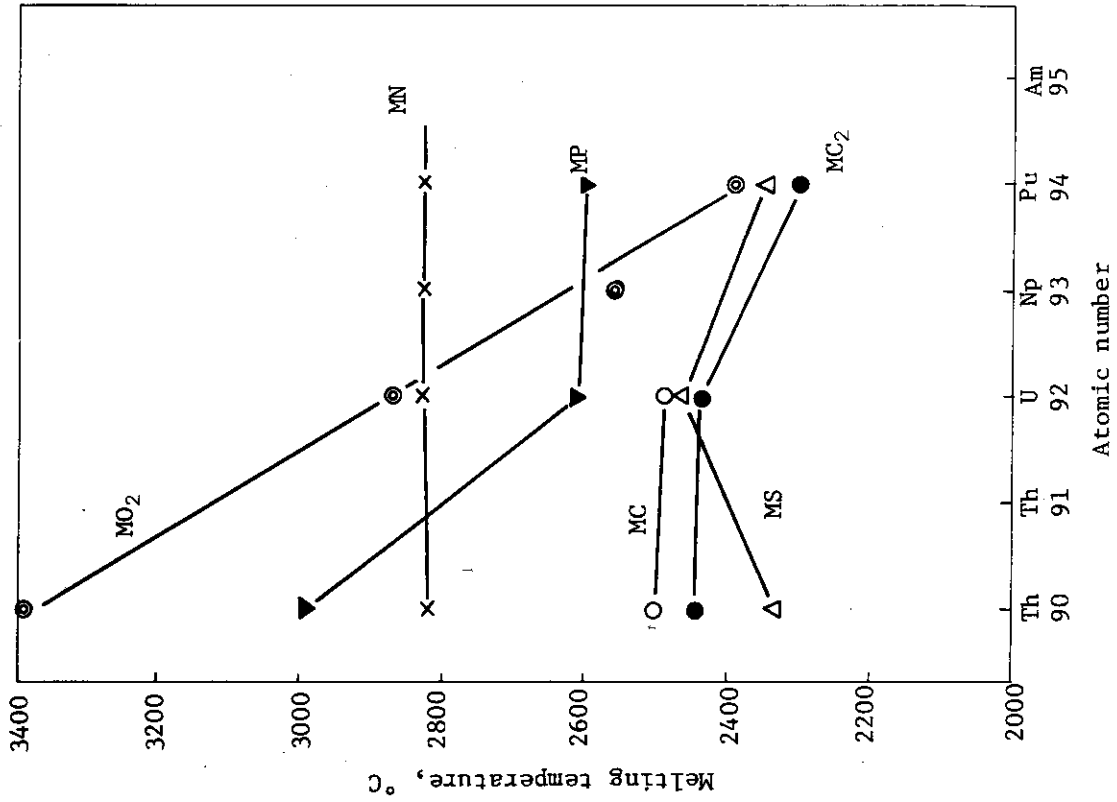


Fig. 3-2 Melting temperatures of actinide compounds

## 3.4 燐化物

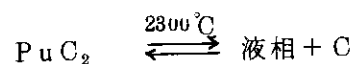
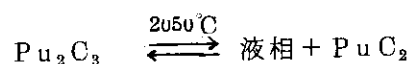
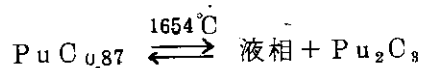
ThP, UP, PuPの融点はそれぞれ2990<sup>11)</sup>, 2850<sup>12)</sup>, >2600°C<sup>13)</sup>である。ThPは燐の蒸発によってcongruent融解しないので、融点は推定値である。UPについても融解時にウラン過剰の組成に変わる。PuPの真の融点は不明である：すなわち2 atm アルゴン雰囲気中で加熱すると、2600°C以上にて融解する時に激しい蒸発を伴うので、congruent融解とは言い難い。

## 3.5 炭化物

トリウムの炭化物ThC, ThC<sub>2</sub>は高温にてTh~ThC<sub>2</sub>の範囲にわたって面心立方晶の連続固溶体になる (Fig. 2-10 参照)。従ってその融点も特定の化合物の融点とは意味が異なる。ThC, ThC<sub>2</sub>に相当する融点は2500, 2445°Cであり、組成はThC<sub>1.00</sub>, ThC<sub>1.96</sub>である<sup>14)</sup>。

ウラン炭化物UC, UC<sub>2</sub>も高温にて固溶体になる。UC, UC<sub>2</sub>の融点は2490, 2430°C; 融解組成はUC<sub>0.99</sub>, UC<sub>1.96</sub>である。

プルトニウム炭化物はトリウム、ウランの炭化物と融解挙動を異にする。3炭化物はいずれも偏晶反応によって分解する：



## 文 献

- 1) L. F. Epstein and W. H. Howland, J. Am. Ceram. Soc., 36, 334 (1953).
- 2) L. F. Epstein, J. Nucl. Mater., 22, 340 (1967).
- 3) R. Benz, J. Nucl. Mater., 29, 43 (1969).
- 4) R. E. Latta and R. E. Fryxell, J. Nucl. Mater., 35, 195 (1970).
- 5) W. L. Lyon and W. E. Baily, J. Nucl. Mater., 22, 332 (1967).
- 6) R. Benz, C. G. Hoffman and G. N. Ruppert, J. Am. Chem. Soc., 89, 191 (1967).
- 7) R. Benz and M. G. Bowman, J. Am. Chem. Soc., 88, 264 (1966).
- 8) R. Benz, J. Nucl. Mater., 31, 93 (1969).
- 9) W. M. Olson and R. N. R. Mulford, J. Phys. Chem., 68, 1048 (1964).
- 10) K. E. Spear and J. M. Leitnaker, ORNL-TM-2106 (1968).
- 11) C. A. Javorsky and R. Benz, J. Nucl. Mater., 23, 192 (1967).
- 12) R. Benz and C. H. Ward, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1187 (1968).
- 13) O. L. Kruger and J. B. Moser, J. Am. Ceram. Soc., 49, 661 (1966).
- 14) R. Benz and P. L. Stone, High Temp. Sci., 1, 114 (1969).

## 4. 結晶構造

### 4.1 酸化物

アクチノイド酸化物の化学量論比と原子番号の関係を Fig. 4-1 に示す。アクチノイドでは三二酸化物  $MO_2$  と二酸化物  $MO_2$  が代表的酸化物である。Table 4-1 はトリウム、ウラン、プルトニウムの酸化物の結晶構造、格子定数、密度を示したものである。

トリウム-酸素系には  $ThO_2$  のみが存在する。

ウラン-酸素系には約 20 の化合物が存在する<sup>1)</sup>。結晶構造の類似性から 3 群に分類できる：すなわち  $UO_2$  (立方晶),  $U_3O_7$  (正方晶),  $\alpha-U_3O_8$  (斜方晶) によって代表される各結晶構造群である。ウランの原子価状態は IV, V, VI であるから, O/U の取り得る範囲は 2.0~3.0 になる。

プルトニウム-酸素系には  $Pu_2O_3$  と  $PuO_2$  が存在し, その相関係はランタノイド酸化物に類似する。すなわち  $Pu_2O_3$  には六方晶 (希土類酸化物 A 型) と体心立方晶 (希土類酸化物 C 型) があり, 立方晶の  $Pu_2O_3$  と  $CaF_2$  型面心立方晶の  $PuO_2$  は高温において固溶体を作る。

#### 4.1.1 三二酸化物 $M_2O_3$

三二酸化物の結晶構造は 3 種類存在する：すなわち, 体心立方晶 (C 型), 単斜晶 (B 型), 六方晶 (A 型) である。C 型酸化物は低温相, A 型は高温相, B 型は C 型と A 型の中間相であ

Z	O/M atom ratio									
	1.50	1.61	1.71	1.83	2.00	2.25	2.33	2.50	2.67	3.00
90					$ThO_2$					
91					$PaO_2$			$Pa_2O_5$		
92					$UO_2$	$U_4O_8$	$U_3O_7$	$U_2O_5$	$U_3O_8$	$UO_3$
93					$NpO_2$			$Np_2O_5$	$Np_3O_8$	
94	$Pu_2O_3$	$Pu_5O_8$			$PuO_2$					
95	$Am_2O_3$				$AmO_2$					
96	$Cm_2O_3$		$Cm_7O_{12}$	$Cm_6O_{11}$	$CmO_2$					
97	$Bk_2O_3$				$BkO_2$					
98	$Cf_2O_3$				$CfO_2$					
99	$Es_2O_3$				$EsO_2$					
Structure	Bcc Monocl. Hex.	Bcc	Rhomb.	Fcc			Tetr.	Orth		

Fig. 4-1 Actinide oxides

るが、これらの相転移は不可逆的である。Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではC型とA型が存在する。C型には組成の異なる2種類の酸化物があるので、C-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O/Pu=1.51)とC'-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O/Pu=1.62)に区別する。Foex<sup>2)</sup>はランタノイド酸化物をイオン半径の大きさと相転移温度の関係から整理し、さらにChikallaらはこれをアクチノイド酸化物にまで拡張してFig. 4-2の関係を得た<sup>3)</sup>。この図から、プルトニウムの酸化物ではC型とA型の構造の存在することが理解できる。

希土類酸化物C型はMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型に属する体心立方格子の結晶構造である(空間群はIa3)。単位胞はCaF<sub>2</sub>型面心立方格子をC軸方向に1/2 a<sub>0</sub>ずらし、さらに単位胞の内部で立方体を形成する8個の陰イオンのうち、対角線上に位置する2個の陰イオンを欠陥としたCaF<sub>2</sub>単位胞8個を、規則正しく組合せて作る。Fig. 4-3はC型結晶構造の組立て方を示す<sup>4)</sup>。Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型結晶の単位胞は本来的に8個の格子欠陥を陰イオン位置に持つので、これを酸素原子が充填する形式のM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>2</sub>系固溶体を一般に作る。プルトニウム酸化物の場合も高温にてC'-PuO<sub>1.62</sub>-PuO<sub>2</sub>の固溶体を作る。

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型結晶構造の単位胞はCaF<sub>2</sub>型構造の単位胞の8倍の体積を有するので、格子定数は2倍の大きさになる。そこでa<sub>0</sub>(M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=2a<sub>0</sub>(MO<sub>2</sub>)の関係を使って、格子定数の比較ができる。Fig. 4-4はアクチノイド酸化物M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MO<sub>2</sub>の格子定数を示す。原子番号が大きくなるとM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MO<sub>2</sub>の格子定数はともに減少する。

A型はLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型六方晶(三方晶としての指数づけも行なわれている)である。空間群はP3m1に属する。2つの金属原子の位置は1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, zであり、酸素原子の位置は1つは0, 0, 0; 他の2つは1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, zである。パラメーターzはPu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では

Table 4-1 Crystallographic data of oxides of thorium, uranium and plutonium

Compound	O/M	Symmetry, type	Space group	a(Å)			b(Å)			c(Å)			Density (g cm <sup>-3</sup> )	Ref.
				a(Å)	b(Å)	c(Å)	(°)	(°)	(°)	(°)	(°)	(°)		
ThO <sub>2</sub>	2.0	Fcc, CaF <sub>2</sub>	Fm3m	5.5957								10.01	14	
UO <sub>2</sub>	2.0	Fcc, CaF <sub>2</sub>	Fm3m	5.4704								10.97	15	
U <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	2.25	Cubic	I4 <sub>1</sub> 32	21.76(5.44×4)								11.29	8	
U <sub>16</sub> O <sub>37</sub>	2.313	Tetr	-	5.407		5.497						11.37	16	
U <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	2.33	Tetr	-	5.46		5.40						11.41	17	
U <sub>8</sub> O <sub>19</sub>	2.375	Monocl	-	5.378	5.559	5.378			90.29			11.42	16	
β-U <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.5	Tetr	-	3.813		13.18						11.15	16	
γ-U <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.5	Monocl	-	5.410	5.481	5.410		30.49				11.51	16	
U <sub>5</sub> O <sub>13</sub>	2.6	Orth	-	6.738	31.70	8.269						8.38	18	
U <sub>8</sub> O <sub>21</sub>	2.625	Orth	-	6.751	3.176	8.286						8.37	19	
α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2.667	Orth	C2mm	6.716	11.96	4.1469						8.43	6	
β-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2.667	Orth	Cmcm	7.069	11.445	8.303						8.38	7	
γ-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2.667	Hex	-	8.78		9.18						9.15	20	
δ-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2.667	Orth	-	6.70	12.46	8.53						7.86	21	
U <sub>12</sub> O <sub>35</sub>	2.916	Orth	-	6.91	3.92	4.16						8.41	22	
α-UO <sub>3</sub>	3.0	Orth	C2mm	6.84	43.45	4.157						8.34	23	
β-UO <sub>3</sub>	3.0	Monocl	P2 <sub>1</sub>	10.34	14.33	3.910		99.03				8.30	24	
γ-UO <sub>3</sub>	3.0	Orth	Fddd	9.813	19.93	9.711						8.20	25	
δ-UO <sub>3</sub>	3.0	Cubic	-	4.146								6.67	26	
ε-UO <sub>3</sub>	3.0	Tricl	-	4.002	3.841	4.165	98.10	90.20	120.17			8.73	27	
ζ-UO <sub>3</sub>	3.0	Orth	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	7.511	5.466	5.224						8.86	28	
A-Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	Hex, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P3m1	3.841		5.958						11.47	29	
C-Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.51	Bcc, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ia3	11.03								10.2	29	
C'-Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.62	Bcc, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ia3	10.95								10.72	30	
PuO <sub>2</sub>	2.0	Fcc, CaF <sub>2</sub>	Fm3m	5.3960								11.46	31	

測定されていない。

#### 4.1.2 二酸化物 $\text{MO}_2$

アクチノイド酸化物の中で代表的酸化物の1つである。結晶構造はいずれも  $\text{CaF}_2$  型面心立方晶に属し、空間群は  $\text{Fm}3\text{m}$  である。結晶構造を Fig. 4-3 の左上に示す。

この結晶構造は酸素の欠陥を含むことも、あるいは過剰酸素を持つことも容易である。すなわち、高温、低酸素圧では、トリウム、ウラン、プルトニウムの酸化物はいずれも  $\text{MO}_{2-x}$  になる。また  $\text{IV}$  よりも高い酸化状態をとれるウランでは、過剰の酸素を取込み  $\text{UO}_{2+x}$  になる。 $\text{UO}_{2+x}$  では酸素が2つの格子間位置に統計的に分布する： $\text{UO}_{2.13}$  では  $\text{UO}_{1.82} \text{O}'_{0.08} \text{O}''_{0.23}$  ( $\text{O}'$ ,  $\text{O}''$  は次の  $\text{U}_4\text{O}_9$  の項で説明する) の分布が報告されている<sup>5)</sup>。

$\text{UO}_{2+x}$  にさらに酸素が固溶すると  $\text{U}_4\text{O}_9$  になる。基本構造は  $\text{UO}_2$  と同一であるが、過剰酸素が規則的に配列するので、X線回折では超格子回折線が現われる。結晶構造は複雑であるが、Belbeoch<sup>6)</sup>, Willis<sup>7)</sup>, Masaki and Doi<sup>8)</sup> によるモデルが提案されている。Belbeoch のモデルは  $\text{UO}_2$  の単位格子を  $4 \times 4 \times 4$  個 (64個になる) 積み重ね、さらに単位格子内部の8個の酸素原子が作る立方副格子のうち、中心がウラン原子に占有されていない副格子の中心に、64個の酸素原子を空間群 ( $\text{I}\bar{4}3\text{d}$ ) の対称性に従って配列するものである。

Willis のモデルは酸素原子が  $\text{CaF}_2$  構造の中心 ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) から  $\langle 110 \rangle$  と  $\langle 111 \rangle$  方向に、それぞれ 0.85, 1.05 Å ずれた位置 ( $\text{O}'$ ,  $\text{O}''$  の記号を付す) に統計的に存在する。表式は  $\text{U}_{1.00} \text{O}_{1.77} \text{O}'_{0.29} \text{O}''_{0.19}$  になる。

Masaki モデルは  $UO_3$  単位格子を  $4 \times 4 \times 4$  個になるように積み重ね、過剰酸素原子 64 個のうち 40 個は Belbeoch と同じく酸素副格子の中心に、残り 24 個はその中心から  $\langle 110 \rangle$  方向に (Willis の  $O'$  に相当)  $0.52 \text{ \AA}$  変位した位置に存在する、また 256 個のウランのうち 16 個は本来の位置から  $\langle 111 \rangle$  方向に  $0.45 \text{ \AA}$  変位する。位置関係を Fig. 4-5 に示す<sup>8a)</sup>。

3 者の位置関係を化学式で示すと次のようになる：

Belbeoch モデル	$U_4 O_8 O^c$
Willis モデル	$U_4 O_{7.08} O'_{1.16} O''_{0.76}$
正木, 土井モデル	$U_{3.76} U'_{0.24} O_8 O^c_{0.64} O'_{0.36}$

ここで表示のない U, O は元の位置,  $O^c$  は酸素副格子の中心,  $O'$ ,  $O''$  は Willis の表示参照 (正木の  $O'$  は Willis と距離が異なる),  $U'$  は元の位置から  $\langle 111 \rangle$  方向へ変位したウラン原子を示す。

#### 4.1.3 七酸化三ウラン $U_3O_7$

$O/U$  比が 2.3 ~ 2.4 の酸化ウランは  $U_3O_7$  によって代表される。 $UO_2$ ,  $U_4O_9$  の低温酸化によって生成する。結晶構造は  $CaF_2$  型面心立方晶に類似した正方晶に属するが、詳細は不明である。

#### 4.1.4 八酸化ウラン $U_3O_8$

$U_3O_8$  には  $\alpha$  と  $\beta$  の 2 相がある。低温相  $\alpha-U_3O_8$  の構造解析は多くの研究者によって行われたが、Loopstra<sup>6)</sup> によって確定した。斜方晶系に属し、空間群は  $C2mm (C_{2v}^{14})$  である。Fig. 4-6 に  $(001)$  面への投影図を示す。ウラン-酸素の最短距離は  $U(1)-O(1)$ ,  $U(2)-O(2)$  の  $2.07 \text{ \AA}$ , 酸素間では  $O(4)(2)-O(5)(1)$  の  $2.55 \text{ \AA}$  である。

高温相の  $\beta-U_3O_8$  の結晶構造は Loopstra<sup>7)</sup> によって粉末試料の中性子回折実験から決定された。単位格子は  $a$  軸が 2 倍になり、他は  $\alpha$  相の構造と類似である。原子間距離は  $U(1)-O(1)$  は  $2.080 \text{ \AA}$ ,  $U(2)-O(2)$  は  $1.888 \text{ \AA}$  になる。

$\alpha$  相と  $\beta$  相の対応は次の通り<sup>7)</sup>：

	$\alpha$ 相	$\beta$ 相
空間群	$C2mm (C_{2v}^{14})$	$Cmcm (D_{2h}^{17})$
a	$6.716 \text{ \AA}$	$7.069 \text{ \AA}$
b	11.960	11.445
c	4.1469	8.303
z	2	4
a'	$6.716 \text{ \AA}$	$7.069 \text{ \AA}$
b'	3.9868	3.8151
c'	4.1469	4.1515
a'/b'	1.6846	1.8529

軸比  $a'/b'$  は六方晶 (理想比: 1.7321) からの偏倚を示す。

$U_3O_8-UO_3$  系の構造モデルとしては Shear 構造<sup>9)</sup> と組成適応型構造<sup>10)</sup> がある。前者は  $\alpha-UO_3$  を基本構造として  $\alpha-U_3O_8$ ,  $U_3O_7$  を導くことができる。後者は  $U_3O_8$  を基本構造に置

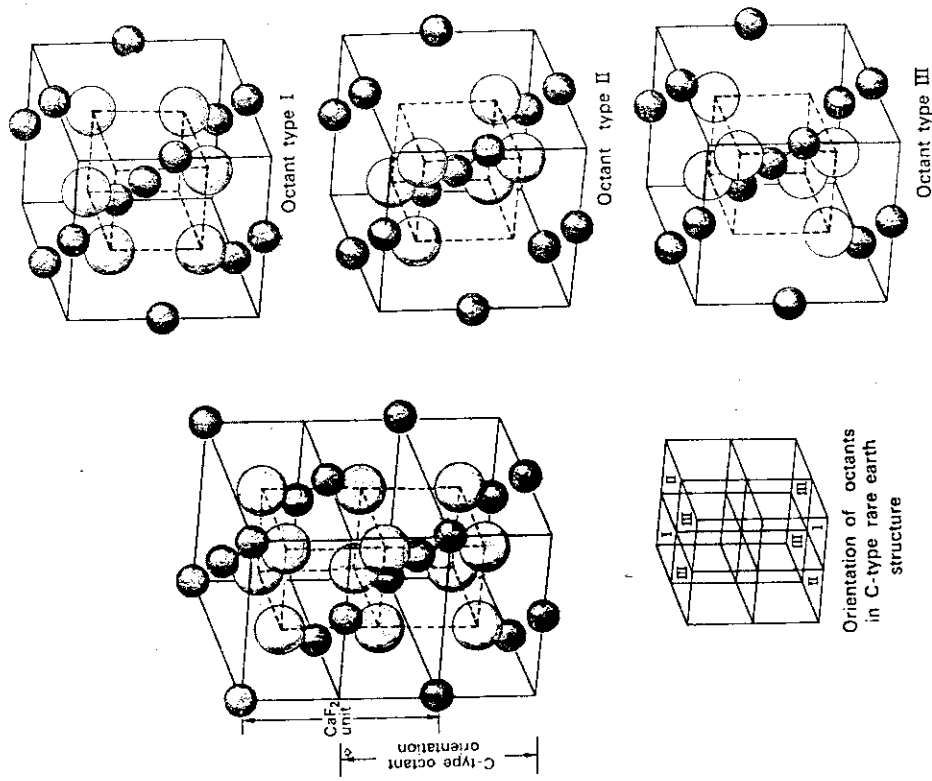


Fig. 4-3 The C-rare earth structure. Approximate ion positions corresponding to those of fluorite structure (Ref. 4)

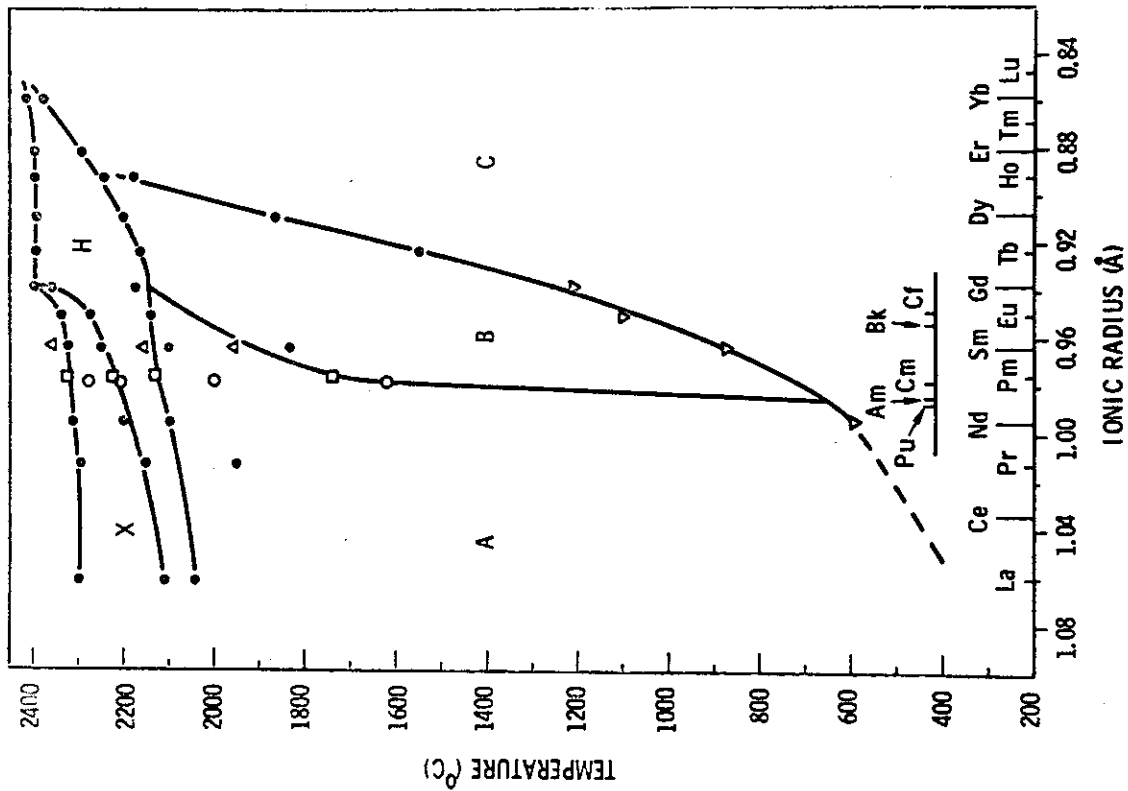


Fig. 4-2 Stability Diagram of Polymorphic Forms of Lanthanide and Actinide Sesquioxides. O are transformation temperatures in Cm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Ref. 3)

く。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>は稜共有の五角両錐形と変形八面体から組立てられた超構造であるが<sup>11)</sup>、この配列を変えることによってU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>の非化学量論性と相関係の複雑さを説明できる。

#### 4.1.5 三酸化ウランUO<sub>3</sub>

UO<sub>3</sub>には $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\xi$ の6相がある。 $\alpha$ -UO<sub>3</sub>は斜方晶に属し、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>と同じように、母構造はL-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>型である<sup>12, 13)</sup>。

### 4.2 硫化物

硫黄は多くの原子価状態を持つので、硫化物の種類も多い。アクチノイド硫化物のS/M比と原子番号との関係をFig. 4-7に示す。この図から、アクチノイドでは一硫化物MSと三硫化物M<sub>2</sub>S<sub>3</sub>が代表的化合物であることがわかる。Table 4-2にトリウム、ウラン、プルトニウムの硫化物の結晶構造と格子定数を示す。

#### 4.2.1 一硫化物MS

トリウムからアメリシウムまでの各元素は一硫化物を作り、NaCl型面心立方晶の構造を持つ。他の高級硫化物と異なり、結合は金属的である。格子定数はM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MO<sub>2</sub>の酸化物では原子番号が大きくなると次第に小さくなるが、一硫化物ではこの傾向はなく(Fig. 4-8参照)、ウランに最小値が現われる。

#### 4.2.2 三硫化物M<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>は斜方晶のSb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>型に結晶するが、原子番号が93のネプツニウム以降では体心立方晶のTh<sub>3</sub>P<sub>4</sub>型に変る。ネプツニウムとプルトニウムはSb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>型からTh<sub>3</sub>P<sub>4</sub>型への遷移帯に属し、正方晶と $\alpha$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>型斜方晶の結晶構造が現われる。 $\alpha$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>型はTh<sub>3</sub>S<sub>4</sub>型とX線回折像は同一であり、組成もS/M(M=Np, Pu)として1.33~1.50の間では連続的に変るので、 $\alpha$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>型はTh<sub>3</sub>P<sub>4</sub>型の欠陥構造として取扱うことができる<sup>32)</sup>。

#### 4.2.3 二硫化物MS<sub>2</sub>

二硫化物の結晶構造には、アクチノイドとして系統性は見出せない。すなわち、ThS<sub>2</sub>はPbCl<sub>2</sub>型斜方晶に属するが、US<sub>2</sub>, PuS<sub>2</sub>では変態があり、さらに非化学量論性も生ずる。US<sub>2</sub>には $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ の3相がある：

	S/U	結晶型
$\alpha$ -US <sub>2</sub>	1.80~1.93	Fe <sub>2</sub> B型正方晶
$\beta$ -US <sub>2</sub>	≤2	PbCl <sub>2</sub> 型斜方晶 (ThS <sub>2</sub> と同型)
$\gamma$ -US <sub>2</sub>	2	六方晶

プルトニウム硫化物ではPuS<sub>2-x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.1)はFe<sub>2</sub>As型正方晶、PuS<sub>2</sub>はCeSe<sub>2</sub>型単斜晶に属する。AmS<sub>1.9</sub>はPuS<sub>2-x</sub>と同じ構造のFe<sub>2</sub>As型正方晶を有する<sup>34)</sup>。

### 4.3 窒化物

アクチノイド窒化物の化学量論比と原子番号との関係をFig. 4-9に示す。金属窒化物は一般にはN/M比が1、あるいは1よりも小さいが、トリウムとウランは例外的にN/M比が1よりも大きい窒化物を作る。Table 4-3にトリウム、ウラン、プルトニウムの窒化物の結晶構造と格子定数を示す。



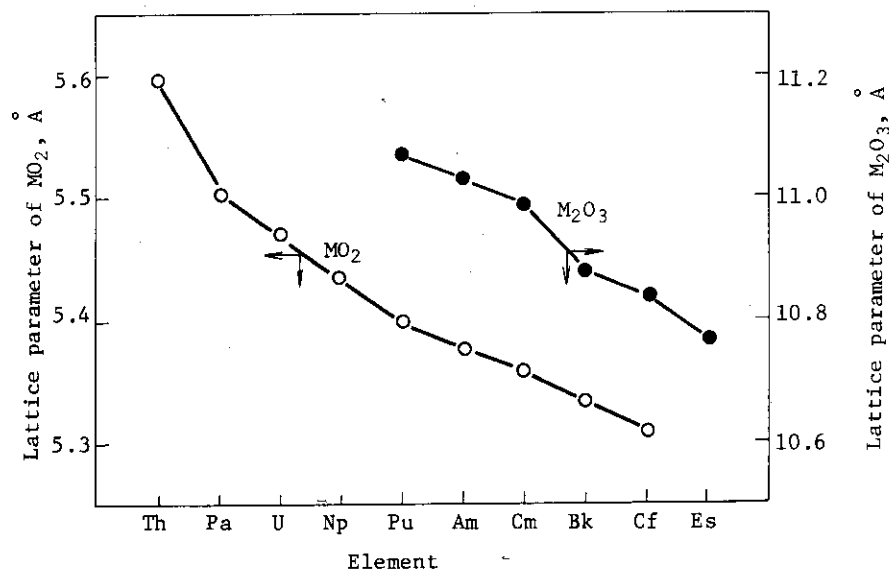


Fig. 4-4 Lattice parameters of the actinide di- and sesquioxides

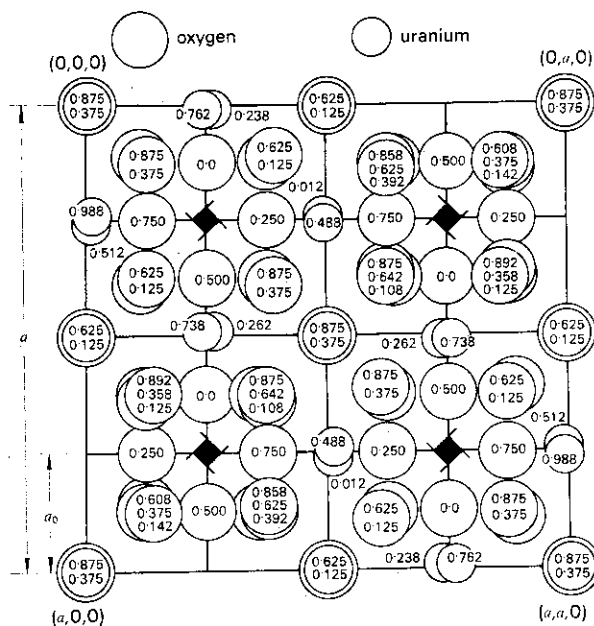


Fig. 4-5 Arrangement of the additional oxygen atoms and the displaced uranium atoms in the room-temperature phase, projected onto the (001) plane with the symbols of screw tetrads.

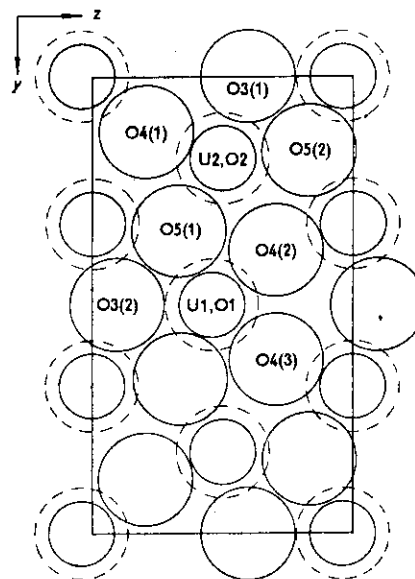


Fig. 4-6 The structure of  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> viewed along the a axis. (Ref. 6)

Table 4-2 Crystallographic data for sulphides of thorium, uranium and plutonium

Compound	S/M	Symmetry	Space group	Lattice parameter				Density (g cm <sup>-3</sup> )	Ref.
				a(Å)	b(Å)	c(Å)	(°)		
ThS	1.0	Fcc, NaCl	Fm3m	5.685				9.55	35,36
Th <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.5	Orth, Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Pbnm	10.99	10.85	3.96		7.88	35,37
Th <sub>7</sub> S <sub>12</sub>	1.71	Hex.	C63/m	11.067		3.992		7.89	35,38
ThS <sub>2</sub>	2.0	Orth, PbCl <sub>2</sub>	Pbnm	4.268	7.264	8.617		7.36	37,39
Th <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	2.5	Tetr	P4 <sub>2</sub> /n or P4 <sub>2</sub> /nmc	5.43		10.15			39
US	1.0	Fcc, NaCl	Fm3m	5.4905				10.84	36,37
U <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.5	Orth, Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Pbnm	10.39	10.63	3.88		8.80	37,40
U <sub>3</sub> S <sub>5</sub>		Orth, U <sub>3</sub> S <sub>5</sub>		7.43	8.11	11.76		8.26	40,41
α-US <sub>2</sub>	1.93	Tetr, U <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	I4/mcm	10.26		6.34		7.52	33,42
β-US <sub>2</sub>		Orth, PbCl <sub>2</sub>	Pbnm	4.124	7.117	8.479		8.03	42,37
γ-US <sub>2</sub>		Hex.		7.25		4.07		8.13	40
U <sub>2</sub> S <sub>5</sub>		Tetr, Th <sub>2</sub> S <sub>5</sub>							43
US <sub>3</sub>		Monocl, ZrSe <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub>	5.37	3.96	9.06	97.2	5.86	42
PuS	1.00	Fcc, NaCl	Fm3m	5.5400				10.6	37,44
Pu <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	1.33	Bcc, Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	I43d	8.395				9.41	45,46
γ-Pu <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.5	Bcc, Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	I43d	8.4590				8.41	44
β-Pu <sub>2</sub> S <sub>3-x</sub>	1.4	Tetr, Ce <sub>5</sub> S <sub>7</sub>	I4/acd	14.90		19.78			44,47,48
α-Pu <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		Orth, α-Ce <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Pnma	3.97	7.37	15.45		8.31	44,46
PuS <sub>2-x</sub>	1.9	Tetr, Fe <sub>2</sub> A	P4/nmm	3.943		7.962			44
PuS <sub>2</sub>		Monocl, CeSe <sub>2</sub>	P2 <sub>1</sub> /a	7.96	7.96	3.98	90.0		44

一窒化物はいずれも NaCl 型面心立方晶の結晶構造を持つ (空間群は Fm3m)。室温では非化学量論性を示さない。格子定数はアクチノイド窒化物の中では UN が最も小さく、格子定数の原子番号に対する挙動は UO, US, UP, UC と類似している。これらの化合物はいずれも同種の化学結合のカテゴリーに属するものと思われる。

Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 型菱面体構造を有する<sup>49,58)</sup>。Th-N の最短距離は Th(I)-N(II) が 2.53 Å, Th(II)-N(I) が 2.31 Å と 2.47 Å であって<sup>58)</sup>, ThN の 2.58 Å よりもやや小さい。Pauling によるイオン半径は Th<sup>4+</sup>: 0.99 Å, N<sup>3-</sup>: 1.71 Å であり、その和は 2.70 Å になる。従って原子間距離から見る限りでは Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は必ずしもイオン結晶とは考え難い。β-Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (単斜晶) は高圧下で生成するイミド Th<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (NH) の熱分解によって得られる<sup>50)</sup>。

U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> には 2 つの変態があり、一つは Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型体心立方晶であり、他は La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型六方晶である。Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型は便宜上 α-U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> と呼ばれ、広い組成幅を持つ非化学量論性化合物である (1.54 ≤ N/U < 1.75)。結晶構造の詳細はすでに M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の項 (4.1.1) で述べた。N/U 比の増加とともに格子定数が減少し、N/U > 1.75 では CaF<sub>2</sub> 型面心立方晶の UN<sub>2-y</sub> に変る<sup>52,53)</sup>。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型は β-U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> と呼ばれる。最密六方晶 (HCP) の構造を持ち、空間群は P3m1 である。座標パラメーターは U(I): 2(d) ± (1/3, 2/3, z), z = 0.25; N(I): 2(d) ± (1/3, 2/3, z), z = 0.64, N(II): 1(a), 000 である<sup>54)</sup>。

Z	S/M atom ratio							
	1.00	1.33	1.50	1.67	1.71	2.00	2.50	3.00
90	ThS		Th <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		Th <sub>7</sub> S <sub>12</sub>	ThS <sub>2</sub>	Th <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	
91								
92	US		U <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> S <sub>5</sub>		US <sub>2</sub>	U <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	US <sub>3</sub>
93	NpS		Np <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Np <sub>3</sub> S <sub>5</sub>			Np <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	NpS <sub>3</sub>
94	PuS	Pu <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Pu <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			PuS <sub>2</sub>		
95	AmS		Am <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			AmS <sub>19</sub>		
96			Cm <sub>2</sub> S <sub>3</sub>					
97			Bk <sub>2</sub> S <sub>3</sub>					
98			Cf <sub>2</sub> S <sub>3</sub>					
Structure	Fcc	Bcc	Orth Tetr. Bcc	Orth	Hex.	Orth Tetr. Hex. Monocl.	Tetr.	Monocl.

Fig. 4-7 Actinide sulphides

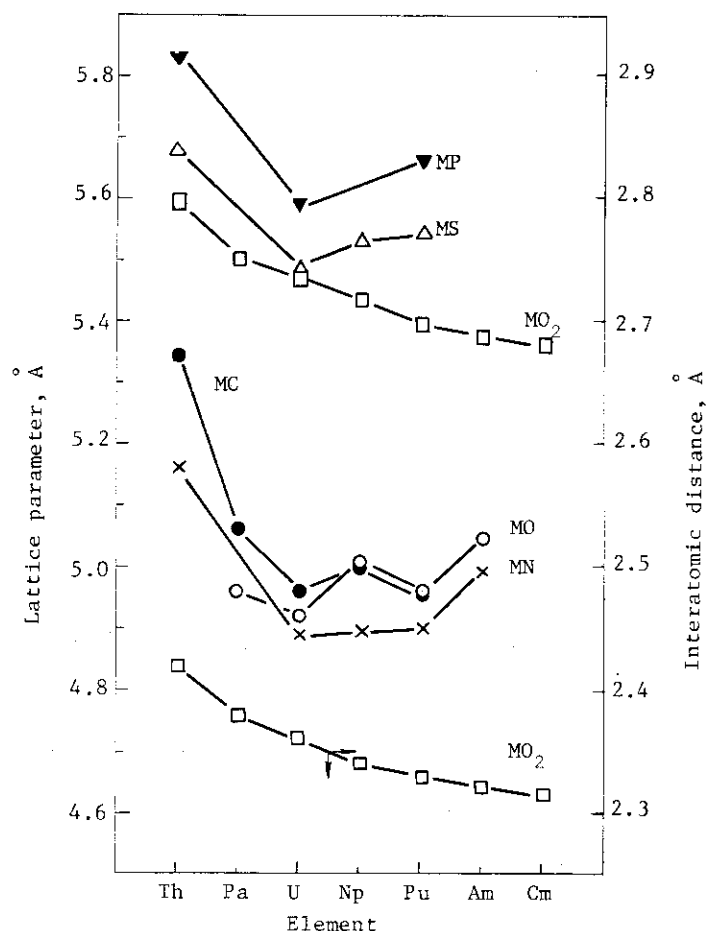


Fig. 4-8 Lattice parameters of the actinide compounds

Z	N/M atom ratio			
	1.00	1.33	1.50	2.00
90	ThN	Th <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		
91				
92	UN		U <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	[UN <sub>2</sub> ]
93	NpN			
94	PuN			
95	AmN			
Structure	Fcc	Rhomb Monocl.	Bcc Hex.	Fcc

Fig. 4-9 Actinide nitrides

Table 4-3 Crystallographic data for nitrides of thorium, uranium and plutonium

Compound	N/M	Symmetry	Space group	Lattice parameter				Density (g cm <sup>-3</sup> )	Ref.	
				a(A)	b(A)	c(A)	$\alpha, \beta$ (°)			
ThN	1.0	Fcc, NaCl	Fm3m	5.1619				11.90	51	as Hex., A <sub>0</sub> =3.871A, C <sub>0</sub> =27.385A
$\alpha$ -Th <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.33	Rhomb.	53m	9.398			$\alpha=23.78$	10.57	49,58	
$\beta$ -Th <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.33	Monocl.		6.95	3.83	6.20	$\beta=90.7$	10.08	50	
UN	1.0	Fcc, NaCl	Fm3m	4.8895				14.32	52,53	
$\alpha$ -U <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	1.54~1.75	Bcc, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ia3	10.684				11.30	52,53	
$\beta$ -U <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	1.5	Hex, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P3m1	3.700		5.825		12.42	54,55	
PuN	1.0	Fcc, NaCl	Fm3m	4.9050				14.24	56,57	

#### 4.4 燐化物

アクチノイド燐化物の化学量論比と原子番号との関係をFig. 4-10に示す。図から明らかのように、アクチノイドでは $MP$ ,  $M_3P_4$ ,  $MP_2$ の3種の燐化物が存在する。トリウム、ウラン、プルトニウムの燐化物の結晶構造と格子定数をTable 4-4に示す。

一燐化物は $NaCl$ 型面心立方晶である。格子定数はアクチノイドの中では $UP$ が最も小さい。

$M_3P_4$ は $Th_3P_4$ 型体心立方晶(空間群は $I\bar{4}3d$ )の構造を持つ。この構造は $Th_3P_4$ を例にとれば、各 $Th$ 原子は8個の $P$ 原子によって囲まれ、その距離は $2.98\text{Å}$ 、 $P$ 原子間の距離は $3.20\text{Å}$ である。

$UP_2$ は $Fe_2As$ 型正方晶の構造を有する。

#### 4.5 炭化物

アクチノイド炭化物の化学量論比と原子番号との関係をFig. 4-11に示す。炭化物としては $MC$ ,  $M_2C_3$ ,  $MC_2$ の3種が存在する。 $MC$ と $MC_2$ はトリウムからプルトニウムまでは存在するが、原子番号が大きくなるほど相的安定性が減少する。 $M_2C_3$ は $MC$ ,  $MC_2$ には逆に、原子番号が大きいくほど安定化する。トリウム、ウラン、プルトニウムの炭化物の結晶構造と格子定数をTable 4-5に示す。

##### 4.5.1 一炭化物

結晶構造はいずれも $NaCl$ 型面心立方晶(空間群は $Fm3m$ )である。

$ThC$ は室温においてもかなり広い組成幅( $0.6 < C/Th \leq 1.0$ )を持つ。格子定数は $C/Th$ が増すと、ほぼ直線的に大きくなる<sup>63-66</sup>)。 $ThC_{0.75}$ の組成では、X線回折像に超格子線が現われるので<sup>67</sup>)、 $Th_4C_3$ の構造として取扱うことができよう。高温ではトリウムまたは二炭化トリウムと相溶性を示し、連続固溶体になる。

$UC$ は $0.9 < C/U \leq 1.0$ の組成幅を有する。 $C/U$ とともに格子定数も大きくなる。高温では $UC_2$ と連続固溶体を作る。 $UC_{1+x}$ または $U(C, C_2)$ の形で表式化できる。 $C$ と $C_2$ が組成に応じて統計的に分布する。

$PuC$ は厳密には炭素不足型の $PuC_{1-x}$ ( $0.4 < C/Pu \leq 0.93$ )である。化学量論組成の $PuC_{1.0}$ は存在しない。非化学量論組成域では格子定数は $C/Pu$ とともに大きくなる。

##### 4.5.2 三二炭化物 $M_2C_3$

結晶構造は $Pu_2C_3$ 型体心立方晶(空間群は $I\bar{4}3d$ )である。単位格子に16の金属原子を含む。24の炭素原子は $C_2$ 群を作り、 $C-C$ 原子間距離は $U_2C_3$ では $1.295\text{Å}$ 、 $Pu_2C_3$ では $1.54\text{Å}$ である。

$Th_2C_3$ は高圧下でのみ安定な化合物であるが<sup>74</sup>)、 $U_2C_3$ は常温から $1820^\circ C$ まで安定に存在し、 $Pu_2C_3$ も常温から $2050^\circ C$ まで安定である。 $U_2C_3$ の格子定数は測定値にバラツキがないが、 $Pu_2C_3$ では格子定数にかなりの開きがある： $a_0 = 8.1210 \sim 8.1330\text{Å}$ 。<sup>75</sup>)格子定数の幅は非化学量論性に基ずく組成の違いによって生じると考えられるが、はっきりしない。

##### 4.5.3 二炭化物

結晶構造として単斜晶(空間群は $C2/c$ )、 $CaC_2$ 型体心正方晶(空間群は $I4/mmm$ )、 $NaCl$ 型面心立方晶(空間群は $Fm3m$ )があり、この順に結晶の対称性が高くなる。炭素は $C_2$

Z	P/M atom ratio		
	1.00	1.33	2.00
90	ThP	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	
91			
92	UP	U <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	UP <sub>2</sub>
93		Np <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	
94	PuP		
Structure	Fcc	Bcc	Tet.

Fig. 4-10 Actinide phosphides

Table 4-4 Crystallographic data for phosphides of thorium, uranium and plutonium

Compound	P/M	Symmetry	Space group	Lattice parameter		Density (g cm <sup>-3</sup> )	Ref.
				a(Å)	c(Å)		
ThP	1.0	Fcc, NaCl	Fm3m	5.833		8.87	59
Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	1.33	Bcc, Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	I43d	8.6530		8.56	60
UP	1.0	Fcc, NaCl	Fm3m	5.589		10.23	61
U <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	1.33	Bcc, Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	I43d	8.20		10.09	61
UP <sub>2</sub>	2.0	Tetr, Fe <sub>2</sub> As		3.81	7.78	8.83	61
PuP	1.0	Fcc, NaCl	Fm3m	5.664		9.87	62

Z	C/M atom ratio				
	0.67	0.75	1.00	1.50	2.00
90		Th <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	ThC	Th <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	ThC <sub>2</sub>
91			PaC		PaC <sub>2</sub>
92			UC	U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	UC <sub>2</sub>
93			NpC	Np <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	NpC <sub>2</sub>
94	Pu <sub>3</sub> C <sub>2</sub>		PuC	Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	PuC <sub>2</sub>
95				Am <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	
Structure	Fcc			Bcc	Monocl. Bct Fcc

Fig. 4-11 Actinide carbides

Table 4-5 Crystallographic data for carbides of thorium, uranium and plutonium

Compound	C/M	Symmetry	Space group	Lattice parameter				Temp. (°C)	Ref.
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)		
ThC	0.99	Fcc, NaCl	Fm3m	5.346				76	
Th <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1.5	Bcc, Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>		8.5527				74	
α-ThC <sub>2</sub>		Monocl	C2/C	6.691	4.223	6.774	103°12'	77	
β-ThC <sub>2</sub>		Bct, CaC <sub>2</sub>	I4/mmm	4.235		5.408	1460	78	
γ-ThC <sub>2</sub>		Fcc, NaCl	Fm3m	5.808			1500	78,79	
UC	1.00	Fcc, NaCl	Fm3m	4.9605				80	
U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1.5	Bcc, Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	I43d	8.0891				81,82	
α-UC <sub>3</sub>	1.96	Bct, CaC <sub>2</sub>	I4/mmm	3.525		6.000		83,84	
β-UC <sub>2</sub>		Fcc, NaCl	Fm3m	5.49			1750	85	
PuC	0.93	Fcc, NaCl	Fm3m	4.973				72	
Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1.50	Bcc	I43d	8.1330				86	
α-PuC <sub>2</sub>		Bct, CaC <sub>2</sub>	I4/mmm	3.65		6.094		87	
β-PuC <sub>2</sub>		Fcc, NaCl	Fm3m	5.700			1700	88	

群を作り，C-C原子間距離は $\alpha\text{-ThC}_2$ では $1.47\text{\AA}$ ， $\alpha\text{-UC}_2$ では $1.34\text{\AA}$ であるから，それぞれ $\sigma$ 結合， $\pi$ （二重）結合に相当する。

3種の結晶構造は $C_2$ 群の配列の仕方と密接な関係がある。単斜晶 $\text{ThC}_2$ では，この結晶を正方晶に近似して扱おうと $C_2$ 軸はC軸に直交する方向性を有するが<sup>89)</sup>， $\text{CaC}_2$ 型正方晶では $[001]$ ， $\text{NaCl}$ 型立方晶では自由回転によって球対称になるので方向性がなくなる。

トリウム，ウラン，プルトニウムの各炭化物と結晶型，相転移温度との関係を調べると次のようになる：

炭化物	単斜晶	→	正方晶	→	立方晶
トリウム	$\alpha\text{-ThC}_2$ ( $1440^\circ\text{C}$ )		$\beta\text{-ThC}_2$ ( $1495^\circ\text{C}$ )		$\gamma\text{-ThC}_2$
ウラン			$\alpha\text{-UC}_2$ ( $1765^\circ\text{C}$ )		$\beta\text{-ThC}_2$
プルトニウム			$\alpha\text{-PuC}_2$ ( $1710^\circ\text{C}$ )		$\beta\text{-PuC}_2$



## 文献

- 1) N. Masaki, J. Atomic Energy Soc. Japan, 15, 27 (1973).
- 2) M. Foëx, Bull Soc. France Miner. Crist., 89, 184 (1966).
- 3) T. D. Chikalla, C. E. McNeilly, J. L. Bates and J. J. Rasmussen, BNWL-SA-3818 (1971).
- 4) F. S. Galasso, Structure and Properties of Inorganic Solids, p99, Pergamon Press. Oxford (1970).
- 5) B. T. M. Willis, Nature, 197, 755 (1963).
- 6) B. O. Loopstra, Acta Cryst., 17, 651 (1964).
- 7) B. O. Loopstra, Acta Cryst., B26, 656 (1970).
- 8) N. Masaki and K. Doi, Acta Cryst., B28, 785 (1972).
- 8a) N. Masaki, J. Appl. Cryst., 7, 247 (1974).
- 9) B. G. Hyde, Acta Cryst., A27, 617 (1971).
- 10) J. S. Anderson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1107.
- 11) N. C. Stephenson and R. S. Roth, Acta Cryst., B27, 1010, 1018, 1031, 1037 (1971).
- 12) B. O. Loopstra and E. H. P. Cordfunke, Rec. Trav. Chim., 85, 135 (1966).
- 13) C. Graves and B. E. F. Fender, Acta Cryst., B28, 3609 (1972).
- 14) H. D. Leigh and E. R. McCartney, J. Am. Ceram. Soc., 57, 192 (1974).
- 15) F. Grønvoold, J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 357 (1955).
- 16) H. R. Hoesktra, S. Siegel and F. X. Gallagher, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3237 (1970).
- 17) IAEA, Technical Rep. Ser. No.39 (1965).
- 18) H. R. Hoesktra, S. Siegel, L. H. Fuchs and J. J. Katz, J. Phys. Chem., 59, 136 (1955).
- 19) L. M. Kovba, Radiokhmiya, 9, 134 (1967).
- 20) W. B. Wilson, J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 212 (1961).
- 21) M. D. Karkhanavalla and A. M. George, J. Nucl. Mater., 19, 267 (1966).
- 22) H. R. Hoekstra and S. Siegel, J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 154 (1961).
- 23) W. H. Zachariasen, Acta Cryst., 1, 265 (1948).
- 24) P. C. Debets, Acta Cryst., 21, 589 (1966).
- 25) R. Engmann and P. M. de Walff, Acta Cryst., 16, 993 (1963).
- 26) E. Wait, J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 309 (1955).
- 27) L. M. Kovba, L. M. Vidavskii and E. G. Lavret, Zhur. Strukt. Khim., 4, 627 (1963).
- 28) S. Seigel, H. R. Hoekstra and E. Sherry, Acta Cryst., 20, 292 (1966).
- 29) E. R. Gardner, T. L. Markin, and R. S. Street, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 541 (1965).
- 30) R. N. R. Mulford and C. E. Holley, LA-DC-8266 (1966).

- 31) F. H. Ellinger, *The Metal Plutonium*, ed by A. S. Coffineberry and W. M. Miner, p281, The Univ. of Chicago Press (1961).
- 32) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol.2, pl63, Intersci. Pub. (1964).
- 33) R. C. Mooney, *Z. Krist.*, 120, 278 (1964).
- 34) D. Damien and J. Jove, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7, 685 (1971).
- 35) E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles and N. L. Lofgan, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4019 (1950).
- 36) P. D. Shalek, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 155 (1963).
- 37) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 2, 291 (1949).
- 38) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 2, 288 (1949).
- 39) J. Graham and F. K. McTaggart, *Aust. J. Chem.*, 13, 67 (1960).
- 40) M. Picon et J. Flahaut, *Bull. Soc. Chim. France*, 67 (1958).
- 41) A. Mazurier et P. Khodadad, *Bull. Soc. Chim. France*, 4058 (1968).
- 42) F. Gronvold, H. Haraldsen, T. Thurmann-Moe and T. Tufte, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 2117 (1968).
- 43) J. P. Marcon, *Compt. Rend. C265*, 235 (1967).
- 44) J. P. Marcon, CEA-R-3919 (1969).
- 45) O. L. Kruger and J. B. Moser, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 661 (1966)
- 46) M. Allbutt, R. M. Dell and A. R. Junkison, *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, pl24, North-Holland (1970).
- 47) P. Besancon, *Compt. Rend.*, C267, 1130 (1968).
- 48) P. Besancon, C. Adolphe and J. Flahaut, *Compt. Rend.*, C266, 111 (1968).
- 49) R. Benz and W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 21, 838 (1966).
- 50) R. Juza and H. Gerke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 363, 245 (1968).
- 51) J. T. Venard, J. E. Spruiell and O. B. Cavin, *J. Nucl. Mater.*, 24, 245 (1967).
- 52) T. E. Rundle, N. C. Baenziner, A. S. Wilson and R. A. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 99 (1948).
- 53) H. Tagawa and N. Masaki, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1099 (1974).
- 54) N. Masaki and H. Tagawa, Fall Meeting on Nuclear Fuels of the Atomic Energy Soc. of Japan, A35, Oct. 1~3, 1974, Akita, Japan.
- 55) D. A. Vaughan, *J. Metals*, 8, 78 (1956).
- 56) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 2, 388 (1949).
- 57) W. H. Olson and R. N. R. Mulford, *J. Phys. Chem.*, 68, 1048 (1964).
- 58) A. L. Bowman and G. P. Arnold, *Acta Cryst.*, B27, 243 (1971).
- 59) Y. Baskin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 54 (1969).
- 60) C. E. Price and I. H. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 510 (1965).
- 61) Y. Baskin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 541 (1966).

- 62) O. L. Kruger and J. B. Moser, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 825 (1966).
- 63) A. Aronson and J. Sadofsky, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1769 (1965).
- 64) R. S. Street and T. N. Waters, AERE-M1114 (1962).
- 65) J. Henney, J. W. S. Jones and N. A. Hill, *Carbides in Nuclear Energy*, Vol.1, p69, Mcmillan (1964).
- 66) T. Satow, *J. Nucl. Mater.*, 21, 255 (1967).
- 67) R. Lorenzelli et I. De Dieuleveult, *J. Nucl. Mater.*, 29, 349 (1969).
- 68) J. Williams, R. A. J. Sambell and D. Wilkinson, AERE-M-625 (1960).
- 69) S. N. Buckley, AERE-R3872 (1961).
- 70) E. K. Storms, *Thermodynamics*, Vol.1, p309, IAEA (1966).
- 71) O. Inanc, Jül-516-RW (1968).
- 72) S. Rosen, M. V. Nevitt and A. W. Mitchell, *J. Nucl. Mater.*, 10, 90 (1963).
- 73) J. B. Brunham, R. E. Skavdahl and T. D. Chikalla, *Carbides in Nuclear Energy*, Vol.1, p51, Macmillan (1964).
- 74) M. C. Krupka, *J. Less-Common Metals*, 20, 135 (1970).
- 75) E. K. Storms, *The Refractory Carbides*, p217, Academic Press (1967).
- 76) C. P. Kempter and N. H. Krikorian, *J. Less-Common Metals*, 4, 244 (1962).
- 77) P. K. Gantzel and N. L. Baldwin, *Acta Cryst.*, 17, 772 (1964).
- 78) S. Langer, N. L. Baldwin, P. K. Gantzel, F. Kester and C. A. Hancock, *Compounds of Interest in Nuclear Reactor Tech.*, ed. by J. Weber et al., p359, Met. Soc. Am. Inst. Mining Met. Petrol. Eng. (1964).
- 79) N. A. Hill and O. B. Cavin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 360 (1964).
- 80) E. K. Storms, *The Refractory Carbides*, p.184, Academic Press (1967).
- 81) M. W. Mallett, A. F. Gerds and D. A. Vaughan, *Trans. Electrochem. Soc.*, 98, 505 (1951).
- 82) H. Tagawa and K. Fujii, *J. Nucl. Mater.*, 39, 109 (1971).
- 83) W. G. Witteman and M. G. Bowman, USAEC Report TID 7676 (1963).
- 84) H. Tagawa, *J. Nucl. Mater.*, 34, 116 (1970).
- 85) A. L. Bowman, G. P. Arnold, W. G. Witteman, T. C. Wallace and N. G. Nereson, *Acta Cryst.*, 21, 670 (1966).
- 86) T. D. Chikalla, USAEC Report HW-74024 (1962).
- 87) D. M. Chackraburttty and N. C. Jayaderan, *Acta Cryst.*, 18, 811 (1965).
- 88) E. A. Harper and H. J. Hedger and J. T. Dalton, *Nature*, 219, 151 (1968).
- 89) E. B. Hunt and R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4777 (1951).

## 5. 熱膨脹

酸化物、窒化物、炭化物の熱膨脹を格子定数の温度依存性の点から取上げる。

### 5.1 酸化物

#### 5.1.1 酸化トリウム

格子定数の温度依存性は室温から2100°Cの温度範囲について測定されている<sup>1-5)</sup>。平均熱膨脹係数は室温から1000°Cの間では $8.93 \times 10^{-6}$ 、850~2100°Cでは $11.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ である。Kempter and Elliott<sup>3)</sup>によって与えられた格子定数の温度依存性は次の通り：

$$a_t (\text{Å}) = 5.59588 + 4.570 \times 10^{-5} t + 6.27 \times 10^{-9} t^2 \quad (18 \leq t (\text{ } ^\circ\text{C}) \leq 942)$$

Mauer and Bolz<sup>1)</sup>、Kempter and Elliott<sup>3)</sup>、Brown and Chitty<sup>4)</sup>のデータは室温~800°Cの間では非常に良い一致を示す。Fig. 5-1に格子定数の温度依存性を示す。

#### 5.1.2 酸化ウラン

UO<sub>2</sub>の格子定数の温度依存性はGrønvoild<sup>6)</sup>、Kempter and Elliott<sup>3)</sup>、Baldock et al.<sup>7)</sup>によって測定されている。GrønvoildとBaldockの結果は良い一致を示すが、Kempterの値はやや小さい。Fig. 5-1にBaldock et al.の結果を示す。400°Cまでは上方に凹の曲線であるが、それ以上の温度では、格子定数はほぼ直線的に増加する。20-2300°Cの平均熱膨脹係数は $(1.08 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ である。

比容Vは0°C~融点(2865°C)の間では

$$V(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) = V_0 (1 + 9 \times 10^{-6} t + 6 \times 10^{-9} t^2 + 3 \times 10^{-12} t^3)$$

ここでV<sub>0</sub>は0°Cの比容である。密度が $10.97 \text{ g cm}^{-3}$ であるから $V_0 = 9.116 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ になる。融点における固体、融体の密度はそれぞれ9.67、8.74  $\text{g cm}^{-3}$ である<sup>8)</sup>。

U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の格子定数と温度の曲線は70°C付近の相転移点に極小値がみられる<sup>9)</sup>。Fig. 5-1に格子定数の温度依存性を示す。

UO<sub>2</sub>とU<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の間は室温付近では二相領域であるが、温度が高くなるとUO<sub>2+x</sub>の単一相になる。組成の異なるUO<sub>2+x</sub>単一相の格子定数の温度依存性はGrønvoild<sup>6)</sup>によって測定された。熱膨脹係数はUO<sub>2</sub>のそれと同一である。

#### 5.1.3 酸化プルトニウム

PuO<sub>2</sub>の格子定数の温度変化は次式で与えられる<sup>10)</sup>：

$$a_t (\text{Å}) = 5.3943 + 4.7 \times 10^{-5} (t - 24) + 8 \times 10^{-9} (t - 24)^2$$

25~1000°Cでの平均熱膨脹係数は $10.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ である。PuO<sub>2-x</sub> ( $1.61 \leq O/Pu \leq 2.00$ )の格子定数の温度依存性はMarkin and Rand<sup>11)</sup>によって測定された。結晶をFig. 5-2に示す。

### 5.2 窒化物

#### 5.2.1 窒化トリウム

ThNの格子定数の温度依存性はStreet and Waters<sup>12)</sup>(室温~900°C)、Aronson et

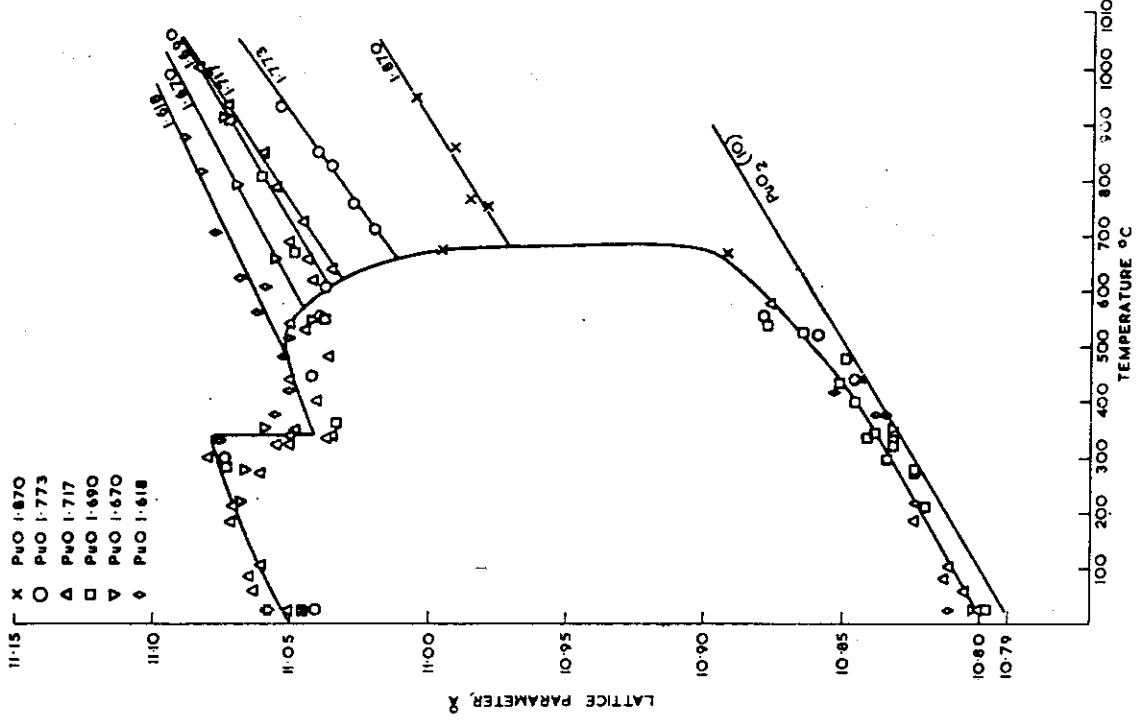


Fig. 5-2 Lattice parameters of  $\text{PuO}_{2-x}$  ( $0.39 \leq x \leq 0$ ) as a function of temperature (Ref. 11)

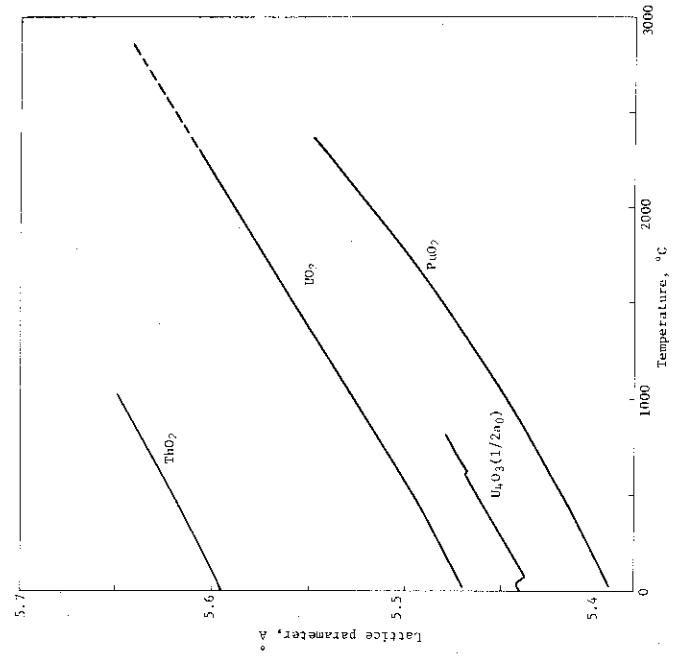


Fig. 5-1 Lattice parameters of the actinide oxides as a function of temperature

al.<sup>5)</sup> (800~1300°C), Benz and Balog<sup>13)</sup> (室温~2300°C)によって測定されている。室温から1000°Cでは格子定数は温度に対して直線的に増加するが、それ以上の温度では勾配は次第に大きくなる。熱膨張係数は $7.39 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (室温~900°C)<sup>12)</sup>,  $8.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (800~1300°C)<sup>5)</sup>である。

### 5.2.2 窒化ウラン

格子定数の温度依存性はKempter and Elliott<sup>3)</sup> (18~949°C), Benz and Farr<sup>13)</sup> (室温~2200°C)によって測られている。室温から1000°Cの間では温度依存性はほぼ直線的であり、それ以上の温度では勾配がやや大きくなる。熱膨張係数は室温~1000°Cの間では $8.58 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ である<sup>3)</sup>。

### 5.2.3 窒化プルトニウム

PuNの格子定数の温度依存性はRand and Street<sup>15)</sup>, Carroll<sup>16)</sup>, Pardue et al.<sup>17)</sup>によって室温~1000°Cの間で測られ、それぞれ12.29, 13.80,  $11.20 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の値を得た。

## 5.3 炭化物

### 5.3.1 炭化トリウム

Th~ThC<sub>2</sub>系の高温における格子定数の温度依存性はBenz and Balog<sup>13)</sup>が測定した。Th, ThC, ThC<sub>2</sub>の結晶構造が異なるので、モル体積で表示した温度依存性をFig. 5-3に示す。

ThCの高温の格子定数はStreet and Waters<sup>12)</sup> (18~841°C), Chiotti and White<sup>18)</sup> (25~1000°C)によっても測定され、それから求めた熱膨張係数としてそれぞれ6.53,  $4.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ を与えている。1500°Cを越えると勾配 $da_i/dT$ は急激に大きくなる。

ThC<sub>2</sub>は低温相は斜方晶であり、 $a_0, b_0, c_0$ の軸長はいずれも温度とともにほぼ直線的に伸びる<sup>13), 19)</sup>。1440°Cにて正方晶 $\beta$ -ThC<sub>2</sub>になると、 $a$ 軸長は減少し、逆に $c$ 軸長は伸びる傾向がある。さらに1495°Cにて立方晶 $\gamma$ -ThC<sub>2</sub>に変る。 $\beta$ -ThC<sub>2</sub>は組成幅を有し、 $\gamma$ -ThC<sub>2</sub>はThCと固溶体を作るので、ThC<sub>2</sub>の熱膨張係数は組成依存性を示す。

### 5.3.2 炭化ウラン

UC-UC<sub>2</sub>系の高温における格子定数はBenz and Farr<sup>14)</sup>によって760~2250°Cの範囲で、UC, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, UC<sub>2</sub>についてはWilson<sup>20)</sup>が室温~2000°Cの間で測定し、相関係についての検討も行った。モル体積表示の温度依存性をFig. 5-4に示す。

UCの格子定数は室温~2100°Cの間では温度に対してほぼ直線的に変る。熱膨張係数は $8.07^{20)}$ ,  $10.98^{21)}) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ が報告されている。

U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の格子定数の変化はWilson<sup>20)</sup>, Street and Rand<sup>22)</sup>, Norreys et al.<sup>23)</sup>, Bowman et al.<sup>24)</sup>, Benz and Farr<sup>14)</sup>によって測定された。温度と格子定数の関係は一般に上方に凹の曲線になるが、平均値として $10.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (20~1000°C)<sup>22)</sup>,  $13.53 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (1100~1730°C)<sup>24)</sup>が与えられている。

UC<sub>2</sub>の低温相は正方晶であり、 $a$ 軸長は温度とともに大きくなるが、 $c$ 軸長は1100°C付近に最大値がある。UC<sub>2</sub>には非化学量論的組成幅があり、 $c$ 軸長は炭素欠陥の濃度が高いほど

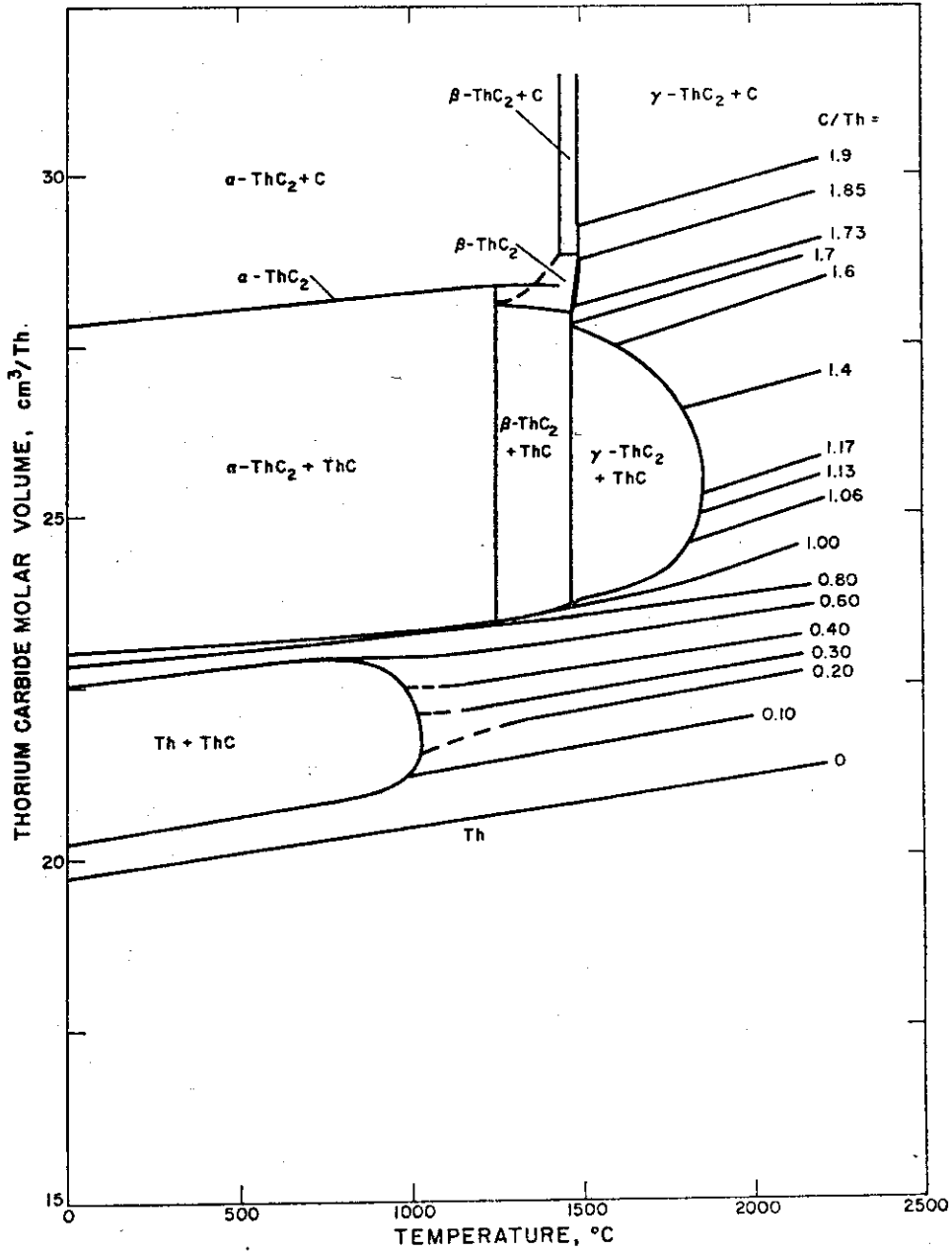


Fig. 5-3 Molar volumes ( $\text{cc/g-atoms Th}$ ) of Th-Calloys as a function of temperature. (Ref. 13)

高温での収縮が大きい (Fig. 5-5)。熱膨脹係数として、20~1000°Cではa軸について  $16.56 \times 10^{-6}$ 、c軸長について  $10.43 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  が与えられ<sup>21)</sup>、1765~2300°Cの立方晶  $\beta\text{-UC}_2$  では  $25.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  の測定結果がある<sup>24)</sup>。

5.3.3 炭化プルトニウム

PuCの組成はかなり幅が広く、さらに存在領域は温度によってかなり変わるので、C/Pu < 0.7の領域ではしばしば異常現象が見出される。C/Puの熱膨脹係数の関係について、得られた結果は次の通り：

C/Pu	熱膨脹係数 ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	文献
0.838	10.6 (25~700°C)	25)
0.845	11.0 (25~700°C)	25)
0.883	9.69 (20~900°C)	26)
1.016 (PuC+Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	10.6 (20~900°C)	26)
>0.93 (PuC+Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	10.8 (20~780°C)	27)

これから PuC<sub>1-x</sub> の熱膨脹係数は組成に関係なく、 $10.6 \sim 11.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  であることがわかる。

Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の熱膨脹係数はPuCよりも大きく、 $16.2$ <sup>15)</sup>、 $14.8$ <sup>27)</sup>  $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  である。

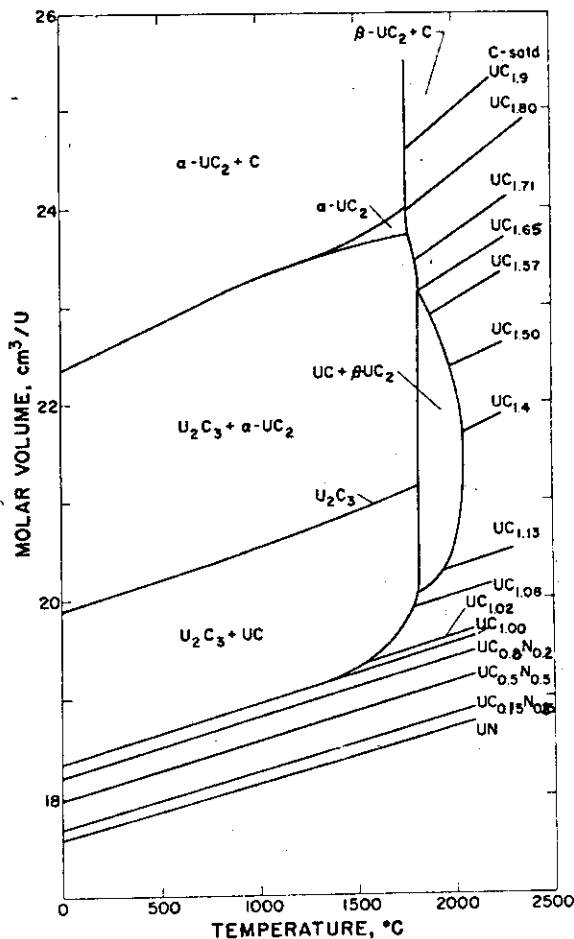


Fig. 5-4 Temperature dependence of molar volumes ( $\text{cm}^3/\text{mole U}$ ) of UC-UC<sub>2</sub> and UC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> solid solutions. (Ref. 14)

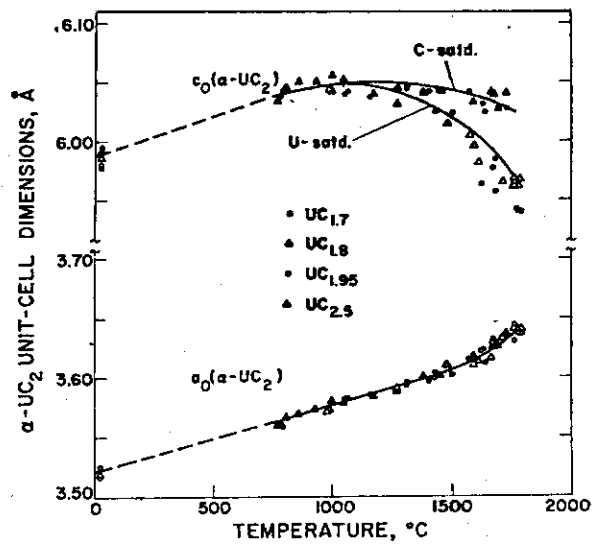


Fig. 5-5 Lattice parameters of bct  $\alpha\text{-UC}_2$  as a function of temperature (Ref. 14)



## 文 献

- 1) F. A. Mauer and L. H. Bolz, WADC-TR-55-473 (1955).
- 2) B. J. Skinner, *Am. Mineralogist*, 42, 39 (1957).
- 3) C. P. Kempter and R. O. Elliott, *J. Chem. Phys.*, 30, 1524 (1959).
- 4) A. Brown and A. Chitty, *J. Nucl. Energy, Pt B1*, 145 (1960)
- 5) S. Aronson, E. Cisney and K. A. Gingerich, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 248 (1967).
- 6) F. Grønvd, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1, 357 (1955).
- 7) P. J. Baldock, W. E. Spindler and T. W. Baker, AERE-R5007 (1965).
- 8) J. A. Christensen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 607 (1963).
- 9) K. Naito, *J. Nucl. Mater.*, 51, 126 (1974).
- 10) T. D. Chikalla, J. M. Taylor, *Plutonium Handbook, Vol.1*, p.256 (1969).
- 11) T. L. Markin and M. H. Rand, *Thermodynamics of Nuclear Materials 1965, Vol.1*, p.145, IAEA, Vienna (1966).
- 12) R. S. Street and T. N. Waters, AERE-M-1115 (1962).
- 13) R. Benz and G. Balog, *High Temp. Sci.*, 3, 511 (1971).
- 14) R. Benz and J. D. Farr, *J. Nucl. Mater.*, 42, 217 (1972).
- 15) M. H. Rand and R. S. Street, AERE-M-973 (1962).
- 16) D. F. Carroll, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 406 (1963).
- 17) W. H. Pardue, V. M. Storhok and R. A. Smith, *Plutonium 1965*, p.721, Chapman and Hall, London (1967).
- 18) P. Chiotti and G. J. Dooley, *J. Nucl. Mater.*, 23, 45 (1967).
- 19) P. K. Ganzel, S. Langer, N. L. Baldwin and F. L. Kester, *Advances in X ray Anal.*, Vol.8, p.78, Plenum Press (1965).
- 20) W. B. Wilson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 77 (1960).
- 21) I. F. Ferguson, R. S. Street and T. N. Waters, AERE-M819 (1961).
- 22) R. S. Street and M. H. Rand, AERE-M1327 (1963).
- 23) J. J. Norreys, M. J. Wheeler and E. Gillam, *Carbides in Nuclear Energy, Vol.1*, p.1, Macmillan & Co. (1964).
- 24) A. L. Bowman, G. P. Arnold, W. G. Witteman and T. C. Wallace, *J. Nucl. Mater.*, 19, 111 (1966).
- 25) A. E. Ogard, C. C. Land and J. A. Leary, *J. Nucl. Mater.*, 15, 43 (1965).
- 26) O. L. Kruger, *J. Nucl. Mater.*, 7, 142 (1962).
- 27) P. G. Pallmer, HW-72245 (1962).

## 6 拡散

拡散は自己拡散と化学拡散に分けられるが、研究の対象は主として前者である。研究対象のほとんどは酸化物、炭化物であって、窒化物については僅かの報告があるに過ぎない。

### 6.1 酸化物

#### 6.1.1 酸化ナトリウム

$\text{ThO}_2$  の酸素の拡散は Morgan and Yust<sup>1)</sup> (1073~1673K), Edwards et al.<sup>2)</sup> (1173~1673K) によって測定された。結果を Fig. 6-1 に示す。Morgan<sup>1)</sup> は微粒子について測定し、活性化エネルギーとして  $14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Edwards et al.<sup>2)</sup> は粗粒子について  $65.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  を得た。

トリウムの拡散は Potead and Morgan<sup>3)</sup>, Hawkins and Alcock<sup>4)</sup> によって測られた。結果を Fig. 6-1 に示す。Potead and Morgan の結果では、単結晶での拡散よりもゾル・ゲル法の微粒子の拡散速度が大きいので、拡散の担い手は格子拡散ではなくて、粒界拡散であることがわかる。活性化エネルギーは  $69.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  である。Hawkins and Alcock<sup>4)</sup> はトリウムの拡散係数を次式で与えた。

$$D (\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}) = 1.25 \times 10^{-7} \exp(-58,800/RT) \quad (1873 \sim 2373 \text{K})$$

#### 6.1.2 酸化ウラン

極めて化学量論に近い  $\text{UO}_2$  と非化学量論的  $\text{UO}_{2+x}$  について、酸素とウランの自己拡散係数が測定されている。拡散係数は酸化物の組成  $\text{O}/\text{U}$  に依存する。

(1) 化学量論に近い  $\text{UO}_2$  中の酸素の拡散: Auskern and Belle<sup>5)</sup> は  $x = 0.002 \sim 0.004$ , Contamin and Stefani<sup>6)</sup> は  $x = 0.004$ , Roberts et al.<sup>7)</sup> は  $x = 0.01$  の  $\text{UO}_{2+x}$  について酸素の拡散を測った。これらの結果はいずれも同一直線上にあり、次式で表わすことができる:

$$D (\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}) = 1.15 \exp(-56,700/RT)$$

Marin and Contamin<sup>8)</sup> は水素中で試料を焼結して、二方法で測定した。拡散係数は

$$D (\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}) = 0.26 \exp(-59,300/RT)$$

で与えられる。なお Roberts の結果を  $x \rightarrow 0$  に補正すると Marin and Contamin の直線上に載る。<sup>9)</sup> これらの結果を Fig. 6-2 に示す。

(2) 非化学量性  $\text{UO}_{2+x}$  中の酸素の拡散:  $\text{O}/\text{U}$  比が 2 から離れるほど、酸素の自己拡散係数は大きくなる。Thorn and Winslow<sup>10)</sup> は  $\text{UO}_{2+x}$  の熱力学的性質と格子欠陥の理論を結び付けて、酸素の自己拡散係数を導いた:

$$D (\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}) = 0.02016 \left\{ x + \left[ x^2 + 500 \exp(-40,900/RT) \right]^{1/2} \right\} \times \exp(-35,100/RT)$$

この式は必ずしも実験値とは一致しないが、 $x$  が大きくなると活性化エネルギーが小さくなり、拡散係数が大きくなるという実験事実を定性的に説明する。Mathews<sup>9)</sup> は拡散係数に与える化学量論の効果を調べるために、 $D/x$  と  $1/T$  の関係を 3 つの測定結果について図示した

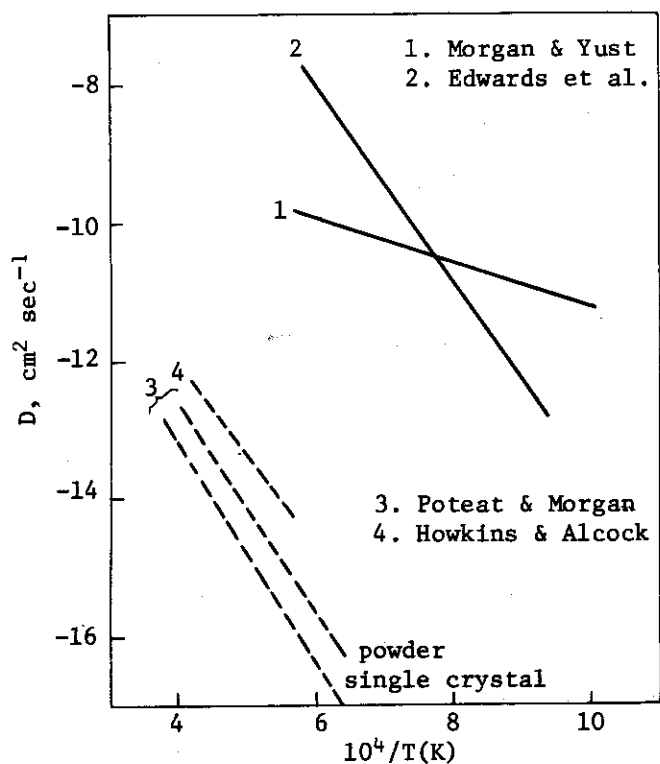


Fig. 6-1 Self-diffusion coefficients of thorium and oxygen in  $\text{ThO}_2$ : — O, --- Th.

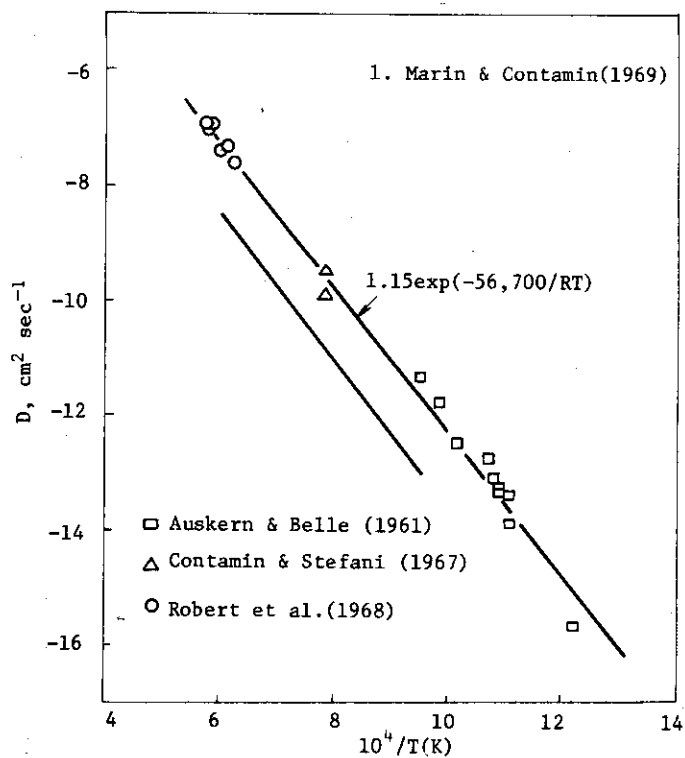


Fig. 6-2 Oxygen self-diffusion in nearly stoichiometric  $\text{UO}_2$ .

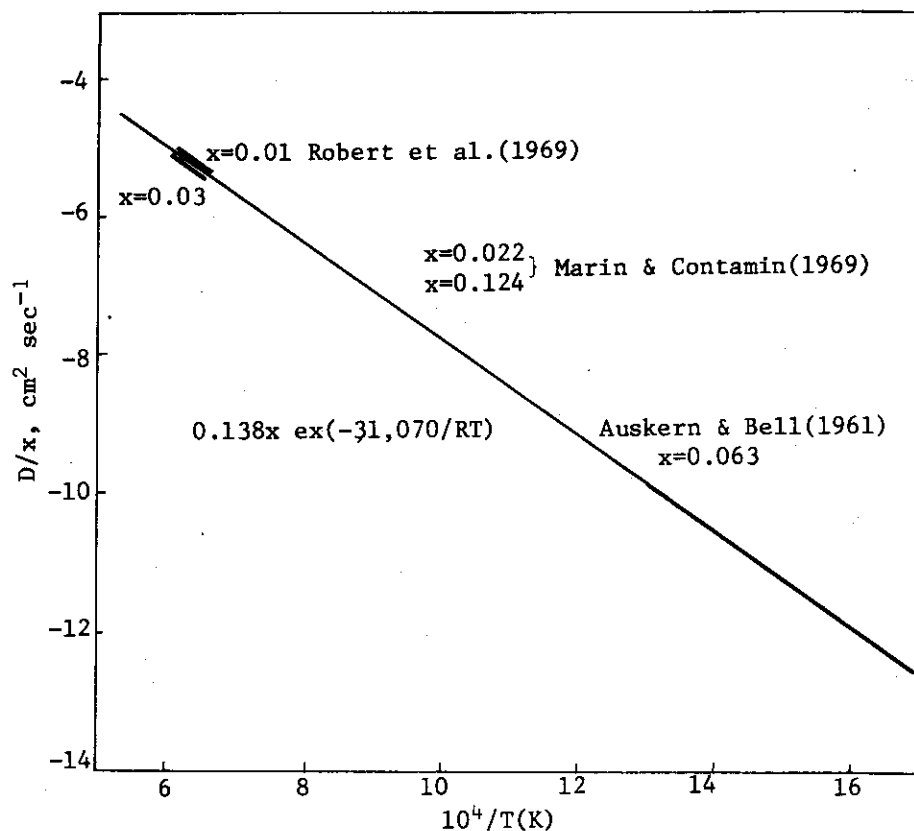


Fig. 6-3 Oxygen self-diffusion in  $\text{UO}_{2+x}$  (Ref. 9)

(Fig. 6-3)。xは0.004~0.124の間で変るが、測定値は一直線上に載り、拡散係数は次式で示される：

$$(D_{\text{oxygen}} \text{ (cm}^2 \text{ sec}^{-1}\text{)}) = 0.138x \exp(-31070/RT)$$

(3)  $\text{UO}_2$  中のウランの拡散：測定結果は多いが、<sup>5,8,11-14</sup> Fig. 6-4にみられるように、一致は良くない。粒界拡散が起ると拡散係数が大きくなり、また非化学量論性にも影響を受けるからである。今までに測定された $\text{UO}_2$ と $\text{UO}_{2+x}$ 中のウランの拡散係数の温度範囲、定数項、活性化エネルギーを次に示す。

T (K)	$D_0$ (cm <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (hcal mol <sup>-1</sup> )	Ref.
1723-2058	$4.3 \times 10^{-4}$	88.0	5)
1573-1873	0.23	104.6	11)
1750-1993	$4 \times 10^{-4}$	70.0	12)
2173-2423	$5.82 \times 10^{-5}$	72.7	13)
1673-1923	$2.04 \times 10^{-3}$	88.9	14)
1548-1923	$0.13x^2 [1 + 10^3 x^3]$	85.0	8)

拡散係数は $\text{UO}_{2+x}$ の組成に依存するので、 $D_0$ はxの関数になる。すなわち、Marin and Contamin<sup>8)</sup>は測定温度範囲内にて $D_0 = 0.13x^2 [1 + 10^3 x^3]$ 、Matzke<sup>15)</sup>は1723Kにて $\log D = -10.85 + 1.5 \log x$ ；Marin et al.<sup>16)</sup>は $\log D = -10.8 + 1.9 \times \log x$ ；Hawkins and Alcock<sup>13)</sup>の1673Kの結果は近似的に $\log D = 11.36x - 14.47$ で表わすことができる。さらにHawkinsはウランの拡散係数が酸素平衡圧に依存することを示した：  
 $\log D_{1673} = 0.184 \log p_{\text{O}_2} - 12.78$ 。

## 6.2 窒化物

窒化トリウムに関する自己拡散の測定はない。化学拡散では、Benz<sup>17)</sup>が融解トリウム上に生成するThNの成長速度から求めている：1900°Cでは $2.3 \times 10^{-8}$ 、2100°Cでは $1.7 \times 10^{-7}$ 、2400°Cでは $1.83 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ 、活性化エネルギーは $99.4 \pm 3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。

窒素ウラン中の窒素の自己拡散係数はStruriale and Decrescente,<sup>18)</sup> Holt et al.<sup>19)</sup>によって測定され、その結果はFig. 6-5に示すように、かなり良い一致を示す。活性化エネルギーは $55.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。拡散係数は窒素圧に依存し、2219Kでは $D_N \propto P_{\text{N}_2}^{1/2.8}$ の関係が得られた。<sup>19)</sup>ウランの自己拡散はReiman et al.<sup>20)</sup>によって測定され、温度より窒素圧に依存する結晶が得られている。1873~2133Kの間では温度に関係なく、拡散係数は次式で与えられる： $\log D_U \text{ (cm}^2 \text{ sec}^{-1}\text{)} = 1.429 \log P_{\text{N}_2} \text{ (Torr)} - 16.86$ 。化学拡散はBenz and Hutchinson<sup>21)</sup>によって測定された。窒素が選択的に拡散し、拡散係数は次式で与えられる：

$$D_N \text{ (cm}^2 \text{ sec}^{-1}\text{)} = 12 \exp(-120,000/RT)。$$

## 6.3 炭化物

炭化トリウムに関する自己拡散の測定はない。化学拡散はThCについて測定された。<sup>22)</sup>炭化ウランではUCおよびUC-U<sub>2</sub>系の炭素およびウラン自己拡散が測定されている。

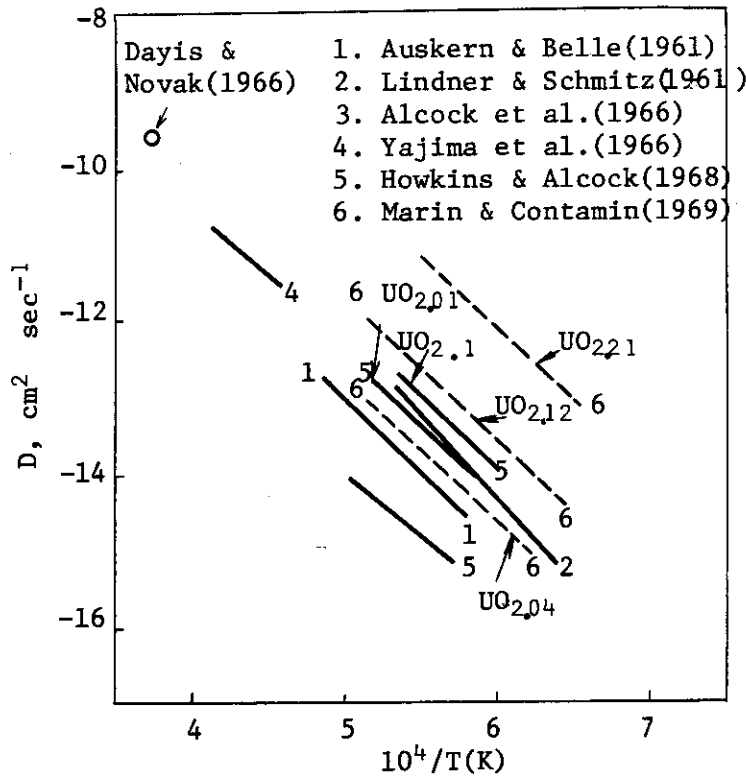


Fig. 6-4 Uranium self-diffusion in UO<sub>2+x</sub>

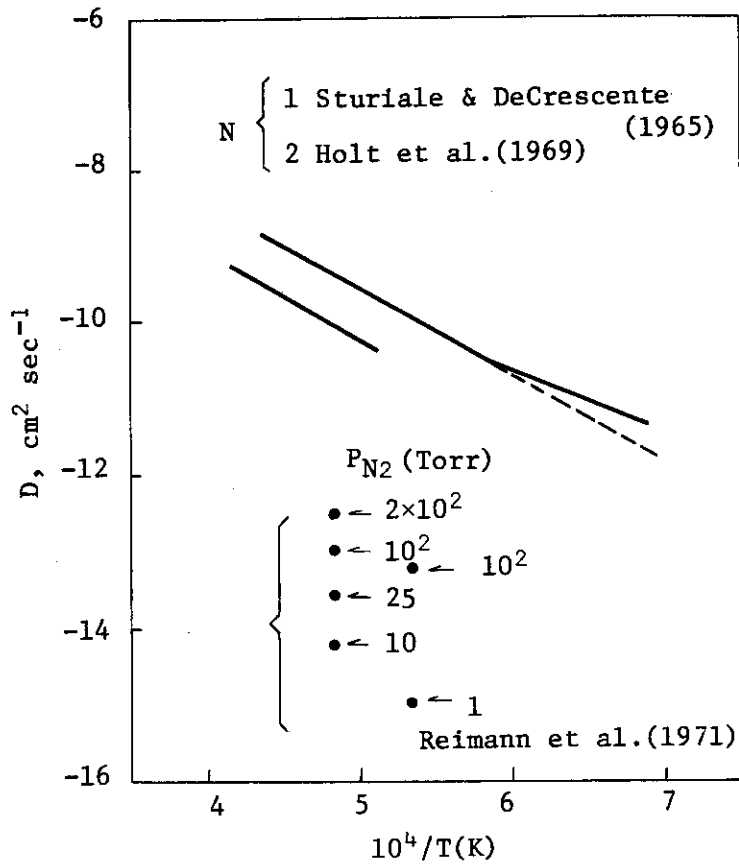


Fig. 6-5 Self-diffusion coefficients of uranium and nitrogen in UN.

UCに関する測定値を Fig. 6-6 に示す。<sup>23-31)</sup> この図で実線は炭素，破線はウランの拡散係数である。炭素の測定値はかなり良い一致を示すが，活性化エネルギーは  $50 \sim 94 \text{ kcal mol}^{-1}$  の値が報告されている。一般的には拡散係数は  $C/U$  比とともに大きくなる傾向がある。その機構としては  $C/U < 1$  では，炭素欠陥による拡散，  $C/U > 1$  では割り込み炭素の拡散か，あるいは  $C_2$  群の拡散によるものとされる。ウランの自己拡散の測定値は一致しない。2群に分けることができるが，概して言えば大きい値の群は不純物を含んだ鑄造 (cast) 炭化物に，低い値を持つ群は単結晶または帯精製 (zone refining) した炭化物に見られる。また  $C/U$  が大きくなるとウランの拡散係数は小さくなる傾向がある。活性化エネルギーは  $60 \sim 110 \text{ kcal mol}^{-1}$  の間にある。化学拡散は Chubb<sup>23)</sup> Wallace et al.<sup>32)</sup> によって測定され，UC,  $U_2C_3$ ,  $UC_2$  中の炭素の自己拡散係数が求められている。

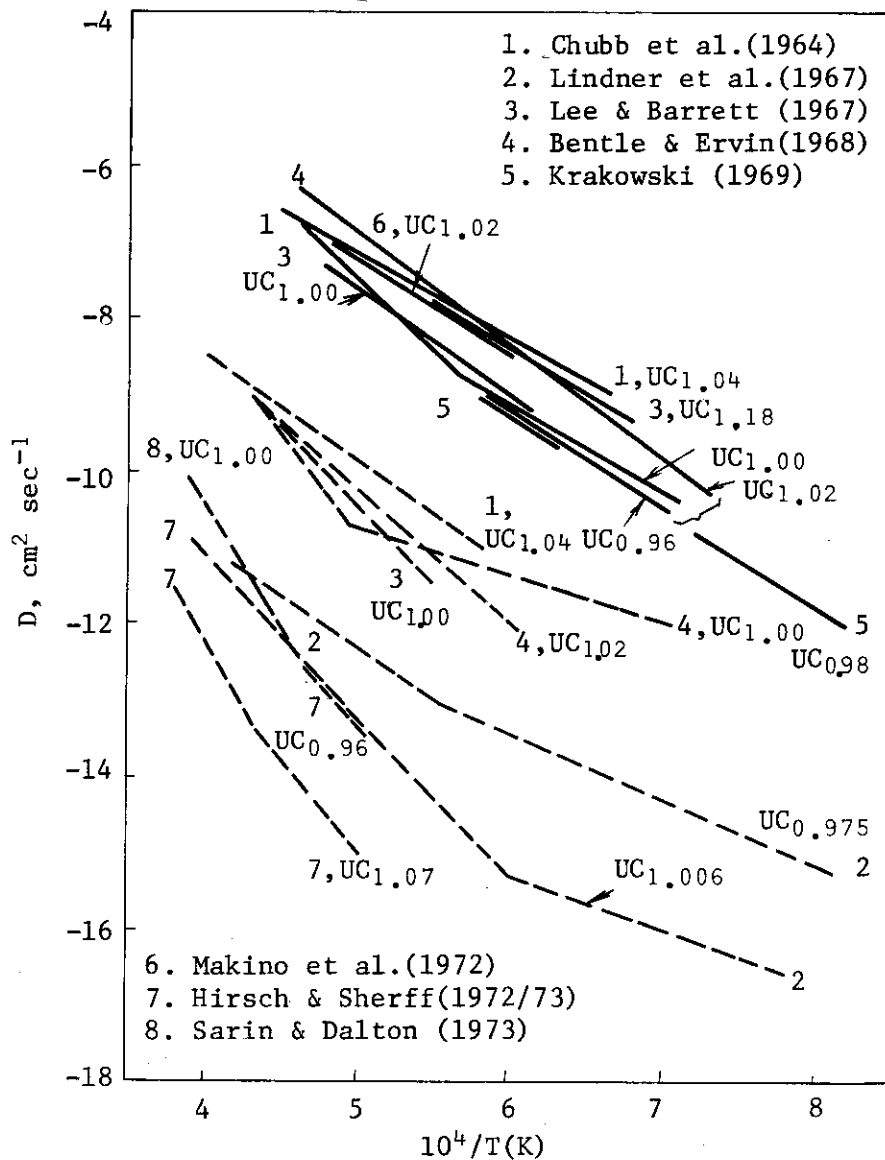


Fig. 6-6 Self-diffusion coefficients of uranium and carbon in  $UC_{1\pm x}$ : - C, --- U.

## 文 献

- 1) C. S. Morgan and C. S. Yust, ORNL-3160, p41~42 (1961).
- 2) H. S. Edwards, A. F. Rosenberg and J. T. Bittel, cited from S. Peterson and C. E. Curtis, ORNL-4503, Vol.1 (1970).
- 3) L. E. Poteat and C. S. Morgan, ORNL-4370, p.31-33, (1968).
- 4) R. J. Hawkins and C.B. Alcock, J. Nucl. Mater., 26, 112 (1968).
- 5) A. B. Auskern and J. Belle, J. Nucl. Mater., 30, 267 (1961).
- 6) P. Contamin and R. Stefani, CEA-R3179 (1967).
- 7) L. E. J. Roberts et al., as quoted by J. Belle, J. Nucl. Mater., 30, 3 (1969).
- 8) J. F. Marin and P. Contamin, J. Nucl. Mater., 30, 16 (1969).
- 9) J. R. Mathews, AERE-M2643 (1974).
- 10) R. J. Thorn and G. H. Winslow, Thermodynamics 1965, Vol.II, p.213, IAEA, Vienna (1966).
- 11) R. Lindner and F. Schmitz, Z. Naturf., 169, 1373 (1961).
- 12) G. B. Alcock, R. J. Hawkins, A. W. D. Hills and P. McNamara, Thermodynamics 1965, Vol.II, p.73, IAEA, Vienna (1966).
- 13) S. Yajima, H. Furuya and T. Hirai, J. Nucl. Mater., 20, 162 (1966).
- 14) R. J. Hawkins and C. B. Alcock, J. Nucl. Mater., 26, 112 (1968).
- 15) H. Matzke, J. Nucl. Mater., 30, 26 (1969).
- 16) J. F. Marin, H. Michand and P. Contamin, Compt. Rend., Acad. Sci(Paris) Serc. C, 264, 1633 (1967).
- 17) R. Benz, J. Electrochem. Soc., 119, 1596 (1972).
- 18) T. J. Sturiale and M. A. DeCrescente, PWAC-477 (1965).
- 19) J. B. Holt and M. Y. Almassy, J. Am. Ceram. Soc., 52, 631 (1969).
- 20) D. K. Reimann, D. M. Kroeger and T. S. Lundy, J. Nucl. Mater., 38, 191 (1971).
- 21) R. Benz and W. B. Hutchinson, J. Nucl. Mater., 36, 135 (1970).
- 22) S. Takeuchi, T. Hanma and T. Satow, Trans. Japan Inst. Metals, 5, 105 (1964).
- 23) W. Chubb, R. W. Getz and C. W. Townley, J. Nucl. Mater., 1, 63 (1964).
- 24) R. Lindner, G. Riemer and H. L. Scherff, J. Nucl. Mater., 23, 222 (1967).
- 25) H. M. Lee and L. R. Barrett, J. Nucl. Mater., 27, 275 (1968).
- 26) G. G. Bentle and G. Ervin, Jr., AI-AEC-12726 (1968).
- 27) R. A. Krakowski, J. Nucl. Mater., 32, 120 (1969).
- 28) Y. Makino, K.Asahi, P. Son, M. Miyake and T. Sano, J. Nucl. Sci. Tech., 9, 569 (1972).

- 29) Y. Makino, K. Asahi, P. Son, M. Miyake and T. Sano, J. Nucl. Sci. Tech., 10, 493 (1973).
- 30) H. J. Hirsch and H. L. Scherff, J. Nucl. Mater, 45, 123 (1972/73).
- 31) S. Sarin and J. T. Dalton, J. Nucl. Mater., 48, 351 (1973).
- 32) T. C. Wallace, W. G. Witteman, C. L. Radosevich and M. G. Bowman, LA-DC-8840 (1968).



## 7. 磁氣的性質

### 7.1 酸化物

ウラン酸化物、プルトニウム酸化物は、いずれもイオン結晶と見做される。半導体であるが抵抗はかなり高く、自由電子の影響を無視することができる。

#### 7.1.1 $UO_2$

$UO_2$  は低温で反強磁性となる。Neel 温度  $T_N = 3.06$ <sup>1)</sup>,  $3.08$  K<sup>2)</sup> は Westrum<sup>3)</sup> の比熱異常  $3.04$  K とよく合う。 $2.8$  K<sup>4)</sup> は量論組成の  $UO_2$  としては低すぎる。磁気モーメントの配列は Fig. 7-1 (a) に示すような、いわゆる AF-I 型であり<sup>1,2)</sup>,  $[111]$  方向<sup>5)</sup> は誤りである。この転移機構について、Blume<sup>6)</sup> は 1 次相転移に伴い  $\Gamma_5$  triplet の 1 つが交換相互作用により基底状態  $\Gamma_1$  singlet の下にくるものと考えた。しかし、Comly<sup>7)</sup> の実験結果はこれに否定的である。モーメントの配列を妨げる作用としては動的 Jahn-Teller 効果が存在するものと考えられる。これにより  $1/\chi-T$  曲線の曲がり角が理解される。<sup>8)</sup>

非化学量論組成の  $UO_{2+x}$  の帯磁率が  $77 \sim 1100$  K で測定されている。<sup>13)</sup> 帯磁率の逆数  $1/\chi$  を温度に対してプロットしてみると、単相 ( $UO_{2+x}$ ) から 2 相 ( $UO_{2+x}$  と  $U_4O_9-y$ ) に移る位置に knick が現われる (Fig. 7-2)

#### 7.1.2 $UO_2-ThO_2$ 固溶体

$T_N$  は  $Th_x U_{1-x} O_2$  の  $x$  値と共に直線的に減少し、 $x = 0.42$  で  $T_N = 0$ , すなわち反強磁性を示さなくなる。<sup>7)</sup> これより温度の高い状態での  $UO_2-ThO_2$  の常磁性帯磁率<sup>9-11)</sup> は Curie-Weiss 則に従うが、モーメントは  $ThO_2$  無限希釈で spin only に近い値  $\sim 3.0 \mu_B$  を与える。この原因は鉄族イオンにみられるように軌道角運動量が消失した為ではなく、 $U^{4+}$  は  $f^2$  であるがスピン軌道相互作用が結晶場よりも大きいと考えて説明される<sup>12)</sup>。すなわちスピン軌道相互作用により 9 重に縮重した  $^3H_4$  状態が  $UO_2$  の 8 配位の立方対称場によって分裂し、その結果得られた最低準位  $\Gamma_5$  (triplet) 間で磁場による分布が生ずると考えて計算を行えば、丁度 spin only のモーメントが得られることが示された。

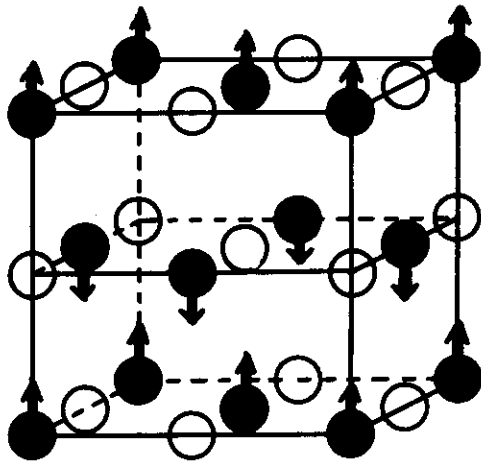
#### 7.1.3 $U_4O_9$

$U_4O_9$  の有効磁気モーメントは  $2.36 \mu_B$  ( $< 600$  K),  $2.86 \mu_B$  ( $> 700$  K)<sup>13)</sup> あるいは  $2.06 \mu_B$  ( $77 \sim 500$  K)<sup>14)</sup> と報告されている。この場合も上と同様に結晶場による摂動を考えた取り扱いが有効である。<sup>13,14)</sup>  $U_4O_9$  の低温での帯磁率は Leask ら<sup>15)</sup> によって測定されているが ( $1.5 \sim 4.4$  K), それによれば  $U_4O_9$  は  $6.4$  K に帯磁率  $\chi$  の最大値をもつ。そして、殆んど同じ温度に  $UO_{2.1}$ ,  $U_3O_7$ ,  $U_3O_8$  もまた最大値を示すという<sup>15)</sup>。他方、比熱の測定結果をみると<sup>16)</sup>,  $\alpha-U_3O_7$  は  $3.05$  K に、また  $U_3O_8$  は  $2.53$  K に異常がある。原因は磁氣的なものとして推定されているが、 $\beta-U_3O_7$ ,  $U_4O_9$  は  $5$  K まで異常は見られない。このように結果は一致していない。原因は格子間位置を占める酸素 impurity が考えられている。<sup>15)</sup> しかし、一方では非化学量論性は  $UO_2$  の  $T_N$  に影響を与えないという報告<sup>17)</sup> もある。

#### 7.1.4 $U_3O_8$

$U_3O_8$  の  $2.53$  K の異常は Leask ら<sup>15)</sup> と Westrum, Grønvd<sup>16)</sup> とで一致しており、さ

(a) AF-I type



(b) AF-IA type

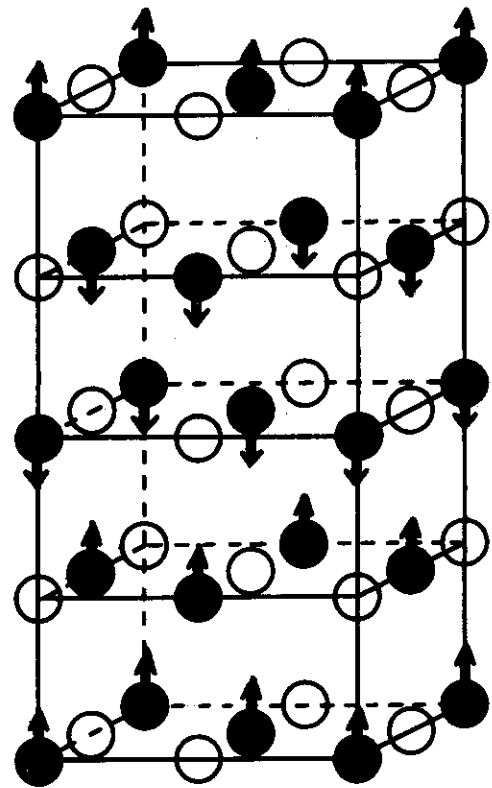


Fig. 7-1

Magnetic moment alignments of metal atoms in typical antiferromagnetic ordering: AF-I and AF-IA.

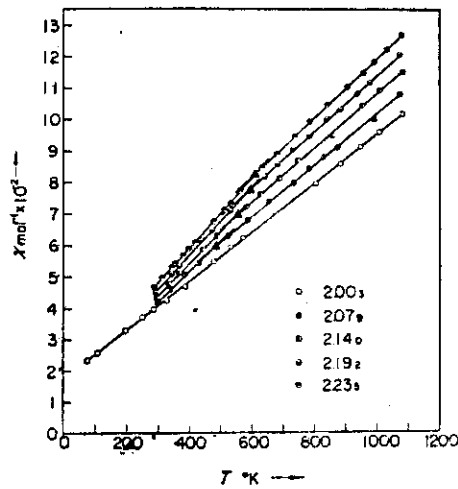


Fig. 7-2

Reciprocal magnetic susceptibilities vs. temperature for  $UO_{2+x}$  (Ref. 13)

らに低温の異常はともかくとして、殆んど間違いはないと思われる。 $U_3O_8$ の帯磁率は300 KまでArrott, Goldman<sup>19)</sup>により、また83~453 Kの間はKemmler-Sackら<sup>20)</sup>により測定されている。83 Kで $1.03 \mu_B$ 、453 Kで $1.47 \mu_B$ <sup>20)</sup>である。

$UO_2$ の低温における磁気転移については、軌道の寄与を考え、相互作用をHeisenberg形ではなく pseudospin の2乗項を加えることにより説明する試みもある。<sup>21)</sup>

### 7.1.5 $\alpha$ - $Pu_2O_3$ ( $PuO_{1.52}$ )

低温で反強磁性を示す。 $T_N = 1.6$  Kである。<sup>22)</sup>

### 7.1.6 $PuO_2$

帯磁率が4~1000 Kで測定されている。<sup>23)</sup>  $\chi$ は温度に無依存で $536 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。これは $Pu^{4+}$ の $5I_4$ に酸素の結晶場が作用して分裂した $\Gamma_1, \Gamma_4$ 準位間のVan Vleck項として計算される。結果は $E(\Gamma_1 \sim \Gamma_4) = 2290 \text{ cm}^{-1}$ <sup>22)</sup>。

### 7.1.7 $PuO_2$ - $ThO_2$ 固溶体

帯磁率が2% $PuO_2$ から30% $PuO_2$ まで4.2~303 Kの範囲で得られている。<sup>24)</sup>  $\chi$ 値の温度依存性は $PuO_2$ 量の増加と共に小さくなり、100% $PuO_2$ へ外挿した値は $\chi = 10.75 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $1075 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ )を与える。これは $E(\Gamma_1 \sim \Gamma_4) = 1165 \text{ cm}^{-1}$ となり、Raphaelら<sup>23)</sup>の値と大きく異なる。

## 7.2 硫化物

### 7.2.1 US

低温では強磁性となる。Curie温度 $T_C$ 、有効磁気モーメントなどをTable 7-1に示す。Curie温度を180 Kとする報告が多い<sup>27-34)</sup>。

USはNaCl型の立方晶系であるが、強磁性領域では[111]方向に磁気モーメントが配列し、rhombohedralな磁気的変形が起こる。これはsingle ferromagnetである。<sup>32)</sup> rhombohedral angle  $\alpha$ は磁化の程度によって変化する。<sup>35)</sup> また $T_C$ 以下の磁化は温度が高くなると共に減少する。<sup>30)</sup>

US単結晶の中性子回折線についてform factorを求め、これを4.2 Kまで外挿すればモーメント $1.70 \pm 0.03 \mu_B$ が得られる。<sup>33)</sup> これを説明するにはUS中のウランは $U^{4+}$ ,  $5f^2$ であり、magnetic electronは局在し、スピン軌道相互作用が結晶場よりも大であるとして $^3H_4, \Gamma_1$ を最低状態に考えればよい。交換相互作用は結晶場と同程度とする。<sup>33)</sup>

Gardner, Smith<sup>31)</sup>はUS単結晶について帯磁率を測定し、磁化容易軸[111]方向の飽和モーメント $1.55 \mu_B$ を得ている。この値は中性子回折の値1.70と異なるが、原因は伝導電子の偏極によるものと考えられる。USの場合にはf-dバンドが丁度Fermi準位内にあって構造が複雑になっているから、偏極は重要な問題となる。<sup>36)</sup> これはUSの180.1 Kにおける磁気エントロピーが $8.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ と大きい<sup>37)</sup>ことから推定される。また、粉末試料のモーメントが小さいのは、大きな磁気異方性に原因が求められる。

規則状態におけるモーメントと格子定数の関係をFig. 7-3に示す。<sup>36)</sup> 図中、モーメントは格子定数と共に直線的に増しているが、これは格子定数が増せば結晶場エネルギーが減少し、その結果交換相互作用が増すことが原因と考えられる。<sup>36)</sup>

Table 7-1  
Magnetic constants of US.

Curie temp. (°K)	Paramagnetic Curie temp. (°K)	Effective paramagnetic moment ( $\mu_B$ )	Ferromagnetic moment ( $\mu_B$ )	Method of measurement	Literature
178	173	2.25		magnetic susceptibility	25, 26
180.1				specific heat	27, 28
180			1.02 (powder $\rightarrow$ 0°K)	magnetic susceptibility	29
180		2.25	1.1	magnetic susceptibility	30
			1.55 (single crystal)	magnetic susceptibility	31
180			1.70 (single crystal $\rightarrow$ 4.2°K)	N.D.	32, 33

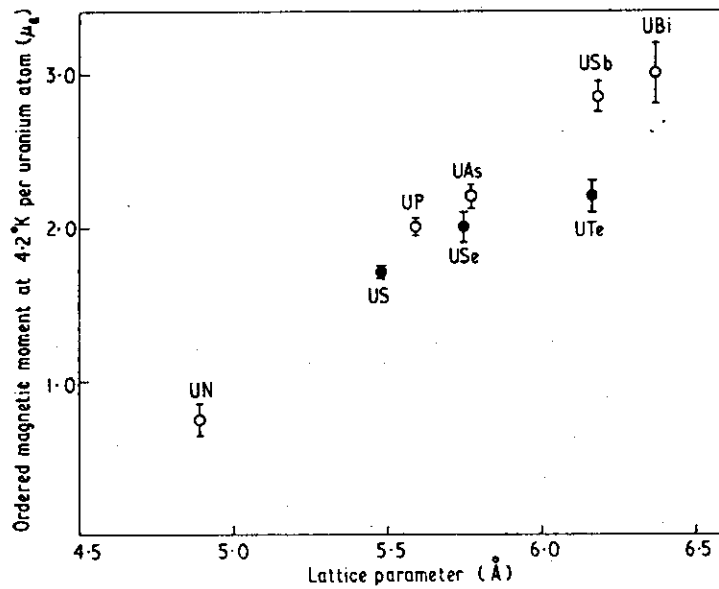


Fig. 7-3  
Relation between ordered magnetic moment and lattice parameter (Ref. 36)

USの常磁性有効磁気モーメントは $2.25 \mu_B$ で、強磁性モーメントよりも相当大きい。常磁性領域における $1/\chi$  vs. T曲線は600Kまで直線であるが、それ以上では曲がる。<sup>30)</sup> USの磁氣的性質の総説がある。<sup>38)</sup>

NaCl型、立方晶系のウラン化合物UXの磁性について調べてみると、酸素族との化合物US, USE, UTEは強磁性となり、窒素族との化合物UN, UP, UAs, USbなどは反強磁性となるのが一般的な特徴である。これらの化合物は、また電気伝導度が非常に大きい。

これら事実に対しGrunzweig-Genossar, Kuznietz<sup>39,40)</sup>は次のような理論的考察を行なった。UV, UVI化合物中ウランは $U^{4+}$ ,  $5f^2$  ( $^3H_4$ 配置)をとり、5f電子は強く局在しているとする。UVでは陰イオンは-3価、UVIでは-2価をとり、過剰の電子は伝導バンドに入る。 $^3H_4$ は結晶場により分裂し、基底状態は $\Gamma_1$  singletとなる。これによって磁化の値が説明される。またウラン・イオン間にはRKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) mechanismに基づく磁気相互作用が働らく。この符号はZ (ウラン1原子当りの伝導電子数)あるいは $2K_p a$  ( $K_p$ : Fermi運動量)の関数として変動するから、UVIが強磁性、UVが反強磁性をとることが説明できるというものである。

Adachi, Imoto<sup>41,42)</sup>は、この理論をさらに発展させ、RKKY mechanismによる相互作用について分子場近似を使って計算を行ない、NaCl型のみでなく、anti-Cu<sub>2</sub>SbあるいはTh<sub>3</sub>P<sub>4</sub>構造に対しても、常磁性Curie温度、Neel温度、交換相互作用を格子定数の関数として求めた。これは実測値をかなりよく説明することができる。

結晶場が大きく、Jが最早よい量子数でないとした取り扱いもある。Chan, Lam<sup>43)</sup>は $U^{2+}$ ,  $5f^4$ をUVIに仮定しているが、この場合には常磁性モーメント以外の性質が実測値と合わない。これら化合物は電気伝導度が大きいことから、バンド理論を用いた説明が古くからあるが、<sup>44)</sup>この方法では定量的な取り扱いが困難で、少なくとも一部は局在理論に頼らざるを得ない。<sup>45)</sup>

### 7.2.2 US-ThS固溶体

固溶体中のウラン量が多いときには強磁性となる。臨界濃度は初めトリウム60atom%<sup>46)</sup>と報告されていたが、これは誤りで、組成に対する補正をすれば40%であることがわかった<sup>47,48)</sup>。Table 7-2に常磁性有効磁気モーメント、常磁性Curie温度の組成依存性を示す<sup>47)</sup>。

さらにトリウム量が増せば(60~80%Th)、常磁性になる。180~300Kの間でCurie-Weiss則に従う。強磁性領域では90~95%USの場合 $\sigma$ -T曲線は磁場の弱いとき $T_C$ の近くに最大値がある。しかし磁場を掛けたまま冷却した試料にはこの現象は見られない(thermo-magneticな効果)<sup>46)</sup>。50~4Kの間で磁化は飽和する傾向がある。

### 7.2.3 U<sub>3</sub>S<sub>5</sub>

常磁性。少なくとも7.7~700Kの間でCurie-Weiss則に従う。 $T_p = -16$ K, 有効磁気モーメント $3.10 \mu_B$ , また293Kにおける帯磁率は $1.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ である<sup>30)</sup>。

### 7.2.4 US<sub>2</sub>

88~720Kでの測定値は常磁性でCurie-Weiss則に従がい、 $T_p$ は僅かに負となる<sup>49,50)</sup>。 $\alpha$ -US<sub>2</sub>について $U^{4+}$ ,  $5f^2$ ,  $^3H_4$ としてGrunzweig-Kuznietzの取り扱いをすれば $2.83 \mu_B$ が得られ、実測値とよく合う<sup>51,52)</sup>。

US<sub>1.9</sub> は 25 K に Schottky 転移があるという<sup>53)</sup>。しかし、US<sub>2</sub> の磁気配列はまだ正確にはわかっていない。σ の温度依存性を測定すると 10~35 K に diffuse maximum がある<sup>51)</sup>。

7.2.5 ThS

温度無依存の常磁性をもつ。χ = 50 × 10<sup>-6</sup> emu · mol<sup>-1</sup> (47)。

7.2.6 PuS, Pu<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, α-Pu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PuS<sub>2</sub>

すべて低温で反強磁性になる。PuS, Pu<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, α-Pu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PuS<sub>2</sub> の Néel 温度は、それぞれ 4.5, 10, 7, 15 K である<sup>22, 54)</sup>。α-Pu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は 200 K 以上で Curie-Weiss 則に従がい、2.06 μ<sub>B</sub>, T<sub>P</sub> = -650 K を与えるが、低温で大きく曲がり反強磁性となる。Fig. 7-4 にこの様子を示す<sup>22)</sup>。PuS の帯磁率は Pu<sup>3+</sup> in octahedral crystal field を考えて説明されるという<sup>22)</sup>。

Table 7-2  
Magnetic properties of U<sub>x</sub>Th<sub>1-x</sub>S (Ref. 47)

x	setting χ <sub>0</sub> = 0		Temperature independent term, χ <sub>0</sub> (10 <sup>-6</sup> emu/mol)
	Paramagnetic moment (μ <sub>B</sub> )	Paramagnetic Curie temp. (°K)	
1	2.25	173	300
0.8	2.40	120	200
0.6	2.17	46	450
0.4	3.26	-192	
0.2	3.02	-254	
0	0		50

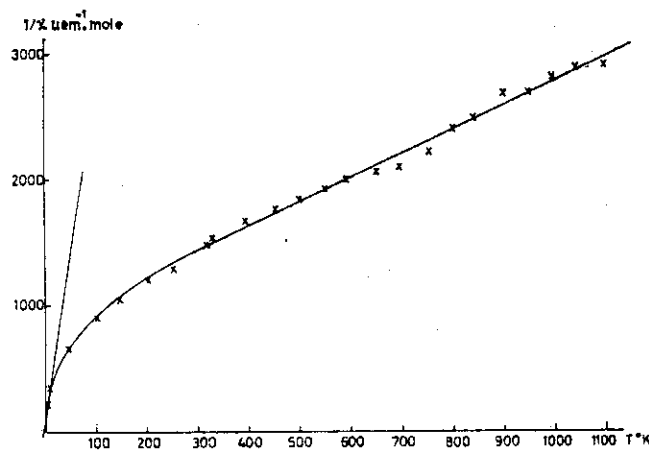


Fig. 7-4 Reciprocal paramagnetic susceptibilities for α-Pu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ref. 22)

## 7.3 窒化物

## 7.3.1 UN

低温で反強磁性となる。T<sub>N</sub>は52 K<sup>56-61)</sup>あるいは53 K<sup>62)</sup>。Néel温度、磁気モーメントなどをTable 7-3に示す。常磁性領域における温度無依存の帯磁率は殆んど無視できるが<sup>58)</sup>、 $500 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>56)</sup>の報告もある。

T<sub>N</sub>以下におけるモーメントの配列は(001)面内のferromagnetic sheetが[001]軸方向に+-+-の順に配列したAF-I型である<sup>60)</sup>(Fig. 7-1(a))。このときのモーメントはウラン1原子当り $0.75 \mu_B$ であり、常磁性モーメントよりも非常に小さい。これはGrunzweig-Kuznietzの取り扱いでは $5f^2$ 、 $^3H_4$ が結晶場による摂動を受けて分裂し、 $\Gamma_1$  singletが基底状態となる。このモーメントは0であるが、交換相互作用 $g\mu_B H_{\text{exchange}} JZ$ が低温で $0.75 \mu_B$ を与えるとされる。しかし、その他にも $5f^3$ を考慮してJmixingが起るとしても一応説明は可能である<sup>62)</sup>。磁気比熱が $5f^2$ で計算されている<sup>63)</sup>。

## 7.3.2 UC-UN固溶体

UC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>はxが大きい組成領域ではUNと同様、反強磁性であるが、xが小さくなるに常磁性しか示さなくなる。反強磁性の濃度領域はde Novion, Costa<sup>64,65)</sup>によれば $0.90 < x \leq 1$ 、Landerら<sup>62)</sup>によれば $0.86 \pm 0.02 < x \leq 1$ であるという。Kuznietz<sup>66)</sup>は、このように僅かな炭素の固溶により反強磁性が消える事実を次のように説明している：UN中のウランはU<sup>4+</sup>、 $5f^2$ 、窒素はN<sup>3-</sup>であり、それ以外の電子がZ(伝導電子/U)に寄与するが、RKKY相互作用によりAF-I型のorderingはZ=0.9~1.1で安定、AF-II型は0.25~0.40で安定で、その間は規則化が起らないことが予想される。UNは丁度Z=1程度である。一方、炭素はC<sup>4-</sup>として固溶するから、その結果Zは大巾に減少し、反強磁性を示さなくなるといふものである。

しかし、Ohmichiら<sup>58,59)</sup>によれば反強磁性の濃度領域はこれより広く、 $0.4 < x \leq 1$ の範囲で反強磁性転移による帯磁率のピークが観測される。このx<sub>c</sub>はバンド・モデルによって説明される。

両者の相違の原因を試料の組成あるいは反応の完結性に求めることは困難であるが<sup>57,59,67,68)</sup>

Table 7-3 Magnetic constants of UN

Néel temp. (°K)	Paramagnetic Curie temp. (°K)	Effective paramagnetic moment ( $\mu_B$ )	Moment in ordered state ( $\mu_B$ )	Method of measurement	Literature
	-310	3.08		magnetic susceptibility (83 — 100°K)	55
	-325	3.11		magnetic susceptibility (100 — 300°K)	25
52	-160	2.12		magnetic susceptibility (4 — 1000°K)	36, 57
52	247	2.93(<600°K) 3.20(>600°K)		magnetic susceptibility (4 — 1100°K)	58, 59
52			0.75	N.D.	60
52				specific heat	61
53±2		3.2	0.75±0.05	N.D. magnetic susceptibility	62

0.50 < x < 0.90 の範囲では short range の磁気配列が生じている可能性がある<sup>65)</sup>。

組成による Néel 温度の変化は、炭素の添加に伴い初め 52 K から 43 K に下った以外は  $x_c$  まで殆んど変わらない<sup>58, 59)</sup>。常磁性 Curie 温度も UC<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub> まで殆んど変わらない<sup>58, 59)</sup>。しかし T<sub>N</sub> は UC<sub>0.12</sub>N<sub>0.88</sub> で 3.0 K<sup>62)</sup>、UC<sub>0.09</sub>N<sub>0.91</sub> では 3.1 K<sup>65)</sup> まで下がるという報告もある。また、Ohmichi ら<sup>58, 59)</sup> は常磁性モーメントは  $x^{4.8}$  に比例するとしているが、de Novion, Costa<sup>64, 65)</sup> は  $x^6$  に比例するという。0.02 ≤ x ≤ 0.5 の組成範囲での帯磁率の報告がある<sup>69)</sup>。

### 7.3.3 UO-UN 固溶体

UO は bulk には存在しないが、酸素が僅かに UN に固溶して UN<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> になれば、T<sub>N</sub> = 58 K, T<sub>P</sub> ~ -310 K に変化する (x = 0.001)<sup>66, 70)</sup>。

### 7.3.4 U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>

$\alpha$ -U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> は低温で反強磁性となる。T<sub>N</sub> = 9.6 K<sup>55, 71)</sup>。 $\alpha$ -U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> が窒素をとり込み U<sub>2</sub>N<sub>3+x</sub> になれば、UN<sub>2</sub> の組成のところで丁度 0 になる勾配で常磁性モーメントが減少する<sup>71)</sup>。

$\beta$ -U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> は強磁性である。T<sub>C</sub> = 182 K<sup>72)</sup> あるいは 186 K<sup>55)</sup>。常磁性領域では Curie-Weiss 則に従う。T<sub>P</sub> = 182 K, 常磁性モーメントは 2.88 μ<sub>B</sub><sup>72)</sup>。Trzebiatowski<sup>55)</sup> によれば UN<sub>1.50</sub> の T<sub>P</sub> = 160 K, UN<sub>1.48</sub> のとき T<sub>P</sub> = 147 K であり、幾分の相違がみられる。

### 7.3.5 ThN, Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

ThN は温度無依存の小さな常磁性を与える。常磁率  $\chi$  は  $16.5 \sim 17.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (22 °C において)<sup>73)</sup>、あるいは  $3.5 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$  (4 ~ 1000 K)<sup>56)</sup>。2 つの値はほぼ一致する。

Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> も温度無依存の小さな常磁性を与える。 $\chi$  は  $0.3 \sim 0.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (22 °C において)<sup>73)</sup> である。

### 7.3.6 ThC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>

帯磁率は小さく、温度に無依存で、組成依存性も殆んどない<sup>73)</sup>。

### 7.3.7 PuN

低温で反強磁性を示す。T<sub>N</sub> = 13 K<sup>56)</sup>。50 ~ 1100 K の間で  $\chi_0 = 280 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 常磁性モーメント 1.08 μ<sub>B</sub>, 常磁性 Curie 温度 -200 K である<sup>56)</sup>。

## 7.4 燐化物

### 7.4.1 UP

低温で反強磁性となる。Néel 温度その他を Table 7-4 に示す。常磁性 Curie 温度が正であるのは UN と大きく異なる点である。帯磁率の一例を Fig. 7-5 に示す。ここにみられるように  $\chi$  のピークは巾が広いので、ピークのどの位置をとるかで T<sub>N</sub> は幾分異なることがあり得る。Néel 温度以下で温度下降と共に  $\chi$  の増加がみられるのは、ferromagnetic component<sup>76)</sup> よりむしろ moment がさらに正しく配列するためと解される<sup>67, 77, 80)</sup>。

2.2 K 付近には第 2 の転移がみられる。転移温度は初め 3.3 ± 3.5 K<sup>78)</sup> と報告されたが、その後の研究によれば 2.5 ± 1 K (中性子回折 ND)<sup>81)</sup>, 2.25 K (比熱)<sup>82)</sup>, 2.2 K<sup>77)</sup> あるいは



Table 7-4  
Magnetic constants of UP

Néel temp. (°K)	Paramagnetic Curie temp. (°K)	Effective paramagnetic moment ( $\mu_B$ )	Moment in ordered state ( $\mu_B$ )	Method of measurement	Literature
123	3	3.56		magnetic susceptibility	74
130	36	3.31		magnetic susceptibility	25
125	32.3	3.11		magnetic susceptibility	26
129	49	3.24		magnetic susceptibility	75
116	-15	3.48		magnetic susceptibility	76
121	0	3.15		magnetic susceptibility	77
125			1.68(77°K)	N.D.	78
			1.93(4°K)	N.D.	78
			1.72±0.02 (liq.N <sub>2</sub> temp.)	N.D.	79

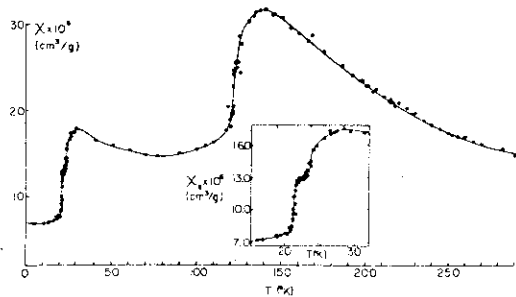


Fig. 7-5 Magnetic susceptibility of UP as a function of temperature(Ref.77)

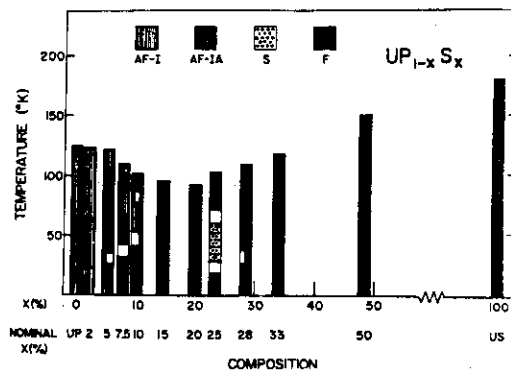


Fig. 7-6 The magnetic phase diagram of  $UP_{1-x}S_x$ . Ordered states in histograms. F, ferromagnetic; S, metamagnetic. Transitions are indicated by blank areas in the histograms. Moment changes in UP and  $UP_{0.98}S_{0.02}$  by horizontal lines. Actual compositions by chemical analyses are shown above nominal X(%). (Ref. 85)

2.29 K (NMR)<sup>83)</sup>である。この転移の前後で反強磁性構造に変化はみられずAF-I型を保つが<sup>78)</sup>、モーメントは転移温度以下では $1.93 \mu_B$ に増加する。この原因はまだ明らかにされていない。スピン軌道相互作用、結晶場によって球対称から外れた電子密度のために電気的多重極相互作用が生じ、低温でこのエネルギー間の分布を考えればモーメントの増加が説明できるといふ提案もある<sup>84)</sup>。

常磁性領域の帯磁率はCurie-Weiss 則に従う。温度無依存の常磁性として $\chi_0 = 4.24 \times 10^{-6}$ を考慮すれば、さらに直線性がよいという<sup>26)</sup>。

#### 7.4.2 UP-US 固溶体

UP<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>のmagnetic phase diagramが与えられている<sup>85)</sup>。Fig. 7-6にこれを示す。x=0, 0.02ではAF-I型の反強磁性である。0.05 ≤ x ≤ 0.10では温度の高いところではAF-I型であるが、低温では(001) ferromagnetic sheetが++--の順に配列したAF-IA型(Fig. 7-1(b))に変わる。この転移温度はxと共に高くなる。x=0.15~0.20ではAF-IA型、x=0.25, 0.28では温度の高いとき強磁性、低温ではmetamagneticな状態<sup>86)</sup>を通してAF-IA型になる。x ≥ 0.33は強磁性である<sup>85)</sup>。UP<sub>0.75</sub>S<sub>0.25</sub>について詳しく中性子回折線をしらべると<sup>87)</sup>、これは70 Kの付近では5+, 4-, 5+, 4-のferrimagneticな構造をもち、その周期は4.5 a<sub>0</sub>, 1.4 μ<sub>B</sub>/Uであるが、20 Kでは2+, 2-, 2+, 2-となって1.7 ± 0.05 μ<sub>B</sub>に増す。

UP<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>は常磁性領域ではCurie-Weiss 則に従うが、温度無依存項χ<sub>0</sub>がある：  
67.5 × 10<sup>-6</sup> (x=0.25), 150.8 × 10<sup>-6</sup> (x=0.50), 212.4 × 10<sup>-6</sup> (x=0.75)である<sup>26)</sup>。  
Néel 温度, Curie 温度, 常磁性Curie 温度, 常磁性モーメントの組成依存性をTrzebiatowski, Palewshi<sup>88)</sup>より引用してFig. 7-7に示す。これらの値はAllbuttら<sup>26)</sup>とよく一致する。

UP<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>は完全にhomogenizeしないと転移温度が広がり、強磁性と反強磁性が共存するような現象が起る。反応は少なくとも2回繰り返す必要があるという<sup>89)</sup>。UP<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>の<sup>31</sup>Pについて常磁性状態でNMRの化学シフトを調べた研究がある<sup>90,91)</sup>。それによればU-Uの磁氣的相互作用がRKKY的であるのに対し、U-Pの相互作用は局在電子間で生じる。

#### 7.4.3 UP-ThP 固溶体

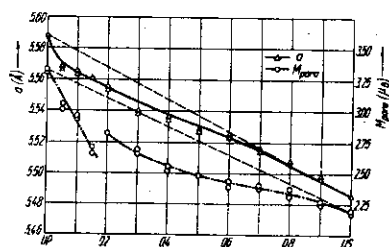
ThP 50%まで反強磁性である<sup>92)</sup>。ThP量が増すと共にNéel 温度はUPの129 Kから50%ThPの115 Kまで低下する<sup>75)</sup>。しかしAdachi, Imoto<sup>76)</sup>によればT<sub>N</sub>の下降はもう少し急で、15.4%ThPのとき108 K, 32.4%のとき84 Kという。常磁性Curie 温度は0 Kに近い値をとる<sup>75,76)</sup>。常磁性モーメントはトリウム量が増すと共に減少して、50%ThPで2.7 μ<sub>B</sub>となる<sup>75)</sup>。常磁性領域では33%ThPまでCurie-Weiss 則に従う<sup>76)</sup>。

#### 7.4.4 UP<sub>2</sub>

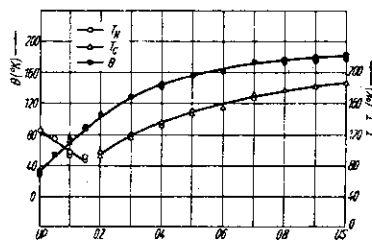
低温で反強磁性となる。Table 7-5に各種定数を示す。中性子回折によれば規則状態における磁気構造はC軸方向に向いた1軸性のantiferromagnetより成る<sup>93)</sup>。この場合T < T<sub>N</sub>で帯磁率が温度の2次関数となることが予想されるが、実際、測定値にはこの傾向がみられる<sup>75)</sup>。

#### 7.4.5 UP<sub>2</sub>-ThP<sub>2</sub> 固溶体, U<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 固溶体

UP<sub>2</sub>-ThP<sub>2</sub> 固溶体は低温で反強磁性。Table 7-5に磁氣的性質を示す。U<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>



(a) Lattice parameter and magnetic moment



(b) Néel temperature  $T_N$ , Curie temperature  $T_C$ , Paramagnetic Curie temperature  $\theta$ .

Fig. 7-7 Magnetic values of  $UP_{1-x}S_x$  as a function of temperature (Ref. 88)

Table 7-5 Magnetic properties of  $UP_2$  and  $UP_2 - ThP_2$  solid solution

Compound	Néel temp. ( $^{\circ}K$ )	Paramagnetic Curie temp. ( $^{\circ}K$ )	Effective paramagnetic moment ( $\mu_B$ )	$\chi \cdot 10^6$ (at $293^{\circ}K$ )	$\chi \cdot 10^6$ (at $T_N$ )	Literature
$UP_2$	199+1	80+1	2.30	10.2	18.4	75
"	203	86	2.30	10.6		74
"	206	80+1	2.29			25
"	203	77	2.24			76
93% $UP_2$ - 7% $ThP_2$	198+1	74+1	2.28	9.1	16.7	75
80% $UP_2$ - 20% $ThP_2$	196+1	68+1	2.27	7.8	12.8	75

Table 7-6 Magnetic constants of  $U_3P_4$

Curie temp. ( $^{\circ}K$ )	Paramagnetic Curie temp. ( $^{\circ}K$ )	Effective paramagnetic moment ( $\mu_B$ )	Ferromagnetic moment ( $\mu_B$ )	Literature
	138	2.77	1.16	74
	144+5	2.8	1.22	94
	151	2.61		25
	134	2.76		76
		2.7	1.55(0 $^{\circ}K$ )	95
	140	2.76		96
144+2	145+2	2.70		97
138.3(by $C_p$ )				98
136.5(by $C_p$ )				82

固溶体の磁氣的性質は  $\text{Th}_3\text{P}_4$  量と共に単調に変化する。

#### 7.4.6 $\text{U}_3\text{P}_4$

低温で強磁性となる。Curie 温度、有効磁気モーメントなどを一覧表として Table 7-6 に示す。Sternberk ら<sup>97)</sup> は  $H/\sigma$  に対して  $\sigma^2$  をプロットして  $T_C$  を求めている。単結晶について磁化を調べてみると大きな異方性があり、磁化容易軸は  $[111]$  である<sup>94)</sup>。 $\text{U}_3\text{P}_4$  中のウランは  $\bar{4}$  の対称性をもつから、 $[100]$  の他にそれと直交する 2 つの sublattice モーメントの和として  $[111]$  が生じると考えれば、磁気エントロピーが小さい ( $1.03 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \text{ mol U}^{-1}$ <sup>98)</sup>) ことも説明がつく<sup>94)</sup>。

$[111]$  方向の磁歪は大きく<sup>99)</sup>、 $[100]$  方向の磁化は  $10^5 \text{ Oe}$  でも飽和しない<sup>100)</sup>。これらの現象も上記 non-collinear magnetic structure を考えて合う<sup>99,100)</sup>。 $\text{US-ThS}$  固溶体にみられたような thermomagnetic な効果がみられる<sup>96)</sup>。

転移が Landau の 2 次転移であると考えれば、磁気構造は  $R\bar{3}c$  である必要がある<sup>101)</sup>。これに基づいて Ciszewski ら<sup>102)</sup> の中性子回折線のデータを解析してみると、 $[111]$  方向から約  $30^\circ$  の向きにモーメントが向いたとき、及び約  $5^\circ$  偏れたときに  $R$  値の最小値が得られる<sup>103)</sup>。

常磁性領域では Curie-Weiss 則に従がう<sup>96)</sup>。有効磁気モーメントは  $\text{U}^{4+}$ ,  $^3\text{H}_4$  が  $D_{2d}$  対称の中にあるとして結晶場による分裂を考えて実験と合う。この方法で  $\text{U}_3\text{Te}_4$  から  $\text{U}_3\text{P}_4$  まで、ウラン-陰イオン間の距離が短くなるにつれて有効磁気モーメントが減少する事実も説明できるという<sup>95)</sup>。

#### 7.4.7 $\text{PuP}$

低温で強磁性を示す。Fig. 7-8 に  $1/\chi-T$  曲線を示す<sup>104)</sup>。温度無依存の常磁性  $\chi_0 = 190 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$  を差し引けば (点線) 直線性が増す。 $T_P = 126 \text{ K}$ 、常磁性モーメント  $1.06 \mu_B$ 、強磁性モーメント  $0.42 \mu_B$  である。これらの値は  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $5f^5$  の中間的結合を考えれば説明できる。 $^{31}\text{P}$  の Knight シフトの解析がある<sup>104)</sup>。

### 7.5 砒化物の固溶体

#### 7.5.1 $\text{UAs-US}$ 固溶体

$\text{UAs}$  は  $T_N$  を  $127 \text{ K}$  にもち AF-I 型の反強磁性となるが、 $0.5 T_N$  以下では AF-IA 型に変わり、磁気モーメントも  $1.9 \mu_B$  から  $2.2 \mu_B$  に増加する<sup>105,106)</sup>。 $\text{UAs}$  に  $\text{US}$  を固溶してゆけば AF-IA 型が安定化し、 $\text{UAs}_{1-x}\text{S}_x$  の  $x=0.2$  では  $T_N$  以下ずっと AF-IA 型となる。Fig. 7-9 に magnetic phase diagram を示す<sup>106)</sup>。

Trzebiatowski ら<sup>107)</sup> によれば反強磁性は  $\text{UAs}_{0.7}\text{S}_{0.3}$  まで見られ、このとき反強磁性-強磁性転移温度  $105 \text{ K}$ 、強磁性-常磁性転移温度  $117 \text{ K}$  というが、これは Lander ら<sup>106)</sup> の結果 (Fig. 7-9) とはあまりよく合わない。Leciejewicz ら<sup>108)</sup> は、また磁気モーメントが余弦形に変化する静的スピン波配列を見出しているが、この周期は  $x=0.25$  では約  $2.8 a_0$  ( $a_0 =$  格子定数) から  $x=0.34$  の約  $4.2 a_0$  まで変動する<sup>106)</sup>。

#### 7.5.2 $\text{UAs-UP}$ 固溶体

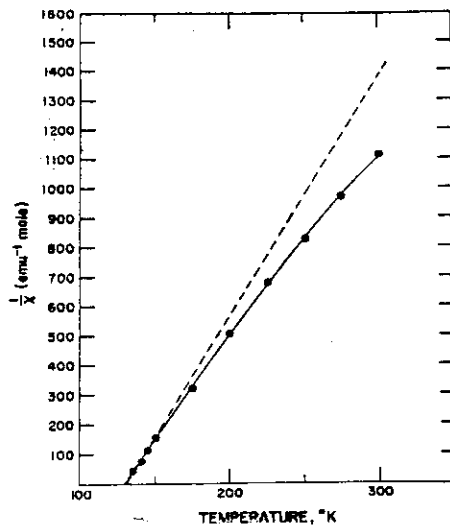


Fig. 7-8

Reciprocal susceptibility for PuP as a function of temperature. Dashed line: after subtraction of the temperature-independent orbital paramagnetism. (Ref. 104)

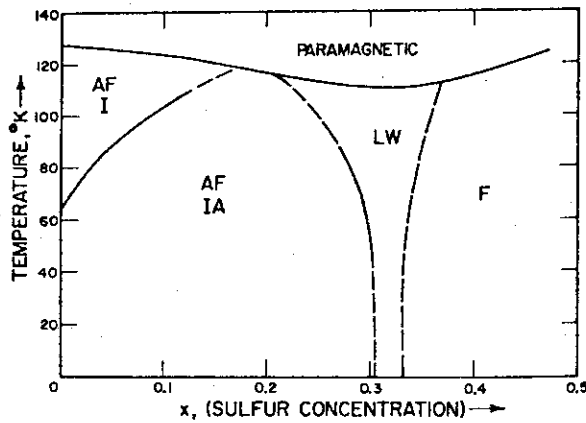


Fig. 7-9 The magnetic phase diagram of  $UAs_{1-x}S_x$ . LW, longitudinal wave structure; F, ferromagnetic structure, which continues for x greater than 0.5. (Ref. 106)

4.2 K のとき  $UAs$  は AF-I A 型,  $UP$  は AF-I 型であるが, 両化合物の固溶体を作れば,  $UAs_{1-x}P_x$  の  $x=0.50$  まで 4.2 K で AF-I A 型を示す。しかし AF-I 型から AF-I A 型に転移する温度は 4.0 K まで下がる<sup>109)</sup>。  $0.50 \leq x \leq 0.70$  では 4.2 K で I 型と I A 型が共存する。 $UAs_{0.25}P_{0.75}$  では 4.2 K でも AF-I 型をとり,  $UP$  にみられた第 2 の転移が  $2.5 \pm 1$  K に起る。この温度以上のモーメントは  $1.78 \mu_B$  であるが, それ以下では  $2.26 \mu_B$  に増加する<sup>109)</sup>。

## 7.6 炭化物

### 7.6.1 $UC, UC_2$

$UC$  は温度によらない小さな常磁性を示す。Trzebiatowski, Troc<sup>55)</sup> によれば帯磁率は  $3.5 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  付近にあって温度と共に僅かに増すが, Bates, Unstead<sup>44)</sup>, Lamra<sup>110)</sup>, Ohmichi, Saito<sup>69)</sup> の値は 4.2~300 K まで  $3.1 \sim 3.2 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  にあり, 温度に無依存である。 $UC$  に中性子を照射した試料は  $\chi$  値に正弦的な山ができるが, 温度を上昇させたときと下降させたときで挙動が異なる<sup>111)</sup>。 $UC_2$  も  $UC$  と似た常磁性を示すが, 中性子照射した試料にも  $UC$  のときと同様な異常がみられる<sup>111)</sup>。ヒステリシスは annealing に伴って生ずるものと考えられる。

### 7.6.2 $U_2C_3$

5.9 K に反強磁性転移と思われる転移温度がある。常磁性領域では Pauli 常磁性  $\chi_0 = (300 \pm 100) \times 10^{-6} \text{ emu}$  を補正して Curie-Weiss 則に従がう。常磁性 Curie 温度  $-170 \pm 20 \text{ K}$ , 常磁性モーメント  $2.10 \pm 0.15 \mu_B$ <sup>112)</sup>。あるいは  $\chi_0 = 400 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T_P = -138 \text{ K}$ , 常磁性モーメント  $1.81 \mu_B$  である ( $70 < T < 550 \text{ K}$ )<sup>56)</sup>。しかし 5.9 K 以下でも magnetic ordering は見出されておらず, 不明な点が多い<sup>113, 114)</sup>。中性子照射した  $U_2C_3$  の帯磁率は, やはり annealing に伴って生ずるとみられる異常を示す<sup>111)</sup>。

### 7.6.3 $UC-UO$ 固溶体

$UC_{1-x}O_x$  の帯磁率が  $x = 0.03 \sim 0.24$  の間でしらべられている。温度依存性は殆んどないが, 帯磁率の値は初め  $x = 0.05$  までは変わらず, それ以上になると酸素量と共に増加する<sup>69)</sup>。

### 7.6.4 $ThC$

全く温度に依存しない小さな常磁性を与える。 $ThC_{0.96}$  の常磁率は  $3.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $0.134 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 22°C において)<sup>73)</sup> あるいは  $0.17 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>115, 116)</sup> である。Bates, Unstead<sup>44)</sup> の値は  $0.014 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  であって, これは 1 桁小さい。非化学量論組成については  $ThC_{0.92} : 0.18 \times 10^{-6}$ ,  $ThC_{0.83} : 0.20 \times 10^{-6}$ ,  $ThC_{0.76} : 0.22 \times 10^{-6}$ ,  $ThC_{0.72} : 0.25 \times 10^{-6}$ <sup>115, 116)</sup>。炭素量の減少と共に帯磁率が増す事実は Aronson, Auskern<sup>73)</sup> と一致する。 $ThC$  の narrow band について議論がある<sup>116)</sup>。

### 7.6.5 $ThC_2$

$ThC$  と同様温度無依存の常磁性を示す。 $3.07 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $0.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 295 K において)<sup>73)</sup> の他に  $0.015 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (常温)<sup>44)</sup> がある。2 つの値の一致はよくない。

### 7.6.6 $PuC_{1-x}$

低温で反強磁性となる<sup>117)</sup>。Neel 温度は約 100 K<sup>117~119)</sup>。反強磁性構造は AF-I 型である<sup>120)</sup>。

#### 7.6.7 Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>

はじめ反強磁性が予想されたが<sup>121)</sup>、その後 4 K まで帯磁率を測定した結果によれば、殆んど温度無依存の常磁性を与える<sup>56)</sup>。4 K で  $490 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。異常はみられず、反強磁性は存在しない<sup>56)</sup>。中性子回折の結果でも magnetic ordering はみられない<sup>120)</sup>。

## 文献

- 1) B. T. M. Willis and R. I. Taylor, *Phys. Lett.*, 17, 188 (1965).
- 2) B. C. Frazer, G. Shirane, D. E. Cox and C. E. Olsen, *Phys. Rev.*, 140, A1448 (1965).
- 3) E. F. Westrum, Jr. and J. J. Huntzicker, "Thermodynamic and Transport Properties of Uranium Dioxide and Related Phases", p.24, I.A.E.A. Vienna (1965).
- 4) W. M. Jones, J. Gordon and E. A. Long, *J. Chem. Phys.*, 20, 695 (1952).
- 5) B. G. Henshaw and B. N. Brockhouse, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 2, 9 (1957).
- 6) M. Blume, *Phys. Rev.*, 141, 517 (1966).
- 7) J. B. Comly, *J. Appl. Phys.*, 39, 716 (1968).
- 8) K. Sasaki and Y. Obata, *J. Phys. Soc. Japan*, 28, 1157 (1970).
- 9) W. Trzebiatowski and P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4504 (1950).
- 10) E. Slowinski and N. Elliott, *Acta Cryst.*, 5, 768 (1952).
- 11) J. K. Dawson and L. E. J. Roberts, *J. Chem. Soc.*, 1956, 78.
- 12) C. A. Hutchison and G. A. Candela, *J. Chem. Phys.*, 27, 707 (1957).
- 13) S. Nasu, *Jap. J. Appl. Phys.*, 5, 1001 (1966).
- 14) K. Gotoo, S. Nomura and K. Naito, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1679 (1965).
- 15) M. J. M. Leask, L. E. J. Roberts, A. J. Walter and W. P. Wolf, *J. Chem. Soc.*, 4788 (1963).
- 16) E. F. Westrum, Jr. and F. Grønvold, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 39 (1962).
- 17) R. de Kouchkovsky and M. Lecomte, *Compt. Rend., Ser. B.*, 267, 620 (1968).
- 18) R. I. Taylor, AERE-R-5707 (1968).
- 19) A. Arrott and J. E. Goldman, *Phys. Rev.*, 108, 948 (1957).
- 20) S. Kemmler-Sack, E. Stumpp, W. Rüdorff and H. Erfurth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 354, 287 (1967).
- 21) R. J. Elliott and M. F. Thorpe, *J. Appl. Phys.*, 39, 802 (1968).
- 22) G. Raphael and C. de Novion, *J. Phys. (Paris)*, 30, 261 (1969).
- 23) G. Raphael and R. Lallement, *Solid State Commun.*, 6, 383 (1968).
- 24) G. A. Candela, C. A. Hutchison, Jr. and W. B. Lewis, *J. Chem. Phys.*, 30, 246 (1959).
- 25) M. Allbutt, A. R. Junkison and R. M. Dell, "Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology in Nuclear Metallurgy", Vol.10, p.65, A.I.M.E., New York (1964).
- 26) M. Allbutt, R. M. Dell, A. R. Junkison and J. A. Marples, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2159 (1970).



- 27) E. F. Westrum, Jr. and F. Grøndvold, "Thermodynamics of Nuclear Materials", p.3, I.A.E.A., Vienna (1962).
- 28) E. F. Westrum, Jr., R. R. Walters, H. E. Flotow and D. W. Osborne, J. Chem. Phys., 48, 155 (1968).
- 29) M. A. Kanter and C. W. Kazmierowicz, J. Appl. Phys., 35, 1053 (1964).
- 30) V. I. Chechernikov, A. V. Pechenikov, E. I. Yarembash, L. F. Martyanova and V. K. Slovyanskikh, Soviet Phys. JETP, 26, 328 (1968).
- 31) W. E. Gardner and T. F. Smith, Proc. 11th Int. Conf. on Low Temp. Phys., St. Andrews, Vol.2, p.1377 (1968).
- 32) F. A. Wedgwood and M. Kuznietz, "Conference Digest No.3 Rare Earths and Actinides, Durham 1971", p.168, The Inst. of Phys., London (1971).
- 33) F. A. Wedgwood, J. Phys. C: Solid St. Phys., 5, 2427 (1972).
- 34) W. Trzebiatowski and W. Suski, Roczniki Chemii, 37, 117 (1963).
- 35) J. A. C. Marples, J. Phys. Chem. Solids, 31, 2431 (1970).
- 36) F. A. Wedgwood and M. Kuznietz, J. Phys. C: Solid St. Phys., 5, 3012 (1972).
- 37) H. E. Flotow, D. W. Osborne and R. R. Walters, J. Chem. Phys., 55, 880 (1971).
- 38) O. Danielsen, RISO-M-1658 (1973).
- 39) J. Grunzweig-Genossar, M. Kuznietz and F. Friedman, Phys. Rev., 173, 562 (1968).
- 40) J. Grunzweig and M. Kuznietz, J. Appl. Phys., 39, 905 (1968).
- 41) H. Adachi and S. Imoto, J. Nucl. Sci. Technol., 7, 322 (1970).
- 42) H. Adachi and S. Imoto, J. Phys. Chem. Solids, 34, 1537 (1973).
- 43) S. K. Chan and D. J. Lam, "Plutonium 1970 and Other Actinides", Ed. by W. N. Miner, Vol.1, p.219, A.I.M.E., New York (1970).
- 44) L. F. Bates and P. B. Unstead, Brit. J. Appl. Phys., 15, 543 (1964).
- 45) H. L. Davis, "Plutonium 1970 and Other Actinides", Ed. by W. N. Miner, Vol.1, p.209, A.I.M.E., New York (1970).
- 46) V. I. Chechernikov, T. M. Shavishvili, V. A. Pletyushkin, V. K. Slovyanskikh and G. V. Ellert, Soviet Phys. JETP, 27, 921 (1968).
- 47) B. Griveau, J. P. Marcon and J. P. Gatesoupe, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1535 (1972).
- 48) J. Danan, B. Griveau, J. P. Marcon, J. P. Gatesoupe and C. H. de Novion, "Conference Digest No.3 Rare Earths and Actinides, Durham 1971", p.176, The Inst. of Phys., London (1971).
- 49) F. Grønvold, H. Haraldsen, T. Thurmann-Moe and T. Tufte, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2117 (1968).

- 50) W. Suski and W. Trzebiatowski, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 12, 277 (1964).
- 51) W. Suski, A. Czopnik and T. Mydlarz, Phys. Stat. Sol.(a), 12, 525 (1972).
- 52) W. Suski, J. Solid State Chem., 7, 385 (1973).
- 53) E. F. Westrum, Jr. and F. Grønvold, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2169 (1970).
- 54) G. Raphael, CEA-R-3912 (1969).
- 55) W. Trzebiatowski, R. Troc and J. Leciejewicz, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 10, 395 (1962).
- 56) G. Raphael and C. de Novion, Solid State Commun., 7, 791 (1969).
- 57) C. H. de Novion and P. Costa, J. Nucl. Sci. Technol., 8, 600 (1971).
- 58) T. Ohmichi and S. Nasu, J. Nucl. Sci. Technol., 7, 268 (1970).
- 59) T. Ohmichi, S. Nasu and T. Kikuchi, J. Nucl. Sci. Technol., 9, 11 (1972).
- 60) N. A. Curry, Proc. Phys. Soc. (London), 86, 1193 (1965).
- 61) E. F. Westrum, Jr. and C. M. Barber, J. Chem. Phys., 45, 635 (1966).
- 62) G. H. Lander, D. J. Lam, J. F. Reddy and M. H. Mueller, CONF-731104-5 (1973).
- 63) C. H. de Novion, Compt. Rend. Ser. B, 273, 26 (1971).
- 64) C. H. de Novion and P. Casta, Compt. Rend. Ser. B, 270, 1415 (1970).
- 65) C. H. de Novion and P. Casta, J. Phys. (Paris), 33, 257 (1972).
- 66) M. Kuznietz, J. Appl. Phys., 42, 1470 (1971).
- 67) M. Kuznietz, J. Nucl. Sci. Technol., 8, 51 (1971).
- 68) T. Ohmichi and S. Nasu, J. Nucl. Sci. Technol., 8, 54 (1971).
- 69) T. Ohmichi and T. Saito, J. Nucl. Sci. Technol., 8, 314 (1971).
- 70) J. P. Moore, W. Fulkerson and D. L. McElroy, J. Amer. Ceram. Soc., 53, 76 (1970).
- 71) W. Trzebiatowski and R. Troć, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 12, 681 (1964).
- 72) S. Nasu, M. Tamaki, H. Tagawa and T. Kikuchi, Phys. Stat. Sol.(a), 9, 317 (1972).
- 73) S. Aronson and A. B. Auskern, J. Chem. Phys., 48, 1760 (1968).
- 74) W. Trzebiatowski and R. Troć, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 11, 661 (1963).
- 75) V. I. Chechernikov, T. M. Shavishvili, V. A. Pletyushkin and V. K. Slovyanskikh, Soviet Phys. JETP, 28, 81 (1969).
- 76) H. Adachi and S. Imoto, J. Nucl. Sci. Technol., 6, 531 (1969).

- 77) J. M. Gulick and W. G. Moulton, Phys. Lett., 35A, 429 (1971).
- 78) N. A. Curry, Proc. Phys. Soc., 89, 427 (1966).
- 79) S. S. Sidhu, W. Vogelsang and K. D. Anderson, J. Phys. Chem. Solids, 27, 1197 (1966).
- 80) H. Adachi and S. Imoto, J. Nucl. Sci. Technol., 8, 53 (1971).
- 81) L. Heaton, M. H. Müller, K. D. Anderson and D. D. Zaubers, J. Phys. Chem. Solids, 30, 453 (1969).
- 82) J. F. Counsell, R. M. Dell, A. R. Junkison and J. F. Martin, Trans. Faraday Soc., 63, 72 (1967).
- 83) S. L. Carr, C. Long, W. G. Moulton and M. Kuznietz, Phys. Rev. Lett., 23, 786 (1969).
- 84) C. Long and Y. L. Wang, Phys. Rev. B, 3, 1656 (1971).
- 85) M. Kuznietz, G. H. Lander and Y. Baskin, J. Appl. Phys., 40, 1130 (1969).
- 86) J. Crangle, M. Kuznietz, G. H. Lander and Y. Baskin, J. Phys. C: Solid St. Phys., 2, 925 (1969).
- 87) G. H. Lander, M. Kuznietz and D. E. Cox, Phys. Rev., 188, 963 (1969).
- 88) W. Trzebiatowski and T. Palewski, Phys. Stat. Sol., 34, K51 (1969).
- 89) M. Kuznietz, F. P. Campos and Y. Baskin, J. Appl. Phys., 40, 3621 (1969).
- 90) M. Kuznietz, Y. Baskin and G. A. Matzkanin, Phys. Rev., 187, 737 (1969).
- 91) F. Friedman and J. Grunzweig-Genossar, Phys. Rev. B, 4, 180 (1971).
- 92) V. I. Chechernikov, T. M. Shavishvili and V. A. Pletyushkin, Vestn. Mosk. Univ., Ser. III Fiz. Astron., 23, 115 (1968).
- 93) J. Leciejewicz, R. Troc, A. Murasik and A. Zygmunt, Phys. Stat. Sol., 32, 517 (1967).
- 94) C. F. Buhner, J. Phys. Chem. Solids, 30, 1273 (1969).
- 95) R. Troć, J. Mulak and W. Suski, Phys. Stat. Sol.(b), 43, 147 (1971).
- 96) S. Nasu, Phys. Stat. Sol.(a), 9, 629 (1972).
- 97) J. Sternberk, J. Hrebik, A. Menovsky and Z. Smetana, J. Phys. (Paris), Colloq. C1, 32, C1-744 (1971).
- 98) B. Stalinski, Z. Bieganski and R. Troc, Phys. Stat. Sol., 17, 837 (1966).
- 99) W. Trzebiatowski, Z. Henke and K. P. Belov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 61, 1522 (1971).
- 100) K. P. Belov, Z. Genke, A. S. Dmitrievskii, R. Z. Levitin and V. Tshebyatovski, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 64, 1351 (1973).

- 101) J. Przystawa, J. Phys. Chem. Solids, 31, 2158 (1970).
- 102) R. Ciszewski, A. Murasik and R. Troc, Phys. Stat. Sol., 10, K85 (1965).
- 103) L. Dobrzynski and J. Przystawa, Phys. Stat. Sol., 42, K15 (1970).
- 104) D. J. Lam, F. Y. Fradin and O. L. Kruger, Phys. Rev., 187, 606 (1969).
- 105) J. Leciejewicz, A. Murasik and R. Troc, Phys. Stat. Sol., 30, 157 (1968).
- 106) G. H. Lander, M. H. Mueller and J. F. Reddy, Phys. Rev. B, 6, 1880 (1972).
- 107) W. Trzebiatowski and T. Palewski, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 19, 83 (1971).
- 108) J. Leciejewicz, A. Murasik, R. Troc and T. Palewski, Phys. Stat. Sol. (b), 46, 391 (1971).
- 109) J. Leciejewicz, A. Murasik and T. Palewski, Phys. Stat. Sol.(b), 46. K67 (1971).
- 110) D. J. Lam, N. V. Nevitt and J. W. Roses, "Proc. 3rd Int. Conf. Plutonium, Plutonium 1965", p.274, Chapman & Hall, London (1967).
- 111) H. Matsui, J. Nucl. Sci. Technol., 9, 185 (1972).
- 112) C. de Novion, P. Costa and G. Dean, Phys. Lett., 19, 455 (1965).
- 113) C. H. de Novion, J. P. Krebs and P. Meriel, Compt. Rend., 263, B-457 (1966).
- 114) R. J. L. Andon, J. F. Counsell, J. F. Martin and H. D. Hedger, Trans. Faraday Soc., 60, 498 (1964).
- 115) T. Satow, J. Nucl. Mat., 21, 343 (1967).
- 116) T. Satow, J. Nucl. Sci. Technol., 6, 1 (1969).
- 117) P. Costa and R. Lallement, Phys. Lett., 7, 21 (1963).
- 118) P. Costa and R. Lallement, J. Phys. Chem. Solids, 25, 559 (1964).
- 119) J. L. Green, G. P. Arnold, J. A. Leary and N. G. Nereson, J. Nucl. Mat., 23, 231 (1967).
- 120) J. L. Green, G. P. Arnold, J. A. Leary and N. G. Nereson, J. Nucl. Mat., 34, 281 (1970).
- 121) P. Costa, R. Lallement, F. Anselin and D. Rossignol, "Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology in Nuclear Metallurgy", Vol.10, p.83, A.I.M.E., New York (1964).

## 8. 電気的性質

### 8.1 酸化物

UO<sub>2</sub> および UO<sub>2+x</sub> の電気伝導度については、これまで多くの測定例が報告されているが、<sup>1)~5)</sup> その伝導機構については、いまだに多くの論議がなされ、結論が得られていない。

Aronson<sup>1)</sup>らは伝導に関与するキャリアーが、過剰に存在する格子間の酸素原子に由来するホールであり、これが拡散機構により移動する (hopping 伝導) ことを提唱し、Nagelsら<sup>3)</sup>はこのキャリアーの移動度が、室温で  $0.0015 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  と通常のバンド・タイプ半導体の下限よりも大巾に低いことを指摘した。この型の伝導機構は過剰の電子またはホールのまわりに格子の歪の衣をまとった状態 - スモール・ポーラロン - のモデルを用いて解析されている。Devreese ら<sup>6)</sup>は、スモール・ポーラロンに関する Lang と Ftrsov<sup>7)</sup>のモデルを用いて、温度  $T$  と伝導度  $\sigma$  との間に  $\ln(\sigma T^{3/2}) \propto 1/T$  の比例関係があることを示した。実際に実験結果を解析する上からは、 $\ln(\sigma T^{3/2})$  を用いても、あるいは  $\ln \sigma$  を用いても、大きな差異は現われない。こうしたことも UO<sub>2+x</sub> の伝導機構に関して、いまだに議論が行なわれていることの一つの理由であろう。

Devreese ら<sup>8)</sup>は上記スモール・ポーラロン・モデルの適応性、とくに高温での熱起電力への適応性を検討するために、ストイキオメトリに近い UO<sub>2+x</sub> ( $x < 0.001$ ) の電気伝導度および熱起電力の測定を行った。結果を Fig. 8-1 に示す。この図では  $\ln \sigma$  対  $1/T$  のプロットより、 $\ln(\sigma T^{3/2})$  対  $1/T$  プロットの方が直線性のよいことが示される。熱起電力  $S$  と  $1/T$  との間にも直線関係が成立する。電気伝導および熱起電力の活性化エネルギーを各々、 $E_\sigma$  および  $E_S$  とすると、実験結果から  $E_\sigma = 0.215 \sim 0.304 \text{ eV}$ 、 $E_S = 0.075 \sim 0.125 \text{ eV}$  の値が得られる。 $\sigma$  はキャリアー濃度  $N$ 、移動度  $\mu$  を用いると  $\sigma = Ne\mu$  で与えられるので、 $E_\sigma$  は  $E_\sigma = E_N + E_\mu$  と表される。スモール・ポーラロンについての熱起電力の理論は、Schotte<sup>9)</sup>によって展開され、 $E_S = E_N + Q^*$  で与えられる。ここに  $Q^*$  はキャリアー当り移動のエネルギーを示すが、スモール・ポーラロンに関する Holstein<sup>10)</sup>のモデルを用いると、 $Q^* = 0$  となることが上記 Schotte によって示された。このことから  $E_\sigma - E_S = E_\mu - Q^* \approx E_\mu$  となり、この差は移動の活性化エネルギーの最低限を与える。有限の  $E_\mu$  が実験的にも得られることから、Devreese らは UO<sub>2+x</sub> の伝導機構がバンド・タイプではなく、ホッピング・タイプであることをあらためて強調している。

Lee は、UO<sub>2+x</sub> および UO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub> の固溶体について、電気伝導度の温度依存性および圧力依存性を測定した<sup>11),12)</sup>。UO<sub>2+x</sub> については、低酸素圧および高酸素圧領域では伝導度の酸素圧依存性はほとんどなく、中間領域では酸素分圧の  $1/2$  乗に比例する。 $\ln \sigma$  対  $1/T$  プロットは低および高酸素圧領域では直線を示すが、中間領域では曲線になる。この結果について Lee は低酸素分圧領域ではイントリンシックな伝導、すなわちイオン化による伝導が主であり、中間領域では2種以上のタイプのキャリアーが存在すること、また高い酸素圧領域では  $U^{+5}$  と結合した酸素の欠陥-格子間原子複合物に基づくものとして、かなり複雑なモデルを提起している。

Table 8-1 NaCl

\* at -196°C

	VEC	$\rho_{300K}(\mu \Omega \text{ cm})$	$S_{300K}(\mu \text{V K}^{-1})$	$R_{300K}(\text{cm}^3 \text{ c}^{-1})$	$\gamma(\text{cal K}^{-2} \text{ mol}^{-1})$
ThC	8	120(16), (17)	-10 (16)	$-8 \times 10^{-4}$ (26)	
ThC <sub>0.96</sub>	7.84	196 (20)	-19.9 (20)	$-19.0 \times 10^{-4}^*$ (20)	
ThC <sub>0.90</sub>	7.6	153 (20)	-19.8 (20)	$-18.3 \times 10^{-4}^*$ (20)	
ThC <sub>0.74</sub>	6.96	166 (20)	-1.8 (20)	$-6.7 \times 10^{-4}^*$ (20)	
ThC <sub>0.91</sub>	7.64			$-9.7 \times 10^{-4}$ (21)	
ThC <sub>0.858</sub>	7.43		-6.8 (21)	$-7.5 \times 10^{-4}$ (21)	
ThC <sub>0.823</sub>	7.29	168 (21)	-6.5 (21)	$-7.5 \times 10^{-4}$ (21)	
ThC <sub>0.809</sub>	7.23	155 (21)	-5.6 (21)	$-6.0 \times 10^{-4}$ (21)	
ThC <sub>0.787</sub>	7.15	145 (21)	-5.3 (21)	$-5.5 \times 10^{-4}$ (21)	
ThC <sub>0.778</sub> N <sub>0.108</sub>	7.65	150 (26)	-7.0 (26)	$-6.5 \times 10^{-4}$ (26)	
ThC <sub>0.625</sub> N <sub>0.725</sub>	7.88	88 (26)	-12.0 (26)	$-5.8 \times 10^{-4}$ (26)	
ThC <sub>0.537</sub> N <sub>0.380</sub>	8.05	54 (26)	-10.0 (26)	$-4.0 \times 10^{-4}$ (26)	
ThC <sub>0.461</sub> N <sub>0.489</sub>	8.29	40 (26)	-8.5 (26)	$-3.5 \times 10^{-4}$ (26)	
ThC <sub>0.203</sub> N <sub>0.738</sub>	8.5	28 (26)	-4.0 (26)	$-3.2 \times 10^{-4}$ (26)	
ThC <sub>0.029</sub> N <sub>0.937</sub>	8.8	20 (26)	-2.8 (26)	$-2.0 \times 10^{-4}$ (26)	
ThN	9	20 (19)	-2.8 (26)	$-1.6 \times 10^{-4}$ (34)	
ThP	9	30 (36)			
Th <sub>0.681</sub> N <sub>0.319</sub> P	9.64	100 (36)			
Th <sub>0.177</sub> U <sub>0.823</sub> P	10.64	300 (36)			
UP	11	570 (36)			
ThS	10	70 (40)	-5 (40)		
U <sub>0.25</sub> Th <sub>0.75</sub> S	10.5	210 (40)	+12 (40)		
U <sub>0.5</sub> Th <sub>0.5</sub> S	11.0	420 (40)	+23 (40)		
U <sub>0.75</sub> Th <sub>0.25</sub> S	11.5	550 (40)	+45 (40)		
US	12	280 (40)	+60 (40)		
ThS	10	50 (41)			$0.94 \times 10^{-3}$ (41)
U <sub>0.25</sub> Th <sub>0.75</sub> S	10.5				$7.90 \times 10^{-3}$ (41)
U <sub>0.60</sub> Th <sub>0.4</sub> S	11.2	320 (41)			$8.35 \times 10^{-3}$ (41)
U <sub>0.82</sub> Th <sub>0.18</sub> S	11.64	340 (41)			$4.43 \times 10^{-3}$ (41)
US	12	220 (41)			$5.58 \times 10^{-3}$ (43)
UC	10	47.5(16)	50 (16)		$4.42 \times 10^{-3}$ (19)
UC <sub>1.98</sub>					$4.99 \times 10^{-3}$ (19)
UC	10		30 (23)		

	VEC	$\rho_{300K} (\mu \Omega \text{ cm})$	$S_{300K} (\mu\text{V K}^{-1})$	$R_{300K} (\text{cm}^3 \text{ c}^{-1})$	$\gamma (\text{cal K}^2 \text{ mol}^{-1})$
$\text{U}_{0.495}\text{C}_{0.485}\text{O}_{0.02}$		110 (23)			
$\text{U}_{0.495}\text{C}_{0.345}\text{O}_{0.16}$		160 (23)			
$\text{UC}_{0.95}\text{N}_{0.05}$	10.05	50 (24)	+38 (23)		
$\text{UC}_{0.75}\text{N}_{0.25}$	10.25	60 (24)	+45 (23)		
$\text{UC}_{0.6}\text{N}_{0.4}$	10.4	70 (24)	+50 (23)		
$\text{UC}_{0.4}\text{N}_{0.6}$	10.6	90 (24)	+50 (23)		
$\text{UC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$	10.8	120 (24)	70 (23)		
UN	11	160 (24)	+40 (23)		$9.6 \times 10^{-3}$ (19)
UN	11	150 (27)	+50 (27)		
UP	11	280 (35)			$2.3 \times 10^{-3}$ (37)
$\text{US}_{0.25}\text{P}_{0.75}$	11.25				$7.3 \times 10^{-3}$ (37)
$\text{US}_{0.5}\text{P}_{0.5}$	11.5				$14.3 \times 10^{-3}$ (37)
$\text{US}_{0.75}\text{P}_{0.25}$	11.75				$5.9 \times 10^{-3}$ (37)
US	12	300 (39)	+50 (39)		$4.4 \times 10^{-3}$ (42)
PuC	12	240 (17)	+5 (16)		
PuC	12	260 (18)	+5 (18)		
PuP	13	880 (18)	+8 (18)		
PuS	14	2600 (18)	-20 (18)		

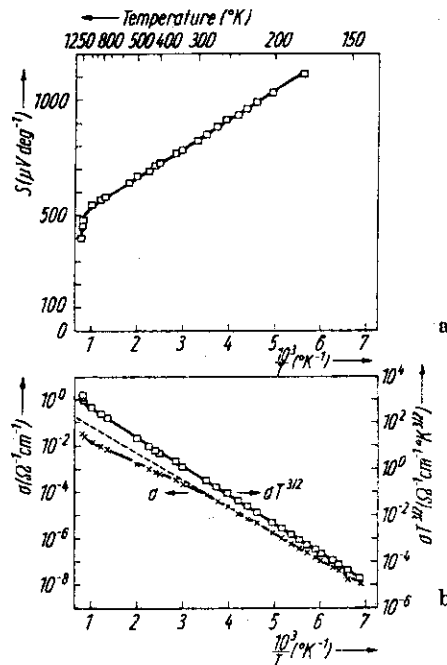


Fig. 8-1 Thermoelectric power  $S$  vs,  $1/T$ , electrical conductivity in  $\sigma$  vs.  $1/T$ , and electrical conductivity in  $(\sigma T^{3/2})$  vs.  $1/T$  for a typical nearly stoichiometric  $\text{UO}_{2+x}$  single crystal (Ref. 8)

トリウム酸化物については高酸素圧領域では、その伝導度が酸素圧の $1/4$ 乗に比例するが、中間酸素圧領域ではこの関係は成立せず、イオン伝導の寄与が非常に大きくなることが報告されている<sup>13)</sup>。

プルトニウム酸化物の電気伝導度および熱起電力は、Mcneilly<sup>14)</sup>によって測定された。 $\text{PuO}_2$ はp型半導体であり、そのイントリンシックな活性化エネルギーは1.8 eVとなり、一方 $\text{PuO}_{2-x}$ はn型半導体であり電子伝導の活性化エネルギーは広い組成範囲にわたって0.52 eVであることが結論づけられた。

## 8.2 NaCl型化合物

アクチノイドとⅣA族(C, Si, Ge), ⅤA族(N, P, As, Sb)およびⅥA族元素(S, Se, Te)はNaCl型結晶構造をもつMX型化合物をつくり、その多くは金属によく似た電気的性質を示す。ここでは電気的性質として電気伝導度 $\sigma$ (または電気抵抗 $\rho$ )、熱起電力 $S$ 、ホール係数 $R$ 、また電子構造に密接に関連する物性値として低温比熱をとりあげた。これら物性値を用いて、上記物質の電子構造を記述するパラメータを導出する試みがなされているが、その際に用いられる関係式を以下に簡単に示す。

キャリア濃度を $N$ 、電荷を $e$ 、移動度を $\mu_d$ とすると、

$$\sigma = Ne\mu_d \quad (1)$$

であたえられる。また、キャリア移動に関する緩和時間を $\tau$ 、有効質量を $m^*$ とすると、

$$\mu_d = e/m^* \langle \tau \rangle \quad (2)$$

熱起電力 $S$ は一般にはボルツマンの輸送方程式を解くことによって与えられるが、金属またはその類似物質の場合解は単純化されて、

$$S = \pi^2 k^2 T / e \xi, \quad T > \theta \quad (3)$$

$$S = \pi^2 k^2 T / 3 e \xi, \quad T < \theta \quad (4)$$

となる。ここに、 $\xi$ はフェルミエネルギー、 $\theta$ はデバイ温度であり、(4)式はフォノンが電子の散乱を支配する場合、(5)式は不純物が散乱を支配する場合をそれぞれ示している。

ホール係数 $R$ は、non magnetic な物質では

$$R = (1/Ne c) (\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2) \quad (5)$$

で表される。緩和時間の部分は、フォノン散乱の場合、 $\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2 = 3\pi/8 = 1.18$ 、不純物散乱の場合、 $\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2 = 3.15\pi/(5/2) = 1.93$  であたえられる。また、キャリアが電子の場合は $e < 0$ で $R < 0$ 、ホールの場合には $R > 0$ となる。

最後に低温比熱は温度の展開式として

$$C_p = \gamma T + \alpha T^3 + \dots \quad (6)$$



で与えられるが、この $r$ はフェルミレベルにおける電子の状態密度 $N(\xi)$ を用いて

$$r = (2/3) \pi^2 k^2 N(\xi) \quad (7)$$

と書くことができる。

以上簡単に述べたような関係式を用いて、実測した $\sigma$ ,  $S$ ,  $R$ ,  $r$ 等の値からNaCl型化合物のキャリアー濃度、キャリアーの性質、移動度、フェルミエネルギー、フェルミレベルにおける状態密度などが推定され、またころした情報を用いて、電子構造に関する議論がなされている。

### 8.2.1 炭化物

UCの電気抵抗はCarniglia<sup>15)</sup>により、UC, ThCおよびPuCの電気抵抗および熱起電力はCostaら<sup>16), 17)</sup>により、またPuCの抵抗および熱起電力はKrugerら<sup>18)</sup>によりそれぞれ測定された。Costaらの結果をFig. 8-2およびFig. 8-3に示す。ThCは9°K以下では超電導性を示す。Westrumら<sup>19)</sup>はUCの低温比熱を測定した。

非化学量論組成の炭化物に関しては、Auskernら<sup>20), 21)</sup>が、ThC<sub>1-x</sub>の抵抗、ホール係数および熱起電力を、Sakanishiら<sup>22)</sup>がUC<sub>1-x</sub>の抵抗を測定している。

NaCl型化合物間の固溶体の組成を変えて、これにともなう電気的性質の変化を知ることは、これら化合物の電子構造に関する知見を得るうえではきわめて有用である。以下に炭化物の関連する固溶体に関する報告をあげる。Henryら<sup>23)</sup>はUC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系について電気伝導度を測定し、酸素含量が増大するにつれて、伝導度は低下することを示した。Ohmichiら<sup>24)</sup>はUC-UN固溶体の電気抵抗および熱起電力の測定を行った。また、Auskernら<sup>25), 26)</sup>はThC-UCおよびThC-ThNの固溶体の電気抵抗、熱起電力、ホール係数を測定し、この結果を価電子濃度(VEC=valence electron concentration)の関数として解析している。彼らの得た結果によれば、上記の電気的諸性質は、ThC<sub>x</sub>およびTh(C, N)の系において、VECの関数として統一的に記述され、抵抗および、ホール係数についてはVEC=7.4のところにも最大値が存在する(Fig. 8-4~Fig. 8-5)。

以上の文献より得た、化学量論組成での各種炭化物の電気的諸性質の代表的な値は次のとおりである。ThCについては、 $\rho_{300k} = 120 \mu\Omega \text{ cm}$ ,  $S_{300k} = -10 \mu\text{VK}^{-1}$ , またホール係数は、ThC<sub>1-x</sub>およびTh(C, N)の値を外挿して、 $R_{300k} = -8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}$ となる。UCに関しては、Costa, Ohmichiらは $\rho_{300k} = 45 \sim 50 \mu\Omega \text{ cm}$ を与えているが、Carnigliaはこの二倍程度の値を与えている。これは酸素等不純物の影響と考えられる。また、 $S_{300k} = 50 \sim 30 \mu\text{VK}^{-1}$ (Costa, Ohmichi)となるが、高温および低温部でのこの両者の一致はきわめて悪い。低温比熱の測定から、 $r = 4.42 \times 10^{-3} \text{ cal K}^{-2} \text{ mole}^{-1}$ が得られている。最後にPuCについては、 $\rho_{300k} = 250 \mu\Omega \text{ cm}$ ,  $S_{300k} = 5 \mu\text{VK}^{-1}$ となる。

### 8.2.2 窒化物

UNの電気抵抗および熱起電力の測定は、Ohmichiら<sup>24)</sup>によって、さらにMooreら<sup>27), 28), 33)</sup>によって行なわれている(Fig. 8-6)。これら二者の結果およびFig. 8-6に引用された文献の値はかなりよい一致を示しており、 $\rho_{300k} = 150 \mu\Omega \text{ cm} \sim 170 \mu\Omega \text{ cm}$ ,  $S_{300k} = 45 \mu\text{VK}^{-1} \sim 55 \mu\text{VK}^{-1}$ となっている。

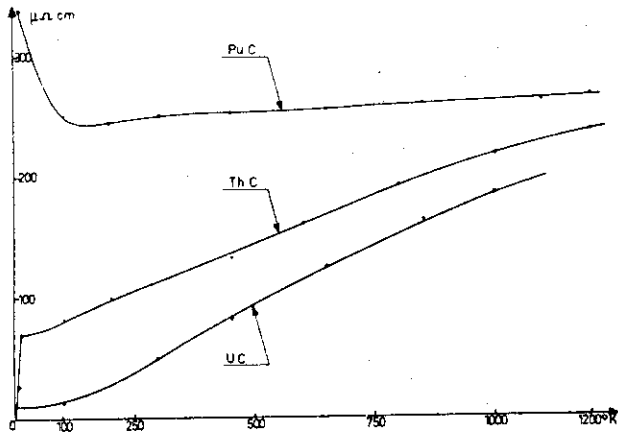


Fig. 8-2 Electrical resistivity of carbides vs. temperature (Ref. 17)

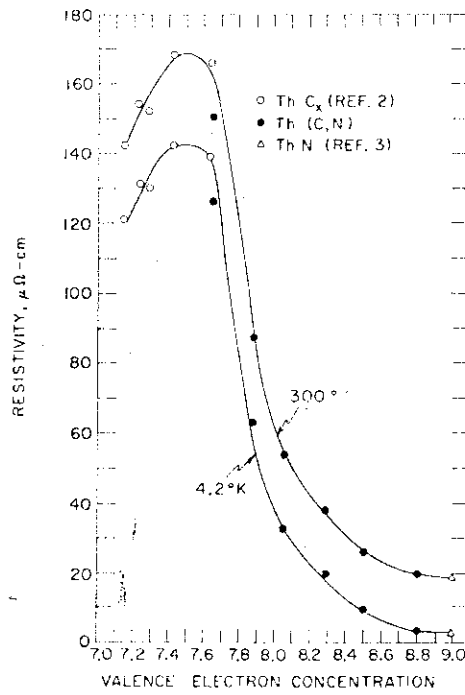


Fig. 8-4 Resistivity as a function of valence electron concentration at 4.2° and 300°K (Ref. 26)

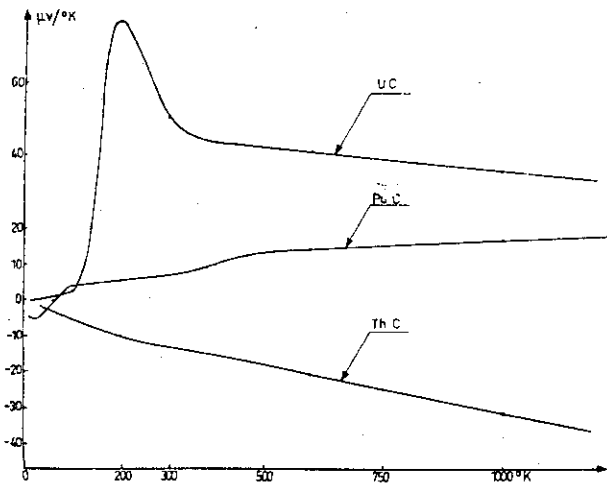


Fig. 8-3 Thermoelectric power of carbides vs. temperature (Ref. 17)

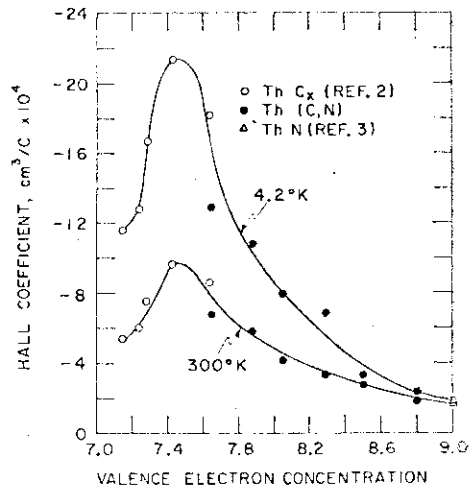


Fig. 8-5 Hall coefficient as a function of valence electron concentration at 4.2° and 300°K (Ref.26)

ThNについては、Auskernら<sup>34)</sup>が電気抵抗、熱起電力、ホール係数を測定した。これによると、 $\rho_{300k} = 20 \mu\Omega \text{ cm}$ 、 $S_{300k} = -2.5 \mu\text{VK}^{-1}$ 、 $R_{300k} = -1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$ となる。これらの値は、VECを介して、前にのべたThC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>の値<sup>26)</sup>と連続的につながっている。

### 8.2.3 燐化物

UPの電気抵抗、とくに低温のそれは最近Matsui, Nasuら<sup>35)</sup>によって測定され225K附近に大きなピークがあることが見出された (Fig. 8-7)。UP-ThPの固溶体の電気抵抗はAdachiら<sup>36)</sup>によって測定された。UPについての値は、前者では $\rho_{300k} = 280 \mu\Omega \text{ cm}$ 、後者では、 $\rho_{300k} = 570 \mu\Omega \text{ cm}$ となり、一致はあまりよくない。低温比熱はCounsellら<sup>37)</sup>により求められ、 $\gamma = 2.3 \times 10^{-3} \text{ cal K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ となっている。

ThPの電気抵抗は上記Adachiら<sup>36)</sup>によると、300Kにおいてほぼ $30 \mu\Omega \text{ cm}$ である。

PuPについてはKrugerら<sup>18)</sup>により、 $\rho_{300k} = 880 \mu\Omega \text{ cm}$ 、 $S_{300k} = 9 \mu\text{VK}^{-1}$ が得られているが、Sは740Kを境に負になり、p型からn型への転移が存在することがわかる。

### 8.2.4 硫化物

USに関してはKazmierowicz<sup>38)</sup>が電気抵抗およびホール効果を、Furuya<sup>39)</sup>が電気抵抗および熱起電力を、Tetenbaum<sup>40)</sup>がUS-ThSの固溶体の研究の一環としてUSの熱起電力および抵抗を、Dananら<sup>41)</sup>が抵抗をそれぞれ測定している。低温比熱はWestrumら<sup>42), 43)</sup>によって測定された。Fig. 8-8に、ThS-US系の電気抵抗に関するDananの結果を示す。

ThSに関しては上記Tatenbaum<sup>40)</sup>がUSの固溶体とともに熱起電力、電気抵抗をDananら<sup>41)</sup>が同じく固溶体とともに抵抗および低温比熱を測定した。

PuSはNaCl型のアクチノイド化合物にはめずらしく半導体型の電気伝導度を示す。抵抗および熱起電力はKrugerら<sup>18)</sup>によって測定された。

以上の報告を総合すると、USに関する室温での抵抗値は、 $500 \mu\Omega \text{ cm} \sim 220 \mu\Omega \text{ cm}$ とかなりのばらつきを示しているが、起電力は、 $S_{300k} = 50 \mu\text{VK}^{-1} \sim 60 \mu\text{VK}^{-1}$ <sup>39), 40)</sup>とよい一致を示している。さらにWestrumの低温比熱の実験結果から $\gamma = 5.588 \times 10^{-3} \text{ cal K}^{-2} \text{ mole}^{-1}$ と計算される。ThSに関しては、 $\rho_{300k} = 100 \mu\Omega \text{ cm} \sim 60 \mu\Omega \text{ cm}$ 、 $S_{300k} = -2 \mu\text{VK}^{-1}$ 、 $\gamma = 0.93 \times 10^{-3} \text{ cal K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ の値が得られている。PuSは前述のごとく半導体型の電気伝導度を示すがその活性化エネルギーは0.24 eVであり、熱起電力は $S_{300k} = -20 \mu\text{VK}^{-1}$ であることがKrugerら<sup>18)</sup>によって示された。

### 8.2.5 NaCl型化合物の電子構造

アクチノイドのNaCl型化合物の電氣的・磁氣的性質は5f電子の振舞いと密接な関係があり、その取扱い方によって、アプローチの仕方が二つに大きく分けられる。その一つはGrunzweig-Genosserら<sup>44), 45)</sup>の扱いにみられるように、5f電子を局在化したものとして考える立場であり、他は、Kazmierowicz<sup>38)</sup>らによって提唱され、Adachiら<sup>46)</sup>によりバンド構造の計算が行なわれた、より非局在化した (itinerant な) 5f電子のモデルである。

前者の場合、UX化合物中でウランはU<sup>4+</sup>イオン (5f<sup>2</sup> configuration) として存在し、RKKY機構を通じての磁氣的性質や、高周波項のエネルギー等をかなりよく説明できるが、電気伝導度の説明は困難である。

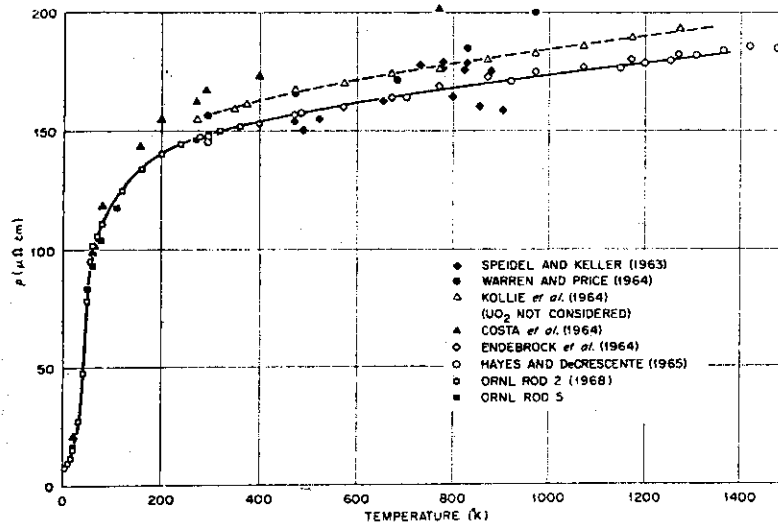


Fig. 8-6 Electrical resistivity of UN vs temperature from 4.2° to 1300°K. All values corrected to theoretical density  
 (◆: Ref. 28, ●: Ref. 29, Δ: Ref. 30, ▲: Ref. 31, ◇: Ref. 32, ○: Ref. 33) (Ref. 27)

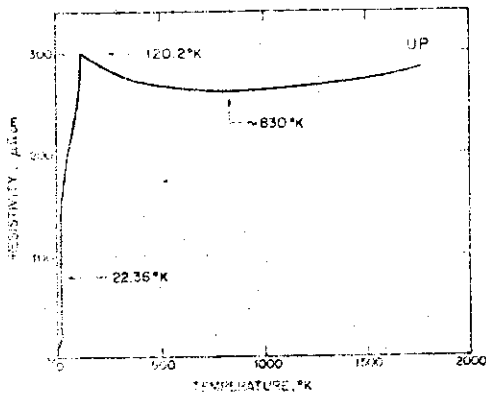


Fig. 8-7 Electrical resistivity of UP vs. temperature (Ref. 35)

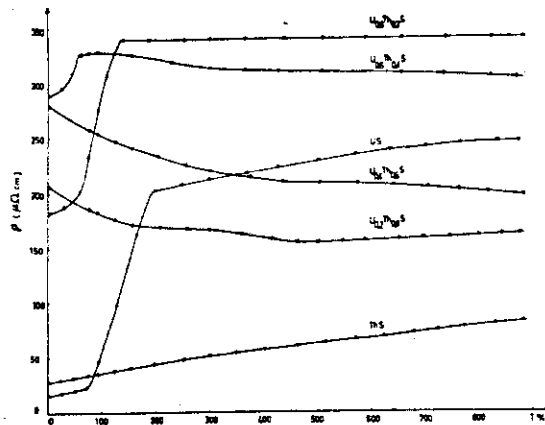


Fig. 8-8 Electrical resistivity of US-ThS solid-solution vs. temperature (Ref. 41)

後者では巾広い7sバンドと狭いfバンドが重なり、fバンドはスピナー軌道相互作用や結晶場によってさらにサブ・バンドに分裂し、フェルミ面はこの狭いサブ・バンドの附近に存在するという2バンド・モデルである。このモデルによって高い $\gamma$ の値(すなわち、フェルミレベルでの高い状態密度)が説明され、また以下に述べるように電気的性質もよく説明される。しかしこのモデルでは磁気能率の大きさを説明することができない。現実にはアクチノイドのNaCl型化合物はこの両極端の中間に分布しているものと考えられる。Fig. 8-9にImoto<sup>47)</sup>の考えかたに従った局在化の程度を横軸にとり、VEC(valeuce electron concentration)を縦軸にとって、これらの化合物の位置づけを行った。

トリウム化合物はこれらのうちで最も itinerant な電子をもっている。Auskerenらの一連の仕事によると、これら化合物はVECが8を境にして性質がやや異り、VEC<8ではバンドの重なりが変化し、これがキャリアー濃度を変える(2バンドモデル)。VEC>8ではfバンドは主に緩和時間に関係するのみで、その他は1バンドモデルとして扱ってよく、VECの変化がそのままキャリアー濃度の変化に対応すると考えられている。ThNの場合はより単純な1バンドモデルが成立している。

ウラン化合物はトリウム化合物より複雑であり、高い $\gamma$ の値が得られることにより、極めて狭い5fバンドにフェルミレベルが存在しているものと推論される。US-UPの固溶体の中間組成において高い $\gamma$ が得られることからFisk<sup>48)</sup>やAdachiら<sup>46)</sup>はこの間に0.03eV程度の巾をもつ狭い5fサブバンドが存在していることを指摘している。また、UN-UCの固溶体に関してOhmichiら<sup>24)</sup>は $ds/dT$ がUC成分の増加とともに増大していることから、UN附近に大きな状態密度を持つことを提唱し、これを(6d+5f)の性格をもつバンドであろうと説明している。

プルトニウム化合物に関しては、PuSがNaCl型のアクチノイド化合物としては唯一の例外すなわち半導体であり、フェルミレベルが禁制帯にあることが明らかにされているが、その他のことについては詳細な報告は未だなされていない。

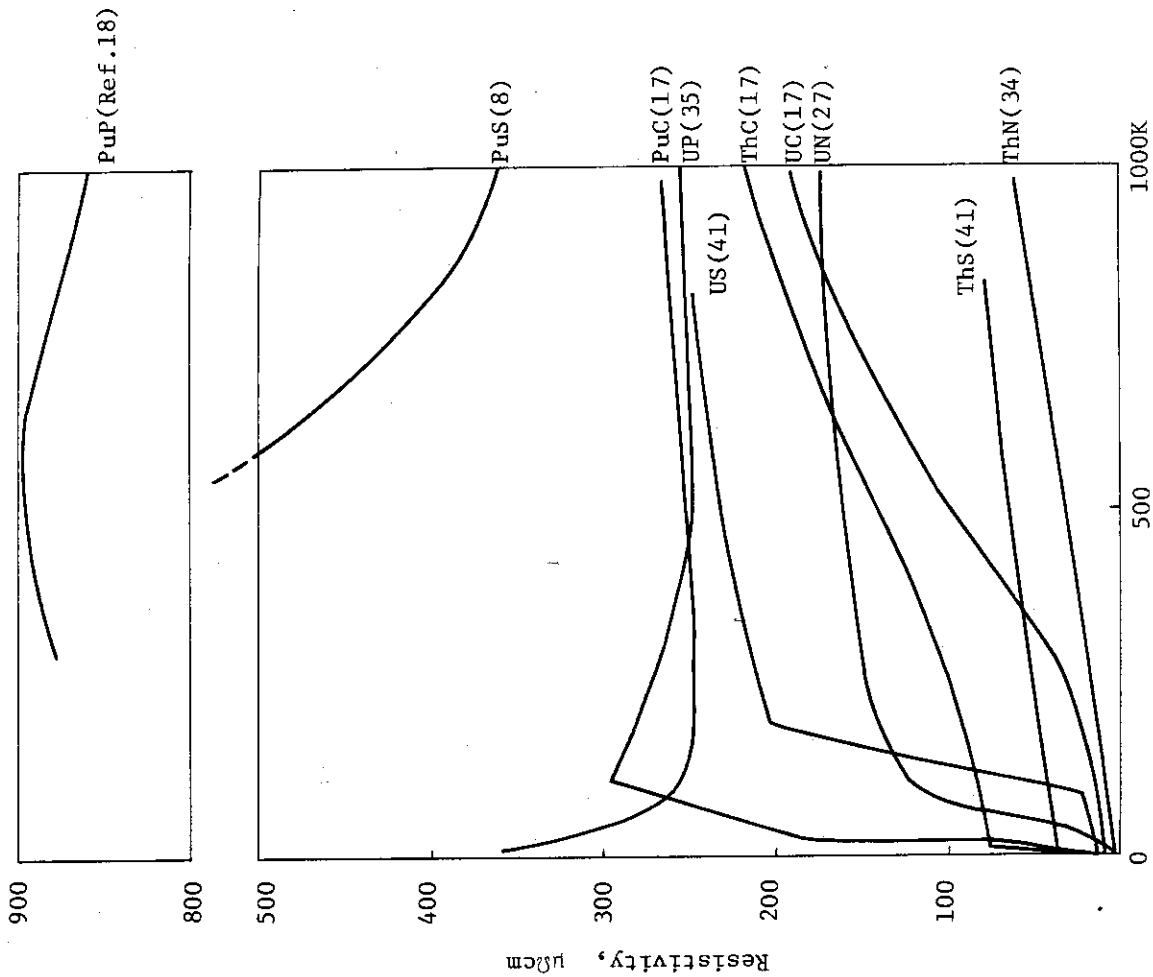


Fig. 8-10 Electrical resistivity of NaCl Type actinide compounds vs. temperature

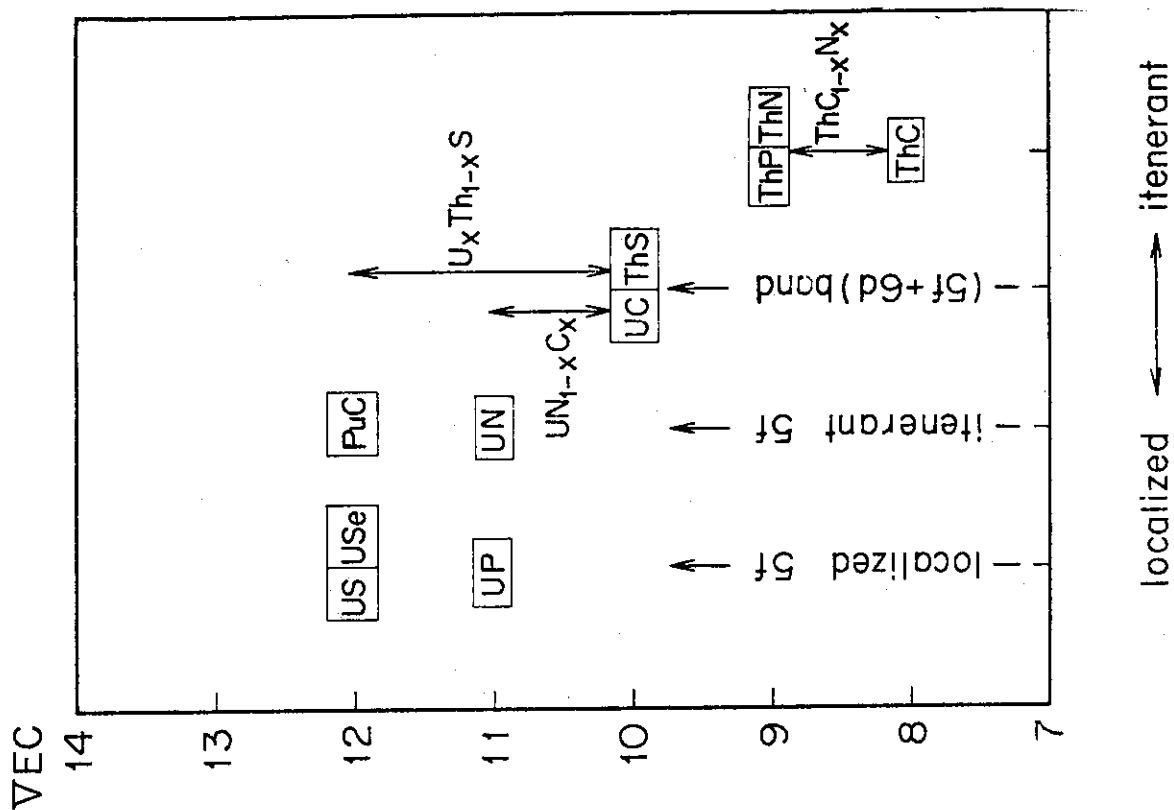


Fig. 8-9 NaCl type actinide compounds arranged according to their electronic features

## 文献

- 1) S. Aronson, J. E. Rulli & B. E. Schaner, J. Chem. Phys. 35, 1832 (1961).
- 2) R. A. Wolfe, WAPD-270 (1963).
- 3) P. Nagels & M. Denayer, Bull. Belg. Phys. Soc., Ser. III, 274 (1963).
- 4) J. Devreese, Bull. Belg. Phys. Soc. Ser. III, 259 (1963).
- 5) P. Nagels, J. Devreese & M. Denyer, J. appl. Phys. 35, 1175 (1964).
- 6) J. Devreese, R. De Coninck & H. Pollak, Phys. Stat. Sol., 17, 825 (1966).
- 7) I. G. Lang & Yu. A. Firsov, Soviet Phys. -JETP, 16, 1301 (1963).
- 8) R. De Coninck & J. Devreese, Phys. Stat. Sol., 32, 823 (1969).
- 9) K. D. Schotte, Z. Phys. 196, 393 (1966).
- 10) T. Holstein, Ann. Phys. 8, 343 (1959).
- 11) H. M. Lee, J. Nucl. Mater., 50, 25 (1974)
- 12) H. M. Lee, J. Nucl. Mater., 48, 107 (1973).
- 13) M. F. Lasker & R. A. Rapp, Z. Phys. Chem. (Neue Folge) 49, 198 (1966).
- 14) C. E. McNeilly, J. Nucl. Mater., 11, 1 (1964).
- 15) S. C. Carniglia, "Carbides in Nuclear Energy" Vol.1, p.407-12, Ed. by L. E. Russel et al., Macmillan, London (1946).
- 16) P. Costa & R. Lallement, J. Phys. Chem. Solids, 25, 559 (1964).
- 17) P. Costa & R. Lallement, Phys. Lett., 7, 21 (1963).
- 18) O. L. Kruger & J. B. Moser, J. Chem. Phys., 46, 891 (1967).
- 19) E. F. Westrum Jr. et al., "Advance in Thermophysical Properties at Extra Temperature and Pressure", p.156, Ed. by S. Gratch, Am. Soc. of Mech. Eng., New York (1965).
- 20) A. B. Auskern et al., J. Phys. Chem. Solids, 27, 613 (1966).
- 21) A. B. Auskern & S. Aronson, J. Appl. Phys., 38, 3508 (1967).
- 22) K. Sakanishi & H. Matsui, J. Nucl. Sci. Technol., 9, 124 (1972).
- 23) J. L. Henry et al., J. Am. Ceram. Soc., 53, 335 (1970).
- 24) T. Ohmichi, T. Kikuchi & S. Nasu, J. Nucl. Sci. Technol. 9, 77 (1972).
- 25) A. B. Auskern & S. Aronson, J. Nucl. Mater., 29, 345 (1969).
- 26) A. B. Auskern & S. Aronson, J. Appl. Phys., 41, 227 (1970).
- 27) J. P. Moore, W. Fulkerson & D. L. McElroy, J. Am. Ceram. Soc., 53, 76 (1970).
- 28) E. O. Speidel & D. L. Keller, BMI-1633, p.67 (1963).
- 29) I. H. Warren & C. E. Price, Can. Met. Quart., 3, 183 (1964).
- 30) T. G. Kollie et al., "Proceedings of International Symposium on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology", p.651, Ed. by J. T. Waber, (1964).

- 31) P. Costa et al. p.83 in Ref. 30.
- 32) R. W. Endebrook, E. L. Foster Jr. & D. L. Keller, IBM-1690, p.24 (1964).
- 33) B. A. Hayes & M. A. De Crescente, PWAC-481, p.21 (1965).
- 34) A. B. Auskern & S. Aronson, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1069 (1967).
- 35) H. Matsui, S. Nasu, M. Tamaoki & T. Kurasawa, private communication.
- 36) H. Adachi & S. Imoto, J. Nucl. Sci. Technol. 6, 531 (1969).
- 37) J. F. Counsell et al., "Thermodynamics of Nuclear Materials", p.185, IAEA, Vienna (1968).
- 38) C. W. Kazmierowicz, ANL-6731.
- 39) H. Furuya, Japan. J. Appl. Phys. 7, 779 (1968).
  
- 40) M. Tetenbaum, J. Appl. Phys., 35, 2468 (1964).
- 41) J. Danan et al., "Rate Earths and Actinides", p.176, Conf. at Durham 1971, The Inst. of Phys., London & Bristol.
- 42) E. F. Westrum Jr. & F. Grnvold, "Thermodynamics of Nuclear Materials", p.3, IAEA, Vienna (1962).
- 43) E. F. Westrum Jr., J. Chem. Phys., 48, 155 (1968).
- 44) J. Grunzweig-Genossar, M. Kuznietz, J. Appl. Phys., 39, 905 (1968).
- 45) J. Grunzweig-Genossar, M. Kuznietz & F. Friedman, Phys. Rev., 173, 562 (1968).
- 46) H. Adachi & S. Imoto, J. Nucl. Sci. Technol., 6, 371 (1969).
- 47) S. Imoto, Proc. of the 4th Meeting of the 122nd Commuttee for Nuclear Materials, held on Jan. 22, 1975, Japanese Soc. for Promotion of Sci. (1975).
- 48) Z. Fisk & B. R. Coles, J. Phys. C3, L104 (1970).