

JAERI-M  
7601

炭化ウランペレットの調製

1978年3月

鈴木 康文・笹山 竜雄・阿部 治郎  
荒井 康夫・前多 厚・渡辺 齊

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.

炭化ウランペレットの調製

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

鈴木康文・笹山竜雄・阿部治郎<sup>+</sup>

荒井康夫・前多 厚・渡辺 斉

(1978年2月10日受理)

高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスを用いて酸化ウランおよび黒鉛を出発物質として、炭素熱還元法により炭化ウランペレットの調製を行った。これらのグローブボックス内の雰囲気は酸素 3 ppm、水分 5 ppm に保持され、炭化ウラン粉末の酸化を防止するために効果的であった。この調製試験では 85% T. D. 以上の密度をもち、酸素を 2000 ~ 3000 ppm 含む単相の単炭化ウランペレットが調製された。化学量論的な単炭化ウランペレットを得るには、出発物質の酸化ウランと黒鉛の混合比として 2.950 ~ 2.975 が最適であった。また、炭素熱還元反応の雰囲気条件と反応速度との関係について調べたが、真空中よりアルゴンガス中の方が遅かった。焼結においてはペレット密度は粉碎手段および粉末時間に最も影響を受ける。そのほか、成型圧力、バインダー添加量、および化学組成などの要因がペレット密度に与える効果を調べたが、その効果は限られたものであった。

Preparation of Uranium Carbide Pellets

Yasufumi SUZUKI, Tatsuo SASAYAMA, Jiro ABE<sup>+</sup>

Yasuo ARAI, Atsushi MAETA and Hitoshi WATANABE

Division of Nuclear Fuel Research,  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received February 10, 1978)

Uranium carbide pellets were prepared by carbothermic reduction of uranium oxide with graphite in gloveboxes of high-purity argon gas atmosphere. The gas atmosphere contained 3 ppm oxygen and 5 ppm water, which protected well the uranium carbide powder from oxidation. The pellets of single phase uranium monocarbide had theoretical density over 85 % and contained 2000 ~ 3000 ppm oxygen. To obtain the pellets of stoichiometric uranium monocarbide, the suitable mixing ratio of uranium oxide and graphite is 2.950 ~ 2.975. The relation between atmosphere and reaction rate in carbothermic reduction was also examined. The reaction rate is lower in argon gas flow than in vacuum. Density of the sintered pellets is influenced by milling method and milling time. Other factors such as compacting pressure, binder quantity, and chemical composition have a little effect on the density.

Keywords : Argon gas atmosphere, Uranium carbide pellet, Carbothermic reduction, Ball milling, Binder, Cold press, Sintering, Preparation, Chemical composition, Pellet density

---

<sup>+</sup>)Plutonium Fuel Technology Section,  
Oarai Research Establishment, JAERI

## 目 次

1. まえがき	1
2. 試験方法	1
2.1 ウラン炭化物の取扱い	1
2.2 出発物質	3
2.3 二酸化ウランおよび黒鉛の混合	5
2.4 炭素熱還元反応	5
2.5 粉碎および成型	7
2.6 焼結	7
2.7 X線回折	8
2.8 化学分析	8
2.9 金相試験	9
3. 試験結果および討論	10
3.1 炭素熱還元反応	10
3.2 ペレットの成型および焼結	15
3.3 焼結ペレットの密度に影響をおよぼす要因	19
3.3.1 粉碎条件の効果	19
3.3.2 成型圧力の効果	21
3.3.3 バインダーの効果	22
3.3.4 組成などの効果	24
3.4 格子定数	26
3.5 金相試験	29
3.6 ペレットの形状変化	32
4. 結 論	34

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	1
2.1. Handling of uranium carbides .....	1
2.2. Starting materials .....	3
2.3. Mixing of uranium dioxide and graphite .....	5
2.4. Carbothermic reduction reaction .....	5
2.5. Milling and pressing .....	7
2.6. Sintering .....	7
2.7. X-ray diffraction .....	8
2.8. Chemical analysis .....	8
2.9. Metallography .....	9
3. Results and discussion .....	10
3.1. Carbothermic reduction reaction .....	10
3.2. Pressing and sintering of pellets .....	15
3.3. The factors having influence on the density of sintered pellets .....	19
3.3.1. The effect of milling condition .....	19
3.3.2. The effect of pressing pressure .....	21
3.3.3. The effect of binder .....	22
3.3.4. The effect of composition .....	24
3.4. Lattice parameter .....	26
3.5. Metallography .....	29
3.6. The dimension change of pellets .....	32
4. Conclusion .....	34

## 1. ま え が き

ウラン・プルトニウム混合炭チッ化物系燃料は高速増殖炉用の将来燃料として有望視されており、現在までに数多くの研究報告が行なわれている。炭化物，チッ化物，および炭チッ化物などの炭チッ化物系燃料は酸化物燃料と比べると燃料物質密度が高く，熱的条件についても有利であると考えられているが，その一方では化学的にきわめて活性であるために不活性雰囲気下で取扱わなければならないことや照射挙動などの問題点も多く挙げられている。そのために大洗研究所・燃料研究棟においても炭チッ化物系燃料の本格的な研究のために高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス系の調製ラインが整備され，目下，プルトニウムを含む混合炭チッ化物系燃料の調製研究の段階にはいった。

今回の報告はプルトニウムを含む試料の取扱いに先だって，混合炭化物ペレットの調製方法をさぐるために，この高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス系設備の操作性，安全性を確認するのを兼ねて行ったウラン炭化物ペレットの調製試験の結果をまとめたものである。この試験では高純度アルゴンガス雰囲気の条件のもとで，高純度で，かつ，酸素含有量の少ない炭化ウランペレットの調製を目標としたが，ペレット密度85%T.D.以上，酸素含有量3000 ppm以下のものを調製することができ，ほぼ，その目的を達成することができた。

## 2. 試 験 方 法

### 2.1 ウラン炭化物の取扱い

炭化ウランは化学的にきわめて活性であり，雰囲気の酸素や水分と反応して容易に酸化する。したがって，調製工程での炭化ウラン試料の酸化を防止するためには高純度の不活性ガス雰囲気下での取扱いを行なわなければならない。今回の試験では，特に酸化が起りやすいボールミルなどの粉碎用機器をはじめとして，油圧プレス，焼結炉，天秤などの炭化ウランペレット調製の各機器はすべて高純度アルゴン雰囲気グローブボックス内に格納されているものを使用している。この高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスの外観をFig 1に示す。また，この高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスは7台の各ボックスおよび物品の搬出入を目的とする1台の空気雰囲気グローブボックスにより構成されている。これらの8台のボックスは連結されていて，反応からペレットの焼結までのすべての工程がこの中で行えるように設計されている。

グローブボックス内雰囲気を高純度アルゴンガスとするために，これらのボックスにはアルゴンガス循環精製装置が付設されている。この循環精製装置は特殊気密型ブローおよび2基の

## 1. ま え が き

ウラン・プルトニウム混合炭チッ化物系燃料は高速増殖炉用の将来燃料として有望視されており、現在までに数多くの研究報告が行なわれている。炭化物，チッ化物，および炭チッ化物などの炭チッ化物系燃料は酸化物燃料と比べると燃料物質密度が高く，熱的条件についても有利であると考えられているが，その一方では化学的にきわめて活性であるために不活性雰囲気下で取扱わなければならないことや照射挙動などの問題点も多く挙げられている。そのために大洗研究所・燃料研究棟においても炭チッ化系燃料の本格的な研究のために高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス系の調製ラインが整備され，目下，プルトニウムを含む混合炭チッ化系燃料の調製研究の段階にはいった。

今回の報告はプルトニウムを含む試料の取扱いに先だって，混合炭化物ペレットの調製方法をさぐるために，この高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス系設備の操作性，安全性を確認するのを兼ねて行ったウラン炭化物ペレットの調製試験の結果をまとめたものである。この試験では高純度アルゴンガス雰囲気の条件のもとで，高純度で，かつ，酸素含有量の少ない炭化ウランペレットの調製を目標としたが，ペレット密度85%T.D.以上，酸素含有量3000 ppm以下のものを調製することができ，ほぼ，その目的を達成することができた。

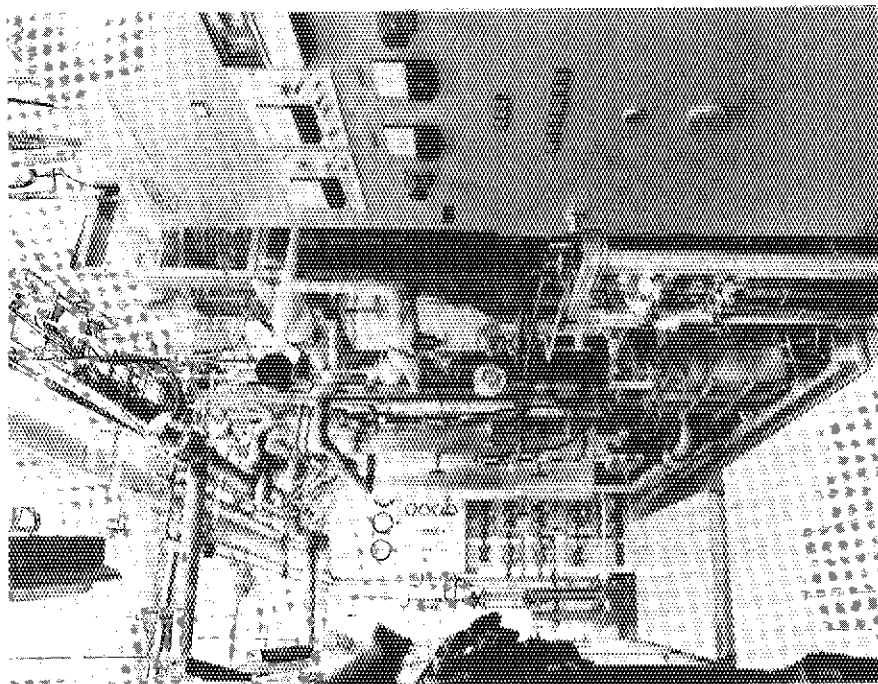
## 2. 試 験 方 法

### 2.1 ウラン炭化物の取扱い

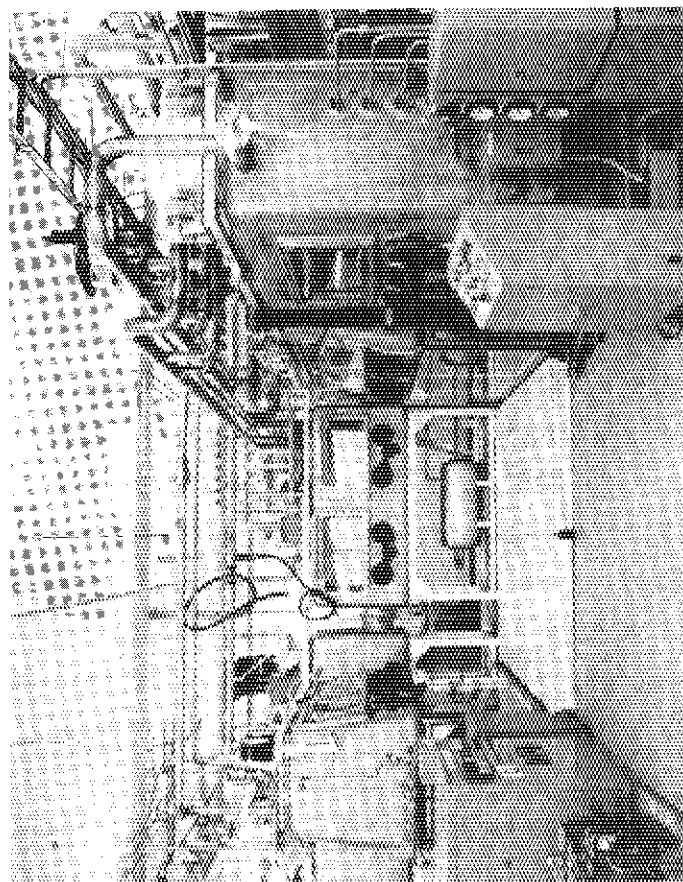
炭化ウランは化学的にきわめて活性であり，雰囲気の酸素や水分と反応して容易に酸化する。したがって，調製工程での炭化ウラン試料の酸化を防止するためには高純度の不活性ガス雰囲気下での取扱いを行なわなければならない。今回の試験では，特に酸化が起りやすいボールミルなどの粉碎用機器をはじめとして，油圧プレス，焼結炉，天秤などの炭化ウランペレット調製の各機器はすべて高純度アルゴン雰囲気グローブボックス内に格納されているものを使用している。この高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスの外観をFig. 1に示す。また，この高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスは7台の各ボックスおよび物品の搬出入を目的とする1台の空気雰囲気グローブボックスにより構成されている。これらの8台のボックスは連結されていて，反応からペレットの焼結までのすべての工程がこの中で行えるように設計されている。

グローブボックス内雰囲気を高純度アルゴンガスとするために，これらのボックスにはアルゴンガス循環精製装置が付設されている。この循環精製装置は特殊気密型ブローおよび2基の





The argon gas supply and purification lines : The remaining impurities are maintained less than 3ppm oxygen and 5ppm water each box.



The preparation line for carbide pellets : This line consists of eight stainless-steel glove boxes in which argon gas stream is circulating at a reduced pressure of  $-30 \pm 20$  mm H<sub>2</sub>O.

Fig. 1 Argon gas atmosphere gloveboxes

精製塔により、常時高純度のアルゴンガスをグローブボックス系に供給できるように設計されている。精製塔には酸素、水分、および有機溶媒のゲッターとして、それぞれ粒状ニッケル、モレキュラーシーブ、および活性炭が充填されている。また、この精製塔はアルゴン・水素混合ガスによって交互に自動再生が行なわれる。

グローブボックスはプルトニウムを含む炭化物系燃料の取扱いを考慮し、気密性および包蔵性について留意して設計が行なわれている。すなわち、ボックスの本体はステンレス鋼により製作されており、グローブポートは本体に溶接で取りつけられている。そのほか、ガスケット部は真空規格に準じた構造となっている。また、ベローズバルブや特殊形フィルターなどの採用によりグローブボックスの漏洩率は  $1 \text{ lusec}$  以下となっている。この漏洩率は通常のプルトニウム取扱い用グローブボックスで容積  $1 \text{ m}^3$  のものと比較して  $1/200$  以下である。また、グローブはネオプレンゴムと比べて水分透過度の低いハイパロンゴムを素材としたものを使用した。

今回、炭化ウランペレットの調製に用いた高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスは、以上に述べた方法によりきわめて良い雰囲気を保つことが可能であった。たとえば、通常の作業ではグローブボックス内の不純物は酸素  $3 \text{ ppm}$ 、露点  $-65^\circ\text{C}$  (水分として  $5 \text{ ppm}$ ) に保持された。これらのグローブボックスおよび精製循環装置の構造および性能についての詳細な点に関しては既に報告されているものを参考にされたい。<sup>1)2)</sup>

金相試験およびX線回折については、プルトニウム取扱い用空気雰囲気グローブボックス内に設置された各装置を利用して実施した。

## 2.2 出発物質

酸化ウランは Spencer Chemical Co. 製の二酸化ウラン粉末を出発物質として使用した。この酸化ウランは O/U 調整および脱ガスを同時に行うために、 $92\%$  アルゴン -  $8\%$  水素混合ガス気流 (流量  $3.0 \text{ l/min}$ ) 中で約  $1000^\circ\text{C}$  に 2 時間加熱保持を行った。赤外分光光度計を利用してこの反応ガス中の水分の連続測定を行ったところ、2 時間の加熱保持時間中に水分濃度は急激に低下しており、O/U の調整はほぼ完了し、 $2.00$  に近い値であると推定できる。このことは炭素熱還元反応において、 $600\sim 800^\circ\text{C}$  における二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) ガスの発生が少なかったことから裏づけられる。O/U 調整後の二酸化ウランの格子定数は  $5.469 \pm 0.001 \text{ \AA}$  であった。

黒鉛は Graphitwerk Kropfmühl 製の原子炉級天然黒鉛粉末を使用した。この黒鉛粉末は真空中 ( $10^{-5} \text{ Torr}$ ) で約  $300^\circ\text{C}$  に加熱することにより脱ガスを行ってから二酸化ウランとの混合を行った。

出発物質としての酸化ウランおよび黒鉛粉末の主な特性については Table 1 にまとめて示した。

Table 1 Characterization of starting materials

Uranium oxide (Spencer Chemical Co.)	Graphite (Graphitwerk Kropfmühl)
Oxide composition (O/U) 2.03 ~ 2.08	Carbon content 99.994 %
Uranium content 87.5 % min	Density 2.256 g/cm <sup>3</sup>
Tap density 2 g/cm <sup>3</sup> min	Specific surface area 10.4 m <sup>2</sup> /g
Particle size Micron range	Grain size distribution 0 - 2 micron 9.75 % 2 - 3 micron 12.14 % 3 - 4 micron 13.43 % 4 - 5 micron 11.43 % + 10 micron 39.8 % + 20 micron 12.44 %
Impurities Iron 130 ppm Silicon 100 ppm Nickel 100 ppm Aluminium 20 ppm Copper 3 ppm Molybdenum 3 ppm	Impurities Iron 11 ppm Silicon 31 ppm Nickel 3 ppm Aluminium 3 ppm Phosphorus 38 ppm Calcium 6 ppm

### 2.3 二酸化ウランおよび黒鉛の混合

二酸化ウランおよび黒鉛粉末の混合は、直示天秤で各々秤量した後、V型混合器およびボールミルを使用して行った。二酸化ウランおよび黒鉛の秤量の精度は $\pm 1\text{mg}$ 以内であった。V型混合器は実験室用の小型のものを使用し、混合容器は硬質ガラス製で容量 $90\text{m}\ell$ のものを用いた。混合条件は約 $50\text{ cycle}/\text{min}$ の回転数で、30分から1時間の混合時間として行った。この工程で二酸化ウランと黒鉛粉末のマクロ的な混合が完了し、目視ではほぼ均一であると認められた。V型混合器による混合の後、混合をさらに完全にするためにボールミルに装荷し、15～20時間の混合を行った。今回の試験で用いたボールミルは、本体およびボール共にタングステンカーバイド製のものである。このタングステンカーバイドには粘結剤として約6.5%のコバルトが含まれている。ボールミル本体はステンレス鋼(SUS304)で外張りされており、その内容積は約 $250\text{m}\ell$ である。ボールは直径 $10\text{mm}$ のものを60個充填して使用した。

V型混合器およびボールミルによる混合の後、二酸化ウランおよび黒鉛混合粉末は全自動6トン油圧プレスにより圧粉体に成型された。圧粉体に成型する目的は、炭素熱還元反応時における粉末の飛散を防止し、かつ、各粉末粒子ごとの接触を高めるためのものである。しかし、高い圧力で成型した場合には炭素熱還元反応時に一酸化炭素(CO)がぬげにくくなることも予想され、今回の試験では $0.5\sim 1.0\text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成型を行った。成型に用いた油圧プレスはプレス本体のみがグローブボックス内に格納されており、油圧ポンプ、油タンク、操作盤などはグローブボックスの外に設置されている。この油圧プレスは切換えスイッチにより両押し、片押し共に可能であるが、今回は両押しにより成型を行った。また、成型用ダイスは超硬合金(WC-Co合金)内張りのものを使用し、その寸法は $12\text{mm}$ 径のものである。

二酸化ウラン・黒鉛混合粉末はきわめて成型性がよく、低い成型圧力でも十分強度のある圧粉体ができるためバインダー添加は行なわなかった。また、圧粉体の寸法が炭素熱還元反応<sup>3)</sup>における反応速度に影響する重要な因子であると考えられるので、圧粉体の寸法は $3\sim 5\text{mm}$ 高さのものとし、さらに $3\sim 4$ 分割を行って、 $3\sim 5\text{mm}$ 角のブロック状とした。このような脱ガスを容易にするための方法は、既に採用されているものである。<sup>4)</sup>

### 2.4 炭素熱還元反応

$3\sim 5\text{mm}$ 角のブロック状とした二酸化ウラン・黒鉛混合圧粉体はタングステン製の吊り下げ式つばにに入れて反応炉に装荷された。この反応炉は内熱式のタングステン抵抗加熱の電気炉で、定格出力 $10\text{KVA}$ 、最高加熱温度は約 $2400^\circ\text{C}$ となっている。反応炉では真空中での加熱および各種のガス気流中での加熱がいずれも可能である。

今回の試験では、炭素熱還元反応は主として真空中( $1\sim 10^{-5}\text{ Torr}$ )で行なわれたが、アルゴンガスおよびヘリウムガス気流中でも試みられた。炭素熱還元反応の温度条件は反応雰囲気によりわずかに異なるが、比較を容易にするためになるべく同じとなるようにした。昇温速度は $200\sim 300^\circ\text{C}/\text{hr}$ 、降温速度は約 $600^\circ\text{C}/\text{hr}$ であった。また、保持時間中における温度の変動は $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内であった。

アルゴンガスおよびヘリウムガス気流中の炭素熱還元反応によって生成するCO、CO<sub>2</sub>などのガスは、反応炉に付設されている赤外分光光度計により追跡した。この赤外分光光度計には10m光路長のステンレス鋼(SUS304)製の気体セルが付属しており、反応炉から排出されるCOなどの生成ガスを連続的に測定することが可能である。Fig. 2には、この反応炉からの生成ガス測定用サンプリング配管の系統図を示した。また、気体セルには窓材として10mm

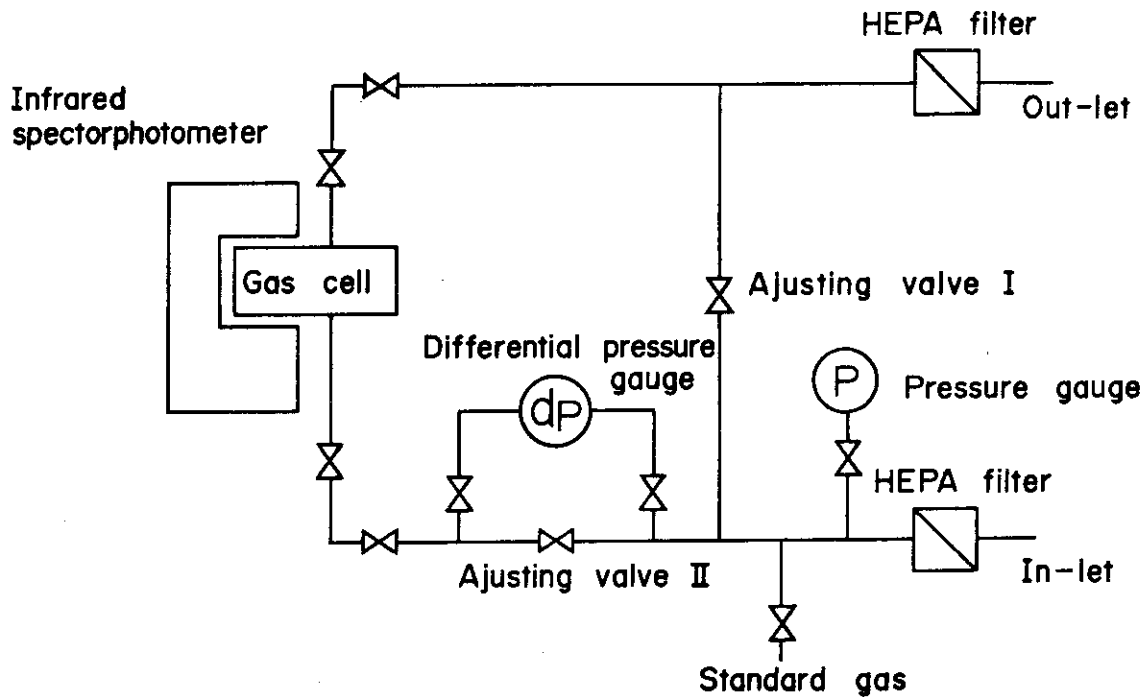


Fig. 2 Schematic representation of the apparatus for determining the CO content of the exhaust gas during the carbothermic reduction

厚さのフッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)が用いられている。CaF<sub>2</sub>は通常用いられているシュウ化カリウム(KBr)と比べて潮解性が小さく長寿命と考えられる。COガスおよびCO<sub>2</sub>ガスの測定波数は、それぞれ2140 cm<sup>-1</sup>、2350 cm<sup>-1</sup>であった。また、この赤外分光光度計を使用時のCOガスの検出下限値は約5 ppmであった。

反応炉の温度制御は出力電流値を制御することによって間接的に行い、ギア式プログラム調節器を利用した。また、温度の検出はパイロスコプ(千野製作所製)を使用し、石英プリズムを經由して直接試料部の測温を行った。パイロスコプの温度測定範囲は2レンジ切換え方式で1200~2400℃となっている。また、反応炉自体の試料部(40φ×40H<sup>mm</sup>)均熱条

件は $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 以内である。

炭素熱還元反応に用いたアルゴンガスおよびヘリウムガスは純ガスを用い、ボンベから直接反応炉に送った。この純ガス中の酸素濃度は $0.2\text{ ppm}$ 以下、露点は $-70^{\circ}\text{C}$ 以下であった。

## 2.5 粉碎および成型

炭素熱還元反応で得られたブロック状の炭化ウランはX線回折や化学分析のために試料の一部をサンプリングした後、まずモルターグラインダーによって粗砕された。このモルターグラインダーは西ドイツRetsch社製のもので、めのう乳鉢による粉碎を機械化したものであり、炭化ウランのブロックやペレットの破片を粗砕するのにきわめて有効であった。粗砕した後、炭化ウラン粉末は直ちにボールミルによってさらに粉碎された。この炭化ウランの粉碎に使用したボールミルは二酸化ウランと黒鉛の混合に用いられたものと全く同一仕様のもので、タングステンカーバイド製である。ボールミルによる粉碎は主に乾式で行ったが、一部の試料についてはノルマルヘキサンを使用して湿式ボールミルも実施した。調製工程で使用する高純度アルゴンガス循環精製装置は有機溶媒のゲッターとして活性炭床を持っているが、湿式ボールミルの場合は取扱い量が多量であり、ヘキサン等の有機溶媒はグローブボックス内面に吸着して雰囲気から完全にこれらを除去するのは困難である。したがって、湿式ボールミルを行っている間は循環精製装置をグローブボックス系から切り離し、アルゴンガスのワンスルーによりグローブボックスの置換を行った。このワンスルー置換に用いたアルゴンガスは酸素 $0.1\text{ ppm}$ 、露点 $-70^{\circ}\text{C}$ の高純度のものであるので、雰囲気の悪化は生じなかった。

炭化ウラン粉末の成型は、二酸化ウラン・黒鉛混合粉末の成型に用いた6トン油圧プレスを用いて行った。使用したダイスは径 $7\text{ mm}$ のもので $6\sim 7\text{ mm}$ の高さのグリーンペレットを作った。炭化ウラン粉末は成型性が必ずしもよくないために、ほとんどの試料についてバインダーを使用した。バインダーとしては炭化ウランのために各種のものが研究されているが、今回の試験ではポリエチレングリコール6000(UNC<sup>5)</sup>などで使用されているカーボワックス6000相当品)をトリクロロエチレンに溶して使用した。バインダー添加後は、15時間以上真空引きすることにより乾燥させてから成型を行った。また、成型方式は両押しとし、潤滑剤としては僅少の流動パラフィンを用いた。

## 2.6 焼結

炭化ウランペレットの焼結は、高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス内に設置されている焼結炉を使用して行った。この焼結炉は内熱式タングステン抵抗加熱電気炉で定格出力は $24\text{ KVA}$ となっている。真空中およびガス気流中での焼結や熱処理が可能であり、最高加熱温度は約 $2400^{\circ}\text{C}$ である。炭化ウランのグリーンペレットはタングステン製の5段吊り下げ式試料皿にならべて焼結炉に装荷された。

焼結炉の温度制御は熱電対によって温度検出を行い、ギア式プログラム調節器により制御を行う方式のものである。温度測定は試料皿の温度をパイロスコープで測定することにより行っ

た。焼結の際の加熱条件は、昇降温速度を共に $300^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ とし、加熱保持時間は3時間とした。しかし、炭化ウランのグリーンペレット作製の際にはバインダーとしてポリエチレングリコールを添加しているため、バインダー除去のために約 $300^{\circ}\text{C}$ で1時間以上の温度保持を行った。

焼結の場合の加熱雰囲気はアルゴンガス気流中に統一して行った。それはプルトニウムを含む混合炭化物系ペレットの調製を考慮した場合、ガス気流中の方が真空中での焼結と比較するとプルトニウム損失量が小さいと考えられるためである。プルトニウム炭化物の場合、約 $1800^{\circ}\text{C}$ で $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{Torr}$ の比較的高い蒸気圧を持っている。<sup>3)</sup> アルゴンガスは純度 $99.9995\%$ 、酸素 $0.1\text{ppm}$ 、露点 $-70^{\circ}\text{C}$ 以下の純ガスを用い、流量は $3\ell/\text{min}$ とした。

焼結用の炭化ウラン・グリーンペレットは、焼結の前後でその寸法を測定し、密度変化および寸法の変化を測定した。測定の精度は $\pm 0.05\text{mm}$ であった。

## 2.7 X線回折

炭素熱還元反応で調製された炭化ウランブロックや焼結により得られたペレットについては、X線回折により相の同定および格子定数の測定を行った。測定方法としては粉末ディフラクトメーター法を用いた。

炭化ウランペレットなどの試料は、調製工程で使用された高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス内でめもの乳鉢などを用いて粉碎を行った。十分粉碎した後、エポキシ系樹脂と混合させてアルミニウム製の試料ホルダーに接着固定させた。アルゴンガス雰囲気グローブボックス内で15時間以上放置し、エポキシ系樹脂が完全に硬化してからグローブボックス外に取り出した。このような処理を行うことにより空気雰囲気下でも炭化ウラン粉末試料を酸化させることなくX線回折を行うことが可能であった。

X線回折装置は理学電機(株)製のガイガーフレックス2035型を主体としたもので、ゴニオメーター部がプルトニウム取扱い用空気雰囲気グローブボックス内に格納されている。一方、X線発生装置および制御・測定部はグローブボックス外におかれている。したがって、試料ホルダーの装荷、スリット交換、スキャン速度の設定などの一部の作業を除き、ほとんどの操作がグローブボックスの外から行うことができる。

回折用線源としては $35\text{KV}$ 、 $15\text{mA}$ の $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。また、 $\text{K}\beta$ 線用のフィルターとしてはニッケル板を用いている。相同定では $25\sim 70^{\circ}$  ( $2\theta$ )、格子定数の測定では $80\sim 140^{\circ}$  ( $2\theta$ )の範囲で走査を行った。また、格子定数の測定の際、一部の回折試料にはシリコン粉末あるいは銀粉末を標準試料として炭化ウラン粉末と混合させることにより系統的誤差の有無を確認した。格子定数の算出にあたってはCohenの外挿法を用いた。

## 2.8 化学分析

炭化ウラン中の全炭素含有量および酸素、タングステン、鉄、ニッケル、クロムなどの不純物成分の定量分析は、東海研究所・分析センターに依頼して行った。

炭化ウラン中の全炭素含有量は、燃焼-クーロメトリー法により定量を行った。また、酸素含有量は不活性ガス送気-ガスクロマトグラフ法により定量された。炭素および酸素分析用試料は炭化ウランの調製に用いられた高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス内で粉碎された後、直ちにスズキャプセルに封入された。このスズキャプセルは高純度アルゴンガス雰囲気ガラス容器に入れて分析センターへ搬送された。また、これらの分析は各試料ごとに3サンプルとし、その平均値を分析値とした。今回、遊離炭素の分析は行なわなかった。

タングステンおよびコバルトは粉碎時に使用するタングステンカーバイド製のボールミルから炭化ウラン中に不純物として混入する可能性が大きく、一方、鉄、ニッケル、クロムは多くの使用機器の主要構成材であるステンレス鋼から不純物として混入する可能性が考えられる。これらの分析試料は搬送時の安全上の見地から酸化処理してから分析センターへ輸送された。これらの成分の分析方法は次のとおりである。

タングステン； $\alpha$ -ベンゾインオキシム抽出分離ポーラログラフ法  
 コバルト　　；1-ニトロソ-2ナフトール抽出光度法  
 ニッケル　　；ジメチルグリオキシム抽出光度法  
 鉄、クロム　；2-メチルオキシム抽出光度法

## 2.9 金相試験

焼結後の炭化ウランペレットの一部について金相試験を行った。今回の金相試験はすべて空気雰囲気中のプルトニウム取扱い用グローブボックス内に格納されている研磨装置および光学顕微鏡などを用いて行なわれた。

炭化ウランペレットは、まず、シンプルメット埋込機を用いてベークライト樹脂に成型埋込みを行った。この場合の成型条件は成型圧力が4,200 psi、成型温度が約130℃、成型時間が約10分間であり、成型寸法は1<sup>1</sup>/<sub>4</sub>インチ径である。各研磨装置の試料ホルダーの寸法は全てこの大きさに統一されている。

炭化ウランペレットの研磨は粗研磨、中間研磨、および仕上げ研磨の3段階にわけて行なわれた。まず、最初に粗研磨ではシリコンカーバイド研磨紙のグリッド320および400を用い、潤滑液としてはラッピングオイルを使用して、それぞれ10～15分間研磨を行った。中間研磨では、やはりシリコンカーバイド研磨紙、グリッド600および1000を用いて15～20分間研磨した。さらに仕上げ研磨では研磨バフとしてテクスメットを用い、ラッピングオイルおよびダイヤモンドペーストを使用して研磨を行った。ダイヤモンドペーストの粒度は約3 $\mu$ mのものと約1 $\mu$ mのものを用いて2段階にわけて行った。研磨時間は30～60分間であった。各研磨段階で次の細かい研磨に移るごとに試料はエチルアルコールで十分に洗浄された。今回の研磨に使用された研磨機は、粗研磨および中間研磨でオートメット研磨機、仕上げ研磨で試料ホルダー強制回転式研磨機である。

研磨の完了した試料は次にエッチングが行なわれた。腐食液としては硝酸1、氷酢酸1、水1の割で混合された溶液を用いた。エッチングを行う時間は10～30秒程度とし、終了後エチルアルコールを試料に吹き付けて洗浄し、ドライヤーで乾燥させた。



顕微鏡観察はやはりグローブボックス内に格納されている光学顕微鏡を用いて行なわれた。この光学顕微鏡は試料部がグローブボックス内にあり、鏡筒、電源などはグローブボックス外にあって、外から操作できるように設計されている。光源用電源としてはクセノンを用い、対物レンズ20倍、40倍、80倍、接眼レンズ10倍のものが用意されている。顕微鏡写真の撮影は35ミリカメラを使用して行った。

### 3. 試験結果および討論

#### 3.1 炭素熱還元反応

二酸化ウラン・黒鉛混合粉末を出発物質として炭化ウランを調製する炭素熱還元反応に関しては、現在までに数多くの報告が行われているが、二酸化ウラン( $UO_2$ )相が中間生成物として生成するなど、その反応機構は必ずしも簡単ではない。しかし、反応時に生成するCOガス排気速度を大きくして、試料周囲のCO分圧をできるだけ下げることがこの反応を完了させ、酸素含有量の少ない炭化ウランを調製するために最も効果的であると考えられている。そのため<sup>3)~7)</sup>にCOガスの排気効率のよい真空雰囲気下で炭素熱還元反応を実施している例が最も多い。

今回の試験で実施した炭素熱還元反応における各反応条件と反応の結果についてはTable 2にまとめた。反応条件のなかで二酸化ウランと黒鉛の混合比については、モル比で2.950, 2.975, および3.000の3とおりにした。仮に  $UO_2 + 3C \rightarrow UC + 2CO \uparrow$  という反応式によって理想的な stoichiometry の単炭化ウラン(UC)の調製を考えると、二酸化ウランと黒鉛の混合比はモル比で3となる。しかし、実際に生成する炭化ウラン中には数千 ppm の酸素が固着して残るために、混合比が3の場合には hyperstoichiometry の組成のUCが生成する可能性が考えられる。この理由から3.000 およびそれよりも僅かに小さい値を混合比として選んだ。

二酸化ウランと黒鉛の混合も炭素熱還元反応にとって重要な要因のひとつとなっている。特に、二酸化ウランと黒鉛との密度に大きな差があるために均一な混合はかなり難しいと考えられる。したがって、V型混合器による混合ではマクロ的な混合までとし、ボールミルによる混合に十分な時間をかけた。

炭素熱還元反応を行う雰囲気については、COガスの排気速度の観点から真空が最も有利と考えられる。しかし、プルトニウムを含む混合炭化物の調製を行う場合、高真空下での反応ではこのプルトニウムの蒸発による損失量が増大する可能性が大きい。したがって、今回の試験では混合炭化物を調製する場合も考慮にいれてヘリウムガスおよびアルゴンガス気流中での炭素熱還元反応も試みた。これらの3とおりの雰囲気条件では、真空中、ヘリウムガス気流中、およびアルゴンガス気流中の順で反応が早く進行していることがX線回折による相同定および反応時の重量変化などの結果から明らかであった。Fig. 3は真空中において試みた炭素熱還元反応の場合の温度条件とそれともなう真空度の変化の状況を示したものである。600~800℃付近では僅かばかりの真空度の低下が見られる。CO<sub>2</sub>ガスは、主に hyperstoichiometric

顕微鏡観察はやはりグローブボックス内に格納されている光学顕微鏡を用いて行なわれた。この光学顕微鏡は試料部がグローブボックス内にあり、鏡筒、電源などはグローブボックス外にあって、外から操作できるように設計されている。光源用電源としてはクセノンを用い、対物レンズ20倍、40倍、80倍、接眼レンズ10倍のものが用意されている。顕微鏡写真の撮影は35ミリカメラを使用して行った。

### 3. 試験結果および討論

#### 3.1 炭素熱還元反応

二酸化ウラン・黒鉛混合粉末を出発物質として炭化ウランを調製する炭素熱還元反応に関しては、現在までに数多くの報告が行われているが、二酸化ウラン( $UO_2$ )相が中間生成物として生成するなど、その反応機構は必ずしも簡単ではない。しかし、反応時に生成するCOガス排気速度を大きくして、試料周囲のCO分圧をできるだけ下げることがこの反応を完了させ、酸素含有量の少ない炭化ウランを調製するために最も効果的であると考えられている。そのため<sup>3)~7)</sup>にCOガスの排気効率のよい真空雰囲気下で炭素熱還元反応を実施している例が最も多い。

今回の試験で実施した炭素熱還元反応における各反応条件と反応の結果についてはTable 2にまとめた。反応条件のなかで二酸化ウランと黒鉛の混合比については、モル比で2.950, 2.975, および3.000の3とおりにした。仮に $UO_2 + 3C \rightarrow UC + 2CO\uparrow$ という反応式によって理想的なstoichiometryの単炭化ウラン(UC)の調製を考えると、二酸化ウランと黒鉛の混合比はモル比で3となる。しかし、実際に生成する炭化ウラン中には数千ppmの酸素が固溶して残るために、混合比が3の場合にはhyperstoichiometryの組成のUCが生成する可能性が考えられる。この理由から3.000およびそれよりも僅かに小さい値を混合比として選んだ。

二酸化ウランと黒鉛の混合も炭素熱還元反応にとって重要な要因のひとつとなっている。特に、二酸化ウランと黒鉛との密度に大きな差があるために均一な混合はかなり難しいと考えられる。したがって、V型混合器による混合ではマクロ的な混合までとし、ボールミルによる混合に十分な時間をかけた。

炭素熱還元反応を行う雰囲気については、COガスの排気速度の観点から真空が最も有利と考えられる。しかし、プルトニウムを含む混合炭化物の調製を行う場合、高真空下での反応ではこのプルトニウムの蒸発による損失量が増大する可能性が大きい。したがって、今回の試験では混合炭化物を調製する場合も考慮にいれてヘリウムガスおよびアルゴンガス気流中での炭素熱還元反応も試みた。これらの3とおりの雰囲気条件では、真空中、ヘリウムガス気流中、およびアルゴンガス気流中の順で反応が早く進行していることがX線回折による相同定および反応時の重量変化などの結果から明らかであった。Fig. 3は真空中において試みた炭素熱還元反応の場合の温度条件とそれともなう真空度の変化の状況を示したものである。600~800℃付近では僅かばかりの真空度の低下が見られる。CO<sub>2</sub>ガスは、主にhyperstoichiometric

Table 2 The condition and results of the carbothermic reduction process

Sample no.	1	2	3	4	5	6
C/UO <sub>2</sub> ratio	3.000	3.000	3.000	3.000	2.975	2.950
Mixing time (Hr)	16	15	15	15	17	16
Amount of batch (g)	69	10	9	10	73	57
Atmosphere	Vacuum	Vacuum	Helium	Argon	Vacuum	Vacuum
Reaction temperature (°C)	1700	1600	1700	1700	1600	1600
Reaction time (Hr)	5	5	7	7	5	5
X-ray analysis						
Phase *	UC	UC	UC	UC	UC	UC
	f-UO <sub>2</sub>	f-C	f-UC <sub>2</sub>	w-UC <sub>2</sub>	f-UO <sub>2</sub>	
	f-C		f-UO <sub>2</sub>	w-UO <sub>2</sub>		
			f-C	w-C		
Lattice parameter of UC(Å)	4.957	4.959	4.960	4.960	4.960	4.956
Chemical analysis (wt. %)						
Carbon	4.68	-	-	-	4.77	4.65
Oxygen	0.20	-	-	-	0.13	0.19
C-equivalent **	4.83	-	-	-	4.87	4.80

\* f-; faint, w-; weak

\*\* C-equivalent = C (wt. %) + 12/16 O (wt. %)

$UO_{2+x}$  が stoichiometric  $UO_2$  に還元される際に生成するものと考えられ、このことはこれまでの報告でも指摘されている。<sup>3) 8)</sup> 炭素熱還元反応自体は約  $1200^\circ\text{C}$  付近から急速に進行しはじめて、ガスの発生は約  $1550^\circ\text{C}$  まで継続する。この温度で生成するガスは、その大部分が CO ガスである。 $1550^\circ\text{C}$  以上の温度範囲では、さらに温度を上げているにもかかわらず真空度は急激によくなり、反応が完全に完了していることを示している。

Fig. 4 にはヘリウムガス気流中での炭素熱還元反応の場合の温度条件と、その際の CO ガスの生成状況を示した。CO ガスの濃度は  $10\text{m}$  光路長をもつ気体セルの付属した赤外分光光度計により、約  $2140\text{cm}^{-1}$  の波数での CO ガスの赤外線吸収ピークを  $20$  分間ごとに測定したものである。これを Fig. 3 に示した真空雰囲気での反応と比較すると、反応の傾向はほぼ同様であると認められるが、CO ガスの発生は約  $1700^\circ\text{C}$  で温度保持を行っている間も緩慢に継続しており、真空中での反応と比べて反応速度が遅いことが明らかである。

Fig. 5 ではアルゴンガス気流中で炭素熱還元反応を行った場合の温度条件と CO ガスの生成状況を示した。その傾向は Fig. 4 に示したヘリウムガス気流中の場合と全く同じであるが、さらに CO ガスの発生は緩慢であり、 $1700^\circ\text{C}$  で  $5$  時間の加熱保持を行ったにもかかわらず明らかに未反応であった。この反応速度の相違は、アルゴンガスとヘリウムガスとの拡散速度の相違によるものと考えられることができる。

ガス気流中で炭素熱還元反応を行う場合には、ガスの種類のほかに反応炉の内部構造がその反応速度に大きな影響をおよぼすことがわかった。特に、汎用の内熱式電気炉では試料部が加熱ヒーターや反射板などによって囲まれており、試料周辺部のガスの置換効率がきわめて悪い構造となっている場合が多い。今回の試験でも全く同じ条件のもとで、より開放的な試料容器を使用して炭素熱還元反応を行った場合には、はるかに反応が早く進行することが認められている。このことからガス気流中で炭素熱還元反応を行う場合には反応を行う電気炉の設計に十分留意しなければならない。

炭素熱還元反応で得られた反応生成物について X 線回折により相の同定を行った。その結果は Table 2 に示したとおりであるが、真空中で炭素熱還元反応を行った試料については強い UC 相のピークのほかに、きわめて弱い二酸化ウラン ( $UO_2$ ) 相や黒鉛相のピークが認められる例が多かった。一方、ガス気流中で炭素熱還元反応を行った試料については、真空中の場合と比べて  $UO_2$  相もいくぶんはっきりしたピークを持ち、そのほかに UC<sub>2</sub> 相も認められている。UC<sub>2</sub> 相は反応中間生成物として析出すると考えられており、<sup>9) 10)</sup>  $UO_2$  相と共存していることから炭素熱還元反応が一部未反応であると考えられる。Fig. 6 および 7 には真空中およびアルゴンガス気流中での炭素熱還元反応で得られた反応生成物の代表的な X 線回折パターンを示した。これは Table 2 に示した試料番号の 2 および 4 に対応する。

酸素含有量の少ない stoichiometric UC 相の格子定数として Storms は  $4.9605 \pm 0.0002 \text{ \AA}$  が妥当であると述べている。<sup>11)</sup> 一方、今回の炭素熱還元反応で得られた UC 相の格子定数は  $4.956 \sim 4.960 \text{ \AA}$  であった。特に、真空中での炭素熱還元反応で調製されたものについては  $4.956 \sim 4.959 \text{ \AA}$  と小さい値が得られた。また、ヘリウムガス気流中およびアルゴンガス気流中で得られたものは  $4.960 \pm 0.001 \text{ \AA}$  であって、Storms の言う値にほぼ一致している。真空中で炭素熱還元反応を行って得た UC 相の格子定数が低い値を示すことについては stoichio-

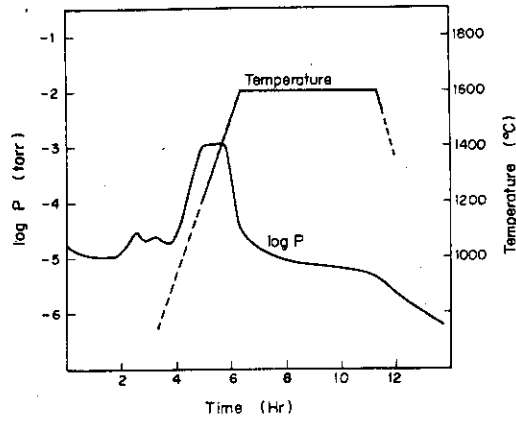


Fig. 3 Pressure change of the atmosphere during the carbothermic reduction in vacuum at 1600 °C

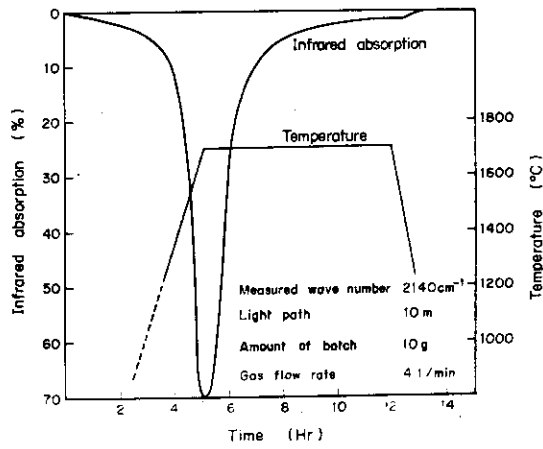


Fig. 4 The change of the generated amount of CO gas in He gas flow during the carbothermic reduction

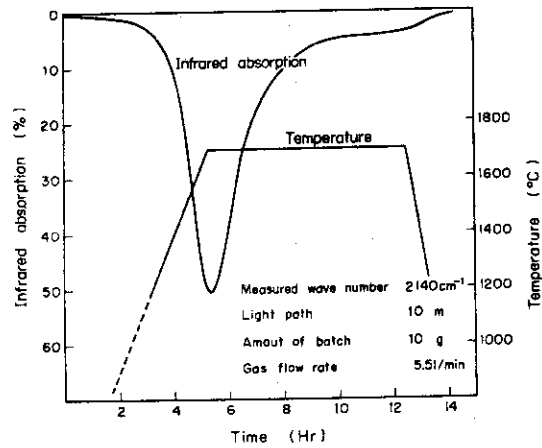


Fig. 5 The change of the generated amount of CO gas in Ar gas flow during the carbothermic reduction

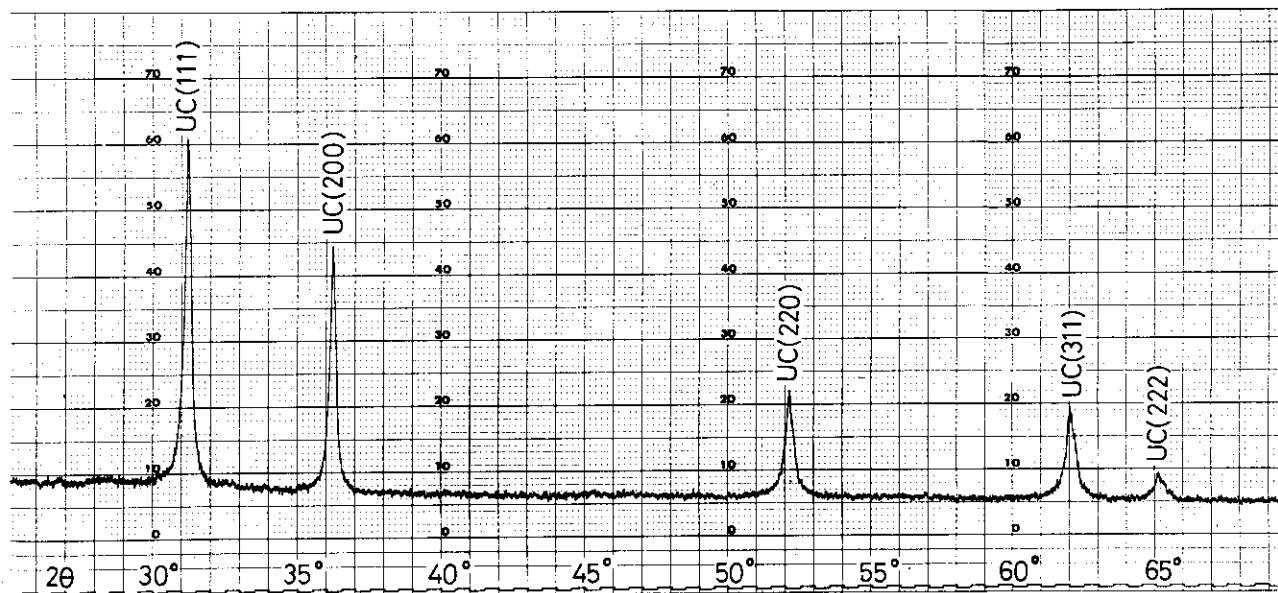


Fig. 6 Typical X-ray diffraction pattern of uranium carbide prepared by the carbothermic reduction in vacuum at 1600 °C

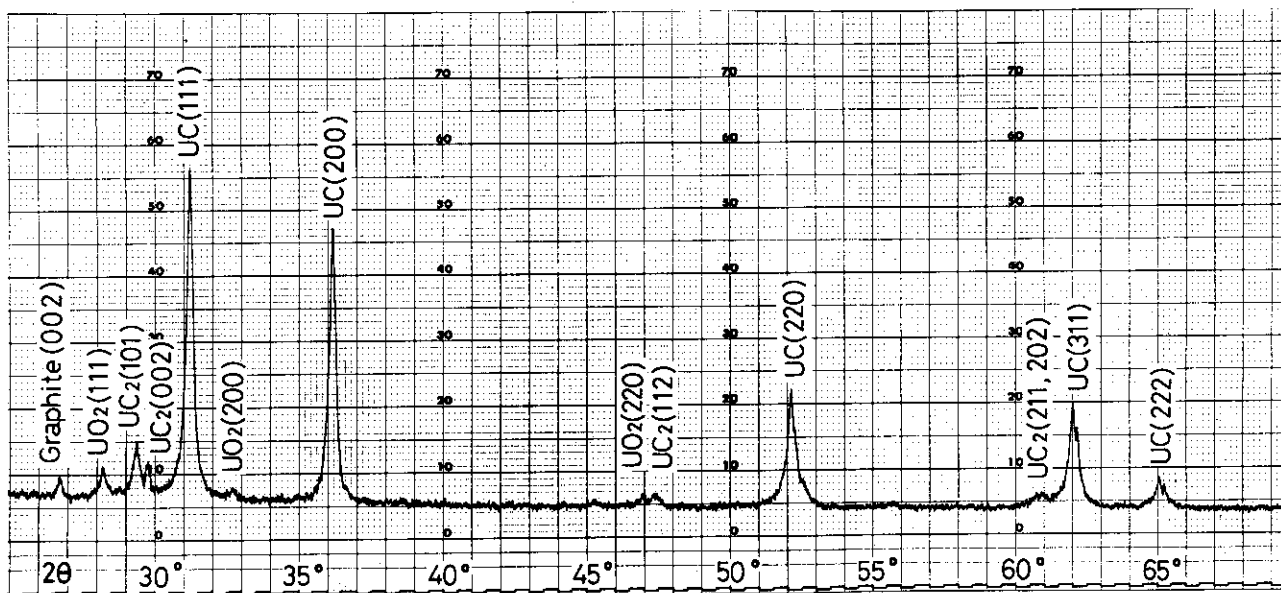


Fig. 7 Typical X-ray diffraction pattern of uranium carbide prepared by the carbothermic reduction in flowing argon gas at 1700 °C

metry の点から説明することができる。真空中での炭素熱還元反応によって得られた炭化ウランの中には、UC相のほかに $UO_2$ 相が共存している場合が多い。それに対して化学分析の結果 (Table 2) からでは炭化ウラン中に含まれている酸素量は2000 ppm以下となっている。このことから炭化ウラン中に残留している酸素はUC相中に固溶しているのではなくて、ほとんど $UO_2$ 相の形で存在していると考えられる。これは炭素熱還元反応の際の最終的な真空度がきわめて低く $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Torrであり、CO分圧が低くなったことに起因するものと思われる。これらのことから、酸素が全て $UO_2$ 相の形で存在していると仮定して、 $UO_2$ 相を除いた残りの炭化ウランのstoichiometryを考えた場合、化学分析の結果からhypostoichiometryであると推測される。例えば、格子定数が $4.956\text{\AA}$ および $4.957\text{\AA}$ と得られている試料では、 $UO_2$ 相を除いた部分のC/U値が0.98, 0.99と計算される。3.4節で詳しく述べるようにUC相の格子定数はstoichiometryに強く依存すると考えられ、今回の真空中での反応で格子定数の値が小さいことについては、hypostoichiometric組成のためであると説明できる。

一方、ガス気流中で行った場合には、真空中の場合と異なる現象がみられる。すなわち、炭素熱還元反応時の系内のCO分圧は赤外分光データ (Fig. 4および5) からみられるとおり比較的高く、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$  atm程度と考えられる。このことから残留酸素の一部はUC相に固溶しており、炭化ウランとしては真空中の場合とは逆に、hyperstoichiometryであると推定される。Hyperstoichiometric領域ではstoichiometryが格子定数の値に与える影響はほとんどないと考えられることから、<sup>12)</sup>  $4.960\text{\AA}$ という一定した値が得られることが説明される。また、酸素がUC相中に固溶することによって格子定数の値が変化する点については、5000 ppmまでの固溶であればそれほど大きくないと考えられ、<sup>13)</sup> これらの理由からStormsの言う $4.9605\text{\AA}$ という値とはほぼ一致したものが得られたと考えられる。

二酸化ウランと黒鉛の混合比を変えた場合のstoichiometryに対する効果は、炭素熱還元反応直後の試料では必ずしも明確ではなかった (Table 2参照)。しかし、これらの試料を再粉碎して焼結した場合には、混合比の相違が明白となる。この点については3.3.4節で詳しく述べる。

約 $1700^\circ\text{C}$ における炭素熱還元反応におけるウランの蒸発損失量はきわめて小さいものと評価される。これは反応の前後に行った重量測定の結果、その変化量が計算から求められる量とはほぼ一致すること、および反応炉内壁へのウランの付着が僅少であったことから裏付けられる。

### 3.2 ペレットの成型および焼結

真空中での炭素熱還元反応により調製されたブロック状の炭化ウランは、まずモルターグラインダー、ボールミルなどによって粉碎された。その後、バインダーとしてポリエチレングリコール6000 (カーボワックス6000相当品) をトリクロロエチレンに溶して添加した。バインダーの添加量は主に0.25 wt%としたが、一部の試料については0.50~0.75 wt%添加した。乾燥させた後、径7mm、高さ5~7mmのグリーンペレットに成型し、焼結を行った。

グリーンペレットの成型性は必ずしも良好ではなかった。グリーンペレットの成型性につい

ては、粉末の粒度分布、形状、そのほかの特性に依存すると考えられるが、今回の試験ではこれらの要因については測定を行っていない。しかし、同一条件で粉碎・成型を行った場合、酸素含有量の少ない炭化ウランほど成型性が悪いという傾向を示した。すなわち、酸素が約 0.70 wt% 含まれる炭化ウラン粉末は、バインダーを添加することなく良好なグリーンペレットに成型できることがわかっていたが、一方では酸素含有量が約 0.20 wt% の炭化ウラン粉末ではバインダーを添加しないで成型することが著しく困難であった。

ペレットの焼結はアルゴンガス気流 (3ℓ/min) 中で焼結炉を使用して行った。焼結時の昇降温速度は約 300°C/hr とし、1740°C および 1825°C で 3 時間の温度保持を行った。Table 3 では、粉碎時間、焼結温度などの各実験条件とペレット密度、相同定、および化学分析などの結果をまとめて示した。

X線回折によるペレットの相同定では Table 3 からわかるとおり、一部のペレットを除き、ほぼ UC 単相と認められる組成のペレットが調製された。また、このことは化学分析の結果からも十分裏付けられる。しかし、二酸化ウランと黒鉛の混合比が 3.000 の試料については、UC<sub>2</sub> 相が認められていて hyperstoichiometric 組成であると考えられ、バインダー添加量が 0.50~0.75 wt% と多い試料についても含有炭素量の増加傾向が認められる。また、これらの焼結ペレットにおける UC 相の格子定数は  $4.960 \pm 0.001 \text{ \AA}$  であり、そのばらつきもきわめて小さい。この値は UC の格子定数として一般的に受け入れられている値  $4.9605 \pm 0.0002 \text{ \AA}$  とよく一致している。しかし、一部のペレットについては  $4.957 \sim 4.958 \pm 0.001 \text{ \AA}$  という値が得られており、これについてはタングステンの影響と考えられる。この点については 3.4 節で述べる。

化学分析の結果では焼結ペレット中に含まれる炭素含有量が 4.44~4.79 wt% の範囲にあり、酸素含有量は 0.22~0.44 wt% の範囲であった。炭素含有量については当初の混合比から予想される組成と比べるとかなりのばらつきが認められるが、全体的な傾向はこの混合比とよく対応している。また、バインダー添加量や粉碎条件の相違および化学分析の精度も考慮に入れる必要があると思われる。酸素含有量については焼結ペレットの大部分で 0.35 wt% 以下であり、これは炭素熱還元反応で調製される炭化ウランペレットの平均的な値と考えられる。また、炭素熱還元反応直後の炭化ウラン中の酸素含有量とこの焼結ペレット中の酸素量とを比較すると、約 0.10 wt% 程度の増加にとどまっていることがわかる。一方、炭素含有量の値については大きな変化が認められていないことから焼結時の CO ガスの放出は少なく、約 0.10 wt% の酸素増加量はペレットの焼結までの粉碎や成型過程での酸化で生じたものと対応すると考えられる。粉碎や成型などの粉末時の酸化防止については格別の注意を払わずに酸素がこの増加量にとどまったのは、高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスの成果と考えられる。

酸素が含まれていない stoichiometric 組成の UC の炭素含有量は 4.80 wt% となるはずである。しかし、3.1 節でも述べたように、実際にはある程度の酸素の固溶は避けることができず、炭化ウランの stoichiometry を論ずる場合には炭素当量値  $C_{eq} (C + 12/16 O_{sol} + 12/14 N_{sol})$  に基づかなければならない。今回の試験ではチッ素の影響はほとんど無視できるであろう。炭化ウランペレット中の酸素含有量が 0.22~0.44 wt% であることから酸素が全て固溶していると仮定すると、炭素含有量は 4.47~4.63 wt% が stoichiometric 量である



Table 3 The condition and results of the sintering process in argon gas flow

Sample no.	11	12	13	14	15	16	17	18	19
C/UC <sub>2</sub> ratio	3.000	3.000	2.975	2.975	2.975	2.975	2.950	2.950	2.950
Milling method	Dry	Dry	Dry	Dry	Wet	Wet	Dry	Dry	Dry
Milling time (Hr)	21	15	10	15	5	10	21	21	21
Binder content (%)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.50	0.75
Sintering temperature (°C)	1825	1740	1740	1740	1740	1740	1740	1740	1740
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	9.2	9.2	8.7	8.9	7.9	8.0	9.2	9.0	9.0
Green pellet	1.21	1.20	1.08	1.17	9.4	10.5	11.0	11.4	11.3
Sintered pellet									
X-ray analysis	UC	UC	UC	UC	UC	UC	UC	UC	UC
phase	f-UC <sub>2</sub>	f-UC <sub>2</sub>				f-UC <sub>2</sub>		f-UC <sub>2</sub>	f-UC <sub>2</sub>
	f-UC <sub>2</sub>	f-UC <sub>2</sub>						f-C	f-C
		f-C							
Lattice parameter of UC(A)	4.958	4.957	4.960	4.960	4.960	4.960	4.960	4.960	4.960
Chemical analysis									
Carbon (wt.%)	4.66	4.79	4.59	4.44	4.68	4.67	4.59	4.74	-
Oxygen(wt.%)	0.44	0.33	0.35	0.30	0.28	0.22	0.24	0.33	-
C-equivalent (wt.%)	4.99	5.03	4.85	4.67	4.89	4.83	4.77	4.99	-
Tungsten (ppm)	1500	2900	200	300	400	600	-	-	-
Iron (ppm)	470	210	73	107	83	59	-	-	-

と考えられる。ただし、実際には酸素が全て固溶しているわけではなく  $UO_2$  相を形成しているものもあるので、炭素量はこの値よりも若干大きくなければならない。この炭素当量含有量を二酸化ウランと黒鉛の混合比が 3.000 の場合の実験結果にあてはめると約 5.00 wt% となり、明らかに hyperstoichiometry となっている。これは X 線回折による相同定から  $UC_2$  相の析出が認められることから裏付けられる。また、同じ傾向の実験結果は Wedemeyer らによっても報告されている。<sup>4)</sup> 一方、二酸化ウランと黒鉛の混合比が 2.950 および 2.975 のものについては、炭素当量含有量が約 4.70~4.90 wt% の範囲内となっているものが大多数であり、X 線回折や金相試験でもほぼ単相の UC であると認められている。したがって、バインダーの添加量や粉碎条件・焼結条件によっても異なるが、今回の実験条件からは二酸化ウランと黒鉛の混合比は stoichiometric UC を調製するために 2.950~2.975 が最適であると結論することができる。

化学分析では炭素、酸素のほかにタングステン、コバルト、鉄、ニッケル、およびクロムなどの金属不純物の定量を行った。そのなかでタングステンおよびコバルトについては、その含有量が粉碎条件にきわめて強く依存していることがわかったが、この点については 3.3.1 節で詳しく述べる。また、そのほかの鉄、ニッケル、およびクロムについては、主に各機器に使用されているステンレス鋼などから不純物として混入する可能性が想定されたが、これらの有意な増加は認められなかった。

焼結ペレット密度に対する焼結温度のおよぼす効果については 1740°C および 1825°C の焼結温度で比較を試みた。その結果を Table 4 にまとめた。これからは 1740°C および 1825

Table 4 Effect of sintering temperature on sintered densities of uranium carbide pellets

Atmosphere	Density of pellets sintered at 1740 °C ( g/cm <sup>3</sup> )	Density of pellets sintered at 1825 °C ( g/cm <sup>3</sup> )
Vacuum	1.20	1.22
Argon	1.26	1.27

°C の焼結温度では得られるペレット密度に有意の差は認められなかった。焼結ペレット密度の焼結温度依存性については炭化ウランの調製条件、粉碎条件などによって異ってくるが、必ずしも高温での焼結が直接的にペレット密度の向上に結びつかないと判断してよいと思われる。また、1700°C 以上でのこの傾向は今までに報告されているデータともよい一致を示している。<sup>6)</sup> したがって、今回の試験ではほとんど 1740°C で焼結を行った。しかし、プルトニウムを含む混合炭化物の調製の場合にはプルトニウムの蒸発による損失量を最小限に押えるという観点から、特に高温での焼結は極力さげなければならない。そのために、さらに低い温度での密度と焼結温度との関連性を追求する必要がある。

焼結ペレットの密度に影響を与える要因としては、以上に述べた焼結温度のほかにも粉碎条件、バインダー条件、および成型条件などが挙げられる。これらの要因については次節以降に述べる。

### 3.3 焼結ペレットの密度に影響をおよぼす要因

#### 3.3.1 粉碎条件の効果

炭化ウランペレットを調製するために、炭素熱還元反応により得られたブロック状の炭化ウランは、まず1～5分間モルターグラインダーにより粗粉碎された。今回の試験では、この粗粉碎された炭化ウラン粉末を乾式ボールミルおよびノルマルヘキサンを使用した湿式ボールミルによってさらに細く粉碎を行った。

現在までに報告されている知見からでは、湿式によるボールミルの方が乾式ボールミルよりも次にあげる理由から有利であると考えられている。<sup>6)</sup> まず、炭化ウラン粉末の表面における酸化は焼結の際に密度向上を妨げる要因となりやすいと考えられるが、ボールミルなどの粉末処理の場合にこの表面酸化が最も起りやすいと考えられる。これは比表面積が増加することと、新たに活性な表面があらわれて雰囲気さらされるためである。仮に、粉碎の行なわれている不活性ガス雰囲気の純度がある程度まで悪化したとしても、湿式ボールミルでは炭化ウラン粉末が溶媒中にあり、雰囲気に直接さらされないために炭化ウラン粉末の酸化を最小限に抑えることが可能である。さらに、乾式ボールミルと比較して粉碎効率がよく、短時間で比表面積の大きい微粉末とすることができる。しかし一方では、湿式ボールミルではキシレンなどの有機溶媒中で粉碎を行うのが一般的であり、湿式ボールミルにより粉碎を行って調製した炭化ウランペレットでは炭素含有量が増加する傾向が認められている。これは残留有機溶媒による影響と考えられている。また、循環精製方式の高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスを用いて作業する場合には、この有機溶媒の除去を考慮にいたった装置の設計が必要となり、精製装置が大がかりになるマイナス面も挙げることができる。二酸化ウランと黒鉛の混合比を2.975として炭素熱還元反応により調製した炭化ウランについて、湿式ボールミルおよび乾式ボールミルで粉碎を行った場合の粉碎時間がペレット密度に与える効果をFig. 8に示した。今回の試験では、湿式ボールミルを用いた粉碎では乾式ボールミルにより粉碎した場合と比較して、得られた炭化ウランペレットの焼結密度が低いという結果が得られた。この点について湿式ボールミルでは試料の装荷量、使用したボールの充填量や大きさ、およびノルマルヘキサンなどの各種の要因をさらに検討すれば、より粉碎効率の良い結果を得られるものと考えている。乾式ボールミルについても炭化ウラン粉末がボールミル本体の一部に凝集付着しているのが認められており、やはり、ボールの寸法などの検討によってさらに効果的な粉碎が可能と考えられる。乾式ボールミルおよび湿式ボールミルのいずれの場合でも、炭化ウランペレットの焼結性は粉碎時間にきわめて強く依存していることがFig. 8から明らかであり、さらに長時間の粉碎を行えば90%TD.以上の高密度の焼結ペレットが得られることを示唆している。しかし、焼結前のグリーンペレットの段階では、そのペレット密度の粉碎時間に対する依存性は明瞭ではなく、小さいものと考えられ焼結ペレットの場合と比較するとききわめて対照的である。この

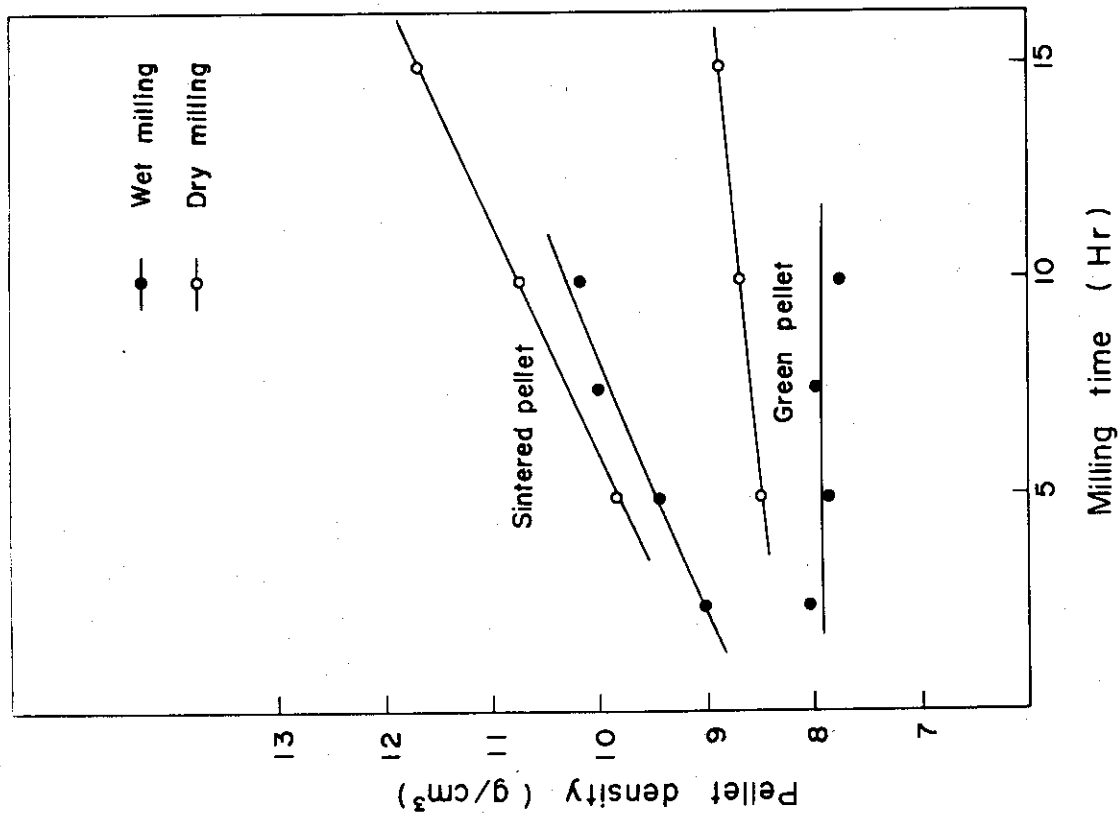


Fig. 8 The effect of wet and dry milling on the densities of uranium carbide pellets

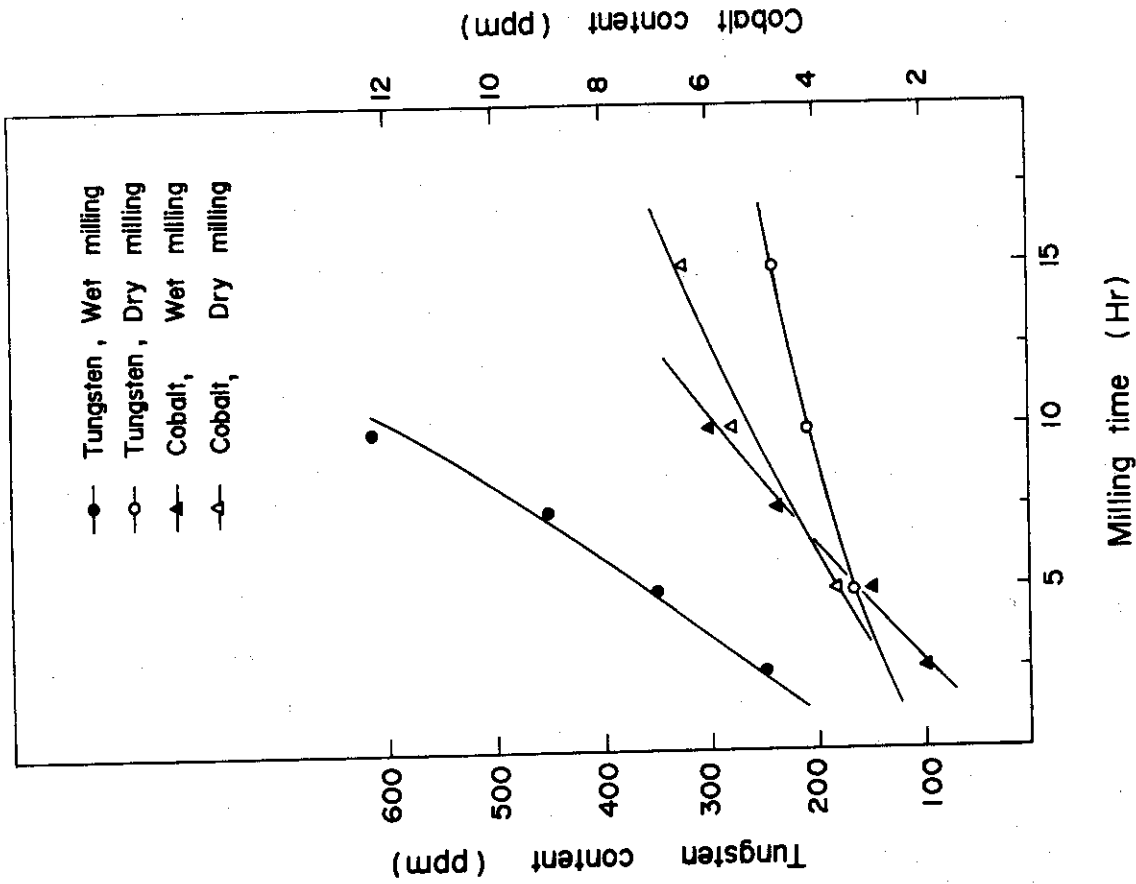


Fig. 9 Increase of tungsten and cobalt content in uranium carbide during wet milling

ことは焼結ペレットの密度が炭化ウラン粉末の粒度以外の要因にも大いに左右されることを示唆しているが、この点については今後の研究課題である。

今回の試験ではタングステンカーバイド製のボールミルを使用しているため、粉碎過程でタングステンなどの不純物が試料中に混入することはある程度さげられない。Fig. 9には湿式ボールミルおよび乾式ボールミルによる粉碎の場合について、焼結ペレット中に混入するタングステンおよびコバルトの量とボールミルによる粉碎時間との関係を図示した。コバルトはタングステンカーバイドの粘結材として約 6.5 %程度使用されており、ボールミルの磨耗に伴いタングステンと共に炭化ウラン試料中に混入するものと考えられる。Fig. 9からはタングステンおよびコバルトの含有量が粉碎時間と共に直線的に増加していることが明らかである。一方、二酸化ウランと黒鉛粉末との混合にも同様のタングステンカーバイド製ボールミルを使用しているが、この混合段階で試料中に混入するタングステンの量は同様のボールミル時間にも拘らず、炭化ウランの粉碎段階と比較して1/10以下であることが化学分析の結果から判った。したがって、タングステンおよびコバルトはほとんど全てボールミルによる炭化ウランの粉碎段階で混入し、その混入量は粉碎時間に比例すると判断される。また、コバルトについてはその混入量がタングステンの混入量と比較して1/20~1/70であることから、粘結材としてのコバルトがタングステンと共にボールミルの磨耗に伴い試料中に混入したと考えることができる。また、湿式ボールミルの場合と乾式ボールミルの場合とを比較すると、湿式ボールミルの場合の方が粉碎効果が悪かったにも拘らずタングステンおよびコバルトの単位時間当りの混入量のはるかに大きく、ボールミルの磨耗が激しいことが明白である。この傾向はMclarenらの報告している結果ともよく一致している。<sup>6)</sup>しかし、今回の試験で得られた単位時間当りのタングステンの混入量は0.01 wt %/hrであり、彼らの報告している0.12 wt %/hrという値に比べるとはるかに小さくなっている。いずれにしてもタングステンカーバイド製ボールミルを使用して湿式で長時間粉碎を行う場合には、タングステンカーバイドの磨耗によるタングステンの混入について十分考慮を払わなければならない。

今回の試験のなかでごく初期に調製を行った炭化ウランペレットの化学分析では、そのほかのペレットと比較して約10倍のタングステンが検出されている (Table 3, 試料番号11および12)。これはボールミルの初期磨耗が大きかったためと考えられ、ボールミルは使用前に共摺りなどを行うことにより初期磨耗を減少させる措置が必要であると思われる。

今回の炭化ウランペレット調製に使用した高純度アルゴンガス循環精製装置には、有機溶媒系の不純物を除去する目的で活性炭床が組み込まれている。しかし、有機溶媒の分圧が低下するとこれらの精製は原理的に困難となる。したがって、ノルマルヘキサンなどの有機溶媒を多量に使用する時に随時アルゴンガスによってグローブボックス内をワンスルー置換するなどの措置をとったにもかかわらず、微量の有機溶媒の蒸気が長時間にわたりグローブボックス雰囲気内に残留した。湿式ボールミルの場合のようにキシレンなどの有機溶媒を多量に使用する調製方法を選択するときには、この有機溶媒の除去を考慮にいたったグローブボックス・システムの設計を行う必要がある。

### 3.3.2 成型圧力の効果

炭化ウラン粉末の圧粉体（グリーンペレット）の成型圧力は、焼結ペレットの密度に影響を与える要素のひとつであると考えられる。例えば、成型圧力を大きくすればグリーンペレット自体の密度が高くなり、粉末どうしの接触面積も大きくなると考えられる。それによりペレットの焼結密度が大きくなることも当然予想される。一方、成型圧力を上げすぎればグリーンペレット自体のひずみが大きくなり、かつ、バインダーやそのほかの脱ガスが遅くなる可能性も考えられる。

今回の試験では、炭化ウラン粉末の成型は6トン全自動油圧プレスを使用して両押しにより実施した。使用したダイスは超硬内張りのもので、径7mmのものをを用いて6~7mm高さのグリーンペレットに成型した。潤滑剤としては流動パラフィンを随時使用している。バインダーとしては多くの種類が試験されているが、そのなかで最も一般的に用いられているカーボワックス6000相当品（ポリエチレングリコール6000）をトリクロロエチレンに溶して0.25wt%添加した。<sup>5)</sup>成型圧力範囲は2~5 ton/cm<sup>2</sup>で行い、加圧保持時間は約5秒とした。

Fig. 10およびFig. 11にはグリーンペレットおよび焼結ペレットの密度に与える成型圧力の効果を図示した。これらの図から次の結論が得られる。まず第一に、成型圧力の密度に与える効果は、そのほかの要因、例えば粉碎時間の効果などと比べてかなり小さい。すなわち、ペレットの密度は成型圧力の変化ではそれほど変わらず、成型前の粉末調整の段階がきわめて重要であり、決定的であるといえる。第二としては、焼結の結果85%T. D.以上の比較的高密度が得られるペレットについては3~5 ton/cm<sup>2</sup>の成型圧力範囲では焼結密度が成型圧力にほとんど依存しないことが明らかであり、この焼結ペレット密度の成型圧力に対する依存性については同じ傾向の結果が報告されている。<sup>5)</sup>なお、Fig. 10において混合比3.000、焼結温度1740℃および1825℃の条件で焼結ペレット密度に差が生じているのは、粉碎時間などの要因によるものであり、両者の焼結温度による効果は小さいと考えられる（Table 4参照）。一方、焼結の結果80%T. D.に達しない焼結性の悪い炭化ウラン粉末については2~5 ton/cm<sup>2</sup>の成型圧力の範囲で明らかに焼結密度が成型圧力に依存していることがわかる。このことから成型前の粉末調整が十分行なわれていれば、成型圧力のいかにかわらず比較的高密度のペレットが得られるのに対し、事前の粉末調整が不十分なものでは成型圧力を大きくして粉末をなるべく密な圧粉体としなければ焼結密度は向上せず、かつ、圧力を大きくしても得られる最終焼結密度には限界があるといえることができる。また、粉末調整が十分行われているものの成型圧力は約3 ton/cm<sup>2</sup>が最適と考えられる。これは最終的に得られるペレット密度にほとんど差異が認められない反面、成型圧力を大きくするとペレットに歪みが生じキャッピングなどを起しやすくなり、さらにはパンチなどの損傷をひきおこす原因となりやすいためと考えられるためである。

### 3.3.3 バインダーの効果

炭素熱還元反応によって調製された炭化ウラン粉末は成型性が必ずしも良好とは言えず、その理由のひとつとして高温での調製（1600~1700℃）も考えられる。そのために炭化ウラン粉末の成型にあたってはバインダーが用いられるのが一般的であり、カーボワックス、ステアリン酸、ポリビニルアルコール、カンパー、ノニオン、コーナンブロック、ナフタリン、セ

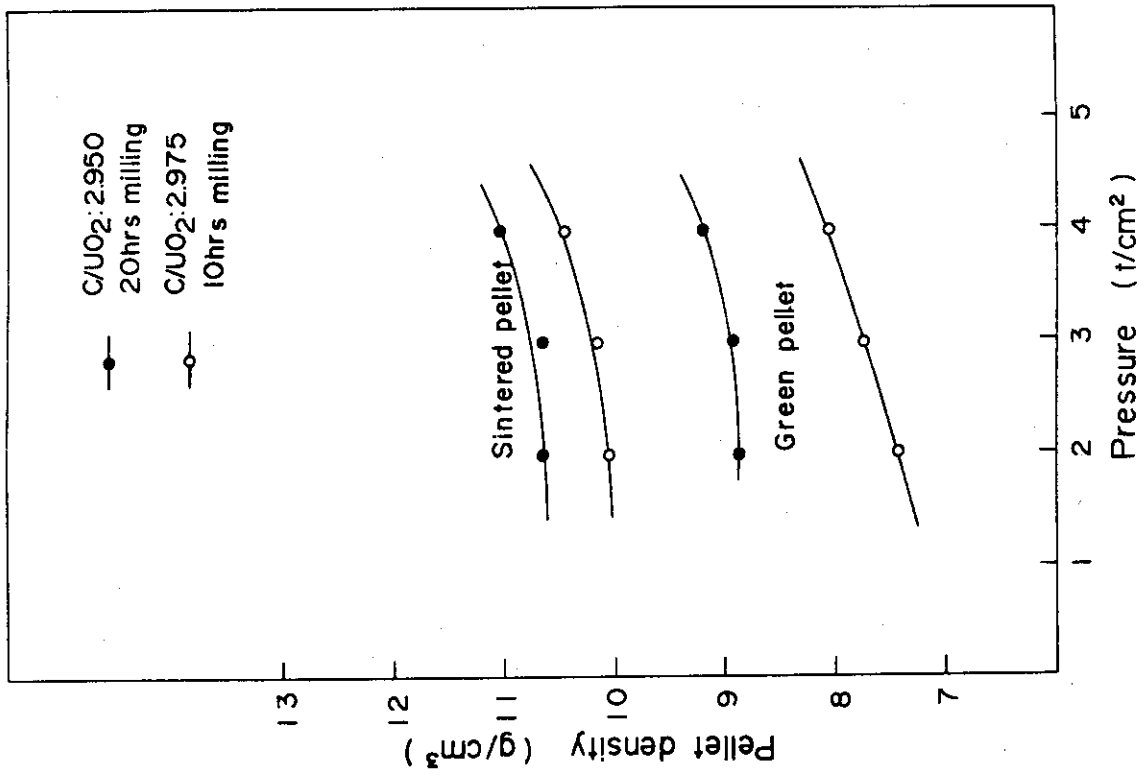


Fig.11 The effect of press pressure on the densities in case of porous green and sintered pellets

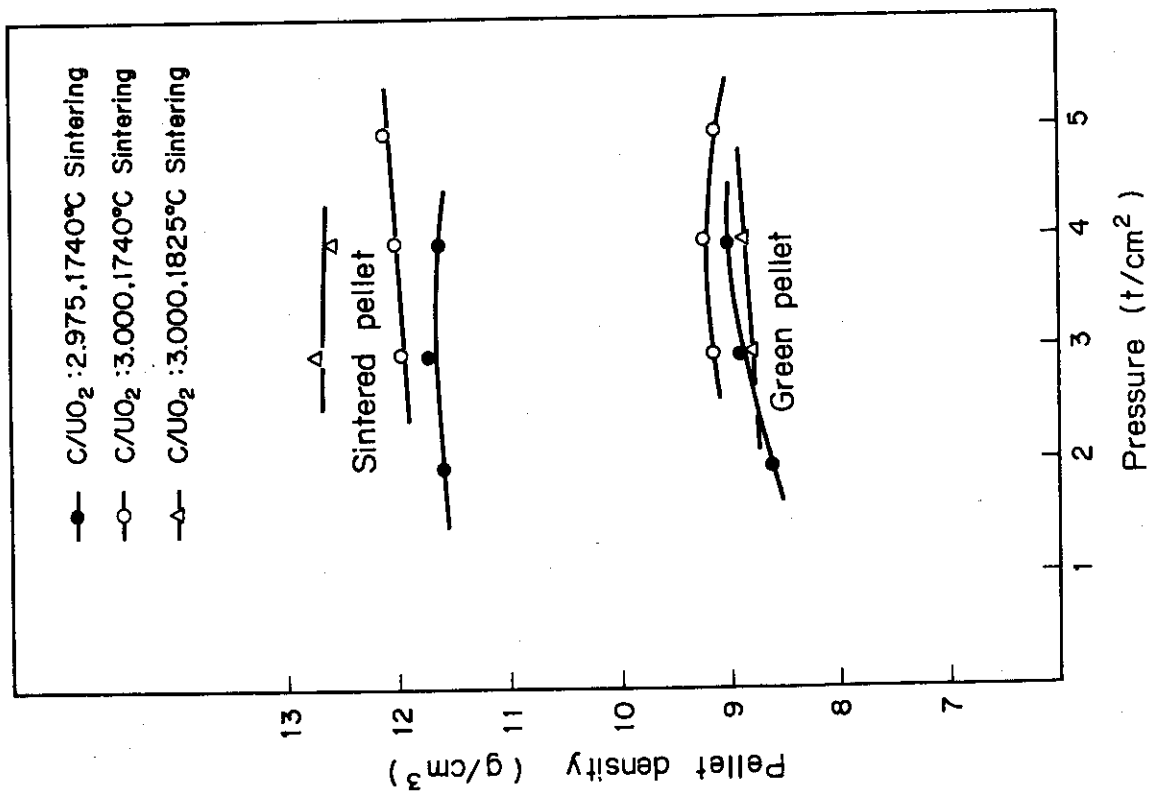


Fig.10 The effect of press pressure on the densities in case of dense green and sintered pellets

チルアルコール，およびパラフィンワックスなど多くの種類について試験が試みられている。今回の試験では，そのなかで最も一般的に利用されているカーボワックス6000相当品（ポリエチレングリコール6000）を使用し，溶媒としてはトリクロロエチレン（特級）をそのまま使用した。バインダーの添加量は0.25~0.75wt%の範囲で試験を行ったが，炭素含有量のコントロールという観点からほとんどのペレットについては0.25wt%の添加量に抑えて調製を行った。また，バインダーを添加した後，溶媒のトリクロロエチレンをできるだけ完全に除去するために試料を約15時間真空排気（ $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$ Torr）することにより乾燥させた。

カーボワックス6000を使用してグリーンペレットを成型した場合のグリーンペレットの強度は十分であると認められ，ピンセットなどによる取扱いにはほとんど支障がなかった。一方，バインダーを添加しない場合には極めて成型性が悪く，ピンセットなどによるグリーンペレットの取扱いが困難であった。

二酸化ウランと黒鉛の混合比を2.950として調製した炭化ウランの場合について，ペレット密度におよぼすバインダー添加量の効果を試べた結果をFig. 12に図示した。それによればカーボワックス6000の添加量が約0.5wt%程度で最も高密度の焼結ペレットが得られ，バインダー添加量をそれ以上，例えば0.75wt%と増加させても必ずしも焼結密度の向上には結びつかないことが明らかである。この傾向はStrasserらが16000psiの成型圧力で行った試験結果ともよい一致を示している。<sup>5)</sup>一方，グリーンペレット自体の密度はどちらの試験においてもバインダー添加量により大きな影響はうけないといえることができる。

バインダー添加を行ったペレットの焼結の場合には，バインダーを熱分解する前にできるだけ除去するために約350℃前後の低温で1時間以上の温度保持を行った。しかし，焼結後のペレットを化学分析した結果では明らかに炭素含有量の増加が認められており（Table 3参照），その理由としては，焼結時におけるバインダーの熱分解を挙げることができる。この傾向は今までの多くの報告にも見られている。したがって，焼結時におけるバインダー除去のための温度条件の検討をさらに行うべきであると同時に，炭素含有量のコントロールという観点からバインダー添加量をなるべく低く抑えることも必要であろう。

### 3.3.4 組成などの効果

炭化ウランペレットの焼結性については，今までに挙げられた焼結温度，粉碎方法や粉碎時間などの粉碎条件，成型圧力，およびバインダーの添加量などのほかにも多くの要因によって影響を受けるものと考えられる。その要因のひとつとして試料の履歴，すなわち炭化ウランの調製方法あるいは化学組成などを挙げることができる。調製方法による相違については，例えばアーク溶解により調製した炭化ウランと炭素熱還元反応により調製した場合とでは，その最終的に得られるペレット密度にかなりの相違が生ずるといふ報告も行なわれている。<sup>6)</sup>今回の試験結果から試料の履歴および化学組成の効果の2点について検討を行ってみた。

炭素熱還元反応の諸条件のうち，二酸化ウランと黒鉛の混合比についての条件のみを変え，そのほかの条件，例えば反応温度，反応雰囲気，および粉碎条件などをほとんど同一にして炭化ウランペレットの調製試験を行った。二酸化ウランと黒鉛の混合比は2.950，2.975，および3.000の3とおりである。その結果はTable 5にまとめて示した。これからわかるように



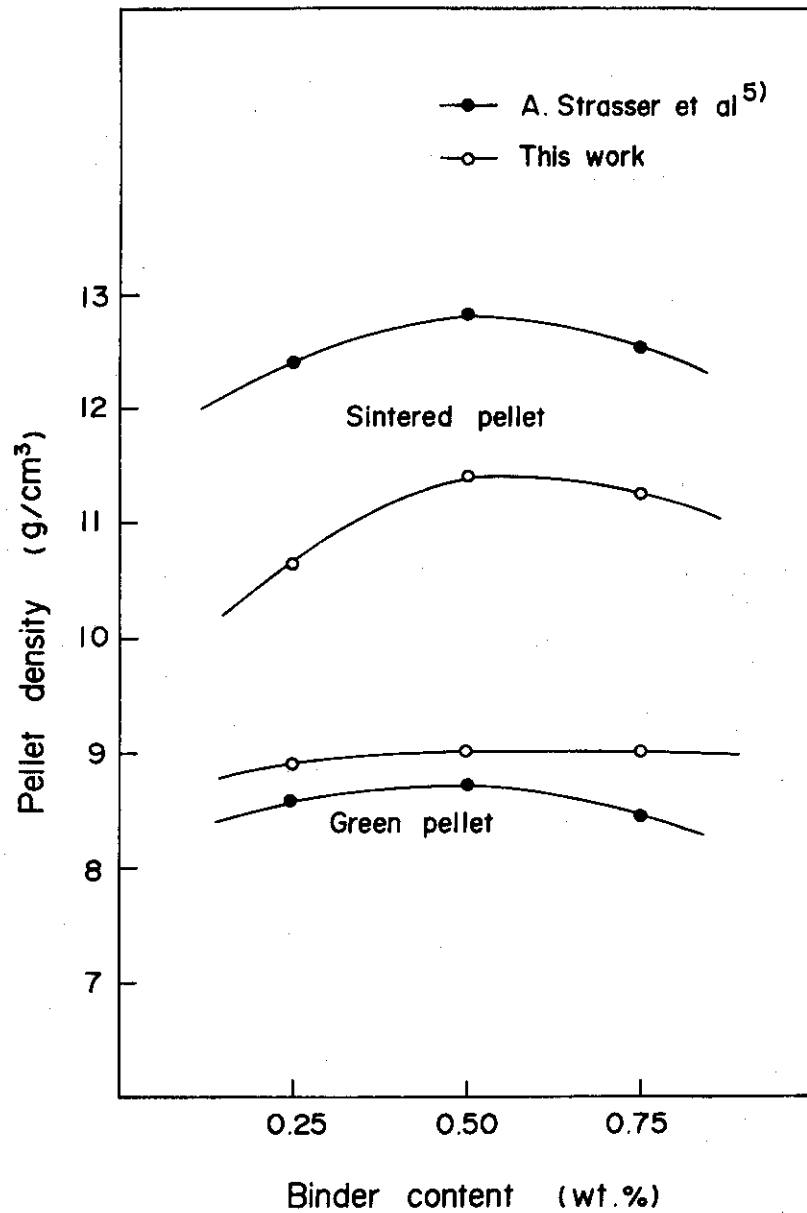


Fig.12 The effect of binder content on the densities of uranium carbide pellets

今回の試験では二酸化ウランと黒鉛の混合比が大きいほど、すなわち、stoichiometricおよび hyperstoichiometric 組成範囲では、炭素含有量が大きい程高密度のペレットが得られるという傾向が認められる。このことは hypostoichiometric 領域での傾向と逆であり興味深い。混合比が 3.000 のものは X線回折による相の同定および金相試験から明らかに hyperstoichiometry である。化学組成、特に炭素含有量のちがいにより焼結密度に相違が生ずる理由としてはいくつかの要因が考えられる。まず、同一条件の粉砕を行ったとしても化学組成のちがいにより炭化ウラン粉末の粉砕状況に相違が生ずる可能性が予想される。特に、hyperstoichiometric 炭化ウランの場合、

Table 5 Effect of mixing ratio of uranium oxide and graphite on the densities of uranium carbide pellets

C/UC <sub>2</sub> ratio (mole ratio)	Density of pellets sintered at 1740°C (g/cm <sup>3</sup> )
2.950	1.14
2.975	1.17
3.000	1.20

結晶粒界に第2相としてのUC<sub>2</sub>相が析出していることからUC単相のもの比べて粉碎効率がよくなる可能性も考えられる。また、当然炭素含有量などのちがいにより焼結速度自体にも変化が生ずるのであろう。たとえば、UC相における炭素の拡散速度は炭素含有量の増加に従い大きくなる。<sup>14)</sup>しかし、今回の試験では炭化ウラン粉末の粒度分布、形状、および比表面積の測定を行っていないため、この点について結論は今後の検討課題である。

化学組成のうち酸素含有量が炭化ウラン粉末の成型性および焼結性に影響を与える点については、今回の試験でははっきりしなかった。しかし、酸素が約7000ppmと多量に含まれる炭化ウラン粉末では、そのほかの比較的酸素含有量の少ない炭化ウランと全く同一の粉碎条件で粉碎を行ったにもかかわらずその成型性は良好であり、バインダーを添加することなく十分強度のあるグリーンペレットを製作することが可能であった。このことは酸素がある程度多量に含まれる炭化ウランの場合には、むしろ粉碎効率が良くなるということを示唆している。しかし、その反面では炭素熱還元反応が不十分であったり、粉碎処理中の雰囲気が悪くて粉碎中に多量の酸素をとり込んだ炭化ウラン粉末の焼結の場合には、当然高密度のペレットは得られない。これは焼結中に二次反応が進み多量のCOガスが放出されるため、このことは焼結ペレット密度を下げる大きな要因となる。なお、酸素が炭化ウランペレットの焼結性に与える効果については、Potterによって詳しく調べられている。<sup>15)</sup>

また、試料の履歴も炭化ウランの焼結性に影響をおよぼす可能性がある。アーク溶解で調製された炭化ウランの方が炭素熱還元反応で調製されたものよりも容易に粉碎されるという報告も行なわれている。<sup>6)</sup>また、今回の試験で一度焼結を行ったペレットをモルターグラインダーのみで再粉碎して再度焼結を行ったところ、約95%T.D.のきわめて高密度の炭化ウランペレットが得られた。この場合の粉碎はきわめて短時間で、かつ、簡単なものであったにも拘らず高密度のペレットが調製され得たことは興味深い。

### 3.4 格子定数

UCの結晶構造はNaCl型体心立方晶であって、その格子定数の値に関しては今までに多くの研究報告が行なわれている。<sup>12) 13) 16) 17)</sup>しかしながらUCの格子定数の値については炭素

含有量，酸素含有量，およびタングステンのような不純物などにより影響を受けることもあって必ずしも一致していない。現在のところでは，酸素含有量の比較的少ない stoichiometric UC の格子定数の値としては，Storms の示した  $4.9605 \pm 0.0002 \text{ \AA}$  を広く採用している。<sup>11)</sup>

今回の試験で得られた UC の格子定数の値については  $4.956 \sim 4.960 \pm 0.001 \text{ \AA}$  まで大きな幅が認められた (Table 2 および 3 参照)。この格子定数の測定にあたっては，随時銀あるいはシリコンの標準試料を炭化ウラン粉末中に混合させることにより同時測定を行い，その回折パターンの比較をすることにより測定精度の確認を行っている。また，格子定数の算出では最小二乗法により  $2\theta = 180^\circ$  に外挿することにより値を求めている。このようにして得られた格子定数の値には試料によってばらつきが認められるが，ガス気流中で炭素熱還元反応で得られた試料や焼結ペレット試料については  $4.960 \pm 0.001 \text{ \AA}$  であって，Storms の示した  $4.9605 \pm 0.0002 \text{ \AA}$  ときわめてよい一致を示している。しかし，真空中で炭素熱還元反応を行って得られた試料およびごく初期に調製した焼結ペレット (試料番号 11 および 12) の格子定数の値については，明らかに Storms の言う値よりも低い  $4.956 \sim 4.959 \pm 0.001 \text{ \AA}$  という値が得られている。

UC の格子定数の値は酸素含有量をはじめとして各種の要因により変化するが，その要因のひとつとして不純物の影響があげられる。今回の試験では，粉碎過程でタングステンカーバイド製ボールミルを使用しているために焼結ペレット中には  $0.03 \sim 0.3 \text{ wt\%}$  程度のタングステンが混入している。この炭化ウラン中に混入したタングステンはほとんど UC 相に固溶し，格子定数の値に影響をおよぼすと考えられる。UC へのタングステンの固溶限界は最大  $2 \text{ wt\%}$  と考えられ，このタングステンの固溶により格子定数は  $4.926 \text{ \AA}$  にまで減少するとされている。<sup>18)</sup> ウラン・プルトニウム混合炭化物 (U, Pu) C のタングステンによる影響についても同様のことがいえる。すなわち，(U<sub>0.8</sub> Pu<sub>0.2</sub>) C 相へ固溶するタングステンの量は約  $3.2 \text{ wt\%}$  ( $2100^\circ\text{C}$ ) であり，その結果 (U<sub>0.8</sub> Pu<sub>0.2</sub>) C 相の格子定数はこの範囲でタングステン量が増加するのに従って直線的に減少すると考えられる。<sup>19)</sup> これらのことから今回の試験で認められているタングステンの量は最大でも  $0.3 \text{ wt\%}$  であり，全て UC 相中へ固溶していると予想される。これは金相試験や X 線回折においてタングステン相や UWC<sub>2-x</sub> 相などが認められていないことから十分裏付けされる。焼結ペレットのうち格子定数の小さい試料 (Table 3, 試料番号 11 および 12) については，化学分析の結果からそれぞれ  $0.15 \text{ wt\%}$  および  $0.29 \text{ wt\%}$  とそのほかのペレットに比べてはるかに多量のタングステンが含まれていることがわかった。これはタングステンカーバイド製ボールミルの初期磨耗によるものである。UC 相へタングステンが固溶することにより UC の格子定数が直線的に減少することから，今回の試験で初期に得られた焼結ペレットで格子定数の値が小さい理由としては，タングステンの固溶によるものと結論される。このことは格子定数の値とタングステン量との関係から，タングステン量をゼロに内挿した時の格子定数の値がほぼ  $4.960 \text{ \AA}$  となることから裏付けられる。Fig. 13 は UC 相の格子定数の値とタングステン量との関係を図示したものである。

UC の格子定数に対する酸素含有量の影響については今回の試験ではあまり大きくなかったと判断される。UC の格子定数の値は，UCO の形で固溶している酸素の量が増加するにしたがってなだらかに減少し，固溶限界である  $16 \text{ at\%}$  付近で約  $4.950 \text{ \AA}$  という値を示すと考えら

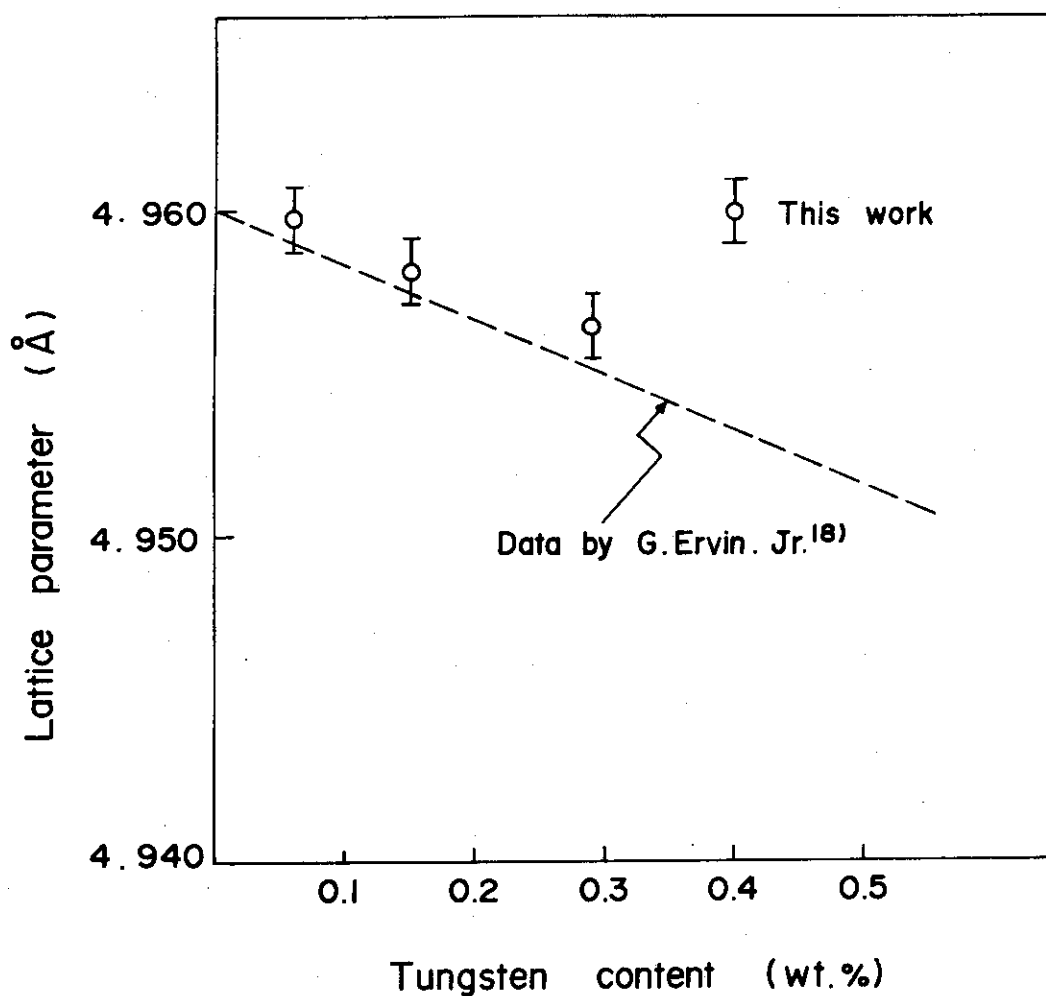


Fig.13 Lowering of lattice parameter by solution of tungsten in uranium monocarbide

れている。<sup>13) 17)</sup> また、酸素含有量の比較的少ない 0.1~0.5 wt% の範囲については、格子定数の値が 4.960 Å よりも大きくなるとも言われているが、その値はばらつきも多く、かつ、固溶している酸素量の化学分析が比較的困難であることも考え合わせると、むしろ大きな変化がないと判断するのが妥当と思われる。今回の試験で得られた炭化ウラン中の酸素含有量は 0.13~0.44 wt% であったが、これらの試料の UC 相の格子定数については酸素の影響はほとんど認められていない。

UC の格子定数の値は炭素含有量あるいは炭素当量含有量により影響を受ける。特に、酸素含有量の小さい場合についての研究では、C/U の値が 1 よりも大きい場合、すなわち、hyperstoichiometry のときはその格子定数の値が C/U 値のいかんにかかわらず一定であるが、C/U 値が 1 よりも小さくなる場合、hypostoichiometry では C/U 値が小さくなるに従っ

て格子定数の値も直線的に小さくなると報告されている。<sup>1,2)</sup>今回、真空中で炭素熱還元反応により調製された炭化ウランの格子定数の値は、3.1節でも述べたとおり  $4.956 \sim 4.959 \pm 0.001 \text{ \AA}$  と Storms の言う  $4.9605 \pm 0.0002 \text{ \AA}$  よりも小さい値を示している。炭素熱還元反応の前にも二酸化ウランと黒鉛の混合段階でタングステンカーバイド製のボールミルを使用しているが、混合の場合には粉碎と異なりほとんどボールミルの損耗がなく、化学分析の結果検出されたタングステンの量はごく微量であることがわかっている。したがって、焼結ペレットの場合と異なりタングステンの影響は考えられず、炭化ウランの stoichiometry から説明される。すなわち、3.1節で述べたとおり真空中で炭素熱還元反応により調製されたものについては、 $\text{UO}_2$  相を除外して stoichiometry を考えた場合 hypostoichiometry となっていると思われる。このために格子定数の値が低くなったと判断される。また、真空中で炭素熱還元反応により調製した格子定数の小さい炭化ウランを粉碎して焼結した後の UC ペレットの格子定数では、全て  $4.960 \pm 0.001 \text{ \AA}$  となっている。これは粉碎などのプロセスでの組成変化によるものではなくて、 $\text{UO}_2$  相として存在していた酸素が焼結中に UC 相中に固溶したためと考えられる。これは焼結をアルゴンガス気流中で行ったために焼結雰囲気中の  $\text{CO}$  分圧が真空中で行った炭素熱還元反応時よりも高くなるためであろう。そのために stoichiometry を考えると、酸素の固溶により炭素熱還元反応時に比べて組成が hyperstoichiometry 側に移行するものと予想され、そのために格子定数が通常の値を示すと考えられる。今回の化学分析では遊離炭素の定量は行っていない。したがって、stoichiometry に関する厳密な議論は今後の課題である。

### 3.5 金相試験

焼結した炭化ウランペレットの一部について金相試験を行った。Fig. 14 から Fig. 17 まではその顕微鏡写真を示したものである。まず、Fig. 14 に示された金相写真は二酸化ウランと黒鉛の混合比を 3.000 として調製された炭化ウランペレット (Table 3, 試料番号 11) のものである。炭素熱還元反応は真空中で  $1700^\circ\text{C}$ 、5 時間行なわれ、ボールミル時間は約 15 時間とし、0.25 wt% のバインダー添加を行って  $3 \text{ ton/cm}^2$  の圧力で成型し、 $1825^\circ\text{C}$  で 3 時間アルゴンガス気流中で焼結を行った。この炭化ウランペレットの密度は  $1.23 \text{ g/cm}^3$  であった。また、このペレットの化学分析では炭素 4.66 wt%、酸素 0.44 wt% を含み、炭素当量含有量は 4.99 wt% となる。

Fig. 15 に示された顕微鏡写真は焼結温度を  $1740^\circ\text{C}$  とし、そのほかの調製条件は Fig. 14 に示されたものと全く同様にして得られた炭化ウランペレット (試料番号 12) のものである。このペレットの密度は  $1.21 \text{ g/cm}^3$  であった。

Fig. 14 および Fig. 15 の顕微鏡写真では明らかに結晶粒内に Widmanstätten 状の  $\text{UC}_2$  相が認められ、粒界においても、やはり  $\text{UC}_2$  と思われる相が析出している。このことは二酸化ウランと黒鉛の混合比が 3.000 の場合は hyperstoichiometric 組成の炭化ウランペレットが得られることを示しており、この点については前に述べたとおりである。

一方、Fig. 16 および Fig. 17 に示した顕微鏡写真は Fig. 14 および Fig. 15 のものと

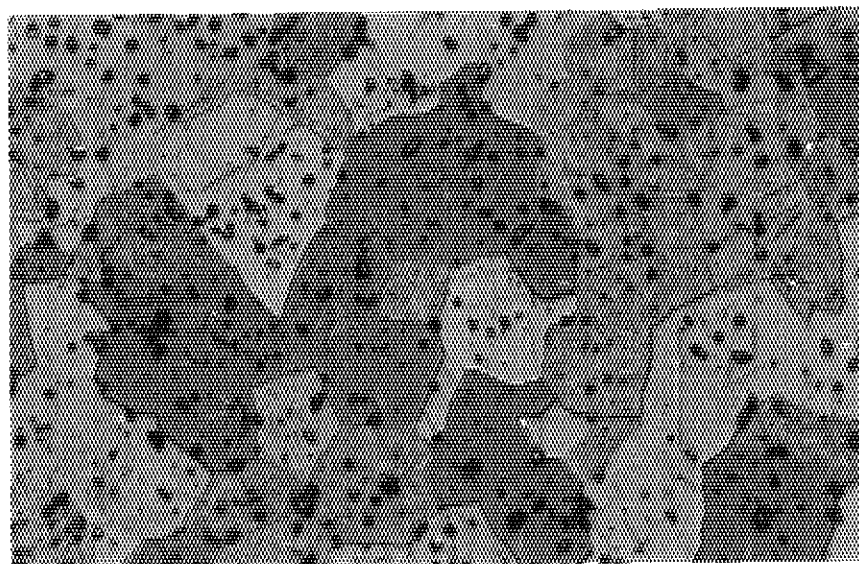


Fig.14 Microstructure of uranium carbide pellet with needles -  $UC_2$   
(sample no. 11 in Table 3), x500

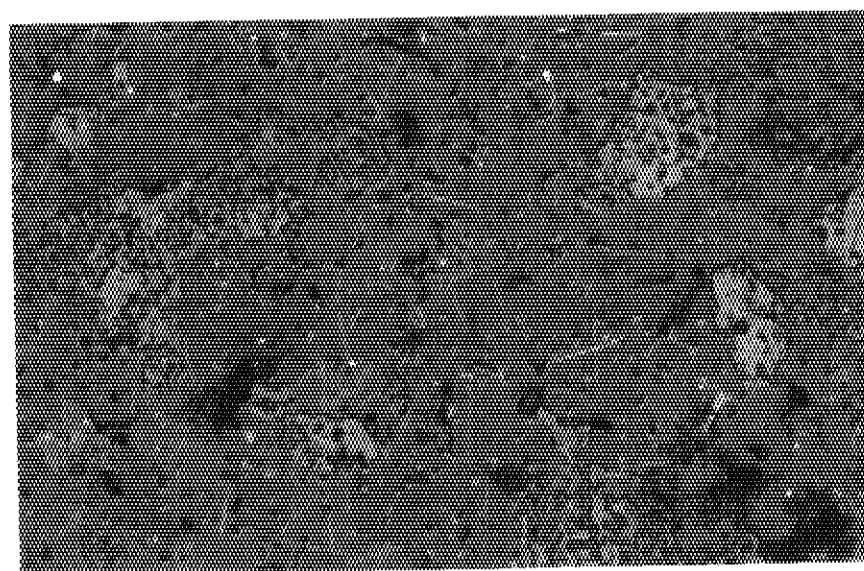


Fig.15 Microstructure of uranium carbide pellet with needles -  $UC_2$   
(sample no. 12 in Table 3), x500

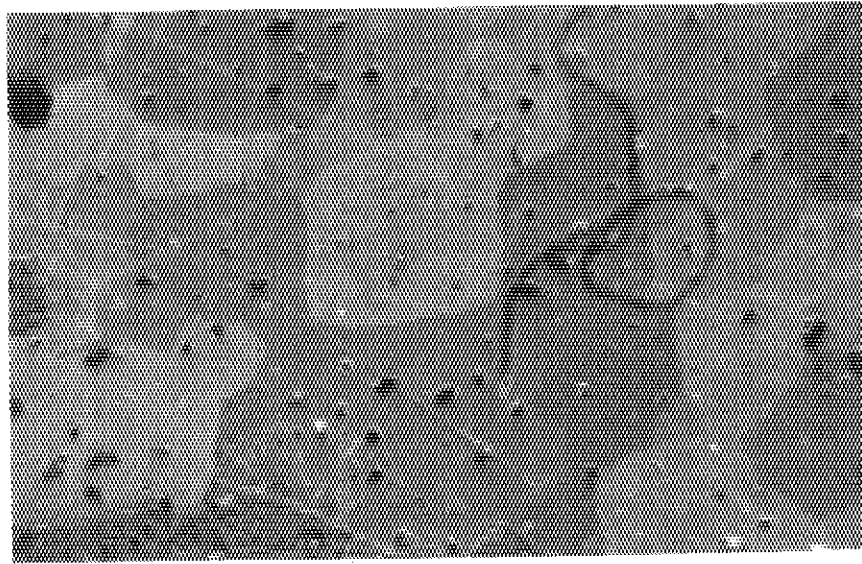


Fig.16 Microstructure of uranium carbide pellet (sample no.14  
in Table 3)  $\times 1000$

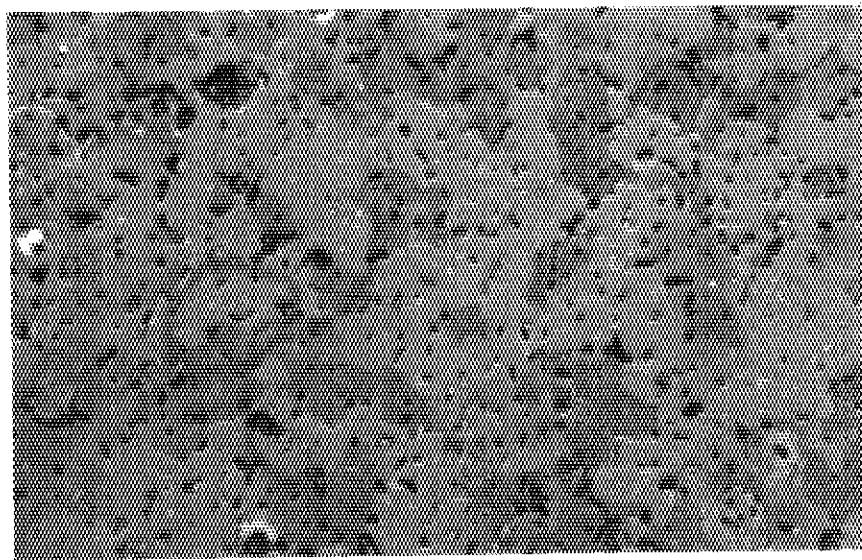


Fig.17 Microstructure of uranium carbide pellet (sample no.18  
in Table 3)  $\times 500$

比べて明らかに相違があり、ほぼ単相のUCであると認められる。Fig. 16に示した炭化ウランペレット(試料番号14)は二酸化ウランと黒鉛の混合比を2.975として1600°C、5時間真空中で炭素熱還元反応を行うことにより調製された炭化ウランブロックを原料としている。ブロックは粉碎後0.25wt%のバインダーを添加して3 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成型され、アルゴンガス気流中で1740°C、3時間の焼結が行なわれた。このペレットの密度は1.18 g/cm<sup>3</sup>であり、その化学組成は炭素4.44wt%、酸素0.30wt%、炭素当量含有量4.67wt%となる。化学分析からではわずかにhypostoichiometric組成とも考えられるが、金属ウランやUC<sub>2</sub>相は認められておらず、ほぼstoichiometric組成であると考えられる。

Fig. 17に示した写真は混合比を2.950とし、バインダー添加量を0.50wt%としたほかはFig. 16のペレットと同様の条件で調製した炭化ウランペレット(試料番号18)のものであり、ペレット密度は1.18 g/cm<sup>3</sup>であった。このペレットについても金属ウランやUC<sub>2</sub>相は認められず、ほぼUC単相であると考えられることができる。

金相試験の結果からも、前に述べたとおり  $UO_2 + 3C \rightarrow 2CO \uparrow$  という反応式から得られる混合比が3.000という値では、得られる炭化ウランペレットはhyperstoichiometryとなりUC<sub>2</sub>相の析出も認められている。一方、混合比が2.950および2.975のものについては金属ウランやUC<sub>2</sub>相は認められず、ほぼUC単相であってstoichiometric組成の炭化ウランペレットが得られることが明らかである。

### 3.6 ペレットの形状変化

炭化ウランペレットの焼結時における収縮率に関する情報については、実験室規模の調製段階においてもあらかじめ期待する寸法のペレットを調製するために欠くことができない。しかし、現在までに得られている知見からでは、その収縮率をあらかじめ予想することは困難である。

今回の試験ではグリーンペレットおよび焼結ペレットの寸法(直径および高さ)を測定し、収縮率を求めた。その結果、収縮率、グリーンペレットおよび焼結ペレットの密度、およびプレスによる成型圧力などの相互関係においては、きわめてばらつきの大きいものが多く系統的な傾向をつかむことは困難であった。しかし、焼結ペレット密度と収縮率との関係についてはかなりの依存性が認められることがわかった。この点についてはFig. 18に図示した。Fig. 18のデータとして用いられたペレットは組成に関してはある程度ばらつきがあるが、すべて乾式ボールミルによって粉碎を行っており、かつ、3 ton/cm<sup>3</sup>の圧力で成型を行ったものである。湿式ボールミルによって粉碎を行い調製したペレットについてはFig. 18に示されている直線の傾きからわずかにはずれている。

これらのことから次のような判断をすることができる。まず、Fig. 18に示されている焼結ペレットの密度と収縮率との間に相関性が強く、焼結ペレットとグリーンペレットの密度との間に必ずしも相関性が認められないことから、ペレットの収縮率は炭化ウラン粉末の特性に最も強く依存すると考えられる。すなわち、粉末調整などのいかににかかわらずグリーンペレットの密度には大きな影響がなく、高密度の焼結ペレットを得るためには収縮率が高くなるよう



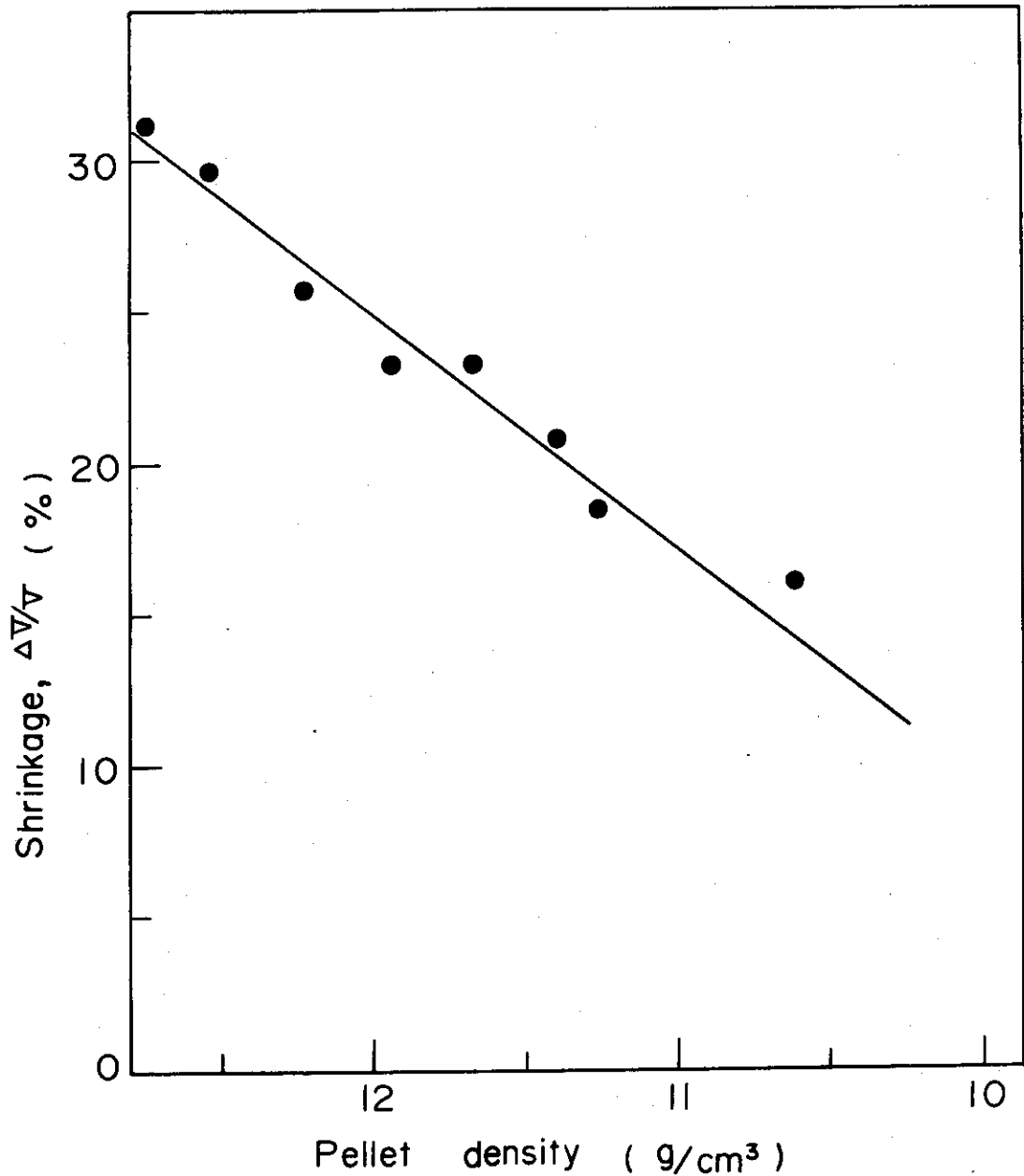


Fig.18 The relationship between sintered densities and shrinkage during sintering of uranium carbide pellets

に粉末処理を行う必要がある。また、全く同じ調製条件を選ばないかぎり粉末条件のちがいでより一定した収縮率が得られないため、収縮率を予想するためには予備実験が必要になってくるものと考えられる。

焼結の場合に収縮率が大きいとペレットが円筒形の形からはずれてゆがむ恐れがある。しかし、今回の試験では、焼結ペレットのゆがみはある程度認められているが、それほど大きいものではなかった。また、この焼結ペレットのゆがみと収縮率との間の関連性については、ほとんど

認められなかった。これは成型にあたり両押し方式を用いており、かつ、バインダーおよび潤滑剤の使用によりグリーンペレット内の応力ひずみが小さかったためと考えられる。

#### 4. 結 論

高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス系に設置されたウラン・プルトニウム混合炭チッ化物調製ラインにおける炭化ウランペレットの調製試験では、高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス系の安全性・操作性が確認されるとともに、高密度で、かつ、酸素含有量が2000~3000 ppm以下のペレットが得られ、今後のウラン・プルトニウム混合炭チッ化物ペレット調製にむけて多くの知見が得られた。

高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスについては、きわめて高純度の雰囲気を目指していること、およびプルトニウム取扱い用であることから高度に自動化されていると共に安全系が多く組み込まれており、複雑となっている。今回の試験を含めて約5000時間の運転にもかかわらず、順調に維持されて安全にプルトニウムを取扱うことがわかった。

また、今回の調製試験ではペレット密度が85%T.D.以上(最大93%T.D.)で、かつ、酸素含有量が2000~3000 ppmの単相の単炭化ウランペレットを得ることができた。密度については、たとえば、粉碎時間の延長などにより、さらに高めることは比較的容易であると考えられるので、今回の調製試験では当初の目標をほぼ達成することができた。

今回の試験で新たに得られた知見やウラン・プルトニウム混合炭化物の調製のために有用と思われる事項をまとめると次のとおりとなる。

- (1) 酸素3 ppm、露点 $-65^{\circ}\text{C}$ というきわめて高純度なアルゴンガス雰囲気の場合には、炭化ウラン粉末の酸化を十分抑えることが可能であり、粉碎および成型などの酸化の起りやすい工程においても炭化ウラン粉末が著しく酸化されることはない。したがって、この雰囲気条件では粉末段階において粉碎手段および時間などに大きく制約を受けることはなく、十分な粉末調整を行うことが可能である。
- (2) 炭素熱還元反応における出発物質、すなわち二酸化ウランと黒鉛の混合比を決定するにあたっては、生成する炭化ウラン中に酸素が不純物として残留することを考慮にいれなければならない。単相の単炭化ウラン(UC)の調製を目標とする場合には、今回の試験からでは理論的な混合比よりも若干低い2.950から2.975が最適であることがわかった。
- (3) 炭素熱還元反応における反応速度は、反応雰囲気におけるCO分圧に大きく依存する。雰囲気の種類としては、真空、ヘリウムガス気流中、およびアルゴンガス気流中の順で反応速度が低下する。また、真空中における炭素熱還元反応では、約 $1200^{\circ}\text{C}$ から反応が進行し $1550^{\circ}\text{C}$ ではほぼ完了することがわかった。
- (4) 焼結ペレットの密度は多くの要因により影響を受けるが、そのなかで粉碎時間や粉碎手段によるものが最も大きいと考えられる。したがって、高密度の炭化ウランペレットの調製を目的とする場合には、十分に粉末調整を行うことが重要である。
- (5) 粉碎手段や粉碎時間などのほかに、プレス成型圧力、バインダー添加量、および組成な

認められなかった。これは成型にあたり両押し方式を用いており、かつ、バインダーおよび潤滑剤の使用によりグリーンペレット内の応力ひずみが小さかったためと考えられる。

#### 4. 結 論

高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス系に設置されたウラン・プルトニウム混合炭チッ化物調製ラインにおける炭化ウランペレットの調製試験では、高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス系の安全性・操作性が確認されるとともに、高密度で、かつ、酸素含有量が2000~3000 ppm以下のペレットが得られ、今後のウラン・プルトニウム混合炭チッ化物ペレット調製にむけて多くの知見が得られた。

高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスについては、きわめて高純度の雰囲気を目標としていること、およびプルトニウム取扱い用であることから高度に自動化されていると共に安全系が多く組み込まれており、複雑となっている。今回の試験を含めて約5000時間の運転にもかかわらず、順調に維持されて安全にプルトニウムを取扱うことがわかった。

また、今回の調製試験ではペレット密度が85%T.D.以上(最大93%T.D.)で、かつ、酸素含有量が2000~3000 ppmの単相の単炭化ウランペレットを得ることができた。密度については、たとえば、粉砕時間の延長などにより、さらに高めることは比較的容易であると考えられるので、今回の調製試験では当初の目標をほぼ達成することができた。

今回の試験で新たに得られた知見やウラン・プルトニウム混合炭化物の調製のために有用と思われる事項をまとめると次のとおりとなる。

- (1) 酸素3 ppm・露点 $-65^{\circ}\text{C}$ というきわめて高純度なアルゴンガス雰囲気条件では、炭化ウラン粉末の酸化を十分抑えることが可能であり、粉砕および成型などの酸化の起りやすい工程においても炭化ウラン粉末が著しく酸化されることはない。したがって、この雰囲気条件では粉末段階において粉砕手段および時間などに大きく制約を受けることはなく、十分な粉末調整を行うことが可能である。
- (2) 炭素熱還元反応における出発物質、すなわち二酸化ウランと黒鉛の混合比を決定するにあたっては、生成する炭化ウラン中に酸素が不純物として残留することを考慮にいれなければならない。単相の単炭化ウラン(UC)の調製を目標とする場合には、今回の試験からでは理論的な混合比よりも若干低い2.950から2.975が最適であることがわかった。
- (3) 炭素熱還元反応における反応速度は、反応雰囲気におけるCO分圧に大きく依存する。雰囲気の種類としては、真空、ヘリウムガス気流中、およびアルゴンガス気流中の順で反応速度が低下する。また、真空中における炭素熱還元反応では、約 $1200^{\circ}\text{C}$ から反応が進行し $1550^{\circ}\text{C}$ ではほぼ完了することがわかった。
- (4) 焼結ペレットの密度は多くの要因により影響を受けるが、そのなかで粉砕時間や粉砕手段によるものが最も大きいと考えられる。したがって、高密度の炭化ウランペレットの調製を目的とする場合には、十分に粉末調整を行うことが重要である。
- (5) 粉砕手段や粉砕時間などのほかに、プレス成型圧力、バインダー添加量、および組成な

ども焼結ペレットの密度に影響を与えることがわかった。プレス成型圧力については3～4 ton/cm<sup>2</sup>、バインダー添加量はカーボワックス6000を用いた場合0.25～0.50wt%が適当である。

以上のほかにボールミルによるタングステンの混入、タングステンの混入により炭化ウランの格子定数が減少することなどの知見も得られた。今回の試験で得られたこれらの知見は、この後に開始されるウラン・プルトニウム混合炭化物ペレットの調製試験にとって役立つものと思われる。

## 謝 辞

この報告は燃料研究棟におけるウラン・プルトニウム炭チッ化物系燃料研究のための諸設備整備の一環として行なわれたものであり、プルトニウム技術開発室およびプルトニウム燃料研究室の全面的な協力のもとに行われた。特に、金相試験については高橋一郎氏の御尽力によるところが大きであった。

また、化学分析にあたっては東海研究所分析センターにおねがいし、炭素、酸素分析では星野昭室長代理、磯修一氏、伊藤光雄氏、金属不純物分析では橋谷博主任研究員、吉田秀世氏、安達武雄氏のみなさんにお世話になった。関係各位に深く感謝する。

## Reference

1. Fukushima S., Sasayama S., Suzuki Y. and Watanabe H. : JAERI-M 5599 (1974) (in Japanese)
2. Watanabe H., Fukushima S., Suzuki Y., and Sasayama T. : Inert Atmosphere Gloveboxes for Preparation of Plutonium Carbide Pellets (Internal Report)
3. Richter K., Coquerelle M., Gabolde J. and Werner P. : Proceedings of a symposium of "Fuel and Fuel Element for Fast Reactors", vol. 1, 71 (1973)
4. Wedemeyer H. and Günther E. : KFK - 2238 (1976)
5. Strasser A. and Stahl D. : UNC - 5134 (1965)
6. McLaren J.R., Regan M.C. and Hedger H.T. : AERE R - 4486 (1964)
7. Becvar J. : J. Nucl. Mater., 32, 156 (1969)
8. Lovell G.H.B. : Proceedings of the conference on "New Nuclear Materials Technology, including nonmetallic Fuel Elements", 507 (1963)
9. Riley B. : "Carbides in Nuclear Energy", Macmillan & Co Ltd, 485 (1964)
10. Hennecke J.F.A. and Scherff H.L. : J. Nucl. Mater., 38, 285 (1971)
11. Storms E.K. : "The Refractory Carbides", Academic Press, 171 (1967)
12. Matsui H., Sakanishi K., Inagaki M., Aoyama H. and Kirihara T. : J. Nucl. Mater., 57, 93 (1975)
13. Steele B.C.H., Javed N.A. and Alcock C.B. : J. Nucl. Mater., 35, 1 (1970)
14. Lee H.M. and Barrett L.R. : Proceedings of the British Ceramic Society, 7, 159 (1967)
15. Potter P.E. : "Carbides in Nuclear Energy", Macmillan & Co Ltd, 615 (1964)
16. Magnier P. and Accary E.A. : "Carbides in Nuclear Energy", Macmillan & Co Ltd, 22 (1964)
17. Brett N.H., Harper E.A., Hedger H.J. and Pottinger J.S. : "Carbides in Nuclear Energy", Macmillan & Co Ltd, 162 (1964)
18. Ervin G.Jr. : Am. Ceram. Soc. Bull., 50, 659 (1971)
19. Ugajin M. : JAERI-M 6804 (1976)