

I  
S N 841-70-32

本資料は 年 月 日付で登録区分、  
変更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]

## 高速炉用炭化物燃料の製造研究(その1)

### 炭化ウランの調整とそのペレット焼結

Carbide fuels for fast breeder reactor (Part. 1)

Preparation of uranium carbide and its pellet sintering

1970年11月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

(1970年10月31日)

## 高速炉用炭化物燃料の製造研究（その1）



## 炭化ウランの調製とそのペレット焼結

実施責任者 武藤 正 ( プルトニウム燃料部 )

報告者 成木 芳 ( " )

成田 大祐 ( " )

高信 修 ( " )

期間 1968年 4月 1日 ~ 1970年 3月 31日

目的 ( $\text{Pu}, \text{U}$ )C混合炭化物を取扱う前段階として、酸化ウランから加熱炭素還元反応—粉末冶金という工程によりX線的に見てUC単相組成である高密度炭化ウランペレットの調製条件を検討する。

## 要旨

出発原料としてセラミック級酸化ウラン ( $-200 \text{ mesh}$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) と原子炉級黒鉛 ( $200 \sim 325 \text{ mesh}$ ) を用いて諸条件を検討した。

その結果、大略の条件は把握出来、焼結密度  $90 \sim 91 \% \text{ T.D.}$  (寸法法で測定) のペレットが得られた。主な条件と挙げると下記の通りである。

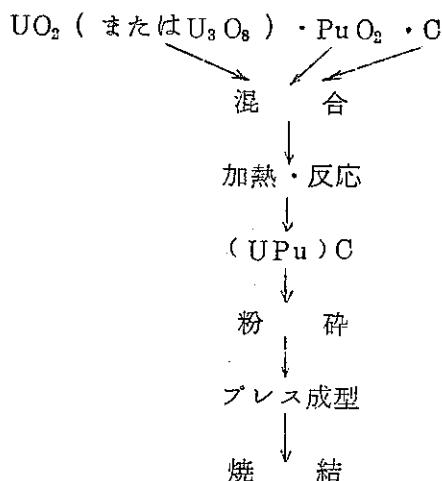
加熱炭素還元反応については、①酸化ウランと黒鉛の混合モル比を  $\text{C}/\text{UO}_2 = 2.95$ ,  $\text{C}/\text{U}_3\text{O}_8 = 9.85$  にする。②混合はボールミルでおこなう。③バインダーとしては PVA を用いたか粒化または加圧ペレット化 ( $1 \sim 2 \text{ t/cm}^3$ ) をおこなうが、低温 ( $300 \sim 350^\circ\text{C}$ ) で脱バインダーすることが必要で、④最終加熱は  $1800^\circ\text{C}$ ,  $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ Torr.}$  で 4 時間おこなう。粉末冶金工程については、⑤バインダーとしてはパラフィンワックスを  $0.5\%$  添加して  $2.5 \text{ t/cm}^3$  で成型する。⑥加熱はまずバインダーを除去するために  $350^\circ\text{C}$ までの低温で非常にゆっくり真空加熱する。その後急速に昇温して、 $1800^\circ\text{C}$ ,  $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ Torr.}$  で 2 時間半保持する。⑦炭化物取扱いグローブボックスのアルゴンガス雰囲気の純度を  $\text{H}_2\text{O} : 100 \text{ ppm}$  以下 (平均,  $40 \sim 50 \text{ ppm}$ ),  $\text{O}_2 : 10 \text{ ppm}$  以下 (平均  $3 \text{ ppm}$ ) に保てば粉末の酸化は低く抑えられる。

## 目 次

まえがき	1
1 実験方法	2
2 加熱炭素還元反応によるUC単相組成の炭化ウラン調製	6
2.1 反応温度	6
2.2 UO <sub>2</sub> , Cの混合物の固形化	10
2.3 混合方法	15
2.4 (炭素／酸化ウラン)混合比と反応生成物	17
2.5 バインダーの影響	26
2.6 生成炭化物の炭素, 酸素含有量の推定	31
2.7 生成炭化物の組成変動に関する要因の検討	35
3 炭化ウランペレットの調製	43
3.1 粉碎時間および焼結温度	43
3.2 成型圧	48
3.3 升温速度と焼結密度	49
3.4 バインダーの検討	50
3.5 湿式粉碎と乾式粉碎	53
4 総括	58
謝辞	64
付録 一 加熱炭素還元反応の熱力学	65
参考文献	70

## まえがき

高金属元素密度、高熱伝導度という性質をもつ炭化物((U, Pu)C)が高速増殖炉用の燃料として非常に注目されていることはあらためて述べるまでもない。この炭化物燃料の製造には色々な方法が考えられているが、<sup>(16), (17)</sup> その中でウラン、プルトニウムの酸化物と炭素の反応、いわゆる加熱炭素還元法(Carbothermic reduction process)により炭化物を調製して( $\text{UO}_2$  または  $\text{U}_3\text{O}_8$  +  $\text{PuO}_2$  + C  $\rightarrow$  (UPu)C + CO), その粉末のプレス成型、焼結により炭化物燃料ペレットを製造するという工程が最も実際的な方法であると考えられる。この工程を簡単に示せば下記のようである。

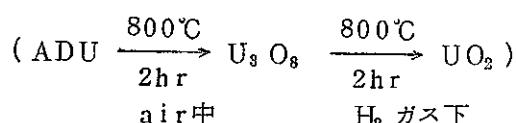


この工程に関する文献は UCのみの場合は可成り見られるが、(Pu, U)Cになると米国 UNC, 英国 Harwell など 2~3 の所からものにて規定される。<sup>(2),(10),(20),(29)</sup> これらの結果は UC, (Pu, U)Cの場合を含めて必ずしも一致しておらず不明な点も多く、技術的学門的に未解決を問題も多い。このような結果の不一致について炭化物は化学的に活性で酸素や水分と反応しやすく、酸素や窒素を固溶したりするので製造工程における取扱い条件、特に不活性雰囲気の酸素、水分含有量の製品の性質に及ぼす影響の重要性が指摘されるようになったのは最近のことである。例えば表面酸化が焼結密度に影響すること、また燃料としては MC 単相組成 (M = U または U - Pu) の高密度ペレットが望まれるのであるが、状態図で示されるように MC 単相領域が非常に狭くて MC 単相のものが得難いので酸素の関与を考えて M-C-O<sub>3</sub> 成分系と考える必要性があるなどの新しい議論がおこなわれている。以上のように炭化物の研究は早くから着手されているわりに二酸化ウランの場合のような確定的な知見が必ずしも得られていない。そこで上記のような点を中心にして加熱炭素還元法による炭化物燃料製造法についての検討を開始

した。本報では予備的な実験としてまず二酸化ウランのみを使用してUC単相組成の高密度ペレットを得ることを目的として実験した結果を述べる。この実験は大きく二つに分けることが出来る。すなわち第1は加熱炭素還元反応によるUC単相組成の炭化ウランの調製実験であり、第2はそれを用いたペレットの調製実験である。実験結果はこの区分に従ってのべるが実験順序は必ずしもこの記述の通りではなかったので、内容が前後して読者に混乱をおこす心配があることを前もってことわっておく。 \* X線回析による単相構造を一応の目安とした。

## 1 実験方法

UO<sub>2</sub> または U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> : 使用した酸化ウランは Table 1-1 に示されるようなもので ADU の酸化、さらに還元処理して得られたものを使用した。



炭素 : 日本カーボン KK 製の原子炉級黒鉛の粉末を使用した。その純度等は Table 1-1 に示される。

Table 1-1 酸化ウランおよび炭素

酸化ウラン*		炭素 (原子炉級黒鉛)	
	(UO <sub>2</sub> )		
粒 度	-200 mesh		200~325 mesh
揮発分	0.24 %		0.41 %
O/U	2.01~2.05		
金属性不純物等			
Ag	<0.2 ppm	Ag	<1 ppm
Al	<10	Al	<10
B	0.92	B	<0.4
Cd	<0.2	Cd	<0.5
Co	<5	Co	<5
Cr	66	Cr	<8

C u	27	C u	<5
F e	274	F e	30
M g	<2	M g	<5
M n	9	M n	<3
N i	10	N i	<10
S i	76	S i	44
V	<10	V	10
Z n	<50	Z n	<50
C	239		

\*  $\text{U}_3\text{O}_8$  純度もほぼ  $\text{UO}_2$  と同じ。

酸化ウランと黒鉛粉末の混合：米国 Spex 社製 Mixer Mill (型式 8000)，小型 V型  
混合機（筒井理科学器械 KK 製，  
ミクロ型）および下記の炭化ウ  
ランの粉碎に使用したと同じ振  
動ボールミルを使用し比較検討  
した。

加熱炉：反応および焼結に使  
用した加熱炉は黒鉛抵抗加熱真  
空炉いわゆるタンマン炉で，そ  
の外観は Fig. 1-1 に示される。  
電気容量 25 KVA，常用 2000  
 $^{\circ}\text{C}$ ，最高 2400  $^{\circ}\text{C}$ ，真空度  
 $5 \times 10^{-4}$  Torr. の性能のもの  
で， $50 \text{ mm} \phi \times 100 \text{ mm}$  h のルッ  
ボをセットし 200 g の  $\text{UO}_2$ -C  
混合物を加熱することが出来る。  
炭化ウランの出し入れは附設のグ  
ローブボックスを通して不活性  
雰囲気下でおこなわれた、なお  
試料加熱に使用した容器はタン  
グステン製ルッボまたは黒鉛ル

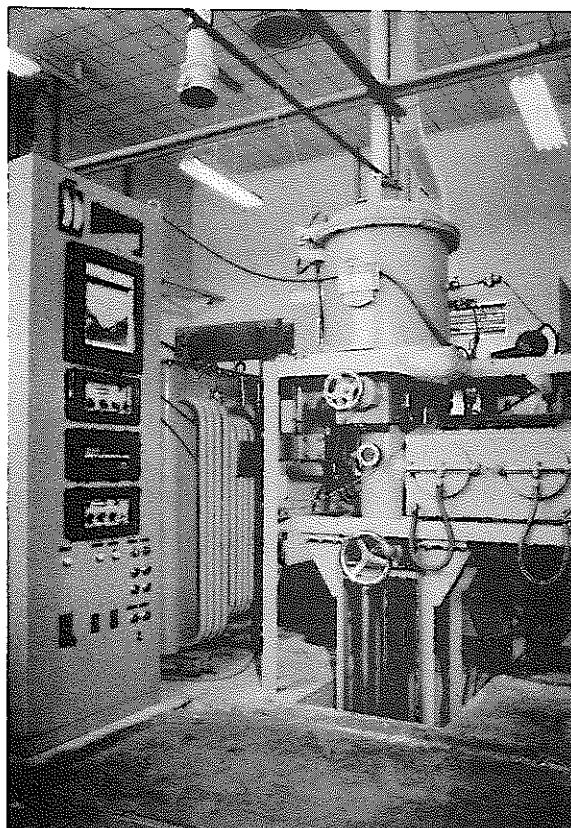


Fig. 1-1 Graphite resistance furnace

ツボにタンタル板をライニングしたものである。

炭化ウランの粉碎 : 川崎重工業KK製の振動ポールミル（SM-0.6型）を使用しておこなった。これは上下に激しい振動をするポールミルで粉碎効率は極めて大きい。容器およびポールの材質はステンレス鋼で容器には何らの内張をしないでそのまま使用した。容器の容積は0.6 l, ポール径は10 mmで、粉碎物50 gには50ヶ、100~200 gには80ヶ、300~400 gには120ヶのポールを使用して粉碎した。

プレス成型 : プレスによる粉末成型の操作はボックス内に設置された油圧プレスによってなされた。本プレスはプラント機器工業KKより購入したもので出力10 t, ストローク長150 mm, シリンダー作動速度15 mm/sec シリンダー径100 mmの性能のものである。ダイスは直径15 mm, 12 mm, 10 mm, 6.6 mm等の工具鋼製のものを使用し片押して成型した。

粉末の取扱い : 粉碎、プレス成型などにおける炭化ウラン粉末の取扱いはすべてグローブボックス中でアルゴンガス雰囲気下でおこなわれた。この使用したアルゴンガスはボンベに充てんされた状態では99.999 %以上の高純度のものであったが、ボックス内ではグローブなどから滲透してくる水分などで可成り汚れたものになったと思われる。（推定では200 ppm程度の水分および10 ppm程度の酸素がガス中に存在していたと思われる。）なおグローブボックスは真空ボックスであるのでロータリーポンプでの内部ガス排気置換、いわゆるフラッシング操作を3回繰返して最初のアルゴン雰囲気を作った。

X線回折 : 反応成生物の同程、炭化ウランの格子定数の測定には理学電気KK製X線回折装置（ガイガーフレックスX線発生装置 D-9 C トランジスター式計数記録装置 ECP-TS）を使用しておこなった。X線発生装置は銅対蔭極X線管球をそなえ、35 KV, 14 mAで操作され、開き角 $1^{\circ}$ のダイバージェンススリット、開き巾0.3 mmのレシーピングスリット、開き角 $1^{\circ}$ のスキヤッタスリット、レシーピングスリットに0.021 mmのNiフィルターを用いた。試料はアルゴン雰囲気ボックス中でメノウ乳針でバラフィンワックス-石油エーテル溶液とともに粉碎され（-32.5 mesh），ガラスホルダ一板に塗布された。塗布された試料は石油エーテルが蒸発後バラフィンワックスで被覆された状態になるのでボックスから取り出され空気中で回折装置に取りつけられた。同程は $2\theta = 25^{\circ} \sim 40^{\circ}$ の範囲を毎分 $\frac{1}{2}^{\circ}$ の速度で走査することによってなされ、格子定数の測定は(311), (420), (422), (511と333), (531), (600)の各回折線を毎分 $\frac{1}{4}^{\circ}$ の速度で走査することによってなされた。格子定数の測定においては各回折角は $0.01^{\circ}$ まで読まれ、各回折線に対する“a”の値を $\cos^2 \theta$ の0へ外挿することによって求めた。（外挿直線は最小二乗法によって求めた。）

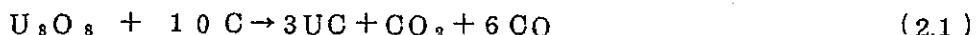
化学分析 : 炭化ウラン中の炭素量、酸素量、およびウラン量は下記のような方法で測定された。

- ① 酸 素 : 試料のサンプリングはグローボックス中でおこない、0.1 ~ 0.4 grの炭化ウラン(反応生成物の場合は粒状、焼結ベレットの場合は破碎片)をニッケル製キャップセル(長さ 約 10 mm, 内径 約 4 mm)に採取、ボックス中に備えられたメトラー天秤で  $\frac{1}{100}$  mgまで精粹された。試料を入れたキャップセルは開口部をおしつぶし、折りたたんで密封された。分析法としては溶融抽出法を用いた。装置は離合社のガス分析装置で、試料キャップセルを真空中で 1900 ~ 1950 °Cで溶融しているニッケルバス(グラハイトルップ使用)に投下、抽出された酸素(COガスとして出る)は最終的に CO<sub>2</sub> ガスとされオイルマノメーターで測定された。
- ② 炭 素 : 0.1 ~ 0.4 gr の炭化ウランを酸素分析の場合と同様に採取、しかしこの場合にはスズ製キャップセル(長さ 約 15 mm, 内径 約 4 mm)を使用した。分析法としては重量法を用いた。すなわち試料入りスズキャップセルはコランダムルップに鉄、錫の助燃剤とともに入れて純酸素気流下で高周波加熱で燃焼、炭素はCOガスとなりこのCOは酸化銅鋼で CO<sub>2</sub> に変換される。最終的にこの CO<sub>2</sub> をアスカライトに吸収し、アスカライトの重量増を測定することによって炭化物中の炭素量を測定した。
- ③ 窒 素 : 炭素の分析と同様スズキャップセルにサンプリングしてケールダール法にて定量分析した。

粒度分布 : 日立光走査迅速粒度分布測定装置を使用して測定した。この方法はいわゆる沈降法の一つで粉末をセル中溶媒に分散させ、一定時間後(この時間は実験的に求める。)における高さ方向の懸濁液の濃度勾配を光の走査によってその透過光量より求め、得られた測定曲線から計算によって求めるものである。分散させる炭化ウラン粉末の量は 0.05~0.1 gr, 分散溶媒としてはエチレングリコールを使用しておこなった。

## 2. 加熱炭素還元法による UC 単相組成の炭化ウラン調製

ウラン酸化物と炭素の反応によって炭化ウランを調製する化学反応は一般には下記のように簡単に表現されている。



この中で(2.1)の反応は炭素による  $\text{UO}_2$ への還元と(2.2)の炭化物生成の逐次的2反応から成り立っているので出発酸化物が異っていても基本的には(2.2)式のみを考えれば良い。

(4), (18), (28), (31)

この(2.2)式で表わされるこの反応も、その反応機構、Kinetics等は必ずしも明らかでない。Ainsley<sup>(1)</sup>, Riley<sup>(24)</sup>, Heusler<sup>(11)</sup>, Piazza<sup>(21)</sup>らの研究の結果この反応自身も下記のように2段階に進むと一般に考えられている。



それ故反応の途中では反応の界面は  $\text{UO}_2/\text{UC}/\text{UC}_3/\text{C}$  のようなバンド構造となる。しかし最近の Lindemer<sup>(14)</sup>らの研究によれば  $\text{UO}_2$  粒子と炭素粒子の接触の仕方、加熱の仕方等によつては常にこのような4層バンド構造を取ると限らず  $\text{UO}_2/\text{UC}_3/\text{C}$  のバンド構造が反応の相当の進行度まで保持される場合もある。

このような知見に基づいて加熱炭素還元反応で炭化ウランを得る条件を種々検討した。なお UCなる分子式で表わされる炭化ウランは原子比 C/U = 1 の Stoichiometry のもので炭素含有量は 4.80 w/o で、通常 Stoichiometric 炭化ウランと呼ばれる。

それ故反応生成炭化ウランの結合炭化量が 4.80 w/o 以上のものを Hyper Stoichiometric 炭化ウラン、4.80 w/o 以下のものを Hypo Stoichiometric 炭化ウランと呼ぶ。本文では Stoichiometric 炭化ウラン、Hyper Stoichiometric 炭化ウラン、Hypo Stoichiometric 炭化ウランの各々を Stoichiometric UC, Hyper UC, Hypo UC と略して表現する。

### 2.1 反応温度

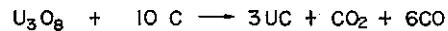
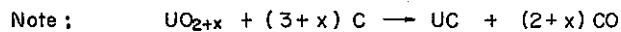
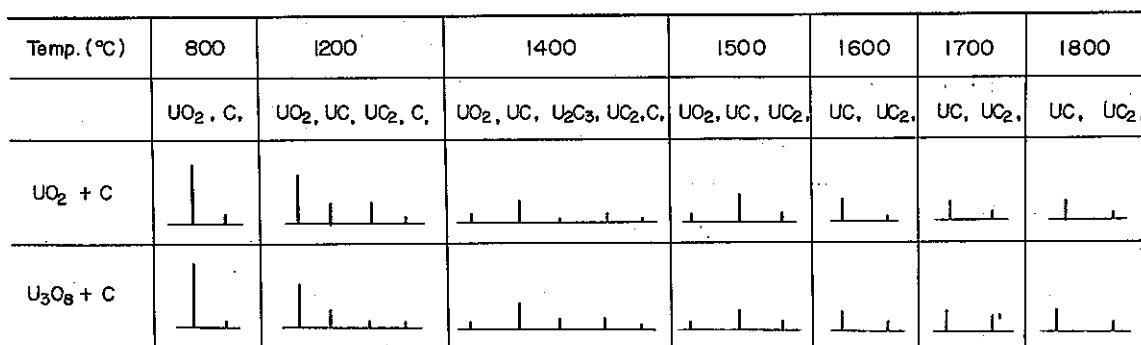
まず酸化ウランと黒鉛の粉末混合物を真空中 ( $1 \sim 3 \times 10^{-3}$  Torr.) 種々な温度で加熱し、加熱物を X線回折で調べたり、加熱中の CO ガスの発生状況を観察したりして加熱温度の反応進行におよぼす影響を検討した。

Table 2-1 は各温度に  $\sim 10^{-3}$  Torr. 2時間保持した場合の反応生成物のX線回折による同定結果をまとめて示したものである。

この図で太線の高さは各回折線の相対的な強度比を示す。

なおこの実験において試料の酸化ウランと黒鉛の混合物の調製はまず先の(2.1), (2.2)式に従った割合で採取, V型混合機で混合し, つぎにPVAをバインダーとして3~5 mm程度のか粒状にすることによって調製した。

Table 2-1 X-Ray Diffraction Analysis of The Carbothermic Reaction Products



Diffraction: UO<sub>2</sub> (111), C (002), UC<sub>2</sub> (101), UC (111)

この結果より①U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>  $\rightarrow$  UO<sub>2</sub>への還元は800°Cで終了している。②UO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  UCへの変換は1,200°Cで始っており付録にのべる熱力学的データによる推測を裏づけしている。③1,500°C 2時間の加熱ではUCへの変換が完全に終了しておらず、1,600°C以上の温度に2時間保持すればUO<sub>2</sub>は無くなり反応はほぼ終了することが判る。④しかしながらUC<sub>2</sub>の相は1,800°C、2時間加熱しても無くならない。これは何かの原因で反応に関与した炭素の量がUC単相のものを得る以上に過剰であったと思われ、この点の検討が必要である。なおこの場合炭化ウラン中のUC<sub>2</sub>相の生成の割合はX線回折強度比から概算すると20 mol%も存在している。⑤この結果において1400°Cでの反応生成物にU<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, UC<sub>2</sub>の2種類の中間生成物が見られるのは興味深い。従来のUO<sub>2</sub>+Cの反応の研究では前述のように中間生成物としてはUC<sub>2</sub>のみを報じている。状態図で見ると1400°Cの温度ではU<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の出現が当然考えられ、UO<sub>2</sub>粉末と黒鉛粉末の混合の不均一性があるとそれに応じて生成したUCとUC<sub>2</sub>が反応してU<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

が生成する筈である。ただ  $\text{UO}_2$  と C の接触していった場合の反応生成層としては UC と  $\text{UC}_2$  の結晶構造の類似性と UC と  $\text{UC}_2$  との反応による  $\text{U}_2\text{C}_3$  の生成は拡散を必要とするため  $\text{UO}_2/\text{UC}/\text{UC}_2/\text{C}$  と並ぶ方が  $\text{UO}_2/\text{UC}/\text{U}_2\text{C}_3/\text{UC}_2/\text{C}$  とならんで現われるより容易であると考えられている。Table 2-2 は上記の X 線回折の結果において生成炭化ウランの格子定数を示したものである。この結果は一般に Storms<sup>(27)</sup> の云う  $4.9605 \pm 0.002 \text{ \AA}$ , Magnier<sup>(18)</sup> の云う  $4.9597 \pm 0.0004 \text{ \AA}$  と良く一致している。ただ  $1200^\circ\text{C}$  の低温で生成された UC の格子定数が他と比較して大きいが、この理由としては  $1200^\circ\text{C}$  の低温で生成した UC は酸素を可成り固溶しているため Magnier<sup>(18)</sup> の云うように格子定数が大きいと思われる。

Table 2-2 Lattice Parameter of Uranium Carbide by Different Reaction Temperatures

Reaction Temp (°C) \diagdown	$\text{UO}_{2+x} + (3+x)\text{C}$	$\text{U}_3\text{O}_8 + 10\text{C}$
1200	4.9619 $\text{\AA}$	4.9624 $\text{\AA}$
1400	4.9604	4.9605
1500	4.9610	4.9605
1600	4.9603	4.9590
1700	4.9594	4.9599
1800	4.9596	4.9595

$$x = 0.025$$

Fig. 2-1 は前述の酸化ウラン-黒鉛混合物やその成分酸化ウラン、黒鉛粉末のみ各々小量（約 2~3 gr）を小容量の反応管に取り、真空排気装置に接続して  $300^\circ\text{C}/\text{hr}$  の昇温率で加熱した場合の反応管の真空度の変化を示したものである。この図において横軸は試料の温度、縦軸は真空度を対数目盛であらわしたものであるが各曲線の縦軸位置は相対的に示してある。この結果の示す真空度変化は試料のガス放出挙動を示しており、 $300^\circ\text{C}$  附近の真空度変化は試料の含んでいる水分、その他の揮発性物質（バインダー）などの放出に基づくもの、 $700\sim800^\circ\text{C}$  附近における真空度変化は  $\text{UO}_{2+x} \rightarrow \text{UO}_2$  への還元に際しての発生ガス ( $\text{UO}_2$  または  $\text{CO}$ )、 $1550^\circ\text{C}$  附近におけるピークは  $\text{UO}_2$  の UC への転換に際しての CO ガス放出によるものと思われる。

以上の結果加熱炭素還元反応を完結させるためには使用した二酸化ウラン、黒鉛の粉末では

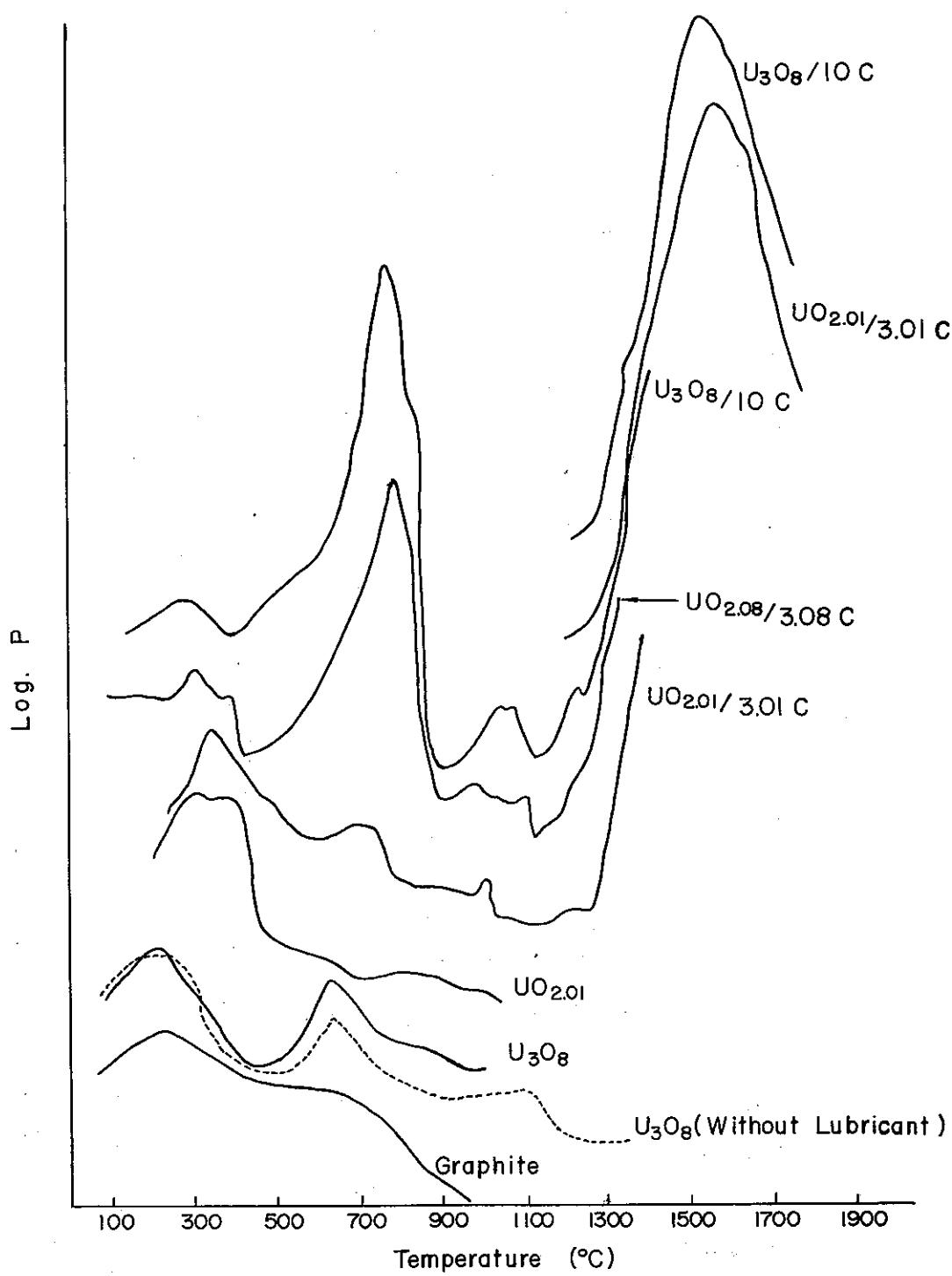


Fig. 2-1 Gas Evolution Behaviour at Various Temperatures

1550°C以上の温度で少なくとも2時間真空中 ( $1 \sim 3 \times 10^{-8}$  Torr.) で加熱反応させる必要があることが判明した。

## 2.2 $\text{UO}_2$ , C 混合物の固形化

$\text{UO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{UC} + \text{CO}$  反応で UC を得る際に重要な条件の一つは反応を完結させるために二酸化ウラン粉末と黒鉛粉末の混合物において二酸化ウラン粒子と黒鉛粒子とを良く密接させることである。この方法に使用される物理的な方法としては①前章にて述べたように適当な有機バインダーを使用したか粒化（二酸化ウラン粉末と黒鉛粉末の混合物にバインダー液を添加、ねり混ぜて普通 3 ~ 5 mm 径の混合物の小粒をつくる），②混合粉末をプレス加圧成型してペレット状にするという 2 つの方法が取られている。もっとも Strausberg<sup>(28)</sup> は簡単な実験の一例から混合物は粉末状でも、か粒状あるいは加圧成型ペレット状のものでも 1700°C の反応結果生成物に相異は認められなかつたと述べているが、彼の実験は詳細ではない。仮にそうであったとしても化学的に活性でカサの多い炭化ウラン粉末の取扱いのようなことはさけた方が良かろう。それ故我々は粉末状での反応は考慮しなかつた。そこで上述 2 つの混合物固形化の方法に関して簡単な比較検討をおこなつた。Fig. 2-2 はまず混合物プレス成型圧力の反応進行速度へおよぼす影響を 1800°C と 2000°C において見たものである。反応の進行程度は生成物の  $\text{UC}_2/\text{UC}$  比およびペレット半径の収縮率で見ている。前者は前述の (2.3) 式 (2.4) 式の 2 段反応において生成  $\text{UC}_2$  および UC 相の X 線回折による特定回折線強度比 ( $\text{UC}_2/\text{UC}$ ) で反応の進行と共に減少するが、後者は反応に伴うペレット容積の収縮を示し反応の進行と共に増大する。この結果より温度が高い 2000°C の方が反応が早く進み圧力の影響も緩和されるが、圧力が大きい程反応の進行がおそくなることが判る。これは成型圧が大きいと反応に際してペレットから CO ガスの除去が難かしくなるので反応の進行が抑えられるためであろう。CO ガスの除去という点から云えば成型圧は低い程良く、極端に云えば粉末そのままの方が良い訳である。しかし低すぎると二酸化ウラン粒子と黒鉛粒子の接触が悪くなり反応の完結が難かしくなると思われる。この点に関して我々は成型圧の最適化を追求しなかつた。その理由は成型圧  $1 \text{t}/\text{cm}^2$  のペレットを使用すれば 1800°C 4 時間の加熱で反応は十分進行すると考えられたこと、成型圧が  $1 \text{t}/\text{cm}^2$  より低いとペレットが弱くなり取扱い中にこわれやすいことが今回の実験等により判明したからである。なおペレットの成型に際して小量のバインダー (1% PVA 添加) を使用したがこれは  $\text{UO}_2$  粒子とグラハイド粒子の密着に効果があるものと思われる。

Fig. 2-3 は 1600 ~ 2000°C の温度において  $\text{UO}_2 + \text{C}$  の反応をおこなわせた場

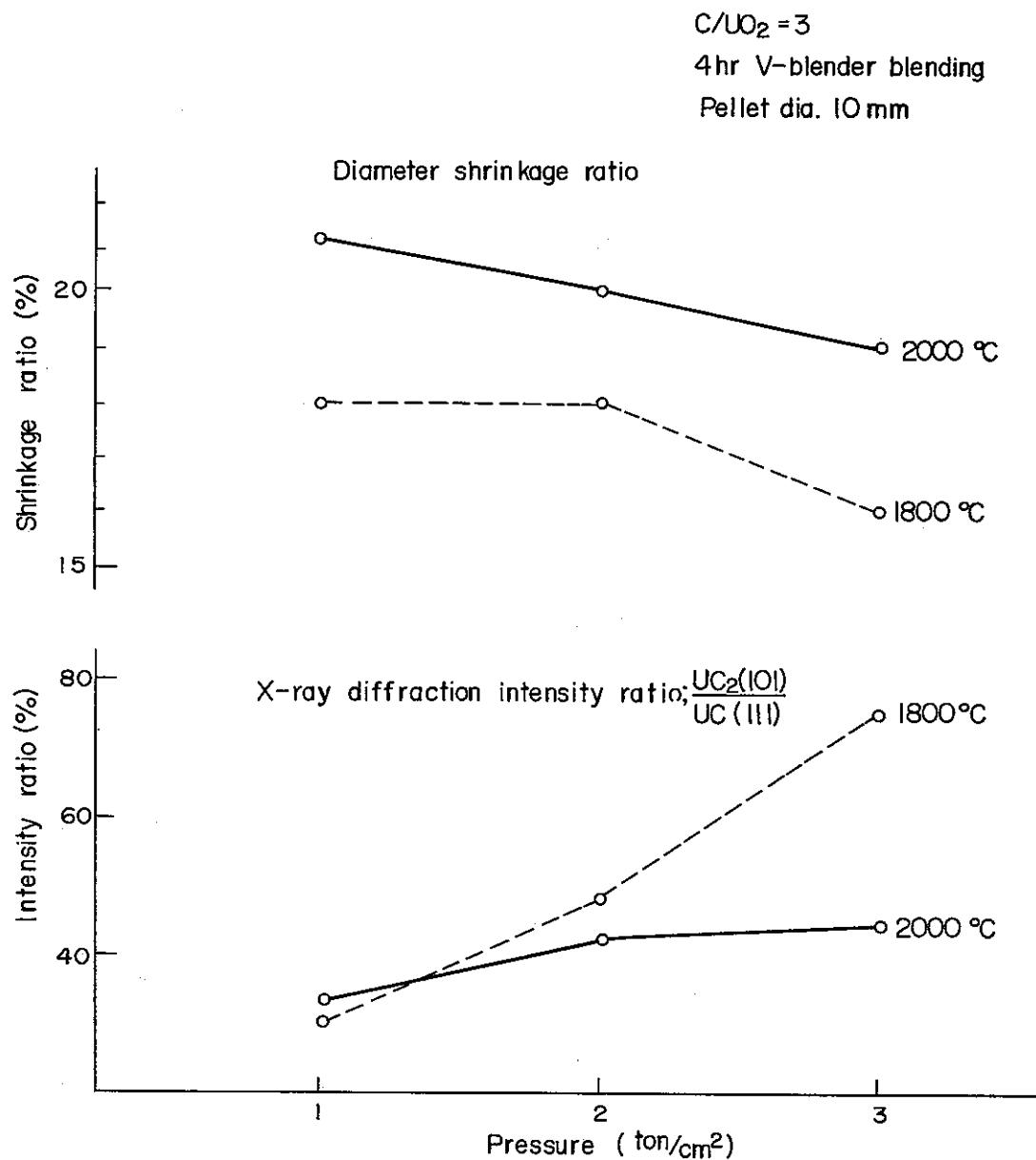


Fig. 2-2 Effect of Pelletization Pressure on product

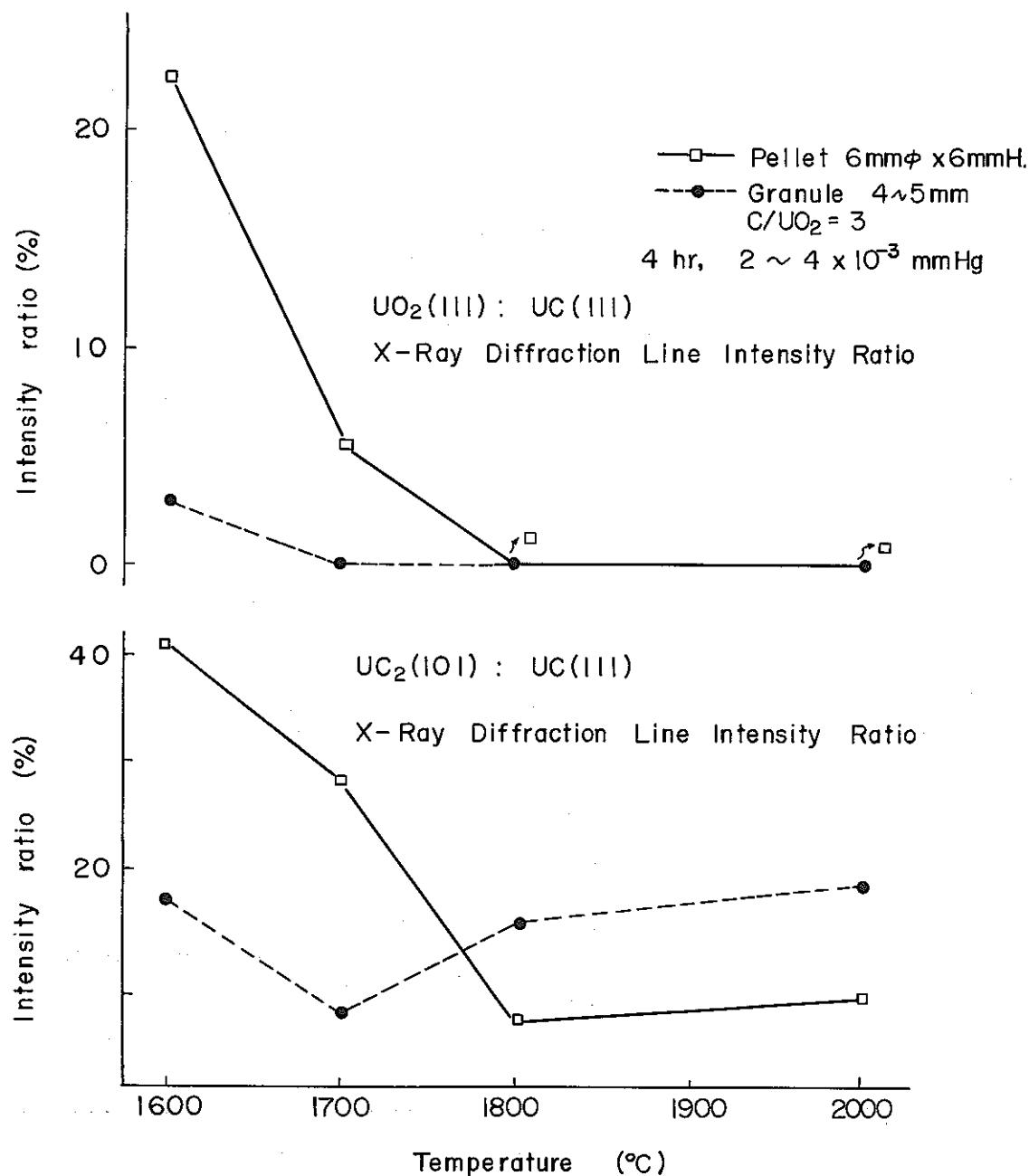


Fig. 2-3 Comparison of Pellet and Granule in the Reaction Product

合に、反応混合物を PVA によってか粒化（4～5 mmφ）したものと 1 t/cm<sup>2</sup> でペレット状にプレス成型したものを反応速度について比較したものである。混合は 30 g の二酸化ウラン粉末とそれに当量の黒鉛粉末とを Spexmi1 で 1 時間攪拌しておこない、ペレットの場合はバインダーを使用せずループリカントとして Cetyl alcohol を用い 6 mmφ のダイスで成型した。反応は各温度において真空度  $2 \sim 4 \times 10^{-3}$  Torr. に 4 時間保持しておこなった。図は反応の進行度を反応生成物の X 線回折から  $\text{UO}_2/\text{UC}$ ,  $\text{UC}_2/\text{UC}$  の特定の回折線強度化により表わして反応温度との関係を示している。この結果より 1700 °C 以下の温度でペレットの反応の進行が遅れているが 1800 °C 以上で 4 時間加熱した場合には両者ともほぼ同程度に反応が進行していることが判る。なおこの結果において  $\text{UC}_2$  の生成量が 1800 °C より 2000 °C で若干多くなっていることと、1800 °C 以上において、か粒状の場合の方がペレットの場合より多くなっている等の現象が見られるが適切な説明が見出されない。ただし B. Riley<sup>(24)</sup> が  $\text{UO}_2 + \text{C}$  のホットプレス反応をおこなった際、高温で反応させると重量減が理論量より大になりメタルリッチな成分が蒸発してカーボンが過剰になるため  $\text{UC}_2$  相が多くなると述べていることが参考になる。

このようにか粒化は反応の進行の点でペレットより有利であり、多量な取扱いと云う点で生産工程に適していると思われるが、実験的に少量の試料を取扱う時粉末の容器等への附着飛散などもあって案外不便である。今回の実験によりペレットの場合でも少なくとも 1800 °C 4 時間加熱されれば反応は十分に進行することが判明したので今後の加熱炭素還元反応は主として混合物のプレス成型（1 t/cm<sup>2</sup>）でもっておこなうこととした。

Fig. 2-4 は 1800 °C において加熱時間を 2～12 時間に変化させて反応生成物の C, O 含有量の測定を実際におこなって反応の進行具合を実際に確認したものである。この場合試料の調製は C/UO<sub>2</sub> = 3 (モル比) の割合に二酸化ウラン 50 g に対して黒鉛約 6.8 g を添加、V-型混合機にて 4 時間混合、PVA を添加してか粒状のものとした。この結果を見ると加熱時間が長くなるに従って残留炭素量、酸素量が共に少くなり、また X 線回折線強度比 ( $\text{UC}_2/\text{UC}$ ) も低減し反応が完結の方向へ進むことが判る。なお X 線回折で 8 時間以上に加熱して 12 時間にになると  $\text{UC}_2$  の強度が逆に若干増加の傾向を示しているのは上記の高温加熱の場合に  $\text{UC}_2$  の強度が増大しているのと同様な理由によるものであろうか。さらに 8 時間以上に加熱したものは  $\text{U}_2\text{C}_3$  の形式が見られる。試料は同一のものを 2 hr, 4 hr, 8 hr の各加熱時間ごとに急冷して一部サンプリングして取り出し、残りは急熱、再加熱し最長 12 hr までの加熱をおこなうという方法を取ったのでこのサーマルサイクルと  $\text{U}_2\text{C}_3$  の形成と関係があるかも知れない。いずれにしてこれらの現象、C, O 分析の精度等を総合して考えると実際の操作

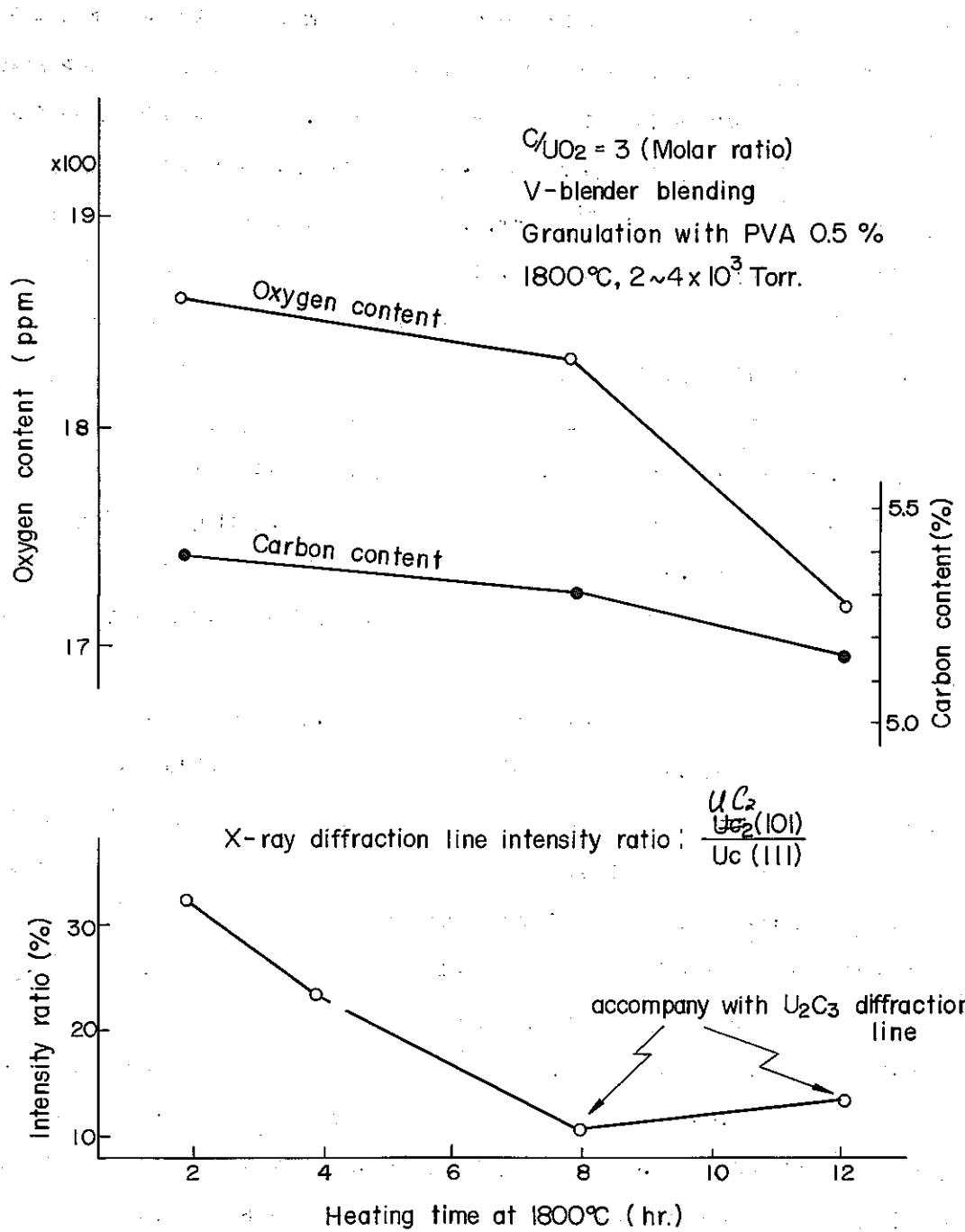


Fig. 2-4 Reaction Period and Reacton Product

としては  $1800^{\circ}\text{C}$ , 4 hr.  $1 \sim 4 \times 10^{-2}$  Torr. の反応条件で十分反応が完結すると考えて良い。<sup>\*</sup>

固体反応で良く引用される Jander の式  $R^2 [1 - (1-2)^{1/3}]^2 = 2 K_p t$ , R: 粒の半径,  $K_p$ : 速度定数,  $\alpha$ : 反応率を用いて  $R = 2 \mu$  ( $\text{UO}_2$  粒子径), 反応は UC 中の炭素の拡散が律則と考えて  $K_p \approx D_c = 1.4 \exp \frac{-66,000}{R \cdot T}$  (Chubb の値<sup>(s)</sup>) を代入して計算すれば秒単位の極めて迅速に反応は終了することになる。これは実際の結果と非常に相異している。また図 II-5 の結果において生成炭化ウランの炭素含有量は目的とした 4.8% よりも多く 5.2 ~ 5.3% も存在したのは良く理解出来ない。

### 2.3 混合方法の検討

加熱炭素還元反応においてもう一つの重要な要素は  $\text{UO}_2$  の粉末と炭素の粉末を出来るだけ均一に混合したがいに良く接触させることである。二酸化ウランの粒子と黒鉛粉末粒子の大きさ、比重は各々  $5 \mu$  (沈降法測定の平均値),  $10.97$  および  $59 \mu$  ( $200 \sim 325$  mesh の平均),  $2.25$  で大きさ、比重が非常に異なる。しかも  $C/\text{UO}_2 = 3$  (モル比) の割合で混合した場合の各々の粒子数の割合は上記の比重、粒子径の値を使用すると  $\text{UO}_2 : C = 2500 \sim 2600 : 1$  となり、均一に混合された状態では 1 ケの大きな黒鉛粒子の周りに 2 重 3 重に二酸化ウランの微粒子がくっついて囲んでいるモデルが考えられる。勿論粒子径の値に問題はありこのモデルは推定にすぎないが、このように性質、量の異った 2 種類の粉体を均一に混ぜ合わせることは非常に難しい。ここでは均一混合に関する单一操作の解析をするというよりも二、三の混合法を使用し、混合物の加熱反応生成物を比較することによりそれらの混合法の均一混合、反応速度への効果を検討することに留めた。すなわち実験は二酸化ウラン粉末  $100 \text{ g}$  とそれに対する所定量の黒鉛とを下記の 3 つの方法で混合してその中どれが最も反応に有効であるかを見た。

- ① V型混合機による混合：混合時間 4 時間、回転速度約  $70 \text{ rpm}$
- ② 乾式振動ボールミリング： $0.6 \text{ l}$  ステンレス容器、ステンレスボール 50 ケ、混合時間 1 時間
- ③ 湿式振動ボールミリング：②の場合と同様、但し  $\text{CCl}_4$  液を内容物が侵される程度に添

\* フリーカーボンが無くなつた時点を反応率  $100\%$  とするのが理論的には正しいであろうが、固体-固体反応は不均一反応なので実際的には部分的にフリーカーボンが残っていても炭素分析値から見ると全体としては反応率  $100\%$  の場合もある。

加した。混合物はただちに吸引通過し、真空乾燥された。

以上のようにして混合された試料粉末はバインダーとしてPVAを0.5 w/o 添加され、(注:PVAは水溶液として添加されたので粉末は泥漿状となり良く攪拌してから一晩真空乾燥された。) 15 mmφのダイスで2 t/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成型された。(グリーンペレットの重さ: 10 g/1ヶ)

反応は1600°C, 1800°C, 2000°Cの各温度で4時間真空(1~4×10<sup>-3</sup> Torr.)を保持しておこなわれた。Table 2-3は反応生成物のX線回析、化学分析等の結果をまとめて示すものである。

Table 2-3 Blending Procedure and Reaction Product

	1600°C			1800°C			2000°C		
	C (w/o) (ppm)	O (C+ $\frac{3}{4}$ O) (w/o) (ppm)	X-ray Analyses	C (w/o) (ppm)	O (C+ $\frac{3}{4}$ O) (w/o) (ppm)	X-ray Analysis	C (w/o) (ppm)	O (C+ $\frac{3}{4}$ O) (w/o) (ppm)	X-ray Analysis
Wet -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ball milling	5.75	3600	6.02 vs vw vvw	4.67	850	4.73 vs - -	4.70	850	4.76 vs - -
Dry -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ball milling	9.41	>5000	- vs vw vvw	4.60	1200	4.69 vs - -	4.70	1100	4.78 vs - -
V-Blender	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Blending	10.12	>5000	- vs w . vvw	5.75	2250	5.94 vs vvw -	4.68	1000	4.76 vs - -

Note : C/UCO<sub>2</sub> = 2.95 (Molar ratio), Binder : 0.5 w/o PVA, Pellet : 2t/cm<sup>2</sup>,  
15mmφ × 10mmh, Estimated value : 4.78% C, 1700 ppm O

注: Table 2-3で(C+ $\frac{3}{4}$ O)といるのは炭化ウラン中の炭素原子が酸素原子で置換固溶されてUC<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>となっていると考える当量炭素量(Equivalent carbon content)の表現である。すなわちO wt % ×  $\frac{C\text{の原子量}}{O\text{の原子量}} = \frac{3}{4}$  O%になる

なお同表の“注”に記した化学分析結果の予想値は反応生成炭化物の組成を示すもので、 $UO_{2.021}$  (100 g), C (13.16 g) の混合物 ( $C/UO_2 = 2.948$  のモル比) について後に示すような計算法で算出した推定値である。この結果より混合法としては湿式ボールミルが最も効果的であり続いて乾式ボールミル、V型混合機混合の順になっていることが判る。すなわち 1600°C の低温で見ると湿式ボールミル混合のものは可成り反応が進行しているが、他の場合のものはあまり進行していない。1800°C では湿式ボールミル混合のものと乾式ボールミル混合のものとは大差は無くどちらもほぼ反応が終了しているが、V型混合機混合のものはやや遅れている。さらに 2000°C の高温になればいずれの場合も 4 時間の加熱後には反応がほぼ終了している。このように振動ボールミル混合が V型混合機による混合に比べて二酸化ウラン粉末と黒鉛粉末の混合に効果的であるがこの理由はよく判らない。ボールミルの場合は  $UO_2$  粉末凝集体 (アグロメレイト) を一次粒子にほぐす粉碎効果があって反応性の増大に貢献しているのかも知れない。その他ボールミル混合の場合は粉末表面の活性化効果もある。湿式ボールミル混合が乾式ボールミル混合の場合に比べてより効果的であるのは乾式の場合には粉末の一部が器壁に附着したりして混合の能率が悪かったためだと思われる。

ところで本実験では  $UO_2 + C$  混合物は  $2 t/cm^2$  の比較的高圧でプレス成型した  $15 mm \phi \times 10 mm$  h のペレットのまま反応に使用したのであるが、これを破碎して小粒状にしたりすれば 1600°C の低温でも反応は更に進行しよう。しかしいずれにしても 1800°C で反応させれば湿式ボールミル混合でなく、乾式ボールミル混合でも反応を完結させることが出来る。なお本実験の後に知ったのであるが Harrison<sup>(10)</sup> も  $PuO_2 + UO_2 + C$  の反応のために種々混合法を検討しその結果湿式ボールミルで良好な結果を得たと報じている。勿論容器その他の実験条件は我々と同一ではない。また Strausberg<sup>(28)</sup> も  $UO_2 + C$  の反応において二酸化ウラン粉末として A s - received セラミック級  $UO_2$  をそのまま Patterson - Kelley ("P-K") Twin Shell Blender で混合した場合には得られた反応生成物は非常に不均一であるが、この同じ二酸化ウラン粉末を黒鉛粉末と湿式ボールミル混合したものは反応生成物の均一性が良かつたと述べている。

#### 2.4 (炭素／酸化ウラン) 混合比と反応生成物

今までの実験で  $C/UO_2$  の混合比により反応生成物が X 線回折的に  $UO$  単相であったり (2.3 章)  $UC_2$  と共存したものであったり (2.1 章) などした。“まえがき”でも述べたように本研究の目的の一つは  $UC$  単相組成のものを調製する条件を確立することにあるから、この  $C/UO_2$  (あるいは  $C/U_3O_8$ ) の混合比と生成物の関係を明らかにしておくことが非常

に大切である。そこで炭素と酸化ウランの混合比を種々変化させ今までの実験結果から 100% 反応が進行するポールミル混合、1800°C, 4 hr, 真空加熱という条件で反応させて混合物と反応生成物の関係を調べた。

#### 混合物試料の調製

- ①  $\text{UO}_3 + \text{C}$  の場合 :  $\text{UO}_3$  30 g と所定量の黒鉛を土 0.5 wt% の精度で採取、小型 V 型混合機で 4 時間混合、PVA バインダー 0.5 % 添加、80°C で一晩真空乾燥、その後さらに 1 時間乾式振動ポールミル混合した。(注: 振動ポールミルでは 30 ケのポールを使用した) 混合試料は 12 mm φ のダイスを使用し  $1.5 \text{ t/cm}^2$  でプレス成型した。  
(注: ベレットの重量 4 g/1 ケ、プレスの際のループリカントとしてセチルアルコール(濃度: 3 g/100 cc 石油エーテル)を使用した。)
- ②  $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{C}$  の場合 :  $\text{U}_3\text{O}_8$  30 g と所定量の黒鉛を  $\text{UO}_3$  の場合と同様に採取し、2 時間 30 ケのポールを使用し乾式ポールミル混合した。これにバインダーとして PVA - 600 を 0.3 w/o 添加、約 80°C で 15 時間真空乾燥した。その後この混合物を  $1 \text{ t/cm}^2$  でプレス成型した後約 5 mm 角ぐらいたて破碎して反応試料とした。

なお①  $\text{UO}_3 + \text{C}$  の場合と②  $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{C}$  の場合では混合試料の調製の仕方が若干異なるのは、①と②とを同時に実験したのではなく②の実験は時間的にもっと遅い時期に実施され、①の反応についてその後の実験の結果得られた知見を取り入れているからである。

#### 加熱反応

- ①  $\text{UO}_3 + \text{C}$  の場合 : 混合物ベレットを黒鉛ルッボ内にタンクステン板の上に置き、600°C/hr で昇温し 1800°C で 4 時間真空中に保持して反応させた。なおこの場合の真空中度は  $2 \sim 4 \times 10^{-8}$  Torr. であった。
- ②  $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{C}$  の場合 : ベレットを 5 mm 角に破碎したものを①の場合と同様黒鉛ルッボ 内に置き下記の加熱プログラムで反応させた。

室温 ~ 350°C	100°C/hr
350°C	1 時間保持
350 ~ 850°C	600°C/hr
850°C	1 時間保持
850 ~ 1200°C	1200°C/hr
1200 ~ 1800°C	600°C/hr
1800°C	4 時間保持 ( $1 \sim 4 \times 10^{-8}$ Torr.)

$\text{UO}_3$  と  $\text{U}_3\text{O}_8$  の場合に加熱プログラムが若干異なるのは  $\text{U}_3\text{O}_8$  の場合には  $\text{UO}_3$  への還元

を850°Cで第1段階としておこなわせること、それから後に述べるよう $\text{UO}_3 + \text{C}$ の反応実験の結果バインダーの除去のためにはペレットを破碎して350°C程度で加熱することが効果的であることが判ったのでこれを利用して $\text{U}_3\text{O}_8$ の場合には $\text{UO}_2$ とは異った加熱プログラムになったのである。

### 結果

Table 2-4 および Table 2-5 に反応の結果をまとめて示してある。これらの表においては反応物の(炭素/酸化ウラン)混合モル比と反応生成物のC, O化学分析値, X線回折の結果等を対応させてある。この中で特に生成物の炭素含有量の実測値と推定値を取り出して対応させて図示したのが Fig. 2-5 と Fig. 2-6 である。(注: 推定値は最初の酸化ウランと黒鉛の混合割合から計算した生成炭化ウランの組成) これらの結果より下記のような知見が得られる。

- ① 生成炭化物の炭素含有量に関しては計算による推定値と実測値とは分析精度や以下に述べる理由を考慮に入れると可成り良く一致していると云えよう。この結果の中で $\text{UO}_2 + \text{C}$ 反応では一般に実測値が推定値よりも(特にHyper領域で)多めに出ていること,  $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{C}$ 反応の場合Hypo領域で実測値と推定値が可成り異っていることが目につく。前者の原因としては加熱試料が1.5 t/cm<sup>2</sup>の圧で成型したペレット状のままであったのでバインダーがよく除去されず、クラッキングによるバインダーからの炭素寄与があったことが考えられる。ただしHypo側では実測値と予想値の差異が少なくなっているのは真空加熱でフリーカーボンが無くなつてからも $\text{UC}_{1-x}\text{O}_x \rightarrow \text{UC}_{1-x}\text{O}_{x,x'} > x'$ なる形で炭素がCOとして除去され、たまたま炭素含有量が予想値に近くなつたのであろう。(この場合酸素含有量の実測値が予想値より低いのはこの推論を裏づけているかも知れない。) Hyper側の大きな差異はバインダーからの炭素寄与ということの他に推定値の計算法では生成UCや $\text{UC}_2$ が全く酸素を固溶しないとして計算している事情も加わっていると思う。後者 $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{C}$ 反応の場合炭素含有量がHypo側での変動は混合物が小さな粒状になっていたので $\text{UC}_{1-x}\text{O}_x \rightarrow \text{UC}_{1-x}\text{O}_{x'} + \text{U} + \text{CO}$ のような副反応が容易に進行し、しかも析出した金属Uの蒸発の程度によって相対的に炭素含有量が多くなつたり少なくなつたりしたのである。この点をもう少し詳しく述べれば加熱炭素還元反応に於て炭素添加量が当量より少なめ( $\text{C}/\text{UO}_2 < 3$ ,  $\text{C}/\text{U}_3\text{O}_8 < 10$ )反応が均質に進行すれば、全添加黒鉛が反応消費されフリーカーボンとして無くなつたいわゆる反応が100%完結した時点に於て、生成炭化ウランは炭酸化ウラン(Oxycarbide:一般に $\text{UC}_{1-x}\text{O}_x$ なる分子式で表現される)になっていると思われる。この反応は下記の(2.5)および(2.6)式で示される。

Table 2-4 C/UF<sub>6</sub> Ratio and The Reaction Product

C/UF <sub>6</sub> (Mol. ratio)	2.65	2.76	2.80	2.84	2.86	2.97	3.04	3.08	3.19
Carbon content (w/o)									
Estimated	3.92	4.22	4.32	4.37	4.42	4.68	4.89	5.08	5.59
Analyzed	3.95	4.09	n.d.	4.52	4.58	4.60	5.18	5.52	5.86
Oxygen content (ppm)									
Estimated	11,600	8,400	6,700	5,720	5,000	1,400	0	0	0
Analyzed	5,450	2,650	n.d.	1,100	650	450	800	1,100	1,100
Nitrogen content (ppm)	—	—	—	260	—	—	—	—	—
X-ray analysis									
UC	vs	s	s						
UC <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	w	m	m	s
U	vvw	vvw	—	—	—	—	—	—	—
UO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Lattice parameter(Å)	4.9581	4.9582	4.9582	4.9591	4.9598	4.9609	4.9604	4.9603	4.9601

Note. Blending : V-Blender (4 hr) and Dry Ballmill (1 hr)

Pellet : Dies (10 mm φ), 1.5 t/cm<sup>2</sup>, Binder 0.5 w/o PVAReaction : 1800 °C 4 hr, 2 × 10<sup>-3</sup> ~ 4 × 10<sup>-4</sup> Torr.Table 2-5 C/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Ratio and The Reaction Product

C/U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (Mol. ratio)	9.00	9.50	9.75	10.0	10.25	10.5	11.0	13.0
Carbon content (w/o)								
Estimated	4.01	4.40	4.60	4.80	5.19	5.59	6.37	9.45
Analyzed	4.53	4.16	4.56	4.75	4.95	5.45	6.39	9.27
Oxygen analysis (ppm)								
Estimated	10,590	5,320	2,670	0	0	0	0	0
Analyzed	3,720	1,040	1,270	450	450	1,120	—	2,290
X-ray analysis								
UC	vs	vs	vs	vs	vs	s	s	vw
UC <sub>2</sub>	—	—	—	vw	w	w	s	vs
U	tr.	tr.	—	—	—	—	—	—
UO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
Lattice parameter(Å)	4.9589	4.9555	4.9581	4.9602	4.9601	4.9599	m.d.	m.d.

Note. Reaction : 1800 °C 4 hr, 2 ~ 4 × 10<sup>-3</sup> Torr.Crushed pellet : 1.0 t/cm<sup>2</sup>, Binder, 0.3 w/o PVA

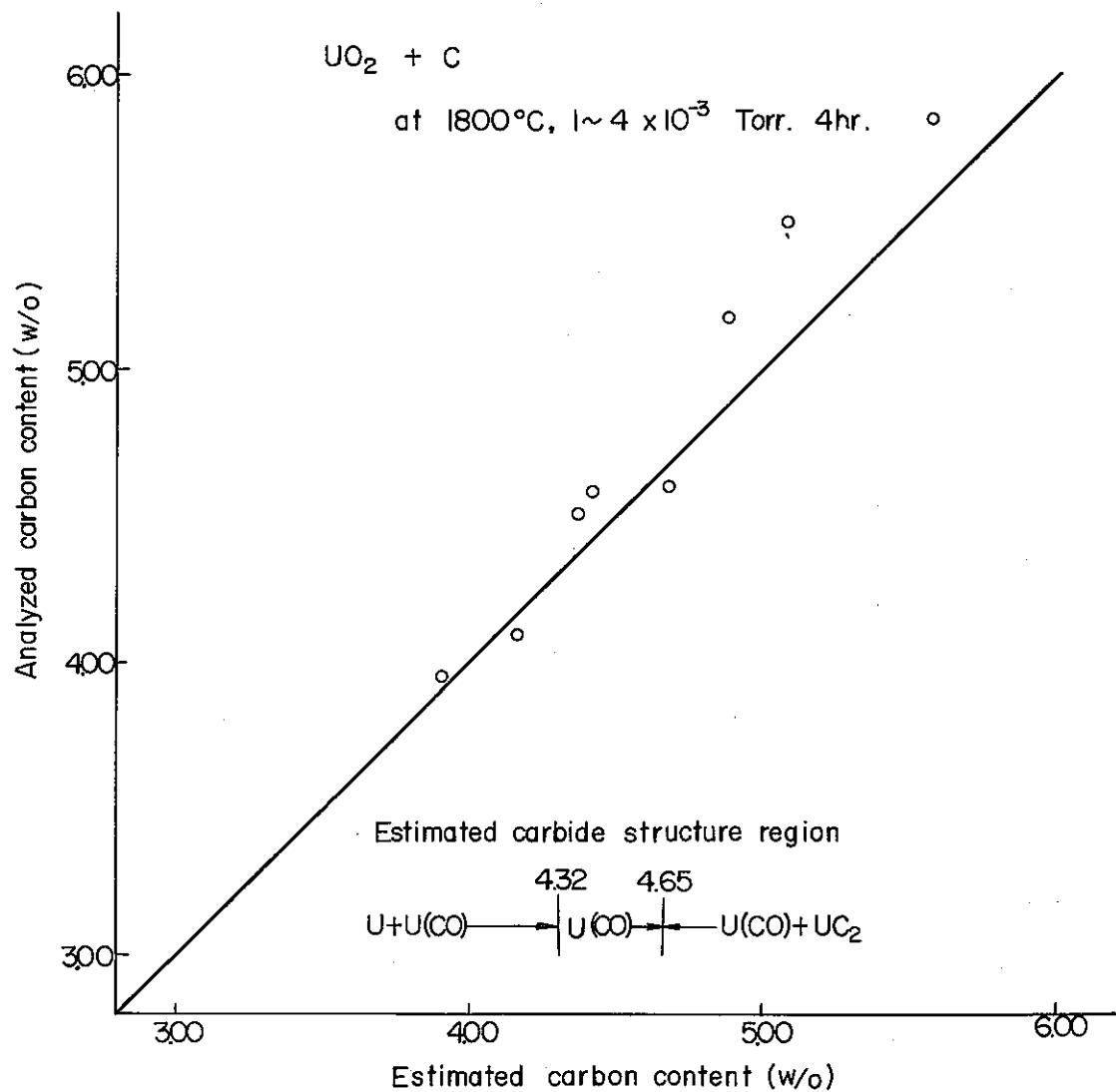


Fig. 2-5 Carbon Content of Reaction Product

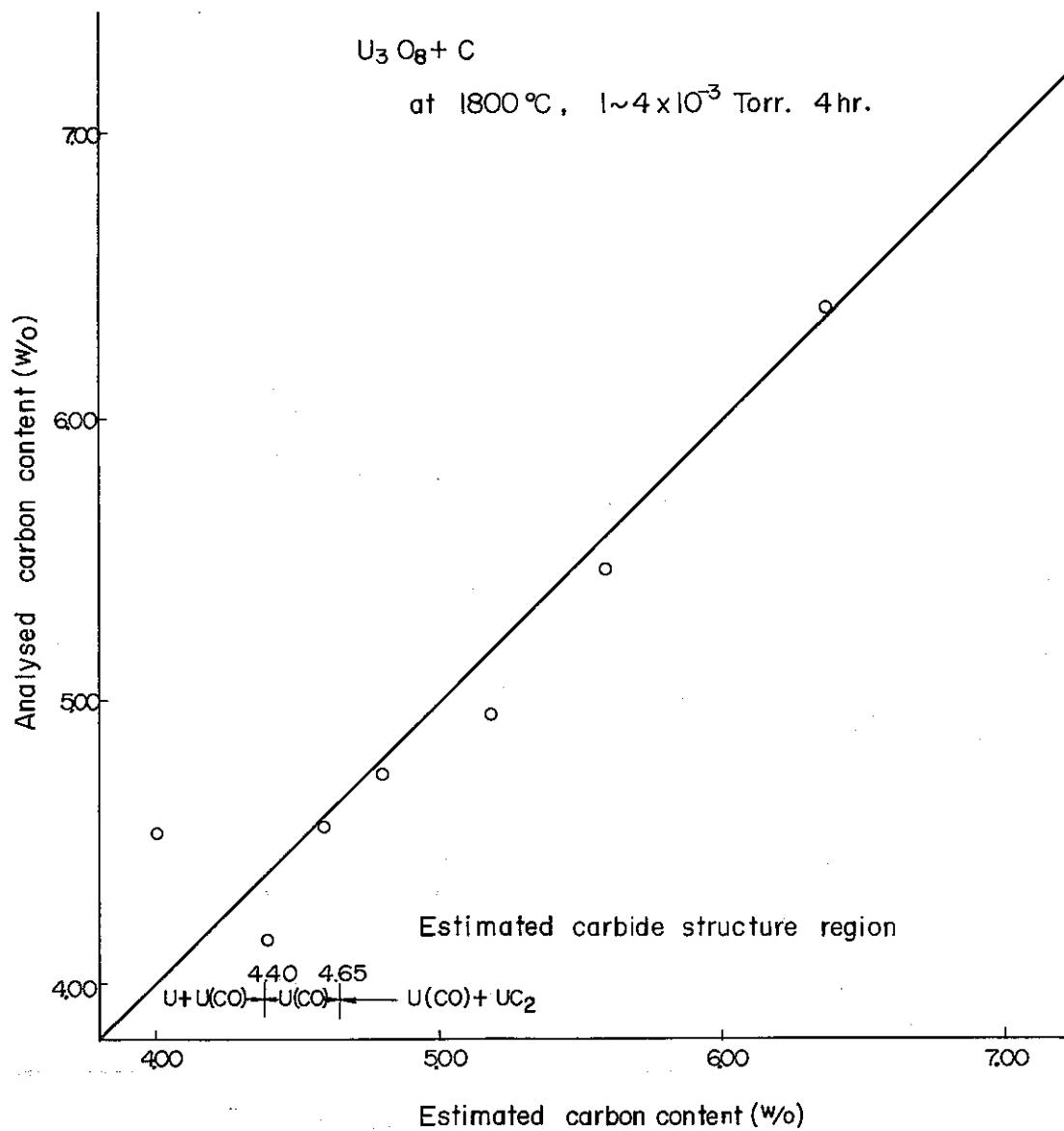
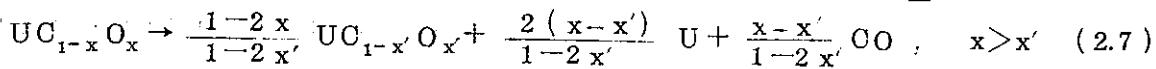
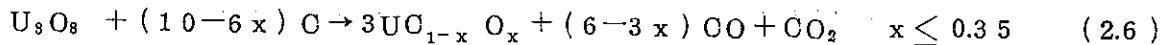
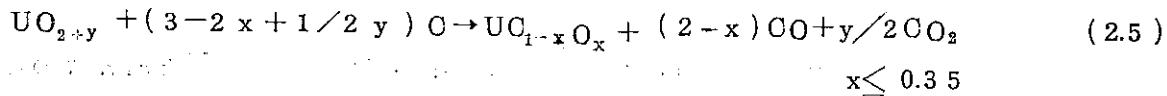


Fig. 2-6 Carbon content of Reaction Product



さらにこの炭酸化ウランをその温度における平衡CO分圧より低い真空度の下で長時間加熱すれば(2.7)の副反応が進行しCOガスが放出され固相中の炭素、酸素含有量が減少していく。ところが(2.7)の反応式に示されるように金属ウランが折出すればこれは融点1116℃と低いので1800℃の真空中で蒸発することが考えられる。このウランも蒸発で失なわれれば結局 $\text{UC}_{1-x}\text{O}_x$ は $\text{UC}_{1-x'}\text{O}_{x'} (x > x')$ となって残留する固体中炭素量は逆に相対的に多くなることになる。そしてこのサイクルが連続して進行していくば最終的には残留固相はUC単相(C含有量4.8w%)のものとなる筈である。もっともこの議論は平衡CO分圧の値が判らないので定性的なものであるが、Fig. 2-7は $C/\text{UO}_2 = 2.65$ (モル比)の場合の反応生成炭化ウランの金相写真で、金属ウランが実際に折出しており大きな粒生成長があったことを示す。



$\times 1800$

$C/\text{UO}_2 = 2.65$  (Mol. ratio)

White phase at grain boundary: Uranium metal

Fig. 2-7 Ceramography of The Carbothermic Reduction Product  
Ceramograph

している。なおハーウエルのWilliams<sup>(9)</sup>はこの脱CO反応は~10<sup>-5</sup> Torr. での加熱炭素還元反応において、1800°C以上の温度で顕著になったと述べている。

- ② 酸素含有量については炭素含有量が Stoichiometry (4.8 w/o) に近いものは 1000 ppm 以下であるが、Hypo 領域のものは炭素添加量が少なくなるにつれ当然酸素含有量は多くなる。しかしその値は予想値に比べて小さく、この差は可成りある。原因としては先述のようなバインダーからのカーボン寄与（このカーボンが COとして脱酸素すること）、(2.7)式の脱CO反応等で酸素の含有量が予想値より低くなることも考えられるが、これだけのデータでははっきりしない。（勿論分析精度の検討も必要である。）Hyper 側のものについては予想値では酸素が残らない筈であるのに実際には可成りの酸素が測定され、その量は炭素含有量の増加とともに多くなっていく傾向が見られる。これもフリーカーボンの測定などをおこなっていないので問題があるが、100%反応が終了して（フリーカーボンが無い）いるとすると次の議論が成立つ。すなわち先に触れたように予想値は生成炭化物が酸素を固溶していないものとして  $UO_{2+y} + (3+y/2+x) \rightarrow UC_{1+x} + 2CO + y/2CO_2$  なる反応式に基づいて計算されているが、実際には UC や  $UC_2$  が酸素をいくらかは固溶するので  $UO_{2+y} + C \rightarrow UC_{1-x}O_x + UC_{2-(1+x)}O_2 + CO + CO_2$  なるような反応式に基づいて計算する必要がある。上記の事実は同じ CO 分圧に対して  $UC_2$  の方がより多くの酸素を固溶すると考えれば説明できるが定量的な計算は酸素の固溶の程度が不明であるので不可能である。
- ③ 窒素含有量については C/  $UO_2 = 2.84$  (モル比) の場合の一例しか分析データが無いが、他の場合もあまり相違ないとと思われる所以一般に 200 ~ 300 ppm の窒素が含まれていよう。
- ④ X線回折による生成物の相構造の領域は生成物の炭素含有量と対応させて Fig. 2-5, Fig. 2-6 に示してあり、反応混合物の C/  $UO_2$ , C/  $U_3O_8$  混合モル比とも対応させて見ると下記の Table 2-6 のようになる。この結果で  $UC_{1-x}O_x$  の単相領域が  $U_3O_8 + C$  の場合推定炭素含有量において 4.65 ~ 4.40 と  $UO_2 + C$  の場合の 4.65 ~ 4.32 に比べて狭いのは  $U_3O_8 + C$  の場合は反応混合試料が小さく碎かれたものであったので CO ガスの放出が容易で (2.7) 式の反応がおこって  $UO_2 + C$  の場合より U が生成し易かったためだと思われる。結局これらをまとめて考えると我々の実験でもとめた反応条件、1800°C 真空中 (1~4 × 10<sup>-8</sup> Torr.) で 4 時間加熱で UC 単相 (厳密には UCO 単相) のものを得るには、添加炭素量として混合モル比で  $UO_2 + C$  の場合は C/  $UO_2 = 2.80 \sim 2.95$  (注: (2.5) 式における 3 - 2 x の値),  $U_3O_8 + C$  の場合には C/  $U_3O_8 = 9.85 \sim 9.50$  (注: (2.6) 式における 10 - 6 x の値) になるようにすれば良い。そして得られる炭化ウランの炭素含有量は 4.30 ~ 4.65 w/o 程度である。炭素添加量をそれ以上に多くすると全体の炭素含有量が

Stoichiometry の 4.80 % 以下でも酸素が UC 相に固溶するため  $UC_{1-x}O_x + UC_{2(1-y)}O_y$  なる形で過剰の炭素が UC<sub>2</sub> 相を形成して全体として Hyper 構造になってしまふ。

Table 2-6 Blending Ratio (C/Oxide) and Reaction Products

	Blending ratio <sup>a</sup>	Structure of reaction product <sup>b</sup>	Carbon content <sup>c</sup> (w/o)
C/UCO <sub>2</sub>	> 2.95	UCO + UC <sub>2</sub>	> 4.65
	2.95 ~ 2.80	UCO	4.65 ~ 4.32
	< 2.80	UCO + U	< 4.32
C/U <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	> 9.85	UCO + UC <sub>2</sub>	> 4.65
	9.85 ~ 9.50	UCO	4.65 ~ 4.40
	< 9.50	UCO + U	< 4.40

a , Molar ratio

b , UCO indicates the oxygen dissolved uranium monocarbide

c , Estimated value calculated from the blending ratio

なお Table 2-4, Table 2-5 に生成炭化ウランにおける  $UC_{1-x}O_x$  の格子定数が示されているが Hyper のものと Hypo のものには差異がある場合が認められる。

ところで文献に現われたデータを見ると UNO の J. Anderson ら<sup>(3)</sup> は  $UO_2 + PuO_2 + C \rightarrow (U_{0.8}Pu_{0.2})C + CO$  の反応で得る反応生成炭化物が单相 MC 構造のものであるためには生成物の炭素含有量が 4.64 ~ 4.76 w/o になるようにし、不純物金属元素の含有量を出来るだけ少なくてせねばならぬと述べている。この値は我々の 4.30 ~ 4.65 w/o という値より若干大きい。不純物金属元素の含有量の影響がどの程度なのかはっきりしないが彼等の結果の一例では<sup>(2)</sup>  $(U_{0.8}Pu_{0.2})C_{0.97}$  (C 4.70%, O 約 2500 ppm) を单相のものであると示している。U<sub>8</sub>O<sub>8</sub> + C の反応については Williams<sup>(81)</sup> によると真空反応で到達真空度  $4 \sim 5 \times 10^{-5}$  Torr. になるまで加熱した場合下記のような結果を得たと報告している。この場合 10.15 C というのは

反応	温度 (°C)	生成物の構造	化学分析		
			C(w/o)	O(w/o)	C+3/4O(w/o)
$U_8O_8 + 10.15C$	1500	UCO	4.73	0.15	4.84
	1700	UCO	4.72	0.11	4.80
	1850	UC + U	4.73	0.03	4.75

カーボンの Ash量, 撥発性物質含有量を考慮すると実質的には 10 Cに相当するので  $U_3O_8 + 10 C \rightarrow 3UC + 6CO + CO_2$  の当量通りの混合で UC 単相のものが得られると述べている。しかしこの説明だけでは上記のデータで生成物の炭素含有量が Hypo のものであるでなく理解出来ない。また Strausberg<sup>(28)</sup> は  $U_3O_8 + 10 C$  の当量混合物を 800 ~ 900 C, 1700 ~ 1800 C の 2段回反応でおこなわせて 4.8 % C, 300 ~ 400 ppm Oなるものを得たと述べているが、これが UC 単相なるものであったかどうかは述べていない。

## 2.5 バインダーの影響

先の結果で  $U_3O_8 + C$  反応の場合に比べて  $UO_3 + C$  反応の場合一般に生成炭化物の炭素含有量の実測値が予想計算値より多い目に出ていることが注目された。この原因の一つとして  $UO_3 + C$  の場合は反応物が 1.5 t/cm<sup>2</sup> の圧力で成型されたペレット (12 mm φ × 10 mm h) であったためにバインダーが低温で良く除去されず、高温にてクラッキングして炭素を寄与したためであろうと述べた。

そこで炭素含有量増大に寄与する要因としてこのバインダーおよび湿式振動ボールミル粉碎する場合使用する有機物質の影響について検討して見た。

### ① 湿式粉碎およびバインダーの影響

まず湿式粉碎とバインダーの両者の影響を見るために 120 g の二酸化ウラン粉末と 15 g の黒鉛粉末を採取 (実秤量値,  $UO_{2.087} 120.11631 gr$ , 黒鉛 15.23387 gr, 反応生成炭化ウランの推定炭素含有量 4.41 %, 推定酸素含有量 5100 ppm), V型混合機で 4 時間混合後それを 2 分し, 一方を乾式振動ボールミル混合 2 時間, 他方を四塩化炭素使用の湿式ボールミル混合 2 時間をおこなった。このように混合したものについてさらに各々を 2 分し PVA-1400 バインダー 0.5 % を添加する場合としない場合について反応生成物への影響を見た。混合物は 12 mm φ のダイスで 1.5 t/cm<sup>2</sup> でプレス成型され (破碎せず), 1800 C, 4 時間  $1 \sim 4 \times 10^{-3}$  Torr. で真空加熱反応された (昇温速度 600 C/hr)。得られた反応生成物の炭素, 酸素含有量測定値, X線回折結果等を反応混合物の調製法と対応させて示せば Table 2-7 のようになる。この結果はまずバインダーの添加が炭素含有量の増加をもたらすことを明らかに示す。しかしながら湿式振動ボールミルに使用した有機物質 (四塩化炭素) の影響についてははっきりしないがどちらかといえば炭素含有量に直接の影響は無いと云えよう。すなわち湿式混合-0.5 % バインダー添加の場合に生成物が 4.92 % と炭素含有量が大きくなっているのは湿式粉碎の場合は粉末の粒子が細くなるためにプレスでち密なペレットになりバインダーの放出除去が乾式粉碎ペレットの場合より少なかったためだと思われる。

Table 2-7 Effects of Binder and Wet-ballmilling on The Carbon Content of Carbides

Blending method	Amount of binder (w/o)	Reaction Product *					
		Carbon content (w/o)	Oxygen content (ppm)	X-ray analysis			Lattice parameter
				UC	UC <sub>2</sub>	U	
Dry-ballmill	0	4.42	2,300	vs	—	?	4.9584
	0.5	4.65	900	vs	—	?	4.9590
Wet-ballmill	0	4.25	2,000	vs	—	?	4.9577
	0.5	4.92	1,000	vs	vs	—	4.9609

\* Estimated, C : 4.41%  
O : 5100 ppm

湿式混合 - 0 % バインダー添加の場合反応生成物の炭素含有量が 4.25 % と逆に予想値より低く出ているのは (2.7) 式の反応が進行して炭素含有量が少なくなったのだと思われる。この考えはち密なペレットは反応の進行を遅くするという考え方と矛盾するようであるが Table 2-3 の Wet ballmilling がもっとも反応に効果的であったという事実と一致している。酸素含有量に関してはこの場合も Table 2-4 と同じように予想値よりかなり少なめに出ているがその場合と同様この原因は良く判らない。ただバインダーの添加量 0 % でバインダーからのカーボン寄与が考えられない時でも酸素含有量が少ないことは分析精度に問題があることを暗示していると思う。

## ② バインダー添加量と生成炭化ウランの炭素含有量

次にバインダーの添加量を若干変えて添加量の生成炭化ウラン炭素含有量におよぼす影響を調べて見た。反応試料の調製は二酸化ウラン粉末 100 g に計算量の黒鉛を加え ( 反応生成炭化ウランの予想炭素含有量 4.69 %, 予想酸素含有量 1500 ppm ), 乾式振動ボールミル混合 1 時間さらに四塩化炭素湿式振動ボールミル混合 1 時間の混合をおこない, PVA - 1400 のバインダーを 0 ~ 1.0 % の範囲で変化させて添加, 12 mm φ のダイスで 1.5 t/cm<sup>2</sup> IC プレス成型することによりおこなった。反応は昇温速度 600 °C/hr, 1800 °C 4 時間, 1 ~  $2 \times 10^{-8}$  Torr. で加熱しておこなった。その結果はバインダー添加量と反応生成物の酸素, 炭素含有量, および X 線回折結果と対応させて Table 2-8 に示されている。この結

果は明らかにバインダー添加量の増加が生成炭化物の炭素含有量の増加をもたらしていることを示している（PVA添加量 0.5 w/o に対して 0.2 % 程度増加している）。なお  $\text{UO}_3 + \text{C}$  混合ペレットの高さがバインダー入り 6.85 mm、バインダーなし 8.50 mm と異なっていたがこのことはバインダーの添加が二酸化ウラン粒子と黒鉛粒子の密着性を良くする効果があることを示すものでバインダーは反応進行に効果があると思われる。

Table 2-8 Effect of Binder Addition on The Carbide

Amount of the binder (w/o)	0	0.2	0.5	1.0
Chemical analysis				
C (w/o)	4.62	4.76	4.95	5.10
O (ppm)	2000	1800	670	1100
X-ray analysis				
UC	v s	v s	v s	v s
$\text{UC}_2$	—	v v w	v w	w
U	?	—	—	—
Lattice Parameter ( $\text{\AA}$ )	4.9585	4.9597	4.9599	4.9597

Note  $\text{UO}_{2.037} + 2.97 \text{C}$  { Estimated : 4.69 % C, 1500 ppm O  
 Binder : PVA-1400  
 Pellet : 1.5 t/cm<sup>3</sup>, 12 mm φ, 4 g/pellet  
 Firing : 1800 °C, 4 hr,  $1 \sim 2 \times 10^{-8}$  Torr  
 600 °C/hr }

### ③ バインダーの除去

今までの結果添加バインダーが生成炭化ウランの炭素含有量を増加させる作用することが判った。そこでこのような効果を防ぐために加熱でバインダーがクラッキングして炭素を析出する前にバインダーを放出除去する操作を検討した。この操作としては①混合物を低温に長時間真空加熱する（この温度としては Fig. 2-1 より 300 ~ 400 °C が適当である），②成型ペレットを小さく破さいする、の二つのことが考えられた。そこで①の低温加熱に関してはまず昇温を従来の室温から 1800 °C まで一直線に 600 °C/hr で上げていくのではなく、室温から 300 °C まで 100 °C/hr でゆっくりと昇温しさらに 300 °C で 1 時間保持する。

(ii) のペレット破砕は 4 ~ 5 mm 角の破片にするという二つの条件を加えて従来のやり方と比較して見た。結果は Table 2-9 にまとめて示してある。この結果によると生成炭化ウランの炭素含有量から見て低温加熱はバインダーの除去に可成りの効果はあるが、ペレットの破碎はその効果をさらに高めることが判る。

Table 2-9 Removal of The Binder

Heat treatment	R.T. ~ 300°C, 100°C/hr.				R.T. ~ 1800°C, 600°C/hr. 1800°C, 4 hr hold	
	300°C 1 hr hold					
	300~1800°C 600°C/hr.					
	1800°C, 4 hr hold					
Shape of the mixture	Pellet	Granule	Pellet	Pellet	Pellet	
Amount of the binder (w/o)	0	0.5	0.5	1.0	1.0	
Carbide	Carbon content(w/o)	4.70	4.73	4.87	4.94	
	X-ray analysis					
	UC	v s	v s	v s	v s	
	UC <sub>2</sub>	v vw	v vw	v w	w	

Note. UO<sub>2.087</sub> + 2.97 C      { Estimated product : 4.69 w/o, 1500 ppm  
    Binder : PVA - 1400

Granule : Fragments of a few millimeters across obtained by crushing pellets ,

Pellet : 1.5 t/cm<sup>3</sup>, 12 mm φ, 4 g/pellet

#### ④ 種々なバインダーの比較

今までの実験の結果 PVA - 1400 は粘結性強く UO<sub>2</sub> + C 混合物の粒状化のバインダーとして適当であり、またその結果 UO<sub>2</sub> + C の反応を促進させる効果があることが判った。しかしながら場合によっては反応生成炭化物の炭素含有量を増加させるという難点があることも認められた。このバインダーの問題は UC ペレット成型の際にも問題となり、適当なバインダー選択を迫られることになる。そこでこの際 PVA - 1400 以外に一般に良く使用される数種のバインダー物質を使用して、プレス成型の際の成型性、加熱後の反応物質の炭素含有量におよぼす影響等を検討して見た。実験は二酸化ウラン粉末 150 g と所定量の黒鉛

粉末を2時間湿式ボールミル混合し、乾燥後10gづつに小分けし、各々にバインダーを0.5w/o添加（バインダーは1g/100ml  $\text{CCl}_4$ 溶液として、ただしコーナンフロックの場合は1g/100ml  $\text{H}_2\text{O}$ 溶液として）、乾燥後 $1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で12mmΦのダイスで成型した。ペレットは4~5mm大に破さい、加熱は③でおこなったような300°C低温加熱処理をおこなってから1800°Cで反応させた。結果はTable 2-10にまとめてある。この表において成型性とはペレットの外観、押し易さなどの主観的な観察結果である。この結果から反応物の炭素含有量ではコーナンフロックの6.36%，ナフタリンの4.38%の両者が予想値より外れているだけで他は一般に予想値に近くバインダーの除去が良くおこなわれたと思われる。そして観察された成型性とから判断して結局バインダーとしてはPVA、パラフィンワックス、ノニオンS-40が良好である。この中でPVAは水にも簡単に溶解するので  $\text{UO}_3 + \text{C}$  混合物のバインダーとして適していると思われる。逆に水に溶けやすいと云うことは親水性に富んでいるということであるので  $\text{UO}_3$  ペレット成型の際のバインダーとしてはあまり適当でないということになる。それ故  $\text{UO}_3$  ペレットの成型にはノニオンS-40、あるいはパラフィンワックスのいずれかが適当であろう。

Table 2-10 バインダーの比較

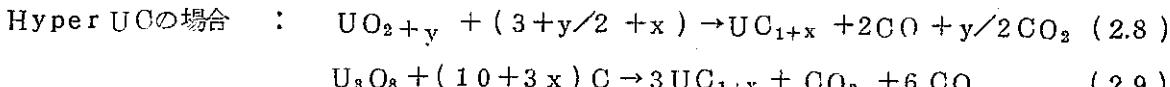
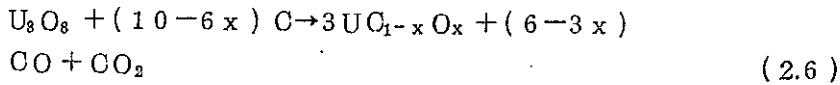
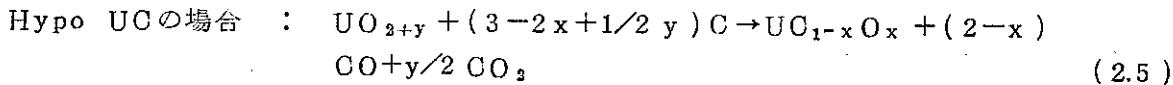
バインダー	成型圧	反応物炭素含有量	判定
バインダーなし	ペレットが弱い	4.60 w/o	×
ノニオンS-40	良い	4.70	○
ステアリン酸	抜き取りやや困難	4.70	×
パラフィンワックス	ペレット表面美しく押し易い	4.67	○
ホリエチレングリコール	抜き取り難く、キャッピング起す	4.57	×
コーナンフロック	やや抜き取り難い、しかしペレット表面は美しい	6.36	×
セチルアルコール	やや押し難い、粉末がパンチの頭につく	4.60	×
ナフタリン	成型性あまり良くなくペレットが弱い	4.38	×
PVA-500	良い	4.60	○
PVA-1400	良い	4.63	○

{ 予想炭素含有率 4.69 w/o  
 成型圧  $1\text{t}/\text{cm}^2$  4~5mm大に破碎  
 300°C 1時間低温処理, 1800°C 1~3  $\times 10^{-1}$  Torr. 4 hr 加熱

なお文献によると Strausberg<sup>(2)</sup> は  $U_3O_8 + C$  の加熱炭素還元反応において PVA ( grade FH-600 ) を酸化物一黒鉛混合物のか粒化に使用したところ、加熱条件の如何にかかわらず PVA の影響は除去出来なかったという。これは使用した PVA 単味を熱天秤で真空加熱 ( $2 \sim 3 \times 10^{-2}$  Torr.) することによりタール状の残渣が出来ることにより証拠立て、添加 PVA の約 10% が炭素として貢献すると述べている。我々の上述の実験では一応バインダーの影響は除去出来ると結論されたが、PVA の種類等に問題があるかもしれない更に厳密な検討をおこなう余地が残されている。

## 2.6 反応生成炭化ウランの炭素・酸素含有量の計算

加熱炭素還元反応による生成炭化ウランの酸素、炭素の含有量の推定の計算は下記のような化学方程式で反応が進行するという前提のもとに今までおこなって来た。この反応式では  $UO_{2+y}$ 、 $U_3O_8$  が低温 (800°C 前後) で  $UO_2$  に還元されその時酸素は  $CO_2$  として放出され、さらにこの  $UO_2$  が約 1200°C 以上の高温で  $UC$  に転換、その場合酸素は  $CO$  として除去されると考えている。そして Hypo UC では  $UC_{1-x}O_x$  なる形の、Hyper UC では  $UC_{1+x} \left\{ (1-x) UC + x UC_2 \right\}$  なる形の炭化ウランが形成されると考えるのである。



酸化ウランと炭素の混合率より  $x$  が求まるから、それから簡単に最終生成炭化ウラン中の炭素、酸素含有量が計算される。例えば  $UO_{2+y} + C$  に於て  $y = 0$  の場合の反応生成物の酸素、炭素含有量の計算を説明すれば下記のようになる。すなわち Hypo UC, Hyper UC の各場合に上記の (2.5) 式および (2.8) 式から各場合の混合率が (2.10) 式および (2.11) 式で表わされ、実測値を入れることにより  $x$  の値が求まる。

混合率 (C/UO<sub>2</sub> + C %) :

$$\text{Hyper UC の場合 (最終生成物 } UC_{1+x} \text{ ) ; } \frac{12.011(3+x)}{270.07+12.011(3+x)} \times 100 \quad (2.10)$$

$$\text{Hypo UC の場合 (最終生成物 } UC_{1-x}O_x \text{ ) ; } \frac{12.011(3-2x)}{270.07+12.011(3-2x)} \times 100 \quad (2.11)$$

以下反応生成炭化物の炭素、酸素含有量は (2.12) ~ (2.15) 式、反応率の 100% の場合

は(2.16)～(2.19)式で求まる。なお(2.12)～(2.15)式は炭素と反応した  $\text{UO}_3$  は  $\text{CO}$  を放出するとともにそれ自身は反応率 100 % の場合の生成炭化ウランと同じ組成の炭化物になると仮定して固相中の炭素、酸素含有量を算出する式である。

反応生成物の酸素、炭素含有量：

$$\text{Hyper の場合, } \text{C}(\text{w/o}) : \frac{12.011(3+x-2A)}{238.07+12.011(3+x-2A)+32(1-A)} \times 100 \quad (2.12)$$

$$\text{O}(\text{w/o}) : \frac{32(1-A)}{238.07+12.011(3+x-2A)+32(1-A)} \times 100 \quad (2.13)$$

$$\text{Hypo の場合, } \text{C}(\text{w/o}) : \frac{12.011\{3-2x-(2-x)A\}}{238.07+12.011\{3-2x-(2-x)A\}+32\{(1-A)+\frac{x}{2}\}} \times 100 \quad (2.14)$$

$$\text{O}(\text{w/o}) : \frac{32\{(1-A)+\frac{x}{2}\}}{238.07+12.011\{3-2x-(2-x)A\}+32\{(1-A)+\frac{x}{2}\}} \times 100 \quad (2.15)$$

ただし A は反応率を示すもので  $0 \leq A \leq 1$  の値を取る。それゆえ最終反応生成炭化ウラン ( $A=1$ ) の場合は下記のように簡単化される。

$$\text{Hyper の場合, } \text{C}(\text{w/o}) : \frac{12.011(1+x)}{238.07+12.011(1+x)} \times 100 \quad (2.16)$$

$$\text{O}(\text{w/o}) : 0$$

$$\text{Hypo の場合, } \text{C}(\text{w/o}) : \frac{12.011(1-x)}{250.081+3.989x} \times 100 \quad (2.17)$$

$$\text{O}(\text{w/o}) : \frac{16x}{250.081+3.989x} \times 100 \quad (2.19)$$

Fig. 2-8 は上記の式を使用して反応混合物と反応生成炭化ウランの関係を炭素、酸素含有量をパラメーターとして図示したものである。Ⓐ-Ⓑ-Ⓒ の線は初期反応混合物 (反応率 0 %) の炭素、酸素含有量を、Ⓓ-Ⓔ-Ⓕ の線は最終反応生成物 (反応率 100 %) のそれぞれを示すもので、Ⓐ点とⒹ点 ( $\text{UO}_3$  を示す)、Ⓑ点とⒺ点 ( $\text{UO}$  を示す)、Ⓒ点とⒻ点 (仮想的な化合物  $\text{UO}$  を示す) とが対応する。Ⓓ-Ⓔ-Ⓑ-Ⓐ は Hyper 領域、Ⓔ-Ⓕ-Ⓒ-Ⓑ は Hypo 領域を示す。反応が 100 % 終了していれば理論上Ⓓ-Ⓔ-Ⓕ-Ⓐ の線上に反応生成物の O, O 分析値が来、反応が終了していないければその右側に來るのでその反応の進行具合を知ることが出来る。また分析値は大体初期反応物と最終反応生成物を結ぶタイライン (例えばⒷ-Ⓔ) 上に来る筈であるから分析値の大きなかやまりを知ることが出来る。なお  $\text{UC}_{1-x}\text{O}_x$  で  $x$  の上限値は 0.35 ぐらいたと云わ

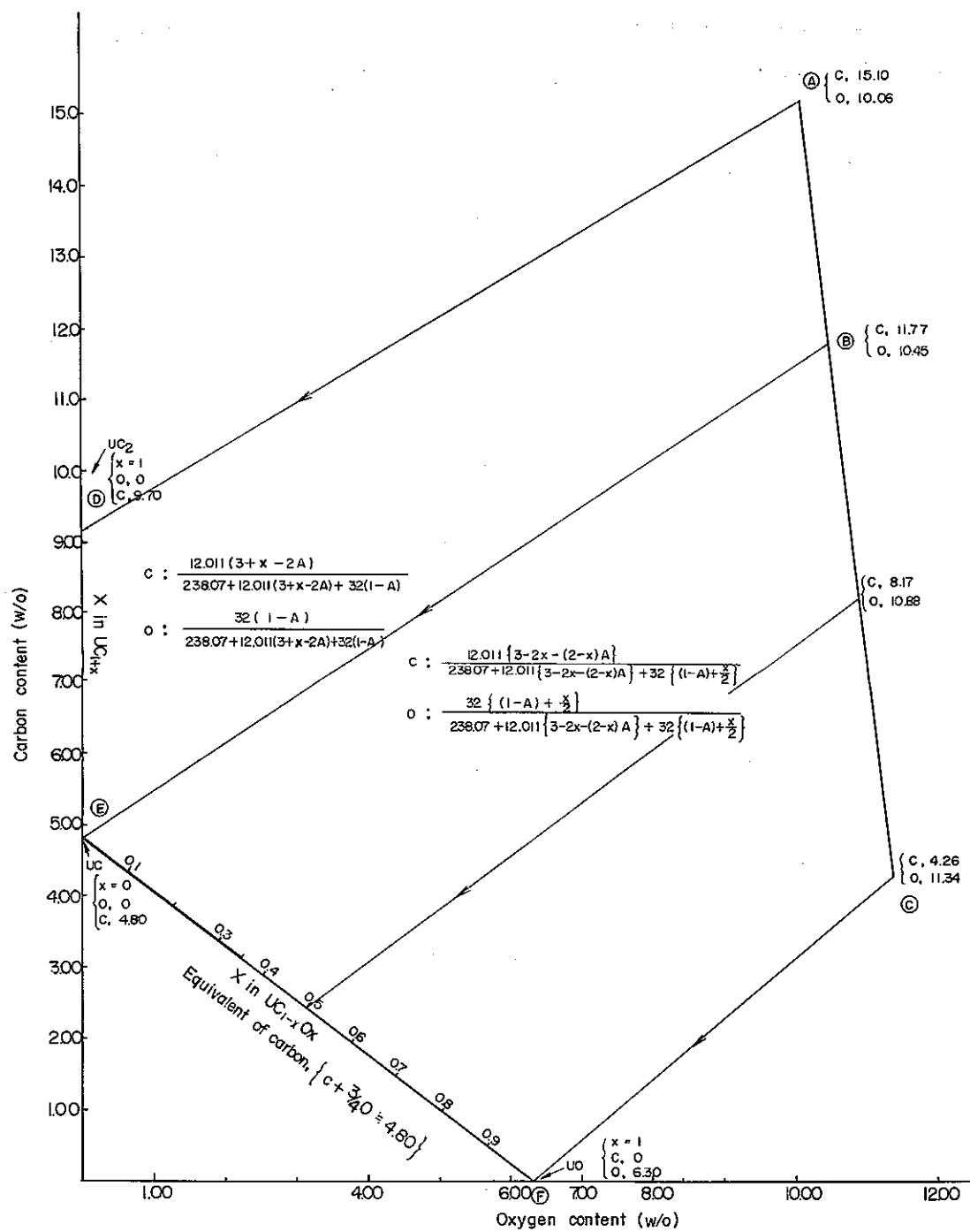


Fig.2-8 Carbon and Oxygen Content of Reaction Product

れており、 $x$ をそれ以上にしようとしても反応生成物としては実際には  $UC_{1-x}O_x + UO_2$  の 2 相混合物が出来てしまう。Table 2-11 は  $UO_2 + C$  の反応で反応率 100 % の場合の混合率から計算推定した生成物の C, O 含有量の具体例を示したものである。C/ $UO_2 + C$  混合率 11.77 % で Stoichiometry, それ以下で Hypo と記憶しておくと都合が良い。

Table 2-11  $UO_2 + C$  反応生成炭化物組成の計算例

(反応率: 100 %)

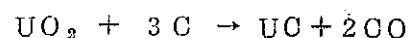
	混 合 率		生 成 物		
	$C/UO_2$	$C/(UO_2+C)$	$UC_{1-x}O_x$ または $UC_{1+x}$		(ppm)
			X	C (w/o)	
	(モル比)	(w/o)			
	3.20	12.46	0.20	5.71	0
	3.15	12.29	0.15	5.48	0
	3.10	12.12	0.10	5.26	0
	3.08	12.05	0.08	5.17	0
Hyper UC	3.06	11.98	0.06	5.08	0
	3.04	11.91	0.04	4.98	0
	3.02	11.84	0.02	4.89	0
	3.00	11.77	0	4.80	0
Stoichiometric UC	2.99	11.74	0.005	4.77	319
	2.98	11.70	0.010	4.75	638
	2.97	11.67	0.015	4.71	956
	2.96	11.63	0.020	4.69	1276
	2.95	11.60	0.025	4.65	1589
	2.94	11.56	0.030	4.62	1905
	2.93	11.53	0.035	4.59	2219
	2.92	11.49	0.040	4.57	2537
	2.91	11.46	0.045	4.54	2846
	2.90	11.42	0.050	4.50	3159
	2.80	11.07	0.100	4.32	6239
	2.70	10.72	0.150	4.07	9243
	2.60	10.36	0.200	3.83	12174
	2.50	10.00	0.250	3.59	15036

## 2.7 生成炭化物の組成変動に関する要因の検討

今まで加熱炭素還元反応で炭化ウランを調製することに關し色々議論し、その中で生成炭化ウランの炭素あるいは酸素含有量のコントロールの問題について若干言及した。ここでは今まで述べたこと以外に生成炭化物の組成変動に關与すると考えられる要因を検討して見る。炭素含有量コントロールに影響する要因を挙げて簡単に議論していくと下記のようになる。

### ① 酸化ウラン、黒鉛粉末中の金属不純物

Fe, Ni, Cr等のポピュラーな金属性不純物が出来るだけ少ない方が望ましいが、これらの含有量をどこまで無視でき、あるいはどの程度まで考慮しなければならないかは複雑な問題である。これらは U-Me-C, Me-O 等で複雑な化合物を形成し、原子量が同じくらべて小さいので少量でも影響することが考えられる。ところで上に挙げた金属不純物の中もっとも多量に入って来るのは Table 1-1 に示されるように Fe で他はこれにくらべて非常に少い。それで Fe のみを考慮すると普通のセラミック級  $\text{UO}_3$  では Fe の含有量は 200 ~ 300 ppm 程度である。原子炉級黒鉛の場合は非常に少ないので無視し得る。それで今この二酸化ウラン粉末の Fe 含有量が 1000 ppm もある極端な場合を想定し、それが  $\text{UO}_3 + \text{Fe} + 4\text{C} \rightarrow \text{UFeC}_2 + 2\text{CO}$  なる反応で炭化ウラン中に  $\text{UFeC}_2$  (M.P. 1615°C) として入って来ると考える。この Fe 含有量を無視して当量通りに二酸化ウランと黒鉛の粉末を採取混合して反応させると、 $\text{UO}_3$  粉末 100 g を使用した場合の計算が示すように生成炭化ウランは  $\text{UC}_{0.007} \text{O}_{0.003}$  と組成が若干 Hypo になって来る筈である。しかしこの程度の小数 3 衔目の変動は実際には無視し得ると思われる所以この問題にだけ限定すれば、反応に際しての 1000 ppm 程度までの鉄不純物の混入は計算に考慮する必要はなかろう。



$$270.07 \quad 36.033$$

$$100 \text{ g} \quad 13.33 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{実} & \left\{ \begin{array}{l} 99.9 \text{ g } \text{UO}_3 \\ 0.1 \text{ g } \text{Fe} \equiv 0.0018 \text{ mol} \end{array} \right. \\ \text{際} & \end{aligned}$$



Fe 0.0018 mol に対して  $\text{UO}_3$  0.5 g, 炭素 0.09 g が消費される、それ故実質的には 99.4 g の  $\text{UO}_3$  と 13.24 g の C が反応することになる。

$$\text{反応混合物の C 量} : \frac{13.24}{13.24 + 99.4} \times 100 = 11.75\%$$

これは Stoichiometry の場合の 11.77 % より少ないので生成炭化ウランは Hypo である。

以下 2.6 章での計算法により生成炭化ウランは  $UC_{0.997} O_{0.003}$  になる。

## ② 酸化ウラン、黒鉛粉末中の揮発性物質

試料は微細な粉末であるので空気中の水分、有機物質を吸着含有している可能性がある。特に水分吸着量は空気の湿度、粉末の表面積等の要因で変わるのでやっかいなものである。水含有量に関する過去における実験結果を見ると種々調製法が異った  $UO_2$  粉末 (粒度 : 200 mesh あるいは -325 mesh) の含有水分は 1000 ppm 以下 (すなわち 0.1 % 以下) でその大部分は表面吸着によるものと思われる。Table 1-1 に示した二酸化ウラン粉末、黒鉛粉末の揮発分は熱天秤を用いて真空中に 900 °C まで加熱した場合の全重量減を示す値で、これは水分、 $CO_2$  その他種々な揮発性不純物を含めた値である。それでこれらの値を用いて先の金属不純物の影響の計算と同様にこの揮発性不純物の含有量を無視して反応させた場合の影響を見ると、二酸化ウラン粉末 100 g を採取してそれに当量の黒鉛を採取して反応させた場合、実質的には 99.76 g の  $UO_2$  と 13.26 g の炭素を反応させることになり、生成炭化ウランは  $UC_{0.994} O_{0.006}$  の Hypo 組成のものになる。この結果は黒鉛の方が揮発性物質の含有量が多いので当然の結果と云えよう。さらに二酸化ウランか黒鉛のいずれか一方のみの揮発性物質含有量を無視した場合を考えると、まず黒鉛のそれを無視した場合は  $UC_{0.991} O_{0.009}$  なる Hypo のものになり、二酸化ウランのそれを無視した場合は  $UC_{1.005}$  なる Hyper のものになる。いずれにしてもこの程度の変動は実際的には許容されるであろう。

## ③ $UO_{2+x}$ の $UO_3$ への炭素還元反応における発生ガスの問題

$UO_{2+x}$  の加熱炭素還元反応では 700 ~ 900 °C の温度に於て  $UO_{2+x}$  が  $UO_{2.00}$  に還元され、この  $UO_{2.00}$  がさらに 1200 °C 以上の高温に於て UC に変換される過程を取ることはすでに述べたところである。ところでこの  $UO_{2.00}$  への還元時に発生するガスは 100 % CO または  $CO_2$  ではなく大体  $CO_2 : CO = 90 : 10$  の割合であると云われる。<sup>(13),(14)</sup> 我々の測定結果も Fig. 2-9 に示すようにほぼこれに一致している。この図は  $C/UC_{0.997} = 3.037$  (モル比)、 $C/U_3O_8 = 10$  (モル比) なる各混合粉末試料 (1 t/cm<sup>3</sup> でプレス成型したペレットを 4 ~ 5 mm 角に破碎したもの) を真空中で急速に 500 °C, 800 °C, 1000 °C の各温度に加熱、同温度に 30 分間保持してその間に発生するガスを分析した結果をプロットして示すものである。加熱中試料は  $\sim 10^{-3}$  Torr. の真空度に保持され、発生ガスはテトラーポンプで汲み上げられその組成をガスクロマトグラフで分析した。ガスの大部分は CO,  $CO_2$  であるが他の成分も若干含まれていた。図はこの CO,  $CO_2$  分析値に基づいた  $CO_2/CO + CO_2$  の容積比を加熱温度に対して示してある。

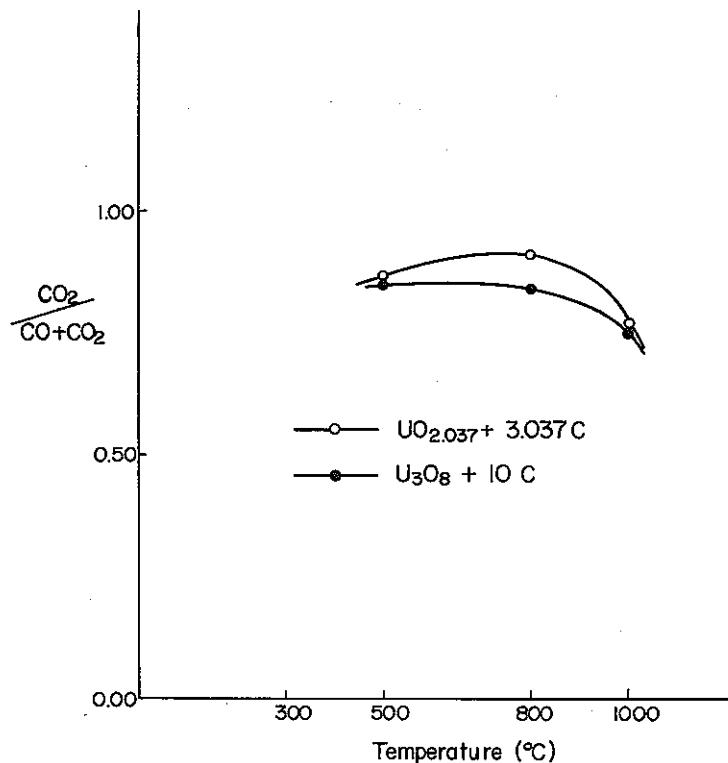
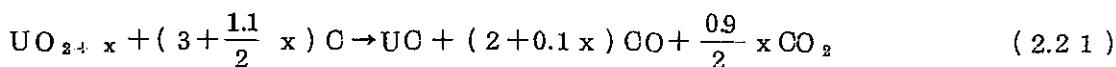
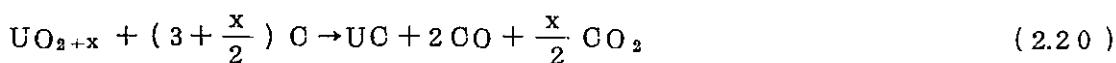


Fig. 2-9  $\frac{CO_2}{CO+CO_2}$  Volume Ratio in the Evolved Gas during  
The Reduction of  $UO_{2+x}$  to  $UO_{2.00}$

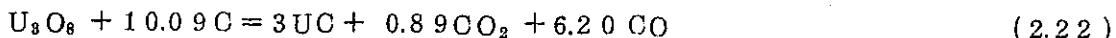
今までの組成推定においては 100%  $CO_2$  ガスが発生するとして計算して来たが、実際はこのように発生ガス中に 10% CO が含まれているとすれば誤差が出る筈である。まず 100%  $CO_2$  と 90%  $CO_2$  - 10% CO の発生ガスの場合に Stoichiometric UC を得る理論反応式は下記の (2.20), (2.21) の各式になる。



そうすると (2.21) 式のかわりに (2.20) 式を用いて各成分を採取反応させた場合は炭素の混合量が実質上  $\frac{0.1}{2}x$  モル少ないので生成物は Hypo になる。これは (2.21) 式に直して見ると  $UO_{2+x} + \left(3 - \frac{0.1}{2}x + \frac{1.1}{2}x\right) O \rightarrow UC_{1-\frac{0.1}{2}x} O_{0.025x} + (2 + 0.1x) CO + \frac{0.9}{2}x CO_2$  となり生成炭化ウランは  $UC_{1-\frac{0.1}{2}x} O_{0.025x}$  なる組成を取る。

今  $O/U = 2.10$  および 2.66 ( $U_3O_8$  の場合) の二つを例に取ってこれから Stoichiometric UC を目標にして作った場合に  $O/U = 2.10$  の場合は実際には  $UC_{0.9975} O_{0.0025}$ ,  $O/U = 2.66$  の場合は  $UC_{0.9835} O_{0.0165}$  のものが得られることになる。このように  $O/U$  比が高くなると

影響が出て来るが普通セラミック級の粉末ではO/U比が2.10以下であるので(2.21)式のかわりに(2.20)式を使用しても問題はないと思われる。ただしO/Uが大きい例えば $U_3O_8$ の場合は影響が大きいので(2.20)式を用いねばならず、これは普通の式にすると下記の(2.22)式になる。



#### ④ O/U比変動の影響

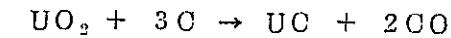
セラミック級の二酸化ウラン粉末は普通BET法粒径が0.3～0.4μの微細なもので活性に富み、空気中に放置しておくと自然に酸化して酸素含有量が多くなることが良く知られている。これはO/U比で2.10程度にまで増加する。このように粉末の保存法によってはO/U比の変動が容易に起る。またO/Uの分析法によっても値が若干異って来ることも知られている。(例えばボーラログラフ法と重量法)。さらに分析試料のサンプリングの際の誤差もO/Uの変動に関与する。そこでO/U比の値の不確実が生成炭化ウランの組成にどのように影響するかを考えて見る。今一般的にO/U比が $\Delta x$ だけ増加したのにその増加を考えないで反応させたとする。そして添加炭素量の多い先の(2.21)式を用いて計算すれば生成炭化ウランは当然Hypoで $UC_{1-\frac{1.1}{3.1}\Delta x}O_{\frac{1.1}{3.1}\Delta x}$ なる組成のものになる。(注(2.20)式を使用した場合は $UC_{1-\frac{\Delta x}{4}}O_{\frac{\Delta x}{4}}$ ) それで0.1だけO/Uが変化している場合は当量関係に二酸化ウランと炭素を反応させたつもりでも生成炭化ウランはUO<sub>2</sub>Stoichiometryのものなく $UC_{0.997}O_{0.003}$ なるHypoのものになる。この結果より先述と同様生成物の組成を表す式 $UC_{1-x}O_x$ で、x, 1-x の各値で小数3桁目の変動は無視されるとすればO/U比で0.03の変動までも許容されることになる。

#### ⑤ 秤量および取扱ロスの問題

酸化ウランおよび黒鉛紺末は混合等の段階で容器に付着したりして損失が起る可能性がある。また秤量時に誤差があるのでその精度も問題である。それでこれらの問題の評価を考えて見る。混合時のロスの問題であるが、このロスが酸化ウラン粉末、黒鉛粉末各々にどの程度出るかは混合法、使用する粉末の性質等によって異なって来るので極めて評価の難しいものである。これについては実際混合前後において計量、分析して見るより他に方法がない。それでここでは損失は全量にくらべて少なく、しかも $UO_2$ , C各々の附着等による損失割合は等しく $UO_2$ 混合比には影響はないことにする。

秤量の精度の問題であるが、これについては実際的に考えて見る。今 $PuO_2$ も取り扱った時のこととも考慮し、1バッチ100gの二酸化ウラン粉末を考え、下記のように当量の炭素を反応させたとすると100.00gの $UO_2$ に13.33gのCがStoichiometric

UC を調製するのに必要である。



27007 36.033

100.00g 1333 g

まず二酸化ウラン秤量と Full scale 1000 g, 最小目盛 1 g の上皿天秤で秤量したとすると秤量は  $\pm 1$  g の精度となる。黒鉛は正確に秤取されたとすると、この場合生成する炭化ウランの組成は今までの考え方で行くと理論的に  $\text{UC}_{1.025} \sim \text{UC}_{0.984} \text{O}_{0.016}$  の範囲で変動する。このような変動は他の要因によるそれとくらべると大きすぎる。それで 0.1 g の副尺のついた上皿天秤を使用すれば少なくとも  $\pm 0.5$  g の精度で秤取出来、この場合の生成炭化ウランの組成は  $\text{UC}_{1.011} \sim \text{UC}_{0.991} \text{O}_{0.009}$  になりこの程度の変動は許容出来よう。すなわち二酸化ウラン粉末の秤量の精度は 5/1,000 以下でなければならない。

一方炭素の秤量を  $\text{UO}_2$  と同じ  $\pm 0.5$  g の精度で秤ったとすると、  $\text{UO}_2$  の場合と同様な考え方で、生成炭化ウランの組成は  $\text{UC}_{1.11} \sim \text{UC}_{0.942} \text{O}_{0.058}$  となりこの変動は大きすぎる。それで  $\pm 0.05$  g 精度で秤れば生成炭化ウランのそれは  $\text{UC}_{1.00} \text{g} \sim \text{UC}_{0.992} \text{O}_{0.008}$  になりこの程度なら他の要因による変動とほぼ同じで評容できよう。

すなわち炭素の秤量は 5/1 0,000 以下の精度でおこなうことが必要である。

ところが  $\text{UO}_2$  の秤量精度  $\pm 0.5$  g 炭素の秤量精度  $\pm 0.05$  g を組合せた場合の変動は  $\text{UC}_{0.985} \text{O}_{0.015} \sim \text{UC}_{1.023}$  と大きくなってしまう。それで秤量精度を  $\text{UO}_2$ ;  $\pm 0.2$  g, 炭素;  $\pm 0.02$  g にすれば変動は  $\text{UC}_{1.008} \sim \text{UC}_{0.993} \text{O}_{0.07}$  となり他の要因による変動とほぼ等しくなる。

#### ⑥ 真空加熱による酸素量変動の問題

二酸化ウラン  $\text{UO}_{2+x}$  はその温度において一定の酸素分圧があるので高真空中で加熱すれば  $\text{UO}_{2+x} \rightarrow \text{UO}_{2+x'}$ ,  $x > x'$  と酸素が変動し結局④の  $\text{O}/\text{U}$  比変動の影響と同じ様な効果をきたす心配がある。 $\text{UO}_{2+x}$  の酸素分圧については、 Belle<sup>(6)</sup> のまとめたものや最近のでは Chapman<sup>(7)</sup> のものがあり、 Fig. 2-10 は Chapman のものである。

これらを見ると  $\text{O}/\text{U}$  比が大きくなると酸素分圧が大きくなるが、炭素還元がおこる 1000°C 以下の温度では酸素分圧は  $10^{-6}$  mm Hg 以下であるので問題はない。ただし  $\text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{UO}_{2.66}$ )になると Chapman のデータより推定すると 800°C で酸素分圧は  $\sim 10^{-3}$  Torr より大きく、 800°C で  $\sim 10^{-3}$  Torr. の真空中で加熱すれば  $\text{UO}_{2.66} \rightarrow \text{UO}_{2.63}$  と変化する可能性がある。（注、 Belle のデータでは  $\text{U}_3\text{O}_8$  の酸素分圧はもっと低く、  $\sim 10^{-5}$  Torr. 程度が考え

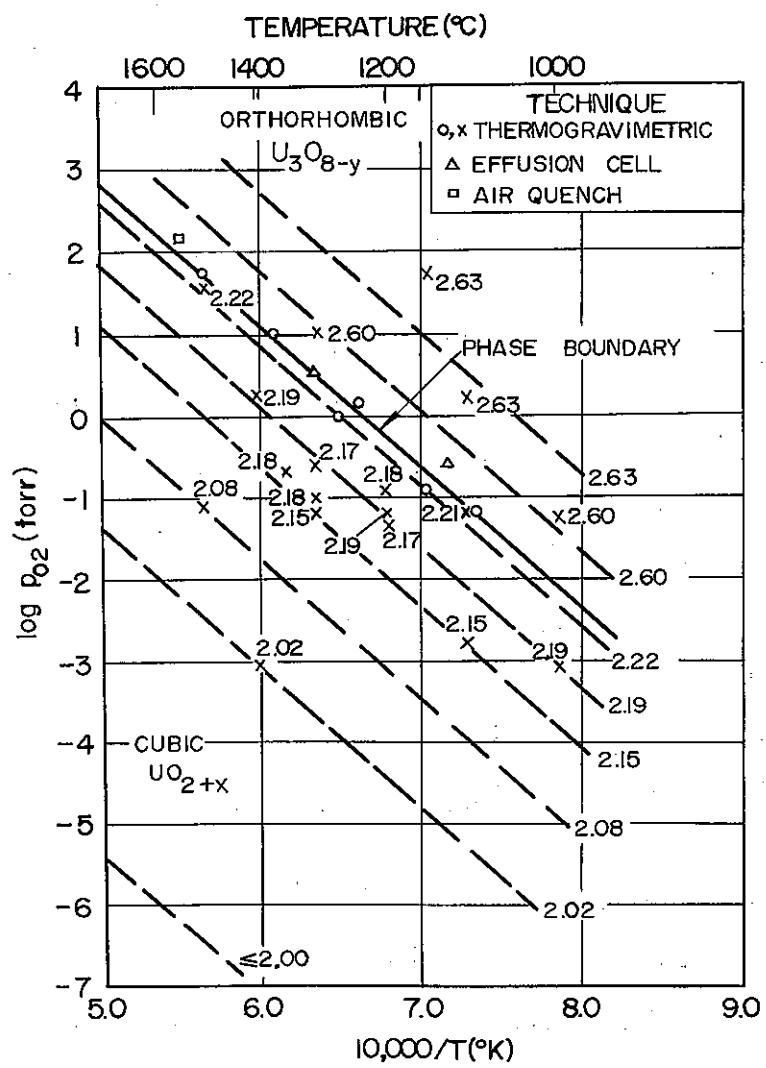
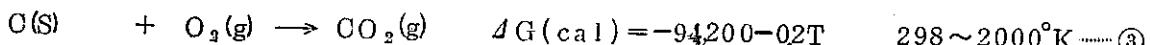
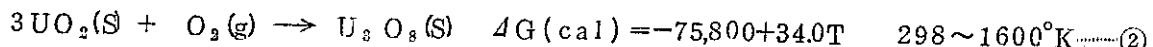
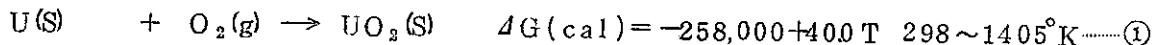


Fig. 2-10 The Relation of Oxygen Pressure and Temperature to Compositions in the U-O System

られる。) この変化は先の  $O_U$  変化 0.03 の許容値に該当するが一方の  $U_3O_8 + C \rightarrow UO_{2.00} + CO_2$  の競走反応を考えてみると、先の Kubachewski<sup>(12)</sup> の熱力学データを用いて計算すると下記のようになる。



$$\text{②式より } \Delta G = \Delta G_{U_3O_8} - 3\Delta G_{UO_2}$$

$$-75,800 + 34.0T = \Delta G_{U_3O_8} + 774,000 - 120.0T$$

$$\therefore \Delta G_{U_3O_8} = -75,800 + 34.0T - 774,000 + 120.0T$$

$$= -849.800 + 154.0T$$

故に  $U_3O_8 + C = 3UO_2 + CO_2$  の反応の自由エネルギー  $\Delta G$  は

$$\Delta G = -774,000 + 120.0T - 94,200 - 0.2T + 849.800 - 154.0T$$

$$= -18,400 - 34.2T$$

$$-\Delta G = RT \ln kp = RT \ln P_{CO_2} = 4.574 T \log P_{CO_2}$$

$$\therefore \log P_{CO_2} = 7.48 + \frac{4000}{T}$$

すなわち 800°C 附近では  $P_{CO_2} \neq 1 \text{ atm.}$  となり  $CO_2$  分圧が  $O_2$  分圧に比べて非常に大きい。このことは酸素の解離反応よりも炭素還元反応の方が容易に進行することを意味し先の酸素解離による  $O_U$  比の変動は実際には無視出来ることを示している。

このことについては  $U_3O_8 + C$  反応を研究した Strausberg<sup>(23)</sup> も実験の結果問題とならなかったと述べている。

以上生成炭化ウランの炭素含有量の変動におよぼすと思われる種々な要因を検討して来たが、それらをまとめると Table 2-12 のようになる。

Table 2-12 生成炭化ウランの組成変動とその要因

要因	要因の変動量	生成炭化ウランの組成*
① 不純物含量	1000 ppm Fe	UC <sub>0.997</sub> O <sub>0.003</sub>
② 挥発物含量 UO <sub>2+x</sub> → UO <sub>2.00</sub> へ還元時のCO 発生	二酸化ウラン中 0.24% グラハイド 中 0.41%	UC <sub>0.994</sub> O <sub>0.006</sub>
③	c <sub>CO</sub> /c <sub>UO<sub>2</sub></sub> = 1/9	UC <sub>1-0.025x</sub> O <sub>0.025x</sub>
④ O <sub>U</sub> 比の変動	+0.01y	UC <sub>1-0.003y</sub> O <sub>0.003y</sub>
⑤ 秤量誤差	二酸化ウラン ± 0.2 g グラハイド ± 0.2 g	UC <sub>1.008</sub> ~ UC <sub>0.998</sub> O <sub>0.017</sub>
⑥ 真空加熱による O <sub>U</sub> 比の変動	なし	なし

\* 意図したStoichiometry UCの代りに実際に生成されるべき炭化ウラン

① の要因による生成炭化ウラン                    UC<sub>0.997</sub>O<sub>0.003</sub>①+②        "                                    UC<sub>0.995</sub>O<sub>0.005</sub>①+②+⑤      "                                    UC<sub>0.990</sub>O<sub>0.010</sub>①+②+⑤+④※      "                            UC<sub>0.987</sub>O<sub>0.013</sub>※ O<sub>U</sub> = 0.01だけ変動があったとする。

すなわち各要因は生成炭化ウランの炭素量を 0.005~0.003 モル減少させてるので 4つの要因が重なると可成り大きくなる。 UC<sub>0.99</sub>O<sub>0.01</sub> という組成は純すいな物質で反応させた場合、 反応のモル比 C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> = 2.98 ( すなわち O<sub>UO<sub>2</sub></sub> = 0.02 モル減少した場合 ) による生成物に相当するが我々の反応条件では既述のように UC Stoichiometry 組成の炭化ウランを得る 反応モル比 C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> = 2.95~2.80 と若干の巾があるので、 上記の 4つの要因による変動があつても Stoichiometry 組成のものを得るという観点に立てば上の程度の変動は無視出来る限界といえよう。勿論、製品の性質をコントロールするためには試料の加熱脱ガス、 O<sub>U</sub> 比の変動を少なくし、正確に測定するというようを出来る限りの努力を払う必要はある。逆に試料の O<sub>U</sub> 比の正確な測定と脱ガスだけをやっておけばある程度の生成物の組成コントロールは可能であると云える。

### 3. 炭化ウランペレットの調製

焼結によって炭化ウランペレットを製造することに関する今迄の報告によると、炭化ウランペレットは二酸化ウランペレットに比較して一般に焼結密度が低く $1700\sim1800^{\circ}\text{C}$ の焼結温度でも $90\%$ T. D. 程度の密度しか得られていない。 $2000^{\circ}\text{C}$ の高温で $95\%$ T. D. もの密度が得られたという場合はメタルウランの相が $\text{UC}$ の粒界に現われていることが多い。ところで英國 Harwell 研究所の研究者たちは<sup>(25)</sup>  $\text{UC}$ 中の $\text{U}$ の拡散定数と、 $\text{UO}_2$ 中の $\text{U}$ のそれを比較すると前者の方が大きいことに注目し、炭化ウランペレットの焼結密度が二酸化ウランペレットのそれにくらべて低いのは、炭化ウラン粉末がその取扱い中に酸化されて表面が酸化被膜に覆われてしまうので焼結が進行しないのだと考えた。そこで炭化ウラン粉末の取扱いを極めて純度の高い Ar ガス下 ( $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ 含有量各約 20 ppm 以下) でおこなって $95\%$ T. D. の高密度焼結ペレットを得たと云う。それに対して米国の K. M. Taylor らは<sup>(26)</sup> 同様に炭化ウランの取扱いに注意しておこなったがそのような高密度ペレットは得られなかったと云う。なお英國の研究者の $95\%$ T. D. という密度は液体浸漬法 ( $\text{Br}_3$  溶液) を使用しているので問題があり寸法密度はこれより小さい値であったと思われる。このように炭化ウランの焼結ペレットの製造については未だはっきりしない点がある。そこで我々は高密度ペレットを得ることを目標として種々な粉末冶金的要因を検討した。

#### 3.1 粉碎時間および焼結温度

二酸化ウランの粉末 800 g に黒鉛粉末 1,070 g を添加 ( $\text{C}/\text{UO}_2$  モル比 = 3), 一昼夜 V型混合機にて混合, PVA-1600 バインダー (2% 水溶液 200 cc) を添加 4~5 mm の大きさに粒状化する。反応は室温→ $1500^{\circ}\text{C}$ まで $300^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ ,  $1500\rightarrow1600^{\circ}\text{C}$ までは $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で昇温し,  $1600^{\circ}\text{C}$  2時間半,  $1\sim3\times10^{-3}$  Torr の真空中に保持しておこなった。なお反応はルッボの容積の関係上 200 g づつ 4 回に分けておこなった。炭化ウランの粉碎は 1 バッチ 100 g でステンレス鋼ボール 80 g を用い Xylene 液による湿式粉碎でおこない, その粉碎時間を 6, 12, 24, 36 hr と変化させた。炭化ウラン粉末の成型は 6.6 mm φ のダイスを用い, バインダーとして 0.5% ノニオン S-40 を添加, ループリカントとして 4% Cetylalcohol-石油エーテル溶液を用いて  $2.5 \text{ t/cm}^2$  の圧力でおこなった。焼結は昇温速度 $200^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  (室温→ $700^{\circ}\text{C}$ ),  $600^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  ( $700^{\circ}\text{C}$ 以上) で $1400^{\circ}\text{C}$ ,  $1600^{\circ}\text{C}$ ,  $1800^{\circ}\text{C}$ ,  $2000^{\circ}\text{C}$  の各温度まで昇温, その温度に 2 時間真空中保持しておこなった。

なわせた。

Fig. 3-1, Fig. 3-2, Table 3-1 に結果がまとめて示してある。まず Fig. 3-1, Fig. 3-2 より ① 1400°C の温度は焼結を促進させるには低すぎ、1600°C 程度以上の温度が高い密度を得るのに必要であることが判る。1400°C では焼結が進行していないので開気孔率も大きい。② 24時間、36時間と長時間粉碎した粉末によるものが1800°C, 2000°C の高温になると逆に密度が低下して来る。この理由としてはこのように長時間粉碎したものは粉末が非常に活性になっていたので取扱い中に粉末が可成りの酸化を受けそれが高温で真空加熱された際  $\text{UO}_2 + \text{UC} \rightarrow \text{U} + \text{CO}$  のような反応を起し、ペレットの表面ではウランメタルが蒸発したり、内部では CO ガスの圧力が高またりして Fig. 3-2 の値が示すようにボアーガスが多く生成されたためであろう。③ いずれにしても本実験で得られたペレットの密度は概して低く、最高寸法密度で 87% T. D.,  $\text{CO}_2$  混合密度で 91% T. D. 程度である。本実験条件では湿式法による粉碎時間としてはあまり長時間だと鉄などの不純物の混入が多くなることも考慮して 6 ~ 12 時間程度が適当であるがより高密度のペレットを得るために酸化を受けぬよう取扱い雰囲気の純度を高く保持するように留意する必要があろう。(注: 本実験時には Ar ガスの循環精製装置が附設されていなかったので炭化ウラン粉末を取扱ったボックスの Ar ガス雰囲気の純度はあまり良くなく、後からの測定で  $\text{H}_2\text{O}: \sim 200 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2: \sim 10 \text{ ppm}$  程度を含んでいたと推定される。) Table 3-1 は 6 時間粉碎、36 時間粉碎した炭化ウランについて焼結前後の炭素含有量や X 線回折結果を示している。これよりまず炭素の量を見ると生成ウランの含有量が予想値より可成り大きいが、これは反応の際昇温速度が速かったので PVA からの寄与に原因すると思われる。またボールミルが炭素含有量を若干増加させる傾向があるが、これは振動ボールミル時に媒体として使用したキシレンが激しいボールミル振動で分解されて炭化ウランに与えたのかも知れない。また焼結後に炭素含有量が減少しているのは上述のように粉末が酸化を受けたことを示している。X 線回折の結果は 1800°C 以上になると  $\text{U}_2\text{O}_5$  の相が  $\text{UC}$  相に変化していく状態図の関係に従っている。Fig. 3-3 はこの 36 時間粉碎炭化ウラン粉末による焼結ペレットの金相写真である。焼結粒の大きさは 1400°C では極めて小さく 2000°C では非常に大きく成長しており、存在相は X 線回折結果を良く説明している。

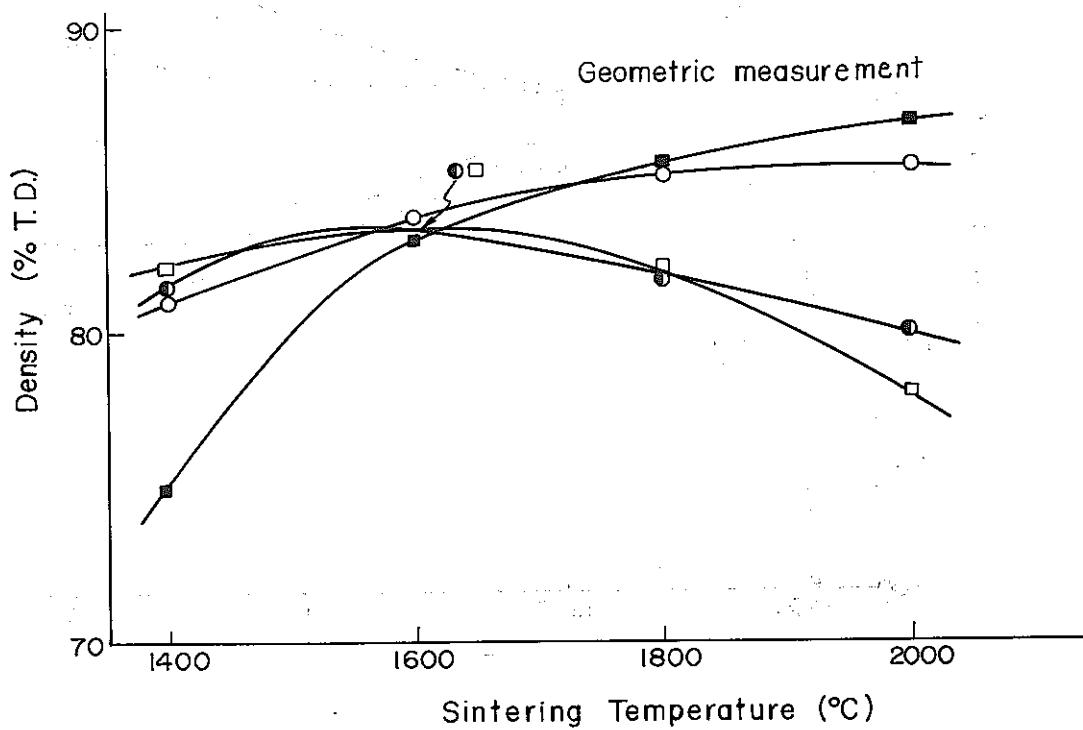
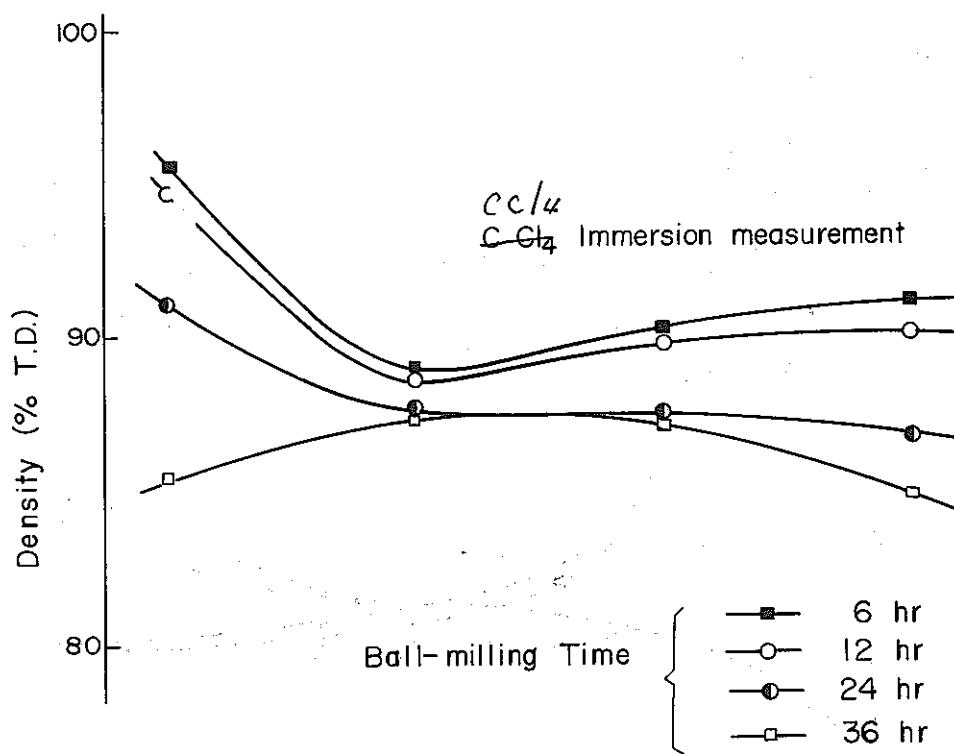


Fig.3-1 Effect of Ball-milling Time and Sintering Temperature on the Density of Uranium-carbide pellets

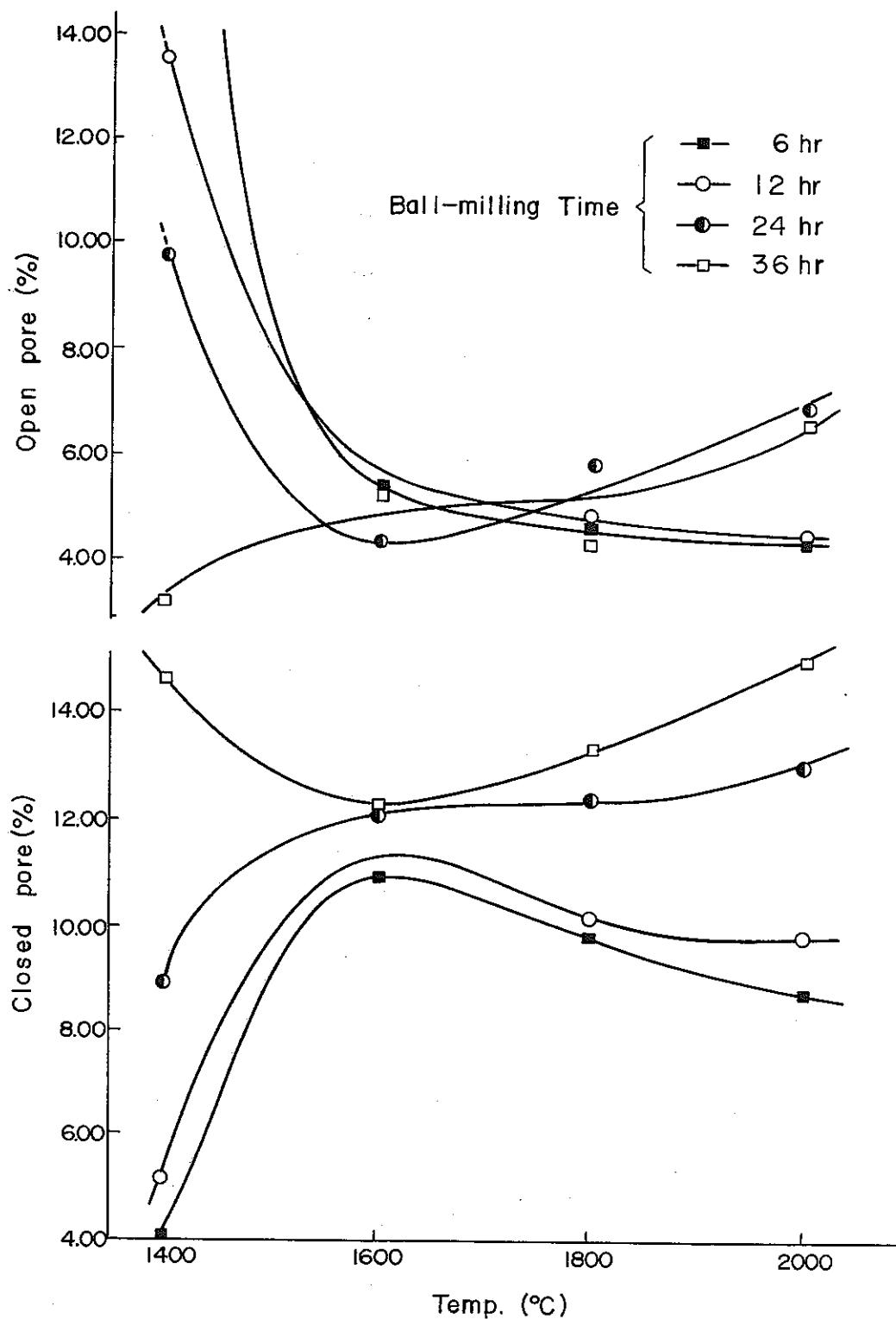
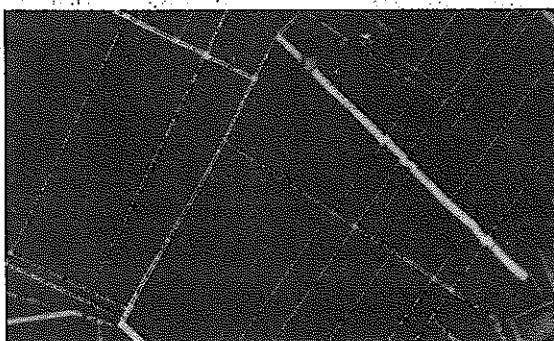
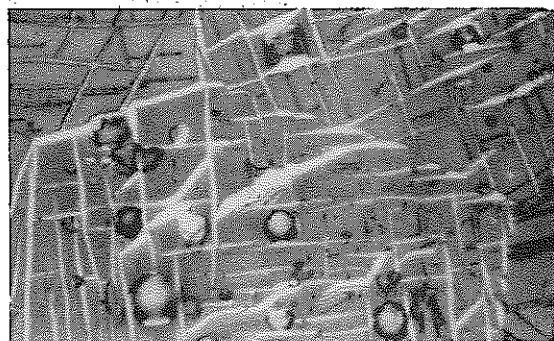
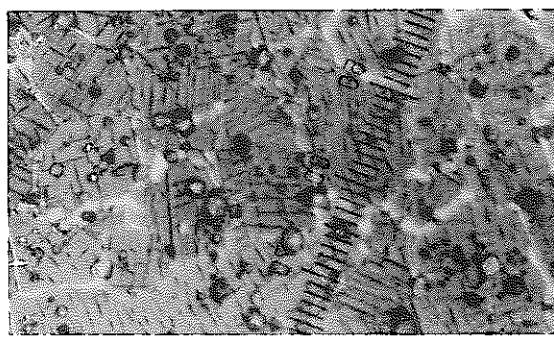


Fig. 3-2 Effect of Ball-milling Time and Sintering Temperature  
on the Porosity of Uranium-carbide pellets  
Pellets

Micrograph of Carbide Pellets

and carbide particles which are present.

2,000°C

2,000°C White and black lines:  $\text{UO}_2$ 1,800°C White phase:  $\text{UC}_2$ 

1,600°C White phase at grain  
boundary:  $\text{U}_2\text{C}_3$   
Black lines within  
grain:  $\text{UO}_2$

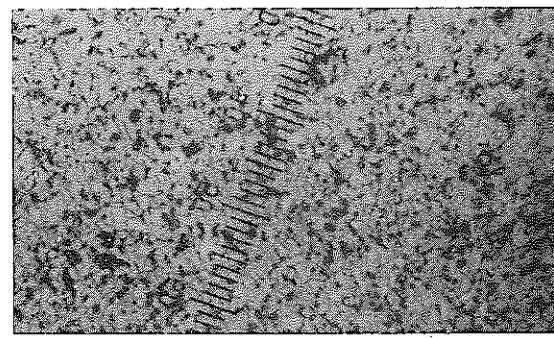
1,400°C  
 $\times 800$ 

Fig. 3-3 Ceramograph of Carbide Pellets Sintered by Different Temperatures

Table 3-1 Effect of Ballmilling on Uranium carbide Powder and Sintered Pellet

Carbides	Chemical Analysis				X-ray Analysis			
	C (%)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	UC	UC <sub>2</sub>	U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>
<b>Powder</b>								
As-Prepared	5.55				Major	Minor	-	-
6 hr Ball milled	5.57	350	40	350	"	"	-	-
36 hr "	5.59	1300	82	900	"	"	-	-
<b>Sintered Pellets</b>								
6 hr - 1400°C	5.42				Major	Faint	Minor	-
6 - 1600	5.30				"	"	-	-
6 - 1800	5.30				"	Minor	-	-
6 - 2000	5.28				"	"	-	-
36 - 1400	5.32				Major	Faint	Minor	-
36 - 1600	5.24				"	"	"	-
36 - 1800	5.21				"	Minor	-	-
36 - 2000	5.16				"	"	-	-

### 3.2 成型圧の影響

成型圧の焼結密度への影響を見るために3.1章での1~2時間粉碎の試料を使用し種々な圧力でプレス成型して検討した。すなわち炭化ウラン粉末20%を取り、バインダー(ノニオンS-40)を0.5%加え、これを減圧乾燥し、6.6mmΦのダイスで2.5, 5, 7.5, 9.8 t/cm<sup>2</sup>の各圧力でプレス成型し焼結した。ペレット1ヶの重さは2.5gで焼結の加熱は次のようなプログラムでおこなった。

昇温 ; RT → 600°C ; 300°C/hr  
          ; 600 → 1800°C ; 600°C/hr  
 保持 ; 1800°C 2 hr  
 降温 ; 1800 → 1000°C ; 600°C/hr  
          1000°C以下 ; 自然放冷

Fig. 3-4 IC結果をまとめて示されているが、この結果は成型圧を高めても必ずしも良い結果が得られないことを示している。成型圧を大きくするとグリーンペレットの密度は増大する

が焼結密度は増大せず、かえって低下する傾向さえ見せている。これはあまり高圧になるとペレットにクラックが入ったりかけたりしたためである。この実験では  $2.5 \text{ t/cm}^2$  以下の低圧での検討をしなかったので確認できないが今回の結果から一応  $2.5 \text{ t/cm}^2$  が成型圧として適当であると考えた。

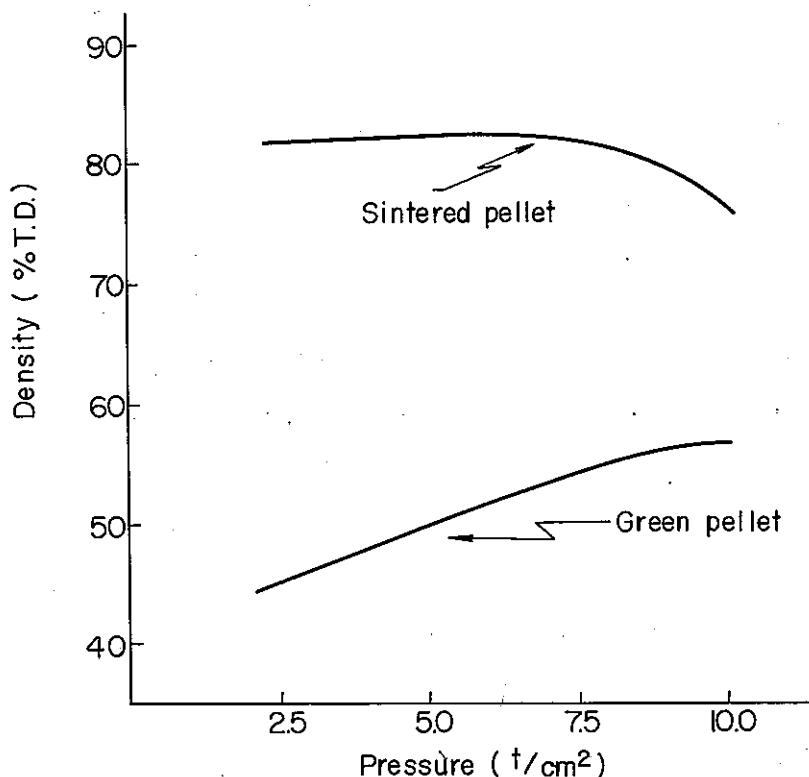


Fig. 3-4 pressing Pressure vs. Pellet Density

### 3.3 昇温速度と焼結密度

昇温速度が焼結密度におよぼす影響については特に詳しく検討しなかったが、Table 3-3 の示すように昇温速度が高い方が高い密度のものが得られる傾向が見られたのでここにのべておく。使用した炭化ウランは  $\text{UO}_2 = 3$  (モル比)，3時間V型混合機で混合，PVAを粒化， $1600^\circ\text{C}$  2時間(昇温速度  $300^\circ\text{C}/\text{hr}$ )で得られたものを $100\#$  8時間Xylene湿式粉碎したものである。昇温速度が早い程粉末の活性が最高の焼結温度まで保持されるので焼結密度が高くなるのであろう。炭化物の場合は酸化物に比べて熱伝導度が大きいのでより早い昇温速度が適応出来る筈である。この実験ではさらに早い昇温速度を検討することなしに  $600^\circ\text{C}/\text{hr}$  が適当として一応実験を打切ったが今後検討する余地がある。

Table 3-2 Effect of Heating Rate on Density of Sintered Pellets

Heating rate	RT~ 700°C	200°C/hr	RT~ 200°C	200°C/hr
	700~1800°C	300°C/hr	700~1800°C	600°C/hr
	1800°C	2 hr hold	1800°C	2 hr hold
Geometric density (% T.D.)	87.6		88.5	
	86.9		89.3	
	87.1		88.8	
mean	87.2		88.7	

Note. Binder : 1.0% Nonion S-40

Pressing: 2.5 t/cm<sup>2</sup>

### 3.4 バインダーの検討

先の2.5章での検討の結果から炭化ウランペレットのプレス成型に際してのバインダーとしてはパラフィンワックス、またはノニオンS-40が適当ではないかとの知見を得た。そこでこの両バインダーについてこれらを使用した場合の炭化ウランペレットの焼結密度、炭素および酸素含有量等への影響という点での比較検討をおこなって見た。結果はTable 3-3に示されている。この実験で炭化ウランペレットの調製は次のような工程でおこなった。(1) 二酸化ウラン粉末100%に所定量の黒鉛を加え、乾式ボールミル混合(ボール50ヶ、3時間)、バインダーとしてPVA-500を0.3%添加、ペースト状の混合物を1晩真空乾燥、つぎに1~1.5 t/cm<sup>2</sup>でプレス成型し、さらにこのペレットを4~5 mmに破碎し、これを1800°C 4時間, 1~3×10<sup>-3</sup> Torrで加熱反応させることによってまず炭化ウラン原料を得る。(2) この炭化ウランを8~14時間湿式ボールミル粉碎したものに0.5 w/o バインダーを添加、2.5 t/cm<sup>2</sup>で成型し、1800°C、2.5時間真空中で焼結した。(なおバインダーは1 g/100mℓ CCl<sub>4</sub>またはBenzeneの溶液として添加された。)

この実験の結果得られた知見をまとめると以下のようである。

- (1) バインダーの比較に関して、(i)組成についてはパラフィンの方が炭素を増加させ、ノニオンの方が酸素を増加させる徴候が見られるが大きな差異はない。それよりも反応生成物と焼結ペレットの炭素含有量の差異から判るように粉末の処理中に受けた酸化の影響が大きくてバインダーの影響の効果を覆ってしまっているといった方が適当であろう。(ii)密度についても両バインダーの結果はほとんど同じである。

Table 3 - 3. Effect of The Binder on Sintered Pellet(part-1)

Run	Reaction products (Uranium carbide granule)			Sintered pellet					
	Chemical analysis	X-ray analysis	Binder (w/o) (d)	Chemical analysis	Tensile (c)	X-ray analysis			
	Estimated Analyzed	Phase L.P. <sup>(a)</sup>		C O	CCl <sub>4</sub> Geom.	Phase L.P. <sup>(a)</sup>			
	C O C O	(w/o) (ppm) (w/o) (ppm)	(Å)	(w/o)	(ppm)	(%T.D.) (%T.D.)			
1	4.70 1600 4.73 1900	UO 4.9595	PA. (0.5) NO. (0.5)	3.86 3.80	11600 12400	94.5 93.1	-	UC+U 4.95661 UC+U 4.95665	
2	4.41 5200 3.15 2330	UC+U 4.9571	NO. (1.0)	4.12	9150	93.1	-	UO 4.95618	
3	4.70 1600 4.68 2435	-	PA. (1.0) NO. (1.0)	4.57 4.56	1880 2400	93.5 93.6	-	UO 4.96203 UC 4.96159	
4	4.75 700 4.70 6210 <sup>(b)</sup>	UC+UC <sub>2</sub> 4.96045	PA. (0.5) (1.0) (2.0)	4.49 4.50 4.47	4720 <sup>(b)</sup> 5460 -	94.8 93.3 92.1	90.8 88.8 87.5	UC+U? 4.95855 UO 4.95959 UO 4.96027	

(a) L. P. : Lattice Parameter

(b) Surface oxidation of both uraniumcarbide granules and sintered pellets was evident by their blackish surface. This occurred due to leakage to the furnace.

(c) CCl<sub>4</sub> : CCl<sub>4</sub> liquid immersion method, Geom. : Geometric dimension method.

(d) PA. : Paraffine wax, NO. : Nonion S-40.

ンダーによる差異は認められず、バインダーの添加量が多くなると得られる焼結ペレットの密度が低下することが判る。② 生成炭化ウランの酸素、炭素含有量に関しては（この場合測定値の精度は炭素は±0.05%，酸素は±100.0 ppm程度と考える）予想値と実際値とは概して一致していると云えよう。ただRun 2では反応の場合(2.7)式の反応が進行したと考えられるので反応生物のC.O含有量が非常に低くなり、(X線回折でUの折出が認められた) Run 4 の場合は加熱炉に大きなリークがあったため反応後、あるいは焼結後に炉中に放置しておいた間に表面が酸化されたために酸素含有量が大きくなつた。

Table 3-4 は Table 3-3 の Run 4 の場合の結果を詳しく示したものである。この結果より焼結におけるペレットの長さおよび径の収縮率を計算すると同じく Table 3-4 の下の表に示されるようになる。径方向の収縮率はバインダーが多くなるとともに小さくなり、その場合の密度の減少と対応しているが長さの収縮率はそのような対応を示していない。このような収縮に方向性があるのは如何なる理由によるのかはっきりしないが興味深い。

Table 3-4 Effect of The Binder on Sintered Pellet (part-2)

## (a) Dimension and Density

Pellet #	Amount of binder (%)	0.5				1.0				2.0			
		Dimension		Density		Dimension		Density		Dimension		Density	
		Length	Dia.	Geom. CCE <sub>4</sub>	(g/cm <sup>3</sup> )	Length	Dia.	Geom. CCE <sub>4</sub>	(g/cm <sup>3</sup> )	Length	Dia.	Geom. CCE <sub>4</sub>	(g/cm <sup>3</sup> )
1	10.11	5.49	-	12.90		10.07	5.53	11.89	12.65	10.07	5.43	-	12.58
2	9.91	5.41	12.53	12.89		9.96	5.43	12.23	12.65	10.03	5.47	12.01	12.58
3	9.91	5.41	12.72	13.00		9.56	5.50	11.98	12.73	10.04	5.50	11.89	12.53
4	10.26	5.41	12.45	12.97		9.55	5.49	12.19	12.79	9.80	5.53	11.69	12.57
5	10.26	5.44	12.29	12.53		10.24	5.43	12.24	12.76	10.05	5.48	11.86	12.55
	10.05	5.45	12.50	12.92		9.88	5.48	12.09	12.72	10.00	5.48	11.86	12.56

## (b) Shrinkage ratio

Amount of binder	Dia.	Length
0.5 %	17.9%	16.4%
1.0	17.0	17.7
2.0	16.8	16.8

結論として二つのバインダーの内いずれを選択するか決め手はないが、パラフィンワックスの方が一般に入手しやすいこと（ノニオンS-40はある会社の商品名）、ノニオンS-40の方がその化学構造上（Polyethylene glycole monostearate）水を含みやすいことを考慮してパラフィンワックスを採用することにした。そして適当だと思われるバインダー添加量0.5%では $\text{COCl}_4$ 法密度94~95%T.D.、寸法法密度で90~91%T.D.のペレットが得られる。

### 3.5 湿式粉碎と乾式粉碎

二酸化ウランと黒鉛の粉末混合において湿式ボールミリングが非常に効果的であったこと、また一般的に湿式ボールミルが粉碎に有効であると云われていること、粉碎中に雰囲気中の酸素、水分と炭化ウランとの接触を防ぐことが出来ることなどの諸事項を考慮して炭化ウランの粉碎には湿式法を採用して来た。（溶液としては四塩化炭素、ベンゼン、キシレン等を使用）しかしながら狭いボックス内で液体を取り扱うことのわざらわしさ、ボックス内の液体の飛散ボックス雰囲気に有機溶媒のガスが混入した場合のガス分析計への悪影響、粉碎後の炭化ウラン粉末の乾燥に時間と手間がかかる等の事情と総合して考慮すると湿式粉碎法が必ずしも適当なものとは考えられない。そこで粉碎について湿式ボールミリングと乾式ボーリングの比較をとりあげておこなってみた。

実験は100%の同じバッチで調製した炭化ウランを2分して50gづつにし一方を乾式ボールミル粉碎、他方を湿式ボールミル粉碎（ベンゼン溶液使用）した。粉碎後炭化ウランにバインダーとしてパラフィンワックス0.5%を添加、12mmΦのダイスで $2.5 \frac{\text{t}}{\text{cm}^2}$ でプレス成型した。焼結は1800°C、2時間半真空中で加熱することによりおこなった。Fig. 3-5は粉碎炭化ウラン粉末の沈降法により測定された粒度分布を、Table 3-5はその粒度と焼結密度とを対応させたものと示している。これらの実験結果から次のようなことが判った。(1) まず粉碎について述べると湿式粉碎では8時間後に完全に最初のか粒が粉碎されていたが、乾式粉碎の場合には24時間後でも1~2mm大の粒が若干残留していた。しかしながら乾式粉碎24時間後ベンゼン液を入れて湿式粉碎15分間おこなったところこの残留粒は消失していた。このように確かに湿式粉碎は非常に効率の良い粉碎法である。(2) 粉碎の粒度および粒度分布を見ると、長時間粉碎処理した乾式粉碎による粉末の方が湿式粉碎によるそれよりも細かいのに得られる焼結ペレットの密度は湿式粉碎によるものの方が幾分高くなっている。このことは原因が良く判らないが興味深い。これに関してFig. 3-6は焼結ペレットの金相写真であるが、これを見ると湿式ペレットの場合の方が結晶粒生長が大きく気孔も少なく、このペレット

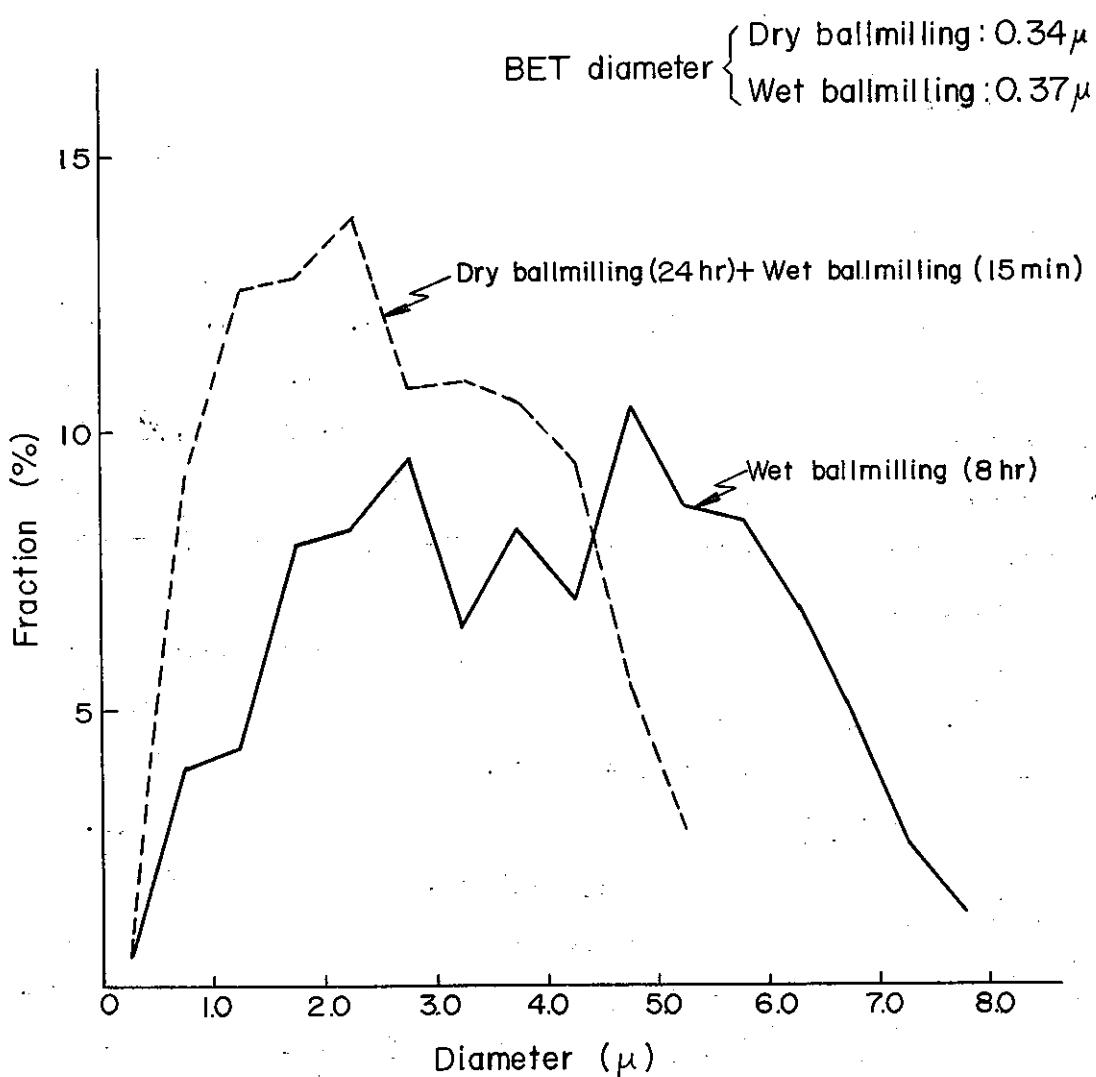


Fig. 3-5 Particle Size Distribution of Carbide Powder



— 55 —

[Scale bar] 0.1 mm

Note. Black or white lines within ~~grains~~ and white phase at grain boundary  
are  $UC_2$  phase <sup>grains</sup>

Fig. 3-6 Ceramograph of Sintered Carbide Pellets

Table 3-5 Comparison of Wet-ballmilling and Dry-ballmilling  
on Sintered Pellet

	Milling time (hr)	BET Particle size(μ)	Density %T.D.		Chemical analysis		X-ray analysis	
			Geom.	CCl <sub>4</sub>	C(%)	O(ppm)	Phase	Lattice parameter(Å)
Dry-ballmilling	24	0.34	90.3	92.8	4.81	200	UC+UC <sub>2</sub>	4.9610
Wet-ballmilling	8	0.37	91.2	94.6	5.13	380	UC+UC <sub>2</sub>	4.9604

Note, Carbide granule ; C, 4.73 %  
O, 1130 ppm  
Phase, UC+UC<sub>2</sub>  
Lattice parameter  
Binder ; 0.5 % Paraffine wax  
Heating; R.T. ~ 350°C, 100°C/hr  
350°C, 1 hr hold  
350~1800°C, 600°C/hr  
1800°C, 25hr hold

が乾式ペレットに比べて密度が高いことが判る。何故湿式粉碎による粉末の方が粒生長が大きいのか？焼結助剤として有効であるといわれているNiの容器からの混入量が湿式粉碎において多いと思われるが、それも今までの経験からすると50 ppm程度であるから問題にはならないであろう。(3) ペレットの炭素含有量が炭化ウラン原料のそれより増大しており、特に湿式ボールミルの場合が多い。これは添加したバインダーおよび湿式粉碎の場合は粉末に吸着された有機溶媒がペレットの中に閉じ込められて加熱によるクラッキングで炭素を炭化ウランに与えたためであろうと思われる。しかし2.3章のUO<sub>3</sub>+Cの混合実験などの結果から考えると有機溶媒そのものの影響は少なく、グリーンペレットの密度を測定しなかったので確認出来ないが湿式粉碎粉末は成型性が良いのでグリーン密度が大きくバインダーの除去が困難であったからであろう。この結果では先のTable 3-3の場合と異って炭素含有量の増加がはっきりと認められたのは今回の実験では炭化ウランの粉末が比較的純度の良いアルゴン雰囲気中で取り扱われ酸化をあまり受けなかったためと思われる。（注；今回初めてアルゴンガス循環精製装置を稼動させて、アルゴンガス雰囲気の純度をH<sub>2</sub>O 100 ppm以下, O<sub>2</sub> 10 ppm以下に抑えた。）しかしこの炭素含有量の増加は同表の示す酸素含有量の減少とも考慮に入れるバイン

ダーの炭素含有量に与える影響が大きいと云える。加熱は同じく Table 3-5 の注に記したよ  
うな RT ~ 300°C, 100°C/hr, 300°C 1 hr hold という。UO<sub>3</sub> - C 混合物の PVA バ  
インダー除去と同じ低温加熱処理をしたものであるが, 2.5 t/cm<sup>2</sup> という高圧で成型したペレ  
ットからはこの程度の低温処理ではやはりバインダー除去が良く出来なかつたと考えられる。

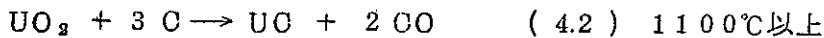
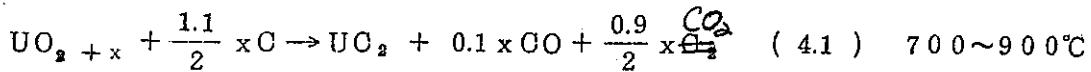
以上の結果, 湿式粉碎は確かに粉碎効果が良く, ペレットの焼結密度も高いものが得られる  
ことが判明した。しかしながら先述のように操作上のわざらわしさ, 今回明らかになった炭素  
含有量の増加効果(もっとも直接の原因はバインダーであるが), さらには混合炭化物でブ  
ルトニウムを取り扱う場合の臨界などの諸条件を考慮すると若干焼結密度が低くても乾式粉碎  
を採った方が良いと判断される。乾式粉碎の場合, 粉碎効率が悪いのは粉末が器壁に附着した  
りすることも大きな原因であると思われるのでその点を防ぐような乾式粉碎の仕方を改良すれば  
粉碎効率は良くなるであろう。しかし粉碎の問題については粉末の比表面積, 粒度分布と焼  
結密度との関連に注目して今後さらに検討する必要がある。

## 4 総 括

ADU の酸化還元の処理で得られる  $\text{UO}_2$  または  $\text{U}_3\text{O}_8$  粉末 ( $-200 \text{ mesh}$ ) と原子炉級黒鉛粉末 ( $200 \sim 325 \text{ mesh}$ ) を使用し、いわゆる加熱炭素還元反応で X 線的に見て UC 単相の炭化ウランを調製すること、およびその炭化ウランを用いて高密度焼結ペレットを調製することに関して種々検討した結果下記のような知見を得ることが出来た。

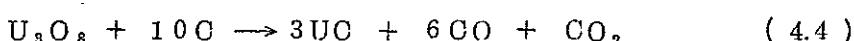
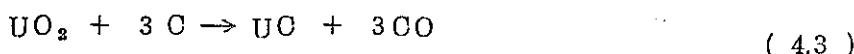
加熱炭素還元について

- ①  $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  程度の真空中で加熱した場合一般に下記の式で示されるよう



に反応は 2 段に進む。(4.2) の反応は  $1550^\circ\text{C}$  附近から激しくなるので反応を完結させるためには  $1550^\circ\text{C}$  以上の温度で加熱する必要がある。

- ② 反応を進行、完結させるためには酸化ウラン粒子と黒鉛粒子を良く接触させる必要があるがそのためにはバインダーとして PVA を使用したか粒化 ( $3 \sim 5 \text{ mm}$  径) と加圧成型ペレット化 ( $6 \text{ mm}$  径  $\times$   $6 \text{ mm}$  高さ) を比較した。その結果  $1 \sim 2 \text{ t/cm}^2$  の圧力で成型ペレットに比べてか粒の方が CO ガスの放出が容易なだけに反応が早く進行することが確認された。しかし  $1800^\circ\text{C}$ , 4 時間,  $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  に保持すればペレット状のものでも反応は完結するので小規模実験ではこの方が簡単で有利である。
- ③ 二酸化ウラン粉末と黒鉛粉末を均一に混合することが非常に重要であるが、その方法としては単なる V 一型混合による混合にくらべボールミルによる粉碎混合が非常に効果がある。特に湿式ボールミル混合が効率的であるが、乾式ボールミル混合でも实际上問題はない。
- ④ 酸化ウランと炭素の混合割合の生成炭化ウランの組成におよぼす影響を見ると、 $1800^\circ\text{C}$   $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  の真空中で反応させた場合、下式

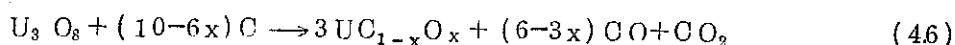
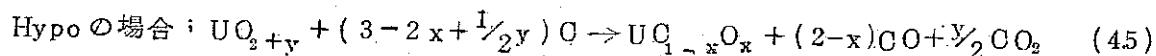


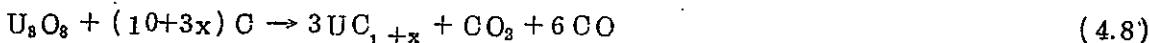
(4.3) (4.4) の反応式通りに混合させると得られる炭化ウランは  $UC + UC_2$  の Hyper 構造になってしまい。それ故  $UC$  単相のものを得るには当量より若干少なめの量の炭素を混合する必要がある。しかしあまり少なすぎると  $UC + U$  とウランの析出した構造のものになる可能性がある。この関係についての実験結果を示せば下表の通りである。当量通りに混合させて Hyper 構造になるのは炭化ウランが酸素を固溶することによるものだと考えられる。(注,  $UC + CO \rightleftharpoons UC_{1-x}O_x + UC_2$ ) それ故この表において  $UCO$  というのは酸素を固溶した炭化ウランを意味する。

混 合 率		生成炭化ウラン	
(モル比)		構 造	炭素含有量
$C/UCO_2$	> 2.95	$UCO + UC_2$	> 4.65
	2.95~2.80	$UCO$	4.65~4.32
	< 2.80	$UCO + U$	< 4.32
$C/U_3O_8$	> 9.85	$UCO + UC_2$	> 4.65
	9.85~9.50	$UCO$	4.65~4.40
	< 9.50	$UCO + U$	< 4.40

⑤ 酸化ウラン粒子と黒鉛粒子の結合に使用するバインダーとしては PVA (ポリビニールアルコール) が適しており、混合物が粒化、あるいは加圧成型ペレット化の場合に水溶液として添加される。これは反応の促進にも効果がある。しかし加熱条件によるとこの PVA がクラッキングを起こし生成炭化ウランの炭素含有量を増加させる原因となるので注意しなければならない。この影響を防ぐには低温(約 350°C 以下)でゆっくり真空加熱し、特にペレットの場合は 4~5 mm 角に破碎してバインダーを放出除去するようとする。

⑥ 反応生成炭化ウランの炭素、酸素含有量に関しては実測値と下記のような反応式 (4.5), (4.6), (4.7), (4.8) に基づいて最初の酸化ウラン、グラハイドの混合率から計算される推定値とを比較した。その結果 1800°C での反応も生成物





で見ると、まず炭素含有量に関して見ると大体実測値と推定値は良く一致していると云えよう。ただし推定値による Stoichiometry から Hyper の領域にかけての実測値はやや高い含有量を示す傾向がある。また Hypo 領域でも炭素含有量が Stoichiometry よりかなりへだたっていると実測値の推定値からの変動が多くなる傾向がある。この原因としては前者の場合は反応式において生成炭化物が  $UC_{1+x}$  ( $UC + UC_2$ ) と酸素を含まないとしているが、実際には生成炭化物は  $UC_{1-x}O_x + UC_2(1-y)O_y$  のように酸素を含むことによるからであろう。また一説によると Hyper 化合物を高温で加熱するとウランリッチな化合物が蒸発するとも云われ、そのような説明を裏づける現象を実験中に見出しているのでそのことも関係があるかもしれない。後者の Hypo の場合には  $UC_{1-x}O \rightarrow UC_{1-x}O_x + CO$  や  $UC_{1-x}O_x$   $UC_{1-x}O_x + U + CO$  なる副反応が起って CO ガスが放出され炭素含有量が減少するが、ウランが析出する場合にはウランの蒸発消失の程度によっては減少や増加も起り得るということで説明されるだろう。

一方酸素含有量については実測値と推定値の間に可成りの差異が見られた。すなわち Hyper 領域では含有量は理論的には 0 であるのに 1000 ppm 前後が実測されており、Hypo 領域では実測値は推定値の  $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{8}$  と非常に少ない。これらの原因としては定性的には先の炭素含有量の変動に対する推論で説明出来るが、得られたデータだけでは確実性のあることは云えなく今後さらに検討する必要がある。

⑦ 生成炭化ウランの組成の変動をもたらすであろうと思われる下記の 6 つの事項を検討、評価した。

- I ) 酸化ウラン粉末、黒鉛粉末中の金属不純物
- II ) " " " の揮発性物質
- III )  $UO_3 + x \rightarrow UO_{2.90}$  還元時における発生ガス成分 ( $\frac{CO_2}{CO + CO_2}$ ) の変動
- IV )  $\frac{\%}{U}$  比の変動
- V ) 秤量精度および取扱いロス
- VI ) 真空加熱による酸化ウランの酸素量の変動

その結果各項目について下記のような結論を得た。

- I ) 原子炉級の黒鉛、Fe 含有 200 ~ 300 ppm 程度 (1000 ppm 以下なら良い) のセラミック級酸化ウランを使用すれば問題にならない。
- II ) 普通の状態でデシケータ中に保存してあればあまり問題にならないが、念のために真空

加熱脱ガスをする。(  $UO_2$  の場合には真空度が悪いと  $\frac{O}{U}$  比が増加するから注意しなければならない。)

iii)  $UO_{2+x} \rightarrow UO_{2.00}$  に  $800^{\circ}\text{C}$  で炭素還元されるのは発生するガスは通常  $100\% CO_2$  と考えられているが、実際には  $10\%$  程度  $CO$  が含まれている。 $\frac{O}{U} = 2.10$  以下では発生ガスが  $100\% CO_2$  と考えても大した影響はないが、 $2.10$  以上例えば  $U_3O_8$  の場合は  $10\% CO$  を考慮する必要がある。それ故この場合の反応式は下記のようになる。



iv)  $\frac{O}{U}$  比の変動はこれのみであれば仮に  $+0.03$  まで変動しても許容されようが、他の変動原因も通常は加わるので出来るかぎり正確な値を得、また変動をおこさぬように保存したりする必要がある。

v) 取扱いロスの問題は評価出来なかった。秤量については出来るかぎり正確に秤取する必要があるが、 $100\%$  程度のバッチを考えた場合少なくとも二酸化ウラン  $\pm 0.2\%$  炭素  $\pm 0.02\%$  の精度で秤量する必要がある。

vi) 真空加熱による酸素含有量変動は実際上は考慮する必要がない。

⑧ 炭化ウラン (UC) の格子定数は Stoms<sup>(27)</sup> の云う  $4.9605 \pm 0.002\text{\AA}$  や Magnier<sup>(18)</sup> の云う  $4.9597 \pm 0.04\text{\AA}$  と良く一致して  $4.9590 \sim 4.9610\text{\AA}$  であった。しかし酸素を多量に含むと思われる  $UCO + UC_2$  の 2 相共存場合は  $4.9610\text{\AA}$  以上、  $UCO + U$  の 2 相共存の場合は  $4.9590 \sim 4.9550\text{\AA}$  に変化していた。この変化の問題についてはさらに検討する必要がある。

#### 炭化ウランペレットの調製について

⑨ 反応生成原料炭化ウランの粉碎に関しては  $100\%$  バッチの場合使用した条件(振動ボルミル,  $0.6\ell$  S.S. ポット, 80ヶ S.S. ボール)では下記の粉碎時間が適当であろう。湿式粉碎; 6 ~ 12時間, 乾式粉碎; 約24時間, 得られる焼結ペレットの密度は湿式粉碎粉末による方が若干高め ( $1.0 \sim 2.0\% T.D.$ ) であるが, 操作の簡単さなどの条件を考慮すれば乾式粉碎の方が実際手段としては適している。なお湿式粉碎の場合, 用いた有機物質がクラッキングを起して若干炭化ウランの炭素含有量を増加させる傾向がある。

⑩ 焼結温度としては  $1800^{\circ}\text{C}$  が適当で, 焼結時間については特別な検討を加えなかつたが 2 ~ 2.5 時間その温度に保持すれば充分であった。その場合昇温速度についても詳しく検討しなかったが  $300^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  の場合より  $600^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  の方が  $1.5\% T.D.$  も高い密度が得られた。粉末の活性を焼結温度までに保持するべくもっと早い速度で昇温すれば更に高い

密度が得られるであろう。

- (11) 炭化ウランペレット成型の際のバインダーとしてはパラフィンワックス、ポリエチレングリコールモノステアレイト（商品名；ノニオン S - 40）の両者が適当であるが、どちらかと云えばパラフィンワックスの方が含水量が少ないとと思われる所以この方を使用した方が良かろう。バインダーの添加量としては一応 0.5% が適当であると考えられるが、バインダーの添加は焼結密度を下げるのみならず、ペレットから低温加熱でもバインダーの除去がなかなか困難で炭化ウランの炭素含有量の増加をもたらす等の影響がある。この問題についてはさらに検討する必要がある。
- (12) 炭化ウラン粉末を取扱うアルゴンガス雰囲気の純度は粉末が活性であるので、焼結ペレットの性質に非常に影響する。すなわち水分や酸素等の不純物が多いと粉末を酸化するのでこれは焼結密度を低下させるのみならず、炭化ウランの炭素含有量を減少させる等の悪影響がある。それ故アルゴンガスの循環精製装置を附設して雰囲気アルゴンガスの純度を  $H_2O$  ; 100 ppm 以下（平均 40 ~ 50 ppm）， $O_2$  ; 10 ppm 以下（平均 3 ~ 5 ppm）に押えたところ焼結による炭素含有量の変動を少なくする効果が認められた。

#### 炭化ウランペレット調製工程

以上のべたような知見に基づいてペレット調製の工程を提案して見ると下記の Fig. 4-1 のようになる。これは 1 バッチ 100 g の二酸化ウラン粉末の処理を対象にしたもので、 $U_3O_8$  の場合は先述の結果にしたがって  $O/U_3O_8 = 9.85$  (モル比) の混合比にすることと、加熱炭素還元反応の際 800 °C, 1 時間加熱というような若干の変更を加えさえすれば良い。この提案された工程は大体個々の実験で得られた知見を実験の順序に従って直線的に並べて作られたものである。それ故後からの実験結果から考えると改良簡単化する余地が残されているように思われる所以、これは今後さらに検討する必要がある。その 2 ~ 3 を述べると下記のようである。

- i)  $UO_3 + C$  のボールミル混合を念入りにおこない（例えば時間を 8 hr 程度に長くする）。混合ペレット成型のプレス圧を低くすれば（例えば 0.5 ~ 0.1 t/cm<sup>2</sup>）バインダーの添加やペレットの破碎などすることなしに 1600 °C くらいの低温で反応を完結させることが出来る可能性がある。バインダーが入らねば 300 °C の低温が熱処理も必要がなくなる。
- ii) 炭化物グリーンペレット成型の際のバインダーは除去しがたいので、予備プレス処理とということを考えればバインダー添加はこの場合も必要でなくなる。

なおセンタレスグラインダー処理については本報文中では触れなかったが他の実験でお

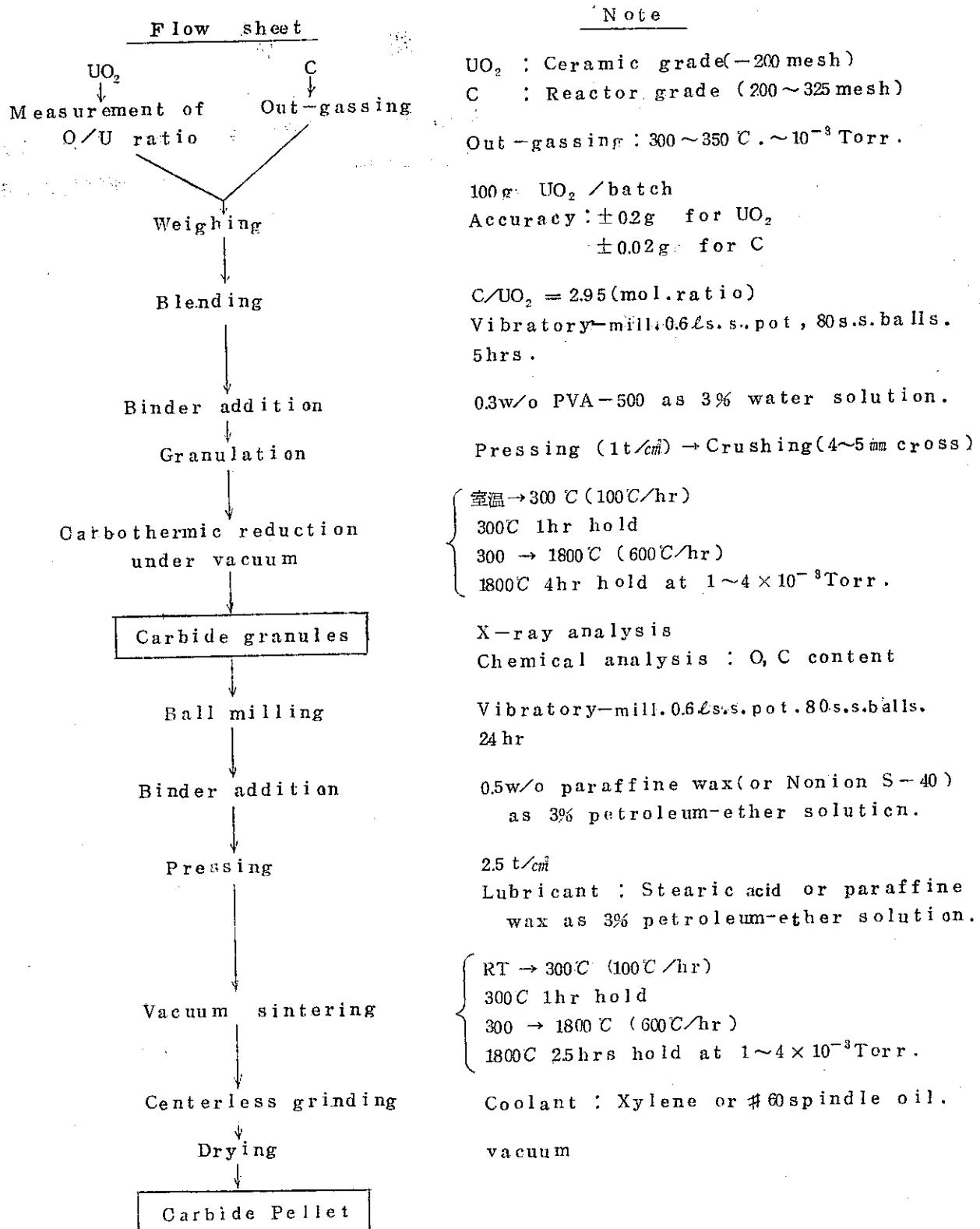


Fig. 4-1 Preparation Process of Uranium Carbide Pellet

こなった。この処理も不活性雰囲気中でおこなえば冷却材の使用は必要ない。

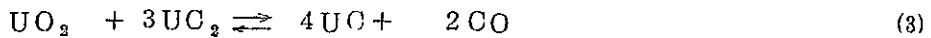
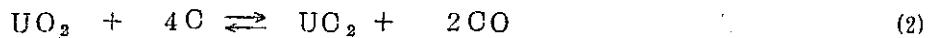
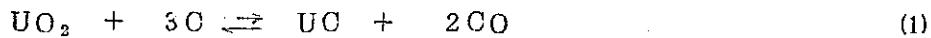
## 謝　　辞

本実験の遂行にあたり $^{10}_U$ 比の測定、炭化ウラン中の酸素、炭素含有量などの分析をおこつて下さった分析課の皆さん、および本実験の一部を担当してくれた佐藤章職員（現濃縮部）に心から感謝の意を表わす。

## 付 錄

## — 加熱炭素還元反応の熱力学 —

加熱炭素還元反応については本文中においても若干ふれ、下記のように一般に(1)式で表わされる反応も実際には(2), (3)式に従って2段階に進むことを述べた。ここではさらに加熱炭素還



元反応について今までに得られている熱力学的知識を概括して本文の一層の理解に供したい。

COガス平衡分圧 ; Ainsley<sup>(1)</sup>によるとCOガスと平衡状態にある  $\text{UO}_2-\text{C}$  反応系は(2)式で表わされ、その圧力は(4)式に、 Piazza<sup>(21)</sup>によると(2)式、(3)式のCO平衡分圧は各々(5), (7)で表わされるという。(6)式はHeusler<sup>(11)</sup>による式である。

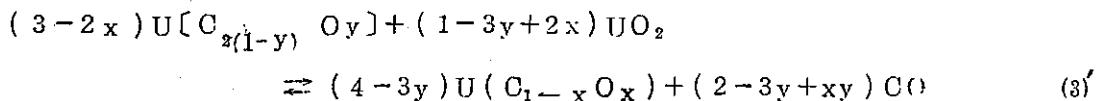
$$(2) \text{ 式の CO 平衡分圧} ; \log_{10} P_{\text{CO}} (\text{atm}) = 8.57 - \frac{18,500}{T} \quad (4) < 1423 \sim 1673^{\circ}\text{K} >$$

$$\log_{10} P_{\text{CO}} (\text{atm}) = 8.23 - \frac{18,000}{T} \quad (5) < 1750 \sim 1950^{\circ}\text{K} >$$

$$\log_{10} P_{\text{CO}} (\text{atm}) = 9.21 - \frac{19,000}{T} \quad (6) < 1750 \sim 2070^{\circ}\text{K} >$$

$$(3) \text{ 式の CO 平衡分圧} ; \log_{10} P_{\text{CO}} (\text{atm}) = 7.14 - \frac{16,400}{T} \quad (7) < 1750 \sim 1950^{\circ}\text{K} >$$

なお(4)(5)(7)の各式は Pickles<sup>(22)</sup>が修正あるいは単位を mmHg から atm に変換してまとめたものである。Bazin<sup>(6)</sup>による U-C-O の研究では(3)式の炭化物が酸素を固溶したものであるとし、(3)式のように表現し、その平衡CO分圧を(8)式で示している。



$$\log_{10} P_{\text{CO}} (\text{atm}) = 7.37 - \frac{17,000}{T} \quad (8) < 1700 \sim 2000^{\circ}\text{C} >$$

これらの結果を図示したものが Fig.4-2 である。この結果は(2), (3)両式による反応の平衡CO分圧は(2)式の場合の方が若干大きいが、殆んど差異がないことが判る。一方 Kubachewski ら<sup>(12), (23)</sup>による熱力学的データに基づいて(2), (3)両式の平衡CO分圧を計算すると下記のようになる。

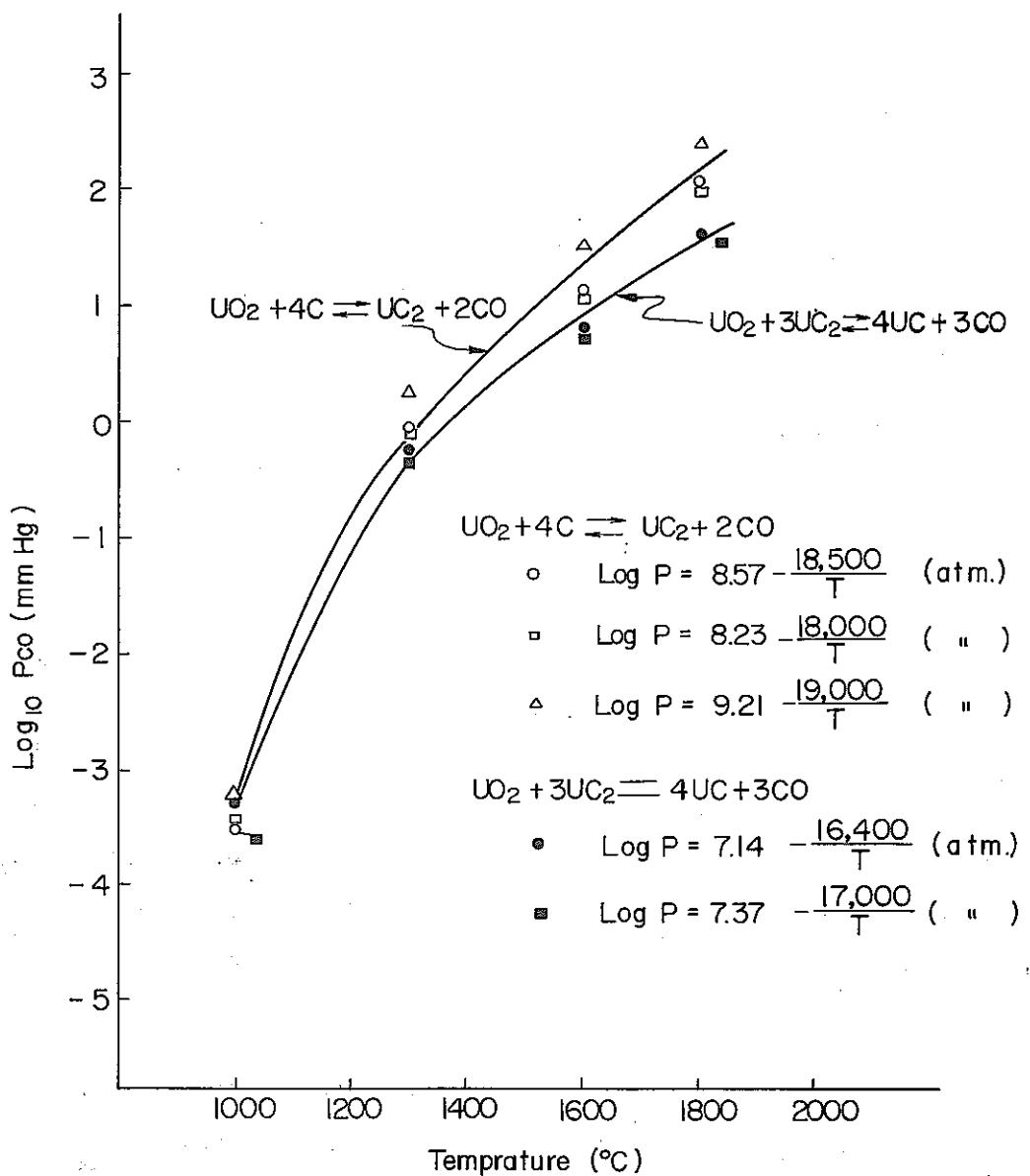


Fig. 4-2 Equilibrium CO Pressure for the Carbothermic Reaction

$$(2) \text{式の理論CO平衡分圧} ; \quad \text{Log} P_{\text{CO}} (\text{atm}) = 8.70 - \frac{19,000}{T} \quad <1048\text{~}1405^\circ\text{K}>$$

$$\text{Log} P_{\text{CO}} (\text{atm}) = 14.76 - \frac{20,000}{T} - 1.68 T \log T \quad <1405\text{~}2000^\circ\text{K}>$$

$$(3) \text{式の理論CO平衡分圧} ; \quad \text{Log} P_{\text{CO}} (\text{atm}) = 7.56 - \frac{13,300}{T} \quad <1048\text{~}1405^\circ\text{K}>$$

$$\text{Log} P_{\text{CO}} (\text{atm}) = 11.60 - \frac{14,000}{T} \quad <1405\text{~}2000^\circ\text{K}>$$

この理論式は(2)式の場合には実験値と非常に良く一致するが(3)式の場合には実験値と一致せず、実験値よりも  $\text{Log}_{10} P_{\text{CO}}$  で 2 ~ 3 大きく出ている。この理由は判らないが理論式では活性化エネルギーが小さくなっているのが注目される。いずれによこれらのデータより  $10^{-2}$  Torr 程度の真空度で加熱すれば  $1100^\circ\text{C}$  程度の温度から反応が始まることが推定される。

反応速度 ; (1)式についての反応速度に関する報告は数報あるが<sup>(1)(19)(22),(26)</sup>  $\text{UO}_2 - \text{C}$ ,

$(\text{U}_{0.95} \text{P}_{0.15}) \text{O}_2 - \text{C}$  の実験結果より Ainsley<sup>(1)</sup> と Pickles<sup>(22)</sup> は反応率 90 ~ 95 %までの反応速度は一次方程式  $\text{Log}(1 - \alpha) = -K_0 t$   $<1330\text{~}1550^\circ\text{C}>$  で表現出来ることで意見が一致している。そして反応定数  $K_0$  については各々(9), (10)式のように表わし、Ainsley によれば混合物を粉末状で取扱えば反応速度がペレット状の場合の約 5 倍になり、  $\text{UO}_2$  粒子の大きさが  $80 \mu$  以上になると  $\sim 0.1 \mu$  のカーボンを使用した場合  $10^{-2}$  程度も遅くなるという。

Pickles によれば良くポールミルをした場合には反応速度はこの式の 2 倍になったという。

$$\text{Ainsley} ; K_0 (\text{s}^{-1}) = 7.5 \pm 1.5 \times 10^{-8} \exp \left( \frac{-92,000}{RT} \right) \quad (9)$$

$1300\text{~}1550^\circ\text{C}$ $\text{UO}_2 - \text{C}$ 混合物ペレット状 $\text{UO}_2$ の粒度, $20\mu\text{~}2\mu$ カーボンの粒度, $6\mu\text{~}0.1\mu$ $0\% \text{UO}_2$ モル比, $20\text{~}3$
--

$$\text{Pickles} ; K (\text{s}^{-1}) = 2.5 \times 10^{-3} \exp \left( \frac{-52,800}{RT} \right) \quad (10)$$

CO 分圧の反応速度におよぼす影響に関しては一次反応定数  $K_0$  との関係において同じ彼らは下記の(11), (12)の実験式を与えている。

$$\text{Ainsley} ; K = K_0 \left( 1 - \left( \frac{P}{P_{\text{CO}}} \right)^{\frac{1}{4}} \right) \quad (11)$$

$$\text{Pickles} ; K = K_0 \left( 1 - \left( \frac{P}{P_{\text{CO}}} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (12)$$

ここで  $K_0$  ; ゼロCO分圧での速度定数,  $P$  ; 雰囲気のCO分圧,  $P_{CO}$  ; 平衡CO分圧, を表わす。この結果は雰囲気のCO分圧が反応の進行に非常に影響することを示しており, 加熱炭素還元反応で炭化物を製造する場合に生成COガスをよく除去することに留意しなければならない。

炭化ウランの生成機構: この反応の速度は一次式に従うことからこれは見方を変えれば放物線則に従うと云えることから<sup>(1)(9)</sup>, この反応はU, C, Oのいずれかの反応種の生成物層を通じての拡散によって律則されると考えられる。このうちUはUC中の自己拡散係数がCのそれの10<sup>3</sup>も小さいので考えなくても良く, CかOの拡散を考えれば良い。Ainsley<sup>(1)</sup>は真空下の反応生成物がUC相のみであったのでUC相を通じてのCの拡散が律則であろうと推定しているが, 一次反応定数  $K_0$  と  $UO_2$  粒子径  $a$  との間に  $K_0 \propto \frac{D}{a^2}$  ( $D$ : 拡散定数) の関係がはっきりと認められないことや, 反応の活性化エネルギーがChubb<sup>(8)</sup>が得たUC中のCの拡散の活性化エネルギーの上限値よりも約20Kcalも高いことからはっきり断定出来ないといっている。一方Lindemer<sup>(14)</sup>はゾルゲル球状粒子を用いてのモデル的な実験の結果,  $UO_2$ 粒子がUC層で覆われるような“対称的”反応ではUC層を通じての酸素の拡散が反応を律則し, その場の反応の活性化エネルギーはAinsleyの値とほぼ同じ92Kcalである。そして  $UO_2$  粒子とC粒子の接触の仕方, あるいは加熱の仕方(急速加熱)によっては反応は“非対称的”になり, この場合はUC層を通じてのCの拡散が律則になる。しかしこの場合も反応が進行していくと  $UO_2$  粒子がUC層で覆われるようになるので, その段階では再び反応は“対称的”になるとのべている。

いずれにしてもこのC, Oいずれの拡散が律則であるかは現在のところ必ずしも明らかでない。

\* 対称的(Symmetrical), 非対称的(non-symmetrical)な反応というのはモデル的に各々, 下のFig. 4-3, Fig. 4-4に示されるものである。

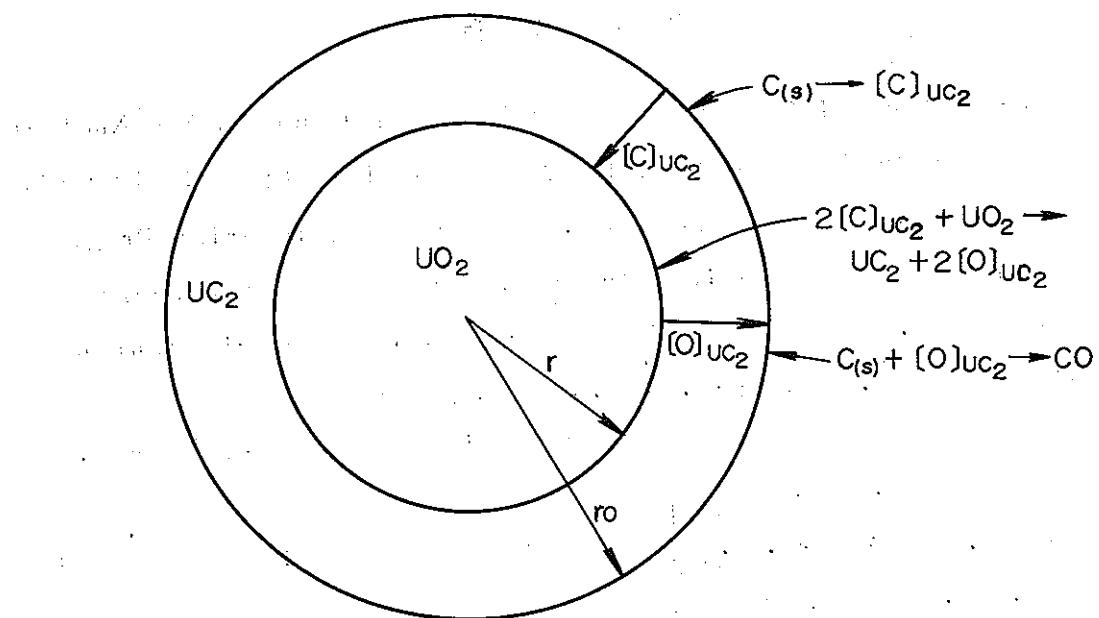


Fig. 4-3 Schematic representation of configuration resulting from uniform reaction of  $\text{UO}_2$  microspheres and graphite. Possible rate-limiting reactions are shown.

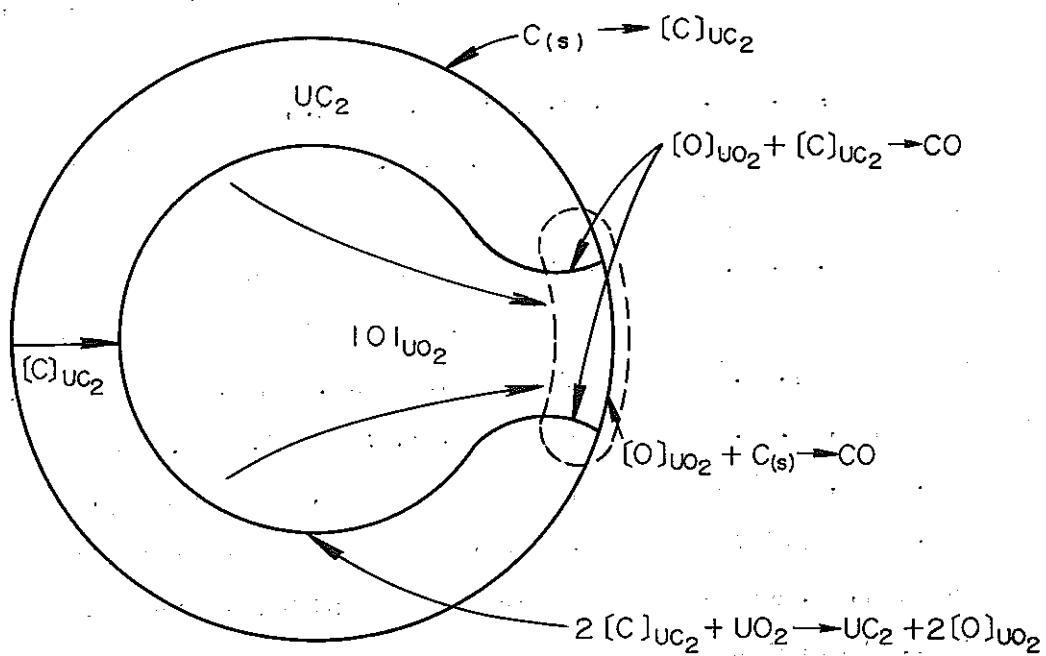


Fig. 4-4 Schematic representation of configuration resulting from uniform reaction of  $\text{UO}_2$  microspheres and graphite. Proposed reactions occurring during the conversion are also shown.

## 参 参 文 献

- (1) Ainsley, R. et al : Proceedings of The Conference on New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels vol 1. IAEA, 507 (1963)
- (2) Anderson, J. C. and Strasser, A. : Chemical Engineering Progress Symposium Series, ( American Institute of chemical Engineers )
- (3) Anderson, J. et al : "The Fabrication of Uranium -Plutonium Carbides" Trans. Am. Nucl. Soc., 12, 578 (1969)
- (4) Atoda et al : Symposium on " Carbide in Nuclear Energy" vol. 2, Macmillan & Co. Ltd., 496 (1964)
- (5) Bazin, J. and Accary, A. : Proceedings of the British Ceramic Society, No. 6 P175 (1967)
- (6) Belle, J. : "Uranium Dioxide" USAE C (1961)
- (7) Chapman, A. T. and Meadows, R. T. : ORNL-3587 (1964)
- (8) Chubb, W. et al : BMI-1551 (1961)
- (9) Craven, B. and McCartney, R. E. : J. Am. Ceram. Soc., 44, 12 (1961)
- (10) Harrison, J. D. L. et al : Chemical Engineering Progress Symposium Series ( American Institute of Chemical Engineers ) Vol. 63, No. 80 pp 34~62 (1967)
- (11) Heusler, O. : Z. anorg. u. allgem. Chem., 154, 353 (1926)
- (12) Kubachewski, O. and Evans, E. L. L. : Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press (1958)
- (13) Lovell, G. H. B. : Proceedings of The Conference on Nuclear Materials Including NonMetallic Fuels Vol. 1, IAEA 507 (1963)
- (14) Lindemer, T. B. et al : The Amer. Ceram. Soc., Vol. 52, No. 5, 233 (1969)
- (15) Lawrence, J. J. and O' Conner, D. J. : Nucl. Mat. 4, 179 (1961)
- (16) 武藤, 成木, 横沢:原子力工業, 第15巻, 第2号, 63~68 (1969)
- (17) 武藤, 成木, 横沢:原子力工業, 第15巻, 第3号, 63~68 (1969)
- (18) Magnier, P. et al : Symposium on " Carbides in Nuclear Energy" Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 41 (1964)
- (19) Murbach, E. W. and Strausberg, S. : Met. Am. Inst., Mining, Met. Petrol Engns. Inst. Metals Div., Spec. Rept. Ser. 10 (13) 573~8 (1964)

- (20) Ogard, A. E. et al ; J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 24 pp24~34 (1962)
- (21) Piazza, J. R. and Sinott, M. J. : J. Chem. Engg. Data, 7, 451~7 (Oct. 1962)
- (22) Pickles, S. : Chemical Engineering Progress Symposium Series, (American Institute of Chemical Engineers) Vol. 63, No. 80, pp 64~71 (1967)
- (23) Rand, M. E. and Kubachewski, O. : AERE-R-3487 (1960)
- (24) Riley, B. : Symposium on " Carbides in Nuclear Energy " Vol. 2, Macmillan & Co. Ltd., 485 (1964)
- (25) Russell, L. E. : Powder Metallurgy, Vol. 10, No. 20, 239 (1967)
- (26) Smiley, W. G. : NAA-SR-6976 (Mar. 1962)
- (27) Storms, E. K. : The Refractory Carbides, Vol. 2, Academic Press (1967)
- (28) Strausberg, S. : NAA-SR-10486 (June 30, 1965)
- (29) Strasser, A. and Stahl, D. : UNG-5134, Vol. 1, Vol. 2, (1965)
- (30) Taylor, K. M. et al : Symposium on " Carbides in Nuclear Energy " Vol. 2, Macmillan & Co. Ltd., 668 (1964)
- (31) Williams, N. R. : AERE-R-5098 (1965)