研究論文

518. UC-UN 固溶体の Vegard の法則の成立性

甲斐 洋*, 桂 正弘*, 佐野 忠雄*

(1969年 10月 3日 受理)

On the Validity of Vegard's Law for UC-UN Solid Solution

By Hiroshi KAI, Masahiro KATSURA and Tadao SANO

The validity of Vegard's law for UC-UN solid solutions is still in dispute. A discussion is given on the possible causes of this disagreement among published papers on this subject. The factors taken up include oxygen contamination, errors of chemical analysis in determining the composition of solid solution, slower than expected reaction rate, non-stoichiometry of solid solution, coexisting second phase, and the state of distribution of carbon and nitrogen atoms in the UC-UN lattice.

Experiments were performed *in vacuo* and in nitrogen gas in order to obtain the relation between the lattice parameter and the composition of solid solution, and to determine the effects brought upon this relation by the factors cited above.

The lattice parameters of UC-UN solid solution obtained by vacuum sintering at 1,700° and 1,800°C showed a positive deviation from Vegard's law. The same parameters when the solid solution coexisted with UC₂ deviated similarly from Vegard's law. The presence of oxygen in the UC-UN solid solution caused little change of lattice parameters in the vicinity of a composition of UC_{0.5}N_{0.5}.

I. ま え が き

高温および照射に耐えうるセラミック核燃料の研究はますます重要性を増してきている。一炭化ウラン(UC)と一窒化ウラン(UN)は多く共通する長所を持っている。例えば高い熱伝導率, 高いウラン密度, 高い融点, 低い熱膨張係数等である。しかし, 一方が長所とする点が他方の短所である性質が存在する。単一相UNの生成はUCに較べてかなり容易である。UNは空气中で比較的安定であり, 100℃までの水とはほとんど反応しない。これらの性質はUCと較べて長所になっている。しかし, 中性子経済の面からみればUNは非常に不利である。Nの熱中性子吸収断面積は1.88 barnであり, Cのそれ(4.5 mb)と較べて大変高い。その上UNは高温で分解する性質もある。UCとUNは全率固溶するので, UC-UN固溶体はその成分であるUCやUNより都合の良い性質をもっていないかと考えられる。

Rundle ら^①がUC-UN固溶体の生成をはじめてX

線回折に基いて見出して以来, 多くのU-C-N 3元系に関する研究が行われてきたが, 今日においても論争中の問題が多い。UC-UN固溶体においては次の2点が特に重要である。

- (1) Vegard の法則が成立するかどうか。
- (2) UC-UN 固溶体が理想溶体かどうか。

本研究においては, Vegard の法則の成立性について, これまでのデータを検討して問題点を詳しく考察したうえその問題点を実験により確かめた。また上記問題(2)は(1)と関連するのであるが, この点についてもいくらか論及した。

1. UC-UN 固溶体の Vegard の法則の成立性に関するこれまでの研究

Williams & Sambell^②は, 1,200℃においてUCとUNの固体間拡散により得られたUC-UN固溶体の格子定数がVegardの法則に従うことを見出したが, アーク溶解で得られたUC-UN固溶体の格子定数は

* 大阪大学 工学部原子力工学科(Dept. of Nucl. Eng., Faculty of Eng., Osaka Univ.)

Vegard の法則からの不規則なずれを示した。

Austin & Gerds⁽³⁾は, UN から $UC_{0.7}N_{0.3}$ の組成範囲では Vegard の法則は成立するが, それより UC 側ではかなり正の方にずれることを示した。後者の領域では, UC-UN 固溶体のほかに UC_2 が第2相として存在した。Stoops ら⁽⁴⁾および Naoumidis & Stöcker⁽⁵⁾は Vegard の法則が成立することを報告している。

他方 Anselin ら⁽⁶⁾は, 1,400°Cにおいて UC と UN の反応から得られた固溶体は Vegard の法則よりかなり正の方にずれることを示した。彼らは Ni 添加により反応の完結を得ているが, 同じ結果は UH_3 と C および UN を出発物質として固溶体を生成した場合にも得られている。Leitnaker ら⁽⁷⁾も Anselin らと同様の結果を示した。Benz⁽⁸⁾は, UC-UN 固溶体の congruent な融点を N_2 圧下において求めたが, 溶解後の固溶体の組成の化学分析の結果ではかなり Vegard の法則に近い値を示している。

Linear line: Vegard's law
Curved line: Data of Leitnaker⁽⁷⁾

Fig. 1 Relations between lattice parameters and compositions of $UC_{1-x}N_x$ in obedience to Vegard's law

Fig. 2 Relations between lattice parameters and compositions of $UC_{1-x}N_x$ with positive deviation from Vegard's law

これらのいままでに報告された結果を Figs. 1, 2 に示す。

2. Vegard の法則の成立性と理想性との問題

ある固溶体において Vegard の法則が成立するかどうかということは, その固溶体が理想溶体であるかどうかと全く無関係ではないので, この点について論及する。

MC, MN という共に NaCl 型結晶構造を示す炭化物, チッ化物があり, 全率固溶して $MC_{1-x}N_x$ という固溶体が存在するとする。ここに M は金属元素を表わす。 $MC_{1-x}N_x$ の 1 mol 当りの体積を $V_{MC_{1-x}N_x}$ とすると, 次式が成立する。

$$V_{MC_{1-x}N_x} = 6.023 \times 10^{23} a_0^3 / 4 \quad (1)$$

ここで, a_0 : $MC_{1-x}N_x$ の格子定数

$MC_{1-x}N_x$ が理想溶体であると仮定すると, 混合の自由エネルギー ΔG^M は次のようになる。

$$\Delta G^M = RT \{ x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \} \quad (2)$$

固溶体 $MC_{1-x}N_x$ が生成したときの体積変化 ΔV^M は熱力学の関係より次のように示される。

$$\Delta V^M = \partial \Delta G^M / \partial P \quad (3)$$

ただし, p : $MC_{1-x}N_x$ が受けている圧力
 ΔG^M は従属変数として P を含んでいないから (2) と (3) 式から理想溶体生成の際の体積変化はゼロでなければならない。すなわち, 固溶体が生じたことによる体積の増加も減少もないということである。したがって, $MC_{1-x}N_x$ の体積は理想溶体の際は次のようになる。

$$V^{\circ} MC_{1-x}N_x = x V^{\circ} MN + (1-x) V^{\circ} MC$$

と表わされる。ここで $V^{\circ} MN$ および $V^{\circ} MC$ は MN と MC の 1 mol 当りの体積を意味する。したがって, $MC_{1-x}N_x$ が理想溶体であるかどうかは, $V^{\circ} MC_{1-x}N_x$ と実験的にきめられうる $V_{MC_{1-x}N_x}$ との差から考えることができる。この差 V^M は

$$V^M = V_{MC_{1-x}N_x} - x V^{\circ} MN - (1-x) V^{\circ} MC$$

により計算できる。

UC-UN 固溶体の mol 当りの体積を次の 3 つの場合について計算した。

- (1) 理想溶体 (V°)
- (2) Vegard の法則に従う固溶体 (V_v)
- (3) Vegard の法則から正のずれを示す場合 (V_p)

この場合 Anselin ら⁽⁶⁾の結果を用いた。

計算の結果は Table 1 にまとめている。この表が

Table 1 Molar volume of $UC_{1-x}N_x$ as a function of its composition

x in $UC_{1-x}N_x$	V° (cm^3/mol)	V_v (cm^3/mol)	V_p (cm^3/mol)	$V_v - V^\circ$ (cm^3/mol)	$V_p - V^\circ$ (cm^3/mol)
0	18.3849†	18.3849	18.3849	0	0
0.1	18.3071	18.3060	18.3293	-0.0011	0.0222
0.2	18.2292	18.2276	18.2739	-0.0016	0.0447
0.3	18.1514	18.1491	18.1965	-0.0023	0.0451
0.4	18.0735	18.0700	18.1303	-0.0035	0.0568
0.5	17.9958	17.9931	18.0899	-0.0027	0.0941
0.6	17.9180	17.9154	18.0026	-0.0026	0.0846
0.7	17.8401	17.8379	17.8891	-0.0022	0.0490
0.8	17.7623	17.7606	17.8019	-0.0017	0.0396
0.9	17.6846	17.6835	17.7042	-0.0011	0.0196
1.0	17.6067†	17.6067	17.6067	0	0

† Calculated from $a_{UO}=4.961\text{\AA}$, $a_{UN}=4.889\text{\AA}$

ら知られるとおり, Vegard の法則に従うとき UC-UN 固溶体は理想溶体として取り扱える。

3. Vegard の法則の成立性に及ぼす影響

前述のように, UC-UN 固溶体の格子定数が Vegard の法則に従うかどうかについては研究者の間で意見が異なっているが, その原因として次のようないくつかの問題が考えられる。

- (1) 不純物, 特に O の影響
- (2) 化学分析による UC-UN 固溶体の組成の決定の際の分析誤差の影響
- (3) 予想されるよりはるかに遅い反応速度
- (4) UC-UN 固溶体の非化学量論性
- (5) 共存する第 2 相の影響
- (6) その他

これらの各項目について以下 2, 3 の考察を行いたい。

(1) O の影響

UC 中の C 原子が O 原子との置換によって $UC_{1-x}O_x$ という固溶体を生成するとき, 大まかな傾向としては格子定数は減少する。しかし金属ウランの存在下で $x=0.03$ の近くで格子定数が極大を示すことが Magnier ら⁽⁶⁾および Anselin ら⁽⁷⁾によって示された。この結果から $UC_{1-x}N_x$ の C もしくは N が O と置換することによって格子定数の変化をもたらすことが予想される。

Anselin ら⁽⁷⁾は $UC_{1-x}N_x$ と仮想化合物 UO との間に Vegard の法則が成立すると仮定し, $UC_{1-x}N_x$ 中への UO の固溶限を求めた。それによれば, UO は UC および UN にそれぞれ 35 mol および 6 mol 固溶し, $UC_{1-x}N_x$ 中にはその組成に従って UC-UN 間

ではほぼ直線的に変化している。したがって, UC-UN 固溶体は UN 側では O の固溶につれて格子定数が増加し, UC 側では逆の結果になる。Naoumidis ら⁽⁸⁾および McLaren ら⁽¹⁰⁾は, $UO_2 + 2C + \frac{1}{2}N_2 = UN + CO$ の反応から得た UN の格子定数として, $4.888\text{\AA}$ という値を示した。この結果は, UN の格子定数として知られている $4.8895\text{\AA}$ という値より小さく出ている。上述の反応において得られた UN 中への O の固溶があるとすれば, この結果は UN-UO 間の Vegard 法則成立の仮定とは矛盾する。

$UC_{1-x}N_x$ に与える O の影響を考えるには, さらに U-C-N-O 4 元系の研究が望まれるが, この系では Imoto & Stöcker⁽⁹⁾の熱力学的解析と Poole ら⁽¹¹⁾の実験的研究とがあるのみである。

(2) 化学分析による UC-UN 固溶体の組成の決定の際の分析誤差の影響

Anselin ら⁽⁷⁾は UC-UN 固溶体の組成を化学分析より決定するのは困難であるとして, 出発物質として用いた UC, UN の混合比より組成を決定した。Leitnaker は遊離 C の化学分析の困難さを指摘していたが, 最近かなり十分な精度での化学分析を行なって固溶体の組成を決定している⁽⁷⁾。

このように固溶体の組成の決定の際における化学分析の困難さおよびその誤差の影響が, これまで報告された UC-UN 固溶体の格子定数のちがいの原因の 1 つであったことは間違いない。

(3) 予想されるよりはるかに遅い反応速度

UC-UN 固溶体生成の際の反応速度は温度および N_2 圧力以外に出発物質, 粒度, ペレットの密度, 空孔度等の影響を受けるので, 異なる条件の反応を比較する

のは困難であるが、固溶体生成の反応速度は相当遅いことが予想される。1例をあげれば、Leitnakerらの⁷⁾はUC+N₂の反応において、1,900℃で6hr反応させて一度微粉化した後、さらに1,900℃で6hr反応させても平衡に達しなかったという事実を述べている。反応速度がきわめて遅いことによる影響については後に詳しく述べる。

(4) UC-UN 固溶体の非化学量論性

UC-UN 固溶体が非化学量論的な固溶体、すなわちUC_{1-x}N_x (0 ≤ x ≤ 1)と表わせない可能性は、UC, UNともに高温で組成幅があることから当然予想される。Blank⁽¹⁷⁾はUC-UN 固溶体の格子定数に与える非化学量論性の影響を重視して次の結論を得た。すなわち、Oを含まない炭チ化合物において格子定数がVegardの法則より正にずれる原因は、高温真空焼結の間の優先的欠損によるチ素の不足によるためであるとした。これに対してLeitnakerらの⁷⁾は(N+C)とUの比をUC_{1-x}N_x。単一相およびCと共存する場合のUC_{1-x}N_x。について化学分析より求めた。この値は単一相では0.9995 ± 0.0028と0.9975 ± 0.0058の間にあり、Cと共存する場合には、0.9937 ± 0.0052(UN+Cの反応による)および1.015 ± 0.018(UC+N₂の反応による)であった。この結果から実験誤差を考慮すれば、UC-UN 固溶体の非化学量論性の幅は少ないと結論した。しかしながら、さらに分析の精度を上げた結果が必要とされる。

(5) 共存する第2相の影響

UC-UN 固溶体が第2相と共存する場合には、共存する第2相の種類によって格子定数の変化の様子は異なっている。Anselinらの¹⁸⁾によると、UCに近い組成の固溶体、UC_{1-x}N_x。ではその格子定数はU₂C₃と共存する場合およびUと共存する場合の両方においてVegardの法則より正にずれた値を示す。しかし、Uと共存する場合の方がよりVegardの法則に近い値を示す。これは、Uと共存する場合にはUC_{1-x}N_x。は亜化学量論性を示すが、UNはUOと異なりUCの亜化学量論性の程度を変えないためVegardの法則に近い値を示すと説明されている。

(6) その他

以上UC-UN 固溶体の格子定数に及ぼす5つの影響について述べたが、これらの点は互いに関連し合っており問題をますます複雑にしている。

さて、これまでほとんど注意を払われていないが、UC-UN 固溶体の格子定数が研究者により相当の差異があるという事実の原因の1つとして、UC-UN 固溶

体の格子中でのC, N原子の分布の状態を指摘したい。

Lallament⁽¹³⁾は、UC-UN 固溶体の低温における磁性の研究から、C, Nの分布が完全な統計的分布からずれること、すなわち、ある程度の規則性が存在する事実を見出している。UC-UN 固溶体のX線回折線の鋭さからは実際反応が平衡に達しているか否かは断言できない。なぜなら、原子番号の大きなUと小さなC, Nの電子雲の大きな違いにより、格子中のU原子についてだけの知識しか得られないからである。また、これまで行われてきたU-C-N 3元系の研究においても、X線回折線がいかに鋭いものであってもそれはCとN原子が完全に不規則に配列している証明にはならない。既述のようにLeitnakerらは、1,900℃という高温においてもUC+N₂の反応では12hrでも完全な平衡に達しなかったと述べていることから考えて、かりに平衡状態ではCとNが全く不規則に分布しているとしても、この状態に達するまでには長い時間要することが考えられる。Naoumidisらの¹⁹⁾は、UC+N₂の反応によりUC-UN 固溶体が生成し平衡に達するには、2,000℃で0.15hrで充分であるといっている。彼らが実際の反応では、その2倍の反応時間を念のためかけたという事実、および反応速度が出発物質であるUCの粒度、空孔度等の影響を受けることを考慮に入れても、Leitnakerらの結果とのちがいはあまりにも大きすぎる。

UC-UN 固溶体生成機構に関してWilliamsらの²⁰⁾およびStreetらの⁽¹⁴⁾は、UCのUN中への拡散により固溶体が生成されて逆の過程によるものではないと結論している。StreetらはUC中の化学結合が他の炭化物から予想されるより強いものであろうと推論している。このことはLeitnaker⁷⁾が指摘したように、UC+N₂の反応はなかなか進行しにくいUN+Cの反応はより早く進むという実験事実と一致する。

以上のように、UC-UN 固溶体中のC, Nの分布の相違が、これまで報告されたデータの相違の1つの原因になっているのではないかと考えられる。この点は、固溶体の格子定数のみならず、UC-UN 固溶体が理想溶体であるかどうかについても相当影響を及ぼすであろう。

II. 実験条件

1. 試料の準備

固溶体の生成にはUC, UNが出発物質として用いられた。これらの化学分析値は次のとおりである。

UC: U: 95.00, Total C: 4.83, Free C: 0.03

N: 0.01, O: 0.02

UN: U: 94.42, N: 5.52, O: 0.02

格子定数は UC: $4.9605 \pm 0.0005 \text{ \AA}$

UN: $4.8901 \pm 0.0005 \text{ \AA}$

試料の混合は、所定の mol 比に秤量した UC, UN を Ar ガス中でガラスケースに入れ、ポリエチレン製キャップおよび密着性ビニール薄膜で密封した後、数 hr 攪拌して行われた。混合物はバインダを用いず約 40 t/cm^2 の圧力で圧縮し、 $6 \text{ mm}\phi$, $3 \sim 4 \text{ mm}$ 高さの丸棒状ペレットに成形して加熱された。

2. 実験過程

試料の加熱は前報⁽¹⁵⁾に詳述した加熱炉中で行われた。温度測定には消失フィラメント型オプティカルパイロメータを用いた。温度測定の精度は $2,000^\circ\text{C}$ で $\pm 20^\circ\text{C}$ である。

N_2 ガスの精製は KOH, CaCl_2 , 活性化アルミナおよび 170°C に加熱した還元銅を用いた。精製された N_2 ガスは質量分析計で不純物の検出を行なったが、 O_2 , CO_2 , H_2O 等のガスは質量分析計のバックグラウンドと同じ程度であった。 N_2 圧の測定は電離真空計、油および水銀マノメータで行なった。

反応後の試料の格子定数の測定は、 114.6 mm 径のデバイ・シェラーカメラを用い、Ni フィルタを通した $\text{CuK } \alpha$ 線による回折線を利用した。格子定数の値は、Nelson-Riley 法により θ を 90° に最小自乗法を用いて外挿して得られた。

密度測定はキシレン中での置換法を用いて行なった。キシレンは使用前にガスの気泡が出なくなるまで真空中でひき、その比重は浮子を用いて試料の密度測定のために行なった。

試料の表面研磨は樹脂中に埋め込んだ後、ダイヤモンド砥石およびバフにて行なった。研磨後、硝酸、酢酸、水の等容混合物中で 1 min 腐食させた。

III. 実験結果と考察

実験 1. UC-UN 固溶体の真空中での生成

UC-UN混合物を $1,700^\circ$ および $1,800^\circ\text{C}$ において $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ の真空中で 6 hr 加熱し、反応生成物を X 線回折および顕微鏡観察により分析を行なった。X 線回折によれば、反応生成物は UC-UN 固溶体のみ検出されたが、顕微鏡観察によって多少の金属ウランが結晶粒界に析出しているのが判明した。熱処理後のペレットの密度は $12.7 \sim 13.6$ の値を示し、固溶体の格子定数が Vegard 法則に従って変化するとすれ

ば、これらの値は理論密度の $90 \sim 95\%$ に相当する。

固溶体の格子定数と UC/UN 混合比との関係を Fig. 3 に示す。また、 $\text{UC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ の表面写真を Photo. 1 に示す。

Fig. 3 Relation between UC/UN mol ratios and lattice parameters of $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ produced in vacuum and in N_2 (containing a small amount of O_2)

Grey matrix: $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$

White in grain boundary: U

Photo. 1 Microstructure of $\text{UC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$

Photo. 1 において明らかなように、反応生成物は結晶粒界に少量の金属ウランの析出はあるが、固溶体 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ であった。この結果から、試料の UC/UN 混合比は固溶体の組成にはほぼ一致する。したがって、この条件において得られた固溶体の格子定数と組成との関係は Vegard の法則より正にずれることを示している。この結果は Anselin ら⁽⁶⁾ および Leitnaker ら⁽⁷⁾ の結果と良く一致している。

前述のように、 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の非化学量論性に関しては Blank の推論によれば、その存在が $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の格子定数に影響を与えて Vegard の法則より正にずれる

原因になっている。一方 Leitnaker らの化学分析値は非化学量論性の幅の狭いことを示した。また Anselin ら⁹⁾によれば、U と共存する亜化学量論的な UC と UN の反応によって生成した $UC_{1-x}N_x$ は亜化学量論性を示し、その格子定数は化学量論的な UC, UN より生成された固溶体の格子定数より低く現われた。

本実験において用いられた UC の化学分析の結果、結合 C は 4.80% であり化学量論的組成を示した。また UC, UN の格子定数は前述のような値を示し、従来報告されている値と比較しても妥当な値である。

以上の結果から、UC-UN 固溶体の非化学量論性が固溶体の格子定数に与える影響に関して次のように推論できる。すなわち、化学量論的組成の UC, UN より生成した固溶体の格子定数は Vegard の法則より正にずれる。また固溶体の非化学量論性は出発物質とくに UC の非化学量論性の影響を受けることが多いであろう。非化学量論性の幅、すなわち $(C+N)/U$ の値の範囲を知るには精密な化学分析値を必要とするが、Magnier ら⁹⁾および Storms⁽¹⁹⁾によって示されたように、UC において $C/U < 1$ になると格子定数が大きく減少するという事実を考慮して格子定数の変化を調べた。本実験結果の UC 側の組成での格子定数のバラツキは少なく、また実験条件とくに加熱温度、 N_2 圧力の異なる Anselin らおよび Leitnaker らの結果との一致は固溶体の組成全体において良い。この結果から、本実験において得た $UC_{1-x}N_x$ の非化学量論性が存在するとしても、それが格子定数に大きな影響を与えるほどのものではないと考えられる。

実験 2. N_2 ガス中における固溶体の生成

UC または UC_2 が N_2 と反応して固溶体を生成し、かつ炭化物と共存する反応式は次のようになる。

$$\frac{x+y}{y-z} UC_{1+x} + \frac{z}{2} N_2 = UC_{1-x}N_x + \frac{x+z}{y-z} UC_{1+y} \quad (1)$$

x, y, z の値は反応生成物の化学分析より求められる。 UC_2 中への N の固溶は、2,000°C 以上でも非常に少ないので、生成物中の C および N 含有量は次のようになる。

$$N(\%) = \frac{14x \times 100}{250 + 2x + \frac{y+z}{y-z}(250 + 12y)} \quad (2)$$

$$C(\%) = 12\left\{(1-x) + \frac{y+z}{y-z}(1+y)\right\} \cdot \frac{100}{250 + 2x + \frac{y+z}{y-z}(250 + 12y)} \quad (3)$$

(1) 式の反応において、C と U が蒸発等で失われない

とすると、次の関係式が成立する。

$$1+z = C(\%)/U(\%)$$

$$U(\%) + C(\%) + N(\%) = 100 \quad (4)$$

(2), (3), (4) 式より実験値がわかれば x, y, z の値が決定される。

UC または UC- UC_2 混合物を約 2,100°C で 10^{-4} ~ 10^{-5} mmHg の真空中で約 1 hr 脱ガスした後、2,000°, 2,050°, 2,100°C において 40 ~ 720 mmHg の N_2 ガス中において 2 ~ 6 hr 反応させた。反応生成物の化学分析および X 線回折を行なった。その結果から (2), (3), (4) 式に基づいて固溶体および第 2 相の組成を求めた。その結果を Table 2 および Fig. 4 に示す。

Table 2 Lattice parameters and compositions of $UC_{1-x}N_x$ coexisting with UC_2

Chemical analysis (%)		Product	Lattice parameter of $UC_{1-x}N_x$ (Å)
C	N		
5.68	0.84	$UC_{0.75}N_{0.25} + UC_{1.02}$	4.9469 ± 0.0009
6.39	0.74	$UC_{0.70}N_{0.30} + UC_{1.01}$	4.9472 ± 0.0010
4.53	1.46	$UC_{0.65}N_{0.35} + UC_{1.01}$	4.9405 ± 0.0008
4.85	1.49	$UC_{0.61}N_{0.39} + UC_{1.07}$	4.9380 ± 0.0005
4.69	1.53	$UC_{0.61}N_{0.39} + UC_{1.00}$	4.9435 ± 0.0002
5.94	1.04	$UC_{0.60}N_{0.40} + UC_{1.07}$	4.9415 ± 0.0010
5.45	1.10	$UC_{0.60}N_{0.40} + UC_{1.71}$	4.9419 ± 0.0010
6.65	0.78	$UC_{0.59}N_{0.41} + UC_{1.07}$	4.9382 ± 0.0005
6.10	1.06	$UC_{0.58}N_{0.42} + UC_{1.02}$	4.9397 ± 0.0006
6.60	0.86	$UC_{0.57}N_{0.43} + UC_{1.03}$	4.9384 ± 0.0006
5.35	1.47	$UC_{0.53}N_{0.47} + UC_{1.05}$	4.9379 ± 0.0004
5.74	1.40	$UC_{0.49}N_{0.51} + UC_{1.07}$	4.9375 ± 0.0010
4.53	1.93	$UC_{0.43}N_{0.52} + UC_{1.05}$	4.9364 ± 0.0001
4.63	1.70	$UC_{0.45}N_{0.55} + UC_{1.05}$	4.9390 ± 0.0003
4.66	1.80	$UC_{0.45}N_{0.55} + UC_{1.78}$	4.9375 ± 0.0001

Fig. 4 Relation between lattice parameter and composition of $UC_{1-x}N_x$ coexisting with UC_2

図から明らかなように、得られた固溶体の格子定数は Vegard の法則から正の値を示す。また実験 1 で得られた結果より少し大きな格子定数の値を示している。その原因の 1 つとして、固溶体が他の相と共存する場合にその固溶体の組成を求める困難さにある。そのため本実験において上述のような計算法により固溶体の組成を計算した。この計算法において、反応前の C/U 比が反応後においても保たれること、および共存する炭化物中への N の固溶はないという仮定を用いた。この仮定による計算法で決定された二炭化物の組成は Table 2 に示されている。ウラン二炭化物の報告されている C/U 比の最大値は b.c.c. の α 相で 1.96 ± 0.04 , f.c.c. の β 相では 1.86 ± 0.02 である。この値を考えれば、Table 2 に示された C/U 比はかなり信頼できる値を示している。

これらの結果から、固溶体 $UC_{1-x}N_x$ の格子定数が Vegard の法則から正にずれることは明らかである。

実験 3. O の影響のある場合

UC と UN を 1 mmHg の N_2 ガス中において $1,800^\circ\text{C}$ で 6 hr 反応させて固溶体を得た。この際、反応生成物の X 線回折で UO_2 線が検出される程度の O_2 を N_2 中に混入し、その O が固溶体の格子定数に与える影響を調べた。得られた固溶体の格子定数と UC/UN 混合比との関係は Fig. 3 に示されている。図から明らかなように、格子定数と UC/UN 比との関係は、真空中での UC-UN の反応の結果とほとんど等しい結果を示している。

本実験において、UC/UN 比が $2/3$, $1, 3/2$ の場合において得られた固溶体の格子定数と UC/UN 混合比との関係を求めた。これは Anselin ら⁽⁶⁾がいうように、仮想化合物 UO の格子定数が $UC_{0.5}N_{0.5}$ の格子定数とほぼ等しいなら、 $UC_{0.5}N_{0.5}$ の C あるいは N が O との置換によって格子定数に差を生じないだろうと考えられるからである。

得られた固溶体の格子定数は、 UO_2 の存在から O の UC-UN 固溶体への固溶が考えられるにもかかわらず、実験 1 において得られた結果とほぼ等しい。この結果から、UC-UN 固溶体の格子定数は Vegard の法則より正の方にずれ、かつ O の固溶による格子定数の変化が $UC_{0.5}N_{0.5}$ の組成の近くでは少ないことを示している。

しかし、固溶体中に O が固溶する場合の格子定数の O 含有量による変化の様子について固溶体の組成全体についてはまだ知られていない。 $UC_{1-x}O_x$ 固溶体において格子定数は $x=0.03$ あたりで極大を示し、さら

に x の値が大きくなるにつれて格子定数は減少する。一方、UN 中への UO の固溶限での格子定数は $4.8925 \text{ \AA}$ である。Anselin の仮定するとおり、UO の格子定数が $UC_{0.5}N_{0.5}$ にほぼ等しく UO と $UC_{1-x}N_x$ の格子定数との間の変化が Vegard の法則に従って変わるものとすれば、O の固溶による $UC_{1-x}N_x$ の格子定数の変化は、UC と $UC_{0.5}N_{0.5}$ との間の組成の固溶体では減少し、 $UC_{0.5}N_{0.5}$ と UN との間の組成の固溶体では増加する。このように、UC-UN 固溶体の格子定数に与える O の影響は複雑であるので、さらに多くの実験事実が必要である。

IV. 総 括

UC-UN 固溶体、 $UC_{1-x}N_x$ の格子定数と組成との関係が、いわゆる Vegard の法則に従うかどうかについて、これまで数多くの研究が行われているがいまだ決定的な意見はない。

本研究では、まずこれまでの文献データを分析し、研究者の得た結論の差異についての原因を考えた。その結果は次のようにまとめられる。

- (1) UC-UN 固溶体に固溶した O が格子定数に影響を与えることはまず間違いない。
- (2) 化学分析により固溶体の組成を決定するには、さらに精度の高い分析方法の確立が望まれる。
- (3) 均一な UC-UN 固溶体を得るには、出発物質として $UC+N_2$ よりも $UN+C$ が望ましい。
- (4) UC-UN 固溶体の非化学量論性が、特に高温では問題となるが、現在のところ確実な結論は述べがたい。
- (5) C, N 原子の格子中での分布の状態が格子定数に影響を与えることもありうる。

これらの原因のいくつかを確かめるため、本研究では次の 3 つの実験を行なった。

- (1) 高温において N の脱離により UC-UN 固溶体の格子定数がどのような影響を受けるかを知るために、 $1,700^\circ$, $1,800^\circ\text{C}$ で真空中で UC と UN から固溶体 $UC_{1-x}N_x$ を生成して格子定数を測定した。この方法により生成した固溶体の格子定数は Vegard の法則より正にずれる。
- (2) UC-UN 固溶体が UC_2 と共存するときの格子定数もやはり正の側にずれる。
- (3) 固溶した O が UC-UN 固溶体の格子定数に与える影響を $UC_{0.5}N_{0.5}$ の組成の近くの固溶体において測定したが、この組成の近くでは実際上あまり影響は認められなかった。

以上のような結論を得たが、著者らはこれまで Vegard の法則が成り立つという仮定のもとに報告⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾を出したが、Vegard の法則より正へずれるとそれらは多少の訂正を受けることになる。特に UC-UN の分解のデータについては Vegard の法則より正へずれるということを考慮して再検討し発表する予定である。

本報の一部は著者の 1 人により西ドイツ Jülich 原子力研究所で行われた研究である。ここに Dr. Nickel に謝意を表します。

— 参 考 文 献 —

- (1) RUNDLE, R.E., BAENZINGER, N.C., WILSON, A. S., et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 99 (1948).
- (2) WILLIAMS, J., SAMBELL, R.A.J.: *J. Less Common Metals*, **1**, 217 (1959).
- (3) AUSTIN, A.E., GERDS, A.F.: *BMI-1272*, (June 1958).
- (4) STOOPS, R.F., HAMME, J.V., SCHEFFIELD, G.S.: *NCSC-2663-19*, (1964).
- (5) NAOMIDIS, A., STOCKER, H.J.: "*Thermodynamics of Nuclear Materials*", (1968), IAEA.
- (6) ANSELIN, F., DEAN, G., LORENZELLI, R., et al.: "*Carbides in Nuclear Energy*", Vol. 1, 113 (1964), McMillan & Co. Ltd., London.
- (7) LEITNAKER, J.M., POTTER, R.A., SPEAR, K.E., et al.: "*Report to Panel Discussion about U-C and Pu-C System*", (1968), IAEA, Wien.
- (8) BENZ, R.: *J. Nucl. Mater.*, **31**, 93 (1969).
- (9) MAGNIER, P., ACCARY, A.: "*Carbides in Nuclear Energy*", Vol. 1, 22 (1964).
- (10) IMOTO, S., STOCKER, H.J.: "*Thermodynamics of Nuclear Materials*", (1966), IAEA, Wien.
- (11) POOLE, H.G.: Metallurgical Progress Report No. 37, Oct.-Dec., Bureau of Mines Seite 24-30 (1967).
- (12) LEITNAKER, J.M.: "*Thermodynamics of Nuclear Materials*", (1968), IAEA, Wien.
- (13) LALLEMENT, M.: "*Report to Panel Discussion about U-C and Pu-C System*", (1968), IAEA, Wien.
- (14) STREET, R.S., WATER, T.N.: *J. Less Common Metals*, **5**, 259 (1963).
- (15) SANO, T., KATSURA, M., KAI, H.: "*Thermodynamics of Nuclear Materials*", (1968), IAEA, Wien.
- (16) McLAREN, J.R., DICKER, R.J., HARRISON, J.P. L., et al.: *AERE-R5710*, (1967).
- (17) BLANK, H.: "*Report to Panel Discussion about U-C and Pu-C System*", (1968), IAEA, Wien.
- (18) KAI, H., KATSURA, M., SANO, T.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **5**[1], 43 (1968).
- (19) STORMS, E.K.: "*Thermodynamics*", Vol. 1, 309 (1966), IAEA.

☆ 本 誌 投 稿 の 手 引 ☆

- 一般投稿は研究論文・技術報告・資料・ショートノート・談話室を原則とし、必ず会員の資格を有する。
- 掲載範囲は、原子力研究に関連する凡ゆる部門を含め、とくに限定しない。内容はオリジナルなものに限る。
- 刷上り 6 頁(ショートノートは 2 頁)以内は無料(有料頁は 4 月から 1 頁 6,000 円)とする。
和文は「会誌」に、欧文は Journal に掲載される。
- 必ず所定の原稿用紙(480 字詰 約 4 枚で 1 頁)を使用し、投稿規程に従って執筆する。ただし、欧文は、正副 2 通をタイプ用紙に、2 段送り 1 枚約 25 行にタイプする(約 3 枚で 1 頁)。和・欧文とも所定の原稿表紙(無料)を添付する。
図面はそのまま製版できるよう必ず墨入れトレースする(鮮明なゼロックス可)。
- 投稿希望者は事務局へ連絡すれば、原稿用紙(30 枚綴 1 冊 100 円, 千 45 円)および投稿規程を送付する。
- 和・欧文を問わず表題・抄録・所属機関名などを和・英両文で正確に書いて添付する。
- 別に締切り日は設けない。原稿は当該分野担当の査読委員および編集委員の査読に回わり、次回以後の編集委員会において採否を決定する。査読通過および掲載巻号は決定次第通知される。
- 論文は査読通過後の受理順に掲載される。
(掲載まで欧文約 2~3 ヶ月, 和文約 4~5 ヶ月)
- 別刷は掲載論文 1 篇につき 30 部まで無料で送付する(30 部以上希望の時は、実費 1 部につき、50~100 部で 4 頁以内 50 円, 5~8 頁 60 円程度)。
- 査読・審議の結果、内容の修正、文章の短縮、または図面の書直しを要求されたり、時には掲載を遠慮いただく場合があるので、予めご了承願いたい。
欧文の修文・添削についてはすべて著者負担とする。(和訳を要求される場合もある)
- 修正のため返却した原稿は 6 ヶ月以内に再提出しないと撤回とみなされる。
- 談話室欄(1~2 頁)には、随時、随意に気軽な寄稿を歓迎する。
- その他、詳細は事務局へお問合せ下さい。