研究論文

571. Ta とグラファイト, UO_2 および UC との両立性

村岡 進*, 伊丹宏治*, 野村末雄*

(1971年 12月 2日 受理)

Compatibility of Tantalum with Graphite, UO_2 and UC

By Susumu MURAOKA, Hiroharu ITAMI and Suelo NOMURA

The compatibility of Ta with graphite, UO_2 and UC at high temperature was studied in consideration of its impact on the safety aspects of capsule irradiation in the JMTR. It was revealed that Ta reacts with graphite above $1,200^\circ\text{C}$. Ta is compatible with UO_2 in the temperature range of $1,400\sim 2,000^\circ\text{C}$. Ta, however, proved to react with UC above $1,400^\circ\text{C}$, and above $1,600^\circ\text{C}$ there occurred penetration of U into Ta. The reaction of Ta-C and Ta-UC, both manifested parabolic growth behavior of the reaction layers, which is indicative of diffusion controlled reaction. The diffusion coefficients obtained from these experiments are:

$$D_{\text{Ta,C}}^{\text{C}} = 1.7 \times 10^{-3} \exp(-26.0/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (1,400^\circ\sim 1,800^\circ\text{C})$$

$$D_{\text{Ta,C}}^{\text{C}} = 4.5 \exp(-103/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (1,800^\circ\sim 2,350^\circ\text{C})$$

$$D_{\text{Ta,C}}^{\text{C}} = 6.2 \times 10^2 \exp(-146/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (1,800^\circ\sim 2,350^\circ\text{C})$$

KEYWORDS: chemical reaction, uranium, uranium dioxide, uranium carbide, compatibility, tantalum, graphite, capsule, penetration, parabolic growth, diffusion coefficient, high temperature

I. ま え が き

Ta はその高温性質が優れている点で、高温材料としての応用は極めて広いものがある。原子炉材料の用途としては、高温用核燃料の被覆材として、またその核燃料の各部温度を測定する際に用いる熱電対のシース材として有用である。

このような高温における使用の際、特に問題となるのは Ta とそれに直接接触する核燃料や材料などとの高温下での反応性(両立性)の問題である。JMTR で照射されるキャプセル設計の際、当面問題になるのは、 UO_2 , UC などの核燃料の中心温度測定用の熱電対被覆材としての Ta と、これらの核燃料および熱媒体としてのグラファイトとの両立性の問題である。

著者らはキャプセル照射に伴う安全性検討の一環として、炉外におけるこれらの両立性実験を行なった。

Ta と C の反応性については Krikorian⁽⁷⁾, Brizes⁽⁸⁾, Resnick⁽⁹⁾ らが Ta 炭化物中の C の拡散について研究を行なっているが、著者らは $1,800^\circ\text{C}$ 付近での拡散係数の温度曲線の折れ曲がりを見出した。

Ta と UO_2 の両立性については、Byerley⁽¹³⁾ が $2,660^\circ\text{C}$ のデータを出しているが、加熱時間が 1 hr という短時間の実験なので、当面必要と考えられる長時間のデータを得ることを著者らは意図した。

また、Ta と UC については Coen⁽¹⁴⁾ らが $1,200^\circ\sim 1,600^\circ\text{C}$ でかなり長時間の実験を行なってよくまとめているが、著者らの結果との一致はよい。著者らは、 $1,600^\circ\text{C}$ 以上での Ta 中への U の侵入の問題についても言及した。

* 日本原子力研究所 (Japan At. Energy Res. Inst.)

II. 実験方法

1. Ta-グラファイト反応実験

使用した試料は Ta, グラファイトとも市販のもので, Ta の化学組成を Table 1 に示す。Ta は電子ビーム溶解製のもので, 純度は $>99.9\%$, 結晶粒度は平均 0.1mm である。グラファイトは固形状のものと粉末状のものを使用した。グラファイトの純度は前者は原子炉級, 後者は $97\% \text{C}$ 以上のものである。

Table 1 Chemical analysis of Ta slabs

Nb 40 (ppm max.)	Mo 20 (ppm max.)
C 40 "	Fe 20 "
O 40 "	H 10 "
N 20 "	Ti 10 "
W 20 "	Si 10 "
Ta 99.977 %	

Ta 試料は $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ のブロック形状に切り出し, 表面はエメリー紙で研磨後, 電解研磨して表面の加工層を取り除いた。なお, 反応後の Ta 試料のエッチングには HF , HNO_3 , H_2SO_4 混合液(混合比 $3:1:1$)を用いた。

(1) グラファイト・ブロックによる実験

キャプセル中での Ta とグラファイトの接触状態を模擬する目的で, 約 $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 5\text{mm}$ のグラファイト・ブロックと上述の Ta ブロックを積み重ねた。さらに, 真空引きの際, 位置のずれないように, また両者の密着性をよく保つため Ta ワイヤで強く縛り, 高温加熱炉で加熱した。試料は均一に加熱できるように, Ta ワイヤで加熱炉中につるす方法をとった。実験には $1,800^\circ\text{C}$ 以下では高周波誘導加熱炉を, $2,100^\circ\text{C}$ 以上ではデグサ抵抗加熱炉を用い, 雰囲気は $2,100^\circ\text{C}$ までは $10^{-4} \sim 10^{-5}\text{mmHg}$ の真空とし, $2,260^\circ\text{C}$

Table 2 Summary of layer growth rate data and C diffusivity in TaC and Ta₂C

Temp. (°C)	Time (hr)	$W_{\text{TaC}}^{\dagger\dagger}$ (10^{-3}cm)	$K_{\text{TaC}}^{\dagger\dagger}$ (cm^2/sec)	$D_{\text{TaC}}^{\dagger\dagger}$ (cm^2/sec)	$W_{\text{Ta}_2\text{C}}$ (10^{-3}cm)	$K_{\text{Ta}_2\text{C}}$ (cm^2/sec)	$D_{\text{Ta}_2\text{C}}$ (cm^2/sec)
1,400	5	2.7	9.4×10^{-12}	2.3×10^{-11}	—	2.0×10^{-12}	2.1×10^{-10}
	10	7.0			—		
	20	9.0			—		
	50	13.0			6.0		
1,500†	100	23.7	1.56×10^{-11}	4.0×10^{-11}	15.0	6.3×10^{-12}	2.9×10^{-10}
1,600	5	11.5	3.42×10^{-11}	8.0×10^{-11}	8.0	1.3×10^{-11}	3.5×10^{-10}
	10	14.5			10.0		
	20	22.0			11.0		
	50	25.8			15.0		
1,700†	50	42.5	1.00×10^{-10}	2.1×10^{-10}	19.3	2.0×10^{-11}	6.2×10^{-10}
1,800	2	13.0	2.34×10^{-10}	5.0×10^{-10}	7.5	9.71×10^{-11}	1.9×10^{-9}
	5	22.5			15.0		
	10	29.0			19.0		
1,900†	5	46.6	1.21×10^{-9}	2.3×10^{-9}	23.9	3.2×10^{-10}	5.7×10^{-9}
2,100	2	25.0	1.56×10^{-9}	5.1×10^{-9}	75.0	7.3×10^{-9}	4.1×10^{-8}
	5	50.0			100.0		
	10	75.0			175.0		
2,200†	1/5	39.1	2.09×10^{-8}	7.1×10^{-8}	88.5	1.06×10^{-7}	9.5×10^{-7}
2,260	5	161.0	1.46×10^{-8}	4.9×10^{-8}	351.0	7.40×10^{-8}	5.8×10^{-7}
	10	231.0			536.0		
2,350†	1/5	46.8	3.01×10^{-8}	7.3×10^{-8}	110.4	1.68×10^{-7}	1.0×10^{-6}

† Data from Ta-graphite powder experiment

†† W: Width of the carbide layer, K: Rate constant, D: Diffusion coefficient

では 20 mmHg の Ar 雰囲気とした。加熱温度、時間等の実験条件を Table 2 に示す。なお、表に示す以外に 800°, 1,200°C で 5~100 hr 加熱を行なった

Ta はあらかじめ 1,200°C で焼ナマシ処理したものと、焼ナマシしないものの 2 種類を使用し、反応の違いも合わせて観察した。グラファイトは実験前にエメリー紙で研磨して、Ta との密着性をよく保った。

後述するように、TaC, Ta₂C の拡散曲線が 1,800°C 付近で折れ曲っているのがわかったのであるが、これがちょうど先に述べたように、たまたま 1,800°C を境いに使用した炉の形態が違いうことに起因しているかどうかを調べるため、2,100°C で高周波誘導加熱炉を用いて真空中での反応実験を行なったところ、炉の形態、雰囲気による違いは見られなかった。

(2) グラファイト粉末による実験

10mm×10mm×2mm の Ta 試料とグラファイトの粉末をグラファイト製ルツボに詰めて Ta 抵抗加熱炉で、10⁻⁴~10⁻⁵ mmHg の真空、1,400°~2,350°C の温度範囲で両者の反応実験を行なった。これは Ta-グラファイト反応で、グラファイトが固形ブロックである場合と固体粉末である場合との反応挙動の相違をみるためである。

粉末の粒度は、30~100 mesh, 100~200 mesh, 300 mesh の 3 種について比較した。加熱温度、時間などの実験条件は Table 2 に示す。

2. Ta-UO₂ 反応実験

直径 16mm、高さ 14mm の通常の UO₂ ペレット (O/U 比 2.008) を内径 16mm、肉厚 2mm の Ta 管に入れ Ar 中で密封溶接したものを試料として用いた。これは、真空中で 1,800°C 以上になると UO₂ の蒸発が非常に激しくなるので、上述のように Ta 中に UO₂ を密封したものを試料としたのである。Ta 管の壁面と UO₂ の間の隙間は公称 2/100mm 以下になるようにした。ただし、高温時においては、Ta と UO₂ の熱膨張係数の差により両者は密着する。

この試料を高周波加熱炉を用いて 10⁻⁴~10⁻⁵ mmHg の真空、1,400°~2,000°C の温度範囲で加熱実験を行なった。なお、加熱時間は 5~50 hr である。Ta は実験 1. と同種のものをを用いた。

3. Ta-UC 反応実験

Ta 管の中に直径 6.2mm、高さ 4mm の UC ペレット (C/U 比 1.02, U 量 94.89%) を挿入し、Fig. 1 のように上から Ta ボルトをねじ込み、Ta と UC が密着するように留意した。この試料を抵抗加熱炉および高周波加熱炉を用い、800°~2,000°C の温度範囲で 2~

50 hr の加熱実験を行い、Ta-UC 界面での反応、とくに Ta 側での Ta と U と C との反応の状態について観察した。加熱雰囲気は 1,600°C までは 10⁻⁴~10⁻⁵ mmHg の真空、1,800°C 以上ではほぼ大気圧の He である。

Fig. 1 Schematic arrangement of diffusion annealing sample

上記の各実験において、温度測定には光高温計と W-WRe 熱電対を用い、熱電対は主として温度調節に使用した。界面での反応相について、加熱、冷却後、顕微鏡観察、マイクロビッカース硬度測定、X線回折、X線マイクロアナライザによる解析などの一連の金属学的考察を行なった。

Ⅲ. 実験結果と考察

1. 両立性

(1) Ta-グラファイト

800°C で 50 hr 加熱した試料では、反応層の生成を観察することはできなかったが、1,200°C 以上の各温度では反応層を観察できた。

2,100°C で 5 hr 加熱した Ta 試料の顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。Photo. 1 の反応第 1 層は TaC の面心立方晶で表面は黄色味を帯びたなめらかな層*である。第 2 層の Ta₂C は稠密六方晶の灰色の層として観察された。TaC, Ta₂C の生成は X線マイクロアナライザによる解析、X線回折法による同定および解析、および硬度測定から確認を行なった。

Photo. 1 Reaction zone of a typical Ta sample reacted with C at 2,100°C for 5 hr

* stoichiometric な TaC は黄金色である。

Fig. 2 は 2,260°C, 10 hr 反応させた Ta 試料断面のマイクロビッカース硬度曲線である。図に示すように TaC 中では硬度は初め下降してゆき、TaC と Ta₂C の層境界に近づくと TaC 中に Ta₂C が析出した相(δ相といわれている)が現われて硬度が増す。そして、Ta₂C 中でも TaC が多少存在している所では硬度は一旦上昇し、しだいに Ta₂C 層だけになって下降し始める。さらに、Ta₂C と Ta の境界付近で再び硬度は増し、Ta₂C が減少するにつれ硬度も減る。Ta の中では曲線は平坦になり、硬度の値から C が飽和状態になっていると思われる。

Fig. 2 Vickers hardness of a Ta sample reacted with C at 2,260°C for 10 hr

1,200°~2,260°Cの各温度での反応層、つまり TaC + Ta₂C 層の厚さの成長を時間の関数としてプロットしたのが Fig. 3 である。あらかじめ焼ナマシした Ta と焼ナマシしない Ta の間には差は見出せなかった。また、真空中と Ar 中の実験において差異のないことも確認した。

JMTR の運転 1 サイクルは 21 日間である*。Fig. 3 のグラフから、反応層厚さは 1 サイクルの間、1,800°C で 0.35 mm, 2,260°C ならば 5 mm にもなる。TaC, Ta₂C の引張り強さ、硬度は Ta に比べて大きくなる反面非常に脆くなるので、キャプセル構造材、被覆材として使用上大きな問題となってくる。

TaC, Ta₂C 各層の厚さを個々に加熱時間、温度の関数としてプロットしてみると、TaC, Ta₂C とも成長速度が放物線則に従うことがわかった。このことは、Ta と C の反応は拡散律速反応であることを示唆している。1,200°C での反応層は、TaC, Ta₂C の 2 層には

Fig. 3 Growth rate of reaction zone (TaC + Ta₂C)

っきり分けて観察することはできなかった。

グラファイト・ブロックによる実験と粉末による実験とにおいて、反応層の成長の様子に差異はなかった。

(2) Ta-UO₂

各温度で加熱した試料について顕微鏡で観察した結果、1,400°C, 50 hr; 2,000°C, 17 hr 程度の実験では、高温加熱による Ta の結晶粒成長は見られたが、界面における反応層を見出すことはできなかった。

さらに、Ta, UO₂ 界面近傍について、その断面のマイクロ硬度測定を行なったが、両者の反応を示唆するような硬度変化は観察できなかった。

X線マイクロアナライザにより Ta 中の U, O を分析したが、いずれも検出できなかった。

X線回折法によっても Ta₂O₅ などの化合物を検出することはできなかった。また、オートラジオグラフによる観察によっても、Ta 中に U を見出せなかった。

以上の結果より、1,400°C, 50hr および 2,000°C, 17 hr 程度では Ta と UO₂ の反応は見られず、両者の両立性は良いことがわかった。

(3) Ta-UC⁽¹⁾

反応の代表例として、1,800°C で 20 hr 加熱して反

* 第12サイクル(1971年11月)より 1 サイクル 30 日、50MW 運転となった。

応させた Ta 試料の組織写真を Photo. 2 に示す。反応層は TaC, Ta₂C の化合物のほかに、顕微鏡では茶色に見える大部分 U と考えられる析出相が Ta 炭化物と Ta 素地との境界に集まっているのが見られる。つまり、Ta と UC との反応は Ta 中へ U と C が侵入して起こるが、この現象は 1,600°C 以上の各温度での反応層において見出すことができた。Ta-C 反応層の前線に析出した層がほとんど U からなる層であることは X 線マイクロアナライザによる解析および高温顕微鏡による融点観察等で確認された。Fig. 4 は各温度での反応層の平均厚さを加熱時間に対してプロットしたもので、放物線則に従うことがわかる。なお、1,200°C, 50 hr の実験では、反応層の生成を顕微鏡的に検出

Photo. 2 Reaction zone of a typical Ta sample reacted with UC at 1,800°C for 20 hr

Fig. 4 Growth rate of reaction zone (Ta-UC)

することはできなかった。

以上の結果から、反応は Ta 中を U および C が拡散して進むものと考えられるが、一般に C のような軽元素は U のような重い元素に比べてずっと速く拡散すると思われるにもかかわらず、Photo. 2 に見られるように、U の方が C よりも速い拡散侵入を示す現象が見られることは非常に興味深い。この現象の説明の 1 つとして、次のように考えることができる。

反応の初期において、UC 中で C は U よりも拡散速度が大きい*ことから、まず C が Ta の表面に到達し、Ta と反応して安定な TaC, Ta₂C 層を形成する。これは TaC, Ta₂C および UC の熱力学的安定性の比較から予想できることである⁽⁴⁾。このため Ta に接している付近の UC 中の C が不足し、その結果この界面近くで金属 U が析出することが状態図から考えられる。U は 1,200°C 以上では液体であるので、析出生成した液体 U が反応界面を密におおい、そのため接触面積、すなわち拡散の実効表面積が増大することになり Ta 炭化物中への U の侵入を促すものと考えられる。この U は Ta 中にはほとんど溶解しないので、Ta や Ta 炭化物の粒界や転位を通り容易に内部侵入する。

この現象をさらに確認するために、次に述べる実験を行なった。まず、Ta とグラファイトを 2,300°C で 10 hr 程度反応させ、Ta 表面に数 100 μ の TaC, Ta₂C の Ta 炭化物を生成せしめた。こうして出来た表面の炭化した 6 mmφ×2 mm の Ta と同サイズの金属 U とを密着させたものを、Fig. 1 に示す Ta 管中に入れたのち Ta ボルトで締めつけた。この試料を 1,800°C で 5 hr および 10 hr 加熱した結果、Photo. 3 に示すように、Ta 素地と Ta₂C の境界にあたる所に茶色の U からなる層が観察された。このことは、U が C よりも Ta 炭化物中を拡散侵入しやすいことを示している。

Ta-グラファイトと Ta-UC の場合について C の拡散侵入速さを比較すると、反応速度は 1,600°C 以下では Ta-グラファイトの方が大きく、1,800°C 以上にな

* UC 中の U と C の拡散係数は

$$D_{UO}^U = 5 \times 10^{-8} \exp \frac{-32 \text{ kcal/mole}}{RT} \text{ cm}^2/\text{sec}^{(5)} \quad (1,350^\circ \sim 1,750^\circ\text{C})$$

$$D_{UO}^U = 6 \times 10^{-8} \exp \frac{-125 \text{ kcal/mole}}{RT} \text{ cm}^2/\text{sec}^{(3)} \quad (1,750^\circ \sim 2,050^\circ\text{C})$$

$$D_{UO}^C = 0.30 \exp \frac{-63.5 \text{ kcal/mole}}{RT} \text{ cm}^2/\text{sec}^{(2)} \quad (1,185^\circ \sim 2,347^\circ\text{C})$$

Photo. 3 Reaction zone of a Ta carbide-U element heated at 1,800°C for 5 hr

ると逆に Ta-UC の方が大きい。また、Ta-UC 反応層について Ta 炭化物層の厚さを測り、Ta-グラファイト反応厚さと比較すると、1,600°C 以下では前者が大きく、1,800°C 以上では後者が大きくなっている。すなわち、U の存在が Ta-C 反応に及ぼす作用が 1,800°C 前後で変化することがわかった。

これは後で述べる Ta 炭化物中の C の活性化エネルギーが 1,800°C 付近を境に変化することと何らかの関連があるのかもしれない。

2. Ta 炭化物中の C の拡散

前節で述べたように、Ta-C の反応が放物線則に従うことから拡散律速であることがわかる。Resnick ら⁽⁶⁾による実験では、2,500°C での TaC 中の C および Ta の拡散定数の比が $D_C : D_{Ta} \cong 80:1$ であることが示されており、Brizes⁽⁶⁾によっても 0.150 cm ϕ の Ta ワイヤを完全に炭化させた実験でワイヤの中心に穴やポイドが見られなかったことから、炭化物層の成長は大部分 C の Ta 中拡散によるもので、Ta の C 中拡散による効果は無視できるほど小さいことが示されている。

層成長 W が時間 t に対して放物線則に従うことにより $W = \sqrt{Kt}$ から層成長の速度定数 K を求める。Table 2 に各温度、時間での反応層厚と速度定数を示す。速度定数を温度の逆数 $1/T$ に関してプロットしたのが Fig. 5 である。これより、TaC に関しては 1,800°C 付近を境にしてゆるやかな曲がりが見られ、

Fig. 5 Temperature dependence of the parabolic growth constants of TaC and Ta₂C layer

Table 3 Rate constants of TaC and Ta₂C

	K_{TaC} (cm ² /sec)	K_{Ta_2C} (cm ² /sec)	Temp. (°C)
Krikorian ⁽⁷⁾		$1.94 \times 10^{-2} \exp \frac{-77,100}{RT}$	1,200~1,975
Brizes <i>et al.</i> ⁽⁶⁾	$1.38 \exp \frac{-89,600}{RT}$	$7.0 \exp \frac{-89,000}{RT}$	2,100~2,600
Resnick <i>et al.</i> ⁽⁶⁾	$1.04 \exp \frac{-86,000}{RT}$		1,800~2,100
		$1 \times 10^3 \exp \frac{-115,000}{RT}$	2,100~2,650
Present data		$53 \exp \frac{-60,000}{RT}$	1,400~1,800
	$2.4 \exp \frac{-99,000}{RT}$	$2.3 \times 10^2 \exp \frac{-147,000}{RT}$	1,800~2,350

Ta₂C に関しては 1,800°C 付近にはっきりと屈曲点のあることがわかる。

Table 3 は、著者らのデータと Resnick らのデータとを比較したものである。TaC においては著者らのデータと Brizes, Resnick らのデータとは良く一致している。

Ta₂C の場合、Krikorian らは 1,200°~1,975°C の温度範囲で実験を行っており、1,800°C 付近の折れ曲がりは見出されていないが、著者らの低温域での温度曲線とは良く一致している。一方、1,800°C 以上の高温領域に関しては著者らのデータは活性化エネルギーが Resnick らの値より幾分高い。

上に求めた層成長の速度定数から、TaC, Ta₂C 中の C の拡散係数を Brizes⁽⁹⁾ の式より求めた。

すなわち、

$$D_{TaC}^0 =$$

$$\frac{K_1(C_{1,2} - C_{2,1}) + (K_1 + \sqrt{K_1 K_2})(C_{2,3} - C_{3,2})}{2(C_{1,0} - C_{1,2})} \quad (1)$$

Fig. 6 Schematic representation of a concentration-penetration curve

$$D_{Ta_2C}^0 = \frac{(\sqrt{K_1 K_2} + K_2)(C_{2,3} - C_{3,2})}{2(C_{2,1} - C_{2,3})} \quad (2)$$

ここに、 $K_1 = K_{TaC}$, $K_2 = K_{Ta_2C}$, $C_{1,0} \sim C_{3,2}$ は境界層の濃度で、Brizes のデータ⁽⁹⁾および Rudy ら⁽¹²⁾の状態図より求めた。 $C_{1,0} \sim C_{3,2}$ については Fig. 6 に模式的に示す。

Fig. 7 Temperature dependence of the chemical diffusion coefficient of C in TaC and Ta₂C

Table 4 Diffusion coefficients of TaC and Ta₂C

	D_{TaC} (cm ² /sec)	D_{Ta_2C} (cm ² /sec)	Temp. (°C)
Resnick <i>et al.</i> ⁽⁸⁾	$1.04 \exp \frac{-86,000}{RT}$	$7.0 \exp \frac{-89,000}{RT}$	1,800~2,700
Fromm <i>et al.</i> ⁽¹⁰⁾	$8.8 \exp \frac{-98,800}{RT}$	$2.70 \exp \frac{-85,000}{RT}$	2,200~2,745
Brizes <i>et al.</i> ⁽⁹⁾	$2.0 \exp \frac{-90,700}{RT}$	$1 \times 10^3 \exp \frac{-115,000}{RT}$	2,100~2,650
Resnick & Seigle ⁽⁸⁾	$0.18 \exp \frac{-85,000}{RT}$		1,700~2,700
Present data		$1.7 \times 10^{-8} \exp \frac{-26,000}{RT}$	1,400~1,800
	$4.5 \exp \frac{-103,000}{RT}$	$6.2 \times 10^3 \exp \frac{-146,000}{RT}$	1,800~2,350

(1), (2)式より求めた拡散係数 D_{TaC} , D_{Ta_2C} を温度の逆数 $1/T$ に対してプロットしたのが Fig. 7 である。

Table 4 に Fig. 7 より求めた Arrhenius の式を他の研究者のデータと比較示してある。

D_{TaO} の値は 1,800°C 以上で他の研究者の温度曲線と良く一致しているが, Fig. 7 に示すように D_{TaO} の温度曲線が, 1,800°C 付近を境に低温部にゆるやかな曲がりが見られる。これは速度定数の曲がりに対応している。一方, D_{Ta_2C} に関しては, D_{TaO} よりはっきりと 1,800°C 付近を境として曲線に折れ曲がりが見られ, 活性化エネルギーは高温部で 146 kcal/mole となっている。他の研究者のデータでは低温部のものは見当たらないが, 高温部については Brizes の値より高い値を示している。

Resnick ら¹⁰⁾ と Fromm ら¹¹⁾ の活性化エネルギーの値は, 著者らの高温部と低温部の中間の値になっている。

1,800°C 付近で拡散係数の温度曲線に曲がりが見られる原因として, まず, 一般的には低温領域における粒界拡散の効果が考えられる。この効果を調べるため, 再結晶温度を上まわる 1,300°C で結晶成長させた結晶粒度の異った Ta 試料を使って 1,200°C で長時間拡散加熱を行なったが, それらの拡散の差異が認められなかった。また, 試料断面の観察結果からもすべて体積拡散の様相を呈しており, 粒界拡散の寄与はきわめて少ないものと考えられる。

第 2 に, 拡散が空孔機構で進むと仮定してみると, TaC や Ta₂C 中の不純物に起因する空孔の効果が低温では著しいと考えられる。しかし, Ta 炭化物はアルカリハライド結晶や酸化物のようにイオン結晶ではなく, それ自身が TaC_{0.99}, Ta₂C_{0.7} などの非化学量論的な形をとりやすいので, これによる炭化物中の空孔効果のために不純物による空孔の効果は無視できる。仮りに空孔機構で進むとして, 不純物による空孔生成エネルギーを概算してみる⁽¹¹⁾。

空孔の生成エネルギーを E_f , 移動エネルギーを E_m とすると, Ta₂C の場合低温での拡散の活性化エネルギー $E = E_m$ から $E_m = 26$ kcal/mole, 高温での $E = E_m + E_f/2$ で $E = 146$ kcal/mole であるから, これより E_f を求めると $E_f = 240$ kcal/mole にもなりかなり無理のあることがわかる。

第 3 に, Ta₂C 中での C の拡散係数の温度曲線の折れ曲がりが見られるのは TaC のそれに比べて顕著に見られるのは, Ta₂C の相変態, すなわち 1,930°C 付近での $\alpha \rightleftharpoons \beta$

変態によるものと考えられる。

著者らは 0.5 mmφ のほとんど Ta₂C からなる線を作成し, 温度による電気抵抗の変化を調べたところ, 1,930°C 付近で抵抗値が大きく変化して相変態が存在することが確認された。

IV. 結 論

Ta とグラファイト, UO₂ および UC を高温において反応させた結果, 次の結論が得られた。

- (1) Ta とグラファイトは 800°C で 50 hr 加熱しても反応は見られないが, 1,200°C 以上では反応が見られ, 反応層の成長は Fig. 3 に示すように, 時間, 温度の関数として表わされ, 放物線則に従うことがわかる。1,400°C 以上では, 反応層は TaC, Ta₂C の 2 層に分けて観察され, おおのの層成長の速度定数 k は温度の関数として次のように表わされる。

$$1,400^\circ \sim 1,800^\circ C$$

$$k_{Ta_2C} = 53 \exp(-60.0/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$1,800^\circ \sim 2,350^\circ C$$

$$k_{TaC} = 2.4 \exp(-99.0/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$k_{Ta_2C} = 2.3 \times 10^2 \exp(-147/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

- (2) Ta と UO₂ は 1,400°C, 50 hr および 2,000°C, 17 hr 程度では反応の生起は認められず, 両者は両立する。
- (3) Ta と UC は 1,400°C 以上での実験で反応が見られ, 1,600°C 以上になると Ta 中に C のみならず U が侵入しているのが観察された。このことは両立性の観点から非常に大きな問題である。
- (4) Ta とグラファイトの各温度での層成長の速度から TaC, Ta₂C 中の C の拡散係数を求めた結果, 拡散係数 D は温度の関数として次のように表わされる。

$$1,400^\circ \sim 1,800^\circ C$$

$$D_{Ta_2C}^0 = 1.7 \times 10^{-3} \exp(-26.0/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$1,800^\circ \sim 2,350^\circ C$$

$$D_{TaC}^0 = 4.5 \exp(-103/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{Ta_2C}^0 = 6.2 \times 10^2 \exp(-146/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

- (5) TaC, Ta₂C 中の C の拡散係数の温度曲線に見られる折れ曲がりについては今後さらに検討する必要があるが, Ta₂C については $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態に起因する影響が出ているものと思われる。

最後に, 本報をまとめるに当たり, 適切な助言をいただいた阪大の佐野忠雄教授, そして実験に協力いた

いた三菱原子燃料㈱の藤川良道氏, 東京工大の雀部 実氏, 日立製作所の川本 洋氏, 原研 F.P. 研究室の福田健氏, 近藤昭憲氏の各位に心から感謝する。

— 参 考 文 献 —

- (1) NOMURA, S., MURAOKA, S., ITAMI, H.: Compatibility of tantalum with uranium monocarbide at high temperature, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 7[7], 380 (1970).
- (2) WALLACE, T.G., *et al.*: Carbon diffusion in the carbides of uranium, 6th Plansee Seminar, High Temperature Materials-Fundamental and Development, LA-DC-8840, (June 1968).
- (3) BENTLE, G.G., ERVIH, G.Jr.: Self-diffusion of U and C in UC, AI-AEC-12726, (1968).
- (4) ALEXANDER, C.A., WARD, J.J., *et al.*: Thermodynamics for compatibility studies of metal clad uranium carbide, "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, (1963), Mcmillan, London.
- (5) RESNICK, R., SEIGLE, L.: *Trans. AIME*, 236, 1732 (1966).
- (6) BRIZES, W.F.: *J. Nucl. Mat.*, 26, 227 (1968).
- (7) KRIKORIAN, N.H., WALLACE, T.C., *et al.*: The formation of carbide surface on Ta and Ta-W alloys, *Proc. 3rd Int. Symp. High. Temp. Technology, Sep. 1967*, 17~20 (1967).
- (8) RESNICK, R., STEINITZ, R., SEIGLE, L.: *Trans. AIME*, 233, 1915 (1965).
- (9) BRIZES, W.F., CADOFF, L.H., TOBIN, J.M.: *J. Nucl. Mat.*, 20, 57~67 (1966).
- (10) FROMM, E., GEBHARAT, E., ROY, U.: *Z. Metallk.*, 57, 808 (1966).
- (11) KINGERY, W.D.: "Introduction to Ceramics", (1960), John Wiley & Sons, Inc., New York.
- (12) STORMS, E.K.: "The Refractory Carbides", 84 (1967), Academic Press., New York.
- (13) BYERLEY, J.J.: CRFD-971, (1960).
- (14) COEN, V., HAUSNER, H., KOLBE, H., *et al.*: "Ceramic Nuclear Fuels", 147~155 (1969), Amer. Ceram. Soc. Inc.

投 稿 歓 迎 ！ 本「会 誌」各欄の要項

本誌各欄の内容は、大要つぎのとおりです。(有料分の掲載料は6,000円/頁)

- ① 研究論文(5頁まで無料) 研究の対象・方法あるいは結果に独創性・創造性があり、かつ明確で価値ある結論や事実を含み、未公開のもの。欧文は「欧文誌」に掲載される。
- ② 技術報告(5頁まで無料) 材料の製作・施設・設備・装置等の設計・試験・運転などの新しい経験やその結論をまとめた実用価値のある論文で、未公開のもの。欧文は「欧文誌」に掲載。
- ③ ショート・ノート(2頁以内) 研究・技術上の独創的かつ重要な発見または結論を含む論文の速報、掲載論文に対する意見および質疑応答。欧文は「欧文誌」に掲載。
- ④ 資 料 (5頁まで無料) 研究・技術に関する参考資料および調査集計報告など。
- ⑤ 私のノートから(2頁以内) 各専門分野の研究、または技術上の経験、斬新なアイディア、珍しい実験結果など。
- ⑥ 談話室(2頁以内) 本会および本誌に対する希望・意見、または内外の会議・学会などの見聞記、あるいは科学・技術上の提言など。
- ⑦ 新刊紹介(約0.5頁) 内外の出版物の書評および紹介。
- ⑧ 巻頭言、総説、講演、講座、特集等の各欄は編集委員会で企画する。

会員投稿欄は、研究論文、技術報告、ショート・ノート、資料、私のノートから、談話室、新刊紹介です。から、奮ってご投稿願います。ご投稿には「投稿規程」、「投稿の手引」(7月より改訂)に従って所定の原稿用紙(30枚綴り1部100円+70円。欧文は適宜のタイプ用紙で正副2通)により、「投稿票」(付チェックリスト)(〒20円)を添付して事務局宛ご送付下さい。その他、ご意見・ご希望やご提案は大歓迎です。