研究論文

135. ウラン炭化物の製造に関する研究, (Ⅲ)

UC₂ の製造

高田義彦*, 井本正介*, 佐野忠雄*

*On the Production of Uranium-carbides, (Ⅲ)**On the synthesis of uranium-dicarbide*

By Yoshihiko TAKADA, Shosuke IMOTO and Tadao SANO

Uranium-dicarbide was produced by the reaction between uranium powder decomposed from the hydride and propane gas at temperatures above 800°C. The yield of the dicarbide, which was determined by the powder X ray diffraction method, depends upon the reaction temperature and the reaction period. When the amount of propane to react with uranium was selected about twice as much as the stoichiometric amount, the analysis of the pressure change during the reaction could be used to estimate the yield of the dicarbide. The change of pressure accompanying the procecion of the reaction was divided into two stages as well as one of the pyrolysis of propane. At the first stage, the change in pressure was rapid and remarkable and at the second, slow and slight. At the first stage, UC and UC₂ were synthesized by the reaction of uranium with free radicals decomposed from propane, and at the second stage, UC slowly reacted with secondary products of propane, synthesizing the dicarbide. When a reaction was carried out between uranium and propane at 800°C, or above, the dicarbide was produced in remarkable amounts.

緒 論

ウラン炭化物の製造に関する一連の研究として、先にウラン粉末とプロパンガスを 550°~750°C の温度範囲で反応を起こさせて UC が得られたことを発表した⁽¹⁾。この温度領域では UC₂ は得られないが、さらに温度を上げると Table 1 に示すように UC とともに UC₂ ができ⁽²⁾、その収量はウランが存在する反応系内に導入されるプロパン量や反応温度および反応時間に依存することがわかった。

ウランとプロパンが反応する時, (1), (2) の反応式にもとづいて UC および UC₂ ができると考えられる。

これらの反応式によれば、ウランが全部 UC₂ になるための必要プロパン量は UC になるためのプロパ

Table 1 The relation between the reaction temperature and the products

Temperature (°C)	Products
600	U, UC
700	UC
750	UC
800	UC, UC ₂
900	UC(10%), UC ₂ (90%)

ン量 (P_r) の 2 倍であって、その時発生する水素量は反応したプロパン量の 4 倍になる。したがって、閉じた系で反応を行なわせると、反応開始後の系内圧力 (P) はウランと反応したプロパン量 (P_r) に応じて増加し、その関係は (3) 式で示される。

* 大阪大学 工学部原子核工学教室 (Dept. of Nucl. Engng., Faculty of Engng., Osaka Univ.)

$$P = P_0 + 3 P_r \quad (3)$$

(ただし P_0 は初めに系内に導入するプロパン量)

それゆえに、 P_r/P_0 はウランが炭化物に合成される程度を示すもので、先に報告⁽¹⁾したようにウランが UC になるためには P_r/P_0 は 1 を越え、UC₂ の場合は 2 をこえねばならない。また系内圧力 P および P_r/P_0 の時間的变化は (1), (2) 式で示される反応の速度を示すものである。

一方、上述の反応とは別に、プロパンはそれ自身高温状態では熱分解をし、分解生成物として H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ などが得られることがわかっている⁽³⁾。そのために閉じた系では圧力が増加するが、例えば 800° および 900℃ でプロパンを分解させた時の圧力変化を Fig. 1 に示す。この図では圧力がほとんど飽和に達した時でも、初めに導入されたプロパン量の 1.7~1.9 倍にしか圧力が増加しない。

Fig. 1 Pressure changes in the thermal decomposition of propane at 800° and 900°C

ウランとプロパンから反応式(2)にもとづいて UC₂ が合成されるためには、反応容器内に導入するプロパン量 (P_0) は事実上化学量論的なプロパン量 ($2 P_r$)* より大きい。そのため余剰プロパンの熱分解が生じて、それによる圧力変化が反応によるものより充分小さくなるように P_0 を選べば、反応時の圧力変化が主として反応によるものと考えて差し支えない。

以上の考えにもとづいて、ウランとプロパンとの反応によって UC₂ が合成される場合の反応条件および反応速度を調べ、反応機構について報告する。

I. 実験方法

1. 試料

この実験で用いたウランは前報と同じくマリノクロット製のもので、その分析値を Table 2 に示す。また

プロパンは市販のもので、その純度は 98%、蒸気圧 13.3 kg/mm²(100°F) であった。

Table 2 Chemical analysis of impurities in uranium used (ppm)

C	Fe	Ni	Mn	Mg	Si	B	Cu
500	100	50	10	10	100	0.1	5

2. 実験方法

金属ウランをより活性な状態にするために、水素化法によって微細なウラン粉末とし、この粉末を所要温度でプロパンと反応させた。すなわち、初め約 1 g のウラン塊を真空中 250℃ に保持して水素ガスを導入すれば、約 2 時間でウランは水素と化合して三水素化物 (UH₃) の粉末になる。さらに 450℃ に温度を上げると、UH₃ は分解して水素を放出して微細な反応性の強いウラン粉末となる。つぎに水素を充分排気した真空中でウラン粉末を 800℃ 以上の温度に保持してプロパンガスを導入し、ウラン粉末と反応させる。この時反応容器の容積を一定にし系内の圧力変化を測定して反応の進行を調べた。

反応完了後、試料を室温まで炉冷し、容器より取り出して粉末 X 線回折法により UC(111) 面 ($\theta=15^\circ 34'$) と UC₂(101) と (002) 面 ($\theta=14^\circ 37'$, $14^\circ 57'$) の回折強度の比を調べ、UC と UC₂ 以外の化合物の存在しないことを確かめ、生成した UC₂ の収量を決定した。すなわち、予め純度のわかった UC₂ と UC との混合物を標準試料としその回折結果より、それぞれの回折強度比と混合重量比との関係を求めて UC₂ の検量線をつくり、それより実験で得られた試料中の UC₂ の収量を求めた。

II. 実験結果と考察

1. ウランとプロパンとの反応

水素化法によって得たウラン粉末は非常に活性な状態にあるため、高温では容易にプロパンと反応してウラン炭化物をつくり、反応温度が 750℃ 以下では生成物は UC のみであるが、800℃ 以上になると UC とともに UC₂ ができる。(Table 1 参照)

反応温度を 800° および 900℃ として閉じた系でウランとプロパンとを 2 時間反応させた時の圧力変化を Fig. 2 に示す。この図に示された実験では 800℃ の反応に用いたウランに対するプロパン量 (P_r) は 41 mmHg

* $2 P_r$ は反応式(2)によって UC₂ が合成されるに必要なプロパン量を表わす。

で、初めに導入されたプロパン量 (P_0) は 176 mmHg であり、900°C における P_r , P_0 はそれぞれ 38, 159 mmHg で、U が全部 UC_2 になるために必要なプロパン量の約 2 倍であった。また反応後の X 線回折試験の結果、それぞれ 70 および 90% の UC_2 が得られた。

Fig. 2 Pressure changes in the synthetic reaction to UC_2 at 800° and 900°C

Fig. 2 で示された反応による圧力変化は初め急激な圧力増加 (第 1 段) とそれに続く緩慢な増加部分 (第 2 段) とからなっており、Fig. 1 におけるプロパンの熱分解による圧力変化と同じ傾向を示している。このことはプロパンの熱分解機構と反応機構とは大差のないことを示すものであるが、両者の比較のために 900°C におけるそれぞれの圧力変化を Fig. 3 で比較した。

Fig. 3 The comparison of the pressure change during the synthetic reaction with the pressure change in pyrolysis of propane at 900°C

Fig. 3 に示される熱分解に用いたプロパン量は先に行なわれた 900°C での実験に用いたのと同量のプロパンであるが、反応開始直後から反応と熱分解とにおいて、圧力増加の割合にいく分相異がみられ、第 1 段をへて充分時間がたつと熱分解による圧力変化はほとんど飽和に達しているにもかかわらず、ウランが存在すると第 2 段においても明らかに徐々に圧力は増加している。すなわち、(1)ないし(2)式で示される反応が第 1 段で完了するとすれば、この実験で得られた UC_2 の収量(90%)を得るための圧力増加約 220 mmHg が、第 1 段において起こっていなければならない(実際の圧力増加は Fig. 3 では約 150 mmHg で、これが全部 UC_2 反応のために生じた増加としても上記の値の約 60% にしか相当しない)、第 2 段の圧力変化は熱分解の圧力変化と平行でなくてはならない。

一方、前報⁽¹⁾で報告したように(1)式で示される UC 反応は反応開始後数分以内で完了し、充分時間がたてば未反応のウランが存在していないことがわかっているから、第 2 段では第 1 段でできた UC が徐々に UC_2 に合成されていくために生ずる圧力増加であると考えられる。事実、800°および 900°C で反応を時間的に停止してその反応生成物について X 線回折を行なった結果、Table 3 に示すような UC_2 の収量が得られた。これらの生成物は細かい粉末状で、電子顕微鏡写真によれば数 μ 程度の大きさであった。

Table 3 The relation of yields of the dicarbide and the reaction conditions for the reaction between uranium and propane

Sample No.	Temp. (°C)	Time (min)	P_0 (mmHg)	P_r (mmHg)	$\frac{P-P_0}{3P}$	Yield (%)
S-1	800	20	85	22.2	1.45	53
S-2	800	60	79	12	1.51	62
S-3	800	120	176	40.8	1.60	70
S-4	900	60	115	28.3	1.62	50
S-5	900	120	159	38	1.94	90

この表によれば、反応時間とともに UC_2 の収量が大きくなっており上述の考えを証明している。また 20 分間で 50% 以上の UC_2 が得られたことは、第 1 段において UC および UC_2 の合成がともに起こっていることを示すものである。

つぎに、ウランとプロパンとが(1),(2)式の反応によって圧力が増加する時、系内圧力と UC_2 の収量との関係を考察してみる。

結論で述べたように、ウランと反応するプロパン量 P_x のために初めに導入されたプロパン量 P_0 より $3P_x$ だけ圧力が増加するはずである。したがって、 P_x/P_r ($= (P-P_0)/3P_r$) を時間に対して求めてみると、それは UC_2 の収量を表わすことになる。Figs. 4, 5 は 800° および 900° における P_x/P_r を示すもので、反応生成物の X 線回折による UC_2 の収量は Table 3 に示してある。すなわち、Figs. 4, 5 で示されるように $1 < P_x/P_r < 2$ であることは、 UC と UC_2 とが生成していることを表わすもので、 UC_2 の収量は $(P-P_0)/3P_r - 1$ で示される。しかしこれらの図に示す実験では $P_0/2P_r$ が約 2 倍であって、熱分解による圧力増加が UC_2 反応による圧力増加に比べて小さいと見なせるから、この実験での圧力変化はほとんどが反応によるものと考えてよい。また、ウランとプロパンとの反応は実際は (1), (2) 式で示される反応によって一義的に決まるものではなく、より複雑な反応を起こすために正確な圧力の解析はできないとしても、 UC_2 の収量を示す

Fig. 4 $(P-P_0)/3P_r$ in the synthetic reaction to UC_2 at $800^\circ C$

Fig. 5 $(P-P_0)/3P_r$ in the synthetic reaction to UC_2 at $900^\circ C$

$(P-P_0)/3P_r - 1$ と X 線回折結果より求めた収量とは $\sim 10\%$ 以内でよく一致している。

しかし、初めに導入するプロパン量が $2P_r$ に比べて充分大きいと反応に与らないプロパンがそれ自身熱分解を起こし、反応の進行はこの種の解析によって求めることは不可能であった。

以上の実験結果の考察によれば、ウランとプロパンの反応によって UC_2 が生成する時の反応機構はつぎのように考えられる。

すなわち、プロパンの熱分解反応が主として (4), (5), (6) 式で示される反応によって起こり、比較的

短時間により低次の炭化水素に分解し、これら一次分解生成物は比較的安定なために、さらにより低次に分解する過程は Fig. 1 の第 2 段でわかるように、より緩慢にしか進行しない。しかも第 1 段において起こるこれらの分解反応は大抵の場合、反応性の強いしかも寿命の短い CH_3 や C_2H_5 および H などのフリーラジカルの相互反応によるものである。したがって、このような雰囲気にはウランのような反応性の強い物質が存在すると、それが触媒の役目をしてウランと衝突するフリーラジカルはウランに炭素をとられて (4), (5), (6) 式で示される分解生成物 CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 および C_3H_6 とはならず、これ以下の炭化水素になり、一方ウランは UC や UC_2 になる。すなわち第 1 段ではウランと衝突しないフリーラジカルは相互の衝突によって (4), (5), (6) 式の反応を起こすが、フリーラジカルと衝突したウランは UC もしくは UC_2 になり、第 1 段完了時には未反応のウランは残っていない。そのため第 2 段では UC と UC_2 の混合物で UC が触媒となって CH_4 や C_2H_4 などの分解物のより低次への分解をうながし、みずから C と結合して UC_2 が徐々に生成してゆく。すなわち、 UC_2 の生成反応は全反応時間を通じて起こっていることになる。

2. UC とプロパンとの反応

ウランとプロパンとの反応時における圧力変化が、プロパンの熱分解における同じ傾向を示すことから反応の機構はあまり大差のないことを知った。しかし熱分解と少し違った傾向を示しているのは、第 2 段において UC が熱分解生成物、すなわちウランとプロパンとの反応や単に熱分解によって生じた低次の炭化水

素と反応して UC_2 を生成する点である。この低次の炭化水素はプロパンより安定であるため、炭化物生成反応に寄与するフリーラディカル数は、第1段におけるようなプロパンの熱分解によって生ずるフリーラディカルの数よりはるかに少ない。したがって、UC に直接プロパンを反応させるならば、第2段で UC_2 がつくられる以上に UC_2 が第1段でつくられると考えられる。

水素化法によって得たウラン粉末を予め 700°C でプロパンと反応させて一たん UC をつくり、これを真空中 800°C 以上の温度に上げてプロパンと反応させた時 UC_2 が得られるかどうか、また合成はどのような機構で起こるかについて調べた。

Fig. 6 は予め 700°C で UC をつくり、これを $1,000^\circ\text{C}$ で新しいプロパンと反応させた時の圧力変化を時間に対して示してある。反応時間を20分で停止したものでも Table 4 に示したように相当な UC_2 の収量を得たが、同じ温度で90分反応させても収量の増加はみられなかった。しかし圧力変化はプロパンの熱分解と同様に2段階に分かれた増加の仕方を示している。このことは第1段において、プロパンの熱分解によって生じたフリーラディカルが UC と反応して20分以内に UC_2 の収量のほとんどが合成され、反応時間が長くても UC_2 の収量はあまり増加しなかった。これは時間が長くなるために一次分解生成物がさらに低次の炭化水素に分解する一方、熱分解で遊離した炭素が試料表面に附着し、フリーラディカルとの反応を阻止していると考えられる。Table 4 には UC とプロパンとの反

Fig. 6 Pressure changes in the reaction between UC and C_3H_8 at $1,000^\circ\text{C}$

Table 4 The relation of yields of the dicarbide and the reaction conditions for the reaction between uranium-mono-carbide and propane

Sample No.	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Time (min)	P_0 (mmHg)	P_r (mmHg)	Yield (%)
S-6	800	20	104	23	12
S-7	900	20	170	20	40
S-8	950	20	145	34	46
S-9	1,000	20	109	27	57
S-10	1,000	90	136	21	57

応による2, 3の結果を示してある。これらの結果によれば、 UC_2 の収量は温度とともに幾分多くなるようである。

II. 総括

水素化法によって得た反応の強い微細なウラン粉末は、 800°C 以上の温度ではプロパンと反応して UC および UC_2 を合成する。この時反応系内のガスの圧力変化は2段になり、プロパンの熱分解による圧力変化と大差がなかった。これは反応と熱分解機構がほぼ同じであって、つぎのようであるためと考えられる。

すなわち、第1段ではプロパンは初め器壁や分子相互の衝突によって活性なフリーラディカルができ、これがウランと反応して UC や UC_2 を生成し、第1段完了時には未反応のウランが残っていない。一方、ウランと衝突しないフリーラディカルは、相互の結合によってより低次の炭化水素となり第1段が完了する。第2段では第1段でできた UC とこれら低次の炭化水素との反応によって UC_2 が徐々に生成するために、熱分解の圧力変化とは少し違った傾向の圧力変化の仕方を示した。

UC が炭化水素と反応して UC_2 になることは、予めウランを 700°C で UC とし、UC と新しいプロパンとをより高い温度で反応させた実験で明らかになった。この時反応時間を長くしても、 UC_2 生成反応にはあまり大きな影響を与えないが、温度が高くなると UC_2 の収量は幾分増加するようである。

直接ウランとプロパンとを反応させた時、初めに導入するプロパン量が UC_2 になるための必要量よりあまり多くならない限り、(3)式で示した圧力変化による解析が可能であった。また、UC とプロパンとの反応による圧力変化と収量との関係が一致しなかったのは、導入プロパン量が多いために余剰プロパンの熱分

解による圧力変化が大きく影響したためであると考えられる。

炭化水素による UC_2 の合成はプロパンガスを用いた場合、 900°C で UC_2 になるための化学当量の約2倍のプロパンと2時間反応させることによって90%の UC_2 が得られたが、このことによって反応温度に保持されたウラン粉末上に連続的にプロパンを流す等の製造条件を変えることにより、 UC_2 の収量がより高くなることがわかった。

(1961年 5月6日 受理)

—参 考 文 献—

- (1) 佐野忠雄, 井本正介, 高田義彦 : 本誌, **1**, 425. (1959).
- (2) 佐野忠雄, 井本正介, 高田義彦 : 同上, **2**, 285. (1960).
- (3) O. A. HOUGEN, K. M. WATSON : "Chemical Process Principles", 6 Ed., 843 (1957).

投 稿 歓 迎

研究論文・資料のほか、会員の自由投稿欄として、「談話室」・「寄書」
「討論」が設けられております。

会員各位のご意見, ご希望など気軽なご投稿を歓迎します。