研究論文

361. UC—ZrC (NbC) 系 核 燃 料

山 本 一 雄*

UC—ZrC (NbC) as a Reactor Fuel Material

By Kazuo YAMAMOTO

As an attempt to improve the stability problem of U-carbide fuel, the solid solutions of UC-ZrC and UC-NbC were prepared. Their stabilities against water corrosion and atmospheric oxidation and their compatibility with graphite were compared with those of UC and UC₂.

UO₂+C+ZrC (NbC) mixture was heated in vacuum at around 1,800°C for 1 hr to form the solid solution. By milling and compacting the reacted carbide and sintering in vacuum at 1,900°C~2,000°C for 1 hr, UC-ZrC or UC-NbC pellets having the density more than 90% of theoretical value were produced.

It was revealed that UC₂ tended to decompose into C and U₂C₃ in the temperature range lower than 1,500°C and transformed from cubic to tetragonal lattice at about 1,800°C, although it was compatible with graphite up to 2,000°C. Whereas, (U,Zr)C or (U,Nb)C showed no lattice transformation up to melting point and more excellent stabilities against corrosion and oxidation, and furthermore, it was compatible with graphite up to 2,000°C, as long as ZrC or NbC content was more than 72 mol% or 63 mol%.

These mixed carbides are promising as a fuel material for a high temperature gas-cooled reactor.

I. 緒 言

炭化ウランは二酸化ウランにくらべ熱伝導がよく、機械的性質も良好であり、またウラン濃度が高いなどの特徴を有しているので、核燃料として有望視されている。しかし反面、温水または水蒸気を含む大気中では容易に酸化し、とくに微粉末は大気中で不安定で発火しやすい欠点を有し、製造に際してはその取扱い上の困難がある。したがって、安定なウラン炭化物を作る試みの1つとして、一炭化ウランに添加物を加えたものについて研究した。添加物としては熱中性子の吸収が小さく、しかも一炭化ウランより高融点で固溶体を形成するものを選び、本研究では ZrC および NbC を用いた。

(U, Zr)C および (U, Nb)C などの固溶炭化物の製法としては、つぎのような方法が報告されている。すなわち、両炭化物を電弧溶解して固溶させる方法⁽¹⁾、

および UO₂ と ZrC (NbC) と C との混合物を高温圧縮する方法⁽²⁾などがある。後者の方法は、比較的安定な UO₂ と ZrC (NbC) を使用するの、容易に作りうる利点がある。一方、この方法は同時に高温で圧縮せねばならないので、量産的でないと考えられる。さきに著者は、ウラン炭化物の製造にあたり、酸化物を真空中で加熱して還元炭化する方法を採用し、好結果を得ているので⁽³⁾、本研究でもこの方法にならって、固溶炭化物の製造について実験を行なった。

(U, Zr)C を対象とし、真空中で酸化物を還元炭化し、固溶炭化物を作る方法の代表的なものとして、つぎの3つの方法が考えられる。

* 三菱原子力工業(株)研究所 (Engng. & Res. Lab., Mitsubishi Atomic Power Ind., Inc.)

このうち(1)の方法はUCが大気中で不安定であるため、混合、圧縮などの操作のさいUCが分解しやすい。そのため生成された(U, Zr)Cの組成が変動したり、 UO_2 が混入したりするおそれがある。(2)の方法は初めから安定な酸化物のまま配合、炭化するので有利である。しかし ZrO_2 が還元炭化され難く、生成された(U, Zr)Cに ZrO_2 が残存する懸念がある。(3)の方法では UO_2 は比較的安定で、しかも容易に還元炭化しうること、 ZrO_2 は安定であるが炭化し難いこと、ZrCが比較的安定なことなどを考慮すると、3つの方法のうちもっとも有利な方法と考えられる。

本研究ではこれらの観点から、(3)の方法を採用して固溶炭化物の製造研究を行なった。

さらに、生成された(U, Zr)Cおよび(U, Nb)C粉末をもとにし、常温圧縮-真空焼結法により、それぞれ理論値の90%以上の高密度の焼結体を得るための製造条件について研究するとともに、(U, Zr)Cおよび(U, Nb)C焼結体について、耐食、耐酸化性ならびに高温における黒鉛との反応を、UC, UC_2 焼結体と比較して研究した。

II. 実験方法

1. 原料

使用した原料はいずれもリアクターグレードとして市販に供されているものである。

UO_2 粉末は一たん $1,000^\circ\text{C}$ 、1 hr H_2 中で再還元してO/Uを2.01の状態にし、また、天然黒鉛粉末は 150°C 、2 hr 真空乾燥したのち使用した。ZrC および NbC は入手の状態で使用した。なお、ZrC は平均粒度 2.0μ 、全炭素11.60%、遊離炭素0.40%で、NbC は平均粒度 2.1μ 、全炭素11.17%、遊離炭素0.05%であった。

2. 配合

(U, Zr)C および(U, Nb)C 固溶炭化物を作る場合の配合割合は、上述の UO_2 , ZrC, NbC, Cをそれぞれつぎに示す反応式に基づいて計算した。

$m+n=1$ とし、重量比でUC/ZrC(NbC)=75/25, 50/50, 25/75になるようにそれぞれ m, n を求めて当量配合した。さらに、 $m/n=0.7/0.3, 0.5/0.5, 0.2/0.8$ についても、それぞれ当量配合した。

つぎに、これらの配合粉末をボールミルで約6 hr混合したのち、篩分して-50メッシュとし、 1 t./cm^2 の

圧力で約 $10\phi \times 10\text{ mm}$ 寸法に圧縮成形した。

3. 炭化

上述のようなペレット状の圧粉体を、それぞれ約500 g 黒鉛壺に入れて内径80 mm、高さ350 mmの黒鉛抵抗炉の中央部に挿入し、 $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{ mmHg}$ の真空中で $350^\circ\sim 400^\circ\text{C/hr}$ の昇温速度で加熱した。 $1,800^\circ\pm 50^\circ\text{C}$ で、それぞれ1 hr 保ったのち炉冷して室温になってから取り出した。

このようにして作った試料について、炭素分析、X線回折などにより、炭化生成物の性質を調べた。

4. 焼結

上述のようにして作ったUC/ZrC(NbC)=75/25, 50/50, 25/75なる組成の(U, Zr)C および(U, Nb)C 固溶炭化物物約1 kgを、6~18 hr ヘキサン中でボールミル粉碎した。これらの粉末にパラフィン約1%添加し、 3 t./cm^2 の圧力で $10\phi \times 10\text{ mm}$ および $12 \times 12 \times 5\text{ mm}$ 寸法に圧縮成形した。そして、それを底にZrCあるいはNbCの板を敷いた黒鉛壺に入れ、黒鉛抵抗炉を用いて 10^{-4} mmHg の真空中で $1,500^\circ, 1,750^\circ, 2,000^\circ\text{C}$ にてそれぞれ1 hr 加熱した。

このようにして作ったペレット状の焼結体について、密度、X線回折ならびに顕微鏡組織などを調べ、焼結性を検討するとともに、代表的な試料については耐食、耐酸化性ならびに高温における黒鉛との反応を調べた。

5. 腐食および酸化試験

約 $12 \times 12 \times 5\text{ mm}$ の焼結体の全面を#300ダイヤモンド砥石で仕上げ研磨した試料を測定に用いた。

100°C の沸騰水に対する腐食試験は、試料を径約1 mm のガラス棒で吊し、沸騰している蒸留水中に5 min~10 hr 浸漬して行なった。高温水に対する腐食試験は、 87 kg/cm^2 まで加圧し 300°C としたオートクレーブ中で7 hr行なった。酸類の沸騰液に対する腐食試験は、コンデンサー付の1 lの三角フラスコを用い、試料を径約1 mm のガラス棒で吊し、沸騰している腐食液500 ccの中に1 hr 浸漬して行なった。

酸化試験は、試料をアルミナボートに入れ、管状カントル抵抗加熱炉を用い、炉管を1/10の勾配に傾斜させて空気の流れ状態状態で $200^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ 、1 hr 加熱して行なった。

6. 黒鉛との反応

この実験には2つの方法を用いた。すなわち、上述のようなペレット状の(U, Zr)C および(U, Nb)C 焼結体を、#300ダイヤモンド砥石でその端面を平面研磨したのち、同様にして研磨仕上げしたリアクターグレ

ドの黒鉛板の上にのせ、真空中で $1,600^{\circ}$, $1,800^{\circ}$, $2,000^{\circ}\text{C}$ にてそれぞれ2 hr 加熱した。この試料の境界断面を研磨し、主として顕微鏡観察により、黒鉛との反応性を調べた。そして同様にして実験を行なったUC, UC_2 試料の場合と比較検討した。

他方、固溶炭化物粉末に予め黒鉛粉末を、固溶体中のUC がCと反応して UC_2 に変化するに要するC量より幾分多く配合し、混合、圧縮成形したのち、 $1,600^{\circ}$, $1,800^{\circ}$, $2,000^{\circ}\text{C}$ にてそれぞれ2 hr 真空中で加熱した。この試料について、顕微鏡組織およびX線回折による固溶体の格子常数の変化を調べ、黒鉛との反応性を検討した。

7. 測定方法

(1) 炭素分析

鉄鋼中の炭素分析法に準拠して容量法で行なった。全炭素と遊離炭素を測定し、その差から結合炭素を求めた。

(2) X線回折

化合物の同定は、50~100メッシュの各試料をワセリンで練り、G-M X線回折計により行なった。

格子常数の測定は、焼結体をベンゾール中で粉碎し、直径約0.1 mmのガラス棒の周囲に極く微量の試料粉末をシリコングリースとともに付着させ、ストラウメインスのフィルム支持法を使用し、ディバイジェ

ラーカメラを用いて行なった。

(3) 顕微鏡組織

ダイヤモンド砥石で研磨後、さらにダイヤモンドペーストでラッピングしたのち、 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=10:45:45$ 溶液で腐食し、検鏡した。

(4) 密度、気孔率および抗折力

密度、気孔率はテトラリンを用いて置換法により、抗折力は $26 \times 11 \times 5$ mm 寸法の試料を、中央一点荷重式の小型曲げ試験機にのせて測定した。なお、焼結体の理論密度は UC 13.63 g/cc, ZrC 6.66 g/cc, NbC 7.82 g/ccの値を用い、それぞれ組成に応じて算出した。

Ⅱ. 実験結果と考察

1. 炭化

炭化条件として、 UO_2 が完全に炭化し、しかも(U, Zr)C および(U, Nb)C 固溶体を形成するに充分と思われる $1,800^{\circ} \pm 50^{\circ}\text{C}$, 1 hrの加熱条件を選び、この条件で重量比として $\text{UC}/\text{ZrC}(\text{NbC})=75/25, 50/50, 25/75$ になるように配合した($\text{UO}_2 + \text{ZrC} + \text{C}$) および ($\text{UO}_2 + \text{NbC} + \text{C}$) を炭化し、生成物について炭素分析およびX線回折を行なった。その結果をTable 1に示す。いずれもX線回折では固溶炭化物の相しか認められず、また炭素分析によっても遊離炭素の割合い少ない比較的高純度のよいものが得られた。

Table 1 Properties of the Products Obtained by Carburizing Mixtures of UO_2 , $\text{ZrC}(\text{NbC})$ and Graphite Powders at $1,800^{\circ}\text{C}$ for 1 hr in Vacuum

Classification	(U,Zr)C			(U,Nb)C		
	25% ZrC	50% ZrC	75% ZrC	25% NbC	50% NbC	75% NbC
X-ray identification	(U,Zr)C only	(U,Zr)C only	(U,Zr)C only	(U,Nb)C only	(U,Nb)C only	(U,Nb)C only
Carbon analysis (%) combined free	6.08	7.76	9.16	6.08	7.52	9.26
	0.38	0.43	0.72	0.33	0.34	0.24

2. 焼結

ヘキサシアン中でボールミル粉碎した(U,Zr)C および (U,Zr)C 固溶炭化物粉末をもとにし、 $1,500^{\circ}$, $1,750^{\circ}$, $2,000^{\circ}\text{C}$ にて、それぞれ1 hr 真空中で焼結した試料について、密度の変化を調べた結果をFig. 1に示す。

(U,Zr)C, (U,Nb)Cのいずれの組成のものも、焼結温度の上昇とともに密度も上昇するが、一般に $1,750^{\circ}\text{C}$ 以上では密度上昇の割合が少なくなり、飽和状態に近づく傾向を認めた。ただ、ZrC75%の(U,Zr)C および

NbC 25%の(U,Nb)Cは直線的な上昇を示した。また、(U,Zr)CはUCの少ないほど密度が低く、焼結性の悪くなる傾向を示したが、(U,Nb)Cの場合には逆にUCの割合のもっとも多いNbC25%が最も低い密度を示した。これは原料粉末の平均粒度を測定したところ、NbC 25%の(U,Nb)C粉末は 1.5μ で、他のNbC 50%, 75%のそれぞれ $1.1, 1.2\mu$ にくらべて大きかったため、組成よりも粒度の方が焼結性に大きく影響したものと考えられる。なお、(U,Zr)C粉末の平均粒度は、

Fig. 1 Effect of Sintering Temperature on the Densities of (U,Zr)C and (U,Nb)C Pellets Compacted at 3 t./cm² and Sintered in Vacuum for 1 hr

いずれの組成のものも同じく 1.4 μ であった。

これらの焼結体のうち、2,000°C, 1hr 焼結した試料についての顕微鏡組織を Plate 1 (a)~(f) に示す。(U,Zr)C, (U,Nb)C いずれの焼結体も UC の割合の多いほど結晶粒が成長している。しかし、(U,Nb)C の結

晶成長は (U,Zr)C にくらべるとかなり少なく、UC の最も多い UC 75% のものでも結晶粒の大きさは 5~10 μ 程度であった。さらにこれらの焼結体について、密度、気孔率、C 分析値、抗折力、X 線回折などの諸性質を調べた結果を Table 2 に示す。

Table 2 Properties of Sintered (U,Zr)C and (U,Nb)C Bodies

Classification	(U,Zr)C			(U,Nb)C		
	25% ZrC	50% ZrC	75% ZrC	25% NbC	50% NbC	75% NbC
Density (% T.D)	93~94	95~96	90~91	96~97	97~98	95~96
(g/cc)	10.1~10.2	8.5~8.6	6.8~6.9	9.7~9.8	9.7~9.8	8.3~8.4
Porosity (%)	open	0 ~ 1	1 ~ 2	4 ~ 5	1 ~ 2	0.5 ~ 1
	closed	5 ~ 7	2 ~ 4	4 ~ 6	1 ~ 3	1 ~ 1.5
Carbon analysis (%)	combined	6 ~ 6.2	7.6 ~ 7.8	9.1 ~ 9.3	6 ~ 6.2	7.4 ~ 7.6
	free	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3	<0.3
X-ray identification	(U,Zr)C only	(U,Zr)C only	(U,Zr)C only	(U,Nb)C only	(U,Nb)C only	(U,Nb)C only
Transverse rupture strength (kg/mm ²)	12~15	12~15	15~20	15~20	15~20	10~15
Grain size (μ)	15~20	10~15	5 ~ 10	5 ~ 10	3 ~ 5	2 ~ 3

Microstructures of (U,Zr)C and (U,Nb)C Pellets
Sintered in Vacuum for 1 hr at 2,000°C ($\times 250$)

Plate 1

3. 焼結体の耐食性

100°Cの沸騰水および87 kg/cm²で加圧した300°Cの高温水に対する腐食試験の結果をPlate 2に示す。100°Cの沸騰水中の10 hr試験では(U,Zr)C, (U,Nb)Cのいずれの試料も、外観および重量変化は全然認められず、もとの金属光沢を呈していた。一方、UC, UC₂焼結体は短時間で崩壊、あるいはかなりの重量減を示

Classification Testing conditions	UC		(U,Zr)C			(U,Nb)C		
	UC	UC ₂	25% ZrC	50% ZrC	75% ZrC	25% NbC	50% NbC	75% NbC
In H ₂ O at 100°C for 5 min								
	(3.55)	(4.7)						
In H ₂ O at 100°C for 2 hr								
	(1.77)	(4.18)						
In H ₂ O at 100°C for 10 hr								
			(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
In H ₂ O at 300°C (87 kg/cm ²) for 7 hr								
			(-)	(-)	(-)	(0.3)	(0.2)	

The figures in the parentheses show the weight loss (mg/cm²) of specimens.

Comparative Corrosion Resistance of Sintered UC, UC₂, (U,Zr)C and (U,Nb)C Bodies in Hot Water

Plate 2

した。したがって、UCにZrCあるいはNbCを添加して固溶体により、その耐食性が顕著に改善されることがわかる。また、300°Cの加圧高温水で7 hr処理すると、NbC 50%, 75%の(U,Nb)C以外いずれも崩壊して粉状となり、腐食減量は測定できなかった。

HNO₃, HCl, H₂SO₄などの酸類の沸騰液に対する腐食試験の結果は、Plate 3に示すように、いずれの酸に対しても、(U,Zr)C, (U,Nb)CともUCの割合の多い試料ほど外観変化が激しく、また腐食減量も多い。(U,Zr)Cと(U,Nb)Cとを比較すると、全般を通じて(U,Nb)Cの方が良好な結果を示した。酸の種類による差は、HNO₃に対して最も腐食されやすく、ついでH₂SO₄, HClの順とみなされる。

Classification Testing conditions	(U,Zr)C			(U,Nb)C		
	25% ZrC	50% ZrC	75% ZrC	25% NbC	50% NbC	75% NbC
In boiling HCl (21%) for 1 hr						
	(1.60)	(0.7)	(0.2)	(0.2)	(0.1)	(0)
In boiling HNO ₃ (35%) for 1 hr						
	(4.33)	(25.4)	(22.5)	(0.7)	(0.2)	(0.1)
In boiling H ₂ SO ₄ (60%) for 1 hr						
	(22.5)	(9.6)	(6.7)	(1.9)	(0.9)	(1.9)

The figures in the parentheses show the weight loss (mg/cm²) of specimens.

Comparative Corrosion Resistance of Sintered (U,Zr)C and (U,Nb)C Bodies in Boiling Mineral Acid

Plate 3

4. 焼結体の耐酸化性

自然流通の空気中で、200°, 300°, 400°, 500°Cの各温度でそれぞれ1 hr加熱し、外観変化および重量変化を調べた結果をPlate 4に示す。300°Cまではほとんど変化がなく、酸化皮膜のため表面が薄く着色したに

Classification Testing conditions	UC		(U,Zr)C			(U,Nb)C		
	UC	UC ₂	25% ZrC	50% ZrC	75% ZrC	25% NbC	50% NbC	75% NbC
In air at 200°C for 1 hr								
	(0.1)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
In air at 300°C for 1 hr								
	(0.3)	(0.1)	(0.3)	(0.2)	(0.1)	(0.2)	(0.2)	(0.1)
In air at 400°C for 1 hr								
	(34.3)	(0.1)	(14.0)	(0.6)	(0.6)	(1.8)	(0.3)	(0.2)
In air at 500°C for 1 hr								
	(68.9)	(6.8)	(46.6)	(8.1)	(2.2)	(11.1)	(7.1)	(0.3)

The figures in the parentheses show the weight gain (mg/cm²) of specimens.

Comparative Oxidation Resistance of Sintered UC, UC₂, (U,Zr)C and (U,Nb)C Bodies in Heated Air

Plate 4

すぎなかった。400°Cになると、UCは多量に、ZrC 25%の(U,Zr)C、NbC 25%の(U,Nb)Cは少量崩壊が始まるが、他はほとんど形状の変化はなかった。500°Cになると、いずれの試料も崩壊が始まり、とくに上記3種類の試料は粉状となった。

以上の外観変化および酸化増量からみて、耐酸化性はUCが最も悪く、UC₂とZrC 25%の(U,Zr)C、NbC 25%の(U,Nb)Cは同程度で、ZrC、NbCの含有量の多い試料が最もすぐれているとみなされる。

5. 高温における黒鉛との反応

(1) 焼結体と黒鉛板との反応

(U,Zr)C、(U,Nb)Cの固溶炭化物焼結体と黒鉛板との反応を調べた。このさいこれら固溶炭化物と比較のため、あらかじめUCおよびUC₂焼結体と黒鉛板との反応を試験した。Plate 5に顕微鏡観察により調べた結果を示す。UCについては、1,600°C加熱ですでに100μ程度のUC₂相が現われ、黒鉛との反応が始まっていることが認められた。さらに加熱温度が高くなると、黒鉛からの滲炭反応が急激に進み滲炭層のUC₂の幅が広がり、その幅は2,000°C、2 hrで約600μにも達する。UC₂については、2,000°Cまで顕微鏡組織的に異相が認められず、黒鉛と反応しないものとみなされる。

Reactivity between Sintered UC, UC₂ Pellets and Solid Graphite

Plate 5

(U,Zr)C 焼結体と黒鉛板との反応は、Plate 6に示すように、ZrC 30 mol%の(U,Zr)Cでは1,800°C以上、ZrC 50 mol%の(U,Zr)Cでは2,000°Cでの反応で、初めてUC₂相を含む滲炭層が現われ、黒鉛との反応が認められた。しかし、ZrC 80 mol%の(U,Zr)Cは2,000°C、2 hrの加熱でも境界面に滲炭層を認めず、この範囲では黒鉛と反応しないことを知った。したがって、ZrC

の添加量の多いほど黒鉛と反応し難くなるといえる。

Reactivity between Sintered (U,Zr)C Pellets and Solid Graphite

Plate 6

(U,Nb)C 焼結体と黒鉛板との反応は、Plate 7に示すように、NbC 30 mol%の(U,Nb)Cには1,800°C以上で滲炭層が現われ、黒鉛との反応が認められた。しかし一方、NbCの添加量が50 mol%以上になると、すなわちNbCの添加量が増加すると、2,000°C、2 hr加熱しても滲炭層は認められず、黒鉛と反応しないことを

Reactivity between Sintered (U,Nb)C Pellets and Solid Graphite

Plate 7

知った。

(2) 固溶炭化物粉末と黒鉛粉末との反応

(U,Zr)C, (U,Nb)C の固溶炭化物粉末と黒鉛粉末との高温における反応を調べた結果を Plate 8 (a)~(i) および Plate 9 (a)~(i) に示す。ZrC(NbC) 80 mol% 以外の試料はいずれも 1,600°C, 2 hr 加熱ですでに黒鉛と反応

し、上述の黒鉛板と反応しなかった試料でも UC₂ 相の発生を認めた。したがって、粉末間の反応の方が進行しやすいものとみなされる。しかし、ZrC(NbC) を 80 mol% 添加した固溶体は、上述の黒鉛板との場合と同様に 2,000°C, 2 hr 加熱しても UC₂ 相を認めず、黒鉛と反応しないことを知った。

Microstructures of the Mixtures of (U,Zr)C with Various Compositions and Graphite Powders, Compacted and Heated in Vacuum at Various Temperatures for 2 hr ($\times 500$)

Plate 8

Microstructures of the Mixtures of (U,Nb)C with Various Compositions and Graphite Powders, Compacted and Heated in Vacuum at Various Temperatures for 2 hr ($\times 500$)

Plate 9

また、固溶体がCと反応して UC_2 が発生すれば、固溶体中の UC の濃度は低くなり、その格子常数が変化することになる。そこで、各温度で処理した試料について固溶体の格子常数を測定し、その変化から黒鉛との反応を調べるとともに、各処理温度において UC_2 が現われる限界の組成を求めてみた。

真空中で $1,600^\circ$, $1,800^\circ$, $2,000^\circ$ C にてそれぞれ 2 hr 加熱処理した (U,Zr)C-C および (U,Nb)C-C 試料について格子常数を調べた結果を Figs. 2, 3 に示す。いずれも処理温度の高いほど、また ZrC(NbC) の少ないほど格子常数の変化が大きく、黒鉛と反応しやすいことを知った。また ZrC(NbC) 80 mol% 添加した試料については、いずれの処理温度でも格子常数の変化は認められなかった。したがって、これらの試料は黒鉛と反応しなかったものとみなされる。

Variation of Lattice Constant of the Mixtures of (U,Zr)C and Graphite Powders, Compacted and Heated in Vacuum at Various Temperatures for 2 hr, with Composition of (U,Zr)C

Fig. 2

さらに、各処理温度ごとに組成を異にする試料について格子常数の値を直線で結び、この直線と固溶体のみの組成と格子常数との関係を示す直線*との交点を求めると、その温度で黒鉛と反応し UC_2 が現われる限界の組成を知ることができる。このようにして求めた限界組成を Figs. 4, 5 に示す。 $2,000^\circ$ C, 2 hr で ZrC

Variation of Lattice Constant of the Mixtures of (U,Nb)C and Graphite Powders, Compacted and Heated in Vacuum at Various Temperatures for 2 hr, with Composition of (U,Nb)C

Fig. 3

約 72 mol% NbC 約 63 mol%, $1,800^\circ$ C, 2 hr で ZrC 約 66 mol%, NbC 約 55 mol%, $1,600^\circ$ C, 2 hr で ZrC 約 52 mol%, NbC 約 53 mol% 以上含有する (U,Zr)C および (U,Nb)C 固溶炭化物は、黒鉛と反応しないものとみなされる。これらの値を Benesovskyら⁽⁶⁾の求めた値と比較すると、かなりの差が認められた。これは加熱条件あるいは試料粉末の性質の相違に起因するものと考えられる。本実験

Fig. 4 UC-ZrC-C Ternary System

* この直線関係から、UC-ZrC系およびUC-NbC系は、すでに報告⁽⁴⁾⁽⁵⁾されているように、全率固溶体を形成することが確認できた。

では、加熱時間が比較的短かったため、試料は平衡状態に達しているとはいえないかも知れない。しかし、2,000°C, 2 hr 加熱の場合には、Cと反応して格子常数の変化した試料は、いずれの組成もほとんど一定の格子常数を示したので、平衡状態に近いものと推定される。

Fig. 5 UC-NbC-C Ternary System

IV. 結 言

以上の実験結果を要約すると、

- (1) UO_2 , $\text{ZrC}(\text{NbC})$ および黒鉛粉末を当量配合し、 $1,800^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$, 1 hr, 10^{-4} mmHg の真空中で加熱することにより、完全に固溶し、しかも遊離炭素の比較的少ない純度のよい $(\text{U, Zr})\text{C}$ および $(\text{U, Nb})\text{C}$ 固溶炭化物が得られた。
- (2) (1)により得られた $(\text{U, Zr})\text{C}$ および $(\text{U, Nb})\text{C}$ をもとにし、それぞれボールミル粉碎して 3 t./cm^2 で圧縮成形したのち、 10^{-4} mmHg の真空中で $1,950^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$, 1 hr 焼結することにより、理論密度の90%以上の高密度の $(\text{U, Zr})\text{C}$ および $(\text{U, Nb})\text{C}$ 焼結体が得られた。
- (3) $\text{ZrC}(\text{NbC})$ を25%以上含有する $(\text{U, Zr})\text{C}$ および $(\text{U, Nb})\text{C}$ 焼結体は、 100°C の沸騰水中で10 hr 処理しても外観および重量変化は全然認められず、UC および UC_2 にくらべてはるかに耐食性のすぐれていることを知った。酸類に対する耐食性は $\text{ZrC}(\text{NbC})$ の添加量の多いほど良好な結果を示

した。

加熱した空気中における耐酸化性は、 400°C 以上でいくらか重量増加を示し、一部崩壊するが、UC にくらべて良好な結果を示した。また、 $\text{ZrC}(\text{NbC})$ の添加量の多いほど良好となる。

- (4) $(\text{U, Zr})\text{C}$ あるいは $(\text{U, Nb})\text{C}$ 固溶炭化物と黒鉛とが反応して UC_2 を生ずるさいの固溶炭化物の限界の組成は、 $1,600^\circ\text{C}$, 2 hr で ZrC 約52 mol%, NbC 約53 mol%, $1,800^\circ\text{C}$, 2 hr で ZrC 約66 mol%, NbC 約56 mol%, $2,000^\circ\text{C}$, 2 hr で ZrC 約72 mol%, NbC 約63 mol% とみなされる。
- (5) したがって、 $(\text{U, Zr})\text{C}$ および $(\text{U, Nb})\text{C}$ は、UC, UC_2 にくらべて耐食、耐酸化性が良好であること、しかも UC よりも黒鉛と反応し難く、 ZrC 72 mol% あるいは NbC 63 mol% 以上含む場合には、 UC_2 と同様に $2,000^\circ\text{C}$ まで黒鉛と反応しないこと、さらに UC_2 のような相変化、分解を生じないことなどの特徴を有する。これらの観点から $(\text{U, Zr})\text{C}$ および $(\text{U, Nb})\text{C}$ は、黒鉛-ウランカーバイド系分散型核燃料として極めて有望なものと考えられる。

これに関しては、さらにその他の物理化学的性質を調べるとともに炉中試験を進めたい。

終りに臨み、本研究にあたりご懇篤なご指導を賜った大阪大学教授佐野忠雄先生ならびに当研究所材料第一研究室長渡辺孝章博士に深甚なる謝意を表するとともに、X線回折にご協力いただいた当研究所物理第二研究室打越 肇氏に厚くお礼申し上げる。

(1963年 4月30日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) R. W. PIDD, *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **30**, 10, 1575 (1958).
- (2) P. STEPHAS, E. W. HOYT: *Ceramic Bull.*, **40**, 5, 320 (1961).
- (3) 山本一雄: 本誌, **6**, No.3, 134~143 (1964).
- (4) L. D. BROWNLEE: *J. Inst. Metals*, **87**, 58 (1958).
- (5) W. G. WITTEMAN: *LA-2159*, (1957).
- (6) F. BENESOVSKY, E. RUDY: *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, **9**, 65 (1961).