ThC-UC 固溶体の熱力学的性質

尾崎 誠* 小畑直巳** 桐原朝夫**

Makoto Osaki, Naomi Obata and Tomoo Kiriha: Thermodynamic Properties of ThC-UC Solid Solutions. The partial molar free energies of thorium in ThC-UC solid solutions were measured from 700 to 950°C by means of the solid state galvanic cells of the type Th, ThF₄/CaF₂/ThF₄, Th_{1-x}U_xC. The following results were obtained:

(1) The partial molar free energy of thorium in ThC-UC solid solution increases negatively with decreasing thorium content, and the absolute value of partial molar entropy of thorium shows the maximum near Th_{0.5}U_{0.5}C. (2) As the ThC-UC solid solution is assumed to be a quasi-binary system of thorium and uranium, the partial molar free energy of uranium was calculated from that of thorium, and the free energy of mixing was estimated. (3) The interaction energy between thorium and uranium in Th-U-C system was calculated according to a model of the strictly regular solution. The interaction between thorium and uranium is attractive and its temperature dependence corresponds fairly well with partial molar entropy of thorium in ThC-UC solid solution.

(Received September 28, 1972)

I. 緒 言

高温ガス炉の燃料として ThC₂-UC₂ 系が開発されているが、高温での熱伝導率が高く Th および U の含量が多い点から、ThC-UC 系が有望と考えられる。しかし、この系についての各成分の活量値が求められていないため、燃料としての両立性(compatibility)を検討する基礎が不明確である。本研究は ThC-UC 系の熱力学量を明らかにすることを目的としている。

Th-C 系の熱力学的性質に関しては Egan⁽¹⁾, Aronson⁽²⁾, Satow⁽⁴⁾⁽⁵⁾ によって固体電解質を用いた固体電池法により ThC, ThC₂ 中のトリウムの部分モル自由エネルギーが測定され、ThC, ThC₂ の生成の自由エネルギー等の熱力学的性質が求められている。U-C 系においても同様に固体電池法により、Egan ら⁽⁶⁾ によって測定が行なわれている。本研究においては固体電池法により、ThC-UC 固溶体中のトリウムの部分モル自由エネルギーを求め、今日までほとんど研究の進められていない ThC-UC 系の熱力学的性質の解明を試みた。

II. 実 験 方 法

フッ化カルシウムは、600 から 1000°C の範囲でフッ素のイオン伝導のみを示す⁽⁷⁾ことが知られており、この温度範囲では他の物質と反応しないので固体電解質として使用でき、これを用い電池を組むと下記のようになる。

Th, ThF₄/CaF₂/ThF₄, ThC-UC Solid Solution

この電池の左極は負となり次の反応が考えられ、

右極は正となり、

の反応が起きている。但し Th は ThC-UC 固溶体中のトリウムである。全体の反応は

となり、この電池の起電力 E からただちに ThC-UC 固溶体中のトリウムの部分モル自由エネルギー $\Delta\bar{G}_{\text{Th}}$ は

$$\Delta\bar{G}_{\text{Th}} = -nFE$$

として求める。但し n は移動するフッ素イオンの電価数であり、 $n=4$ である。 F はファラデー定数である。

フッ化カルシウムは、15 mmφ、2~3 mm 厚のペレットに成型し焼結の上使用した。トリウム金属と、フッ化トリウムおよび ThC-UC 固溶体と、フッ化トリウムは、いずれも粉末を等重量混合の上 8 mmφ、2~3 mm 厚のペレットに成型した。これらの操作はグローブボックス等を用いアルゴン雰囲気で行なった。ThC-UC 固溶体は、トリウム、ウラン金属と黒鉛を共にアルゴン中でアーク溶解し直接反応により製造し、1500°C、6 時間、 2×10^{-6} mmHg の真空下で焼鈍した。トリウム、ウラン金属と黒鉛は原子炉級の純度のものであった。電池は先に述べた 3 種のペレットを Fig. 1 に示すように組み、起電力の測定は 1 気圧の精製したアルゴン雰囲気下で行ない、測定温度は 700 から 950°C の範囲であった。起電力は記録計 (内部抵抗 1 MΩ)

* 名古屋大学大学院、現在：大同製鋼株式会社 (Graduate School, Nagoya University, Nagoya. Present address: Daido Steel Co., Ltd., Nagoya)

** 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

(1) J.J. Egan: J. Phys. Chem., **68** (1964), 978.

(2) S. Aronson: *Compounds of Interest in Nuclear Technology*, AIME, (1964), 247.

(3) S. Aronson and J. Sadofsky: J. Inorg. Nucl. Chem., **27** (1965), 1769.

(4) T. Satow: J. Nucl. Mat., **21** (1967), 249.

(5) T. Satow: J. Nucl. Mat., **21** (1967), 255.

(6) W. K. Behl and J. J. Egan: J. Electrochem. Soc., **113** (1966), 376.

(7) R. W. Ure, Jr.: J. Chem. Phys., **26** (1957), 1363.

Fig.1 Apparatus for emf measurement

に入れ時間変化を追い、安定したところで値を読みとった。電池の内部抵抗は 900°C で 50Ω 程度であった。

ThC-UC 固溶体は、起電力のほかに X 線回折 (ディフラクトメーター法) により格子定数の測定を行なった。

ThC-UC 固溶体の分析は次のように行なった。炭素分析は JIS に準拠して行なった。トリウムとウランは TBP により分離をし、重量法により定量した。

III. 実験結果

1. ThC の起電力値

はじめに ThC-UC 固溶体の基準となる ThC について述べる。ここで用いた ThC は $\text{ThC}_{0.94}$ のもので、ThC の組成幅⁽⁵⁾ ($\text{ThC}_x, 0.70 \leq x \leq 0.95$) の上限のものである。Fig. 2 に本実験で得られた起電力と、これまでに Aronson, Sadofsky⁽³⁾ および Satow⁽⁵⁾ によって得られた起電力を示した。Fig. 2 からわかるように今回の実験値は Satow によるものとよい一致を示している。Satow によると、Aronson, Sadofsky の場合電池を構成している三つのペレットの外径が同じであるため、導電性物質がフッ化カルシウムのペレットの周囲に付着して起電力を下げたこと、および四フッ化トリウムと炭化トリウムの混合の割合の違いによるとしている。本実験でのペレットの構成は既に実験方法の所で述べたが、これは Satow と同じ方法によっており、これによって再現性のある結果が得られた。

Fig. 2 Emf of thorium in Th, $\text{ThF}_4/\text{CaF}_2/\text{ThF}_4$, ThC cells, comparing with other experiments

2. ThC-UC 固溶体について

Rudy⁽⁸⁾によれば ThC と UC は完全に固溶し ThC 側で広い組成幅を有しているが、ここでは基準となるべき ThC-UC 固溶体の性質を明確にする必要があるため組成幅の上限のものを使用した。これは炭素分析により確認した。また Th と U の定量は $\text{Th}_{0.31}\text{U}_{0.69}\text{C}$ のもののみについて行なった。他は Th と U の配合量である。これは $\text{Th}_{0.31}\text{U}_{0.69}\text{C}$ のものが配合量を用いた場合格子定数と組成の直線関係から大きくずれていたためである。

Fig. 3 に本実験で用いた ThC-UC 固溶体の組成と格子定数の関係を示した。X 線回折図形はすべての試料で単相であることを示しており、ThC と UC は完全に固溶した。また格子定数は組成に対して直線的に変化している。

Fig. 3 Lattice parameters of ThC-UC solid solutions with various compositions

Fig. 4 Temperature dependence of emf of thorium in various ThC-UC solid solutions referred to thorium metal

Table 1 Partial molar free energy and entropy of thorium in ThC-UC solid solutions

	$-\bar{G}_{\text{Th}}$ (kcal/mol)		$-\bar{S}_{\text{Th}}$ (cal/mol·deg)
	800°C	900°C	
ThC	22.7	21.9	8
$\text{Th}_{0.74}\text{U}_{0.26}\text{C}$	30.6	28.2	24
$\text{Th}_{0.60}\text{U}_{0.40}\text{C}$	35.4	31.2	42
$\text{Th}_{0.48}\text{U}_{0.52}\text{C}$	40.0	34.6	54
$\text{Th}_{0.31}\text{U}_{0.69}\text{C}$	48.1	44.7	34
$\text{Th}_{0.25}\text{U}_{0.75}\text{C}$	53.1	50.9	21

(8) E. Rudy: *Thermodynamics of Nuclear Materials*, IAEA, Vienna, (1962), 257.

Fig. 4 に各試料の起電力対温度の関係を示し、Table 1 に各試料の各温度での ThC-UC 固溶体中のトリウムの部分モル自由エネルギーおよび部分モルエントロピーを示す。図あるいは表からわかるように起電力はトリウムの少ない組成のものほど高い値を示しており、トリウムとウランの比が 1 付近で温度に対して最大の変化を示している。

IV. 考 察

1. ウランの活量と混合の自由エネルギー

ThC-UC 固溶体は、トリウム、ウラン、炭素の 3 元系であるから、熱力学的には少なくとも 2 成分についての測定が必要である。しかし ThC-UC 固溶体の構造を考えると、ThC-UC 固溶体は NaCl 型結晶構造を有しており、金属原子と炭素原子がそれぞれ面心立方格子を組んでいる。ThC と UC を固溶させることは、金属原子の組んでいる格子においてトリウム原子とウラン原子を置き換えることであり、炭素原子の組んでいる格子は ThC と UC を固溶させることによりそれ自体の配置は変化していないと見ることができる。それ故、ここでは ThC と UC の固溶はトリウムとウランの固溶とみなすことにする。これによりトリウム、ウラン、炭素の 3 元系をトリウム、ウランの擬 2 元系として取り扱う。

先に述べたように ThC-UC 固溶体をトリウム、ウランの 2 元系と考えれば、Gibbs-Duhem の式によりトリウムの部分モル自由エネルギーの測定結果から次式によりウランの部分モル自由エネルギーが計算される。

$$\Delta \bar{G}_U = \int_{\Delta \bar{G}_{ThC}}^{\Delta \bar{G}_{Th}U_{1-x}C} N_{Th}/N_U d\Delta \bar{G}_{Th}$$

$\Delta \bar{G}_U$: Th-U 擬 2 元系固溶体中のウランの部分モル自由エネルギー, N_{Th}/N_U : トリウムとウランの原子数比。

この式に各試料と ThC とのトリウムの部分モル自由エネルギーの差、すなわち ThC と UC を固溶させたことによるトリウムの部分モル自由エネルギーの変化量をあてはめることにより、ウランの部分モル自由エネルギーの変化量を得ることができる。Fig. 5 に 900°C におけるトリウム

Fig. 5 Partial molar free energy of thorium and uranium, and free energy of mixing in ThC-UC solid solutions

(測定値)とウラン(計算値)の部分モル自由エネルギーの変化量を示した。これらの値に各組成比を掛けたものの和は ThC と UC の混合の自由エネルギーとなる。これを Fig. 5 に同時に示した。この値は $Th_{0.5}U_{0.5}C$ で、 $\Delta G_{mix} = -12$ kcal/mol である。なお、ここでは炭素の部分モル自由エネルギーが固溶により変化しないものと仮定し、ThC-UC 固溶体をトリウム、ウランの擬 2 元系として取扱っている。この場合の熱力学関数は Th+U+C 全量ではなくて、金属成分の 1 モル当りの量となる。

2. Strictly regular solution としての取り扱い

これまで ThC-UC 固溶体を Th-U 擬 2 元系として取り扱ったが、次に同様な仮定のもとに、トリウム・ウラン間の相互作用エネルギーについて考察する。実際の溶体を取り扱う場合、理想溶体に近いものとして零次近似の正則溶体がある。これは混合のエントロピーがゼロではないが、混合のエントロピー ΔS_{mix} が理想溶体と同じであり、完全に無秩序な混合を仮定しているため、実際の溶体についての厳密な取り扱いではない。ThC-UC 固溶体がこのような正則溶体として取り扱えないことは、Table 1 の結果から部分モル自由エネルギーの場合と同様な考えにより求めた混合のエントロピー ΔS_{mix} (試料の組成範囲で $-15 \sim -45$ cal/mol-deg) が、上記の正則溶体としての ΔS_{mix} (等モルの混合で 1.4 cal/mol-deg) と大きく異っていることから明らかである。

Fowler と Guggenheim⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ は相互作用エネルギーの大きい溶体にまで考え方を拡張し、最隣接原子の配置に及ぼす相互作用エネルギーの効果を厳密に取り扱って近似を高め、これを strictly regular solution と名づけている。これは実際の正則溶体に近いものである。Strictly regular solution は 2 種の単体の原子半径が同程度で結晶構造が同じであり、それらの溶体も単体と同じ結晶構造をとる場合に適用できる。幾何学的には原子半径の比が 1.26 以下であれば、多くの溶体についてこの条件がみたされる。

既に述べたように、ThC, UC の結晶構造はいずれも NaCl 型であり、格子定数はそれぞれ 5.342, 4.960 Å である。これらの炭化物中の金属と炭素の結合は共有結合性が強いので⁽¹¹⁾、C の共有結合半径 0.77 Å を用いると、Th, U の原子半径は 1.90 Å および 1.71 Å となる。この原子半径の比は 1.11 であり、ThC と UC は全率固溶体を形成するので、これを Th-U 擬 2 元系の strictly regular solution として扱うことは妥当と考えられる。

Strictly regular solution に対して、同種および異種原子間の最隣接相互作用を考え、次の式が導かれている⁽⁹⁾。

$$\Delta G_A^x = (\frac{1}{2}) ZRT \ln (\beta - 1 + 2x_A) / x_A (\beta + 1) \quad (1)$$

(9) R. Fowler and E. A. Guggenheim: *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, (1965), 351.

(10) E. A. Guggenheim: *Mixtures*, Oxford, (1952), 38.

(11) R. E. Rundle: *Acta Cryst.*, 1 (1948), 180.

$$\beta = \{1 + 4 x_A x_B [\exp(2 \omega_{AB}/ZRT) - 1]\}^{1/2} \quad (2)$$

但し, $\Delta G_A^{\text{ex}} = \Delta G_A - \Delta G_A^{\text{ideal}}$, $\Delta G_A^{\text{ideal}} = RT \ln x_A$

Z : 配位数, R : ガス定数, ω_{AB} : A, B 間の相互作用エネルギー, x_A, x_B : A 原子および B 原子のモル分率.

ω_{AB} の定義は次のとおりである. 2 種の純粋な単体 A, B において, それぞれの内部の A, B 原子を取り換えた時の全体の potential energy の増加が $2\omega_{AB}$ となる. また β は次のように導入されている. 最隣接原子の配置は ω_{AB}/kT の関数なので, 平衡状態では次の関係がなりたつ.

$$\bar{X}^2 = (N_A - \bar{X})(N_B - \bar{X}) \exp\{-2\omega_{AB}/ZkT\} \quad (3)$$

N_A, N_B は溶体中の A, B の原子数, $\bar{X}$ は AB pair の数が $Z\bar{X}$ となる値で, k は Boltzmann 定数である. (3) 式を解き $\bar{X}$ を求める過程で (2) 式のごとく β をおき,

$$\bar{X} = \{N_A N_B / (N_A + N_B)\} \cdot 2 / (\beta + 1) \quad (4)$$

となる. $\beta = 1$ すなわち $\omega_{AB}/kT = 0 (T \rightarrow \infty)$ では, (3), (4) 式は零次近似の正則溶体としての表示に還元される. (4) 式を用いて分配関数および熱力学関数を導くことにより, (1) 式が得られる. なお (1), (2) 式では実際の計算の便宜のために A, B の量をモル分率で, また ω_{AB} を 1 モル当りの量で表わした.

以上の考察により, ThC-UC 固溶体を Th-U 擬 2 元系の strictly regular solution とみなし, (1), (2) 式より $Z=12$ として ω_{ThU} を求めた. 結果を Table 2 に示す. ω_{ThU} は負の値であり, トリウムとウランの間に凝集力が働いていることがわかる. また, $\text{Th}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{C}$ の付近で起電力の温度変化が最大であった. すなわちトリウムの部分モルエントロピーの絶対値が最大であったのは, この組成において ω_{ThU} が温度に対して最大の変化をするからであることがわかる. なお, Table 2 に附記した ω_{ThU} の温度変化の値は, Table 1 に示すトリウムの部分モルエントロピーと, 各組成についてほぼ対応しているが, $\text{Th}_{0.48}\text{U}_{0.52}\text{C}$ については, $-\partial\omega/\partial T = 80 \text{ cal/mol}\cdot\text{deg}$ と相対的に大きな値が得られている. これはトリウムの部分モル自由エネルギー

の測定値のばらつきが, 計算結果に大きく影響したためと考えられる.

以上の結果は既に述べたように, 炭素の部分モル自由エネルギーは単一の ThC, UC の場合と固溶体の場合とで変化がないと考えて, Th-U-C 系をトリウムとウランの擬 2 元系として取り扱うことにより得られたものである. したがってトリウムの測定結果から Gibbs-Duhem の関係によって求めたウランの部分モル自由エネルギーは真の値とは言い難いが, ThC と UC の生成自由エネルギーは似た値⁽¹²⁾ (ThC: -25.9 kcal/mol , UC: -25.4 kcal/mol , at 1100°K) を示すので大差はないと考えられる. また, 同じことから ω_{ThU} の値も真の値ではないが, 傾向としては誤りのないものと考えられ, 混合のエントロピー, 振動のエントロピーでは説明のつかない ThC-UC 固溶体中のトリウムの部分モルエントロピーの変化を十分に説明しているものと考えられる.

一方, Fig. 3 に示したように ThC-UC 間の格子定数は直線的に変化しており, Vegard の法則を満足している. このことは上述の結果と一見矛盾するように考えられるが, 炭素の部分モルエンタルピーが ω_{ThU} を相殺する程度増加して, 全体としての混合のエントロピーが RT 程度となっていれば, Vegard の法則が成立することになり矛盾しないことになる. この点については今後, 炭素の部分モル自由エネルギーを求めて考察する.

V. 総 括

固体電池法により $700\sim 950^\circ\text{C}$ の範囲で ThC-UC 固溶体中のトリウムの部分モル自由エネルギーを測定し, 次のことを明らかにした.

(1) ThC-UC 固溶体中のトリウムの部分モル自由エネルギーは, トリウムの濃度の低いものほど負で絶対値が大きい値を示し, 部分モルエントロピーは $\text{Th}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{C}$ 付近において絶対値が最大となる.

(2) ThC-UC 固溶体をトリウムとウランの擬 2 元系として扱うことにより, ウランの部分モル自由エネルギーを求め, これから ThC と UC の混合の自由エネルギーを求めた.

(3) Strictly regular solution として ThC-UC 固溶体を扱い, トリウムとウランの相互作用エネルギーを求め, ThC-UC 固溶体の熱力学的特性との関連を検討した.

終りに, 本研究に当り装置の製作に御協力頂いた名古屋工業技術試験所の清水 博技官, および金属トリウムを提供して下さった昭和電工中央研究所の及川 孝氏に謝意を表します.

Table 2 Interaction energy between thorium and uranium in ThC-UC solid solutions

Composition	$-\omega_{\text{Th-U}}$ (kcal/mol)			$-\partial\omega/\partial T$ (cal/mol·deg) mean
	700°C	800°C	900°C	
$\text{Th}_{0.48}\text{U}_{0.52}\text{C}$	47	40	31	80
$\text{Th}_{0.31}\text{U}_{0.69}\text{C}$	36	33	31	25
$\text{Th}_{0.25}\text{U}_{0.75}\text{C}$	36	35	34	10

(12) C.E.Holly and E.K.Storms: *Thermodynamic of Nuclear Materials*, IAEA, Vienna, (1967), 397.