VI. 結 論

本研究の結果をまとめると下記のごとくである。

(1) 浸漬法および複合加工法により V に Cu-Si 合金を被覆して熱処理すると Cu-Si 合金中の Si のみが拡散して V と反応し V_5Si_3 および V_3Si 化合物が生成され、アーク溶解でつくられた V_3Si 試料と同じ 16.5°K の T_0 がえられる。

(2) V_5Si_3 の方が V_3Si より容易に生成され、Cu-Si 合金中の Si 量が増加し、熱処理温度が高くなるほどこれらの化合物層の厚さが増加する。950°C の熱処理では Cu-Si 合

金中の Si 濃度が約 5 at% 以下になると V_3Si は生成されない。

(3) 熱処理温度が高くなると V_3Si の J_0 が低下するが、これは結晶粒の粗大化によるものと解釈される。

(4) Cu-Si 合金中の Cu は V_5Si_3 に固溶しないため、 V_3Ga の場合とことなり、 V_3Si の生成促進には役立たず低い温度の熱処理で厚い V_3Si 層をうることは出来ない。

(5) 本研究による V_3Si 線材ではその作製条件を変えても、すでに実用化されている V_3Ga 線材にくらべかなり小さい I_0 しかえられなかった。

起電力法による $UFeC_2$ および UWC_2 の標準生成自由エネルギーの測定*

田 中 皓** 岸 田 靖 雄*** 森 山 徐 一 郎****

Hiroshi Tanaka, Yasuo Kishida and Joichiro Moriyama: Standard Free Energies for the Formation of $UFeC_2$ and UWC_2 by Electro-Motive Force Measurements. The standard free energies for the formation of $UFeC_2$ and UWC_2 were determined by E.M.F. measurements. The following fluorine concentration cells were operated in the temperature range 700 to 820°C.

$W/U, UF_3/CaF_2$ (single crystal) / $UF_3, UFeC_2-Fe-C/W$

$W/U, UF_3/CaF_2$ (single crystal) / $UF_3, UWC_2-WC-W/W$

From the E.M.F. values and these temperature dependences, the standard free energies of formation of the above carbides were calculated as follows:

$$\begin{aligned} \Delta^{\circ}G^{\circ}(UFeC_2) &= -33230 + 3.46 T & (995 \sim 1051^{\circ}K) & \text{cal/mol} \\ &= -35050 + 5.19 T & (1051 \sim 1084^{\circ}K) & \text{cal/mol} \\ \Delta^{\circ}G^{\circ}(UWC_2) &= -38715 - 7.04 T & (981 \sim 1048^{\circ}K) & \text{cal/mol} \\ &= -39700 - 6.15 T & (1048 \sim 1094^{\circ}K) & \text{cal/mol.} \end{aligned}$$

(Received February 20, 1973)

I. 緒 言

ウラン-炭素-金属 3 元系には、 UMC_2 (M: 金属) 型の 3 元化合物を形成するものが存在する。その場合金属としては Fe, W, Cr, V, Mo, Ni, Re, Co, Mn などが知られている。これらの化合物の諸性質について在来の知見を Table 1^{(1)~(3)}} に示した。これらの他に UWC_2 などの熱膨張係数の測定⁽⁴⁾ が報告されているが、Table 1 に挙げた以外の諸性質については、未だ不明の点が多いのが現状であ

る。ところで、UC (一炭化ウラン) を核燃料として用いる場合、核分裂生成物中の炭化物形成元素の動向、あるいは被覆材との両立性の問題などを検討する際に前記 3 元化合物は非常に深い関係を有する場合が多い。例えば、核分裂生成物が生じた場合にそれらがどのような形態をとり得るかを知ること、分裂時の燃料の C/U 比の変化などを予測する手段の一つとなり、前述の 3 元化合物の熱力学的諸量などの知見を得ることの意味は大きい。本研究では、まず $UFeC_2$ および UWC_2 の熱力学的諸量の測定を弗化物固体電池起電力法を用いて行なった。

(1) H. Holleck and H. Kleykamp: J. Nucl. Mat., **32** (1969), 1.

(2) 武藤 正, 古屋広高, 笹尾信之: PNCPU-MEMO-032, (1969).

(3) 秋元勇巳: 新金属工業, (1969), 112, 176, 216, 241, 309.

(4) M. Uchida and M. Ichikawa: J. Nucl. Sci. Tech., **8** (1971), 651.

** 京都大学大学院, 現在: 三菱金属鉱業株式会社 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto. Present address: Mitsubishi Metal Co., Tokyo)

*** 京都大学大学院, 現在: 鐘紡株式会社 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto. Present address: Kanabō Co. Ltd., Osaka)

**** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

* 1970 年 10 月金属学会尼崎大会に一部発表

Table 1 Some properties of UMC_2 -type carbides

Carbide	Structure	Lattice parameter Å		
		a	b	c
UFeC_2	tetragonal	4.942	—	7.381
UCoC_2	tetragonal	4.944	—	7.316
UNiC_2	tetragonal	4.961	—	7.346
UMnC_2	orthorhombic	5.04	3.172	10.74
UMoC_2	orthorhombic	5.625	3.249	10.980
UWC_2	orthorhombic	5.6286	3.2514	10.9740
UCrC_2	orthorhombic	5.42	3.22	10.61
UToC_2	orthorhombic	5.4	3.22	10.9
UReC_2	orthorhombic	5.489	3.2229	10.7416
UVC_2	—	—	—	—

II. 実験原理

1. 相関係

Figs. 1, 2 に各々 U-C-Fe 系⁽⁵⁾, U-W-C 系⁽⁶⁾⁽⁷⁾の等温断面図を示したが, Fig. 2 でみられるように, U-W-C 系には 3 元化合物としては, UWC_2 と $\eta\text{-UWC}_2$ の 2 種が存在する。 $\eta\text{-UWC}_2$ については, 現在でも不明の点が残っているが, UWC_2 にほとんど近い組成である低炭素型化合物で, $\text{UMoC}_{1.7}$ と同様に単斜方系の結晶構造を有することが予想されている。

2. 固体電池

本研究では, ホタル石 (CaF_2) の単結晶を電解質として

Fig. 1 Phase diagram of the U-Fe-C system

Fig. 2 Phase diagram of the U-W-C system at 1500°C

用い, (1), (2) に示すような電池を構成した。

(1), (2) で示されるような弗素濃淡電池の示す平衡起電力値を E とすれば, 次の (3) 式が成立する。

$$E = (1/2F) \int_{\mu'_{F_2}}^{\mu''_{F_2}} t_{\text{ion}} d\mu_{F_2} \\ = RT/2F \ln (F'_{F_2}/P'_{F_2}) \quad (3)$$

ここに, F : ファラデー定数, T : 絶対温度, μ'_{F_2} , μ''_{F_2} : 各々左右極での弗素の化学ポテンシャル, F'_{F_2} , P'_{F_2} : 各々左右極での弗素分圧, t_{ion} : 弗素イオンの輸率, この場合 $t_F = 1$ とおける。

さらに各電極において, (4) 式に示す関係が成立する。

$$K = a_{\text{UF}_3} / (a_{\text{U}} \cdot P_{F_2}^{3/2}) \quad (4)$$

ここで, 左右両極の UF_3 の活量はほとんど等しいとみなせるので⁽⁸⁾, (2) 式は次の (5) 式のように表わすことが出来る。

$$E = - (RT/2F) \ln (a''_{\text{U}}/a'_{\text{U}}) \quad (5)$$

ここに, a'_{U} , a''_{U} は各々左, 右極でのウランの活量を表わす。

(5) 式で, $a'_{\text{U}} = 1$ とおくと次の (6) 式が成立する。

$$RT \ln a''_{\text{U}} = \Delta G(U) = -3EF \quad (6)$$

すなわち (1), (2) の電池の示す起電力値から, 右極すなわち炭化物中の U の相対部分モルエネルギー値を得ることが可能である。

次に, 前述の関係をを用いて, UFeC_2 および UWC_2 の標準生成自由エネルギー値がいかに得られるかを述べる。

まず, (1) の電池において, 左右各極では (7), (8) に示すような半電池反応が進行する。

したがって電池 (1) での全反応は

となる。ここで, Fe, C の活量は純粋状態のそれにほとんど等しいとかけ, かつ上記の系で平衡する UFeC_2 の活量を 1 とおけば, UFeC_2 の標準生成自由エネルギー値は次式で与えられる。

$$\Delta^f G^\circ (\text{UFeC}_2) = \Delta G(U) = -3EF \quad (10)$$

一方, UWC_2 についても, 上記と同様の考え方で, 次のように示される。

$$\Delta^f G^\circ (\text{UWC}_2) = \Delta G(U) + Z \Delta^f G^\circ (\text{WC}) \\ = -3EF + 2 \Delta^f G^\circ (\text{WC}) \quad (11)$$

ただし, (11) 式では (10) 式と異なり, $\Delta^f G^\circ (\text{UWC}_2)$ を得るには WC の標準生成自由エネルギー値が必要となる。

(8) 田中 皓, 山口昭雄, 森山徐一郎: 金属学会誌, **35** (1971), 1161.

† 約 1250°C 以下の温度では W_2C は存在しないので本実験で用いた温度領域に対応しないが, 現在までに報告されたものが全て 1250°C 以上のものなので, ここでは 1500°C のものを示した。

(5) J. L. Nichols and J. A. C. Marples: *Carbides in Nuclear Energy*, (1964), 246.

(6) W. Chubb and D. L. Keller: BMI-1685, (1964).

(7) M. Ugajin and I. Takahashi: J. Nucl. Mat., **37** (1970), 303.

III. 実験方法

1. 試料調製

UF₃ は UF₄ を出発物質として、以下に記述する方法を用いて調製したものを実験に供した。数百 ppm 程度の水分を含む UF₄ (動力炉・核燃料開発事業団製) に酸性弗化アンモニウム (NH₄HF₂) を加え、この混合物を白金製ルツボに入れ、脱酸アルゴンガス流中 ($P_{O_2} < 10^{-15}$ atm), 300~350°C で脱水処理を行ない、次いで残存アンモニウム塩を 700°C 程度で揮発除去して無水の UF₄ として得、これに金属ウラン (動力炉・核燃料開発事業団製) を水素化物を経由して得た粉末を所定量混合し、この混合物を 6.5 mmφ, 厚さ 3~4 mm に 3~4 t/cm² の圧力で、圧粉体に成型したものを 750°C, 密封アルゴンガス雰囲気中で約 24 時間加熱処理して得たものを実験に供した。一方、炭化物については、まず UFeC₂-Fe-C 相は以下に記述する方法を用いて調製した。水素化物を経由して得たウラン粉末にグラファイト粉末を、炭素をやや過剰に含む UC₂ になるように混合し、この混合物を 6 t/cm² の圧力で 6 mmφ, 厚さ 4~5 mm 程度の圧粉体に成型後、これをグラファイト製ルツボに装入し、タンマン炉を用いて、真空中 ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ mm Hg), 1700~1800°C で 2~3 時間加熱して、UC₂+C 相をまず得た後、この粉末に、鉄粉を UFeC₂-Fe-C 相になるように混合し、この混合物を 6 t/cm² の圧力で 6 mmφ 厚さ 4~5 mm 程度の圧粉体に成型後、グラファイト製ルツボに入れ、タンマン炉を用いて真空中 ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ mm Hg) で徐々に加熱し、最高温度 1080°C で約 20 時間加熱し、ついでこれを冷却後、粉碎し再び前述のように成型後、同様の方法で、最高温度 1120°C で約 20 時間加熱して所定の相を得た。この場合、最高温度を決めたのは、液相を生成すると均一な所定の相を得にくいことからである。

一方、UWC₂-WC-W 相については、この相になるような所定量のウラン粉末、タングステン粉末およびグラファ

イト粉末とを前述の要領で混合成型し、タングステンで内張りをしたグラファイト製ルツボに装入し、タンマン炉を用いて、真空中 ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ mm Hg) で、液相を生成しないように徐々に加熱し、最高温度約 1800°C で 10 時間保持し、その後約 1100°C で 36 時間焼鈍して得た。この焼鈍は高温で生じた W₂C 相を消失させる目的を持つものである⁽⁹⁾。以上のウランおよびその化合物の取扱いは、吸湿酸化を防ぐために全て He ガス雰囲気グローブボックスを用いて行なった。また、炭化物の調製の際、タンマン炉内での酸化を防ぐ意味で、Fig. 3 に示すような方法で、金属トリウムを酸素ゲッターとして用いた。

2. 電池系および起電力測定

電池の構成部分は別報⁽¹⁰⁾にも示したのでここでは省略する。固体電解質としては、13 mmφ, 厚さ 4 mm の円板状のホタル石単結晶を用いた。電極については、金属ウランおよび炭化物の粉末を各々弗化物と等重量混合し、その混合物を 6 t/cm² の圧力で 6 mmφ, 厚さ 2~3 mm の圧粉体に成型したものをを用いた。これらの電極を透明石英製反応管内の電池系に設置した後、反応管内に測定温度域で約 1 atm になる程度のアルゴンガスを封じ込んだ。このとき同時にウラン粉末を、電極の酸化の進行を遅くする目的で反応管内に装入した。この効果は極めて良好であった。起電力の測定は電池系を 750~800°C に電気炉を用いて加熱し、その温度で数日間保持して電極を焼結させ、その後昇降温を繰返して起電力の測定を行なった。起電力値は 3~4 時間に 0.1 mV 以下の変動に入るところを平衡点とした。最初の平衡起電力値を得るのに U-C-Fe 系で 3~4 日、U-C-W 系で 5~6 日程度を要したが、その後は 20~24 時間程度であった。電池は約 2~3 週間稼働させたが、その期間中の起電力値の再現性は ± 0.5 mV 以下の誤差範囲にあるものであった。

IV. 実験結果および考察

1. 起電力値およびその温度依存性

(1), (2) で示される電池の起電力値およびその温度依存性の測定結果を Fig. 4 に図示した。図でもわかるように、いずれも起電力の温度依存性は線形の関係を満足する。また図中にみえる屈折はウランの β - γ 変態に対応するもので、この変態温度は 775~778°C の範囲に存在が認められた。

2. UFeC₂ および UWC₂ の熱力学的諸量

(10), (11) の関係式に本実験で得られた起電力値およびその温度依存性の結果を代入すると、UFeC₂ および UWC₂ 各々の標準生成自由エネルギー値の温度依存性は (12), (13) 式に示すように求まった。ただし、 $\Delta_f G^\circ$ (UWC₂) の値

Fig. 3 Graphite crucible with oxygen getter

(9) E. K. Storms: *The Refractory Carbides*, Acad. Press, N. Y., (1967).

(10) 田中 皓, 岸田靖雄, 山口昭雄, 森山徐一郎: 金属学会誌, 35 (1971), 523.

Fig. 4 Results of E.M.F. measurements at various temperatures for the cells (1) and (2)

を得るのに必要な $\Delta^f G^\circ(\text{WC})$ の値は (14) 式に示すものを用いた⁽⁹⁾⁽¹¹⁾.

$$\Delta^f G^\circ(\text{UF}_2\text{C}_2) = -33230 + 3.46 T (995 \sim 1051^\circ\text{K}) \text{ cal/mol} \\ = -35050 + 5.19 T (1051 \sim 1084^\circ\text{K}) \quad (12)$$

$$\Delta^f G^\circ(\text{UWC}_2) = -38715 - 7.04 T (981 \sim 1048^\circ\text{K}) \text{ cal/mol} \\ = -39700 - 6.15 T (1048 \sim 1094^\circ\text{K}) \quad (13)$$

$$\Delta^f G^\circ(\text{WC}) = -9670 - 2.0 T (500 \sim 1200^\circ\text{K}) \text{ cal/mol} \quad (14)$$

(12), (13) 式の関係を図示すると Fig. 5 のようになる。また、エンタルピー変化およびエントロピー変化については、Table 2 にまとめて示した。この場合各数値の計算には、(15), (16) 式の関係を用いた。

Fig. 5 Temperature dependences of standard free energies of formation for UF_2C_2 and UWC_2

Table 2 Enthalpies and entropies of formation for UF_2C_2 and UWC_2

	$\Delta^f H^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta^f S^\circ$ (e. u./mol)
UF_2C_2	-33230	-3.46
	(995 ~ 1051°K)	
	-35050	-5.19
	(1051 ~ 1084°K)	
UWC_2	-38715	+7.04
	(981 ~ 1048°K)	
	-39700	+6.15
	(1048 ~ 1094°K)	

(11) H.L. Schick: *Thermodynamics of Certain Refractory Compounds*, Acad. Press, (1966).

$$\Delta^f S_T^\circ = -\partial \Delta^f G_T^\circ / \partial T \quad (15)$$

$$\Delta^f H_T^\circ = \Delta^f G_T^\circ + T \Delta^f S_T^\circ \quad (16)$$

UF_2C_2 , UWC_2 の熱力学的諸量に関する知見は現在未だ報告されていない。したがって、本実験で得られた値は、他の値と比較することが出来ないが、平衡状態図を用いた熱力学的推定により、本実験で得られた値を検討してみることにする。

まず、 UF_2C_2 については Fig. 1 の等温断面図より次の (17), (18) 式の関係より (19) 式に示す熱力学的不等式が成立することがわかる。

したがって

$$2 \Delta^f G^\circ(\text{UC}) < \Delta^f G^\circ(\text{UF}_2\text{C}_2) < \Delta^f G^\circ(\text{U}_2\text{C}_3) - \Delta^f G^\circ(\text{UC}) \quad (19)$$

(19) の不等式は、例えば 800°C では次の (20) 式に示すように与えられる。

$$-50.8 < \Delta^f G^\circ(\text{UF}_2\text{C}_2) < -26.1 \text{ (kcal/mol)} \quad (20)$$

本実験で得られた 800°C での $\Delta^f G^\circ(\text{UF}_2\text{C}_2)$ の値は -29.5 kcal/mol であることから、この値は (20) 式の関係満足していることがわかる。

一方、 UWC_2 についても同様の関係が (21), (22), (23) 式に示される。

したがって

$$2 \Delta^f G^\circ(\text{UC}) < \Delta^f G^\circ(\text{UWC}_2) < \Delta^f G^\circ(\text{UC}_2) + \Delta^f G^\circ(\text{WC}) \quad (23)$$

(23) の不等式は 800°C では (24) 式に示すように与えられる。

$$-50.8 < \Delta^f G^\circ(\text{UWC}_2) < -35.8 \text{ (kcal/mol)} \quad (24)$$

本実験で得られた 800°C での $\Delta^f G^\circ(\text{UWC}_2)$ の値は -46.3 kcal/mol であるので、(24) 式の関係満足している。

以上のように、本実験で得られた UF_2C_2 , UWC_2 の標準生成自由エネルギー値は、熱力学的計算による推定範囲に十分入っており、妥当なものと考えられよう。

V. 総括

(1) ホタル石 (CaF_2) の単結晶を電解質として用い、下記に示すような固体電池を構成し、700~820°C の温度範囲で測定し、安定な起電力値が得られた。

(2) 上記の電池により測定される起電力値およびその温度依存性から UF_2C_2 および UWC_2 の標準生成自由エネルギー値が次に示すように計算し得られた。

$$\Delta^f G^\circ(\text{UF}_2\text{C}_2) = -33230 + 3.46 T (995 \sim 1051^\circ\text{K}) \text{ cal/mol} \\ = -35050 + 5.19 T (1051 \sim 1084^\circ\text{K}) \text{ cal/mol}$$

$$\Delta^f G^\circ(\text{UWC}_2) = -38715 - 7.04 T (981 \sim 1048^\circ\text{K}) \text{ cal/mol} \\ = -39700 - 6.15 T (1048 \sim 1094^\circ\text{K}) \text{ cal/mol}$$