

Title	ウラン炭化物の製造ならびに一炭化ウランの熱電子放出特性に関する研究
Author(s)	高田, 義彦
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28529
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 5 】

氏名・(本籍)	高 田 義 彦 たか だ よし ひこ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 416 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科原子核工学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	ウラン炭化物の製造ならびに一炭化ウランの熱電子放出特性に関する研究
論文審査委員	(主 査) 授 教 佐野 忠雄 (副 査) 授 教 桜井 良文 授 教 石野 俊夫 授 教 吹田 徳雄 授 教 品川 睦明 授 教 美馬源次郎

論 文 内 容 の 要 旨

ウラン炭化物特に一炭化ウランと二炭化ウランはセラミック系核燃料として物理的・機械的及び核的性質に優れているために最近重要性を帯びてきたが、未だ純度の高いこれらの炭化物を生成する方法が確立されていない。

また三二炭化ウランについては一炭化ウランと二炭化ウランとの合成反応による場合と二炭化ウランの分解反応による場合との二通りの生成の仕方があるが、特に前者の場合に反応条件によって三二炭化ウランが生成しにくくなる場合があるといわれていた。

本研究はウラン—炭素系間の3種の炭化物の一連の研究として、一炭化ウランと二炭化ウランについては純度の高い炭化物の生成の研究を目的とし、更に三二炭化ウランを含めたこれら3種のウラン炭化物の生成機構を明らかにすると共に、最近熱電子直接発電型の陰極材料として一炭化ウランが有望視されているので、この点について知見を得るために一炭化ウランの熱電子放出特性の測定を意図した。

第一章においては、比較的低温度で容易に一炭化ウランを生成するために予め熱力学的な考察を行ない、固体と気体との反応によって一炭化ウランを生成する場合に従来行なわれたウランとメタンとの反応よりもウランと他の炭化水素との反応による方が容易に起り得ることを述べ、その考察に基づいて水素化法によって得たウラン粉末と種々の炭化水素とを700°C前後の反応温度で反応させて純度の高い一炭化ウランを生成した。特にウランとプロパンとの反応による場合に反応条件を種々変えて行ない、反応時の圧力変化と反応中に発生する水素成分の変化を測定し、また反応と単なるプロパンの熱分解とにおける圧力変化と水素成分の変化との比較を行なうなどの結果、

一炭化ウランの生成反応は炭化水素の熱分解反応と大差なく、その反応機構は熱分解によって生じたフリーラジカルとウランとが反応して一炭化ウランを生成するものであることが明らかにされた。

第二章においては、二炭化ウランの新しい製法としてウランとプロパンとの反応によって二炭化ウラン

を生成する方法を記した。すなわちウランとプロパンとの反応において反応温度を 800°C 以上に高くすると一炭化ウランと共に二炭化ウランが生成した。この事実に基づいて二炭化ウランの生成条件ならびに生成機構を調べるために、反応条件を種々変えてウランとプロパンとを反応させ、反応時の圧力変化を測定し、更に反応とプロパンの熱分解とにおける圧力変化の比較を行なった。また一方ウランとプロパンとの反応によつて得られた一炭化ウランと新しいプロパンとを反応させるなどの実験を行ない、その結果二炭化ウラン生成反応はプロパンの熱分解反応と大差なく、その生成機構は一炭化ウランの生成機構と同じようにプロパンの熱分解によって生じたフリーラディカルとウランとが反応して二炭化ウランが生成するものであることを明らかにした。

第三章においては、一炭化ウランと二炭化ウランとの合成反応ならびに二炭化ウランの分解反応の二つの立場から三炭化ウランの生成機構の研究を行なった結果について述べた。

すなわち合成反応においては一炭化ウランと二炭化ウランは三炭化ウランの包析温度より相当低い温度においても反応するが、一度包析温度以上に加熱した後更に包析温度以下で合成反応を起させるためには一炭化ウランと二炭化ウランの混合試料に機械的処理を加える必要があった。また分解反応については二炭化ウランを 1400°C 以下の温度に保持し、

X線回析ならびに炭素分析によって反応生成物を調べた結果、この反応が起っていることが確かめられ、分解反応と合成反応とが同時に起る温度領域についてそれぞれの反応速度を比較検討し、その生成機構を明らかにした。

第四章においては、ウランとプロパンとの反応によって得られた一炭化のウラン粉末をタングステン線上に電着し、これを陰極として二極測定管を組み立て、 $5 \times 10^{-7}\text{mmHg}$ 以下の真空度でショットキー効果を用いて一炭化ウランの熱電子放出特性の測定を行ない、リチャードソン・ダッシュマンの式で示される常数A及び仕事関係 ϕ の値として $A=160\text{amp/cm}^2\text{deg}^2$,

$\phi=3.8\text{V}$ を得た。この値を従来一炭化ウランについて測定された値と比較し、検討した。

第五章においては、第四章までの実験結果及びその考察で得られた結論をまとめた。

論文の審査結果の要旨

本論文は三種のウラン炭化物の製造法と生成機構ならびに一炭化ウランの熱電子放出特性について研究した結果をまとめたものであって、緒言および本文5章よりなっている。

緒言では、本論文で取扱う著者の研究の意義についてのべている。すなわち、ウラン炭化物には一炭化ウラン、二炭化ウラン、三炭化ウランの三種があり、特に一炭化ウラン、二炭化ウランは今後の核燃料として優秀な性質をもっている。しかるに純度の高い炭化ウランを生成する方法が確立されていない。従つて著者はこれら三種の炭化物の生成機構を明らかにして製造法を確立すると共に、将来の原子炉を利用した直接発電とも関連し、純度の高い一炭化ウランの熱電子放出特性の測定を意図したとのべている。

第一章は一炭化ウランの生成について研究した結果である。比較的低温度で容易に一炭化ウランを生成させるために熱力学的な予備考察を行い、固体と気体の反応より一炭化ウランを生成する場合に従来行なわれたウランとメタンの反応よりもウランと他の炭化水素との反応による方が容易に起ることをのべてお

り、その考察にもとづいて水素化法によって得たウラン粉末と各種の炭化水素とを700°C前後の反応温度で反応させて純度の高い一炭化ウランを生成している。特にウランとプロパンとの反応については反応条件を変化し、反応時の圧力変化と反応中に発生する水素量の変化を測定して生成機構を考察している。すなわち一炭化ウランの生成は炭化水素の熱分解反応と大差がなくその反応機構は熱分解によって生じた種々のフリーラジカルとウランが反応して生成されることを明らかにしている。

第二章は、二炭化ウランの生成に関するものであって、固体と気体の反応による新しい二炭化ウランの生成法についてのべている。

すなわちウランとプロパンの反応において反応温度を800°C以上に高くすると二炭化ウランが生成することがわかったので、反応条件を種々変化し反応時の圧力変化を測定し、これらの結果をプロパンの熱分解における圧力の変化と比較して二炭化ウランの生成条件ならびに生成機構をしらべている。この際の生成機構も一炭化ウランの生成機構と同様に、プロパンの熱分解によって生じたフリーラジカルとウランとが反応して二炭化ウランが生成するものであることを明らかにしている。

第三章は三炭化ウランの生成に関するものであって、一炭化ウランと二炭化ウランとの合成反応による場合と二炭化ウランの分解反応によって生成する場合の生成機構についてのべている。すなわち合成反応では、一炭化ウランと二炭化ウランは三炭化ウランの包析温度（約1840°C）より相当低い温度においても反応するが、一旦包析温度以上に加熱した後包析温度以下で合成反応を起させるためには一炭化ウランと二炭化ウランの混合試料に何らかの機械的処理を加える必要があることをのべている。

一方分解反応については二炭化ウランを1400°C以下の温度に保持し、生成物をX線回析ならびに炭素分析によってしらべ、このような温度に於いても分解反応が起っていることをのべ、従来の分解温度を訂正している。さらに分解反応と合成反応とが同時に起る温度領域についてそれぞれの反応速度を比較検討している。

第四章は一炭化ウランの熱電子放出特性に関する研究であって、一炭化ウランの粉末をタングステン線上に電着し、これを陰極として二極測定管を組み立て、 5×10^{-7} mmHg以下の真空度でショットキー効果を用いて熱電子放出特性を測定した結果をのべており、リチャードソン・ダッシュマンの式に示される常数A及び仕事函数 ϕ の値として $A=160 \text{ amp/cm}^2 \text{ deg}^2$ 、 $\phi=3.8 \text{ V}$ を得ている。これらの値を従来一炭化ウランについて測定されている値と比較検討した結果、表面の処理状態によって影響されるとのべている。

第五章は結論であって第四章までの実験結果およびその考察で得られた結論をまとめている。

以上のべたように著者はウラン炭化物核燃料を製造する新しい方法を開発すると共に生成機構を考察し三種のウラン炭化物について種々の事実を解明した。また一炭化ウランの熱電子放出特性についても研究した。この結果ウラン炭化物について、種々の現象が明らかとなったことは原子力工学の発展に寄与するところがまことに大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。