

酸化ウランに関する基礎的研究 (第1報)

UO₂, U₄O₉ 及び U₃O₈ 間の 360–580°C に於ける平衡について

須藤 欽吾* 木越 旭一*

Fundamental Studies on Uranium Oxides. (I) On the Equilibria among U₃O₈, U₄O₉ and UO₂ at 360–580°C. By Kingo SUDO and Akiichi KIGOSHI.

Oxidation and reduction equilibria among U₃O₈, U₄O₉ and UO₂ were measured with a flow method at 360–580°C, and the results are summarized as follows:

In the composition range of UO₂–U₄O₉ there are two regions: homogeneous region in which oxygen dissolves in UO₂ and heterogeneous one of UO₂ in which oxygen saturates and U₄O₉. In the latter, solubility limits of oxygen in UO₂ phase are given experimentally as follows;

$$N = 0.0011176 T^2 - 1.9465 T + 847.9, \quad (T: ^\circ\text{K}, N: \text{atomic per cent})$$

and the temperature dependence of oxygen potential is given by the following equation:

$$2\text{U}_4\text{O}_9 = 8\text{UO}_2 (\text{saturated with O}) + \text{O}_2, \\ \log p_{\text{O}_2} = -26,814/T + 19.51 \log T + 0.02151 T - 61.18.$$

In the former, Henry's law can be adapted between oxygen potential and solubility of oxygen in solid. The temperature dependence of equilibrium constant is as follows:

$$\text{O}[\text{UO}_2] = 1/2 \text{O}_2(\text{g}), \\ \log K = -10,387/T + 19.95 \log T + 0.0391 T - 86.31.$$

The composition range of U₄O₉–U₃O₈ can be regarded as a homogeneous solid solution, in which the relation between oxygen potential and oxygen content in solid at a definite temperature is expressed by the following empirical formula:

$$p_{\text{O}_2} = a \left\{ (N_{\text{U}_3\text{O}_8})^{8/5} / (N_{\text{U}_4\text{O}_9})^{6/5} \right\}^b + c.$$

Denoting the activities of U₃O₈ and U₄O₉ in solid phase, the temperature function of equilibrium constant is calculated as follows:

$$8/5 \text{U}_3\text{O}_8(\text{in solid solution}) = 6/5 \text{U}_4\text{O}_9(\text{in solid solution}) + \text{O}_2, \\ \log K = -12,581/T - 6.592 \log T + 0.0627 T - 35.69.$$

Furthermore, a phase diagram of the uranium oxides-oxygen system was given in this temperature range. (Received June 10, 1959)

1. 緒 言

ウラン-酸素系はアクチノイド希土類元素の中で最も複雑な系であつて古くから多くの研究が行われているにもかかわらず、いまだに未解決の疑点が数多く残されている。本研究は比較的高温に於て UO₂ と U₃O₈ との間に存在する相を決定し、これらの相と平衡する酸素ポテンシャルを測定して、それらの熱力学的性質をしらべたものである。

従来此の組成範囲では先づ相の関係が不明であつた。Biltz と Müller¹⁾ が直接に酸素解離圧を測定することによつてその研究に先鞭をつけて以来、最近に至るまで極めて多くの努力が為されて来た。それらの殆どはX線回折法によつて行われたものであつて、Katz 及び Rabinowitch²⁾, Croxton³⁾, Allen⁴⁾, Lang⁵⁾ 及び Grainger⁶⁾ の著書によく抄録されている。最近に至り Blackburn⁷⁾

選鉱製錬研究所報告 第303号, 昭和34年度日本金属学会春季大会学術講演会にて発表 (1959. 4. 1).

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Biltz, W. and H. Müller: Z. anorg. allg. Chem. 163 (1927), 257.

2) Katz, J.J. and E. Rabinowitch: The Chemistry of Uranium; National Nuclear Energy Series, Div. VIII, Vol.5, New York, (1951).

3) Croxton, F.E.: Uranium and its Compounds; A Bibliography of Unclassified Literature, K.295, Part 2. U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, (1951).

4) Allen, R.E.: Uranium and its Compounds; A Bibliography of Unclassified Literature, TID-3441. U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, (1953).

5) Lang, S.M.: An Annotated Bibliography of Selected References on the Solid-State Reactions of the Uranium Oxides. National Bureau of Standards Circular 535, Washington, (1953).

6) Grainger, L.: Uranium and Thorium, George Newnes, London, (1958).

7) Blackburn, P.E.: J. Phys. Chem. 62 (1958), 897.

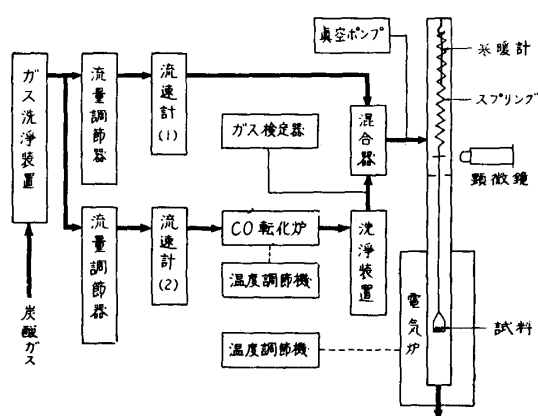
は Knudsen 法によつて酸素解離圧を測定し、その結果先に Grønvold⁸⁾ が高温 X 線回折法によつて求めた状態図とよく一致する結果を得た。それらの結果を総合すると、300°C 以上では UO_2 , U_4O_9 及び U_3O_8 (又は U_5O_{13} ⁷⁾ の 3 相が安定であることがほぼ確実となり、相的関係の解明に端緒が開かれ、従来発表されて来たその他の多くの化合物は 3 種の酸化物相互間に存在する種々のバウンダリーと解釈されるに至つた。

周知の如く UO_2 は原子炉燃料として将来最も有望視され、その焼結燃料体の製造や乾式再処理法の研究のため、相的関係の解明に引続いて熱力学的数値が必要に迫られている。Aronson 等⁹⁾ は UO_2 - U_4O_9 系を電気化学的に研究し、此の範囲は UO_2 に酸素の固溶した理想溶液と考えるべきであるとした。これと Blackburn の得た結果とから従来の研究結果を検討してみると、今まで UO_2 , U_4O_9 , U_3U_8 (又は U_5O_{13}) の間に知られていた固相相互間の関係やバウンダリーの位置については、その求め方に気相の取扱等相律的にみて非常に曖昧な点が少くない。従つてそれを基礎とした Blackburn の研究は、固相及び気相の平衡関係を求めた最近に於ける唯一の研究ではあるが、その結果には疑点が少くない。その他に平衡の測定によつて熱力学的性質を研究した例はまだ無いようである。

本報告では、 U_3O_8 ~ UO_2 の組成範囲の 360~580°C に於ける酸化還元平衡を CO_2 - CO 混合ガスによる流動法で測定した結果につき述べる。これらの反応に於ては、底相として固溶体一相が存在する場合は三変系となり Wüstite 相と同様に取扱う事が出来る。又固相が二相の場合は二変系で最も一般的取扱の出来る不均一系となる。

2. 実験装置及び方法

第 1 図に実験装置のブロックダイアグラムを示す。左側から CO_2 ガスを一定流速で送り、その



第 1 図 実験装置

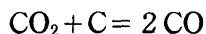
一部を CO に転化して一定比を有する CO_2 - CO 混合ガスを得る。これを反応管に導き平衡を測定する。各細部につき次に簡単に説明する。

A) CO_2 ガス及び洗浄

CO_2 ガスは市販のポンベのものを使用した。これを分析した結果、水分を除けばその純度は 99.99% 以上であつた。不純物を空気とすればその中の酸素は反応管の中で CO を消費するが、量的には全く影響がない。それ故洗浄として塩化カルシウム及び五酸化リンによる脱水のみを行うことにした。

B) CO_2 - CO 混合ガスの調製

第 1 図に示す CO 転化炉の中では



第 1 表 混合ガス調製に於ける恒数

温度(°C)	a	b
600	0.479	139.0
650	0.324	37.4
700	0.1980	10.36
750	0.1099	2.840
800	0.0396	0.930
850	0.0173	0.132

の反応を適当な条件で行わせて CO ガスを発生させた。石英反応管に粒状活性炭を充填し、これを一定温度に保ちつつ一定流速で CO_2 ガスを通せば、反応生成ガス中の CO_2/CO 値の Y は流速 X が 5~30cc/min の範囲内で

$$Y = aX + b$$

の結果が得られた。第 1 表に種々の温度に於ける a, b の実測値を示す。 a, b の値は流速及び温度が一定である限り極めて長時間にわたつて殆ど変わらない。従つて第 1 図の流速計 (1) 及び (2) を通して適当な流速で CO_2 を送

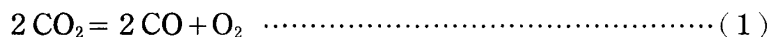
8) Grønvold, F.: J. Inorg. Nucl. Chem. 1 (1955), 357.

9) Aronson, S. and J. Bell: J. Chem. Phys. 29 (1958), 151.

れば、任意の組成の CO_2 - CO 混合ガスが得られ、本装置では CO_2/CO が 1 乃至 2000 に調節し得る様に設計した。尚、転化炉の温度調節には、電位差計式自動温度調節機を使用した。

C) 酸素ポテンシャルの計算

CO_2 は比較的高温に於ては



の如く解離し、その平衡恒数は

$$Kp = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} \quad \dots\dots\dots (2) \quad \log Kp = -\frac{29,515}{T} + 9.073 \quad \dots\dots\dots (2)'$$

である。本実験に用いた混合ガス中の CO_2 は (1) 反応によつて解離し酸素の分圧を生じる。 Kp の値は (2)' に示す如く極めて小であり、解離によつて生じた CO 及び O_2 は予め加えた CO と共に容易に (2) の関係の平衡に到達すると考えられる。その際の酸素ポテンシャルは次の如くにして求められ、その値を用いて実験結果の解析を行つた。与えられた CO_2/CO の値を a 、(1) 反応の解離度を b 、全圧を 1 気圧とすれば、平衡に於ては (2) 式により

$$p_{\text{O}_2} = Kp \cdot \frac{a^2(1-b)^2}{(ab+1)^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

Kp は極めて小であるため b も小さく、 $ab+1 \approx 1$ 、 $1-b \approx 1$ とみなすことが出来るので、(3) 式は次の如く省略して支障ない。

$$p_{\text{O}_2} = a^2 Kp \quad \dots\dots\dots (4)$$

従つて (2)' 式から各温度に於ける Kp を計算すれば容易に酸素ポテンシャル p_{O_2} が求められる。

D) 実験試料

硝酸ウラニルから酸化ウランを作つて試料とした。此の硝酸ウラニルはそのまゝでも不純物は全く認められないが、念のためエーテル抽出を行い、過酸化水素で $\text{UO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ とし、濾過洗浄後乾燥して試料とした。その組成については種々問題があるので実験方法の項に述べる。

E) 反応設備及びスプリングバランス

反応管には透明石英管を用い、この加熱にはニクロム線抵抗炉を使用した。試料の温度の測定は次の様にして行つた。各実験と等しい流速、温度の条件の下で試料が懸垂される位置に熱電対を置き、これと等しい温度を示す管外壁の位置を見出し、実際の実験に於ては此の管壁の温度を測定して試料の温度とした。管壁と試料との間に時間的に温度差の生じる懼れがあるので、温度の調節にはレスポンスの速い自動温度調節機¹⁰⁾を自作して使用した。

使用した石英スプリングは 25°C に於て $4.145\text{mg}/\text{mm}$ の感度を有し、顕微鏡の最小目盛は 0.01mm である。それ故両者の組合せで検知出来る O/U 原子比の変化の最小値は、試料 (U_3O_8) を 0.5g 採れば

$$\frac{4.145}{500} \times \frac{238+16 \times 8/3}{16} \times \frac{1}{100} = 0.00145$$

である。石英の剛性率は温度によつておつかではあるが変化する。その値は小さいので一般には問題にならないが、此の場合の様に高感度を要求される場合はその補正を行う必要がある。そのためスプリングの中央に寒暖計を吊してその温度を測定し、次の実験式によつて補正を行つた。補正值 a (mm) は、スプリングの温度を $t^\circ\text{C}$ とすれば

$$a = 0.01733(25-t)$$

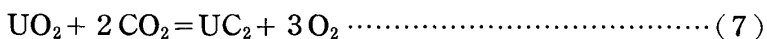
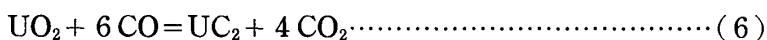
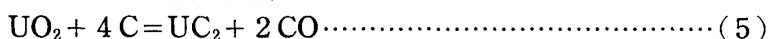
である。その他、浮力、気流、支持台の熱変形等に対する補正を行うことは云うまでもない。

F) 実験方法

上記試料を白金るつぽに採り、これを空気中で 800°C に加熱し、48時間かゝつて室温まで冷却

10) 小松和蔵：日化。78 (1957), 340.

し、更にこれを数日間空气中に放置する。この中から約0.5gをスプリングバランスのバスケットに正確に秤取し、直ちにスプリングで反応管中に懸垂し、顕微鏡でその位置を読む。炉温を900°Cに保ち、純水素を流して此の試料を還元しバランスした位置を読む。次に炉温を800°Cに保ち0.2気圧の酸素中で酸化しバランスした位置を読む。以上三者の読みから、還元及び酸化生成物は上記誤差の範囲内で夫々 UO_2 及び U_3O_8 に一致するので、此の両者の位置を計算の基準にした。各測定毎にこの酸化還元を行つて基準位置の確認を行つた。予め各種の予備実験を行い、 CO_2/CO の値を 163, 377, 863 及び 1619 の4種とし、各流速は毎分 250cc にして実験を行うことにした。その結果実験可能な温度範囲は 360 乃至 580°C となつた。 CO_2/CO が 163 の場合は 380°C で Boudouard の曲線と交わり、これ以下に於ては C が平衡に関与するので常圧では固相として純粋な酸化ウランのみの平衡は存在しない筈であるが、便宜的に 360°C まで測定を行つてみた。その他の場合は Boudouard の平衡と関係はない。



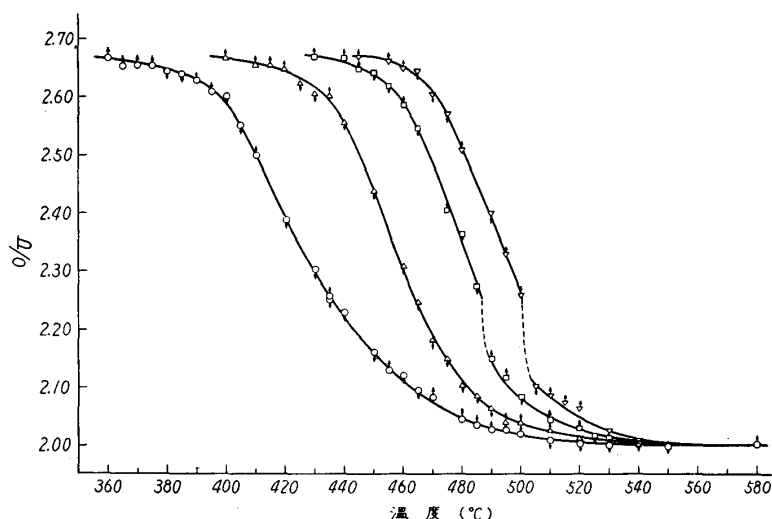
によるウランカーバイドの生成については、(5)式に対しては $T < 1580^\circ\text{K}$ で $\Delta F^\circ > 0$, (6)式に対しては $T > 205^\circ\text{K}$ で $\Delta F^\circ > 0$, (7)式に対しては $T < 6098^\circ\text{K}$ で $\Delta F^\circ > 0$ となり^{11),12)}, 実験温度範囲ではウランカーバイドの生成は考えなくともよいことになる。

測定方法は次の様にして行ふ。試料を UO_2 或は U_3O_8 とし、一定温度で一定組成の混合ガスを流しつゝ定期的に顕微鏡によつてスプリングバランスを読む。時折 CO 転化炉側のガスを分析する。スプリングバランスの読みが一定となつた点を平衡点としたが、試料がガス組成に対して平衡に達する速度は非常に遅く、平衡到達までに 8 乃至 60 時間を要した。

3. 実験結果及び考察

(A) 実験結果

第2図に実験結果を示す。縦軸にはスプリングバランスの読を O/U に換算して示した。図示の



第2図 実験結果

○	$\text{CO}_2/\text{CO}=163$	▽	1619
△	377	↑	酸化
□	863	↓	還元

如く各平衡点はその得られた反応が酸化であろうと還元であろうと、殆ど同一曲線上にある。従つて此の範囲では反応は完全に可逆的であることがわかる。これから酸素ポテンシャルと温度との関係を求めると、第3図に示す様に一定温度に於て固相と平衡する酸素ポテンシャルの値は、固相の組成に従つて異つた値をとるが、O/U が 2.25 以下の所に一定温度に於て一定の酸素ポテンシャルを示す組成範囲も一部認められる。後者は第2図に破線で示した不連続の範囲に相当し、そこに於ては二種の固相が共存すると考えられる。

又前者に於ては固相数は一と考えられる。

11) Heusler, D.: Z. anorg. Chem. 154 (1926), 366

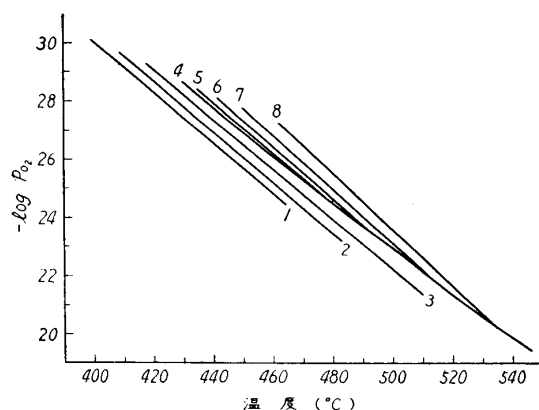
12) Kubaschewski, O. and E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, (1951), 305.

(B) X線回折写真

写真1に於て①, ③及び⑦は夫々 U_3O_8 , U_4O_9 及び UO_2 に相当する組成, その他はそれらの中間の組成に相当する酸化物の X線粉末写真である。①乃至③, ④乃至⑦は夫々殆ど同一の回折像が得られて居り, $U_3O_8-UO_2$ 系は結晶構造上二種類に分けられるようである。Grønvold⁵⁾ は $UO_2 \sim U_4O_9$ の組成範囲は立方晶系, $U_4O_9 \sim U_3O_8$ は正方晶系であると述べている, それ故第2図及び第3図も併せて考えて, 実験結果を解析するには $UO_2 \sim U_4O_9$ 及び $U_4O_9 \sim U_3O_8$ に相当する組成範囲に分けて行うことにした。

(C) $UO_2-U_4O_9$ の組成範囲について

此の組成範囲に二種類の範囲を仮定することにより, 実測値をよく説明出来, 併せて両範囲の境界及び平衡恒数を求めることが出来た。二種類とは UO_2 に酸素が固溶して Henry の法則が成立する範囲と, U_4O_9 相と酸素で飽和した UO_2 相が共



第3図 酸素ポテンシャルと温度との関係

1	O/U=2.65	5	2.20
2	2.60	6	2.15
3	2.45	7	2.10
4	2.25	8	2.05

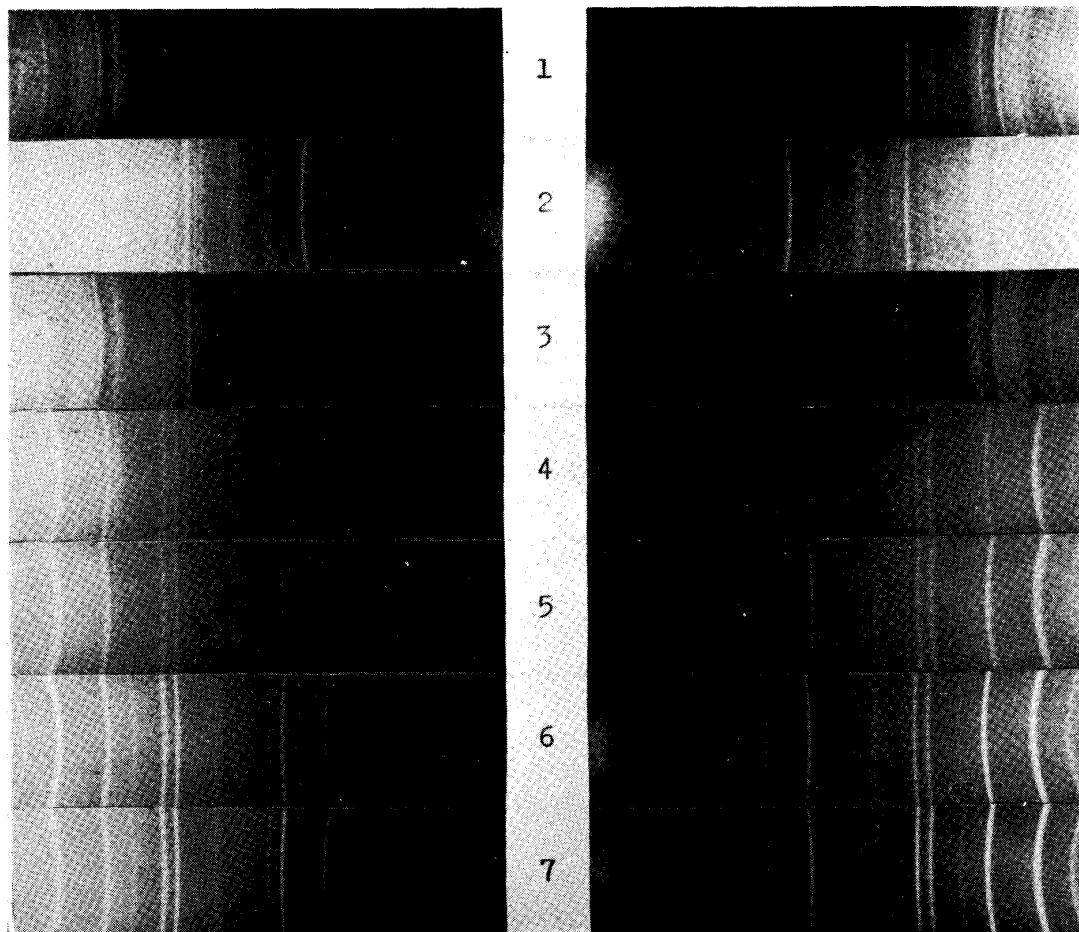
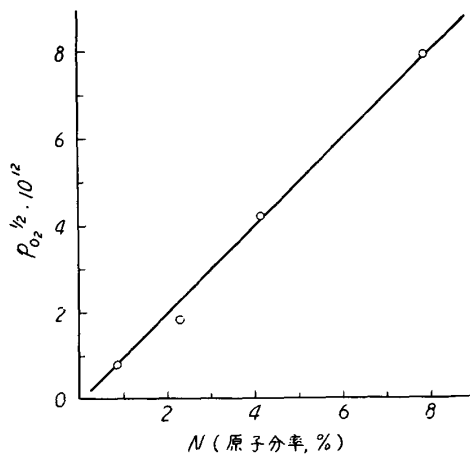


写真1 酸化ウランの X線粉末写真

1	O/U=2.67 (U_3O_8 に相当)	5	2.05
2	2.50	6	2.02
3	2.25 (U_4O_9 に相当)	7	2.00 (UO_2 に相当)
4	2.10		

存する範囲である。此の両者の詳細については次の項に述べるが、前者の範囲に於ては第4図に示す510°Cの例の如くいづれも次式の関係満足する。

$$p_{O_2}^{1/2} = KN \dots \dots \dots (8)$$



第4図 $p_{O_2}^{1/2} = KN$ の例 (510°C)

此処に N は UO_2 に固溶した過剰酸素の原子分率、 p_{O_2} はその固相と平衡する気相の酸素ポテンシャル、 K は恒数である。又、此の関係は後に述べる第6図の破線 III 及び IV の如く実測値から著しく偏倚する個所があるが、これは二相共存の範囲を仮定することによつてよく説明することが出来る。

そのほかの仮定に依つたのでは実測値の説明に満足な結果を得ることは出来ない。例えば、仮に次式に示す反応を考え、 UO_2 と U_4O_9 が相互に固溶すると仮定し、



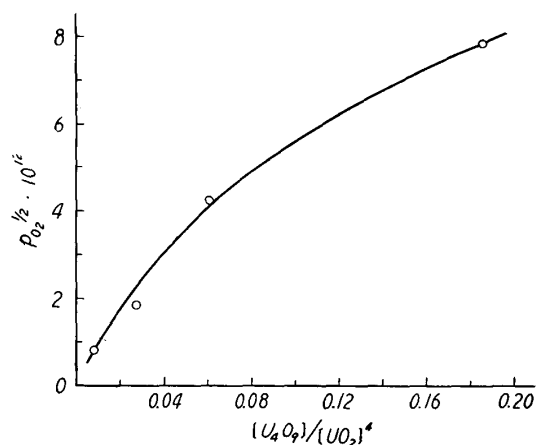
一定温度に於ける

$$K = [UO_2]^4 \cdot p_{O_2}^{1/2} / [U_4O_9]$$

の関係を求めてみると、第5図に示す510°Cの例の如くいづれも上向に彎曲した曲線となり、上式の関係は成立しない。強いて成立させるためには複雑な活量函数の導入が必要となる。そればかりでなく、Grønvold⁸⁾によれば UO_2 、 U_4O_9 は夫々異なる結晶構造を有すると云われているので、両者相互の固溶体は考え難く、斯る仮定は妥当ではない。

イ) 二相共存の範囲

U_4O_9 の UO_2 例に一部見られる不連続は二相共存の範囲の存在によるものと前に推定した。次に此の範囲の境界線を求めてみる。(8)式に於て、各温度の K を実測値から求め、次に此の K とその



第5図 酸素ポテンシャルと $[U_4O_9]/[UO_2]^4$ との関係(510°C)

温度で二相が共存するために必要な酸素ポテンシャル P_{O_2} とから、再び(8)式によつて二相共存の境界に於ける N を求めることが出来る。第2図に示す様に CO_2/CO が 163, 377, 863, 1619 の曲線の U_4O_9 に相当する温度は夫々 435°, 462°, 487°, 500°C であるので、 P_{O_2} と温度との関係は最小二乗法により

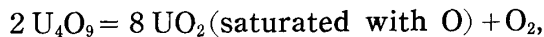
$$\log P_{O_2} = -\frac{26,814}{T} + 19.51 \log T + 0.0215T - 61.18 \dots \dots \dots (9)$$

となる。それ故、境界に於ける N を N_0 とすれば最小二乗法により 463°C 乃至 540°C に於て次の関係が得られる。

$$N_0 = 0.0011176T^2 - 1.9465T + 847.9 \dots \dots \dots (10)$$

(T : °K, N_0 : atomic per cent)

これを第6図に鎖線で示した。此の関係によりわづか二ヶ所ではあるが、図示の如く不連続点をよく説明出来る。此の範囲の酸素ポテンシャルは(9)式によつて与えられるので、次の関係が求められる。



$$\log P_{O_2} = -\frac{26,814}{T} + 19.51 \log T + 0.0215T - 61.18,$$

$$\Delta F^\circ = 122,647 - 89.24T \log T - 0.09839T^2 + 279.84T \dots \dots \dots (11)$$

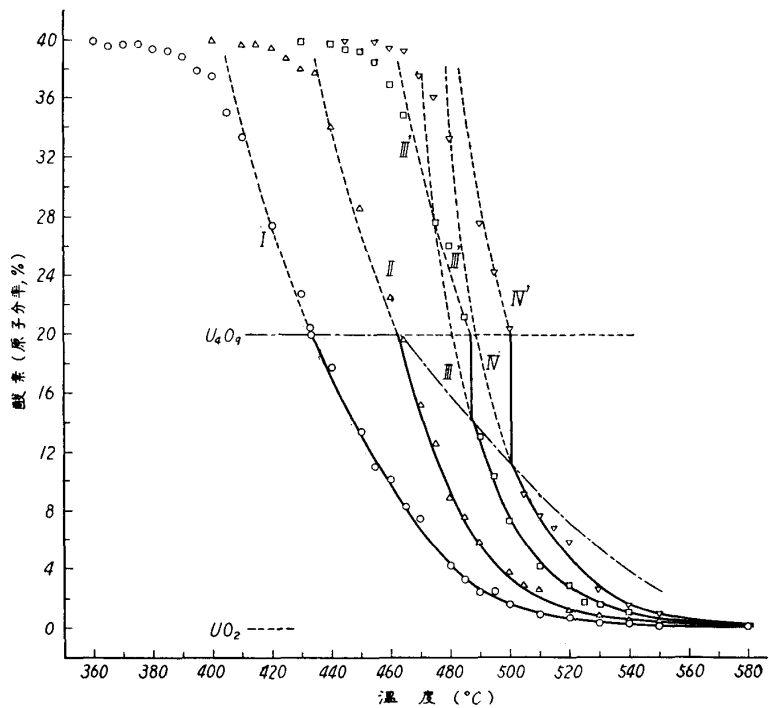
ロ) Henry の法則の成立する範囲

463°C以下に於てはU₄O₉に相当するNの値を、又463°C以上に於ては(10)式によつて求められるN₀を用いて、各温度に於て(8)式を計算すれば、第6図に実線で示す如く実測値とよく一致する。それ故前項の考察の妥当なことを知ると同時に、二つの鎖線以下の範囲ではHenryの法則の成立することが確められる。実測値から次式に示す平衡

$$O(\text{in}[UO_2]) = 1/2 O_2(g)$$

$$K = p_{O_2}^{1/2} [O] \dots\dots(12)$$

恒数を求めて第7図に示す。これから最小二乗法により(12)式に対して次の関係が求められる。



第6図 計算値と実測値との比較 (1)

$$\log K = -\frac{10,387}{T} + 19.95 \log T + 0.0391T - 86.31,$$

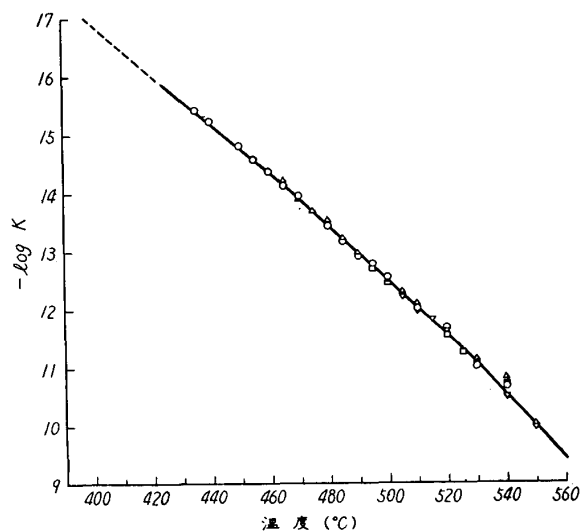
$$\Delta F^\circ = 47,510 - 91.24T \log T - 0.1788T^2 + 394.76T \dots\dots(13)$$

(D) U₄O₉-U₃O₈ の組成範囲について

此の範囲はU₄O₉にU₃O₈が固溶したものと仮定し、比較的簡単な活量函数を用いて実測値をよく説明することが出来た。

従来此の範囲の詳細については全く不明で、まだ定説が無かつた。第6図の破線 I, II, III' 及び IV' は UO₂ に酸素が固溶した理想溶液と仮定した計算値を示すが、これは実測値と比較的よく一致する点もあるが U₅O₁₃ に相当する組成の附近から特に著しく偏倚する。X線粉末写真に示した様に、UO₂ に酸素の固溶した範囲と U₄O₉~U₃O₈ の組成範囲とは互に異なる結晶構造を有するので、U₃O₈ 側を UO₂ 側の延長として計算することは誤である。又、U₄O₉ の中への酸素の固溶を仮定すると、実測値の説明には複雑な活量函数の導入が必要になる。その他種々の仮定を設けて説明を試みたが、次に述べるものを除きいづれも満足な結果は得られず、特に U₅O₁₃-U₃O₈ に相当する組成範囲の説明が出来なかつた。X線粉末写真に見る様に、U₄O₉-U₃O₈ の間はいづれも同一の回折像が得られているので、途中に U₅O₁₃ の如き新しい相を考えることは困難である。

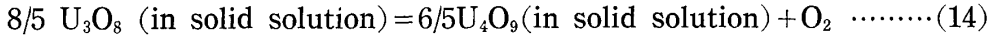
実測値から



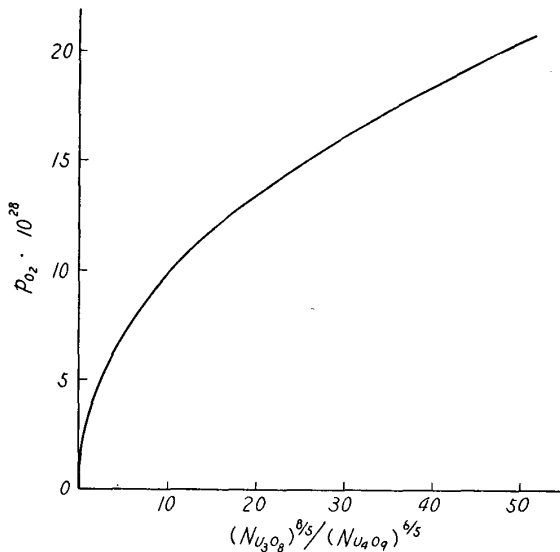
第7図 平衡恒数と温度との関係

- a = 163 △ 377
- 863 ▽ 1619

実測値から



の反応の各温度に於ける酸素ポテンシャル p_{O_2} を計算し、これと $(N_{\text{U}_3\text{O}_8})^{8/5}/(N_{\text{U}_4\text{O}_9})^{6/5}$ との関係



第8図 酸素ポテンシャルと $(N_{\text{U}_3\text{O}_8})^{8/5}/(N_{\text{U}_4\text{O}_9})^{6/5}$ との関係 (440°C)

を求めると、第8図に示す440°Cの例の様にいづれも直線関係とはならず上向に彎曲した曲線となり理想溶液の性質を示さないで、平衡恒数の決定には活量を考えなければならない。此処に $N_{\text{U}_3\text{O}_8}$ 及び $N_{\text{U}_4\text{O}_9}$ は夫々 O/U から計算した固相中の U_3O_8 及び U_4O_9 の分子分率である。第8図の曲線は種々検討した結果、

$$y = ax^b + c \dots\dots\dots (15)$$

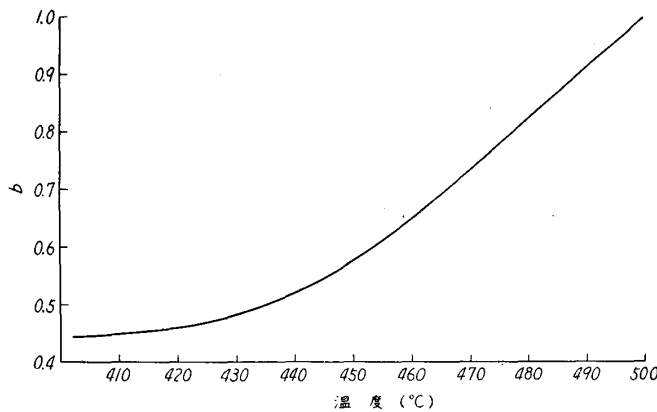
で示されるものと予想される。此処に y は p_{O_2} , x は $(N_{\text{U}_3\text{O}_8})^{8/5}/(N_{\text{U}_4\text{O}_9})^{6/5}$ を表はす。各温度につき b を try and error 法で求め、 a 及び c を最小二乗法で求め、夫々第9図及び第2表に示す。 U_3O_8 及び U_4O_9 の活量を夫々 $a_{\text{U}_3\text{O}_8}$ 及び $a_{\text{U}_4\text{O}_9}$, 活量係数を夫々 $r_{\text{U}_3\text{O}_8}$ 及び $r_{\text{U}_4\text{O}_9}$ とし、 U_4O_9 に対しては $N_{\text{U}_4\text{O}_9} = 1$ のとき $r_{\text{U}_4\text{O}_9} = 1$, U_3O_8 に対しては $N_{\text{U}_3\text{O}_8} = 1$ のとき $r_{\text{U}_3\text{O}_8} = 1$ に基準をとる。そして

$$x^b = (a_{\text{U}_3\text{O}_8})^{8/5}/(a_{\text{U}_4\text{O}_9})^{6/5} \dots\dots\dots (16)$$

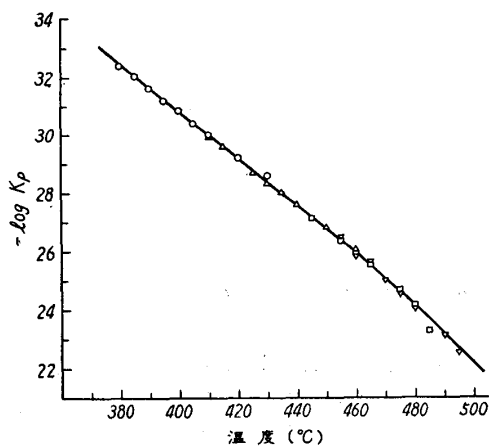
とすれば、(15)式から

第2表 各温度に於ける a, c の値

温度(°C)	a	c
390	$2.472 \cdot 10^{-32}$	$4.790 \cdot 10^{-33}$
400	$1.591 \cdot 10^{-31}$	$5.705 \cdot 10^{-32}$
410	$1.010 \cdot 10^{-30}$	$5.095 \cdot 10^{-36}$
420	$6.534 \cdot 10^{-30}$	$3.571 \cdot 10^{-30}$
430	$4.068 \cdot 10^{-29}$	$2.441 \cdot 10^{-29}$
440	$2.512 \cdot 10^{-28}$	$1.637 \cdot 10^{-28}$
450	$1.566 \cdot 10^{-27}$	$1.098 \cdot 10^{-27}$
460	$1.105 \cdot 10^{-26}$	$7.270 \cdot 10^{-27}$
470	$9.260 \cdot 10^{-26}$	$4.573 \cdot 10^{-26}$
480	$8.854 \cdot 10^{-25}$	$3.138 \cdot 10^{-25}$
490	$9.456 \cdot 10^{-24}$	$2.381 \cdot 10^{-24}$



第9図 各温度に於ける b の値



第10図 平衡恒数と温度との関係

これから

$$\Delta F^\circ = 57,545 + 30.152T \log T - 0.2868T^2 + 163.25T \dots\dots\dots (20)$$

$$p_{\text{O}_2} = a \cdot (a_{\text{U}_3\text{O}_8})^{8/5}/(a_{\text{U}_4\text{O}_9})^{6/5} + c \dots\dots\dots (17)$$

となる。 a が此の場合の平衡恒数である。又此処で

$$a_{\text{U}_3\text{O}_8} = 0$$

のとき

$$p_{\text{O}_2} = c$$

となり、此の c は (9) 式の P_{O_2} に一致する。それ故平衡恒数 K は次式によつて表はされる。

$$K = (p_{\text{O}_2} - P_{\text{O}_2}) \cdot (a_{\text{U}_4\text{O}_9})^{6/5}/(a_{\text{U}_3\text{O}_8})^{8/5} \dots\dots\dots (18)$$

此の関係から K と温度の関係式を求めると次式の如くなる。

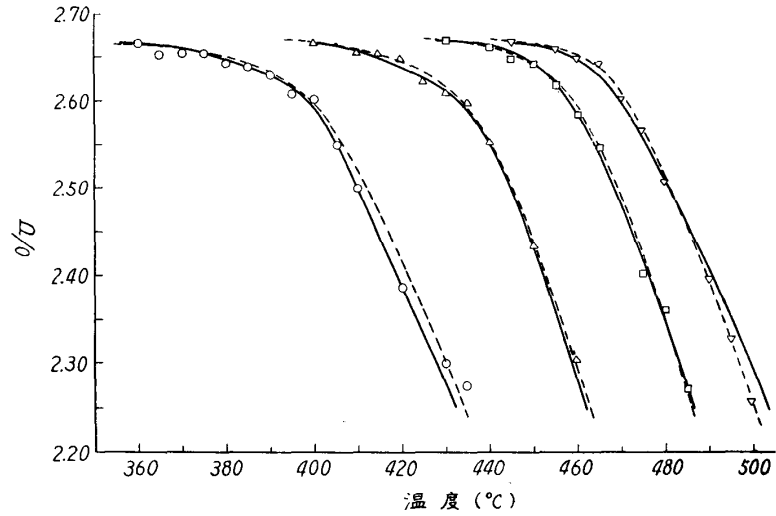
$$\log K = -\frac{12,581}{T} - 6.592 \log T + 0.0627T - 35.69 \dots\dots\dots (19)$$

が得られる。(18)式を図示すれば、第10図に示す様に実線で表はした計算値は実測値とよく一致する。又(19)式に温度を代入して K を求め、これを(18)式に代入して $(a_{U_4O_9})^{6/5}/(a_{U_3O_8})^{8/5}$ を求めこれを(16)式に代入して x を求め、これから O/U を計算して第11図に実線で示した。これによつても計算値は実測値とよく合致する。

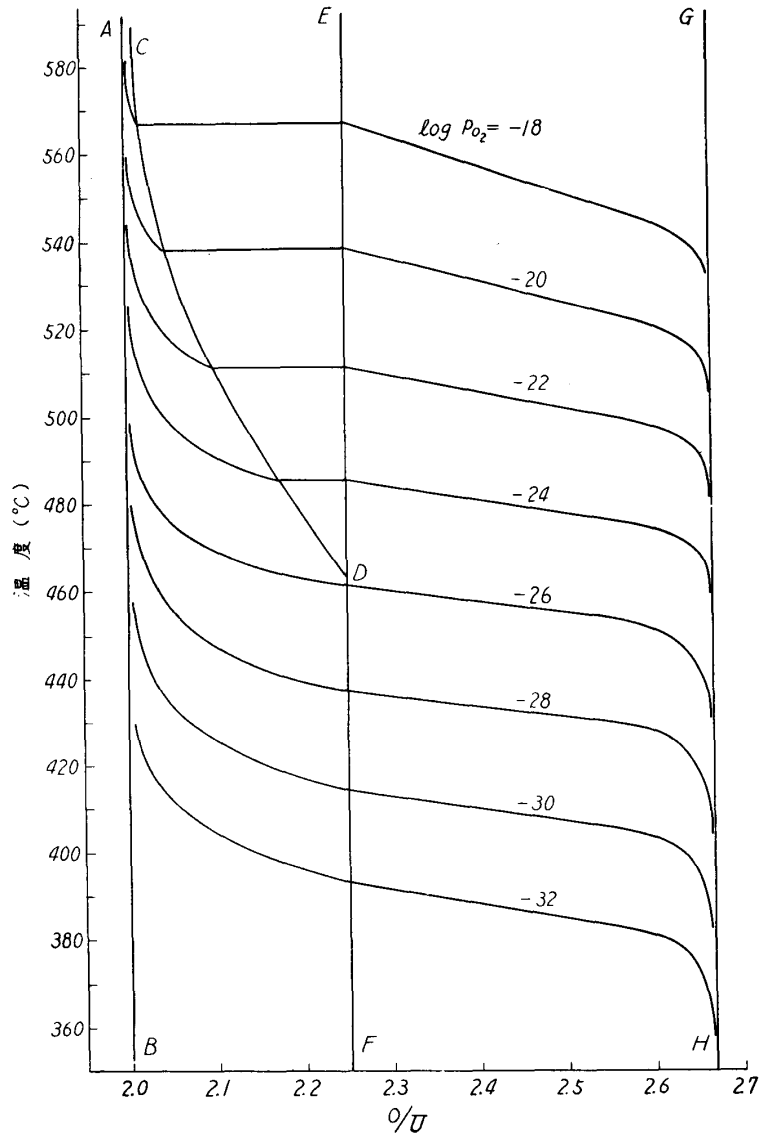
F) 平衡状態図について
 以上によつて得られた関係をまとめて第12図に示す。ABは UO_2 , ABFDCはHenryの法則の成立する範囲, CDEは二相共存の範囲, EFは U_4O_9 , EFHGは固溶体の範囲, GHは U_3O_8 を夫々表はし, $\log p_{O_2}$ は各点に於て平衡するガス相の等酸素ポテンシャル線である。これらの固相の関係は, Blackburn¹⁾, Grønvold⁸⁾, Aronson⁹⁾ 等の結果とは測定温度範囲が異なるので直接比較することは困難であるが, 可成相異なるようである。彼等は ABE の範囲を均一相, EB F, EFHG の範囲を不均一相とした。併し同図に示す等酸素ポテンシャル線の傾斜から明らかな様に, 斯る考え方は妥当とは思えない。又 $O/U = 2.6$ 附近にバウンダリー-或は別の相の存在を報告した例がある。同図の等酸素ポテンシャル線がこの辺から急になつてきていることからみて, 測定方法によつてはそれがあたかもバウンダリー等の存在の如く認められる場合も考えられるであろうが, これは多分誤認であつて本報に述べた如く均一相と考えるのが妥当であろう。

4. 総 括

流動法により 360乃至580°C の温度範囲に於て $U_3O_8 \sim UO_2$



第11図 計算値と実測値との比較 (2)
 — 計算値, ... 実測値



第12図 平衡状態図

間の酸化還元平衡を測定して次の結果を得た。

$\text{UO}_2\text{-U}_4\text{O}_9$ の組成範囲では、 UO_2 に酸素の飽和した相と U_4O_9 相とが共存する範囲と、 UO_2 に酸素が固溶した相のみが存在する範囲とがある。前者の U_4O_9 側の限界に於ける酸素の固溶量を示す実験式は $463\sim 540^\circ\text{C}$ の範囲内で

$$N = 0.00111767T^2 - 1.9465T + 847.9,$$

によつて示され、そこに於ける酸素ポテンシャルの温度函数式は次の如くである。

$$2\text{U}_4\text{O}_9 = 8\text{UO}_2(\text{saturated with O}) + \text{O}_2,$$

$$\log P_{\text{O}_2} = -26,814/T + 19.51 \log T + 0.02151T - 61.18.$$

又、後者の範囲に於ては酸素ポテンシャルと酸素の固溶量との間には Henry の法則が成立し、その関係は次式によつて示される。

$$\text{O}(\text{in}[\text{UO}_2]) = 1/2\text{O}_2(\text{g}),$$

$$\log K = -\frac{10,387}{T} + 19.95 \log T + 0.0391T - 86.31.$$

次に $\text{U}_4\text{O}_9\text{-U}_3\text{O}_8$ の組成範囲は、一定温度に於て

$$p_{\text{O}_2} = a \cdot \left\{ \frac{(N_{\text{U}_3\text{O}_8})^{8/5}}{(N_{\text{U}_4\text{O}_9})^{6/5}} \right\}^b + c$$

の関係が成立する均一相である事を認めた。 U_3O_8 及び U_4O_9 の活量を考慮し、平衡恒数の温度函数として次の関係を得た。

$$8/5 \text{U}_3\text{O}_8(\text{in solid solution}) = 6/5 \text{U}_4\text{O}_9(\text{in solid solution}) + \text{O}_2,$$

$$\log K = -\frac{12,581}{T} - 6.592 \log T + 0.0627T - 35.69.$$

以上の結果を総括し、温度、O/U、酸素ポテンシャルについて平衡状態図を作製した。

本研究には昭和33年度文部省科学研究費の援助を受けたので謝意を表する。