

酸化ウランに関する基礎的研究 (第2報)

UO₂, U₄O₉ 及び U₃O₈ 間の 500-1,200°C に於ける平衡の測定

須藤 欽吾* 木越 旭一*

Fundamental Studies on Uranium Oxides. (2) Equilibria among UO₂, U₄O₉ and U₃O₈ at 500-1,200°C. By Kingo SUDO and Akiichi KIGOSHI.

Oxidation and reduction equilibria among UO₂, U₄O₉ and U₃O₈ were measured with a flow method up to 1,200°C. It was found from the present results that the knowledge about relationship among p_{O_2} , O/U ratio and temperature in the 1st report could be extended to higher temperatures, and a new phase diagram of UO₂-U₃O₈ system was proposed.

In this temperature and composition range, there are three uranium oxides; UO₂, U₄O₉ and U₃O₈. UO₂ increases its oxygen solubility with rising temperature above 580°C, and below this temperature, the solubility increases with lowering temperature. The oxygen rich side of this region is heterogeneous and expressed as UO_{2+x}+U₄O₉. Its upper limit was found to be 1,073°C. The temperature dependence of oxygen potential was given by the following equations:

$$2U_4O_9 = 8UO_2(\text{saturated with O}) + O_2,$$

$$\log P_{O_2} = -53,158/T + 17.059 \log T - 0.02713 T + 17.715.$$

Above 800°C it may be simplified as follows:

$$\log P_{O_2} = -21,884/T + 11.265.$$

In the composition range of U₄O₉-U₃O₈, it was found to be homogeneous solid solution up to 1,200°C.

(Received Nov. 26, 1960)

1. 緒 言

UO₂-U₃O₈ の組成範囲の酸化還元平衡を CO₂-CO 混合ガスによる流動法を用いて測定し、その結果のうち 580°C 以下についてはすでに報告した¹⁾。その結果此の範囲で従来知られていなかった O/U 比、 p_{O_2} 及び温度の三者の間の関係が明らかになり、又従来一般には低温で UO₂-U₄O₉ の範囲には存在しないものと信じられていた均一相は、Willardson 等²⁾ の暗示の通り存在することを確認することが出来た。又 U₄O₉-U₃O₈ の範囲は従来不均一相と考えられて来たが、平衡論的には均一相と考えられることを明らかにした。

本報に於いては、ガス相の p_{O_2} を 10^{-20} ~ 10^{-4} に調整することにより、同様の実験を 1,200°C まで延長し、O/U 比、 p_{O_2} 及び温度の関係を求め、新しい UO₂-U₃O₈ 間の平衡状態図を提示した。以上の結果について報告する。

2. 実験方法

約 0.5g の酸化ウランを軽量の石英バスケットに採り、これを石英スプリングバランスに吊し、所定の温度の下で一定の p_{O_2} を有するガスを流しつつ定期的に顕微鏡によつて重量変化を観測する。その読みが一定になつてから更に 24 時間放置し、読みが不変であることをたしかめてその点を平衡点とし、O/U を計算した。斯くして一点の測定に数十時間を要する場合が多かつた。実験試料、スプリングバランスによる O/U 比の測定の詳細、及び p_{O_2} の算出方法等は第 1 報¹⁾ と全く同様であるので説明を省略する。又実験条件の範囲では炭化ウランの生成や、

選鉱製錬研究所報告 第345号 昭和35年度日本金属学会春季大会学術講演会にて発表 (1960.4.3).

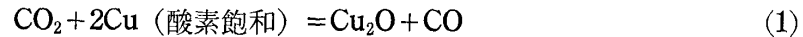
* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 須藤欽吾, 木越旭一: 選研彙, 15 (1959), 31.

2) Willardson, R. K., J. W. Moody and H. L. Goering: J. Inorg. Nucl. Chem. 6 (1958), 19.

Boudouard の平衡による炭素の析出等のないことも第1報に述べた通りである。

第1報に於いては炭酸ガスの一部を炭素で還元して一定の $\text{CO}_2\text{-CO}$ 混合ガスを得、それによつて希望の p_{O_2} を得たが、本報の実験温度範囲では此の方法は次第に適応困難となるので、 p_{O_2} の大小により更に次の二つの方法を併用することにした。 p_{O_2} が $10^{-20}\sim 10^{-10}$ 程度の範囲では



の反応によつて混合ガスを得た。あらかじめ酸素を飽和した金属銅粉約 400g を石英製転換炉に充填して一定温度に保ち、充分に不純物を除去した炭酸ガスを毎分 100cc の流速でこの中を通した。此の様にして得た $\text{CO}_2\text{-CO}$ 混合ガスの組成は必ずしも (1) 式の平衡値に到達しているとは限らないので、次の方法によつて CO_2/CO 比を求めた。スプリングバランスのバスケットに約 0.5g の Cu_2O を採り、得た混合ガス中で 5°C/hr で温度を上昇して (1) 式の逆反応の起り始める温度を求める。その温度 T から次式

$$\log \text{CO}_2/\text{CO} = 6,045/T - 1.244^3 \quad (2)$$

によつて CO_2/CO 比を求め、第1報の (4) 式から

$$\log p_{\text{O}_2} = 2\log \text{CO}_2/\text{CO} - 29,515/T + 9.073 \quad (3)$$

によつて p_{O_2} を求めた。(3) 式の T はその実験温度である。

第1表 CO_2/CO の値

転換炉温度 ($^\circ\text{C}$)	分解開始温度 ($^\circ\text{C}$)	$\log \text{CO}_2/\text{CO}$
750	761	4.601
775	778	4.505
800	795	4.417
850	854	4.118

又第1表には転換炉温度、分解開始温度の実測値及びそれから求めた $\log \text{CO}_2/\text{CO}$ を示した。更に p_{O_2} の高い範囲は、アルゴンに微量の酸素を添加した。酸化銅約 200g を石英製反応管に充填して一定温度に保ち、充分に不純物を除去したアルゴンを毎分 100cc の割合でこの中を通し、次の反

応によつて酸素分圧を与える。



此の場合もスプリングバランスによつて CuO の分解開始温度 T を求め、次式によつて p_{O_2} を計算した。

$$\log p_{\text{O}_2} = 15,614/T - 3.30\log T - 0.175T \cdot 10^{-3} + 0.450T^{-2} \cdot 10^5 + 21.79^4 \quad (5)$$

第2表 アルゴン中の p_{O_2}

反応管温度 ($^\circ\text{C}$)	分解開始温度 ($^\circ\text{C}$)	$\log p_{\text{O}_2}$ (atm)
580	580	-6.330
620	619	-5.550
650	652	-5.002
680	679	-4.558
700	708	-4.124

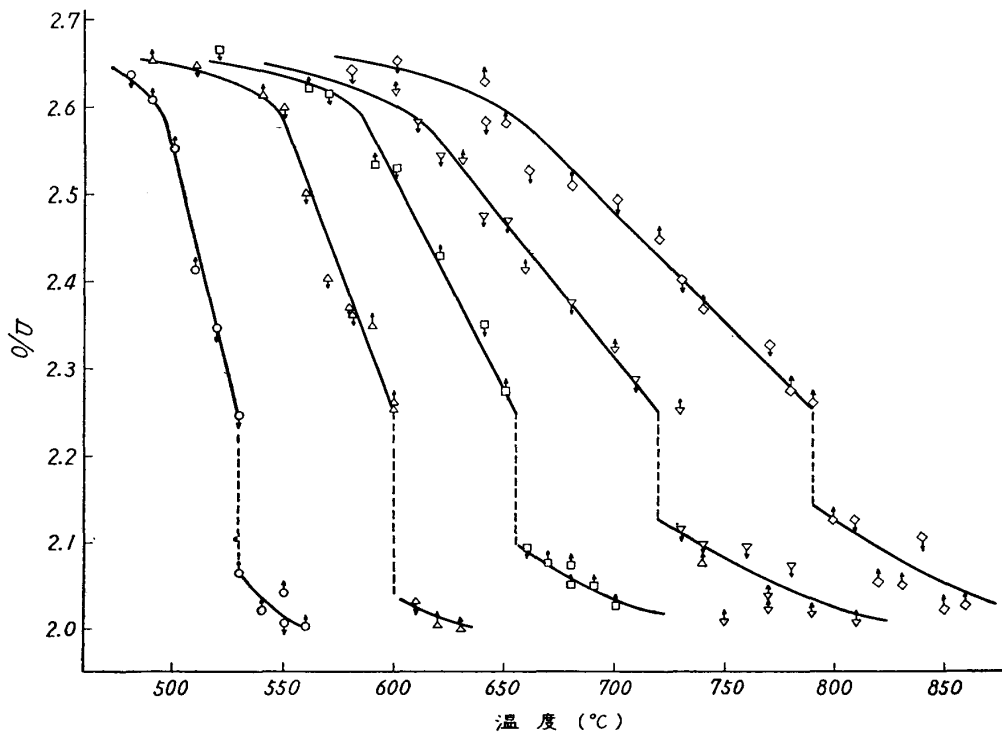
第2表にはその実測値を示した。以上の方法により、少くとも 200 時間にわたつて p_{O_2} を一定に保ち得ることを確めた。

3. 実験結果及び考察

第1図及び第2図に実験結果を示した。横軸は実験温度、縦軸は O/U 比である。各測定点につけた矢印は、上向は O/U 比の少いもの、下向は逆に大きいものから得た測定値であることを意味する。又第1図は $\text{CO}_2\text{-CO}$ 混合ガスによる実験結果で、ガスの調整方法は前記の外に第1報と同様の方法を

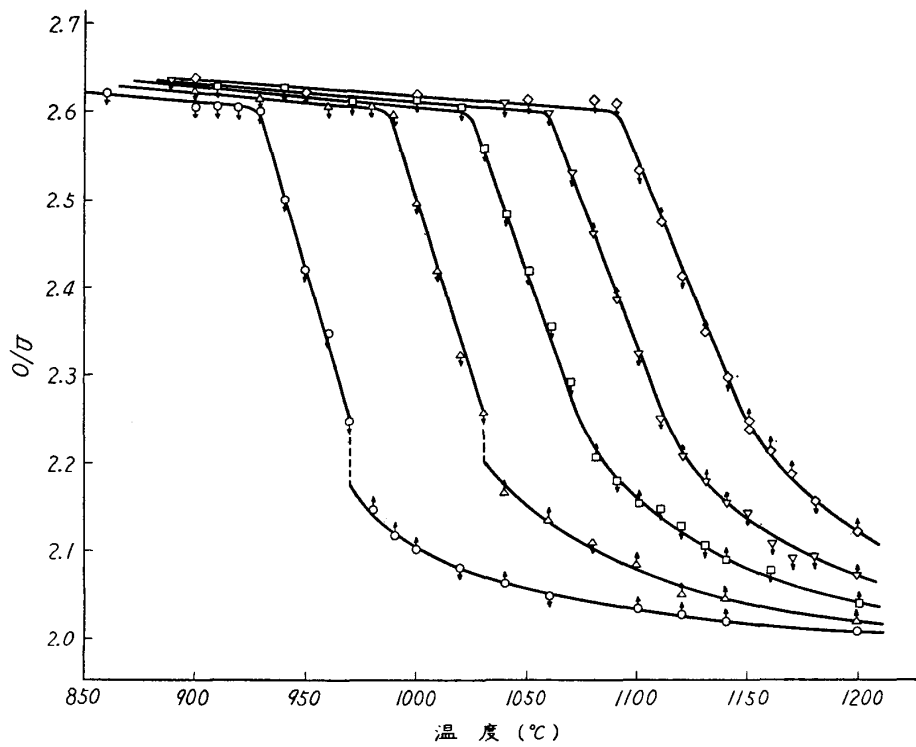
3) Kubaschewski, O. and E. LL. Evans: Metallurgical Thermochemistry. (1951), 305.

4) Lange, W.: Die Thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde. (1949), 102.



第1図 実験結果(1)

- | | | | |
|---|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| ○ | $\log \text{CO}_2/\text{CO} = 3.765$ | ▽ | $\log \text{CO}_2/\text{CO} = 4.505$ |
| △ | 4.118 | ◇ | 4.601 |
| □ | 4.417 | | |

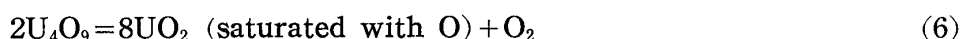


第2図 実験結果(2)

- | | | | |
|---|--------------------------------|---|--------------------------------|
| ○ | $\log p_{\text{O}_2} = -6.330$ | ▽ | $\log p_{\text{O}_2} = -4.558$ |
| △ | -5.550 | ◇ | -4.124 |
| □ | -5.002 | | |

一部採用した。第2図は酸素を添加したアルゴンによる実験結果である。図示の様に各測定点はそれを得た反応が酸化であると還元であるとかかわらず殆ど一つの曲線上にある。それ故各点はその条件の下での平衡点と考えられ、又 $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ の範囲では反応は可逆的であることがわかる。相律的には、一定の温度及びガス組成の下で O/U 比が一定値をとらない場合は固相は二相と考えられる。それ故第1図及び第2図に於いて O/U 比 2.25 近くの下にある破線の部分は二相共存の範囲と考えられ、それらは U_4O_9 及び UO_{2+x} と考えられる。その他の範囲は均一相の範囲と考えられる。

二相の範囲では温度と p_{O_2} との関係式は簡単に求められる。各ガス組成の曲線が O/U 比 2.25 と交わる温度を第1図及び第2図から求め、第1報で得た 500°C 以下の測定値をも含めて

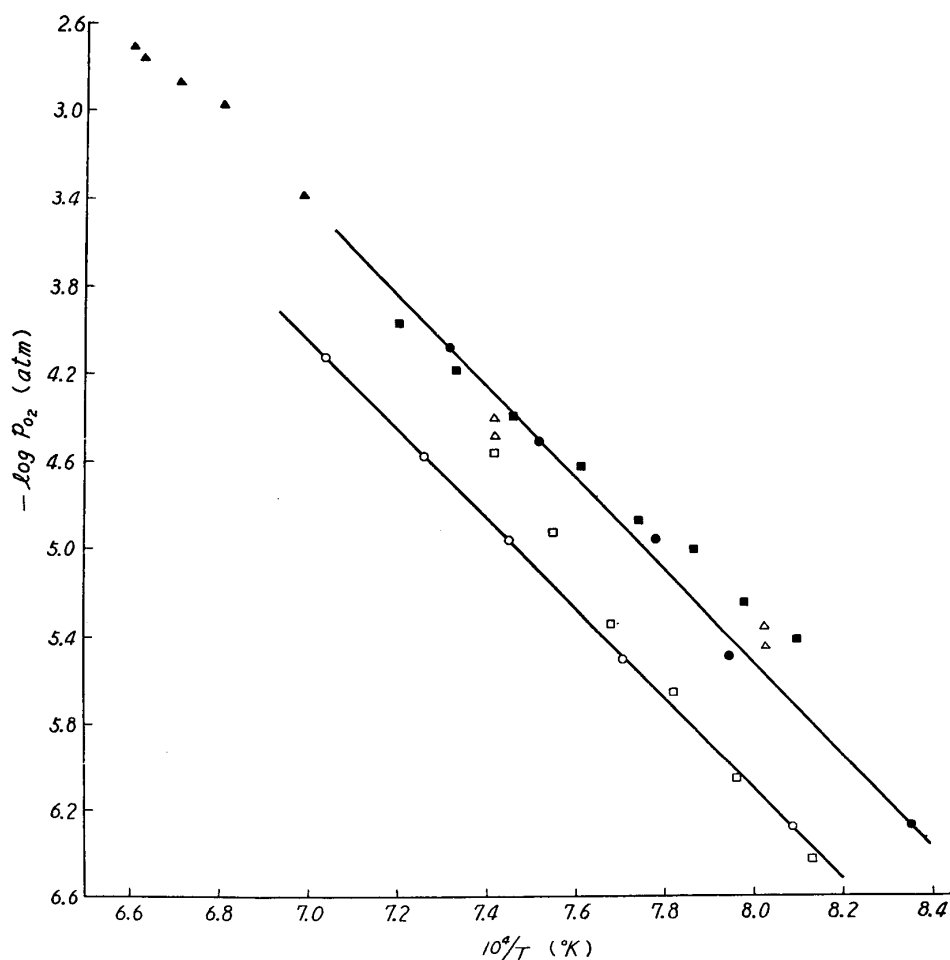


$$\log P_{\text{O}_2} = -53,158/T + 17.059 \log T - 0.02713T + 17.715 \quad (7)$$

を得た。又 800°C 以上では簡単に次式で表わすことが出来る。

$$\log P_{\text{O}_2} = -21,884/T + 11.265 \quad (7)$$

O/U 比 2.25 及び 2.60 の p_{O_2} については、高温の実測値が従来二、三知られているので第3図に比較して示した。O/U 比 2.25 については著者等の結果は $1,000^\circ\text{C}$ 附近では Blackburn⁵⁾ が



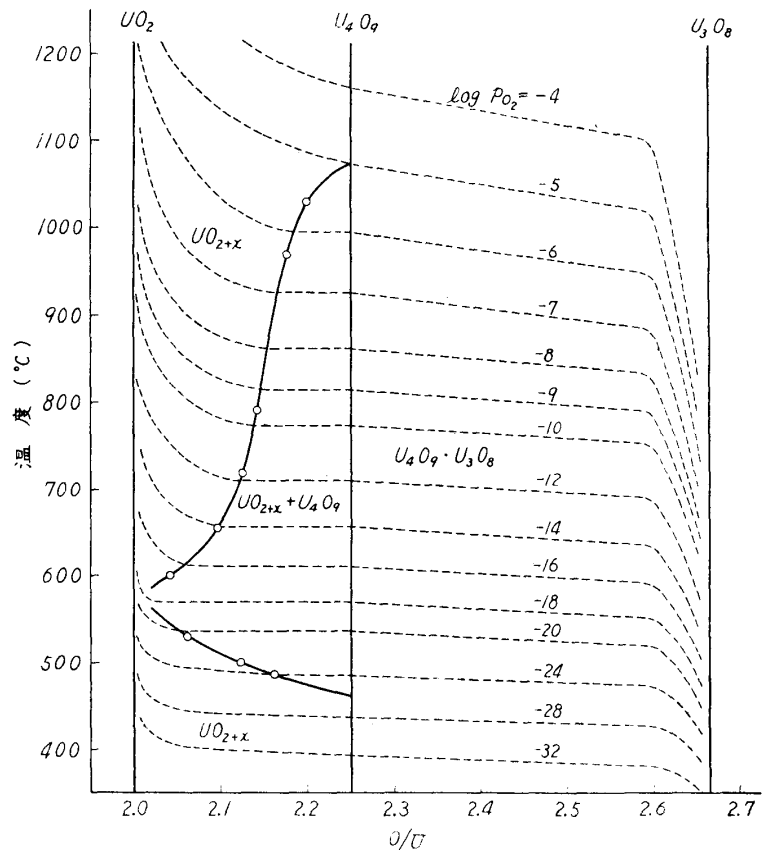
第3図 測定値の比較

○ 著者等	} $\text{UO}_{2.25}$	● 著者等	} $\text{UO}_{2.60}$
□ Blackburn		■ Blackburn	
△ Aronson and Bell		▲ Biltz and Müller	

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

effusion 法で求めた値に近く、高温になるにつれて Aronson 等⁶⁾ が電気化学的に求めた結果にむしろ近い傾向にある。O/U 比 2.60 については、Blakburn⁵⁾ 及び Biltz 等⁷⁾ の値は著者等のものとよく一致する。これ以外の範囲については、従来測定値が無いので比較出来ない。

第1図及び第2図から第3図を導いた手法を種々の O/U 比について適用し、それから p_{O_2} をパラメーターにした O/U-温度の平衡状態図を作つて第4図に示した。尚 500°C 附近より下の温度範囲は第1報の値を用いた。この図によつて任意の p_{O_2} の下でそれと平衡する温度と O/U 比との関係が簡単に知られる。O/U 比 2.0 附近では等酸素分圧線の傾斜は著しくであるが、純粋な $UO_{2.000}$ と平衡する p_{O_2} の値は Lemmon 等⁸⁾ が抄録した資料から計算すると 1,000°C で $\log p_{O_2} = -36.7$, 500°C で -65.2 程度と考えられ、極めて低い値である。1,073~463°C の範囲では、この均一相の範囲の右側に $UO_{2+x} + U_4O_9$ で表わされる二相の範囲がある。その境界線上の点は第1図及び第2図に示した実測値である。此の範囲内では等酸素分圧線は水平である。此の範囲の右端は O/U 比 2.25 であつて、その右側は再び均一相である。O/U 比 2.60 附近から等酸素分圧線の傾斜は急となり U_3O_8 に至る。純 U_3O_8 と平衡する p_{O_2} の値は次報に発表の予定である。



第4図 $UO_2-U_3O_8$ 系平衡状態図

従来の状態図^{5),9)} によれば、 $UO_{2+x} + U_4O_9$ で示される二相共存の範囲は 1,100°C 附近から次第に UO_2 側に拡がり、約 200°C で $UO_{2.000}$ に一致しそれ以下の温度では $UO_{2.000}$ と U_4O_9 の二相になるものと考えられていた。従つて UO_{2+x} なる均一相は 200°C 以上に於いてのみ存在すると考えられ、最近 Schaner¹⁰⁾ も急冷した試料の組織をしらべることによつて同様の結果を得ている。併しこれらは第4図に示す如く 580°C 附近で非常にせまくなつた均一相の範囲が、それより低温で再び拡がるとする著者等の結果と非常に異なる。Willardson 等²⁾ は電導度の測定結果から比較的低温に於いても均一相の存在することを暗示し、又著者等も同様の方法によつてその存在を認めた¹¹⁾。又前にも述べた様に $UO_{2.000}$ 上の p_{O_2} の値はすでに高温に於いて U_4O_9 のそれより甚だしく低く、後者の実測値を見ても明らかな様に低温に於いて両者が等しくなる可能性はない。従つて低温で $UO_{2.000}$ と U_4O_9

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

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

8) Lemmon, A. W., J. J. Ward, S. M. Fischer, C. J. Geankoplis and J. W. Clegg: BMI-550 (1950), 7.

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

10) Schaner, B. E.: J. Nucl. Material, 2 (1960), 10.

11) 須藤欽吾, 木越旭一: 未発表.

とが平衡を保つて共存すると云う説は平衡論的に妥当とは考えられない。いづれにせよ平衡論的測定方法或はそれに準じた方法によれば、低温に於ける均一相の存在が認められるようである。

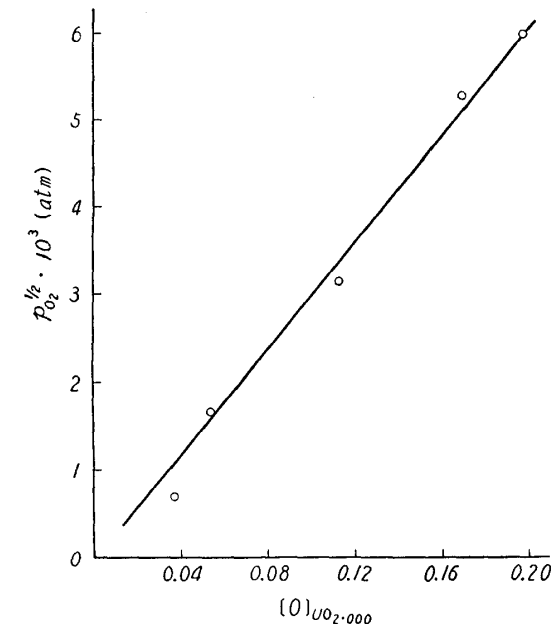
UO_{2+x} の均一相の範囲に於いて、 $UO_{2.000}$ より過剰な酸素量 $[O]_x$ と $p_{O_2}^{1/2}$ との関係を図示すると第5図に示す様にほぼ直線となり、近似的に Henry の法則の成立することがわかる。これは

1,120°C の例であるが、他の温度についても全く同様である。それ故此の範囲では次式が近似的に成立し、

$$p_{O_2}^{1/2}/[O]_x = K = P_{O_2}^{1/2}/[O] \quad (8)$$

これによつて任意の p_{O_2} 及び温度の下に安定な相の組成が求められる。 P_{O_2} は (7) 式によつて求められ、 $[O]$ はそれに対応する此の均一相の境界線の酸素量を表わし、1,073° 以上及び 463° 以下では U_4O_9 に相当し、その中間の温度では第4図から知られる。

Grønvdal⁹⁾ 及び Blackburn⁵⁾ は 700°C 以上で $U_4O_9 \pm y$ で表わされる極くせまい均一相をみとめているが、著者等の実験では認められなかつた。 $U_4O_9 - U_3O_8$ の範囲は従来 $U_4O_9 + U_3O_{8-y}$ で表わされる二相の範囲と、高温から常温にわたつて O/U 比 2.53~2.62 の境界線で区切られた U_3O_{8-y} で表わされる均一相の二つの部分からなるものと考えられて来た。併し



第5図 1,120°C のに於ける $p_{O_2}^{1/2} - [O]_{UO_{2.000}}$ の例

著者等の実験結果はすでに述べた様に均一相であることを示している。第1報に於いて、O/U 比 2.67, 2.50 及び 2.25 の試料は全く同一の X線回折像を与えるので此の範囲で相の変化は考えられず、又此の範囲内では (8) 式の如き関係の成立しないことを述べた。そこで此の範囲を U_4O_9 と U_3O_8 との均一な固溶体と仮定し、適当な活量函数を導入することによつて実験結果を良く説明することが出来た。そして O/U 比 2.6 附近の等酸素分圧線の変曲点は、境界線によるものではなく、此の仮定の結果必然的に現われるものであることを述べた。その計算方法自身は重要ではないので再記すことは省略するが、本報の温度範囲でも全く同一の傾向を有するので、 $U_4O_9 - U_3O_8$ の組成範囲は高温に至るまで全般にわたつて均一な固溶体相として支障ないものと考えられる。又従来 U_3O_7 (O/U=2.33) なる化合物の存在がしばしば論ぜられて来た。これは U_3O_8 の水素による還元或は UO_2 の空気による酸化過程を速度論的に研究した結果提唱されたものである。いづれの場合も雰囲気中の p_{O_2} は平衡値とは著しく懸離れた値であるので粒子内の拡散層は極く薄いと考えられ、従つて過程中に化合物の量が反応を律速するに足るだけ存在し得るか否か甚だ疑問である。著者等の実験によれば此の様な化合物の存在する傾向は何等見られず、これは平衡状態図とは無関係と考えられる。

4. 総 括

$UO_2 - U_3O_8$ 間の酸化還元平衡を流動法により第1報に引続いて 1,200°C まで測定し、 p_{O_2} , O/U 比及び温度三者間の関係を求めた。此の範囲では UO_2 , U_4O_9 及び U_3O_8 の三種の酸化物が存在する。 UO_2 への酸素の溶解度は 580°C 附近より温度と共に再び増加する。その酸素の多い側に $UO_{2+x} + U_4O_9$ で表わされる二相の範囲があり、その上限は 1,073°C である。 U_4O_9 と平衡する酸素分圧は次式で表わされる。

$$\log P_{O_2} = -53,158/T + 17,059 \log T - 0.02713T + 17.715$$

但し 800°C 以上では次の略式が採用出来る。

$$\log P_{O_2} = -21,884/T + 11.265$$

$U_4O_9-U_3O_8$ の範囲は均一な固溶体相とみなされる。