

# 還元酸化の繰返えしが酸化ウラン粉末の反応活性に およぼす影響について

須藤 欽吾\* 増子 昇\*

On the Activation of Uranium Oxide Powder by the Repetition of Successive Reduction and Oxidation. By Kingo SUDO and Noboru MASUKO.

With the object of interpreting the known phenomenon that the repetition of successive reduction and oxidation would make uranium oxide powder more voluminous and chemically active, studies were made of the influence of this treatment upon the rate constant of the reduction of  $U_3O_8$  to  $UO_2$  by hydrogen.

The following rate formula was given for the analysis of the present data :

$$(1 - c)^{1.3} = 1 - kt$$

where  $c$  is the fraction of oxide after the lapse of a definite time interval  $t$  and  $k$  is the rate constant.

When reduction and oxidation were repeated successively, the rate constant increased, and after several repetitions it reached a definite value. This increase was mainly due to the increase in the total surface area caused by destruction of the powder. After the hydrogen pretreatment at various temperatures, the rate constants were determined at  $500^\circ\text{C}$ , and it was found that the higher the pretreatment temperature was, the smaller the first value of the rate constant was and that after several repetitions any powder showed the same value. Therefore when the properties of uranium oxide powder are to be studied, the above method may be recommended as a pretreatment for eliminating most of the effects caused by the preparation methods.

It was also pointed out that this treatment improved the sinterability and that this was of interest industrially.

(Received June 9, 1961)

## 1. 緒 言

核燃料要素としての二酸化ウラン焼結体の製造はすでに工業的にも広く行われ、世界各国で多くの製造研究、基礎研究が行われて来ている。最近の研究はよりよい焼結体のより経済的な製造という方向に向いている<sup>1,2)</sup>。

原料粉末の製造履歴が焼結体の製造に際して大きな影響をおよぼすことは諸家の指適する所であり<sup>3)</sup>、酸化ウラン粉末の化学反応性、比表面積、粒度分布、粒の形態、気孔率、見かけの比重、O/U 比等の諸性質と粉末の製造履歴との関係が研究されている。<sup>4~7)</sup> しかしこの方面の基礎研究

選鉱製錬研究所報告 第 358 号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

- 1) Proc. 2nd U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy. **6** (1958), 569~629.
- 2) Langrod, K: Am. Ceram. Soc. Bull. **43** (1960), 366.
- 3) Runnals, O. J. C.: Nucleonics. **17** (1959), [ 5 ] 104.
- 4) Harrington, C. D.: AEC Rept. TID-7546 (1958), 369.
- 5) Harrington, C. D. and A. E. Ruehle: Chem. Eng. Progr. **54** (1958), [ 3 ] 65.
- 6) Belle, J. and B. Lustman: AEC Rept. TID-7546 (1958), 442.
- 7) Clayton, J. C. and S. Aronson: AEC Rept. WAPD-178 (1958).

は未だ充分とはいえず, 今後さらに種々の面からの研究結果の蓄積が期待されている.

われわれの研究室でも酸化ウラン粉末についての基礎的研究を続けているが, 最近  $U_3O_8$  粉末に還元-酸化の繰返しを行うと見かけ嵩が増加し, 非常に化学的に活性な粉末になることを経験した. この現象は斎藤の研究<sup>8)</sup>においても注目されており, すでに Bard<sup>9)</sup> 等によつて  $UO_2$  の無水弗酸による弗化に際して反応率を高めるための前処理法として利用されている.

われわれの行つた焼結試験の結果ではこのような前処理による粉末の活性化によつて, 二酸化ウラン粉末の焼結性はかなり増加することがわかつた. またこの現象は酸化ウラン粉末の基礎研究の面でもかなり興味ある問題であると思われるので, 先ず  $U_3O_8$  の水素還元反応速度におよぼす還元酸化繰返しの影響という面から追求した.

## 2. 実験方法および試料

### (A) 還元反応速度の測定

雰囲気水を水素気流および空気気流に変えられるように組立てた熱天秤を用い, 一定温度, 一定雰囲気中での反応速度を調べた.

石英スプリングのを読取望遠鏡 (最低目盛 0.01mm) で読む. 使用したスプリングの感度は 0.01mm 当り 0.039mg であつた. スプリングと一緒に小型の温度計を吊して石英の剛性率の温度変化に伴う誤差を補正した.<sup>10,11)</sup> さらに空気の浮力, 気流による読みの誤差の補正を加えて, 読みの値が  $\pm 0.02mm$  の精度があるとして, 試料 0.39g をとると O/U 比で  $\pm 0.005$  の精度となる.

約 0.3g の  $U_3O_8$  試料を石英バスケットに精秤して熱天秤に入れる. 真空中  $200^\circ C$  で 1.5hr 以上加熱し, この間の重量減少は試料の水分とみなした. 次に空気中で所定の温度まで加熱してから水素と置換して還元速度を測定した. 重量減少がみられなくなったら再び空気と置換して試料を酸化する. 反応進行中の測定誤差は反応速度にもよるが  $\pm 0.02mm$  よりは大い. しかし反応終了時の読み誤差は前記の値の間に充分入る.  $450^\circ C$  以上では酸化反応は 2 ~ 3 min で殆んど終了してしまうので酸化速度の測定は困難である. 酸化した試料を再び水素で還元しその還元速度を測定する. このように還元酸化の繰返しをするにつれて, 還元反応速度がどのように変化するかを調べた.

$700^\circ C$  水素気流中に長時間放置して重量減少を示さなくなつた時の試料組成を化学量論組成の  $UO_2$  とし同じく  $700^\circ C$  で空気気流中で酸化したものの組成を  $U_3O_8$  とした. この間の重量減少は採取した試料の重量からの計算値と一致した.

$U_3O_8$  と  $UO_2$  との間の重量差がスプリングの長さの変化で  $L$  に相当するとし, ある時間後におけるスプリングの読みと出発の  $U_3O_8$  の読みとの差を  $\Delta L$  とすると還元率  $c$  は次の式で示される.

$$c = \Delta L / L$$

O/U 比を  $\omega$  とすると  $c$  との間に次の関係がある.

$$3\omega = 8 - 2c$$

8) 斎藤安俊: 東北大学工学部大学院, 博士論文 (1959).  
 9) Bard. R. J., D. L. Bunker, R. C. Greenough and E. H. Kalmus: AEC Rept.-LA-1952 (1955).  
 10) Ernsberger, F. M.: Rev. Sci. Instr. 24 (1953), 998.  
 11) 須藤欽吾, 木越旭一: 選研集, 15 (1959), 31.

## (B) 嵩比重の測定

一定重量 (1.2g) の試料粉末をガラス円筒に入れ、 $300\text{g/cm}^2$  の圧力で加圧する。このとき粉末の占める体積から見かけ比重を出す。 $300\text{g/cm}^2$  の値は全く任意に選んだものであるが、勿論全測定を通して一定とする。同じ試料に対する測定値の再現性は  $\pm 5\%$  であり、相対的な値の比較は充分意味がある。

## (C) 焼結試験

二酸化ウラン粉末に重量比で 0.5~1% のステアリン酸をアルコールに溶かして加え、乳鉢でよく混和してから  $3\text{t/cm}^2$  の圧力で直径 1cm のダイスに加圧成型し、高さ約 1cm のペレットを作り、 $800^\circ\text{C}$  水素気流中で予備焼結を 2 hr 行い、真空中  $1400^\circ\sim 1550^\circ\text{C}$  で約 3 hr 焼結を行つた。

## (D) 試料

実験の試料としては主として Eldorado Mining & Refining 製のセラミック級の  $\text{U}_3\text{O}_8$  (99.93%  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) を用いた。実験室的に重ウラン酸アンモン (ADU) および過酸化ウラン (UPO) の熱分解で作つた  $\text{U}_3\text{O}_8$  についても実験を行いその結果と比較した。

過酸化ウランは硝酸ウラニル水溶液 (100g/l) に  $60^\circ\text{C}$  で 10% 過酸化水素水を徐々に加えて沈澱させて作つた。これを水洗滌過後、 $100^\circ\text{C}$  空気浴で乾燥し、減圧デシケーター中で数日間乾燥、メノウ乳鉢でよく粉砕、 $800^\circ\text{C}$  で数時間加熱、熱分解して  $\text{U}_3\text{O}_8$  とした。

重ウラン酸アンモンは硝酸ウラニル水溶液 (100g/l) に常温でアンモニア水を加えて沈澱させて作つた。これを洗滌滌過後減圧デシケーター中で数日間乾燥、メノウ乳鉢でよく粉砕して  $800^\circ\text{C}$  で数時間加熱、熱分解して  $\text{U}_3\text{O}_8$  とした。

## 3. 実験結果

## (A) 水素還元速度式

$\text{U}_3\text{O}_8$  の水素還元に関しては De Hollander<sup>12)</sup>、斎藤<sup>8)</sup>、Belle<sup>1)</sup> 等に速度論的考察に関する議論が見られる。 $\text{U}_3\text{O}_8$  は水素還元を受けると  $\text{UO}_{2.2}\sim\text{UO}_{2.3}$  のあたりで結晶形の変態を起すことは良く知られており、少くとも二段階に分けて反応を論ずるのが妥当である。またその速度式としては次に示すような 3つの式すなわち(1)零次の速度式、(2)1次の速度式、(3)表面反応が律速であるとして導かれる式がそれぞれよく当てはまると報告されている。

$$c = kt \dots\dots\dots (1)$$

$$\log(1 - c) = -kt \dots\dots\dots (2)$$

$$(1 - c)^{1/3} = 1 - kt \dots\dots\dots (3)$$

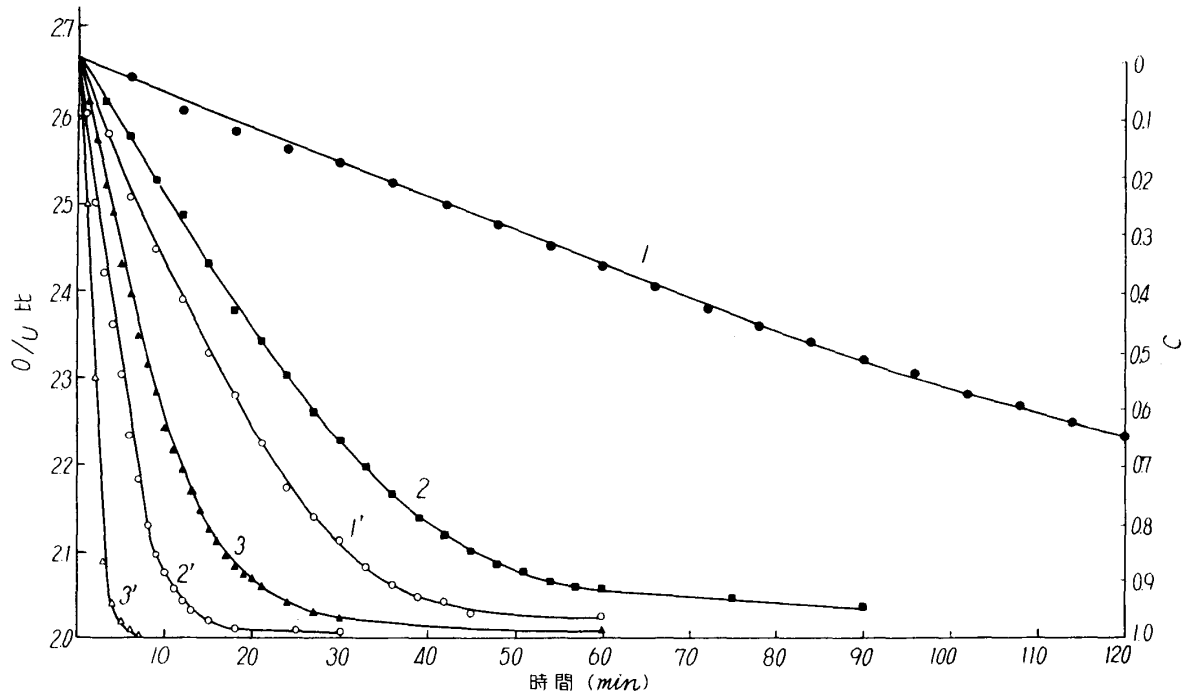
De Hollander<sup>12)</sup> によると本質的には(1)式に従うべきであり、この式の  $k$  には還元雰囲気中の水素分圧、粉末の平均有効表面積に比例した値をとる。

所でわれわれは  $\text{U}_3\text{O}_8$  の水素還元反応速度をもつて化学的反応性の目安とすることを目的としているので、少々議論の厳密さを欠いても出来れば宇梶<sup>13)</sup>のいうように還元反応を  $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$  の一段階で通るものとしてかつ出来るだけ実験値によく合う速度式を採択してその見かけの速度定数を求めんとした。

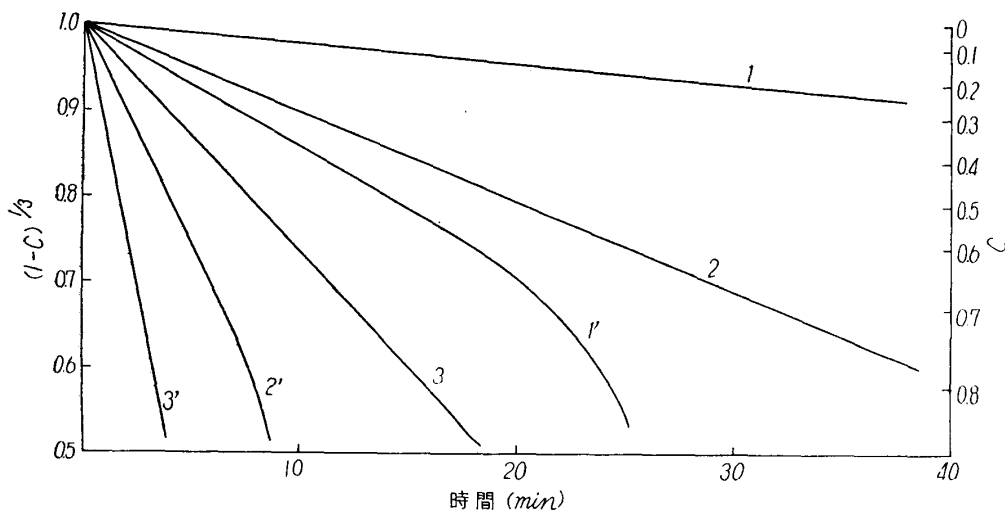
12) De Hollander, W. R.: AEC Rept. H W-46685 (1956).

13) 宇梶六夫: 日本原子力誌, 2 (1960), 117.

第1図に 450, 500, 550°C における Eldorado Mining & Refining 製の  $U_3O_8$  に対する水素還元速度曲線を示した。この図から見て、われわれの実験値を一段階で起るものとして取扱うことにそれほど無理がないことおよび(1)の速度式を用いても良いことがわかるが、同じ実験値に(3)式を適用して図示した第2図に見られるように(3)式の方が良く合う。従つて



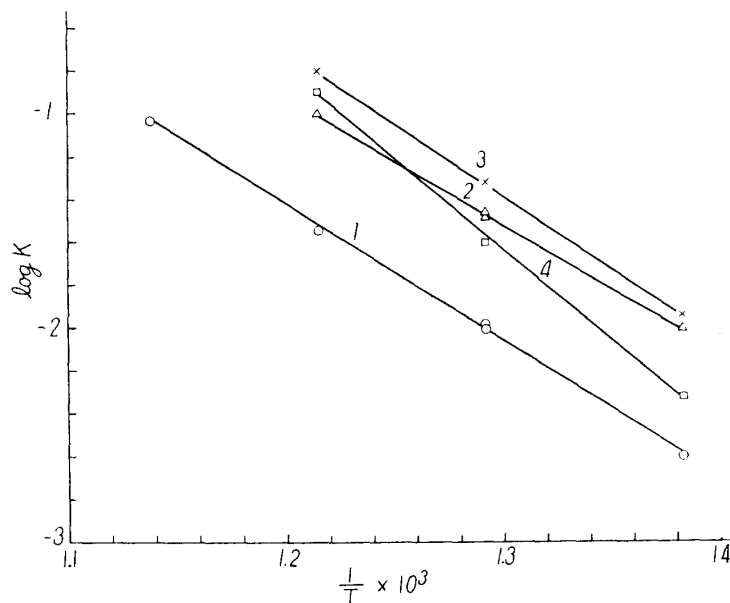
第1図 各温度における還元反応速度(I)  
 1 450°C 1回目還元速度      1' 450°C 7回目還元速度  
 2 500°C                    "                    2' 500°C                    "  
 3 550°C                    "                    3' 550°C                    "



第2図 各温度における還元反応速度(II)  
 1 450°C 1回目還元速度      1' 450°C 7回目還元速度  
 2 500°C                    "                    2' 500°C                    "  
 3 550°C                    "                    3' 550°C                    "

前述の要求に基づいて、ここでは先ず(3)式によつて実験値を整理した時の見かけの速度定数  $k$

をもつて反応速度の目安とした。この速度定数の対数と絶対温度の逆数とは第3図直線1に示すようになりに良い直線関係を示し、その傾斜から求めた活性化エネルギーは 29kcal/mol であつた。さらに第1図、第2図には還元酸化の繰返えしを6回行つた後の7回目の還元速度をも図示した。



第3図 見掛け還元速度定数  $k$  と温度との関係

- 1 Eldorado
- 2 Eldorado 600°C 5回繰返えし
- 3 ADU
- 4 UPO

(B) 還元酸化繰返えしに伴う  $k$  の変化

第1表に繰り返えし処理に伴う  $k$  の変化を示した。0.2~0.4g の試料を用いれば試料重量による  $k$  の差は見られないが 0.5g 位の試料をとるとバスケット中での試料の高さが高くなるための影響が現われて  $k$  が小さな値をとるようになる。繰り返えしを行うにつれてはじめの  $k$  は増加するが数回繰返えしを行うと一定になつてしまふ。また繰返えしを重ねるにつれて還元率の大きな所での速度式からのずれ

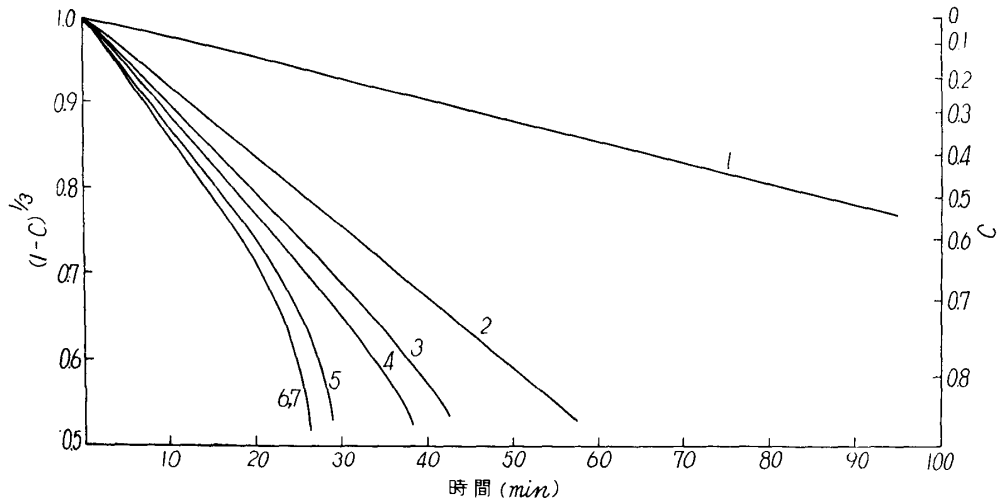
第1表 還元-酸化繰返えしに伴う  $k$  の変化

試料重量 (g)	0.36	0.36	0.25	0.35	0.36
反応温度(°C)	450	500	500	550	600
$k_1 \times 10^2$	0.25	1.1	1.0	2.7	9.1
$k_2$ "	0.79	2.7	2.8	7.2	
$k_3$ "	0.99	3.8	3.4	8.9	
$k_4$ "	1.04	4.2	4.5	11.6	
$k_5$ "	1.25	4.4	4.5	11.6	
$k_6$ "	1.44	4.4	4.5	11.6	
$k_7$ "	1.44	4.4	4.7	11.8	(15~20)

が目立つて来る。この傾向は低温程いちじるしい。第4図に 450°C における例を図示した。

600°C 以上の高温になると還元反応速度が速くて直接繰返えしの影響を見ることが困難であつたので、それぞれの温度で30min水素還元、15min空気酸化という処理を5回繰返えしたのち試料の温度を 500°C まで下げて還元反応速度を測定した。第2表に結果を示すように高温で前処理をしたもの程初回の還元性は悪くなる。また 600°C 位での前処理では原料粉末に較べればかなり反応活性が増加するが、1000°C 位になるとかえつて劣化する。しかしさらに 500°C で還元を繰返えすと同じような還元速度を示すようになって前処理による差が見られなくなる。

次に 600°C で5回還元酸化を繰返えした後酸化させて作った  $U_3O_8$  の初回の還元反応に対する活性化エネルギーを求めた所約 27kcal/mol であつた.  $k$  の値そのものは増加するのだが活性



第4図 450°C における還元反応速度の変化

第2表 500°C に於ける  $k$  に及ぼす前処理温度の影響

試料重量 (g)	0.25	0.26	0.25	0.25
前処理温度 (°C)	1000	900	800	600
$k_1 \times 10^2$	0.77	1.4	1.8	3.4
$k_2$ "	2.4	2.2	2.8	4.3
$k_3$ "	3.3	3.1	3.5	4.3
$k_4$ "	4.3	3.8	3.9	
$k_5$ "	4.6	4.3	3.9	
$k_6$ "	4.7	4.5	4.2	
$k_7$ "	4.6			

第3表 500°C に於ける  $k$  に及ぼす粉末粒度の影響

試料重量 (g)	0.24	0.27	0.25
粒度 (mesh)	85~100	170~200	-325
$k_1 \times 10^2$	1.5	1.4	1.4
$k_2$ "	4.3	4.2	2.8
$k_3$ "	4.7	4.2	3.7
$k_4$ "	5.1	4.6	4.3
$k_5$ "	5.1	4.6	4.5

第4表 還元-酸化繰返えしによる見掛け比重の変化

試料	見掛け比重 (g/cm <sup>3</sup> )	
	前処理なし	600°C 5回繰返えし
Eldorado	2.4	1.4
" 85~100 mesh	2.7	0.95
" 170~200 "	2.9	1.1
" -325 "	1.8	1.1
UPO (800°C)	1.7	1.2
ADU (800°C)	1.3	1.2

化エネルギーにはそれ程差がない。

Eldorado の試料をふるい分けして粒度を 85~100, 170~200, -325 メッシュに揃えてから 500°C における  $k$  を測定した. 結果を第3表に示した. この範囲では粒度の粗いものの方が還元反応性が大である.

さらにこれらの粉末の原試料とそれを 600°C で5回還元酸化繰返えしをした粉末とについて嵩比重を測定した結果を第4表に示した.

(C) 実験室的に作った試料との比較

実験室的に作った  $U_3O_8$  の 500°C における反応速度定数を第5表に示した.

UPO を 800°C で熱分解して得た  $U_3O_8$  の初回の還元速度は Eldorado の  $U_3O_8$  より大であ

るが数回の繰返えしで反応速度が一定になつたときの値はむしろ低い値を示した。第3回直線5に示したように反応の活性化エネルギーは他のものより大で約 39kcal/mol を示した。

ADU を 800°C で熱分解して得た  $U_3O_8$  は初回から早い反応速度を示し、繰返えし処理による影響はあまり見られず、還元反応の活性化エネルギーは約 32kcal/mol であつた。

#### (D) 焼結試験結果

焼結試験の結果を第6表に示した。焼結性を示す量として焼結体密度の理論密度に対する百分率を用いた。焼結温度がかなり大きな影響をおよぼすと同時に還元酸化前処理を施して化学的に活性になつた粉末が極めて良い焼結性を示すことがわかる。しかしまだ系統的な本実験を行つていないので定量的に前処理の効果を論ずることはできない。

## 4. 考 察

$U_3O_8$  は種々のタイプがあるが<sup>5,14)</sup> 例えば  $\alpha-U_3O_8$  の理論比重は8.39であり  $UO_2$  の理論比重は10.97である<sup>15)</sup>。さらに  $UO_2$  を酸化すると  $U_3O_7$  組成あたりまでは密度が増加する。<sup>16,17)</sup> 従つて還元酸化の繰返えしを行わせると、体積変化に基づく応力で粉末の微細化が起ることが考えられる。実際  $UO_{2.3}$  以上に酸化しないと粉末の微細化は起らないとの報告もある<sup>18)</sup>。

一般に酸化ウラン粉末の構成は Runfors 等<sup>1)</sup> のように 0.01~0.1 $\mu$  程度のサブ・グレインから成る 0.1~1 $\mu$  程度の基本粒が凝集して通常のふるい分けにかかる程度の粉末になつている。還元反応や酸化反応によつてこの基本粒の分裂は多分起らないが、これらが軽く結合している凝集粒は応力を受けてばらばらになり反応表面積の増加を招く。繰返えし処理に伴つて  $k$  の値そのものは大きくなるが活性化エネルギーに大きな変化が見られないのはこの  $k$  の増加が主として表面積の増加に伴うものであると考えられる。また数回の繰返えしを重ねたあとではもう凝集粒の分裂がそれ程進行しなくなるために見掛けの速度定数  $k$  が同じような値をとることになるものと考えられる。

Bard 等<sup>9)</sup> は実際に比表面積の測定を行い、数回の繰返えしの後は比表面積値が一定になることおよびX線回折像の解析により求めた基本粒の大きさはこのような処理を通じて変化のないことおよび電子顕微鏡による観察などからこのような考えの妥当性を裏づけている。

第5表 実験室的に作つた  $U_3O_8$  の 500°C に於ける  $k$

試料重量 (g)	0.36	0.25	0.36
試料	UPO	UPO	ADU
$k_1 \times 10^2$	2.1	2.5	4.8
$k_2$ "	3.3	3.5	4.8
$k_3$ "	3.5	3.5	4.8
$k_4$ "	3.5	3.5	4.8
$k_5$ "	3.7	3.5	4.8

第6表 Eldorado  $U_3O_8$  還元粉の焼結試験結果

還元温度 (°C)	還元回数	焼結温度 (°C) max	焼結密度 (%)
900	1	1500	70.8
900	1	1500	70.4
900	1	1500	69.4
900	1	1550	81.1
900	1	1550	81.5
900	1	1550	81.2
900	1	1550	83.8
700	1	1550	81.8
600	6	1550	92.3
600	5	1400	89.4
600	2	1400	82.0
600	1	1400	81.3
600	1	1400	79.5
500	6	1550	92.5
500	6	1550	93.1

14) 宇梶六夫：日本原子力誌，1 (1959)，405.

15) Katz, J. J. and G. T. Seaborg: The Chemistry of the Actinide Elements. (1957), 142.

16) Aronson, S., R. B. Roof and J. Belle: J. Chem. Phys. 27 (1957), 137.

17) Blackburn, P. E., J. Weissbart and E. A. Gulbransen: J. Phys. Chem. 62 (1958), 902.

18) Strausberg, S. and T. E. Lnebfen: AEC Rept. NAA-SR-3910 (1959).

第2表の結果にみられるように前処理温度を高くするにつれて還元一酸化の繰返ししを行つたにもかかわらず、あまり反応活性が増加しないということは、高温においては軽い焼結が始まるためと考えられ Belle 等<sup>1)</sup>が述べているように  $\text{UO}_2$  粉末を加熱すると  $800^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$  を境いとして比表面積のいちぢるしい減少が目立つて来るといふ事実で裏付けられる。また当然高温程体積変化に基く応力がかん和されやすくそれだけ粒の分裂は起りにくくなる。例えば Belle<sup>6)</sup> によると  $0.33\text{m}^2/\text{g}$  の比表面積を有する  $\text{U}_3\text{O}_8$  を  $700, 600, 500^\circ\text{C}$  で還元したところそれぞれ  $0.37, 0.4, 0.64\text{m}^2/\text{g}$  のように比表面積が増加し、低温度程粒の分裂する傾向の強いことが示されている。しかしこのような前処理をした粉末を  $500^\circ\text{C}$  で還元酸化の繰返ししをやると皆同じような  $k$  の値を示すようになるということは、まだ基本粒の成長が起つていなかつたことを示している。 $500^\circ\text{C}$  で繰返しし処理をして活性化した粉末を  $800^\circ\text{C}$  位の高温に  $2\sim 3$  hr 放置するとやはり焼結効果が見られた。しかし再び  $500^\circ\text{C}$  で繰返ししを行うことによりまた元と同じ  $k$  を示すようになった。

酸化ウラン粉末の性質におよぼす熱処理温度の影響の研究は数多くの文献に見られる所であるが、殆んどがこのような皮相的な効果を論じているにすぎない。今後粉体の基礎研究を行う際にはこのような前処理温度による皮相的な影響を除いてより本質的な影響を論ずるべきであり、その際にはこの  $500^\circ\text{C}$  附近で前処理をし出来るだけ履歴による因子を減らした粉末についての研究が大いに意味を持つて来ると考える。

しかし宇梶<sup>13)</sup>の報告にも述べられているようにこの  $k$  の変化を比表面積とだけ結びつけて考えることは一概には出来ないことであり、われわれの実験結果でもむしろ粗いものの方が  $k$  が大きいという傾向のあることや、ADU や UPO の熱分解で作つたものに差があるということはこの表面積だけからはやはり説明が困難である。表面積の効果を分離した測定を行うことが今後の課題となる。

焼結性の試験は今回は殆んど定性的に傾向を見るに止めたがやはり繰返しし処理効果のいちぢるしいことを示すものであり、工業的な意味からいつてもかなり興味を持たれる。ADU から出発した粉末が特異な挙動を示すことは従来多くの文献でいわれているように ADU 熱分解で作つた粉末がやはり良い焼結性を示すということと関係があるものと考えられる。

## 5. 結 言

酸化ウラン粉末に還元一酸化の繰返しし処理を行わせるとみかけ嵩が増加し、化学的反応性が増加するという現象を反応速度論的方法で追求した。

数回の還元一酸化繰返ししを行うと見かけ反応速度は一定の値を示すようになり、繰返しし処理を行わせる温度が低い程化学的反応性の増加はいちぢるしい。

一般に粉末の基礎研究を行う際に出来るだけ製造履歴による差の少ない粉体を得ることが常に問題になるが、酸化ウラン粉末に対してはこの還元一酸化繰返ししの前処理がこの問題に一つの解決の緒を与えることが示された。またこのようにして活性化した粉末はかなり良い焼結性を示すので工業的にも興味のある事実である。

終りに臨みご助力を戴いた当研究所木越助教授、大川助手、並びに終始熱心の実験を手伝つて戴いた近江光雄氏に対して深く感謝致します。

なお本研究を行うに当り研究費の一部を文部省科学研究費によつたことを附記して感謝の意を表わします。