

酸化ウランに関する基礎的研究 (第3報)*

UO₂-U₄O₉ 系の電気伝導度

木 越 旭 一**

Fundamental Studies on Uranium Oxides. (III) Electrical Conductivity of Uranium Oxides in the UO₂-U₄O₉ System. By Akiichi KIGOSHI.

The electrical conductivity of uranium oxides in the UO₂-U₄O₉ range were studied up to 900°C after sintering at 1550°C. Each measurement was carried out under controlled atmosphere to avoid change in O/U ratio. The activation energy was expressed as a function of temperature at each O/U ratio. These results were interpreted in terms of the phase relationships of the UO₂-U₄O₉ system and the relations between homogeneous and heterogeneous regions mentioned in the previous reports were confirmed.

(Received May 11, 1962)

1. 緒 言

著者等はさきに UO₂-U₃O₈ 系の酸化還元平衡を測定し^{1),2),3),4)}, その結果を用いてこの系の新しい状態図の考え方を示した²⁾. それによれば, UO₂-U₄O₉ の範囲では高温および低温にそれぞれ UO_{2+x} で表わされる均一相の範囲と, その中間の温度で UO_{2+x}+U₄O₉ で表わされる不均一相の範囲とを考えることができる. Grønvald⁵⁾ や Schaner⁶⁾ は組成が UO_{2.00}~UO_{2.25} と変化するにつれて, 均一相の存在する下限の温度は 300~1,100°C と変化し, それ以下の温度では不均一相のみが存在するとした. この考え方の認め難いことはすでに述べた^{1),2)} 通りである. 一方著者はこの系の電気伝導度を測定して, その温度係数の変化を検討したところ, 著者等の得た相の関係とよく対応して説明し得る規則性を見出したので, その結果を次に述べることにする.

酸化ウランの電気伝導度については古くから多くの研究が為されていて, その結果は Meyer⁷⁾, Katz および Rabinowitch⁸⁾ によつて抄録されている. しかしながら, 酸化ウラン中の酸素量が増加し易いことなどのために, 高温までの広い範囲の信頼出来る値はまだほとんど知られていないようである. Willardson 等⁹⁾ は種々の O/U 比の試料について電気伝導度および熱起電力を測定し, UO_{2.00}~UO_{2.25} の範囲に二カ所 p~n の変態点が存在すること, および低温でも均

選鉱製錬研究所報告 第 372 号

* 日本金属学会1961年秋季大会にて講演

** 東北大学選鉱製錬研究所

1) Sudo, K. and A. Kigoshi: Sci. Rep. RITU, **A-13** (1961), 31.

2) Sudo, K. and A. Kigoshi: Sci. Rep. RITU, **A-13** (1961), 448.

3) 須藤欽吾, 木越旭一: 選研彙, **15-1** (1959), 31.

4) 須藤欽吾, 木越旭一: 選研彙, **16-2** (1960), 109.

5) Grønvald, F.: J. Inorg. Nucl. Chem. **1** (1955), 357.

6) Schaner, B. E.: J. Nucl. Materials, **2** (1960), 110.

7) Meyer, W.: Z. Elektrochem. **50** (1944), 274.

8) Katz, J. J. and E. Rabinowitch: The Chemistry of Uranium. (1951).

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

一相と考えられる範囲のあることを示した。しかしこの実験でも高温における O/U 比の変化を防止するのに積極的な手段が構じられていないので、400°C 以上の測定値がほとんどない。それ故、O/U 比の変化をできるだけ少なくするため、さきに求めた平衡条件を応用するなど、従来の研究では考慮されていない実験上の注意を払ってこの研究を拡張することも興味深く思われる。

2. 試料および実験方法

試料は種々の O/U 比を有する酸化ウランの焼結体である。先づ硝酸ウラニルから酸化ウランを作る。この硝酸ウラニルは以前の実験^{1),2),3),4)}に用いたものと同じものであつて、そのままでも不純物は認められないが、念のためエーテルに抽出して使用した。これを過酸化水素水で $UO_4 \cdot xH_2O$ とし、滷過、洗浄後乾燥し、900°C で水素還元して UO_2 にする。その一部を注意して酸化し、 U_4O_9 に近い組成の酸化物にする。この両者を希望の O/U 比になるように採つてよく混合し、ステアリン酸の稀薄なアルコール溶液を少量加え、5.4 ton/cm² の圧力で直径 10 mm、長さ約 20mm に圧縮成形する。このようにして見かけ比重 5.4~5.7 のグリーンペレットが得られ、次にこれをアルゴン中で数時間かけて 1,550°C まで昇温し、その温度で焼結する。この際 O/U 比の変化を防止するとともに、試料内の O/U 比を均一にするために、1,550°C で各 O/U 比の酸化ウランと平衡する酸素の分圧を求めて²⁾アルゴンに加えた。なお、潤滑剤として加えたステアリン酸は、この酸素のために、加熱の比較的初期に酸化分解し除去される。焼結による比重の増加は約 1 時間以内で大たい止まるが、その間の変化の大小により、焼結時間をそれぞれ 6 乃至 12 時間継続した。このようにして得た焼結体はグリーンペレットとよい相似形であつて、次にこれを長さ 15mm にエメリー紙で削る。なお、直径は 9 mm 以下に収縮している。第 1 表には試料の比重、焼結雰囲気中の酸素分圧および次に求める補正項の値を示した。表に見る

第 1 表 試 料 の 性 質

番 号	O/U	$\log p_{O_2}$ (atm)	比 重	理論比重	比重/理論比重	$1 + P/(1 - P^{2/3})$
①	2.000	(H ₂)	9.29	10.96	0.847	1.214
②	2.003	-5	7.41	10.96	0.677	1.613
③	2.022	-4	9.33	10.98	0.850	1.210
④	2.073	-3	10.05	11.07	0.909	1.114
⑤	2.154	-2	7.41	11.16	0.664	1.652
⑥	2.205	-1	7.38	11.23	0.657	1.673

ように O/U 比 2.073 のものの比重が最も大きい。Scott¹⁰⁾ 等は酸化ウランの塑性変形が O/U 比に関係のあることを見出しており、その性質が焼結性に影響を与えるものと考えられる。試料①は一旦アルゴン中で非化学量論的酸化物の焼結体を作り、次にこれを 950°C で水素還元したものである。O/U 比は水素で UO_2 まで還元した際の重量減少から求め、理論比重はその O/U 比と Grönvold⁵⁾ が求めた格子常数とから計算した。

第 1 表に示すように各試料の比重と理論比重との比は区々であるので、測定した電気伝導度は

10) Scott, R., A. R. Hall and J. Williams: J. Nucl. Materials, 1 (1959), 39.

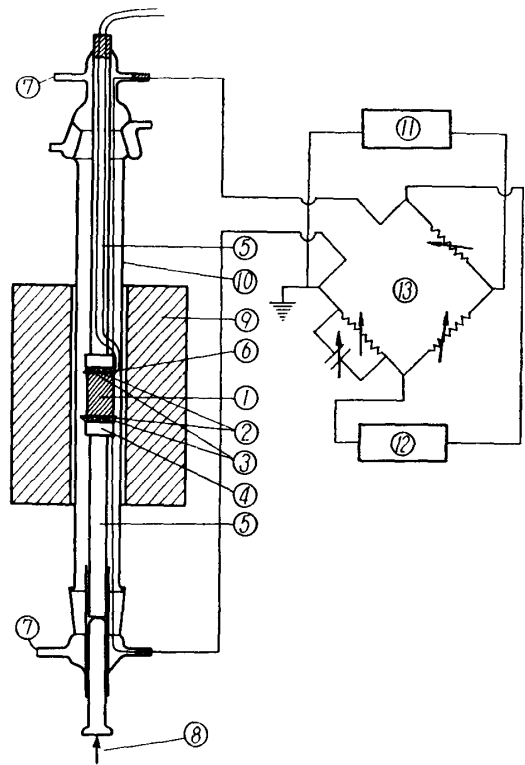
そのまま比較することができない。それ故 Russell の近似式¹¹⁾を用いて補正した¹²⁾。電気伝導度の測定値を $\sigma_m (\Omega\text{cm})^{-1}$ 、空隙率を P とすれば補正值 $\sigma_c (\Omega\text{cm})^{-1}$ は

$$\sigma_c = \left(1 + \frac{P}{1-P^{2/3}} \right) \sigma_m \dots\dots\dots(1)$$

で表わされる。 P は試料の比重と理論比重の比から求められる。この補正の妥当性については後に述べる。

電気伝導度の測定には、分極を避けるために交流を用いた電橋によつて測定した。交流の電源は 2 個の 6 V 6 による CR 発振器で、周波数は 1000 サイクルである。波形はオシロスコープによる検査によれば対称の正弦波で満足すべきものであり、また出力インピーダンスは約 2 オームであつた。電橋の平衡点は、3 個の 6 BA 6 による低周波 3 段増巾装置を使用したマジックアイで決定した。第 1 図には実験装置の略図を示した。試料の両端にはアルミナ管、銅板および銅網を介して白金板を荷重によつて圧着し、全体を透明石英管に収める。白金板には Pt-Pt·Rh 熱電対を熔接し、また銅板を電橋に接続する。このように設定した試料を外部からニクロム線電気炉で昇温しつつ 900°C までの測定を行った。

酸化ウランを加熱するに当つて注意を要するのは、その O/U 比が雰囲気条件によつて変化する可能性のあることである。平衡論的には O/U 比、雰囲気酸素分圧 p_{O_2} および温度の間には一定の関係³⁾があつて、厳密にはそれに則した条件の下でなければ所定の O/U 比を保つことはできない。測定温度に伴つて p_{O_2} の値を大巾に変化させつつ伝導度を測定することは実際にはほとんど不可能であるが、試料が空隙率の比較的低い焼結体であれば、試料と雰囲気との間には温度の全域にわたつて p_{O_2} を制御しなければならないほどの反応は起らないものと考えられる。そこで試料を種々の p_{O_2} を有するアルゴン中で 900°C まで加熱し、その重量変化を検討した結果、 p_{O_2} の値として各 O/U 比の試料とも 800°C 附近の平衡値をアルゴンに与えることにより、O/U 比の変化は無視し得る程度になることがわかつた。その p_{O_2} は適当な一定温度に保つた大量の CuO 上にアルゴンを通すことによつて得たが、 $UO_{2.003}$, $UO_{2.022}$, $UO_{2.073}$, $UO_{2.154}$ および $UO_{2.205}$ の場合 CuO の



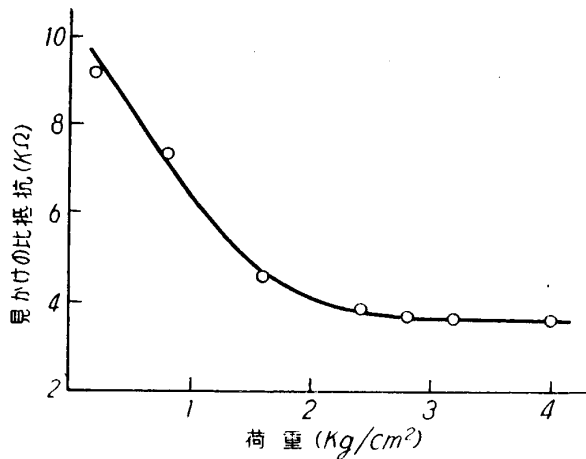
第 1 図 実験装置の略図

- | | | |
|---------|---------|------------|
| ① 試料 | ② 白金板 | ③ 銅網 |
| ④ 銅板 | ⑤ アルミナ管 | ⑥ 熱電対 |
| ⑦ ガス流通孔 | ⑧ 荷重 | ⑨ 電気炉 |
| ⑩ 石英管 | ⑪ 交流発振器 | ⑫ 増巾機及び指示器 |
| | ⑬ 交流電橋 | |

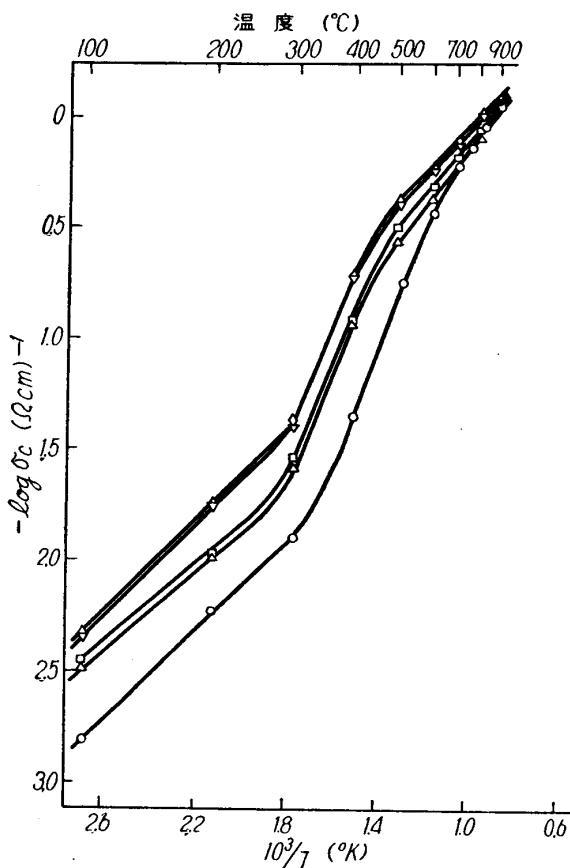
11) Russell, H. W.: J. Am. Ceram. Soc. 18 (1935), 1.

12) 補正の妥当性につき、電気化学協会、1962年春季講演会にて発表。

温度は夫々 350°, 370°, 420°, 450° および 470°Cである。なお, $UO_{2.000}$ の測定は $UO_{2.003}$ と同じ pO_2 を有するアルゴンを流し, 試料附近に金属ウランの削り屑を酸系のゲッターとして置いた。使用するアルゴン中の不純物としての酸素はあらかじめ充分除去する必要があるので, アルゴンを適当に冷却したベンズアルデヒドの中を通してその蒸気を加え, 次に 600°~700°C に加熱した CoO 中に導いて酸素をベンズアルデヒドの蒸気と反応させると同時に過剰の蒸気を CoO によつて酸化分解し, 生成する CO_2 , H_2O 等を次に化学的に除去した。この際 CoO の解離による酸素の分圧は次に通る CuO のそれより低いので問題はない。



第 2 図 荷重による見かけの比抵抗の変化



第 3 図 繰返し加熱による見かけの電気伝導度の変化

○ 1回目 △ 2回目 □ 3回目
▽ 4回目 ◇ 5回目

考えられる。そこで一旦見かけの電気伝導度が一定になったものの接触を, 外気に触れることな

3. 予 備 実 験

分極による誤差を防止する意味で1000サイクルの交流による電橋を測定に用いたが, この方法では試料と測定装置間の接続が誤差の原因になるおそれがある。途中の導線の抵抗は試料のそれに比して全く無視できるが, 試料と白金板との接触抵抗は測定する方法が無いので不明である。そこで接触面にかかる荷重(第1図参照)を種々変えて, 見かけの抵抗の変化を求めてみた。第2図は 25°C で測定した一例であるが, いずれの場合も 3 kg/cm² 以上では見かけの抵抗値は一定となる。それ故安全を見てすべての測定には 4 kg/cm² の荷重を用い, その際得られる抵抗値から電気伝導度を求めた。

第3図には以上に述べた方法によつて測定した試料③の電気伝導度の値を示す。図に見るように, 900°C までの測定を繰返すことにより見かけの電気伝導度は高い方に移動する。同様な現象は Willardson 等⁹⁾あるいは橋口等¹³⁾によつても認められている。橋口等は試料が酸素を吸収するためであると述べているが, 著者の実験では試料の O/U 比は実験の前後において変化はなく, また6回目以降の測定値は5回目のもものと全く一致するので, 酸素の吸収が直接の原因とは考えられない。試料と白金板との接触が繰返し加熱するうちによく馴み, 接触抵抗が減少することも

13) 橋口隆吉, 松浦悦之, 石野榮, 南和子: 金材技研報告, 1-1 (1958), 23.

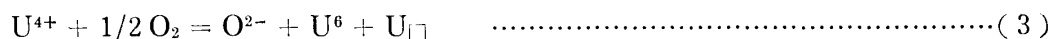
く更新して測定してみると、新しい試料の場合の半分以下の繰返して伝導度の値は一定値に到達する。また試料を取り出して、その接触面を軽くエメリー紙で削つた場合もこれと全く同様である。それ故、接触の馴みはその原因の一部ではあるが全部ではないと考えることができる。Willardson 等⁹⁾は直流を用いてポテンシオメーターで試料内の電位差を測定し、電気伝導度を求めているが、この場合は接触抵抗は誤差にならない。この場合でも上述の現象が認められているので、接触の馴み以外にもその原因を求めなければならない。彼等は原料の硝酸ウラニルから来る極く微量の窒素の影響らしいと述べているが、その裏付けはない。なお、試料の焼結時間による差異とこの現象とは関係がない。以上を総括して考えてみるに、この現象は加熱の繰返しによる粒子の境界面の微妙な変化、極く微量の不純物の移動等の総合した影響によるものと考えられる。本実験においては、数回加熱を繰返して見かけの電気伝導度が安定した値をその試料の電気伝導度として採用することにした。繰返しの回数の上に述べたように5乃至6回でよく、それ以降の同一温度における値は全く一定で、また長時間放置しても接触部分さえ動かさなければその値は変化しない。

試料の空隙の影響を Russell の式で補正することはすでに述べた通りであるが、第1表に見るように試料の空隙率はかなり広範囲にわたっているので、斯る補正に妥当性があるか否かを実験によつて確かめた。原理的には一定の O/U 比を有し空隙率のみが異なる試料の電気伝導度を測定し、その一定温度における補正值がすべて一点に収斂するか否かを検討すればよい。併しながらこの場合は各試料の O/U 比を小数点以下四桁目まで揃える必要があるのに対し、実際に焼結に当つて制御し得る限度は二桁目までである。また O/U 比が正しく2の焼結体は比較的容易に作ることができるが、極く微量の不純物が電気伝導度に著しい影響をおよぼす。以上の理由から一定の O/U 比の試料で検討することは不適當と考えられるので、次に述べる方法を採用することにした。

酸化ウランの電気伝導は ion vacancy の移動によると考えることができるので、電気伝導度 σ は次式で表わされる。

$$\sigma = C [U_{\square}] \exp(-\Delta H/RT) \quad \dots\dots\dots(2)$$

此処に $[U_{\square}]$ は ion vacancy の濃度、 ΔH は activation enthalpy、 C は常数である。一方 ion vacancy は次式に示すように UO_2 格子を形成する U^{4+} イオンに酸素が反応することによつて生成し、 U^{4+} イオンは U^{6+} イオンに酸化されると同時に等しい濃度の O^{2-} イオンと U_{\square} とが生成する。



それ故、一定温度でしかも変態のない組成範囲では(2)式は

$$\sigma = C [O^{2-}] \quad \dots\dots\dots(2)'$$

の如く簡略化することができる。また

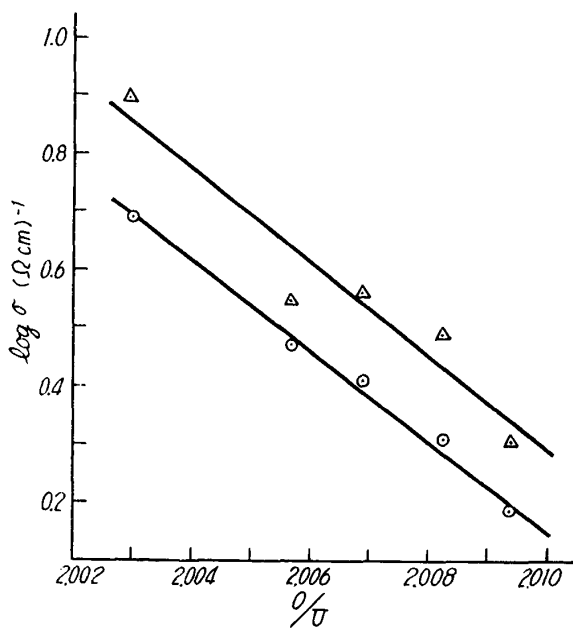
$$O/U = \frac{[O^{2-}]}{1-[O^{2-}]} + 2$$

であるので、O/U 比の比較的せまい範囲内では電気伝導度と O/U 比とは(2)'式により直線関係にあると考えることができる。それゆえこの直線関係におよぼす補正の影響を検討すれば所期の目的は達せられる。そこでこれに必要な試料として第2表に示す如き焼結体を作り、その電

気伝導度を 900°C まで測定した。測定方法はすでに述べた通りである。実験結果の一例として、700°C の結果を第 4 図に示した。実測値にはかなりのバラツキがあるが、補正値の直線性は極めてよい。なお、この場合縦軸には電気伝導度の対数をとつてあるが、O/U 比の比較的せまい範囲であるので (2)' 式の直線関係に影響はない。第 3 表には各温度における O/U 比と電気伝導度との相関係数を測定値と補正値につき求めて示した。補正値では相関係数は -1 に極めて近い値をとり、両者の相関が完全に近いことを示している。また同表には、電気伝導度の O/U 比への回帰線からのバラツキの値を示した。これも補正値では小さい値となつてゐる。以上の結果により、此処に用いた試料の空隙率の範囲では Russell の式による補正は立分に妥当であると考えることができる。

第 2 表 予備実験の試料

	O/U	比 重	比重/理論比重	空隙率
a	2.0030	7.41	6.77	0.323
b	2.0056	9.31	8.50	0.150
c	2.0069	8.25	7.53	0.247
d	2.0082	7.77	7.08	0.292
e	2.0094	8.70	7.94	0.207



第 4 図 測定値と補正値との比較 (700°C)
 -○- 補正値 -△- 測定値

第 3 表 測定値と補正値との統計的比較

温度 (°C)	相 関 係 数		バ ラ ツ キ	
	測 定 値	補 正 値	測 定 値	補 正 値
100	-0.922	-0.986	0.0624	0.0227
200	-0.919	-0.977	0.0691	0.0318
300	-0.942	-0.990	0.0735	0.0166
400	-0.924	-0.994	0.0535	0.0174
500	-0.918	-0.996	0.0487	0.0145
600	-0.958	-0.997	0.0538	0.0143
700	-0.957	-0.994	0.0526	0.0186
800	-0.926	-0.992	0.0589	0.0219
900	-0.947	-0.990	0.0637	0.0249

4. 実験結果および考察

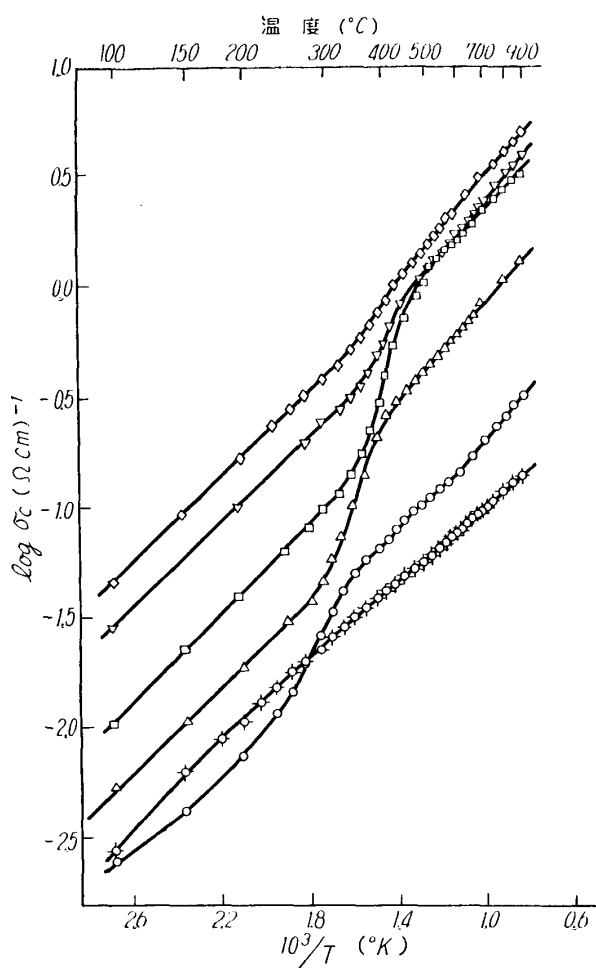
以上に述べた方法によつて得た測定値から Russell の式で σ_c を求め、その対数と絶対温度の逆数との関係を第 5 図に示した。一般に温度が高いほど、また O/U 比が大きいほど電気伝導度の値は大きい。また試料①を除き、各曲線には 300°~500°C およびその上下において 2 種類の異つた傾斜の部分がある。

次の関係式

$$\sigma_c = Ae^{-\Delta E/2kT}$$

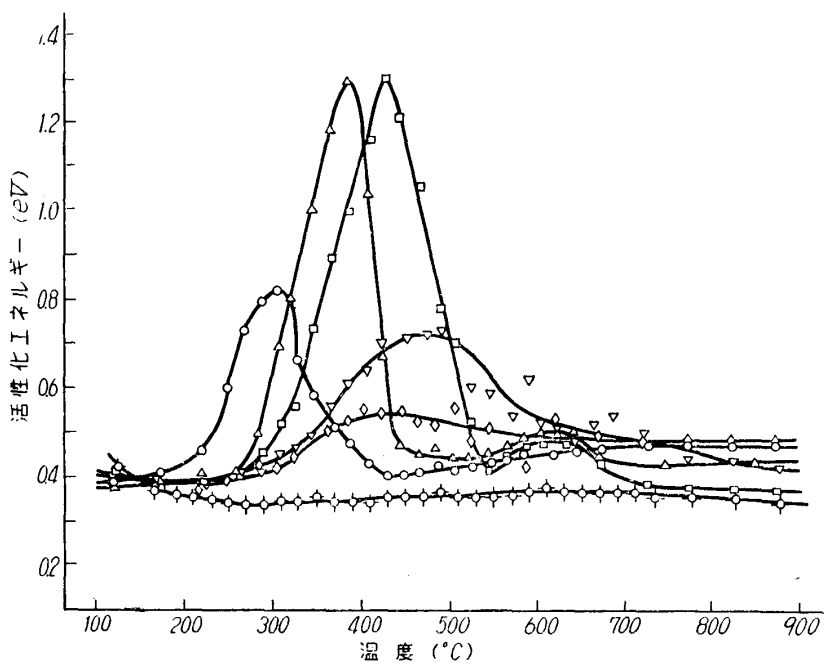
によつて定義される ΔE の値を求めてみる。此処に ΔE は電荷の担体を自由化するに要するエネルギーで、過去の例に従つてこれを活性化エネルギーと呼ぶことにする。また A は常数、 K はボルツマン常数、 T は絶対温度である。上式を変形し、

$$\Delta E = 3.965 \cdot 10^{-4} \frac{\partial \log \sigma_c}{\partial (1/T)}$$



第5図 電気伝導度と温度との関係

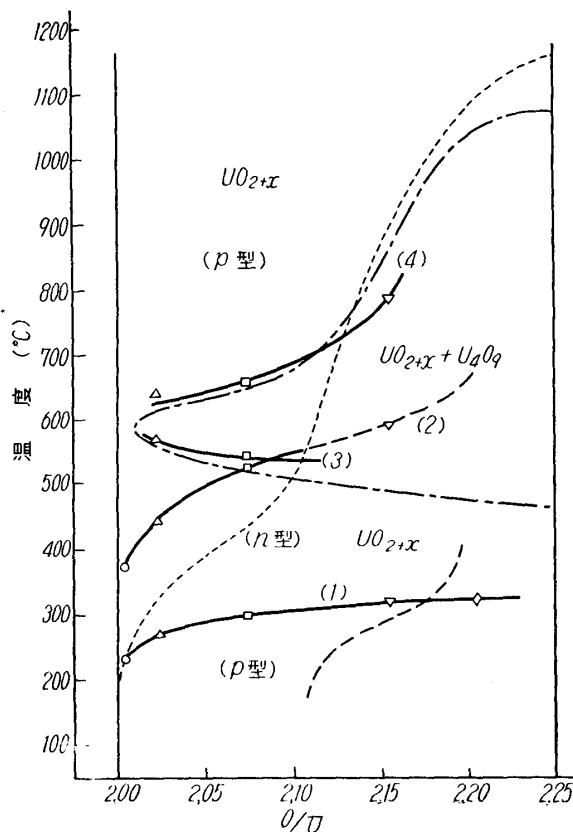
- $UO_{2.000}$ ○ $UO_{2.003}$ △ $UO_{2.022}$
- $UO_{2.073}$ ▽ $UO_{2.154}$ ◇ $UO_{2.205}$



第6図 活性化エネルギーの温度変化

- $UO_{2.000}$ ○ $UO_{2.003}$ △ $UO_{2.022}$
- $UO_{2.073}$ ▽ $UO_{2.154}$ ◇ $UO_{2.205}$

これに測定値から求めた σ_c の値を入れて各温度における活性化エネルギーを計算して第6図に示した。これらの曲線には大よそ 0.4eV を基準にして、 $200^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ および 600°C 附近に活性化エネルギーの高い範囲がある。第1段の変化は O/U 比が大であるほど高温側に移動し、その高さも O/U 比によつてある規則性がある。第2段の変化は第1段に比して小さく、また $\text{UO}_{2.154}$ および $\text{UO}_{2.205}$ では $500^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ において点のばらつきが著しいのでその存在が判然としない。以上の関係における変化の始点の温度を、O/U 比温度図上に記して第7図に示した。曲線(1)と曲線(2)との間は第1段の変化、曲線(3)と曲線(4)との間は第2段の変化を



第7図 $\text{UO}_2\text{-U}_4\text{O}_9$ 系に現われる変化

意味する。また同図に示した鎖線は著者等が平衡測定の結果得たもの²⁾であつて、それにかこまれた部分は $\text{UO}_{2+x} + \text{U}_4\text{O}_9$ で表わされる不均一相の範囲、その上下は夫々 UO_{2+x} で表わされる均一相の範囲と考えられるものである。点線で表わした曲線は Grönvold が X 線回折法によつて求めた境界線⁵⁾であつて、その右側は $\text{UO}_{2+x} + \text{U}_4\text{O}_9$ 、左側は UO_{2+x} と考えられているものである。

酸化ウランの電気伝導に関する活性化エネルギーの値として、約 0.4eV と大よそその2倍のものがあることが Meyer⁷⁾、橋口等¹³⁾、Hartmann¹⁴⁾ および Le Blanc 等¹⁵⁾ によつて報告され、すでに述べたように Willardson 等⁹⁾は主に圧縮焼鈍した試料について前者の値のものは p 型、後者は n 型の半導体であることを報告した。この点から見ると、第7図の曲線(1)以下および(2)以上の温度範囲は p 型、それらの中間は n 型の範囲に相当する。 $\text{UO}_{2.000}$ はこの現象とは無関係である。Willardson 等⁹⁾は第7図の $200^\circ\sim 400^\circ\text{C}$ に示す破線の右側が n 型、

左側が p 型であることを圧縮焼鈍した試料について認めたが、著者の結果とはかなり相異なる。

曲線(3)および(4)は同図に示す鎖線とよく似た傾向を有している。従つて第2段の変化はこの相の変化によつて現われるものと考えることができる。またその変化の前後の活性化エネルギーが等しいことは、電気的性質が同じであることと同時に相の性質が同じであることを意味するものと解釈できる。此処で $\text{UO}_{2.154}$ および $\text{UO}_{2.205}$ の場合を見るに、前者では 500°C 以上で2相の範囲になるはずであるが、この温度では電気的に n 型の範囲内にあるため、その大きな活性化エネルギーに覆われて $\text{UO}_{2.022}$ や $\text{UO}_{2.073}$ の場合のような判然とした傾向はつかめない。ただその附近で点のばらつきが多いのはその附近に変態のあることを暗示しているものと考えられる。約 780°C で活性化エネルギーは大よそ 0.4eV に急減するが、これはその点以上が

14) Hartmann, W.: Z. Phys. 102 (1936), 709.

15) Le Blanc, M. and H. Sachse: Physik. Z. 32 (1931), 887.

UO_{2+x} なる均一相であるためと考えられ、その傾向は第7図の鎖線と一致する。 $\text{UO}_{2.2(5)}$ の場合は第6図に示すように 500°C 附近から点にばらつきが多くなるが、これは $\text{UO}_{2.154}$ の場合と同様に考えられる。ただこの場合は測定温度の範囲では活性化エネルギーの値が 0.5eV 以下には下らない。それは第7図に示すように、この温度範囲ではまだ2相の範囲であるためと考えることができる。 $\text{UO}_{2.000}$ および $\text{UO}_{2.003}$ の場合、今述べている温度範囲では活性化エネルギーに特に変化は認められない。これは2相の範囲がそこまで拡がっていないためと考えることができる。しかし達していると仮定しても、そこでは第7図から明らかなように温度範囲はすでに極くせまいものと考えられ、そのため測定にかからない懼れもないわけではないが、すでに発表した平衡酸素圧の関係²⁾から前者の考えを採りたく、また2相の範囲の限界は図示のように O/U 比 2.01程度と考えられる。

4. 総 括

$\text{UO}_2\text{-U}_4\text{O}_9$ 系酸ウランの焼結体の電気伝導度を 900°C までの範囲で測定した。試料の酸素量の変化を避けるため雰囲気には適当な酸素分圧を与え、再現性のよい結果を得た。電気伝導度から求めた活性化エネルギーの値を検討した結果、電気的性質の変化のほかに、さきに平衡の測定結果から導いた相の変化とよく対応する関係が求められ、相変化に対する裏付けが得られた。

御指導御鞭撻を賜った須藤欽吾教授に感謝いたします。