

報告番号 ※ 甲第 936 号

主論文の要旨

題名 PHASE RELATIONS IN THE
URANIUM-OXYGEN SYSTEM
AT HIGH TEMPERATURES
(ウラン-酸素系の高湿相平衡に関する研究)

氏名 松井 恒雄

主論文の要旨

報告番号	※甲第 936号	氏名	松井恒雄
<p>ウランは、アクチノイド系列元素の代表的なものであり3価から6価迄の種々の原子価を取る。それ故比較的広い不定比幅を有する種々の酸化物(UO_{2+x}, U_4O_{9+y}, U_3O_{8-z})が存在する。ウラン酸化物は、原子力工業において核燃料物質としても重要であり、その物理的・化学的性質を不定比性に重点を置いて研究することは、工業上、学術上興味深い。ウラン酸化物の不定比性に関する研究は、従来も若干報告されているが、組成の正確な制御下での実験は少ない。</p> <p>本論文では、UO_{2+x}, U_4O_{9+y} 及び U_3O_{8-z} を研究対象とし、極微量の酸素分圧を調整して不定比性を精密に制御して、これら酸化物の相関係(相平衡, 相転移, 熱化学諸量)を、熱重量分析法, 電気伝導度測定法及び高温X線回折法等の方法を用いて研究した。論文は、第1章から第5章迄に分けて論じた。</p> <p>第1章は序論で現在迄に報告された種々のウラン酸化物の状態図や結晶構造について、まとめそれらと関連して本論文において具体的に取上げた研究内容と各章の概略を述べた。</p> <p>第2章では、不定比 U_4O_{9+y} 相の相関係の研究結果について述べた。U_4O_{9+y} の不定比領域に関しては、従来 <i>tensimetric</i> 法, <i>Knudsen-cell</i> 法, 急冷後のX線回折法, 熱重量分析法, 起電力測定法, 金相学法等の種々の方法を用いた研究があるが、U_4O_{9+y} が UO_{2+x} と U_3O_{8-z} に分解する包折点と、U_4O_9 相の上限組成に関しては、未だ確立されていない。本研究では、高温での</p>			

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 松井恒雄

$U_4O_9 \pm y$ 相の不定比領域を、電気伝導度測定及び高温X線回折法により求めた。電気伝導度の酸素分圧依存性から U_4O_9 相は 1025°C から、 1126°C の温度範囲で定比組成 ($UO_{2.25}$) よりも過剰に酸素を取りうることを見出した。 $UO_{2+x} + U_4O_{9-y}$ 及び $U_4O_{9+y} + U_3O_{8-z}$ の二相共存系に対する標準生成自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーの値を求めた。包折点は 1126°C と 1131°C の間であることを明らかにした。

また室温での U_4O_{9-y} 相の不定比組成と格子定数 (a_0) との間の関係をデバイカメラを用いて求めた。得られた関係式は、次の形で表わされる。

$$a_0 = (5.4417 \pm 0.0007) + (0.0469 \pm 0.0075)y, \quad (0 \leq y \leq 0.12)$$

又室温での U_4O_9 相の不定比領域は、 $2.228 \leq O/U \leq 2.250$ の範囲であることを確認した。

電導度の酸素分圧依存性から UO_{2+x} 及び $U_4O_9 \pm y$ 相の高温欠陥構造を論じ、これら酸化物はいずれも格子間酸素と酸素空孔との集合体が分解した欠陥構造を取ることを結論づけた。

第3章では、不定比 U_4O_{9-y} 相の相転移について述べた。 U_4O_9 の室温よりやや上で生ずる相転移 ($\alpha \rightarrow \beta-U_4O_9$) は従来多くの研究者において報告されているが、相転移の挙動を電導度測定法から不定比性に重点を置いて調べたものはない。最近電子線回折及び比熱測定により、 U_4O_9 には上述した低温転移に加えて高温転移 ($\beta \rightarrow \gamma-U_4O_9$) が存在することが報告されたが、転移機構は未だ明らかでない。このような現状の下で、著者は低温及び高温相転移を電導度測定及び

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 松井恒雄

高温X線回折法を用いて調べた。

低温転移に関しては、次の様な結論を得た。すべての不定比組成($0/U=2.228, 2.240, 2.250$)の U_4O_{9-y} の電導度曲線は、転移点でZ型ジャンプを示した。転移点は不定比性($0/U$ 比)に大きく依存し(例は $UO_{2.228}$ では $77^\circ C$ に対し、 $UO_{2.250}$ では $66^\circ C$)、 $0/U$ 比が増加すると、転移点は下降し、また同様の傾向が活性化エネルギーにおいても見られ、活性化エネルギーは転移点と比例関係にあることが明らかになった。これらの現象は Fe_3O_4 に代表される混合原子価型酸化物の価電子の配置変化に基づく規則-不規則型転移において一般に見られる現象と同じであることから、 U_4O_{9-y} 相の低温転移は、 U^{4+} と U^{5+} の間の価電子の配置変化に基づく規則-不規則型転移であることを明らかにした。

高温転移に関しては、次の様な結論を得た。 $300^\circ C$ から $800^\circ C$ の温度領域において低温転移と同様の電導度変化を見出した。又高温X線回折法により、低温転移と同様の小さな格子の収縮を見出した。転移点の不定比依存性は低温転移の場合と逆の傾向を示し、 $0/U$ 比を 2.220 から 2.250 へと増加すると転移点は、 $530^\circ C$ から $620^\circ C$ へと上昇した。 U_4O_{9-y} の格子間酸素の規則性に基づく超格子線の強度をstep-scanning法により求め、 4×2 の超格子線強度は転移後増大し、 8×2 の超格子線は消滅するを見出した。これらの実験結果と低温転移との比較類推とから、高温転移機構としては、正規格子位置酸素の格子間位置への変位を伴った U^{4+} と U^{5+} の間の価電子の配置変化に基づく規則-不規則型転移であることを明らかにした。

以上の低温高温両転移の研究結果から、 $\alpha, \beta, \gamma-U_4O_9$ 各相の結晶構造の

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	松井恒雄
<p>差を次の様に結論づけた。</p> <p>α-U_4O_9は格子間酸素に基づく超格子構造がやや規則化されておりウランの4価と5価のイオンの配置が完全に規則化している。β-U_4O_9は酸素の超格子構造は、一層規則化し、ウランに関してはやや不規則化している。γ-U_4O_9は酸素の超格子構造の規則度はやや減少し、ウランに関しては、完全に不規則化している。</p> <p>第4章では、不定比U_3O_{8-x}の相関係の研究について述べた。不定比U_3O_{8-x}の相平衡に関しては多くの研究があるが、特に1000℃以下の熱化学データの一致は良くない。最近報告されたX線回折の結果は、高温不定比U_3O_{8-x}相領域で一種類以上の相の存在を示唆しているが、それらの相関係の具体的研究は、成されていない。</p> <p>第4章の第1節では熱重量分析法による研究について述べた。熱重量分析によって従来単一相と考えられていたU_3O_{8-x}領域内には、二次転移で分けられる6種類の相(Σ_1からΣ_6-U_3O_{8-x}相)が存在することを発見した。また各相内の一定組成に対する部分モル自由エネルギー、エンタルピー、エントピー及び相境界における標準自由エネルギー、エンタルピー、エントピー等の熱化学諸量を求め、これら熱化学量の組成依存性からも、6種類の相の存在を確認した。</p> <p>第4章の第2節では、電導度測定及び高温X線回折法による研究について述べた。等温下で電導度と酸素分圧の両対数プロットをした場合多くの屈折点が見出されこれら屈折点は、第1節で述べた熱重量分析法で見出した相転移点と非常に良い対応を示した。電導度測定及び熱重量測定の両結果から、種々の</p>				

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	松井恒雄
<p>U_3O_8-α相の欠陥構造は、1価にイオン化した格子間酸素と2価にイオン化した酸素空孔とから成り立っていることを見出した。U_3O_8-α相のX線回折線の数本は、酸素分圧を減少させるとα_4からα_5の各相領域で分裂し、この分裂線は、二種類に分けられることを見出した。しかし比較的強度の強い回折線には、変化が見られなく新たな回折線も見出せなかった。これらの事実は、分裂の前後においても、U_3O_8-α相の基本結晶構造は不変であることを示し、これらの分裂回折線は、いわゆる out-of-step 構造モデルにより解釈できることを示している。1200°C以上の高温で長時間焼鈍して得られるβ-U_3O_8の回折線と本研究で見出した分裂線と比較した結果、多くの類似回折線を見出し、これらの分裂線は、β-U_3O_8と類似の超格子構造に基づいて解釈できることが明らかになった。</p> <p>以上の二節の研究結果からα_1からα_5-U_3O_8-α相の欠陥構造について次の様な結論を得た。各相の基本結晶構造は、α-U_3O_8と同じ六方晶系であるが、酸素空孔及び格子間酸素に関連した二次元 out-of-step 構造を伴っており、これらの各相は、α-U_3O_8類似相からβ-U_3O_8類似相への規則化又は不規則化過程において生ずるものである。</p> <p>第5章は結論であり、各章の結論を要約して記した。本研究において酸素分圧の極微量調整による不定比性の厳密な制御下で、UO_{2+x}からU_3O_8までの不定比ウラン酸化物の相平衡を電導度、高温X線回折、熱重量分析法等の種々の手段を用いて研究した結果、ウラン-酸素系の高温相平衡を明確に定めることができた。</p>				