研究論文

84. 八三酸化ウランの反応活性に関する研究, (IV)

八三酸化ウランの粒子形態および構造*

宇 梶 六 夫**

*On the Reactivity of Uranouranic Oxide, (IV)**Study on the surface structure of uranouranic oxide powder by electron microscope-replica method and X-ray diffraction method*

By Rokuo UKAZI

The influence of the surface structure on the reactivity of uranouranic oxides I, II and III was studied both by electron microscope using replica technique and by X-ray diffractometer. U_3O_8 I, II and III were prepared from uranyl nitrate, ammonium diuranate and uranium peroxide, respectively. The results were as follows:

(1) By electron microscope:

U_3O_8 I particles were about 1 to 2 μ without heating, and sometimes grew up to about 10 μ by heating in the air at 900°C for 2 hr.

Between U_3O_8 II and III particles there was no remarkable difference on the surface structure. These particles were 0.3 to 0.4 μ without heating, but grew up to 1 μ by heating in the air at 900°C for 2 hr.

The diameters of these particles calculated from the specific surface area were similar to the results obtained by the replica method in this report

(2) By X-ray diffractometer:

The line broadening was not observed in any faces of U_3O_8 I.

The broadening was observed especially in (201) line of U_3O_8 II, but decreased by heating and disappeared above the vicinity of 850°C.

The broadening was also observed in (201) and (020) lines of U_3O_8 III, and these broadenings decreased scarcely by heating.

緒 言

すでに述べたように、硝酸ウラニル、重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウランをそれぞれ熱分解して造った八三酸化ウラン⁽¹⁾ (U_3O_8 I, II および III) には、化学反応活性に相違があり⁽²⁾、その原因は不純物に帰することはできないことを確かめた⁽³⁾⁽⁴⁾。つぎに比表面積については、 U_3O_8 I では反応活性を左右する主要な因子となっているが、 U_3O_8 II および III ではこれらの反応活性を左右する因子が比表面積以外にもあることを明らかにした⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。以上のことからその原因には、 U_3O_8 粒子の形態および内部構造も関係していることが予想される。

著者はこうした観点から、電子顕微鏡および粉末X

線回折装置により U_3O_8 I, II および III 粒子の形態および構造について検討したので報告する。

I. 実 験

1. 試 料

第1報⁽¹⁾に従い、600°C、2時間空気中で熱分解して造った U_3O_8 I, II および III と、さらにこれらを空气中 700°~900°C で2時間熱処理したものを用いた。

これらの試料の純度、o/u モル比および結晶系は前報⁽¹⁾のまでに用いたものと同じである。

* 第9回溶融塩委員会(1960年2月、大阪)発表の一部である。

** 大阪金属工業(株)淀川製作所(Osaka Metal Ind. Co., Yodogawa Works)

2. 電子顕微鏡による観察

試料粉末をフォルムパール薄膜上にふりかけ、透過法で観察した。

またレプリカ法による場合は、まずスライドガラス上に薄いメチルメタクリレート膜を造り、これに試料粉末をふりかけて真空中で炭素蒸着を行ない、ベンゼンクロホルム混液で樹脂膜を溶かし去った後、濃硝酸中に1~2昼夜放置して試料粒子を溶かし去った。このようにして残った炭素膜を水洗乾燥後、クロームのシャドウイングを行なって観察した。

3. X線回折装置による検討

粉末X線回折装置(理学電機製, D-3F)を使用し反射法で行なった。測定条件は対陰極に銅を使用し, X線管の電圧は30 kV, 電子電流は15 mAでニッケルフィルターを用い, $\text{CuK}\alpha$ 線を除き $\text{CuK}\beta$ 線で実験した。ゴニオメータの回転速度は毎分 $2\sim\frac{1}{2}^\circ$ にとり, 入射X線の開き角は 1° , GM管のスリット幅は0.1mmである。

II. 結果と考察

1. 粒子の大きさの比較

電子顕微鏡による観察結果⁽⁶⁾のうちの一部分を写真1~7に示す。

写真 1 $\text{U}_3\text{O}_8\text{I}$ (未処理)

写真 2 $\text{U}_3\text{O}_8\text{I}$ (700°C, 2hr)

写真 3 $\text{U}_3\text{O}_8\text{I}$ (800°C, 2hr)

写真 4 $\text{U}_3\text{O}_8\text{I}$ (800°C, 20hr)

写真 5 $\text{U}_3\text{O}_8\text{II}$ (800°C, 2hr)

写真 6 $\text{U}_3\text{O}_8\text{II}$ (900°C, 2hr)

写真 7 $\text{U}_3\text{O}_8\text{II}$ (未処理)

レプリカ像から測定した平均粒径と、別の報告⁶⁾で測定した比表面積から計算した平均粒径とを各処理条件の試料について比較してみた。(第1表参照)

第1表 粒子の大きさの比較

試料	処理条件	比表面積からの粒径(μ)	レプリカからの粒径(μ)
U ₃ O ₈ I	未処理	0.9	1.1
"	700℃ 2時間	2.8	2.9
"	800℃ "	3.1	3.0
"	900℃ "	3.7	4.4
U ₃ O ₈ II	未処理	0.4	0.3
"	700℃ 2時間	0.4	0.5
"	800℃ "	0.6	0.8
"	900℃ "	1.2	1.0
U ₃ O ₈ III	未処理	0.3	0.2
"	700℃ 2時間	0.4	0.4
"	800℃ "	0.6	0.5
"	900℃ "	0.9	0.9

未処理の状態では、U₃O₈ I の粒子は大きく1~2 μ のものが多く、U₃O₈ II および III の粒子は0.3~0.4 μ のものが多い。900℃、2時間熱処理によって、U₃O₈ I の粒子は10 μ 近くに成長するものがあり、U₃O₈ II および III では1 μ 近くに達するものもできる。以上すべて電子顕微鏡の粒径は比表面積から計算した粒径にほぼ等しく、粒子面の比較的平滑であるという観察結果とも一致している。

2. 比重と粒子形態

前報⁶⁾で報告した見かけ比重の測定で、U₃O₈ I が7.7、U₃O₈ II が8.3およびU₃O₈ III が8.4を得たのに対し、成書にでているX線密度は8.39⁶⁾である。このことは比重測定用媒体(水)の浸透しなかった空隙がU₃O₈ I 粒子にあることが推定される。以下この空隙を中心にして考察する。

U₃O₈ II および III 粒子では測定した比重がX線密度に近いので、水の入れないような閉孔がほとんどなく、また水はKrausら⁶⁾のいう偽閉孔もぬらして入ったものと思う。U₃O₈ I 粒子は測定した比重がX線密度よりも小さい。しかるに他方偽閉孔も多い⁶⁾ので、比重が小さいのはこの偽閉孔によるように一応は考えられる。しかし、このような偽閉孔はU₃O₈ II および III 粒子の場合と同様に考えられるから、水はそこに入ることができるであろう。したがって、U₃O₈ I の比重の小さいのは、水の入れないような閉孔(完全な閉孔を含む)が多いためであればならぬ。またU₃O₈ I は偽閉孔が発達しているの、さだめし比表面

積も大きいようにわれるが、事実比表面積は小さく、粒子は大きい。このことは多くの粒子が比表面積は減少しつつ融合し合って、偽閉孔や閉孔を形成したと仮定すれば説明することができる。

3. 格子面間隔の比較

未処理 U₃O₈ I, II および III の場合を第2表に示す。その結果は ASTM カードに三者ともほぼ一致している。

第2表 格子面間隔の比較

hkl	d (Å)			
	U ₃ O ₈ I	U ₃ O ₈ II	U ₃ O ₈ III	ASTM
001	4.15	4.15	4.15	4.15
110	3.43	3.43	3.43	3.43
200	3.37	3.37	3.34	3.36
111	2.64	2.64	2.64	2.64
201	2.61	2.61	2.61	2.61
002	2.07	2.07	2.07	2.07
020	1.99	1.99	1.99	1.99
310	1.95	1.95	1.95	1.95

4. 各指数面の回折強度の比較

同じく未処理 U₃O₈ I, II および III の場合を第3表に示す。この結果から、三者間に多少の相違はあるけれども、回折強度の傾向は ASTM カードにはほぼ一致している。

第3表 各指数面の回折強度の比較

hkl	I/I ₀			
	U ₃ O ₈ I	U ₃ O ₈ II	U ₃ O ₈ III	ASTM
001	95	100	100	100
110	100	94	77	100
200	53	40	32	50
111	70	68	48	90
201	39	35	26	40
002	19	20	20	40
020	13	12	10	20
310	23	19	18	40

5. 回折線の幅の比較

U₃O₈ I, II および III 粉末の回折線の実際の様子を第1~6図に示す。この結果から明らかなように、U₃O₈ I, II および III 間には回折線の幅の拡がりの具合や近接した2線の分離の程度に差がみとめられ、おのおの特性を示している。

すなわち、U₃O₈ I は未処理のもの(第1図)でも、熱

第 1 図

第 2 図

第 3 図

第 4 図

第 5 図

第 6 図

処理したもの(第2図)でもほぼ同様に回折線がシャープでよく分離している。 U_3O_8 II は未処理のもの(第3図)では(201)線の分離が悪いが、熱処理すればよくなっている(第4図)。一方 U_3O_8 III は未処理のもの(第5図)では(201)線の分離が悪く、また(020)線も拡がりを示す。さらにこの傾向は熱処理しても残り(第6図)、ほとんどシャープにならない。

いま未処理 U_3O_8 I, II および III について、各指数面の回折線の拡がり(β)を比較してみると、第7図のとおりである。この場合 β は観測されたままの回折線の幅から、標準とした石英の回折線の幅を差し引き計算して求めた。

上記のようにX線回折において、回折線の幅が拡がる原因には通常つぎの3つの場合が考えられる。すなわち、第1はいわゆる instrumental broadening で

第 7 図 各指数面による回折線の拡がり

あり、第2は試料を形成する結晶粒子の大きさおよび形状であり、第3は結晶内部の不整である。これらのうち、第1の原因は著者の場合補正しているの、問題にならない。第2の原因は比表面積や電子顕微鏡で観察した1個の粒子が単結晶である場合にはほとんど問題ではない。なぜなら、著者が比表面積の測定値および電子顕微鏡の観測結果から求めた1個の粒子はもっとも小さい場合で、0.2~0.3 μ であるのに対し、成書⁽¹¹⁾⁽¹²⁾では結晶子は約0.1 μ 以下ではじめて回折線の幅にいちじるしい影響をあたえることを示しているからである。しかし、上記1個の粒子が多くのX線の可干渉領域よりなるような多結晶質の場合には、粒子が大きいても回折線の拡がる可能性がある。つぎに第3の原因は、前記1個の粒子が単結晶であっても多結晶質であっても、回折線の拡がる可能性がある。

以上要約すれば、回折線の拡がりの原因は上記粒子が単結晶であればおそらく結晶内部の不整によるものであり、一方多結晶質であればその可干渉領域の大きさ(形)あるいは結晶内部の不整のいずれか、またはその両者によるものと結論される。そして U_3O_8 I 粒子内には、このような拡がりの原因となるものがもっとも少ない。また U_3O_8 II および III 粒子では、その拡がり方の相違と熱処理による影響の差から考えて、両者の拡がりの原因はおそらく両者間で粒子構造の異なるような特異性によるものではないかと思われる。

6. 回折線の拡がり β と反応活性との関係

比表面積の影響と分離して回折線の拡がり β が反応活性にあたえる影響を調べる目的で、反応活性の目安として単位表面積あたりの反応活性(k/s)をとり、これと β_{201} との関係を検討した。各処理温度についてその結果を示したのが第8図である。この結果から β の大きさは各試料の k/s の大きさとほぼ平行している。つぎに熱処理の影響をみると、 U_3O_8 I では β に変化が少なく、 k/s にも変化が少ない。 U_3O_8 II では最初 β が減少して U_3O_8 I に近づくとともに、 k/s も減少して U_3O_8 I に近づく。 U_3O_8 III では熱処理によって β はほとんど減少せず、 k/s もまたその高値を保つ。これらの結果は回折線の拡がり β が反応活性と重要な関連をもつことを明示している。

第8図 回折線の拡がり β と単位表面積あたりの反応活性 k/s との関係

Ⅲ. 総 括

回折線の拡がり具合からみた場合、 U_3O_8 I はもっとも少なく、 U_3O_8 II および III はその拡がり β がみとめられ、とくにこの両者間に拡がり方の相違があった。このような三者間の拡がりの相違は各試料の粒子構造の異なることに起因するものではなからうかと思われる。

また、上記回折線の拡がりの程度と単位表面積あたりの反応活性とはほぼ平行して変化しており、粒子構造の特異性が反応活性の重要な原因であるといえる。

終りにこの研究を行なうにあたり懇切なご指導とご討論をいただいた京都大学名誉教授佐々木申二先生に深く感謝します。また電子顕微鏡の撮影にあたりご協力いただいた京都大学研究所荒川正文氏、大阪府立工業奨励館加藤南夫氏、松下電子工業(株)小笹稔氏、明石製作所および回折線の拡がり β と粒子構造との関係についてご教示、ご討論をいただいた大阪大学助教授桜井帰一先生に感謝します。

さらに本研究の発表を許可された大阪金属工業(株)研究にあたりご指示をいただいた同淀川製作所所長専務岡村一夫博士に感謝します。また実験に協力してくれた同研究課の三崎進、石井忠二郎両氏の労にお礼申し上げます。

(1960年 8月25日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) 宇梶六夫：本誌，**1**，No.7，405 (1959)。
- (2) 宇梶六夫：溶融塩，**3**，No.1，143 (1960)。
- (3) 宇梶六夫：同 上，151 (1960)。
- (4) 宇梶六夫：本誌，**2**，No.3，117 (1960)。
- (5) 宇梶六夫：溶融塩，**3**，No.1，169 (1960)。
- (6) 宇梶六夫：同 上，180 (1960)。
- (7) 宇梶六夫：本誌，**2**，No.7，389 (1960)。
- (8) 宇梶六夫：溶融塩，**3**，No.1，185 (1960)。
- (9) J. J. KATZ, E. RABINOWITCH: "Chemistry of Uranium", 273 (1951), McGraw Hill, New York.
- (10) G. KRAUS, J. W. ROSS: *J. Phys. Chem.*, **57**, 334 (1953)。
- (11) G. L. CLARK: "Applied X-ray", 642 (1955), McGraw Hill, New York.
- (12) H. S. PEISER, et al: "X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials", 409 (1955), Institute of Phys., London.