研究論文

316. 二酸化ウラン燃料の活性化焼結, (Ⅲ)

X線回折による格子定数の測定

鈴木国雄*, 丸谷和夫**, 久保田 正**

*Activated Sintering of Uranium Dioxide Fuel, (Ⅲ)**Measurement of lattice constant by X-ray*

By Kunio SUZUKI, Kazuo MARUYA and Tadashi KUBOTA

Lattice-constant measurements by X-ray of the various UO_2 pellets, dealt with in the 1st and 2nd reports, lead to the results:

(1) The lattice constant of UO_{2+x} is $a = (5.4701 - 0.05x) \pm 0.0002 \text{ \AA}$, where x ranges 0~0.09.

(2) By being sintered at $1,500^\circ\text{C}$ for 2 hr, UO_2 pellets containing excess oxygen are reduced to $\text{UO}_{2.00}$ in either dry or wet hydrogen, whereas in vacuo a minute amount of excess oxygen remains in the sintered pellets.

(3) In UO_2 , TiO_2 (or lower oxide) is soluble, BeO practically insoluble, Al_2O_3 completely insoluble, and MgO slightly soluble. With the last additive, the formation of solid solution depends largely upon the amount of excess oxygen of UO_2 .

I. 緒 言

UO_2 の結晶構造は CaF_2 型面心立方構造であって、U原子は $(0,0,0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ に、O原子は $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ 等の8個の位置に存在している。

過剰酸素を含むものは、正孔が電流の担体となるP型の半導体**で過剰酸素は $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ に入る。また過剰酸素が入ると、格子定数が減少することが知られている。

本実験においては第I, II報の焼結実験試料を用いてX線回折法により格子定数を測定し、格子定数とO量との関係、焼結雰囲気の影響、添加物の固溶性等を調査し、状態図的諸研究⁽¹⁾の結果と比較検討した。

II. 実験方法

実験試料として第I, II報の実験で作製した各種焼

結体のほか、一部に補足実験試料を用いた。

UO_2 粉末は Mallinckrodt Chemical Works (以後 M.C.W. と略称) および三菱金属鉱業(株)製の両者を用いた。

UO_2 格子定数の測定方法の概要を Table 1 に示す。

測定はすべて $19^\circ \sim 21^\circ\text{C}$ で行なった。まず $\text{UO}_{2.00}$ の格子定数をできる限り精密に求めた後、 $\text{UO}_{2.00}$ を標準試料として(620)の回折角度をつねに各試料の測定前後に測定し、測定温度ならびにゴニオメータのゼロ点変動等の影響を補正した。

* 三菱金属鉱業(株)研究所 (Mining and Metallurgical Res. Lab., Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd.)

** 三菱原子力工業(株)研究所 (Engng. and Res. Lab., Mitsubishi Atomic Power Ind. Inc.)

** Stoichiometric UO_2 は N 型の半導体であるとの研究もある。(高橋, 飯田: 未発表)

Table 1 X-ray diffraction method used in this study

Apparatus	G.M. count diffractometer
Method of measurement	Step scanning. Fixed count method
Adjustment of goniometer	Zero point adjust. 0.05×150 mm slit is used. Angle is examined with use of Silica standard.
Lattice constant	Extrapolation method by Wilson ⁽²⁾ , $UO_{2.00}=5.4701(19^{\circ}\sim 21^{\circ}C)$
Error	$p.E=1.2\%$ systematic error (Willson & Eastbrook ⁽³⁾) $\delta\theta = -\left\{ \frac{\sin 2\theta}{4\mu R} - \frac{t \cos \theta}{R[\exp(2\mu t/\sin \theta)-1]} \right\}$ <p style="text-align: center;">negligible</p> $-\frac{A^2 \sin 2\theta}{6R^2} - \frac{S \cos \theta}{R} - \frac{\delta^2 \cot 2\theta}{12}$ <p style="text-align: center;">0.01° 60°~70° range (Sumakula⁽⁴⁾)</p> <p>Setting error Scattering 0~0.5' (max.); $\pm 0.0002\text{\AA}$, provided 2θ; 125~126 Zero point shift Relative difference of angle on (620) is always measured with use of standard specimen $UO_{2.00}$: $a_0=5.4701\text{\AA}$</p>
Accuracy of measurement	$\pm 0.0002\text{\AA}$

Table 2 Lattice constants of UO_2 powders reduced in H_2

Specimen No.	Reducing temp. ($^{\circ}C$)	Time (hr)	O/U ratio	Lattice constant ($\text{\AA}$)
0	M.C.W. as received		2.09	5.4658
1	600	1	2.03	5.4682
2	800	1	—	5.4685
3	1,000	1	—	5.4687

III. 実験結果および考察

1. UO_2 粉末および UO_2 焼結体の格子定数

M.C.W. および三菱製 UO_2 粉末を用いて格子定数を測定した結果を Table 2 に示す。

また、 UO_2 焼結体の製造条件、密度および格子定数を Table 3 に示す。

Table 3 The fabricating conditions, densities and lattice constants of various UO_2 pellets

Specimen No.	Composition	Green density	Temp. ($^{\circ}C$)	Time (hr)	Atoms.	Sintered density	D/D_{theo} (%)	Lattice constant ($\text{\AA}$)
4	UO_2 only	5.58	1,300	1	V	9.02	82.2	5.4690
5	"	5.67	1,400	9	M	9.07	82.7	5.4696
6	"	5.64	1,400	9	H_2	8.77	79.9	5.4693
7	"	5.55	1,500	1	V	9.62	87.7	5.4697
8	"	7.73	1,500	2	H_2	10.26	93.6	5.4701
9	"	6.17	1,600	9	H_2	10.18	92.8	5.4701
10	"	—	1,600	9	H_2	—	—	5.4701
11	"	7.65	1,700	2	H_2	10.61	96.8	5.4701

V: vacuum, M: $H_2+4.2\%H_2O$, H_2 : dry H_2

以上の結果より、処理条件の相違による UO_2 の格子定数の変化を図示すると Fig. 1 のようになる。

UO_2 の格子定数は焼結雰囲気によりかなり異なるこ

とがわかる。

真空焼結では試料 4 は $5.4690\text{\AA}$ 、試料 7 は $5.4697\text{\AA}$ で、いずれも Stoichiometric $UO_{2.00}$ の $a=5.4701\text{\AA}$ よ

Fig. 1 The effect of sintering atmospheres on the lattice constant of UO_2

り小さい。

$\text{H}_2 + 4.2\% \text{H}_2\text{O}$ 気流中焼結(試料 5)では $5.4696 \text{ \AA}$ で、これもまた $5.4701 \text{ \AA}$ より小さい。

H_2 焼結でも $1,400^\circ\text{C}$ (試料 6) ではやはり小さいが、 H_2 気流中 $1,500^\circ\text{C}$ 以上の温度では、いずれも $5.4701 \text{ \AA}$ となる。(試料 8, 9, 10, 11)

圧粉体製造時の O/U 比は $2.04 \sim 2.06$ で、かなり多量の過剰酸素を含むが、 H_2 気流中 $1,500^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$ も焼結すれば、過剰酸素はほぼ完全に除去されることがわかる。

雰囲気が真空の場合は、 H_2 または $\text{H}_2 + 4.2\% \text{H}_2\text{O}$ 気流中に比較して、同じ加熱条件の下では格子定数は小さく、幾分過剰酸素は残るようである。

得られた格子定数値は O/U 比が 0.01 増加するごとに

格子定数は約 $0.0005 \text{ \AA}$ 減少する。すなわち、 $\text{UO}_{2.0x}$ の $a = (5.4701 - 0.05x) \pm 0.0002 \text{ \AA}$ 、ただし $x = 0 \sim 0.09$ 。この変化の割合は Fig. 2 に示すように Perio⁽⁶⁾ の報告値とはやや差異があるが、Vaughan⁽⁹⁾, Grønvald⁽⁷⁾, Swanson, Fuyat⁽⁸⁾, Belle, Lustman ら⁽⁹⁾ の得た値とよく一致している。

Fig. 2 Relation between lattice constants of UO_2 and O/U ratio

2. TiO_2 添加の影響

$\text{UO}_2\text{-TiO}_2$ 系の状態図は TiO_2 が高温において分解(または還元⁽¹⁰⁾)されやすいという実験上の困難のためか、いまだ信頼すべき報告がない。

TiO_2 添加焼結体の格子定数は Table 4 に示すように、真空中焼結では平均 $5.4689 \text{ \AA}$ 、 $\text{H}_2 + 4.2\% \text{H}_2\text{O}$ 混合気流中焼結では平均 $5.4694 \text{ \AA}$ であり、また H_2 気流中焼結でも平均 $5.4694 \text{ \AA}$ であって、 $\text{UO}_{2.00}$ の格子定数 $5.4701 \text{ \AA}$ よりかなり小さい。このことは TiO_2 または Ti の低級酸化物が UO_2 へ固溶することを示している。

Table 4 The fabricating conditions, densities and lattice constants of various UO_2 pellets

Specimen No.	Composition	Green density	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Time (hr)	Atoms.	Sintered density	D/D_{theo} (%)	Lattice constant ($\text{\AA}$)
12	$\text{UO}_2 + 0.03\% \text{TiO}_2$	5.61	1,400	9	V	10.08	92.0	5.4688
13	"	5.61	1,500	1	M	9.32	85.0	5.4696
14	"	5.76	1,500	1	V	9.74	88.4	5.4692
15	$\text{UO}_2 + 0.3\% \text{TiO}_2$	5.63	1,300	1	V	8.89	81.4	5.4689
16	"	5.55	1,400	9	V	10.21	93.5	5.4692
17	"	5.66	1,400	9	M	10.26	94.0	5.4693
18	"	5.64	1,500	1	V	10.18	93.2	5.4688
19	"	5.63	1,500	1	M	10.16	93.0	5.4692
20	"	5.66	1,600	1	H_2	10.53	96.4	5.4692
21	"	5.57	1,400	9	H_2	10.24	93.8	5.4695
22	$\text{UO}_2 + 1.0\% \text{BeO}$	5.75	1,300	1	V	7.95	74.4	5.4687
23	"	5.61	1,300	1	V	9.06	82.2	5.4691
24	"	5.77	1,400	9	V	9.81	91.8	5.4696

Specimen No.	Composition	Green density	Temp. (°C)	Time (hr)	Atoms	Sintered density	D/D_{theo} (%)	Lattice constant (Å)
25	UO ₂ +1.0% BeO	5.73	1,400	9	M	9.63	90.1	5.4698
26	"	5.74	1,500	1	V	9.89	92.5	5.4696
27	"	5.79	1,500	1	M	9.41	98.0	5.4699
28	"	—	1,600	1	H ₂	9.80	91.7	5.4696
29	"	5.70	1,600	9	H ₂	10.16	95.0	5.4700
30	UO ₂ +1.0% Al ₂ O ₃	5.54	1,400	9	V	9.41	87.3	5.4696
31	"	5.56	1,400	9	M	9.18	85.2	5.4701
32	UO ₂ +1 mol% Al ₂ O ₃	5.68	1,400	9	H ₂	9.05	83.1	5.4701
33	UO ₂ +1 % Al ₂ O ₃	5.97	1,500	1	V	9.78	90.7	5.4696
34	"	5.99	1,500	1	M	9.58	88.9	5.4701
35	UO ₂ +1 mol% Al ₂ O ₃	5.62	1,600	1	H ₂	—	—	5.4702
36	UO ₂ +1 % Al ₂ O ₃	5.75	1,700	9	H ₂	10.62	98.5	5.4701
37	UO ₂ +1.0% V ₂ O ₅	5.71	1,500	1	V	9.14	84.4	5.4700
38	"	5.43	1,600	1	H ₂	9.67	89.7	5.4699
39	"	5.43	1,600	9	H ₂	10.13	93.5	5.4690
40	UO ₂ +1.0% MgO	5.73	1,300	1	V	8.76	81.5	†5.451
41	"	5.58	1,500	1	V	9.54	89.2	†5.450
42	"	5.62	1,400	9	M	9.44	87.8	5.4692
43	"	5.38	1,600	9	H ₂	10.10	94.0	5.4695

V: vacuum, M: H₂+4.2%H₂O, H₂: dry H₂, †: line broaden

真空焼結の場合の格子定数が H₂ 焼結のそれより小さいことは、真空焼結においては TiO₂ またはその低級酸化物が UO₂ に固溶するほか、TiO₂ が解離して放たれた O もまた固溶している可能性が考えられる。

3. BeO 添加の影響

BeO 1 % 添加試料は 1,300°C 真空中の焼結の場合を除き、大体 UO_{2.00} 焼結体の格子定数と一致する。

UO₂-BeO 2 元系の状態図⁽¹¹⁾は Fig. 3 のように単純な共晶 2 元系であると報告されているが、本実験結果からも BeO は UO₂ にはほとんど固溶しないと考えられる。ただし、雰囲気の影響については一定の傾向は認められない。

Fig. 3 The system UO₂-BeO (Lang, Ref. 11)

4. Al₂O₃ 添加の影響

Al₂O₃ 添加試料は H₂ 気流中で焼結した UO₂ 標準焼結体の格子定数と完全に一致する。

Fig. 4 の UO₂-Al₂O₃ 系の状態図⁽¹¹⁾には、共晶点その他にまだ不明の点もあるが、固溶性はないようである。

Fig. 4 The system UO₂-Al₂O₃ (Lang, et al., and Lambertson and Mueller, Ref. 11)

本実験の結果は Al₂O₃ は UO₂ に全く固溶しないことを示している。Budnikov ら⁽¹²⁾の結果も本実験結果と一致している。ただし、真空焼結の場合だけは格子定数が小さい。これは UO₂ 粉末に過剰酸素が残存しているためと見られる。

BeO および Al₂O₃ が UO₂ と固溶体を生成しないにもかかわらず UO₂ 粉末の焼結速度を加速する理由はいまだ明らかでないが、状態図から見て UO₂ の 1 次粒子と局部的に融点の低い表面活性化相を形成し、O イオンの拡散を加速するか、あるいは Be は 2 価、Al

は3価のイオンとなるから、bulk phase(U^{4+})とは異なった原子価を有するため disorder の数を増大し、結果的にOイオンの拡散速度を速めて粒成長を促進することなどが考えられる。

5. MgO 添加の影響

MgO 添加試料は真空中では回折線ボケ(line broaden)となり、 $a_0=5.450\sim 5.451\text{\AA}$ で格段に小さい値を示した。

しかし、 $H_2+4\% H_2O$ および H_2 気流中では、おのおの $5.4692, 5.4695\text{\AA}$ となる。

UO_2 -MgO 系の状態図も研究者⁽¹¹⁾ によってかなり異なる。(Fig. 5)

Fig. 5 The system UO_2 -MgO
(Lamberson, Mueller, Ref.11)

本実験の結果は、 UO_2 への MgO の固溶量は UO_2 中の過剰酸素量に比例するという Anderson ら⁽¹³⁾ の報告とはほぼ一致する。

しかし、 H_2 気流中で焼結した試料でも、 $UO_{2.00}$ の格子定数 $a_0=5.4701\text{\AA}$ より小さく (Table 3, No. 43), MgO は少量 UO_2 に固溶するものと考えられる。

この結果は、過剰酸素を有する UO_2 は MgO を固溶するが、過剰酸素を有しない $UO_{2.00}$ は MgO を全然固溶しないとする Budnikov ら⁽¹²⁾ の報告とは多少異なっている。

しかしながら、第Ⅱ報⁽¹⁴⁾に示すように、1% MgO 添加試料は $H_2+4.2\% H_2O$ 混合ガス気流中では H_2 気流中よりも UO_2 の燃焼性を著しく高めており、MgO の焼結加速機構がわずかの過剰酸素の介在によるOイオンの拡散促進によることはほぼ確実と考える。

6. V_2O_5 添加の影響

V_2O_5 添加試料についての測定結果が少ないので、 V_2O_5 が UO_2 に固溶するかどうかは断定できないが、MgO のように焼結雰囲気によってその挙動が大きく支配されるとは考えられない。

IV. 総 括

$UO_{2.00}$ 粉末の格子定数は $5.4701\pm 0.0002\text{\AA}$ で、本実験の範囲内ではO/U比が0.01増大すると格子定数は $0.0005\text{\AA}$ 減少する。すなわち、 $x=0\sim 0.09$ の範囲において $UO_{2.0x}$ の $a=(5.4701-0.05x)\pm 0.0002\text{\AA}$ であった。

過剰酸素を有する $UO_{2.0x}$ は H_2 または $H_2+4.2\% H_2O$ の気流中で $1,500^\circ C \times 2\text{ hr}$ も焼結すれば、還元されて $UO_{2.00}$ となる。ただし、同条件の真空中では過剰酸素が少量残るようである。

TiO_2 または Ti の低級酸化物は UO_2 へ固溶する。

BeO はほとんど固溶しない。

Al_2O_3 は全く固溶しない。

MgO は少量固溶するが過剰酸素の量によって固溶量が大いに異なる。

V_2O_5 については測定結果が少ないので、固溶するかどうかは断定できない。

これらの少量添加物の焼結加速機構は微細な点ではおのおの異なるが、過剰酸素イオンの拡散を加速して UO_2 の粒成長を促進する点では、すべての添加物に共通しているように思われる。

三菱金属鉱業株式会社取締役大石琢平氏および三菱原子力工業研究所長大井上 博博士は本論文の公表を許可せられ、物理第二研究室長高橋修一郎博士には本研究の遂行に有益な助言を賜った。

以上の諸氏に対し著者らはここに深甚なる謝意を表す。

(1959年2月 第3回原子力シンポジウムに発表)

(1962年12月26日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) S. LANG, et al.: 'High Temperature Reactions of Uranium Dioxide with Various Metal Oxides', NBS-568, (Feb. 1956).
- (2) A. J. C. WILSON: *J. Sci. Instrument*, **27**, 321 (1950).
- (3) J. N. EASTABROOK: *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 349 (1952).
- (4) A. SMAKULA, J. KALNAJS: *Phys. Rev.*, **99**, 1737 (1955).
- (5) P. PERIO: *Bull. Soc. Chim.*, **20**, 256 (1953).
- (6) D. A. VAUGHAN, J. R. BRIDGE, C. M. SCHWARTZ: 'Comparison of Active and Inactive Uranium Dioxide Oxygen Systems', Chicago Conf. Preprint 13, (1957).

- (7) F. GRØNVOLD: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 1,357 (1955).
- (8) H. E. SWANSON, R. K. FUYAT: 'Standard X-ray Diffraction Powder Patterns', *NBS Circul.*, **11**, 539 (1953).
- (9) J. BELLE, B. LUSTMAN: 'Properties of UO_2 ', *AEC Rept.* 89, (1957).
- (10) I. E. CAMPBELL: "High Temperature Technology", (1956).
- (11) J. B. ANDERSON: 'Fuel Elements for Nuclear Reactors', *Preprint 78, ASME, Nucl. Engng. Sci. Congr.*, Cleveland (1955); *Trans. ASME*-79, 29~33 (1957).
- (12) P. P. BUDNIKOV, S. G. TREVIATSKY, V. I. KUSHAKOVSKY: *A/Conf.*, 15/P/2193, (1959).
- (13) K. B. ALBERMAN, J. S. ANDERSON: *J. Chem. Soc.*, (Suppl. Issue, No. 2), s 303, (1949).
- (14) 丸谷和夫, 高橋修一郎, 山本一雄, 本田 裕: 本誌, **5**, No. 5, 395~403 (1963).

本 誌 投 稿 の 手 引

- 一般投稿は研究論文・技術報告・資料を原則とし、会員の資格を要する。
- 内容はオリジナルものに限り、暫く刷上り8頁以内とし、和・欧文を問わない。ただし、欧文の場合は修文・添削に充分な考慮を要する。
- 掲載範囲は原子力研究に関連する凡ゆる部門を含め、とくに限定しない。
- 執筆にあたっては、投稿規程に準じて所定の原稿用紙を使用する（欧文は適宜に厚手のタイプ用紙に2段送りで1枚約25行にタイプする）。
- 投稿希望者は、氏名・題目・枚数および投稿予定日を事務局あて連絡すれば、原稿用紙（30枚綴1部60円）と投稿規程が送付される。
- 和・欧文を問わず表題、抄録、所属機関名などは和・英両文で適確に書いて添付する。
- 別に締切り日は設けない。原稿受理次第受付通知を本人に送る。原稿は当該部門担当の査読

- 委員の査読に回わり、次回以後の編集委員会において採否を審議する。査読通過および掲載巻号は決定次第通知される。
- 査読通過した論文は欧和・受理順に掲載される。（掲載まで約2~3ヵ月）
- 掲載論文1篇につき30部まで無料で別刷が贈られる（30部以上希望のときは1部につき100部まで4頁以内35円、5-8頁40円の実費は著者負担）。
- 査読・審議の結果、短縮・修正を要求されたり、或は掲載を遠慮いただくことがあるからご了承願いたい。特に欧文の修文・添削については著者の負担とする（和訳を要求される場合もある）。
- 返却原稿は6ヵ月以内に再提出なき場合は撤回とみなされる。
- 討論・寄書・談話室の各欄については、随時随意に気軽なご寄稿を歓迎する。
- 詳細については事務局へお問い合わせ下さい。