酸化ウラン-酸化トリウム-酸素系の相平衡

酸化ウラン-酸化トリウム焼結体の研究 (第3報)

佐 多 敏 之

(東京工業大学工業材料研究所)

Phase Relations in the System $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-O}$ Studies on the Sintered Body of the System $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$

By

Toshiyuki SATA

(The Research Institute of Engineering Materials,
Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo)

The phase study was carried out, in relation to the effective fabrication of the ceramic nuclear fuel of $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ system, for obtaining informations of phases present on its sintering or heat treatment in various atmospheres. In addition it is also very interesting that non-stoichiometric UO_{2+x} and ThO_2 make a non-stoichiometric solid solution $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ in various composition.

Ammonia solution was added to the mixed solution of uranyl nitrate and thorium nitrate to co-precipitate the ammonium diuranate plus thorium hydroxide. The intimate mixture of U_3O_8 and ThO_2 containing a solid solution as starting material was obtained by calcination of the co-precipitate in air at $500^\circ\sim 800^\circ\text{C}$. This powder was pressed to small round pellets which were suspended in the furnace tube to hold at certain constant temperature ($700^\circ\sim 1500^\circ\text{C}$) in an atmosphere (oxygen, air or nitrogen), and then quenched. The specimens obtained were examined with their $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ atomic ratio by means of the thermal balance hydrogen reduction, and the phases present by X-ray diffraction analysis.

Fig. 1 shows the variation of $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ ratio against various temperatures in several atmospheres. Each curve has no break that was seen in the case of UO_2 only. The lattice constants of cubic solutions containing excess oxygen were given in Fig. 2. On these curves the minimum points were obtained. This shows that the lattice parameters of stoichiometric $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ solid solution decreased with the $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ ratio till the minimum points and then increased again. This fact explains that the non-stoichiometric dissolution of oxygen into lattice made decrease the lattice parameter, reached a saturation, and then the lattice constant of cubic solution increased owing to the increase in thorium content in it by a separation of U_5O_{13} ($\text{UO}_{2.60}$) phase. In Fig. 3 a of X-ray diffraction line intensities of the cubic solution versus $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ ratio, an appearance of U_5O_{13} phase begins above 2.25 of $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ and a disappearance of cubic solution at about 2.6 (Fig. 3 b).

In order to confirm the limit of disappearance of the cubic solution, the $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ compositions rich in UO_2 were examined and the results are shown in Fig. 4. There is no break at 2.60 of $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ on the isobaric curve in air for the specimens of 95-5 and 90-10 wt. % $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$, and the X-ray diffraction line intensities of the cubic solid solution almost disappear at 2.64-2.65 of $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ passing 2.60. This shows that the terminal composition coexisting with pure thoria without solid solution is found to be $\text{UO}_{2.65}$.

In the compositions rich in ThO_2 (60-90%), the isobaric curves are shown in Fig. 5 for oxygen, air, or nitrogen atmosphere, and the changes of the lattice parameters of cubic solution phase with $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ are given in Fig. 6. From the minimum point of each curve, oxygen content of saturation in non-stoichiometric solid solution decreases above the $59\pm 1\%$ ThO_2 with increasing in thoria content, and then tends to zero in pure ThO_2 . This shows that the terminal composition of U_5O_{13} phase in equilibrium with ThO_2 or the saturated solid solution in $\text{UO}_{2.65}$ (Table 1).

The lattice parameters of the non-stoichiometric solution do not satisfy the Vegard rule as shown in Fig. 7. Thus the phase diagram of the $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-O}$ system was obtained in the temperature range less than 1500°C , as shown in Fig. 9, and the lattice parameters obtained by using this Figure were compared with the actual data and the agreement was found in the composition range rich in UO_2 (Table 3). The formation of $(\text{U}_y\text{Th}_{1-y})_4\text{O}_8$

compound that is supposed to be produced at lower temperature than 1100°C was not mentioned in this report.

(Rf. T. Sata and R. Kiyoura, This Journal, **69**, 118-124, 197-201, (1961))

[Received Nov, 20, 1964]

I. 緒 言

著者は UO_2 - ThO_2 系の焼結について前二報^{1),2)}に報告した。すなわち化学量論組成より多くの酸素を含む原料から最終的に UO_2 - ThO_2 固溶体を得るために、脱酸素過程を焼結雰囲気によって制製し、より低温で焼結を行い、焼結過程やその後の水素還元過程での膨脹収縮を追跡し、また焼結体の酸化抵抗が UO_2 単体に較べて著しく大きいことについて説明した。本報では UO_2 - ThO_2 -O 系についての相平衡について研究を行ない、以前の報告に関連した事項をより明瞭に説明し得るようになった。

UO_2 - ThO_2 -O 系については Hund および Niessen³⁾は空气中で 1200°C までの研究を行ない、Andersen ら⁴⁾は UO_2 - ThO_2 系の CO 還元物を 700°C までの温度で酸化した生成物について酸素組成の測定と X 線回折を行なった。Lynch ら⁵⁾は 70 UO_2 -30 ThO_2 の組成について 1350°C まで空气中に加熱し、特に O/U 比と生成鉱物についてしらべている。また Mumpton ら⁶⁾は UO_2 - ThO_2 -O 系の状態図を 800° と 1350°C で与えているがそれは定性的なものである。最近になってやっと UO_2 -O 系の状態図は高温までやや明らかになって来、多くの研究者の結果が一致して来たので、従来の UO_2 - ThO_2 -O 系の研究もその点で訂正を要する部分もある。

著者らは 1200°~1800°C における UO_2 -O 系の研究⁷⁾および U_3O_8 相の研究⁸⁾によって UO_2 -O 系の高温相平衡についての知識を得たので、従来講演発表して来たこの UO_2 - ThO_2 -O 系の相平衡についてこの報告にまとめた。

II. 実験 方法

(1) 試 料

出発原料の調整は前報^{1),2)}に詳しく述べてあるので、簡単に述べると、硝酸ウラン $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とを所定の UO_2 - ThO_2 組成になるように混合して水溶液を作った。これに熱時にアンモニア水を急速に添加し、混合沈殿を作り、これを濾過し易いように 80°~90°C に保ち、後熱時に吸引濾過し、充分水洗し、後乾燥した。この黄色粉末は重ウラン酸アンモン (ADU) と水酸化トリウムゲルの混合物と考えられる。これを空气中 800°C に加熱したものを出発原料とした。この粉末 1.5 g を約 2 t/cm² の圧力で 12φ×3 mm に成形し、中心に穴をあけて白金線を通し、炉中に釣下げて各温度に保持した。雰囲気は空気および窒素気流中で、50 cc/min の速度でその気体を流しながら一定温度

に調節した炉内に試料を下げ、炉の最高温度に位置させ、裸の熱電対 (Pt-Pt 13 Rh) をその近傍においた。温度調節は ±1°C の範囲で行なった。2 時間 (これより長時間の場合は特に記す) の温度保持後大部分は水中に落下急冷した。急冷物は水を除去するため直ちにメチルアルコール中に入れ、後真空あるいは乾燥器中で 70°C に乾燥した。化学量論組成の UO_2 - ThO_2 組成は水素中 1300°C に保持し、水銀中に急冷して得た。

(2) O/(U+Th) 原子比の測定

急冷試料約 1 g をとり粉碎して白金皿に入れ、800°C 窒素気流を流した熱天秤炉内に釣下げ、後水素を通じて一定減量になるまで保持 (約 10~20 分)、還元後の重量とから O/(U+Th) 原子比を算出した。ただし 800°C 以下の低温加熱試料では $\text{Th}(\text{OH})_3$ の脱水が完全に行われていない惧れがあるので、水素還元はその加熱温度と同じ温度で行なった。O/(U+Th) 比の測定精度は水素還元減量によって定まるが、化学天秤を使用しているので ±0.004 以下である。

(3) X 線 回 折

X 線回折計によって行ない、蛍石型等方晶固溶体の格子定数は (620) 線のみを用いて算出し、また U_3O_8 相と蛍石型固溶体相の共存関係は約 2θ 20°~30° を走査することによって得た。

III. 実験 結果

(1) UO_2 に富む組成の O/(U+Th) 比の温度変化

UO_2 - ThO_2 系で ThO_2 10, 20, 30, 50 重量 % を含む組成の沈殿乾燥物を 800°C に焙焼した出発原料を用い、空気中および窒素中で 800°~1500°C の範囲で各 2 時

Fig. 1. Isobaric curves of various compositions of UO_2 - ThO_2 in air and nitrogen atmospheres, the changes of O/(U+Th) atomic ratio with temperature.

間ずつ加熱し、急冷した試料を作り、その $O/(U+Th)$ 比を測定して行くと図-1 に示すように等圧曲線が各 ThO_2 含量に対して得られる。この図にも示したが別の報告⁷⁾ で述べたように UO_2 単体試料では空气中 $1510^\circ C$ で $O/U=2.60$ (U_5O_{13}) から急激に分解して $UO_{2.26}$ が得られ、 $1510^\circ C$ 以上では徐々に酸素がとれる。したがって $O/U=2.60$ と 2.26 でその等圧曲線にクニックが見られるが、 UO_2 に ThO_2 が含有された系ではこのようなはっきりしたクニックが見られなくなる。しかし全体の様相は似ており、 $O/(U+Th)$ 比が 2.25 の附近で等圧曲線に変曲点が見られる。 UO_2 単体では前報に示したように空气中 ($P_{O_2}=0.21$ atm) では $O/U=2.0\sim 2.26$ で UO_{2+x} の x が変化する 1 相の固溶体相 (非化学量論組成) が存在し、等圧曲線の水平部分の $O/U=2.26\sim 2.60$ の範囲では UO_{2+x} (X は x の最高限) と U_5O_{13} 相が共存して 2 相をなし、 $O/U=2.60$ 以上では U_5O_{13+x} の 1 相のみが存在することが相律からも、 X 線回折の結果からもわかる。しかるに UO_2-ThO_2-O 系ではこのような 2 相共存の水平部分が $O/(U+Th)$ 比 $2.25\sim 2.60$ の範囲で見られないことは、共存する固溶体相の UO_2-ThO_2 組成が酸素含量とともに変化していることを示している。

(2) UO_2 に富む組成の X 線回折結果

以上の各急冷試料の X 線回折結果から蛍石型の等方晶相がすべての範囲に存在することがわかり、いわゆる U_5O_{13} 相 (U_5O_{13} 相もいわゆる U_5O_{13} 相もほとんど同じ X 線回折線を示すので一応一般的に U_5O_{13} 相とする。これについては後に述べる) は $O/(U+Th)=2.25$ 以上で存在する。存在する蛍石型等方晶の格子定数を $O/(U+Th)$ 比に対しプロットすると図-2 が得られる。 $O/(U+Th)$ 比が 2.0 から増大するにつれてその格子定数は凸型曲線で減少するが、 2.25 以上では反転して凹型曲線で増大する。しかるに UO_2-O 系では図に示すように 2.25 以上ではほぼ一定の格子定数を示している。このことはつぎのように解釈できる。 UO_2-ThO_2 固溶体すなわち $U_yTh_{1-y}O_2$ 組成 (y は UO_2 のモル分率) のものは酸素含量が増すにつれて $U_yTh_{1-y}O_{2+x}$ 組成となり UO_2 から UO_{2+x} になると、同様に蛍石型等方晶の格子定数は減少する。 $U_yTh_{1-y}O_{2.25}$ になって $U_4O_9(UO_{2.25})$ の場合と、同様の組成に達し、それより $O/(U+Th)$ が大きくなると U_5O_{13} 相が分離生成するので y が減少し $U_yTh_{1-y}O_{2.25}$ の Th 組成が増大するため、この組成の固溶体の格子定数が増大するものと考えられる。すなわち $O/(U+Th)=2.25$ 以上では

Fig. 2. The changes of lattice parameters of the cubic solid solution with the ratio $O/(U+Th)$ in the composition range from 0 to 50 wt% ThO_2 .

$U-Th$ 組成が変化するとともに、 $U_yTh_{1-y}O_{2.25}$ の固溶相と U_5O_{13} 相とが共存する。

U_5O_{13} 相の共存限界を知るためその (001) ピークの強度を各 $O/(U+Th)$ 比にプロットすると図-3a が得られ、その下限はほぼ 2.25 附近になる。この下限の $O/(U+Th)$ 比は UO_2-O 系の UO_{2+x} の生成上限の O/U 比が温度が上がるほど 2.25 より大きくなる⁷⁾ ことに対応して変化するであろう。さらに、等方晶固溶体の

Fig. 3a. X-ray diffraction line (001) intensities of U_5O_{13} phase versus the ratio $O/(U+Th)$.

Fig. 3b. X-ray diffraction line (111) intensities of cubic solid solution versus the ratio $O/(U+Th)$.

(111) ピークの高さを同様に $O/(U+Th)$ 比に対してプロットすると図-3b が得られ、 $O/(U+Th)$ 比が増すとともに減少するが、 $O/(U+Th)=2.6$ で 0 にならずに 2.6 付近でも等方晶がまだ相当に存在する。 UO_2 単味の場合は 2.6 で UO_{2+x} の強度は 0 になる⁷⁾ が、 ThO_2 が含まれると等方晶の存在上限は 2.6 以上になることがわかる。

(3) UO_2 に近い組成の加熱実験

UO_2 含有量の少ない UO_2-ThO_2-O 系組成ではいわゆる U_3O_8 相が多く生成し、これと ThO_2 との系が問題になって来る。いわゆる U_3O_8 相は著者の別報⁸⁾ に示すように非常に複雑で不明な点が残っているが、大略ははっきりして来た。それで UO_2 5% および 10% を含む系について特に $O/(U+Th)$ 比が 2.6 の附近についてしらべた。

空気中に 2 時間保持して得た $O/(U+Th)$ 比と温度の関係を図-4 に示した。この図に前報で得た UO_2 単味の曲線を併記した。これらの曲線は $O/(U+Th)=2.60$ でクニックを示さずに温度の降下とともに $O/(U+Th)$ 比は 2.6 以上になり、 $O/(U+Th)=2.64$ 付近で UO_2 単味の曲線に一致するようになる。

Fig. 4. Isobaric curves of the specimens with the composition of UO_2-ThO_2 95-5 and 90-10 wt%, and X-ray diffraction intensities of the cubic solid solution appeared. (in air)

X 線回折の結果等方晶と U_3O_8 相とが共存するが、等方晶の (111) ピークの強度は $O/(U+Th)$ 比が大きくなるにつれて減少するが、 UO_2 単味の場合のように O/U 2.60 で 0 にならずに、 $O/(U+Th)$ 比は 2.62~2.64 の範囲で一定になり、上述の結果と対応する。またこの等方晶の格子定数は $O/(U+Th)$ 比が増すにつれて増大し、測定値は不正確にはなるが、 ThO_2 60~70% を含む $U_yTh_{1-y}O_{2.25}$ 固溶体組成に達する。これと共存する U_3O_8 相の組成は $UO_{2.6+x}$ に変化し、その x は温度、雰囲気に応じて当然変化する。螢石型の $U_yTh_{1-y}O_{2.25}$ 固

溶体と共存する $UO_{2.6+x}$ 相の限界は図から $O/(U+Th)=2.62\sim2.64$ と推定される。しかしこの附近の組成を得るための温度は $700\sim900^\circ C$ と低温になって等方晶の結晶度は悪くなり、特に固溶体の結晶発育が悪く、X 線的に解析は困難になる。

(4) ThO_2 に富む組成の加熱実験

UO_2 10, 20, 30, 40 wt% を含む UO_2-ThO_2 系について O_2 , 空気, N_2 , Ar 雰囲気中 $600\sim1400^\circ C$ の範囲

Fig. 5. Isobaric curves of the compositions containing 90, 80, 70, and 60 wt% of ThO_2 .

Fig. 6. The change of lattice parameters of the cubic solid solution with the ratio $O/(U+Th)$ in the composition range from 50 to 100 wt% ThO_2 .

で 3~6 時間保持後急冷した。その $O/(U+Th)$ 比と保持温度の関係を図-5 に示した。酸素圧の大きいほど、温度の低いほど $O/(U+Th)$ 比は、大きくなることは前と同様である。

これらの試料について X 線回折を行うと 40~60 組成の酸素中低温処理試料に U_3O_8 相が現われる以外ほとんど U_5O_{13} 相は、検出されない。螢石型等方晶の格子定数を (620) 線から測定

O/(U+Th) 比に対してプロットすると図-6 が得られ、前の (2)、および図-2 に示したと同じ様相を呈する。しかしその極小の O/(U+Th) 比は Th 成分が多くなるにつれて減少し、ほとんど直線的に ThO_2 の O/(U+Th) = 2 に達する。(311) 線から求めた場合もほぼ同様である。このことから格子定数の極小値の O/(U+Th) 比 = $2+X$ より以下では完全固溶体からなり、それ以上の O/(U+Th) 比では U_5O_{13} 相が分離して、残留する固溶体の格子定数が増大することは前述した ThO_2 50% 以下の場合と同じである。ここで分離して来る U_5O_{13} 相の O/U がいくらになるかを考える。極小値を示す点の O/(U+Th) を $2+X$ とすれば、この固溶体の一般式は $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+X}$ で表わされ、これは ThO_2 に対する固溶成分を UO_2 とすれば、

酸素成分 O については、

$$2+X = zy + 2(1-y) = 2 + (z-2)y$$

$$\therefore X = (z-2)y$$

となり、各 y について UO_2 に対する $2+X$ を計算し、実測値と比較すると、表-1 が得られる。

Table 1. The calculated $2+X$ (from the equation $X = (z-2)y$) of the saturated solid solution $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+X}$ in equilibrium with UO_2 ($z=2.60\sim3.0$) in the composition ranges from 0.1 to 0.4 of y , and their comparison with observed values obtained from the Fig. 6.

y	UO_2				Observed values from	
	$\text{UO}_{2.60}$	$\text{UO}_{2.64}$	$\text{UO}_{2.67}$	UO_3	(620)	(311)
0.1	2.060	2.064	2.067	2.10	2.05	2.07
0.2	2.120	2.128	2.134	2.20	2.11	2.12
0.3	2.180	2.192	2.201	(2.30)	2.16	2.17
0.4	2.240	2.256	(2.268)	(2.40)	2.24	2.24

この表から UO_2 は $\text{UO}_{2.60-2.64}$ ということができ、 U_5O_{13} に相当する $\text{UO}_{2.67}$ ではない。すなわち ThO_2 との最大固溶限の UO_2 の O/U は 2.60~2.64 であることで、もし試料の O/(U+Th) = $2+X$ が得られた場合、その X が $X = (0.60\sim0.64)y$ の式から計算した X より大きい場合は $\text{UO}_{2.60-2.64}$ の U_5O_{13} 相が分離し、残留固溶体は $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+(0.60\sim0.64)y}$ の組成を持つことがわかる。ただし、 $2 + (0.60\sim0.64)y \leq 2.25$

$$\therefore y \leq 0.42\sim0.39$$

もし $y > 0.42\sim0.39$ であれば残留固溶体の組成は常に $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2.25}$ である。

(5) $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+X}$ 固溶体の格子定数

UO_2 - ThO_2 系の モル 組成と蛍石型立方晶の格子定数とをプロットすると図-7 に示すように過剰酸素を含まない化学量論組成では直線関係の Vegard 則を十分満足する。しかし過剰酸素を含む非化学量論組成の系では凹の曲線となる。この図では O/(U+Th) = 2.1, 2.2, 2.25 のみの線を示した。 UO_2 40 モル % 以下では最大固溶

限の O/(U+Th) が減少するので、これらの凹の曲線は途切れる。その右端は図-6の極小値の O/(U+Th) 比に対応して、 ThO_2 に向かう。

IV. 考 察

(1) UO_2 -O 系

この系の相状態図はいまだ完全ではないが、ほぼ明瞭となって来た。すなわち UO_2 は非化学量論的に酸素を格子中に溶解し、 UO_{2+X} 組成をとる。この際

UO_2 と同じ蛍石型結晶構造をとる。酸素の飽和値を持つ組成 UO_{2+X} の X は温度が高いほど増大する。

1123°C 以下⁹⁾では $\text{UO}_{2.25}(=\text{U}_4\text{O}_9)$ の化合物が存在するが、これは UO_{2+X} と同じ蛍石型構造を持つが過剰酸素は規則的に配列している。この U_4O_9 と前記の UO_{2+X} とは相互に固溶せず $\text{UO}_{2+X} + \text{U}_4\text{O}_9$ の 2 相部分をつくる。常温では UO_2 と U_4O_9 は完全に溶解せず、温度が上昇するにつれてこの不混和二相域はしだいに狭くなり 1123°C で消失する。 U_4O_9 も約 800°C 以上で U_4O_{9+x} の非化学量論組成を示す。1123°C 以上では UO_{2+X} のみが存在し、1665°C で $\text{UO}_{2.27}$ 、1510°C で $\text{UO}_{2.26}$ ⁷⁾ である。この UO_{2+X} は U_5O_{13} と二相域を作る。

U_4O_9 よりさらに酸素の多い化合物は古くから U_5O_{13} と UO_3 とが知られていたが、 UO_3 の正確な組成はまだ決定されておらず、製造法によって数種のものが生成しまた含水結晶ともいわれる。 U_5O_{13} は空气中で 750~850°C でこの一定の組成をとるので古くから定量分析に利用されて来た。しかし他の酸素分圧ではこうならず、著者の行った研究⁹⁾では、酸素中で $\text{UO}_{2.694}$ 、空气中で $\text{UO}_{2.667}$ 窒素中で $\text{UO}_{2.648}$ で雰囲気によって一定しない。したがって U_5O_{13} なる化合物組成は不確かで、非化学量論組成をとる。

UO_{2+X} と共存し、一定の酸素分圧の下で酸素組成と温度関係にクニックが現われるのは W. Biltz¹⁰⁾、Blackburn¹¹⁾、須藤¹²⁾、著者ら⁷⁾の研究で $\text{UO}_{2.60}(=\text{U}_5\text{O}_{13})$ 組成で、各酸素分圧の下でも常に同じである。したがって U_5O_{13} は一定の化合物であるらしい。この U_5O_{13} も U_5O_8 もいずれもほとんど類似した斜方晶構造である

Fig. 7. The changes of the lattice parameters of cubic solid solution with the compositions in the system UO_2 - ThO_2 .

Fig. 8. Isobaric curves in atmospheres of oxygen, air and nitrogen in the composition range of O/U.

が、格子定数は僅か異なり、 $\text{UO}_{2.65}$ 附近で酸素含量の増減によって相互に変換する⁹⁾。いまここで重要なのは U_5O_{13} 相が酸素を固溶して $\text{UO}_{2.6+x}$ を作ることである。例えば図-8 に示した酸素中および空气中での x の変化でわかるように x は一定の分圧では温度の上昇とともに減少する。これは UO_{2+x} の場合と同様である。前の報告で示したようにこの $\text{UO}_{2.60}$ 相は $\text{UO}_2\text{-O}$ 系で UO_{2+x} (1123°C 以上) あるいは U_4O_9 (1123°C 以下) と 2 相共存する。しかし ThO_2 が含有された系では固溶体の $(\text{U,Th})\text{O}_{2+x}$ と共存するのは $\text{UO}_{2.60}$ でなくて $\text{UO}_{2.6+x}$ の非化学量論組成であり、この x は温度と雰囲気中の酸素分圧で変化する。この変化の状況は著者の別報⁸⁾ で示したところであるが、この報告に必要であるから表-2 に再録した。

Table 2. Value $2.6+x$ of the saturated solid solution of $\text{UO}_{2.6+x}$ in the atmospheres of oxygen, air, and nitrogen obtained from Fig. 8.

Temperature (°C)	Atmosphere		
	Oxygen	air	nitrogen
1500	2.624	2.601	—
1400	2.632	2.617	—
1300	2.639	2.626	—
1200	2.644	2.631	—
1100	2.648	2.636	2.607
1000	2.653	2.640	2.619
900	—	2.645	2.626

(2) $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-O}$ 系

$\text{UO}_2\text{-O}$ 系は前述のようにややはっきりして来たが、 $\text{ThO}_2\text{-O}$ 系について研究はなく、ほとんど ThO_2 組成の化学量論組成をとるものと考えられる。したがってこの $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-O}$ 3 成分系の内での化合物は $\text{UO}_2\text{-O}$ 系の UO_2 , U_4O_9 , U_5O_{13} , (U_3O_8) , UO_3 の 4 つを一応考える。

Fig. 9. Phase relations in the $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-O}$ system in the temperature range from 700° to 1500°C. The presence of the $(\text{U}_3\text{Th}_{1-y})_4\text{O}_9$ compound at lower temperature in the field of $\text{U}_3\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ was neglected here.

UO_2 には UO_{2+x} , U_5O_{13} には $\text{UO}_{2.6+x}$ の酸素固溶相がそれぞれ存在する。

図-2 に示すように、 $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})=2.25$ までは、 $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ の固溶体が存在し、 x の飽和値 X は ThO_2 含量が約 60% 以下では 2.25 であるが、 ThO_2 含量がそれ以上になると X はしだいに減少して ThO_2 100% になると 0 になる。この X の値は $\text{UO}_2\text{-O}$ 系の結果^{7),9)} から類推して 1200°~1800°C の範囲で 0.25~0.27 の範囲に僅か変化すると考える。しかし $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-O}$ 系でこの変化を確認するだけの精度は得られなかったので x は 0.25 とする。

以上のことからこの 3 成分状態図は 1200°~1800°C の範囲で図-9 のようになると考える。すなわち ThO_2 約 60% までは $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})=2.25$ の一定線が $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ の一相域と $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+x}+\text{UO}_{2.6+x}$ の二相域との境界となる。この境界は ThO_2 含量がさらに多くなると、しだいにほぼ直線境界となる。この線は温度が上昇するほど $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ 比の大きい方、すなわち上方に僅か移動するはずである。しかし、この線の ThO_2 からの延長線は $\text{UO}_{2.64\sim 2.65}$ の位置に達することは前に示した。

したがって $\text{UO}_{2.65}\text{-U}_3\text{O}_8\text{-ThO}_2$ の 3 角形の内部は、 $\text{UO}_{2.65}$ と U_3O_8 の間は 1 相であるから、これと ThO_2 との 2 相が存在する。しかしこの 3 角形の上辺は U_3O_8 と結ぶ線ではなくて、 UO_3 と 2 相をなす境界の $\text{UO}_{2.6}$

附近とを ThO_2 と結ぶ線であろうと考えられるが、この附近の U-O 系にはまだ不確かな部分が残っているので何ともいえない。いま U_3O_8 と ThO_2 との混合物を空气中で加熱した実験では、 1000°C では 35 時間までの加熱で生成する固溶体の格子定数は時間とともにしだいに減少し、約 7 時間で平衡値に近づき ThO_2 に U 成分が固溶されて行くことを示している、 1000°C では U_3O_8 は脱酸素して空气中では $\text{UO}_{2.64}$ となるので、当然 ThO_2 との固溶相が生成する。

図-9 の 3 角図から U-Th 成分すなわち y の値と酸素の含量 ($2+x$) が測定されると、温度と雰囲気に応じて定まる $\text{UO}_{2.6+x}$ 組成 (表-2) から存在する相の平衡鉱物組成を図上で作図によって求めることができる。また固溶相 $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ のみが存在する範囲では $\text{UO}_{2.6+x}$ の酸素組成に関係なく、 $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ 比と U あるいは Th 組成とからその存在固溶相の位置はわかる。こうして前の実験で得た固溶相の格子定数の測定値を、 $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ 比と U-Th 組成とから 3 角図内の位置を求め、図-7 を使ってその格子定数を求めた。この両値を比較すると表-3 が得られ、両者はほとんどよく一致することがわかる。このことは共存する U_3O_{8+x} 相の過剰酸素量の温度および雰囲気による変化が予想されたものと一致することを示している。ただし ThO_2 成分の多い範囲では図からわかるように正確な値が得られないのでこの比較は行っていない。

Table 3. The comparison of the observed lattice parameters of the saturated cubic solid solutions $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ with the values obtained by using Fig. 9 from the known $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ and the composition $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$.

$\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ (mole %)	$\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$	Temp. ($^\circ\text{C}$)	O/U of $\text{UO}_{2.6+x}$ in air	y	Lattice parameter a_0 obtained obs. from Fig. 9 ($\text{\AA}$)	
90-10	2.485	1400	2.617	0.723	5.471	5.475
	2.541	1200	2.631	0.611	5.483	5.488
80-20	2.387	1400	2.617	0.681	5.475	5.475
	2.464	1200	2.631	0.549	5.491	5.485
70-30	2.272	1400	2.617	0.678	5.476	5.476
	2.380	1200	2.631	0.549	5.491	5.491

V. 総 括

$\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ 系核燃料の焼結あるいは、酸化の問題に関連して、各種雰囲気下の生成相についての知識を得るためにこの研究を行ない、さらに非化学量論組成の酸化物

UO_{2+x} と ThO_2 とが相互に固溶する場合の見解を得た。

共沈させて得た重ウラン酸アンモンと酸化トリウムとの密な混合物を空气中 800°C に焼成した原料を用いて、酸素、空気、窒素中で 800°C から 1500°C に加熱保持し、後急冷してその生成相を X 線回折により、また $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$ 原子比を熱天秤により測定した。

ThO_2 60% 以下の組成では $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2.25}$ に最大固溶限を持つ一連の等方晶の非化学量論固溶体が生成するがそれ以上では $\text{UO}_{2.60}$ 相が生成し、同時に $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2.25}$ の y は、減少して Th に富む固溶体と共存するようになる。 ThO_2 が 60% より多い組成では、固溶限の $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})=2+X$ は ThO_2 組成の増加と共に減少して $y=0$ に対し $2+X=2.00$ になる。これらの固溶体と共存する $\text{UO}_{2.6}$ 相の組成はほぼ最大 $\text{UO}_{2.64-2.65}$ で、温度と酸素分圧に応じて $\text{UO}_{2.60}\sim\text{UO}_{2.65}$ に変化する。こうして図-9 に示す平衡図が 1500°C までの範囲で得られた。

なお本報文は第 1 回 窯業基礎討論会 (1963 年 2 月)、および原子力学会 (1964 年 4 月) で講演した。

またこの研究費の一部は文部省各研究費によってまかなわれたことを記す。

文 献

- 1) 佐多敏之, 清浦雷作, 酸化ウラン-酸化トリウム系の焼結, 窯協, **69**, 118-24 (1961).
- 2) 佐多敏之, 清浦雷作, 酸化ウラン-酸化トリウム系の焼結過程, 窯協, **69**, 193-201 (1961).
- 3) F. Hund and Niessen, *Z. Electrochem.*, **56**, 972 (1952).
- 4) J.S. Anderson, D.N. Edgington, L.E.J. Roberts, E. Wait, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3324-31.
- 5) E.D. Lynch, J.H. Handwerk and C.L. Hoenig, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 520-24 (1960).
- 6) F.A. Mumpton and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 234-40 (1960).
- 7) A.M. Anthony, R. Kiyoura and T. Sata, *Compt. rend.*, **255**, 1606-1608 (1962); *J. Nucl. Matr.*, **10**, [1] 8-14 (1963).
- 8) T. Sata, *Bull. of the Tokyo Institute of Technology*, [56] 21-44 (1963).
- 9) L.E.J. Roberts and A.J. Walter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 213-29 (1961).
- 10) W. Biltz and H. Müller, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **163**, 257 (1927).
- 11) P.E. Blackburn, *J. Phys. Chem.*, **62**, 897-902 (1958).
- 12) 須藤欽吾, 木越旭一, 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **16** [2] 109-115 (1960). (11/20/64 受付)