

ウラン酸化物の物性と構造  
— 不定比性を中心として —

---

1968 年 3 月

---

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

# ウラン酸化物の物性と構造

— 不定比性を中心として —

## 要　　旨

ウラン酸化物には、 $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ ,  $\text{U}_5\text{O}_{13}$ （または $\text{U}_2\text{O}_5$ ,  $\text{U}_8\text{O}_{21}$ など）、 $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_3$ などが知られているが、これらには  $\text{UO}_{2\pm x}$ ,  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_{7\pm u}$ ,  $\text{U}_5\text{O}_{13\pm v}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_{8-z}$  などで示される不定比領域が存在する。ここではこれらの不定比化合物について、相平衡、熱化学的性質、結晶構造、相転移、物性などに関する最近の資料を整理し、これらを比較、検討した。特に相平衡図における各相の境界、平衡酸素分圧と相平衡図との関係、 $\text{UO}_{2.00}$  付近の熱化学関数の変化、 $\text{U}_4\text{O}_9$  の結晶構造、および実験結果から推定されるウラン酸化物の電気伝導機構などについて詳しく述べた。また  $\text{U}_4\text{O}_9$  および  $\text{U}_3\text{O}_8$  の相転移の性質や機構について論じた。

1967年12月

日本原子力研究所 東海研究所

物理・化学部 石井 保\*

内藤 奎爾

## Properties and Structures of Uranium Oxides with Emphasis on Nonstoichiometry

### Summary

There are many kinds of uranium oxide phases,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ ,  $\text{U}_5\text{O}_{13}$  (or  $\text{U}_2\text{O}_5$  or  $\text{U}_8\text{O}_{21}$ ),  $\text{U}_3\text{O}_8$  and  $\text{UO}_3$ , with wide ranges of nonstoichiometry shown as  $\text{UO}_{2\pm x}$ ,  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_{7\pm u}$ ,  $\text{U}_5\text{O}_{13\pm v}$  and  $\text{U}_3\text{O}_{8-z}$ . Many experimental data concerning phase equilibria, thermochemical properties, crystal structures, phase transitions and electrical properties which were reported lately, were summarized and assessed chiefly from the view point of nonstoichiometry. Particular emphasis was placed on the phase boundaries and equilibrium pressures of oxygen in the phase diagram, variation of thermodynamic functions in a range approaching to  $\text{UO}_{2.00}$ , crystal structures and electrical conduction mechanism. Electrical properties of uranium oxides which depend on temperature and O/U composition were investigated and the conduction mechanism was discussed from the experimental results. Nature and mechanism of the phase transitions in  $\text{U}_4\text{O}_9$  and  $\text{U}_3\text{O}_8$  were discussed through the available data.

December, 1967

TAMOTSU ISHII\* and KEIJI NAITO

Division of Physics and Chemistry

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

\* 東京大学工学部原子力工学科 Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo

## 目 次

|  |    |
|--|----|
| まえがき   | 1  |
| 1. 相 平 衡   | 1  |
| 1.1 相 平 衡 律  | 1  |
| 1.2 平衡酸素分圧   | 1  |
| 1.3 相 平 衡 図  | 4  |
| 2. 热化学的性質  | 9  |
| 2.1 定比化合物の热化学データ   | 9  |
| 2.2 不定比領域の热化学データ   | 9  |
| 3. 結晶構造と欠陥   | 12 |
| 3.1 結晶構造の概観  | 12 |
| 3.2 定比組成の結晶構造  | 12 |
| 3.3 不定比領域の結晶構造   | 15 |
| 3.4 不定比領域の O/U 組成比と格子定数との関係  | 15 |
| 3.5 不定比化合物 ( $\text{UO}_{2+x}$ , $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ ) の密度と欠陥 | 17 |
| 4. 相 転 移   | 18 |
| 4.1 低温における相転移  | 18 |
| 4.2 $\text{U}_4\text{O}_9$ , $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ の相転移         | 18 |
| 4.3 $\text{U}_3\text{O}_8$ , $\text{U}_3\text{O}_{8-x}$ の相転移         | 18 |
| 5. 物性(電気的性質を中心として)   | 21 |
| 5.1 電気的性質の概観   | 21 |
| 5.2 $\text{UO}_{2+x}$ 試料の測定条件  | 21 |
| 5.3 $\text{UO}_{2+x}$ の電気伝導度と O/U 比との関係                              | 21 |
| 5.4 $\text{UO}_{2+x}$ の熱起電力とホール効果                                    | 22 |
| 5.5 $\text{UO}_{2+x}$ の低温領域(ほぼ 1,000°C 以下)における電気伝導                   | 23 |
| 5.6 $\text{UO}_{2+x}$ の高温領域(ほぼ 1,000°C 以上)における電気伝導                   | 24 |
| 5.7 $\text{U}_4\text{O}_9$ および $\text{U}_3\text{O}_8$ の電気伝導          | 25 |
| あとがき   | 27 |
| 参考文献   | 27 |

## Contents

|  |    |
|--|----|
| Forward.....   | 1  |
| 1. Phase equilibria .....  | 1  |
| 1.1 Phase rule.....  | 1  |
| 1.2 Equilibrium oxygen pressures .....   | 1  |
| 1.3 Phase diagram.....   | 4  |
| 2. Thermochemical properties .....   | 9  |
| 2.1 Thermochemical data of stoichiometric oxides.....  | 9  |
| 2.2 Thermochemical data of nonstoichiometric oxides .....  | 9  |
| 3. Crystal structures and defects.....   | 12 |
| 3.1 General view of the crystal structure .....  | 12 |
| 3.2 Crystal structures of stoichiometric oxides.....   | 12 |
| 3.3 Crystal structures of nonstoichiometric oxides.....  | 15 |
| 3.4 Relation between O/U ratio and lattice constant.....   | 15 |
| 3.5 Relation between density and type of defect in stoichiometric<br>oxides $\text{UO}_{2+\alpha}$ and $\text{U}_4\text{O}_{9-\gamma}$ ..... | 17 |
| 4. Phase transition .....  | 18 |
| 4.1 Phase transition at low temperature .....  | 18 |
| 4.2 Phase transition of $\text{U}_4\text{O}_9$ and $\text{U}_4\text{O}_{9-\gamma}$ .....   | 18 |
| 4.3 Phase transition of $\text{U}_3\text{O}_8$ and $\text{U}_3\text{O}_{8-\alpha}$ .....   | 18 |
| 5. Physical properties with emphasis on electrical properties .....  | 21 |
| 5.1 General view of the electrical properties .....  | 21 |
| 5.2 Experimental conditions for $\text{UO}_{2+\alpha}$ specimens .....   | 21 |
| 5.3 Relation between electrical conductivity and O/U ratio of $\text{UO}_{2+\alpha}$ .....   | 21 |
| 5.4 Thermoelectric power and Hall effect of $\text{UO}_{2+\alpha}$ .....   | 22 |
| 5.5 Electrical conduction of $\text{UO}_{2+\alpha}$ at low temperatures (below 1,000°C) .....  | 23 |
| 5.6 Electrical conduction of $\text{UO}_{2+\alpha}$ at high temperatures (above 1,000°C) .....   | 24 |
| 5.7 Electrical conduction of $\text{U}_4\text{O}_9$ and $\text{U}_3\text{O}_8$ .....   | 25 |
| Note.....  | 27 |
| References.....  | 27 |

まえがき

ウラン酸化物は  $\text{UO}_2$  が重要な核燃料であるため、その構造や性質について広汎な研究が行なわれた代表的な物質系の一つになっている。ウラン酸化物の特徴は、ウランの原子価が比較的容易に変りうることに原因して酸化物の種類が非常に多く、またそれらが高温で広い組成範囲の不定比化合物 (nonstoichiometric compound) をつくることであろう。

ウラン酸化物の構造や性質については、今までにもいくつかの総説<sup>1,2)</sup>や紹介<sup>3)</sup>がなされているが、ここではウラン酸化物の不定比性を中心にしてその構造や性質を眺めてみた。不定比性がなぜ生じ、その組成範囲がどのようにして決まるか、などの基本的な問題については触れていないが、ここで整理された資料がその基礎資料を提供するものと信じている。

## 1. 相 平 衡

## 1.1 相律

相律において成分の数を  $C$ , 相の数を  $P$  とすると自由度  $F$  は、 $F=C-P+2$  で与えられる。酸化物のような 2 成分系 ( $C=2$ ) では、 $F=4-P$  である。したがって 3 相平衡 (たとえば 2 固相と 1 気相) では  $F=1$  となり 系の蒸気圧は温度のみの関数として得られる。しかし 2 相平衡 (たとえば 1 固相と 1 気相) では  $F=2$  であるから 温度だけを一定にしても系の蒸気圧は定まらない。こ のときは、いずれかの相の組成を決めなければならぬが、2 成分系の不定比化合物の相平衡はこの場合に相当する。すなわち、系の蒸気圧は温度と相の組成との関数になる。

蒸気圧としては気相成分のすべての分圧を考えるべきであるが、ここで述べるウラン-酸素系の相平衡図においては平衡酸素分圧のみを考慮した。1,200°C 程度以下では、ウラン酸化物（固相）と平衡する気相のほとんどは酸素なので、この範囲では酸素分圧のみを考えることは妥当である。これより高温になると気相成分として、 $\text{UO(g)}$ ,  $\text{UO}_2(\text{g})$ ,  $\text{UO}_3(\text{g})$ ,  $(\text{UO}_4(\text{g}))$ などの蒸発分子の分圧が無視できなくなる<sup>4)</sup>。たとえば ACKERMANN et al.<sup>5)</sup>によると 2,000°K では  $\text{UO}_2(\text{s})$  と平衡する気相の大部分は  $\text{UO}_2(\text{g})$  であることが報告されている。しかしこのような高温でも一定温度のもとでは平衡酸素分圧は定まっているから、酸素分圧を示すことで相平衡を表わしうる。一方、酸素分圧は系の外から最も容易に制御でき、一定温度で系の酸素分圧を定めれば固相の組成はこれと平衡する組成に変り、酸素分圧によって相平衡を制御することができる。これらの理由から以下の相平衡図では平衡酸素分圧を示してある。

ウラン-酸素系の相平衡を 2 次元図で図示するには、温度、O/U 比、平衡酸素分圧の 3 变数のうち 1 つをパ

テーマとして表現する必要がある。すなわち、

- (a) 温度-平衡酸素分圧図 (パラメータ: O/U 比)  
 (b) 平衡酸素分圧-O/U 比図 (パラメータ: 温度)  
 (c) 温度-O/U 比図 (パラメータ: 平衡酸素分圧)

の3通りの図示が考えられるが、(a)は比較的よく示されているのでここでは(b), (c)の表現で示す。

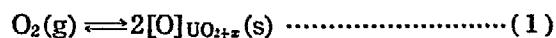
## 1.2 平衡酸素分压

すでに述べた通り 不定比化合物 (nonstoichiometric compound) においては その相平衡図を温度と組成の関数として正確に求めることが特に重要である。前記の 3 変数の関係を実験的に求める最も直接的な方法は、温度を一定に保ち酸素分圧を変化させて O/U 比を測定するか、O/U 比を変化させて酸素分圧を測定するかのいずれかである。これらの測定は低温においては困難になりむしろ結晶構造や電気的性質などの変化を調べることが相平衡図を決める上に有力な手段となるが、これらの点についてはあとで述べる。

高温におけるウラン酸化物の平衡酸素分圧は、TABLE 1 に示すように直接、間接の種々の方法で求められている。これらの測定方法および結果について概観すると次の通りである。

(1) 温度を一定にし O/U 比を変化させて酸素分圧を測定する方法

蒸気圧測定法：(BLACKBURN<sup>6</sup>， CHAPMAN-MEADOWS<sup>7</sup>)；Knudsen セルを用いて  $x$  が既知の  $\text{UO}_{2+x}$  ( $0 < x < 2.67$ ) に対し次の反応の蒸発速度を測定し、一定温度における蒸気圧と O/U 比との関係を求めた<sup>6</sup>。



この実験は比較的低温で行なっているので蒸気相のほとんどを酸素と見なすことができ、蒸気圧は蒸発速度か

TABLE I Measurements of equilibrium oxygen pressures.

| Investigator                         | Experimental method          | O/U regions | Temperature regions |
|--------------------------------------|------------------------------|-------------|---------------------|
| ARONSON-BELLE <sup>9)</sup>          | E. M. F.                     | 2.01~2.20   | 880~1,080°C         |
| BLACKBURN <sup>6)</sup>              | Effusion technique           | 2.13~2.6    | 990~1,130           |
| ROBERTS-WALTER <sup>8)</sup>         | Direct pressure measurements | 2.09~2.40   | 1,050~1,450         |
| KIUKKOLA <sup>10)</sup>              | E. M. F.                     | 2.01~2.667  | 800~1,200           |
| MARKIN-BONES I <sup>11)</sup>        | E. M. F.                     | 2.01~2.53   | 500~1,000           |
| MARKIN-BONES II <sup>11)</sup>       | E. M. F.                     | 2.00~2.03   | 650~1,000           |
| GERDANIAN-DODÉ <sup>13)</sup>        | Thermogravimetric            | 2.01~2.20   | 877~977             |
| ANTHONY <i>et al.</i> <sup>15)</sup> | Quenching technique          | 2.15~2.61   | 1,250~1,750         |
| CHAPMAN-MEADOWS <sup>7)</sup>        | Volatility measurements      | 2.01~2.63   | 1,000~1,600         |
| AITKEN <i>et al.</i> <sup>14)</sup>  | Quenching technique          | 1.88~1.97   | 1,650~2,400         |
| HAGEMARK-BROLI <sup>12)</sup>        | Thermogravimetric            | 2.00~2.63   | 900~1,500           |
| EDWARDS <i>et al.</i> <sup>16)</sup> | Effusion technique           | 1.63~2.00   | 1,800~2,432         |

ら計算できる。なお蒸気相の組成を決めるにはこの方法とマススペクトロメータ法または Transpiration 法などを併用する必要がある。

これらのはかに蒸気圧を直接測定した実験として ROBERTS-WALTER<sup>8)</sup> のものがある。この場合 O/U が既知の  $\text{UO}_{2+x}$  を閉じた系で加熱し全圧を測定した。圧力を低温端で測定し、高温での圧力値は熱分子流の補正を施して求めた。

起電力測定法 (ARONSON-BELLE<sup>9)</sup>, KIUKKOLA<sup>10)</sup>, MARKIN-BONES<sup>11)</sup>) :  $x$  が既知の  $\text{UO}_{2+x}$  に対して

$\text{Fe}, \text{FeO} | 0.85 \text{ZrO}_2 + 0.15 \text{CaO} | \text{UO}_{2+x}$ <sup>9), 10)</sup>

$\text{Ni}, \text{NiO} | 0.85 \text{ZrO}_2 + 0.15 \text{CaO}$  または

$0.925 \text{ThO}_2 + 0.075 \text{Y}_2\text{O}_3 | \text{UO}_{2+x}$ <sup>11)</sup>

などの固体電池の起電力  $E$  を測定した。FeO や NiO の生成自由エネルギーがわかれば、蒸発反応(1)式の自由エネルギー変化  $\Delta G_{\text{O}_2}$  が

$$\Delta G_{\text{O}_2} = \Delta G_{\text{Cell}} + \Delta G(\text{Fe, FeO} \text{ または } \text{Ni, NiO}),$$

$$\Delta G_{\text{Cell}} = 4FE \dots \dots \dots (2)$$

の関係により得られる。ここで  $\Delta G(\text{Fe, FeO} \text{ または } \text{Ni, NiO})$  は  $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$  または  $2\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO}$  の反応の自由エネルギー変化,  $F$  はファラデー定数である。

(2) 温度を一定にし酸素分圧を変化させて O/U 比を測定する方法

低酸素分圧をうるには、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}\text{-CO}_2$  などの系を用いる。これらの混合ガスの混合比と温度を定めればその化学平衡から常に一定の酸素分圧を得ることができる。そのほか比較的高い酸素分圧を得るには、A または He-O<sub>2</sub> 系も用いられる。このような定温、定酸素分圧下においてウラン酸化物は一定の O/U 比をとるが、平衡状態の O/U 比の分析には次のような方法が用いられている。

熱天秤 (HAGEMARK-BROLI<sup>12)</sup>, GERDANIAN-DODÉ<sup>13)</sup>):  $P_{\text{O}_2} < 10^{-3} \text{ mmHg}$  には CO-CO<sub>2</sub> 系<sup>12), 13)</sup> を、 $P_{\text{O}_2} > 10^{-3} \text{ mmHg}$  には A-O<sub>2</sub> 系<sup>12)</sup> の平衡を用い、平衡に達したときの O/U 比を熱天秤で測定した。

急冷法 (AITKEN *et al.*<sup>14)</sup>, ANTHONY *et al.*<sup>15)</sup>): AITKEN *et al.* は O/U < 2.00 の範囲の測定に際し一定の酸素分

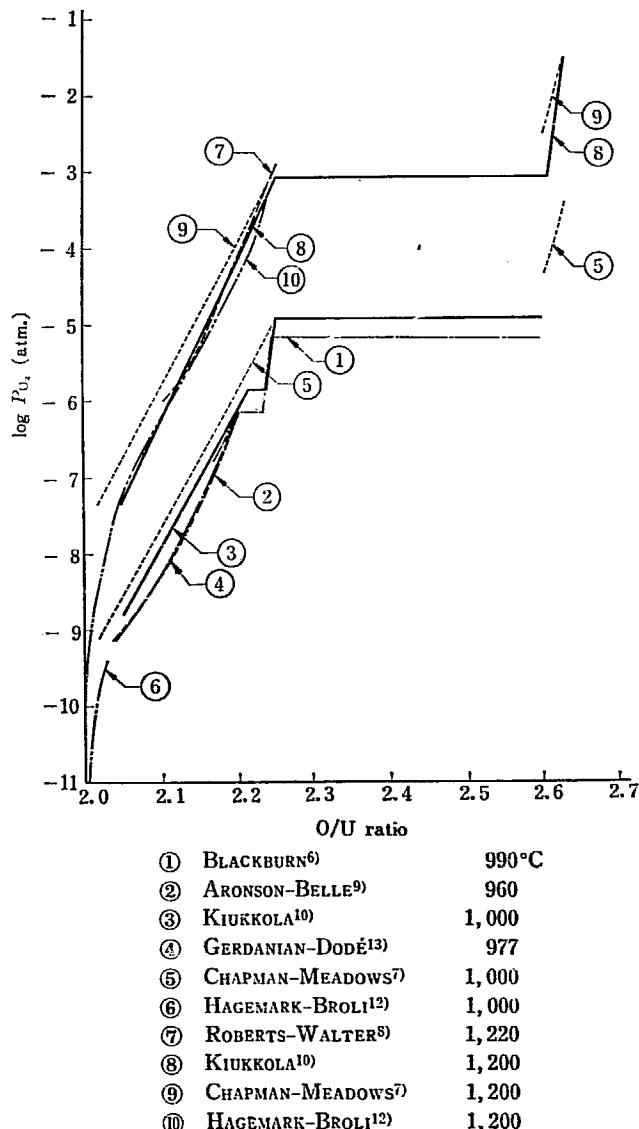


Fig. 1 Log oxygen pressure vs. O/U ratio of uranium oxides at about 1,000°C and 1,200°C.

圧中でウラン酸化物を蒸発させ、種々の温度ごとに congruent な蒸発を行なう点の O/U 比を求めた。ここで O/U 比は急冷後に分析した。また ANTHONY *et al.* は比較的酸素分圧が高い状態で試料を高温で保持し（したがって  $O/U > 2.0$ ），急冷後に O/U 比を分析した。

ここでは O/U 比測定法として便宜上 2 つに分けたが、両者は一定酸素分圧中で平衡に達した試料の O/U 比を測定している点では同じで、熱天秤法は比較的低温で蒸発分子が酸素のみに限られるとき有効であり、急冷法は高温で congruent な蒸発が行なわれているとき、すなわち蒸発ガス中にウランを含む分子種が無視できないときに用いられている。

TABLE 1 の種々の測定法による実験値は、その一例を Fig. 1 に示したがかなりよく一致している。Fig. 1 は  $1,000^{\circ}\text{C}$  および  $1,200^{\circ}\text{C}$  付近における  $P_{\text{O}_2}$  と O/U 比との関係を示した図で、このなかには測定値にもとづいて筆者らが計算したものも含まれる。Fig. 2 に比較的精度が高いと思われる KUUKKOLA<sup>10)</sup> および HAGEMARK-BROLI<sup>12)</sup> の結果を中心に、平衡酸素分圧を種々の温度をパラメータとして示した。O/U < 2.00 の部分は ED-

WARDS *et al.* によっている。

$O/U = 2.00$  付近では酸素分圧が急激に変化するので、 $O/U = 2.000 \sim 2.050$  の部分を拡大して示すと Fig. 3 が得られる。MARKIN-BONES<sup>11)</sup> と HAGEMARK-BROLI<sup>12)</sup> が測定している温度は  $1,000^{\circ}\text{C}$  だけであるが、 $O/U < 2.01$  でかなりの相違がある。この付近では測定中に組成変化が起りやすく、また O/U 比分析を精度よく行なうことは相当難しいと思われる。HAGEMARK-BROLI は熱天秤で重量測定を行ない浮力の補正を加えて O/U 比を分析し、MARKIN-BONES は Ni, NiO を用いた電量滴定により O/U 比を求めている。

Fig. 4 は 1.1 の分類(c)にあたり、相平衡図に TABLE 1 の実験結果をもとにして酸素分圧を書き入れたものである。このような図示は直観的でわかりやすい。この図はかなり明確に描いてあるが、 $\text{U}_4\text{O}_{9-\nu}$  付近、 $\text{U}_3\text{O}_{8-\nu}$  付近は実際にはまだあまり確かなものではない。特に  $\text{U}_3\text{O}_{8-\nu}$  付近は RAND-KUBASCHEWSKI<sup>17)</sup> の図を用いて計算した曲線であり、 $\text{U}_5\text{O}_{13}$  相（後出）などとの関連は不明確である。この領域は図の煩雑さを避けるため、 $10^{-2}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-8}$  気圧の等圧線のみを記した。 $10^{-2}$  気圧の曲

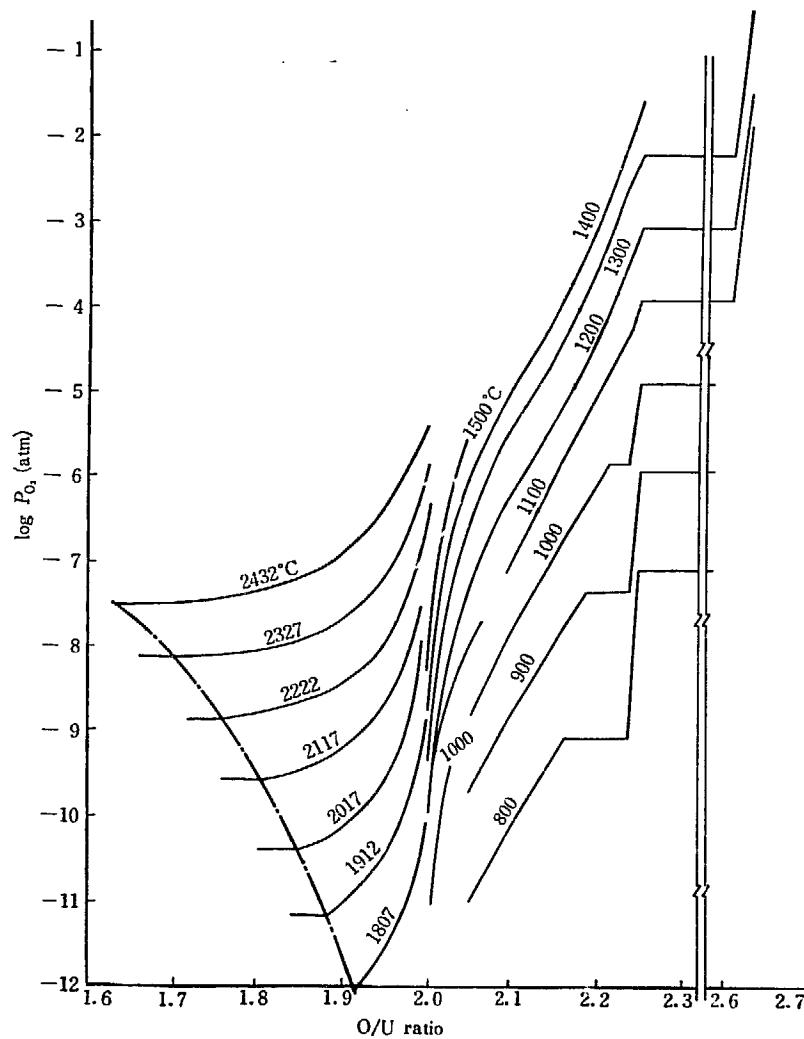


Fig. 2 Log oxygen pressure vs. O/U ratio of uranium oxides.

線は最近報告された HAGEMARK-BROLI<sup>12)</sup> の実験値から求めた結果ともよく一致している。UO<sub>3</sub> の平衡圧も RAND-KUBASCHWSKI<sup>17)</sup> が計算しているが、500°C以下の低温における平衡圧測定が困難であるため実測値との比較はなされていない。

### 1.3 相 平 衡 図

前節で示したように平衡酸素分圧測定にもとづき相平衡図を求めることができるが、これ以外の実験結果も考慮して既に多くのウラン-酸素系の相平衡図が提出されている。ウラン-酸素系は酸化物のなかでもかなりよく調べられているものの一つであるが、各相の不定比性を示す幅や相転移についてはまだあいまいな点を残している。

Fig. 5 には比較的信頼性の高い、温度-O/U 比の相平衡図を室温付近まで含めて示した。

固相金属ウランには  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  の3相があり表面は非常に酸化されやすい。固体 UO<sub>3</sub> はまだ単離されていないので、この図には示していない。O/U < 2.00 の化合物は約 1,200°C 以上になると現われる。この部分には EDWARDS et al.<sup>16)</sup> の値を採用した。UO<sub>2.00</sub>~UO<sub>2.67</sub> は室温で比較的安定であり、また、UO<sub>2</sub> が実用面で重要であるた

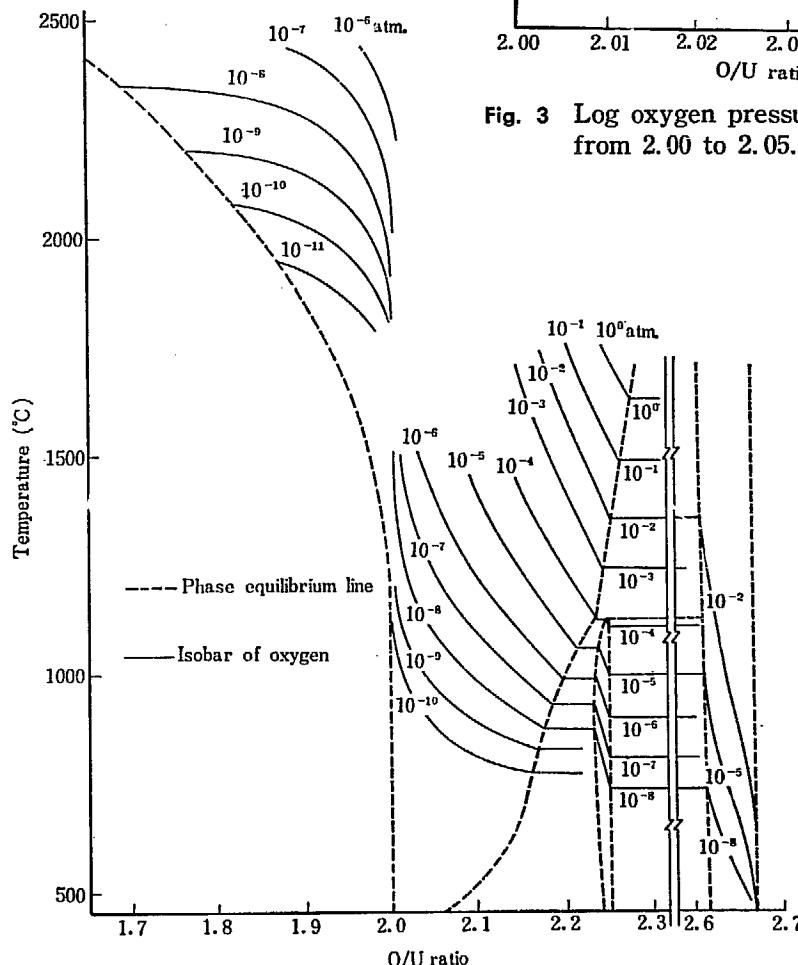


Fig. 4 Phase diagram and oxygen pressure of uranium oxides.

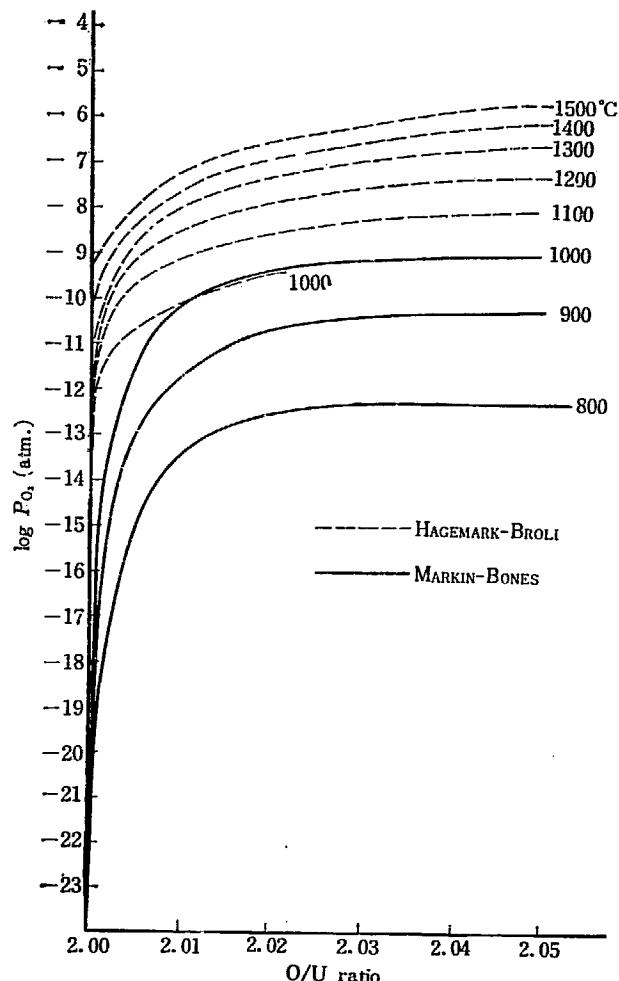


Fig. 3 Log oxygen pressure vs. O/U ratio from 2.00 to 2.05.

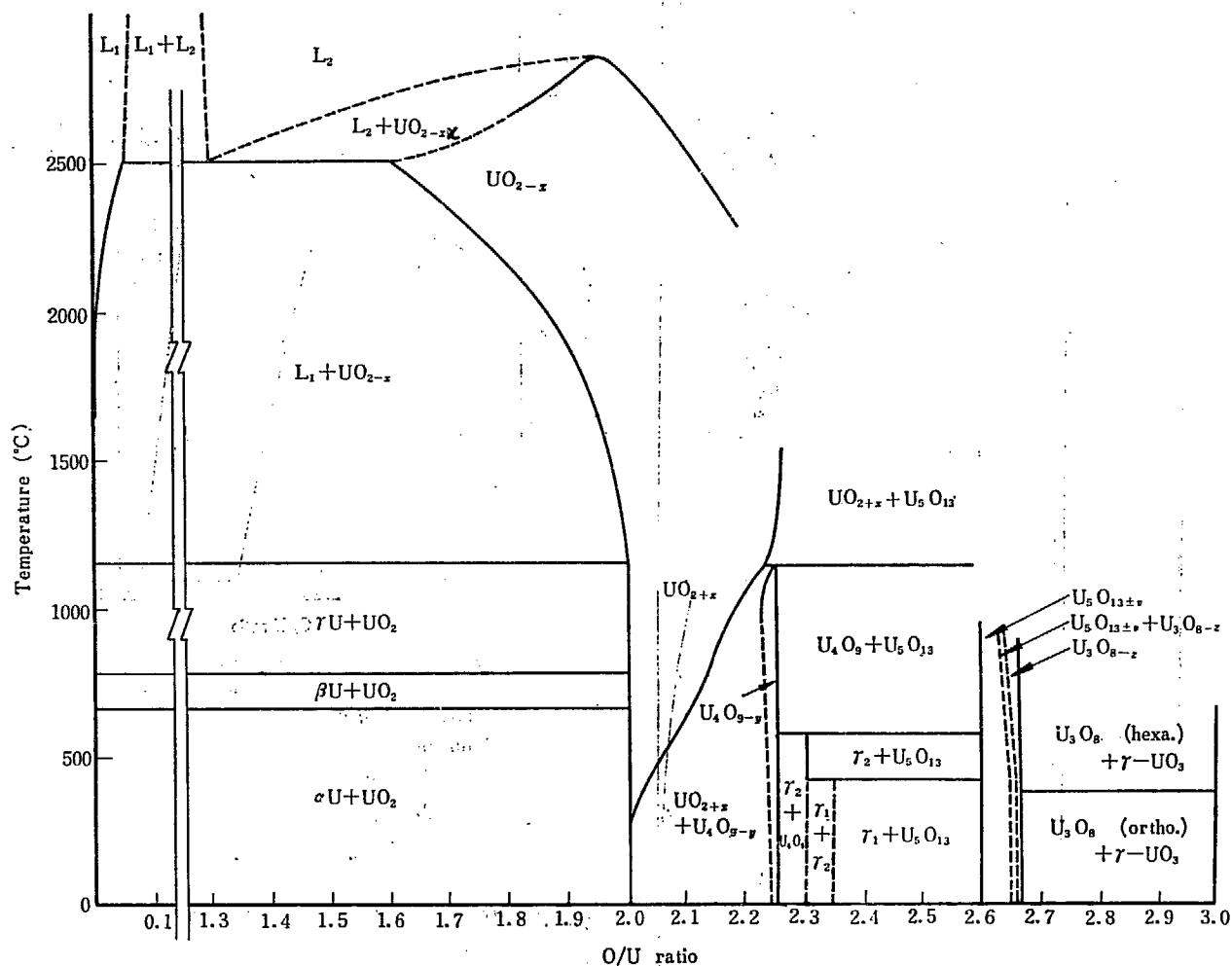


Fig. 5 Phase diagram of uranium oxides.

めにその相平衡図は最もよく調べられているが、各相の境界線にはまだ不明な点が残っている。 $UO_{2.0} \sim UO_{2.6}$  の範囲については ROBERTS<sup>18)</sup>による相平衡図を示し、 $UO_{2.6} \sim UO_3$  の領域は RACHEV *et al.*<sup>19)</sup>の結果によった。 $UO_3$  としては 7~8 種類の相が認められてきたが熱力学的安定性についてはまだ必ずしも明らかではない。ここでは RACHEV *et al.*<sup>19)</sup>にもとづき  $\gamma-UO_3$ だけを図示した。次に各相ごとに述べる。

### 1.3.1 $UO_{2-x}$

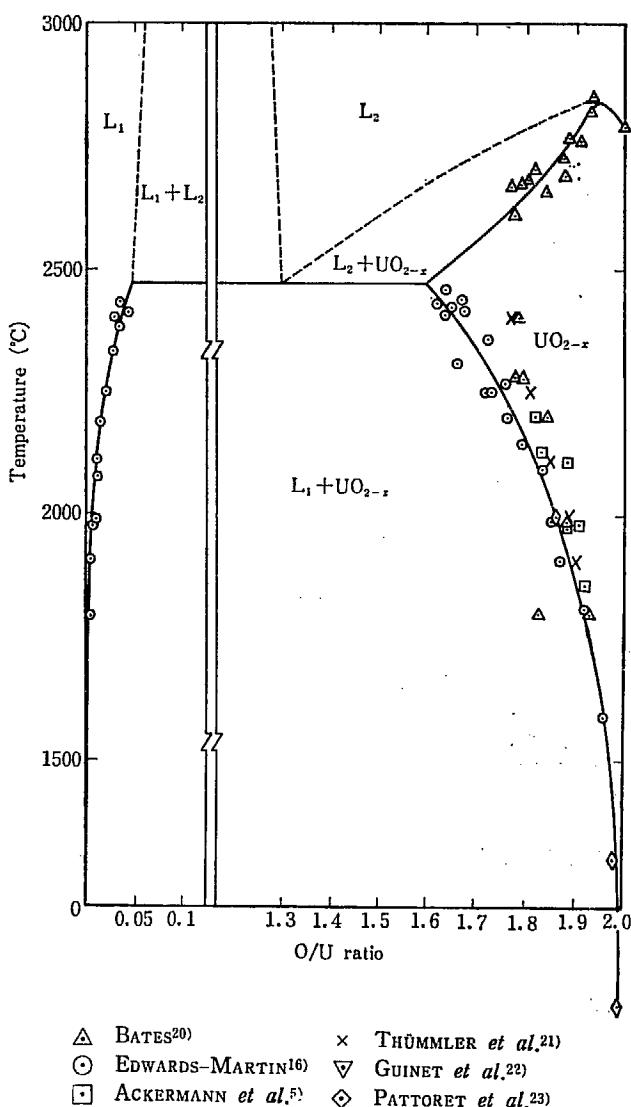
Fig. 1~Fig. 4 に見られるように平衡酸素分圧は  $UO_{2.00}$  付近で急激に変化している。このことは  $UO_{2.00}$  が低酸素分圧に対して非常に安定であることを示している。そのため  $UO_{2-x}$  の存在は比較的最近まで知られず、その存在領域についても Fig. 6 に示したように実験者により多少のずれがある。ここに示したのは BATES<sup>20)</sup>、ACKERMANN *et al.*<sup>5)</sup>、EDWARDS-MARTIN<sup>16)</sup>、THÜMMLER *et al.*<sup>21)</sup>、GUINET *et al.*<sup>22)</sup>、PATTORET *et al.*<sup>23)</sup>などの結果である。最近になって  $UO_{2-x}$  が活発に研究されてきた理由としては、原子炉の高温化に伴なう核燃料の挙動や熱伝導度の向上などと関連して実用面からの

要請があったことが挙げられよう。ウラン酸化物のうちで最高融点をもつものが  $UO_{2-x}$  ( $x \approx 0.05$ ) であることは注目される。

### 1.3.2 $UO_2$ , $UO_{2+x}$ , $U_4O_{9-y}$ , $U_4O_9$

現在の図に近い相平衡図は GRØNVOLD<sup>24)</sup>によって提出されその後 BLACKBURN<sup>6)</sup>のデータを加えて BELLE<sup>1)</sup>がまとめ、さらに ROBERTS-WALTER<sup>8)</sup>、SCHANER<sup>25)</sup>、ARONSON-BELLE<sup>9)</sup> および  $U_3O_7$  に関する HOEKSTRA *et al.*<sup>26)</sup>などの結果を取り入れて ROBERTS<sup>18)</sup>が整理している。その後 IAEA のシンポジウムのまとめの Tech. Rep. Ser. 39<sup>2)</sup>には MARKIN-BONES<sup>11)</sup>、ARONSON *et al.*<sup>27)</sup>、KIUKKOLA<sup>10)</sup>のデータも考慮し、1,200°C 以上における ANTHONY *et al.*<sup>15)</sup>、AUKRUST *et al.*<sup>28)</sup>の結果が併記してある。その他 STEEB<sup>29)</sup>、HELD-WILDER<sup>30)</sup>などが独自の相平衡図を提出している。このうち ROBERTS<sup>18)</sup>のものが比較的信頼性が高いが、細かい点では不明な点がかなりある。

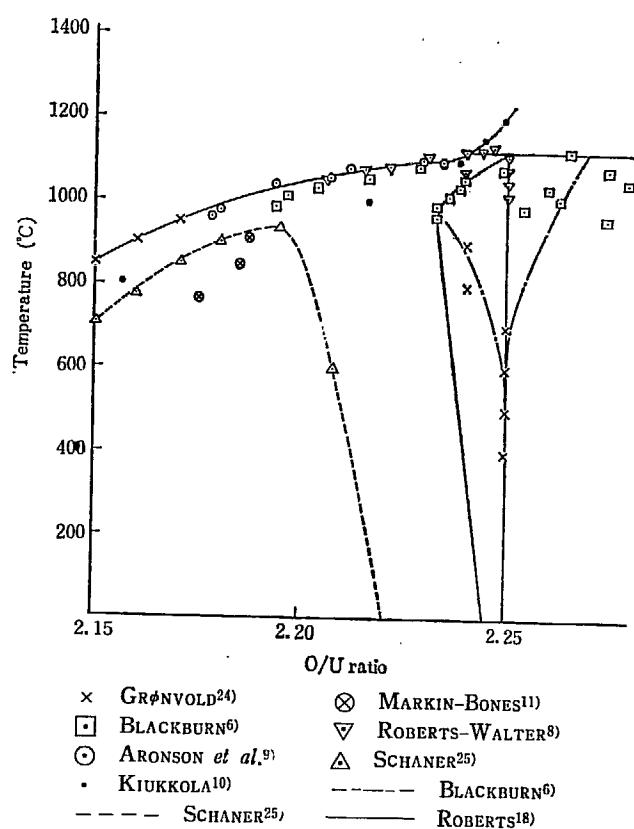
$UO_{2+x}$ ,  $U_4O_{9-y}$  の境界はデータが非常に多いが測定法の違いもあって Fig. 7 に示したように結果が一致していない。900~1,100°C の境界付近に対しては YOUNG



**Fig. 6** Phase diagram of U-UO<sub>2.00</sub> at high temperatures.

*et al.*<sup>31</sup>、BELBEOCH *et al.*<sup>32</sup>) などが Fig. 5 よりさらに複雑になっていることを指摘している。YOUNG *et al.* は 1,100°C から急冷した試料の室温における格子定数を測定した結果、1,100°C において  $U_4O_{9-\nu}$  領域が  $O/U = 2.17$  にまで広がっており  $O/U = 2.125$  に転移があるだろうと述べている。また BELBEOCH *et al.* はやはり急冷した試料の X 線回折から 900~1,000°C で  $O/U = 2.15 \sim 2.25$  の範囲にある境界線は非常に複雑であるとしている。1 相領域か 2 相領域かの見当をつけるには、酸素分圧をパラメータとして温度と  $O/U$  比との関係を求めてみるとわかりやすいが、Fig. 4 で見る限りでは、YOUNG *et al.* や BELBEOCH *et al.* が指摘しているようなことはなさそうである。

$\text{U}_4\text{O}_{9-\nu}$  の存在領域は Fig. 7 に見られるように高温から低温に至るまできわめてあいまいである。最も広い不定比領域は YOUNG *et al.*<sup>31)</sup> と SCHANER<sup>25)</sup> によって得られており、いずれも高温から急冷した試料を測定している。BLACKBURN<sup>6)</sup> が平衡圧の測定から、GRØNVOLD<sup>24)</sup>

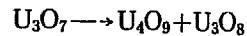


**Fig. 7** Phase diagram of uranium oxides from  $\text{UO}_{2.15}$  to  $\text{UO}_{2.25}$ .

が高温X線測定から推定した存在領域は非常に狭くなっているが、前者は実験データのばらつきが著しく、また後者ではO/U比の出し方が不明確である。GRØNVOLDは600°C以上においてUO<sub>2</sub>と共存しているU<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の方がU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>と混在している場合よりも格子定数が大きいことに注目し、この差が600°C以上におけるU<sub>4</sub>O<sub>9-γ</sub>の幅に対応すると考えた。室温ではこの格子定数の相違の傾向がさらに顕著であり、筆者ら<sup>33)</sup>はO/Uを2.127(UO<sub>2+γ</sub>とU<sub>4</sub>O<sub>9-γ</sub>の混合物)から2.317(U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>とU<sub>3</sub>O<sub>8-γ</sub>の混合物)まで系統的に変化させた試料でこの事実を確認している。しかしU<sub>4</sub>O<sub>9-γ</sub>の組成と格子定数との関係はまだ必ずしも明らかではない。

### 1. 3. 3 $\text{U}_3\text{O}_{7\pm u}$

$\text{UO}_2$  を  $500^\circ\text{C}$  以下で酸化して得られる  $\text{UO}_{2.3}$  付近の酸化物は  $\text{U}_3\text{O}_{7\pm\alpha}$  として総括され、3~4種類の相があると思われるが、その相平衡図は混とんとしている。その原因是これらがいずれも準安定相であって酸化条件が敏感に効いてくるからであろう。 $\text{U}_3\text{O}_7$  相を外気と遮断して  $500^\circ\text{C}$  以上の高温で焼鈍すると



の不均齊化反応が起るが逆反応を行なわせることはできない。 $U_3O_7$ 相に関してこれまで提示されてきた相平衡図として GRØNVOLD<sup>24)</sup>, ROBERTS<sup>18)</sup>, HOEKSTRA *et al.*<sup>26)</sup>, STEEB<sup>29)</sup>, HELD-WILDER<sup>30)</sup>, WESTRUM-GRØN-

TABLE 2  $\text{U}_3\text{O}_7$  phases.

| Investigator                           | Nomenclature | Classification* | O/U ratio     | c/a axial ratio | Oxidation temperature of $\text{UO}_2$ |
|--|--------------|-----------------|---------------|-----------------|--|
| GRØNVOLD-HARALDSEN <sup>36)</sup>      | $\delta$     | II              | 2.40          | 1.032           | 200~250°C                              |
| ALBERMAN-ANDERSON <sup>37)</sup>       | $\gamma$     | II              | 2.34          | 1.031           |  |
| PÉRIO <sup>35)</sup>                   | $\alpha$     | I               | 2.32          | 0.991           |  |
|  | $\gamma_1$   | II              | 2.40          | 1.031           | 180~400                                |
|  | $\gamma_2$   | III             | 2.33          | 1.016           | 420~460                                |
| ANDERSON <sup>40)</sup>                | $\gamma_3$   | IV              | <2.33         | 1.010           | 460~520                                |
|  | $\gamma'$    | III             | 2.313         | 1.016           |  |
|  | $\gamma''$   | II              | 2.375または2.437 | 1.030           |  |
| ARONSON <i>et al.</i> <sup>38)</sup>   | $\gamma$     | II              | 2.35          | 1.030           |  |
| BLACKBURN <i>et al.</i> <sup>39)</sup> | $\gamma$     | II              | 2.41          | 1.032           | 250                                    |
| HOEKSTRA <i>et al.</i> <sup>26)</sup>  | $\alpha$     | I               |               | 0.989           | 150~250                                |
|  | $\beta$      | II              |               | 1.031           | 150~250                                |
| WESTRUM-GRØNVOLD <sup>34)</sup>        | $\alpha$     | I               |               | 0.986           | 135~180                                |
|  | $\beta$      | II              |               | 1.031           | 150~265                                |

\* Considering the four kinds of  $\text{U}_3\text{O}_7$  phases proposed by PÉRIO, all the phases are classified into four groups from I to IV.

TABLE 3  $\text{U}_3\text{O}_8$  phases.

| Nomenclature                       | O/U ratio      | Crystal form     | Lattice constant |                                    |                 | Investigator  |
|------------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------------------------|-----------------|---|
|                                    |                |                  | a                | b                                  | c               |   |
| $\text{U}_2\text{O}_5$             | 2.5            | Ortho.<br>Hexa,  | 6.72 Å<br>3.89   | 3.96 Å<br>4.08                     | 4.14 Å<br>4.08  | RUNDLE <sup>43)</sup> , BLINOV <sup>A47)</sup><br>BLINOV <sup>A47)</sup>  |
| $\text{U}_5\text{O}_{13\pm\omega}$ | 2.56~2.65      | Ortho.           | 6.74             | $3.96 \times 8$                    | $4.13 \times 2$ | HOEKSTRA <sup>44)</sup>   |
| $\text{U}_8\text{O}_{21\pm\omega}$ | 2.640<br>2.657 | Ortho.<br>Ortho. | 6.739<br>6.722   | 3.962<br>3.958                     | 4.141<br>4.133  | KOVBA <sup>45)</sup><br>KOVBA <sup>45)</sup>  |
| $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$      | 2.67           | Ortho.           | 6.72             | $3.93 \times 3$                    | 4.14            | ZACHARIASEN <sup>84)</sup> , RUNDLE, GRØNVOLD <sup>24)</sup> ,<br>HOEKSTRA <sup>44)</sup> , ANDRESEN <sup>85)</sup> , LOOPSTRA <sup>86)</sup> ,<br>KOVBA <sup>45)</sup> |
|                                    |                | Ortho.           | 6.72             | 3.98                               | 4.14            | KATZ <sup>52)</sup> , WEISSBART <sup>46)</sup> , RACHEV <sup>19)</sup>  |
|                                    |                | Hexa.            | 6.72<br>6.81     | $3.98 \times 3$<br>4.14 $\times 2$ | 4.13            | CHODURA <sup>48)</sup><br>SIEGEL <sup>49)</sup> , HOEKSTRA <sup>44)</sup> (445°C の値)  |
| $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$       |                | Ortho.           | 7.05<br>7.06     | 11.42<br>11.58                     | 8.29<br>8.30    | HOEKSTRA <sup>44)</sup><br>WILSON   |
| $\gamma\text{-U}_3\text{O}_8$      | 2.65           | Hexa.            | 8.78             |                                    | 9.18            | WILSON <sup>50)</sup>   |
| $\delta\text{-U}_3\text{O}_8$      | 2.676          |                  |                  |                                    |                 | NOTZ <sup>42)</sup>   |
|                                    | 2.67           | Ortho.           | 6.70             | 12.46                              | 8.53            | KARKHANAVALA <sup>41)</sup>   |
| P-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>    | 2.67           | Ortho.           | 6.70             | 11.93                              | $4.18 \times 8$ | STEEB <sup>51)</sup>  |

VOLD<sup>34)</sup> のものなどがあるが各相の存在範囲などに関してはすべて相容れない。しかし実験結果の一般的傾向はあると思われるので TABLE 2 に整理した。最も多くの種類を報告しているのは PÉRIO<sup>35)</sup>で、4種類の  $\text{U}_3\text{O}_7$  相を報告している。TABLE 2 の各相はすべてこの4種類に分類できると思われる所以 I~IV として分類してみた。 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_7$  は  $\text{UO}_2$  を 200°C 程度以下で酸化させると得

られ、結晶格子の軸比は c/a≈0.99 である。 $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$  (HOEKSTRA *et al.*<sup>26)</sup>, WESTRUM-GRØNVOLD<sup>34)</sup>) は  $\delta\text{-UO}_2$ (GRØNVOLD-HARALDSEN<sup>36)</sup>,  $\gamma$ (ALBERMAN-ANDERSON<sup>37)</sup>, ARONSON *et al.*<sup>38)</sup>, BLACKBURN *et al.*<sup>39)</sup>),  $\gamma_1$ (PÉRIO<sup>35)</sup>),  $\gamma''$ (ANDERSON<sup>40)</sup>) などと同じものと思われる。また  $\gamma_2$ (PÉRIO<sup>35)</sup>) と  $\gamma'$ (ANDERSON<sup>40)</sup>) とは同じものであろう。 $\gamma_1$ (または  $\gamma''$ ) と  $\gamma_2$ (または  $\gamma'$ ) との差

TABLE 4  $\text{UO}_3$  phase.

| Phase             | Sample preparations for example  | Color                    | Decomposition temperature (°C)               | Crystal system and lattice constant   |
|-------------------|--|--------------------------|--|---|
| $\alpha$          | Heat amorphous $\text{UO}_3$ in 40 atm. $\text{O}_2$ at $470\sim 500^\circ\text{C}^{\text{b)}$   | Brown                    | $600^{\text{a)}$<br>$640\sim 660^{\text{c)}$ | Hexagonal $a=6.878\text{\AA}$ , $c=4.168\text{\AA}$ ( $\text{O}/\text{U}=3.00$ ) <sup>a)57)</sup><br>$a=6.823\text{\AA}$ , $c=4.144\text{\AA}$ ( $\text{O}/\text{U}=2.71$ )   |
| $\beta$           | Heat $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 2\text{UO}_3$ in air at $470^\circ\text{C}^{\text{a)}$  | Deep brown               | $550^{\text{a)}$<br>$640\sim 660^{\text{c)}$ | Orthorhombic? $c=14.3\text{\AA}$  |
| $\gamma$          | Heat $\text{U}_3\text{O}_8$ in high $\text{O}_2$ pressure or thermal decomposition of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at $400\sim 600^\circ\text{C}^{\text{b)}$  | Yellow <sup>c)</sup>     | $680^{\text{a)}$<br>$715^{\text{c)}$         | Orthorhombic $a=9.71\text{\AA}$ , $b=9.77\text{\AA}$ , $c=19.92\text{\AA}$ <sup>56)</sup><br>or<br>Monoclinic $a=6.88\text{\AA}$ , $c=19.92\text{\AA}$ , $\gamma=90.31^\circ$ |
| $\delta$          | Heat $\text{UO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ in air at $480^\circ\text{C}^{\text{a)}$  | Red <sup>c)</sup>        | $530\rightarrow(\alpha\text{-}\text{UO}_3)$  | Cubic $a=4.16\text{\AA}$ ( $\text{O}/\text{U}=2.82$ ) <sup>55)</sup>  |
| $\epsilon$        | Heat $\text{U}_3\text{O}_8$ in $\text{NO}_2$ at $250\sim 375^\circ\text{C}^{\text{b)}$   |                          |  |   |
| $\zeta$           | Treat U metal in $\text{LiClO}_4^{\text{a)}$   | Deep brown <sup>c)</sup> | $640\sim 660^{\text{c)}$                     |   |
| Amorphous         | Heat $\text{UO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{UO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ in air at $400^\circ\text{C}^{\text{b)}$ | Orange <sup>b)</sup>     | $440\rightarrow(\text{UO}_{2.9})$            |   |
| $\text{UO}_{2.9}$ | Heat $\text{UO}_2$ in air at $470^\circ\text{C}^{\text{a)}$  |                          | $580^{\text{a)}$<br>$608^{\text{c)}$         | Orthorhombic $a=6.944\text{\AA}$ , $b=3.91\text{\AA}$ ,<br>$c=4.15\text{\AA}$ ( $\text{O}/\text{U}=2.91$ )  |

Marks a), b) and c) represent the quotation from WHEELER *et al.*<sup>58)</sup>, HOEKSTRA-SIEGEL<sup>53)59)</sup> and CORNMAN<sup>54)</sup> respectively.

は  $c/a$  の違い (ANDERSON :  $(c/a)_{\gamma}=1.016$ ,  $(c/a)_{\gamma\gamma}=1.031$ ) とも生成温度の違い (PÉRIO :  $T_{\gamma\gamma}=420\sim 460^\circ\text{C}$ ,  $T_{\gamma\gamma}=180\sim 400^\circ\text{C}$ ) ともいわれている。さらに PÉRIO は  $460\sim 520^\circ\text{C}$  で  $\gamma_3$  相が得られたとしている。

#### 1.3.4 $\text{U}_5\text{O}_{13\pm\infty}$ , $\text{U}_3\text{O}_8$ , $\text{UO}_3$

種々のウラン酸化物を大気中で  $750^\circ\text{C}$  ぐらいで加熱すると得られる最もふつうの  $\text{U}_3\text{O}_8$  は  $\alpha$  相である。その他に  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $P$  相などが報告されているが  $\alpha$  から  $\beta$  への転移はあまり明確なものではなくまた  $\gamma$ ,  $P$  相は高圧下でできるものである。 $\delta$  相は  $\alpha\text{-}\text{U}_3\text{O}_8$  を高温で長時間保持したのち非常に緩り冷却すると得られるもので KARKHANAVALA *et al.*<sup>41)</sup>, NOTZ *et al.*<sup>42)</sup> などの報告がある。 $\text{U}_3\text{O}_8$  付近の相に関する実験結果を TABLE 3 に整理した。 $\text{U}_2\text{O}_5(\text{UO}_{2.5})$  の存在については RUNDLE *et*

*al.*<sup>43)</sup> 以来唱えられているが, GRØNVOLD-HARALDSEN<sup>36)</sup> や HOEKSTRA *et al.*<sup>44)</sup> は  $\text{UO}_{2.5}$  を否定し  $\text{U}_5\text{O}_{13}(\text{UO}_{2.6})$  が存在すると考えている。また, KOVBA<sup>45)</sup> は  $\text{U}_8\text{O}_{21}(\text{UO}_{2.625})$  を提唱している。これらの報告で共通しているのは  $\text{O}/\text{U}=2.5\sim 2.67$  の範囲に  $\text{U}_3\text{O}_8$  以外の一つの相が存在しており、かつこれらの相の格子定数は  $\text{U}_3\text{O}_8$  のそれときわめて類似していることである。 $\text{U}_5\text{O}_{13\pm\infty}$  と  $\text{U}_3\text{O}_8$  とを区別できる実験事実は 4.3 で述べる. RACHEV *et al.*<sup>19)</sup> によると不定比の幅は  $\text{U}_5\text{O}_{13\pm\infty}$  の方が  $\text{U}_3\text{O}_{8-\infty}$  よりも大きい。

$\text{UO}_3$  付近では赤外吸収や X 線回折の実験から  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ , 無定形などの  $\text{UO}_3$  相とこれに近い  $\text{UO}_{2.9}$  相などが知られている。各々の熱力学的安定性などは明らかではないがここでは製法の例、色、大気中での分解温度、結晶形などの相違を TABLE 4 に示した。

## 2. 熱化学的性質

ここではウラン酸化物の熱化学データとして生成自由エネルギー、生成エンタルピー、生成エントロピーなどを取り上げ、これらの値と不定比性との関係を主に述べる。これらの値を実験的に求めるには、すでに述べた蒸気圧や起電力の測定などの平衡測定法とカロリメトリー法がある。平衡測定法からは比熱測定と組合せて上記の熱化学値はすべて求められるが、カロリメトリー法では生成熱しか求められない。また固相の1相領域（不定比領域）と2相混合領域とは分けて考える必要がある。

1相領域では1章の(1)式の反応における酸素の微分モル自由エネルギー変化  $\Delta G_{O_2}$  は既に述べた通り蒸気圧測定法または起電力測定法によって得られる。 $\Delta G_{O_2}$  は温度、O/U比の関数として求められるので、比熱のデータを用いれば酸素の微分モルエンタルピー変化  $\Delta H_{O_2}$ 、微分モルエントロピー変化  $\Delta S_{O_2}$  なども温度、O/U比の関数として計算できる。この場合  $\Delta G_{O_2}$  の温度変化と比熱データとから  $\Delta H_{O_2}$  を求める第2法則処理と、系の比熱および分光学的データを用い統計力学的処理を施して  $\Delta H_{O_2}$  を求めるいわゆる第3法則処理とがある<sup>4)</sup>が、この場合固相の酸素の比熱は直接求められないので問題になる。

2相領域の場合、たとえば  $UO_{2+x}$  と  $U_4O_{9-y}$  の混合物では  $\Delta G_{O_2}$  は



の反応の酸素のモル自由エネルギー変化を表わすことになり、1相領域の場合とは意味が異なっている。

酸化物の生成熱はこのように蒸気圧や起電力から求められた  $\Delta H_{O_2}$  または  $\Delta H_{O_2}$  を使って得られるが、直接各相の燃焼熱や溶液への溶解熱を測定することからも得られ、両者を比較することができる。

### 2.1 定比化合物の熱化学データ

WESTRUM-GRØNVOLD<sup>34)</sup>は、JONES *et al.*<sup>60)</sup> の  $UO_2$  の低温比熱、JONES *et al.*、HUBER *et al.*<sup>61)</sup>、POPOV-IVANOV<sup>62)</sup>などの燃焼熱の結果をもとにして、 $UO_2$ 、 $U_4O_9$ 、 $U_3O_8$ 、 $\alpha-UO_3$ に関して 298.15 K の熱化学的な値を求めた。その後  $U_3O_7$  の生成熱については MUKAIIBO *et al.*<sup>63)</sup>、STAMENKOVIĆ *et al.*<sup>64)</sup> が燃焼熱から、FITS-GIBBON *et al.*<sup>65)</sup> が  $Ce(SO_4)_2-H_2SO_4$  溶液に対する溶解熱から求めている。また  $UO_3$  に関しては、HOEKSTRA-SIEGEL<sup>59)</sup>による  $HNO_3-HClO_4$  溶液への溶解熱測定、および CORDFUNKE<sup>66)</sup>の  $HNO_3$  溶液への溶解熱測定から求められたデータがある。これらを TABLE 5 に示した。

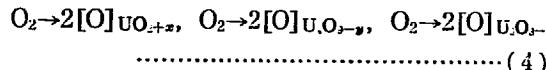
TABLE 5 Heats of formation at 298°K<sup>34)(63)(65)(66)</sup>

| Compounds                | $\Delta H_f$<br>(kcal/mol) | $\Delta S_f$<br>(e. u.) | $\Delta G_f$<br>(kcal/mol) |
|--------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| $UO_2$                   | -259.5                     | -42.38                  | -246.9                     |
| $UO_{\frac{9}{4}}$       | -270                       | -42.07                  | -256                       |
| $\beta-UO_{\frac{7}{3}}$ | -272.8                     | -49.23                  | -258.1                     |
| $UO_{\frac{8}{3}}$       | -284.8                     | -54.82                  | -268.5                     |
| $\alpha-UO_3$            | -291.8                     | -61.95                  | -273.3                     |
| $\beta-$                 | -292.6                     |                         |                            |
| $\gamma-$                | -293.5                     |                         |                            |
| $\delta-$                | -290                       |                         |                            |
| $\epsilon-$              | -291.8                     |                         |                            |
| A-                       | -289.6                     |                         |                            |
| $UO_{2.92}$              | -292.0                     |                         |                            |

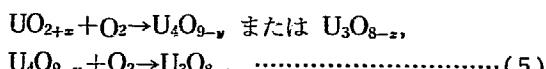
### 2.2 不定比領域の熱化学データ

#### 2.2.1 RAND-KUBASCHEWSKI<sup>17)</sup> のデータ

$UO_{2+x}$  は高温において顕著な不定比性を示すが RAND-KUBASCHEWSKI は、1相領域として



2相領域として



などの反応の酸素 1 モルあたりのエントロピー、エンタルピー、自由エネルギーの変化、などを TABLE 6 のように求めた。これらは1章で示した平衡酸素分圧の実験結果と合うように決められ、燃焼熱のデータとも比較されている。また反応による比熱増加  $\Delta C_p$  は  $UO_{2+x}$ 、 $U_4O_{9-y}$ 、 $U_3O_{8-z}$  などの 1 相領域ならば温度によらず、 $\Delta C_p = 7$  cal/deg mole であると仮定している。

#### 2.2.2 $UO_{2+x}$ 領域の熱化学データの評価

RAND-KUBASCHEWSKI<sup>17)</sup> は  $UO_{2+x}$  ( $0 < x < 0.25$ ) 領域の熱化学量を求める際、 $0.05 < x < 0.24$  付近の  $\Delta G_{O_2}$  のデータを用いており、したがって  $O/U - \Delta H_{O_2}$  の関係を示す曲線は  $O/U = 2.03 \sim 2.20$  の範囲で TABLE 6 の値とほぼ一致している。しかし  $O/U = 2.20 \sim 2.25$  における  $\Delta H_{O_2}$  の値については、IAEA. Tech. Rep. Ser. 39<sup>2)</sup> で指摘されているように RAND-KUBASCHEWSKI の式と実験値との間に差があり、この範囲では  $\Delta C_p < 7$  cal/deg

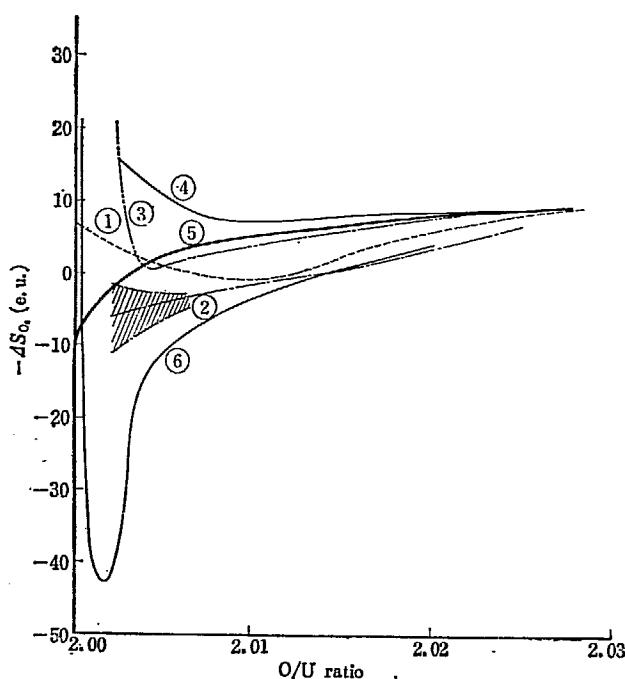
TABLE 6 Variation of thermodynamic functions in the reaction  $O_2 \rightarrow 2[O]_{UO_{2+x}}$   
(Calculated by RAND and KUBASCHEWSKI<sup>17)</sup>).

| $UO_{2+x}$          | Temperature(°K) | $x$                | $-\Delta\bar{S}_{O_2}$ (e. u.) | $-\Delta\bar{H}_{O_2}$ (cal/mol) |
|---------------------|-----------------|--------------------|--------------------------------|----------------------------------|
|                     | 1,000—1,750     | 0.05               | 60.5—16.1 log $T$              | 73,400—7 $T$                     |
|                     | 1,000—1,750     | 0.10               | 67.3—16.1 log $T$              | 76,900—7 $T$                     |
|                     | 1,000—1,750     | 0.15               | 74.0—16.1 log $T$              | 80,400—7 $T$                     |
|                     | 1,290—1,750     | 0.20               | 80.8—16.1 log $T$              | 82,700—7 $T$                     |
|                     | 1,355—1,750     | 0.22               | 83.5—16.1 log $T$              | 83,400—7 $T$                     |
|                     | 1,390—1,750     | 0.24               | 86.1—16.1 log $T$              | 83,700—7 $T$                     |
| $UO_{2+x}-U_4O_9-y$ | Temperature(°K) | $x$                | $\frac{1}{4}(9-y)$             | $-\Delta\bar{S}_{O_2}$ (e. u.)   |
|                     | 298             | 0                  | 0.250                          | 37.4                             |
|                     | 800             | 0.087              | 0.240                          | 35.9                             |
|                     | 1,000           | 0.150              | 0.237                          | 42.0                             |
|                     | 1,150           | 0.179              | 0.236                          | 47.4                             |
|                     | 1,250           | 0.194              | 0.236                          | 50.6                             |
|                     | 1,350           | 0.218              | 0.240                          | 61.3                             |
| $U_4O_9-y$          | Temperature(°K) | $\frac{1}{4}(9-y)$ | $-\Delta\bar{S}_{O_2}$ (e. u.) | $-\Delta\bar{H}_{O_2}$ (cal/mol) |
|                     | 800—1,350       | 0.240              | 96.6                           | 100,900—7 $T$                    |
|                     | 800—1,380       | 0.245              | 94.2                           | 95,500—7 $T$                     |
| $U_4O_9-y-U_3O_8-z$ | Temperature(°K) | $x$                | $\frac{1}{3}(8-z)$             | $-\Delta\bar{S}_{O_2}$ (e. u.)   |
|                     | 298—1,395       | 0.25               | 0.61                           | 35.2                             |
|                     | 1,395—1,750     | $x$                | 0.61                           | 36.7                             |
| $U_3O_8-z$          | Temperature(°K) | $x$                | $-\Delta\bar{S}_{O_2}$ (e. u.) | $-\Delta\bar{H}_{O_2}$ (cal/mol) |
|                     | 1,250—1,750     | 0.61               | 94.1—16.1 log $T$              | 93,200—7 $T$                     |
|                     | 525—1,750       | 0.63               | 101.4—16.1 log $T$             | 88,400—7 $T$                     |
|                     | 298—1,750       | 0.65               | 110.1—16.1 log $T$             | 86,600—7 $T$                     |
|                     | 298—1,750       | 0.66               | 112.4—16.1 log $T$             | 84,800—7 $T$                     |
|                     | 298—1,750       | 0.67               | 113.6—16.1 log $T$             | 75,500—7 $T$                     |

mole となっていることが認められている。RAND-KUBASCHEWSKI の式と特に合わない実験値は比較的低温( $\sim 1,000^{\circ}\text{K}$ )の測定から得られた  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  の値であるが、この付近は  $UO_{2+x}$  と  $U_4O_9-y$  の2相領域になっているために  $\Delta C_p$  が1相領域の値とは異なっていることが考えられる。

$O/U=2.00\sim 2.03$  の範囲においては、RAND-KUBASCHEWSKI の式を外挿して得た  $\Delta\bar{H}_{O_2}$ ,  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  などの値は実験値から求めたこれらの値とも、また統計力学的な計算結果とも合わない。実験値としては  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  を求めた MARKIN-BONES<sup>11)</sup> の値と  $P_{O_2}$  を測定した HAGEMARK-BROLI<sup>12)</sup> の値があり、 $P_{O_2}$  と  $O/U$  比との関係は既に Fig. 3 に示した。Fig. 3 から  $\Delta\bar{H}_{O_2}$ ,  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  が求められるが、ここでは  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  をとりあげて不定比性との関係を眺めよう。Fig. 8 に  $UO_{2.00}$  附近につき報告されている  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  の  $O/U$  比による変化を示した。①, ②はそれぞれ MARKIN-BONES<sup>11)</sup>, HAGEMARK-BROLI<sup>12)</sup> が実験から求めた値、③は THORN-WINSLOW<sup>67)</sup> が MARKIN-

BONES の  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  の値から計算しなおした値、④は MARKIN-BONES の実験値をとりいれ、ANDERSON<sup>63)</sup> のモデルを用いて統計力学的に処理して得た計算曲線であり、IAEA. Tech. Rep. Ser. 39<sup>2)</sup> に載せられているもの、⑤も同じように ROBERTS-WALTER<sup>8)</sup>, ARONSON-BELLE<sup>9)</sup>, KIUKKOLA<sup>10)</sup>, MARKIN-BONES<sup>11)</sup> などの実験値を用いて THORN-WINSLOW<sup>67)</sup> が統計力学的計算から得た曲線である。④と⑤の相違は、④のモデルでは  $x=0.01$  付近で既に格子間酸素のほかに酸素の空格子がかなりの濃度で存在するという仮定で計算されているのに対し、⑤では  $x$  が 0 に非常に近くなるまで格子位置酸素の空孔は生じないで格子間酸素のみが存在するという仮定が入れられていることにある。最近 GERDANIAN-DODE<sup>69)</sup> がマイクロカロリメータを使って直接  $1,100^{\circ}\text{C}$  における  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  を測定した。この結果だけからでは  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  を求めることはできないが  $1,100^{\circ}\text{C}$  における  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  の値を HAGEMARK-BROLI<sup>12)</sup> が測定しているので、この両者から  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  を計算することができる。その結果が Fig. 8



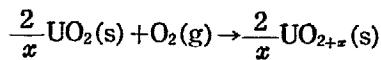
- ① MARKIN-BONES<sup>11)</sup> (600—1,000°C)
- ② HAGEMARK-BROLI<sup>12)</sup> (900—1,500°C)
- ③ Calculated by THORN and WINSLOW<sup>67)</sup> using the experimental value  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  by MARKIN and BONES (600—1,000°)
- ④ Reported in IAEA Tech. Rep. Ser. 39. Calculated with statistical mechanics by using ANDERSON's formulation<sup>68)</sup> and the data by MARKIN and BONES. (800°C)
- ⑤ Calculated by THORN and WINSLOW with an extension of ANDERSON's formulation. (1,127°C)
- ⑥ Our calculation from the data  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  by Gerdanian and Dodé, and  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  by HAGEMARK and BROLI.  $\Delta\bar{S}_{O_2} = (\Delta\bar{H}_{O_2} - \Delta\bar{G}_{O_2})/T$  (1,100°C)

Fig. 8 Entropy changes approaching  $UO_{2.00}$  per mole of oxygen.

の⑥である。O/U<2.005 の範囲では①、②の曲線とかなりずれているが、 $\Delta\bar{S}_{O_2}$ を求めた実験精度としてはグラフ処理によるあいまいさがないという点で⑥が最も高い。⑥によると 1,100°C 付近では O/U=2.002 付近から格子位置酸素の空孔濃度が無視できなくなることが示唆される。なお高温になるにしたがい  $-\Delta\bar{S}_{O_2}$  の極小値が O/U 比の大きい方へずれていくことが統計力学的計算からは示されているが<sup>2)67)</sup>、実験的には認められていない。

### 2.2.3 $U_4O_9$ の相転移の熱化学的評価

1,400°C 付近における  $U_4O_9$  の規則・不規則配列に伴なうエントロピー変化の量も IAEA. Tech. Rep. Ser. 39<sup>2)</sup> で検討されている。



の反応に伴なう 1,400°C における酸素 1 モルあたりのエントロピー変化  $\Delta S$  は、(1)式に対する  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  を用いて

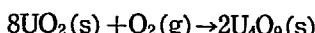
$$\Delta S = \frac{1}{x} \int_0^x \Delta\bar{S}_{O_2} dx$$

で与えられる。x の積分範囲は 0.25 までであるが、これに用いる  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  の曲線として  $UO_{2.00}$ ~ $UO_{2.03}$  には MARKIN-BONES または HAGEMARK-BROLI の曲線 (Fig. 8 ①, ②) を、 $UO_{2.03}$ ~ $UO_{2.24}$  には RAND-KUBASCHEWSKI の値 (TABLE 6) を用いている。その結果  $UO_{2+x}$  に関して次の値が得られる。

$$\Delta S_{1,400} = -19.35 \text{ e.u./mole } O_2 \text{ (H-B+R-K)}$$

$$\Delta S_{1,400} = -19.9 \text{ e.u./mole } O_2 \text{ (M-B+R-K)}$$

$U_4O_9$  に対しては JONES *et al.*<sup>60)</sup> と OSBONE *et al.*<sup>70)</sup> の比熱のデータから



の反応につきそのエントロピー変化は

$$\Delta S_{298} = -32.7 \text{ e.u./mole } O_2$$

ここで  $\Delta C_p = 7$  を用いると  $U_4O_9$  では

$$\Delta S_{1,400} = -26.3 \text{ e.u./mole } O_2$$

になり、 $UO_{2+x}$  の値よりそれぞれ酸素 1 モルあたりにつき 6.95 e.u. および 6.4 e.u. 大きい。それゆえ  $1/4 U_4 O_9 \rightarrow UO_{2+x}$  の転移によるエントロピー変化は 0.87~0.80 e.u. であろうとしている。しかしここでは  $U_4O_9$  のエントロピー変化を比熱曲線から計算する際、65°C 付近の相転移に伴う異常比熱の考慮がなされていない。この値は  $1/4 U_4O_9$  につき 0.50~0.45 e.u. なのでこの分を考慮すると、1,400°C 付近の相転移におけるエントロピー変化は結局、 $1/4 U_4O_9$  につき 0.4~0.3 e.u. 程度と推定される。一方  $U_4O_9$  中の過剰酸素が 4 つの可能な位置の 1 つに固定されているか、不定位置に存在するかの違いによるエントロピー変化は  $1/4 U_4O_9$  につき  $1/4 R \ln 4 (=0.68 \text{ e.u.})$  になる。この簡単なモデルによる値と実験値とは差があるが実験値自体がまだ推定の段階である。正確な値を求めるためには  $U_4O_9$  と  $UO_{2+x}$  の高温における比熱曲線が必要である。

### 2.2.4 その他の

2 相混合領域では熱化学値を求める際 O/U 比測定の誤差が効いてこないので比較的精度よく求められるが、 $U_4O_9 \sim U_3O_{8-x}$  の領域では RAND-KUBASCHEWSKI の  $-\Delta H_{O_2}$  および  $-\Delta S_{O_2}$  の値は少々小さすぎることが指摘されている<sup>2)</sup>。

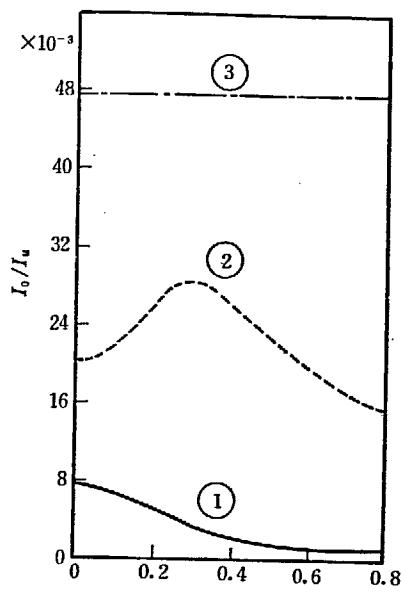
$U_4O_{9-x}$ ,  $U_5O_{13+x}$ ,  $U_3O_{8-x}$  などの 1 相領域においてはまだ相平衡図も確立されていないので、RAND-KUBASCHEWSKI の熱力学的関係式の値 (TABLE 6) も疑問がある。しかし逆に隣り合う 2 相領域の熱力学的な値からこれらの 1 相領域の不定比性のようすを知る手懸りも得られよう。たとえば前章の Fig. 2, Fig. 4 などの  $U_4O_{9-x}$  相における  $P_{O_2}$  の値の変化は実測値というより、むしろ両隣りの 2 相領域の測定結果との連続性から得られたという方が妥当である。

### 3. 結晶構造と欠陥

#### 3.1 結晶構造の概観

ウラン酸化物の結晶構造は大別すると2種類になる。一つは $\text{CaF}_2$ 型立方晶の $\text{UO}_2$ によって代表される $\text{UO}_2$ 系であり、他は六方晶の $\alpha\text{-UO}_3$ 構造を主体とする $\alpha\text{-UO}_3$ 系である。種々の組成をもつ酸化物はこの2種が僅かに変形した構造をとり、前者に属するものとしては $\text{UO}_2$ のほか $\text{UO}_{2\pm\epsilon}$ 、 $\text{U}_4\text{O}_{9-\nu}$ 、 $\text{U}_4\text{O}_9$ 、 $\text{U}_3\text{O}_{7\pm\mu}$ などの4価ウランをもとにした化合物があり、後者には $\text{U}_2\text{O}_5$ 、 $\text{U}_5\text{O}_{13\pm\nu}$ 、 $\text{U}_3\text{O}_{8-\nu}$ 、各種の $\text{U}_3\text{O}_8$ および $\text{UO}_3$ 付近など6価ウランをもとになる化合物が報告されている。 $\text{UO}_2$ の結合は主にイオン結合であり $\text{U}_3\text{O}_8$ や $\text{UO}_3$ になると共有結合性が増大していく。

結晶構造を調べる上に障害となるのはX線回折においてウラン原子と酸素原子の散乱強度が大きく違う点である。中性子線回折ではこの点は改善されるが、分解能を上げることが非常に難しくまた設備が龐大であることなどが欠点になっている。X線回折、電子線回折、中性子線回折のウラン原子と酸素原子の散乱強度の比をFig. 9に示した。



① X-ray ② Electron ③ Neutron

Fig. 9 Ratio of atomic scattering intensity of oxygen to uranium ( $I_0/I_u$ ) vs.  $\sin \theta/\lambda$

#### 3.2 定比組成の結晶構造

##### 3.2.1 $\text{UO}_2$

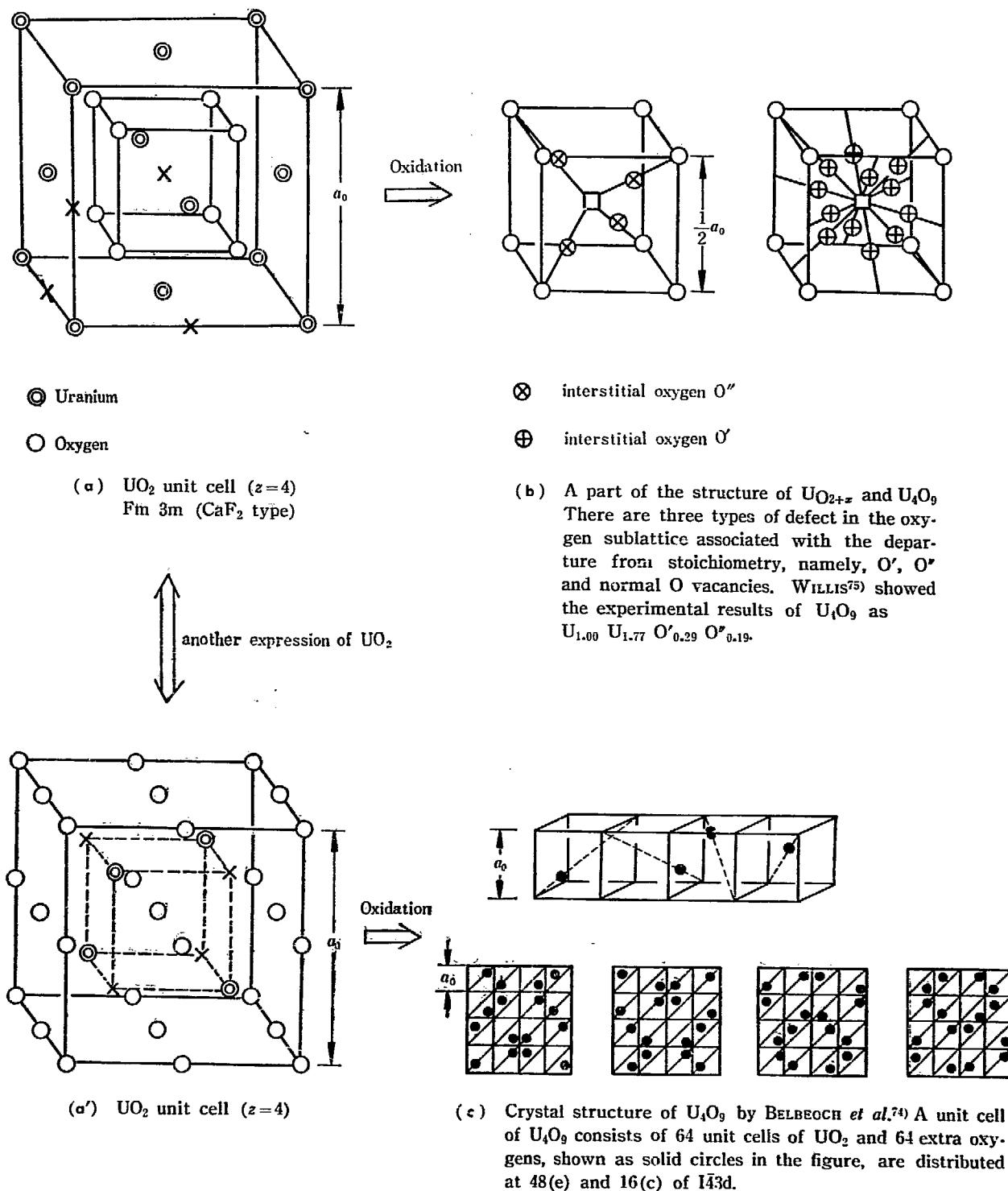
WILLIS<sup>71)</sup>は $\text{UO}_2$ 単結晶の中性子線回折を行ない、

消衰効果の補正を施して $\text{UO}_2$ が $\text{CaF}_2$ 型構造をとっていることを確認している。また100°C程度以上では酸素原子の非等方性振動が激しくなる<sup>2)72)73)</sup>。

##### 3.2.2 $\text{U}_4\text{O}_9$

X線回折<sup>74)</sup>、中性子線回折<sup>75)</sup>、電子線回折<sup>76)</sup>によって構造解析が行なわれ、どの場合にも $\text{UO}_2$ と非常によく似た回折線図を示す。しかし $\text{U}_4\text{O}_9$ 相では過剰酸素による長周期の規則化が起り多くの超格子線が観測されている。BELBEOCH *et al.*<sup>74)</sup>は粉末X線回折の超格子線に指数付けするためFig. 10(c)のような $\text{UO}_2$ 単位格子の64倍の格子を $\text{U}_4\text{O}_9$ の単位格子と考えた。ここでは、 $\text{UO}_2$ 構造の最も間隙の大きい位置に周期的に過剰酸素を配列させて超格子線の指数付けを行なっている。しかしそれで静電的な考えではこの位置は酸素のはいりにくい位置であり、たとえばいってもウランや酸素が分極化しやすいことを考えるとこのような原子配置は第1近似としては考えられるが実際はこれほど単純ではない。筆者ら<sup>33)</sup>も粉末X線回折を行ない、100余の超格子線を観測した。その結果これらの回折線の指数付けはBELBEOCH *et al.*の構造で行ないうるが、超格子線の回折強度の実験値はこの構造にもとづく計算値よりもかなり強いことが見いだされた。したがってFig. 10(c)の大きさの単位格子を考えると、超格子線形成に寄与する原子数はこの図に示したような64原子よりずっと多いものと思われる。この点WILLIS<sup>75)</sup>の中性子線回折にもとづく侵入酸素位置の解析は長周期格子を求めたものではないが注目される。WILLISは、 $\text{U}_4\text{O}_9$ の過剰酸素位置を決定するのに $\text{UO}_2$ 単位格子中における平均構造を考えてフーリエ解析を行なった結果、過剰酸素がはいると $\text{CaF}_2$ 型位置にある酸素の一部も格子間に出て超格子線形成に寄与することを見いだした。Fig. 10にWILLISの構造を示した。

$\text{U}_4\text{O}_9$ には4.2で述べる通り65°C付近に相転移があり、BELBEOCH *et al.*<sup>77)</sup>によると転移点より高温では立方晶であるが、転移点以下では立方晶が僅かに歪んだ菱面体構造( $\alpha=90.078^\circ$ )をとることが報告されている。筆者らは転移に伴うこのようなウラン格子の変化は観測できなかったが、転移における超格子線強度の変化から転移の際、空間群は変らず、酸素原子の結晶内における各位置を占める割合が変化する、たとえばWILLISの構造を考えると $\text{O}:\text{O}':\text{O}''$ の比が変化するものと解釈している。また最近行なった土井-正木<sup>78)</sup>の中性子線回折では、WILLISの酸素位置を必ずしも支持はしていない

Fig. 10 Crystal structures of  $\text{UO}_2$  group.

が、転移に伴う酸素の移動の様子は筆者らの結果と一致している。

そのほか、DELAVIGNETTE-AMELINCKX<sup>79)</sup> および BLANK-RONCHI<sup>80)</sup>は電子顕微鏡で  $\text{U}_4\text{O}_9$  の単結晶を観測し反位相境界があることを見いだしている。

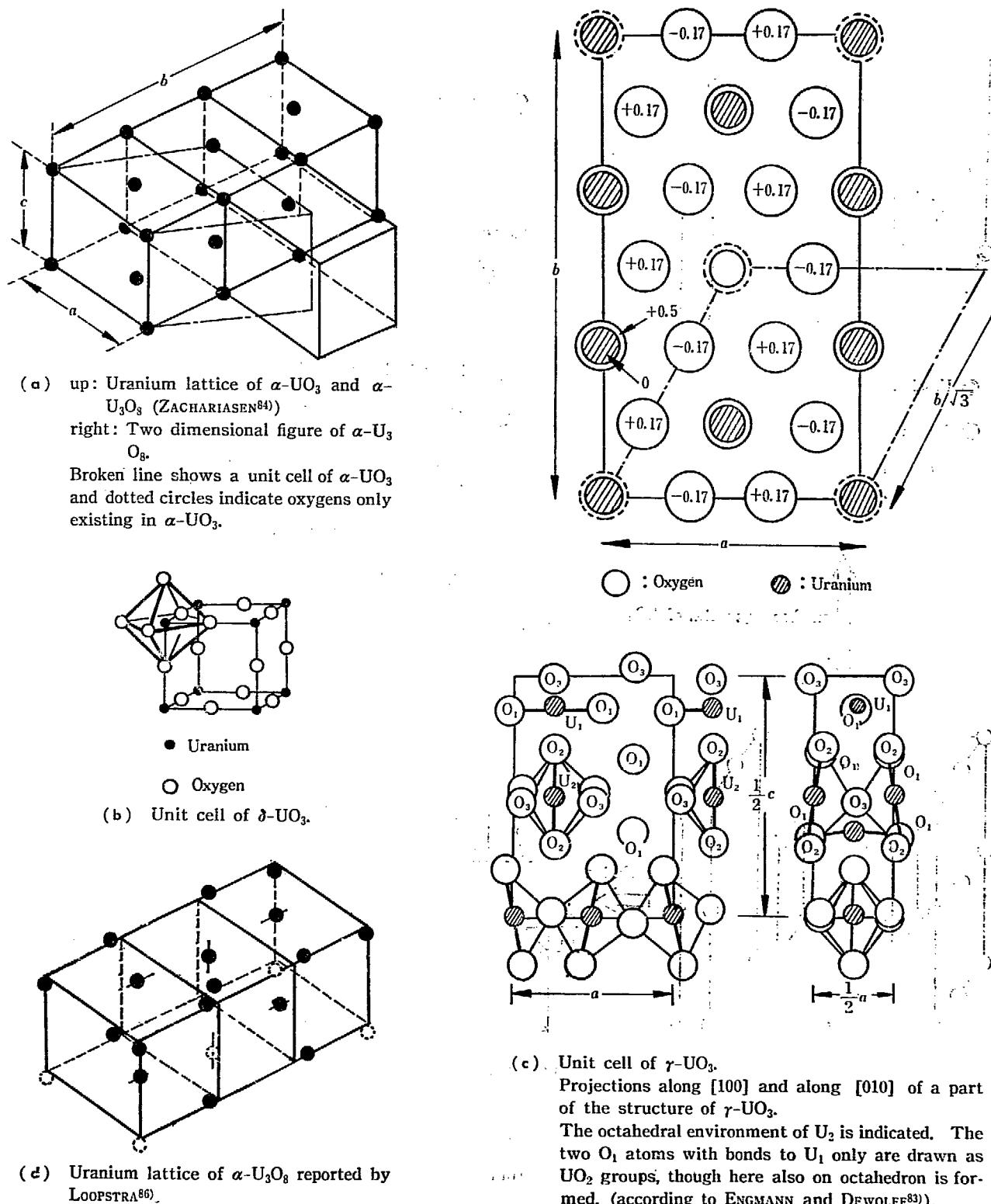
### 3.2.3 $\text{U}_3\text{O}_7$

$\text{U}_3\text{O}_7$  相は  $\text{UO}_2$  構造が僅かに変形した正方晶である。結晶の軸比  $c/a$  は既に TABLE 2 に示した。 $\text{U}_4\text{O}_9$  同様超

格子線が形成される<sup>2)</sup>が、この相の構造はまだ決定されていない。

### 3.2.4 $\text{UO}_3$

$\alpha\text{-}\text{UO}_3$ <sup>57)</sup> は Fig. 11 (a) に示したような六方晶である。 $\gamma\text{-}\text{UO}_3$ <sup>55)</sup> は  $\alpha\text{-}\text{UO}_3$  の c 軸方向の -U-O-U-O- の鎖を 3 次元に等しく拡張したような  $\text{ReO}_3$  型立方晶である。 $\gamma\text{-}\text{UO}_3$  の構造解析<sup>51)-53), 56)</sup> は比較的よく行なわれているが DEWOLFF<sup>92)</sup> のものが最も詳しく、その原子

Fig. 11 Crystal structures of  $\text{UO}_3$  group.

配置として  $(\text{UO}_2 \cdot \text{UO}_4)$  のような 2種類の酸素を考えている。これらの結晶構造を Fig. 11 に示した。その他の  $\text{UO}_3$  相の結晶構造はあまり明らかではないが格子定数については TABLE 4 に示した。

### 3.2.5 $\text{U}_3\text{O}_8$

$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  のみ結晶構造が知られている。いずれも粉末

試料で ZACHARIASEN<sup>84</sup> が X 線回折を、のちに ANDRESEN<sup>85</sup> および LOOPSTRA<sup>86</sup> が中性子線回折を行なっている。打越<sup>87</sup>によればこのうち LOOPSTRA のモデルが最も眞実に近い。 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  は Fig. 11 に示したように  $\alpha\text{-UO}_3$  をわずかに変形させた構造をもつが、単位格子のとり方はすでに TABLE 3 に記した通りいくつかある。これらの結晶形は 400°C 付近以下では Fig. 11 (a) のよ

うな斜方晶、約400°C以上では $\alpha$ -UO<sub>3</sub>と同じ単位格子をとつて六方晶になる。その他のU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>相の結晶構造に関してはまだ報告されていない。

### 3.2.6 U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, U<sub>5</sub>O<sub>13</sub>, U<sub>8</sub>O<sub>21</sub>

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>附近にはU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>のほかにU<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>43)47)</sup>, U<sub>5</sub>O<sub>13</sub><sup>44)</sup>, U<sub>8</sub>O<sub>21</sub><sup>45)</sup>などの存在が主張されているが、これらの構造に関しては格子定数の報告にとどまっている。これらの結果はTABLE 3に示す。

## 3.3 不定比領域の結晶構造

### 3.3.1 UO<sub>2+ $x$</sub>

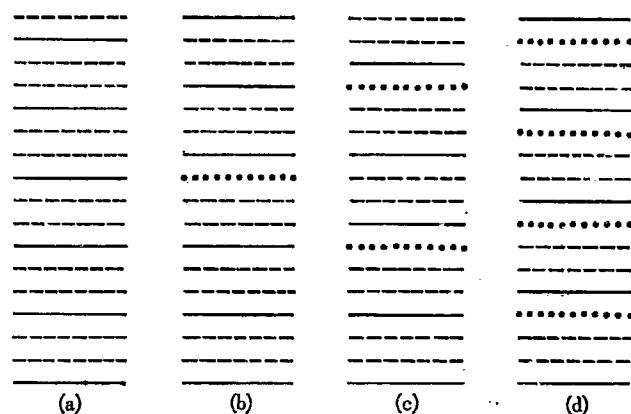
UO<sub>2</sub>と同じ空間群で過剰酸素は格子間に無秩序にはいる。侵入酸素間に短距離規則配列は起るが長距離配列は起っていないので統計的にみた格子はUO<sub>2</sub>と同じ空間群になる。WILLISは中性子線回折の結果、その構造をU<sub>4</sub>O<sub>9</sub>構造と同様にFig. 10(b)に示したようなO' とO''の位置に酸素がはいるものとして説明している<sup>2)88)</sup>。侵入酸素原子の結晶内における状態はふつうはO<sup>2-</sup>になっていると考えられているが、O<sub>2</sub><sup>-89)</sup>, O<sub>2</sub><sup>90)</sup>になっている可能性もある。

### 3.3.2 U<sub>4</sub>O<sub>9- $y$</sub>

U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>と同様に多数の超格子線が観測されるが、筆者らはその超格子線の回折強度がU<sub>4</sub>O<sub>9</sub>のそれより小さく $y$ の値が大きくなるほどこの傾向が著しいことを見いだした<sup>33)</sup>。またこれらの超格子線の指数付けはU<sub>4</sub>O<sub>9</sub>と全く同様に行なうことができる。したがってU<sub>4</sub>O<sub>9- $y$</sub> は、空間群はU<sub>4</sub>O<sub>9</sub>と同じであるが格子間酸素位置の占有率がU<sub>4</sub>O<sub>9</sub>より小さい、と結論できる。U<sub>4</sub>O<sub>9- $y$</sub> とUO<sub>2+ $x$</sub> の構造的な違いは過剰酸素またはそれに伴つて生じる異なった価数をもつウランが長距離規則配列をとるか否かによっている。

### 3.3.3 U<sub>3</sub>O<sub>8- $z$</sub> , U<sub>5</sub>O<sub>13± $v$</sub>

U<sub>3</sub>O<sub>8- $z$</sub> はU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>のウランの価数の配列がずれる(out-of-step)ために生成することがSATO *et al.*<sup>91)</sup>によって示されている。out-of-stepはふつう1次元方向に起りやすく<sup>92)</sup>、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>ではFig. 12に示したように等しい価数のウランがb軸に垂直にならぶのでこのb軸方向にout-of-stepが起るとされている。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>を還元して酸素を抜いていくとこれらのウランの価数に変化が起る。このときFig. 12のようにウランの価数の配列がout-of-stepしてU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>とは異なる配列が生じ、最終的にはFig. 12(d)で示したようにU<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, U<sub>8</sub>O<sub>21</sub>などになる。この途中の段階をSATO *et al.*はU<sub>3</sub>O<sub>8- $z$</sub> で表わした。また最近KOVBA *et al.*<sup>45)</sup>はU<sub>8</sub>O<sub>21± $w$</sub> (またはU<sub>5</sub>O<sub>13± $v$</sub> )の超格子線観測の結果からU<sub>5</sub>O<sub>13± $v$</sub> とU<sub>3</sub>O<sub>8- $z$</sub> と



Solid lines indicate U<sup>6+</sup>-planes, broken lines U<sup>5+</sup>-planes and dotted lines U<sup>5+-</sup> or U<sup>4+</sup>-planes.

(a) corresponds to U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and (d) to U<sub>3</sub>O<sub>8-z</sub> at the final stage. If dotted lines are U<sup>5+</sup>-planes, the composition becomes U<sub>8</sub>O<sub>21</sub> and U<sup>4+</sup>-planes, U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Fig. 12 Successive stages of line-up of U-planes in the reduction of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> to U<sub>3</sub>O<sub>8-z</sub> (according to SATO *et al.*<sup>91)</sup>).

はウランの原子配置はほぼ同じで酸素の配置のみが異なっているのではないかと結論している。

## 3.4 不定比領域のO/U組成比と格子定数との関係

不定比性を示す代表的な性質の1つに、結晶の格子定数の変化がある。格子定数の変化から不定比性の幅や不定比性を示す格子欠陥の性質を知ることができる。格子定数の温度変化については相転移との関連が強いので4章で述べる。

### 3.4.1 UO<sub>2+ $x$</sub>

相平衡図からみられるようにUO<sub>2+ $x$</sub> 相では高温になるにしたがい不定比領域の幅が広くなっている。UO<sub>2+ $x$</sub> を高温から徐冷すると過剰酸素の存在にもとづく規則配列が起りU<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の核が形成されてU<sub>4</sub>O<sub>9- $y$</sub> とUO<sub>2+ $x$</sub> ( $x' < x$ )とに分離するが、急冷すると酸素の規則配列が十分に起らず高温のUO<sub>2+ $x$</sub> 相が焼入れされる。焼入れされた高温相UO<sub>2+ $x$</sub> の室温における格子定数は数多く測定され一般に $x$ が増加すると共に格子が収縮することが認められている。この関係はたとえば

$$\text{Pa'RO} \quad a_0 = 5.4695 - 0.12x$$

$$\text{YOUNG } et \text{ al.}^{31)} \quad a_0 = 5.4705 - 0.094x \quad (0 \leq x \leq 0.125)$$

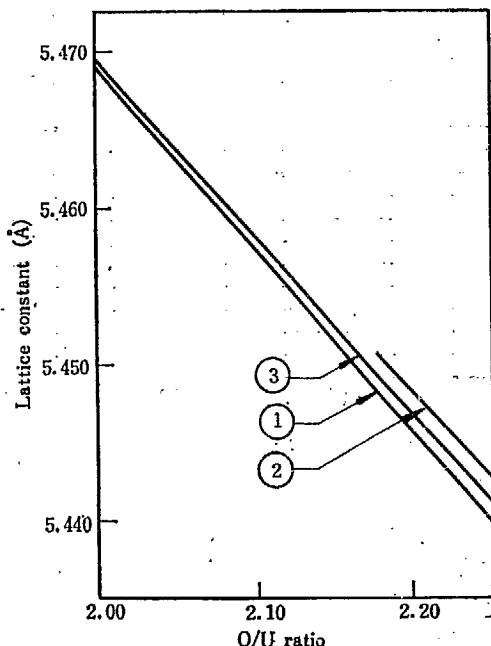
$$\text{鈴木ら}^{93)} \quad a_0 = 5.4701 - 0.05x \quad (0 \leq x \leq 0.09)$$

などと示されている。

### 3.4.2 U<sub>4</sub>O<sub>9- $y$</sub>

YOUNG *et al.*<sup>31)</sup>は1,100°Cから焼入れしたU<sub>4</sub>O<sub>9- $y$</sub> 相の格子定数を室温で測定し

$$a_0 = 5.4423 + 0.029y \quad (0 \leq y \leq 0.31)$$



- ① BELBEOCH *et al.*<sup>32)</sup>: Experimental line of  $\text{UO}_{2+x}$  and its extension to  $\text{UO}_{2.25}$ .
- ② YOUNG *et al.*<sup>31)</sup>: Experimental line of  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ .
- ③ Our results: Experimental values of  $\text{UO}_2$  ( $\text{O}/\text{U}=2.00$ ) and  $\text{U}_4\text{O}_9$  ( $\text{O}/\text{U}=2.25$ )

Fig. 13 Lattice constant vs. O/U ratio of  $\text{UO}_{2+x}$  and  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ .

の関係を得たがその測定している相が  $\text{U}_4\text{O}_9$  相であるか  $\text{UO}_{2+x}$  であるかについては疑問の余地がある。一方 BELBEOCH *et al.*<sup>32)</sup> は Fig. 13 に示したように室温における  $\text{UO}_{2+x}$  の格子定数の曲線の延長が  $x=0.25$  に外挿すると  $\text{U}_4\text{O}_9$  の格子定数にほぼ一致することを見出している。筆者らの測定結果を用いて  $\text{UO}_2$  の格子定数と  $\text{U}_4\text{O}_9$  のそれを直線で結ぶと Fig. 13 ③ の曲線が得られる。この関係を用いて筆者らの実験結果<sup>33)</sup>から室温における  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$  の幅を求める  $\text{UO}_{2.250} \sim \text{UO}_{2.229}$  になる。

### 3.4.3 $\text{U}_3\text{O}_{7\pm\alpha}$

不定比領域の幅はよくわかっていないが一般に O/U 比が大きくなるほど格子は収縮する。各相の格子定数の範囲を整理すると TABLE 7 のようになる。

### 3.4.4 $\text{U}_5\text{O}_{13+x}$ (または $\text{U}_8\text{O}_{21}$ , $\text{U}_2\text{O}_5$ ), $\text{U}_3\text{O}_{8-z}$ )

この付近では粗平衡図があいまいであることも関連して格子定数と不定比領域の幅との関係はあまり明確で

TABLE 7 Lattice constant of  $\text{U}_3\text{O}_7$ .

|                               | Lattice constant $a$ (Å) | $c/a$       |
|-------------------------------|--------------------------|-------------|
| $\text{UO}_2$                 | 5.470                    | 1           |
| $\alpha\text{-U}_3\text{O}_7$ | 5.46                     | 0.99        |
| $r_1$                         | 5.371~5.384              | 1.030~1.033 |
| $r_2$                         | 5.394~5.408              | ~1.016      |

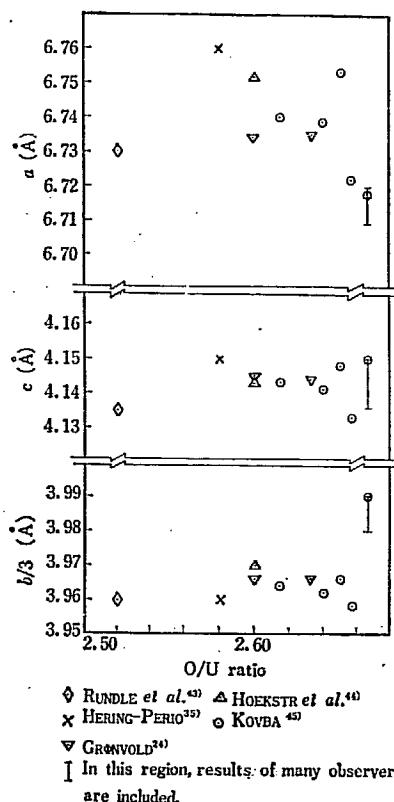
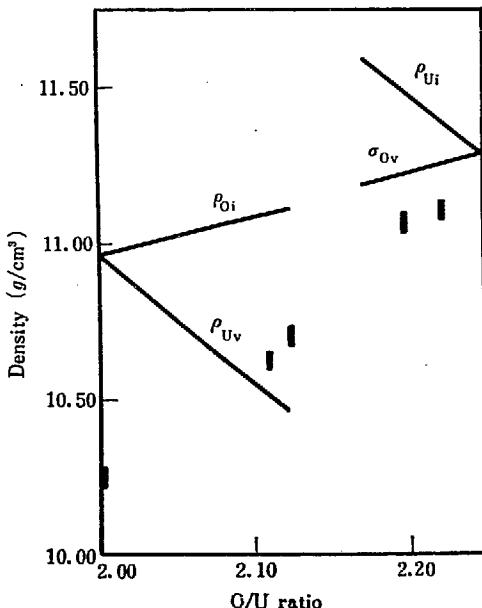


Fig. 14 Lattice constants vs. O/U ratio in orthorhombic phases between  $\text{UO}_{2.50}$  and  $\text{UO}_{2.667}$ .



Theoretical density line using the assumption of the presence of interstitial oxygens ( $\rho_{\text{O}_i}$ ), uranium vacancies ( $\rho_{\text{U}_v}$ ), interstitial uranums ( $\rho_{\text{U}_i}$ ) and oxygen vacancies ( $\rho_{\text{O}_v}$ ).

Fig. 15 Densities of  $\text{UO}_{2+x}$  and  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$  (Results of YOUNG *et al.*<sup>31)</sup>).

はない。RUNDLE *et al.*<sup>43)</sup>, HOEKSTRA *et al.*<sup>44)</sup>, GRØNVOLD<sup>24)</sup>, KOVBA<sup>45)</sup>などの結果をプロットすると Fig. 14 が得られるがばらつきが非常に大きい。HOEKSTRA *et al.*<sup>44)</sup> は  $\text{UO}_{2.6}$  相の O/U 比が  $\text{UO}_{2.56}$  から  $\text{UO}_{2.65}$  に増

加するにつれ、格子が膨張していく傾向があると述べており、また KOVBA<sup>45)</sup> は  $U_3O_{8-z}$  では O/U 比が増加するにつれ格子定数が減少していくことを報告している。これらのこととは O/U=2.5~2.6 付近に  $U_3O_8$  相と異なる相があることを示唆する。

### 3.5 不定比化合物 ( $UO_{2+x}$ , $U_4O_{9-y}$ ) の密度と欠陥

不定比化合物の欠陥構造は、格子定数および密度と組成比との関係を求ることによって推定できる。YOUNG *et al.*<sup>31)</sup> は高温から急冷した  $UO_{2+x}$ ,  $U_4O_{9-y}$  の密度をヘリウムガス置換法を用いて測定し、これと仮定した欠陥構造モデルの理論密度とを比較した。結果は Fig. 15 に示す通り実験値は計算曲線よりやや低くでているが、実

験結果としては  $x$  の増加、 $y$  の減少につれて密度が増加する傾向が認められる。すなわち  $UO_{2+x}$  においては酸素侵入モデルが、 $U_4O_{9-y}$  では  $U_4O_9$  の酸素位置からその一部が抜けた酸素空孔モデルが対応する。このほかにも  $UO_{2+x}$  の密度を  $x$  の関数として測定したものがいくつかあるが<sup>24)39)</sup>、そのほとんどは  $UO_{2+x}$  の1相ではなく  $UO_2$  と  $U_4O_{9-y}$  の混合であり、欠陥構造と結びつけて解釈するには不適当である。

YOUNG *et al.*<sup>31)</sup> の  $UO_{2+x}$  の欠陥構造に関する結果は結晶構造解析、酸素平衡圧などの実験結果とも一致する。 $UO_{2+x}$  の欠陥については電気的測定の結果なども加えてすでに多くの考察がなされ種々の解析が行なわれているがここでは触れない。

## 4. 相 転 移

### 4.1 低温における相転移

#### 4.1.1 $\text{UO}_2$

30°K付近での $\text{UO}_2$ の反強磁性から常磁性に移る転移は、最初 JONES *et al.*<sup>60)</sup> の $\lambda$ 型異常比熱の観測によって見いだされた。異常比熱についてはその後 WESTRUM ら<sup>94)</sup>が詳しい測定を行なっているが、これが磁気的転移であることは帯磁率<sup>95)96)</sup>や中性子線回折<sup>97)~99)</sup>から確認された。この転移は1次であろうとされてきたが、最近 BLUME<sup>100)</sup>が理論的にも磁気的性質のみにもとづく1次転移であると説明している。しかし BRANDT<sup>101)</sup>は格子定数の変化の測定からわずかに体積変化もあることを見いだし、この1次転移を磁気的性質のみで説明する必要はないことを指摘している。そのほか転移点における熱伝導度<sup>102)</sup>や弾性係数<sup>101)</sup>の異常変化も確認されている。転移温度の測定結果を TABLE 8 に掲げた。

TABLE 8

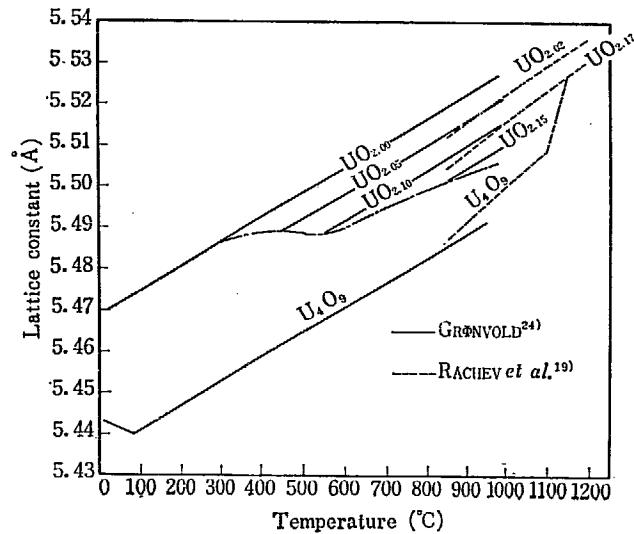
| Investigator                        | Transition temperature | Experimental method                         |
|-------------------------------------|------------------------|---|
| JONES <i>et al.</i> <sup>60)</sup>  | 28.7°K                 | Specific heat                               |
| WESTRUM-HUNTZICKER <sup>2)</sup>    | 30.4                   | Specific heat                               |
| AROTT-GOLDMAN <sup>95)</sup>        |                        | Magnetic susceptibility                     |
| LEASK <i>et al.</i> <sup>96)</sup>  | ~29                    | Magnetic susceptibility                     |
| FRAZER <i>et al.</i> <sup>98)</sup> | 30.8                   | Neutron diffraction                         |
| WILLIS-TAYLOR <sup>99)</sup>        | 30.6                   | Neutron diffraction                         |
| ARING-SIEVERS <sup>102)</sup>       | 30.8                   | Thermal conductivity                        |
| BRANDT-WALKER <sup>101)</sup>       | 30.8                   | X-ray lattice constant and elastic constant |

#### 4.1.2 他の酸化物

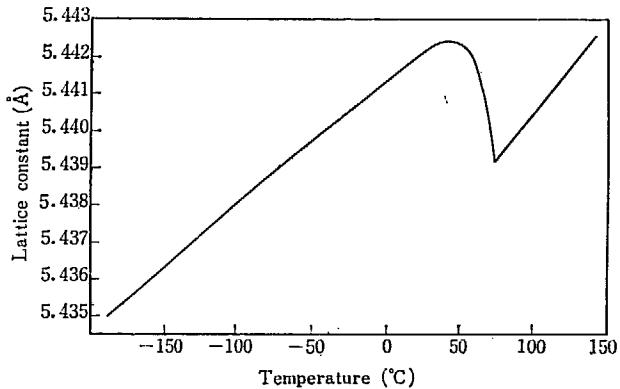
低温における $\lambda$ 型の異常比熱は $\text{UO}_2$ のほか $\text{U}_3\text{O}_8$ (25.3°K)<sup>103)</sup>,  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_7$ (30.5°K)<sup>34)</sup>などにも見られるが、 $\text{U}_4\text{O}_9$ や $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ には室温以下におけるこのような異常比熱のピークは見いだされていない。LEASK *et al.*<sup>96)</sup>は磁気測定から6.4°K付近で $\text{UO}_{2.1}$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ などが磁気転移点をもつことを報告しているが、これは比熱のデータと一致しない。

### 4.2 $\text{U}_4\text{O}_9$ , $\text{U}_{4-\nu}\text{O}_9$ の相転移

格子定数の温度変化は、相転移を調べる上に有用である。Fig. 16に $\text{U}_4\text{O}_9$ の格子定数の温度変化を $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_{2+\nu}$ などと共に示した。 $\text{UO}_2$ は古くから数多く調べら



(a) Lattice constant vs. temperature from  $\text{UO}_2$  to  $\text{U}_4\text{O}_9$



(b) Lattice constant vs. temperature of  $\text{U}_4\text{O}_9$ <sup>33)</sup>.

Fig. 16 Variation of the lattice constant of  $\text{U}_4\text{O}_9$  with temperature.

れており、その結果はたとえば BALDOCK *et al.*<sup>104)</sup>によって2,050°Cまでの格子定数測定値がまとめられている。 $\text{UO}_2$ の格子定数が室温から高温に至るまで単調に増加しているのに対し、 $\text{U}_4\text{O}_9$ の格子定数は室温付近でわずかに変化することが GRØNVOLD<sup>24)</sup>によって見いだされた。このことは FERGUSON-STREET<sup>105)</sup>によても確認されたが、転移温度付近の格子定数の変化の精密測定は筆者ら<sup>33)</sup>によってなされ、Fig. 16(b)に示すような結果が得られた。またこの転移温度は $\text{U}_4\text{O}_{9-\nu}$ 相のO/U比の違いにより65°Cから97°Cまで大きく変化する。そのほか超格子線強度は、定比の $\text{U}_4\text{O}_9$ では転移によって変化しないが、 $\text{U}_4\text{O}_{9-\nu}$ では転移点以下において弱く、転移点以上において強くなるという興味ある事実も見いだされている<sup>33)</sup>。

格子定数変化に伴って転移点付近で  $\lambda$  型の異常比熱が起ることは筆者ら<sup>106)</sup> および WESTRUM *et al.*<sup>107)</sup> によって観測されている。そのピークの温度は、前者が約 330 K、後者が 348 K と異なっているが、これは試料の O/U 比の差によると考えられる。またこの転移に伴う  $1/4$  U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>あたりのエントロピー増加は前者によると 0.50 e.u.、後者によると 0.45 e.u. である。

この転移点において電気伝導度も変化するが<sup>108)</sup>、帯磁率には異常変化は認められず常磁性のままであるので、磁気的な原因による転移ではない<sup>109)</sup>。

最近 BELBECCH *et al.*<sup>110)</sup> によって菱面体構造(低温相)から立方構造(高温相)に移る転移であることが報告され、誘電的原因によって転移の起る可能性が示唆されたが、その構造変化は極めてわずかである ( $a=90.078^\circ$ )。

この転移の原因はまだ確定的ではないが筆者らはおそらくウランの原子価電子(U<sup>5+</sup> または U<sup>6+</sup> と U<sup>4+</sup>)の規則・不規則転移であろうと考えている<sup>110)</sup>。同様な例としてはマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)の 120 K 付近の転移がよく知られており、マグネタイトでは Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> の原子価電子の規則・不規則転移であることが、電気抵抗<sup>111)</sup>、中性子線回折<sup>112)</sup>、メスバウアー効果<sup>113)</sup>の測定などからほぼ確認されている。

これまで述べてきた転移とは別に U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> にはもう一つの規則・不規則転移が 600°C 付近にあることを、最近 BLANK *et al.*<sup>114)</sup> が報告している。電子線回折によると 600°C 付近以下では多数の超格子構造による回折点が観測されるが、この温度以上では一部の超格子線が残るだけで、別の構造になるとしている。

#### 4.3 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8-x</sub> の相転移

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> には室温以上でいくつかの転移が報告されておりかなり混乱しているが、2~3 種類の転移があると思われる。さらに U<sub>5</sub>O<sub>13</sub> 相との関連もあり U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 相の転移は必ずしも明確ではないが、一応  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 内における 1 次転移および  $\delta$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>→ $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>への転移の 2 種類に分けられるものと思われる。

##### 4.3.1 $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 内における相転移

従来の報告を整理すると次の通りである。

(1) HOEKSTRA *et al.*<sup>44), 49)</sup> は高温 X 線回折により  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> には 365~445°C 付近に転移があることを見いだした。これは斜方晶(低温相)から六方晶(高温相)への相転移である。高温相では低温相に見られない非常に弱い回折線が現われるが、これはウラン格子の寄与としては説明できない。

(2) NOTZ *et al.*<sup>42)</sup> は大気中で  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> を昇温していくと 250°C くらいで 斜方晶から六方晶への転移が完

了することを X 線回折で確認した。また 480°C では大気中では無論六方晶であるが、還元していくと斜方晶に変る。

(3) GEORGE-KARKHANAVALA<sup>115)</sup> は大気中で  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の電気伝導度を温度の関数として測定し、 $\log \sigma - 1/T$  曲線 ( $\sigma$  は電気伝導度、T は絶対温度) が 450°C 付近で屈曲をもつことを観測した。この屈曲は低酸素分圧 (~10<sup>-2</sup> mmHg) 下の測定では観測できなかった。

(4) ERMISCHER *et al.*<sup>116)</sup> は X 線回折測定で 150~200°C に斜方晶から六方晶へ移る転移を観測している。

(5) BESSONOV *et al.*<sup>117)</sup> は  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>→ $\beta$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>→斜方晶 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の 2段階の転移を報告している。最初の転移温度は 320°C、高温の方の転移温度は 750°C である。

(6) WESTRUM *et al.*<sup>94)</sup> は 207°C 付近に  $\lambda$  型の異常比熱を見いただしている。

(7) RACHEV *et al.*<sup>19)</sup> は U<sub>5</sub>O<sub>13</sub> および U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の温度変化を測定した。その結果を Fig. 17 に示した。U<sub>5</sub>O<sub>13</sub> は室温から高温に至るまで斜方晶であって、結晶軸 a, b は温度上昇と共に単調に増加していく。これに対し、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は室温では斜方晶であるが 400°C 付近に転移があり、この温度以上では  $a=b/\sqrt{3}$  となって六方晶で指数付けすることが可能になる。

これらの実験事実から U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の斜方晶(低温相)から六方晶への転移については次のような特徴を挙げることができる。

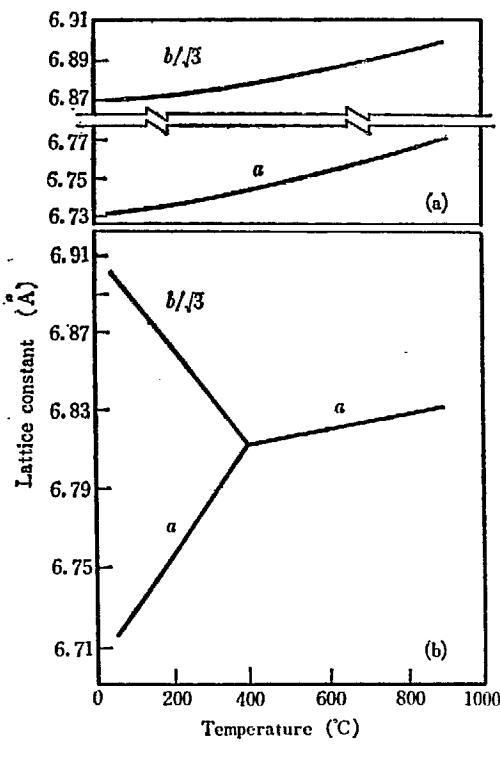


Fig. 17 Variation of the lattice constant of U<sub>5</sub>O<sub>13</sub> and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Results of RACHEV *et al.*<sup>19)</sup>).

- ① 転移温度が 200°C から 450°C にわたり、ばらついている。
- ② 測定雰囲気または O/U 比によって転移温度が変化するらしい。
- ③ X 線回折では転移に伴って特定の回折線が消滅したりまた格子定数が顕著に変化するが、電気伝導度や比熱の測定では変化量が小さい。

これらの事実は  $\text{U}_3\text{O}_8$  の相転移と  $\text{U}_4\text{O}_{9-\nu}$  のそれにかなりの類似性があることを示している。また  $\text{U}_3\text{O}_8$  を炉内照射した場合、その蓄積エネルギーの放出温度は照射量が増加するにつれて高温側に移り、200°C から始まって 400°C くらいまで達することが CHILDS<sup>11)</sup> によって報告されている。これは  $\text{U}_3\text{O}_8$  の相転移温度が格子欠陥濃度と関連があるらしいことを示唆しており興味深い。

また(2)で還元して現われる斜方晶、および(3)で  $10^{-2}\text{mmHg}$  で測定している相は、RACHEV *et al.*<sup>9)</sup> の

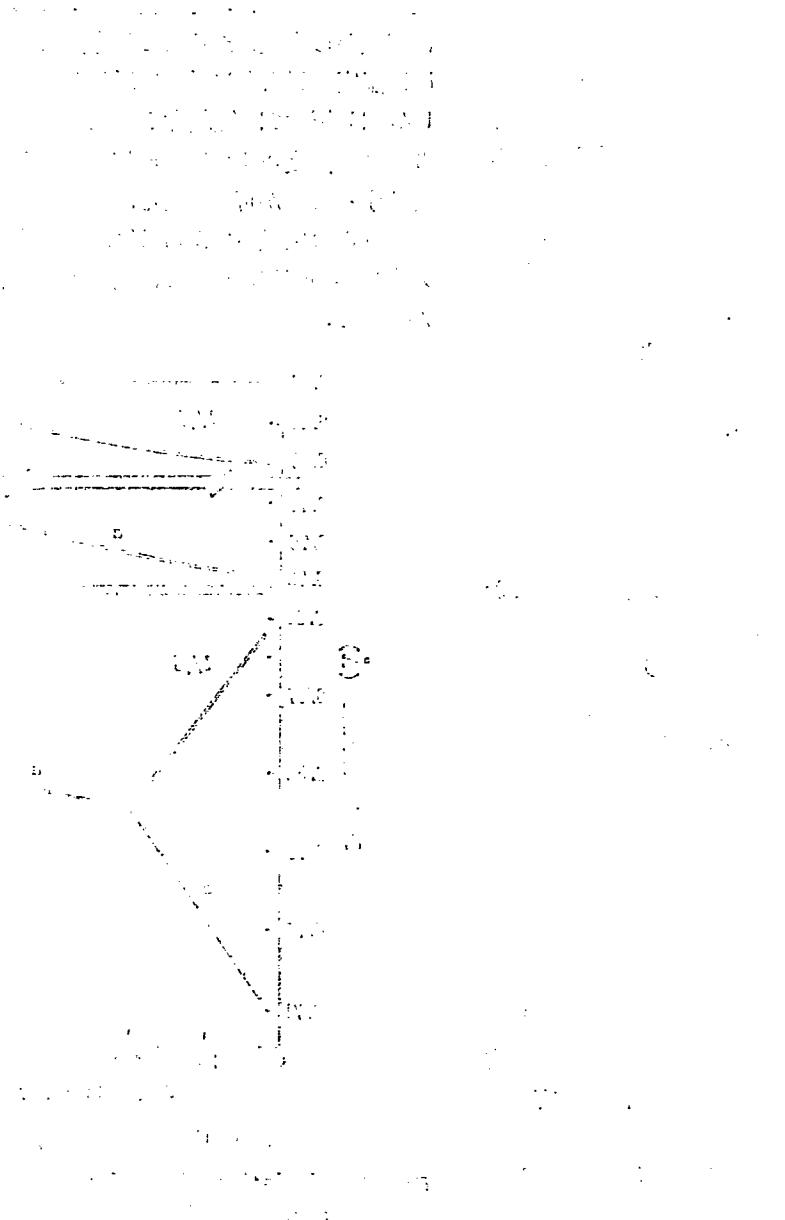
結果にもとづいて Fig. 5 のような相平衡図を考えると、ともに  $\text{U}_5\text{O}_{13}$  相であろうと思われる。

以上  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  相の相転移として一括し、これらの転移がすべて同じ原因にもとづくものと解釈してきたが、あるいは別種のものが含まれているおそれもある。さらに  $\text{U}_3\text{O}_8$  相  $\longleftrightarrow \text{U}_5\text{O}_{13}$  相の相変化も関連していることがこの転移を複雑にしている。

#### 4.3.2 $\delta\text{-U}_3\text{O}_8$ から $\alpha\text{-T}_3\text{O}_8$ への不可逆転移

NOTZ *et al.*<sup>12)</sup> によると  $\delta$  相 (NOTZ はこれを  $\beta$  相と呼んでいる) の O/U は 2.676 である。 $\delta$  相は 130°C くらいに加熱すると、 $\alpha$  相に変る。これは不可逆転移で、X 線、示差熱分析で観測できる。

KARKHANAVALA<sup>11)</sup> は電気伝導度、示差熱分析で 120°C 付近に転移があることを測定し、やはり不可逆であることを観測している。またこの転移を規則・不規則転移であろうと推定している。



## 5. 物性（電気的性質を中心として）

### 5.1 電気的性質の概観

ウラン酸化物の物性のうち不定比性を敏感に反映しているものには電気的性質や熱伝導度などがあるが、ここでは電気的性質とそれに関連する光学的性質について述べる。

ウラン酸化物の電気的性質としては、まず(1)電荷の担体の種類(電子、正孔、イオン)、(2)電気伝導機構が問題になる。担体の種類は正孔または電子ならば熱起電力またはホール効果の測定により、ゼーベック係数またはホール係数の正負から判別できる。電気伝導度 $\sigma$ 、担体の数 $n$ 、移動度 $\mu$ の間には、 $\sigma = ne\mu$ の関係があり、 $n$ の変化は熱起電力やホール係数の変化として観測できるので $\sigma$ 、 $n$ が得られれば $\mu$ は計算で得られる。このようにして得られた $\sigma$ 、 $n$ 、 $\mu$ の値、温度依存性、O/U比依存性などから電気伝導機構が推察できる。その結果ウラン酸化物の電気伝導機構としてポーラロン形成にもとづくホッピング機構が提唱されているが、同じホッピング機構でもウランと酸素以外の不純物原子の存在が主要な役割を果しているという説<sup>90)</sup>もある。また $\text{UO}_2$ には高温においてイオン伝導も存在することが最近明らかにされている<sup>20)119)</sup>。

ウラン酸化物は半導体としての電気伝導性を示すが、ウラン-酸素系の平衡図が複雑であるためにO/U比の変化により担体が質的、量的に変化する。さらにその測定に際し、種々の相の混在、不純物の混在、密度や粒度の違い、表面や粒界の影響、高温において酸化・還元が起る問題などが効いてくるので、得られたデータにかなりのばらつきがでてくる。そこで従来報告されたデータについてはその実験条件などを詳しく検討してみる必要があろう。

ウラン酸化物のうち電気的性質が最もよく調べられているのは $\text{UO}_{2+x}$ ( $0 \leq x < 0.25$ )であるが、最近になって $\text{U}_4\text{O}_9$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8$ などについても報告されている。ここではまず $\text{UO}_{2+x}$ について述べ、最後に $\text{U}_4\text{O}_9$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8$ などについて触れる。

### 5.2 $\text{UO}_{2+x}$ 試料の測定条件

電気伝導度、熱起電力、ホール効果などを高温で測定する場合、酸化を避けるために真空中または還元雰囲気中で測定することが要求される。理想的には酸化物のそれぞれの組成に応じて Fig. 4 で示したような酸素分圧

中で測定することが望ましいが、ほとんどの実験において測定雰囲気の酸素分圧は厳密には考慮されていない。そのため酸化または還元が起っている可能性が大いにある。酸化、還元は電気的性質の測定結果の解釈にあたり本質的な重要性をもつてるのでここで個々の場合について述べる。

WILLARDSON *et al.*<sup>120)</sup> の実験によると $\text{UO}_2$ は $10^{-3}$  mmHg 中では $400\sim 500^\circ\text{C}$ において明らかに酸化されているが $10^{-5}$  mmHg 中では $600^\circ\text{C}$ まで酸化されていない。これは Fig. 4 の平衡酸素分圧図からみると酸化される雰囲気であるが、比較的低温であるために酸化が遅いものと思われる。

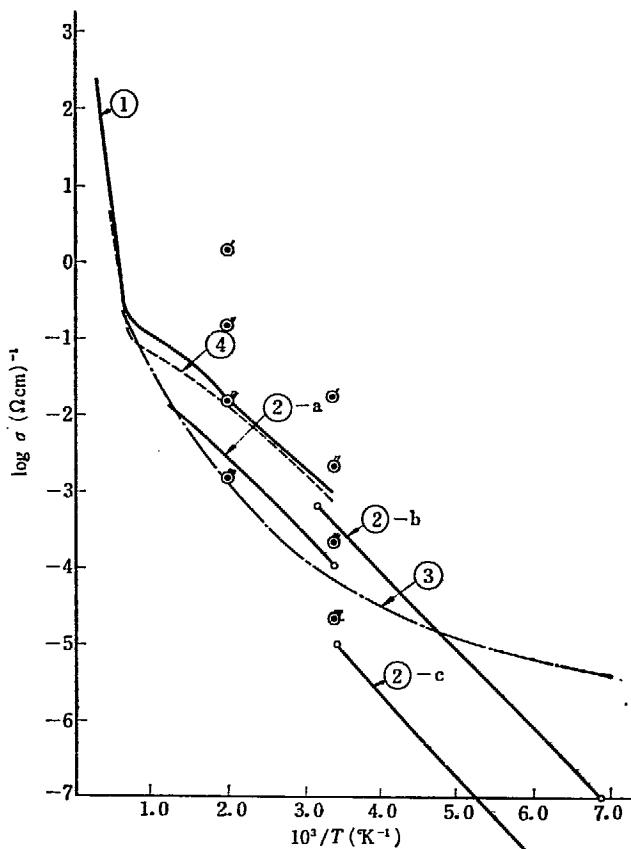
ARONSON *et al.*<sup>27)</sup>、WOLFE<sup>121)</sup>は焼結試料を精製ヘリウムガス中で測定しているが、 $\text{O}/\text{U} < 2.06$ 以下では $1,000^\circ\text{C}$ くらいで酸化されることが認められている。NAGELS *et al.*<sup>122)</sup>、AMELINCKX *et al.*<sup>123)124)</sup>、GEVERS *et al.*<sup>125)</sup>は単結晶試料で測定しているがやはり酸化は問題になっている。

試料の酸化を特に調べた実験には WOLFE<sup>121)</sup>、BATES *et al.*<sup>126)</sup>がある。WOLFEによるとヘリウムガスを過塩素酸マグネシウム中を通しただけでは測定中に酸化され電気伝導度は増加し、さらに $800^\circ\text{C}$ に熱したジルコニウム片中を通した場合でも、程度は小さくなるがやはり酸化されることが認められている。水素雰囲気中で測定することによってはじめて再現性のあるデータが得られると述べている。また BATES *et al.*<sup>126)</sup>はアルゴン気流中で電気伝導度を測定したところ、 $\text{UO}_{2+0}$ 付近ではやはり酸化されるが8%位の水素添加により酸化が抑えられたとしている。このとき $2,500^\circ\text{K}$ で3時間保持すると高温における電気伝導度はかえって増加する。BATES *et al.*はこれを高温における $\text{UO}_{2+x}$ の生成で説明しているが、この解釈は Fig. 4 の平衡酸素分圧の図からも支持される。酸素分圧を変化させて電気伝導度を測定した例としては DUQUESNOY-MARION<sup>127)</sup>による $\text{UO}_{2+x}\text{-U}_3\text{O}_8$ の電気伝導度測定がある。

### 5.3 $\text{UO}_{2+x}$ の電気伝導度と O/U 比との関係

電気伝導度は一般には O/U 比とともに変化することが認められている<sup>19)120)123)</sup>。ARONSON *et al.*<sup>19)</sup>は $700^\circ\text{C}$ および $1,100^\circ\text{C}$ において $\text{UO}_{2+x}$ 領域では実験的に

$$\sigma = \frac{3.8 \times 10^6}{T} \times 2x(1-x) \exp\left(\frac{-0.30 \pm 0.03}{kT}\right) \quad \dots \quad (6)$$



- ① BATES<sup>126)</sup> (Single)      O/U = 2.001  
 ② AMELINCKX<sup>124)</sup> (Single)    O/U < 2.001  
 ③ IIDA<sup>129)</sup> (Sinter)          O/U = 2.000  
 ④ WOLFE<sup>121)</sup> (Sinter)        O/U = 2.003

Applying Aronson's formula (6) to the cases at  $T = 298^\circ\text{K}$  and  $500^\circ\text{K}$ , double circles in the figure are obtained.

- (1')  $x = 0.1$   
 (1'')  $x = 0.01$   
 (1''')  $x = 0.001$   
 (1''')  $x = 0.0001$

Fig. 18 Log electrical conductivity vs. reciprocal temperature of the oxide near  $\text{UO}_{2.00}$ .

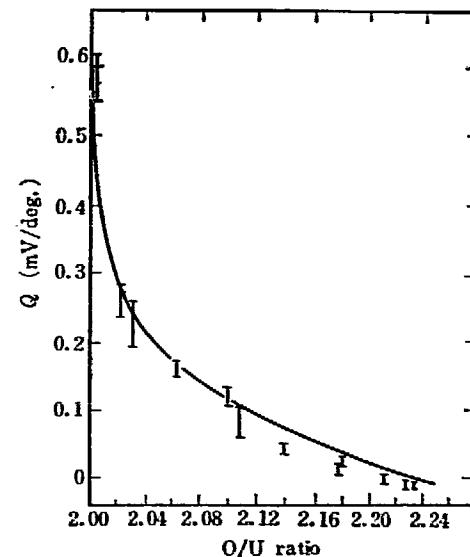
なる関係があることを示した。この式は過剰酸素  $x$  の数に対応して  $\text{U}^{4+}$  の一部が  $\text{U}^{5+}$  になり、この  $\text{U}^{4+}$  と  $\text{U}^{5+}$  の間を正孔がホッピングすることにより電気伝導が行なわれる機構を仮定して導かれた。この式が正しいとすると  $x$  が 0 に近づくと  $\sigma$  は非常に小さくなり、O/U = 2.00 付近では定比からのわずかなずれが大きな意味をもってくる。 $\sigma - 1/T$  の関係を示すグラフは多いが、O/U < 2.01 のものは比較的少ない。Fig. 18 にこのような O/U 比に対する 4 例を示したが同一測定者による同一 O/U 比と思われる試料でも測定値が 1 術以上も異なっている。なお(6)式から求めた  $T = 298^\circ\text{K}, 500^\circ\text{K}$  における  $\sigma$  の値も合せて示した。Fig. 18 に見られるように  $1,000^\circ\text{C}$  付近に電気伝導度曲線の屈曲点がある。この高温領域の活性化エネルギーが大きい部分は固有伝導領域であるといわれているが、この領域における  $\sigma$  と O/U 比との関係はまだ明らかにされていない。

#### 5.4 $\text{UO}_{2+x}$ の熱起電力とホール効果

ウラン酸化物の電気伝導度は半導性を示すが、その伝導機構には通常のバンド理論ではなくホッピング機構が提唱されている。担体となる電子または正孔は定比からずれた過不足酸素イオンが存在するために生ずるとする考え方のほかに、不純物の存在によるとする考え方<sup>90)</sup>もある。

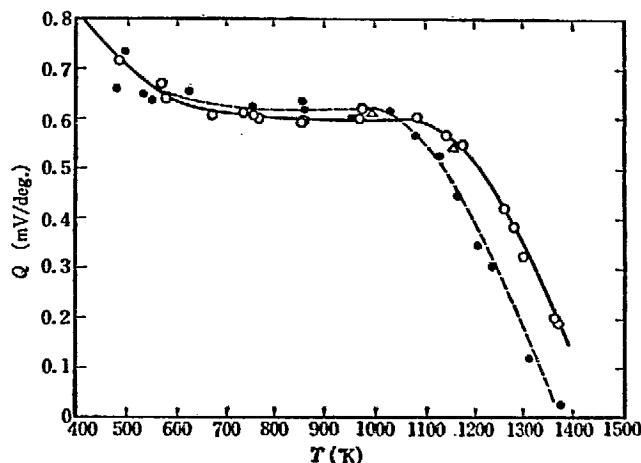
WILLADSON *et al.*<sup>120)</sup> は熱起電力の実験結果から、 $\text{UO}_{2+x}$  は p 型、 $\text{U}_4\text{O}_{9-x}$ 、 $\text{U}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{U}_3\text{O}_{8-x}$  などは n 型半導体であるとしている。

ARONSON *et al.* によると O/U = 2.00~2.25 の範囲で、熱起電力の実験値は Fig. 19 (a) に見られるように次の理論式ときわめてよく一致している。



Solid line shows theoretical value obtained from Aronson's formula (7)<sup>27)</sup>.

(a) Thermoelectric power vs. O/U ratio of  $\text{UO}_{2+x}$  (Results of ARONSON *et al.*<sup>27)</sup>).



(b) Two examples of thermoelectric power measurement (Results of WOLFE<sup>121)</sup>).

Fig. 19 Thermoelectric power of  $\text{UO}_{2+x}$ .

$$Q = \frac{k}{e} \ln \frac{1-2x}{2x} \quad (7)$$

ここで  $Q$  は熱起電力,  $k$  はボルツマン定数,  $e$  は電子の電荷である。この式は WILLADSON *et al.*<sup>120)</sup>, AMELINCKX *et al.*<sup>124)</sup>, GEVERS *et al.*<sup>125)</sup>などの実験値にも比較的よくあてはまる。ARONSON *et al.* の実験では  $Q$  は温度変化に対し第一近似としては誤差の範囲で一定と見なしているが, AMELINCKX *et al.*, GEVERS *et al.* などの実験結果からは 400°C 以下の低温でも  $Q$  の温度依存性が見られる。1,000°C 以上における  $Q$  の温度変化は Fig. 19(b) に見られるように明らかで<sup>121)</sup>,  $\text{UO}_2$  の電気伝導度が p 型(低温)から n 型(高温)へ移っていくことを示している。

ホール係数の測定は電気伝導度を考える上に重要であるが、ウラン酸化物のホール係数  $R_H$  は一般に非常に小さいため測定はかなり困難でありまたその結果も多少混乱している。

GEVERS *et al.*<sup>125)</sup> は  $\text{UO}_{2+x}$  の電気伝導度とホール係数の温度による変化を測定し、ホール移動度として, Fig. 20 の結果を得ている。これらの試料は 1,300°C から徐冷した単結晶試料で、次の 3 つに分類して説明されている。

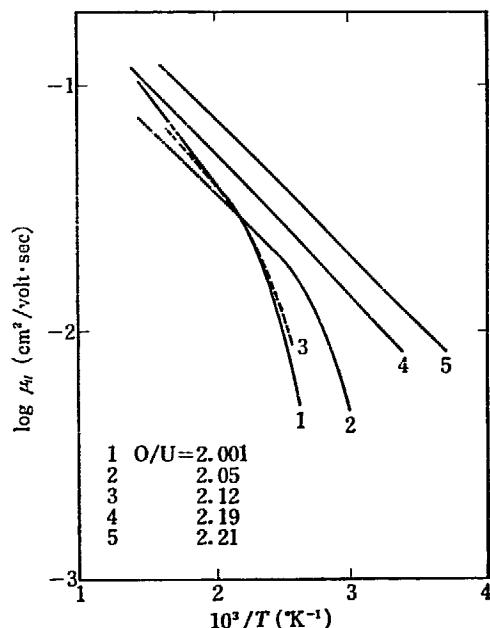


Fig. 20 Log Hall mobility vs. reciprocal temperature of  $\text{UO}_{2+x}$  (mixture of  $\text{UO}_2$  and  $\text{U}_4\text{O}_9$  phases) (Results of GEVERS *et al.*<sup>125)</sup>)

### (1) $\text{O}/\text{U}=2.001, 2.05, 2.12$

この領域で最も注目される結果は高温で p 型の酸化物が 50~100°C 以下で n 型になることである。この  $\text{O}/\text{U}$  比の範囲で n 型になることは熱起電力の結果とは相容れない。それゆえ GEVERS *et al.* はこの n 型性の原因として表面酸化による  $\text{U}_4\text{O}_9$  の生成を考えているが、問

題点として残されよう。

(2)  $\text{O}/\text{U}=2.19, 2.21$ ; p 型 ( $\text{UO}_{2+x}$  による)

(3)  $\text{O}/\text{U}=2.25$ ; n 型 ( $\text{U}_4\text{O}_9$  による)

$\text{U}_4\text{O}_9$  の結果はのちに Fig. 21 に示す。

## 5.5 $\text{UO}_{2+x}$ の低温領域(ほぼ 1,000°C 以下)における電気伝導

### 5.5.1 活性化エネルギー

ARONSON *et al.* の(6)式では  $\text{UO}_{2+x}$  の電気伝導度の活性化エネルギーの値は  $\text{O}/\text{U}$  比によらないと考えているが、WILLARDSON *et al.*, AMELINCKX *et al.* などは  $\sigma$  の値が小さいほど、すなわち  $\text{U}_{2+x}$  の領域では  $x$  の値が小さいほど、活性化エネルギーが大きいという傾向を出している。

また WOLFE<sup>121)</sup>は  $\text{UO}_{2+x}$  の活性化エネルギーが 400°C 以下では 0.20 eV, 以上では 0.13 eV であることを見いだしており、同様に BATES<sup>126)</sup>は 300°C を境としてそれ以下が 0.17~0.20 eV, 以上が 0.13 eV であると述べている。WOLFE はこの説明として熱起電力のデータ Fig. 19(b) とも考え合せて、400°C 以下では欠陥、不純物などに捉えられている正孔が全部は解放されないので、活性化エネルギーは正孔が捕捉を抜けだすエネルギーと、ジャンプしていくのに必要なエネルギーとの和を意味するが、400~800°C では全部捕捉状態から解放されているので、正孔のジャンプに使われる活性化エネルギーのみが必要になってくるとしている。

### 5.5.2 電気伝導機構

ウラン酸化物の電気伝導機構の説明には ARONSON *et al.* 以来、何らかの形でホッピング機構がとりいれられているが、ホッピング機構と、従来半導体の伝導機構の説明に用いられてきたバンド機構との現象的な違いは、TABLE 9 のようになろう。

$\text{UO}_2$  の伝導にホッピング機構がとり入れられた理由は NAGELS *et al.*<sup>120)</sup>が述べているようにホール移動度が小さいことによっている。Fig. 20 から明らかなようにその値はバンド理論で説明するには小さすぎる。すなわちバンド理論で説明しようとすると AMELINCKX *et al.*<sup>123)</sup>が指摘しているように電子または正孔が 1 格子も進まぬうちに捕獲されることになる。

ARONSON *et al.*<sup>127)</sup> は電気伝導度の実測値と HEIKES *et al.*<sup>130)</sup>が導いたホッピング伝導の理論式とを比較して  $\nu_{\text{HOP}}$  (ホッピング振動数)  $\approx 5 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  を得ており、これはホッピング伝導の条件:  $\nu_{\text{HOP}} \ll \nu_{\text{LAT}}$  (格子振動の振動数) を満足すると述べている。また実験的に求めた  $\log(\sigma T) - 1/T$  のプロットが直線になるので、これもホッピング伝導の証拠としている。

NAGELS *et al.*<sup>122)</sup> は誘電率と赤外吸収のデータから、

TABLE 9 Phenomenal differences between the polaron hopping mechanism and band mechanism.

|  | Band mechanism   | Polaron hopping mechanism  |
|--|--|--|
| Mobility   | $\mu = e l / m * v$<br>$l$ : mean free path of the electron (or hole)<br>$v$ : mean velocity of the electron (or hole)<br>In this case: $\mu \geq ea^2/\pi\hbar \sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{volt sec}$ . | $\mu = eD/kT$<br>Diffusion coefficient: $D = a^2\omega = a^2v \exp(-E/kT)$<br>In this case: mobilities of electrons (or holes) are very small.   |
| Interaction with lattice vibration                         | Effective mass of a charge carrier is small and its interaction with the lattice vibration is weak.  | As effective mass is pretty large and its interaction with the lattice vibration is strong, self-trapped state will be formed.<br>If a coupling constant $\alpha \{ = (\pi e^2/h\nu) (2m\nu/h)^{\frac{1}{2}} \times (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_s) \} > 1$ , a polaron may be formed.<br>$\nu_{LAT}$ (frequency of the lattice vibration) $> \nu_{HOP}$ (frequency of the hopping) |
| Temperature dependence of electrical conductivity $\sigma$ | If $\ln \sigma$ is plotted vs. $1/T$ , a straight line is obtained.  | If $\ln \sigma T$ is plotted vs. $1/T$ , a straight line is obtained.  |
| Cause of temperature dependence of $\sigma$                | The activation energies for $\sigma$ is chiefly attributed to the variation of the numbers of charge carriers with temperature, namely $n \propto \exp(-E/kT)$ .   | The activation energies for $\sigma$ is chiefly attributed to the changes of the mobilities with temperature, namely, $\mu \propto \exp(-E/kT)$ .  |

フレーリッヒの関係を用いて  $\nu_{LAT} > 1.9 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  と計算し、またこれらの値を用いて  $a$ (結合定数)  $> 1$  を導きポーラロン形成が可能なことを示した。また  $\nu_{HOP}$  は  $\mu$  ( $\leq 0.015 \text{ cm}^2/\text{volt sec}$ ) から求めることができ、 $\nu_{HOP} < 0.5 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$  を得るので、やはり  $\nu_{HOP} \leq \nu_{LAT}$  の関係が成立つことを示している。しかし NAGELS *et al.* の  $\nu_{LAT}$  の値は ARONSON *et al.* のそれと著しく異なっており問題が残されている。

電気伝導度  $\sigma$  が温度上昇とともに増加している原因はホッピング理論によると  $n$  の増加に起因するのではなく  $\mu$  の増加によるものとされている。実験的には Fig. 20 に見られるように  $\mu$  は確かに温度上昇とともに増加している。 $n$  の温度依存性は熱起電力測定からは測定者、測定試料によってばらつきがあり不明確であるが、ホール効果の結果からは温度上昇とともにいくらか増加していくことが認められている<sup>125) 131)</sup>。

### 5.6 $\text{UO}_2$ の高温領域(ほぼ $1,000^\circ\text{C}$ 以上)における電気伝導

ほぼ  $1,000^\circ\text{C}$  以上で  $\text{UO}_2$  の電気伝導度は急激に増加するが、これは一応固有伝導領域と解釈され、ここで Fig. 19 (b) に見られるように熱起電力は p 型から n 型に変化する。この領域の実験結果を TABLE 10 に示した。固有伝導領域では電気伝導度は

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

で表わされ、電気伝導度の活性化エネルギー  $E_a$  は  $E_g/2$  に等しい。ここで  $E_g$  は禁制バンドの幅、すなわち光学的な固有吸収端のエネルギーにあたる。したがって電気伝導度の測定で得られた  $E_a$  を光学的測定から得られた  $E_g$  と比較することは興味深い。

$\text{UO}_2$  の光学吸収端のデータはその光学密度が大きいこ

TABLE 10 Activation energies for the electrical conductivity of  $\text{UO}_2$  at high temperatures.

| Investigator                             | Transition temperature | Upper limit of experimental temperature | Activation energy $E_a$    | Remarks   |
|--|------------------------|---|----------------------------|---|
| WILLARDSON <i>et al.</i> <sup>120)</sup> | $500^\circ\text{C}$    | $700^\circ\text{C}$                     | 1.5 eV                     | In some samples the transition does not occur even at $700^\circ\text{C}$ .   |
| WOLFE <sup>121)</sup>                    | 800                    | 1,100                                   | $0.95 \pm 0.05$            | Position and slope of the intrinsic region will vary with oxidation. In oxidizing atmosphere, the transition occurs at lower temperature. |
| MYERS <i>et al.</i> <sup>128)</sup>      | 1,100                  | 2,000                                   | 1.3                        |   |
| BATES <i>et al.</i> <sup>126)</sup>      | 1,000                  | 2,500                                   | 1.1~1.6<br>(Optimum = 1.5) | For $\text{UO}_{2-x}$ , activation energy is smaller.   |

TABLE 11 Optical absorption edge of  $\text{UO}_2$ .

| Investigator                            | Sample conditions     | Experimental region of wave length | Absorption edge $E_g$ |
|---|-----------------------|------------------------------------|-----------------------|
| GRUEN <sup>135)</sup>                   | Sinter 25 $\mu$ thick | 450—700 m $\mu$                    | 2.00 eV               |
| ACKERMANN <i>et al.</i> <sup>132)</sup> | Film 132—280 m $\mu$  | 210—800                            | 5.25                  |
| AMELINCKX <i>et al.</i> <sup>123)</sup> | Single —              | 180—2,850                          | 2.18                  |
| BATES <sup>136)</sup>                   | Single 30—300 $\mu$   | 600—1,500                          | 2.09                  |
| NASU <sup>133)</sup>                    | Single 20 $\mu$       | 300—700                            | —                     |

とのために実験が難しく、信頼できる報告は少ない。TABLE 11 に光学吸収から求めた吸収端の値を示したが、このうち ACKERMANN *et al.*<sup>132)</sup> の測定値 5.25 eV が最も信頼できるように思われる。その理由として

① NASU<sup>133)</sup>の報告によると 650~550 m $\mu$ (1.90~2.25 eV)付近に欠陥にもとづくと考えられる強い吸収が現われる。これは室温では非常に強いが、250°C くらいに昇温すると弱くなる。2 eV 付近の値を出している報告者はこれを禁制バンドと取り違えたのではないかと思われる。

② 2 eV 近傍の値を出しているデータは室温のみで測定されており、測定波長範囲も十分でないものが多い。

③ 光学密度が高いため非常に薄い試料でないと 2 eV 付近のピークが強く出て上記の誤りをおかすおそれがある。

それゆえ光学的に求めた禁制バンドの幅は  $E_g=5.25$  eV とするのが妥当であろう。

次にこの  $E_g$  の値を TABLE 11 の値と比較してみると  $E_g=2E_a$  にはならず、観測された  $E_a$  は固有伝導領域の活性化エネルギーとしては、小さすぎるという結果が出る。これには次のような理由が考えられる。

① BATES *et al.*<sup>126)</sup>は、 $E_g$  と  $2E_a$  を直接比較することは正しくないとしている。MOTT-GURNEY<sup>134)</sup>によると一般に半導体では  $E_g/2E_a=\epsilon_s/\epsilon_\infty$  なる関係がある。ここで  $\epsilon_s, \epsilon_\infty$  は静的および高周波の誘電率である。BATES *et al.* は、 $\epsilon_s/\epsilon_\infty=24/5.8$  として  $E_g=5.25$  eV ならばこれに対応して、 $2E_a=1.27$  eV になるべきであるとした。この結果では逆に  $E_a$  の観測値が大きすぎることになる。 $\epsilon_s/\epsilon_\infty$  の値はそのほかにも IIDA<sup>129)</sup> の 4.58 (165/36), NAGELS *et al.*<sup>122)</sup> の 2.35 (13/5.5) などがあり、 $E_g=5.25$  eV を用いるとそれぞれに対応して  $2E_a=1.15$  eV および 2.23 eV をうる。後者の値が実験値の  $2E_a$  に最も近いが、 $\text{UO}_2$  の誘電率測定がかなり難しく、正しい値を得難いことが BATES の議論の裏付けを困難にしている。

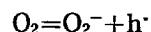
② 実験上の問題点では高温における  $\text{UO}_2$  の組成変化が考えられる。酸素分圧を低くすると高温では  $\text{UO}_{2-\delta}$  になる傾向があるが、これは Fig. 19(b) の熱起電力の変化が p 型から n 型への変化を示していることとも対応する。

また WOLFE<sup>121)</sup>は  $\text{UO}_{2-\delta}$  の電気伝導度の高温における活性化エネルギーは  $\text{UO}_2$  のそれよりも小さいことを観測している。これらのことから測定値には  $\text{UO}_2$  の組成変化による効果も少なくないことが予想される。

③ 高温においては  $\text{UO}_2$  の電気伝導にイオン伝導性が無視できなくなってくることも、最近知られてきた。BATES<sup>20)</sup>は高温における  $\text{UO}_{2-\delta}$  の生成が電場をかけることによって促進されることから、 $\text{UO}_2$  が高温ではイオン伝導性をもつことを見出している。この場合、陰極附近にウラン金属の析出が見られ、陽極のタングステンは酸化される。

イオン伝導度の定量的な考察は最近 IIDA によって行なわれている。IIDA は直流法と交流法の電気伝導度測定を併用して  $\text{UO}_2$  のイオン伝導性を調べた。その結果低温では電子伝導が主であるが、高温になるとつれイオン伝導度が増加し、1,000°C ではイオン伝導度は  $0.25\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  にも達している。イオン伝導の主な担体は酸素イオンで、その際の伝導機構にはショットキ欠陥が寄与していると述べている。

④ 高温領域の電気伝導度が固有伝導度であることを積極的に否定しているものとして KINGERY<sup>90)</sup> の考え方がある。それによると低温では過剰酸素は解離せず  $\text{O}_2$  として分子溶解しているが、高温になると

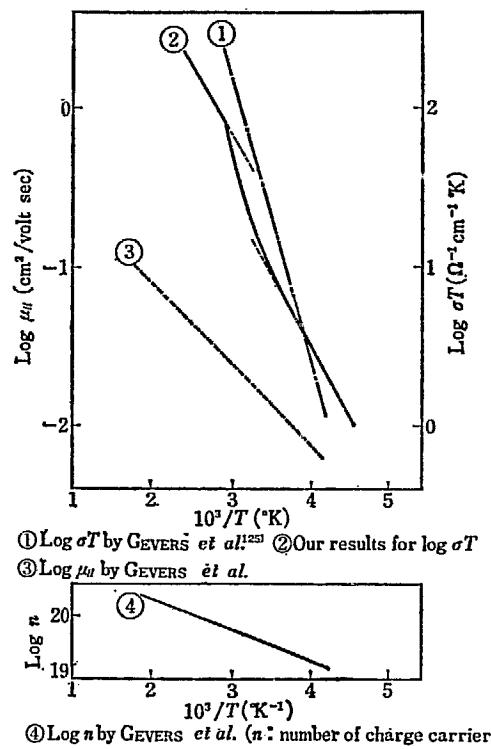
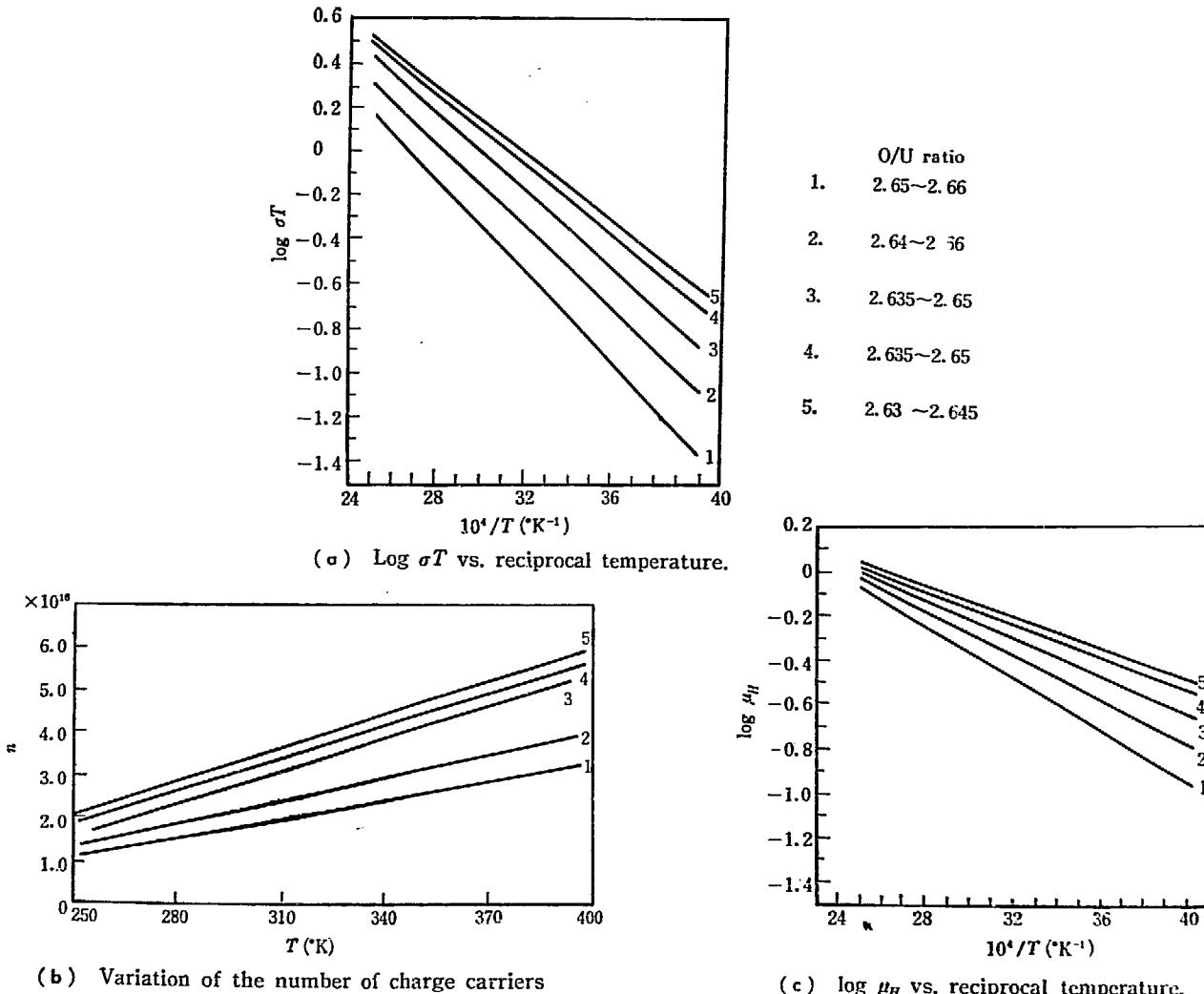


と解離し正孔が生成する。このイオン化に必要なエネルギーが約 2 eV の活性化エネルギーに対応することになる。しかし高温領域では実験的には担体は n 型であるとされているので、この説も疑問である。

以上示したように  $\text{UO}_2$  の高温における伝導機構についてはまだ不明な点が残っており、さらに精度のよい実験を種々の角度から試みる必要がある。

## 5.7 $\text{U}_4\text{O}_9$ および $\text{U}_3\text{O}_8$ の電気伝導

$\text{U}_4\text{O}_9$  の電気伝導度は筆者らおよび GEVERS *et al.*<sup>125)</sup> によって測定されている。Fig. 21 に示したように筆者らの測定では相転移付近に曲線の屈曲が観測される。ホール移動度は GEVERS *et al.* によって測定されたが、 $\text{UO}_{2-\delta}$  と同様にその値は小さく、ホッピング伝導の領域である。また図に示したように  $\text{U}_4\text{O}_9$  の電荷の担体の数

Fig. 21 Electrical properties of  $\text{U}_4\text{O}_9$ .Fig. 22 Electrical properties of  $\text{U}_3\text{O}_8$  (According to KARHANAVALA et al.<sup>13)</sup>).

が 200~500°C の範囲で温度上昇とともに増加することが認められる。

$\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  は陰イオン空孔をもつ n 型半導体であるといわれている<sup>12,13)</sup>。不定比性をもつ  $\text{U}_3\text{O}_8$  については、KARHANAVALA et al.<sup>13)</sup>によって詳しく調べられた。実験に用いられた  $\text{U}_3\text{O}_{8-x}$  は 900°C で 0~120 時間焼結したもので焼結時間によって O/U 比を変化させている電気伝導度、ホール移動度について得られた結果を Fig. 22 に示す。これらの図から  $\text{U}_3\text{O}_8$  もホッピング伝導であると説明されている。Fig. 22(b) で  $\text{U}_3\text{O}_8$  の定比からずれるにつれ、ホール移動度の活性化エネルギーは減少することを示している。また移動度のみでなく担体の数も温度上昇とともに増加していくことが、Fig. 22(c) から見られる。そのほか  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  では 450°C 附近で転移のために電気伝導度の活性化エネルギーが変化している<sup>13)</sup>ことも知られている。

$\delta$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  についてはやはり KARHANAVALA et al.<sup>13)</sup>が電気伝導度、熱起電力、ホール効果の測定を行なっている。 $\delta$  相は既に述べたように 120°C 附近で不可逆転移を起して  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  に変る。熱起電力測定によると  $\delta$

相は p 型と見なされるがホール効果の測定によると n 型になっている。この相違について KARKHANAVALA らは何も触れていないが、δ 相は  $O/U > 8/3$  の組成をもつ準安定相である可能性がある。すなわち δ 相の分析値は NOTZ *et al.*<sup>42)</sup>, KARKHANAVALA *et al.*<sup>41)</sup> によると

それぞれ  $O/U = 2.676$  および 2.67 であり、また熱起電力測定の結果が p 型であること、試料の作製には高温から極度に徐冷することが要求されることなどから  $U_3O_{8+\delta}$  相の存在が示唆される。

## あとがき

Nonstoichiometry はふつう非化学量論性と訳されているようであるが、ここでは簡単に不定比性とした。前者の訳語の硬さを嫌っただけで、特に異を唱えるつもりではないことをお断りしておく。またこの総説は単なる引用ではなく、筆者らの判断で整理したものも少なくな

い。独断や誤りもあると思われるが、読者の叱正を期待する。

不定比性の本質に関する議論もいくつか知られているが、これについても適当な機会にまとめてみたいと思っている。

## 参考文献

- 1) BELLE J.: Uranium Dioxide, Properties and Nuclear Applications, USAEC (1961)
- 2) Thermodynamic and Transport Properties of Uranium Dioxide and Related Phases, IAEA Technical Reports Series, No. 39 (1965)
- 3) 内藤奎爾: 日本物理学会誌, 20 568 (1965)
- 4) 内藤奎爾: 窯業協会誌, 75 163 (1967)
- 5) ACKERMANN R. J. and THORN R. J.: Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids, IAEA, Vienna, SM-66/80 (1965). ACKERMANN R. J., CHANDRASEKHARIAH M. S., RAUH E. G. and EDWARDS R. K.: ANL-7048 (1965)
- 6) BLACKBURN P. E.: *J. Phys. Chem.*, 62 897 (1958)
- 7) CHAPMAN A. T. and MEADOWS R. E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 47 614 (1964)
- 8) ROBERTS L. E. J. and WALTER A. J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22 213 (1961)
- 9) ARONSON S. and BELLE J.: *J. Chem. Phys.*, 29 151 (1958)
- 10) KIUKKOLA K.: *Acta Chem. Scand.*, 16 327 (1962)
- 11) MARKIN T. L. and BONES R. J.: AERE-R-4042 (1962), AERE-R-4178 (1962)
- 12) HAGEMARK K. and BROLI M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 2837 (1966)
- 13) GERDANIAN P. and DODÉ M.: *Compt. Rend.*, 255 665 (1962)
- 14)AITKEN E. A., BRASSFIELD H. C. and FRYXELL R. E.: Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids, IAEA, Vienna, SM-66/80 (1965)
- 15) ANTHONY A. M., KIYOURA R. and SATA T.: *J. Nucl. Mat.*, 10 8 (1963)
- 16) EDWARDS R. K. and MARTIN A. E.: Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids, IAEA, Vienna, SM-66/81 (1965), *J. Phys. Chem.*, 69 1788 (1965), ANL-7125 (1966), ANL-7225 (1966)
- 17) RAND M. H. and KUBASCHEWSKI O.: The Thermochemical Properties of Uranium Compounds, Oliver and Boyd, Edinburgh (1963)
- 18) ROBERTS L. E. J.: *Quarterly Revs.*, 15 442 (1961)
- 19) RACHEV V. V., KOVBA L. M. and IPPOLITOVA E. A.: *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 159 1371 (1964)
- 20) BATES J. L.: Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids, IAEA, Vienna, SM-66/67 (1965)
- 21) THÜMMLER F., THEISEN R. and PATRASSI E.: KFK-Nr-543 (1967)
- 22) GUINET P., VAUGOYEAU H. and BLUM P. L.: *Compt. Rend.*, 263 17 (1966)
- 23) PATTORET A., DROWART J. and SMOES S.: Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials with Emphasis on Solution System, IAEA, Vienna, SM-98/49 (1967)
- 24) GRØNVOLD F.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 357 (1955)
- 25) SCHANER B. E.: *J. Nucl. Mat.*, 2 110 (1960)

- 26) HOEKSTRA H. R., SANTRO A. and SIEGEL S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18** 166 (1961)
- 27) ARONSON S., RULLI J. E. and SCHANER B. E.: *J. Chem. Phys.*, **35** 1382 (1961)
- 28) AUKRUST E., FØRLAND T. and HAGEMARK K.: Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 713 (1962)
- 29) STEEB S.: *Z. Metallkde.*, **55** 445 (1964)
- 30) HELD P. C. and WILDER D. R.: IS-1300 (1965)
- 31) YOUNG W. A., LYNDS L., MOHL J. S. and LIBOWITS G. G.: NAA-SR-6765 (1962)
- 32) BELBEOCH B., LAREDO E. and PERIO P.: *J. Nucl. Mat.*, **13** 100 (1964)
- 33) NAITO K., ISHII T., HAMAGUCHI Y. and OSHIMA K.: *Solid State Comm.*, **5** 349 (1967)
- 34) WESTRUM E. F. Jr. and GRØNVOLD F.: Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 2 (1962)
- 35) HERING H. and PÉRIE P.: *Bull. Soc. Chim. France*, **19** 351 (1952)
- 36) GRØNVOLD F. and HARALDSEN H.: *Nature*, **162** 69 (1948)
- 37) ALBERMAN K. B. and ANDERSON J. S.: *J. Chem. Soc.*, Suppl. 303 (1949)
- 38) ARONSON S., ROOF R. B. Jr. and BELLE J.: *J. Chem. Phys.*, **27** 137 (1957)
- 39) BLACKBURN P. E., WEISSBART J. and GULBRANSEN E. A.: *J. Phys. Chem.*, **62** 902 (1958)
- 40) ANDERSON J. S.: *Bull. Soc. Chim. France*, **20** 781 (1953)
- 41) KARKHANAVALA M. D., GEORGE A. M. and AMIRTHALINGAM V.: AEET/CD/23 (1964), KARKHANAVALA M. D. and GEORGE A. M.: *J. Nucl. Mat.*, **19** 267 (1966), AMIRTHALINGAM V.: *J. Nucl. Mat.*, **20** 193 (1966)
- 42) NOTZ K. J., HUNTINGTON C. W. and BURKHARDT W.: *I & EC Process Design and Develop.*, **1** 213 (1962)
- 43) RUNDLE R. E., BAENZIGER N. C., WILSON A. S. and McDONALD R. A.: *J. Chem. Soc.*, **70** 99 (1948)
- 44) HOEKSTRA H. R., SIEGEL S., FUCHS L. H. and KATZ J. J.: *J. Phys. Chem.*, **59** 136 (1955)
- 45) KOVBA P. M.: *Radiokhimiya*, **9** 134 (1967)
- 46) WEISSBART J., BLACKBURN P. E. and GULBRANSEN E. A.: AECU-3729 (1957)
- 47) BLINOV N. I., KURBATOV V. V. and SOLNZEW V. M.: *Radiokhimiya*, **4** 463 (1964)
- 48) CHODURA B. and MALÝ J.: Proc. 2nd International Conf., **28** 223 (1958)
- 49) SIEGEL S.: *Acta Cryst.*, **8** 617 (1955)
- 50) WILSON W. B.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19** 212 (1961)
- 51) STEEB S. and BRUCKLACHER D.: *J. Less-Common Metals II*, 263 (1966)
- 52) KATZ J. J. and RABINOWITCH E.: *Natl. Nucl. Energ.*, Ser. **VII**, **5** 271 (1951)
- 53) HOEKSTRA H. R. and SIEGEL S.: Proc. 2nd International Conf., **28** 231 (1958)
- 54) CORNMAN W. R.: DP-749 (1962)
- 55) WAIT I.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1** 309 (1955)
- 56) HOEKSTRA H. R., SIEGEL S. and GEBERT E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28** 2065 (1966)
- 57) ZACHARIASEN W. H.: *Acta Cryst.*, **1** 265 (1948)
- 58) WHEELER V. J., DELL R. M. and WAIT E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26** 1829 (1964)
- 59) HOEKSTRA H. R. and SIEGEL S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18** 154 (1961)
- 60) JONES W. M., GORDON J. and LONG E. A.: *J. Chem. Phys.*, **20** 695 (1952)
- 61) HUBER E. J., HOLLY C. E. and MEIERKORD E. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74** 3406 (1952)
- 62) POPOV M. M. and IVANOV M. I.: *Atomnaya Energ.*, **2** 360 (1957)
- 63) MUKAIBO T., NAITO K., SATO K. and UCHIJIMA T.: Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 645 (1962)
- 64) STAMENKOVIĆ I. D., KISS S. J. and RISTIĆ M. M.: Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids, IAEA, Vienna, SM-66/23 (1965)
- 65) FITZGIBBON G. C., PAVONE D. and HOLLEY C. E. Jr.: *J. Chem. Eng. Data*, **12** 122 (1967)
- 66) CORDFUNKE E. H. P.: *J. Phys. Chem.*, **68** 3353 (1964)
- 67) THORN R. J. and WINSLOW C. H.: *J. Chem. Phys.*, **44** 2632 (1966)
- 68) ANDERSON J. S.: *Proc. Roy. Soc., London, A* **185** 69 (1946)
- 69) GERDANIAN P. and DODÉ M.: Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials with Emphasis on Solution System, IAEA, Vienna, SM-98/5 (1967)
- 70) OSBONE D. W., WESTRUM E. F. Jr. and LOHR H. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79** 529 (1957)
- 71) WILLIS B. T. M.: *Proc. Roy. Soc., London, A* **274** 122 (1963), 134 (1963)
- 72) WILLIS B. T. M.: *Acta Cryst.*, **18** 75 (1965)

- 73) DAWSON B., HURLEY A. C. and MASLEN V. W.: *Proc. Roy. Soc.*, London, A 298 289 (1967)
- 74) BELBEOCH B., PIEKARSKI C. and PERIO P.: *Acta Cryst.*, 14 837 (1961)
- 75) WILLIS B. T. M.: *J. de Phys.*, 25 431 (1964)
- 76) STEEB S. and MITCH P.: *J. Nucl. Mat.*, 15 81 (1965)
- 77) BELBEOCH B., BOIVINEAU J. C. and PÉRIO P.: *J. Phys. Chem. Solids*, 28 1267 (1967)
- 78) 正木典夫, 土川健治: 日本物理学会, 粒子線X線分科会, 広島 (1967)
- 79) DELAVIGNETTE P. D. and AMELINCKX S.: *J. Nucl. Mat.*, 20 130 (1966)
- 80) BLANK H. and RONCHI C.: *J. Nucl. Mat.*, 21 117 (1967)
- 81) CONNOLY D. E.: *Acta Cryst.*, 12 949 (1959)
- 82) DEWOLFF P. M.: *Acta Cryst.*, 14 322 (1961)
- 83) ENGMANN R. and DEWOLFF P. M.: *Acta Cryst.*, 16 993 (1963)
- 84) ZACHARIASEN W. H.: CK-2667 (1945)
- 85) ANDRESEN A. F.: *Acta Cryst.*, 11 612 (1958)
- 86) LOOPSTRA B. O.: *Acta Cryst.*, 17 651 (1964)
- 87) 打越肇: 第5回原子力燃料材料分科会, 日本原子力学会 (1965)
- 88) WILLIS B. T. M.: *Nature*, 197 755 (1963)
- 89) 石野葉: 固体物理, 1 (No.5), 12 (1966)
- 90) KINGERY W. D.: CEA-S-5 (1965)
- 91) SATO R., DOI H., ISHII B. and UCHIKOSHI H.: *Acta Cryst.*, 14 763 (1961)
- 92) 仁田勇: X線結晶学, 丸善 (1961)
- 93) 鈴木国雄, 丸谷和夫, 久保田正: 日本原子力学会誌 5 587 (1963)
- 94) WESTRUM E. F. Jr.: 私信
- 95) AROTT A. and GOLDMAN J. E.: *Phys. Rev.*, 99 1641 (1955), *ibid.*, 108 948 (1957)
- 96) LEASK M. J. M., ROBERTS L. E. J., WALTER A. J. and WOLF W. P.: *J. Chem. Soc.*, 4788 (1963)
- 97) HENSHAW D. G. and BROCKHOUSE B. N.: *Bull. Am. Phys. Soc.*, 2 9 (1957)
- 98) FRAZER B. C., SHIRANE G., COX D. E. and OLSEN C. E.: *Phys. Rev.*, 140 A 1448 (1965)
- 99) WILLIS B. T. M. and TAYLOR R. I.: *Phys. Letters*, 17 188 (1965)
- 100) BLUME M.: *Phys. Rev.*, 141 517 (1966)
- 101) BRANDT O. G. and WALKER C. T.: *Phys. Rev. Letters*, 126 104 (1962)
- 102) ARING K. and SIEVERS A. J.: *J. Appl. Phys.*, 38 1496 (1967)
- 103) WESTRUM E. F. Jr. and GRØNVOLD F.: *J. Am. Chem. Soc.*, 81 1777 (1959)
- 104) BALDOCK P. J., SPINDLER W. E. and BAKER T. W.: *J. Nucl. Mat.*, 18 305 (1966)
- 105) FERGUSON I. F. and STREET R. S.: AERE-M-1192 (1963)
- 106) GOTOO K. and NAITO K.: *J. Phys. Chem. Solids*, 26 1673 (1965)
- 107) WESTRUM E. F. Jr., TAKAHASHI Y. and GRØNVOLD F.: *J. Am. Chem. Soc.*, 79 529 (1965)
- 108) GOTOO K. and NAITO K.: The 17th Meeting of International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (CITCE), B-510 (1966)
- 109) GOTOO K. and NOMURA S. and NAITO K.: *J. Phys. Chem. Solids*, 26 1679 (1965)
- 110) 館野淳: JAERI-Memo, 2665 (1967)
- 111) VERWEY E. J. W.: *Nature*, 144 327 (1939), VERWEY E. J. W. and HAAYMAN P. W.: *Physica*, VIII 979 (1941), VERWEY E. J. W., HAAYMAN P. W. and ROMEIJN F. C.: *J. Chem. Phys.*, 15 181 (1947)
- 112) HAMILTON W. C.: *Phys. Rev.*, 110 1050 (1958)
- 113) BAUMINGER R., COHEN S. G., MARINOV A., OFER S. and SEGAL E.: *Phys. Rev.*, 122 1447 (1961)
- 114) SARI C., BENEDICT U. and BLANK H.: Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials with Emphasis on Solution System, IAEA, Vienna, SM-98/3 (1967)
- 115) GEORGE A. M. and KARKHANAVALA M. D.: *J. Phys. Chem. Solids*, 24 1207 (1963), AEET/CD /13 (1963)
- 116) ERMISCHER W., HAUSER O. and SCHENK M.: *J. Nucl. Mat.*, 16 341 (1965)
- 117) BESSONOV A. F., STREKALOVSKII V. N. and UST'YANOV V. M.: *Kristallografiya*, 10 570 (1965)
- 118) CHILDS B. G.: *J. Nucl. Mat.*, 5 128 (1962)
- 119) IIDA S.: *Japan. J. Appl. Phys.*, 6 77 (1967)
- 120) WILLADSON R. K., MOODY J. W. and GOERING H. L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6 19 (1958)
- 121) WOLFE R. A.: WAPD-270 (1963)
- 122) NAGELS P., DEVREESE J. and DENAYER M.: *J. Appl. Phys.*, 35 1175 (1964)
- 123) AMELINCKX S. et al.: EUR-1414e (1965)
- 124) AMELINCKX S. et al.: EURAEC-850 (1963), EURAEC-1190 (1964)
- 125) GEVERS R. et al.: EURAEC-1254 (1964), EURAEC-1320 (1964), EURAEC-1454 (1965), EURAEC-1470 (1965)
- 126) BATES J. L., HINMAN C. A. and KAWADA T.:

- BNWL-296 (1966)
- 127) DUQUESNOY A. and MARION F. M.: *C. R. Acad. Sci.*, t. 258 4072 (1964), *ibid.*, 4550 (1964), *ibid.*, 5667 (1964)
- 128) MYERS H. P., JONSSON T. and WESTIN R.: *Solid State Comm.*, 2 321 (1964)
- 129) IIDA S.: *Japan. J. Appl. Phys.*, 4 833 (1965)
- 130) HEIKES R. R. and JONSTON W. D.: *J. Chem. Phys.*, 26 582 (1957)
- 131) SINGH N. and KARKHANAVALA M. D.: AEET/CD/33 (1964), *Phys. Stat. Sol.*, 17 501 (1966)
- 132) ACKERMANN R. J., THORN R. J. and WINSLOW C. H.: *J. Opt. Soc. Am.*, 49 1107 (1959)
- 133) NASU S.: *J. Phys. Soc. Japan*, 19 1753 (1964)
- 134) MOTT N. F. and GURNEY R. W.: *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, London, pp 160-162 (1953)
- 135) GRUEN D. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 76 2117 (1954)
- 136) BATES J. L.: HW-79033 (1963)
- 137) GEORGE A. M. and KARKHANAVALA M. D.: AEET/CD/21 (1963), N. SINGH and KARKHANAVALA M. D.: AEET/CD/27 (1964)