

資 料

548.7 : 549.75 : 553.495

酸化ウランの X 線解析

G. A. Sidorenko

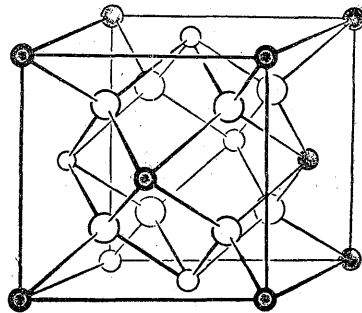
小 西 善 治 訳

1. 天然ウラン酸化物の格子の unit cell のダイメンションの変化

ウラン酸化物は、天然条件下では3つの形態の異なる変種として出会している。すなわち明確な結晶形態の閃ウラン鉱、潜晶質、コロイド形態のピッチブレンド、ウラナイト、粉状形態媒質の黒色ウランである。時間断面における酸化物の組成の変化は、ウランの放射性崩壊の方向に進行し、放射源鉛を含む天然ウラン酸化物が出現するとともに、酸化によつて4価ウランが6価ウランの状態となる。天然ウラン酸化物の組成は、 $1(\text{U, Th})\text{O}_2 \cdot m\text{UO}_3 \cdot n\text{PbO}$ 式で表わされる。ウラン酸化物における $\text{UO}_2 : \text{UO}_3$ の相関関係は、その酸化の度合を特色づけ、酸素係数 x で表わされる。酸素係数は、与えられた酸化物試料中のウランの1原子に適合する酸素の原子数を示す。 x の値は、試料中の UO_2 と UO_3 との含量の化学分析によつて求められる^{註1)}。天然では、鉱物中のウランはそれぞれの程度で常に酸化されているので、その組成が UO_2 式に対応するような鉱物類に出会しない。

Ellsworth は、明らかに帯状構造—外部層から結晶の深部へ酸化が進行して生じる—をもつ閃ウラン鉱の結晶によつて、酸化に伴うウラン酸化物の組成と性質との緩変化を観察している。酸化の度合によつて、鉱物の色調、硬度、比重、化学的組成が変わってくる。すなわち U^{6+} の含量が増大し、 U^{4+} が減少し、さらに Th および稀土類元素の含量の相対的增加によつてUの含量が一般的に低下するのが観察される。Ellsworth の見解によれば、 $\text{UO}_3 : \text{UO}_2$ 比は、鉱物の破壊(変化)度に関する正確な表象を与える。

ここで天然のウラン酸化物が時間の経過に伴うどのような結晶化学的变化を蒙るか? ということが問題となる。ウラン酸化物に関する最初の結晶化学的研究は、Goldschmidt, Tomassen が行い、閃ウラン鉱が螢石型の結晶構造をもっていることを示した(第1図)。立方体ウランイオンは、隅と面心との位置を占めるが、各 Octant の中心には、酸素イオンが配位している。立方体の稜長は 5.46 \AA である。Goldschmidt は、次のような考え方を述べている。



第1図 2 酸化ウラン
● ウラン ○ 酸素

“多量の UO_3 を含む天然の閃ウラン鉱は、酸化によつて二酸化ウラン UO_2 と構造的には同一となるようである”。

最近では Arnott は、立方体の稜長—閃ウラン鉱およびピッチブレンドの unit cell のダイメンション—が不定であることを確認した。この種の現象は、Brooker, Nuffield がカナダ産のピッチブレンドについて指摘している。さらに Brooker および Nuffield は、ピッチブレンド

* シドレンコ, G. A.: Рентгенографическое изучение природных, окислов урана Геохимия, № 1, Академия наук СССР, 1958

註1) UO_2 と UO_3 とを化学的分析によつて分離決定する際に、原子価の遷移する元素、例えば Fe, Mn, V などおよび有機物質が存在すると分離が難しくなる。

の Debye 像の様々な特性についても留意しているが、この種の現象の原因を突きとめていない。

Wasserstein は、放射性源の鉛が様々な含量を示すウラン酸化物の unit cell のダイメシオンにみられる不定の主要原因を検討している。Wasserstein は、ウランが4原子価状態に置換されて酸化物の結晶構造中に残り、unit cell のダイメシオンが 0.0035 \AA —1億年—に変わるので、a 値によつて鉱物の生成年代が決定されると述べている。しかしこの仮説は問題がある。すなわち一方では、放射性鉛が結晶構造中にはいらぬが、単位結晶格子の界面に配位しているという仮説がある。他方では、放射性鉛がすべて實際上結晶格子の内部にはいるという観点から出発して、Pb の U^{4+} の置換効果はトリウム、稀土類および6価ウラン—4価ウランの酸化によつて生成される—の U^{4+} 置換効果をこわす。

このような研究は、成因関係の異なるソ連産、外国産の天然ウラン酸化物について行われたものである。大多数の研究対象は、天然では多結晶質または単結晶質(閃ウラン鉱の場合)の破砕片の形態で出会うので、X線解析は Debye Scherrer 法で行われている。Debye 像は、次の作動様式により、BSV X線管(鉄、クロム、鉛)の放出する様々なX線で求められている。すなわち作動様式としては、25, 34, 45 kV, 8, 10, 16 mA, カメラは、57.6, 86.0 または 114.0 mm 径のものを使用した。Debye 像の測定には精度 $\pm 0.01 \text{ mm}$ の NzA-2 型 Comparator で行われた。反射角の値は、標準像—(岩塩 $a=5.6285 \text{ \AA}$)—を使用した—と対比して補正した。

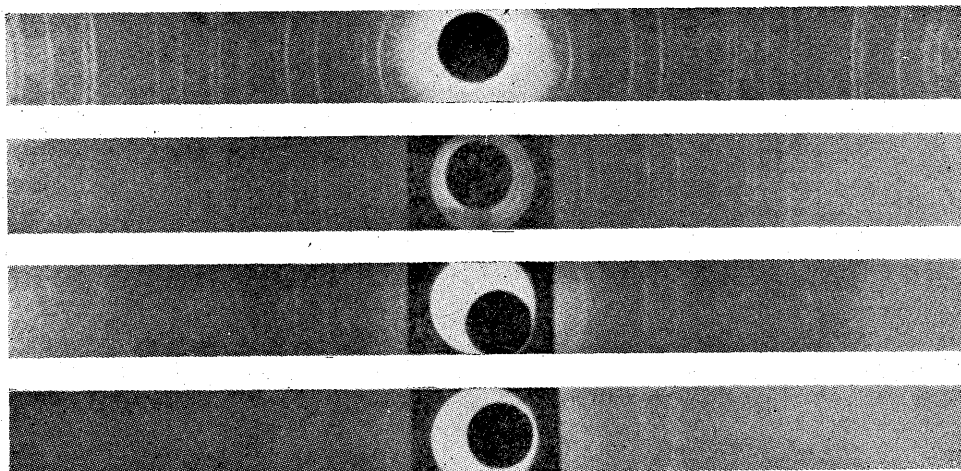
天然ウラン酸化物の予察的考察によると、大多数の酸化物は、螢石型の結晶構造をもち、酸化物の Debye 像にみられる回折性質が異なっている。鉱物類の酸化度によつて Debye 像の X線を対比すると次のような結論が得られる。ピッチブレンドの酸化が進行するに従つて、Debye 像の回折線は、散乱状になる。Debye 像によると4型が区分される。第1は、反射角の強い線が特徴となつている。この Debye 像型は閃ウラン鉱である。第2型は小さい角 ($\theta=45^\circ$) で鋭い反射を示し、大きな角 θ では広くなるものである。Debye 像のこの型は、弱酸化、中位酸化のピッチブレンドである。第3型の Debye 像では、反射角の散乱回折線がみられる。この Debye 像の型には酸化度が進んだピッチブレンドが属する。第4型は、強い background 中に幅の広い Debye 環がみられる。この型には黒色ウランが属する、この型にはしばしば無定形状態(X線に対して)のものに出会う。

酸素係数の大きさ x で天然ウラン酸化物の酸化度の特徴づけるならば、次のようにいえる。Debye 像の第1型は、 x が2.5以下か、それに等しい酸化物がある。第2型は x が2.5以上の酸化物に属する。実験によると、明確な Debye 像を求めるのにはX線の対陰極に銅製のものを使用するのがよいようである。この条件で求められた Debye 像では、天然ウラン酸化物の酸化度を質的に評価できる。

Debye 像型間には、天然ウラン酸化の間みられないように、明確な境界がもちろん認められない。その組成中には $UO_3:UO_2$ 比のガンマ線に出会し、 x は2から3までの範囲の変化を示す。第2図には、全4型(酸化物型)の Debye 像がかゝげられてある。

人工ウラン酸化物の研究では、 $UO_{1.75}-UO_{2.50}$ 組成の範囲では、ウラン酸化物の結晶型は螢石型であつて、4価から6価へウランの酸化度が進むにしたがつて、酸化物の unit cell のダイメシオン状態は、縮小状態となるのが知られている。さらに天然のウラン酸化物のダイメシオンが不定であることが知られている。したがつて天然酸化物の unit cell のダイメシオンとその酸化の度合とを対比することは合理的である。この種の対比は本論文で行われた。

まず閃ウラン鉱・ピッチブレンド・黒色ウランの試料についてスペクトル解析と微量化学分析を行った。その結果は第1, 2, 3, 4表にかゝげられてある。試料の mineralgraph 的研究では、黄鉄鉱・方鉛鉱・黄銅鉱およびその他の硫化物が認められている(polish セクション)。この種の鉱物類は、できる限り試料から除去し、Debye 像が試料中のウラン酸化物のみをあら



第2図 4グループの天然ウラン酸化物(様々な酸化度)のDebye像の回折線の特性によってウラン酸化物の酸化度を知ることができる(Cu 対陰極線)

第1表 閃ウラン鉱のスペクトル解析成績

試料 No.	≥ 1%	~ 1%	~0.1%	~0.01%	~0.001%
1	U Pb Si Fe	Na	Al Mg Ca MnP	Ni Co Mo Cu Sb	Bi?
2	U Pb Si Fe	Ca Na	Al Mg P Mn Cu	Ni Co Ag Sb	—
3	U Pb	Ca	Si Al Mg Y Yb Na	Fe Mn Cu Sc	Ag
4	U Pb	—	AlY, Yb	Si Mg Fe	Mn Cu
5	U Pb Si Fe Mg	Ca Na	Al Mn P	Ni V Mo Cu Sb	Ag
6	U Pb	Th	Y Yb	—	—
7	U Pb Fe	Si Mg Ca Mn	Al Zn Sn	Ti Zr	Cu Ag Bi
8	U Pb	—	Si Al Fe Th Y Yb	Mg Ca Mn Cu Bi	Ag
9	U	Ca Cu Pb Na	Si Al Fe Y Yb	Mg Mn Ag	Sn

第2表 閃ウラン鉱の微量分析成績

試料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
UO ₂	32.23	34.32	39.79	41.78	28.73	42.64	32.04	37.80	29.07
UO ₃	18.19	19.69	26.00	28.92	24.91	37.83	31.11	37.46	35.32
ThO ₂	—	—	—	—	—	—	—	1.62	—
PbO	極多量	多量	17.38	20.28	極多量	19.53	18.64	19.05	多量

わすようにしておいてから、化学的X線解析を行つた。

天然のウラン酸化物の研究のために、unit cell a の大きさを決定した。第5表には、閃ウラン鉱の酸素係数とその unit cell の大きさの対比が、かゝげられてある。酸素係数 x の大きさは化学分析のデータから算出した。

対比結果によると、閃ウラン鉱には、人工試料でみられたと類似の現象が認められる。すなわち4価ウランから6価ウランへ移行する——層酸化状態にある閃ウラン鉱——に従つて unit cell の大きさは、対称を保持する場合にはその大きさが減少する。螢石型 CaF₂ の結晶構造をもつ人工ウランでは、酸素係数 x の値の Interval が小さく2.00から2.25であるが、天然ウランでこの種の結晶構造が保存されているものでは、Interval が大きい。本研究では、酸素係数の値が2.32から2.53の範囲で変わる閃ウラン鉱を観察することができた。この場合 unit cell の大きさは、5.480 Å から 5.455 Å へ規則的に減少した。試料 No. 4, 8 にはこのよう

資 料

第3表 ビッチブレンドのスペクトル解析 (2~3 型)

試料 No.	≥ 1%	~ 1%	~0.1%	~0.01%	~0.001%
10	UAl	Ca Si Na Pb Mg Ba	Co P Tl Cu As Zn Ni	Fe Y Yb Bi Sb Ag Mn	—
11	UPb	—	Si Al Ca	Na Fe	—
12	UPb	Si Al Ca Fe Bi Mn	Mg V W As Na	Mo Cu Ag Sb Zn Be	Ge?
13	UPb	Si	Mn Co Cd W Sb Tl Zn	As V Cs Cu Y Yb Ag	Sn Be Ga Ge
14	UCa	Si Al Mg	Fe Ti	Mn V Zr Pb Na	Cu
15	UPb	—	Si Ca	Al Fe	—
16	U Ca Fe Pb As	Al Ag Sb Na	Si Mg Mn	V Mo W Cu Y	Ni Bi
17	UPb	Ca Sb As Na	Al Mn Mo	Si Mg Fe Zn	Cu Ge
18	U	Al Si Mg Pb As	Fe Cu Sb Bi	Ca Mn Ti Zr Ag Y Yb	Ni
19	U	Pb Si	Al Ca V Bi As	Mg Fe Mn Y	Cu Ag Be
20	U	Ca Zn Si	Al Be Mn	Mg	Ge Cu Pb?
21	U	Si	Al Ca As	Pb Be Y Yb	Fe Mn
22	UCa	Si Zn Be	Al Mn Sb	Mg Fe Cu	Pb?
23	U	Ca	Si Al As Sc	Mg Fe Pb Mn Y Yb	Ni Ti Cu

第4表 ビッチブレンドの微量化学分析

2 群

試料 No.	10	11*	12	13	14	15	16	17	18
UO ₂	35.19	22.57	59.16	55.93	36.20	38.67	42.19	43.46	32.10
UO ₃	17.00	7.79	27.59	29.00	27.56	28.03	33.15	47.63	44.30
PbO	0.63	6.86	1.00	10.19	少量	19.68	2.18	極多量	なし

* ウラン試料の含量の低いのは混合物の分離不十分であることを示している

3 群

試料 No.	19	20	21	22	23
UO ₂	34.91	32.03	37.43	28.78	33.00
UO ₃	38.58	41.87	42.27	50.29	57.52
PbO	多量	なし	0.31	なし	少量

第 5 表

試料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x	2.32	2.36	2.38	2.40	2.45	2.46	2.48	2.48	2.53
a 値	5.480	5.479	5.472	5.460	5.470	5.459	5.458	5.455	5.456

な相関関係の若干のずれが認められた。しかしスペクトル分析によると、この種試料は多量のトリウムと稀土類とを含んでいる。トリウムは、周知のように、原子4価状態のウランを同型置換する性質をもっている。

天然化合物には、UO₂ から ThO₂ にわたる 完同型列の存在することが認められている。Robinson, Sabina の研究は、閃ウラン鉱からナトリウム石にわたる 同型列の 様々な代表鉱物が天然条件下で存在することを確認し、ウランとナトリウムとの置換が天然にみられることを裏付けている。トリウムのイオン半径は、4 原子価状態のウランのイオン半径よりも大きいか

第 6 表
2 群

試料 No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
x	2.16	2.25	2.31	2.33	2.37	2.43	2.43	2.50	2.56
a 値	5.46	5.45	5.43	5.43	5.42	5.42	5.41	5.41	5.41

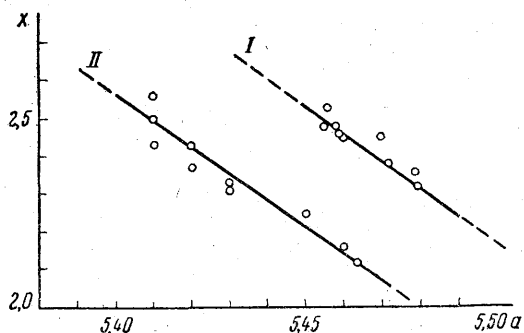
3 群

試料 No.	19	20	21	22	23
x	2.51	2.52	2.52	2.62	2.62
a 値	5.39	5.38	5.37	5.37	5.37

ら、この種の置換は、閃ウランの unit cell の大きさの増大を招く。UO₂ と CeO₂ の同型性は、稀土類元素が4価ウランを同型置換して閃ウラン鉱の結晶構造にはいることが考えられる基礎となる。このような現象は、閃ウラン鉱が酸化度によつて unit cell の大きさの相関関係—酸素係数—にずれが認められる原因となつている。

第6表には、2, 3 群のピッチブレンドの unit cell の大きさと酸素係数とがみられてある。この表からみられるように、ピッチブレンドにも、閃ウランにみられる unit cell の大きさと酸化度 x との相関関係が出現している。ピッチブレンドには、トリウムおよび稀土類元素が含まれていないようである。したがつて相関関係のずれはほとんど認められない。むしろ“ずれ”は化学分析の不正確によるものである。しかし混合物の影響を蒙らない一層適切な他の酸化度評価法が存在しないので、このような不正確なデータが利用されている。ピッチブレンドの unit cell の大きさ、 a が2.16~2.62の範囲の変化する場合には5.46から5.37 Å の変動を示す。

ピッチブレンドの unit cell の大きさは、一層酸化度の低いものから高いものへと移行する



第3図 $x=f(a)$ の相関関係の特性を示す。
(I) 閃ウラン鉱 (II) ピッチブレンド

際に減少する。しかし閃ウラン鉱で認められる x の値が大きくなる側へ単純に比の増大が起こらない。このような現象は、 $x=f(a)$ の相関関係を一座標系で表わすと明らかにみられる(第3図参照)。第3図にウランの unit cell の大きさの変化と、その酸化度の変化との間にみられる、2つの平行的な相関関係が示されている。この種の現象の原因は、研究対象の形態的変種の成因的特性によるものであろう。

相関関係を明らかにするのに、閃ウラン鉱・トリウムの含量および稀土類元素の低いもの、ピッチブレンドの unit cell の稜長によつて酸化度を決定することが考えられる。

酸化度を決定するためには、試料として5~10 mgが必要である。ピッチブレンドと閃ウラン鉱との unit cell の大きさの決定精度は、前者が大きな反射角の散乱線を示すので異なつている。実験によると、0.001 Å に等しい a の決定精度(閃ウラン鉱)の場合には、 x の値は、 ± 0.02 の精度で決定される。 $a \pm 0.005 \sim 0.01$ Å の決定精度の場合(ピッチブレンド)には x の決定精度は、絶対値 ± 0.05 に等しく、化学分析による UO₂ と UO₃ の分割決定の精度 $\pm 2.0\%$ (絶対値) に等価である。鉱物学者にとつては、このような決定精度は、とくに研究資料

が少量である場合には充分満足される。

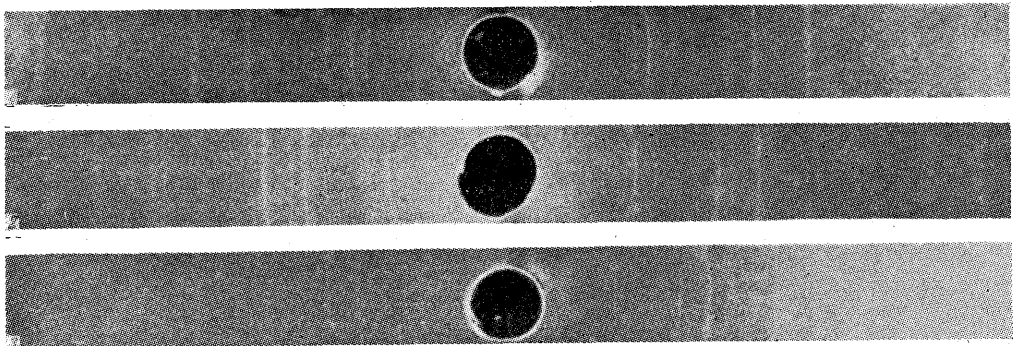
天然ウラン酸化物の酸化度のX的解析の特性は、螢石型の結晶構造—人工二酸化ウランの結晶構造に類似している—を有する酸化物の再結晶部分の特性である。

酸化度によって天然ウラン酸化物の unit cell の大きさが小さくなる原因としては、イオン半径 0.89 \AA の4価ウランと6価ウラン—イオン半径に等しいと推定されている—との同型置換を考えるのが合理的である。この場合ウランの原子価が増加すると、酸素原子が結晶構造にはいつて補償される。すなわち酸素原子は、ウラン原子のパッキングの八面体型のすきま(単位立方体の稜の中央に位置する)をふさぐか、あるいは cell の中心を占める。しかし結晶化学的にみれば、後者の可能性は薄い。この場合には、酸素に隣接する原子がそれと同一名の原子となるからである。cell の稜に原子(補足)が配位しているのは、 CaF_2 型の結晶構造(例えば $\text{CaF}_2 + \text{YF}_3$) に特徴的である。酸素原子がこのように配位するために、天然ウラン酸化物に観察される立方体相の正方晶系相への緩移行が明らかとなる。すなわちこのような現象は、酸素原子(補足)が立方体型の水平方向または垂直方向の稜にのみ配位するから起るものである。酸素が結晶構造へ附加されても、ウラン原子は押し動かされない。これは、八面体型のすきまが充分大きい(立方体の稜長は 5.46 \AA , 2 イオン半径の総和は $U^{4+}1.78$ である) からである。したがって unit cell の大きさに及ぼす一定の影響として、 U^{4+} , U^{6+} の同型置換—Vergard の法則が支配することが考えられる—が出現する。天然ウランにおけるウランの緩慢な酸化は、人工酸化物に起るような unit cell の対称変化を誘導しない。ただし U^{6+} の含量が多量の場合にのみ、結晶構造の乱れが現われ、その乱れは Debye 像のX線の性質には反映するようになる。

2. ピッチブレンドおよび黒色ウランの Debye 像にみられる 回折線の散乱性について

ピッチブレンドおよび黒色ウランが著しく酸化作用を蒙っていると、散乱性回折線が得られることを述べておいた。散乱性は、酸素係数 x の大きな試料へ移行すると増大する。Debye の線は、研究対象の物質が高分散性物質、すなわち結晶の大きさが 0.1μ 以下のものでは分散が起る。結晶構造が二次電圧(Voltage) (飽和)をもち、そのために平行面かのパック(Pack)間の距離かあるいは個々の面間の距離が変わると、面間距離 $d + \Delta d$ の近似値をもつ面から 2θ 角のある範囲内で反射が起る。このような Debye 像の線の拡大を解釈する場合に、二次電圧の発生による拡大現象が、 $\tan \theta$ 角に比例する反射角の増大によって成長するものと考えると容易に理解される。しかしサンプルの高分散度によって起る線の拡大は $\lambda \sec \theta$ に比例し、X線解析に使用される波長に左右される。

著しく酸化作用を蒙っているピッチブレンドおよび黒色ウランの回折線が、拡散現象を明らかにする目的で、波長の異なるXの Debye 像について求められている。クロム・鉄・銅(λ



第4図 波長の異なる Cr, Fe, Cu によって求められたピッチブレンドの Debye 像

2,287, 1,934, 1,539 Å に対応する) 作動様式は次のようである。電圧 25, 30, 40 kV, 電流 8, 10, 16 mA, カメラの径 57.3, 86.0 mm, 試料の径 0.3~0.4 mm である。散乱拡大線は Jones^{註2)}のグラフによつて求めた。線の散乱は使用X線の波長によつて異なつてくるがこの実験で確かめられた (第4図)。さらに線の拡大と反射角 $\beta=f(\theta)$ との相関関係の特性は、ピッチブレンドおよび黒色ウランの Debye 像にみられる回折線の散乱現象の主要な原因としては、この種の鉱物類の分散度の高いこと (酸化度の増加に伴つて成長する) が裏付けられた。この結果に基づき、次式を使用してピッチブレンドおよび粉状ウランの結晶の大きさが決定される。

$$\beta = \frac{C \cdot \lambda}{\epsilon \cdot \cos \theta}$$

β : Debye 像の線の散乱拡大を示す。

λ : 使用X線の波長

ϵ : 立方体型結晶の大きさ (稜長)

θ : 反射角

C: 1.0~0.9 に等しくとられた定数

著しく酸化されたピッチブレンドと黒色ウランの結晶の大きさは、 $x > 2.5$ の場合には、150~300 Å の範囲内にあつて、酸化物の酸素係数の増加と同時に unit cell のダイメンションの低下を伴なう一につれて減少する。ウラン酸化物の分散性に関する一層詳しい研究はすでに報告した。

3. 焼結による天然ウラン酸化物の相転移の特性について

人工・天然ウラン酸化物の研究によつて、人工酸化物が、 x 値が 1.75~2.24 の範囲内では CaF_2 型の結晶構造を維持することが知られている。しかし空气中で焼結酸化すると、 $x = 2.24$, 温度 175°C で立方体相に再結晶する。300°C では、立方晶系の U_3O_8 酸化物の生成が始まる。天然酸化物は天然の条件下では、2から3に事実上わたる x 値の著しく広い範囲で CaF_2 型の結晶構造を保持している。すなわち天然条件下では、酸化は緩慢に進行し、酸化物の unit cell のダイメンションの変化が起るが、対称変化を伴なわない。Goldschmidt は、閃ウランの結晶構造の研究を最初に行い、“酸素との部分または完全接触状態で焼結を行うと、閃ウランは U_3O_8 に移行するが、純粋の UO_2 は変化を蒙らないで残留する”ことを指摘した。Conybeare, Furguson は、この仮説を利用して、ピッチブレンドの焼結産物を研究し、ピッチブレンドの分類案を提出している。この分類は、非焼結試料と焼結試料との Debye 像 (正確にいえば相組成) の対比によつて行っている。Conybeare, Furguson の見解によると、与えられたピッチブレンドの酸化度を配位的に評価することができる。

1. 晶質ピッチブレンド、非酸化焼結前および後においても、strong な UO_2 像を示す。

2a. metamict ピッチブレンド、非酸化、 UO_2 像は、焼結前には weak であるが、後には strong である。

2b. metamict ピッチブレンド、部分酸化、 UO_2 像は、焼結前には weak、焼結後には U_3O_8 と UO_2 とは mild strong になる。

2c. 著しく酸化されている metamict ピッチブレンド、 UO_2 像は、焼結前には weak、焼結後には、 U_3O_8 は mild strong、 UO_2 は weak となる。

3. 著しく酸化されている晶質ピッチブレンド、焼結前には、 UO_2 像は strong、焼結後には U_3O_8 は strong、 UO_2 は不変である。

分類を行つた著者は、焼結に対するピッチブレンドの様々な挙動の原因として、鉱物類の酸素含量の異なる点をあげている。すなわち“加熱”によつてウランと酸素との化学反応が行われるが、空気中の酸素は、中和状態にあることが考えられる。他の研究者によると、ピッチブ

2) Jones, F. W.: Proc. Roy. Soc., Vol. 166, No. 16, 1938

レンドに他種の鉱物類が(機械的)混合しているのが原因であると推測している。

しかし焼結に対する天然ウラン酸化物の様々な挙動の原因を述べるに先き立つて、焼結によつて天然ウラン酸化物が蒙る相転移の研究を詳しく行うことが必要である。研究対象には、閃ウラン、ピッチブレンドおよび黒色粉状ウラングループについて行われた。研究の主体としては、上述のスペクトル解析および化学分析—主要成分—を行つた試料が使用された。

人工酸化物試料は、陶器製のるつぼ(開放式)のマッフルのなかに入れて行つた。測定温度は、水銀温度調節器—マッフルに入れてある—によつて一定に保たれた。そのほかにマッフルの温度は、測定精度 $\pm 5^\circ$ の白金製熱電対様式のミリボルトメータによつて制御した。3~5 ミリグラムの試料は、メノウ乳パチで粉砕し、一定の温度に保つて30分間焼結した。焼結後、Debye 像を撮影するためにふたたび粉砕し、細粉は cellulose nitrate varnish によつて径 0.25~0.30 mm ガラス繊維に膠付けした。

各鉱物の分割試料は、50度間隔をにおいて(300, 350, 400, 450等)300度から1000度の温度範囲で焼結を行つた。焼結試料は、(銅の対陰極線)、電圧 45 kV、電流 16 mA。カメラの径 57.3 mm で Debye 像が求められた。Debye 像の解析には標準 Debye 像の対比によつた。結晶構造の新しい相が認められる場合には、試料を大きな径のカメラ(86.0~114 mm)で撮影した。面間隔距離の補正値を求めるために、この相とともに内標準試料(NaCl)の写真をとつた。焼結産物の解析にあつては、粉末X線解析法は、結晶の大きさ 0.01 μ 、試料の含量 5~10% (体積)の場合にだけ再結晶相が明らかにできる点を考慮に入れた。そのために時間的におくれて起る相転移が撮影できるようになつた。天然酸化物の分布曲線は、Syromiatnikov のパイログラフで求められた。

研究 成 果

閃ウラン

第7表には閃ウランの焼結によつて起る相転移の特性がまとめられている。

第 7 表

x	相の特性 閃ウランの焼結産物												
	t°	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000°C
2.32	K	K	K Δ	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
2.36	K	K	K Δ	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
2.38	K	K	K Δ	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
2.40	K	K	K Δ	K Γ	K Γ	K Γ	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ
2.46	K	X	X	X	X	X	X	決定できない					
2.48	K	K	K Δ	K Δ	K Δ	K Δ Γ	K Δ Γ	K Δ Γ	Γ K Δ	Γ K Δ	Γ K Δ	Γ K Δ	Γ X?
2.48	K	K	K	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
2.48	K	K	X	X	X	X	X	X	X	Y	Y	Y	Y
2.53	K	K	K Δ	X	X	X	X	Y	Y	Y	Y	Y	Y

K: CaF₂ 型構造の立方体型相 K ϕ : 同一相であるが、散乱回折線をもつもの
 Y: Y相 X: Brooker, Nuffield Γ : 六方晶系相 U₃O₈

第7表によると、

1) 天然状態の閃ウランに固有の CaF₂ 型結晶構造は 500~550° まで保たれる。温度の上昇に伴つて回折像は一般に weak となり、Debye 写真図の background は strong となるのが観察される。このような現象は、結晶構造の部分破壊が起つていることを示すものであるが、潜晶状態への完全転移は認められない。

2) 550~600° の温度では、Y相と名付けられる新しい相が形成される。大部分の閃ウラン鉱では、焼結温度 1000° まで、この相が保たれる(相の記載は下記参照)。

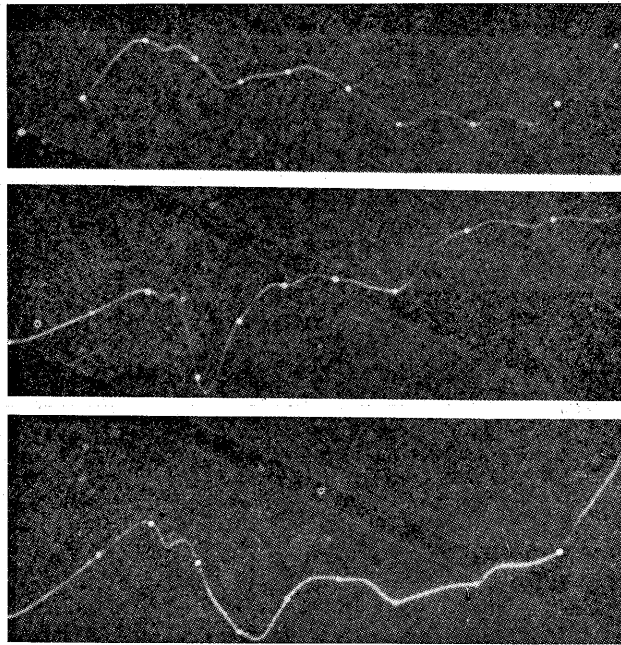
3) 著しく酸化された閃ウラン鉱は、X相を経てY相に転移する。この種の現象は、Brooker と Nuffield がカナダ産のピッチブレンドの焼結産物について観察している。この場合Y相の生成温度は 800° である。

4) たゞ2例について、 U_3O_8 の六方晶形相の生成されるのが観察された。この相は焼結温度 600~700° で起り、生成当初には、立方体相あるいはY相と共存する。800~1,000° では、独立に存在する。Y相には、出会しない。

閃ウラン鉱にみられる1相から他相への転移温度および相転移の特性は、全体として、その酸化度にも、組成にも、unit cell の大きさにも関連性をもっていない。

大気中で焼結する場合には、立方体相の unit cell のダイメンションの縮小が観察されるのは面白い現象である。焼結の際の大気中の水素には、このような縮小が認められない。したがって焼結の際に天然ウラン酸化物の相転移が過剰の酸素-酸化物の構造に含まれている一と U^{4+} との相互作用によつて生じるという Conybeare, Furguson の仮説には疑問がある。

閃ウラン鉱の相転移に関する X線解析と平行に Syromiatnikov のパイログラフで3試料の熱分析曲線の解析を行つた。熱曲線は第5図に示されてある。



第5図 閃ウラン鉱の熱分析曲線
(Syromiatnikov のパイログラフ)

5) 全熱分析曲線では、325~350° の間で1つの発熱効果が観察される。熱曲線とX解析データを対比すると、次のような結論が得られる。(1) なたらかな吸熱効果は、4価ウランの6価ウランへの酸化によつて生じる。閃ウラン鉱の結晶構造の部分破壊と関連性をもっている。X線解析では background が拡がり、回折線の散乱度が強まってくる。(2) 発熱効果のピーク(325~350°)は、YまたはXの新結晶相の生成の開始期にあつている。X線解析では、新相の生成は“おくれ”で表われるから、この種現象は 500~550°C で指摘されている。(3) 350° 以上の温度では曲線の“ゆれ”は、結晶構造の転移効果が“重疊る”ものと解釈できる。これはYとG相は、焼結過程で一定の状態を保たないことをみれば明らかである(以下参照)。

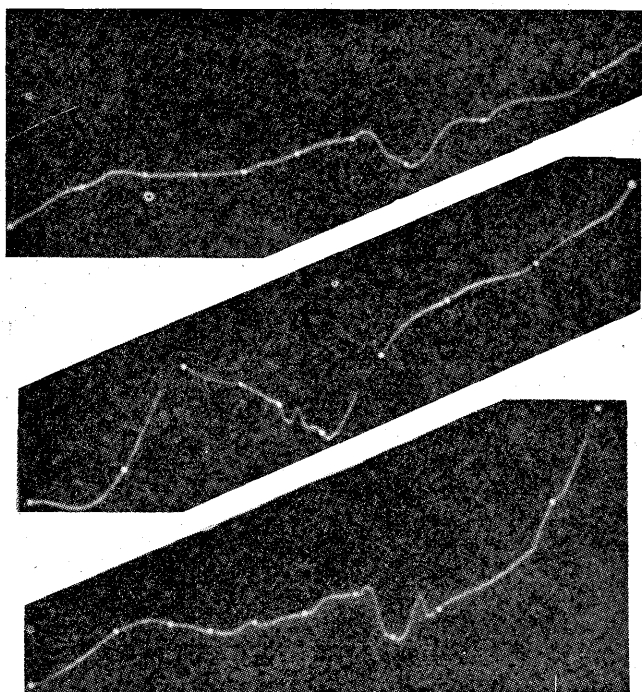
ピッチブレンド

ピッチブレンドは、焼結すると閃ウラン鉱よりも一層単調な、かつ若干異なる変態を示す。

CaF₂型構造をもつ立方体相は、弱い中位の酸化度のピッチブレンドでは、500~700°まで、強度に酸化されているピッチブレンドでは、400~500°まで保存される。この温度に達すると、立方体相と生成後の初期には共存する六方格子相 U₃O₈とが、突如として顕在化する。六方格子相の顕在化温度は、原ピッチブレンドの x 酸素係数の大きさに逆比例する。 x の値が大きければ、U₃O₈ の顕在化温度は低い。六方晶系相は、焼結開始期には1個の“大きな” (Milne の表現する) unit cell で特徴づけられるが、700°では全ピッチブレンドには、小 unit cell₂をもつ相の出現が観察される。両相はさらに共存する。

ピッチブレンドの焼結の場合には、Y相はきわめてまれに観察される。

ピッチブレンドの熱曲線は相当単調であつて、400~700°Cの温度範囲に1つの大きな吸熱ピークが認められる(第6図)。一層高温に達すると、曲線の“ゆれ”は小さくなる。ピーク



第6図 ピッチブレンドの熱曲線

は U₃O₈ の晶出期にあたり、“ゆれ”は、相の異なる六方格子系相が出現していることを表わしている。100~300°でみられる小さな“発熱変化の山”は、人工酸化で収着水のそう失と結晶構造の部分破壊とが起つていることを明らかに示している。

黒色(粉状)ウラン

この種試料は、比重の軽い単一試料について一般的な結論をくだすことはできない。しかし、少なくとも、焼結によつて黒色ウランの挙動に特異な現象が現われるのが認められる。すなわち CaF₂型の結晶構造に対応する Debye 線は緩徐に拡大し、弱化し、最後には 400~500°で消滅する。Debye 像の background は、この場合には、strong となり、酸化物は潜晶質状態へ移行する。潜晶質酸化物は破壊されて Y相または(まれには)六方晶系相が500~700°で生成される。晶出温度は、原試料の酸化度によつて異なってくる。ピッチブレンドの焼結の際には、晶質 UO₂の生成は認められていない。

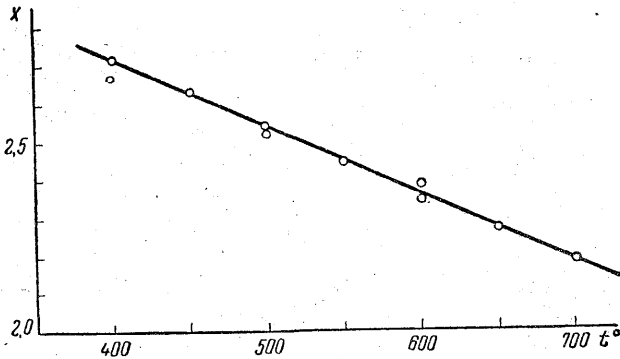
六方晶系相の天然ウラン変態温度とその酸化度との相関関係について

多くの研究者は、天然ウラン酸化物が焼結によつて U₃O₈へ転移する温度が一定していない

第 8 表

試料 No.	10	11	12	13	14	15,16	19	20,21	24	22	25	26
x	2.16	2.25	2.31	2.33	2.37	2.43	2.51	2.52	2.53	2.62	2.66	2.71
t°	700	650	600	600	600	550	500	500	500	450	400	400

ことをたびたび指摘している。この種の現象の原因としては、酸化物への機械的混合が考えられている。しかし酸化物の変態温度をスペクトル解析, 化学的分析, 鉱物の共生関係と対比してみると, この種の見解に賛成できない。ピッチブレンドおよび黒色ウランを含む鉱物グループでは, 変態温度と原試料の酸化度とに一定の相関関係が明らかに認められる(第8表)。この表には, ピッチブレンドおよび黒色ウラン系の U_3O_8 の転移温度と原試料の酸素係数値との対比がかけられてある。酸化物の U_3O_8 への転移温度の相対的な評価でも, U_3O_8 への天然ウラン酸化物の変態転移温度の不定の原因としては, 天然状態における酸化度の差によることが立証される(絶対的評価と名付けることはできない。これは, X線解析では新相が時間的にずれて出現し, 各試料の焼結温度範囲がそのために比較的大きくなるからである)。4原子価ウランが6原子価状態にまで酸化すると, その結晶構造は一層脆弱な状態となり, 変態が容易となる。天然酸化物が U^{4+} を多量に含んでいると, U_3O_8 への転移温度は低くなり, 温度の範囲は 300° である。すなわちこの温度は, 人工 U_3O_8 の晶出温度にあたっている。この種の臨界温度は潜晶質の天然ウラン酸化物の特徴になつている。しかし弱酸化ピッチブレンドに転移が起るのには, 700° まで焼結することが必要とされる。第7図には, U_3O_8 へのピッチブレンドおよび黒色ウランの転移温度とその酸化度との相関関係がグラフで示されてある。



第7図 六方晶系相の U_3O_8 への(ピッチブレンドおよび黒色ウラン)転移温度と酸化度との相関関係にみられる特性

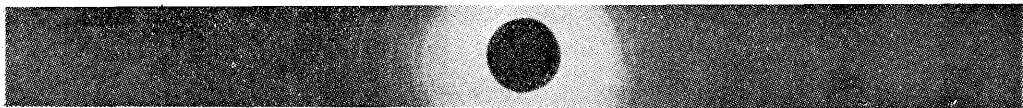
六方晶系相

X線解析人工 U_3O_8 の単結晶に関する Milne の研究によれば, この種酸化物は, 原子の配列が六方晶系の対称をなし, 多くの場合, 1構造型の2相からなつている。unit cell は a ダイメーションのみが異なり (3.86 と 3.93 Å), 単結晶では, 原子が平行に配向している。

天然ウラン酸化物の焼結物のX線解析によると, 焼結初期に大きな unit cell をもつ, “1 unit 状” 相が形成され, さらに焼結が進行すると, “2 unit 状” U_3O_8 が常に生成される。立方体相の一次六方晶系相への転移は, Leaping 的に起り, 一次六方晶系相の二次相への転移は緩慢に行われる。すなわち一次相の反射像は, 分裂して発散状態となり, 最小 cell a に変化する。 900° の温度では, 個々の試料は unit cell a のダイメーションが異なる数相の酸化物が得られる。したがって複雑な回折像が生じ, hkl , hoo , oko の反射像は(1構造型の数相に対応する) 著しい反射を示すグループに置換される。各相のパラメータの評価は, 反射像が

第9表 天然ウラン酸物の焼結産物六方格子系相の原子間距離の価

one cell		two cell		multi cell		one cell		two cell		multi cell	
—	—	—	—	6.87	2	—	—	1.324	5	1.331	1
—	—	—	—	5.86	3	—	—	1.312	2	1.319	1
—	—	5.16	2	5.07	1	—	—	1.300	2	—	—
4.61	2	4.58	4	4.62	5	—	—	1.282	7	1.285	8
4.14	7	4.14	10	4.11	5	1.266	2	1.264	1	—	—
3.77	2	3.79	4	3.76	2	—	—	1.252	5	1.255	2
—	—	3.69	1	3.50	3	—	—	1.224	5	1.231	2
3.42	10	3.44	10	3.41	10	—	—	1.209	4	1.217	1
—	—	3.33	7	3.32	6	—	—	1.197	1	1.196	1
—	—	—	—	3.23	10	—	—	1.147	3	1.147	3
2.914	1	2.926	4	3.024	2	—	—	1.139	3	—	—
—	—	2.878	1	—	—	—	—	1.126	5個	—	—
—	—	—	—	2.734	5	—	—	—	—	1.116	1
—	—	—	—	2.703	5	—	—	1.108	6	—	—
2.632	9	2.645	10	2.652	8	—	—	1.089	4	—	—
—	—	2.591	7	2.608	2	—	—	1.078	6	—	—
—	—	—	—	2.516	5	—	—	1.062	1	—	—
—	—	2.293	2	—	—	—	—	1.036	3	—	—
—	—	2.214	1	2.208	4個	—	—	1.003	4	1.016	1
—	—	2.148	2	—	—	—	—	—	—	1.002	1
2.070	3	2.073	6	2.086	4	—	—	0.9928	6個	0.9907	1
—	—	2.004	5	2.017	8	—	—	0.9764	2	—	2
1.945	6	1.941	7	1.986	8	—	—	—	—	0.9696	1
—	—	—	—	1.960	8	—	—	0.9604	1	—	—
—	—	1.903	2	1.996	6	—	—	0.9520	3	0.9567	1
—	—	1.868	1	1.843	6	—	—	0.9358	2	0.9445	1
—	—	1.835	1	—	—	—	—	0.9221	3	0.9334	1
—	—	1.806	5	1.815	7	—	—	0.9170	3	—	—
—	—	1.776	8	1.785	7	—	—	0.9051	3	—	—
1.756	8	1.758	9	1.769	7	—	—	0.8915	3	—	—
—	—	1.745	5	1.724	5	—	—	0.8838	4	—	—
—	—	—	—	1.691	6	—	—	0.8753	2	0.8678	2個
—	—	1.664	4	1.666	1	—	—	0.8616	4	—	—
—	—	1.588	6	1.605	8	—	—	0.8473	4	0.8564	2個
1.579	2	1.570	1	1.551	1	—	—	0.8180	4	—	—
—	—	1.544	5	1.524	1	—	—	0.8107	5	—	—
—	—	—	—	1.485	2	—	—	—	—	—	—
—	—	1.441	6	1.452	5	—	—	—	—	—	—
1.409	3	1.418	8	1.422	6	—	—	—	—	—	—
—	—	1.382	4	1.407	3	—	—	—	—	—	—



第8図 Multi unit 方晶系相の Debye 像, 天然ウラン酸化物の焼結産物 (CuK α β, カメラの径 86.0 mm)

複雑なので難しくなる。第9表には、相の原子間距離の値—天然ウラン酸化物の焼結産物—が示されてある(六方晶系の 1.2 多 unit)。第8図には、multi unit の六方晶系酸化物の Debye 像が示されてある。六方晶系相の変化の特性は、原産物が閃ウラン鈳の場合にもまたピッチブレンドの場合にも同一である。

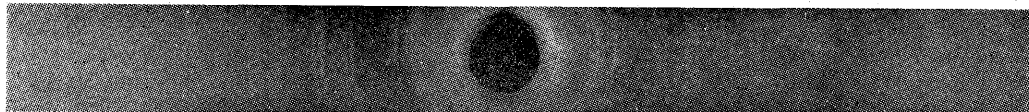
Y 相

閃ウラン鈳・強酸化ピッチブレンドおよび黒色ウランを焼結する場合には、Y相と名付けられる新相がしばしば形成される。このY相は、焼結最終産物であつて、あたかも六方格子相を置換しているような状態を示す。立方格子相から六方格子相への転移は緩慢に起る。すなわち立方格子相の(311)の反射強度が弱くなると同時に反射像が拡まり、(220)の反射強度が強まってくる。一般には大きな角 θ を示す反射像の散乱度の増大が観察される。Y相の発生温度を

第10表 天然酸化ウラン焼結によつて求められた X-Ray 表

one cell		two cell		multi cell		one cell		two cell		multi cell	
—	—	6.02	5	5.86	9	—	—	—	—	1.376	4
—	—	—	—	3.74	3	—	—	1.355	2	1.349	5
—	—	3.56	5	3.56	4	—	—	—	—	1.332	3
3.34	10	3.40	7	3.38	9	—	—	—	—	1.295	4
3.16	6	3.22	10	3.22	10	1.268	6	1.278	5	1.280	5
2.91	3	3.03	6	2.932	7	—	—	—	—	1.252	2
—	—	2.723	8	2.705	8	1.227	3	1.236	5	1.239	4
2.64	7	—	—	—	—	—	—	1.133	3	1.139	1
—	—	2.524	6	2.540	5	1.105	3	1.114	3	1.116	7
—	—	—	—	2.236	2	—	—	—	—	1.097	4
2.19	5	2.198	5	2.201	4	—	—	1.062	2	1.060	3
—	—	—	—	2.149	1	—	—	1.047	2	1.041	6
—	—	2.078	1	2.095	1	—	—	1.010	1	1.024	2
—	—	—	—	2.024	3	—	—	—	—	0.9896	5
1.96	8	1.982	9	1.983	9	0.9781	3	0.9828	1	0.9882	3
—	—	—	—	1.943	6	—	—	—	—	0.9702	3
—	—	1.882	6	1.883	6	—	—	0.9511	1	—	—
1.861	4	1.843	4	1.846	7	—	—	—	—	0.9439	3
1.766	5	1.773	1	—	—	0.9384	2	0.9386	2	—	—
1.693	4	1.692	7	1.707	3	—	—	—	—	0.9262	2
—	—	—	—	1.685	6	—	—	0.9236	1	—	—
—	—	1.651	6	1.649	7	—	—	—	—	0.9199	2
—	—	—	—	1.620	2	—	—	0.8993	1	0.8990	5
—	—	1.601	7	1.599	3	—	—	0.8873	1	0.8899	4
—	—	—	—	1.563	5	—	—	0.8710	2	0.8712	6
1.547	2	—	—	1.542	1	—	—	—	—	0.8535	4
—	—	1.480	6	—	—	—	—	0.8481	1	0.8483	4
—	—	1.448	6	1.457	3	—	—	0.8320	3	—	—
—	—	—	—	1.419	2	—	—	0.8106	1	—	—
1.408	3	1.411	2	—	—	—	—	—	—	0.7820	2
—	—	—	—	1.387	4	—	—	—	—	—	—

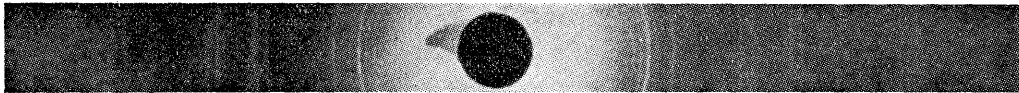
確認することは、この相の小さい角 θ の強反射像と(最初)生成時における新相の立方格子相の反射像とが重なっているので可能性がないように思われる。しかし温度の上昇に伴つてY相の反射指標像は明確となり、次いで分裂し、複雑な反射像系列を形成する。このような複雑な系列は、六方格子相と類似している点からみて、結晶構造が若干類似している相の回折像の重なり合いによるものと考えられる。焼結の様々な階梯で、相の量が異なるので、その結果として回折像が複雑な状態を帯びてくる。すなわち初期には 1 unit cell、次で 2 unit cell、最後に multi unit cell が生成される。Y相は、鉱物の強度酸化変種に最も特徴的に認められる。この場合には、鉱物には、多量の U^{5+} を含み、Y相へ緩転移する。 U^{5+} の U^{6+} への附加酸化—Y相形成を誘導する—によつて生じる U^{6+} の含量がY相の生成に不充分であるならば、附加酸化によつて六方格子相が生じる。この関係の例外は閃ウラン鉱である。強度の酸化作用を蒙っていないならば、閃ウラン鉱は、焼結によつてY相へ転移する。これは閃ウラン鉱の結晶構造が酸化に対して抵抗度が高いことと関連性があるようである。閃ウラン鉱の焼結産物のY相とピッチブレンドおよび黒色ウランの焼結産物としてのY相は同一である。Y相は、鮮明なオレンジ色を示し、原産物(ピッチブレンドまたは黒色ウランであれば)の酸化度の高いことを立証している。第10表では、酸化の種々の階梯におけるY相の面間隔距離の値が λ 上げられている。第9図には、多 unit のY相の Debye 像が示されてある。



第9図 Y multi cell 相の Debye 像、天然ウラン酸化物の焼結産物(CuK α , カメラの径 57.3 mm)

X 相

X相は, Brooker および Nuffield がカナダ産のピッチブレンドの焼結によつて初めて観察した。この研究ではX相は, 酸素係数 2.45~2.53 に等しい閃ウラン鈷の焼結産物によつてのみ観察された。X相は, 500~600° で生成され, 一層酸化度の進んだ相 (六方格子相またはY相) の生成に先行する。X相は正方晶系である。Kerr 曲線によつて Debye 像の同定後に, unit cell のダイメジョンを決定した。a=5.31±0.01, c=5.52±0.01 Å; c/a=1.04, 本相は, 人工の正方晶相と区別される。立方体相からX相への転移は緩慢に行われる。Debye 像では, 初めに立方体相の反射像が拡がり, 次で分裂し分裂がすゝむとともに, X正方晶系相の反射像系が生成される。天然ウラン酸化物を焼結する場合には, 人工酸化物と異なり, 1 正方晶系相が観察されている。Debye 像は, 第10図にかゝげられてある。第11表には, Brooker, Nuffield との比較データが示されてある。



第10図 X相のDebye像, 閃ウラン鈷の焼結産物(CuKαβ, カメラの径 86.0 mm)

第11表 天然酸化ウラン焼結によつて求められた Tetragonal 相の X-ray 表

閃ウラン鈷焼結物			Brooker の試料		閃ウラン鈷焼結物			Brooker の試料	
—	—	—	5.95	6	040 β	—	—	1.528	1
111 β	3.443	4	3.36	4	132, 123	1.472	1	—	—
	3.254	5	—	—	004	1.443	1	—	—
111	3.105	10	3.21	10	040	1.375	2	1.377	1
	—	—	3.17	2		1.330	3	1.341	1
	—	—	3.04	2	133, 330, 141	—	—	1.290	1
200 β	2.919	5	2.95	1	331	1.251	6	1.252	1
	—	—	2.75	5	240, 142	1.214	7	—	—
200	2.644	9	2.65	1	005	1.174	3個	—	—
	—	—	2.49	1	224, 034	1.116	1	—	—
120	2.410	2	2.44	1	143	1.099	5個	—	—
022 β	2.113	4	2.23	1	155 β	1.048	3	—	—
220 β	2.017	3	2.07	1	125	1.034	2	—	—
	—	—	1.989	5	351 β	1.011	1	—	—
022	1.925	9	1.949	2	251	0.9976	1	—	—
	—	—	1.892	4	026	0.9728	3	—	—
220	1.833	8	1.852	3	252, 441, 334	0.9587	1	—	—
131 β	1.788	1	—	—	006	0.9272	4個	—	—
222 β	1.725	1	1.687	2	351	0.9145	2	—	—
113	1.637	5	1.662	3	026	0.8996	4個	—	—
	—	—	—	—					
131	1.609	8	1.612	2		0.8650	3個	—	—
222	1.559	6	1.568	1	335, 112	0.8414	1個	—	—
						0.8308	1個	—	—

結 論

1. 人工ウラン酸化物の結晶構造は, 多種多様—そのうちのウランの様々な酸化度で対応する—を示すので, 天然において相似性のものが求められない。天然においては, ウランの酸化物の性質および組成が不定であつても, 結晶構造は, 人工 UO₂ で同定される CaF₂ の立方体構造型を保存している。この唯一の結晶形態は天然のウラン酸化物中に存在する。

2. 閃ウラン鈷およびピッチブレンドの天然酸化—4 原子価ウランのみからなる酸化物として初成状態の鈷物類中に容易にみられる—が進行すると, ウランの一部は, 6 (原子) 価ウランに移行して構造中に残留するとともに, 4 価ウランの同形置換が行われる。置換が起ると, 閃ウランおよびピッチブレンドの unit cell のダイメジョンが縮小する。したがつて a 値と酸化度との間には, 一定の相関関係が存在するから, X線解析によつて酸化物の変態部分の

X値を知ることができる。

3. ウランの大部分が6価状態へ転移すると、酸化物の分散度が徐々に増大し、その破壊はウラン酸化物の粉状変種—黒色ウランの形成を誘導する。

4. 空气中で天然ウラン酸化物を焼結して人工酸化を行うと、人工ウラン酸化物より安定していることを示している。すなわち CaFe 型の初成結晶構造は、 $400\sim 700^\circ$ まで保存されるが人工酸化物では 175° で破壊される。 $400\sim 700^\circ$ では、天然ウラン酸化物はX相、Y相、 U_3O_8 相へ転移する。Y相は、閃ウラン鉱・ピッチブレンドおよび黒色ウラン(著しく酸化されているもの)を焼結した場合に生成される。 U_3O_8 へのピッチブレンドおよび黒色ウランの変態温度は、初成物質の酸化度によつて異なる。天然ウラン酸化物の焼結によつて若干の結晶相が生成されることが研究によつて明らかにされているから、Conybeare および Nuffield が提案した天然ウラン酸化物の酸化度の評価方法—焼結産物の1相または2相による—は、弱酸化度または中位酸化度のピッチブレンドに限つて用いられるべきである。 U_3O_8 の暗褐色相およびY相の鮮明なオレンジ色は、X線による相解析を行わなくても、ピッチブレンドあるいは黒色ウラン試料の酸化度を質的に知る基準となる。