

アンモニアを用いてのウラン窒化物の製造



研究ノート

桂 正 弘*

Preparation of uranium nitrides by use of NH_3

Key Words : Ammonia, nitriding, hydriding, activity, nuclear fuels

1. は じ め に

化石燃料を燃やし、使い捨て、次から次へと廃棄物を作り出すこれまでのエネルギー利用が地球規模的な視点から決して望ましいものではない。原子力も同じく、資源・経済性・安全性のみならず環境への影響という面から評価されるのは当然である。言い換えれば、原子力に対しては安全性・信頼性へのこれまで以上の要望だけでなく、環境・核不拡散への慎重な対応が望まれている。このためには、エネルギー源としての原子力をよりリサイクル性の高いエネルギー利用体系に発展させなければならない。その1つにアクチニドリサイクルがあるが、実用化への課題は山積している。燃料の形態にしても、これまで軽水炉で実績のある酸化物が当然考えられるが、燃料サイクル的観点(燃料製造の容易さ、再処理性等)から、窒化物燃料、金属燃料の採用も視野に入れ、ウラン、トリウムを含めアクチニドの化学の基礎研究は今後も続けられるべきであろう。

一窒化ウラン、UNはウラン密度が高く、大きい熱伝導率を有し、核燃料として望ましい性質を備えている。また、硝酸に容易に溶けるの

で、再処理性からも有利である。事実、米国では宇宙用の原子炉燃料としてUNの採用が検討されている。米国のSNAP宇宙炉プログラム(Systems for Nuclear Auxiliary Power Space Reactor Program)でUNの製造は炭素熱還元法を利用している。方法は2段階で構成されている。まず、第1段階では UO_2 と炭素粉末を混合し加熱して、 $\text{UO}_2 + 3\text{C} = \text{UC} + \text{CO}$ の反応でウラン炭化物UCを得る。第2段階ではUCと $\text{N}_2\text{--H}_2$ 混合ガスを反応させ $\text{UC} + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{UN} + \text{C}$ でUNと遊離炭素を生成し、次に $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ の反応で炭素を除去しUN単相を得る。これらの反応は 1600°C 以上で行われている。アンモニアはその化学式 NH_3 が示すように窒化能力も水素化能力も持っている。私たちの研究室では以前から NH_3 金属の反応による窒化物、水素化物生成の研究を行ってきたが、UCと NH_3 の反応によるウラン窒化物 U_2N_{3+x} ($0 \leq x \leq 1$)の生成の実験的研究を始め、若干の知見が得られたのでその結果を簡単に述べてみたい。

2. UCと NH_3 気流による U_2N_{3+x} の生成

閉じた系で NH_3 を高温に保つと、大部分の NH_3 は N_2 と H_2 に解離し、 $\text{NH}_3 = \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$ の解離平衡が成立する。この平衡状態では N_2 と NH_3 の窒素活量は等しく、かつ H_2 と NH_3 の水素活量も等しい。したがって、この混合ガスの窒化能力は N_2 の分圧 $P(\text{N}_2)$ 、水素化能力は H_2 の分圧 $P(\text{H}_2)$ で決まる。しかし、 NH_3 を気流として高温部に流すと、 NH_3 の解離を抑

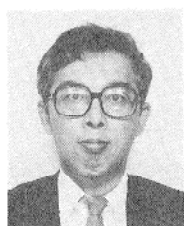
* Masahiro KATSURA

1938年1月18日生

昭和39年大阪大学工学部原子核工学科修士

現在、大阪大学工学部、原子力工学科、教授、工学博士、原子力材料の熱力学

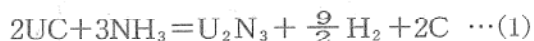
TEL 06-879-7886



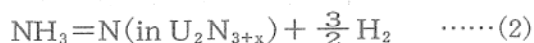
えることができ、熱力学的に不安定な NH_3 を得ることができる。この NH_3 は高い窒素活量、高い水素活量をもつことが期待される。

高温部 (600–900°C) に NH_3 を気流として流しても NH_3 の N_2 と H_2 への解離を完全には抑えられず、 NH_3 と N_2 と H_2 の混合ガスになる。しかし、この混合ガス中の NH_3 の分圧 $P(\text{NH}_3)$ はこの条件での平衡分圧 $P(\text{NH}_3)^{\text{eq}}$ より大きく、 N_2 , H_2 の分圧, $P(\text{N}_2)$, $P(\text{H}_2)$ はそれぞれの平衡分圧 $P(\text{N}_2)^{\text{eq}}$, $P(\text{H}_2)^{\text{eq}}$ より小さい。この高温部に UC を置くと、図 1 に示し

てあるように、まず窒化反応が起こる。この反応は次のように書ける。



この反応が終了すると固相は U_2N_3 (厳密には U_2N_{3+x}) と遊離炭素から成る。固相と気相の間での窒素の平衡を考える限り、炭素の存在は無視してよい。この平衡は



と書かれ、平衡状態では両辺の化学ポテンシャルの和が等しいことを利用すれば、 U_2N_{3+x} の窒素活量 a_N は次式で表わされる。

$$a_N = (1/K_P) (P(\text{NH}_3)/P(\text{H}_2)^{3/2}) \quad \cdots(3)$$

ただし、 K_P は NH_3 の解離平衡定数であり、温度のみの関数である。 a_N はまた、気相の窒素活量を表わしており、 NH_3 の解離を抑えれば抑える程、 a_N が大きくなることが分かる。

窒化反応が終了しても、 NH_3 , N_2 , H_2 の混合ガスは水素化能力をもつので、遊離炭素と NH_3 の反応による CH_4 の生成がおこるのであろう。 U_2N_3 と共存する遊離炭素が CH_4 として系外に除去されると U_2N_{3+x} という窒化物単相が得られる。(これを 1400°C 以上真空にすると熱分解で簡単に UN が得られる。)

以上の考察を確かめるため、行った UC + NH_3 , UC + N_2 の反応実験の結果が Table 1 に示してある。同じ温度で比較すると、UC + NH_3 反応で得られた U_2N_3 の N/U 比は UC +

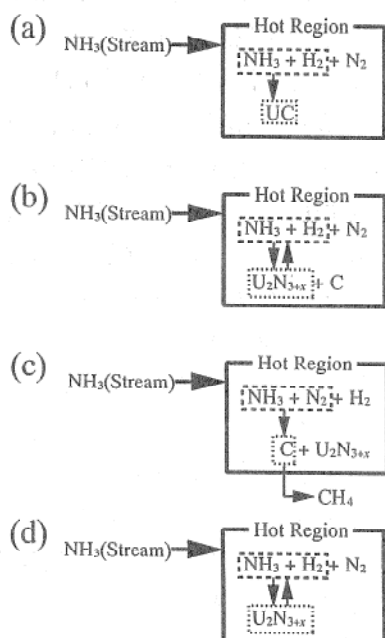


Fig. 1 Schematic diagrams of how UC+ NH_3 reaction proceeds.

Table 1 Experimental Results

Run	Reaction	Reaction Temperature (°C)	Reaction Time (hrs.)	P_{total} (Pa)	$P(\text{NH}_3)$ (Pa)	$P(\text{H}_2)$ (Pa)	$P(\text{N}_2)$ (Pa)	α	Final Products	U_2N_{3+x}	
										Lattice Parameter (nm)	N/U Ratio
1	UC + NH_3	600	12	102098.0	41503.1	44329.6	16265.3	0.593	$\text{U}_2\text{N}_{3+x} + \text{C}$	1.0591	1.83
2	"	700	12	101818.0	27304.3	54635.4	19878.3	0.732	$\text{U}_2\text{N}_{3+x} + \text{C}$	1.0590	1.83
3	"	800	12	101044.7	26304.4	55128.6	19611.7	0.740	$\text{U}_2\text{N}_{3+x} + \text{C}$	1.0600	1.82
4	"	900	12	101898.0	23291.4	57795.0	20811.6	0.771	U_2N_{3+x}	1.0602	1.82
5	UC + N_2	600	12	101325	—	—	101325	—	$\text{U}_2\text{N}_{3+x} + \text{C}$	1.0649	1.69
6	"	800	9.5	101325	—	—	101325	—	$\text{U}_2\text{N}_{3+x} + \text{C}$	1.0645	1.67
7	"	900	6	101325	—	—	101325	—	$\text{U}_2\text{N}_{3+x} + \text{C}$	1.0659	1.65

P_{total} : Total Pressure $P(\text{NH}_3)$: Partial Pressure of NH_3 $P(\text{H}_2)$: Partial Pressure of H_2 $P(\text{N}_2)$: Partial Pressure of N_2
 α : Dissociation Degree of NH_3

N_2 反応で得られた U_2N_3 の N/U より大きい。600 – 900°C では平衡状態では NH_3 の 99.9% 以上が解離するが、Table 1 に見られるように解離はかなり抑えられている。式 (3) から分かるように、 NH_3 気流が窒化剤として作用するとき、 NH_3 の解離を抑えれば、抑える程、大きい a_N が得られる。もしも、 $UC + NH_3$ 反応で生じた U_2N_3 が混合ガス中の N_2 との反応で生じたものなら、この N_2 の分圧は 1 気圧より小さいから、 U_2N_3 の N/U 比は $UC + N_2$ 反応で生成した U_2N_3 の N/U 比より小さくなくてはならない。実験結果は逆である。即ち、 NH_3 気流を用いると N/U の大きい U_2N_3 が得られる事実は NH_3 気流の高い窒素活量によるものと考えなければならない。Table 1 の結果が示すように、600, 700, 800°C の $UC + NH_3$ 反応 (Runs 1 – 3) の生成物は U_2N_{3+x} と遊離炭素であるが 900°C の生成物 (Run 4) は U_2N_{3+x} のみである。遊離炭素を含んでいないのは炭素が NH_3 によって CH_4 となり系外に除去された結果であり、このことは NH_3 の水素化能力を示唆している。UC と NH_3 気流の反応実験の間、反応管出口ガス中の CH_4 の存在を確かめるため、定性的なガスクロマトグラフ分析を行った。結果は、Table 2 に示してある。600°C では反

応時間中 CH_4 が検出されていないのはこの温度では CH_4 Table 2 の生成速度が遅く、実際上反応は起っていないのであろう。700, 800°C で、実験中ずっと CH_4 が検出されているのは、12 時間後でも未反応の遊離炭素が残っているからである。900°C でははじめ 9 時間は CH_4 は検出されているが、それ以後検出されないのは固相中の遊離炭素が完全に除去されたからである。(Table 1 参考)

3. お わ り に

ここでは、 NH_3 気流と UC の反応による N/U 比の高い U_2N_{3+x} の生成が NH_3 気流の高い窒素活量によること、また、遊離炭素と NH_3 気流の反応による CH_4 生成が NH_3 水素化能力を示唆することを述べたが、これらは NH_3 を気流として用い熱力学的安定状態を作り出し、これらの不安定状態に帰因する NH_3 の高い窒化能力、水素化能力を利用したことによる。本稿では詳しく論じなかったが、 $UC + NH_3$ 反応で生じる遊離炭素はグラファイトではなく非晶質炭素である。炭素の活量はその非晶質性の度合と共に増加すると考えられ、 CH_4 生成は、 NH_3 の水素活量のみならず、遊離炭素の高い炭素活量をも合わせて考察しなければならない。

Table 2 Detection of CH_4 as a Function of Time at Each Temperature

Run	Reaction		Reaction Time (hrs.)		
	Temperature (°C)		3	9	12
1	600	←———— Not Detected —————→			
2	700	←———— Detected —————→			
3	800	←———— Detected —————→			
4	900	←———— Detected —————>< Not Detected —————→			