



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | ON THE FORMATION OF $\alpha$ -URANIUM SESQUINITRIDE AND CERIUM NITRIDE BY THE USE OF AMMONIA                                                    |
| Author(s)    | 廣田, 正行                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 1994, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/38788">https://hdl.handle.net/11094/38788</a>                                                             |
| rights       |                                                                                                                                                 |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|               |                                                                                                                                                      |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | ひろ た まさ ゆき<br>廣 田 正 行                                                                                                                                |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                                                            |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 1 3 7 5 号                                                                                                                                        |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 6 年 3 月 25 日                                                                                                                                      |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>工学研究科原子力工学専攻                                                                                                                     |
| 学 位 論 文 名     | ON THE FORMATION OF $\alpha$ -URANIUM SESQUINITRIDE AND<br>CERIUM NITRIDE BY THE USE OF AMMONIA<br>(アンモニアによる $\alpha$ -ウランセスキ窒化物とセリウム窒化物の生成に<br>ついて) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 三宅 正宣<br>教 授 山本 忠史 教 授 三宅 千枝 教 授 宮崎 慶次<br>教 授 高橋 亮人                                                                                      |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、将来の核燃料として有望視されている窒化物燃料の作成を目的とし、アンモニアによる  $\alpha$ -ウランセスキ窒化物とプルトニウム窒化物を模擬してのセリウム窒化物の生成についての研究結果をとりまとめたもので、本文 6 章より構成されている。

第 1 章は緒言で、本研究に関するウラン-窒素系、ウラン-水素系、セリウム-窒素系及びセリウム-水素系の化合物に関する結晶構造や熱力学的データなどをまとめ、本研究の目的、背景及び意義について述べている。

第 2 章では、本研究で行った反応実験結果を考察する上でその基礎となる反応の部分平衡と、熱力学的に不安定なアンモニアの持つ窒化能力及び水素化能力について考察している。

第 3 章では、ウラン金属とアンモニアとの閉じた系での反応実験を行い、従来の報告よりも低い 250~300℃ という温度で  $\alpha$ -ウランセスキ窒化物が生成されることを見出している。また、反応実験中のアンモニア分圧、水素分圧の測定から窒素活量を時間の関数として求め、その結果、本研究のような低い温度で窒化反応が起こるのは、アンモニア気相の高い窒素活量によると推定している。なお、アンモニア気相が高い窒素活量と同時に高い水素活量を持つことも確かめている。

第 4 章では、ウラン炭化物とアンモニア気流及び窒素気流との反応実験を行い、アンモニアとの反応ではアンモニアが窒化剤として働き、 $\alpha$ -ウランセスキ窒化物を生成する一方で、同時に生成される遊離炭素がアンモニアの水素化剤としての働きによってメタンガスとして除去されることを明らかにしている。さらに、ウラン炭化物から生成した遊離炭素の黒鉛化度についても評価している。

第 5 章では、セリウムとアンモニアの反応実験を行い、その結果窒素とでは反応しないような 250℃ という低い温度でも容易にセリウム窒化物が生成することを確認している。また、セリウムと窒素-水素混合ガスの反応実験と、セリウム水素化物と窒素との反応実験も行い、気相中の水素の存在、あるいはセリウム水素化物の形で水素の存在が、低い温度で  $N \equiv N$  結合を切るのに必要であることを推定している。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括している。

## 論文審査の結果の要旨

ウラン及びプルトニウム窒化物は将来の核燃料として有望視されている。これまでウラン窒化物は、主として二酸化ウランと炭素の混合物を窒素気流と反応させる炭素熱還元法で作成されているが、この方法では1350℃以上の高い反応温度と最終生成物からの炭素の除去が問題である。また、プルトニウムに関する基礎的知見を得るためにセリウムが用いられる場合があるが、セリウム窒化物の生成に関する研究はまだまだ不十分である。

本論文では、アンモニアを用いてウラン、及び、セリウム窒化物が容易に生成されることを実験的に検証し、その結果を熱力学的に解析している。その主要な成果は次の通りである。

- (1) ウランとアンモニアの反応により、通常圧力の窒素とウランの反応では得られない高窒素含有量の $\alpha$ -ウランセスキ窒化物が得られることを実験的に確かめ、アンモニアが1気圧の窒素ガスと比べて高い窒素活量を有することを熱力学的考察に基づいて明らかにしている。
- (2) アンモニアとウラン炭化物との反応でも、600~900℃という低い温度でウラン窒化物が生成され、また、この反応で遊離する炭素も同時にメタンガスとして除去できることが確かめられている。これはアンモニアが高い窒化能力を持つ窒化剤として働くと同時に、高い水素化能力を持つ水素化剤としても働くことを示している。
- (3) セリウム金属とアンモニアとの反応では、窒素ガスとでは反応しない250℃という低い温度でも、容易にセリウム窒化物が生成されることを示している。
- (4) セリウムと窒素-水素混合ガスとの反応実験、及び、セリウム水素化物と窒素との反応実験より、セリウム窒化物が容易に生成されることを実験的に確認し、これらの反応では気相中の水素の存在、あるいはセリウム水素化物の形で水素の存在が、低い温度で $N\equiv N$ 結合を切るのに必要であることを明らかにしている。

以上のように、本論文はアンモニアによるウラン、並びに、セリウム窒化物の作成を実験的に詳細に研究し、窒化反応の熱力学的解析により、窒化物核燃料の製造に関する有用な知見を与えており、核燃料工学の進展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。