The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Study on the formation and thermodynamic property of nitrogen-rich α-U2N3+x phase
Author(s)	芹澤, 弘幸
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40358
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 27 】

氏　　名	芹澤弘幸（せりざわ ひろゆき）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　12626　号
学位授与年月日	平成8年5月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Study on the formation and thermodynamic property of nitrogen-rich α-U_2N_{3+X} phase
論文審査委員	（主査） 教授 桂　正弘 （副査） 教授 山本 忠史　教授 宮﨑 慶次

論文内容の要旨

本論文は，高純度の窒化物燃料UNを製造する手法であるアンモニア窒化法の途中段階で得られる窒素含有量の高い α-U_2N_{3+X} 相の熱力学的性質に関する研究成果について述べたものである。非化学量論的化合物である α-U_2N_{3+X} 相は，金属燃料中の不純物窒素により照射中に生成する可能性がある物質でもあり，本研究の成果は，今後核燃料中の窒素の挙動を予想する基礎データとなる。

本論文は5章より構成されており，各章の概要は以下の通りである。

第1章では，本研究の背景となるこれまでの研究をレビューし，本論文の概要について述べている。

第2章では，アンモニア窒化法によるU金属の窒化反応についての研究成果(①窒化反応における NH_3 の役割，②窒化物生成反応過程，③（NH_3+H_2）混合ガスを用いた窒素活量の制御）を述べている。アンモニア窒化法を用いた場合，250～300°Cという低温でも迅速に窒化物が生成することを見出している。α-U_2N_{3+X} は2つの反応過程から生成され，中間生成物として UH_3 が介在することを明らかにし，アンモニア窒化反応では，NH_3 とU金属の反応で生じた UH_3 の窒化反応が律速段階であることを示している。反応ガスの NH_3分圧及び H_2 分圧を変えることによって，気相中の窒素活量を制御し得ることを検証している。

第3章では，既存のデータのない窒素含有量の高い α-U_2N_{3+X} 相への窒素溶解挙動についての研究成果を述べている。反応ガスとして用いた（NH_3+H_2）混合ガスの窒素活量から平衡窒素分圧を求め，300～500°Cという比較的低温における α-U_2N_{3+X} 相の組成—圧力—温度の関係を明らかにしている。この結果に基づいて窒素溶解の部分モル量を評価し，その組成依存性を示している。

第4章では α-U_2N_{3+X} 相の結晶構造解析についての研究成果を述べている。本研究の結果，α-U_2N_{3+X}は窒素含有量が増加しても相変態しないこと，及び組成変化にともない格子中のU原子が連続的に変位するため，隣接U原子の原子間距離が急激に減少することを明らかにしている。また，N原子が特定の位置に選択的に配置すること，および格子位置が四面体位置からずれていることを検証している。

第5章は結論であり，本論文の各章において得られた結果を総括している。

論文審査の結果の要旨

ウラン窒化物UNは，高速増殖炉用および宇宙炉用の核燃料として有望視されているが，UNの製造法の一つに非化学量論的化合物であるα-U_2N_{3+X}の熱分解がある。また，ウラン金属を核燃料として使用した場合，不純物窒素により照射中にα-U_2N_{3+X}が生成する可能性が指摘されている。本論文は熱力学的性質のデータの報告例が極めて少ない窒素含有量の高いα-U_2N_{3+X}の生成及びその熱力学的性質に関する研究を中心にまとめたものである。主な成果を要約すると次の通りである。

(1) ウラン金属と窒素の間ではほとんど反応が進行しない250～300°Cのような比較的低温においてもウラン金属とNH_3の反応は迅速に起こり，窒素含有量の高いα-U_2N_{3+X}が生成することを見い出している。また，この窒化物生成反応はUH_3の生成とその窒化反応の二段階の過程からなること，及び後者の窒化反応が律速段階であることを明らかにしている。

(2) ウラン金属と(NH_3+H_2)混合ガスの反応実験では，NH_3分圧及びH_2分圧を変えて気相中の窒素活量を変化させることで，生成物であるα-U_2N_{3+X}の組成を制御することができることを実験的に示している。これらの実験結果をもとにして，300～500°Cの温度範囲におけるα-U_2N_{3+X}相の組成圧力等温線図を作成し，これらからα-U_2N_{3+X}相への窒素溶解の熱力学的部分モル量を評価し，その組成依存性を明らかにしている。

(3) α-U_2N_{3+X}相のX線回折及び中性子回折から，α-U_2N_{3+X}相は窒素量が増加しても相変態は起こらないことを見い出している。しかし，組成変化に応じて格子中のU原子位置は連続的に変化し，この際，隣接U原子間の距離は急激に変化することを明らかにしている。また，N原子が特定の位置を選択的に占めること，及び原子が占める位置が正四面体位置からずれることを確認している。

以上のように，本論文はウラン窒化物に関する新しい知見と可能性を与えており，核燃料工学の発展に寄与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。