



## 研究ノート

ウランと  $\text{NH}_3$  の反応

桂 正 弘\*

## 1. はじめに

金属と窒素の化合物である金属窒化物はセラミックスの一種であり、その合成法には、イオン窒化法をはじめとして、いくつかの方法が知られている。しかし、ここでは、金属と  $\text{NH}_3$  の反応による窒化物生成についての熱力学的検討を中心にして述べる。

金属窒化物の合成は、通常、金属または金属水素化物と  $\text{N}_2$  の反応を用いる。 $\text{N}_2$  との反応では、窒化物が生成しない金属（例えば、VI 属の遷移金属）の場合、 $\text{NH}_3$  を、 $\text{N}_2$  の代わりに、用いるとかなりの低温で窒化物が生成する。

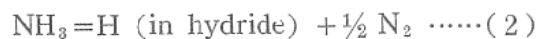
古く、Hägg<sup>1)</sup> は  $\text{Mo}$  と  $\text{NH}_3$  の反応により初めて  $\text{Mo}$  の窒化物、 $\text{Mo}_2\text{N}$  と  $\text{MoN}$  の合成に成功した。その後、最高 800 気圧までの  $\text{N}_2$  と  $\text{Mo}$  の反応により  $\text{Mo}$  を窒化しようとする試みが行われたが不成功に終わっている<sup>2)3)</sup>。また、 $\text{Cu}$  と  $\text{N}_2$  は 1400° までの温度では全く反応しないが<sup>4)</sup>、粉末状の  $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、または  $\text{CuF}$  に 250~280°C で  $\text{NH}_3$  を流すことにより、 $\text{Cu}_3\text{N}$  が合成できる。特に有名な例は、 $\text{Fe-N}$  2 元系である。この系の系統だった研究は、Lehrer<sup>5)</sup> が  $\text{Fe}$  と  $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2$  の混合ガスの反応を用いて行った。かれは  $\text{Fe}_4\text{N}$  と 2.7wt% の窒素を固溶するオーステナイト相の合成に成功した。Schenk ら<sup>6)</sup> は、 $\text{N}_2$  の圧力を 65 気圧にしてオーステナイト相中へ多量の窒素を固溶させようとしたが、微量の窒素が固溶したにすぎなかった。 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  などの原子分子気体が金属に固溶するとき、固溶度が小さい範囲では、固溶度は気体の圧力の平方根に比例する (Sivert's law)。

Lehrer の得た結果にこの法則を適用すると、 $\text{NH}_3/\text{H}_2$  の混合ガスの代わりに  $\text{N}_2$  を用いると、6,000~10,000 気圧の  $\text{N}_2$  が必要であると Darken と Gurry<sup>7)</sup> は指摘している。これらの事実は、 $\text{NH}_3$  の窒化能力がかなりの高圧の  $\text{N}_2$  のそれに匹敵することを示唆している。化学熱力学的に言えば、 $\text{NH}_3$  中の窒素の化学ポテンシャル(または活量)が非常に大きいということである。ところで、 $\text{NH}_3$  を用いるとなぜ高い窒素含有量の窒化物が得られるのかということについては、 $\text{NH}_3$  が分解しそのときの発生期の窒素が窒化の働きをするという考え方がある。著者は  $\text{NH}_3$  中の窒素の活量が高いという平衡論的な考え方をしている。

以下に、この点に関する熱力学的考察と、それを確かめるために行った実験結果を簡単に紹介する。

## 2. 熱力学的考察

化学平衡を熱力学的に取り扱う場合、問題とする平衡を化学平衡式で表わし、その両辺の化学ポテンシャルを等しいとして話を進めるのが一般である。金属と  $\text{NH}_3$  の反応の場合、つぎの三つの反応が考えられることを Darken と Gurry<sup>7)</sup> が指摘している。



(1) は  $\text{NH}_3$  より窒化に反応 (2) は  $\text{NH}_3$  による水素化反応、(3) は  $\text{NH}_3$  の解離平衡である。(2) の反応はしばらくおき、まず (1)、(3) を考える。 $\text{NH}_3$  を反応系内に閉じ込めて金属と反応させる場合、十分の時間をかければ、最終的に気相中で (3) の平衡が成立し、窒素の平衡圧がきまる。このとき、この平衡圧の  $\text{N}_2$  による窒化反応と何ら変わらない。した

\*桂 正弘 (Masahivo KATSURA), 大阪大学, 工学部, 原子力工学科, 助教授, 工学博士, 原子炉材料学

表 1

Calculated values for  $a_N$  at 500°C and 600°C as a function of  $P_{NH_3}/P_{H_2}$  mixing ratio

at 500°C		$K_p = 3.96 \times 10^{-3}$							
$P_{NH_3}$	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$P_{H_2}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$a_N$	$7.2 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$	$1.1 \times 10^3$	$6.0 \times 10^2$	$3.6 \times 10^2$	$2.2 \times 10^2$	$1.3 \times 10^2$	$7.0 \times 10^1$	$2.0 \times 10^1$

at 600°C		$K_p = 1.45 \times 10^{-3}$							
$P_{NH_3}$	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$P_{H_2}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$a_N$	$2.0 \times 10^4$	$6.2 \times 10^3$	$2.9 \times 10^3$	$1.6 \times 10^3$	$9.8 \times 10^2$	$5.9 \times 10^2$	$3.5 \times 10^2$	$1.9 \times 10^2$	$8.0 \times 10^1$

がって、(1) の反応を或る程度的高温で行うには、(3) の反応を抑えるため、 $NH_3$  を気流として流すことが必要となる。所定の温度に保たれた金属試料上に連続的に  $NH_3$  を流すことにより、試料近辺に  $NH_3$  が滞在する時間を短くすることができる。いいかえれば、気相中で(3) の解離平衡を成立しないようにし、 $NH_3$  の  $N_2$  と  $H_2$  への解離を抑え、 $NH_3$  の分圧を平衡時のそれよりずっと高くするのである。

詳しい導出は省略するが、(1) の反応式に基いて、熱力学的な計算を行えばつぎの式が求まる。

$$a_N(\text{in } NH_3) = (1/K_p)(P_{NH_3}/P_{H_2}^{3/2}) \dots (4)$$

ただし、 $P_{NH_3}$ 、 $P_{H_2}$  は気相中の  $NH_3$ 、 $H_2$  の分圧、 $G_N$  は  $NH_3$  気流中の窒素の活量である。注意すべきことは、 $P_{NH_3}$ 、 $P_{H_2}$  は平衡時の分圧ではなく、両者とも任意に変化できると考えていることである。

式(4)中の  $K_p$  は(2)の平衡定数である。すなわち、

$$K_p = e^{P_{N_2}} \cdot e^{3/2 P_{H_2}} / e^{P_{NH_3}} \dots (5)$$

各分圧の左肩の  $e$  は平衡分圧を示すためつけた。

ところで、全圧を1気圧として、 $P_{NH_3}$  と  $P_{H_2}$  の混合比を変えると、 $a_N$  がどの程度の値をと

るかを500°C、600°Cに於て、(4) から計算した結果を表1に示す。 $a_N^2$  が  $P_{N_2}$  に相当するので、 $NH_3$  を気流として用いると想像以上の窒化能力が得られることがわかる。ただし、窒素の圧力が高いということは、力学的な圧力のことを言っているのではない。窒化能力のみを考えると、 $NH_3$  を流すことによって、高圧の  $N_2$  に相当するということである。

### 3. $NH_3$ によるウランの窒化

U-N 2元系には、 $\alpha-U_2N_3$  相という組成幅のある、いわゆる非化学量論的な相が存在する。N/U比をはっきりさせるため  $U_2N_{3+x}$  ( $x \leq 1$ ) と書くこともある。  $U_2N_3$  相と  $N_2$  の平衡関係は詳しく調べられている。代表的な例を図1に示す<sup>9)</sup>。図1から明らかなように、1気圧の  $N_2$  では、高々、N/U<sup>0</sup>1.72の  $U_2N_3$  相しか得られない。一方、 $NH_3$  と U の反応ではN/U比の高い  $U_2N_3$  相が得られている<sup>9)~13)</sup> (表2)

しかし、これらの研究では、流量、気流中の分圧等について言及しているものはほとんどなく、系統的な研究はなされていない。著者らは  $NH_3$  分圧のN/U比への影響を調べるため数多くの実験を行った。研究の初期の段階では、反

応後の気体の組成を知り、 $P_{NH_3}$  と  $P_{H_2}$  を知り、これより、(4) の  $a_N$  と  $N/U$  比の関係を定量的に求めようとしたのであるがうまくいかなかった。というのは、(1) の反応のみを行なわせることは実際上不可能であったからである。

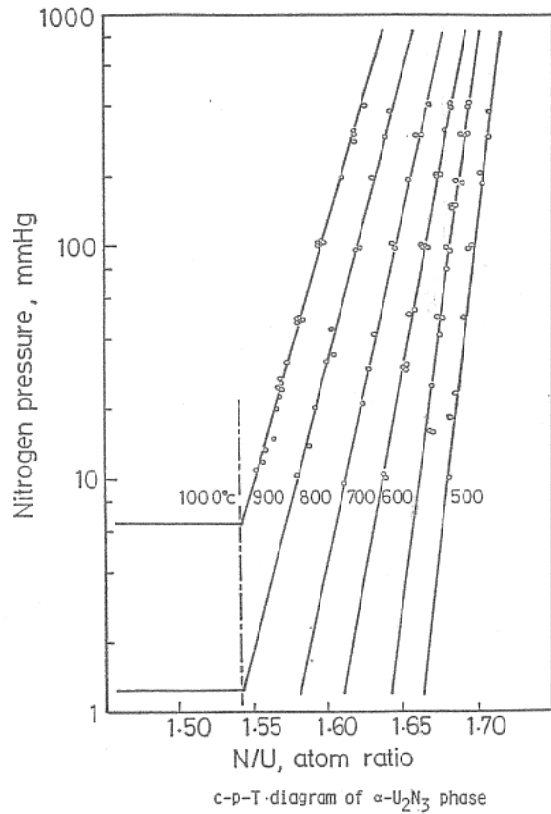


図 1

$NH_3$  を気流として流しても、試料及び反応管内壁面に於る(3)の反応、すなわち、 $NH_3$  の  $N_2$  と  $H_2$  への分解を完全に抑えることはできない。そこで、(a)  $NH_3$  気流のみの場合、(b)  $NH_3/H_2 = 1$  の混合気流の場合、(c)  $N_2$  のみの場合の、三つの極端な場合にわけて実験を行った。実験温度は300~900°Cであった。

生成した  $U_2N_3$  相の  $N/U$  比は、(a)、(b)、(c) の順に大きくなり、著者らの熱力学的考察を少くとも定性的には裏づける実験結果が得られた。また、 $U_2N_{3+x}$  で  $x = 1$  に当り  $UN_2$  が存在すれば、 $CaF_2$  型の結晶構造となり、 $U$  のみを考えれば fcc である。一方  $U_2N_3$  は  $Mn_2O_3$  型といわれるやや複雑な結晶構造であり、X線回折パターンでは fcc に相当する回折線以外に何本かの弱い回折線が現われる。著者らの実験で生成した多くの  $U_2N_3$  相の試料の X線回折を行った。その結果、 $NH_3$  のみで窒化した試料は fcc 構造、 $NH_3/H_2 = 1$  及び  $N_2$  で窒化した試料は  $Mn_2O_3$  型であった。しかし、 $NH_3/H_2 = 1$  と  $N_2$  を比較すると、 $Mn_2O_3$  型に特有の弱い回折ピークは、 $N_2$  で窒化した試料の方がその程度は高い。このように著者らの熱力学的考察は、X線回折からもその妥当性が確かめられた。

表 2

Literatures concerning High N/U nitride formation

Products	Conditions	Starting materials	Flow parameters	Workers
$UN_{1.80}$	$NH_3$ stream 800 - 850°C	$UH_3$	not mentioned	C.E.Price & I.H.Warren (9)
$UN_2$ phase	$NH_3$ stream	$UH_3$	not mentioned	R.Didochenko & F.P.Gorsema (10)
$UN_{1.80}$ $UN_{1.83}$ $UN_{1.86}$	$NH_3$ stream 1000°C 1000°C 500°C	$UH_3$ , U	not mentioned	W.Trzebiatowski & R.Troc (11)
$UN_{1.90}$	$NH_3$ stream 890 - 900°C	$UF_4$	not mentioned	H.J.Berthold & H.G.Hein (12)
$UN_{1.82}$	$NH_3$ stream 800°C	UC	50 Torr $N_2$ in outlet gas	H.Yoshizawa, N.Shohoji, M.Katsura, T.Sano & T.Yato (13)

## 4. おわりに

紙幅の都合上、非常に簡単な記述になってしまったが、U以外の金属  $\text{NH}_3$  気流を用いて高含有量の窒化物を得ることは可能であると考えている。

Nb と Y と  $\text{NH}_3$  を  $300^\circ\text{C}$  以下で行い、それぞれの金属の水素化合物を生成したこともつけ加えておく。(4) の反応による水素化物の合成である。(4) の場合、著者らの熱力学的計算によると、 $\text{NH}_3$  の水素化能力は窒化能力とちがって高くはない。Nb と Y と  $\text{NH}_3$  の著者らの実験結果も同じような結果を示しており、 $\text{NH}_3$  による水素化についての熱力学的考察も正しいと考えている。

終りに当り、本研究を遂行するのに多大の助言と激励をいただいた、大阪大学名誉教授、佐野忠雄先生、三宅正宜教授に厚くお礼を申し上げます。

## 文 献

1) G. Hägg: Nova Acta Regia, Soc. Sci. Upsaliensis, Series 4, 7, No. 11929.

- 2) H. Jehn and P. Ettmayer, J. Less-Comm. Metal, **58**, (1978), 85—98.
- 3) H. Jehn and P. Ettmayer, High Temp. -High Pressures, **8**, (1976) 83.
- 4) Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill.
- 5) E. Lehrer, Z. Elektrochemie, **36**, (1930), 383—392.
- 6) H. Schenk, M. G. Froberg, and W. Kranz, Archiv. Eisenhüttenw., **34**, (1963), 825—30.
- 7) L. Darken and R. Gurry: Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill, New York, 372—395.
- 8) H. Tagawa, J. Nucl. Mater., **41**, (1971), 313—319.
- 9) C E. Price & I. H Warren, Inorg. Chem., **4**, No. 1, (1965), 115—116.
- 10) R. Didchenko & F.P. Gortsema, *ibid.*, **2**, No. 5, (1963), 1079—1080.
- 11) W. Trzebiatowski & R. Troc, Bulletin de L'Academie Polonaise des Science Serie sciences chimiques, **XII**, No.10, (1964) 681.
- 12) H.J. Berthold & H.G. Hein, Angew. Chem., **81**, Jahrg., (1969) Nr22, 910.
- 13) H. Yoshizawa, N. Shohoji, M. Katsura, T. Sano, & T. Yato, Tech. Report of Osaka Univ., **27**, No.1371, (1977), 363—370.

