

研究活動報告

複合系制御研究分野 (1994. 1~1994.12)

教 授：藤野威男；助教授：佐藤修彰；講 師：松本 實
助 手：大川 淳，山田耕太
研究留学生：M. Skrobian
研 究 生：中間昌平
大 学 院 生：分島 亮，増田秀俊
学 部 学 生：大村道明，小田中 滋

本研究分野では核燃料ならびに関連化合物の固体化学的研究，ウランおよびレア金属のプロセス化学的研究を行うとともに，これら金属の硫化物，複硫化物，塩化物等を合成しキャラクタリゼーションを行っている。さらに，機能性素材として形状記憶合金の性能向上と応用や都市資源の有効利用に関する研究を進めている。

1. 核燃料の熱力学的研究

軽水炉に使う二酸化ウラン燃料の高燃焼度化のための研究が各方面で行われているが，目的達成のためにはスエリング，FP ガス放出の低減とともに酸素ポテンシャル上昇を抑える必要がある。低原子価金属 M を加えて燃料を $M_yU_{1-y}O_{2+x}$ 固溶体とすれば，この固溶体は UO_{2+x} と異なり x の負値に幅広い不定比領域をもち，この領域内で酸素ポテンシャルは低い値に保たれることが予想される。そこで，固溶体の酸素ポテンシャルの研究を進めるとともに固溶度について調べた。 Mg 固溶体にさらに Nb を 5 atm% 添加した場合， Mg のみでは低酸素分圧で焼結性が低下するのに対し，低下が見られなかった。1200, 1300℃における酸素ポテンシャルは Mg 固溶体， Mg , Nb 固溶体において類似の増加傾向を示すが， $x < 0$ 領域にみられる平坦部は後者の方が広いことがわかった。 UO_2 の固溶体の部分熱力学量は陽イオン-陽イオン複合体を考え，複合体と非複合体が陽イオン格子点に配置する場合の数を計算することによって，うまく説明される。この計算法について，さらに精度を高めるため格子統計を大分配関数法ならびにフローリー法の両方で行った。計算の結果，2 価の Mg , Eu が入った固溶体とともに 3 価の La が入った固溶体についても実験値と計算値でよい一致が得られた。

2. レア金属硫化物，複硫化物の合成とキャラクタリゼーション

レア金属硫化物を素材として利用するために合成法や生成物のキャラクタリゼーションに関する基礎的研究を進めている。まず， CS_2 を用いる希土類 (R) および U の硫酸塩の炭硫化反応を熱重量分析により調べた。 $Nd_2(SO_4)_3$ の場合には600℃付近から反応が始まり， $Nd_2O_2SO_4$ ， Nd_2O_2S を経由し，1000℃付近において $\alpha-Nd_2S_3$ を生成した。 Nd_2O_2S の硫化反応は400℃付近より起こり，直接 $\alpha-Nd_2S_3$ を生成する反応に加えて，500-600℃において一旦 NdS_2 を生成し，熱分解により NdS_{2-x} を経由して $\alpha-Nd_2S_3$ を生成する反応も起きていた。 $Y_2(SO_4)_3$ の場合には， YS_2 までは硫化されないものの， $Nd_2(SO_4)_3$ と同様な炭硫化反応であった。さらに， $Eu_2(SO_4)_3$ の場合， Eu_2O_2S を生成するが， EuS までしか硫化されなかった。 UO_2SO_4 の場合には， $R_2(SO_4)_3$ の場合とは異なり，オキシ硫酸塩は生成せず， UO_2 および UOS を経由して $\beta-US_2$ を生成した。次に，硫化物の電気伝導度を測定した結果， R_2S_3 や US_2 は金属的な伝導性を，また， UOS は半導体的な伝導性を示すことが分かった。

3. 貴金属硫化物の構造形態制御と電気的性質

白金ブロンズは $M_xPt_3O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) の化学組成をもち， Pt_3O_4 の立方格子に金属 M (Na ,

Ca, Ba, Ni etc.) が入った構造をとる。一方、酸素の代わりに硫黄が入った Pd 化合物 MPd_3S_4 は幾つかの希土類元素および U について知られているが、それらの合成条件や性質はよく分かっていない、そこで MPd_3S_4 ($\text{M} = \text{Eu}, \text{U}$) を合成し、合成条件や結晶構造、電気的性質を調べた。 MPd_3S_4 は EuS あるいは $\beta\text{-US}_2$ と Pd, 硫黄を計算量計りとり、摩砕・混合した後、石英管に真空封入し、温度 900°C で 3 日保持して製した。粉末 X 線回折線の結果から、 EuPd_3S_4 を初めて単相で合成することができた。また、 UPd_3S_4 の場合には U の不定比性が見られ、これを $\text{U}_x\text{Pd}_3\text{S}_4$ と表わすと $x = 0.92$ 付近においてほぼ単相で合成できた。 $\text{U}_x\text{Pd}_3\text{S}_4$ の格子定数は x 値の増加とともに増加する傾向が見られた。また、他の希土類元素の MPd_3S_4 の場合には格子定数と結晶半径の間に直線関係が見られるが、Eu および U の場合には直線よりずれていた。これは、Eu(III) あるいは U(IV) よりも結晶半径の大きい Eu(II) あるいは U(III) が混在しているためと考えられた。 EuPd_3S_4 および $\text{U}_x\text{Pd}_3\text{S}_4$ の電気伝導度を測定した結果、両者は金属的な挙動を示すことが分かった。

4. ウランの乾式処理法に関する研究

不整合関連型鉱床から産出した鉱石中の U および Ra を分離し、かつ廃棄物を無害化するために、熔融 NaOH を用いて鉱石を処理するプロセスについて検討した。NaOH を 350°C まで加熱して熔融させ、鉱石と反応させると、鉱石中 U および Ra の一部は NaOH 中へ分離された。さらに残さを硝酸処理すると、さらに U および Ra が溶出し、複合酸化物を形成していたと考えられた。この方法により、鉱石中の U および Ra をそれぞれ10数%、数%に分離・除去できた。次に、燃料の転換、再転換工程におけるフッ素の有効利用を図るために、 O_2 を用いるプロセスについて検討した。まず、 UO_2 を HF により UF_4 にした後、 O_2 と反応させて UO_2F_2 と UF_6 を得る。濃縮および劣化 UF_6 は H_2O により UO_2F_2 と HF とし、 UO_2F_2 を H_2 還元して、 UO_2 と HF を得る。HF は UO_2 のフッ化に再利用する。つまり、系外からは O_2 および H_2 を供給するのみで、フッ素を循環利用できることが分かった。また、劣化 UF_6 を AlI_3 と反応させて UI_4 を生成し、金属 U へ再転換するプロセスについても検討した。

5. 機能性新素材の微視的構造と急冷凝固法による組織形態制御および特性評価

機能性新素材の中で、形状記憶合金はインテリジェント素材として開発されている。 Ti-Ni-Cu は機械的特性が優れ、 Ti-Pd-Ni は高温で形状記憶特性を示す。本研究では $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ の相変態に伴う Cu 原子位置の変化を明らかにするため、パルス法核磁気共鳴装置により ^{63}Cu のスペクトルを観測し、マルテンサイト変態に伴う半値幅の変化を測定した。急冷凝固により作製したリボン状試料 $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{39}\text{Ni}_{11}$ および $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{35}\text{Ni}_{15}$ において、急冷状態の変態温度は従来法で作製した場合に比べ低くなるが、本研究では熱処理により変態温度がどのような変化を示すかを明らかにするため変態温度の測定を行った。 1173 K 、 90 ks までの熱処理により変態温度は上昇したが、 14.4 ks 以上の熱処理時間ではほぼ一定の変態温度を示し、合金組成や熱処理には大きく依存しなかった。気相制御研究分野においてカルシウム熱還元法により作製された TiNi 合金粉末の特性評価のため形態を観察し、変態温度を測定した。その結果、従来法で作製した試料に比べ、広い変態温度幅が観測された。形状記憶合金を複合材の一要素として「インテリジェント」な素材を作り、原子力や医療の分野で使用する基礎的研究を行った。

6. 都市資源の有効利用

都市資源の有効利用について宮城県工業技術センターから依頼を受け、基礎的な検討を開始した。三陸沿岸の牡蛎殻は膨大な廃棄量であり、此の廃棄物と宮城県の獣骨の処分とを兼ねた有効利用法の基礎的な検討を開始した。牡蛎殻は炭酸カルシウムであり、獣骨は磷酸カルシウムであるので被加工性が異なる。第三元素を添加して安定な化合物を生成させることにより有効利用の可能性を見出した。