

研究活動報告

複合系制御研究分野 (1996.1~1996.12)

教 授：藤野威男；助教授：佐藤修彰；講 師：松本 實
助 手：山田耕太

研究留学生：A.A. Zubkov, Z.V. Matamoros

大学院生：分島 亮，増田秀俊，中間昌平，杉村彰則

学部学生：亀田泰英，秋場知晴，市川恒希

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、ウランを含むレアメタル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、組成、形態および機能評価を行っている。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 UO_2 燃料の高燃焼度化のため、低原子価金属 M を加えて燃料を $\text{M}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ 固溶体とすれば、この固溶体は UO_{2+x} とは異なり x の負値に幅広い不定比領域をもち、この領域内で $p(\text{O}_2)$ は低い値に保たれることが予想される。本年度は、Mg および Eu あるいは Nb を含む固溶体の $p(\text{O}_2)$ や固溶度ならびに $\text{M}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ の固溶形態を調べた。 $\text{Mg}_y\text{Eu}_z\text{U}_{1-y-z}\text{O}_{2+x}$ の場合、 z の増加につれて、 x は負の方向へ、 $p(\text{O}_2)$ は増加する傾向が見られた。 ΔS_{O_2} および ΔH_{O_2} を求めた。また、 $\text{Mg}_y\text{Eu}_{0.05}\text{U}_{0.95-y}\text{O}_{2+x}$ の TEM 観察により、粉末X線回折において単相である固溶体中に僅かながら MgO 相 ($p(\text{O}_2) = 10^{-13}\text{atm}$, $y = 0.05$) あるいは高 Mg 濃度固溶体相 ($p(\text{O}_2) = 10^{-5}\text{atm}$, $y = 0.05, 0.10$) が確認され、2相の場合 ($p(\text{O}_2) = 10^{-13}\text{atm}$, $y = 0.10$) には MgO の出現頻度が増加した。さらに、EDX スペクトルを用いて固溶体相中の Mg および Eu を定量的に分析することができた。Nb を添加した場合には UO_2 と未知相が現れた。未知相の最強ピークの強度と Nb の添加量 y との間に見られた直線関係から、Nb は UO_2 に事実上固溶せず、また、未知相は Sb_2PbO_6 型の結晶構造をもつ Nb_2UO_6 であることが分かった。 $\text{Mg}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ 固溶体では、 $p(\text{O}_2)$ の急変点が $x < 0$ の領域に現れ、 $y = 0.10$ および 0.15 では高 $p(\text{O}_2)$ において単相となるが、 $p(\text{O}_2) = 10^{-8} \sim 10^{-10}\text{atm}$ の範囲において一旦 2 相になり、さらにそれ以下の $p(\text{O}_2)$ において再固溶する様子が見られた。 $\text{Mg}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ ($y \leq 0.10$) の密度は、 y の増加に対して Mg が格子間あるいは格子上に固溶する場合の中間の変化を示した。格子間 Mg の割合は全 Mg の 60% であり、 $\text{Mg}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ 固溶体の ΔS_{O_2} において格子間 Mg を考慮することにより説明できた。

2. レアメタル硫化物、複硫化物の合成と素材機能の評価

レアメタル硫化物を素材として利用するためには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。本年度はアルカリ金属とウランを含む複硫化物の合成を行った。 CS_2 と硫酸ウラニルとの炭硫化反応により得られた $\beta-\text{US}_2$ と M_2CO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) とを所定の組成比になるように秤量後、磨碎混合し、 CS_2 雰囲気中 800°C において 2 時間反応させた。 $\text{M}/\text{U}=2$ の場合にのみ単相の化合物が得られた。X線回折の結果からその構造は $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 構造と類似しており、また化学分析による組成は M_2US_3 であった。そこで同構造をもとに組成比を考慮し、別の結晶構造モデル ($\text{C}2/\text{m}$) に対して、LAZY により回折パターンを計算した結果、計算値と実測値がよく一致した。 Na_2US_3 の比抵抗は温度の上昇とともに低下しており、半導体的な挙動を示すことが分かった。また、U および La を含む複硫化物、 La_2US_3 を合成し、この化合物が U_2S_3 型の結晶構造をとることを示した。さらに、電気伝導度およびホール効果の測定

結果からこの化合物はn型半導体であり、そのバンドギャップは0.693eVであることが分かった。

3. 白金族硫化物の形態制御と電気的性質

パラジウムブロンズ(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 (M=La, Nd, Eu, Gd, Dy, Yb)を合成し、合成条件や結晶構造、電気・磁気的性質を調べた。 MPd_3S_4 は M_2S_3 あるいはEuSとPd、硫黄を計算量計りとり、摩碎・混合した後石英管に真空中封入し、温度900°Cで3日保持して製した。粉末X線回折の結果から、単相の MPd_3S_4 であることが分かり、Rietveld解析を行ったところ、Eu以外は立方晶で空間群Pm3nをとるが、Eu Pd_3S_4 の場合には $P\bar{4}3n$ をとることが分かった。また、 MPd_3S_4 (M=La, Nd, Eu)の電気伝導度をヘリウムクライオポンプを用いて室温から15K迄測定した結果、いずれの場合も温度の増加とともに電気伝導度は低下し、金属的な伝導を示した。さらに室温におけるホール効果を測定したところ、キャリヤータイプはn型、つまり電子伝導であり、La, NdおよびEuの場合の単位格子あたりの電子数は1.71, 1.68および0.82個であった。LaおよびNdの場合には $M^{3+}Pd^{2+}_3S^{2-}_4$ の単位格子あたりの過剰電子数2に対応していた。またEuの場合には2価および3価の混合原子価を取ることにより単位格子あたり1個の電子に対応していた。このEu Pd_3S_4 についてメスバウラー効果や磁化率を測定した結果、 Eu^{2+} と Eu^{3+} が1:1の比で存在しており、ホール効果の結果と一致していた。

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、溶融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まで加熱して溶融させ、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。大気流下において鉱石1.5gにNaOHを6g加え、350°Cにおいて2時間加熱処理した場合、1M硝酸による浸出後、残さ中のUを7.2%まで分離・除去できた。硝酸処理のみの場合には残さ中のUは30%程度残っており、NaOH処理の効果があることが分かった。また、鉱石3gにNaOHを27g加え、大気通気の代わりに酸素吹き込みにより同様の試験を行ったところ、残さ中のUを0.9%まで分離・除去できることが分かった。さらに、NaOHのみの場合には腐食性が強いため、NaClを用いた場合や、窒素吹き込みの効果について検討した。

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Ti-Ni, Ti-Pd-Ni, ZrPdおよびNi₂MnGaの微視的構造の解明と急冷凝固法による組織形態制御および特性評価の研究と応用開発研究を行った。形状記憶合金Ti-Niの板状試料につき形状制御を目的とした電磁・熱・機械的特性評価を行い、理論値と実験値の比較を行なって、良く一致する結果を得た。さらに、変形特性を計算によって求めた。適応流動制御について計算と実験を行い、この合金を用いての流れの制御の研究を行った。また、TiNi形状記憶合金を用いての人工尿道弁の開発を行っており、動物実験の段階に至っている。気相制御研究分野でカルシウム熱還元法により作製したTi-Ni粉末試料につき組成分析、変態温度の評価を行った。次に、急冷凝固ZrPdを作製し、結晶構造、変態温度について測定を行った。この変態温度は約970Kでアーカ溶解材と比べ約140K高くなり、変態温度幅が広くなった。真空中1073Kでの熱処理を行い、10ksまでAsはほぼ一定の値を示した。Ni₂MnGaは強磁性体形状記憶合金で多機能型の物質として注目されている。表面観察によると急冷凝固リボン状試料では組織の大きさに不均一性が見られた。Ni₂MnGaのホイスラー型の結晶構造を保ったままの組成範囲の試料を作製し、これらの試料の結晶構造、磁気特性、形状記憶特性について実験を行った。変態温度とキューリー点などの磁気特性は組成に大きく依存した。