

研究活動報告

複合系制御研究分野 (1995. 1~1995. 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：A.A. Zubkov, Z.V. Matamoros
 大学院生：分島 亮，増田秀俊，中間昌平
 学部学生：大村道明，亀田泰英，鈴木孝宏

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 ($p(\text{O}_2)$) 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 $M_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ 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 $M_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ の形態について調べた。 $\text{Mg}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ 固溶体の場合， $p(\text{O}_2)$ の急変点が $x \leq 0$ の領域に現れる。これに対し， $\text{Mg}_y\text{Eu}_z\text{U}_{1-y-z}\text{O}_{2+x}$ 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。また， $\text{Mg}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ は $y < 0.02$ に固溶限があり，それ以上では一旦2相になり， $y = 0.15$ において再固溶する様子が見られたが， Nb を添加した場合にも同様な挙動が見られた。さらに，TEM により $\text{Mg}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ を観察すると，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 相が確認されるとともに，EDX スペクトルを用いて固溶体相中の Mg を定量的に分析することができた。一方， H_2 雰囲気，1473K において調製した $\text{Mg}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ 固溶体の y に対する密度の変化は， MgO が格子間および格子上に存在する可能性を示唆した。

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 ($M = \text{Li}, \text{Na}$) とを所定の組成比になるように秤量後，磨砕・混合し， CS_2 雰囲気中 1073K において2時間反応させた。 $M/U = 2$ 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 Na_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 ($C2/m$) を組み，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。

3. 白金族硫化物の形態制御と電気的性質

白金ブロンズ ($M_x\text{Pt}_3\text{O}_4$, $M = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ni}$ etc., $0 \leq x \leq 1$) と同様な結晶構造を有する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 ($M = \text{Eu}, \text{La}$) を合成し，合成条件や結晶構

造、電氣的磁氣的性質を調べた。MPd₃S₄はEuSあるいはLa₂S₃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1173Kで3日保持して製した。粉末X線回折の結果から、EuPd₃S₄およびLaPd₃S₄を単相で合成することができ、いずれも立方晶で空間群P43nをとることが分かった。また、Eu_xLa_{1-x}Pd₃S₄(x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8)の場合には、xの増加とともに格子定数も連続的に変化することが分かった。MPd₃S₄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、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EuPd₃S₄のホール効果を測定したところ、キャリアタイプはn型、つまり電子伝導であり、キャリア濃度は $2.78 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ であった。これは単位格子あたり0.8個の自由電子に相当し、Euは2価および3価の混合原子価を取ることが分かった。同じ試料につきメスbauer効果を測定し、同様な結論を得た。

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623K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、複合酸化物を形成していたと考えられるUおよびRaが溶出した。鉱石1.5gにNaOHを6g加え、623Kにおいて2時間加熱処理した場合、0.1M硝酸による浸出後、鉱石中のUおよびRaをそれぞれ7.2%、11.0%まで分離・除去できた。硝酸処理のみの場合、残さ中のUおよびRaはいずれも数10%残っており、NaOH処理の効果があることが分かった。NaOHのみの場合には腐食性が強いいため、NaOHを含む混合熔融塩系について同様の試験を行ったところ、Na₂CO₃やNaClとの二元系の共晶塩を用いた場合には、装置の腐食を低減できるとともにNaOHの場合と同様なUおよびRaの除去効果が見られた。

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について研究を行った。Ti-Niの形状記憶特性と粒界性格分布の相関関係について実験を行い、粒界が形状記憶特性に大きな影響をもつことを明らかにした。特に、急冷凝固Ti-Ni試料についてはこの効果が大きい。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い、よく一致する結果を得た。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。急冷凝固Ti-Pd-Niの引っ張り強度測定による機械的特性評価を行った。この合金はアーク溶解材と比べ大きな強度を示した。ZrPdは約830Kで相変態を行う金属間化合物である。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。この結果、急冷凝固法によって作製したリボン状試料は、一部非晶質の部分を持ち、アーク溶解材とは異なる結晶構造をもつことが明らかとなった。この変態温度は約970Kでアーク溶解材と比べ約140K高くなり、変態温度幅が広がった。Ni₂MnGaは強磁性体であるとともに形状記憶効果を示す多機能型の物質である。Ni₂MnGa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。

6. 都市資源の有効利用

生活に関わる産業から排出される種々の廃棄物を都市資源として有効利用する方法について基礎的な検討を行った。宮城県工業技術センターから依頼をうけ、三陸沿岸部において廃棄される牡蛎殻と、宮城県内における獣骨を組み合わせて有効利用する方法を検討した。牡蛎殻の炭酸カルシウムと、獣骨の磷酸カルシウムでは被加工性が異なるので、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、レンガや景観材への応用を検討した。