

## 研究活動報告

## 気相制御研究分野 (1996. 1~1996.12)

教授：板垣乙未生；助教授：日野光久；助手：大塚 誠  
大学院生：G. Roghani, 王 乾 坤, 宇都宮宮昭, 文 南 日  
A. Zakeri, 今村正樹, 原田健太郎, 藤田康世  
山内輝和, 菊地英幸, 中川原 聡, 松本 徹  
松永康紀

研究留学生：R.U. Pagador, J.M. Lara, J.C. Font

本研究分野では、レアメタル合金および非鉄ベースメタルの気相制御を中心とした高温プロセスに関する研究を行っている。1996年の研究活動の概要を以下に紹介する。

### 1. スパッタリング法による LaNi<sub>5</sub> 水素吸蔵合金薄膜の作製およびその評価

LaNi<sub>5</sub> 合金薄膜の水素吸蔵特性は、薄膜の作製方法や作製条件の違いにより著しく影響される。これは、薄膜の水素吸蔵特性がその組成や組織だけでなく構造にも敏感に影響することを示唆する。そこで、スパッタリング法において高周波電力、ガス流量および基板温度などの作製条件を変化させて LaNi<sub>5</sub> 合金薄膜を作製し、その組成、組織、構造などについて系統的に調査した。作製された薄膜はすべて LaNi<sub>5</sub> 合金であり、そのニッケル濃度は高周波電力の増加に伴い単調に減少し、ガス流量あるいは基板温度には影響されなかった。高周波電力の低い場合には、低温で非晶質、高温で繊維状あるいは等軸粒組織を持つ結晶質となり、c 軸が基板面に平行となる配向性を示し、一方、高周波電力の高い場合には、すべての基板温度において繊維状組織を持つ結晶質となるが、その結晶配向性は大きく変化した。バルク材に対する薄膜の格子定数のずれは、a 軸では基板温度によらず高周波電力の減少に伴い単調に減少し、c 軸では基板温度あるいは高周波電力によらず 1% 程度の値を示した。また、作製された LaNi<sub>5</sub> 薄膜の水素吸蔵特性についても調査した。

### 2. カルシウム熱還元法による機能性合金粒子の直接製造

次世代のニッケル水素電池の電極材料として注目されている AB<sub>2</sub> 型水素吸蔵合金である Zr-Ni-Mn 合金粉末をカルシウム熱還元法により作製し、その水素吸蔵特性と組織・結晶構造との関係を調べた。副相の存在する合金では Mn 量の増加に伴い副相が減少して単相化し、また、副相の減少に伴い水素吸蔵量は増加した。一方、単相合金では、Mn 量の増加に伴い格子定数ならびに水素吸蔵量が著しく減少した。格子体積と水素吸蔵量の間には良い相関が現れた。さらに、圧力-組成等温線図における水素解離圧は、格子体積の増加に伴い単調に減少した。そこで、良好な水素吸蔵特性を有する合金は、副相をほとんど含まず、格子定数の大きなものであることがわかった。また、カルシウム熱還元法による光磁気記録媒体用 Fe<sub>2</sub>Tb, Fe<sub>2</sub>Dy の直接製造実験を行い、合金化合物の生成速度や反応拡散機構などを調べた。

### 3. 鉛および亜鉛の新製錬法に関する研究

鉛の新製錬法として実用化が試み始められている QSL 法の酸化帯スラグに関する熱力学的挙動を調べるため、CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>n</sub>-PbO 系スラグと鉛の 2 相の平衡実験を行い、固体電解質を用いた電池により、平衡酸素分圧を測定した。その結果より、PbO の活量、スラグ中 PbO の活

量係数，スラグ中鉛の溶解度などのデータを得た。また，スラグー鉛相間の銅，銀，ヒ素，アンチモンなどの微量成分の分配係数を測定し，分配挙動とスラグの成分組成，酸素分圧との関係を明らかにした。これらの実験結果に基づいて，酸化物の活量係数を導出するなど熱力学的な解析を行った。また，亜鉛の新製錬法として提案されている Warner 法の熱収支計算および物質収支計算の基本として重要な熱量データ，相平衡データ，熱力学的データを測定，集積し，これらに基づいて Warner 法のプロセス条件を解析した。

#### 4. 銅酸素溶練に関する熱力学的研究

銅酸素溶練における酸素利用に関しては，省エネルギー効果などの検討のみならず，溶練諸相の成分元素の挙動に対する理解も重要である。そこで，0.1atm 以上の高 SO<sub>2</sub> 分圧下での銅マットーラグーガス間の平衡実験を行い，スラグ中への銅，イオウの溶解度，スラグーマット間における微量成分の分配係数などに及ぼす SO<sub>2</sub> 分圧，スラグの成分組成，マット品位などの影響を体系的に調べた。同一マット品位で SO<sub>2</sub> 分圧を変化させた場合，同一スラグ中への銅およびイオウの溶解度は変化しないが，微量成分の分配係数は SO<sub>2</sub> 分圧が増加すると増大することがわかった。これらの挙動を熱力学的に合理的に説明することができた。

#### 5. ニッケル溶練に関する基礎研究

世界中に広く分布するニッケルの低品位酸化鉱であるラテライト鉱を原料とするフェロニッケル，あるいはニッケル溶練における有価金属のスラグ損失，および不純物のスラグへの除去プロセスを知るために，酸素分圧の制御雰囲気下で，熔融 Ni-Cu-Fe ないしは Ni-Fe 合金と FeO<sub>x</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> スラグ相間の平衡関係，および 2 相間の微量元素の分配挙動を 1673~1873K の温度範囲で明らかにした。スラグ相とニッケル合金相間の微量元素の分配挙動と酸素分圧との関係から，スラグ中の成分は NiO, CuO<sub>0.5</sub>, CaO, SbO<sub>1.5</sub> 等の酸化物形態であることが推察された。また，クヌーセンセルー高温質量分析法を用いて熔融 Ni-Cu-Fe 系合金の活量，さらにニッケル合金に微量溶解する成分の活量を測定した。本研究で得た微量元素の分配挙動と合金中の活量の関係を用いてスラグ中の活量係数を導出することにより，スラグへの微量元素の溶解機構について熱力学的に解析した。

#### 6. 高温金属溶媒抽出法による合金鋼からの Ni, Co の分離

初期に建設された原子力発電所は運用限界に近づいているのが多くあり，近い将来，次々と操業停止になることが予想され，ステンレス鋼を含む大量の合金鋼スクラップの発生が見込まれる。合金中には放射化されたニッケル，コバルトが含まれており，これらの成分を乾式法により鉄から分離することが可能であれば，厳重に管理，保存する必要がある低レベル放射性廃棄物の量を大幅に低減でき，また鉄をリサイクルにより再使用することが可能になることから経済的効果も大きい。本研究では溶媒金属として鉄の溶解度が小さい鉛，錫およびカルシウムを用いてニッケル，コバルトを鉄から抽出，分離する実験を行った。その結果，錫またはカルシウムを用いれば，鉄からニッケルを分離することは可能であるが，鉄と化学的性質が非常に類似しているコバルトは数段の抽出工程を必要とすることが明らかとなった。また，ステンレス鋼のように大量のクロムが共存すると鉄との分離挙動に対して大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。これらの結果は高級鋼を大量に使用する化学プラントから発生するスクラップに対しても応用することが可能である。