

研究活動報告

複合系制御研究分野 (1997.1~1997.12)

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, 王 雅 蓉

大学院 生：分島 亮, 増田秀俊, 杉村彰則, 岡崎 学, 中澤将人

学部 学生：原 大周, 星 由英

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 A を加えて燃料を $\text{A}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ 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, この領域内で酸素ポテンシャル ($p(\text{O}_2)$) 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 を含む固溶体の $p(\text{O}_2)$ やその急変位置について O/M 比の関数として定量的に調べた. $\text{Eu}_z\text{U}_{1-z}\text{O}_{2+x}$ の場合, z の増加につれて, $p(\text{O}_2)$ は増加し, その急変位置は x の負の方向へシフトする傾向が見られた. この急変位置の O/M 比は $z=0.05$ では温度によって変化しないが, $z=0.1$ では 1000°C から 1200°C へ高まると僅かながら増加する傾向が見られた. さらに Mg, Eu 四元系固溶体では $p(\text{O}_2)$ の急変位置の O/M 比の温度依存性が大きく, その値は 2.0 より相当低い, 温度が上がると高まることが分かった. このため, 1000°C および 1200°C における O/M 比に対する $p(\text{O}_2)$ の曲線はその急変位置の前後において上方および下方にて交差し, この範囲では 1000°C の $p(\text{O}_2)$ の方が 1200°C の値よりも高くなるという特異な挙動が見られた. $p(\text{O}_2)$ の温度変化より $\Delta\bar{S}\text{O}_2$ および $\Delta\bar{H}\text{O}_2$ を求め, Mg および Eu を含む固溶体の熱力学的性質について検討した.

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ー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希土類元素およびウランを含む四元系複硫化物の合成を行った. Li_2CO_3 , Lu_2O_3 および UO_2 を CS_2 と 800°C , 2 h 反応させると $y=0.2\sim 0.8$ において $\text{Li}_x(\text{Lu}_y\text{U}_{1-y})\text{S}_z$ が得られた. X線回折の結果からこの化合物は NaCl 型構造 (立方晶系, S. G.: $Fm\bar{3}m$) を示し, 三元系硫化物 LiLuS_2 (六方晶系, S. G.: $R\bar{3}m$) や Li_2US_3 (単斜晶系, S. G.: $C2/m$) とは異なる構造をとることが分かった. 単相の $\text{Li}_x\text{Lu}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{S}_z$ について Rietveld 解析により構造を精密化し, 格子定数 5.420 \AA , (Li, Lu, U) および S の等方性温度因子 0.54, 0.35 を得た. また, 占有率から得られた組成は $\text{Li}_{1.5}\text{Lu}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{S}_{2.5}$ であり, Li および S の化学分析による組成 $\text{Li}_{1.42}\text{Lu}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{S}_{2.43}$ と一致した. 次に, UO_2 を CeO_2 に置き換えて同様の実験を行った結果, 上記と同様に LiLuS_2 や LiCeS_2 (Th_3P_4 型構造) とは異なり, NaCl 型構造の四元系複硫化物 $\text{Li}_x(\text{Lu}_y\text{Ce}_{1-y})\text{S}_z$ ($y=0.2\sim 0.8$) が得られた. この化合物の精密化後の格子定数は 5.531 \AA , 組成式は $\text{Li}_{1.92}\text{Lu}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{S}_{2.18}$ (化学分析では $\text{Li}_{1.17}\text{Lu}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{S}_{2.17}$) であった.

3. 化合物の形態制御と電氣的, 磁氣的性質

パラジウムブロンズ (MPd_3S_4 , M = 希土類元素, U) について調べている. U の場合には $\text{U}_x\text{Pd}_3\text{S}_4$ として報告されているものの, その合成条件や性質はよく分かっていない. そこで

$U_xPd_3S_4$ ($x=0.5-1.5$) を合成し、合成条件や結晶構造、磁氣的性質を調べた。 $U_xPd_3S_4$ は β - US_2 と Pd, 硫黄を計算量計りとり、摩砕・混合したのち石英管に真空封入し、温度900℃で3日間保持して製した。粉末X線回折の結果から、 $x=1$ の場合には $U_xPd_3S_4$ と少量の UOS 相であることが分かった。この試料について Rietveld 解析を行ったところ、立方晶、空間群 $Pm\bar{3}n$ により精密化でき、占有率から $U_{0.90}Pd_3S_4$ の組成とともに、U, Pd および S の等方性温度因子についてそれぞれ 0.59, 0.70, 0.70 \AA^2 を得た。また、 $U_{0.90}Pd_3S_4$ の磁化率を振動型磁気天秤 (VSM) を用いて室温から 7 K まで測定した結果、磁化率は温度とともに増加した。Curie-Weiss 則に従うものとして、ワイス定数 (Θ) = -26.3 K および有効磁気モーメント (μ_{eff}) = $2.71 \mu_B$ を得た。この μ_{eff} と、U が U^{3+} あるいは U^{4+} をとった場合の μ_{eff} を比較すると、この化合物中では U^{3+} および U^{4+} がほぼ 1 : 1 で存在していることが分かった。また、ヒートフロー型熱量計により $BaPdS_2$ や $LaPd_3S_4$ の生成エンタルピーを測定した。

次に、リチウムイオン電池正極材料の薄膜化のために、ESD 法による遷移金属酸化物薄膜の作製と評価を行った。Li および Ni 酢酸塩のエタノール溶液を 11kV の直流電圧を印加したニードル (内径 0.3 mm ϕ , 外径 0.5 mm ϕ) へ送液し、 350°C に加熱された金円板 (6 mm ϕ , 0.1 mm 厚) 上に噴霧後、酸素雰囲気中で熱処理 (700°C , 90m) した。生成物は $LiNiO_2$ (α - $NaFeO_2$ 型) 薄膜であった。膜厚は噴霧時間とともに増加し、6 h において平均膜厚 $10.3 \mu\text{m}$ を得た。得られた $LiNiO_2/Au$ 電極の酸化還元特性を電気化学的手法により調べた。

4. ウランの乾式処理法に関する研究

鉱石からウランおよび有価成分を抽出分離するとともに、ラジウムおよびトリウムを除去して鉱滓を無害化する乾式製錬プロセスの開発に関する基礎的な検討を行った。

不整合関連型鉱床のウラン鉱石を熔融 NaOH と反応させることにより鉱石中の U および Ra を Na との複酸化物としたのち、酸あるいは水により浸出することで、残さ中の U および Ra 量を 0.1 ~ 3.1 および 1.2 ~ 4.9% まで減少することができた。熔融塩中へガス (空気, 酸素, 窒素) を吹き込むと、攪拌により反応を進行させるものの、ガス中の酸素分圧には影響されないことが分かった。また、腐食性の強い NaOH の代わりに熔融 NaCl を用いると、残さ中には U が 42 ~ 80% 残存し、複酸化物化が十分進んではいないが、Ra は 5.0 ~ 7.6% まで減少し、熔融 NaCl 処理が Ra の選択的浸出に有効であることが分かった。

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, Ni_2MnGa , $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ および Fe-Mn-Si の微視的構造と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。インゴットよりロールを用いた圧延法で Ti-Ni 形状記憶合金薄膜 (膜厚: 20, 10 および $5 \mu\text{m}$) を作製した。得られた薄膜は $10 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ の均一なシート状であった。これらの薄膜につき表面観察, 組成分析, X線回折による結晶構造解析, X線回折の温度変化による変態温度の測定および応力-歪み曲線の測定を行い、これらの薄膜はバルク材と同様な材料および機械的特性をもつことを明らかにした。マイクロアクチュエーターとして使用できる。Ti-Ni 形状記憶合金を用いた人工尿道弁を開発しているが、本年度はこれに改良を加え、さらに小型化・軽量化を行い、動物実験を続けている。強磁性をもつ形状記憶合金 Ni_2MnGa はホイスラー型の規則格子合金で磁場によって誘起される形状記憶効果を示す可能性がある。 $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x=0 \sim 0.19$) の試料を作製し、単一相であることを確認した。結晶構造, 変態温度, 低磁場帯磁率および形状記憶特性を測定した。Ni 濃度を増加すると、正方晶 (低温相) から立方晶 (高温相) に変態する温度が上昇し、キュリー温度が低下した。この材料は磁場の温度変化を利用したセンサーとスイッチに応用できる。さらに、変態温度を生活環境温度に近づけた磁場誘起形状記憶合金の開発が可能となった。新しい形状記憶合金 Fe-Mn-Si 系の作製に着手した。