

<記事>気相制御研究分野 (1993.1-1993.12) (研究活動報告)

著者	板垣 乙未生, 日野 光久, 大塚 誠, 山口 勉功, 周 玉林, 遠藤 城幸, 小林 宙, 佐武 秀機
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	49
号	1/2
ページ	148-149
発行年	1994-03-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/33890

研究活動報告

気相制御研究分野 (1993. 1~1993.12)

教授：板垣乙未生；助教授：日野光久；助手：大塚 誠
 内地研究員：山口勉功
 客員研究員：周 玉林
 大学院生：遠藤城幸，小林 宙，佐武秀機
 研究留学生：D. Y. Kim, S. Surapunt, R. R. Vazquez, C. M. Nyamai

当分野は、非鉄ベースメタルおよびレアメタル素材のプロセッシングに関する研究を行っている。1993年度においては、希土類元素 (RE) - ニッケル合金の反応拡散、機能性合金粒子の直接製造、亜鉛の高圧融体還元採取法、金属溶媒法による鉄基合金中成分の分離、気相反応法による鉄とニッケルとの相互分離、III - V 族系化合物半導体の熱力学的性質などに関する研究を行っている。以下にこれらの概要を紹介する。

1. 希土類元素 (RE) - ニッケル合金の反応拡散に関する研究

還元拡散法における反応拡散の基本となる相互拡散係数を測定するとともに、カルシウムによる反応拡散の促進効果について調べた。RENi₅ 固溶体の RE 側の液相線組成を有する RE - Ni 2 元系合金と固体ニッケルとから成る拡散対を用いて、LaNi₅, CeNi₅, PrNi₅, NdNi₅ 各固溶体中の相互拡散係数 \bar{D} を 1403 ~ 1513K の温度範囲で測定した。この結果、 \bar{D} は La < Nd \approx Pr < Ce の順に大きくなることが分かった。また、3 元系固溶体 (Ce, La)Ni₅ および (Nd, La)Ni₅ 中の La, Ce, Nd などの拡散を、EPMA による固溶体成分の濃度分布測定によって調べ、La や Nd に比べて Ce の拡散が著しく速いことを明らかにした。さらに、Ni / CaNi₅ / La - Ni 融体から成る拡散対を用いてカルシウムによる反応拡散の促進効果を調べた結果、LaNi₅ 層の成長速度が CaNi₅ 薄膜の厚さとともに著しく増大することが分かった。本実験で求められた相互拡散係数の値を用いて還元拡散法の考察を行い、RE 成分がニッケル粒子中に反応拡散して RENi₅ を生成する速度の定量的評価を試みた。

さらに、La - Ni, Ce - Ni, Pr - Ni, Nd - Ni 2 元系合金の状態図を 1100K から RENi₅ の融点までの温度範囲および 55mol%Ni 以上の高ニッケル組成域で決定し、RE₂Ni₅, RENi₃, RE₂Ni₇, RENi₄, RENi₅ などの化合物のうち、RENi₅ だけがかなり広い固溶幅を有する固溶体であることを明らかにした。また、反応拡散の途中に出現する各種の RE_xNi_y 化合物が本実験で決定された状態図と良く対応することが分かった。

2. 還元拡散法による機能性合金粒子の直接製造に関する研究

(a) RENi₅ (RE: La, Ce, Pr, Nd) 系水素吸蔵合金粒子

希土類酸化物のカルシウム還元による RENi₅ の生成について調べ、RENi₅ の生成速度が La - Ni 系と Ce - Ni, Pr - Ni, Nd - Ni 系とでかなり著しく異なることを明らかにした。La - Ni 系の場合、試料中の La がすべて LaNi₅ の形に合金化するのに 1323K の高温でも 4.26ks 以上の時間を要するが、Ce - Ni, Pr - Ni, Nd - Ni 系では、1223K の低温でも 2.46ks 程度の時間で反応が完結している。また、RENi₅ の生成が、RE + 5Ni = RENi₅ なる RE と Ni との間の直接反応ではなく、CaNi₅ + RE = RENi₅ + Ca なる置換反応によって進行することが明かとなった。この置換反応の存在によって RENi₅ の生成が促進される

ものと考えられ、Ca-Ni系化合物の生成のしやすさを対比することによって、La-Ni系とその他の系との間に見られる RENi_5 の生成速度の相違を説明することができた。

(b) RmNi_5 (Rm: ミッシュメタル)系水素吸蔵合金粒子

ミッシュメタル酸化物の主要成分である La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 を種々の配合比で混合して作製したペレットをカルシウムにより還元し、生成された RmNi_5 の水素吸蔵特性 (PCT相関や水素の吸収・脱離速度など)を調べた。この結果、ペレット中の La_2O_3 成分の増加とともに平衡水素圧の平坦性および水素吸蔵量が増大することが確認された。また、ペレット中にコバルト酸化物やアルミナを混入し共還元することにより、合金粉末の水素吸蔵特性が著しく向上することが分かった。

(c) その他の機能性合金粒子

酸化物のカルシウム還元によって作製された $(\text{Ni}, \text{Mn})_2\text{Zr}$, NiTi , Fe_2Dy , Fe_2Tb 粉末の生成反応機構と水素吸蔵特性 ($(\text{Ni}, \text{Mn})_2\text{Zr}$), マルテンサイト変態特性 (NiTi), 磁性特性 (Fe_2Dy , Fe_2Tb)について調べた。

3. 亜鉛の高圧融体還元採取法に関する基礎的研究

本研究室では、溶銅のように亜鉛の活量を下げるものを循環媒体として用いて亜鉛融体の収率を上げる「亜鉛の高圧融体還元採取法」を提案している。このプロセスの基礎研究として、銅と亜鉛をベースとするCu-Zn-X (X: Pb, Ag, Au) 3元系融体の成分活量を等温等圧法により測定し、循環媒体として用いられる合金融体の熱力学データの集積とそのデータベース化を進めた。これら3元系合金の熱力学諸量をRedlich-Kisterの多項表示式を用いて組成の関数として表すことができた。

4. 金属溶媒法による鉄基合金中成分の分離回収

溶融鉛、スズ、鉛-スズ合金などの溶媒を用いて、ステンレスなどの鉄基合金中のコバルト、ニッケルなどの成分を溶湯から直接的に分離する「金属溶媒抽出法」を提案し、溶解平衡実験により各種成分と鉄との分離係数を求めた。また、原子力発電所の廃炉処理などに本方法を適用するため、ステンレス中のコバルトの除去実験を行った。

5. 気相法による鉄とニッケルの相互分離

廃電池からのニッケル回収を目的として、酸化揮発による鉄、ニッケルとb族元素との分離、カルボニル法によるニッケルの優先揮発、塩化による鉄の優先揮発などを取り上げ、温度やガスの全圧と分離係数との関係などを熱力学的に検討し、分離に最適な反応条件を検索した。

6. III-V族系化合物半導体の熱力学的研究

気相制御法によるIII-V族系化合物半導体の製造の基礎研究として、III-V系合金融体のヒ素、リン、アンチモンなどの平衡蒸気圧を算出し、CALPHADの方法を用いてデータベース化を行った。また、双子型熱量計を用いて、III-V族化合物の生成熱やそれらの混晶の混合熱を測定した。

7. 水素吸蔵合金薄膜の組織と機械的特性に関する研究

水素分離膜や水素透過電極用の水素吸蔵合金薄膜の開発を目的として、スパッタリング法により作製された希土類-ニッケル系やジルコニウム-ニッケル系の合金薄膜の組織と強度について研究を開始している。