

<記事>複合系制御研究分野 (1993.1-1993.12) (研究活動報告)

著者	藤野 威男, 佐藤 修彰, 松本 實, 大川 淳, 齋藤 正敏, 分島 亮, 中島 毅, 中間 昌平, 増田 秀俊
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	156-157
発行年	1994-03-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/33894

研究活動報告

複合系制御研究分野 (1993. 1~1993.12)

教 授：藤野威男；助教授：佐藤修彰；講 師：松本 實

助 手：大川 淳，齋藤正敏 (1993. 9まで)

研究留学生：M. Skrobian

大学院生：分島 亮，中島 毅

学部学生：中間昌平，増田秀俊

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，ウランおよび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，塩化物等を合成しキャラクタリゼーションを行っている．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

軽水炉に使われる二酸化ウラン型核燃料の核反応性を高めるために，ふつう数%の濃縮ウランを加えるが，最近では二酸化プルトニウムを添加した MOX 燃料が考えられている．これらの燃料は高燃焼度までの使用が要請されているので，高燃焼度のため FP が増えても，酸素ポテンシャルの増加により，被覆管内壁が酸化されることがないようにしなければならない．この目的のために低原子価金属 M を含んだ固溶体 $M_yU_{1-y}O_{2+x}$ 燃料が考えられる． U^{4+} よりも低原子価の希土類元素あるいは二価のアルカリ土類金属等を含んだ固溶体 $M_yU_{1-y}O_{2+x}$ を UO_{2+x} と比較すると，同じ x 値において酸素ポテンシャルは固溶体の方が高いが，固溶体は UO_{2+x} と異なり，x の負の範囲に幅広い不定比領域をもち，この領域における酸素ポテンシャルが低い．そこで下限組成の固溶体を燃料とすれば，燃焼の長期に亘り酸素ポテンシャルを低く保つことができる．

この特性を高めるために Mg に Nb あるいは Ti をさらに添加した固溶体を考えた．Nb を 5% 添加した試料と添加しない試料について Mg 濃度 0, 2, 5, 10, 15% の各固溶体の単相領域を酸素分圧を変えて調べた．その結果，固溶体の単相領域は Nb の添加により増加し，高温，低酸素圧下で Mg-Nb- UO_2 固溶体が燃料として有望であることが分かった．

2. レアメタル硫化物，複硫化物の合成とキャラクタリゼーション

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．

まず，希土類硫酸塩の炭素還元について熱重量分析により，Nd 硫酸塩は 600℃ 付近から分解して $Nd_2O_2SO_4$ になり，さらに 800℃ において Nd_2O_2S および $\gamma-Nd_2S_3$ の混合相を生成する 2 段階の反応であることを明らかにした． CS_2 と希土類硫酸塩との場合には，温度などの反応条件を制御することにより，セスキ硫化物や二硫化物を合成できることを明らかにした．熱重量分析により，Nd 硫酸塩は CS_2 中 600℃ 付近からオキシ硫酸塩に分解し，800℃ においてオキシ硫化物の生成反応と競争しながら硫化反応が進行し， Nd_2S_3 を生成することが分かった．さらに Y_2S_3 -BaS 系ならびに Y_2S_3 -BaS-Cu₂S 系の相関係について調べた．

次に，硫酸ウラニルを CS_2 気流中 1270℃ で反応させると 5 時間で $\alpha-US_2$ が単相で得られ，出発物質が UO_3 の場合に比べて反応時間が 1/3 で済むことがわかった．合成温度 1200℃ では $\beta-US_2$ が得られた． β から α 相への転移は温度ではなく，硫黄不足型の不定比性によって生じることが推論された．硝酸溶液中で Ba と U を混合し，蒸発・乾固した後， CS_2 気流中で 1000℃ に加熱することにより， $BaUS_3$ を単相で合成した．1 : 2 に混合した場合には BaU_2S_5 が得られたが，不純物が見られるので，単相での生成条件を検討している． $BaUS_3$ の電気伝導率を室温から 20K までの温度範囲で測定した．この結果， $BaUS_3$ の伝導は半導体的であり，活性化エネルギーは温度によって異なり，25~40K で 0.225meV，250~300K では 25.3meV であった．

3. 貴金属硫化物の構造形態制御と電気的性質

白金ブロンズは $M_xPt_3O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) の化学組成をもち、 Pt_3O_4 の立方格子に金属 M (Na, Ca, Ba, Ni etc.) が入った構造をとる。一方、酸素の代わりに硫黄が入った Pd 化合物 MPd_3S_4 が幾つか知られているが、その性質は良く分かっていない。そこで $NdPd_3S_4$ に加えて $NdPd_3S_{4-x}Se_x$, $Nd_{1-y}Yb_yPd_3S_4$ を合成し、結晶構造と電気的性質を調べた。

$NdPd_3S_4$ は Nd_2S_3 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 900°C で 3 日保持して製した。粉末 X 線回折線の強度を測定し、RIETAN を用いて結晶構造解析を行った。その結果、硫黄は空間群 $P\bar{4}3n$ の 8e 位置にあり、 $u = 0.244$ であることを見いだした。B(Nd), B(Pd), B(S) を定め、R 因子 0.043 を得た。 $NdPd_3S_{4-x}Se_x$ の x の値の最大値は 900°C において $x = 0.65$ であった。一方、 $Nd_{1-y}Yb_yPd_3S_4$ は全率固溶し、Yb の増加とともに格子定数は直線的に減少した。 $NdPd_3S_4$ の電気伝導率は温度とともに単調減少し、挙動は金属的である。この電気伝導率は $LaPd_3S_4$ に比べて 10^3 高い。Se 固溶体の伝導率は $NdPd_3S_4$ よりも、さらに 10^3 高い。

4. ウランの乾式処理法に関する研究

鉱石からの U の分離法として、3 つの乾式プロセスについて検討した。(1) Al 還元と塩化揮発を組み合わせたプロセスでは、鉱石を直接 Al 粉末で還元すると、Fe, As, Si などは Fe 合金相に、U の他、Th, Zr, Mg, Ca をアルミナのスラグ相に分離できることが分かった。(2) 還元塩化プロセスではまず、塩素に水素を添加して還元雰囲気において塩化反応を行うと、 UCl_4 や UCl_6 の代わりに UCl_3 のような低級塩化物が生成し、他の共存元素のうち Fe および Ca は $FeCl_2$ と $CaCl_2$ を生成するが、Al や Si などについては塩化物の生成が抑制されることがわかった。 UCl_3 , $FeCl_2$, $CaCl_2$ の混合塩化物から、 $FeCl_2$ は 750°C で揮発除去し、さらに UCl_3 は 900°C で $CaCl_2$ より揮発分離回収される。また、塩素を添加して UCl_4 を揮発させ、分離効率を高めることができる。(3) 硫化物を経由する塩化処理プロセスでは、まず湿式法の硫酸浸出で得られる硫酸ウランの炭硫化反応により、 1300°C 付近において $\alpha\text{-US}_2$ を、また 1200°C 付近では $\beta\text{-US}_2$ を合成できること、酸化物を原料とするよりも硫酸塩の炭硫化反応の方が有利であることを明らかにした。

5. 機能性新素材の急冷凝固法による組織形態制御

新しいプロセスにより機能性新素材の組織と形態とを制御し、性能の向上に加えて新機能の創生を目的として、急冷凝固法により Ti-Ni 系形状記憶合金を作製し、その特性を評価する研究を行っている。Ti-Pd-Ni ($Ti_{50}Pd_{50-x}Ni_x$, $x = 11, 15$) は高温型形状記憶合金の一つで、Ni 濃度を変えることにより熱弾性型マルテンサイト変態の変態温度を制御できる。単ロール法で作製したリボン状試料のサイズは $30\mu\text{m} \times 2\text{mm} \times 20\text{cm}$ で、金属偏光顕微鏡および走査電子顕微鏡観察の結果、ロールと接触している面は急冷効果により試料長さ方向に柱状の組織をもち、ロールと接触していない面および縁の部分はかなりの凸凹をもつ。X 線回折によれば、結晶性が良く、大きな結晶配向をもつ。このリボン状の試料の結晶構造は低温では B19、高温では B2 の構造で、アーク溶解等の従来の方法で作製した試料と同一であった。透過電子顕微鏡観察では、加熱によって結晶粒径の増大とともに、配列化の傾向が確認された。高温で B2 相が観察された。Ti-Ni-Cu で観察されたような非晶質の部分は観察されなかった。形状記憶合金等の機能性新素材は急冷凝固法により組織の制御ができることが、X 線回折、光学および電子顕微鏡観察の結果から明らかになった。この急冷凝固法は熔融状態から途中の工程を経ないで、直接リボン状の形態に加工ができる利点がある。Ti-Ni 系形状記憶合金の医療への応用として、動脈用パイプ、脈瘤クリップの開発を進めている。Ni の血液中溶出実験とともに、合金の形状記憶効果を妨げない被覆の検討を行っている。