

<記事>複合系制御研究分野 (2000.1-2000.12) (研究活動報告)

著者	藤野 威男, 佐藤 修彰, 松本 實, 山田 耕太, 荒井 和浩, 王 雅蓉, 山田 誠, 荒田 研, 杉山 正成, 照沼 和孝
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	56
号	1/2
ページ	132-133
発行年	2001-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10097/34356

【研究活動報告】 複合系制御研究分野 (2000. 1~2000. 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
 研究機関研究員 : Rajmund Michalski
 共同研究員 : 荒井和浩
 研究留学生 : 王 雅蓉
 大学院 生 : 山田 誠, 荒田 研
 学部 学 生 : 杉山正成, 照沼和孝

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. 2000年の研究活動は, 以下のように概括される.

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 $AyU_{1-y}O_{2+x}$ 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 ($\Delta\bar{G}O_2 = RT \ln p(O_2)$) が低い値に保たれることが予想される. 本年度は, MOX 燃料を対象に Pu のスタンドインとして Ce を用い, Mg および Ce を含む四元系固溶体 $Mg_yGe_zU_{1-y-z}O_{2+x}$ の $\Delta\bar{G}O_2$ について固溶金属濃度および温度の関数として定量的に研究するとともに, 相関係, 格子間 Mg の挙動について調べた. $y=0$ すなわち Mg 無添加の場合, $Ge_{0.1}U_{0.9-y}O_{2+x}$ の $p(O_2)$ は O/M 比が 2 において急変した. y の増加とともに $\Delta\bar{G}O_2$ の急変位置は大幅にハイポ側へシフトした. また, その曲線もよりなだらかになり, Mg の添加とともに $p(O_2)$ が O/M 比の増加に対して緩やかに変化できるようになることが分かった. Mg の固溶度は酸素分圧によって異なり, $p(O_2) = 10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ atm}$ に最低値(数%)が存在する. 酸素分圧が低くなると Mg 固溶度が増すが, その際 Mg の一部は格子間位置を占めて固溶している可能性がある. トルエン置換法により上記固溶体の密度の Mg 添加濃度による変化を調べると, その変化は全 Mg が U サイトに置換した場合あるいは格子間に入った場合の変化よりも, 中間的な挙動を示し, Mg は半数近くが格子間位置に入っていることが分かった. Mg-Ce- UO_2 系における Mg の添加効果はこれまでに調べた Mg-Eu- UO_2 系, Mg-Ce- UO_2 系よりも幾分小さかった.

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. まず, 高温においては合成が難しい複硫化物について, 熔融硫黄を用いた低温合成プロセスの適応を試みた. BaS と ZrS_2 に小過剰の硫黄を添加して 350 から 600°C の比較的低温において反応させることにより $BaZrS_3$ の合成が可能であることが分かった. この際, $BaZrS_3$ の収率に及ぼすハロゲン化物 (BaX_2 , X=F, Cl, I) の添加効果について調べ, $BaCl_2$ の添加がもっとも効果的であることが分かった.

次に希土類元素と遷移金属との複硫化物 $NdCuS_2$ について Nd_2S_3 および CuS から過剰硫黄 (αS) を用いる封管反応法の適用を試みた. 大過剰硫黄 ($\alpha=50$) の場合には 450°C において, 小過剰 ($\alpha=0.5 \sim 1.0$) の場合

には 600°Cにおいて1週間反応させることにより NdCuS₂を合成することができた。EPMA および ICP 分析より得られた複硫化物は化学量論組成であった。Rietveld 解析によりこの化合物の結晶構造は単斜晶系 (S.G.:P2₁/c), $a=6.520$, $b=7.169$, $c=6.829$ Å, $\beta=98.48^\circ$, $Z=4$ であることが分かった。

3. 化合物の形態制御と電氣的, 磁氣的性質

Nd:YAG パルスレーザーを用いるアブレーション法によるウラン酸化物薄膜の作製を行ない, レーザーのエネルギー, 照射時間など薄膜作製および膜厚におよぼす照射条件を求めるとともに, 得られた薄膜の相関係, 膜厚, 形態について調べた。400mJ, 50Hz のレーザーを 6 秒間照射した場合, 得られた薄膜の膜厚は 0.1μm であったが, 同一の照射条件において例えば Ta₂O₅では数μm 程度, ZnO では 1μm 程度の膜厚が得られており, UO₂ の場合には比較的薄い薄膜が得られることが分かった。また, この場合の成膜速度は 0.7μm/min であった。基板温度が室温の場合, 得られた薄膜は膜厚の増加とともに UO₂の 111 面に相当するピークが現れ, かつその強度が増加するが, 他のピークは不明瞭で結晶性はあまり良くなかった。基板温度を 1000°Cまで加熱して行っても, 室温の場合と大きな差異はみられなかった。室温および 1000°Cにおいて得られた薄膜を H₂ 雰囲気 1000°Cにおいて4時間加熱すると, 室温での薄膜の場合, UO₂の回折パターンがみられたが, 1000°Cの薄膜では 111 面のみが成長していた。基板温度を高めて薄膜を得, その後熱処理することにより配向した薄膜になることが分かった。

4. サイクル廃棄物のハロゲン化に関する研究

サイクル廃棄物からウランをハロゲン化により揮発分離するとともに, 残さ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。サイクル廃棄物の一つ, ハル(使用済液被覆管)の模擬廃棄物(Zr 箔 +U₃O₈)について, 塩素を用いる ZrCl₄の塩化揮発分離試験を行ない, U および共存元素の塩化揮発挙動について調べた。Zr の塩化は 350~600°Cにおいて生じ, 99%以上の揮発率を示したが, 低温においては U の揮発が抑制されるために除染効果がみられた。塩素の一部に酸素を混合すると, UO₂を用いた場合とは異なり, U は揮発性塩化物を生成してほぼ 100%揮発し, 除染効果はみられなかった。Zr の揮発率, 回収率, 除染係数におよぼす反応温度, 塩素分圧の影響など最適な塩化揮発条件について熱力学的検討を行った。また, 樹脂等の廃棄物について水蒸気改質法によるガス化と減容化処理を行い, 最適な反応条件を求めた。

5. 機能性新素材の微視的構造と組織形態制御および特性評価

機能性新素材 Ni₂MnGa, Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga および Fe-Mn-Si について微視的構造, 組織形態制御, 特性評価および物性に関する基礎研究と応用開発研究を行った。気相制御研究分野との共同研究でスパッタリング法により強磁性形状記憶合金 Ni₂MnGa および Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga の薄膜の作製と評価を行った。PVA 基盤上に作製した厚さ 5 μm スパッタ薄膜において, 熱による一方向および二方向形状記憶効果を出現させ, 磁場による形状記憶効果を確認した。ナノインデンテーション法によりスパッタ薄膜の弾性定数の測定を行った。単結晶 Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga(x=0~0.19)の磁歪を 5T までの磁場で測定し, 超磁歪の効果を確認した。Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga(x=0~0.19)の Ni または Mn を Fe あるいは Co で置換した試料の電気伝導を測定し, 電子論的考察を行った。Ni₂MnGa 系の脆性改善のため Spark Plasma Sintering (SPS) 法により試料を作製した。超音波法によりこの試料の弾性定数を測定した。イギリス Loughborough 大学物理学科 Experimental Condensed Matter Research グループ (Ziebeck 教授)との共同研究でフランス・グルノーブルの ILL において Ni₂MnGa 系単結晶を用いた中性子回折実験を行い, 磁気形状因子の決定, 応力下での結晶構造変化について解析を進めている。鉄系形状記憶合金 Fe-Mn-Si の Mn および Si の一部を Co および Ge で置換すると変態温度が低下し, 逆変態に伴う形状回復力が増加したが, この解析について検討した。