

研究課題名 (イオン液体中でのアクチノイドイオンの電気化学及び分光学的研究)

研究代表者名
京都大学・原子炉実験所・上原章寛

研究分担者名
京都大学・原子炉実験所・藤井俊行 山名元
東北大学・金属材料研究所・山村朝雄

1. はじめに

常温溶融塩、イオン液体は、電解質のみで構成された室温付近で液化する溶媒である。近年、イオン液体を用いた電池の開発に頻りに用いられており、また、高温の溶融塩や有機溶媒に代わる媒体として注目されている。特にイオン液体を用いて使用済燃料からウランだけを選択的に析出され分離する研究が行なわれている。これらは常温で取扱いが可能で、操作性の安全性は担保されているものの、有機物である媒体が放射線によって分解するため、実用での利用には至っていないのが現状である。本研究では室温で融点を有する水和物溶融体に注目した。水和物溶融体は高濃度無機電解質水溶液であるが、水分子は電解質中のイオンにすべて水和し、通常の希薄な電解質溶液と全く異なる性質を有することが知られている。

2. 研究経過

申請者は、無機物でかつ常温で液体である「水和物溶融体」を用いた。水和物溶融体は常温で用いることができる、放射線による分解がない、材料が低コストであるという特徴を有するため、同溶媒を用いれば使用済燃料の再処理におけるウラン回収の高度化につながる。水和物溶融体として塩化カルシウム6水和物あるいは1.4Mの塩化リチウムを用いた。錯体状態の特殊性を電気化学測定によって明らかにするために、水和物溶融体中に溶存するウランイオンの酸化還元挙動について調査した。ウラン(VI)を含む塩化カルシウム6水和物溶融体中に電極を挿入し、電気化学測定及び吸光分光測定を同時に行なった。

3. 研究成果

0.04Mのウラン(VI)、 UO_2^{2+} を塩化カルシウム6水和物中に溶存しサイクリックボルタモグラムの測定した結果、 UO_2^{2+} から UO_2^+ への還元反応は極めて早くその後、不均化反応を経て UO_2 及び UO_2^{2+} を生成することを確認した。同時に UO_2^+ から電極反応によって直接 UO_2 へ還元される反応も存在することが分かった。このことは、電解によってウランが回収できることを示唆する。一方、比較対象として1M過塩素酸(希薄な電解質)中を用いたとき、 UO_2 は析出せず U^{4+} を生成した。このことは塩化カルシウム6水和物中の UO_2^{2+} の錯体構造が1M過塩素酸中のそれと全く異なることを示唆する。実際、塩化カルシウム水和物中の UO_2^{2+} のEXAFSを測定した結果と、1M過塩素酸中で得られる配位環境と全く異なり、上述の電気化学測定結果と相関性がある。

4. まとめ

本研究で行なった電気化学測定の結果より、 UO_2^{2+} は電極反応によって UO_2^+ へ還元された後不均化反応によって UO_2 及び UO_2^{2+} を生じることを見出した。一方直接反応によって UO_2^+ から UO_2 へ還元されることも確認した。この結果は、塩化カルシウム水和物溶融体に溶存するウランイオンの錯体環境は、通常用いられている水溶液中のそれと全く異なるためであることがわかった。また、以上の結果から、例えば使用済燃料からのウランの電解による回収が常温においても可能になることを示唆した。また、用いた水和物溶融体は無機塩であるため、放射線分解の恐れもないので有機物であるイオン液体に代わる媒体として期待される。

原子炉構造材料の照射劣化挙動の解明に資する模擬手法開発に関する研究

研究代表者名

東京大学・大学院工学系研究科・関村直人

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨
東北大学・金属材料研究所・佐藤裕樹
東京大学・大学院工学系研究科・村上健太

1. はじめに

低損傷速度で長期間の照射を受ける原子炉構造材料の寿命予測には、イオン加速器を用いた高損傷速度の照射試験が有効であるが、一方で損傷速度の相違がマイクロ組織発達に多大な影響を及ぼすことが知られている。そのため、損傷速度の影響をマイクロ組織ベースで明らかにし、これに基づいて低損傷速度の材料挙動を予測するモデルの開発を行うことが望まれる。本研究では、対象を鉄基モデル合金として、照射温度・損傷量・He注入量などの各種照射パラメータを変化させた下で、損傷速度の相違がマイクロ組織発達過程に及ぼす影響について解明することを目的とする。また、軽水炉圧力容器鋼においては、照射硬化の組織依存性に着目して研究を進めており、これに関する研究成果を本年度の報告とする。

2. 研究経過

原子炉圧力容器(RPV)鋼は、フェライト相と炭化物から成るベイナイト組織を持つ。この組織ではフェライト母相に直径 0.1 μm 程度の炭化物が局在して析出する領域があり、炭化物コロニーと呼ばれる。一般に金属組織の不均質さは破壊挙動に大きな影響を与えることが知られており、本研究では炭化物コロニーの照射硬化に着目し、フェライト相との違いを明らかにすることを目的とした。試料には A533B JLI 鋼 (Fe-0.17C-0.01Cu-1.40Mn-0.66Ni; 重量%)を用い、290°Cにて 2.8MeV Fe²⁺ イオンを照射した。このとき損傷速度は 10⁻³~10⁻⁵dpa/s, 損傷量は 1dpa までとした。被照射試料はナノインデンテーションに供した。押し込み深さを 0.15 μm に設定した負荷除荷試験を一試料につき 50 回以上実施した。その後、試料表面を走査型電子顕微鏡で観察し、炭化物コロニーとフェライト相の硬さを抽出した。荷重-深さ曲線を ISO-14577 に従って解析し、押し込み硬さ(HV*)を求めた。

フェライト母相、炭化物コロニーいずれの相でも照射硬化が観察された。硬さの増分は損傷量 0.1dpa~1dpa において、ともに損傷量の 1/2 乗に比例する傾向を示した。この領域において、炭化物コロニーの硬化はフェライト相の 2 倍ほど大きかった。本実験範囲では照射硬化は損傷速度に依存し、どちらの相でも照射硬化の損傷速度依存性が観測された。10⁻⁵~10⁻³dpa/s の損傷速度において、損傷速度が低いほど照射硬化が大きい傾向が見られた。炭化物コロニーでは、フェライト相より損傷速度の影響が大きかった。硬化が本実験範囲で 1/2 乗則に従うことから、硬化の原因である転位の障害物がいずれの相でも損傷量に比例して生成されたと考えられる。損傷速度効果は、点欠陥密度の増加に伴う対消滅の促進によると考えられる。

また、フェライト相および炭化物コロニー周辺のナノ硬さのどちらがよりマクロな硬さ値に対して支配的であるかを確認するため、冷間圧延した純鉄のナノ硬さとビッカース硬さを比較した。圧力容器模擬材 (JLI) のフェライト領域のナノ硬さは 20%冷間圧延した純鉄の硬さと相当であるのに対し、炭化物コロニーのナノ硬さは 50%冷間圧延した純鉄と相当であった。炭化物コロニーのナノ硬さ(3.19GPa)は、マイクロビッカース硬さに換算すると 2.00GPa に相当する。これは実際の JLI のマイクロビッカース硬さである 1.96GPa とほぼ同じである。一方でフェライト領域のナノ硬さ(2.43GPa)は、マイクロビッカース硬さに換算すると 1.51GPa に相当する。これは実際の JLI のマイクロビッカース硬さと比べて十分小さい。したがって、JLI のマイクロビッカース硬さに対して炭化物コロニーの硬さの方がより影響が大きいと考えられる。

3. 研究成果

軽水炉圧力容器鋼の照射脆化現象において、フェライト相・炭化物周辺で照射硬化挙動が異なることを明らかにした。また、炭化物周辺のナノ硬さは全体のマイクロビッカース硬さに与える影響が大きく、この局所的な照射硬化現象の重要性について提示した。

4. まとめ

わが国における典型的な原子炉圧力容器鋼として A533B JLI 鋼を対象とし、炭化物の分布が材料のミクロな機械的特性、マクロな機械的特性、及び照射硬化に与える影響を明らかにした。炭化物が集中して析出する炭化物コロニーは他の領域より硬く、炭化物コロニーのナノ硬さとよりスケールの大きな機械的

性であるマイクロビッカース硬さの間には良い相関があることが示された。また、A533B JLI 鋼の照射硬化は、高照射量かつ高損傷速度まで照射した場合、損傷量の約 0.5 乗に比例して増加するのに対し、低損傷量かつ低損傷速度の照射では、損傷量の約 0.2 乗に比例して増加することを明らかにした。

バナジウム合金の照射硬化とミクロ組織の相関に関する研究

福井大学・附属国際原子力工学研究所・福元謙一

東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨

東北大学・金属材料研究所・佐藤裕樹

1. はじめに

V-4Cr-4Ti 合金は核融合炉材料として有望視されている。しかし低温中性子照射脆化の問題により、合金の高純度化が材料開発の主眼となっている。しかしながら長時間熱時効による Ti (OCN) 析出形成過程やその成分比による硬化寄与変化など不明点が多い。Ti (OCN) 析出物形成・成長を促す内部不純物の状態の変化について情報を得ることにより、析出過程を明らかにすることができると考えられる。本研究では V-4Cr-xTi 合金の引張試験と内部組織観察を通して、高温強度を保ちかつ照射欠陥との相互作用を抑制できる不純物量を見出すための基礎研究を行う。

2. 研究経過

試料として V-4Cr-xTi (x=0.1, 0.3, 1, 3, 4) を用いた。不純物は O が 500-600wppm であり、C、N は 20wppm 以下であった。熱時効試験では石英管封入法を用いて真空雰囲気中に V-Cr-Ti 合金を封入し、600~800°C で 100、1000 時間保持した。中性子照射材引張試験では試料は V-4Cr-4Ti 合金 (NIFS-Heat 材) を用いた。照射は ATR にて 280°C、はじき出し損傷量は約 3dpa と、HFIR にて 300°C、5.7dpa の二条件のものを用いた。照射試料の一部は東北大金研 α 放射体から東北大金研大洗センターに搬送して照射後試験を行った。照射材の一部は 500°C および 600°C で 1~3 時間で真空熱処理を行い組織の回復を図った。室温大気中及び真空 500°C で引張試験を行った。歪み速度は 6.7×10^{-4} s であった。引張試験後未変形部分から透過型電子顕微鏡 (TEM) 試料を作製し TEM 観察を行った。

3. 研究成果

熱時効試験において焼鈍材においては動的歪み時効に伴うセレーション振幅が応力歪み曲線上の流動応力下で生じた。600°C 時効材では焼鈍材に比べて硬化が起こったが 800°C 時効材においては軟化がみられた。600°C 時効材ではセレーションが消滅しており、800°C 時効材ではセレーションが小さくなった。特にその傾向は V-4Cr-0.3Ti と V-4Cr-1Ti で顕著に見られた。一般的に転位運動が固溶不純物と相互作用することによって生じるためセレーション振幅と固溶した内部不純物濃度には比例関係があるといわれている。TEM 観察から、大きな Ti (OCN) 析出物が焼鈍材で観察された。酸素や炭素の様な多くの内部不純物が 600°C 時効材での微細析出物として析出している。800°C 時効材では焼鈍材で形成していた析出物の粗大化がみられた。これらの結果から 600°C でのセレーション消滅は微細析出物形成による固溶不純物の枯渇化と 800°C でのセレーション消滅は析出物の粗大化に伴う固溶不純物の吸収によるものと考えられる。一方、V-4Cr-4Ti 合金では熱処理や不純物濃度の変化によるセレーション挙動の変化は見られなかった。Ti 濃度の増加と共に固溶 Ti 原子においてセレーションを引き起こす溶質原子の Cottrell 雰囲気効果が大きくなるため、Ti によるセレーション挙動が不純物濃度変化によるセレーション挙動を上回ったものと考えられる。

ATR-A1 で照射された V-4Cr-4Ti では合金室温、500°C 試験ではセレーションがみられなかったのに対して、熱処理をしたものは最大引張応力後にセレーションがみられた。焼鈍処理を行った照射材では、最大引張応力までは照射によって形成された転位ループによって動きを止められていた転位が最大引張応力に到達することによって、転位ループを除去し動けるようになる。そして転位ループを次々と除去していくことによって転位ループが存在しない領域が転位の進行方向に形成された、いわゆる転位チャンネルが形成される。転位チャンネルでは転位が自由に動くことができるため、転位と Ti 元素との相互作用によりセレーションが発生したと考えられる。焼鈍処理を行うことによってこのような変化が試料内部に現れた。このことが照射材の転位チャンネル形成は降伏後に生じ、局所変形の進行に伴って破断部位近傍に形成されることが改めて示された。今後セレーション挙動の詳細な解析により、チャンネル組織発達について知見が得られると考えられる。

4. まとめ

600°C~800°C で時効処理した V-4Cr-xTi (x=0.1, 0.3, 1, 3, 4) 合金の室温、500°C、600°C の引張試験と TEM 観察を行った。V-4Cr-1Ti 合金の引張試験ではセレーション挙動が焼鈍材で観察されたが 600°C 時効材では消え、800°C 時効材では減少した。TEM 観察からセレーション挙動の消滅が熱時効処理による析出物の形成・成長に関連があることが判明した。V-4Cr-4Ti 合金では内部に固溶している Ti 元素の影響が強いためセレーションと内部不純物濃度との相関性は得られなかった。低温中性子照射した試料を焼鈍処理することによってセレーションが発生することが分かった。V-4Cr-4Ti 合金よりも Ti 量が少ない合金において不純物と動的歪み時効の相互作用について相関性があると分かった。