

JAERI-Research  
97-083



岩石型燃料の熱膨張と熱伝導度

1997年11月

松田哲志\*・小林慎一\*・白数訓子・山下利之・大道敏彦・室村忠純

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 いばらき印刷(株)

岩石型燃料の熱膨張と熱伝導度

日本原子力研究所東海研究所安定化プルトニウム燃料・燃焼法研究特別チーム

松田 哲志\*・小林 慎一\*・白数 訓子・山下 利之

大道 敏彦・室村 忠純

(1997年10月21日受理)

岩石型燃料の熱的性質を評価するために $MgAl_2O_4$ -SZR (SZR: 安定化ジルコニア) 系、並びにこれに10モル%- $UO_2$ を添加した焼結体を作成し、室温から約1500°Cまでの温度範囲で熱膨張率及び熱拡散率を測定した。2相混合系 $MgAl_2O_4$ -SZRの熱膨張率は、SZR成分の増加とともに増加し、その値自体はTurnerの式による推定値に良く合致した。 $UO_2$ を添加した試料の熱膨張率は添加しないものの値より増加した。熱膨張補正を加えた熱拡散率と比熱推定値並びに試料密度から理論密度95%に規格化した熱伝導度を得た。 $MgAl_2O_4$ -SZRの熱伝導度は、SZR成分の増加とともに減少し、SZRと $MgAl_2O_4$ のモル割合がほぼ等しい組成領域を除くと、熱伝導度値はMaxwell-Euckenの式で近似できた。 $UO_2$ 添加試料の熱伝導度は、 $MgAl_2O_4$ 相とSZR相の体積比がおおよそ50%より大きい領域では、 $UO_2$ 自体のそれより大きな値を示した。また、 $MgAl_2O_4$ 相に過剰な $Al_2O_3$ が固溶するとこの相の熱伝導度は低下した。

Thermal Expansion and Thermal Conductivity of Rock-like Fuel

Tetsushi MATSUDA\*, Shin-ichi KOBAYASHI\*, Noriko SHIRASU  
Toshiyuki YAMASHITA, Toshihiko OHMACHI and Tadasumi MUROMURA

Excess Plutonium Disposition Fuel Research and Development Team  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 21, 1997)

In order to evaluate thermal properties of the rock-like fuel, the thermal expansion and thermal diffusivity of sintered  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -SZR composites (SZR: stabilized zirconia) and those containing 10 mole % of  $\text{UO}_2$  were measured from room temperature to about  $1500^\circ\text{C}$ . Thermal expansion coefficients of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -SZR composites increased with the increase of SZR component and the values themselves were in good coincidence with those deduced from the Turner's equation. The addition of  $\text{UO}_2$  resulted in the increase of expansion coefficients. Thermal conductivity values normalized to 95% T.D. were determined from thermal diffusivity corrected by thermal expansion, heat capacity estimated and specific density measured. Thermal conductivity values of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -SZR composites decreased with the increase of SZR component and were able to be approximated by the Maxwell-Eucken equation in the compositional region other than that having nearly equal molar fraction of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and SZR. Thermal conductivity of the composites containing  $\text{UO}_2$  was higher than that of  $\text{UO}_2$  itself in the region where the volume fraction of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  phase was larger than about 50%. Further, the solution of excess  $\text{Al}_2\text{O}_3$  into  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  phase caused the decrease of thermal conductivity of this phase.

Keywords: Thermal Expansion, Thermal Diffusivity, Thermal Conductivity, Spinel,  
Stabilized Zirconia

---

\* Nuclear Fuel Industries, Ltd.

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 試料 .....	2
3. 測定および評価方法 .....	2
3.1 密度 .....	2
3.2 熱膨張率 .....	3
3.3 熱拡散率 .....	3
3.4 熱伝導度 .....	3
4. 結果および考察 .....	4
4.1 密度 .....	4
4.2 熱膨張 .....	4
4.3 熱伝導度 .....	5
5. まとめ .....	7
参考文献 .....	8

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Samples .....	2
3. Measurement Apparatus and Conditions .....	2
3.1 Density .....	2
3.2 Thermal Expansion .....	3
3.3 Thermal Diffusivity .....	3
3.4 Thermal Conductivity .....	3
4. Results and Discussion .....	4
4.1 Density .....	4
4.2 Thermal Expansion .....	4
4.3 Thermal Conductivity .....	5
5. Summary .....	7
References .....	8

## 1. はじめに

核兵器用を含む余剰プルトニウムの燃焼・処分のためにプルトニウムを核的に不活性な（イナート）物質に分散した燃料の研究が各国で進められている。我が国ではプルトニウムを軽水炉でほぼ完全に燃焼させ、核的価値を失った使用済燃料は再処理をせず直接地中処分するという意図から、プルトニウムを安定化ジルコニア（SZR）に固溶させ、これを  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  系化合物（ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）中に分散させた岩石型燃料が提案されている[1]。プルトニウムを相中に含有できる SZR は照射安定性に優れることから、この相だけから成る单相型燃料が望ましいが、SZR 相粒子を  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に分散させる一つの理由に熱伝導度の問題がある。SZR は典型的な熱絶縁体として知られている様に熱伝導度は著しく小さく、SZR 单相型燃料は燃料設計に上から困難な課題が多い。この問題を緩和し、燃料全体の熱伝導度を向上させる必要性のために、酸化物の中では熱伝導性の良い  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子中に分散させるのである。

岩石型燃料はこのように少なくとも2相から構成される複合体であり、その性質は構成化合物相自体の性質とともに、燃料全体の中におけるそれぞれの相の割合等にも影響される。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、また SZR の物性値は良く調べられていて、その複合体の性質は構成相のそれらから推算することは不可能ではないが、推算値には不確定な誤差が含まれざるを得ない。従って、岩石型燃料の炉内挙動を予測するためにも、燃料設計に重要な諸物性値を実測することが望ましく、溶融温度、熱膨張率、熱拡散率、クリープ速度、並びに高温硬度等の測定を実施している。

本報告書は、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -SZR 系、並びにこの系に  $\text{PuO}_2$  の代替物質として 10 モル% $\text{UO}_2$  を添加した  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -SZR- $\text{UO}_2$  系の焼結体の熱膨張率、熱伝導度の評価に関するものである。

## 2. 試料

表2-1に示されるような9種類の粉末を用いて焼結体を作成した。粉末は、各硝酸塩を秤量し、蒸留水に溶解、混合した後に蒸発乾固し、空气中で仮焼して調製した。得られた粉末を室温で一軸プレスにて円柱状ペレットとし、25%N<sub>2</sub>+75%H<sub>2</sub>中で1750℃、4時間加熱し、焼結体を得た。これら焼結体の密度を図2-1に、その金相面のSEM像を図2-2に示す。単成分であるNo. 1, 5を除き、いずれの焼結体も10μm以下の結晶粒径からなり、均一に分散した焼結体となっている。

得られた焼結体のXRD (X-ray Diffraction Analysis) から、生成相は表2-1に示されるように、スピネル (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 相と螢石相からなることが確認できた。SZR (安定化ジルコニア) は完全に安定化されている為、No. 5のように単相でも螢石相を形成するとともに、本試験範囲ではUO<sub>2</sub>がSZRと固溶し、螢石相となった。XRDによる格子定数測定からも、たとえばUO<sub>2</sub>が添加されていないNo. 2の場合には5.14Åであった格子定数が、UO<sub>2</sub>が添加されたNo. 12では5.26Åとなっており、UO<sub>2</sub>の添加とともに格子定数が増加しており、ほぼ完全に固溶していると推定される。

No. 6, 16の試料の場合にはスピネルの化学量論値 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 1 : 1) に対し、過剰なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が添加されているが、XRDではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は検出されなかった。状態図[2]などから、本焼結条件である1750℃では、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>リッチ側に広範な固溶域を持つことが知られている。これらから、No. 6, 16の試料では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からなる共晶とはならず、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>リッチなスピネル相を形成しているものと考えられる。また、No. 6, 16のスピネル相の格子定数は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MgO=1:1となっている他の試料のスピネル相に比べ0.7%程度小さい格子定数であった。この格子定数の変化もAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶を示すものと考えられる。

## 3. 測定および評価方法

熱伝導度を評価するために焼結体の気孔率、熱膨張率、熱拡散率を以下の様に測定した。

### 3.1 密度

焼結体の熱物性を評価する際、焼結体の気孔率や、各相の体積割合を把握しておくことが必要となる。図2-1に示した密度を有する焼結体を粉砕し、図3-1a)に示されるHeガスを用いた乾式密度計にて真密度を測定した。図3-1b)のブロックダイアグラムを用いて測定原理を示すと以下のようなになる。

$V_{cell}$ と $V_{sample}$ が周囲圧力 $P_a$ 、周囲温度 $T_a$ の元に置かれており、中央のバルブが閉じられている。次に $V_{cell}$ を圧力 $P_1$ に加圧する。このときの試料室、膨張室の気体の状態方程式は以下のようなになる。

## 2. 試料

表2-1に示されるような9種類の粉末を用いて焼結体を作成した。粉末は、各硝酸塩を秤量し、蒸留水に溶解、混合した後に蒸発乾固し、空气中で仮焼して調製した。得られた粉末を室温で一軸プレスにて円柱状ペレットとし、25%N<sub>2</sub>+75%H<sub>2</sub>中で1750℃、4時間加熱し、焼結体を得た。これら焼結体の密度を図2-1に、その金相面のSEM像を図2-2に示す。単成分であるNo. 1, 5を除き、いずれの焼結体も10μm以下の結晶粒径からなり、均一に分散した焼結体となっている。

得られた焼結体のXRD (X-ray Diffraction Analysis) から、生成相は表2-1に示されるように、スピネル (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 相と螢石相からなることが確認できた。SZR (安定化ジルコニア) は完全に安定化されている為、No. 5のように単相でも螢石相を形成するとともに、本試験範囲ではUO<sub>2</sub>がSZRと固溶し、螢石相となった。XRDによる格子定数測定からも、たとえばUO<sub>2</sub>が添加されていないNo. 2の場合には5.14Åであった格子定数が、UO<sub>2</sub>が添加されたNo. 12では5.26Åとなっており、UO<sub>2</sub>の添加とともに格子定数が増加しており、ほぼ完全に固溶していると推定される。

No. 6, 16の試料の場合にはスピネルの化学量論値 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 1 : 1) に対し、過剰なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が添加されているが、XRDではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は検出されなかった。状態図[2]などから、本焼結条件である1750℃では、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>リッチ側に広範な固溶域を持つことが知られている。これらから、No. 6, 16の試料では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からなる共晶とはならず、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>リッチなスピネル相を形成しているものと考えられる。また、No. 6, 16のスピネル相の格子定数は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MgO=1:1となっている他の試料のスピネル相に比べ0.7%程度小さい格子定数であった。この格子定数の変化もAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶を示すものと考えられる。

## 3. 測定および評価方法

熱伝導度を評価するために焼結体の気孔率、熱膨張率、熱拡散率を以下の様に測定した。

### 3.1 密度

焼結体の熱物性を評価する際、焼結体の気孔率や、各相の体積割合を把握しておくことが必要となる。図2-1に示した密度を有する焼結体を粉砕し、図3-1a)に示されるHeガスを用いた乾式密度計にて真密度を測定した。図3-1b)のブロックダイアグラムを用いて測定原理を示すと以下のようなになる。

$V_{cell}$ と $V_{sample}$ が周囲圧力 $P_a$ 、周囲温度 $T_a$ の元に置かれており、中央のバルブが閉じられている。次に $V_{cell}$ を圧力 $P_1$ に加圧する。このときの試料室、膨張室の気体の状態方程式は以下のようなになる。



$$P_1 (V_{cell} - V_{samp}) = n_c R T_a$$

$$P_a V_{exp} = n_e R T_a$$

この後、バルブを開くと圧力は $P_2$ となる。このときの状態方程式は

$$P_2 (V_{cell} - V_{samp} + V_{exp}) = n_c R T_a + n_e R T_a$$

上記3式より $V_{samp}$ を求めることができる。

得られた密度と図2-1に示される焼結体の密度から気孔率を評価した。また、それら密度から焼結体中の各相の体積割合を算出した。

### 3. 2 熱膨張率

図3-2に示される装置を用いて評価を行った。本装置は接触式で作動トランスフィールドとコアとの相対位置により標準試料との膨張量との差を検出する。標準試料としてサファイヤを用い、還元雰囲気中で測定した。また、測定は昇温過程において行われた。

### 3. 3 熱拡散率

図3-3に示されるレーザーフラッシュ法にて真空中で測定を行った。評価は以下の式で示される対数法[3]にて評価した。

$$\alpha = -d^2 / (4h)$$

$\alpha$  : 熱拡散率 ( $m^2/sec$ )

$d$  : 試験片の厚さ ( $m$ )

$h$  : 温度履歴曲線の立ち上がり領域 ( $0.3 < \Delta T / \Delta T_m < 0.6$ ) において、

$\ln(t^{1/2} \cdot \Delta T)$  を  $1/t$  に対してプロットしたときに得られる直線の傾き

$t$  : 時間 ( $sec$ )

$T$  : 温度                       $\Delta T$  温度上昇                       $\Delta T_m$  最高温度上昇

評価に用いた試料形状を表3-1に示す。

### 3. 4 熱伝導度

得られた熱拡散率に対し熱膨張補正をし、以下の式にて熱伝導度を求めた。

$$K = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

ここで、各試料の比熱は、各酸化物から加成性を仮定して文献値[4]より算出した。文献値から算出した各試料の比熱を図3-4に示す。焼結体の密度補正は以下に示される Loeb の改良式[5]にて95%TDに規格化した。

$$K = K_0 (1 - 2.5P)$$

$K$  : 気孔率  $P$  の熱伝導度

$K_0$  : 100%TD 試料の熱伝導度

$P$  : 試料の気孔率 (%)

## 4. 結果および考察

## 4. 1 密度

乾式密度測定により得られた真密度及び、真密度と寸法密度から算出した気孔率を表4-1に示す。各相の体積割合に関しては、XRDでの結果から生成相はスピネル相と螢石相のみと考えて算出した。

まず、No. 1, 5の端成分の密度を用いてNo. 2, 3, 4の密度を推定し、実測値との比較をし(図4-1)、次にNo. 6, 12, 13中の(スピネル-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)固溶体、(SZR-UO<sub>2</sub>)固溶体の密度を算出した。また、表4-1で得られたNo. 6の(スピネル-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)固溶体とNo. 12の(SZR-UO<sub>2</sub>)固溶体からNo. 16の密度を算出した結果を図4-1中に示すが、ほぼ妥当な値であると考えられる。図4-2にSZR-UO<sub>2</sub>固溶体の密度の組成依存性をそれぞれ示す。

上で得られた密度を用いて焼結体中の各相の体積比率を求めた。その結果を表4-2に示す。本報告では、ここで計算した各相の比率をもとに複合系の効果を評価した。

## 4. 2 熱膨張

スピネル-SZR系の熱膨張率を図4-3に示す。SZR量が多くなるに従い、膨張率が高くなっており、SZRの熱膨張率がスピネルの熱膨張率より大きいという一般的な事実と定性的によく一致している。また、比較のためMATPRO-11 UO<sub>2</sub>のデータを実線で示すが、いずれの試料の熱膨張率もUO<sub>2</sub>より低い値を示す。

No.1~5までの焼結体の熱膨張率に関して、スピネル-SZR複合体の評価を行った。複合体の熱膨張係数を正しく評価することは困難であるが、単純化したモデルとして、体積割合での加成性を仮定したり[6]、Turnerの式[7]およびKerner[8]の式が知られている。加成性を仮定したモデルでは、弾性率が等しく熱応力が発生しないことを仮定し、以下のように求められる。

$$\alpha = \sum_i V_i \cdot \alpha_i \quad V_i: \text{体積分率}$$

Turnerは亀裂が発生しない、各粒の収縮率は全収縮率と等しい、界面のせん断応力を無視する、といった仮定のもとに複合体の体膨張係数を以下のように求めている。

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_i \cdot K_i \cdot F_i / \rho_i}{\sum K_i \cdot F_i / \rho_i} \quad K_i: \text{体積弾性率} \quad F_i: \text{重量分率} \quad \rho_i: \text{密度}$$

一方、Kernerは粒界でのせん断の効果を考慮して以下のように求めている。

$$\alpha = \sum \alpha_i \cdot v_i + 4 \frac{G_1}{K_0} \sum \left( \frac{K_0 - K_i}{4G_1 + 3K_i} (\alpha_1 - \alpha_i) v_i \right)$$

$$K_0 = \frac{\sum \frac{K_i \cdot v_i}{3K_i + 4G_1}}{\sum \frac{v_i}{3K_i + 4G_1}} \quad K: \text{体弾性率} \quad G: \text{剛性率} \quad V: \text{体積分率}$$

上記方法にて複合系の熱膨張係数を推定する際、体弾性率は表4-3に示される様に室温のデータを用い[9,10]、SZRに関しては、同一組成の材料のデータが無い為、3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加ZrO<sub>2</sub>

のデータを用いた。また、体膨張係数に関しては、体膨張係数＝線膨張係数×3を仮定した。室温から1000℃までの平均熱膨張率を用いた計算結果を図4-4に示す。Turnerの式にて計算した値のほうが、単純に加成性を仮定して計算した場合の熱膨張係数より実測値に近い値を示した。Kernerの式による推定値はTurnerの式と単純な加成性を仮定した場合の中間の値を示す。ただし、SZRとスピネルの物性に極端な差が無い為か、端成分の熱膨張データから推定した値は、いずれの場合も実測値との差異は2%以下であった。

UO<sub>2</sub>を添加した試料の熱膨張率を図4-5に示す。No. 2, 3にそれぞれUO<sub>2</sub>が添加されたNo. 12, 13の熱膨張率はUO<sub>2</sub>を含まない系に比べ若干熱膨張率が高くなっている。表4-3に示されるように、螢石相の体積割合が増加したことが原因と考えられる。いずれにせよ、No. 12, 13, 16の熱膨張率に大きな違いは認められない。

一方、SZRへのUO<sub>2</sub>の固溶に関しては、UO<sub>2</sub>の方がSZRより高い熱膨張率を有する為、固溶により螢石相の熱膨張率が大きくなることも予想される。機械的特性が明らかであれば、既に述べたような手法にて、複合体の熱膨張係数により端成分の値を推定することもできるが、ここでは定量的な評価まではできていない。

本焼結体のように、燃料ペレットとして多相系材料を検討する場合には、組織の安定性も重要となる。そこで、熱膨張係数の違いの為に生ずる熱応力について検討した。焼結時に、応力が無いと仮定すれば、室温まで冷却されたときに残留応力が生じ、逆に室温で応力が無いと仮定すれば高温での使用時に熱応力が発生する。いずれにせよ熱膨張率の違いに基づく応力が結晶粒に作用することとなる。焼結体マトリックス中に粒子が分散しており、その熱膨張係数の違いにより熱応力が発生するモデルで、マトリックス中の応力は、以下のように与えられる[11]。

$$\sigma_r = -\beta \left( \frac{r_p}{r} \right)^3 \quad \beta = \frac{(\alpha_m - \alpha_f) \Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 - 2\nu_f}{E_f}}$$

$$\sigma_s = -\frac{\beta}{2} \left( \frac{r_p}{r} \right)^3$$

この式に従い、室温の弾性率を用いて応力を計算すると、温度差1000℃で300MPa程度の径方向の応力がマトリックスに生ずることになる。熱膨張率の差は小さいものの、弾性率が大きい為、セラミックスの破壊強度に近い応力を示す。しかし、本試験を通じて、焼結体にクラック等は観察されず、また金相面のSEM観察でもクラックは認められなかった。この理由として、上記熱応力モデルと現実の焼結体組織との違い、高温での弾性率の違い、および高温での物質移動を伴う応力緩和などが考えられる。

#### 4.3 熱伝導度

図4-6にスピネル-SZR系焼結体の熱伝導度およびMATPRO-11 UO<sub>2</sub>のデータを示す。ZrO<sub>2</sub>の熱伝導度はMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に比べ低いことはよく知られており、スピネル相の増加とともに熱伝導度が高くなる。No. 4の試料は表4-2に示されるように、SZR相が体積比で81%と高く、

温度依存性は SZR (No. 5) に似た傾向を示している。図 4-7 に SZR 相の体積割合依存性を示す。SZR 相の体積増加とともに S 字曲線を描くように熱伝導度が低下する。

複合系の熱伝導度に関しては、最も単純なものとして 2 次元積層モデルがあり、積層方向により以下のように複合体の熱伝導度が計算される。

積層した板に平行方向の熱流束の場合、

$$K = v_1 \cdot K_1 + v_2 \cdot K_2 \quad v: \text{体積割合} \quad K: \text{熱伝導率}$$

積層した板に垂直方向の熱流束の場合、

$$K = \frac{K_1 \cdot K_2}{v_1 \cdot K_2 + v_2 \cdot K_1}$$

この時、積層に平行な方向の熱伝導度と積層に垂直な方向の熱伝導度が、それぞれ、種々の組織を有する複合体の熱伝導度の上限値および下限値を示すと考えられる。

また、マトリクス中に粒子が分散する相の熱伝導度に関して、Kingery らは以下に示される Maxwell-Eucken の式を用いて評価した[12]。

$$K = K_1 \left( \frac{2K_1 + K_2 - 2v_2(K_1 - K_2)}{2K_1 + K_2 + v_2(K_1 - K_2)} \right)$$

この場合もマトリクスと分散相の取り扱いで、複合体の上限値および下限値に近い値を示すことを示している。Kingery らは、その際マグネシア-フォルステライト系の測定を実施しているが、本研究と同様の S 字曲線を描くことを示した。そして、熱伝導度の高い端成分 (マグネシア) 側ではマグネシアが約 10 vol% まで、熱伝導度の低い端成分 (フォルステライト) 側ではフォルステライトが約 40% まで、Maxwell-Eucken の式が良い近似を示している。

図 4-7 のデータは 95%TD に規格化しており、気孔を含めると 3 成分系となるので直接上記モデルを適用することはできないが、Kingery らの結果と同じ傾向を示すと考えられる。すなわち、低 SZR 側では、スピネル中に SZR が分散するモデル、高 SZR 側では SZR 中にスピネルが分散するモデルにて、データの補完が可能と考えられる。ただし、スピネルと SZR の体積割合が等しい領域では、2 相の結晶粒径比や気孔の分布状態など組織の影響を大きく受けるため、熱伝導度を補完により推定することは困難と考えられる。

UO<sub>2</sub> が添加された系の熱伝導度を図 4-8 に示す。No. 12 の熱伝導度は、室温から 1400°C までの温度域で MATPRO-11 UO<sub>2</sub> より高い値を示しており、1200°C で 3 割程度高い値を示している。また、No. 13 の試料は 500°C 程度で UO<sub>2</sub> と同程度になり、それ以上の温度では UO<sub>2</sub> より高い値を示す。

No. 12 は No. 2 に UO<sub>2</sub> が添加された試料であるが、熱伝導度が低下している。この理由として、螢石相の体積割合が 22% から 30% と増加したことがあげられる。また、螢石相への UO<sub>2</sub> の固溶により螢石相の熱伝導度が低下している可能性もある。ただ、SZR 自身の熱伝導度が低い為、固溶の影響はごく小さいものになると考えられる。No. 13 は No. 12 に比べ螢石相の割合が 48% と高い試料であり、No. 12 に比べ低い熱伝導度を示す。また、No. 13 は No. 3 に UO<sub>2</sub> が添加された試料であるが、No. 3 と同レベルの熱伝導度となった。螢石相

の体積割合に大きな違いが無い為、熱伝導度に顕著な差異が生じなかったものと考えられる。

No. 16は、表2-1に示されるようにSZRと $UO_2$ の割合はNo. 12と同じであり、試料調製時の $MgO$ と $Al_2O_3$ の混合比が異なるだけである。これは表4-2に示されるように、螢石相の体積比が、No. 12とNo. 16でほぼ同じであることから理解される。ところが、熱伝導度はNo. 16の方が小さい。No. 16では、スピネル相が $Al_2O_3$ 過剰になっている為、熱伝導度が低下したものと考えられる。

## 5. まとめ

岩石型燃料の模擬試料として、 $Al_2O_3$ - $MgO$ -SZR- $UO_2$ 系の焼結体を作成し、試料の熱膨張率、熱拡散率を測定して、熱膨張、熱伝導度を評価した。

焼結体の熱膨張については以下のような知見を得た。

- 1)  $MgAl_2O_4$ -SZR系焼結体の熱膨張に関し、SZR,  $MgAl_2O_4$ を端成分として複合体の熱膨張係数の推定を行った。モデルとして、体積割合による加成性からの計算値、Turnerの式、Kernerの式の3モデルを適用した結果、Turnerの式による推定がもっとも実験結果と近い値を示した。いずれのモデルでも違いは2%以内であった。
- 2)  $UO_2$ が添加された $MgO$ - $Al_2O_3$ -SZR- $UO_2$ 系の熱膨張率は $UO_2$ に比べ10~15%程度低い値を示した。

焼結体の比熱を、各酸化物の比熱から加成性を仮定して文献値から推定し、95%TDに規格化した熱伝導度を評価して以下の知見を得た。

- 1)  $MgAl_2O_4$ -SZR系焼結体の熱伝導度は、SZR量の増加とともに低下する。
- 2)  $UO_2$ を加えたNo. 12の試料(螢石相30vol%)では、室温から1400°Cの領域で $UO_2$ より高い値を示す。たとえば、1200°Cで3割程度高い値を示す。
- 3)  $UO_2$ を加えたNo. 13の試料(螢石相50vol%)では、500°C前後で $UO_2$ と同程度となり、温度の上昇とともに相対的に $UO_2$ より高くなる。
- 4)  $MgAl_2O_4$ に過剰の $Al_2O_3$ が固溶することにより、熱伝導度が低下する。

の体積割合に大きな違いが無い為、熱伝導度に顕著な差異が生じなかったものと考えられる。

No. 16は、表2-1に示されるようにSZRと $UO_2$ の割合はNo. 12と同じであり、試料調製時の $MgO$ と $Al_2O_3$ の混合比が異なるだけである。これは表4-2に示されるように、螢石相の体積比が、No. 12とNo. 16ではほぼ同じであることから理解される。ところが、熱伝導度はNo. 16の方が小さい。No. 16では、スピネル相が $Al_2O_3$ 過剰になっている為、熱伝導度が低下したものと考えられる。

## 5. まとめ

岩石型燃料の模擬試料として、 $Al_2O_3$ - $MgO$ -SZR- $UO_2$ 系の焼結体を作成し、試料の熱膨張率、熱拡散率を測定して、熱膨張、熱伝導度を評価した。

焼結体の熱膨張については以下のような知見を得た。

- 1)  $MgAl_2O_4$ -SZR系焼結体の熱膨張に関し、SZR,  $MgAl_2O_4$ を端成分として複合体の熱膨張係数の推定を行った。モデルとして、体積割合による加成性からの計算値、Turnerの式、Kernerの式の3モデルを適用した結果、Turnerの式による推定がもっとも実験結果と近い値を示した。いずれのモデルでも違いは2%以内であった。
- 2)  $UO_2$ が添加された $MgO$ - $Al_2O_3$ -SZR- $UO_2$ 系の熱膨張率は $UO_2$ に比べ10~15%程度低い値を示した。

焼結体の比熱を、各酸化物の比熱から加成性を仮定して文献値から推定し、95%TDに規格化した熱伝導度を評価して以下の知見を得た。

- 1)  $MgAl_2O_4$ -SZR系焼結体の熱伝導度は、SZR量の増加とともに低下する。
- 2)  $UO_2$ を加えたNo. 12の試料(螢石相30vol%)では、室温から1400°Cの領域で $UO_2$ より高い値を示す。たとえば、1200°Cで3割程度高い値を示す。
- 3)  $UO_2$ を加えたNo. 13の試料(螢石相50vol%)では、500°C前後で $UO_2$ と同程度となり、温度の上昇とともに相対的に $UO_2$ より高くなる。
- 4)  $MgAl_2O_4$ に過剰の $Al_2O_3$ が固溶することにより、熱伝導度が低下する。

参考文献

- [1] H.AKIE, T.MUROMURA, B.TAKANO and S.MATSUURA, Nucl.Technol., V107 (1994) 182.
- [2]The American Ceramic Society, "PHASE DIAGRAMS FOR CERAMISTS"(1964).
- [3]Y. TAKAHASHI, K. YAMAMOTO, T. OHSATO, Netsu Sokutei, 15(1988)103-109.
- [4]日本熱測定学会、“MAL T 2”, (株)科学技術社(1992).
- [5]原子力安全研究協会、“軽水炉燃料のための物性値集”(1979).
- [6]浜野健也、“ファインセラミックスハンドブック”、朝倉書店(1984).
- [7]W. D. KINGERY, H. K. BOWEN, D. R. UHLMANN, "INTRODUCTION TO CERAMICS"(1976).
- [8]E. H. KERNER, Proc. Phys. Soc., Vol69-B, P808(1956).
- [9]日本セラミックス協会編、“セラミック工学ハンドブック” ,pp2009(1989).
- [10] 日本セラミックス協会編、“セラミック工学ハンドブック” ,pp875(1989).
- [11]香川豊、八田博志、“セラミックス基複合材料” (1990).
- [12]W. D. KINGERY, J. Am. Ceram. Soc., 42(1959)617-627.

表2-1 試料の組成

No.	(mol比)				生成相
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SZR	UO <sub>2</sub>	
1	50	50	0	0	スピネル相
2	40	40	20	0	スピネル相、螢石相
3	30	30	40	0	スピネル相、螢石相
4	10	10	80	0	スピネル相、螢石相
5	0	0	100	0	螢石相
6	50	30	20	0	スピネル相、螢石相
12	36	36	18	10	スピネル相、螢石相
13	27	27	36	10	スピネル相、螢石相
16	45	27	18	10	スピネル相、螢石相

図2-1 焼結体の密度

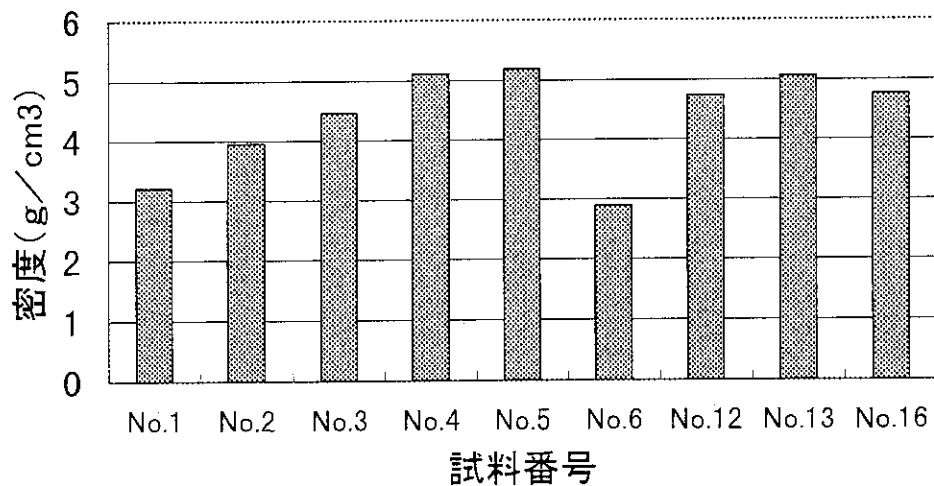
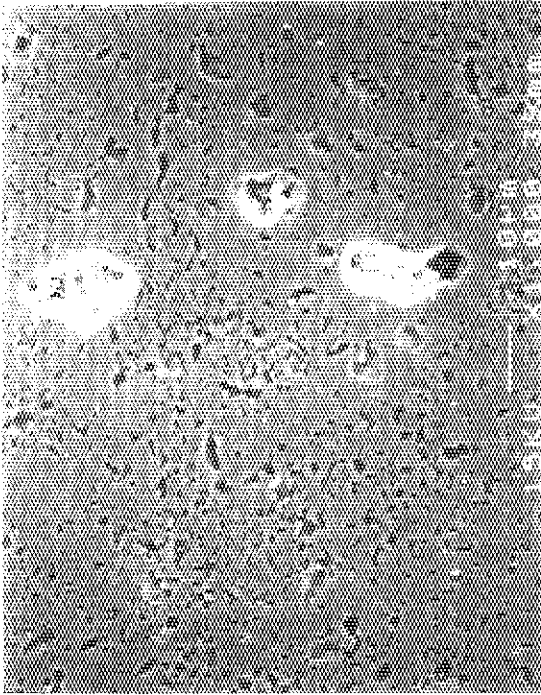


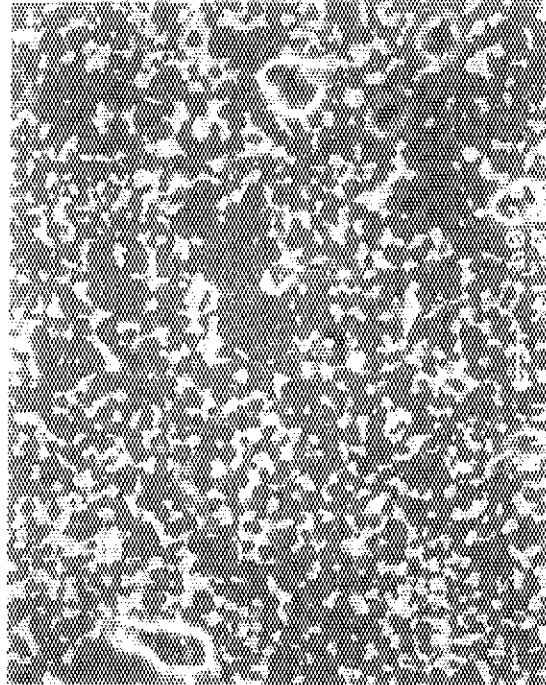


図 2 - 2 焼結体の組織

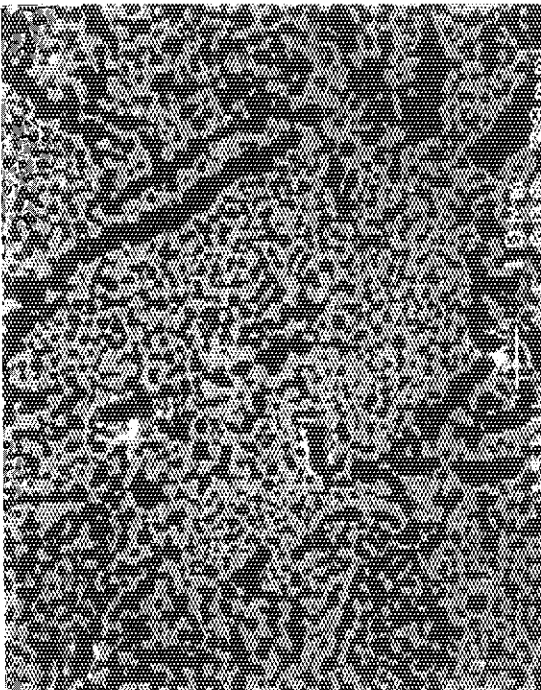
No.1



No.2



No.3



No.4

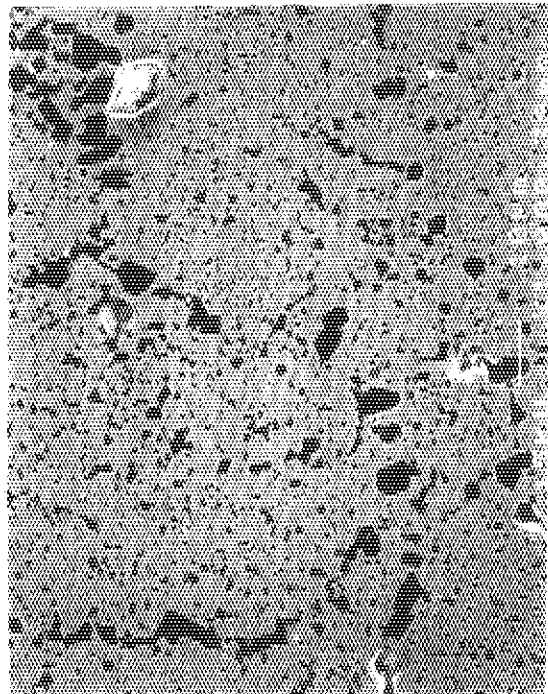
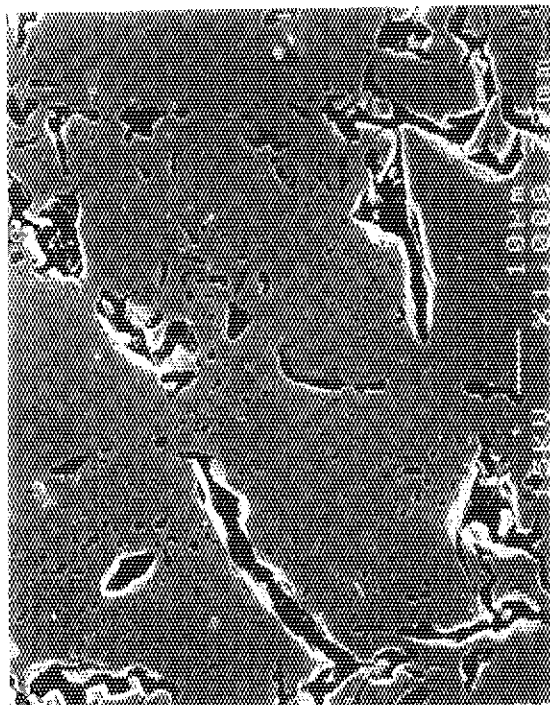


図 2 - 2 焼結体の組織

No.5



No.6

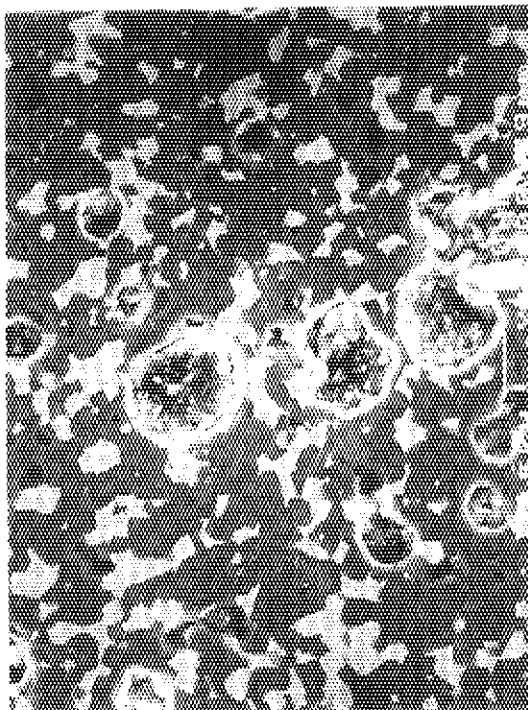
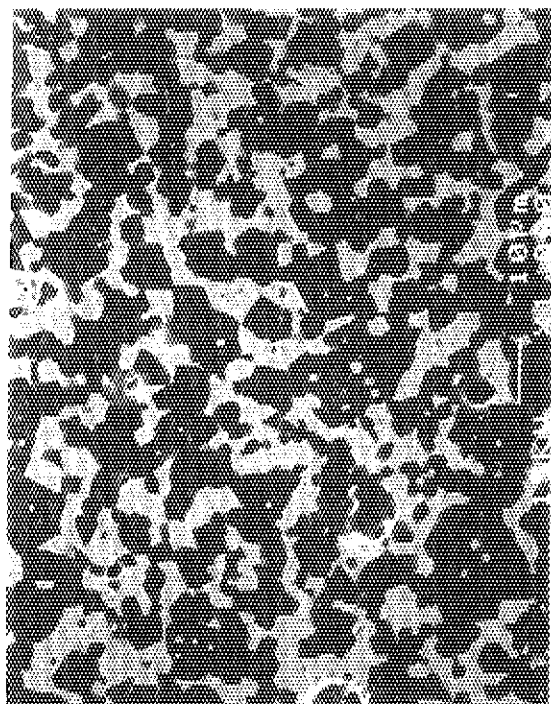
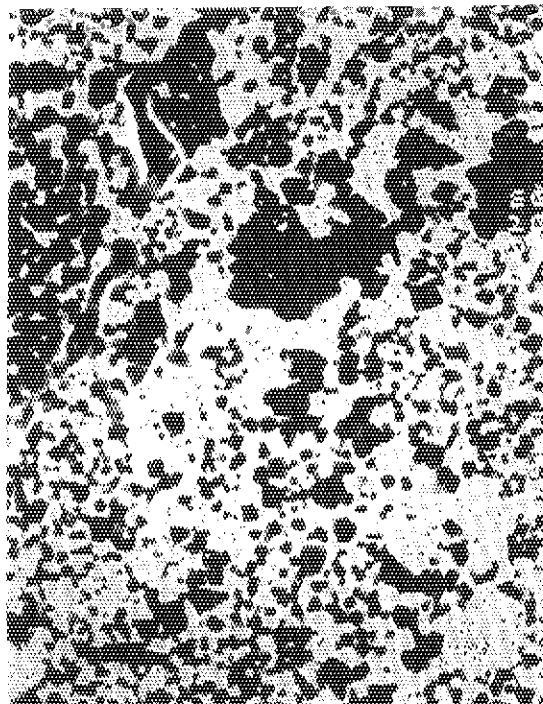


図 2 - 2 焼結体の組織

No.12



No.13



No.16

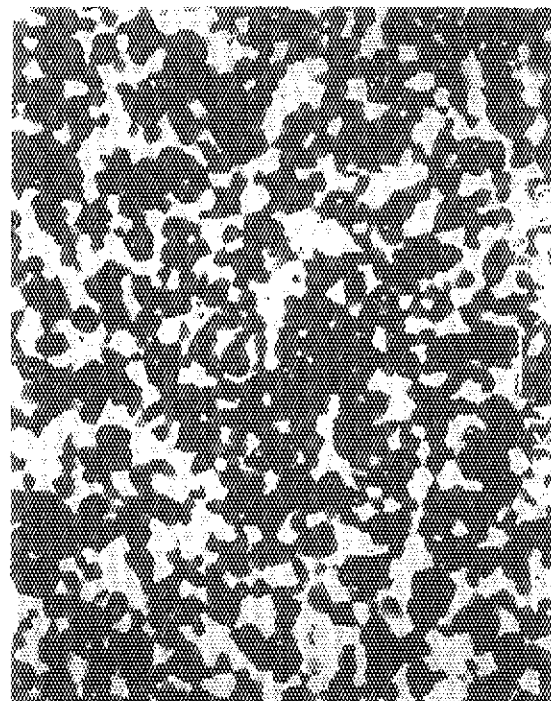


図 3-1 乾式密度測定装置

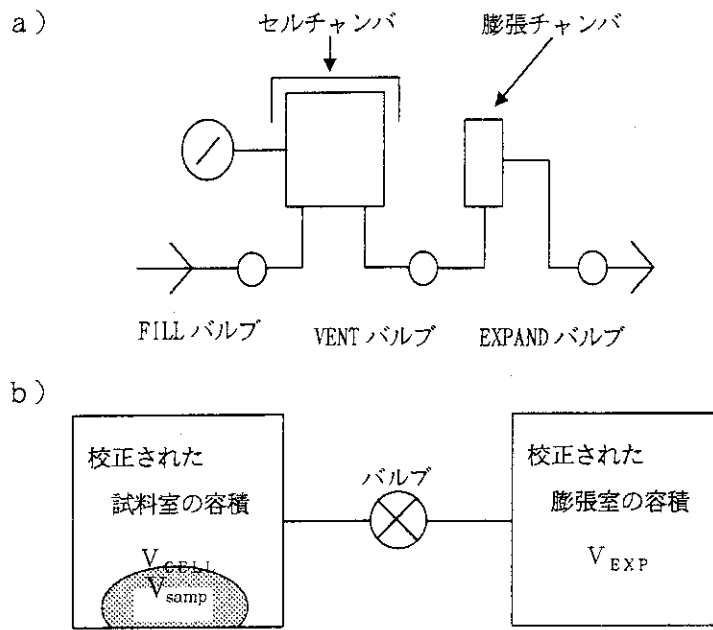


図 3-2 熱膨張率測定装置

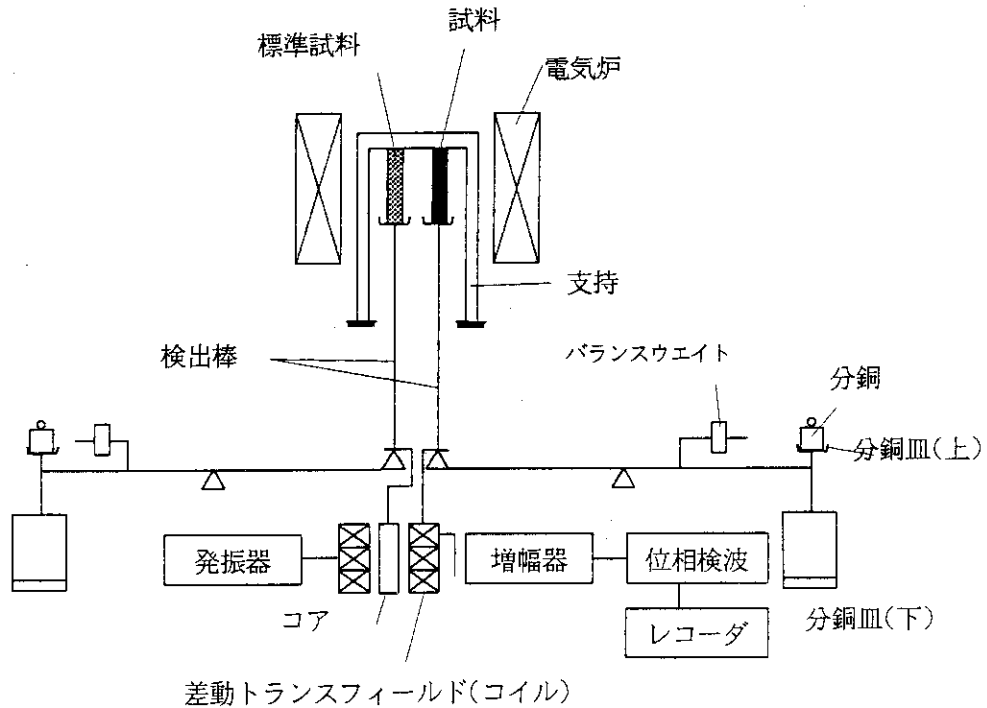


図 3-3 熱拡散率測定装置

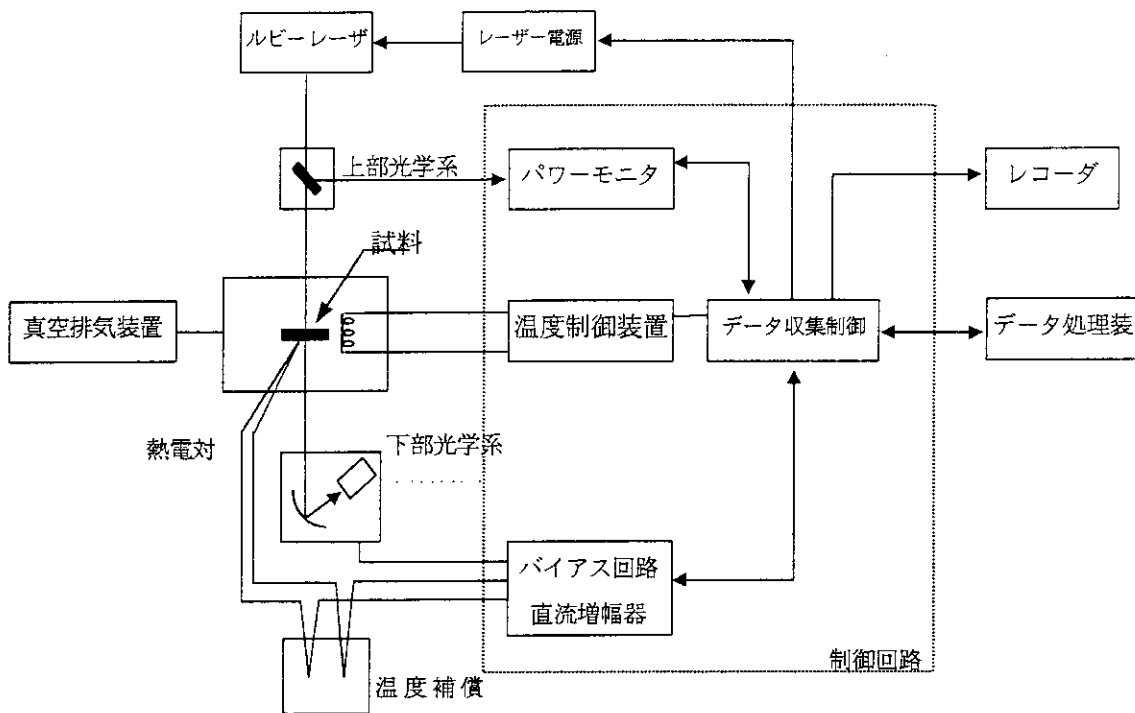


表 3-1 熱拡散率測定試料寸法

(mm)

	板厚	直径
No.1	0.741	7.81
No.2	2.038	9.17
No.3	2.082	9.13
No.4	2.078	9.27
No.5	1.113	9.40
No.12	1.979	8.95
No.13	2.024	9.18
No.16	2.020	8.85

図3-4 焼結体の比熱推算値

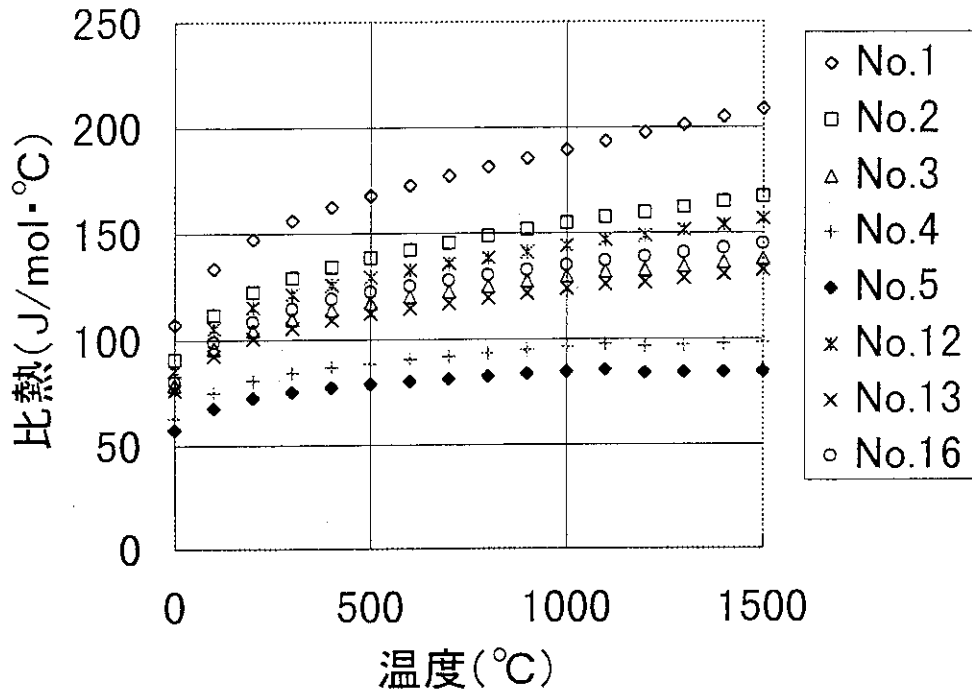


表4-1 焼結体の密度および気孔率

試料名	粉体密度 (g/cm <sup>3</sup> )	焼結体 (g/cm <sup>3</sup> )	焼結体 (%TD)	気孔率 (%TD)
No. 1	3.52	3.21	91.12	8.9
No. 2	4.09	3.95	96.65	3.4
No. 3	4.60	4.47	97.26	2.7
No. 4	5.49	5.12	93.28	6.7
No. 5	5.89	5.19	88.06	11.9
No. 6	4.02	2.89	71.91	28.1
No. 12	4.91	4.74	96.56	3.4
No. 13	5.37	5.06	94.26	5.7
No. 16	4.85	4.76	98.23	1.8

表4-2 焼結体中の各相の比率

No.	vol比(%)	
	螢石相	スピネル相
1	0.0	100.0
2	22.1	77.9
3	43.1	56.9
4	81.9	18.1
5	100.0	0.0
6	20.5	79.5
12	30.3	69.7
13	48.6	51.4
16	28.3	71.7

図4-1 推定密度と実測密度との比較

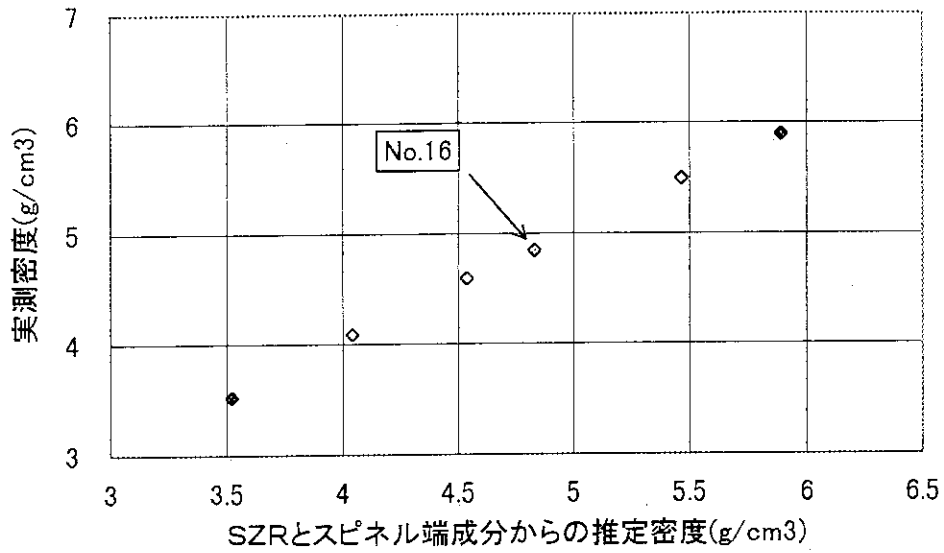


図4-2 SZR-UO<sub>2</sub>系固溶体の密度

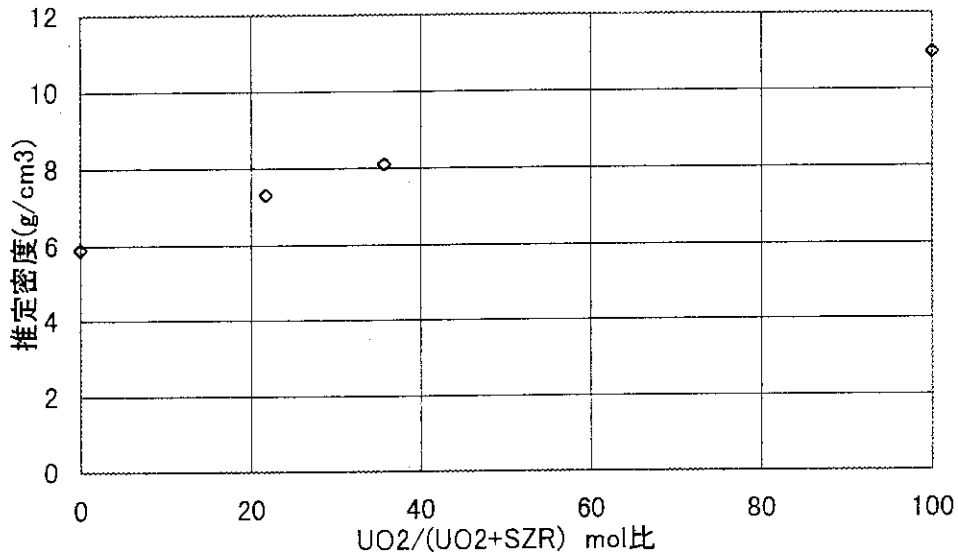




表4-3 SZRおよびSpinelの体弾性率

	ヤング率		ポアソン比体弾性率	
	GPa		GPa	
SZR	210	0.31	184	
Spinel	257	0.247	169	

図4-3 Spinel-SZR系焼結体の熱膨張率

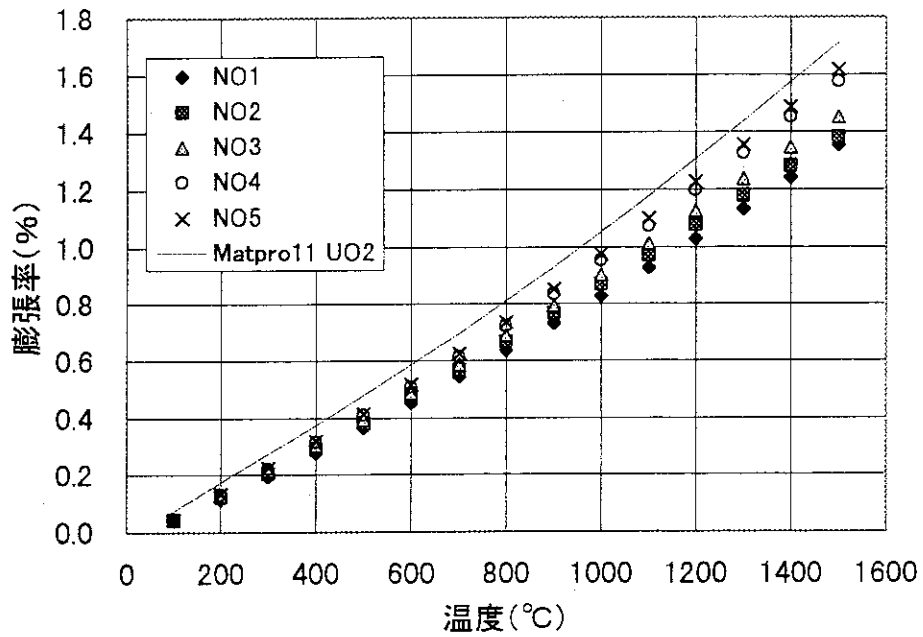


図4-4 複合モデルによる熱膨張係数の推定

( $\times 10^{-6}$ )

仮定: 体膨張係数 =  $3 \times$  線膨張係数

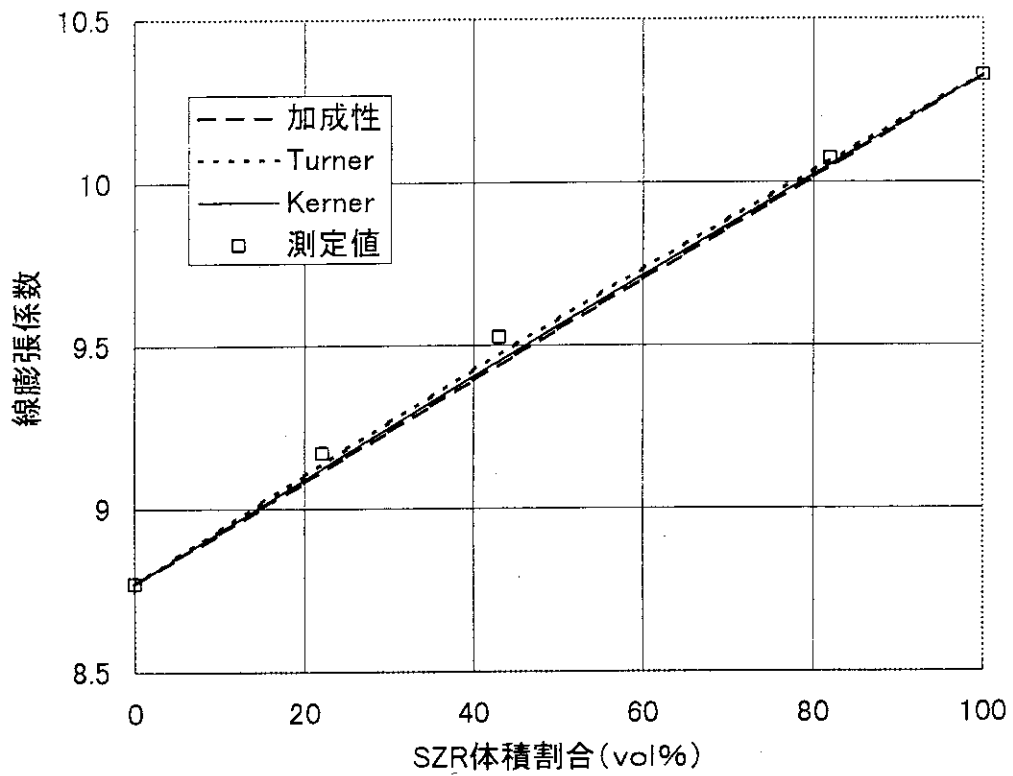


図4-5 UO<sub>2</sub>添加Spinel-SZR系焼結体の熱膨張率

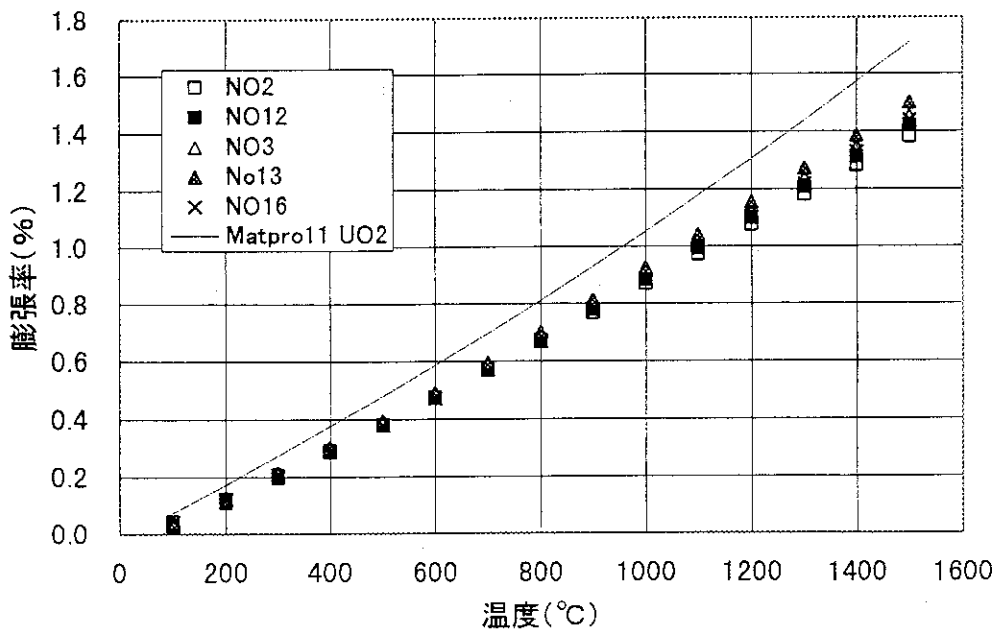


図4-6 Spinel-SZR系焼結体の熱伝導度(95%TDに規格化)

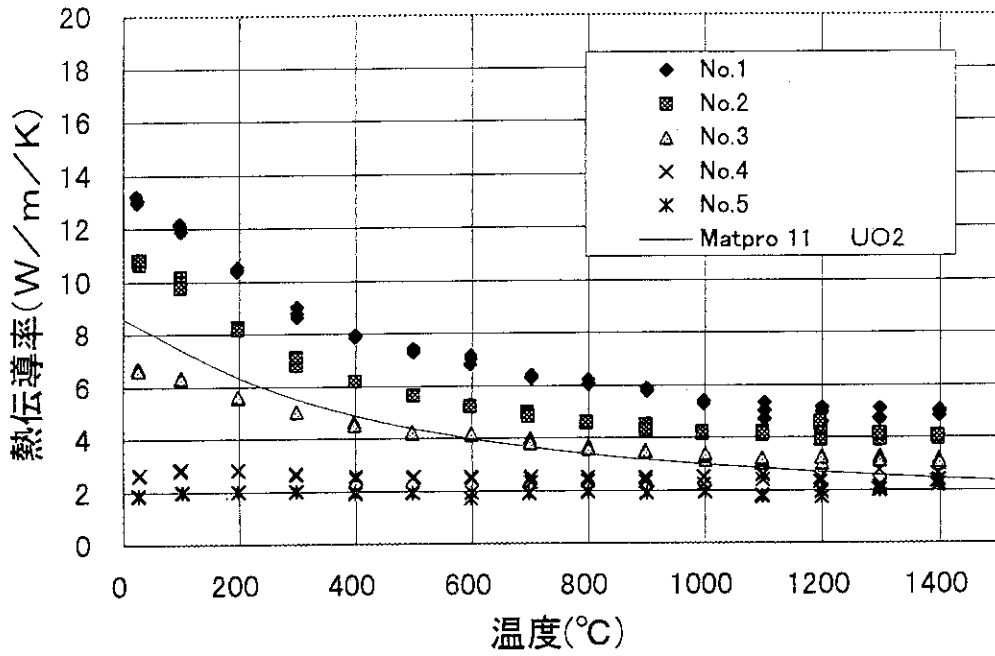


図4-7 Spinel-SZR系焼結体の熱伝導度の組成依存性 (95%TDに規格化)

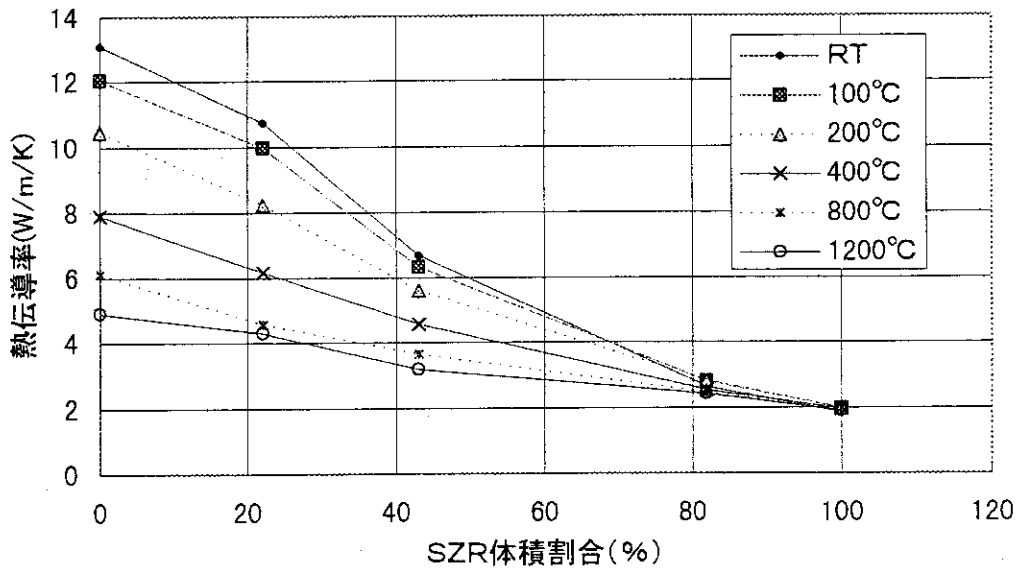


図4-8 UO<sub>2</sub>添加Spinel-SZR系焼結体の熱伝導度  
(95%TDに規格化)

