

# 消滅処理用アクチノイド水素化物の開発

(公募型研究に関する共同研究報告書)

2003年5月

核燃料サイクル開発機構  
東 京 大 学  
東 北 大 学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-Mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,  
Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2003  
東京大学 (University of Tokyo)  
東北大学 (Tohoku University)

## 消滅処理用アクチノイド水素化物の開発

(公募型研究に関する共同研究報告書)

山脇 道夫\* 小無 健司\*\*  
河野 秀作\*\*\* 北村 了一\*\*\*\*

### 要旨

アクチノイド元素は金属状態では、多くの水素を吸収することができる、いわゆる水素吸収材としての性質を有している。アクチノイド水素化物中の水素原子密度は、水中の水素原子数密度とほぼ同じであり、軽水炉の冷却材と同等の中性子減速性能が期待できる。この中性子減速性能に着目して原子炉からの照射済み燃料中に含まれるアクチノイド(Np, Am, Cm等)廃棄物の処理用燃料としての応用を研究した。アクチノイドの中では比較的取り扱いが簡単で水素との反応がNp等に類似しているトリウムを用いて研究が進められた。特に最近高温での安定性に優れているU-Th-Zr水素化物が開発され新しい原子炉用燃料として期待されている。本研究ではこのU-Th-Zr水素化物をNpやAmの水素化物の模擬燃料として用いた。本研究ではU-Th-Zr水素化物の熱力学データおよび取り扱い手法を整備した。また燃料設計に必要な熱伝導度、熱膨張率等の物性値を測定した。また、燃料設計や照射試験データ解析に必要な水素化物燃料照射挙動評価コードを開発した。

注：本タイトルは「消滅処理」としているが、現在「核変換処理」に用語が統一されたので本文では「核変換処理」をもちいた。

---

\* 東京大学

\*\* 東北大学

\*\*\* 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター  
先進リサイクル研究開発部 プルトニウム燃料開発グループ

\*\*\*\* 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 照射施設運転管理センター  
照射管理課

**Development of actinide hydride for transmutation of nuclear wastes**

(Document on Collaborative Study:  
The JNC Cooperative Research Scheme on the Nuclear Fuel Cycle)

Michio Yamawaki\*, Kenji Konashi\*\*,  
Shusaku Kono\*\*\* and Ryouich Kitamura\*\*\*\*

**Abstract**

The actinide-hydride fuel is an excellent integral fuel - moderator system. The concentration of hydrogen in the actinide hydride is comparable to that of hydrogen in liquid water of LWR cores. We have proposed new type of reactor core to reduce the amount of long-lived actinide wastes. The actinide-hydride containing  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$  and  $^{243}\text{Am}$  was considered as a transmutation target fuel to reduce the amount of long-lived actinides, which are included in high-level radioactive wastes generated after reprocessing spent nuclear fuels. One of the most important R&D items to establish the idea is the development of actinide-hydrides target, which can be safely irradiated up to high burnups. Recently, absorption properties of U-Th-Zr alloys have been examined to develop a new U-Th-Zr hydride fuel. It was shown that the U-Th-Zr hydride fuel has excellent stability at high temperature. In this work, the U-Th-Zr hydride fuel was used as surrogate of the transmutation target fuel, since the hydrogen chemical potential of the U-Th-Zr hydride is close to that of Np and Am hydrides. The thermodynamical analysis method has been established to estimate the equilibrium pressure of hydrogen in actinide-zirconium-hydrogen system. Fundamental properties such as thermal conductivity and thermal expansion coefficient have been measured for the core design. Fuel behaviour code of the hydride fuel has also been developed for the designing study and analysis of data from irradiation tests.

---

\* University of Tokyo

\*\* Tohoku University.

\*\*\* Irradiation and Administration Section, Irradiation Center, O-arai  
Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute

\*\*\*\* Plutonium Fuel Technology Division Waste Management and Fuel Cycle  
Research Center, Tokai Works,, Japan Nuclear Cycle Development Institute

目 次

|   |         |
|---|---------|
| 1 . はじめに . . . . .  | 1       |
| 2 . 核変換処理への応用 . . . . .   | 1       |
| 3 . アクチノイド水素化物の開発 . . . . .   | 6       |
| 4 . 水素化物燃料の高温安定性の評価 . . . . .   | 7       |
| 4 . 1 . 計算モデル . . . . .   | 7       |
| 4 . 2 . $\text{ThZr}_2\text{H}_x$ の生成エンタルピー、Gibbs 生成自由エネルギー、<br>平衡水素分圧の計算 . . . . . | 9       |
| 4 . 3 . 核変換処理用ターゲットの選定 . . . . .  | 12      |
| 4 . 4 . 核分裂生成物の蓄積の影響 . . . . .  | 14      |
| 5 . 物性測定 . . . . .  | 18      |
| 5 . 1 . 熱膨張率 . . . . .  | 18      |
| 5 . 2 . 熱伝導度 . . . . .  | 19      |
| 5 . 3 . 熱分析 ( T G - D T A 測定 ) . . . . .  | 21      |
| 6 . 照射挙動解析コードの開発 . . . . .  | 22      |
| 6 . 1 . 水素移動モデル . . . . .   | 23      |
| 6 . 2 . 水素再分布 . . . . .   | 23      |
| 7 . おわりに . . . . .  | 25      |
| 参考文献 . . . . .  | 26      |
| 付録：JMTR 照射試験 . . . . .  | 付 ( 1 ) |

## 表目次

- 表 1 燃料物性値の比較
- 表 2 Miedema モデルの定数の値
- 表 3 トリウム - ジルコニウム水素化物の比較
- 表 4 Gibbs の生成自由エネルギー式のパラメータ値
- 表 5 Gibbs の生成自由エネルギー式の導出方法
- 表 6 HFIBコードで考慮した熱的、力学的挙動モデル

## 図目次

- 図 1 アクチノイド水素化物ターゲット集合体による高速炉炉心での熱中性子領域の生成
- 図 2 アクチノイド水素化物ターゲットを用いた集合体(a)とアクチノイド酸化物ターゲットと $ZrH_{1.6}$  減速材を混合して用いた集合体(b)の比較
- 図 3 MonteCalro コードによるアクチノイド水素化物ターゲット中での中性子減速のシミュレーション
- 図 4 ターゲット集合体境界での出力分布
- 図 5 アクチノイド燃焼チェーン
- 図 6 Miedemaのモデルを用いた $ThZr_2H_x$ ( $x = 3, 4, 6$ ) の生成エンタルピーの計算値と実験値の比較
- 図 7 Miedemaのモデルを用いた $ThZr_2H_x$ ( $x = 3, 4, 6$ ) のGibbs生成自由エネルギーの計算値と実験値の比較
- 図 8 Miedemaのモデルを用いた $ThZr_2H_x$ ( $x = 3, 4, 6$ ) の平衡水素分圧の計算値と実験値の比較
- 図 9 Griessen-Driessen Miedemaのモデルを用いた $ThZr_2H_x$ ( $x = 0.6, 1.8, 3, 4, 6$ ) の生成エンタルピーの計算値と実験値[12]の比較
- 図 10 Griessen-Driessenのモデルを用いた $ThZr_2H_x$ ( $x = 1.8, 3, 4, 6$ ) のGibbs生成自由エネルギーの計算値と実験値[12]の比較
- 図 11 Griessen-Driessenのモデルを用いた $ThZr_2H_x$ ( $x = 1.8, 3, 4, 6$ ) の平衡水素分圧の計算値と実験値[12]の比較
- 図 12 トリウム - ジルコニウム水素化物の平衡水素分圧の比較
- 図 13 金属水素化物の平衡水素分圧の比較 ( 800K )
- 図 14 TRIGA炉用燃料U-Zr $H_{1.6}$ 中の核分裂生成物の化学状態
- 図 15 水素化物燃料中の平均水素濃度と平衡水素分圧の燃焼度に伴う変化
- 図 16 固体スエリングの燃焼度による変化
- 図 17 U-Th-Zr 水素化物の熱膨張率
- 図 18  $UTh_4Zr_{10}H_x$  の熱拡散率
- 図 19  $ThZr_2H_x$  の熱拡散率
- 図 20 U-Th-Zr水素化物 ( U:Th:Zr:H=1:2:6:15.2 ) の T G - D T A 曲線
- 図 21 HFIB コードの局所力学計算 FEM モデル
- 図 22 U-Zr $H_x$  のペレット中の水素径方向再分布
- 図 23 燃料領域水素再分布 ( 50時間後 )
- 図 24 水素移動に伴う燃料領域温度分布の変化

## 1 はじめに

アクチノイド元素は金属状態では、多くの水素を吸収することができる、いわゆる水素吸収材としての性質を有している。アクチノイド水素化物燃料は水と同程度の高い水素原子数密度を持っている。水素と中性子の質量がほぼ等しいため高エネルギー中性子との弾性衝突によって効率良く中性子の運動エネルギーを水素へ移行させることが出来る。またジルコニウムは中性子の吸収断面積が小さいためジルコニウム水素化物は原子炉の炉心で使用する中性子減速材に適している。アクチノイド水素化物燃料はこのジルコニウム水素化物の中に燃料を金属状で分散させること、またはジルコニウムと燃料元素との3元系水素化物により作成される。このように水素化物燃料は、減速材と燃料の2つの役割を併せ持っている。

これまで、ウランを含む安定な水素化合物として、U-Zr系水素化合物、U-Th-Zr系水素化合物、U-Ti系水素化合物等が研究されてきており、これらの水素化合物のように高温での安定性を持っているものは、核燃料としての利用が期待できる [1]。この中でU-ZrH<sub>1.6</sub>は研究炉（米国GA社のTRIGA炉）の燃料として多くの使用実績を持っている [2]。最近、アクチノイド水素化物燃料の中性子減速性能が着目され、放射性廃棄物の核変換処理用ターゲット燃料や軽水炉(BWR)用新型燃料としての新しい応用が提案されている。本報告書では核変換処理用ターゲット燃料の開発を目的に実施されたアクチノイド水素化物燃料の開発研究の成果について述べる。

## 2 . 核変換処理への応用

原子炉を用いて効率良く核変換処理を行う方法は数多く研究されてきた。しかし、実用化を考えるためにはさらに核変換処理効率の向上を目指す必要がある。このような効率改善策の一つとしてアクチノイド水素化物を用いた核変換処理が研究されている [3,4]。原子炉を利用して効率の良い核変換処理を実施するためには、核変換処理対象核種が中性子に対して大きな核反応断面積を持っていること、及び高い中性子束を利用することの二つが必要である。アクチノイド水素化物を用いた核変換処理では、熱及び熱外中性子領域での大きな核反応断面積を利用することを考える。また大きな中性子束を得るために、熱中性子炉より一桁高い中性子束を持つ高速炉を利用する。即ち、高速炉の炉心に、長寿命のNpとAmを含んだアクチノイド水素化物をターゲット集合体として装荷し、高強度の高速中性子束をアクチノイド水素化合物によって減速し局所的に高い熱中性子束を得る（図1）。この局所的な高い熱中性子束場と上述の大きな核反応断面積を組み合わせることにより効率の良い核変換処理が可能となる。

アクチノイド水素化物中の水素原子密度は、水中の水素原子数密度とほぼ同じであり、同等の中性子減速性能が期待できる [5]。アクチノイド水素化物ターゲットを使用するメリットの一つはターゲット集合体に装荷出来るアクチノイドの量を多く出来ることである。これは、アクチノイド水素化物ターゲットを用いた場合ではアクチノイド元素そのものが水素を多く吸収出来る性質を持つためターゲット中の水素密度を有効に高めることが出来ることによる。このメリットを示すために、図2にアクチノイド水素化物ターゲットを用いた集合体とアクチノイド酸化物ター

ゲットと  $ZrH_{1.6}$  減速材を混合して用いて水素密度を出来るだけ両者で等しくした場合を比較してみる。アクチノイド水素化物ターゲットを用いた場合の方がそうでないものより約6倍多くのアクチノイドを装荷できることが分かる。これは、アクチノイド水素化物ターゲットを用いた場合ではアクチノイド元素そのものが水素を多く吸収出来る性質を持つためターゲット中の水素密度を高めるのに有効に働いているためである。

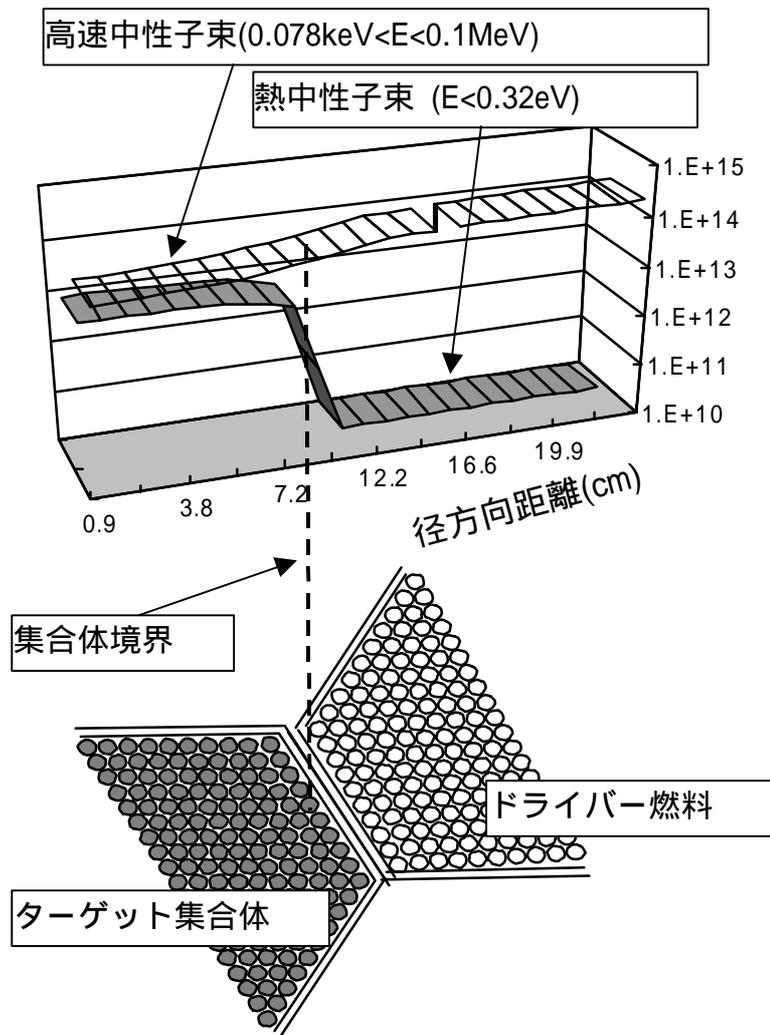
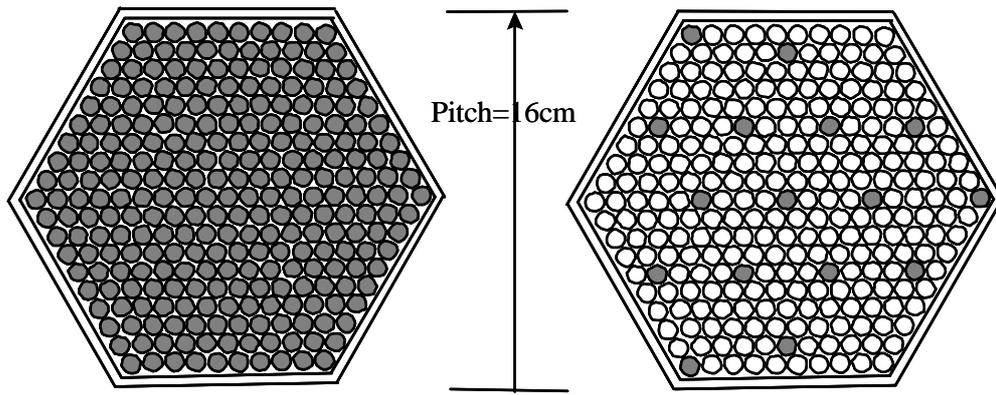


図1 アクチノイド水素化物ターゲット集合体による高速炉炉心での熱中性子領域の生成



(a) 水素化物ターゲット (Np+Am=29kg)      (b) 酸化物ターゲット +  $ZrH_{1.6}$  (Np+Am=5kg)  
 ● U/MA/Zr/H=1/4/10/27      ●  $(Np,Am)O_2$       ○  $ZrH_{1.6}$

図2 アクチノイド水素化物ターゲットを用いた集合体(a)とアクチノイド酸化物ターゲットと  $ZrH_{1.6}$  減速材を混合して用いた集合体(b)の比較

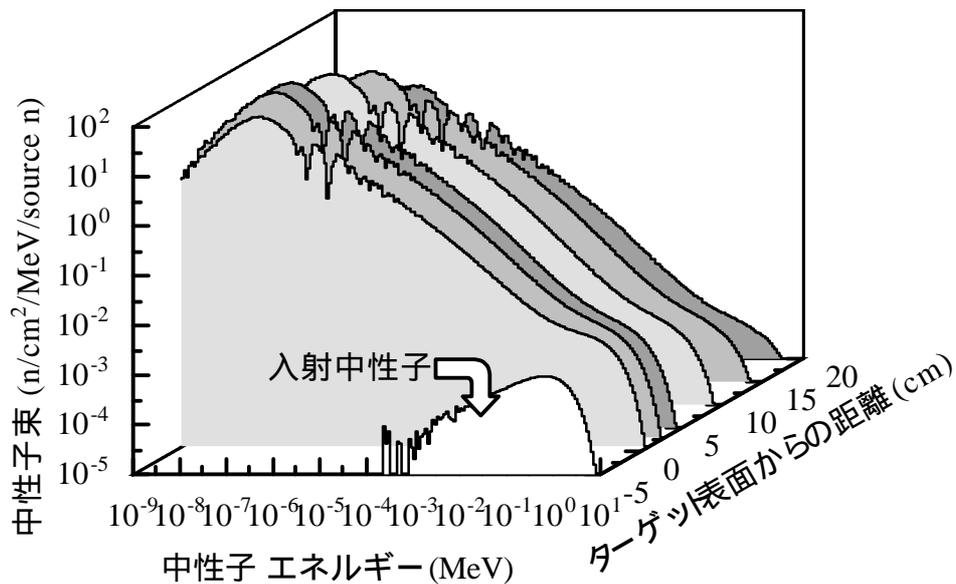


図3 MonteCalro コードによるアクチノイド水素化物ターゲット中での中性子減速のシミュレーション

もう一つのメリットは、ターゲット集合体内での核変換処理速度を均一に出来、その周辺の燃料へ熱中性子の影響を小さくすることが出来ることである。アクチノイド水素化物ターゲットに高速中性子が入射した場合の減速の様子をコンピュータシミュレーション(モンテカルロコードMCNP)によって調べてみると、図3に示すように 最初、核分裂によって発生したエネルギーの高い中性子スペクトルがターゲットを5cm 通過した後は減速され大きな熱中性子束を生み

出すことが分かる。この減速した中性子束はアクチノイドと効率良く核反応を起こしながら更にターゲットの深い部分へと進んでいく。水素密度を適当に調節すればこの減速による熱領域の中性子の増加とアクチノイド原子核との核反応による中性子の減少がバランスしターゲット全体に渡ってほぼ均一な核反応を起こすことが出来る。水素密度を高くし過ぎるとターゲット表面付近での急激な中性子減速により、隣接する通常燃料集合体の境界部分で出力ピーキングを起こしてしまうがアクチノイド水素化物ターゲット中の水素密度では、図4に示すように出力ピーキングは問題になる程の大きさにはならないことが分かっている。

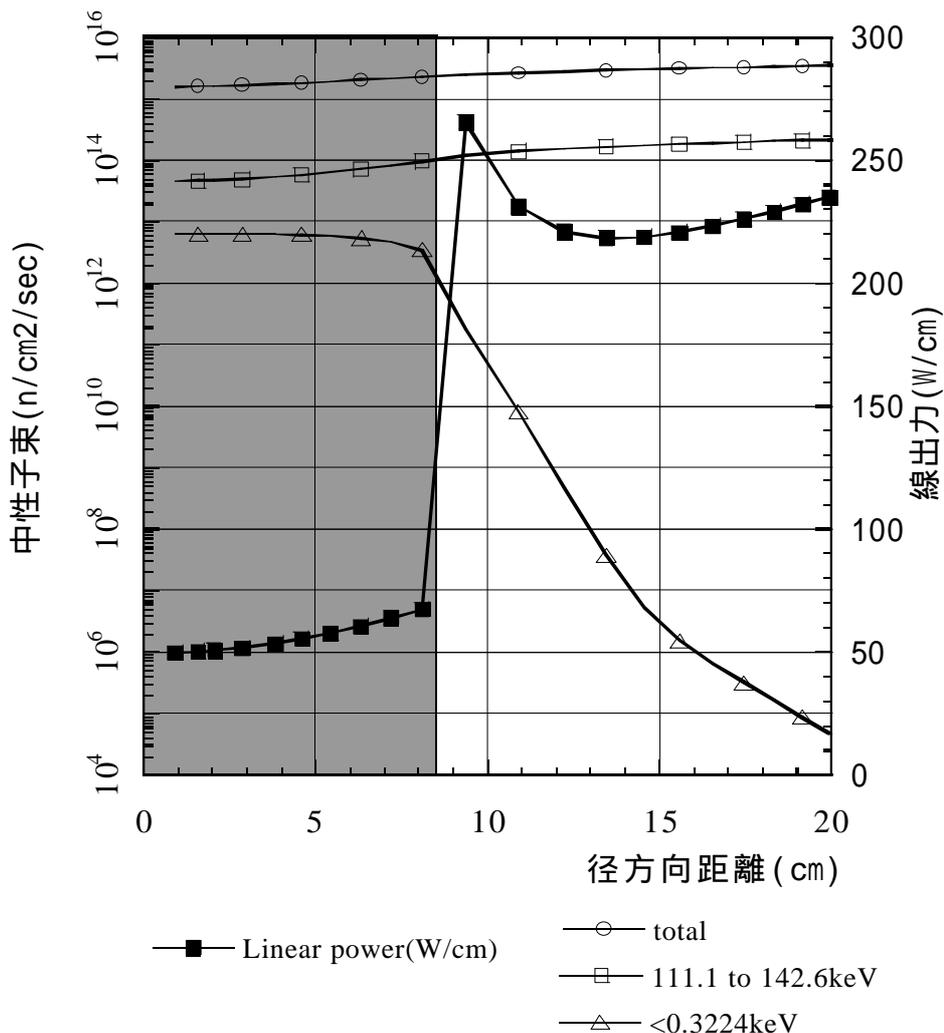


図4 ターゲット集合体境界での出力分布

アクチノイド水素化物ターゲット集合体には炉の安全特性が向上させるメリットがある。即ち、これまでのアクチノイドを燃料に用いた炉心設計では、ドブラー効果が小さくなること及び正の Na ボイド反応度が大きくなるという安全特性上の問題があった。そのため発電用の高速炉を用いる場合には装荷出来る量が制限される。また、炉心燃料としてアクチノイド廃棄物のみを考えた専焼炉の場合はこれが大きな問題となり、これを避けるために未臨界炉に陽子加速器を加えた核変換処理システムが検討されている。これに対して、核変換処理用ターゲット集合体を

装荷した炉心では、中性子スペクトルが軟化するために安全特性を向上させることが出来る[4]。

アクチノイド水素化物ターゲットの使用によってどの程度の核変換処理効率の改善が図れるかを調べるため、炉心の概念設計が行われた。炉電気出力を 100 万 kWe とし、均質二領域の炉心に 36 体のアクチノイドターゲット集合体を配置した。核変換処理対象核種としては、FP による放射性廃棄物の毒性が減少した後に全体の毒性を支配している  $^{241}\text{Am}$ 、 $^{243}\text{Am}$ 、 $^{237}\text{Np}$  を考えた。この 3 核種を効率よく核変換することが出来れば長期にわたる放射性廃棄物の毒性を大幅に減少させることが出来る。これらの核種他放射性廃棄物の中には  $^{242}\text{Cm}$ 、 $^{244}\text{Cm}$  が含まれるが、これらは熱中性子照射により、半減期の長い  $^{245}\text{Cm}$ 、 $^{246}\text{Cm}$  やさらに高次のアクチノイドを生成するのでアクチノイド水素化物ターゲットに含めることは難しい。しかし  $^{242}\text{Cm}$ 、 $^{244}\text{Cm}$  は、生成量が少なく半減期も短いので炉外で保管することにより自然崩壊させることが可能である。これらの集合体は、1 サイクル (1 年間) 炉心で照射された後に、さらに径方向ブランケットの第一層に移され 2 サイクル照射が継続される場合について計算された。計算の結果、この 3 サイクル照射では初期装荷量の 4.7% を核変換することが可能であることが分かった。この核変換の内訳は 3.7% が中性子捕獲(n, )反応であり 1.0% が核分裂である。このように核変換処理用アクチノイド水素化物ターゲット

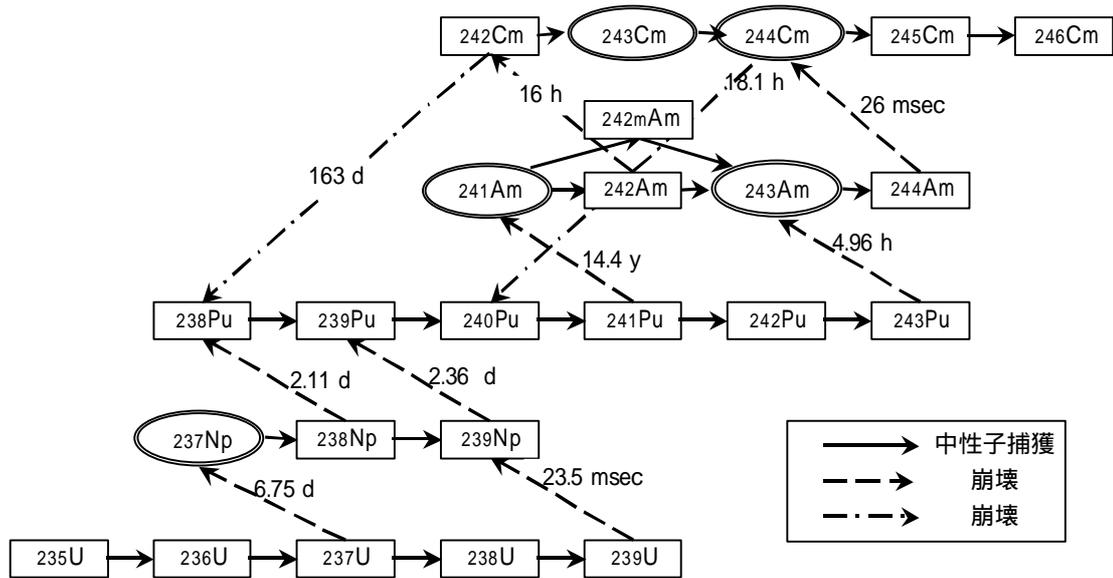


図 5 アクチノイド燃焼チェーン

の中で熱中性子によって起こる核反応は、主に中性子捕獲反応であり、核分裂反応を起こす確率よりも大きい。中性子捕獲反応の場合には、図 5 の燃焼チェーンに示すように  $^{237}\text{Np}$  は燃焼チェーンによって主に  $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  に変換される。また同様に、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{243}\text{Am}$  は(n, )反応により  $^{242}\text{Cm}$ 、 $^{244}\text{Cm}$  に変換する。さらにこれらは、上述したように、いずれも半減期が短いので、炉外保管により減衰を待てば  $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$  に変換される。従って  $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{243}\text{Am}$  は、いずれも熱中性子照射によって Pu 燃料に変換させることが可能である。この Pu は、図 1 の核変換炉のドラ

イバー燃料（内側炉心、外側炉心）として使用することが出来る。従って、本研究で考えるアクチノイド水素化物による核変換処理方法は、アクチノイド廃棄物を Pu 燃料に変換する方法であると言えることが出来る。ここでは、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{243}\text{Am}$ 、 $^{237}\text{Np}$  が減少する速度を核変換処理速度とし、同様に、これらの減少する量を核変換処理量とする。研究者によっては Pu が核分裂を起こして核分裂生成物に変換した時点を核変換処理の完了と考える場合もある。

到達核変換割合が 4.7% に達することで、再処理過程での短期リスクビサイクルコストの低減が期待できる。また、核変換処理量は、この核変換炉 1 基で 100 万 kWe 軽水炉 20 基から発生するアクチノイドを処理出来ることが分かった。この核変換処理量を上述した原子力委員会のレビューに示されている核変換処理量と比較してみる。そこでは高速炉の酸化物燃料あるいは金属燃料にアクチノイドを 5% 程度混合した場合の核変換処理量が軽水炉 5~6 基分であると報告されているのでアクチノイド水素化物ターゲット集合体を採用することにより大幅な効率改善図られたと言える。また、アクチノイド水素化物ターゲット集合体を装荷することによって炉の安全特性が向上することが分かった。即ち、これまでのアクチノイドを燃料に用いた炉心設計では、ドブラー効果が小さくなること及び正の Na ボイド反応度が大きくなるという安全特性上の問題があった。そのため発電用の高速炉を用いる場合には装荷出来る量が制限される。また、炉心燃料としてアクチノイド廃棄物のみを考えた専焼炉の場合はこれが大きな問題となり、この問題を避けるために未臨界炉に陽子加速器を加えた核変換処理システムが検討されている。これに対して、核変換処理用ターゲット集合体を装荷した炉心では、中性子スペクトルが軟化するために安全特性が向上しこれらの問題を避けることが出来る。

### 3. アクチノイド水素化物の開発

新しいアクチノイド水素化物による核変換処理方法を実用化するには、原子炉の温度条件下及び照射環境下で安定して存在できるようなアクチノイド水素化物の開発が必要である。アクチノイド水素化物の原子炉での使用経験は多くない。その中でウラン-ジルコニウム水素化物 ( $\text{U-ZrH}_{1.6}$ ) は、米国 GA 社の研究炉 (TRIGA 炉) の燃料として数多く使用されてきた。しかし、TRIGA 炉用燃料の使用実績に関する論文及び公開されている報告書の数は限られており最近の報告は見当たらない。ここでは、1981 年の Simnad の総合報告に基づいて  $\text{U-ZrH}_{1.6}$  の使用実績について述べる [2]。それによると、 $\text{U-ZrH}_{1.6}$  を用いた燃料要素は、1957 年より 1980 年までに 6000 体以上が製造され、60 の TRIGA 型研究炉 (パルス運転、定常運転) で使用された。その結果、 $\text{U-ZrH}_{1.6}$  は、定常運転において 700 まで安定に存在し、過渡時においても、1,000 まで安定に存在するとされている。また、酸化物燃料と同程度の線出力を達成、燃焼度についても、80,000 MWd/t までの実績があると報告されている。国内では、日本原子力研究所 原子炉安全性研究炉 (NSRR)、立教大学研究用原子炉、武蔵工業大学研究用原子炉において TRIGA 炉用燃料が長期に渡って使用されている。

アクチノイド水素化物はアクチノイド酸化物に比べて化学的安定性が低い。従って高温になると水素が解離するため原子炉用燃料としての使用温度に限界値がある。一般に酸化物燃料の場合

は、燃料の中心が溶融する線出力を設計上の限界値と考えるが、水素化物燃料では、燃料からの水素解離圧の値によって線出力の上限値を決めている。TRIGA 炉の場合は、燃料使用温度の限界

表1 燃料物性値の比較

| 燃料                                | U-ZrH <sub>1.6</sub> | UO <sub>2</sub> | (U,Pu)O <sub>2</sub> | U-13Pu-10Zr |
|-----------------------------------|----------------------|-----------------|----------------------|-------------|
| 密度(g/cm <sup>3</sup> )            | 7.85                 | 10.97           | 11.08                | 15.9        |
| 熱伝導度<br>(W/cm )at600              | 0.18                 | 0.04<br>(95%TD) | 0.025<br>(95%TD)     | 0.26        |
| 熱膨張率<br>(×10 <sup>-6</sup> )at600 | 16                   | 11              | 12                   | 17.6*       |
| スエリング**                           | 5%                   | 1~2%            | 1~2%                 | 40%         |
| FPガス放出率(%)**                      | 1%以下                 | 1~5%            | 40~50%               | 30~50%      |

\*U-13Pu-10Zr の 1000 での値

\*\*それぞれの燃料の実用条件下での、燃焼度 2at%でのスエリング、FPガス放出率(%)の概略値

値を定常運転時は 7 5 0 と定めており、この温度での U-ZrH<sub>1.6</sub> 燃料の平衡水素圧は 0.3atm である。この使用温度の制限値にも関わらず上述したように酸化物燃料と同程度の線出力を達成出来るのは、水素化物燃料が大きな熱伝導度を持っているためである。表1に TRIGA 炉用燃料の主要物性値を酸化物燃料、金属燃料と比較して示した。密度が他の燃料より小さいのは TRIGA 炉用燃料中には ZrH<sub>1.6</sub> が多く含まれるためである。熱膨張率は他の燃料と同等である。熱伝導度は上述したように酸化物に比べて大きな値を持っている。熱伝導の機構も両者で異なる。即ち酸化物(絶縁体)の熱伝導は格子振動(高温では輻射の影響もあるが)によって起こるのに対して水素化物の場合には電子伝導による寄与が主であり金属に近い熱伝導を示す。スエリングは酸化物燃料に比べて大きな値を示している。FPガス放出は燃料の使用温度が低いために小さな値に留まっている。

#### 4 . 水素化物燃料の高温安定性の評価

高温での平衡水素分圧は水素化物燃料の許容設計限界を決める重要なパラメーターである。アクチノイド-水素系(二元系)については熱力学データおよびモデルが整備されておりこの平衡水素分圧は精度良く予測することが出来る。一方アクチノイド-ジルコニウム-水素系(三元系)は熱力学データ及び解析手法ともまだ未整備の状態である。そこで本研究では二元系水素化物に用いた解析手法を三元系水素化物に拡張しアクチノイド-ジルコニウム-水素系の平衡分圧の推定を行った。

##### 4 . 1 . 計算モデル

三元系水素化物の生成エンタルピーを二つの経験モデル(Miedema モデル[6-11]及び Griessen-Driessen モデル[12-15])を用いて計算した。Miedemaモデルを用いた三元系水素化物の生成エンタルピーの計算方法を式(1)に示す。水素との親和力が大きいA原子と水素との親和力が小さいB原

子の三元系水素化物  $AB_nH_{x+y}$ , の生成エンタルピー  $\Delta H(AB_nH_{x+y})$ , は次のように計算できる。

$$\Delta H(AB_nH_{x+y}) = \Delta H(AH_x) + \Delta H(B_nH_y) - (1-F)\Delta H(AB_n) \quad (1)$$

ここで  $x, y, F$  は元素の組成比によって決まる定数である。  $\Delta H(AH_x), \Delta H(B_nH_y)$  は二元系水素化物の生成エンタルピーであり、  $\Delta H(AB_n)$  は二元合金の生成エンタルピーであり次の式で計算される。

$$\Delta H(A_{yA}B_{yB}) = fgP \left[ -(\Delta f^*)^2 + \frac{Q}{P} (\Delta n_{WS}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right] + \Delta H_{trans} \quad (2)$$

ここで  $\phi^*$  は電気陰性度の差,  $n_{ws}$  はウィグナー・サイツ・セル(単体金属中で 1 原子当たりの体積をもつ球)の表面での電荷密度の差である。常圧下で水素を気体から金属状態にするに必要なエネルギーとして  $H_{trans} \sim 100\text{kJ}$  を加えた。  $P, Q$  はパラメータであり、  $f, g$  は合金組成の関数である。Miedema モデルで用いられる定数の値を表 2 に示す。

表 2 Miedema モデルの定数の値

| Trans. metal | $\phi^*$ (Volt) | $n_{WS}^{1/3}$ (d.u) <sup>1/3</sup> | $V_m^{2/3}$ (cm <sup>2</sup> ) |
|--------------|-----------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| Zr           | 3.40            | 1.39                                | 5.8                            |
| Th           | 3.30            | 1.28                                | 7.3                            |
| Ce           | 3.17            | 1.09                                | 8.0                            |
| U            | 4.05            | 1.56                                | 5.6                            |
| Np           | 3.90            | 1.48                                | 5.1                            |
| Pu           | 3.80            | 1.44                                | 5.2                            |
| Am           | 3.30            | 1.25                                | 6.77                           |
| [H]          | 5.20            | 1.5                                 | 1.7                            |

Griessen-Driessen モデルでは二元系金属水素化物の生成熱を母体金属のバンド構造から次の式を用いて見積もることが出来る

$$\Delta H = \frac{1}{2} n_s [a(E_F - E_s) + b] \quad (3)$$

ここで、  $n_s = S$  電子からなる伝導帯に含まれる電子数、  $a = 29.62 \text{ kJ/eV mol H}$  ( 経験的パラメータ )、  $b = -135 \text{ kJ/mol H}$  ( 経験的パラメータ )、  $E_F =$  フェルミエネルギー、  $E_s =$  バンドの底から数えて伝導電子数が  $n_s/2$  となるエネルギーである。

三元系水素化物の生成エンタルピーはこれを拡張して次の式で計算される。

$$\Delta H_{a \rightarrow b}^0 (A_{yA}B_{yB}H_x) = a \left( \frac{y_A \Delta E_A^* + y_B \Delta E_B^*}{y_A + y_B} \right) + b \quad (4)$$

ここで  $\Delta E_A^*, \Delta E_B^*$  はバンドエネルギーと仕事関数から決められる値であり、  $a, b$  は上式の値と同じである。

#### 4.2. $\text{ThZr}_2\text{H}_x$ の生成エンタルピー、Gibbs 生成自由エネルギー、平衡水素分圧の計算

$\text{ThZr}_2\text{H}_x$  の生成エンタルピーを Miedema モデル及び Griessen-Driessen モデルの二つの経験モデルで計算した。Miedema のモデルでは  $\text{AB}_5\text{H}_6$ ,  $\text{AB}_3\text{H}_5$ ,  $\text{AB}_2\text{H}_4$ ,  $\text{ABH}_{2.5}$  の組成の三元系水素化物の生成エンタルピーを計算することが出来る。これに対して Griessen-Driessen のモデルは より広い組成範囲の三元系水素化物の生成エンタルピーを一つの式で計算することが出来る[10]。エントロピー変化を考慮して  $\text{ThZr}_2\text{H}_x$  の Gibbs 生成自由エネルギーを計算した。これを用いて高温での平衡水素圧を計算することができる。Miedema モデルを用いて計算された生成エンタルピー、Gibbs 生成自由エネルギー、平衡水素分圧の値をそれぞれ図 6 - 8 に示す。図 9 - 1 1 には Griessen-Driessen モデルを用いて計算された同様の値を示す。図 6 - 1 1 には Bartscher [16] によって得られた実験値が比較のために示されている。実験値との比較の結果 Griessen-Driessen モデルは生成熱を Miedema モデルよりも正確に予測することが出来ることが分かった。

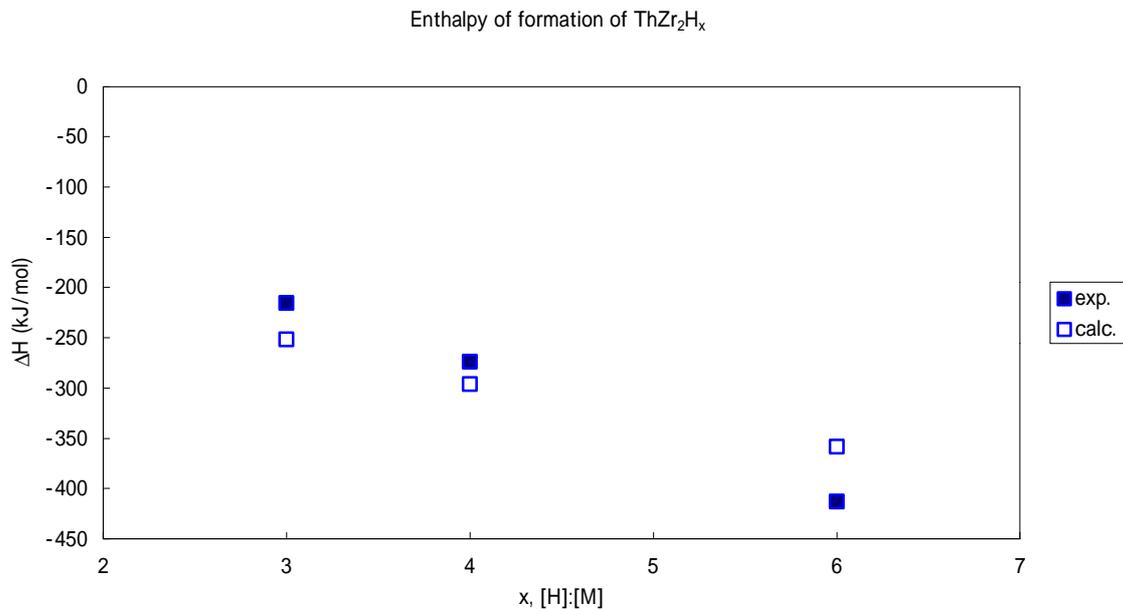


図 6 Miedema のモデルを用いた  $\text{ThZr}_2\text{H}_x$  ( $x=3, 4, 6$ ) の生成エンタルピーの計算値と実験値[16]の比較

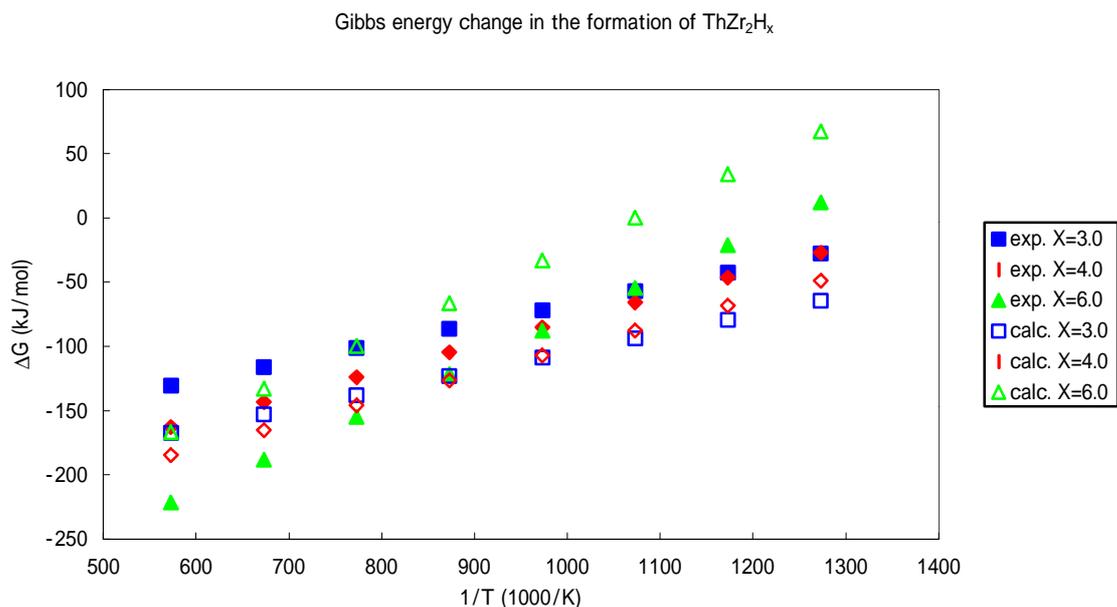


図7 Miedema のモデルを用いた  $\text{ThZr}_2\text{H}_x$  ( $x=3, 4, 6$ ) の Gibbs 生成自由エネルギーの計算値と実験値[16]の比較

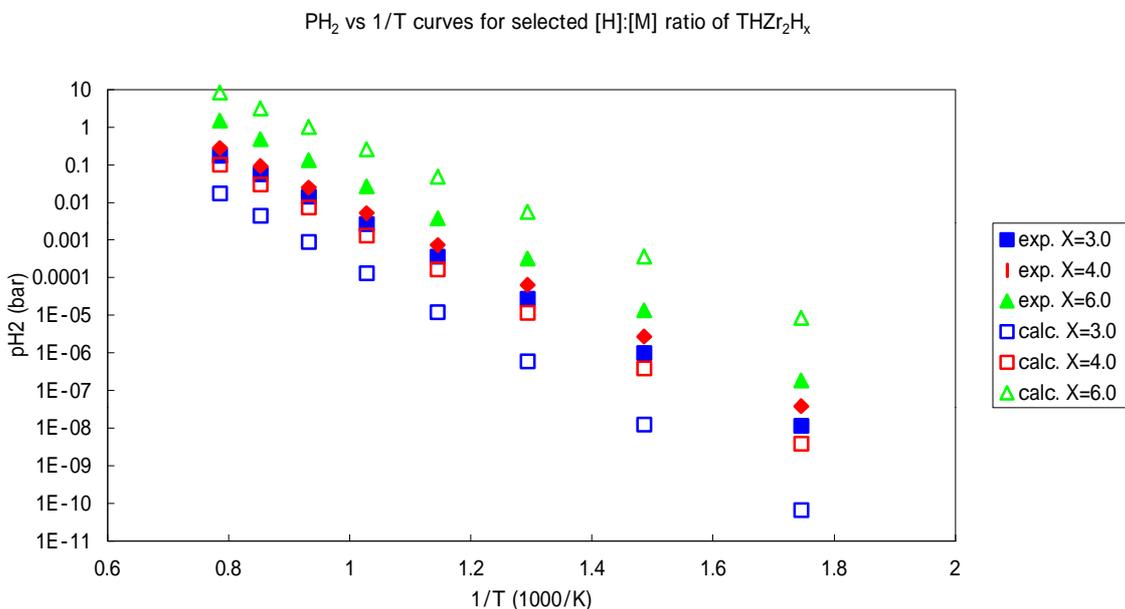


図8 Miedema のモデルを用いた  $\text{ThZr}_2\text{H}_x$  ( $x=3, 4, 6$ ) の平衡水素分圧の計算値と実験値[16]の比較

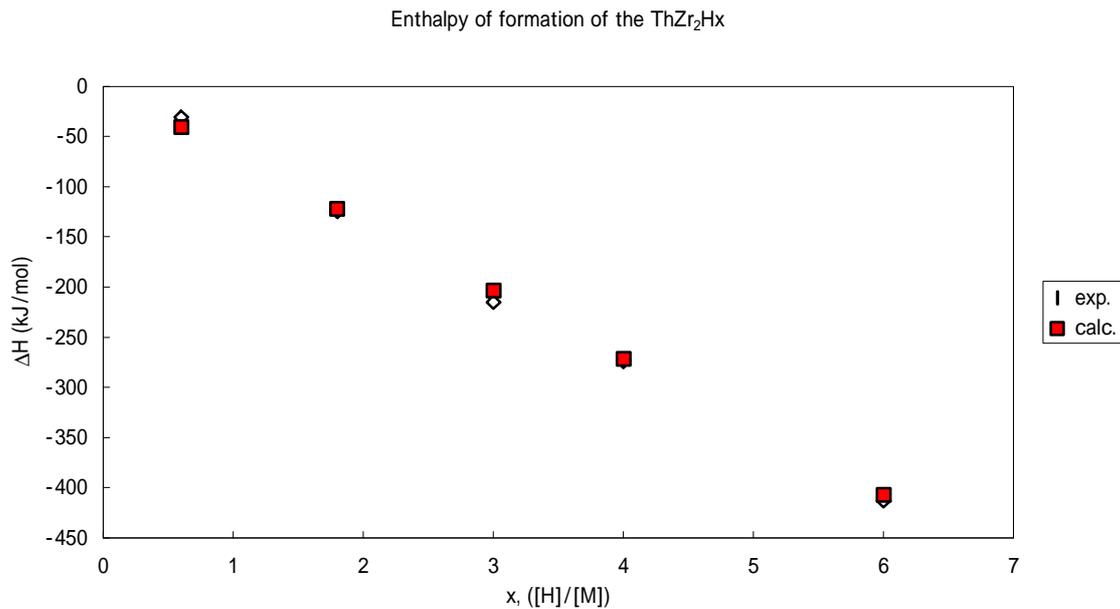


図9 Griessen-Driessen Miedema のモデルを用いた  $\text{ThZr}_2\text{H}_x$  ( $x = 0.6, 1.8, 3, 4, 6$ ) の生成エンタルピーの計算値と実験値[16]の比較

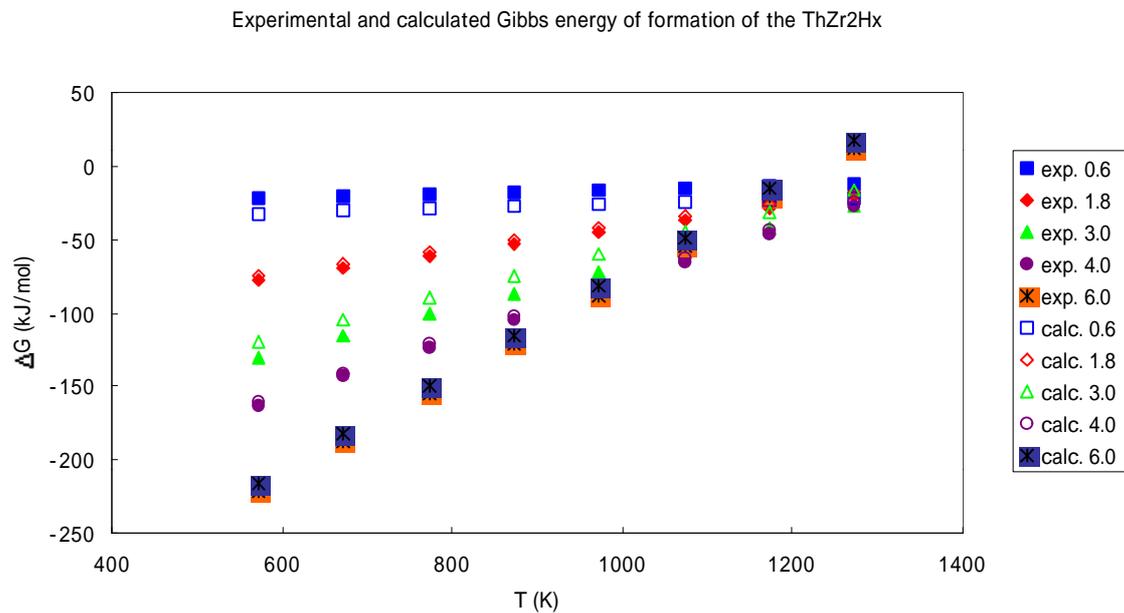


図10 Griessen-Driessen のモデルを用いた  $\text{ThZr}_2\text{H}_x$  ( $x = 1.8, 3, 4, 6$ ) の Gibbs 生成自由エネルギーの計算値と実験値[16]の比較

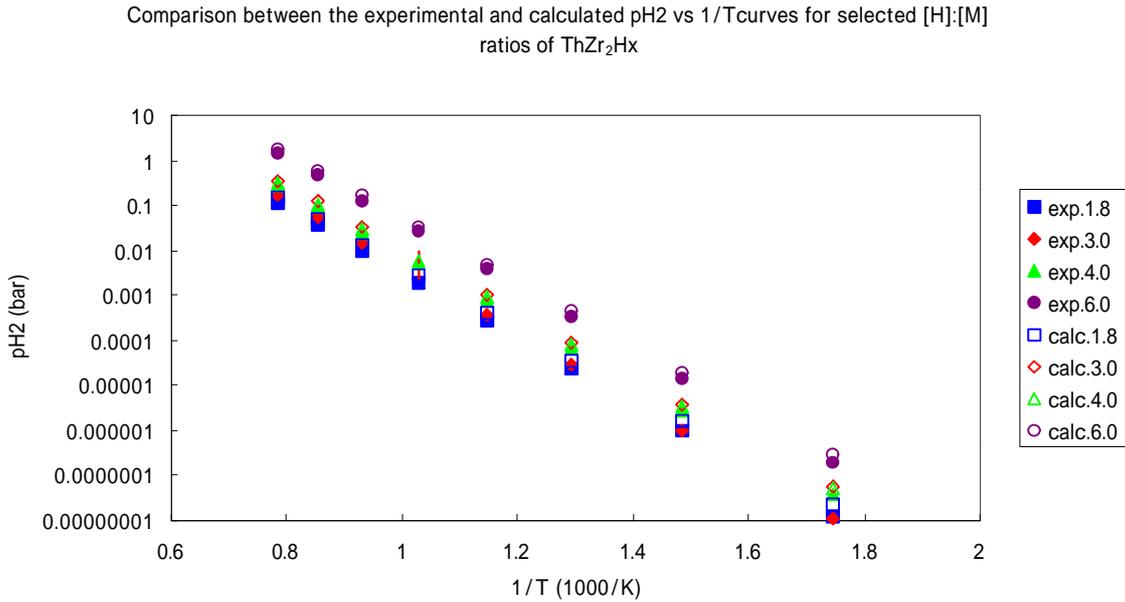


図 1 1 Griessen-Driessen のモデルを用いた ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub>, ( x= 1.8, 3, 4, 6) の平衡水素分圧の計算値と実験値[16]の比較

#### 4 . 3 . 核変換処理用ターゲットの選定

核変換処理用ターゲットとして用いるには多くのアクチノイドを装荷出来る必要がある。即ち A/M 比 (アクチノイド / 金属比) が大きい方が望ましい。中性子減速性能の観点では H/M 比 (水素・全金属比) が大きい方が有利である。また、水素の平衡分圧は燃料ピン内の内圧に影響を与えない程度の低い圧力である必要がある。表 3 にこれらの観点から幾つかの組成のトリウム - ジルコニウム水素化物の比較した結果を示す。この表から判断すると A/M 比、H/M 比が高く平衡水素分圧が基準を満たしている ThZrH<sub>6.0</sub> が最も効率が良く、続いて Th<sub>2</sub>ZrH<sub>6.0</sub>、ThZr<sub>2</sub>H<sub>6.0</sub> が候補となることが分かる。核変換処理用ターゲットとして用いるアクチノイド - ジルコニウム水素化物の組成比はペレット製造性や熱伝導度等の他の性質を考慮して選定する必要がある。図 1 2 にトリウム - ジルコニウム水素化物の平衡水素分圧の比較を示した。

表3 トリウム - ジルコニウム水素化物の比較

| $A_mB_nH_x$                        | A/M 比 | H/M 比 | $P_{eq.}$ (bar)<br>at 1023 K |
|------------------------------------|-------|-------|------------------------------|
| ThZrH <sub>1.8</sub>               | 0.50  | 0.9   | 0.0002724                    |
| Th <sub>2</sub> ZrH <sub>3.0</sub> | 0.66  | 1.0   | 0.002966                     |
| ThZrH <sub>3.0</sub>               | 0.50  | 1.5   | 0.006687                     |
| ThZr <sub>2</sub> H <sub>3.0</sub> | 0.33  | 1.0   | 0.01511                      |
| Th <sub>2</sub> ZrH <sub>4.0</sub> | 0.66  | 1.33  | 0.001208                     |
| ThZrH <sub>4.0</sub>               | 0.50  | 2.0   | 0.005835                     |
| ThZr <sub>2</sub> H <sub>4.0</sub> | 0.33  | 1.33  | 0.013189                     |
| Th <sub>5</sub> ZrH <sub>6.0</sub> | 0.83  | 1.0   | 0.006418                     |
| Th <sub>2</sub> ZrH <sub>6.0</sub> | 0.66  | 2.0   | 0.014508                     |
| ThZrH <sub>6.0</sub>               | 0.50  | 3.0   | 0.032715                     |
| ThZr <sub>2</sub> H <sub>6.0</sub> | 0.33  | 2.0   | 0.073952                     |
| ThZr <sub>3</sub> H <sub>6.0</sub> | 0.24  | 1.5   | 0.111186                     |

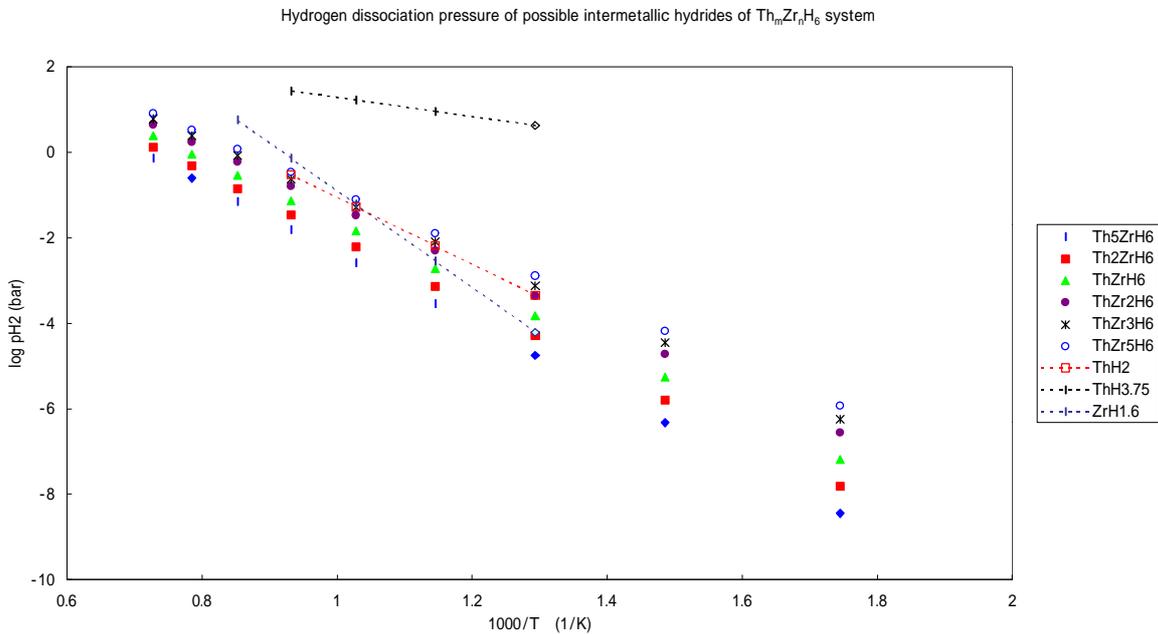


図12 トリウム - ジルコニウム水素化物の平衡水素分圧の比較

## 4.4.核分裂生成物の蓄積の影響

燃焼に伴ってペレット中に蓄積される核分裂生成物によって水素化物燃料内の化学平衡がどのように変化するかを調べた。この計算に必要な熱力学データベースを整備しこれを用いて TRIGA 炉用燃料 U-ZrH<sub>1.6</sub> の化学挙動を、多相多成分化学平衡計算コード ThermoCalc を用いて行った。ここでは核分裂収率の多い次の 20 元素を考慮した。

Cs, Rb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Xe, Kr, Ba, Sr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, I, Zr, Y, Te  
また、燃料製造過程で混入する 760ppm の酸素も含めた。ThermoCalc では Gibbs の生成自由エネルギー  $G(T)$  を次の形式で与える必要がある。

$$G(T)=a+bT+cT\ln T+dT^2+e/T+fT^3 \quad (5)$$

表 4 Gibbs の生成自由エネルギー式のパラメータ値

| Phase                          | Gibbs energy, J/mol, $G(T)=a+bT+cT\ln T+dT^2+e/T+fT^3$ |        |         |            |        |           |
|--------------------------------|--|--------|---------|------------|--------|-----------|
|                                | a  | b      | c       | d          | e      | f         |
| YH <sub>3</sub>                | -266427  | 222.14 | -38.74  | -7.74E-3   | 0      | 0         |
| YH <sub>2</sub>                | -233926  | 190    | 32.8    | -10.625E-3 | 2.09E5 | 0         |
| LaH <sub>2</sub>               | -213676  | 215.7  | -39.25  | -7.575E-3  | 0      | 0         |
| SmH <sub>2</sub>               | -212028  | 202.8  | -38.0   | -7.85E-3   | 0      | 0         |
| PdH                            | -184000  | -58.6  | 0       | 0          | 0      | 0         |
| UL <sub>4</sub>                | -569278  | 736.8  | -145.6  | -4.979E-3  | 987425 | 0         |
| UI <sub>3</sub>                | -499790  | 488.8  | -105.02 | -1.21E-2   | 0      | 0         |
| URu <sub>3</sub>               | -185763  | 541.4  | -101.2  | -9.24E-3   | 233619 | 0         |
| URh <sub>3</sub>               | -288436  | 462.3  | -88.51  | -0.0304    | 0      | 2.74E-6   |
| UPd <sub>3</sub>               | -553996  | 600    | -98.96  | -5.5175E-3 | 12.83  | -2.558E-8 |
| ZrTe <sub>2</sub>              | -316663  | 363.5  | -72.14  | -6.21e-3   | 75224  | 0         |
| Zr <sub>2</sub> U              | -33384   | 520.6  | -98.3   | 3.97E-2    | 385950 | -1.90E-5  |
| Zr <sub>2</sub> Pd             | -126000  | -115.6 | 0       | 0          | 0      | 0         |
| ZrPd <sub>2</sub>              | -233400  | -142   | 0       | 0          | 0      | 0         |
| ZrPd <sub>3</sub>              | -346400  | -208   | 0       | 0          | 0      | 0         |
| UTe                            | -198056  | 247.2  | -52.9   | -3.2E-3    | 0      | 0         |
| U <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> | -648000  | -360   | 0       | 0          | 0      | 0         |
| UTe <sub>2</sub>               | -318000  | -150   | 0       | 0          | 0      | 0         |
| RuTe <sub>2</sub>              | -168757  | 485.34 | -86.48  | 1.14E-2    | 317775 | -2.91E-6  |
| SmTe                           | -405845  | 248.24 | -51.53  | -1.22E-3   | 7530   | -4.213E-7 |

U-Zr-H-O-FP の化合物の多くは SGTE (Scientific Group Thermodata Europe)[14]の評価済みデータベースに整備されており使用することができる。SGTE に含まれないものについては新たに導出した。これを表 4 に示す。表 4 のパラメータは主に文献データを用いて導出したが一部文献データの無いものについては類似した化合物の値をもとに推定した。表 4 の熱力学データベースを整備した際に使用したデータについて下記に記す。

表 5 Gibbs の生成自由エネルギー式の導出方法

| 種類                        | 計算方法  |
|---------------------------|---|
| Zr-H                      | Dupin 等[17]によって作成されたデータベースを使用した。  |
| U-Te                      | 標準生成エンタルピーとエントロピーは次の値を用いた[18]。 $\Delta_f H^\circ = -182$ kJ/mol., $S(298.15)=109$ J/mol·K 比熱は USe(s) [19] のデータからの類推により次の値を用いた。 $C_p(T) \approx 52.9 + 6.4 \times 10^{-5} \cdot T$   |
| U-I                       | U <sub>4</sub> と U <sub>3</sub> の $\alpha(T)$ のパラメータを標準生成エンタルピー、エントロピー、比熱の文献値(Wanner 等 [20])を用いて計算した。   |
| (Ru, Sm)-Te               | RuTe <sub>2</sub> と SmTe の $\alpha(T)$ のパラメータを標準生成エンタルピーとエントロピーと比熱の文献値(Chattopadhyay and Juneja [21])を用いて計算した。  |
| UZr <sub>2</sub>          | UZr <sub>2</sub> の比熱の値は参考文献 [22]の値を用いた。標準生成エンタルピーの値は参考文献 [23] の-4 kJ/molを用いた。 $S(298.15)$ は 42.7 J/mol.K と推定した。   |
| (Y, La)-H                 | YH <sub>2</sub> , YH <sub>3</sub> , LaH <sub>2</sub> の $\alpha(T)$ のパラメータを標準生成エンタルピーとエントロピーと比熱の文献値[24]を用いて計算した。   |
| Zr-Te                     | ZrTe <sub>2</sub> の $\alpha(T)$ のパラメータは文献値 Cordfunke and Konings [25]を用いた。  |
| Zr-Pd                     | Zr <sub>2</sub> Pd, ZrPd <sub>2</sub> and ZrPd <sub>3</sub> の $\alpha(T)$ のパラメータを文献値[26]に与えられている限られたデータを用いて計算した。  |
| SmH <sub>2</sub> (s)      | 標準生成エンタルピーの値は参考文献[27]のデータを基に-200 kJ/mol と推定した。エントロピーと比熱の値は LaH <sub>2</sub> (s), CeH <sub>2</sub> (s), PrH <sub>2</sub> (s) and NdH <sub>2</sub> (s) の値から $S(298.15) \approx 56.4$ J/mol.K., $C_p(T) \approx 37.9 + 16 \times 10^{-5} \cdot T$ と推定した。 |
| U-(Ru,Rh,Pd) <sub>3</sub> | URu <sub>3</sub> , UPd <sub>3</sub> の $\alpha(T)$ のパラメータはそれぞれ文献 [28] , [29] の値を用いて計算した。URh <sub>3</sub> の $\alpha(T)$ のパラメータは文献値 Cordfunke and Konings [25]を用いた。  |
| Pd-H                      | 410 K で分解することを考慮して推定した。   |

ここで扱った二元系金属水素化物の 800K での平衡水素分圧の比較を図 1 3 に示す。RbH ,CsH . UH<sub>3</sub> は平衡水素分圧が ZrH<sub>1.6</sub> よりも高く燃料中では水素化物としては存在しないことが分かった。これに対して YH<sub>2</sub>(s), LaH<sub>2</sub>(s) , NdH<sub>2</sub>(s) , BaH<sub>2</sub>(s) , SmH<sub>2</sub>(s) , PrH<sub>2</sub>(s) , CeH<sub>2</sub>(s) , SrH<sub>2</sub>(s) は水素化物として存在する。尚この計算では三元系水素化物は熱力学データベースが未整備のため考慮されていない。

燃焼による FP の蓄積を ORIGEN2.1 コードに寄って計算した。TRIGA 炉用燃料 U-ZrH<sub>1.6</sub> の燃焼度 10,000 MWD / MTU での 600 での平衡状態での各相の割合を図 1 4 に示す。製造時の TRIGA 炉用燃料 U-ZrH<sub>1.6</sub> は金属 U 相と ZrH<sub>1.6</sub> 相の混合層であるが、燃焼が進むにつれて、水素が ZrH<sub>1.6</sub> から遊離し金属ウランの核分裂によって出来た核分裂生成物の一部に移ることによって図 1 5 に示すように燃料要素中の水素ポテンシャルが低下する。

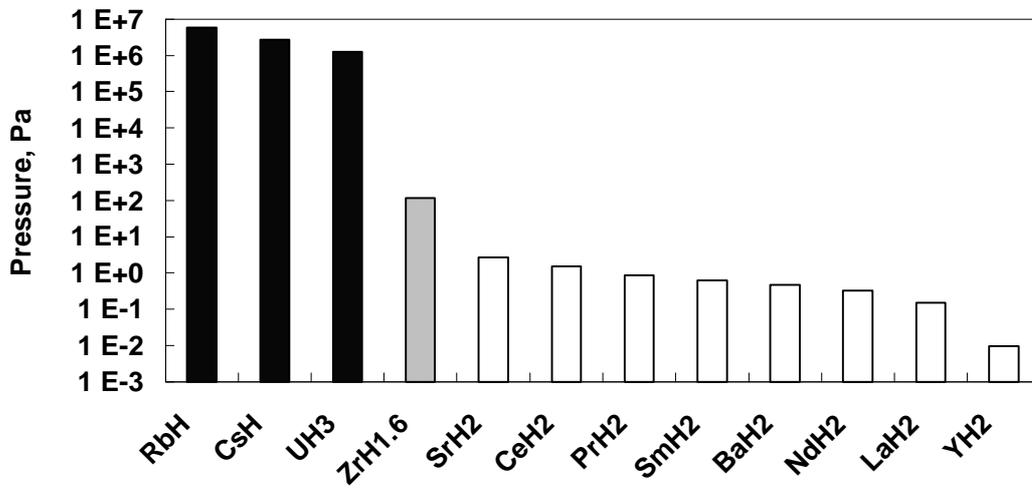


図 1.3 金属水素化物の平衡水素分圧の比較 (800K)

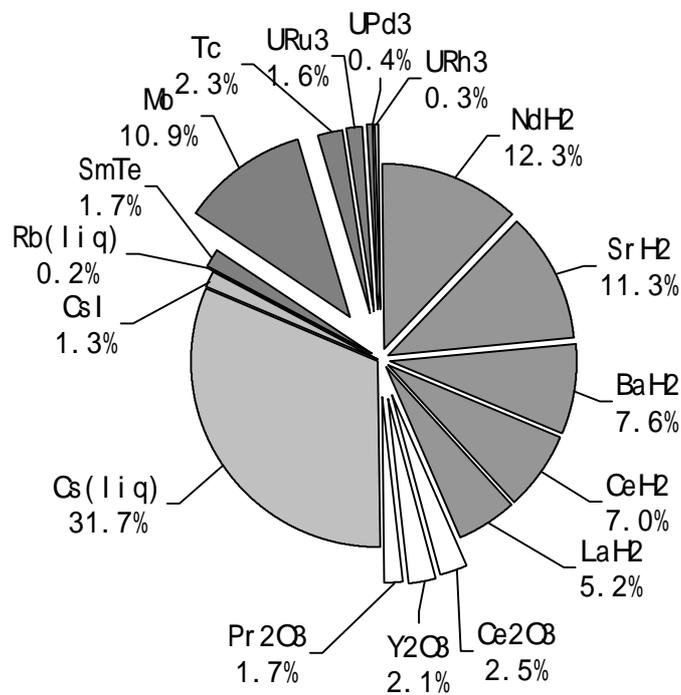


図 1.4 TRIGA 炉用燃料 U-ZrH<sub>1.6</sub> 中の核分裂生成物の化学状態 [ 3 0 ]  
( 燃烧度 10,000MWD/MTM、温度 600 )

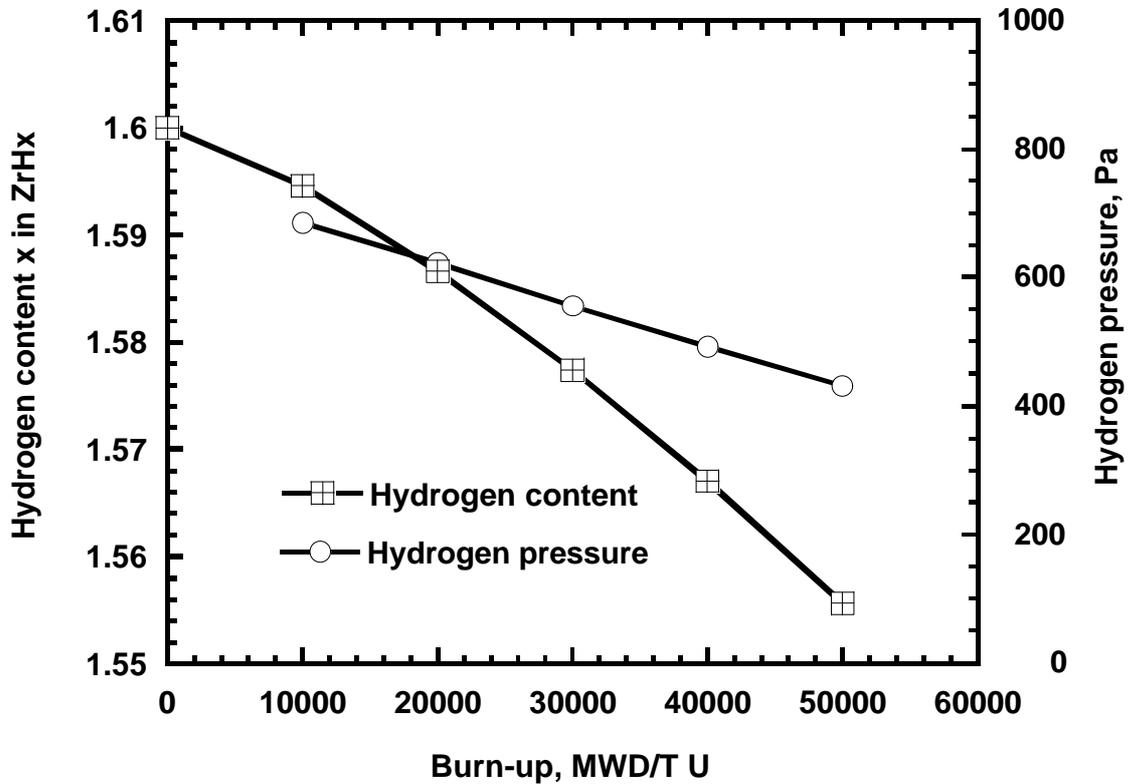


図 1 5 水素化物燃料中の平均水素濃度と平衡水素分圧の燃焼度に伴う変化

またこの核分裂生成物の水素化による体積膨張によって燃料スエリングが生じる。燃料の体積変化  $\Delta V/V_0$  が次の式を用いて計算された。

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{(V_U - V_{U'}) + (V_{ZrH} - V_{ZrH'}) + \sum_i V_{FPi} - V_{ZrO2}}{V_U + V_{ZrH} + V_{ZrO2}}, \quad (6)$$

ここで  $V_U$  と  $V_{ZrH}$  は ウランとジルコニウム水素化物の未照射での体積であり  $V_{U'}$  と  $V_{ZrH'}$  は照射後の体積である。 $V_{FPi}$  は  $i$  番目の FP 相の体積であり  $V_{ZrO2}$  の未照射のジルコニウム酸化物の体積である。計算された燃焼度に伴う固体スエリングの増加を図 1 6 に示す。この大きさは燃焼度 10,000 MWDあたり 0.45%と計算され酸化物燃料の場合の固体 FP スエリングと同程度と予測される。

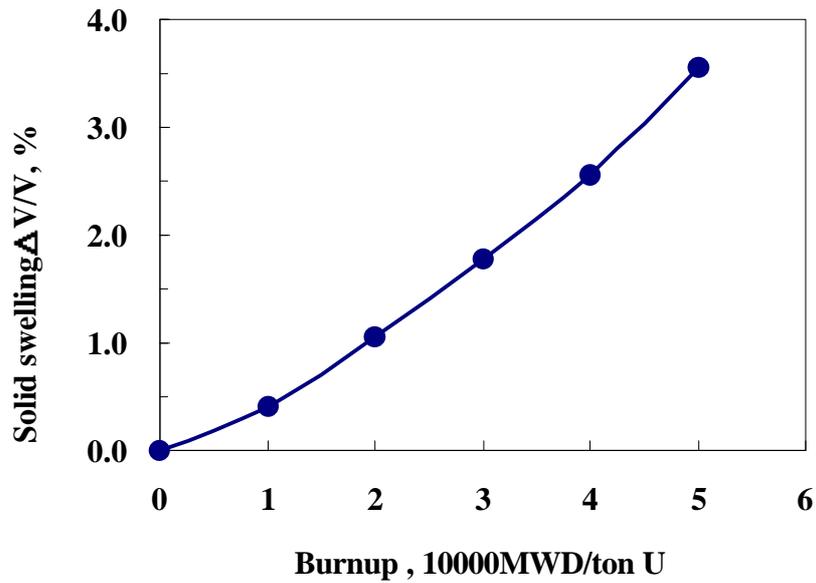


図 1 6 固体スエリングの燃焼度による変化

## 5 . 物性測定

照射試験で使用された U-Th-Zr 水素化物の熱拡散率、熱膨張率、密度等の熱設計に必要な物性値を測定した。これらの測定値を基に燃料設計で用いる物性式を作成した。

### 5 . 1 . 熱膨張率

熱膨張率が Mac Science の dilatometer ( type DLT5000 ) を用いて測定された ( 図 1 7 ) 。熱膨張率係数は次の式で計算される。

$$\text{CTE}(T_1, T_2) = \{(L_1 - L_2) / L_0\} \times 1 / (T_1 - T_2), \quad (7)$$

ここで  $L_0$  は 297K での試料の長さである。 $L_1$  と  $L_2$  はそれぞれ温度  $T_1$ ,  $T_2$  での試料の長さである。図 1 7 は 4 種類の組成比の U-Th-Zr 水素化物の熱膨張率を示す。この測定値を用いて導かれた UTh4Zr10H20 の燃料設計用の物性式を以下に示す。

$$L/L_0 = 10.52 \times 10^{-6} + 3.64 \times 10^{-9}T \quad (1/ ) \quad (8)$$

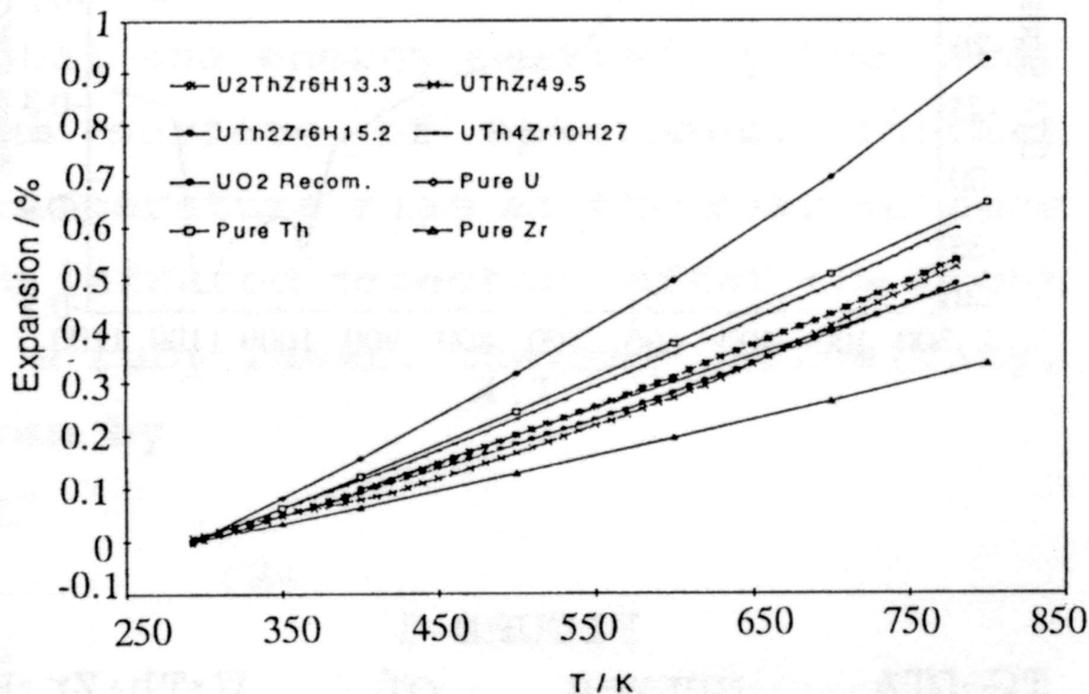


図 1 7 U-Th-Zr 水素化物の熱膨張率

## 5.2. 熱伝導度

図 1 8 に U-Th-Zr 水素化物のレーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定値を示す。高温での水素化物の熱拡散率測定では水素の解離によって組成が変化する可能性がある。そのため、測定は昇温時と降温時の 2 回測定され測定値が一致することを確認している。またより高温での測定を行うため試料をサファイアガラスに閉じこめ水素の解離による組成変化を小さくするように工夫した。測定された熱拡散率の値をもとに密度の測定値と比熱の報告値を用いて熱伝導度が評価された。この熱伝導度は、照射試験での Th 水素化物ペレットの中心温度モニターのデータと合わせてペレット - 被覆管のギャップコンダクタンスの算出に利用されている。

図 1 8 に示すように U-Th-Zr 水素化物の熱拡散率の温度依存性は試料の水素濃度によって異なる。即ち高水素濃度の試料 ( $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_{27}$ ,  $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_{26}$ ,  $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_{24}$ ,  $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_{23}$ ) では温度の上昇とともに減少していた熱拡散率が  $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_{20}$ ,  $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_{18}$  では温度の上昇とともに増加する。金属水素化物の熱拡散率には電子伝導と格子振動の 2 つの寄与が考えられる。一般に高温では金属的であり電子伝導の寄与が大きいと考えられ、低温ではこれに格子振動の寄与が加わる。 $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_{27}$ ,  $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_{24}$  の低温での温度依存性はこの格子振動の寄与が支配的であることを示している。これに対して  $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_{20}$ ,  $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_{18}$  では熱拡散率に関して格子振動の寄与が小さいものと推定される。

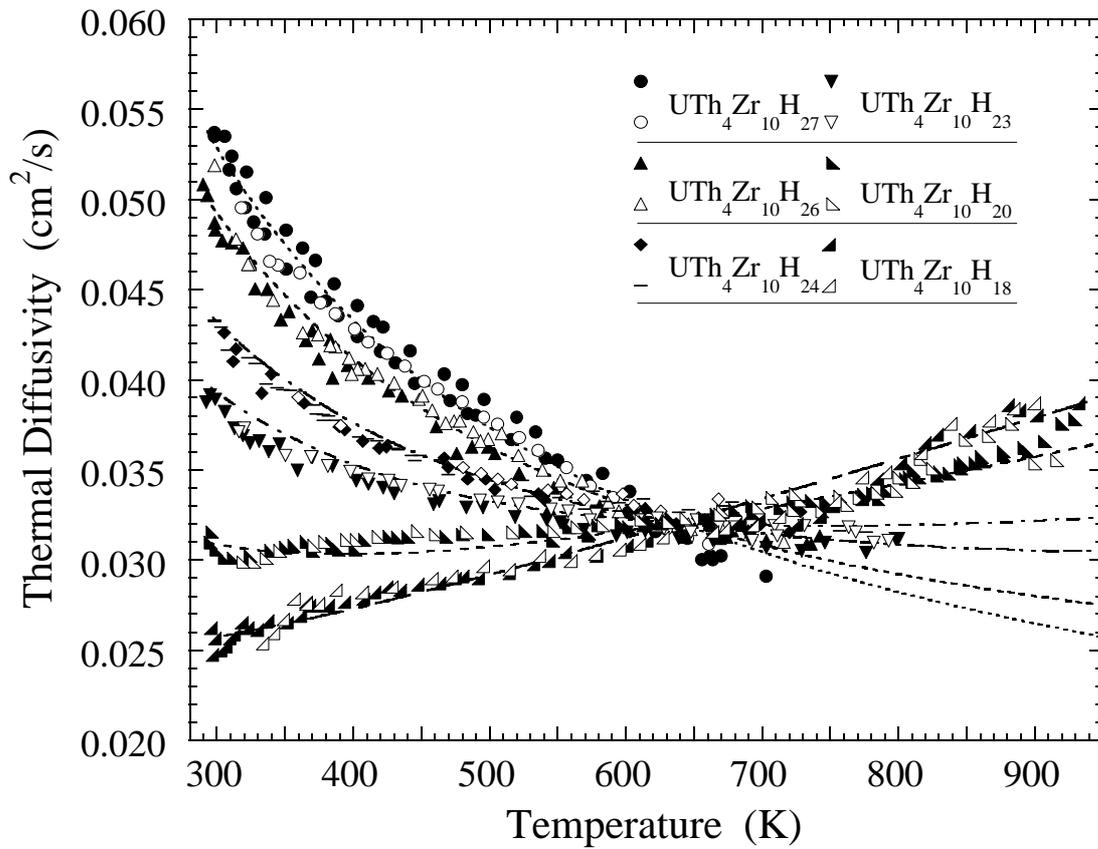


図 1 8  $UTh_4Zr_{10}H_x$  の熱拡散率

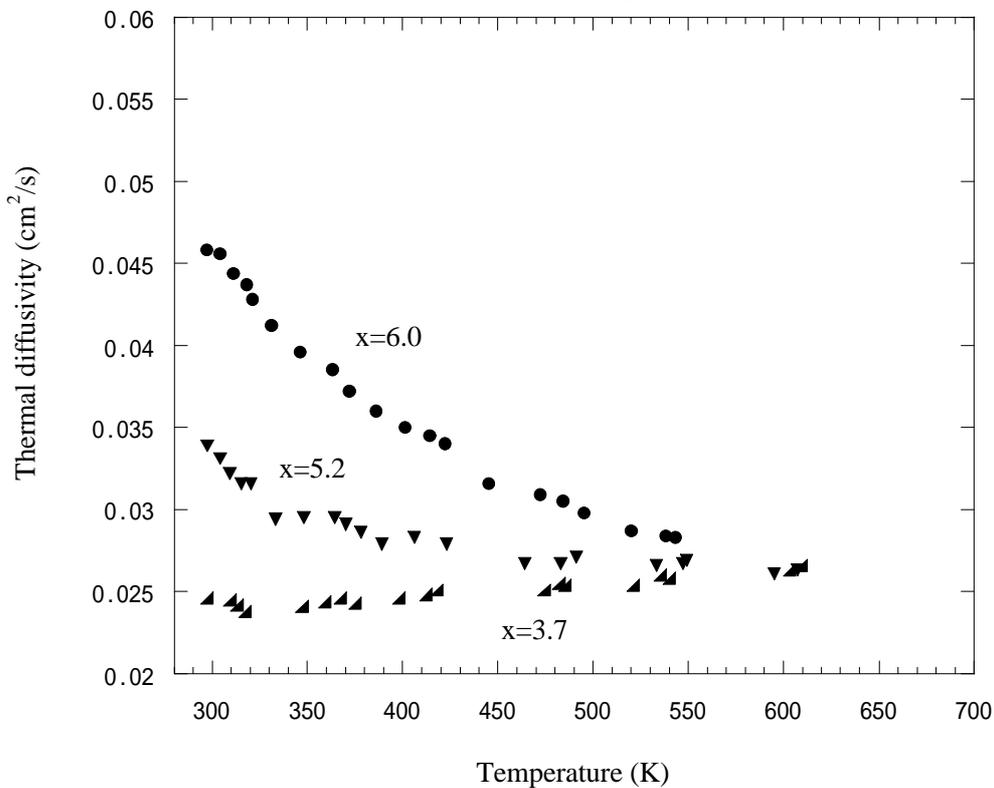


図 1 9  $ThZr_2H_x$  の熱拡散率

U-Th-Zr 水素化物はトリウム-ジルコニウム水素化物相、トリウム水素化物相、ウラン金属相より構成される複合材料である。トリウム-ジルコニウム水素化物相を主成分とする試料  $\text{ThZr}_2\text{H}_x$  を別途作成し熱拡散の測定を行った。図 19 より分かるように  $\text{ThZr}_2\text{H}_x$  の温度依存性は  $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_x$  の温度依存性とほぼ一致しており図 18 の特徴的な温度依存性にはトリウム-ジルコニウム水素化物相の温度依存性が大きな役割を果たしていることが分かった。

熱拡散率の測定値を用いて熱伝導度の物性式を導出した。 $\text{UTh}_4\text{Zr}_{10}\text{H}_x$  の熱伝導度 は水素の組成比  $x$  を用いて次の式で表される。

$$\lambda = \alpha \times C_p \times \rho \text{ (W/cm}\cdot\text{K)}, \tag{9}$$

ここで  $\lambda$  は熱拡散率、 $C_p$  は比熱、 $\rho$  は密度である。

$$C_p = 0.110 + 6.87 \times 10^{-4}T + 6.36 \times 10^{-3}x \text{ (J/g}\cdot\text{K)},$$

$$\alpha = (1.11x - 21.2)/T + 2.29 \times 10^{-2} + (3.18 \times 10^{-4} + 7.59 \times 10^{-5})T \text{ (cm}^2\text{/sec)},$$

$$\rho = 8.4 - 2.99 \times 10^{-2}x \text{ (g/cm}^3\text{)},$$

$x$  = 水素濃度.

### 5.3. 熱分析 (TG - DTA測定)

高温安定性の評価の一つとしてU-Th-Zr水素化物のTG - DTA測定を実施した。

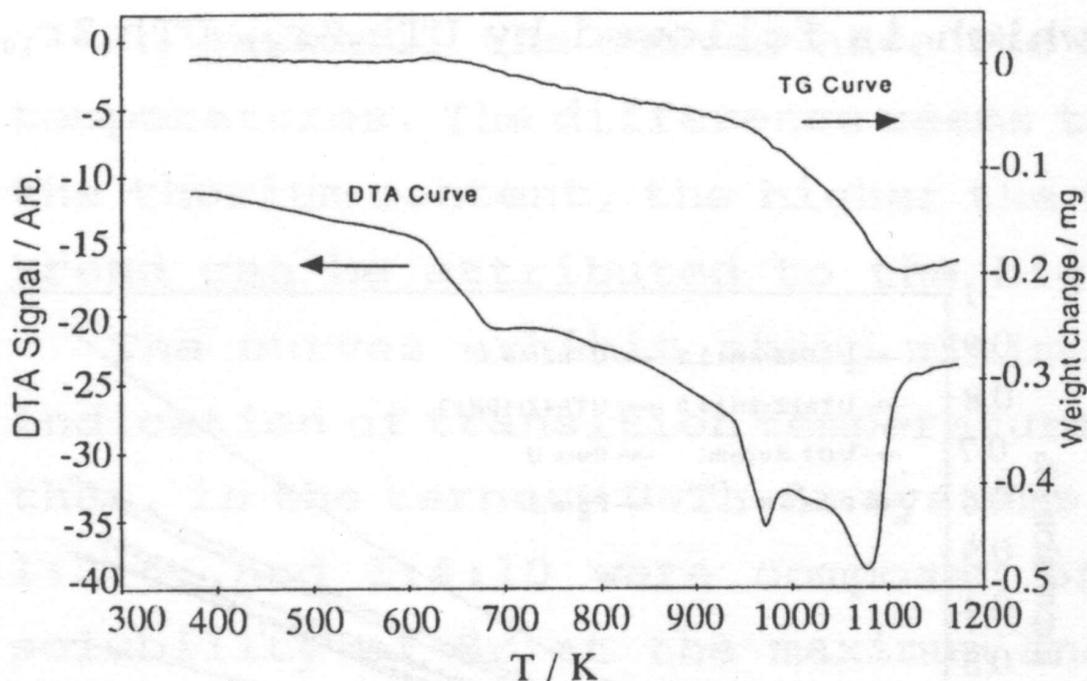


図 20 U-Th-Zr 水素化物 (U:Th:Zr:H=1:2:6:15.2 ) の TG - DTA 曲線

図 2 0 に U:Th:Zr:H=1:2:6:15.2 の TG - DTA 曲線[8]を示す。DTA 曲線の 616K から 1116K に三つの吸熱ピークが見られる。これらのピークは TG 曲線の質量減少に対応している。最初の低温での質量減少は Zr 水素化物相からの水素の解離によって起こると考えられる。高温での質量減少は Th-Zr 水素化物からの水素解離に対応している。実験後の試料の X 線回折結果より実験前の  $\alpha$ -U, ThZr<sub>2</sub>H<sub>7±x</sub>, ZrH<sub>2-y</sub> 相が  $\alpha$ -U,  $\alpha$ -Th, ThO<sub>2</sub> を含む  $\delta$ -UZr<sub>2</sub> 合金相に変化していることが分かった。

## 6 . 照射挙動解析コードの開発

これまでアクチノイド水素化物の照射挙動解析コードに関する報告は無く新たに作成する必要があった。そこで酸化物燃料の公開コード FEMAXI - の熱解析部及び力学解析部（ペレットと 1 個相当を対象とした局所力学解析部）を骨格とし（図 2 1）米国 TRIGA 炉用水素化物燃料の物性値及び物性モデルを組み合わせて水素化物燃料挙動解析（HFIB：Hydride Fuel Irradiation Behaviour）コードの初期バージョンを作成した。但し被覆管はステンレス鋼を採用し物性値及び物性式を組み込んだ。また、JMTR 照射試験用の燃料ペレット（UTh<sub>4</sub>Zr<sub>10</sub>H<sub>x</sub>）の物性値が組み込まれ照射後データの解析に利用されている。水素化物燃料特有の現象として水素の温度勾配による移動がある。この現象を評価するために開発したモデルを以下に示す。

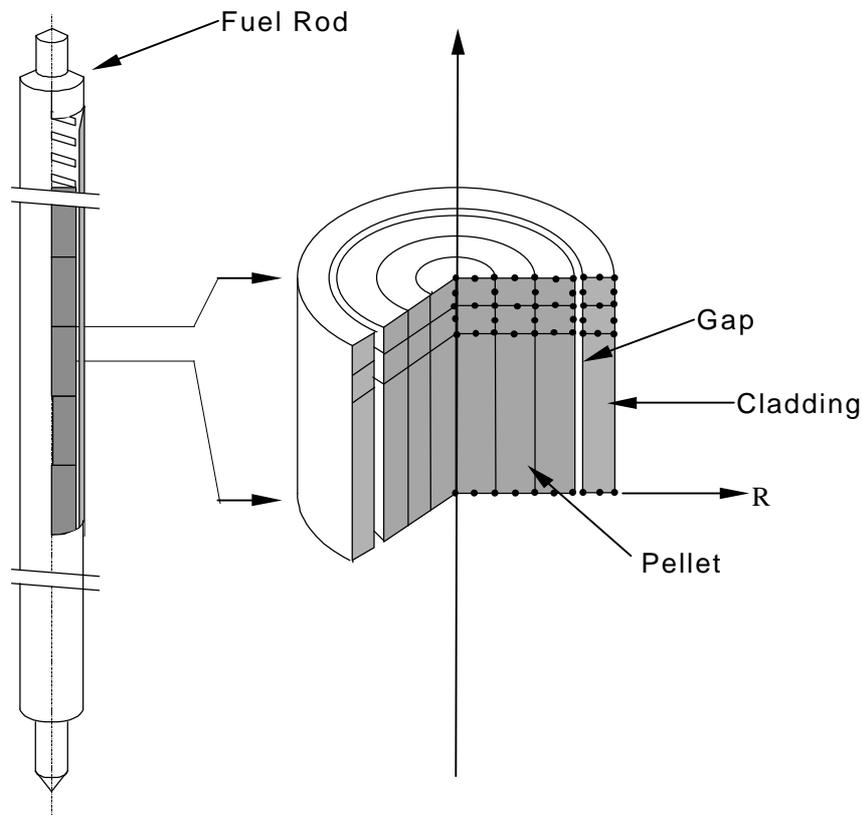


図 2 1 HFIB コードの局所力学計算 FEM モデル

表6 HFIB コードで考慮した熱的、力学的挙動モデル

|                | 熱 的 過 程   | 力 学 的 過 程                        |
|----------------|---|----------------------------------|
| ペレット           | 熱伝導<br>熱膨張<br>スエリング<br>FP ガス放出<br>クリープ<br>水素再分布 | 熱膨張<br>弾性<br>塑性<br>クリープ<br>スエリング |
| 被覆管<br>(ステンレス) | 熱伝導<br>熱膨張<br>弾性<br>塑性<br>クリープ                  | 熱膨張<br>弾性<br>塑性<br>クリープ          |
| 燃料棒            | ギャップ熱伝導率(混合ガス、接触、<br>輻射)<br>被覆管表面熱伝達<br>燃料棒内圧   | ペレット・被覆管の力学的相互作用<br>摩擦           |

### 6.1. 水素移動モデル

水素は拡散速度が速く固体中を容易に移動することができる。そのため照射中の温度勾配によって熱拡散が起こりペレット内外周部と中心部での水素の原子密度が変化する。一般に濃度の時間変化は次の式で与えられる

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = -\nabla \cdot J_H \quad (10)$$

ここで、 $C_H$  = 水素の濃度、 $J_H$  = 水素の流束、 $t$  = 時間である。一定温度の条件では濃度差による水素流束のみを考えればよいが、温度勾配下では熱拡散 (Soret 効果) による流束を考えに入れる必要がある。

$$J_H = -D_H \left( \nabla C_H + \frac{QC_H}{RT^2} \cdot \nabla T \right) \quad (11)$$

ここで  $D_H$  = 水素の拡散係数、 $Q$  = 輸送熱(1.27)、 $T$  = 温度、 $R$  = 気体定数である。これを燃料の中心空孔及び外表面及び燃料カラム端面で水素の流出及び流入が無いとの境界条件のもとに解くと各時間での水素の径方向濃度分布が計算される。

### 6.2. 水素再分布

TRIGA 炉用燃料(U(40at%)-ZrH<sub>1.6</sub>) の場合について水素の径方向濃度分布を評価した。水素化物燃料は酸化物燃料に比べて熱伝導率が良いため燃料中心と燃料表面の温度差は小さく約 90 で

あった。従って燃料内の径方向温度勾配も小さい値となるが、水素の移動度が大きいために熱拡散によって燃料内での水素の再分布が起きることが予想される。図2 2に各時間ごとの水素の径方向分布を示す。初期に U-ZrH<sub>1.6</sub> で均一であった水素濃度が水素の移動により燃料中心で 1.54 に減少し燃料表面では 1.66 に増加する。この移動は比較的速く起こり、この計算例(線出力 200W/cm)では 100 時間にはほぼ完了する。HFIB では燃料の熱伝導度が水素濃度の関数として与えられており、水素の再分布が燃料の温度分布に与える影響を評価することが出来る。今回の計算では燃料の中心温度は水素の再分布の効果により 591 から 580 へ約 10 減少することが分かった。また、燃料表面で水素濃度が増加するために燃料-被覆管ギャップ中での平衡水素分圧は  $4.8 \times 10^{-4}$ atm から  $1.1 \times 10^{-3}$ atm へ上昇する。

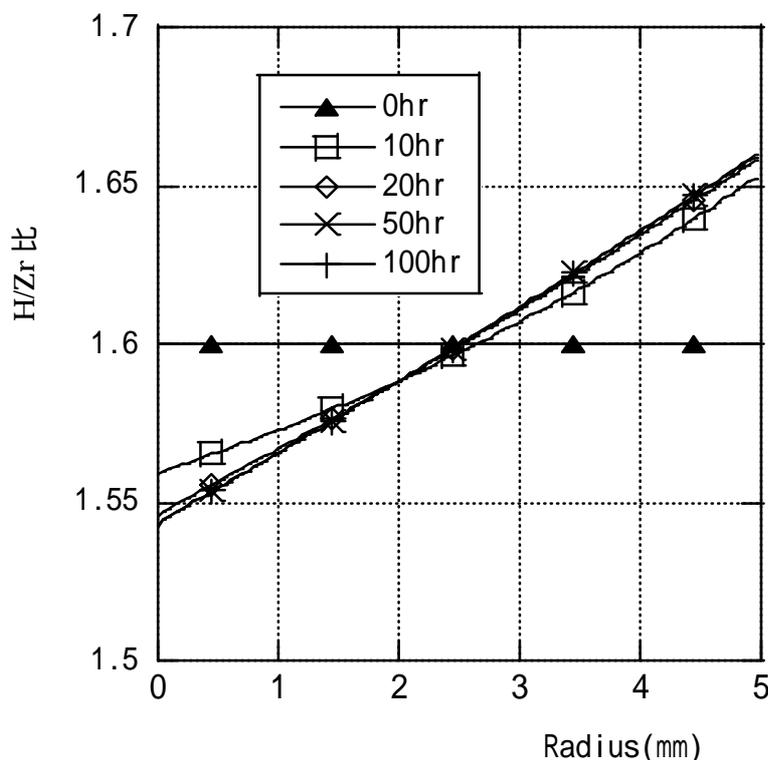


図 2 2 U-ZrHx のペレット中の水素径方向再分布 [ 3 1 ]

計算の高速化のために拡散方程式の解法を陽解法から陰解法へ変更し軸方向の温度勾配の影響を評価した。TRIGA炉用水素化物燃料 ( U(40at%)-ZrH<sub>1.6</sub> ) の軸方向の移動も含めた水素再分布の評価を行った。燃料カラム長を100cmとし軸方向の燃料の表面温度が582.5 から637.5 へ55 変化する場合の径方向及び軸方向の水素移動の計算を行った。この条件では水素移動は比較的速く起こり、50時間にほぼ完了する。図 2 3 に50時間後の水素分布を示す。初期にU-ZrH<sub>1.6</sub> で均一であった水素濃度が水素の移動により燃料中心で減少し燃料表面で増加している。また、燃料表面の軸方向温度分布に加えて軸方向の出力分布によって上下方向へ水素が移動している。HFIBでは燃料の熱伝導度が水素濃度の関数として与えられており、水素の再分布が燃料の温度分布に与える影響を評価することが出来る。今回の計算では燃料領域の温度分布に与える水素再分布の影響は図 2 4 に示すように小さいことが分かる。

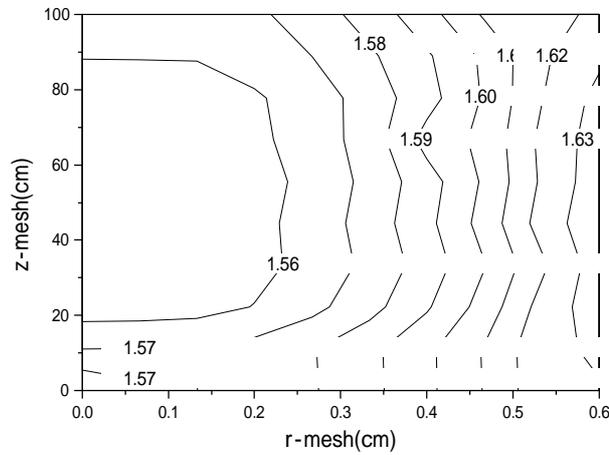


図 2.3 燃料領域水素再分布 (50 時間後)

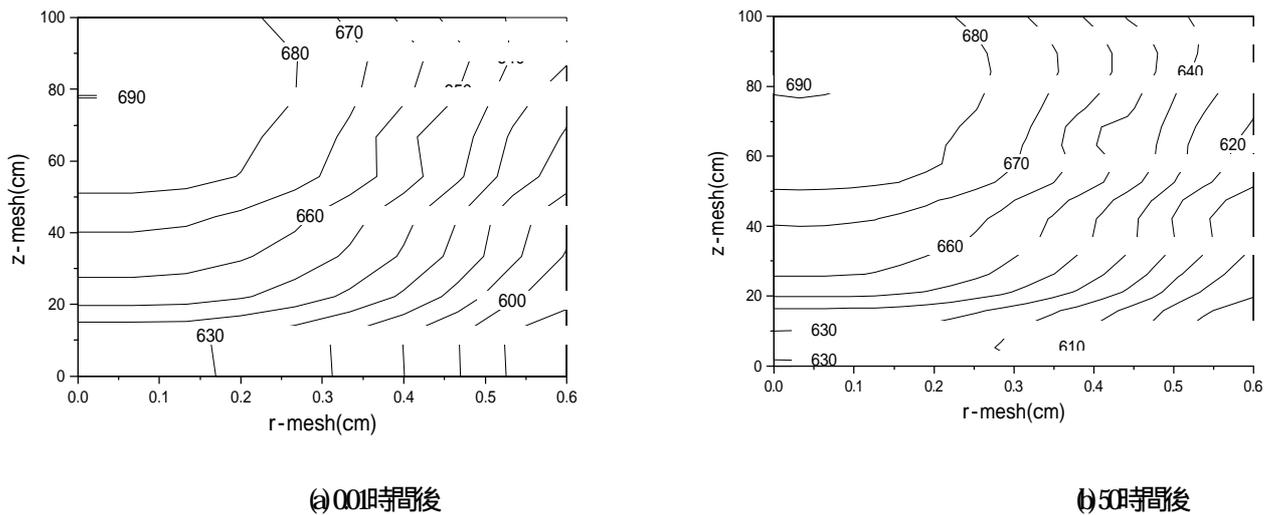


図 2.4 水素移動に伴う燃料領域温度分布の変化

## 7. おわりに

水素化物燃料はその化学的安定性の低さのため利用の範囲は研究炉用燃料に限られてきた。しかし最近、核変換処理システムのように新しい核燃料サイクルが提案されている。それに伴い様々な核燃料の利用形態も多様化し水素化物燃料の利用の可能性は広がってきている。今後これらの新しい可能性を探求するとともに、より高い温度での安定性を増した水素化物燃料の開発が望まれる。アクチノイド水素化物の照射挙動は、その使用経験の多くが研究炉であるため高燃焼度のデータの蓄積は乏しくまだ良く分かっていないのが現状である。そこで、水素化物燃料の照射挙動を研究するために、取扱の容易さから Am 水素化物や Np 水素化物と水素の化学ポテンシャルが類似した、Th 水素化物( $UTh_4Zr_{10}H_{20}$ )を用いた照射試験が東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設のプロジェクトとして実施されている。概要を付録に示す。

## 参考文献

- [1]山脇,小無,山本,三田,板垣: “アクチノイド水素化物研究の展望” 日本原子力学会誌, Vol.41, No.12 (1999)
- [2] Simnad M.T.: “The U-ZrHx Alloy: Its Properties and Use in Triga Fuel”, Nucl. Eng. Design, Vol. 64, pp403-422 (1981)
- [3] Yamawaki, M., et al.: “Concept of hydride fuel target subassemblies in a fast reactor core for effective transmutation of MA.”, J. Alloys Comp. Vol.530, pp271-273 (1998)
- [4] Sanda, T., et al.: “Fast Reactor Core Concepts for Minor Actinide Transmutation Using Hydride Fuel Targets”, J. Nucl. Sci. Technol., Vol.37, No.4, pp335-343 (2000)
- [5] Konashi K., et al.: “Development of actinide-hydride target for transmutation of nuclear waste”, International Conference on Back-End of the Fuel Cycle from Research to Solutions, GLOBAL2001, Paris France, September 9/13, (2001)
- [6] Miedema AR: “The electronegativity parameter for transition metals: Heat of formation and charge transfer in alloys”, J. Less-Common Metals, Vol.32, pp117-136 (1973)
- [7] van Mal HH, Buschow KHJ, Miedema AR: “Hydrogen absorption in LaNi5 and related compounds: Experimental observations and their explanation”, J. Less-Common Metals, Vol.35, p65, (1974)
- [8] Miedema AR, Buschow KHJ, van Mal HH: “Which intermetallic compounds of transition metals form stable hydrides?”, J. Less-Common. Met. Vol.49, p463, (1976)
- [9] Miedema AR, de Boer FR and Boom R: “Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys”, Calphad Vol.1, No.4, p 341, (1977)
- [10] Bouten PCP, Miedema AR: “On the heats of formation of the binary hydrides of transition metals”, J. Less-Common Met. Vol.71, p147, (1980)
- [11] Buschow KHJ, Bouten PCP, Miedema AR: “Hydrides formed from intermetallic compounds of two transition metals: a special class of ternary alloys”, Rep. Prog. Phys. Vol.45, p937, (1982)
- [12] Griessen R and Driessen A: “Search for New Metal-hydrogen Systems for Energy Storage”, J. Less-Common Metals, Vol.103, p235, (1984)
- [13] Griessen R and Driessen A: “Heat of formation and band structure of binary and ternary metal hydrides”, Physical Review B, Vol.30, No.8, p4372, (1984)
- [14] Griessen R and Riesterer T, Hydrogen in Intermetallic Compounds I, edited by Schlapbach L, 1988, Chap. 6.
- [15] Griessen R and Driessen A: “Heats of solution and lattice-expansion and trapping energies of hydrogen in transition metals”, Physical Review B, Vol.38, No.8, p3690, (1988)
- [16] Bartscher W, Rebizant J and Haschke JM: “”, J. Less-Common Met. Vol.136, pp385-394, (1988)
- [17] N. Dupin, et. al.: “A thermodynamic database for zirconium alloys.”, J. Nucl. Mater., Vol.275, pp287-295, (1999)
- [18] Joseph J. katz, Glenn T. Seaborg and Lester R. Morss, Actinide Elements, 1986 Chapman and Hall Ltd., 2nd edition, Volume 2, Table 17.14.
- [19] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
- [20] Hans Wanner and Isabelle Forest, Chemical Thermodynamics of Uranium, 1992, Nuclear Energy

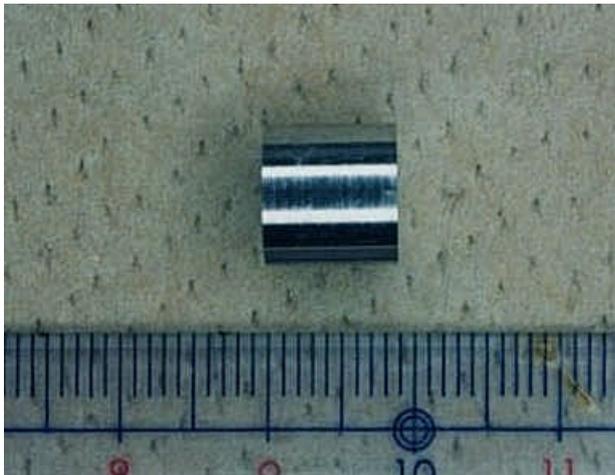
Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development, Table III.

- [21] G. Chattopadhyay and J.M. Juneja : “ A thermodynamic database for tellurium-bearing systems relevant to nuclear technology. ” , J. Nucl. Mater., Vol.202, pp10-28, (1993)
- [22] Y. Takahashi, K. Yamamoto, T. Ohsato, H. Shimada and T. Terai : “ Heat capacities of uranium-zirconium alloys from 300 to 1100K. ” , J. Nucl. Mater., Vol.167, pp147-151, (1989)
- [23] K. Nagarajan, R. Babu and C.K. Mathews: “Enthalpy of formation of UZr<sub>2</sub> by calorimetry.” , J. Nucl. Mater., Vol.203, No.221-223, (1993)
- [24] O. Kubaschewski, C. B. Aclcock and P.J. Spencer, Materials Thermo-chemistry, 6th edition, 1993, Pergamon Press Ltd., p258-322.
- [25] E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konings, Thermodynamical Data For Reactor Materials and Fission products, Elsevier Science Publishers B.V., 1990.
- [26] S. Stolen, T. Matsui and K. Naito : “ Mass spectrometric vaporization study on palladium-zirconium alloys. ” , J. Nucl. Mater., Vol.173, pp48-58, (1990)
- [27] H. Uchida et. al. : “ ” , Ber. Bunsenges. Phys. Chemie, Vol.114, p51, (1979)
- [28] Yuji Arita, Naohiko Sasajima and Tsuneo Matsui : “ Thermodynamic study on UPd<sub>3</sub> and U(Pd<sub>0.85</sub>Rh<sub>0.15</sub>)<sub>3</sub>. ” , J. Nucl. Mater., Vol.247, pp232-234, (1997)
- [29] R. Prasad, et. al.: “Gibbs energy of formation of UPd<sub>3</sub>(s).” , J. Nucl. Mater., Vol.277, pp45-48, (2000)
- [30] Huang J., et al.: “Thermodynamic analysis of chemical states of fission products in uranium-zirconium hydride fuel. ” , J. Nucl. Mat. Vol.294, pp154-159, (2001)
- [31] Huang J., et al.: “Estimation of Hydrogen Redistribution in Zirconium Hydride under Temperature Gradient. ” , J. Nucl. Sci. Technol., Vol.37, No.10, pp887-892, (2000)
- [32] Barraclough K.G. and Beevers C.J.: “Some Observations on the Phase Transformations in Zirconium Hydrides ” , J. Nucl. Mat. Vol.34, pp125-134, (1970)

## 付録

## JMTR 照射試験

アクチノイド水素化物の照射挙動は、その使用経験の多くが研究炉であるため高燃焼度のデータの蓄積は乏しくまだ良く分かっていないのが現状である。そこで、水素化物燃料の照射挙動を研究するために、取扱の容易さからAm水素化物やNp水素化物と水素の化学ポテンシャルが類似した、Th水素化物( $UTh_4Zr_{10}H_{20}$ )を用いた照射試験が東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設のプロジェクとして実施されている。Th水素化物ペレットは、まず合金を作成しそれをペレット状に成形する。その後水素圧を制御しながら高温で水素を吸収させて作成する。ペレット作成上の問題点は水素吸収過程で体積膨張が起こるためにペレットに割れが生じ易いことと外径寸法を調節し難いことである。 $UTh_4Zr_{10}H_{20}$  (19.9% $^{235}U$ )、 $UTh_4Zr_{10}H_{20}$  (0.7% $^{235}U$ )、45%U- $ZrH_{1.6}$  (0.7, 4.5% $^{235}U$ )の3種類のペレットが作成された。これらは図付1に示すように金属光沢があり、空気中でも安定に保管出来る。図付2に電子顕微鏡写真を示す。白く見える、ウラン金属相、灰色のトリウム-ジルコニウム水素化物相、黒いジルコニウム水素化物相が微細に分散している。

図付1 水素化物ペレット( $UTh_4Zr_{10}H_{27}$ )

図付2 電子顕微鏡による組織

黒い部分：ジルコニウム水素化物

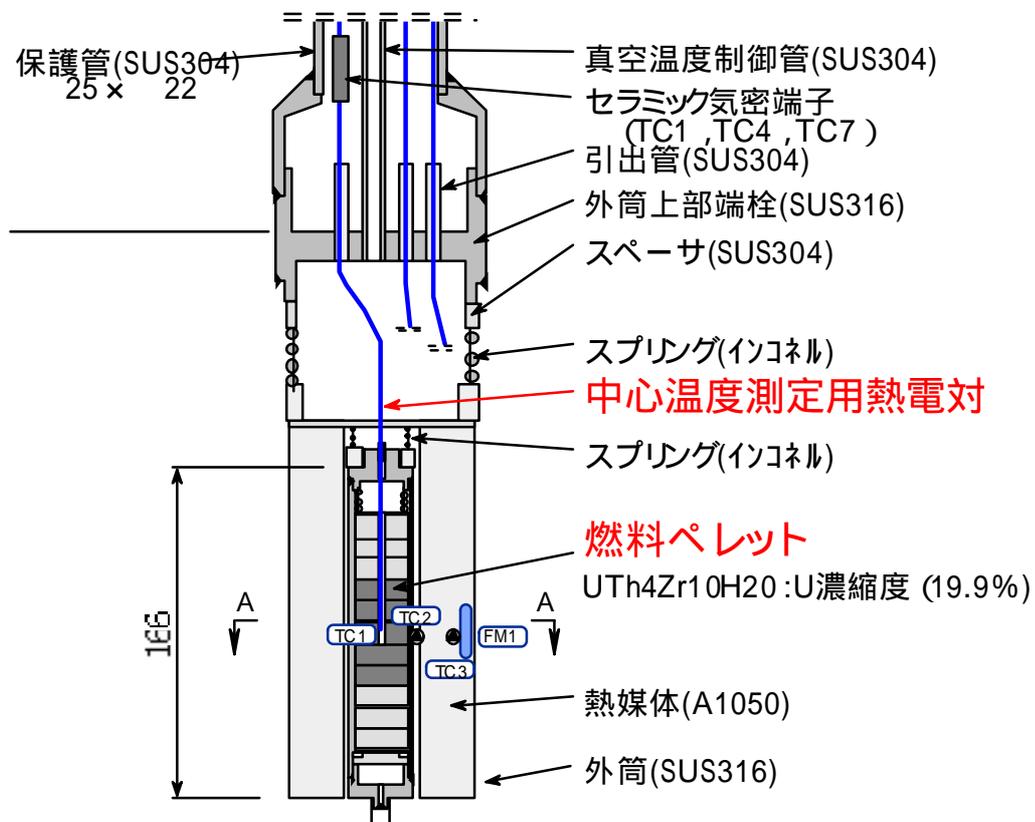
灰色の部分：トリウム-ジルコニウム水素化物

白い部分：ウラン金属

作成された3種類の水素化物ペレットはそれぞれステンレス鋼の被覆管に封入され、日本原子力研究所の材料試験炉(JMTR)で照射された。図付3にキャプセル上部の断面図をしめす。5個の水素化物のペレットの両端には熱遮蔽のためにアルミナペレットをそれぞれ3個ずつ配置している。上部3個のTh水素化物のペレットおよびアルミナペレットには中心空孔が空けられクロメル-アルメル熱電対によって照射中の中心温度をモニター出来る。キャプセル内筒と外筒の間の熱媒体にはアルミニウム合金が用いられ、温度測定用の熱電対と中性子測定用のフラックスモニター(高速中性子モニター：Fe、熱中性子モニター：Al(Ti)-Co)が配置されている。キャプセルはJMTR炉心外の遮蔽体領域G3照射孔において照射された。

表付 1 水素化物燃料照射試験概要

|         | 項目         | 照射シリーズ(98F-10U)                                   | 照射シリーズ(99F11U)                                    |
|---------|------------|---|---|
| 燃料ペレット  | 材質         | UTh <sub>4</sub> Zr <sub>10</sub> H <sub>20</sub> | UTh <sub>4</sub> Zr <sub>10</sub> H <sub>20</sub> |
|         | 寸法(mm)     | 9.9 × 10  | 9.9 × 10  |
|         | 数量         | 5 個(中心空孔付き 3 個)                                   | 5 個(中心空孔付き 3 個)                                   |
|         | U濃縮度       | 19.9%   | 19.9%   |
| 断熱ペレット  | 材質         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    |
|         | 数量         | 6 個   | 6 個   |
| 被覆管     | 材質         | SUS316  | SUS316  |
|         | 寸法(mm)     | (OD 12, ID 10.3) × 162                            | (OD 12, ID 10.15) × 162                           |
| プレナム    | 封入ガス       | He  | He  |
|         | 封入圧力       | 大気圧   | 大気圧   |
| 燃料中心温度計 | 熱電対        | K 型熱電対  | K 型熱電対  |
|         | シース        | SUS316  | SUS316  |
|         | 寸法         | 1.6   | 1.6   |
| 照射条件    | 照射期間       | 1999.3.2 - 1999.6.25                              | 2000.3.3 - 2001.11.                               |
|         | 照射位置       | 遮蔽体領域 G3 照射孔                                      | 遮蔽体領域 I3 照射孔                                      |
|         | 中性子照射量(高速) | 1.10×10 <sup>19</sup> n/cm <sup>2</sup>           | 未測定   |
|         | 中性子照射量(熱)  | 1.23×10 <sup>20</sup> n/cm <sup>2</sup>           | 未測定   |
|         | 線出力        | 140W/cm   | 178 W/cm  |
|         | 燃焼度(%FIMA) | 0.2   | 1.1   |

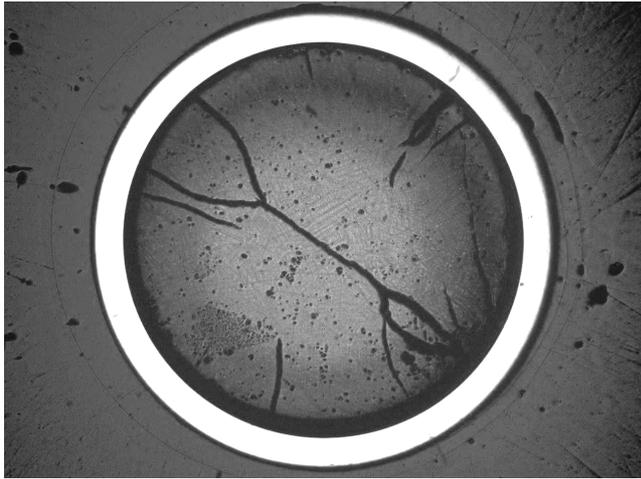


図付 3 燃料照射用キャプセル上部(98F10U)

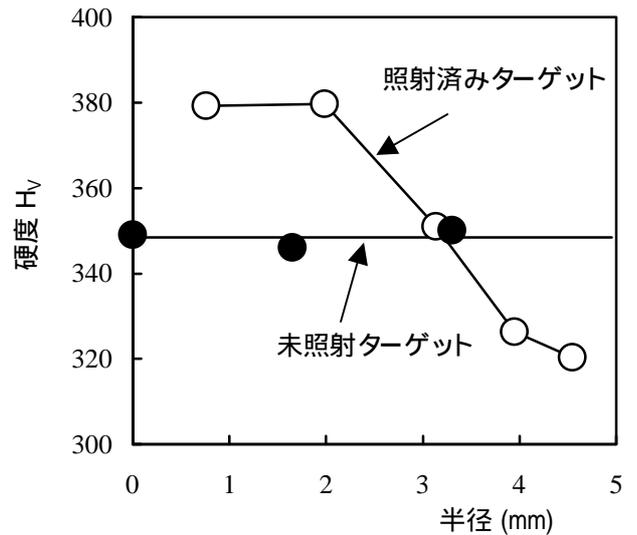
水素化物燃料の照射試験は国内では実施されたことがなく海外の照射試験データもほとんどが未公開である。そこでまず設計の妥当性を示すため低出力（線出力 140W/cm）の 2 サイクル（約 2 ヶ月 564hr + 588hr）低燃焼度照射試験（燃焼度 0.20%FIMA）が実施された（表付 1 の 98F10U シリーズ参照）。Al 熱媒体の側面に設置されていた中性子フラックスモニターから、 $UTh_4Zr_{10}H_{20}$  (19.9 % $^{235}U$ ) 燃料位置の高速中性子および熱中性子照射量は、それぞれ  $1.10 \times 10^{19}$  および  $1.23 \times 10^{20}$  n/cm<sup>2</sup> であった。

照射終了後 3 ヶ月の冷却期間の後キャプセルは原子炉から取り出され JMTR ホットラボにおいてまず非破壊試験として外観検査、X 線透過試験、寸法検査、渦流探傷試験、スキャン測定が行われた。外観試験では被覆管外表面に少し変色した部分が見受けられたが傷等の異常は見られなかった。燃料ピンの X 線透過撮影では、燃料カラム部、端栓部等で異常は認められなかった。また燃料-被覆管ギャップが残っているのが認められた。寸法検査、渦流探傷試験とも問題となるような変形、傷筒は見られなかった。スキャン測定では FP からの線は燃料カラム部に限られており燃料カラム部領域からの FP の移動は起こっていないことが確認された。パンクチャ試験によって捕集されたガスの組成をガスクロマトグラフ質量分析計で分析した結果、FP ガスの放出は認められなかった。

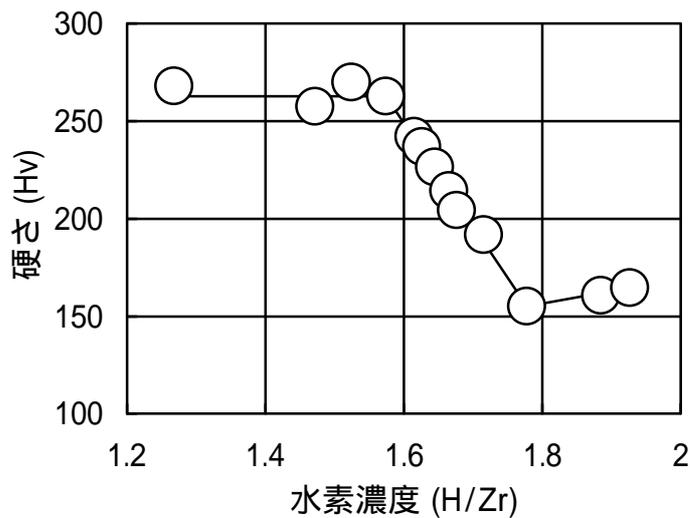
試料は切断され樹脂埋め込み後研磨され光学顕微鏡試験、硬さ測定、SEM 観察、EPMA 観察に供せられた。試料の採取位置は端の影響を避けるため、燃料軸方向カラム中央部分の中空ペレットとその隣の中実ペレットを選んだ。燃料ペレットの密度測定の結果では、有意な体積膨張は見られなかった。燃料組織は図付 2 に示す照射前の組織とほぼ同じであった。このことはアクチノイド水素化物燃料を構成する各相は照射下で安定に存在していたことを示している。この試験が低出力、低燃焼度で行われたことを考えるとこれらの結果は予測されたことである。これに対して硬さ試験結果では、図付 5 に示すような特徴的な分布が得られた。未照射試料の硬さに対して、燃料中心でビッカース硬さが大きくなり外周部で小さな値となった。この硬さ試験の結果を図付 4 に示すエッチング済みの金相試験結果と比較すると、硬さの異なる領域は図付 4 に見られた外周部の暗い領域と中心部の明るい領域に対応している。水素化物燃料の各相の内ジルコニウム水素化物相がエッチングによって変色するためこの 2 つの領域間の明暗の差はジルコニウム水素化物相の変化による。ジルコニウム水素化物相は、ジルコニウム-水素比によって相から相へ変化しその際に図 8 に示すように硬度が変化する [32]。即ち今回の照射済み試料の硬度の径方向分布はこれに一致しており原因の一つと考えられる。しかしながら図 4 に示すようにジルコニウム水素化物相は材料中の一部を占めるにとどまる、これに対して母相である  $ThZr_2Hx$  相の硬度は水素濃度の変化によってあまり影響を受けない。従ってジルコニウム水素化物の硬度変化のみで図付 5 に示す大きな硬度変化の原因を説明するには不十分である。そこで、さらに詳しく結晶構造を調べるためこの試料を原子力研究所東海研究所へ輸送し X 線回折試験を実施した。その結果、ペレット外周部で幾つかの水素化物のピークが消失しておりアモルファス化等の組織変化が進行した可能性を示している。



図付4 照射後水素化物ターゲット(エッチング済み)の断面金相



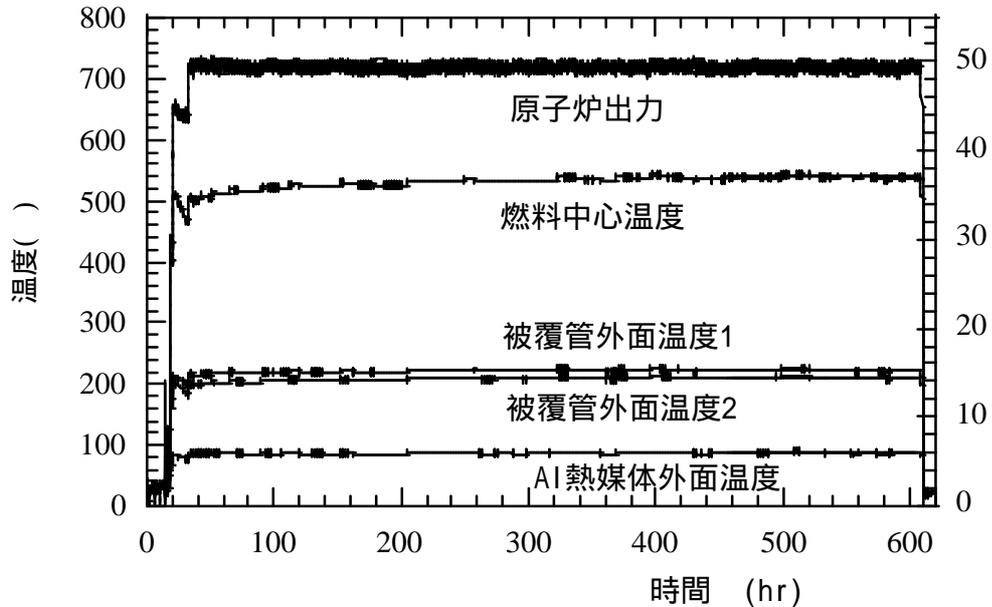
図付5 ビッカース硬さの径方向分布



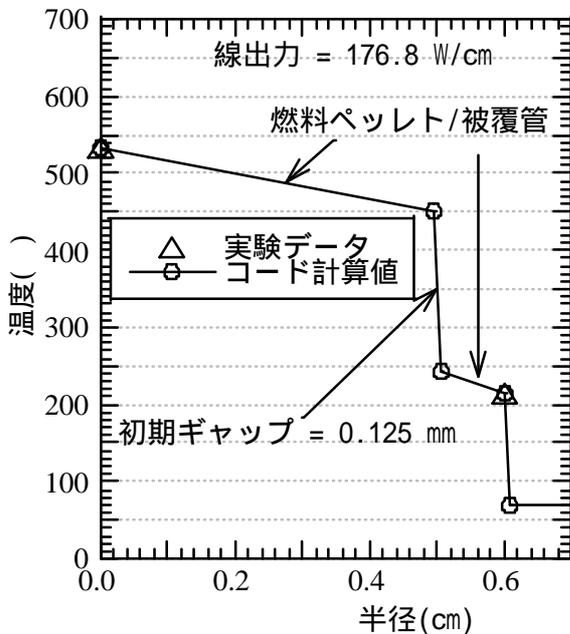
図付6 ジルコニウム水素化物の水素濃度による硬度の変化

第一回目の照射試験に引き続き、第二回目の照射試験（表2の99F11Uシリーズ参照）では更に出力を上昇させた条件（線出力178W/cm）で照射期間を延長し燃焼度1.1%FIMAを達成した。この試験では燃料-被覆管ギャップが第一回目の照射試験では200 $\mu$ mであったのに対して125 $\mu$ mに変更されている。また被覆管外表面の熱電対が炉心方向と反対方向の2本に増やされている。99F11Uシリーズの第一番目の照射サイクルの熱電対の出力を図付7に示す。全照射期間を通して燃料中心温度は安定しており原子炉出力の変動時以外には急激な温度変化は見られなかった。これより燃料には大きな変形や割れが生じることなく安定して照射されていたと考えられる。図付8は拳動解析コードを用いて計算された燃料内の径方向温度分布である。この計算には、照射試験に用いたものと同じペレットについて測定した熱伝導値を使用している。水素化物燃料

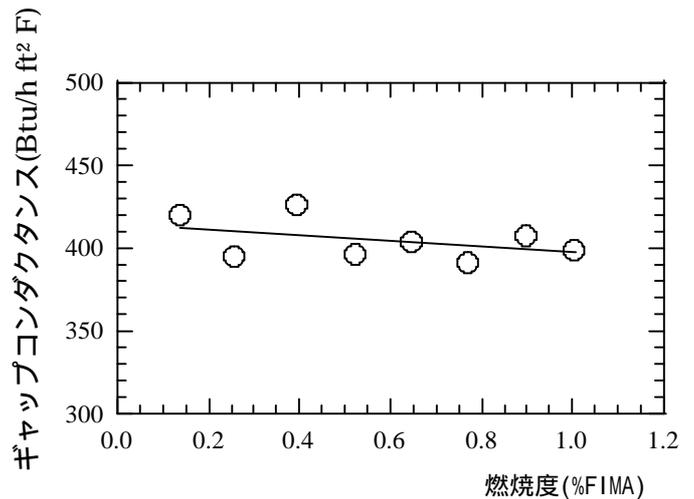
は熱伝導度が酸化物燃料と比べて高いため燃料内の中心-外表面管の温度差は約 80 にとどまっている。温度燃料-被覆管ギャップコンダクタンスはコードによる計算値が燃料中心と被覆管外面の熱電対の実測値に合うように決められた。このようにして計算された燃料-被覆管ギャップコンダクタンスの燃焼度による変化を図付 9 に示す。今回の照射期間中燃料-被覆管ギャップコンダクタンスはほぼ一定の値を示していることが分かる。



図付 7 照射温度履歴 (99F11U シリーズ)



図付 8 燃料内径方向温度分布



図付 9 ギャップコンダクタンスの燃焼度による変化<sup>6)</sup>