

模擬燃焼燃料を用いた高燃焼度燃料の熱物性 及び機械的性質に関する基礎的研究（I）

— 先行基礎工学分野に関する平成10年度報告書（中間報告） —

（共同研究報告書）

2000年3月

大阪大学
核燃料サイクル開発機構

本資料は、先行基礎工学分野に関する研究として、大阪大学と核燃料サイクル開発機構との共同研究の成果として作成されたものです。

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下さい。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 4 9

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)
大阪大学 (Osaka University)

2000

模擬燃焼燃料を用いた高燃焼度燃料の熱物性及び機械的性質に関する基礎的研究 (I)
— 先行基礎工学分野に関する平成10年度報告書 (中間報告) —
(共同研究報告書)

山中 伸介*、阿部 和幸**

要 旨

高燃焼度時における高速炉用 MOX 燃料の挙動を把握するための基礎的研究を実施し、以下の結論を得た。

プルトニウムをセリウムで代用した高速炉用模擬 MOX 燃料 $(U_{0.8}, Ce_{0.2})O_2$ に FP として希土類元素及びジルコニウムを固溶させた模擬燃焼 MOX 燃料、 $(U_{0.8-y} Ce_{0.2} M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] ($0 \leq y \leq 0.13$) の熱伝導度を評価し、添加元素濃度依存性、温度依存性を明らかにした。 $(U_{0.8-y} Ce_{0.2} M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] ($0 \leq y \leq 0.13$) の熱伝導度を $(U_{0.8}, Ce_{0.2})O_2$ の熱伝導度と添加元素濃度を用いた近似式で表現することができた。

模擬燃焼 MOX 燃料、 $(U_{0.8-y} Ce_{0.2} M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] ($0 \leq y \leq 0.13$) の機械的特性を試料中の音速とビッカース硬度から評価し、試料の弾性定数、ビッカース硬度及び降伏応力が添加元素濃度が増加するにつれて減少することを明らかにした。

分子動力学法を用いて燃料の物性予測を、多相平衡計算プログラム“ChemSage”を用いて高燃焼度時における燃料中の FP の存在化学形態の予測を行なった。いずれの方法でも系のみを取り扱っただけであるが妥当な結果が得られた。

本研究は、先行基礎工学分野に関する研究協力として、大阪大学と核燃料サイクル開発機構との共同研究として実施したものである。

* 大阪大学工学部 原子力工学科

**核燃料サイクル開発機構 大洗工センター 燃料材料試験部 照射燃料試験室 (現 照射燃料集合体試験室)

Basic study of thermal and mechanical property of high burnup MOX fuel
with simulated burnup fuel (I)
– Co-operative New Technology Reserch (interrim report) –

Shinsuke YAMANAKA*, Kazuyuki ABE**

ABSTRACT

The basic study of the behavior of high burnup MOX fuel was carried out with simulated MOX fuels which were made by $(U_{0.8}, Ce_{0.2})O_2$, and following conclusions clarified.

It was clear that thermal conductivity of simulated burnup MOX fuel, $(U_{0.8-y} Ce_{0.2} M_y)O_{2\pm x}$ [M : Nd or Zr] ($0 \leq y \leq 0.13$), depended on temperature and concentration of added elements, and thermal conductivity of simulated burnup MOX fuel could be expressed by the equation with that of $(U_{0.8}, Ce_{0.2})O_2$ and the concentration of added elements, approximately.

It was clear that elastic constant, Vickers hardness and yield stress of simulated burnup MOX fuel decreased with the increase in concentration of added elements for the measurement of sound velocity and Vickers hardness of samples.

The prediction of the physical property of fuel carried out with the molecular dynamics method, and the chemical form of FP in high burnup fuel were estimated with ChemSage which was the calculation program of thermodynamics. The results of those two methods were reasonable about simple systems.

* Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University

** Alpha Gamma Section, Fuels and Materials Division, OEC, JNC

(Fuel Monitoring Section, Fuels and Materials Division, OEC, JNC in the present)

目次

第1章 序論.....	1
第2章 高燃焼度 MOX 燃料の熱物性.....	2
2-1 序論.....	2
2-1-1 はじめに.....	2
2-1-2 酸化物燃料の熱伝導率に影響を与える照射効果.....	2
2-1-3 模擬 MOX 燃料.....	3
2-2 実験.....	3
2-2-1 燃焼度と試料組成.....	3
2-2-2 試料作製.....	3
2-2-3 X 線回折法による分析.....	4
2-2-4 密度測定.....	4
2-2-5 熱拡散率測定試料の作製.....	4
2-2-6 熱拡散率測定装置の測定原理.....	4
2-2-7 熱拡散率測定装置の概要.....	8
2-2-8 熱拡散率測定.....	10
2-2-9 測定値の評価と熱伝導率の計算.....	10
2-3 結果.....	10
2-4 考察.....	11
2-4-1 $O/(U+Ce+M)$ [$M: Nd \text{ or } Zr$] 比の熱伝導率に与える影響.....	11
2-4-2 フォノン伝導機構.....	11
2-5 結論.....	13
参考文献.....	14
第3章 高燃焼度 MOX 燃料の機械的特性.....	27
3-1 序論.....	27
3-2 実験.....	27
3-2-1 試料.....	27
3-2-2 超音波音速測定法.....	27
3-3 結果と考察.....	29
3-3-1 音速と弾性定数の評価.....	29
3-3-2 ビッカース硬度と降伏応力の評価.....	30
3-3-3 ZrO_2 添加試料について.....	30
3-4 結論.....	30
参考文献.....	32

第4章 高燃焼度 MOX 燃料の物性予測と熱化学	47
4-1 はじめに	47
4-2 分子動力学法による物性予測	47
4-2-1 緒言	47
4-2-2 計算方法	47
4-2-3 原子間ポテンシャル	48
4-2-4 結果	50
4-3 燃料と FP の系での多相化学平衡計算	53
4-3-1 はじめに	53
4-3-2 計算原理	53
4-3-3 計算条件	54
4-3-4 結果および考察	54
4-4 まとめ	55
参考文献	56
第5章 結論	77

第1章 序論

本報告書は、動力炉核燃料開発事業団（現核燃料サイクル開発機構）との先行基礎工学分野に関する平成10年度研究協力として、研究協力テーマ「高燃焼度燃料の物性に関する基礎的研究」、研究協力課題「模擬燃焼燃料を用いた高燃焼度燃料の熱物性及び機械的性質に関する基礎的研究」のもと、契約期間（平成10年11月25日～平成11年3月31日）に行った研究成果をまとめたものである。

高速増殖炉において混合酸化物燃料（以下MOX燃料）の利用が将来本格的に開始されることが予想される。従ってMOX燃料の高燃焼度化を目指す上で燃料の物性評価は必須であるが、実燃料を用いての物性取得は極めて困難である。そこで本研究では、プルトニウムをセリウムで代用した模擬MOX燃料の熱物性および機械的特性の測定を実施し、得られた実験結果と分子動力学法などによる計算機シミュレーションの結果とを比較検討することで、高燃焼度MOX燃料の熱物性及び機械的特性を予測することを目的とした。

燃料の諸物性に影響を与える核分裂性生物（以下FP）は、燃料中で取り得る形態によって以下のような3つのグループに分類できる。

- ① 酸化物燃料母材と固溶体を形成する希土類元素、Zr等
- ② 酸化物となるが酸化物燃料母材と固溶体を形成しないで析出相として存在するBa, Zr, Sr等
- ③ 金属析出相として存在するMo, Tc, Ru, Rh, Pd等

本件の研究目的に関連して、本年度は①の酸化物燃料母材と固溶体を形成する希土類元素およびジルコニウムが燃料の熱物性及び機械的特性に与える効果について解明することを目的とした。具体的な研究項目を以下に示す。

(1) 模擬燃焼MOX燃料の熱物性測定

FPとして希土類元素およびジルコニウムを固溶させた模擬燃焼MOX燃料の熱伝導率を、レーザーフラッシュ法を用いて測定した熱拡散率から評価した。

(2) 模擬燃焼MOX燃料の機械的特性の測定

FPとして希土類元素およびジルコニウムを固溶させた模擬燃焼MOX燃料の弾性定数を、超音波音速測定装置により測定した音速から評価した。また微小硬度についても評価した。

(3) 計算機シミュレーションによる物性予測と熱化学

分子動力学（Molecular Dynamics : MD）法を用いて燃料の物性予測を、多相平衡計算プログラム"ChemSage"を用いてFPの存在化学形態の予測を行った。

本報告書では以上の各項目について得られた成果を2章～4章で記述し、5章で総括した。

第2章 高燃焼度 MOX 燃料の熱物性

2-1 序論

2-1-1 はじめに

高速増殖炉において混合酸化物燃料（以下 MOX 燃料）の利用が、将来本格的に開始されることが予想される。したがって、高燃焼度下における MOX 燃料の挙動について、十分な基礎データを収集しておく必要がある。

その中でも燃料の熱伝導率は、原子炉設計上欠くことのできない、しかも燃料の熱的挙動を直接的に支配する重要な物性値である。高燃焼時における酸化物燃料の熱伝導率は、原子炉内での高温と大きな温度勾配の環境下において、燃料内に起こる放射線損傷、化学量論組成の変化、構造及び組織の変化、核分裂生成物の蓄積が原因で起こる化学的、物理的変化等によって複雑な影響を受ける。従って、酸化物燃料の熱伝導率に対する燃焼度の効果を調べる事は、核燃料工学及び原子炉工学的に極めて重要である。

2-1-2 酸化物燃料の熱伝導率に影響を与える照射効果

MOX 燃料の熱伝導率に影響を与える照射効果は、次のように分類出来る。

- ① 照射による燃料物質の結晶格子レベルでの損傷欠陥
- ② 燃料組織の再編成、クラックの発生、焼きしまり、スエリング等の燃料ペレットの構造的変化
- ③ 燃料構成元素、特に酸素の再分布、核分裂生成物の蓄積、化学量論組成の変化等の燃料物質の化学組成変化

本研究では、これらの熱伝導率に与える効果の内、③の中の核分裂生成物の蓄積に注目した。燃料中に蓄積する固体状核分裂生成物は、燃料中で取り得る形態によって、次のような3つのグループ [1]に分類出来る。

- ① 酸化物燃料母材と固溶体を形成する希土類元素(Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu 等), Zr, Nb 等
- ② 酸化物となるが、酸化物燃料母材と固溶体を形成しないで析出相をつくる Ba, Zr, Sr 等
- ③ 金属または金属間化合物相として存在する Mo, Tc, Ru, Pd 等

第一グループに属する固体状核分裂生成物の酸化物は、酸化物燃料の熱伝導率と同程度の大きさの値を持っている。しかし、一般に酸化物固溶体の熱伝導率は、溶質の量が小さい範囲では、その量が増加するとともに減少することから、第一グループの固体状核分裂生成物の蓄積は、燃料の熱伝導率を減少させる効果 [2,3]がある。燃焼が進んだ酸化物燃料では、第二グループの Ba, Zr, Sr が(Ba,Zr,Sr)O₃として、柱状晶領域と等軸晶領域の境界付近に析出する。また、第三グループの Mo, Tc, Ru, Rh 等は、お互いに合金を形成し柱状晶領域に析出する [4]。これら析出酸化物及び金属間化合物の熱伝導率は、酸化物燃料物質のそれに比べて少なくとも一桁程度大きい事が、SrO, BaO, Mo, Tc, Ru 等の熱伝導率データ [5]から予想される。

第一グループに属する、すなわち酸化物燃料母体と固溶体を形成する核分裂生成物は、全固

体状生成量のほぼ3分の1に相当する [6]。本研究では、固体状核分裂生成物のなかでも生成収率が大きく、しかも酸化物燃料と固溶体を形成する希土類元素及びジルコニウムが、燃料の熱伝導率に与える効果について解明する事を目的とした。希土類元素は、全ての量を合計してネオジウムで代表させた。

2-1-3 模擬 MOX 燃料

本研究では、(U,Pu)O₂の模擬燃料として(U,Ce)O₂を用いた。(U,Ce)O₂は(U,Pu)O₂の模擬燃料として古くから用いられることが多く、諸特性の類似が報告されている。Ce-O 二元系は Pu-O 二元系と非常によく似た相状態を示すことが知られている。また、UO₂-CeO₂系が全率固溶系であるのと同様にUO₂-PuO₂系もそうである。また、それらの固溶体の示す酸素ポテンシャルも類似している。イオン価数も、Pu, Ceともに3価及び4価である。さらに、CeO₂とPuO₂の熱力学的性質も類似している。

したがって、本研究では、(U,Ce)O₂を模擬 MOX 燃料として用いて、熱拡散率の測定を行い、熱伝導率の評価を行った。

2-2 実験

2-2-1 燃焼度と試料組成

試料の組成を決定するにあたり、燃焼度に対応させて添加元素の量を決定した。添加元素量は、20 %PuO₂を含んだ MOX 燃料を高速炉環境下で燃焼させた条件下で、ORIGEN コードを用いた燃焼計算により決定した。このうち U は天然ウラン、Pu の同位体組成は Pu-241, Pu-239 合わせて約 70 %という条件である。詳しい組成を表 2.1 に示す。添加元素は Nd と Zr の 2 つを選んだが、Nd の量は、生成した希土類元素(Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu 等)を全て合計した量となっている。燃焼度は添加元素量が最大の場合で、約 250 GWd/t の超高燃焼度に相当している。おおよそ 50 GWd/t ずつ 5 段階の燃焼度に応じて、添加元素量を決定している。

燃焼度が大きくなると、Pu の量も減っていくが、U から生成される事もあり、減少量は微小である。本研究では、酸化物燃料の熱伝導率の及ぼす影響の中でも、核分裂生成物の固溶のみの影響を調べたかったため、Pu の量は一定と仮定し、U の量だけが減少するものとした。

2-2-2 試料作製

(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2±x} [M: Nd or Zr]試料は UO₂, CeO₂, Nd₂O₃ (又は ZrO₂) 粉末を混合し焼結することで作製した。試料は全部で 11 個作製したが、それぞれの組成を表 2.1 に示す。燃焼度は添加元素量が最大の場合、約 250 GWd/t に相当している。添加元素量は ORIGEN コードを用いた燃焼計算から決定した。焼結条件は以下に示す通りである。

- 成型圧 5000 kg/cm²
- 焼結温度 1750 °C
- 保持時間 4 hour

- 昇温速度 約 6 °C/min
- 雰囲気

昇温開始から 1750 °C×4 h を経て降温

1200 °C まではアンモニア分解ガス (3H₂+N₂) フロー

1200 °C 以下で Ar ガスフローに切り替え

酸素濃度 50 ppm 以下

2-2-3 X線回折法による分析

全ての試料について、X線回折法で分析し、その結果から格子定数を計算した。分析結果を表 2.1 に示す。表に示す通り、全ての試料ともに蛍石型結晶構造の単相である事が確認された。また Nd は添加元素濃度が増加していくにしたがって、格子定数は減少していき、Zr の添加試料の格子定数は添加元素濃度に関係なくほぼ一定であった。添加元素濃度と格子定数の関係を図 2.1 に示す。添加元素の入っていない(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2±x} 及び、ネオジウム、ジルコニウムの含有量が最も多い(U_{0.67}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_{2±x}、(U_{0.74}Ce_{0.2}Zr_{0.06})O_{2±x} の X線回折パターンを図 2.2 に示す。

2-2-4 密度測定

試料の密度は、体積と重さの測定を行い、アルキメデス法により決定した。また、X線回折法から求めた格子定数より理論密度を求めた。

2-2-5 熱拡散率測定試料の作製

熱拡散率測定に使用する試料の形状は、薄い円盤状(直径約 10 mm×厚さ約 1.5 mm)とした。

2-2-6 熱拡散率測定装置の測定原理

試料の熱拡散率の測定は、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置により行った。ここでは、レーザーフラッシュ法の原理について、説明する。

① t_{1/2}法

図 2.3 に示すように、断熱状態にある平板試料の表面に熱パルス源で瞬間的に熱を与えたときの試料の初期温度分布を T(x,0) とすると、t 時間後の温度分布 T(x,t) は、次式 [7] で与えられる。

$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x,t) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \times \cos \frac{n\pi x}{L} \int_0^L T(x,0) \cos \frac{n\pi x}{L} dx \quad (2.2.1)$$

ここで、 α は熱拡散率、L は試料の厚さである。

瞬間パルス熱源より与えられた熱量 Q が平板表面で一様な微小深さ h の範囲で吸収されたとすると、t=0 における平板内の温度分布は、

$$0 \leq x \leq h \cdots \cdots T(x,0) = \frac{Q}{\rho C_p h}$$

$$h \leq x \leq L \cdots \cdots T(x,0) = 0$$

となり、t時間後の平板内の温度分布は(2.2.1)式より、

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{L} \frac{\sin(n\pi h/L)}{n\pi h/L} \times \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right] \quad (2.2.2)$$

となる。ただし、 ρ は試料密度、 C_p は比熱である。(2.2.2)式のnについての総和はexpの項があるので最初の数項をとれば十分である。なお、光照射の場合、hは非常に小さな値であり、nの小さな範囲では、 $\sin(n\pi h/L) \doteq n\pi h/L$ とおけるので、 $x=L$ における温度変化は近似的に次式で与えられる。

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right) \right] \quad (2.2.3)$$

熱パルス照射後の試料表面($x=L$)の温度上昇の最大値(ΔT_{\max})は、(2.2.3)式より、

$$\Delta T_{\max} = \frac{Q}{\rho C_p L} \quad (2.2.4)$$

で与えられる。

いま、

$$\omega = \frac{\pi^2 \alpha t}{L^2} \quad (2.2.5)$$

と置くと、式(2.2.3)は式(2.2.4)、(2.2.5)より、

$$\frac{T(x,t)}{\Delta T_{\max}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad (2.2.6)$$

となる。式(2.2.6)は図 2.4 に示すような曲線で表わされる。この曲線は、照射熱源が試料に一樣に吸収され、しかも試料からの熱損失がないときの、試料表面の温度変化を表わしている。

式(2.2.6)において $T(x,t)/\Delta T_{\max}=1/2$ のとき $\omega=1.37$ であるから、熱拡散率 α は、式(2.2.5)より、

$$\alpha = 137 \frac{L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2.2.7)$$

で与えられる。ここで $t_{1/2}$ は、熱パルス照射後試料表面の温度が最大上昇温度(ΔT_{\max})の2分の1に到達するまでに要する時間であり、試料表面温度の時間変化曲線から読み取る事ができる。従って、熱拡散率の測定には、試料の厚さ L と $t_{1/2}$ を知るだけでよく、熱源より与えられた熱量 Q の値を知る必要がない。

また、 Q の値を正確に知る事が出来れば、試料表面の最大上昇温度(ΔT_{\max})を測定することに

よって(2.2.4)式から比熱を求めることができる。さらに、

$$K = \alpha \rho C_p \quad (2.2.8)$$

の関係式から、熱伝導率を求める事が出来る。

このように、熱パルス照射後試料裏面の温度が最大上昇温度(ΔT_{max})の2分の1に到達するまでに要する時間を測定する事で、熱拡散率を求める方法を、 $t_{1/2}$ 法と呼ぶ。

② 熱拡散率の測定条件と補正

(2.2.7)式が正確に成り立つには、次の諸条件が満足されていなければならない。

1. 試料は断熱状態にある。すなわち、輻射、熱伝導による試料からの熱損失を無視出来る。
2. 熱パルス源が瞬間熱源と見なせる。すなわち、試料に照射された熱パルス幅が試料裏面の温度上昇に要する時間に比べて十分に小さい。
3. 試料に照射された熱パルスは、試料の表面に一様に照射し、かつ表面での熱の吸収が一様である。
4. 試料は均一で、熱的定数が熱パルス照射による試料の温度上昇範囲内で変化せず一定である。

1.の条件について、試料裏面の温度が最大になるのに要する時間は、非常に短時間であるので、本測定について、試料は断熱されていると見なして差し支えない。熱伝導による損失を少なくするために、試料の保護具を熱伝導率の小さいアルミナ製とし、さらに試料と保護具の接触面積を小さくしている。また、試料を真空中に置くことにより、熱損失を小さくすることが出来る。

2.の条件について、レーザー光照射時に試料裏面に熱が伝わる時間がレーザーパルス幅に比べて十分に長ければ、レーザーパルスを瞬間熱源と見て差し支えない。この条件を満足するためには、試料を厚くして裏面の温度上昇を充分ゆっくりにしてやればよいが、あまり試料が厚すぎると、裏面での温度上昇が小さくなって測定が困難になる。

3.の条件について、レーザー光を使用する場合、試料前面を一様に照射することは困難であり、一般に本条件は厳密には満たされていない。レーザー照射位置を多少ずらしても測定値に変化が認められないような均一分布帯に試料をセッティングする必要がある。

4.の条件について、試料表面のレーザー光照射径が10 mm程度であり、試料の厚さが1~2 mmであるので満足されていると考えて差し支えない。しかし、試料がこれより厚くなってレーザー光線と垂直方向の熱流が無視できなくなると、測定値は厚さの増加とともにずれていく。

これら、1.~4.の条件の内、1.、2.、3.については、上記の条件から外れる場合でも、補正によって真の値を求めることが出来る。

まず、1.の試料よりの熱損失に対する補正について、述べる。試料からの熱損失がある場合、試料温度が試料全体に亙って均一になった後、指数関数的に減衰するようになる。この場合、真の熱拡散率 α' は、

$$\alpha' = K\alpha \quad (2.2.9)$$

で表わされる。このKを求めるにあたり、指数関数的に減衰するようになった後の緩和係数をkとし、 $k_{1/2}$ とKとの間には一定の関係がある。

$$K = 1 - B \left(\sqrt{1 - A(kt_{1/2})} - 1 \right) \quad (2.2.10)$$

とすると、

L < 0.4 の時	A = 96 / (1 + b)	B = 0.084
0.4 ≤ L < 1.0 の時	A = 89 { 1 + 1.24(1 - b) - 2.70(1 - b) ² }	B = 0.080 { 1 - 1.13(1 - b) - 2.01(1 - b) ² }
L ≥ 1.0 の時	A = 89	B = 0.080

で表わされる。ここに試料の半径を a として、 $b = L/a$ で定義される。したがって、熱損失パラメータ ($kt_{1/2}$) を得ることが出来れば、熱損失に対する補正を行った熱拡散率を得ることが出来る。

本研究においては、測定に用いた試料に関して熱損失パラメータを知る事が出来なかったため、この補正は行っていない。しかし、後で述べる対数法では、試料からの熱損失は問題にならない。本研究での熱拡散率の測定は、対数法を用いて行った。

2. のパルス幅に対する補正は、時間軸の原点の取り方によってかなりの程度補正できる。

適当な厚みの試料を 2 つ用意し、試料設置位置に両者を少し離して置く。そうするとレーザーを照射した時に、試料背面の温度上昇は赤外線センサーでは検出されないが、試料より反射した漏れ光のみが観察される。この光のパルス幅を計測することで、原点からの時間遅れを知ることができ、時間補正因子を決定することができる。

本装置において、この時間補正因子は 1.11 ms であり、補正済みである。

3. の条件で必要になってくるのは、レーザー光の不均一分布に対する補正である。

レーザー光の不均一性に対する評価は、熱拡散率既知の標準試料をもちいて行うことができる。不均一なレーザー光を用いた場合、試料厚みで求められたデータが異なる。この場合、真の熱拡散率は (2.2.9) 式を仮定すると、 K は熱拡散率既知の試料で評価出来る。この K は試料の直径が固定されると、厚みの因子だけで決まる。試料の厚みは、本研究の場合 1 ~ 3 mm であるが、それ以外の厚さに対しても、本装置では補正済みである。

③ 対数法

前述のように、熱パルス照射後試料裏面の温度が最大上昇温度 (ΔT_{\max}) の 2 分の 1 に到達するまでに要する時間を測定する事で、熱拡散率を求める方法を、 $t_{1/2}$ 法と呼ぶ。これに対して、熱伝導方程式を解く過程でラプラス変換をし、対数を用いるような方法を、対数法と呼ぶ。

式 (2.2.1) の熱伝導方程式を解く過程で、ラプラス変換をして T/T_{\max} を求めると、

$$\frac{T}{T_{\max}} = 2 \left(\frac{L^2}{\pi \alpha t} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[\frac{-(2n-1)^2 L^2}{4 \alpha t} \right] \quad (2.2.11)$$

となる。(2.2.11) 式は (2.2.6) 式と同等であるが、(2.2.6) 式は時間 t が大きいところで収束が早いのに対して、(2.2.11) 式は t の小さいところで収束が早くなる。(2.2.11) 式の第 1 項だけをとると、

$$\frac{T_1}{T_{\max}} = 2 \left(\frac{L^2}{\pi \alpha t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-L^2}{4\alpha t} \right) \quad (2.2.12)$$

で表わす事が出来る。 α/L^2 に対して、 T/T_{\max} と T_1/T_{\max} とを計算して比較すると非常によく一致しており $T/T_{\max} < 0.9$ の範囲では、1%以内の精度で $T=T_1$ と見なすことができる。(2.2.12)式を変形して、

$$\log \left(T_1 t^{\frac{1}{2}} \right) = \log \left[2T_{\max} \left(\frac{L^2}{\pi \alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \left(\frac{L^2}{4\alpha} \right) \frac{1}{t} \quad (2.2.13)$$

となるが、

$$\omega' = \frac{L^2}{4\alpha} \quad (2.2.14)$$

とおくと、 ω' は $\log(T_1 t)$ と $1/t$ との傾きから求めることができ、熱拡散率は、

$$\alpha = \frac{L^2}{4\omega'} \quad (2.2.15)$$

より求めることが出来る。

この対数法は、 $t_{1/2}$ 法に比べて①～④の条件の影響を受け難い。従って本研究での熱拡散率の測定は、全て対数法を用いて行った。

2-2-7 熱拡散率測定装置の概要

本研究に用いた熱拡散率測定装置の構成は、本体試料系、真空排気系、レーザー発振系、熱定数測定回路、高速記憶変換器、デジタル温度計、プログラム温度制御器に大別出来る。それぞれの機能、および特徴を以下に述べる。

① 本体試料系

本体試料系は、直径 10 mm 厚さ 1~3 mm の個体試料を標準寸法として、垂直にセットする。

② 真空排気系

本装置の真空排気装置は、試料系容器に直結された油拡散ポンプによって試料部を排気する。到達圧力は最高で約 1×10^{-6} Pa である。主な仕様は、以下の通りである。

● ターボモレキュラーポンプ

排気速度	30 l/sec
使用電源	AC100 V, 50/60 Hz
定格回転速度	90000 回/min

● 油回転ポンプ

排気速度	20 l/min
使用電力	AC100 V 100 W
使用油量	250 cc

- 主バルブ及び三方バルブ

必要圧縮空気	3~5 kg/cm ² · G
エアシリンダー容量	20 cc
操作回数	1000 回

- ③ レーザー発振系

本装置のレーザーにはルビーレーザーを用いている。主な仕様は以下の通りである。

- ルビーロッド 直径 10×100 mm ビーム径 直径 10 mm
- ルビーロッドの冷却水 純水循環器により冷却 流量 約 1 l/min
- 入射エネルギー 最大 2.8 kV
- 出力エネルギー 6 Joule/pulse 以上
- 発振波長 6943 Å
- 冷却水 純水

- ④ 熱定数測定回路

本回路は、試料の裏面温度上昇を測定する回路である。試料の裏面温度の検出法として、赤外線検出器(InSb センサー)を用いる。

赤外線検出器での起電力は、プリアンプで増幅され本回路に入力される。入力信号は、出力電圧が常に「0 V」になるように自動キャンセル回路を介し増幅後、出力される。

レーザーを試料に照射する直前から測定終了までの間、自動キャンセル回路を停止し、レーザー照射によって試料裏面の温度上昇のみを増幅出力されるように構成されている。他に、レーザー光のエネルギーを相対的に検出、表示するパワーモニターも組み込まれている。

- ⑤ 高速記憶変換器

本回路は、熱定数測定回路の CH1 側で増幅された、高速信号を本回路に入力し記憶する。記憶後、ゆっくりした信号として出力し時間計測する。

- ⑥ デジタル温度計

近傍にセットした測定用熱電対により、試料温度を表示する。

試料ホルダーの奥側にセットした測定用熱電対は、容器の熱電対引き出し口より出て、プリアンプの端子に接続され、デジタル温度計に入力される。

- ⑦ プログラム温度制御器

本回路は、炭化けい素発熱体を用いた炉の温度制御に使用する。本回路のクローズループ式プログラム温度制御器は、仕様熱電対に対応する起電力を設定した時間-温度プログラムに従って発生する。起電力の発生はパルス-直流変換方式を用い、パルス幅カウンタからの信号で高速スイッチングされ、基準電源をパルス信号に変換する。このパルス信号から D/A コンバータを通じて直流電圧が得られる。このプログラムと電圧と制御用熱電対との電位差が増幅され、この量を設定された比例、微分積分成分に変換される。また、この信号は直流電源の入力信号となり、負荷電流を可変する。

2-2-8 熱拡散率測定

試料はレーザーに対して垂直に設置し、レーザーを照射した。熱拡散率の測定は、熱損失による誤差を押さえるため真空中(約 1×10^{-6} Pa)で行った。また、熱拡散率の温度依存性を調べるため、室温から 1400 K まで 100 K 間隔で測定を行った。

2-2-9 測定値の評価と熱伝導率の計算

熱拡散率の温度依存性を調べる場合、(2.2.14)式から分かるように、試料の厚さ L の温度依存性を知る必要がある。

試料の熱膨張率を ε で表わし、温度 T_0 における試料厚を L_0 とすると、温度 T における試料厚 L は正確には、

$$L = L_0 \{1 + \varepsilon(T - T_0)\} \quad (2.2.16)$$

で表わされる。 UO_2 と希土類元素酸化物の固溶体の熱膨張率については、添加元素濃度が 20 mol% 以下であれば、添加元素の量に依存しないという報告がなされている。したがって、本研究で作成した試料の熱膨張率には UO_2 の熱膨張率の値 [8] を用いた。

熱拡散率から熱伝導率を求める場合に必要な $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] の比熱は、固溶体の成分酸化物の比熱データを用いて次式(Kopp の法則)から近似的に求めた。

$$C_p = \sum_n X_n C_{pn} \quad (2.2.17)$$

ここで、 X_n 及び C_{pn} は、それぞれの成分酸化物 n のモル分率及び比熱である。成分酸化物として、 UO_2 , CeO_2 , $NdO_{1.5}$, ZrO_2 の比熱の文献値 [9] を用いた。

2-3 結果

$(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ ($U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y$) $O_{2\pm x}$ ペレットの熱拡散率の温度変化を、それぞれ図 2.5、図 2.6 に示す。この熱拡散率の値は、測定により得られた結果から、2-2 で説明した熱膨張による補正を行ったものである。

熱拡散率の測定結果から、(2.2.8)式を用いて計算した、 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ ($U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y$) $O_{2\pm x}$ の熱伝導率の温度変化を図 2.7、図 2.8 に示す。ここで用いた比熱は 2-2 で説明した、Kopp の法則による。また試料密度の温度依存性は、熱拡散率の補正と同様に UO_2 の熱膨張率の値を用いて評価した。図中の熱伝導率の値は、全て次の Maxwell-Eucken の改良式 [10,11,12] を用いて、95 %TD に標準化した。

$$K_{95} = K_M \left(\frac{0.95}{1 + 0.05\beta} \right) \left(\frac{1 + \beta P}{1 - P} \right) \quad (3.1)$$

ここで M 及び 95 はそれぞれ試料の測定理論密度及び 95 %TD を表わす。 P は気孔度の割合であり、 β は物質に依存する定数で、Biancheria [13] は 90 %TD 以上の UO_2 試料に対して $\beta=0.5$ を推

奨している。本研究では、 $\beta=0.5$ が $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] にも適用出来ると仮定した。

$(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] の熱伝導率は、実験したほぼ全ての温度範囲で、添加元素濃度が増加するに従って減少を示した。また、全固溶体の熱伝導率は、約 1000 K までは温度が増加すると共に減少し、それ以上では逆に上昇する傾向を示した。

2-4 考察

2-4-1 O/(U+Ce+M) [M: Nd or Zr] 比の熱伝導率に与える影響

$(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] の熱伝導率は、O/(U+Ce+M) [M: Nd or Zr] 比によって大きく変化する。従ってまず、本研究で用いた試料の O/(U+Ce+M) [M: Nd or Zr] 比と熱伝導率の関係を評価する。

図 2.9 に $(U,Ce)O_{2\pm x}$ の Ce 濃度及び化学量論組成と格子定数との関係を示す [14]。この図から、化学量論的な $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2.00}$ の格子定数は、約 5.457 Å である事がわかる。また超化学量論的な $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2\pm x}$ の格子定数は、それよりも小さい値を示す事もわかる。本研究で用いた $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2\pm x}$ の格子定数は、X 線回折法により 5.4514 Å である事を 2-2 で示した。従って、本研究で用いた $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2\pm x}$ は超化学量論組成になっていたと考える事が出来る。

$(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] の熱伝導率は、図 2.7、図 2.8 に示した様に、約 1000 K までは温度が増加すると共に減少し、それ以上では逆に上昇する傾向を示した。MOX 燃料の熱伝導率はこのような温度範囲では、規則的な減少を示すことが報告されている [15]。従って、この熱伝導率の増加は、超化学量論的な試料を高温真空中に置くことにより、試料が還元され、化学量論組成に近づいた事が、原因ではないかと考えた。この事は、測定前後の試料重量を測定し、全ての試料で、測定後の重量が測定前よりもわずかに軽くなっていた事からも推測する事が出来る。 $UO_{2\pm x}$ の熱伝導率は非化学量論組成の場合、化学量論組成に近づくにしたがって、増加するという事が報告されている [16,17,18]。図 2.10 に、 $(U,Pu)O_{2\pm x}$ の熱伝導率の O/(U+Pu) 比変化を示す。以上より、本研究で用いた $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] の試料は、元々超化学量論組成になっており、熱拡散率の測定時、高温真空中に置くことにより還元され、化学量論組成に近づいた結果、試料の熱伝導率が増加したと考える事が出来る。

2-4-2 フォノン伝導機構

本研究で得られた熱伝導率の結果は、フォノンによる熱伝導の考え方から説明する事が出来る。物質の熱伝導がフォノンによって行われると考えたとき、熱伝導率 K は次式のように表わす事が出来る [19]。

$$K = (A + BT)^{-1} \quad (2.4.1)$$

$(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] について熱伝導率の逆数、すなわち熱抵抗率の温度変化を図 2.11、図 2.12 に示す。高温部は O/M 比による影響が考えられるため省略した。全固溶体の熱抵抗率は、温度上昇と共に直線的に増大している。この直線的増大は、熱伝導率の温度依存性が(2.4.1)式を満足する事を示している。したがって、 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] について、熱の輸送は主

としてフォノンによって行われている事が分かった。熱伝導率の実験値を、900 Kまでの範囲のデータに対して(2.4.1)式に最小自乗法でフィッティングして求めた、定数 A 及び B の値を表 2.2 に示す。A は添加元素濃度と共に次第に増大しているが、温度係数 B は添加元素濃度依存性がほとんどない。

物質の熱抵抗が、フォノンと他のフォノンとの相互作用及びフォノンと結晶欠陥との相互作用によって生じると考えた時、熱伝導率 K の逆数 W は次のように表わす事が出来る [19]。

$$W = \frac{1}{K} = W_l + W_p \quad (2.4.2)$$

ここで、 W_l は格子欠陥に基づく熱抵抗率であり、格子欠陥熱抵抗率と呼ばれるものである。また、 W_p はウムクラップ(Umklapp)過程に基づくフォノン-フォノン相互作用による熱抵抗率であり、固有格子熱抵抗率と呼ばれるものである。格子欠陥のうち、不純物原子(侵入及び置換型)、同位体原子、原子空孔、原子価の異なるイオン等の点欠陥が、固体の熱抵抗にフォノン散乱の中心として寄与する。固有格子熱抵抗率 W_p は絶対温度の関数として表わす事が出来、(2.4.1)式と比較すれば、 $W_l=A$ 、 $W_p=BT$ と考える事が出来る。

さらに、本研究で行った酸化物固溶体について考えると、格子欠陥熱抵抗率(W_l)は次式で表わす事が出来る [19]。

$$W_l = W_l(0) + \Delta W_l(X) \quad (2.4.3)$$

ここで、 $W_l(0)$ は溶質濃度=0の時、すなわち不純物等の点欠陥に起因する溶媒に固有な格子欠陥熱抵抗率であり、溶媒(この場合 $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2\pm x}$)の A にほぼ等しい。また、 $\Delta W_l(X)$ は、溶質(この場合 Nd もしくは Zr)の固溶に伴って新たに増えた実効格子欠陥熱抵抗率である。この実効格子欠陥熱抵抗率 $\Delta W_l(X)$ すなわち、各試料 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]の A 値から、添加元素濃度 0 の $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2\pm x}$ の A 値を引いた値と、添加元素濃度との関係について、図 2.13、図 2.14 に示す。実効格子欠陥熱抵抗率は添加元素濃度に対して比例関係にあることが分かる。

固有格子熱抵抗率については、温度係数 B について、 $(U,R)O_{2.00}$ (R:希土類元素)において、希土類元素及びその濃度にほとんど依存しないで、 $UO_{2.00}$ のそれにほぼ等しい、という報告がなされている [19]。したがって、本研究での $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]についても、温度係数 B は $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2\pm x}$ のそれにほぼ等しいと仮定する。

以上に述べた事をまとめると、 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]の熱伝導率を表わす式は、次式で与えられる。

$$K = \frac{1}{W_l(0) + \Delta W_l(X) + W_p(0)} \quad (4.4)$$

ここで、 $W_p(0)$ は、 $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2\pm x}$ の固有格子熱抵抗率である。 $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2\pm x}$ すなわち $y=0$ の熱伝導率は、

$$K_0 = \frac{1}{W_l(0) + W_p(0)} \quad (4.5)$$

で与えられる。

また、実効格子欠陥熱低効率 ΔW_1 が添加元素濃度に比例する事は、先に述べた。

以上の結果から、 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]の熱伝導率は、次式で表わされる。

$$K = \frac{K_0}{k \cdot y \cdot K_0 + 1} \quad (2.4.6)$$

ここで、kは定数、yは添加元素濃度を表わす。

この比例定数kについては、先に述べた図 2.13、図 2.14 よりの近似直線より求めることが出来る。ネオジムについては、添加元素濃度が0.02と0.04の場合において、熱伝導率が増加し、実効格子欠陥熱抵抗率は負の値を示したため、フィティングから除外した。ネオジムについては、k=1.52、ジルコニウムについては、k=8.61の結果を得た。

図 2.15 及び図 2.16 に $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]の熱伝導率の添加元素濃度変化を示す。ネオジムについては、k=1.52、ジルコニウムについては、k=8.61 を用いて y=0 の熱伝導率と添加元素濃度から、(2.4.6)式により計算し、近似曲線を引いた。(2.4.6)式を用いて評価した結果と実験結果は、良い一致を示している事が確認出来る。

2-5 結論

① $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]試料

X線回折法による分析から得られた格子定数の結果から、本研究で作成した試料は超化学量論的組成になっていると、考える事が出来る。

② 熱伝導率

$(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]の熱伝導率を室温から1400 Kまでの温度範囲で熱拡散率の測定から求め、添加元素濃度依存性、温度依存性について、次の結論を得た。

1. 熱伝導率の温度依存性は、約1000 Kまでフォノン伝導の近似式、 $K=(A+BT)^{-1}$ 式を満足する。
2. 熱伝導率は添加元素濃度が増加するに従って減少する。 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]の熱伝導率は、次式によって $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2\pm x}$ の熱伝導率と添加元素濃度から近似的に求める事が出来る。

$$K = \frac{K_0}{k \cdot y \cdot K_0 + 1}$$

K: $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]の熱伝導率

K_0 : $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_{2\pm x}$ の熱伝導率

y: 添加元素濃度

k=1.52 (Nd の場合)

k=8.61 (Zr の場合)

参考文献

- [1] J.H. Davies and F.T. Ewart, *J. Nucl. Mater.*, 41 (1971) 41.
- [2] W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 617.
- [3] M. Murabayashi, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 7 (1970) 559.
- [4] H. Kleykamp, KfK-1245 (1971).
- [5] Y.S. Touloukian, *IFI/Plenum (1973) Vol.1, 222,300 and 366 and Vol.2, 120 and 194.*
- [6] S.M. Hartlib, A. Hough, M.P. Waife and A.R. Hall, *AERE-R-7325 (1973).*
- [7] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd (1959) 101.
- [8] D.G. Martin, *J. Nucl. Mater.*, 152 (1988) 94.
- [9] Japan Thermal Measurement Society, *Thermodynamics data base for personal computer MALT2.*
- [10] J.C. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, vol.1, 3rd ed.(Oxford University Press,1891), reprinted by Dover, New York(1954).
- [11] A.E. Eucken, *Forsch, Gebiete Ingenieure*, B3, *Forschungsheft*, No.353 (1932) 16.
- [12] H. Fricke, *Phys. Rev.*, 34 (1924) 575.
- [13] A. Biancheria, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 9 (1966) 15.
- [14] H. Tagawa, et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1981) 138.
- [15] S. Fukushima, *J. Nucl. Mater.*, 116 (1983) 287.
- [16] M. Amaya, T. Kubo, Y. Korei, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol33, No.8 (1996) 636.
- [17] H.E. Schmidt, J. Richter, *Symposium on Oxide Fuel Thermal Conductivity*, Stockholm (1967).
- [18] R.O. Rokken, E.L. Courtright, *BNWL-2270 (1976).*
- [19] S. Fukushima, *J. Nucl. Mater.*, 102 (1981) 30.

表 2.1 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] の試料特性

試料 No.	組成 (mol%)			平衡相	X線回折		密度	
	UO ₂	CeO ₂	NdO _{1.5}		結晶構造	格子定数(Å)	g/cm ³	%TD
1	80	20	0	単相	螢石型	5.4514 ± 0.0009	9.694	94.34
2	78	20	2	単相	螢石型	5.4487 ± 0.0016	9.520	93.25
3	76	20	4	単相	螢石型	5.4479 ± 0.0016	9.593	94.63
4	73	20	7	単相	螢石型	5.4458 ± 0.0013	9.588	95.57
5	70	20	10	単相	螢石型	5.4454 ± 0.0011	9.037	91.11
6	67	20	13	単相	螢石型	5.4443 ± 0.0016	9.196	93.74

試料 No.	組成 (mol%)			平衡相	X線回折		密度	
	UO ₂	CeO ₂	ZrO ₂		結晶構造	格子定数(Å)	g/cm ³	%TD
7	78	20	1	単相	螢石型	5.4504 ± 0.0012	9.500	92.99
8	76	20	2	単相	螢石型	5.4531 ± 0.0009	9.390	92.60
9	73	20	3	単相	螢石型	5.4511 ± 0.0011	9.980	96.91
10	70	20	4.5	単相	螢石型	5.4532 ± 0.0015	9.402	94.11
11	67	20	6	単相	螢石型	5.4528 ± 0.0013	9.108	91.99

表 2.2 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] のAおよびB値

試料 No.	NdO _{1.5} 含有量 (mol%)	A (m · K/W)	B (m/W)
1	0	0.2447	0.0003
2	2	0.2070	0.0005
3	4	0.2302	0.0005
4	7	0.3220	0.0004
5	10	0.3866	0.0003
6	13	0.4440	0.0003

試料 No.	ZrO ₂ 含有量 (mol%)	A (m · K/W)	B (m/W)
1	0	0.2447	0.0003
7	1	0.3163	0.0005
8	2	0.4167	0.0004
9	3	0.5305	0.0004
10	4.5	0.6150	0.0004

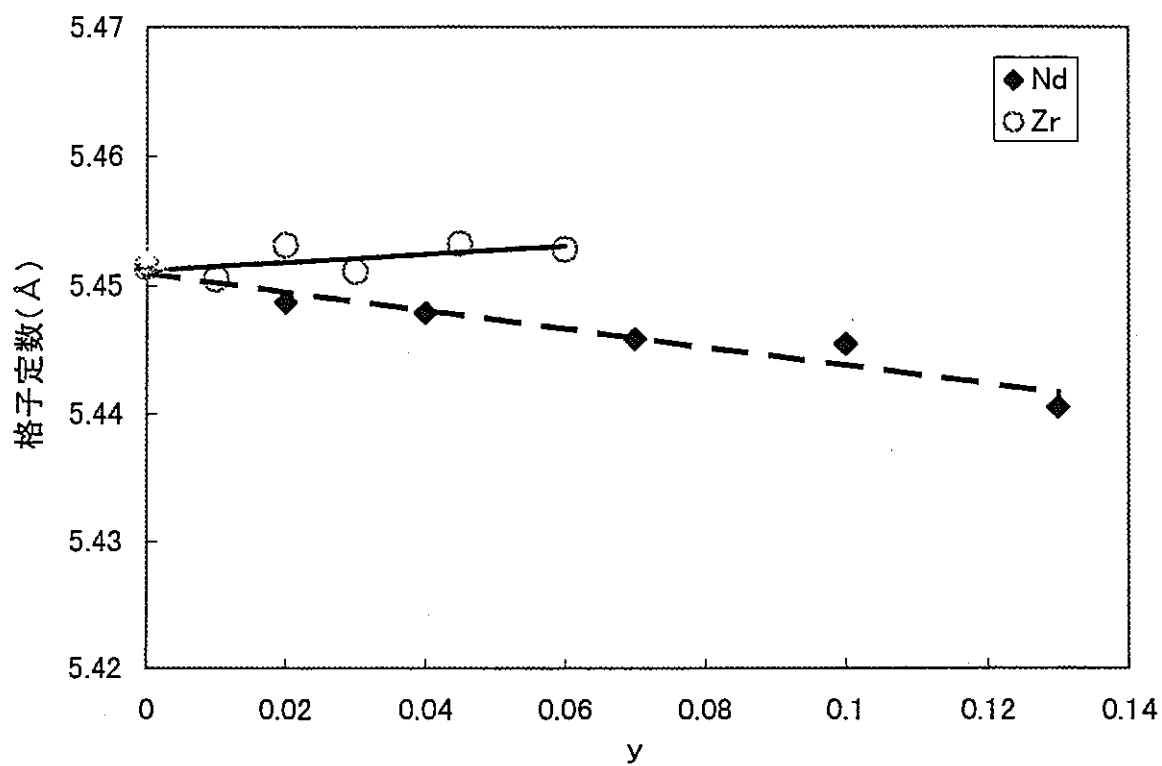


図 2.1 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}[M:Nd \text{ or } Zr]$ の格子定数の添加元素濃度変化

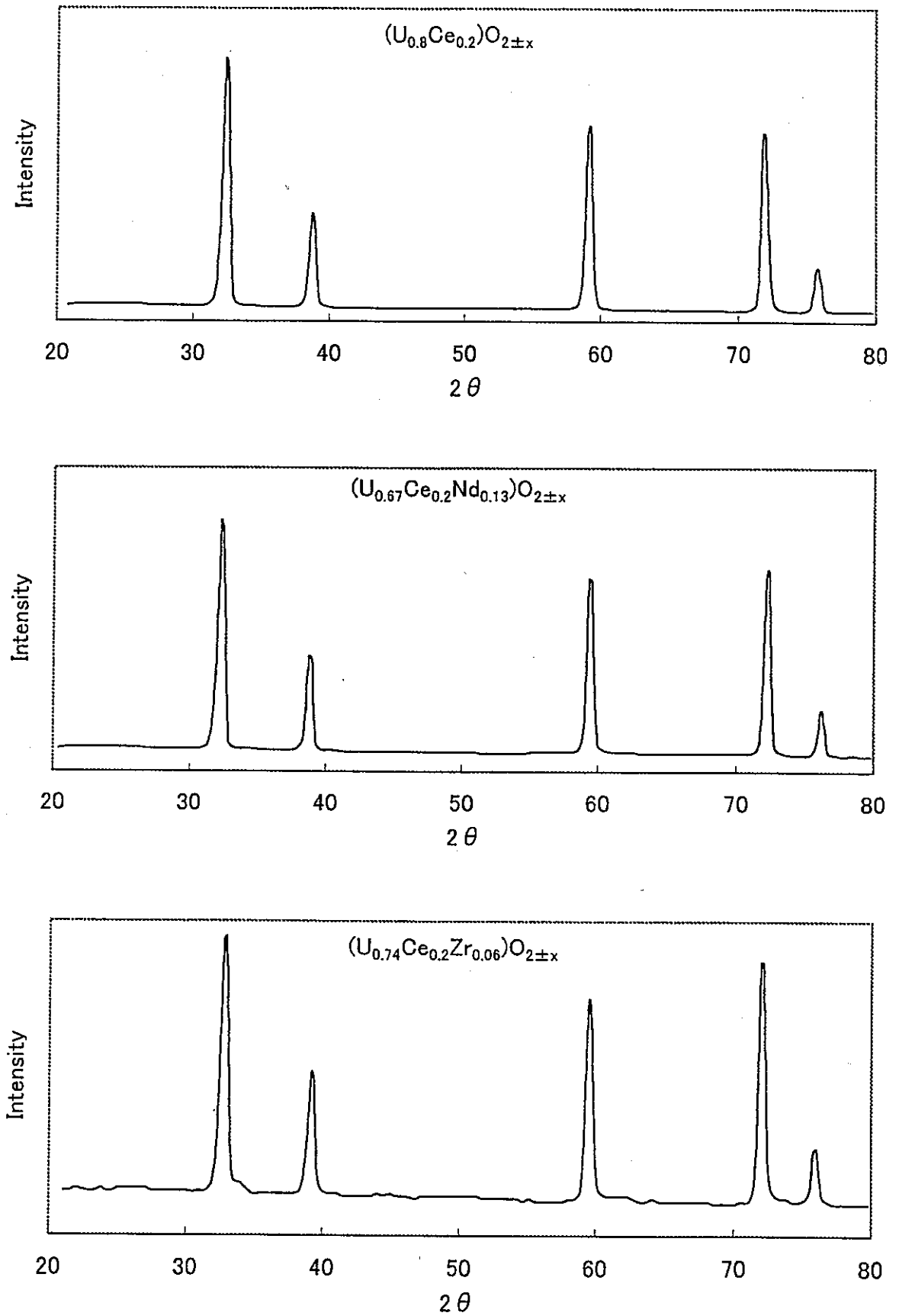


図 2.2 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] の X 線回折パターン

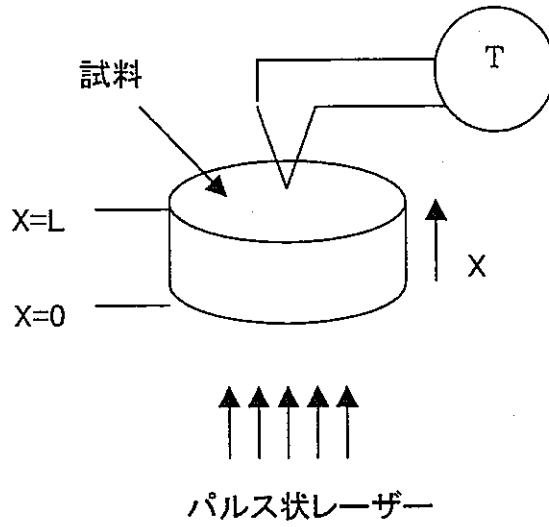


図 2.3 フラッシュ法の原理

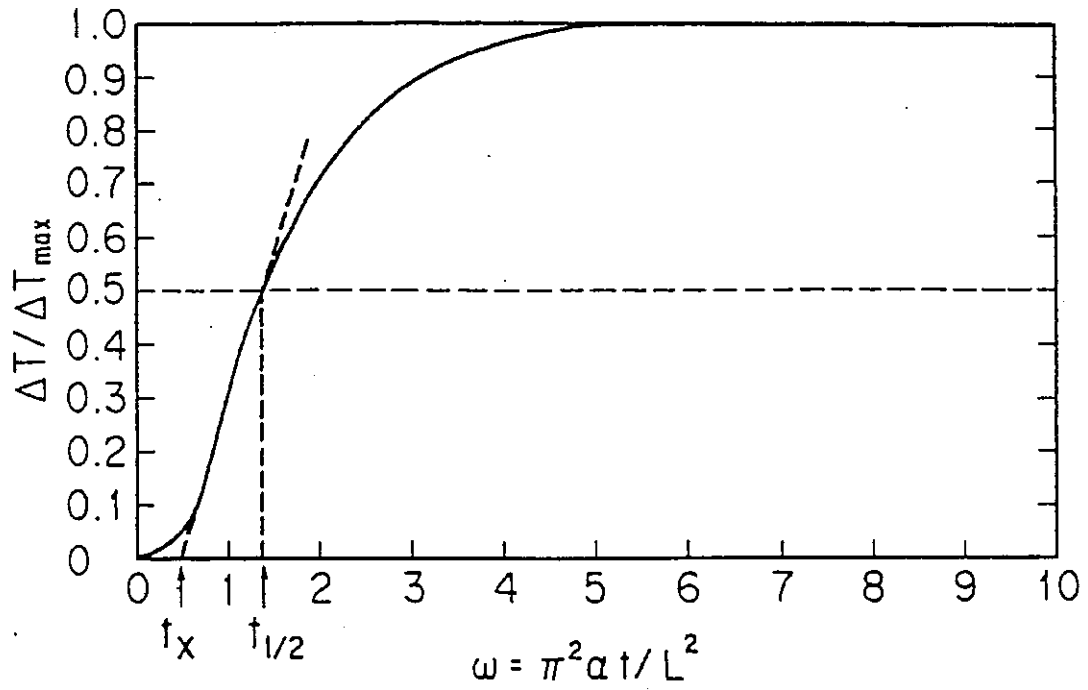


図 2.4 試料裏面の温度変化曲線

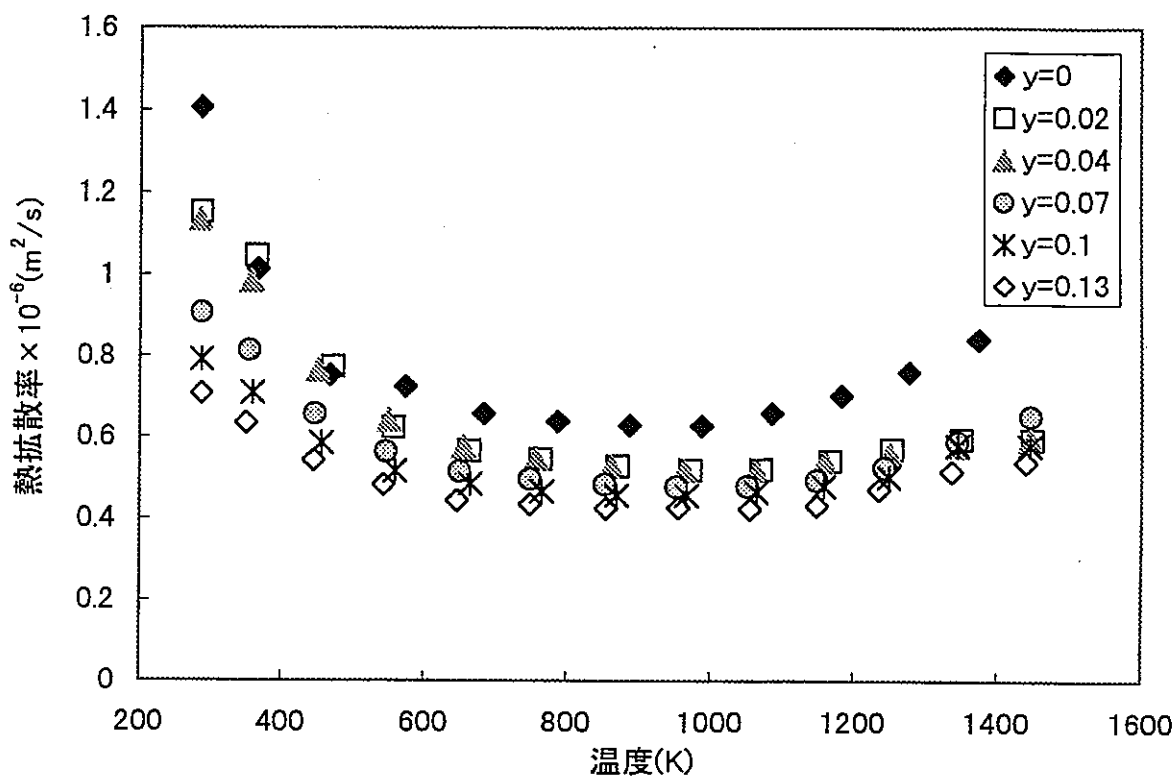


図 2.5 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ の熱拡散率の温度依存

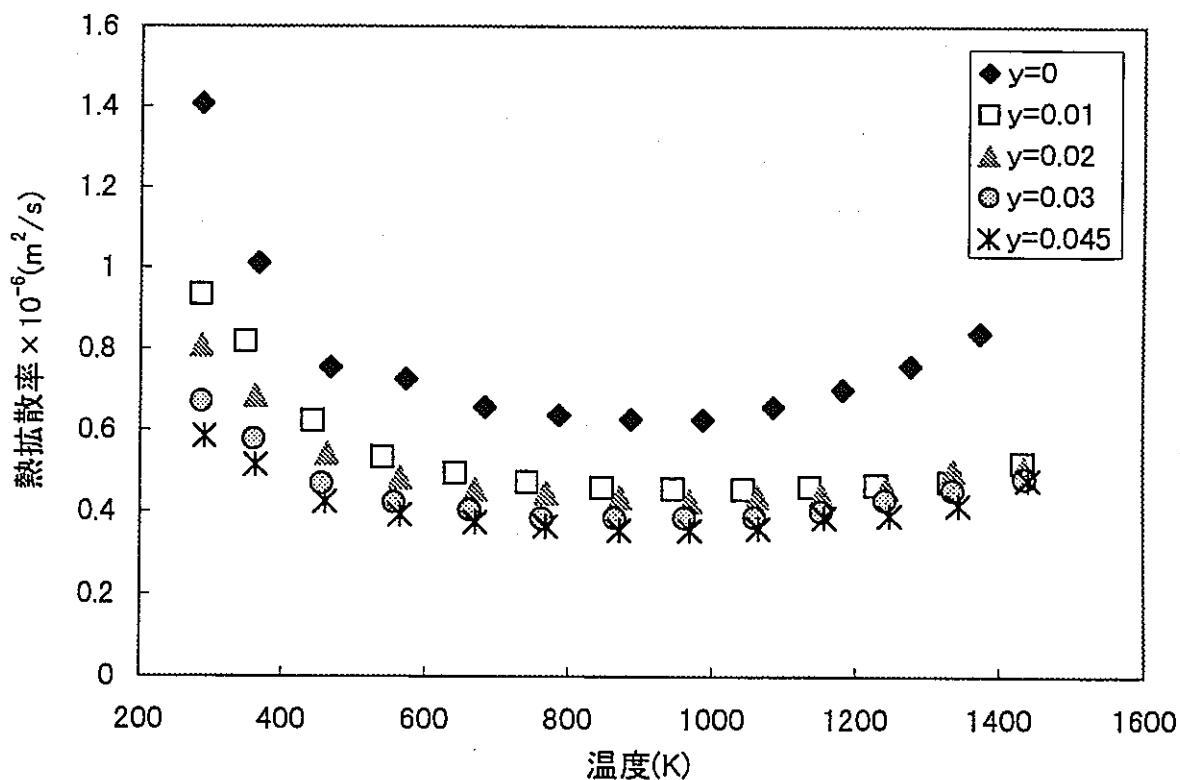


図 2.6 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ の熱拡散率の温度依存

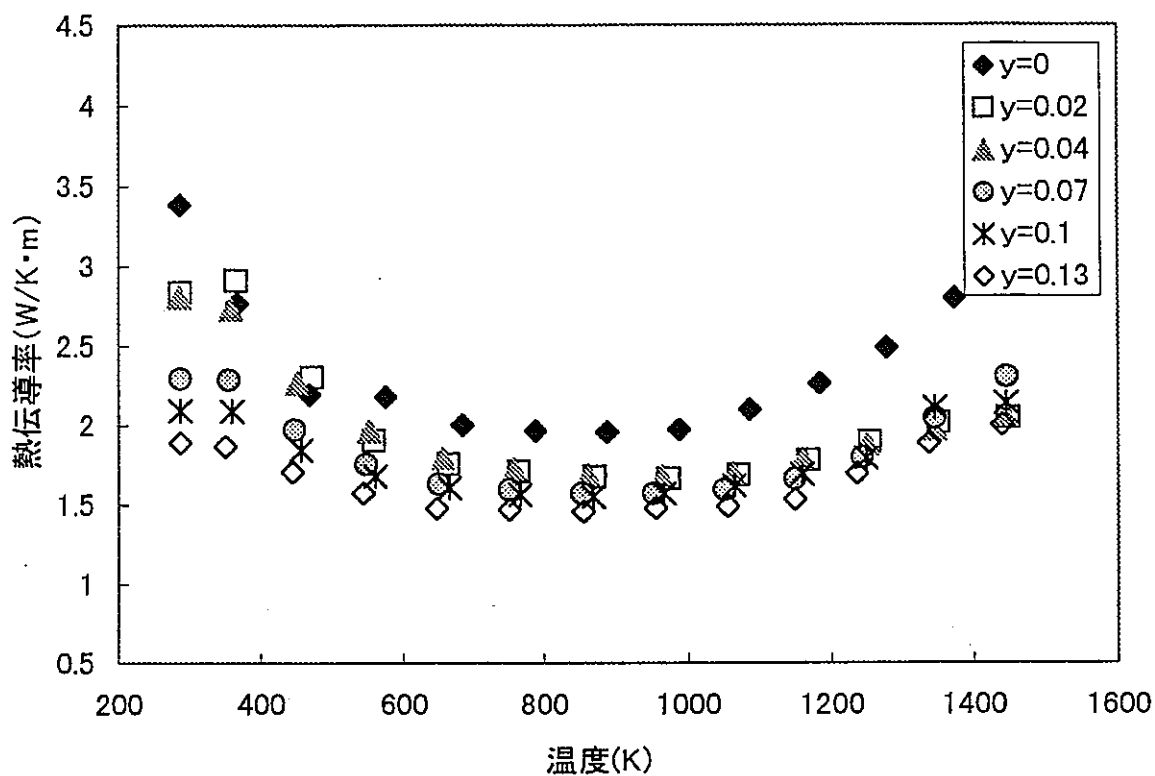


図 2.7 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ の熱伝導率の温度依存

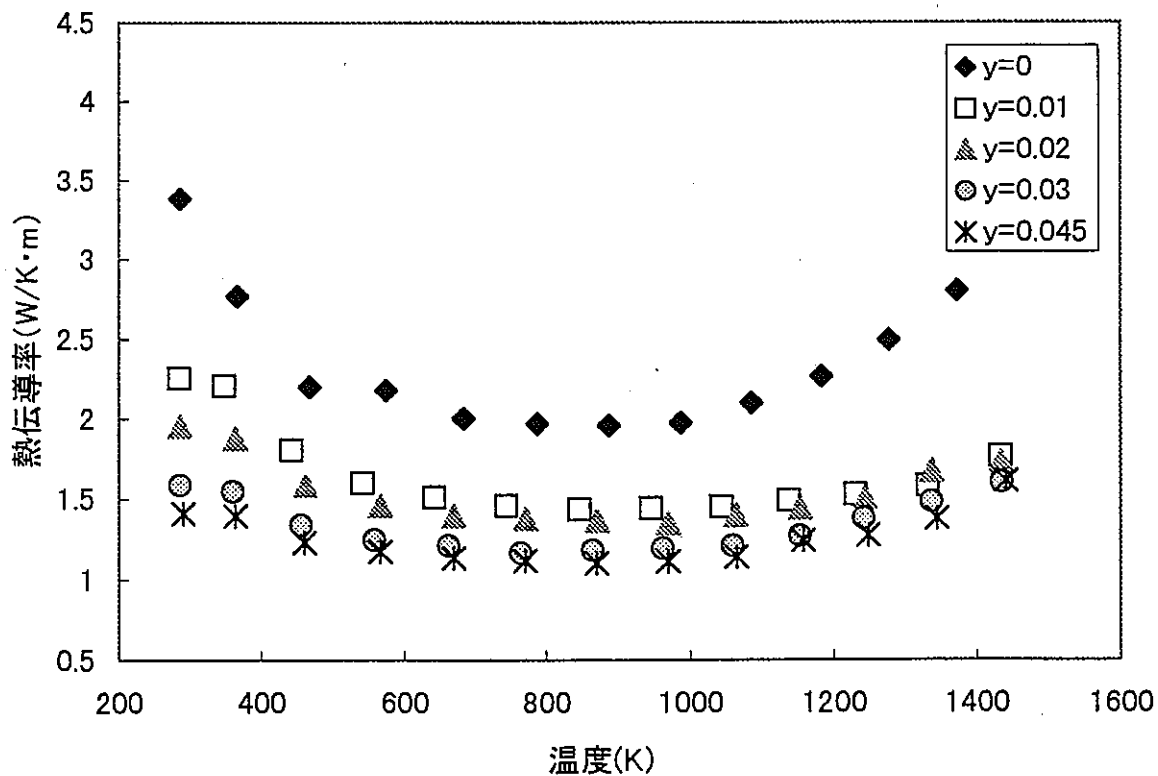
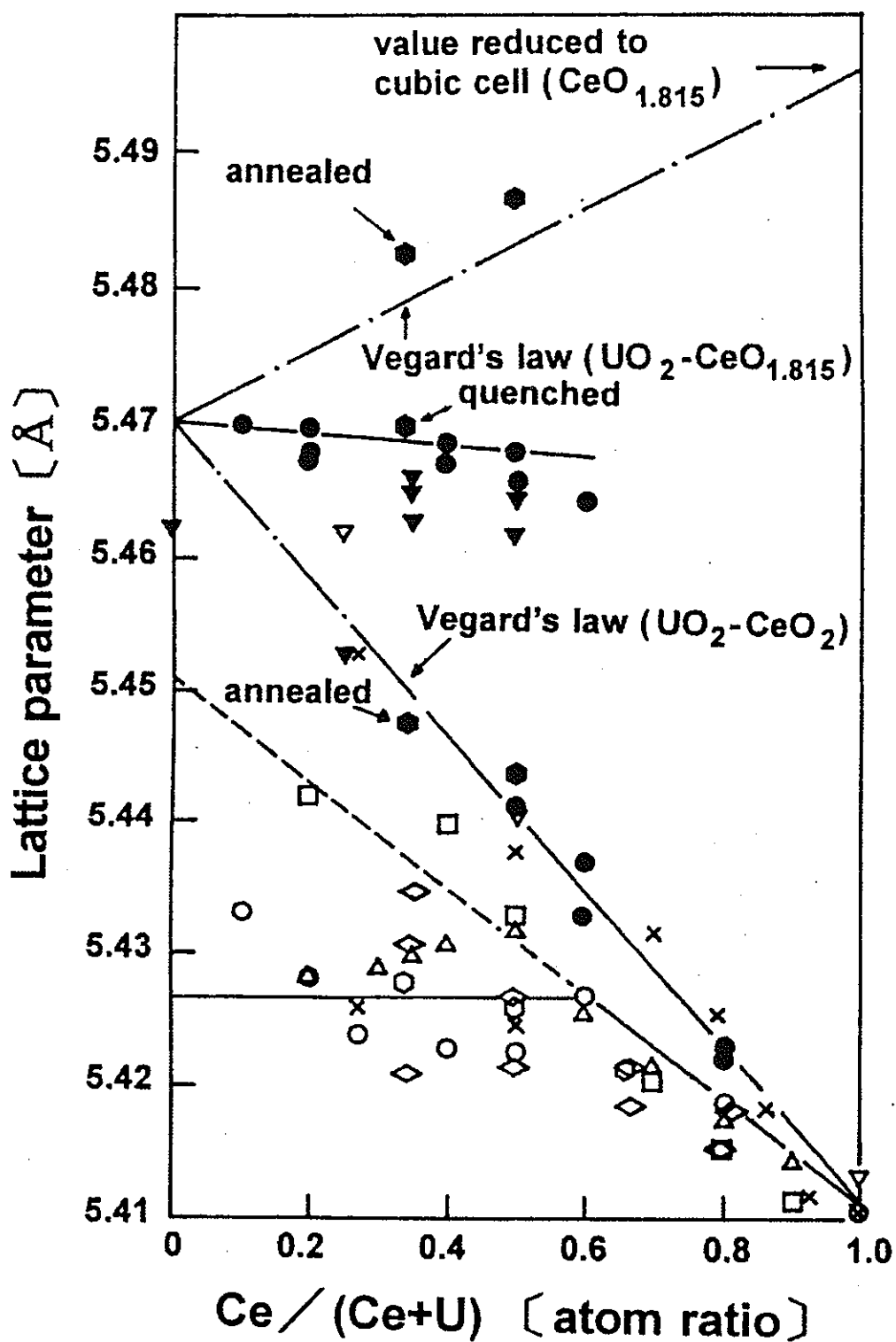


図 2.8 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ の熱伝導率の温度依存



□ : Hund et al., ◇ : Rüdorff and Valet,
 × : Zuromsky and Chernock, ▽, ▼ : Hoch and Furman,
 ○ ● : Markin et al, △ : Paul, ○, ● : Tagawaら

図 2.9 $(\text{U,Ce})\text{O}_{2\pm x}$ の Ce 濃度及び化学量論と格子定数 ¹⁴⁾

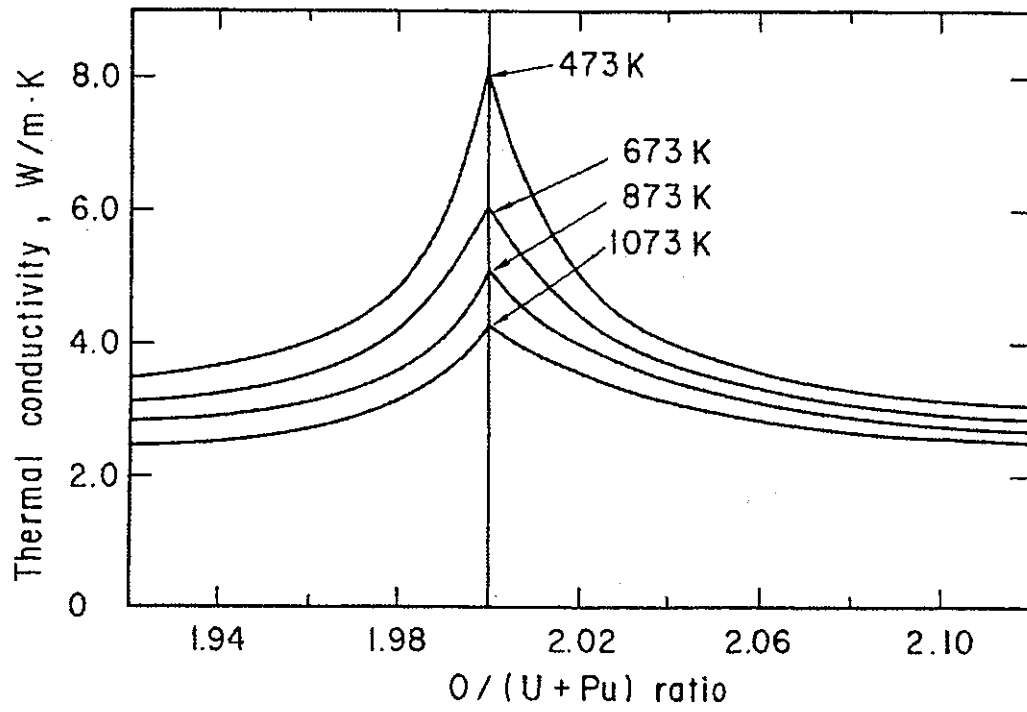


図 2.10 (U,Pu)O_{2±x} の熱伝導率の O/(U+Pu)比変化¹⁷⁾

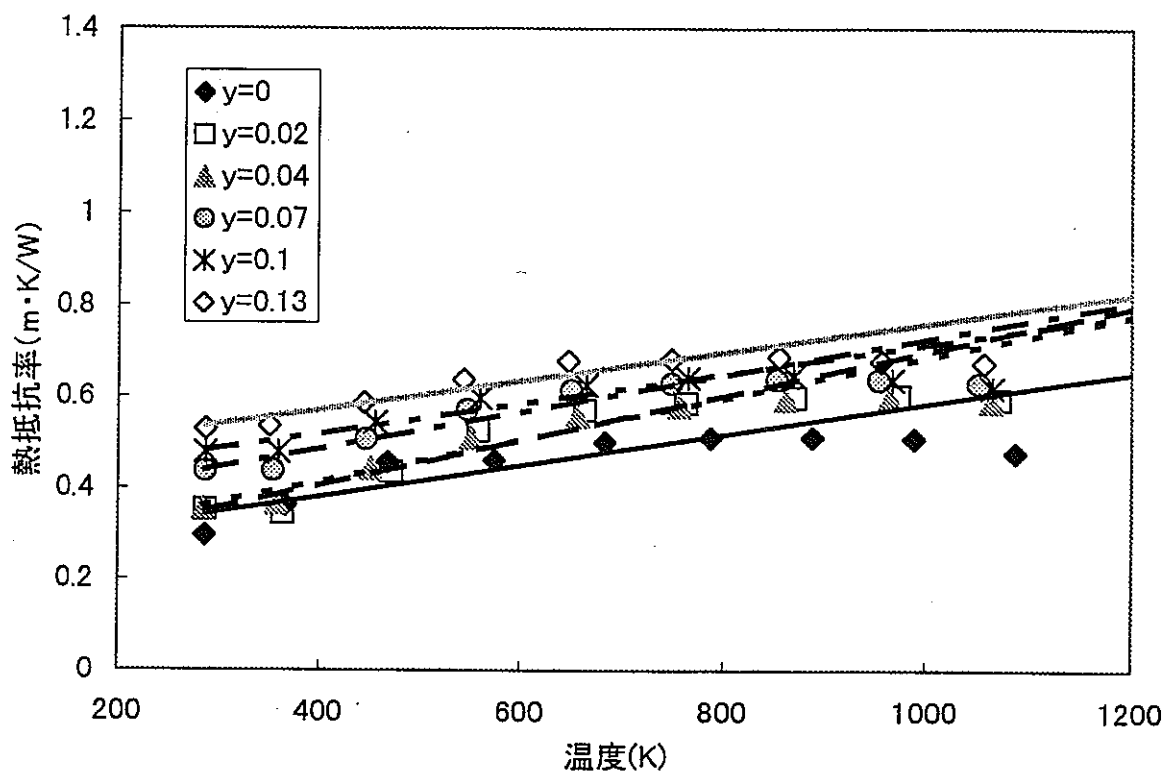


図 2.11 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ の熱抵抗率の温度依存

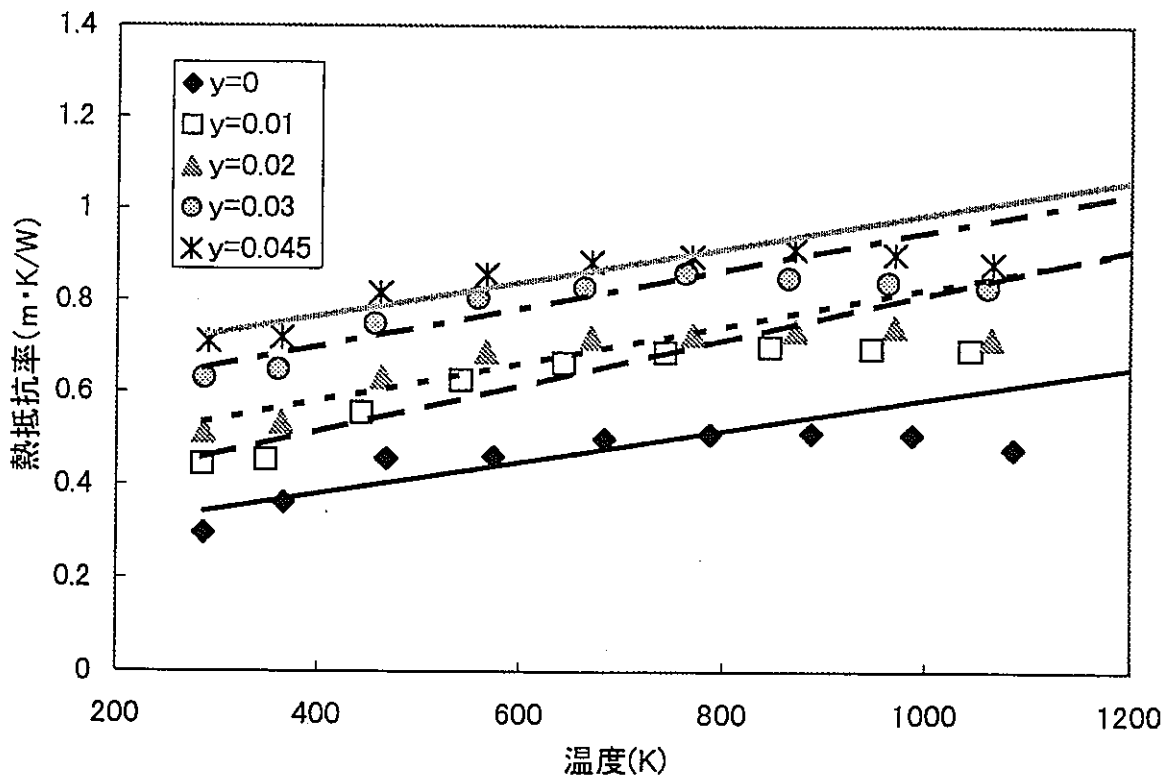


図 2.12 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ の熱抵抗率の温度依存

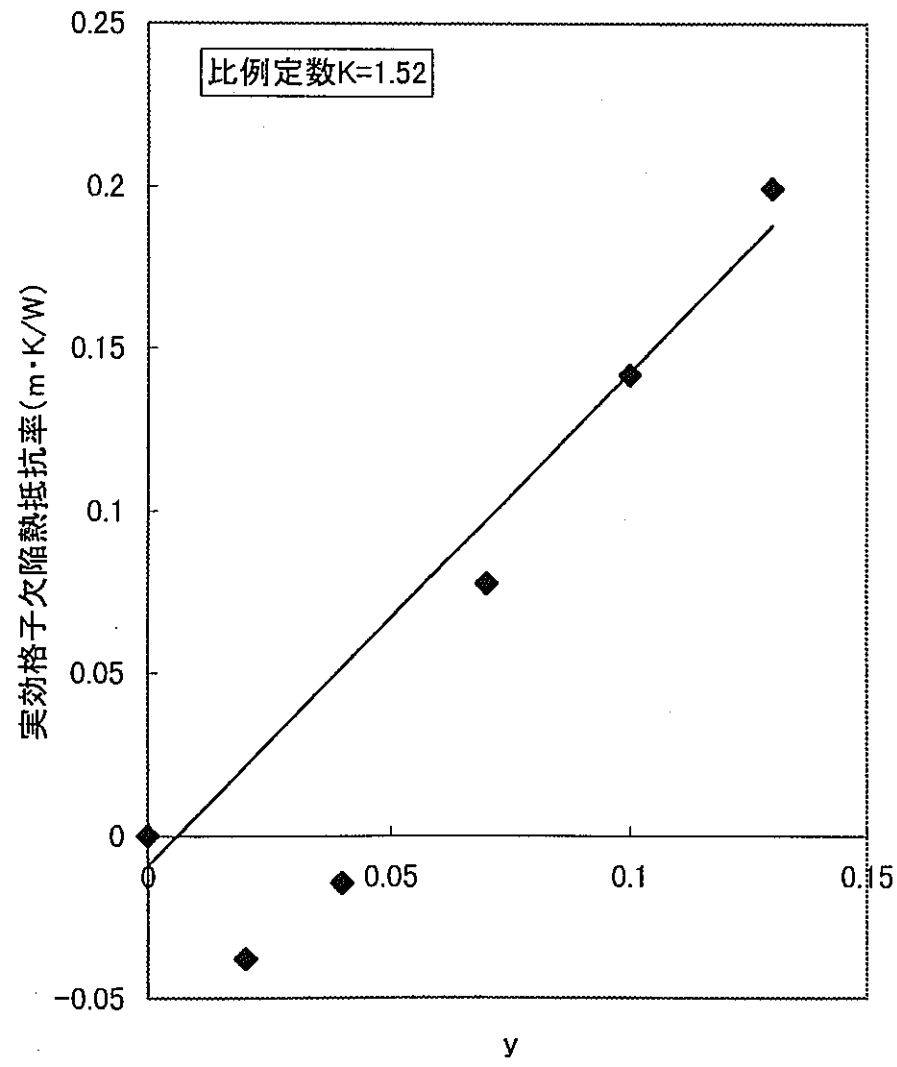


図 2.13 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ の実効格子欠陥熱抵抗率の Nd濃度変化

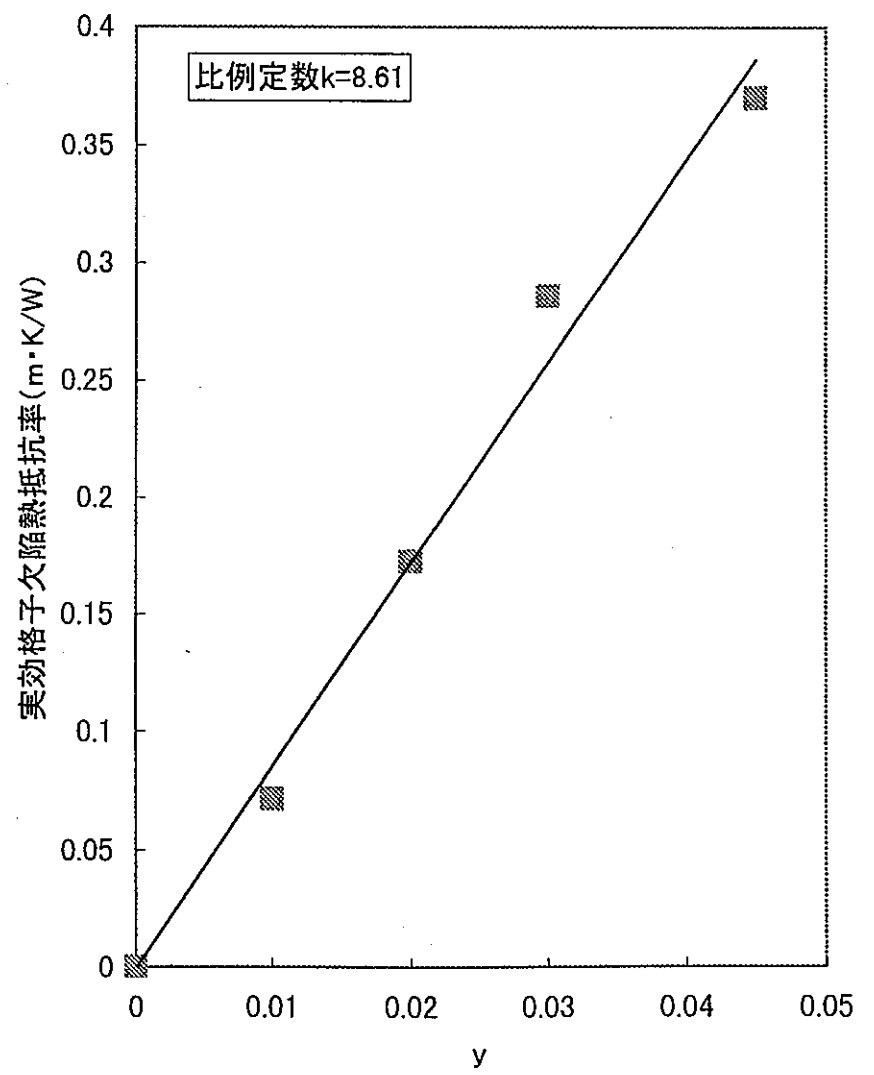


図 2.14 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ の実効格子欠陥熱抵抗率の Zr濃度変化

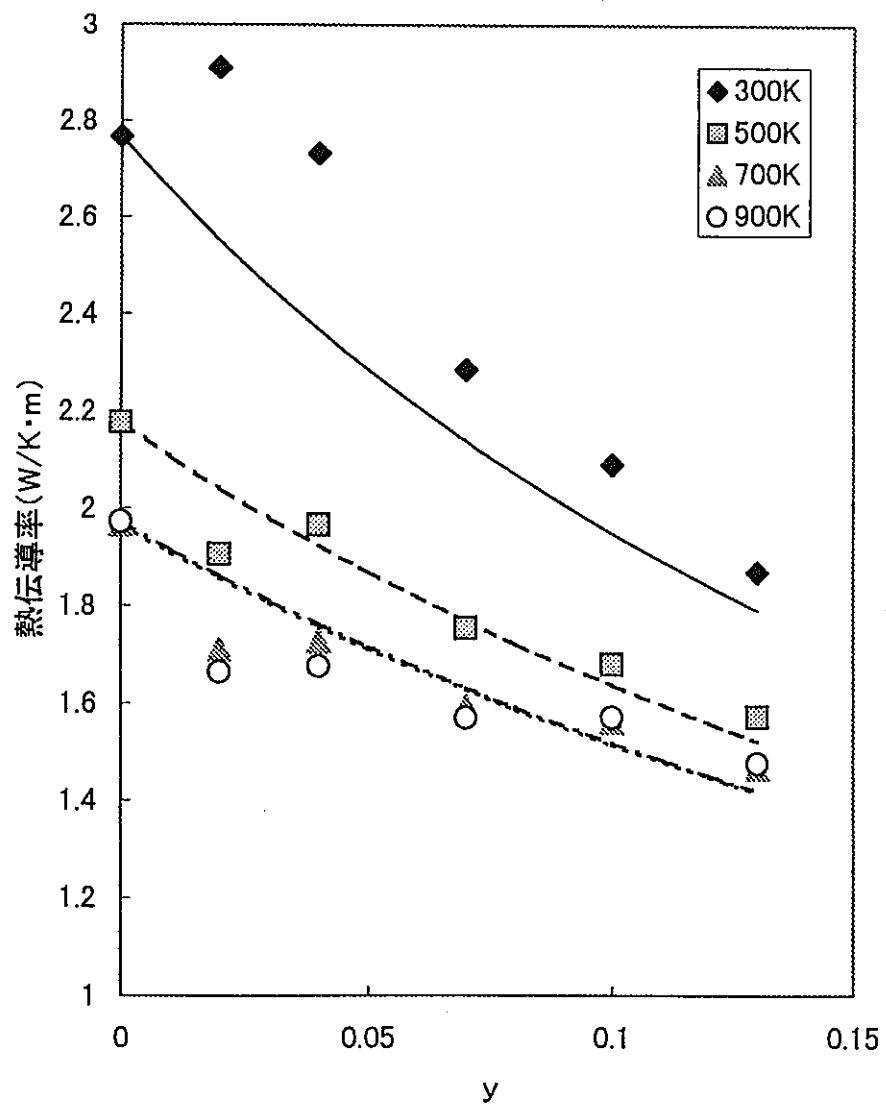


図 2.15 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ の熱伝導率のNd濃度変化

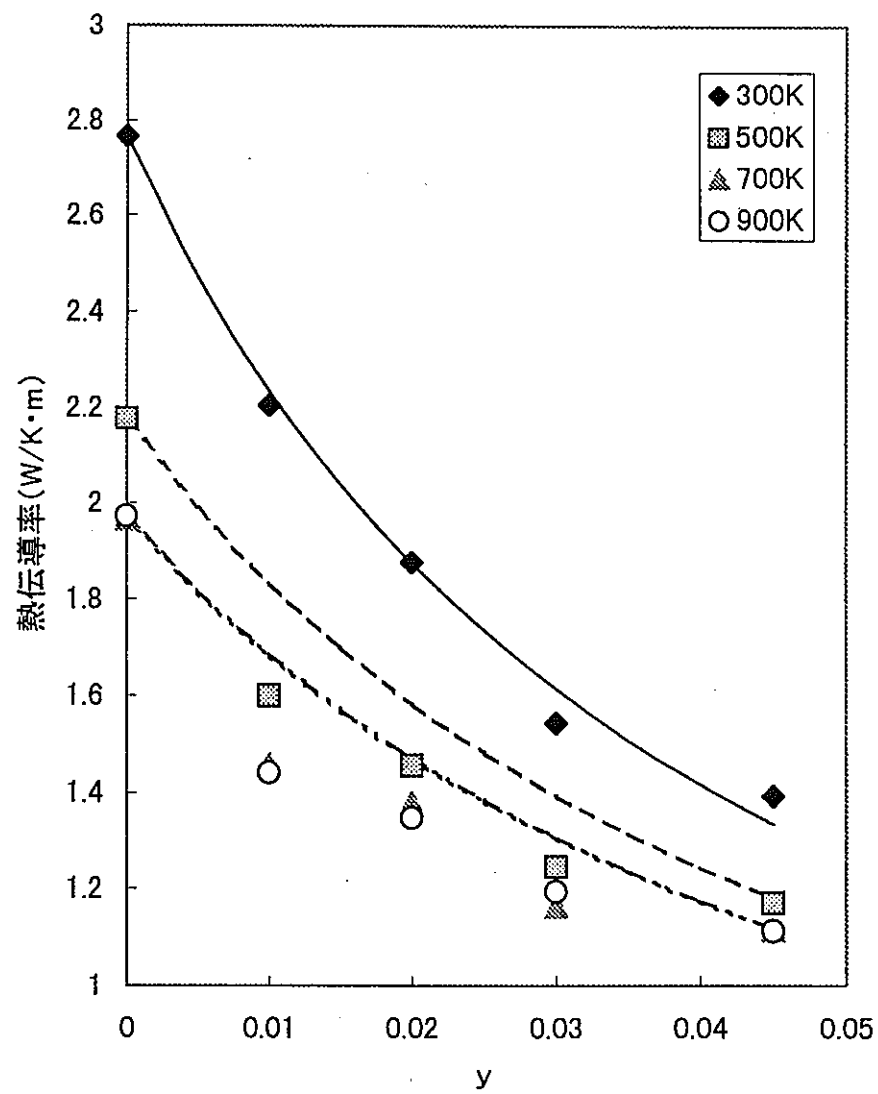


図 2.16 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ の熱伝導率のZr濃度変化

第3章 高燃焼度 MOX 燃料の機械的特性

3-1 序論

本章では、高速炉用 MOX 燃料の健全性を評価する上で把握しておかなければならない燃料の様々な物性のうち、特に機械的特性に注目しその燃焼に伴う挙動の変化を調べた。

プルトニウムの代用としてセリウムを用いた模擬 MOX 燃料について、特に燃料母材中に固溶する FP、つまり希土類元素及びジルコニウムが、機械的特性に与える効果について解明することを目的とした。

3-2 実験

3-2-1 試料

試料としては第2章の熱物性測定用試料と同じ組成のものを使用した。

3-2-2 超音波音速測定法

① 測定原理及び音速と弾性定数の関係

音速測定の原理は、1組の平行平面をもった試料中に、その1面に接着したトランスドゥーサーから放射されたパルス音波が、試料中を伝播して対向する面から反射され、再びトランスドゥーサーのところへ戻るまでの時間と伝播路長とから求めることにある。音波パルスの幅は励起周波数によっても異なるとはいえ、通常数マイクロ秒以下に選ばれる。そして一般には1回のパルス音波の入射により多重反射の結果多くのパルスエコーが観測される。このようなパルスエコー間の時間 t と試料の厚み L を知れば、音速 V は、 $V=2L/t$ から求められる。したがって、この測定では時間の測定と長さの測定が基本となる。

一般に等方性媒質の剛性率 G およびヤング率 E は縦波音速 V_L 、横波音速 V_S と、

$$G = \rho V_S^2$$

$$E = G(3V_L^2 - 4V_S^2) / (V_L^2 - V_S^2)$$

のような関係がある。ここで、 ρ は試料の密度である。また、ポワソン比 ν は

$$\nu = E/2G - 1$$

で定義されているため、

$$\nu = (V_L^2 - 2V_S^2) / 2(V_L^2 - V_S^2)$$

とかける。同様に体積弾性率 K 及び圧縮率 β は、

$$K = \rho(V_L^2 - 4/3V_S^2)$$

$$\beta = 1/K = 1/\rho(V_L^2 - 4/3V_S^2)$$

と表すことができる。したがって、G、E、 ν 、K、 β は、これらの式 [1]を用いて V_S 、 V_L から求めることができる。また、縦波及び横波の音速の間には次のような関係が成立する。

$$A = \sqrt{3}V_T/V_L = 1$$

この A 値がどの程度 1 からずれるかに着目することも異方性の尺度としてセラミックス材料の特性評価に利用できる。

なお、 V_S 、 V_L は

$$V_L = 2L/(T_2 - T_3)$$

$$V_S = \{(T_3 - T_2)^2/D^2 + (T_2 - T_1)^2/4L^2\}^{-1/2}$$

の関係により求めることができる。ここで、 T_1 、 T_2 は試料底面及び上面からの縦波反射までの、 T_3 は試料上面からの横波反射までの時間を表す。音速から導かれる諸弾性定数は一般に±3%の精度の信頼性をもつと言われる。

また、デバイ温度は縦波音速、横波音速、格子定数より次式 [2]に従い評価した。

$$\Theta_D = h \nu_D$$

ここで、 h はプランク定数、 k はボルツマン定数で、 N を単位格子あたりの原子数とすると、 ν_D は次式で音速 V_L 、 V_S 及び格子定数 a と関係付けられる。

$$\nu_D = [9N/4\pi a^3 / (1/V_L^3 + 2/V_S^3)]^{1/3}$$

② 超音波音速測定法による音速の測定

超音波を用いた音速測定は、日本マテック社製エコメーター1062を用いた。装置の概略を図3.1に示す。本実験では石英棒を用いると、波形が現れなかったため、試料に直接トランスドューサーを取り付けて測定を行った。試料は円柱状に固められ、平行面の片方にエコメーターに接続された5 MHzの超音波発受信用トランスドューサーを接着剤で固定した。試料の音速は試料長及びエコメーターから得られる超音波共鳴の時間差から決定することができる。トランスド

一サーと平行面との接着には Sonicoat-SHN13 を用いた。測定は試料の位置を変え、それぞれ 3 回行った。また、音速における誤差は ± 20 m/s 以内であった。得られた音速より、各種弾性定数の評価を行った。また、同様に音速からデバイ温度を評価した。なお、今回用いた試料は、気孔、残留応力等の影響と考えられる原因により、音速測定では測定が困難なものがあり、すべての試料について $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空下 (約 10^{-7} Torr) で 50 時間アニーリングした後測定を行った。

③ ビッカース硬度

セラミックス材料の塑性変形応力は、硬度試験より推定できる。ビッカース硬度 H_V は、次式 [3] で定義できる。

$$H_V = 2(P_H/d^2)\sin\phi$$

ここで、 P_H は荷重、 d は圧痕の対角線長さ、 2ϕ は圧子の頂角 (136 度) である。また、ビッカース硬度は、様々な材料においてヤング率 E と関係していることが知られている。特に、幾つかの酸化物及び炭化セラミックスにおいては、ビッカース硬度 H_V とヤング率 E の間には、 $H_V/E = 0.05$ の関係が成立する。ビッカース硬度測定には MATSUZAWA SEIKI 社製 MHT-1 ビッカース硬度計を用いた。測定値は最大値と最小値を除いて平均値を算出し、 1 kg の荷重での硬度を評価した。

3-3 結果と考察

3-3-1 音速と弾性定数の評価

音速測定はすべての試料について行ったが、 ZrO_2 を添加した試料については、音速の測定は困難であったため、以下の考察には用いていない。

図 3.2~3.4 は縦波音速、横波音速、ヤング率、剛性率、ポワソン比、をそれぞれ $NdO_{1.5}$ 濃度の関数として表したものである。この図からわかるようにヤング率及び剛性率は添加元素濃度が増加するにつれて減少することがわかる。つまり、燃焼度が増加し、燃料中の FP が増えるにつれ、音速が低下し、各種弾性定数が低下していることがわかる。すべての結果を表 3.1 にまとめた。

次に $(U_{0.8,y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2+x}$ 試料のイオン間ポテンシャルを予測するためにデバイ温度の評価を行った。デバイ温度の添加元素濃度依存性を図 3.5 に示す。試料 No. 1 については、文献値 [4] とよく一致していた。また、添加元素濃度が増加するにつれ、デバイ温度が低下していくことが確認された。これは、平衡点付近のイオン間ポテンシャルを調和近似すると、添加元素濃度の増加に伴い放物線ポテンシャルの広がりが大きくなることを意味している。

以上の音速測定、弾性定数評価、デバイ温度評価の結果に基づけば、 $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ のイオン間ポテンシャルの深さが最も深くシャープであり、 $NdO_{1.5}$ の添加によってポテンシャルが浅くなり、ポテンシャルの広がりも大きくなっていくと考えられる。

3-3-2 ビッカース硬度と降伏応力の評価

$(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ 及び $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ 試料のビッカース硬度と添加元素濃度との関係は図 3.6 のようになった。この図からわかるように、 $NdO_{1.5}$ 及び ZrO_2 添加元素濃度が増加するにつれ硬度は低下していることがわかった。 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ 及び $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ 試料のビッカース硬度 H_V は、

$$H_V = -9.2204 \times C_{NdO_{1.5}} + 5.05779$$

$$H_V = -17.365 \times C_{ZrO_2} + 5.2746$$

と表現できた。

次に、 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ のビッカース硬度 H_V とヤング率 E との関係を図 3.7 に示す。この図より、 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ のビッカース硬度 H_V とヤング率 E との関係はセラミックスの特性を表す直線 $H_V/E = 0.05$ 付近 [5] に存在することがわかる。

イオン結合性セラミックス材料の硬度と降伏応力 Y の間には、以下の関係式 [6] が提案されている。

$$P_H/Y = H_V/Y \sin \phi = 1 + 1.2 \ln[(E/Y)\pi^{1/2} \cot \phi / 8(1 - \nu^2)]$$

この式を用いて、測定された硬度、音速測定結果から評価した E 及び ν を使用し、 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ の降伏応力を求めた。得られた降伏応力の添加元素濃度依存性を図 3.8 に示す。 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ の降伏応力は添加元素濃度とともに減少していることが分かる。室温付近では、セラミックス材料は塑性変形しないので、 $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ に $NdO_{1.5}$ を添加することにより低応力で破壊することが考えられる。次に、降伏応力とヤング率から求めた応力-歪み線図を図 3.9 に示す。この図に示すように添加元素濃度が増加するにつれて傾きは小さくなり、より低応力で破壊が起こることがわかる。一般には、セラミックスは降伏応力時の弾性歪みは約 1% といわれており、この場合それに一致していることがわかる。

3-3-3 ZrO_2 添加試料について

本研究で用いた $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ の試料は音速測定が困難であったため、 ZrO_2 添加量が最小の試料 No. 7 についてのみの結果しか得られなかった。この原因としては、試料内部のクラック、残留応力等が残っていたことが考えられる。アニーリングを長時間行うことで、試料内部の組織を均一化することで解決できると考えられる。 ZrO_2 添加試料の測定結果を図 3.10~3.13 に示す。

3-4 結論

プルトニウムをセリウムで模擬した模擬 MOX 燃料 $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ に FP として Nd と Zr を添加し

た試料($U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y$) $O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] ($0 \leq y \leq 0.13$)を作成し、機械的性質を調べた。その結果、以下のことがわかった。

- X線回折により試料は、完全な固溶体を形成していることが確認された。また、金属顕微鏡による表面の観察により、 $NdO_{1.5}$ を添加しても組織に変化がないことが確認された。
- 試料の弾性定数及びビッカース硬度は、 $NdO_{1.5}$ 添加の場合、添加元素濃度が増すにつれて減少することが確認された。
- $NdO_{1.5}$ 添加試料の降伏応力は、添加元素濃度が増すにつれ減少することが確認された。

ZrO_2 添加元素の試料については、正確な音速測定ができなかった。これについては試料内部のクラック、残留応力等が考えられる。

参考文献

- [1] Thermophysical Properties Handbook, Nippon Netsu Bussei Gakkai Youkendou, Tokyo, 1990.
- [2] H. Inaba and T. Yamamoto, Netsu Sokutei, 10 (1983) 132.
- [3] I.J. McColm, Ceramic Hardness, (1990).
- [4] K. Yamada et al., J. Nucl. Mater., 247 (1997) 289-292.
- [5] K. Tanaka, H. Koguchi and T. Mura, Int. J. Eng. Sci., 27 (1989) 11.
- [6] A.G. Evans and E.A. Charles, J. Amer. Ceram. Soc., 59 (1976) 371.

表 3.1 各試料の音速と各種弾性定数

試料No.	縦波音速 (m/s)	縦波音速 (m/s)	ヤング率 (GPa)	剛性率 (GPa)	ポワソン比	音速異方性係数	体積弾性率 (GPa ⁻¹)	デバイ温度 (K)
1	3826	2318	126	52.1	0.21	1.05	72.4	266
2	4041	2233	122	47.5	0.28	0.96	92.2	258
3	3380	2199	105	46.4	0.13	1.13	47.7	250
4	3565	2345	118	52.7	0.12	1.14	51.6	266
5	3196	2150	90.8	41.8	0.08	1.17	36.6	244
6	2959	2041	80.1	38.3	0.04	1.20	29.4	230
7	4493	2402	143	54.8	0.30	0.93	119	278

*No.8-11は音速測定不可能

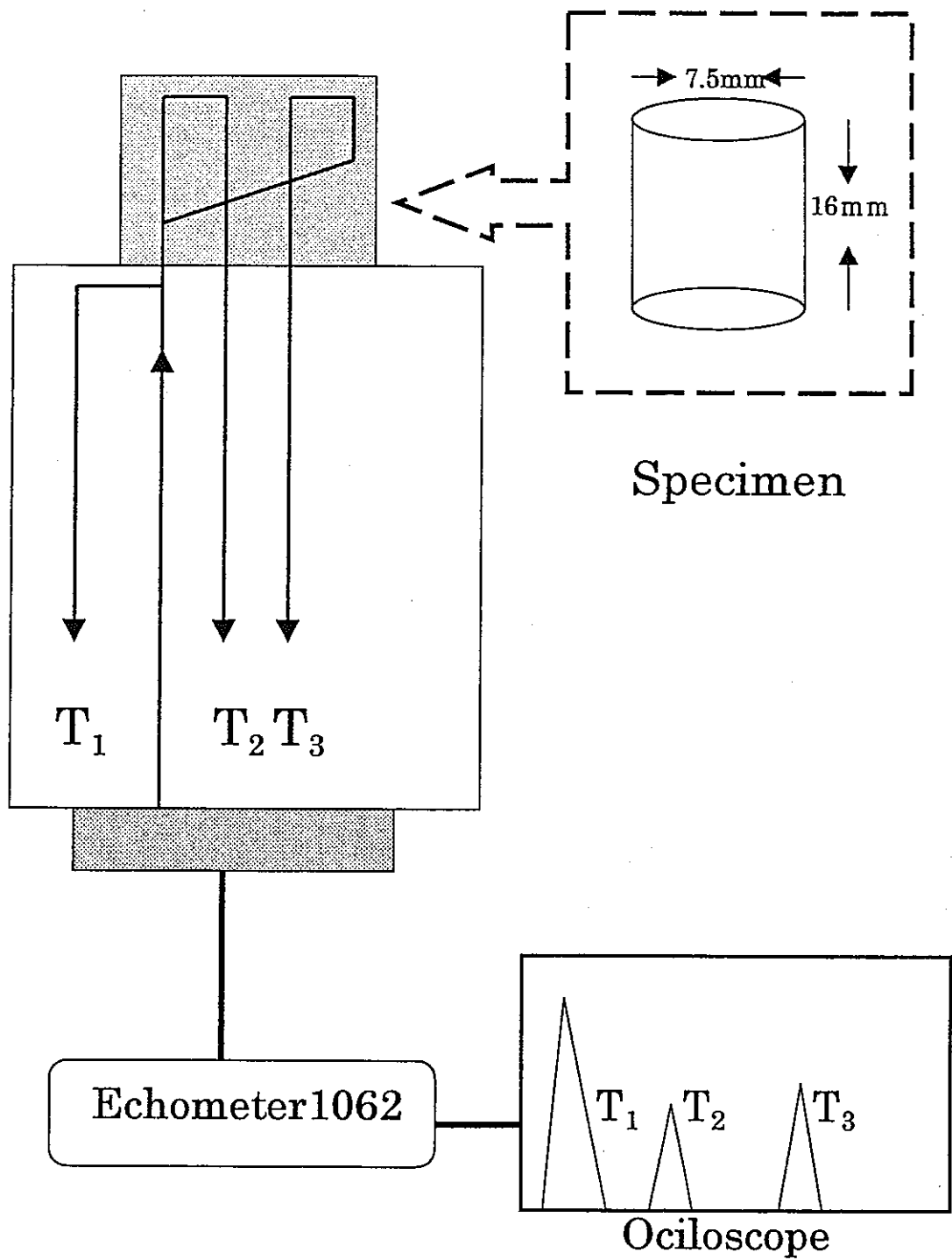


図 3.1 超音波音速測定装置の概略図

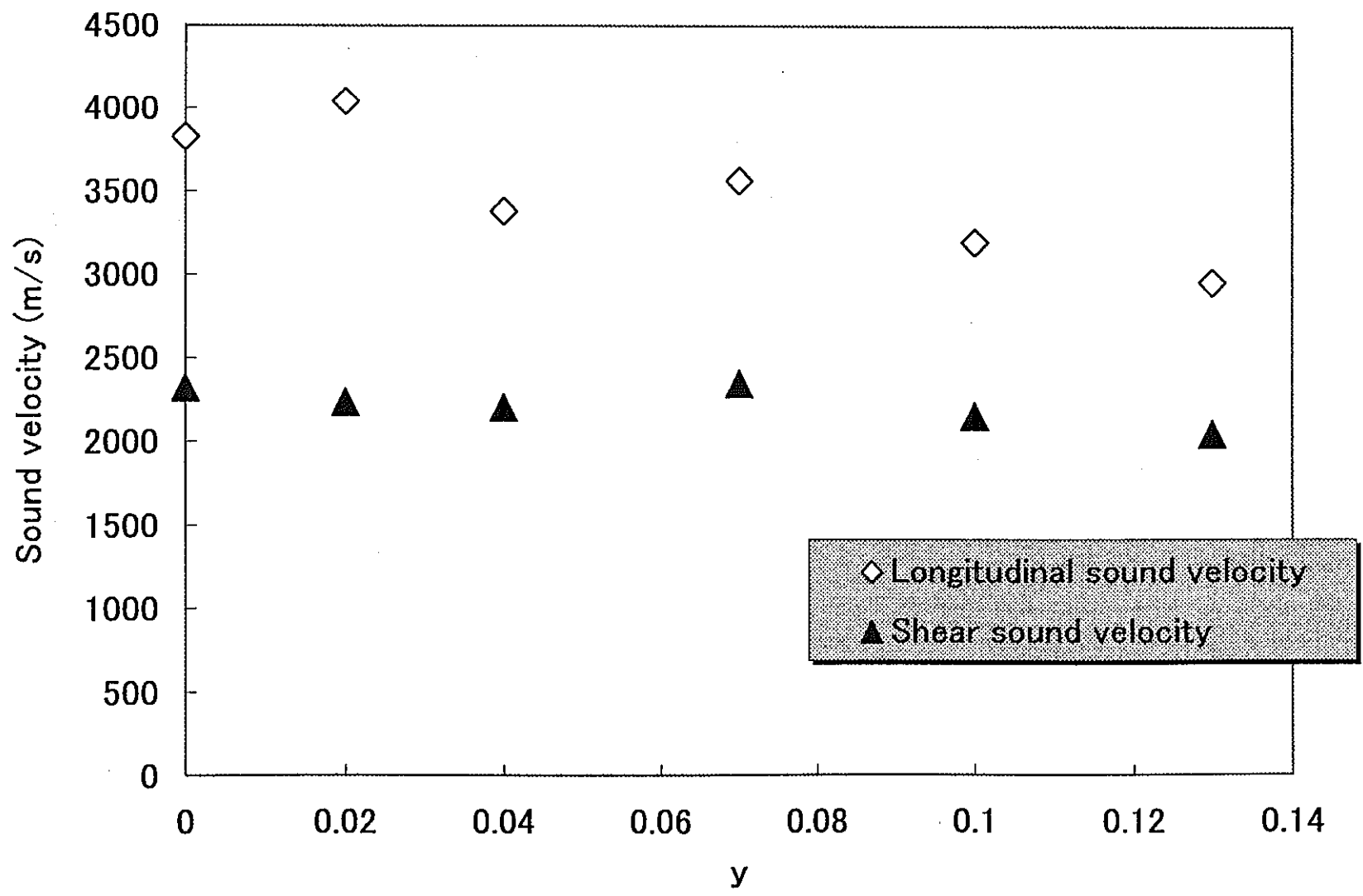


図 3.2 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ の音速の添加元素濃度依存性

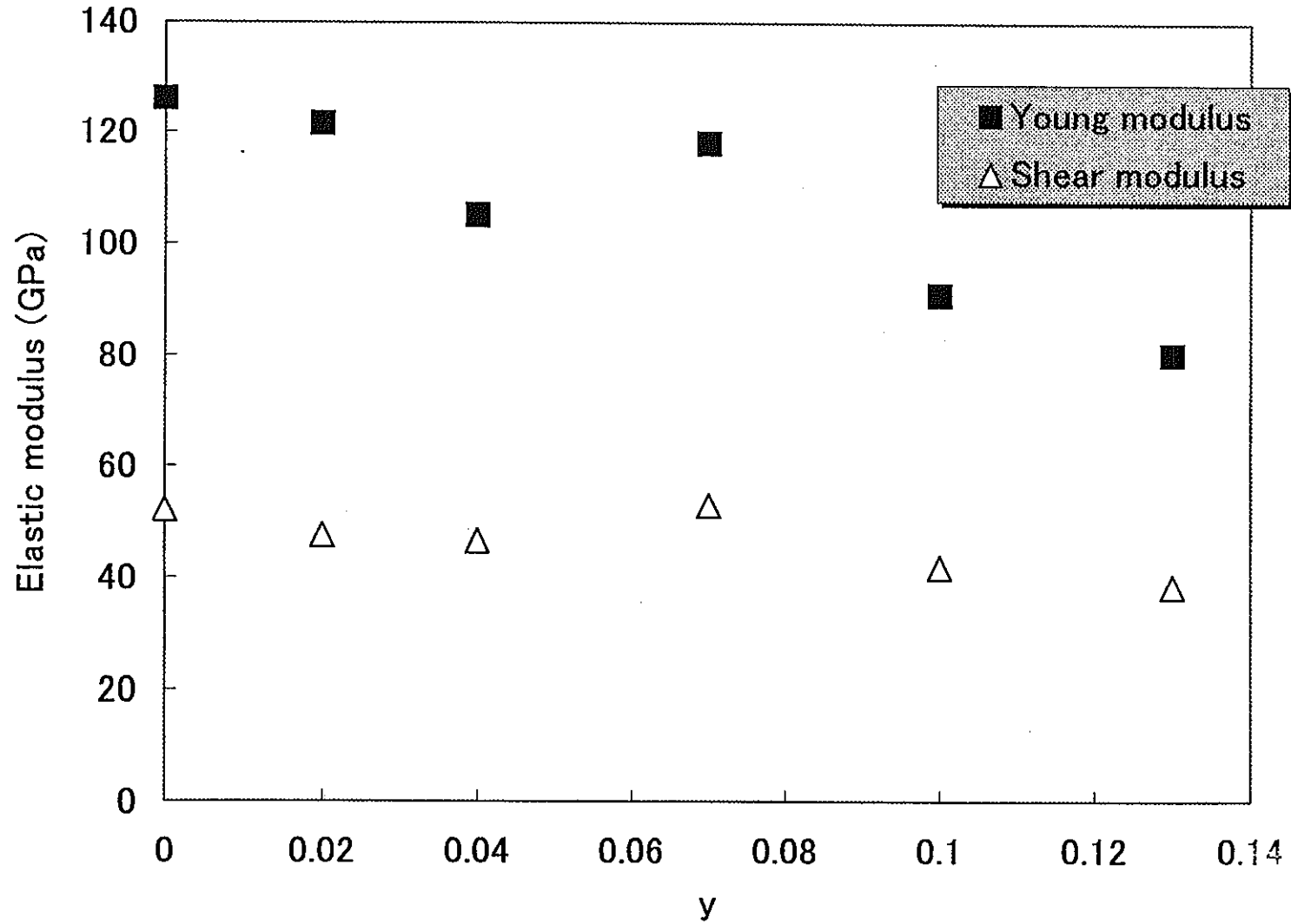


図 3.3 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ の弾性定数の添加元素濃度依存性

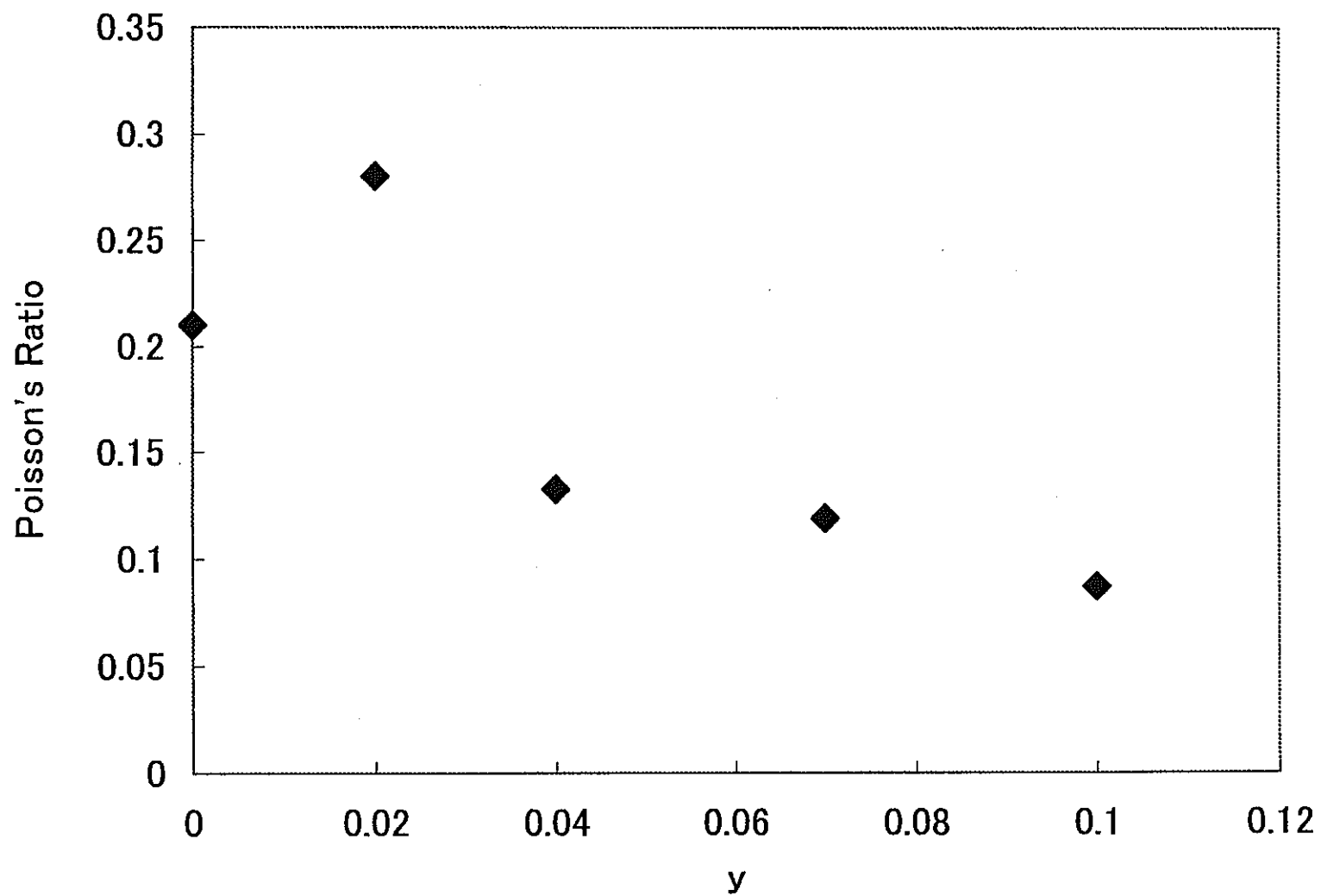


図 3.4 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ のポワソン比の添加元素濃度依存性

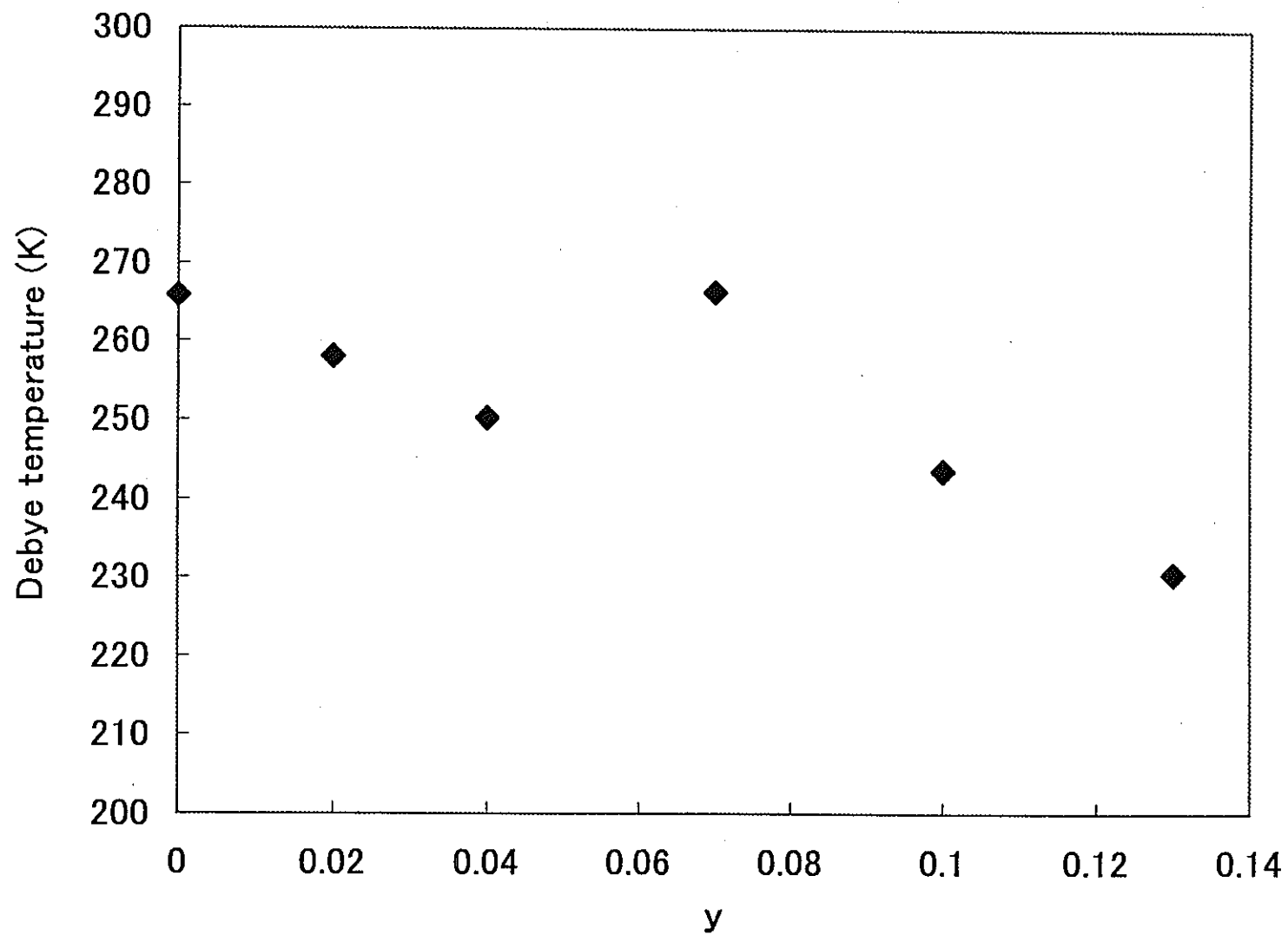


図 3.5 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ のデバイ温度の添加元素濃度依存性

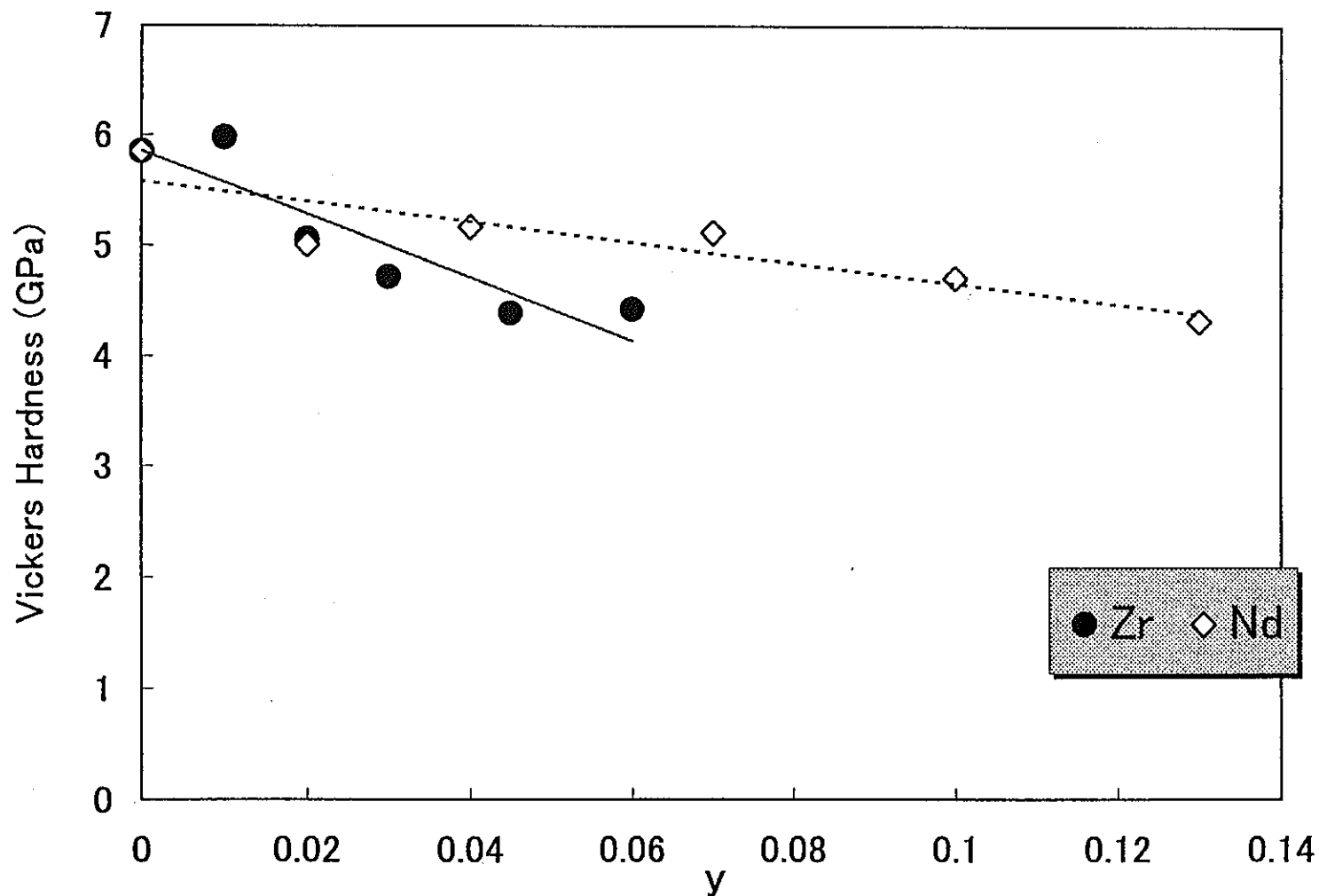


図 3.6 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M=Nd or Zr]の硬度の添加元素濃度依存性

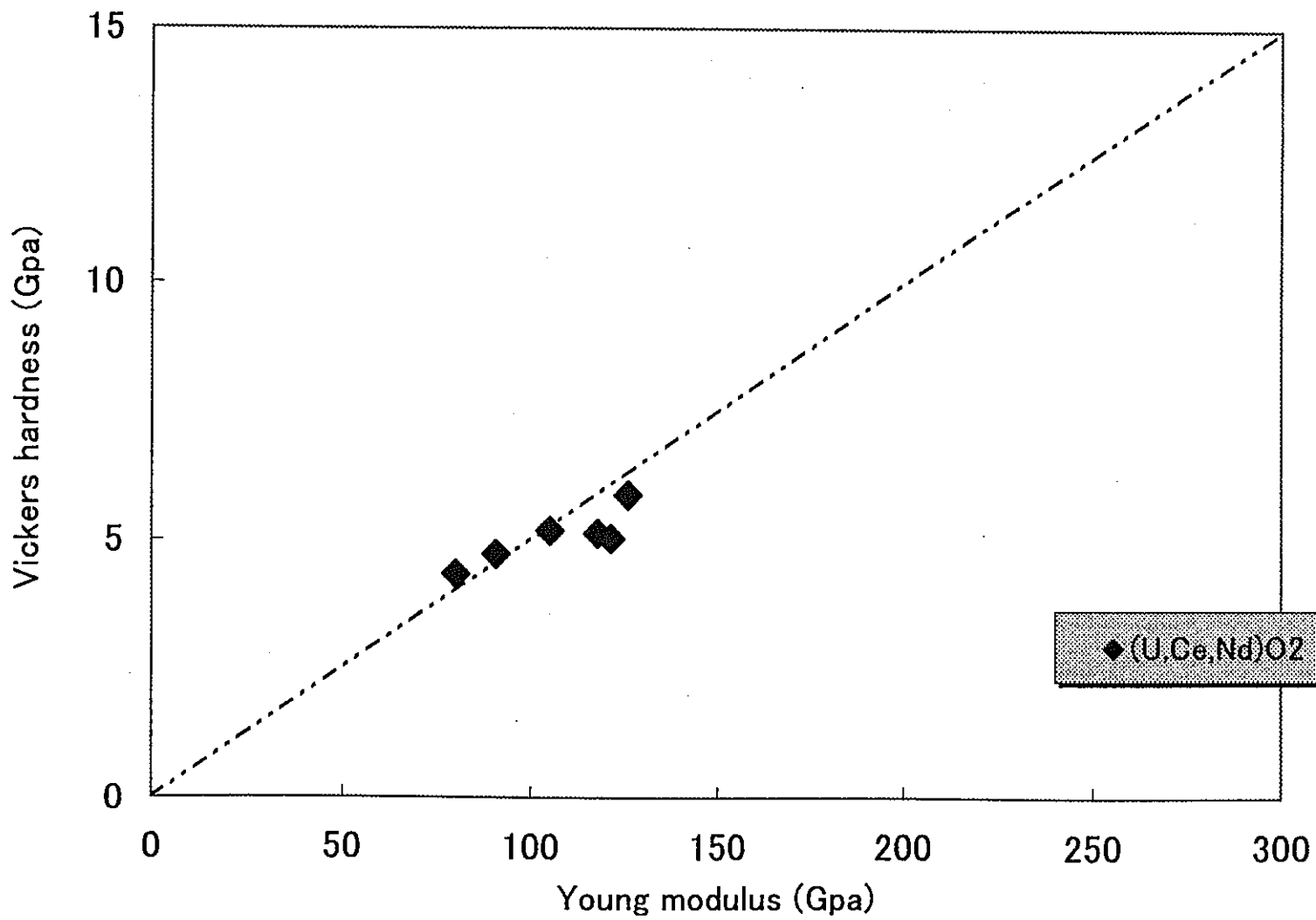


図 3.7 ヤング率とビッカース硬度の関係

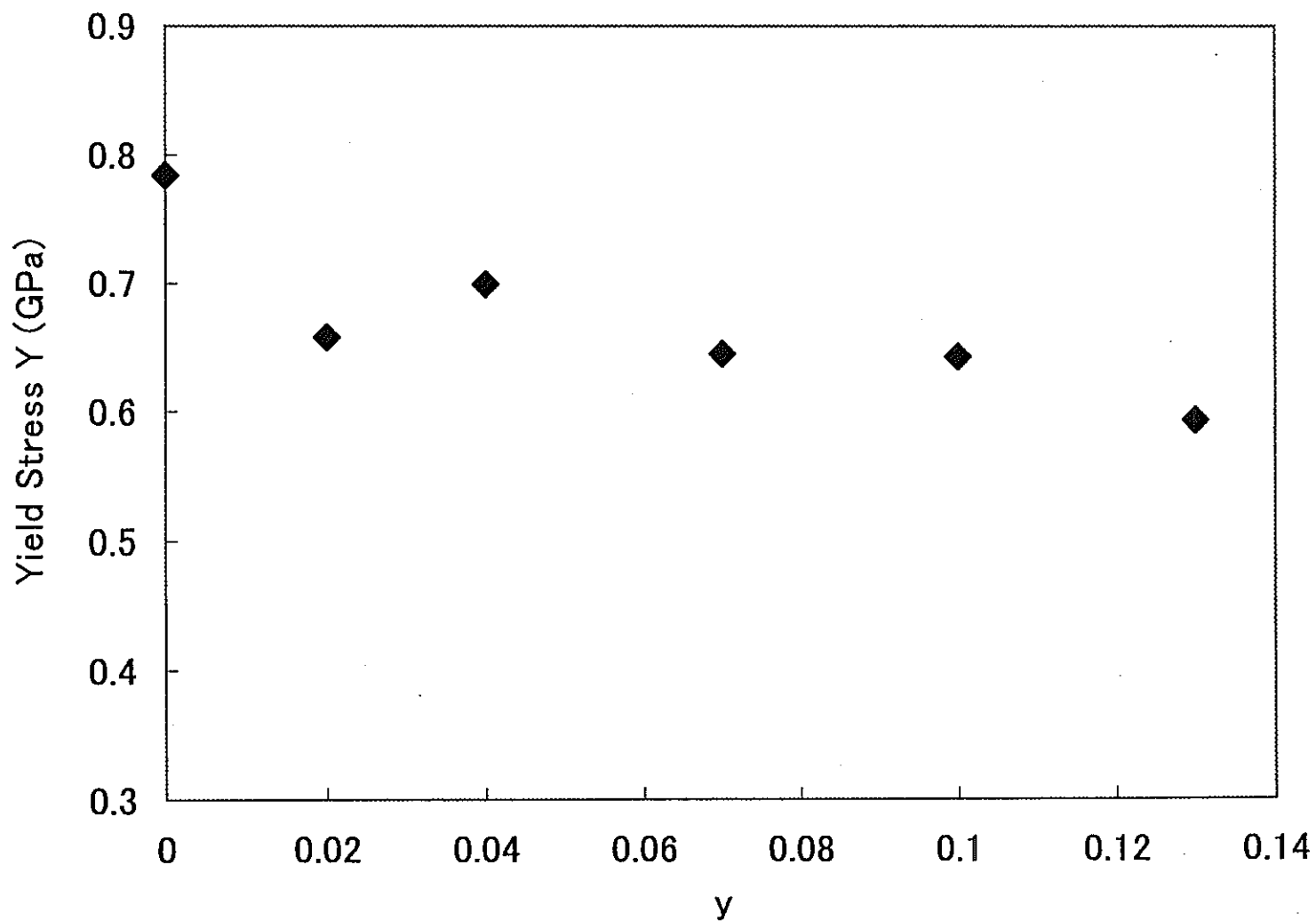


図 3.8 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ の降伏応力の添加元素濃度依存性

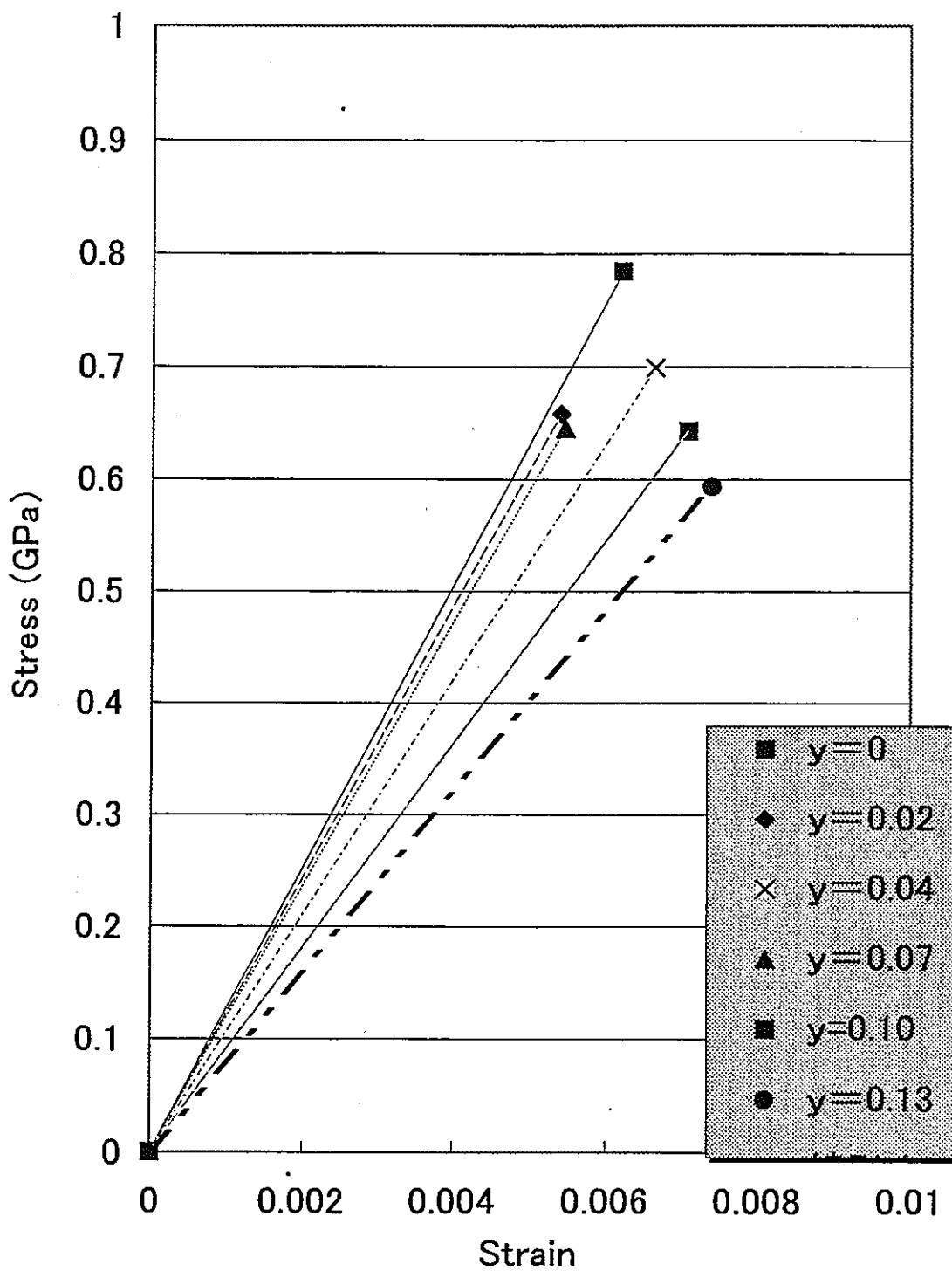


図 3.9 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y)O_{2\pm x}$ の応力-歪み線図

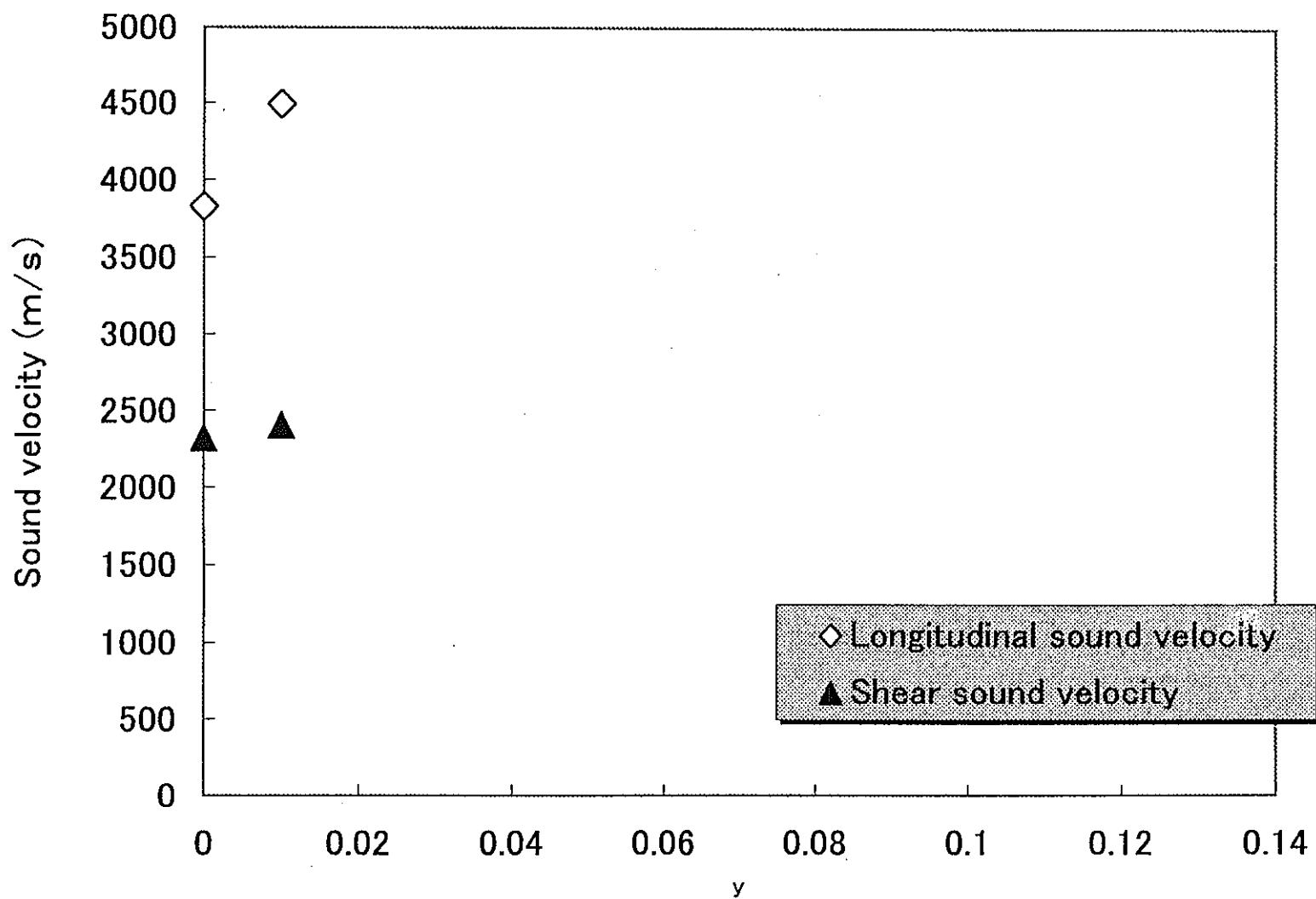


図 3.10 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ の音速の添加元素濃度依存性

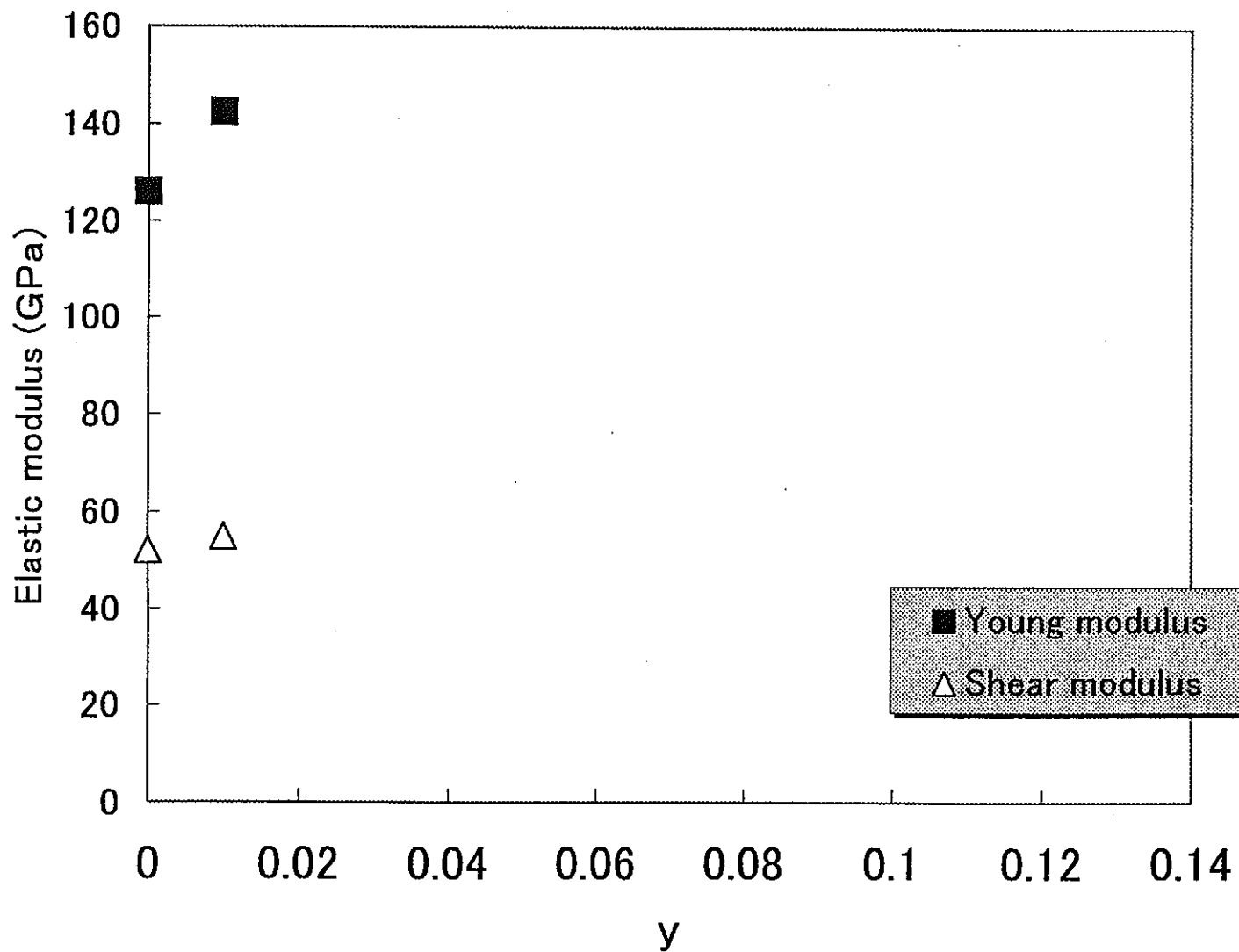


図 3.11 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ の弾性定数の添加元素濃度依存性

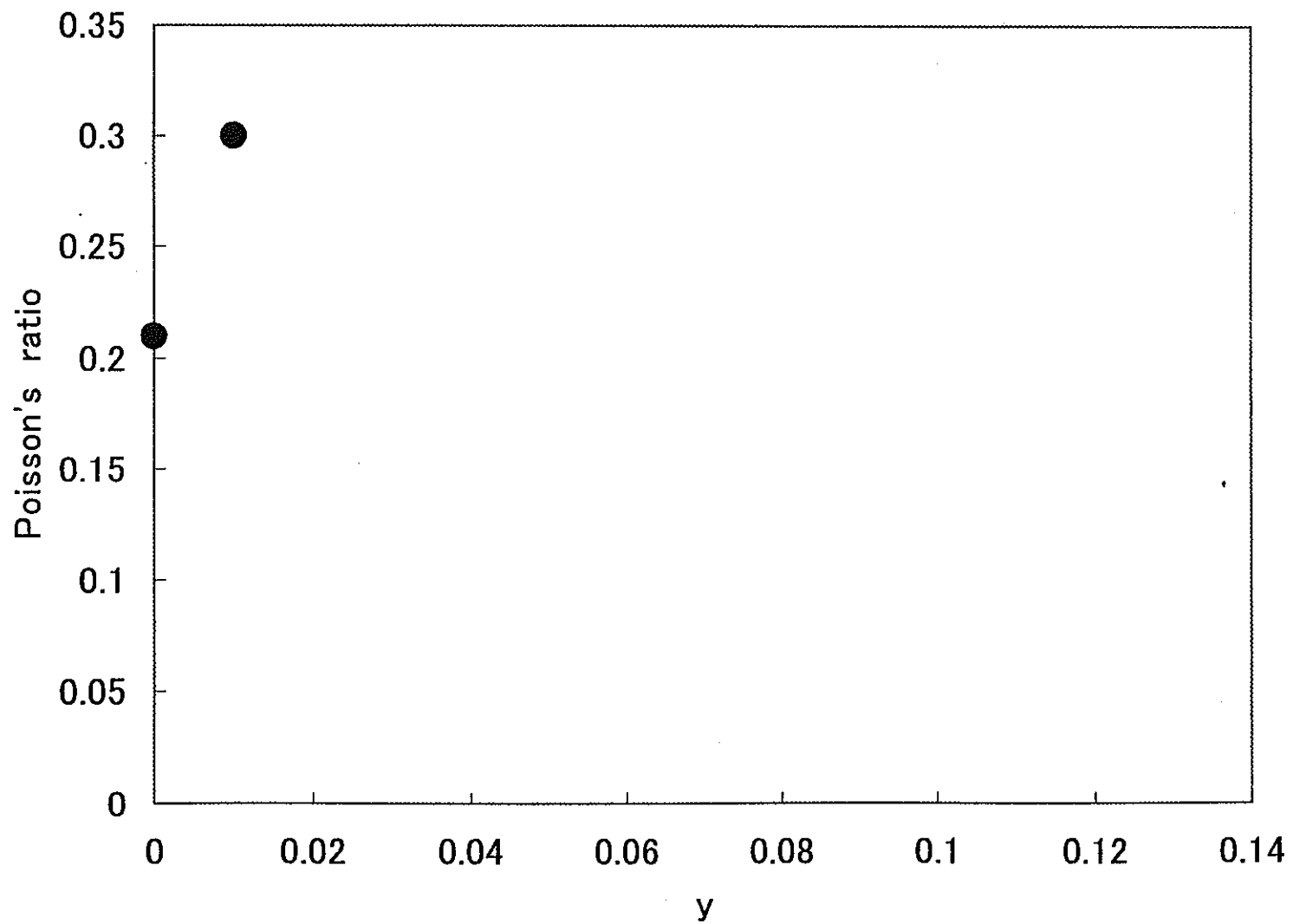


図 3.12 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ のポワソン比の添加元素濃度依存性

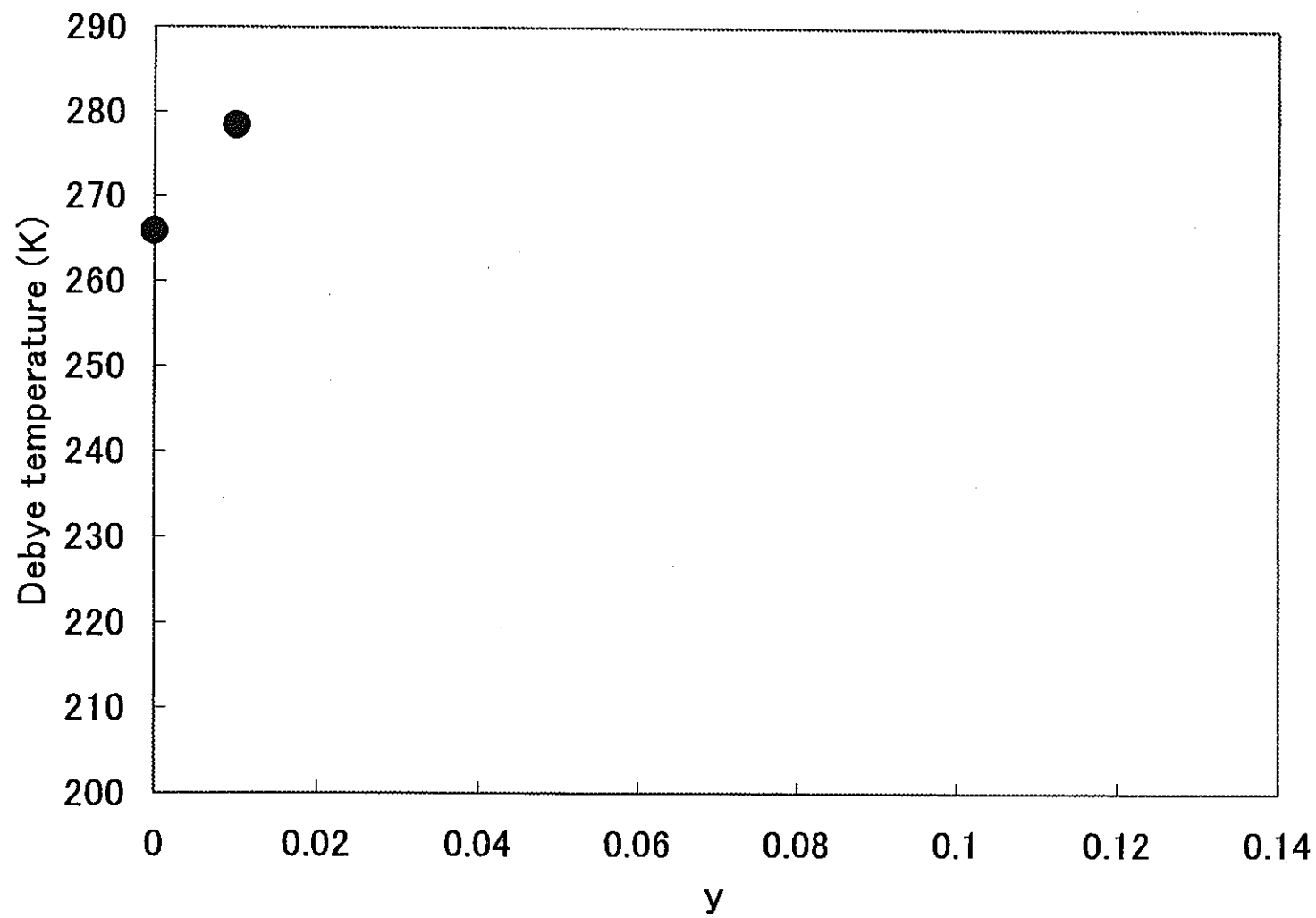


図 3.13 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}Zr_y)O_{2\pm x}$ のデバイ温度の添加元素濃度依存性

第4章 高燃焼度MOX燃料の物性予測と熱化学

4-1 はじめに

高速炉用高燃焼度MOX燃料の挙動を調べる上で、FPの化学形態や燃料の種々の物性を把握しておく必要があるが、実燃料を用いての測定はその取り扱い上の制限のため非常に困難である。従ってある程度の基礎的なデータ（熱力学データ、格子定数など）をもとに種々の方法を駆使して、FPの挙動および燃料の物性を予測・評価する必要がある。

本章では分子動力学（Molecular Dynamics : MD）法を用いて燃料の物性予測を、多相平衡計算プログラム"ChemSage"を用いてFPの存在化学形態の予測を行った。

4-2 分子動力学法による物性予測

4-2-1 緒言

本節では分子動力学(MD)法による物性の計算を行い、 UO_2 、 PuO_2 及びMOXの熱・機械的物性を予測・評価することを試みた。分子動力学法では入力情報として相互作用力を表すポテンシャル関数を設定する。また特に熱力学的平衡状態の性質に着目する場合、系の温度・圧力等の物理的環境条件を設定する。この条件下で、多数の粒子系の運動方程式を長時間にわたって解くことにより、出力情報としてその系の熱平衡状態で期待される各原子の分布（位置座標、速度）が得られる。この時得られた各時刻の原子の位置座標を統計処理することにより、熱力学的性質（内部エネルギー、熱膨張係数、比熱、弾性定数）が、また各時刻の原子の位置座標と速度を統計処理することにより、動的性質（拡散係数、熱伝導度等）が得られる。

4-2-2 計算方法

a) 粒子数・初期座標・初期速度の設定

図 4.1のような+4価のUイオンの108個と-2価のOイオン216個を初期座標として CaF_2 型に配置した体系で、3次元周期的境界条件の下で分子動力学計算を行った。尚、ここで粒子数を324個としたが同じ原子間ポテンシャルを用いた場合、図 4.2に示すように768粒子系にしても得られる熱膨張の結果には変化が無く、計算効率の面から324粒子系で計算を行った。

各ステップ毎の積分時間間隔は2 fsとしている。初期速度は乱数により0.01 Å/fs程度に与えているが、計算の際にはまず300 K、0.1 MPaで温度・圧力一定で1万ステップ程平衡状態に保ち、そこから条件を変化させて計算を始めているので、この過程で初期速度の記憶は失われている。尚、計算には分子動力学プログラムmxrdortho [1]をカスタム化したものを用いている。

b) 圧力・温度の制御

圧力・温度制御にはAndersen [2]の方法（圧力制御）とNose [3]の方法（温度制御）を用いている。MD法における他の温度・圧力制御法にはScaling法があるが、ここでは系中の原子のダイナミクスに直接介入しないNoseやAndersenの方法が望ましいと考え、このようにした。

c) 準古典的分子動力学法

通常、分子動力学法は純粋に古典力学に従ったものであり、高温領域では十分に有効である。しかしながら低温や高圧、あるいは相互作用の強い系においては実験事実とは異なってくる場合がある。MD法で計算される物性のうち、そのことがもっとも顕著に現れるのは比熱であり、古典的MD法では0 Kで3 NKBとなってしまう。よく知られている通り実際には徐々に量子力学的効果が現れ、0 Kで比熱は0となる。この挙動を表すのに固体物理ではDebyeモデルやEinsteinモデルを用いるが、MD法ではWigner [4]による、Helmholtzの自由エネルギーFをPlanck定数で展開した表式を用いる準古典的分子動力学方が一般的であり、最終的に粒子の運動エネルギーに対して補正項を加えることで計算される。本研究では全ての計算において、この準古典的分子動力学計算を行っている。

d) 熱伝導度の計算方法(Green-Kubo法)

平衡状態シミュレーション結果から熱伝導率や拡散係数などの輸送係数を導き出す方法で、Green-Kuboによる揺動-散逸定理 [5]に基づいている。この定理は、外部から系に加えられた摂動に対する線形応答は、熱平衡状態にあるこの系の揺動の特性で記述できることを用いているものである。熱伝導度に関して言えば、熱平衡状態にある系の熱流束の揺らぎを用いて外乱に対する応答の度合い、即ち熱伝導度とするものであり、現在一般的に用いられている。

4-2-3 原子間ポテンシャル

i)パラメーターの決定

分子動力学法では入力情報として相互作用力を表すポテンシャル関数を設定するため、精度の高いシミュレーションを行うには精密な相互作用力を表すポテンシャル関数が不可欠である。

UO₂については以前にもBMHポテンシャル関数を用いたパラメーターがいくつか提案 [6,7]されており、UO₂やMOX燃料などのMD法を用いた研究ではP. Sindzingreのポテンシャル(Harwell提案値)がよく用いられている。しかしながら、このポテンシャルは複雑で原子間距離に応じて関数形とパラメーターが変化する上に、各物性(膨張率、弾性率、比熱、拡散係数)の再現性は室温と1600 K以上の温度範囲のみで報告されている。また、ZrO₂やCeO₂、PuO₂など他の酸化物との固溶体を考える際に、このような複雑なポテンシャルでは適用が難しいと思われるため、本研究では次式のようなKawamura [8]の部分イオン性ポテンシャルを用いて、独自にパラメーターの決定を行った。このポテンシャルではSiO₂、MgSiO₄、Al₂O₃、NaAlSiO₄など、多くの酸化物で精度良い計算結果が得られている。

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij}(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{ij} \left[\exp\left\{2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)\right\} - 2 \exp\left\{\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)\right\} \right]$$

ここで第一項はクーロン項、第二項は近接反発項、第三項はファン・デル・ワールス-ロンドン相互作用項、第四項はMorse項である。但し、第三項はO-O原子間のみ、Morse項はCation-Anion間のみ適用される。

式中の r_{ij} は原子iと原子jとの距離、 A_{ij} は単位の整合のための定数、 r^* は真空中のイオン分子に

おけるイオン対の平衡原子間距離である。その他の各パラメーター($a_i, a_j, b_i, b_j, D_{ij}, \beta_{ij}$)の値は O^2 イオンについてはKawamura [8]により与えられたものを用いた。U, Puイオンについてのパラメーターは未知であるが、これらは通常結晶の圧縮率・膨張率の実験値を用い試行錯誤的に決定される。また、常圧・常温で原子の結晶構造データからの平均2乗変位が現実の系と同程度 (0.02 \AA^2 以内) で結晶構造を安定に保持できることも判断の基準とした。

具体的には UO_2 については、 UO_2 単結晶の圧縮率・膨張率の文献値、あるいは別途に実施した高温X線回折、超音波法により得られた実験値からパラメーターを決定している。 PuO_2 については圧縮率(若しくは弾性率)の実験値が報告されていないため、まず CeO_2 について UO_2 と同様にパラメーターを決定し、その後に室温における PuO_2 の格子定数にフィッティングして各パラメーターを決定するという手法を取った。このため、 PuO_2 の圧縮率の値は非経験的に導かれた値である。またこのような変則的なポテンシャル決定方法を採用したため、多少ポテンシャルの精度が落ちるかもしれないということを記しておく。

ii) UO_2, PuO_2 の格子定数(密度) - 温度 - 圧力関係の再現性の確認

前節で、膨張率・圧縮率を入力情報として用いてポテンシャルパラメーターを決定したと述べた。そのため、シミュレーションによって得られるこれらの計算値は当然のことながら実験値と合致しているはずである。しかしながらMD計算では全ての物性を正確に再現するというよりは、着目する物性をできるだけ非経験的に得ることこそが第一の目的であるため、それ以外の物性について正確さを極度に追求することはあまり重要ではない。ここでは実際にどの程度まで合致するようにポテンシャルを決定したのかということを示すために、これら格子定数(密度) - 温度 - 圧力関係の再現性を示す。

a) 格子定数の温度依存性

格子定数の温度依存性の再現性を確認するために 0.1 Pa で圧力制御を行い各温度における格子定数の温度変化を調べた。各条件下ではそれぞれ1万ステップの計算を行った。ステップ数は少ないものの、密度、圧力、内部エネルギーの変動から各温度・圧力において系は十分平衡状態に達していると考えられる。

計算より得られた UO_2 及び PuO_2 の 0.1 Pa における格子定数の温度変化と文献値 [9,10]を図4.3に示す。計算より得られた格子定数は文献値と大体一致しており、高温においても結晶構造を安定に保持できている。しかしながら細かく見れば、高温領域で UO_2 は格子定数がやや低くなっており、 PuO_2 では逆にやや高めの値となっている。今回のMD計算では高温領域で生成されるフレンケル欠陥などの格子欠陥を模擬していないため、高温になるに従い格子定数は実験値より低い値を取ると考えられる。そのため、やはり PuO_2 についてはもう少しポテンシャルパラメーターを最適化する必要があるかもしれない。

b) 圧縮率の温度依存性

計算により得られる微視的弾性率は変形が十分速いため断熱弾性率である。一方音波は正弦波の変形によって起こされるが、正弦波の波長が非常に長く結晶の圧縮部分と膨張変形部分との間の熱伝導が無視できるので、音速測定から得られる弾性率は断熱弾性率である。従って計算によ

る微視的断熱弾性率は巨視的な音波の伝播を記述する弾性率に対応する。

圧縮率($\beta=1/[\text{体積弾性率}]$)の評価を行うために、300 Kで温度制御を行い、圧力を0.1 MPa-1.5 GPaの範囲で変化させ各圧力での格子定数の圧力変化を調べた。別途行われた超音波法による測定結果から UO_2 単結晶の降伏応力は約1.7 GPaであるので、この範囲での変形は弾性変形である。

UO_2 及び PuO_2 の計算により得られた圧縮率の温度変化を文献値 [11]と共に図 4.4に示す。全体的に UO_2 の計算値は文献値よりも10 %程度高くなっているものの、ほぼ再現できており実際の系と同様に温度と共に圧縮率は増加し、系が柔らかくなっていく事が判る。 PuO_2 については弾性定数等の文献値が無いので、シミュレーションした系が実際の PuO_2 をきちんと模擬できているかは判断できない。

4-2-4 結果

UO_2 及び PuO_2 に対して、密度、膨張率及び圧縮率を再現するようなポテンシャルパラメーターを得ることが出来た。このポテンシャルパラメーターを用いて分子動力学計算を行い、定圧モル比熱および熱伝導度の温度変化を非経験的に求め、実験値との比較を行った。さらにMOXについてもシミュレーションを行い、MOXになった場合の密度、膨張率、圧縮率、比熱及び熱伝導度についても計算を行い、その温度変化と実験値との比較を行った。

1) Uranium Dioxide (UO_2)

1-a) 定圧モル比熱 C_p の温度依存性

UO_2 のモル比熱の計算では、まず体積一定の条件下で計算を行い、内部エネルギーの温度変化から定積モル比熱(C_v)を導出した。これに膨張項 ($9\alpha^2VT/\beta$, 膨張率と圧縮率は各温度におけるMD計算値を用いる)、及び分子動力学計算では考慮していないSchottky項とSmall Polaronの生成による項の文献値 [14]を加え定圧モル比熱(C_p)を評価した。

計算より得られた UO_2 の定圧モル比熱(C_p)の温度依存性と文献値 [12,13]を図 4.5に示す。今回用いたポテンシャル関数はこの温度範囲で UO_2 の内部エネルギーの温度変化を良く記述していると言える。

1-b) 熱伝導度の温度依存性

UO_2 の熱伝導度に関しては既に多くの実験値が報告されており、また本研究と同様にMD法によるシミュレーション結果 [14,15]もいくつか報告されている。しかしながらこれまでのMD法による熱伝導度の評価では、シミュレーションの系が96粒子系と小さく、また温度範囲が限定されていたり、計算値が実験値よりも大きくなったりという結果になっている。

前述したGreen-Kubo法により計算した、熱流束自己相関関数の平均値(Energy Flux autocorrelation function, ACF)とその時間積分である熱伝導度の時間変化を幾つかの温度について図 4.6に示す。但し、実際の計算では熱流束の値に $V^{1/2}T$ を乗じて出力しているため、ここでのACFの単位は ($\text{J}^2\text{K}^{-2}\text{m}^{-3}\text{S}^{-2}$) である。

ACFは0の周りを رفتり来たりして減衰振動しており、温度が高くなるにつれ、その振幅は小さく、また減衰する時間も短くなっていく。またそれにつれて積分値の収束する時間も短くな

る事が判る。これは低温領域では熱流束の揺らぎの収束に時間が掛かることを示しており、実際の現象と比較しても直感的に納得できる。室温付近の低温領域では調和振動が支配的であり、さらに振動の速度も高温に比べて遅いため、このようになると考えられる。

熱伝導度はACFの時間積分値として与えられるが、この温度変化を図 4.7に他の報告値 [16] と共に示す。本研究で別途に行った実験値及びHardings [17]のデータも示すが、これらは気孔率依存性から100 %T.Dに外挿した値である。

高温領域ではフォノン伝導以外にSmall Polaronなどによる寄与が大きくなり、 UO_2 の熱伝導度は1600 K付近で極小値を取ることが知られているが、MDでは電子の存在を考えないためにこの寄与を模擬することが出来ない。しかしながら、この寄与については既に文献値 [18,20]が報告されているので、2000 K以上ではこれをMD計算値に加算したものをプロットしている。

図 4.7から判るように、本研究で得られた熱伝導度の計算値は、300-2500 Kまでの広い温度範囲にわたって実験値と良い一致を示しており実験値の誤差範囲内にあると言える。また、他のMD計算の報告値と比べても良い結果を与えている。

UO_2 やMOX等では熱伝導機構は主に非調和格子振動によるフォノン伝導機構である。（*但し前述の通り UO_2 については2000 K以上の高温におけるSmall Polaronなどによる比熱の大きな上昇により熱伝導率が増加することが知られている。）フォノン伝導機構における熱抵抗はフォノン同士の相互作用、及びフォノン-結晶欠陥相互作用により生じる。Klemens [19]によれば結晶欠陥のうち、不純物原子や原子価の異なるイオンなどは全温度範囲に於いてフォノンの散乱中心として作用し、固体の熱抵抗に寄与するが、結晶粒界や転位などの欠陥はデバイ温度以下においてのみ重要となりそれ以上の温度範囲では無視できる。

MD計算で模擬している系は実在の系に比べ非常に小さく、なおかつ完全結晶である。今回の熱伝導度の計算値は文献値と良い一致を示しているが、室温付近では文献値より若干高めの値が得られている。これはデバイ温度以下(UO_2 では約370 K)では粒界等の影響のため、多結晶体の試料で測定された実験値より計算値が若干大きくなったと考えられる。しかしながらこの差は小さく、ほぼ文献値の誤差範囲内にあるとあってよい。MD法によりこのように小さな系のシミュレーションでも非経験的に熱伝導度を評価出来たといえる。

2) Plutonium Dioxide (PuO_2)

2-a) 定圧モル比熱 C_p の温度依存性

PuO_2 でも、先ず体積一定の条件下で計算を行い、定積モル比熱(C_v)を導出し、これに膨張項 C_e を加えた。Schottky項とSmall Polaronの生成による項については UO_2 のような文献値がないので、 UO_2 と同じ値を用い、これらを合計して定圧モル比熱(C_p)を評価した。

計算の結果を図 4.8に文献値 [13,20]とともに示す。 PuO_2 についてはポテンシャルの決定に、 CeO_2 のパラメーターを室温における PuO_2 の格子定数にフィッティングして各パラメーターを決定するという変則的な手法を取ったためか、計算値が若干文献値より低くなっているが、それでもまざまざな値が得られている。 UO_2 と比べると、 PuO_2 では特に300-1000 Kの低温度範囲におい

て C_p が上昇するが、この傾向も再現されている。

2-b) 熱伝導度の温度依存性

PuO_2 の熱伝導度を実験によって測定した例は UO_2 の場合と比べると報告は少ない。また PuO_2 については UO_2 の場合と異なり、2000 K以上の高温領域で顕著になっていくSmall Polaron生成などのフォノン伝導以外のメカニズムによる寄与について文献値なども報告されていない。この為、 PuO_2 については温度範囲を2000 Kまでとして計算を行った。 PuO_2 の熱伝導度の計算値を文献値[21]とともに図 4.9に示す。文献値同士の比較では PuO_2 の熱伝導度は UO_2 に比べると僅かに低くなる傾向を示す。MD計算値にもそのような傾向が見られるものの、文献値および計算値の誤差を考慮すれば PuO_2 と UO_2 の熱伝導度はほぼ同じ温度依存性を示すと言える。これより PuO_2 についても計算値と文献値との良い一致を得ることができた。

3) U-Pu混合酸化物(MOX)

(U,Pu) O_2 混合酸化物は、高速増殖炉あるいはプルサーマル炉に用いられる燃料としてその物性の評価は重要である。本研究では特に高速増殖炉での使用が考えられているPu濃度20 mol%のMOX燃料について、MD法により非経験的に熱物性を評価することを試みた。

3-a) MOX化の手法 (初期配置)

UO_2 系をMOX化するため、108個のU原子中22個をランダムにU粒子をPu粒子に置換した。本来ならばPu粒子の偏在や配置位置による影響を低減するため、Pu配置を変えた系を数通り用意し、得られた結果を平均する方法が望ましいのであるが、今報告までに計算が間に合わなかった為、今回はPu配置に関しては1通りのみの結果となっている。

3-b) 格子定数、圧縮率の温度依存性

UO_2 及び PuO_2 の場合と異なりMOX化した系の場合には、膨張率・圧縮率の計算値は純粋にシミュレーションによって非経験的に得られる値である。

図 4.10にMOXの格子定数と、 UO_2 及び PuO_2 の文献値 [9,10]から得られたVegard則による値をプロットした。この図から、MOX化した系でもVegard則が成り立っており、格子定数の温度依存性が再現されていることが判る。

図 4.11に同じく圧縮率の温度依存性を示す。MOXの機械的物性を調べた報告はほとんど無い。ばらつきがあるものの、MOXの圧縮率は UO_2 や PuO_2 の場合と同程度であり、温度の上昇と共に増大する。

3-c) 定圧モル比熱 C_p の温度依存性

図 4.12に計算より得られたMOXの定圧モル比熱を示し、熱力学データベースChemSage [13]からノイマン-コップの法則を用いて加成則により計算した値と比較した。MOXの C_p の計算値は、1600 Kまでの温度範囲に於いて UO_2 と PuO_2 の文献値の間にあり、ほぼノイマン-コップの法則に従っている。厳密に $C_p[(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2] = 0.8C_p[\text{UO}_2] + 0.2C_p[\text{PuO}_2]$ であるかどうかということまでは議論しきれないが、文献値それ自体にもある程度のばらつきがあることを考慮すれば、MD法によりMOX固溶体の C_p を非経験的に導出するできたと言える。

3-d) 熱伝導度の温度依存性

MOX燃料や燃焼によりFPが蓄積した UO_2 燃料などで、熱伝導度が低下することはよく知られている。これは結晶欠陥として不純物原子がフォノンの散乱中心として作用するためである。これをMDで模擬した報告としては例えばS. Higuchi [15]が ZrO_2 を3 mol%添加した系で行ったものがあるが、報告数はほとんど無い。

図 4.13に計算より得られたMOXの熱伝導度の温度依存性を示し文献値 [16]と比較した。また比較のため UO_2 の計算値及び文献値も示した。 PuO_2 及び UO_2 系での熱伝導度の計算値はほぼ同じであったが、MOX系では UO_2 よりもやや低下し文献値とよい一致が得られた。

4-3 燃料とFPの系での多相化学平衡計算

4-3-1 はじめに

燃焼中の燃料ペレットにおいて、核分裂生成物 (FP) や超ウラン元素 (TRU) がどのような化学形態をとるかは燃料物性を予測する上で大変重要である。 UO_2 と一つのFP元素からなる単純な系において、ある特定の温度、酸素分圧下でどのような化合物が存在するかは実験的に調べることも熱力学的に予測することも容易である。しかし実際の燃料ペレットの中では主な物だけでも30を越すFPやアクチニド元素が存在し、その化学形態は酸素分圧などの燃料中の諸条件によって大きな影響を受ける。さらに燃料ペレット中には径方向に温度分布が存在し、それに伴い揮発性物質の移動や被覆管界面での反応も考慮に入れなければならない。

本章の目的は高速炉用高燃焼度MOX燃料について、その燃料-FP (TRUを含む) -酸素-被覆管材の系における多相平衡状態を可能な限り完全に予測することである。具体的にはある特定の酸素ポテンシャルを仮定した条件下で燃料とFPとの多相化学平衡計算を行い、実際の照射後試験 (PIE) 等から得られている実験データ [22] と比較した。

4-3-2 計算原理

化学平衡計算とは出発原料の量を与え、ある温度、圧力下で、どのような組成の相が平衡相としてどれだけ存在するかを計算することである。化学平衡計算は、系全体の自由エネルギーが最小になるという原理に基づいている。即ち、次の式で与えられる系の全自由エネルギー、

$$GT = \sum n_i (G_i^\circ - RT \ln a_i)$$

n_i : 化学種iのモル数

G_i° : 化学種iの標準自由エネルギー

R : 気体定数

T : 温度

a_i : 化学種iの活量

が全元素の量が保存される条件下で、最小になるよう化学組成を決定する。本研究では化学平衡計算ソフトウェアとして"ChemSage" [23] を用いた。

4-3-3 計算条件

出発原料として高速炉環境下で燃焼度約50 GWd/tずつ約250 GWd/tの超高燃焼度まで燃焼させたMOX燃料(Pu富化度：20 %)を想定し、ペレット中に存在する元素の量をORIGEN-2コードにより計算した。計算はウランとプルトニウム合わせて1000 kgとなる燃料について行い、以後元素の量はそこから発生したモル数として取り扱った。燃焼計算の条件および結果を表 4.1、4.2 にそれぞれ示す。生成したFPを今回は簡単のため表 4.3に示すように性質の似ているもの同士グループに分類し代表元素を決定した。今後の計算には全て代表元素関連の化合物の熱力学データを用いることとした。またこれら代表元素が各グループに存在する元素のモル数の合計量存在するものとして計算を進めた。次に代表FPが炉内で熱力学的に安定に存在しうる化学形態を予測、選定した。今回は3元系化合物までであるが表 4.4にその相状態、温度範囲および熱力学データの出典 [12,13,24-29] とともに列挙した。以上代表元素のモル数、生成系に存在すると予想される化学種、及びその熱力学データを"ChemSage"に入力し、1273 Kにおいて燃料とFPの系での多相化学平衡計算を行った。

4-3-4 結果および考察

燃焼度が250 GWd/tの超高燃焼度時におけるFPの予想される化学形態を表 4.5に示す。参考のためKleykampによって報告されているPIEの結果 [22] も合わせて示す。

本計算によって得られた、燃料中のFPの化学形態についての大まかな傾向は実際の系とほぼ一致しているといえる。このことから燃料とFPの間の多相化学平衡計算が、燃料中のFPの存在状態を知るひとつの有力な手段となり得ると考えられる。ただし計算結果とPIEの結果が対応していない箇所も存在する。例えば、ジルコニウムは実際には酸化物固溶相として存在するのに対し、本計算では $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の形態で存在した。またモリブデンも実際にはテクネチウムや白金族元素と共に合金相を形成し金属析出物として存在するのに対し、本計算では酸化物となるか、もしくはアルカリ金属元素代表のセシウム、アルカリ土類金属元素代表のバリウムとそれぞれ複合酸化物を形成した。このように本計算ではまだ完全に燃料中のFPの化学形態を評価したとは言えない。

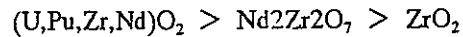
今回の研究にあたり、"ChemSage"の計算に際し、以下のような簡略化を行った。

- ①出発系の元素を族ごとに代表
- ②生成系の化合物を3元系までとした
- ③生成系の化合物を各系で1つ程度とした
- ④ペレット内を一定温度と仮定し、また物質移動を考えなかった。

このような簡略化にもかかわらず、おおまかな傾向は実際の系と一致していると言えるが、本研究の最終目的はこれらの簡略化をなくしていくことである。

特に今回の結果では燃料の UO_2 、 PuO_2 と Nd_2O_3 が単独の酸化物として存在するものとしたが、実際の系では主に酸化物固溶体として存在する。また実際にはジルコニウムの一部は ZrO_2 の形態をとり燃料母材中に固溶するとされているが、今回の計算では希土類元素の代表であるネオジム

との複合酸化物が安定であるとの結果が得られた。つまりジルコニウム系化合物の熱力学的安定性は、



となっていると考えられるが、本研究では固溶体を扱っていないためNd₂Zr₂O₇が安定となったと考えられる。同様のことがモリブデンについてもいえる。従ってより完全に燃料中のFPの化学形態を予想するには固溶体や合金あるいはより多元系の化合物の熱力学データが必要であることがわかる。

一方今回は④のような簡略化をおこなったが、実際には気体状ヨウ素やCsIがより低温領域に移動し、被覆管との界面付近で凝固することで何らかの反応に関与することが容易に想像できる。このような物質の移動を考慮に入れるならば、まずペレットを径方向に複数の領域に分けそれぞれ異なる温度での相平衡計算を行い、その結果を元に再び出発系の成分を変えて計算し直すという作業を何度か繰り返さなければならない。

従って今後は以上の点を踏まえ、以下の概念、

①多元系化合物、特に固溶体

②温度分布および物質移動

を計算に組み込んでいく予定である。

4.4 まとめ

高速炉用高燃焼度MOX燃料の挙動を評価するにあたり、MD法を用いて燃料の物性予測を、多相平衡計算プログラム"ChemSage"を用いてFPの存在化学形態の予測を行った。いずれの方法でもまだ簡単な系のみを取り扱っただけであるが妥当な結果を生むに至っている。今後はより複雑な系へと移行していく予定である。

参考文献

- [1] 平尾一之、河村雄行「パソコンによる材料設計」(1994)裳華房.
- [2] H.C. Andersen, J. Chem. Phys., 72 (1980) 2384.
- [3] S. Nose, J. Chem. Phys., 81 (1984) 511.
- [4] E. Wigner, Phys. Rev., 40 (1932) 749.
- [5] *詳しくはR. Zwanzig, Ann. Rev. Phys. Chem., 16 (1965) 16.
- [6] P. Sindzingre and M.J. Gillan, J. Phys. C : Solid State Physics, 21 (1988) 4017.
- [7] C.R.A. Catlow, Proc. Roy. Soc., A353 (1977) 533.
- [8] K. Kawamura, "Molecular Dynamics Simulations", Springer Series in Solid-State Sciences, 103 (1992) 88.
- [9] D.G. Martin, J. Nucl. Mater., 152 (1988) 94.
- [10] Thermophysical properties of mater., The TPRC data series vol.13. IFI/Plenum Data Co., New York (1970).
- [11] P. Browning et al, High Temperatures - High Pressures, 15 (1983) 169.
- [12] Japan Thermal Measurement Society, Thermodynamics Data Base for Personal Computer MALT2.
- [13] The SGTE Pure Substance and Solution databases, GTT-DATA SERVICES.
- [14] P.J.D. Lindan and M.J. Gillan, J. Phys. Condens. Matter., 3 (1991) 3929.
- [15] 樋口真一,日本原子力学会「1997秋の大会」p.697, 155.
- [16] C.S. Olsen and G.A. Reymann, "THREE-NUREG-1005(1976)", eds. P.E. MacDonald and L.B. Thompson.
- [17] J.H. Hardings and D.G. Martin, J. Nucl. Mater., 166 (1989) 233.
- [18] J.H. Hardings and D.G. Martin, J. Nucl. Mater., 166 (1989) 223.
- [19] P.G. Klemens, Proc. Phys. Soc., A68 (1955) 1113.
- [20] Thermophysical properties of matter, The TPRC data series vol.5. IFI/Plenum Data Co., New York (1970).
- [21] S. Fukushima, T Omichi, A. Maeda and M. Handa, J. Nucl. Mater., 114 (1983) 260.
- [22] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater., 131 (1985) 221.
- [23] CHEMSAGE GTT Data, GTT-TECHNOLOGIES, GTT Gesellschaft für Technische Thermochemie und-physik mbH Kaiserstraße 100, 52134 Herzogenrath, Germany.
- [24] E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konings, editor, "Thermochemical data for Reactor Materials and Fission Products", 1990, North-Holland, Amsterdam.
- [25] I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances Supplement", 1977, Verlag Stahleisen, Berlin.
- [26] S. Bernath, H. Kleykamp and W. Smykatz-Kloss, J. Nucl. Mater., 209 (1994) 128.
- [27] Yu.B. Lyskova and A.V. Vakhobov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 11(11), 2079-2080 (1975) in Russian; TR: Inorg. Mater., 11(11), 1784-1785 (1975).

[28] K.C. Mills, "Thermochemical Data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides", 1974, Butterworths, London.

[29] M.G. Adamson and J.E. Leighty, *J. Nucl. Mater.*, 114 (1983) 327.

表 4.1 燃烧条件

Fuel		$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$
^{235}U enrichment (wt.%)		0.71
	239	53.0
Pu isotope ratio* (wt.%)	240	21.9
	241	14.8
	242	10.3
Burnup ratio (%FIMA)		50~250 GWd/t
Reactor type		FBR

* Pu isotope ratio is calculated based on the spent fuel of LWR for 55 GWd/t after 5 years of cooling time.

表 4.2 燃烧計算結果

Symbol	(at.%)					
	0 GWd/t	50 GWd/t	100 GWd/t	150 GWd/t	200 GWd/t	250 GWd/t
U	80.00	72.34	65.40	58.55	52.56	47.03
Pu	20.00	18.18	16.84	15.54	14.37	13.32
Zr*	0.00	0.90	1.72	2.46	3.15	3.78
Mo*	0.00	1.27	2.44	3.47	4.39	5.22
Ru*	0.00	2.04	3.90	5.59	7.16	8.63
Cd*	0.00	0.11	0.22	0.32	0.43	0.53
Te*	0.00	0.19	0.36	0.51	0.65	0.78
I*	0.00	0.09	0.17	0.23	0.28	0.33
Cs*	0.00	1.00	1.88	2.63	3.28	3.85
Ba*	0.00	0.50	0.98	1.46	1.93	2.41
Nd*	0.00	2.19	3.82	5.99	7.64	9.15
(Kr and Xe)	0.00	1.19	2.28	3.25	4.15	4.98
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

* These values are corresponding to the sum of the amount of elements in the represented group by each symbol shown in Table 3.

表 4.3 代表元素

Element groups	→	Representative elements
Zr and Nb	→	Zr
Mo and Tc	→	Mo
Platinum family elements	→	Ru
Cd and Sn	→	Cd
Se, Sb and Te	→	Te
Br and I	→	I
Rb and Cs	→	Cs
Alkaline earth elements	→	Ba
Rare earth elements	→	Nd
Actinide elements	→	U and Pu

表 4.4 代表FP元素の炉内での予想される化学形態

(2元系)

	O	U	Pu	Zr	Mo	Ru	Ba	Nd	Cd	Te	I	Cs
U	1											
Pu	2	-										
Zr	3	-	-									
Mo	4	-	-	-								
Ru	5	6	-	-	-							
Ba	7	-	-	-	-	-						
Nd	8	-	-	-	-	-	-					
Cd	9	-	-	-	-	-	-	-				
Te	10	-	-	11	-	12	13	14	-			
I	-	-	-	15	-	-	16	-	-	-		
Cs	17	-	-	-	-	-	-	-	-	18	19	

No.	Compounds	Phase	Temperature (K)	Ref.
1	UO ₂	(s)		[13]
2	PuO ₂	(s)		[13]
3	ZrO ₂	(s)		[13]
4	MoO ₂	(s)		[13]
	MoO ₃	(s)	~1074	[24]
5	RuO ₂	(s)	~1400	[12]
6	URu ₃	(s)		[24]
7	BaO	(s)		[13]
8	Nd ₂ O ₃	(s)		[13]
9	CdO	(s)		[13]

10	TeO ₂	(sl)		[24]
11	ZrTe ₂	(s)		[24]
12	RuTe ₂	(s)	~1448	[24,26]
13	BaTe	(s)	~1743	[25,27]
14	NdTe	(s)		[28]
15	ZrI ₄	(g)		[24]
16	BaI ₂	(g)		[24]
17	Cs ₂ O	(g)		[24]
18	Cs ₂ Te	(s)	~1083	[24,29]
19	CsI	(g)		[24]
	CsI	(sl)		[24]

(3元系)

System	Compounds	Phase	Temperature (K)	Ref.
Cs-Te-O	Cs ₂ TeO ₃	(s)	~1084	[24]
Cs-Mo-O	Cs ₂ MoO ₄	(g)		[24]
	Cs ₂ MoO ₄	(sl)		[24]
Cs-U-O	Cs ₂ UO ₄	(s)		[24]
Cs-Ru-O	Cs ₂ RuO ₄	(g)		[13]
	Cs ₂ RuO ₄	(sl)	~1500	[13]
Ba-Mo-O	BaMoO ₄	(g)		[24]
	BaMoO ₄	(s)		[24]
Ba-Zr-O	BaZrO ₃	(s)		[24]
Ba-U-O	BaUO ₄	(s)		[24]
Nd-Zr-O	Nd ₂ Zr ₂ O ₇	(s)		[13]

表 4.5. 計算結果

- 1273 K -	Representative elements	Chemical states of FPs	
		Calculation	PIE [22]
Actinide elements	U	UO ₂	(U,Pu,Zr,RE)O ₂ (RE : Rare earth elements)
	Pu	PuO ₂	
Zr and Nb	Zr	Nd ₂ Zr ₂ O ₇	
Rare earth elements	Nd	Nd ₂ O ₃ , Nd ₂ Zr ₂ O ₇	
Mo and Tc	Mo	BaMoO ₄ , Cs ₂ MoO ₄ , MoO ₂	Mo-Me-Tc alloy (Me: Ru, Rh, Pd)
Platinum family metals	Ru	Ru, RuTe ₂	
Cd and Sn	Cd	Cd, CdO	Cd
Se, Sb and Te	Te	RuTe ₂	Te, CsTe _x , PdTe _x
I and Br	I	I, I ₂ , CsI	I, I ₂ , CsI
Rb and Cs	Cs	CsI, Cs ₂ MoO ₄	Cs, CsI, Cs ₂ Te, (Cs,Ba)ZrO ₃ , (Cs,Ba)MoO ₄
Alkaline earth elements	Ba	BaMoO ₄	BaO, (Cs,Ba)ZrO ₃ , (Cs,Ba)MoO ₄

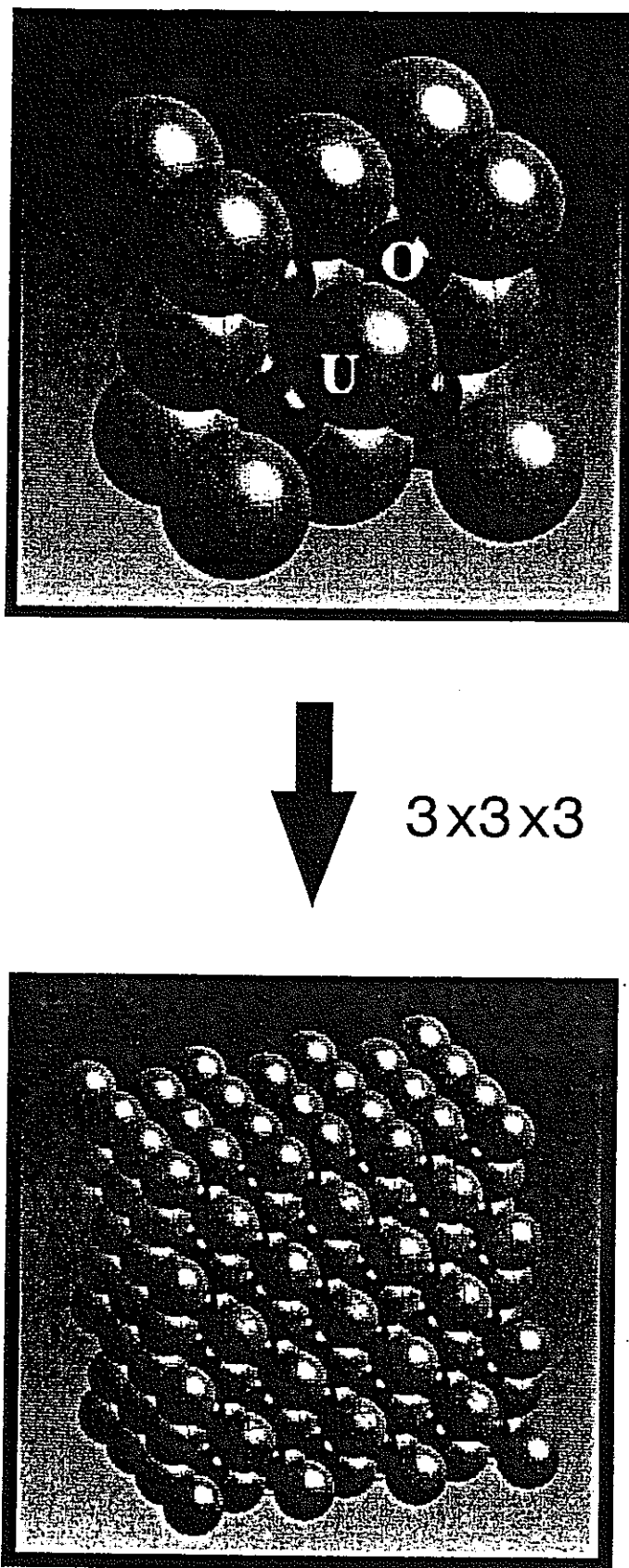


図4.1 計算体系 (UO_2 初期配置)

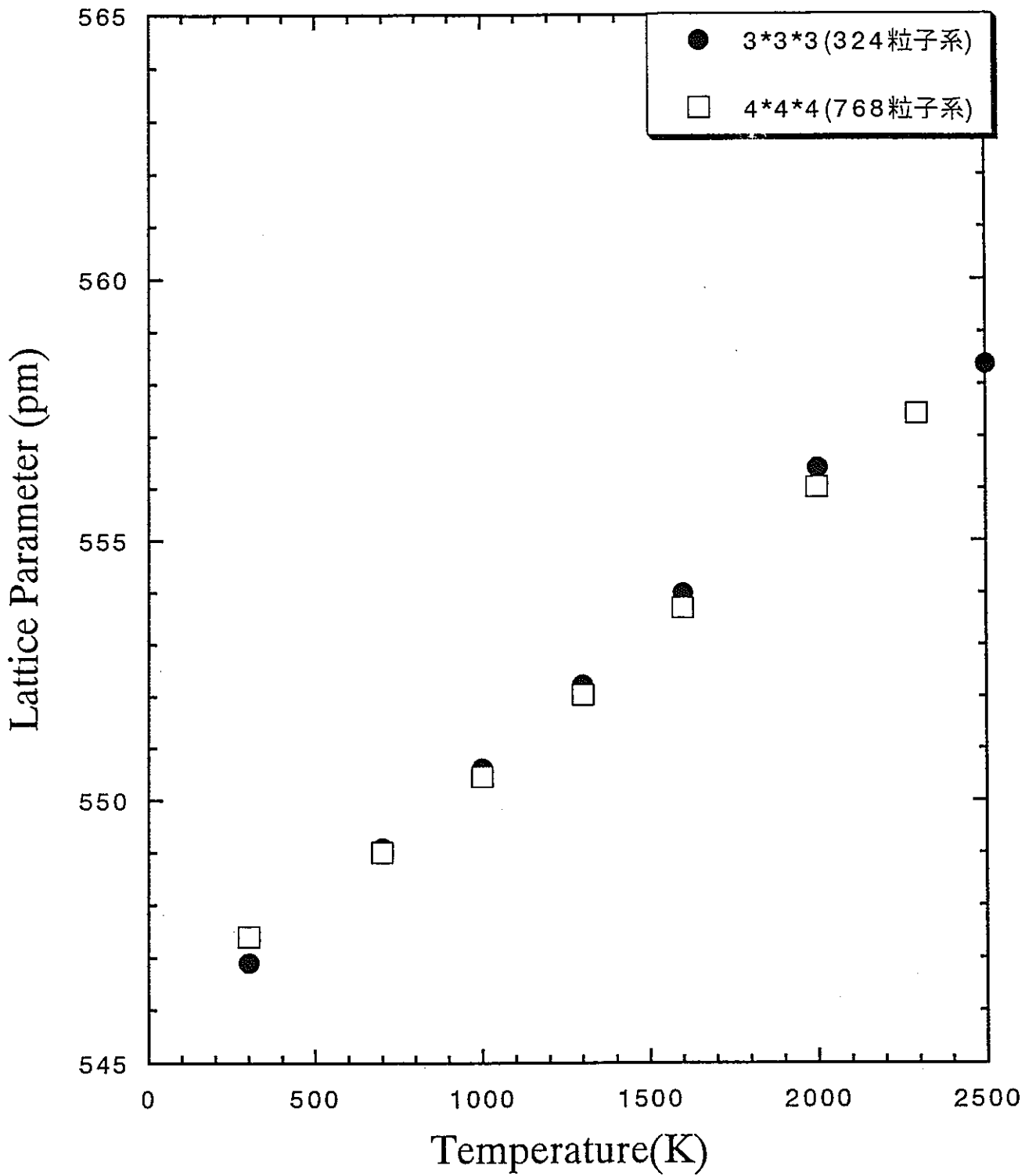


図4.2 UO_2 の熱膨張の粒子数依存性

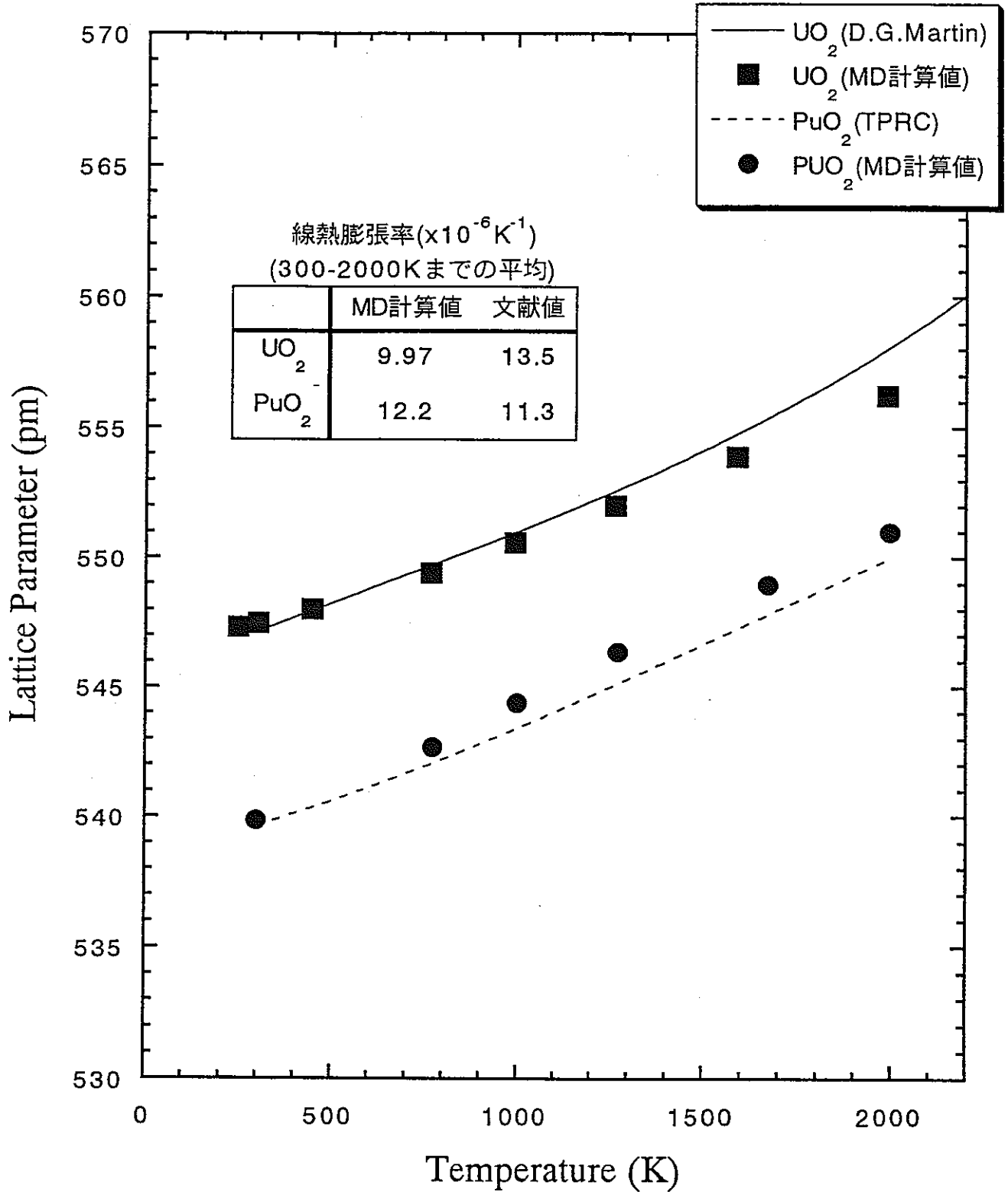


図4.3 UO₂, PuO₂ の格子定数の温度依存性
(文献値とMD計算値との比較)

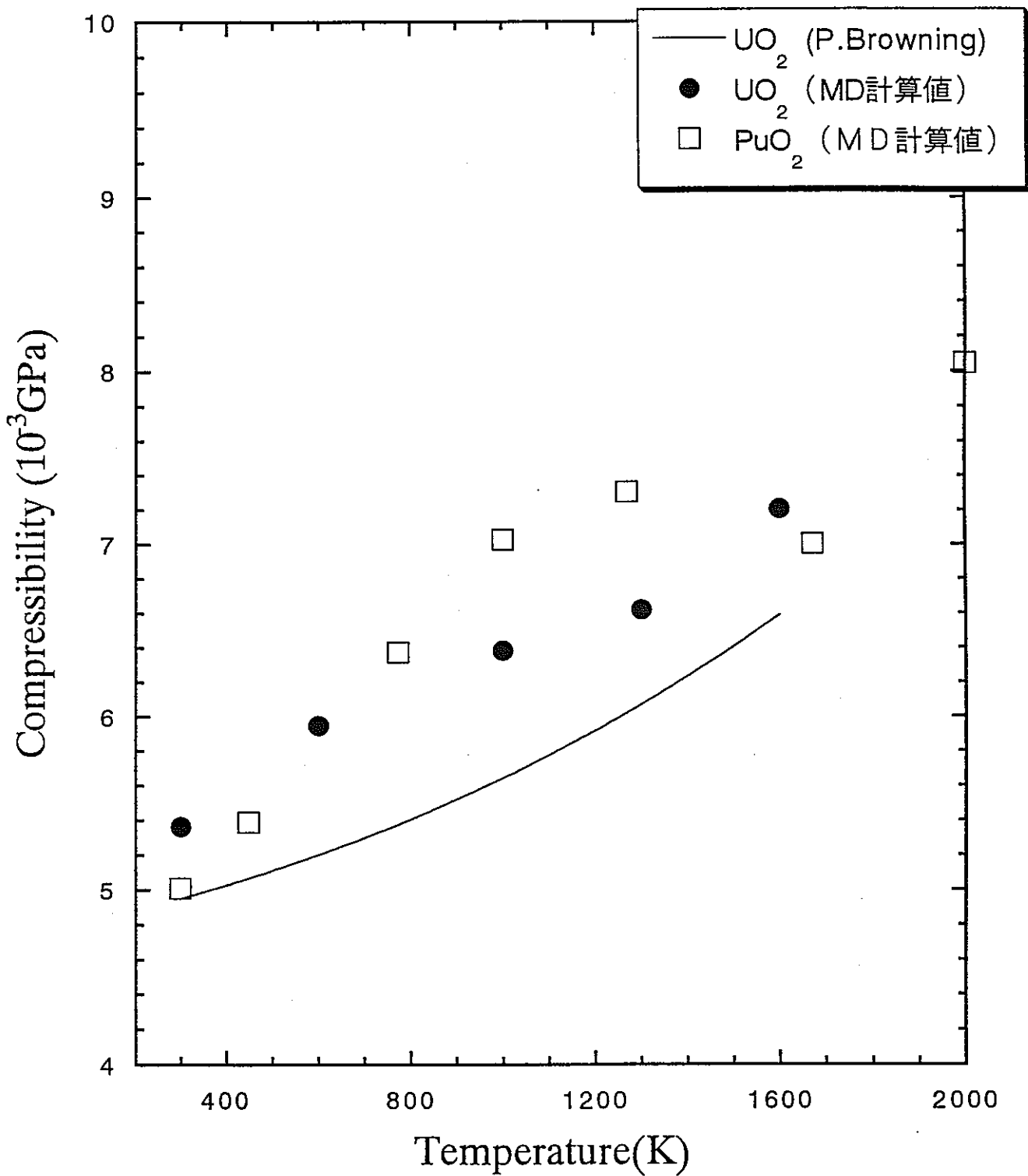


図4.4 $\text{UO}_2, \text{PuO}_2$ の圧縮率の温度変化
(MD計算値と文献値との比較)

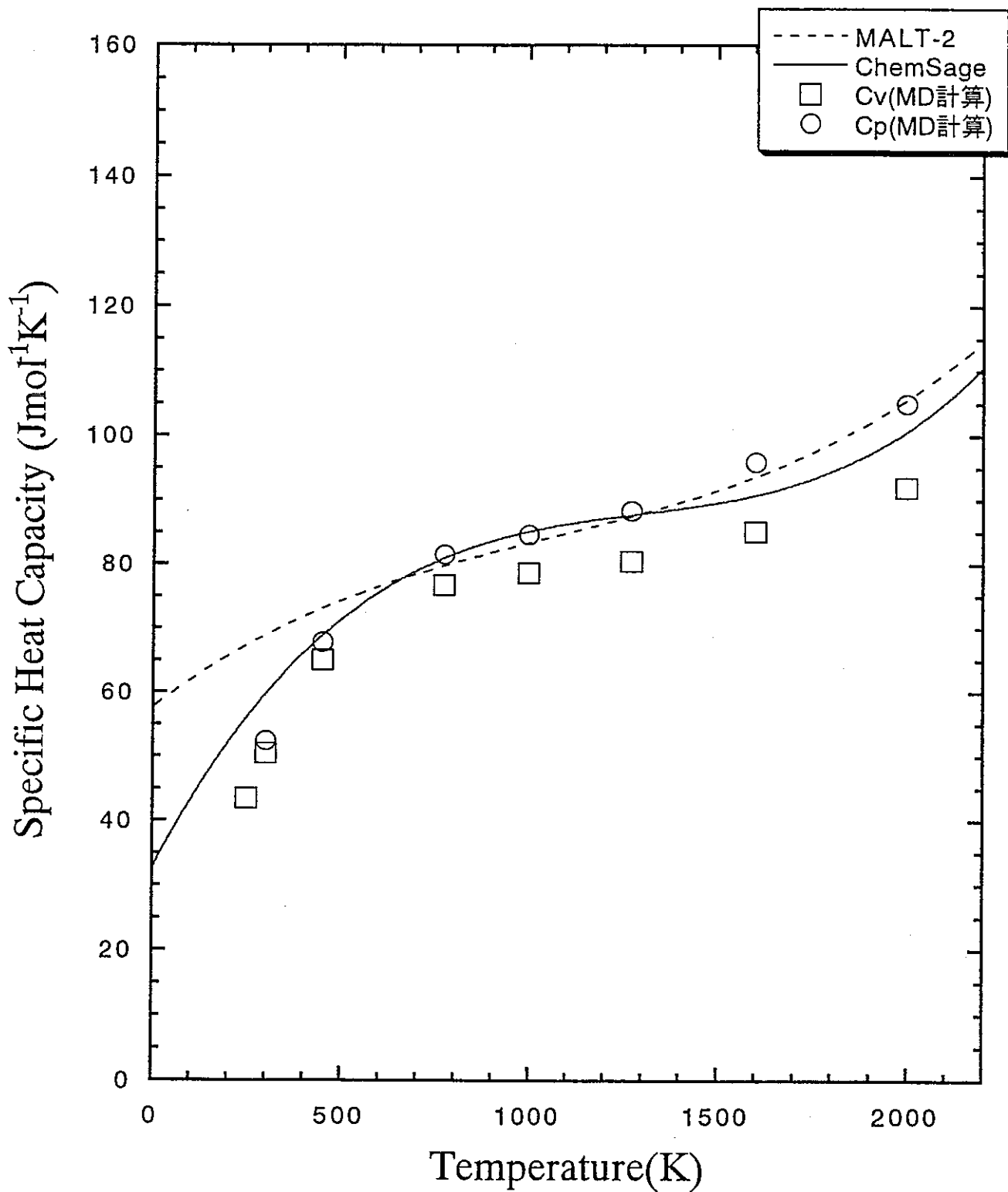


図4.5 UO_2 のモル比熱の温度変化
(MD計算値と文献値との比較)

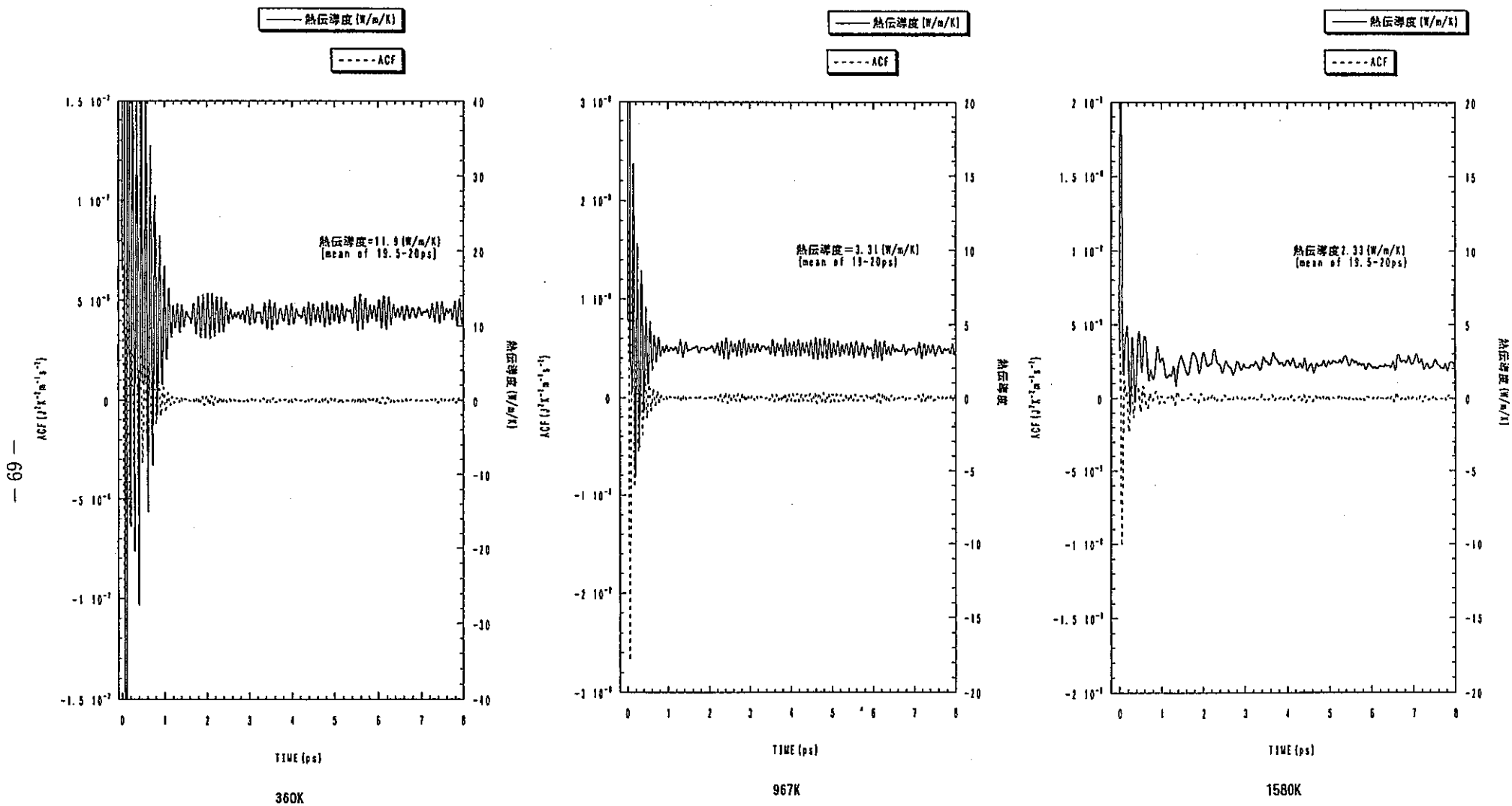


図4.6 UO_2 の熱流束相関関数の平均値と熱伝導度の時間変化

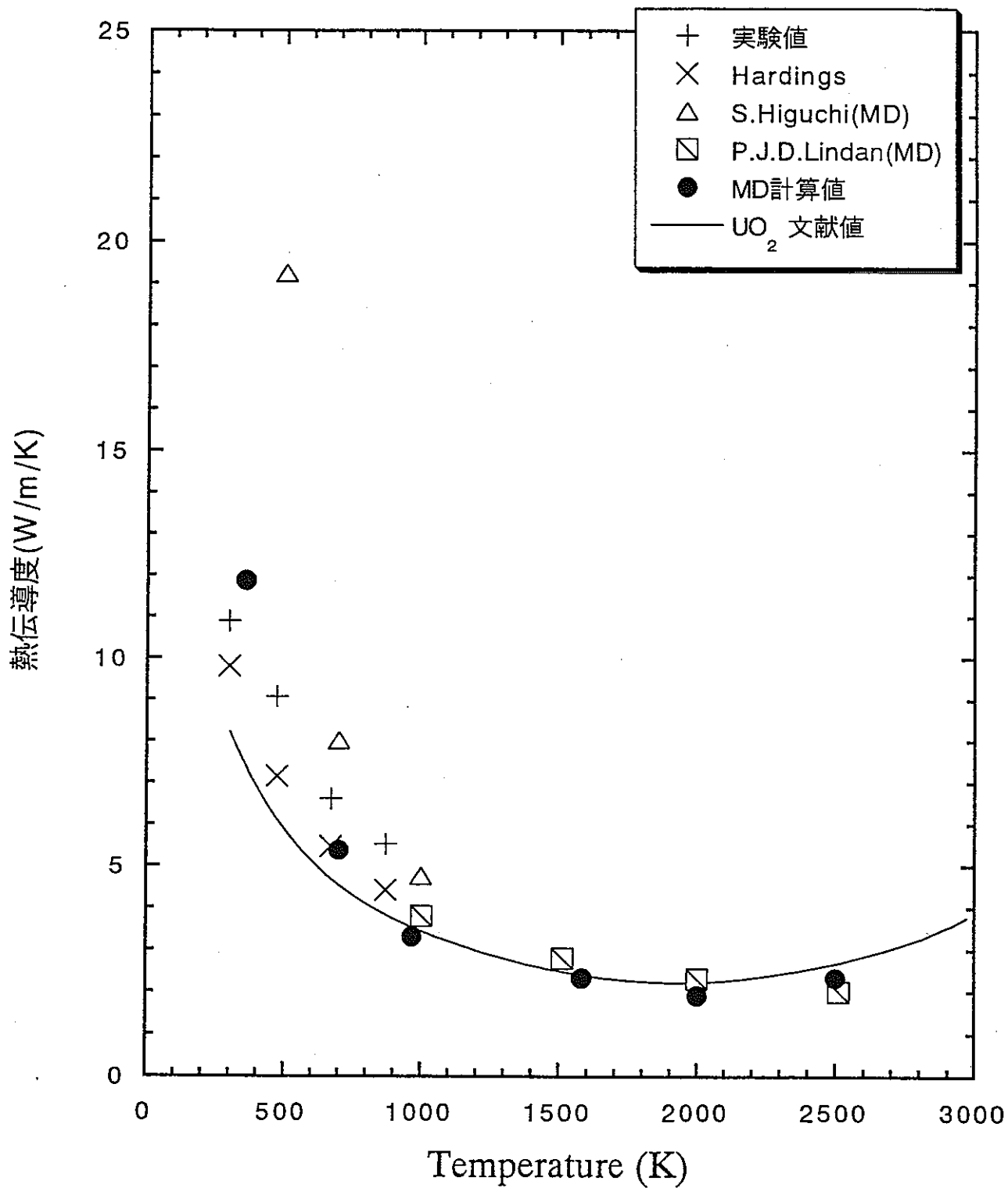


図4.7 UO_2 の熱伝導度の温度依存性

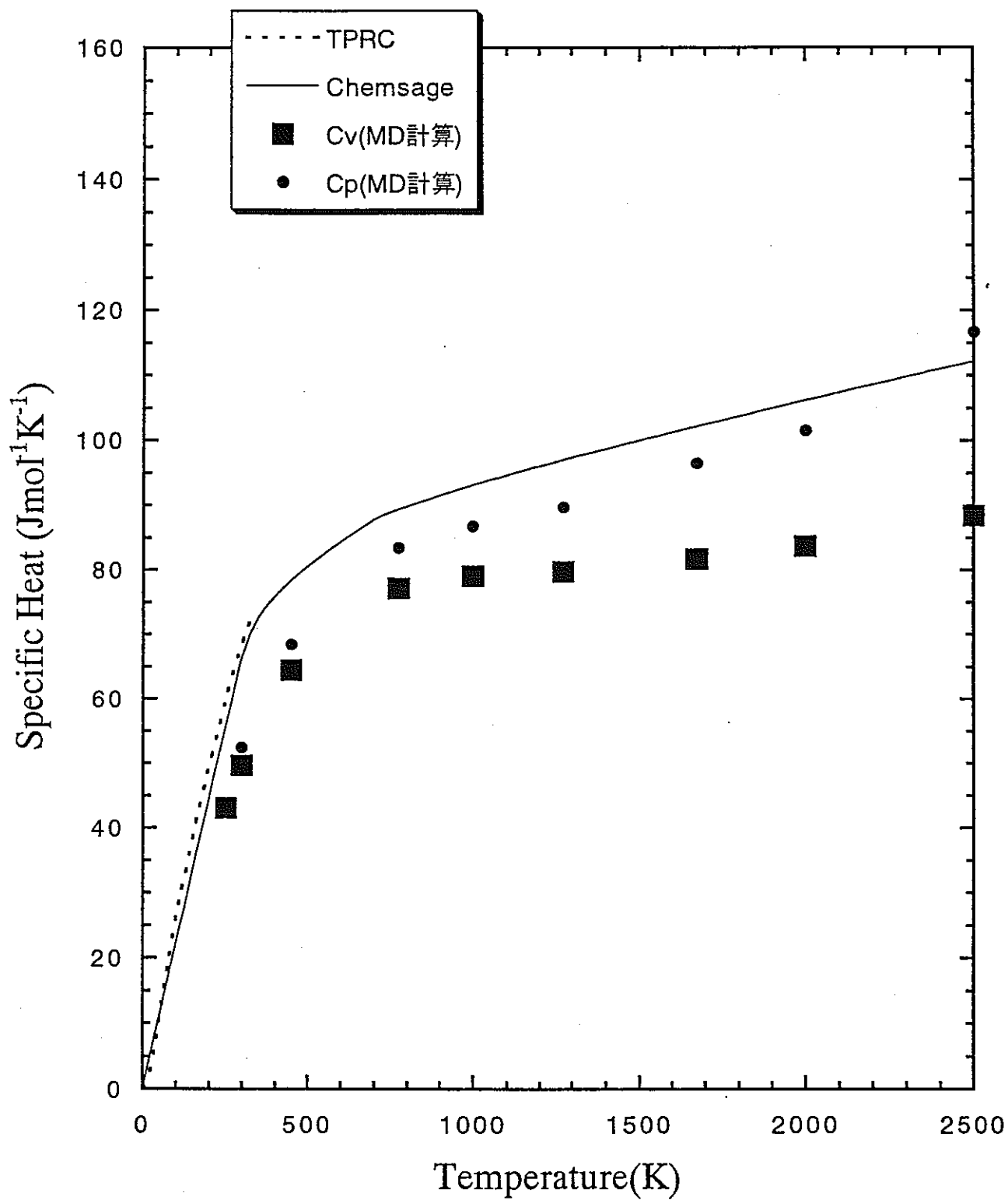


図4.8 PuO₂ のモル比熱の温度変化
(MD計算値と文献値との比較)

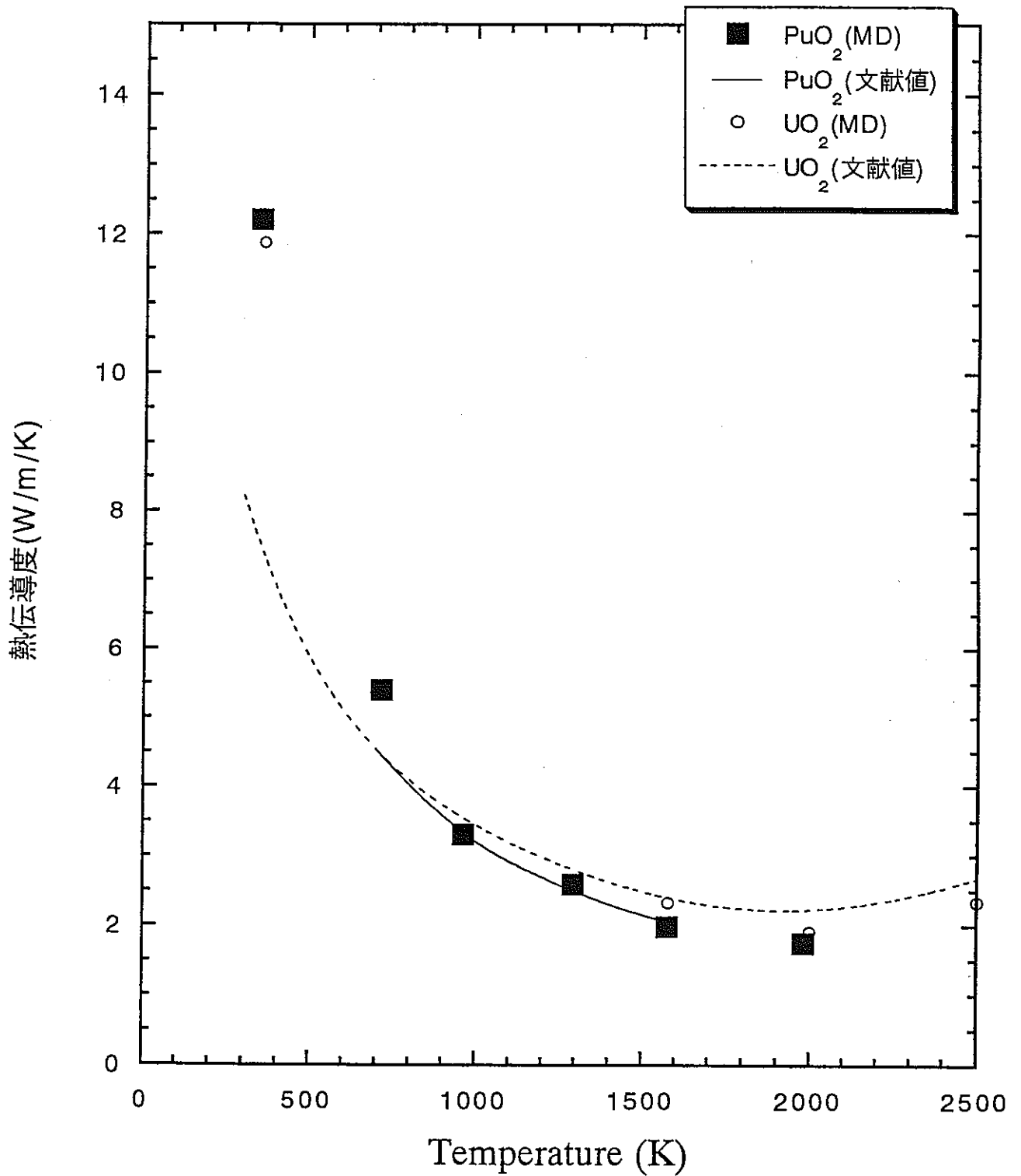


図4.9 熱伝導度の温度依存性
(UO₂ とPuO₂ の比較)

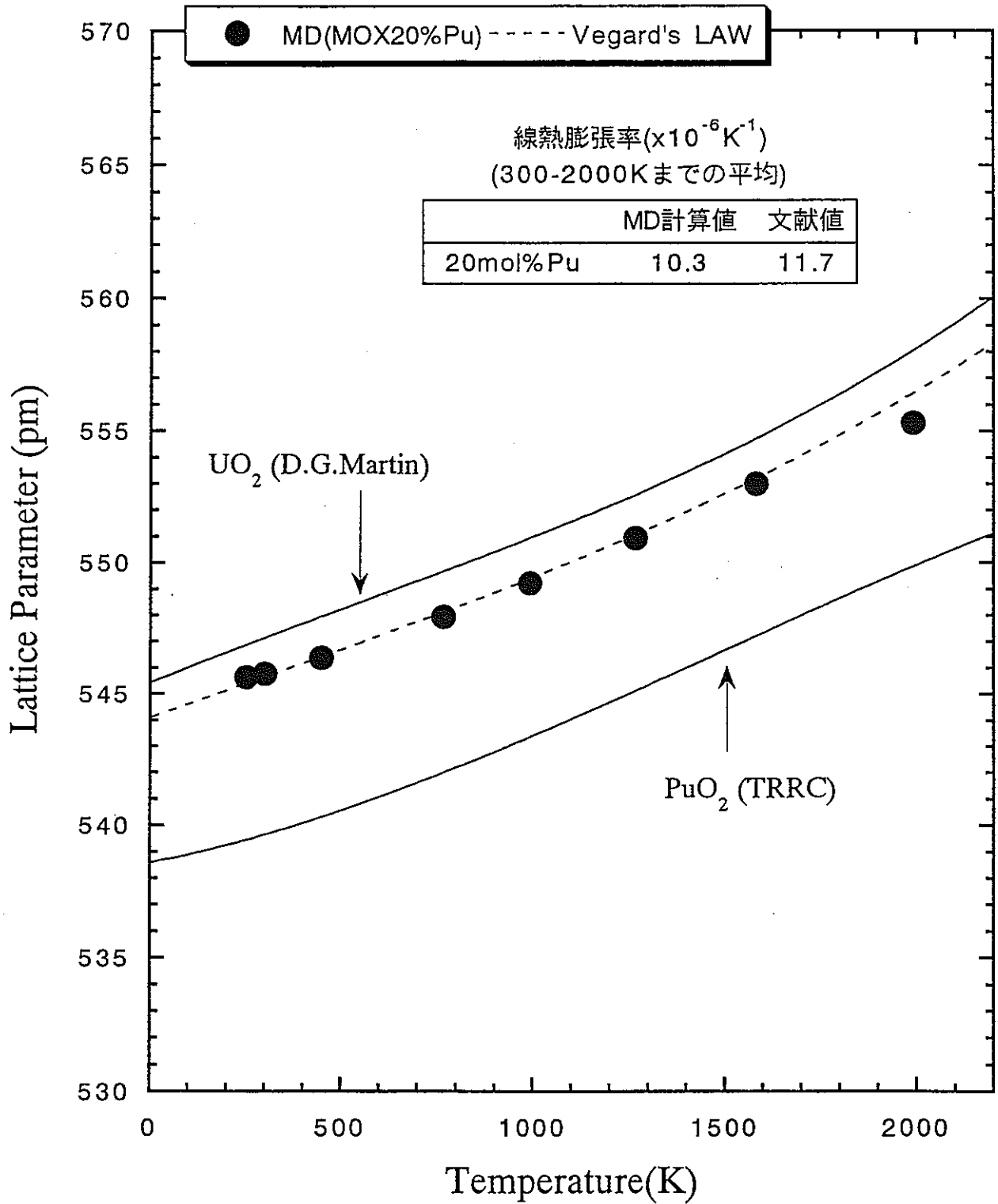


図4.10 MOXの格子定数の温度依存性
(Vegard'sLawによる値とMD計算値との比較)

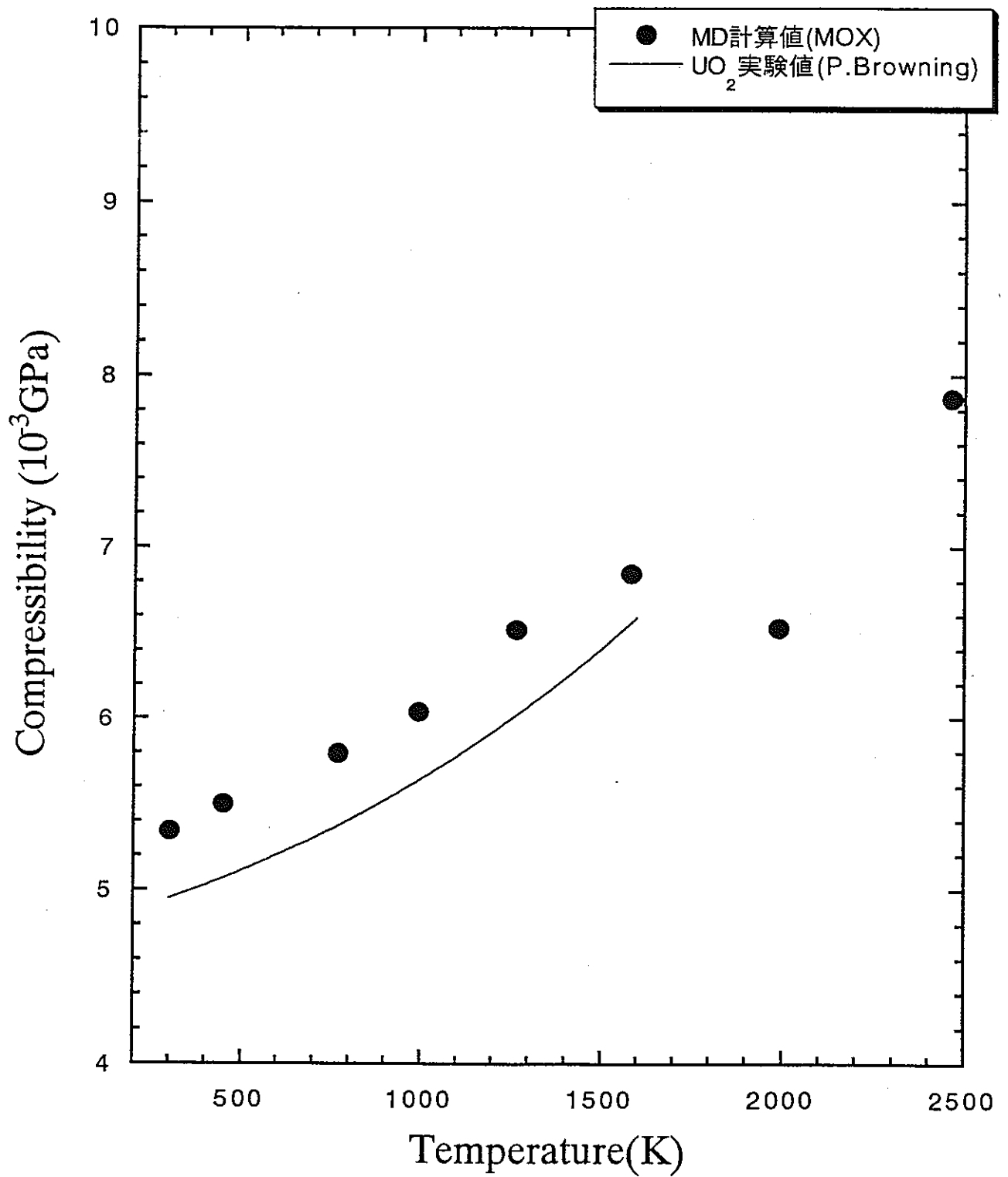


図4.11 MOX(20mol%Pu)の圧縮率の温度変化

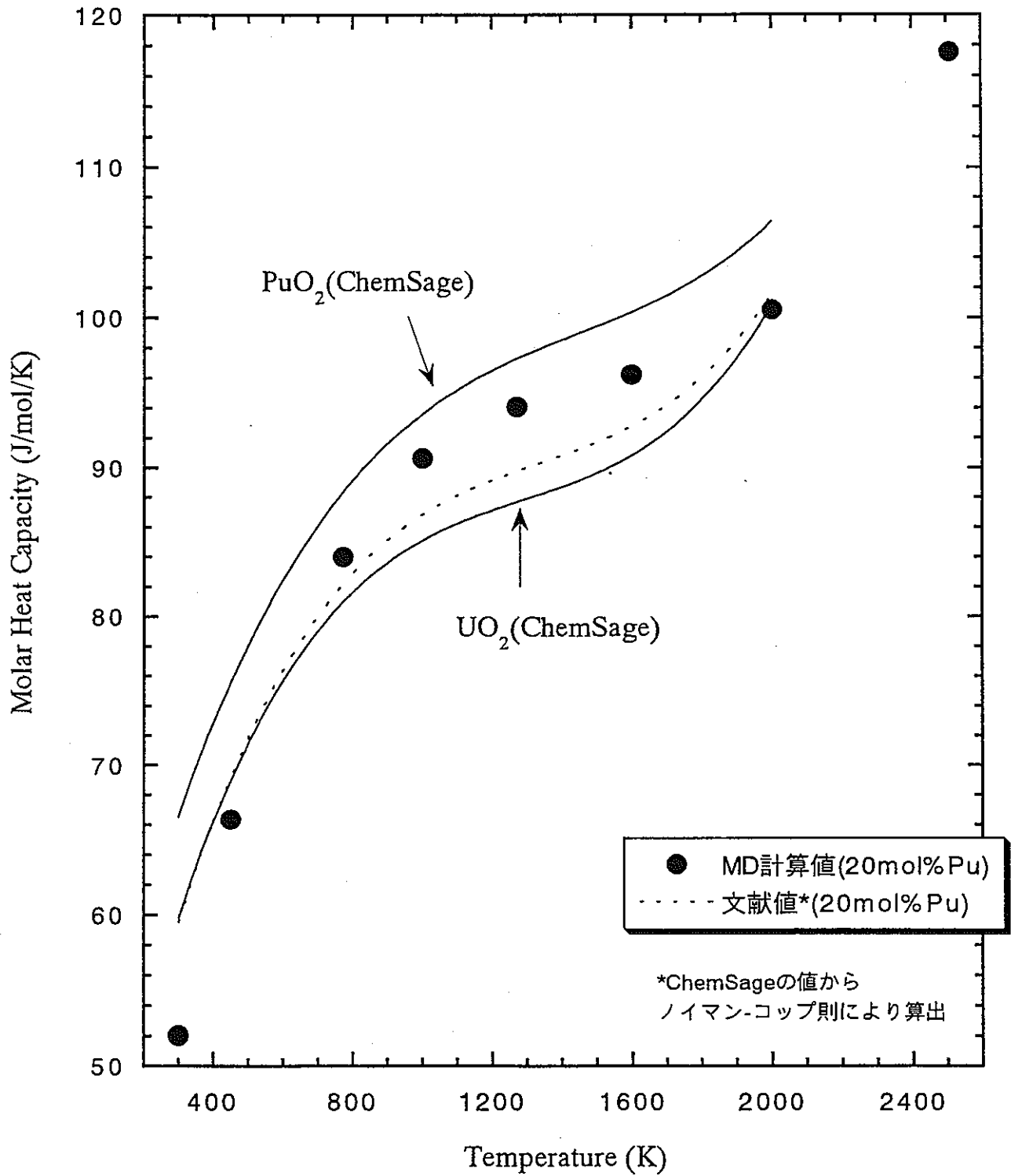


図4.12 定圧モル比熱の温度変化
(MD計算値と文献値との比較)

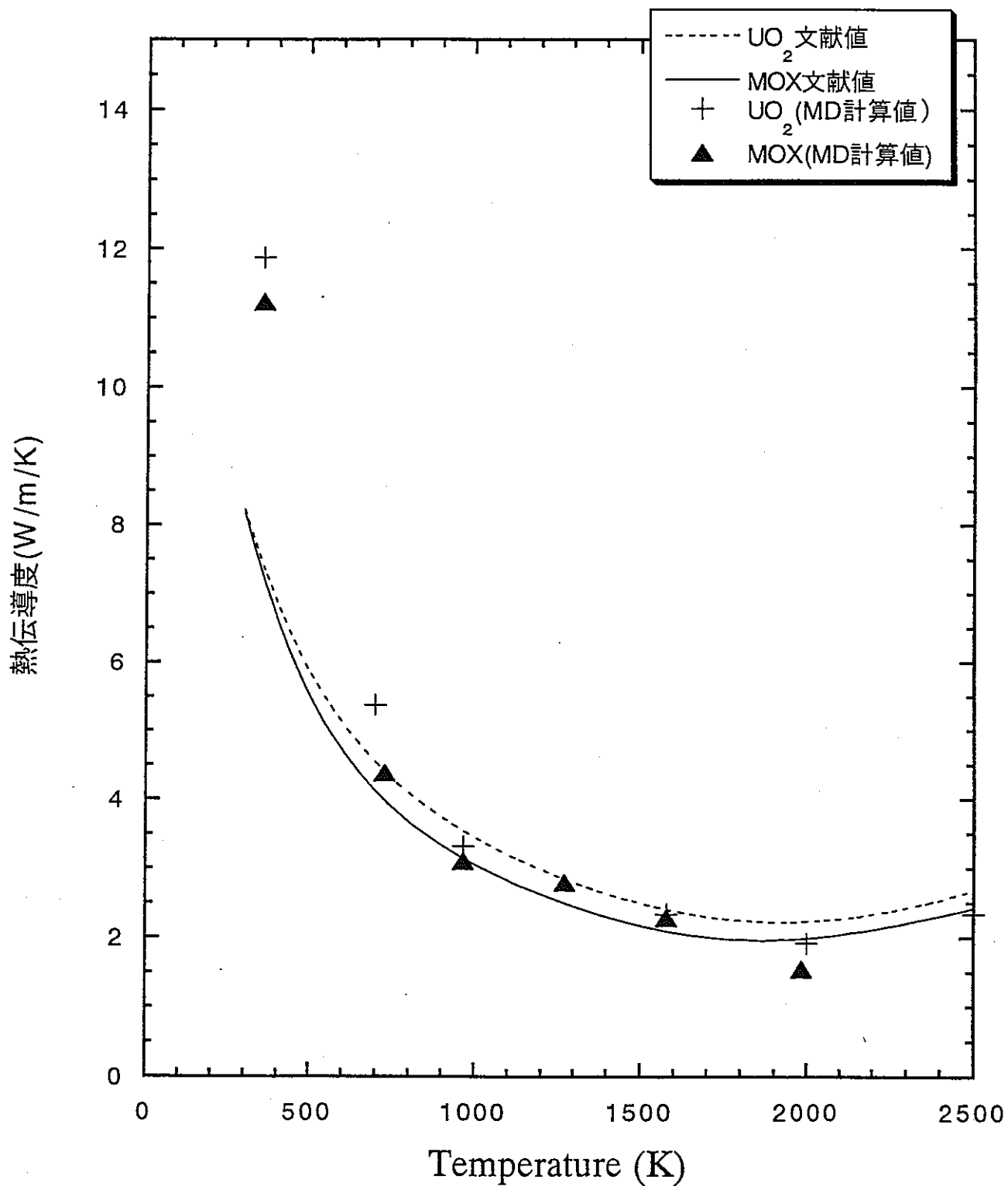


図4.13 熱伝導度の温度依存性
(UO₂ とMOXの比較)

第5章 結論

本研究は、研究協力テーマ「高燃焼度燃料の物性に関する基礎的研究」、研究協力課題「模擬燃焼燃料を用いた高燃焼度燃料の熱物性及び機械的性質に関する基礎的研究」のもとに、高燃焼度時における高速炉用MOX燃料の挙動を把握するための基礎的研究を行った。具体的には、プルトニウムをセリウムで代用した模擬MOX燃料の熱物性および機械的特性の測定、分子動力学法を用いた物性予測、燃料とFPの系での多相化学平衡計算を実施した。契約期間（平成10年11月25日～平成11年3月31日）に行った研究の概要と主要成果を以下に示す。

① 模擬燃焼MOX燃料の熱物性

プルトニウムをセリウムで代用した高速炉用模擬MOX燃料($U_{0.8}Ce_{0.2}O_2$)にFPとして希土類元素およびジルコニウムを固溶させた模擬燃焼MOX燃料、($U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y$) $O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]の熱伝導率を、室温から1400 Kまでの温度範囲での熱拡散率測定結果から評価した。添加元素濃度依存性、温度依存性について、以下の結論を得た。

1. 熱伝導率の温度依存性は、約1000 Kまでフォノン伝導の近似式、 $K=(A+BT)^{-1}$ を満足する。
2. 熱伝導率は添加元素濃度が増加するに従って減少する。 $(U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y)O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]の熱伝導率は、次式によって($U_{0.8}Ce_{0.2}O_{2\pm x}$)の熱伝導率と添加元素濃度から近似的に求める事が出来る。

$$K = \frac{K_0}{k \cdot y \cdot K_0 + 1}$$

K: ($U_{0.8-y}Ce_{0.2}M_y$) $O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr]の熱伝導率

K_0 : ($U_{0.8}Ce_{0.2}O_{2\pm x}$)の熱伝導率

y: 添加元素濃度

k=1.52 (Ndの場合)

k=8.61 (Zrの場合)

② 模擬燃焼MOX燃料の機械的特性

模擬燃焼MOX燃料、($U_{0.8-y}Ce_{0.2}Nd_y$) $O_{2\pm x}$ [M: Nd or Zr] ($0 \leq y \leq 0.13$)の機械的特性を、試料中の音速とビッカース硬度から評価した。その結果以下の結論を得た。

1. 試料の弾性定数及びビッカース硬度は、NdO_{1.5}添加の場合、添加元素濃度が増すにつれて減少する。
2. NdO_{1.5}添加試料の降伏応力は、添加元素濃度が増すにつれて減少する。
3. ZrO₂添加元素の試料については、正確な音速測定ができなかった。これについては試料内部のクラック、残留応力等が考えられる。

③ 計算機シミュレーションによる物性予測と熱化学

分子動力学法を用いて燃料の物性予測を、多相平衡計算プログラム"ChemSage"を用いて高燃焼度時における燃料中のFPの存在化学形態の予測を行った。いずれの方法でもまだ簡単な系のみを取り扱っただけであるが妥当な結果を生むに至っている。

本研究は、高燃焼度時における高速増殖炉用 MOX 燃料の挙動を把握するため、FP の蓄積が燃料物性に与える影響について調査している。第 1 章でも述べたように、燃料中に蓄積する固体状 FP は燃料中で取り得る形態によって次のような 3 つのグループに分類出来る。

- ① 酸化物燃料母材と固溶体を形成する希土類元素(Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu 等), Zr, Nb 等
- ② 酸化物となるが、酸化物燃料母材と固溶体を形成しないで析出相をつくる Ba, Zr, Sr 等
- ③ 金属または金属間化合物相として存在する Mo, Tc, Ru, Rh, Pd 等

本年度は固体状 FP のなかでも①の燃料母材に固溶する FP が燃料の諸物性に与える影響を、模擬 MOX 燃料を用いた物性測定と計算機シミュレーションによる物性予測から明らかにした。今後は②および③のグループの FP が燃料の諸物性に与える影響を調査し、高燃焼度時における高速増殖炉用 MOX 燃料の挙動を明らかにしていく予定である。