

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

— 先行基礎工学分野に関する平成11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) ,
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および機械的性質に関する基礎的研究（Ⅱ）

－先行基礎工学分野に関する平成11年度報告書（中間報告）－

（共同研究報告書）

山中 伸介¹⁾, 宇埜 正美¹⁾, 黒崎 健¹⁾

山本 一也²⁾, 滑川 卓志²⁾

要 旨

高燃焼度時における高速炉用MOX燃料の熱物性および機械的性質を評価するための基礎的研究を実施し、以下の結果を得た。

高燃焼度時に高速炉用MOX燃料中に生成する核分裂生成物（Fission Product; FP）からなるFP析出相として、FPとアクチニド元素との複合酸化物相を取り上げその基礎物性測定を実施した。酸化物相のうちペロブスカイト型BaUO₃の熱伝導率はUO₂に比べ約一桁小さい値となり、燃料ペレット全体の熱伝導率を減少させる可能性があることを確認した。またBaUO₃の弾性定数はUO₂の弾性定数の約30 %程度であることが判った。このことから燃焼が進み酸化物相が燃料母材中に析出した場合、特に偏析した場合は、燃料ペレット全体としての応力状態が不均一になり機械的特性が低下する可能性があることが判った。

また、燃料母材中に固溶する元素が燃料の物性に及ぼす影響を調査するために分子動力学法（Molecular Dynamics; MD）を用いた物性予測を実施した。計算結果と昨年度実施した実験結果との間で妥当な一致が見られ、分子動力学法がMOX燃料の物性を評価する上で重要なツールと成り得ることが確認できた。

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

*1) 大阪大学 大学院工学研究科 原子力工学専攻

*2) 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 燃料材料試験部 照射燃料試験室

Basic study of thermal and mechanical properties of high burnup MOX fuel with
simulated burnup fuel [II]

—Co-operative New Technology Research (interim report) —

Shinsuke YAMANAKA¹⁾, Masayoshi UNO¹⁾, Ken KUROSAKI¹⁾
Kazuya YAMAMOTO²⁾, Takashi NAMEKAWA²⁾

ABSTRACT

Basic study on thermal and mechanical properties of high burnup uranium-plutonium mixed oxide (MOX) fuel of fast reactor was carried out and following results were obtained.

Among the gray oxide phase with perovskite type structure, which is the major fission product, BaUO₃ was chosen and the physico-chemical properties were investigated in the present study. The thermal conductivity of BaUO₃ was about ten times lower than that of UO₂. It is suggested that decrease of thermal conductivity of fuel pellet in high burnup fuel pin arises from the low thermal conductivity of BaUO₃. The elastic properties of BaUO₃ were about 30 % lower than that of UO₂. It is suggested in high burnup fuel pellet that stress distribution loses homogeneousness and that decrease of gross mechanical properties arises from high precipitation of the gray oxide phase.

The molecular dynamics calculations were performed to evaluate the effect of dissolved element for thermal and mechanical properties of fuel materials. It can be concluded that the calculations consist with the data of literature and the experiment, which is performed in this study in last year. These results showed that the molecular dynamics simulation technique was usefulness and applicable to estimate the physico-chemical properties of MOX fuel.

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

*2) Alpha Gamma Section, Fuels and Materials Division, Oarai Engineering Center,
JNC

目 次

第1章 序論.....	1
第2章 酸化物析出相の基礎物性	2
2.1 序論.....	2
2.2 実験.....	3
2.2.1 試料作製.....	3
2.2.2 物性測定.....	3
2.3 結果.....	6
2.3.1 結晶構造.....	6
2.3.2 热伝導率.....	6
2.3.3 热膨張率.....	7
2.3.4 音速と弹性定数および硬度	7
2.3.5 電気抵抗率.....	7
2.4 考察.....	8
2.4.1 热伝導機構	8
2.4.2 機械的特性	9
2.5 結論.....	10
参考文献	12
第3章 分子動力学法による高燃焼度 MOX 燃料の物性予測.....	20
3.1 序論	20
3.2 計算方法	20
3.2.1 粒子数・初期座標・初期速度の設定.....	20

3.2.2 圧力・温度の制御	20
3.2.3 準古典的分子動力学法	20
3.2.4 熱伝導度の計算方法 (Green-Kubo 法)	21
3.3 原子間ポテンシャル	21
3.3.1 パラメーターの決定	21
3.3.2 UO_2 , PuO_2 の格子定数 (密度) - 温度-圧力関係の再現性の確認	22
3.4 結果	23
3.4.1 二酸化ウラン(UO_2)	23
3.4.2 二酸化プルトニウム(PuO_2)	24
3.4.3 U-Pu 混合酸化物 (MOX)	24
3.4.4 Bredig 転移の再現	25
3.5 結論	27
参考文献	28
第 4 章 結論	41

図表リスト

表 2.1 検定した物性	13
表 2.2 ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の結晶構造 [JCPDS]	13
表 2.3 試料詳細	14
表 2.4 音速と各種弾性定数および硬度	14
表 2.5 BaUO_3 の熱伝導率	15
表 2.6 BaUO_3 の降伏応力	15
図 2.1 BaUO_3 の X 線回折パターン	16
図 2.2 BaUO_3 の熱伝導率の温度依存性	17
図 2.3 BaUO_3 の線熱膨張率の温度依存性	17
図 2.4 BaUO_3 の電気抵抗率の温度依存性	18
図 2.5 BaUO_3 の熱伝導率に及ぼす各寄与	18
図 2.6 BaUO_3 のヤング率とビッカース硬度の関係	19
図 2.7 BaUO_3 の応力-歪み線図	19
図 3.1 計算体系 (UO_2 初期配置)	30
図 3.2 UO_2 の熱膨張の粒子数依存性	30
図 3.3 UO_2 , PuO_2 の格子定数の温度依存性 (MD 計算値と文献値との比較)	31
図 3.4 UO_2 , PuO_2 の圧縮率の温度変化 (MD 計算値と文献値との比較)	31
図 3.5 UO_2 のモル比熱の温度変化 (MD 計算値と文献値との比較)	32
図 3.6 UO_2 の熱流束相関関数の平均値と熱伝導度の時間変化	32

図 3.7 UO_2 の熱伝導度の温度依存性 (MD 計算値と文献値との比較)	33
図 3.8 PuO_2 のモル比熱の温度変化 (MD 計算値と文献値との比較)	33
図 3.9 热伝導度の温度依存性 (UO_2 と PuO_2 の比較).....	34
図 3.10 MOX の格子定数の温度依存性 (Vegard's Law による値と MD 計算値との比較)	34
図 3.11 MOX(20 mol%Pu)の圧縮率の温度変化.....	35
図 3.12 MOX(20 mol%Pu)の定圧モル比熱の温度変化 (MD 計算値と文献値との比較)	35
図 3.13 热伝導度の温度依存性(UO_2 と MOX の比較)	36
図 3.14 UO_2 の圧縮率の温度変化	36
図 3.15 各温度における UO_2 中のイオンの軌跡.....	37
図 3.16 平均 2 乗変位 (MSD)の温度依存性 (UO_2)	37
図 3.17 平均 2 乗変位 (MSD)の時間変化 (UO_2 , 2500 K)	38
図 3.18 UO_2 の定積モル比熱計算値の温度変化	38
図 3.19 PuO_2 中のイオンの軌跡 (2500 K).....	39
図 3.20 MOX (20 mol%-Pu)の圧縮率の温度変化	39
図 3.21 MOX(20 mol%Pu)の定圧モル比熱の温度変化 (MD 計算値と文献値との比較)	40
図 3.22 平均 2 乗変位 (MSD)の時間変化 (MOX, 2500 K)	40

第1章 序論

本報告書は、大阪大学と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11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および機械的性質に関する基礎的研究」のもと、共同研究契約期間（平成11年12月13日～平成12年3月31日）に行った研究成果をまとめたものである。

高速増殖炉の実用化段階における燃料形態の最も有力な候補は混合酸化物燃料（以下MOX燃料）である。従って高速炉燃料の高燃焼度化を目指す上で照射されたMOX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技術的な困難が多く、測定例は非常に限られている。そこで本研究では、プルトニウムをセリウムで代用し、これに核分裂生成物（以下FP）構成元素を添加した模擬燃焼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燃料の熱物性およ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FPは、燃料中で取り得る形態によって以下のようない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

本共同研究において、昨年度は固体状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。今年度は②の酸化物燃料母材と固溶体を形成しない酸化物析出相の熱物性および機械的特性を解明することと、昨年度から継続して実施している計算機シミュレーションによる燃料固溶相の物性予測を完了し最終結果を得ること、の2点を目的とした。

具体的な研究項目を以下に示す。

(1) 酸化物析出相の基礎物性評価

FPとしてバリウムを、化合物としてはウランとの複合酸化物であるペロブスカイト型 BaUO_3 を選定し、熱伝導率、熱膨張率などの熱物性および弾性定数、硬度などの機械的特性、さらに電気抵抗率などの電気的特性を測定した。

(2) 計算機シミュレーションによる物性予測の総括

FPとして希土類元素を固溶させたMOX燃料の熱物性、機械的特性を分子動力学（Molecular Dynamics : MD）法を用いて予測し、昨年度からの結果と合わせて燃料固溶相の物性予測についての最終結果を得た。

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～3章で記述し、4章で総括した。

第2章 酸化物析出相の基礎物性

2.1 序論

高速増殖炉の実用化段階における燃料形態の最も有力な候補は混合酸化物燃料(以下 MOX 燃料)である。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。MOX 燃料の熱物性および機械的特性は、原子炉設計上欠くことのできない、しかも燃料の挙動を直接的に支配する重要な因子である。高燃焼度時における MOX 燃料の熱物性および機械的特性は、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、構造および組織の変化、FP の蓄積が原因で起こる化学的、物理的変化などによって複雑な影響を受ける。

MOX 燃料の熱物性および機械的特性に影響を与える照射効果は、「照射による燃料物質の結晶格子レベルでの損傷欠陥」、「燃料組織の再編成、クラックの発生、焼きしまり、スエリングなどの燃料ペレットの構造的変化」、および「燃料構成元素の再分布、FP の蓄積、化学量論組成の変化などの化学組成変化」などがあげられるが、本研究ではこれらのなかでも FP の蓄積とそれがもたらす燃料の組成変化に注目した。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できる[1,2,3]。

- 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 FP の生成量は全固体状 FP のほぼ 3 分の 1 に相当する。昨年度我々はこの固溶 FP が燃料ペレットの熱物性および機械的特性に与える影響を、模擬燃料を用いた実験と計算機シミュレーションにより詳細に調査し明らかにした[4]。燃焼度が進んだ酸化物燃料では、第二グループの Ba, Zr, Sr が $(Ba,Zr,Sr)UO_3$ 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、酸素ボテンシャルに依存して、お互いに合金を形成、析出し、さらに燃料内を移行する。燃焼が進んだ際の燃料ペレット全体としての物性を把握するためには、まず析出する個々の相の熱物性および機械的特性を知る必要があるが、今のところそれらに関する報告はほとんど見当たらない。例えば熱伝導率については、析出酸化物および金属間化合物の熱伝導度は、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ことが SrO, BaO, Mo, Te, Ru 等の熱伝導率データ[5]から予想されているが、実際にそれらの化合物を合成し熱伝導率を測定したという報告はない。

そこで本研究では、高燃焼度下で MOX 燃料ペレット中に析出する相の内、まず酸化物に注目し、その熱物性および機械的特性を測定した。FP としてはバリウムを選定し化合物としてはウランとの複合酸化物であるペロブスカイト型 $BaUO_3$ を対象とした。物性としては熱伝導率、熱膨張率などの熱物性、弾性定数、硬度などの機械的特性、さらに電気抵抗率などの電気的特性を測定した。

2.2 実験

2.2.1 試料作製

出発物質として二酸化ウラン (UO_2) と炭酸バリウム (BaCO_3) を用いた。試料の作製手順は以下の通りである。

- ① 化学量論比で出発物質を混合
- ② 大気中にて混合粉末を焙焼 (950 °C)
- ③ プレス機にて加圧成形
- ④ 再焼結 (1500 °C)

生成物を X 線回折法で同定し、単相の BaUO_3 の合成を確認した後、格子定数を計算した。粉末 X 線回折は、X 線に CuK_{α} 線を用い、大気中室温において、 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ の範囲で実施した。装置は(株)リガク製の X 線回折装置 RINT2000 を用いた。得られた結果より生成相の格子定数を Cohen 法により求めた。

次に得られた試料を物性測定用の形状に成型した。熱拡散率測定用の薄い円盤状試料 (直径約 10 mm × 厚さ約 1.5 mm) と、超音波音速測定用の円柱状試料 (直径約 10 mm × 厚さ約 20 mm) の 2 種類を用意した。試料の密度を体積と重さの測定により決定し、X 線回折法から求めた格子定数より理論密度を求めた。

2.2.2 物性測定

表 2.1 に本研究で測定した物性とその測定法、測定温度範囲および試料形状を示し、以下に具体的な測定条件と測定原理を説明する。

(1) 热伝導率・热拡散率

熱拡散率は真空理工製の熱定数測定装置を用いてレーザーフラッシュ法により測定した。熱拡散率を求める方法には $T_{1/2}$ 法と対数法がある。本研究の測定では $T_{1/2}$ 法より不均一照射の影響を受けにくい対数法を用いて行った。測定雰囲気は真空中で室温から約 1300 K まで約 100 K おきに測定した。

ここで対数法の原理を説明する。断熱状態にある平板試料の表面に熱パルス源で瞬間に熱を与えた時の試料の初期温度分布を $T(x,0)$ とすると t 秒後の温度分布(x, t)は、

$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x,t) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \times \cos \frac{n \pi x}{L} \int_0^L T(x,0) \cos \frac{n \pi x}{L} dx \quad (2.1)$$

で表される。ここで、 α は熱拡散率、 L は試料の厚さである。この熱伝導方程式を解く過程でラプラス変換を用いると以下の式が導かれる。

$$\frac{T}{T_{\max}} = 2 \left(\frac{L^2}{\pi \alpha t} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n-1)^2 L^2}{4 \alpha t} \right] \quad (2.2)$$

ここで T_{\max} は熱パルス照射後の試料裏面 ($X=L$) の最大温度を示している。

なおこの式は時間の短いところで収束が早いので式の第 1 項だけをとると、

$$\frac{T_1}{T_{\max}} = 2 \left(\frac{L^2}{\pi \alpha t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{L^2}{4 \alpha t} \right) \quad (2.3)$$

となり、この式を変形すると、

$$\log \left(T_1 t^{\frac{1}{2}} \right) = \log \left[2 T_{\max} \left(\frac{L^2}{\pi \alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \left(\frac{L^2}{4 \alpha} \right)^{\frac{1}{2}} t \quad (2.4)$$

となる。また、

$$\omega' = \frac{L^2}{4 \alpha} \quad (2.5)$$

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

$$\alpha = \frac{L^2}{4 \omega'} \quad (2.6)$$

で求めることができる。

さらに熱伝導率 κ は以下の式で表すことができる。

$$\kappa = \alpha d C_p \quad (2.7)$$

ここで、 α は熱拡散率、 d は密度、 C_p は比熱である。

(2) 热膨張率

(株) リガク製高温热膨張計を用いて BaUO_3 の線热膨張率を評価した。標準試料にはサファイアを用い、アンモニア分解ガス雰囲気下で室温～約 670 K の温度範囲で測定を実施した。

(3) 音波・各種弹性定数

超音波パルスエコー法を用いて試料中の音速を室温で測定した。超音波の送受信には 5 MHz のトランスジューサーを用い、その計測制御には日本マテック社 Echometer1062 を使用した。

測定原理は動液体下部に装着した縦波センサーから動液体に超音波パルスを発射させ一部を動液体先端から T_1 μs 後に、残りを試料先端から T_2 μs 後に同一センサーで受信させる。試料内部で縦波→横波→縦波モード変換をおこさせ、横のパルスを T_3 μs 後に受信する。この値から縦波音速 V_L と横波音速 V_s が(2.8)式と(2.9)式より求めることができる。尚、本研究では試料と動液体を直付けしたため $T_1=0$ である。

$$V_L = \frac{2L}{T_2 - T_1} \quad (2.8)$$

$$V_s = \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{T_2 - T_1}{D}\right)^2 + \left(\frac{T_2 - T_1}{2L}\right)^2}} \quad (2.9)$$

得られた V_L 、 V_s より各種弹性率（剛性率 G 、ヤング率 E 、体積膨張率 K 、圧縮率 β 、ポアソン

比 ν 、音速異方性係数 A を(2.10)式から(2.15)式[6]で評価した。

$$G = \rho V_L^2 \quad (2.10)$$

$$E = \frac{G(3V_L^2 - 4V_S^2)}{(V_L^2 - V_S^2)} \quad (2.11)$$

$$K = \rho \left(V_L^2 - \frac{4}{3} V_S^2 \right) \quad (2.12)$$

$$\beta = \frac{1}{K} \quad (2.13)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \cdot \frac{V_L^2 - 2V_S^2}{V_L^2 - V_S^2} \quad (2.14)$$

$$A = \sqrt{3} \cdot \frac{V_S}{V_L} \quad (2.15)$$

なお音速異方性係数を表す A 値はどの程度 1 からずれたかにより異方性の尺度としてセラミック材料の特性評価に利用できる。

さらに、プランク定数 h 、ボルツマン定数 k_B を用いてデバイ温度 θ_D を(2.16)式[7]から求めた。

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \cdot v_D \quad (2.16)$$

また v_D は音速 V_L 、 V_S および格子体積 V 、単位格子中の原子数 N と(2.17)式で関連付けられる。

$$v_D = \left[\frac{9N}{4\pi V \cdot (V_L^{-3} + 2V_S^{-3})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.17)$$

(4) 硬度

セラミック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(2.18)式で定義される[8]。

$$H_V = \frac{2P_H \sin \phi}{d^2} \quad (2.18)$$

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。微小硬度測定は松沢精機製のビッカース硬度試験器 MHT-1 により室温で実施した。測定荷重 1000 g で 14 回測定した。測定値の上下 2 点ずつ、合わせて 4 点を除き平均値を求め荷重 1000 g での硬度を評価した。

(5) 電気抵抗率

電気抵抗率を直流 4 端子法で測定した。装置としては真空理工製熱起電能評価装置 ZEM-1 を用いた。測定はヘリウム雰囲気下で約 450 K から 950 K の温度範囲で約 100 K おきに実施した。

2.3 結果

2.3.1 結晶構造

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は BO_6 八面体の傾斜・回転や原子の微小変位などの原因で結晶の対称性が低下し通常非立方晶の晶系を取る場合が多い。ペロブスカイト型結晶の幾何学的歪みを表す量は次に示す許容因子 t で定義される[9]。

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2(r_B + r_O)}} \quad (2.19)$$

ここで r_A , r_B , r_O はそれぞれ A イオン (12 配位)、B イオン (6 配位)、 O^{2-} (6 配位) の半径である。通常 t の値は 0.75~1.1 程度であり立方晶ペロブスカイトは 1 に近い値を持つ。また t が 1 からずれるに従って幾何学的な歪みは次第に大きくなる。表 2.2 に JCPDS カードとして報告されている代表的なペロブスカイト型酸化物の晶系とそれぞれの構成イオンのイオン半径および許容因子 t を示す。なおイオン半径には R.D. Shannon のデータ[10]を用いた。

図 2.1(a)に本研究により得られた生成物の X 線回折パターンを、図 2.1(b)および(c)に Cubic (立方晶) $BaZrO_3$ および Triclinic (三斜晶) $BaUO_3$ の JCPDS カードから求めた X 線回折パターンをそれぞれ示す。 $BaUO_3$ の結晶構造に関するデータは極めて少なく、唯一三斜晶であるとの報告があるが信頼性は乏しい。図 2.1 に見られるように本研究で得た $BaUO_3$ の X 線回折パターンは明らかに三斜晶 $BaUO_3$ よりも立方晶 $BaZrO_3$ に近いことが確認できる。Reatveld 法などによる精密な結晶構造解析が必要であるが、本研究で得た $BaUO_3$ の晶系は立方晶として以降の研究を進めることとする。

次に得られた X 線回折パターンから立方晶 $BaUO_3$ の格子定数を計算した。また熱物性、機械的特性および電気的特性測定用試料形状に加工した後、重量と寸法を測定し試料の密度を求めた。両試料とも密度は 80 %T.D.を超えていた。表 2.3 に格子定数と物性測定用試料の詳細を示す。

2.3.2 熱伝導率

室温から約 1300 K までの温度範囲でレーザーフラッシュ法により $BaUO_3$ の熱拡散率を測定した。降温時と昇温時の熱拡散率の値に大きな変化がみられなかつたため測定中の試料の組成変化は無かったことが確認できる。次に熱伝導率を前述したように熱拡散率と密度と比熱から評価した。ここで熱拡散率は実験で得られたものを、密度は表 2.3 に示した実測密度を用いた。また比熱、は熱力学データベース MALT2[11]から引用した BaO と UO_2 の比熱から、以下に示す Kopp の法則により評価した。

$$C_P = \sum_n X_n C_{Pn} \quad (2.20)$$

ここで X_n および C_{Pn} は各成分酸化物 n のモル分率および比熱である。なお試料中に含まれる気孔の影響を除くために得られた熱伝導率の値を以下に示す Schulz の式[12]で 100 %T.D. に補正した。

$$1 - C_D = \left(\frac{\kappa_M}{\kappa_D} \right)^{1/3} \frac{\kappa_D - \kappa_C}{\kappa_D - \kappa_M} \quad (2.21)$$

ここで C_D は分散相濃度、 κ_M はマトリックスの熱伝導率、 κ_D は分散相の熱伝導率、 κ_C は材料全体の熱伝導率である。本研究において試料の作成は空气中で行ったため分散相を空気と考えた。熱伝導率の測定範囲において空気の熱伝導率は材料全体の熱伝導率の 1 %以下と非常に小さいため(2.21)式は(2.22)式のように近似できる。

$$\kappa_M = \kappa_C (1 - C_D)^{1/2} \quad (2.22)$$

図 2.2 に(2.22)式を用いて 100 %T.D.に補正した BaUO_3 の熱伝導率の温度依存性を示す。比較のため MATPRO-11[13]より引用した UO_2 (95 %T.D.) の熱伝導率も同時に示す。 BaUO_3 の熱伝導率の値は UO_2 と比べて約一桁近く低い値であることが確認できた。このことから高燃焼度時に酸化物析出相が燃料ペレット内に分散した場合、燃料ペレット全体の熱伝導率が減少する可能性があることが判った。また BaUO_3 の熱伝導率の温度依存性はほとんど無く温度上昇と共に僅かに増加する傾向が見られた。この原因に関する詳しい考察は次節で行う。

2.3.3 熱膨張率

室温から約 700 Kまでの BaUO_3 の線熱膨張率を図 2.3 に示す。比較のため UO_2 の線熱膨張率 [14] も同時に示す。測定温度範囲において BaUO_3 の線熱膨張率は UO_2 とほぼ同程度であることが確認できた。

2.3.4 音速と弾性定数および硬度

室温における試料中の音速を超音波音速測定法により求め、前述した式を用いて各種弾性定数を評価した。またビッカース硬度も室温で評価した。得られた結果を表 2.4 に示す。比較のため UO_2 と昨年報告した($\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}$) O_2 のデータ[4]も合わせて示す。 BaUO_3 の弾性定数は UO_2 および模擬 MOX 燃料である($\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}$) O_2 の弾性定数よりも小さいことが判った。これより高燃焼度時に酸化物析出相が燃料ペレット内に分散した場合、特に偏析した場合は、燃料ペレット全体としての応力状態が不均一になり機械的特性が低下する可能性があることが判った。また BaUO_3 のビッカース硬度は UO_2 と同程度であった。なお弾性定数・ビッカース硬度などの機械的性質についての詳しい考察は次節で行う。

2.3.5 電気抵抗率

BaUO_3 の電気抵抗率 ρ の温度依存性を絶対温度の逆数として図 2.4 に示す。 BaUO_3 の電気抵抗率は測定温度範囲においておよそ $10^{-1} \sim 10^1 \Omega \text{m}$ の間の値となった。また測定温度範囲では $\log \rho$ と $1/T$ の間に直線関係が成立しており、固有伝導領域であることが判った。次に電気抵抗率の温度依存性から以下の式より電気伝導の活性化エネルギー ΔE を求めた。

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (2.23)$$

ここで ρ_0 は温度に依存しない電気抵抗率、 k はボルツマン定数である。BaUO₃ の $\log \rho$ と $1/T$ から得られた電気伝導の活性化エネルギーは 0.73 eV であった。

2.4 考察

2.4.1 熱伝導機構

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の温度依存性は $1/T$ 則を満足することが知られている。例えば前節において図 2.2 に示した UO₂ の熱伝導率の温度依存性はまさに $1/T$ 則を満足しており、この温度範囲において UO₂ の熱伝導を担うキャリアはフォノンであるといえる。一方 BaUO₃ に関してはその熱伝導率の温度依存性はほとんど無くほぼ一定であり、温度上昇と共に僅かに増加する傾向が見られた。これは測定温度範囲においてフォノン以外のキャリアも BaUO₃ の熱伝導を担っていることを示している。

一般に熱伝導率は以下の式で表されるように様々な寄与から成り立っている。

$$\kappa_{tot} = \kappa_{lat} + \kappa_{el} + \kappa_{ex} + \dots \quad (2.24)$$

ここで κ_{tot} は全熱伝導率、 κ_{lat} は格子の寄与、 κ_{el} は電気キャリアの寄与、 κ_{ex} は半導体材料に特徴的な励起子の寄与[15-18]をそれぞれ示している。また κ_{el} は以下に示すヴィーデマン・フランツの関係から電気伝導率と関係付けられる。

$$\kappa_{el} = L \cdot \sigma \cdot T \quad (2.25)$$

ここで L はローレンツ定数 ($2.44 \times 10^{-8} \text{ W} \Omega \text{K}^{-2}$)、 σ は電気伝導率、 T は絶対温度をそれぞれ示している。ここで BaUO₃ の電気抵抗率の値を用いて κ_{el} を評価した。得られた結果を全熱伝導率の結果と合わせて表 2.5 に示す。これより測定温度範囲では全熱伝導率に及ぼす電気キャリアの寄与はごく僅かであることが確認でき、大部分が格子と励起子の寄与から成り立っていることが示唆された。なお装置上の制限から、熱伝導率の測定温度範囲は室温付近から約 1200 K と広範囲であるのに対し、電気抵抗率の測定温度範囲は約 450 K から約 900 K までとなっている。

フォノンによる熱伝導率（格子の寄与、 κ_{lat} ）は平均自由行程の概念を使えば以下の式で表すことができる。

$$\kappa_{lat} = \frac{1}{3} \cdot C_v \cdot v \cdot l \quad (2.26)$$

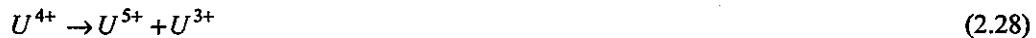
ここで C_v は単位体積あたりの格子比熱、 v はフォノン速度、 l はフォノンの平均自由行程である。高温では主としてフォノン同士のウムクラップ過程による散乱と不純物による散乱によってフォノンの平均自由行程が決定される。この場合一般にフォノンの平均自由行程 l の逆数に以下のような加成則を仮定することができる。

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_U} + \frac{1}{l_d} \quad (2.27)$$

ここで $1/l_U$ はウムクラップ過程による散乱の項、 $1/l_d$ は不純物による散乱の項である。この時 $1/l_U$

は絶対温度 T に比例し、また $1/l_d$ は定数となる。 C_v と v が高温ではほぼ一定であることを考えると、フォノンによる熱伝導率の温度依存性は $1/T$ 則に従うことが確認できる。

次に励起子の寄与について考える。電子が受け取る熱エネルギーがバンドギャップエネルギー以上の場合、電子は価電子帯から伝導帯に上がり電気伝導、熱伝導に寄与する。先に求めた電気キャリアの寄与はこれに相当する。一方電子が受け取る熱エネルギーがバンドギャップエネルギーに満たない場合、励起された電子は伝導帯まで上がらずに一つのイオン上で存在する。この時生成する電子と正孔の対（励起子）は高温になると格子点から格子点へとホッピングによって移動し同時に励起子の持つ励起エネルギーと運動エネルギーが移動する。これが熱伝導に寄与するとされている。なお励起子の電荷は中性であるので電気伝導には寄与しない。本研究では励起される対象となる電子をウランの 5f 電子と考えた。なおウラン 5f 電子の励起は以下の反応で表される。



熱伝導率に及ぼす励起子の寄与、 κ_{ex} の一般式として以下の関係が報告されている[15-18]。

$$\kappa_{ex} = \frac{16}{3} \pi \cdot k \frac{(kT)^2}{h^3} m_{ex} \cdot l_{ex} \cdot \left[\left(\frac{\Delta E_{ex}}{kT} + 2 \right)^2 + 2 \right] \exp\left(-\frac{\Delta E_{ex}}{kT}\right) \quad (2.29)$$

ここで k はボルツマン定数、 m_{ex} は励起子の有効質量、 l_{ex} は励起子の平均自由行程、 ΔE_{ex} は励起エネルギー、 T は絶対温度をそれぞれ示している。

本研究では電気キャリアの寄与が全熱伝導率に対して無視できるほど小さいことから、全熱伝導率が格子の寄与と励起子の寄与のみから成り立っていると仮定して、(2.26)式と(2.29)式の和でフィッティングした。格子の寄与に関して、(2.26)式の格子比熱 C_v とフォノン速度 v は、超音波音速測定から得られた音速とデバイ温度を用いて評価した。フォノンの平均自由行程 l については、不純物による散乱の項 l_d に $BaUO_3$ の格子定数を代入し、ウムクラップ過程による散乱の項 l_u は未知パラメータとした。励起子の寄与に関して、(2.29)式の励起子の有効質量は電子質量の 2 倍とし、励起子の平均自由行程は $BaUO_3$ のウラン原子間距離とした。

得られた結果を図 2.5 に示す。格子の寄与は温度上昇と共に $1/T$ 則に従って減少し、励起子の寄与は逆に温度上昇と共に増加する傾向が確認できた。またフィッティングにより求められた励起エネルギーは 0.25 eV となり、電気抵抗率の温度依存性から評価したバンドギャップエネルギーの 0.73 eV よりも小さい値となった。これは妥当な結果といえる。さらに格子の寄与と励起子の寄与を足し合わせると全体として温度上昇と共に僅かに増加する傾向が見られ、実測データと非常に良い一致を示した。本研究によりペロブスカイト型 $BaUO_3$ の熱伝導機構、つまり熱のキャリアとして低温では主にフォノンが、高温では主に励起子が寄与していることが明らかになった。

2.4.2 機械的特性

測定した弾性定数、ビッカース硬度から $BaUO_3$ の機械的特性を評価した。 $BaUO_3$ のヤング率 E

とピッカース硬度 H_V の関係を図 2.6 に示す。セラミックス材料の特性を表す式としてヤング率 E とピッカース硬度 H_V の間に、

$$\frac{H_V}{E} \approx 0.05 \quad (2.30)$$

の関係が提唱されている[19]。種々の核燃料セラミックスについて様々な条件下でのヤング率とピッカース硬度の関係を調査した結果、 UO_2 多結晶体（約85%T.D.）については $H_V/E=0.033$ の関係が[20]、 $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ 多結晶体（約95%T.D.）をはじめとする一連の模擬MOX燃料については $H_V/E=0.05$ の関係が[4]それぞれ得られることを確認した。本研究で対象とした $BaUO_3$ に関しては $H_V/E=0.08$ の関係が得られた。この値は大阪大学側の研究室において著者らが測定した石英ガラスの結果と非常に近い値であった。ただしこれらの機械的特性は試料の密度に大きく影響を受けることが考えられるため、密度をそろえた条件下で再度測定を行い比較検討することが望まれる。また他のペロブスカイト型酸化物（例えば $BaZrO_3$, $SrUO_3$ など）についても同様の測定を行い、酸化物析出相の機械的特性を系統的に調査することも予定している。

次に $BaUO_3$ の降伏応力 Y を評価した。イオン結合性セラミックス材料のヤング率 E 、ピッカース硬度 H_V 、ポアソン比 ν と降伏応力 Y の間には以下の関係が提案されている[21]。

$$\frac{P_H}{Y} = \frac{H_V}{Y \sin \phi} = 1 + 1.2 \cdot \ln \left[\left(\frac{E}{Y} \right) \cdot \pi^{0.5} \cdot \frac{\cot \phi}{8(1-\nu^2)} \right] \quad (2.31)$$

ここで P_H は荷重、 2ϕ は圧子の頂角（136 度）である。この式から $BaUO_3$ の降伏応力を求めた。 $BaUO_3$ の降伏応力を UO_2 および $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の値と合わせて表 2.6 に示す。降伏応力を含めた機械的特性は材料の密度に大きく影響を受けるが、その点を差し引いても $BaUO_3$ の降伏応力は UO_2 や模擬 MOX 燃料である $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の降伏応力よりも大きな値であった。次に降伏応力とヤング率から求めた応力-歪み線図を図 2.7 に示す。これより $BaUO_3$ の場合 UO_2 や $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ に比べて傾きは小さく本研究室において測定した石英ガラスの結果と非常に近い挙動を示した。また UO_2 や $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の燃料ペレット母材は析出相である $BaUO_3$ よりもより低応力で破壊に至る可能性があることが確認できた。なお一般にセラミックス材料についてその降伏応力時の弾性歪みは約 1 %といわれている。 UO_2 や $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ に関してはこの特徴が反映されているが、 $BaUO_3$ についてはその弾性歪みは約 5 %となり通常のセラミックス材料に比べて非常に変形しやすいことが確認できた。最後に $BaUO_3$ の熱伝導率も簡単な結晶構造でありながらガラス並に低かったことを考えれば、その機械的特性もガラスに近いという今回の結果は非常に興味深いといえる。

2.5 結論

高燃焼度下において MOX 燃料ペレット中に析出する酸化物相としてペロブスカイト型 $BaUO_3$ に注目し、その各種基礎物性を測定、評価した。 $BaUO_3$ の熱伝導率は UO_2 と比べて約一桁近く低いことが確認できた。これより高燃焼度時に酸化物析出相が燃料ペレット内に分散した場合、燃料ペレット全体の熱伝導率が減少する可能性があることが判った。 $BaUO_3$ の弾性定数は UO_2 および模擬 MOX 燃料である $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の弾性定数よりも小さいこと、および $BaUO_3$ の

降伏応力は UO_2 や模擬 MOX 燃料である $(\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ の降伏応力よりも大きいことが判った。この結果高燃焼度時に酸化物析出相が燃料ペレット内に分散した場合、燃料ペレット全体としての応力状態が不均一になり機械的特性が低下する可能性があることが判った。

参考文献

- [1] J.H. Davies and F.T. Ewart, "The Chemical Effects of Composition Changes in Irradiated Oxide Fuel Materials", *J. Nucl. Mater.*, 41 (1971) 143.
- [2] H. Kleykamp, "The Chemical States of the Fission Products in Oxide Fuels", *J. Nucl. Mater.*, 131 (1985) 221.
- [3] H. Kleykamp, "The Chemical States of the Fission Products in Oxide Fuels at Different Stages of the Nuclear Fuel Cycle", *Nucl. Technol.*, 80 (1988) 412.
- [4] 山中伸介、先行基礎工学分野に関する平成 10 年度研究協力報告書, JNC TY9400 2000-004 (2000).
- [5] Y.S. Touloukian, IFI/Plenum (1973) Vol.1, 222,300 and 366 and Vol.2, 120 and 194.
- [6] Thermophysical Properties Handbook, Nippon Netsu Bussei Gakkai Youkendou, Tokyo, 1990.
- [7] H. Inaba and T. Yamamoto, *Netsu Sokutei*, 10 (1983) 132.
- [8] I.J. McColm, Ceramic Hardness, (1990).
- [9] J.B. Goodenough and J.M. Longo, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, vol. 4a, Springer-Verlag, Berlin, p. 126, (1970).
- [10] R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta. Cryst.*, A32 (1976) 751.
- [11] Japan Thermal Measurement Society , Thermodynamics data base for personal computer MALT2 (1992).
- [12] B. Schulz, "Thermal Conductivity of Porous and Highly Porous Materials", *High Temp.-High Press.*, 13 (1981) 649.
- [13] MATPRO-Version 11 (Revision 2), NUREG/CR-0497, TREE-1280, Rev. 2, August (1981).
- [14] D.G. Martin, "The Thermal Expansion of Solid UO₂ and (U,Pu) Mixed Oxides -A Review and Recommendations", *J. Nucl. Mater.*, 152 (1988) 94.
- [15] G.E. Pikus, "Thermo- and Galvanomagnetic Effects in Semiconductors, Taking into Account Variations in the Concentration of Current Carriers", *Sovit. Phys. Tech. Phys.*, 1 (1957) 32.
- [16] A.F. Joffe, "Heat Transfer in Semiconductors", *Can. J. Phys.*, 34 (1956) 1342.
- [17] E.A. Lubimova, in The Earth's Mantle, T.F. Gaskell, ed. (Academic Press, London, 1967), pp. 253-271.
- [18] C.G.S. Pillai and A.M. George, "High-Temperature Thermal Conductivity of NaCoO₃ and GdCoO₃", *Int. J. Thermophysics*, 12 (1991) 207.
- [19] 日本材料学会、「硬度と材料」、pp. 81、裳華房 (1989).
- [20] K. Yamada, S. Yamanaka and M. Katsura, "Mechanical Properties of (U,Ce)O₂", *J. Alloys and Compounds*, 271-273 (1998) 697-701.
- [21] K. Tanaka, H. Koguchi and T. Mura, *Int. J. Eng. Sci.*, 27 (1989) 11.

表 2.1 測定した物性

物性	測定法	試料形状	測定温度範囲
熱伝導率	レーザーフラッシュ法	円盤状 (10 mm ϕ × 1.5 mm)	室温～約 1300 K
熱膨張率	高温熱膨張計	円柱状 (10 mm ϕ × 20 mm)	室温～約 700 K
各種弾性定数	超音波音速測定法	同上	室温
硬度	ビッカース硬度計	同上	同上
電気抵抗率	直流 4 端子法	同上	室温～約 1000 K

表 2.2 ペロプスカイト型酸化物 ABO_3 の結晶構造 [JCPDS]

O^{2-} 「6 配位」 (1.40)	B^{4+} 「6 配位」			
	U (0.89)	Zr (0.72)	Ce (0.87)	Mo (0.65)
Ba (1.61)	Triclinic ? [0.929]	Cubic [1.004]	Orthorhombic ? [0.938]	Cubic ? [1.038]
Sr (1.44)	Orthorhombic ? [0.877]	Orthorhombic [0.947]	Orthorhombic ? [0.885]	Cubic [0.980]
Ca (1.34)		Orthorhombic [0.914]	[0.854]	[0.945]

イオン半径 → (... Å) 許容因子 → [...]

表 2.3 試料詳細

	熱伝導率測定用試料	機械的、電気的特性 測定用試料
格子定数 (Å)	4.404	
理論密度 (g/cm ³)	8.232	
試料形状	円盤	円柱
直径 (mm)	9.450	9.450
高さ (mm)	1.967	19.90
重量 (g)	0.942	9.337
実測密度 (g/cm ³)	6.828	6.689
実測密度/理論密度比 (%T.D.)	82.94	81.26

表 2.4 音速と各種弾性定数および硬度

		BaUO ₃ (81 %T.D.)	UO ₂ (100 %T.D.)	(U _{0.8} Ce _{0.2})O ₂ (95 %T.D.)
縦波音速	V _L (m/s)	3416	5288	3826
横波音速	V _S (m/s)	1993	2718	2323
音速異方性係数	A	1.011	0.890	1.051
ヤング率	E (GPa)	66.02	213.9	126.3
剛性率	G (GPa)	26.58	80.99	52.26
体積弾性率	κ (GPa)	42.63	198.5	72.14
圧縮率	β (GPa)	0.023	0.005	0.014
ポアソン比	σ	0.242	0.320	0.208
デバイ温度	θ_D (K)	255.7	379.6	321.0
ビックカース硬度	H _V (GPa)	5.464	6.353	5.430

表 2.5 BaUO₃ の熱伝導率

温度 (K)	熱伝導率 (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	
	全熱伝導率	電気キャリアの寄与
323	0.5430	
373	0.6058	
423	0.6355	
473	0.6254	1.411E-06
523	0.6079	3.471E-06
573	0.6028	8.570E-06
623	0.6100	1.834E-05
673	0.6191	3.081E-05
723	0.6222	4.724E-05
773	0.6200	8.115E-05
823	0.6211	1.511E-04
873	0.6352	1.690E-04
923	0.6645	
973	0.7000	
1023	0.7240	
1073	0.7219	
1123	0.6972	
1173	0.6802	
1223	0.7109	
1273	0.7664	

表 2.6 BaUO₃ の降伏応力

	BaUO ₃ (81 %T.D.)	UO ₂ (100 %T.D.)	(U _{0.8} Ce _{0.2})O ₂ (95 %T.D.)
降伏応力 Y (GPa)	3.357	1.697	1.796

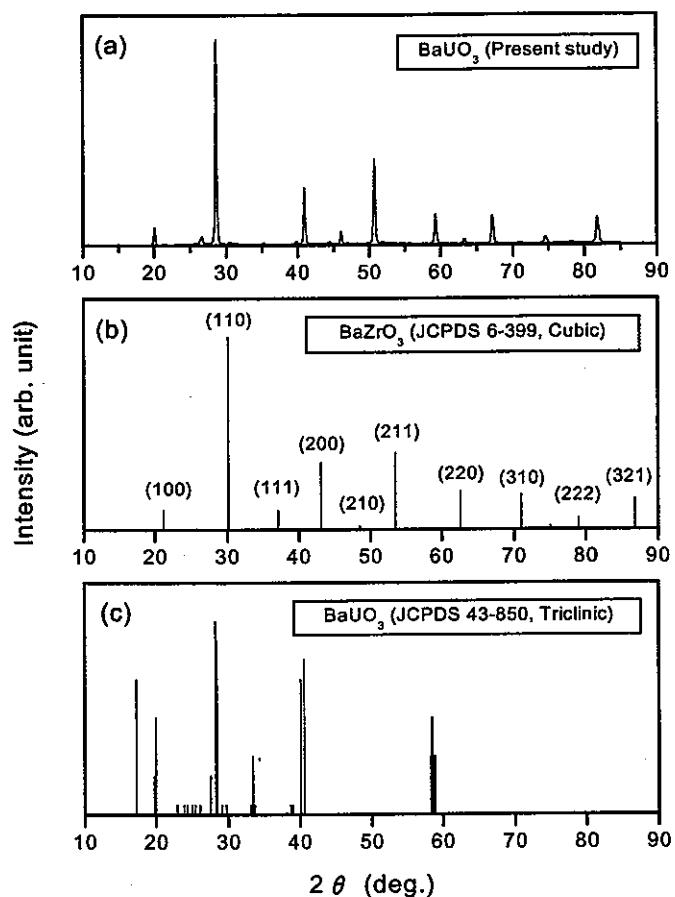


図 2.1 BaUO₃ の X 線回折パターン

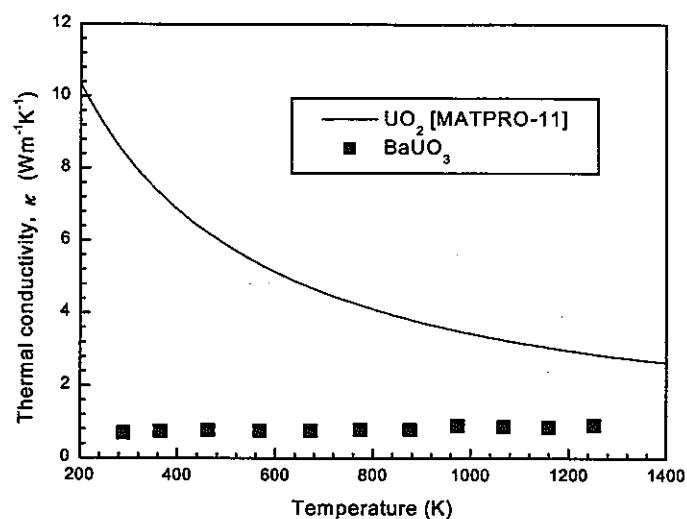


図 2.2 BaUO_3 の熱伝導率の温度依存性

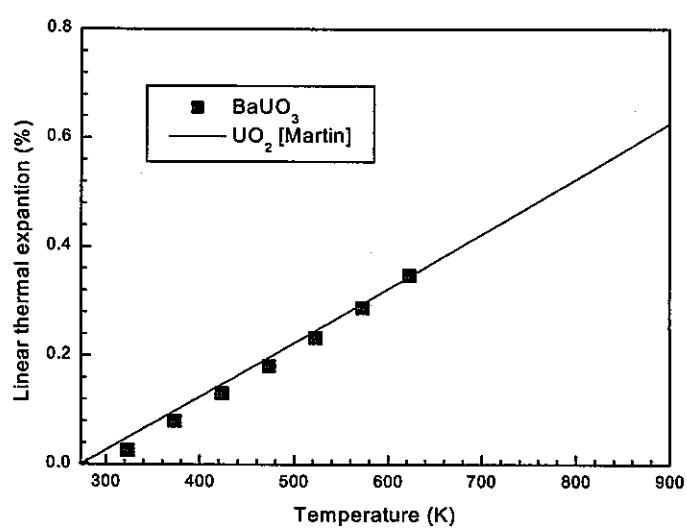


図 2.3 BaUO_3 の線熱膨張率の温度依存性

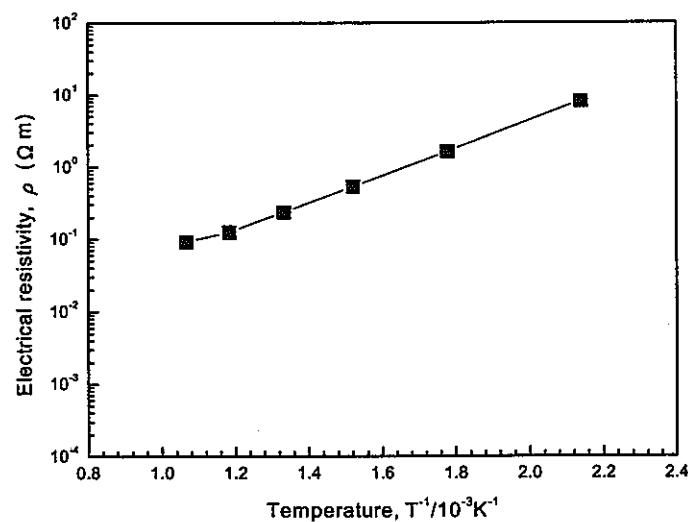


図 2.4 BaUO₃ の電気抵抗率の温度依存性

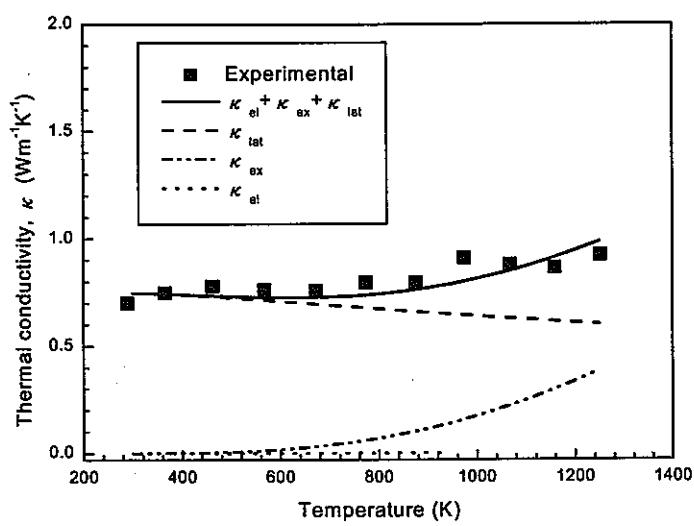


図 2.5 BaUO₃ の熱伝導率に及ぼす各寄与

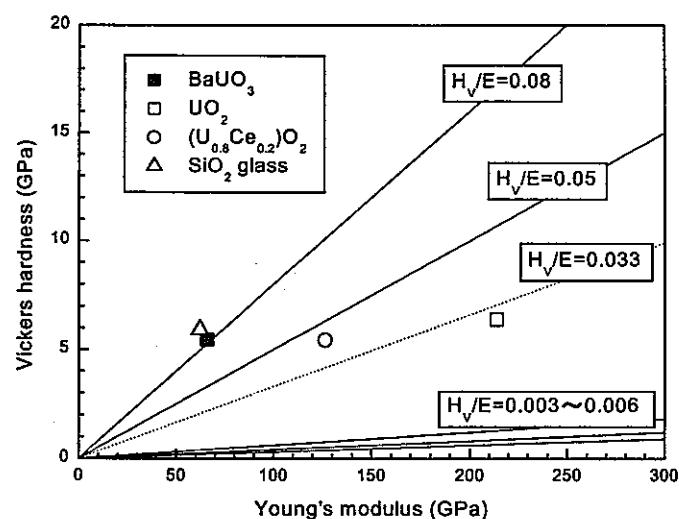


図 2.6 BaUO₃のヤング率とビッカース硬度の関係

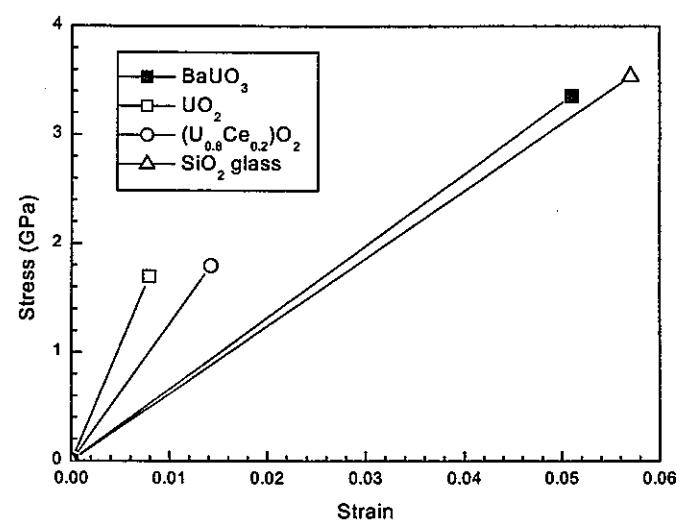


図 2.7 BaUO₃の応力-歪み線図

第3章 分子動力学法による高燃焼度 MOX 燃料の物性予測

3.1 序論

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行った。

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。

3.2 計算方法

3.2.1 粒子数・初期座標・初期速度の設定

図 3.1 のような+4 値の U イオンの 108 個と-2 値の O イオン 216 個を初期座標として CaF₂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 3.2 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 mxdortho[1]をカスタム化したものを用いている。

3.2.2 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。

3.2.3 準古典的分子動力学法

通常、分子動力学法は純粹に古典力学に従つたものであり、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

典型的 MD 法では 0 K で $3Nk_B$ 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。

3.2.4 热伝導度の計算方法(Green-Kubo 法)

平衡状態シミュレーション結果から热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揺動に対する線形応答は、热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。热伝導度に関して言えば、热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、即ち热伝導度とするものであり、現在一般的に用いられている。

3.3 原子間ポテンシャル

3.3.1 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。

UO_2 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[15][7]されており、 UO_2 や MOX 燃料などの MD 法を用いた研究では Sindzingre[6]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、 ZrO_2 や CeO_2 , PuO_2 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 SiO_2 , MgSiO_4 , Al_2O_3 , NaAlSiO_4 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 間のみに適用される。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} , β_{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 Å²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 UO₂については、UO₂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。PuO₂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CeO₂についてUO₂と同様にパラメーターを決定し、その後に室温におけるPuO₂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、PuO₂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探ったため、多少ポテンシャルの精度が落ちる可能性がある。

3.3.2 UO₂, PuO₂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。

格子定数の温度依存性の再現性を確認するために0.1 MPa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UO₂及びPuO₂の0.1 MPaにおける格子定数の温度変化と文献値[9][10]を図3.3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UO₂は格子定数がやや低くなっている。PuO₂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、高温になるにつれて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PuO₂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。

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。一方音波は正弦波的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($\beta=1/[体積弾性率]$)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UO₂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 3.4 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ため、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。

3.4 結果

前節までに 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。

3.4.1 二酸化ウラン (UO_2)

(1) 定圧モル比熱の温度依存性

UO_2 のモル比熱の計算では、先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。なお内部エネルギーの温度微分では Ralph[12]による QLLR 法を用いた。これに膨張項 ($9\alpha^2 VT/\beta$, 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[13][14]を図 3.5 に示す。MD 計算により得られた値は文献値と非常に良く一致している。

(2) 热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[15][16]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 3.6 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 ACF の単位は ($\text{J}^2\text{K}^{-2}\text{m}^{-1}\text{S}^{-2}$) である。

ACF は 0 の周りを行った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る。またそれについ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 3.7 に他の報告値[17]と共に示す。本研究で別途に行った実験値及び Hardings[18]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]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 3.7 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。

3.4.2 二酸化プルトニウム (PuO_2)

(1) 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_{dil} を加えた。Schottky 項については Manes による文献値[19]を用い、 UO_2 と同様に、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 3.8 に文献値[14][20]とともに示した。MD 計算により得られた PuO_2 の比熱の計算値は実験値と非常によい一致を示した。

(2) 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 3.9 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。

3.4.3 U-Pu 混合酸化物(MOX)

$(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ 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。MD セル中で 108 個の U 原子中 22 個をランダムに U 粒子を Pu 粒子に置換することで、 UO_2 系を MOX 化した。

(1) 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粹

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 3.10 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 3.11 に MOX の圧縮率の温度依存性を Nutt による実験値[22]と共に示す。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加する。

(2) 定圧モル比熱 C_p の温度依存性

図 3.12 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[14]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 の計算値には、MD より得られた C_v に UO_2 のショットキー項及び Small Polaron 項の 80 % と PuO_2 のショットキー項の 20 % を加えて計算したものであり、ノイマン-コップの法則に従っている。この図から、 UO_2 、 PuO_2 の格子定数、膨張率及び圧縮率を入力情報として、MOX 固溶体の比熱を推定することが出来たと言える。

(3) 热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[16]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 3.13 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[17]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。

3.4.4 Bredig 転移の再現

(1) UO_2

CaF_2 , PbCl_2 , UO_2 等の萤石型化合物では、一般にその融点の約 80 % 付近の温度点において Bredig 転移と呼ばれる拡散転移が起こることが知られている。これはアニオン副格子のみが溶融状態になるもので、転移が生じると、アニオンの拡散係数やイオン電気伝導度等が異常に増大するなどの変化が観測される。 UO_2 では中性子回折実験や Ralph[12]による比熱の解析結果から、2610 K (融点の約 84 %) において、この Bredig 転移が生じることが報告されている。また UO_2 は融点に近い高温では圧縮率及びクリープ速度が急激に増大することが知られている。Jacson[23]はこれは Bredig 転移によるアニオンの拡散がカチオンの移動を助ける様に働くためと報告している。

図 3.14 に再び MD 計算から得られた UO_2 の圧縮率の温度依存性を示した。但し図 3.4 に示したものと異なり、2800 Kまでの値をプロットした。この図から判るように、 UO_2 の圧縮率の計

算値は 2000 K から著しく増大する。これは MD セル中で Bredig 転移が起きているためと考えられる。UO₂ 中の各イオンの運動の軌跡を図 3.15 に示したが、この図から 2500 K では Bredig 転移が起こっていて、系は O イオンのイオン伝導体になっていることが判る。また図 3.16 に各イオンの平均 2 乗変位(MSD)（時間は 6 ps）の温度変化を、図 3.17 には 2500 K における MSD の時間変化を示した。これらの図から O イオンは拡散していくが、U イオンは拡散せず固体状態が保たれていること、すなわち UO₂ の Bredig 転移が MD 計算により再現されていることが判る。さらに図 3.18 に UO₂ の定積モル比熱(C_v)の温度変化を再び示した。（但し図 3.5 よりも高温までプロットした。）この図から、2200 K 付近に Bredig 転移によるものと思われるピークが見られた。これより MD セルでの転移温度は約 2200 K と考えられる。これは測定値(2610 K)よりも低いが、今回用いた MD セルは完全結晶でフレンケル欠陥の濃度が非常に低いことなどが影響していると考えられる。

Sindzingre[6]による UO₂ の MD 計算でも、この Bredig 転移を再現できたことが報告されているが、MD 計算により圧縮率や比熱への影響までトータルに評価し得た例は本研究が初めてである。MD 計算では O イオンの動きを一つ一つ追っていくことが可能であるので、転移の発生の様子やメカニズムを理解するのに役立つと考えられる。

(2) PuO₂

PuO₂ についてはこれまでに Bredig 転移の存在は確認されていない。Ralph[12]の比熱の解析結果からも Bredig 転移によるものと思われるピークは見られない。図 3.19 に MD 計算により得られた 2500 K における PuO₂ 基本セル中の各イオンの軌跡を示した。この図から MD 計算上では PuO₂ は 2500 K (融点の 93 %) においても Bredig 転移が起こらず、O イオンは格子内に留まっていることが判る。比熱 (C_v) や圧縮率、MSD にも UO₂ の時に見られたような変化は見られなかった。このことから、おそらく PuO₂ の場合は Bredig 転移が生じる前に融点に達してしまう可能性があると考えられる。本研究で用いたポテンシャルを UO₂ と PuO₂ のアニオン-カチオン間で比較すると、U-O 間の方が Pu-O 間よりも結合エネルギーが低く、この差が Bredig 転移が起こるか否かに影響するものと考えられる。

(3) MOX

MOX 固溶体 (Pu20 mol%) の圧縮率及び定圧モル比熱の温度依存性を図 3.20、図 3.21 に示した。（但し図 3.11、図 3.12 よりも高温までプロットしている。）これらの図から MOX 中でも Bredig 転移が起こっていることが判る。2500 K における MOX における MSD の時間変化を図 3.22 に示した。図 3.17 と比較すると Bredig 転移後の O イオンの拡散が MOX 中では UO₂ 中よりも抑制されていることが判る。

O イオンの拡散係数は次式で導出される。(Einstein 法)

$$D_\alpha = \frac{1}{6t} \left\langle (r_\alpha(t) - r_\alpha(0))^2 \right\rangle$$

ここで $\langle(r_a(t)-r_a(0))^2\rangle$ はイオン a の MSD である。但し MD セルでは欠陥濃度が非常に低いため、得られた拡散係数からは定性的な評価のみ行うことができる。2500 K における UO_2 、MOX の O イオンの拡散係数はそれぞれ、 $1.59 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $0.94 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ と計算され、Bredig 転移後の O イオンの拡散係数は MOX 固溶体では UO_2 中より低下することが判った。これは PuO_2 で Bredig 転移が起こらないことが原因と思われる。即ち、Pu は O との結合エネルギーが U-O 間より大きいため、固溶体では Bredig 転移において Pu 近傍の O イオンは拡散が抑制されると考えられる。

3.5 結論

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行った。MD 計算により UO_2 、 PuO_2 の格子定数、熱膨張率といった基礎的な物性データから、比熱、熱伝導率といった種々の物性を評価することができた。また MOX 固溶体の熱物性、機械的特性も評価し、その結果は実験値と良く一致した。MD 計算によりこれほど多くの PuO_2 や MOX 固溶体の物性を系統的に評価した例は今までない。今後熱伝導率の定量的評価に関して若干の改良が必要であるものの、高燃焼度 MOX 燃料の物性を評価するにあたり MD 法は有効なツールとなり得ると考えられる。

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, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature", *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 2384.
- [3] S. Nose, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods", *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 511.
- [4] E.Wigner, "On the quantum correction for thermodynamic equilibrium", *Phys. Rev.*, 40 (1932) 749.
- [5] *詳しくは E.Helfand, "Transport coefficients from dissipation in a canonical ensemble", 119 (1960) 1.
- [6] P. Sindzingre and M. J. Gillan, "A Molecular dynamics study of solid and liquid UO₂", *J. Phys. C : Solid State Physics*, 21 (1988) 4017.
- [7] C.R.A. Catlow, *Proc. Roy. Soc., A* 353 (1977) 533.
- [8] K. Kawamura, "Molecular Dynamics Simulations", *Springer Series in Solid-State Sciences*, 103 (1992) 88.
- [9] D.G.Martin,, "The thermal expansion of solid UO₂ and (U,Pu) mixed oxides - A review and recommendations", *J. Nucl. Mater.*, 152 (1988) 94.
- [10] Thermophysical properties of matter, The TPRC data series vol.13. IFI/Plenum Data Co., New York (1970).
- [11] P. Browning et al, "The origin of the specific heat anomaly in solid urania", *High Temperatures - High Pressures*, 15 (1983) 169.
- [12] J.Ralph, "Specific heat of UO₂, ThO₂, PuO₂ and the mixed oxides (Th_xU_{1-x})O₂ and (Pu_{0.2}U_{0.8})O_{1.97} by enthalpy data analysis", *J. Chem. Soc. Farady Trans.*, 2, 83 (1987) 1253.
- [13] MALT-2, パソコン用熱力学データベース,日本熱測定学会 (1992).
- [14] CHEMSAGE GTT Data, GTT-TECHNOLOGIES, GTT Gesellschaft fur Techniche Thermochemie und-physik mbH Kaiserstraße 100, 52134 Herzogenrath, Germany (1994).
- [15] P.J.D. Lindan and M.J. Gillan, "A molecular dynamics study of the thermal conductivity of CaF₂ and UO₂", *J. Phys. Condens. Matter.*, 3 (1991) 3929.
- [16] 樋口真一,「分子動力学法による UO₂の熱伝導度の評価」,日本原子力学会「1997 秋の大会」 p.697, 155.
- [17] C.S. Olsen and G.A. Reymann, "THREE-NUREG-1005 (1976)", eds. P.E. MacDonald and L.B. Thompson.
- [18] J.H. Hardings and D.G. Martin, "A recommendation for the thermal conductivity of UO₂", *J. Nucl. Mater.*, 166 (1989) 233.
- [19] L Manes, "Infrared properties and specific heat of plutonium dioxide", "Plutonium 1970 and other actinides", Part 1, p254 (1970).

- [20] Thermophysical properties of matter., The TPRC data series vol.5. IFI/Plenum Data Co., New York (1970).
- [21] S. Fukushima et al, "Thermal conductivity of stoichiometric $(Pu, Nd)O_2$ and $(Pu,Y)O_2$ solid solutions", J. Nucl. Mater., 114 (1983) 260.
- [22] A.W. Nutt and A.W. Allen, "Elastic and anelastic response of polycrystalline UO_2-PuO_2 ", J. Am. Ceram. Soc., 53 (1970) 205.
- [23] R.A. Jackson et al, Philos. Mag., part A 53 (1986) 27.

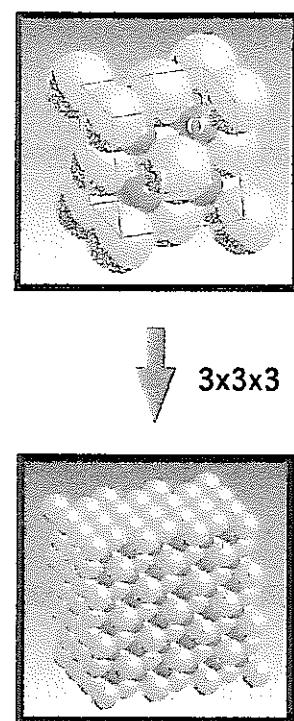


図 3.1 計算体系 (UO_2 初期配置)

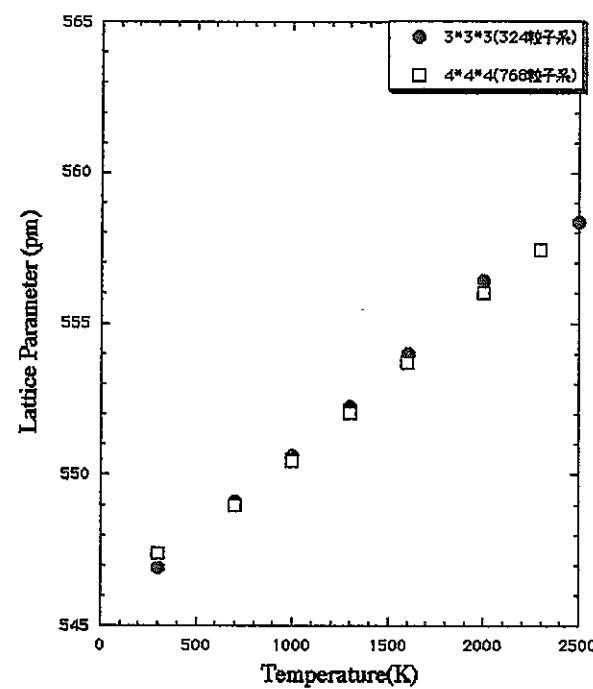
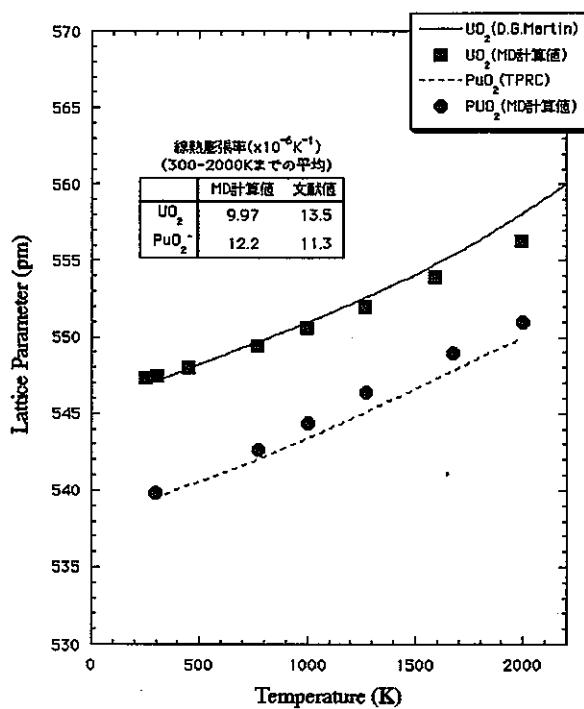
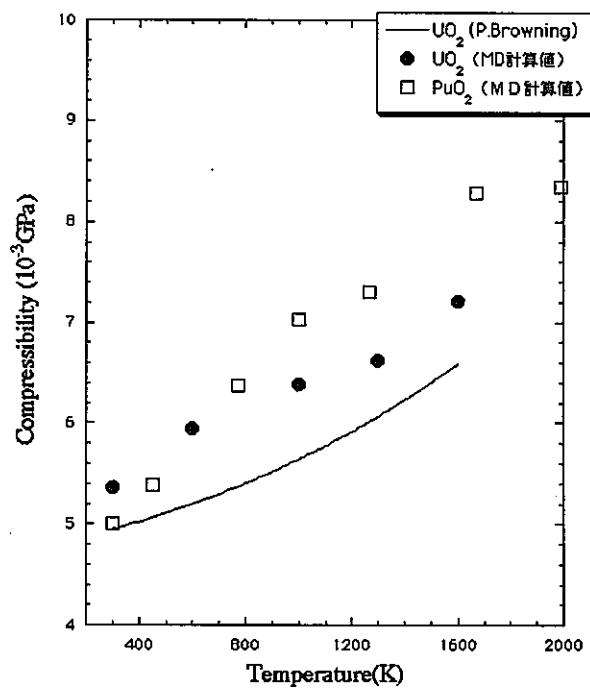


図 3.2 UO_2 の熱膨張の粒子数依存性

図 3.3 $\text{UO}_2, \text{PuO}_2$ の格子定数の温度依存性 (MD 計算値と文献値との比較)図 3.4 $\text{UO}_2, \text{PuO}_2$ の圧縮率の温度変化 (MD 計算値と文献値との比較)

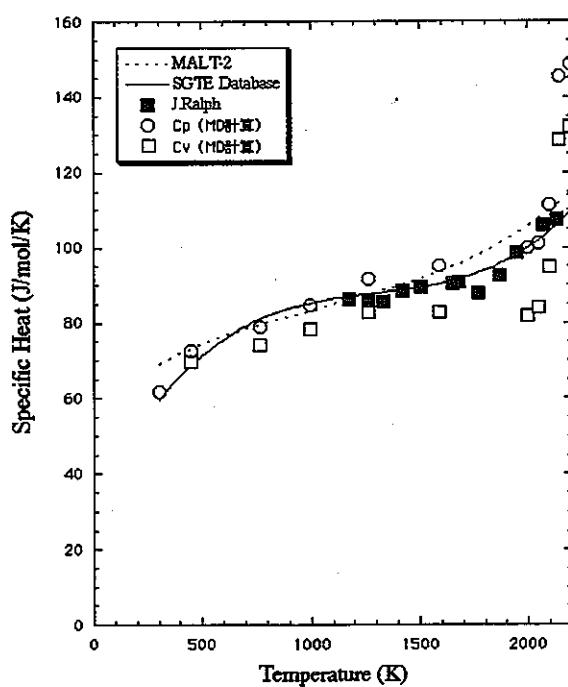


図 3.5 UO_2 のモル比熱の温度変化 (MD 計算値と文献値との比較)

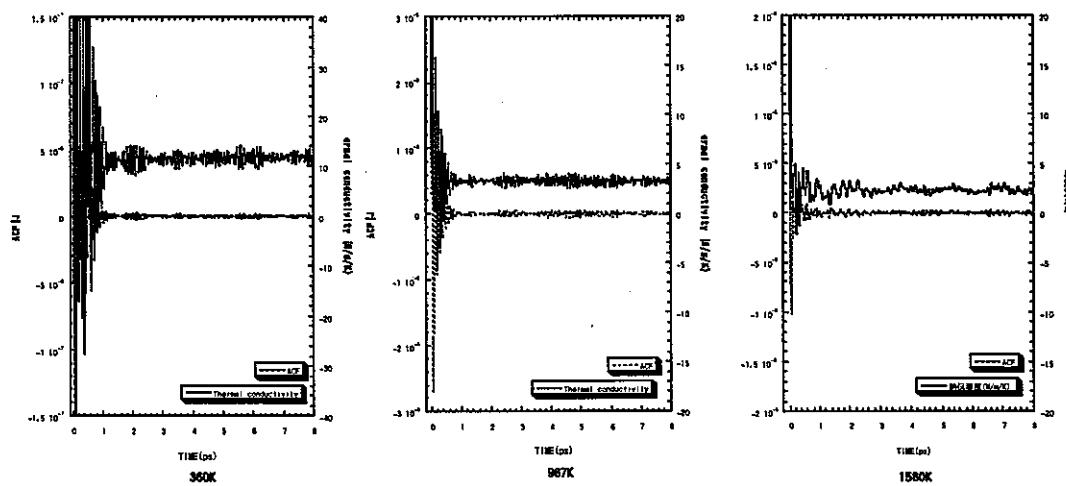
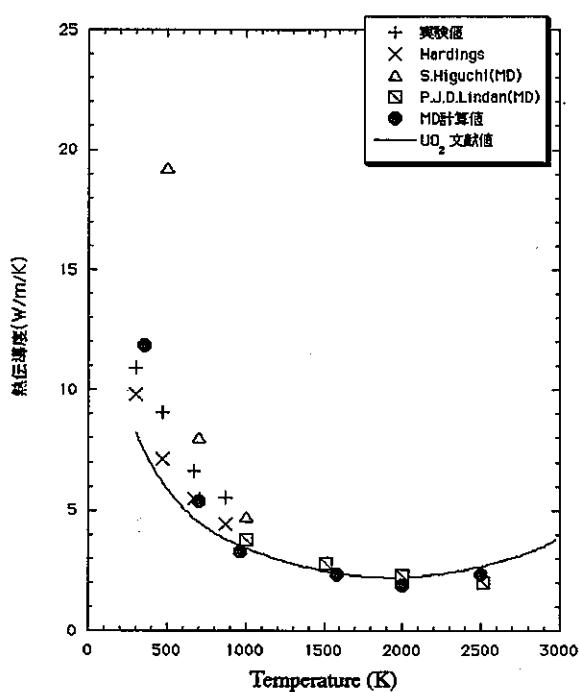
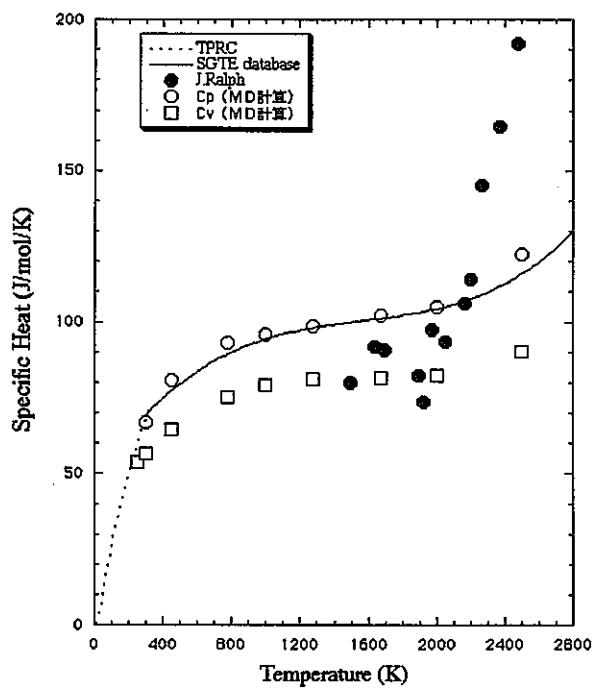


図 3.6 UO_2 の熱流束相関関数の平均値と熱伝導度の時間変化

図 3.7 UO_2 の熱伝導度の温度依存性 (MD 計算値と文献値との比較)図 3.8 PuO_2 のモル比熱の温度変化 (MD 計算値と文献値との比較)

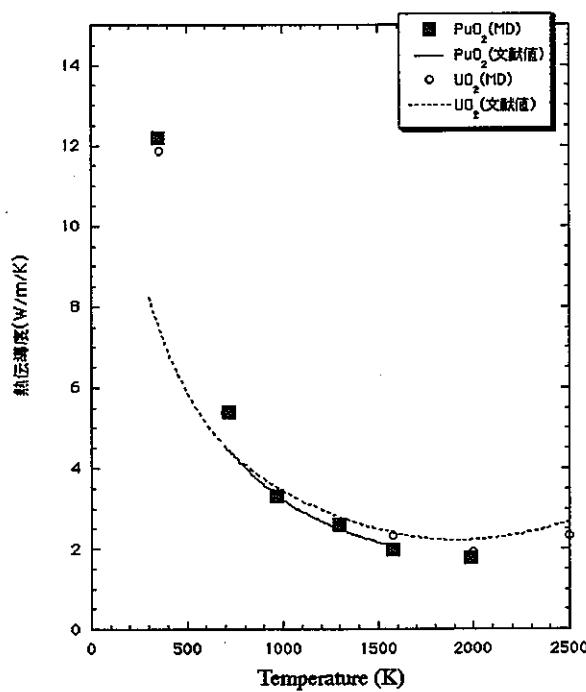
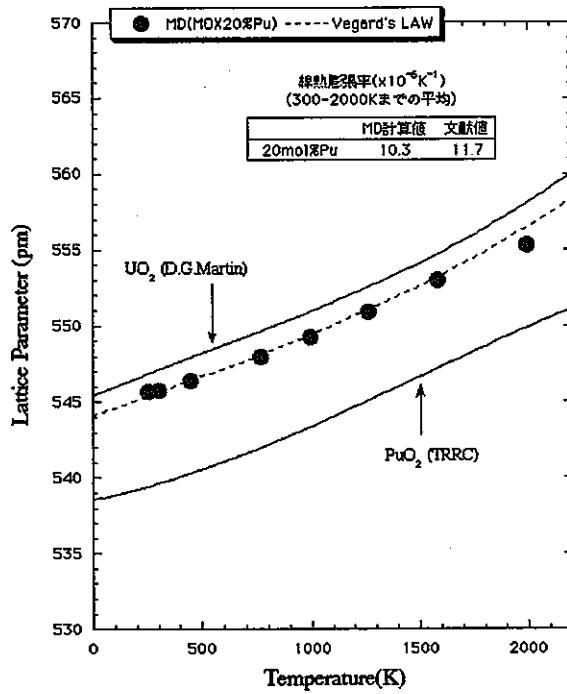
図 3.9 热伝導度の温度依存性 (UO_2 と PuO_2 の比較)

図 3.10 MOX の格子定数の温度依存性 (Vegard's Law による値と MD 計算値との比較)

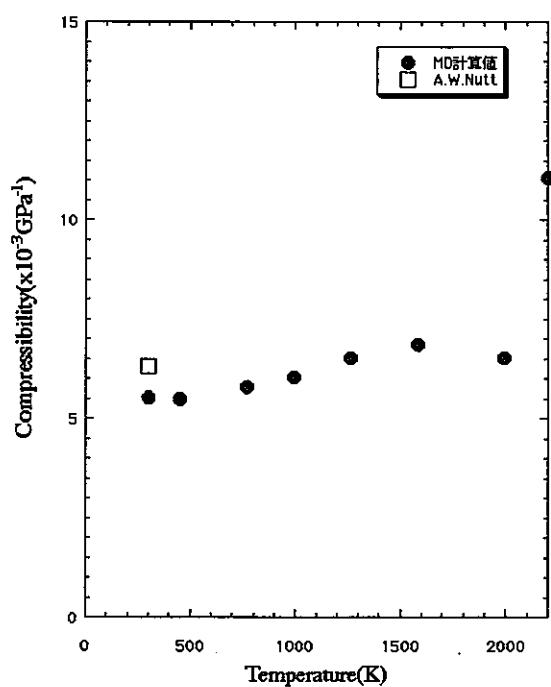


図 3.11 MOX(20 mol%Pu)の圧縮率の温度変化

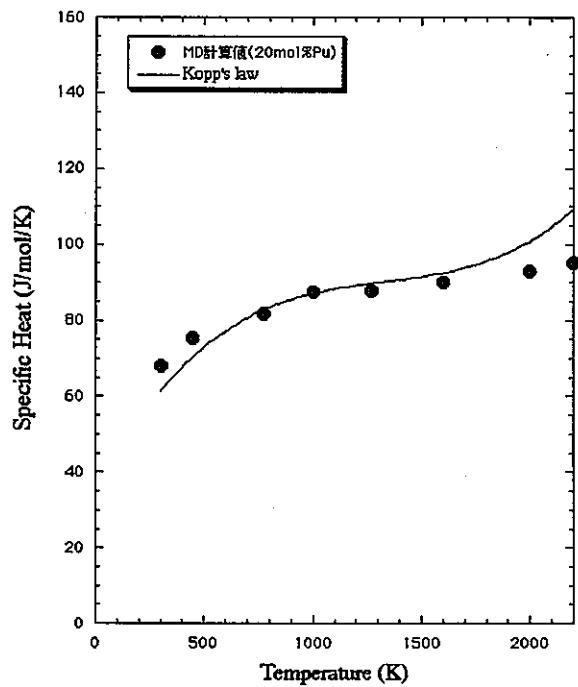


図 3.12 MOX(20 mol%Pu)の定圧モル比熱の温度変化(MD 計算値と文献値との比較)

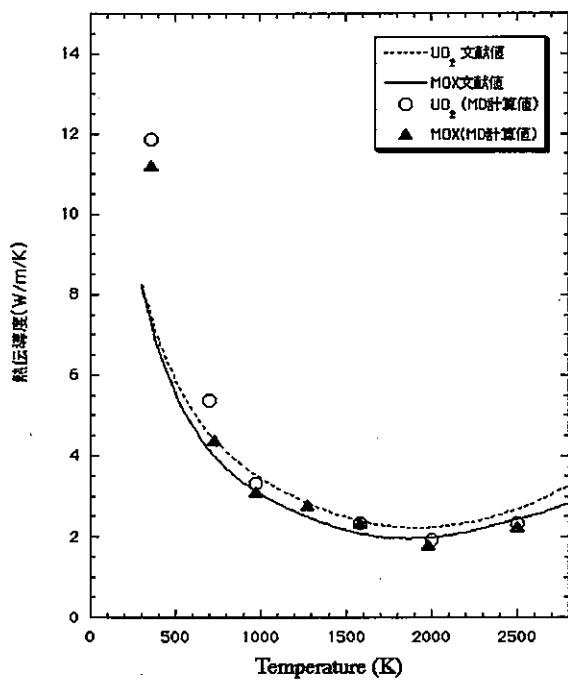


図 3.13 热伝導度の温度依存性(UO₂と MOX の比較)

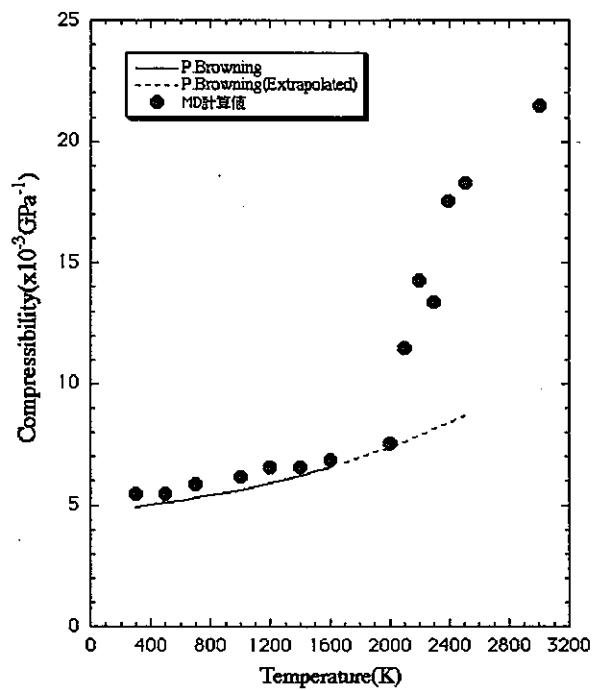


図 3.14 UO₂の圧縮率の温度変化

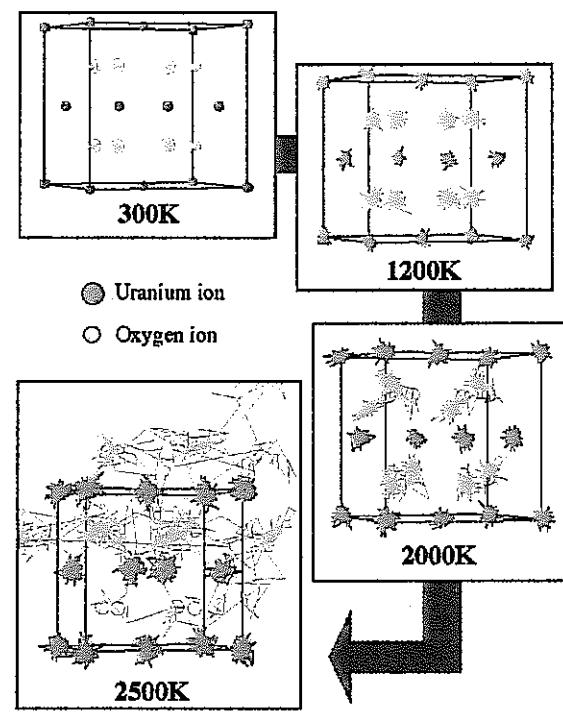


図 3.15 各温度における UO_2 中のイオンの軌跡

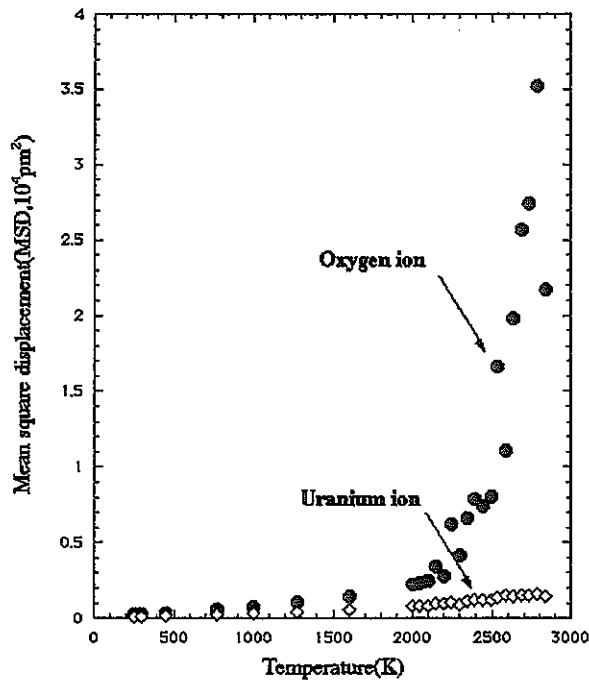


図 3.16 平均 2 乗変位 (MSD) の温度依存性 (UO_2)

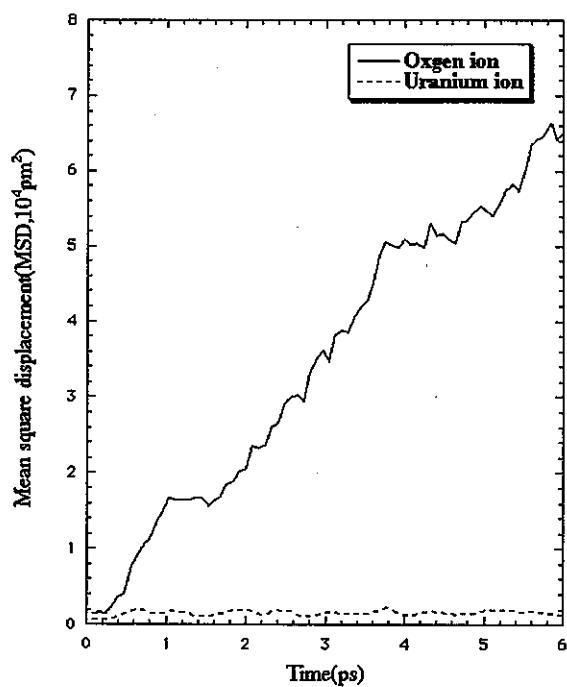


図 3.17 平均 2 乗変位 (MSD) の時間変化 (UO_2 , 2500 K)

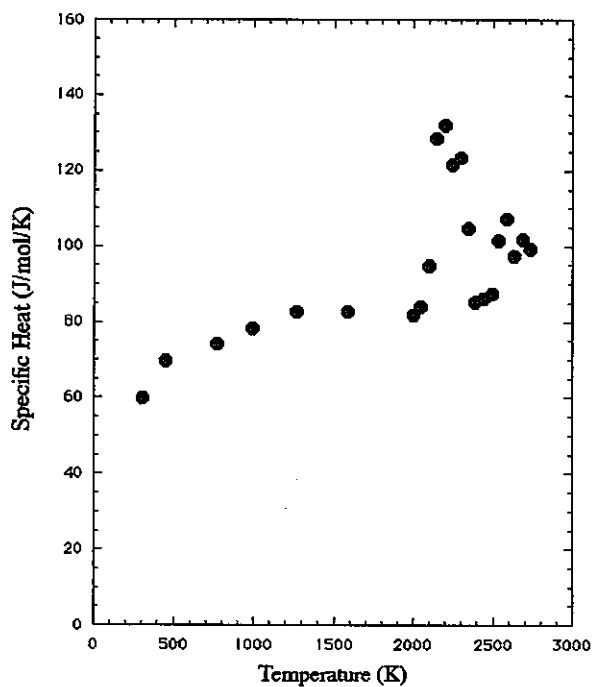


図 3.18 UO_2 の定積モル比熱計算値の温度変化

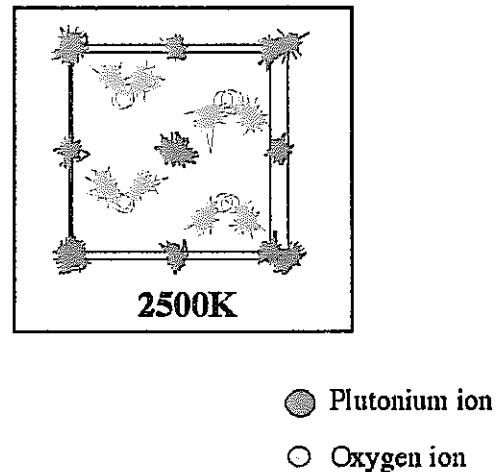


図 3.19 PuO_2 中のイオンの軌跡 (2500 K)

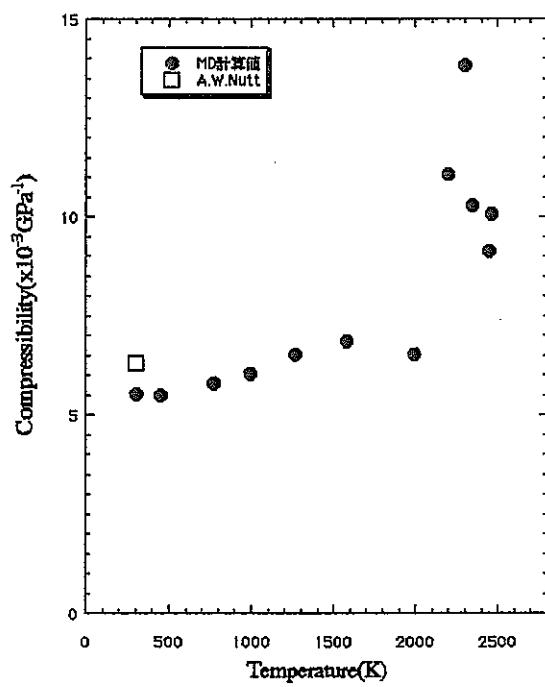


図 3.20 MOX (20 mol% Pu) の圧縮率の温度変化

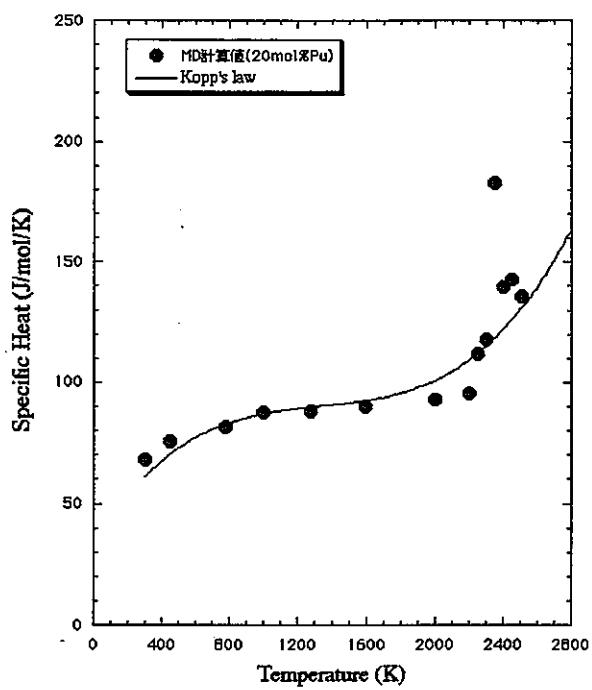


図 3.21 MOX(20 mol%Pu)の定圧モル比熱の温度変化 (MD 計算値と文献値との比較)

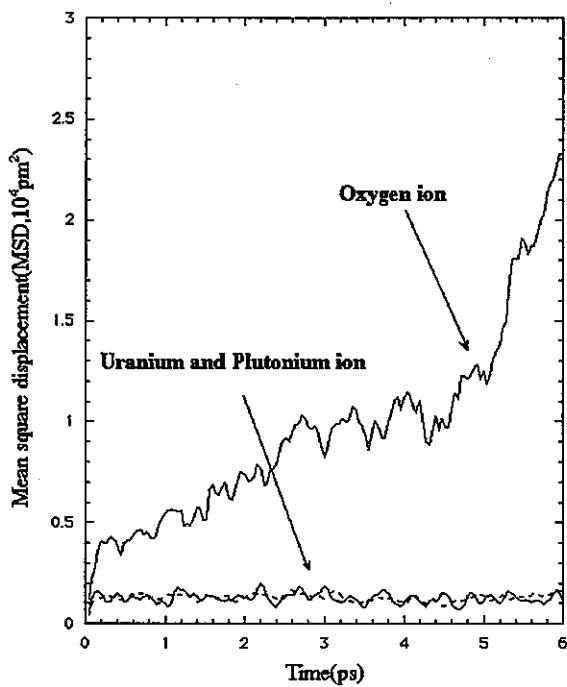


図 3.22 平均 2 乗変位 (MSD)の時間変化 (MOX, 2500 K)

第4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および機械的性質に関する基礎的研究」のもとに行った、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である。具体的には酸化物燃料母材と固溶体を形成しない酸化物析出相の熱物性および機械的特性の評価と、昨年度から継続して実施している計算機シミュレーションによる燃料固溶相の物性予測の総括を実施した。平成 11 年度に行った研究の概要と主要成果を以下に示す。

① 酸化物析出相の基礎物性

高燃焼度下において MOX 燃料ペレット中に析出する酸化物相としてペロブスカイト型 BaUO_3 に注目し、その各種基礎物性を測定、評価した。 BaUO_3 の熱伝導率は UO_2 と比べて約一桁近く低いことが確認できた。これより高燃焼度時に酸化物析出相が燃料ペレット内に分散した場合、燃料ペレット全体の熱伝導率が減少する可能性があることが判った。 BaUO_3 の弾性定数は UO_2 および模擬 MOX 燃料である $(\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ の弾性定数よりも小さいこと、および BaUO_3 の降伏応力は UO_2 や模擬 MOX 燃料である $(\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ の降伏応力よりも大きいことが判った。この結果高燃焼度時に酸化物析出相が燃料ペレット内に分散した場合、燃料ペレット全体としての応力状態が不均一になり機械的特性が低下する可能性があることが判った。

② 分子動力学法による高燃焼度 MOX 燃料の物性予測

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行った。MD 計算により UO_2 、 PuO_2 の格子定数、熱膨張率といった基礎的な物性データから、比熱、熱伝導率といった種々の物性を評価することができた。また MOX 固溶体の熱物性、機械的特性も評価し、その結果は実験値と良く一致した。MD 計算によりこれほど多くの PuO_2 や MOX 固溶体の物性を系統的に評価した例は今までない。今後熱伝導率の定量的評価に関して若干の改良が必要であるものの、高燃焼度 MOX 燃料の物性を評価するにあたり MD 法は有効なツールとなり得ると考えられる。

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。燃料中に蓄積する固体状 FP のうち昨年度は固溶相に、今年度は酸化物析出相に注目したが、来年度は金属析出相を対象として同様の物性評価を実施する予定である。最終的には本研究で測定した、もしくは計算機シミュレーションにより評価した物性値を初期入力データとして、有限要素法を用いてペレット全体としての熱伝導率、温度分布、応力分布を解析し、高燃焼度 MOX 燃料の熱物性、機械的特性を評価することを予定している。