

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（Ⅲ）
－先行基礎工学分野に関する平成12年度報告書（最終報告）－
(共同研究報告書)

2001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大字村松4-49

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)
2001

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（III）

－先行基礎工学分野に関する平成12年度報告書（最終報告）－

(共同研究報告書)

中山 伸介¹⁾, 宇埜 正美¹⁾, 黒崎 健¹⁾,
山本 一也²⁾, 滑川 卓志²⁾

要旨

本研究は、実燃料を用いての測定がきわめて難しい高燃焼度MOX燃料の熱物性及び機械的特性を予測評価するため、模擬MOX燃料物質を用いた物性測定による固体状FP蓄積の影響評価と化学平衡計算、分子動力学法、有限要素法解析などの計算機シミュレーションの両面から、評価手法としての基礎的な事項について研究を実施したものである。

本研究により、熱物性及び機械的特性の予測評価に関して、高速炉MOX燃料の高燃焼度化に對して有益な以下の基礎的な知見が得られた。

- ・模擬MOX燃料母材に、燃料中に固溶するFPであるジルコニウムとネオジムを添加した模擬燃焼燃料を合成し、熱伝導率は母材の熱伝導率と添加元素濃度から近似的に評価できること、弾性定数と硬度はFPが固溶することによって大きく減少することが示唆された。
- ・燃料中で酸化物として析出する代表的なFP相であるBaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃について、いくつかの物性値と機械的特性の間に存在する相関関係を調べると、BaZrO₃とBaCeO₃は比較的UO₂に近い挙動を示すが、BaUO₃は全く異なり、比較的単純な結晶構造でありながらむしろ熱伝導率、機械的特性共に石英ガラスに近い相関関係があるという興味深い結果が得られた。
- ・UO₂とPuO₂の格子定数、熱膨張率及び圧縮率といった基礎的な物性データから分子動力学法によってMOX燃料の比熱、熱伝導率といった物性を評価することができ、高燃焼度MOX燃料の物性を予測する手法として分子動力学法の計算機シミュレーションは有効なツールとなり得ることが分かった。
- ・MOX燃料ペレットの熱伝導率に与えるFP析出相の影響を有限要素法解析によって評価し、約10 at.%の燃焼度に相当するFP析出相が燃料ペレットの熱伝導率に与える影響は、固溶FPが与える影響と比べて一桁程度小さいことがわかった。

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

March, 2001

Basic study of thermal and mechanical properties of high burnup MOX fuel
with simulated burnup fuel (III)

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

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

ABSTRACT

For the purpose of establishment of evaluation method of thermal and mechanical properties of high burnup uranium-plutonium mixed oxide (MOX) fuel of fast reactor, basic study on both simulated burnup fuel technique and computer simulation was carried out. The following results were obtained in this study.

Simulated burnup MOX fuel, that is urania fuel added ceria simulating plutonia and niobium oxide or zirconia simulating soluble fission products (FP), was synthesized. It is suggested that thermal conductivity of high burnup MOX fuel can be derived from the thermal conductivity of fuel matrix and the concentration of the soluble FP. It is also suggested that elastic constants and Vickers hardness decreases with the increase of the concentration of soluble FP.

As the gray oxide phase with perovskite type structure, which is major FP precipitation, BaUO₃, BaZrO₃, and BaCeO₃ were chosen and the correlations between thermal and mechanical properties were investigated. It is shown that the thermal conductivity and the correlations of the mechanical properties of BaUO₃ are resemble to those of quartz glass.

The molecular dynamics calculations show the capability of simulation of heat capacity and thermal conductivity of MOX fuel, using basic properties, such as lattice parameters, thermal expansion coefficients and compressibilities, of UO₂ and PuO₂. Obtained results in this study suggests that the molecular dynamics simulation technique is usefulness and applicable to estimate the physico-chemical properties of MOX fuel.

Evaluation of thermal conductivity degradation effect of FP precipitation in high burnup MOX fuel with finite element method, exhibited that the effect of FP precipitation was about a figure lower than that of soluble FP.

*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
参考文献	3
第 2 章 高燃焼度 MOX 燃料中の FP の化学形態	4
2.1. はじめに	4
2.2. 化学平衡計算	4
2.3. 計算条件	5
2.4. 計算結果	6
2.5. まとめ	7
参考文献	9
第 3 章 燃料固溶相の基礎物性	26
3.1. はじめに	26
3.2. 燃料固溶相の熱伝導率	26
3.2.1. 実験	26
3.2.2. 結果	34
3.2.3. 考察	36
3.3. 燃料固溶相の機械的特性	38
3.3.1. 実験	38
3.3.2. 結果と考察	40
3.4. まとめ	42
参考文献	43
第 4 章 酸化物析出相の基礎物性	61
4.1. はじめに	61
4.2. 酸化物析出相の熱化学的性質	61
4.2.1. 計算条件	61
4.2.2. 計算結果	62
4.3. 酸化物析出相の熱物性	63
4.3.1. 実験	63
4.3.2. 結果	64
4.3.3. 考察	66
4.4. 酸化物析出相の機械的特性	69
4.4.1. 実験	69

4.4.2. 結果	69
4.4.3. 考察	69
4.5. まとめ	72
参考文献	73
 第5章 金属析出相の基礎物性	98
5.1. はじめに	98
5.2. 金属析出相の熱伝導率	98
5.2.1. 実験	98
5.2.2. 結果と考察	99
5.3. 金属析出相の機械的特性	100
5.3.1. 実験	100
5.3.2. 結果と考察	101
5.4. まとめ	101
参考文献	103
 第6章 分子動力学法による MOX 燃料の物性予測	116
6.1. はじめに	116
6.2. 分子動力学法	116
6.2.1. 原子の運動	116
6.2.2. 周期的境界条件	117
6.3. 計算方法	117
6.3.1. 運動方程式の解法と力の計算 (Verlet 法)	117
6.3.2. 粒子数・初期座標・初期速度の設定	118
6.3.3. 圧力と温度の制御	119
6.3.4. 準古典的分子動力学法	123
6.3.5. 熱伝導率の計算方法 (Green-Kubo 法)	123
6.3.6. 原子間ポテンシャル	125
6.4. 計算結果	126
6.4.1. 原子間ポテンシャル	126
6.4.2. 格子定数の温度、圧力依存性	126
6.4.3. 比熱	127
6.4.4. Bredig 転移の再現	129
6.4.5. 熱伝導率	130
6.5. まとめ	131
参考文献	132

第 7 章 有限要素法解析による高燃焼度 MOX 燃料ペレットの熱伝導率評価.....	151
7.1. はじめに.....	151
7.2. 計算方法.....	151
7.2.1. モデリング.....	151
7.2.2. 2 次元から 3 次元への変換.....	152
7.3. 計算条件.....	153
7.4. 計算結果.....	153
7.5. まとめ.....	154
参考文献.....	155
第 8 章 結論.....	163

表リスト

表 2.1. 燃焼条件	10
表 2.2. 代表元素	11
表 2.3. 燃焼計算結果	12
表 2.4. 本研究で取り扱った相と化学種	13
表 2.5. MO_2 相の組成	14
表 2.6. BaMO_3 相の組成	15
表 2.7. BaMO_4 相の組成	16
表 2.8. 本研究結果のまとめと照射後試験の結果との比較	17
表 3.1. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr]の組成	45
表 3.2. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr]の結晶構造と試料の密度	46
表 3.3. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr]の A および B の値	47
表 3.4. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr]の機械的特性	48
表 4.1. 計算条件	75
表 4.2. 1273 K での相平衡計算結果	76
表 4.3. 1973 K での相平衡計算結果	77
表 4.4. 測定した熱物性	78
表 4.5. ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の結晶構造	79
表 4.6. BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 の格子定数と試料の密度	80
表 4.7. BaUO_3 , BaCeO_3 の融点と熱膨張率	81
表 4.8. BaUO_3 の熱伝導率に及ぼす電気キャリアの寄与	82
表 4.9. 測定した機械的特性	83
表 4.10. BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 の機械的特性	84
表 5.1. 金属析出相作製のための出発物質の組成	104
表 5.2. EPMA により得られた作成した金属析出相の組成	105
表 5.3. 試料の格子定数と密度	106
表 5.4. 金属相の機械的特性	107
表 6.1. 本研究で用いたポテンシャルパラメータ	134
表 7.1. 解析対象の詳細と解析条件	156

図リスト

図 2.1. ウランの化学形態の酸素ポテンシャル依存性.....	18
図 2.2. ジルコニウムの化学形態の酸素ポテンシャル依存性.....	18
図 2.3. MO_2 相 (M: U, Pu, Zr, Nd) の組成.....	19
図 2.4. バリウムの化学形態の酸素ポテンシャル依存性.....	20
図 2.5. BaMO_3 相 (M: U, Zr, Mo) の組成.....	21
図 2.6. BaMO_4 相 (M: U, Mo) の組成.....	22
図 2.7. モリブデンの化学形態の酸素ポテンシャル依存性.....	23
図 2.8. ルテニウムの化学形態の酸素ポテンシャル依存性.....	23
図 2.9. Mo-Ru 合金中の Ru/Mo 比.....	24
図 2.10. テルルの化学形態の酸素ポテンシャル依存性.....	25
図 2.11. セシウムの化学形態の酸素ポテンシャル依存性.....	
	25
図 3.1. レーザーフラッシュ法の原理図.....	49
図 3.2. $(\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.67}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.13})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.74}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.06})\text{O}_2$ の X 線回折パターン.....	50
図 3.3. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr] の格子定数の添加元素濃度依存性.....	51
図 3.4. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ の格子定数.....	51
図 3.5. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_x)\text{O}_2$ の熱拡散率の温度依存性.....	52
図 3.6. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_x)\text{O}_2$ の熱拡散率の温度依存性.....	52
図 3.7. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_x)\text{O}_2$ の熱伝導率の温度依存性.....	53
図 3.8. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_x)\text{O}_2$ の熱伝導率の温度依存性.....	53
図 3.9. $(\text{U}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.1})\text{O}_2$ の熱伝導率と他の燃料物質の熱伝導率との比較.....	54
図 3.10. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr] の実効格子欠陥熱抵抗率の添加元素濃度依存性.....	55
図 3.11. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_x)\text{O}_2$ の熱伝導率.....	56
図 3.12. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr] の剛性率の添加元素濃度依存性.....	57
図 3.13. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr] のヤング率の添加元素濃度依存性.....	57
図 3.14. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr] のビッカース硬度の添加元素濃度依存性.....	58
図 3.15. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr] のデバイ温度の添加元素濃度依存性.....	58
図 3.16. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr] のヤング率とビッカース硬度の関係.....	59
図 3.17. $(\text{U}_{0.8-x}\text{Ce}_{0.2}\text{M}_x)\text{O}_2$ [M: Nd or Zr] の応力-歪み線図.....	60
図 4.1. 1273 K での $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ 相の組成.....	85
図 4.2. 1973 K での $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ 相の組成.....	85

図 4.3. 1273 K での(U,Zr,Mo)O ₂ 相の組成	86
図 4.4. 1973 K での(U,Zr,Mo)O ₂ 相の組成	86
図 4.5. 照射後試験により得られた酸化物析出相の組成	87
図 4.6. BaUO ₃ , BaZrO ₃ , BaCeO ₃ の X 線回折パターン	88
図 4.7. BaUO ₃ , BaZrO ₃ , BaCeO ₃ の熱膨張率	89
図 4.8. BaUO ₃ , BaZrO ₃ , BaCeO ₃ の熱伝導率の温度依存性	
	90
図 4.9. BaUO ₃ の電気抵抗率の温度依存性	91
図 4.10. BaUO ₃ , BaCeO ₃ の融点と線熱膨張係数の相関	92
図 4.11. BaUO ₃ の熱伝導機構	93
図 4.12. BaUO ₃ , BaZrO ₃ , BaCeO ₃ のヤング率と硬度の関係	94
図 4.13. BaUO ₃ , BaCeO ₃ のヤング率と融点の関係	95
図 4.14. BaUO ₃ , BaCeO ₃ のデバイ温度とリンデマンパラメータの関係	96
図 4.15. BaUO ₃ , BaZrO ₃ , BaCeO ₃ の応力-歪み線図	97
図 5.1. 本研究で作製した金属析出相の組成	108
図 5.2. 1973 K での Mo-Ru-Pd 三元系状態図	108
図 5.3. 金属相の X 線回折パターン	109
図 5.4. 金属相の熱拡散率の温度依存性	110
図 5.5. 金属相の熱伝導率の温度依存性	111
図 5.6. 金属相の電気抵抗率の温度依存性	112
図 5.7. 試料番号 1 の熱伝導機構	113
図 5.8. 試料番号 2 の熱伝導機構	113
図 5.9. 試料番号 3 の熱伝導機構	114
図 5.10. 試料番号 4 の熱伝導機構	114
図 5.11. 金属相のヤング率と硬度の関係	115
図 6.1. MD 計算セル	135
図 6.2. UO ₂ , PuO ₂ , (U _{0.8} Pu _{0.2})O ₂ の格子定数の温度依存性	136
図 6.3. UO ₂ , PuO ₂ , (U _{0.8} Pu _{0.2})O ₂ の圧縮率の温度依存性	137
図 6.4. UO ₂ の比熱の温度依存性	138
図 6.5. PuO ₂ の比熱の温度依存性	139
図 6.6. (U _{0.8} Pu _{0.2})O ₂ の比熱の温度依存性	140
図 6.7. UO ₂ の MD セル内の各イオンの軌跡	141
図 6.8. UO ₂ の MD セル内の各イオンの平均 2 乗変位	142
図 6.9. UO ₂ の MD セル内の各イオンの平均 2 乗変位	143

図 6.10. UO_2 の C_V の計算結果.....	144
図 6.11. 2500 K における UO_2 および PuO_2MD セル内の各イオンの軌跡.....	145
図 6.12. UO_2 の MD セル内の各イオンの平均 2 乗変位.....	146
図 6.13. 360 K における UO_2 の熱流束相関関数の平均値と熱伝導率.....	147
図 6.14. 967 K における UO_2 の熱流束相関関数の平均値と熱伝導率.....	147
図 6.15. UO_2 の熱伝導率の温度依存性.....	148
図 6.16. PuO_2 の熱伝導率の温度依存性.....	149
図 6.17. $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ の熱伝導率の温度依存性.....	150
 図 7.1. モデリングの手順.....	157
図 7.2. 解析対象とした 2 次元平面.....	158
図 7.3. 2.5 vol.% の BaUO_3 が分散した際の $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ の熱伝導率.....	159
図 7.4. 2.5 vol.% の BaUO_3 が分散した際の $(\text{M}_{0.94}\text{Nd}_{0.06})\text{O}_2$ ($\text{M}: (\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$) の熱伝導率.....	159
図 7.5. 2.5 vol.% の Mo-Ru-Rh-Pd 合金が分散した際の $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ の熱伝導率.....	160
図 7.6. 2.5 vol.% の Mo-Ru-Rh-Pd 合金が分散した際の $(\text{M}_{0.94}\text{Nd}_{0.06})\text{O}_2$ ($\text{M}: (\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$) の熱伝導率.....	160
図 7.7. 析出相が燃料ペレット全体の熱伝導率に与える影響.....	161
図 7.8. 固溶 FP と析出 FP が燃料ペレット全体の熱伝導率に与える影響の比較.....	162

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10年度～12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10年11月25日～平成13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。高速炉燃料の高燃焼度化の可能性は実用化段階の燃料を選定する上で重要な判断要素であるが、これを評価するためには照射されたMOX燃料の物性値を評価することが必須である。しかしながら、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。そこで本研究は、プルトニウムをセリウムで代用した模擬MOX燃料物質の物性測定と化学平衡計算、分子動力学法、有限要素法解析などの計算機シミュレーションの両面から、高燃焼度MOX燃料の熱物性および機械的特性を予測評価する方法に関する基礎的な事項について技術的な知見を得ることを目的として実施したものである。

燃料の熱物性および機械的特性は、燃料の照射挙動を直接的に支配する重要な因子であり、原子炉燃料の設計上欠くことができない。燃焼中の燃料の各種物性は、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、核分裂生成物（以下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。本研究ではこれらのなかでも特に固体状FPに注目した。

燃料の諸物性に影響を与える固体状FPは、燃料中で取り得る形態によって以下のようないつも分類できる [1-3]。

- ◆ 酸化物燃料母材と固溶体を形成する希土類元素、Zr等
- ◆ 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
- ◆ 金属析出相として存在する Mo, Tc, Ru, Rh, 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 [4]。これら固溶FPは燃料の熱物性、特に熱伝導率に大きな影響を与えると考えられている。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と考えられており、固溶FPの蓄積は、燃料の熱伝導率を減少させる効果 [5,6]がある。

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 [7]。また、第三グループの Mo, Tc, Ru, Rh, Pd 等は、お互いに合金を形成し柱状晶領域に析出する。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, Te, Ru 等の熱伝導率データ [8]から予想されている。しかしながら実際にそれらの化合物を合成し熱伝導率をはじめ各種物性を測定したという報告はない。

本研究では上記 3 種類の固体状 FP について、燃料中で存在しうる個々の相を合成し各種物性を測定した。また、得られた結果から燃料物性に与える固体状 FP の影響を明らかにするとともに、高燃焼度 MOX 燃料の熱物性および機械的特性を総合的に評価した。具体的な研究内容は以下の通りである。

1. 高燃焼度 MOX 燃料中の FP の化学形態

高燃焼度 MOX 燃料の相状態を評価するため、ChemSage [9]を用いた燃料と FP の系での大規模相平衡計算を実施した。各化合物に加え燃料中に存在する様々な固溶体にも注目し、固溶体も組みこんだ系で計算を実行した。(第 2 章)

2. 燃料固溶相の基礎物性

(U,Ce)O₂ と(U,Pu)O₂ の類似性 [10-19]を利用して、プルトニウムをセリウムで代用した模擬高燃焼度 MOX 燃料を合成し、主要な熱物性及び機械的特性を測定した。この結果により、固溶する FP が燃料母材の種々の物性に与える影響を評価した。(第 3 章)

3. FP 析出相の基礎物性

高燃焼度 MOX 燃料中に析出相として存在する酸化物および金属析出相に注目し、その熱化学的性質を評価し照射後試験の結果 [20,21]と比較検討した。また、実際に析出相の組成に近い物質を合成し、各種熱物性、機械的特性を測定した。(第 4 章、第 5 章)

4. 分子動力学法による MOX 燃料の物性予測

MOX 燃料の熱物性、機械的特性を分子動力学 (Molecular Dynamics : MD) 法 [22]を用いて予測し、実測データと比較した。MOX 燃料の各種物性を予測するまでの分子動力学法の適用性について検討した。

5. 高燃焼度 MOX 燃料ペレットの熱伝導率評価

燃料母材中に酸化物析出相および金属析出相が存在する燃料ペレットの全体としての熱伝導率を有限要素法解析により評価した。(第 7 章)

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～7 章で記述し、8 章で総括した。

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] S.M. Hartlib, A. Hough, M.P. Waife and A.R. Hall, AERE-R-7325 (1973).
- [5] W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 617.
- [6] M. Murabayashi, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 7 (1970) 559.
- [7] H. Kleykamp, KfK-1245 (1971).
- [8] Y.S. Touloukian, IFI/Plenum (1973) Vol.1, 222,300 and 366 and Vol.2, 120 and 194.
- [9] G. Eriksson and K. Hack, "ChemSage - A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria", *Metallurgical Transactions B*, 21B (1990) 1013.
- [10] R. Ducroux and Ph.J. Baptiste, *J. Nucl. Mater.*, 97 (1981) 333.
- [11] Y.S. Park, H.Y. Sohn, and D.P. Butt, *J. Nucl. Mater.*, 280 (2000) 285.
- [12] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 77th Ed., CRC, New York, 1996-1997.
- [13] L.R. Morss and J. Fuger, *Transuranium Elements*, American Chemical Society, Washington, DC (1992).
- [14] A. Nakamura, *J. Nucl. Mater.*, 201 (1993) 17.
- [15] O. Tøffsørensen, *J. Solid-State Chem.*, 18 (1976) 217.
- [16] C. Gumiński, *Z. Metallkd.*, 81 (1990) 105.
- [17] Per Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, vol. 276, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [18] J.L. Smith, Z. Fisk, and S.S. Hecker, *Physica B* 130 (1985) 151.
- [19] G.V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Data Corporation, New York (1973).
- [20] I. Sato, H. Furuya, T. Arima, K. Idemitsu, and K. Yamamoto, "Behavior of metallic fission products in uranium-plutonium mixed oxide fuel", *J. Nucl. Mater.*, 273 (1999) 239.
- [21] I. Sato, H. Furuya, T. Arima, K. Idemitsu, and K. Yamamoto, "Behavior of Fission Products Zirconium and Barium in Fast Reactor Fuel Irradiated to High Burnup", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 36 (1999) 775.
- [22] K. Kawamura and K. Hirao, "Material Design using Personal Computer", Shokabo, Tokyo, (1994).

第2章 高燃焼度 MOX 燃料中の FP の化学形態

2.1. 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、実燃料を用いて測定することは、その取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（例えば熱力学データ）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。

燃焼中の燃料ペレットにおいて、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ものだけでも 30 を越す FP やアクチニド元素が存在し、その量および酸素分圧が燃焼度と共に変化する。さらに燃料ペレット中には径方向に温度分布が存在し、それに伴なう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。

本研究では、高燃焼度 MOX 燃料について、その燃料中の FP の相平衡状態を可能な限り完全に予測するために、高燃焼度燃料中に存在する様々な固溶相を理想溶体モデルで近似することで化学平衡計算に取り入れ、様々な酸素ポテンシャル下での相平衡状態を各 FP 別に計算し、得られた結果を照射後試験の結果 [1,2] と比較評価した。

2.2. 化学平衡計算

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。本研究では、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化学平衡計算を実施した。即ち、次の式で与えられる系の全自由エネルギーが、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した。

$$G(T) = \sum_i n_i (G_i^0 - RT \ln a_i)$$

n_i : 化学種 i のモル数

G_i^0 : 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

本研究では化学平衡計算ソフトウェアとして ChemSage Ver. 4.0 (for MS-DOS) [3] を用いた。ChemSage はドイツの GTT-Technologies 社とアーヘン工科大学において開発され、熱力学データベースとソフトウェアからなり、G. Erickson による有名な SOLGASMIX 法（つまり先に示した系の全自由エネルギーの最小化法）を用いて相平衡計算を行うものである。

異なる物質が固溶しないで別々の相として存在している場合には、系全体の自由エネルギーは単に各相の自由エネルギーの代数和として与えられる。例えば成分 A, B, ... が、比 $x_A : x_B : \dots$ で混合している時、系の自由エネルギー G^{ref} は以下の式で表される。

$$G^{\text{ref}} = x_A G_A + x_B G_B + \dots$$

G_A : 成分 A の自由エネルギー

G_B : 成分 B の自由エネルギー

しかし固溶体を形成している場合には、系の自由エネルギーはより複雑な関数になる。本研究ではその取り扱いに理想溶体モデルを適用した。理想溶体モデルとは混合によって熱の出入りや体積変化が生じないと仮定するもので、溶体を取り扱う上で最も単純なモデルである。その場合、成分 A と B からの溶体の生成に伴う自由エネルギー変化は、溶体を 1mol とすると、

$$\Delta G^{\text{id}} = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B$$

で表される。 x_A, x_B は 1 より小さいので ΔG^{id} は必ず負である。すなわち、他の物質に溶解することによって、その成分の自由エネルギーは必ず減少する。以上をまとめると理想溶液近似ではその溶体の自由エネルギー G は、

$$G = G^{\text{ref}} + \Delta G^{\text{id}}$$

となる。

2.3. 計算条件

出発原料として高速炉環境下で燃焼度最大約 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。燃焼計算の条件を表 2.1. に示す。簡単のため生成した FP を表 2.2. に示すように性質の似ているもの同士のグループに分類し代表元素を決定した。以後の計算には全て代表元素に関連した化合物の熱力学データを用いている。表 2.3. に ORIGEN-2 コードによる燃焼計算の結果を示す。ここで燃料中の代表 FP 元素の存在量は、各グループに存在する元素の生成量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。今回はガス相、燃料マトリックス相、酸化物相、金属相、その他固相を取り扱った。ガス相は各元素単体、酸化物等計 83 種類の気相からなる理想気体とした。燃料マトリックス相は UO_2 , PuO_2 , ZrO_2 , Nd_2O_3 の理想溶体（以下 MO_2 相とする）とした。酸化物相は 2 種類存在するとして、一つは BaUO_3 , BaZrO_3 , BaMoO_3 の理想溶

体（以下 BaMO_3 相とする）とし、もう一つは BaUO_4 と BaMoO_4 の理想溶体（以下 BaMO_4 相とする）とした。金属相は Mo と Ru の理想溶体（以下 Mo-Ru 合金とする）とした。固相は各元素単体、酸化物、金属間化合物等計 57 種類とした。表 2.4.に今回取り扱った相、化学種を示す。各化学種の熱力学データは、SGTE PURE データベース [4]、MALT2 [5]および各種参考文献 [6-8]から引用した。

本研究では約 50, 100, 150, 200, 250 GWd の 5 種類の燃焼度に対応した ORIGEN-2 コードによる燃焼計算を実施しているが、ここでは 100 GWd の MOX 燃料の燃焼計算結果から生成した FP の量を用いて化学平衡計算を実施した。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、種々の条件下で燃料と FP の系での多相化学平衡計算を行った。特に酸素ポテンシャルの違いによる相平衡状態の差を観察するため、具体的な計算条件としては、平衡温度を 1273 K と固定し、酸素ポテンシャルを -200 kJ/mol から -500 kJ/mol まで変化させた。

2.4. 計算結果

図 2.1.に計算により得られたウランの安定化学形態の酸素ポテンシャル依存性と、各酸素ポテンシャル下での MO_2 相の組成を示す。ウランの場合、どの酸素ポテンシャル下においてもその大部分は MO_2 相で安定であることがわかる。ただしこく僅かではあるが、高酸素ポテンシャル下においては BaMO_4 相が、低酸素ポテンシャル下においては BaMO_3 相がそれぞれ安定相として存在しうる。

図 2.2.にジルコニウムの化学形態の酸素ポテンシャル依存性を示す。ジルコニウムは高酸素ポテンシャル下ではほぼ 100 %が MO_2 相として存在する。ところが酸素ポテンシャルが低下すると約 20 %が BaMO_3 相として存在するようになる。

次に MO_2 相の組成を各酸素ポテンシャルごとに評価した。酸素ポテンシャルが -200 kJ/mol^{-1} と -500 kJ/mol^{-1} の時の結果を表 2.5.と図 2.3.に示す。どちらにおいても MO_2 相の約 76 %が UO_2 、約 20 %が PuO_2 からなっており、残りを ZrO_2 と Nd_2O_3 が占めている。低酸素ポテンシャル時と高酸素ポテンシャル時の結果の差は、 ZrO_2 の存在量が原因となっている。ジルコニウムの安定相は主に MO_2 相と BaMO_3 相であり、 MO_2 相はどの酸素ポテンシャル下でも存在するが、 BaMO_3 相は、後述するように、酸素ポテンシャルが -400 kJ/mol^{-1} と -500 kJ/mol^{-1} の時しか存在しない。低酸素ポテンシャル下において MO_2 相の中の ZrO_2 の存在量が少なくなっているのは、このことが原因であると考えられる。

図 2.4.にバリウムの化学形態の酸素ポテンシャル存依性を示す。また各酸素ポテンシャル下での BaMO_3 相 ($M: \text{U}, \text{Zr}, \text{Mo}$) の組成を表 2.6.と図 2.5.に示す。酸素ポテンシャルが -200 kJ/mol^{-1} と -300 kJ/mol^{-1} の時は BaMO_4 相が、酸素ポテンシャルが -400 kJ/mol^{-1} と -500 kJ/mol^{-1} の時は BaMO_3 相がそれぞれ安定となる。 BaMO_3 相の組成は約 62 %が BaUO_3 、約 38 %が BaZrO_3 となっている。ただし酸素ポテンシャルが -400 kJ/mol^{-1} の時は約 1.8 %であるが BaMoO_3 も確認できる。

酸素ポテンシャルが -200 kJ/mol^{-1} と -300 kJ/mol^{-1} の時に安定となる BaMO_4 相 ($M: \text{U}, \text{Mo}$) の

組成を表 2.7.と図 2.6 に示す。この相にジルコニウムは含まれていない。BaMO₄ 相の組成に酸素ポテンシャル依存性はほとんどみられず、約 96 % が BaMoO₄、約 4 % が BaUO₄ となっている。

モリブデンの化学形態の酸素ポテンシャル依存性を図 2.7.に示す。低酸素ポテンシャル下では Mo-Ru 合金が安定となり、酸素ポテンシャルが上がるにつれ Cs₂MoO₄、MoO₂、BaMO₄ 相等の酸化物が安定となる。本研究においては Cs₂MoO₄ と MoO₂ は単独の化合物として取り扱っている。

ルテニウムの化学形態の酸素ポテンシャル依存性を図 2.8.に示す。どの酸素ポテンシャル下においても Mo-Ru 合金が安定となる。酸素ポテンシャルが上がるにつれ、若干ではあるがテルルとの金属間化合物である RuTe₂ も確認できるようになる。モリブデンとは異なりルテニウムは酸化物としては存在しない。

Mo-Ru 合金中の Ru/Mo 比を図 2.9.に示す。低酸素ポテンシャル下ではルテニウムとモリブデンの比は約 6:4~7:3 であったのが、高酸素ポテンシャル下ではほぼ 100 % ルテニウムとなる。これはこの酸素ポテンシャル下においてモリブデンとルテニウムのうちモリブデンのみが酸化物で安定となることに起因する。

最後にテルルとセシウムの化学形態の酸素ポテンシャル依存性を図 2.10.と図 2.11 にそれぞれ示す。テルルは高酸素ポテンシャル下においては RuTe₂ とガス相が、低酸素ポテンシャル下においては Cs₂Te が安定となる。本研究においては RuTe₂ および Cs₂Te は単独の化合物として取り扱っている。なおガス相中のテルルの化学形態は主に I₂Te である。セシウムの場合、低酸素ポテンシャル下においては Cs₂Te とガス相が安定となり、酸素ポテンシャルが上がるにつれ Cs₂MoO₄ が安定となる。なお、ガス相中のセシウムの化学形態は主にセシウム単体と CsI である。

2.5. まとめ

以上の結果を種々の照射後試験の結果 [1,2]と共に表 2.8.に示す。実際の炉内で想定される酸素ポテンシャルに比較的近い条件である、-300 kJmol⁻¹ と -400 kJmol⁻¹ の結果を示す。

今回各固溶体の自由エネルギーを理想溶体モデルで近似したが、実際に固溶体を形成する際は熱の出入りや体積変化等が生じ、理想溶体からのずれが生じる。にもかかわらず本計算結果は過去の照射後試験結果 [1,2]から予想される結果とほぼ一致した。例えばジルコニウムや希土類元素は燃料マトリックス中に固溶すると考えられており、今回の計算では固溶体の導入により現実に近い挙動を再現することができた。同様にモリブデンと白金族元素に関して、どの酸素ポテンシャル下でも Mo-Ru 合金相が存在しており、モリブデンと白金族元素はテクネチウムと共に合金を作ることという報告に近い結果が得られた。なお高酸素ポテンシャル下においてモリブデンは MoO₂ や BaMO₄ 相 (M: U, Mo) 等の酸化物で安定となること、白金族元素を代表させたルテニウムは低酸素ポテンシャル下では Mo-Ru 合金相に加え、RuTe₂ も安定相となりうること、バリウムは高酸素ポテンシャル下では BaMO₄ 相 (M: U, Mo) として、低酸素ポテンシャル下では BaMO₃ 相 (M: U, Zr, Mo) として存在すること等もあきらかとなった。

本章においてほとんどの固体状 FP の燃料中の化学形態を確認した。次章からは、ここで取り扱った固体状 FP の中でも特に、

- ◆ 燃料固溶相 ... $(U,Pu,Zr,Nd)O_2$
- ◆ 酸化物析出相 ... $Ba(U,Zr,Mo)O_3$
- ◆ 金属析出相 ... Mo-Ru 合金

に注目し、模擬燃料物質を用いた各種物性測定を実施する。また、実験結果と分子動力学法や有限要素方解析等の計算機シミュレーションを組み合わせることで固体状 FP が燃料の各種物性に及ぼす影響を評価する。

参考文献

- [1] H. Kleykamp, "The Chemical States of the Fission Products in Oxide Fuels", J. Nucl. Mater., 131 (1985) 221.
- [2] 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.
- [3] G. Eriksson and K. Hack, "ChemSage - A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria", Metallurgical Transactions B, 21B (1990) 1013.
- [4] SGTE Pure Substance Database (Edit. 1998), Provided by GTT Technol., Herzogenrath, Germany (1998).
- [5] Japan Thermal Measurement Society, Thermodynamics data base for personal computer MALT2.
- [6] E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konings, editor, "Thermochemical data for Reactor Materials and Fission Products", 1990, North-Holland, Amsterdam.
- [7] S. Bernath, H. Kleykamp and W. Smykatz-Kloss, J. Nucl. Mater., 209 (1994) 128.
- [8] M.G. Adamson and J.E. Leighty, J. Nucl. Mater., 114 (1983) 327.

表 2.1. 燃燒条件

Fuel	$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$
U-235 enrichment (wt.%)	0.71
Pu-239	53.0
Pu-240	21.9
Pu-241	14.8
Pu-242	10.3
Burnup (GWd)	50, 100, 150, 200, 250
Reactor type	Fast Breeder Reactor

* Pu isotope ratio is calculated based on a spent fuel of LWR for 55 GWd with 5 years of cooling time.

表 2.2. 代表元素

Element groups	Representative elements
Actinide elements	U and Pu
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

表 2.3. 燃燒計算結果

Representative elements	Burnup (GWd)					
	0	50	100	150	200	250
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

表 2.4. 本研究で取り扱った相と化学種

相の種類	相名	内容
ガス相	ガス相	各元素単体、酸化物等計83種類の気相からなる理想気体
燃料マトリックス相	MO ₂ 相	UO ₂ , PuO ₂ , ZrO ₂ , Nd ₂ O ₃ の理想溶体
酸化物相	BaMO ₃ 相	BaUO ₃ , BaZrO ₃ , BaMoO ₃ の理想溶体
	BaMO ₄ 相	BaUO ₄ とBaMoO ₄ の理想溶体
金属相	Mo-Ru合金	MoとRuの理想溶体
その他固相		各元素単体、酸化物、金属間化合物等計61種類

表 2.5. MO_2 相の組成

(mol%)	Oxygen potential (kJmol ⁻¹)			
	-200	-300	-400	-500
UO_2	76.2	76.2	76.3	76.3
PuO_2	19.6	19.6	19.8	19.8
ZrO_2	2.00	2.00	1.60	1.59
Nd_2O_3	2.23	2.23	2.25	2.25

表 2.6. BaMO₃相の組成

(mol%)	Oxygen potential (kJmol ⁻¹)			
	-200	-300	-400	-500
BaUO ₃	-	-	61.0	62.2
BaZrO ₃	-	-	37.2	37.8
BaMoO ₃	-	-	1.80	0

表 2.7. BaMO₄相の組成

(mol%)	Oxygen potential (kJmol ⁻¹)			
	-200	-300	-400	-500
BaUO ₄	4.20	4.20	-	-
BaMoO ₄	95.8	95.8	-	-

表 2.8. 本研究結果のまとめと照射後試験の結果との比較

Reference data [1,2]	Oxygen potential (kJmol ⁻¹)	
	-300	-400
U		
Pu	(U,Pu,Zr,RE)O ₂	(U,Pu,Zr,Nd)O ₂
Zr	RE: Rare earth elements	(U,Pu,Zr,Nd)O ₂
Nd		
Ba	BaO, BaZrO ₃ , BaMoO ₄	Ba(U,Zr,Mo)O ₄
Mo	Mo-Me-Tc alloy (Me: Ru, Rh, Pd)	Ba(U,Zr,Mo)O ₄ , Cs ₂ MoO ₄ , MoO ₂
Ru		Mo-Ru alloy, RuTe ₂
Te	Te, CsTe _x , PdTe _x	RuTe ₂ , Gas (I ₂ Te)
Cs	Cs, CsI, CsTe _x	Cs ₂ MoO ₄
		Cs ₂ MoO ₄ , Cs ₂ Te, Gas (Cs, CsI)

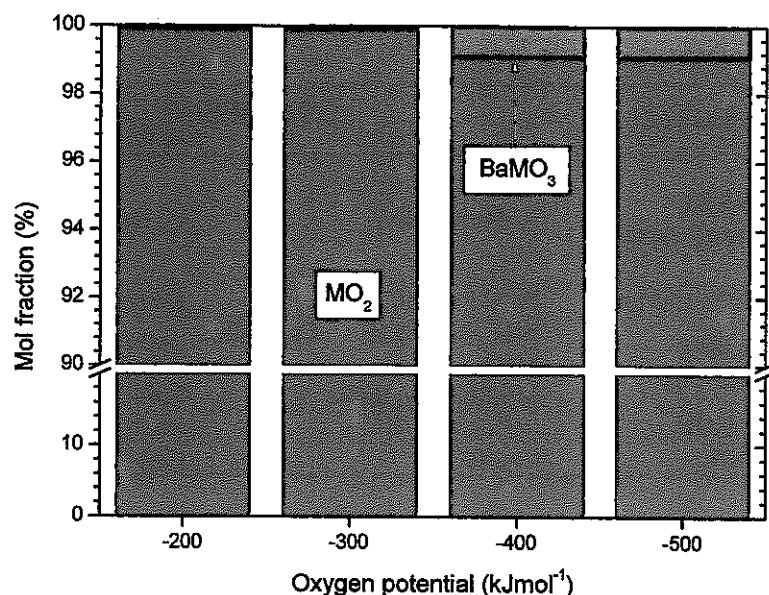


図 2.1. ウランの化学形態の酸素ポテンシャル依存性

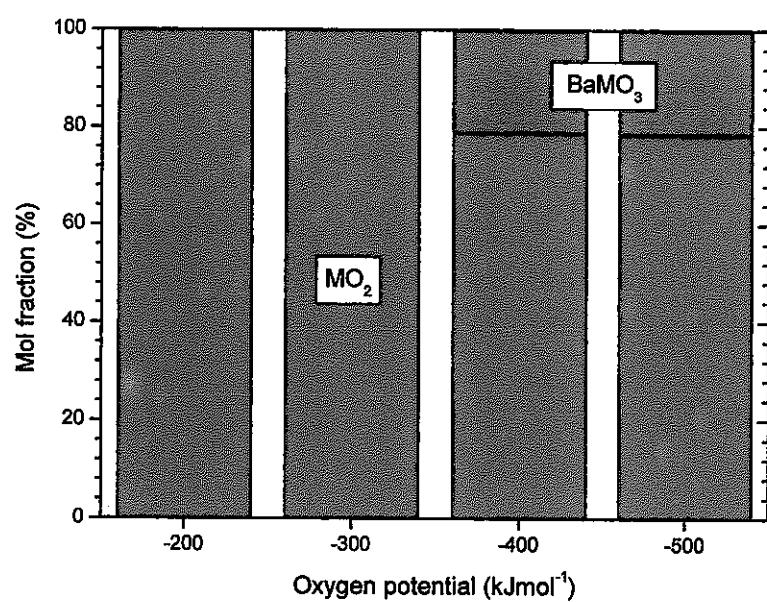
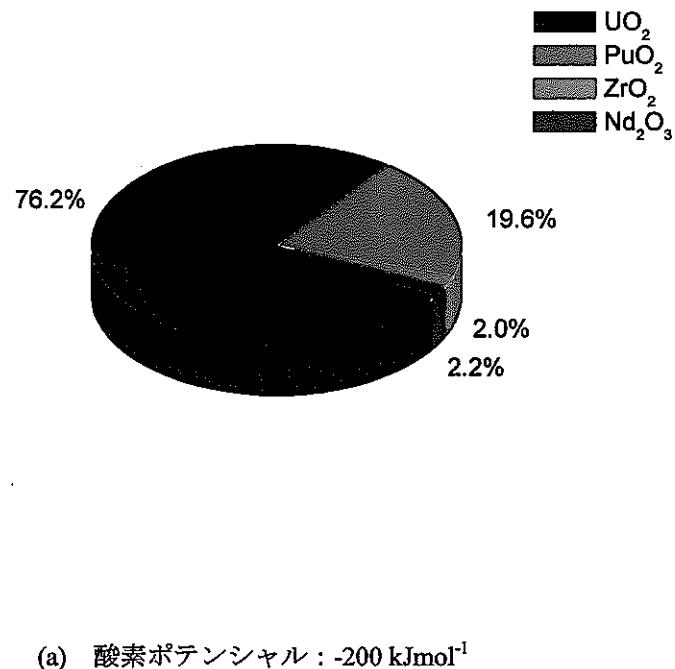
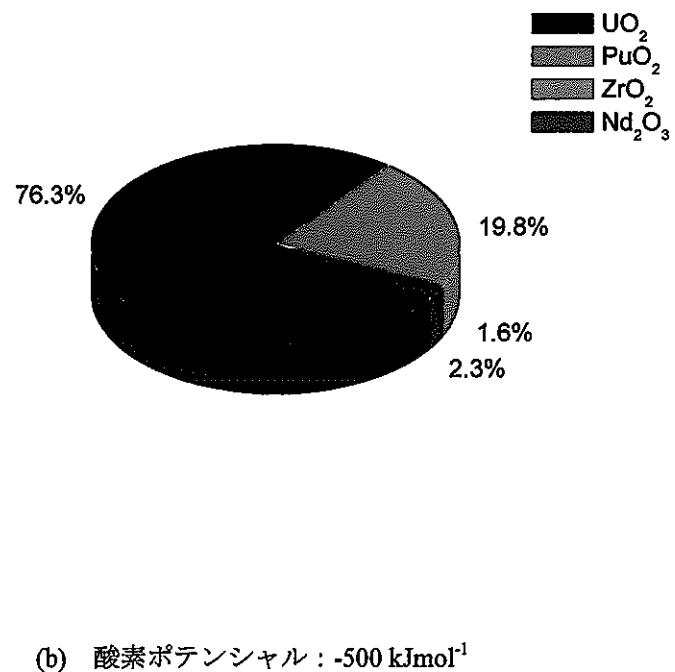


図 2.2. ジルコニウムの化学形態の酸素ポテンシャル依存性



(a) 酸素ポテンシャル： -200 kJ mol^{-1}



(b) 酸素ポテンシャル： -500 kJ mol^{-1}

図 2.3. MO_2 相 ($M: \text{U}, \text{Pu}, \text{Zr}, \text{Nd}$) の組成

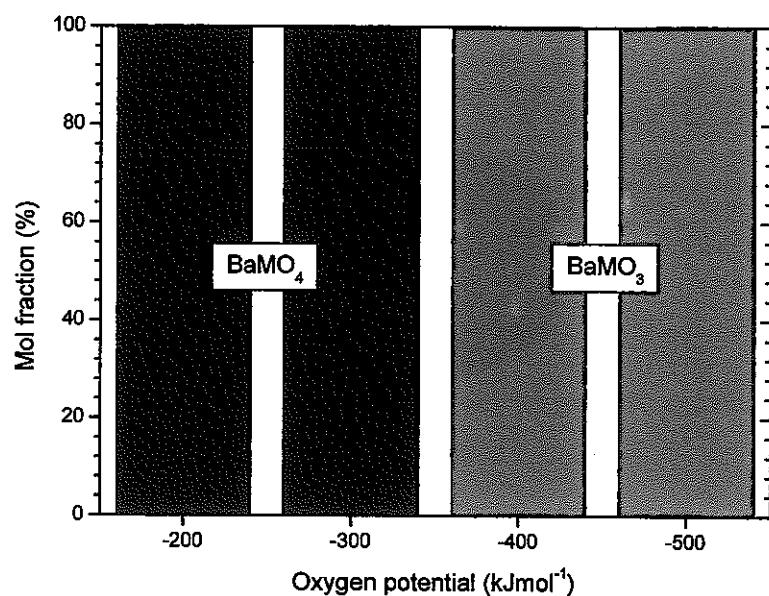
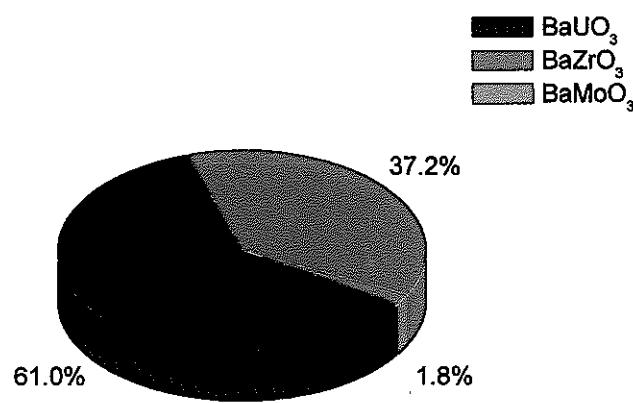
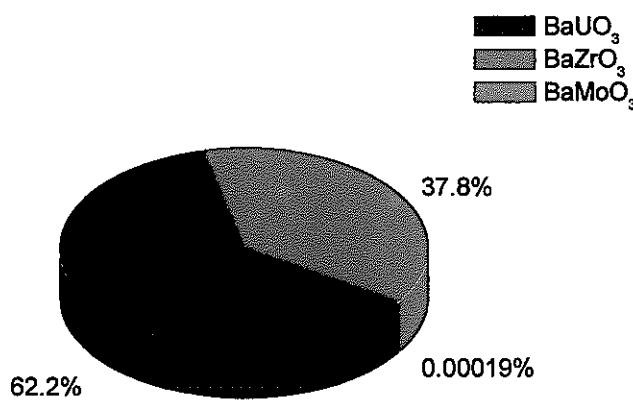


図 2.4. バリウムの化学形態の酸素ポテンシャル依存性



(a) 酸素ポテンシャル : -400 kJmol⁻¹



(a) 酸素ポテンシャル : -500 kJmol⁻¹

図 2.5. BaMO₃ 相 (M: U, Zr, Mo) の組成

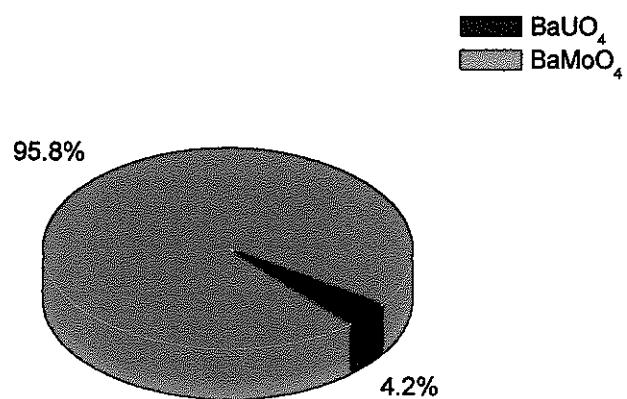


図 2.6. BaMO₄相 (M: U, Mo) の組成 (酸素ポテンシャル : -200, -300 kJmol⁻¹)

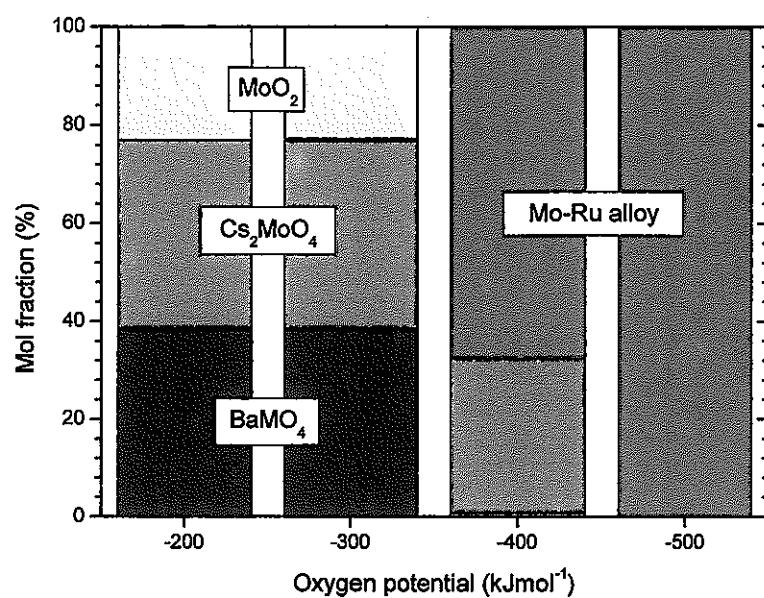


図 2.7. モリブデンの化学形態の酸素ポテンシャル依存性

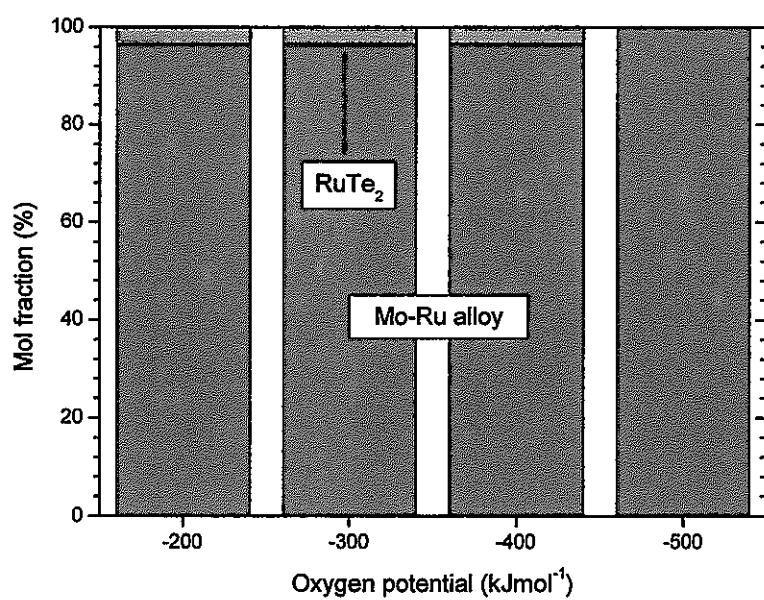


図 2.8. ルテニウムの化学形態の酸素ポテンシャル依存性

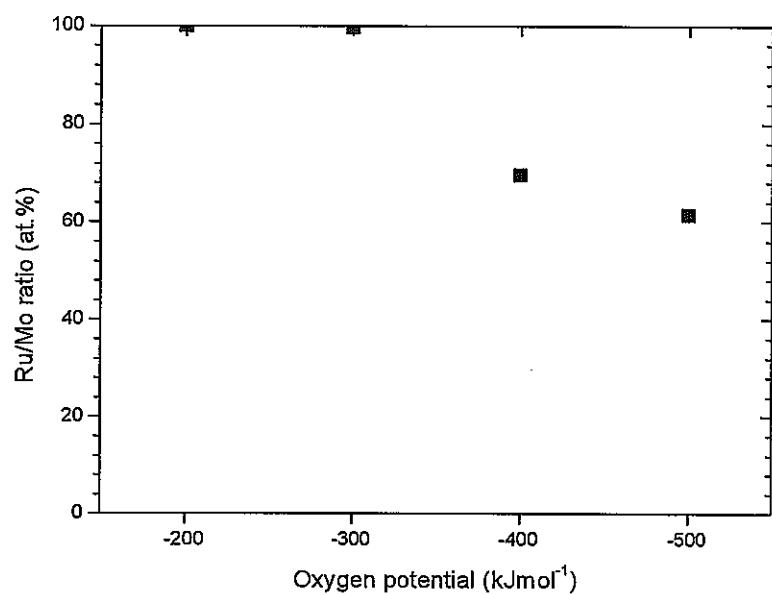


図 2.9. Mo-Ru 合金中の Ru/Mo 比

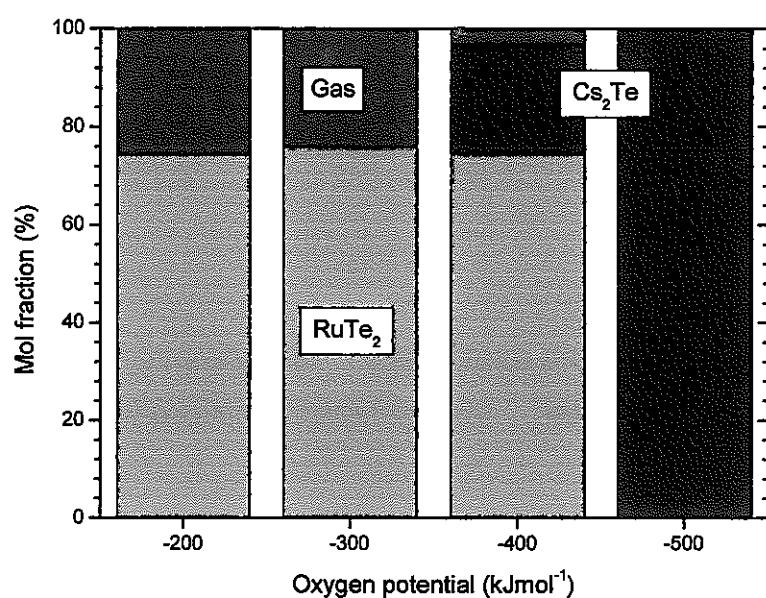


図 2.10. テルルの化学形態の酸素ポテンシャル依存性

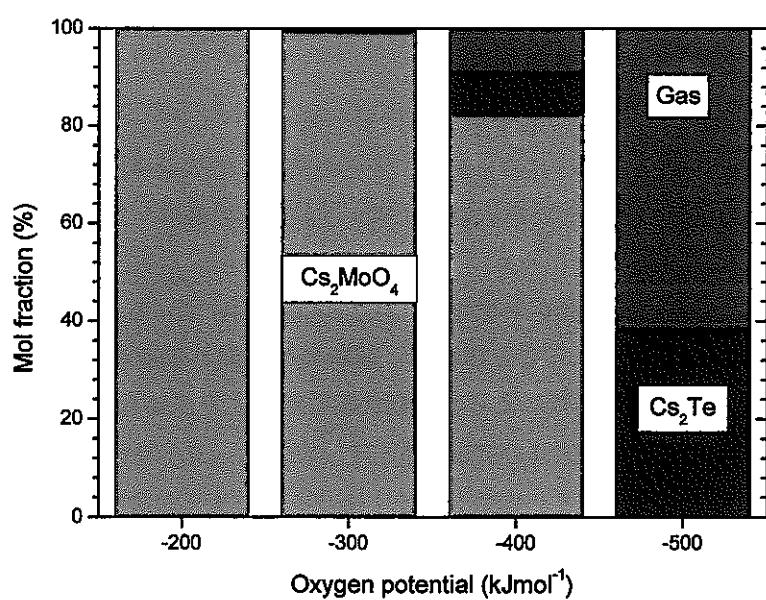


図 2.11. セシウムの化学形態の酸素ポテンシャル依存性

第3章 燃料固溶相の基礎物性

3.1. はじめに

本章では、燃料の種々の物性に影響を与える様々な固体状 FP のうち、燃料母材中に固溶する FP（ジルコニウム、希土類元素等）に注目し、高燃焼度 MOX 燃料の熱物性、機械的特性に与える影響を評価した。プルトニウムをセリウムで代用した模擬 MOX 燃料母材に、ジルコニウムとネオジムの添加量をパラメータとした模擬燃料物質を合成し、格子定数、熱伝導率、弾性定数、硬度等の測定を実施した。

3.2. 燃料固溶相の熱伝導率

本節では高燃焼度 MOX 燃料の燃料母材を模擬した模擬燃料物質について、レーザーフラッシュ法による熱伝導率の測定を実施し、高燃焼度 MOX 燃料の熱伝導率に与える固溶 FP の影響を明らかにした。

3.2.1. 実験

3.2.1.1. 試料

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。詳細は第 2 章に記されている。燃料中に固溶する固体状 FP 元素の代表として、本研究ではジルコニウムとネオジムの 2 つを選んだ。ネオジムの量は生成した希土類元素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た。

燃焼度が大きくなると、当然プルトニウムの量も減っていくが、ウランから生成される事もあり、減少量は微小である。本研究の目的は、酸化物燃料の熱伝導率に及ぼす影響の中でも、固溶 FP の影響を明らかにすることであるので、プルトニウムの量は一定と仮定し、ウランの量だけが減少するものとした。

本研究では、(U,Pu)O₂ の模擬燃料物質として(U,Ce)O₂ を用いている。(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 [1-10]。例えば 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ボテンシャルも類似している。イオン価数もプルトニウム、セリウム共に 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。このことから、本研究では、(U,Ce)O₂ を模擬 MOX 燃料物質として用い、(U,Ce)O₂ にジルコニウムおよびネオジムが固溶した物質、(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O₂ [M: Nd or Zr]、の熱伝導率を測定した。

(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O₂ [M: Nd or Zr] は、UO₂, CeO₂, Nd₂O₃ (または ZrO₂) 粉末を混合し焼結することで作成した。試料は全部で 11 個作成したが、それぞれの組成を表 3.1 に示す。燃焼度は添加元

素量が最大の場合で約 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
- ◆ 升温速度 約 6 °C/min
- ◆ 露囲気 升温開始から 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
酸素ボテンシャル : 約-370 kJ/mol¹ (1750 °C)

作成した全ての試料について X 線回折法で分析し、格子定数を計算した。なお試料の O/M 比については今回は測定していない。ただし、後述するように格子定数の値からほぼ化学量論組成に近い試料が得られていることを確認している。最後に試料の形状を熱伝導率の評価に適した形状、薄い円盤状（直径約 10 mm × 厚さ約 1.5 mm）、に加工し、アルキメデス法で密度を測定し、格子定数から求めた理論密度との比を算出した。

3.2.1.2. 热熱拡散率の測定原理

試料の熱伝導率 λ は以下の式で表される。

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$$

α : 热拡散率

ρ : 密度

C_p : 比熱

試料の熱拡散率は、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置を用いて測定した。ここではレーザーフラッシュ法の原理について、最も分かりやすい $t_{1/2}$ 法を例に取って説明し、その後、本研究で用いた対数法について述べる。

(1) $t_{1/2}$ 法

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 [11] で与えられる。

$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x,t) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \times \cos \frac{n \pi x}{L} \int_0^L T(x,0) \cos \frac{n \pi x}{L} dx \quad (3.2.1)$$

α : 热拡散率

L : 試料の厚さ

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、

$$\begin{aligned} 0 \leq x \leq h \quad K \quad T(x,0) &= \frac{Q}{\rho \cdot C_p \cdot h} \\ h \leq x \leq L \quad \Lambda \quad T(x,0) &= 0 \end{aligned}$$

となり、 t 時間後の平板内の温度分布は(2.2.1)式より、

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n \pi x}{L} \frac{\sin(n \pi h / L)}{n \pi h / L} \times \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right] \quad (3.2.2)$$

ρ : 試料密度

C_p : 比熱

となる。(3.2.2)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、 $\sin(n \pi h / L) \approx n \pi h / L$ 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。

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2}\right) \alpha t \right] \quad (3.2.3)$$

熱パルス照射後の試料裏面 ($x=L$) の温度上昇の最大値 (ΔT_{max}) は、(3.2.3)式より、

$$\Delta T_{max} = \frac{Q}{\rho C_p L} \quad (3.2.4)$$

で与えられる。いま、

$$\omega = \frac{\pi^2 \alpha t}{L^2} \quad (3.2.5)$$

と置くと、式(3.2.3)は式(3.2.4)、(3.2.5)より、

$$\frac{T(x,t)}{\Delta T_{\max}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad (3.2.6)$$

となる。式(3.2.6)は図 3.1.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様に吸収され、しかも試料からの熱損失がないときの、試料裏面の温度変化を表わしている。

式(3.2.6)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(3.2.5)より、

$$\alpha = 1.37 \frac{L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (3.2.7)$$

で与えられる。ここで $t_{1/2}$ は、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であり、試料裏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、試料裏面の最大上昇温度 (ΔT_{\max}) を測定することによって(3.2.4)式から比熱を求める事ができる。さらに、

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（ハーフタイム法）と呼ぶ。

(2) 热拡散率の測定条件と補正

(3.2.7)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。

- ◆ 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できる。
- ◆ 热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。
- ◆ 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。
- ◆ 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。

最初の条件について、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、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できる。

2番目の条件について、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遅くしてやればよいが、あまり試料が厚すぎると、裏面での温度上昇が小さくなつて測定が困難になる。

3番目の条件について、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帶に試料をセッティングする必要がある。

最後の条件について、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つ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。

以上列挙した4つの条件のうち最後の条件以外は、この条件から外れる場合でも補正によって真の値求めることができる。

まず試料から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亘って均一になった後、指數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、

$$\alpha' = K\alpha \quad (3.2.9)$$

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

$$K = 1 - B \left(\sqrt{1 - A(kt_{1/2})} - 1 \right) \quad (3.2.10)$$

とすると、

$L < 0.4$ の時	$A = 96/(1+b)$	$B = 0.084$
$0.4 \leq L < 1.0$ の時	$A = 89\{1+1.24(1-b)-2.70(1-b)^2\}$	$B = 0.080\{1-1.13(1-b)-2.01(1-b)^2\}$
$L \geq 1.0$ 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。したがつ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つた熱拡散率を得ることができる。

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つたため、

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。そこで本研究での熱拡散率の測定は、対数法を用いて行った。

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。本研究で用いた熱定数測定装置においてこの時間補正因子は 1.11 ms 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(3.2.9)式を仮定すると、K₀ は熱拡散率既知の試料で評価できる。この K₀ 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研究で用いた装置では補正係数が得られている。

(3) 対数法

前述したように、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 $t_{1/2}$ 法に対して、熱伝導方程式を解く過程でラプラス変換を用い、対数値を用いて熱拡散率を求める方法を対数法と呼ぶ。

式(3.2.1)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、

$$\frac{T}{T_{\max}} = 2 \left(\frac{L^2}{\pi \alpha t} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 L^2}{4 \alpha t} \right] \quad (3.2.11)$$

となる。(3.2.11)式は(3.2.6)式と同等であるが、(3.2.6)式は時間 t が大きいところで収束が早いのに対して、(3.2.11)式は t の小さいところで収束が早くなる。(3.2.11)式の第 1 項だけをとると、

$$\frac{T_1}{T_{\max}} = 2 \left(\frac{L^2}{\pi \alpha t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{L^2}{4 \alpha t} \right) \quad (3.2.12)$$

で表わすことができる。 $\alpha t/L^2$ 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。(3.2.12)式を変形して、

$$\log\left(T_l t^{\frac{1}{2}}\right) = \log\left[2T_{\max}\left(\frac{L^2}{\pi\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}\right] - \left(\frac{L^2}{4\alpha}\right)\frac{1}{t} \quad (3.2.13)$$

となるが、

$$\omega' = \frac{L^2}{4\alpha} \quad (3.2.14)$$

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、熱拡散率は、

$$\alpha = \frac{L^2}{4\omega'} \quad (3.2.15)$$

より求めることができる。この対数法は $t_{1/2}$ 法に比べて、前項(2)に述べた測定精度に影響する 4 つの影響を受けにくい。本研究では熱拡散率の測定は全て対数法を用いて行った。

3.2.1.3. 热拡散率測定装置

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できる。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ターボモレキュラーポンプ及び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

試料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

本回路は炭化珪素発熱体を用いた炉の温度を制御する。本回路のクローズループ式プログラム

温度制御器は、使用熱電対に対応する起電力を設定した時間一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ー直流変換方式を用い、パルス幅カウンター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。

3.2.1.4. 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、

$$L = L_0 \{1 + \epsilon(T - T_0)\} \quad (3.2.16)$$

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 [12]を用いた。

熱拡散率から熱伝導率を求める場合に必要な $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [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。

$$C_p = \sum_n X_n C_{pn} \quad (3.2.17)$$

X_n : 成分酸化物 n のモル分率

C_{pn} : 成分酸化物 n の比熱

成分酸化物は、 UO_2 , CeO_2 , $NdO_{1.5}$, ZrO_2 とし、それぞれの比熱は文献値 [13]を用いた。

3.2.1.5. 热拡散率測定条件

試料はレーザーに対して垂直に設置した。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に、室温から約 1400 K まで 100 K 間隔で測定を行った。

3.2.2. 結果

3.2.2.1. 試料の同定

作成した全ての試料に対して X 線回折法による結晶構造の同定を実施した。一例として $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ と、それぞれネオジムとジルコニウムが最大量まで固溶した $(U_{0.67}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ と

$(U_{0.74}Ce_{0.2}Nd_{0.06})O_2$ の X 線回折パターンを図 3.2.に示す。全ての試料について萤石型結晶構造の単相である事を確認した。X 線回折測定の結果から試料の格子定数と理論密度を算出した。結果を表 3.2.に示す。また試料の格子定数の添加元素濃度依存性を図 3.3.に示す。ネオジム添加、ジルコニウム添加どちらの場合も格子定数は添加元素濃度によらずほぼ一定であった。

本研究では試料の O/M 比の直接測定は行っていない。しかしながら酸化物燃料の熱伝導率に及ぼす化学量論組成からのずれの影響は比較的大きく、正確に材料の熱伝導率を評価するために試料の O/M 比を把握しておく必要がある。試料の O/M 比は格子定数と密接な関係があることから、本研究では試料 No. 1 の $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ について、その格子定数を過去に報告のある化学量論組成の $(U,Ce)O_2$ 固溶体の格子定数 [14-18] と比較した。結果を図 3.4.に示す。本研究試料の $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の格子定数は $UO_{2.00}$ と $CeO_{2.00}$ の格子定数の Vegard 則上にのっており、また過去に報告のある化学量論組成の $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の格子定数ともほぼ一致していることが確認できる。このことから本研究で扱った試料の O/M 比は化学量論組成からほとんどずれておらず、ほぼ 2.00 であるものと考えられる。

3.2.2.2. 热伝導率の測定結果

$(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の熱拡散率の温度依存性を、ネオジム、ジルコニウム別にそれぞれ図 3.5 と図 3.6 に示す。この熱拡散率の値は測定により得られた結果に熱膨張による補正を行ったものである。

測定した熱拡散率に比熱と密度をかけて $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の熱伝導率を得た。結果をネオジム、ジルコニウム別にそれぞれ図 3.7 と図 3.8 に示す。なおここで用いた比熱は Kopp の法則から算出した。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 [19-21] を用いて 95 %TD に標準化している。

$$\lambda_{95} = \lambda_M \left(\frac{0.95}{1 + 0.05\beta} \right) \cdot \left(\frac{1 + \beta P}{1 - P} \right)$$

ここで M 及び 95 はそれぞれ試料の測定理論密度及び 95 %T.D. を表わす。P は気孔の割合であり、 β は物質に依存する定数で、Biancheria [22] は 90 %T.D. 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 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] にも適用できると仮定した。

$(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [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。

次に本研究で測定したプルトニウムをセリウムで模擬した模擬燃料物質の熱伝導率を、他の種々の燃料物質の熱伝導率 [23-26] と比較した。結果を図 3.9. に示す。本研究で測定した $(U_{0.7}Ce_{0.2}Nd_{0.1})O_2$ の熱伝導率は、それぞれ燃焼度が 8 at.% と 10 at.% に相当する UO_2 ベースおよび

MOX ベースの SIMFUEL の熱伝導率よりも低い結果となった。これは SIMFUEL には全体の熱伝導率を上昇させる金属析出相が含まれていることが原因だと考えられる。なお本研究で測定した $(U_{0.7}Ce_{0.2}Nd_{0.1})O_2$ の熱伝導率は、約 1000 K までの温度範囲で、福島により測定された $(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.1})O_2$ の熱伝導率 [25] とほぼ一致した。

3.2.3. 考察

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できる。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 λ は次式のように表わす事ができる [27]。

$$\lambda = (A + BT)^{-1} \quad (3.2.18)$$

$(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [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観察すると、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とがわかった。この直線的増大は、熱伝導率の温度依存性が(3.2.18)式を満足する事を示している。したがって、 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [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約 900 K までの範囲のデータに対して(3.2.18)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 3.3.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ことが確認できる。

物質の熱抵抗が、フォノン同士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 λ の逆数 W は次のように表わす事ができる [27]。

$$W = \frac{1}{\lambda} = W_l + W_p \quad (3.2.19)$$

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、固体の熱抵抗をもたらすフォノンの散乱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ことができるので、(3.2.18)式と比較すれば、 $W_l=A$ 、 $W_p=BT$ と考える事ができる。

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できる [27]。

$$W_l = W_l(0) + \Delta W_l(X) \quad (3.2.20)$$

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 $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ ）の A にほぼ等しい。また $\Delta W_l(X)$ は溶質（この場合 ネオジムもしくはジルコニウム）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低効率 $\Delta W_l(X)$ 、すなわち各試料 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の A 値から、添加元素濃度 0 の $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の A 値を引いた値と、添加元素濃度との関係について、図 3.10 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、 $UO_{2.00}$ のそれにはほぼ等しい、という報告がなされている [27]。したがって本研究での $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] についても、温度係数 B は $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ のそれにはほぼ等しいと仮定する。

以上をまとめると、 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の熱伝導率を表わす式は、次式で与えられる。

$$\lambda = \frac{1}{W_l(0) + \Delta W_l(X) + W_p(0)} \quad (3.2.21)$$

ここで、 $W_p(0)$ は、 $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の固有格子熱抵抗率である。 $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ すなわち $x=0$ の熱伝導率は、

$$\lambda_0 = \frac{1}{W_l(0) + W_p(0)} \quad (3.2.22)$$

で与えられる。また、実効格子欠陥熱低効率 ΔW_l 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、 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の熱伝導率は、次式で表わされる。

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{k \cdot x \cdot \lambda_0 + 1} \quad (3.2.23)$$

λ : $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の熱伝導率

λ_0 : $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の熱伝導率

k : 定数

x : 添加元素濃度

この比例定数 k については、図 3.10. に示した実効格子欠陥熱低効率の結果を直線近似することで求めることができる。ネオジムについては、 $k=1.59$ 、ジルコニウムについては、 $k=0.97$ の結果を得た。

以上について評価した $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の熱伝導率の計算値を実験値と比較した

結果を図 3.11 に示す。(3.2.23)式から得られた計算値を直線で、実験値は四角または丸で示す。計算結果は実験結果と良い一致を示している。なおジルコニウム添加試料についても同様に理論値と実験値の間に良い一致が確認できた。

本研究において高燃焼度 MOX 燃料中に固溶する FP の濃度をパラメータとして燃料母材の熱伝導率を表すことができた。ジルコニウムを添加した場合、ネオジムを添加した時に比べて、燃料母材の熱伝導率の減少量が大きかったことから、ネオジムよりジルコニウムのほうが高燃焼度 MOX 燃料の熱伝導率に与える影響は大きいといえる。

3.3. 燃料固溶相の機械的特性

本節では高燃焼度 MOX 燃料の燃料母材を模擬した模擬燃料物質について、超音波音速測定法による弾性定数の測定と、ビックカース硬度計による硬度測定を実施し、高燃焼度 MOX 燃料の機械的特性に与える固溶 FP の影響を明らかにした。

3.3.1. 実験

3.3.1.1. 試料

試料は 3.2.節の熱伝導率測定用試料と同じ組成のものを使用した。ただし試料形状は機械的特性の測定に適した円柱状（直径約 10 mm × 高さ約 15 mm）とした。

3.3.1.2. 超音波音速測定

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シー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、再びトランシー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遅ばれる。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。

動波体下部に装着した綫波センサーから動波体に超音波パルスを発射させ一部を動波体先端から $T_1 \mu s$ 後に、残りを試料先端から $T_2 \mu s$ 後に同一センサーで受信させる。試料内部で綫波 → 横波 → 縱波モード変換をおこさせ、横のパルスを $T_3 \mu s$ 後に受信する。この値から綫波音速 V_L と横波音速 V_s が(3.3.1)式と(3.3.2)式より求めることができる。尚、本研究では試料と動波体を直付けしたため $T_1 = 0$ である。

$$V_L = \frac{2L}{T_2 - T_1} \quad (3.3.1)$$

$$V_s = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{T_2 - T_1}{D}\right)^2 + \left(\frac{T_2 - T_1}{2L}\right)^2}} \quad (3.3.2)$$

L : 試料長さ

D : 試料の直径

得られた V_L 、 V_s より各種弾性率（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(3.3.3)式から(3.3.8)式 [28]で評価した。

$$G = \rho V_L^2 \quad (3.3.3)$$

$$E = \frac{G(3V_L^2 - 4V_s^2)}{(V_L^2 - V_s^2)} \quad (3.3.4)$$

$$K = \rho \left(V_L^2 - \frac{4}{3} V_s^2 \right) \quad (3.3.5)$$

$$\beta = \frac{1}{K} \quad (3.3.6)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \cdot \frac{V_L^2 - 2V_s^2}{V_L^2 - V_s^2} \quad (3.3.7)$$

$$A = \sqrt{3} \cdot \frac{V_s}{V_L} \quad (3.3.8)$$

なお音速異方性係数を表す A 値は、1 からのずれの程度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(3.3.9)式 [29]から求めた。

$$\Theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \cdot \nu_D \quad (3.3.9)$$

また ν_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(3.3.10)式で関連付けられる。

$$\nu_D = \left[\frac{9N}{4\pi V \cdot (V_L^{-3} + 2V_s^{-3})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.3.10)$$

3.3.1.3. ビッカース硬度測定

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。ビッカーズ硬度 H_V は(3.3.11) 式

で定義される [30]。

$$H_V = \frac{2P_H \sin \phi}{d^2} \quad (3.3.11)$$

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。

3.3.1.4. 実験条件

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。試料に直接トランスドゥ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。トランスドュー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、各種弹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 °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。

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。

3.3.2. 結果と考察

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弹性定数とデバイ温度を評価した。またビッカース硬度も室温で測定した。ただしジルコニウム添加試料については横波音速の測定ができなかった。この原因としては試料内部にクラックおよび残留応力等が存在していたことが考えられる。したがってジルコニウム添加試料の弹性定数、デバイ温度に関しては、ポアソン比が $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ のそれと等しいと仮定して求めた。得られた結果を表 3.4 に示す。また図 3.12～3.14 に $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の剛性率、ヤング率、ビッカース硬度の添加元素依存性を示す。何れの物性も添加元素濃度が増加するにつれて減少することが確認できる。つまり燃焼度が増加し、燃料中に固溶する FP が増加するにつれ、音速が低下し、各種弹性定数が低下することがわかった。

次に材料の機械的特性を評価する上で非常に重要な原子間ポテンシャルが、FP の添加に伴いどのように変化するのかを予測するため、 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] のデバイ温度の添加元素濃度依存性を求めた。結果を図 3.15 に示すが、添加元素濃度が増加するにつれ、デバイ温度が

低下していることが確認している。このことは平衡点付近の原子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、 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] のうち $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ 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、添加元素量の増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。

セラミックス材料の特性を表す式としてヤング率 E とビッカース硬度 H_V の間に、

$$\frac{H_V}{E} \approx 0.05 \quad (3.3.12)$$

の関係が提唱されている [31]。我々は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ビッカース硬度の関係を調査し、 UO_2 多結晶体（約 85 %T.D.）については $H_V/E=0.03$ の関係が得られることを確認している [32]。また種々の純金属について、その結晶構造別に以下の関係が経験的に得られることも確認している [33]。

$$\frac{H_V}{E} \approx 0.006 \quad (\text{for bcc metals}) \quad (3.3.12)$$

$$\frac{H_V}{E} \approx 0.003 \quad (\text{for fcc metals}) \quad (3.3.12)$$

$$\frac{H_V}{E} \approx 0.004 \quad (\text{for hcp metals}) \quad (3.3.12)$$

本研究で得られた $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] のヤング率と硬度の関係を図 3.16 に示す。これより測定した全試料でおおよそ $H_V/E=0.05$ の関係が確認できた。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必要である。

次に $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] 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、ビッカース硬度 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 [34]。

$$\frac{P_H}{Y} = \frac{H_V}{Y \sin \phi} = 1 + 1.2 \cdot \ln \left[\left(\frac{E}{Y} \right) \cdot \pi^{0.5} \cdot \frac{\cot \phi}{8(1-\nu^2)} \right] \quad (3.3.16)$$

ここで P_H は荷重、 2ϕ は圧子の頂角（136 度）である。この式から求めた降伏応力とヤング率から $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の応力-歪み線図を得た。結果を図 3.17 に示す。 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$

[M: Nd or Zr]の降伏応力は、ネオジム添加の場合添加元素濃度の増加と共に僅かに減少すること、逆にジルコニウム添加の場合添加元素濃度の増加と共に増加することが確認できる。また一般に、セラミックスは降伏応力時の弾性歪みは数 %といわれており、この場合それに合致していることも確認できる。

3.4. まとめ

燃料の種々の物性に影響を与える様々な固体状 FP のうち、燃料母材中に固溶する FP (ジルコニウム、希土類元素等) に注目し、高燃焼度 MOX 燃料の熱物性、機械的特性に与える影響を評価した。プルトニウムをセリウムで代用した模擬 MOX 燃料母材に、様々な量のジルコニウムとネオジムを添加した模擬燃料物質、 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr]、を合成し、格子定数、熱伝導率、弾性定数、硬度等の測定を実施した。

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ほぼ化学量論的組成であることが確認できた。

$(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [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、温度依存性を得た。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、 $K=(A+BT)^{-1}$ 式を満足することがわかった。また熱伝導率は添加元素濃度が増加するに従って減少し、特にジルコニウムを添加した場合、ネオジムを添加した時に比べて、燃料母材の熱伝導率の減少率が大きいことがわかった。 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr]の熱伝導率を、次式によって $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の熱伝導率と添加元素濃度から近似的に評価することができた。

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{k \cdot x \cdot \lambda_0 + 1}$$

λ : $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr]の熱伝導率

λ_0 : $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の熱伝導率

k : 定数

x : 添加元素濃度

k=1.59 (ネオジム添加の場合)

k=0.97 (ジルコニウム添加の場合)

$(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr]の機械的特性を評価するため、超音波音速測定とビックアース硬度測定を室温にて実施した。 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr]の弾性定数と硬度は FP が固溶することによって大きく減少し、固溶 FP の蓄積が燃料ペレットの機械的特性に大きな影響を与えることがわかった。

本研究によって、固体状 FP のうち燃料母材中に固溶する FP が MOX 燃料の熱伝導率、弾性定数、硬度等に与える影響の評価に必要となる知見を得ることができた。

参考文献

- [1] R. Ducroux and Ph.J. Baptiste, J. Nucl. Mater., 97 (1981) 333.
- [2] Y.S. Park, H.Y. Sohn, and D.P. Butt, J. Nucl. Mater., 280 (2000) 285.
- [3] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 77th Ed., CRC, New York, 1996-1997.
- [4] L.R. Morss and J. Fuger, Transuranium Elements, American Chemical Society, Washington, DC (1992).
- [5] A. Nakamura, J. Nucl. Mater., 201 (1993) 17.
- [6] O. Toffsorensen, J. Solid-State Chem., 18 (1976) 217.
- [7] C. Gumiński, Z. Metallkd., 81 (1990) 105.
- [8] Per Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, vol. 276, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [9] J.L. Smith, Z. Fisk, and S.S. Hecker, Physica B 130 (1985) 151.
- [10] G.V. Samsonov, The Oxide Handbook, IFI/Plenum Data Corporation, New York (1973).
- [11] H.S Carslaw and J.C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, 2nd (1959) 101.
- [12] D.G. Martin, J. Nucl. Mater., 152 (1988) 94.
- [13] Japan Thermal Measurement Society, Thermodynamics data base for personal computer MALT2.
- [14] K. Nagarajan et al., J. Nucl. Mater., 130 (1985) 242.
- [15] D.I.R. Norris and P. Kay, J. Nucl. Mater., 116 (1983) 184.
- [16] T.L. Markin and R.S. Street, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 59.
- [17] R. Lorenzelli and B. Touzelli, J. Nucl. Mater., 95 (1980) 290.
- [18] M.A. Mignanelli and P.E. Potter, J. Nucl. Mater., 118 (1983) 150.
- [19] J.C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, vol.1, 3rd ed.(Oxford University Press,1891), reprinted by Dover, New York(1954).
- [20] A.E. Eucken, Forsch. Gebiete Ingenieure, B3, Forschungsheft, No.353 (1932) 16.
- [21] H. Fricke, Phys. Rev., 34 (1924) 575.
- [22] A. Biancheria, Trans. Am. Nucl. Soc., 9 (1966) 15.
- [23] Y. Philipponneau, J. Nucl. Mater., 188 (1992) 194.
- [24] P.G. Lucuta, Hj. Matzke, and R.A. Verrall, J. Nucl. Mater., 217 (1994) 279.
- [25] S. Fukushima, T. Ohmichi, A. Maeda, and M. Handa, J. Nucl. Mater., 116 (1983) 287.
- [26] MATPRO-Version 11 (Revision 2), NUREG/CR-0497, TREE-1280, Rev. 2, August (1981).
- [27] S. Fukushima, J. Nucl. Mater., 102 (1981) 30.
- [28] Thermophysical Properties Handbook, Nippon Netsu Bussei Gakkai Youkendou, Tokyo, 1990.
- [29] H. Inaba and T. Yamamoto, Netsu Sokutei, 10 (1983) 132.
- [30] I.J. McColm, Ceramic Hardness, (1990).
- [31] 日本材料学会、「硬度と材料」、pp. 81、裳華房。
- [32] K. Yamada, S. Yamanaka, and M. Katsura, "Mechanical Properties of (U,Ce)O₂", J. Alloys and

Compounds, 271-273 (1998) 697-701.

[33] S. Yamanaka, K. Yamada, T. Tsuzuki, T. Iguchi, M. Katsura, Y. Hoshino, and W. Saiki, "Mechanical and thermal properties of uranium intermetallic compounds", J. Alloys and Compounds, 271-273 (1998) 549-556.

[34] K. Tanaka, H. Koguchi, and T. Mura, Int. J. Eng. Sci., 27 (1989) 11.

表 3.1. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr]の組成

Sample No.	Sample composition (mol%)		
	UO ₂	CeO ₂	NdO _{1.5}
1	80.0	20.0	0.0
2	78.0	20.0	2.0
3	76.0	20.0	4.0
4	73.0	20.0	7.0
5	70.0	20.0	10.0
9	67.0	20.0	13.0

Sample No.	Sample composition (mol%)		
	UO ₂	CeO ₂	ZrO ₂
7	79.0	20.0	1.0
8	78.0	20.0	2.0
9	77.0	20.0	3.0
10	75.5	20.0	4.5
11	74.0	20.0	6.0

表 3.2. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr]の結晶構造と試料の密度

Sample No.	Lattice parameters (nm)	Bulk densities	
		g/cm ³	%T.D.
1	0.54588±0.00009	9.694	94.76
2	0.54616±0.00016	9.520	93.91
3	0.54597±0.00016	9.593	95.25
4	0.54560±0.00013	9.588	96.11
5	0.54589±0.00011	9.037	91.78
9	0.54538±0.00016	9.196	94.24

Sample No.	Lattice parameters (nm)	Bulk densities	
		g/cm ³	%T.D.
7	0.54624±0.00012	9.500	93.61
8	0.54597±0.00009	9.390	92.93
9	0.54631±0.00011	9.980	97.56
10	0.54560±0.00015	9.402	94.26
11	0.54543±0.00013	9.108	92.06

表 3.3. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の A および B の値

NdO _{1.5} contents (mol%)	A (mKW ⁻¹)	B (mW ⁻¹)
0.00	0.0945	0.0004
0.02	0.1479	0.0004
0.04	0.1619	0.0004
0.07	0.2025	0.0003
0.10	0.2567	0.0003
0.13	0.2966	0.0004

ZrO ₂ contents (mol%)	A (mKW ⁻¹)	B (mW ⁻¹)
0.00	0.0094	0.0004
0.01	0.0108	0.0006
0.02	0.0271	0.0006
0.03	0.0389	0.0007
0.045	0.053	0.0007
0.06	0.0424	0.0008

表 3.4. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の機械的特性

Sample No.	Longitudinal sound velocity V_L (m/s)	Shear sound velocity V_s (m/s)	Shear modulus G (GPa)	Young's modulus E (GPa)
1	3826	2318	52.1	126
2	4041	2233	47.5	122
3	3380	2199	46.4	105
4	3565	2345	52.7	118
5	3196	2150	41.8	90.8
6	2959	2041	38.3	80.1
7	3099	1789	30.4	76.0
8	2809	1622	24.7	61.8
9	3036	1753	30.0	75.1
10	2571	1485	20.7	51.8
11	2255	1302	15.4	38.6

Sample No.	Bulk modulus K (GPa)	Poisson's ratio ν	Debye temperature θ_D	Micro hardness H_V (GPa)
1	72.4	0.21	320	6.07
2	92.2	0.28	310	5.34
3	47.7	0.13	301	5.14
4	51.6	0.12	321	5.38
5	36.6	0.09	293	4.96
6	29.4	0.05	278	4.57
7	50.7	0.25	248	5.98
8	41.2	0.25	225	5.05
9	50.1	0.25	243	4.71
10	34.5	0.25	206	4.38
11	25.7	0.25	181	4.42

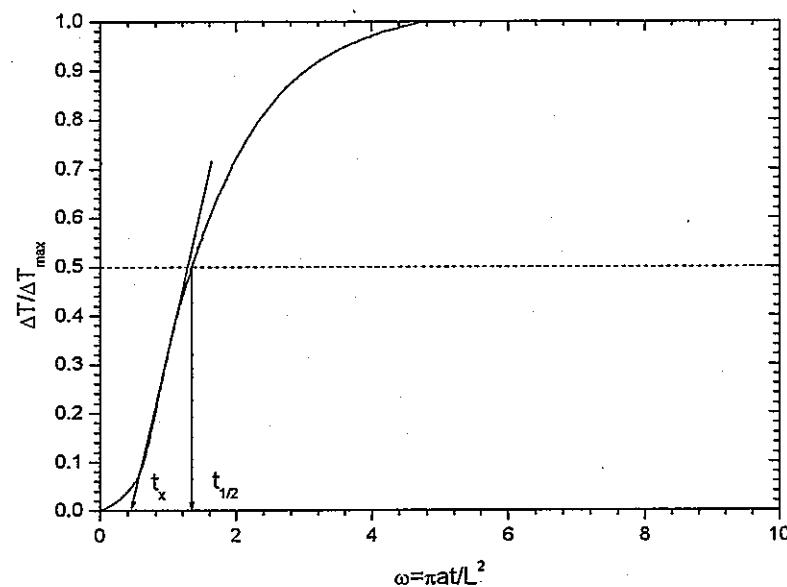


図 3.1. レーザーフラッシュ法の原理図（試料裏面の温度変化曲線）

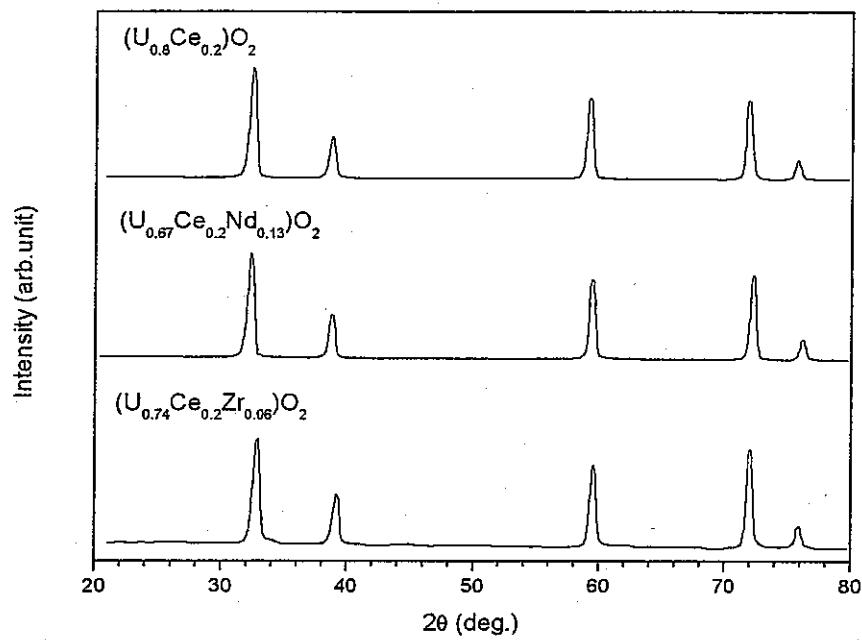


図 3.2. $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$, $(U_{0.67}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_2$, $(U_{0.74}Ce_{0.2}Nd_{0.06})O_2$ の X 線回折パターン

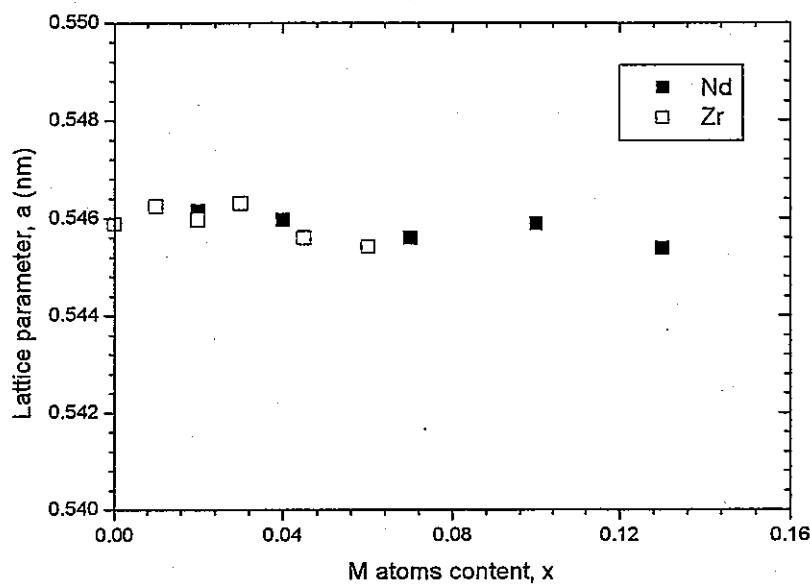


図 3.3. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の格子定数の添加元素濃度依存性

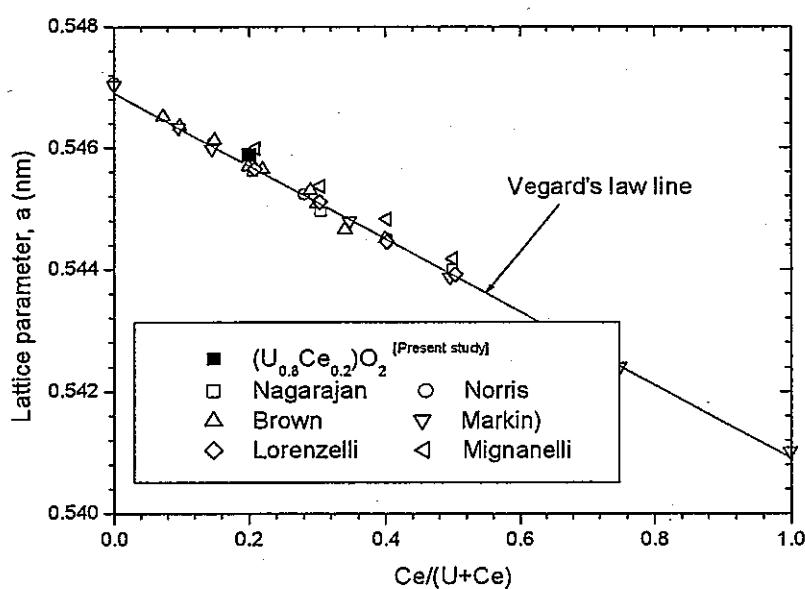


図 3.4. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2})O_2$ の格子定数 (本研究で作製した試料と化学量論組成の試料との比較)

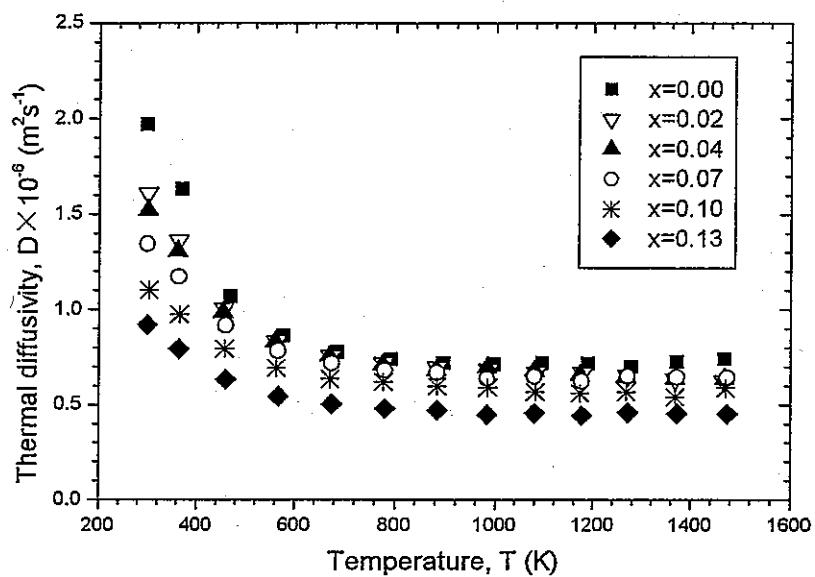


図 3.5. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}Nd_x)O_2$ の熱拡散率の温度依存性

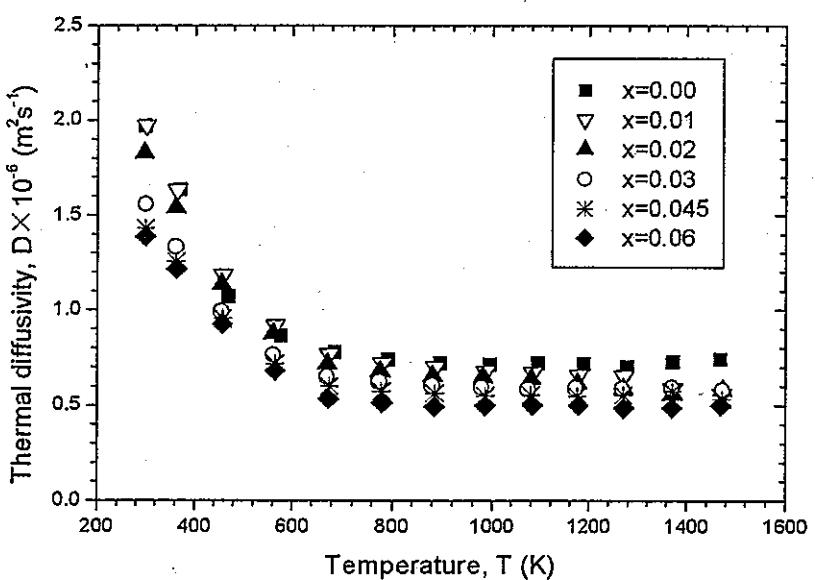


図 3.6. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}Zr_x)O_2$ の熱拡散率の温度依存性

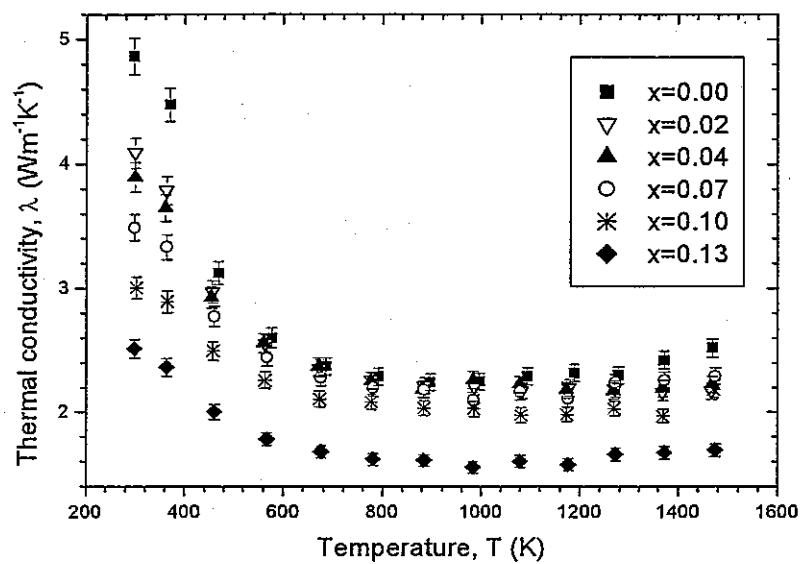


図 3.7. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}Nd_x)O_2$ の熱伝導率の温度依存性

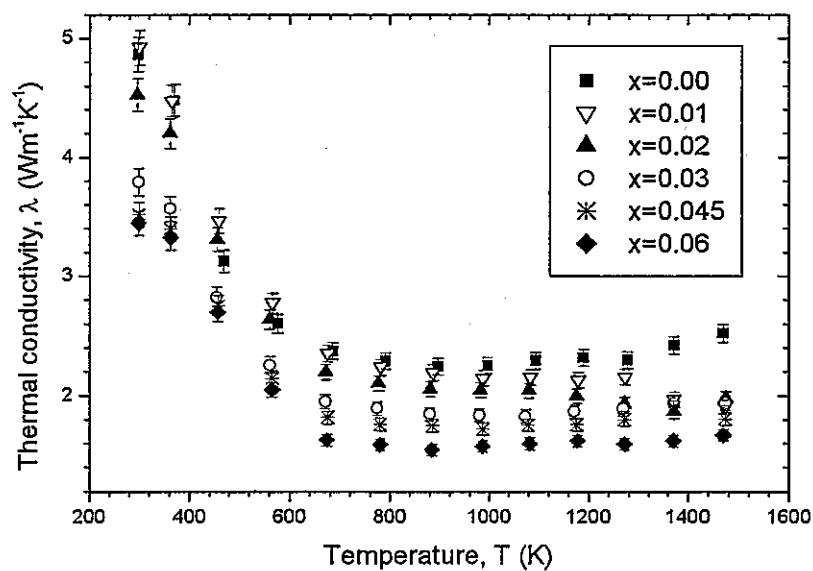


図 3.8. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}Zr_x)O_2$ の熱伝導率の温度依存性

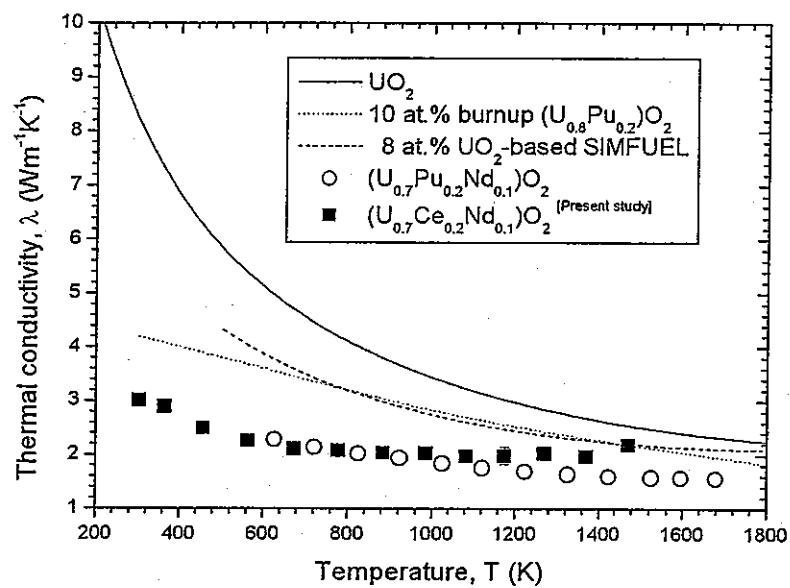


図 3.9. $(\text{U}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.1})\text{O}_2$ の熱伝導率と他の燃料物質の熱伝導率との比較

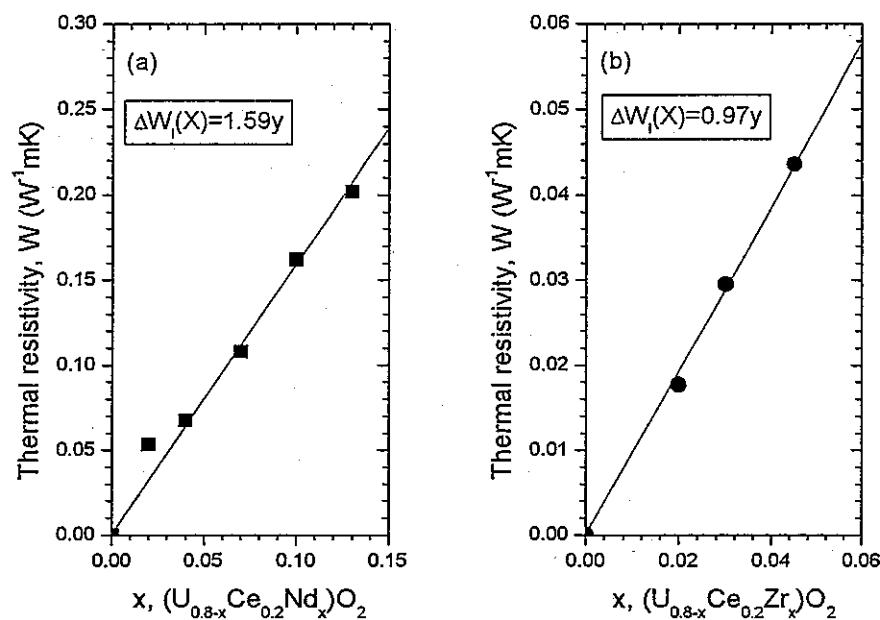


図 3.10. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr]の実効格子欠陥熱抵抗率の添加元素濃度依存性

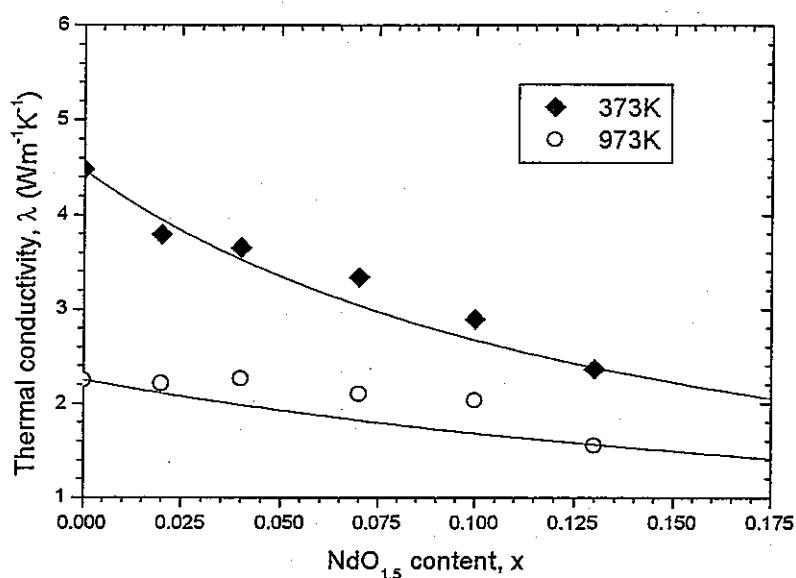


図 3.11. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}Nd_x)O_2$ の熱伝導率（実験値と計算値の比較）

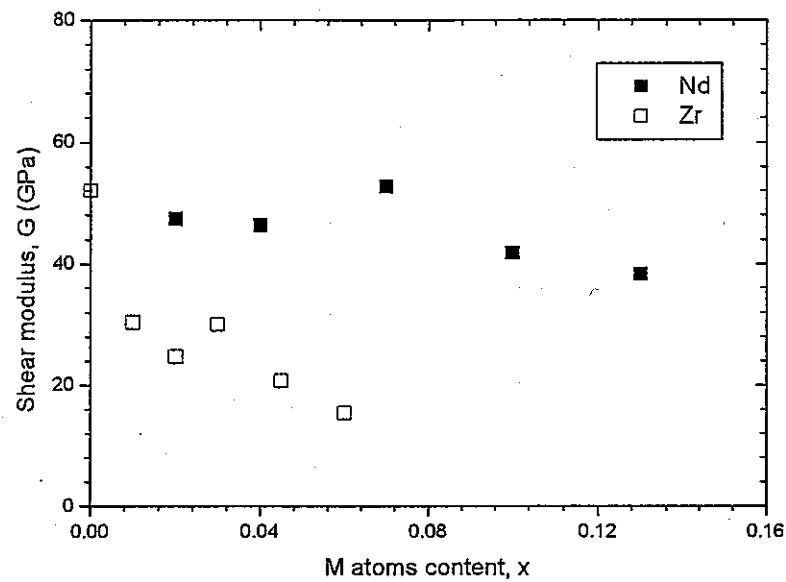


図 3.12. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の剛性率の添加元素濃度依存性

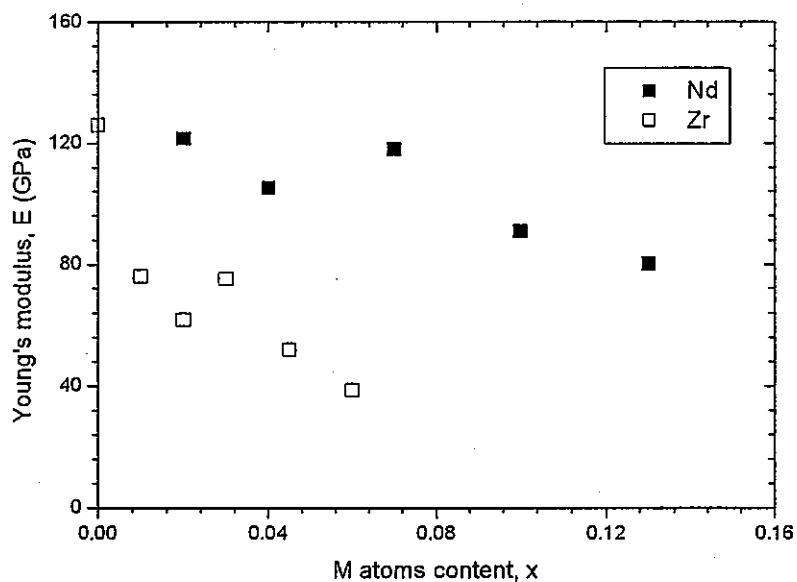


図 3.13. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] のヤング率の添加元素濃度依存性

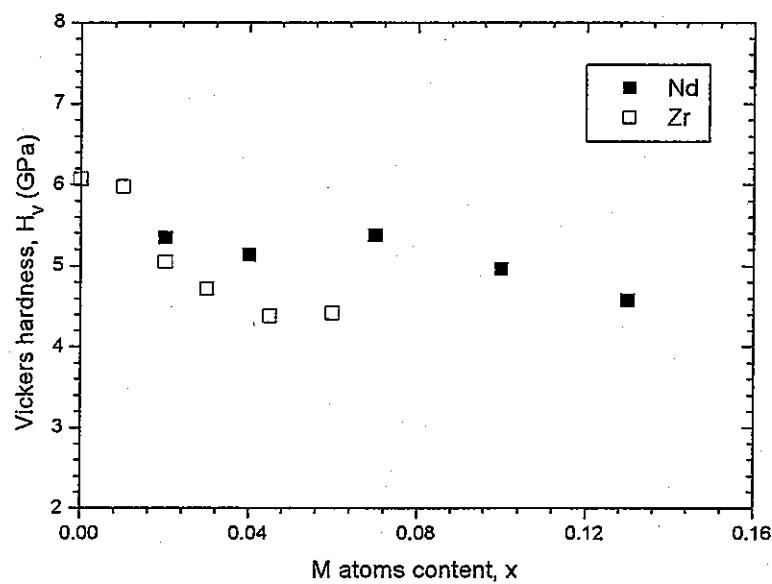


図 3.14. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] のビッカース硬度の添加元素濃度依存性

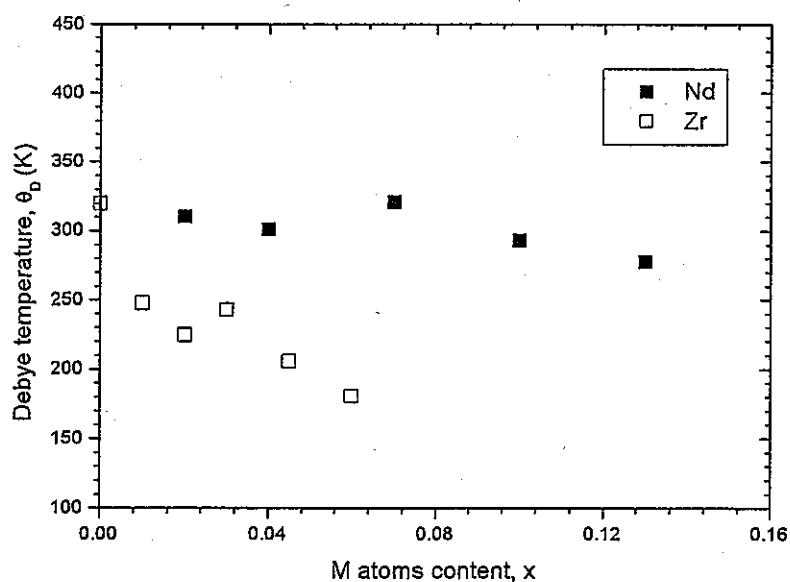


図 3.15. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] のデバイ温度の添加元素濃度依存性

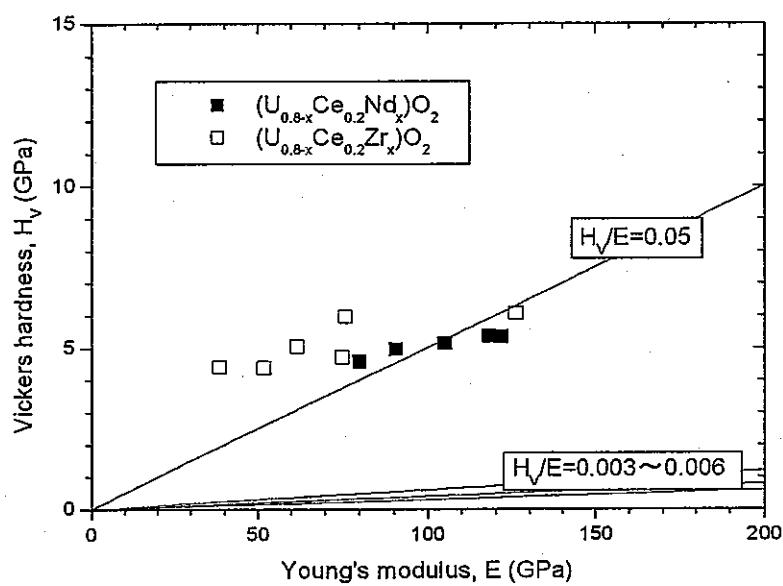


図 3.16. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr]のヤング率とビッカース硬度の関係

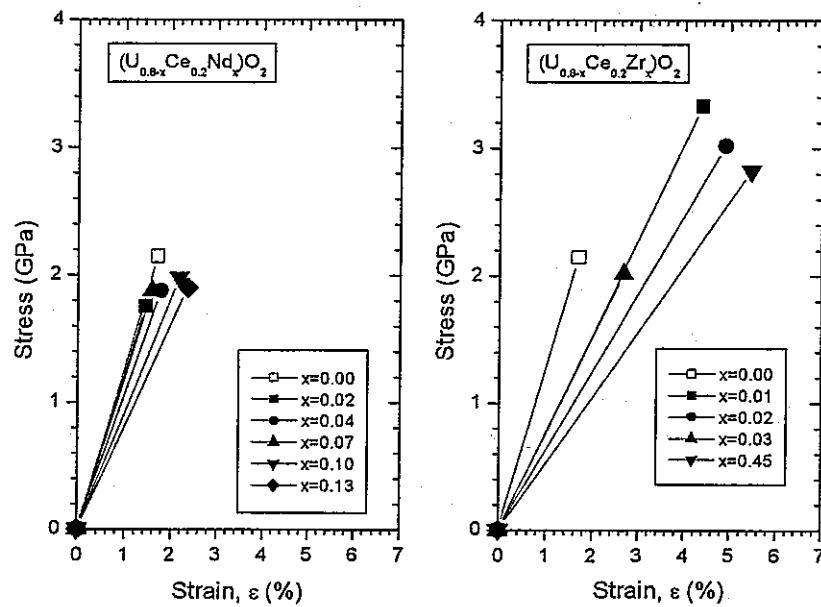


図 3.17. $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr]の応力-歪み線図

第4章 酸化物析出相の基礎物性

4.1. はじめに

前章では固体状 FP のなかでも燃料母材中に固溶する FP に注目し、模擬燃料物質を用いた物性測定により、燃料の熱伝導率、弹性定数、硬度等に与える影響を明らかにした。一方、「常陽」における照射試験燃料をはじめ、燃焼度が進んだ MOX 燃料の照射後試験における金相観察から、燃料母材中に固溶しない FP の一部がペロブスカイト型酸化物を形成し、柱状晶領域と等軸晶領域の境界付近に析出することが確認されている [1]。そのため、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、燃料母材の物性と同時に、析出する個々の相の物性も把握しておく必要がある。しかしながら、今のところそれらに関する報告はほとんどないのが現状である。

そこで本研究では、高燃焼度下において MOX 燃料ペレット中に析出する相の中で、まず酸化物相に注目し、種々の条件下における熱化学的性質を化学平衡計算により評価するとともに、実際に酸化物析出相に近い組成の模擬物質を合成し、その熱物性および機械的特性を評価した。FP としてはバリウム、ジルコニウム、セリウム、モリブデンを選定し、化合物としてはバリウムとウラン、ジルコニウム、セリウムとの複合酸化物であるペロブスカイト型酸化物、 BaMO_3 [M : U, Zr, or Ce] 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、弹性定数、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。

4.2. 酸化物析出相の熱化学的性質

本節では高燃焼度 MOX 燃料中に析出相として存在するペロブスカイト型酸化物について、種々の酸素ポテンシャル下における化学形態を化学平衡計算により評価し、照射後試験の結果 [1] と比較・検討した。

4.2.1. 計算条件

化学平衡計算の原理は第2章に記した通りである。本研究では化学平衡計算ソフトウェアとして ChemSage Ver. 4.0 (for MS-DOS) [2] を用いた。

酸化物析出相を形成する FP としてはバリウム、ジルコニウム、モリブデンを選定し、ウランも含めて、 $\text{BaUO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-BaMoO}_3$ の擬三元系の相平衡状態を評価した。各 FP 元素の量は第2章で実施した燃焼計算結果を基に決定し、50, 150, 250 Gwd/t の3種類の燃焼度に対応したものとした。

今回は主に MO_2 相と BaMO_3 相 (M : U, Zr, Mo) の間の相平衡状態を評価することとし、ガス相、 MO_2 相 (M : U, Zr, Mo)、 BaMO_3 相 (M : U, Zr, Mo)、 BaMO_4 相 (M : U, Mo)、及びその他各元素単体や U_4O_9 等 16 種類の固相を取り扱った。ガス相は各元素単体、酸化物等計 27 種類の気相からなる理想気体とした。各固溶相は理想溶体モデルで近似した。理想溶体モデルの詳細は第2章に示している。各化学種の熱力学データは、SGTE PURE データベース [3]、MALT2 [4] および各種参考文献 [5,6] から引用した。特に酸素ポテンシャルの違いによる相平衡状態の差を観察するため、具体的な計算条件としては、平衡温度を 1273 K と 1973 K の 2 種類とし、酸素ポテン

シャルを約 -200 kJ/mol から約 -500 kJ/mol まで変化させた。表4.1に今回取り扱った相、化学種と共に化学平衡計算の条件を示す。

4.2.2. 計算結果

化学平衡計算により得られた1273 Kおよび1973 Kにおける相状態を表4.2.および表4.3.にそれぞれ示す。1273 Kの場合、高酸素ポテンシャル下では U_4O_9 や BaMO_4 相が、低酸素ポテンシャル下ではMoが安定相として存在することがわかった。一方1973 Kの場合、高酸素ポテンシャル下でも U_4O_9 や BaMO_4 相は安定相とはならなかった。なお BaMO_3 相は1273 Kで酸素ポテンシャルが -200 kJ mol^{-1} の条件を除いて、今回計算した全ての条件下で安定相として存在することが確認できた。

種々の条件下における $\text{Ba}(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_3$ 相の組成を評価した。1273 Kおよび1973 Kにおける結果を図4.1.および図4.2.にそれぞれ示す。 $\text{Ba}(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_3$ 相中の BaUO_3 比は燃焼度の増加に伴い減少するが、逆に BaZrO_3 比は増加することが確認できる。また $\text{Ba}(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_3$ 相中のモリブデンの挙動は酸素ポテンシャルに大きな影響を受け、酸素ポテンシャルの低下と共に BaMoO_3 の存在比が減少することが確認できた。これは低い酸素ポテンシャル下ではモリブデンはモリブデン単体として安定となっていることに起因する。

次に種々の条件下で $\text{Ba}(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_3$ 相と共存している $(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_2$ 相の組成を評価した。1273 Kおよび1973 Kにおける結果を図4.3.および図4.4.にそれぞれ示す。いずれにおいても $(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_2$ 相は大部分が UO_2 からなっていることが確認できる。また燃焼度の増加に伴い $(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_2$ 相中の UO_2 比は減少し ZrO_2 比は増加することがわかった。 $\text{Ba}(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_3$ 相の場合と同様、 $(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_2$ 相中のモリブデンの挙動は酸素ポテンシャルに大きな影響を受けることがわかった。高酸素ポテンシャル下においては $(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_2$ 相中に MoO_2 も少しあるが、酸素ポテンシャルが減少するにつれ存在比も減少し、 -400 kJ mol^{-1} ～ -500 kJ mol^{-1} においてはほとんど存在しない結果となった。

最後に本研究により得られた種々の酸素ポテンシャル下における $\text{Ba}(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_3$ 相の組成を、照射後試験の結果[1,7-9]と比較した。図4.5.に照射後試験により得られた酸化物析出相の組成を示す。本研究結果は照射後試験の結果と比べると若干 BaUO_3 側に偏った組成となっているが、実験結果のばらつきの範囲内に収まっているといえる。また $\text{Ba}(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_3$ 相中にモリブデンがほとんど含まれないとこれまでの結果も良く再現できた。

今回は固溶相を溶体を扱う上で最も簡単な理想溶体モデルで近似し、さらに他のFP元素、例えばモリブデンと合金を形成するとされる白金族元素等、を計算に組みこんでいないにもかかわらず、照射後試験の結果をほぼ再現できる計算結果が得られた。本研究により高燃焼度MOX燃料中の酸化物析出相の熱化学的特性、例えば組成の酸素ポテンシャル依存性等について数多くの有益な結果が得られた。

4.3. 酸化物析出相の熱物性

本節では、高燃焼度 MOX 燃料中に存在する酸化物析出相の代表的な構成化合物である BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ を合成し、主要な熱物性を測定、各種物性間の相関を評価した結果について述べる。

4.3.1. 実験

4.3.1.1. 試料

BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ の作製は、出発物質として炭酸バリウム (BaCO₃) とそれぞれ二酸化ウラン (UO₂)、二酸化ジルコニウム (ZrO₂)、二酸化セリウム (CeO₂) を用いた。試料の作製手順は以下の通りである。

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

作製試料は X 線回折法で同定し、単相の BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ の合成を確認した後、格子定数を計算した。粉末 X 線測定は大気中室温において $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ の範囲で実施した。X 線には CuK_α線を、装置は理学電機製の 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、熱膨張率および電気抵抗率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。

4.3.1.2. 物性測定と測定条件

表 4.4. に本研究で測定した物性と測定方法または測定装置を示す。

融点は、BaUO₃ と BaCeO₃ についてサーマルアレスト法で還元雰囲気下で測定した。

熱膨張率はリガク（株）製高温熱膨張計を用いて測定した。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 900 K の温度範囲で測定を実施した。

熱伝導率は熱拡散率の測定から評価した。熱拡散率の測定原理は第 3 章に示した通りである。測定は真空中で室温～約 1300 K の温度範囲で実施した。熱伝導率の評価に必要な比熱は熱力学データベース MALT2 [4] から引用した BaO と UO₂, ZrO₂, CeO₂ の比熱から Kopp の法則により評価した。

材料中の熱のキャリアを特定するため、直流 4 端子法で電気抵抗率を測定した。測定は BaUO₃ についてのみ実施した。装置は真空理工製の熱起電能評価装置 ZEM-1 を用い、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 おきに測定した。

4.3.2. 結果

4.3.2.1. 試料

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 [10]。

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2(r_B + r_O)}} \quad (4.3.1)$$

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 4.5. に JCPDS カードに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 [11] を用いた。

図 4.6. に本研究により得られた生成物の X 線回折パターンを示す。 BaZrO_3 の結晶構造は JCPDS カードから求めた X 線回折パターンと良く一致しており、立方晶であることが確認できる。これは表 4.5. に示した BaZrO_3 の許容因子の値 (1.004) とも整合性のある結果である。一方 BaUO_3 , BaCeO_3 の結晶構造に関するデータは極めて少なく、表 4.5. に示した許容因子の値もそれぞれ 1 から大きくずれている (BaUO_3 : 0.929 BaCeO_3 : 0.938)。ところが図 4.6. に見られるように本研究で得た BaUO_3 , BaCeO_3 の X 線回折パターンは明らかに立方晶の BaZrO_3 と同様であることが確認できる。そのため、Rietveld 法などによる精密な結晶構造解析で確認しておく必要があるが、ここでは得られた BaUO_3 , BaCeO_3 試料の結晶構造は、 BaZrO_3 同様、ペロブスカイト型立方晶として以降の研究を進めることとした。

次に得られた X 線回折パターンから立方晶 BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 の格子定数を計算した。また、各種物性測定用試料形状に加工した後、重量と寸法を測定することで試料の密度を求めた。表 4.6. に物性測定用試料の詳細を示す。

4.3.2.2. 融点と熱膨張率

融点はサーマルアレスト法により還元雰囲気下で、熱膨張率は高温熱膨張計を用いて室温から約 700 K の温度範囲で測定した。結果を表 4.7. に示す。今回 BaZrO_3 の融点は測定していない。また、熱膨張率については、図 4.7. に UO_2 の熱膨張率の結果 [12] と共に示す。

BaUO_3 と BaCeO_3 の融点はそれぞれ 2450 K と 2016 K であり、燃料母材である UO_2 や PuO_2 の融点よりも低いことがわかった。また線熱膨張率に関しては測定温度範囲において BaUO_3 と BaCeO_3 は UO_2 とほぼ同程度であるが、 BaZrO_3 は若干低いことが確認できた。

4.3.2.3. 热伝導率

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 BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ の热拡散率を測定した。降温時と昇温時の热拡散率の値に大きな变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つたことを確認した。次に热伝導率を前述したように热拡散率と密度と比熱から評価した。ここで热拡散率と密度は実測値を、比熱は Kopp 則により評価した値を用いた。なお、試料中に含まれる気孔の影響を除くため、得られた热伝導率の値を以下に示す Schulz の式 [13]で 100 %T.D. に補正した。

$$1 - C_D = \left(\frac{\lambda_M}{\lambda_D} \right)^{1/3} \frac{\lambda_D - \lambda_C}{\lambda_D - \lambda_M} \quad (4.3.2)$$

ここで C_D は分散相濃度、 λ_M はマトリックスの热伝導率、 λ_D は分散相の热伝導率、 λ_C は材料全体の热伝導率である。本研究では試料の作製を空气中で行ったため、分散相を空気と考えた。热伝導率の測定範囲において、空気の热伝導率は材料全体の热伝導率の 1%以下と非常に小さいため、(4.3.2)式は以下のように近似できる。

$$\lambda_M = \lambda_C (1 - C_D)^{-3/2} \quad (4.3.3)$$

図 4.8. に(4.3.3)式を用いて 100 %T.D. に補正した BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ の热伝導率の温度依存性を示す。比較のため MATPRO-11[14]より引用した UO₂ (95 %T.D.)、他のペロブスカイト型酸化物および石英ガラス [15-17]の热伝導率も同時に示す。BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ の热伝導率はいずれも UO₂ と比べて低く、特に BaUO₃ と BaCeO₃ については一桁以上低い値であることが確認できた。またこれら二つの物質については、比較的簡単な結晶構造でありながら、石英ガラスよりも低い热伝導率を持つことが分かった。

以上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热伝導率が減少する可能性があることがわかった。また BaUO₃ と BaCeO₃ の热伝導率の温度依存性はほとんど無く、特にと BaUO₃ に関しては温度上昇と共に僅かに増加する傾向が見られた。この原因に関する考察は次節で行う。

4.3.2.4. 電気抵抗率

BaUO₃ の热伝導を担うキャリアを特定するため、電気抵抗率を直流 4 端子法で測定した。BaUO₃ 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 4.9. に示す。BaUO₃ 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わかった。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。

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (4.3.4)$$

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。

4.3.3. 考察

4.3.3.1. 融点と熱膨張率

多くの材料において、線熱膨張係数は融点の逆数に比例することが経験的に確かめられている [18]。本研究で測定した BaUO₃ と BaCeO₃ の融点と線熱膨張係数の関係を、他の様々な材料のデータと共に図 4.10. に示す。種々の材料において融点と線熱膨張率の間に以下の関係が報告されている [18]。

$$\alpha_l \cdot T_m = 0.019 \quad (\text{for metals}) \quad (4.3.5)$$

$$\alpha_l \cdot T_m = 0.019 \quad (\text{for perovskite type oxides}) \quad (4.3.6)$$

$$\alpha_l \cdot T_m = 0.030 \quad (\text{for fluorite type oxides}) \quad (4.3.7)$$

UO₂ と ThO₂ は萤石型酸化物の関係をよく再現しており、また BaUO₃ と BaCeO₃ 以外のペロブスカイト型酸化物に関しても(4.3.6.)式を満足している。しかしながら本研究で測定した BaUO₃ と BaCeO₃ については、一般的ペロブスカイト型酸化物の関係よりも若干高融点側にずれる結果となった。

4.3.3.2. 热伝導率

ここでは、高燃焼度 MOX 燃料中で酸化物析出相として存在するペロブスカイト型酸化物の中でも、特に BaUO₃ に注目し、その熱伝導を担うキャリアに関する考察を行った。

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 4.8. 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いくつかの因子の寄与から成り立っている。

$$\lambda_{tot} = \lambda_{lat} + \lambda_{el} + \lambda_{ex} + \dots \quad (4.3.8)$$

ここで λ_{tot} は全熱伝導率、 λ_{lat} は格子の寄与、 λ_{el} は電気キャリアの寄与、 λ_{ex} は半導体材料に特徴的な励起子の寄与 [19-22]をそれぞれ示している。また λ_{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。

$$\lambda_{el} = L \cdot \sigma \cdot T \quad (4.3.9)$$

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 BaUO_3 の電気抵抗率の値を用いて λ_{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 4.8.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。なお測定装置の制限から、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、 λ_{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。

$$\lambda_{lat} = \frac{1}{3} \cdot C_V \cdot v \cdot l \quad (4.3.10)$$

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。

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_U} + \frac{1}{l_d} \quad (4.3.11)$$

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り、 $1/l_U$ 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励起され、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、 λ_{ex} の一般式として以下の関係が報告されている [19-22]。

$$\lambda_{ex} = \frac{16}{3} \pi \cdot k \frac{(kT)^2}{h^3} m_{ex} \cdot l_{ex} \cdot \left[\left(\frac{\Delta E_{ex}}{kT} + 2 \right)^2 + 2 \right] \exp\left(-\frac{\Delta E_{ex}}{kT}\right) \quad (4.3.13)$$

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、(4.3.10)式と(4.3.13)式の和でフィッティングした。格子の寄与に関して、(4.3.10)式の格子比熱 C_v とフォノン速度 v は、次節で述べる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_f 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、(4.3.13)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 4.11. 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可能性が高いことが明らかになった。

本研究により高燃焼度 MOX 燃料中の酸化物析出相の熱物性、特に、融点、熱膨張率、熱伝導率等について数多くの有益な結果が得られた。酸化物析出相の主な構成化合物である $BaUO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $BaCeO_3$ の熱伝導率はいずれも UO_2 と比べて低く、特に $BaUO_3$ と $BaCeO_3$ については一桁以上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わかった。

4.4. 酸化物析出相の機械的特性

本節では高燃焼度 MOX 燃料中に存在する酸化物析出相の代表的な構成化合物である BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 を合成し、弾性定数、硬度等の機械的特性を測定した。前節で測定した熱物性の結果と合わせて、ペロブスカイト型酸化物の種々の物性間の相関を研究した。

4.4.1. 実験

4.4.1.1. 試料

試料は 4.3. 節の熱物性測定用試料と同じものを使用した。ただし試料形状は機械的特性の測定に適した円柱状（直径約 10 mm × 高さ約 15 mm）とした。

4.4.1.2. 物性測定と測定条件

ここでは機械的特性として弾性定数と硬度に注目した。弾性定数は超音波音速測定法で測定した音速から算出し、硬度はビッカース硬度計で測定した。また弾性定数の結果からデバイ温度も算出した。それぞれの測定原理は第 3 章に示した通りである。表 4.9. に本研究で測定した物性と測定方法または測定装置を示す。測定は超音波音速測定、ビッカース硬度測定共に、室温、空気中にて実施した。

4.4.2. 結果

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、第 3 章で示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 4.10. に示す。比較のため UO_2 のデータも合わせて示す。 BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 の弾性定数はいずれも UO_2 の弾性定数よりも小さいことがわかった。特に BaUO_3 が最も値が小さく、ヤング率で UO_2 の約 3 分の 1 という結果となった。これより高燃焼度において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わかった。また BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 のビッカース硬度は総じて若干 UO_2 よりも低い結果となり、特に BaCeO_3 が最も低い値を持つことがわかった。ただし、ここで扱った機械的特性は材料の密度に大きく影響を受けることから、全ての試料の密度を揃えた条件下での結果を用いて再確認する必要がある。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考察は次節で行う。

4.4.3. 考察

4.4.3.1. ヤング率と硬度の相関

本研究で測定した弾性定数、ビッカース硬度から BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 の機械的特性を評価した。セラミックス材料の特性を表す式としてヤング率 E とビッカース硬度 H_V の間に、

$$\frac{H_V}{E} \approx 0.05 \quad (4.3.14)$$

の関係が提唱されている [23]。我々は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ビックアース硬度の関係を研究し、UO₂多結晶体（約 85 %T.D.）については H_V/E=0.03 の関係が [24] 成り立つことを確認している。また第 3 章で示したように、(U_{0.8}Ce_{0.2})O₂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 の関係がそれぞれ得られることも確認している。さらに種々の純金属について、その結晶構造別に以下の関係が経験的に得られることも確認している [25]。

$$\frac{H_V}{E} \approx 0.006 \quad (\text{for bcc metals}) \quad (4.3.15)$$

$$\frac{H_V}{E} \approx 0.003 \quad (\text{for fcc metals}) \quad (4.3.16)$$

$$\frac{H_V}{E} \approx 0.004 \quad (\text{for hcp metals}) \quad (4.3.17)$$

本研究で測定した BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ のヤング率 E とビックアース硬度 H_V の関係を図 4.12. に示す。BaZrO₃ と BaCeO₃ に関しては、UO₂ 多結晶体（約 85 %T.D.）と同様の傾向が確認できる。しかしながら BaUO₃ に関しては H_V/E=0.08 の関係が得られた。この値は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必要がある。

4.4.3.2. ヤング率と融点の相関

種々の材料において、ヤング率と融点の関係が多数研究されており、純金属について以下の関係式が提唱されている [25,26]。

$$E = 97.9 \cdot q \left(\frac{RT_m}{V_m} \right) \quad (4.3.18)$$

ここで q は化学式中の原子数、T_m は融点 (K)、V_m はモル体積、R は気体定数を示す。本研究で扱った BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ のうち、ヤング率と融点の両方を測定している BaUO₃ と BaCeO₃ について、(4.3.18) 式に従ってヤング率と融点の相関を求めた。結果を図 4.13. に示す。BaCeO₃ に関しては、ヤング率と硬度の相関と同様、萤石型化合物の UO₂ や ThO₂ に近い関係が得られた。しかしながら、BaUO₃ に関しては金属でも萤石型化合物でもなく、石英ガラスの結果と非常に

近い値であった。

4.4.3.3. デバイ温度と融点の相関

種々の材料において、そのデバイ温度は、融点、モル質量、モル体積と密接な関係を持つことが、リンデマンにより確認されている [27]。我々は種々の純金属についてリンデマンの関係を研究し、その結晶構造ごとに以下の関係が得られることを確認している [25]。

$$\frac{\theta_D}{(T_m / (MV_m^{2/3}))^{1/2}} = 1.42 \quad (\text{for bcc metals}) \quad (4.3.19)$$

$$\frac{\theta_D}{(T_m / (MV_m^{2/3}))^{1/2}} = 1.60 \quad (\text{for fcc metals}) \quad (4.3.20)$$

$$\frac{\theta_D}{(T_m / (MV_m^{2/3}))^{1/2}} = 1.80 \quad (\text{for hcp metals}) \quad (4.3.21)$$

また一連のペロブスカイト型酸化物についても同様の研究が行われており、以下の関係が報告されている [28]。

$$\frac{\theta_D}{q^{5/6} (T_m / (MV_m^{2/3}))^{1/2}} = 1.60 \quad (4.3.22)$$

ここで θ_D はデバイ温度 (K)、 q は化学式中の元指数、 T_m は融点 (K)、M はモル質量、 V_m はモル体積を示す。デバイ温度と融点の両方を測定している BaUO_3 と BaCeO_3 について、リンデマンの関係式に従ってデバイ温度と融点の相関を求めた。種々の材料に対するデータ [25,29,30] と共に本結果を図 4.14. に示す。デバイ温度とリンデマンパラメータの関係においても、 BaCeO_3 は UO_2 に近い関係となり、一方で BaUO_3 は石英ガラスの関係と非常に近い結果となった。

4.4.3.4. 降伏応力と応力-歪み線図

最後に BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 の降伏応力を評価した。降伏応力の評価方法については第 3 章に示した通りである。得られた降伏応力と測定したヤング率を用いて、 BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 の応力-歪み線図を求めた。第 3 章で得た模擬 MOX 燃料母材である $(\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ の結果と共に図 4.15. 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 燃料母材である $(\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ の降伏応力よりも大きな値であった。また応力-歪み線図の傾向も、 BaZrO_3 , BaCeO_3 は比較的 UO_2 等と近い傾向を示すのに対し、 BaUO_3 は石英ガラスの関係と非常に近い結果となった。 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、その様々な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。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。BaZrO₃ と BaCeO₃ に関してはこの特徴が反映されているが、BaUO₃ 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。

以上より BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ 共にその機械的特性は UO₂ や模擬 MOX 燃料母材である (U_{0.8}Ce_{0.2})O₂ とは大きく異なることが確認できた。特に BaUO₃ については、UO₂ や (U_{0.8}Ce_{0.2})O₂ に比べて応力-歪み線図の傾きは小さく、UO₂ や (U_{0.8}Ce_{0.2})O₂ の燃料ペレット母材は析出相である BaUO₃ 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。

4.5. まとめ

燃料の種々の物性に影響を与える様々な固体状 FP のうち、酸化物として析出する FP に注目し、酸化物析出相の代表的な構成化合物である BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ について、その熱物性、機械的特性を評価した。

BaUO₃ と BaCeO₃ の融点はそれぞれ 2450 K と 2016 K であり、燃料母材である UO₂ や PuO₂ の融点よりも低いことがわかった。また線熱膨張率に関しては測定温度範囲において BaUO₃ と BaCeO₃ は UO₂ とほぼ同程度であるが、BaZrO₃ は若干低いことが確認できた。

BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ 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温度依存性を得た。BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ の熱伝導率はいずれも UO₂ と比べて低く、特に BaUO₃ と BaCeO₃ については一桁以上低い値であることが確認できた。またこれら二つの物質については、比較的簡単な結晶構造でありながら、石英ガラスよりも低い熱伝導率を持つことがわかった。

BaUO₃ について電気抵抗率の測定を実施し、得られた結果を用いて熱伝導を担うキャリアについて考察を行った。その結果、BaUO₃ の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可能性が高いことが明らかになった。

超音波音速測定法により BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ の弾性定数とデバイ温度を評価した。硬度測定の結果と合わせて機械的特性を系統的に評価した。また、いくつかの物性値と機械的特性の間に存在が確認されている相關関係について調べた結果、BaZrO₃ と BaCeO₃ は比較的 UO₂ に近い挙動を示すが、BaUO₃ は全く異なり、むしろ石英ガラスに近い相關関係があることがわかった。

以上より高燃焼度時に酸化物析出相（特に BaUO₃）が MOX 燃料ペレット内に生成した場合、燃料ペレットの温度分布、応力状態が不均一になり、熱伝導率、機械的特性が低下する可能性があることがわかった。一方 BaUO₃ については比較的単純な結晶構造でありながら熱伝導率、機械的特性共にガラスに近い特徴を示すという興味深い結果が得られた。

参考文献

- [1] I. Sato, H. Furuya, T. Arima, K. Idemitsu, and K. Yamamoto, "Behavior of Fission Products Zirconium and Barium in Fast Reactor Fuel Irradiated to High Burnup", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 36 (1999) 775.
- [2] G. Eriksson and K. Hack, "ChemSage - A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria", *Metallurgical Transactions B*, 21B (1990) 1013.
- [3] SGTE Pure Substance Database (Edit. 1998), Provided by GTT Technol., Herzogenrath, Germany (1998).
- [4] Japan Thermal Measurement Society, Thermodynamics data base for personal computer MALT2.
- [5] E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konings, editor, "Thermochemical data for Reactor Materials and Fission Products", 1990, North-Holland, Amsterdam.
- [6] T. Matsuda, S. Yamanaka, K. Kurosaki, M. Uno, and S. Kobayashi, "Heat capacity measurement of BaUO₃", *J. Alloys and Comp.*, submitted.
- [7] H. Kleykamp, "The Chemical States of the Fission Products in Oxide Fuels", *J. Nucl. Mater.*, 131 (1985) 221.
- [8] H. Kleykamp, J.O. Paschoal, R. Pejsa, and F. Thummel, "Composition and structure of fission product precipitates in irradiated oxide fuels: correlation with phase studies in the Mo-Ru-Rh-Pd and BaO-UO₂-ZrO₂-MoO₃ systems", *J. Nucl. Mater.*, 130 (1985) 426.
- [9] J.O.A. Paschoal, Kernforschungszentrum Karlsruhe, report KfK-3473 (1983).
- [10] J.B. Goodenough and J.M. Longo, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, vol. 4a, Springer-Verlag, Berlin, p. 126, (1970).
- [11] R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751.
- [12] D.G. Martin, "The Thermal Expansion of Solid UO₂ and (U,Pu) Mixed Oxides -A Review and Recommendations", *J. Nucl. Mater.*, 152 (1988) 94.
- [13] B. Schulz, "Thermal Conductivity of Porous and Highly Porous Materials", *High Temp.-High Press.*, 13 (1981) 649.
- [14] MATPRO-Version 11 (Revision 2), NUREG/CR-0497, TREE-1280, Rev. 2, August (1981).
- [15] P. Srirama Murti and M.V. Krishnaiah, *Materials Chem. and Phys.*, 31 (1992) 347.
- [16] W.J. Buykx, *J. Nucl. Mater.*, 102 (1982) 78.
- [17] C.G.S. Pillai and A.M. George, *Int. J. Thermodynamics*, 12 (1991) 207.
- [18] L.G. Van Uitert et al., *Mat. Res. Bull.*, 12 (1977) 261.
- [19] 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.
- [20] A.F. Joffe, "Heat Transfer in Semiconductors", *Can. J. Phys.*, 34 (1956) 1342.
- [21] E.A. Lubimova, in *The Earth's Mantle*, T.F. Gaskell, ed. (Academic Press, London, 1967), pp.

253-271.

- [22] C.G.S. Pillai and A.M. George, "High-Temperature Thermal Conductivity of NaCoO₃ and GdCoO₃", Int. J. Thermophysics, 12 (1991) 207.
- [23] 日本材料学会、「硬度と材料」、pp. 81、裳華房。
- [24] K. Yamada, S. Yamanaka and M. Katsura, "Mechanical Properties of (U,Ce)O₂", J. Alloys and Compounds, 271-273 (1998) 697-701.
- [25] S. Yamanaka, K. Yamada, T. Tsuzuki, T. Iguchi, M. Katsura, Y. Hoshino, and W. Saiki, "Mechanical and thermal properties of uranium intermetallic compounds", J. Alloys and Compounds, 271-273 (1998) 549-556.
- [26] H.J. Frost and M.F. Ashby, Deformation-Mechanism Maps, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [27] F.A. Lindemann, Physikalische Zeitschrift, No.14, pp. 609, (1910).
- [28] The Chemical Society of Japan ed., Kikan Kagaku Sousetsu, Perovskite-Related Compounds, No. 32, pp. 37-51, (1997).
- [29] K. Yamada, S. Yamanaka, T. Nakagawa, M. Uno and M. Katsura, J. Nucl. Mater., 247 (1997) 289.
- [30] A. Bartolotta et al., J. Non-Crystalline Solids, 245 (1999) 9.

表 4.1. 計算条件

◆ ORIGEN-2 コードによる核計算		
燃料	$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$	
	50	
燃焼度 (GWD)	150	
	250	
燃焼環境	高速炉環境	

◆ ChemSage による相平衡計算		
注目した元素	Ba (+Sr) Mo Zr (+Nb) U (+Pu)	各燃焼度に対応した生成量を入力
	-200 -300 -400 -500	
酸素ポテンシャル (kJ/mol)		系の全圧を 1 bar と仮定して、所定の酸素ポテンシャルに相当する酸素分圧を入力
平衡温度 (K)	1273 1973	
注目した相	GAS 相 MO ₂ 相 BaMO ₃ 相 BaMO ₄ 相 その他固相	全 27 種類の成分からなる理想気体 UO ₂ , ZrO ₂ , MoO ₂ の理想溶体 BaUO ₃ , BaZrO ₃ , BaMoO ₃ の理想溶体 BaMoO ₄ , BaUO ₄ の理想溶体 各元素の単体、U ₄ O ₉ など 16 種類

表 4.2. 1273 K での相平衡計算結果（平衡相と酸素ポテンシャル、燃焼度の関係）

燃焼度 (GWd)	酸素ポтенシャル (kJmol ⁻¹)	平衡相				
		U ₄ O ₉	Ba(U,Mo)O ₄	(U,Zr,Mo)O ₂	Ba(U,Zr,Mo)O ₃	Mo
50	-200	○	○	○		
	-300			○	○	
	-400		○	○		
	-500		○	○		○
150	-200	○	○			
	-300		○	○		
	-400		○	○		○
	-500		○	○		○
250	-200	○	○			
	-300	○	○			
	-400		○	○		○
	-500		○	○		○

表 4.3. 1973 K での相平衡計算結果（平衡相と酸素ポテンシャル、燃焼度の関係）

燃焼度 (GWd)	酸素ポテンシャル (kJmol ⁻¹)	平衡相				
		U ₄ O ₉	Ba(U,Mo)O ₄	(U,Zr,Mo)O ₂	Ba(U,Zr,Mo)O ₃	Mo
50	-200		○	○		
	-300	○		○		
	-400	○		○		○
	-500	○		○		○
150	-200	○		○		
	-300	○		○		○
	-400	○		○		○
	-500	○		○		○
250	-200	○		○		
	-300	○		○		○
	-400	○		○		○
	-500	○		○		○

表 4.4. 測定した熱物性

物性	測定法または装置	BaUO ₃	BaZrO ₃	BaCeO ₃
格子定数	X 線回折法	○	○	○
融点	サーマルアレスト法	○		○
熱膨張率	高温熱膨張計	○		○
熱伝導率	レーザーフラッシュ法	○	○	○
電気抵抗率	直流 4 端子法	○		

表 4.5. ペロブスカイト型酸化物 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)
A^{2+} 「12 配位」	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 4.6. BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ の格子定数と試料の密度

Sample	Lattice parameter (nm)	Density (g/cm ³)	Density (%T.D.)
BaUO ₃	0.4404	6.689	81
BaZrO ₃	0.4192	5.533	89
BaCeO ₃	0.4393	5.414	85

表 4.7. BaUO₃, BaCeO₃ の融点と熱膨張率

試料	融点 (K)	線熱膨張係数 ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
BaUO ₃	2450	10.11
BaZrO ₃	-	7.13
BaCeO ₃	2016	11.10

表 4.8. BaUO₃ の熱伝導率に及ぼす電気キャリアの寄与

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 4.9. 測定した機械的特性

物性	測定法または装置	BaUO ₃	BaZrO ₃	BaCeO ₃
弾性定数	超音波音速測定法	○	○	○
デバイ温度		○	○	○
硬度	ビッカース硬度計	○	○	○

表 4.10. BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ の機械的特性

Sample	Longitudinal sound velocity V _L (m/s)	Shear sound velocity V _S (m/s)	Shear modulus G (GPa)	Young's modulus E (GPa)
BaUO ₃ (81 %T.D.)	3416	1993	26.6	66.0
BaZrO ₃ (89 %T.D.)	5943	3638	73.2	176
BaCeO ₃ (85 %T.D.)	4781	2600	36.7	94.4
UO ₂ (100 %T.D.)	5288	2718	80.99	213.9

Sample	Bulk modulus K (GPa)	Poisson's ratio ν	Debye temperature θ_D	Micro hardness H _V (GPa)
BaUO ₃ (81 %T.D.)	42.6	0.242	256	5.05
BaZrO ₃ (89 %T.D.)	97.7	0.200	488	4.95
BaCeO ₃ (85 %T.D.)	75.0	0.290	336	2.34
UO ₂ (100 %T.D.)	198.5	0.320	380	6.35

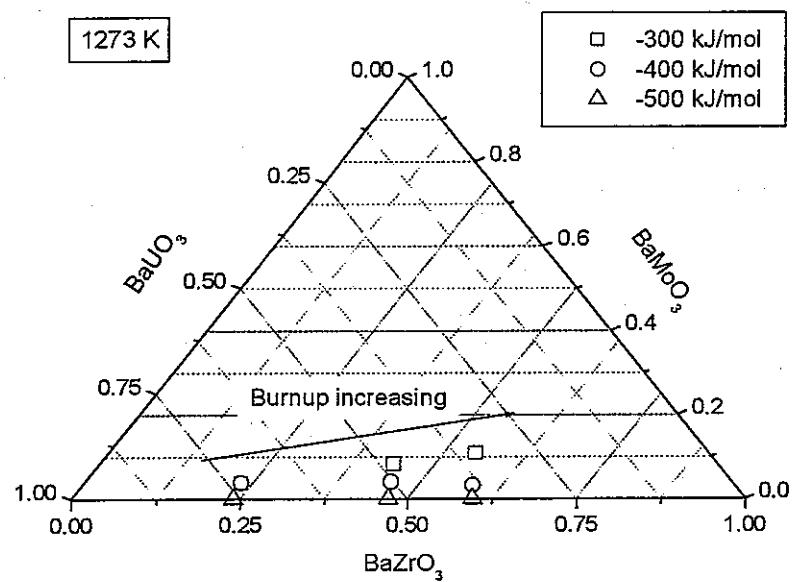


図 4.1. 1273 K での $\text{Ba}(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_3$ 相の組成

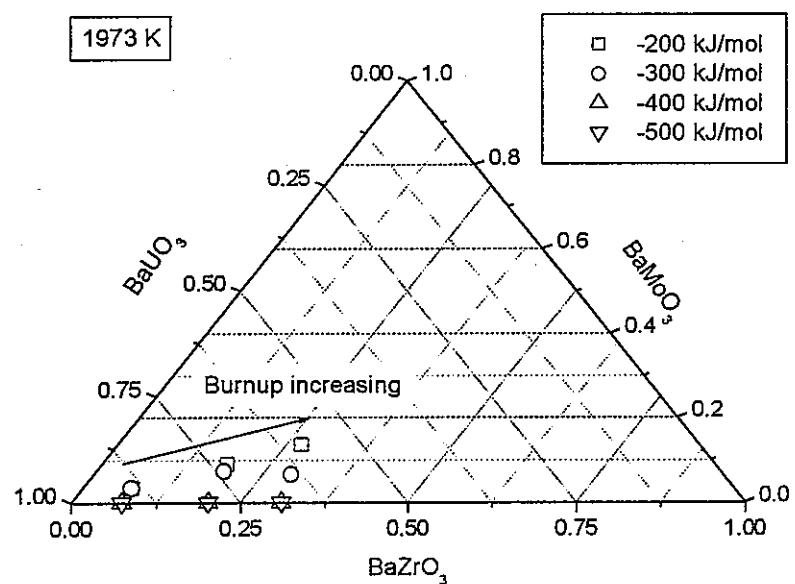


図 4.2. 1973 K での $\text{Ba}(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_3$ 相の組成

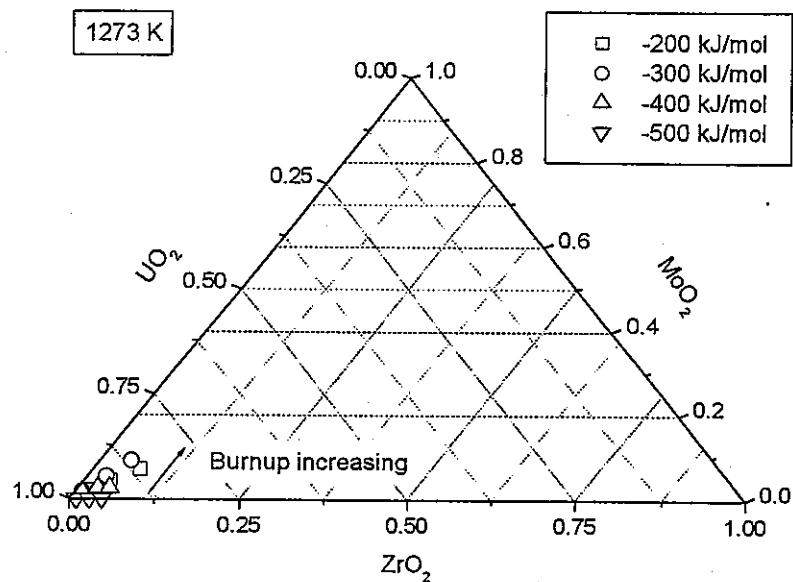


図 4.3. 1273 K での(U,Zr,Mo)O₂相の組成

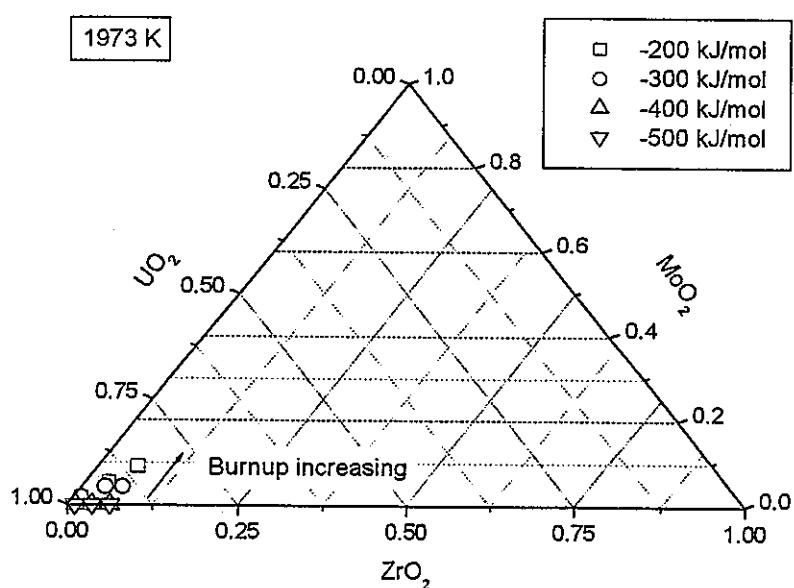


図 4.4. 1973 K での(U,Zr,Mo)O₂相の組成

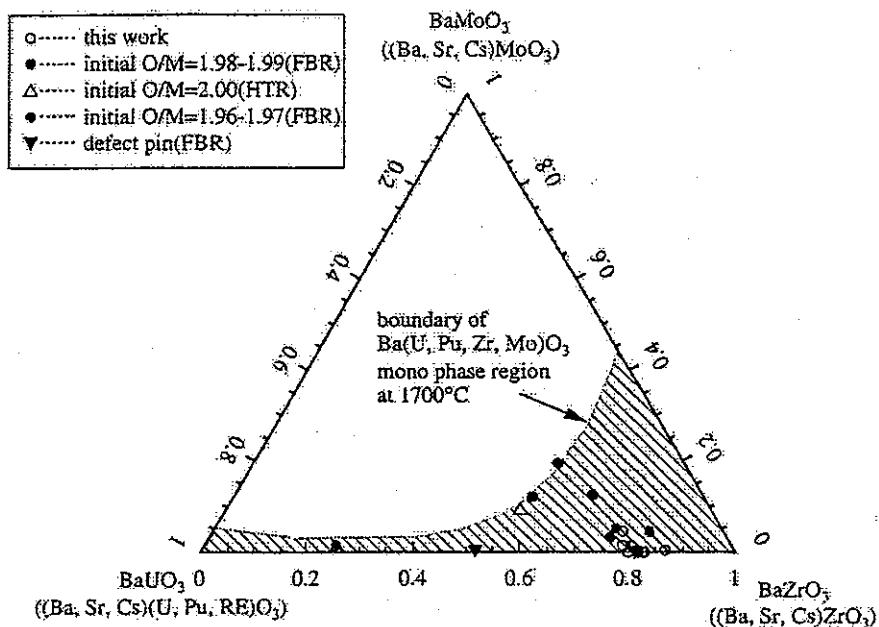


図 4.5. 照射後試験により得られた酸化物析出相の組成

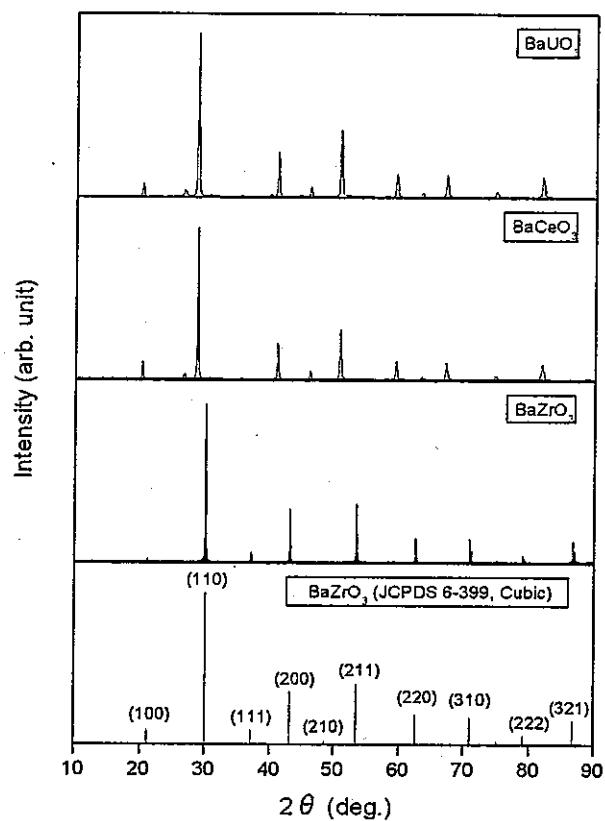


図 4.6. BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 の X 線回折パターン

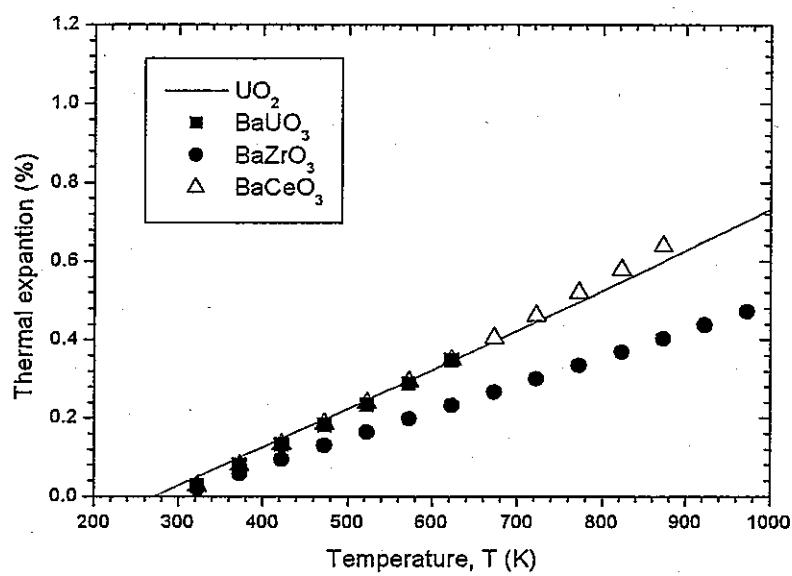


図 4.7. BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 の熱膨張率

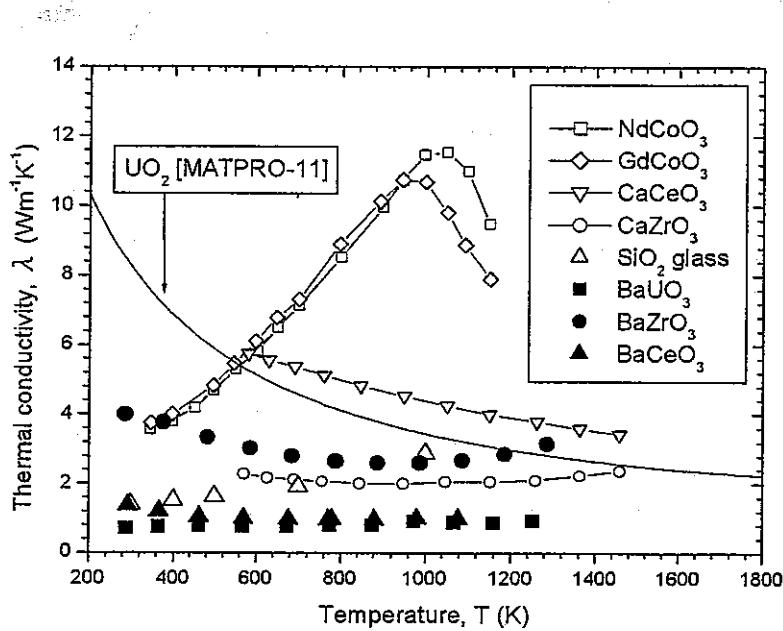


図 4.8. BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 の熱伝導率の温度依存性

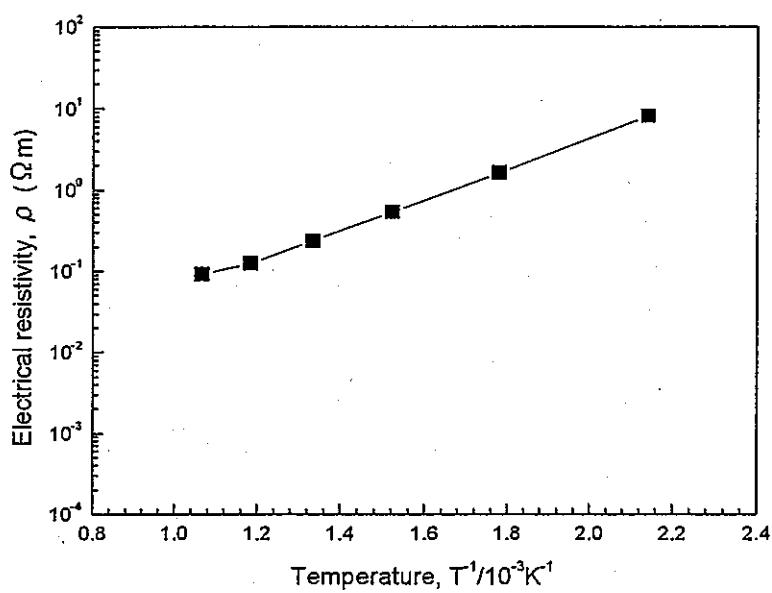


図 4.9. BaUO_3 の電気抵抗率の温度依存性

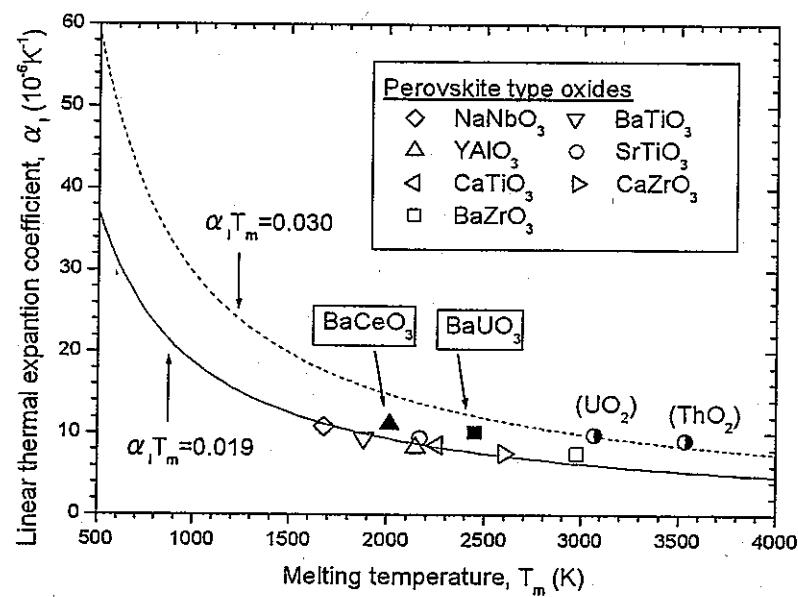


図 4.10. BaUO_3 , BaCeO_3 の融点と線熱膨張係数の相関

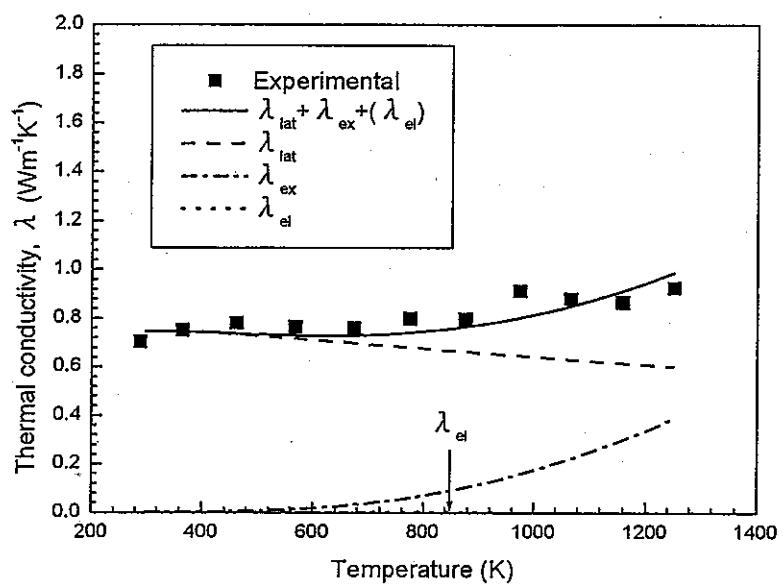


図 4.11. BaUO₃ の熱伝導機構

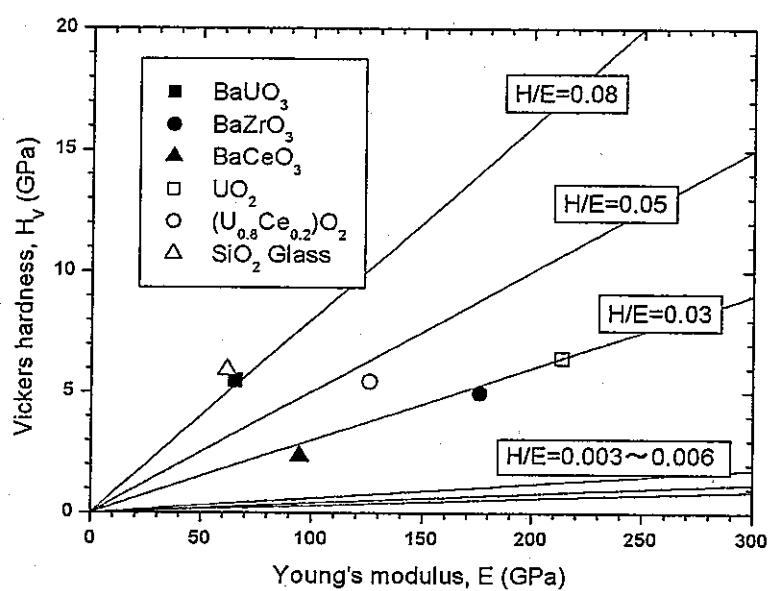


図 4.12. BaUO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 のヤング率と硬度の関係

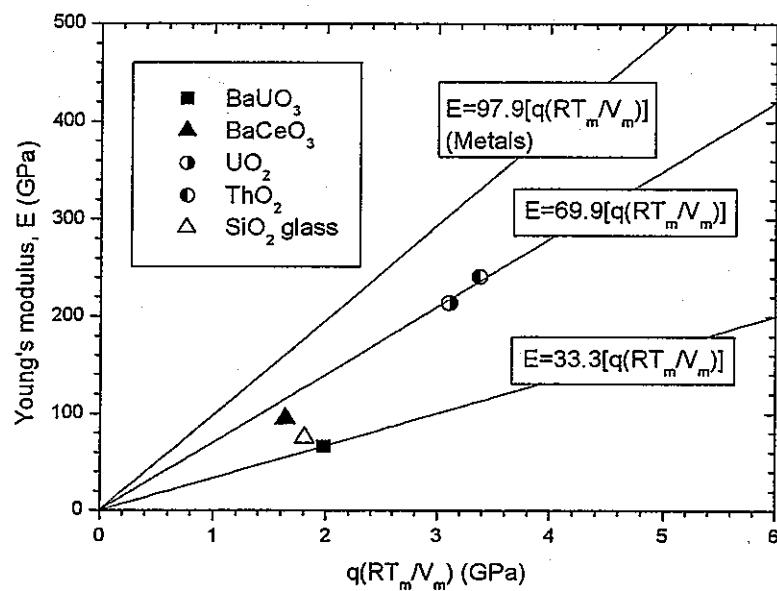
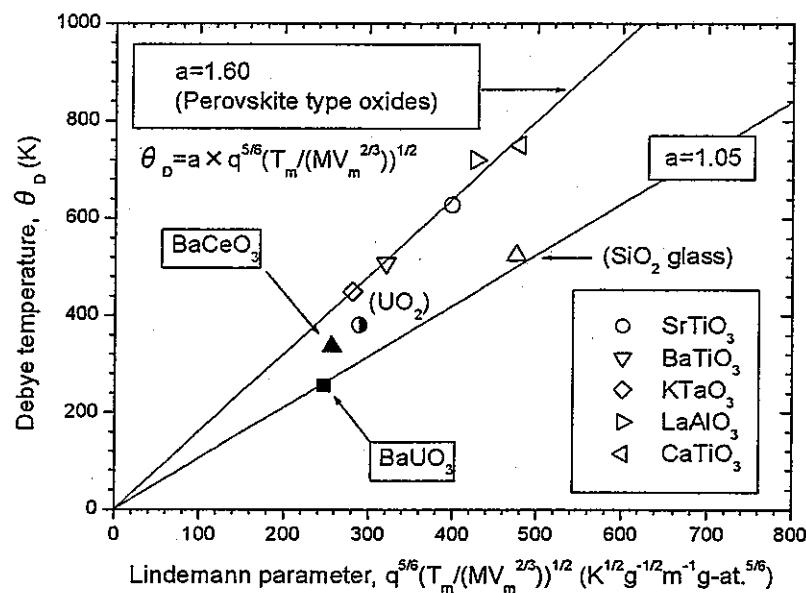


図 4.13. BaUO_3 , BaCeO_3 のヤング率と融点の関係

図 4.14. $BaUO_3$, $BaCeO_3$ のデバイ温度とリンデマンパラメータの関係

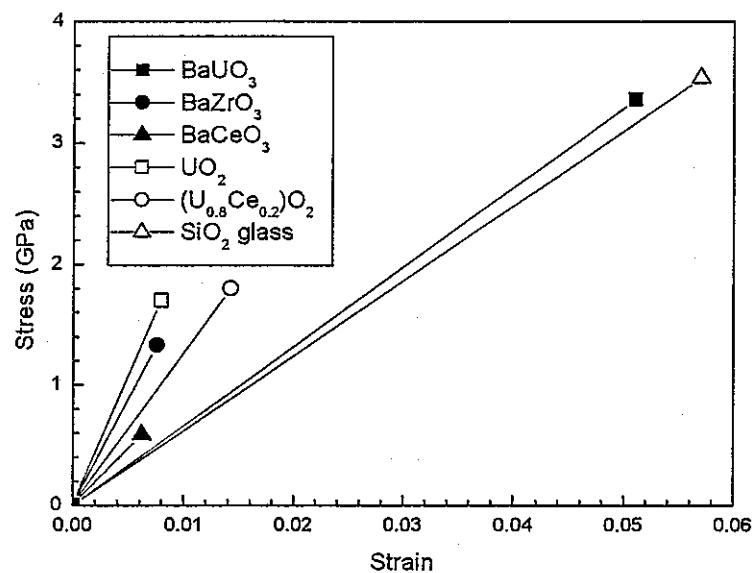


図 4.15. BaUO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ の応力-歪み線図

第5章 金属析出相の基礎物性

5.1. はじめに

第4章では酸化物として析出するFPに注目し、その熱物性、機械的特性を評価したが、酸化物析出相以外にも、モリブデンや白金族元素等が互いに合金を形成し燃焼が進んだ燃料ペレットの柱状晶領域に金属析出相として析出することが確認されている[1-4]。高燃焼度MOX燃料の諸物性をより正確に評価するためには、酸化物析出相だけでなく金属析出相の物性についても把握しておく必要がある。

そこでここでは、高燃焼度下においてMOX燃料ペレット中に析出する相のうち金属相に注目し、種々の条件下における析出挙動を調査すると共に、実際に金属析出相に近い組成の模擬物質を合成し、その熱物性および機械的特性を評価した。FPとしてはモリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウムを選定し、物性としては格子定数、熱伝導率、弾性定数、硬度等を測定した。

5.2. 金属相の熱伝導率

本節では高燃焼度MOX燃料中に金属析出相として存在するモリブデンー白金族元素系合金を合成し、レーザーフラッシュ法を用いて熱伝導率の評価を実施した。

5.2.1. 実験

5.2.1.1. 試料

金属析出相を構成する元素は、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、テクネチウムの5種類であるが、今回はテクネチウムを除く4種類の元素からなる合金について研究を進める。金属析出相の組成は参考文献[4]をもとに決定した。燃焼が進むにつれモリブデンとパラジウムが移行することから、金属析出相の組成を以下に示す手順で4種類に分類した。(ルテニウムとロジウムの移行挙動は確認されないため、ルテニウムとロジウムの比は核分裂収率比、Ru:Rh=4:1で固定される。)まず収率から予想される組成を決定し、試料番号1とした。次に単相の ϵ 相を持つと予想される組成の範囲で試料1からモリブデンとパラジウムの比を変化させ、モリブデンの含有量が少ない順に試料番号2-4とした。表5.1に出発物質の混合比を示す。

金属析出相合金は所定の量のモリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウムの金属粉末を浮遊溶解させることで作製した。浮遊溶解は1気圧下、アルゴンガス雰囲気内で実施した。出発物質が溶融し、ほぼ球状となるまで溶解させた。浮遊溶解において若干の重量減少が確認された。この原因をパラジウムを中心とした蒸発にあると考え、パラジウムを追加して数回浮遊溶解を行った。得られた試料についてEPMAによる元素分析を実施した。表5.2と図5.1に本研究で作製した金属相の組成を、図5.2にH.Kleykampにより報告されている1973KでのMo-Ru-Pd三元系状態図を示す。得られた試料の組成は若干出発物質の組成とずれてはいるが、単相の ϵ 相領域に存在しており、本試料を用いて以降の各種物性測定を実施した。

全ての試料について、X線回折法で ϵ 相単相であることを確認した後、格子定数を計算した。粉末X線測定は大気中室温において $2\theta=10\sim80^\circ$ の範囲で実施した。X線にはCuK α 線を、装置は理学電機製の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。

最後に得られた試料を円盤状（直径約 10 mm × 厚さ約 1.5 mm）に成形し、熱拡散率測定用試料とした。試料の密度を体積と重さの測定により評価した。

5.2.1.2. 热伝導率の評価

熱伝導率は熱拡散率の測定から評価した。熱拡散率の測定原理は第 3 章に示した通りである。測定は真空中で室温～約 1300 K の温度範囲で約 100 K おきに実施した。熱伝導率の評価に必要な比熱は熱力学データベース MALT2 [6] から引用した合金構成元素の比熱から Kopp の法則により評価した。

5.2.2. 結果と考察

5.2.2.1. 試料

作成した全ての試料に対して X 線回折法による結晶構造の同定を実施した。各試料の X 線回折パターンを図 5.3. に示す。全ての試料について単相の ϵ 相であることを確認した。X 線回折測定の結果から試料の格子定数を算出し、また密度も体積と重さの測定から求めた。結果を表 5.3. に示す。

5.2.2.2. 热伝導率

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 Mo-Ru-Rh-Pd 合金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つたことを確認した。図 5.4. に Mo-Ru-Rh-Pd 合金の熱拡散率の温度依存性を示す。熱伝導率は、前述したように熱拡散率と密度と比熱から評価した。ここで熱拡散率と密度は実測値を、比熱は Kopp 則により評価した値を用いた。

図 5.5. に Mo-Ru-Rh-Pd 合金の熱伝導率の温度依存性を示す。比較のため MATPRO-11[7] より引用した UO_2 (95 %T.D.) および Mo-Ru-Rh-Pd 合金の構成元素の熱伝導率 [8] も同時に示す。H. Kleykamp によると高燃焼度酸化物燃料中に存在する金属析出相の熱伝導率は、約 $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度であると予想されているが、本研究結果はそれよりも低い値となり、最大でも 1300 K において約 $40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。図 5.5. より Mo-Ru-Rh-Pd 合金の熱伝導率は、各構成元素の熱伝導率よりは低いものの、いずれも UO_2 と比べて高いことが確認できる。各試料ごとの結果を比べると試料番号 2 の低モリブデン含有合金が他に比べて比較的高い熱伝導率を示した。また全ての試料において温度上昇と共に熱伝導率が増加する傾向が確認でき、特に 1000 K 以上の高温下においては UO_2 と比べて一桁以上大きくなることがわかつた。このことから高燃焼度時に金属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増加する可能性があることがわかつた。

ところで Mo-Ru-Rh-Pd 合金の熱伝導を担うキャリアを特定するため、各試料について直流 4 端子法で電気抵抗率の測定を実施した。装置としては真空理工製の熱起電能評価装置 ZEM-1 を

用い、ヘリウム雰囲気下で約 300 K から 1000 K の温度範囲で約 100 K おきに測定した。結果を図 5.6. に示す。全ての試料について温度上昇と共に電気抵抗率が増加する金属的な傾向が確認できた。電気抵抗率の大きさに関して、熱伝導率の結果にみられたのと同じ傾向が確認できた。つまり、4 つの試料のうち試料番号 2 が最も電気抵抗率が小さく、つまり電気伝導率が大きく、試料番号 1 が最も電気抵抗率が大きい、つまり電気伝導率が小さいことがわかった。

次に Mo-Ru-Rh-Pd 合金の電気抵抗率の値から、以下に示すヴィーデマン・フランツの関係を用いて、全熱伝導率のうちの電気キャリアの寄与分 (λ_{el}) を算出した。

$$\lambda_{el} = L \cdot \sigma \cdot T$$

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。得られた結果を全熱伝導率 (λ_{total})、および全熱伝導率と電気キャリアの寄与分の差 ($\lambda_{total} - \lambda_{el}$) と合わせて、各試料ごとに図 5.7.~5.10. にそれぞれ示す。まず全ての試料について電気キャリアの寄与分は全熱伝導率の約 80 % 程度を占めたことから、Mo-Ru-Rh-Pd 合金の熱伝導を担うキャリアは主に電子（またはホール）であると考えられる。一方、試料番号 2 以外の 3 つの試料において、全熱伝導率と電気キャリアの寄与分の差が温度上昇と共に減少する傾向が確認できた。また、その温度依存性はほぼ $1/T$ (T : 絶対温度) 則に従っていることから、フォノン伝導が支配的であるといえる。しかし、試料番号 2 に関しては、全熱伝導率と電気キャリアの寄与分の差が温度によらずほぼ一定であり、フォノン以外の他のキャリアが存在する可能性が示唆される。

5.3. 金属相の機械的特性

本節では高燃焼度 MOX 燃料中に存在する金属析出相の代表的な組成をもつ合金を合成し、弾性定数、硬度等の機械的特性を測定し、燃料母材や酸化物析出相の結果と比較した。

5.3.1. 実験

5.3.1.1. 試料

試料は 5.2. 節の熱物性測定用試料と同じものを使用した。ただし試料形状は機械的特性の測定に適した円柱状（直径約 10 mm × 高さ約 15 mm）とした。

5.3.1.2. 物性測定と測定条件

ここでは機械的特性として弾性定数と硬度に注目した。弾性定数は超音波音速測定法で測定した音速から算出し、硬度はビッカース硬度計で測定した。また、弾性定数の結果からデバイ温度も算出した。それぞれの測定原理は第 3 章に示した通りである。測定は超音波音速測定、ビッカース硬度測定共に、室温、空気中にて実施した。

5.3.2. 結果と考察

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、第3章で示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5.4に示す。比較のため UO_2 のデータも合わせて示す。本研究で測定したMo-Ru-Rh-Pd合金の弾性定数はいずれの試料においても UO_2 の弾性定数とほぼ同程度であった。一方ビッカース硬度は総じて UO_2 より低い結果となった。ただし4種類の試料の中でも試料番号2の低モリブデン含有合金は他の組成の合金と比べて高い硬度を示した。

次に本研究で測定したMo-Ru-Rh-Pd合金の弾性定数とビッカース硬度の相関について、 UO_2 や高燃焼度MOX燃料母材の模擬燃料物質である $(\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ の結果と比較した。第4章において述べたように、種々の純金属のヤング率Eとビッカース硬度 H_V の間には、経験的に $H_V/E=0.006$ (for bcc metals)、 $H_V/E=0.003$ (for fcc metals) および $H_V/E=0.004$ (for hcp metals) の関係が得られている[9]。また、 UO_2 多結晶体(約85%T.D.)については $H_V/E=0.03$ の関係が[10]成り立つこと、および本報告書の第3章で示したように、 $(\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ 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 $H_V/E=0.05$ の関係がそれぞれ得られる。

本研究で測定した4種類の組成のMo-Ru-Rh-Pd合金のヤング率Eとビッカース硬度 H_V の関係を図5.11に示す。4種類の試料のうち試料番号2以外の3種類については、ヤング率とビッカース硬度の間に金属的な挙動が確認できる。しかしながら、試料番号2の低モリブデン含有合金のみ典型的な金属の挙動よりも高い硬度を持つ傾向を示した。いずれにせよ本研究で作製したMo-Ru-Rh-Pd合金の機械的特性は、 UO_2 や高燃焼度MOX燃料母材の模擬燃料物質である $(\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ の機械的特性とは大きく異なる。このことから高燃焼度MOX燃料中に金属析出相が存在した場合、燃料ペレット全体としての応力状態が不均一となり、機械的特性に大きな影響を与えることがわかった。

5.4. まとめ

燃料の種々の物性に影響を与える様々な固体状FPのうち、金属相として析出するFPに注目し、種々の組成のMo-Ru-Rh-Pd合金について、その熱伝導率、機械的特性を評価した。

Mo-Ru-Rh-Pd合金の熱伝導率は、各構成元素の熱伝導率よりは低いものの、いずれも UO_2 に比べて高いことがわかった。その値は最大で1300Kにおいて約 $40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。全ての試料において温度上昇と共に熱伝導率が増加する傾向が確認でき、特に1000K以上の高温下においては UO_2 と比べて一桁以上大きくなることがわかった。このことから高燃焼度時に金属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増加する可能性があることがわかった。

超音波音速測定法によりMo-Ru-Rh-Pd合金の弾性定数とデバイ温度を評価した。また、硬度測定の結果と合わせて機械的特性を評価した。種々の機械的特性間の相関からMo-Ru-Rh-Pd合金は、やはり UO_2 や高燃焼度MOX燃料母材の模擬燃料物質である $(\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ とは大きく異なり、金属としての特性を示した。このことから、高燃焼度MOX燃料中に金属析出相が存在した

場合、燃料ペレット全体としての応力状態が不均一となり、機械的特性に大きな影響を与える可能性があることがわかった。

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] I. Sato, H. Furuya, T. Arima, K. Idemitsu, and K. Yamamoto, "Behavior of metallic fission products in uranium-plutonium mixed oxide fuel", *J. Nucl. Mater.*, 273 (1999) 239.
- [5] H. Kleykamp, "Constitution and thermodynamics of Mo-Ru-Pd systems", *J. Nucl. Mater.*, 167 (1989) 49-63.
- [6] Japan Thermal Measurement Society, Thermodynamics data base for personal computer MALT2.
- [7] MATPRO-Version 11 (Revision 2), NUREG/CR-0497, TREE-1280, Rev. 2, August (1981).
- [8] The Chemical Society of Japan, *Kagaku Binran Kisohen* 4th, (1993).
- [9] S. Yamanaka, K. Yamada, T. Tsuzuki, T. Iguchi, M. Katsura, Y. Hoshino, and W. Saiki, "Mechanical and thermal properties of uranium intermetallic compounds", *J. Alloys and Compounds*, 271-273 (1998) 549-556.
- [10] K. Yamada, S. Yamanaka and M. Katsura, "Mechanical Properties of $(U,Ce)O_2$ ", *J. Alloys and Compounds*, 271-273 (1998) 697-701.

表 5.1. 金属析出相作製のための出発物質の組成

Sample No.	Composition (at.%)			
	Mo	Ru	Rh	Pd
1	34	32	8	26
2	26	51	13	10
3	42	40	10	8
4	63	25	6	6

表 5.2. EPMA により得られた作成した金属析出相の組成

Sample No.	Composition (at.%)			
	Mo	Ru	Rh	Pd
1	35	31	9	25
2	20	54	15	11
3	30	43	14	13
4	43	34	12	11

表 5.3. 試料の格子定数と密度

Sample No.	Lattice parameter (nm)		Density (g/cm ³)
	a	c	
1	0.2738	0.4381	11.257
2	0.2731	0.4344	11.638
3	0.2749	0.4383	11.446
4	0.2751	0.4408	11.211

表 5.4. 金属相の機械的特性

Sample No.	Longitudinal sound velocity V_L (m/s)	Shear sound velocity V_s (m/s)	Shear modulus G (GPa)	Young's modulus E (GPa)
1	4723	2695	81.7	206
2	5153	3035	107	265
3	4823	2865	93.9	231
4	5158	2773	86.2	224
UO_2 (100 %T.D.)	5288	2718	80.99	213.9

Sample	Bulk modulus K (GPa)	Poisson's ratio ν	Debye temperature θ_D	Micro hardness H_V (GPa)
1	142	0.259	311	1.63
2	166	0.234	349	4.84
3	141	0.227	329	0.98
4	183	0.297	321	1.45
UO_2 (100 %T.D.)	198.5	0.320	380	6.35

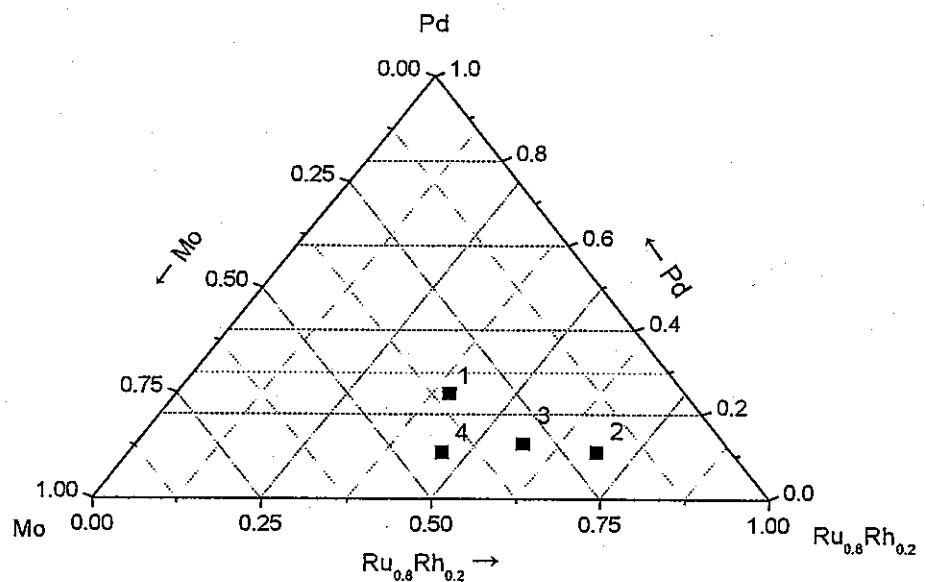


図 5.1. 本研究で作成した金属析出相の組成

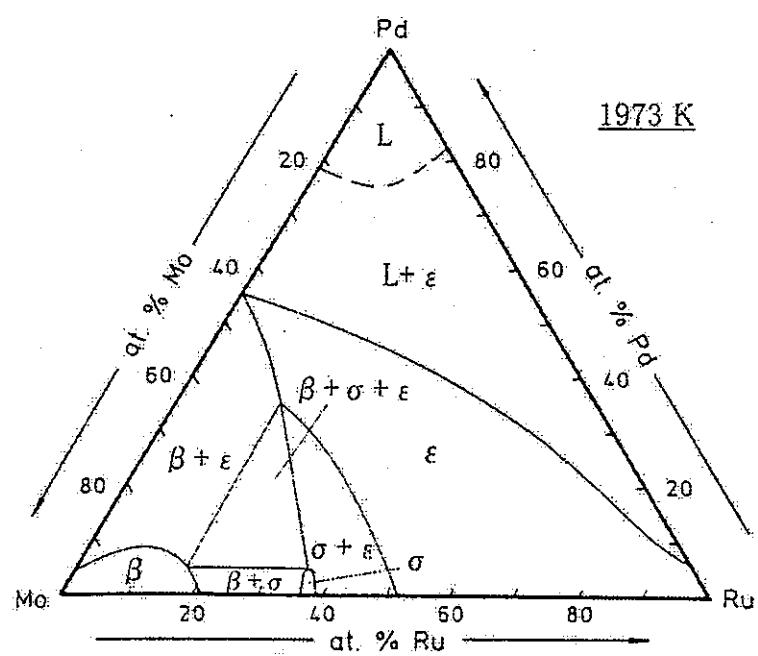


図 5.2. 1973 K での Mo-Ru-Pd 三元系状態図 [5]

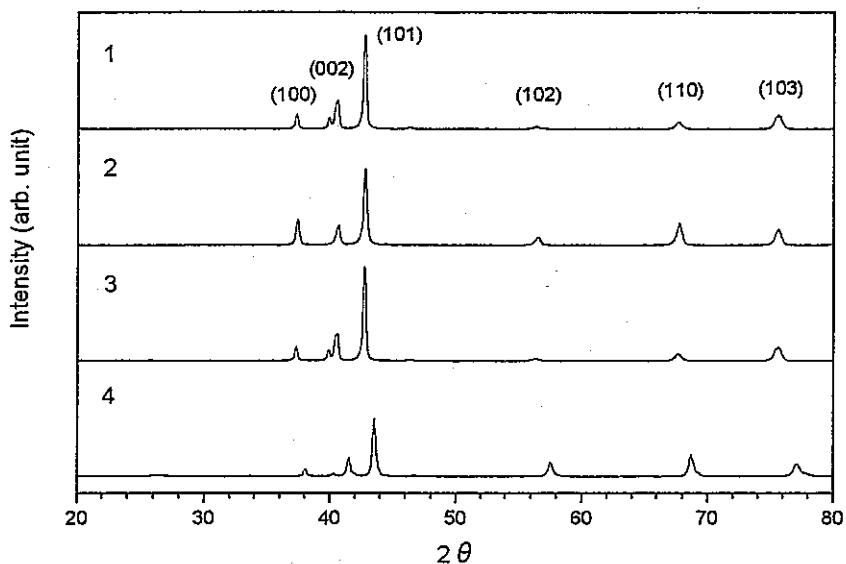


図 5.3. 金属相の X 線回折パターン

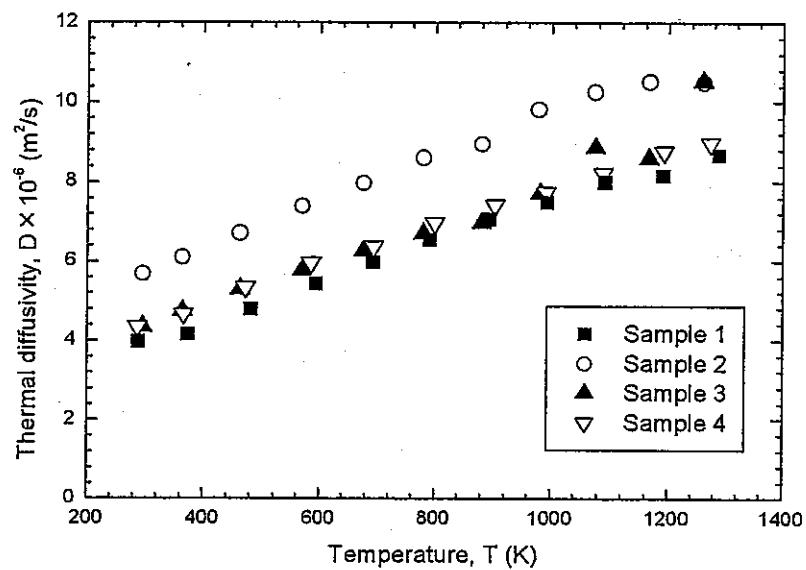


図 5.4. 金属相の熱拡散率の温度依存性

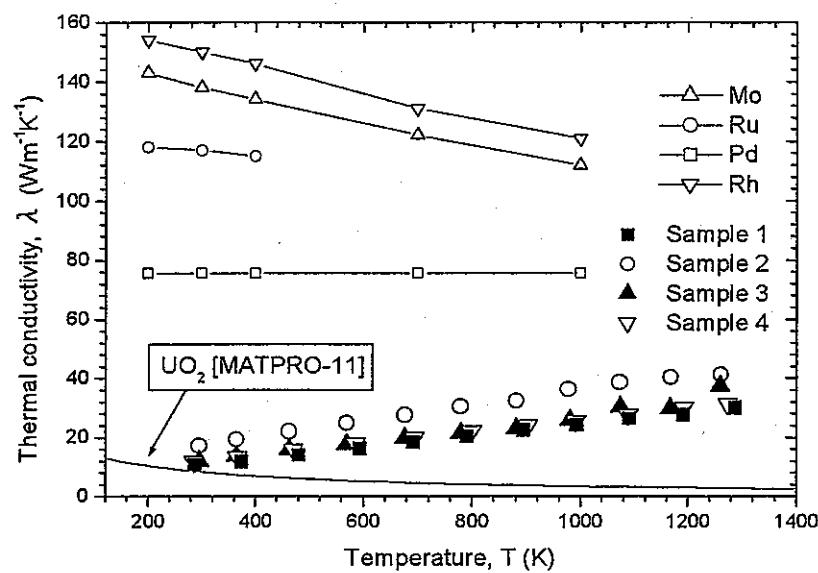


図 5.5. 金属相の熱伝導率の温度依存性

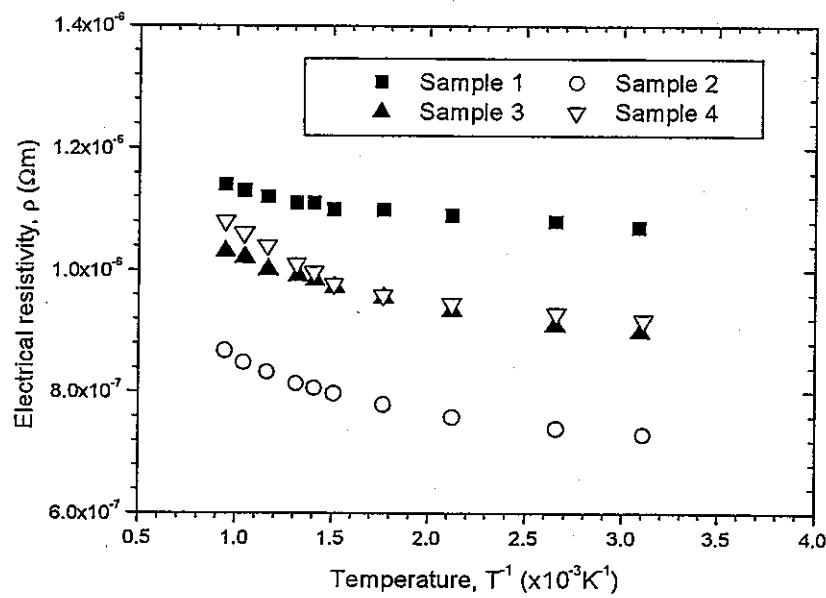


図 5.6. 金属相の電気抵抗率の温度依存性

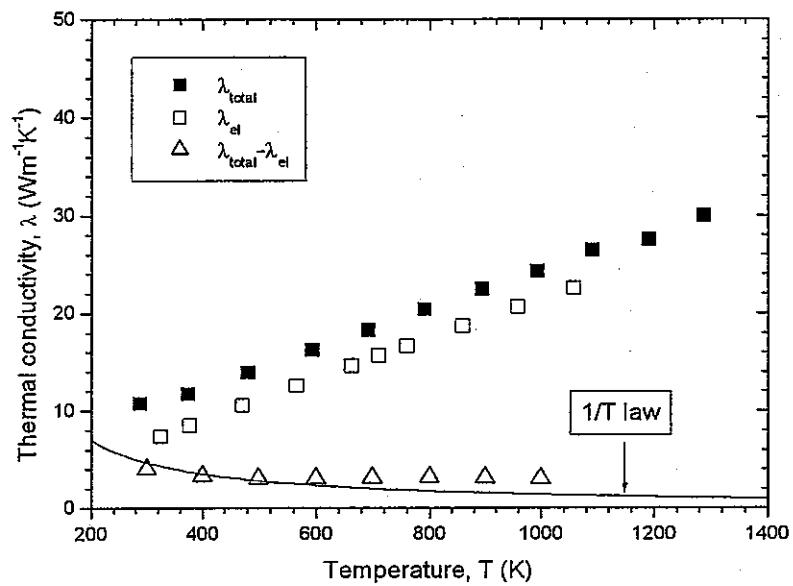


図 5.7. 試料番号 1 の熱伝導機構

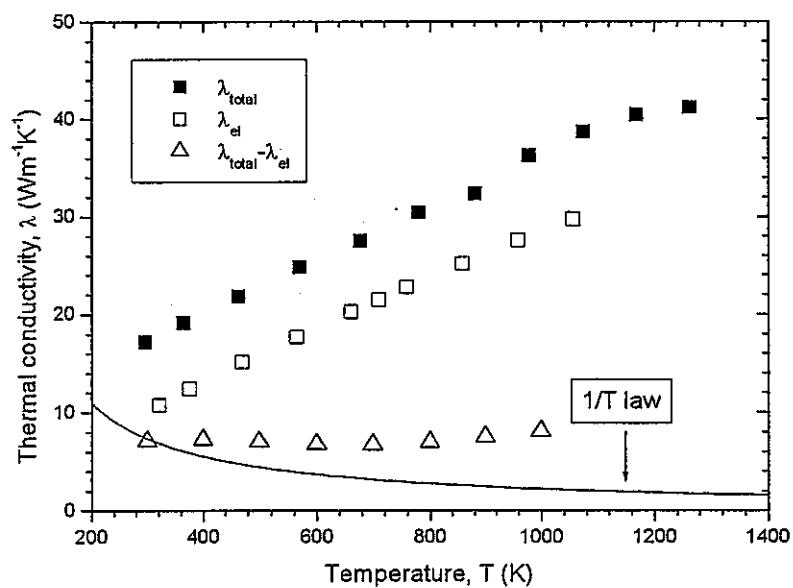


図 5.8. 試料番号 2 の熱伝導機構

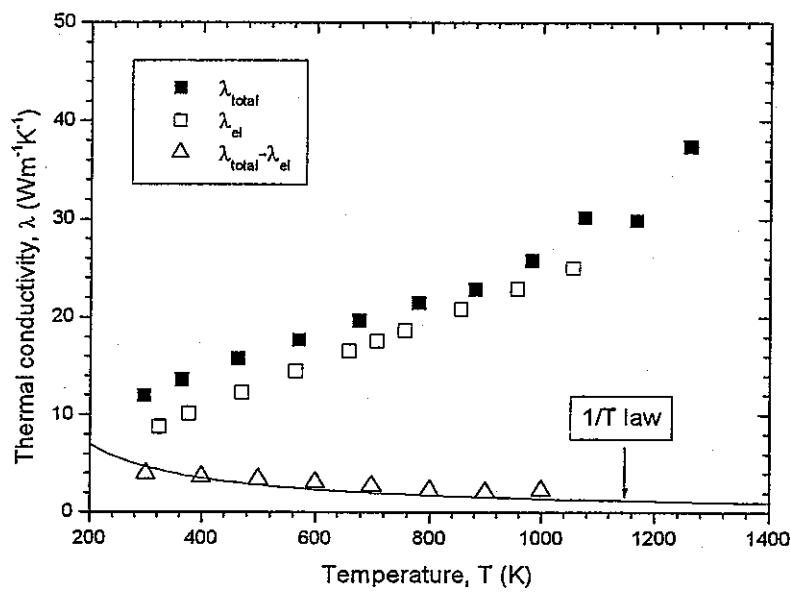


図 5.9. 試料番号 3 の熱伝導機構

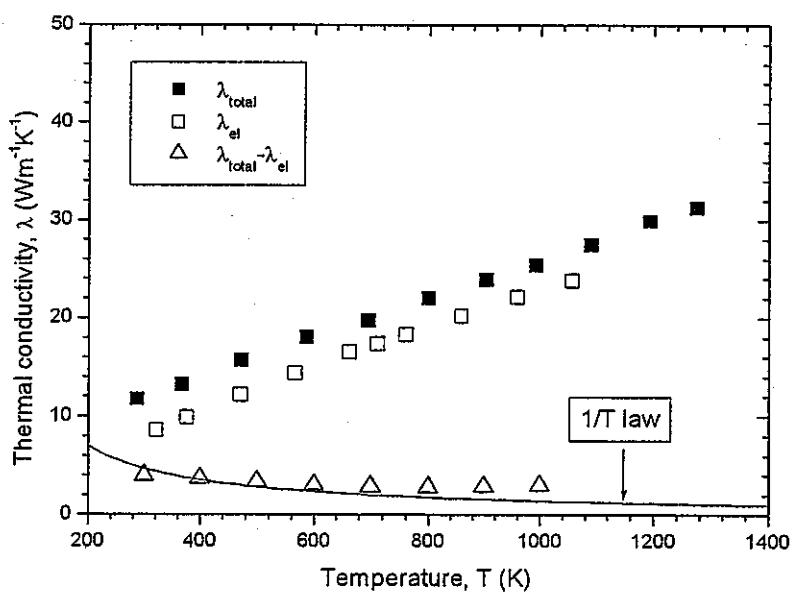


図 5.10. 試料番号 4 の熱伝導機構

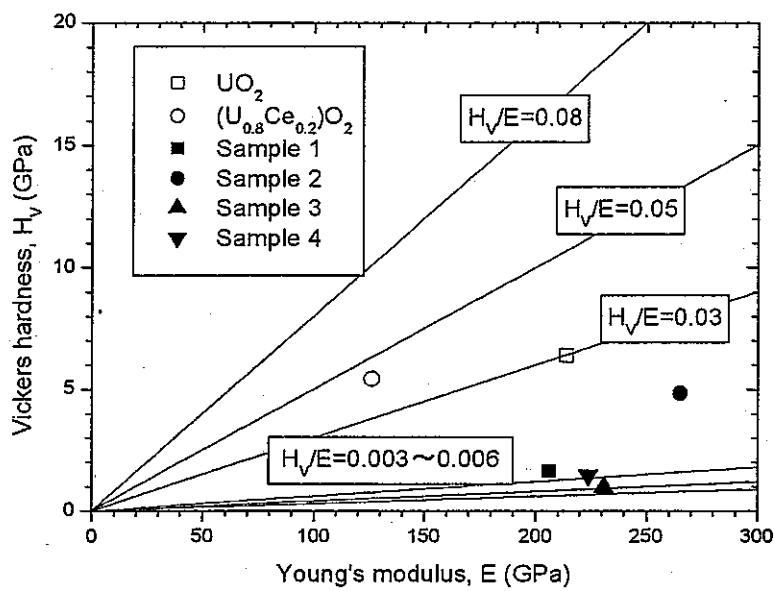


図 5.11. 金属相のヤング率と硬度の関係

第6章 分子動力学法による MOX 燃料の物性予測

6.1. 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行った。なお、UO₂に関する MD 計算例はいくつか報告されてはいるが [1-3]、評価した物性や温度範囲が限られており、PuO₂ や MOX を含めて系統的に研究した例はこれまでに報告されていない。

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必要がある。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、弹性定数）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、熱伝導率等）が得られる。

6.2. 分子動力学法

6.2.1. 原子の運動

原子 i の運動は次式で表される。

$$m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i \quad (6.2.1)$$

$$\mathbf{a}_i = \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (6.2.2)$$

ここで t は時間、 \mathbf{r}_i 、 \mathbf{v}_i 、 \mathbf{a}_i 、 m_i はそれぞれ原子 i の位置座標ベクトル、速度ベクトル、加速度ベクトル、質量であり、 \mathbf{F}_i は原子 i に働く力である。すなわち分子動力学法では、原子一つ一つについて古典的なニュートンの運動方程式を適用し、これを順次数値的に解くことによって全ての原子の運動を追跡する。

ここで問題となるのは原子に働く力 \mathbf{F}_i の評価である。実際には \mathbf{F}_i は原子間ポテンシャルの原子位置に対する微分より求められるので、各原子の性質は原子間ポテンシャルによって特徴づけられているといえる。最も簡単な二体間ポテンシャルの場合には、 \mathbf{F}_i は次式によって求められる。

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (6.2.3)$$

ここで ϕ_{ij} , r_{ij} はそれぞれ原子 i と原子 j に作用する原子間ポテンシャルと原子間距離であり、 r_{ij} は原子 j から原子 i へのベクトル、 N は原子数である。(6.2.3)式は各原子による個別の力を単純に重ね合わせたものが原子 i に作用する力であることを示している。

6.2.2. 周期的境界条件

分子動力学法では計算機の能力から扱える原子の数が制限される。現実の物質は 10^{23} 個のオーダーの原子、分子で構成されているが、今まで計算が行われている最高の原子数は数億個程度であり、分子動力学法で取り扱うことのできる原子数は現実の系に比べ非常に小さい。そのため解析対象を全ての原子系とすることは困難であり、計算効率の点からも適当ではない。そこで通常はある空間的に限られた領域（基本セル）について計算を行い、表面の影響を防ぐために基本セルの周りにそのレプリカセルを配置する。基本セルからある粒子が出ていく場合は、反対側から同種の原子が同じ速度で基本セルに入ってくるため、基本セル内の原子数は常に不变となる。原子間相互作用の計算は、基本セル内の原子だけでなく、レプリカセル内の原子からの力の寄与も加える（最近接鏡像法：minimum-image-distance）。巨視的な性質の本質は、周期的境界条件を利用して表面の影響を除き、ある限られた数の原子からなる系から説明できると考える。

6.3. 計算方法

6.3.1. 運動方程式の解法と力の計算（Verlet 法）

時刻 $t + \Delta t$ における原子 i の位置を $r_i(t + \Delta t)$ とすると、泰勒展開により、

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} (\Delta t)^2}{2!} + \frac{\frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} (\Delta t)^3}{3!} + \Lambda \quad (6.3.1)$$

と表すことができる。また、時刻 $t - \Delta t$ における原子 i の位置を $r_i(t - \Delta t)$ とすると、同様に、

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \frac{dr_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} (\Delta t)^2}{2!} - \frac{\frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} (\Delta t)^3}{3!} + \Lambda \quad (6.3.2)$$

となる。上の 2 式を加えると、

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2r_i(t) + \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 + \Lambda \quad (6.3.3)$$

が得られる。運動方程式

$$m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i \quad (6.3.4)$$

$$\mathbf{a}_i = \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (6.3.5)$$

を代入し、 $(\Delta t)^4$ 以上の項を無視すると、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 \quad (6.3.6)$$

が導ける。誤差は $(\Delta t)^4$ のオーダーであり、比較的精度の良い解が得られる。 $\mathbf{F}_i(t)$ はポテンシャル関数と時刻 t における原子の位置が既知であるならば求められるので、上式は時刻 $t - \Delta t$ と t における全原子の位置がわかっているれば、任意の原子 i の時刻 t における位置を求めることができることを示している。同様にして、時刻 t と $t + \Delta t$ の原子配置から時刻 $t + 2\Delta t$ の原子配置を求めることができる。これを繰り返すことで全原子の運動を数値的に解くことができる。このようにして原子配置の時間発展を求める方法を Verlet の方法 [4] という。Verlet の方法における Δt は熱振動周期に比べて充分小さく(2桁程度小さく)する必要がある。多くの固体の振動周期は 10^{-13} 秒のオーダーなので、 Δt は 1 周期の運動を 100 分割してシミュレーションできるように 10^{-15} 秒(フェムト秒)程度にする場合が多い。今回行った UO_2 結晶の計算では、 $\Delta t = 2$ (fs) としている。なお、 Δt を大きくすると、300 Kにおいて温度制御が充分に効かなくなり始め、 $\Delta t = 5$ fs より大きくなると温度が発散し、運動方程式は数値的に解けなくなる。このことは Verlet の方法の差分方程式の適用限界を示している。

一方、分子動力学法の計算時間の 90 %以上は、各原子に作用する力 $\mathbf{F}_i(t)$ の計算時間に占められており、これは原子数の 2 乗に比例して増加する。そこである距離(カットオフ距離、通常は 7.5 Å)以上離れた原子間の力の計算を省略し、計算量を削減する手法がよく利用される。しかしながら、クーロン力の場合には長距離にわたり作用が及ぶため、これを効率よく計算する手法として Ewald 法 [5] が広く用いられており、本研究においても Ewald 法によりクーロン力を計算した。

6.3.2. 粒子数・初期座標・初期速度の設定

図 6.1 のような +4 値のウランまたはプルトニウムイオン 108 個と -2 値の酸素イオン 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。

MOX は、高速炉あるいはプルサーマル炉に燃料として用いられることから、その物性の評価は重要である。本研究では、特に比較的大型の高速増殖炉炉心の Pu 濃度である 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

ウラン原子中 22 個をランダムにプルトニウム原子に置換することで、 UO_2 系を MOX 化した。

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 で圧力と温度一定条件の下、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。なお計算には分子動力学プログラム mxdortho [6]をカスタム化したものを用いてい る。

6.3.3. 圧力と温度の制御

圧力と温度の制御には Andersen [7] の方法（圧力制御）と Nose [8] の方法（温度制御）を用いている。MD 法における他の圧力、温度制御法には Scalling 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た。

6.3.3.1. Andersen の方法による圧力制御 [7]

容積一定の容器を用いるのではなく、ピストンで容器にふたをすることで容積の変化を許し、容器内の圧力を一定に保つ。ただし、通常考えるピストンはある方向に内部の系を伸縮させるが、このピストンは等方的に系を伸縮させるものを考える。このような概念を用いて圧力制御する方法を Andersen の方法と呼ぶ。Andersen の方法とは、外部の系を含めた拡張系全体で (N,V,E) アンサンブルを実現し、外部系と内部系で体積のやり取りをすることにより、さらにその内部で (N,P,E) アンサンブルを実現しようとする方法である。まず、真の変数である座標 q 、運動量 p 、時間 t を $V^{1/3}$ で正準化する。

$$q' = V^{1/3} q \quad (6.3.7)$$

$$p' = \frac{p}{V^{1/3}} \quad (6.3.8)$$

$$t' = t \quad (6.3.9)$$

ピストン、すなわち外部の系の運動エネルギーを K_V とすると、

$$K_V = \frac{p_V^2}{2M} \quad (6.3.10)$$

と表すことができる。ここで M は外部系の仮想質量で次元は（エネルギー）（長さ）⁶（時間）² である。また p_V は V に対する共役運動量と呼ばれ、以下のように表すことができる。

$$P_V = M \frac{\partial V}{\partial t} \quad (6.3.11)$$

さらに、外部系のポテンシャルエネルギー U_V は、設定圧力を P_{ex} とすると、

$$U_V = P_{ex}V \quad (6.3.12)$$

となる。したがって、外部系を含めた拡張系全体でのハミルトニアン H は次のように書ける。

$$\begin{aligned} H &= K + U + K_V + U_V \\ &= \sum_i \frac{P_i'^2}{2m_i} + \phi(q') + \frac{P_V^2}{2M} + P_{ex}V \\ &= \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i V^{2/3}} + \phi(V^{1/3}q) + \frac{P_V^2}{2M} + P_{ex}V \end{aligned} \quad (6.3.13)$$

(6.3.13)式では時間 t が陽に現れていないので、 H が保存量であることは容易に証明できる（ここでは省略する）。これより導かれるハミルトンの運動方程式から、以下の 4 つの方程式が導出される。

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{P_j}{m_i V^{2/3}} \quad (6.3.14)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i} \quad (6.3.15)$$

$$\frac{dV_i}{dt} = \frac{P_V}{M} \quad (6.3.16)$$

$$\frac{dp_V}{dt} = \sum_i \left[\frac{P_i^2}{3m_i V^{1/3}} - \frac{1}{3V} \frac{\partial \phi}{\partial q_i} q' \right] \quad (6.3.17)$$

またラグランジアン L は、

$$\begin{aligned} L &= K + K_V - (U + U_V) \\ &= \sum_i \frac{m_i V^{2/3}}{2} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 + \frac{V}{2} \frac{\partial V}{\partial t} - \phi(V^{1/3}q) - P_{ex}V \end{aligned} \quad (6.3.18)$$

となり、ラグランジュの運動方程式より以下の式が導かれる。

$$\frac{d}{dt} \left(m_i V^{2/3} \frac{dq_i}{dt} \right) = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i} \quad (6.3.19)$$

$$\frac{d}{dt} \left(M \frac{\partial V}{\partial t} \right) = \sum_i \frac{m_i}{V^{7/3}} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 - \frac{1}{3V} \frac{\partial \phi}{\partial q_i}, q_i = P_{ex} \quad (6.3.20)$$

これらの運動方程式に従って運動させることによって、圧力を制御できる。

この方法を実際のシミュレーションに用いる際には、仮想質量 M を与えてやる必要がある。 M の値はしばしば経験的、試行的に決定される。計算のステップ数にもよるが、 $10 \sim 20$ ($\text{erg} \cdot \text{\AA}^{-6} \cdot \text{sec}^2$) 程度が適当と考えられる。この方法は速度スケーリングによる温度制御や以下で述べる Nose の方法による温度制御と組み合わせることが可能である。

6.3.3.2. Nose の方法による温度制御 [8]

MD cell を孤立系とせずに熱浴と接してエネルギーのやり取りをすることによって温度を一定に保つ。この MD cell と熱浴とのエネルギーのやり取りは力学的に行われる。このような温度制御法を Nose の方法と呼ぶ。

Nose の方法では外部系を含めた拡張系全体で (N,V,E) アンサンブルを実現し、外部系と内部系で力学的にエネルギーをやり取りすることにより、内部系で (N,V,T) アンサンブルを実現しようとする方法であり、圧力一定の Andersen の方法に非常によく似ている。まず外部系の自由度を考慮した変数として s を導入し、真の変数である座標 q 、運動量 p 、時間 t を s で正準化する。

$$q' = q \quad (6.3.21)$$

$$p' = \frac{p}{s} \quad (6.3.22)$$

$$t' = \int^t \frac{dt}{s} \quad (6.3.23)$$

熱浴、すなわち外部系の運動エネルギーを K_s とすると、 K_s は以下の式で表すことができる。

$$K_s = \frac{p_s^2}{2Q} \quad (6.3.24)$$

Q は熱浴の仮想質量であり、(エネルギー) (時間)² の次元をもつ。また、 p_s は s に対する共役運動量と呼ばれ以下の式で表すことができる。

$$p_s = Q \frac{\partial s}{\partial t} \quad (6.3.25)$$

また熱浴のポテンシャルエネルギー U_s は s を用いて以下の式で表すことができる。

$$U_s = gkT \ln s \quad (6.3.26)$$

ここで g は系の自由度、 T は温度である。この式は、理論的な量ととらえるよりも、むしろ発見的な量である。これらから外部系を含めた拡張系全体でのハミルトニアン H は次のように書ける。

$$\begin{aligned} H &= K + U + K_s + U_s \\ &= \sum_i \frac{P_i'^2}{2m_i} + \phi(q') + \frac{P_s^2}{2Q} + gkT \ln s \\ &= \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i s^2} + \phi(q) + \frac{P_s^2}{2Q} + gkT \ln s \end{aligned} \quad (6.3.27)$$

Andersen の方法と同様に、この式には時間 t が陽に現れていないので H が保存量であることがいえる。これから導かれるハミルトンの運動方程式は以下の 4 つである。

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i s^2} \quad (6.3.28)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i} \quad (6.3.29)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{P_s}{Q} \quad (6.3.30)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = \sum_i \frac{p_i^2}{m_i s^3} - \frac{gkT}{s} \quad (6.3.31)$$

また、ラグランジアン L は、

$$\begin{aligned} L &= K + K_s - (U + U_s) \\ &= \sum_i \frac{m_i s^2}{2} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 + \frac{Q}{2} \frac{\partial s}{\partial t} - \phi(q) - gkT \ln s \end{aligned} \quad (6.3.32)$$

となり、ラグランジュの運動方程式は次の 2 つとなる。

$$\frac{d}{dt} \left(m_i s^2 \frac{dq_i}{dt} \right) = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i} \quad (6.3.33)$$

$$\frac{d}{dt} \left(Q \frac{\partial s}{\partial t} \right) = m_i s \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 - \frac{gkT}{s} \quad (6.3.34)$$

これらの方程式に従うように粒子を運動させれば、定温の MD が実現できる。

この方法を実際のシミュレーションに用いるときには、仮想熱源 Q を与えてやる必要があるが、これも Andersen の方法の仮想質量と同様にしばしば経験的、試行的に決定される。ゆらぎや周期などから考えて 10^5 ($\text{erg} \cdot \text{sec}^2$) 程度が適当と思われる。この方法は基本セルスケーリングによる圧力制御や前述の Andersen の方法による圧力制御との併用が可能である。

6.3.4. 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、古典的 MD 法では 0 K で $3 N k_B$ 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。この挙動を再現するため固体物理では Debye モデルや Einstein モデルを用いるが、MD 法では Wigner [9]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することができる。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採用した。

詳しい導出式などは割愛するが、最終的には各粒子の運動エネルギー E_k に対し次のような展開式が得られる。

$$K = \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{h^2}{96\pi^2 k_B T} \left\langle \sum_i \frac{\Delta_i U}{m_i} \right\rangle + O(h^4) \quad (6.3.35)$$

ここで Δ はラプラシアンである。実際の計算では瞬間的な運動エネルギー E_k と補正項 (2 次のみ) を用いる。

$$E_k = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{\eta^2}{24 k_B T} \sum_i \left(\frac{\Delta_i U}{m_i} \right) \quad (6.3.36)$$

E_k と Σ は各ステップの計算から求められ、各ステップにおいて運動エネルギーの補正が加えられる。

6.3.5. 热伝導率の計算方法 (Green-Kubo 法)

本研究における熱伝導率の評価は、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ある Green-Kubo による揺動-散逸定理 [10]に基づいている。この定理は、外部から系に加えられた擾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。熱伝導率に関して言えば、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、即ち熱伝導率とするものであり、現在一般的に用いられている。

詳細は参考文献 [11]に記されているが、熱伝導率は以下の式で表すことができる。

$$\lambda = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \langle S(t) \cdot S(0) \rangle dt \quad (6.3.37)$$

λ : 熱伝導率

V: 系の体積

T: 系の温度

K_B : Boltzmann 定数

$\langle S(t) \cdot S(0) \rangle$: 時間 t だけ離れた熱流束 S の相関関数のサンプル平均

ある時刻の熱流束 S は次式で表すことができる。

$$S = \frac{1}{V} \left[\sum_j e_j v_j - \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j \neq i} r_{ij} (f_{ij} v_j) \right] \quad (6.3.38)$$

S : ある時刻における系全体の熱流束

e_j : ある時刻における粒子 j が持つエネルギーの系平均からのずれ（余剰エネルギー）

v_j : ある時刻における粒子 j の速度

r_{ij} : ある時刻における粒子 $i-j$ 間の距離

f_{ij} : ある時刻における粒子 i が粒子 j から受ける力

なお式からも判るように熱流束 S は (S_x, S_y, S_z) として計算され、熱伝導率も x, y, z 方向でそれぞれ計算することができるが、ここでは CaF_2 型のみを系としているため異方性は無いと考えて、 x, y, z 方向の平均をとて最終的な熱伝導率とした形になっている。

実際の計算では Nose-Andersen による温度、圧力制御を行っているため、系の温度、体積は完全に一定ではなくある程度の揺らぎを持って制御される。このため (6.3.37) 式で時間 t だけ離れた熱流束の相関関数をとるときに、それぞれの時刻における熱流束 S に対する V および T の値がそれぞれ異なることになる。この影響を低減するために、実際の計算では S を計算する際、(6.3.38) 式の S に $V^{1/2}/T$ を乗じて、それぞれの時刻における V および T の値を含めた形で S を出力している。

(6.3.37) 式の余剰エネルギー e_j は次式で計算される。

$$e_j = \left\{ \frac{1}{2} m_j v_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}) \right\} - e_{av} \quad (6.3.39)$$

m_j : 粒子 j の質量

$u(r_{ij})$: ある時刻における粒子 i-j 間に働くポテンシャル

e_{av} : ある時刻における系の平均エネルギー

実際の計算では、まず目的とする温度と圧力を制御を行い、熱平衡状態を保ちつつ、50 万ステップの計算を行い、オフラインで熱流束の時系列データを出力する。この時系列データから、任意の出発点の熱流束と、そこから時間 t だけ離れた時刻における熱流束の相関関数を数多くのサンプルについて計算し平均する。この操作を時間 t を徐々に大きくしながら順に行っていくと、十分長い時間（十分大きな t の値の意味）が経った後には熱流束の相関は無くなっていて、t=0 からの平均値の積分値はある値に収束する。これが(6.3.37)式で表されている熱伝導率を与えることになる。

6.3.6. 原子間ポテンシャル

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 についてはこれまでに 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 [1,2]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 [12] 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) の再現性については室温と 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考えられる。そのため本研究では次式のような Kawamura, Ida [13,14] 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。

$$\begin{aligned} \phi_{ij}(r_{ij}) = & \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \\ & + D_{ij} \left[\exp\left\{-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)\right\} - 2 \exp\left\{-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)\right\} \right] \end{aligned} \quad (6.3.40)$$

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 [15] である。ただし、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、 γ^* 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、O²⁻イオンについては Kawamura [13]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。また常温、常圧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。同様の手法でポテンシャルパラメータを決定し MD 計算を実施した研究例 [16-18] がいくつか発表されている。

6.4. 計算結果

本研究では UO₂, PuO₂, (U_{0.8}Pu_{0.2})O₂ に対し MD 計算を実施し、格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率を求めた。種々の実験値と比較検討することで、MOX 燃料の物性を評価するための MD 法の適用性を評価した。以下に各物性ごとの結果を示す。

6.4.1. 原子間ポテンシャル

本研究では原子間ポテンシャルを以下の手順で決定した。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た。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採ったため、PuO₂ のポテンシャルの精度はあまり良くないことが予想される。このようにして決定したポテンシャルパラメータを表 6.1. に示す。

6.4.2. 格子定数の温度、圧力依存性

しかしながら MD 計算は、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を第一の目的として行われることが多く、着目したもの以外の物性について極度に正確さを追求することはあまり重要ではない。しかしながら、前節で膨張率、圧縮率を入力情報として決定したポテンシャルパラメーターを用いているため、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。ここでは、このポテンシャルの妥当性を確認するために、これら格子定数の温度、圧力依存性の再現性を調べた。

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, PuO₂, (U_{0.8}Pu_{0.2})O₂ の 0.1 MPa における格子定数の温度変化と文献値 [19,20] を図 6.2. に示す。計算より得られた格子定数は文献値とほぼ一致しており、高温において

も結晶構造を安定に保持できている。また $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ については Vegard 則を満足した結果が得られている。しかしながら、細かく見れば、高温領域で若干の文献値からのずれが確認できる。これは、今回の MD 計算のポテンシャルパラメーターが、高温領域で生成されるフレンケル欠陥などの格子欠陥の効果を取り込んでいないことが原因であると考えられ、より精密に計算を実施するために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ことが示唆された。

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も断熱弾性率である。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 ($\beta = K^{-1}$ [K: 体積弾性率]) の評価を行うため、300 K で温度制御を行い、圧力を 0.1 MPa から 1.5 GPa の範囲で変化させ各圧力での格子定数を求めた。超音波法による圧縮率測定結果から 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と考えられる。 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 [21,22]と共に図 6.3. に示す。全体的に UO_2 の計算値は文献値よりも若干低くなっているものの、その温度依存性はほぼ再現できている。また文献データの無い高温 (2000 K 以上) において UO_2 の圧縮率の計算値が急激に増加している。

PuO_2 の圧縮率はこれまでに報告例はない。本研究において計算された PuO_2 の圧縮率は、およそ UO_2 と同程度の値を示した。なお UO_2 のように温度上昇に伴う圧縮率の急激な増加は確認されなかった。

$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ に関しては、室温においてのみ圧縮率が報告されている (6.3×10^{-3} GPa)。本研究で得られた計算値は、室温において 5.5×10^{-3} GPa となり、若干実験値より小さい結果となった。これは、計算では完全な結晶を扱っているのに対し、実験では多結晶体を扱っていることに起因しているものと考えられる。 UO_2 や PuO_2 の場合と同様に、 $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ の圧縮率に関しても温度依存性を求めた。その結果、 UO_2 で観察された温度上昇に伴う圧縮率の急激な増加が確認できた。

UO_2 や $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ で確認された高温における圧縮率の急激な増加は Bredig 転移が原因であると考えられる。Bredig 転移に関する考察は 6.4.4.節で行う。

6.4.3. 比熱

格子定数の温度変化、圧力変化を再現するように決定したポテンシャルパラメータを用いて、 UO_2 , PuO_2 , $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ の比熱を評価した。

定圧モル比熱 (C_p) は、比熱に与える種々の項の足し合わせとして以下の式で表すことができる。

$$C_p = C_v + C_d + C_{el} + C_{sch} + C_{sp} + \Lambda \quad (6.4.1)$$

ここで C_v , C_d , C_{el} , C_{sch} , C_{sp} はそれぞれ定積モル比熱、膨張項、電気キャリアの項、ショットキー

項、スマールポーラロンの生成による寄与である。

C_p に与える各寄与のうち、 C_v と C_d が MD により計算できる。本研究では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 J. Ralph [23]による QLLR 法を用いた。膨張項 C_d は以下の式であらわすことができる。

$$C_d = \frac{(3\alpha)^2 VT}{\beta} \quad (6.4.2)$$

ここで α は線熱膨張係数、 β は圧縮率、 V はモル体積、 T は絶対温度をそれぞれ示す。線熱膨張係数、圧縮率、モル体積は各温度における MD 計算値を用いる。 C_{el} については、 UO_2 、 PuO_2 、 $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ は絶縁体とみなし、電気キャリアの寄与は無いものとした。 C_{sch} と C_{sp} については文献データを参考にした。

UO_2 の C_p の評価では、MD 計算で得た C_v と C_d に、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を加えることで評価した。 UO_2 の Schottky と Small Polaron の内部エネルギーに与える寄与が以下のように報告されている [24,25]。

$$C_{sch} = 1.46 \cdot t^2 \quad (\text{kJmol}^{-1}) \quad (6.4.3)$$

$$U_{sp} = 256 \cdot \exp\left(\frac{-10.79}{t}\right) \quad (\text{kJmol}^{-1}) \quad (6.4.4)$$

ここで $t=10^3 T \text{ (K)}$ である。

計算より得られた UO_2 の C_p の温度依存性を文献値 [23,26,27] と共に図 6.4. に示す。300~2500 K の温度範囲において MD 計算により得られた値は MALT2 [26] および SGTE [27] の各データベースに格納されている値と非常に良く一致している。このことは本研究で使用したポテンシャル関数を用いることで、 UO_2 の内部エネルギーの温度依存性がよく再現できることを示している。また J. Ralph [23] により測定された UO_2 の比熱に見られるラムダ型のピークが、MD 計算でも再現されている。

PuO_2 の C_p の評価では、MD 計算で得た C_v と C_d に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を加えることで評価した。Schottky 項については Manes による文献値 [25] を用い、Small Polaron の生成による項については UO_2 の結果を用いた。計算結果を図 6.5. に文献値 [23,26,27] と共に示す。計算結果と Ralph [23] による測定値との間に若干の差は認められるものの、MALT2 [26] および SGTE [27] の各データベースに格納されている値とは非常に良い一致を示した。

$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ の C_p は、MD 計算により得られた C_v と C_d に、 UO_2 の Schottky 項及び Small Polaron 項の 80 % と PuO_2 の Schottky 項の 20 % を加算することで評価した。図 6.6. に $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ の比熱

の計算結果を示し、MALT2 [26]およびSGTE [27]の各データベースからノイマン-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。 $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ の C_p の計算値はコップの法則で評価したデータベースに格納されている値と良く一致している。また UO_2 と同様、 $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ の場合にも、J. Ralph [23]の測定結果に見られる比熱のラムダ型のピークが、MD 計算で再現されている。 $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ の比熱の計算結果は実験結果と良く一致しており、このことから、 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用い、 $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ の比熱を推定することができたといえる。

6.4.4. Bredig 転移の再現

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 %付近の温度付近において 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率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 [23]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 [28]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。

前出の図 6.3 に MD 計算から得られた UO_2 の圧縮率の温度依存性を示しているが、これから分かるように、 UO_2 の圧縮率の計算値は 2000 K 付近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。 UO_2 中の各イオンの運動の軌跡を温度別に図 6.7. に示す。300 K と 1200 K においてはウランイオン、酸素イオンとともに結晶格子中の格子点付近を運動しているが、2500 K では酸素イオンが結晶格子の枠を超えた運動をしていることが確認できる。このことから 2500 K では Bredig 転移が起こっていて、系は酸素イオンのイオン伝導体になっていることがわかる。また図 6.8. に UO_2 の MD セル内の各イオンの平均 2 乗変位 (MSD) (時間は 6 ps) の温度依存性を、図 6.9. には 2500 K における UO_2 の MD セル内の各イオンの MSD の時間依存性を示す。これらの図から酸素イオンは時間の経過と共に拡散していくが、ウラン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 UO_2 の Bredig 転移が MD 計算により再現されていることが確認できる。さらに図 6.10. に本研究により得られた UO_2 の定積モル比熱 (C_v) の温度依存性を示す。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観察できる。Ralph [23]による比熱測定では 2610 K にピークが現れており、本研究結果は実測値よりも若干低い値となった。この原因としては、今回用いた MD セルは完全結晶でフレンケル欠陥の効果が取り込まれていないことなどが考えられる。

Sindzingre [12]による UO_2 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系統的に評価し得た例は本研究が初めてである。MD 計算では酸素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。

PuO_2 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。図 6.11.に MD 計算により得られた 2500 K における UO_2 と PuO_2 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 PuO_2 は 2500 K (融点の 93 %)においても Bredig 転移が起こらず、酸素イオンは格子内に留まっていることがわかる。比熱 (C_V) や圧縮率、MSD にも UO_2 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 PuO_2 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 UO_2 と PuO_2 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 転移の有無に影響するものと考えられる。

MOX 固溶体 (20 mol%- PuO_2) の圧縮率及び定圧モル比熱の温度依存性の結果 (図 6.3., 6.6.) から、MOX 中でも Bredig 転移が起こっていることが考えられる。2500 K における MOX における MSD の時間変化を図 6.12.に示した。 UO_2 の MD セル内の各イオンの MSD を示した図 6.9. と比較すると、Bredig 転移後の酸素イオンの拡散が MOX 中では UO_2 中よりも抑制されている。

酸素イオンの拡散係数は次式で導出される。(Einstein 法)

$$D_a = \frac{1}{6t} \left\langle (r_a(t) - r_a(0))^2 \right\rangle \quad (6.4.5)$$

ここで $\langle (r_a(t) - r_a(0))^2 \rangle$ はイオン a の MSD である。ただし、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になる。2500 K における UO_2 、MOX の酸素イオンの拡散係数はそれぞれ、 $1.59 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ および $0.94 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ と計算され、Bredig 転移後の酸素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確認できる。これは Pu-O 間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 転移においてプルトニウム近傍の酸素イオンは拡散が抑制されることに起因する。

6.4.5. 热伝導率

UO_2 の熱伝導率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 [2,3] もいくつか報告されている。しかしながら、これまでの MD 法による熱伝導率の評価では、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遙かに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率の時間変化をいくつかの温度について図 6.13., 6.14.に示す。ただし、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 ($\text{J}^2\text{K}^{-2}\text{m}^{-1}\text{s}^{-2}$) である。

ACF は 0 の周りで減衰振動しており、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こと、及び積分値の収束する時間も短くなることが確認できる。これは低温領域では熱流束の揺らぎの収束に時間がかかる事を示しており、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ことが原因と考えられる。熱伝導率は ACF の時間積分値として与えられる。

UO_2 の熱伝導率の計算結果を、文献データ [29]と共に図 6.15.に示す。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 の熱伝導率は 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慮していないために、この寄与を模擬することができない。しかしながら、この寄与については既に値が報告されているので [30]、2000 K 以上ではこれを MD 計算値に加算した。図 6.15.からわかるように、本研究で得られた熱伝導率の計算値は、300 K から 2500 K までの広い温度範囲に渡って実験値と比較的良い一致を示している。

PuO_2 の熱伝導率を実験によって測定した例は、 UO_2 の場合と比べるとかなり限られている。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あまり知られていない。 PuO_2 の熱伝導率の計算値を文献値 [31]ととともに図 6.16.に示す。計算結果は文献データと良く一致している。 PuO_2 の熱伝導率は UO_2 に比べると若干低いことが知られているが、MD 計算の結果では同様の傾向が見られるものの、文献データおよび計算結果の誤差を考慮すると、 PuO_2 と UO_2 の熱伝導率はほぼ同じ温度依存性を示すといえる。

燃焼により固溶 FP が蓄積した UO_2 燃料などで熱伝導率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。図 6.17.に計算より得られた MOX の熱伝導率の温度依存性を示し、文献データ [32-38]と比較した。 PuO_2 及び UO_2 系での熱伝導率の計算結果は実験データと比較的良く一致したが、MOX 系においても文献値とよい一致が得られた。また $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ の熱伝導率の計算結果は UO_2 と PuO_2 の熱伝導率の計算結果よりも低い値となった。これはプルトニウムイオンが実際の材料中と同様に、MD セル内でもフォノン散乱の中心として働いていることを示している。

6.5. まとめ

高速炉用高燃焼度 MOX 燃料の物性を予測する手法の一つとして MD 法を検討した。種々の物性についての計算結果と実験結果を比較することで、MD 法の有効性、適用性を評価した。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、熱伝導率といった物性を評価することができた。また MOX 燃料の熱物性、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 燃料の物性を系統的に評価した例は今までない。本研究から、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見通しを得た。今後、高温領域でより精密に計算を実施するためにポテンシャルパラメーターを最適化する必要があることが示唆され、さらに PuO_2 や FP 元素、化合物に関する基礎的な物性データを取得、整備する必要がある。

参考文献

- [1] C.R.A. Catlow, Proc. Roy. Soc., A 353 (1977) 533.
- [2] 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.
- [3] S. Higuchi, J. Nucl. Sci. Technol., 35 (1998) 833-835.
- [4] L. Verlet, Phys. Rev., 159 (1967) 98.
- [5] P.P. Ewald, Ann. Phys., 64 (1921) 253.
- [6] K. Kawamura and K. Hirao, "Material Design using Personal Computer", Shokabo, Tokyo, (1994).
- [7] H. C. Andersen, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature", J. Chem. Phys., 72 (1980) 2384.
- [8] S. Nose, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods", J. Chem. Phys., 81 (1984) 511.
- [9] E. Wigner, "On the quantum correction for thermodynamic equilibrium", Phys. Rev., 40 (1932) 749.
- [10] E. Helfand, "Transport coefficients from dissipation in a canonical ensemble", 119 (1960) 1.
- [11] R. Zwanzig, Ann. Rev. Phys. Chem., 16 (1965) 67.
- [12] P. Sindzingre and M. J. Gillan, "A Molecular dynamics study of solid and liquid UO₂", J. Phys. C : Solid State Physics, 21 (1988) 4017.
- [13] K. Kawamura, "Molecular Dynamics Simulations", Springer Series in Solid-State Sciences, 103 (1992) 88.
- [14] Y. Ida, Phys. Earth Planet Interiors, 13 (1976) 97.
- [15] P.M. Morse, Phys. Rev., 34 (1929) 57.
- [16] T. Katsumata, Y. Inaguma, M. Itoh, and K. Kawamura, Solid State Ionics, 108 (1998) 175.
- [17] H. Inaba, R. Sagawa, H. Hayashi, and K. Kawamura, Solid State Ionics, 122 (1999) 95.
- [18] H. Hayashi, R. Sagawa, H. Inaba, and K. Kawamura, Solid State Ionics, 131 (2000) 281.
- [19] D.G. Martin, "The thermal expansion of solid UO₂ and (U,Pu) mixed oxides - A review and recommendations", J. Nucl. Mater., 152 (1988) 94.
- [20] Thermophysical properties of matter, The TPRC data series vol.13. IFI/Plenum Data Co., New York (1970).
- [21] P. Browning et al, "The origin of the specific heat anomaly in solid urania", High Temperatures - High Pressures, 15 (1983) 169.
- [22] A.W. Nutt and A.W. Allen, "Elastic and anelastic response of polycrystalline UO₂-PuO₂", J. Am. Ceram. Soc., 53 (1970) 205.
- [23] 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. Faraday Trans., 2, 83 (1987) 1253.
- [24] G.J. Hyland and J. Ralph, High Temp.-High Press., 15 (1983) 179.
- [25] L. Manes, "Infrared properties and specific heat of plutonium dioxide", "Plutonium 1970 and other

actinides", Part 1, p.254.

[26] Japan Thermal Measurement Society, Thermodynamics Data Base for Personal Computer MALT2, 1992.

[27] The SGTE Pure Substance and Solution databases, GTT-DATA SERVICES.

[28] R.A. Jackson et al, Philos. Mag., part A 53 (1986) 27.

[29] MATPRO-Version 11 (Revision 2), NUREG/CR-0497, TREE-1280, Rev. 2, August (1981).

[30] J.H. Hardings and D.G. Martin, "A recommendation for the thermal conductivity of UO₂", J. Nucl. Mater., 166 (1989) 233.

[31] S. Fukushima et al, "Thermal conductivity of stoichiometric (Pu,Nd)O₂ and (Pu,Y)O₂ solid solutions", J. Nucl. Mater., 114 (1983) 260.

[32] R.L. Gibby, J. Nucl. Mater., 38 (1971) 163.

[33] Y. Philipponneau, J. Nucl. Mater., 188 (1992) 194.

[34] S. Fukushima, T. Ohmichi, A. Maeda, and M. Handa, J. Nucl. Mater., 16 (1983) 287.

[35] J.C. Van Crayonist and J.C. Weilbacher, Rapport SYRIA-3488 (1968).

[36] H.E. Schmidt, High-Temp.-High-Press., 3 (1971) 345.

[37] J.C. Weilbacher, Rapport SYRIA-4572 (1972).

[38] C.S. Olsen and G.A. Reymann, "THREE-NUREG-1005 (1976)", eds. P.E. MacDonald and L.B. Thompson.

表 6.1. 本研究で用いたポテンシャルパラメータ

Ions	z	a	b	c	D_{ij}	β_{ij}	r_{ij}^*
O ²⁻	-1.2	1.926	0.160	20			
U ⁴⁺	2.4	1.659	0.160	0	18.0 (for U-O pairs)	1.25	2.369
Pu ⁴⁺	2.4	1.229	0.080	0	13.0 (for Pu-O pairs)	1.56	2.339

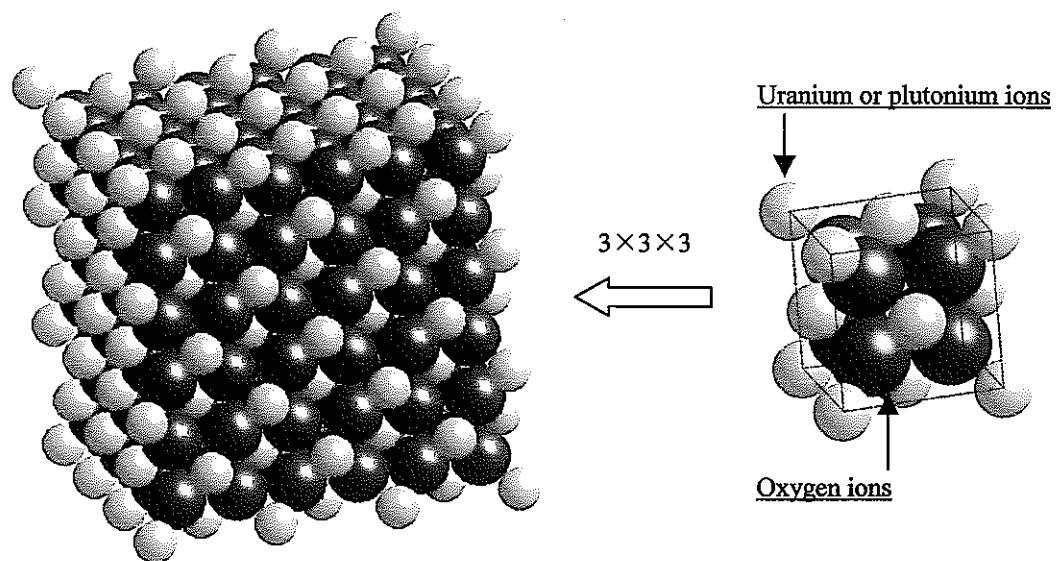


図 6.1. MD 計算セル

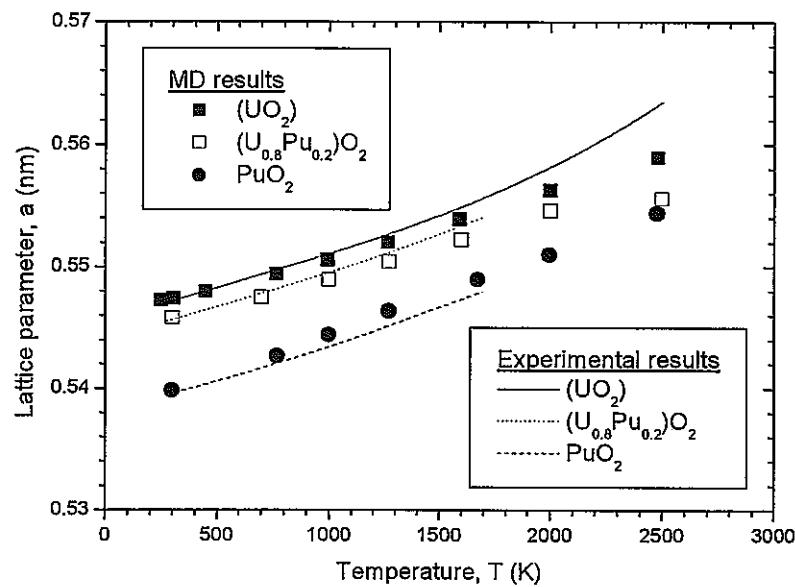


図 6.2. UO_2 , PuO_2 , $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ の格子定数の温度依存性

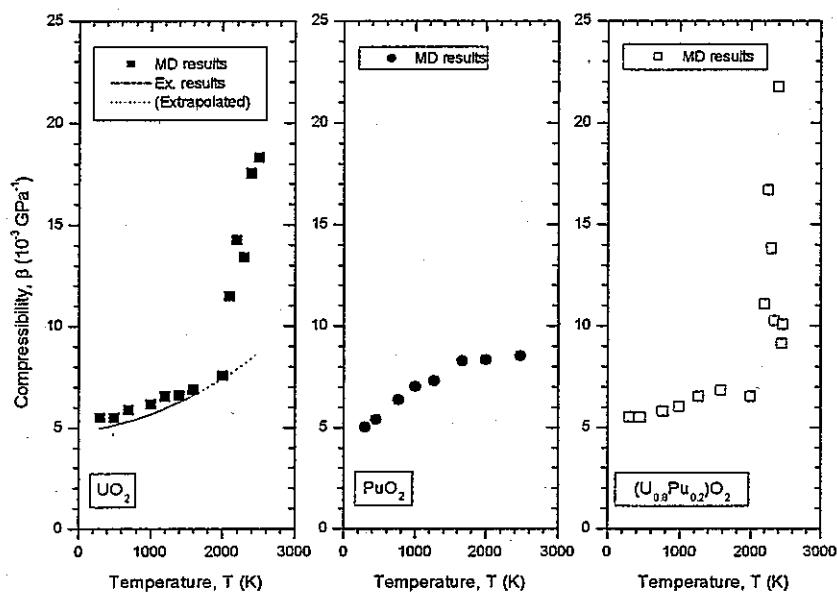


図 6.3. UO_2 , PuO_2 , $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ の圧縮率の温度依存性

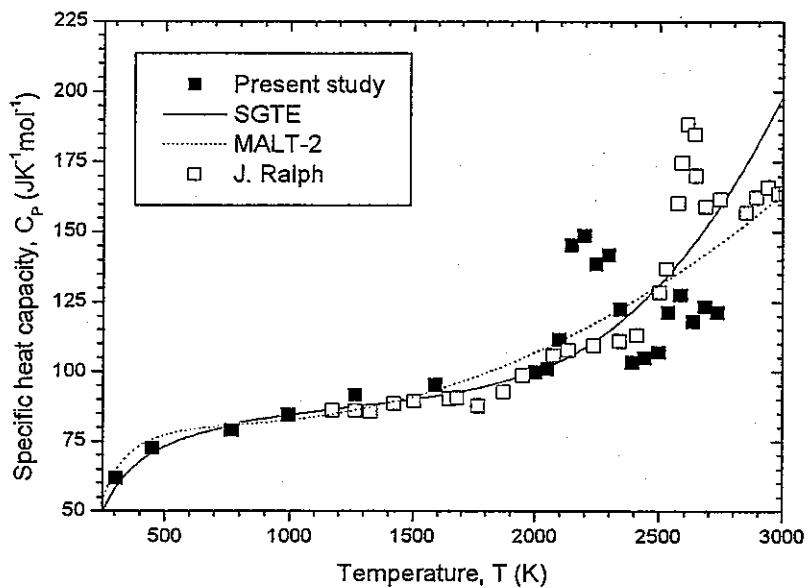


図 6.4. UO_2 の比熱の温度依存性

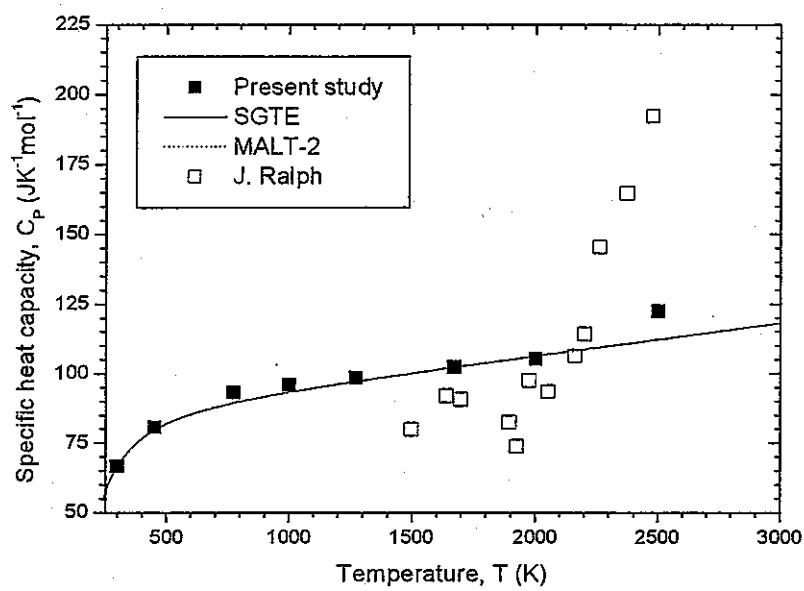


図 6.5. PuO_2 の比熱の温度依存性

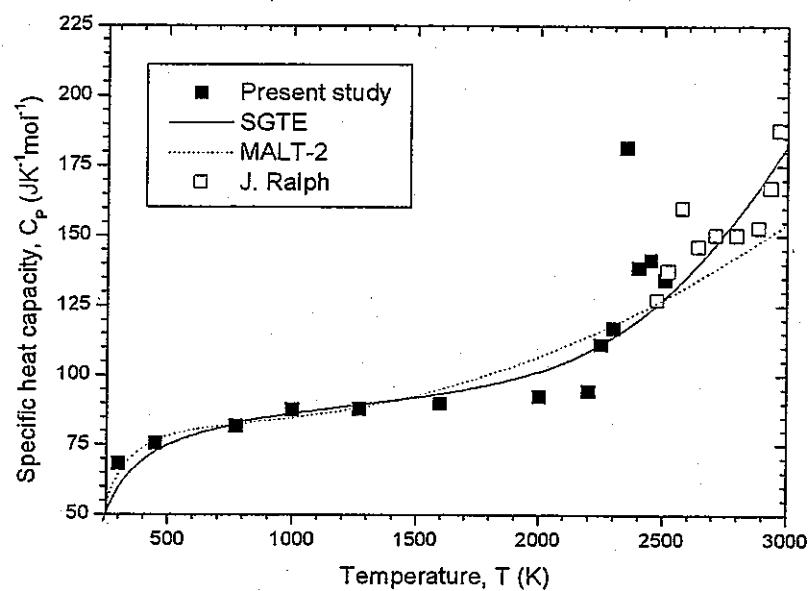


図 6.6. $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ の比熱の温度依存性

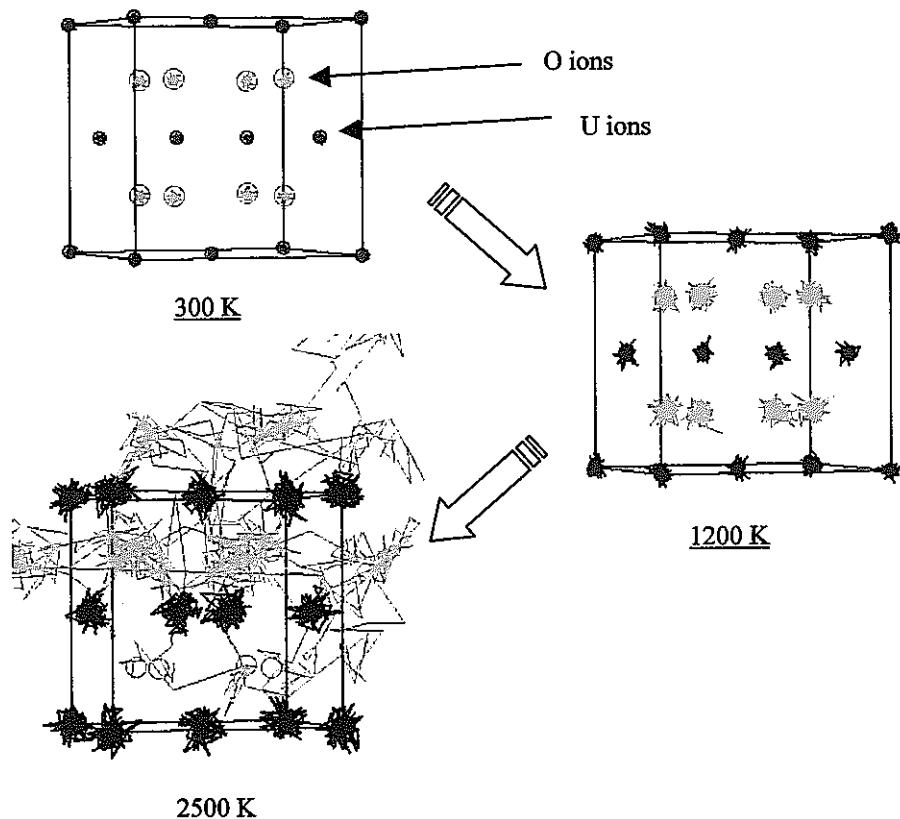


図 6.7. UO_2 の MD セル内の各イオンの軌跡

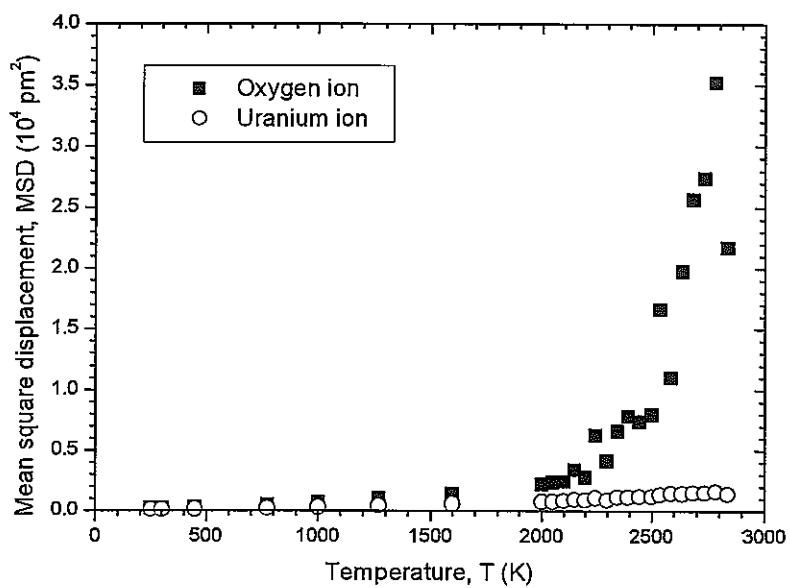


図 6.8. UO_2 の MD セル内の各イオンの平均 2 乗変位 (温度依存性、時間は 6 ps)

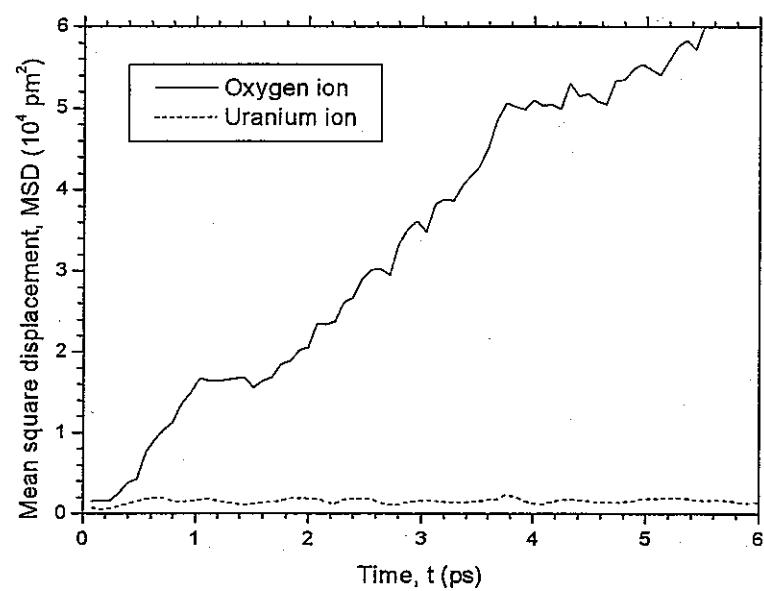


図 6.9. UO_2 の MD セル内の各イオンの平均 2 乗変位 (時間依存性、温度は 2500 K)

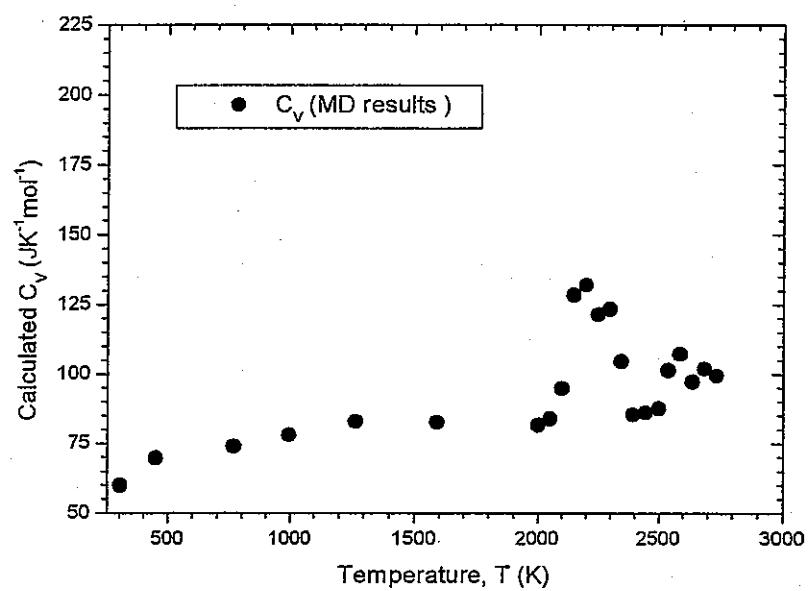


図 6.10. UO_2 の C_V の計算結果

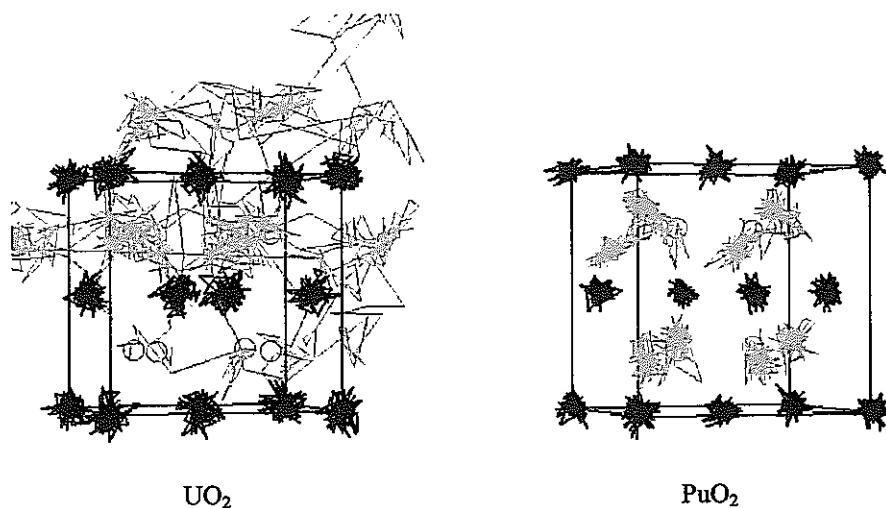


図 6.11. 2500 K における UO_2 および PuO_2 MD セル内の各イオンの軌跡

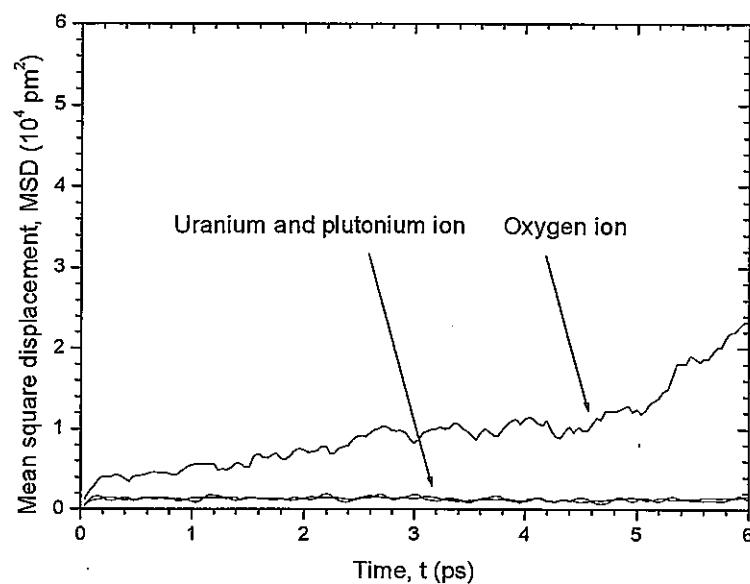


図 6.12. UO_2 の MD セル内の各イオンの平均 2 乗変位 (時間依存性、温度は 2500 K)

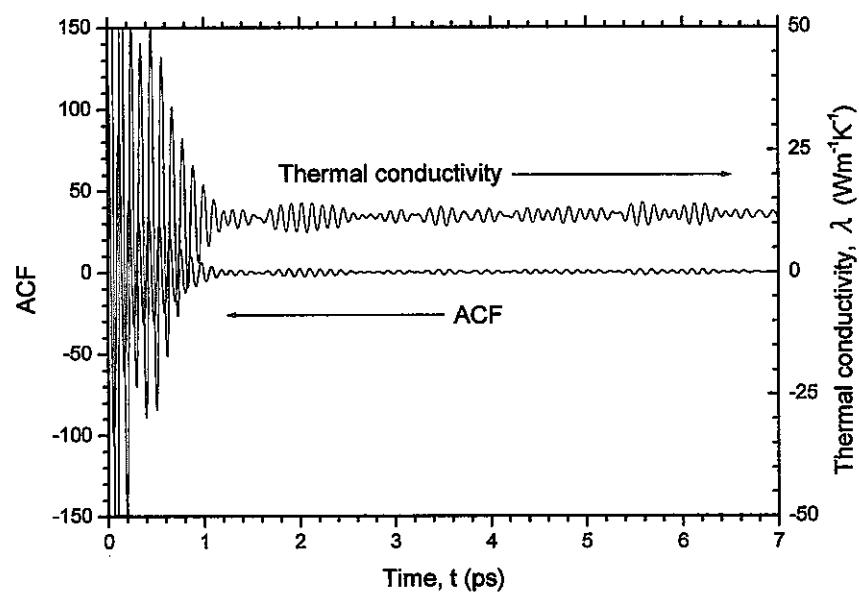


図 6.13. 360 K における UO_2 の熱流束相關関数の平均値と熱伝導率

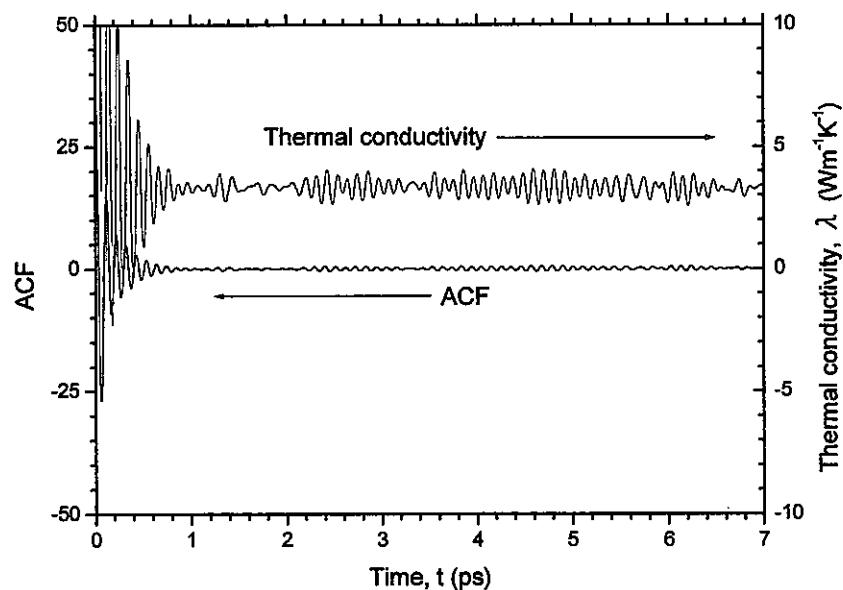


図 6.14. 967 K における UO_2 の熱流束相關関数の平均値と熱伝導率

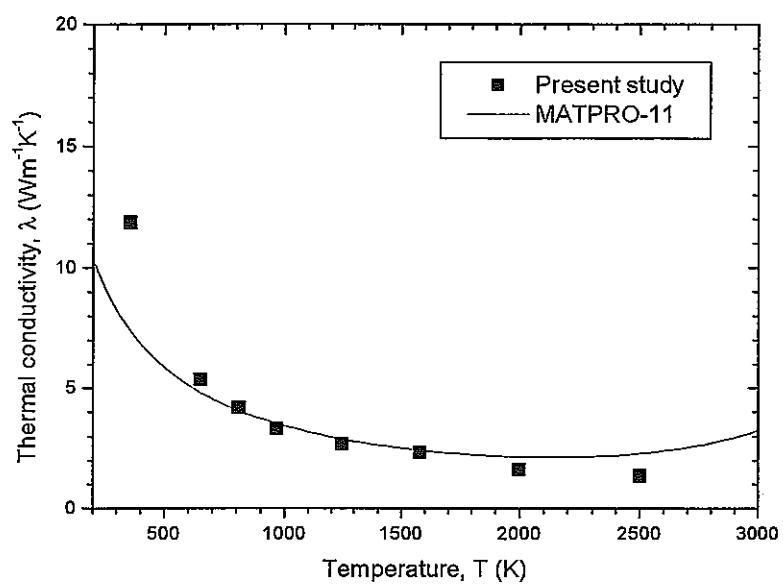


図 6.15. UO_2 の熱伝導率の温度依存性

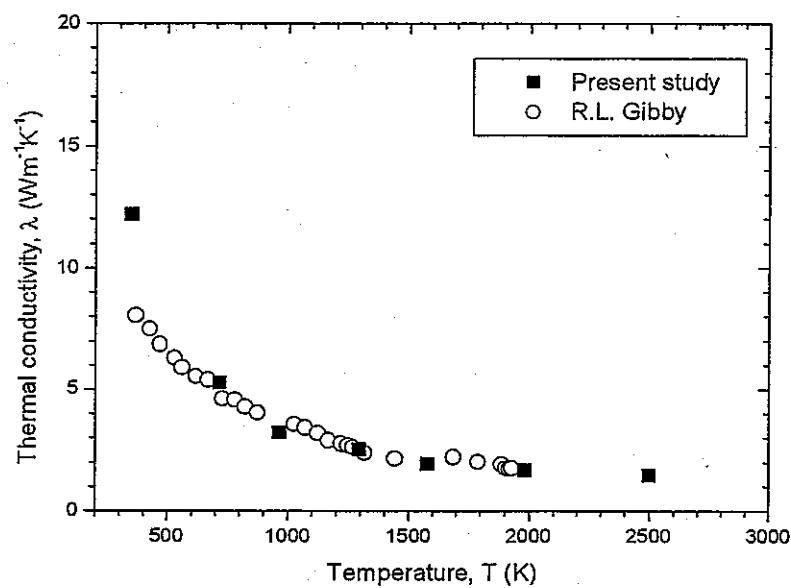


図 6.16. PuO_2 の熱伝導率の温度依存性

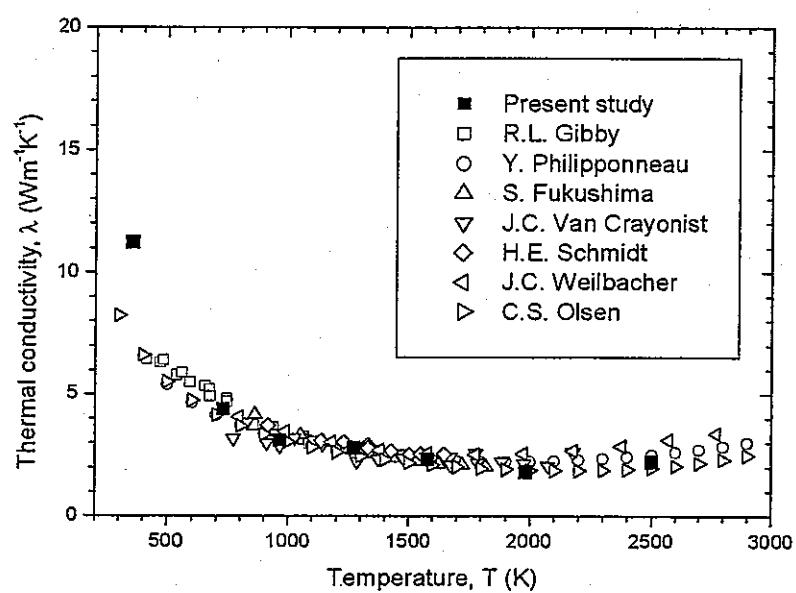


図 6.17. $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ の熱伝導率の温度依存性

第7章 有限要素法解析による高燃焼度 MOX 燃料ペレットの熱伝導率評価

7.1. はじめに

燃焼が進んだ燃料の物性は、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、物理的变化などによって複雑な影響を受ける。さらに、実際の高燃焼度燃料ペレットは、燃料母材相中に酸化物析出相や金属析出相が分散した構造となっている。従って高燃焼度燃料ペレット全体としての物性を正確に評価するためには、燃料母材相、酸化物析出相、金属析出相といった個々の相の物性だけではなく、それらが集合して複合材となった際の物性が必要となる。例えば燃料ペレット全体としての熱伝導率は、燃料マトリックス相よりも低い熱伝導率を持つ物質が分散すると低くなり、逆に燃料マトリックス相よりも高い熱伝導率を持つ物質が分散すると高くなることが予想できるが、分散相が与える影響について定量的に評価した研究例はこれまでに報告されていない。ここでは、燃料の種々の物性の中でも、燃料の健全性、経済性を評価する上で最も重要な熱伝導率を取り上げ、燃料母材中に酸化物析出相および金属析出相が分散した燃料ペレットの全体としての熱伝導率を有限要素法 (Finite element method: FEM) 解析により評価した。解析には本研究で実測した熱伝導率のデータを用い、燃料ペレットの熱伝導率に与える各析出相の影響を明らかにした。

7.2. 計算方法

7.2.1. モデリング

FEM による解析を行うにあたり、高燃焼度 MOX 燃料を図 7.1. に示す手順でモデリングした。まず図 7.1. (a) に示すように、3 次元空間に立方体の形状をした燃料マトリックス相を想定し、その中に同じ大きさの球状の酸化物析出相または金属析出相が分散したモデルを導入した。今回は燃料マトリックス相として $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ [1] と $(M_{0.94}Nd_{0.06})O_2$ (M: $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$) [2] を、析出相として第 4 章で取り上げた $BaUO_3$ および第 5 章で取り上げた Mo-Ru-Rh-Pd 合金を想定した。球状の分散相はランダムに、互いが重ならないように、また立方体からはみ出さないように配置した。

次に図 7.1. (b) に示すように、立方体から任意の断面を切り出し、この 2 次元平面を計算対象とした。この操作により大きさの球状の分散相から、種々の大きさの円状の断面を 2 次元平面上に無作為に抽出することが可能となる。

最後に解析対象とした 2 次元平面を、図 7.1. (c) に示すように四角形の要素に置き換え、分割し、汎用有限要素法解析ソフトウェア MARC/MENTAT II [3] を用いて計算を実施した。解析対象とした 2 次元平面の上端と下端を断熱状態とし、右端をある温度 (T_l) で固定、左端から一定量の熱流束 Q (0.5 Wm^{-2}) を与える。これにより水平方向 (x 方向) に温度勾配が生じ、左端の温度の平均値 (T_s) は右端の温度 (T_l) よりも若干高い値となる。以上より以下の式を用いることで系の熱伝導率 λ を評価することができる。

$$\lambda = \frac{Q \cdot x}{T_x - T_l} \quad (7.2.1)$$

ここで x は解析対象とした 2 次元平面の左右端間の距離である。なお垂直方向 (y 方向) においても同様の計算を行ったが、 x 方向における結果とほとんど差がなかったため、 x 方向の熱伝導率を最終的な系の熱伝導率とした。また右端の温度 (T_r) を任意の温度に設定することで、種々の温度における熱伝送率を計算することが可能になる。

7.2.2. 2 次元から 3 次元への変換

前節で述べたように本研究では、FEM 解析により 2 次元平面から 2 次元の熱伝導率を計算している。しかしながら実際の材料は 3 次元体系であるため、2 次元熱伝導率を 3 次元熱伝導率になんらかの方法を用いて変換することが必要である。

本研究では Bakker により提唱されている以下の式 [4]を用いて、その変換を行った。

$$\frac{1 - \{1 - (\lambda_d / \lambda_m)\} \cdot V_d - (\lambda_{2D} / \lambda_m)}{1 - \{1 - (\lambda_d / \lambda_m)\} \cdot V_d - (\lambda_{3D} / \lambda_m)} = r \quad (7.2.2)$$

λ_d : 分散相の熱伝導率

λ_m : 母材の熱伝導率

λ_{2D} : 2 次元熱伝導率

λ_{3D} : 3 次元熱伝導率

V_d : 分散相の体積割合

r : 分散相の形状に固有の定数

定数 r に関して Bakker らは分散相の熱伝導率がゼロとみなせる場合について、分散相の形状と濃度の関係を研究している [5]。本研究では、Bakker らの結果をもとに、球状の分散相に対する r 値と分散相の体積割合の間の関係として以下の式を導いた。

$$r = 1.9853 - 0.2562V_d - 1.0275V_d^2 \quad (7.2.3)$$

一方で Bakker らは分散相の熱伝導率がゼロとみなせない場合についても同様の研究を行っており [4]、分散相の形状が球と回転楕円体の場合において以下の式を提唱している。

$$r = 0.93 + \frac{1}{(\lambda_d / \lambda_m) + 1.03} \quad (7.2.4)$$

本研究では分散相の形状を球とみなし、Bakker らの結果をもとに(7.2.4)式に改良を加え、分散相の形状が球のみの場合について以下の式を導いた。

$$r = 1.02 + \frac{1}{(\lambda_d / \lambda_m) + 1.12} \quad (7.2.5)$$

本研究では分散相の熱伝導率はゼロではないため(7.2.2)式と(7.2.5)式を用いて 2 次元熱伝導率を 3 次元熱伝導率に変換した。

7.3. 計算条件

本研究では、高燃焼度燃料マトリックス相として $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ [1] と $(M_{0.94}Nd_{0.06})O_2$ ($M: (U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$) [2] を、析出相として第 4 章で取り上げた $BaUO_3$ および第 5 章で取り上げた Mo-Ru-Rh-Pd 合金を想定した。マトリックス相の熱伝導率には文献データ [1,2] を用い、析出相の熱伝導率には本研究で評価した値を用いた。金属析出相の Mo-Ru-Rh-Pd 合金に関しては、最も高い熱伝導率を示した試料番号 2 のデータを用いた。なおマトリックス相および析出相の熱伝導率は Maxwell-Eucken および Schulz の式 [6-8] によって約 95 %T.D. に換算して用いた。

FEM 解析を行うにあたり、分散相の粒径および濃度を決定しておかなければならない。本研究では、「常陽」で照射した MOX 燃料の SEM 写真 [9] を用いて析出相の粒径を評価し、解析対象の分散相の粒径を決定した。これによると約 9.6 at.%まで燃焼した高速炉用 MOX 燃料中で、粒径が約 $25 \mu m$ の析出相が確認されている。また、同じく系方向の連続 SEM 写真 [10] から、ペレットの中心空孔から被覆管とのギャップまでの距離の約 3 分の 1 にあたる $400 \mu m$ を、今回解析対象とする 3 次元空間の一辺とした。一方、分散相濃度は、第 2 章で得た ORIGEN-2 コードによる核計算から求めた FP 量と、第 4 章、第 5 章で得た各析出相の格子定数から、燃料中の析出相の体積率を計算することで評価した。その結果燃焼度が約 10 at.% の場合、析出相の体積割合は 2.5 % と計算された。本研究で解析対象とした系の詳細を表 7.1 に、また実際に FEM で解析した 2 次元平面を図 7.2 にそれぞれ示す。

本研究ではマトリックス相が $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ と $(M_{0.94}Nd_{0.06})O_2$ ($M: (U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$) のそれぞれにおいて、分散相が $BaUO_3$ と Mo-Ru-Rh-Pd 合金の場合の系 4 種類の条件の下で計算を実施した。なお熱伝導率の温度依存性を得るために、FEM 解析は 500, 1000, 1500, 2000 K の温度で行った。

7.4. 計算結果

FEM 解析により得られた熱伝導率の温度依存性を図 7.3 ～ 図 7.6 に示す。分散相の熱伝導率が燃料マトリックス相の熱伝導率よりも低い $BaUO_3$ についての結果を図 7.3 と図 7.4 に、燃料マトリックス相の熱伝導率よりも高い Mo-Ru-Rh-Pd 合金についての結果を図 7.5 と図 7.6 にそれぞれ示す。予想通り $BaUO_3$ を分散させた時の燃料ペレット全体の熱伝導率は、分散させる前の燃料マトリックス相の熱伝導率よりも若干低くなっていること、逆に Mo-Ru-Rh-Pd 合金を分散させた時は若干高くなっていることがそれぞれ確認できる。

次に析出相が燃料ペレット全体の熱伝導率に与える影響を定量的に評価した。結果を図 7.7 に示す。これより燃料マトリックス相が $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ と $(M_{0.94}Nd_{0.06})O_2$ ($M: (U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$) のどちらの

場合でも、燃料ペレット全体としての熱伝導率は、 BaUO_3 を分散させることで約1~3%減少すること、Mo-Ru-Rh-Pd合金を分散させることで約2~8%増加することがわかった。

最後に固溶FPと析出FPが燃料ペレット全体の熱伝導率に与える影響の比較を検討するため図7.3.~図7.6.の結果をまとめて図7.8.に示す。 $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ の熱伝導率は、6%のネオジムが固溶するだけで、約25~40%減少していることが確認できる。図7.7.にも示したように、析出相の分散によって変化する熱伝導率はせいぜい2~8%である。このことから本研究で対象とした条件下(析出相の体積割合が2.5 vol.%程度:約10 at.%の燃焼度に相当)では、析出相が燃料ペレット全体の熱伝導率に与える影響は、固溶FPが与える影響と比べて一桁程度小さいことがわかった。

7.5. まとめ

高燃焼度MOX燃料ペレットの熱伝導率に与える各析出相の影響を定量的に評価した。一边が400 μm の立方体中に直径25 μm の球状の析出相が体積割合で2.5%分散するモデルをたて、有限要素法を用いて計算を実施した。燃料マトリックス相として $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ と $(\text{M}_{0.94}\text{Nd}_{0.06})\text{O}_2$ (M: $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$)を、分散相として BaUO_3 とMo-Ru-Rh-Pd合金を想定した。その結果、燃料ペレット全体としての熱伝導率は、 BaUO_3 を分散させることで約1~3%減少すること、Mo-Ru-Rh-Pd合金を分散させることで約2~8%増加することがわかった。また本研究で対象とした条件下(析出相の体積割合が2.5 vol.%程度:約10 at.%の燃焼度に相当)では、析出相が燃料ペレット全体の熱伝導率に与える影響は、固溶FPが与える影響と比べて一桁程度小さいことがわかった。

参考文献

- [1] Y. Philipponneau, "Thermal conductivity of $(U,Pu)O_{2-x}$ mixed oxide fuel", J. Nucl. Mater., 188 (1992) 194.
- [2] S. Fukushima, T. Ohmichi, A. Maeda, and M. Handa, "Thermal conductivity of hypo-stoichiometric $(U,Pu,Nd)O_{2-x}$ and $(U,Pu,Eu)O_{2-x}$ solid solutions", J. Nucl. Mater., 116 (1983) 287.
- [3] K. Oizumi, "How to use MARC/MENTAT", (in Japanese) SENAC, Vol. 31, No. 3, pp. 39-43 (1998).
- [4] K. Bakker, "Using The Finite Element Method to Compute The Influence of Complex Porosity and Inclusion Structures on The Thermal and Electrical Conductivity", Int. J. Heat Transfer, Vol.40, No.15, pp. 3503-3511 (1997).
- [5] K. Bakker, H. Kwast, and E. H. P. Cordfunke, "Determination of A Porosity Correction Factor for The Thermal Conductivity of irradiated UO_2 Fuel by Means of The Finite Element Method", J. Nucl. Mater., 226, pp.128-143 (1995).
- [6] J.C. Maxwell, Treaties on Electricity and Magnetism, Vol. 1, 3rd ed., Oxford Univ. Press (1891), reprinted by Dover, New York (1954).
- [7] A.E. Eucken, Forsch. Gebiete Ingenieurw. B3, Forschungsheft, No. 353 (1932) p. 16.
- [8] B. Schulz, "Thermal Conductivity of Porous and Highly Porous Materials", High Temperatures – High Pressures, Vol.13, pp. 649-660 (1981).
- [9] I. Sato, H. Furuya, T. Arima, K. Idemitsu, and K. Yamamoto, "Behavior of metallic fission products in uranium-plutonium mixed oxide fuel", J. Nucl. Mater., 273 (1999) 239.
- [10] I. Sato, H. Furuya, T. Arima, K. Idemitsu, and K. Yamamoto, "Behavior of Fission Products Zirconium and Barium in Fast Reactor Fuel Irradiated to High Burnup", J. Nucl. Sci. Technol., 36 (1999) 775.

表 7.1. 解析対象の詳細と解析条件

Matrix phases	$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ $(M_{0.94}Nd_{0.06})O_2$ (M: $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$)
Dispersed phases	$BaUO_3$ Mo-Ru-Rh-Pd alloy
3D cubic size (μm)	$400 \times 400 \times 400$
Dispersed phase diameter (μm)	25 (observed at irradiated fuel at 9.6 at.% burnup)
Dispersed phase volume fraction (vol.%)	2.5 (corresponding to about 10 at.% burnup)
Left boundary heat flux (Wm^{-2})	0.5
Analysis temperature (K)	500, 1000, 1500, 2000 K

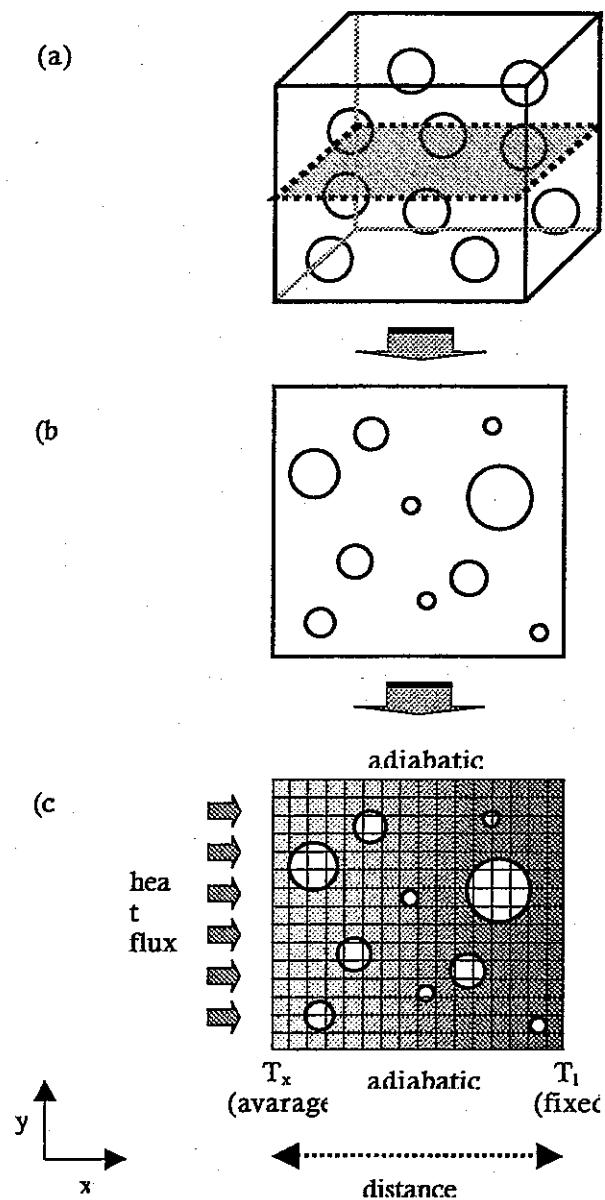


図 7.1. モデリングの手順

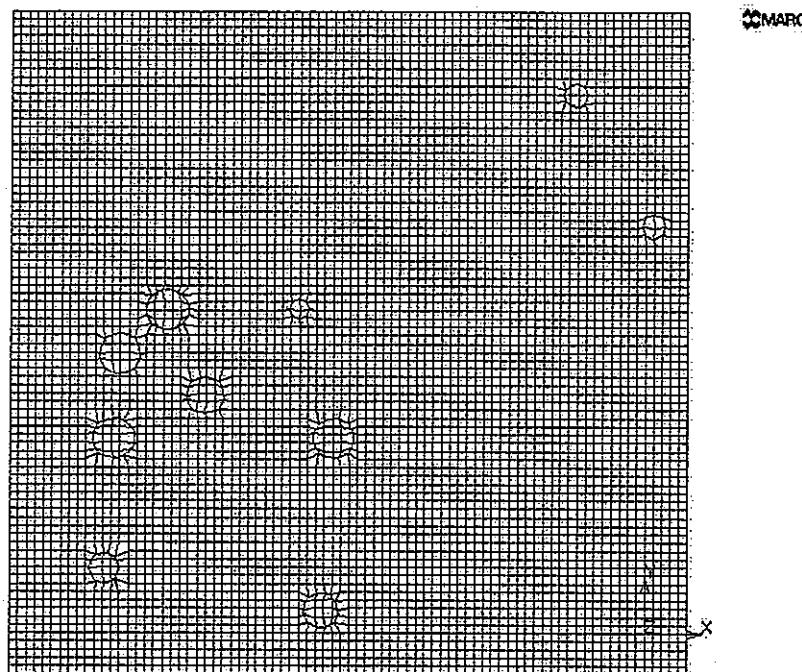


図 7.2. 解析対象とした 2 次元平面

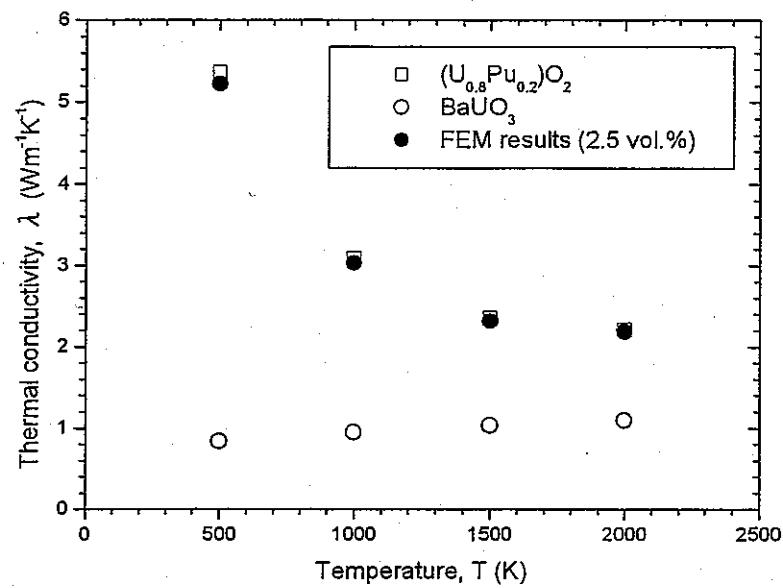


図 7.3. 2.5 vol.%の $BaUO_3$ が分散した際の $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ の熱伝導率

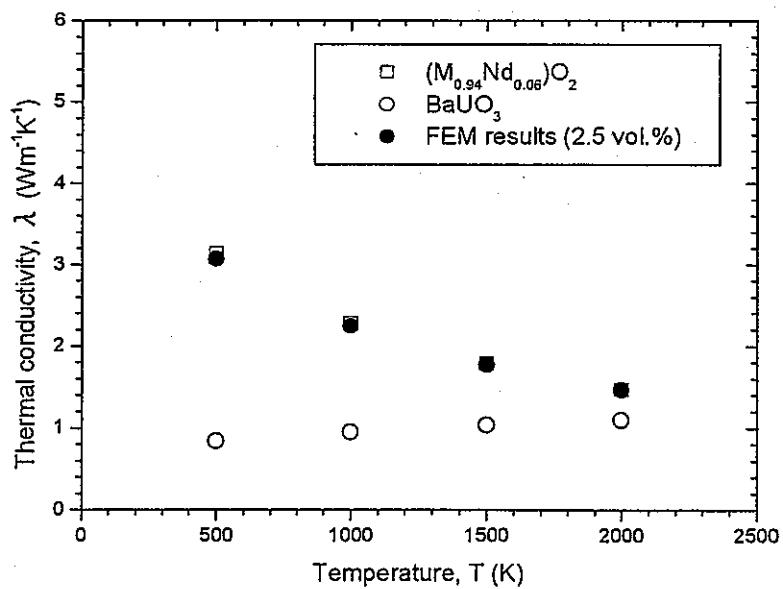


図 7.4. 2.5 vol.%の $BaUO_3$ が分散した際の $(M_{0.94}Nd_{0.06})O_2$ (M: $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$) の熱伝導率

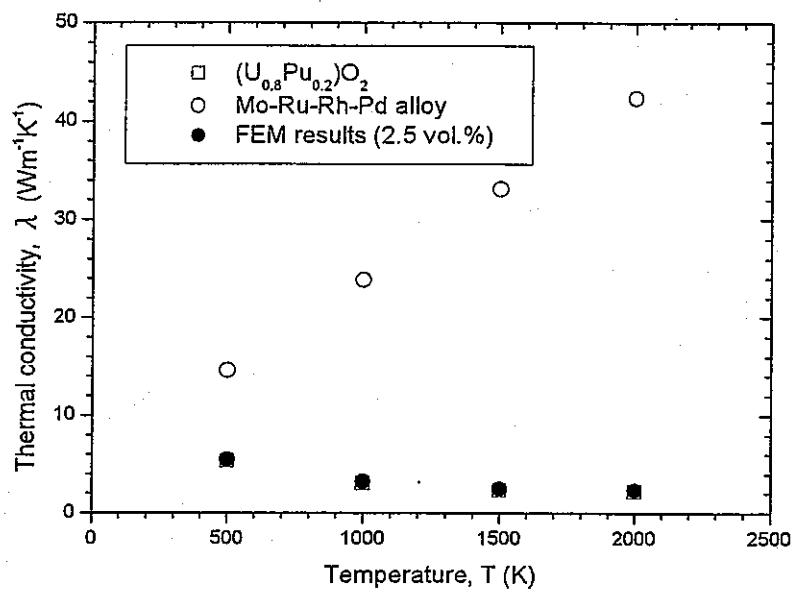


図 7.5. 2.5 vol.%の Mo-Ru-Rh-Pd 合金が分散した際の(U_{0.8}Pu_{0.2})O₂ の熱伝導率

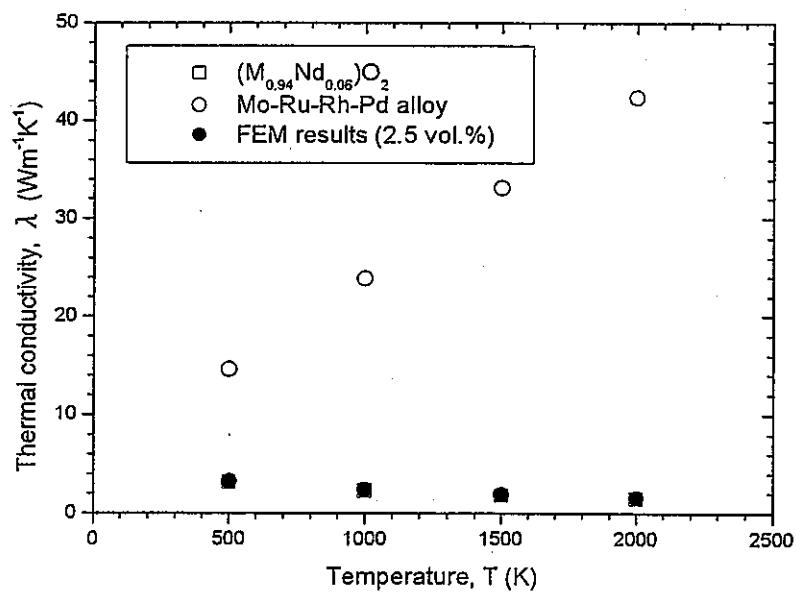


図 7.6. 2.5 vol.%の Mo-Ru-Rh-Pd 合金が分散した際の(M_{0.94}Nd_{0.06})O₂ (M: (U_{0.8}Pu_{0.2})O₂) の熱伝導率

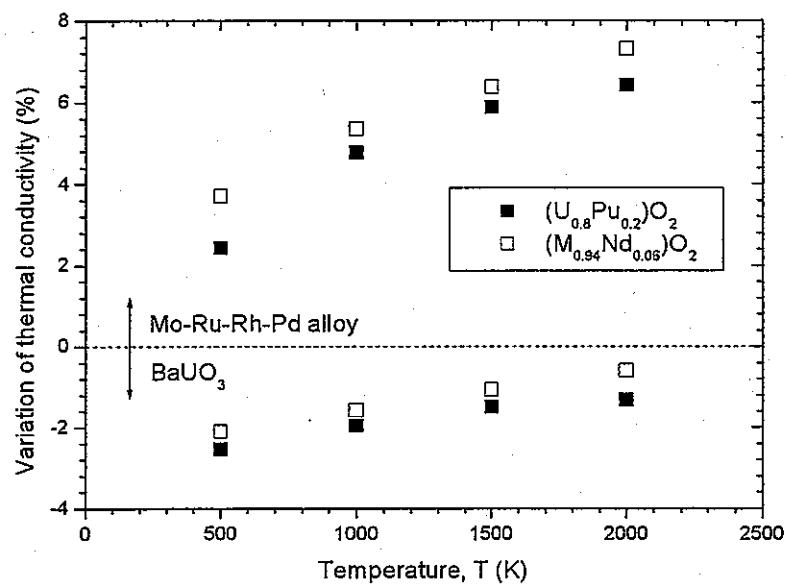


図 7.7. 析出相が燃料ペレット全体の熱伝導率に与える影響

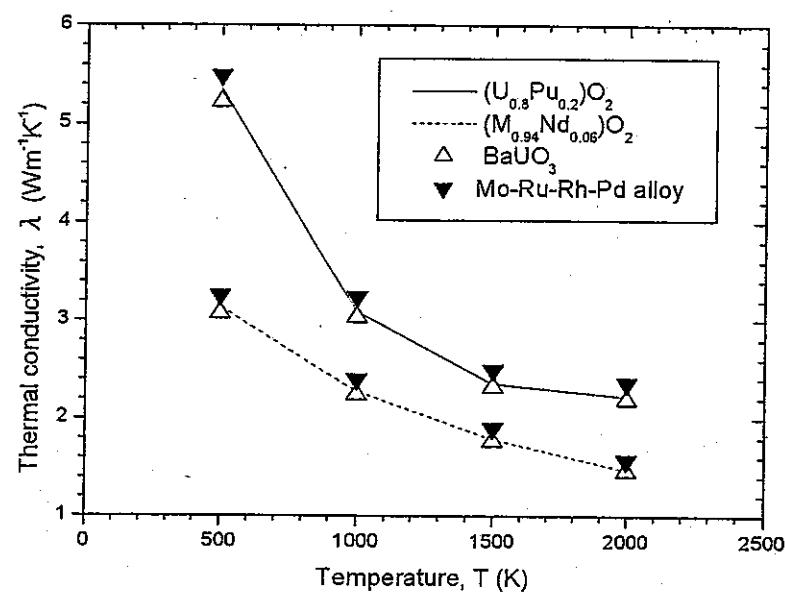


図 7.8. 固溶 FP と析出 FP が燃料ペレット全体の熱伝導率に与える影響の比較

第8章 結論

本研究は、実燃料を用いての測定がきわめて難しい高燃焼度 MOX 燃料の熱物性および機械的特性を、プルトニウムをセリウムで代用した模擬 MOX 燃料物質の物性測定による固体状 FP の蓄積が燃料物性に与える影響評価や、化学平衡計算、分子動力学法、有限要素法解析などの計算機シミュレーションの両面から、予測評価する方法について技術的な見通しを得ることを目的として実施したものである。

本研究により以下の事項が明らかになり、高速炉 MOX 燃料の高燃焼度化に対して本研究結果は有益な基礎データとなりうると考えられる。

- ・高燃焼度 MOX 燃料中での固体状 FP の相平衡状態を予測するために、ChemSage による燃料と FP との間の多相多成分系大規模相平衡計算を実施した。各化合物に加え、燃料中に存在する様々な固溶体に注目し、各固溶体の自由エネルギーを理想溶体モデルで近似することによって固溶体も組みこんだ系として計算を実施した。その結果、固溶体を取り扱わなかった系に比べ、ほとんどの固体状 FP についてより現実に近い挙動が再現できた。
- ・固体状 FP のうち、燃料母材中に固溶する FP (ジルコニウム、希土類元素等) に注目し、高燃焼度 MOX 燃料の熱物性、機械的特性に与える影響を評価した。プルトニウムをセリウムで代用した模擬 MOX 燃料母材に、ジルコニウムとネオジムの添加量をパラメータとした模擬燃料物質、 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr]、を合成し、格子定数、熱伝導率、弾性定数、硬度等の測定を実施した。 $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の熱伝導率を、 $(U_{0.8}Ce_{0.2})O_2$ の熱伝導率と添加元素濃度から近似的に評価することができた。また $(U_{0.8-x}Ce_{0.2}M_x)O_2$ [M: Nd or Zr] の弾性定数と硬度は FP が固溶することによって大きく減少し、固溶 FP の蓄積が燃料ペレットの機械的特性に大きな影響を与えることが示唆された。これにより燃料母材中に固溶する FP が高燃焼度 MOX 燃料の熱伝導率、弾性定数、硬度等に与える影響の傾向を明らかにすることができた。
- ・燃料中で酸化物として析出する FP に注目し、酸化物析出相の代表的な構成化合物である BaUO₃、BaZrO₃、BaCeO₃について、熱物性、機械的特性を評価した。BaUO₃ と BaCeO₃ の融点はそれぞれ 2450 K と 2016 K であり、燃料母材である UO₂ や PuO₂ の融点よりも低いことがわかった。また、線熱膨張率に関しては、測定温度範囲において BaUO₃ と BaCeO₃ は UO₂ とほぼ同程度であるが、BaZrO₃ は若干低いことが確認できた。BaUO₃、BaZrO₃、BaCeO₃ の熱伝導率はいずれも UO₂ と比べて低く、特に BaUO₃ と BaCeO₃ については一桁以上低い値であった。BaUO₃、BaZrO₃、BaCeO₃ の機械的特性を系統的に評価し、いくつかの物性値と機械的特性の間に存在が確認されている相関関係について調べた結果、BaZrO₃ と BaCeO₃ は比較的 UO₂ に近い挙動を示すが、BaUO₃ は全く異なり、比較的単純な結晶構造でありながらむしろ熱伝導率、機械的特性共に石英ガラスに近い相関関係があるという興味深い結果が得られた。これにより、高燃焼度時に酸化物析出相が MOX 燃料ペレット内に生成した場合、燃料ペレットの温度分布、応力状態が不均一になり、熱伝導率、機械的特性が低下する可能性が有ることがわかった。
- ・燃料中で金属相として析出する FP に注目し、種々の組成の Mo-Ru-Rh-Pd 合金について、その

熱伝導率、機械的特性を評価した。Mo-Ru-Rh-Pd 合金の熱伝導率は、各構成元素の熱伝導率よりは低いものの、いずれも UO_2 と比べて高いことがわかった。全ての試料において温度上昇と共に熱伝導率が増加する傾向が確認でき、特に 1000 K 以上の高温下においては UO_2 と比べて一桁以上大きくなることがわかった。Mo-Ru-Rh-Pd 合金の種々の機械的特性間の相関は、金属としての傾向を示し、セラミックスである UO_2 や高燃焼度 MOX 燃料母材の模擬燃料物質である $(\text{U}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ とは大きく異なっている。これにより、高燃焼度時に金属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、機械的特性に大きな影響を与えることが予想される。

- ・高速炉用高燃焼度 MOX 燃料の物性を予測する手法の一つとして MD 法を検討した。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 燃料についても熱物性、機械的特性の評価結果は実験値と良く一致した。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見通しを得ることができた。
- ・高燃焼度 MOX 燃料ペレットの熱伝導率に与える各析出相の影響を定量的に評価した。燃料マトリックス相として $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$ と $(\text{M}_{0.94}\text{Nd}_{0.06})\text{O}_2$ (M : $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$) を、分散相として BaUO_3 と Mo-Ru-Rh-Pd 合金を想定した結果、燃料ペレット全体としての熱伝導率は、 BaUO_3 を分散させることで約 1~3 % 減少すること、Mo-Ru-Rh-Pd 合金を分散させることで約 2~8 % 増加することがわかった。また、約 10 at.% の燃焼度に相当する析出相の体積割合 2.5 vol.% の条件下では、析出相が燃料ペレット全体の熱伝導率に与える影響は、固溶 FP が与える影響と比べて一桁程度小さいことがわかった。