

MA含有燃料の物性に関する基礎研究

(研究報告)

2004年4月



大阪大学
核燃料サイクル開発機構

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

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-Ken 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)

2004

100

(KO)

MA 含有燃料の物性に関する基礎研究

(核燃料サイクル公募型研究に関する共同研究報告書)

中山伸介¹⁾、宇埜正美¹⁾、黒崎健¹⁾

逢坂正彦²⁾、佐藤勇²⁾、滑川卓志²⁾

加藤正人³⁾、木原義之³⁾

要　　旨

本研究では、模擬燃料を用いた物性測定と計算機シミュレーションを組み合わせることで、MA 含有 MOX 燃料の様々な物性を評価した。MA をネオジム等の希土類元素で代用した、模擬 MA 含有 MOX 燃料の熱物性および機械的特性の測定を実施し、得られた実験結果と分子動力学法などによる計算機シミュレーションの結果、さらには核燃料サイクル開発機構研究施設にて実施された実燃料を用いた物性測定の結果とを比較検討することで、MA 含有 MOX 燃料の熱物性および機械的特性を予測した。本研究で得られる成果は、今後の MA 核変換処理に関連した研究開発にとって、必要不可欠な技術となると考えられる。

-
- 1) 大洗工学センター照射施設運転管理センター燃料材料試験部照射燃料試験室
 - 2) 大洗工学センター照射施設運転管理センター燃料材料試験部照射燃料試験室
 - 3) 東海事業所先進リサイクル研究開発センタープルトニウム燃料開発 Gr.

Fundamental Properties of MA-cont.

Shinsuke YAMANAKA¹⁾, Masayoshi UNO¹⁾, Ken KUROSAKI¹⁾
Masahiko OSAKA²⁾, Isamu SATO²⁾, Takashi NAMEKAWA²⁾,
Masato KATO³⁾, Yoshiyuki KIHARA³⁾

Abstract

The thermal and mechanical properties of minor actinide (MA) containing mixed oxide (MOX) fuel were studied from the properties measurements of simulated fuel materials and computer simulations. The simulated fuel materials were prepared, in which MA is substituted by rare earth elements such as Nd. The effect of Nd content to the elastic moduli and thermal conductivity of simulated fuel materials was studied. The molecular dynamics (MD) calculation was performed for MA containing MOX fuels in the temperature range from 300 K to 2500 K to evaluate the thermophysical properties viz., the lattice parameter, thermal expansion coefficient, compressibility, heat capacity, and thermal conductivity. The thermodynamic modelling was carried out for the O-MA-Pu-U system and the oxygen potentials of MA containing MOX fuels were evaluated from the assessed thermodynamic database. The results were compared with the experimental results obtained by JNC groups.

1) Department of Nuclear Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University

2) Alpha Gamma Section, Fuel and Material Division, Irradiation Center, O-arai Engineering Center

3) Plutonium Fuel Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Recycle Research Center, Tokai works

目次

1. 序論	1
2. 分子動力学法による MA 含有 MOX 燃料の物性評価	2
2.1 はじめに	2
2.2 分子動力学法	2
2.3 計算条件	3
2.4 結果と考察	4
2.4.1 アクチニド二酸化物	4
2.4.2 MA 含有 MOX 燃料	8
2.5 まとめ	9
参考文献	10
3. 化学平衡計算によるアクチニド元素-酸素系状態図評価および MA 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャル評価	30
3.1 はじめに	30
3.2 CALPHAD 法	30
3.2.1 熱力学平衡計算コード Thermo-Calc	
30	
3.2.2 熱力学データ	30
3.2.3 熱力学モデル	32
3.3 アクチニド元素 (Pu, U, Np) - 酸素系状態図解析	33
3.3.1 二元系状態図解析	33
3.3.2 三元系状態図解析	35
3.3.3 (Pu,U,Np)O ₂ 四元系の酸素ポテンシャル計算	
36	
3.4 まとめ	37
参考文献	38
4. 模擬燃料物質を用いた物性測定	77
4.1 はじめに	77
4.2 模擬燃料物質を用いた物性測定	77
4.2.1 実験方法	77
4.2.2 結果と考察	78
4.3 分子動力学法による物性評価	79
4.3.1 計算条件	79
4.3.2 結果と考察	79
4.4 まとめ	81

参考文献	82
5. MA 含有 MOX 燃料の特性測定	90
5.1 Am 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャル測定	90
5.1.1 Am 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャル測定試験	
90	
5.1.2 試験方法	91
5.1.3 試験結果	91
5.1.4 今後の課題	93
5.2 MA 含有 MOX 燃料の融点測定	94
5.2.1 はじめに	94
5.2.2 融点測定	94
5.2.3 試験方法	95
5.2.4 試験結果	95
5.2.5 まとめ	97
参考文献	97
6. 結論	98
本研究に関する研究業績	100

(表一覧)

表 2.1 本研究で用いたポテンシャルパラメータ	12
表 3.1 液相のモデルの統一	39
表 3.2 O-Pu-U 三元系状態図作成に用いた相とその熱力学モデル	40
表 3.3 热力学データの三元系への拡張 (fcc_C1 相の場合)	41
表 3.4 三元系への拡張の際に評価した熱力学パラメータ	42
表 3.5 热力学データの四元系への拡張 (fcc_C1 相の場合)	43
表 3.6 四元系への拡張の際に評価した熱力学パラメータ	44
表 4.1 $(U_{0.67}Ce_{0.20}Nd_{0.13})O_2$ の結晶構造、格子定数および密度	83
表 4.2 本研究で用いたポテンシャルパラメータ	84
表 4.3 360 K における熱伝導率の比較 (MD 計算結果)	85
表 5. 1 酸素ポテンシャル測定供試料仕様	91
表 5. 2 Am 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャル	92
表 5. 3 試料の組成	95

(図一覧)

図 2.1 計算体系 (AnO_2 初期配置)	13
図 2.2 $\text{An}-\text{O}$ ($\text{An}: \text{U}, \text{Pu}, \text{Np}, \text{Am}$) の 2 体ポテンシャルエネルギー	14
図 2.3 AnO_2 ($\text{An}: \text{U}, \text{Pu}, \text{Np}, \text{Am}$) の格子定数の温度依存性	14
図 2.4 AnO_2 ($\text{An}: \text{U}, \text{Pu}, \text{Np}, \text{Am}$) の 300 K における格子定数の圧力依存性	15
図 2.5 AnO_2 ($\text{An}: \text{U}, \text{Pu}, \text{Np}, \text{Am}$) の線熱膨張係数の温度依存性	16
図 2.6 AnO_2 ($\text{An}: \text{U}, \text{Pu}, \text{Np}, \text{Am}$) の圧縮率の温度依存性	17
図 2.7 UO_2 の定圧熱容量の温度依存性	18
図 2.8 PuO_2 の定圧熱容量の温度依存性	18
図 2.9 NpO_2 の定圧熱容量の温度依存性	19
図 2.10 AmO_2 の定圧熱容量の温度依存性	19
図 2.11 UO_2 の熱伝導率の温度依存性	20
図 2.12 PuO_2 の熱伝導率の温度依存性	20
図 2.13 NpO_2 の熱伝導率の温度依存性	21
図 2.14 960 K における $\text{UO}_2, \text{PuO}_2, \text{NpO}_2$ の熱伝導率の温度依存性	21
図 2.15 NpO_2 と AmO_2 の熱伝導率の温度依存性	22
図 2.16 $(\text{U}_{0.67}\text{Pu}_{0.20}\text{Np}_{0.13})\text{O}_2$ の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果	23
図 2.17 $(\text{U}_{0.65}\text{Pu}_{0.30}\text{Np}_{0.05})\text{O}_2$ の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果	24
図 2.18 $(\text{U}_{0.58}\text{Pu}_{0.30}\text{Np}_{0.12})\text{O}_2$ の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果	25
図 2.19 $(\text{U}_{0.67}\text{Pu}_{0.20}\text{Am}_{0.13})\text{O}_2$ の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果	26
図 2.20 $(\text{U}_{0.67}\text{Pu}_{0.30}\text{Am}_{0.03})\text{O}_2$ の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果	27
図 2.21 $(\text{U}_{0.66}\text{Pu}_{0.29}\text{Am}_{0.05})\text{O}_2$ の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果	28
図 2.22 Pu-30 % 含有 MOX 燃料の 1700 K における熱伝導率の MA 含有量依存性	29
図 3.1 O-Pu-U 三元系既存状態図 [1]	46
図 3.2 PuO_2 (fcc-C1, CaF_2 型構造) における副格子モデル	47
図 3.3 O-U 二元系状態図 (文献データその 1 [8])	48
図 3.4 O-U 二元系状態図 (文献データその 2 [9])	49
図 3.5 O-U 二元系状態図 (文献データその 3 [3])	50

図 3.6 O-U 二元系状態図 (計算結果)	51
図 3.7 O-Pu 二元系状態図 (文献データその 1 [10])	52
図 3.8 O-Pu 二元系状態図 (文献データその 2 [4])	53
図 3.9 O-Pu 二元系状態図 (計算結果)	54
図 3.10 O-Np 二元系状態図 (文献データ [11])	55
図 3.11 O-Np 二元系状態図 (計算結果)	56
図 3.12 Pu-U 二元系状態図 (文献データ [8])	57
図 3.13 Pu-U 二元系状態図 (計算結果)	58
図 3.14 各温度における $UO_{2\pm x}$ の酸素ポテンシャル (左: 文献データ [3]、右: 計算結果)	59
図 3.15 各温度における PuO_{2-x} の酸素ポテンシャル (文献データ [12-15])	60
図 3.16 各温度における PuO_{2-x} の酸素ポテンシャル (計算結果と文献データ [12-14]との比較)	61
図 3.17 各温度における NpO_{2-x} の酸素ポテンシャル (計算結果と文献データ [16]との比較)	62
図 3.18 PuO_2 、 UO_2 および $Pu_{0.25}U_{0.75}O_2$ の熱容量 (計算結果と文献データ [19]との比較)	63
図 3.19 UO_2 - PuO_2 摊二元系状態図 (計算結果と文献データ [18]との比較)	64
図 3.20 UO_2 - PuO_2 摊二元系状態図 (文献データ [20])	65
図 3.21 UO_2 - PuO_2 摊二元系状態図 (計算結果)	66
図 3.22 O-Pu-U 三元系等温断面図 (1273 K、 $Pu_y U_{1-y} O_{2\pm x}$ を理想溶体として計算した場合)	67
図 3.23 O-Pu-U 三元系等温断面図 (1273 K、 $Pu_y U_{1-y} O_{2\pm x}$ を正則溶体として計算した場合)	68
図 3.24 O-Pu-U 三元系等温断面図 (1273 K、fcc_C1 相付近の拡大図) $Pu_y U_{1-y} O_{2\pm x}$ を理想溶体として計算した場合	69
図 3.25 O-Pu-U 三元系等温断面図 (1273 K、fcc_C1 相付近の拡大図) $Pu_y U_{1-y} O_{2\pm x}$ を正則溶体として計算した場合	70
図 3.26 $Pu_y U_{1-y} O_{2\pm x}$ の酸素ポテンシャル (計算結果と文献データ [12, 21, 22]との比較)	71
図 3.27 O-Pu-U 三元系等温断面図 (773 K、全組成)	72
図 3.28 O-Pu-U 三元系等温断面図 (773 K、fcc_C1 相付近の拡大図)	73
図 3.29 O-Pu-U 三元系等温断面図 (1773 K、全組成)	74
図 3.30 O-Pu-U 三元系等温断面図 (1773 K、fcc_C1 相付近の拡大図)	75
図 3.31 O-Pu-U-Np 系の各組成別酸素ポテンシャル	76
図 4.1 $(U_{0.67}Ce_{0.20}Nd_{0.13})O_2$ の X 線回折パターン	86

図 4.2 $(U_{0.67}Ce_{0.20}Nd_{0.13})O_2$ の熱伝導率の温度依存性	86
図 4.3 Nd_2O_3 の格子定数の温度依存性	87
図 4.4 Nd_2O_3 の圧縮率の温度依存性	87
図 4.5 Nd_2O_3 の定圧熱容量の温度依存性	88
図 4.6 $(U, Pu, Nd)O_2$ 系固溶体の格子定数の温度依存性	88
図 4.7 $(U, Pu, Nd)O_2$ 系固溶体の熱伝導率の温度依存性	89
図 5.1 グローブボックス対応型 TG-DTA 装置概略図	90
図 5.2 Am 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャルと O/M 比の関係	92
図 5.3 融点測定装置	94
図 5.4 $(Np_{0.02}Am_{0.02}Pu_{0.3}U_{0.66})O_{2-x}$ の測定結果	96
図 5.5 MA-MOX の O/M 毎の融点 (固相・液相線)	96
図 5.6 Np-MOX の O/M 毎の融点 (固相・液相線)	97

1. 序論

環境負荷低減のため、高速炉における TRU リサイクルの概念が高速炉の実用化に向けて研究されている。本概念の候補の中で有力と考えられているものは、簡素化ペレット法を適用して MOX 燃料ペレット中に Np, Am 等の MA を含有させ、高速炉燃料としてリサイクルする方法である。この技術の確立のためには、MA 含有 MOX 燃料を高速炉に装荷した場合の炉心特性評価、核変換特性評価、物質収支評価の他、照射試験による燃料の挙動評価を実施する必要がある。しかしながら、現在のところ、MA 含有 MOX 燃料に対する知見はほとんど無いのが現状である。MA の取扱や入手の困難さのため、実験的に測定された例は世界的に見ても極めて限られており、また近い将来において十分に測定データが取得される見通しは現状においてない。

このような観点から、本研究では、模擬燃料を用いた物性測定と計算機シミュレーションを組み合わせることで、MA 含有 MOX 燃料の様々な物性を予測する手法の開発を行うことにした。MA をネオジム等の希土類元素で代用した、模擬 MA 含有 MOX 燃料の熱物性および機械的特性の測定を実施し、得られた実験結果と分子動力学法などによる計算機シミュレーションの結果、さらには核燃料サイクル開発機構研究施設にて実施された実燃料を用いた物性測定の結果とを比較検討することで、MA 含有 MOX 燃料の熱物性および機械的特性を予測することを目的としている。本研究で得られる成果は、今後の MA 核変換処理に関連した研究開発にとって、必要不可欠な技術となると考えられる。

最終的には実際の燃料組成である、 $(U,Pu,Np)O_2$ または $(U,Pu,Am)O_2$ の物性データを取得することが求められるが、本研究では、これを達成するため、以下の研究を実施した。

- (a) 分子動力学法による MA 含有 MOX 燃料の物性評価（第 2 章）
- (b) 化学平衡計算によるアクチニド元素-酸素系状態図評価および MA 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャル評価（第 3 章）
- (c) 模擬燃料物質 $(U,Ce,Nd)O_2$ または $(U,Pu,Nd)O_2$ の物性評価（第 4 章）
- (d) MA 含有 MOX 燃料の調製および物性測定（第 5 章）

上記(a)～(d)の研究結果を、それぞれ本報告書の第 2 章から第 5 章に記し、最後に第 6 章で総括した。

2. 分子動力学法による MA 含有 MOX 燃料の物性評価

2.1 はじめに

MA 含有 MOX 燃料の挙動を評価するためには、燃料の各種基礎物性を正確に広い温度範囲にわたり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、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、これまでに、 UO_2 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、また、 PuO_2 や MA 酸化物にいたっては、MD 計算に関する研究例はいまだ報告されていない。

分子動力学法では、入力情報として相互作用力をあらわすポテンシャル関数を設定する。また、特に熱力学的平衡状態の性質に着目する場合、系の温度・圧力等の物理的環境条件を設定する。この条件下で、多数の粒子系の運動方程式を長時間にわたって解くことにより、出力情報として、その系の熱平衡状態で期待される各原子の分布（位置座標、速度）が得られる。この時得られた各時刻の原子の位置座標を統計処理することにより、熱力学的性質（内部エネルギー、熱膨張係数、比熱、弾性定数）が、また各時刻の原子の位置座標と速度を統計処理することにより、動的性質（拡散係数、熱伝導率等）が得られる。

2.2 分子動力学法

原子の運動は、ニュートンの運動方程式であらわされる。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、原子に働く力の評価である。実際には、原子に働く力は、原子間ポテンシャルの原子位置に対する微分に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言える。

分子動力学法において運動方程式を解くにあたり、いくつかの方法が提案されているが、今回は Verlet の方法 [4]を適用した。この方法は、時刻 $t - \Delta t$ と t における全原子の位置がわかっていてれば、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というものであり、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。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 衍程度小さく）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。今回行ったアクチニド元素の酸化物の計算では、 $\Delta t = 2$ (fs) 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 $F_i(t)$ 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]が広く用いられている。本研究においても、Ewald法によりクーロン力を計算している。

2.3 計算条件

アクチニド元素二酸化物の計算の場合、図2.1のような+4価のアクチニド元素イオン108個と-2価の酸素イオン216個を初期座標としてCaF₂型構造に配置した体系で、3次元周期的境界条件の下で分子動力学計算を行った。(U,Pu)O₂やMA含有MOX燃料の計算の場合は、PuあるいはMAが、ウランサイトにランダムに配置されるものとしている。

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もと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。なお、計算には、分子動力学プログラムmxdortho[6]を改良したものを用いている。

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Scaling法があるが、ここでは、系中の原子のダイナミクスに直接介入しないNoseやAndersenの方法が望ましいと考え、このようにした。

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[9]に基づいている。この定理は、外部から系に加えられた摂動に対する線形応答は、熱平衡状態にあるこの系の揺動の特性で記述できることを用いているものである。熱伝導率に関して言えば、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。

分子動力学法では、入力情報として相互作用力をあらわ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あらわすポテンシャル関数が不可欠である。

本研究では、次式のようなKawamura, Ida[10,11]の部分イオン性ポテンシャルを用いて、独自にパラメーターの決定を行った。このポテンシャルではSiO₂, MgSiO₄, Al₂O₃, NaAlSiO₄など、多くの酸化物で精度良い計算結果が得られている。

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

ここで第一項はクーロン項、第二項は近接反発項、第三項はファン・デル・ワールス-ロンドン相互作用項、第四項はMorse項[12]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 [10]により与えられたものを用いた。アクチニド元素イオンについてのパラメーターは未知であるが、これらは通常結晶の圧縮率・膨張率の実験値を用い試行錯誤的に決定される。また、常圧、常温で原子の結晶構造データからの平均 2 乗変位が現実の系と同程度 (0.02 Å²以内) で結晶構造を安定に保持できることも判断の基準とした。これまでに、同様の手法でポテンシャルパラメータを決定した研究例 [13-15]が、いくつか発表されている。

2.4 結果と考察

2.4.1 アクチニド二酸化物

UO₂, PuO₂, NpO₂, AmO₂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、MA 含有 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。以下に各々の物性についての結果を示す。

2.4.1.1 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、実験的に求められた格子定数の温度並びに圧力依存性を満足するように、試行錯誤的にパラメータを決定した。PuO₂については、格子定数の圧力依存性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、各パラメータを決定するという手法を取った。NpO₂, AmO₂については、格子定数の温度依存性の実験値のみを用いてパラメータを決定した。なお、このような変則的なポテンシャル決定方法を探ったため、多少ポテンシャルの精度が落ちるかもしれないということを記しておく。本研究で決定したポテンシャルパラメータならびにポテンシャルエネルギーを、表 2.1 と図 2.2 にそれぞれ示す。半経験的に求めたものではあるが、ポテンシャル関数の深さは U-O が最も深く、以下 Pu-O, Np-O, Am-O の順番となった。

2.4.1.2 格子定数

前節で、格子定数の温度、圧力依存性の実験データを用いて、原子間ポテンシャルを半経験的に決定した。そのため、シミュレーションによって得られるこれらの計算値は、当然のことながら実験値と合致しているはずである。ここでは、実際にどの程度まで合致するようにポテンシャルパラメータを決定したのかを確認するため、これら格子定数の温度、圧力依存性の再現性を示す。

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

計算より得られた UO_2 , PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 の 0.1 MPa における格子定数の温度依存性を、文献データ [16-19]とともに図 2.3 に示す。計算より得られた格子定数の温度依存性は、文献データ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ことが確認できる。また NpO_2 , AmO_2 に関しては、実測データがともに 1300 K 程度までと温度範囲が限られていたが、本研究でより高温領域における格子定数を評価することに成功した。

次に、格子定数の圧力依存性の再現性を確認するために、300 K で温度制御を行い、0.1 MPa から 1.5 GPa までの圧力範囲での格子定数の圧力変化を評価した。計算結果を、文献データ [20]とともに図 2.4 に示す。格子定数の圧力依存性に関しての実測データは極めて少なく、唯一 UO_2 に関して報告されているだけである。計算により得られた UO_2 の格子定数の圧力依存性は、文献データとよく一致している。また PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 に関しても、比較対象となる実測値は存在しないが、圧力の増加にともない格子定数が減少していく様子を再現できている。またその減少率も、 UO_2 とほぼ同程度であるという結果が得られている。

2.4.1.3 熱膨張率、圧縮率

格子定数の温度依存性の計算結果をもとに、線熱膨張係数を評価した。 UO_2 , PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 の線熱膨張係数の温度依存性を、文献データ [20]とともに図 2.5 に示す。何れの酸化物においても、計算結果と実験データの間に若干の差は確認できるが、その温度依存性は再現できている。また、本研究において、これまでに例の無い広い温度範囲で、線熱膨張係数を評価することができた。

各温度での格子定数の圧力依存性の計算結果をもとに、圧縮率 ($\beta = \text{K}^{-1}$ [K: 体積弾性率]) を評価した。 UO_2 , PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 の圧縮率の温度依存性を、文献データ [20]とともに図 2.6 に示す。 UO_2 の計算値は文献データと良く一致しており、その温度依存性も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 の圧縮率の計算値は急激に増加している。 UO_2 は、高温になると柔らかくなりクリープ速度が増加すると考えられており、本計算において、実際の系と同様に、温度とともに圧縮率は増加し系が柔らかくなっていく事が再現できた。 UO_2 で確認されたこの現象 (高温における圧縮率の急激な増加) は、いくつかの萤石型化合物で確認されている、融点の約 80 %付近でアニオン副格子のみが溶融状態となる Bredig 転移が原因であると考えられる。

PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 の圧縮率は、これまでに報告されていない。本研究において計算さ

れたこれら 3 つの酸化物の圧縮率は、おおよそ UO_2 と同程度の値を示した。なお、 UO_2 でみられたような、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。

2.4.1.4 熱容量

格子定数の温度ならびに圧力依存性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 , NpO_2 , AmO_2 の熱容量を評価した。

定圧モル熱容量 (C_p) は、種々の項の足し合わせとして、以下の式であらわすことができる。

$$C_p = C_v + C_d + C_{el} + C_{sch} + C_{sp} + \Lambda$$

ここで、 C_v , C_d , C_{el} , C_{sch} , C_{sp} は、それぞれ、定積モル熱容量、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熱容量 (C_v) を導出した。一方膨張項 C_d は以下の式であらわすことができる。

$$C_d = \frac{(3\alpha_{lin})^2 VT}{\beta}$$

ここであらわす α_{lin} 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 計算結果を用いる。 C_{el} については、 UO_2 , PuO_2 , NpO_2 , AmO_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。 UO_2 と PuO_2 に関しては、 C_{sch} と C_{sp} についても、文献データを参考に評価した。

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 [21,22]。

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

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

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、文献データ [23-25]とともに図 2.7 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 [23] および SGTE [24] 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 [25] 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。このラムダ型のピークは、圧縮率の項で述べた Bredig 転移が原因で起こると考えられており、圧縮率

の計算結果とあわせて、 UO_2 の Bredig 転移を MD 計算により再現することができたといえる。

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 [22] 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。計算結果を文献データ [23-25] とともに図 2.8 に示す。計算結果と Ralph [25] による測定値との間に若干の差は確認されたものの、MALT2 [23] および SGTE [24] 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。

NpO_2 の C_p は、MD 計算により得られた C_v と C_d の足し合わせで評価した。計算結果を、Arkhipov らの実測データ [26] と Yamashita らの熱膨張率からの推測データ [27,28] とともに図 2.9 に示す。 NpO_2 の C_p に関する報告は極めて少なく、文献データ同士を比べてみても、若干のばらつきが存在する。今回報告する計算結果は、この文献データのばらつきの間に存在しており、MD 計算により NpO_2 の熱容量が評価可能であることを示した。また文献データは、室温から 1500 K までの温度範囲にしかなく、本研究により今回始めて、2500 K 以上の高温まで熱容量を評価することができた。

AmO_2 の C_p は、 NpO_2 の場合と同様 MD 計算により得られた C_v と C_d の足し合わせで評価した。計算結果を、文献データとともに図 2.10 に示す。 AmO_2 の C_p に関する報告は、 NpO_2 以上に極めて少ない。現在我々が唯一入手しているデータは、Cordfunke [29] により報告されたものであるが、これは、 CeO_2 と PuO_2 の熱容量からの推測データであり、 AmO_2 そのものに対してのデータではない。またこの Cordfunke の推測データが、MALT2 [23] および SGTE [24] の各データベースに格納されている。今回報告する計算結果は、この文献データと良く一致しているとは言えないが、そもそもその文献データが CeO_2 と PuO_2 の熱容量からの推測データであることを考えると、ある程度妥当な計算結果が得られているといえる。

なお、 UO_2 の C_p に見られたラムダ型のピークは、 PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 では確認されなかった。この結果は圧縮率の結果と良く対応している。

2.4.1.5 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。

今回得られた UO_2 の熱伝導率の計算結果を、文献データ [30] と共に図 2.11 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。しかしながら、MD 計算では、電子の存在を考えないため、この寄与を模擬することができない。ただしこの寄与については、既に値が報告されているので [31]、2000 K 以上ではこれを MD 計算値に加算したものをプロットしている。図 2.11 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わたって、実験値と良い一致を示している。また、他の MD 計算の報告値と比べても、最も実験データを再現する結果が得られている。

PuO_2 の熱伝導率を実験によって測定した例は、 UO_2 の場合と比べるとはるかに少ない。また、 PuO_2 については、 UO_2 の場合と異なり、2000 K 以上の高温領域で顕著になっていく Small Polaron 生成などのフォノン伝導以外のメカニズムによる寄与についてはあまり知られていない。 PuO_2 の熱伝導率の計算値を、文献データ [32] とともに図 2.12 に示す。計算結果が文献データと良く一致していることが確認できる。 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おり、MD 計算の結果にも同様の傾向が再現できた。

NpO_2 に関しては、熱伝導率の実験データは存在しない。本研究において、はじめて NpO_2 の熱伝導率を提案する。図 2.13 に MD 計算により得られた NpO_2 の熱伝導率の温度依存性を示す。計算により得られた熱伝導率は、温度上昇とともに減少するという、フォノン伝導に特有の特徴をあらわしている。図 2.14 に、960 K における UO_2 , PuO_2 , NpO_2 の熱伝導率の計算結果を、実験データとともに示す。 UO_2 と PuO_2 については、熱伝導率の計算結果は実験データよりも約 $0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 低い値となっていることが確認できる。このことから、960 K における NpO_2 の熱伝導率は、約 $3.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度であると予想できる。

AmO_2 に関しては、熱伝導率のデータがいくつか報告されている [33,34]。具体的には、 AmO_2 の熱伝導率として、ひとつの推測データ [33] とひとつの実測データ [34] が報告されている。われわれの計算結果を、 NpO_2 の結果とあわせて、図 2.15 に示すが、1500 K 以上の温度領域においては、Lemehov らによる推測結果とよく一致しているが、それより低温においては、若干高い値となっていることが確認できる。一方、実測データは、われわれの計算結果と Lemehov らによる推測結果の両方よりも、かなり低い値となっている。これは、MD 計算の計算セルは、気孔や欠陥のない完全結晶であるのに対し、実際の試料はさまざまな欠陥や不純物などを含むことに起因する。実際、測定に用いられた AmO_2 は、 AmO_2 よりも亜化学両論組成に近づいた AmO_{2-x} となっており、これが原因で極端に高い原子スケールの欠陥を有していることが指摘されている [35]。

2.4.2 MA 含有 MOX 燃料

次に、高速炉用 MA 含有 MOX 燃料の組成として想定されている $(\text{U}_{0.67}\text{Pu}_{0.20}\text{Np}_{0.13})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.65}\text{Pu}_{0.30}\text{Np}_{0.05})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.58}\text{Pu}_{0.30}\text{Np}_{0.12})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.67}\text{Pu}_{0.20}\text{Am}_{0.13})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.67}\text{Pu}_{0.30}\text{Am}_{0.03})\text{O}_2$,

$(U_{0.66}Pu_{0.29}Am_{0.05})O_2$ について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。結果を図2.16から2.21に示す。MA含有MOX燃料について、ここまで広範囲に及ぶ物性データはこれまでに存在せず、本研究によりはじめて提示した。これらの結果のうち、特に熱伝導率について、MAの含有にともなう物性の変化を研究した。図2.22に、MD計算により得られた、Pu-30%含有MOX燃料の、1700Kにおける熱伝導率のMA含有量依存性を示す。Pu-30%含有MOX燃料の熱伝導率は、Npを含有させると減少するのに対し、Amを含有させると増加するという興味深い結果が確認できる。以上のように、MD計算によって、MA含有MOX燃料の様々な物性について、有益な情報を得ることができる。今後は、実燃料についての物性測定を実施し、計算結果と比較検討することが望まれる。

2.5 まとめ

MA含有MOX燃料の物性を評価する一つの手法としてMD法を提案した。 UO_2 , PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 について計算を実施し、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計算により各物質の格子定数や熱膨張率といった基礎的な物性データから、熱容量、熱伝導率といった種々の物性を評価することができた。またこれまでに極めて実測例の少ない NpO_2 や AmO_2 の熱容量や熱伝導率を室温から2500K程度までの広い温度範囲で評価することができた。MD計算によりMA酸化物の種々の物性を系統的に評価した例はこれまでにない。MD法はMA含有MOX燃料の物性を評価するにあたり有効なツールとなり得るといえる。

UO_2 , PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 について得られた計算結果をもとに、系を $(U,Pu,Np)O_2$ または $(U,Pu,Am)O_2$ に拡張した。実際のMA含有MOX燃料の組成である $(U_{0.67}Pu_{0.20}Np_{0.13})O_2$, $(U_{0.65}Pu_{0.30}Np_{0.05})O_2$, $(U_{0.58}Pu_{0.30}Np_{0.12})O_2$, $(U_{0.67}Pu_{0.20}Am_{0.13})O_2$, $(U_{0.67}Pu_{0.30}Am_{0.03})O_2$, $(U_{0.66}Pu_{0.29}Am_{0.05})O_2$ の5種類について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。MA含有MOX燃料について、ここまで広範囲に及ぶ物性データはこれまでに存在せず、本研究によりはじめて提示した。特に熱伝導率については、Npを含有させると減少するのに対し、Amを含有させると増加するという興味深い結果が得られた。実燃料についての物性測定を実施し、計算結果と比較検討することが望まれる。

本研究により得られた成果は、今後実燃料についての物性測定を実施する際、極めて有用かつ重要な指針になるといえる。

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.Helfand, "Transport coefficients from dissipation in a canonical ensemble", 119 (1960) 1.
- [10] K. Kawamura, "Molecular Dynamics Simulations", Springer Series in Solid-State Sciences, 103 (1992) 88.
- [11] Y. Ida, Phys. Earth Planet Interiors, 13 (1976) 97.
- [12] P.M. Morse, Phys. Rev., 34 (1929) 57.
- [13] T. Katsumata, Y. Inaguma, M. Itoh, and K. Kawamura, Solid State Ionics, 108 (1998) 175.
- [14] H. Inaba, R. Sagawa, H. Hayashi, and K. Kawamura, Solid State Ionics, 122 (1999) 95.
- [15] H. Hayashi, R. Sagawa, H. Inaba, and K. Kawamura, Solid State Ionics, 131 (2000) 281.
- [16] D.G.Martin,, "The thermal expansion of solid UO₂ and (U,Pu) mixed oxides - A review and recommendations", J. Nucl. Mater., 152 (1988) 94.
- [17] D. Taylor, "Thermal expansion data: II Binary oxides with the fluorite and rutile structures, MO₂, and the Antifluoride structure, M₂O", Br. Ceram. Trans. J., 83 (1984) 32.
- [18] J. Fahey et al., "Thermal expansion of actinide dioxides", Inorg. Nucl. Chem. Letters, 10 (1974) 459.
- [19] T. Yamashita et al., "Thermal expansion of NpO₂ and some other actinide oxides", J. Nucl. Mater., 245 (1997) 72.
- [20] P. Browning et al, "The origin of the specific heat anomaly in solid urania", High Temperatures - High Pressures, 15 (1983) 169.
- [21] G.J. Hyland and J. Ralph, High Temp.-High Press., 15 (1983) 179.
- [22] L Manes, "Infrared properties and specific heat of plutonium dioxide", "Plutonium 1970 and other actinides", Part 1, p,254.
- [23] Japan Thermal Measurement Society, Thermodynamics Data Base for Personal Computer MALT2, 1992.

- [24] The SGTE Pure Substance and Solution databases, GTT-DATA SERVICES.
- [25] J.Ralph, "Specific heat of UO_2 , ThO_2 , PuO_2 and the mixed oxides $(\text{Th}_{x}, \text{U}_{1-x})\text{O}_2$ and $(\text{Pu}_{0.2}, \text{U}_{0.8})\text{O}_{1.97}$ by enthalpy data analysis", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2, 83 (1987) 1253.
- [26] V.A. Arkhipov et al., *Radiokhimiya*, 16 (1974) 123.
- [27] T. Yamashita et al., "Thermal expansion of neptunium-uranium mixed oxides", *J. Nucl. Mater.*, 247 (1997) 90.
- [28] T. Yamashita et al., "Thermal expansion of neptunium-plutonium mixed oxides", *J. Alloys and Compounds*, 271-273 (1998) 404.
- [29] E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konings, editor, "Thermochemical data for Reactor Materials and Fission Products", 1990, North-Holland, Amsterdam.
- [30] MATPRO-Version 11 (Revision 2), NUREG/CR-0497, TREE-1280, Rev. 2, August (1981).
- [31] J.H. Hardings and D.G. Martin, "A recommendation for the thermal conductivity of UO_2 ", *J. Nucl. Mater.*, 166 (1989) 233.
- [32] R.L. Gibby, *J. Nucl. Mater.*, 38 (1971) 163.
- [33] S. E. Lemehev, V. Sobolev, and P. Van Uffelen, *J. Nucl. Mater.*, 320 (2003) 66-76.
- [34] J. -F. Babelot and N. Chauvin, Joint CEA/ITU Synthesis Report of the Experiment SUPERFACT-1, Technical Note JRC-ITU-TN-99/03, 1999.
- [35] K. Bakker and R. J. M. Konings, *J. Nucl. Mater.*, 254 (1998) 129-134.

表 2.1 本研究で用いたポテンシャルパラメータ

Ions	<i>z</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>D_{ij}</i>	β_{ij}	<i>r_{ij}</i> *
O ²⁻	-1.2	1.926	0.160	20		(for U ⁴⁺ -O ²⁻ pairs)	
U ⁴⁺	2.4	1.659	0.160	0	18.0	1.25	2.369
Pu ⁴⁺	2.4	1.229	0.080	0	13.0	1.56	2.339
Np ⁴⁺	2.4	1.190	0.080	0	10.5	3.27	2.339
Am ⁴⁺	2.4	1.052	0.080	0	8.60	3.98	2.339

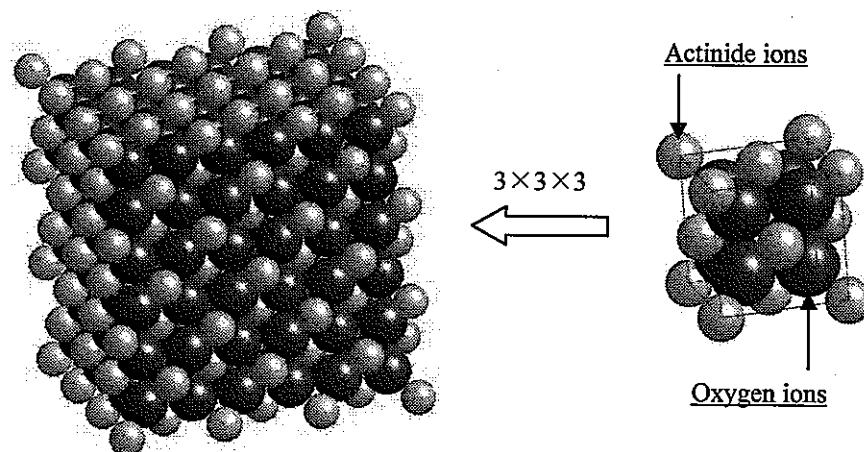


図 2.1 計算体系 (AnO_2 初期配置)

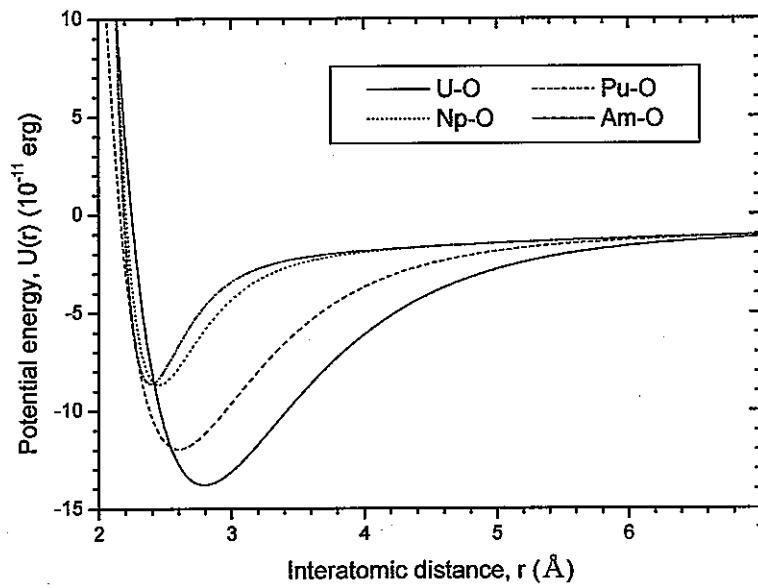
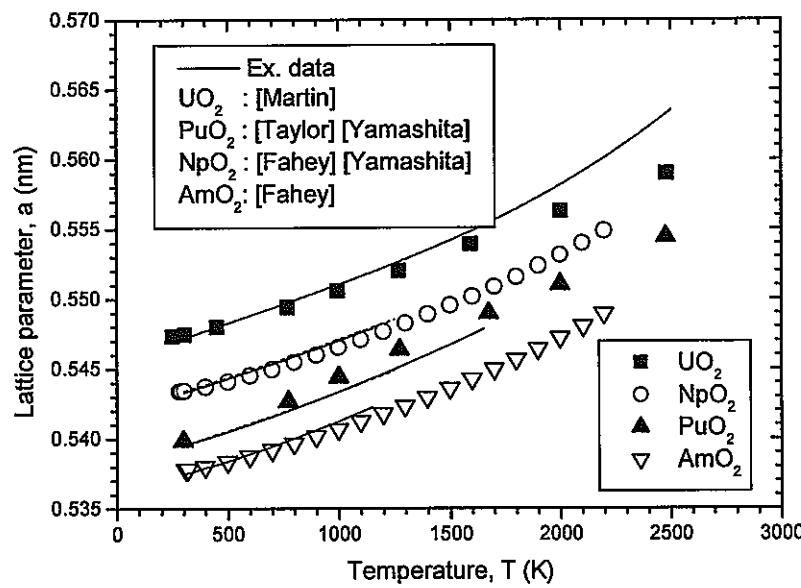


図 2.2 An-O (An: U, Pu, Np, Am)の 2 体ポテンシャルエネルギー

図 2.3 AnO_2 (An: U, Pu, Np, Am)の格子定数の温度依存性

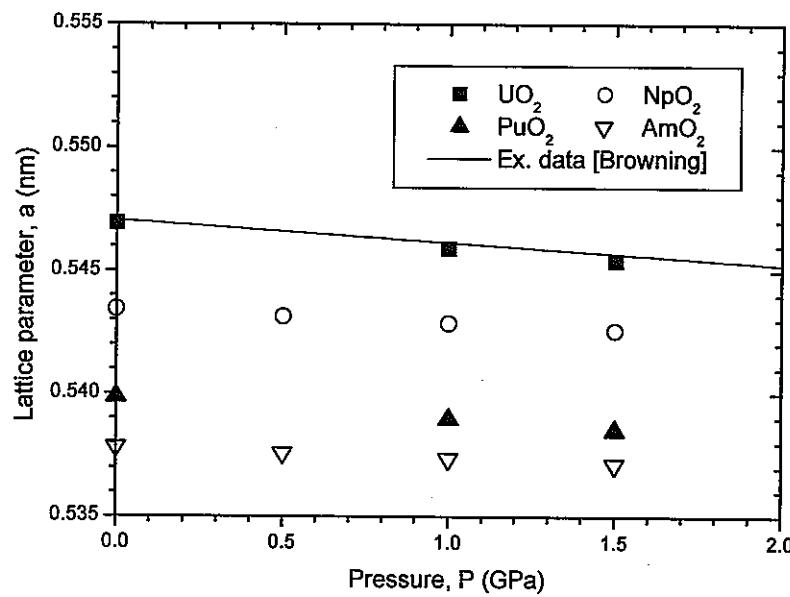
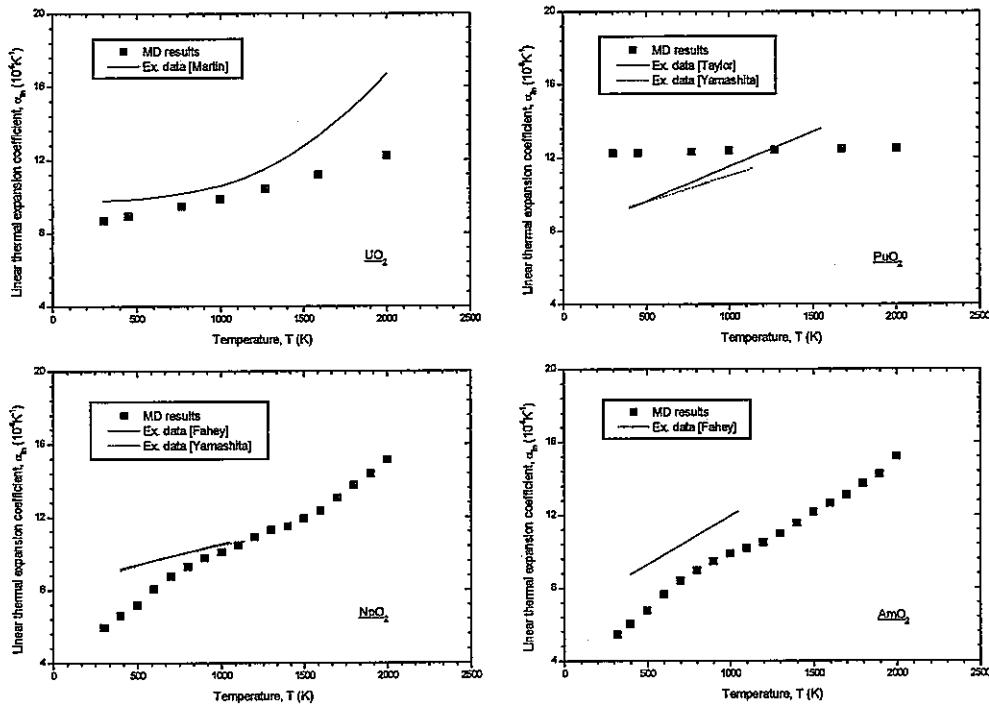


図 2.4 AnO_2 (An : U, Pu, Np, Am) の 300 K における格子定数の圧力依存性

図 2.5 AnO₂ (An: U, Pu, Np, Am)の線熱膨張係数の温度依存性

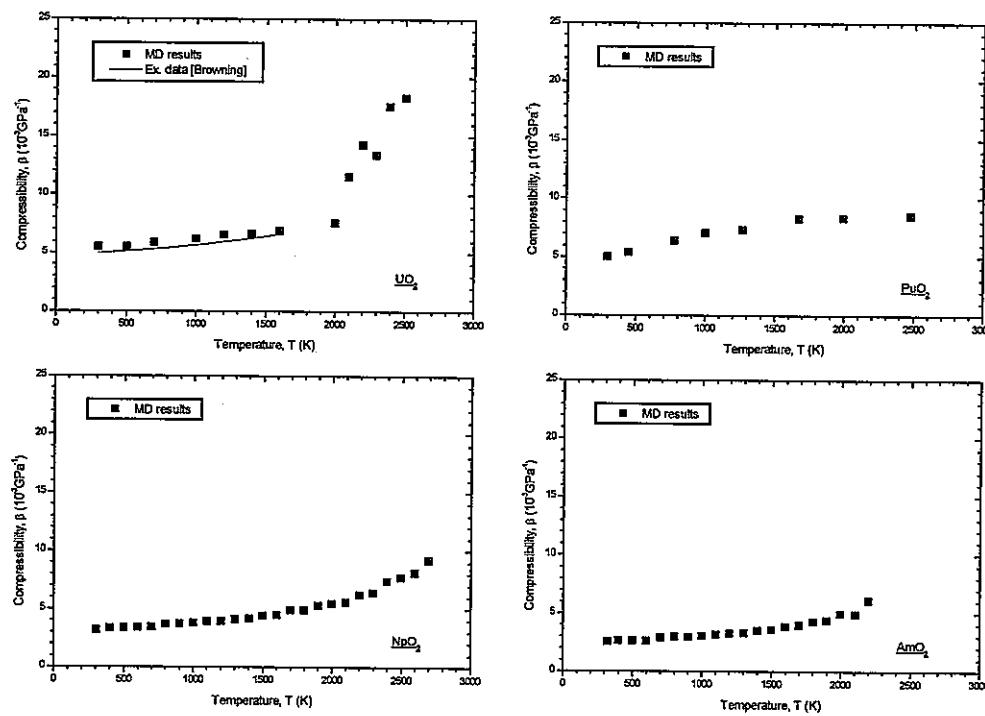
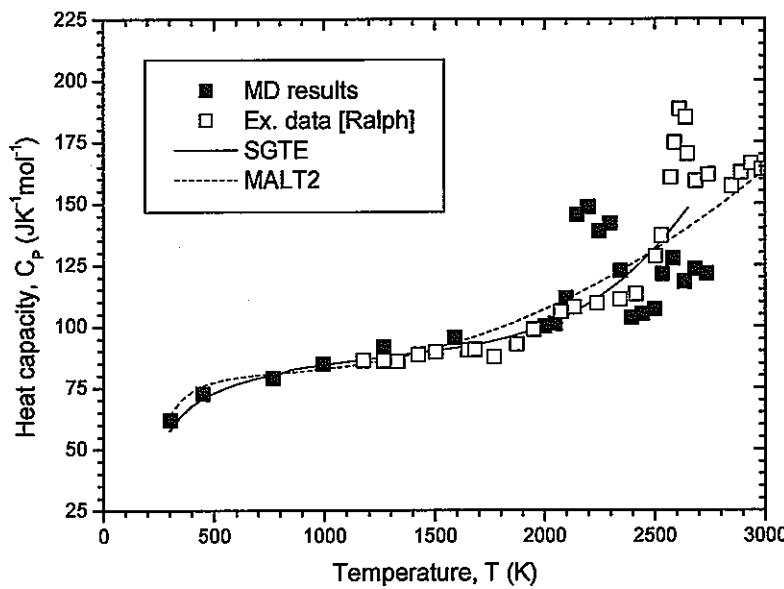
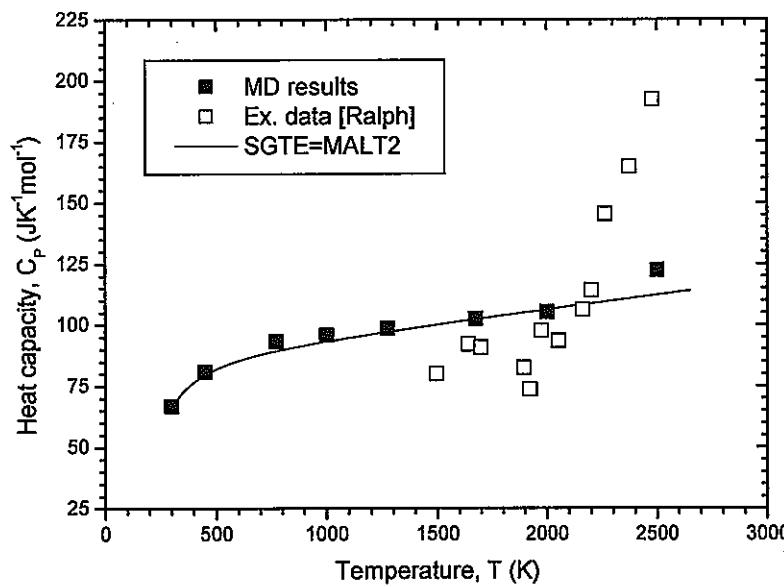


図 2.6 AnO_2 (An : U, Pu, Np, Am)の圧縮率の温度依存性

図 2.7 UO₂ の定圧熱容量の温度依存性図 2.8 PuO₂ の定圧熱容量の温度依存性

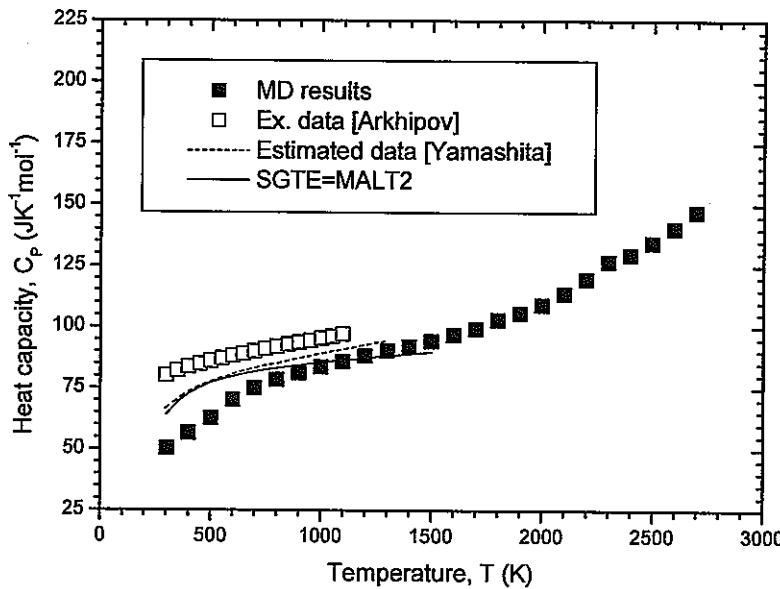


図 2.9 NpO₂ の定圧熱容量の温度依存性

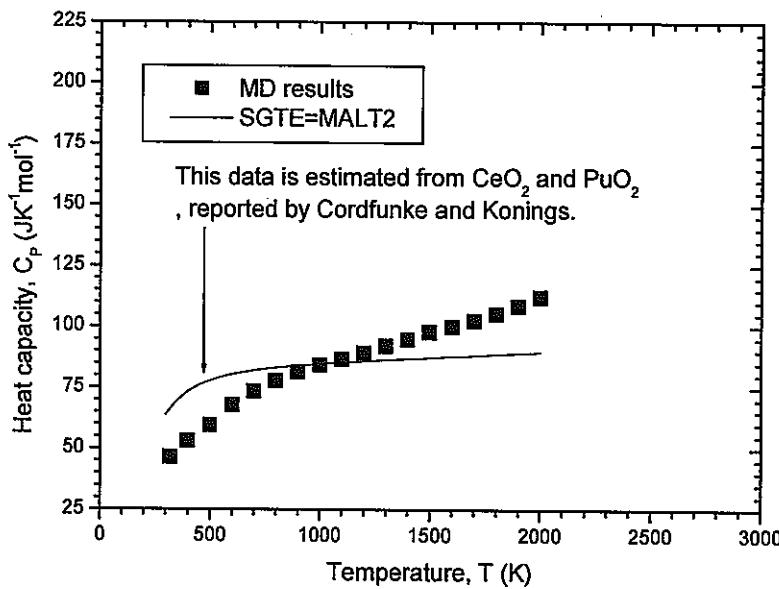


図 2.10 AmO₂ の定圧熱容量の温度依存性

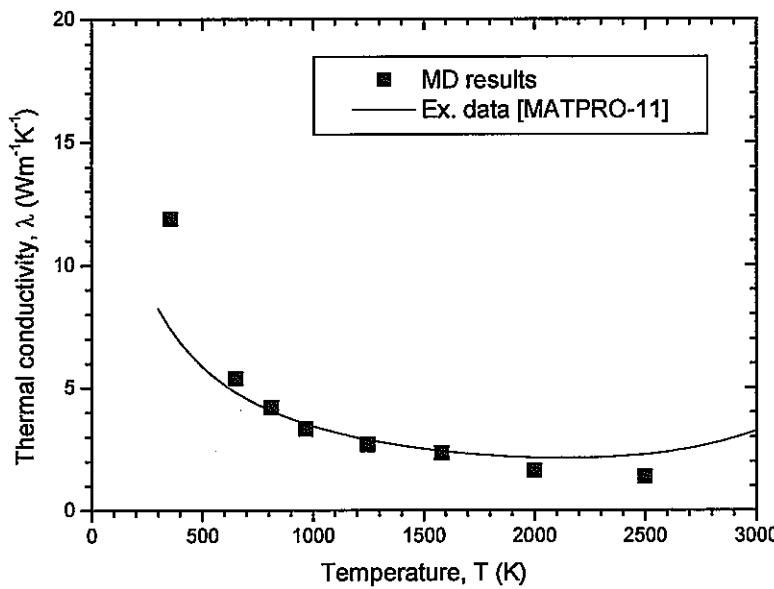


図 2.11 UO_2 の熱伝導率の温度依存性

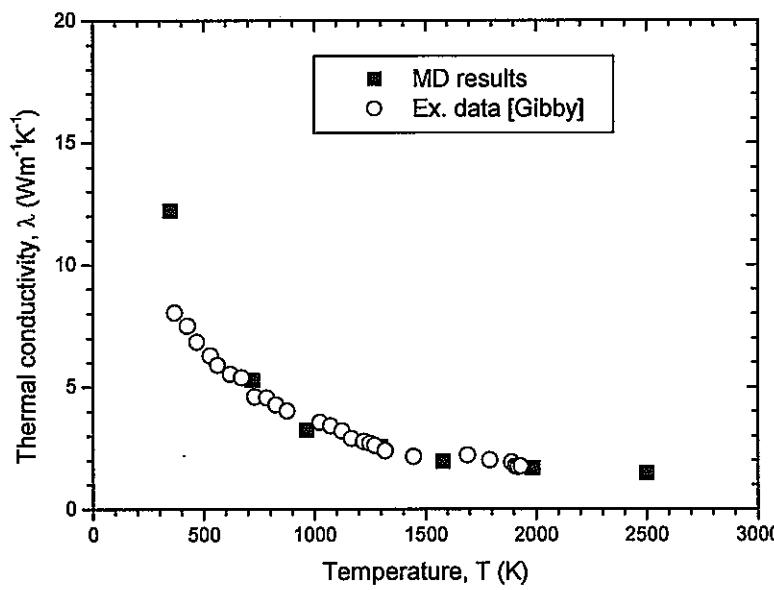


図 2.12 PuO_2 の熱伝導率の温度依存性

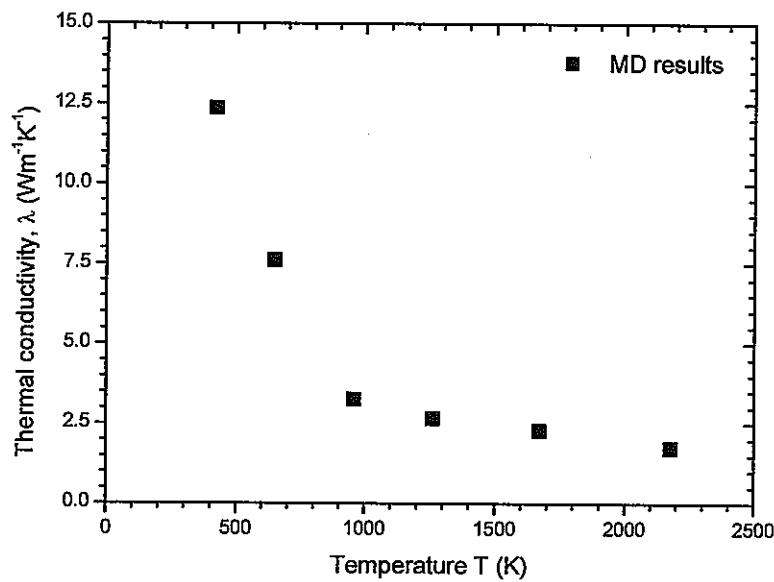


図 2.13 NpO₂の熱伝導率の温度依存性

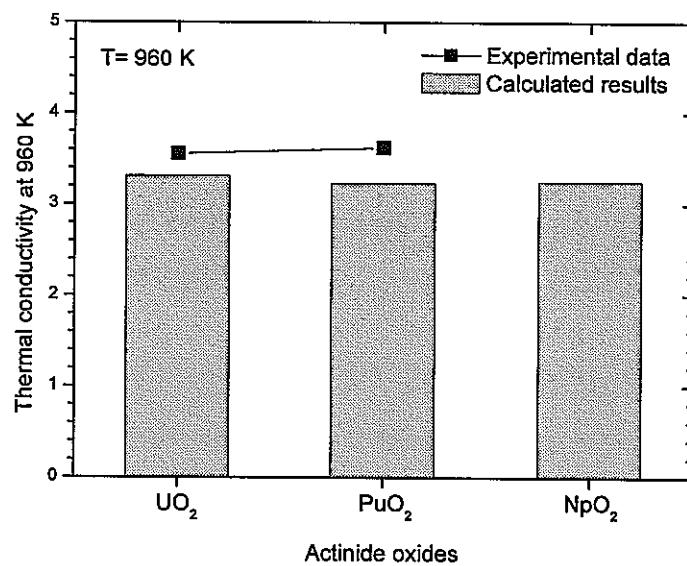


図 2.14 960 K における UO₂, PuO₂, NpO₂ の熱伝導率の温度依存性

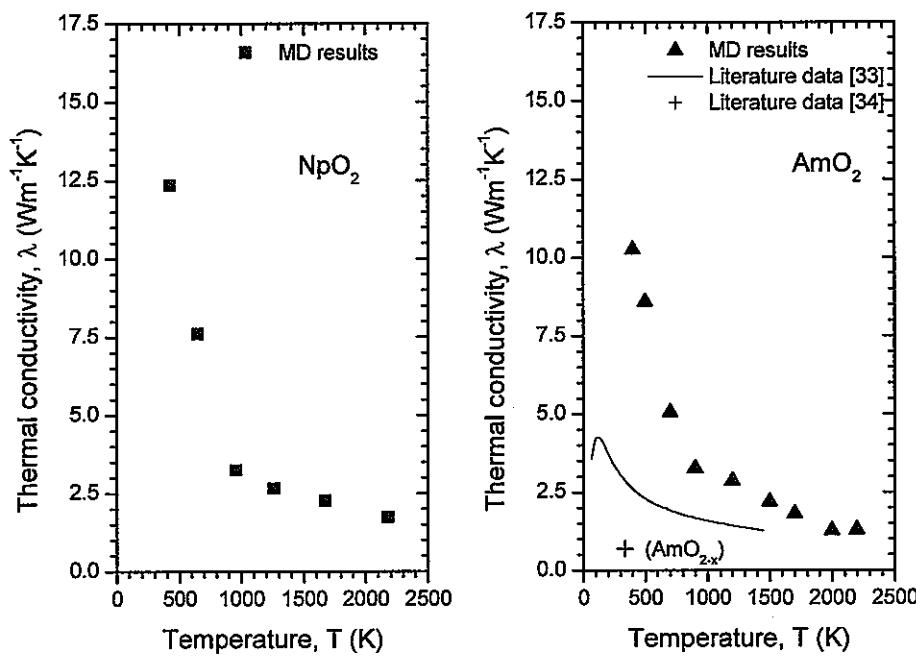


図 2.15 NpO_2 と AmO_2 の熱伝導率の温度依存性

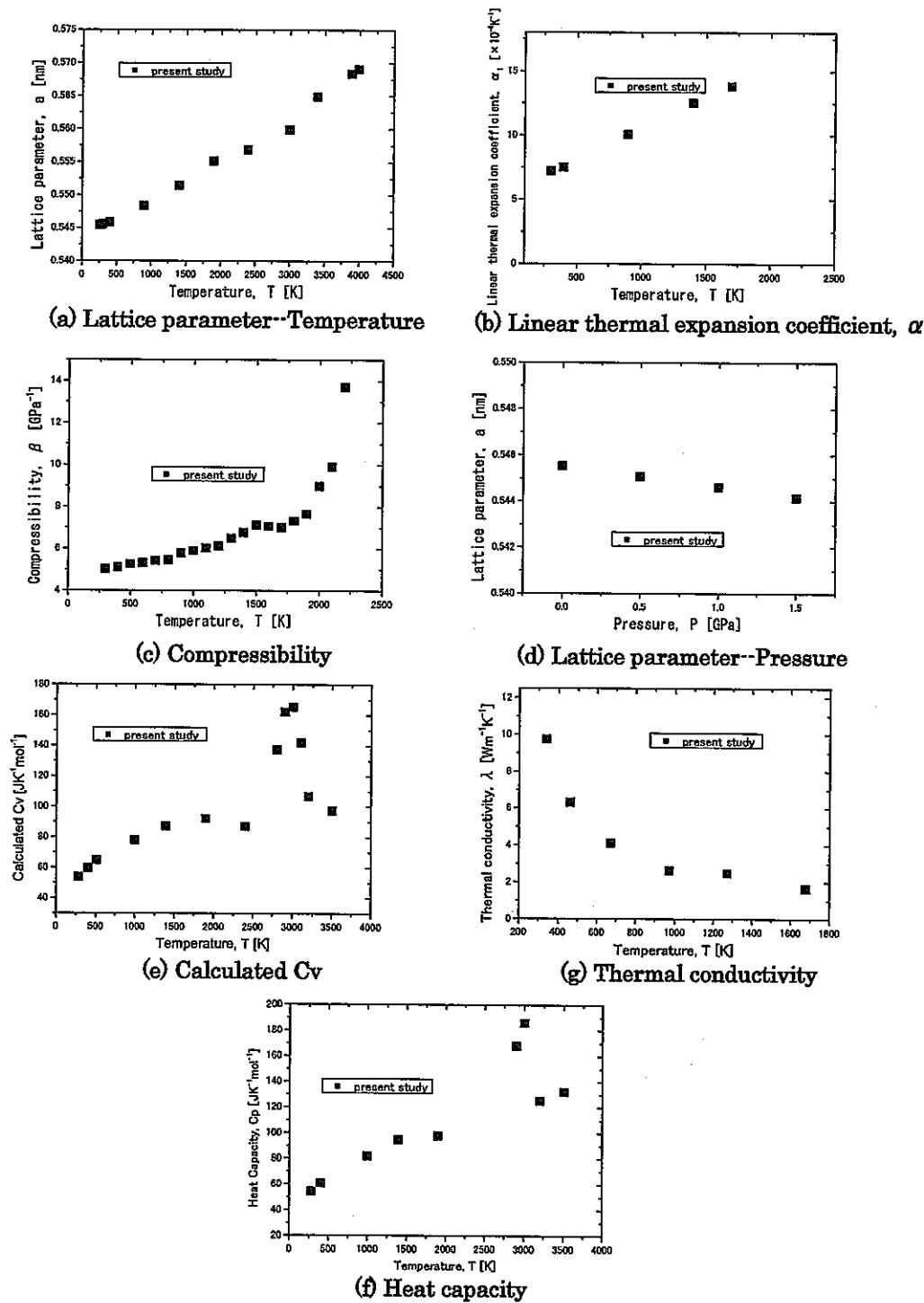


図 2.16 ($\text{U}_{0.67}\text{Pu}_{0.20}\text{Np}_{0.13}\text{O}_2$) の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果

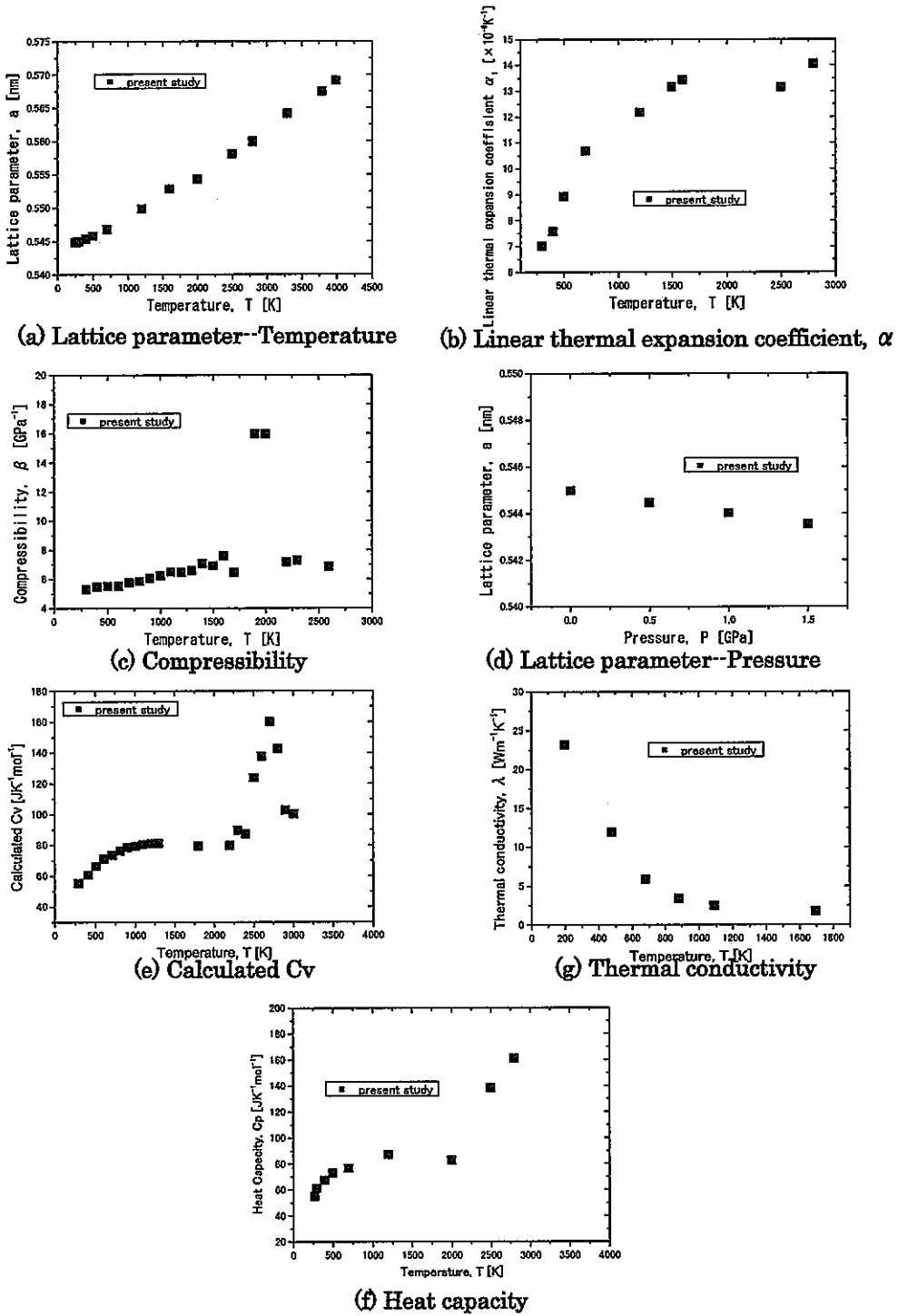


図 2.17 $(\text{U}_{0.65}\text{Pu}_{0.30}\text{Np}_{0.05})\text{O}_2$ の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果

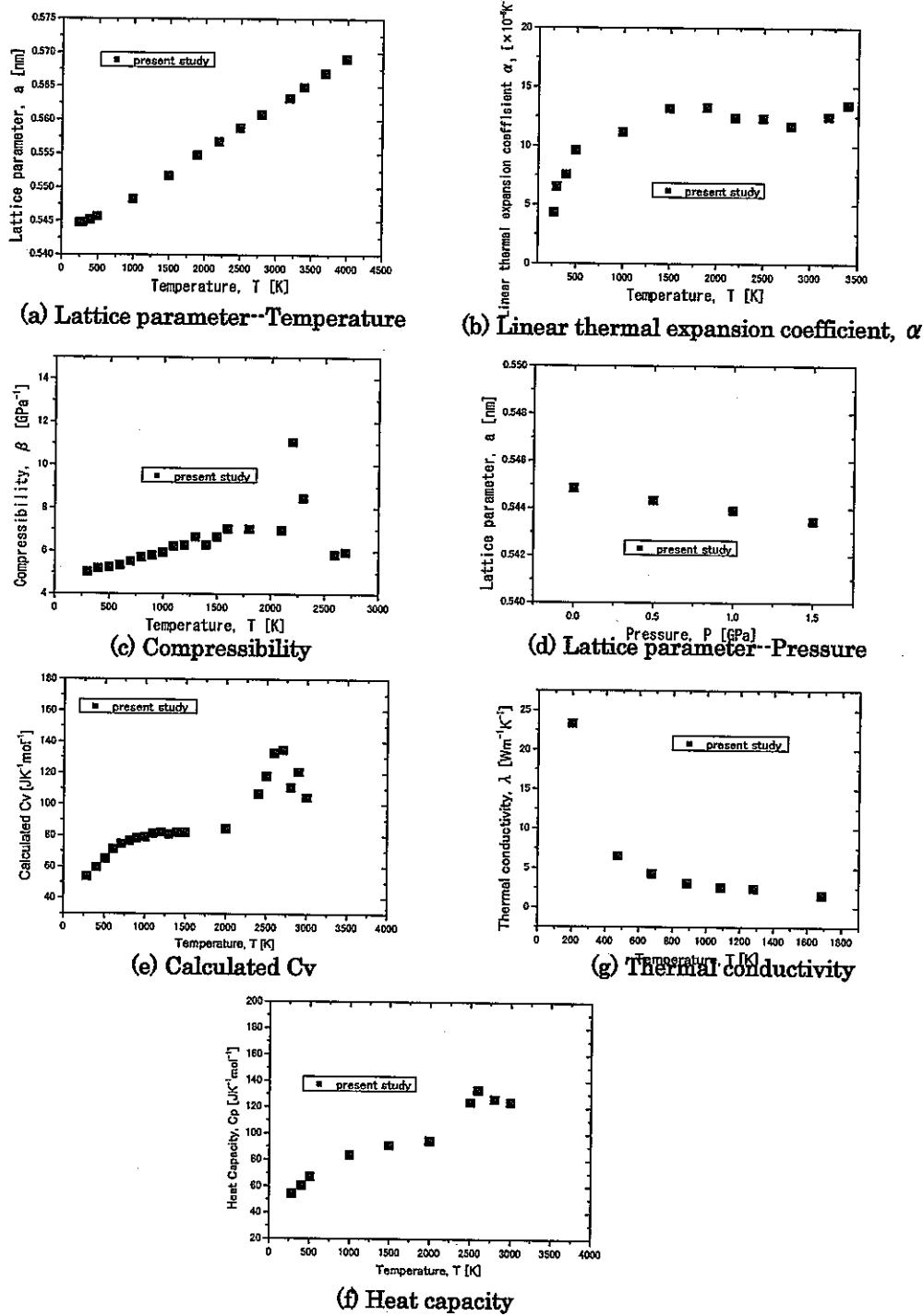


図 2.18 $(U_{0.58}Pu_{0.30}Np_{0.12})O_2$ の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果

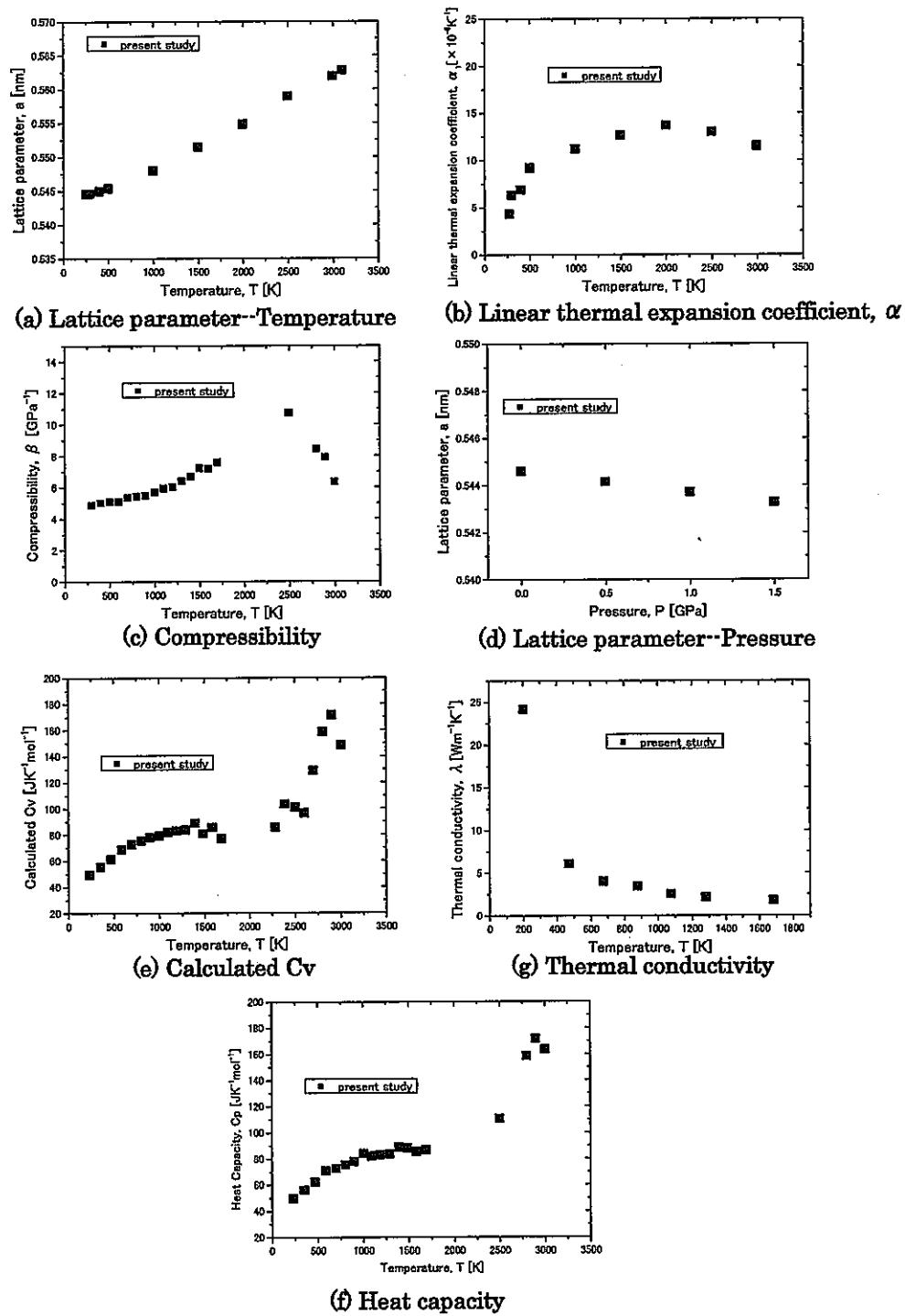


図 2.19 $(U_{0.67}Pu_{0.20}Am_{0.13})O_2$ の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果

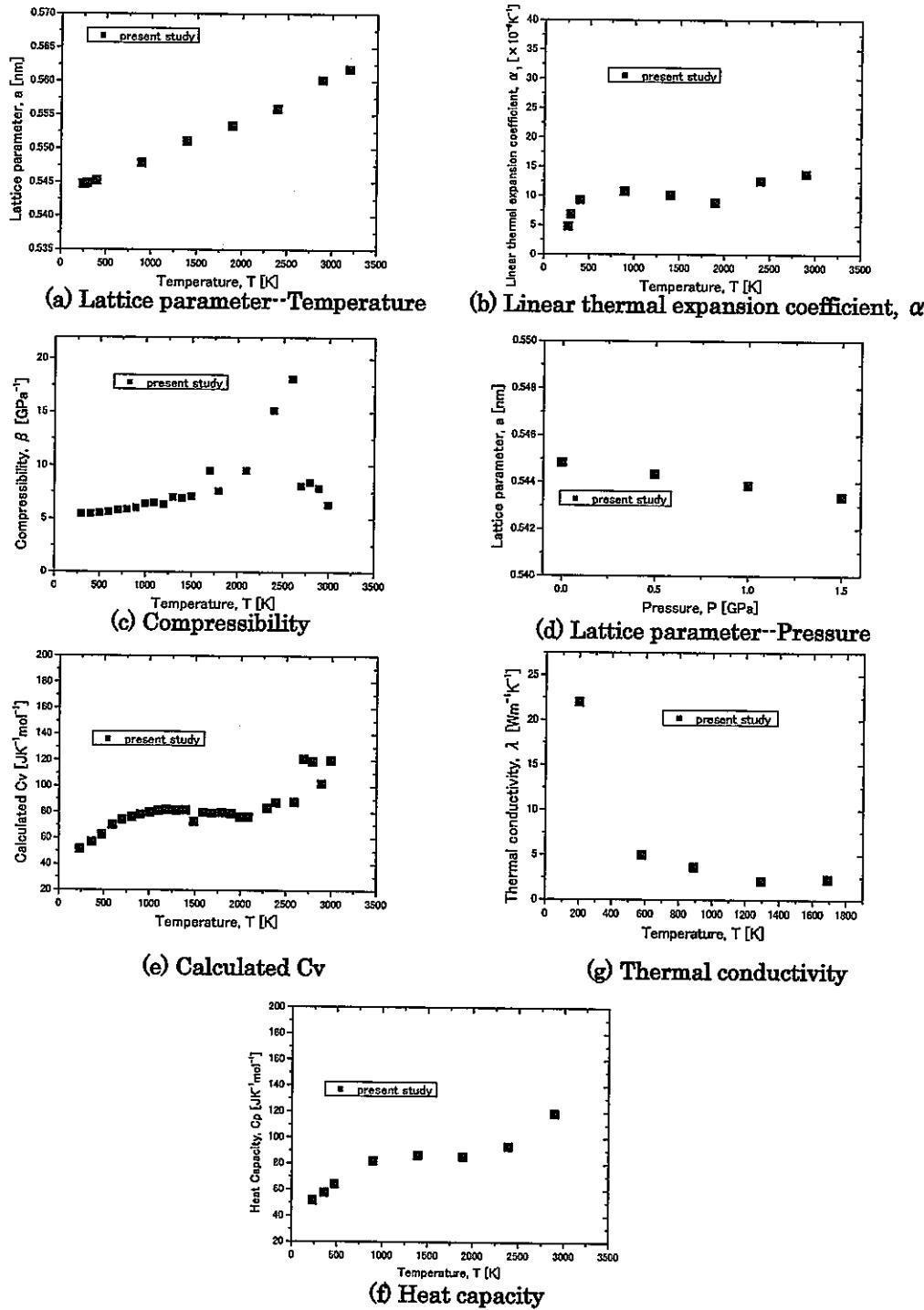


図 2.20 ($U_{0.67}Pu_{0.30}Am_{0.03}$)O₂ の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果

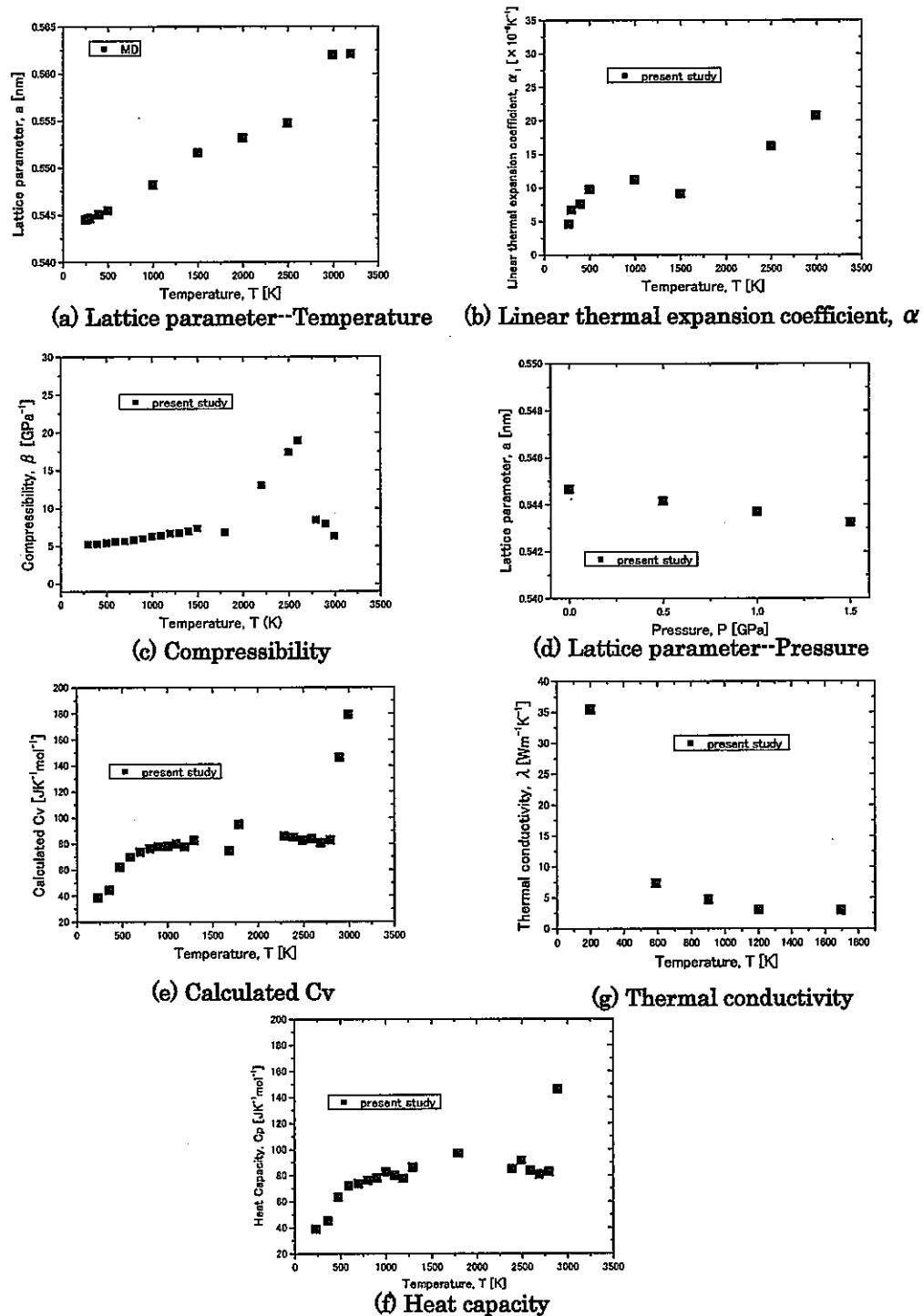


図 2.21 $(U_{0.66}Pu_{0.29}Am_{0.05})O_2$ の格子定数、熱膨張係数、圧縮率、比熱、熱伝導率の MD 計算結果

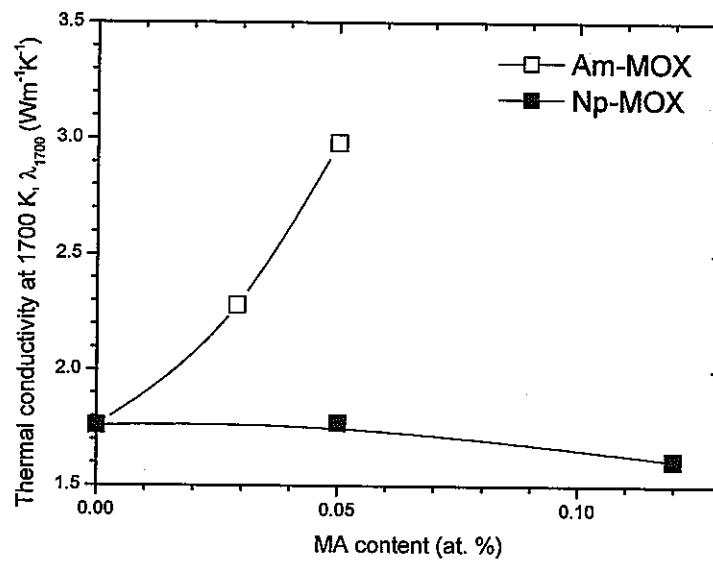


図 2.22 Pu-30 %含有 MOX 燃料の 1700 K における熱伝導率の MA 含有量依存性

3. 化学平衡計算によるアクチニド元素-酸素系状態図評価およびMA含有MOX燃料の酸素ポテンシャル評価

3.1 はじめに

MA含有MOX燃料の熱力学的性質を評価する上で、U-Pu-MA-Oの4元系状態図は必須であるが報告例は極めて少ない。MOX燃料の主要構成元素であるU-Pu-Oの3元系に絞ってみても、図3.1に示すように、限られた温度範囲、組成範囲での状態図は存在するが[1]、完全な3元系状態図の報告ない。本研究ではU-Pu-O3元系状態図はもちろんのこと、さらにそこにNpやAmが添加された4元系の熱力学データを、現有の熱力学平衡計算コード Thermo-Calcにより評価することを試みる。最終的な目標は、 $(U,Pu,MA)O_2$ の酸素ポテンシャルを評価し、別途サイクル機構にて取得される実測データと比較・検討することである。

研究をすすめる手順としては、まず、各アクチニド元素と酸素の2元系について、熱力学データを整備するとともに、状態図を作成した。次いで、U-Pu-Oの3元系について、同様の研究を実施し、U-Pu-O三元系等温断面図の作成を試みた。最後に、実燃料組成である $(Pu_{0.3}U_{0.65}Np_{0.05})O_2$ と $(Pu_{0.3}U_{0.58}Np_{0.12})O_2$ について、酸素ポテンシャルを計算し、実測データと比較した。

3.2. CALPHAD法

3.2.1. 热力学平衡計算コード Thermo-Calc

近年計算機環境の大幅な発展に伴い、各相の熱力学データから化学平衡計算によって短時間で状態図を作成することが可能となった。その代表的な手法の一つにCALPHAD(Calculation of phase diagrams)法がある。CALPHAD法では系全体の自由エネルギーが最小となるように各相の存在割合を決定することが可能である。本研究ではまずO-Pu-U-Np四元系中に存在する各二元系の熱力学データの整理・評価を行い、次にそれら二元系のデータをもとに三元系、四元系の熱力学データを作成する。各二元系については既に多くの研究者によって熱力学データの評価がなされており、本研究ではこれらの文献データ[2-6]を出来る限り利用することとする。CALPHAD法を使った化学平衡計算のソフトウェアは数多くあるが、本研究では状態図を作成するのに最も適しているとされているThermo-Calcを用いた。

3.2.2. 热力学データ

状態図を計算するためには系に存在する各相の熱力学データが必要である。ここでは純物質、化合物、固溶体といった各相の種類に応じた熱力学関数の取り扱いについて述べる。

(1) 純物質および化合物

純物質および化合物の、計算に用いる自由エネルギーGは以下の式であらわされる。

$$G(T) - H_{SER} = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + \dots$$

H_{SER} : 298.15K, 1bar における純物質の安定相のエンタルピー

a, b, c, d, e, f, ... : 定数

T : 絶対温度

(2) 固溶体

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} は以下の式であらわされる。

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

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。

① 理想溶体近似

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。理想溶液近似ではその溶体の自由エネルギー G は、

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

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

であらわされる。

② 正則溶体近似

理想溶体は A と B の相互作用が A 同士や B 同士の相互作用と等しいと仮定したものであり、混合によって熱の出入りや体積変化は無い。しかし現実にはこのような条件が満たされるようなことはほとんどなく、理想溶体近似からのずれを生じる。そのため理想溶体近似には補正項を加える必要がある。一般にそのための補正項は以下の式であらわされる。

$$\Delta G^{ex} = x_A x_B \{L_0 + L_1(x_A - x_B) + L_2(x_A - x_B)^2 + \dots\}$$

ここで L は相互作用パラメータと呼ばれ、

$$L_i = a_i + b_i T + \dots \quad (i=0, 1, 2, \dots)$$

であらわされ、実験的に求められている。

最終的に固溶体の自由エネルギー G は正則溶体近似の下では以下のようにあらわされる。

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

本研究では状態図上に現れる固溶体の熱力学データは正則溶体近似により求めた。

3.2.3. 热力学モデル

(1) 副格子モデル [7]

固溶体を表現するためのモデルは数多くあるが、本研究では副格子モデルを用いた。原子の大きさ、電気陰性度、電荷等が十分に異なる場合、結晶格子中で各々の原子は、違ったサイトに配置される。副格子モデルはこのような原子配置の傾向を考慮したものである。

たとえば O-Pu 二元系中の PuO_{2-x} (fcc-C1, CaF_2 型構造) の場合、結晶構造は図 3.2 のような螢石型構造となる。ここで、

結晶格子中の A サイト ... Pu が配置

結晶格子中の B サイト ... O または空孔 (VA) が配置、

A サイト対 B サイトの比 ... 1:2

として、 PuO_2 (fcc_C1) および PuVA_2 (fcc_C1) の熱力学データを用いて、 $(\text{Pu})(\text{O}, \text{VA})_2$ であらわす。

以上のように実際の結晶中では元素毎に存在する位置は決まっていることが多い。この場合、結晶格子をいくつかのサイトにわけて、それぞれのサイトには決まった元素しか存在できないものとする副格子モデルが有効となる。

(2) モデルの統一

各二元系のデータを一つに統合させる際、各二元系で使用されている各相のモデルが重要となる。同じ相であってもモデルが異なっていると多元系への統合が不可能となるからである。本研究で利用を予定している各文献データにおいては、全ての固相で

Sublattice Model(副格子モデル)が用いられており文献データをそのまま利用できるが、液相に関しては、データにより使用されているモデルが異なるため、液相のモデルを統一する必要がある。

本研究で考慮する O-Pu-U-Np 系は酸素を含むため、イオン結合性を良く模擬するモデルとして知られる Ionic Liquid Model に液相のモデルを統一することとした。このため表 3.1 に示す通り、O-U 系、O-Pu 系、O-Np 系の液相のデータを Ionic Liquid Model で再評価した。

3.3. アクチニド元素 (Pu, U, Np) 一酸素系状態図解析

3.3.1. 二元系状態図解析

(1) 評価手順

O-U、O-Pu、O-Np、Pu-U の 4 種類の二元系データを整理し、平衡状態図の作成を可能にした。各二元系に存在する各相の熱力学データは種々の文献 [2-6] から引用した。化学平衡計算は室温から約 3500 Kまでの範囲で行い、各二元系の既存汎用状態図と比較することで計算の妥当性、信頼性を確認した。また特に O-U 系、O-Pu 系、O-Np 系に関しては、それぞれ fcc_C1 相である $\text{UO}_{2\pm x}$ と PuO_{2-x} 、 NpO_{2-x} の酸素の化学ポテンシャルを計算し、これまでに報告されている実測データと比較した。その後、これらの二元系データを拡張、統合して三元系および四元系の状態図解析を行う。

(2) 热力学パラメータの最適化

本研究では、ここで求めた各二元系状態図を三元系、四元系状態図へと拡張していく。各二元系で整備した熱力学データの妥当性、信頼性を確認しておくことは重要である。基となる二元系のデータが正確であるほど、当然三元系、四元系のデータもより正確なものとなるからである。計算状態図を既存汎用状態図と比較することで、ある程度はデータの妥当性を評価することができるが、これだけでは不充分である。その理由は次の二点である：(i) 計算状態図が実験データ通りに再現できた場合、これは状態図上に存在する各相の熱力学データの相対的大小関係が上手く再現できることになるが、評価したパラメータにより、組成や温度変化に対する各相のギブスエネルギー曲線の変化を的確に再現しているかどうかは不明である；(ii) 評価したパラメータを用いて種々の熱力学的物性を計算する場合、それらの物性は組成や温度変化に対する各相のギブスエネルギー曲線の変化により大きく影響を受ける。従って各状態図が文献データ通りに再現できることに加えて、少なくとも状態図上で着目したい相（例えば O-U 系なら fcc- $\text{UO}_{2\pm x}$ ）の熱力学的物性について計算値と実験データとが合うようにパラメータを評価、調整（最適化）しておく必要がある。

本研究では、fcc_C1 相 ($\text{UO}_{2\pm x}$ 相と PuO_{2-x} 相および NpO_{2-x} 相) における酸素の化学ポテンシャルについて計算値と実験データとが合うようにパラメータを最適化した。化学

ポテンシャルを最適化の基礎とした理由は、(i) 実験データが豊富であること、(ii) ギブスエネルギー曲線の形に直接影響する（または影響を受ける）こと、(iii) 燃料の物性に影響する非常に重要な熱力学量であること等である。

(3) 二元系状態図

Thermo-Calc で計算した O-U、O-Pu、O-Np、Pu-U の各二元系状態図を、既存汎用状態図 [3,4,8-11]とともに図 3.3 から図 3.13 に示す。前述したように全ての系の液相の熱力学データを Ionic Liquid Model で統一している。本研究で計算により求めた状態図は既存汎用状態図とほぼ一致していることが確認できる。O-Pu 系については、fcc_C1 相の亜化学量論組成 (PuO_{2-x}) と fcc-PuO_{1.61} 相との関係を考慮している。fcc_C1 構造を持つ PuO_{1.61} は、本来 fcc_C1 相の亜化学量論組成 (PuO_{2-x}) の下限組成であるため、fcc_C1 相と fcc-PuO_{1.61} 相が二つの異なる相として同時に存在することはない。そこで、今回の計算では fcc-PuO_{1.61} (β -PuO_{1.61}) を独立した相とはせず、fcc_C1 相の亜化学量論組成 (PuO_{2-x}) の下限組成を拡張することにより、これを表現するよう試みた。今回の計算結果では、fcc_C1 相の亜化学量論組成 (PuO_{2-x}) の下限組成は約 PuO_{1.81} となった。また fcc_C1 相の最高温度は 2740K 程度で、この値は Zhang ら [4] が評価した値と良く一致している。

最適化後の熱力学データを用いて計算した $\text{UO}_{2\pm x}$ 相の酸素の化学ポテンシャルを文献データ [3]とともに図 3.14 に示す。計算結果が文献データと良く一致していることが確認できる。O-Pu 系においても同様に、fcc_C1 相 (PuO_{2-x} 相) の酸素の化学ポテンシャルに対し実験データを用いて熱力学データの最適化を行った。 PuO_{2-x} の酸素ポテンシャルの実験データ [12-15]を図 3.15 に示す。今回はこれらの実験データの中から Woodley (○)、Tetenbaum (△) 及び Alexander (□) のデータを用いた。Besmann (×) のデータは他のデータとの整合性がとれていないため本研究では用いなかった。最適化後の熱力学データを用いて計算した PuO_{2-x} 相の酸素の化学ポテンシャルを文献データとともに図 3.16 に示す。計算結果が文献データと良く一致していることが確認できる。また、図 3.17 に示した最適化後の熱力学データを用いて計算した NpO_{2-x} 相の酸素の化学ポテンシャルも文献データ [16]と良く一致している。

(4) PuO_2 - UO_2 擬二元系状態図

PuO_2 と UO_2 は共に fcc_C1 構造（螢石型構造）を有し、全組成領域で固溶体を形成するものの、 PuO_2 - UO_2 疑二元系の理想性は明らかではない。Beauvy [17]は PuO_2 - UO_2 固溶体について研究し、20mol%までの PuO_2 低濃度組成領域における比熱等の実験データによりこの系の理想溶体からのずれの可能性を示した。一方 Carbajo ら [18]は、近年発表された MOX 燃料の熱物理特性に関するレビュー中で、 PuO_2 - UO_2 固溶体がほぼ理想溶体であるとしている。彼らはまた、 PuO_2 - UO_2 固溶体の比熱を組成から Neumann-Kopp

則によって評価することも推奨している。

そこで暫定的に $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 固溶体を理想溶体として取り扱うこととし、この場合の各計算結果と文献データの比較から $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 固溶体の理想性に関して考察を試みた。図 3.18 に、 $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 固溶体を理想溶体とした場合の熱容量の計算結果を文献データ [19] と共に示す。Beauvy が指摘した低 PuO_2 濃度領域（ここでは $\text{Pu}_{0.25}\text{U}_{0.75}\text{O}_2$ ）において、計算結果と文献データとが良く一致していることが分かる。熱容量は基本的にエンタルピーを温度で微分したもの ($C_p = dH / dT$) であるから、この一致は $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 間の相互作用パラメータの温度依存性が無視できるほど小さい（または全く無い）ことを示す。また、2700K 以上の高温部に見られる計算結果と文献データとの差異は、固体 PuO_2 のデータ不足のためである（ PuO_2 の融点 : 2698K）。

図 3.19 では、同様に $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 固溶体を理想溶体として計算した状態図を、低 PuO_2 組成領域について、Carbajo らによって推奨されている状態図と比較した。ここでも計算結果と文献データとが良く一致している。従って $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 疑二元系において理想性からのずれがあったとしても、そのずれは無視できるほど小さく、この系を理想溶体で模擬するのは妥当であると考えられる。全組成領域における $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 疑二元系既存汎用状態図 [20] および計算により求めた状態図を、それぞれ図 3.20 および図 3.21 として示した。

3.3.2. 三元系状態図解析

(1) 三元系への拡張

O-U-Pu 三元系状態図の作成を、 O-U 、 O-Pu 、 Pu-U の 3 種類の二元系に存在する相の熱力学データを基に行った。三元系状態図を評価する際に使用した熱力学モデルを表 3.2 に示す。今回の計算において、三元系状態図を評価する際にモデルの拡張を要した相、即ち O 、 Pu 、 U の全ての元素が含まれている相は、LIQUID 相と fcc_C1 相であることが確認できる。この LIQUID 相と fcc_C1 相について、三元系にする為に新たに必要となる熱力学パラメータを評価する必要がある。具体例としてここでは fcc_C1 相について述べる。

O-U 、 O-Pu 各二元系と O-Pu-U 三元系における fcc_C1 相の熱力学モデルと考慮する必要のある相互作用を表 3.3 に示す。各二元系で使用していた fcc_C1 相の熱力学データを三元系に拡張する際、新たに 4 つの相互作用を考慮しなければならないことがわかる。これら新たに考慮する必要のある相互作用は理想溶体モデルで近似した。つまり相互作用パラメータをゼロとして計算を実施した。今回の計算では正則溶体モデルを使用し、二元系で行ったように fcc_C1 相 ($\text{UO}_{2\pm x}$ 相または $\text{PuO}_{2\pm x}$ 相) における酸素の化学ポテンシャルについて計算値と実験データとが合うようにパラメータを最適化した。なお LIQUID 相については、比較するデータ不足のため、前回と同様に新たに考慮する必要のある相互作用は理想溶体モデルで近似している。

(2) 三元系状態図

図 3.22 は三元系に拡張した際生じた新たな相互作用を全て理想溶体モデルで近似して計算した、1273 K における三元系等温断面図である。fcc 相の超化学量論組成側における酸素の固溶限が文献データ（図 3.1）と比較して極端に小さくなっていることが分かる。そこで、前述の様に fcc 相に関するこれらの相互作用を正則溶体モデルで近似して、酸素ポテンシャルの実験データ [12, 21, 22]を基に最適化したパラメータを用いて計算した 1273 K における三元系等温断面図が図 3.23 である。評価したパラメータを表 3.4 に示す。図 3.22 と比較して、fcc 相の非化学量論組成領域が拡張されている。これは、fcc 相付近を拡大して示した図 3.24 及び図 3.25 から明らかである。特に高 U 濃度領域では超化学量論組成側、高 Pu 濃度領域では亜化学量論組成側への拡張が顕著である。

最適化後の熱力学パラメータを用いて計算した $\text{Pu}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2\pm x}$ の酸素の化学ポテンシャルを文献データ [12, 21, 22]とともに図 3.26 に示す。比較のため、新たなパラメータを全て理想溶体モデルで近似した場合の計算結果も併せて示してある。 $\text{Pu}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2\pm x}$ を理想溶体として扱った場合、亜化学量論組成側 (1273K)、超化学量論組成側 (1573K) 共に、酸素の化学ポテンシャルは文献データとかなり大きなずれを生じるが、今回評価したパラメータを用いることにより、文献データと良い一致を示す計算結果が得られた。

次に、O-Pu-U 系の相平衡に及ぼす温度の影響を考察するために計算した、773K および 1773K における三元系等温断面図を図 3.27 から図 3.30 に示す。これらの温度における O-Pu-U 三元系等温断面図の文献データは存在せず、本研究で始めて評価した。燃料の挙動を評価する上で重要な fcc 相は、温度上昇と共に広い組成領域を有するようになることが図 3.25、図 3.28 及び図 3.30 より確認できる。特に 1773K においては、高 U 濃度領域でも亜化学量論組成側にかなり広い組成領域を有するようになり、Pu : U 比が約 1 : 1 で組成幅が最大となる計算結果が得られた。

3.3.3. $(\text{Pu}, \text{U}, \text{Np})\text{O}_2$ 四元系の酸素ポテンシャル計算

O-U-Pu-Np 四元系状態図の作成を目指す前段階として、O-U、O-Pu、O-Np の 3 種類の二元系の熱力学データを用いて $(\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.7})\text{O}_2$ 、 $(\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.65}\text{Np}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $(\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.58}\text{Np}_{0.12})\text{O}_2$ の fcc_C1 相の酸素ポテンシャルを 850°C～1700°C の各温度で計算した。fcc_C1 相中の U、Pu、Np 間での相互作用は理想溶体として計算した。各二元系で使用していた fcc_C1 相の熱力学データを四元系に拡張する際、表 3.3 に示した三元系への拡張で考慮した相互作用に加えて、さらに表 3.5 に示した 5 つの相互作用を考慮する必要がある。それら 5 つの相互作用パラメータをここではまずゼロとして計算し、核燃料サイクル開発機構で実施された実験データ[23]と共にプロットしたものが図 3.31 である。使用した熱力学的パラメータは表 3.6 にまとめてある。図 3.31 より、計算した酸素ポテンシャルと実験デ

ータが良く一致していることが確認できる。このことは、O-Pu-U 三元系に Np を加えても、あらたに Np の関係する相互パラメータを最適化する必要がないこと、すなわち、Np の存在は O-Pu-U-Np 四元系には影響しないことを意味している。

3.4. まとめ

MA 含有 MOX 燃料の熱力学的性質を評価する上で、必要不可欠な O-Pu-U-Np 四元系について、存在する各相の熱力学データを整備し、CALPHAD 法を用いて平衡状態図を作成した。O-Pu, O-U, O-Np, Pu-U 各二元系における計算状態図は既存汎用状態図と良く一致した。また O-U 系 O-Pu 系 O-Np 系中の fcc_C1 相 ($\text{UO}_{2\pm x}$ 相、 PuO_{2-x} 相、 NpO_{2-x} 相) の酸素の化学ポテンシャルが、報告されている実測データと良く一致することを確認した。O-Pu, O-U 各二元系の熱力学データを用いて三元系に統合、拡張することで UO_2-PuO_2 摊二元系状態図を作成した。三元系に拡張する際に新たに必要となるパラメータは $\text{Pu}_y \text{U}_{1-y}\text{O}_{2\pm x}$ の酸素の化学ポテンシャルデータを用いて評価し、最適と考えられる値を得た。これらのパラメータを用いて計算した O-Pu-U 三元系状態図は、 $\text{Pu}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2\pm x}$ を理想溶体モデルで近似した計算結果よりも広い fcc 相領域を有した。また 773K、1273K 及び 1773K の O-Pu-U 三元系状態図より、燃料の挙動を評価する上で重要な fcc 相は、温度上昇と共に広い組成領域を有するようになることが示唆された。さらに、得られた O-Pu-U 三元系データに O-Np 二元系の熱力学データを加えることにより (Pu, U, Np) O_2 の fcc_C1 相の酸素ポテンシャル計算を行った。計算結果は、サイクル機構において得られた酸素ポテンシャルの実験値と良く一致した。この際、新たに加えた Np に関する相互作用パラメータの最適化は必要がないこと、すなわち、この四元系においては Np の存在は影響を与えないことが分かった。今後、Am 含有 MOX 燃料についても同様の計算を行い、既にサイクル機構において得られている Am-MOX、Am/Np-MOX の実験結果と比較検討を行う。

参考文献

- [1] IAEA, "The Plutonium-Oxygen and Uranium-Plutonium-Oxygen Systems: A Thermodynamic Assessment", Technical Report Series, No. 79, Vienna, (1967).
- [2] M. Kurata et al., Calphad, 23[3-4] (1999) pp. 305-337.
- [3] P. Y. Chevalier et al., J. Nucl. Mater., 257 (1998) pp. 213-255.
- [4] H. Zhang et al., Netherlands Energy Research Foundation ECN, Report ECN-I-96-046 (1996).
- [5] A. T. Dinsdale, CALPHAD, 15 [4] (1991) pp. 317-425.
- [6] SGTE Pure Substance Database (Edit. 1998), Provided by GTT Technol., Germany, (1998).
- [7] N.Dupin et al., Journal of Nuclear Materials, 275, (1999), pp. 287-295.
- [8] T.B. Massalski, editor-in-chief, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, (1990).
- [9] (財) 原子力安全協会、「軽水炉燃料のふるまい」、平成 10 年 8 月。
- [10] E. H. P. Cordfunke, and R. J. M. Konings, "Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products," North-Holland, Amsterdam, The Netherland (1990).
- [11] K. Richter, C. Sari, J.Nucl. Mater, 148(1987)266-271.
- [12] R. E. Woodley, J. Nucl. Mater., 96 (1981) pp. 5-14.
- [13] M. Tetenbaum, Am. Ceram. Soc. Symp. Ser., 216 (1983) pp. 109-122.
- [14] C. A. Alexander, data presented at the Libby-Cockcraft Exchange Meeting on Phase Diagrams and Thermodynamics of Fuel Materials, May (1968).
- [15] T. M. Besmann et al., Trans. Am. Nucl. Soc., 45 (1983) pp. 280-281.
- [16] W. Bartscher, C. Sari, J. Nucl. Mater., 140(1986)91-93.
- [17] M. Beauvy, J. Nucl. Mater., 188 (1992) pp. 232-238.
- [18] J. J. Carbajo, G. L. Yoder, S. G. Popov, and V. K. Ivanov, J. Nucl. Mater., 299 (2001) pp. 181-198.
- [19] R. L. Gibby, L. Leibowitz, J. F. Kerrisk, and D. G. Clifton, J. Nucl. Mater., 50 (1974) pp. 155-161.
- [20] W.L. Lyon and W.E. Baily, J. Nucl. Mater., 32 (1967) pp. 332-339.
- [21] R. E. Woodley, and M. G. Adamson, J. Nucl. Mater., 82 (1979) pp. 65-75.
- [22] G. R. Chilton, and J. Edwards, in Thermodynamics of Nuclear Materials 1979, Vol. I, IAEA Vienna (1980) pp. 357-368.
- [23] 加藤ら, サイクル機構技報, No.10, (2001).

表 3.1 液相のモデルの統一

液相のモデル			必要な操作
U-Pu	Substitutional	(U,Pu)	そのまま適用可能
O-U	Associated	(O,U, UO_2)	Ionic Liquid で再評価 $(\text{U}^{+4})_{\text{P}}(\text{O}^{-2}, \text{VA}^{-Q}, \text{O})_{\text{Q}}$
O-Pu	Associated	(O,Pu, PuO_2)	Ionic Liquid で再評価 $(\text{Pu}^{+4})_{\text{P}}(\text{O}^{-2}, \text{VA}^{-Q}, \text{Pu}_2\text{O}_3, \text{O})_{\text{Q}}$
O-Np	Associated	(O,Np, NpO_2)	Ionic Liquid で再評価 $(\text{Np}^{+4})_{\text{P}}(\text{O}^{-2}, \text{VA}^{-Q}, \text{O})_{\text{Q}}$

Q : 陽イオンの平均価数 (この場合は+4)

P : 陰イオンの平均価数 ($=2y_{\text{o}-2}+4y_{\text{VA}}$)

表 3.2 O-Pu-U 三元系状態図作成に用いた相とその熱力学モデル

相名	モデル中の相名	副格子モデル
LIQUID	LIQUID	$(Pu^{+4}, U^{+4})_P(O^{-2}, VA^{-Q}, Pu_2O_3, O)_Q$ $P=2y_{O_2}+Qy_{VA}$ $Q=4y_{U+4}+4y_{Pu+4}$
α -Pu	ALPHA_PU	$(Pu)_1$
β -Pu	BETA_PU	$(Pu, U)_1$
γ -Pu	GAMMA_PU	$(Pu, U)_1$
δ -Pu	FCC_A1	$(Pu, U)_1(VA)_1$
δ' -Pu	TETRAGONAL_PU	$(Pu, U)_1$
ε -Pu, γ -U	BCC_A2	$(Pu, U)_1(VA)_3$
α -U	ORTHORHOMBIC_U	$(Pu, U)_1$
β -U	TETRAGONAL_U	$(Pu, U)_1$
ζ	ZETA	$(Pu, U)_1$
η	ETA	$(Pu, U)_1$
Pu_2O_3	PU2O3	$(Pu)_2(O)_3$
$PuO_{1.52}$	BCC_PU100O152	$(Pu)_{100}(O)_{152}$
α -PuO _{1.61}	BCC_PU100O161	$(Pu, VA)_{100}(O)_{161}$
PuO_2, UO_2	FCC_C1	$(Pu, U, VA)_1(O, VA)_2$
U_4O_9	U4O9	$(U)_4(O)_9$
U_3O_8	U3O8	$(U)_3(O)_8$
UO_3	UO3	$(U)_1(O)_3$

表 3.3 热力学データの三元系への拡張 (fcc_C1 相の場合)

系	モデル (FCC_C1)	考慮する必要のある相互作用
O-Pu 系	(Pu) ₁ (O,VA) ₂	(Pu) ₁ (O) ₂ - (Pu) ₁ (VA) ₂
O-U 系	(U,VA) ₁ (O,VA) ₂	(U) ₁ (O) ₂ - (U) ₁ (VA) ₂ (VA) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂ (U) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (O) ₂ (U) ₁ (VA) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂
O-Pu-U 系	(Pu,U,VA) ₁ (O,VA) ₂	(Pu) ₁ (O) ₂ - (Pu) ₁ (VA) ₂ (U) ₁ (O) ₂ - (U) ₁ (VA) ₂ (VA) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂ (Pu) ₁ (O) ₂ - (U) ₁ (O) ₂ (Pu) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (O) ₂ (U) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (O) ₂ (Pu) ₁ (VA) ₂ - (U) ₁ (VA) ₂ (Pu) ₁ (VA) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂ (U) ₁ (VA) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂

網掛けしている相互作用を新たに考慮する必要がある

表 3.4 三元系への拡張の際に評価した熱力学パラメータ

Gibbs energy functions		Parameters (J/mol)	Temperature range (K)
G_{PuO_2}	=	$-1087288.7 - 5.8418 \times 10^{-3} T^2 - 2.2924167 \times 10^{-11} T^3 + 913505 T^{-1}$ $+505.66828T$	$-83.319199 T \ln T$ 298 < T < 4000
G_{PuVA_2}	=	$+42603.691 + 80.301382T - 18.1258T \ln T - 0.02241T^2 - 0.00134493T^2$ $+33394.038 + 236.786603T$	$-42.4187 T \ln T$ 298 < T < 400 400 < T < 944 944 < T < 4000
G_{UO_2}	=	$+2.63443 \times 10^{-7} T^3 + 579325 T^{-1}$ $+35537.844 + 232.961553T - 42.248 T \ln T$	$+35537.844 + 232.961553T - 42.248 T \ln T$ 289 < T < 1500 1500 < T < 2670 2670 < T < 4000
G_{UVA_2}	=	$-1112055.29 - 0.00610305T^2$ $+1.7213 \times 10^{-7} T^3 + 649010 T^{-1}$ $-4.426050 \times 10^{-6} T^3 + 38568 T^{-1}$ $+27478.2 + 292.121093T - 48.66 T \ln T$	$+433.851907T - 74.6514 T \ln T$ 298 < T < 955 955 < T < 4000
G_{VAO_2}	=	$+93038.3 - 51.0061T - 22.2720 T \ln T - 0.0101978 T^2$ $+1.32369 \times 10^{-6} T^3 - 76730.0 T^{-1}$ $+86862.5 + 25.3198T - 33.6276 T \ln T - 0.0011916 T^2$ $+1.35620 \times 10^{-8} T^3 + 525810 T^{-1}$ $+72026.5 + 62.5193T - 37.9072 T \ln T - 0.000850486 T^2$ $+2.14420 \times 10^{-8} T^3 + 8766400 T^{-1}$	$-26.9182 T \ln T$ 298 < T < 1000 1000 < T < 3300 3300 < T < 4000
G_{VAVA_2}	=	+0	298 < T < 4000
$L_{\text{Pu:O,VA}}^0$	=	+90000+68T	298 < T < 4000
$L_{\text{Pu:O,VA}}^1$	=	-935000-196T	298 < T < 4000
$L_{\text{Pu:O,VA}}^2$	=	+787200	298 < T < 4000
$L_{\text{U:O,VA}}^0$	=	+88353.17-32.37686T	298 < T < 4000
$L_{\text{U:O,VA}}^1$	=	+42858.36	298 < T < 4000
$L_{\text{VA:O,VA}}^0$	=	+0	298 < T < 4000
$L_{\text{Pu,U:O}}^0$	=	+0	298 < T < 4000
$L_{\text{Pu,VA:O}}^0$	=	-205000	298 < T < 4000
$L_{\text{Pu,VA:O}}^1$	=	+0	298 < T < 4000
$L_{\text{Pu,VA:O}}^2$	=	+600000	298 < T < 4000
$L_{\text{U,VA:O}}^0$	=	+184216.70+135.94271T	298 < T < 4000
$L_{\text{U,VA:O}}^1$	=	-1422742.46	298 < T < 4000
$L_{\text{U,VA:O}}^2$	=	+782551.16	298 < T < 4000
$L_{\text{Pu,U:VA}}^0$	=	-340000	298 < T < 4000
$L_{\text{Pu,U:VA}}^1$	=	+1189000	298 < T < 4000
$L_{\text{Pu,U:VA}}^2$	=	-1500000	298 < T < 4000
$L_{\text{Pu,VA:VA}}^0$	=	+0	298 < T < 4000
$L_{\text{U,VA:VA}}^0$	=	+0	298 < T < 4000

表 3.5 热力学データの四元系への拡張 (fcc_C1 相の場合)

系	モデル (FCC_C1)	考慮する必要のある相互作用
O-Pu 系	(Pu) ₁ (O,VA) ₂	(Pu) ₁ (O) ₂ - (Pu) ₁ (VA) ₂
O-U 系	(U, VA) ₁ (O,VA) ₂	(U) ₁ (O) ₂ - (U) ₁ (VA) ₂ (VA) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂ (U) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (O) ₂ (U) ₁ (VA) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂
O-Np 系	(Np) ₁ (O,VA) ₂	(Np) ₁ (O) ₂ - (Np) ₁ (VA) ₂
O-Pu-U 系	(Pu,U,VA) ₁ (O,VA) ₂	(Pu) ₁ (O) ₂ - (Pu) ₁ (VA) ₂ (U) ₁ (O) ₂ - (U) ₁ (VA) ₂ (VA) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂ (Pu) ₁ (O) ₂ - (U) ₁ (O) ₂ (Pu) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (O) ₂ (U) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (O) ₂ (Pu) ₁ (VA) ₂ - (U) ₁ (VA) ₂ (Pu) ₁ (VA) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂ (U) ₁ (VA) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂
O-Pu-U-Np 系	(Pu,U,Np,VA) ₁ (O,VA) ₂	(Pu) ₁ (O) ₂ - (Pu) ₁ (VA) ₂ (U) ₁ (O) ₂ - (U) ₁ (VA) ₂ (Np) ₁ (O) ₂ - (Np) ₁ (VA) ₂ (VA) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂ (Pu) ₁ (O) ₂ - (U) ₁ (O) ₂ (Pu) ₁ (O) ₂ - (Np) ₁ (O) ₂ (Pu) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (O) ₂ (U) ₁ (O) ₂ - (Np) ₁ (O) ₂ (U) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (O) ₂ (Np) ₁ (O) ₂ - (VA) ₁ (O) ₂ (Pu) ₁ (VA) ₂ - (U) ₁ (VA) ₂ (Pu) ₁ (VA) ₂ - (Np) ₁ (VA) ₂ (Pu) ₁ (VA) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂ (U) ₁ (VA) ₂ - (Np) ₁ (VA) ₂ (U) ₁ (VA) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂ (Np) ₁ (VA) ₂ - (VA) ₁ (VA) ₂

網掛けしている相互作用を新たに考慮する必要がある

表 3.6 四元系への拡張の際に評価した熱力学パラメータ

Gibbs energy functions		Parameters (J/mol)	Temperature range (K)
G_{PuO_2}	=	-1087288.7 -5.8418x10 ⁻³ T ² -2.2924167x10 ⁻¹¹ T ³ +913505T ⁻¹	-83.319199TlnT 298<T<4000
G_{PuVA_2}	=	+42603.691+80.301382T-18.1258TlnT-0.02241T ²	298<T<400
	=	+33394.038+236.786603T-42.4187TlnT	
	=	-0.00134493T ²	400<T<944
	=	+2.63443x10 ⁻⁷ T ³ +579325T ⁻¹	944<T<4000
	=	+35537.844+232.961553T-42.248TlnT	
G_{UO_2}	=	-1112055.29 -0.00610305T ²	+433.851907T -74.6514TlnT 289<T<1500
	=	+1.7213x10 ⁻⁷ T ³ +649010T ⁻¹	
	=	-1707426.87+4369.94495T-604.679TlnT+0.205276T ²	1500<T<2670
	=	-1.58314833x10 ⁻⁵ T ³ +126580500T ⁻¹	2670<T<4000
	=	-1303255.56+1218.63701T-167.038TlnT	
G_{UVA_2}	=	+41592.266 +0.00125156T ²	+130.955151T -26.9182TlnT 298<T<955
	=	-4.426050x10 ⁻⁶ T ³ +38568T ⁻¹	955<T<4000
	=	+27478.2+292.121093T-48.66TlnT	
G_{NpO_2}	=	-1059069.6+469.04396T-80.332802TlnT-0.0033890400	
	=	T ² +828430.00T ⁻¹	298<T<4000
G_{NpVA_2}	=	+50241.888-57.531347T+4.0543TlnT-0.04127725T ²	
	=	-402857T ⁻¹	289<T<553
	=	-7015.112+664.27337T-102.523TlnT+0.0284592T ²	
	=	-2.483917x10 ⁻⁶ T ³ +4796910T ⁻¹	553<T<1799
	=	+37907.264+255.780866T-45.3964TlnT	1799<T<4000
G_{VAO_2}	=	+93038.3-51.0061T-22.2720TlnT-0.0101978T ²	
	=	+1.32369x10 ⁻⁶ T ³ -76730.0T ⁻¹	298<T<1000
	=	+86862.5+25.3198T-33.6276TlnT-0.0011916T ²	
	=	+1.35620x10 ⁻⁸ T ³ +525810T ⁻¹	1000<T<3300
	=	+72026.5+62.5193T-37.9072TlnT-0.000850486T ²	
	=	+2.14420x10 ⁻⁸ T ³ +8766400T ⁻¹	3300<T<4000
G_{VAVA_2}	=	+0	298<T<4000
$L_{\text{Pu,O,VA}}^0$	=	+90000+68T	298<T<4000
$L_{\text{Pu,O,VA}}^1$	=	-935000-196T	298<T<4000
$L_{\text{Pu,O,VA}}^2$	=	+787200	298<T<4000
$L_{\text{U,O,VA}}^0$	=	+88353.17-32.37686T	298<T<4000
$L_{\text{U,O,VA}}^1$	=	+42858.36	298<T<4000
$L_{\text{Np,O,VA}}^0$	=	+12498.8561+681.601745T	298<T<4000
$L_{\text{Np,O,VA}}^1$	=	-17301.578-749.30885T	298<T<4000
$L_{\text{VA,O,VA}}^0$	=	+0	298<T<4000
$L_{\text{Pu,U,O}}^0$	=	+0	298<T<4000
$L_{\text{Pu,Np,O}}^0$	=	+0	298<T<4000
$L_{\text{Pu,VA,O}}^0$	=	-205000	298<T<4000
$L_{\text{Pu,VA,O}}^1$	=	+0	298<T<4000
$L_{\text{Pu,VA,O}}^2$	=	+600000	298<T<4000

$L_{U,Np,O}^0$	=	+0	
$L_{U,VA,O}^0$	=	+184216.70+135.94271T	298<T<4000
$L_{U,VA,O}^1$	=	-1422742.46	298<T<4000
$L_{U,VA,O}^2$	=	+782551.16	298<T<4000
$L_{Np,VA,O}^0$	=	+0	
$L_{Pu,U:VA}^0$	=	-340000	298<T<4000
$L_{Pu,U:VA}^1$	=	+1189000	298<T<4000
$L_{Pu,U:VA}^2$	=	-1500000	298<T<4000
$L_{Pu,Np,VA}^0$	=	+0	298<T<4000
$L_{Pu,VA,VA}^0$	=	+0	298<T<4000
$L_{U,Np,VA}^0$	=	+0	298<T<4000
$L_{U,VA,VA}^0$	=	+0	298<T<4000
$L_{Np,VA,VA}^0$	=	+0	298<T<4000

網掛けしている熱力学関数、相互作用を新たに加える必要がある

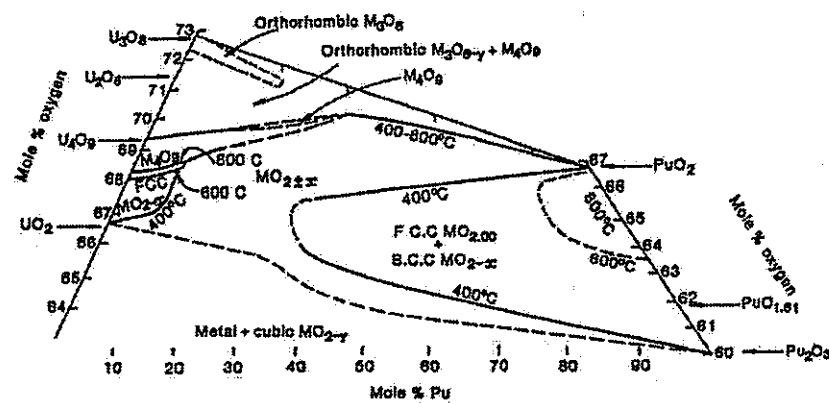


図 3.1 O-Pu-U 三元系既存状態図 [1]

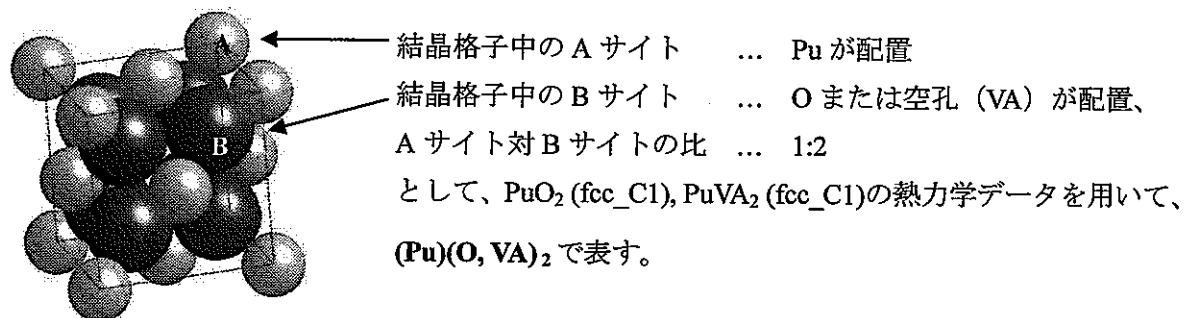


図 3.2 PuO₂ (fcc-C1, CaF₂型構造)における副格子モデル

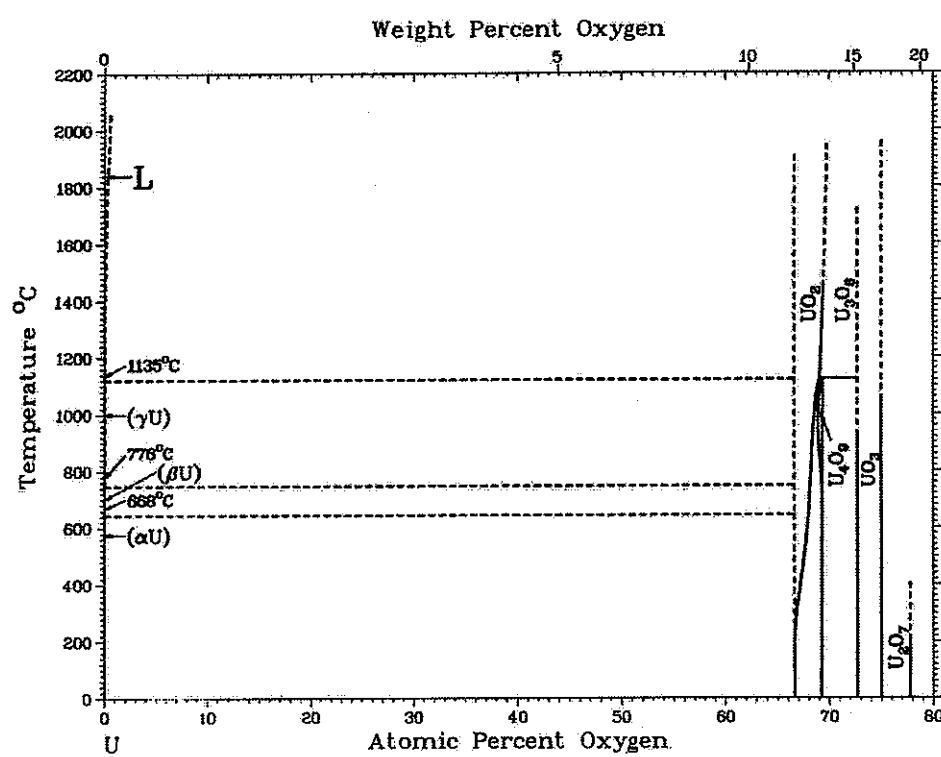


図 3.3 O-U 二元系状態図（文献データその 1 [8]）

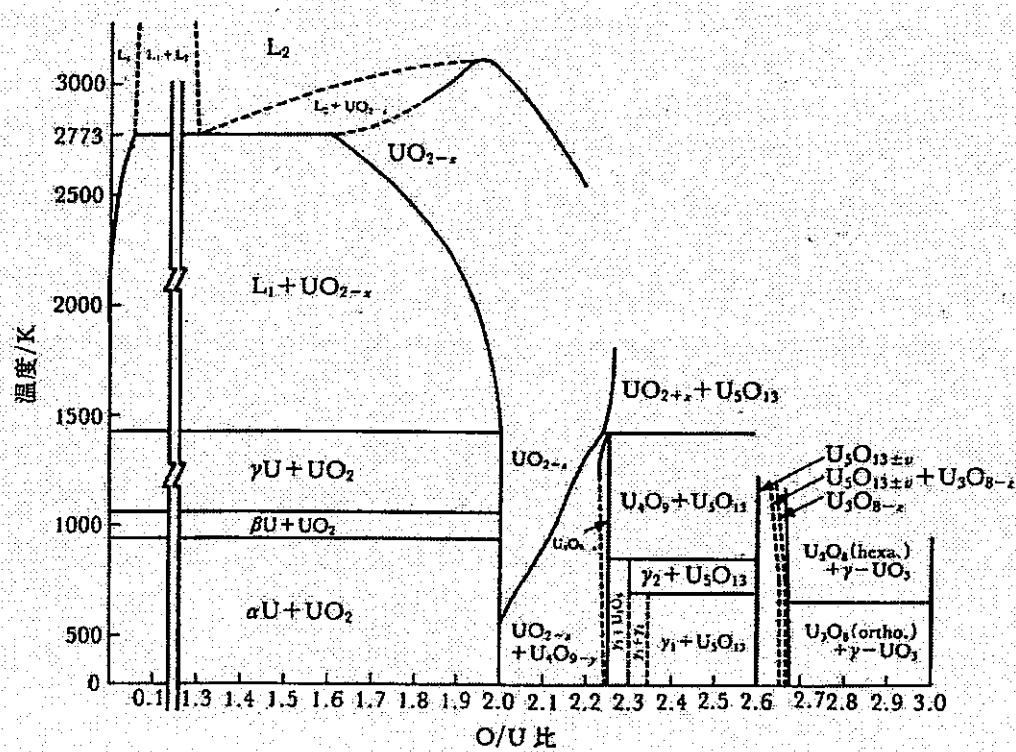


図 3.4 O-U 二元系状態図 (文献データその 2 [9])

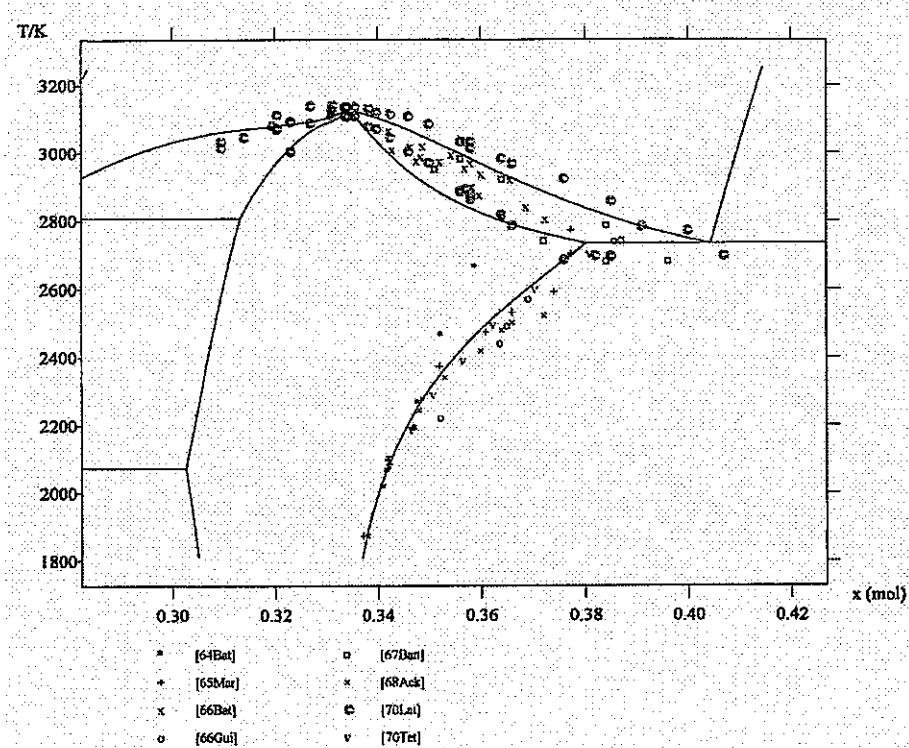


図 3.5 O-U 二元系状態図 (文献データその 3 [3])

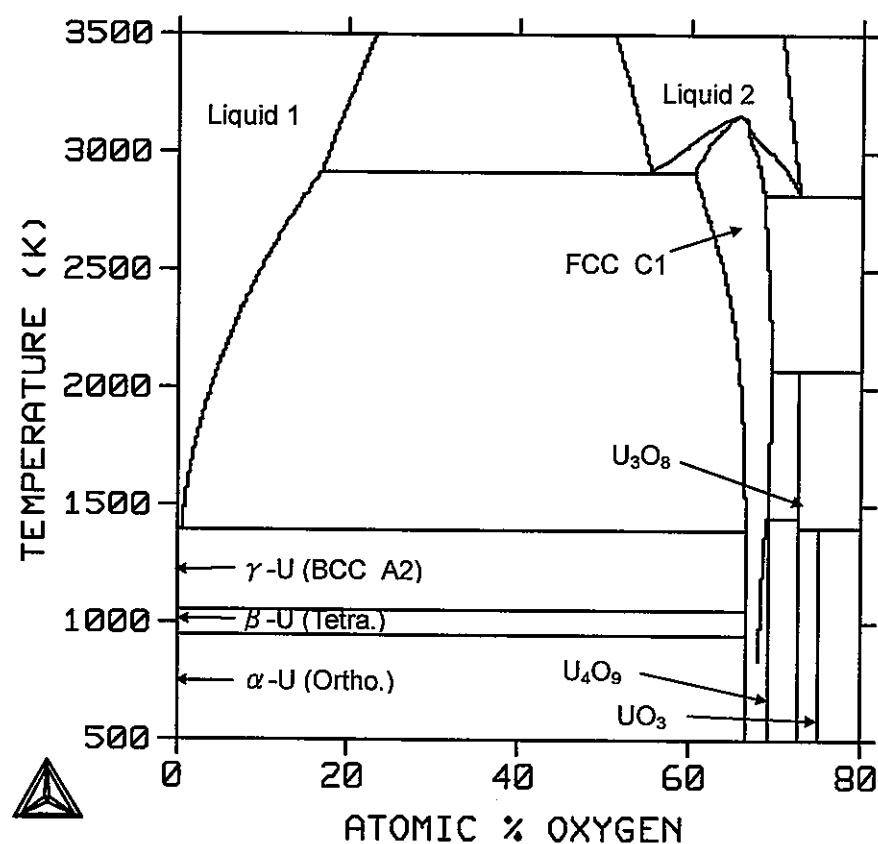


図 3.6 O-U 二元系状態図 (計算結果)

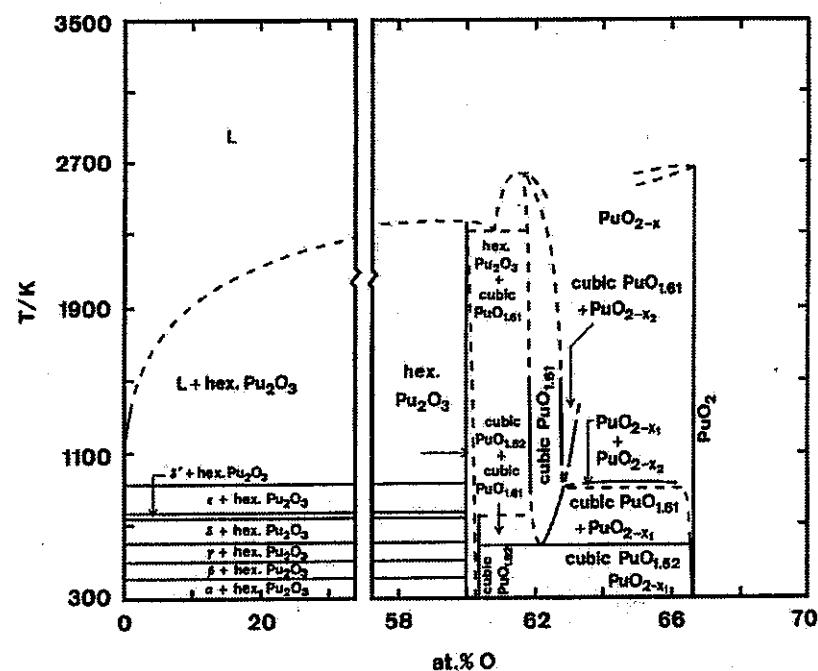


図 3.7 O-Pu 二元系状態図 (文献データその1 [10])

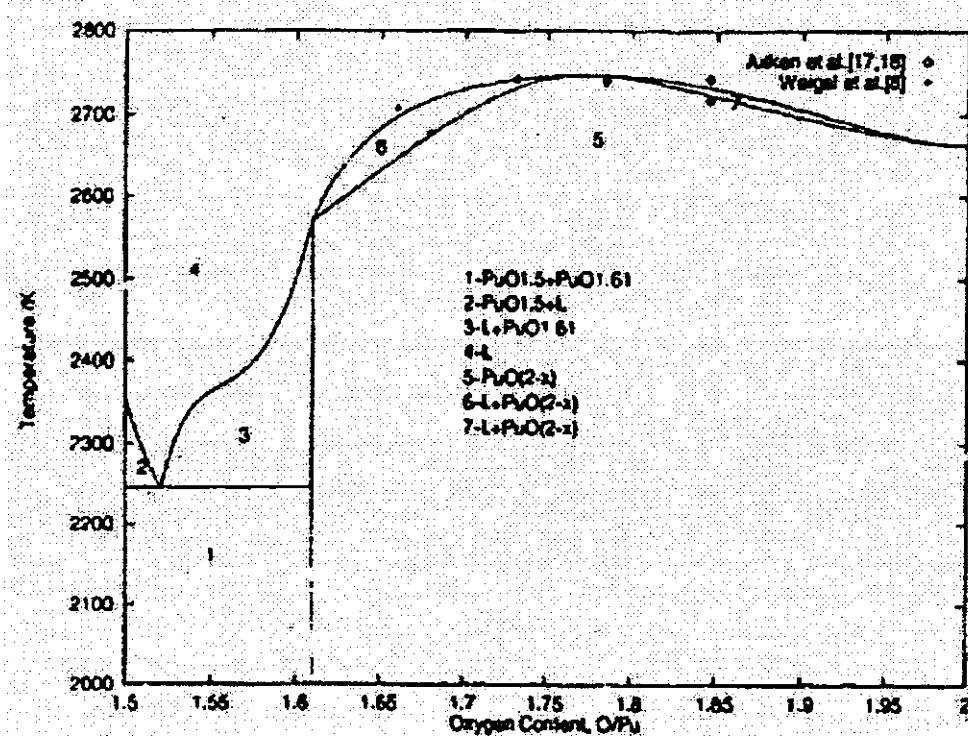


図 3.8 O-Pu 二元系状態図 (文献データその 2 [4])

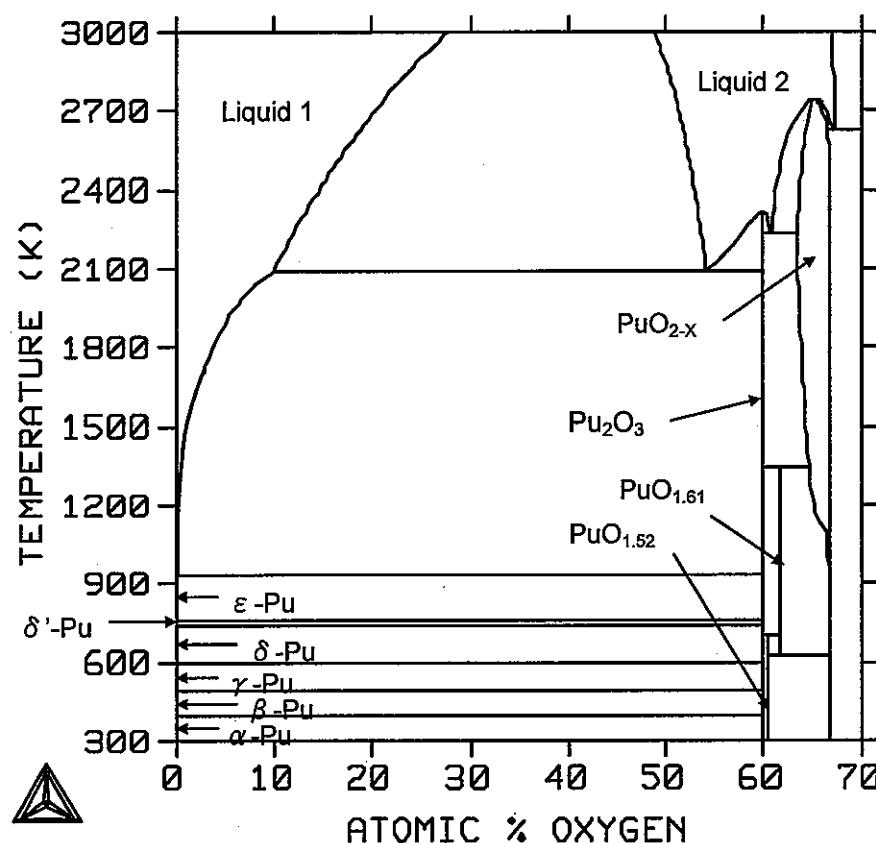


図 3.9 O-Pu 二元系状態図（計算結果）

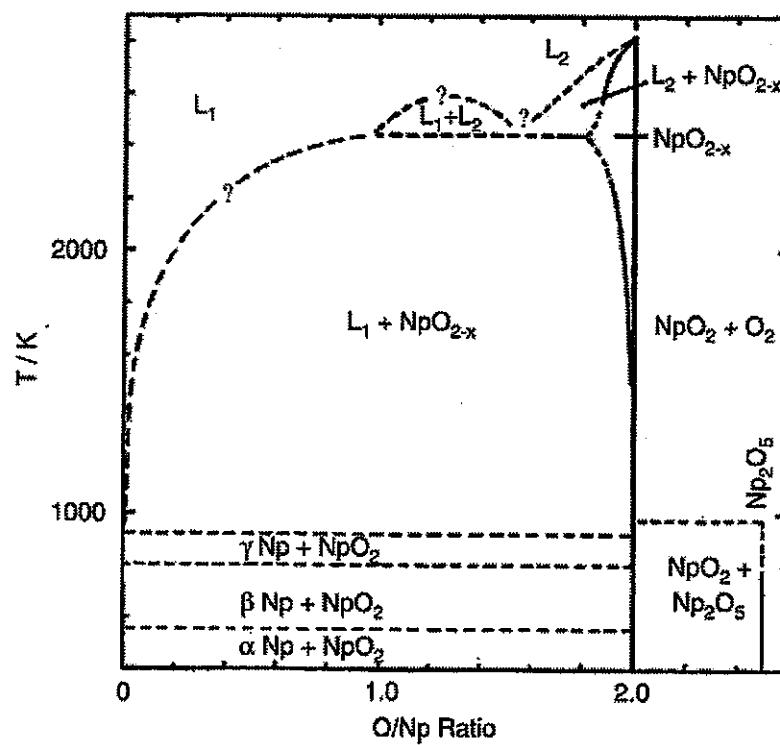


図 3.10 O-Np 二元系状態図 (文献データ[11])

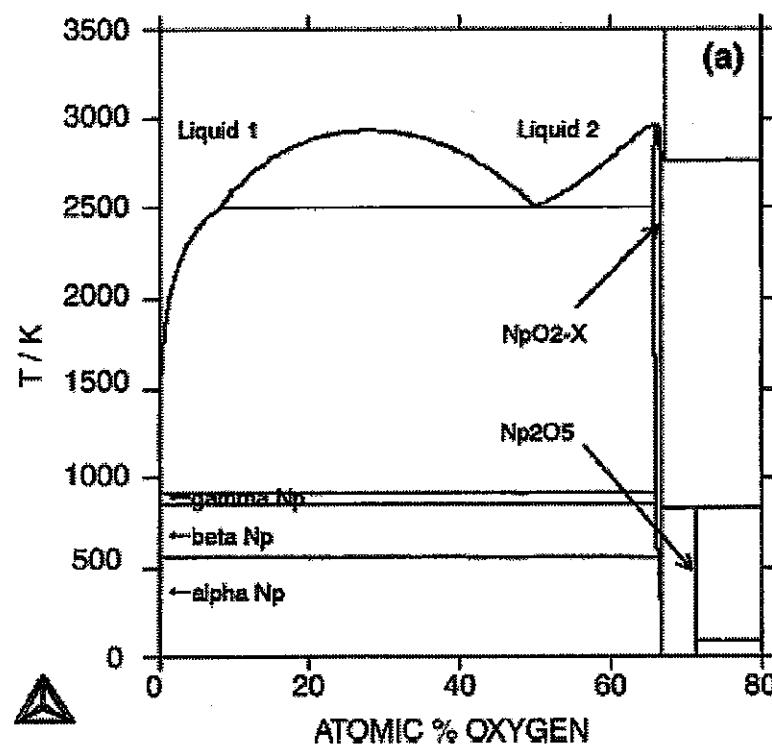


図 3.11 O-Np 二元系状態図（計算結果）

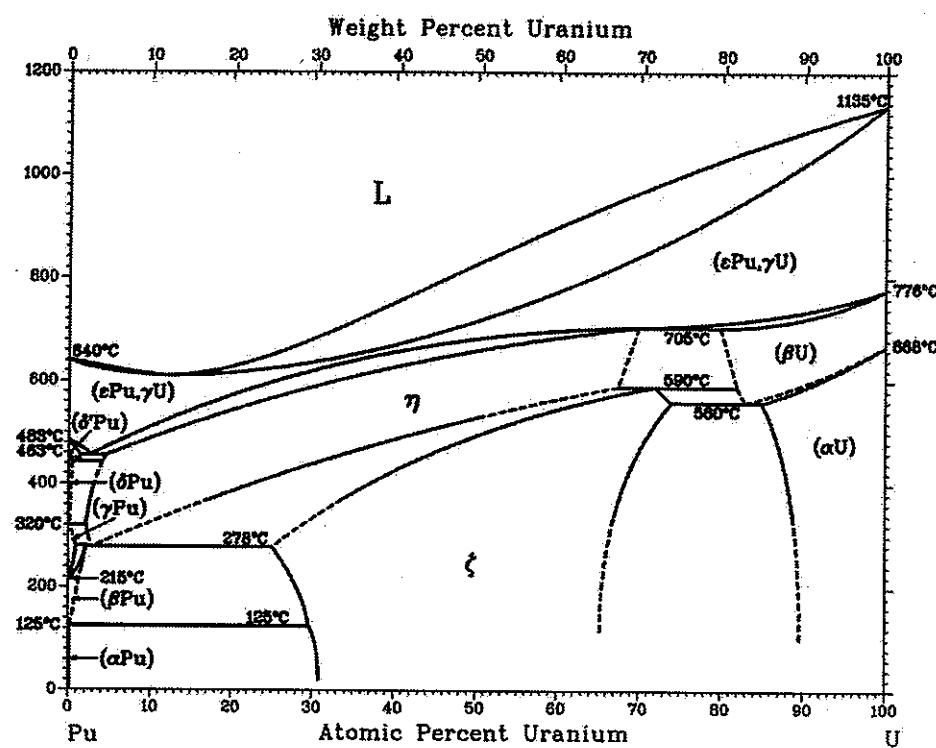


図 3.12 Pu-U 二元系状態図（文献データ [8]）

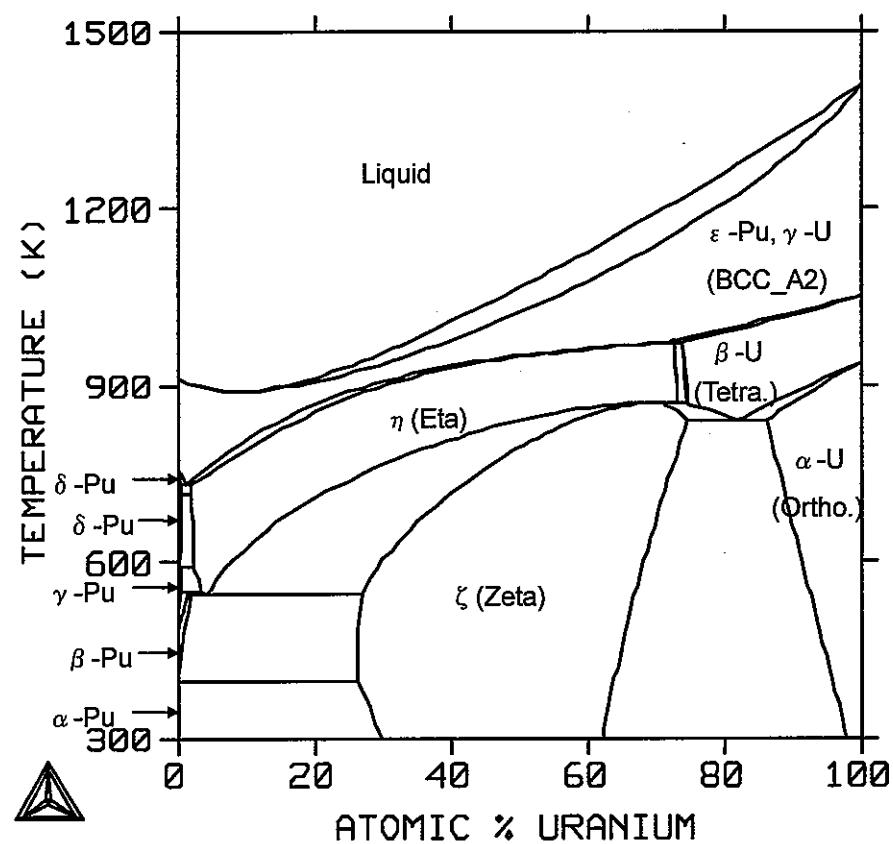


図 3.13 Pu-U 二元系状態図（計算結果）

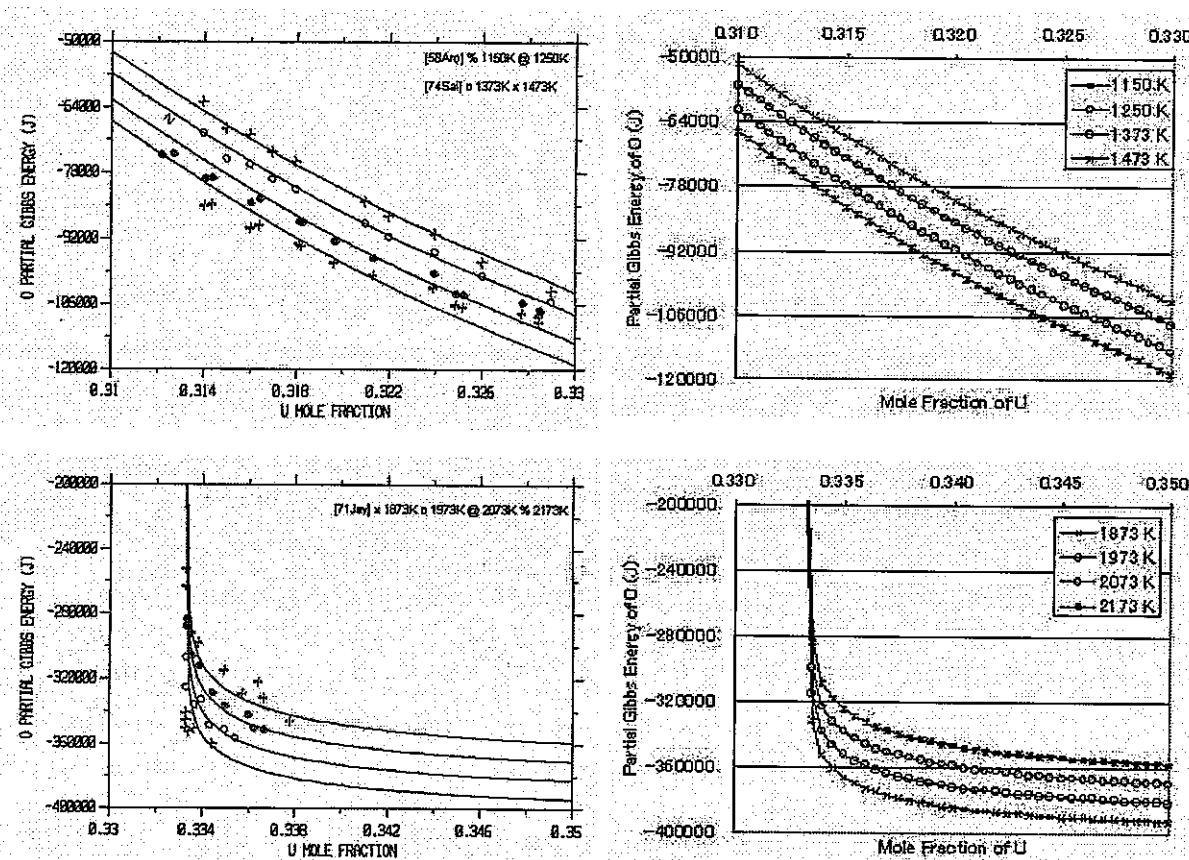


図 3.14 各温度における $\text{UO}_{2\pm x}$ の酸素ポテンシャル（左：文献データ [3]、右：計算結果）

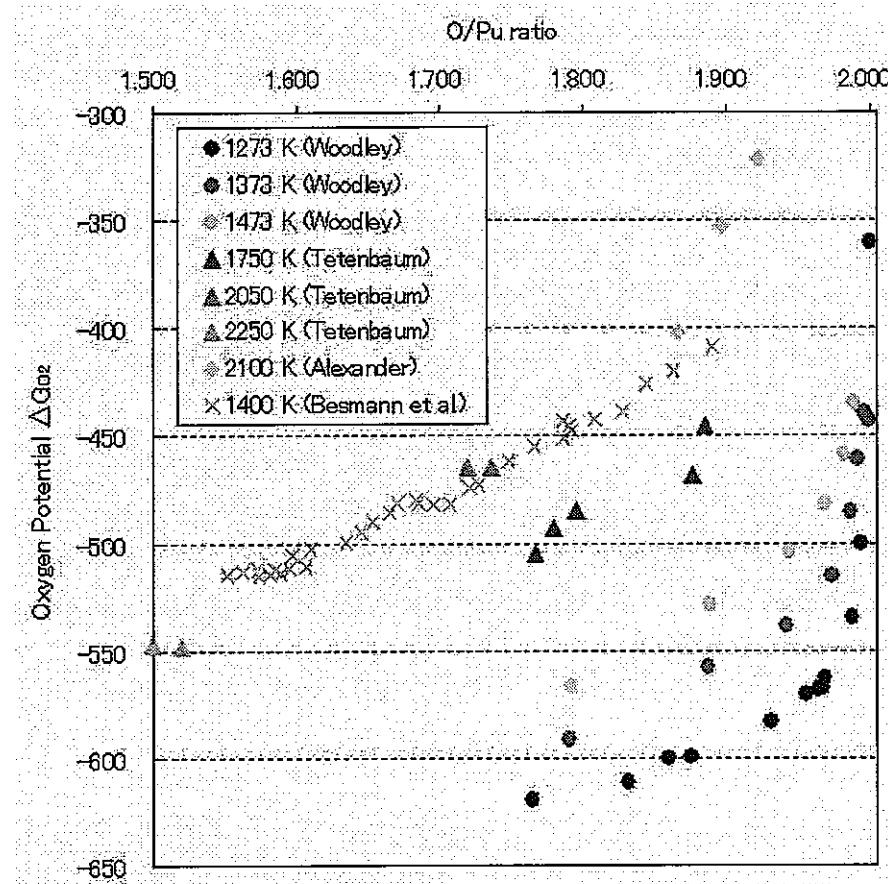


図 3.15 各温度における PuO_{2-x} の酸素ポテンシャル（文献データ [12-15]）

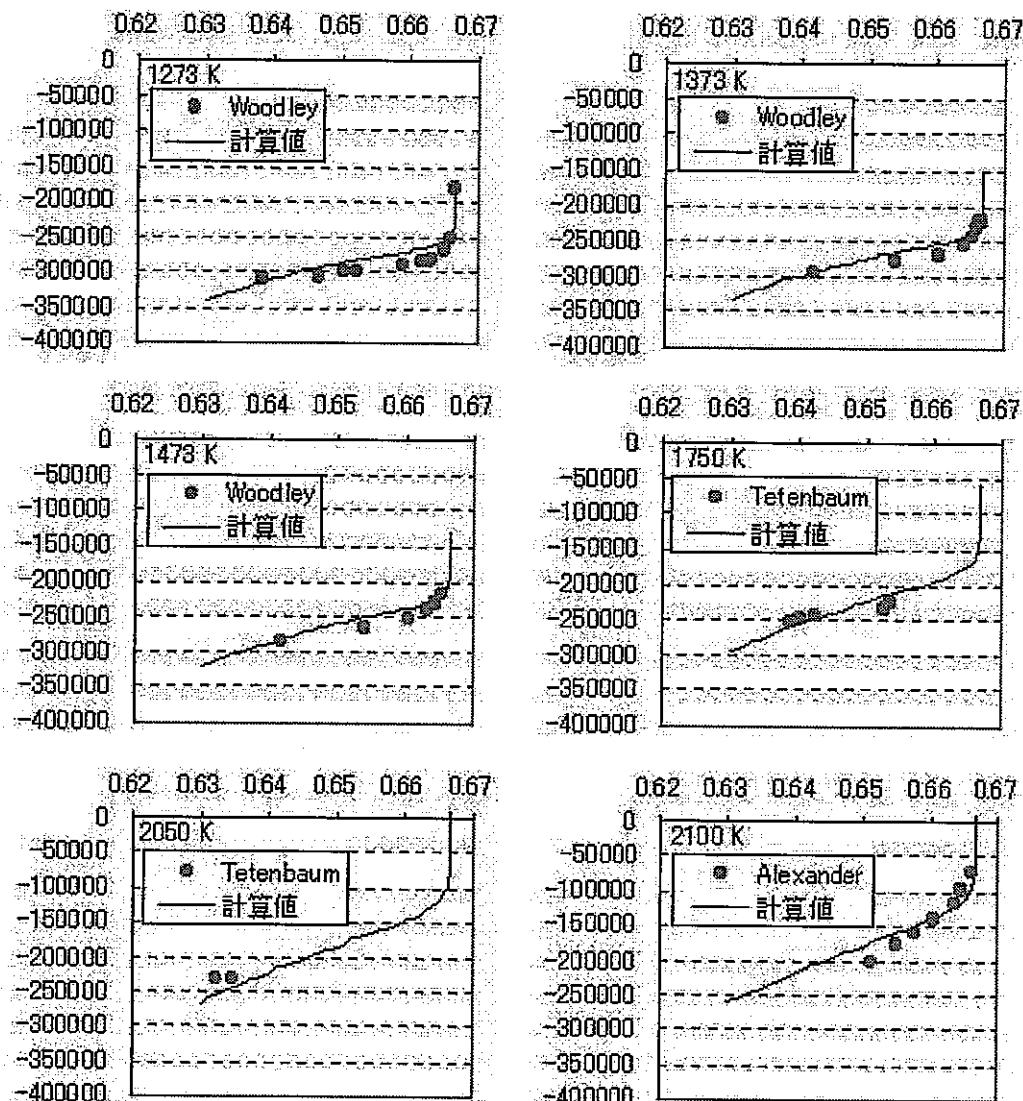


図 3.16 各温度における PuO_{2-x} の酸素ポテンシャル（計算結果と文献データ [12-14]との比較）

横軸：酸素濃度分率、縦軸：酸素の化学ポテンシャル ($\text{J}/\text{O}\text{-atm}$)

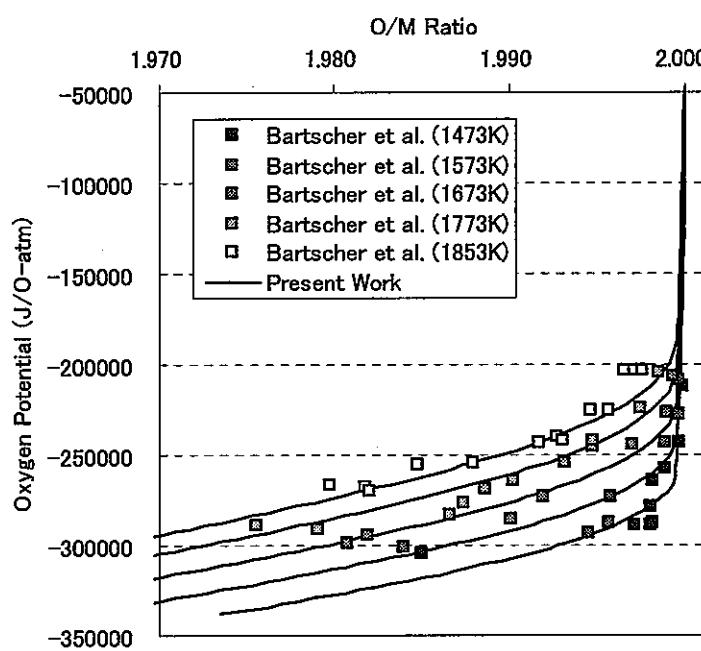


図 3.17 各温度における NpO_{2-x} の酸素ポテンシャル（計算結果と文献データ [16]との比較）

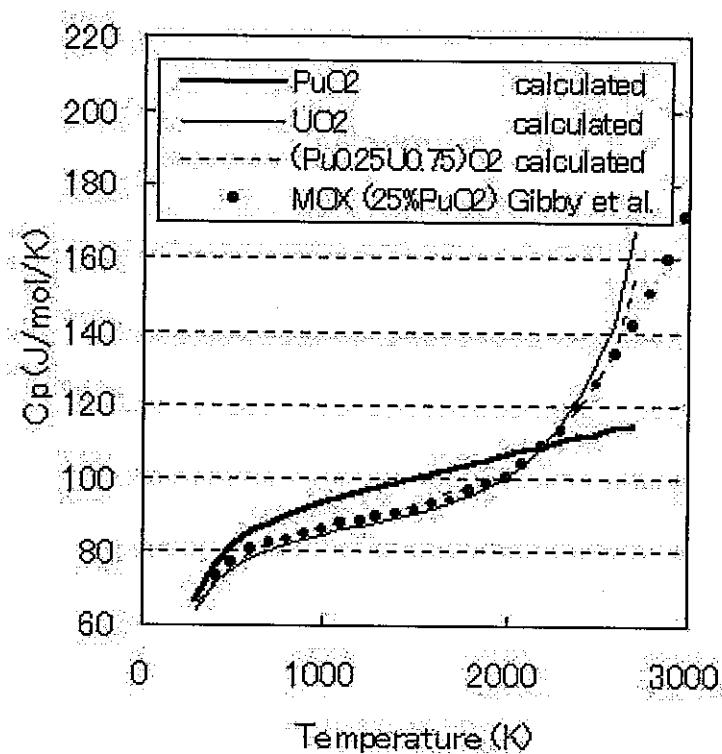


図 3.18 PuO_2 、 UO_2 および $\text{Pu}_{0.25}\text{U}_{0.75}\text{O}_2$ の熱容量(計算結果と文献データ [19]との比較)

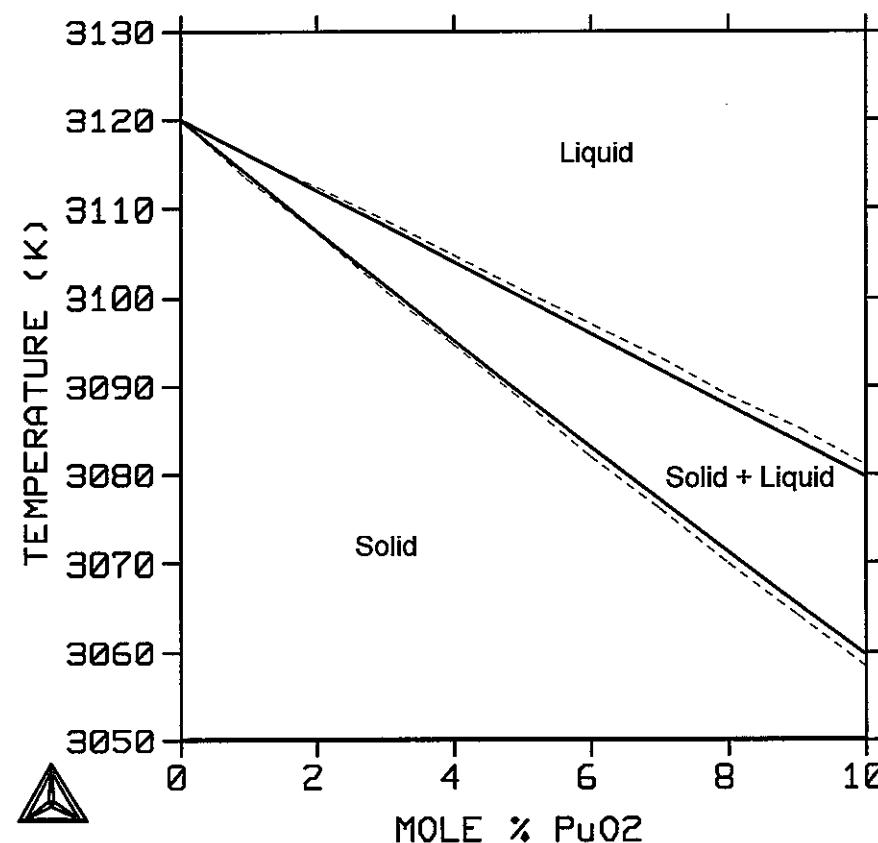


図 3.19 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ 摊二元系状態図（計算結果と文献データ [18]との比較）

破線：文献データ [18]、実線：計算結果

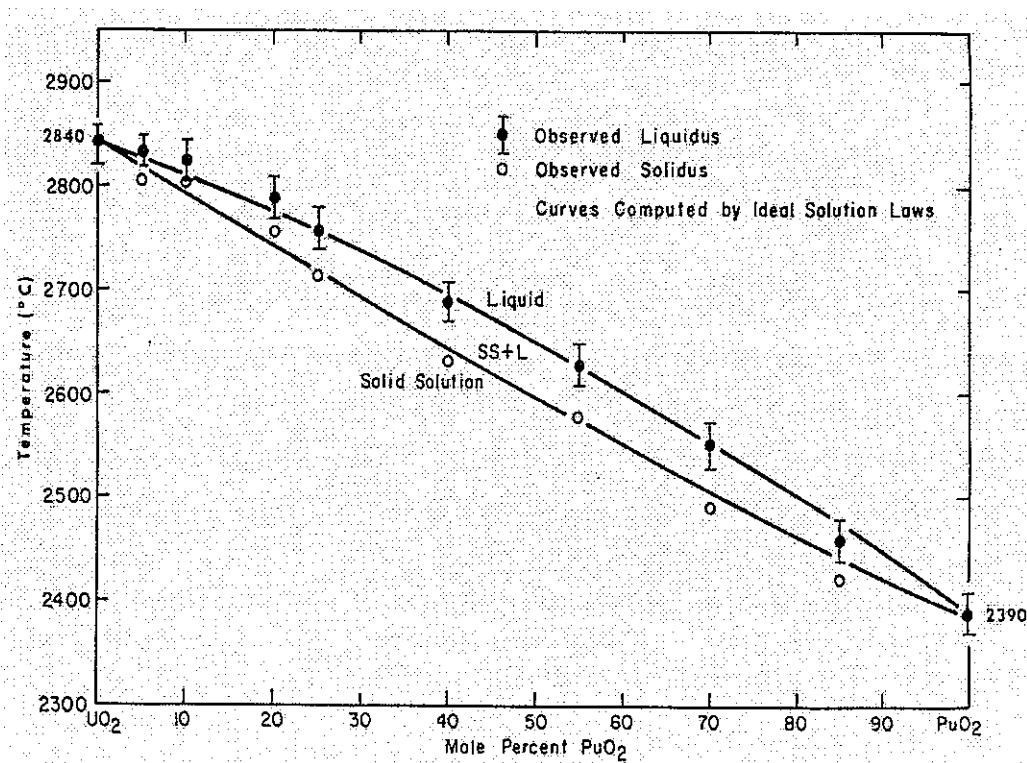


図 3.20 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ 摊二元系状態図（文献データ [20]）

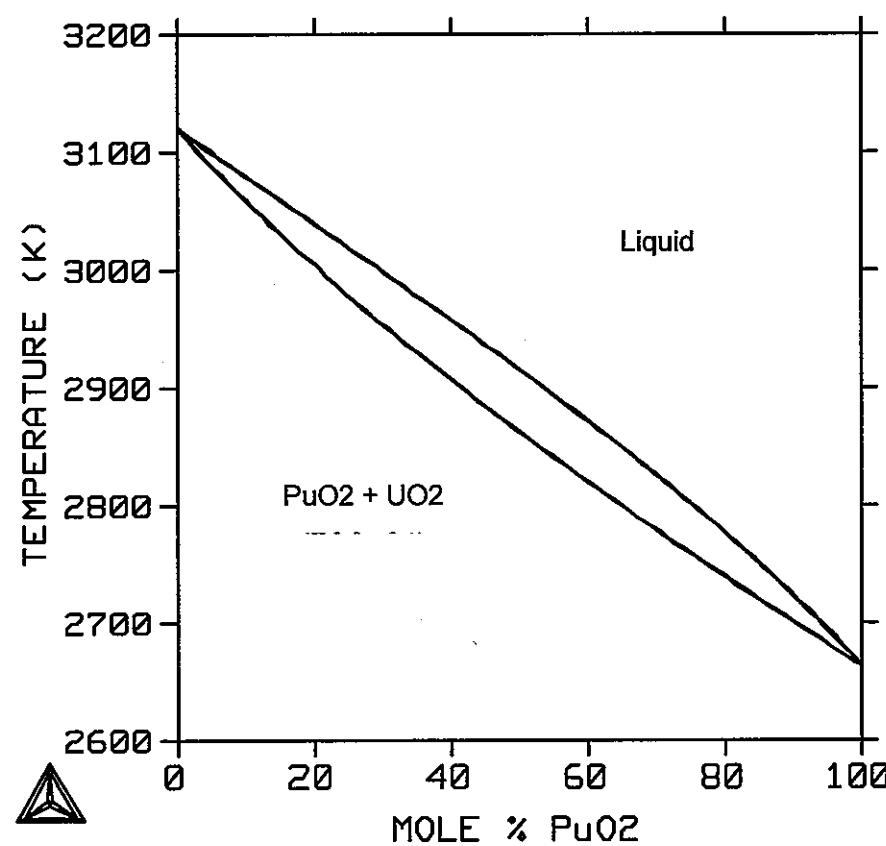


図 3.21 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ 摊二元系状態図（計算結果）

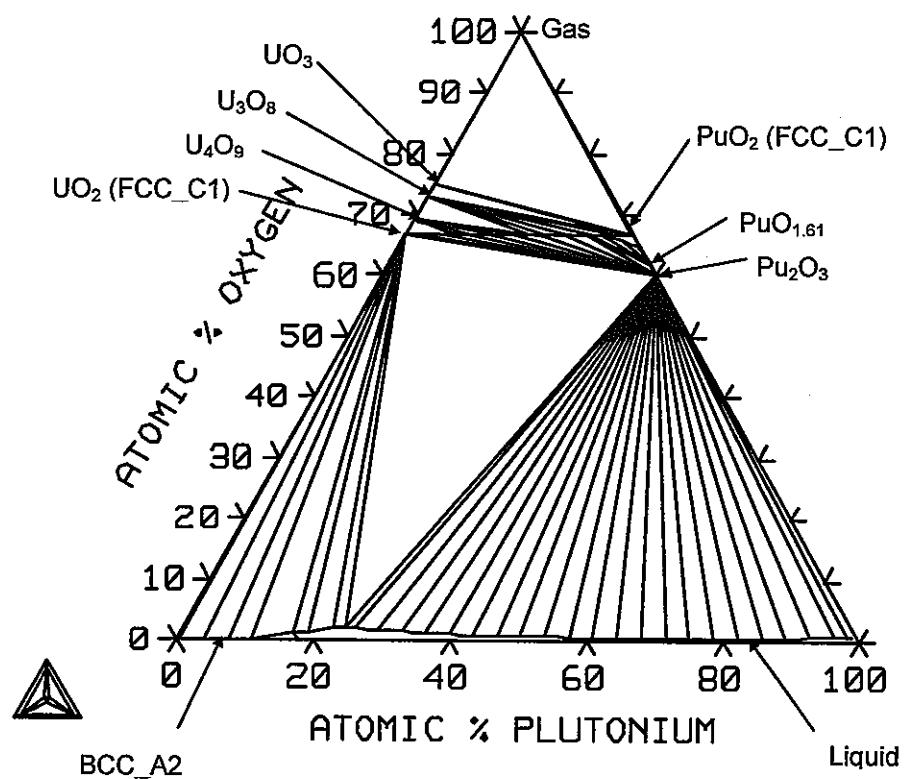


図 3.22 O-Pu-U 三元系等温断面図 (1273 K、 $Pu_y U_{1-y} O_{2\pm x}$ を理想溶体として計算した場合)

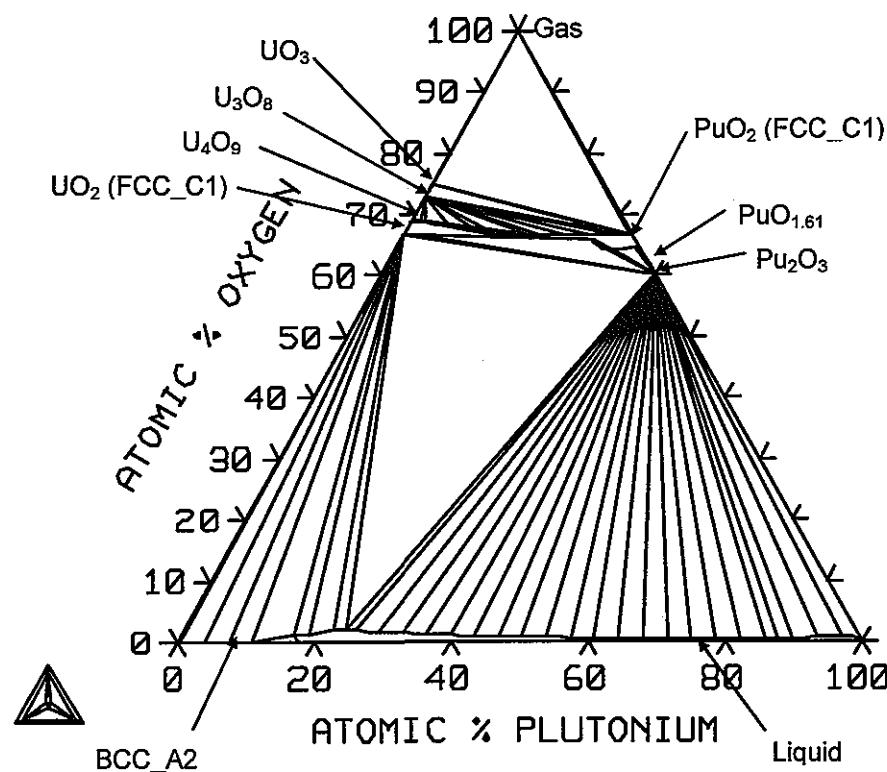


図 3.23 O-Pu-U 三元系等温断面図 (1273 K、 $Pu_y U_{1-y} O_{2\pm x}$ を正則溶体として計算した場合)

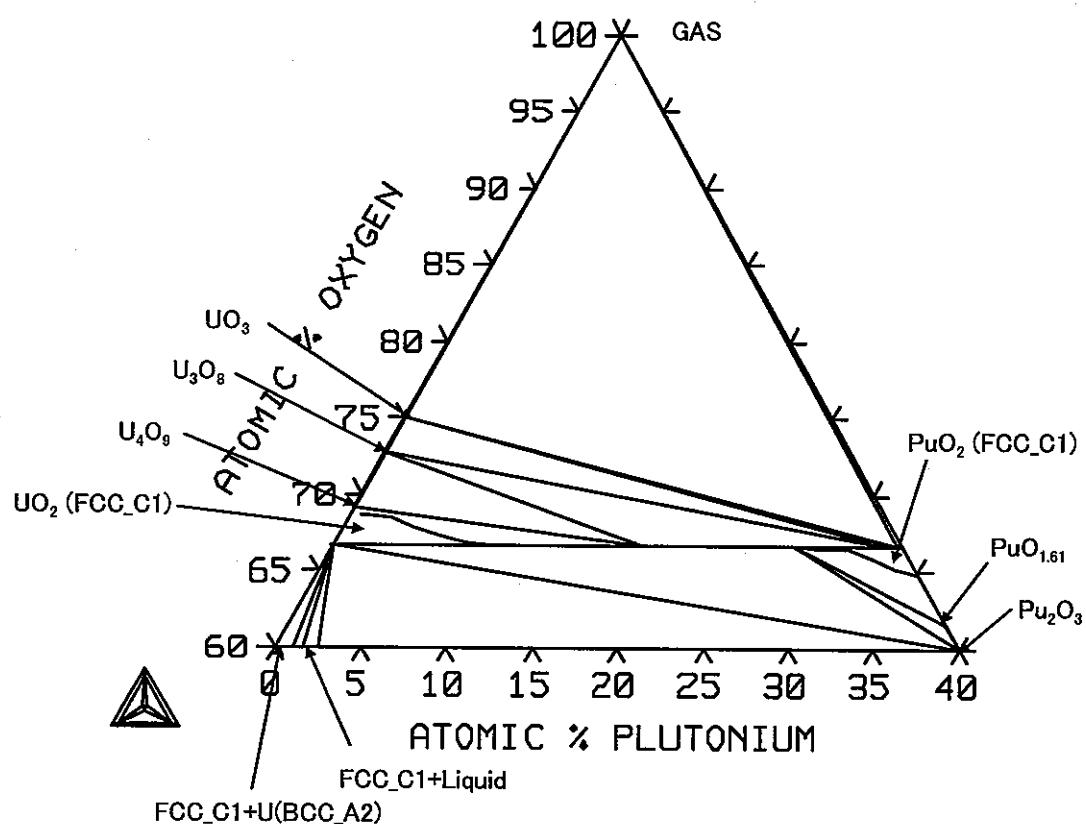


図 3.24 O-Pu-U 三元系等温断面图 (1273 K、fcc_C1 相付近の拡大図)
 $Pu_y U_{1-y}O_{2\pm x}$ を理想溶体として計算した場合

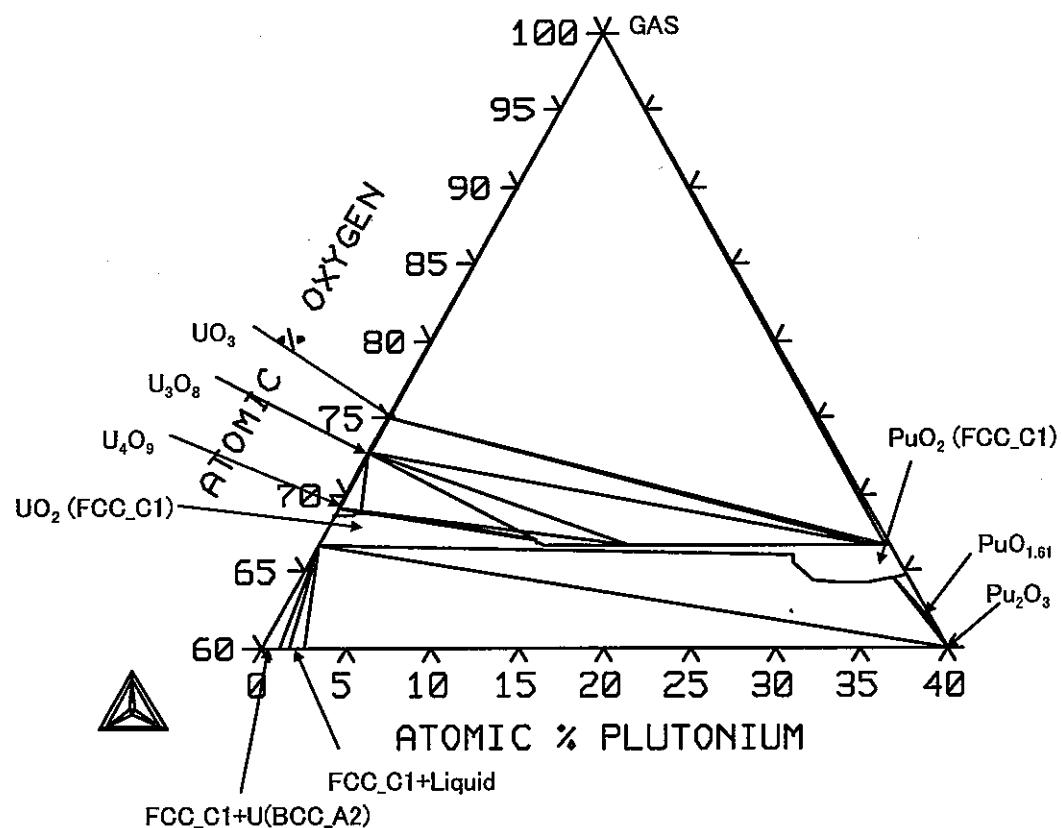


図 3.25 O-Pu-U 三元系等温断面図（1273 K、 fcc_C1 相付近の拡大図）
 $\text{Pu}_y \text{U}_{1-y} \text{O}_{2\pm x}$ を正則溶体として計算した場合

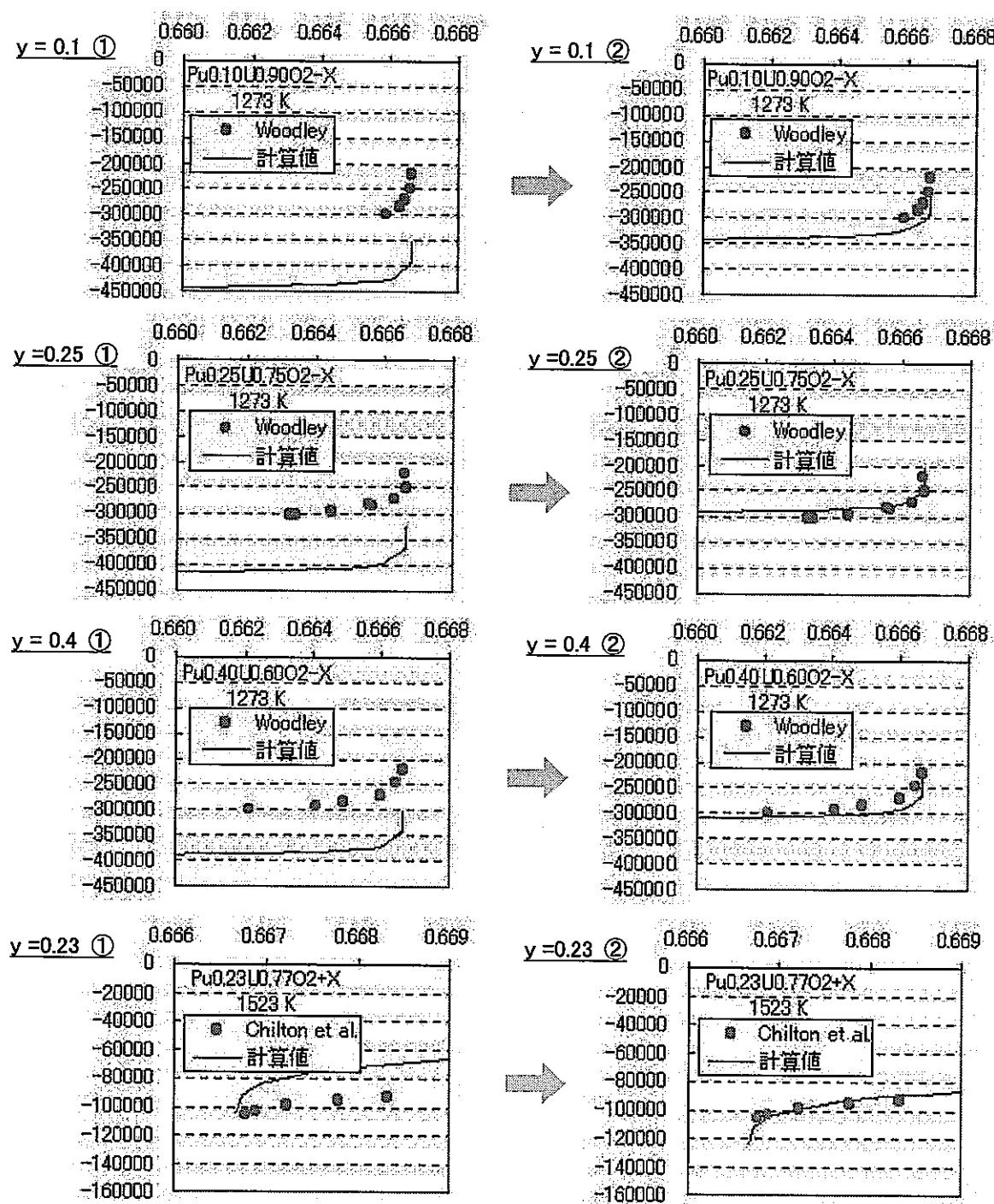


図 3.26 $\text{Pu}_y \text{U}_{1-y}\text{O}_{2\pm x}$ の酸素ポテンシャル（計算結果と文献データ [12, 21, 22]との比較）

横軸：酸素濃度分率、縦軸：酸素の化学ポテンシャル (J/O-atm)

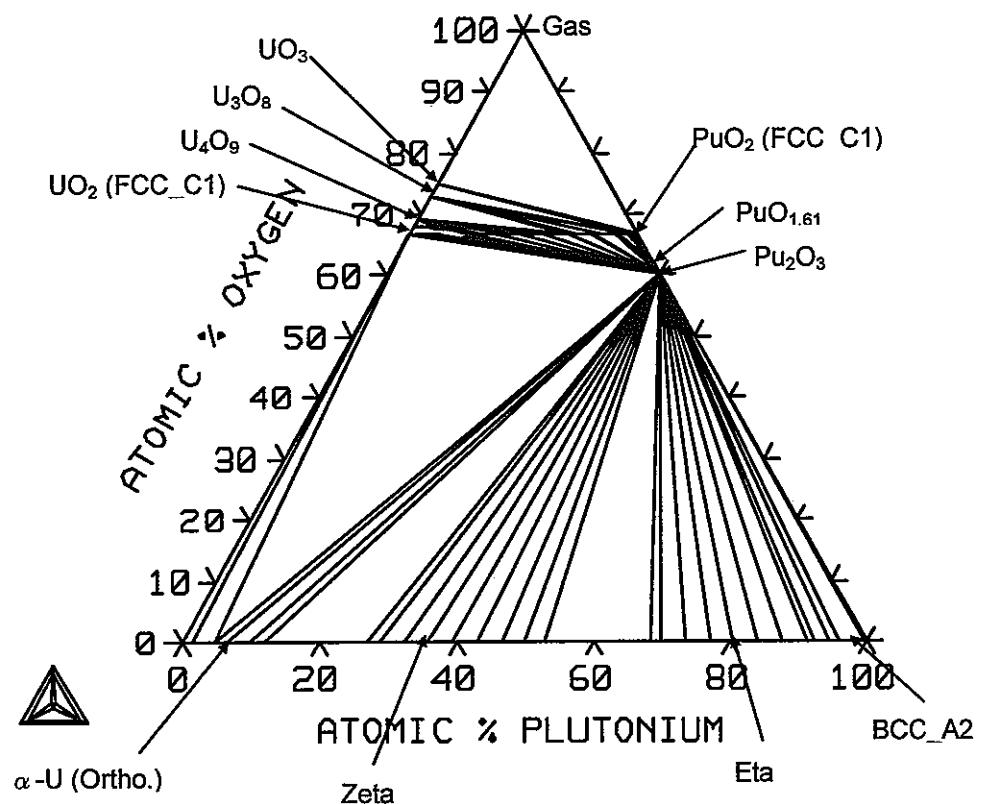


図 3.27 O-Pu-U 三元系等温断面図 (773 K、全組成)

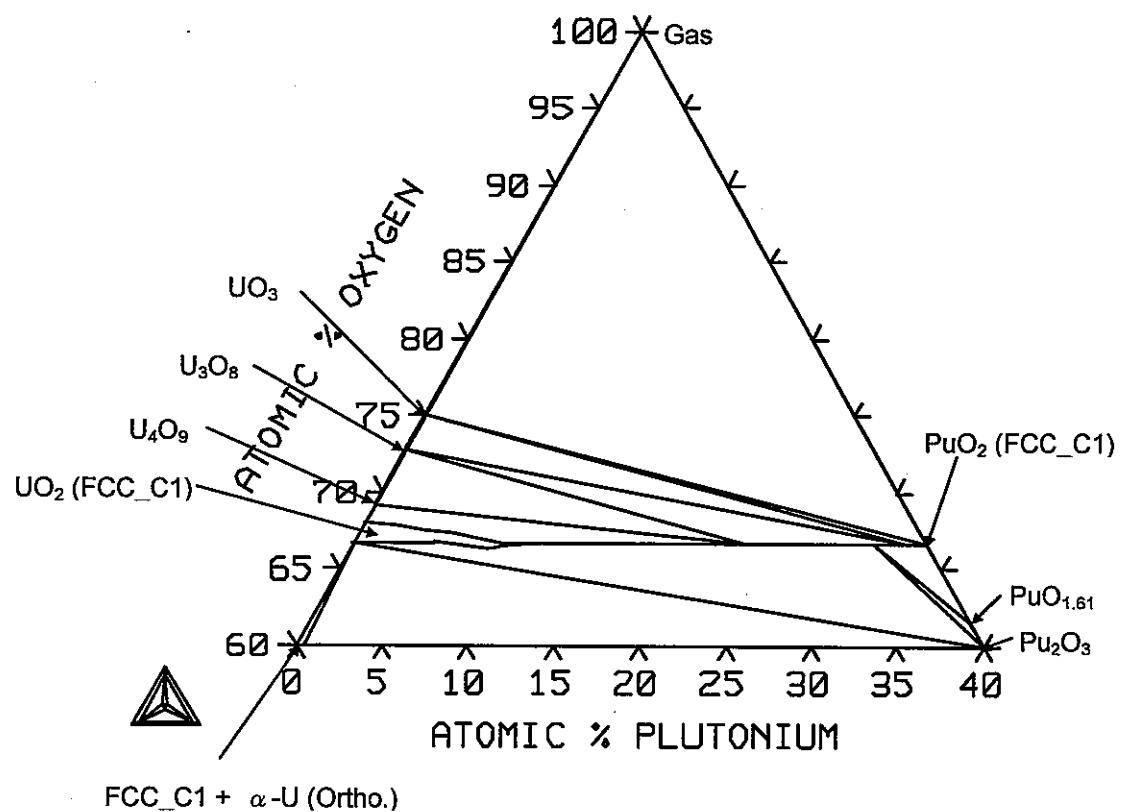


図 3.28 O-Pu-U 三元系等温断面図 (773 K、fcc_C1 相付近の拡大図)

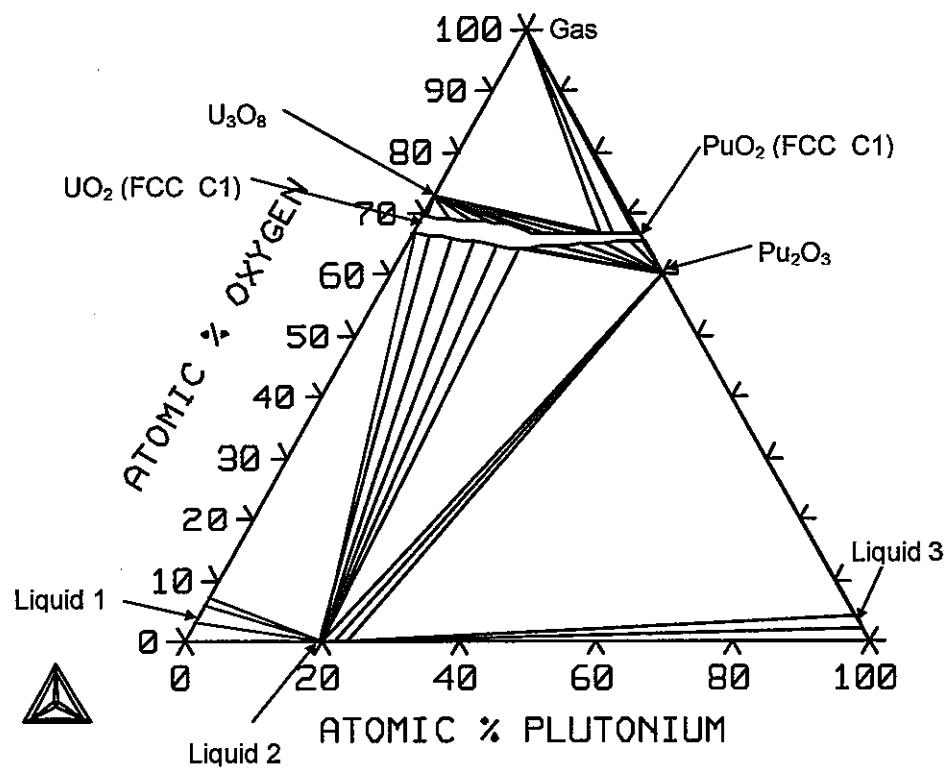


図 3.29 O-Pu-U 三元系等温断面図 (1773 K、全組成)

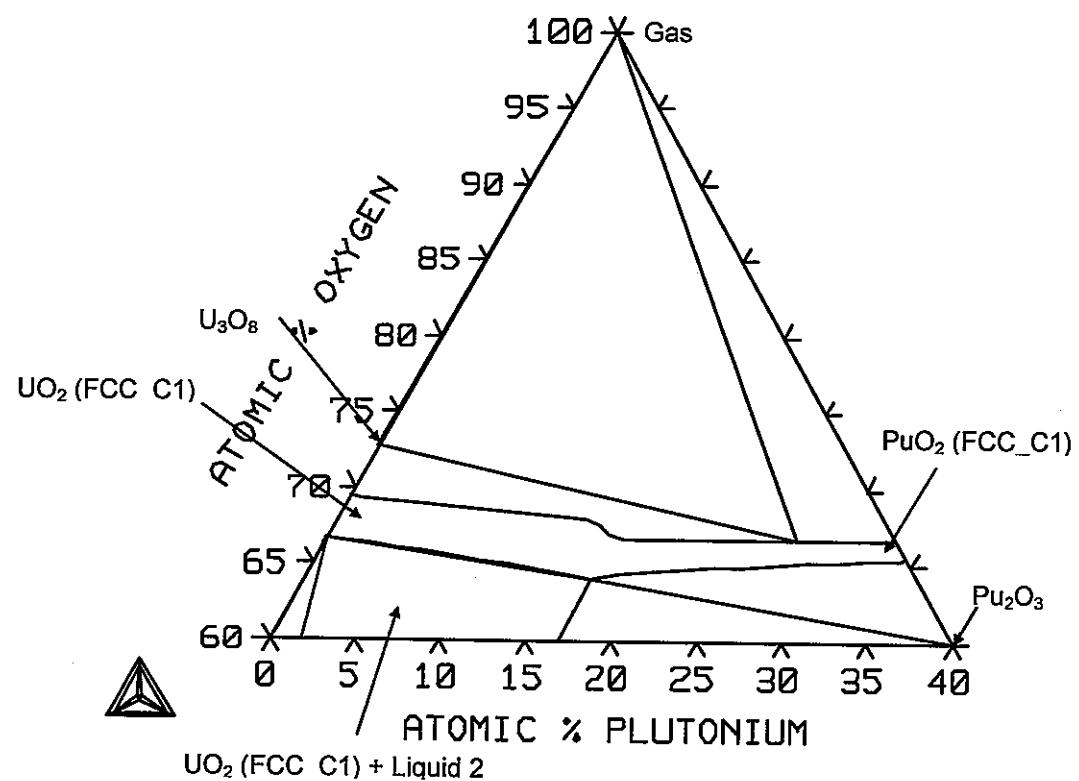


図 3.30 O-Pu-U 三元系等温断面図 (1773 K、fcc_C1 相付近の拡大図)

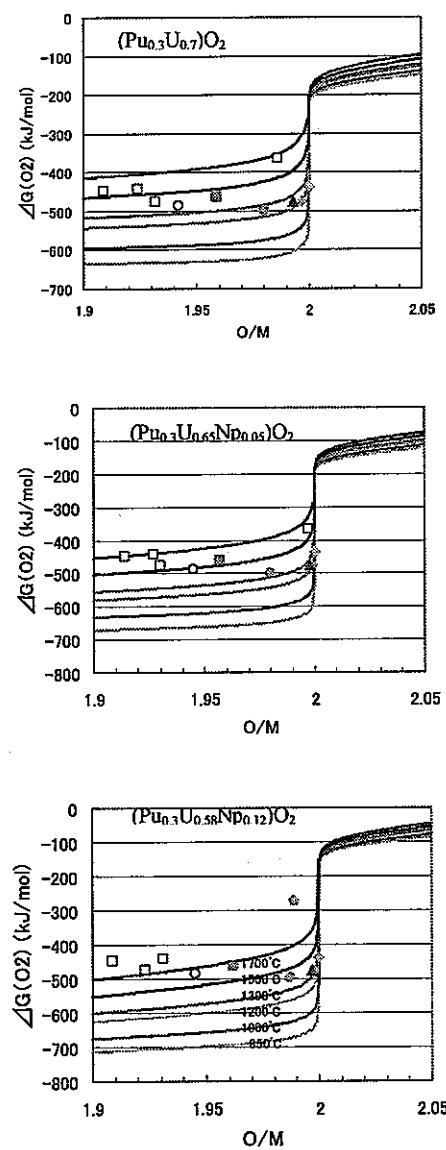


図 3.31 O-Pu-U-Np 系の各組成別酸素ポテンシャル

実験値	□ 1700°C	○ 1500°C
	■ 1300°C	● 1200°C
	▲ 1000°C	◆ 850°C

4. 模擬燃料物質を用いた物性測定

4.1 はじめに

MA 含有 MOX 燃料の種々の物性を評価するためには実際に試料を合成し物性を測定することが最も確実で望ましいが、MA の取り扱いの制限のため、実燃料を用いての実験は非常に困難である。そこで我々はプルトニウムや MA を希土類元素で代用した模擬燃料物質の物性測定と、2 章で報告した分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 計算を組み合わせて、MA 含有 MOX 燃料の種々の物性をできるだけ正確に評価しようと試みた。

本章では MA 含有 MOX 燃料の模擬物質として、プルトニウムをセリウムで、MA をネオジムでそれぞれ代用した $(U,Ce,Nd)O_2$ 系化合物を合成し、その格子定数、熱伝導率を測定した。今回は模擬燃料物質の組成を $(U_{0.67}Ce_{0.20}Nd_{0.13})O_2$ とした。また $(U,Pu,Nd)O_2$ 系で MD 計算を実施し、実験結果と計算結果を比較・検討することで、MA 含有 MOX 燃料の物性を評価する上での模擬物質測定と MD 計算の有用性を評価した。

4.2 模擬燃料物質を用いた物性測定

4.2.1 実験方法

本研究では、 $(U,Pu)O_2$ の模擬燃料物質として $(U,Ce)O_2$ を用い、MA 元素の代用として Nd を選定した。 $(U,Ce)O_2$ は $(U,Pu)O_2$ 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]。

$(U_{0.67}Ce_{0.20}Nd_{0.13})O_2$ は、所定の量の UO_2 , CeO_2 , Nd_2O_3 粉末を混合し焼結することで作成した。まず出発物質の混合粉末を成形圧 5000 kg/cm^2 でペレット状に成形した後、2023 K、アンモニア分解ガス気流中で反応、焼結させた。生成物は X 線回折法で分析し、格子定数を計算した。同また (株) 堀場製作所製、酸素・窒素同時分析装置 (EMGA-550/650 シリーズ) を用いて試料の O/M 比を測定した。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。

熱伝導率は熱拡散率、熱容量、密度から以下の式で算出した。

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

λ : 熱伝導率

α : 热拡散率

C_p : 热容量

ρ : 密度

試料の熱拡散率は、(株) ULVAC 製レーザーフラッシュ法熱定数測定装置 TC-7000 を用いて測定した。試料はレーザーに対して垂直に設置し、熱損失による誤差を押さえ

るため真空中（約 1×10^{-6} Pa）で測定した。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。熱容量は成分酸化物の熱容量データ [11,12]を用いて次式（Kopp の法則）から近似的に求めた。

$$C_p = \sum_n X_n C_{pn}$$

X_n ：成分酸化物 n のモル分率

C_{pn} ：成分酸化物 n の比熱

4.2.2 結果と考察

作成した試料に対して X 線回折法による結晶構造の同定を実施した。 $(U_{0.67}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ の X 線回折パターンを図 4.1 に示す。生成物の結晶構造は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 4.1 に示す。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は試料の O/M 比を把握しておく必要がある。今回酸素窒素分析装置にて測定した試料の O/M 比は 2.02 となり、化学量論組成からほとんどずれていないことを確認した。

$(U_{0.67}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ の熱伝導率の温度依存性を UO_2 [13] と Fukushima [14] により報告されている $(U,Pu,Nd)O_2$ 系化合物の熱伝導率とともに図 4.2 に示す。熱伝導率の導出に用いた熱容量は Kopp の法則から算出した。なお今回報告する試料の熱伝導率の値は次の Maxwell-Eucken の改良式 [15-17] を用いて 95 %TD に標準化している。

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

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.をあらわす。P は気孔度の割合であり、 β は物質に依存する定数で、Biancheria [18] 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 $(U_{0.67}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ にも適用できると仮定した。 $(U_{0.67}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ 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。

一方図 4.2 から確認できるように、本研究で測定した $(U_{0.7}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ 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 $(M_{0.9}Nd_{0.1})O_2$ ($M: (U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$) の熱伝導率 [14] とほぼ一致した。完全に組成が一致していない系での比較となるが、この結果はプルトニウムをセリウムで代用することの一つの妥当性を示していると言える。次節において $(U,Pu,Nd)O_2$ 系化合物に対し MD 計算を実施し、計算結果を

$(U_{0.7}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ における実験結果と比較・検討することで、MA 含有 MOX 燃料の物性を評価する上での模擬物質測定と MD 計算の有用性を定量的に評価する。

4.3 分子動力学法による物性評価

4.3.1 計算条件

Fukushima によると、 $(U,Pu,Nd)O_2$ 系化合物の格子定数の解析から、 $(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ の化学形は、 $(U^{4+}_{0.8-2y}U^{5+}_yPu^{4+}_{0.2}Nd^{3+}_y)O_2$, $y=0.13$ で与えられることが報告されている [14]。従ってこの系で MD 計算を実施するためには、現在までに得られている U^{4+} , O^{2-} に加えて、 U^{5+} , Pu^{4+} , Nd^{3+} のポテンシャルパラメータが必要である。今回は Pu^{4+} については文献データ [19] を用い、 U^{5+} , Nd^{3+} については Nd_2O_3 , $(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ の格子定数の実測値を用いて決定した。

Nd_2O_3 の MD 計算は、+3 値のネオジムイオンと -2 値の酸素イオンを計 640 個、 Mn_2O_3 型構造に配置した体系で実施した。報告されている格子定数の温度依存性 [20] を再現するよう、試行錯誤的にパラメータを決定した。

$(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ の MD 計算は、第 2 章の図 2.1 に示したものと同じ、+4 値のアクチニド元素イオン 108 個と -2 値の酸素イオン 216 個を初期座標として CaF_2 型構造に配置した体系で実施した。固溶体は MD セル中で所定の数のウラン原子中をランダムにプルトニウムならびにネオジム原子に置換することで作成した。

その他細かな計算条件、ポテンシャル関数および計算プログラムは第 2 章で報告している通りである。

4.3.2 結果と考察

本研究で決定したポテンシャルパラメータを表 4.2 に示す。この値は Nd_2O_3 と $(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ の格子定数の実測値を用いて半経験的に決定したものである。従って次に実際にどの程度まで合致するようにポテンシャルパラメータを決定したのかを確認するため、 Nd_2O_3 と $(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ の格子定数の再現性を示す。

計算より得られた Nd_2O_3 の 0.1 MPa における格子定数の温度依存性を文献データ [20] とともに図 4.3 に示す。なお計算は各温度で 1 万ステップ実施し、この時の密度、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ことを確認している。計算より得られた格子定数の温度依存性は、文献データの存在する温度範囲ではほぼ一致していることが確認できる。またこれまで文献データの温度範囲は 1200 K 程度までと限られていたが、本研究でより高温領域における格子定数を評価することができた。

Nd_2O_3 の格子定数の圧力依存性から圧縮率を求めた。結果を図 4.4 に示す。参考のため UO_2 に対する計算結果と実測データも同時に示す。 Nd_2O_3 の圧縮率に関する報告はこれまでに無く、MD 計算によるシミュレーション結果ではあるが、本結果が最初のデー

タとなる。Nd₂O₃の圧縮率はUO₂のそれと比べると若干大きく、また温度上昇と共に僅かに増加する傾向が確認できた。

格子定数の温度ならびに圧力依存性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、Nd₂O₃の定圧モル熱容量(C_p)を評価した。Nd₂O₃のC_pはMD計算により得られた定積モル熱容量(C_v)と膨張項(C_d)の足し合わせで評価した。C_v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導出し、膨張項C_dは以下の式から算出した。

$$C_d = \frac{(3\alpha_{lin})^2 VT}{\beta}$$

ここでα_{lin}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計算結果を用いる。

計算より得られたNd₂O₃のC_pの温度依存性を文献データ[11,12]とともに図4.5に示す。300~1000 Kの温度範囲においてMD計算により得られた値は文献データより若干小さい結果となった。これは今回のMD計算ではC_vとC_dのみしか考慮していないことが原因であると考えられる。実際の系ではC_vとC_d以外にUO₂で確認されたショットキ一項やスマールポーラロンの生成による寄与も存在する可能性がある。

次に(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O₂の系でMD計算を実施し、室温における(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O₂の格子定数を再現するよう試行錯誤的にU⁵⁺のポテンシャルパラメータを決定した。この時U⁴⁺、Pu⁴⁺、Nd³⁺についてはこれまでに求めていたパラメータを用いている。計算は0.1 MPaで圧力を制御し、300~2500 Kの温度範囲において、各温度で1万ステップ実施した。得られた(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O₂の格子定数の温度依存性を実測値と共に図4.6に示す。300 Kにおいて計算結果は実測値と非常に良く一致していることが確認できる。また温度上昇と共に格子定数が増加するという妥当な結果が再現できている。

最後にU⁴⁺、O²⁻、U⁵⁺、Pu⁴⁺、Nd³⁺のポテンシャルパラメータを用いて(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O₂の熱伝導率をMD計算により評価した。熱伝導率の計算は第2章で示したGreen-Kuboの方法により実施した。得られた(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O₂の熱伝導率をUO₂、(U_{0.8}Pu_{0.2})O₂のMD計算結果と比較した。360 Kにおける熱伝導率の比較を表4.3に示す。MD計算により得られた熱伝導率の大小は、UO₂>(U_{0.8}Pu_{0.2})O₂>(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O₂の順番となり、ウランサイトにプルトニウム、ネオジムが置換されることでフォノンが散乱され熱伝導率が減少することを再現することができた。

次に計算により得られた(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O₂の熱伝導率の温度依存性を、(U_{0.7}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O₂と(M_{0.9}Nd_{0.1})O₂(M: (U_{0.8}Pu_{0.2})O₂)に対する実測データ比較した。結果を図4.7に示す。熱伝導率の計算結果は温度上昇と共に減少し、フォノン伝導に起因する温度依存性を再現することができた。また1200 K以上の温度範囲においては、MD計

算結果は実測データとほぼ等しくなった。しかしながら計算結果は $(U_{0.7}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ ならびに $(M_{0.9}Nd_{0.1})O_2$ ($M: (U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$)に対する測定結果と比べて高い値となった。これはネオジムによるフォノン散乱の効果が、MD 計算では実際の系に比べて小さいことを示している。今後 MA 含有 MOX 燃料の熱伝導率を MD 計算で正確に定量的に評価するためには、プログラムおよび計算手法の改良が必要であることがわかった。

4.4 まとめ

$(U_{0.7}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ に対する物性測定と、 $(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ に対する MD 計算を実施し、MA 含有 MOX 燃料の物性を評価する上での模擬燃料物質と MD 計算の有用性を評価した。本研究によりこれまでに得られていた U^{4+} , Pu^{4+} , O^{2-} のポテンシャルパラメータに加えて、 U^{5+} と Nd^{3+} のパラメータを決定した。 $(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ の格子定数の MD 計算結果は、 $(U_{0.7}Ce_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ ならびに $(M_{0.9}Nd_{0.1})O_2$ ($M: (U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$)の格子定数の実測値とほぼ一定した。 $(U_{0.7}Pu_{0.2}Nd_{0.13})O_2$ の熱伝導率の MD 計算結果は、温度上昇と共に減少するという妥当な結果が得られた。また 360 K における熱伝導率の計算結果は UO_2 と $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ のそれと比べて小さい値となり、フォノン散乱現象を再現することができた。

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] Japan Thermal Measurement Society, Thermodynamics Data Base for Personal Computer MALT2, 1992.
- [12] The SGTE Pure Substance and Solution databases, GTT-DATA SERVICES.
- [13] MATPRO-Version 11 (Revision 2), NUREG/CR-0497, TREE-1280, Rev. 2, August (1981).
- [14] S. Fukushima et al., "Thermal conductivity of near-stoichiometric $(U,Pu,Nd)O_2$ and $(U,Pu,Eu)O_2$ solid solutions", J. Nucl. Mater., 116 (1983) 287-296.
- [15] J.C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, vol.1, 3rd ed.(Oxford University Press, 1891), reprinted by Dover, New York(1954).
- [16] A.E. Eucken, Forsch, Gebiete Ingenieure, B3, Forschungsheft, No.353 (1932) 16.
- [17] H. Fricke, Phys. Rev., 34 (1924) 575.
- [18] A. Biancheria, Trans. Am. Nucl. Soc., 9 (1966) 15.
- [19] K. Kurosaki et al., "Thermal conductivity of $(U,Ce)O_2$ with and without Nd or Zr", J. Nucl. Mater., 294 (2001) 193-197.
- [20] Thermophysical properties of matter, The TPRC data series vol.13. IFI/Plenum Data Co., New York (1970).

表 4.1 $(U_{0.67}Ce_{0.20}Nd_{0.13})O_2$ の結晶構造、格子定数および密度

試料組成	結晶構造	格子定数	密度	O/M 比
		(nm)	(gcm ⁻³)	
$(U_{0.67}Ce_{0.20}Nd_{0.13})O_2$	CaF ₂ 型構造	0.54538±0.00016	9.196	94.24
				2.02

表 4.2 本研究で用いたポテンシャルパラメータ

Ions	<i>z</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>D</i> _{ij}	β_{ij}	<i>r</i> _{ij} *
O ²⁻	-1.2	1.926	0.160	20			
U ⁴⁺	2.4	1.659	0.160	0	18.0 (for U ⁴⁺ -O ²⁻ pairs)	1.25	2.369
Pu ⁴⁺	2.4	1.229	0.080	0	13.0 (for Pu ⁴⁺ -O ²⁻ pairs)	1.56	2.339
U ⁵⁺	3.0	1.287	0.160	0	18.0 (for U ⁵⁺ -O ²⁻ pairs)	1.25	2.369
Nd ³⁺	1.8	1.395	0.080	0	7.00 (for Nd ³⁺ -O ²⁻ pairs)	0.80	2.353

表 4.3 360 K における熱伝導率の比較 (MD 計算結果)

	Calculated thermal conductivity at 360 K (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
UO ₂	11.9
(U _{0.8} Pu _{0.2})O ₂	11.2
(U _{0.67} Pu _{0.20} Nd _{0.13})O ₂	10.7

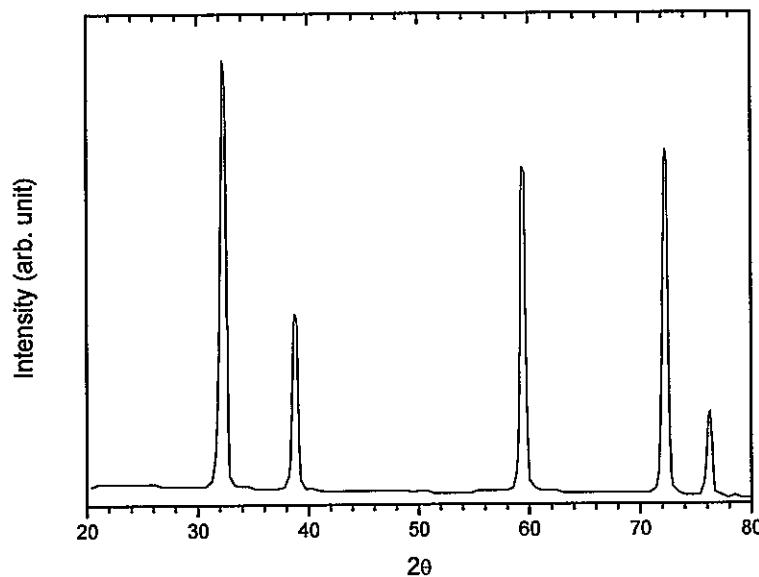


図 4.1 $(U_{0.67}Ce_{0.20}Nd_{0.13})O_2$ の X 線回折パターン

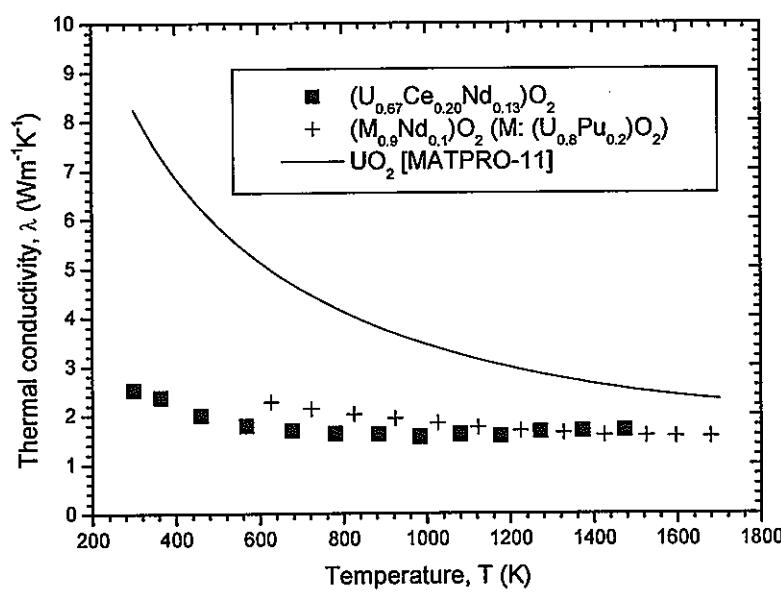
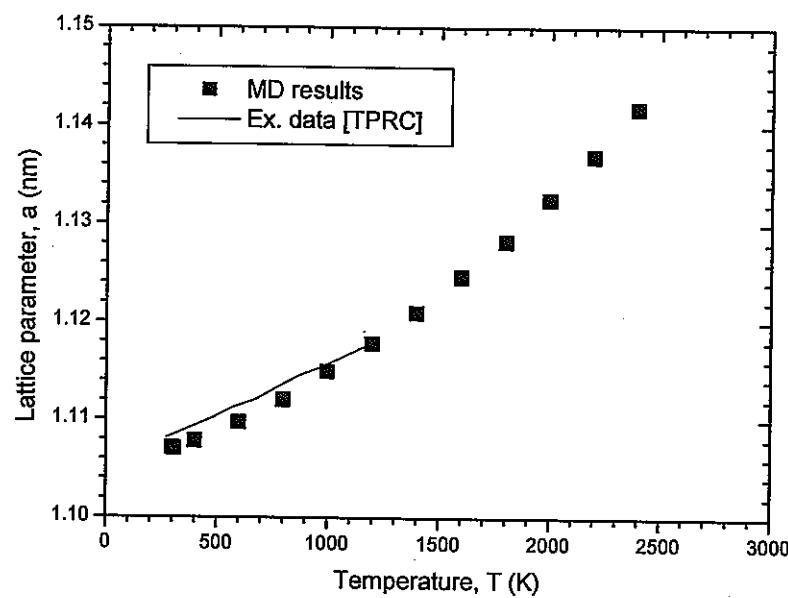
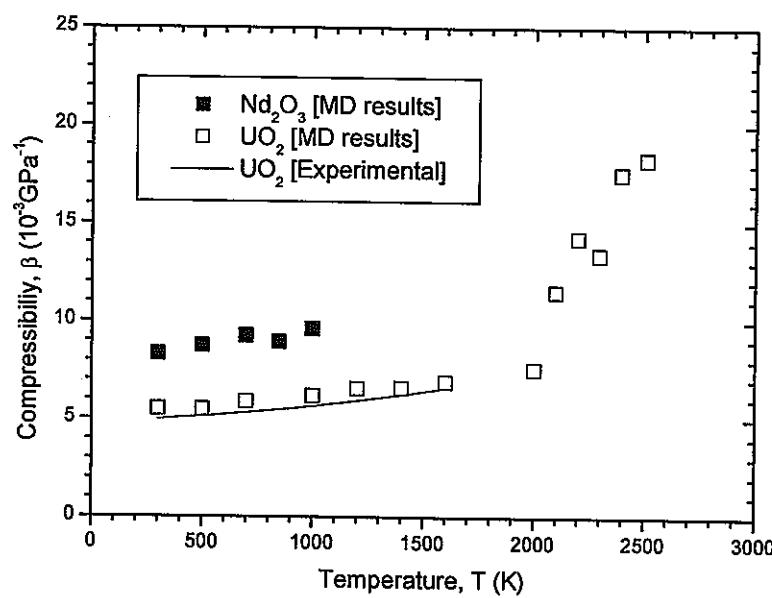


図 4.2 $(U_{0.67}Ce_{0.20}Nd_{0.13})O_2$ の熱伝導率の温度依存性

図 4.3 Nd_2O_3 の格子定数の温度依存性図 4.4 Nd_2O_3 の圧縮率の温度依存性

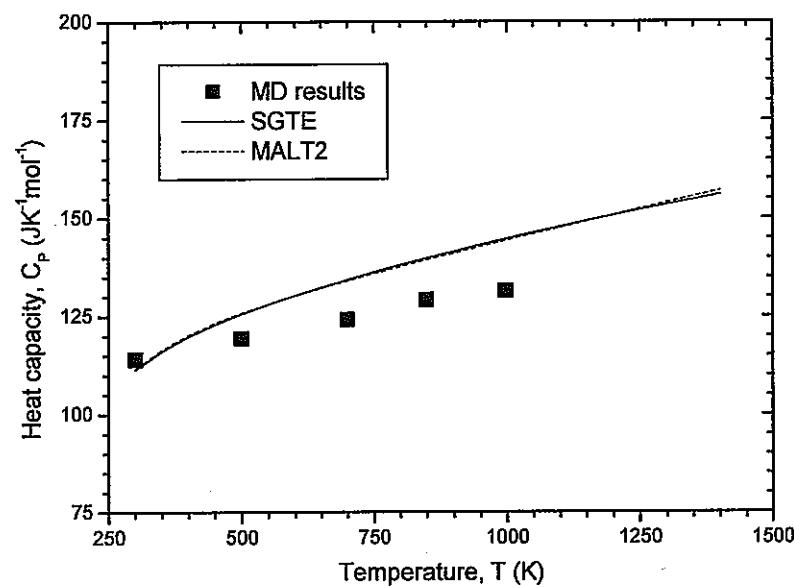


図 4.5 Nd₂O₃ の定圧熱容量の温度依存性

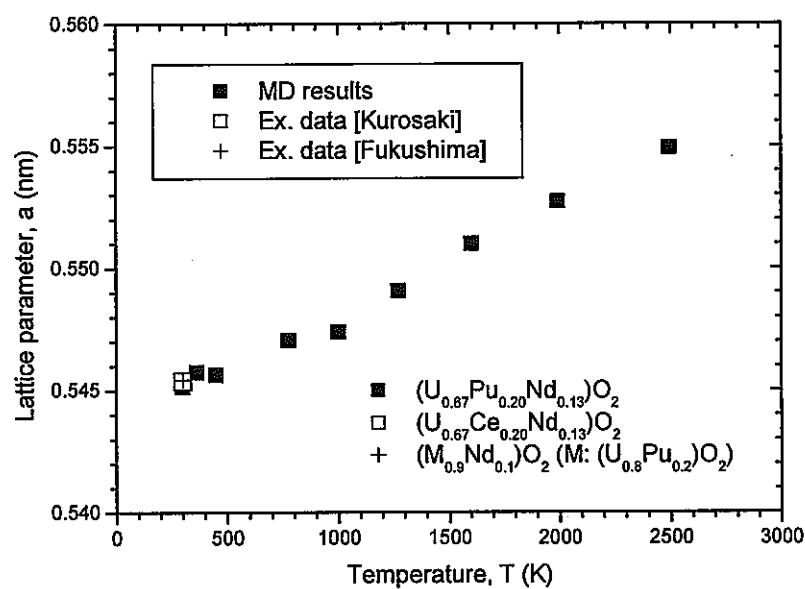
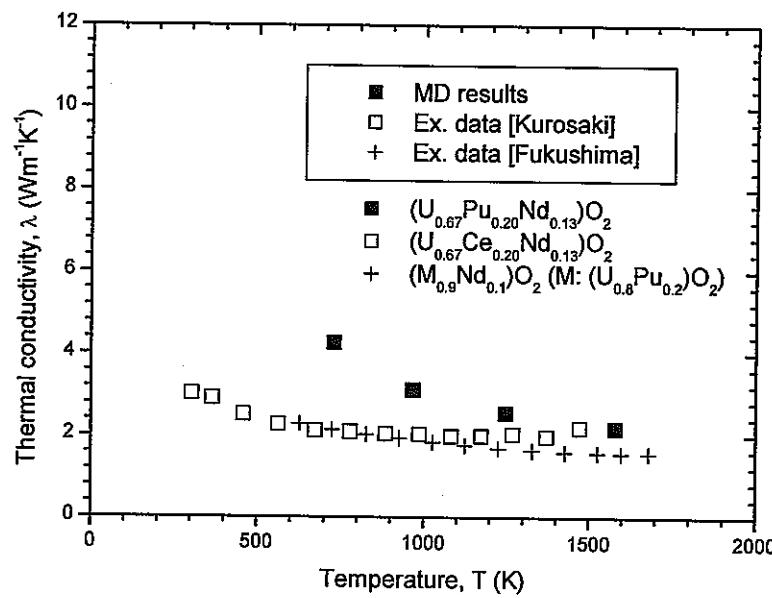


図 4.6 (U,Pu,Nd)O₂ 系固溶体の格子定数の温度依存性

図 4.7 $(U,Pu,Nd)O_2$ 系固溶体の熱伝導率の温度依存性

5. MA 含有 MOX 燃料の特性測定

5.1 Am 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャル測定

Am-MOX 燃料の高速炉照射のための燃料設計、照射挙動評価には、融点、熱伝導度等の熱物性データが不可欠であり、特に燃料の酸素ポテンシャルは、被覆管の酸化・腐食挙動等に影響を与えるため重要である。加えて、これら熱物性及び Am 再分布等の照射挙動へ影響を与える酸素対金属原子数比(0/M 比)は重要な燃料設計パラメータであり、0/M 比を調整した燃料を製造するためには酸素ポテンシャルと 0/M 比の関係を把握しておく必要がある。さらに Am-MOX の酸素ポテンシャルデータは、CALPHAD 法による Am-MOX 相状態評価のための最適化パラメータとして不可欠なものである。

AmO_{2-x} の酸素ポテンシャルは PuO_{2-x} のそれよりも約 10 倍程度高いことが知られており [1]、Am を MOX 燃料へ添加した際の影響は大きいと考えられる。しかし Am-MOX 燃料の酸素ポテンシャルはこれまでに報告されていない。そこで、気相平衡法を用いた熱重量分析 (TGA) により、Am を最大 4.5 wt% 含有した Am-MOX の酸素ポテンシャル測定を行った。

5.1.1 Am 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャル測定試験

装置は、の水平差動型 TG-DTA (㈱リガク製 TG8120) を高気密構造に改良し、放射性物質の測定のためグローブボックス内に設置したものを用いた。酸素分圧の調整は、 $\text{Ar}/4\%\text{H}_2$ または $\text{Ar}/0.05\%\text{H}_2$ 及び Ar または CO_2 をマスフローコントローラによって一定量混合し、水分を加湿することにより $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ または CO_2/H_2 気相平衡を作り出すようになっている。図 5. 1 にグローブボックス対応型 TG-DTA 装置概略図を示す。

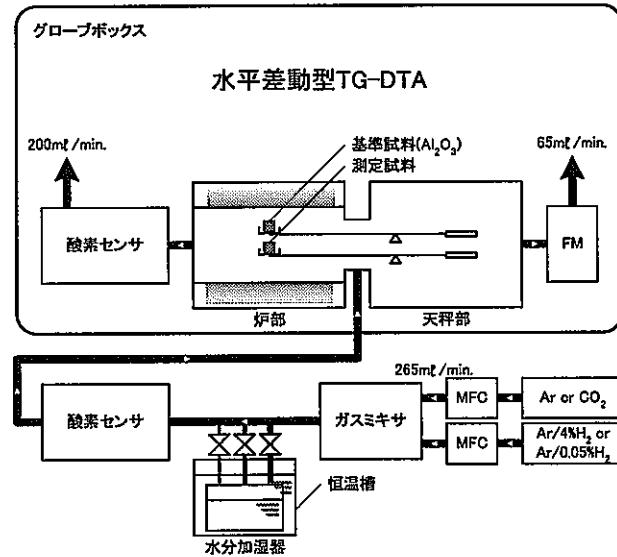


図 5. 1 グローブボックス対応型 TG-DTA 装置概略図

試験に用いた Am-MOX 試料は、Pu 濃度が約 30wt%の MOX 燃料ペレットに、Am を 4.5 wt% 含有させたものである。この Am-MOX ペレットは、原料粉末の乾式ボールミル混合、一軸成型、Ar/5%H₂ 中 1700 °C にて 3 時間焼結することにより作成されたものである。このペレットを超鋼エリスモータとメノウ乳鉢を用いて破碎したものを TGA 用試料とした。表 5. 1 に試料仕様を示す。

表 5. 1 酸素ポテンシャル測定供試料仕様

試料性状	4.5 wt%Am-MOX
理論密度	94 %TD
Pu 富化度	27 %
供試験量・形態	約 100 mg、粉状

5.1.2 試験方法

試験は以下の手順により実施した。まず試料をレファレンス用のアルミナとともに TG-DTA 装置加熱炉内にセットし、一定温度 (850, 1000 及び 1150 °C) で保持した。次に Ar/4%H₂ または Ar/0.05%H₂ 及び Ar または CO₂ 混合比、水分加湿量を調整し、酸素分圧を一定値に保持して、熱重量 (TG) の変化が観察されなくなった状態から測定を開始した。酸素分圧をステップ状に変化させることによる TG の変化を 1 μg の単位まで測定し、酸素分圧と重量変化値の関係を得た。次に、酸素分圧を変化させても重量変化が見られない領域を O/M 比=2.0 とし、O/M 比=2.0 における試料重量から重量変化を O/M 比に換算し、酸素分圧と O/M 比の関係を得た。酸素分圧 (P_{O₂}) はジルコニア式酸素センサーを用いて常時測定し、Ar/H₂ または CO₂/H₂ 混合ガス中の H₂O/H₂ 比及び CO₂/H₂ 比を変化させることにより 10⁻²⁰~10⁻⁸ atm まで変化させた。

5.1.3 試験結果

表 5. 2 及び図 5. 2 に、Am-MOX の酸素分圧と O/M 比の関係を、通常の MOX 燃料 (Pu 濃度 30 wt%、以下 MOX) [2] とともに示す。温度が 850 °C から 1000 °C、1000 °C から 1150 °C と上昇するに従って、酸素分圧はそれぞれ約 10³ atm ずつ上昇する傾向が観察された。

1000 °C の場合、O/M 比=2.0 において Am-MOX の酸素ポテンシャルは約 -220 kJ/mol であり、MOX の値約 -350 kJ/mol より大きい。また O/M 比=1.997 においては 4.5 %Am-MOX が -350 kJ/mol に対して、MOX は -490 kJ/mol となった。以上の結果から、Am 含有量が増加するにつれて、O/M 比<2 の領域で酸素ポテンシャルは増大し、少量であってもその効果は大きいことが分かった。

表 5. 2 Am 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャル

O/M ratio	4.5 wt. % Am-MOX			$(U_{0.7}Pu_{0.3})O_{2-x}$ [2]
	1123 K	1273 K	1423 K	1273 K
2.000	267	216	179	
2.000	305	243	235	
1.999	357	295	267	439
1.997	413	348	298	514
1.995		371		
1.993	453	381		
1.991		389		
1.988	472	410	352	
1.984		444	380	569
1.980	493	486	408	
1.976		500	433	
1.972			458	
1.967	506		468	
1.957		507	483	
1.952			494	
1.932			509	

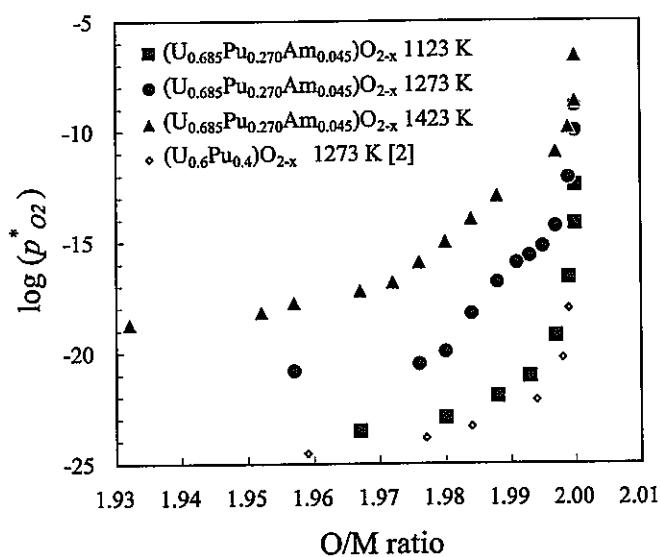


図 5. 2 Am 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャルと O/M 比の関係

5.1.4 今後の課題

本測定値を最適化パラメータとして用いて、CALPHAD 法による Am-MOX 相状態評価を行っていく。また今後本測定結果に関する熱力学的考察・評価を実施していく予定である。

5.2 MA 含有 MOX 燃料の融点測定

5.2.1 はじめに

先進リサイクルの燃料として、マイナーアクチナイド(MA)含有低除染燃料の開発が進められている。燃料製造を行う原料としては、乾式再処理と湿式再処理出発の原料が考えられ、燃料の形態としては、顆粒燃料とペレット燃料が候補として開発が進められている。燃料の開発を進める上において、燃料の融点をはじめとする熱物性データが燃料設計、照射挙動評価上重要となる。MA 含有低除染 MOX 燃料の熱物性に関しては報告がなされていないためデータの取得が必要である。そこで、MA 含有燃料の物性データの拡充と照射用燃料の設計に向けた融点データの取得を目的として、Np, Am 及び模擬 FP を含有させた MOX 燃料の融点測定を行った。

5.2.2 融点測定

融点測定はサーマルアレスト法で行った。試料は O/M 調整の後、塊状に砕き、90%W-10%Re 製の試料容器に真空封入して測定した。この試料容器により試料と試料容器の反応を低減させた。試料の加熱は高周波誘導加熱によって行い、昇温速度は約 40°C/min とした。試料の温度は二色温度計で計測し、温度校正は Al₂O₃, Nb, Mo, Ta の融点を用いて行った。融点の決定は試料の熱分析曲線をプロットし、その変曲点を試料の相変化の開始点とする方法を用いた。図 5. 3 に融点測定装置の概略図を示す。

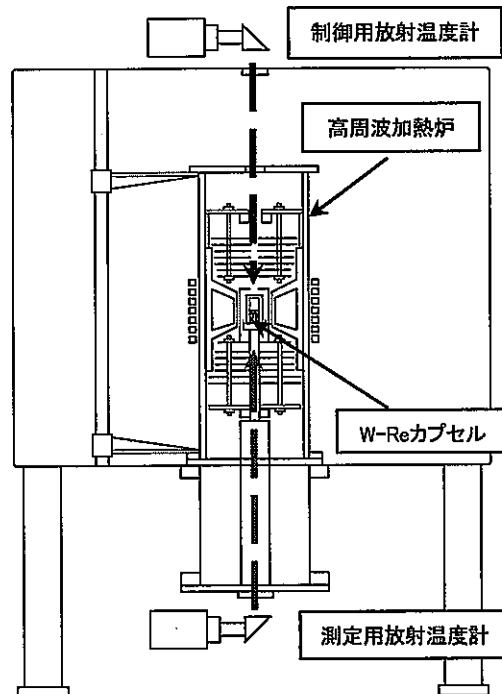


図 5. 3 融点測定装置

5.2.3 試験方法

試験に用いた試料は、30%Pu-MOX に Np を 6, 11% 含有した試料 (6%Np-MOX, 11%Np-MOX), 30%Pu-MOX に Am, Np をそれぞれ 2% 含有した試料 (MA-MOX), MA-MOX に RE (rare earth) を総量で 2% 添加した試料 (MA-MOX-R), MA-MOX に RE, Zr, 白金属系元素を総量で 2% 添加した試料 (MA-MOX-RP) 及び Pu 濃度が 30% の MOX (30%Pu-MOX) の 6 種類である。表 5.3 にこれらの組成を示す。各試料はそれぞれ Pu-Am-Np-U 酸化物燃料 (MA-MOX)、模擬金属電解再処理後燃料 (MA-MOX-R)、模擬酸化物電解再処理後燃料 (MA-MOX-RP) を想定したものとなっている。

表 5.3 試料の組成

	Pu	U	Am	Np	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Zr	Ru	Rh	Pd
30%Pu-MOX	30.2	69.4	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6%Np-MOX	29.5	64.8	0.7	5.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11%Np-MOX	29.7	58.3	0.7	11.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MA-MOX	30	66	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MA-MOX-R	30	64	2	2	0.1	0.2	0.5	0.2	0.8	0.2	—	—	—	—
MA-MOX-RP	30	64	2	2	—	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.4	0.5	0.1	0.4

5.2.4 試験結果

図 5.4 に $O/M=1.988$ 及び 1.963 に調整した MA-MOX の融点測定結果を示す。 O/M の高い試料は 30%Pu-MOX と同様に固相線と液相線が分離しており固液二相共存領域が観測された。 O/M の低い試料ではこの領域が非常に狭くなった。図 5.5 に MA-MOX の O/M 每の融点を示す。Np, Am を 2% 含有した試料については MOX と同様に O/M の低下に従って融点が高くなるという結果が得られた。また、模擬 FP の組成及び添加量の違いによって融点が異なることがわかった。図 5.6 に Np-MOX の O/M 每の融点を示す。Np のみを含有した試料では MOX や MA-MOX のような挙動が明確には観測されなかった。

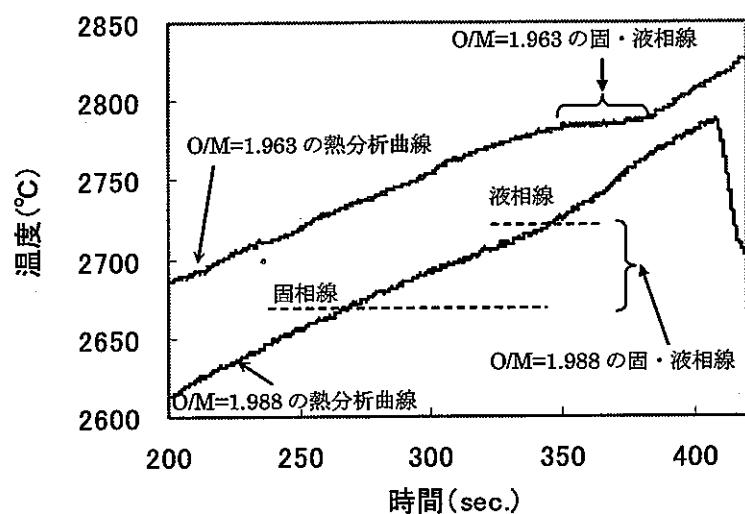


図 5. 4 $(\text{Np}_{0.02}\text{Am}_{0.02}\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.66})\text{O}_{2-x}$ の測定結果

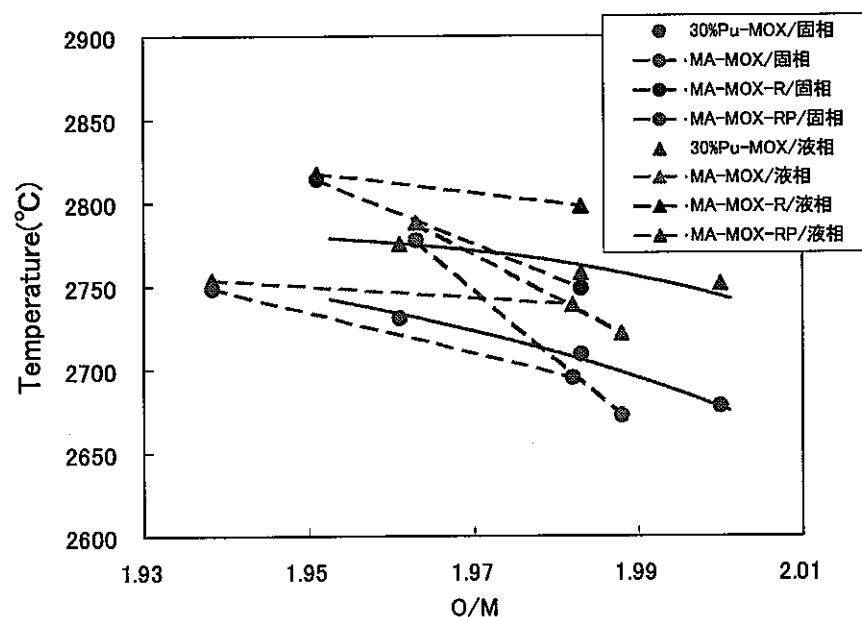


図 5. 5 MA-MOX の O/M 毎の融点 (固相・液相線)

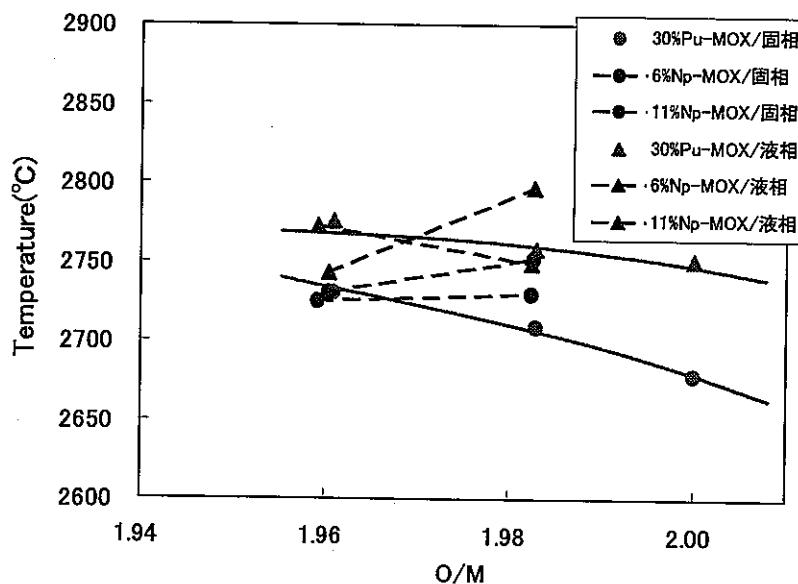


図 5. 6 Np-MOX の O/M 毎の融点（固相・液相線）

5.2.5 まとめ

Np, Am 及び模擬 FP を含有した MOX 燃料の融点測定を行い、以下のような挙動を示すことを確認した。また、本測定により、照射用燃料の設計に向けた融点データの取得ができた。

- Np, Am を 2% 含有した低 O/M の試料では固液二相共存領域が非常に狭くなる。（図 5. 4 参照）
- MA-MOX（模擬 FP を含む）の融点の O/M 依存性は 30%Pu-MOX と同様に O/M が低下するに従って上昇する傾向にある。本測定により、照射用燃料の設計に向けた融点データの取得ができた。（図 5. 5 参照）
- Np-MOX の融点に関しては O/M の低下によって下降もしくは一定の値となり、30%Pu-MOX の傾向とは異なる。（図 5. 6 参照）

- [1] T. D. Chikalla and L. Eyring, "Dissociation Pressures and Partial Thermodynamic Quantities for Americium Oxide", J. Inorg. Nucl. Chem., 29, pp. 2281-2293, (1967).
- [2] R. E. Woodley, HEDL-SA-1830, (1979).

5. まとめ

本研究では、MA 含有 MOX 燃料の熱物性および機械的特性を総合的にまたできるだけ正確に評価することを目的とし、分子動力学法や化学平衡計算といった計算機シミュレーションと、模擬燃料物質を用いた物性測定の両面から、研究をすすめた。

本研究により以下の事項が明らかになった。

本報告の第 2 章において、MA 含有 MOX 燃料の物性を予測する手法の一つとして MD 法を提案した。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。 UO_2 , PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 について計算を実施し、各物質の格子定数や熱膨張率といった基礎的な物性データから、熱容量、熱伝導率といった種々の物性を評価することに成功した。 UO_2 , PuO_2 , NpO_2 , AmO_2 について得られた計算結果をもとに、系を $(\text{U}, \text{Pu}, \text{Np})\text{O}_2$ または $(\text{U}, \text{Pu}, \text{Am})\text{O}_2$ に拡張した。実際の MA 含有 MOX 燃料の組成である $(\text{U}_{0.67}\text{Pu}_{0.20}\text{Np}_{0.13})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.65}\text{Pu}_{0.30}\text{Np}_{0.05})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.58}\text{Pu}_{0.30}\text{Np}_{0.12})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.67}\text{Pu}_{0.20}\text{Am}_{0.13})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.67}\text{Pu}_{0.30}\text{Am}_{0.03})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.66}\text{Pu}_{0.29}\text{Am}_{0.05})\text{O}_2$ の 5 種類について 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。MA 含有 MOX 燃料について、ここまで広範囲に及ぶ物性データはこれまでに存在せず、本研究によりはじめて提示した。

本報告の第 3 章において、MA 含有 MOX 燃料の熱力学的性質を評価する上で、必要不可欠な O-Pu-U-Np 四元系について、存在する各相の熱力学データを整備し、CALPHAD 法を用いて平衡状態図を作成した。O-Pu, O-U, O-Np, Pu-U 各二元系における計算状態図は既存汎用状態図と良く一致した。これらの結果を用いて計算した O-Pu-U 三元系状態図は、 $\text{Pu}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2\pm x}$ を理想溶体モデルで近似した計算結果よりも広い fcc 相領域を有した。また 773K, 1273K 及び 1773K の O-Pu-U 三元系状態図より、燃料の挙動を評価する上で重要な fcc 相は、温度上昇と共に広い組成領域を有するようになることが示唆された。さらに、得られた O-Pu-U 三元系データに O-Np 二元系の熱力学データを加えることにより $(\text{Pu}, \text{U}, \text{Np})\text{O}_2$ の fcc_C1 相の酸素ポテンシャル計算を行った。得られた計算結果は実験値と良く一致した。

本報告の第 4 章において、MA 元素の模擬物質として Nd を選定し、 $(\text{U}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.13})\text{O}_2$ に対する物性測定と、 $(\text{U}_{0.7}\text{Pu}_{0.2}\text{Nd}_{0.13})\text{O}_2$ に対する MD 計算を実施した。これまでに得られていた U^{4+} , Pu^{4+} , O^{2-} のポテンシャルパラメータに加えて、 U^{5+} と Nd^{3+} のパラメータを決定した。 $(\text{U}_{0.7}\text{Pu}_{0.2}\text{Nd}_{0.13})\text{O}_2$ の格子定数の MD 計算結果は、 $(\text{U}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.13})\text{O}_2$ ならびに $(\text{M}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})\text{O}_2$ (M : $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$) の格子定数の実測値とほぼ一定した。MA 含有 MOX 燃料の物性を評価する上での模擬燃料物質と MD 計算の有用性を提示できた。

本報告の第 5 章において、MA を含有した MOX 燃料の特性測定を行った。Am を含有した MOX 燃料の酸素ポテンシャルは MOX と比べて非常に高いこと、Np/Am/希土類を含有した MOX 燃料の融点は、組成により O/M 比への依存性が異なること等を実験的に明らかにした。

本研究により得られた成果は、今後種々の実燃料についての物性測定を実施する際、極めて有用かつ重要な指針になるといえる。

本研究に関する研究業績

学術論文

- ① Ken Kurosaki, Mitsuhiro Imamura, Isamu Sato, Takashi Namekawa, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka, "Molecular dynamics studies of neptunium dioxide", Journal of Alloys and Compounds, submitted (March 19, 2004).
- ② Ken Kurosaki, Mitsuhiro Imamura, Isamu Sato, Takashi Namekawa, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka, "Molecular Dynamics Studies of Minor Actinide Dioxides", Journal of Nuclear Science and Technology, submitted (March 19, 2004).

16年度中に、さらに3報投稿予定。

国際学会発表

- ① Ken Kurosaki, Mitsuhiro Imamura, Isamu Sato, Masahiko Osaka, Takashi Namekawa, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka, "Molecular dynamics studies of actinide oxides", 11th Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, 6-9 September 2004. Karlsruhe, Germany, accepted for presentation.
- ② Masayuki Hirota, Ken Kurosaki, Masato Kato, Masahiko Osaka, Takashi Namekawa, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka, "Thermodynamic Modelling of Actinides-Oxygen System", 11th Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, 6-9 September 2004. Karlsruhe, Germany, accepted for presentation.
- ③ Masahiko Osaka, Isamu Sato, Takashi Namekawa, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka, "Oxygen Potential of Am-containing MOX Fuel", 11th Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, 6-9 September 2004. Karlsruhe, Germany, accepted for presentation.

国内会議発表

日本原子力学会 2004 年春の年会で以下の 5 件のシリーズ発表を行った。

- ① 山中伸介、黒崎 健、今村光宏、牟田浩明、宇埜正美、逢坂正彦、滑川卓志、加藤正人、木原義之、「MA 含有燃料の物性に関する基礎研究 (I) - 研究の概要説明 -」、日本原子力学会 2004 年春の年会、岡山大学
- ② 逢坂正彦、佐藤 勇、滑川卓志、山中伸介、黒崎 健、今村光宏、牟田浩明、宇埜正美、石田貴志、「MA 含有燃料の物性に関する基礎研究 (II) - Am 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャル測定 -」、日本原子力学会 2004 年春の年会、岡山大学
- ③ 森本恭一、加藤正人、木原義之、山中伸介、黒崎 健、今村光宏、牟田浩明、宇埜正美、羽成章、菅田博正、「MA 含有燃料の物性に関する基礎研究 (III) - MA 含有 MOX 燃料の融点測定 -」、日本原子力学会 2004 年春の年会、岡山大学
- ④ 牟田浩明、黒崎 健、今村光宏、宇埜正美、山中伸介、逢坂正彦、滑川卓志、加藤

正人、木原義之、「MA含有燃料の物性に関する基礎研究 (IV) - 化学平衡計算による状態図解析 -」、日本原子力学会 2004 年春の年会、岡山大学

- ⑤ 黒崎 健、今村光宏、牟田浩明、宇埜正美、山中伸介、逢坂正彦、滑川卓志、加藤正人、木原義之、「MA含有燃料の物性に関する基礎研究 (V)- 分子動力学法による物性評価 -」、日本原子力学会 2004 年春の年会、岡山大学