

令和3年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

人工知能（AI）技術を取り入れた

核燃料開発研究の加速

成果報告書

令和4年3月

国立大学法人 東北大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム  
研究開発事業による委託業務として、国立大  
学法人 東北大学（受託機関名）が実施した  
令和 2 年度－令和 3 年度「人工知能（AI）技  
術を取り入れた核燃料開発研究の加速」の成  
果を取りまとめたものです。

# 目次

概略	v
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	
2.1 全体計画	2.1-1
3. 業務の実施内容および成果	
3.1 計算科学	3.1-1
3.1.1 はじめに	3.1-1
3.1.2 ニューラルネットワークポテンシャルの作成	3.1-2
3.1.2.1 NNポテンシャルの作成方法【R2】	3.1-2
3.1.2.2 ZrO <sub>2</sub> およびCeO <sub>2</sub> のNNポテンシャルの作成【R2】	3.1-3
3.1.2.3 UO <sub>2</sub> のNNポテンシャルの作成【R3】	3.1-4
3.1.3 分子動力学計算【R2~R3】	3.1-5
3.1.3.1 ZrO <sub>2</sub> およびCeO <sub>2</sub> の分子動力学計算【R2~R3】	3.1-5
3.1.3.2 UO <sub>2</sub> およびPuO <sub>2</sub> の分子動力学計算【R2~R3】	3.1-9
3.1.4 まとめ	3.1-13
3.2 高輝度放射光実験【R2~R3】	3.2-1
3.2.1 試料の考案・作製（再委託先：福井大学）【R2~R3】	3.2-1
3.2.2 融炉XAFS測定システム最適化設計（再委託先：原子力機構）【R2~R3】	3.2-5
3.2.3 XAFS測定（再委託先：原子力機構）【R3】	3.2-8
3.2.4 データ解析（再委託先：福井大学）【R3】	3.2-13
3.3 パルス通電加熱実験	3.3-1
3.3.1 装置の改良	3.3-1
3.3.1.1 試料室系の改良（再委託先：産総研）【R2~R3】	3.3-1
3.3.1.2 プログラムの改良（再委託先：産総研）【R2~R3】	3.3-7
3.3.1.3 加熱系の改良（再委託先：原子力機構）【R2~R3】	3.3-9
3.3.2 加熱試験（再委託先：原子力機構）【R3】	3.3-14
3.4 研究推進【R2~R3】	3.4-1
4. 結言	4-1

## 表一覧

表 3. 1-1	ZrO <sub>2</sub> と CeO <sub>2</sub> の NN ポテンシャルの作成の計算条件	3. 1-3
表 3. 1-2	UO <sub>2</sub> および PuO <sub>2</sub> の NN ポテンシャルの作成の計算条件	3. 1-4
表 3. 2-1	ZrO <sub>2</sub> の構造パラメータ	3. 2-16
表 3. 3-1	検討結果および改良箇所	3. 3-9
表 3. 3-2	パルス通電加熱装置の加熱条件	3. 3-10
表 3. 3-3	放射光測定試験の手順	3. 3-14

## 図一覧

図 3. 1-1	AI を応用した分子動力学計算	3. 1-1
図 3. 1-2	NN ポテンシャルの作成手順	3. 1-3
図 3. 1-3	CeO <sub>2</sub> の NN ポテンシャル作成の学習結果	3. 1-4
図 3. 1-4	ZrO <sub>2</sub> の固液 2 相モデル	3. 1-5
図 3. 1-5	固液 2 相モデルによる融点の評価【R2】	3. 1-6
図 3. 1-6	ZrO <sub>2</sub> の密度の計算値と文献値の比較【R3】	3. 1-7
図 3. 1-7	ZrO <sub>2</sub> と CeO <sub>2</sub> のエンタルピーの計算値【R2】	3. 1-8
図 3. 1-8	ZrO <sub>2</sub> と CeO <sub>2</sub> の拡散係数の計算値【R3】	3. 1-9
図 3. 1-9	UO <sub>2</sub> の密度の計算結果【R3】	3. 1-10
図 3. 1-10	PuO <sub>2</sub> の密度の計算結果【R3】	3. 1-10
図 3. 1-11	UO <sub>2</sub> のエンタルピーの計算結果【R3】	3. 1-12
図 3. 1-12	UO <sub>2</sub> の比熱の計算結果【R3】	3. 1-12
図 3. 1-13	UO <sub>2</sub> の熱伝導率の計算結果【R3】	3. 1-13
図 3. 1-14	ZrO <sub>2</sub> の 2 体分布関数 (2, 200K-3, 400K)【R3】	3. 1-14
図 3. 2. 1-1	W 板上に薄膜上酸化物を付加した試料外観	3. 2-3
図 3. 2. 1-2	熔融時の酸化物試料外観 (中央部)	3. 2-3
図 3. 2. 1-3	真空中での加熱後ガラス面に付着した W の様子	3. 2-4
図 3. 2. 1-4	新たに考案した U 字型加熱基板	3. 2-4
図 3. 2. 2-1	試験前後の試料外観	3. 2-6
図 3. 2. 2-2	加熱前の試料外観	3. 2-6
図 3. 2. 2-3	加熱後の試料外観	3. 2-6
図 3. 2. 2-4	ガス浮遊-レーザー加熱試験概要	3. 2-7
図 3. 2. 3-1	ZrO <sub>2</sub> の高温 XAFS 試験結果 (赤 : 1.6 W、青 : 103 W、緑 : 149W、ピンク : 203 W)	3. 2-9
図 3. 2. 3-2	ZrO <sub>2</sub> の高温 XAFS 試験結果 (赤 : 264 W、青 : 337 W、緑 : 420 W、ピンク : 515 W)	3. 2-9
図 3. 2. 3-3	ZrO <sub>2</sub> の 2 体相関関数の温度依存性	3. 2-10
図 3. 2. 3-4	Zr-O、Zr-Zr 原子間距離の投入出力依存性	3. 2-10
図 3. 2. 3-5(a)	Zr の K 吸収端における ANES スペクトル (全体のスペクトル)	3. 2-11

図 3.2.3-5(b)	Zr の K 吸収端における ANES スペクトル (拡大図) .....	3.2-11
図 3.2.3-5(c)	Zr の K 吸収端における XANES スペクトル (プリエッジ) .....	3.2-12
図 3.2.3-6	エッジシフトの投入出力依存性 .....	3.2-12
図 3.2.4-1	透過法による XAFS スペクトル .....	3.2-14
図 3.2.4-2	透過法による $ZrO_2$ の動径構造関数 .....	3.2-14
図 3.2.4-3	蛍光法による XAFS スペクトル .....	3.2-15
図 3.2.4-4	蛍光法による $ZrO_2$ の動径構造関数 .....	3.2-15
図 3.3.1-1	小型試料チャンバーに追加した Ar ガス導入および カプトン窓空冷用ノズル .....	3.3-1
図 3.3.1-2	熱膨張吸収機構を追加した短冊試料用ホルダー .....	3.3-2
図 3.3.1-3	冷却機能を追加した予備加熱試験用試料チャンバー .....	3.3-2
図 3.3.1-4	予備加熱試験に用いた U 字型 W 基板と第一世代の L 字型電極 .....	3.3-3
図 3.3.1-5	$ZrO_2$ を製膜した厚さ 0.5 mm のタングステン基板に対して行った 3 回の瞬時多段階温度校正に得られた輝度温度と真温度の関係 .....	3.3-5
図 3.3.1-6	$ZrO_2$ を製膜した厚さ 0.5 mm の W-Re 合金基板に対して行った 3 回の瞬時多段階温度校正に得られた輝度温度と真温度の関係 .....	3.3-6
図 3.3.1-7	$ZrO_2$ を製膜した厚さ 0.5 mm の W と W-Re 合金基板に対して導出した 温度と電流の関係 .....	3.3-7
図 3.3.1-8	改良した加熱制御プログラムの制御パラメータ入力画面 .....	3.3-8
図 3.3.1-9	透過法における装置の概要 .....	3.3-11
図 3.3.1-10	蛍光法における装置の概要 .....	3.3-12
図 3.3.1-11	試料チャンバーの概要 (透過法) .....	3.3-13
図 3.3.1-12	試料チャンバーの概要 (蛍光法) .....	3.3-13
図 3.3.2-1	放射光実験の概要 .....	3.3-15
図 3.3.2-2	加熱下での XAFS 測定時のビーム形状と細孔の傾き (推定) .....	3.3-16
図 3.3.2-3	過剰に加熱したあとの W 板の状態 .....	3.3-16
図 3.3.2-4	加熱方法改良後の投入電力と W 板の温度の相関 .....	3.3-18

## 略語一覧

AI	: Artificial Intelligence	(人工知能)
EXAFS	: Extended X-ray Absorption Fine Structure	(X線広域微細構造)
LAMMPS	: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator	(古典分子動力学コード名)
MD	: Molecular Dynamics	(分子動力学)
NN	: Neural Network	(ニューラルネットワーク)
PAW	: Projector Augmented Wave method	(第一原理電子構造計算手法)
PDF	: Pair Distribution Function	(2体分布関数)
VASP	: Vienna Ab Initio Simulation Package	(第一原理計算コード名)
XAFS	: X-ray Absorption Fine Structure	(X線吸収微細構造)

## 概略

核エネルギーの利用は、米国シカゴ大学で1942年に最初の持続核反応の成功（CP-1）から始まり、今日、世界的に普及し、多くの電力を供給するまでになっている。この間、科学技術は大きく進展し、原子力分野もそれを取り入れ、進化を続けてきた。

本課題では、現在における最先端の科学技術の1つである人工知能（AI）を取り入れ、核燃料開発研究を加速することを目的とする。ビッグデータの解析に用いるAI技法は、現代において急激に進展していた手法であり、様々な分野で成功を収めている。画像解析技術や音声認識技術へのAI技術の導入が大きな成功を納めたのは記憶に新しいところである。

本課題は、AI技法を取り入れることにより、これまでの実験データ中心の開発スタイルから理論先行型の効率的な開発スタイルへの転換を目指す。ここで用いるAI技法は、汎用的なものであり、本課題の成果によって他の原子力分野への波及効果も期待できる。

本課題では、理論計算のみならずその計算結果の妥当性を評価するために、最先端の高輝度放射光実験を実施し、理論計算結果と比較する。

## 1. はじめに

本課題では、理論先行型の核燃料開発手法の確立のため、AI 技法を用いたニューラルネットワークポテンシャル（以下、NN ポテンシャルと略記。）を作成する。次に、作成した NN ポテンシャルの妥当性を評価するため、SPring-8 放射光からの高輝度放射光を用いた実験を実施し、その結果と計算科学の結果を比較する。核燃料の計算科学は、これまで、古典分子動力学から始まり第一原理計算へと研究が進展してきた。古典分子動力学では、原子間ポテンシャルを基に各原子にかかる古典的な力を計算し、大きな体系の原子集団の動きを計算する。それを統計処理して、材料の特性（例えば融点、熱伝導度）を計算する。しかし、原子間ポテンシャルの物理的意味が曖昧となっていることが多く、その場合は計算結果の物理的意味が曖昧となることが問題である。

一方、第一原理計算は、その基本原理を古典力学から量子力学へ進化させ、実験的なデータを用いることなく、物質の構造を指定するだけで、その性質を予測する。言い換えると、第一原理の計算結果は、物理的意味が明確である。しかしながら、第一原理計算には、多くの計算量が必要であるため、現実的には 100 個程度の小さな体系の原子集団しか扱えない。最近、この古典分子動力学と第一原理計算のそれぞれの短所を補う方法が発見された。それは、第一原理計算の計算結果を基に古典分子動力学のポテンシャルを導き出し、作成された物理的意味の明確なポテンシャルに基づいた分子動力学（Molecular Dynamics：以下、MD と略記。）計算を行うことである。このポテンシャルを導き出す過程で AI の技法を活用する。機械学習とは、訓練データからそれが内包するルールを計算機が学習し（機械学習）、そのルールを使って探索したい対象の性質を予測する。

本課題では、スーパーコンピュータ等を用いて  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  および  $\text{UO}_2$ 、 $\text{PuO}_2$  の NN ポテンシャルを作成する。また、 $\text{CeO}_2$  については、分子動力学計算を実施し実験結果と比較する。



## 2. 業務計画

### 2.1 全体計画

本業務の全体計画図を図 2.1-1 に示す。

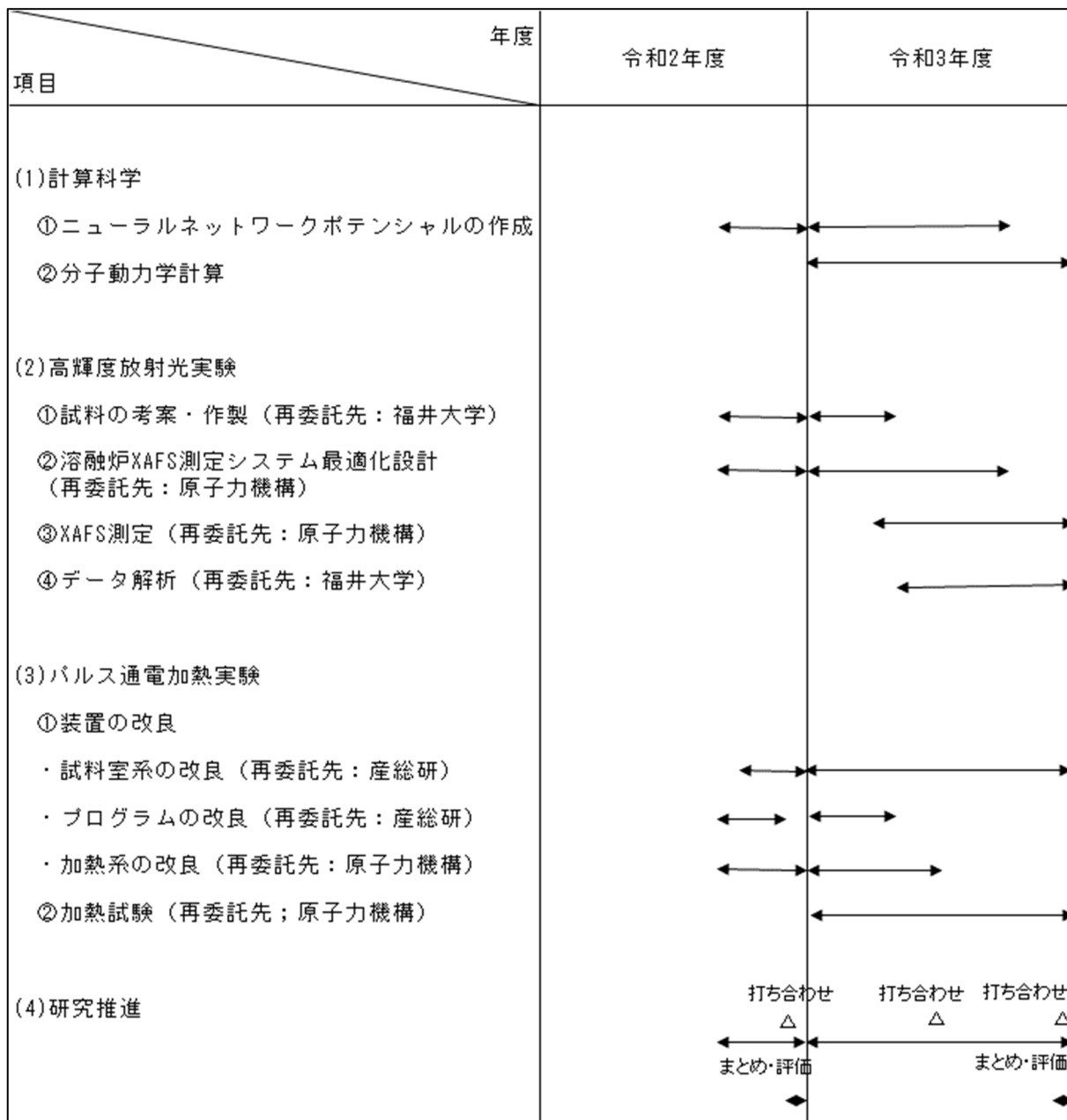


図 2.1-1 全体計画図

### 3. 業務の実施内容および成果

#### 3.1 計算科学

##### 3.1.1 はじめに

原子炉用核燃料は、これまで、原子炉運転時に想定される条件を考慮して数多くの実験データを蓄積してきた。その実験データを基に安全性を確認して原子炉を開発してきた。この方法は、最初に原子炉を開発する場合には、必要な方法であった。しかし、既に数多くの原子炉の運転実績が蓄積され、核燃料の実験データも整備されている現状においては、長い開発期間と多額の費用の観点から、ふさわしい研究方法とは言えない。国内、国外を問わず、これに変わる新しい開発方法の模索が始まっている。その有力な方法が計算科学を利用した方法であり、近年ではAIを利用した方法に着目されている。

図 3.1-1 に示すように、これまでの計算科学は、古典 MD から、第一原理計算へと進化してきた。しかしながら、第一原理計算は量子力学を基本原理として問題を解くために、多くの計算時間が必要となり工学的な応用には至っていなかった。AI を用いた方法は、これまでの延長線上ではなく、別の視点からこの問題の回答を与える。

物性値を求める計算を考えてみると、量子力学の方程式を、多数の原子を含む大きな体系で計算しなければならなかった。これに対して、いったん小さな体系を対象にした計算を数多く実施しデータベースに蓄積する。このデータベースの特徴をAIの技法を用いて計算機に学習させる。この操作を機械学習 (Machine Learning) または深層学習 (Deep Learning) と呼んでいる。これによって古典 MD で用いることができるポテンシャルを導出する。このポテンシャルを NN ポテンシャルと呼んでいる。このポテンシャルは、これまでの古典 MD ポテンシャルと比べてはるかに精度の高いものとなっている。人間が考えて作成できるものではなく、AI の技法を用いてはじめて達成できるものである。これを用いることにより、量子力学の精度を保ちながら現実の体系に近い MD の計算が可能となる。

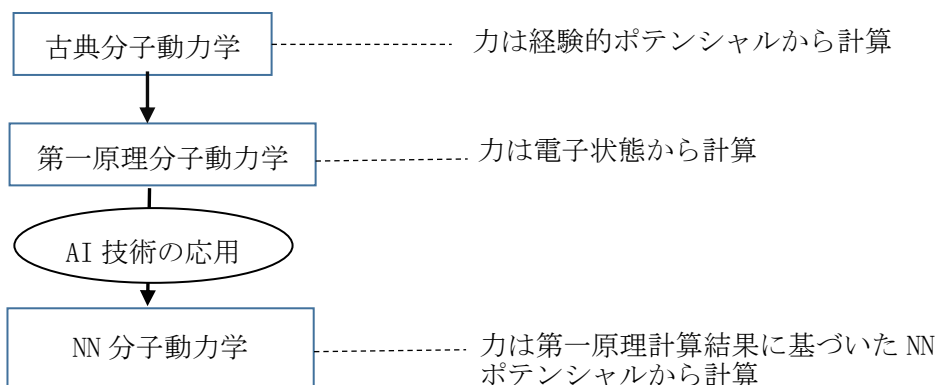


図 3.1-1 AI を応用した分子動力学計算

### 3.1.2 ニューラルネットワークポテンシャルの作成

#### 3.1.2.1 NN ポテンシャルの作成方法 【R2】

NN ポテンシャル作成手順を図 3.1-2 に示す。まず、基本となる結晶構造を決める。この原子配置に基づいた第一原理計算を実施し、その際の力や電荷のデータを得る。これを温度による熱振動等を想定して原子の位置をずらしながら、その都度第一原理計算を行い、データを蓄積する。

蓄積されたビッグデータから、AI の技法である機械学習と呼ばれる方法によってポテンシャルを作成する。機械学習とは、訓練データからそれが内包するルールを計算機が学習し、そのルールを使って、探索したい対象の性質を予測する方法である。

NN ポテンシャルの作製手順を下記に示す。

##### ①初期モデルの作製

2×2×2 のセルについて、0.95～1.05 倍でセル定数を変化させる。また、内部座標をガウス分布に基づいてランダムに移動させる。これによって約 1,000 個の構造の初期モデルを作成する。

②初期モデルに関して第一原理計算を実施し、その結果を初期データベースとしてまとめる。

③初期データベースを用いて AI による機械学習を実施して、初期 NN ポテンシャルを作成する。

④初期 NN ポテンシャルを用いて、室温から高温までの MD 計算を実施し、高温での原子配置の情報を得る。高温での原子配置データについて内部座標をガウス分布に基づいてランダムに移動させる。これによって数千個の構造のモデルを作成する。

⑤このモデルに対して第一原理計算を実施し、データベースを拡張する。

⑥拡張したデータベースを用いて NN ポテンシャルを作成する。

⑦この NN ポテンシャルを用いて、室温から高温までの MD 計算を実施し、新しい配置情報を得る。

⑧このモデルに対して第一原理計算を実施しデータベースを拡張する。

⑨拡張したデータベースを用いて NN ポテンシャルを作成する。

⑩この作業を繰り返してビッグデータを作成し、AI による機械学習を実施して、NN ポテンシャルを完成させる。

手順を図示したものを図 3.1-2 に示す。

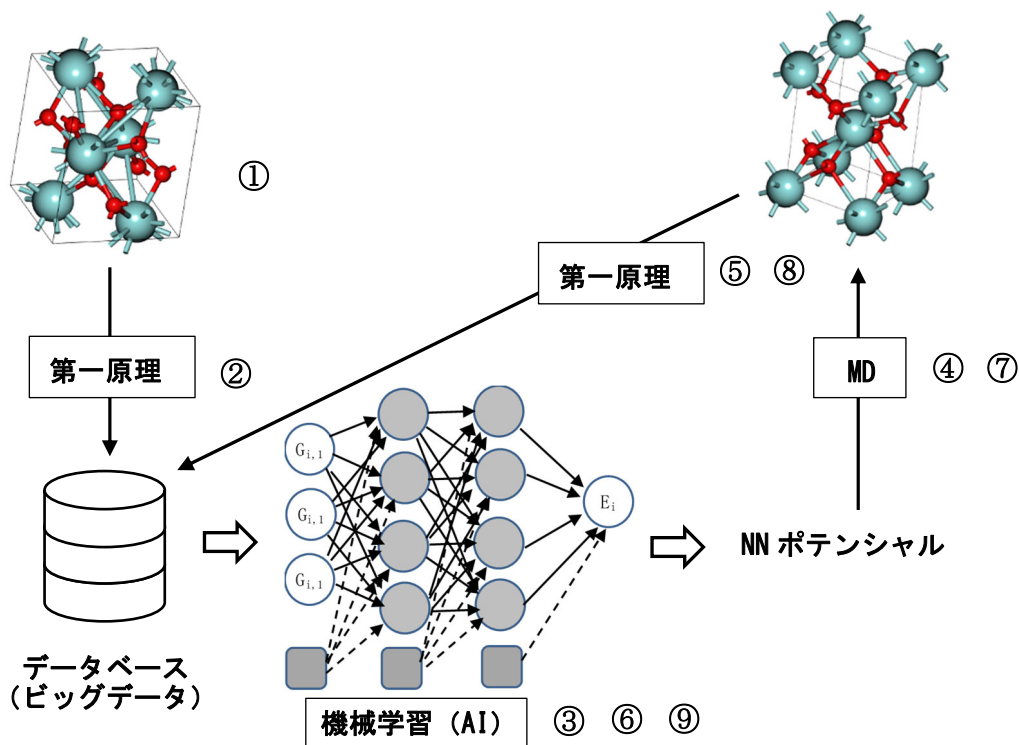


図 3.1-2 NN ポテンシャルの作成手順

### 3.1.2.2 ZrO<sub>2</sub> および CeO<sub>2</sub> の NN ポテンシャルの作成 【R2】

ユニットセルを  $2 \times 2 \times 2$  に拡張したスーパーセルにて、第一原理 MD を用いて温度 300 K ~ 4,000 K (または 5,000 K)、圧力 -50 kbar ~ +50 kbar の条件での計算を行い、30,000 個の学習モデルを作成して NN ポテンシャルを学習した。計算条件について表 3.1-1 にまとめて示す。図 3.1-3 に、CeO<sub>2</sub> の NN ポテンシャルを作成する際の学習結果 (エネルギーと力の計算誤差) を示す。十分な精度を持って作成できていることが示されている。

表 3.1-1 ZrO<sub>2</sub> と CeO<sub>2</sub> の NN ポテンシャルの作成の計算条件

項目	ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>
第一原理計算コード	VASP (2)	VASP (2)
計算モデル (左図)	$2 \times 2 \times 2$ スーパーセル (96 原子) 結晶およびランダム構造	$2 \times 2 \times 2$ スーパーセル (96 原子) 結晶およびランダム構造
第一原理分子動力学	NPT アンサンブル	NPT アンサンブル
温度範囲 (K)	300 ~ 4,000	300 ~ 5,000
圧力 (kbar)	-50 ~ +50	-50 ~ +50
交換相関汎関数	metaGGA (SCAN) (3)	metaGGA (SCAN) (3)
エネルギーカットオフ	400 eV	400 eV
擬ポテンシャル	PAW (4)	PAW (4)
k 点サンプリング	$\Gamma$ (ガンマ) 点	$\Gamma$ (ガンマ) 点
学習データ数	30,000 個	30,000 個
NNMD コード	DeepMD-kit (5) + LAMMPS (6) (7)	DeepMD-kit (5) + LAMMPS (6)、(7)

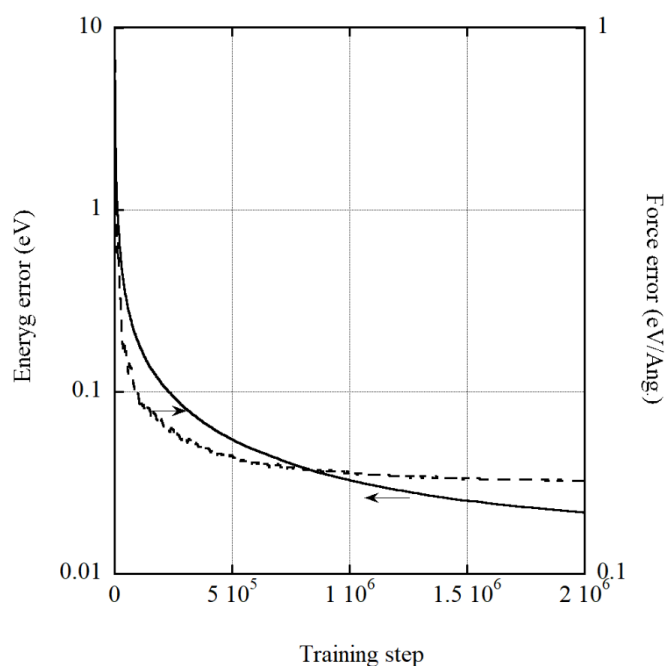


図 3.1-3 CeO<sub>2</sub> の NN ポテンシャル作成の学習結果

### 3.1.2.3 UO<sub>2</sub> の NN ポテンシャルの作成 【R3】

ZrO<sub>2</sub> と CeO<sub>2</sub> と同じ手法を用いて UO<sub>2</sub> と PuO<sub>2</sub> の NN ポテンシャルを作成した。UO<sub>2</sub> の NN ポテンシャルの作成の計算条件を表 3.1-2 に示す。UO<sub>2</sub> は、強相関物質のため DFT+U<sup>\*1</sup> 等の手法を用いなければならず、計算の収束に時間がかかる。そのため、今回の実施期間中にはスーパーコンピュータを使用しても学習データ数が 10,000 個までしか蓄積できなかった。この数は ZrO<sub>2</sub> や CeO<sub>2</sub> と比べて 1/3 であり、十分とは言えない。UO<sub>2</sub> の NN ポテンシャルの作成が成功していない原因の 1 つはこの計算の困難さにあると考えられる。しかし、限定された条件ではあるが、今回 UO<sub>2</sub> の NN ポテンシャルの作成にはじめて成功したことは意義が大きい。

表 3.1-2 UO<sub>2</sub> および PuO<sub>2</sub> の NN ポテンシャルの作成の計算条件

項目	UO <sub>2</sub> 、 PuO <sub>2</sub>
第一原理計算コード	VASP (2)
計算モデル (左図)	2×2×2 スーパーセル (96 原子) 結晶およびランダム構造
第一原理分子動力学	NPT アンサンブル
温度範囲 (K)	300~3,500
圧力 (kbar)	-50~+50
交換相関汎関数	metaGGA (SCAN) (3)
エネルギーカットオフ	500 eV
擬ポテンシャル	PAW (4)
k 点サンプリング	Γ 点
学習データ数	10,000 個
NNMD コード	DeepMD-kit (5) + LAMMPS (6)、(7)

\*1DFT では、1 電子が平均場の中を自由に運動している描像を考える。しかし、 $UO_2$  の場合、通常の DFT 計算では、金属状態を予測し、実験結果（絶縁体または半導体）と異なる（強相関電子系）。これを解決するために、電子間のクーロン力による反発エネルギー  $U$  をハミルトニアンに取り入れる（Hubbard モデル）。これを DFT+ $U$  法という。

### 3.1.3 分子動力学計算 【R2~R3】

#### 3.1.3.1 $ZrO_2$ および $CeO_2$ の分子動力学計算 【R2-R3】

##### (1) 密度 【R2-R3】

融点を評価するために図 3.1-4 に示す固液 2 相モデルを用いた。固液 2 相モデルでは液相状態の配置と固相状態の配置を別々に作成して境界部で接続したものを、初期値として作成した ( $4 \times 4 \times 8$  スーパーセル)。各温度において分子動力学計算を実施すると、融点以下では時間の経過と共に全領域が固相に変化し。融点以上では全領域が液相に変化する。

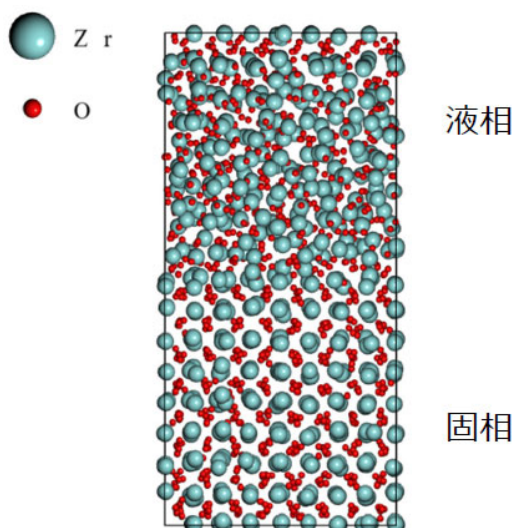


図 3.1-4  $ZrO_2$  の固液 2 相モデル

図 3.1-5 (a) に、 $ZrO_2$  の密度の計算値を温度に対してプロットしたものを示す。その結果、融点は 3,000 K から 3,050 K の範囲にあると考えられる。融点の実験値は、2,715 °C (2,988 K) であるので、十分な予測精度があると結論できる。

図 3.1-5 (b) に  $CeO_2$  の密度の計算値を示す。計算結果は、融点は 2,650 K から 2,700 K の間にあることを示唆している。 $CeO_2$  の融点の実験値は、測定によって様々な値が報告されている。このバラツキの原因は、測定雰囲気の違いにあると推測されている<sup>[1]</sup>。ここでは、空気中の測定であり化学量論に近いと考えられる 2,750 K を実験値として採用する。NN ポテンシャルを用いた計算による融点は実験値に十分近いものと考えられる。

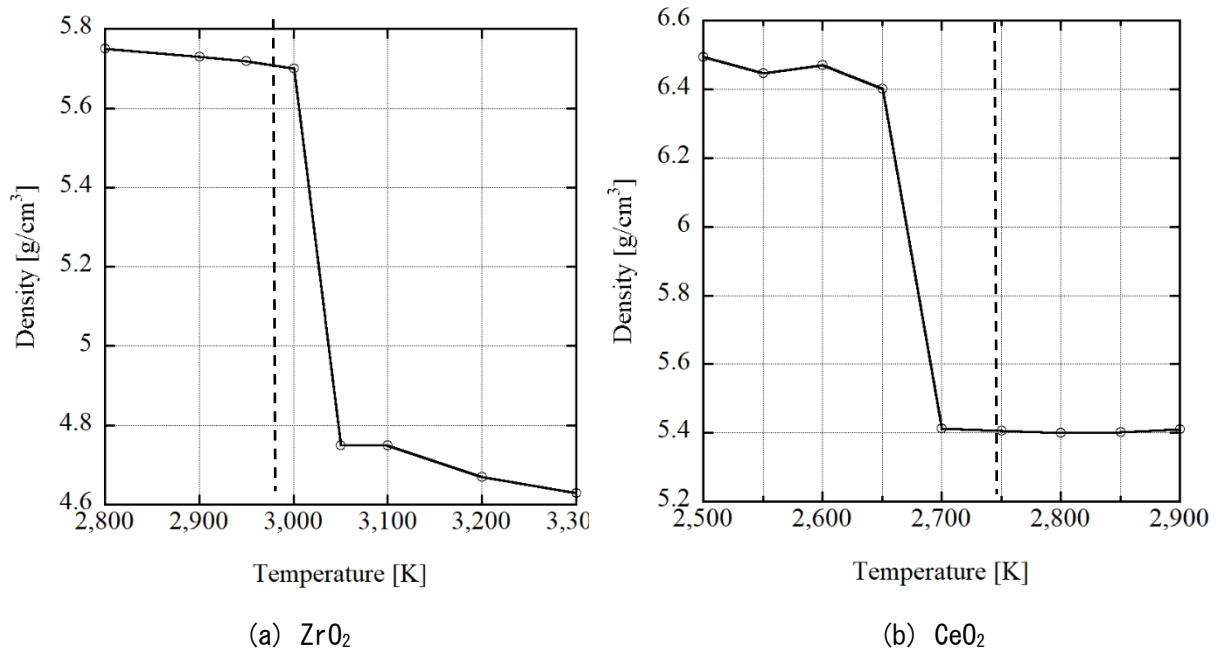


図 3.1-5 固液 2 相モデルによる融点の評価【R2】

令和 3 年度は、計算結果の精度を高めるため 1 相モデルを用いて密度を再評価した (図 3.1-6)。ZrO<sub>2</sub> の密度は多くの研究者に研究されている。図 3.1-6 には、実験値<sup>[2]~[4]</sup>、実験値に基づいた評価値<sup>[5]</sup>、古典 MD 計算値<sup>[6]</sup>、第一原理計算 MD 計算値<sup>[7]</sup>を比較のために示す。文献値を見ると融点付近の密度の値は広い範囲にばらついていることが分かる。我々の計算値は固体状態の密度が、Kohara<sup>[2]</sup>および Kondo<sup>[3]</sup>の実験値に近く、熔融状態の値は、Alderman の実験データに基づいた MD 計算値<sup>[5]</sup>に近い。黒い■は、第一原理 MD 計算値<sup>[7]</sup>であるが、固体の密度計算値が彼らの測定値□<sup>[7]</sup>に近い値を示している。我々の計算値は、第一原理 MD 計算値よりも低い密度を計算している。

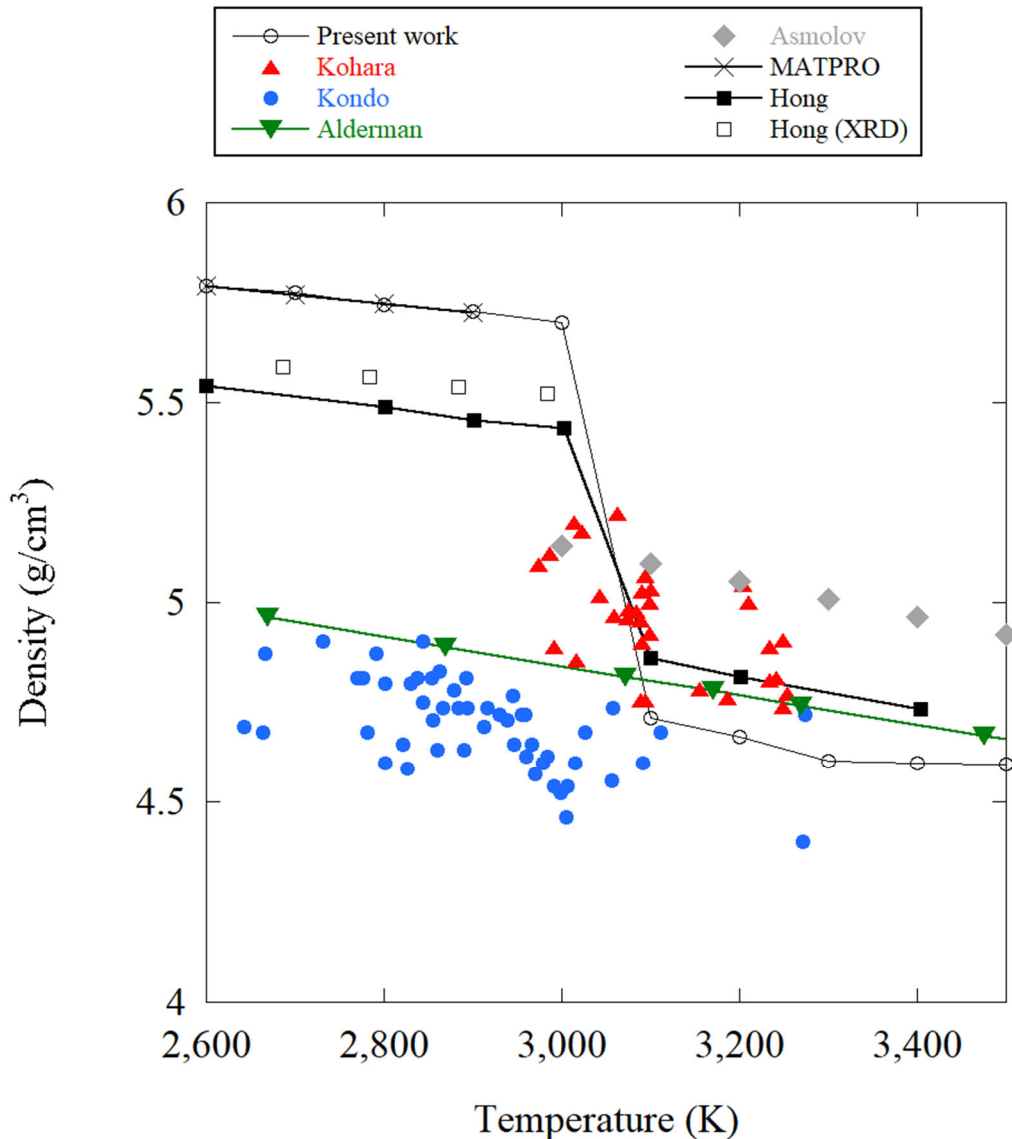


図 3.1-6  $ZrO_2$  の密度の計算値と文献値の比較【R3】

## (2) エンタルピー【R2】

$ZrO_2$  および  $CeO_2$  のエンタルピーを計算した。融点でのエンタルピーの変化を計算し、融解熱を計算した。図 3.1-7 (a) に  $ZrO_2$  のエンタルピーの計算結果を示す。融点での液体  $ZrO_2$  と固体  $ZrO_2$  のエンタルピーの差は、74.5 kJ/mol となった。熱力データベースからの融解熱は 83.7 kJ/mol となる。蛍石型酸化物では、融点より少し低い温度で O 原子の運動が激しくなる部分溶融現象が報告されている。図 3.1-7 (a) に示すようにこの部分溶融によるエンタルピーの増加部分を加えると 91.9 kJ/mol となる。実験値はこの両者の間に位置する。

図 3.1-7 (b) に  $CeO_2$  エンタルピーの計算結果を示す。 $ZrO_2$  と同様に融点でのエンタルピーの差は 53.2 kJ/mol となり、熱力データベースの値、80 kJ/mol よりも小さな値となる。これに O 部分溶融に関するエンタルピーの推定値を加えると 71.4 kJ/mol となり、熱力データベースに近い値となる。



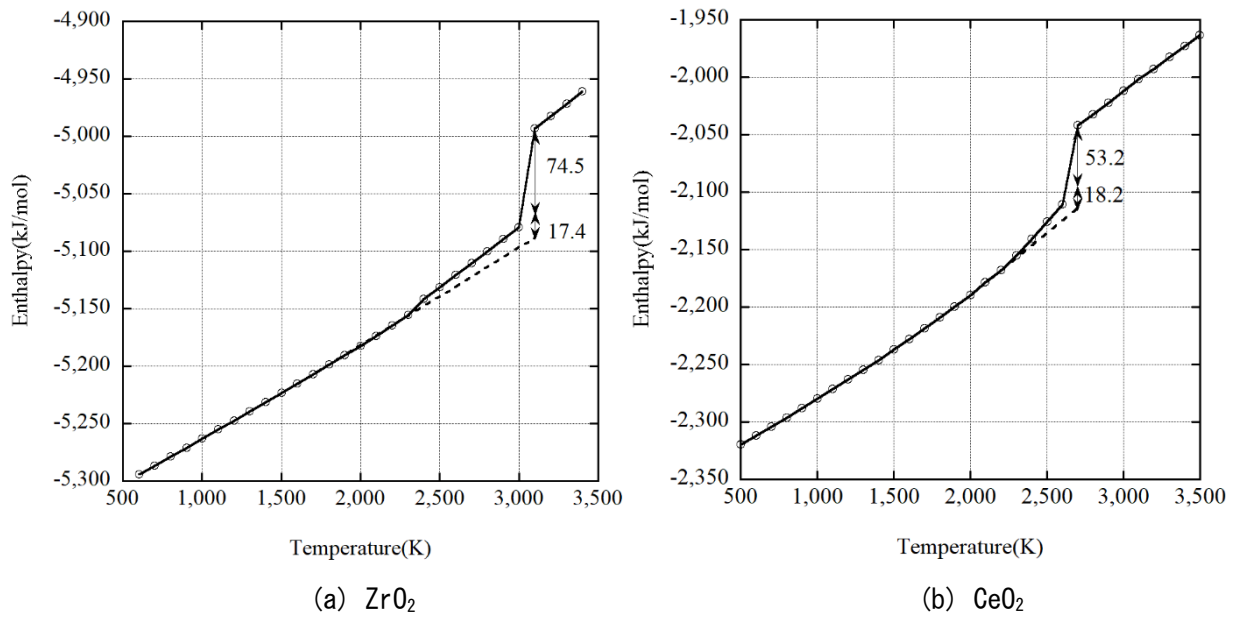
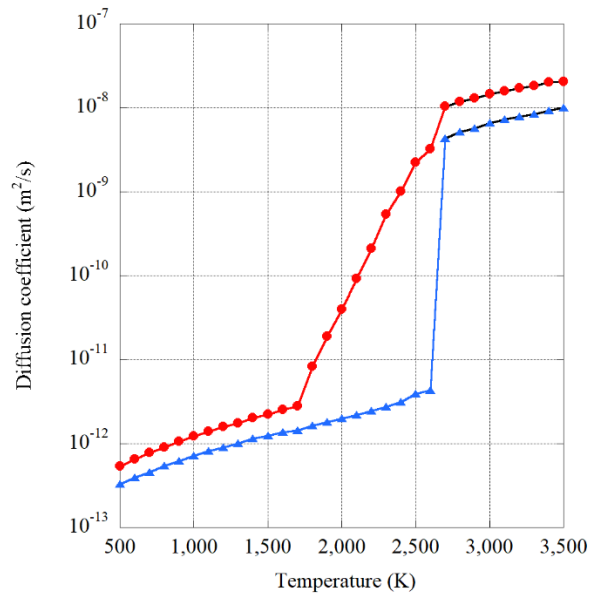
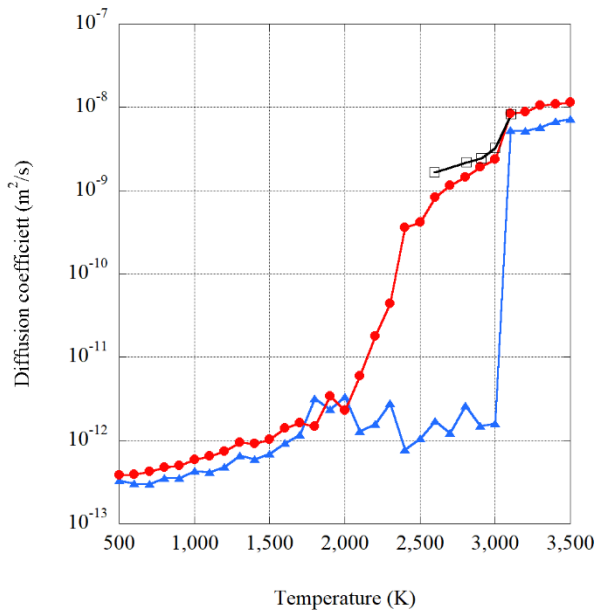


図 3.1-7  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{CeO}_2$  のエンタルピーの計算値 【R2】

### (3) 拡散係数 【R2~R3】

$\text{ZrO}_2$  の拡散係数の計算結果を図 3.1-8 (a) に示す。酸素の拡散係数は 2,000 K から上昇し始め、融点 (2,988 K) 近くでは液体の拡散係数に近づく。これに対して Zr は、融点近くでも拡散係数は小さな値のままであり、溶融状態になると 0 と同等に大きな値となる。黒い線は Hong の 0 の第一原理 MD の計算値<sup>[7]</sup>を示す。これらの値は、我々の値と非常に近い。

図 3.1-8 (b) に  $\text{CeO}_2$  の拡散係数の計算値を示す。酸素は融点より約 1,000 K 小さい 1,700 K から上昇を始め、融点近く (2,750 K) で液体の拡散係数に近づく。



(a)  $\text{ZrO}_2$  (赤：酸素、青：Zr、黒：酸素の  
第一原理 MD 計算値)

(b)  $\text{CeO}_2$  (赤：酸素、青：Ce)

図 3.1-8  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{CeO}_2$  の拡散係数の計算値【R3】

### 3.1.3.2 $\text{UO}_2$ および $\text{PuO}_2$ の分子動力学計算【R3】

#### (1) 密度【R3】

固液 2 相モデルを用いた  $\text{UO}_2$  の計算結果を Yakub 等の論文の図<sup>[8]</sup>に重ねて示す (図 3.1-9)。融点の実験値が 3,138 K に対して本計算は 3,200~3,300 K であり、近い値を予測している。密度は固相の密度に近い値を計算しているのに対して、液相の密度は実験値の傾向を反映できていない。原因は NN ポテンシャル作成時のデータ点の個数が十分でないことにあると考えられる。

$\text{PuO}_2$  の密度の計算結果を図 3.1-10 に示す。温度が 2,600~2,700K に密度が減少しており、溶融したと判断できる。 $\text{PuO}_2$  の融点は 2,663 K なので計算の予測と一致している。 $\text{PuO}_2$  の分子動力学計算は密度計算のみである。 $\text{PuO}_2$  の NN ポテンシャル作成時のデータ数も同じく 10,000 個であることを考えれば、現時点では他の物性値の再現性は十分ではないと予想される。今後データ数を増やして再計算する必要があると思われる。

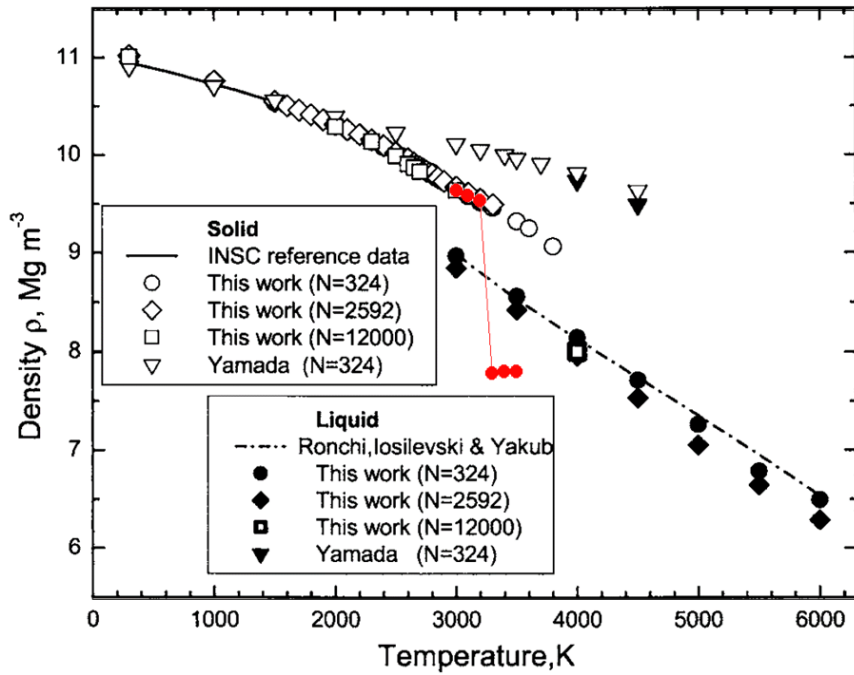


図 3.1-9 UO<sub>2</sub>の密度の計算結果【R3】

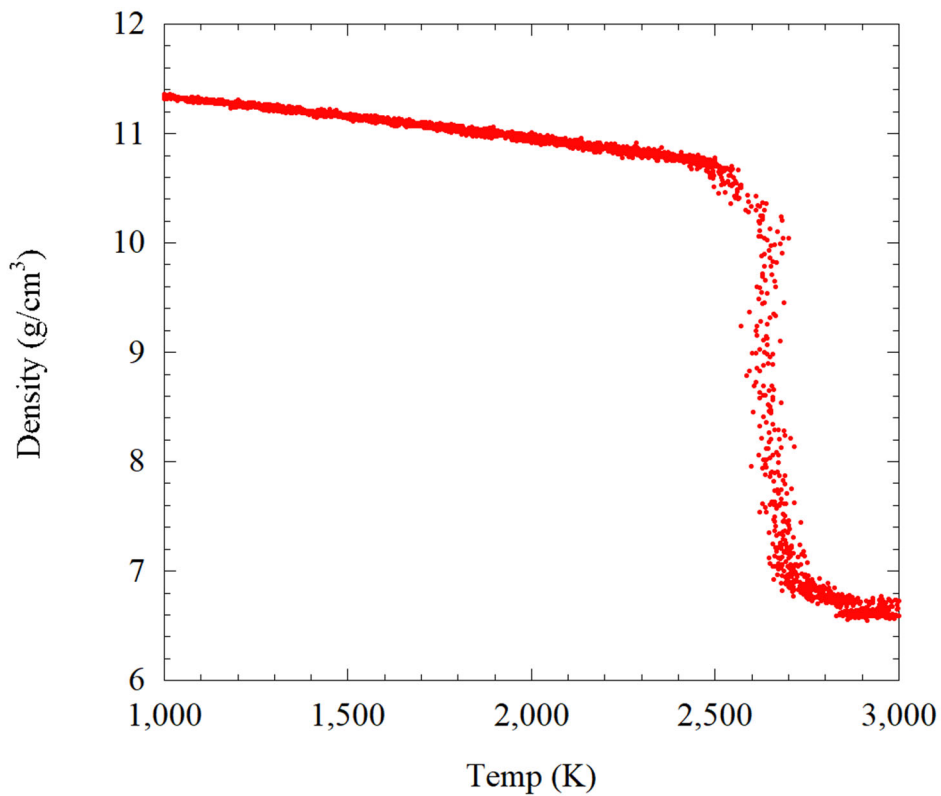


図 3.1-10 PuO<sub>2</sub>の密度の計算結果【R3】

(2) エンタルピーと比熱【R3】

エンタルピーの計算結果を図 3.1-11 に、Fink の論文<sup>[9]</sup>の図に重ねて示す。計算結果は室温から 2,200 K までは、実験結果とよく一致しているが、2,200 K を超えると徐々に離れて

いく。密度の計算値が融点までは実験値とよい一致を示しているのに、高温での格子中の 0 の動きを十分模擬できていないように思える。このエンタルピーの値を温度に関して数値微分して比熱を求めた。比熱の計算結果を図 3.1-12 に、Fink の論文<sup>[9]</sup>の図に重ねて示す。比熱の値は 1,600 K までは実験結果とよく一致しているが、2,200 K を超えると徐々に離れていく。やはり 0 の動きを十分模擬できていないように思える。NN ポテンシャルのデータ数不足の影響が現れていると考えられる。

### (3) 熱伝導率 【R3】

分子動力学で熱伝導率を計算する手法は次の 2 つがある。

#### ①非平衡分子動力学:

系に高温領域と低温領域を設け、その間に発生する熱流束と温度勾配から熱伝導率を計算する。

#### ②平衡分子動力学:

平衡状態における物理量の“揺らぎ”から輸送係数（今回は熱伝導率）を求める（グリーン - 久保公式）。

ここではグリーン - 久保公式を用いた方法によって計算を実施した。熱伝導度の計算結果を図 3.1-13 に、Fink の論文<sup>[8]</sup>の図に重ねて示す。赤い丸（●）が計算値を示す。計算結果は、実験値を再現することができず過大評価となった。

赤い三角（▲）は、これまで第一原理計算で利用したフォノン解析の方法で計算した値である。ここでは VASP（ $2 \times 2 \times 2$  セル、 $2 \times 2 \times 2$  kpoint、PBE+U）計算と Phono3py を用いている。Phono3py は、VASP 計算結果を基にフォノン - フォノン相互作用を計算し、格子熱伝導計算を行うためのプログラムである。この方法であれば  $UO_2$  熱伝導率をある程度予測できる。このことから考えると、本来、第一原理計算データを蓄積できれば NN ポテンシャル MD で予測することができると考えられる。今回は期間が限られデータの蓄積が十分ではなかったと結論付けられる。

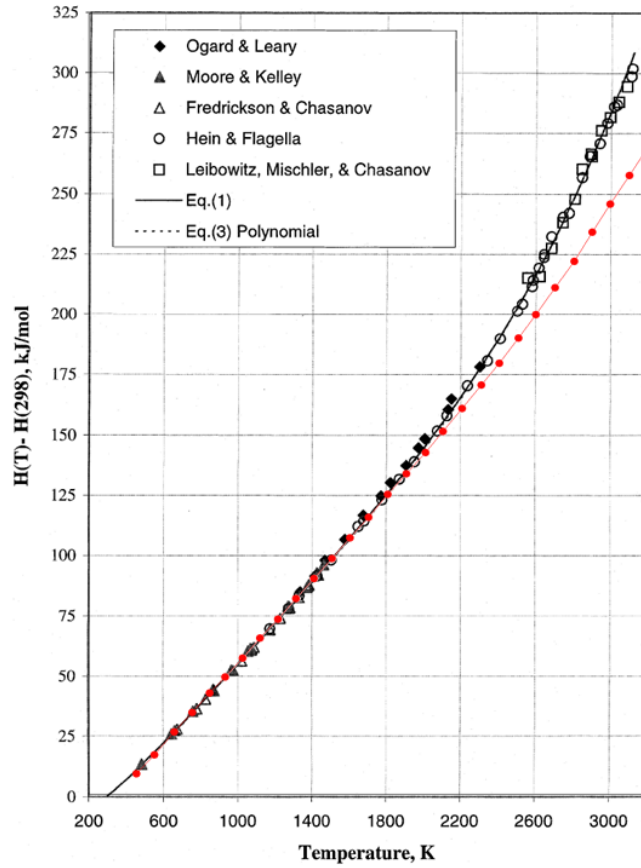


図 3.1-11  $UO_2$  のエンタルピーの計算結果【R3】

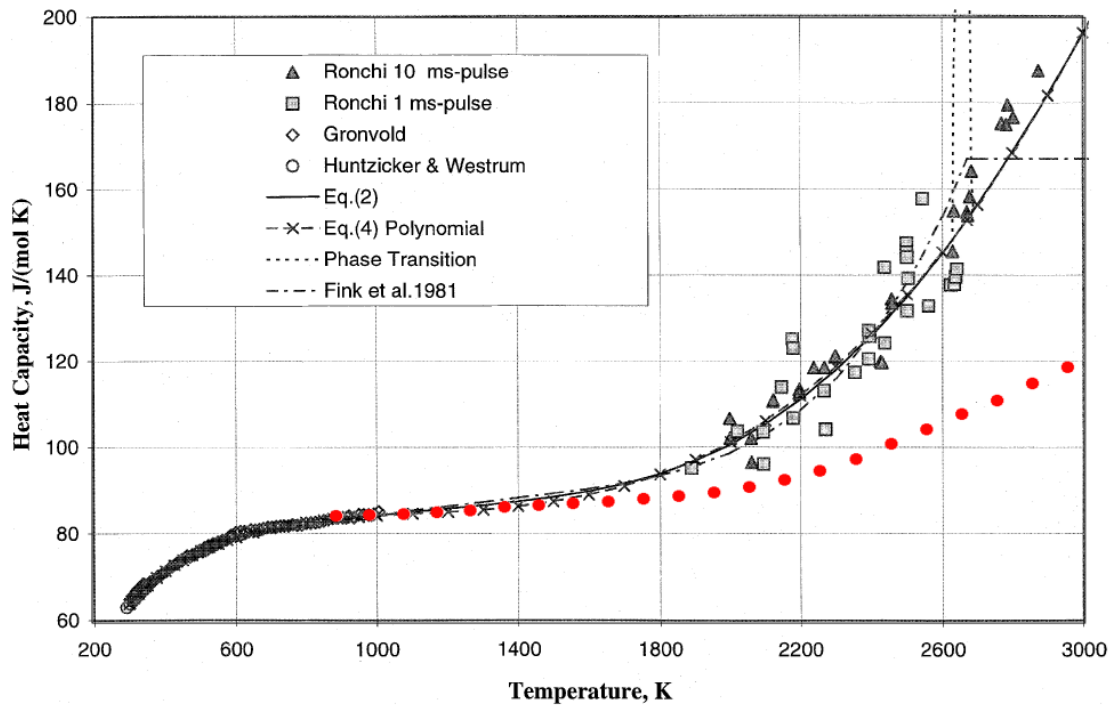


図 3.1-12  $UO_2$  の比熱の計算結果【R3】

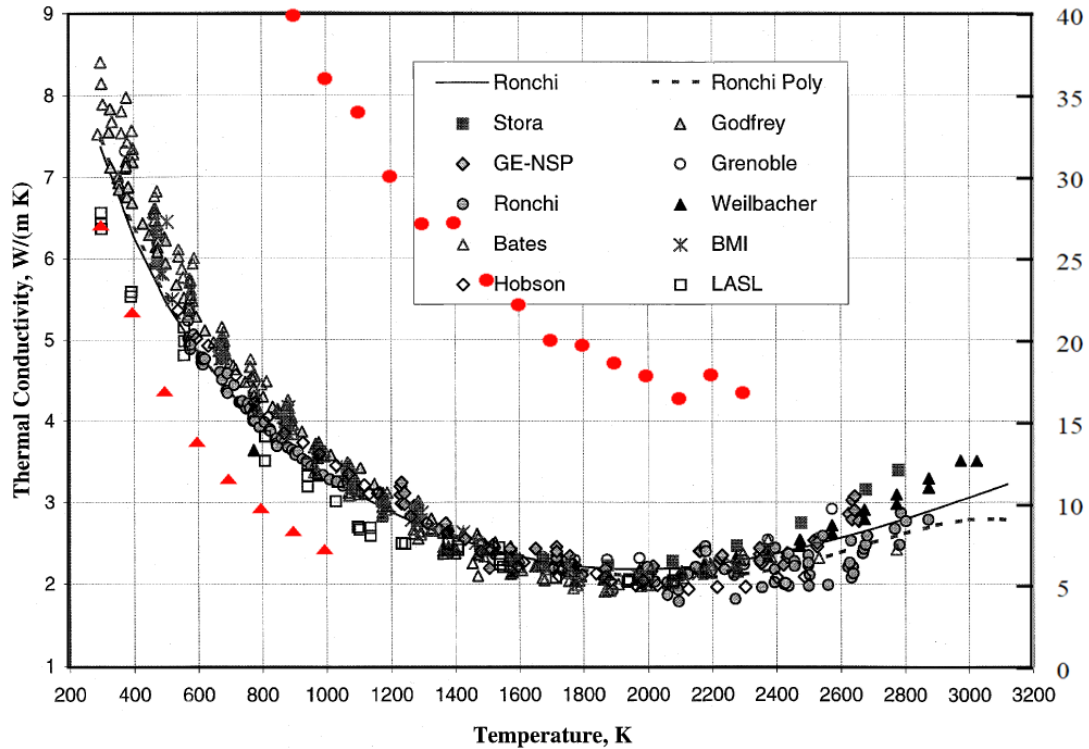


図 3.1-13 UO<sub>2</sub>の熱伝導率の計算結果【R3】

(● : NN ポテンシャル MD、▲ 第一原理計算フォノン計算)

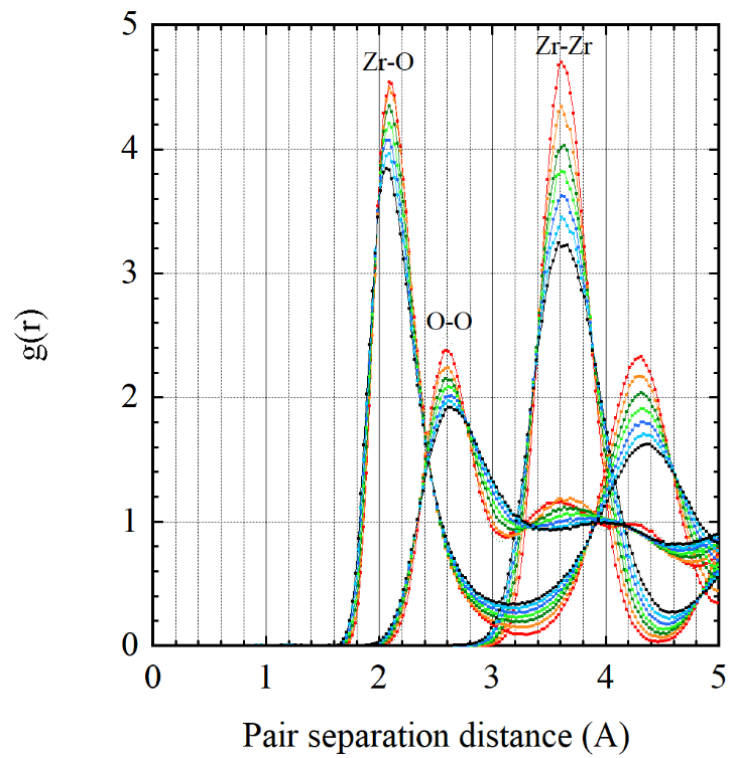
### 3.1.4 まとめ

NN ポテンシャルを作成し、分子動力学によって物性値を計算して実験値と比較した。ZrO<sub>2</sub>とCeO<sub>2</sub>については、いずれも計算値は実験値をよく再現できた。計算に当たっては実験データを全く使用していないにもかかわらず実験値をよく再現できることは驚くべき結果である。特に実験が困難である3,000 Kを超える超高温での計算が可能であることは、核燃料のこれからの開発に大きな貢献が期待できる。

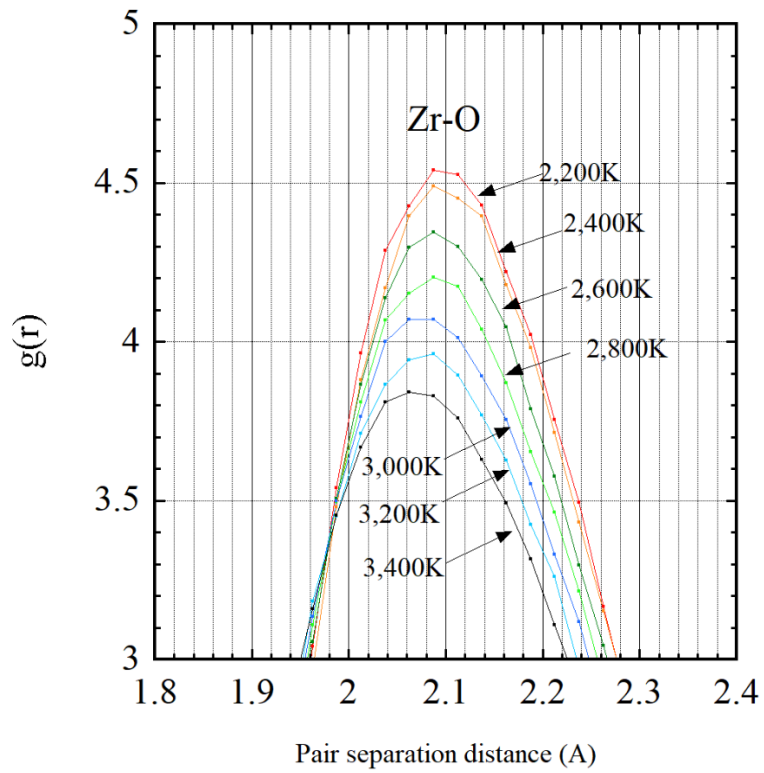
本研究では理論の妥当性を評価するため SPrig-8 放射光からの高輝度放射光を用いたZrO<sub>2</sub>の高温 XAFS 実験を実施した。図 3.1-14 に NN ポテンシャルを用いて計算した ZrO<sub>2</sub>の2体分布関数を示す。図 3.1-14(b)は、Zr-O 間の距離が温度の上昇と共に短くなっていく傾向を示している。これは、XAFS 実験で観測された Zr-O 間の距離の傾向(図 3.2.3-3)とよく一致しており本研究の計算手法の妥当性を表している。

次に、UO<sub>2</sub>について同様の手法を用いて NN ポテンシャルの作成を試みた。UO<sub>2</sub>の計算はZrO<sub>2</sub>やCeO<sub>2</sub>とは異なり第一原理計算が難しく、本業務の期間内にはAI学習のためのデータベースを十分蓄積ができなかった。限定的なデータベースではあるが NN ポテンシャルを作成し、MD 法によって物性値を計算した。密度、融点については実験値をよく再現できることが分かった。しかしながら、エンタルピーや比熱は、高温での実験値を精度良く再現することができなかった。熱伝導率は計算値と実験値の間に大きな隔たりがあった。

しかしながら、はじめてUO<sub>2</sub>の NN ポテンシャルを作成できたことの意義は大きい。この方向で研究を続けていけばUO<sub>2</sub>の NN ポテンシャルの完成度を上げることができる見通しが得られた。



(a) 全体図



(b) Zr-O ピーク部分の拡大図

図 3.1-14  $ZrO_2$  の 2 体分布関数 (2,200K-3,400K) 【R3】

## 参考文献

- [1] Matvei Zinkevich, Dejan Djurovic, Fritz Aldinger, ‘Thermodynamic modelling of the cerium-oxygen system’ , Solid State Ionics 177 (2006) 989-1001.
- [2] S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, K. Ohara, M. Itou, A. Fujiwara, J. Yahiro, J.T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, ‘Atomic and electronic structures of an extremely fragile liquid’ , Nat. Commun. 5 (2014) 1-8.
- [3] Toshiki Kondo, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Florian Kargl, Akifumi Yamaji, Masahiro Furuya, Yuji Ohishi, ‘Density and viscosity of liquid ZrO<sub>2</sub> measured by aerodynamic levitation technique’ , Heliyon 5 (2019) e02049.
- [4] V. G. Asmolov, V. N. Zagryazkin, E. V. Astakhova, V. Yu. Vishnevskii, E. K. D’ yakov, A. Yu. Kotov, and V. M. Repnikov. ‘The Density of UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Alloys’ , High Temperature, 41, 5(2003)627-632.
- [5] SCDAP/RELAPS/MOD 3.1, Code Manual MATPRO-A Library. of Materials Properties for Light-Water-Reactor Accident Analysis’ , Edited by D. T. Hagnnan, NUREG/CR-6150 EGG-2720 Vol. 4.
- [6] O. L. G. Alderman<sup>1,2</sup>, C. J. Benmore<sup>2</sup>, J. K. R. Weber<sup>1,2</sup>, L. B. Skinner<sup>2,3</sup>, A. J. Tamalonis<sup>1</sup>, S. Sendelbach<sup>1</sup>, A. Hebden<sup>4</sup> & M. A. Williamson, ‘Corium lavas: structure and properties of molten UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> under meltdown conditions’ , Scientific Reports (2018) 8:2434, DOI:10.1038/s41598-018-20817-z.
- [7] Qi-Jun Hong, Sergey V. Ushakov, Denys Kapush, Chris J. Benmore, Richard J. K. Weber, Axel van de Walle and Alexandra Navrotsky, ‘Combined computational and experimental investigation of high temperature thermodynamics and structure of cubic ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>’ , Scientific Reports (2018) 8:14962, DOI:10.1038/s41598-018-32848-7
- [8] Eugene Yakub, Claudio Ronchi and Dragos Staicu, ‘Molecular dynamics simulation of premelting and melting phase transitions in stoichiometric uranium dioxide’, THE J. Chemical Physics 127(2007)094508.
- [9] J.K. Fink, ‘Thermophysical properties of uranium dioxide’ , J. Nucl. Mater. 279 (2000)1-18.



### 3.2 高輝度放射光実験 【R2-R3】

計算科学は、その計算結果の妥当性を実験データにおいて評価することが重要である。今回、NN ポテンシャルの妥当性の評価には、SPring-8 からの高輝度放射光を利用した XAFS 解析を用いる。放射光実験試料の高温までの加熱には、試料を瞬時に超高温に加熱し、高速 PID (Proportional-Integral-Differential Controller) 制御により温度を正確に設定できるパルス通電加熱法 (産業技術総合研究所 (以下、産総研と略記。)) で開発) を用いる。

超高温溶融物質の研究は、これまで研究手法が確立されていない。UO<sub>2</sub> は融点が 2,865 °C と高く、実験が困難であった。高輝度放射光によるナノ解析技術と産総研で開発されたパルス通電加熱実験を組み合わせ、超高温でのナノ構造解析を実施する。

#### 3.2.1 試料の考案・作製 (再委託先: 福井大学) 【R2-R3】

令和 2 年度は、UO<sub>2</sub> 試料での試験を見越して、適切な模擬物質の選定を行い、測定用試料の試作・加熱試験を行った。化合物の融点や結晶構造が UO<sub>2</sub> に近く、金属元素の吸収端エネルギーが U に近い ZrO<sub>2</sub> を模擬物質として選定した。図 3.2.1-1 に示す酸化物試料は W 板にプラズマ溶射することで高温で加熱・溶融しても剥離しないことを確認すると共に W 基板が溶断しないような加熱方法を確認し、安定的に加熱ができる条件を明らかにした。

令和 3 年度は、令和 2 年度に作製した試料を用いて、パルス通電加熱装置を用いた試験を実施し、溶融時の酸化物試料の状態を把握した (図 3.2.1-2)。この実験結果を基に SPring-8 での XAFS 測定に適した試料形状を選定した。

溶融時の試料状態の観察の結果、酸化や蒸発を抑制するため、N<sub>2</sub> ガスフロー中での加熱を行うと共に、XAFS 測定を安定的に実施するため、蛍光 XAFS 法での測定実施およびスリット形状のサンプルを考案した。

##### ①試料の加熱試験

令和 2 年度に作製したサンプル (中央に 20 μm 程度の穴を開けた W 薄板上に ZrO<sub>2</sub> をプラズマ溶射して溶融したもの) を装着した加熱装置を SPring8 のビームラインに設置して、透過法による XAFS 測定を実施した。室温での XAFS スペクトルの測定はできたが、加熱時にはビームが透過しなくなり 1,800 K までの温度以上では測定ができなかった。これは試料の熱膨張による変形やねじれによって透過用の穴の位置がずれたためか、ねじれによって穴が斜めになり直進する X 線が途中で遮られたためであると考えられる。

また、加熱測定試験はなるべく X 線の吸収を抑えるため真空中で実施したが、真空容器の X 線透過経路は X 線の遮蔽をしないためガラスや金属が使えず、薄いカプトン膜 (ポリイミド膜) を用いている。真空中に引きながら試料を 3,000 °C まで加熱すると、カプトン膜が内側に引き込まれ試料の熱によって溶融する惧れがあること、2,500 °C 以上の加熱時には W が蒸発し、真空容器の内側に蒸着して黒くなることが発生した (図 3.2.1-3)。W が X 線透過経路に蒸着すると X 線を遮蔽してしまうため、蒸発の抑制が必要である。以上のようなことから試料の加熱は真空中ではなくガスフローにて行うこととした。使用するガスは不活性な He、Ar、N<sub>2</sub> などが候補となるが、X 線の吸収が少なく、熱伝導も大きくない N<sub>2</sub> ガスを用いることとした。

## ②試料形状の選定

上記試験の結果、小さな穴を透過させて XAFS 測定することができなかった。また、穴を大きくすることは加熱溶解時に試料が凝集して穴よりも小さくなると考えられ、試料保持が困難であるため、以下の 2 つの方法での測定を考案した。

### a. 蛍光法による測定

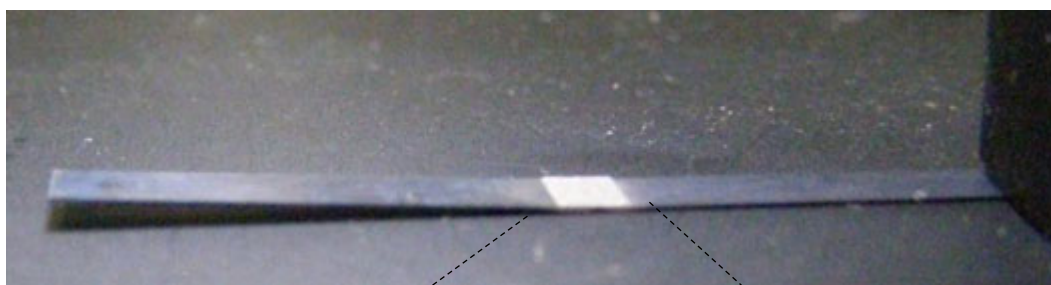
透過法では、細い X 線ビームがある程度の距離を遮蔽されることなく進める必要があるため、高温加熱による熱膨張の影響が無視できない。照射された X 線が試料に吸収されて出てくる蛍光 X 線の強度を測定する蛍光法は、熱膨張によって試料が変形して X 線ビームの当たる位置が多少ずれても、問題なく XAFS スペクトルの測定が実施できる。次項以降の XAFS 測定ではこれまでの試料をそのまま使用して本手法を試した。

なお、蛍光法では表面数百  $\mu\text{m}$  程度の情報が得られる表面感度の高い測定手法であり、高温加熱時には試料表面からの熱輻射やフローしているガスによる熱伝達の影響によって基板温度に比べて表面温度が低くなる。そのため、狙った温度での測定が難しい可能性がある。そのような状態を改善するためには基板からの加熱だけでなく、試料表面に赤外線やレーザー光を照射して表面温度が下がらないようにするなどの工夫が必要となる。

### b. スリットを施した試料形状

蛍光法における上記困難さを克服し、温度保持が比較的容易な透過法での測定についての試料改善を検討した。小さな穴では基板のねじれ等によって X 線透過経路が塞がれるため、ある程度幅のあるスリットを入れて溶解時の試料保持を担保しつつ熱膨張によるねじれなどの影響を抑制した U 字型の加熱基板を用いる試料も考案した (図 3.2.1-4)。本試料の加熱試験の結果、十分高温に加熱できることが確認できた。透過法による XAFS 測定結果については 3.2.4 項で報告する。

以上の試験により SPring-8 での高温 XAFS 測定に供することのできる試料および手法を複数考案した。



(a) 全体



(b) 中央部

図 3. 2. 1-1 W 板上に薄膜上酸化物を付加した試料外観

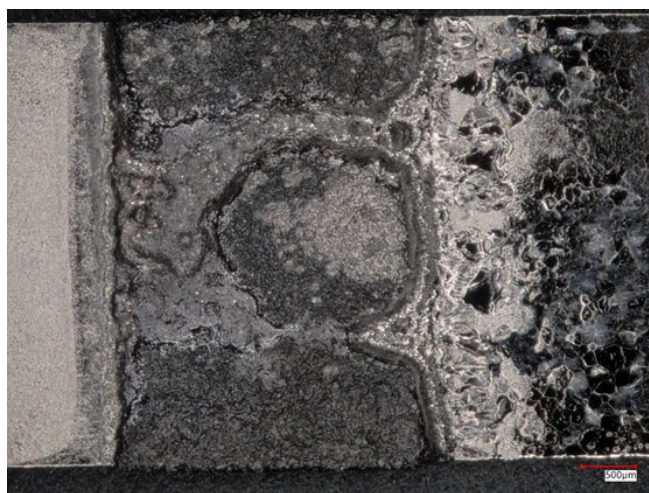


図 3. 2. 1-2 熔融時の酸化物試料外観 (中央部)

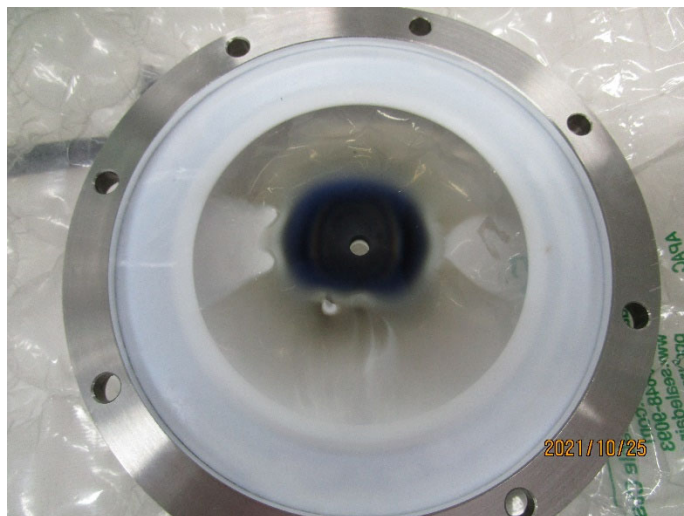


図 3.2.1-3 真空中での加熱後ガラス面に付着した W の様子

□

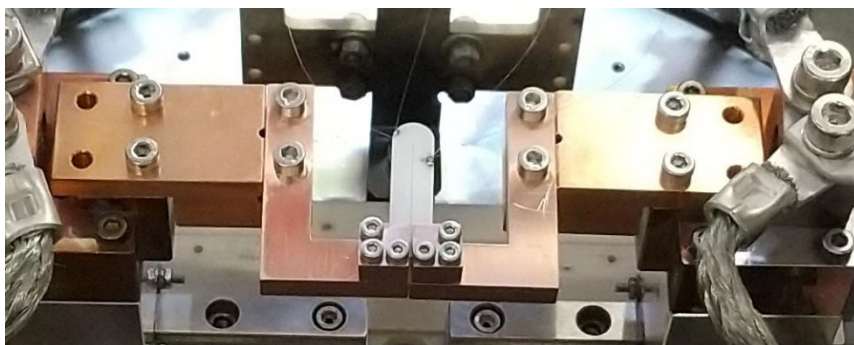


図 3.2.1-4 新たに考案した U 字型加熱基板（中央銀色部分）

### 3.2.2 溶融炉 XAFS 測定システム最適化設計（再委託先：原子力機構） 【R2～R3】

令和2年度は、SPring-8におけるXAFS試験の最適化のため、X線の取り入れ窓や検出器の配置などを検討し、必要な計測系のモジュールの一部を入手した。さらにZrO<sub>2</sub>を模擬試料とし、10 μmおよび20 μmの細孔を有するW板を用い、XAFS測定に関する予備試験をSPring-8にて行った。その結果、十分なクオリティのスペクトルが得られることが分かった。しかしながら高温では、W板にねじれが生じることにより細孔にX線を通すことが困難になった。

令和3年度は、SPring-8 BL22XU ビームラインにおいて、モノクロメータ高速スキャン方式によるクイックスキャン XAFS (QXAFS) システムを用いることとした。まず、パルス通電加熱炉を設置し、W加熱板の中心部の細孔とビーム位置を合わせる調整機構として、ステッピングモータコントローラー（ツジ電子製 PM16C-04XDL）および自動 XZ ステージ（神津精機製 XA10A-R102 および神津精機製 ZA10A-32F01）を新しく設置し、マイクロビームなどのX線の通過位置を合わせるためのシステムを組み上げた。また、QXAFS システムでは、短時間での高速スキャンを行うため、高速読み出し付きのカウンタータイマー（ツジ電子製 NCT08-01E）およびモノクロメータの角度情報を高速かつ正確に読み取るためのエンコーダ（ハイデンハイン製 EIB741+IBV6072）の整備を行った。これら測定システムおよび加熱炉との同期を司る制御系のプログラムは、Lab View (LabView 開発システム Windows 用) で自作した。以上のようなシステム構成により、約10秒程度で局所構造解析可能なXAFSスペクトルの取得が可能となるシステム最適化ができた。

また、高温でのW板のねじれの問題を解決するために、細孔からスリットに変更した（図3.2.2-1参照）。スリット付きW板の熱特性については、「3.3.1 装置の改良」の項で詳しく述べる。XAFS試験用の試料については、これまで細孔型のW板ではZrO<sub>2</sub>のイオン溶射により、W板表面にZrO<sub>2</sub>をコーティングしていたが、スリット型W板についてはスリット内に入れ込むこととした。そのため、W板にワイヤーカットで50 μm程度のスリットを入れた。そこへ40 μm程度の粒径のZrO<sub>2</sub>粉末を含んだ溶液を流し込み、乾燥させたのち、1,300 °Cで熱処理した。作製したスリット付きW板の写真を図3.2.2-2に示す。この試料をZrO<sub>2</sub>の融点まで加熱した写真を図3.2.2-3に示す。ZrO<sub>2</sub>試料は、溶融によってあふれ出したり、流れ落ちたりせずに、当初の位置にとどまっている。

W板の厚さは、XAFS測定の際にX線が透過できるように0.5 mmと決めた。これまでのガス浮遊-レーザー加熱法による高融点酸化物の溶融試験の概要を図3.2.2-4に示す。ガス浮遊に用いる試料の直径は2~3 mmが必要である。この厚さでは、XAFS試験に必要なエネルギーのX線は透過しない。そのため、放射光を用いた高融点酸化物の解析はX線回折試験による構造解析の結果のみが得られている状況である。一方XAFSの実験では、構造情報に加え、電子状態の変化を追加した包括的な理解が得られることもあり、非常に意義があると言える。今回の改良により0.5 mm程度の厚さの溶融試料が利用できるようになり、XAFS試験が可能になった。



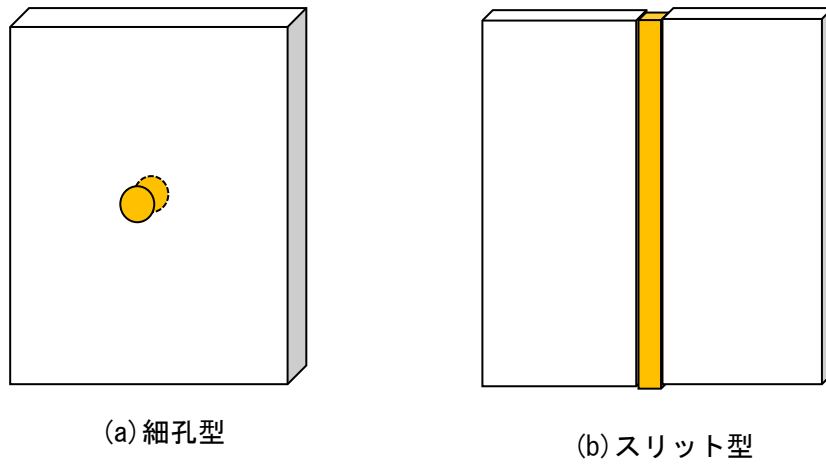


図 3. 2. 2-1 試験前後の試料外観

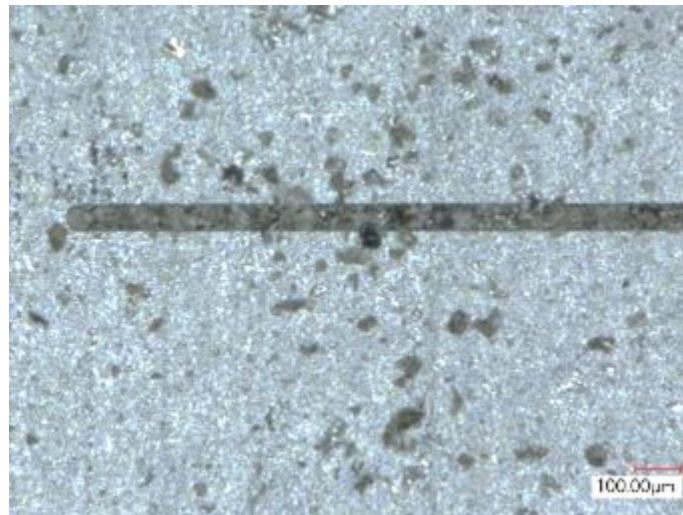


図 3. 2. 2-2 加熱前の試料外観



図 3. 2. 2-3 加熱後の試料外観

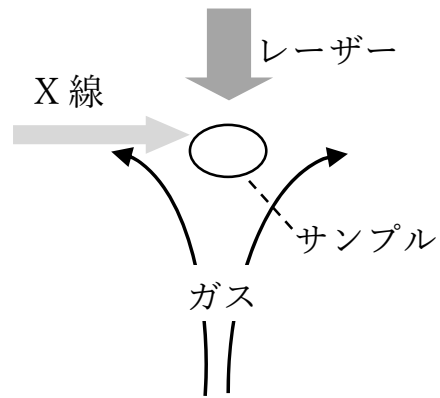


図 3.2.2-4 ガス浮遊-レーザー加熱試験概要

### 3.2.3 XAFS 測定（再委託先：原子力機構） 【R3】

本項では、上述した新しい XAFS 測定用加熱機構を用いて  $ZrO_2$ （融点 2,715 °C）の熔融試料の XAFS 試験を述べる。SPring-8 の放射光を調整したマイクロビームを用いて、3.2.2 項で構築した熔融炉 XAFS 測定システムにより、XAFS スペクトルを取得した。試験結果を図 3.2.3-1 と図 3.2.3-2 に示す。図 3.2.3-1 は出力を 1.6 W、103 W、149 W、203 W と順に増加した XAFS スペクトルである。図 3.2.3-2 は、引き続き出力を 264 W、337 W、420 W、515 W と順次増加した結果である。

これらの図から判断すると、 $ZrO_2$  は出力 203 W で熔融が始まっていることが吸収スペクトルの変化の観点から理解できる。EXAFS/XANES の構造解析結果を、図 3.2.3-3～図 3.2.3-6 に示す。図 3.2.3-3 は、EXAFS 振動をフーリエ変換した動径構造関数である。これより、注入電力 1.6～149 W においては、第 1 近接の Zr-O に由来するピーク強度の減少が観察できる。これは、主に熱振動の活発化に由来するデバイ・ワーラー因子の増大と局所における O の配位数の僅かな低下が原因である。図 3.2.3-4 に示したように、原子間距離に関しては、2.2 Å～2.19 Å の範囲で僅かに減少している傾向を示している。第 2 近接は主に Zr-Zr に由来するものであるが、原子間距離は 3.65 Å～3.68 Å と、第 1 近接とは異なりやや距離が伸びる傾向を示している。ピーク強度は、第 1 近接同様に徐々に小さく潰れたようなピークに変化しており、デバイ・ワーラー因子が大きくなる傾向も観察されている。203 W では、特に第 1 近接における原子間距離が急激に変化していることが分かる。これは  $ZrO_2$  の熔融が始まりつつあることを示していると考えられる。264 W 以降は第 1 近接の原子間距離は、2.14 Å 前後で落ち着きつつあり、熔融状態となったことを示している。第 2 近接の相関は、264 W 以降ではほぼ局所的秩序が観察できないレベルまでなっており、原子間距離の議論と整合している。

図 3.2.3-5(a)、(b)、(c) は、Zr の K 吸収端における XANES スペクトルを示したものである。図 3.2.3-5(a) に、エッジから 100 eV 程度、僅かに EXAFS 領域を含む全体のスペクトルを示した。1.6 W から注入電力を増すに従って、全体的に微細構造の特徴がなめされていくような傾向を示しており、明らかに、203 W を境に Zr の電子状態に変化が起こっていることも理解できる。Zr-K 吸収端は、主に 1s-4p なる遷移に由来する XANES スペクトルであるが、264 W より、分極の程度が大きくなり、明確に p 軌道と d 軌道の混成に由来するプリエッジ<sup>\*1</sup> の強度が大きくなっていることが分かる。これは、熔融に伴い周辺の O の密度が低下し、金属側に電子の局在化が顕著になってきていることが考えられる。これについては同時にエッジシフト<sup>\*2</sup> にも現れており、2,000 K 以上の昇温を境に急激に分極が進んでいることが図 3.2.3-6 から読み取れる。

\*1 本来は K 吸収端までは X 線の吸収が起こらないはずであるが、K 吸収端よりも低いエネルギー位置に吸収ピークが現れることがある。これをプリエッジと呼ぶ。

\*2 K 吸収端の位置が X 線を吸収する原子のイオン化の程度により本来の位置からずれる現象をエッジシフトと呼ぶ。酸化の価数などの議論に用いられる。



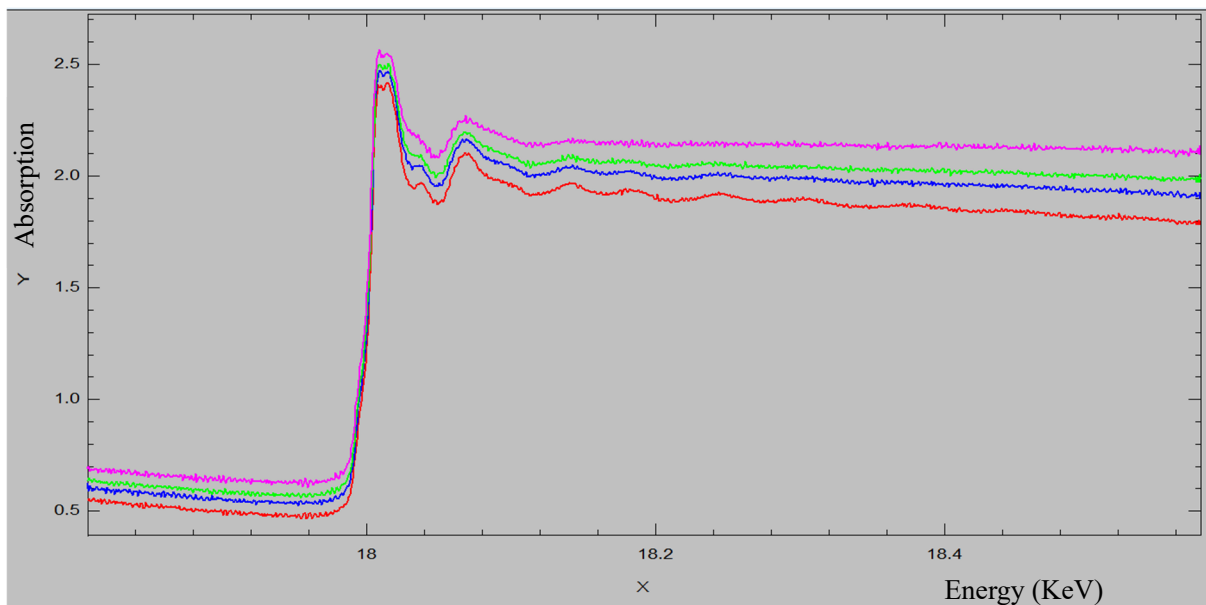


図 3. 2. 3-1  $ZrO_2$  の高温 XAFS 試験結果

(赤 : 1.6 W、青 : 103 W、緑 : 149 W、ピンク : 203 W)

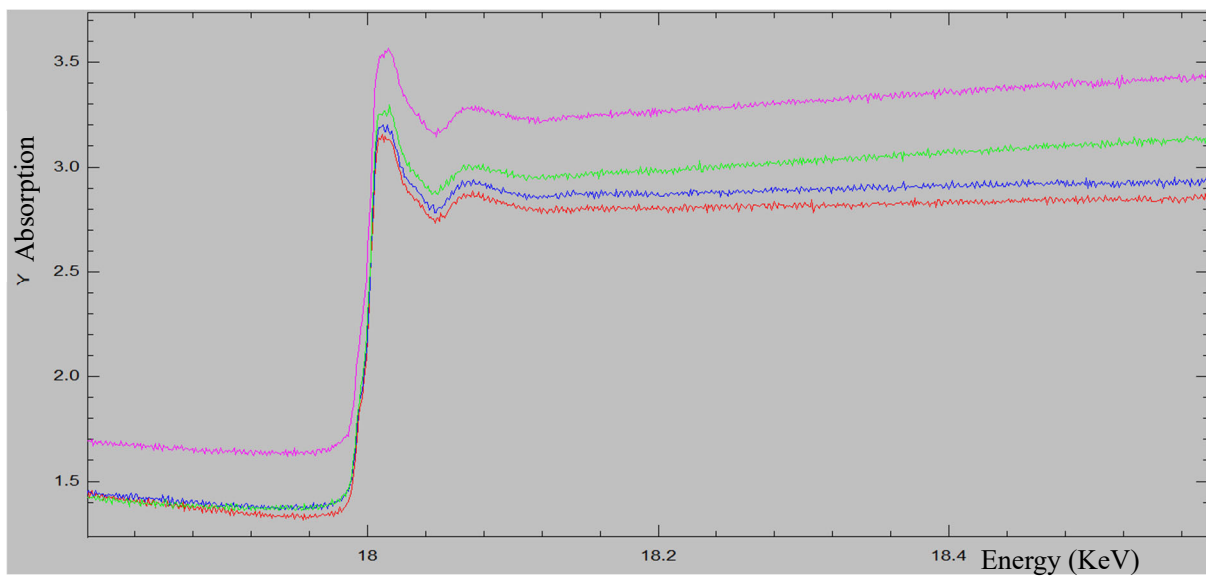


図 3. 2. 3-2  $ZrO_2$  の高温 XAFS 試験結果

(赤 : 264 W、青 : 337 W、緑 : 420 W、ピンク : 515 W)

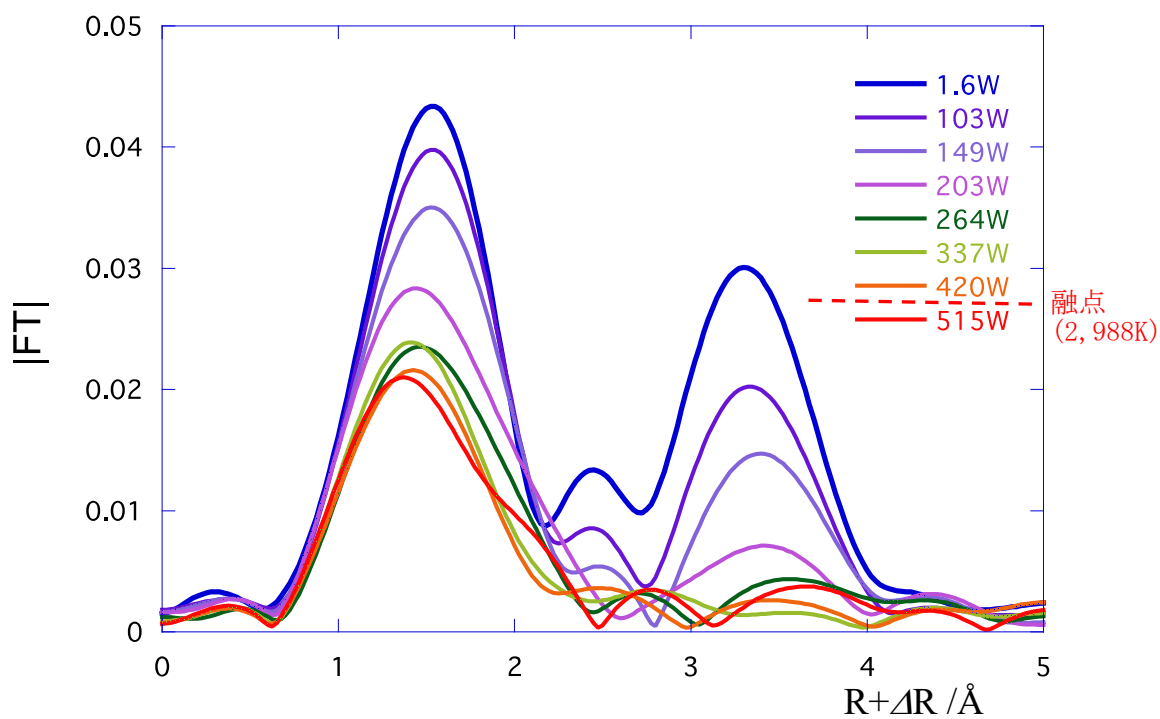


図 3. 2. 3-3  $ZrO_2$  の 2 体相関関数の温度依存性  
(XAFS スペクトルから 2 体間距離を求めるには補正が必要なため横軸は  $R + \Delta R$  としている)

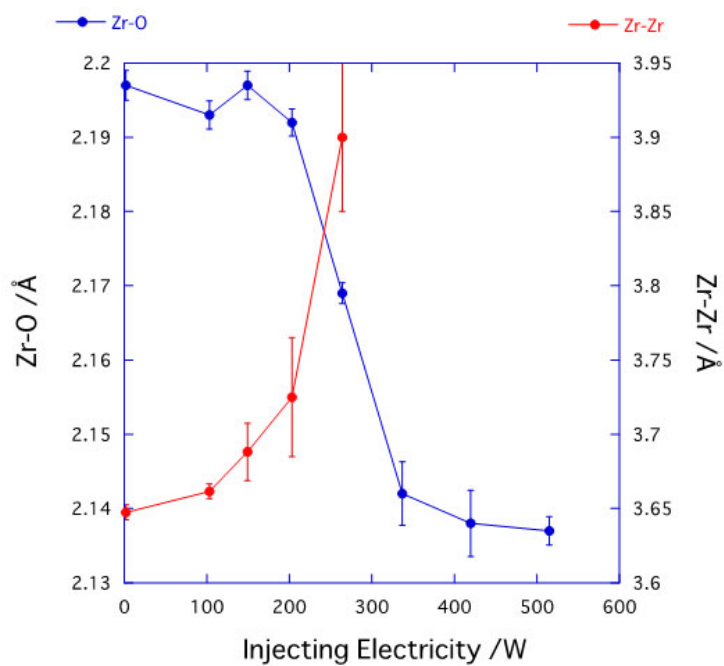


図 3. 2. 3-4 Zr-O、Zr-Zr 原子間距離の投入出力依存性

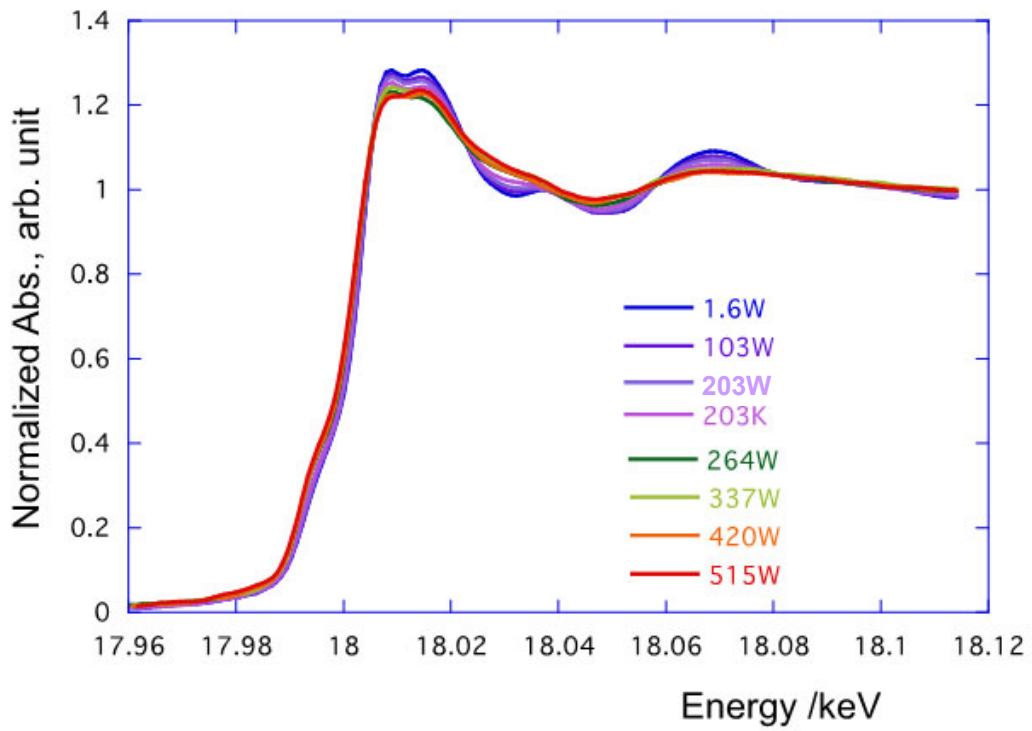


図 3. 2. 3-5(a) Zr の K 吸収端における XANES スペクトル  
(全体のスペクトル)

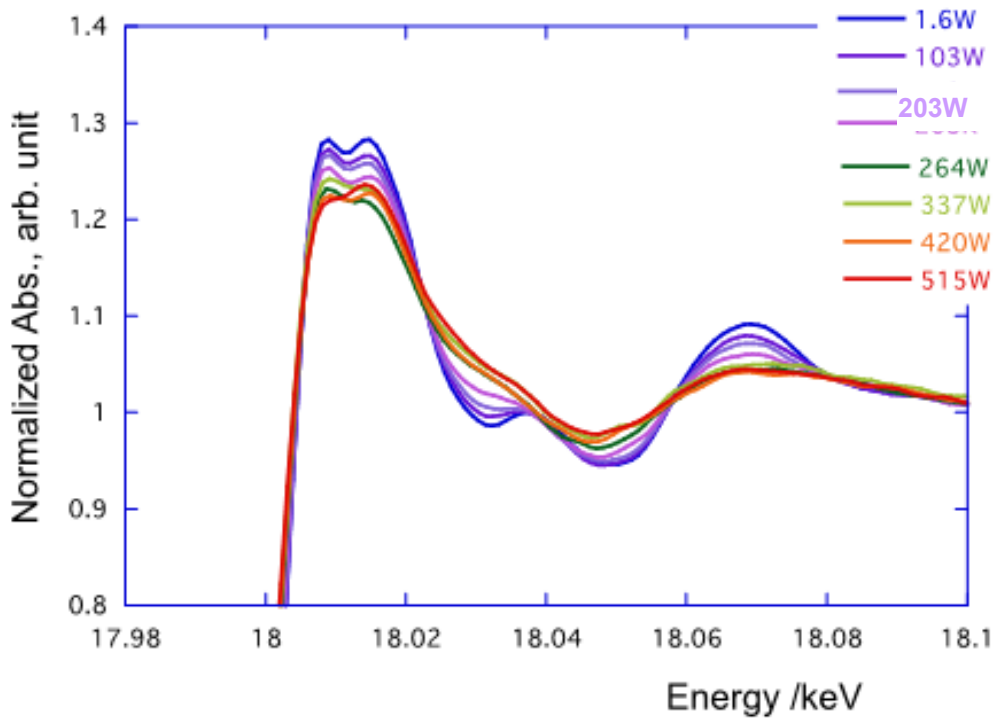


図 3. 2. 3-5(b) Zr の K 吸収端における XANES スペクトル  
(拡大図)

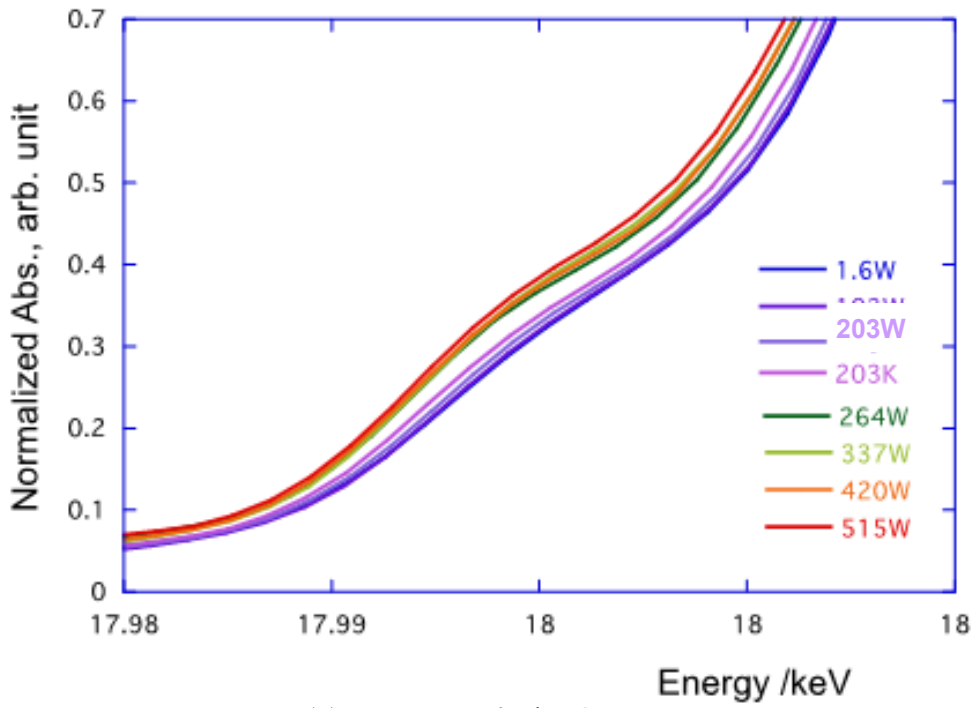


図 3. 2. 3-5(c) Zr の K 吸収端における XANES スペクトル (プリエッジ)

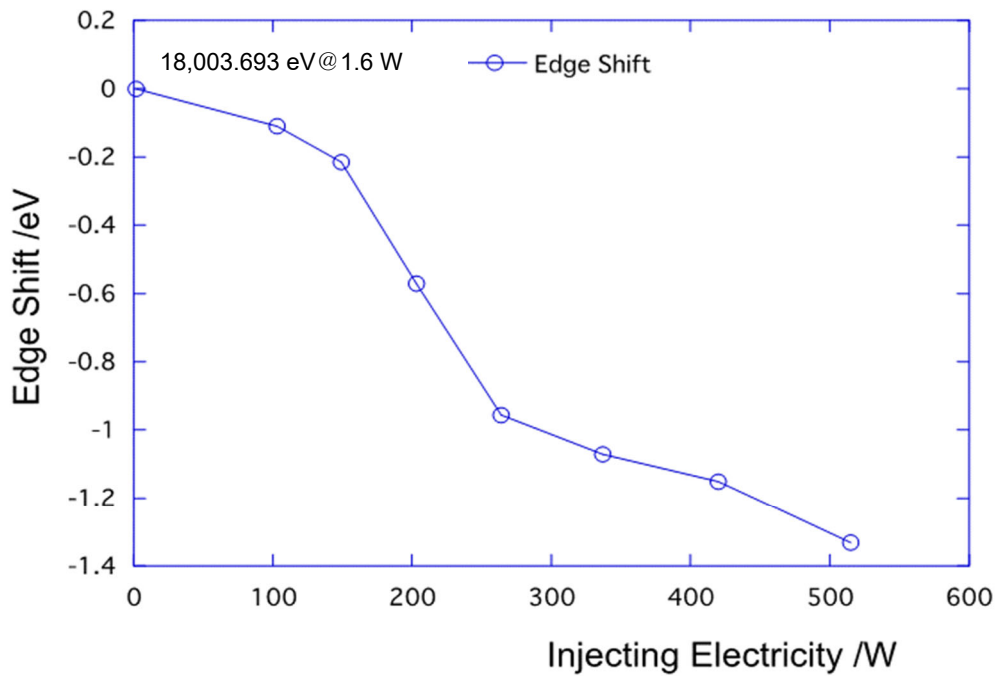


図 3. 2. 3-6 エッジシフトの投入出力依存性

### 3.2.4 データ解析（再委託先：福井大学） 【R3】

前項で取得したスリット付き W 板を用いた XAFS 試験結果によるスペクトルを解析し、取得した構造パラメータ（データは、2.3 項を参照。）に加えて、低い試料温度で実施された細孔付き W 板試料を用いた XAFS 試験の結果を示す。図 3.2.4-1 に示すような透過 XAFS 測定から、図 3.2.4-2 に示すような動径構造関数を取得した。解析結果から最近接および第 2 近接原子の平均距離を求めたものを表 3.2-1 に示す。透過法で測定したスペクトルから求めた値は温度と共に変化した。第 1 近接距離は温度と共に若干減少し、第 2 近接は温度と共に大きくなっている。このことは、第 1 近接は Zr-O 間の距離に対応しており、温度上昇による O の再配置に関する情報を含んでいることが示唆される。一方、第 2 近接は Zr-Zr 間距離に相当することから熱膨張によって原子間距離も広がっていると考えられる。なお、この動径構造関数は位相シフトを考慮していない値である。

比較のために、W 板に  $ZrO_2$  を溶射した試料を用いて蛍光法 XAFS 試験を実施した。蛍光法で測定したスペクトル（図 3.2.4-3、図 3.2.4-4）から評価した値は試料温度が高くなってもほとんど変化していない。これは、前述の通り蛍光法では表面近傍の情報が主であり、基板ほど表面温度が高くなっていないためであると考えられる。このことから  $UO_2$  の測定時には、より深い位置での情報が得られるような工夫をするか、温度の高い領域の情報が主な透過法での測定が望ましいと考えられる。

前項で述べたようにスリット付き W 板を用いた XAFS 試験からは、本研究課題の目的である高融点酸化物形状の融点付近の構造の変化が観測されている。しかし、本実験では、温度測定に不確定事項を残しており、これからの課題である。今後、評価温度と実際の試料温度を正確に比較することが必要である。

以上の結果から、今回の測定で溶融温度以上のサンプルの XAFS スペクトル測定ができ、構造パラメータ等の評価が可能であることが示された。これまでの高温溶融酸化物の構造解析には、球状試料（2～3 mm φ）をガスで浮遊させてレーザー加熱する方法が用いられてきた<sup>[10]~[12]</sup>。この方法では X 線回折法は可能であるが、透過 XAFS 試験にはより薄い試料を用いる必要がある。本研究で開発した方法は、微小な試料を加熱できるため透過法 XAFS 試験が可能である。透過法 XAFS 試験が実施できれば、電子状態についてさらに多くの情報が得られ、溶融構造の理解が進むものと考えられる。

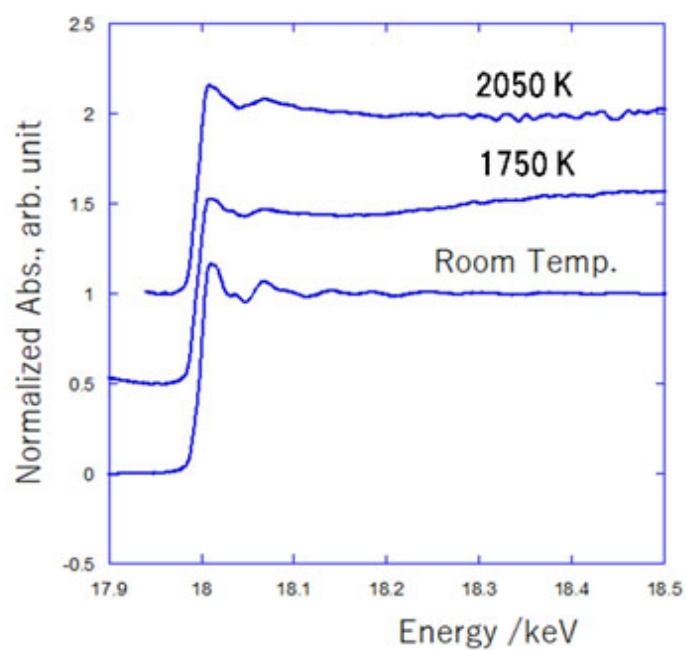


図 3. 2. 4-1 透過法による XAFS スペクトル

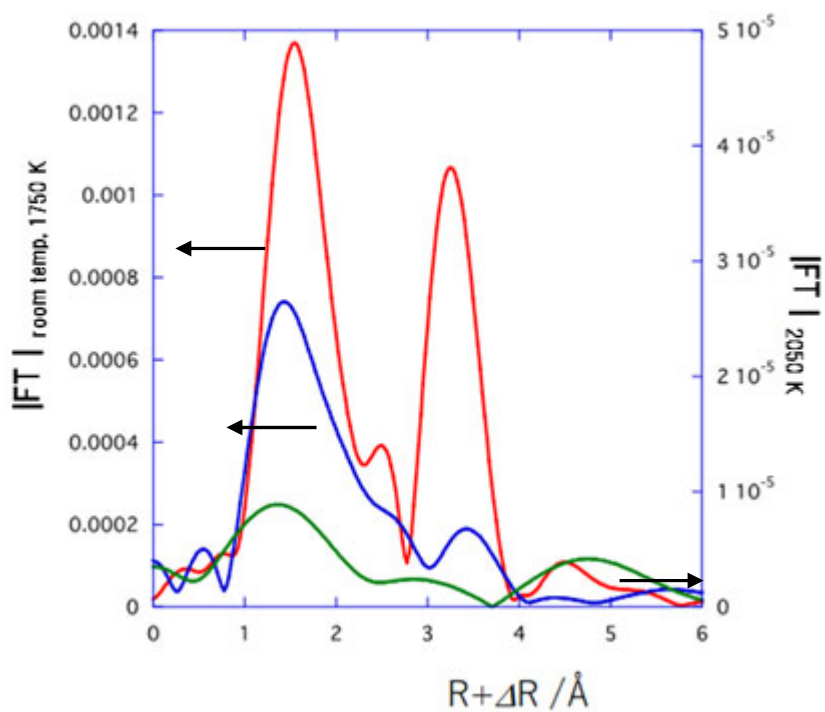


図 3. 2. 4-2 透過法による  $ZrO_2$  の動径構造関数  
(赤：室温、青：1,750 K、緑：2,050 K)

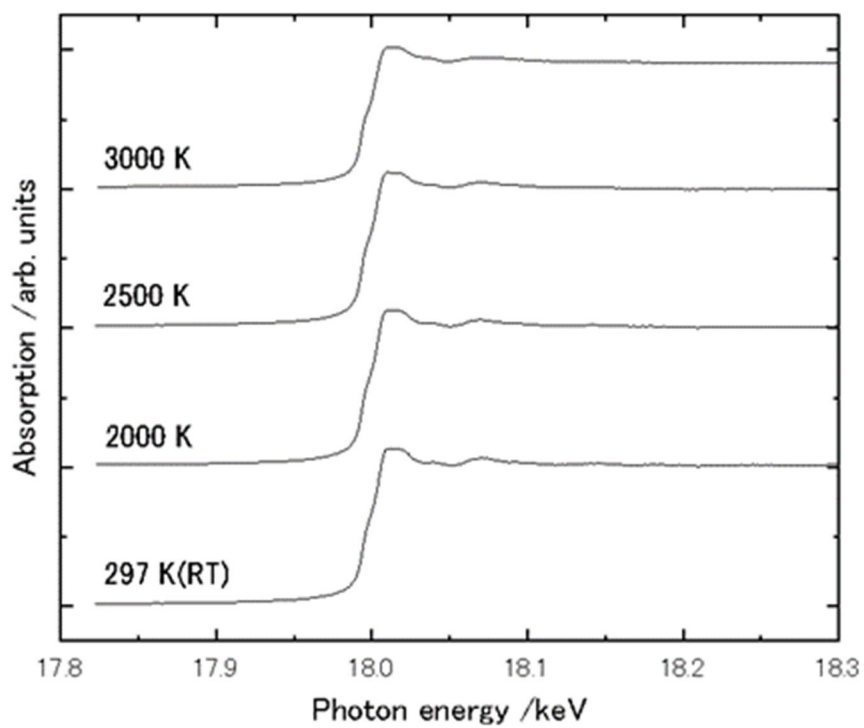


図 3. 2. 4-3 蛍光法による XAFS スペクトル

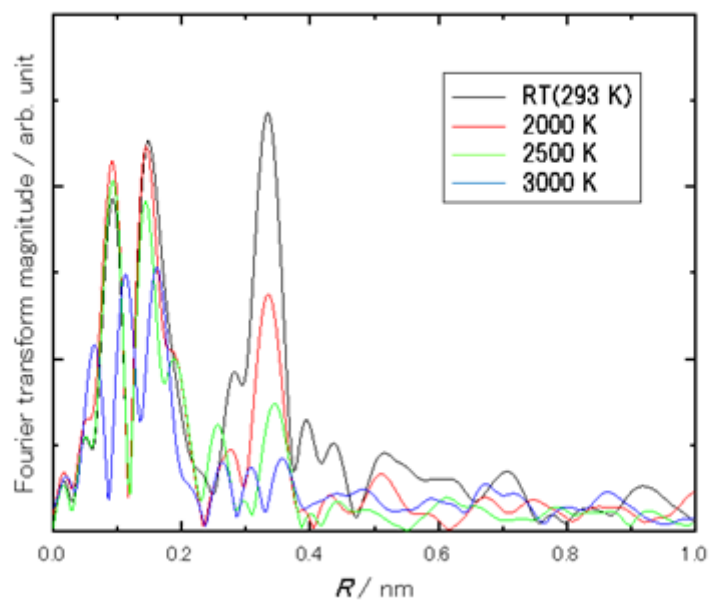


図 3. 2. 4-4 蛍光法による  $ZrO_2$  の動径構造関数

表 3.2-1 ZrO<sub>2</sub>の構造パラメータ

手法	温度 (K)	第 1 近接距離 (nm)	第 2 近接距離 (nm)
透過法	1111	0.154	0.330
	1808	0.153	0.333
	2050	0.152	0.338
	2287	0.144	0.340
	2504	0.146	0.355
	2711	0.142	0.357
	2893	0.144	0.341
	3061	0.138	0.365
蛍光法	RT	0.148	0.334
	2000	0.144	0.335
	2500	0.144	0.343
	3000	(0.113)	(0.165)

#### 参考文献

- [10] Qi-Jun Hong, et al., ‘Combined computational and experimental investigation of high temperature thermodynamics and structure of cubic ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>’ Scientific REPORTS (2018) 8, 14962, DOI:10.1038/s41598-018-32848-7
- [11] S. Kohara, et al., ‘Atomic and electronic structures of an extremely fragile liquid’, Nature Communications 5, 5892 (2014).
- [12] L. B. Skinner, et al., ‘Low Cation Coordination in Oxide Melts’, Phys. Rev. Lett. 112, 157801 (2014).



### 3.3 パルス通電加熱実験

#### 3.3.1 装置の改良

##### 3.3.1.1 試料室系の改良（再委託先：産総研） 【R2～R3】

令和2年度は、XAFS測定用プローブ放射光を透過する小径孔を有する短冊形状のW基板に酸化物試料を成膜し、高温に加熱するために必要な試料ホルダーと小型試料チャンバーの設計・製作を行った。令和3年度は、令和2年度に行った室温XAFS予備試験結果（令和2年度成果報告書を参照。）を参考に、高温XAFS試験に対応するため、SPring-8で行う本番の試験に用いる小型試料チャンバーと、本番の試験での加熱条件を把握するために行う予備加熱試験に用いる産総研に設置した大型試料チャンバーの改造をそれぞれ行った。また、酸化物試料を加熱するW基板形状の改良を行った。これらの改良後、加熱時の試料温度測定に必要な電流値と温度との関係の把握と、温度制御パラメータ（PID係数等）の最適化を行った。試料温度、加熱速度、温度制御パラメータの最適化については、「3.3.1.1-④予備加熱試験」、「3.3.1.2プログラムの改良」で述べる。

#### ①試料チャンバーの改造

高温XAFS測定においては、X線が透過するカプトン製の観察窓が3,000 Kに達する試料加熱用W基板からの放射にさらされて溶け落ちることを防止する必要があることが判明した。そこで、図3.3.1-1に示すように、測定中にチャンバー内に導入するArガスがカプトン膜に直接吹き付けるようにすることで、内部から空冷するためのノズルを配置した。さらに、測定中は試料チャンバーの近傍に設置した送風機を用いて外側から空冷も行う構成とした。

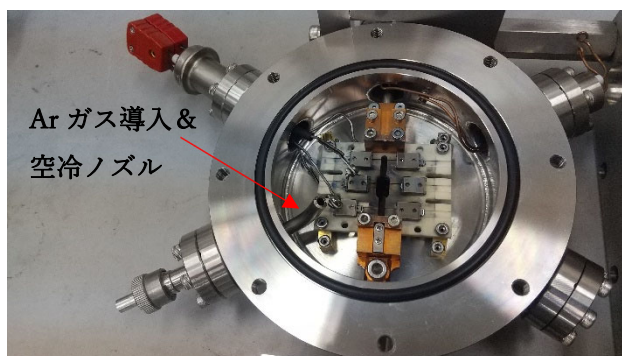


図 3.3.1-1 小型試料チャンバーに追加した Ar ガス導入およびカプトン窓空冷用ノズル

短冊形状の試料（酸化物試料を間接的に加熱するW基板）をZrO<sub>2</sub>融点まで加熱する場合、熱膨張により試料長は約1.6%増加する。その熱膨張を吸収するため、試料の両端の電極をリニアスライドに装着すると共に、図3.3.1-2に示すように熱膨張の方向に電極がスムーズに移動するようにバネを装着する改造を加えた。

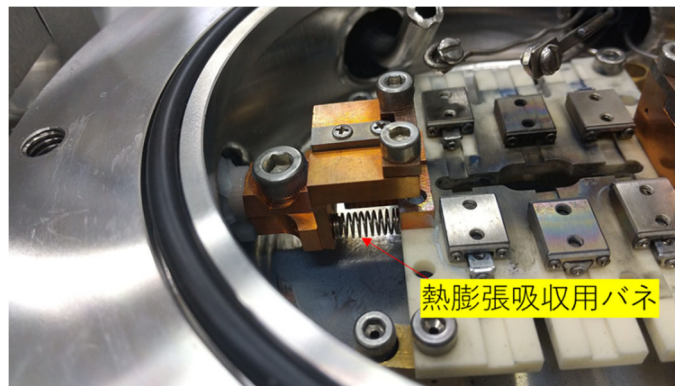


図 3.3.1-2 熱膨張吸収機構を追加した短冊試料用ホルダー

### ②予備加熱試験用の試料チャンバーの改造

Spring-8 での高温 XAFS 試験の実施に必要な試料加熱条件は、産総研に設置した予備加熱試験用のチャンバーにて実施するが、令和 2 年度での試験結果から、予備加熱試験用のチャンバーの冷却機能を向上させる必要があることが判明した。そこで、図 3.3.1-3 に示すように、水冷電極とチャンバー周囲に冷却水を循環させるための銅管を巻き付ける改良を行った。

水冷電極 冷却水循環用銅管

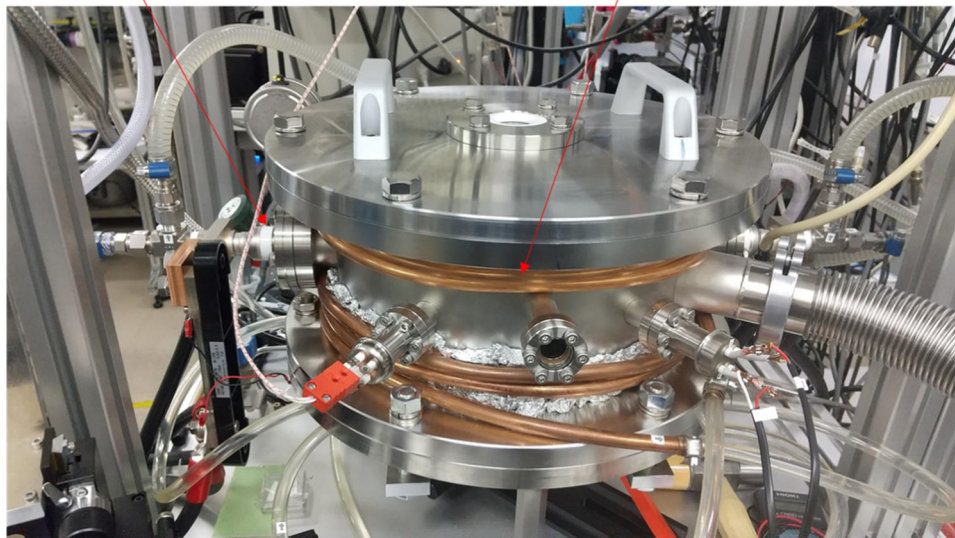


図 3.3.1-3 冷却機能を追加した予備加熱試験用試料チャンバー

### ③酸化物試料を加熱するタングステン基板形状の改良

当初の計画では、短冊形状 (40×4×0.1 mm) の W 基板の中央に設けた直径 0.01~0.02 mm の小孔に酸化物試料を充填し、当該 W 基板を通電加熱して間接的に酸化物試料を熔融させ、その小孔に X 線を照射して高温 XAFS 試験を実施する予定であった。しかし、試験を行った結果、加熱に伴う試料の熱膨張に起因すると考えられる熱歪みにより、室温では検出された X 線透過光強度が高温加熱時に検出されない問題 (詳細は 3.3.2 項参照) が発生

した。さらに言えば、短冊形状の試料加熱用 W 基板は加熱回数を重ねるにつれて明らかな塑性変形を生じ、実験を完了する前に破断する事態がしばしば生じた。そこで、W 基板の熱膨張を起因とする問題を解消するため、加熱用 W 基板の形状と加熱電流を流すための W 基板に関して、以下に述べる改造を実施した。

試料の長さ方向の熱膨張を吸収するため、図 3.3.1-2 に示したような熱膨張吸収機構を設けたが、実際に試料を加熱した際には試料を拘束している部材（リニアスライドのレール等）の熱歪みにより試料の熱膨張を十分には吸収していないことが考えられる。そこで、中心にスリットを有する U 字型形状の加熱用 W 基板を考案した。U 字の並行する直線部分のそれぞれの先端に電極を接続して通電加熱を行う場合、加熱時に生じる、固定された両電極から U 字の湾曲部が遠ざかる方向に生じる熱膨張は、本質的に拘束されない利点がある。

図 3.3.1-4 は、U 字型 W 基板の性能を検証するために行った予備加熱試験において、産総研の大型試料チャンバーに U 字型の W 基板を装着した際の写真である。従来の試料ホルダー電極は短冊形形状の基板に対応しているため、U 字型基板に対応するための L 字型の試料ホルダー電極を新たに製作した。これらの新規部材を用いた初期の予備加熱試験においては、加熱中にスリットが狭まる方向に変形して電気的なショートが発生する問題や、逆にスリットが広がる方向の応力が加わりスリット先端部分が裂けてしまう問題が生じた。そこで、L 字型電極が移動することを防止するため、0.5 mm 厚のマイカ板を十字に組み合わせた絶縁およびスリット幅固定用の治具を組み込んだ第 2 世代の L 字型の試料ホルダー電極を製作した。

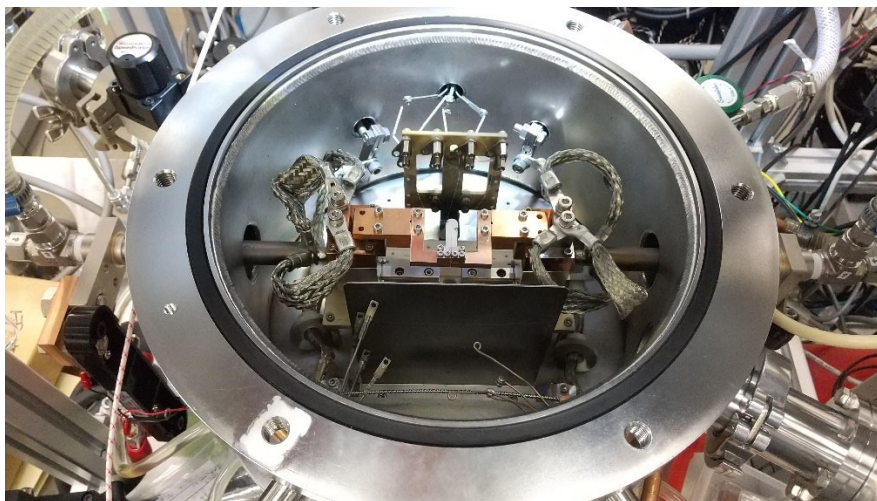


図 3.3.1-4 予備加熱試験に用いた U 字型 W 基板と第 1 世代の L 字型電極

#### ④予備加熱試験

前述の新規に開発した加熱用 W 基板を用いて、高温 XAFS 試験を実施するため、通電加

熱時における投入電流（電力）と温度の関係式を本番の試験の前に求める必要がある。そこで、産総研の既存のパルス通電加熱装置を用いて予備加熱試験を実施した。測定は、第 1 段階として、多段階パルス通電加熱技術を利用した瞬時多段温度校正（技術的な詳細は令和 2 年度成果報告書を参照。）を行い、放射温度計による輝度温度  $T_a$  と基板にスポット溶接した熱電対による真温度  $T$  (K) との関係を表す換算関数 ( $T=f_1(T_a)$ ) を決定した。その次に、直流電源を用いた定電流印可による定常通電加熱において得られる電流  $I$  と輝度温度  $T_a$  との関係を表す換算関数 ( $T_a=f_2(I)$ ) を求める。そして、第 1 段階の換算関数に第 2 段階の換算関数を代入して、高温 XAFS 試験において用いる温度と電流との換算式 ( $T=f_3(I)$ ) を決定した。

図 3.3.1-5 と図 3.3.1-6 は、東北大学から供給された W 基板と W-Re 合金基板に対して行った 3 回の瞬時多段階温度校正に得られた輝度温度と真温度の関係をそれぞれ表す。図 3.3.1-7 の赤丸と青四角のシンボルは、最終的に決定した W 基板と W-Re 合金基板の温度と電流の関係をそれぞれ表す。図 3.3.1-5 より、W 基板については、1 回目と 2 回目の測定結果はほぼ一致しているが、3 回目の測定結果は輝度温度が 1,300 K 以上では、明らかに上方に変位して、輝度温度 1,800 K において極大点を示す。3 回目の測定後に基板を確認したところ、基板が破断していたことから、2 回目の加熱終盤に試料の熔融もしくは基板への何らかの損傷が生じたと考えられる。輝度温度 1,800 K 以下の温度における全測定結果を用いて最小二乗法により輝度温度の 3 次多項式として換算関数  $f_1(T_a)$ （係数は図 3.3.1-5 のグラフ中に掲載。）を導出した。用いて、前述のように、この予備実験では 3 回目の加熱中に基板が破断してしまったため、今後、再測定が必要と言える。合金基板については、W と同様に 1 回目と 2 回目の測定結果はよい一致を示すが、3 回目の測定結果は大きく上方に変位した。2 回目と 3 回目の測定結果を比較すると、輝度温度 1,700 K を境にして変位が大きくなった。導出した換算関数で導出する温度は W 基板と同様に  $ZrO_2$  の融点よりかなり低い真温度と計算される。このため、高温 XAFS 試験においては、XAFS 試験結果から融点温度を直接決定し、その結果を用いて最終的な換算関数  $f_3(I)$  を補正することとした。



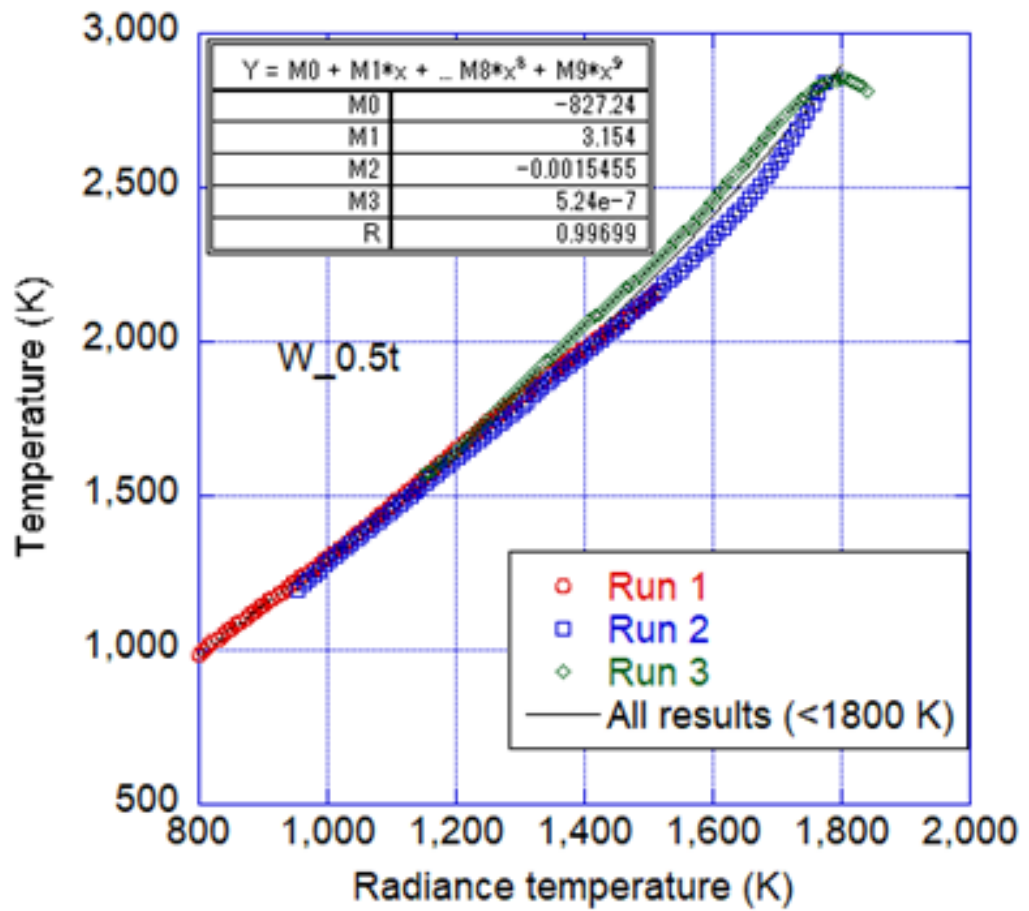


図 3.3.1-5 ZrO<sub>2</sub>を製膜した厚さ 0.5 mm の W 基板に対して行った 3 回の瞬時多段階温度校正に得られた輝度温度と真温度の関係

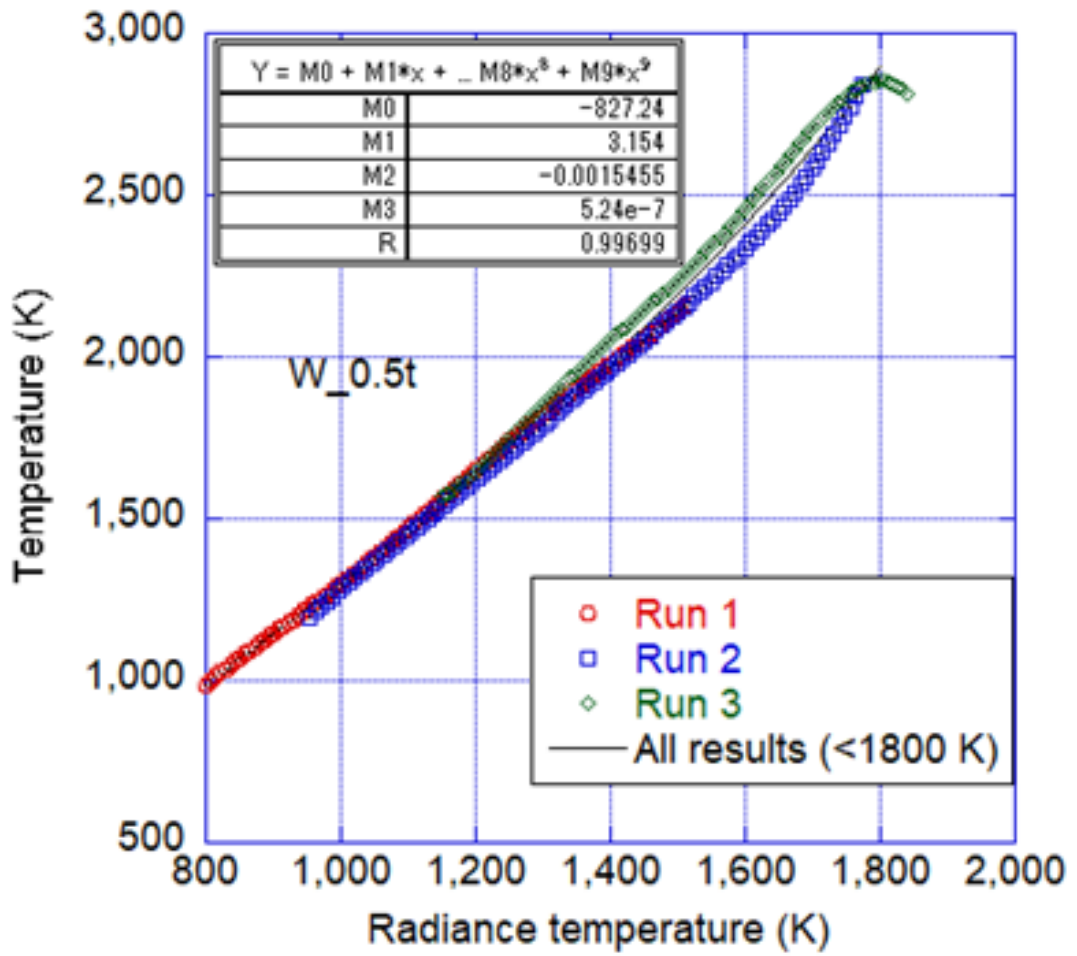


図 3.3.1-6 ZrO<sub>2</sub>を製膜した厚さ 0.5 mm の W-Re 合金基板に対して行った  
3 回の瞬時多段階温度校正に得られた輝度温度と真温度の関係

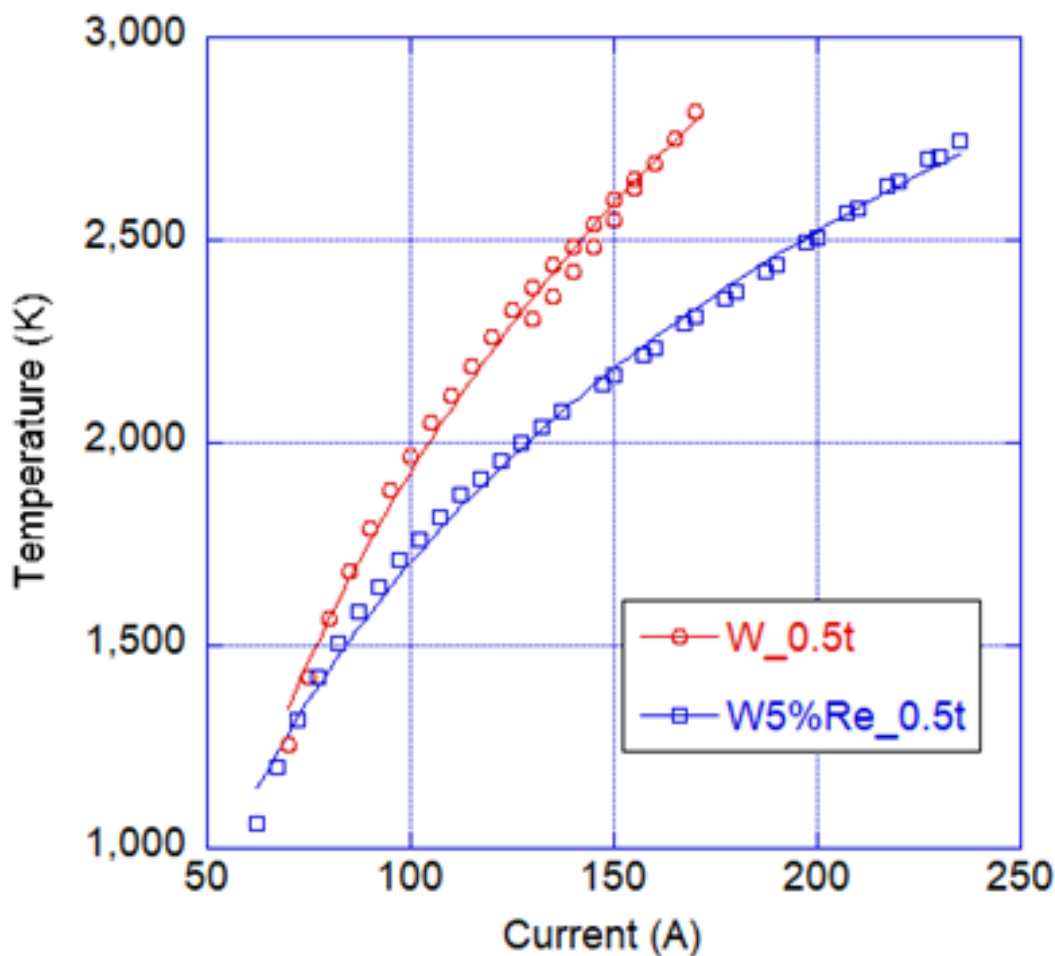


図 3.3.1-7 ZrO<sub>2</sub>を製膜した厚さ 0.5 mm の W と W-Re 合金基板に対して導出した温度と電流の関係

### 3.3.1.2 プログラムの改良（再委託先：産総研） 【R2～R3】

令和 2 年度は、試料の温度を放射温度計で決定するために必要な瞬時多段温度校正機能を従来のパルス通電加熱の制御プログラムに組み込んだ。また、令和 2 年度に実施した室温 XAFS 予備試験により高温 XAFS 試験においては想定より長時間の試料温度保持が必要になることが判明したため、令和 3 年度においては、実質的な温度保持時間を延ばすため、同一条件のパルス通電加熱実験を複数回自動実行する機能を新たに加えるために制御プログラムの加熱・信号収録機能等に関する改良・調整を行った。具体的には、加熱保持時間を数分程度にまで増やすため、同一の温度変化プログラムを指定の時間間隔で連続して実施する機能を組み込んだ。図 3.3.1-8 には、改良した加熱制御プログラムの制御パラメータ入力画面を示す。また、前述の瞬時多段温度校正を行うに際し、令和 2 年度に導入した PID 制御係数の最適化機能を用いて新形状の W 基板に最適な PID 制御係数の最適化を行ったが、従来の短冊形状基板に対して最適化した係数が最適であることを確認した。このほか、Spring-8 での初期の高温 XAFS 試験中に生じた加熱トラブルを解消するため、プログラムのバグ解消作業を行った。

新たに導入した制御パラメータ入力欄  
機能の概要：  
制御値start interval (ms)に指定した時間  
(ms単位)を入力すると、その時間間隔  
で同一の温度変化プログラムを連続実行可能

パルス通電加熱の制御プログラム画面

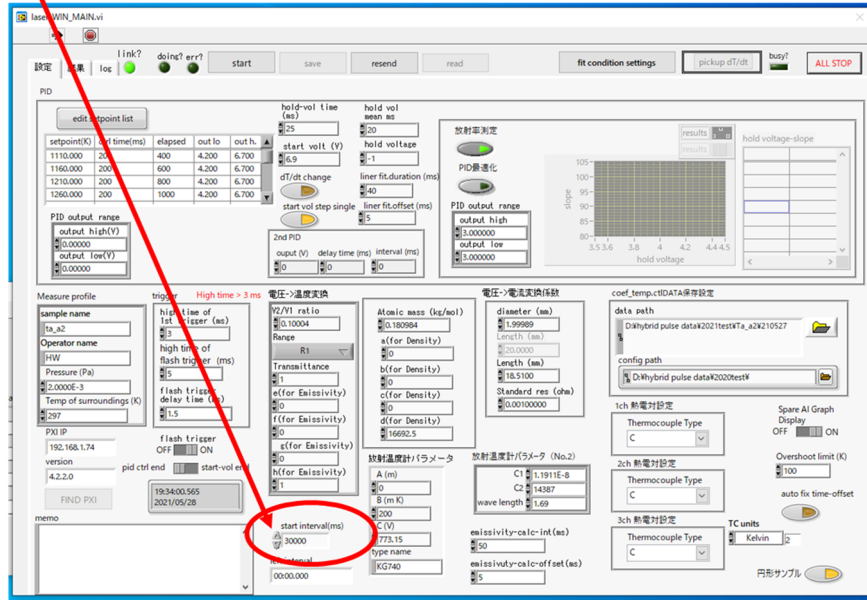


図 3. 3. 1-8 改良した加熱制御プログラムの制御パラメータ入力画面



### 3.3.1.3 加熱系の改良（再委託先：原子力機構） 【R2～R3】

#### (1) 加熱制御系等の改良 【R2～R3】

令和2年度に試料室系等の改良に伴う加熱制御系、温度測定系、真空系の改良箇所を検討・整理した。これらに基づき令和3年度に加熱制御系等の改良を行った。検討結果と改良点について表3.3-1に示す。また、これらの改良を行ったパルス通電加熱装置をSPring-8に運搬し、設置した。設置後にパルス通電加熱装置の条件設定を行った。装置の加熱条件について表3.3-2に示す。

実験経緯の中で、XAFS測定の方法として従来の透過法に加え、蛍光法でも測定を行うことになったため、蛍光法についても装置配置を検討した。それぞれ測定法の装置の配置等について図3.3.1-9、図3.3.1-10に示す。

表 3.3-1 検討結果および改良箇所

検討箇所	検討結果、改良内容	備考
加熱制御系	従来型から改良型試料チャンバーへの変更において、加熱制御系（プログラム等）に関する変更は特になことを確認した。	
温度測定系	<ul style="list-style-type: none"> <li>●放射温度計の設置               <ul style="list-style-type: none"> <li>・放射温度計設置位置と放射光経路の関係 試料チャンバーの窓部を改良することにより、放射光の経路を遮らないような温度測定を可能にした。なお、放射光測定の手法として透過法と蛍光法の2種類があり、どちらの手法にも対応できるように放射温度計の設置位置を設定した。</li> <li>・放射温度計の個数 W製板の温度を測定することとし、放射温度計の追加はしなかった。</li> </ul> </li> <li>●放射温度計による温度測定               <ul style="list-style-type: none"> <li>・カプトンを通した温度測定 カプトンを通した温度測定は難しいことから、図3.3.1-9、図3.3.1-10のように試料チャンバーの窓部を改良し、カプトンを通さずに温度を測定することとした。</li> </ul> </li> </ul>	
真空系	<ul style="list-style-type: none"> <li>●試料チャンバーの窓（カプトン） 放射光の入力効率を上げるために試料チャンバーの窓について放射光の経路となる部分をカプトンに変更し、それ以外をガラスとすることで対応した。（図3.3.1-9、図3.3.1-10参照）               <ul style="list-style-type: none"> <li>・カプトンを取り付けた試料チャンバーでの加熱 加熱試験におけるカプトンの真空耐圧、耐熱等について確認した。また、加熱プログラムの条件（加熱時間等）の設定、カプトンの温度測定を行うことによって、カプトンの健全性を確保した範囲で放射光測定を実施できるようにした。これらは、不活性ガス雰囲気下での確認も行い、放射光測定が可能であることを確認した。</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・耐熱性の高いカプトンでも耐熱温度は400℃程度である。</li> <li>・加熱時間については、ZrO<sub>2</sub>の融点近傍で概ね10min程度であればカプトン等を破損させずにXAFS測定ができることを確認した。</li> </ul>

<p>その他</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●加熱装置の電源 <ul style="list-style-type: none"> <li>・実験室の電気容量について 実験室の電気容量を確認し問題のないことを確認した。</li> <li>・加熱装置本体の電源コネクタの形状について 実験室の電源コネクタ形状を同型のコネクタを加熱装置本体に取り付けることによって対応した。</li> </ul> </li> <li>●細孔付き W 板の製作について <ul style="list-style-type: none"> <li>・細孔付き W 板の仕様（短冊状の W 板） 細孔付き W 板の仕様として、以下を用意した。</li> <li>① 40 mm×4 mm×0.1 mm、細孔径：20 μm</li> <li>② 40 mm×4 mm×0.1 mm、細孔径：40 μm</li> <li>③ 40 mm×4 mm×0.2 mm、細孔径：40 μm</li> <li>・細孔付き W 板の細孔施行時の注意 放射光経路と細孔付き W 板の細孔を合わせる際の指標とするため、細孔施行時のケガキは細孔付き W 板の両面に行うこととした。</li> </ul> </li> <li>●加熱装置の各部の配置について <ul style="list-style-type: none"> <li>・放射光測定のための加熱装置各部の配置について 加熱制御系の電源部については電力供給の効率等を考慮して放射光照射試料設置用定盤の横に配置し、操作用 PC 等についてはオペレータ室に配置することとした。</li> <li>・加熱装置の設置場所について 放射光実験室内の加熱装置の設置場所は透過法および蛍光法についてそれぞれ図 3.3.1-9、図 3.3.1-10 のようにした。</li> </ul> </li> <li>●放射光測定における標準試料測定について <ul style="list-style-type: none"> <li>・溶射されていない細孔付き W 板の準備 放射光測定調整の一環として、細孔付き W 板を通ったあとの標準試料を測定することで未知試料の指標とするため、溶射されていない細孔付き W 板を準備した。</li> </ul> </li> <li>●溶融試料測定における対策 <ul style="list-style-type: none"> <li>・溶融試料測定の試料容器について 溶融試料を測定するための試料容器の改良として、スリット付き細孔付き W 板を作製した。</li> </ul> </li> </ul>	
------------	--	--

表 3.3-2 パルス通電加熱装置の加熱条件

項目	条件	備考
<p>試料チャンパーの雰囲気</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・試験中の試料チャンパーの雰囲気の基本はガスフローとした。 (真空雰囲気で行った場合、熱によるカプトンの軟化と真空によるカプトンの試料チャンパー内への引き込みが生じ、カプトンが破損する。)</li> <li>・ガスの種類、流量 ガスの種類は試験中の試料の酸化を防止するために高純度の N<sub>2</sub> ガスを用いた。試験中のガスの流量は 20 mL/min に設定することで高温保持しても酸化しないことが確認できた。(ガスフローの流量はガスポンペの圧力と流路のバルブの開度を調整することによって調整する。)</li> </ul>	
<p>加熱制御</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・試料の加熱は装置の予備加熱機能を用いて、比較的遅い速度で昇温することとした。 (パルス加熱では昇温速度が急激なため W 板が溶断する。)</li> <li>・試料の加熱は窓材等の熱による破損を考慮し、加熱時間は概ね 1 min を目安にすることとした。</li> </ul>	
<p>その他</p>		

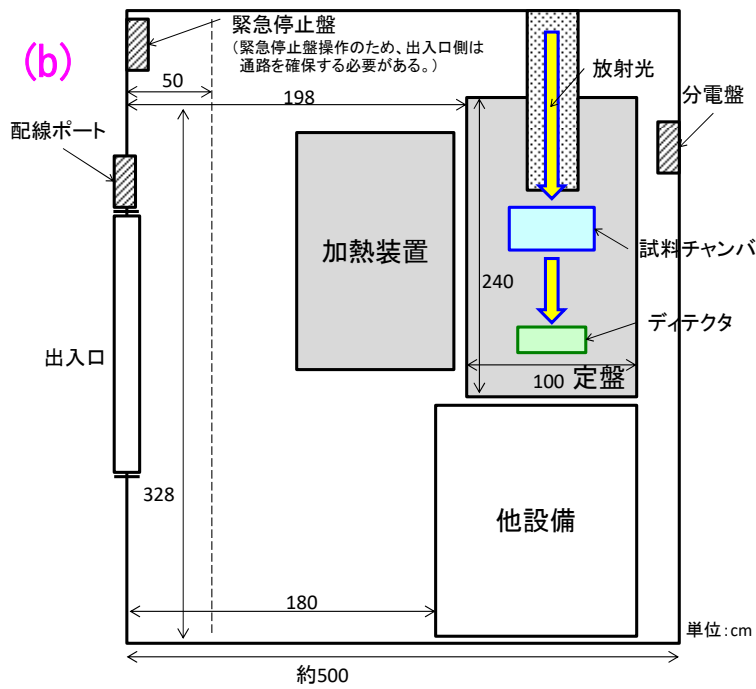
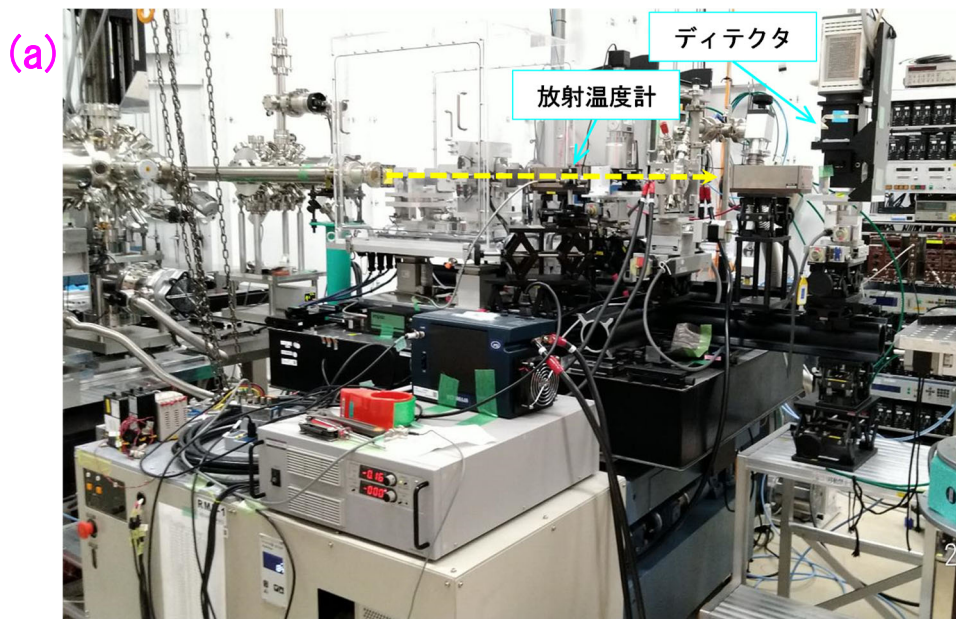


図 3.3.1-9 透過法における装置の概要  
(a) 装置の外観、(b) 装置の配置

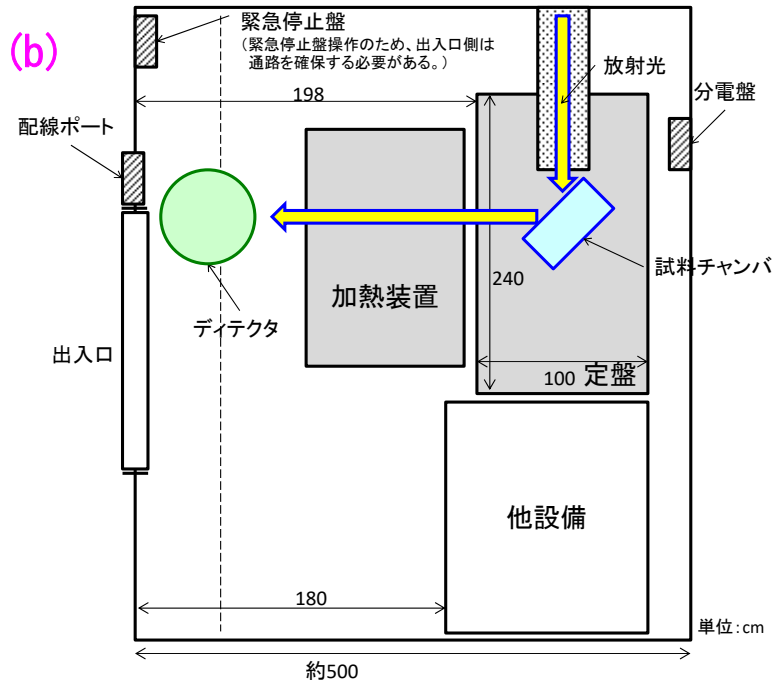
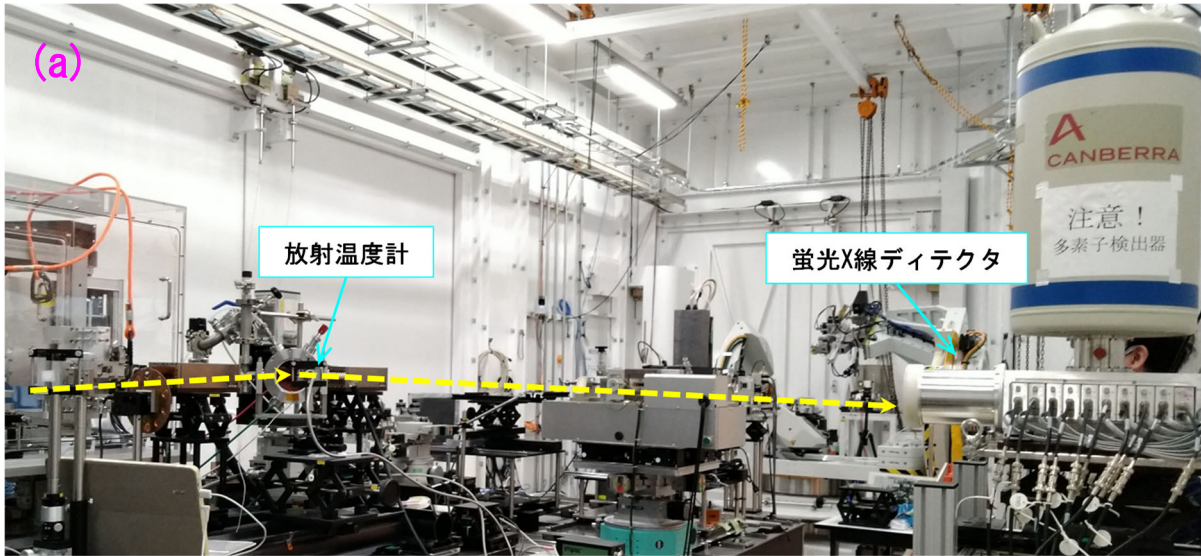


図 3.3.1-10 蛍光法における装置の概要  
(a) 装置の外観、(b) 装置の配置

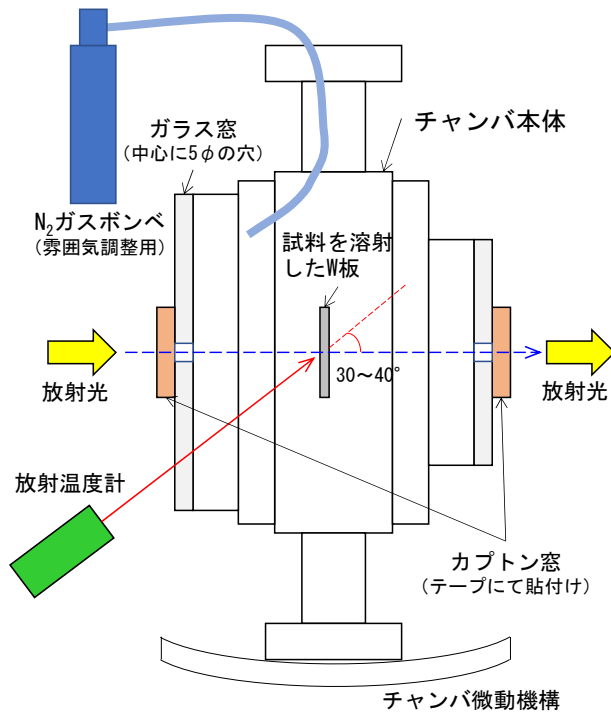


図 3.3.1-11 試料チャンバーの概要  
(透過法)

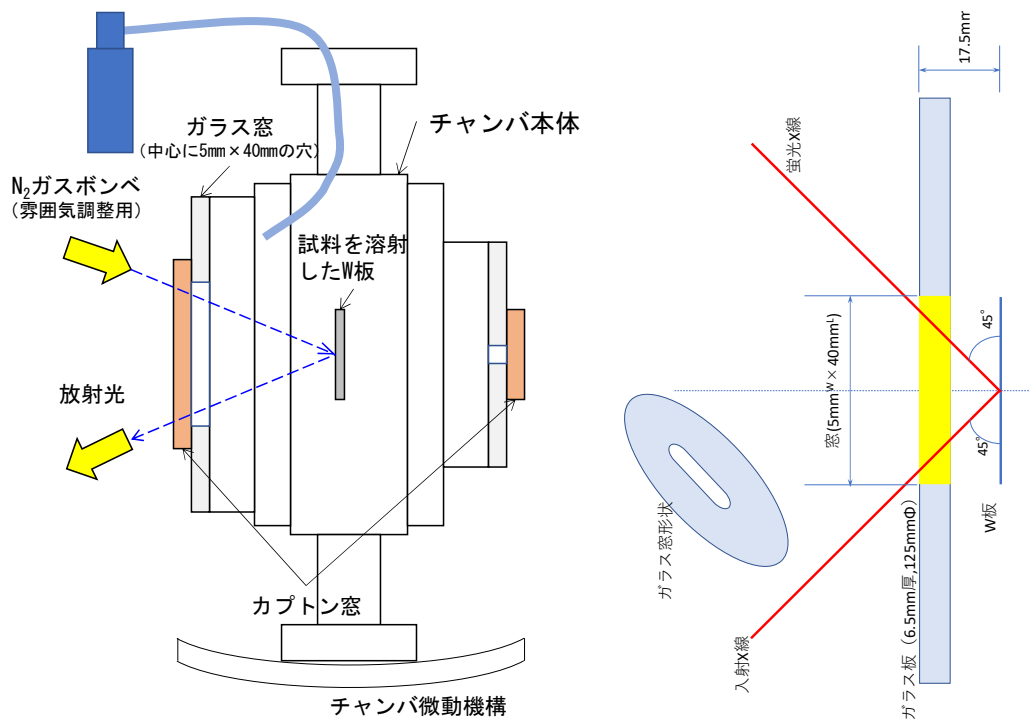


図 3.3.1-12 試料チャンバーの概要  
(蛍光法、左図：試料チャンバーの構成、  
右図：ガラス窓の詳細)

## (2) 高温加熱を行いながら放射光測定試験を行う手順の設定 【R2~3】

試験手順の設定について表 3. 3. 1-3 に示す。

表 3. 3-3 放射光測定試験の手順

No.	項目	内容	備考
1	試料セット	<ul style="list-style-type: none"> <li>放射光測定用定盤から試料チャンバを外し、試料を溶射した細孔付き W 板を試料チャンバにセットする。</li> <li>上記の試料チャンバを定盤に固定する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>細孔付き W 板は細孔が W 板の中心になるようにセットする。</li> </ul>
2	電源ケーブル接続	<ul style="list-style-type: none"> <li>試料チャンバと加熱装置本体を電源ケーブルで接続する。</li> </ul>	
3	加熱テスト	<ul style="list-style-type: none"> <li>加熱装置の確認のため、低温での加熱測定を行い、細孔付き W 板の加熱ができ、データ取得が可能であることを確認する。</li> </ul>	
4	放射光照射位置の設定	<ul style="list-style-type: none"> <li>試料台および放射光照射位置を掃引して受光強度を確認し、照射位置を決定する。</li> </ul>	
5	試料の加熱	<ul style="list-style-type: none"> <li>加熱の設定 放射光の照射・測定のタイミングに合わせるように加熱（予備加熱）を設定する。</li> <li>試料の加熱 放射光の照射・測定のタイミングに合わせて試料の加熱を行う。</li> </ul>	
6	試料の放射光測定	<ul style="list-style-type: none"> <li>放射光測定 「5. 試料の加熱」にて設定した条件で放射光測定を行う。</li> </ul>	

### 3. 3. 2 加熱試験（再委託先：原子力機構） 【R3】

「3. 3. 1. 3 加熱系の改良」にて改良したパルス通電加熱装置を用いて模擬試料等のパルス通電加熱試験を実施した。なお、本試験を実施していく中で測定方法の向上のために測定方法の改善や装置の改良等を行った。加熱試験の経緯および詳細について以下に示す。

#### 3. 3. 2. 1 加熱試験における試料チャンバーの構成

試料の加熱を伴う放射光実験は図 3. 3. 2-1 のように加速器から放射された高輝度の X 線を試料チャンバ（加熱炉）に導入し、加熱された試料に吸収された X 線の透過光もしくは蛍光を分析することによって試料の構造を解析するものである。

試料は短冊状の細孔付き W 板（代表的な寸法：40 mm×4 mm×0.1 mm）に模擬試料（ZrO<sub>2</sub>等）を溶射した構成となっている。細孔付き W 板には試料を透過した X 線を試料チャンバー後方のディテクタで検出するために小さな細孔（直径：10~40 μm）が設けられている。

透過法による XAFS 測定では、細孔付き W 板の細孔径が小さく、試験前の X 線の光軸調整が非常に難しいことから、蛍光法についても実施することになった。透過法および蛍光法における試料チャンバーの構成をそれぞれ図 3. 3. 1-11、図 3. 3. 1-12 に示す。また、光軸調整の困難さを低減するために、細孔付き W 板の形状の改良を試みた。これまで、X 線の光路は直径数十 μm の細孔であったものに対し、細孔をスリット状とすることで透過法による光軸調整の困難さを低減した。

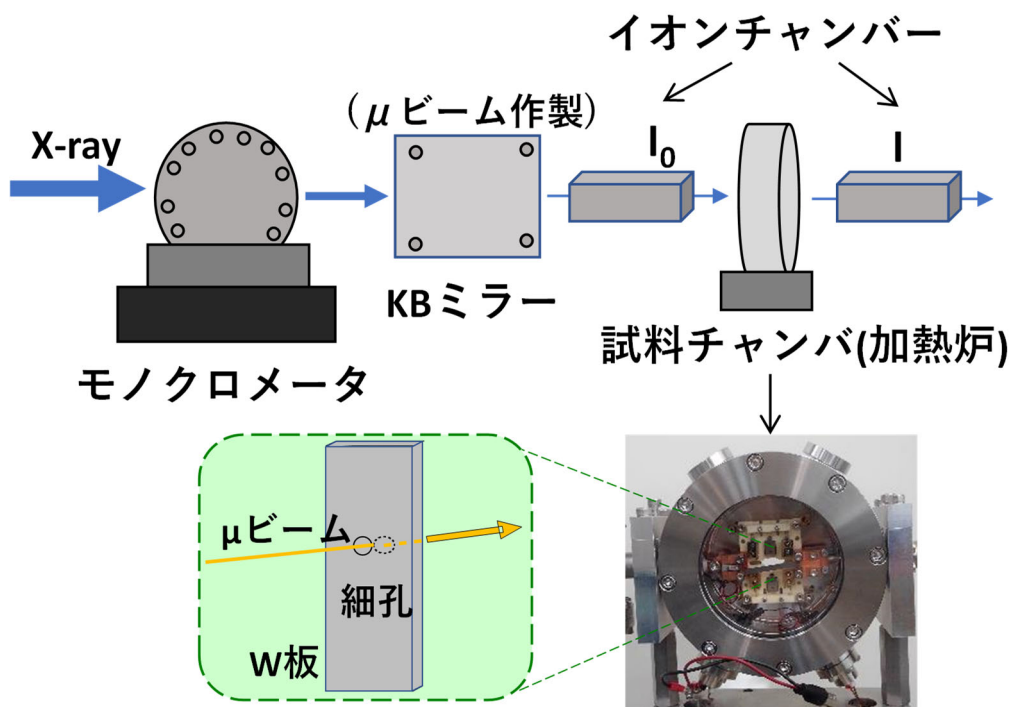


図 3.3.2-1 放射光実験の概要

### 3.3.2.2 透過法における試料の加熱とその挙動

透過法において加熱下での XAFS 測定を行った。X 線のビーム形状を確認しながら 1,000 K 程度から徐々に温度を上げながら測定を行ったところ、1,750 K 以上の温度では受光部のビームの形が円形から楕円に変化し、2,050 K 以上の温度ではビームの観測ができなくなった。(図 3.3.2-2 参照)

これは、XAFS 測定前 (常温) に X 線が細孔付き W 板 (0.1 mm 厚、細孔径 : 20  $\mu\text{m}$ ) の細孔を通過するように光軸調整を行っていたが、図 3.3.2-3 に示すように加熱によって細孔付き W 板が湾曲し、W 板の細孔が傾いたためにビームが通らなくなったものと推定した。一方、温度を下げると再びビームが観測できるようになった。(ただし、過剰に加熱を行うと、温度を下げててもビームの観測はできなくなる。) これは W 板の湾曲が元に戻り、ビームの光路が確保されたためと考えられる。

表 3.3-1 に示すように、W 板の仕様として 3 種類 (W 板、厚さ : 100~200  $\mu\text{m}$ 、細孔径 : 20~40  $\mu\text{m}$ ) を準備したが、どの W 板についても加熱によって W 板が湾曲し、ビームの観測ができなくなった。



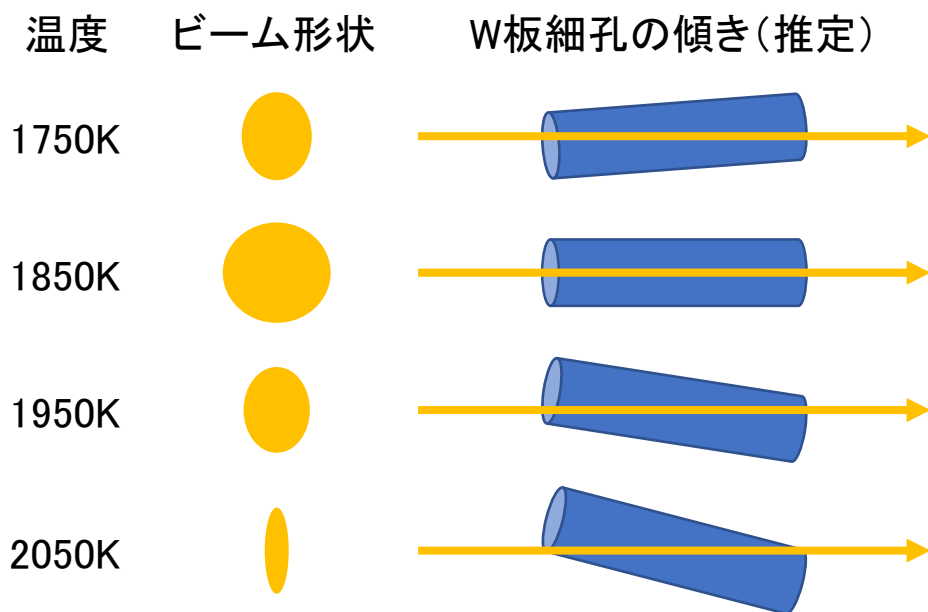


図 3. 3. 2-2 加熱下での XAFS 測定時のビーム形状と細孔の傾き (推定)

W 板 (わずかに湾曲している)

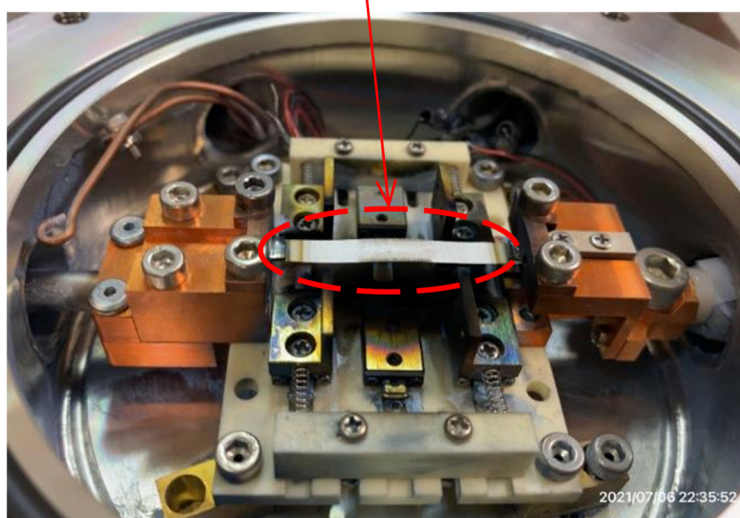


図 3. 3. 2-3 過剰に加熱したあとの W 板の状態



### 3.3.2.3 蛍光法における試料の加熱とその挙動

「3.3.2.2 透過法における試料の加熱とその挙動」に示すように透過法では高温域で W 板が湾曲して X 線の測定ができなくなることから、蛍光法による加熱下での XAFS 測定を試みた。本試験では W 板として、図 3.3.1-4 に示す改良型のスリット付き W 板を使用した。また、本試験ではカプトンに熱電対を取り付けて温度を測定しながら XAFS 測定を行った。

蛍光法による XAFS 測定では、放射温度計での評価値から 1,880 K 程度まで加熱されたと考えられる。この温度範囲ではカプトンが破損することはなかった。なお、温度が 1,880 K 程度になると 1 min 程度で加熱が止まってしまい、降温後、再度加熱はできるものの、1,880 K 程度にすると再度加熱が止まってしまうという現象が生じた。これは W 板を固定する Cu 製ホルダーに熱膨張が生じ、Cu 製ホルダーが短絡したために加熱が止まったと考えられる。

### 3.3.2.4 加熱方法の改良と改良後の加熱試験

「3.3.2.2 透過法における試料の加熱とその挙動」および「3.3.2.3 蛍光法における試料の加熱とその挙動」の結果から、試料の加熱方法について見直しが必要なことが分かった。これより以下の観点から改良を行った。(図 3.3.1-6 参照。)

- ・細孔付き W 板は、透過法による光軸調整の容易さと熱膨張による W 板の歪みの低減の観点から、スリット付き W 板を採用した。
- ・スリット付き W 板での加熱の場合、高温域では W 板を固定する Cu 製ホルダーの熱膨張のため、Cu 製ホルダーが電氣的ショートを起こすことから、陽極、陰極の Cu 製ホルダーの間に絶縁体を挿入することによってショートを防止した。
- ・高温域における W 板の耐性向上を図るため、これまで W 製板に代えて、5 %の Re を含有した W-5 % Re 製の板を新たに作製した。

改良した加熱方法にて試験を行った。この結果、W 製および W-5 % Re 製の板のいずれにおいても 3,200 K を超える温度までの昇温ができ、透過法および蛍光法のいずれの方法でも XAFS 測定ができることを確認した。また、この温度範囲においては加熱条件を適切に設定することによってカプトンが破損することなく、XAFS 測定ができることを確認した。

上記の加熱試験における投入電力と W 板の温度の相関を図 3.3.2-4 に示す。なお、W 板の温度は事前に電流値、放射温度計の輝度温度、熱電対の指示温度を測定して評価した値である。

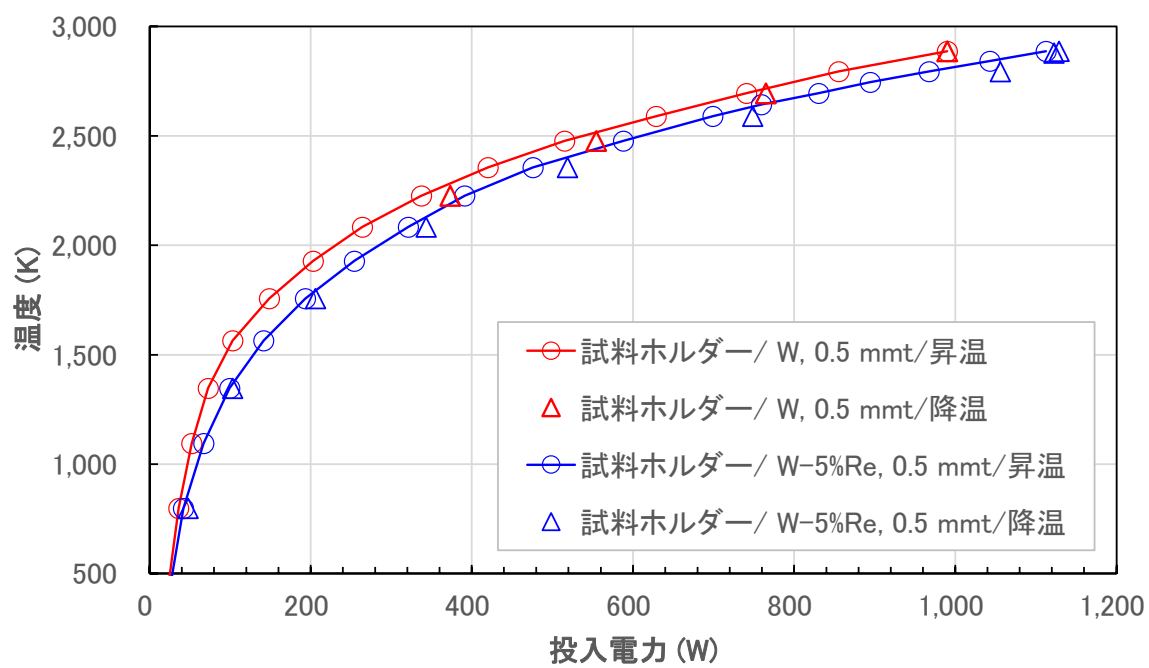


図 3.3.2-4 加熱方法改良後の投入電力と W 板の温度の相関

### 3.4 研究推進 【R2～R3】

本研究を推進するに当たり、研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして研究を進めた。担当者間の情報交換と進捗の調整を図るため、担当者間の打ち合わせを実施した。

- (1) 令和3年6月1日 再委託機関との全体打ち合わせ (Web 会議)
- (2) 令和3年7月19日 再委託機関との全体打ち合わせ (Web 会議)
- (3) 令和3年10月26日 再委託機関との全体打ち合わせ (Web 会議)
- (4) 令和3年12月2日 再委託機関との全体打ち合わせ (Web 会議)

令和3年度日本原子力学会秋の大会において下記4件のシリーズ発表を行った。

人工知能 (AI) 技術を取り入れた核燃料開発研究の加速

- (1) 全体概要  
小無健司、有田裕二、矢板毅、渡辺博道、森本恭一、渡部雅
- (2)  $\text{CeO}_2$  のニューラルネットワークポテンシャルの作製  
小無健司 (東北大)、○加藤信彦、森一樹 (CTC)
- (3)  $\text{ZrO}_2$  のニューラルネットワークポテンシャルの作製  
小無 (東北大)、○森一樹、加藤信彦 (CTC)
- (4) 溶融酸化物の構造解析試験  
○有田裕二、新納圭亮 (福井大)、矢板毅、森本恭一、渡部雅 (JAEA)、渡辺博道 (産総研)、樋口徹 (NFD)

## 4. 結言

現代において急激に進展していた分野の1つはAIである。様々な分野でAIを利用したビッグデータの解析技術が成功を収めている。画像解析技術や音声認識技術へのAI技術の導入が大きな成功を収めたのは記憶に新しいところである。この研究では、このAI技術を用いて核燃料を原子単位のナノ構造から理解し、その特性を評価することで、これまでの実験データ中心の開発スタイルから理論先行型の効率的な開発スタイルへの転換を目指す。また、理論のみではなく、同じく原子単位のナノ構造から実験的に評価できる高輝度放射光試験を組み合わせ、このAI技術を応用した核燃料開発手法の信頼性を確認することを目的としている。

### 4.1 計算科学

#### 4.1.1 ニューラルネットワークポテンシャルの作成

令和2年度のCeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>に続き、令和3年度はUO<sub>2</sub>、PuO<sub>2</sub>のNNポテンシャルを作成した。第一原理計算を行い、データを蓄積した。蓄積されたビッグデータからAIの技法である機械学習と呼ばれる方法によってNNポテンシャルを作成した。

#### 4.1.2 分子動力学計算

作成されたNNポテンシャルを汎用分子動力学計算コード(LAMMPS)に組み込み、物性値を計算した。ZrO<sub>2</sub>とCeO<sub>2</sub>については、いずれも実験値は計算値をよく再現できた。計算に当たっては実験データを全く使用していないにもかかわらず実験値をよく再現できることは驚くべき結果である。特に実験が困難である3,000 Kを超える超高温での計算が可能であることは、核燃料のこれからの開発に大きな貢献が期待できる。

次に、UO<sub>2</sub>について同様の手法を用いてNNポテンシャルの作成を試みた。UO<sub>2</sub>の計算はZrO<sub>2</sub>やCeO<sub>2</sub>とは異なり第一原理計算が難しく、本業務の期間内にはAI学習のためのデータベースを十分蓄積ができなかった。限定的なデータベースではあるがNNポテンシャルを作成し、MD法によって物性値を計算した。密度、融点については実験値をよく再現できることが分かった。しかしながら、エンタルピーや比熱は、高温で実験値を精度良く再現できなかった。熱伝導率は計算値と実験値の間に大きな隔りがあった。

しかしながら、はじめてUO<sub>2</sub>のNNポテンシャルを作成した意義は大きい。この方向で研究を続けていけばUO<sub>2</sub>のNNポテンシャルの完成度を上げることができる見通しが得られた。

### 4.2 高輝度放射光実験

#### 4.2.1 試料の考案・作製（再委託先：福井大学）

W板上に薄膜状酸化物や薄板状酸化物等を付加した試料を作製した。これらを用いてパルス通電加熱試験を実施し、熔融時の酸化物試料の状態を把握した。この実験結果を基にSPring-8でのXAFS測定に適した試料形状を選定した。

高温XAFS測定の手法として、タングステンの蒸着を抑制するための窒素雰囲気加熱や加熱による試料変形の影響を受けにくい蛍光XAFS測定、透過法で試料変形を抑制できると期待されるスリット型試料などを考案し、測定データが問題なく取得できることを確認した。

#### 4.2.2 溶融炉 XAFS 測定システム最適化設計（再委託先：原子力機構）

SPring-8 のビームラインにパルス通電加熱炉を設置し、X線の出入射のための改造およびパルス加熱と放射光計測系の同期を行うための装置およびプログラムの開発、W 加熱板の中心部の細孔とビーム位置を合わせる調整機構の開発などのシステム最適化を行った。また、新しく考案したスリット付き W 板を用いて XAFS の X 線が透過できる試料を作製した。

#### 4.2.3 XAFS 測定（再委託先：原子力機構）

SPring-8 の放射光を調整したマイクロビームを用いて、4.2.2 で構築した溶融炉 XAFS 測定システムにより XAFS スペクトルを取得した。ZrO<sub>2</sub> の融点 (2,715 °C) 近傍の XAFS スペクトルをはじめて得ることができた。これによって、Zr-O、Zr-Zr の 2 体原子間距離や構造の変化に関する情報を得ることができた。

#### 4.2.4 データ解析（再委託先：福井大学）

4.2.3 で取得した XAFS スペクトルを解析し構造パラメータ等の取得を行った。XAFS 測定のデータを解析して動径構造関数から原子間距離に関するパラメータを取得し、温度と共に原子間距離が変化することや第 2 近接ピークが消失することなどが分かった。

### 4.3 パルス通電加熱実験

#### 4.3.1 装置の改良

##### 4.3.1.1 試料室系の改良（再委託先：産総研）

令和 2 年度の室温 XAFS 予備試験結果を参考に、SPring-8 における高温 XAFS 試験に対応するため、予備加熱時の試料温度、加熱速度（初期印可電流）、温度制御パラメータ（PID 係数等）の最適化を行った。令和 3 年度前半に実施した高温 XAFS 試験中に判明した試料加熱用 W 基板の熱膨張に起因する問題を解消するため、W 基板形状と試料ホルダー電極の再設計を行った。令和 2 年度に改良した制御プログラムを実装したパルス通電加熱装置により予備試験で得た条件で、高温 XAFS 試験における試料を目標温度に一定保持する温度制御を行った。その他、高温 XAFS 試験の実施に必要な試料室系の冷却機能に関する改良を行った。

##### 4.3.1.2 プログラムの改良（再委託先：産総研）

令和 2 年度の室温 XAFS 予備試験により、令和 3 年度に実施する高温 XAFS 試験においては想定より長時間の試料温度保持が必要になることが判明したため、実質的な温度保持時間を延ばすため、同一条件のパルス通電加熱実験を複数回自動実行する機能を新たに加えるために制御プログラムの加熱・信号収録機能等に関する改良・調整を行った。

##### 4.3.1.3 加熱系の改良（再委託先：原子力機構）

令和 2 年度に検討・整理した加熱制御系等の改良点に基づき、これらの改良を行った。改良を行ったパルス通電加熱装置を Spring-8 に運搬し、設置した。また、設置後のパルス通電加熱装置の条件設定等を行い、試料を加熱した状態での XAFS 測定が可能となった。

#### 4.3.2 加熱試験（再委託先：原子力機構）

改良したパルス通電加熱装置を用いて模擬試料等のパルス通電加熱試験を行った。当初試料ホルダーとして X 線を通す細孔を設けた短冊状の W 製の板を準備したが、この W 板を用いた XAFS 測定では、光軸調整が非常に難しいこと、加熱によって W 板が歪んで X 線が細孔を通らなくなることなどの問題から、W 板の細孔をスリット状とする改良を行った。これにより、透過法、蛍光法のいずれの XAFS 測定においても、加熱条件を適切に設定することによって 3,200 K を超える温度までの XAFS 測定が可能になった。

当初予定していなかったスリット付き W 板による XAFS 試験方法を開発し、世界初の熔融  $ZrO_2$  の XAFS データを得ることができた。この開発において U 字型 W 加熱板の考案と予備加熱試験を産総研が担当し、スリット付き W 板の試作と  $ZrO_2$  の装荷方法の考案を東北大学が担当した。この試料を用いた XAFS 試験は福井大学、原子力機構が担当した。試験後の解析は福井大学、東北大学が担当した。

#### 4.4 今後の展望

上述したように、 $UO_2$  の熔融状態を調べる計算科学的な手法とそれをサポートする高輝度放射光実験手法の両方を改良した。本業務で得られた知見を用いれば「人工知能 (AI) 技術を取り入れた核燃料開発研究の加速」が達成できる見通しが得られた。