

SPS 法と低温物性測定を利用した難焼結性(U, Th)O₂ペレットの燃料物性評価

(受託者) 国立大学法人大阪大学

(研究代表者) 牟田浩明 大学院工学研究科

(再委託先) 国立大学法人福井大学

(研究開発期間) 平成21年度～23年度

1. 研究開発の背景とねらい

本事業ではトリウム酸化物燃料および関連するFP化合物を作製し、その物性評価を行う。トリウムは核燃料親物質であり、ウランのように核燃料として用いることが可能である。トリウム燃料の特徴として、核拡散抵抗性が高く、生成するMA量が少ないほか、レアアースの副産物として世界に広範に分布しており、採掘が容易であることなどが挙げられる[1]。しかし日本や欧米においてはウラン燃料サイクルの利用が中心であり、トリウム燃料はインドなど一部の国を除いて重要視されてこなかった。近年、こうしたトリウムの長所が見直され、ハルデン試験炉でTh-Pu燃料の照射が計画されるなど、各国で検討が再度活発になりつつある。しかしながら、トリウム燃料の基礎物性、特にFPの影響についての報告は既存のウラン-プルトニウム燃料と比較して少ない。原子炉における燃料挙動の評価のためには、トリウム燃料の広範な物性データが必要である。本事業では特にトリウム酸化物燃料に着目し、実験および計算によりその物性データベースを構築することを目的としている。

トリウム酸化物燃料は融点が高く、高密度試料が得にくいことが知られている。本事業では放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いてこの高密度ペレットの作成を試みる。SPS法とは加圧焼結法のひとつであり、図1に示すように電流を試料粉末および導電性ダイスに負荷してジュール熱により温度をコントロールする。電圧・電流は試料粉末の接触部分に集中し、これが局所的な高温領域を生成し、表面を活性化させるために焼結温度と時間を大幅に低減できる。ここでは融点が高く難焼結性であるThO₂ベース燃料の焼結に適用した。

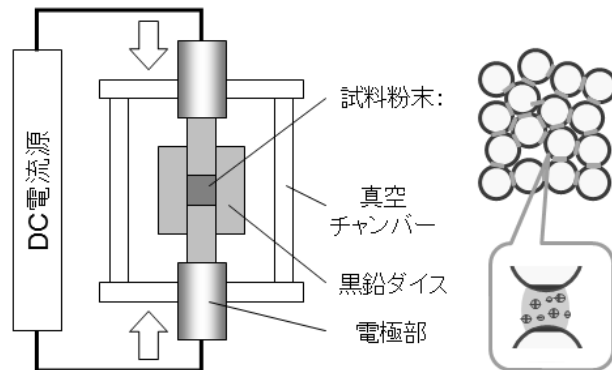


図1 SPS法の概略

また、実験による高温物性データの集積とともに、低温比熱容量の測定および計算科学による評価を行う。これをもとに熱力学データを導出するとともに実験データを補完し、(U, Th)O₂燃料実用化に必要な広範な物性データベースを効率的に得る。以下に3ヵ年計画の2年目である本年の研究開発成果を述べる。

2. 研究開発成果

初年度は燃料初期形態である(U, Th)O₂について合成と物性測定を行った。今年度は固溶FPの影響を評価することを目的として、代表的な固溶FP元素を含有したThO₂ペレットを作製した。(U, Th)O₂燃料の燃焼計算やSIMFUELの合成・観察がいくつか報告されており、UO₂燃料と同様に希土類元素等がThO₂マトリクスに固溶することが報告されている[2]。ここでは収率が高い元素の

中から 4 価の元素として Ce および U、3 価の元素として Y および Nd を選び、それぞれ Th に対して 5, 10 at% 添加した試料： $\text{Th}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-d}$ ($x=0.05, 0.10$; $M=Y, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{U}$) を作製した。U 含有試料は Ar 雰囲気中、その他は大気中 1600 度で繰り返し反応させて固溶体粉末を合成し、その後放電プラズマ焼結法を用いることで高密度焼結体を得た。焼結温度は 1600 度であり、このときの昇温時間はおよそ 80 K/min、保持時間は 10 分間であり、いずれも 30 分程度のごく短時間で焼結が終了している。昨年度の (U, Th) O_2 試料と比較して焼結開始温度は減少し、いずれも 95 % T. D. 程度の試料密度を得ることができた。FP 含有の有無に関係なく、放電プラズマ焼結の適用により高密度の焼結体が得られることが確かめられた。

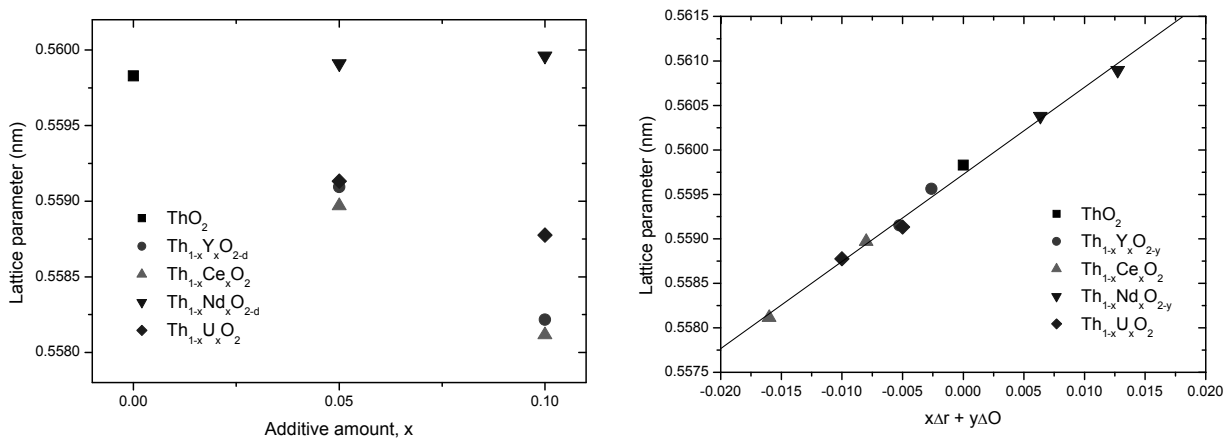


図 2 (a) 格子定数の添加元素依存性および(b)フィッティング結果

図 2(a)に各元素の固溶による格子定数の変化を示す。いずれもほぼ FP 元素の添加量に従って直線的に変化しているが、イオン半径が $\text{U}^{4+} > \text{Y}^{3+}$ にも関わらず、Y を加えた試料では格子定数が $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ よりも減少している。これは酸素欠陥によるものと考えられる。そこで、Th はすべて 4 価、Y および Nd は全て 3 価をとるとして酸素欠陥量を決め、また欠陥量に比例して格子定数が変化するものとして、格子定数 a は下記の式から求められると仮定した。

$$a = A(x \cdot \Delta r + y \cdot \Delta O) + B$$

ここで x が置換量、 y が酸素欠陥量であり、 Δr はシャノンのイオン半径差、 ΔO は酸素欠陥量あたりの格子定数の変化量である。実験データからこの式にフィッティングして ΔO などの項を求めたところ、下記の式が得られた。

$$a = 0.0978672(x \cdot \Delta r - 0.0935y) + 0.559725 \text{ (nm)}$$

この直線式と各試料の格子定数を図 2(b)に示す。3 価、4 価いずれの元素を加えた試料でもほぼ一致していることがわかる。本式は任意のイオン半径を持つ 3 価・4 価の元素固溶、酸素欠陥量に適用することができ、ここから運転中の ThO_2 燃料の格子定数変化を評価できる。

燃料の温度分布等を決定する重要な物性のひとつとして熱伝導率がある。 UO_2 でよく知られているように固溶元素はフォノンの散乱中心となり、大きく熱伝導率を低減させてしまう。 ThO_2 についても希土類元素を中心にその熱伝導率に与える影響が評価されてきたが、その報告例は UO_2 に比べると少ない。ここでは作成した試料をもとに、格子定数と同様に他元素についても広く評価可能な手法を検討し、Klemens-Callaway の関係式を用いることとした。これはフォノンの散乱機構をフォノン-フォノン散乱と点欠陥散乱のみと仮定し、次式から熱伝導率を求めるものである。

$$\kappa = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \int_0^{k_B \theta / T} \tau_{total} \left(\frac{h\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(h\omega / k_B T)}{[\exp(h\omega / k_B T) - 1]} \omega^2 d\omega$$

$$\frac{1}{\tau_{total}} = \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_P}$$

$$A = \frac{\delta^3}{4\pi v^3} \sum_i x_i (1-x_i) \left[\left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2 \right] + yO$$

$$= \frac{\delta^3}{4\pi v^3} \sum_i \Gamma_{M,i} + \Gamma_{S,i} + \Gamma_O$$

$$C = \frac{k_B^2 \theta}{2\pi^2 v h T} \cdot \frac{1}{\kappa_{ThO_2}}$$

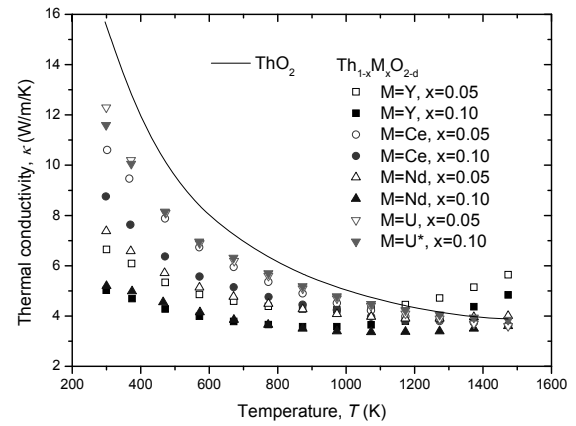


図3 熱伝導率の温度依存性

ここで固溶および酸素欠陥の影響はフォノン-点欠陥散乱の項で示される。 ε などはパラメータであり、ここではフィッティングによってこの係数を求めた。熱伝導率の温度依存性を図3に、フィッティングの結果を表1に示す。表中の Γ_M 、 Γ_S 、 Γ_O はそれぞれ求めたフォノン散乱の大きさを示す。3価のY、Ndを加えた試料では大きく熱伝導率が減少しているが、そのおよそ半分は酸素欠陥による散乱であることがわかる。本パラメータを用いた計算値と実験値は近く、本手法で任意のイオン半径・質量を持つFP元素が熱伝導率に与える影響についても評価が可能である。

表1 熱伝導率への固溶FPの影響

Composition	Γ_M	Γ_S	Γ_O	A	κ_{est}	κ_{exp}
					($Wm^{-1}K^{-1}$)	($Wm^{-1}K^{-1}$)
ThO ₂	-	-	-	-	-	15.7
Th _{0.95} Y _{0.05} O _{1.975}	4.188×10 ⁻² (51.8 %)	1.654×10 ⁻³ (2.0 %)	3.725×10 ⁻² (46.1%)	2.287×10 ⁻⁴²	6.3	6.7
Th _{0.90} Y _{0.10} O _{1.95}	7.934×10 ⁻² (50.6 %)	2.946×10 ⁻³ (1.9 %)	7.450×10 ⁻² (47.5 %)	4.440×10 ⁻⁴²	4.9	5.0
Th _{0.95} Ce _{0.05} O ₂	1.727×10 ⁻² (60.4 %)	1.132×10 ⁻² (39.6 %)	-	8.096×10 ⁻⁴³	9.1	10.6
Th _{0.90} Ce _{0.10} O ₂	3.273×10 ⁻² (61.2 %)	2.075×10 ⁻² (38.8 %)	-	1.514×10 ⁻⁴²	7.4	8.8
Th _{0.95} Nd _{0.05} O _{1.975}	1.576×10 ⁻² (26.7 %)	6.086×10 ⁻³ (10.3 %)	3.725×10 ⁻² (63.0 %)	1.673×10 ⁻⁴²	7.1	7.4
Th _{0.90} Nd _{0.10} O _{1.95}	2.985×10 ⁻² (25.9 %)	1.103×10 ⁻² (9.6 %)	7.450×10 ⁻² (64.6 %)	3.267×10 ⁻⁴²	5.5	5.2
Th _{0.95} U _{0.05} O ₂	7.336×10 ⁻⁵ (1.6 %)	4.601×10 ⁻³ (98.4 %)	-	1.323×10 ⁻⁴³	13.4	12.3
Th _{0.90} U _{0.10} O ₂	1.390×10 ⁻⁴ (1.6 %)	8.781×10 ⁻³ (98.4 %)	-	2.526×10 ⁻⁴³	12.1	11.6

この他、弾性定数、ピッカース硬度、熱膨張率といった熱・機械物性、そして低温比熱容量を評価した。図4に低温比熱容量の温度依存性を示す。10 K以下ではほぼ T^3 則に従って変化しており、格子定数が増加する Nd 添加試料では Debye 温度が顕著に低下することがわかった。

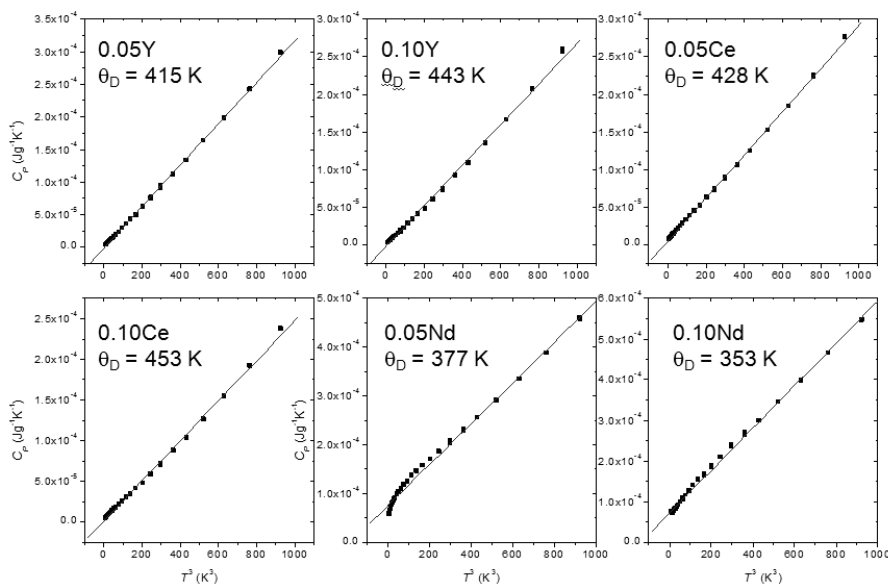


図4 各試料の低温比熱容量の温度依存性

以上から代表的な固溶 FP 元素の熱・機械物性の一部を評価できた。しかし本事業で作製できる試料数には限界があり、より幅広い温度範囲・組成に対しての検討が必要である。ここでは分子動力学法を用いて実験データの補完を行うことを試みた。図5に計算による $(U, Th)O_2$ の格子定数変化を示す。計算値は実験値とよく一致しており、使用した原子間ポテンシャルで再現できていることがわかる。今後はこうした計算科学手法も用いて他の熱・機械物性の評価を試みる。

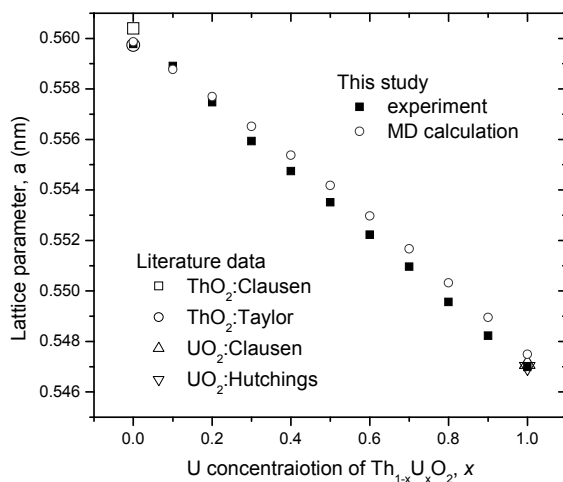


図5 $(U, Th)O_2$ 格子定数の実験値および計算値

3. 今後の展望

初年度の $(U, Th)O_2$ に続き、固溶 FP 元素の影響について評価できた。今後は Zr など他の固溶元素について評価を進めるとともに、SIMFUEL の観察をもとに FP 析出物の合成とその評価を行う。具体的には UO_2 系では報告されていないパイロクロア酸化物相等を合成評価し、もって $(U, Th)O_2$ 燃料の FP 元素・化合物を含む熱・機械物性を予測するデータベースを構築する。

4. 参考文献

- [1] 山脇道夫, 山名元, 宇根崎博信, 福田幸朔, 日本原子力学会誌, **47** (2005) 802.
- [2] M. UGAJIN, T. SHIRATORI and K. SHIBA, J. Nucl. Mater., **84** (1979) 26.