

# SPS 法と低温物性測定を利用した 難焼結性(U, Th)O<sub>2</sub>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

トリウムは資源量が豊富であり、ウラン燃料と比較して燃焼時の MA 生成量が小さく、核拡散抵抗性が高いなどの特徴を持っている。なかでもトリウム酸化物 (ThO<sub>2</sub>) 燃料は既存の重水/軽水炉でも使用することができ、Pu 燃焼性が良いことなどが知られている。しかしながら、インドを除きウラン酸化物 (UO<sub>2</sub>) 燃料の利用が進められた結果、ThO<sub>2</sub> 燃料の物性データ、特に核分裂生成物 (FP) 元素の影響については十分に調べられていない。本事業では、3 つの化合物群：初期燃料として Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub>、燃焼時の燃料マトリクスとして (Th, M)O<sub>2-d</sub>、特有の析出物として RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> パイロクロア相にそれぞれ着目し、これらの高密度焼結体の作製と物性評価を行うことで、燃料装荷時から燃焼時までをカバーした燃料物性データを得ることができるのではないかと考えた。また、計算科学によるデータの拡充手法について検討した。以上の取り組みから、ThO<sub>2</sub> 燃料の基礎物性データベースの構築に資することを目的としている。

本事業の特徴として、ThO<sub>2</sub> ベース試料の焼結に放電プラズマ焼結 (SPS) 法を適用している点がある。SPS は試料粉末および導電性ダイスに電流を流し、このジュール熱で昇温を行うものである。電流によって粉末表面が活性化され、これが焼結を著しく促進することから、難焼結性の ThO<sub>2</sub> 試料の焼結に有効ではないかと考えた。図 1 にこの SPS 法の概略、図 2 に前処理を行っていない ThO<sub>2</sub> 粉末について適用したときの焼結温度-試料相対密度関係を示す。

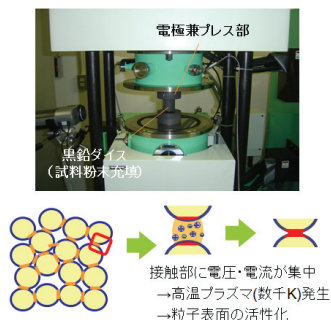


図 1 SPS 法の概略

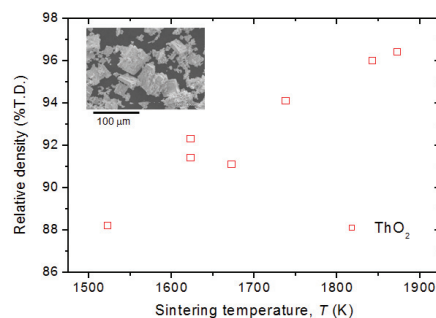


図 2 未処理 ThO<sub>2</sub> 粉末に対する焼結温度-相対密度関係

試料密度は焼結温度をとともに増加しており、1600°C、保持時間 10 分という低温・短時間焼結により 96 %T.D. の高密度焼結体が得られることが確かめられた。このため、対象とする 3 つの化合物群全てに対し、この SPS 法による焼結体の作製を行った。

## 2. 研究開発成果

○ 初期燃料：Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0, 0.1, 0.2, …, 1.0)

トリウム自体は核分裂を起こさないため、燃料には濃縮ウランあるいはプルトニウムが加えられる。ここではウランに着目し、幅広い組成範囲に対して評価を行った。図 3 に得られた試料の熱伝導率、ヤング率、ビッカース硬度を示す。

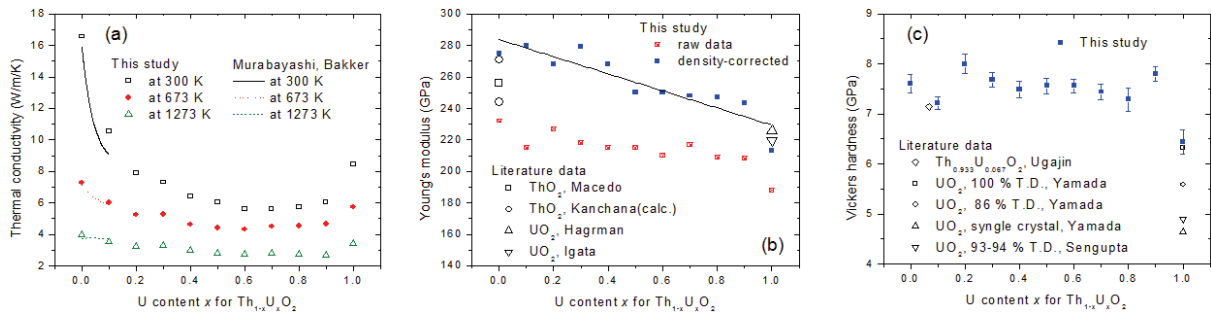


図3 Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub>における (a)熱伝導率 (b)ヤング率 (c)ビッカース硬度

機械的特性については過去の報告例が少なく、新規な物性データが得られているほか、幅広い組成で評価した本データは、実用に用いられる低濃度ウランを含有する ThO<sub>2</sub> 物性データの信頼性向上にも役立つものと考えられる。

このほか、物性の密度依存性の評価を行った。図 4(a)は 88 %T.D. ~96 %T.D. の ThO<sub>2</sub> における熱伝導率の気孔率依存性を示している。

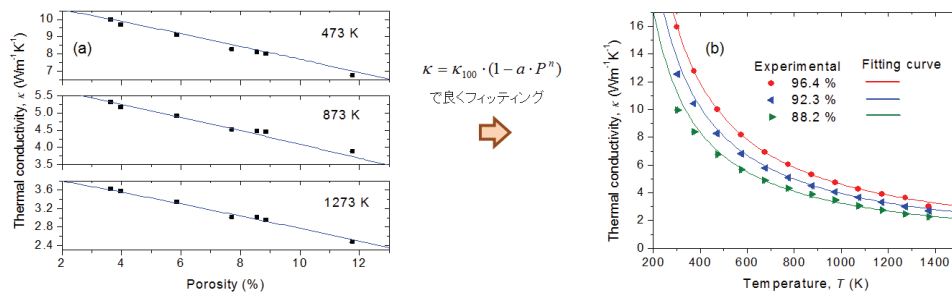


図4 熱伝導率の (a) 気孔率依存性および (b) フィッティング式との比較

この結果より ThO<sub>2</sub> の熱伝導率は

$$\kappa = 6282.4 T^{-1.0031} \cdot (1 - 3.8881P^{1.0007}) \text{ (Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

と表される。図 4(b) より、実験データと値・温度依存性ともによく一致していることがわかる。

○ FP 固溶 ThO<sub>2</sub> : Th<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2-d</sub> (M=Y, La, Ce, Nd, Gd, U; x=0.05, 0.10)

照射によって生じた FP のうち、希土類元素など一部は ThO<sub>2</sub> に固溶する。実燃料は多元系であるが、ここでは各元素の影響を個別に評価することで全体の影響を推定する。図 5(a) は固溶による格子定数の変化を示している。酸素欠陥を生じさせる 3 価元素についても格子定数は線形に変化していることから、添加元素イオンと Th<sup>4+</sup> とのイオン半径差 Δr・添加量 x、また酸素欠陥量 y にそれぞれ独立に比例して格子定数が変化すると仮定し、次式を得た。

$$a = 0.19445 \Delta r \cdot x - 0.014186y + 0.55963 \text{ (nm)}$$

この式と実験から得た値との比較を図 5(b) に示す。

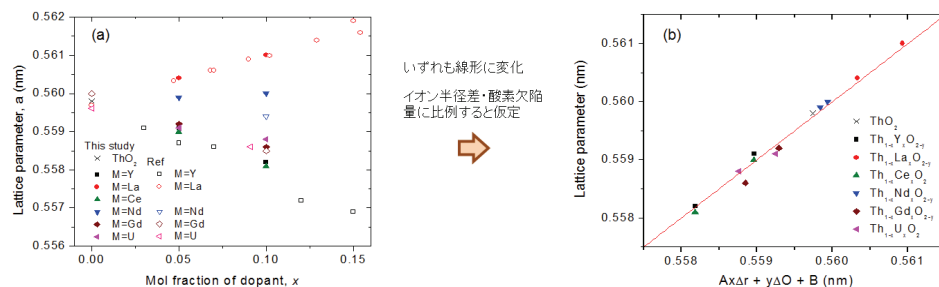


図5 格子定数の (a) FP 元素添加量依存性および (b) フィッティング式との比較

全ての試料について格子定数はよい一致を示しており、本式から任意のイオン半径を持ち、酸素欠陥を生じさせるFP元素の影響を定量的に予測できる。これは、燃焼時のThO<sub>2</sub>マトリクス格子定数変化、つまり燃料体積の変化に関する重要なデータになると考えられる。

UO<sub>2</sub>燃料で報告されているように、固溶元素は熱伝導率にも大きく影響する。図6にこの熱伝導率の温度依存性を示す。

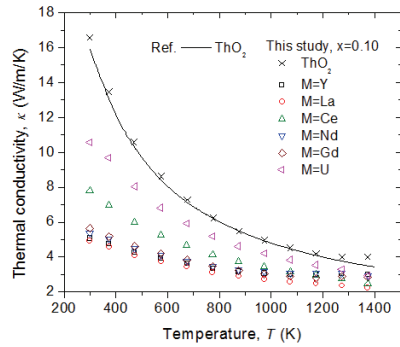


図6 熱伝導率の温度依存性

$$\kappa_{est} = \frac{k_B}{2\pi^2 v (ACT)^{1/2}} \tan^{-1} \left[ \frac{k_B \theta}{h} \left( \frac{A}{CT} \right)^{1/2} \right]$$

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

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



パラメータε, ΔOを決定  
→熱伝導率の推定  
各項の影響の大きさも評価

表1 熱伝導率の解析結果

試料組成	酸素欠陥影響(%)	κ <sub>est</sub> (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	κ <sub>exp</sub> (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
ThO <sub>2</sub>	-	-	17.8
Th <sub>0.90</sub> Y <sub>0.10</sub> O <sub>1.95</sub>	48%	5.1	5.0
Th <sub>0.90</sub> La <sub>0.10</sub> O <sub>1.95</sub>	51%	5.8	5.7
Th <sub>0.90</sub> Ce <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>	-	9.2	7.8
Th <sub>0.90</sub> Nd <sub>0.10</sub> O <sub>1.95</sub>	65%	5.2	5.5
Th <sub>0.90</sub> Gd <sub>0.10</sub> O <sub>1.95</sub>	77%	6.7	6.1
Th <sub>0.90</sub> U <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>	-	12.8	13.3

いずれも熱伝導率は減少しており、その程度は元素種によって異なる。これを定量的に評価するため、Klemens-Callawayの関係式を用いた。固溶による点欠陥-フォノン散乱は次式のように表され、未知パラメータであるε, ΔOを決定すれば任意の固溶元素を含む系の熱伝導率を評価できることになる。表1にはパラメータをε=18.3, ΔO=1.40としたときの結果を示しており、いずれも~10%以内の誤差で熱伝導率を再現できている。燃焼とともに変化していくThO<sub>2</sub>燃料マトリクスの熱伝導率について、図4の結果とあわせ、任意の気孔率、温度、FP元素種・量、そして酸素欠陥の影響を定量的に評価する方法を構築できたと考えている。

○ FP析出物: RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy), Nd<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

ThO<sub>2</sub>燃料中の析出物については数例報告があるものの、HTGR条件を模擬したものが多い。ここでは水炉での使用を念頭に条件を決定し、模擬燃料の合成と観察を行った。一例を図7に示す。

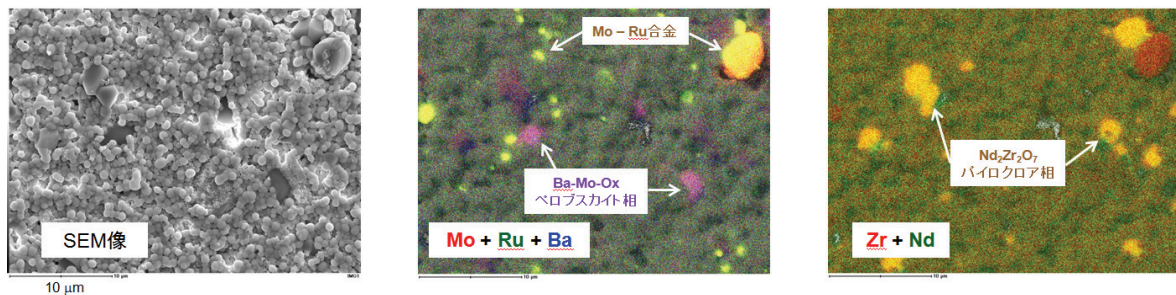


図7 模擬照射済みThO<sub>2</sub>燃料の観察結果

反応条件を1200°C~1600°C、酸素ポテンシャル-300 kJ mol<sup>-1</sup>~-200 kJ mol<sup>-1</sup>としたところ、UO<sub>2</sub>燃料でも見られるMo-Ru合金とペロブスカイト相のほか、いずれの条件でもNd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>パイロクロア相が観察された。これは還元雰囲気でのZrの析出に関係するものと推定される。ここではThO<sub>2</sub>燃料に特有と思われるこのパイロクロア相について、その試料作製および物性評価を行った。

図8にパイロクロア相の結晶構造、図9にその熱伝導率を示す。いずれも測定温度範囲で1-3 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>とガラス並みの低い熱伝導率を示し、これはThO<sub>2</sub>と比較して著しく低い。このような析出物が多量に析出した場合、燃料温度の増加に寄与するものと考えられる。

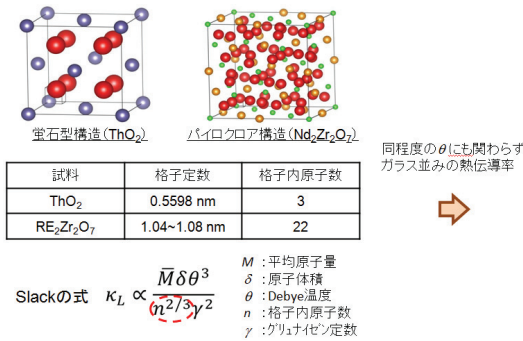


図8 蛍石構造とパイロクロア構造

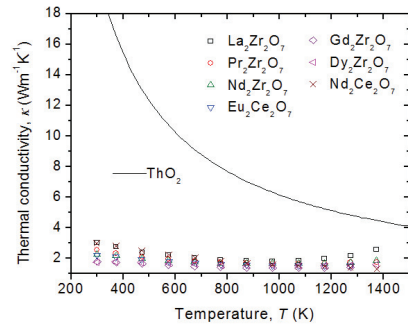


図9 パイロクロア相の熱伝導率

同相の機械的特性を評価したところ、予想に反してThO<sub>2</sub>に匹敵するヤング率、またより高いDebye温度を持つことがわかった。Slackによれば、格子熱伝導率は基本単位格子中の原子数nに対しn<sup>-2/3</sup>に比例する。各構造中の原子数は蛍石：3個、パイロクロア：22個であり、7倍以上の差がある。ThO<sub>2</sub>に匹敵する強い原子間結合にも関わらず、パイロクロア相が低い熱伝導率を示す理由は、この複雑な結晶構造に起因するものと考えられる。

○ 計算科学によるデータ拡充

取り扱える試料の数等には限りがあり、合理的なデータ拡充手法の確立が望ましい。より広い組成・温度への拡充手法として分子動力学 (MD) 法と有限要素法 (FEM) 計算の検討を行った。

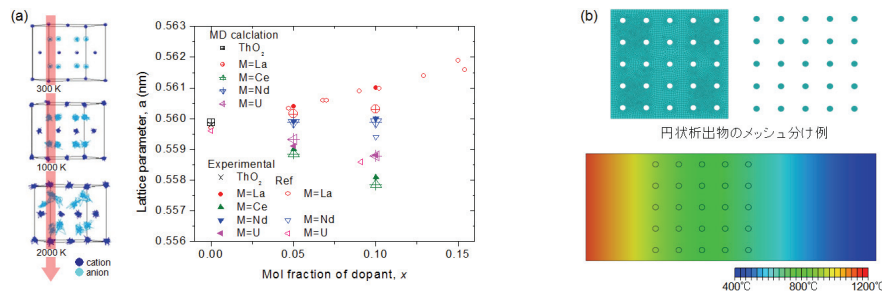


図10 (a) MD法による格子定数評価と(b)FEMによる析出物を含む燃料温度の試算

MD法においては実験条件を模擬する原子間ポテンシャルを一部整備し、またFEM計算においては低熱伝導率を示すパイロクロア相の分布状態が燃料温度に与える影響を評価し、いずれも定量的に影響を評価できる見通しを得た。

○ まとめ

ThO<sub>2</sub>燃料の基礎物性データの取得のため、燃料初期状態から照射時のFP固溶マトリクス・析出物まで、それぞれSPS法による高密度試料の作製を行った。作製した試料について低温・高温比熱容量、熱伝導率、弾性定数、硬度、熱膨張率を測定し、これらの物性の定式化を試みた。またMDおよびFEM計算の適用により、より幅広い温度域・組成での物性や、析出物の分散状態の影響を評価する手法を検討した。FP固溶による機械的特性変化など、系統的な影響を評価できなかったものがあるものの、ThO<sub>2</sub>燃料の物性データベースの構築に資することができたと考えている。

3. 今後の展望

本事業は大阪大学と福井大学のセミホットラボ施設を用いて行った。今後も同施設を活用し、ThO<sub>2</sub>をはじめとした核燃料研究を継続していく。