

トリウム燃料の基礎物性

- Th/U/Pu各燃料形態の基礎物性
- $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ 物性評価(阪大・福井大研究紹介)



Yamanaka Laboratory
muta@see.eng.osaka-u.ac.jp
<http://www.eng.osaka-u.ac.jp/nuc/06/>

大阪大学 牟田浩明、黒崎健、山中伸介
福井大学 宇埜正美

トリウム燃料形態

核燃料の相状態: 酸化物、合金、炭化物、窒化物、溶融塩...



トリウム燃料では $(\text{Th}, \text{U}/\text{Pu})\text{O}_2$, $\text{Th}-\text{U}/\text{Pu}-\text{X}$, $(\text{Th}, \text{U}, \text{Pu})\text{C}_n$, $(\text{Th}, \text{U}, \text{Pu})\text{N}$, $(\text{Th}, \text{U}/\text{Pu})\text{C}_x\text{O}_y$, $\text{Li}-\text{Be}-\text{Th}-\text{U}-\text{F}$ が候補として考えられている

ThO_2 , UO_2 , PuO_2

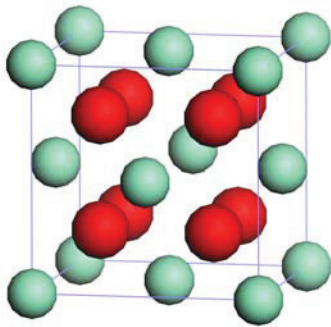
Th, U, Pu

ThC, UC, PuC

ThN, UN, PuN

- 基礎特性
結晶構造、相変態温度、融点
- 熱的特性
熱膨張率、比熱容量、熱伝導率
- 機械的特性
ヤング率、クリープ特性

酸化物：結晶構造



蛍石型構造

	ThO ₂	UO ₂	PuO ₂
結晶構造	CaF ₂	CaF ₂	CaF ₂
格子定数 (nm)	0.5597	0.5471	0.5396
原子密度 (10 ⁻²⁶ /m ³)	2.28	2.44	2.55

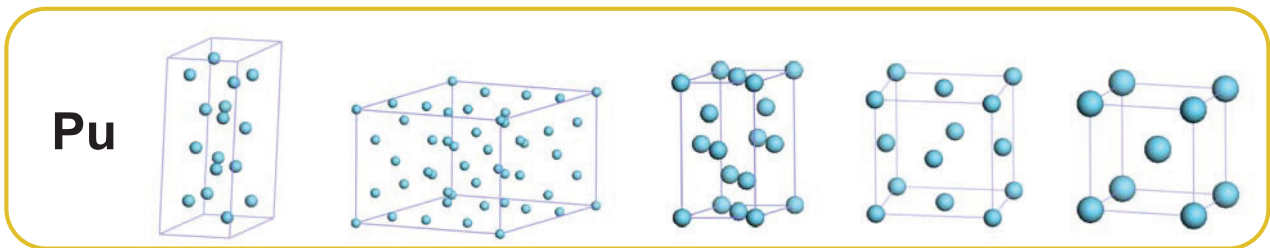
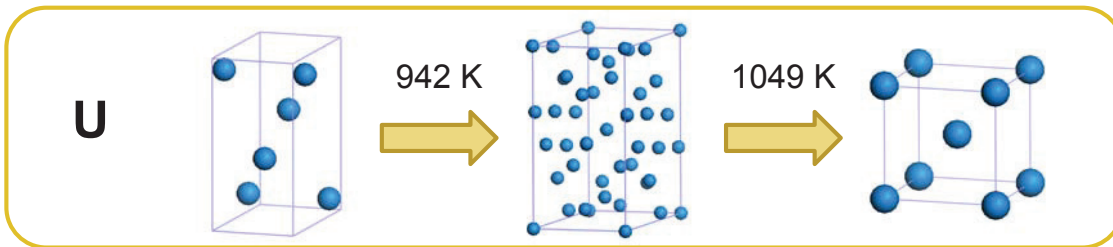
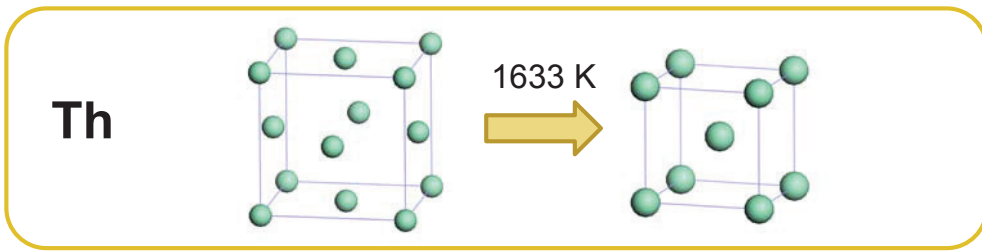
- いずれも室温から融点まで蛍石型構造をとる
- 格子定数はThO₂ >> UO₂ > PuO₂

酸化物：熱・機械的特性

	ThO ₂	UO ₂	PuO ₂
融点 (K)	3643	3123	2623
熱膨張係数 (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	9.67	10	11.4
熱伝導率 (W/m/K)	14 (300 K) 6.2 (773 K) 2.4 (1773 K)	9.8 (300 K) 4.8 (773 K) 2.4 (1773 K)	4.48 (773 K) 1.97 (1773 K)
ヤング率 (GPa)	138-249	193-214	-

- ThO₂は極めて高い融点と熱伝導率、低い熱膨張係数を示す
→ 核燃料物性としていずれも好ましい

単体金属：結晶構造



単体金属：結晶構造

	Th	U	Pu
結晶構造	FCC (-1633 K) →BCC (-1960 K)	斜方晶 (-942 K) →正方晶 (-1049 K) →BCC (-1408 K)	単斜晶 (-399 K) →単斜晶 (-478 K) →斜方晶 (-591 K) →FCC (-725 K) →BCT (-749 K) →BCC (-913 K)
格子定数 (nm)	0.5084 (FCC) 0.4110 (BCC, 1723 K)	- 0.3534 (BCC, 1060 K)	0.4635 (FCC, 653 K) 0.3638 (BCC, 773 K)
原子密度 (10 ⁻²⁶ M/m ³)	3.04 (FCC) 2.88 (BCC)	- 4.57 (BCC)	4.01 (FCC) 4.16 (BCC)

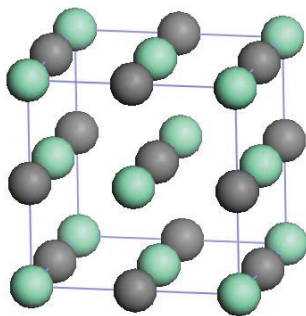
- Thは広い温度範囲でFCC構造をとる
→ 相変態を考慮する必要がなく、また異方性がないため好ましい
- BCC領域で比較すると格子定数はTh >> Pu > U

単体金属：熱・機械的特性

	Th	U	Pu
融点 (K)	1960	1408	913
熱膨張係数 ($10^{-6} K^{-1}$)	11.4 (300 K) 14.9 (1223 K)	14 (300 K) 25 (900 K)	59 (300-400 K) -8.8 (FCC) 25.6 (BCC)
熱伝導率 (W/m/K)	49.1 (300 K) 50.4 (700 K) 51.5 (1000 K) $\rho=1.3 \times 10^{-7} \Omega m$	27.6 (300 K) 36.4 (700 K) 43.9 (1000 K) $\rho=3.0 \times 10^{-7} \Omega m$	-
ヤング率 (GPa)	72.4	203	-

- Thは高い融点、低い熱膨張率、高めの熱伝導率を示す
→ 核燃料物性としていずれも好ましい

炭化物/窒化物：結晶構造



岩塩構造

- 格子定数
ThC >> PuC > UC
ThN >> PuN > UN

	ThC	UC	PuC
結晶構造	NaCl	NaCl	NaCl
格子定数 (nm)	0.5338	0.4961	0.4973
原子密度 ($10^{-26} M/m^3$)	2.63	3.28	3.25

	ThN	UN	PuN
結晶構造	NaCl	NaCl	NaCl
格子定数 (nm)	0.5159	0.4889	0.4905
原子密度 ($10^{-26} M/m^3$)	2.91	3.42	3.39

炭化物：熱・機械的特性

	ThC	UC	PuC
融点 (K)	~2773	~2673	1933
熱膨張係数 (10^{-6} K^{-1})	5.8 (300 K – 1773 K)	10-11	-
熱伝導率 (W/m/K)	35 (300 K) 37 (773 K)	32 (300 K) 7.3 (773 K) 7.6 (1273 K)	~3 (773 K) ~18 (1773 K) (不純物含有)
ヤング率 (GPa)	174 (calc)	225	-

- データが少ないものの、ThCは低い熱膨張率、高い熱伝導率を示す

窒化物：熱・機械的特性

	ThN	UN	PuN
融点 (K)	3193 (N_2 2.6 atm)	3078	~2873
熱膨張係数 (10^{-6} K^{-1})	8.2 (1073 K-1573 K)	7-8 (500 K-1000 K)	11-17 (500 K-1500 K)
熱伝導率 (W/m/K)	35-51 (300 K) 37-49 (773 K)	~14 (300 K) ~20 (773 K) ~24 (1273 K)	11-12 (700 K-1500 K)
ヤング率 (GPa)	262 (calc)	268	-

- データが少ないものの、ThNは極めて高い熱伝導率を示す

トリウム燃料物性の特徴・まとめ

ThO₂ベース酸化物燃料

- UO₂と比較して高い融点、低い熱膨張率、高い熱伝導率を有する
- (Th,U)O₂は0.9-56 GWd/tで0.1 - 5.2 %の小さいFPガス放出率を示す
- Th-O系で安定な化合物はThO₂のみであり、酸素不定比性が小さい

Thベース金属燃料

- Uと比較して高い融点を持ち、広い温度領域でFCC構造をとるほか、低い熱膨張率、高い熱伝導率を有する
- Uベース燃料で見られる照射による異方性成長がない
- Uに比べ小さいスエリング率、同程度のFPガス放出率を示す

ThC/N炭化物・窒化物燃料

- UC/Nと同定との融点、熱膨張率、高めの熱伝導率を有する
- UC/Nと比較して酸化や吸湿に対する化学的反応性が高い

トリウム酸化物燃料

濃縮UあるいはPuを2-10 at%固溶させた(Th,U/Pu)O₂が用いられる

(Th,U)O₂固溶体の物性評価

- 結晶構造: 完全固溶体を形成、格子定数は線形に変化¹
- 熱膨張率: ほぼ組成に従って線形に変化²
- 熱伝導率: 固溶により大きく減少、主にU<10 at%で報告あり³

1. J. Cohen (1966), S. Hubert(2006)など

2. K. Bakker et al., J. Nucl. Mater., 96 (1981) 305.など

3. M. Murabayashi (1975), C. G. S. Pillai (2000), C. Cozzo (2010)など



(U,Pu)O₂系と比較してデータ量は極めて少なく、幅広い組成範囲、機械的特性、またFPを含む相の研究は十分になされていない

阪大・福井大での取り組み(JST公募)

放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いて高密度の(U,Th)O₂ペレットおよび模擬FPを添加した(U,Th)O₂ペレットを作成し、その高温燃料物性を評価する



トリウム酸化物燃料の基礎燃料データを収集

同時に低温物性の測定および計算科学による物性評価を行い、燃料実用化に必要な安全性評価のための物性データベースを構築する



幅広い燃料物性・相状態をシミュレーションする手法の構築

これまでの実施項目

高密度(Th,U)O₂ペレットの作成

固相反応により(Th,U)O₂粉末合成

→SPS法により高密度ペレット作成

熱的特性評価

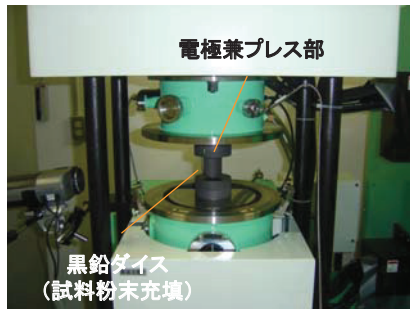
- 低温比熱容量: 緩和法 (2 K-300 K)
- 高温比熱容量: 示差走査熱量法 (400 K-1000 K)
- 熱膨張率: 示差法 (300 K-1000 K)
- 熱伝導率: レーザーフラッシュ法 (300 K-1000 K)

機械的特性評価

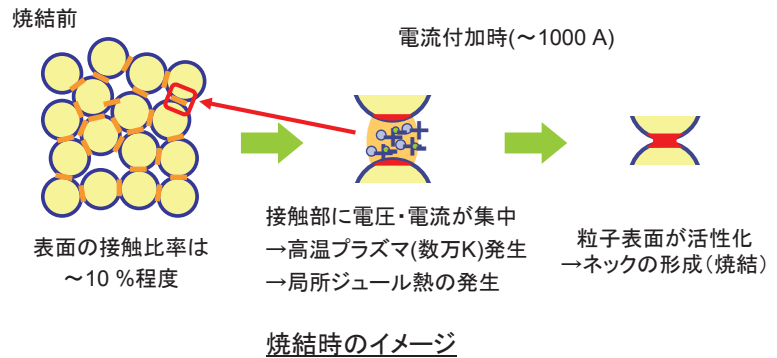
- 弾性定数: 音速から導出 (300 K)
- ビッカース硬度: ビッカース試験 (300 K)

放電プラズマ焼結法について

SPS; Spark Plasma Sintering, 放電プラズマ焼結



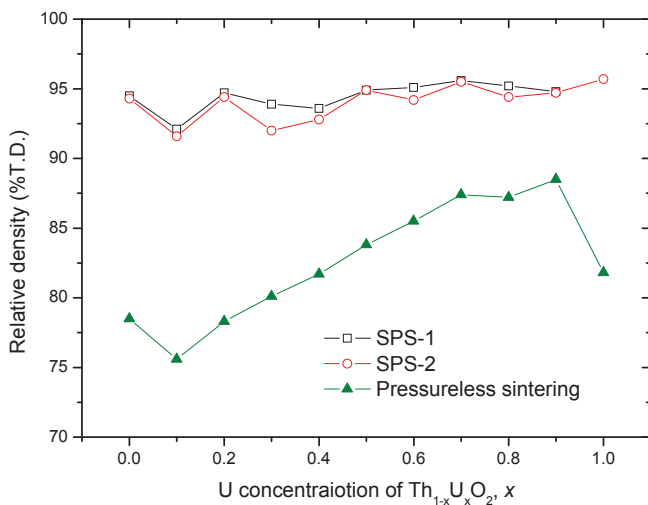
放電プラズマ焼結装置



- 試料中に電流を流して加熱することにより、粉末表面が洗浄・活性化され、その結果焼結が促進され、容易に高密度試料を得ることが可能

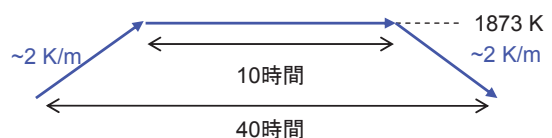
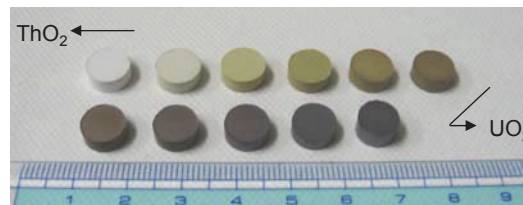
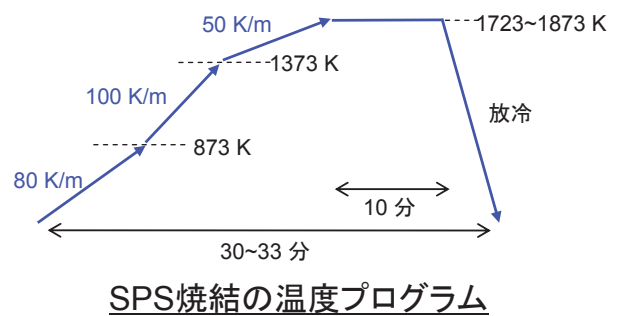
融点が非常に高く、難焼結性である ThO_2 含有試料の焼結ペレット作成に適していると考えられる

試料密度の比較



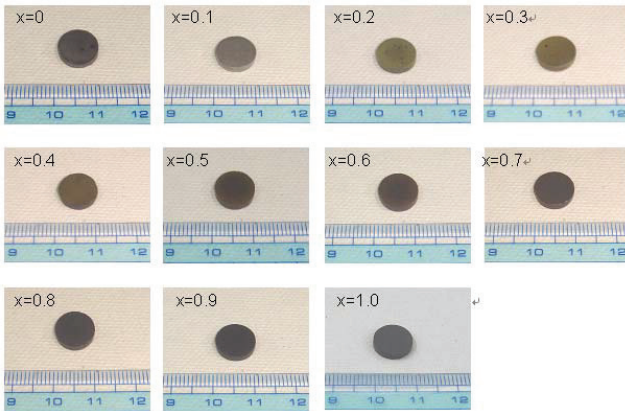
作成試料の理論密度

- 低い焼結温度、ごく短い焼結時間にも関わらず、90 %T.D.以上の高密度が得られている

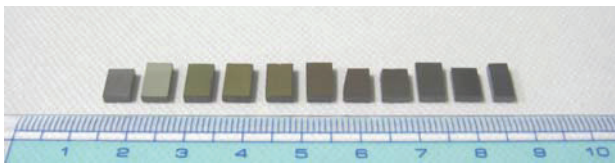


常圧焼結試料外観と温度プログラム

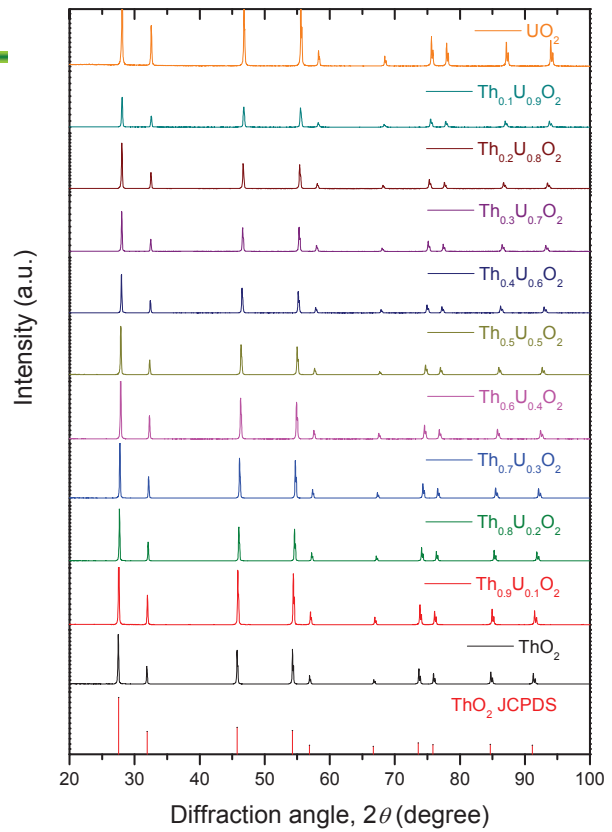
外観・XRD



SPS処理後のペレット試料の外観

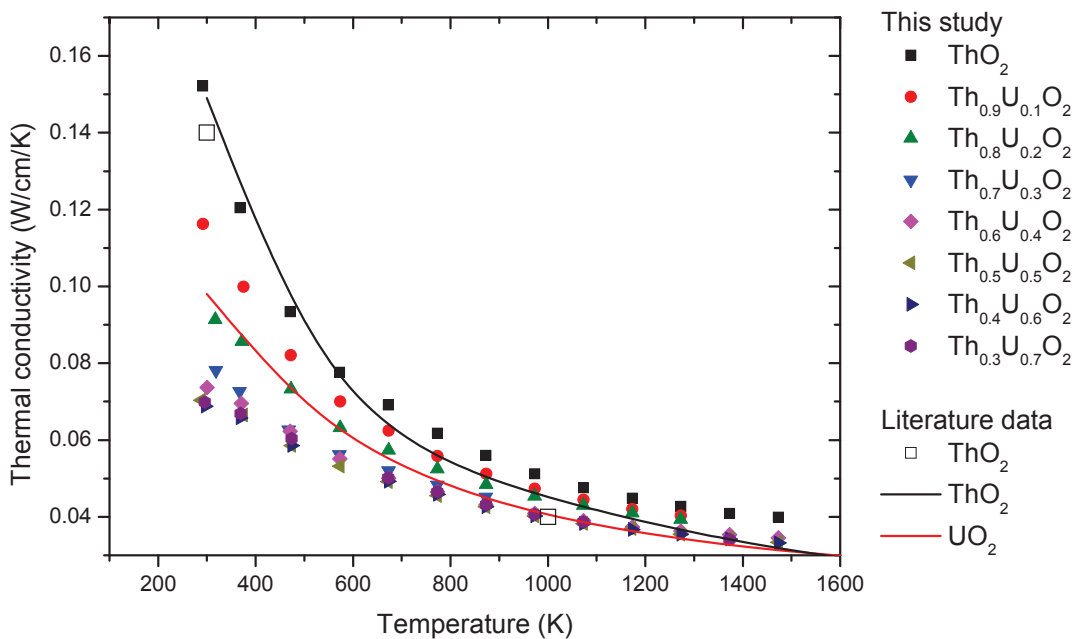


切断・研磨後試料の外観



XRDパターン

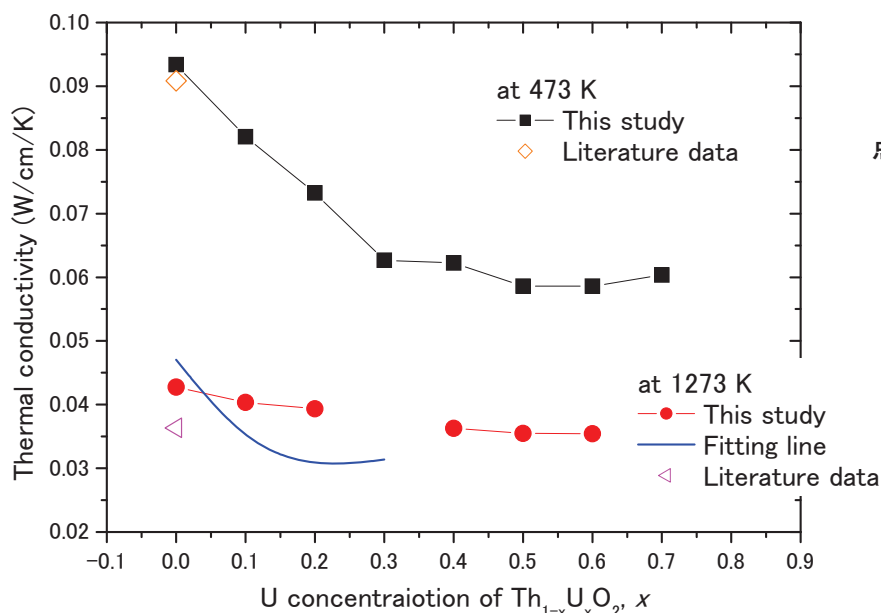
熱伝導率



密度補正後*熱伝導率の温度依存性(比熱容量は報告値を使用)

*密度補正にはMaxwell-Euckenの式を用いた($\beta=0.5$)

熱伝導率



点欠陥散乱の緩和時間:

$$\frac{1}{\tau_A} \propto x(1-x) \left\{ \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + \varepsilon_s \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2 \right\} \xi^4$$

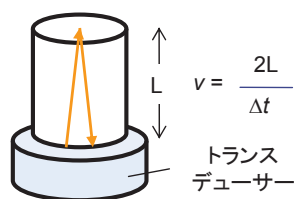
$$\propto x(1-x)$$

x=0.5近傍で最大値

熱伝導率のU濃度依存性

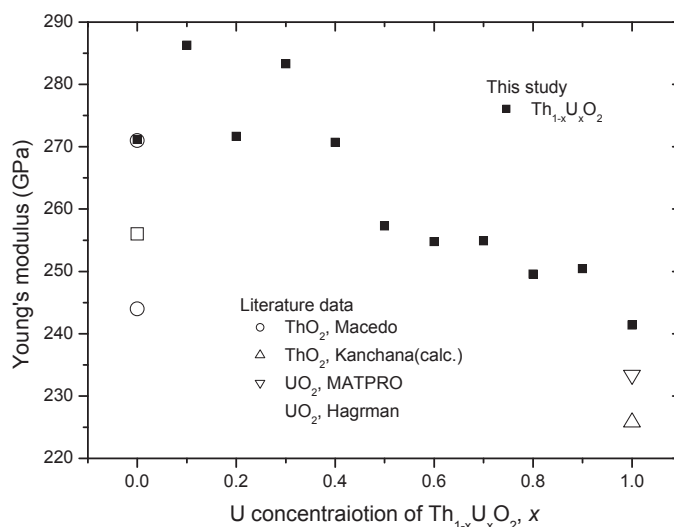
- ThO_2 、 UO_2 単体では報告値とほぼ等しく、 $x=0.5$ 程度までU濃度とともに減少した

弾性定数(ヤング率)



$$E = \frac{3\rho v_s^2(v_L^2 - 4/3v_s^2)}{v_L^2 - v_s^2} \quad \theta_D = \frac{h/k(9N/4\pi V_c)^{1/3}}{(1/v_L^2 + 2/v_s^2)^{1/3}}$$

音速測定 of 概略(室温のみ)

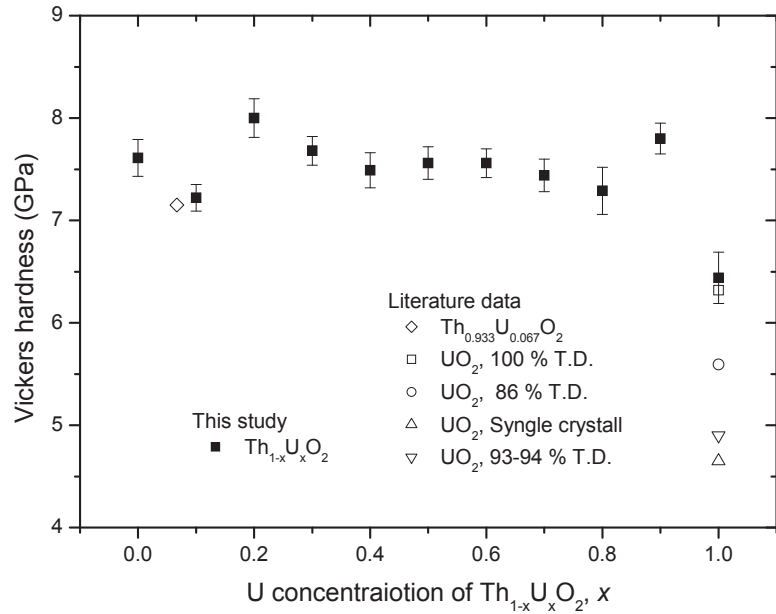
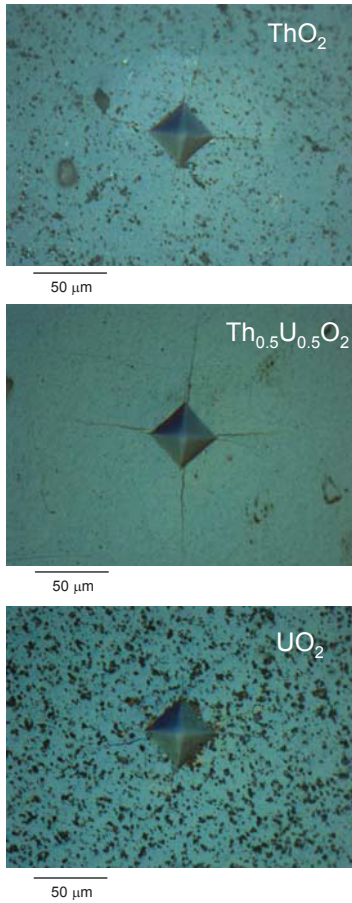


密度補正後*ヤング率のU濃度依存性

*密度補正には UO_2 で用いられている式、係数を用いた

- ヤング率は報告値より高め of 値を示し、ばらつきが大きいものの、U濃度とともに減少する傾向が見られた

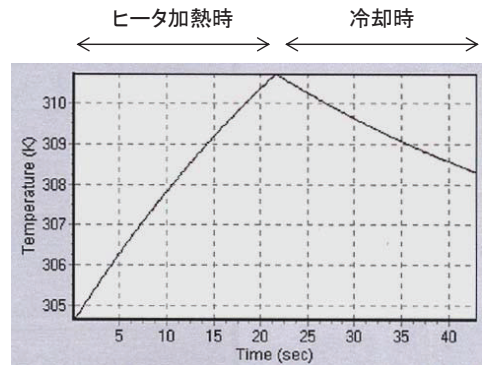
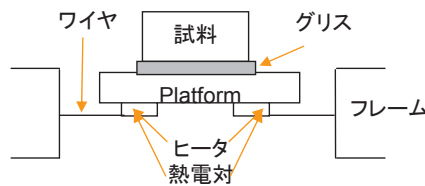
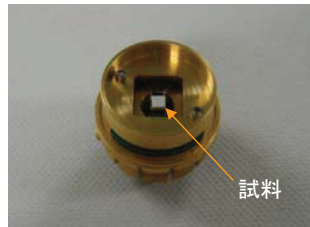
ビッカース硬度



ビッカース硬度のU濃度依存性

- UO_2 は粒径が小さいためか報告値より高めの値を示し、Th含有試料は硬度が大きい傾向を示した

低温比熱容量



加熱・冷却時の緩和時間を評価

$$C_p \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t)$$

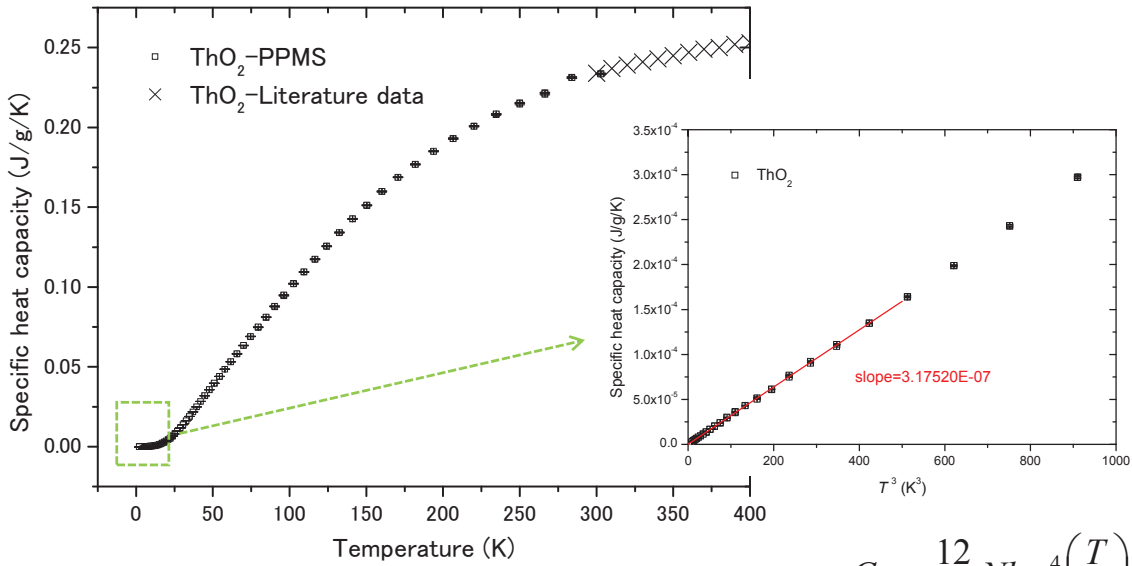
$$\tau = C_p / K_w$$

比熱容量測定の概略

(左)PPMS装置* (右)試料設置部外観

*日本カンタム・デザイン社製

低温比熱容量



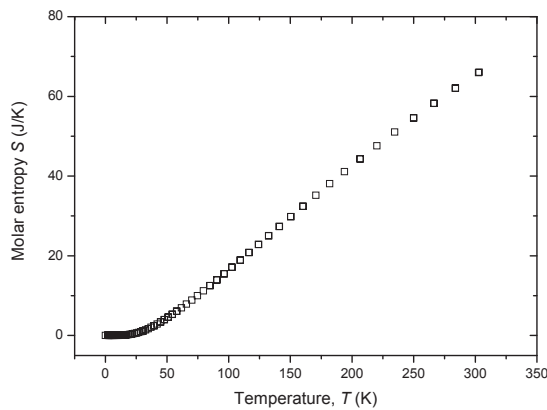
低温比熱容量の温度依存性

$$C_V = \frac{12}{5} Nk\pi^4 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

→ $\theta = 411 \text{ K}$

低温比熱からの熱力学データ算出

S_0 (298.15 K)
= 65.25 J/K ⇔ 64.94 J/K (10 Kからの測定)



モルエントロピーの温度依存性

$$\Delta G = V \Delta P - S_{298} \Delta T$$

→ 熱力学データの導出
わずかなずれが相状態に大きく影響する

化学平衡計算

高温環境下での相状態評価

- ThO_2 の低温域における比熱データから熱力学データを導出できた
→ 報告例の少ない(Th,U) O_2 系燃料の高温における相状態の評価が可能

(Th,U)O₂の合成と評価：まとめ

- (U,Th)₂粉末を合成し、SPS法による焼結体の作成を試みたところ、焼結温度1873 K、焼結時間40分以内とごく低温・短時間の条件で90 %T.D.以上の高密度焼結体を得られた
- 得られた試料について熱・機械物性を測定したところ、概ね過去の報告値と近い値が得られた

SPS法による高密度試料の作成および幅広い組成の(U,Th)O₂試料についての燃料物性データの取得ができた

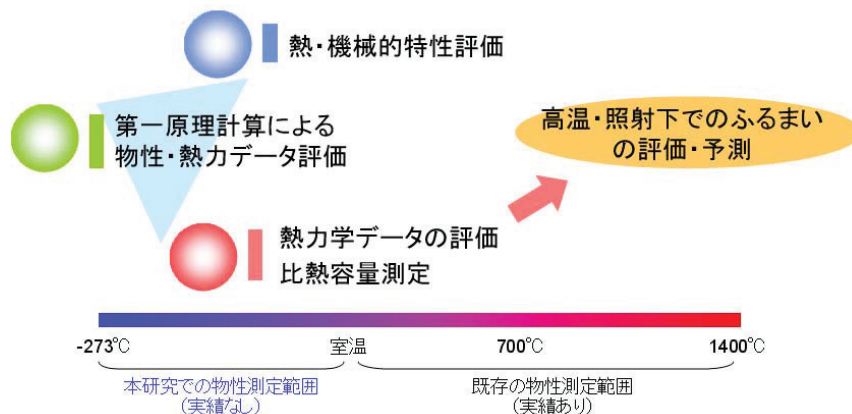
- ThO₂についてはじめて10 K以下の比熱容量を測定し、またここから熱力学データの算出を行なった

低温比熱容量の測定および熱力学データの実験からの導出方法が確立できた

今後の予定：データベースの拡充

安全性評価のためのデータベース：広範囲におよぶ温度、FP依存性が必要
→本事業のみで全てのデータの取得は難しい

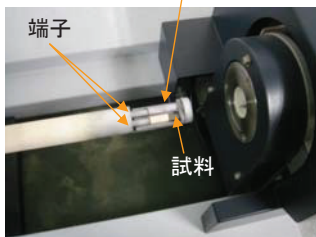
- (U,Th,Nd)O₂, (Th,Ce)O₂, FP(Th化合物)の合成と物性測定
- 第一原理計算による熱力学データの算出(計算科学の適用)



熱膨張率

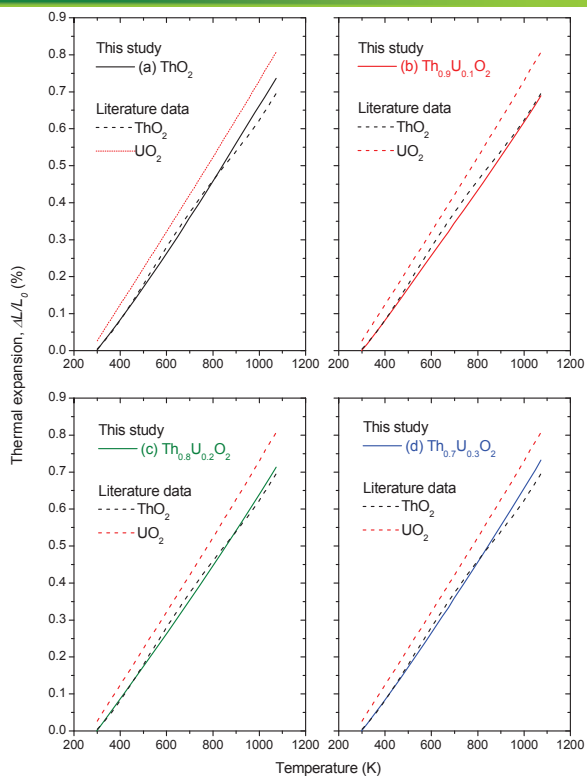


アルミナ標準試料



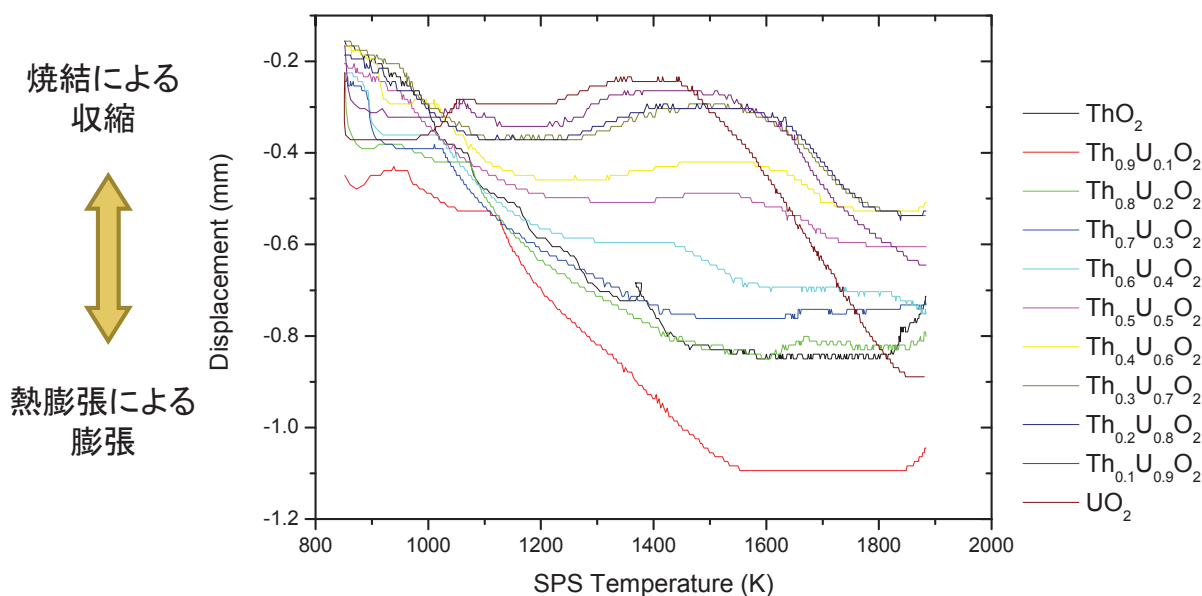
熱膨張率既知のアルミナと試料の伸びを示差法で測定する

熱膨張計外観



線熱膨張係数の温度依存性

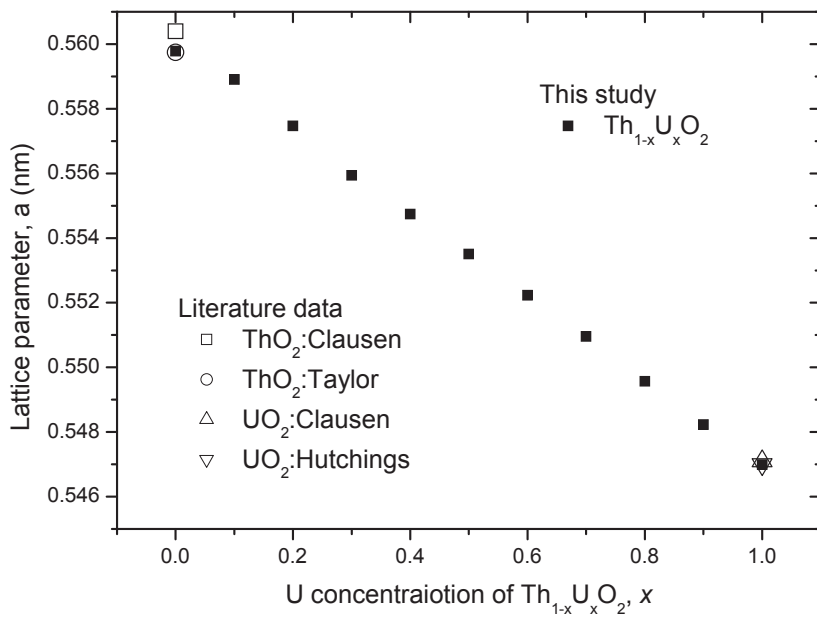
焼結時の挙動



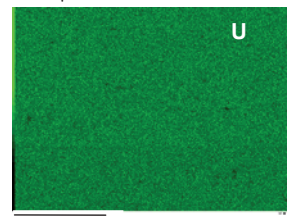
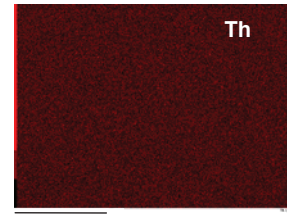
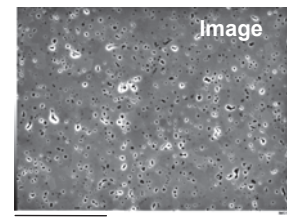
SPS焼結時の温度-電極部変位関係

- Th量の増加に従って焼結開始温度が増加

格子定数と元素分布



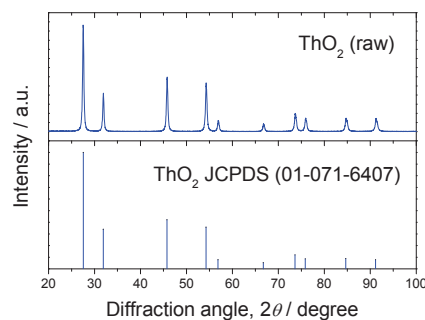
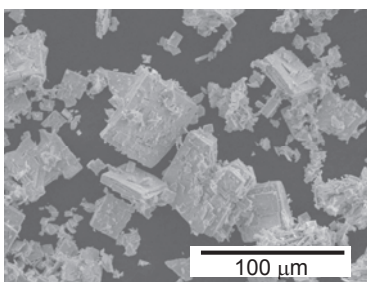
作成試料の格子定数



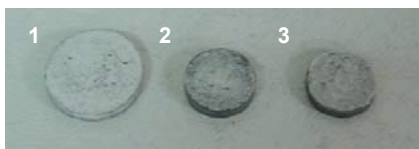
Th_{0.5}U_{0.5}O₂の元素マッピング

- 過去の報告と同様にVegard則に従い、元素マッピングからも均質な試料が得られている

ボールミル未処理粉末の焼結



阪大所有のThO₂粉末とそのXRDパターン



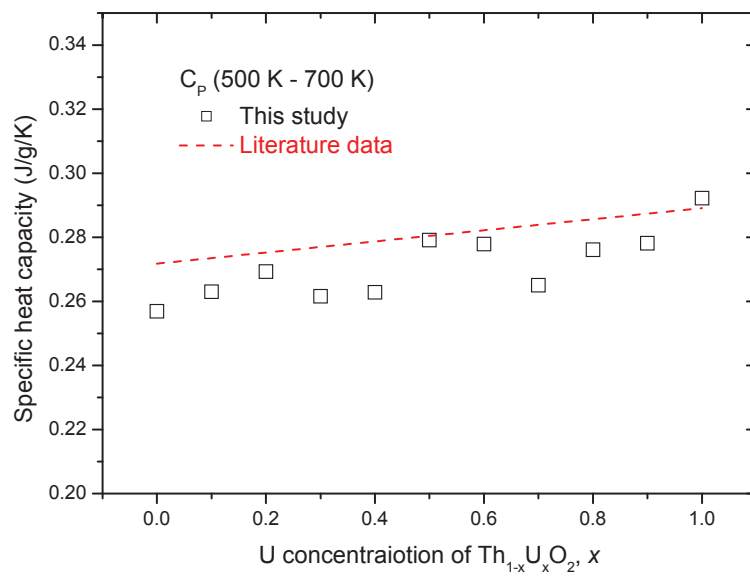
ThO₂焼結ペレット外観

試料	ダイス径	焼結圧力	焼結温度	試料密度
1	20 mm	50 MPa	~1600	85 %T.D.
2	15 mm	30 MPa	~1723	84 %T.D.
3	15 mm	50 MPa	~1723	93 %T.D.

- ThO₂粉末について、ボールミル処理を行わなくても高密度試料が得られた

造粒等の前処理なしに高密度(Th,U)O₂焼結体を得られる

高温比熱容量



比熱容量のU濃度依存性

- ほぼ組成に比例する傾向を示し、また高温で報告値とのずれが見られた