

課題目標・目的及び研究成果

<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>高速増殖炉サイクルにおいてMA 含有MOX 燃料を実用化する際の不確実性を低減するために、分子シミュレーションを用いて、MA 含有MOX の機械物性、熱物性および照射応答挙動を、MA の種類と量の関数として評価するモデルを構築することが目標である。</p> <p>そのために、まず、量子力学計算の結果に基づき、MA含有MOXに適用可能なポテンシャルモデルを構築した。そして、そのポテンシャルモデルを用いて分子動力学計算を実施することで、MA含有MOXの機械物性、熱物性ならびに照射応答挙動を、MAの種類と量の関数として評価し、モデル化した。</p> <p>本研究は【事業項目1】ポテンシャルモデルの構築、【事業項目2】機械・熱物性の評価、【事業項目3】照射応答挙動の分析の3項目から構成される。主なテーマは、平成19年度が項目1、平成20年度が項目2、平成21年度が項目3であるが、項目3については目標達成に多くの時間を要すると想定されたため、平成19年度、20年度においても一部の課題を実施するように計画した。</p>
<p>2. 研究成果</p>	<p>(事実関係)</p> <p>【事業項目1】ポテンシャルモデルの構築</p> <p>(1) 量子力学計算の計算条件の最適化</p> <p>UO₂、PuO₂、NpO₂の蛍石型結晶の物性評価を行ったところ、格子定数についてはいずれの材料においても、LDA+U法およびGGA(PBE)法で実験値との良い一致が得られた。一方で、LDA法あるいはGGA+U法では実験値との有意な差が確認された。以上の結果から、ポテンシャルエネルギー曲線の評価等の計算は、主にLDA+U法とGGA法を利用して実施することとした。ただし、+U補正を行わない場合にはバンドギャップが適切に再現されず、電子構造まで考えれば、LDA+U法が最も精度の高い手法である。また、内殻ポテンシャルやk-pointサンプリング点数等については、精度と速度を両立する計算条件を確認した。</p> <p>(2) 量子力学計算によるポテンシャルエネルギー曲線の評価</p> <p>ポテンシャルモデルパラメータの最適化に利用するために、(1)で最適化した条件での量子力学計算により、様々なMA含有MOX構造について系のエネルギーを求めた。MA含有MOX系で有効なポテンシャルモデルとするために、UO₂、PuO₂、NpO₂等の2酸化物、UO₂-PuO₂混合酸化物(MOX)に加えて、U-Pu-MA(Np)-O混合系を対象として、O原子</p>

の[100]、[110]、[111]方向への変位等の基礎的な原子変位に対するポテンシャルエネルギー曲線を作成した。また、最終的に構築されるポテンシャルモデルの精度を高めるために、格子の等方的な膨張収縮、弾性定数に関連した格子変形・歪み、大きな (>1Å) 原子変位等に対するエネルギー応答等についても評価した。

同じ計算条件で比較した場合、 UO_2 、 PuO_2 、 NpO_2 で得られたエネルギー応答は定量的にも類似していた。一方で、LDA+U法とGGA(PBE)法では同一の材料であっても数10%程度の大きな違い

(LDA+U法の方が急激な応答)が確認された。ただし、LDA+U法ではSCF計算の収束性が悪いという問題が確認されたため、ポテンシャルエネルギー曲線の評価は主にGGA(PBE)法を用いて実施した。

(3) 分子動力学計算によるポテンシャルモデル式の作成

分子動力学計算で利用するためのポテンシャルモデル式を、(2)で得たポテンシャルエネルギー曲線を再現するようにパラメータを調整することで構築した。まず、(2)で量子力学計算を用いて多様なMA含有構造において評価したポテンシャルエネルギー曲線を精度よく再現できるように、従来のポテンシャルモデル式よりも張ることのできる関数空間の広い、逆多項式型の2体力モデルを採用した。遠距離での収束性を良くするために指数関数を乗じた。

当初はポテンシャルモデルの作成において、いくつかの課題が生じたが、フィッティング対象(量子力学計算で評価したポテンシャルエネルギー曲線)の選定を改善することで、最終的にU-Pu-Np-O系について、0 Kでの格子定数や機械物性値を良好な精度で与えるとともに、比較的高温(>1000 K)においても固体としての安定性を保つことのできる、2体間ポテンシャルモデルを構築した。

U-Pu-Am-O系およびU-Pu-Cm-O系については、量子力学計算によるポテンシャルエネルギー曲線の評価が技術的に困難であったため、U-Pu-Np-O系のポテンシャルモデルを基礎として、アクチノイド二酸化化物の性質の類似性に注目しながら拡張することで構築した。

(4) 委員会の開催

MOX物性および計算科学の専門家を委員とした委員会を開催し、平成19年度の事業成果に関するレビューを受けた。研究の進め方、注目すべき研究対象、利用する計算科学手法の内容等について、コメントを受け、議論を行った。本年度の事業内容の修正を要する指摘はなく、当初の計画通りに事業を進めることを確認した。

【事業項目2】機械・熱物性の分析

(1) 量子力学計算による機械物性の評価

UO₂、NpO₂、PuO₂の体積弾性率をGGA(PBE)法の条件において評価したところ、実験報告値と近い値が得られ、量子力学計算の妥当性が確認された。加えて、弾性定数についても計算を実施し、それらの機械物性値は、実施項目1で構築したポテンシャルモデルの性能を評価する際の基準として利用した。また、U-Pu-O系(MOX)およびU-Pu-Np-O系(MA含有MOX)のいくつかについても、体積弾性率を評価した。U、Np、Puが混在する系では、体系的な議論をできるだけデータ数がないために結論はできないが、それぞれの二酸化物が持つ体積弾性率が、その混在比に対応して反映される傾向が示唆された。Bader analysisを行った結果、UはNpやPuよりも正電荷が僅かに大きく、NpやPuと混在する系ではその傾向が増すことが確認された。ただし、Npを添加した場合にも、MOX中の各原子の電荷状態や体積弾性率の変化の絶対値は大きくないことが示唆された。

(2) 分子動力学計算による機械物性の評価

実施項目1で構築したポテンシャルモデルを利用して、様々な組成のMOXやNp含有MOXが有する機械物性(体積弾性率、弾性定数等)を、MA含有量や温度等をパラメータとして分子動力学計算により評価した。計算結果は、ポテンシャルモデルの性能を評価する際にも利用した。

(3) 分子動力学計算による熱物性の評価

実施項目1で構築したポテンシャルモデルを利用して、様々な組成のMOXやNp含有MOXが有する熱物性(熱膨張率、熱伝導率等)を、MA含有量や温度等をパラメータとして分子動力学計算により評価した。

(4) 機械・熱物性予測モデルの構築

(2)(3)で得られた結果を、MAの種類、量、温度等により整理し、MA含有効果をモデル化した。結果として、数10%程度までのMAの含有は、MOXの機械・熱物性に大きな影響を与えない可能性が高いことが示唆された。ただし、体積弾性率や熱伝導率等で見られたように、材料にとって不純物とみなせる数%のMA含有と、化合物的な取り扱いが必要になる数10%程度の含有では、本質的にMA含有が与える影響が異なる。MA二酸化物の物性データは不足しており、それらの物性が色濃く反映されてくる数10%程度以上の添加を行う場合には、物性データの拡充が

必要と考えられる。また、MA間の影響の比較では、Am含有やCm含有は、Np含有よりもMOXの物性に大きな影響を与える可能性が示唆された。これは、NpO₂の格子定数と比較して、AmO₂やCmO₂の格子定数ではMOXの格子定数との相違が大きいこと等に起因していると考えられる。ただし、Am含有MOXおよびCm含有MOXについては、Np含有MOXで採用した量子力学計算のみに基づくポテンシャルモデル構築手法が適用できなかったため、結果の定量性には大きな不確実性が含まれると考えられ、今後より詳細に検討を進める必要がある。

(5) 委員会の開催

MOX物性および計算科学の専門家を委員とした委員会を開催し、本年度の事業成果に関するレビューを受けた。照射欠陥の種類、照射損傷過程、照射欠陥と物性との相関等について、コメントを受け、議論を行った。本年度の事業内容の修正を要する指摘はなく、当初の計画通りに事業を進めることを確認した。

【事業項目3】照射応答挙動の分析

(1) 分子動力学計算による弾き出しエネルギーの評価

UO₂、MOX、MA含有MOXを対象として、分子動力学計算により弾き出しの閾値を評価した。いずれの材料においても、結晶構造等に由来すると考えられる特徴的な方位依存性が見られた。UO₂、MOX、MA含有MOXにおいては、平均の弾き出しエネルギー（0 K）として、金属で75 eV、酸素で40 eVの閾値エネルギーが得られた。MA含有は、MOXの弾き出しエネルギーに大きな影響を与えないことが確認された。

本研究で得られた計算値は、既往の実験報告値と比較して2倍程度の過大評価であった。MgOにおいて評価した結果についても、同様の過大評価が得られた。実験で弾き出しエネルギーの温度依存性が調べられているMgOを対象に、温度と弾き出し挙動の相関を調べたところ、温度だけではその過大評価を十分に説明できないことがわかった。①温度効果、②実験と計算における“弾き出しエネルギー”の定義の違い、③ポテンシャルモデルの影響等が、総合的に寄与していると考えられるが、その解明は今後の検討課題である。

(2) 分子動力学計算による照射応答挙動シミュレーション

数keV～数10 keVの弾き出しシミュレーションを、UO₂、MOX、MA含有MOXを対象に実施した。弾き出しエネルギーと生成欠陥数の関係性を評価した。数keVの弾き出しでは、生成される欠陥はほとんどがフ

レンケル対であったが、数10 keVではクラスター欠陥の生成が確認された。いずれのエネルギーにおいても、欠陥の生成量や欠陥構造に、明確なMA含有効果は見られず、MA含有がMOXの弾き出し挙動に与える影響は大きくないことが示唆された。

(3) 照射応答挙動予測モデルの構築

MA含有MOXの照射応答挙動をモデル化するために、格子定数、体積弾性率、熱伝導率等について、欠陥量と物性値との相関を調べた。欠陥は、MA含有効果と比べて、MOXの物性に与える影響が大きいことを確認した。MOXにおける欠陥効果と、MA含有MOXにおける欠陥効果は、類似の傾向を示した。このことは、MA含有がMOXにおける欠陥効果に与える影響が、小さいことを示唆している。

(4) 委員会の開催

MOX物性および計算科学の専門家を委員とした委員会を開催し、本年度の事業成果に関するレビューを受けた。AmやCmのモデル化方法、今回の研究で加味されていない素過程等について、コメントを受け、議論を行った。また、今後の計算科学研究の方向性についても情報交換と議論を実施した。本年度の事業内容の修正を要する指摘はなく、当初の計画通りに事業を進めることを確認した。

【得られた成果の外部発表】

(論文発表、特許、データベース化、表彰、受賞、口頭発表、その他)

- ・ 小田卓司, “酸化物燃料のポテンシャルモデル構築と照射応答挙動評価”, J-ACTINET2008 (2008). [口頭発表]
- ・ 小田卓司, “分子シミュレーションによるMA 含有MOX 物性のモデル化”, H21年度原子力システム研究開発事業「成果報告会」, (2009). [口頭発表]
- ・ 小田卓司, 田中知, “量子力学計算に基づくMA含有MOXのポテンシャルモデル開発”, 日本原子力学会秋の大会, (2009). [口頭発表]
- ・ 小田卓司, 田中知, “MA含有MOXにおける照射損傷と物性値との相関の評価”, 日本原子力学会春の年会, (2010). [口頭発表]
- ・ 菊池英俊, 土平広樹, 小田卓司, 田中知, “MgO における弾き出しエネルギー閾値の温度依存性の評価”, 日本原子力学会秋の大会, (2010). [口頭発表]
- ・ 小田卓司, 田中知, “点欠陥がMA 含有MOX の機械物性に与える

	影響のモデル化” ， 日本原子力学会秋の大会， (2010). [口頭発表]
--	--