

# 核燃料に関する計算組織学的な解析技術の開発

(受託者)財団法人電力中央研究所

(研究代表者)太田宏一 原子力技術研究所 次世代サイクル領域

(再委託先)独立行政法人日本原子力研究開発機構、国立大学法人東京大学、  
(株)伊藤忠テクノソリューションズ、財団法人ファインセラミックスセンター

(研究開発期間)平成22年度～24年度

## 1. 研究開発の背景とねらい

本事業では、核燃料開発を支援する Phase-field(PF)法を中核とした組織形成シミュレーション手法の構築を目指す。PF法は古典的な熱力学や動力学に基づく理論体系に、基礎物性や観測事実といった広範な知見を反映できる手法であり、解析結果をメゾスケールで容易に可視化できる特長を有する。したがって、高度なシミュレーション技術を専門としないものの、実用的知見を豊富に有する開発現場の担当者が、解析結果の意味や適用範囲を理解し、開発の方向性の検討や試験条件の予備評価、実測困難な条件の推定等を行う際に活用できると期待される。本事業では、核燃料において組織形成が重要となる事象を選定し、PF法に基づく解析モデルと解析ツールの開発を行い、物理化学の基礎知識を有する専門家であれば容易に利用できる汎用ツールを構築する。さらに動的解析の駆動力評価に適用できる熱力学データベースを実験及び解析に基づいて整備する。併せて、解析担当者、実験担当者、技術者、若手研究員、等からなる核燃料の計算組織学研究委員会を設置し、開発ニーズや方向性に関する情報交換を行う。

## 2. 研究開発成果

### (1) 計算組織学的な解析手法の構築と評価

平成22年度は、(i)高速炉用金属燃料の温度勾配下での組織形成解析のための、基本解析モデルと解析ツールの構築、(ii)金属燃料の燃料-被覆管相互作用(FCCI)解析の基本解析モデルの構築、(iii)高速炉用酸化物燃料の焼結解析のための基本解析モデルと解析ツールの構築、(iv)金属燃料の電析モデルの構築、(v)汎用計算ツールのシステム概略設計、(vi)酸化物焼結解析におけるモンテカルロ(MC)法とPF法の比較を行った。

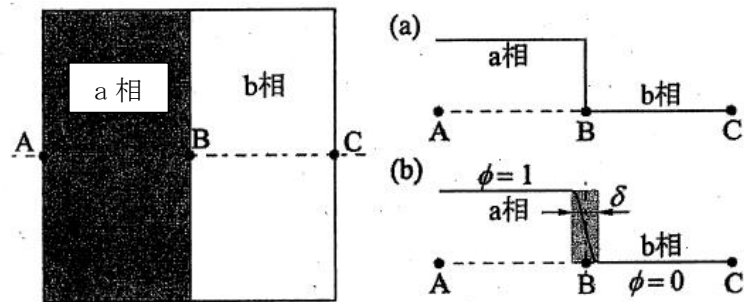


図1 PF法の概念図

図1にPF法の原理図を示す。PF変数 $\phi$ を秩序変数として導入し、その時間発展を解析することで、相変態における界面移動を直接扱わない点が最大の特徴である。現実の相界面はほとんど厚みを持たないが、PF法では界面厚み $\delta$ を仮定し、その中で、例えば $\phi_a$ (a相のPF変数)が1から0に連続変化すると考える。 $\phi_a=1$ の領域がa相単相領域、 $\phi_a=0$ の領域がb相単相領域を示し、 $\phi_a$ が急峻に変化する部分が仮想的な界面となる。この仮想的界面での反応拡散を解くことで、組織形成の時間発展を表現できる。 $\phi$ に加えて、溶質濃度を直接秩序変数に用いることで、組織形成だけでなく成分移動を併せて解析できる。ここで溶質濃度の時間発展方程式は下式となる。

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_{c_i} \{ c_i(\mathbf{r}, t), T \} \left[ \nabla \frac{\delta G_{sys}}{\delta c_i(\mathbf{r}, t)} + \xi_{c_i}(\mathbf{r}, T, t) \right] \right\} + K_{c_i} \{ c_i(\mathbf{r}, t), s_j(\mathbf{r}, t), T \} \frac{\partial s_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

系の全自由エネルギー $G_{sys}$ は、化学的自由エネルギー $G_c$ 、勾配エネルギー $E_{surf}$ 、弾性歪エネルギー $E_{str}$ の総和として、下式で与えられる。

$$G_{sys} = \int_r [G_c \{ c_i(\mathbf{r}, t), s_j(\mathbf{r}, t), T \} + E_{surf} \{ c_i(\mathbf{r}, t), s_j(\mathbf{r}, t), T \} + E_{str} \{ c_i(\mathbf{r}, t), s_j(\mathbf{r}, t), T \}] dr$$

組織形成は、これらの式を数値計算することで求められる。計算法には、差分法における陽解法を用いた。

基本モデルの方程式を組合せ、

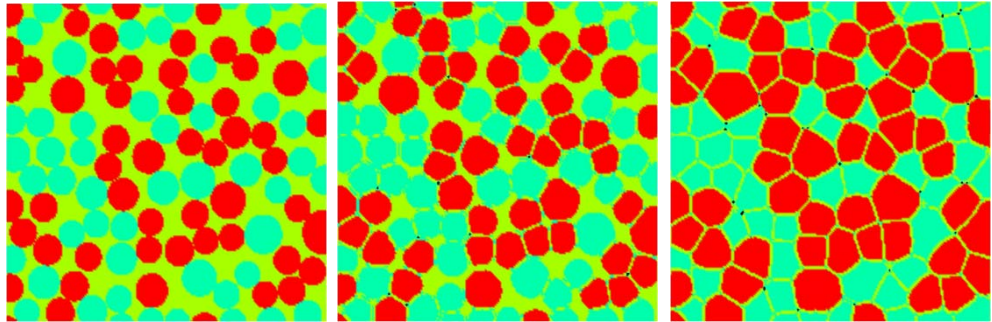


図2 PF法プログラムのモデル計算(金属燃料)

基本計算プログラムを構築し、一部に仮想的なパラメータを用いたモデル計算で動作確認した。図2に金属燃料組織形成に関するモデル計算の例を示す。温度勾配下での核燃料中で、比較的初期に発生する組織変化は、実際の現象をほぼ再現できること、他方、成分再分布を記述するには、モデルの工夫が必要となることを確認した。FCCI解析でも基本的に同じモデルを使えるが、燃料-被覆管界面で発生する相に関する核生成モデルを追加する必要があることを確認した。

酸化物焼結解析に関しても用いる方程式は同様なものである。しかし、予備的な解析から、幾つかの固有課題を解決する必要があることが示された。すなわち、(i)周辺気相のフェーズフィールドの構築、(ii)酸素と金属の拡散係数の大きな違いのモデル化、(iii)熱力学モデルの精密化とPF解析の安定性のトレードオフである。(i)は、気相中の酸素分圧を固定し、一つのフェーズフィールドとして扱うこととした。(ii)は、酸素濃度を秩序変数として扱わず、金属元素の分配に伴い、酸素は常に熱力学的な平衡状態あるとするパラ平衡の概念を導入した。(iii)は熱力学的には高精度の sublattice model を導入すると、解析時間が膨大となることから、次年度以降に熱力学モデルの簡素化を検討することとした。図3に、構築した基本モデルによる酸化物焼結のモデル計算例を示す。一次粉末が凝集すると共に空孔が排出される様子が再現できている。

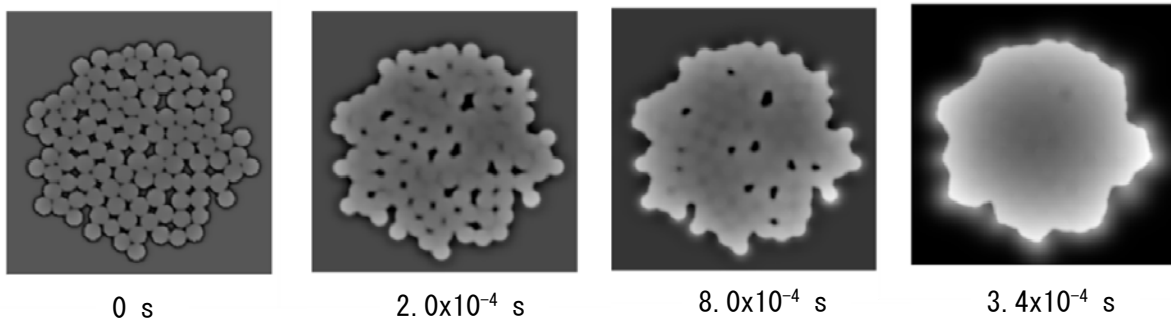


図3 酸化物焼結における酸素濃度の時間変化

金属燃料の乾式再処理で発生するウランデンドライトの析出過程に関しては、上述のモデルに電荷の保存式  $\nabla \cdot [\sigma(\xi)\nabla\phi] = 0$  を追加し、ウランと不純物のジルコニウム、及び、電解の溶媒となる熔融塩の三元系を仮定して、基本解析モデルを構築した。モデル計算により、図 4 は本モデル計算によるデンドライト形状と平滑形状の析出形態と不純物濃度、及び電流密度の相関を示したものである。平滑形状からデンドライトを形成する閾条件の解析に、このモデルが適用できることを明らかにした。

汎用計算ツールのシステム設計に関しては、これらの基本モデルと計算条件の設定法、熱力学データベースとの関連付け等を競検討した。

MC 法と PF 法の比較では、模擬物質にアルミナを用いたモデル計算を行い、両手法の特徴を抽出した。MC 法は微細構造の変化の可視化に適していること、PF 法は多成分系の相互拡散の解析に適していること等が確認された。

### (2) 多様な核燃料に適用できる熱力学データベースの構築

H22 年度は、文献調査、予備解析、及び、試験体系の構築を行った。金属燃料の FCCI 解析に用いるアクチニド-Fe 系の金属間化合物の熱力学測定では、熔融塩を用いた試験体系を構築し、Ce-Fe 系を模擬物質に用いた平衡電位測定を行った。図 5 に平衡電位の温度変化を示す。これより、構築した試験体系で熱力学量の温度変化が評価できることを確認した。

ウランと貴金属の熱力学データに関しても、同様の電気化学測定を行い、表 1 に示す生成ギブスエネルギーデータを取得した。

ウランデンドライトの析出解析の基礎データとして、陰極反応試験を行った。模擬物質にプラセオジムを用い、電解初期の電位変化から、初晶の析出条件を見出した。

### (3) アクチニド熱力学データベースの統合

文科省革新的原子力システム公募事業「TRU 燃焼のための合金設計と製造の基盤技術の開発 (H18～

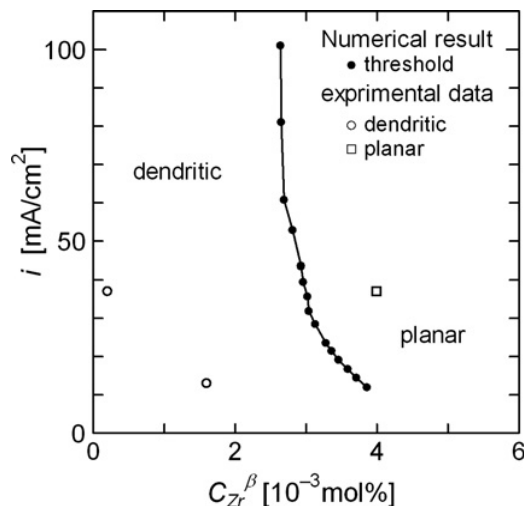


図 4 U デンドライト形成における Zr 濃度と電流密度の関係

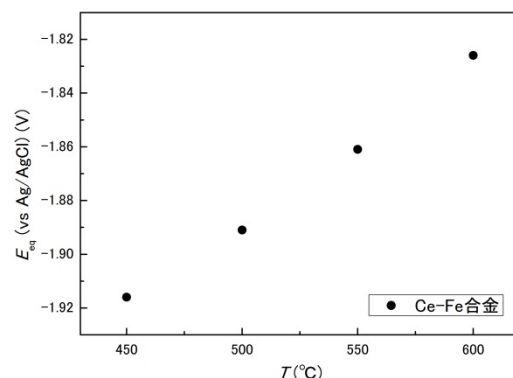


図 5 Ce-Fe 合金の平衡電位の温度変化

表 1 U-貴金属系化合物の生成ギブスエネルギー

化合物	共存相	電位差(V)	温度(K)	活量 w.r.t. α-U	ΔG (kJ/mol)
URu <sub>3</sub>	Ru	-0.606*	836	1.06E-11	-175.4
		-0.607*	885	4.44E-11	-175.7
U <sub>3</sub> Ru <sub>5</sub>	URu <sub>3</sub>	-0.241	835	4.33E-05	-385.4
		-0.238	885	8.59E-05	-384.2
URh <sub>3</sub>	Rh	-0.606	836	1.10E-11	-175.4
		-0.607	885	4.27E-11	-175.7
U <sub>3</sub> Rh <sub>5</sub>	URh <sub>3</sub>	-0.241	836	1.36E-05	-396.2
		-0.238	885	4.07E-05	-392.0
UPd <sub>8</sub>	Pd	-0.629	889	2.01E-11	-182.0
UPd <sub>4</sub>	UPd <sub>8</sub>	-0.490	889	4.64E-09	-161.9
UPd <sub>3</sub>	UPd <sub>4</sub>	-0.454	889	1.89E-08	-154.3

H20)」で構築したアクチノイド合金熱力学データベースと、欧州の FUELBASE 計画で開発されたアクチノイド酸化物の熱力学データベースの統合に着手した。H22 年度は、これらの公開データに基づき、核燃料の主要構成元素であるウラン-プルトニウム-酸素の三元系について、CALPHAD 法によりデータベースを統合した。さらに、原子力機構で取得された最新の実験値も取り入れて評価を行った。図 6 に構築した熱力学データベースで評価した混合酸化物の酸素ポテンシャルを示す。実験値がよく再現されていることがわかる。さらに、重要元素である Zr を取り込んだ予備評価を行った。

CALPHAD 法による熱力学解析で必要となる熱力学的な仮想状態に関しては、第一原理法を用いた評価を行った。表 2 に解析結果のまとめを示す。従来の解析では、一律に仮想値 5kJ/mol を与えていたが、元素と相の組合せによっては、異なる値を与えるべきであることがわかる。

これは次年度以降の解析に活用する予定である。

(4) 核燃料の計算  
組織学研究委員会

平成 22 年度は、8 月 31 日と 2 月 17-18 日の 2 回委員会を開催し、基本的な開発方針や初年度成果に関する意見交換を行った。

### 3. 今後の展望

モデル開発に関しては、初年度の開発に基づき、幾つかの課題を抽出した(金属燃料における長時間解析、FCCI 解析における核発生モデル構築、酸化物燃料における熱力学モデルの簡素化、等)。H23 年度は、これらの課題を解決しつつ、モデルの統合システムの構築に着手する。また、MC 法と PF 法のベンチマーク計算を行う。熱力学データの取得に関しては、構築した試験体系を用いて、系統的な測定を継続する。併せて、デンドライト析出に関する析出条件マップを構築する。熱力学データベースに関しては、U-Pu-Zr-O 系の整備を行う。また、分子動力学法などを用いた界面エネルギーの評価を行う。

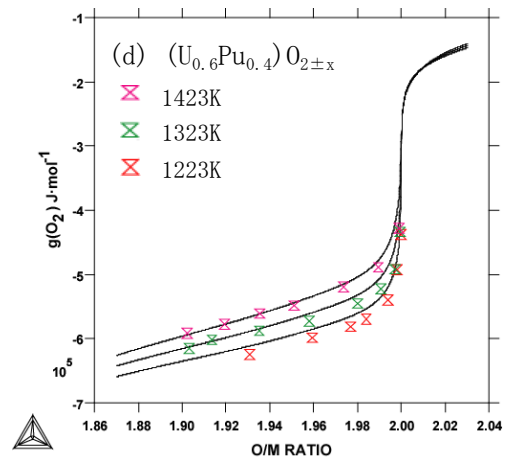


図 6 酸素ポテンシャルの温度依存性に関する実験値と解析値の比較

表 2 U と Zr と Fe の各相の自由エネルギー差 (単位:kJ/mol)

元素	$\alpha$ -U 構造	bcc	hcp	fcc
U	0 (常温相)	18 (高温相)	28 (仮想状態)	26 (仮想状態)
Zr	14 (仮想状態)	8 (高温相)	0 (常温相)	4 (仮想状態)
Fe(常磁性)	37 (仮想状態)	39 (高温相)	0 (仮想状態)	7 (高温相)