

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03524

研究課題名（和文）核形成機構に着目したHeガスバブルサイズ制御法の確立によるスエリングの抑制

研究課題名（英文）Restrain of the swelling of an oxide fuel by controlling the size of He gas bubble

研究代表者

芹澤 弘幸（Serizawa, Hiroyuki）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究主幹

研究者番号：90355008

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,900,000円

研究成果の概要（和文）：Heを同量イオン注入した酸化セリウムCeO<sub>2</sub>薄膜に対し、イオン注入後の試料を異なる温度で加熱し、バブルの形成状況をX線小角散乱を用いて調べた。X線小角散乱の結果から、ガスバブルサイズはアニール温度に敏感でないことが判明した。これはおそらく、注入したイオン量が少なく、試料表面からも一部のHeが抜け出てしまったためであると考えている。計算科学的手法から、ガスバブルの形状についての有益な知見も得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、長期間保管したプルサーマル燃料に蓄積していたHeが、被覆管にどのような影響を及ぼすかを調べることがその動機であった。当初予想していた通り、Heガスバブルが形成されることを確認したが、ガスバブルが200 程度の温度でも発現することから、今後は低温部での温度影響についても考える必要がある。

研究成果の概要（英文）：For cerium dioxide thin film helium ion was injected with the same amount of ion, the sample after ion implantation was heated at different temperatures, the formation of the bubble was examined by X-ray small angle scattering. The results of X-ray small angle scattering indicated that the gas bubble size was found to be not sensitive to annealing temperature. This is probably because the amount of injected ions is small, and because some of the helium has come out from the sample surface. From computational scientific methods, useful knowledge of the shape of the gas bubble was also obtained.

研究分野：熱力学、核燃料工学、結晶成長学

キーワード：原子力材料・核燃料 スエリング

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、実験的に再現することが難しいために現象論的議論に止まらざるを得なかった燃料中での核分裂生成物(FP)ガス析出挙動に関する研究の第一弾として、プルサーマル燃料中での He 挙動に注目した研究を展開する。「プルサーマル計画」は、使用済み燃料を再処理して U、Pu を抽出し、これを用いて製造した混合酸化物(MOX)燃料を商用軽水炉で燃料として使用する計画である。実際の照射は始まっているものの、海外で製造された MOX 燃料は、国内に輸送後、照射の可否の議論等により、その貯蔵期間は長いもので既に 10 年を超えている。福島第一原子力発電所事故の影響により、今後も照射が延期される可能性は高く、更に貯蔵期間は長期化すると考えざるを得ない。貯蔵が長期に及んだ場合、Pu から放出される He の影響を考慮しなければならない。He は、燃料中で析出すればスエリングを誘発し、ペレット被覆管機械的相互作用(PCMI)の原因となる。再処理燃料中での He 挙動に関する研究は、主として軽水炉用 MOX 燃料の使用実績のある、フランス及びドイツが牽引する形で進められている。フランスでは、イオン照射により  $UO_2$  に He を注入した試料を用いて、He が octahedral サイトに固溶すること、及び粒界拡散係数が粒内拡散係数に比べてはるかに大きいこと、並びに He ガスバブル形成にはしきい温度が存在することを明らかにした。ドイツでは、 $^{238}PuO_2$  に蓄積された He を用いた拡散挙動の解明が進められている。スウェーデンでは、第一原理計算による He クラスターの構造解析及び、拡散機構の解明が進められている。我が国では、研究代表者がマイナーアクチノイド(MA)-MOX 燃料の観点から He 挙動を研究すべく、競争的資金[文部科学省原子力システム開発事業(平成 23 年終了)及び科研費基盤研究 A(平成 25 年終了)]をベースとして研究を展開した。その結果、FP ガス元素と異なり粒内にガスバブルを形成することなく燃料ペレットから放出されると考えられてきた He が、実はガスバブルを形成してスエリングを誘発するという工学的に重要な成果とともに、形成されたガスバブルが温度上昇により負結晶に変化するという自然科学的に興味深い知見を得ることに成功した。多面体形状の負結晶は、He 析出時の焼鈍温度に依存して変形した。研究代表者は、その変形が He 析出による負結晶内部の内圧変化に起因するものであること及び負結晶の形状を議論するためには、負結晶を構成する格子面の成長速度を考慮した Step Free Energy Model を導入する必要があることを明らかにした。また表面積の効果により、 $\{111\}$  及び  $\{001\}$  からなる立方八面体の負結晶が形成されないことを明らかにしたのも興味深い成果である。しかしながら、He ガスバブルに由来するスエリングを回避する方法は報告されていない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、これまで評価することが困難とされてきた燃料中での希ガスの挙動を解明することにある。その第一弾として、研究代表者はプルサーマル燃料中での He 挙動を取り上げる。再処理で得られた Pu を使用して製造されたプルサーマル燃料は、長期間貯蔵すれば崩壊に由来する He が蓄積される。蓄積した He は照射開始時の昇温にともない、急激に凝集してガスバブルを形成してスエリングを誘発する。燃料のスエリングは、PCMI の原因となる重要な問題である。本研究期間は、実験的手法と計算科学的手法を組み合わせることで He ガスバブルの成長過程を明らかにし、臨界核のサイズを求め、He ガスバブルが成長せずに放出される条件を見出すことによりスエリングを回避する方法を提案する。

### 3. 研究の方法

長期間保管したプルサーマル燃料は、出力上昇時に He が析出してガスバブルを形成し、スエリングを誘発する。本研究では、スエリングを誘発する He ガスバブルの発現、成長及び変形の過程を、SEM・TEM 観察、J-PARC の小角散乱ビームライン「大観」及び示差走査熱量分析装置(DSC-MASS)を用いて明らかにする。また計算科学的手法による解析も併用し、ガスバブルを形成するファセットの表面自由エネルギーを求めて内圧と形状の関係を明らかにするとともに、Phase-Field 法を適用してその変形過程を可視化する。得られた表面自由エネルギーと小角散乱のデータから、He ガスバブルの臨界核のサイズ及びその発現条件を求め、併せて DSC-MASS を用いた He の放出試験を実施する。一連の実験によって、ガスバブルが形成されずに He が緩慢にペレットから放出される条件を見出す。

### 4. 研究成果

#### (1) 研究成果

He を同量イオン注入した酸化セリウム  $CeO_2$  薄膜を、イオン注入後の試料を異なる温度で加熱し、バブルの形成具合を、X 線小角散乱により、バブルの生成状況を調べた。その結果を図 1 に示す。小角散乱のデータによれば、200 以上で、He が析出し、ガスバブルを形成することが分かる。

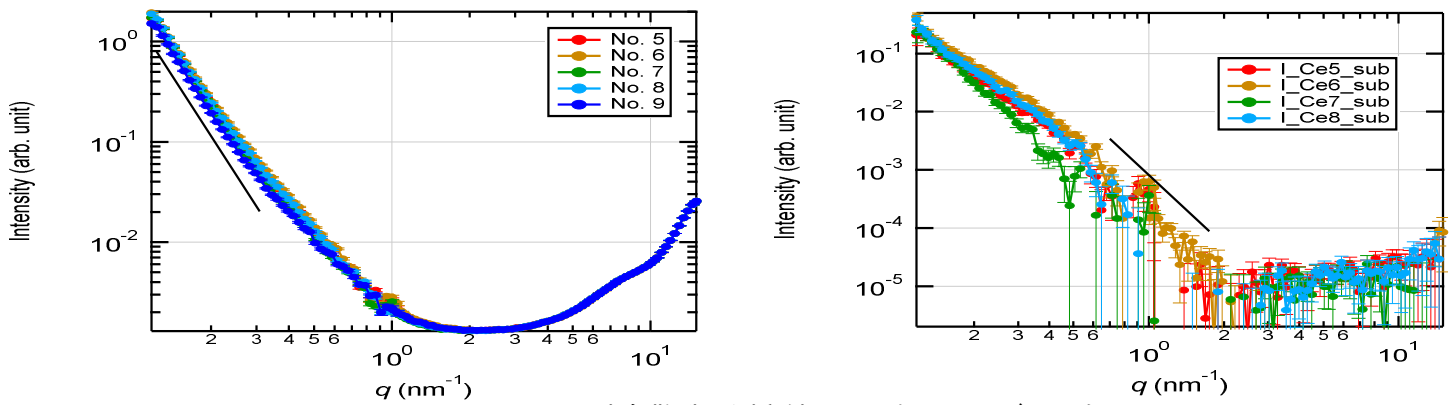


図1 小角散乱の測定結果 (左図) 及び (右図)

今回使用した  $\text{CeO}_2$  は、薄膜であったため、イオン注入量を増やすと、薄膜の反り及び破損の危険性があったため、イオン注入量を下げた。より多くの He をイオン注入することにより、核燃料で起きたのと同様に、場物の結合が生じ、更に巨大なガスバブルが形成される可能性がある。

$\text{UO}_2$  単位胞で  $9 \times 9 \times 9$  サイズのスーパーセル中に、ファセット (100) 及び (111) 面を持つイメージクリスタルを作成し、He 原子を 1 つ加えて計算を実施した。計算には、Yakub ポテンシャルを使用した。図 4 に 2000 K 時の様子を示す。図 5 に 2000K における  $\text{UO}_2$  の {100} 面及び {111} 面と He 原子の相互作用の結果を示す。{100} 及び {111} 面に対して、2000 K まで He 原子の溶解は見られないことが分かった。

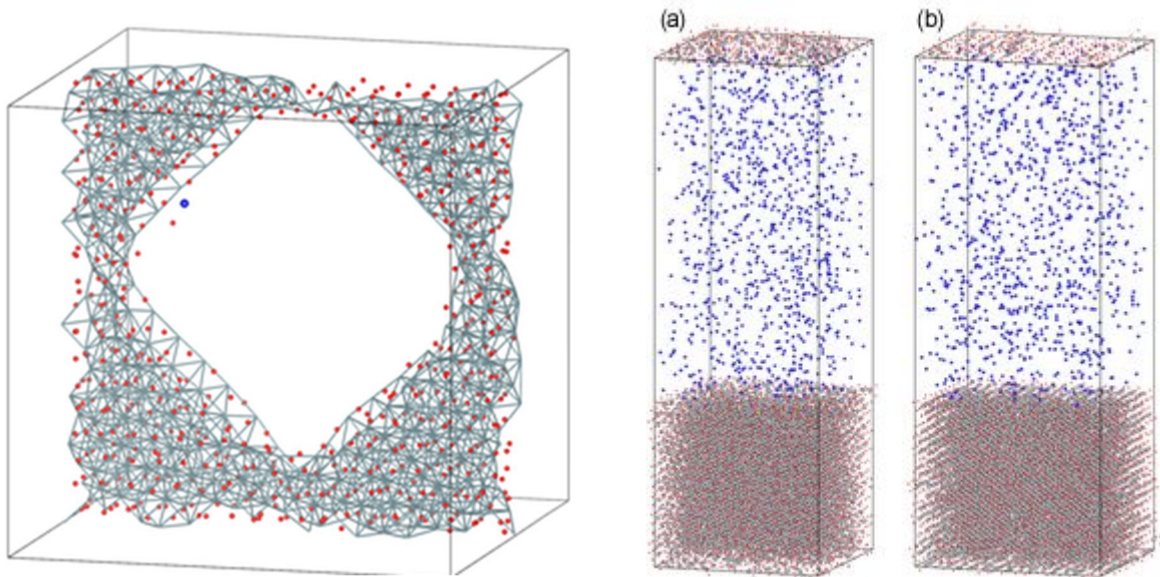


図4 イメージクリスタルと He 原子の 2000 K での様子 図5 (a)  $\text{UO}_2$  の {100} 面、及び (b) {111} 面と He 原子の相互作用 (T=2000 K)

次に、ナノクリスタルに着目し、その構造安定性を表面エネルギー及び融点という観点から評価した。ここでの計算には、Pedone ポテンシャルを使用した。まず、表面構造として、(100)、(110) 及び (111) 面を持つスーパーセルに対して、それぞれの表面エネルギーを評価した。計算対象としたスーパーセルを図 6 に示す。

$\text{UO}_2$  の {100}、{110} 及び {111} 面の表面エネルギーは、2.70、1.56、1.02  $\text{J/m}^2$  となった。これは、{111} 面が最安定な表面構造であることを意味する。一方、表面エネルギーの計算に使用したスーパーセルに対して求めた融点は、 $3550 \pm 10$  K、 $3510 \pm 10$  K、 $3670 \pm 10$  K であった。表面エネルギーの傾向とは完全には一致しないが、{111} 面は相対的に安定な構造であることが、融点の結果からも明らかになった。

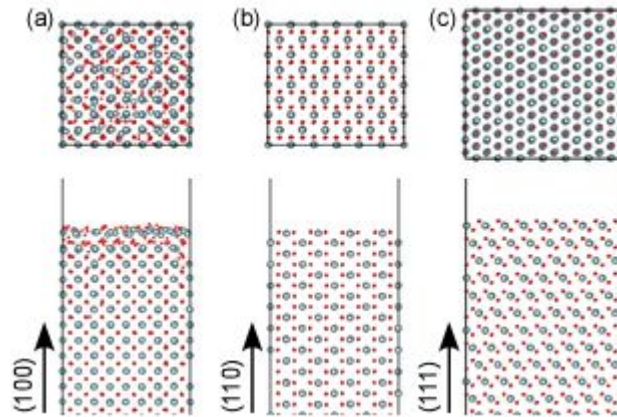


図 6 (a)  $\text{UO}_2$  の (100) 面、(b) (110) 面及び(c) (111) 面の表面構造(温度=300 K)

図 7 に Wulf 型構造を持つ  $\text{UO}_2$  ナノクリスタルの一例を示す。このようなナノクリスタル(イオン総数 4389、9648、18003 個)に対して、融点を評価した。その結果、ナノクリスタルサイズが大きくなるのに伴って、 $3245 \pm 10$  K、 $3365 \pm 10$  K、 $3415 \pm 10$  K と融点も上昇した。融解機構に関して、図 8 に 3420 K でのナノクリスタルの融解の様子を示す。図を見やすくするために、x 軸部分座標 0.5 付近のみを描画している。時間の経過とともに、表面から融解が進行し、最終的に全融解したことが、中心付近の U 格子領域が小さくなっていくことから分かる。画像だけでは判断できないが、表面エネルギー及び表面を持つスーパーセルの融点から考えると、{100}面ファセットから融解がより進行することが推察される。

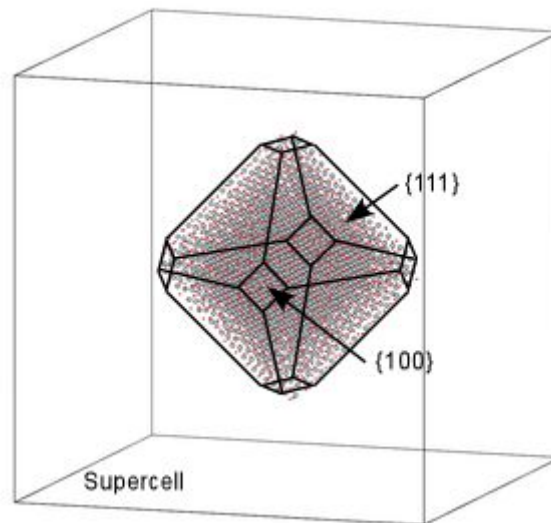


図 7 Wulf 型構造を持つ  $\text{UO}_2$  ナノクリスタル(イオン総数 4389 個)

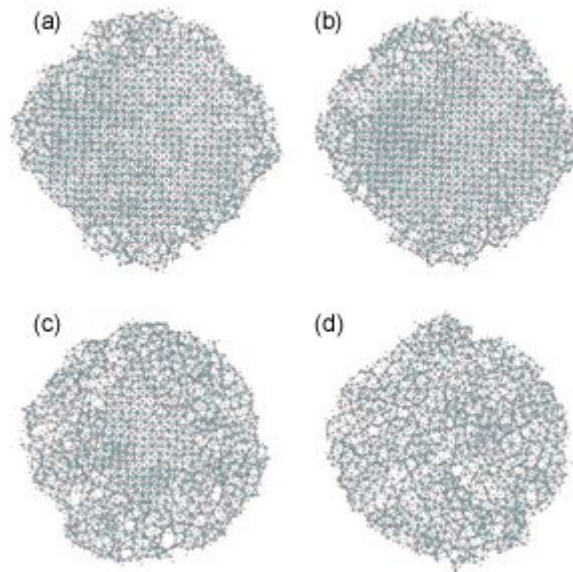


図8 UO<sub>2</sub> ナノクリスタル (イオン総数: 18003 個、赤: 酸素、U: 灰色線で連結) の 3420 K での (a) 126.8 ps、(b) 146.8 ps、(c) 246.8 ps、(d) 266.8 ps のスナップショット

## (2) まとめと今後の展開

UO<sub>2</sub> イメージクリスタルがファセット{100}及び{111}面を持つとき、その構造安定性について MD 計算を用いて、He 原子の有無及びイメージクリスタルと同じ表面構造を持つナノクリスタルの物理化学的性質から考察した。

イメージクリスタルは He 原子の有無にかかわらず 2000 K まで安定に存在することが分かった。また、ファセット{100}及び{111}面に対して、2000 K まで He 原子の溶解は見られなかった。

{100}面より{111}面の方が表面エネルギーは低く、安定に存在できることが分かった。ナノクリスタルは粒子サイズが大きくなると融点が上昇、表面エネルギーの高低を考慮すると、{100}面でより融解が進行することが推察される。

計算初期にイメージクリスタルが He 原子を内包する場合、その構造安定性を示すことはできたが、それ以外の情報を得にくいことが判明した。今後の展開として、(1) UO<sub>2</sub> 結晶中にあらかじめ He 原子を固溶させ、イメージクリスタル共存状態での MD 計算を行うこと、(2) {100} 及び{111}面以外の高指数の表面構造と He 原子の相互作用を系統的に評価することで、イメージクリスタルの生成過程・構造安定性に関する新たな知見が得られるものと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 芹澤弘幸
2. 発表標題 Investigation on imagecrystal and future prospect
3. 学会等名 BIT's 4th Annual World Congress of Smart Materials-2018 (WCSM 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	熊田 高之 (Kumada Takayuki) (00343939)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・リーダー  (82110)	
研究分担者	河裾 厚男 (Kawasuso Atsuo) (20354946)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・量子ビーム科学研究部門 高崎量子応用研究所・上席研究員(定常)  (82502)	
研究分担者	矢板 毅 (Yaita Tsuyoshi) (40370481)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主席  (82110)	
研究分担者	小林 徹 (Kobayashi Tohru) (40552302)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究職  (82110)	

