

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246174

研究課題名(和文) MA-MOX燃料中のヘリウム挙動の計算科学的手法による解明と体欠陥形成制御

研究課題名(英文) Elucidation of helium behavior in MA-MOX fuel by use of computational science and control of defect formation

研究代表者

芹澤 弘幸 (SERIZAWA, Hiroyuki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究員

研究者番号：90355008

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,900,000円、(間接経費) 11,070,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、ヘリウムが析出したUO₂結晶の中に形成される負結晶が、その析出条件を変えると変化することを発見し、このような形状制御可能な負結晶をイメージクリスタル(IM)と命名した。計算科学的手法及び実験的手法から解析した結果、形状変化がIM内部に閉じ込められているヘリウムの内圧と関係すること、及び格子面の成長には、ステップフリーエナジーモデルを考慮する必要があることを明らかにした。また、蓄積されたヘリウムが、燃料製造工程において問題とならないかという工学的な問題を提起し、原料粉末を、長期間保管しなければならないような状況に至った場合には、燃料の品質に問題が生じる可能性があることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Our study implies that the shape of the negative crystal should change depending on the helium inner pressure enclosed in the negative crystal. The shape of the negative crystal can easily be controlled by the helium injection method. We named the shape controlled negative crystal an image crystal. Our detailed observation indicates that the growth process of the image crystal can be explained by a step free energy model rather than an attachment energy. We could not find a cuboctahedron-type negative crystal of which the surface area is larger than that of a pentacontahedron-type negative crystal with the same volume. In a grain of the raw powder of MA-MOX fuel, helium produced by α -decay is accumulated. The helium may precipitate in the grain-boundary region to form gas bubbles, which will deleteriously affect the sintering process, the formation of gas bubbles poses a serious problem with respect to the quality control of nuclear fuel when MA-MOX is adapted as a standard fuel.

研究分野：総合工学

科研費の分科・細目：原子力学

キーワード：ネガティブクリスタル イメージクリスタル 負結晶 単結晶 ヘリウム 欠陥 ファセット 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

燃料中でのヘリウム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 にヘリウムを注入した試料を用いて、ヘリウムが 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、並びにヘリウム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、照射済み燃料や、 $^{238}PuO_2$ に蓄積されたヘリウムを用いた拡散挙動の解明及びオートクレーブによるヘリウム溶解試験と放出試験が実施されている。我が国では、原子力機構(JAEA)が、MA-MOX 燃料の観点からヘリウム挙動を研究すべく、文部科学省原子力システム開発事業の受託研究を、本年三月まで三年間にわたって実施し、拡散速度が速く自由表面から放出されやすいはずのヘリウムが、昇温放出過程で析出し、直径 $1\mu m$ 以上の粒内バブルや粒界連結バブル、そしてバブルの壁面(界面)がファセット成長した『負結晶(ネガティブクリスタル)』と呼ばれる多面体キャビティーを形成するという新たな知見を得た。

2. 研究の目的

本研究の目的は、スエリングに直接影響するヘリウムバブルの形成過程を解明するとともに、燃料製造時のヘリウム析出を抑制し、高密度ペレット製造技術向上に資することにある。

3. 研究の方法

(1) 計算科学的手法により、二酸化アクチノイドの基底状態及び二酸化ウラン表面エネルギーを評価する。

(2) 計算科学的手法と実験的手法を組み合わせ、セラミックス中に形成されるネガティブクリスタルとヘリウムの挙動の関係を明らかにする。

(3) 電子顕微鏡(SEM)を用いて、単結晶及び多結晶試料の組織観察を実施し、ファセットの成長因子及びネガティブクリスタルの形状と内圧の関係を明らかにする。

(4) TMA を用いた焼結試験により、粉末中に固溶したヘリウムの放出が、焼結挙動に及ぼす影響を明らかにする。

4. 研究成果

本研究では、ヘリウム析出に伴い形成されるネガティブクリスタルの形状が、実験条件に依存して変化すること、すなわち、形状制御可能であることを見出した。このように形状変化を制御し得るネガティブクリスタルを、我々は、イメージクリスタル(Image Crystal)と命名した。

(1) 解析に用いるプログラムは、日本原子力研究機構の大型計算機用開発した強相関電子系の秩序相を明らかにできる第一原理計算プログラムである。本科研究期間中は、特に AnO_2 が低温にて示す絶縁体状態の磁性・非磁性に着目するため、複雑な磁性秩序にも対応可能とするようプログラムを改良した。改良点は、磁性が現れることで系の対称性が低下するため、計算する単位格子をそれに合わせる必要があるが、その要請を自在に満たせるような改良を施し、同時に強相関効果と相対論的效果の両方を同時に考慮できるようにした。このような計算手法により、 PuO_2 と CmO_2 では、一重項形成を柱とした基底状態形成が系の絶縁体基底状態の形成と密接な関わりを持っており、結晶場(相対論的效果も含む)による軌道分裂と強相関効果を正確に第一原理計算に含めることが計算を成功させる鍵であることが分かった。事実、その効果を取り入れた計算を行うと、自動的に非磁性の絶縁体状態が基底状態となり、実験事実を良く再現できる。更に、相転移が観測されている秩序を再現可能な計算格子(対称性が破れるため、計算格子は単位格子より大きい)を用意し、結晶場と強相関効果を第一原理計算にて考慮した。その結果、基底状態として上記の磁気秩序状態が最安定となることを見出した。

表面を生成した二酸化ウランの表面状態を第一原理計算の対象とするため、スラブ構造を作成し、第一原理計算から求められる各原子に働く力を基に、各表面原子や内部の原子の構造緩和を行うことによって、表面エネルギーを評価した。具体的に評価したのは(111)面、(110)面、(100)面である。

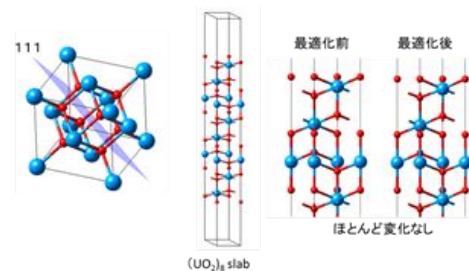


図 1.1 (111) 面の構造

(111)面に関して計算を行った結果を図 1.1 に示す。この面は実験・観察上、最も安定な面として既に知られており、極性を持たないように面を切り出すことが可能である。この場合、表面エネルギーが低く安定な面となることが明らかに期待される。実際の計算結果でも、推定した初期配置からの構造緩和による変化は、ほとんど起こらず、切り出した面そのものが本来、安定な面であることがわかる。次に(110)面を図 1.2 に示すが、この面もまた非極性面であり、安定した面であることが期待される。計算の結果、ランプリングと呼ばれる構造の変位とそれに対する緩和を多少起こすが、十分安定な面といえる。

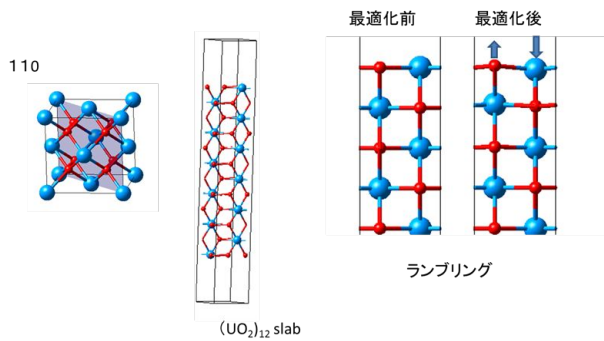


図 1.2 (110) 面の構造

最後に(100)面であるが、この面は極性を持つ面であり、電気的中性を保つために表面再構成を行い、いくつかの原子を欠損させなければ安定した面とはなり得ないことが分かる。そこで、本研究では、チェッカーボード状に酸素欠損を作った場合と、図 1.3 に示す谷状に欠損を作った場合(トレンチ構造)の 2 つを用いて、表面エネルギー評価を行った。

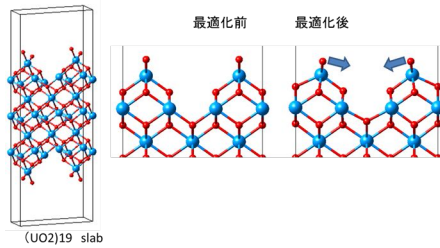


図 1.3 (100) 面のトレンチ構造

図 1.3 の構造は、電子顕微鏡で実際に観測された構造に近いものであり、実現されることが確認されている。構造緩和による安定構造の探索においては、どちらも若干の構造緩和は見られたが、大幅な変更は見出されなかった。これらのエネルギーを比較した結果を表 1 に示す。結果は、実験結果と同様、(111) 面が最も安定した面であることを示している。また、(100) 面については、トレンチ構造を取ることによって安定化していることが分かる。ただし、実験・観察結果においては、2 番目に安定な面は(100)面であることが知られており、計算結果が(110)面が 2 番目であるという結果とは異なっていることが分かる。また、実験で得られている(100)面と(111)面の表面エネルギーの比(1.42)については、計算値(1.75)は大きくなっており、これも実験を再現しているとは言えない。実際の(100)面は、より複雑な表面再構成が生じ、そのためにより安定化している可能性がある等、その比が異なる理由が考えられるが、詳細な情報はなく、今後の研究課題である。

(2) UO_2 中の He の挙動を調べるために、原子の基底関数で波動関数を展開する LCAO 法による第一原理計算を行った。用いた計算プログラムは Gaussian09 である。汎関数については、Hybrid 汎関数が LDA や GGA に比べて良い結果を与えることが Kudin らによる UO_2 の

電子状態密度の計算によって明らかとなっているため、 UO_2 の計算に用いられた実績のある PBE0 を選択した。基底関数については、U のような重原子では相対論的な有効コアポテンシャル(Relativistic effective core potentials, RECP)が計算負荷軽減と内殻電子の相対論効果を取り入れるために用いられている。様々なポテンシャルが提唱されているが、本研究では計算負荷を考慮し、比較的小型のポテンシャルである LANL2DZ ECP を用いた。このポテンシャルは、78 の内殻電子をポテンシャルで置き換えており、基底関数のサイズとしては 3S3P2D2F となる。He 原子の基底関数には 6-31G(d)、O 原子の基底関数には LANL2DZ を用いた。 UO_2 に溶解していた He が析出した場合、どのようにバブルを形成するのに関する知見を得るため、まず 1 つの He 原子が UO_2 中に侵入する際のエネルギーを計算した。He 原子が UO_2 中に侵入した場合に占有する可能性のあるサイトとしては、8 つの U 原子に囲まれた octahedral interstitial site (OIS) と、酸素欠陥が考えられる。それぞれのサイトを中心に、サイト回りの 1 原子層、2 原子層を考慮した原子配置を考えると、図 2.1 のようになる。サイトに He 原子を配置した場合と配置しなかった場合でエネルギーを計算し、差をとることで He 原子の侵入エネルギーを計算することができる。原子間の相互作用を考えると、最低でも 2 層まで考慮の方が好ましいと考えられる。そこで 2 層まで考慮した酸素欠陥モデルで He 侵入エネルギーを計算したところ、0.86 eV となった。この値はバンド計算による文献値(1.05 eV)とよく一致している。

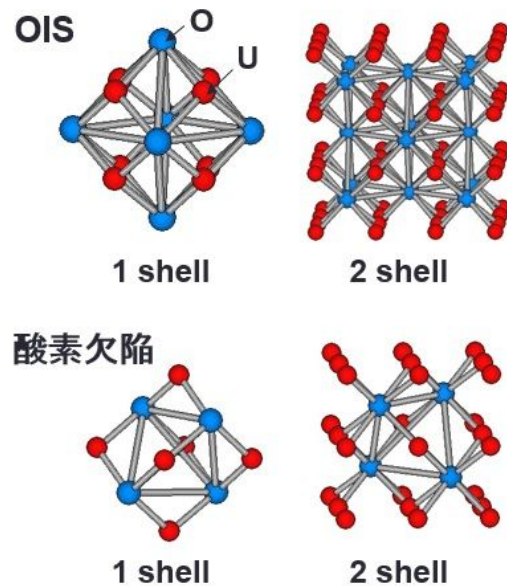


図 2.2 蛍石型結晶構造の UO_2 における OIS と酸素欠陥サイト回りの、第 1 層、第 2 層までの原子配置

ところが、He 原子数を 2 個に増やして同様の計算を行ったところ、計算が収束せず、He が 2 個以上侵入した場合の侵入エネルギーを得

ることができなかった。また、OIS の 2 層モデルでも計算が収束しなかった。U のように f 電子を部分的に占有する原子を含む系では、電子の配置を変えてもほぼ同じエネルギーの解が得られるため、計算の収束が困難であることが知られており、今回計算が収束しなかったのもこれが原因であると考えられる。U を含む系での計算は、系が大きくなるほど困難であることが明らかとなった。しかし、仮に UO_2 以外の物質でも UO_2 と同様にイメージクリスタルが形成されるのであれば、その物質での計算結果から UO_2 中の He の挙動に関する知見が得られる可能性がある。そこで、 UO_2 と同じ螢石型構造を有する CeO_2 の気孔の形状が熱処理によりどのように変化するかを観察した。試料の破面の SEM 観察結果を図 2.2 に示す。

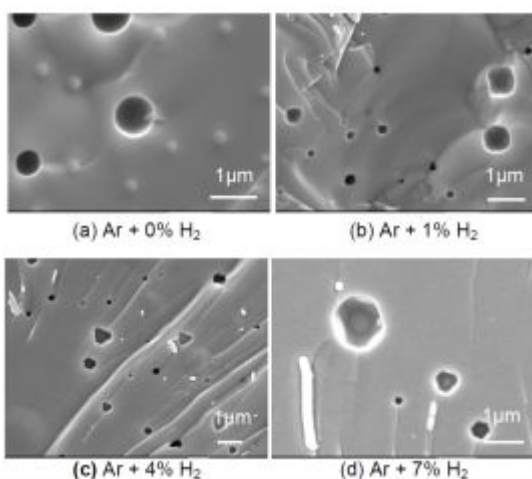


図 2.2 各水素濃度の雰囲気中で焼結した試料の破面 SEM 像

全ての試料において、焼結に伴って生成した閉気孔が見られた。SEM 観察の結果から、水素濃度が 0% の雰囲気中で焼結した試料では気孔の形状は球状であるが、水素を含んだ雰囲気中で焼結した試料では結晶面が明確に表れているのが分かる。O/M 比の測定結果から、焼結時の雰囲気中の水素濃度が高いほど O/M 比が小さくなる、すなわち酸素欠陥が多く生じていることが分かった。酸素欠陥は原子の拡散を促進すると考えられることから、原子の拡散速度の変化がネガティブクリスタルの生成に影響している可能性が考えられる。以上より、 UO_2 以外に CeO_2 においてもネガティブクリスタルが形成しうることが明らかとなった。また、ネガティブクリスタルを形成するか否かは、原子の拡散速度が影響していることが示唆された。より計算が容易な物質でも同様にネガティブクリスタルの形成が確認できれば、そのような物質をモデルとして UO_2 中の He 挙動に関する知見が得られると考えられる。

(3)ヘリウムを吸蔵させた多結晶及び単結晶 UO_2 試料を、高温で熱処理してヘリウムを放出

させた後、その破面に見られるイメージクリスタルの形状を観察した。典型的な SEM 像を図 3.1 に示す。これらのイメージクリスタル

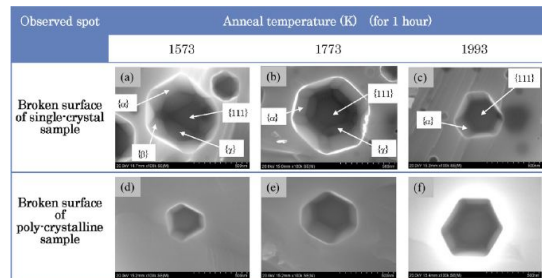


図 3.1 さまざまな熱処理条件で UO_2 試料中に生じたイメージクリスタル

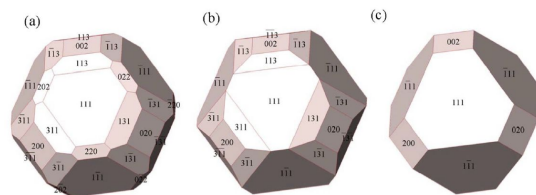


図 3.2 イメージクリスタルのモデル

の形状をモデリングした結果を図 3.2 に示す。モデリングは、各格子面のアタッチメントエネルギーとステップフリーエネルギーから優位に表れる格子面を選択し、SEM 像を参考に作成した。(a), (b) 及び (c) は、それぞれ 60 面体、38 面体、14 面体 (切頂八面体) である。 UO_2 の Wulff shape は、(c) に示す 14 面体ではあるが、格子面の面積比、 $\{100\}/\{111\}$ を比較すると、ヘリウムを析出させた場合に形成されるイメージクリスタルの方が、大きいことが判明した。キャビティーにヘリウムが存在することによってその形状が変化するという結果は、その内圧が高くなることによってキャビティーを構成するファセットが変形し、より表面自由エネルギーの高い形状になったものであることを示している。本研究では、1700 K で熱処理した単結晶破面に見られたイメージクリスタルの形状を画像解析し、Wulff shape からのずれを明らかに

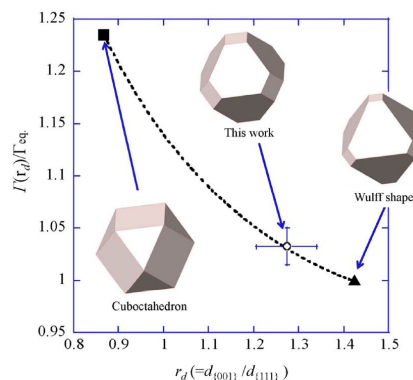


図 3.3 変形に伴うイメージクリスタルの形状変化

した。図 3.3 の横軸はイメージクリスタル中心から各格子面までの距離の比であり、縦軸は、Wulff shape の表面自由エネルギーによ

って規格化した表面自由エネルギーである。図に示すように、実験で得られたイメージクリスタルを形成するファセットの表面自由エネルギーは、Wulff shape よりも大きいことが判明した。また、観察した試料破面に立方八面体が存在しなかったことから、変形に

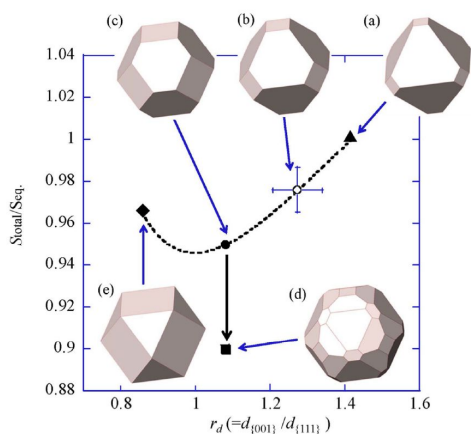


図 3.4 変形に伴う表面積の変化

う表面積を計算したところ、図 3.4 のような結果が得られた。(a)が Wulff Shape であり、(b), (c), (d)が本研究で得られたイメージクリスタル、(e)は立方八面体である。立方八面体(e)の表面積は、60 面体(d)よりも大きいことがわかる。すなわち、イメージクリスタルは、その内圧の上昇により、壁面の表面自由エネルギーが大きくなるように変形するが、一方でその表面積が小さくなるよう、より表面自由エネルギーの高い高次のファセット格子面が発現するのである。

(4)HIP により、ヘリウムを注入した UO_2 ペレットを用いて 1600 まで TMA による焼結試験を実施した結果、図 4.1 に示すように、1200 近傍から急激な試料の膨張が認められた。

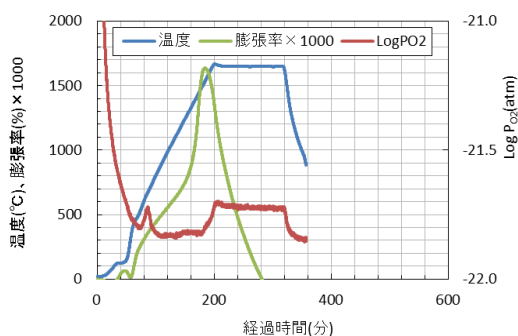


図 4.1 TMA を用いたヘリウム注入ペレットの焼結試験

この膨張は、熱処理に伴い、ヘリウムが析出した結果であると考えられる。図 4.1 は、昇温速度 9 /min. であるが、昇温速度 3 /min. の試験結果でも同様な異常な膨張が認められた。両者を比較すると、昇温速度が速い方が、膨張率は大きくなることが判明した。粒内のヘリウムは、FP ガスと同様に、加熱によ

り析出と再固溶を繰り返しながら粒界に至ると報告されている。昇温速度が大きい場合、粒内の拡散係数が急激に増加するため、拡散速度が速く、粒界のヘリウムアクティビティが大きくなるため、膨張率が大きくなる傾向があると考えられる。TMA 測定後の各試料を用いて、液浸法による密度測定を実施したところ、ヘリウムを注入しなかった標準ペレットでは、理論密度の約 97% まで焼結がすすんでいたのに対して、ヘリウム圧入試料では、約 94.5% (昇温速度 9 /min.), 約 95% (昇温速度 3 /min.) と、いずれも標準ペレットの密度を下回った。ペレットの密度は、炉心設計とも関連する重要なパラメータであり、再処理後の原料粉末や、更に MA を添加した粉末では、粉末の長期保存が燃料製造工程の品質管理に対して、問題となることが判明した。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 6 件)

芹澤 弘幸、松永 純治、芳賀 芳範
中島 邦久、櫻部 信司、岩井 孝、酸化物燃料中の He ガス挙動に関する研究 ()
析出したヘリウムによる組織変化 (共同研究) JAEA-Research 2011-025、査読有

J. Matsunaga, S. Kashibe, **H. Serizawa, K. Nakajima, T. Iwai, Y. Haga, Y. Ohishi, S. Yamanaka, Helium bubbles in UO_2 , proceedings of 1th ANFC in Osaka, 査読有**

J. Matsunaga, S. Kashibe, **H. Serizawa, Y. Ohishi, S. Yamanaka, Study on formation of helium bubbles in CeO_{2-x} , Proceedings of NUMAT2012, Hiroyuki Serizawa, Junji Matsunaga, Kunihisa Nakajima, Shinji Kashibe, Yoshiyuki Kaji, Variation in the surface morphology of polycrystalline UO_2 powder induced by helium precipitation, J. Asian Ceram. Soc. 1(2013)289-295.**

Hiroyuki Serizawa, Junji Matsunaga, Yoshinori Haga, Kunihisa Nakajima, Mitsuo Akabori, Tomohito Tsuru, Yoshiyuki Kaji, Shinji Kashibe, Yuji Ohisi, Shinsuke Yamanaka, Formation and Growth of Image Crystals by Helium Precipitation, Cryst. Growth Des., 13(2013)2815-2823.

M.-T. Suzuki, N. Magnani, P. M. Oppeneer, Microscopic theory of the insulating electronic ground states of actinide dioxides, AnO_2 ($An=U, Np, Pu, Am$ and Cm), Phys. Rev. B, 88(2013)195146-195160.

〔学会発表〕(計 6件)

松永純治、櫻部信司、芹澤弘幸、中島邦久、岩井孝、ヘリウム吸蔵 UO_2 の気泡スエリング、日本原子力学会、2011年9月19-22日、福岡県北九州市

松永純治、櫻部信司、芹澤弘幸、中島邦久、岩井孝、芳賀芳範、大石佑治、山中伸介、 UO_2 のヘリウム圧入によって形成されたネガティブクリスタル形状と内圧の関係、日本原子力学会、2012年9月11-21日、広島県東広島市

芹澤弘幸、二酸化ウラン中のネガティブクリスタルが拓く新しい科学、第7回高崎量子応用研究シンポジウム、2012年10月11-12日、群馬県高崎市

松永純治、櫻部信司、芹澤弘幸、大石佑治、山中伸介、酸化燃料におけるヘリウムバブル形成機構についての一考察、日本原子力学会、2013年3月26-28日、大阪府東大阪市

芹澤弘幸、大石佑治、芳賀芳範、山中伸介、都留智仁、加治芳行、松永純治、櫻部信司、イメージクリスタルの形状変化に影響する因子、日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム、2013年9月4-6日、長野県長野市

芹澤弘幸、大石佑治、芳賀芳範、山中伸介、都留智仁、加治芳行、松永純治、櫻部信司、セラミックス中に発生する形状制御可能なキャピティー; イメージクリスタル、国際セラミックス総合展 2013、2013年9月25-27日、東京都

〔図書〕(計 1件)

Hiroyuki Serizawa, Yuji Ohishi, Yoshiyuki Kaji, Shinsuke Yamanaka, FORMATION AND MORPHOLOGY OF UO_2 IMAGE CRYSTAL, New Research Trends of Fluorite-Based Oxide Materials: From Basic Chemistry and Materials Science to Engineering Applications (2014) in press

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芹澤弘幸 (SERIZAWA Hiroyuki)
独立行政法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門 原子力基礎工学
研究センター、研究員
研究者番号: 30355008

(2) 研究分担者

高野 公秀 (TAKANO Kimihide)
独立行政法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門 原子力基礎工学
研究センター、研究員
研究者番号: 40501367

(3) 研究分担者

岩井 孝 (IWAI Takashi)

独立行政法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門 原子力基礎工学
研究センター、研究員

研究者番号: 30355010

(4) 研究分担者

中島邦久 (NAKAJIMA Kunihisa)
独立行政法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門 原子力基礎工学
研究センター、研究員

研究者番号: 00355009

(5) 研究分担者

鈴木 通人 (SUZUKI Michito)
独立行政法人日本原子力研究開発機構
システム計算センター、研究員

研究者番号: 00355009

(6) 研究分担者

中村博樹 (NAKAMURA Hiroki)
独立行政法人日本原子力研究開発機構
システム計算センター、研究員

研究者番号: 40350483

(7) 研究分担者

町田昌彦 (MACHIDA Masahiko)
独立行政法人日本原子力研究開発機構
システム計算センター、研究員

研究者番号: 60360434

(8) 研究分担者

芳賀芳範 (HAGA Yoshinori)
独立行政法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門 先端基礎研究セ
ンター、研究員

研究者番号: 90354901

(9) 研究分担者

大澤崇人
独立行政法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門 量子ビーム応用
研究センター、研究員

研究者番号: 70414589

(10) 研究分担者

山中伸介 (YAMANAKA Shinsuke)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00166753

(11) 研究分担者

大石佑治 (OHISHI Yuji)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 20571558