

Study of The Hydride Fuel Target for Effective Transmutation of Minor Actinides (MAs)

Thermochemical Analysis of The Actinide Hydrides

マイナーアクチノイド消滅用水素化物燃料ターゲットに関する研究

バスキ アグン プジャント

I. 序論

問題点：

長半減期放射性廃棄物の管理はマイナーアクチノイド(Np、Am、Cm)と長半減期の核分裂生成物(Tc-99、I-129)によるものであり核分裂炉に関する問題点の一つである。しかし、分離、核変換により、天然ウランの放射性レベルにまで低減できる可能性がある。水素化物燃料を用いた効果的なマイナーアクチノイド変換の炉心コンセプトが提案されている。炉心においてターゲット内で熱中性子領域を作り、ターゲット内で豊富な熱中性子を得る。しかし、MA を炉心に装荷することにより照射時における炉心の安全特性に影響がある。

MA 含有水素化物燃料の熱力学的特性についてデータが乏しく、ターゲット物質系の決定には多くの時間とコスト、リスクなどの困難を伴う。

研究の重要性:

1. 水素化物燃料に要求される物質システムの相関係に熱力学的な理論的評価と考察を与える。
2. 実験的に決定される必要のある系に対しあらかじめ熱力学的特性評価を与える。
3. 合金、水素化物燃料の設計と製造において有用である。

研究の展望:

1. 利用可能な系(二元系)に基づくモデルを用いて熱力学的に Np-Zr-H、Pu-Zr-H、Ce-Zr-H の熱化学的特性の評価を行う。
2. Np-Zr、Np-H、Pu-Zr、Pu-H、Ce-Zr、Ce-H and Zr-H などの系より三元系の相図を計算する。
3. Np-Zr-H、Pu-Zr-H、Ce-Zr-H の三元系について実験的条件の決定を行う。
4. Ce-Zr-H に対する結果を実験的に評価する。
5. 利用可能な三元系のデータは無く、そのため三元系の特性評価は二元系のデータからのみ行う。
6. 計算結果は三元系の相図の等温断面と二元系の相図として表される。

II. 方法

- a. 関連する文献と研究のレビュー

b. 問題に耐える理論

水素化物

金属-水素の系は金属(固溶水素を含む可能性もある)と、気体、凝縮体あるいはそれらの界面に含まれる水素からなる。水素(気体水素)の熱力学的特性は P-C-T 曲線によって表される。水素がバルク内の格子間サイトに溶解すると格子膨張、規則-不規則転移、格子欠陥生成などが生じ、さらに温度と水素濃度の関数として相生成、相転移、表面偏析、表面再結合などが起こる。

格子間サイトの変化、安定性の拡大など金属間水素は金属水素化物の特徴を持ち、二元系水素化物や他の金属間化合物(準安定)への分解、表面偏析による水素との反応などの傾向がある。

熱力学的モデル

系の相平衡の計算、すなわち、平衡計算や相図や熱力学計算などにより系内のすべての相の生成 Gibbs エネルギーがわかる。複合系の熱力学的振る舞いを記述するデータベースは一元系や二元系に関する情報により導かれる。相図より得られる情報や熱測定、蒸気圧測定などの実験データを考慮し、最適化することで熱力学的パラメータは得られる。

溶解モデルは Np-Zr、Pu-Zr、Ce-Zr 二元系を用いている。格子間溶解モデルは Np-H、Pu-H、Ce-H、Zr-H などの二元系合金と Np-Zr-H、Pu-Zr-H、Ce-Zr-H などの三元系に応用される。

III. 結果

- A. Np-Zr、Np-H、Pu-Zr、Pu-H、Ce-Zr、Ce-H、Zr-H などの二元系の結果は計算値および実験値とよく一致した。すべての偏差は実験の誤差範囲内であった。
- B. Np-Zr-H、Pu-Zr-H、Ce-Zr-H などの三元系の結果はこのアブストラクトで報告する。

1. Np-Zr-H system

NpZrH 系システムは、システムの振る舞いが ZrH および NpH システムの両方の変化に依存することを示す。したがって、ジルコニウム水素化物およびネプツニウム水素化物の組成に対するネプツニウム又はネプツニウムジルコニウム固溶体の様々な相の影響を考慮に入れるべきである。等温領域は高温域で見られ、二元系 NpZr に加えられた水素が最初に Zr サイトを占有し、水素の大部分が、Np サイトではなく Zr サイトを占有することを示す。高温で、ZrH の解離圧力が NpH よりはるかに低いため、このシステムもジルコニウム水素システムの変形と見なされる可能性がある。したがって、ジルコニウム水素化物に対する様々なネプツニウムあるいはネプツニウム-ジルコニウムの影響は、主として三元系の相図の形に寄与する。温度を低下させると、ZrH および NpH 壁の両方に水素および水素化物が Zr

および Np サイトの両方を満たす傾向がある。また、したがって、ジルコニウム水素化物およびネプツニウム水素化物の両方上の様々なネプツニウムあるいはネプツニウムジルコニウムの影響は、三元系の形に寄与する。約 18-33at.% のネプツニウムを含む合金では、973K において、二相 $\alpha\text{Zr}+\beta\text{Zr}$ 領域は除去される。また、 βZr (β) 相にやや高い水素の可溶性があり、更なる水素の追加により、三元系 $\text{L-Np}+\beta\text{Zr}+\gamma$ の領域に達する。高水素濃度領域では、系はネプツニウム相がわずかに水素化すると共に、ジルコニウム-水素系の水素化が従う。これは、ベータ・ジルコニウム中の水素の可溶性と比較して、ネプツニウム中の水素の非常に小さな可溶性による。873 K では、単相 (β) は除去され、 $\text{Zr}+\beta\text{Zr}$ 領域のもう少し広い範囲が形成され、それは水素を追加することで γNp を備えた三元系を形成する。水素の追加は γNp サイト (それらは三元系の形の大部分に寄与する) を占有する。 $\text{Zr}+\beta\text{Zr}$ 領域は、更なる冷却で消滅し、金属間化合物 δ は、系に添加された水素の大部分が固溶するため、水素化に重要な役割を果たす。更なる、水素の添加は二元系の ZrH と NpH 系のサイドに水素化物を形成する。

2. Pu-Zr-H

PuZrH システムは、さらに ZrH および PuH システムの両方の変化に依存する振る舞いを示す。したがって、ジルコニウム水素化物およびプルトニウム水素化物の構成に対するプルトニウムかプルトニウムジルコニウム固溶体の様々な相の影響を考慮に入れる必要がある。等温領域は、二元系の PuZr に加えられた水素が Zr と Pu 両方のサイトを占有するだろうことを示す。しかしながら、高温で、水素は主としてプルトニウム・サイトではなくジルコニウム・サイトを占有する。これは ZrH の解離圧力 (それは PuH より著しく低い) による。等温領域は、さらに水素化により安定化した β 相が支配的に形成されることを示す。温度を低下させると、プルトニウムを 20at.% 未満を含んでいる合金の中では、ジルコニウム-水素の相図におけるプルトニウムの主な影響は、二相領域 ($\alpha\text{Zr}+\beta\text{Zr}$) の境界および単一相領域 βZr (β) を相図上の高水素濃度側にシフトさせることである。高水素濃度領域ではシステムが、ジルコニウム水素化物およびプルトニウム水素化物の両方を形成する傾向を持っている。

3. Ce-Zr-H

Ce-Zr-H システムの等温領域は、以前に議論された NpZrH および PuZrH システムとは異なる特徴を示す。 Ce-Zr-H は二元系の CeZr に加えられた水素は、最初にセリウム・サイトを占有し、そして、研究された温度範囲内では Ce-H の解離圧力が ZrH より著しく低いため、

Ce-Zr-H システムは、水素の大部分が、Zr サイトではなく Ce サイトを占有するだろうということを示す。低温でシステムは、セリウム水素系に支配され、高温では水素が両方の金属サイトに均等に分配される。高水素濃度領域では、システムが、セリウム水素化物およびジルコニウム水素化物の両方を形成する傾向を持っている。

IV. 結論

1. 7つの二元系における計算値と実験値の整合性はよく、全ての偏差は実験の誤差範囲内だった。
2. 三元系の計算により二元系から予想されたようによい結果を得た。
3. Np-Zr-H、Pu-Zr-H系ではNp、PuサイトではなくZrサイトを占有し、Ce-Zr-H系では水素はまずCeサイトを占有した。
4. 水素化により3つの三元系は二元系から水素化物を生成することがわかった。これは二相の水素化物領域と三相の領域が2つの水素化物と1つの飽和した水素化物からなるように三相領域に入る。
5. Np-Zr-H と Pu-Zr-H 系において、水素化により安定化したベータ相が高温で形成され大量の水素を吸蔵する。この特徴は Ce-Zr-H 系では見られない。
6. 計算結果は水素化物燃料製造の設計において有用であると言えよう

V. 参考文献

- [1] Y. Kondo, T. Takizuka, JAERI-M-94-067 (1994).
- [2] T. Sanda, et al., Proc. GLOBAL'97, Int. Conf., Oct. 5-10, Yokohama, Japan (1997), p.326
- [3] M. Yamawaki, et al., J. Alloys and Compounds 271-273 (1998) p. 530-533.
- [4] K. Fujimura, M. Yamawaki, et al., Proc. GLOBAL'99 (1999).
- [5] L. Schlapbach, in Hydrogen in Intermetallic Compounds I, edited by L. Schlapbach, Springer-Verlag Berlin, 1988, Chap. I.
- [6] I. Ansara, T.G. Chart, et al., CALPHAD, 21 (1997) 171-218.
- [7] Arthur D. Pelton, Milton Blander, et al, CALPHAD, 21 (1997) 155-170.
- [8] G. Cacciamani, Y.A. Chang, G. Grimval, et al., CALPHAD, 21 (1997) 220-246.
- [9] B. Sundman, J. Agren, J. Phys. Chem. Solids 42 (1981) 297.
- [10] M. Hillert, L.I. Staffanson, Acta Chem. Scand. 24 (1970) 3618.