

分子動力学法による溶融 UO₂ の輸送性質シミュレーション

80021211 伊藤 拓之 指導教員 長坂 雄次

1. 緒言

UO₂ は原子炉の核燃料として用いられるが、より安全な原子炉の設計や事故評価の予測精度を向上させるため、溶融の UO₂ の熱物性値が必要となる。特に核燃料の UO₂ のみならず、炉心までもが溶けた炉心溶融物(コリウム)を想定して設計評価を行う必要がある。しかし、コリウム並びに UO₂ の熱物性値のデータは乏しく、また物質の性質上放射性・高温下での実験は危険を伴い、困難である。そこで分子シミュレーションを用いて熱物性値を推測することは非常に有用であると考えられる。本研究ではコリウムの各種熱物性値の算出を最終目的とし、本報告ではコリウムの主要な構成物質である UO₂ について分子間ポテンシャルを検討し、輸送性質の結果を得た。

2. 従来研究

UO₂ の分子動力学シミュレーションは過去に十数件報告されているが、溶融状態の研究例はほとんどない。他方溶融 UO₂ の実験による物性値測定に関しては、測定者間に大きな相違がある。例えば、粘性率について Tasi ら[1]の測定では Woodley[2]に対して 2 倍程度の違いがあり、信頼できる測定値があるとは言い難い。また熱伝導率については溶融状態で Tasman[3]は 2 W/m·K 程度の測定結果を得ているが、Kim ら[4]は熱拡散率の測定から 11W/m·K 程度としている。このように溶融 UO₂ の輸送性質の測定データは極めて不十分であり、分子シミュレーションによる計算の意義は大きい。

3. 分子動力学計算

分子間ポテンシャルの決定には、従来の固体 UO₂ の分子動力学研究を参考とした。Motoyama ら[5]は BMH ポテンシャルを採用し、Yamada ら[6]は部分イオン性 2 体ポテンシャルを用いている。BMH ポテンシャルについては高温下の U-O 間で分子同士が近接しすぎて、重なりが生じてしまうという不都合が生じた。一方部分イオン性 2 体ポテンシャルでは高温下での分子同士の重なりが回避できた。本研究では、イオン *i* と *j* が距離 *r* 離れているときの 2 体相互ポテンシャル関数 $\phi_{ij}(r)$ には部分イオン性 2 体ポテンシャル式(1)[7]を用いた。

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{ij} [\exp\{-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)\} - 2 \exp\{-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)\}] \quad (1)$$

(1)式の第 1 項はクーロン力の相互作用を示す。クーロン項は長距離まで力を及ぼすので Ewald 法を用いて計算した。第 2 項は近接反発相互作用を示す。第 3 項は双極子-双極子作用を示す。第 4 項は共有結合ポテンシャル項(Morse 項)を示す。

表 1 本計算における(1)式中のポテンシャルパラメータ

Ion	Z _i	a _i	b _i	c _i
U	2.4	1.659	0.160	0
O	-1.2	1.926	0.160	20

for U - O pairs $D_{ij}=18.0$, $\beta_{ij}=1.25$, $r_{ij}^*=2.369$
for U - U pairs and O - O pairs nothing

表 1 に本研究で用いた UO₂ の部分イオン性 2 体ポテンシャルのパラメータを示す。ポテンシャルパラメータについては Yamada ら[6]のパラメータを用いた。

計算方法としては NVE 一定の平衡分子動力学法(平衡 MD)を用いた。基本セル内に U を 108 個、O を 216 個配置し、周期境界条件を用いて計算した。運動方程式は Velocity Verlet 法により数値積分し、粒子の位置、速度の時間軌跡を求めた。数値積分における時間刻みは 1fs として、目的温度で 40000 step 計算し、15000 step のアイドリング時間の後、以後平衡状態として 100000 step 計算を行った。この際の目的温度一定として計算するにはスケールリング則を用いて温度を一定に保った。その後の計算では温度調節はかけないで、NVE 一定を保った。融解させる方法については、融点以上の目的温度で 40000 step 計算することで、融解状態を作った。融解状態の確認については平均 2 乗変位(MSD)と動径分布関数(RDF)を用いて確認した(図 1)が、平均 2 乗変位からは溶融していると考えられるが、動径分布関数については十分に液体状態を示すものとはならなかった。

この計算に用いる溶融 UO₂ の密度は、Fink[8]による密度の実験データに基づく相関式(2)を用いた。

$$\rho(T) = 8860 - 0.9425 \cdot (T - 3120) \quad (\text{g/cm}^3) \quad (2)$$

4. 輸送性質計算手法の検討

平衡 MD 法で輸送係数を算出するには、力学量 *Q* の平均 2 乗変位(MSD)と時間 *t* の勾配から求める Einstein 式(3)と *Q* の時間微分の自己相関関数(ACF)を積分することで求める Green-Kubo 式(4)の 2 つの手法がある。

$$K = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle [Q(t) - Q(0)]^2 \rangle \quad (3)$$

$$K = \int_0^\infty \langle \dot{Q}(t) \cdot \dot{Q}(0) \rangle dt \quad (4)$$

上式における一般的な力学量 *K*, *Q* は、自己拡散係数 *D*, 粘性率, 熱伝導率 には下式のように表される。

$$K = D \quad Q(t) = x_i(t) \quad (5)$$

$$K = V k_B T \eta \quad Q(t) = m \sum_{i=1}^N \dot{x}_i(t) y_i(t) \quad (6)$$

$$K = V k_B T^2 \lambda \quad Q(t) = \sum_{i=1}^N x_i(t) E_i(t) \quad (7)$$

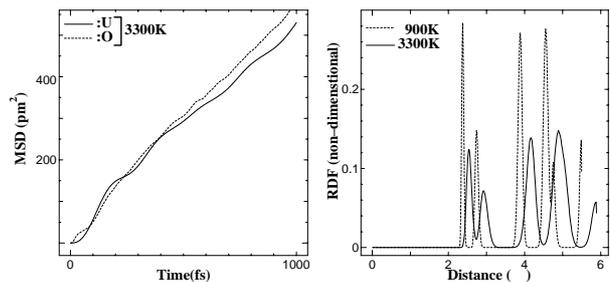


図 1 溶融状態の確認(平均 2 乗変位と動径分布関数)

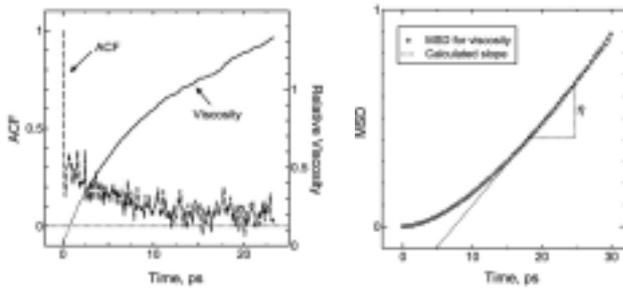


図2 輸送係数の2種類の計算方法

自己拡散係数において Einstein 式(3)を用い、 Q の MSD と t の勾配から計算することができるが、粘性率や熱伝導率については MSD と t の関係で傾きを求めることができなかった。

また Green-Kubo 式では図2左のように ACF が 0 近傍で変動し収束しないことから積分範囲の打ち切りが必要となる。しかし、積分範囲の取り方によって粘性率は大きく変化することがわかる。

そこで積分範囲によるあいまいさが少ない Einstein 式(3)の Q を時間微分の形であらわした Generalized Einstein 式(8)[9]を検討した。図2右に示すように Q の MSD と時間 t の勾配はほぼ直線となり、勾配を計算する範囲による計算結果の違いは少なく、本研究では Generalized Einstein 式(8)を用いた。

$$K = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \left\langle \left| \int_0^t \dot{Q}(t') dt' \right|^2 \right\rangle \quad (8)$$

5. 結果および考察

【粘性率】

上記の手法に従って、それぞれ 3150K, 3200K, 3300K, 3500K における粘性率の計算結果を図3に示した。図中の Tasi and Olander [1]および Woodley [2]のデータはいずれも Oscillating cup viscometer 法による実験値である。

今回の計算結果には温度依存性は見られず、ばらついたものの実験値と同オーダーで計算することができた。具体的には 3150K, 3300K については Woodley の測定結果と 20%程度の偏差で計算され、他方 3200K については Tasi らの測定結果の範囲内で計算された。このことは実験結果同様得られた結果にばらつきはあるものの、粘性率が融融状態で 3~9mPa·s 程度であることが示された。また本研究では実験データの無い 3500K での粘性率も計算することができた。

【熱伝導率】

熱伝導率についても 3150K, 3200K, 3300K, 3500K における計算結果を図4に示した。図中の Kim [4]のデータは Periodic heat flow 法による実験値であり、熱伝導率は 11W/m·K であった。Tasman [3]のデータは Melting front 法による実験値であり、2.5W/m·K と測定されている。

Kim の実験結果は高温・高圧下の実験では対流による影響・ふく射による影響が顕著なため、熱伝導率は大きく測定され、かつ温度が高いほどその影響が大きくなり、正の温度依存性を示したと推察される。

本研究の計算結果は Tasman の実験結果に比べて 3 分の 1 程度と低く計算されたが、実験結果と同様に温度依存性は負の勾配を示した。

6. 今後の課題

融融 UO_2 の輸送係数について今回始めて計算できたが、最大の問題点は実際に融融状態が生成されているかである。これを確かめるため、動径分布関数を求めたが、液体状態を示

す分布は見られず、完全に溶け切っている状態ではないことがわかった。他の MD の研究例[5]でも実際の融点では溶融しないと報告されており、融点付近で完全に溶融している状態での粘性率および熱伝導率の計算が必要である。これはポテンシャル関数設定の仕方の問題であり、さらなる検討が必要である。また Ewald 法について収束関数を換えた Bernu によるクーロン項の計算方法についてもさらに検討することが必要となる。

7. 参考文献

- [1] H. C. Tsai, D. R. Olander: *J. Nucl. Mater.* **44** (1972) 83 - 86.
- [2] R. E. Woodley: *J. Nucl. Mater.* **50** (1974) 103 - 106.
- [3] H. A. Tasman, D. Pel, J. Richter, H. E. Schmidt: *High Temp. - High Pressures* **15** (1983) 419 - 431.
- [4] C.S. Kim, R.A. Haley, J. Fischer, M.G. Chasanov, L. Leibowitz: *Proc. 7th Thermophys. Props.* (ASME 1977) 338 - 343.
- [5] S. Motoyama, Y. Ichikawa, Y. Hiwatari, A. Oe: *Phys. Rev. B* **60** (1999) 292 - 299.
- [6] K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka: *J. Alloys & Compounds* **307** (2000) 10 - 16.
- [7] K. Kawamura, K. Hirao: "Material Design using Personal Computer", Shokabo, Tokyo (1994) p. 54.
- [8] J. K. Fink: *J. Nucl. Mater.* **279** (2000) 1 - 18.
- [9] N. Kumasaka and Y. Nagasaka: *High Temp. - High Pressures* **33** (2001) 311 - 317.

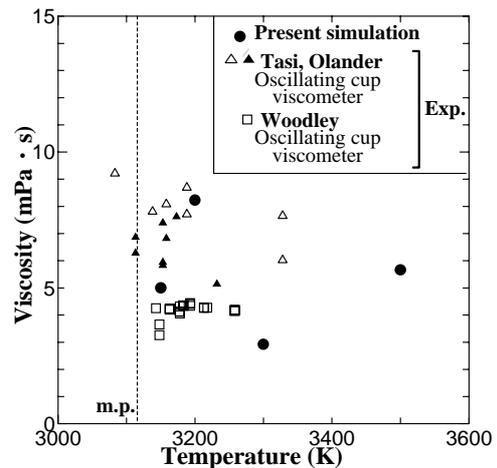


図3 融融 UO_2 の粘性率の計算結果

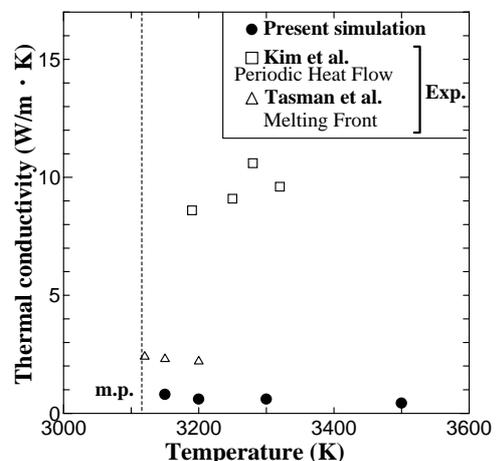


図4 融融 UO_2 の熱伝導率の計算結果