

分子動力学法を用いた炉心溶融物の熱物性値シミュレーションに関する研究

Molecular Dynamics Simulation for the Thermophysical Properties of Molten Corium

80221935 片平昌宏 (Masahiro Katahira)

Supervisor 長坂雄次 (Yuji Nagasaka)

1. 緒言

エネルギー資源として原子力の重要性が増す中、より安全な原子炉が必要となっている。原子炉の熱流体設計の際には炉心溶融物（コリウム）の熱物性値が必要となる。しかし、高温高圧下での放射性物質の実験は極めて困難である。二酸化ウラン（ UO_2 ）は核燃料として用いられ、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）は燃料棒被覆材料であるジルカロイの酸化によって生成される物質である。これらは炉心溶融物の大半を占める成分でありながら、公開されている熔融状態における熱物性値の実験データは非常に乏しく、信頼性の高い熱物性値がない。本研究では、熔融 UO_2 、 ZrO_2 、および（ U-Zr ） O_2 などの炉心溶融物の熱物性値を分子動力学法（MD法）を用いて評価した。

2. 分子間モデル

UO_2 や ZrO_2 などの酸化物は、 NaCl に代表されるような単純なイオン結合ではない。酸化物のポテンシャルとして剛体イオンポテンシャルと部分イオン性ポテンシャルが提案されている。本研究では、イオンの帯電状態を60%の部分電荷として、共有結合をMorse項でモデル化した部分イオン性ポテンシャル [1, 2] を採用した。

$$\phi(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{ij} \{ \exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_0)] + 2 \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_0)] \} \quad (1)$$

ϕ_{ij} : Potential energy [J], $Z_{i,j}$: Ionic charge, e : Elementary charge [C], ϵ_0 : Electric constant [$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$], r_{ij} : Interatomic distance [m], (f_0 , $\sigma_{i,j}$, $b_{i,j}$, $c_{i,j}$, D_{ij} , β_{ij} , r_0): Potential parameters.

3. 計算方法

3.1 NPT アンサンブルによる密度の決定

NVE一定の計算で輸送係数を求める際には体積を設定する必要があるが、 ZrO_2 のように液体の密度の実測データがなく、熔融状態をシミュレートするにあたり体積の設定ができない物質がある。本研究では圧力、温度一定のNPTアンサンブルを実測データのない物質に適用することで、その密度を算出することを試みた。圧力制御はAnderson法、温度制御はNosé法を用いた。

3.2 イオン性分子の輸送係数算出の原理

MD法で一般的に用いられるEwald法を、Coulomb力のような遠距離まで働く分子間の相互作用の計算に適用すると、輸送係数算出の表式に含まれる角度項の計算ができない。本計算ではCoulomb力の計算方法として、(2)式で示される、Wolfら [3] による、電荷の中和によってCoulomb力を短距離で打ち切る方法を採用した。Coulomb力を短距離で打ち切ることができるため角度項が計算でき、通常の二体ポテンシャルと同じ方法で輸送係数を算出することが可能となった。

$$\Phi_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \left[\frac{\text{erfc}(\kappa r_{ij})}{r_{ij}} - \lim_{r_{ij} \rightarrow r_c} \frac{\text{erfc}(\kappa r_{ij})}{r_{ij}} \right] Z_i Z_j - \left(\frac{\text{erfc}(\kappa r_c)}{2r_c} + \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \right) Z_i^2 \right\} \quad (2)$$

Φ_i : Potential energy [J], N : Number of ions, κ : Convergence constant [m^{-1}]

粘性率 η と熱伝導率 λ の算出にはGreen-Kubo式を用いた。粘性率は応力テンソル τ_{xy} の相関関数から、熱伝導率はエネルギー流 J_{ex} の相関関数から求まる。なお、 UO_2 のような電気伝導性のある液体では各イオンの電位勾配による熱伝導を考慮しなければならないため、イオンの相互拡散流 J_{ex} を用いた式を適用した。

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty \langle \tau_{xy}(t) \tau_{xy}(0) \rangle dt \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{1}{k_B T^2} \left(L_{ee} - \frac{L_{ze}^2}{L_{zz}} \right) \quad (4)$$

$$L_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \int_0^\infty \langle J_{\alpha x}(t) J_{\beta x}(t) \rangle dt \quad (5)$$

V : System volume [m^3], k_B : Boltzmann constant [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$], T : Temperature [K], t : Time [s], $L_{\alpha\beta}$: Integral of the energy or inter diffusion flux correlation function [$\text{J}^2\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]

4. 結果および考察

4.1 UO_2 の輸送係数

上記の手法を用いて、 UO_2 の輸送係数を算出した。計算条件として、724個のイオンで周期境界条件を用いて、数値積分法はVelocity Verlet法で時間刻みを2 fsとし、20 ps間の温度調節の後に800 ps間のNVE一定の計算を行った。

輸送係数の算出結果を過去の実測値と比較してFig. 1に示す。粘性率は緩やかな負の温度依存性を確認し、液相の熱伝導率では固体より低い値が妥当であることをMD法で示した。本計算では従来の実験では不可能であった、広範囲な温度域での輸送係数を求めることができた。

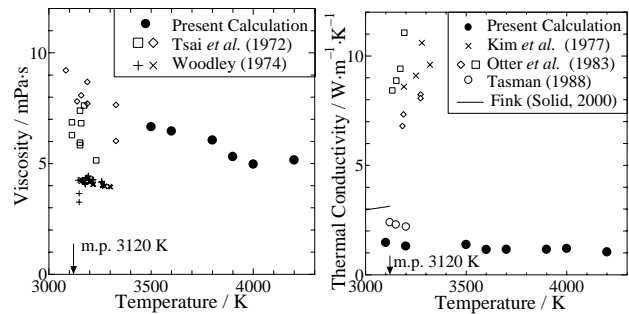


Fig. 1 Viscosity and thermal conductivity of molten UO_2 calculated by NVE ensemble. The system was melted over 3500 K.

4.2 NPTアンサンブルによる溶融ZrO₂の密度の算出

ZrO₂の密度をNPTアンサンブルで計算を行った。最初の20 ps間は体積一定で温度制御のみを行い、以降の80 psは0.1 MPaの圧力制御を行い、定常状態として計算した。

300~4200 Kの密度を算出した結果をFig. 2に示す。溶融状態の実験データがないため比較はできないが、低温域で計算された密度は推奨値より10%程度大きいことがわかる。また、3500 Kにおいて相変化に伴うステップ状の密度変化が確認され、平均二乗変位から系が溶融状態であることを確認した。しかし、密度変化が起きた温度は融点の推奨値である2963 Kと比べて500 K大きく、これらの原因は分子間モデルが液相に対応されていないためであると考えられる。

4.3 UO₂-ZrO₂の輸送係数の組成依存性

UO₂の場合と同様の手法を用い、UO₂-ZrO₂混合状態の輸送係数を算出した。初期状態として、カチオンのUとZrが均一に分布するように配置し、混合状態の密度はUO₂とZrO₂の密度のモル分率による平均値を用いた。なお、UO₂の密度はFinkが提唱する推奨値 [4] を、ZrO₂の密度はNPTアンサンブルによる計算結果を用いた。なお、O-Oの相互作用はYamadaら [1] によるポテンシャルを採用した。

まず、溶融状態の確認として、UO₂-ZrO₂の組成比が50:50における各イオンの軌跡を観察した結果をFig. 3に示す。カチオン、アニオン共に衝突を繰り返しながら拡散する挙動から、系が溶融状態であることを確認した。なお、溶融状態はどの組成比でも確認できた。

溶融状態における粘性率および熱伝導率の組成依存性を、コリウム100 (C-100) の実測値 [5] と比較してFig. 4, 5に示す。C-100におけるZrO₂ 38%の組成では、実測値と同程度の輸送係数が算出され、粘性率は下に凸、熱伝導率は上に凸の組成依存性が観察された。組成依存性については、現在のところ評価はできないが、本研究では分子動力学法を用いることにより、実験では求められていなかったコリウムの熱物性値の組成比依存性を求めることができた。

5. 結言

- NPT アンサンブルを用いることにより、実験値の存在しない温度域の密度を算出することが可能となった。
- Coulomb力を短距離で打ち切る方法を採用することによって、UO₂や (U-Zr)O₂などの輸送係数を算出し、非常に広範囲の温度依存性、組成比依存性を求めた。
- 溶融状態を再現するために適した分子間モデルを新たに設計する必要がある。

参考文献

- [1] K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, *J. Alloys Comp.* **31**, 104 (2000).
- [2] K. Suzuki, M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, H. Takaba, A. Fahmi, A. Chatterjee, K. Teraishi and A. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.* **73** (11), 1502 (1998).
- [3] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot and J. Eggebrecht, *J. Chem. Phys.* **110** (17), 8254 (1999).
- [4] J. K. Fink, *J. Nucl. Mater.* **279**, 1 (2000).
- [5] V. G. Asmolov, V. F. Strizhov and Yu. G. Degaltsev (Ed.), *RASPLAV final report, Behaviour of the corium molten pool under external cooling*, (Russian research centre, Kurchatov institute, 1999).

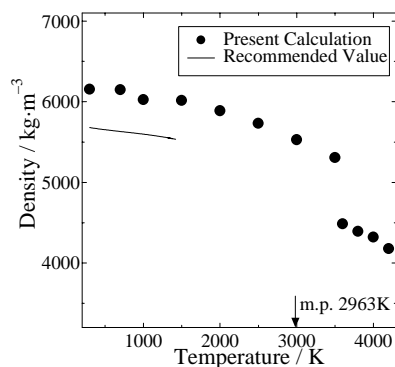


Fig. 2 Density of ZrO₂ calculated by NPT ensemble.

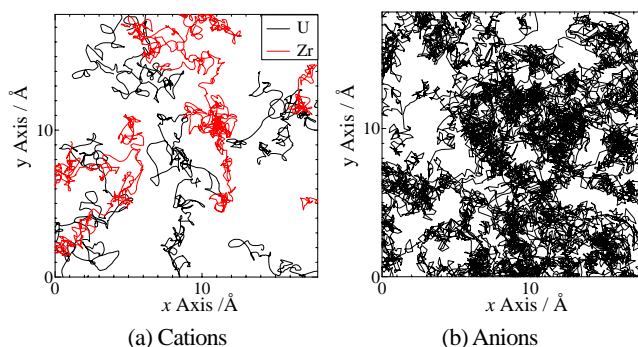


Fig. 3 Trace of the movements of (U_{0.5}Zr_{0.5})O₂ at 4000 K (10 ps).

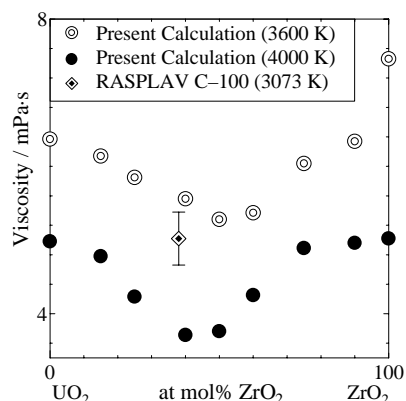


Fig. 4 Composition dependence of viscosity of binary UO₂-ZrO₂ system at 3600 K and 4000 K, which is calculated by NVE ensemble.

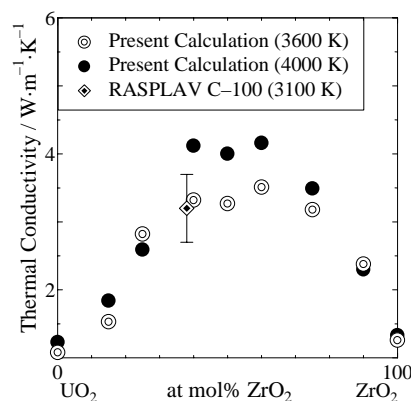


Fig. 5 Composition dependence of thermal conductivity of binary UO₂-ZrO₂ system at 3600 K and 4000 K, which is calculated by NVE ensemble.