アルカリ金属またはアルカリ土類金属とモリブデンからなる 複合酸化物の熱伝導率解析

黒崎 健^{1,*}, 田中 康介², 逢坂 正彦², 徳島 二之¹,
儀間 大充¹, 牟田 浩明¹, 宇埜 正美³, 山中 伸介^{1,3}

Thermal Conductivity Analysis of the Complex Oxides Composed of Alkali or Alkaline-Earth Metals and Molybdenum

Ken KUROSAKI^{1,*}, Kosuke TANAKA², Masahiko OSAKA², Kazuyuki TOKUSHIMA¹,
Hiromichi GIMA¹, Hiroaki MUTA¹, Masayoshi UNO³ and Shinsuke YAMANAKA^{1,3}

¹Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871, Japan

²Japan Atomic Energy Agency, 4002 Narita-cho, Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki 311-1393, Japan

³Research Institute of Nuclear Engineering, Fukui University, 3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910-8507, Japan

(Received April 7, 2009 and accepted in revised form October 23, 2009)

It is important to understand the behavior of fission products (FPs) for the evaluation of fuel performance. For example, in high-burnup oxide fuels, some FPs dissolve in the fuel matrix and others form oxide or metallic inclusions, which would affect the physical and chemical properties of the fuels. Here, we investigated the thermal conductivity (λ) of oxide inclusions; in particular, we focused on Cs–Mo–O and (Sr or Ba)–Mo–O ternary systems. The λ value of Cs_2MoO_4 is quite low (around $0.6 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 300 K) compared with that of UO_2 (around $8.5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 300 K). In addition, we found that the λ value of (Sr or Ba) MoO_3 is approximately 10 times higher than that of (Sr or Ba) MoO_4 . This high λ value of (Sr or Ba) MoO_3 is due to not only a high electronic contribution but also an intrinsically high lattice thermal conductivity (λ_{lat}). This high λ_{lat} could be explained using the general lattice thermal conductivity theory; that is, a strong interatomic bonding within a simple crystal structure is realized in (Sr or Ba) MoO_3 , leading to an exceptionally high λ_{lat} compared with that of (Sr or Ba) MoO_4 .

KEYWORDS: thermal conductivity, fission product, alkali metal, alkaline-earth metal, molybdenum, Cs_2MoO_4 , SrMoO_3 , BaMoO_3 , SrMoO_4 , BaMoO_4

I. はじめに

次世代の高速増殖炉サイクルシステムの有力な候補の一つに、ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料をナトリウム冷却高速炉で使用する概念があるが、これを成立させるためには、製造・燃焼・再処理といった様々な場面における燃料の挙動を明確にする必要がある。燃焼下における高速炉燃料ペレットの径方向の温度分布は、燃料仕様や出力、照射期間等の条件により異なるが、一般に、燃料ペレット中心部で2,273 K (2,000 °C) を超え、外周部では873 ~ 1,073 K (600 ~ 800 °C) とされており、径方向の温度勾配は

4,000 K/cm と非常に大きい¹⁾。特に、高燃焼度下においては、多種多様な核分裂生成物 (Fission Product: FP) が上記温度勾配に沿って移動・蓄積し、燃料内で様々な化学形態を取ることで、燃料ペレットの各種物性に大きな影響を与えることが知られている。

燃料中に存在する固体状 FP は、取り得る形態によって以下の3つのグループに分類できる^{2,3)}。

- ① 酸化物燃料母材と固溶体を形成する希土類元素やジルコニウム等
- ② 酸化物となるが酸化物燃料母材と固溶体を形成しないで析出相として存在するアルカリ金属、アルカリ土類金属、ジルコニウム、モリブデン等
- ③ 金属析出相として存在するモリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム等

これまでに、これらの固体状 FP の蓄積が燃料ペレット

¹ 大阪大学 大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻

² 日本原子力研究開発機構

³ 福井大学 附属国際原子力工学研究所

* Corresponding author, E-mail: kurosaki@see.eng.osaka-u.ac.jp

の物性に与える影響を明らかにすべく、代表的な組成の模擬燃料やFP化合物が作製され、各種物性が評価されている。例えば、①のグループにおいては、(U, Ce, M)O₂ (M=Nd or Zr)や(U, Ce, Pr, Nd)O₂について、燃料の熱物性・機械的特性に及ぼすネオジムやジルコニウムの添加効果が定量的に評価されている^{4~6)}。また、(U, Pu, M)O₂ (M=Nd or Eu)や(U, M)O₂ (M=Nd, Sm, or Eu)についても、熱伝導率に及ぼす希土類元素の添加効果が詳細に調べられている^{7,8)}。②のグループにおいては、FPやアクチノイド元素を含有する多種多様な酸化物相について、各種物性が系統的に研究されている^{9~11)}。③のグループにおいては、種々の組成のMo-Ru-Rh-Pd合金が作製され、熱伝導率やヤング率の組成依存性が評価されている¹²⁾。

今回の研究対象の1つであるアルカリ土類金属系のFPの多くは、ジルコニウムやウランとともにペロプスカイト型酸化物：(Sr, Ba)(Zr, U)O₃の化学形態で存在することが知られているため、過去の研究はSrZrO₃やBaUO₃といったペロプスカイト型酸化物を対象としたものがほとんどであった。一方、モリブデンに関しては、前述のとおり大部分は白金族元素と合金化した金属析出相として存在する。しかしながら、最近の大幅高燃焼度高速炉燃料の照射後試験の結果から、燃料ペレットと被覆管のギャップ部分にバリウムとモリブデンの共存領域が確認されており、部分的ではあるものの、照射下においてアルカリ土類金属とモリブデンからなる複合酸化物の生成が示唆されている¹³⁾。また、アルカリ土類金属のみならず、アルカリ金属(セシウム等)に関しても、燃料ペレットと被覆管のギャップ部分において、Cs-Mo-O系の複合酸化物の生成が確認されている^{13,14)}。このように、モリブデンの一部は、アルカリ金属やアルカリ土類金属系のFPと反応することで複合酸化物を形成し、燃料ペレットの様々な領域に種々の化学形態で存在する。したがって、モリブデンと白金族元素から構成される金属析出相のみならず、モリブデン含有複合酸化物についても、挙動と物性を把握することの重要性は極めて高い。

そこで本研究において、これまでにほとんど報告例のないアルカリ金属またはアルカリ土類金属とモリブデンからなる複合酸化物に焦点を絞り、熱伝導率を中心とする物性評価を実施することにした。具体的には、Cs₂MoO₄、SrMoO₄、BaMoO₄の3種類の酸化物について、高密度の焼結体試料を準備し、レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定から熱伝導率を算出した。得られた結果を、すでに報告されているSrMoO₃とBaMoO₃についての結果^{9,10)}と比較した。特に、SrMoO₃、BaMoO₃、SrMoO₄、BaMoO₄の4種類の複合酸化物に関しては、熱伝導率の大小関係を、電気的キャリアの寄与と格子熱伝導率の一般式の両面から考察した。

II. 実験方法

Cs₂MoO₄、SrMoO₄、BaMoO₄の3種類の複合酸化物について、高密度多結晶試料を作製した。ここで、SrMoO₃、BaMoO₃、SrMoO₄、BaMoO₄の4種類の複合酸化物については、以降、SrMoO₃とBaMoO₃を113型酸化物、SrMoO₄とBaMoO₄を114型酸化物と称する。Cs₂MoO₄は、粉末状試料を三津和化学薬品㈱より購入した。114型酸化物は、粉末状試料をフルウチ化学㈱より購入した。購入した試薬の純度は、Cs₂MoO₄が99%、SrMoO₄とBaMoO₄が99.9%であった。なお、113型酸化物は、114型酸化物を1,523 K、4%水素含有アルゴンガス気流下で還元して作製される^{9,10)}。Cs₂MoO₄と114型酸化物の高密度のバルク状試料は、放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering : SPS)により得た。SPSとは、圧粉体粒子間隙にパルス状大電流を投入し、火花放電現象により瞬時に発生する放電プラズマの高エネルギーを利用して低温・短時間で緻密な焼結体を得る焼結法である。造粒等の前処理を必要とせず、難焼結性の試料についても容易に理論密度に近い高密度試料が得られるという特徴を有する。実際、種々の難焼結性窒化物についてSPSを施した結果、理論密度の90%以上の高密度試料が得られたとの報告もある¹⁵⁾。今回は、それぞれの酸化物粉末をカーボン製のダイスに充填し、Cs₂MoO₄については873 Kで保持時間ゼロ、114型酸化物については1,073 Kで10分間、アルゴン雰囲気下でSPSを施した。114型酸化物については、SPS中に欠損した酸素を補償するために、SPS後1,073 Kで10時間、空気中で熱処理を施した。

得られた試料の相状態を、X線回折(X-ray Diffraction : XRD)、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)観察、エネルギー分散型X線分光分析(Energy Dispersive X-ray Analysis : EDX)により同定した。試料の密度は、寸法と重量より算出した。なお、Cs₂MoO₄に関しては、高温下における安定性を評価するため、大気中において室温から融点直上の温度範囲でTG-DTA(Thermogravimetry : 熱重量測定-Differential Thermal Analysis : 示差熱分析)分析を実施した。なお、SEM/EDX分析は、SPS後に得られたバルク試料に対して実施した。

SPS後に得られた試料を切断・研磨して各種物性測定に適した形状に加工した後、レーザーフラッシュ法により熱拡散率を測定した。熱拡散率(α)、密度(d)、比熱(C_p)のデータから、熱伝導率(λ)を以下の関係式より算出した。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot d \quad (1)$$

それぞれの複合酸化物の比熱は、公開されているデータベース¹⁶⁾より引用した。なお、熱伝導率は室温から800 K付近までの温度範囲で評価した。

114型酸化物に関しては、超音波パルスエコー法による音速測定を実施した。試料中を流れる音速(縦波音速 : v_l

と横波音速： v_s)と結晶学的性質(単位格子当たりの原子数： N と格子体積： V)をもとに、デバイ温度(θ)を以下の関係式より算出した。

$$\theta = \left(\frac{h}{k_B} \right) \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} v_{ave} \quad (2)$$

$$v_{ave} = \left(\frac{1}{3} \left[\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_s^3} \right] \right)^{-1/3} \quad (3)$$

ここで、 h はプランク定数、 k_B はボルツマン定数、 v_{ave} は平均音速である。

なお、 Cs_2MoO_4 に関しては、試料の吸湿性が高かったため、粉末調整作業、切断・研磨作業、密度測定は、すべて乾燥空気を満たしたグローブボックス内で行っている。熱拡散率測定に関しては、グローブボックス内で所定の試料をビニールパック内に封入し、測定の直前に開封して極力試料の吸湿を避ける努力をした。また粉末 XRD 測定に際しては、試料をエポキシ樹脂と混合させ、外界との接触を極力避ける工夫を施した。グローブボックス内で Cs_2MoO_4 粉末とエポキシ樹脂を混合して得た混合物を所定のプレート上に設置したものを、XRD 分析用の測定試料とした。

III. 結 果

SPS 前後の Cs_2MoO_4 試料の XRD パターンを、過去に報告されているピーク位置¹⁷⁾とともに **Fig. 1** に示す。参考のため、エポキシ樹脂の XRD パターンも示す。SPS 前後の試料において、低角度側で XRD パターンのベースラインに勾配が確認できるが、これらはエポキシ樹脂によるものである。SPS 前の試料においては、 Cs_2MoO_4 のピークに加えていくつかの不純物ピークが存在するが、SPS 後のパターンには確認できない。これらの不純物ピークは、Cs の水和物等によるものであり、試料購入・開封後の保管時に試料が吸湿したため生じたものと考えられる。市販の Cs_2MoO_4 粉末に SPS を施した結果、粉末試料がバルク状に固化されるとともに保管時に生じた不純物相が除去され、 Cs_2MoO_4 単相試料が合成できた。

SPS 後の Cs_2MoO_4 の XRD パターンより、格子定数を算出した。格子定数の値と試料密度を、**Table 1** に示す。 Cs_2MoO_4 は斜方晶相から六方晶相に 841.3 K で相変態することが報告されているが^{18,19)}、今回得られた試料の結晶構造は低温相の斜方晶相であった。現時点において、相変態温度以上の 873 K で SPS を施したにも関わらず、低温相である斜方晶相が得られていること理由は不明ではあるが、SPS の保持時間がゼロであり極めて短時間で焼結が施されたことが 1 つの要因として考えられる。また、本研究で得られた試料の格子定数の値は、過去に報告されている値²⁰⁾と一致していた。SPS 後の試料の密度は、格子定数から算出した理論密度の 94.9% であった。SPS により理論密度の約 95% という高密度試料の作製に成功した。

Fig. 1 XRD patterns of the Cs_2MoO_4 samples before and after the SPS, together with the peak position reported in Ref. 17)

Table 1 Crystallographic data and density of the Cs_2MoO_4 sample prepared by SPS

Crystal system	Orthorhombic	
Lattice parameter ^{a)}	a (nm)	0.6563 [0.6551]
	b (nm)	1.1618 [1.1586]
	c (nm)	0.8514 [0.8499]
Theoretical density	(g cm^{-3})	4.36
Measured density	(g cm^{-3})	4.13
Relative density	(%T.D.)	94.9

^{a)} The literature values²⁰⁾ are also shown in brackets.

Cs_2MoO_4 に対して実施した TG-DTA 分析結果を、**Fig. 2** に示す。DTA カーブにおいて、841 K に吸熱ピークが確認できる。これは前述のとおり、斜方晶相から六方晶相への相変態に起因するものであり、過去の報告値 (841.3 K)^{18,19)}ともよく一致する。また、1,228 K に確認される大きな吸熱ピークは試料の熔融に起因するものであると考えられる。本研究により得られた結果は、斜方晶相から六方晶相への相変態温度ならびに熔融温度のどちらにおいても過去の報告^{18,19)}とよく一致した。なお、本研究では相変態前の斜方晶相の熱伝導率を評価することとしたため、熱伝導率の測定温度範囲は室温から約 820 K までとした。

次に、114型酸化物の SPS 後(空気中での熱処理後)のバルク試料の一部を粉碎した粉末状試料についての XRD パターンを、113型酸化物の XRD パターンとともに **Fig. 3**

Fig. 2 TG-DTA curves of Cs_2MoO_4 **Table 2** Crystallographic data and thermophysical properties of the 113 type oxides : $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MoO}_3$ and the 114 type oxides : $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MoO}_4$

		SrMoO_3	BaMoO_3	SrMoO_4	BaMoO_4
Crystal structure		Cubic perovskite		Tetragonal scheelite	
Number of atoms per unit cell	N (—)	5	5	24	24
Average atomic mass of the crystal ^{a)}	M (u)	46.31	56.25	41.26	49.55
Lattice parameter	a (nm)	0.3975	0.4040	0.5398	0.5584
	c (nm)	—	—	1.2034	1.2826
Average volume occupied by an atom ^{b)}	δ^3 ($\times 10^{-29} \text{ m}^3$)	1.26	1.32	1.46	1.67
Relative density	d (%T.D.)	89	90	95	96
Debye temperature	θ (K)	510	433	331	261

^{a)} The average atomic mass of the crystal was calculated by dividing the molecular weight by the number of atoms per formula unit.

^{b)} The average volume occupied by an atom was calculated by dividing the unit cell volume by the number of atoms per unit cell.

に示す。本研究により得られた XRD パターンは、これまでに報告されている結晶構造から算出したピーク位置とよく一致することが確認できる。ただし、 BaMoO_3 についてのみ若干の不純物ピーク ($2\theta = 27^\circ$ 付近) がみられるが、これは試料中にわずかに残存する BaMoO_4 によるものである。本研究において準備した試料は、ほぼ単相であることが確認できた。

114型酸化物と113型酸化物の結晶構造を、Fig. 4 に示す。114型酸化物は正方晶系シーライト型構造²¹⁾ を取る一方で、113型酸化物は立方晶系ペロブスカイト型構造を取る。また、Sr 系でも Ba 系でも組成が同じであれば同じ結晶構造を取る。単位格子当たりの原子数は、114型酸化物で24、113型酸化物で5となる。これら結晶学的性質と、XRD パターンより算出した格子定数の値、ならびに実測密度の理論密度に対する比を、Table 2 にまとめる。

114型酸化物のバルク試料(空気中での熱処理後)の概観写真と SEM 観察像を、Fig. 5 に示す。明確なクラックや気孔の存在は確認されず、非常に緻密な試料が作製できて

いることがわかる。また、粒径はおよそ $10 \mu\text{m}$ 程度であった。EDX による元素分析の結果、アルカリ土類金属とモリブデンの存在割合は 1 : 1 であった。XRD 分析の結果と合わせて考えると、狙った組成の試料が確実に作製できたといえる。

Cs_2MoO_4 の熱伝導率の温度依存性を、過去の報告データ²²⁾ とともに Fig. 6 に示す。また、この図には、参考までに UO_2 の熱伝導率データ²³⁾ も示されている。本研究により得られた Cs_2MoO_4 の熱伝導率は、室温から 820 K までの温度範囲でほぼ一定となり、また、過去の文献データ²²⁾ よりも室温付近で約 25% 高い値となった。熱伝導率の値は室温において約 $0.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、これは、同温度における UO_2 の熱伝導率の十分の一以下に相当する。このような複合酸化物が照射下において燃料ペレット外周部に析出すると、燃料中心温度に代表される燃料の各種特性が多大な影響を受ける可能性が示唆された。

次に、114型酸化物の熱伝導率の温度依存性を、113型酸化物のデータとともに Fig. 7 に示す。室温における熱

Fig. 3 XRD patterns of the 113 type oxides: (Sr, Ba)MoO₃ and the 114 type oxides: (Sr, Ba)MoO₄, together with the peak positions calculated from the crystal structures
Violet lines and orange symbols represent the measured and calculated results, respectively.

Fig. 4 Crystal structures of the 113 type oxides: (Sr, Ba)MoO₃ (cubic perovskite) and the 114 type oxides: (Sr, Ba)MoO₄ (tetragonal scheelite)

Fig. 5 SEM images and appearances of the bulk samples of SrMoO₄ and BaMoO₄

伝導率の値は, SrMoO_3 で $30.7 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, BaMoO_3 で $30.2 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, SrMoO_4 で $3.5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, BaMoO_4 で

Fig. 6 Temperature dependence of the thermal conductivity of Cs_2MoO_4 , together with the literature data of Cs_2MoO_4 ²²⁾ and UO_2 ²³⁾

Fig. 7 Temperature dependence of the thermal conductivities of the 113 type oxides: $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MoO}_3$ and the 114 type oxides: $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MoO}_4$

$1.9 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。113型酸化物は114型酸化物と比べて、室温において十倍以上高い熱伝導率を示すことが明らかとなった。同じ構成元素でありながら、熱伝導率の値が大きく異なることは非常に興味深い。IV章において、アルカリ土類金属とモリブデンからなる四種類の複合酸化物の熱伝導率の大小関係を、電気的キャリアの寄与と格子熱伝導率の一般式の両面から考察した。

IV. 考 察

一般に、固体の全熱伝導率は、格子振動の寄与(格子熱伝導率: λ_{lat})と電気的キャリアの寄与(電子熱伝導率: λ_{el})の和として表される。つまり、

$$\lambda = \lambda_{lat} + \lambda_{el} \quad (4)$$

の関係が成り立つ。このうち電子熱伝導率は、いわゆるヴィーデマン・フランツ則(Wiedemann-Franz law)により、電気伝導率(σ)と以下の関係で結び付けられている。

$$\lambda_{el} = L \cdot \sigma \cdot T \quad (5)$$

ここで、 L はローレンツ定数、 T は絶対温度である。したがって、電気伝導率がわかれば、電子熱伝導率の絶対値が算出できる。本研究で調査した複合酸化物のうち、114型酸化物は完全な絶縁体であり電気伝導率は限りなくゼロに等しい。つまり、114型酸化物の全熱伝導率に及ぼす電気的キャリアの寄与はほぼゼロであり、この系では熱伝導率のほぼすべての成分を格子熱伝導率が担っている。一方で、113型酸化物に関しては、酸化物としては比較的高い電気伝導率が報告されている¹⁰⁾。113型酸化物について、報告されている電気伝導率の温度依存性から、室温における電気伝導率を算出したところ、 SrMoO_3 で $6.67 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, BaMoO_3 で $1.43 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ となった。これらの値をもとに(5)式を用いて室温における電子熱伝導率を算出し、続けて(4)式と実測熱伝導率を用いて室温における格子熱伝導率を算出した。得られた熱伝導率の数値データを、114型酸化物についての結果と合わせて、

Table 3にまとめる。Table 3から明らかなように、113型酸化物においては、全熱伝導率に占める電子熱伝導率の割合が大きい。例えば、 BaMoO_3 の場合、電気的キャリアの寄与だけで $10.5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ほどの高い熱伝導率を示す。113型酸化物の高い熱伝導率の一因として、この高い

Table 3 Room temperature values of the total (measured) thermal conductivity (λ), electrical conductivity (σ), electronic thermal conductivity (λ_{el}), and lattice thermal conductivity (λ_{lat}) of the 113 type oxides: $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MoO}_3$ and the 114 type oxides: $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MoO}_4$

		SrMoO_3	BaMoO_3	SrMoO_4	BaMoO_4
Total thermal conductivity	$\lambda \text{ (Wm}^{-1} \text{ K}^{-1})$	30.7	30.2	3.5	1.9
Electrical conductivity ¹⁰⁾	$\sigma \text{ (}\Omega^{-1} \text{ m}^{-1})$	6.67×10^5	1.43×10^6	—	—
Electronic thermal conductivity	$\lambda_{el} \text{ (Wm}^{-1} \text{ K}^{-1})$	4.9	10.5	0	0
Lattice thermal conductivity ^{a)}	$\lambda_{lat} \text{ (Wm}^{-1} \text{ K}^{-1})$	25.8	19.7	3.5	1.9

^{a)} The lattice thermal conductivity was obtained by subtracting $L \sigma T$ from measured λ , where L and σ are the Lorentz number and the electrical conductivity, respectively.

電子熱伝導率の存在が挙げられる。ところが一方で、電気的キャリアの寄与のみならず、依然として、113型酸化物は114型酸化物よりも高い格子熱伝導率を示すこともまた事実である。

そこで、次に、これらの物質の格子熱伝導率の大小関係を、Slackにより提唱されている格子熱伝導率の一般式をもとに考察した。Slackによると、音響フォノンのみが熱輸送の主要なキャリアであり、光学フォノンは熱を運ばないと仮定したとき、物質の格子熱伝導率は、以下の式で表される²⁴⁾。

$$\lambda_{lat} \propto \frac{M\delta(\theta)^3}{N^{2/3}T} \quad (6)$$

ここで、 M は結晶格子の平均原子質量、 δ は結晶格子内で1つの原子が占めている平均体積の立方根、 θ はデバイ温度、 N は単位格子当たりの原子数、 T は絶対温度である。このうち、 M 、 δ 、 N は結晶構造から、 θ は前述のとおり超音波パルスエコー法により測定された音速から、それぞれ評価できる。114型酸化物について求めた各パラメータの数値を、113型酸化物についてのデータとともにTable 2に示す。原子間の結合力の度合いを表すデバイ温度は、 SrMoO_3 で510 K、 BaMoO_3 で433 K、 SrMoO_4 で331 K、 BaMoO_4 で261 Kとなり、113型酸化物のほうが114型酸化物に比べて高い値を示した。これは、113型酸化物が114型酸化物よりも強固な原子間結合力を有することを意味する。なお、 Cs_2MoO_4 についても同様の解析を試みたが、試料の吸湿により音速が測定できず、結果、デバイ温度を評価することができなかった。

次に、これら4つの複合酸化物について、縦軸に格子熱伝導率を、横軸に(6)式の右辺(便宜的にSlackパラメータと称する)をプロットした結果を、Fig. 8に示す。このとき、温度 T は300 Kとした。Slackパラメータが

Fig. 8 Relationship between the lattice thermal conductivity at 300 K and the Slack parameter of the 113 type oxides: (Sr, Ba) MoO_3 and the 114 type oxides: (Sr, Ba) MoO_4

小さな物質ほど、格子熱伝導率が小さくなっていることが確認できる。つまり、これら4つの物質群の格子熱伝導率の大小関係は、(6)式で示された格子熱伝導率の一般式で説明できることが確認された。

一般に、デバイ温度は、主に結晶格子の平均原子質量と結晶格子内で1つの原子が占めている平均体積、ならびに原子間の結合力によって決定されるが、単位格子当たりの原子数によっては決定されない。したがって、デバイ温度と単位格子当たりの原子数は互いに独立であるとともに、格子熱伝導率に影響を及ぼす。つまり、今回、同じ構成元素でありながら113型酸化物が114型酸化物よりも極端に大きな格子熱伝導率を示した要因は、113型酸化物が114型酸化物と比較して、単純な結晶構造と高いデバイ温度を有することで説明できる。本研究において、アルカリ土類金属とモリブデンからなる複合酸化物(SrMoO_3 , BaMoO_3 , SrMoO_4 , BaMoO_4)の熱伝導率の大小関係を、電気的キャリアの寄与と格子熱伝導率の一般式の両面から解明することができた。

V. ま と め

高燃焼度高速炉酸化物燃料中に存在することが予想されるアルカリ金属またはアルカリ土類金属とモリブデンからなる複合酸化物について、熱伝導率を評価した。 Cs_2MoO_4 , SrMoO_4 , BaMoO_4 の3種類の酸化物について、高密度の焼結体試料を準備し、レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定から熱伝導率を算出した。 Cs_2MoO_4 の熱伝導率は極めて低く、室温において約 $0.6 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。この値は、同温度における UO_2 の熱伝導率の十分の一以下に相当する。 SrMoO_4 と BaMoO_4 の熱伝導率は、室温においてそれぞれ $3.5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と $1.9 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。なお、同じ元素から構成される SrMoO_3 と BaMoO_3 の熱伝導率は、室温において約 $30 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である^{9,10)}。 SrMoO_3 , BaMoO_3 , SrMoO_4 , BaMoO_4 の4種類の複合酸化物の熱伝導率の大小関係を、電気的キャリアの寄与と格子熱伝導率の一般式の両面から説明することができた。つまり、113型酸化物の高い熱伝導率の要因は、これらの物質が有する高い電気的キャリアの寄与に加えて、単純な結晶構造と高いデバイ温度から導かれる高い格子熱伝導率にあることが確認された。本研究において、アルカリ土類金属とモリブデンからなる4つの複合酸化物の格子熱伝導率の大小関係が、結晶構造の複雑さと原子間の結合力の両面を考慮することで説明できることが見出された。

本報告は、特別会計に関する法律(エネルギー対策特別会計)に基づく文部科学省からの受託事業として、国立大学法人大阪大学が実施した平成18年度および平成19年度「低除染酸化物燃料サイクルの成立を指向した多元系燃料の物性研究」の成果を含みます。

— 参考文献 —

- 1) *The Nuclear Fuel of Pressurized Water Reactors and Fast Reactors Design and Behaviour*, eds. by H. Bailly, D. Menessier, C. Prunier, Intercept Ltd., 85 (1999).
- 2) H. Kleykamp, "The chemical state of the fission products in oxide fuels," *J. Nucl. Mater.*, **131**, 221–246 (1985).
- 3) H. Kleykamp, J. O. Paschoal, R. Pejsab *et al.*, "Composition and structure of fission product precipitates in irradiated oxide fuels: Correlation with phase studies in the Mo–Ru–Rh–Pd and BaO–UO₂–ZrO₂–MoO₂ Systems," *J. Nucl. Mater.*, **130**, 426–433 (1985).
- 4) K. Kurosaki, R. Ohshima, M. Uno *et al.*, "Thermal conductivity of (U, Ce)O₂ with and without Nd or Zr," *J. Nucl. Mater.*, **294**, 193–197 (2001).
- 5) S. Yamanaka, S. Yoshida, K. Kurosaki *et al.*, "Mechanical properties of (U, Ce)O₂ with and without Nd or Zr," *J. Alloys Compd.*, **327**, 281–284 (2001).
- 6) K. Kurosaki, K. Tanaka, M. Osaka *et al.*, "Effect of Nd and Pr addition on the thermal and mechanical properties of (U, Ce)O₂," *J. Nucl. Mater.*, **389**, 85–88 (2009).
- 7) S. Fukushima, T. Ohmichi, A. Maeda *et al.*, "Thermal conductivity of near-stoichiometric (U, Pu, Nd)O₂ and (U, Pu, Eu)O₂ solid solutions," *J. Nucl. Mater.*, **116**, 287–296 (1983).
- 8) S. Fukushima, T. Ohmichi, A. Maeda *et al.*, "Thermal conductivity of near-stoichiometric (U, Nd)O₂, (U, Sm)O₂ and (U, Eu)O₂ solid solutions," *J. Nucl. Mater.*, **114**, 312–325 (1983).
- 9) S. Yamanaka, K. Kurosaki, T. Maekawa *et al.*, "Thermochemical and thermophysical properties of alkaline-earth perovskites," *J. Nucl. Mater.*, **344**, 61–66 (2005).
- 10) T. Maekawa, K. Kurosaki, H. Muta *et al.*, "Thermal and electrical properties of perovskite-type strontium molybdate," *J. Alloys Compd.*, **390**, 314–317 (2005).
- 11) R. J. M. Konings, K. Popa, E. Colineau *et al.*, "The low-temperature heat capacity of CaUO₄ and SrUO₄," *J. Chem. Thermodyn.*, **40**, 220–224 (2008).
- 12) S. Yamanaka, K. Kurosaki, "Thermophysical properties of Mo–Ru–Rh–Pd alloys," *J. Alloys Compd.*, **353**, 269–273 (2003).
- 13) *Study on the Physical Properties of Nuclear Fuels with Multi Phase System: Toward Establishment of the Closed Cycle System with Low-decontaminated Oxide Fuel*, The report of Innovative Nuclear Research and Development program, 2007.
- 14) K. Maeda, K. Tanaka, T. Asaga *et al.*, "Distributions of volatile fission products in or near the fuel-cladding gap of the FBR MOX fuel pins irradiated to high burn-up," *J. Nucl. Mater.*, **344**, 274–280 (2005).
- 15) H. Muta, K. Kurosaki, M. Uno *et al.*, "Thermophysical properties of several nitrides prepared by spark plasma sintering," *J. Nucl. Mater.*, **389**, 186–190 (2009).
- 16) *The SGTE Pure Substance and Solution Databases*, 1996.
- 17) International Centre for Diffraction Data, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, Card No. 24-0276.
- 18) R. J. M. Konings, E. H. P. Cordfunke, "The thermochemical properties of cesium molybdate, Cs₂MoO₄, from 298.15 to 1,500 K," *Thermochim. Acta*, **124**, 157–162 (1998).
- 19) K. Minato, M. Takano, K. Fukuda *et al.*, "Thermal expansion and thermal conductivity of cesium molybdate," *J. Alloys Compd.*, **255**, 18–23 (1997).
- 20) F. X. N. M. Kools, A. S. Koster, G. D. Rieck, "The structures of potassium, rubidium and cesium molybdate and tungstate," *Acta Cryst.*, **B26**, 1974–1976 (1974).
- 21) M. I. Kay, B. C. Frazer, I. Almodovar, "Neutron diffraction refinement of CaWO₄," *J. Chem. Phys.*, **40**, 504–506 (1964).
- 22) T. Ishii, T. Mizuno, "Thermal conductivity of cesium molybdate Cs₂MoO₄," *J. Nucl. Mater.*, **231**, 242–244 (1996).
- 23) *MATPRO-Version 11*, NUREG/CR-0497, TREE-1280, Rev. 2, August (1981).
- 24) G. A. Slack, "The thermal conductivity of nonmetallic crystals," *Solid State Phys.*, **34**, 1–71 (1979).