総 説

〔20〕 ウラン金属中の Krypton, Xenon の挙動

金属ウランからの Krypton, Xenon の放出

長崎隆吉*, 川崎了*

*Behaviors of Krypton and Xenon in Uranium Metal**Release of Krypton and Xenon from Metallic Uranium*

By Ryukichi NAGASAKI and Satoru KAWASAKI

Many studies have been reported on diffusion coefficients of Kr and Xe in irradiated U, but the values of coefficient reported have not agreed well.

In the present report, these coefficients of diffusion are considered, using the experimental results obtained and the diffusion equations, and the factors influencing the coefficients are discussed. When the sample was heated under inert gas atmosphere, the apparent diffusion coefficient increased. For highly irradiated samples, diffusion coefficient was smaller than less irradiated samples. When the sample was heated in inert gas atmosphere, the release of gases was suddenly increased at the transformation point of samples, and the gas release by thermal cycle was also increased. It is very probable that the gas bubbles migrate as a result of the surface diffusion of the matrix atoms.

I. 拡散定数の測定方法

一般に金属中での気体の拡散を測定するには透過性を測る方法が用いられているが、不活性ガスの場合はこの方法を利用することができない。それはつぎのような理由によるからである。

気体が金属中を透過するには以下の過程が必要である。

- (1) 気体分子が金属の表面に吸着する。
- (2) 分子が原子に分解する。(例えば $H_2 \rightarrow 2H$)
- (3) 原子が金属の格子の中に入る。(侵入型または置換型)
- (4) 格子中のガス原子が金属中を拡散する。
- (5) 金属の反対側の面に到着した原子は(1)~(3)の逆の過程で再び気体分子になる。

以上の過程のうち(2)は不活性ガスなど、ある種の気体では必要でないが、その他の過程のうちいずれが欠けても透過性はなくなる。不活性ガスの場合(3)の過

程が欠けているために上述の方法を利用することができず、特殊な工夫がなされなければならない。

不活性ガスを金属結晶格子の中に入れる方法はいろいろあるが、主に用いられているのはつぎの2つである。

- (1) グロー放電を利用する方法
- (2) 原子(U, Li など)の核分裂を利用する方法

このほか He の拡散を測る場合には cyclotron もかなり利用されている。

上述の方法のうち(1)は地になる金属を陰極にして、測定しようとする気体の雰囲気中で直流高圧をかけてグロー放電を起こさせると、陰極表面に目的とするガスを含む金属層ができる。この陰極の金属がガス層を含む面を合わせて冷間圧延で圧着して、中央部に目的ガスを含む拡散測定用の試料となる。したがって、この方法で測定できる金属は延性がよく、かつ冷間圧接

* 日本原子力研究所 原子炉燃料研究室 (Lab. Nucl. Fuel, Japan At. Energy Res. Inst.)

が可能な種類の材料に限られる。

この方法で測定した例としては、LeClaire⁽⁴⁾ が Ag 中の Ar を、Tobin⁽²⁾⁽³⁾ が Ag 中の Kr および Xe について報告している。また Murray⁽⁴⁾ は Al 中の He をグロー放電の方法と、核分裂を利用した方法(Al-10%Li を中性子照射して $\text{Li} + \frac{1}{2}n \rightarrow \text{He} + \frac{3}{2}H$ 反応を利用している)との結果を比較している。これらの結果を Tables 1, 2 に示す。

Table 1 Diffusion Coefficients of Inert Gases in Ag, using Glow Discharge Methods

Ref. No.	Diff. gas	Diff. coeff.
(1)	Ar	$0.12 \exp(-33,600/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$
(2)	Kr	$1.05 \exp(-35,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$
(3)	Xe	$0.036 \exp(-37,500/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$

Table 2 Diffusion Coefficient of He in Al⁽⁴⁾

Irradiated Al-10% Li			
Annealing temp. (°C)	Fraction of gas release	Annealing time (hr)	Diffusivity (cm ² /sec)
400	0.016	405	3.4×10^{-11}
545	0.022	142	4.2×10^{-11}
Glow discharge			
400	0.13	16	7.9×10^{-10}
400	0.62	135	3.8×10^{-10}
550	0.77	49	2.2×10^{-9}

しかしながら、この測定方法には問題点が残されている。すなわち、放電面の冷間圧接で試料がかなり強加工されるが、拡散という現象は構造敏感な性質なので、転位とか粒界にそった短回路拡散を測っているのではなかろうかとの心配がある。もっとも Ag の自己拡散では 700°C 以上では粒界拡散の影響がなくなるので⁽⁵⁾、Ag 中の不活性ガスも大体同じような傾向を示すと考えれば、この心配はしなくてもよいであろう。

このようにグロー放電による方法は材料および方法に問題があるので、不活性ガスの拡散定数の測定には核分裂を利用する例が圧倒的に多い。そしてその中でも実用との関連から U 中の Xe, Kr の測定が大部分を占める。

ここでは、U および U 合金中の Xe, Kr のみに限って話を進めていくことにする。

II. Fission Product Xe, Kr の拡散

1. 不活性ガス放出の様子と拡散方程式

U 金属中の Kr, Xe の拡散定数の測定は、主に U 金属に中性子を照射して Fission Product Kr, Xe を試料中に分散させ、加熱中に放出したこれらのガスを測定する方法によっている。ここに適用する拡散方程式で問題になるのは不活性ガスの濃度分布であるが、これに影響を及ぼす因子としては Self shielding effect と Fission recoil とを考えなければならない。このうち前者については、U の中性子捕獲断面積がそれほど大きくないので、天然 U または低濃縮 U の場合は影響を考えなくてもよい。Fission recoil に関しては、試料の表面を同質の物質で覆って照射すれば問題はないが、そうでなければ試料表面から Fission Product の飛程(約 5 μ)の間では内部と濃度が異なってくる。

いま簡単にするために、試料の表面を同質の物質で覆った場合を考えると、不活性ガスは試料中に均一に分布しているから、つぎの式が適用できる。

$$Dt/a^2 < 0.1 \text{ のとき } f = \frac{2S}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1)$$

ただし、 f : 放出割合、 S : 試料の表面積
 V : 試料の体積、 a : 試料の厚さ
 ここで、 $f = M/M_0$ とする。

ただし、 M : 放出量

M_0 : 最初試料に含まれていた量

したがって、

$$M = \frac{2SM_0}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

ここで、 $M_0/V = C$ であるから

$$M = 2SC \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2)$$

ただし、 C : 濃度

測定が長時間にわたる時は

$$M = 2SC e^{-\lambda t} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3)$$

ただし、 λ : 壊変定数

試料表面を同質の材料で覆わないときは Recoil range を考えなければならないので、 $Dt/a^2 < 10^{-4}$ の範囲でそれぞれつぎの式が用いられる。

$$f = \frac{S}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1')$$

$$M = SC \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2')$$

$$M = SC e^{-\lambda t} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3')$$

C は一般に試料中と含まれている目的とするガスの総量を体積で除した値を用いており、目的とするガスが金属中で存在する形態を全然問題にしていないが、この点に関しては検討が必要であろう。不活性ガスは金属中では集合して気泡を作ろうとする傾向があり、一度気体になった原子が金属格子中に再溶解するためには10~25 eV の非常に大きなエネルギーが必要になる。したがって、一たん金属中で気泡を形成したガス原子は拡散に関係しなくなるという可能性も充分考えられる。この場合、拡散方程式の C の値に $C=M_0/V$ を用いると見掛けの D の値は小さくなる*。

Savage⁽⁶⁾ は不活性ガスの金属中での挙動をつぎの5種類に分類している。

- (1) 金属表面に拡散してきて放出される。
- (2a) 転位に拡散してきてつかまる。
- (2b) 粒界か micro crack に拡散してきてつかまる。
- (2c) inclusion に拡散してきてつかまる。
- (3) 不活性ガス原子が集合して気泡を作る。

彼はこのうちで拡散に寄与するのは(1)の場合だけで、(2),(3)は特別な場合以外は動けないといっている。上記の分類のうち(2a),(2b)の場合、原子が動けないと考えることにはかなり異論もあるが、いくばくかの拡散に関係しない(独立して存在している原子の拡散という意味での拡散)不活性ガスの存在を考えなければならぬだろう。このように捕獲中心に捕獲されているガス原子の存在を考えて、試料中の不活性ガスの濃度を補正しなければならないとすれば、前述の拡散方程式(1)~(3)および(1')~(3')は再検討されなければならない。なぜならば、もし拡散加熱を開始するときに拡散に関係する(捕獲されていない)全ガス原子を M_0 とできないほど多量の捕獲されている原子があるならば、拡散加熱中に捕獲される確率もまた無視できないだろう。

拡散加熱中に不活性ガスが捕獲中心に捕えられる場合の拡散方程式はつぎようになる。(Recoil を考えない場合)

$$\frac{dM}{dt} = \frac{SC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} f(t) \quad (4)$$

ただし、 $f(t)$: 不活性ガス原子が時間 t のとき捕獲されていない確率

もし捕獲中心の分布が拡散加熱中に変化しないとなれば、(4)式はつぎのようになる。

$$\frac{dM}{dt} = \frac{SC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} (1-\alpha)^t \quad (5)**$$

ただし α : 単位時間に1ガス原子が捕獲

される確率

以上述べた(1)~(3)式と(5)式とどちらが妥当であるかを今まで報告された実験結果と比較して調べてみよう。この場合考慮しなければならないことは、high burnup の試料は拡散加熱中に体積変化をしたたり、またクラックなどを発生して拡散によらない不活性ガスの放出を伴うために、比較の対象にならないことである。このような理由から M と t が直線関係になっている Chellew⁽⁸⁾ の結果や、最初に潜伏期がある Reynolds⁽⁹⁾ の例は対象外である。

一般に不活性ガスの放出は、最初“initial burst”と呼ばれる多量の放出があり、それがしだいに減少して放出量の積分値(M)と $\sqrt{t}$ とが直線関係になるか、または放出量の積分値がある値に収束していく。Figs.

Fig. 1 Kr Release as a Function of Time Specimen 32-1/4 Run 1 at 613°C⁽¹²⁾

Fig. 2 Xe Release as a Function of Time⁽⁶⁾

* 最初試料に含まれていた不活性ガスの総量 M_0 は $M_0=M_{0\cdot\text{fix}}+M_{0\cdot\text{free}}$ 。ただし、 $M_{0\cdot\text{fix}}$: 気泡などに捕獲されて拡散に関係しなくなった不活性ガス $M_{0\cdot\text{free}}$: 自由に動ける不活性ガス。見掛けの拡散定数 D_{app} は $M=\frac{2SM_0}{V}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$ を変形して

$$D_{\text{app}} = \frac{M^2 V^2 \pi}{4 S^2 t M_0^2} = \frac{M^2 V^2 \pi}{4 S^2 t (M_{0\cdot\text{fix}} + M_{0\cdot\text{free}})^2} \quad \text{一方}$$

$$\text{真の拡散定数 } D_{\text{true}} \text{ は } D_{\text{true}} = \frac{M^2 V^2 \pi}{4 S^2 t (M_{0\cdot\text{free}})^2} \quad \text{c}$$

この場合、 $M_0^2 = (M_{0\cdot\text{fix}} + M_{0\cdot\text{free}})^2 \geq (M_{0\cdot\text{free}})^2$ であるから $D_{\text{app}} \leq D_{\text{true}}$ となる。

** この他、一たん捕獲された金属中に再溶解して拡散する場合を Hurst⁽⁷⁾ が計算している。

1, 2はそれぞれの例である。Zimen¹⁰は天然Uの場合Mと $\sqrt{t}$ とが直線関係になったと述べており、Curtis¹¹もUのとき high burnup に照射したのち高温に加熱した場合以外同様な結果を得た、と述べているが、いずれの場合にもMと $\sqrt{t}$ とのグラフがないので、initial burstがあったのか否かと、どの程度の直線性が得られたのか明らかでない。initial burstを拡散によらない放出の過程と考えれば、Fig. 1の型は(1)~(3)式を支持する例であり、Fig. 2の型は(4)または(5)式の適用が妥当である。

発表された実験結果はFig. 1の型が多いので(1)~(3)式が妥当であるといえそうであるが、必ずしもそうとはいえない。なぜならば、U金属からの K_i, Xeの放出の実験で、Mと $\sqrt{t}$ との関係はバラツキが大きく、したがって、主観によって直線にも曲線にもなる場合が多いからである。また、Fig. 2の型の放出を支持する事実として Savage⁶の行なった不活性ガス放出量と burnup との関係が挙げられる。彼の結果によると、burnupが増すほど不活性ガスの放出割合が減少しているが、burnupが増すに従い捕獲中心の数が増し、また生成した不活性ガス同士の結合の機会も増すことから、Fig. 2の型の妥当性を間接的に証明している。もっともFig. 2の妥当性を否定する実験結果もないわけではない。すなわち、Walker¹²は照射したUの拡散加熱において、不活性ガスの放出量は時間とともに減少してくるが、この試料を電解研磨すると再び最初の放出速度に戻ることを見出した。この事実、試料内部では長時間の拡散加熱においても、拡散に関係する不活性ガスの濃度が変化しないことを示すものである。

Fig. 3 Fraction of ^{133}Xe Released vs. Burnup⁶

これらの実験結果を矛盾なく説明するには、(1)~(3)式でも(4)または(5)式でも困難であるが、最近 Greenwood¹³は前述のものと全く異なった拡散方程式を提出している。それは不活性ガスは気泡の形で試料中に存在して、この気泡をとりまく地の原子が気泡の壁を表面拡散して、その結果気泡が動くという機構である。この機構の実験的事実は Barnes¹⁴がCu中のHeを電子顕微鏡で観察して確かめている。

Fig. 4 Schematic Model of Bubble Migration

Greenwood が提出した拡散定数(気泡のはつぎの式である。

$$D_b = \frac{6}{\pi n^4} \nu_D f a^2 \exp\left(-\frac{Q_s}{kT}\right)$$

ただし、 ν_D : Debye の振動数

f : エントロピー因子

a : 地の金属の原子間距離

na : 気泡の直径

Q_s : 地の原子の表面拡散の活性化エネルギー

Greenwood の拡散定数を用いて前述の試料から不活性ガス放出量について、著者らが求めた拡散方程式をつぎに述べる。いま、気泡内の圧力は表面張力のみ支配されていると仮定すると、半径 r の気泡内に含まれる不活性ガスの原子数 m は

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{2\gamma}{r} \cdot N = \frac{8}{3} \pi r^2 \gamma N$$

ただし、 γ : 地の金属の表面張力

N : 単位圧力下で単位体積中に含まれる不活性ガスの原子数

この場合 $r = na/2$ であるから上述の原子数は

$$m = \frac{2}{3} \pi n^2 a^2 \gamma N$$

となる。したがって、気泡が移動中に他の気泡と合体する確率を無視すると、

$$M = \sum_{n=n_0}^n 2 C_n S \sqrt{\frac{D_{nb} t}{\pi}} = \frac{2S}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=n_0}^n C_n \sqrt{D_{nb} t}$$

ただし、 C_n : 単位体積中に存在する直径 na の気泡中に含まれる全不活性ガスの量

D_{nb} : 直径 na の気泡の拡散定数

したがって、

$$\begin{aligned} M &= \frac{2S}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=n_0}^n \frac{2}{3} \pi n^2 a^2 \gamma N C_{nb} \sqrt{D_{nb} t} \\ &= \frac{4S \sqrt{\pi} a^2 \gamma N}{3} \sum_{n=n_0}^n n^2 C_{nb} \sqrt{\frac{6 \nu_D f a^2 \exp\left(-\frac{Q_s}{kT}\right) \cdot t}{\pi n^4}} \\ &= \frac{4S a^3 \gamma N \sqrt{6 \nu_D f \exp\left(-\frac{Q_s}{kT}\right) \cdot t}}{3} \sum_{n=n_0}^n C_{nb} \quad (6) \end{aligned}$$

ただし、 C_{nb} : 直径 na の気泡が単位体積中に存在する数

気泡の性質から明らかなように $\sum_{n=n_0}^n C_{nb} < C$ であり、
気泡が大きくなるに従い $\sum_{n=n_0}^n C_{nb}$ は急激に小さくなる。

。(6)式も $\sum_{n=n_0}^n C_{nb}$ が時間とともに変化しなければ、 M と $\sqrt{t}$ との関係は直線になるが、実際には拡散中に気泡の合体が起こるはずであるから、この関係は直線からずれてくるだろう。

気泡の拡散の機構は不活性ガス放出の現象をかなりよく説明しているが、この機構が妥当であるか否かの決定は、拡散加熱における M の値と加熱前後の気泡の分布についてのより多くの実験的知見にまたなければならない。

2. 拡散定数の測定値

U金属中の Kr, Xe の拡散定数については Gray⁽¹⁵⁾ がまとめたレビューを出している。Fig. 5 は Gray が Xe について集めた結果にその後の実験結果を著者らが追加したものであり、Table 3 はその場合の実験条件を示してある。これらの測定値の最大と最小値と

の間には 10^4 倍の開きがあるが、大別すると2つのグループに分けられる。すなわち、真空中で試料を加熱した拡散定数の小さいグループと、Ar, Xe 雰囲気中

Fig. 5 Diffusion of Xe from U during Post-irradiation Heating

Table 3 Summary of Experimental Conditions for Xe Release Measurements during Post Irradiation Heating⁽¹⁵⁾

Ref. No.	Curve in Fig. 5	Exposure or geometry of				Surface preparation	Heat treatment atmosphere
		Material	Burnup	Sample	Diffusion equation		
16	1	Nat. U	?†	1/2 × 1/2 × 3/16" blocks and 1 cm dia. 1 cm high cylinders	$D = \frac{\pi f^2 v^2}{s^2 t}$	Sand-blasted	"Pure" Ar (99.6%) first run at 1,000°C gettered Ar, remainder
	1'	Nat. U	?†	1 × 1.2 × 1.2 cm blocks	"	Polished on 4-0 carborundum paper	Gettered Ar
17	2'	Nat. U	(?) "small"	5 mm high × 5 mm dia. cylinders	"	Not stated	Vacuum (high)
10	2	Nat. U	1.7 × 10 ¹⁶ nvt	"	$\frac{A_t^0}{A_0^0} = 2e^{-\lambda t} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \cdot \frac{F}{v}$	Not stated	Pure Ar
18	3	Nat. U	~0.0002 % total atom burnup	3 mm high × 3 mm dia. cylinders	$D = \frac{\pi}{4} \frac{F^2 v^2}{s^2 t}$	None apparently	Gettered Ar
	4	Nat. U	"	"	"	"	Vacuum < 10 ⁻⁴ mmHg
19, 11	5, 6	Nat. U	"	1/8" high × 1/8" dia. cylinders	$D = \frac{\pi q^2}{4 s^2 C_0^2 t}$	Nitric acid etch	Vacuum < 10 ⁻⁴ mmHg
6	7	Nat. U	1.7 × 10 ¹⁴ nvt	1 × 1 × 0.0127 cm sheet	"	"	1~2 mmHg Xe

† Samples enclosed in paraffin and irradiated with cyclotron.

で加熱した拡散定数の大きいグループである。Gray は2つのグループの差を雰囲気相異による試料の酸化量の差であると予想して、Shaw⁽²⁰⁾ が行なった gettered Ar 中でのUの酸化実験の結果を用いて、酸化深さと見掛けの拡散で出て来た不活性ガスの平均深さ $X = \sqrt{Dt}$ とを比較して、両者の間にかなりよい一致を見出した。すなわち、酸化深さ X_u は酸化生成物を UO_2 とすると

$$X_u = \frac{W_u}{\rho_u} = \frac{238 W_0}{32 \times 19} = 0.39 W_0$$

ただし、 W_u : 酸化した部分の単位面積当りの重量

ρ_u : Uの密度

W_0 : 単位面積当りの重量増加

一方、Shaw の得た Ar 中でUの酸化速度は Table 4 に示されている。

Table 4 Oxidation of U in Gettered Ar⁽¹⁵⁾

Temp. (°C)	Increase in weight (mg/cm ² ·hr) O ₂ content of Ar			
	2 ppm	10 ppm	30 ppm	50 ppm
300	—	—	0.14	0.19
600	—	0.03	0.39	0.64
900	—	0.04	0.36	0.66

These data were determined using an Ar flow rate of 3 l/min.

上式を用いて600°C の Ar 気流中で1 hr 加熱したときのUの酸化深さを求めると、つぎのとおりである。

50 ppm O₂(gettered Ar 中に含まれる程度の酸素量)—— 2.5×10^{-4} cm

10 ppm O₂(highly gettered Ar 中に含まれる程度の酸素量)—— 1.2×10^{-5} cm

同じ温度で Ar 気流中の Xe の拡散定数は $2 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-12}$ cm²/sec であり、放出された不活性ガスの平均深さに換算すると、1 hr の加熱では $2.7 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-5}$ cm になる。ここで、Ar 気流中での見掛けの拡散定数はUの酸化によるものであるというためには、酸化した部分に含まれていた Xe のほとんどがその中に捕獲されずに酸化と同時に抜け出てくる、という前提が必要である。この点に関しては Gray は全然言及していないが、Hillard⁽²¹⁾ の照射済みUの酸化実験が一応の目安を与えてくれるだろう。彼の実験の場合、雰囲気は空気では酸化量も非常に多く、前述の Ar 雰囲気と少し条件が異なるが、酸化物中に残留する Xe は多くない。したがって、Ar 雰囲気での見掛けの拡散定数は主に酸化によるものと考えてよいであろう。

拡散定数に影響を与える他の因子として Gray が挙

Fig. 6 Release of Xe as a Function of U Oxidation⁽²¹⁾

げているものに、試料の表面処理がある。たとえば Spedding⁽¹⁶⁾ の実験によれば、試料の表面を sand blast したものは4-0のエメリー紙で研磨したものの10倍以上の拡散定数が得られた。

Table 5 Sample Burnup ¹³³Xe Yield, and Fraction of ¹³³Xe Released from Samples⁽⁶⁾

Sample† No.	Material and condition	Burnup (fiss./g)	Annealing temp. (°C)	Fraction of gas released, F _g (%)
DZ-7-1	Reactor grade	1.7×10^{14}	500	0.29
7-2	U metal	1.7×10^{14}	600	1.05
7-3	Annealed	1.7×10^{14}	800	5.4
DZ-8-2	High purity	4.1×10^{14}	600	0.32
8-1	U metal	4.1×10^{14}	770	0.8
8-3	Cold rolled	4.1×10^{14}	800	8.6
DZ-10-3	Reactor grade	4.24×10^{14}	800	3.1
10-1	U metal	4.24×10^{14}	900	4.2
10-4	Cold rolled	4.24×10^{14}	1,000	6.5
DZ-12-3	High purity U	6.4×10^{14}	800	2.87
12-4	Cold rolled	6.4×10^{14}	1,000	14.4
DZ-13-2	10 MT-2 alloy††	1.0×10^{15}	700	2.5
13-3			800	2.5
13-4			1,000	8.25
DZ-14-1	10 MT-2 alloy†††	8.0×10^{14}	700	2.92
14-2			800	5.75

† Samples arranged in order of increasing temperature in each set.

†† 5 days at 1040°C, W.Q., 5 days at 600°C, A.C.

††† 5 days at 1040°C, W.Q., 5 days at 550°C, A.C.

Table 6 Diffusion Coefficients for
Diffusion of ^{133}Xe in $\text{U}^{(6)}$

Sample† No.	Annealing temp. (°C)	Gas released (%)	$D^{\dagger\dagger}$ (cm^2/sec)
7-1	500	0.29	7.2×10^{-14}
7-2	600	1.05	9.7×10^{-13}
7-3	800	5.4	2.6×10^{-11}
8-2	600	0.32	8.7×10^{-14}
8-1	770	0.8	5.6×10^{-13}
8-3	800	8.6	6.5×10^{-11}
10-3	800	3.1	8.6×10^{-12}
10-1	900	4.2	1.6×10^{-11}
10-4	1,000	6.5	3.7×10^{-11}
12-3	800	2.87	7.2×10^{-12}
12-4	1,000	14.4	1.8×10^{-10}
13-2	700	2.5	2.4×10^{-12}
13-3	800	2.5	5.5×10^{-12}
13-4	1,000	8.25	6.0×10^{-11}
14-1	700	2.92	2.5×10^{-12}
14-2	800	5.75	2.9×10^{-11}

† Samples arranged in order of annealing temperature in each set.

†† Average values must be considered accurate to not better than $\pm 20\%$.

このほか、拡散定数に影響を与えるものとしては中性子の照射量が考えられる。前掲の Fig. 3 は Xe の放出割合と burnup との関係であり、加熱時間および Xe 放出量と $\sqrt{t}$ との関係の曲線を記していないが、これから burnup が大きくなるほど拡散定数が小さくなることが想像される。また Table 6 は、burnup と拡散定数との関係を、Table 5 はその時の条件を示してあり、試料の組成および前処理が異なるので直接には比較できないが、高温に加熱した場合の値を除けば、大体 burnup の増加とともに拡散定数の減少が見られる。このことと burnup の増加とともに U 試料中に観察される気泡の大きさの分布が大きくなることと関連させて考えると、地の金属原子が気泡の壁を表面拡散した結果気泡が動くという機構はかなり妥当性を持つものと考えられる*。一方 Hillard⁽²¹⁾ は burnup の増加とともに不活性ガスの放出割合が増加する、と述べているが、彼の場合は空気中での実験なので比較の対象とはならない。また非常に burnup が大きく加熱中に swelling を起すような試料も同様に対象外である。

Gray は U 金属中の Kr の拡散のデータも集めているが、この場合 U の核分裂で出来る ^{85}Kr の量が少なく、

また壊変定数も小さいために、 ^{133}Xe に較べて精度のよい測定ができにくい。この弱点を補うために、通常 burnup を高くして ^{85}Kr の絶対量を増しているが、その結果拡散加熱中に体積変化を起しやすくなり、このことによって測定を困難にしている。

III. 不活性ガスの異常放出

照射済み U の加熱において、不活性ガスの急激な放出は変態点、試料の寸法変化、thermal cycle、試料の急熱、急冷のときに観測されている。本章ではこれらの現象について述べていくことにする。

まず相変態の影響については、U の変態点で多量の不活性ガスの放出を観測した例はいくつかある⁽¹¹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾。

Scott⁽²²⁾ は 2 種の U 試料、すなわち casting material の U を 300°C で 0.17% burnup したものと、圧延した U を 500°C で 0.23% burnup したものとを用いて、He 気流中で室温 $\leftrightarrow 850^\circ\text{C}$ の thermal cycle をくり返して、不活性ガス放出を調べた。Figs. 7, 8 は不活性ガス放出のグラフであり、Table 7 はそれぞれの試料の変態点における放出量である。これによると $\alpha \leftrightarrow \beta$ 変態点の影響が顕著に現われている。

Taylor⁽²³⁾ は 1 度溶解した照射済み U を冷却させていくときの ^{85}Kr の放出を観測している。Fig. 9 は彼の得た結果であるが、 $\beta \rightarrow \alpha$ の点で多量の放出がある。また彼は通常 cooling burst といわれている急冷のときに起こる急激な ^{85}Kr の放出も観測している。

Fig. 7 ^{85}Kr Release-time-temperature
Curves for Specimen W21⁽²²⁾

* Greenwood⁽¹³⁾ の提出した気泡の拡散定数 D_0 は気泡の半径 $na/2$ の 4 乗に逆比例する。したがって、気泡が大きくなると動き難くなる。

Fig. 8 ^{85}Kr Release-time temperature Curves for Specimen A9⁽²²⁾

Table 7 Gas Loss from Irradiated U on Thermal Cycling through the Phase Changes⁽²²⁾

Specimen and cycle	^{85}Kr lost (%)				Total ^{85}Kr lost per cycle (%)
	$\alpha \rightarrow \beta$ (heating)	$\beta \rightarrow \gamma$ (heating)	$\gamma \rightarrow \beta$ (cooling)	$\beta \rightarrow \alpha$ (cooling)	
A9 1	0.013	—	—	0.029	1.78
A9 2	0.104	—	—	0.004	1.48
A9 3	0.101	—	—	0.004	1.16
A9 4	0.116	—	—	0.003	0.64
A9 5	0.095	—	—	—	0.63
A9 6	0.101	—	—	0.004	0.63
A9 total					6.3
W21 1	—	—	—	—	0.27
W21 2	0.024	0.010	—	0.009	0.43
W21 3	0.025	0.008	—	0.006	0.41
W21 4	0.030	0.002	—	0.003	0.40
W21 5	0.028	0.001	—	0.002	0.41
W21 total					1.9

Curtis⁽¹¹⁾ は Ar 気流中で U 試料を加熱し、 $\alpha \rightarrow \beta$ 変態のところで突然の不活性ガス放出をみている。彼は同様な実験を真空中でも行なっているが、その場合の $\alpha \rightarrow \beta$ 変態の影響については述べていない。

以上の実験に共通していえることは、 $\alpha \rightarrow \beta$ 変態が不活性ガスの放出に大きな影響があること、および加熱雰囲気は Ar または He に限られていることである。He や Ar は精製したものであってもその中の U の酸化はさけられないといわれているので、この場合には試料表面に酸化物の生成を考えなければならず、

Fig. 9 Release of Fission Gas (^{85}Kr) from Irradiated U (0.2% burn up) Melted in Flowing He⁽²³⁾

あるいはこの現象は変態点で金属は体積変化するが酸化物は変化しないので、金属と酸化物との間に生じた応力が関係しているのかも知れない。

酸化物が U の変態点での不活性ガス放出に関係しているであろうと推定される実験を著者ら⁽²⁴⁾ も行なっている。

著者らは冷間圧延後、 β 焼入れ、 α 焼ナマシを行なった U に中性子を約 1×10^{16} nvt 照射したのち、真空雰囲気中で $\beta \leftrightarrow \gamma$ 変態点の上下を thermal cycle させて ^{133}Xe の放出を調べた。Fig. 10 はその結果であり、thermal cycle の影響は見られない。Scott の He 中での実験でも $\beta \leftrightarrow \gamma$ 変態の影響は顕著なものではないので、この結果から変態点での不活性ガスの放出は雰囲気の影響であるとの結論はできないが、その可能性はかなり大きい。

Fig. 10 Effect of $\beta \leftrightarrow \gamma$ Thermal Cycle on the Xe Release⁽²⁴⁾

Stubbs⁽²⁵⁾ は U よりも耐酸化性の強い Zr-5%U 合金を照射して Xe 放出を調べたが、600°C 付近から Xe の放出の増加が観測された。一方、Zr-U 合金では 600°C 付近に $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ なる変態があり、彼らはこの変態と Xe 放出の増加との間に因果関係の存在する可

能性があると述べているが、この場合は変態点を通しても Xe 放出量がそのまま増加して、前記のような変態点のところだけの放出ではない。

thermal cycle については Curtis⁽¹¹⁾ は U 金属の α 領域での thermal cycle (最高温度は β 相に少し入る) で、不活性ガスの放出は 50 倍にもなるといっている。

著者ら⁽²⁸⁾ も冷間圧延後、 β 焼入れ、 α 焼戻しを行なった U を用いて、 γ 領域 ($850^\circ\sim 950^\circ\text{C}$ で実験) で thermal cycle の Xe 放出に及ぼす影響を調べた。この場合 U は He 気流中で加熱した。結果は Figs. 11, 12 に示されているが、Fig. 11 は温度幅の影響を示し、Fig. 12 は cycle 速さの影響を示した。これらの結果から、thermal cycle は cycle の温度幅が大きいほど、また 1 cycle に要する時間が短いほど (いいかえれば急熱急冷するほど) Xe 放出量は多くなる。しかしこの

Fig. 11 Effect of Temperature Range of Thermal Cycle on the Xe Release⁽²⁸⁾

Fig. 12 Effect of Thermal Cycle Speed on the Xe Release⁽²⁸⁾

Raynolds⁽⁹⁾ は $2.74 \times 10^{18} \sim 1.3 \times 10^{19}$ nvt 照射した U 試料を室温と所定の温度との間で thermal cycle させ、 $1,000^\circ\text{C}$ 以上では不活性ガスの放出が加速されることを見出した。Table 8 はその結果をまとめたものであり、Figs. 13, 14 は放出の様子を示したものである。ただし彼の実験では、試料にかなりの体積変化が加熱中に起こり、thermal cycle が体積変化を加速している。したがって、この場合の放出の加速は thermal cycle と全然無関係ではないが、直接には体積変化が影響しているのであろう。

材料が U の場合は thermal cycle が不活性ガス放出を加速するが、展延性の大きい Ag の場合は全く逆の結果が出ている。すなわち LeClaire⁽¹⁾ は Ag 中の Ar

Table 8 Summary of Diffusion Experiments⁽⁹⁾

Experiment No.	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Annealing schedule	Total time (days)	Exposure ($10^{18}/\text{cm}^2$)	Gas recovery (%)	Remarks
1A	980	Constant temperature	5.0	5.2	—	Negligible gas evolution
2A	1,060	See Ref.(9)	6	5.2	42	Fig. 2
3A	1,060	Constant temperature	8	5.2	36	"
5A	1,000	Constant temperature	21.6	13	—	No gas evolution
6A	1,000	111 cycles	18.7	13	0.5	Fig. 3
8A	1,025	Constant temperature	29.2	13	3.7	"
10A	1,050	Constant temperature	15.0	2.74	39	Fig. 4
11A	1,050	131 cycles	25.8	2.74	71	"
12A	1,075	Constant temperature	9.25	2.74	64	"
13A	1,075	40 cycles	7.2	2.74	79	"

Fig. 13 Gas Evolution from Irradiated U⁽⁹⁾

Fig. 14 Gas Evolution from Irradiated U⁽⁹⁾

(グロー放電による)は thermal cycle により逆に放出量が減少する、と述べている。U と Ag との挙動の差はそれぞれの金属の性質の差に基づくものであろう。

(1964年 10月23日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) A.D. LECLAIRE, A.H. ROWE: *AERE-M/R*-1417.
- (2) J.M. TOBIN: *Acta Met.*, **5**, 398~403 (1957).
- (3) *ibid.*, **7**, 701~705 (1959).
- (4) G.T. MURRAY, G. PINCUS: *NYO*-9000, (1959).

- (5) R.E. HOFFMAN, D. TURNBULL: *J. Appl. Phys.*, **22**, 634~639 (1951).
- (6) J.W. SAVAGE: *NAA-SR*-6761, (1963).
- (7) D.G. HURST: *AECL*-1550, (1962).
- (8) N.R. CHELLEW, R.K. BTEUNENLARG: *Nucl. Sci. Engng.*, **14**, 1~7 (1962).
- (9) M.B. REYNOLDS: *ibid.*, **1**, 374~382 (1956).
- (10) K.E. ZIMEN, L. DAHL: *Z. Naturforsch.*, **12 A**, 167~169 (1957).
- (11) G.C. CURTIS: *A/Conf.*, 15/p/81, Sec. 4, 1 (1958).
- (12) J.F. WALKER: *IGR-TN-W*-1046, (1959).
- (13) G.W. GREENWOOD, M.V. SPEIGHT: *J. Nucl. Mat.*, **10**, 140~144 (1963).
- (14) R.S. BARNES, D.J. MAZEY: *Proc. Roy. Soc.*, **275 A**, 47~57 (1963).
- (15) D.L. GRAY: *HW*-62639, (1960).
- (16) F.H. SPEDDING, *et al.*: *MUC-NC*-3067.
- (17) K.E. ZIMEN, P. SCHMELING: *Z. Electrochem.*, **58**, 599 (1954).
- (18) J.C. BATES, A.C. CLARK: *FRDC/p*-108, (1955).
- (19) G.C. CURTIS, J.B. RICH: *IGR-R-W*-191, (1956).
- (20) D. SHAW, P. HINDMARCH: *IGR-TN-W*-159.
- (21) R.K. HILLARD, D.L. REID: *HW*-72321, (1962).
- (22) K.T. SCOTT, J.H. BUDDERY: *J. Nucl. Mat.*, **5**, 94~100 (1962).
- (23) E.H. TAYLOR, M.A. BREDIG: *ORNL*-2983, (1960).
- (24) 長崎隆吉, 川崎了: 日本原子力学会昭和39年年会, (1964).
- (25) F.J. STUBBS, C.B. WEBSTER: *AERE-C/M*-372, (1959).
- (26) 長崎隆吉, 川崎了: 日本原子力学会昭和38年年会, (1963).

「原子炉物理実験」 会員特価頒布中 (残部僅少)

臨界実験専門委員会報告書「原子炉物理実験」(A 5判, 250頁, コロナ社発行)は、1月発売以来、テキストとして好評を得ております。1部 700円(定価1,000円) 790円

序 文

第Ⅰ章 緒 論

第Ⅱ章 制御棒の校正

第Ⅲ章 反応度係数の測定

第Ⅳ章 動特性に関する炉物理想数の測定

第Ⅴ章 出力の校正

第Ⅵ章 中性子束分布の測定

第Ⅶ章 中性子スペクトルの積分測定

第Ⅷ章 熱中性子利用率および共鳴吸収の測定

第Ⅸ章 指数実験

第Ⅹ章 パルス法実験

第Ⅺ章 Rossi-α 法による中性子寿命と実効

増倍係数の測定

付 録 装置要目表