

調査報告 No.1
JAERI 4001

調査報告 No.1
JAERI 4001

日本原子力研究所 調査報告

No.1

1957年3月

日本原子力研究所

金属ウランの諸性質

要旨

金属ウランが原子炉の核燃料に用いられるようになり注目されてきたが、日本の現状では未だ充分に研究しえない。冶金学、機械学的にも、また物理的、化学的にも非常に問題が多く、将来の研究有待ところが多い。

この報告はジュネーブ資料その他の研究報告を検討して、金属ウランの諸特性を調査した結果をまとめたものである。

昭和 31 年 11 月

長崎 隆吉 浜口 由和

藤田 英一 国富 信彦

久保 和子

Several Properties of Metallic Uranium

Though metallic uranium has recently been noticed as nuclear fuel, the present condition of Japan does not allow us to research it sufficiently. There remains a lot of metallurgical, mechanical, physical and also chemical problems concerning it, and we must mostly look them to our further research.

We completed here an investigation of several properties of metallic uranium, studying the research reports at Geneva Conference and other reports.

目 次

第 I 章	ウランの熔解鋳造	長崎 隆吉	1
第 II 章	ウランの加工	長崎 隆吉	9
第 III 章	ウランの被覆	長崎 隆吉	11
第 IV 章	ウランの物理冶金	浜口由和, 長崎隆吉, 藤田英一	14
第 V 章	ウランの照射損傷	国富 信彦	22
第 VI 章	ウランの腐蝕	長崎 隆吉	30
第 VII 章	ウラン合金の一般的性質	浜口由和	34
第 VIII 章	ウラン合金各論	浜口由和	38
附	グラファイトの放射線損傷	久保 和子	45

Contents

Ch. I	Melting and Casting of Uranium	Ryuukichi Nagasaki	1
Ch. II	Processing of Uranium	Ryuukichi Nagasaki	9
Ch. III	Canning and Cladding of Uranium	Ryuukichi Nagasaki	11
Ch. IV	Physical metallurgy of Uranium	Yoshikazu Hamaguchi & et al.	14
Ch. V	Radiation Damage of Uranium	Nobuhiko Kunitomo	22
Ch. VI	Corrosion and Erosion of Uranium	Ryuukichi Nagasaki	30
Ch. VII	General Properties of Uranium alloy	Yoshikazu Hamaguchi	34
Ch. VIII	Special Consideration of Uranium alloy	Yoshikazu Hamaguchi	38
	Appendix. Radiation Damage of Graphite	Kazuko Kubo	45

第Ⅰ章 ウランの熔解铸造

ウランの熔解铸造

ウランは化学的に非常に活性な金属なので、諸元素と化合しやすく、また原子炉の核燃料として用いる時は、天然ウランでは不純物の入ることが、中性子吸収断面積の大きな元素はいうまでもなく、ウランの冶金学的問題にも大きな影響がある。ガスを吸う性質も大きいので当然熔解、铸造には不活性ガス雰囲気中か、高真空中で行うことが必要である。海外の文献にも2,3 熔解、铸造に関しては報告されているが、まだ相当量が秘密であって、その全体を知る所までいかない。真空熔解にしても色々な方法があり、夫々一長一短があるので、それらについてもう一度考慮してみよう。

§ I-1 真空熔解の効果¹⁾

現在真空熔解の対象となっているのは(1)チタン、ジルコニウム、ウラン等のように大気中ではガスとの反応が激しくて、大気中で熔解してはよいインゴットが得られなく、また操作も相当困難である場合と、(2)磁性合金、真空管用の鉄、銅、ニッケル等のように真空熔解することによってその性質が著しく改善される場合とがある。金属中にふくまれるガスは、金属インゴットの熔解の方法、金属とガスとの結合力の強さによって色々な形態をとるが、つぎのように大別される。

- (i) 結晶粒境界に巣或いはピンホールとして存在するもの
- (ii) 結晶格子の間隙および欠陥に入るもの
- (iii) 金属との化合物となるもの

脱ガスの機構は熔解温度において真空容器（減圧容器）中の分圧よりも高い分圧を持つガスが脱ガスされるわけである。現在普通に用いられている真空装置では 10^{-5} mmHg 位が工業的に使用しうるところだから、解離圧がこれより低い元素では、真空熔解を行っても完全にガス抜きはできない。しかし実際には事情はずっと複雑で熱力学的な平衡関係に関する量のみならず、おののの反応速度が関係てくる。さらに熔解インゴットのガス分析の技術の進歩が、熔解炉の進歩と同様に重要なことである。真空熔解すると脱ガスの効果と金属の諸性質の向上が望まれるが、つぎの

事項はあきらかに影響がある。

- (i) Fe, Ni, Cu, Al 等では巣或いはピンホールが除去できる
- (ii) Ag, Cu, Fe 等の水素による脆化を防ぐ
- (iii) Ti にみられるように酸素、窒素等による機械的性質の劣化を防ぐ
- (iv) 破壊寿命を改善し、腐蝕抵抗を増大することができる
- (v) 磁性によい作用をする
- (vi) 電気抵抗を減少せしめる
- (vii) 内部摩擦、比熱に作用する

§ I-2 真空熔解装置¹⁾

現在の真空熔解の方式を加熱方法より分類すると、(i) 抵抗加熱熔解炉、(ii) 誘導加熱熔解炉、(iii) アーク熔解炉の3通りがあげられる。真空熔解炉の性能としては(イ) 真空度、(ロ) 炉の最高温度、(ハ) 不純物による汚染度、(ニ) 合金成分の調合の正確度、(ホ) 炉の寿命、(ヘ) 稼働率および運転費用(設備建設費用)、(ト) 操作の安全性などを併せ考慮する必要がある。各加熱炉の特性を列記するとつぎのようになる。

- (i) 誘導加熱炉
 - a) 誘導炉は内部より加熱されるので、坩堝が熔湯の温度より低い
 - b) 抵抗炉のように発熱体の消耗がない
 - c) 誘導加熱は攪拌作用をもっている。
 - d) 高真空をうることがやや困難であり、高価である
- (ii) 抵抗加熱熔解炉
 - a) 小型炉では電源部に要する価格が誘導炉の半分位ですむ
 - b) 抵抗加熱坩堝系は誘導加熱坩堝系に比しガス吸収が少ないよう設計することができるので、高真空の獲得が容易である
 - c) 熔湯より坩堝が高熱される
 - d) 発熱体と坩堝との反応をおこすこともある
- (iii) アーク炉
 - a) 高熱を発生するのでメタルを熔解しやすい
 - b) 比較的容易にルツボ(銅、ステンレス)の外部を冷却しうる

- c) 不純物の混入のおそれが少い
- d) 操作上やや困難である

§ I-3 埋 壞¹⁾

熔解に坩堝を用いるにあたって坩堝が具備すべき条件は a) 高温度に耐えること, b) 高純度の坩堝材料がえられること, c) 熔湯金属との反応が少ないこと, d) ガスの吸収が少ないとこと, e) 機械的強度が大きいこと, f) 安価で入手しやすいこと, g) 急熱急冷に耐えること等があげられる。これらの条件を充分に満足できる坩堝はなかなか見い出しがたいが、近年耐火材の進歩により相当良質の坩堝を入手できるようになりつつある。熔解炉の最高温度は熔解する金属によって変るが、抵抗炉、誘導加熱炉では使用可能の温度を決定するものは耐火物坩堝の融点および坩堝と熔解金属との反応である。これらは真空炉では大気中の炉よりもむしろ条件が悪い場合が多い。それは現用坩堝が總て酸化物であるためで、真空中でこれが解離の方向に向うのである。特に重要なのは酸化物と炭素との反応で、熱解離では安定なジルコニウム、トリウムの酸化物でも炭素が接触している状態では還元される。

TABLE 1 各種酸化物の黒鉛との反応開始温度(1)

酸化物	真空中(°C)	大気中(°C)
V ₂ O ₅	650	
Cr ₂ O ₃	690	1105
La ₂ O ₃	700	
UO ₂	800	1480
CeO ₂	890	
TiO ₂	1100	
TaO ₅	1100	
Fire clay	1100	
B ₂ O ₃	1200	
SiO ₂	1250	1450
ZrO ₂	1300	1400
CaO	1305	
BeO	1315	
MgO	1350	
Al ₂ O ₃	1350	
ThO ₂	1380	1600

W.J. Kroll は高真空中で金属酸化物を当量のグラファイト粉末(100 mesh)と混ぜて加熱し、真空度が急激に悪くなる温度をもってこの反応開始温度と仮りに定義し、種々の酸化物について TABLE 1 の結果をえている。熔解にあたっては用いる坩堝と、熔かす金属、また炉の種類等充分に考慮すべきであろう。

ウランは化学的に非常に活性な金属であり、色々な点からの汚染が考えられるが、熔解の際の坩堝は大きな問題である。高純度のウランインゴットをえるには熔湯との反応の少ない坩堝を用うべきであり、多数ある坩堝の中でウラニア、ベリリア、ジルコニア等がよいようであるが、高価であって入手が困難である現状では、研究用に用いることはよいが、工場などでウランの熔解には不適当である。坩堝としては、黒鉛、ライム、アランダム、ジルコニア、マグネシア、アルミナ、トリア、ベリリア、ウラニアなどがあげられるが、熱的条件、熔湯との反応、強度などからしてウラニア、ベリリアがよい。高純度のウランを必要とするような時は、ウラニア、ベリリアを用いる必要があるが、用い方によつては黒鉛、アルミナでも充分よいようである。アルミナも 20 回程度使った報告もあり、また黒鉛坩堝でも 1300°C 以上にあげないようにすると使用しうる。炭素の浸入にたいしては中性子吸

TABLE 2 ウランの機械的性質における炭素量の影響(2)

炭素含有量 ppm	全不純物量 ppm	降伏強さ (0.2% offset)	最大引張強さ 10^3 lb/in^2	伸び (2 in)%	弾性係数 10^6 lb/in^2
60	260	20	52	8	23
210	410	22	53	8	24
360	525	28	59	8	23
550	650	29	72	11	25
630	815	28	75	17	24
710	1000	28	70	12	23
820	925	25	62	9	30
1250	1800	25	74	10	24

(全試料は鋳造まま)

TABLE 3 金属酸化物の物理的性質(4)

金属酸化物	融点 (°C)	密度 G/cm^3	熱伝導度 $G/Cal/sec\cdot^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}$	ヤング率 $\times 10^6 \text{ psi}$	線膨張係数 $\times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}$	比熱 $\text{Cal}/G\text{ }^{\circ}\text{C}$
Al ₂ O ₃	2015±15	3.79 ¹⁵	0.021 (600°C) 0.013 (1200°C)	50 (800°C) 32 (1400°C)	7 (500°C) 9 (1000°C)	0.25 (500°C) 0.23 (1000°C)
BeO	2530±30	2.86 ¹⁵	0.107 (") 0.039 (")	25 (") 12 (")	3 (") 9 (")	0.50 (500°C)
MgO	2800 ¹⁸	3.58 ²⁵	0.026 (") 0.014 (")	12 (20°C)	13 (") 15 (")	0.26 (") 0.23 (")
ThO ₂	3200±30 ¹⁶	9.6 ²⁰	0.008 (") 0.0076 (")	18 (") 14 (")	9 (") 9 (")	0.058 (500°C)
UO ₂	2878±22 ¹⁶	10.02 ²⁰	0.008 (600°C) 0.006 (1000°C)	25 (20°C)	11.2 (27~1260°C)	0.056 (17°C)
5% CaO-ZrO ₂	2500 ⁶	5.32 ¹⁵	0.004 (") 0.0049 (")	36 (")	7.2 (70~1000°C)	0.12 (20°C)

収断面積も小さいので、炭化物を作るようであるが機械的には大きな影響はないようである。TABLE 2 が炭素と機械的性質との関係をしめしている。アメリカでは黒鉛坩堝を用いて大気中で熔解しているが、濃縮ウランを用いるとすれば、問題は別である。フランスでは黒鉛坩堝にアルミナをライニングして用いている。ウラニアはウランと反応はするが、反応がおそいからまづよい。というのは熔けたウランは坩堝をぬらさなく、しかもウラニアの熔湯中の浸入は 1700°C に加熱されたときに起るのである³⁾。ベリリア、トリア……などを単独に用いるだけでなく、各々を適量混ぜて坩堝の性能を改善しているものもある。TABLE 3 は金属酸化物の物理的性質を表わしている。ウラニア坩堝を用いてウランを熔解する際は、熔解時間を短縮しうるとともに、酸素の汚染を生ずる保持温度の時間を減少せしめるので、不純物を低く抑えられ、熔解も 4~5 回同じ坩堝ができる。

§ I-4 真空熔解法による合金成分の調整¹⁾

合金元素を添加するに装置の上で適当に考慮しなければならないが、大気中などのように酸化する心配はない。金属蒸気の蒸発は大した問題ではなく、分析的な精度まで成分比が正確に調整できる。高い蒸気圧の元素のものでは水素とか不活性ガスを用いて金属蒸気のあがるのを抑えるとよい。プロホール、巣などの生ずる心配がないので、急速に凝固せしめることができるので、比較的偏析を防ぎうる。粉末を熔解する際は粉末を圧縮整型するときに、すでに合金元素を加えて粉末を圧縮しそれを熔解するとよい。アーク炉では電極を作るときに入れて整型し、また偏析をおこしやすいようなものは一度母合金を作ったうえでもう一度望む合金組成を調整する。

§ I-5 大気中のウランの熔解⁵⁾

真空熔解、アルゴン雰囲気中の熔解などが行われているが、アメリカでは大気中の熔解が報告されている。99.7% アルミニウムと濃縮ウランとの合金を作るとき、黒鉛坩堝を用いた大気中で誘導加熱を行い、黒鉛鋳型に鋳込んでいる。鋳造温度はウランの濃度の函数として、700~1000°C (1292~1832°F) の間で行っている (M.T.R 燃料要素の合金法)。

§ I-6 抵抗加熱炉による高純度ウランの熔解³⁾

i) 電解ウランと熔解物の製造法

モリブデン陰極とウラン陽極を用い、LiCl と KCl の共晶混合物と 30% の UCl₄ よりなる塩をアルゴン雰囲気中にて 400~450°C に加熱し、電流密度 110 A/ft² の条件下で電解した。この方法でえたウランは炭

素量が低く、Al, Cu, Fe, Si をのぞいては他の金属元素の不純物は分光分析的に完全に除去されているが、Li と K を含んでいる。針状或は樹枝状を呈した結晶である。つぎに熔解前に結晶を洗滌する。a) 酸化皮膜の除去のため硝酸溶液 (HNO₃ : H₂O = 1 : 3) にて洗滌、b) 流水中で 48 時間洗滌、c) 洗っているうちに生じた酸化皮膜をのぞくために 2 度目の硝酸洗滌、d) 蒸溜水により 5~10 回洗滌後 100% アルコールで 3 回洗滌、e) 真空中で乾燥する。

$\frac{1}{2}$ ~ 2 時間たつて金属表面が黄緑色を呈するようになると、酸化皮膜が生じたことをしめしており、熔解の邪魔になる。純ウランは燃焼性があるので不活性中で取り扱う必要がある。ついでウランを 5000 psi 以下の圧力で 3/4~1 in ϕ × 3/4 in のコンパクトにプレスする。金属中のガスが加熱の際容易に逃げられるよう、圧縮圧力を調節して多孔質で充分な強度のコンパクトを造る。3~4 個のコンパクトをグローブボックス中で坩堝に装入し、ついで速やかに適当に排気された炉に移す。坩堝中のアルゴンガスは、移動する際コンパクトの燃焼を防ぐ役目をしている。

ii) ウランの熔解

10 kW の熱容量の小さい Globar 抵抗炉を用い、ウランを装入し 45 分で融点まで均一に加熱した。細心の注意をはらって清潔と乾燥を行ってもなおウラン中には若干の電解液、水蒸気、水素などを含んでおるので、できるだけ徐熟して大部分のガスを除去した。ウラニア坩堝を用い、白金—白金ロジウム熱電対を炉心管の外壁に接触して温度調整をなした。一方適時観窓より光高温計でも温度測定をなした。加熱前に系内を 5×10^{-7} mm Hg まで排気したが、加熱をはじめると 10^{-4} mm Hg までおちた。酸化を防ぐため排気系の容量を大きくする必要がある。

TABLE 4 一次熔解ウランインゴットの組成

試料番号	試料採取位置	試料重量 g	試料取扱い	化学分析値 ppm ⁺				分光分析値 ppm [†]				
				C	N	O	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn
B-216	B	414	—	5 <10 —	<20	<1	<1	1	1	<0.5	<0.5	2
	BC	—	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—
	T	—	14	<10 —	<20	<1	<1	1	1	<0.5	1	—
B-222	B	364	—	16 <10 —	<20	<1	1	2	<0.5	<0.5	2	—
	T	—	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B-230	B	430	—	10 —	<5	3	1	10	<0.5	<0.5	5	—
	T	—	17	—	<5	2	1	5	<0.5	<0.5	5	—

* 試料採取位置の記号の説明； B, インゴットの底部附近； G, インゴットの中心附近； BC, 底部の中心； T, インゴットの頂部附近。

+ ダッシュは分析値の決定し得なかったことをしめす。

† K, Li を含む他の総ての元素は分光分析的に検出しえる限度以下であった。

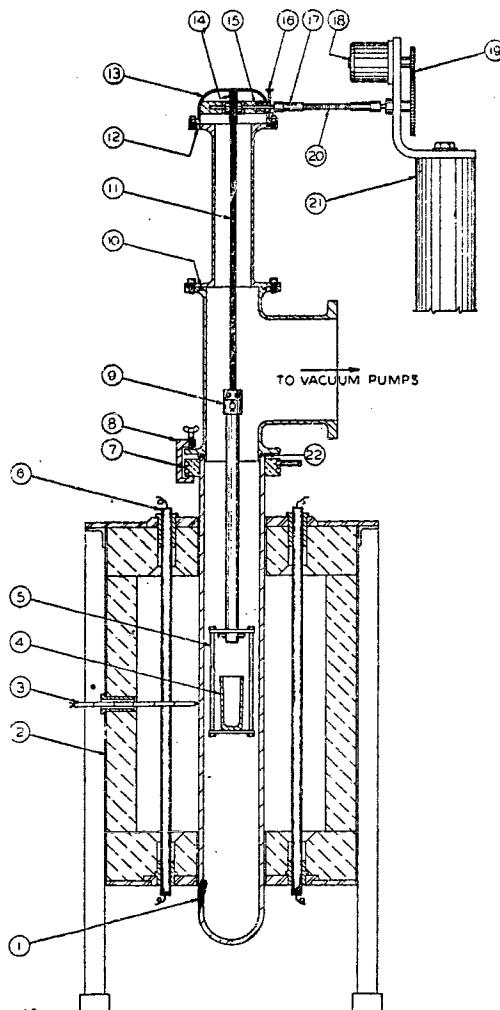


Fig. 1 10 kW Globar 型抵抗炉

- LEGEND
- ① McDANEL FURNACE TUBE
 - ② LOW HEAT-CAPACITY GLOBAR RESISTANCE FURNACE
 - ③ Pt/Pt-Rh THERMOCOUPLE
 - ④ URANIA CRUCIBLE
 - ⑤ TaW SUSPENSION CAGE
 - ⑥ GLOBAR HEATING ELEMENT
 - ⑦ WATER COOLED BRASS FLANGE CEMENTED TO FURNACE TUBE
 - ⑧ CONNECTING CLAMP
 - ⑨ CHUCK
 - ⑩ O RING SEAL
 - ⑪ ELGILOY TAPE
 - ⑫ O RING SEAL
 - ⑬ DRUM HOUSING
 - ⑭ DRUM
 - ⑮ WILSON SEAL
 - ⑯ REMOVABLE LOCK PIN
 - ⑰ COUPLING
 - ⑱ SYNCHRONOUS MOTOR
 - ⑲ INTERCHANGEABLE GEARS
 - ⑳ FLEXIBLE SHAFT
 - ㉑ SUPPORTING COLUMN
 - ㉒ NEOPRENE CASKET

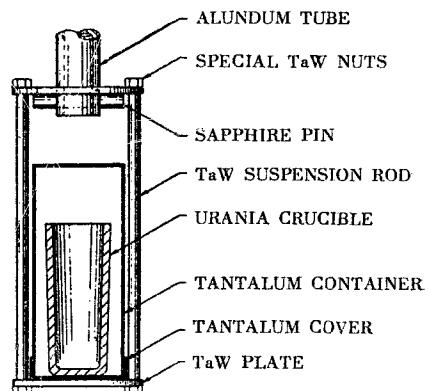
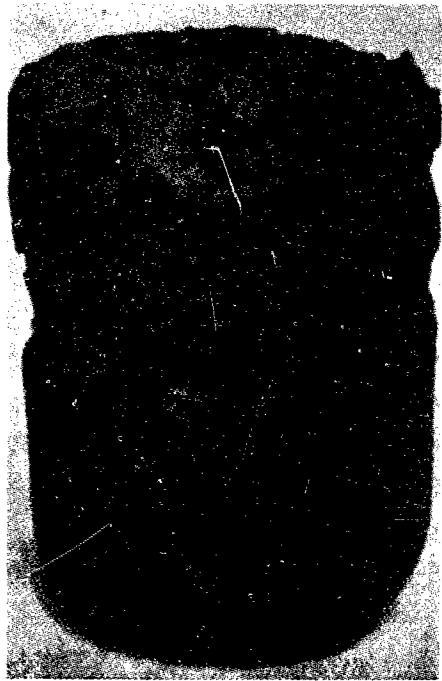


Fig. 2 左図の ④, ⑥ の部分

Fig. 3 1次熔解インゴット
B-236Fig. 4 水洗不充分のため生じた不健全な 1次熔解インゴット
B-171, 48 時間の水洗¹ その後の HNO₃ 洗滌とを省くとウランの溶解は不満足となる。

熱電対の読みが 1200°C をしめしたならば、その温度に 3 分間保持したのち、毎時 13 インチの速度で下にひきさげ、方向性凝固をさせて純度のよいウランを得た。さらに一次熔解したインゴットを再熔解して健全なインゴットを作った。Fig. 1~4 は炉の構造および実験結果であり、TABLE 4~6 はウランの分析結果である。

TABLE 5 高純ウランの炭素含有量

試料番号	処理条件	炭素量 ppm		
		頭部	底部	平均
B-216	A-流水中で結晶を洗滌、熔湯はタンタルで保護	13.14	3.7	9.23
B-222		22.26	15.16	19.25
B-235		10	10	10.0
B-236		17.18	—	17.5
B-213	B-A に同じ、ただし熔湯はタンタルで保護されず*	20.14	—	17.0
B-220		9.10	16.24	14.8
B-221		18.20	16.19	18.3
B-224		12	11	11.5
B-226		15	19	17.0
B-227		12	16	14.0
B-232		20.22	21.21	21.0
B-233		16.15	—	15.5
B-234		21	—	21

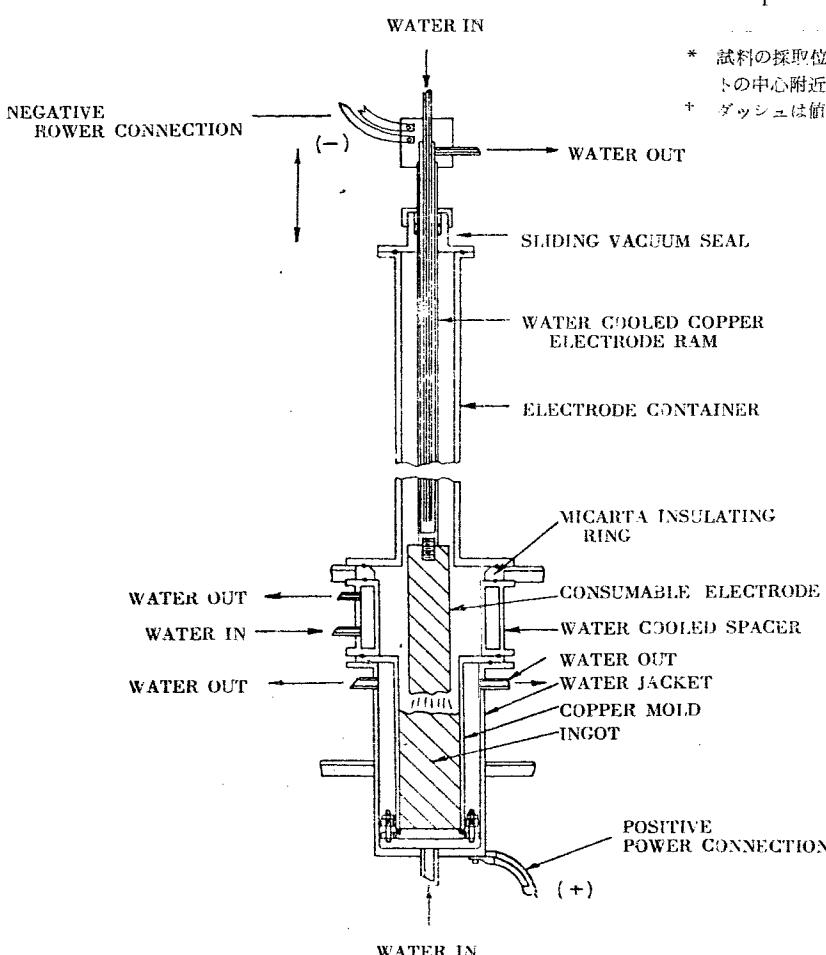


Fig. 5 消耗型電極のアーケ熔解炉

B-178	C-短時間結晶を洗滌、熔湯はタンタルで保護	15.26	19.25	21.0
B-179		25.26	27.30	27.0
B-181		15.23	19.21	19.5
B-182		24.33	13.19	22.3
B-196		—	11.20	15.5
B-188		15.16	13.14	14.5
B-183		21.22	15.23	20.3
B-194		—	17.17	17.0
B-195		—	24.29	26.5
B-201		16.19	15.18	17.0
B-202		18.24	23.25	22.5

B-190	D-C に同じ、ただし熔湯はタンタルで保護されず*	14.16	16.20	16.5
B-191		19.22	17.23	20.3

* A, B の平均は 95% 信頼限界で $15.9 \pm 2.3 \text{ ppm}$

+ C, D の平均は 95% 信頼限界で $20.0 \pm 2.3 \text{ ppm}$

TABLE 6 再熔解した高純ウランインゴットの組成

試料番号	溶解炉	試位	イット	化学分析 P ppm†					分光分析 ppm‡				
				C	N	O	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	
B-235	B	802	18	<13	—	10	<1	3	15	0.5	<0.5	5	
		T	28	<10	—	10	<1	2	10	0.5	<0.5	8	
B-244	B	704	15	<10	8	8	<1	1	13	0.5	2	<10	
		B	806	10	—	—	5	1	1	7	<0.5	0.5	5
B-335	B	19	7	—	5	<1	1	2	0.5	<0.5	10		
		C	40	—	—	3	—	—	—	—	—	—	
T		17	4	—	5	<2	2	2	0.5	<0.5	10		

* 試料の採取位置を表す。B インゴットの底部附近；C、インゴットの中心附近；BC、底の中心部；T、インゴットの頂部直下

† ダッシュは値が決定されなかったことを意味す。

§ I-7 アーク熔解法⁶⁾

アーク熔解にも電極の消耗型と非消耗型があるが、ウランの熔解にはチタンの消耗型と同様に炉の設計や、操業をする方法がよいようである。電極は粉末またはスポンジ状ウランであれば当然アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中で適当に整型し、それを熔接して電極とする。この際汚染のないようにできるだけ注意することは当然である。報告によれば、消耗型でネジで機械的に結合して電極となし、 $2\frac{1}{2}$ " の電極から 4" の ingot を作っている。雰囲気は真空とヘリウム、アルゴンなどを操作の条件にあわして適当に選び、鋳型は水冷の銅を用いている。電圧は数十ボルトであり、電流は数千から一万アンペアである。殊に操業の最終時には電流をより大にして急速な熔解をなし、ingot の収縮巣を防

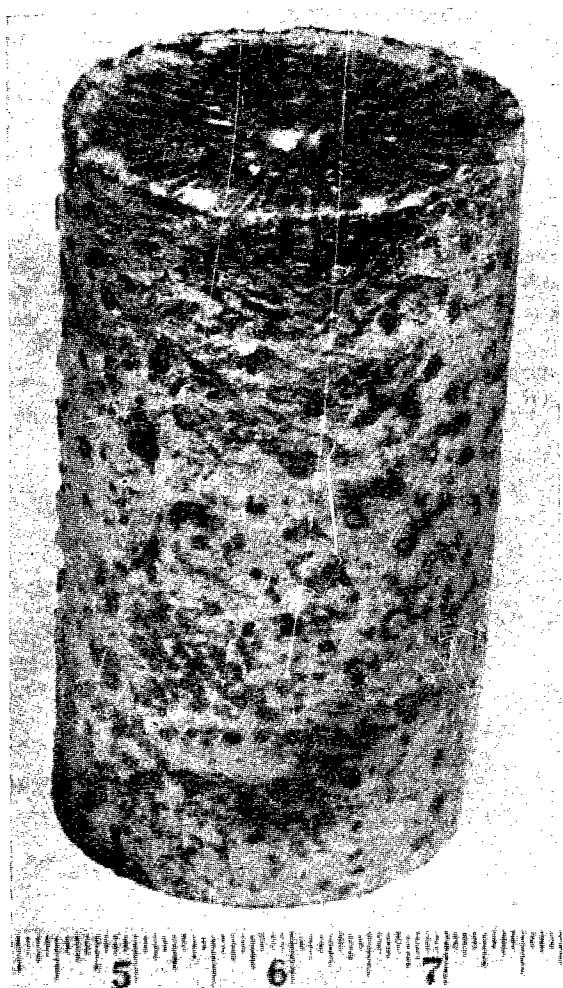


Fig. 6 消耗型電極のアーク 熔解炉で熔解した径 4 インチの天然ウランのインゴット
(鋳造のまま)

いでいる。炉はチタンのと同様であり、操業も充分注意して水分などのため爆発の危険のないようにする。誘導加熱法と組合せて用いるなどして再熔解をすると健全な *ingot* をえられる。*ingot* の結晶粒は比較的大きく、方向性をもって並んでいるが以後の加工性は大きな影響はないようである。Fig. 5 はアーク熔解炉の構造、Fig. 6 は 1 次インゴット、Fig. 7 は U-30 W/o のジルコニウム合金の *ingot* の鋳造組織をしめしている。

§ I-8 高周波誘導炉によるウランの熔解

フランスでは黒鉛ルツボにアルミナをライニングして高周波炉で真空熔解している。原子力研究所で電気試験所で熔融塩電解で作った粉末状(結晶)金属ウランを高周波炉でアルミナ坩堝を用いて 1 次熔解したインゴットを 2 次熔解し、水冷黒鉛鋳型に真空中で鋳造して、径 18 m/m、長さ約 50 m/m、重さ約 430 gr のインゴットをえた。粉末 2 回、塊 2 回計 4 回の熔解についての実験結果を報告する。表面が酸化して

黒黄色を呈している粉末金属ウランを静かに内径 35 m/m、外径 44 m/m、長さ 100 m/m の高純アルミナの坩堝に移し、つき固めることなくそのまま急ぎ炉に入れ、常温で 10^{-6} mmHg まで真空にひいた。ガス抜きと、坩堝の破損を考慮して徐熱したが、400~800 °C の間では幾分真空度が悪くなつたが 10^{-4} mmHg をこえることはなかった。熔解時間は約 20 分間であるが、熔解中に棚を吊り、坩堝の下部が過熱されたためか、アルミナが侵されていた。未熔解残渣は厚い酸化膜をかぶったせいか、高温にしても溶けなく、熔湯の上に浮んでいる。炉中で坩堝の中で冷却した約 530 gr の塊よりよい部分約 420 gr をとり、上部を除去して再熔解をした。再熔解では同じように高純アルミナ坩堝を用い、温度も 1250°C 以下であったが、約 20 分間の熔解時間では坩堝は侵されない。熔湯にも滓が非常に少なく真空中で水冷黒鉛鋳型にうまく鋳造でき

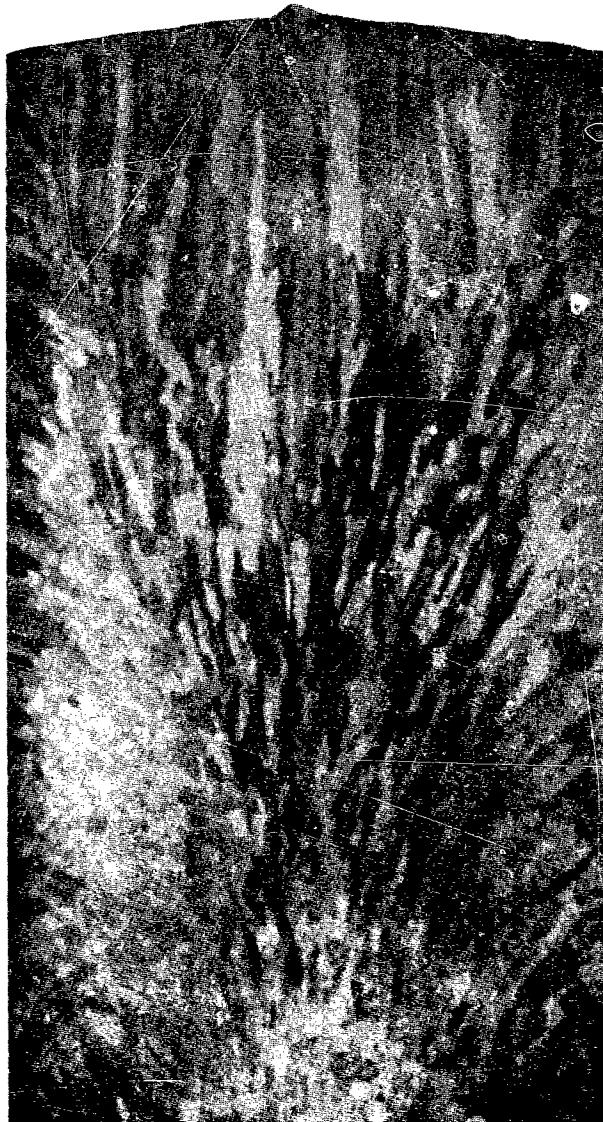
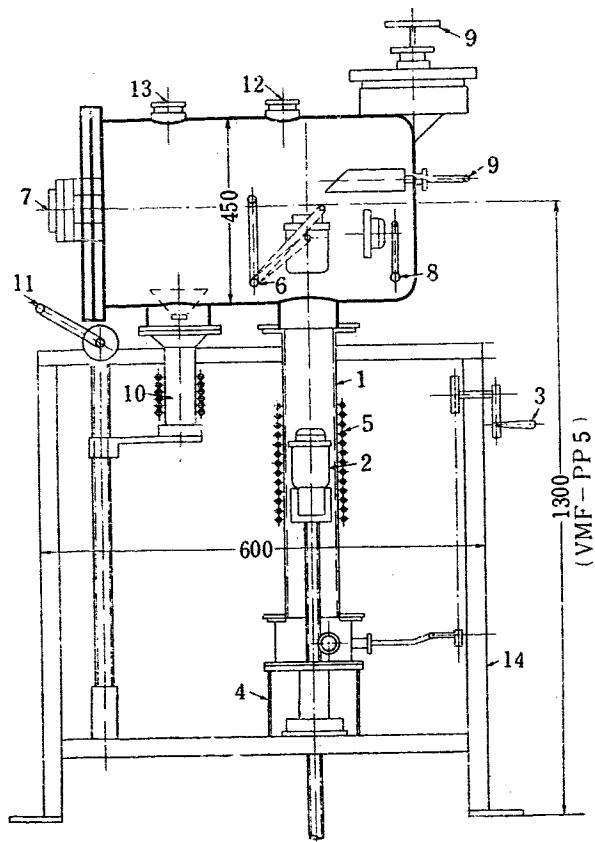


Fig. 7 70 W/o Zr-30 W/o U のインゴットの鋳造組織
(縦断面)

た。普通純度の軟質のアルミナ坩堝はひどく侵され、坩堝内面がふくれ上った部分もある。熔解中の放電は部分的な温度上昇をきたすようなれど、炉の操業には大きな影響はない。湯流れはよく再熔解すると滓はほとんど除きえられる。蒸気も覗き窓を曇らせるようなこともなく、排氣中サーベメータにて検べたが少し認められた。3回熔解後炉内の汚染の程度を検べたが坩堝近くの炉内壁に100~900カウントの検出をみたが、鋳造部分には汚染はなかった。しかし大量を熔解するにはもっと充分に汚染について考慮しなくてはならない。

粉末を熔解するには熔解物の前処理を充分にして不純物の入るのを防ぐと同時に、コンパクトにして熔解を容易にし、再熔解をして健全なインゴットをえるべきである。



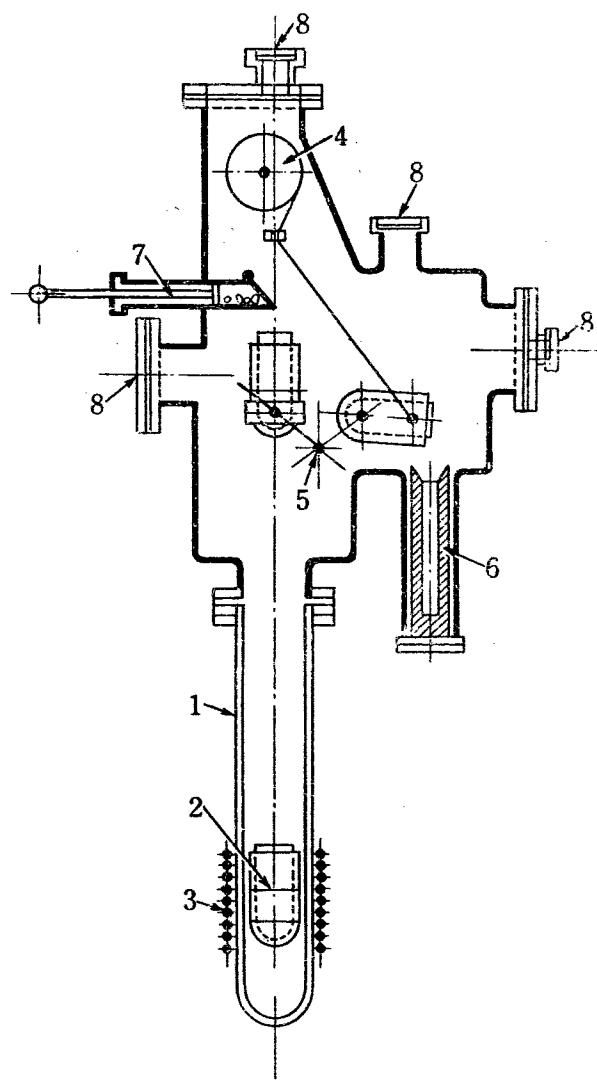
番号	名 称	番号	名 称
1	石英管	8	蓋巻上機構
2	坩堝	9	添加機構
3	坩堝押上機構	10	鋳型
4	石英管持上機構	11	鋳型昇降機構
5	加熱コイル	12	透視窓
6	回転機構	13	明窓
7	蝶番	14	架台

高周波誘導加熱押上式

誘導炉は430 kC, 10 kW, 外熱式, 真空度 10^{-6} mm Hg, 真空铸造装置(水冷鋳型), 液体窒素のトラップをつけている。Fig. 8-1は高周波真空熔解铸造装置の構造を表わしている。

§ I-9 真空熔解に関しての 2, 3 の問題^{3,7)}

- i) 抵抗加熱は誘導加熱よりむしろ熔融塩電解した結晶ウランを熔かすのに適当である。
- ii) 誘導加熱は急熱する傾向にあるので、坩堝の方が急熱に耐えられねばならない。



番号	名 称	番号	名 称
1	石英管	5	回転機構
2	坩堝	6	鋳型
3	加熱コイル	7	添加機構
4	滑車	8	透視窓

小型真空熔解炉
高周波誘導加熱吊上式

Fig. 8-1 高周波真空熔解铸造装置

- iii) 溫度調節は誘導加熱より抵抗加熱の方がよい。
- iv) 誘導加熱は攪拌作用のため坩堝、滓、および炉の雰囲気からの汚染を早からしめる。
- v) ウラン中に含まれるガスの大量をのぞくときは高真空の熔解をなすべきだが、非常に純度のよいアルゴン雰囲気中では熔解操作は容易である。
- vi) 真空熔解の方が不活性ガスによる熔解より表面がよい。また水素脆性の危険もない。
- vii) 液体窒素のトラップをもつとともに、ウランは油にたいして鋭敏であるので、拡散系から逆流しないようにする。
- viii) 熔解中ウランより出る蒸気を充分のぞくことが必要である。ウランの蒸気圧は

$$\log p(\text{mm}) = \frac{2330}{T} + 8.583$$

で表わされる。

- ix) 酸化物、窒化物、炭化物などは熔解のとき攪拌しないと浮び上って來るので *ingot* の上部を切りおとすとのぞきうる⁸⁾。

- x) 熔解、铸造に関して保健上の注意を充分検討する必要がある。

§ I-10 ウランの铸造

真空中かまたは不活性ガス雰囲気中で、坩堝を押上げたり、引きさげたりしてのち傾斜して铸込む方法とか、坩堝、铸型を固定しておいて全体を傾斜させる方法、また坩堝の底に注ぎ孔をつけておいて適当に铸込む下注ぎ法などが考えられている。铸型は黒鉛が最も多く用いられており、水冷された銅铸型もよい。黒鉛铸型とウランとの反応は問題とすることはない。表面は炭化物を作るようであるが、機械的に薄く切削して落してしまうとのぞきうる。水冷銅とは全く反応しない。铸造の冷却速度によって組織がことなり、結晶粒は比較的大きくなりやすい。合金系で比重の差の大き

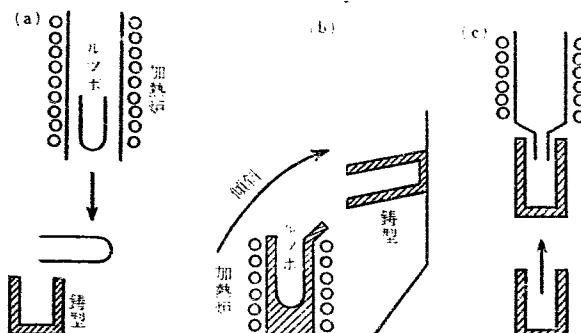


Fig. 8-2

な Al-U 系などは適当に冷却速度を control する必要がある。坩堝と铸型の関係は Fig. 8-2 のようになり、すべて真空中で铸造する。

§ I-11 ウランに含まれる非金属不純物

試料を検べるに顕微鏡と X 線を用い、電解法を利用してウラン中の非金属不純物をとり出し、X 線検査をしている。電解研磨は 118 g CrO₃+100 cc H₂O 液と冰醋酸を 1:4 に混ぜ、Cathode に stainless steel を用い、D.C 40 ボルト、2 秒、常温で行い、さらに腐蝕して金属と不純物をわけるには、100 g CrO₃+100 cc H₂O 液と冰醋酸 1:18 に混ぜ、D.C 20 ボルト、10~15 秒、常温で電解している。ウランにふくまれる非金属不純物はつきの通りである。

a) Fluoride Inclusion MgF₂, CaF₂

MgF₂, CaF₂ は大きなガラス状の塊として顕微鏡下ではみられ、還元法で作ったウランや、再熔解したものの中にも存在する。CaF₂ がみとめられるときには、普通 MgF₂ もそばにあり、両者のうち MgF₂ の方が量が多いようである。両者を明確にするには顕微鏡下で機械的に不純物をとり出して X 線回折をなす。鑄造をした試料では針状に圧延方向にのびており、その周囲が他の非金属不純物によってとりこまれている。

b) Uranium Monocarbide UC

UC は多分黒鉛坩堝で熔解したウランの中に最も多く含まれる不純物であろう。多数の研究者は黒鉛坩堝で熔解したウランに見い出される四角な灰色の不純物をウランの炭化物であろうとして研究したが、一方英國の研究者、Mott と Haines はウランを大気中で黒鉛坩堝を用い、BaCl₂ の被覆材で熔解し、この四角な灰色の不純物は UO₂ であると報告している。はじめのうちは安定な腐蝕液をえるに研究が向けられ、ウランの炭化物を暗色にして他の非金属不純物には何等作用しない液をえた。この液は硝酸:水が 1:1 からなっている。この硝酸の腐蝕液の確実性をたしかめるために、炭素量のわかっている試料を顕微鏡で検べるに、まづ研磨した状態で検鏡し、つぎに腐蝕して検鏡したのちその部分を適当に機械的にとり出して UC を X 線回折で検討した。以前は形状から見分けできると思われていたが、形状だけでは炭化物の不純物を見きわめることは危険がある。UC はしばしば正方形、或いは矩形の形をした粒に見えるが、UN なども同様な形をとるようである。窒素雰囲気中でウランの炭化物をアーチ熔解して、ウランの炭化物に作用する窒素の影響を研究した。この研究では X 線回折で 2 相の存在

が認められ、一方は $a_0 = 4.961 \text{ \AA}$ の f.c.c の UC であり、他方は $a_0 = 4.950 \text{ \AA}$ の前者とはことなる f.c.c 相のものである。試料は分析で 1.6 W/o の窒素をふくんでおり、炭化物、窒化物の相互溶解がおこっていると考えられる。

c) Uranium Hydride UH_3

UH_3 はウラン中にふくまれる不純物の中で、最も特殊なものであろう。 UH_3 をウラン中に作るために、水素量をいろいろとかえてアーケーク熔解をした。用いたウランは還元法で作ったウランで、これをヘリウムガスの分圧中で銅坩堝で熔解した。水素量が 0.7 ppm か 3.2 ppm のものを試料として用い、顕微鏡写真でみると明るい灰色の lance like の不純物がたくさん見られる。これらは実際にはクリーム色と褐色とを混ぜた色を呈しており、ウランの他の不純物とは明らかに違っている。またこの不純物は黒鉛熔解したウラン中にもふくまれる。鍛造すると針状の形として存する。立方晶で $a_0 = 6.63 \text{ \AA}$ である。

d) Uranium Monooxide UO

UO は電解研磨でも化学研磨でもうまく腐蝕できな

く、顕微鏡での検査は困難である。また面心立方晶で $a_0 = 4.920 \text{ \AA}$ である。

e) Uranium Dioxide UO_2

黒鉛熔解したウランの中にしばしば見受けられるが、同様に存在する UO や UC 程ではない。しかし、ウラン中にふくまれていると顕微鏡ですぐ検べることができる。slate gray として検鏡される。

f) Uranium Mononitride UN

UN は高温でウランと平衡にある窒化物である。試料は還元法ウランで作り、径 1/4 インチ、長さ 1 インチであり、 900°C で 50 ppm の N をふくんでいる。電解腐蝕や化学腐蝕を行ってみたが、よい結果をえていない。水素ガス中で誘導炉で熔解したウラン中には、X線で UN の存在が明らかである。 UO 、 UC 、 UO_2 などをふんだウランをクエン酸溶液(10%)で腐蝕すると、これら不純物の間に差がみとめられる。 UO は明るい灰色になり、 UC は黄金と褐色の混った色となるし、また UO_2 はかわらない。面心立方晶で $a_0 = 4.890 \text{ \AA}$ である。

第II章 ウランの加工¹⁰⁾

§ II-1 成型加工

ウランの加工は温度により大きく変化する。 γ 相ではウランは非常に軟かく、塑性的であるので圧延、型鍛造は困難である。 β 相は他の二相に比し一般に脆硬性であるが、温度を精密に制御すれば或る程度困難は緩和される。酸化防止を考えると加工は一般に α 相で行われている。

(i) 押出し加工

押出は α 、 γ 相でおこなわれるが、 α 相の時は非常に高い圧力を要する。 γ 相の時は、ウラン塊は還元雰囲気にて 927°C (1700°F) まで加熱され直接法によつて押出される。押出のライナーとかダイスが急速にいたむが、“stoodite”耐熱合金を用いるとこれを防ぎうる。 α 相ではウランは銅でメッキされるか、また裸のままで使用される。軟鋼の Cone がウランの前方におかれ、黒鉛の “cat off” シリンダーがウランの後方におかれる。 γ 相 (1049°C , 1920°F) での衝撃押出は色々な型のものを作るに良いし、複雑な型を作るのも容

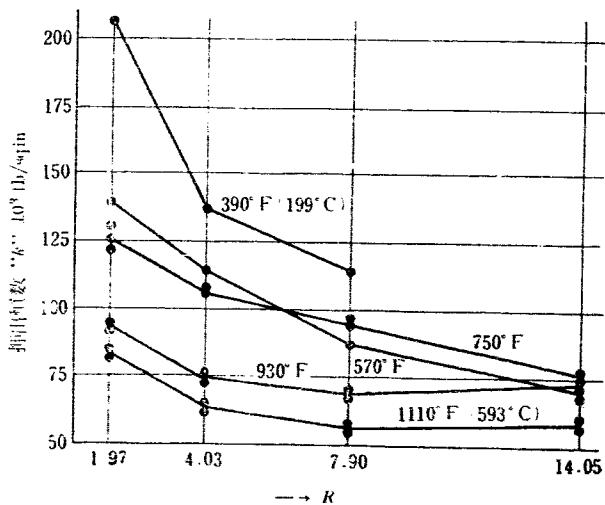


Fig. 9 α -ウランの押出恒数

易である。押出によって作られたものは鋳造状態のものにくらべてよりよい物理的性質をもっている。押出恒数 k は次式から出される¹¹⁾。

$$P = k \ln R$$

P; 押出圧力,

R; コンテナー面積とダイス孔面積との比

(ii) 引抜加工

ウランの線引及び製管は冷間作業で可成りの成功を収めた。引抜き作業には如何なる時でも潤滑剤が最も問題になる。石鹼水とか、石灰水などを用うるが、棒と線はトリウムに用いてよい結果をえたつぎの潤滑剤がよい。

Duco の黒ラツカ 100 cc に二硫化モリブデン 30gr と酸化鉛、酸化亜鉛 10 gr を混合したものである。潤滑剤は素材の上に吹き付けるかブラシで塗って作業前に乾燥させる。2, 3 回引いてからもう一度塗布する必要がある。この潤滑剤を用いると 1 回 20% の加工が可能である。線引き前に銀鍍金を施して径 0.003 インチの線が作られた。銅鍍金でも或る程度よいようである。

(iii) 圧延加工

ウランの圧延は β , γ 相では幾分困難であるが可能であり、大抵は α 相で行われる。圧延温度は常温から 600°C (1110°F) の範囲であり、1 回のパス当たり可成り大きな加工ができるようである。加熱炉としては不活性炉、油浴、鉛浴、塩浴などがある。熱間加工で厚さ 0.02 インチ、つぎに冷間加工で数回のパスと 2 回の焼鈍で 1 インチ work roll の四段ロールで厚さ 0.0005 インチのうすい箔もつくられた。なお完全に焼鈍される温度は 600~700°C (1110~1290°F) の間である。研究室用のウラン板を作るのにつぎの圧延行

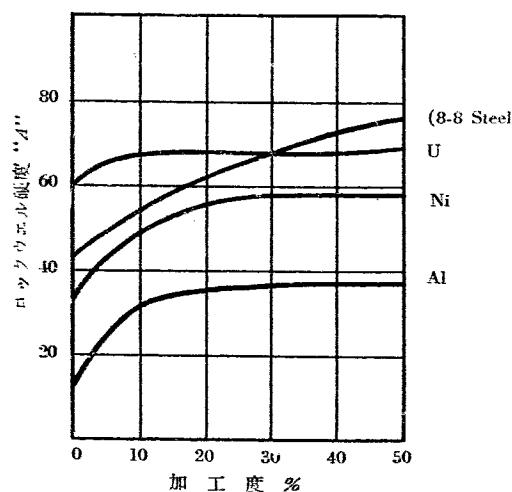
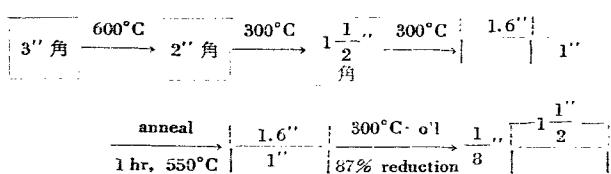


Fig. 10 冷間加工と硬度との関係²⁾

程が報告されている¹¹⁾。

(iv) 錫造

ウランの錫造は 500~650°C (930~1200°F) の間で行えよい。加熱中は大気から保護されなければならないが、錫造は裸のままでよい。加熱方法は圧延加工のときと同様にするとよい。

(v) 圧縮加工

ウランのプレス加工は γ 相 (800~1000°C, 1470~1830°F) で行われる。この相ではウランは非常に軟かく塑性的で比較的軽荷重で変形する。かかる高温プレス加工における主な問題は耐熱型材を見つけることにある。ウランは橢型、円筒型に深絞り加工もできる。ダイスは銅の加工に使われるものと同じ基準で設計され、ダイスと素材は約 175°C, (345°F) に加熱されねばならない。

(vi) 型錫造

冷間でも熱間 500~600°C (930~1110°F) でもできる。1 パス当り 10~15% の加工が可能であり、冷間では 3~4 パス毎に焼鈍が必要である。

(vii) 熔接

アルゴン雰囲気でウラン線を用いてアーク熔接ができる。ウランとウランを熔接するに鐵を用いると硬くて脆い化合物を作るからして、先づ銀やニッケルをウランの上に着けてからおたがいに熔接する。

§ II-2 機械加工

(i) 鋸切断

ウランは大型機械鋸で容易に切れる。荒刃(時当り 4~6 枚)高切削圧力、高速切削が条件である。潤滑剤は十分与える必要がある。ラードまたは鉱物性切削剤の方が水性のものより良い。

(ii) 旋削

普通旋盤でよい。ウランの保持には黄銅のコレットが使われる。硬質合金バイトだけが成績がよく刃先はまさつおよび磨耗の少ない形にせねばならない。軽切削より重切削の方がバイトの寿命が長い。水性冷却剤より油冷却剤の方が刃物の寿命がのび平滑な切削面が得られる。ウランは自然発火があるので旋削は浴中で保ちながら行わねばならない。

(iii) 研磨

ウランは研磨では粉粒が良くおちて絶えず清浄な鋭い切削面を与えるような比較的軟らかい砥石が使われる。砥石表面速度は 5000~6000 ft/min で、油より水性油の方がよい。機械は常に清浄にたもち、ウラン塵は完全にのぞくようにする必要がある。

第III章 ウランの被覆

ウランは化学的に活性な金属なので各元素との反応が活発で、酸化したり、窒化したりして安定でなければならない。原子炉の核燃料として用いるとき、原子炉の種類によってことなるが、重水、軽水、ガス等による腐蝕の問題は重要なことである。ウランを燃料棒、燃料板として用いるとき Canning とか Cladding をしてウランの表面に他の金属を被覆するのが普通である。この被覆材は色々と研究されてきたがまだ最も良いものが何であるかは今の所不明で将来の研究に待つことが多い。この被覆材が要求される条件を考えると、原子炉の熱中性子断面積が小さいとか、入手しやすいとか、原子炉の問題や経済問題が関連してくるわけである。

§ III-1 被覆材のそなうべき条件⁵⁾

- a) Cross section area が小さく、入手しやすい。
- b) 安価であり、加工性もよく、十分よい機械的、物理的、化学的性質をもつ。
- c) 機械強度、熱伝導度は使用中に生ずる熱応力や熱勾配に対して十分大きいこと。
- d) 最高温度の使用に対しても耐蝕性がよいこと。

以上の条件を満足するような被覆材はなかなか困難であるが、2S, Mg, Mg 合金, Zr, ジルミニウム合金 (Zircaloy2), Stainless Steel, および Magnox (Be, Ca 1% 以下, Al で Be を添加した Mg 合金) などが用いられている。

§ III-2 Metal Cladding の方法¹²⁾

Metal Cladding の方法には色々あって、それぞれ一長一短があるが、大別するとつきのように分けられる。

- a) 加熱と加圧とを同時にやって結合する方法。これには加圧熔接、熱間圧延による結合、静荷重による加圧結合などがあげられる。
- b) 加圧しておいてのちに加熱して結合する方法。これには粉末冶金がある。
- c) 加圧することなしで加熱のみで結合する方法。これにはドブ漬、熔融熔接、蠟付などがある。
- d) 加熱、加圧なしで結合する方法。電気メッキ、真空蒸着などがあげられる。
- e) 冷間結合法。これは機械的磨擦で金属表面を清

浄にし、つぎに冷間圧延で圧着し、低温で加熱する方法。

§ III-3 Metal Cladding の例¹²⁾

- a) Nifer: 低炭素鋼の両面に高純のニッケルを被せたもの。厚さ 0.005~0.010 インチのストリップ
- b) Aliron: 低炭素鋼の両面にアルミニウム合金を被せたもの。厚さ 0.005~0.010 インチ。十分焼鈍
- c) Alcuplate: 2S の片面または両面に銅を被せたもの、厚さの比を適当にとる。
- d) Conflex: 硬炭素鋼の両面に銅を被せたもの。厚さ 0.008~0.040 インチ。焼鈍
- e) 黄銅: 青銅の上に銀を被せたもの。厚さ 0.0075~0.0625 インチ。
- f) モネルメタルの上に銀を被せたもの。中間に銅の層をおくこともある。厚さ 0.0075~0.0625 インチ。
- g) 銅の上に不銹鋼を被せたもの。片面或は両面を被覆した板。厚さ 0.010~0.0625 インチ。

§ III-4 BNL の燃料要素の被覆¹³⁾

長さ 4 インチ、直徑 1.1 インチの r-押出ウランよりなり、その外側をヒレをつけた長さ 11.5 ft の 2S アルミ管（内面 1 ミル厚さに陽極酸化してある）で被覆したものである。ウラン棒を入れる前に管の一端に覆蓋を熔接し、陽極酸化面を乾燥したのち、ヘリウムを用いて漏洩試験を行い、そののちウランスラグを管内に装入し、他端に蓋を蠟付して封じる。ついで熱伝導をよくするために 2500 psi の圧力で管を圧しつけ、密着をよくしてある。押し出し法によって clad rod を作る方法も報告されている¹⁴⁾。

§ III-5 ウラン-アルミニウムの固体状態における反応^{15~20)}

- a) 真空中におけるウラン-アルミニウム間の反応

温度 °C	UAl ₂ 形成までの時間	反応後粒界に認められる相(量の多い順)
100	反応なし	
200	〃	
300	~24 時間	UAl ₂
300	24 時間	UAl ₂ , UAl ₄ , UAl ₃ (tr)
350	6 〃	UAl ₂ , UAl ₄ , UAl ₃
400	1 〃	UAl ₃ , UAl ₂ , UAl ₄

450	?	UAl ₃ , UAl ₄ , UAl ₂
500	直後	UAl ₃ , UAl ₄ , UAl ₂
600	"	UAl ₃ , UAl ₄ , UAl ₂

放射線の影響は明らかでないが、上表よりわかるごとく、ウランとアルミニウム被覆間に約 250°C で反応がおこり、温度の増加とともに急速に進行する。UAl₂, UAl₃ の 2 相はウラン相とよく結合した金属質の層を形成するから、ウランとアルミニウムとの結合、熱移行には大きな影響をもつとは思われないが、UAl₄ は Al および UAl₃ のいづれも結合せず接触層としては好ましくない粉末状を呈する。ウラン相にたいするアルミニウムの拡散速度が大きいためにウラン相内に Al の質量移行が起り、そこに多孔質相が発生して Al-U 両相の接触が阻害される。使用温度が 250 °C をこえる場合、ウランの被覆材料としてアルミニウムを使用しないのは主として UAl₄ の多孔質層の形成によると思われる。

b) 空気中におけるウラン-アルミニウム間の反応

真空中の U-Al 間の反応とはことなり、空気中ではウランの酸化膜の形成が考えられる。実験によると、ウランの表面にかなりの速度で UO₂ の形成が認められた。この UO₂ は、初め膜として形成され、200°C では 13 日後、250°C では 1 時間後に認められた。U-Al 間にも厚い多孔質の UO₂ 層ができ、250°C, 72 時間後にはその厚さは 30~50 μ に達している。この多孔質層が U-Al 間の接触を阻害し、熱移行にも大きな影響をあたえるものと考えられる。

§ III-6 ウランとアルミニウム接触面の伝熱改良法^{15,15,21~23)}

ウランとアルミニウムは表面全体にわたって接触しているわけではなく、表面の状態に応じて多数の小さな部分で接触しているにすぎない。これらの直接接觸の部分の間に場所によっては厚みの異なる隙間があったり、またそれらの酸化物層同志が接觸しているわけである。それでウランとアルミニウム間の熱伝導が不良となる。接觸面における熱伝導の改良法はつきの方法を考えられる。

- a) 圧力をかけてウランとアルミニウム同志をより密に接觸させる。
- b) 空気より軽いガスを用いてウランとアルミニウムとの間にガス層を設ける。
- c) 液体金属或いは合金を用いてウランとアルミニウムとの間に液状の層を設ける。
- d) 粉末或いはエナメルを用いてウランとアルミニ

ウムとの間に固体状の層を設ける。ウランとアルミニウムの間にに入る充填用の材料はすべて中性子吸収断面積の小さいものでなければならない。つぎに各項について詳細に述べてみよう。

a) 圧力をかける方法

高温にたもった状態で圧力をかけると金属間の接觸を改良しうる。ウランとアルミニウムの接觸面ではつぎの如く熱伝導が向上した。

1 気圧	25 気圧	25 気圧 (圧力をかけ て 1 週間後)
0.6 Watt/cm²°C	2.0 Watt/cm²°C	3.5 Watt/cm²°C

原子炉内ではアルミニウムの被覆を加圧しさえすればよいのであって、P.W.R 型では実際にそうなっている。逆に十分高い圧力をかけておかなければ熱伝導が悪くなるものと思われる。

b) ガス状の充填物による方法

ウラン-アルミニウムの間隙に水素、ヘリウム、空気を入れたときガス圧 1/20 気圧でつぎのごとき結果を得た。

	水素	ヘリウム	空気
圧力	2.4 Watt/cm²°C	2.0 Watt/cm²°C	1.9 Watt/cm²°C
25 気圧			
50"	3.3"	3.0"	3.2"

これらの数値より熱移行の大部分はウラン、アルミニウム両金属がおたがいに直接にふれている部分を通して行われ、間隙内の封入ガスによる熱移行は比較的少いことがわかる。今平均の間隙が 10 μ と仮定すると、両金属が実際に接觸している部分は 10% 程度で、それも金属面同志が直接にふれずに酸化物層同志が接觸しているものと考えられる。

c) 液状充填物による方法

- (i) Pb (43.5%) - Bi (56.5%) 合金。

熔融点 125°C

この合金はウランおよびアルミニウムに大きな腐蝕作用をおよぼす。生成された金属間化合物の結晶が金属表面から垂直方向に生長してアルミニウムの被覆が破壊される。さらに破れて液体金属がなくなると熱伝導は非常に悪くなる。

- (ii) Pb (97.5%) - Mg (2.5% 合金)。

熔融点 250°C

この合金はウランに作用し特にアルミニウム表面を侵す。このときウランからアルミニウムへ、またアルミニウムからウランへ 1 種の移動がおこるのが明らかにみとめられる。同じことが Pb-Bi 合金にも認められた。

- (iii) 鋼。熔融点 232°C

(iv) Pb-62% Sn 合金, Sn-2% Mg 合金。
ウランおよびアルミニウムを非常に激しく侵す。

(v) Na. 熔融点 97.5°C

腐蝕作用は極めて少ない。アルミニウムが多少ナトリウムを通してウランの表面に運ばれるようであるが、腐蝕作用が非常に小さいので、ナトリウムを利用すれば腐蝕の問題を解決できるかもしれない。しかしながら水との反応を十分注意しなければならない。

d) 固体充填物による方法

(i) 黒鉛

黒鉛結晶をウランと被覆材との間に挿入する方法もあるが、面全体に黒鉛を塗った場合が熱伝導が2倍になる。この際ウラニウム・カーバイトの生成によるとと思われるがウランの表面に気泡が認められる。

(ii) マグネシウム粉末、アルミニウム粉末。

マグネシウム粉末、マグネシウム粉末でウランが侵されよい結果をえていない。下表はウラン-アルミニウム間の熱伝導の実験結果である。

伝熱係数 Watt/cm²°C 処理

0.6	なし
約2倍	黒鉛を使用した場合
大差なし	Mg および Al 粉末
2.0	25気圧とした場合
2.4~3.3	gap 内に水素を充したとき
2.0~3.0	" ヘリウムを充したとき
1.9~3.2	" 空気を充したとき
25	液体の Na, Pb, Bi, Mg

文 献

- 1) 井街, 林: “真空溶解および真空熱処理”, 日本金属学会, May. 1956.
- 2) Reactor Handbook. Vol. 3, “The General Properties of Materials”.
- 3) Bernhard Blumenthal: “Melting of High purity Uranium”, *J. Metals*, Nov. 1955.
- 4) J. R. Johnson: “Ceramic Fuel Materials for Nuclear Reactors”, *J. Metals*, May. 1956.
- 5) J. E. Gunningham, and E. J. Boyle: ICPUE, p/953.
- 6) “Sound Uranium Ingots Cast Using Consumable Electrode Arc-Melting”, *J. Metals*, Sept. 1955.
- 7) W. R. Dehollander: “The Melting of Small Pieces of Uranium Metal”, Sept. 1955, HW-38912.
- 8) “The Metallurgy of Reactor Fuels”, ICPUE, p/825.
- 9) R. F. Dickerson et al: “Metallographic Identification of Nonmetallic Inclusions in Uranium”, *J. Metals*, April. 1956.
- 10) The Reactor Handbook vol. 3-section 1 “General Properties of Materials”, United States Atomic Energy Commissn, March. 1955.
(原発資, 専 3004. 原子力発電の熱力学, 伝熱機械要素の設計および制御).
- 11) Paul A. Beck et al: “Deformation and Recrystallization Textures of Rolled Uranium Sheet”, *J. Metals*, Nov. 1955.
- 12) George Durst: “A new Development in Metal Cladding”, *J. Metals*. Mar. 1956.
- 13) Nucleonics: Sept, 1955, p. 58.
(原発資, 専 2178, 板型燃料エレメントの製法).
- 14) C. E. Webb et al: “Dispersion Type Fuel Elements”, ICPUE, p/561.
- 15) R. Kiessling: “The Solidstate Reaction between U and Al”, ICPUE, p/786.
- 16) P. Gordon et al: “The Alloy Systems Uranium-Aluminium and Uranium-Iron”, *J. Metals*, Jan. 1950; Trans, AIME, 1950.
- 17) B. S. Borie: “Crystal Structure of UAl₄”, *J. Metals*, Sept. 1951.
- 18) R. E. Rundle et al: “The Structure of Some Metal Compound of Uranium”, Acta Cryst, 1949.
- 19) T. K. Bierlein and D. R. Green: “The Diffusion of Uranium into Aluminium”, Oct. 1955, HW-38982.
- 20) A. D. Le Claire and H. Bear “The Interdiffusion of Uranium and Aluminium”, *J. Nuclear Energy*, 1956.
- 21) H. Gurinsky et al: “Nuclear Fuels”, ICPUE, 1956.
- 22) F. Boeshoten: “On the possibility to improve the heat transfer of U and Al surface in contact”, ICPUE: p/945.
- 23) W. J. McGonnagle”, Nondestructive testing of Reactor fuel elements”, Cleveland. No. 130.
- 24) ICPUE, p/555.
- 25) “Preparation, Properties, and Cladding of Al-U Alloys”, ICPUE, p/562.

- 26) A.B. Mc IN Tosh et al: "Selection of Canning Materials for Reactors Cooled by Sodium-

Potassium and Carbon dioxide", *J. of the Institute of Metals*, 84, p. 251.

第IV章 ウランの物理冶金

金属ウランの物理的ならびに塑性的性質に関してはすでに多くの紹介がなされているので、ここでは簡単に要点を述べる。

§ IV-1 物理的性質

比重: 測定値 (25°C) $19.05 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$

計算値 (X線)(25°C) 19.04 g/cm^3

変態点

$\alpha-\beta$ 668°C

$\beta-\gamma$ 774°C

融点 $1132 \pm 1^\circ\text{C}$

沸点(蒸気圧曲線より外挿) 3818°C

蒸気圧 ($1630 \sim 1970^\circ\text{K}$)

$$\log P(\text{mm}) = \frac{23330 \pm 21}{T} + (8.583 \pm 0.011)$$

融解熱(推定値) 4.7 kcal/mol

昇華熱 $106.7 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$

(0°K) $116.6 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$

含熱量 (25°C) $1521.4 \pm 1.6 \text{ cal/mol}$

比熱 (25°C) $6.612 \pm 0.007 \text{ cal/deg-mol}$

エントロピー

(25°C) $11.99 \pm 0.02 \text{ cal/deg-mol}$

変態熱

$\alpha-\beta$, ΔH (668°C) 0.674 kcal/mol

$\beta-\gamma$, ΔH (774°C) 1.131 kcal/mol

変態のエントロピー

$\alpha-\beta$, ΔS (668°C) $0.717 \text{ cal/deg-mol}$

$\beta-\gamma$, ΔS (774°C) $1.081 \text{ cal/deg-mol}$

熱伝導度 (70°C) $0.071 \text{ cal/cm-sec-}^\circ\text{C}$

同上温度計数 ($100 \sim 225^\circ\text{C}$) $+1.5 \times 10^{-3}$

同 上 ($225 \sim 450^\circ\text{C}$) $+0.4 \times 10^{-3}$

α -相の結晶構造は“ウラン合金”の項 Fig. 2 にしめす。この相は金属的性質が [010] 方向に少く、この軸の方向では熱膨脹係数が負である (Fig. 1)。こ

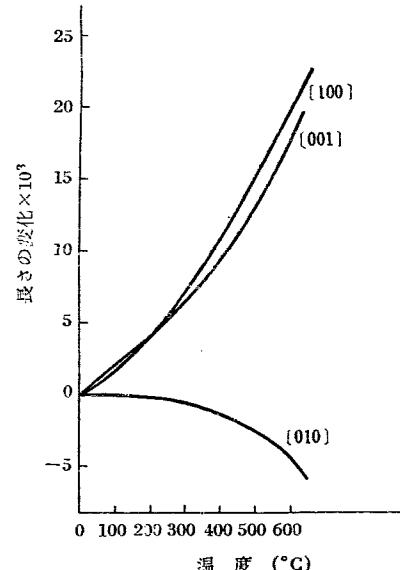


Fig. 1 α -ウランの3主軸の温度に対する長さの変化

のことは後に述べる如くにりが一方向に生じやすいということと関連して、熱サイクル効果、放射線損傷等に特異の性質を呈する。なお長さおよび体積の変化は次式で表わせる (T は $^\circ\text{C}$)。

ウランの結晶構造

相	結晶形	空間群	温度	格子常数 (Å)	単位胞の容積 (10^{-24} cc)	原子容 (10^{-21} cc)	密度 (g/cc)
α	斜方	$Cm\bar{c}m$ 4 原子/単位胞	25°C	$a_0 = 2.8541 \pm 0.0003$ $b_0 = 5.8692 \pm 0.0015$ $c_0 = 4.9563 \pm 0.0004$	83.02	20.73	19.04
β	正方	P_4/nmm 30 原子/単位胞	720°C	$a_0 = 10.759 \pm 0.001$ $c_0 = 5.656 \pm 0.001$	654.7	21.82	18.11
γ	体心立方	2 原子/単位胞	805°C	$a_0 = 3.525$	43.76	21.88	18.06

$$V_T = V_{25} (1 + 32.03 \times 10^{-6} T + 32.87 \times 10^{-9} T^2 + 16.25 \times 10^{-12} T^3) \quad (1)$$

$$L_{[100]_r} = L_{[100]_{25}} (1 + 10.64 \times 10^{-6} T + 47.46 \times 10^{-9} T^2 - 16.65 \times 10^{-12} T^3) \quad (2)$$

$$L_{[010]_r} = L_{[010]_{25}} (1 - 1.503 \times 10^{-6} T + 9.09 \times 10^{-9} T^2 - 31.79 \times 10^{-12} T^3) \quad (3)$$

$$L_{[001]_r} = L_{[001]_{25}} (1 + 19.69 \times 10^{-6} T - 7.79 \times 10^{-9} T^2 + 43.26 \times 10^{-12} T^3) \quad (4)$$

また熱膨脹係数の測定値は TABLE 1 にしめす。

電気抵抗は 25°Cにおいて $25 \sim 35 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ であり、これは結晶方向により異なるのでその平均値と見られる値である（この値は鉄の約 2 倍、銅では 1.72

TABLE 1 α -ウランの平均体および線膨脹係数

温 度 (°C)	平 均 線 膨 脹 係数 / °C			
	$a \times 10^6$	$b \times 10^6$	$c \times 10^6$	$V \times 10^6$
25~100	17.74	-0.68	22.6	39.70
25~175	21.02	-0.91	22.3	49.40
25~250	24.92	-1.28	22.96	46.60
25~325	27.33	-2.10	24.01	9.20
25~400	23.79	-3.27	25.61	51.10
25~475	30.75	-4.62	28.03	54.20
25~550	33.24	-6.49	30.36	57.10
25~625	35.16	-8.49	32.62	59.30

$\times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ ）。電気抵抗は $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ と変態するさいに小さくなる。これは次第に金属的な性質を有していく一例である。

§ IV-2 塑性的性質

α -相は異方性を有しているので辺りの様相は六方晶形の結晶と似ている。すなわち変形は辺りと双晶によって行われる。

主辺り系は (010) 面で辺り方向は [100] である。

副辺り系は {011} で辺り方向はやはり [100] 方向である。また交叉辺りも認められ、主辺り (010) を結ぶ小さい交叉辺りは (001) であることが決定された。(010) 面における辺りを発生させるに必要な臨界分解剪断応力は 0.35 kg/mm^2 と測定されている。

おもな双晶系は TABLE 2 にしめす様なものであり、この他に {112}, {121}, {011} の双晶も認められている。

TABLE 2 双 晶 面

k_1	k_2	n_1	n_2	2ϕ	S
(130)	(110)	[310]	[110]	81°30'	0.299
~(172)	(112)	[312]	—	83°32'	0.229
~(176)	(111)	[512]	—	83°50'	0.216

k_1 : 第一非変形面 (双晶面)

k_2 : 第二非変形面 (母格子と双晶の何れでも平行に保たれる面)

n_1 : ずれ方向

n_2 : k_2 に対応するずれ方向

2ϕ : k_1 と k_2 の間の角

S : ずれ量 $S = 2 \cot 2\phi$

§ IV-3 加工による集合組織

前述のごとく α -ウランは辺り面が大体 1 つであるので加工により集合組織を作りやすい。この場合の選択方向を知ることが熱サイクルや放射線による α -ウランの生長現象を研究するのに必要であるから、多くの研究がなされている。しかし、前処理に非常に敏感に影響されるためと解析の困難さのためと思われるが、結果は定量的に一定しておらず、種々の報告が出されている。こゝではそのおもなるものを述べる。

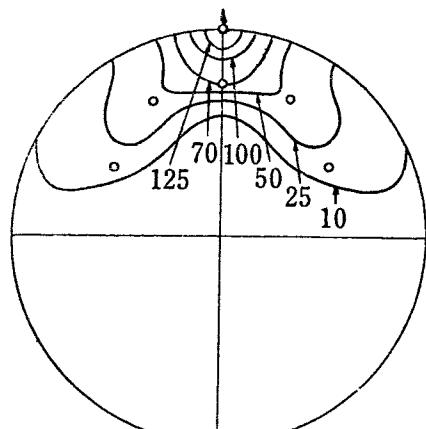
(i) 棒 (線) の選択方位

加工温度は常温 300°C, 600°C 等があるが常温の結果はあまりはつきりしていないので 300°C (低温), 600°C (高温) の 2 通りの加工の場合の結果について述べる。

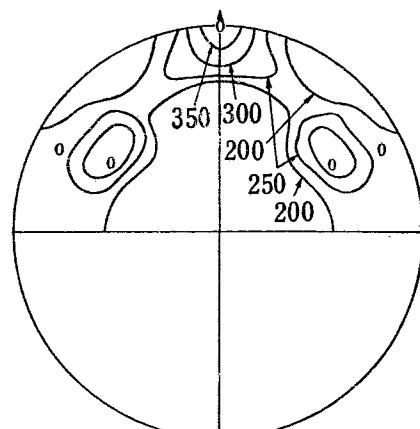
TABLE 3 各研究者の結果の比較

300°C 压延板の成分 Mueller, Knott, Beck	成 分				
	Seymour	Seymour & Duffey	Skymour & Duffey	Chernock*	Muelle: Knott & Beck
	(下に述べる条件の下で)				
I			600°C 85% 压延	600°C 60% 600°C 90% 600°C 压延再結晶	300°C 87% 压延
II	室温 91% 压延	275°C 85% 压延	600°C 85% 压延	600°C 60% 600°C 90% 600°C 压延再結晶	300°C 87% 压延
III					同 上
IV	室温 91% 压延	275°C 85% 压延			同 上

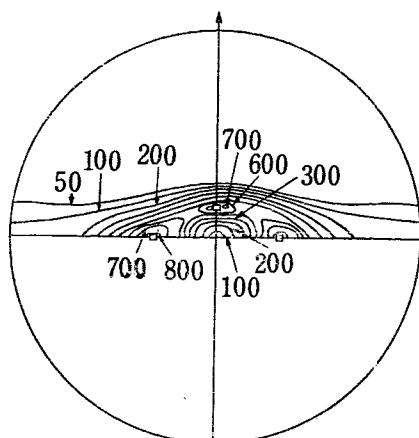
* 600°C 60% 压延のものは他に (035) [100] 成分有り。



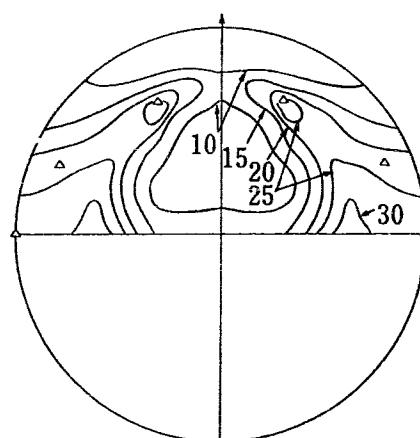
(010)



(110)



(001)



(100)

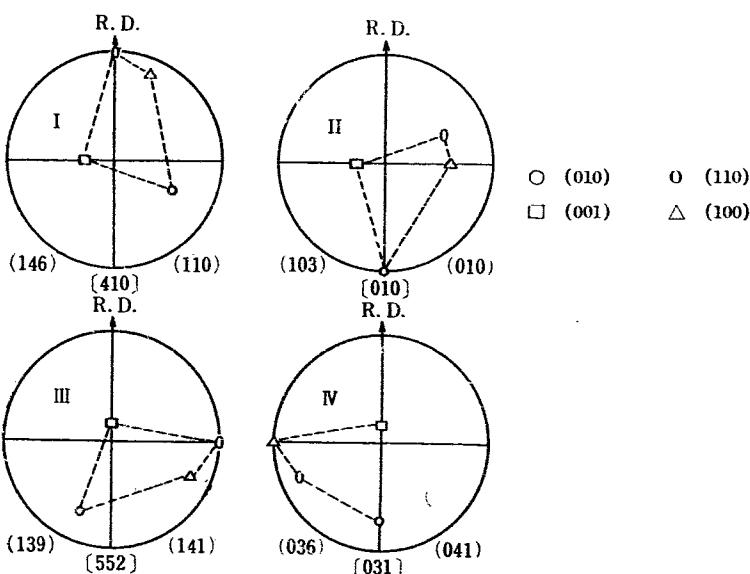


Fig. 2 300°C 87% 壓延の板の Pole Figure と ideal orientation (Mueller, Knott, Becker)

300°C 壓延の場合

β -焼入によりほぼ random な方位を有している棒を圧延して行くと、次第に結晶粒は選択方位を持ってくる様になり、約 70% の加工を与えると、(010) と (041) の間（大体 (091) 附近）にロール方向がくる割合が一番大きく (120) 附近にも少し集る様な選択方位組織ができる。この組織は 575°C で再結晶させるとあまり変化しない集合組織となる。

600°C 壓延の場合

β -焼入を行った後約 80% 加工をすると (110) に最大、つぎが (010) に集る様な選択方位組織を生じこれは再結晶処理によても変化しない。

(ii) 板の選択方位

棒の場合と大体同様に (010) と (110) 方向が優位となり、低温では (010)、高温では (110) の方が集合の割合が大きい。

しかしこれも研究者によって大分異っており、Mueller, Knott, Beck の結果を Fig. 2 にしめすが、これと他の研究者の結果との比較を TABLE 3 にしめておく。

再結晶により低温加工のものは若干様子が変化するが大差はない。

§ IV-4 热膨脹

前節では選択方位組織について述べたが、この際挙げた値は総て X-線の測定によるものである。所がこれは熱膨脹係数の測定によって裏付けられる。TABLE 4 はおののの条件で加工したものの熱膨脹係数の測定値である。これによると加工により圧延方向の熱膨

TABLE 4 種々の加工を加えた α -ウラン棒の平均熱膨脹係数

前処理	圧延温度 (°C)	平均熱膨脹係数 (25~100°C) × 10 ⁶			
		0%加工	10%	45%	70%
600°C 壓延 80%	300	13.42	10.16	8.62	8.94
600°C 壓延 80% β -焼入	300	15.98	12.8	10.02	9.17
同上	600	15.86	14.9	13.39	12.71

脹係数が減少しているが、これは圧延方向に [010] 方向が向く結晶が多くなり、この方向が熱膨脹係数負の方向のためであり、300°C 壓延の方が 600°C 壓延の場合より減少の割合が大きいのは低温では (010) の方向が (110) の方向より優越しているという。X 線による結果と一致している。したがって圧延方向の熱膨脹係数を測定するだけで集合組織の状態は大体推定せられる。

つぎに興味ある現象は、長さの変化が温度変化にたいして不可逆であるという事実である。Fig. 3 にそ

の様子をしめすが、一度温度を上げてから下げるとき、圧延方向の長さは元の長さより伸びる。これを何度も繰返して行くとずんずん金属は伸びて行く。この現象は“ウランの生長”と呼ばれ、熱サイクルによっては

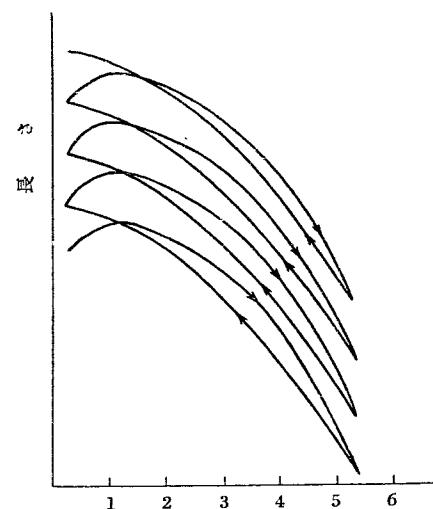


Fig. 3 α -相中 (30~630°C) における熱サイクルによる長さの変化
(Pt)-(Pt-10% Rd) 熱電対による起電力 (millivolt)

加工したものにのみ見出される現象で、 β -焼入をした random なものや単結晶には認められない。このことはつぎの“熱サイクル効果”的項で詳しく述べる。

以上の現象は α -相の温度範囲における不可逆性であるが、Fig. 4 のごとく $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ と温度を変化させた場合にも生ずる。この図で急激に変化している所は

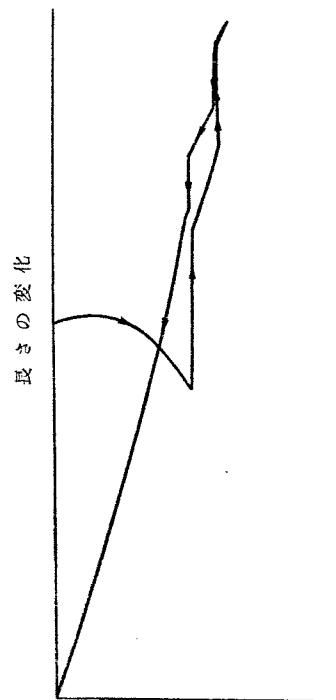


Fig. 4 相変態温度に亘っての長さの変化
(300°C 壓延 575°C 焼純の試料)

変態点であり、冷却にさいして α -相において直線状に長さが減少しているのは、変態により random orientation になったためである。然し時には Fig. 5 のごとく変態を経てもやはり集合組織を持っているものもある。これは多分不純物等の影響と思われるが β -焼入にさいし注意してなければならない現象である。

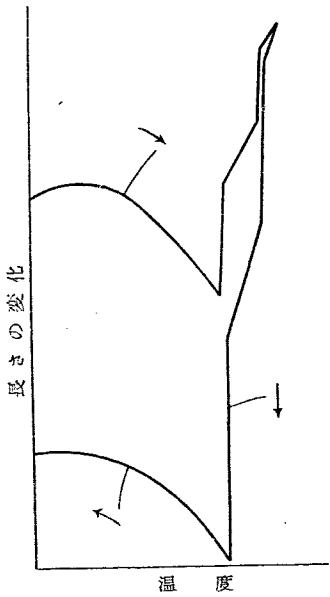


Fig. 5 α -相における冷却の際の異常膨脹
(300°C 壓延試料)

β -相の熱膨脹係数は格子常数から測定すると a_0 方向で 23×10^{-6} , c_0 方向で 4.6×10^{-6} であり、実測値は $675 \sim 750^\circ\text{C}$ で平均 $9.6 \sim 47.6 \times 10^{-6}$ である。実測値が格子常数から求めた値より相当小さいのは、格子常数が U-Cr 合金を用い β -焼入を行った後 20°C で測定した β -相の値と高温の値との間が直線的に変化したとして求めたものであり、おそらくこれは直線的よりも高温においては急に変化する型をもっているために生じた差であろう。なお γ -相の値は格子常数よりすると 22.6×10^{-6} 、実測は 18×10^{-6} でありこの差は測定温度の違いによるものであろうといわれている。

§ IV-5 熱サイクル効果

前述のごとく加工した α -ウランの多結晶は α -相の温度範囲内で温度を上下させると次第に圧延方向に成長を起す。これは熱サイクル効果と呼ばれているものであり、燃料要素の試験として非常に重要なものである。というのは別項“照射効果”で述べられているごとく、 α -ウランは中性子照射でも成長を起す。熱サイクルの場合は単結晶は成長しないが中性子照射の場合には成長するので成長の機構は異っているが、熱サイ

クルで成長するものは中性子照射によっても必ず成長を起す。したがって熱サイクルにより成長するものは燃料要素として不適当であるという選別ができるわけで、試験法として重要なのである。

熱サイクルによる成長の程度はウランの組織およびサイクルの与え方により異なるが、サイクル数の函数である。random orientation を持ったものは成長せず、表面に皺ができるだけであるが、(010) 方位の発達したものおよび結晶粒の細かいもの程よく成長する。したがって最も変化しないものは β -焼入により結晶粒を random にし、細かくしたものである。

サイクルの与え方の影響としては a) 加熱、冷却の速度、b) 温度差および温度範囲、c) 一定温度における時間がある。1 サイクルにおいて最も成長する条件としてはゆっくり加熱した後急冷し、大きな温度範囲を変化させることである。温度範囲が 350°C 以内であると、成長は少い。それ以上になると同一温度範囲では高温にする程成長は早くなるが、次第に一定速度に近づくであろう。また 350°C 以上にたまつ時間を長くすると、はじめは急に成長するが次第におそくなり一定値に近づく。

熱サイクル効果により金属組織上にも変化を生ずる。ポリゴニゼーション、密度の減少（空洞の発生）、辺りの発生、結晶粒界の移動等がそのおもなものである。ただし空洞は不純物が存在すると生じ、同じ成長速度を持っていても不純物のないものには発生していないから成長機構とはあまり関係はないようである。

この成長の原因は、隣接する結晶粒の間に熱応力が働き、random の場合にはそれが全体としては等方的であるが選択方位組織の場合には異方的に働くためであると考えられている。

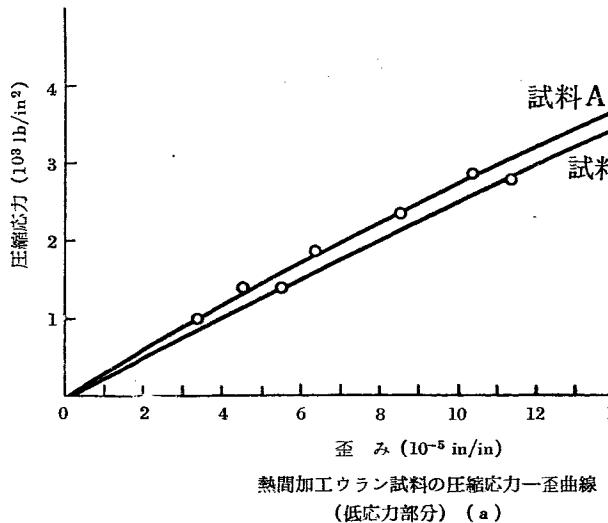
それ以上の細かい機構については種々考えられており、粒内温度が上昇する時には粒界辺りで応力を緩和し、下降する時は結晶内の辺りでこれを緩和するから不可逆になるとするもの、またはクリープと辺りを組合せるもの等があるが、いずれも完全に成長を説明することはできない。この他に拡散の機構も取入れる必要があるものといわれている。

§ IV-6 ウランの機械的性質

前にも述べたごとく、 α -ウランは異方性が非常に強く、したがって加工および熱処理の方法、ならびに程度によって機械的性質は非常にかわってくるから、データーを検討するさいにはこの点に十分注意をしなければならない。

ウランの引張り試験に表われる特徴は比例限が非常

に小さいことである。すなわち荷重を加えるとすぐに塑性変形を起しはじめる。圧縮による応力歪曲線および弾性、塑性の諸常数の一例は Fig. 6 および TABLE 5 にしめすが、ポアソン比は一定ではなく応力が増大すると増加している。しかし応力歪曲線から弾性係数を求める方法は精度がよくないので、他に音速の測定



熱間加工ウラン試料の圧縮応力一歪曲線
(低応力部分) (a)

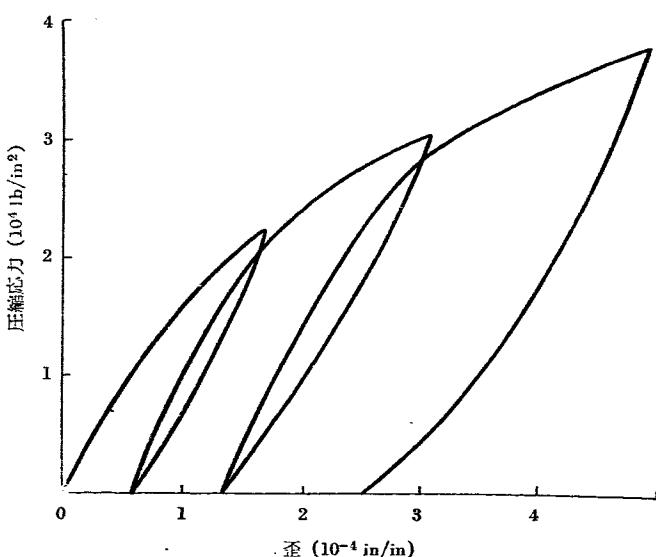


Fig. 6

TABLE 5 ウランの弾性的性質(平均値)

弾性係数 (Psi)	25.5×10^6
ポアソン比(零応力にて)	0.20
剛性率 (Psi)	10.6×10^6
体積圧縮率 (Psi)	14.6×10^6
反撲係数 (lb/in ³ にて)	0.176
比例限 (Psi)	3000
降伏強度(大略, Psi)	
0.1%伸び	27,000
0.2%伸び	33,000

により、種々の加工熱処理を行った金属の弾性係数の測定が行われた。

この測定中には種々の温度においてなされたものがあり、その結果を図示すると、Fig. 7 の様に温度が上昇するとヤング率は下り、ポアソン比は上るという結果をしめしている。

先に機械的性質は加工および熱処理により非常に影響されることを一寸述べたが、その実例を Fig. 8 にしめす。この場合 500°C 以下の texture は (010-120) 方向が優越し、600°C 以上では再結晶のために (110-010) 方向が優越している。また加工方法による影響も多少認められるが大したことはない。

この他ウランの機械的性質の特徴としてあげられるのは水素脆性である。ウランを焼鈍する場合、真空中で行った時とアルゴンガス中で行った場合とでは、アルゴン中で行った方がはるかに脆化する。これはアルゴン中にふく

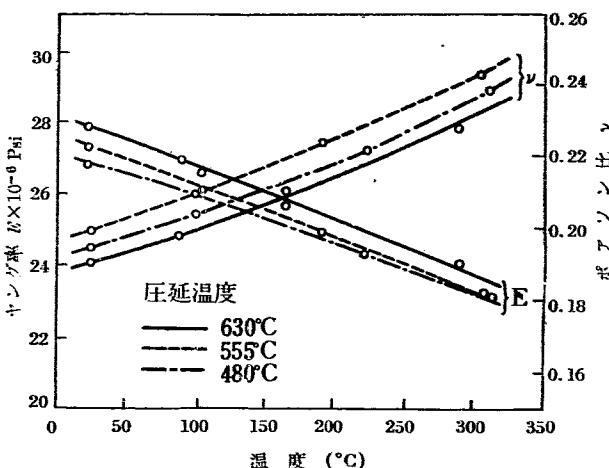


Fig. 7 圧延温度の函数としてのヤング率およびポアソン比

まれる水素のためであり、水素を入れることにより 25~65° に遷移点を有する脆化が引張り試験で現われてくる。このことは衝撃試験ではなお著しく現われ、100~150°C に遷移点が現われる (Fig. 9)。水素の脆化にたいする役割はまだ明らかではないが、他の面心立方格子以外の金属に見られる脆化と同様のものであろう。

ウランの高温における機械的性質も重要なもので、種々の加工熱処理した試料における値を TABLE 6 にしめすが高温になると降伏応力、抗張力は著しく低下している。この他クリープ等の実験も多く発表されているが、多くの場合試料の状態がはっきりしめされていないので実際にはほとんど利用することができない。

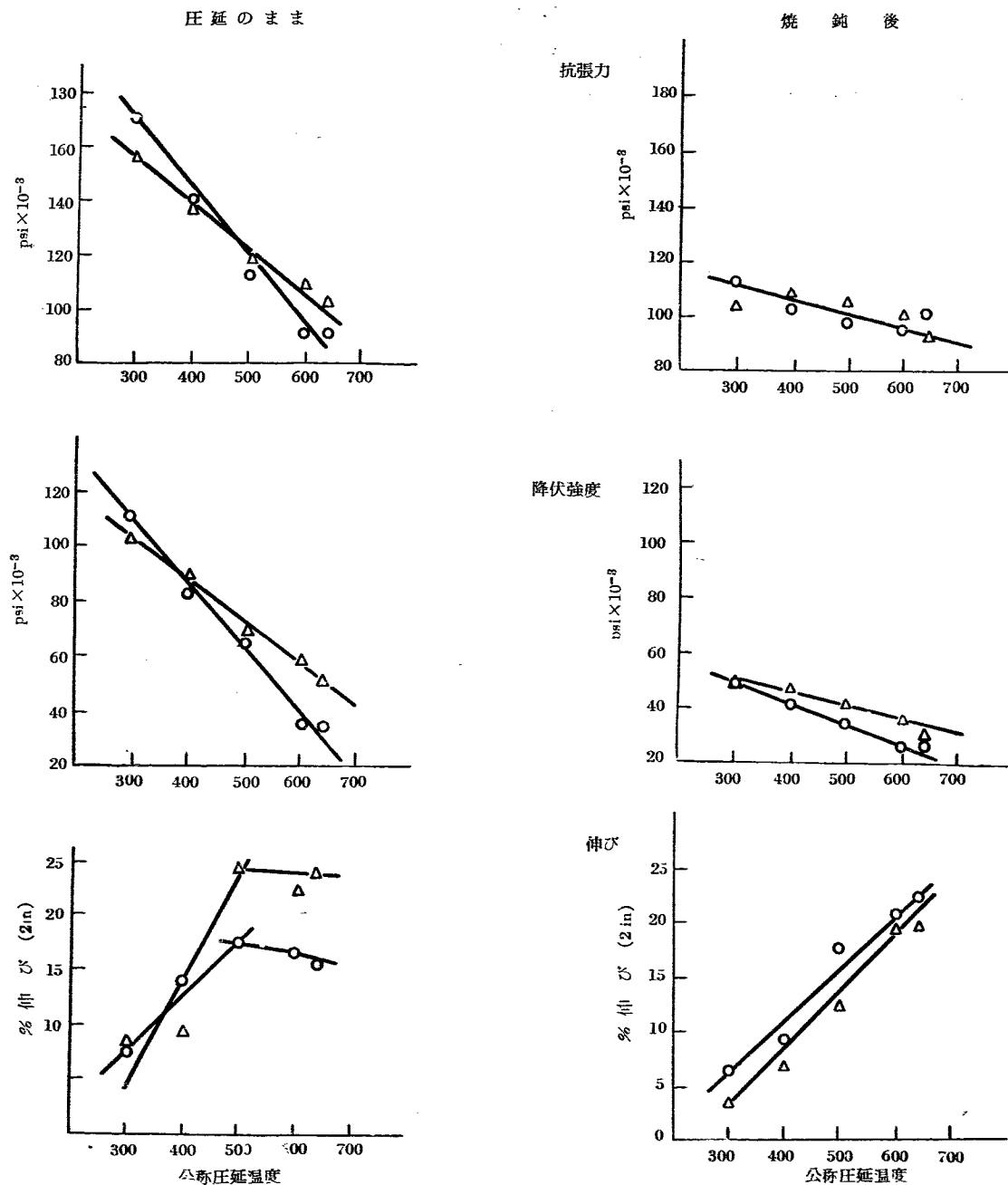


Fig. 8 圧延温度と機械的性質の関係
 ○: Hand-Round Press △: Oval-Edge-Oval Press

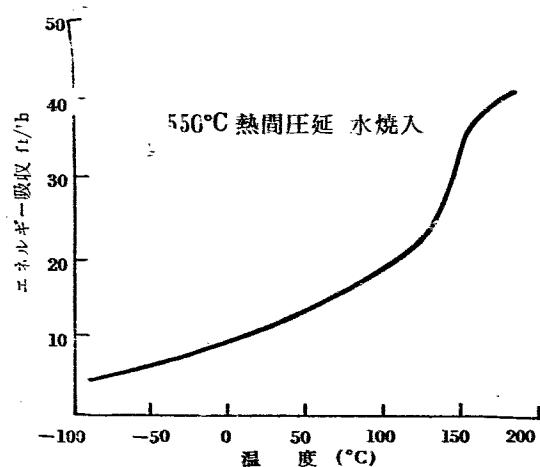


Fig. 9 热間圧延ウランの衝撃試験

い。

TABLE 6 高温におけるウランの機械的性質

試 料	試験温度 (°C)	抗 張 力 (psi)	0.2% 降伏強度 (psi)	伸 び (%)
<u>300°C 壓延</u>				
α 焼 鈍	常 温	111,000	43,000	6.8
β "	同 上	64,000	24,500	8.5
<u>600°C 壓延</u>				
α 焼 鈍	常 温	88,500	26,000	13.5
β "	同 上	62,000	25,000	6.0
<u>300°C 壓延</u>				
α 焼 鈍	300	35,000	17,500	49.0
<u>600°C 壓延</u>				
α 焼 鈍	300	32,000	19,000	43.0
β "	300	27,000	15,500	33.0
<u>300°C 壓延</u>				
α 焼 鈍	500	11,100	5,100	61.0
β "	500	10,500	7,100	44.0
<u>600°C 壓延</u>				
α 焼 鈍	500	10,500	5,500	57.0

註 1) 試料は 0.505 in の丸棒

2) α 焼鈍は 600°C, 12 時間、徐冷

3) β 焼鈍は 700°C, 12 時間、徐冷

§ IV-7 ウランの再結晶と結晶成長

再結晶および結晶成長の研究にはどうしても統計的な取扱いが必要となるので簡単には研究できない。しかし加工熱処理等による機械的性質の変化を研究するためにはどうしてもこれ等の知識が必要であるので一貫した研究ではないが多くの研究が行われている。この性質には多くの因子が関連しているのでそのおもなものに関して述べる。

i) 再結晶組織の一様性にたいする加工の影響

ひどく加工したものは低温加工でも高温加工でもその後の再結晶により帶状に不均一な組織を生ずる。これをできるだけ少くするために一度の加工度を 40% 位に少くし 500°C 位で焼鈍をしてつぎの加工に移るようにするか、または多く加工した場合には β-焼入を行うかすればよい。

ii) 不純物の影響

a) 結晶成長にたいする影響

α-ウランに固溶する不純物の量は非常に少く直ぐ析出をするので不純物は敏感な影響を与える。この影響としては一般に細い不純物が全面に分散している時に抑制効果が大きい。

また一般に α-相よりも γ-相の方が固溶量は大きいので γ-焼入を行ったものは 300°C 壓延の時には圧延中に析出して相当の抑制効果をしめすが 600°C 壓延で

は時間と共に減少する。

Fig. 10 は焼鈍温度および不純物の量と再結晶粒の大きさとの関係をしめしたもので、不純物が多く、焼鈍温度が高い程再結晶粒が大きくなることをしめしている。

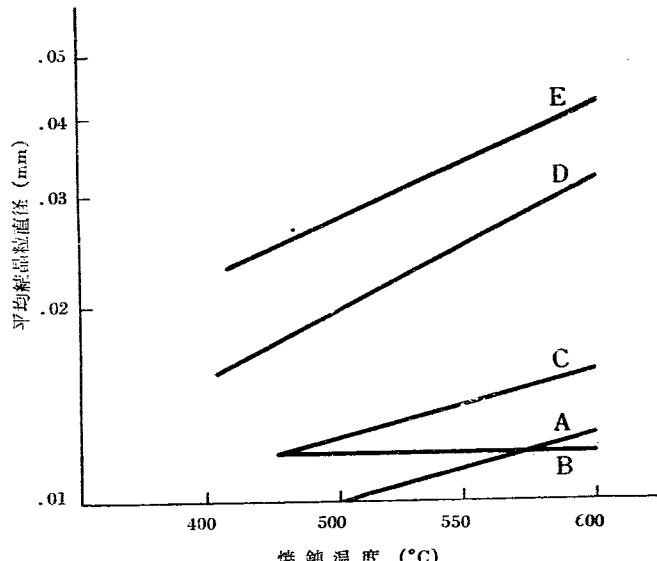


Fig. 10 各種の温度において異なる不純物分散度をしている試料を 1 時間焼鈍した場合の平均結晶粒直径

A: 不純ウラン (230 ppm C, 40 ppm N, 30 ppm Fe, 30 ppm Si)

B: 同上 (230 ppm C, 各 10 ppm N, Fe, Si, 200 ppm Ta)

C: 高純ウラン-不純物の多いもの

D: 同上 - 不純物の少ないもの

E: 同上 - 不純物の非常に少ないもの

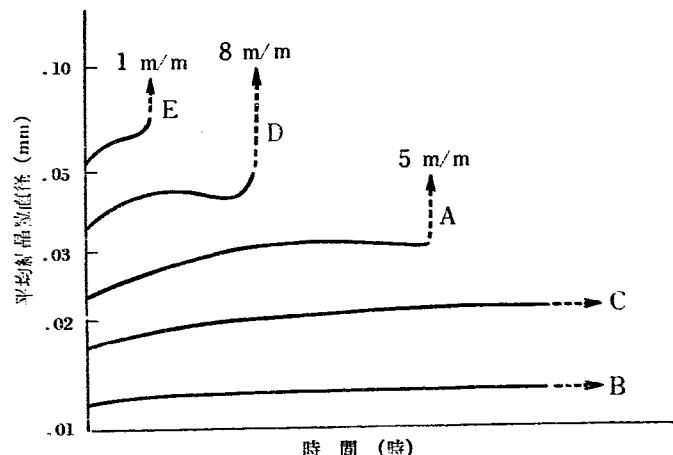


Fig. 11 650°C における Fig. 10 の試料の時間と結晶粒直径の関係

Fig. 11 は Fig. 10 と同じ試料を 650°C で焼鈍した場合の時間と結晶粒の大きさとの関係をしめしている。急に立っている所は粗大化が起ったことをしめし、その高さをもって粗大粒の大きさをしめした。この図で注意を要するのは A が粗大化を生じているのに B, C が小さい結晶粒のままであることである。

b) 再結晶温度にたいする不純物の影響

おそらく再結晶温度にたいしても不純物は相当に影

響をあたえると思われるが、これに関する研究はあまり行われていない。

Fig. 12 が前の A と D について結晶温度をビッ

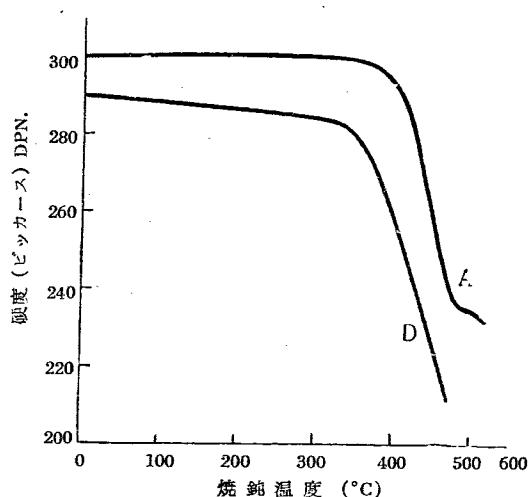


Fig. 12 300°C にて 50% 加工した後、各温度において 1 時間焼鈍した時の硬度
(試料は Fig. 10 と同じ)

カース硬度で調べた例であるが、高純度の試料の方が約 50°C 早く再結晶がはじまっていることが認められる。これを顕微鏡で調べてみると D 試料は完全に再結晶を完了しているが、不純な A 試料では十分ではないことがわかる。

iii) 再結晶にたいする加工の影響

a) 再結晶温度と常温の歪との関係

Fig. 13 にしめすごとく加工度(常温)が大きくな

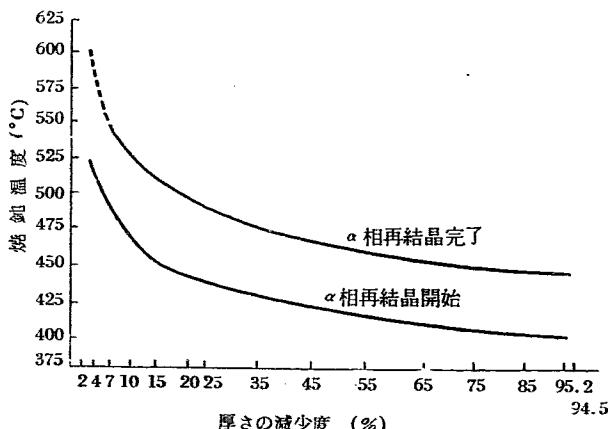


Fig. 13 常温加工と再結晶温度との関係

ると再結晶温度はずっと低下する。また再結晶法による単結晶の製作法を研究中に明かにされたことであるが、約 1~2% の常温加工で最大の結晶粒となり、それより加工度が大きくなると次第に減少する。ただし単結晶を作ることは不可能の様である。またあまり加工度が少くても再結晶をはじめず、大体 1~4% がその限度であるがこれは一般の金属と大差はない。

b) 再結晶時間と焼鈍温度の関係

TABLE 7 にしめす様な関係がありこれから再結晶の

TABLE 7 常温で 85% 加工した不純ウランにたいする再結晶時間と温度の関係

焼鈍温度 (°C)	再結晶時間	
	開始	完了
350	2 週間以上	
375	1 週間以上	
400	24 時間	
425	1 $\frac{1}{2}$ 時間	24 時間
450	5 分	1 $\frac{1}{2}$ 時間
475	1 分	5 分
500		1 分

活性化エネルギーを求めるとき 100 kcal/mol となる。

c) 加工前の結晶粒の大きさの影響

Fisher の単結晶製作時の経験によると 1 mm のものは 1.3% の加工ではで 650°C で再結晶を起さなかつたが、0.01 mm のものは 1.0% の加工で再結晶したことを述べている。これも一般の金属と同様である。

iv) 変態による結晶粒とその構造

これは実際の加工法の際に応用されている方法であり、重要であるが、あまり系統的な報告はない。一般に変態を生ぜしめると 1 つの結晶粒中にわずか角度の異った小さな subgrain が多数できる。このでき方は冷却速度に非常に大きく影響され、水焼入を行うと小さくてぎざぎざした結晶粒ができるが炉冷をしてやると大きくて直線的な境界を持った結晶粒になる。これは冷却速度と粒界移動速度とが関係を持っているためであり、これをを利用して冷却に勾配をつける方法(温度勾配法)によりある程度の単結晶を作ることに Fisher は成功している。

第 V 章 ウランの照射損傷

§ V-1 まえがき

ウランを放射線で照射した場合にその物理的な性質

の変化は大体は他の金属の照射効果と殆ど同じであると考えてもよい。例えば機械的性質などは硬化の傾

向をしめすし、電気伝導度、熱伝導度などは一般に悪くなる等、格子欠陥の発生に特有な性質をしめすであろう。

しかしウランの場合にはつぎの2つの点が明らかに他の金属に比べて異っている。第1には核分裂生成物が発生する結果、格子欠陥が同程度の照射でも遙かに多く発生し、著しい硬化をしめすことである。この核分裂生成物によって照射効果が著しくなることは、ウランのみでなく、boron carbide のように核分裂元素をふくむ合金や化合物でも認められている。Senio, Tucker¹⁾ が ECs で見出した X線の位置の移動や巾の増加は他の金属には認められない程のものであることは、この1つの現われである。

つぎに著しいウランの特性は照射にともなって長さが著しく変化することである。これはウランの熱膨脹係数が異方的であるために起る現象であると考えられるが、このような特性はウランの燃料としての性質としては極めてよくないものである。

それで我々はまず生長の問題をとりあげ、以後他の性質の変動について議論を進めよう。

§ V-2 照射にともなうウランの生長

ウランの生長は熱サイクルを画かすことによっても起きる。しかし熱サイクルによる生長は単結晶では現れない。ところが照射によっては単結晶でも生長を起す。その生長の挙動はあてた照射量にたいして対数曲線をえがく故にもしめる方向での試料の最初の寸法を l_0 とし照射後の寸法を l とすると

$$G = \frac{\ln(l/l_0)}{\text{核分裂した原子の比率}}$$

は一定値をとり、方向によって定まる常数である。

今前節でウランの結晶構造を説明した時と全く同じ記号を用いると3つの方向 [100] [010] [001] にたいする G の値は TABLE 1 にしめすような値となる。このように熱膨脹係数が負の方向に伸び、正の方向は

TABLE 1 照射によるウランの生長

結晶方向	G_i	熱膨脹係数 10^{-6} per C° (25~125°)
[100]	-420±20	21.7
[010]	+420±20	-1.5
[001]	0±20	23.2

長さがかわらないか縮むかする。

[100] の方向と [001] の方向は何れも熱膨脹係数は等しいにも拘らず長さの変化は [100] では縮み [001] では不变である。このことは後で生長現象の説明を試みる場合の1つの鍵となる。

1) C. W. Tucker jr., P. Senio KAPL-1180.

照射による寸法の変化の写真を Fig. 1 にしめしておく。[100] では縮み [001] では不变なために今まで円型であった断面が照射後には橢円型となっている。



Fig. 1 照射による成長 (a) 照射前 (b) 照射後
[100] にはちじみ [010] にはのびることが示される

§ V-3 生長の機構

照射による生長を防止する対策をたてるために生長の原因を明らかにすることは必要なことである。

このような異方的な長さの変化が起る理由を考えることは必ずしも容易なことではないが、現状では寸法変化の駆動力としては異方的熱膨脹係数を考え、また異方的な伸びの理由特に同じ熱膨脹係数をもつ2つの方向で寸法変化が異なる理由としては原子の流れが異方的であることを考へるのが最も妥当であろう。

いま放射線が試料を貫通した場合を考えてみよう。後に述べるように原子炉の中で最も多いと考えられる中性子線は、電荷をもっていないのでこれの通過した領域は顕著な thermal spike 効果はうけないが、この中性子の衝突によって発生したウランの核分裂片が試料内を通過することによって、その通路は著しい熱振動を受ける。このためにその通路はいちじるしく温度が上る。Seitz や Koehler 等の計算によると荷電粒子の通路は約 5000 atom をふくむような領域にわたって大体 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ sec の間 $10^3 C$ 程度の温度になる。

このためにこの部分では〈010〉方向に縮み〈100〉、〈001〉方向に伸びが起る。この伸び縮みは核分裂生成物の通路に沿った極く局所的なものであるから、周囲の媒体との間に局所的歪が発生するであろう。そしてウラン内部にこの歪力を打ち消すような原子の流れが起ることが考えられる。1000°C におけるウランの原子拡散係数を他の金属からの類推から大体 10^{-11}

cm^2/sec としよう。そうすると熱スパイクの附近では原子の流れは大体

$$x = \sqrt{Dt} = 10^{-11} \text{ cm}$$

程度起るわけであり、縮んだ [010] 方向にこの分だけ原子が集合する。このために冷却が起った後にこの方向に伸びが残留する。

もし 1 個の burn up によって原子の拡散を起す領域は 10000 個の原子をふくむ部分であるとすると 1 cm の試料の 10^{-6} burn up による伸びは

(核分裂した原子数)

$$\begin{aligned} & \times (\text{単位面積中変位部分の割合}) \times x \\ & = 10^{24} \times 10^{-6} \times 10^4 \times 10^{-16} \times 10^{-11} \\ & = 10^{-5} \end{aligned}$$

となる。TABLE 1 から 10^{-6} burn up による伸びは 4.2×10^{-4} あることが知られているから今求めた値は、この程度の算定で得たにしてはよく実験と一致しているものということができる。

この考え方は結局熱スパイクによる温度上昇による局処的収縮をうずめるための原子の拡散を照射による伸びの原因とみなすことであり、一応の解釈にはなっているように見える。こう考えれば単結晶の場合も熱スパイク近傍は非均質となるから、熱サイクルの時と違って伸びが見られても一向に不思議ではない。

この考え方で困る点は 2 つの方向 [100] と [001] での長さの変化が説明できない。すなわち原子の拡散が等方的ならば [100] も [001] も共に同じ量だけ縮まねばならないが実際は [001] には全く縮まない。

このことの考え方は現在大体 2 つ存在しているようである。1 つはウランの中の原子の拡散は異方的であると考えるゆき方である。もし原子は [001] 方向には移動できないとすると [010] 方向の熱収縮を打ち消すような流れは [100] 方向からのみ起らねばならないから、長さの変化はこの方向にのみ起るはずである。拡散が異方的であろうことは結晶構造からも、Seigle 等の理論からも期待されるから、この考えは必らずしも無理ではない。

第 2 の考えは原子の移動が拡散ではなく辺りで起るという考え方である。たとえば熱スパイクが冷却した後に残った内部応力が辺りをひき起すものとすると、これによって原子の流れが起る。ところが辺り方向はウランでは [100] と [110] の 2 つの方向に制限されており、このために [001] 方向は全く変形に無関係である。このためにこの方向には長さ変化は起らない。

現在では 2 つ以上の考えが現状では最も実際に起っているような機構と信ぜられているが、両者は何れも一

長一短を持っている。例えば液体空気の温度では変形の比が極めて小さくなつたということが Kunz と Holden によって観測されているが、これは拡散機構を考えればよく説明される。しかし一方この機構で [001] の長さ変化を消すためにはかなり乱暴な仮定を拡散の異方性に対してもらねばならない。

一方辺り機構は現在まで観測されているウランの辺り系とよく一致しており、その意味では極めて都合がよい。しかし一方辺りは多結晶では単結晶より起りにくくなるのが現在の転位論の常識であるから、ウランの生長が後に述べるように多結晶程著しいという実験結果を説明するためには、やはりちょっと無理な考え方をしてゆかねばならない。いずれにしても以上の 2 つの機構はかなり真相に近いようではあるが、必らずしも完全とはいえないのが結論であるといえよう。

考えられる機構としてはこの 2 つの他に双晶形成機構がある。すなわち核分裂に随伴する内部応力と適度の高温が双晶形成を促し、これが生長の原因となるという考え方である。しかしこの機構は高温にいる 10^{-10} ~ 10^{-11} sec の間に双晶が形成されねばならぬ点に若干の無理がある。

照射温度をかけて生長係数を測定してみるとその結果は 1 つの活性化エネルギーでは与えることができない。このことは生長にあずかる原因是単一のものではなく、いくつかの機構の複合と考えねばならない。

§ V-4 生長と粒度の関係

前の節で照射による生長が粒度が大きくなる程減小することをちょっと述べた。この節ではその点をさらに詳しく調べてみよう。というのは実際上の面からは照射で生長を起しにくいウランを作ることが必要なのであるが、そのため我々のとりうるいくつかの手段の中、粒度の調整というものは有効な手段であるためである。

300°C で加工しその後に 575°C で再結晶させた試料では、最初の加工度が低い間は生長係数 G は小さい値をしめし、しかも殆ど粒度に無関係である。ところが最初の加工度が増すと G は増大し、しかも粒度が小さい程大きくなるという傾向をしめしていく (Fig. 2)。このような傾向は定性的には熱サイクルの場合と全く同じものである。はじめの加工度の影響が後の再結晶のための焼鈍の効果をとりさってもかなり残っていることは興味のあることである。これは加工によって発生した格子欠陥が本質的な役割を果しているのではなくて加工によってできた聚合組織が本質的な寄与をしているためであると見ることができよう。すなわち

加工によって [010] 方向の軸が加工方向やこれと直角の方向等に揃ってしまうと照射による生長がこの方向に強調されてしまう。

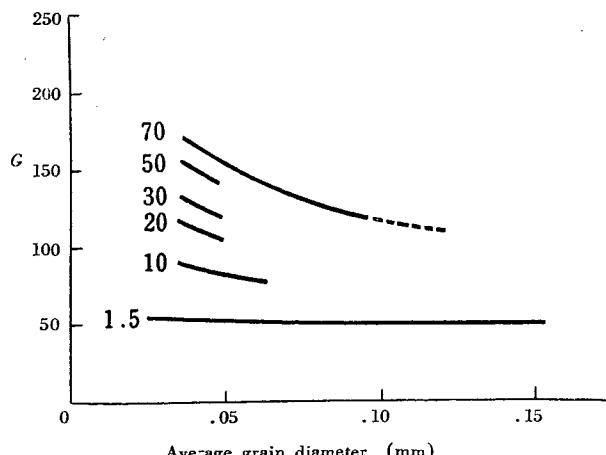


Fig. 2 生長係数の粒度、加工度による変化

この結論は一面粒度が上る程 G が減るという実験事実とは矛盾するように見える。すなわち優先方向ができることによって照射効果が大きくなるものならば単結晶は最も大きくなければならぬようであるからである。この説明は第 1 には粒度が大きくなると粒間面積がへるから原子の粒間に沿っての拡散が減少したがって生長が起らないという考え方であって、これは前の拡散機構の場合に一致する。一方に機械的の場合にはこのような都合のよい説明がないので困るのであるが、粒間に沿う転位が局所的なたりの源泉を与えるという考え方でもせざるを得ない。

一般に生長の現象は試料の異方性と均質性で左右される。すなわち微細な粒でできた集合組織は強い異方性と不均質性をもち、この場合は最も強い生長係数をしめすであろう。また単結晶では完全に均質とみなされるから生長係数は小さくなる。このような非均質性と異方性の概念は他の物理量の変化と比較してもそろ不合理な概念ではない。

300°C の加工では [010] の組織が発生し、このために伸びの原因となるが、この組織は加工温度が上るとかわってくる。すなわち [010] は段々と消失し、かわって [110] と [100] が現れてくる。特に高温では [100] が著しい。それで温度が上ると生長は段々へり加工温度が 600° をすぎるとむしろ収縮する。Fig. 3 の ○ でかいた曲線はこの挙動をしめしている。この試料をその後 β 相の範囲の温度で焼鈍して再結晶をさせると集合組織は消滅するから G の絶対値は減少する。以上のような実験の結果から G を ○ に近づける最良の方法は 600°C で加工しこれを集合組織を消

す程度の温度で焼鈍し急冷すればよいことが判る。

このようにして生長係数 G を小さくしたものもさらにこれに加工を加えるとふたたび G が大きくなる。

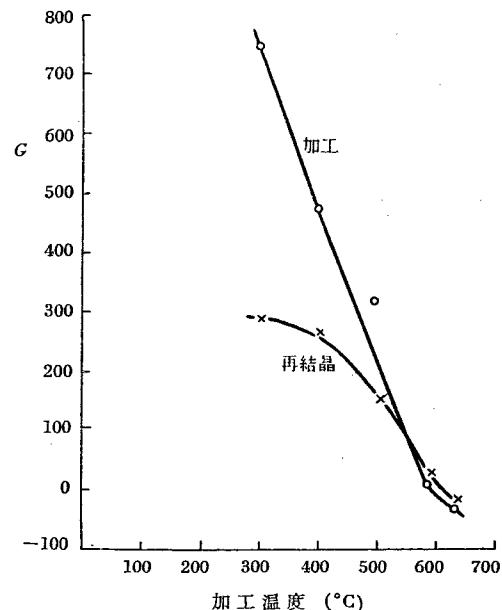


Fig. 3 加工温度によるウランの照射生長係数の変化

Fig. 4 にはその状況をしめす。

ここで注意するべきなのはこのようにして生長係数を小さくしても全然変形をなくすることはできない。

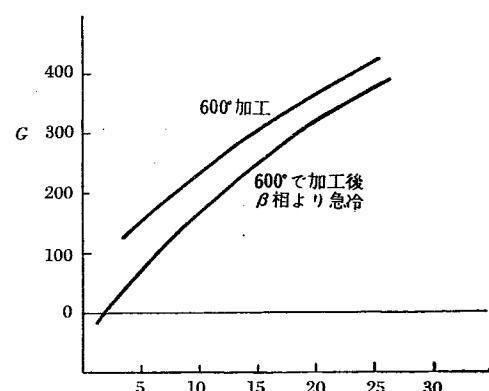


Fig. 4 生長係数の加工度(%)による変化

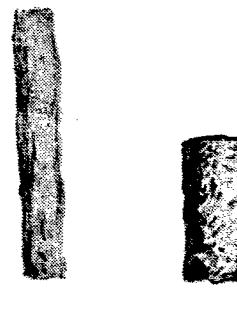


Fig. 5 照射によるウランのしわの形成

α 处理した試験 (a) にくらべ β 处理した試験 (b) はのがれ少ないが、しわは形成される。

すなわちウランの表面には小さい“しわ”が沢山よってくる。Fig. 5 に 600°C で加工し β 相より急冷した後 0.1% 燃焼させた材料の図をしめす。このしわはキャンニング材とウランの間に空隙を作ることになるから必ずしもよいことではない。

§ V-5 合金の照射生長

ウランの照射生長はウランの特性にとって好ましいことないから、これを引き下げるための努力を行うことは望ましい。加工等の前処理によって特性を改善する法については前に述べたがもっと本質的にウランを合金にすることによって生長の少ない燃料要素作ることもできる。

合金にする場合には、

(i) 等方的で生長がなくしかも中性子吸収断面積の少ない要素を入れ生長効果をうずめる。Al, Zr, Be 等はこの目的に用いられる。

例えば 30% 程度の U をふくむ Al 合金ではウランは Al 中に分散して存在し照射生長は小さい。また 17% 位までしか U をふくまぬ場合は共晶系をとり U は一様に分散し生長はいよいよ少ない。これらは 1% の生長をしめすことは殆どない。

また 3% までウランをふくむ Be 合金もウランは析出系として分散してふくまれ生長は問題とならない。

(ii) ごく少量混ぜることによって粒度を適当の大きさに揃えることに役立つたり、拡散や辺りを阻止するかに役立つ場合もある。例えば 0.1~0.2% の Cr やそれよりはやや多量の Mo, Nb, Zr あるいは U₃Si などは有効である。

0.61% の Mo をふくむ合金は照射前に加工しこれを適度の温度で再結晶させることで著しく生長がかかる。すなわち焼鈍温度が 200° 位の所に生長の極小が存在する (Fig. 6)。

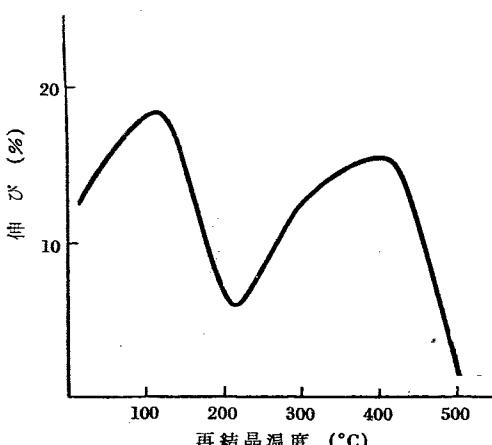


Fig. 6 U-Mo 合金の照射による伸びの再結晶温度との関係

これらの合金の中には特殊な挙動をしめすものも多い。たとえば小量の Cr, Zr をふくむ合金は α 相で再結晶した状態では生長はむしろ増加し、 β 相から急冷すると減少する。

(iii) 高温の γ 相が広く、常温でも安定化しうるものは生長が殆どない。 γ 化処理をした 9~10% Mo をふくむ合金、Nb, Zr の合金、Ti-V-U 合金等は有効である。

§ V-6 照射による諸性質の変化

(i) 密 度

照射とともに減少する。その量は 1% の程度である。その減り方は Fig. 7 にしめす。測定はかなりの誤差を伴い斜線の部分に括がっている。

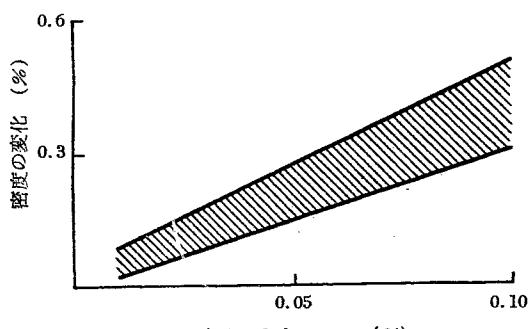


Fig. 7 ウランの照射による密度の変化

合金でも生長が少なくなるようにしたものは概して密度の変化は少ない。分散型の合金では U-Zr 系で 1% 程度の濃度減少がみられる他は大したことはない。

(ii) 硬 度

照射によってかなり増加する。増加の割合は普通の金属より著しく、これは核分裂生成物によるものであろう。 α 処理したウランの硬度変化を Fig. 8 に、

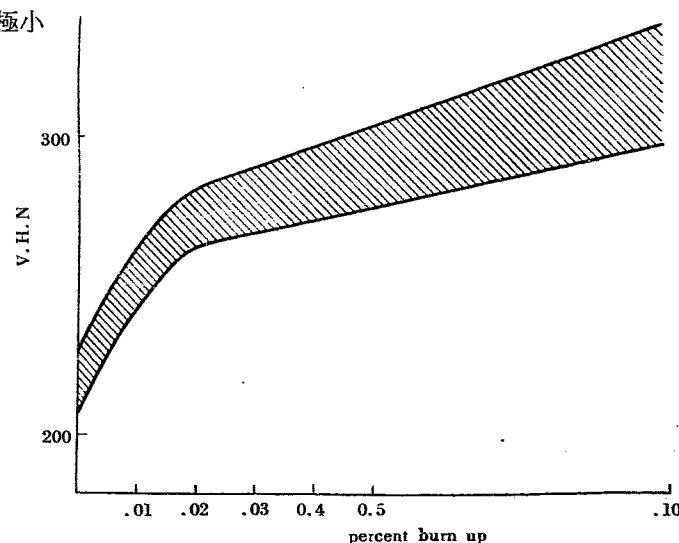


Fig. 8 ウランの硬度の照射による増加

5~15% の U をふくむ U-Al 合金の硬度変化を Fig. 9 にしめす。照射の初期にかなり著しく硬度が増加し大体飽和に近づくことが認められよう。

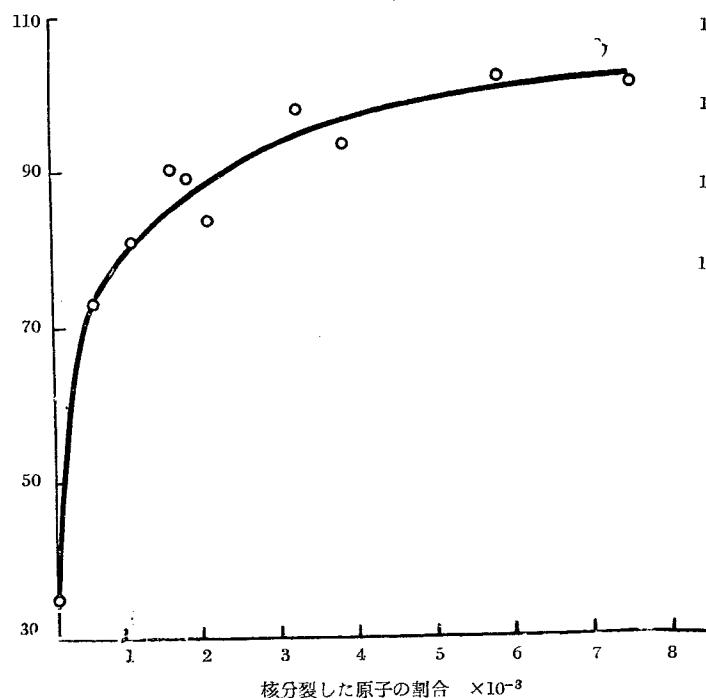


Fig. 9 5~15% ユランを含むアルミニウム合金の照射による硬度の変化

(iii) 热伝導度

照射によって 10~15% 程度減少することが認められている。

少量の Zr をふくむ合金では 0.1% の burn-up で 5% 減少する。

Al-U 合金の熱抵抗の変化を Fig. 10 にしめす。こ

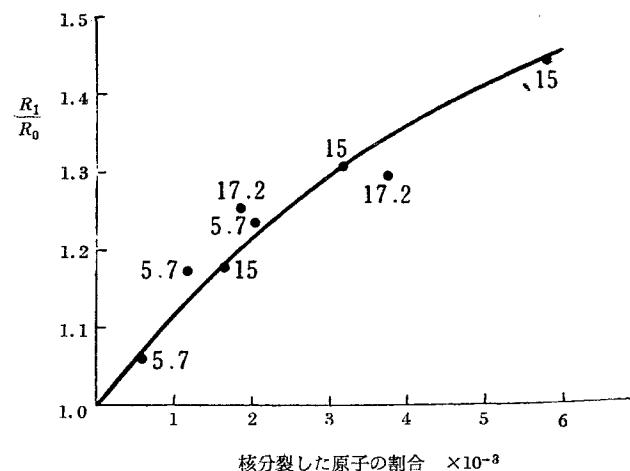


Fig. 10 Al-U 合金の熱抵抗の照射による変化

の増加の状況は余り U の濃度に依存せず、照射率にたいし殆ど直線的である。

(iv) 電気伝導度

原子炉に必要な量としては熱伝導度が大切であるが、これは測定が困難なのでよく電気伝導度が代りに測定される。

2×10^{-4} burn up で約 1% 電気抵抗が増加する。このような変化は勿論試料の前歴によつて著るしく左右される。TABLE 2 に各種の処理

をしたウランの電気抵抗、線膨脹係数をしめす。このような性質はまた圧延の方向にたいして平行な方向と直角な方向で著しく異っている。電気抵抗の増加は主として核分裂生成物による電子の散乱で起るものと考えられるが、その異方性は恐らく圧延によって集合組織が形成されるためであると考えられる。

TABLE 2 ユランとユラン合金の性質の照射による変化

物 質	線膨脹係数 $100\sim300^\circ\text{C} \times 10^6$		比電気抵抗 $\text{Ohm} \times \text{mm}^2 \times \text{m}^{-1}$			長さと幅 (mm)		
	照 射 前	照 射 後	照 射 前	照 射 後	変化率(%)	温射前	照 射 後	変化率(%)
圧延ウラン	8.05 (II)	7.5 (II)	0.303	0.305	+0.7	60.0 (I)	64.8 (I)	+8
	16.6 (I)	15.5 (I)				6.78 (I)	7.40 (I)	+9
圧延ウラン 600° 焼鈍	6.1 (II)	—	0.288	0.299	+3.8	60.0 (I)	60.5 (I)	+8
	16.5 (I)	—				7.15 (I)	7.15 (I)	±0
冷間加工 0.6% Mo 合金	8.3 (II)	8.9 (II)	0.330	0.340	+3.0	60.0 (I)	64.5 (I)	+7.5
	16.1 (I)	15.4 (I)				7.28 (I)	7.90 (I)	+8.5
冷間加工 0.6% Mo 合金 600° 焼鈍	8.9 (II)	—	0.337	0.353	+4.7	50.0 (II)	60.7 (I)	+1.2
	14.5 (I)	—				7.21 (I)	7.21 (I)	±0
急冷後冷間加工 9% Mo 合金	12.1 (II)	—	0.660	0.685	+3.7	60.01 (II)	60.7 (II)	±0
	11.6 (I)	—				—	—	—
急冷後冷間加工 9% Mo 合金 500° 100 hr 焼鈍	—	—	0.523	0.603	+14.2	—	—	—

記号 (II), (I) はそれぞれ圧延方向に平行または直角な方向をしめす。電気抵抗は圧延方向についてのみ測定した。

このような電気抵抗変化は高温において焼純すれば消えてゆく。しかし普通の金属のように格子欠陥の移動のみで消失するのではなく、核分裂形成物が消失することが必要なので焼純による恢復は概して遅い。

いろいろの温度で焼純しその恢復速度を測れば恢復過程の活性化エネルギーが求められる。Fig. 11 に活性化エネルギーの温度による違いをしめしている。も

残ることをしめしている。

この焼純過程はまた圧延の方向にも依存する。例えば圧延方向に直角な方向と平行な方向では 600° までは殆ど同じ挙動で恢復するが、600° 以上の焼純ではその挙動は全く逆になる (Fig. 12)。特に圧延方向に平行な方向では焼純によって抵抗が増加するのは興味ある事実である。

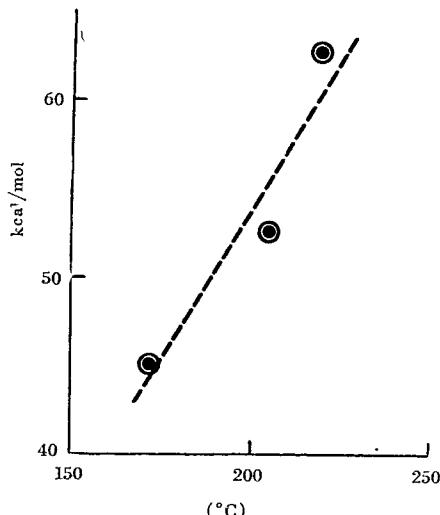


Fig. 11 恢復過程の活性化エネルギーと温度の関係

し恢復過程が単一の機構であれば、活性化エネルギーは温度に依存しない筈であるから、この値は 2 つ以上の機構が複合されていることをしめしている。また活性化エネルギーが高温程大きいことは低温の焼純で活性化エネルギーの低い要素が消滅して高いもののみ

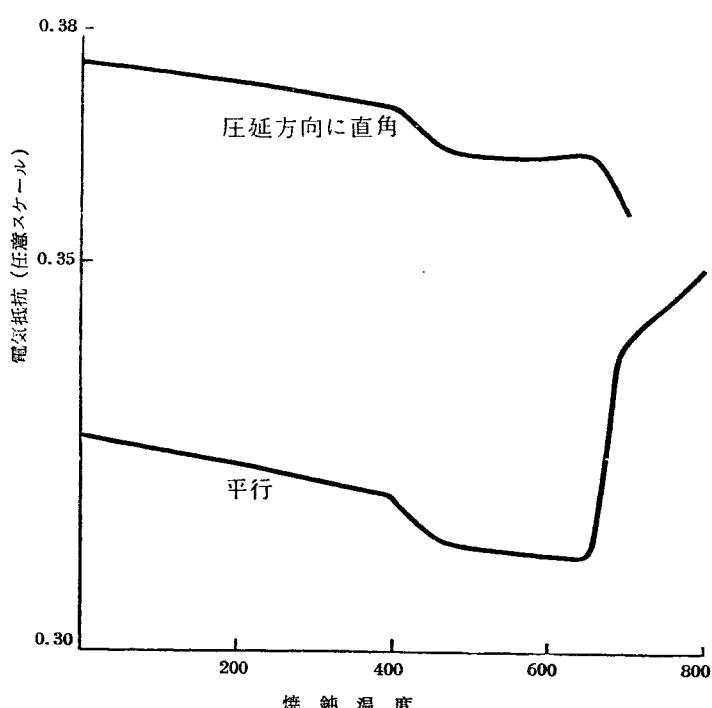


Fig. 12 恢復過程の焼純温度と圧延方向との関係

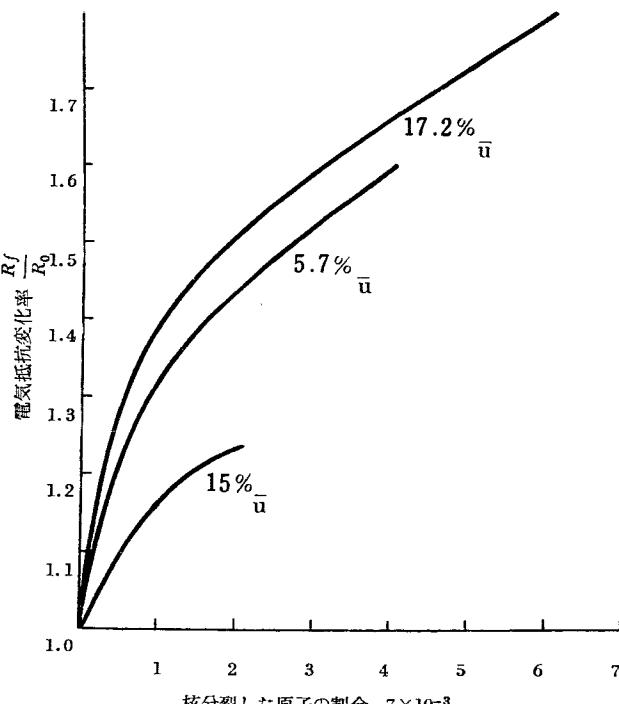


Fig. 13 照射による U-Al 合金の電気抵抗の変化

合金の電気抵抗の変化も大体純ウランのものと類似した傾向を辿る。しかしその絶対値はかなり異なるようである。Fig. 13 は Al-U 合金の電気抵抗の変化をしめしている。15% U の附近で変化が極小になるのはおそらく共晶変態の結果であると考えられる。

また U-Al 合金の抵抗の恢復は硬度の恢復とよく似た傾向をしめし、このことは硬度も電気抵抗も同じ原因で増加していることをしめして

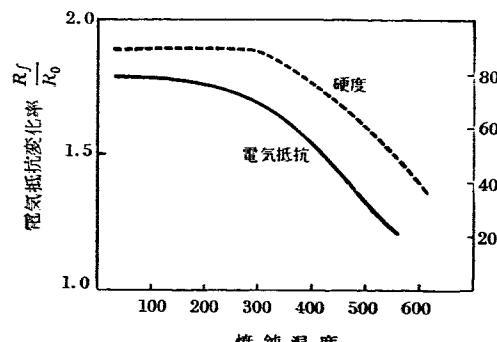


Fig. 14 U-Al 合金の電気抵抗と硬度の焼純による変化

いる (Fig. 14).

(v) X線解析

ウランの照射によってX線の線巾はかなり拡がる。このことはU-238のような非分裂性原子の場合には現われないので、もっぱら核分裂生成物によって格子が歪むことが原因であると考えられる。

しかし加工したウランでは、この挙動は寧ろあべこべになる。Fig. 15に圧延したウラン箔の[114]の線が約 5×10^{19} nvtの照射で変化する状況をしめした。

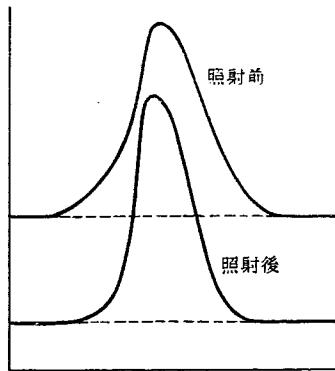


Fig. 15 加工した α ウランの[114]線の照射による変化

このように照射によって線の強度はかわらないが半値巾は逆に減少する。このことは加工によって生じた一様でない歪が箔の生長とともに消失していることをしめしている。

このことは9% MoをふくむU合金でも同様であって照射で半値巾は減少する。

(vi) 機械的性質

ウランの線に照射を加えた場合全体の 10^{-5} 個の原子が分裂すると、この線は非常に脆くなることが知られているが、一般に機械的性質としては固くかつ脆くなることが知られている。これは照射によって格子欠陥が発生し丁度加工硬化したのと同様な状態になっているものと解釈されるためである。

TABLE 3にウランの機械的性質の照射による変化をしめしたが降伏点が上昇し、抗張力の伸びが減少することが認められる。

ウランの合金についても照射による変化の傾向はウランの場合とよく似ている。

TABLE 3 照射されたウランの性質 (照射量 10^{19} nvt)

金属性条件	微小硬度 (kg/mm^2)		最大抗張力 (kg/mm^2)		長さ変化	耐断強度 (kg/mm^2)	
	照射前	照射後	照射前	照射後		照射前	照射後
鋳造ウラン (炭素を多くふくむ)	327	416	55	21	~0	2.1	0.6
鋳造ウラン	333	413	45.2	13.4	~0	2.92	0.76
熱処理ウラン	368	440	55.3	28.4	~0	2.2	0.71
熱間加工	351	417	41.1	27	~0	3.7	0.94

(vii) 耐蝕性

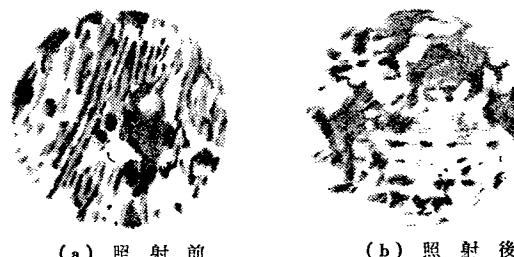
照射によってウランの耐食性は劣化する。また生長を防止するために合金にした燃料も耐食性が悪くなる。

酸の中で耐蝕性のよいウラン合金としては3% Nbまたは5% Zrをふくむ合金に適当な熱処理をしたもの、あるいは均質化した ϵ U₃Si化合物、5% Zrと15% Nb化合物等があげられているが、これらは一度照射をあてると著しく耐酸性が悪くなる。

9%のMoをふくむ合金は耐酸性は初めの中はよいがある程度長期にわたって試験をすると急に劣化することが知られている。照射すると劣化の初まるまでの時間が著しく短くなる。しかしこれらの合金の中では γ 処理をしたMo合金が一番ましなようである。

(viii) 顕微鏡組織

ウランに照射をあてると多くの双晶が形成される (Fig. 16)。約200倍程度で観測される双晶の形成をしめしている。もっと倍率をあげるとウランの中には特殊な球状の粒が観測されるが、これは照射によって破壊される。



(a) 照射前 (b) 照射後

Fig. 16 ウランの照射による双晶形成

文 献

- 1) S. T. Konobsevsky, N. F. Praudyuk, V. I. Kutaitscher: A/conf 8/p /681.
- 2) S. H. Paine, J. H. Kittle: A/conf 8/p /745.
- 3) D. S. Billington: A/conf 8/p /744.
- 4) S. F. Pugh: A/conf 8/p /443.
- 5) C. W. Tucker, P. Senio: KAPL—/118°.

第VI章 ウランの腐蝕

§ VI-1 ウランの化学的性質^{1,2)}

金属ウランは化学的に非常に活性に富んだ元素で、不活性ガス以外の多くの元素と直接反応する。空気中では常温でも次第に酸化され、表面は黒褐色の酸化膜 UO_2 で覆われる。したがって加熱状態における酸化は著しく、酸化被膜は保護作用がないから酸化は進行する。原子炉に用うるには適当な被覆材料で被覆しなければならない。水蒸気、沸騰水にもかなり侵されるが、空気を吹きこんだ水中では 70°C まで酸化被膜が保護作用をしめすので、かなり耐蝕性があるようである。金属ウランは耐蝕性が悪いので、多くの合金系が考えられ、Mo, Nb, Zr を添加すると耐蝕性が改善されることが報告されている。

§ VI-2 ウランの水溶液中の腐蝕

ウランは水と反応して安定な UO_2 を形成したり、水素と作用して UH_3 を作る。ウランと水素との反応速度はあらゆる温度において、ウランと水との反応速度より相当量大きい^{1,3)}。

ウランの水中での腐蝕には2通りの型があり、 UO_2 の保護膜が形成されて、金属の上に保護的にのるかどうかによる。空気を飽和状態に吹きこんだ蒸溜水中でできる保護膜は Fig. 1 にしめされるような特性があ

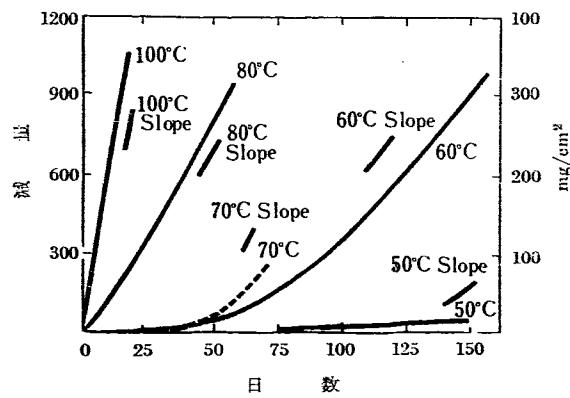


Fig. 1 空気を吹きこんだ蒸溜水中でのウランの腐蝕

る。 $50^\circ, 60^\circ, 70^\circ\text{C}$ についての曲線は低い腐蝕速度をあらはしている。反応速度が増加したときには薄い保護的な酸化膜が破れて、腐蝕生成物が多孔質であり、黒色である部分が観察された。この部分は次第に広がり遂には試料全体に広がってしまう。この時の腐蝕速度は水素を飽和した水中のウランと外見上は同様である。図中の傾斜は水素を飽和した水中での腐蝕曲線の

一部である。腐蝕で薄い膜を生ずるとき酸化膜を通して原子状の水素が移動し、金属と酸化物の間にウラニウムの水素化物を形成するものと考えられる。その結果腐蝕速度は粉末状の腐蝕生成物を通過する急速な拡散過程によって決定される。水素を飽和した水とか、ガス抜きした水中での腐蝕は中温度では少くとも長時間では時間に関して直線的である。Fig. 2 は温度の函数

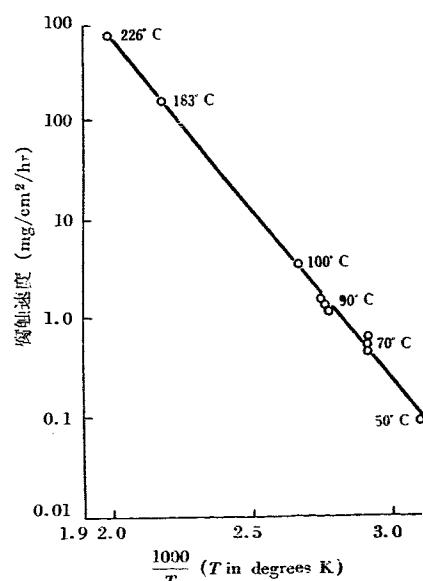


Fig. 2 水素を飽和した水中でのウランの腐蝕速度

としての腐蝕速度をあらわしている。一方 J. A. Ayres and R. Dillon は近年 350°C でウランの短時間の腐蝕を試験した。その結果腐蝕速度は指数曲線になると報告している³⁾。蒸気および水中での腐蝕の一部は $150 \sim 180^\circ\text{C}$ で腐蝕した試料の酸化膜の下には水素化物が見い出されていない³⁾。また腐蝕速度を増すときは水素化物が相当量できるものと考えられている。一般には腐蝕生成物があると金属表面と水とがふれ合うことが阻止されるわけであるが、そのときには水素化の反応が全腐蝕速度を増すに大きな役割をはたしていると考えられてきた。このとき腐蝕反応ができる水素は腐蝕生成物を通して拡散し、ウランと水素との急速な反応をなす水がこのウランの水素化物にふれると反応がおこってより安定な UO_2 になり、その際生じた水素はふたたび水中を自由に拡散するので、ウランと反応するガスの大量を用意するようなことになる。普通純度のウランの腐蝕は熱処理によって影響されるが

高純度ウランでは影響がない。

§ VI-3 ウラン合金の水溶液中の腐蝕

ウランに Mo, Nb, Zr などの元素を添加するとウラン合金の表面にできる保護的な酸化膜を安定化するのに有効である。5 W/o Zr のウラン合金は水中に極く少量の酸素がある方が望ましく、高い耐蝕性をもつた膜を形成する、それで沸騰した、空気に接した蒸溜水中ではこの合金は腐蝕速度の低い薄い膜をもつが、低温で空気を飽和した水中でウランが被る膜と同様に破れるように思われる。しかし沸騰した蒸溜水中から泡がでているときは、5% Zr ウラン合金はウランと同様に薄い保護膜はほとんどみられなかった³⁾。

§ VI-4 保護酸化被膜を形成する合金の3の型について

ウランに色々な元素を添加して合金系とすると耐蝕性を改善しうるが、それには3通りの型がある。

- (i) 安定な γ 相をもった合金
- (ii) 過飽和な α 相をもった合金
- (iii) 金属間化合物をもった合金

(i) γ 相の合金

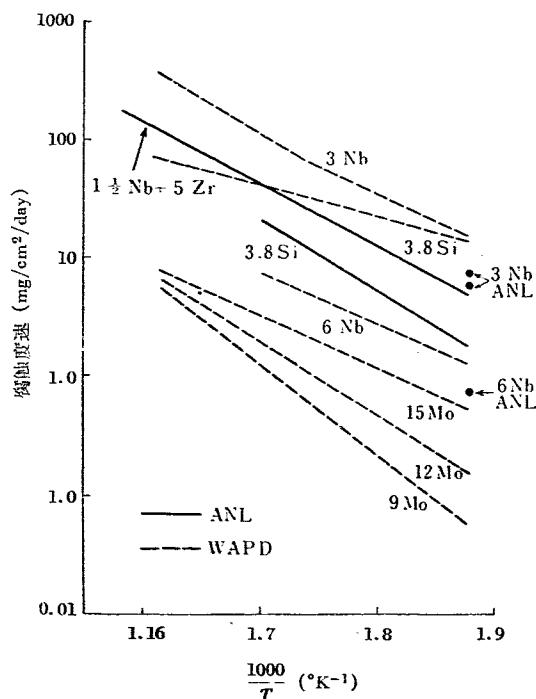


Fig. 3 蒸溜水中のウラン合金の腐蝕

7 W/o 以上の Mo, Nb をふくむものがあり、その腐蝕は Fig. 3 にしめされている。合金を急速に冷却したり、またある程度ゆっくり冷却して準安定な γ 固溶体を保持するので、変態はなくなる。低い腐蝕速度は γ 相をもち、他の相への変態がないこれらの合金で得られている。また γ 相からはじめ急冷したのち、

中間温度で熱処理すると、これらの合金は耐腐蝕性をます。

(ii) 過飽和な α 相の合金

3 W/o Nb ウラン合金が代表的なものであり、Fig. 3 にみられるように腐蝕速度も中間程度である。この合金は合金成分が溶解している γ 相からマルテンサイト的な変態をして α 相になる。もし冷却が非常におそいと普通の α 相から析出がおこってマルテンサイト的ではなくなる。これらの合金はマルテンサイト的な α 相が残っている限り腐蝕に強いのであって、析出がおこると弱くなる。

(iii) 金属間化合物をもつ合金

この型の合金は U-Si 系で安定な δ 相 (U_3Si) によって表わされ、腐蝕速度は第 2 型の合金と同様であ

TABLE 1 热処理した U_3Si 系の蒸溜水 (100, 178°C) での腐蝕

成 分 (W/O)	温 度 (°C)	mg/cm²			52.3 日	腐蝕速度 mg/cm²/hr
		4 日	16 日	32 日		
2.58Si	100	5.0			16.4	0.014
3.07"	"	1.8			9.7	0.008
3.63"	"	1.4			4.3	0.003
3.82"	"	0.5(2日)			11.1	資料不充分
2.58"	178					1日で割れ
3.07"	"					2~3日で割れ
3.63"	"	2.98	10		10.9	—

(Geneva Paper No.558)⁴⁾

TABLE 2 热処理した U_3Si 系の水中 (260, 316°C) での腐蝕

成 分	热 处 理	腐蝕速度 (mg/cm²/mo)	
		260°C	316°C
3.70 Si, 0.08 C	3 日, 800°C	50	1400
3.75 Si, 0.05 C	6 日, 800°C	60	1400
3.82 Si, 0.05 C	3 日, 800°C	30	1250

(Geneva Paper No.558)⁴⁾

る。この合金の δ 相の形成には高温で相当時間保つことが必要である。最初の数時間のうちにこの δ 相ができるようであるが、高温に長時間保つことがよりよい耐蝕性をしめすようである (Fig. 3, TABLE 1, 2 参照)。

§ VI-5 ウランと水素との反応^{5~13)}

ウランは水素と反応するとウランの水素化物を形成することは知られているが、その反応速度は温度と圧力との函数と考えられる。今 P を系の圧、 P_0 をウラン水素化物の解離圧とすると、 $P - P_0$ の圧力差を 430, 150, 70 mmHg とし、温度を 96~400°C にすれば、反応速度は直線関係にしたがう。与えられた圧力差 $P - P_0$ では温度 96~約 250°C にわたって、温

度が増すにしたがって直線関係は増加するし、また250~400°Cの間では温度增加にしたがってその関係は減少する。96~約250°Cで温度と圧力とに関して直線関係の変化はつぎの式で書き表わされる。

$$r = 4.11 \times 10^{-3} p^{3/4} \exp(-1820/RT)$$

ここに r は $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{sec}$, p は mmHg の単位である。温度が約 250~400°C の間では、反応速度と圧力との関係は速さが $P - P_0/P_0$ の函数として書きあらわされている。しかしながら反応機構が未だ明らかにわかっていないので、圧力の依存度は確かでない。反応の初期では 2 通りの異なる型が知られている。圧力差 $P - P_0$ が 70, 50 mmHg で温度が 96~約 250°C の間と、 $P - P_0$ が 430 mmHg で温度が 96~400°C の間では、その速度が直線関係になるまで水素の減少の

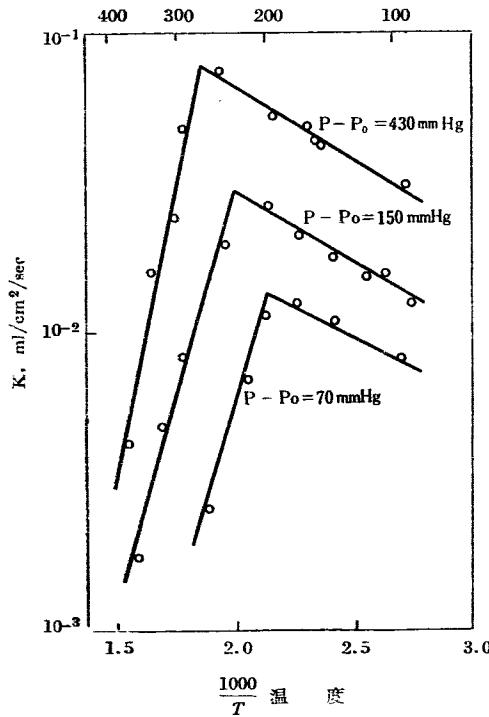


Fig. 4 ウランと水素との反応における温度と K (linear rate constant) との関係

速度で徐々に増加をしめしている。また一方では $P - P_0$ が、70, 150 mmHg で約 250~400°C の間で抛物線関係になるといわれている (Fig. 4~6 参照)。

§ IV-6 液体金属ナトリウムによる腐蝕^{13~15)}

ウランナトリウム二元素では金属間化合物は存在しないし、ウランとナトリウムとは極く少量づつ相互に溶解度をもつようである。

600°C以下の温度でウランとナトリウムと一緒に加熱されるときは、ナトリウム相中にわづかであるがウランが認められる。酸素、窒素、水素などは液体金属では普通の不純物であって、時には化合物を形成する

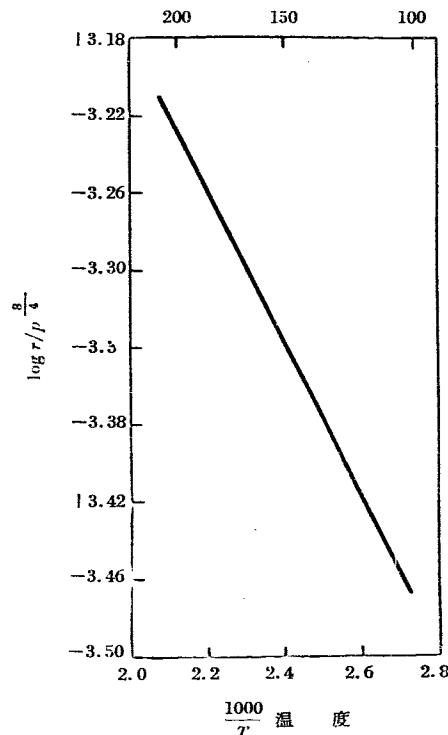


Fig. 5 $\frac{1}{T} - \log r/p^{\frac{3}{4}}$ の関係

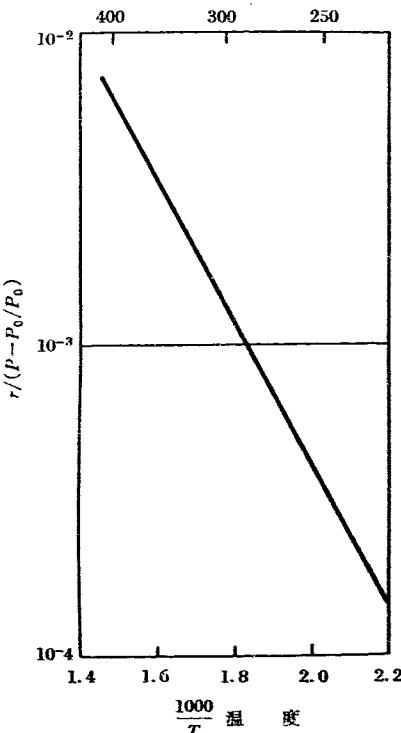


Fig. 6 $\frac{1}{T} - r/(P - P_0/P_0)$ の関係

ので固体金属の腐蝕の原因となっている。ナトリウムは非常に酸素と結合しやすいので、ウランの酸化物の形成はウランが液体ナトリウムの存在のもとで加熱されると当然予期される。高純度ウランは 600°C 以下では金属ナトリウム中に不純物として酸素がふくまれ

ると腐蝕される。

ウランの表面に UO_2 ができるが、その成長速度はナトリウム中の酸素の量によってことなる。1カ月以上の腐蝕試験の結果では腐蝕速度は相当におそく、 $30 \sim 100 \mu/\text{month}$ であった。腐蝕が $50 \mu/\text{month}$ であるが、それ以下の速度である時は UO_2 の膜が形成されるが、その膜に2層があってそれぞれ異なった性質をもっている。ウランと密着している内側の UO_2 膜は密であり硬い。一方外側の膜は多孔質で方向性のない軟いものである。この UO_2 膜の2層の相異はおのれのことなった核と成長の過程をしめしているものと考えられる。ナトリウム中に添加されたカルシウムは腐蝕抑制剤として作用する。酸素をふくんだ金属

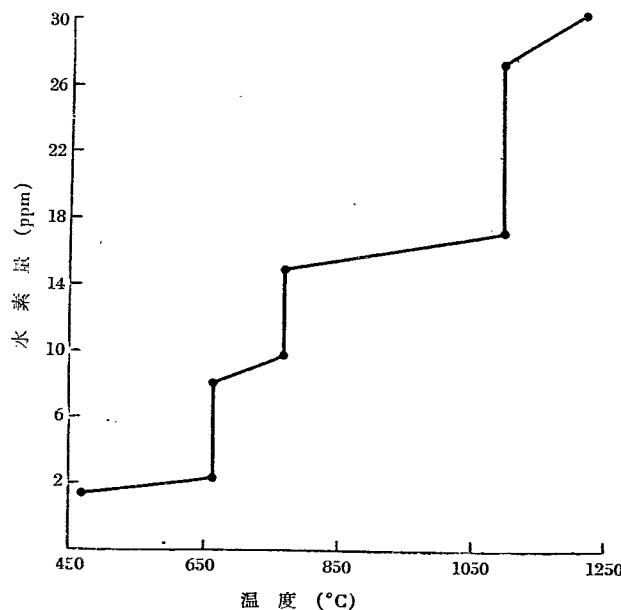


Fig. 7 大気圧の水素と平衡状態にあるウラン中の水素の量

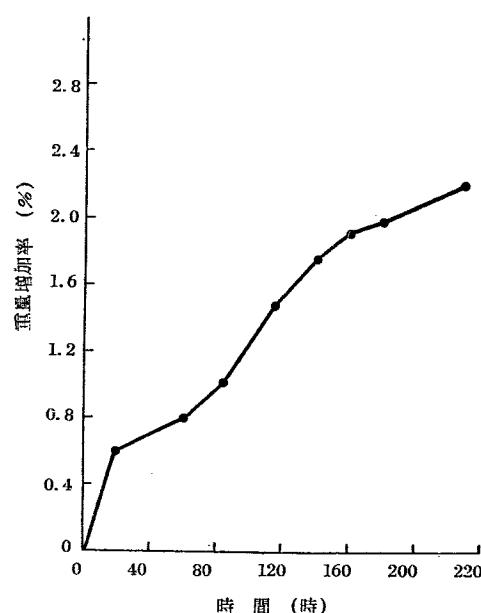


Fig. 8 空気中 (390°F) のウランの酸化における時間と重量增加との関係

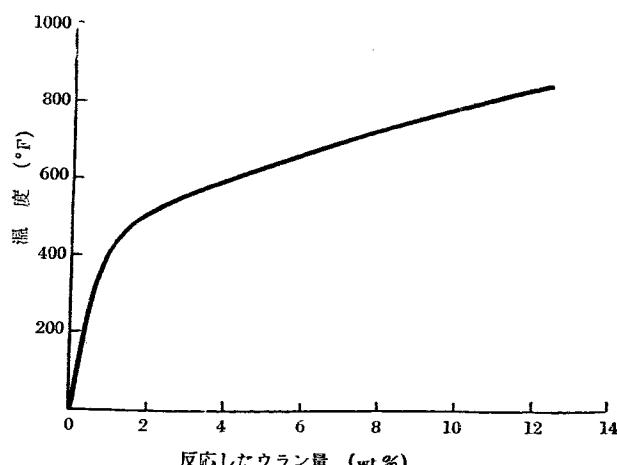


Fig. 9 空気中に各温度に4時間保ったときのウランの酸化

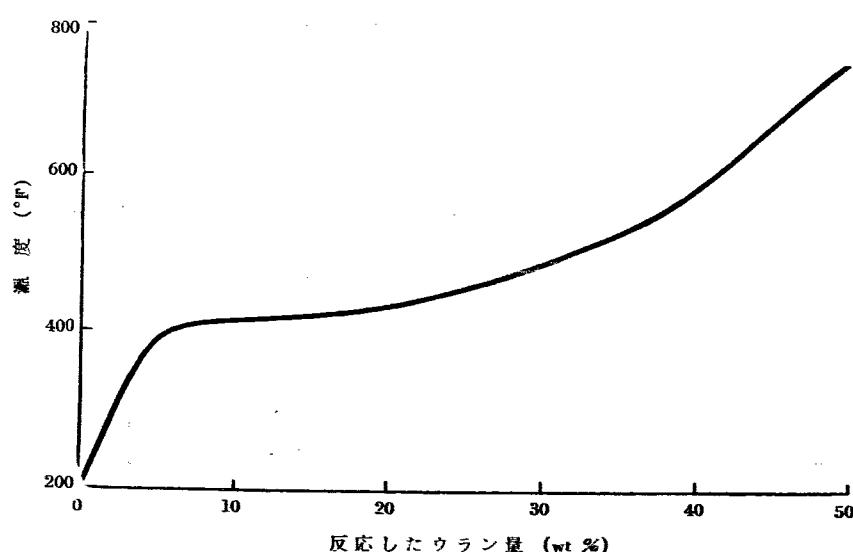


Fig. 10 水蒸気中におけるウランの酸化

ナトリウム中でウランを加熱すると(475°Cで) UO_2 ができるが、 UO_2 格子の(110)面が試料の表面に平行にならんており、その膜の厚さは約100μ位で密であり、ウランの表面に非常によく密着している。顕微鏡的にも UO_2 膜の2層が明瞭に認められ、内層は暗色で外色は明色である。また硬度はそれぞれ600あるいは450VHNをしめしている。X線によれば UO_2 膜は単相であり、方向性は見いだされてない。600°Cでは UO_2 の滑らかな膜が深さ100μ位の腐蝕孔によって破壊されている。抑制剤としてのカルシウムは0.04%酸素をふくむナトリウム中で0.1%添加により、500°C、1カ月で厚さ10μ位の膜を生じており、一方8%添加ではほとんど UO_2 膜の形成はみられない。

文 献

- 1) 原発資専2041. 金属ウラニウムの性質。
- 2) ウラニウムの物理冶金. A/Conf. 8/p/555.
- 3) ジュネーブ報告. No. 555.
- 4) Geneva paper. No. 558.
- 5) J.J. Katz and E. Rabinowitch: "The Chemistry of Uranium", *J. of the Electrochemical Society*, **103**, No. 7, July. 1956.
- 6) J.J. Katz and E. Rabinowitch: "The Chemistry of Uranium", Part 1, p. 193 ff, National Nuclear Energy Series, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1951).

- 7) M.W. Mallett and A.F. Gerds: *This journal*, **102**, 242, (1955).
- 8) J. Belle, B.B. Cleland, and M.W. Mallett, *ibid.*, **101**, 211, (54).
- 9) M.W. Mallett and W.M. Albrecht, *ibid.*, **102**, 407 (1955).
- 10) A.H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **22**, 343, (1900).
- 11) R.C. Peterson, W.M. Fassell, and M.E. Wadsworth, *J. Metals*, **6**, 1038, (1954).
- 12) L.S. Darken and R.W. Gurry: "Physical Chemistry of Metals", p. 465 ff, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1953).
- 13) H. Mogard: "Observations on the corrosion of uranium in liquid sodium", A/Conf f.8/p/787.
- 14) Kutz and Rabirowich: "The chemistry of uranium", NNES VIII-5, McGraw-Hill Co., Inc., New York, p. 177.
- 15) Thomas B. Donglus: US AECD-3254 (Abstract).

参考書

- D.H. Gurinsky and G.J. Dienes: "Nuclear Fuels" The geneva series on the peaceful uses of atomic energy; 1956.

第VII章 ウラン合金の一般的性質

§ VII-1 ウランの性質¹⁾

ウラン合金の性質を研究する場合にまず考慮しなければならないのはウラン自体の性質であるが、これは他の項目において詳細に述べられているので、ここでは合金に必要なことのみを簡単に述べる。

ウランは $(7\text{s})^2 \cdot (6\text{d})^1 \cdot (5\text{f})^3$ または $(7\text{s})^2 \cdot (6\text{d})^2 \cdot (5\text{f})^2$ の電子構造を有し、一番外殻の軌道は満されているが、内部に空位が存在しこれが合金にたいして複雑な影響を与える。ウランの周期律表における位置は確定せず、VIa族に属するか、Ac以後を第2稀土類として分類してしまうかは明かになっていないが、

合金を考える上からはVIa族として取扱っておく。附近の重要な元素を挙げるとTABLE 1のごとくなる。

すでに述べられている様にウランには3種の同素体が存在する。この α - β - γ の各相に合金とする時のウランの性質を調べて見る。

(i) α -相

α -ウランの結晶構造はFig. 1にしめす。 $\overline{\text{OA}}$, $\overline{\text{OD}}$ は金属結合を作っているが $\overline{\text{OE}}$ は共有結合になっており、そのために異方性が存在し、また金属性が薄れてくる。価電子の数は約4であるが、結晶構造その他の関係で同族のTi, Zrをも殆んど固溶しない(Hf

TABLE I

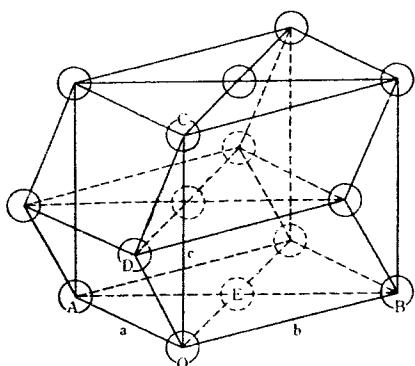
族	IV a	V a	VI a	VII a
4	○ □ △ ◇ ◆ ■	□ V ■	□ Cr ■	□ 742 □ 1095 Mn □ 1134 ■
5	○ □ △ ◇ ◆ ■	□ Nb ■	□ Mo ■	□ Te ■
6	○ □ △ ◇ ◆ ■	□ Ta ■	□ W ■	Re
7	○ □ △ ◇ ◆ ■	□ Pa ■	□ 660 □ 770 ■ U ■	

(註) 結晶型

□: 体心立方格子 □: 正方格子
 △: 面心立方格子 □: 体心正方格子
 ◇: 脊密六方格子 □: 斜方正方格子

$c/a > 1.63$
 $c/a < 1.63$

間の数字は変態温度

Fig. 1 α -ウランの結晶構造

$$a = [100] = \overline{OA} = \overline{OD} = 2.852 \text{ Å}$$

$$b = [010] = \overline{OB} = 5.865 \text{ Å}$$

$$c = [001] = \overline{OC} = 4.945 \text{ Å}$$

$$\overline{OE} = 3.3 \text{ Å}$$

にたいしては不明).

(ii) γ -相

γ -ウランは最も金属的な性質を有し、結晶構造も体心立方で、この価電子は約 6 である。同じく体心立方晶を有する IV a 族 : Ti, Zr, Hf, V a 族 : V, Nb, Ta, VI a 族 : Cr, Mo, W と固溶体を作りやすいと考えられる。所が実際には同じ周期の元素、すなわち 4 周期の Ti, V, Cr, 5 周期の Zr, Nb, Mo とは相当に固溶するが、6 周期の Ta, W とは殆んど固溶しない。また周期の同じものの状態図が非常によく似ているのは面白い事実であり電子構造と何らかの関係があるものと思われる。

(iii) β -相

β -ウランは σ 相に似た正方晶の複雑な結晶構造を有し、価電子の数も不明であるが、 α -相と γ -相の中間の性質を有すると思われるから多分 5 倍であろうと予想される。したがって V a 族の V, Nb, Ta と固溶しやすいわけであるが、実際にはそれらの元素は α -相にたいしてより多くの固溶度を β -相にたいして有しているが結晶構造の関係で γ -相の固溶度の方が大きい。また VI a 族の Cr, Mo も相当の固溶度を有する。

§ VII-2 ウラン合金の分類¹⁾

ウラン合金を状態図の上から分類すると大別してつぎの 2 つになる。

(a) 金属間化合物を作るもの

(イ) 状態図が全部判明しているもの

Al (0.21)	Be (0.009)	Bi (0.0045)
C (0.0045)	Co (37)	Cu (3.6)
Ga (2.7)	Au (98)	H (0.33)
Fe (2.4)	Pb (0.17)	Mn (13)
Hg (380)	Ni (4.5)	Si (0.13)
Sn (0.65)	Zn (1.1) ¹³⁾	

(ロ) 全部は知られていないが化合物の存在は判明しているもの

Sb (5.5)	As (41)	B (750)
Ge (2.3)	In (190)	Ir (440)
N (1.8)	O (0.0002)	Pa (8)
P (0.20)	Pt (8.1)	Se (12)
S (0.49)	Te (4.5)	Tl (3.3)

註: () 内の数字は各元素の中性子吸収断面積

(単位バーン)

(ハ) 三元系では

-Al-Si, -Be-C, -Bi-Pb, -Co-Fe-Cr-Fe, -Co-Ni

(b) 金属間化合物を作らないものおよび terminal phase に大きな溶解度を有するもの

(イ) 共晶系 (eutectic)

$$V (5.1) \quad Cr (2.9)$$

(ロ) 包晶系 (peritectic)

$$W (19) \quad Ta (21)$$

(ハ) 偏晶系 (monotectic)

$$Mg (0.060) \quad Th (7.0) \quad Ag (60)$$

その他はっきりしないが、これに属すると思われるものは: Ce (0.70) La (8.9) Nd (44) Pr (11)

(ニ) 溶解度が大きく中間相を作るもの

$$Mo (2.4) \quad Zr (0.18) \quad Nb (1.1)$$

これらはいずれも準安定な γ -相を常温において有

するのが特徴であり、中間相は金属的性質を有するので金属間化合物とは考えられない。なお Saller および Rough の研究¹⁾によると Ti(5.6)もこの属に入れてあるが、Udy および Boulger¹²⁾の研究によると中間に U₂Ti の相(六方晶)が存在している。

大別すると以上の様になるが、状態図の研究はまだ十分ではなく今後多くの変更を受けるものもあるかも知れない。詳細な状態図については参考文献 8) および 9) を参照されたい。

§ VII-3 合金の性質

合金系の研究は燃料としてのウランの性質を改善するのが主目的である。したがって合金により改善される性質を挙げて見る。

(a) 高温における材料的性質の改善

ウラン燃料は主として 400°C 以上の高温において使用され、最近は熱効率の上からなるべく高温での使用が望まれているので、高温特性の改善特にクリープ抵抗の大きいこと、変態の存在しない事実が望まれる。

(b) 放射線損傷にたいする抵抗の増加

ウランは別項のごとく非常に大きな放射線損傷を受ける。これは燃料として改善しなければならない非常に重要な性質である。

(c) 耐食性の改善

ウランの耐食性は非常に悪い。したがってキャンニングを行って燃料として使用しているのであるが、ウラン自体の耐食性を向上させることも望ましい。

(d) 低融点合金

液体燃料として使用するために低融点合金を作ることは、今後の原子炉の発展にとって重要な課題の一つである。

なお合金にすることにより以上の様な性質が改善されるが、これとは別に原子炉物理学、中性子経済の面からも種々の問題が生じ、燃料として使用する場合、天然ウランの合金として使用されるのは微量の添加元素により改善を行え得る場合のみであって、その他の場合には多少なりとも濃縮を行う必要があるものと思われる。

それならば改善の方法としてはいかなる合金を考えられるのであろうか。

(e) 高温特性の改善

(イ) 小さな析出物を分散させる型

低 Cr、低 Zr 合金、および Al、Si を少量入れた合金等が考えられるが、これは析出物の応力その他で変形抵抗を増大させようとするものである。しかし非常によくなることは望めない (TABLE 2)。

TABLE 2 500°C における諸合金の機械的性質¹⁾

合 金	結晶粒の大きさ (mm)	抗張力 Psi (kg/mm ²)	0.2% 引張り強さ Psi (kg/mm ²)	伸 び (%)	断面縮少率 (%)
U	>0.118	11,260 (7.9)	8,330 (5.88)	36	~78
<0.01 C		12,460 (8.75)	7,900 (5.55)	29	~87
0.01Cr 合金	0.557	32,050 (22.5)	23,300 (16.4)	24.5	~57
<0.01 C		25,980 (18.2)	15,300 (10.73)	25.5	~85
0.42Cr 合金	0.025	38,750 (27.2)	24,600 (17.3)	23	82
<0.01 C		37,100 (26.1)	23,800 (16.7)	23	82
1.10Zr 合金	0.033	43,300 (30.4)	31,400 (22.1)	11.3	61
<0.01 C		61,000 (42.9)	48,200 (33.8)	21	94
2.21Zr 合金	0.009	46,100 (32.4)	41,300 (29.0)	18	85
<0.01 C		52,400 (36.8)	45,000 (31.6)	24	94

(ロ) マルテンサイト型変態により過飽和の α' -相を作る型

ウラン合金では常温の平衡状態において α -相の固溶体を作るものは殆どない。したがってある程度の溶質原子をふくむ固溶体を作るためには高温の β -または r -相において固溶体であるものを焼入して過飽和固溶体を作らねばならぬ。そのさい合金の濃度により (b) の型とつぎに述べる (c) の型の 2 つができる。濃度が少い場合は (c) の型であって、この場合は変態は行うがマルテンサイト型変態であって、 α -相に近いが濃度の多い α' -相ができる。これは非常に硬くて強い。この例としては 5~10% Zr 合金 (r 焼入), 2% Mo 合金 (r 焼入, 400°C 時効) 等があげられる。しかしながらこの合金は不安定であり、高温になると α' -相の分解が起るので 400°C 以上には使用できない。

(ハ) r -相を常温にもたらす型

TABLE 3 12 w/o Mo 合金の機械的性質¹⁾

熱処理条件	試験温度 (°C) (°F)	0.5% 引張り強さ Psi (kg/mm ²)	抗張力 Psi (kg/mm ²)	伸 び (%)		断面縮少率 (%)
				一様	全量	
500 (260)	102,000 (71.6)	104,000 (73.1)	—	1.8	6.9	50
600 (316)	107,000 (75.2)	108,000 (75.9)	203	3.6	—	23
900°C 24 hr 水 焼 入	600 (316)	104,000 (73.1)	105,000 (73.8)	—	—	—
	700 (371)	98,000 (68.9)	102,000 (71.6)	3.0	4.3	33
同上 500°C 3 h-時效	600 (315)	103,000 (72.4)	104,000 (73.1)	1.5	5.8	45
同上 500°C 40 hr 時 效	600 (316)	114,000 (80.1)	118,000 (82.9)	2.1	5.3	32
同 上	500 (260)	114,000 (80.1)	116,000 (81.5)	1.4	5.2	37

(b) の場合と同様な合金であるが、Mo, Nb, Ti, Zr 等を相当量入れた合金は焼入または通常の冷却で高温で安定な γ -相を常温にもたらすことができる。しかもこの状態は相当安定である上に、 γ -相は立方晶型であるので異方性を生ぜず、また温度を上げても変態を起さないという大きな利点がある。その高温特性を TABLE 3 にしめす。TABLE 2 と比較されたい。

(b) 被照射特性の改善

前述の (a), (c) の合金が有効である。ウランの照射による生長は α -結晶構造の異方性に基くものであるから (c) の型のごとく γ -相を有しているものにおいては通常の金属における損傷以外のものは起らない。この様子の 1 例を TABLE 4 にしめす。この表でも明かな様に焼入、冷間加工をした 9% Mo 合金は γ -相であるので、全く伸びをしめしていない。勿論この γ -相は常温の平衡状態ではなく分解(析出)を起すが、一般に相当安定で分解し難く、また照射により特

異の性質をしめす(このことに関しては Mo 合金の項で述べる)。

つぎに実用可能なものとしては (a) の型の合金である。低 Cr, 低 Zr 合金等は析出物により結晶粒を微細化し安定にするので、照射による影響を少くする。しかしこれは (c) 型の合金とは根本的に異っているので照射量が多くなれば必然的に生長を起す。これらの合金の熱サイクルによる生長の例を Fig. 2 にしめす。

(c) 耐 蝕 性

ウランの耐蝕性はこれに他の金属元素を固溶させた場合に最もよくなる。その意味から (c) 型の合金が最も良好である。これについて (a) 型の合金であり、耐蝕性のよい析出物としては U₃Si, U₆Ni, U₆Fe, UAl₂ 等があげられる。この様子を Fig. 3 にしめす。ただし以上の例は照射を受けない場合であって照射により多少の影響を受ける。例えば 5 w/o Zr-1.5 w/o

TABLE 4

	線 膨 脹 係 数 (1) (100~300°C) $\times 10^6$		比 抵 抗 $\Omega \text{ mm}^2/\text{m}$		長さおよび幅 (mm)			
	照 射 前	後	前	後		前	後	変 化 (%)
ウ ラ ン 棒 (ロールしたもの)	8.05 (//) 16.6 (⊥)	7.5 (//) 15.5 (⊥)	0.303	0.305	+0.7	60.0 (//) 6.78 (//) 7.15 (//)	64.8 (//) 7.40 (//) 7.15 (⊥)	+8 +9 0
同 上 600°C 烧 鍋	6.1 (//) 16.5 (⊥)	—	0.288	0.299	+3.8	60.0 (//) 7.28 (//) 7.21 (⊥)	65.0 (//) 7.90 (//) 7.21 (⊥)	+8
0.6% Mo 合 金 (冷間加工後)	8.3 (//) 16.1 (⊥)	8.9 (//) 15.4 (⊥)	0.330	0.340	+3.0	60.0 (//) 7.28 (//) 7.21 (⊥)	64.5 (//) 7.90 (//) 7.21 (⊥)	+7.5 +8.5 0
同 上 600°C 烧 鍋	8.9 (//) 14.5 (⊥)	—	0.337	0.353	+4.7	60.0 (//) —	60.7 (//) —	+1.2
9% Mo 合 金 (焼入冷間加工)	12.1 (⊥) 11.6 (//)	—	0.660	0.685	+3.7	60.0 (//) —	60.0 (//) —	0
同 上 500°C 16° Ar 烧 鍋	—	—	0.523	0.603	+14.2	—	—	—

(1) は“ウランの物理冶金” 第 4 表 参照。

註: // はロール方向 ⊥ はロールに直角方向に測定したもの。電気抵抗はロール方向のみ、照射量は約 $0.25 \times 10^{20} \text{ nvt}$ 、加工度は 50%、試料は Mg の半円筒を合わせたで面に入れられ Al でプレスされている。照射中の温度は 60°C 以下。

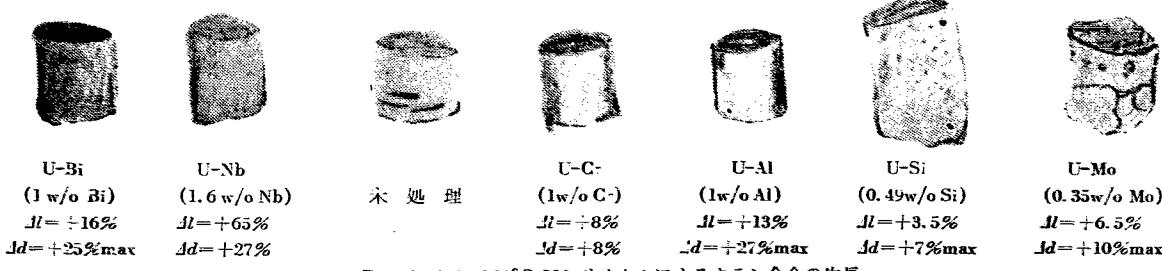
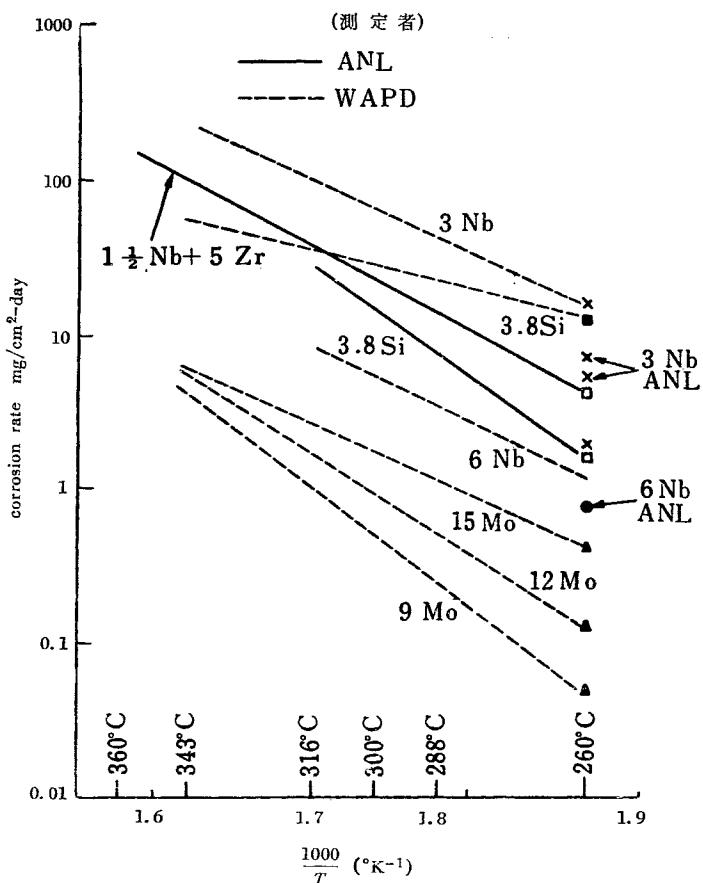


Fig. 2 200~700°C 500 サイクルによるウラン合金の生長

Fig. 3 蒸溜水によるウラン合金の腐食⁶⁾

Nb 合金はウランより多少耐蝕性は改善されるが、照射を受けると駄目になる。また 9 w/o Mo 合金は耐蝕性はよく corrosion rate は小さいが途中で急に悪くなる。この failure の現象は hydride の形成のためだといわれているが、照射により failure の起る時間が短くなる。

(d) 低融点合金

これは液体金属燃料のために以前から詳しく研究されてきた。作る方法としては 2 種類あり、1 つは低融点合金にウランを溶解して行く方法で、ウランの濃度は非常に少くなるが低融点は得られる。この例としては Bi, Pb, Bi-Pb 等がある。他の方法は共晶点を利用する方法でこれは 800°C 以下の低融点は得られないが濃度は相当増加させることができる。この例としては Cr, Si, V 等がある。

その他酸化の問題、変態点の存在による膨脹収縮の問題等もあるが、これらに関しては、 γ -相を有する合金は変態が無いということ以外殆んど報告がない。

第 VIII 章 ウラン合金各論

この項においては今までに研究されている重要な合金の熔解、加工、変態の性質、物理的化学的機械的性質について述べる。

§ VIII-1 U-Cr 合金

この合金は焼入により β -相を常温にもたらす合金として特色があり、この変態については詳しい研究が発表されている¹⁴⁾。ただし β -相は非常に脆い性質なので実用的にはさして重要ではない。

熔解には真空が必要であるが、ルツボは 5 w/o 位までは黒鉛ルツボを用いることができる。加工も Cr の含有量が少ない時は比較的容易であり、押出は 800°C 位の γ -相および 600°C 位の α -相で、鍛造は 800°C、圧延は 600°C で可能であるが冷間加工は Cr の含有量が多くなると困難になる。swaging では 2 a/o の場合は 275°C で 4 a/o の場合は 550°C で可能であり、550°C で焼鈍するとさらに加工が可能になる²⁾。

この合金の変態は 2 つの C-曲線よりなる¹⁴⁾ (Fig. 4)。Cr の濃度が増加すると上の C-曲線はやや左に移動し、下の C-曲線は右の方に移動し 1.8 a/o Cr ではなくなってしまう。この 2 段の C-曲線ができる原因としては、上のは β -相中の Cr の拡散によるもの、下のは拡散を伴わない変態によるものと考えられている。この C-曲線でわかる様に 1.8~4 a/o Cr の合金では焼入により β -相を常温にもたらすことができるが冷間加工により変態するといわれている。

機械的性質は低合金しか知られていない (TABLE 2 参照)。その他照射特性も多少よくなり、熱サイクルによる長さおよび横幅の変化は 1 w/o Cr で -8% および +8% であるといわれている (Fig. 2)¹⁵⁾。最近発表された状態図を Fig. 5 にしめす。

§ VIII-2 U-Zr 合金

状態図は Fig. 6 のごとくである⁹⁾。高温は γ -固溶

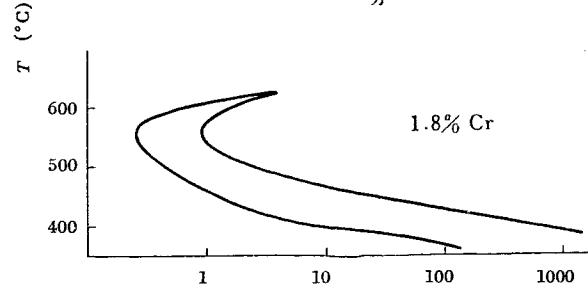
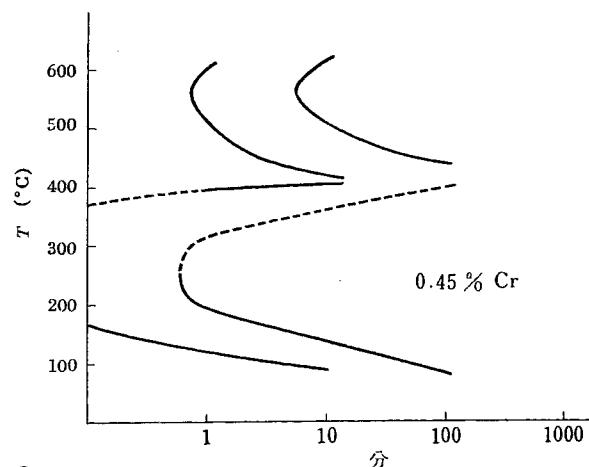
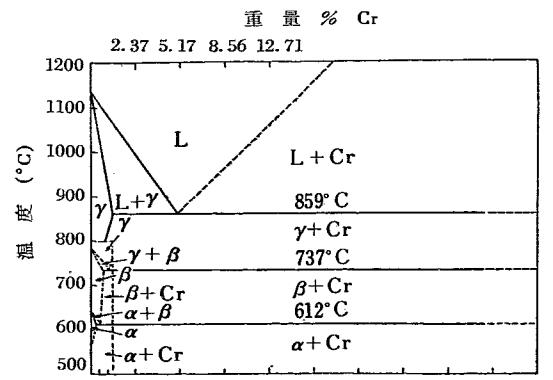
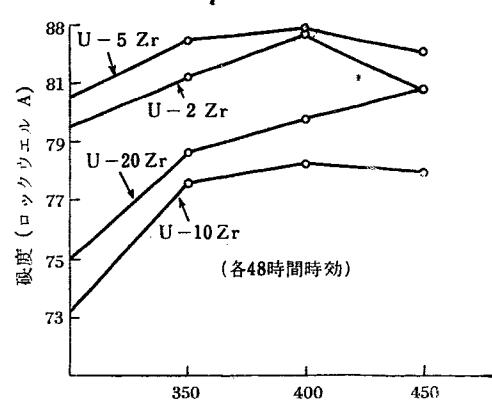
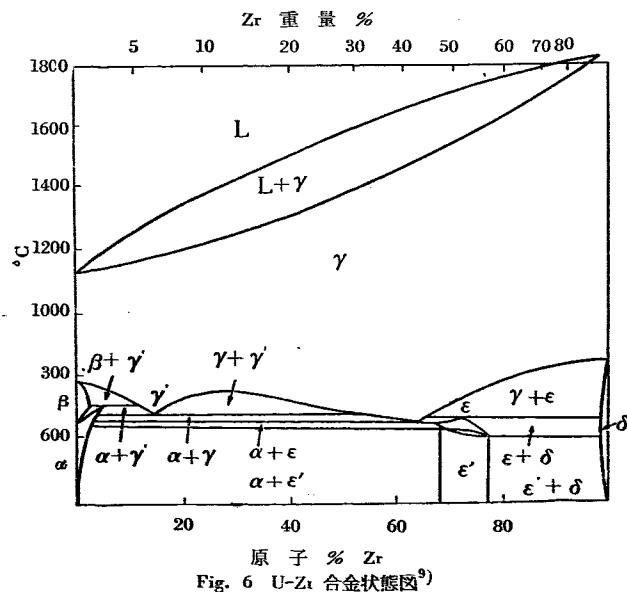
Fig. 4 U-Cr合金のTTT-曲線¹⁴⁾Fig. 5 U-Cr合金状態図¹⁶⁾

TABLE 5 370°Cにおけるアーケ熔解したU-Zr合金の機械的性質

Zr濃度(重量%)	降伏強度(0.2%)(Psi)	抗張力(Psi)	伸び(%)	断縮少率(%)
0	21,300	31,400	27.0	57.0
2.4	35,100	48,400	17.0	49.0
5.5	50,500	77,000	10.0	25.0
11.5	100,800	122,000	8.0	29.0
20.5	124,000	135,000	8.0	18.0
31.4	112,000	145,000	7.0	7.0
41.7	97,000	115,300	8.0	13.0
50.5	68,000	96,100	22.0	28.0
60.6	63,000	97,800	22.0	20.0
70.4	64,000	86,400	20.0	27.0
80.0	72,000	77,900	5.0	22.0
89.4	53,000	64,200	7.0*	11.0*
100.0	8,500	17,300	42.0	—

*は歓隙により切れたもの。

体で低温部には固溶体は殆んどなく、途中に中間相がある。

熔解法 Zrは高温ではウランより反応性が強いからアルツボは十分考慮しなければならない。3 w/o Zrまではベリリヤまたはジルコニヤが安全であろう。黒鉛は過熱せずすぐ鋳込めばすべての合金にたいして用いることができる。さうしないと大量の炭化ジルコニウムができる。高純のものを作る時はアーケ炉を用いる。加工はいずれも容易に行われる⁹⁾。

高温の機械的性質に相当に研究されている (TABLE 5 および TABLE 6)。

U-Mo合金の場合 (TABLE 3) と比較するとこちらの方が試験的性質は優れているが、高温においては劣る。すなわち Fig. 7 にしめす様に 400°C以上では 10 w/oまでの合金は over-age を起す。したがってよい性質をしめすのは 20 w/o (40 a/o) 合金ということになるが、これでもクリープ特性を比較すると劣っている。Zr合金はまた耐食性も比較的良好である。TABLE 7 に Zrの濃度が多い場合の耐食性のデーター

TABLE 6 U-Zr 合金 815°C 真空中でのクリープ試験¹⁾

成 分 (量重 %)		条 件	応 力 (Psi)	1% 伸びに 要する時間 (時)	最小クリープ 度 (%/時)	試験時間 (時)	伸 び (%)
Zr	C						
7.1	0.07	誘導炉熔解黒鉄ルツボ铸造 1550°F 壓延	500	0.8	0.5	6.0	8.1
12.6	0.08	同 上	1422	<0.1	43	1.0	93.8
25.8	—	アーク炉熔解(2度)被フクして铸造 1450°F 壓延	500	0.45	1.0	11	14
47.1	—	同 上	500	56	0.013	169	15.1
72.6	—	同 上	500	40	0.021	162.7	12.3

TABLE 7 アーク炉熔解の U-Zr 合金の 600°F 水中における腐食¹⁾

分 析 値 (重 量 %)			全 重 量 增 加 (mg/cm ²)							備 考
U	C	N	24	99	336	672	1344	2016	2688	
800°C 1 時 間 水 焼 入										
49.5	0.03	0.005	0.12	-1.37	-2.89	-8.52	—	—	—	1175 時間で発生
29.6	0.02	0.004	0.13	0.30	1.76	3.65	3.96	—	—	2016 時間で大きな割れ
800°C 1 時 間 水 焼 入, 575°C 24 時 間 焼 鉗, 炉 冷										
49.5	0.03	0.005	-0.34	-0.37	-0.56	-2.73	-13.0	-27.9	-57.7	薄片状黄緑色の酸化物
29.6	0.02	0.002	0.11	0.30	1.50	3.68	2.08	-18.6	-37.9	同 上
800°C 1 時 間 水 焼 入, 550°C 2 時 間 烧 鈍, 空 冷										
49.5	0.03	0.005	-0.06	0.10	-0.26	-3.47	-22.8	-49.7	-86.5	同 上
29.6	0.02	0.004	0.17	0.25	0.97	2.99	8.04	12.1	-33.3	同 上
20.0	0.02	0.004	0.07	0.16	0.27	0.38	0.98	2.05	3.30	黄色い線が入った黒い被フク
10.6	0.01	0.002	0.05	0.12	0.15	0.19	0.23	0.28	0.28	粘着せる黒い被フク
None	0.01	0.001	0.04	0.09	0.08	0.12	0.93	1.40	1.60	粘着せる白い被フク 1008 時間

をしめす。Zr が多くなると耐食性がよくなるのは当然であるが、ウランの濃度の多い場合も比較的良好ある。

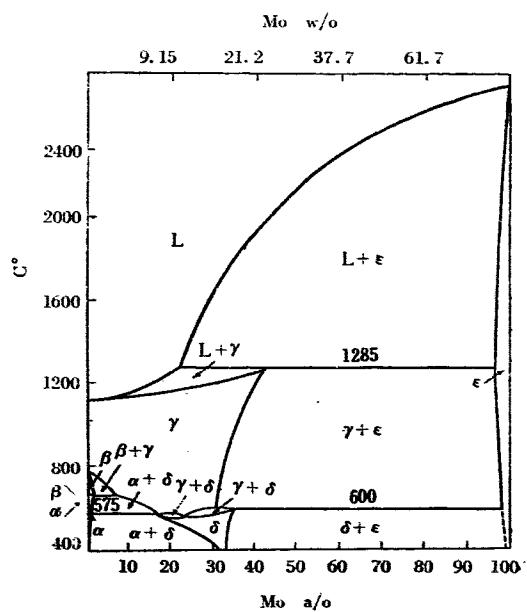
なお Zr は放射線にたいして安定であるので、ウランを少量加えた合金は電気抵抗、熱伝導度にも殆んど変化がなく長さの変化も見られない⁵⁾。

§ VIII-3 U-Mo 合金

この合金に対しては比較的多くの実験結果が発表され、興味ある事実が知られている。状態図は Fig. 8 にしめす様である。初期の Pfeil¹⁰⁾ の研究では中間相の存在は確定されていなかつたが、その後 Tucker¹¹⁾ の X 線を用いての実験により体心正方の中間相 δ -相の存在が確認せられた。平衡状態にするのに多くの時間が必要であったので確認がむづかしかったわけである。

熔解：ウラン熔解に用いるルツボで、誘導加熱炉によって、15 w/o Mo 合金までは熔解可能である。アーク熔解は Siller によるとあまり適當でないといわれているが、Lorenz および Hurford は十分实用になると述べており¹²⁾、多分可能であろうと思われる。

加工性はあまり良好ではない。3 w/o Mo 合金たまは 600°C 位で押出、圧延が可能であるが、それ以上の合金になると γ -相で行わねばならない。12 w/o になると 900°C でも押出は不可能であり、swaging でわ

Fig. 8 U-Mo 合金状態図¹⁾

ずか加工が可能である。ただし 8w/o 合金は 4w/o 合金より加工性がよく、押出も可能であるがこれは γ -相であるためと思われる (TABLE 9)。加工により $\gamma \rightarrow \alpha$ の変態は起きない²⁾

TABLE 9 各種合金の押出係数²⁾

材 料 (重量 %)	温 度 (°C)	K (Psi)	備 考
U	590	40,000	
	870	6,500	
98 U 2 Zr	590	50,000	
	650	45,000	
	700	28,000	
	735	16,000	
50 U 50 Zr	610	50,000	
	650	45,000	
	732	32,000	
	760	29,000	
	815	28,000	
20 U 80 Zr	650	41,000	
	760	27,000	
	850	16,000	
	910	15,000	
8 U 92 Zr	760	40,000	
	815	31,000	
	870	32,000	
	927	30,000	
98.5 U 5 Zr	620	40,000	
1.5 Nb	650	35,000	
	677	30,000	
	705	26,000	
	732	23,000	
	760	20,000	
	788	17,000	
99.9 U 0.1 C	635	48,000	
97.5 U 2.5 Cr	600	63,000	
	800	29,000	
95 U 5 Cr	600	68,000	
	765	44,000	
	850	31,000	
96 U 4 Mo	600	>94,000	押 出 不 能
	900	35,000	
92 U 8 Mo	600	71,000	
	900	58,000	
88 U 12 Mo	600	>94,000	押 出 不 能
	900	63,000	
99.9 U 0.1 Si	635	45,000	

97.5 U 2.5 Si	600	86,000	鑄 造 の ま ま
	800	34,000	
96.2 U 3.8 Si	850	55,000	熱 处 理 ϵ 相 形 成

押出に必要な圧力 P

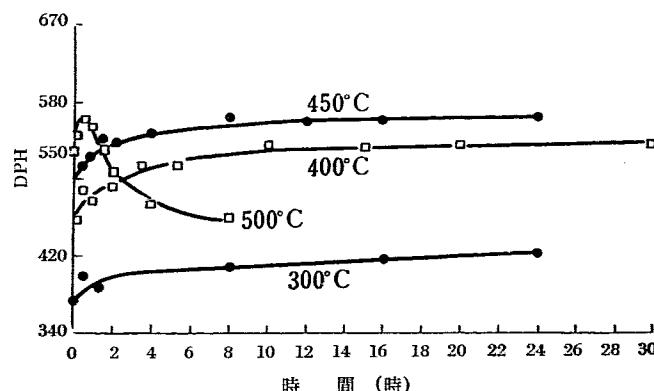
$$P = K \ln \frac{A_1}{A_2}$$

P : 押出圧力 (Psi)

K : 押出係数

 A_1 : 押出前の断面積 A_2 : 押出後の "

Mo 合金の変態には 2 種類あり、濃度によって異なる。第 1 の型は 2 w/o 位までの低濃度合金で、固溶した高温の γ -相から焼入するとマルテンサイト型変態を起し過飽和の α' -固溶体を作る。これは不安定であって焼戻によって分解し、そのさい時効硬化を起す (Fig. 10)。したがってこの合金は 450°C 位まで

Fig. 10 1.67 w/o Mo-U 合金の時効硬化曲線⁶⁾

なら高温特性のよい合金として使用できる⁶⁾。

照射にたいする特性も、冷間加工のみのものではあまり良好ではないが、熱処理により改善することができる (TABLE 4)。各熱処理にたいする照射後の伸びは TABLE 8 にしめしてある。500°C において急によくなっているが、これは再結晶または over-age と何らかの関係があると思われる³⁾。

第 2 の型は前者よりはやや多量の Mo を加え (8~15 w/o) $\gamma \rightarrow \delta$ または $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ の変態の進行を疎止し γ 相を常温にもたらす型である。この相は非常に

TABLE 8 0.61% Mo 合金の照射後の伸び³⁾

焼 戻 温 度 (°C)	照 射 後 の 伸 び (%)
20	12.9
120	18.5
215	5.8
300	12.6
412	15.4
500	2.0

安定であって、特に焼入を必要とせず、通常の冷却で十分であり焼戻にたいしては例えば 9 w/o Mo 合金では平衡な $\alpha + \delta$ 相になるのに 500°C で 100 時間を要し、20 時間位では殆んど変化が認められないことが電気抵抗および硬度の測定によりしめされる(Fig. 11)。電気抵抗および硬度は最初増加し、最高に達した後減少する。この 2 つの最高は大体一致し、金属

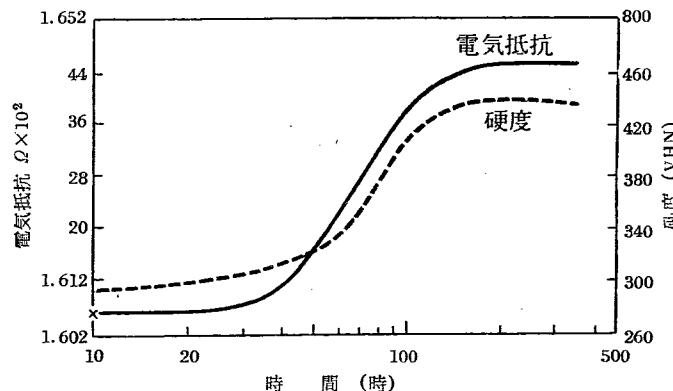


Fig. 11 9.8 w/o Mo 合金の時效曲線

組織的な変化は、この 2 つの性質が減少しだしてから認められる。この 2 つの性質の増加は coherent な核の形成により格子中に生ずる歪のためであり、coherency を失った析出物ができると減少しあげると考えられている。この時の析出は所謂 grain boundary reaction と呼ばれている型である。また変態をはじめる時間は温度によって異り C 曲線となるが、その鼻は 500°C 附近にある (Saller, Roagh and Bauer)⁶⁾ この変態にたいしソ連の Konobeevsky 等は別の興味ある結果を報告している³⁾。彼らは Mo 合金

の照射による影響を調べたのであるが、その結果によると 9 w/o 合金を 500°C で 100 時間焼鈍すると比抵抗は減少し、顕微鏡すでに析出物が認められている(この結果は前のと非常に異っているが、実験条件がはっきりしていないため比較検討することは困難である)。かかる状態のものに照射を行うと比抵抗、比重、組織のいずれも以前の焼入直後の状態に戻ってしまう (TABLE 10)。

この事実が正しいとすると 9 w/o Mo 合金は高温においても照射を受けておれば分解(析出)を起きないことになり、非常に安定な燃料になるわけで、実用上からも固体物理学上からも興味ある事実である。なお当然のことながらこの合金は照射により生長をしめさない。高温における機械的性質は TABLE 3 および TABLE 11 のごとくであり非常に優れている。

この合金は耐食性も優れている (Fig. 3)。特に 9 w/o 位の合金が最もよく、それより Mo が多くなると劣化する。また腐蝕速度は比較的遅いがある時期になると急に劣化する。

§ VIII-4 U-Si 合金

この合金は比較的耐食性のよい合金として知られている。これは U₃Si という金属間化合物が耐食性をよくするためにある。30 a/o 以上 Si をふくんだ合金は加工性が非常に悪いので、これ以下の合金について研究されている。状態図は Fig. 9。

熔解低合金ではウラン用のルツボは殆んど用いられるが、20 a/o Si 以上では 1600°C 以上の高温が必要

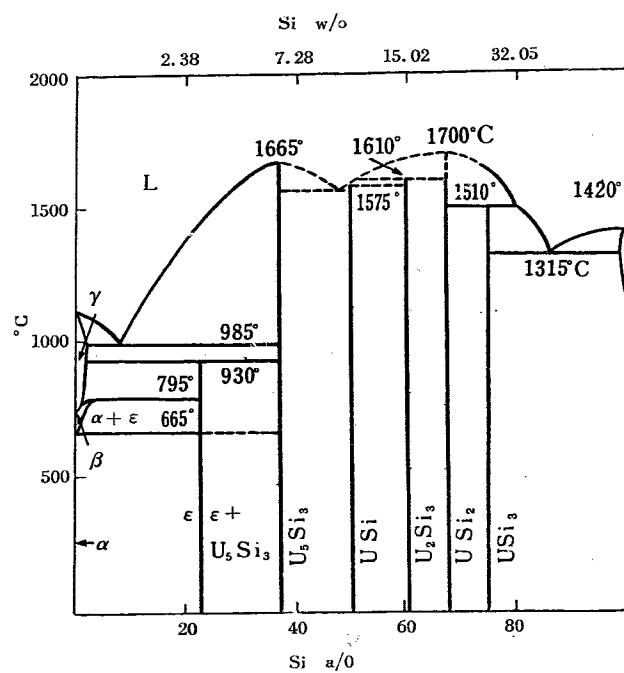
TABLE 10 9 w/o 合金の照射による影響 (照射量 10^{19}nvt^3)

熱処理	比重		(比抵抗 $\Omega \text{ mm}^2/\text{m}$)		電気抵抗の温度係数 ($\times 10^3$)		組織	
	前	後	前	後	前	後	前	後
1. 焼入	17.26	17.23	0.086	0.682	0.01	0.01	均一	均一
2. 焼入 500°C 100 hr 時效	17.35	17.20	0.531	0.682	1.5	0.01	一不均	均一
3. 同上	—	—	0.523	0.603	1.14	0.39	—	—

TABLE 11 真空中 815°C における U-Mo 合金のクリープ試験

成 分 (重量 %)		条件			応力 (Pss)	1% 変形に要する時間 (hr)	最小クリープ速度 (%/hr)	試験時間 (hr)	伸び (%)
Mo	C	誘導炉熔解	黒鉛に鋳込	1650°F 壓延					
4.8	0.50	同	上	2200°F 壓延	500	1	2.16	6.9	15.1
7.5	0.13	同	上	2000°F 壓延	"	7	0.034	160	4.5
7.8	0.13	同	上	2000°F 壓延	"	2	0.052	166	7.5
12.3	0.24	同	上	2000°F 壓延	"	29	0.014	172	3.6
13.3	0.27	同	上	2000°F 壓延	"	150	0.0023	191	1.1

要なため ZrO_2 を内張した黒鉛ルツボが用いられるが多少 C が入ってくる。铸造のさいはチルにより U_8Si を小さくする必要がある。

Fig. 9 U-Si 状態図³⁾

加工 38 a/o 以下の合金は铸造のままで 900°C で押出が可能である (TABLE 9)。ただし熱処理により ϵ -相を形成しておく必要がある。10 a/o の合金では 600°C で熱間圧延ができる、少しの冷間圧延なら低合金の場合可能である。

耐食性の試験結果は TABLE 12 にしめす通りで、Si の濃度を増加し、熱処理を行うと良好になるが、加工性がよくないので実用には不適である。

TABLE 12 U-Si 合金の腐蝕試験

成 分 (重量 %)	試験温度 (°C)	重 量 減 (mg/cm ²)			腐 蝕 速 度 (mg/cm ² /h ⁻¹)
		4 日	16 日	32 日	
2.58	100	5.0		16.4	0.014
3.07	"	1.8		9.7	0.008
3.63	"	1.4		4.3	0.003
3.82	"	0.5 (2 日)		11.1 (不十分な) (データー)	
2.58	178				1 日で割れ
3.07	"				2~3 日で割れ
3.63	"	2.98	10	10.9	

成 分 (重量 %)	熱 处 理	腐 蝕 速 度 (mg/cm ² /month)	
		260°C	316°C
3.70	0.08 800°C 3 日	50	1400
3.74	0.05 " 6 日	60	1400
3.82	0.05 " 3 日	30	1250

その他のウランを主とする合金としては、Ti, Nb 等の変態、耐食性等が報告されているが、あまり重要なことは思われないので省略する。

§ VIII-5 ウランの少い合金

分散型燃料として使用されている Al-U 合金をはじめとして、Be, Zr 等中性子吸収断面積が小さく、放射性損傷を受けることの少い金属にウランを加えた合金が研究され、Zr 合金は実用にもされている。放射線損傷については「照射効果」の項に記述してあるので、ここでは主として Al-U 合金について述べる。これは LITR, MTR, CP-5, ESR 等の原子炉の燃料として用いられているものである。

熔解：空気中で黒鉛または粘土黒鉛ルツボで行える。熔解は誘導法または空気を吹込むガス炉で十分。ウランは金属または酸化物、弗化物の形で Al 中に入れる。熔解法としては Al をまず熔解し、800°C 位に過熱して U をゆっくり加える。そして铸造するが、再熔解が必要である。铸造は鋼の铸型を用いてチルさせることが必要である。その他に粉末冶金法で製造することも可能である。

加工法は 20 w/o U では 500~600°C で熱間鍛造または熱間圧延が行われるが、30 w/o 以上ではできなくなる。35 w/o U 以上の合金にたいしては特別の加工法が必要で、できるだけ急冷してパーライトにしたものなら Al を被せて加工することができる。

合金の組織は主として UAl_3 および UAl_4 が Al 中に分散する型であり、この分散の程度により良質の燃

TABLE 13 Al-U 合金の機械的性質

成 分 w/o U	冷 間 加 工 (%)	伸 び (%)	降 伏 強 度 (Psi)	抗 張 力 (Psi)	伸 び (%)	降 伏 強 度 (Psi)	抗 張 力 (Psi)
					圧 延 の ま ま	550°C 3 時間 烧 鍋	
2.43	58	7.5	19,300	21,800	24.8	4,870	11,650
		8.5	18,500	22,200	16.5	4,950	11,950
3.10	58	8.5	18,100	22,000	10.8	5,250	12,200
		8.0	17,800	22,400	14.0	5,120	12,300
4.95	58	7.4	17,500	23,000	34.5	5,920	14,000
		7.4	17,350	22,800	35.0	5,610	13,900
7.0	58	7.0	19,350	26,200	29.0	7,650	16,300
		7.0	18,650	26,900	27.3	8,750	16,350
9.0	58	7.5	20,049	28,200	27.5	8,650	17,400
		6.0	19,800	27,600	27.5	—	17,900
11.3	45	4.5	19,250	25,600	24.5	8,950	18,000
		—	—	25,700	26.5	10,400	18,200
14.3	45	4.0	18,850	25,550	22.5	8,320	17,400
		6.8	18,300	26,500	26.5	9,530	18,550
16.3	45	7.5	17,550	23,900	23.5	8,070	17,700
		5.5	18,650	24,770	24.5	8,100	17,300
16.8	45	3.5	19,500	24,200	22.7	8,670	18,100
		5.0	19,500	24,600	21.3	8,950	17,900

TABLE 14 Al-U 合金の高温特性

合 金	室 温			150°C			300°C			縮 (%)
	抗 張 力 (Psi)	降 伏 強 度 (Psi)	伸 び (%)	抗 張 力 (Psi)	降 伏 強 度 (Psi)	伸 び (%)	抗 張 力 (Psi)	伸 び (%)		
2 SOAl	13,000	5,000	45	7,500	3,500	65	2,500	90	—	—
11.3w/o U	19,700	11,320	28	14,125	9,200	31	8,650	31	57	
17.3w/o U	20,080	11,480	28	14,700	10,000	27	8,780	34	60	
同 上	19,050	8,550	30	14,000	7,230	34	8,130	48	59.5	
同 上	—	—	—	13,650	7,020	35	8,210	42	58	
同 上	—	—	—	13,000	6,480	35	—	—	—	

料として使用できる。

機械的性質については、加工後のものと、熱処理後 のものを TABLE 13 にしめすが、9 w/o U までは抗 張力等は増加するが、その後は目立った増加は認められない。高温特性は TABLE 14 にしめす。Al よりは ずっと高温特性は良好になるが、ウランに比べるとはるかに劣っている。

以上でウラン合金の性質、製造法を主とした記述を 終るが、その他の性質特に状態図、金属間化合物に 関しては非常に多くの文献がでている。これに関しては 参考文献 9 に多くの引用文献および状態図がでてお り、これが現在までの研究の殆んどすべてであるから これを参照せられたい。

§ VIII-6 結 語

我々の調査の最終目的は、ウラン合金燃料として将 来どれが最も優れており、またそれでもどの程度の欠 点が存在するかを明らかにすることであるが、現在ま での所、その問題は冶金学的な問題のみならず原子核 的な性質その他が入ってくるのではっきりということ ができる。しかし、冶金学的立場のみよりすれば、 加工性に難点は存在するにせよ U-9 w/o Mo 合金が 現在の所では最も優れており、将来、動力炉として高 温運転を必要とする場合には、合金固体燃料としては U-Mo または U-Zr しか使用できないのではないかと 思われる。

文 献

- 1) H. A. Saller and F. A. Rough: The Alloy of Uranium, ICPUAE. 8/p/558.
- 2) A. R. Kaufmann: Fabrication of Uranium Al-
- loys, ICPUAE. 8/p/827.
- 3) S. T. Konobeensky, N. F. Pravdyuk and V. I. Kutaitev: Effect of Irradiation on Structure and Properties of Fissionable Materials, ICPUAE. 8/p/681.
- 4) S. H. Paine, and J. H. Kittel: Irradiation effect in Uranium and its Alloys, ICPUAE. 8/p/745.
- 5) D. S. Billington: Radiation Damage in Reactor Materials, ICPUAE. 8/p/744.
- 6) F. G. Foote: Physical Metallurgy of Uranium, ICPUAE. 8/p/555.
- 7) H. A. Saller: Preparation, Properties, and Cladding of Aluminium-Uranium Alloys, ICPUAE. 8/p/562.
- 8) Reactar Handbook, vol. III (Materials) p. 413.
- 9) 長谷川正義:「ウラニウム合金」, 原発資・専 2025.
- 10) P. C. L. Pfeil: J. Inst. Metals, 77 (1950), 553.
- 11) C. W. Tucker, Jr: AECD-3092.
- 12) C. Udy and F. W. Boulger: AECD-3537.
- 13) P. Chiotti, H. H. Klepfer and K. J. Gill, ISC- 656.
- 14) D. W. White, Jr.: J. of Metals (Nov. 1955) 1221.
- 15) Nucleonics (Sep. 1955) 56, (橋口杉谷訳, 原発 資専 2177).
- 16) A. H. Daane and A. S. Wilson: J. of Metals (Nov. 1955), 1219.
- 17) F. R. Lorenz and W. J. Hurford: J. of Metals (Sep. 1955), 952.

附 グラファイトの放射線損傷

§ 1 緒 言

世界最初の原子炉 CP-1 は 1942 年 12 月 2 日に運転を開始し、人類に第 3 の火を点じたわけであるが、同時にこれは放射線損傷研究の転機をもたらした。いまでもなく CP-1 では減速材グラファイトがパイルされており、その間にウラン棒が挿入されている。E. P. Wigner はこのグラファイトの物理的性質が、核反応によってできる中性子が衝突することによって変化することを予測すべきであると指摘した (Wigner effect)。

X 線等による損傷の研究は 19 世紀にすでに始められたといえ、今日の研究はその連続ではなく、この Wigner の予想にもとづいて始められたグラファイトの放射損傷に端を発したものである。

グラファイトの放射線損傷の研究は上述の事情により、最初シカゴ大学（後にアルゴンヌ国立研究所）で 1942～1946 年の間基礎的なことが行われた^①。イギリスでは 1948 年にハーウェルの BEPO ができる、この研究が開始され^②、フランスは 1952 年 Pile-2 (Ciano) によって研究を開始した^③。一方アメリカではその後 1950 年に Brookhaven^{④, ⑤} および、1952 年 MTR が運転を開始し^⑥、これによって広範な測定が行われた。1955 年 8 月 Geneva の平和利用会議に報告されたのはこれらの測定結果である。

グラファイトの放射線損傷はグラファイト中にある結晶粒の構造が中性子により変化するためと考えられている。まず結晶の性質として、中性子照射により C-spacing が増大する。その結果寸法の伸長という現象が起きる。機械的性質としては、圧縮強さ、曲げ強さ、Young's modulus 等が増大する。物理的性質の変化は、熱抵抗、電気抵抗、比熱、熱電能、stored energy、Hall 係数、音速等は増加し、帶磁率、常磁性共鳴吸収、磁気抵抗等は減少する。

これらの性質の変化は温度を上げると焼鈍されるので、放射線損傷の量は照射中の温度に非常に左右される。すなわち照射量の函数であると共に、照射時の温度の函数である。またグラファイトの構造すなわち結晶粒の大きさ、分布、中間物質との割合等によつても放射線による変化量は異なる。グラファイトの構造はその原料、製造工程によってきまり、加工方法によって

結晶の orientation 分布が異なる。したがってグラファイトの放射線損傷の一般的なことは定性的にはわかるが、定量的には実際に個々のものについて測定する以外にはわからない。

§ 2 放射線損傷の成因

高速中性子がグラファイト中の炭素原子にぶつかると、そのエネルギーの平均約 1/7 を炭素原子に移す。このエネルギーは炭素原子が結晶格子から飛び出すのに十分の量であるから、炭素原子は変位してグラファイトの結晶粒中を動きまわる。そしてエネルギーが pseudo-critical value になる迄弾性衝突とエレクトロニック励起で消費される。knock out されるのに少くとも 25 ev 必要なことと、11 kev 以下の動いている炭素原子が消費するエネルギーの半分は原子変位に使われると仮定すると、1 個の 2 Mev の分裂中性子が熱中性子になる迄、減速中に約 2000 の原子変位を作る。最近の計算では約 6000 である。

変位原子が辿る道の可能性はつぎの様に考えられる。

(i) 格子空孔 V にもどる。ただしこれは V の附近の結晶格子の relaxation エネルギーと同量の activation エネルギーが必要なため可能性は大きくない。

(ii) 結晶粒の端に移行する。結晶粒の端の炭素原子の bond は多くは酸素、水素、不純物金属原子で飽和されているから、端に集積するためには矢張り activation エネルギーが必要で、(i) と同様可能性は大きくない。

(iii) single 格子間原子 I になる。これは安定でないからつぎの様な可能性がある。(a) V に trap される。(b) V に隣接する格子平面に生じた V による歪に trap される。(c) 転移や裂目に trap される。(d) 結晶粒端における不安定な位置に trap される。

(iv) 格子間炭素分子を作る。これが成長して比較的大きな塊、I-cluster となる。

§ 3 損傷の測定結果

グラファイトの諸性質の放射線照射による変化を実際に測定した結果はつぎの通りである。

(i) 結晶粒の性質 結晶格子の歪により C₀-spacing が膨脹し、結晶面に沿った A₀-spacing が

取縮または反りを生ずる。この歪は侵入した高速中性子が結晶格子の炭素原子を跳ね出して Frenkel-defect を作ることによる。

C_0 -spacing の測定は X 線回折によつてなされてゐる。照射されないグラファイトの格子常数は $C_0 = 6.70 \text{ \AA}$, $A_0 = 2.46 \text{ \AA}$ であるが、MTR によって $2 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ の中性子照射の結果得られた最大値は約 8.0 \AA である。 C_0 -spacing は照射と共に増大する (Fig. 1)。同時に変化量は照射温度によって非常に異り、高温で照射する程増大量は少くなる。損傷量と照射量および温度の間の関係は Fig. 2 および Fig. 3

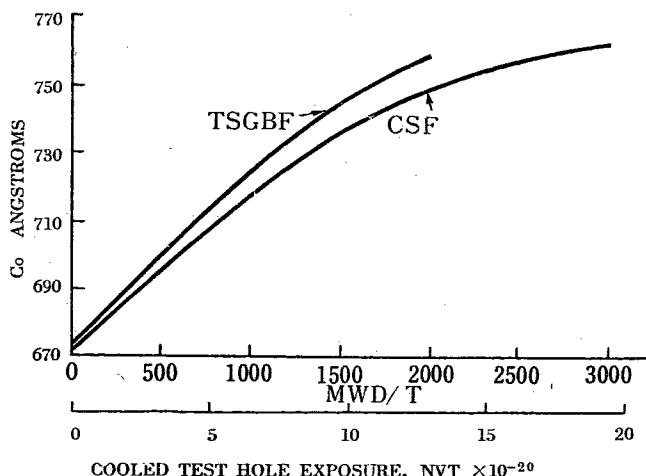


Fig. 1 C_0 displacement in irradiated graphite

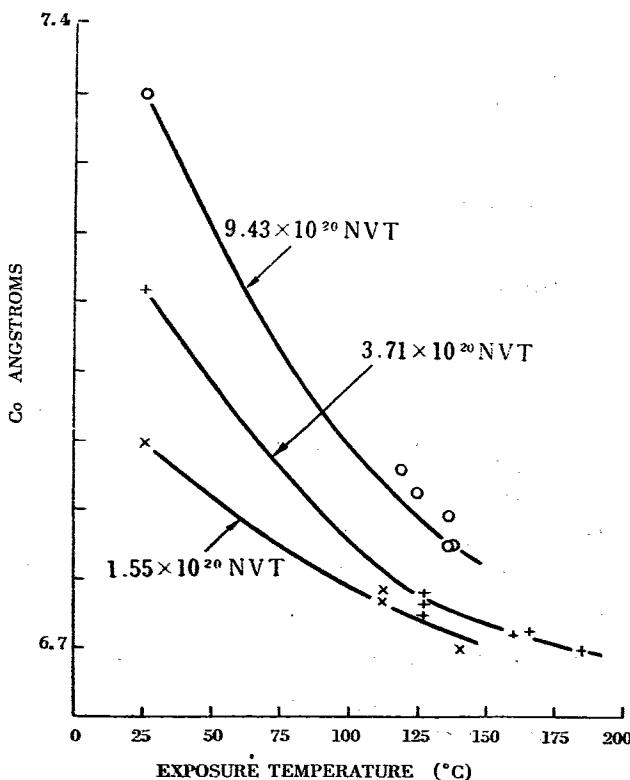


Fig. 2 Variations in C_0 displacement of CSF graphite with exposure temperature

にしめされる。

C_0 -spacing の変化は実際上はあまり問題にならないが、その変化が著しいために放射線損傷の Index として役に立つ。

A_0 -spacing については実験的に難しいのと、 C_0 -spacing の様に大きな変化がないので余り研究されていないが、僅かながら減少するという報告がある。

(ii) 尺寸の変化 グラファイトの寸法が放射線照射により変化するかどうかということは、パイルの設計、作動上非常に重要である。天然グラファイトでは結晶の性質変化そのままに現われるが、人工のグラフ

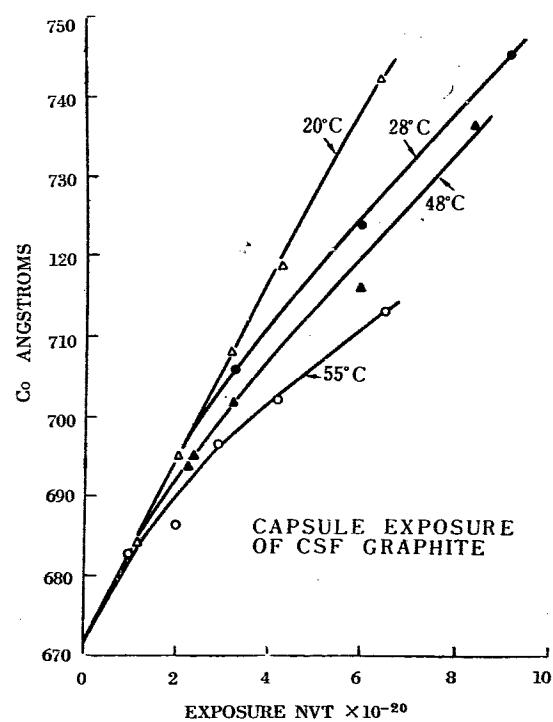


Fig. 3 Temperature effects on C_0 displacement: capsule exposure of CSF graphite

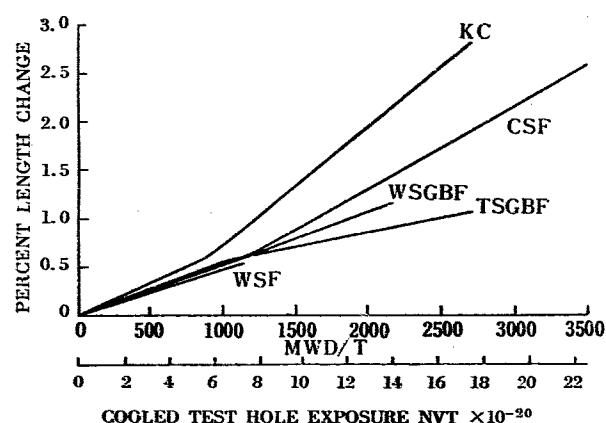


Fig. 4 Physical expansion of transverse cut graphites with irradiation

タイトでは結晶粒の orientation の分布が加工法によって左右され、この分布函数と結晶の伸長との組合せで変化が現われる。例えば extrusion で作った場合には、extrusion の方向と関連してかわってくる。Fig. 4 および 5 は extrusion の方向に垂直および平行な方向における長さの変化を照射量の函数としてしめしたものである。

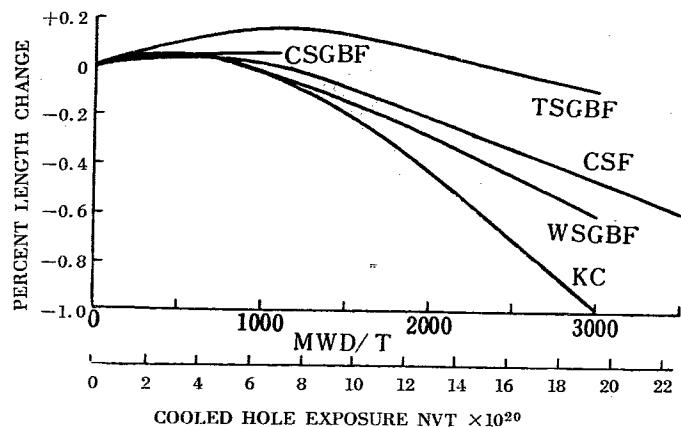


Fig. 5 Phasical distortion of parallel cut graphites with irradiation

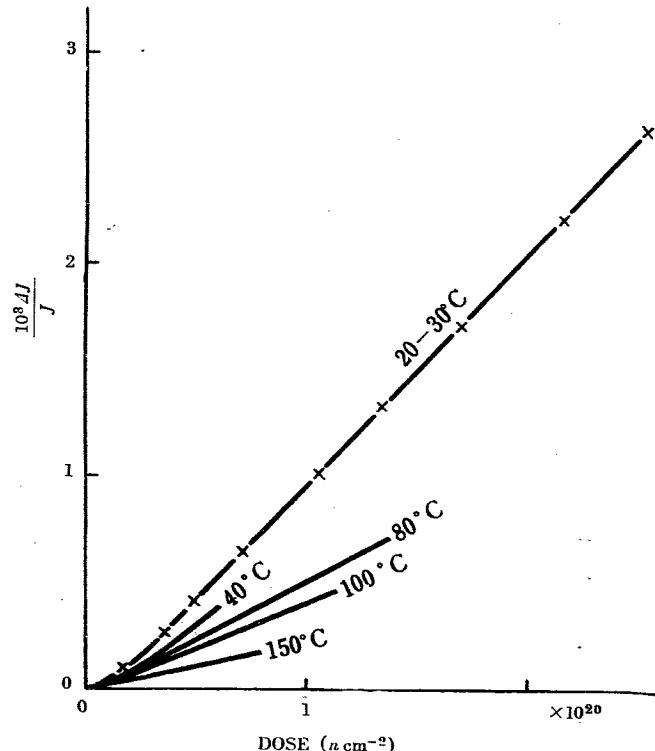


Fig. 6 Growth perpendicular to extrusion direction at different irradiation temperatures

照射温度による変動は Fig. 6 にしめす。また変化量や変化速度は試料により非常に違うが、graphitization の温度が重要な因子らしい (Fig. 7)。照射温度の函数として表わしてみると Fig. 8 の様になる。

寸法の伸長の割合は C_0 -spacing の変化の約 9 分の 1 に当る。これはグラファイトの結晶粒の間にあ

る中間物質の多孔性によって、結晶粒の膨脹が空室にある程度納まってしまうと解釈することができる。天然グラファイトを同じ位 ($2.5 \times 10^{21} n/\text{cm}^2$) 照射して 24% 膨脹したという報告がある。これは人工グラファイトの膨脹より一桁大きな値であって、人工グラファイト中の空室の解釈を裏付けるものである。

(iii) 機械的性質 グラファイトは中性子照射より硬く脆くなる。したがって機械加工が困難になる。然し減速材としてのグラファイトでは、これらの性質はあまり考える必要がないのでデータがあまりない (Fig. 9 および Fig. 10 参照)。

(iv) Young's modulus 中性子照射による Young's modulus の変化は、 $0.5 \times 10^{20} \sim 10^{20}$ で極大に達する迄、最初急激に増加し次第に緩くなって極大になる。後少し減少する傾向がある。(Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13 にしめされている。 elastic modulus は照射温度にあまり左右されない (Fig. 14)。

(v) 热伝導率 热伝導率は低照射でも著しく減少する (Fig. 15, Fig. 16)。照射温度に非常に左右され、高温な程熱抵抗の増加が少い。照射量と温度にたいする dependence は Fig. 17, Fig. 18 から明らかである。

(vi) 電気抵抗 電気抵抗は原子炉構成材としてのグラファイトの評価には重要ではないが、放射線損傷の index として注目される。また理論的研究に重要である。電気抵抗は照射の初期に急激に増加して極大値 (約 $2 \times 10^{20} n/\text{cm}^2$ で) に達し、ついで僅に減少はじめ $10^{21} n/\text{cm}^2$ 以上から徐々に増加する。これは Fig. 19 および Fig. 20 に見られる。

電気抵抗の変化は照射温度でかわり、高温程増加が少い (Fig. 21, Fig. 22 および Fig. 14 参照)。

電気抵抗の変化量は天然グラファイトでも、人工グラファイトでも同じである。このことはグラファイトにおいて、中性子によって起る disturbances が中間物質よりも結晶性にあることを支持するものである (中間物質は全体の嵩の 1/4 に過ぎないことが定量されている)。

(vii) 热膨脹 热膨脹係数と、一定の中性子照射をした後の寸法変化との間にはある関係があるらしい (Fig. 23 参照)。

热膨脹係数はグラファイトでは異方性があり、C 軸に平行方向では垂直方向の 1/2~1/4 である。ただし

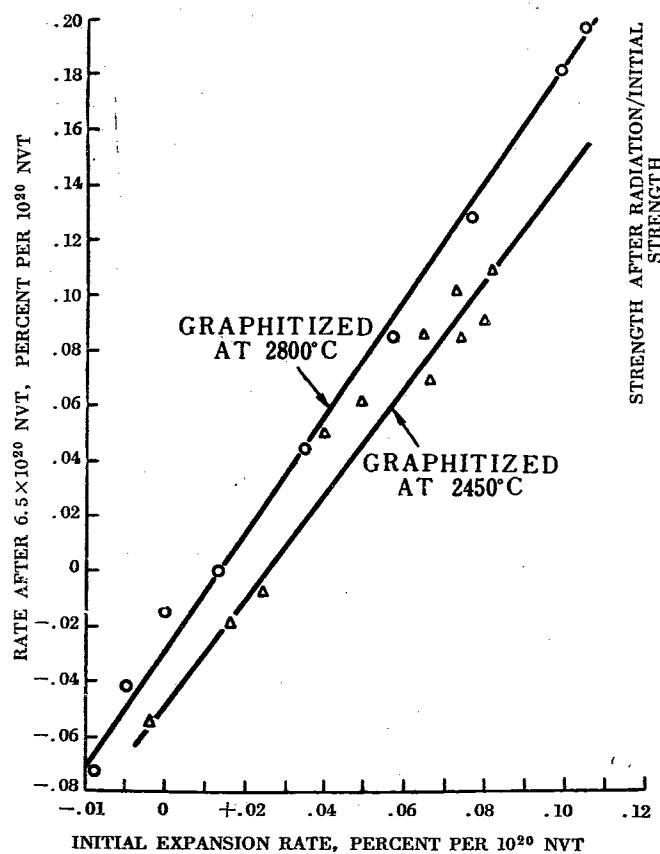


Fig. 7 Correlations of expansion rates

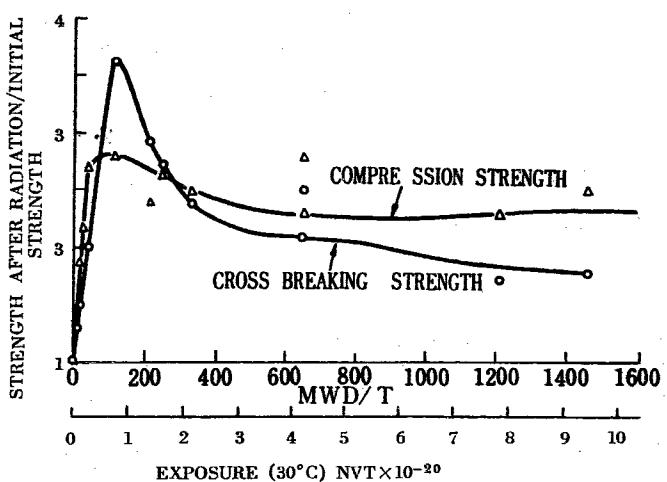


Fig. 9 Changes in mechanical strength as function of exposure for parallel cut KC graphite

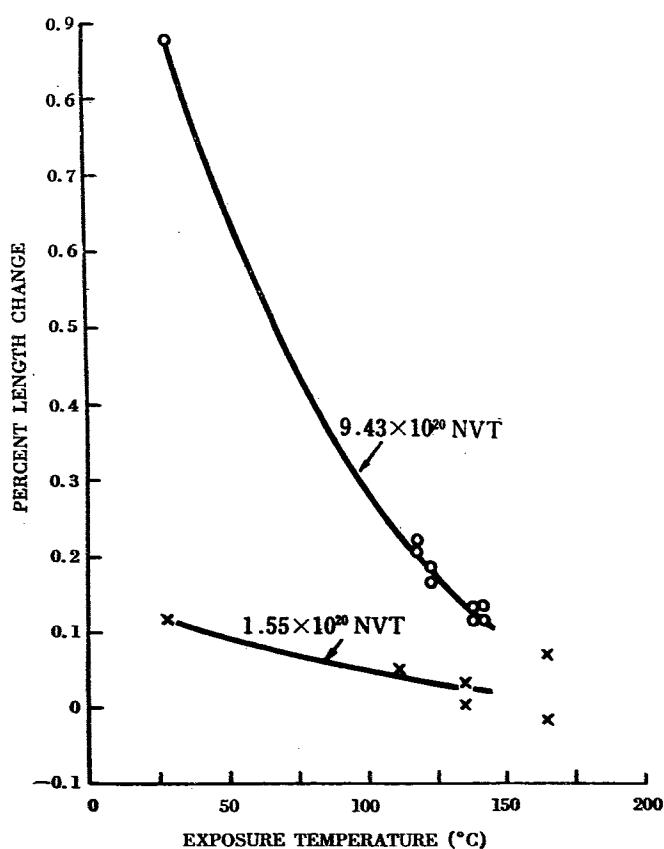


Fig. 8 Effects of temperature on physical expansion; transverse cut CSF

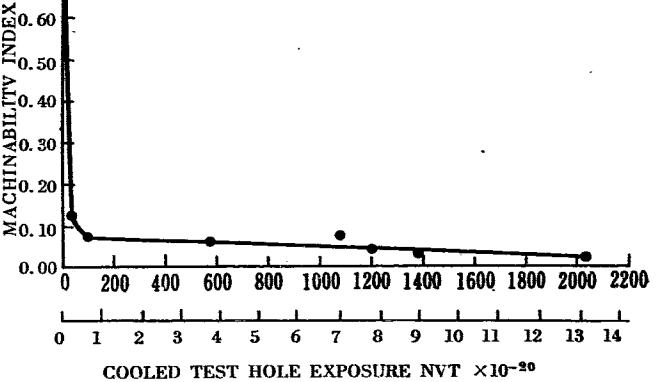


Fig. 10 Machinability of CSF graphite as a function of exposure

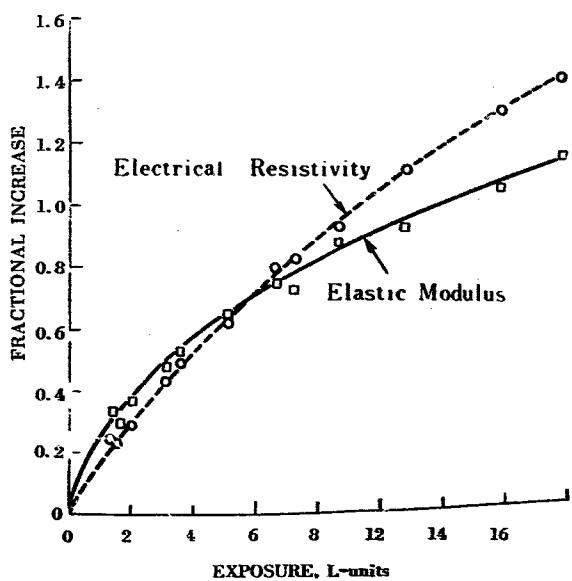


Fig. 11 Effect of neutron exposure in the central thimble of the Argonne heavy-water pile (CP-3) on the elastic modulus and electrical resistivity of artificial graphite; temperature ca 25°C.

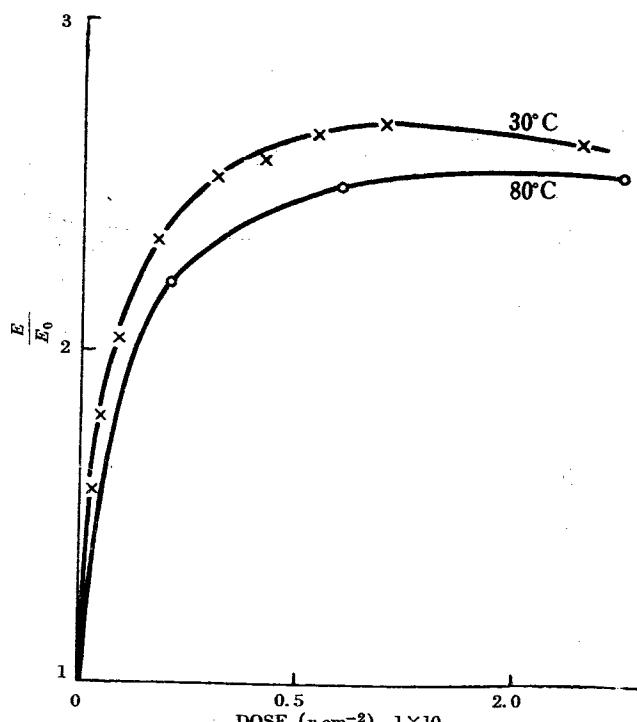


Fig. 12 Changes of Young's modulus at different irradiation temperatures

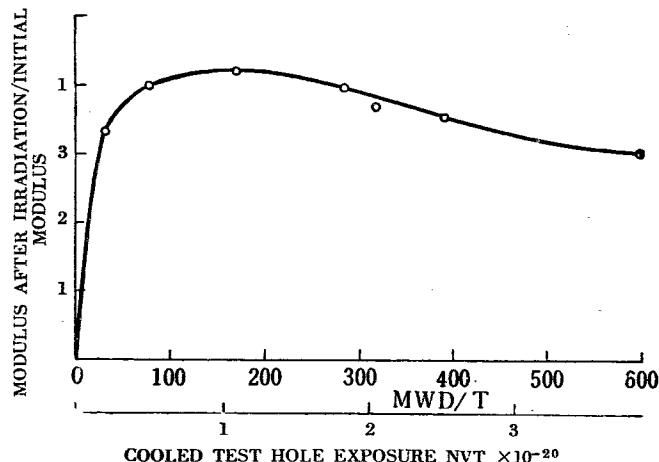


Fig. 13 Change in Young's modulus with exposure for parallel cut KC graphite

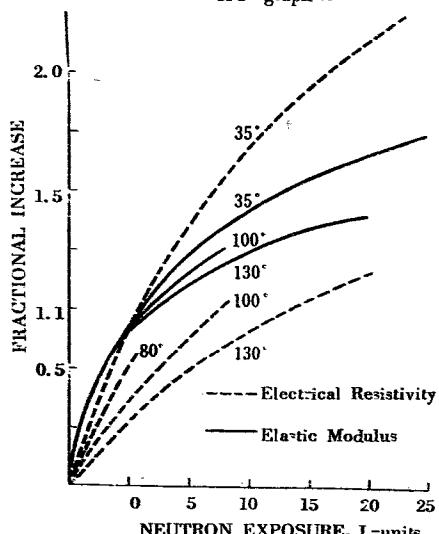


Fig. 14 Effect of neutron bombardment at various temperatures on the elastic modulus and electrical resistivity of artificial graphite.

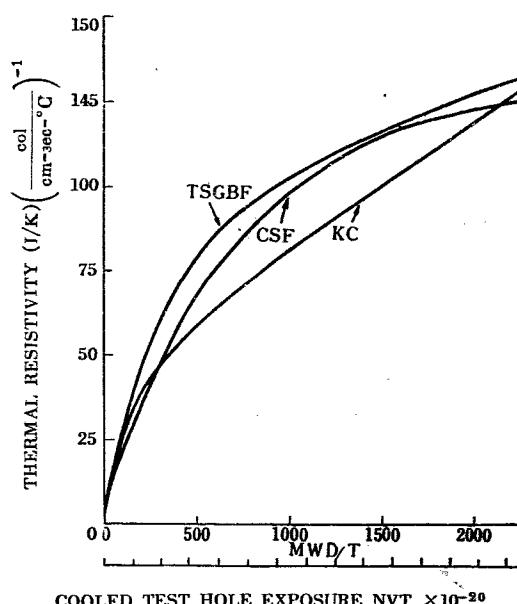


Fig. 15 Radiation damage to thermal conductivity of parallel cut graphites

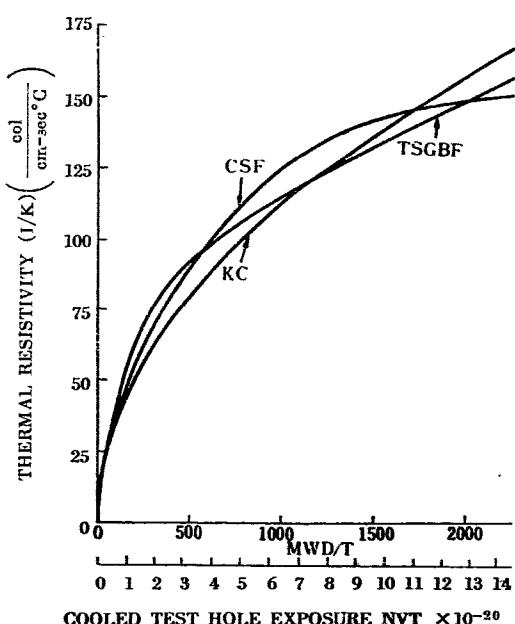


Fig. 16 Radiation damage to thermal conductivity of transverse cut graphites

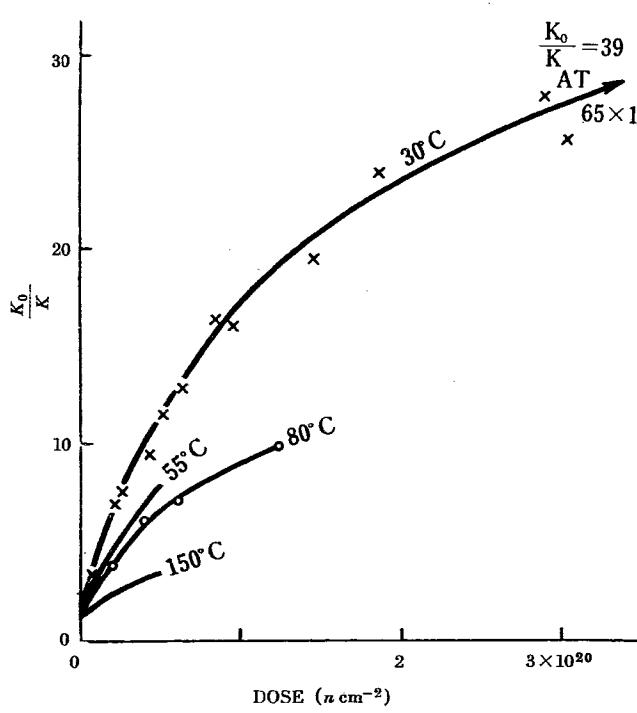


Fig. 17 Changes of thermal resistivity at different irradiation temperatures

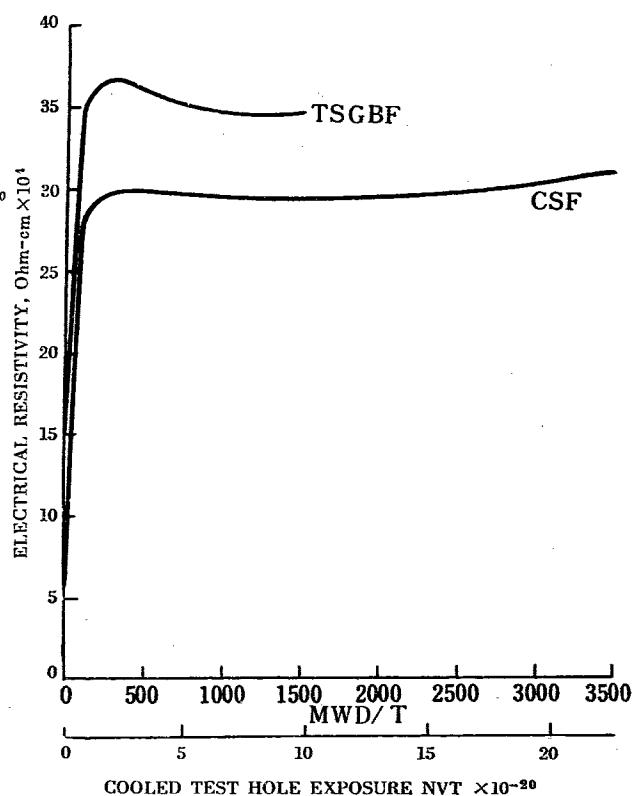


Fig. 19 Radiation damage to electrical resistivity of parallel cut graphite

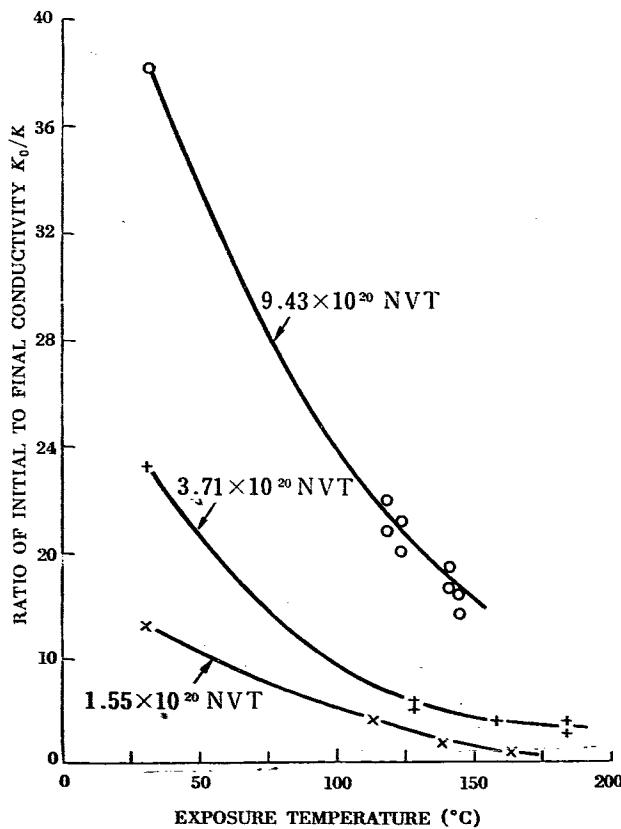


Fig. 18 Variations in thermal conductivity of transverse cut CSF graphite with exposure temperature

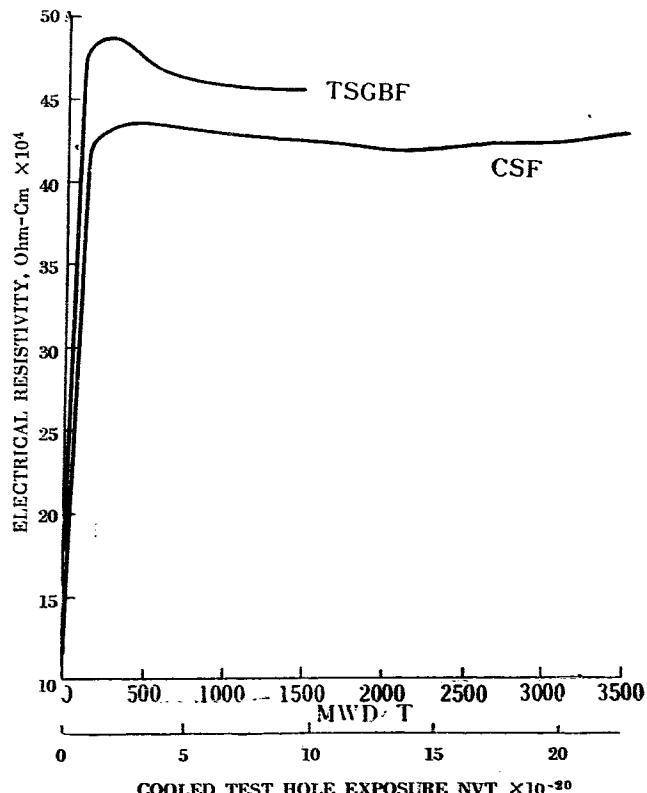


Fig. 20 Radiation damage to electrical resistivity of transverse cut graphite

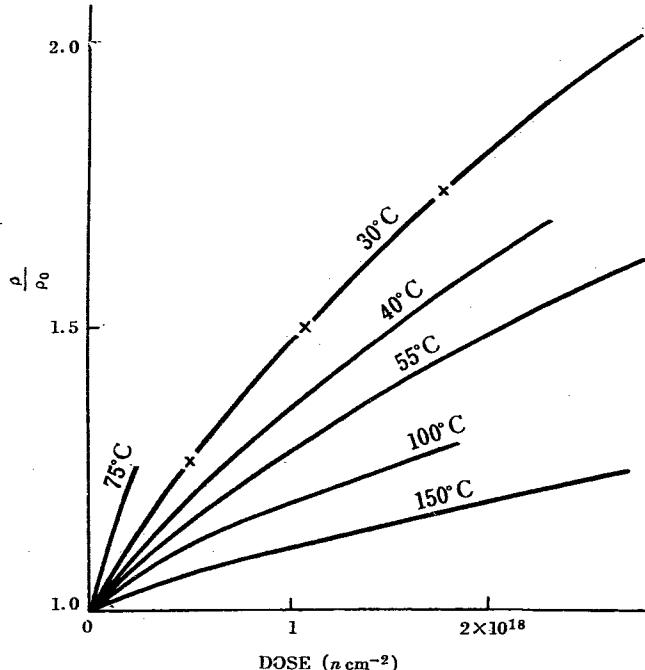


Fig. 21 Changes of electric resistivity at different irradiation temperatures

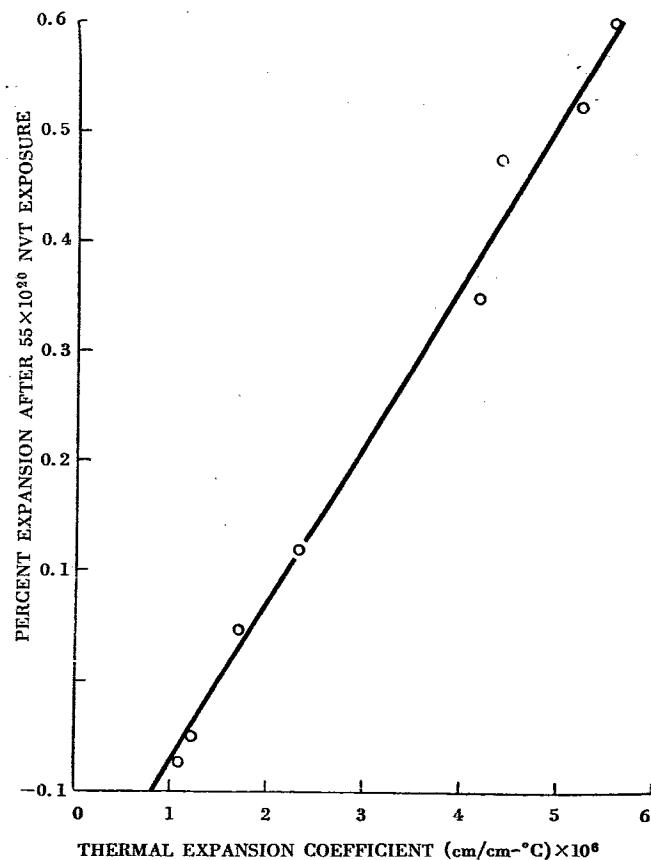


Fig. 23 Correlation of physical expansion with thermal expansion coefficient

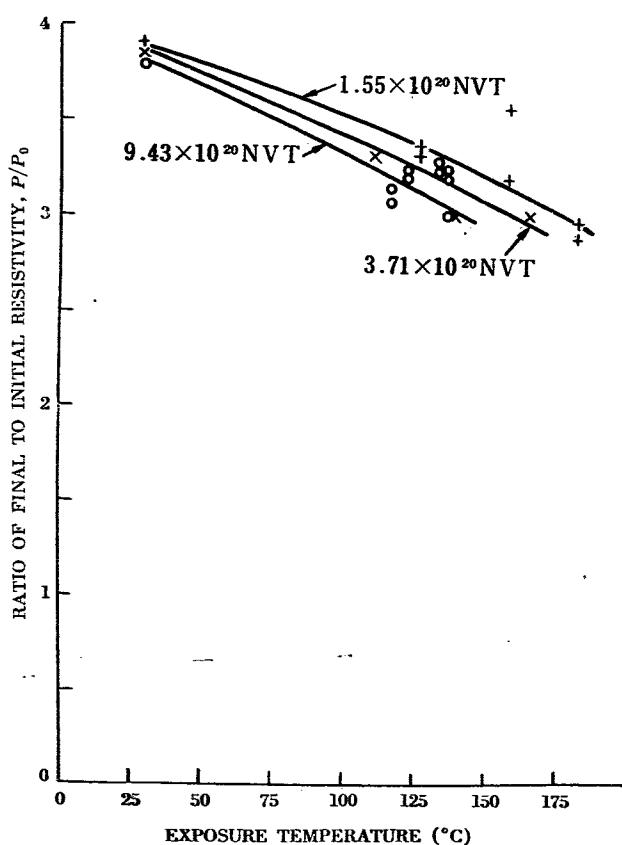


Fig. 22 Variations in electrical resistivity of transverse cut CSF graphite with exposure temperature

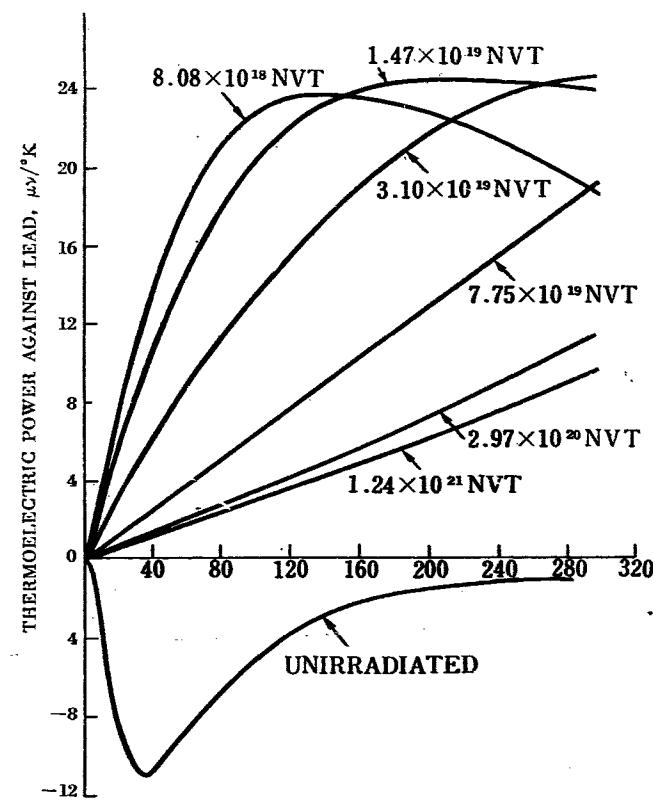


Fig. 24 Thermoelectric power of parallel cut KC graphite irradiations at 30°C

これは種類によって異なる。中性子照射によって温度係数は殆ど不変であることが報告されている。

(viii) 比熱 照射温度以下の温度で比熱を測定すると、照射により僅に増加することがわかる。蓄積エネルギーから計算すると $1.5 \times 10^{21} n/\text{cm}^2$ 照射したことになる試料で $0.006 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ 増加した(約3%)。低温の比熱は照射で相当影響されることが観察されている。 -260°C で極く重い照射の後約2倍に増加する。

(ix) 熱電能 中性子照射による熱電能の変化は放射線損傷の理論的解明のため有用である。1例を示すと Fig. 24 の様である。

異なる種類のグラファイトは hot junction で、電子がよくグラファイト化されていない方からよくされている方に流れる熱電能を有する。照射された試料は、よくグラファイトされていないグラファイトの様な様相を呈する。

(x) Hall 係数 グラファイトの Hall 係数は負であるが、中性子照射によって急に正になり、 $5 \times 10^{19} n/\text{cm}^2$ 位で極大に達し、ふたたび減少して正の小さい値で飽和するらしい (Fig. 25 および Fig. 26 参照)。

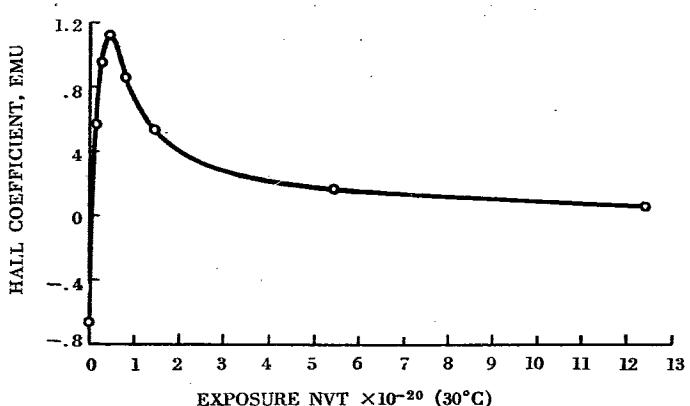


Fig. 25 Variations in Hall coefficient of parallel cut KC graphite

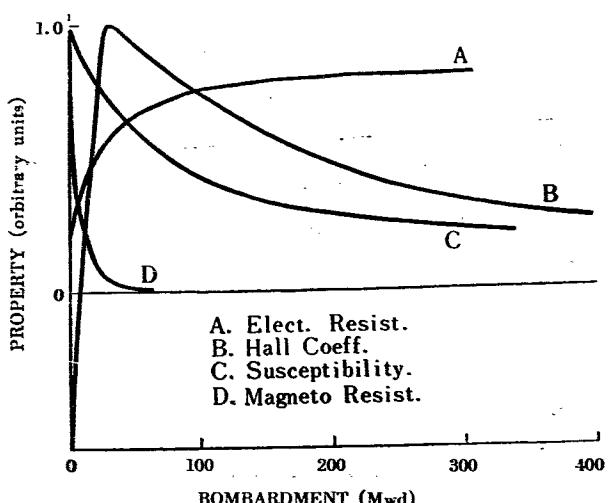


Fig. 26 Electrical properties after bombardment

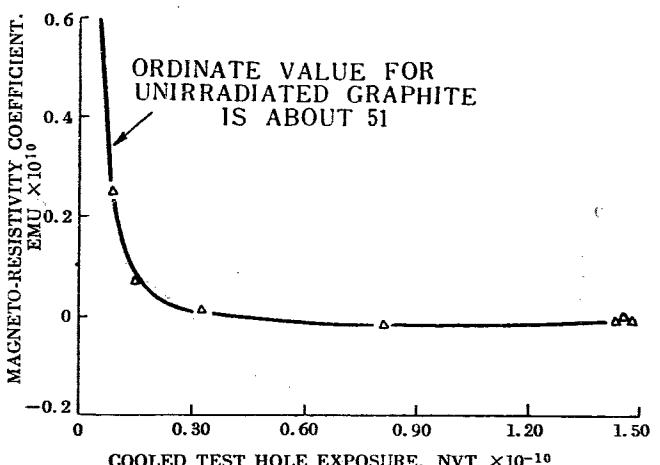


Fig. 17 Magneto-resistivity coefficients of KC graphite

即ち照射されないグラファイトでは carrier が主に電子だが、照射後は多く正孔であることをしめしている。これは照射によってできた格子欠陥に電子が捕捉されることをしめす。

(xi) 磁気抵抗 グラファイトの磁気抵抗は照射により減少する (Fig. 27)。

(xii) 帯磁率 中性子照射により減少する (Fig. 28)。

(xiii) 常磁性共鳴吸収 変位された原子のうちで、V から十分離れているものは電子を捕捉し常磁性共鳴吸収を起す。それらが互に十分近接しているとき共鳴線の幅を広くさせる (Fig. 29 参照)。

(xiv) 音速 理論的には分らないが、電気抵抗と似たふるまいをしめす (Fig. 30)。Young's modulus との間につぎの関係がある。Young's modulus を E 、密度を d とすると、音速 v は

$$v = \sqrt{E/d}$$

で表わされる。

(xv) 蓄積エネルギー グラファイトが照射されると、結晶格子の含有エネルギーが増加する。これが蓄

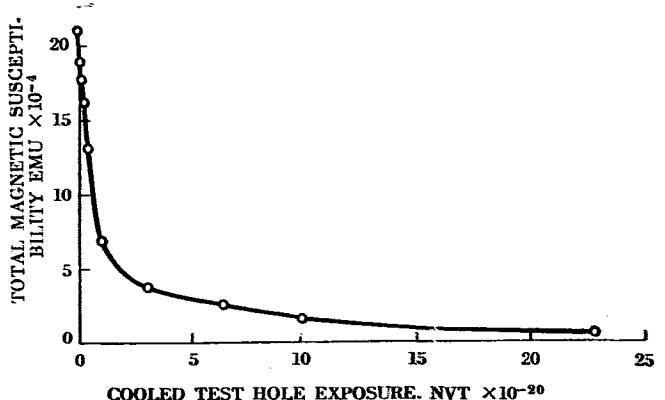


Fig. 28 Magnetic susceptibility of KC graphite

積エネルギーであるが、総蓄積エネルギーはエンタルピーの増加を意味し、燃焼熱の増加で測定される。これは照射量よりむしろ照射温度の函数である。照射量と蓄積エネルギーの関係を Fig. 31 に示す。温度の影響は BNL 原子炉における研究⁵⁾に詳しい。

低温での蓄積エネルギーは大部分 single I と V の再結合による。

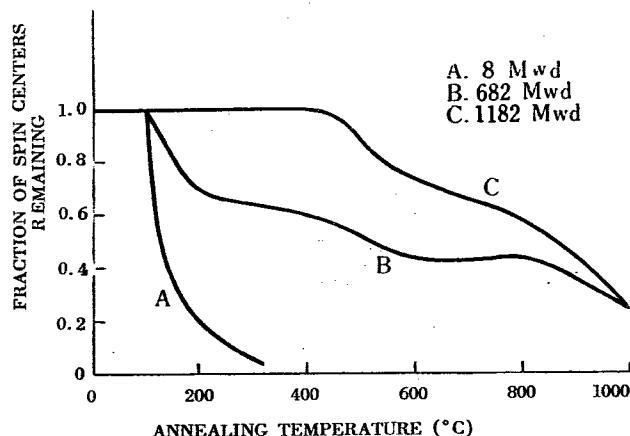


Fig. 29 Annealing of paramagnetic resonance

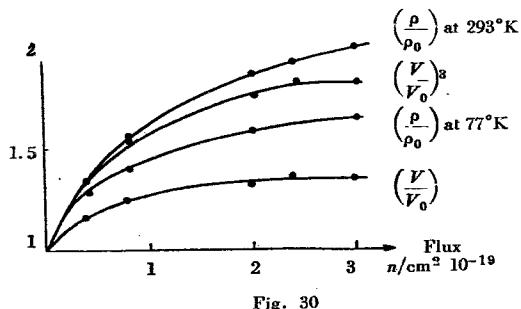


Fig. 30

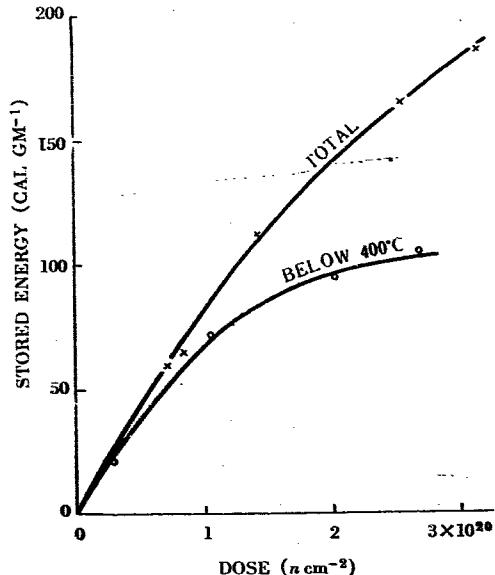


Fig. 31 Total stored energy and energy released below about 400°C; irradiation temperature 30°C.

§ 4 焼 鈍

照射されたグラファイトは焼鈍すると蓄積エネルギーを解放する。それは熱することによって、照射によってできたより安定な状態になるとき解放されものである。焼鈍の実験からわかるることは

(i) 蓄積エネルギーの効果は大きく、500 cal/gr はグラファイト 1 gr の温度を 1200°C 以上に高めるエネルギーに相当する。

(ii) 低照射による蓄積エネルギーは 1000°C で解放されるが、 $1.3 \times 10^{21} n/cm^2$ 以上の照射によるものは残留する。

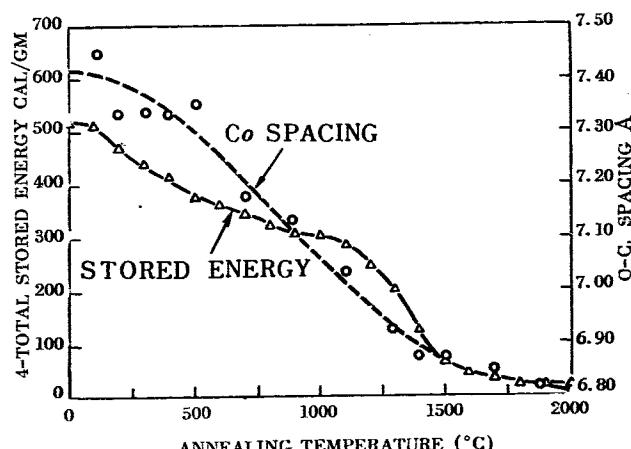


Fig. 32 Annealing of total stored energy

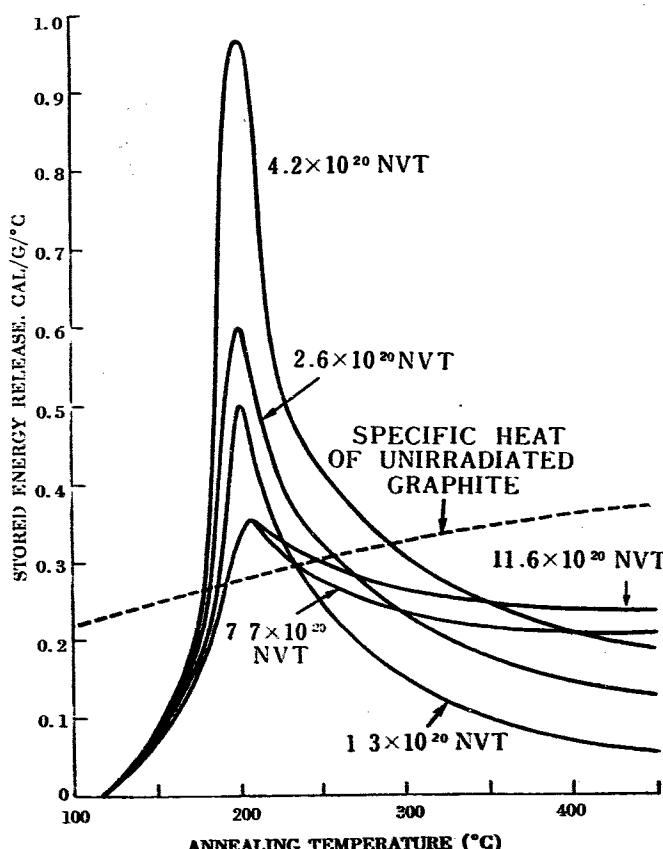


Fig. 33 Stored energy annealing spectra in irradiated graphite

(iii) 蓄積エネルギーの解放は C_0 -spacing の回復と平行する (Fig. 32).

(iv) 蓄積エネルギーを完全に解放するにはグラファイト化の温度近くまで加熱しなければならない.

(v) 蓄積エネルギーはグラファイト中の結晶粒の大きさの函数である. よく揃った大きい結晶粒程急速にエネルギーを蓄積する (Fig. 33~Fig. 35 参照).

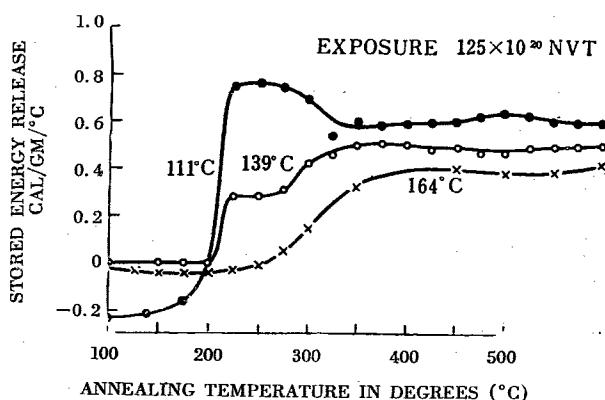


Fig. 34 Effect of exposure temperature on stored energy

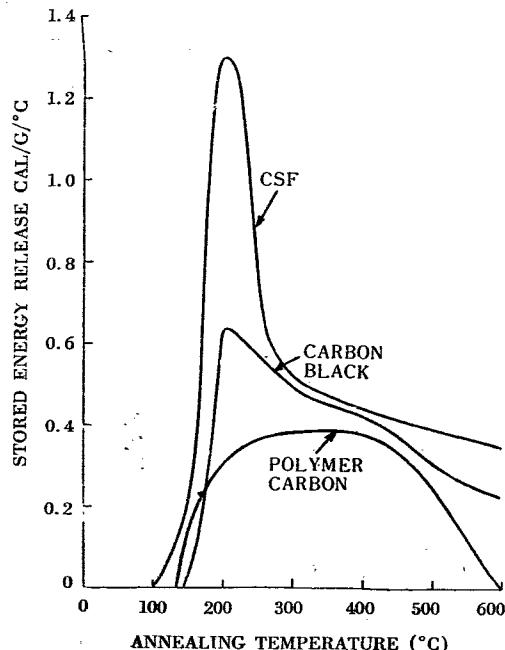


Fig. 35 Stored energy in special carbons: exposure 3.42×10^{-20} nvt (30°)

蓄積エネルギーの他の性質の変化も焼鈍によって回復する.

(i) C_0 -spacing 燃鈍による回復は Fig. 36, Fig. 37 に見られる通りである.

C_0 -spacing の伸長は恐らく I の存在によるもので、V には多分影響されないから、この焼鈍は残存する I の数の尺度を与えることになる。200°C までの C_0 -spacing の変化の回復は、他の物理的性質変化の回復より少い。これは C_0 -spacing の増加が single I (200

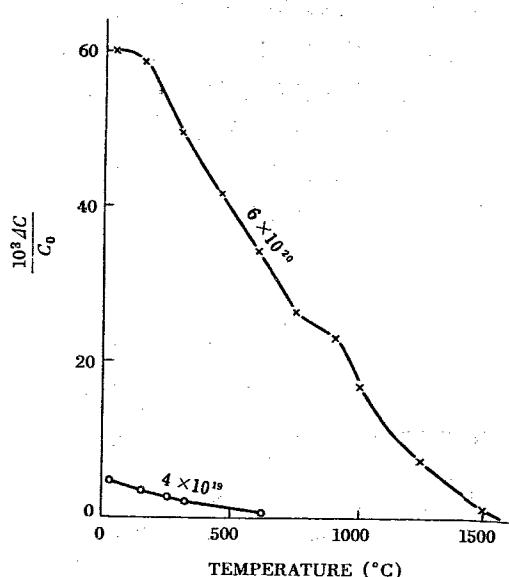


Fig. 36 Recovery of c-spacing changes: eight hour anneals

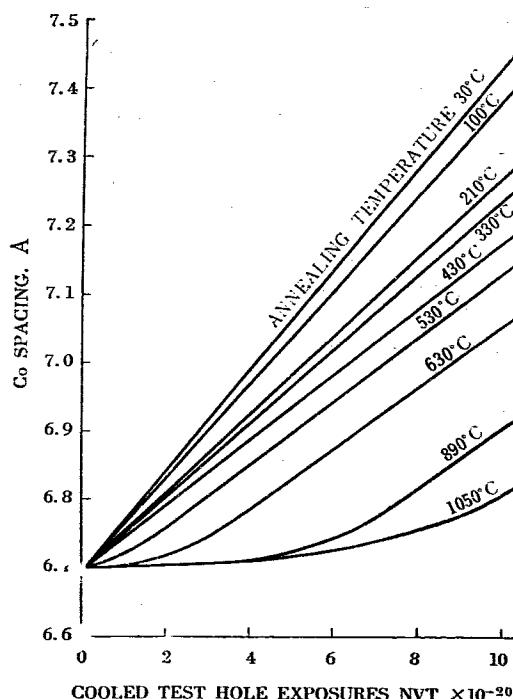


Fig. 37 Co annealing isotherms

°C 近位に回復される) で著しく影響されるものでないことをしめしている。すなわちもっと複雑な cluster によるものと考えられる。

(ii) 尺寸の変化 照射によって 2% 程度伸びたものは 1200°C の焼鈍で、0.1% 程度に回復するが、3% 以上のものは 1800°C で 0.5% 位残留する。

Fig. 38 はいろいろの照射量の試料の焼鈍による回復をしめしている。

(iii) 機械的性質 Fig. 39.

(iv) Young's modulus isothermal 焼鈍の結果は

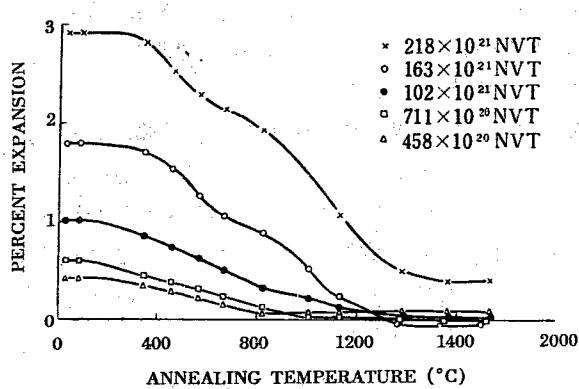
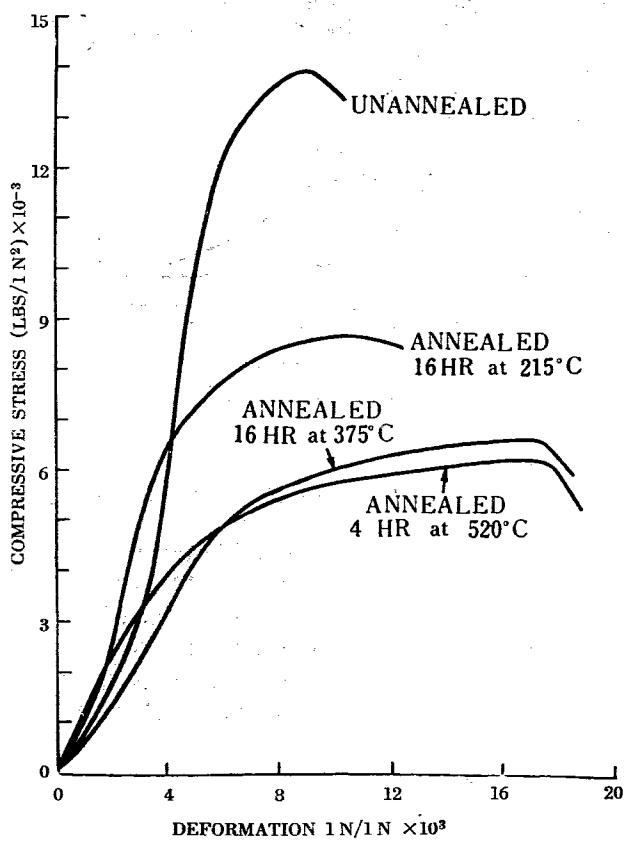
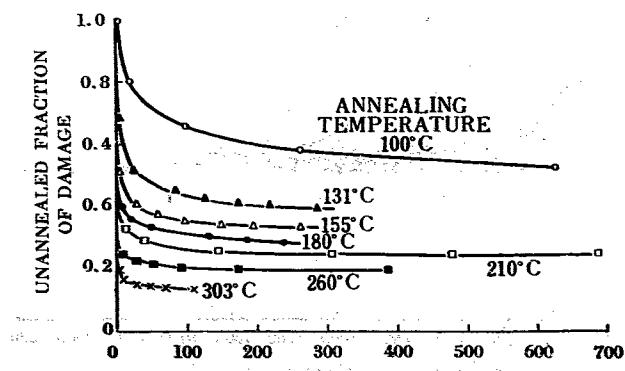
Fig. 38 Annealing physical expansion: t -transverse cut CSFFig. 39 Stress-strain curves for annealed CSF graphite: exposure 1.14×10^{20} nvt

Fig. 40 Isothermal annealing of Young's modulus changes

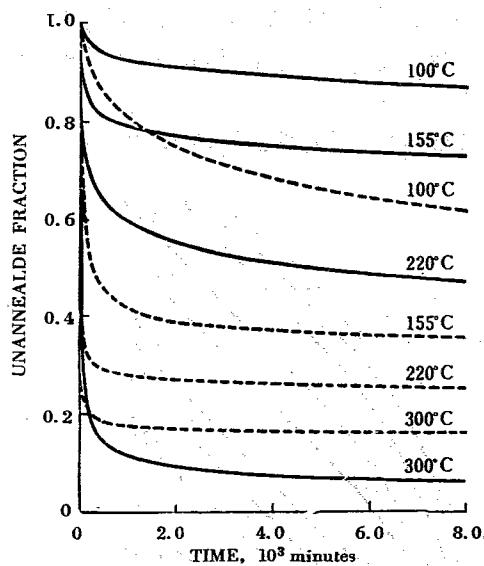


Fig. 41 Annealing of neutron-induced change in elastic modulus (solid lines) and electrical resistivity (dashed lines) of samples heated at various constant temperatures.

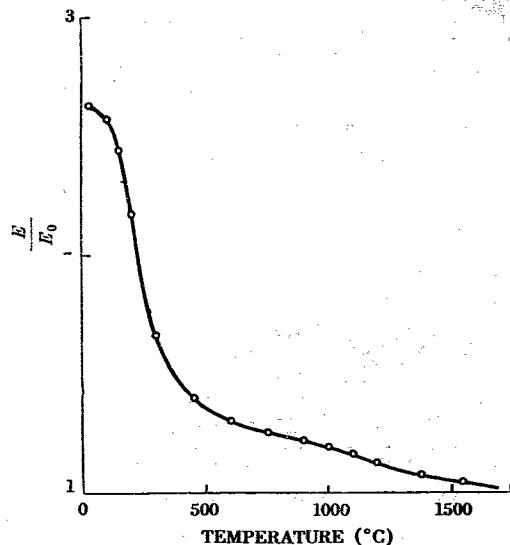
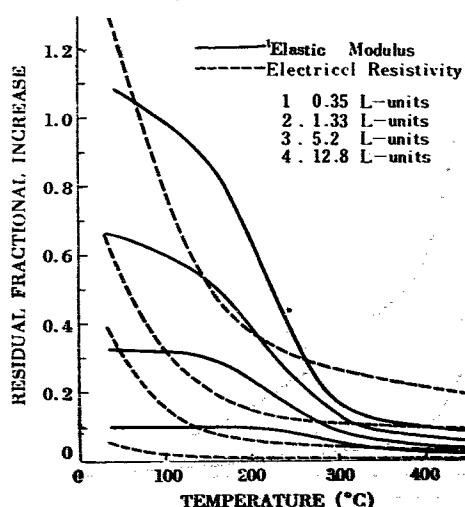
Fig. 42 Recovery of Young's modulus changes: one hour anneals; irradiation 1.1×10^{20} at 30°C

Fig. 43 Dependence of the neutron-induced fractional increase in elastic modulus and electrical resistivity (residual after long time anneal at constant temperature) upon the annealing temperature and amount of neutron bombardment.

Fig. 40 および Fig. 41 にしめされ、温度の函数としての回復は Fig. 41 および Fig. 43 にしめされている。

(v) 热伝導率 照射量と焼鈍温度の函数としての

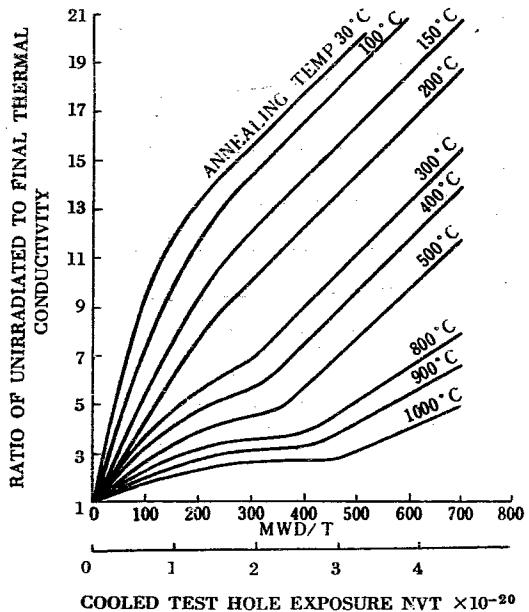


Fig. 44. Annealing isotherms for transverse cut CSF graphite

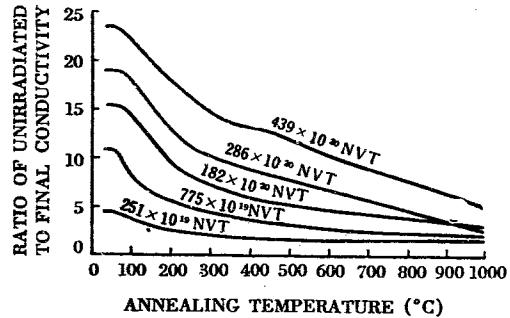


Fig. 45 Effect of annealing temperature on thermal conductivity: all exposures 30°C

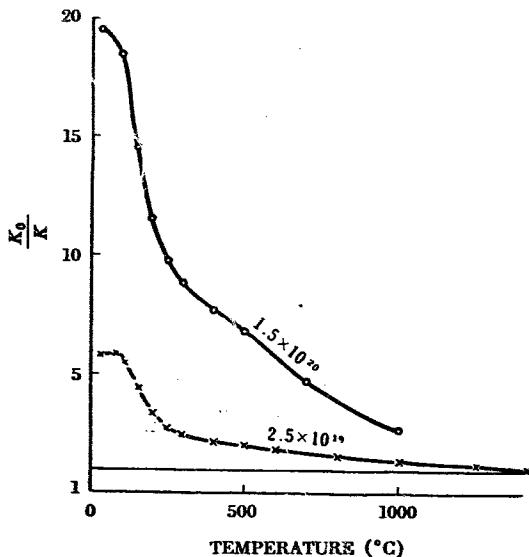


Fig. 46 Recovery of thermal resistivity changes: two hour anneals

回復を Fig. 44~Fig. 48 にしめす。Fig. 45~Fig. 48 は異なる著者による同じ実験の結果で非常によい定性的一致をしめしている。

導電物質の熱伝導は格子伝導と電子伝導によるが、グラファイトでは電子伝導の方は無視されるので、熱抵抗と電気抵抗の回復の性格の差が 1000°C 焼鈍で現われる。すなわち 1000°C で焼鈍すると、電気抵抗は増加をしめし電子の解放を表わすが、熱抵抗は全然関係に減少するだけである。

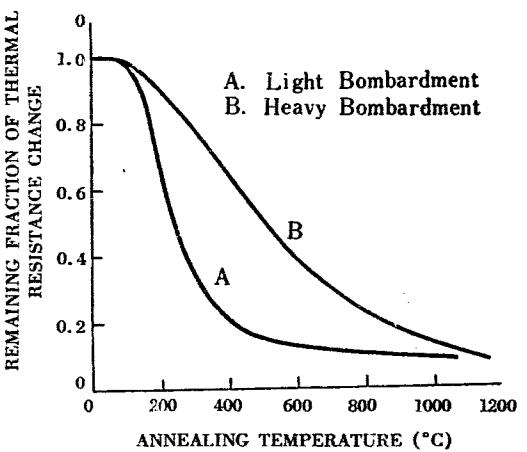


Fig. 47 Annealing of damage

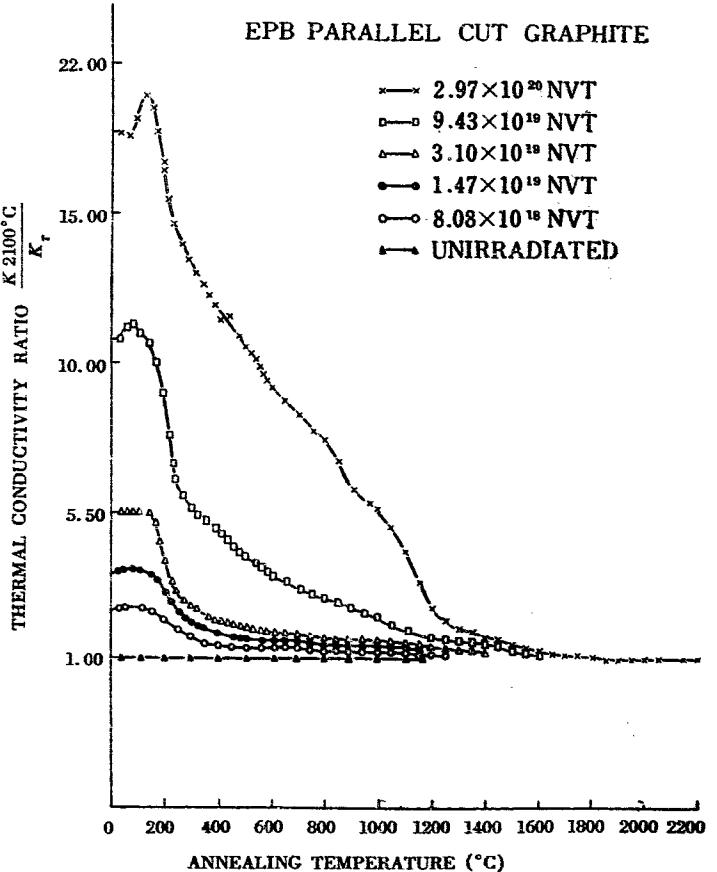


Fig. 48 Pulse annealing of thermal conductivity damage

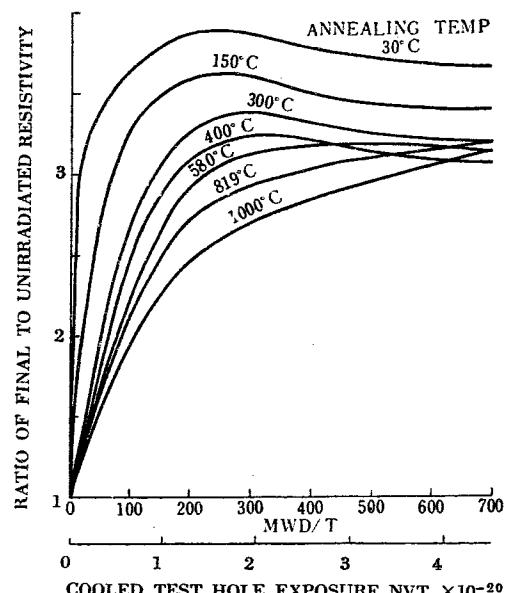


Fig. 49 Annealing electrical resistivity: transverse cut
CSF raphite

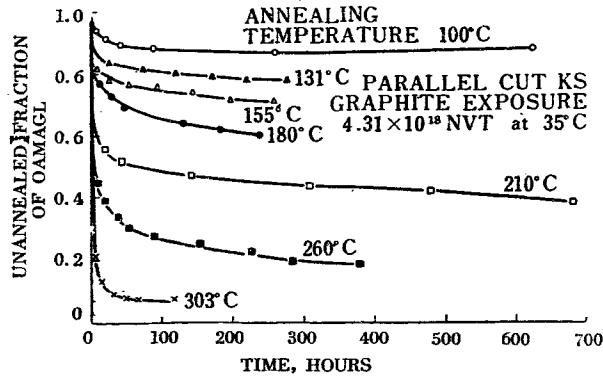


Fig. 50 Isothermal annealing of electrical resistivity

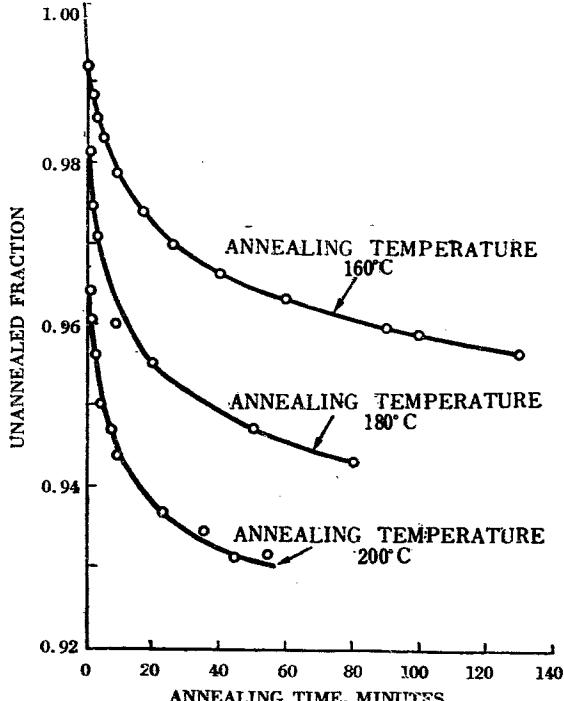


Fig. 51 Isothermal annealing of electrical resistivity: short periods. Parallel cut KC graphite: all exposures 5.36×10^{20} a.v.t. (30°C)

(vi) 電気抵抗 Fig. 49 に照射量の函数としての各焼鈍温度における回復をしめす。Fig. 50 および Fig. 51 は電気抵抗の isothermal annealing の曲線である。Fig. 52, Fig. 53 および Fig. 54 は高温までの焼鈍による回復過程をしめしている。

大部分の回復過程は炭素原子面内を二次元的に移動して、I-V の pair になって消滅することにより、電子の散乱中心が減少するとして説明することができる。I と V が結合した後には V だけが残り、その中

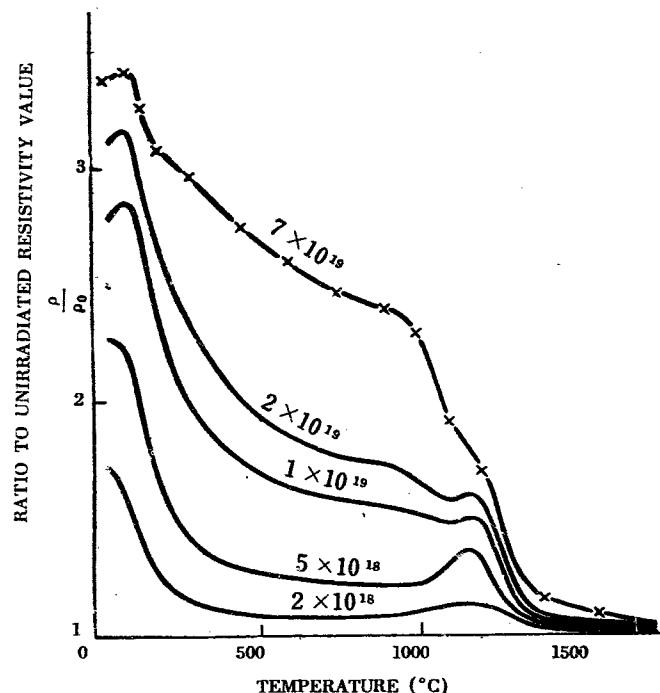


Fig. 53 Recovery of resistivity changes: one hour anneals

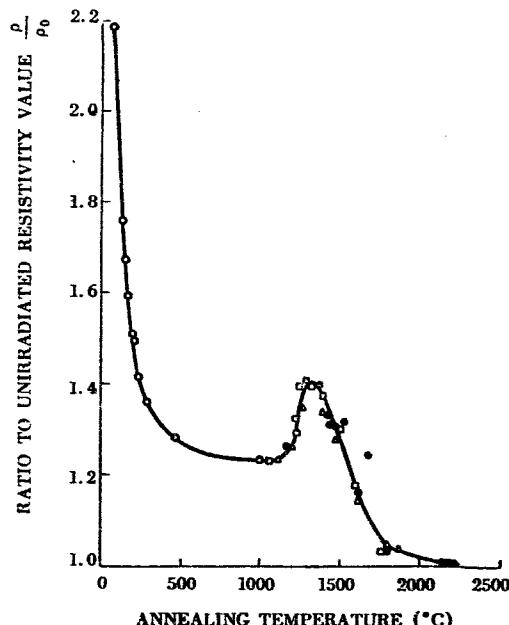


Fig. 53 High temperature annealing effects on electrical resistivity: exposure 9.61×10^{18} nvt

の幾らかは I が近付きにくい平面内にある。この V が移動することによって、捕捉レベルの変化が起きることにより、1100~1300°C の電気抵抗回復過程中極大を説明することができる。格子欠陥に捕捉される電子の数は温度によって変化する (V の間の相互作用が減少し、捕捉レベルを上昇して、電子を解放する)。そして捕捉された電子の数が減少することによって散乱面積が増加するからである。1330°C 附近の極大は電気抵抗の焼鈍の活性化エネルギー分布に 4 ev 附近にピークがあることをしめしている。

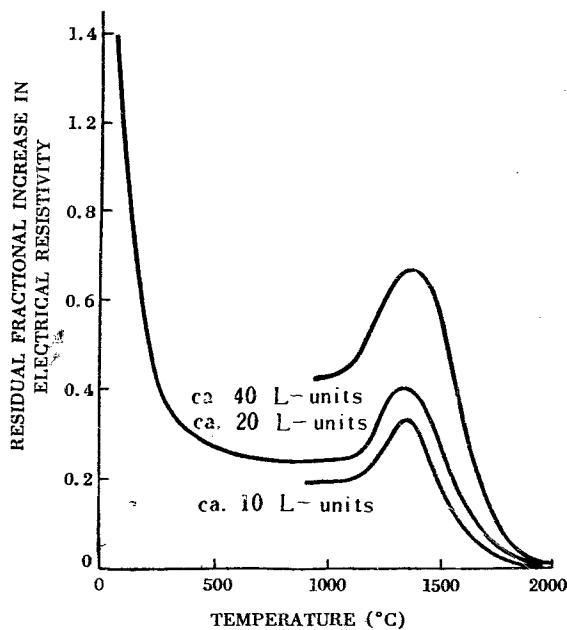


Fig. 54 High-temperature asymptotic annealing data for irradiated artificial graphite.

§ 5 論 括

グラファイトを中性子照射するとき、I と V ができる。これらが散乱中心になって carriers の平均自由行路を減少し、電気抵抗、熱抵抗が増加する結果を生ずる。一方、I, V およびこれらの集合であると考えられる disturbances は電子の捕捉中心であることが Hall 係数の測定からわかる。電子捕捉中心が増せば電子伝導が減少し正孔伝導が増加する。照射が続々にしたがって、上述の様にして正孔の数を増し抵抗を減少させる。これら 2 のつの反対の傾向が、同時に存在するわけであるが、照射初期には前者が絶対優

勢で抵抗は増加する一方であり、照射が続くと後者が重要性を持ってきて次第に compensate する様になる。

焼鈍は不安定な interstitial disturbances を安定な捕捉中心に移動させる作用をする。それは I の凝塊を作ることもある。そして斯うすると散乱中心の数が減少するから抵抗は減少する。

single I, V; molecule, cluster 等は焼鈍にたいする安定度が異なる。電子の捕捉能も、電波、熱波にたいする散乱中心としての効率もその他いろいろのことが異っている。焼鈍のデータから解析される活性化エネルギー分布から考えて、いろいろの型の disturbances があるということが推定される。

文 献

- 1) Irradiation Damage to Artificial Graphite.: Woods, Bupp & Fletcher p/746.
- 2) Interpretation of Radiation Damage to Graphite: Hennig & Hove p/751.
- 3) The Effect of Irradiation on Graphite: Kinchin p/442.
- 4) Modifications Produced in Non-Metallic Materials by Radiation and Thermal Heating of These Effects: Mayer, Peris, Gigon & Tournaire p/362.
- 5) Some Effects Produced in Graphite by Neutron Irradiation in BNL Reactor. Kosiba, Dienes & Gurinsky Cleveland 93.
- 6) Effect of Fast Neutron Bombardment on Physical Properties of Graphite: A Review of Early Work at the Metallurgical Laboratory: Burton & Neubert J. App Phys. 27 (1956) 557.

注意 各図に於ける照射量の単位は次の様に対応する。

Hantord cooled test hole:

$$1 \text{ MWD}/T = 6.46 \times 10^{17} n/\text{cm}^2$$

MTR:

$$\begin{aligned} 1 \text{ reactor megawatt-day} &= 1.15 \times 10^{18} \text{ thermal } n/\text{cm}^2 \\ &\quad (= 1.25 \times 10^{18} \text{ total } n/\text{cm}^2) \end{aligned}$$

$$1 \text{ L-unit} = 4.5 \times 10^{16} \text{ fast } n/\text{cm}^2$$