

第2回ジュネーブ会議総合報告
金 属 編

調査報告 No. 7

1959年8月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

第2回ジュネーブ会議総合報告

金 属 編

ま え が き

この総合報告は、第2回ジュネーブ原子力平和利用会議において報告された多くの論文を基礎にし、さらに入手しうる最近の資料を参照して日本原子力研究所が責任編集したものである。部門別分類および担当執筆はつぎのようにおこなわれた。

- 1 原子炉編（原子炉設計研究室，原子炉開発試験室）
- 2 物 理 編（固体物理研究室，原子核物理研究室）
- 3 原子力工学編（機械装置研究室，計測制御研究室，化学工学研究室）
- 4 金 属 編（金属研究室）
- 5 化 学 編（分析化学研究室，物理化学研究室，放射化学研究室）
- 6 保健物理編（保健物理部）

編集の方針としては論文の単なるよせ集めという形ではなく、それぞれの論文を十分消化し各部門の連関にも配慮を加え、一つのまとまった著作としての内容をもつように努力した。

原子力平和利用会議は1956年に開催された第1回の成功につづいて、今回も世界各国から約6,000人が参加し、発表された論文も2,400編の多きに達した。本報告に収めたこれらの論文は、過去2カ年間に各国が原子力平和利用にかたむけた努力の結晶であって、いずれも貴重な成果である。

これらの業績を十分にそしゃくすることこそ、つぎの発展の原動力であると信ずる。

本報告刊行の意義もまたまさにこの点につきるのである。

昭和34年8月1日

日本原子力研究所理事

杉 本 朝 雄

~~~~~

金属編の執筆者はつぎのとおりである。

ウラン燃料の製造加工（長崎隆吉・佐々木吉方・白石健介）セラミック燃料の性質（城戸達郎）

核燃料の照射効果（武谷清昭・市川達夫）液体金属・ガス腐食（野村末雄・近藤達男・近藤靖子）

## 第2回ジュネーブ会議総合報告・金属編

### 目 次

#### ウラン燃料の製造加工

|                                                  |   |                                 |    |
|--------------------------------------------------|---|---------------------------------|----|
| 1. 概 説.....                                      | 1 | 3. 3 押 出.....                   | 7  |
| 2. 溶解, 鑄造.....                                   | 2 | 3. 4 スウェーピング.....               | 7  |
| 2. 1 2段真空溶解法.....                                | 2 | 3. 5 プレス, 接合, 機械加工, その他.....    | 8  |
| 2. 2 E. F. P. R. および<br>EBR-1 Mark III の溶解法..... | 3 | 3. 6 熱処理.....                   | 8  |
| 2. 3 合金燃料.....                                   | 3 | 4. 被 覆.....                     | 10 |
| 2. 4 合金燃料の溶融精製.....                              | 5 | 4. 1 ガス加圧接着法.....               | 10 |
| 2. 5 加工製造法.....                                  | 5 | 4. 2 Coextrusion cladding ..... | 14 |
| 3. 加 工.....                                      | 5 | 4. 3 その他の被覆方法.....              | 17 |
| 3. 1 鍛 造.....                                    | 5 | 4. 4 溶 接.....                   | 18 |
| 3. 2 圧 延.....                                    | 5 | 文 献.....                        | 20 |

#### セラミック燃料の性質

|                         |    |                                                  |    |
|-------------------------|----|--------------------------------------------------|----|
| 1. 概 説.....             | 22 | 4. 8 被覆材・冷却材・ガスとの反応.....                         | 30 |
| 2. 酸化ウランセラミックの製造方法..... | 23 | 5. $\text{UO}_2$ を core とする燃料体とその問題点.....        | 31 |
| 3. 酸化ウラン粉末の性質.....      | 24 | 6. $\text{UO}_2$ と他の酸化物との関係 .....                | 32 |
| 4. 酸化ウラン焼結体の性質.....     | 27 | 6. 1 $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系 ..... | 33 |
| 4. 1 融 点.....           | 27 | 6. 2 $\text{UO}_2\text{-BeO}$ 系 .....            | 33 |
| 4. 2 密 度.....           | 27 | 6. 3 $\text{UO}_2\text{-MgO}$ 系.....             | 33 |
| 4. 3 結晶構造および組織.....     | 27 | 7. $\text{UO}_2$ を金属に分散した燃料 .....                | 34 |
| 4. 4 熱伝導度.....          | 27 | 8. UC セラミックおよび UC+U サーメット.....                   | 34 |
| 4. 5 熱膨張率・比熱.....       | 28 | 9. 酸化プルトニウム.....                                 | 37 |
| 4. 6 拡 散.....           | 29 | 文 献.....                                         | 39 |
| 4. 7 機械的性質.....         | 29 |                                                  |    |

#### 核燃料の照射効果

|                                      |    |                                |    |
|--------------------------------------|----|--------------------------------|----|
| 1. 概 説.....                          | 41 | 3. 3 $\alpha$ 相ウラン合金 .....     | 47 |
| 2. ウラン照射の基礎的研究.....                  | 41 | 3. 3. 1 ウラン-クロム合金 .....        | 47 |
| 2. 1 照射伸長 (Irradiation Growth) ..... | 41 | 3. 3. 2 ウラン-モリブデン合金 .....      | 47 |
| 2. 2 膨張 (Swelling) .....             | 43 | 3. 3. 3 ウラン-プルトニウム .....       | 47 |
| 2. 3 照射クリープ.....                     | 43 | 3. 3. 4 ウラン-シリコン .....         | 48 |
| 2. 4 照射によるウラン合金の相変態.....             | 44 | 3. 3. 5 ウラン-ジルコニウム .....       | 48 |
| 2. 5 金属組織学的研究.....                   | 44 | 3. 3. 6 ウラン-ジルコニウム-ニオブ.....    | 49 |
| 3. 核燃料照射の開発研究.....                   | 45 | 3. 4 $\gamma$ 相ウラン合金.....      | 49 |
| 3. 1 天然ウラン加工材.....                   | 45 | 3. 4. 1 ウラン-フィッシュウム .....      | 49 |
| 3. 2 天然ウランの Powder Compact.....      | 46 | 3. 4. 2 ウラン-フィッシュウム-モリブデン..... | 50 |

|         |                                              |    |
|---------|----------------------------------------------|----|
| 3. 4. 3 | ウラン-プルトニウム-<br>フィッシュウム                       | 50 |
| 3. 4. 4 | ウラン-プルトニウム-モリブデン                             | 52 |
| 3. 5    | トリウム系燃料                                      | 52 |
| 3. 5. 1 | トリウムおよび<br>トリウム-ウラン合金                        | 52 |
| 3. 5. 2 | トリア-ウラニア燃料<br>( $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ ) | 53 |
| 3. 6    | $\text{UO}_2$                                | 53 |
| 3. 7    | $\text{BeO}_2\text{-UO}_2$ 燃料                | 54 |
| 3. 8    | プルトニウム                                       | 54 |
| 3. 9    | トリウム-プルトニウム                                  | 55 |

|      |                             |    |
|------|-----------------------------|----|
| 4.   | 核燃料照射の実用研究                  | 55 |
| 4. 1 | ウィンズケールおよび<br>コールダーホールの燃料要素 | 55 |
| 4. 2 | ソ連ガス冷却重水動力<br>用ロッド燃料要素      | 56 |
| 4. 3 | SRE の燃料要素                   | 57 |
| 4. 4 | プルトニウム-アルミ<br>ニウム合金燃料の照射    | 58 |
| 4. 5 | MTR における燃料要素                | 59 |
| 4. 6 | 酸化ウランの燃料としての挙動              | 60 |
| 4. 7 | フランス加圧ガス炉における燃料要素           | 62 |
|      | 文 献                         | 63 |

## 液 体 金 属

|         |                           |    |
|---------|---------------------------|----|
| 1.      | 概 説                       | 64 |
| 2.      | Na, NaK, Li               | 65 |
| 2. 1    | 各種の構成材料の<br>Na, NaK による腐食 | 65 |
| 2. 1. 1 | Zr と Zr 合金                | 65 |
| 2. 1. 2 | 不 銹 鋼                     | 67 |
| 2. 1. 3 | 各種の鋼                      | 68 |
| 2. 1. 4 | ウランと核分裂生成物                | 68 |
| 2. 1. 5 | その他の金属                    | 69 |
| 2. 1. 6 | グラファイト                    | 69 |
| 2. 2    | Be, BeO の Na, NaK による腐食   | 69 |
| 2. 3    | Li による腐食                  | 70 |
| 2. 4    | 酸素の除去調節法と測定法              | 70 |
| 2. 5    | Na, NaK スラリー              | 71 |
| 2. 6    | Na 炉の技術とデザイン              | 71 |

|         |                       |    |
|---------|-----------------------|----|
| 2. 6. 1 | 構造材料の選択               | 72 |
| 2. 6. 2 | 製 作 法                 | 72 |
| 2. 6. 3 | 系の予熱                  | 72 |
| 2. 6. 4 | ポ ン プ                 | 72 |
| 2. 6. 5 | バ ル ブ                 | 72 |
| 2. 6. 6 | 系の測定                  | 72 |
| 2. 6. 7 | 大規模な系における Na の品質      | 72 |
| 3.      | Bi 系燃料                | 73 |
| 3. 1    | U-Bi 燃料               | 73 |
| 3. 2    | Bi 系燃料炉用構造材料          | 74 |
| 3. 3    | 技術的諸問題                | 75 |
| 3. 4    | Th-Bi ブランケット          | 75 |
| 4.      | その他の液体金属系燃料<br>溶融塩燃料系 | 76 |

## ガ ス 腐 食

|      |                      |    |
|------|----------------------|----|
| 1.   | 概 説                  | 79 |
| 2.   | IVA 族, VA 族, VIA 族元素 | 79 |
| 2. 1 | 酸化挙動                 | 79 |
| 2. 2 | 適性の評価                | 79 |
| 3.   | Zr とその合金             | 80 |
| 3. 1 | 純 Zr                 | 81 |
| 3. 2 | Zr 合金                | 82 |
| 4.   | Nb とその合金             | 84 |
| 4. 1 | 純 Nb の酸化とその機構        | 84 |
| 4. 2 | Nb 合 金               | 85 |
| 5.   | Be                   | 87 |
| 5. 1 | Be の酸化               | 87 |

|      |                        |    |
|------|------------------------|----|
| 6.   | Mg および Mg 合金           | 88 |
| 6. 1 | Mg, Mg-Zr, Mg-Zr-Zn 合金 | 89 |
| 6. 2 | Mg-Be 合金               | 89 |
| 7.   | その他の構成材料               | 91 |
| 7. 1 | セラミックの腐食               | 91 |
| 7. 2 | セラミックの直接蒸発             | 91 |
| 7. 3 | ガスと固体との反応              | 92 |
| 7. 4 | 鉄鋼のガス腐食                | 93 |
| 8.   | 放射線の効果                 | 94 |
| 8. 1 | 照射下におけるガス中の腐食          | 94 |
| 8. 2 | 金属内発生ガスによる損傷           | 94 |
|      | 文 献                    | 95 |

# ウラン燃料の製造加工

## 1. 概

## 説

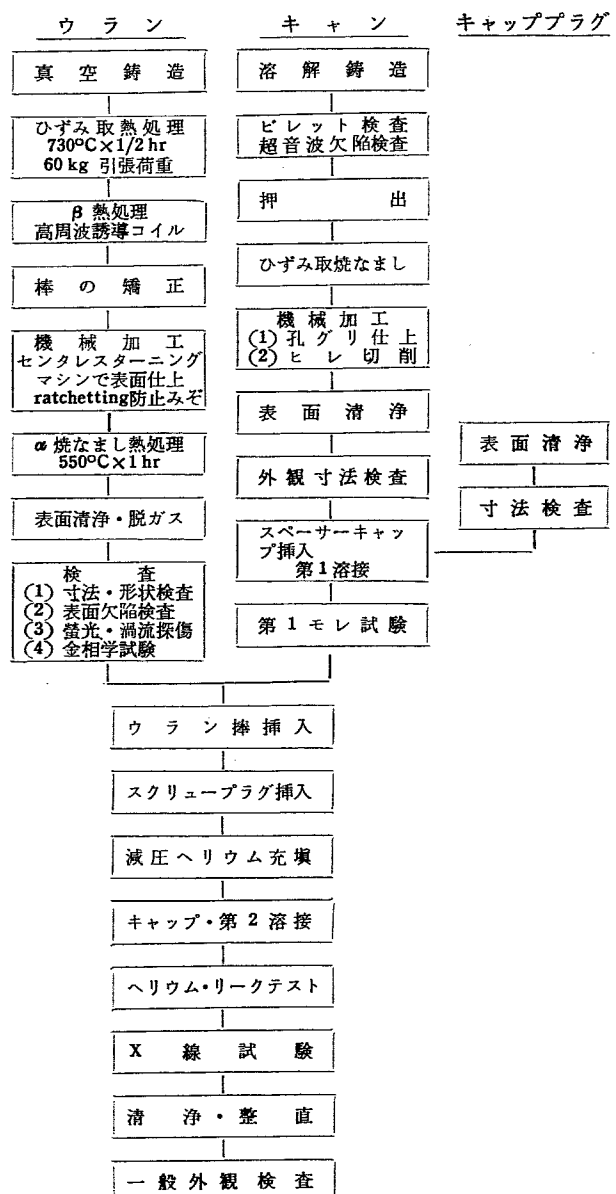
第2回ジュネーブ会議で発表された多数の報告についてみると、燃料分野では着々と地味な研究がおこなわれていることがうかがわれ、新しい技術の進歩を示している。今回の発表では特定の原子炉の燃料体の製造法がどのように開発されてきたかが総合的に報告され各国がいかに膨大な勢力、時間、経費をかけて開発しているかがわかる。しかしまだ燃料が完全に開発されたわけではなく、現状における問題点が明らかになってきたという意味で、今回の報告はまさにこの分野の開発の一段階を劃したといえよう。

アメリカは Enrico Fermi Fast Breeder Reactor の燃料として Zr 被覆の U-Mo (9.5~13.5%) 合金の製造法をはじめ、PWR ブランケット燃料 (高密度酸化ウラン) の製造、Pu-Al 合金の製造および照射経験、SRE (ナトリウム冷却) 用燃料体として Th-10% U 合金燃料の製造法を発表しているが、圧延とか鍛造とかの加工法を用いるのではなく、真空鑄造法を開発しようとしている。またイギリスはドンレイの高速炉の燃料体の製造について炉の安全を考慮した燃料体の構造を研究し、Nb や V を被覆材として用いた燃料体 U-0.5% Cr または U-0.5%Mo を作っている。

またコールドー・ホール型原子炉燃料要素の製造法も発表されたが、この製造工程の概要を第1表に示す。フランスは加圧炭酸ガス冷却式の EL-2 炉の燃料体を作った経験を報告しているが、この燃料体では燃焼率が低く経済性が悪いので、さらに根本的な改良が必要であると述べている。ソ連、カナダは酸化燃料の製造、性質、炉内特性を発表しており、西独がウラン炭化物の研究結果をあげている。またアメリカから合金燃料の一方向としてウラン-プッシュウム合金について、状態図、組織、物理的機械的性質、熱サイクルや照射の効果などまで発表されている。

プルトニウムについては従来になく多数の発表があり、Pu-Al 合金についてアメリカから MTR に入れた経験、カナダから NRX による照射経験が報告されている。Pu の2元系状態図がアメリカ、イギリス、ソ

第1表 コールドー・ホール型燃料要素の製造行程



連から発表され、各国の研究成果が比較検討できて興味深い。

なお、製造や金分野の裏付けともなる基礎的分野については多種多様な発表があり、注目される新しい成果がみられる。アメリカからのUおよびU合金の物理

ヤ金に関する進歩総説 [713], U の組織学的研究 [1855], 天然ウランの製造法 [1433], フランスからの U の粗大結晶製法 [1258], イギリスからの U および U 合金の高温特性 [49], ソ連からの U, Th の 3 元系状態図 [2043], および U および U 合金の製造法と組織, 性質との関連 [2307] などとはそれぞれ注目に値するものといえよう。

被覆材として Magnox に代る Be 金属がイギリスで

燃料の被覆に試験的に成功しており, フランスのものに  $\text{Mg-0.6\%Zr}$  合金がある。将来原子炉の  $\text{CO}_2$  ガスが  $600\sim 650^\circ\text{C}$  に上昇することを考えて Be, Zr 合金が目標とされている。

そのほかフランスから報告された真空中での電子溶接法, 高温高压ガスによる圧着被覆法も新しい方法である。

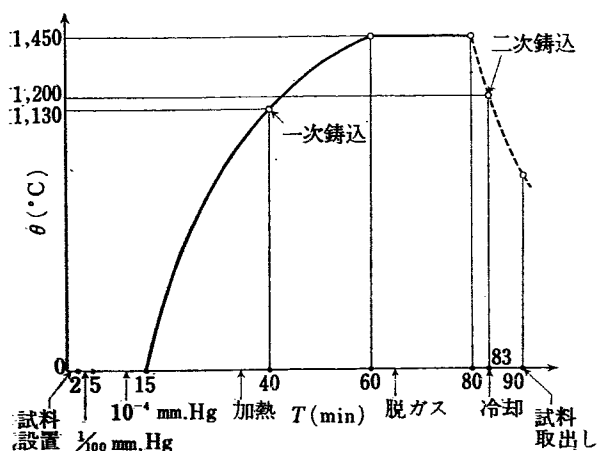
## 2. 溶 解, 鑄 造

U および U 合金の溶解, 鑄造は従来の真空溶解法を適当にくふうしておこなうことができ, 根本的に問題とされることはない。U 金属は非常に活性な金属なのでガスとの反応が激しく, また耐火材たるルツボ, 鑄型との反応もとくに注意しなければならない。健全な鑄塊を得るには溶解方法, すなわち鑄造温度, 鑄造法, 真空度, 溶解時間, ルツボ, 鑄型材料などを組織的に検討して, そのときどきに適した条件を選択する必要がある。現在は世界的に広く高周波 (または低周波) 誘導真空溶解, 鑄造法がおこなわれており, 地金の純度などからは底注法および傾注法が適時とられている。アーク炉による溶解法も併用されているが, 誘導法と組合わせておこなうことがよりよい合金溶解法と考えられる。ルツボは黒鉛または黒鉛に耐火材料 (主として金属酸化物) を被覆したものをを用い, その被覆法は焰吹付法がおこなわれている。また研究室用としては抵抗溶解法や大気中溶解法などがおこなわれ, ルツボや鑄型には高価な  $\text{UO}_2$ ,  $\text{BeO}$  などが用いられている。原子炉の燃料再処理法として pyrometallurgy 法

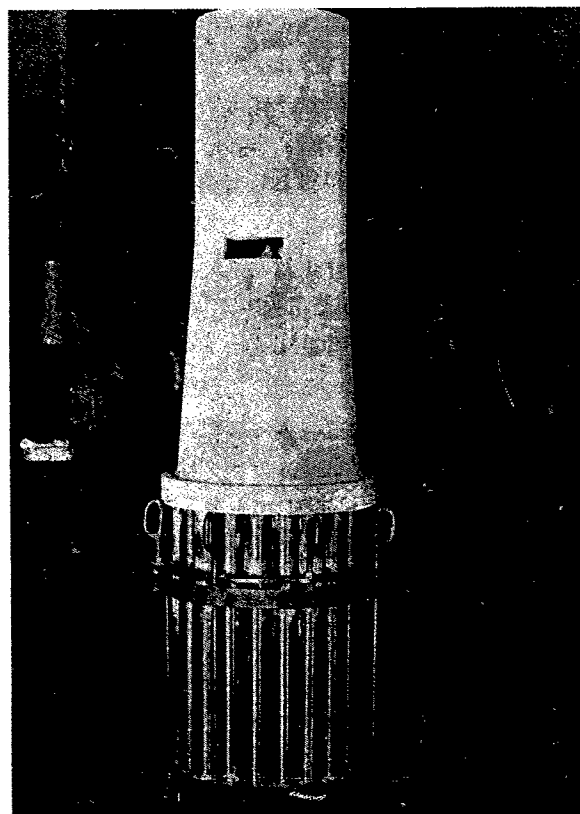
が研究されるにおよんで, 注入鑄造法 (injection casting) が試験的に開発され, また遠心鑄造法, 還元合金化法 (coreduction) も研究されている。ジュネーブ会議で発表されたこの分野の論文はきわめて数が少ないが, 主なるものについて以下に述べる。

### 2.1 2 段真空溶解法

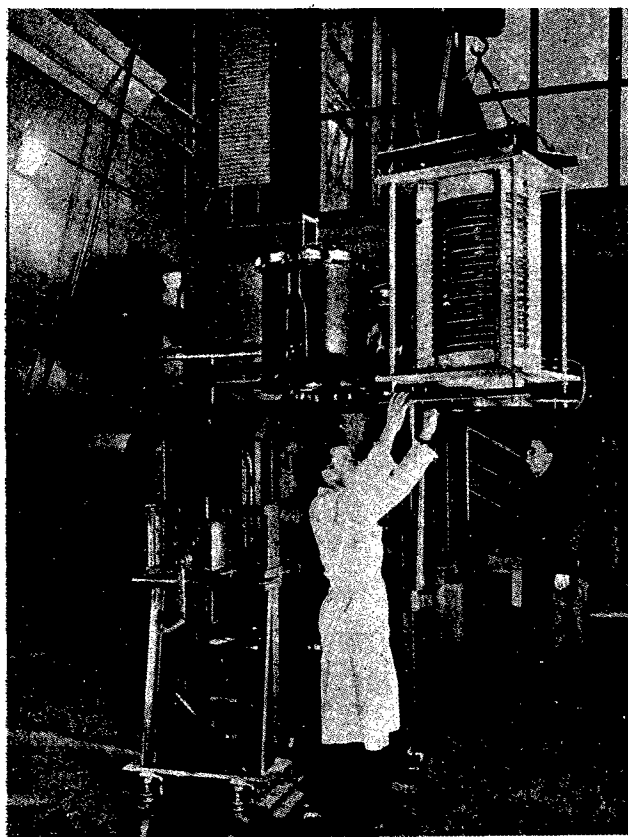
J. A. STOHR (フランス) の報告 [1157] は比較的詳細にわたり, 2 段真空溶解, 鑄造法にふれている。装置の最高部に黒鉛ルツボがあり, 高周波加熱 ( $4,000\text{ cps}$ ) でウラン地金を  $10^{-4}\sim 10^{-5}\text{ mmHg}$  中で溶解し, つぎ



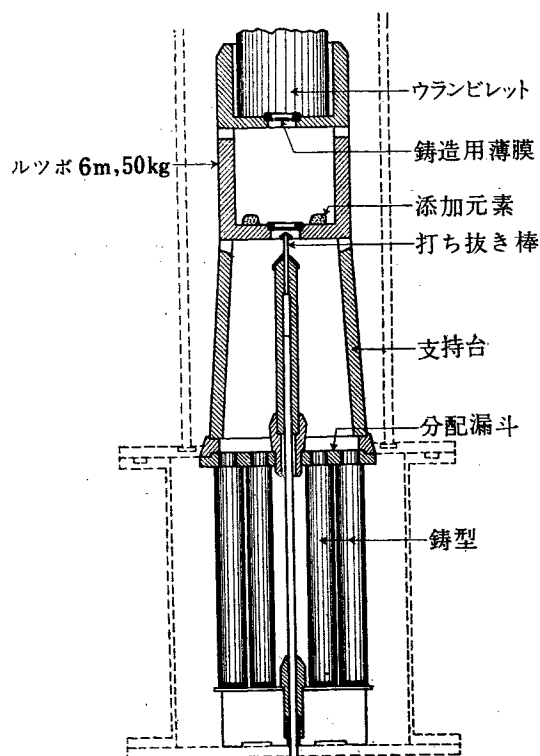
第1図 二段真空溶解炉の脱ガス特性  
(Al ピレット使用) [1157]



第2図 ルツボおよび鑄型 [1157]



第3図 サクレイにおける真空溶解炉 [1157]



第4図 二段真空溶解炉の構造 [1157]

にストッパーを抜いてその下の部分に溶湯を流し、ここでもう一度鎮静する。このとき合金化が目的の場合は、添加元素を加える。さらに、底部から溶湯を抜い

て真空中で多数並んだ鋳型に分配漏斗を通して鑄造する。このとき溶湯が6m程度落下し、その落下中に脱ガスが十分おなわれるようになっている。鋳型は黒鉛か鋼が使用されており、一日6回の稼働である。このときは鋳塊は25-30mm $\phi$ ×200~500mmの大きさで鋳型の冷却速度は400°Cまで6°C/minである。この装置で合金を作るには、U-0.4%Al, U-0.5%Mo合金では1,500°Cに加熱し、添加元素に触れる前に十分脱ガスをする。この研究に用いたウラン地金の純度は、Ca還元, Fe 100, Ni 50, Si 80, Cu 20, Cr 10 B 0.2, C 150~300 ppmである。第3, 4図にこの溶解炉の概要を示す。

## 2.2 E.F.P.R. および EBR-1 MarkIII の溶解法

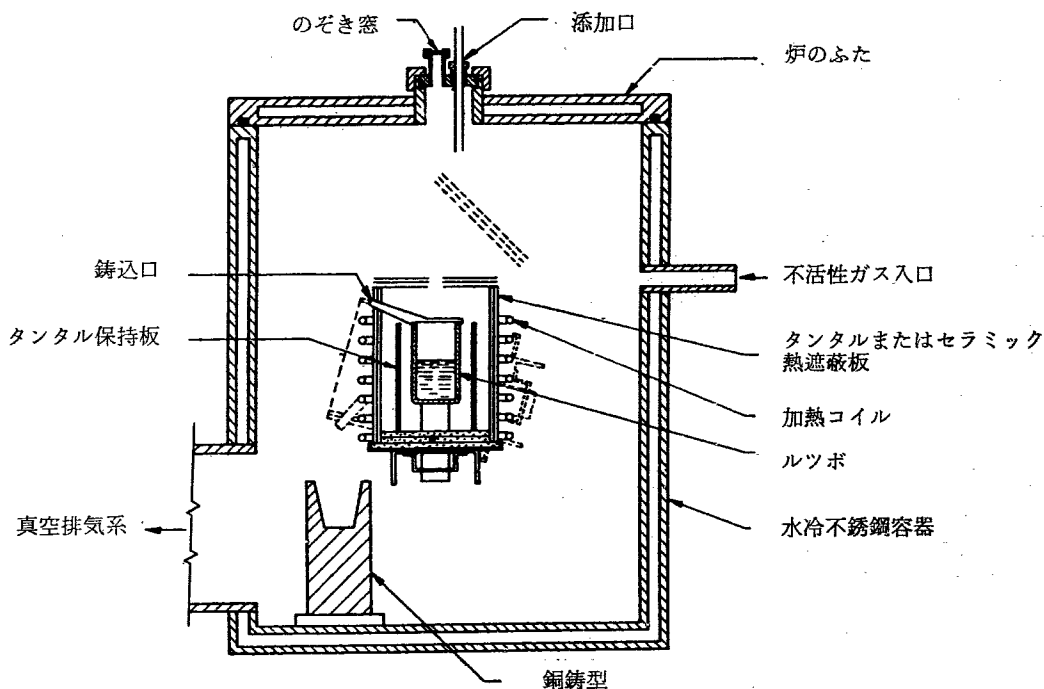
W. H. McDANIEL *et al.* (アメリカ) の報告 [792] は Enrico Fermi Power Reactor の燃料体の製造法にふれており、2元系合金ではU-Cr, -V, -Th, -Cu, -Si, -Al, -Ni についての鑄造性が検討され、3元系合金ではU-Cr系にV, Thを添加した研究がなされたが、どうしたことが詳細が述べられていない。またアメリカの報告 [791] では EBR-1, Mark III の燃料としてU-2% Zr合金の鑄造材、加工材が述べられ、alloy billet coreの溶解法としてウラン塊にジルコニウム線を用い、底注法により溶解した例がある。ルツボは内径3¼in, 外径3¾in, 高さ8½inの高純度マグネシアであり、½in直径のストッパーがついている。また½in厚のルツボのふたも使用可能である。鋳型は外径3¾in, 高さ11inで、内径1¾in, 高さ8¾inの円筒型であり、98% ThO<sub>2</sub>, 2% ZrO<sub>2</sub>を水に分散させて使用前に175°Cで4時間乾燥して被覆してある。この合金の溶解法は1,525°Cまで2.5時間で上昇、そこに1時間保持し、つぎに降下させて1,125°Cに保ち、ルツボ中で凝固させる。さらに1,400~1,420°Cに再加熱してから鑄造する。鋳塊は400°C以下では割れが発生しやすいので、加熱は塩浴中790°Cでこない、500°Cに保持したPb浴中で焼入する。

## 2.3 合金燃料

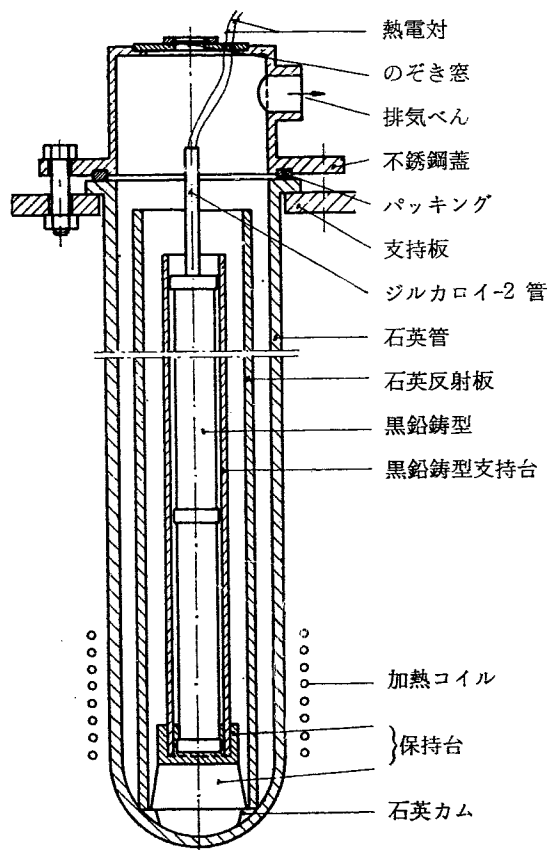
B. R. HAYWARD *et al.* (アメリカ) の報告 [785] によれば、SREにはTh-U合金が用いられており、5.4, 7.6%Uが添加してある。用いたThはdouble arc meltingしたもので、合金の製造は高周波誘導加熱による真空溶解鑄造法で3,000サイクルを用い、ルツボはBeO, Mg-ZrO<sub>3</sub>の被覆をしている。溶解温度1,750°C, 鑄込温度1,700°C, cold mouldを用い、溶解時間は40

分である。アメリカの EBWR のウラン合金製造法は報告 [790] にあり、U-5% Zr-1.5% Nb 合金では黒鉛ルツボに  $Mg \cdot ZrO_3$  を被覆し、さらにその上に  $ThO_2$

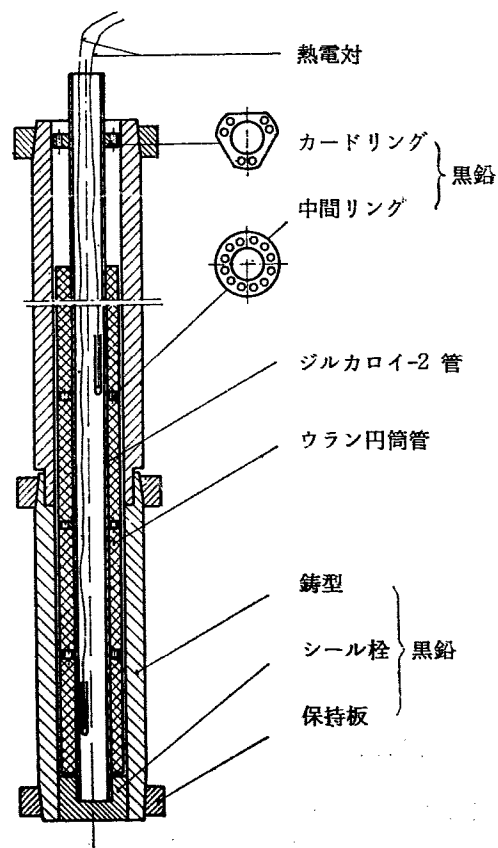
を塗布している。これで  $1,400^{\circ}C$  までの使用が可能であり、鑄造は multi-cavity split graphite mould を用いている。



第5図 溶解精製炉 [538]



第6図 帯熔融装置 [240]



第7図 黒鉛鑄型 [240]

## 2.4 合金燃料の溶融精製

L. BURRIES (アメリカ) の報告は原子燃料の melt refining を述べている。4,200~10,000 サイクル/秒の高周波誘導炉を用い、容器として ceramic oxide crucible を使用している。これは electropositive fission element を選択酸化するときの  $O_2$  ガスの供給源ともなる。真空度は kg 程度の試験では  $5 \times 10^{-4}$  mmHg 以下であり、研究室程度では  $2 \times 10^{-4}$  mmHg 以下である。また He, Ar ガスの 1 気圧中でもおこなうことができる。この試験の結果 1) ルツボとしては pressed, lime-stabilized zirconia が良好である。2) Xe, Ba, Sr, Cs が完全に除去され、ヨウ素、ホウ素が一部除かれる。3) noble metal は除去できない、などが明らかになった。代表的な溶解精製炉を第5図に示す。

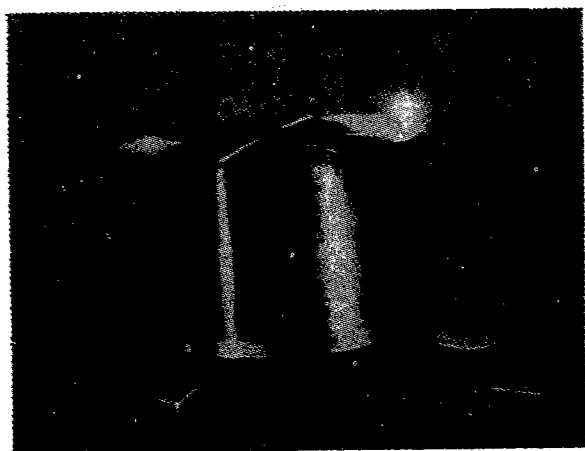
## 2.5 加圧製造法

E. BODMER *et al.* (スイス) の報告[240]は pressurized tube element の製造法として “zone melting process” を発表している。第6, 7図に示すように、最内側に Zr 管、最外側に黒鉛鑄型があり、その中間に U をはさんでおいて、高周波加熱により黒鉛鑄型の外側から加熱し、ウランを下部より上部に向かって zone melting する。この zone melting は U-Zr 図の結合を良くするのが目的である。U と zircaloy-2 結合のときは、U 側の硬度  $H_r$  は 430~460 であり、zircaloy-2 側は 270~300 である。また U-Zr 炭化物-zircaloy-2 結合では、U 側で 340~315, Zr 炭化物層が 1,800, zircaloy-2 側で 290~200 である。

# 3. 加工

## 3.1 鍛造

ウランの化合物から還元された鑄塊は不純物として Mg, Ca,  $N_2$ , C その他を内部に含み、またスラッグは表面に多く含まれている<sup>1)2)</sup>。これらの表面不純物を除去するために機械加工をおこなう。除去する部分は直径 18 in, 高さ 18 in の還元塊の場合上部では約 1 in, 側面および底面では約  $\frac{1}{2}$  in である。除去される部分はトーチによって加熱着色すると着色の差が生じ、その差が生じない深さが上面では約 1 in, 底面および側面では約  $\frac{1}{2}$  in である。この加熱着色法<sup>3)11)</sup>は [602] 簡単でスラッグの検出には都合がよい方法である。(第8図)



第8図 加熱着色法による検査 [602]

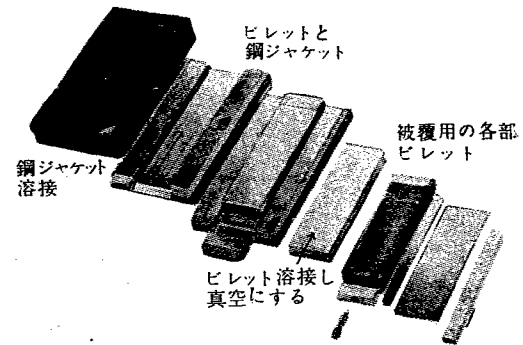
鍛造するにあたり、加熱には 500~550°C に融点をもつ塩浴が用いられ、 $\beta$  相に入らぬようにして、できるだけ高い  $\alpha$  相の温度に加熱する。直径 18 in ぐらいの鑄塊では約 3 時間、7 in 程度のものでは約 45 分程度である。鍛造機としては 1,000 トンの水圧鍛造プレス、およびメカニカル・マニプレータが用いられ、クロス・フォーミング<sup>4)</sup>により成形するが、U の温度が 575°C まで冷却すると再び加熱をおこなう。この操作をくり返して、種々のダイスを用いて、圧延、押出しなどに適するような鍛造終了時の決められた寸法に仕上げる。

## 3.2 圧延

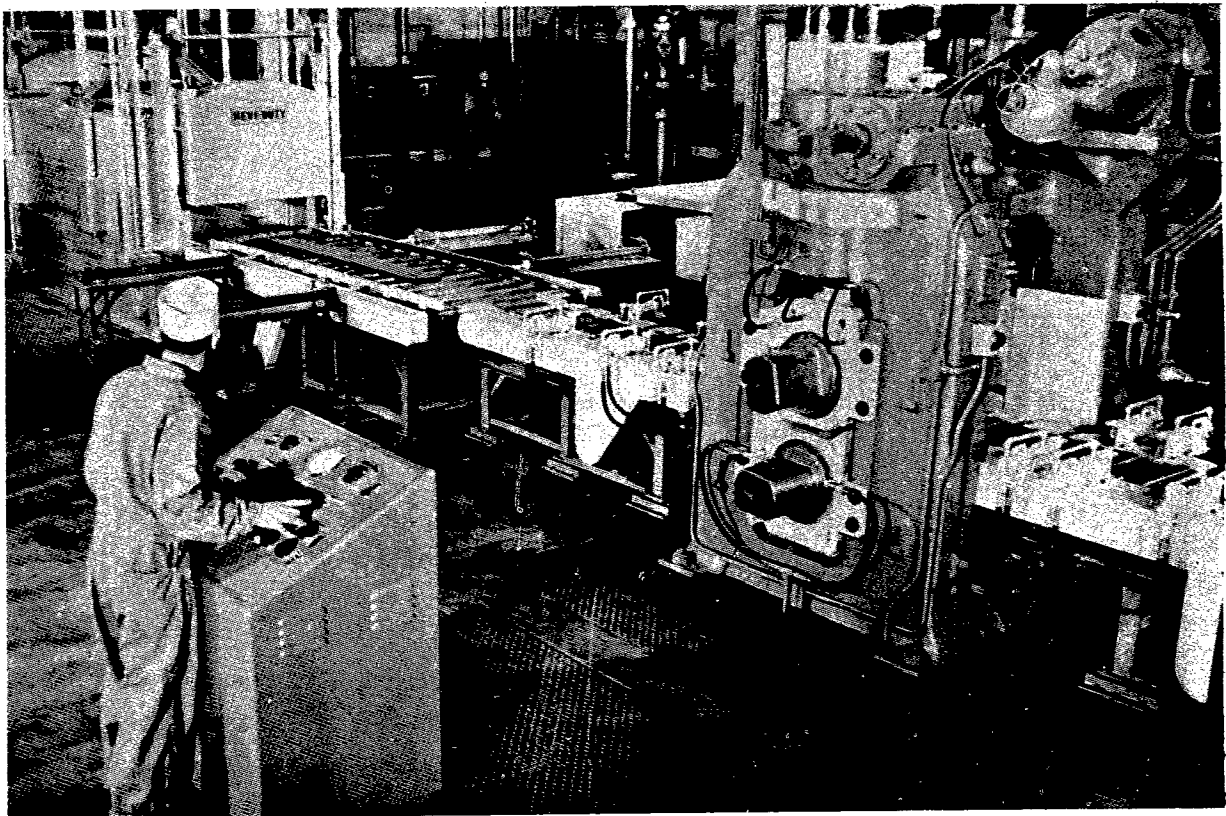
圧延によるウラン板および棒の製造に関する研究<sup>5)6)7)8)</sup>が現在までにかなりおこなわれている。棒材のみぞ型は square, diamond, rectangular, oval および round などである。初期の研究では丸棒は round のみぞ型で最も良く圧延でき、比較的加工度が少ない方が良好な結果を示した。圧延温度は 300~600°C で、粗圧延は 600°C でおこない、仕上圧延は 300°C でおこなわれている。600~400°C までは温度の低下にしたがって圧延に要する力は徐々に増大するが、300°C になると急に増加し、圧延温度の調節が困難である。圧延のときに摩擦により試料の温度が上昇し、600°C での最初の 5 パス (57% 加工) ではパス 1 回ごとに 6~12°C 上昇するが、300°C では初めの 7 パス (68.5%

加工) でパス1回ごとに  $35\sim 44^{\circ}\text{C}$  である<sup>12)</sup>。圧延速度  $100\text{ fpm}$  の実験では  $510^{\circ}\text{C}$  の鉛浴の温度より  $110^{\circ}\text{C}$  上昇し、 $590^{\circ}\text{C}$  の塩浴温度より  $30^{\circ}\text{C}$  降下した。

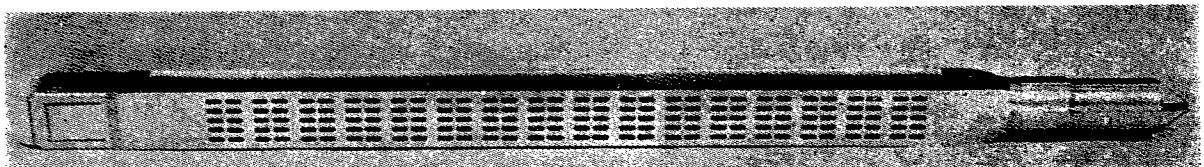
EBWR の燃料製造 [790] にアルゴンヌ国立研究所では、熱間圧延をおこなうまえに鑄塊を炭素鋼のジャケットに入れ、アルゴンで中の空気を置換し溶接して目的とする厚さに近いところまで熱間圧延をおこなう。さらに熱処理も炭素鋼のジャケットをかぶせたままでおこなって製造している (第9図)。燃料は  $\text{Zr } 5\%$ 、 $\text{Nb } 1.5\%$  を含むウラン合金であり、圧延は  $17\text{ in}\phi$



第9図 製造中におけるビレットの被覆 [790]



第10図 17 インチ×24 インチ圧延機 [790]

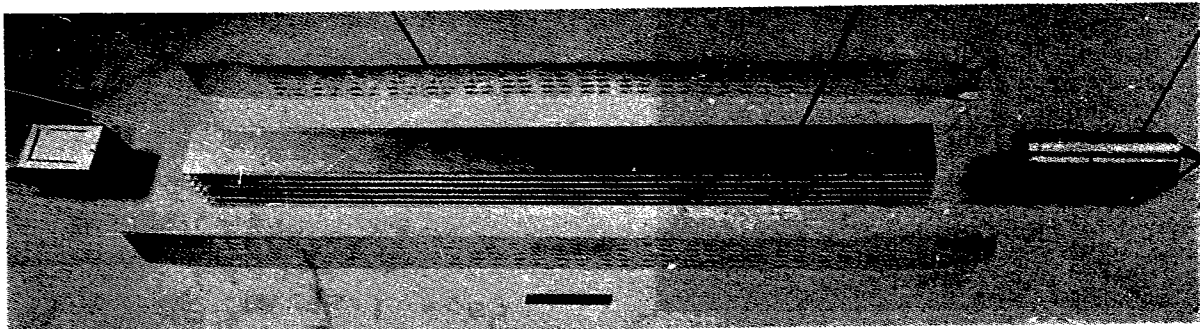


頭部接手

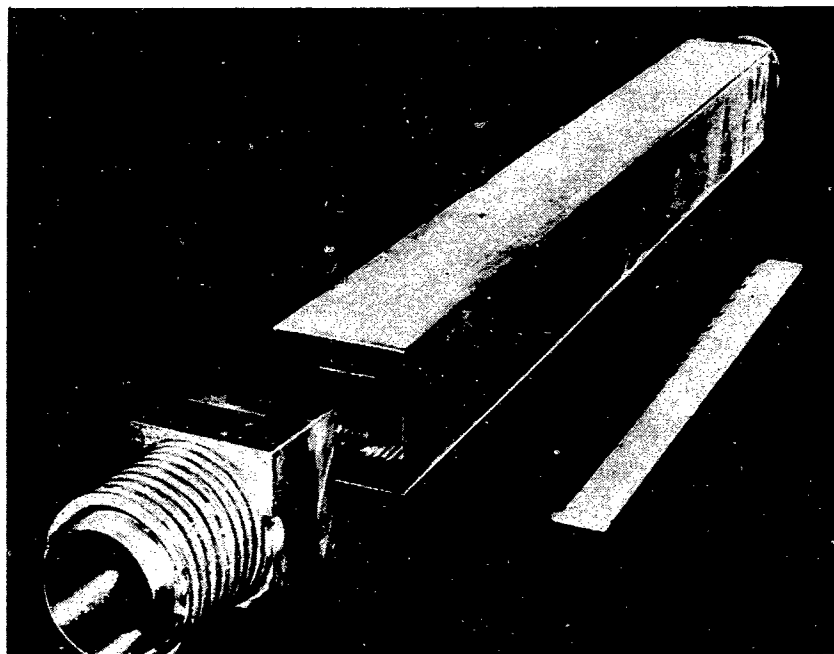
ジルカロイ-2 側板

燃料板

終端接手



第11図 EBWR 燃料要素 [790]



第 12 図 APPR-1 燃料要素 (分散型) [1926]

×24 in のミルでおこなっている(第 10 図)。850°C で 80% まで 12 回のパスで加工し、2 パスごとに加熱をおこなっている。原子炉内での寸法変化を減少させるための熱処理は、炭素鋼のジャケットをかぶせたまま 825°C に加熱し、焼入れしたのち 640°C で 24 時間鉛浴中で保持をおこなっている。(第 11, 12 図)

ソ連ではガス冷却の発電用原子炉の燃料 [2053] として直径 4 mm, 長さ 4 m のウラン線がとくに設計された真空装置の中で圧延、転造などによって製造されている。

### 3.3 押 出

押出加工は製造能力が大きく、ダイスを簡単にとり替えることによって種々の形状に加工できるなどの利点があるが、ウランは反応性の強い金属であり、ダイスに固着したりする欠点もある。そこで押出材の寸法精度、適当な押出用部品への改良および潤滑剤について多くの研究がおこなわれている。押出温度は押出終了時に  $\beta$  相に入らぬように 950~1,050°C の  $\gamma$  相域でおこなわれるが、 $\alpha$  相の高温側で直径 7 in の鋳塊を 24:1 に押出す場合には少なくとも 2,200 トン必要である。加熱方法は酸化を防止すればどんな方法<sup>9)</sup>でもよく、塩浴、低周波加熱などがあるが、低周波加熱の場合は短時間に加熱され、特に酸化を防がなければならない。鋳塊の一部が冷却して  $\beta$  相に入るとウランの耐力が変化し、流れが乱され、押出材の表面に欠陥ができ太さが変化したりする。潤滑剤はダイスの保護に必

要で低融点のガラスが油-黒鉛系の混合物よりもすぐれているようである。押出速度は  $\alpha$  相の 15 in/min より大きく 200 in/min が普通であり、C, Al, Si などの不純物が多く含まれると押出常数は高くなるが、最近押出プレス of main stem に電気抵抗式ヒズミ計をとり付けて押出常数を純度の高いウランについて測定した値は 2,000 psi 以下であった<sup>12)</sup>。

フランスではガス冷却原子炉の燃料製造に  $\alpha$  相押出に関する研究がおこなわれており [1157], アメリカでも SRE の U-Th 合金燃料棒の研究がおこなわれている。

### 3.4 スウェーjing

ウランのスウェーjingにも圧延と同様に  $\alpha$  相域内で加工温度によって、cold, warm, hot の三とおりの加工法がある。用いるダイスは最大 10~12° 程度の acceptance angle のあるものが最良の結果を示した。冷間でスウェーjingしたウランは非常に表面が美しく、0.600~0.250 in の直径の棒で ±0.05 in の精度内におさまる。この寸法の棒では 1 パスあたり 35% までの加工度、全体で 58% までの加工が中間焼なましなしにおこなえる。普通の加工度は 10~15% であり、30% 加工では相当温度上昇があるものと思われる。スウェーjingによる選択方位組織は [002], [200], [113] 面の分布を示す。スウェーjingに使用する潤滑剤は 75% lard oil と 15% kerosene が普通である。300°~450°C でのスウェーjingは冷間加工より加工

速度が大きく、酸化については熱間加工のときの酸化速度より小さい。450°C 以下での変形機構は主として双晶変形で、450°C 以上ではすべり変形である。300°C では 83% の加工が可能である。650°C までの熱間でのスウェージングは冷間、warm の加工に比較して1回あたりの加工度が大きくとれる。ウランが酸化するので、銅のジャケットに入れて加工するとよい。しかし銅のジャケットは 25~50% 加工すると破損するので、それ以上の加工度に対しては冷間および warm でスウェージングをおこなうとよい。

アメリカでは U-Th 合金の SRE 燃料についてスウェージングによる製造の研究 [785] をおこない、直径 1 in から 3 段階で直径 0.75 in まで加工している。

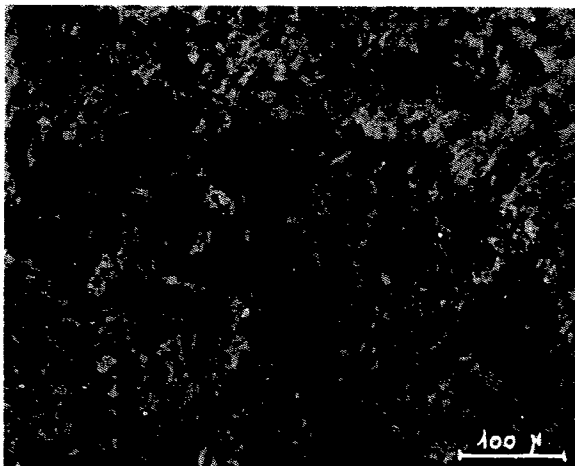
### 3.5 プレス、接合、機械加工、その他<sup>10)</sup>

ウランのプレスは  $\gamma$  相域で容易におこなわれ、カップや円筒の形に深絞りすることができる。接合はヘリアーク溶接法およびウラン線を用いた被覆アーク溶接

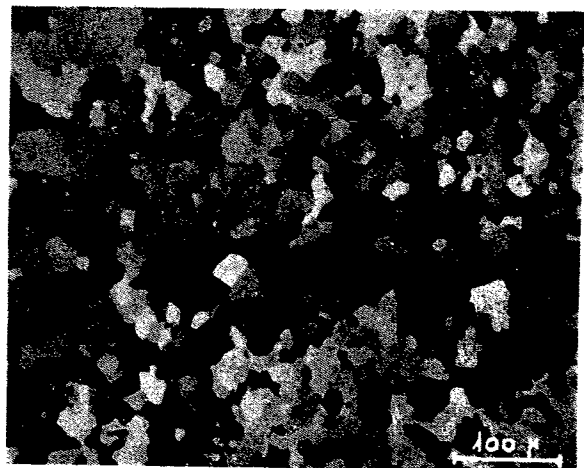
### 3.6 熱処理 [1433] [317]

原子炉に用いられる金属ウランの最も望ましい組織は結晶粒が細かく、しかもそれが不規則に配列している状態であることはよく知られている。しかし熱間加工しただけでは燃料として用いられるような組織にはなっていない。すなわち、 $\alpha$  相域で加工したものは結晶粒は細かいが、集合組織が発達して結晶粒が不規則に配列していない。また  $\gamma$  相で加工したウランは不規則な配列をしているが、結晶粒が粗大である。したがって原子炉燃料として用いるには熱処理が必要である。

熱処理法は  $\beta$  相まで加熱し、水焼入れをおこない、結晶粒を細かくし、不規則な配列にする。最近の研究<sup>13)</sup><sup>14)</sup><sup>15)</sup> では  $\beta$  処理と  $\alpha$  相での焼なましを組み合わせるとかなりよい組織が得られることが報告されている。ウランの結晶は直径 5~3,000  $\mu$  铸造材は 2,000~3,000  $\mu$  であり、 $\gamma$  相で焼なましまたは加工すると 1,000  $\mu$  程度、铸造後  $\beta$  処理をくり返したものは 300  $\mu$  程



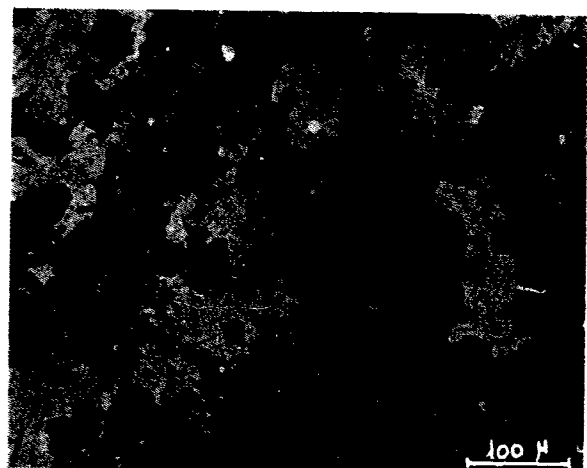
冷間加工組織 (偏光)



再結晶組織

第 13 図 加工後およびその再結晶後のウランの組織 [1157]

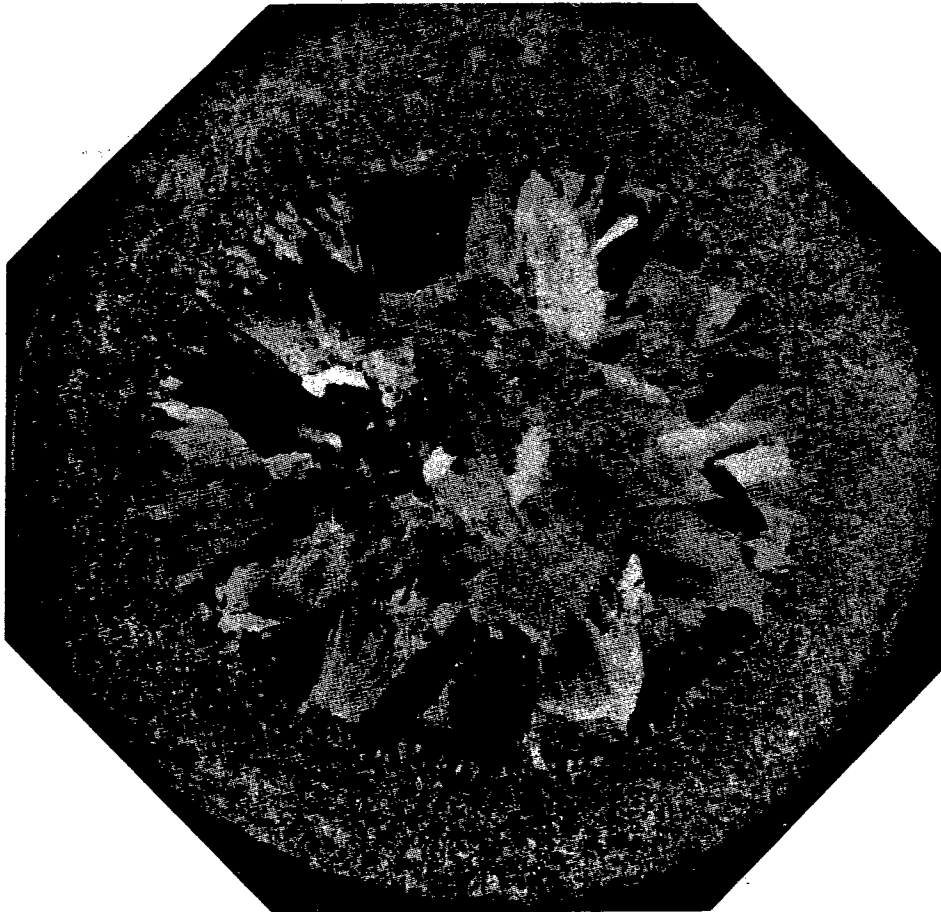
法で溶接できる。ロウ付けおよびハンダ付けはウランに銀またはニッケルをメッキし、その面に接合することができる。ウランの切断はカッティング・グラインダーおよびハック・ソーで切断し、後者は潤滑剤として水溶性のものより鉱物油系の方が良好である。旋盤およびシェーパーで加工する場合は切削加工工具の摩擦および摩耗を最少にするような形状にしなければならない。水溶性の切削油よりも冷却油を使用するほうが平滑な切削ができる。ウランは高速度鋼のカッターでミリングにより加工することができ、使用前カッターを -120°F で 2 時間冷凍処理するとぐあいがよく、潤滑剤としては冷却油のほうがよい。



第 14 図 押出加工をおこない、 $\beta$  焼入を 4 回くり返したウランの組織 [1157]

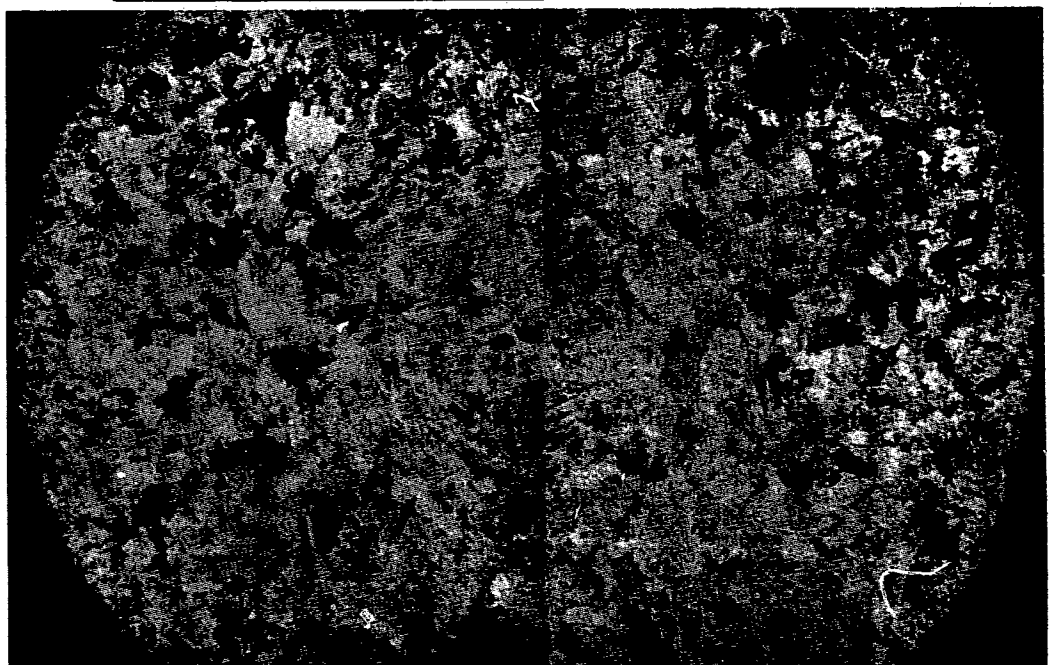
度、 $\alpha$ 相で熱間加工し $\beta$ 処理したものは $150\sim 300\mu$ 、 $\alpha$ 相加工、 $\beta$ 処理、 $\alpha$ 相焼なましたものは $80\sim 120\mu$ 、 $\alpha$ 相熱間加工したものは $15\sim 60\mu$ 、冷間加工し再結晶したものは $15\sim 60\mu$ 、強く冷間加工し再結晶したものは $5\mu$ くらいのももある(第13, 14, 15図)。

また合金することにより結晶粒は細くなり鑄造材で $5\sim 1,000\mu$ 、 $\alpha$ 相加工したものは $5\sim 60\mu$ 、 $\beta$ 相で加工したものは $5\sim 200\mu$ 程度である。微細化に有効な元素はCr, Si, Zrであり、Nb, Mo, V, Tiは微細化作用を阻害する傾向がある。



a) 押出のまま( $\times 4$ )

b) 4回 $\beta$ 処理し、 $\alpha$ 相で焼なました組織



第15図  $\alpha$ 相域で押出加工したウランの熱処理前と後の組織 [1157]

## 4. 被 覆

今回の会議で被覆の問題を大きくとり扱っている論文はアメリカの Battelle Memorial Institute から提出された, Preparation of Reactor Components by A Gas-Pressure Bonding Technique [788] のみで, 他に二, 三の論文 [791], [792] その他があるが, 技術上の問題には詳しくは触れていない。

### 4.1 ガス加圧接着法

ガス加圧接着法 (gas-pressure bonding) とは燃料棒を被覆したりサブアッセンブリーにまとめたりする際に, 接着する部分を封じ, 真空に引き, ガス圧を 700 気圧にし, 接着の温度に熱しておこなう方法である。接着の温度はその材料が急激に塑性流動するような温度 (Zr 合金では 850°C) でなくてはならない。この方法の利点は 1) 複雑な型でも容易にできること。2) もろい材料をも被覆できること。3) 寸法の精度が良いこと。4) コストが安いことなどである。この方法によると, 接合面は coextrusion によるものや, ロール接着によるものほど変形しないので, 表面状況はとくに重要である。Zr の場合, 酸洗した表面や粗磨きした表面のときにはうまく接合できないこと, 冷間圧延した表面相互の間では grain growth が起らないこと (接合面に grain growth が起った方が望ましい), 機械仕上をしたり, 研磨した面での接合は完全であることがわかった。

Zr のほかにこの方法によって Al, 不銹鋼, Mo, Nb

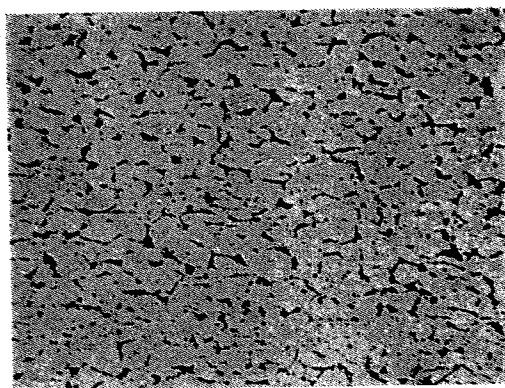
などを使っても優秀な被覆が得られる。もちろんこの方法はサーメットや酸化ウランにも応用できる。

このガス加圧接着は被覆したり, サブアッセンブリーをまとめるのに 1 回の操作でできるので最も有望な方法である。この方法によって作ったサブアッセンブリーは他の方法によるものと強さの点では変わらず, 寸法ははるかに正確である。

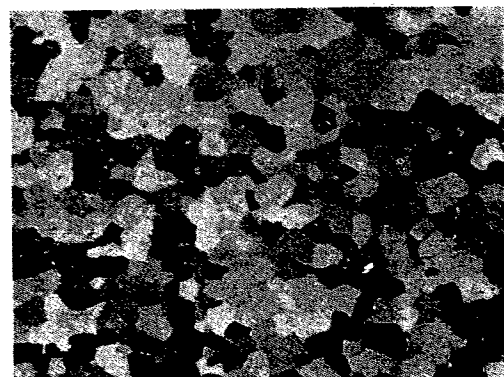
しっかりとした接着を得る必要条件は, 材料の表面の凹凸をなくしたり, 接合面にすき間があるために生ずる空洞をふさいだりするくらい塑性変形することである。このため, 接着をおこなうには, 圧力がかかった際に, クリープが急速に起る温度が必要である。高温で急速にクリープが起れば空洞はずっと小さくなる。

Zr は加圧接着をおこなうには理想的な材料である。それは塑性流動が起りやすいのと, 表面の汚れの原因となる酸素とか窒素による被覆が  $\alpha$ -Zr に溶解, 接着の温度で急速に拡散するからである。加圧接着をおこなう際に材料の表面状況の重要なことはさきに述べたが, Zr の場合, 機械仕上をし, 脱脂したものは完全にくっつくが (第 16 図), コストの上から, 切削油を用いてシリコンカーバイドで研磨する方法がとられている (この方法でも第 16 図と同様な接合面が得られる)。研磨の速度は 1,500 sfm から 3,000 sfm で, 銅の場合はもっと速い速度のほうがよい。

Grain growth は接着の過程変態が起るようにしてお



×125 a) 偏光なし



×125 b) 偏 光

第 16 図 ジルカロイ-2 の板をガス加圧接着したものの顕微鏡写真 [788]

接合面は画面の中央を水平に走っているが, 2 枚の板は区別して見えない。a) より接合面に汚染がないこと。b) より grain growth が起っていないことがわかる。

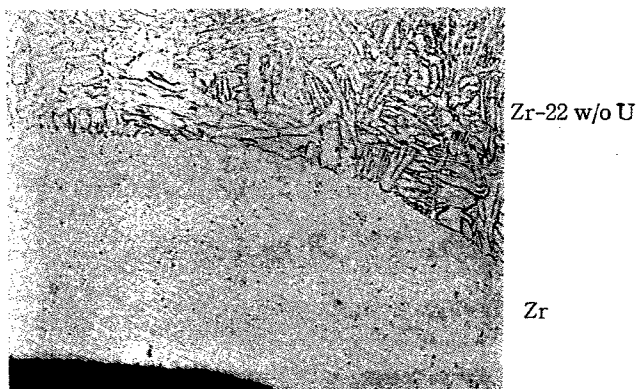
冷間圧延したり, 酸洗 ( $\text{HNO}_3$ -HF や  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF など) したものでは上のような顕微鏡写真にハッキリと接合面の線が見られる。

けば容易におこなわせることができる。

つぎに実際の核燃料について二、三の例を示す。

**ピン型の燃料要素** ガス加圧接着法が最初に研究された燃料要素である。この方法が他の押出などの方法にくらべてすぐれている点は、被覆材も燃料棒も被覆をおこなう前に十分の検査ができることで、燃料棒は被覆をおこなう前に仕上寸法にしておくことができる。また接着をおこなう材料が類似の fabrication の性質をもっていなくても非常に精度よく寸法を調節できる。

ピン型の燃料要素は Zr-22% U の心に Zr を被覆したものである。この Zr-U 合金の心を目的の寸法にし、電弧溶接で Zr の end plug をくっつけ、表面を清浄にし、Zr の管の中に挿入する。ついでこれを真空中に引き、溶接によって封をし、He の約 200 psi の圧力で加圧接着をおこなう。1,550°F で 24 時間から 36 時間で良好な接合が得られる。顕微鏡組織をしらべるとこの条件で約 0.002in の拡散層ができていることがわかった。また、0.010in の Zr の被覆の表面に U は出ていないことが分析によって明らかになった。典型的な接合面の様子は第 17 図に示す。接着の時間を短縮



×125

第 17 図 Zr-22% U にガス加圧接着法 (1,550°F, 2,200 psi, 36 時間) で Zr を被覆したピン型の燃料の試片の曲げ試験をおこなったものの断面 [788]

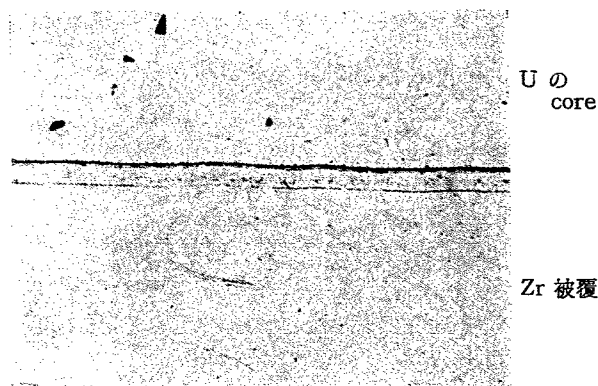


×250

第 18 図 U-10% Mo にガス加圧接着法 (1,525°F, 10,000 psi, 2 時間) で Zr を被覆したもの [788]

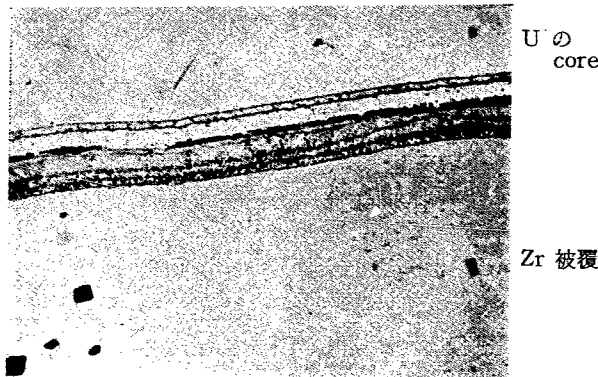
するためにはガスの圧力を上げればよいことは明らかである。Zr で被覆した U-10% Mo の心の pin-type の燃料は 1,525°F で、10,000 psi の He ガスの圧力で、2 時間から 4 時間で良好な接合が得られた。この様子は第 18 図に示したが、生じた拡散層は比較的狭いことがわかる。

**U 燃料** 金属ウランに Zr をガス加圧接着法で被覆するさいに、U を電解研磨したり Ni メッキしたりする。電解研磨した U の場合、接着の条件は 1,200°F, 10,000 psi で 6 時間、温度も 1,350°F に上げると時間



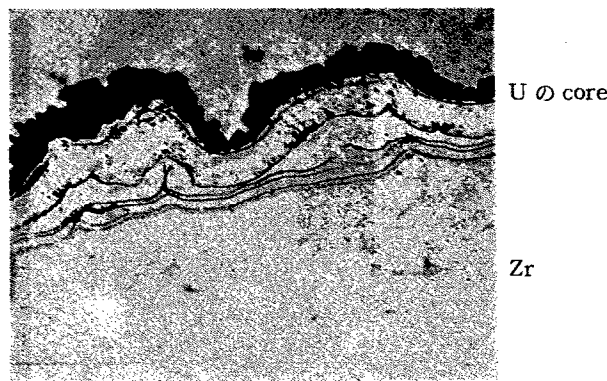
×250

第 19 図 電解研磨した U にガス加圧接着法 (1,200°F, 10,000 psi, 6 時間) で Zr を被覆したもの [788]



×250

第 20 図 電解研磨した U にガス加圧接着法 (1,350°F, 10,000 psi, 4 時間) で Zr を被覆したもの [788]



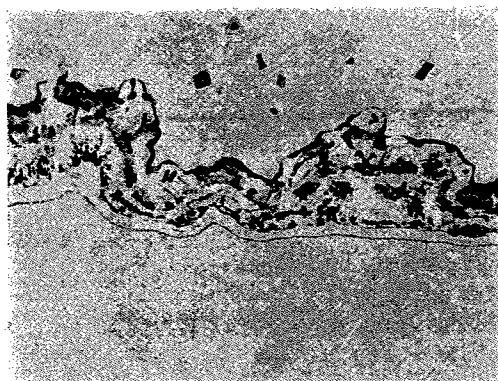
×250

第 21 図 Ni メッキした U にガス加圧接着法 (1,000°F, 10,500 psi, 6 時間) で Zr を被覆したもの [788]

は4時間でよい。NiメッキしたUの場合は $\alpha$ -相では1,200°F, 10,000 psiで6時間, $\beta$ -相にすると1,350°F, 10,000 psiで $\frac{1}{2}$ 時間で良好な接合が得られる。

接合性は顕微鏡組織、引きき試験、サーマルサイクル、引張試験などで検査される。上の条件でガス加圧接着をおこなったものの顕微鏡組織を第19, 20, 21, 22図に示す。

平板のサブアセンブリー 平板の燃料要素をサブアセンブリーにまとめるのにロウづけや溶接による方法が用いられているが経済的な見地からはこれを一回の操作でできることが望ましい。ガス加圧接着法は、

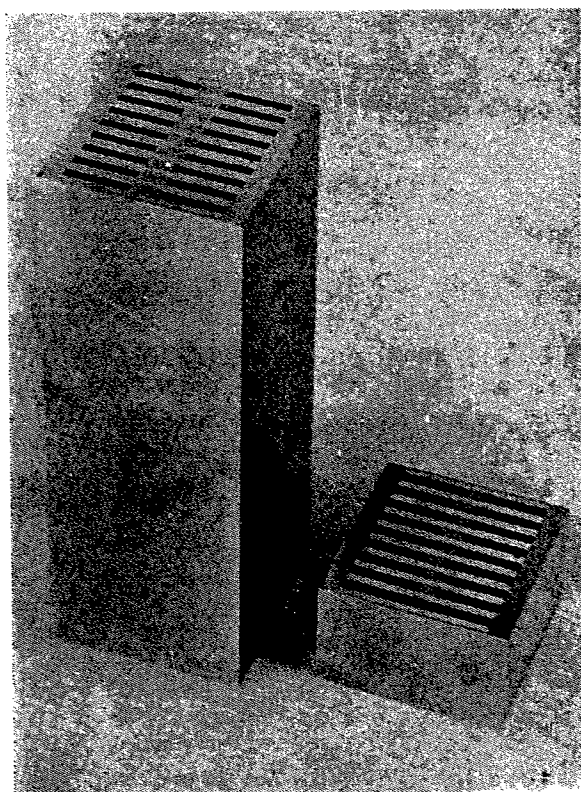


Uのcore

Zr

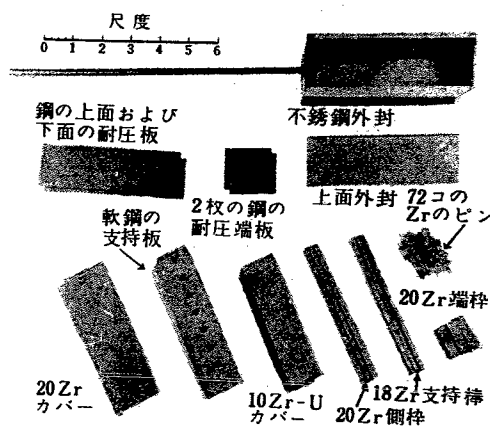
×250

第22図 NiメッキしたUにガス加圧接着法(1,350°F, 10,000 psi,  $\frac{1}{2}$ 時間)でZrを被覆したもの [788]

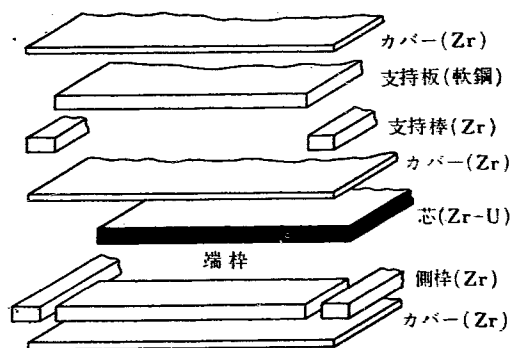


第25図 ガス加圧接着法をおこなった平板のアセンブリ U-Zr をジルカロイ-2 で被覆したもの。条件は1,550°F, 10,000 psi, 5時間 [788]

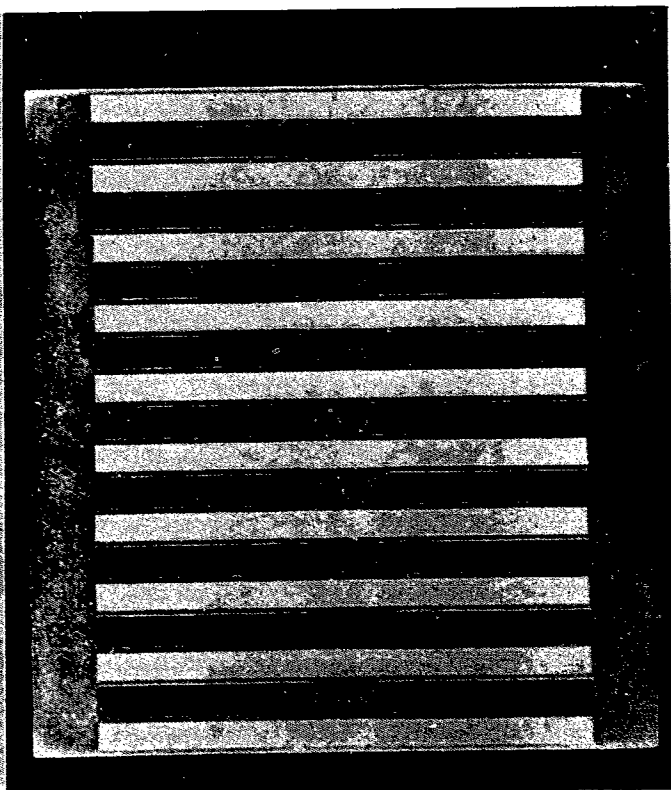
サブアセンブリーの各構成物を仕上寸法に加工して



第23図 Zrで被覆したZr-Uの燃料板のサブアセンブリの構成要素 [788]



第24図 加圧接着法の構成要素 [788]

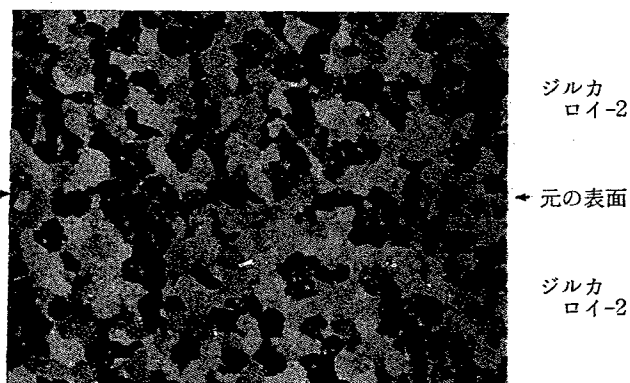


第26図 第25図の横断面 [788]

おき、耐圧容器に入れ、圧力をかけるという1回の操作によって接着をおこなうことができるのである。

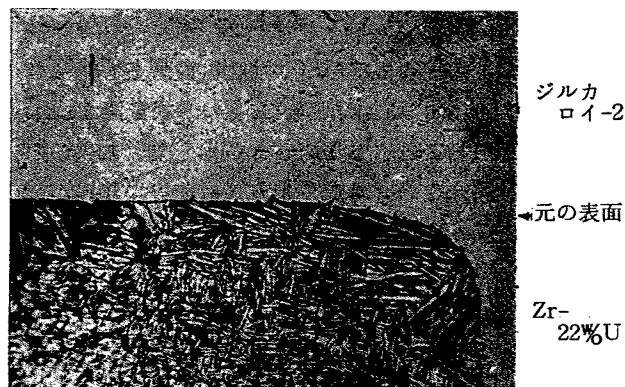
1例として Zr-U を Zr で被覆した燃料要素をサブアセンブリーにまとめる場合について述べる。サブアセンブリーの構成要素は第 23 図に示すようなものであるが、これらは機械仕上をし、脱脂したものを薄い不銹鋼で包んだものである(第 24 図)。軟鋼は各燃料

要素間にすき間をつくるために入れたもので、加圧接着をおこなった後は酸につけて溶かし去る。第 23 図に示したように支持用の Zr のピンが使われているが、これは軟鋼とともに隣り合った燃料板の間を支えるために便宜上使ったものである。ガス加圧接着は  $1,500^{\circ}\text{F}$ 、 $10,000\text{ psi}$  で5時間かかっておこなわれる。その後不銹鋼の容器はとりはずされる。接着がおこなわれたア



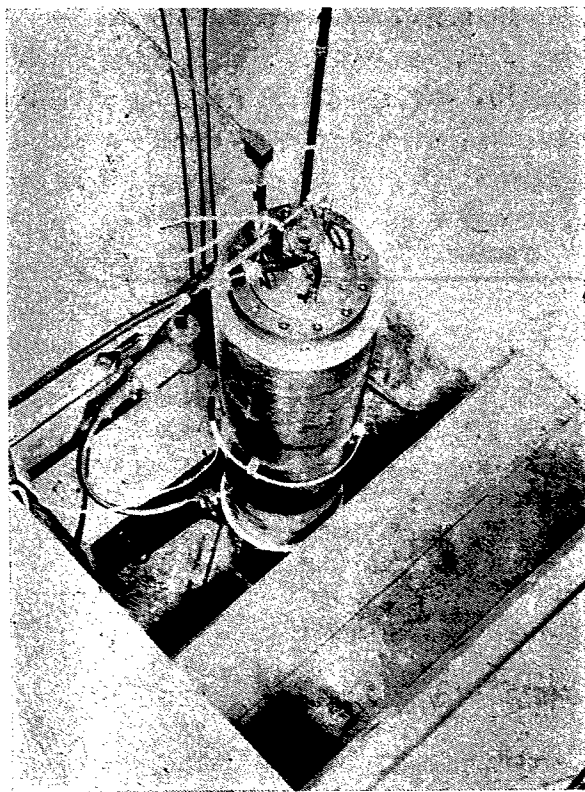
×125 偏光

第 27 図 典型的なジルカロイ-ジルカロイ接着 (接着の条件は  $1,550^{\circ}\text{F}$ 、 $10,000\text{ psi}$ 、5時間) [788]

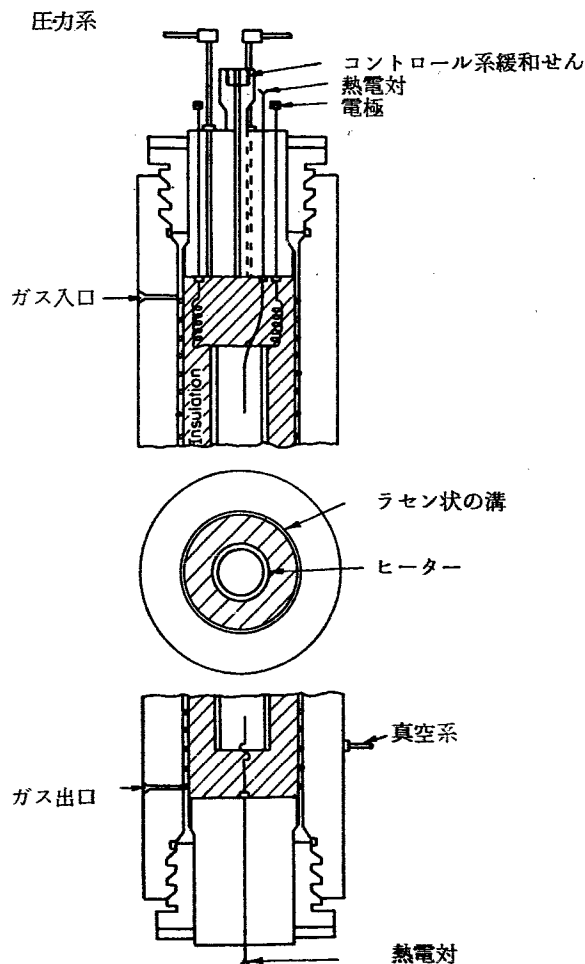


×250

第 28 図 Zr-22%U に Zr を加圧接着した典型的な断面 (接着の条件は  $1,500^{\circ}\text{F}$ 、 $10,000\text{ psi}$ 、5時間) [788]



第 29 図 外径 9 in の高圧用オートクレーブ [788]



第 30 図 高圧用オートクレーブの断面図 [788]

ッセンブリーは第25図と第26図に示した。ガス加圧接着をおこなったアッセンブリーは破壊検査や高温高圧水中での腐食試験によって検査される。接着をおこなったものの典型的な例を第27図と第28図に示す。この方法でおこなったものは他の方法によるものに比べて高温高圧水中での耐食性は変らない。寸法の control は  $\pm 0.001$  in 以内でできる。

最後にガス加圧接着法の装置についてちょっと述べておく。不銹鋼製のオートクレーブが用いられるが、その大きさの1例をあげれば 61 in の長さで内径 9 in, 外径 13.63 in のものがある。その外観を第29図、断面を第30図に示す。He ガスが加圧接着に用いられるが、これはこのガスが他のガスに比べて比熱が大きく、熱伝導度がよいからである。

#### 4.2 Coextrusion cladding

この方法は心と被覆を別々に作って被覆する方法にくらべて、手数が省けること、被覆した燃料棒の両端をふさぐ手間がかからないこと、薄く被覆できること、被覆したあとで熱処理ができることなどの利点がある。この反面、歩留りが悪いこと、使用済の燃料の再処理が困難であることなどの欠点がある。

ここではUおよびU合金の燃料をZrでcoextrusion claddingする場合について2,3の例をあげて述べる。この前に参考のために、燃料および被覆材の押出常数  $K$  を第2表にあげておく。

この表から明らかなようにZrやzircaloyはUやその合金と押出常数はやや違っているが、coextrusionが

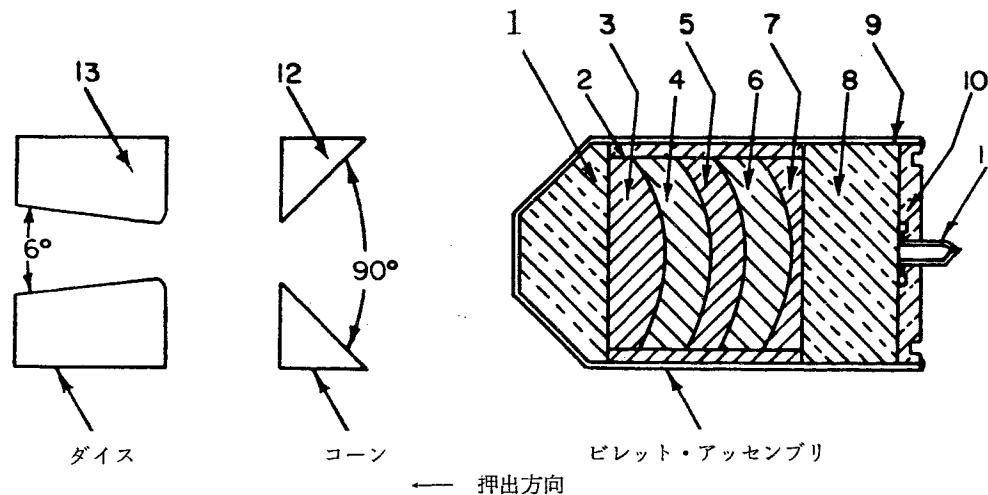
できないほどではない。

UとZrをcoextrusionするには押出温度はUの $\alpha$ -相内での高温が用いられるが、これは $\gamma$ -相では軟らかすぎ、 $\beta$ -相では硬すぎるからである。それで適当な押出温度は640°Cである。この温度でUをZrに接合するのに断面減少は約1/10である。0.630 inの直径のウラン棒にzircaloyを被覆する場合の代表的なビレットの例を第31図にあげておく。

押出ビレットの構成要素の製造その他について簡単に述べる。まずUは接合がうまくゆくためには最大のgrain sizeが約500 $\mu$ でなくてはならない。このために鑄造したUを625°Cで押出したり鍛造したり、また730°Cから水焼入をしたりすることがおこなわれる。こののち形と大きさを整えるために機械切削をおこなう。UとZrのclearanceは0.010 inが適当である。切削したUは有機溶媒で洗浄し、50%の硝酸溶液で酸洗する。Zircaloyは熱間加工したものが用いられるが、結晶の非対称性を除くために $\beta$ -処理をする必要が起ることもある。切削したのち有機溶媒で洗浄し、48%硝酸、4%のフッ化水素酸、48%水の溶液で酸洗をする。銅のcontainerはビレットの直径が2 in以下のときは厚さが0.035 in, 2 in以上のときは0.065 inのものが用いられる。Containerの後側についている管からビレット管が400°Cに熱せられるまでcontainer内部を真空に引く。Containerはあらかじめリーク試験をしておくことが望ましい。ビレットの前後にCu-Ni合金が用いられているが、これはジルカロイを節約するためのものであって、押出温度ではジルカロイと押出係数  $K$  が等しい。Zircaloy-Uの接合面の端はこ

第2表 燃料および被覆材の押出常数  $K$   
( $K=P/\ln R$ ,  $P$ : 押出圧,  $R$ : 断面減少比)

|                        | 温度    | $K$    |                       | 温度    | $K$    |
|------------------------|-------|--------|-----------------------|-------|--------|
| U ( $\alpha$ , 0.04%C) | 690°C | 17 tsi | Zr                    | 650°C | 17 tsi |
|                        | 650   | 15     |                       | 760   | 15     |
| U ( $\gamma$ )         | 870   | 3      |                       | 800   | 14.5   |
| U-2% Zr                | 650   | 22     |                       | 850   | 11.5   |
|                        | 705   | 14     | Zircaloy-2            | 650   | 25     |
|                        | 730   | 8      | (Zr-1.5% Sn-0.12%     | 760   | 20     |
| U-5% Zr-1.5 Nb         | 650   | 17     | Fe-0.10% Cr-0.05% Ni) | 870   | 16.5   |
|                        | 705   | 13     | Cu                    | 540   | 15.5   |
|                        | 760   | 10     |                       | 650   | 12.4   |
| U-10% Mo               | 870   | 30     |                       | 760   | 10     |
| U-3.8% Si              | 760   | 28     |                       | 870   | 8      |
|                        | 850   | 23     | Cu-10% Ni             | 540   | 27.5   |
| Th                     | 590   | 17     |                       | 650   | 24.6   |
|                        | 650   | 16     |                       | 760   | 17     |
|                        | 705   | 15     |                       | 870   | 15     |
|                        | 760   | 14.5   |                       |       |        |

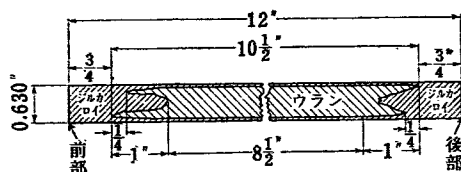


| 番号 | 構成部分   | 材質          | 太さ (in)              | 長さ (in)          | 備考                                          |
|----|--------|-------------|----------------------|------------------|---------------------------------------------|
| 1  | 先端プラグ  | 銅-ニッケル(10%) | 2.860 径<br>(1/4 長)   | 1.180            | 前端平面部 1 in                                  |
| 2  | 被覆     | ジルカロイ       | 2.860 外径<br>2.587 内径 | 2.383            |                                             |
| 3  | 1次シール  | ジルカロイ       | 2.583 径              | 0.375            | この部分の<br>ウランの半径<br>前 2.445 in<br>真 2.155 in |
| 4  | 1次ウラン心 | ウラン         | 2.583 径              | 0.454            |                                             |
| 5  | 2次シール  | ジルカロイ       | 2.583 径              | 0.500            |                                             |
| 6  | 2次ウラン心 | ウラン         | 2.583 径              | 0.454            |                                             |
| 7  | 3次シール  | ジルカロイ       | 3.583 径              | 0.600            |                                             |
| 8  | バリ部分   | 銅-ニッケル(10%) | 2.860 径              | 1 1/4            |                                             |
| 9  | 容器     | 銅           | 3.000 外径<br>2.870 内径 | アッセンブリに<br>合せて切断 | 先端は熱間ヘラ絞りにて加工                               |
| 10 | 終端プラグ  | 銅           | 2.860 径              | 1/4              |                                             |
| 11 | 真空引き口  | 銅           | 1/4 径<br>1/16 厚さ     | 約15              |                                             |
| 12 | コーン    | 軟銅          | 3.030 外径<br>0.750 内径 | 1.140            |                                             |
| 13 | ダイス    | 耐熱鋼         | 3.035 外径<br>0.690 内径 |                  | 硬度 Rc 45-50                                 |

第 31 図 U をジルカロイ-2 で被覆する際のピレットとダイス系  
直径は 3.050 in, 押出比は 1/19.5 [TID-7546, Book 1]

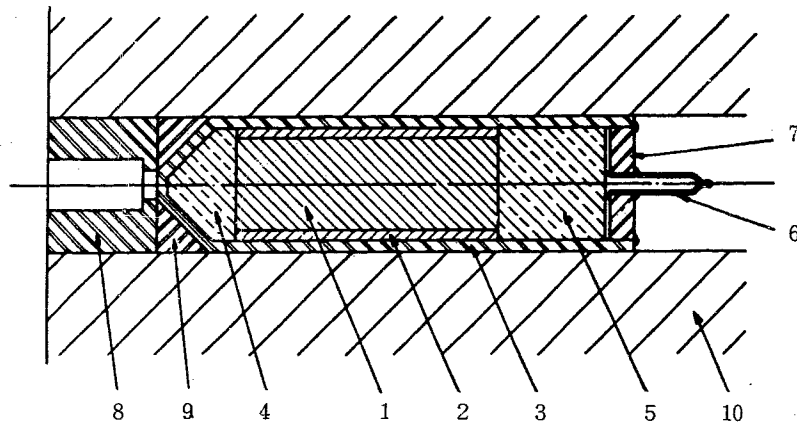
の合金の硬さに影響される。押出したのち container その他のものをとり除くには50%の硝酸が用いられるがこれでは Zr の上にまだ Cu の薄い層が残る。この層を取るためには2~4%のフッ化水素酸を含んだ50%の硝酸溶液中に2分から5分漬ければよい。このようにしてできた燃料棒は第32図に示すようなものである。

Core が U-10% Mo 合金の場合にはこの合金は硬いので、適当な coextrusion の温度は 870°C である。U-



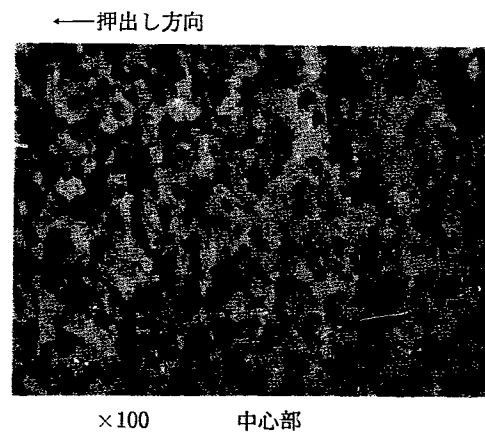
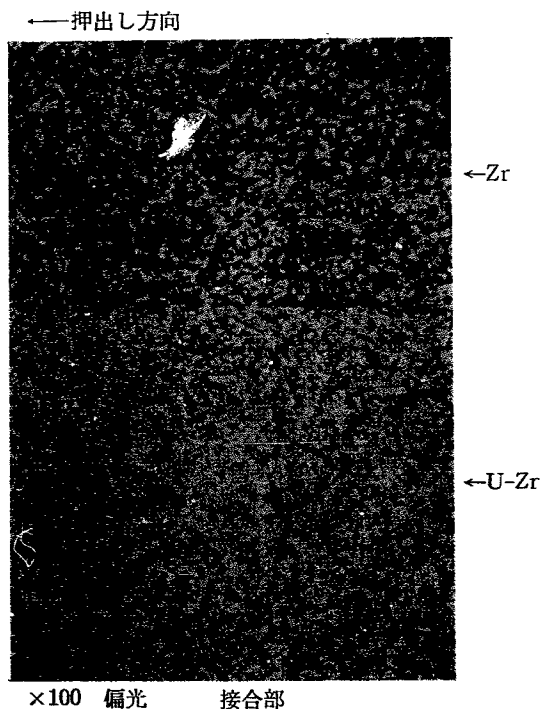
第 32 図 第31図のピレットから coextrusion によって作った棒, ジルカロイ-2 の被覆の厚み 0.030 in, U-core の直径は 0.570 in [TID-7546, Book 1]

10% Mo は真空中で高周波溶解し, 1 in の直径で 10 in の長さの黒鉛ルツボに鑄込む。ついでこのピレットを 0.867 in の直径で 2.312 in の長さに旋盤で切る。また, 2 in の直径, 8 in の長さに鑄造し, これを酸化を防ぐために銅のカンをかぶせて押し, 鑄造組織を壊すこともおこなわれている。切削したピレットをあらかじめ外側をアランダム ( $Al_2O_3$ ) で外装した Zr の管にさしこむ。この Zr の管は内径が 0.869 in, 外径が 0.916 in で, でき上りの被覆の厚さは, 0.004 in になる。つぎに, これにあらかじめ蒸気で酸化しておいた炭素鋼の管をかぶせる。この管の大きさは内径は 0.933 in で外径は 1.063 in であって, Zr の酸化を防ぎ, 押出の際に Zr がダイスにねばりつくのを防ぐためのものである。以下第33図に示すようなピレットの assembly を作るため各種の付属物をつける。第33



| No. | 名 称     | 材 料                        | 大 き さ                                                                          |
|-----|---------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | ビレット    | Cu-17 % Ni                 | 直径 0.867 in, 長さ 2.312 in                                                       |
| 2   | ビレットの被覆 | Zr                         | 外径 0.916 in, 内径 0.869 in                                                       |
| 3   | 酸化した被覆  | 軟鋼                         | 外径 $1\frac{1}{16}$ in, 肉厚 0.065 in                                             |
| 4   | 先端プラグ   | Cu-17 % Ni                 | 直径 0.920 in, 長さ $\frac{1}{4}$ in,<br>直径 $\frac{1}{4}$ in の平坦部まで $45^\circ$ の勾配 |
| 5   | 切断するプラグ | Cu-17 % Ni                 | 直径 0.920 in, 長さ 1 in                                                           |
| 6   | 真空引口    | 軟鋼                         | 外径 $\frac{1}{4}$ in, 肉厚 $\frac{1}{16}$ in                                      |
| 7   | 終端プラグ   | 軟鋼                         | 直径 0.920 in, 厚さ $\frac{1}{4}$ in                                               |
| 8   | ダイス     | 高速度鋼 18-4-1<br>硬度 Rc 45-50 | 外径 $1\frac{1}{16}$ in, 内径 0.250 in<br>口厚 $\frac{1}{8}$ in, 長さ 1 in             |
| 9   | コーン     | 不銹鋼 304                    | 直径 $1\frac{1}{16}$ in, 角度 $90^\circ$ , 口の直径 $\frac{5}{16}$ in                  |
| 10  | ライナー    | 鋼                          | 内径 1.100 in, 長さ 11 in                                                          |

第 33 図 ビレットのアセンブリ [792]



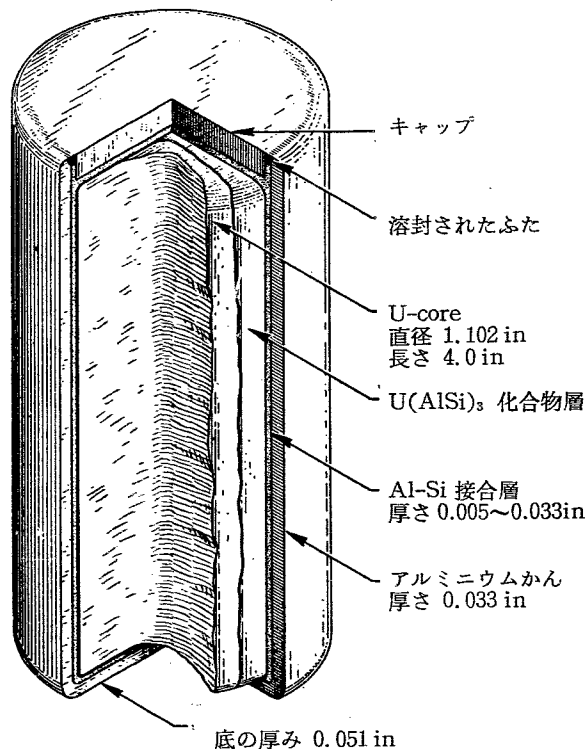
第 34 図 U-Zr を Zr で coextrusion cladding したものの [TID-7546, Book 1]

図のような assembly ができると evacuation tube (これは溶接によってつける) から圧力が  $1\mu\text{Hg}$  になるまで引く。こうして、1.10 in の liner, 0.050 in の die で  $870^\circ\text{C}$  で coextrusion をおこなう。押出速度は

60 in/min で、圧力は 80~85 トンで潤滑剤に "Aquad-ay" を用いる。断面減少率は 94% である。鋼などの付加物は希硝酸で溶かすとき上りの寸法は 0.225 in の直径となる。押出棒の前 3 in と後 12 in を切取って除

く、coextrude した棒を3回に分けて51% コールド・スウェーピングをして、適当な長さに切り、端にキャップをかぶせて燃料棒として使用する。

Coextrusion によって被覆した棒は容器を取除いたあとの表面状況は良好で、このままでも使用できるが、より滑らかな表面を得るためや、より正確な寸法精度を得るために、上に述べたように冷間加工をおこなうことがある。冷間加工によって接合性がそこなわれることはない。また、熱処理によっても接合性はそこなわれない。したがって、coextrusion cladding をおこなったのちに放射線に対する寸法安定性を増すために熱処理をおこなうことも可能である。100°Cから500°Cの間で数百回サーマルサイクルをおこなっても接合面に変化が起らなかったことも報告されている。U-Zr に Zr を coextrusion cladding したものの顕微鏡写真の例を第34図に示しておく。



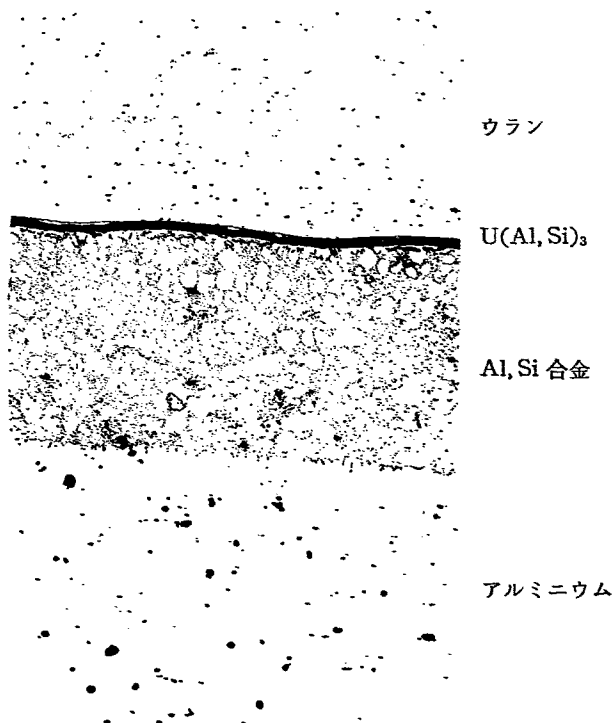
第35図 被覆した燃料棒 [TID-7546, Book 1]

#### 4.3 その他の被覆方法

UをAlで被覆する際に必要なことは、UとAlの間に diffusion barrier の層がなくてはならないこと、UとAlが金属組織学的に強く連続的に接合していること、被覆材とキャップの間がしっかりふさがっていることなどである。これらの問題を考慮した一つの被覆の方法として flux  $\alpha$ -キャンニングの方法がある。これは diffusion barrier として  $U(Al, Si)_3$  の薄い(約0.0005 in)の層を作らせるもので、この層の外側に0.005 in から

0.020 in の Al-Si の熱伝導層ができるものである。このようにして被覆した燃料棒は第35図に示す。

Al のキャンは深絞りで作り、キャップは板から切り出す。Uは $\alpha$ -ロールしたものを、脱ガスし $\beta$ -焼入をしたのち所定の長さに切る。Al, Uともに接合面を脱脂、酸洗し、乾燥する。このあと Al は4時間、U は2時間以内にキャンニングをしなくてはならない。Al には外側に機械的な強度と Al-Si におかされるのを防ぐために鋼の管をかぶせる。実際のキャンニングをおこなうには3個の molten-metal bath が使われる。第1の bath は Al-Si (11.2 から 11.5% Si を含む) 合金の層の下に鉛の層のあるもの (590°~615°C) で、上に flux を浮かべる。Pb の中に U を 35 秒つけ、かくはんしながら5秒間 Al-Si の層を通す。これは表面についた Pb を取除き、U の Al 中への拡散を防ぐ Al-Si の層を U の表面につくるためである。第2の bath の成分は第3の bath と同様 Al-11.2~11.5% Si で温度  $595 \pm 5^\circ\text{C}$  で U を 3 秒間かくはんしながらつける。これは第3の bath の汚れを少なくするためである。第3の bath は canning bath で温度は  $593 \pm 3^\circ\text{C}$  に保つ。この bath に鋼をかぶせた Al 管を  $\frac{1}{2}$  in つけ 45 秒保って予熱する。ついで 40 秒間 bath に全体をつける。U を最大 2 秒間 bath につけ、Al 管と U の両方を取り出し、U を Al 管にさし込みながら徐々に bath につける。キャッ



第36図 U core と Al 被覆写真 [TID-7546, Book 1]

プは20秒この bath に入れて予熱し、Al-Si をこすり取って、今度は2秒間つける。ついで押えて、ねじるようにしながらUの先にキャップをとりつける。

表面についた Al-Si を除き、水冷し、冷えたのち鋼の管をとり去る。キャップは厚さを 0.060 in にし余分なものは切取る。キャップはアルゴンアーク溶接をし、溶接後は水焼入をする。Uとキャンの間の様子は第36図に示したようになっている。

この燃料は 50% 硝酸で etch する肉眼検査、90 から 135 psi の高温蒸気でのオートクレーブによる検査のほかに、超音波、渦電流、ラジオグラフや磁気を使った非破壊検査がおこなわれる。

このほか、平板状のUに Al を被覆するのに extrusion cladding の方法がおこなわれている。この方法はUそのものを用いるよりUの上に Ni メッキをしたほうがよいようである。できた燃料は超音波で検査しても接合面には欠陥が認められなかった。また熱伝導も良好である。

U に Mg を被覆する一つの方法としてフランスでは、押出したのち圧縮をすることがおこなわれている。

#### 4.4 溶 接

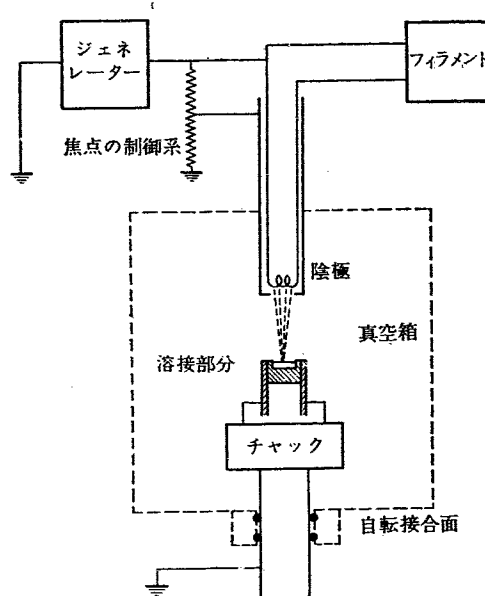
溶接の問題のみを取り扱った論文は、automatic welding of fuel elements[1161]だけで、他に[791]、[44]などの論文が一部この問題について述べている。

燃料製造の際、溶接は非常に重要であるが、溶接部の備えるべき条件は、完全に tight であること、機械的な強度のあること、耐食性のあることなどである。

核燃料の溶接に用いられる方法はアルゴンアーク溶接と新しく発表された電子照射溶接 (electronic bombardment welding) がある。

アルゴンアーク溶接は今までの方法とほとんど変わらず、調節の必要から全部 automatic な装置になっているにすぎない。Mg, Al および不銹鋼は従来の方法でよいが、U や Zr のように酸化しやすい金属の場合には torch と溶接部を完全にアルゴンガスでおおう必要がある。それ以外は従来の方法と同様である。Zr の例をあげると、酸素や窒素に溶接部が汚されないために十分注意なくてはならない。装置をセットするとチェンバーを  $10^{-4}$  mmHg まで真空中に引いて、高純度のアルゴンガスをつめる。そして溶接する部分を冷やす。このようにすれば良好な溶接ができる。

電子照射溶接は第 37 図で明らかなように、高真空 ( $10^{-5}$  mmHg) 中で溶接部に電子線を当ててその運動エ

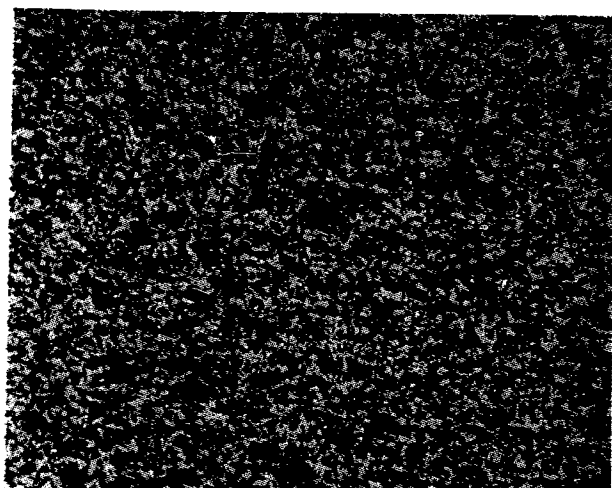


第 37 図 電子照射溶接の説明図 [1161]

ネルギーを熱に変えることによって溶接をおこなうものである。加速電圧、加熱電流、電子線を照射する面積、溶接の速度を変えることによって、いろいろな厚さのもの、融点の違ったものが溶接できる。vacuum chamber は  $10^{-3}$  mmHg 以下の真空度ではイオン化の恐れがあるので、 $10^{-4}$  mmHg 以下では溶接はおこなわれない。空気を高純度のアルゴンガスで置換して真空中に引けば、不純物の量が、置換しない場合の 1/40 にもなるので、ガスに汚染されやすい金属の溶接には非常に魅力ある方法である。

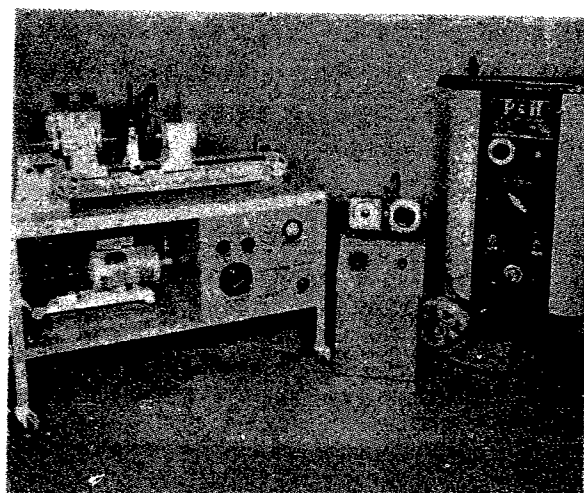
Zr やジルカロイは管、厚板、ハク、容器などいろいろな型、厚さのものの溶接がこの方法でできる。溶接部はきれいで、その周囲に変化はない。Zr 板とジルカロイ板をつき合わせ溶接したものの曲げ試験によると溶接部は完全に延性であることがわかった。このことは硬度試験によっても示されている。このような延性は溶接のとき融けた金属が窒素や酸素によって汚染されていないことを示している。溶接部を顕微鏡検査すると溶融した部分は内側も外側も完全に一様である。またふくれ (blister)、穴 (crater)、割れ (crack) もない。溶接部の結晶は溶融 Zr の acicular structure を示している。溶接前の約 0.01 mm の結晶粒は溶接後 0.05 から 0.1 mm になる (第 38 図参照)。

熱電流または加圧電圧を加えることで電子線の収斂の広さを変えることができる。このようにして困難な溶接もできるようになる。7 cm から 15 cm の厚さの不銹鋼管でも溶接ができる。この場合電子線の照射面

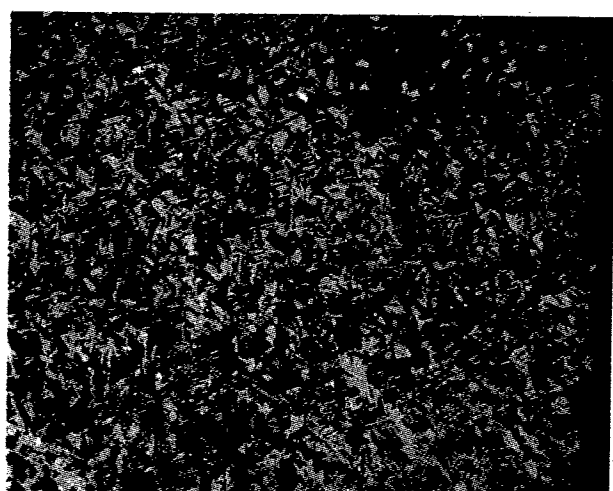


溶接前

×60



第 39 図 不活性ガス タングステンアーク溶接機 [791]

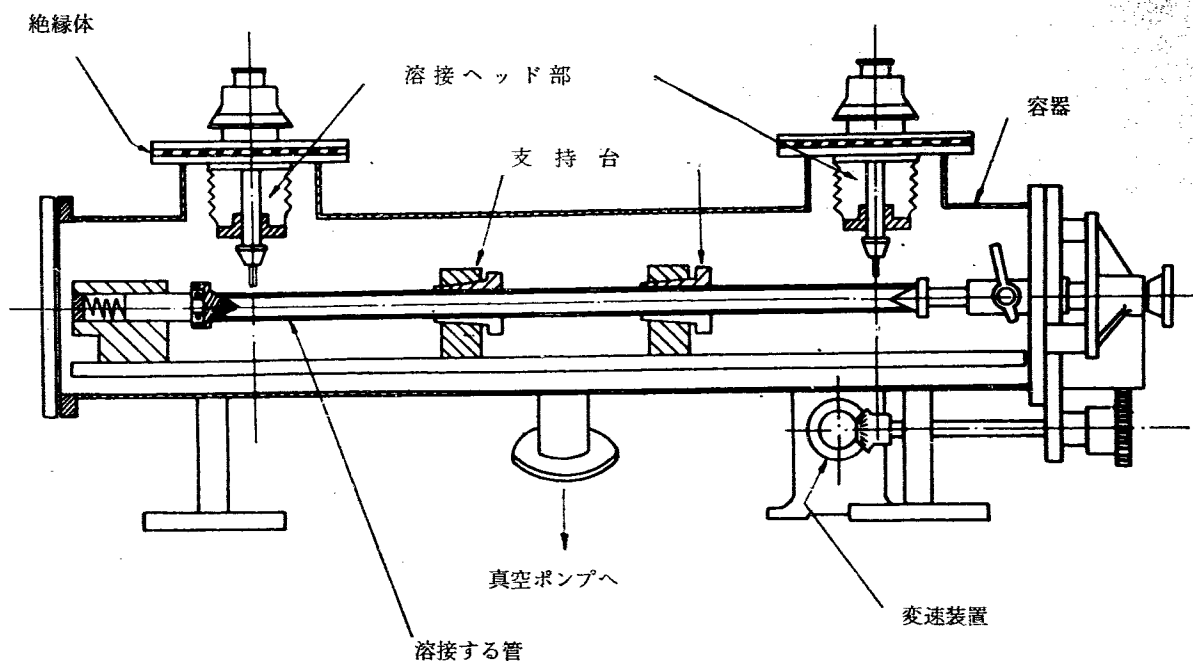


溶接後

×60

第 38 図 2 枚の Zr 板を電子照射で溶解したもの  
顕微鏡写真 [1161]

第 40 図 不活性ガス、氙気のアルゴンアーク溶接機 [1161]



第 41 図 アルゴンアーク管溶接機の断面図 [44]

積は  $1\text{mm}^2$  以下である。管にカップ型のセンを入れて溶接するような場合には、小さい部分に電子線を集めることによって深く溶接できるが、この場合、まず深く溶接し、つぎに広い spot を当てて溶接部の形をととのえるというように二段にわけて溶接する。この例としては、U の棒に  $1\text{mm}$  の厚さの Al を被覆して、 $2\text{mm}$  の厚さのセンをつけるのであるが、電子照射溶接ではアルゴンアークによる方法の2倍の深さに溶接できる。それで、溶接部もきれいで、tightness もよいので He リーク試験でもずっとよい結果を示して

いる。

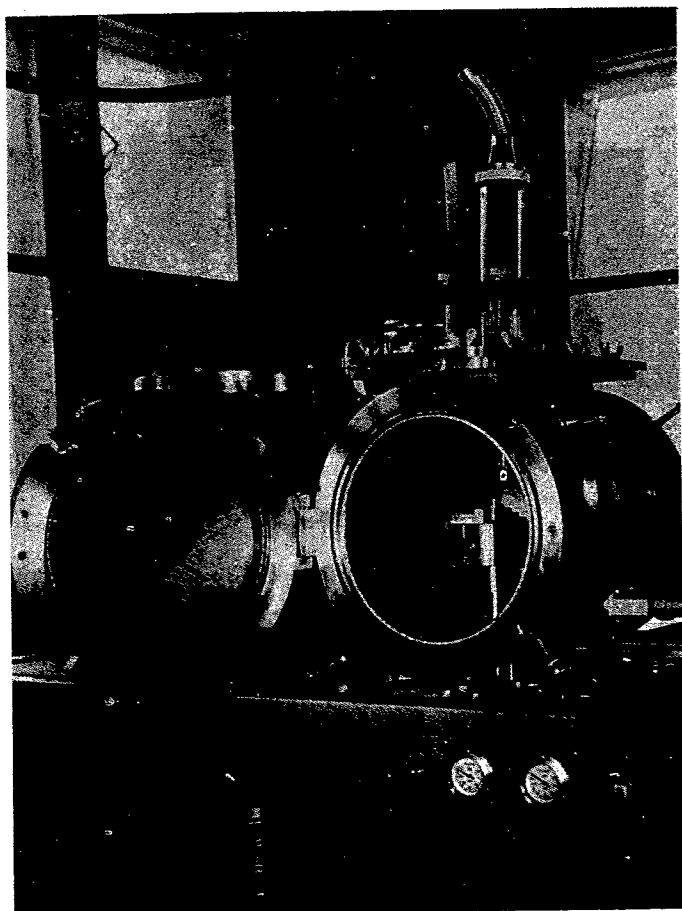
W, Mo, Ta は問題なく溶接できる。

Be は電子線の照射面積を広くし、溶接直後に焼なましするとよい結果が得られる。

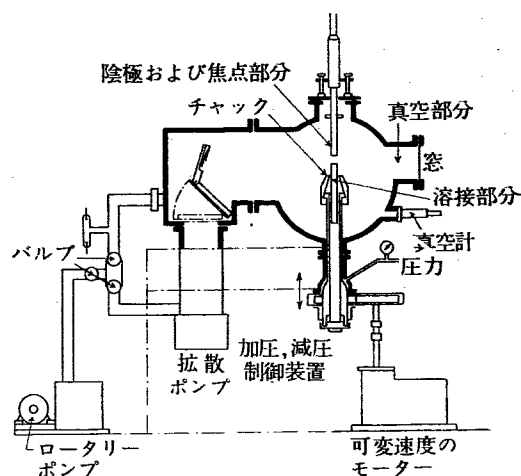
蒸気圧の高い金属はイオン化する可能性があるので電子溶接をおこなうのに限界があるが、このような金属である Mg の場合には、陽極にパルス電流を流し、focus の移動速度を規則的にし、溶接の spot を重ねることによって、アークを使わなくても溶接ができる。

最後に溶接機の2, 3の写真や図をあげておく。

(第39~43図)



第42図 電子照射溶接機 [1161]



第43図 電子照射溶接機の断面図 [1161]

## 文 献

### 第2回ジュネーブ会議報文

- [44] C. J. TURNER, L. R. WILLIAMS: The Manufacture of Fuel Elements for the Dounreay Fast Reactor.
- [48] H. L. RITZ: The Polyzonal Spiral Fuel Element.
- [240] E. BOEMER *et al.*: The Manufacture of Internally Cooled Pressurized-tube Elements of Metallic

### Uranium by a Zone Melting Process.

- [317] F. BUTLER, *et al.*: Development of Manufacturing Techniques for the Calder Hall Fuel Element.
- [538] L. BURRIES, *et al.*: Developments in Melt Refining of Reactor Fuels.
- [602] H. E. THAYER: The Newest United States

Uranium Processing Plant.

- [785] B. R. HAYWARD, *et al.*: Thorium-Uranium Fuel Elements for SRE.
- [787] TURBULL, *et al.*: Manufacture of the Seed Fuel Elements for PWR.
- [788] S. J. PAPROCKI, E. S. HODGE, C. B. BOYER: Preparation of Reactor Components by a Gas-Pressure Bonding Technique.
- [790] R. E. MACHEREY, *et al.*: Fabrication of the Uranium Base Fuel Plates and Assemblies for the Experimental Boiling Water Reactor.
- [791] R. A. NOLAND, *et al.*: The Manufacture of EBR-I, Mark III Fuel and Blanket Rods.
- [792] W. N. MCDANIEL, *et al.*: Development of Core Elements for the Enrico Fermi Power Reactor.
- [1157] J. A. STOHR, *et al.*: The Fuel Elements in Pressurized Gas Reactors.
- [1161] J. BRIOLA: Automatic Welding of Fuel Elements.
- [1433] J. A. FELLOWS, *et al.*: Production Forming of Natural Uranium Metal.
- [1889] F. L. CUTBERT, *et al.*: Production of Low Enrichment Fuel Element Cores.
- [1926] K. KASSCHAU: Design and Operation of the APPRI.
- [2053] P. I. CHRISTENKO, *et al.*: Rod Fuel Element for Gas-Cooled Heavy-Water Power Reactor.
- その他
- 1) F. H. SPEDDING, H. A. WILHELM, W. H. KEELER, CT-2712 (1945).
  - 2) H. A. WILHELM (Ames Laboratory, Iowa State College): The 1st Geneva Conf. P/817 (1955).
  - 3) JOHN A. FELLOWS and H. J. SCHAFFER: *Nuclear Metallurgy*, **4**, 67 (1957).
  - 4) *Ibid.*
  - 5) G. S. HANKS, J. M. TAUB, D. T. DOLL: *Nuclear Metallurgy*, **4**, 73, 95 (1957).
  - 6) H. A. SALLER, J. R. KEELER, L. J. CUDDY: BMI-1084 (1956).
  - 7) R. M. MAYFIELD, H. H. CHISWICK: ANL-5296 (1956).
  - 8) H. A. SALLER, J. R. KEELER, R. J. DONLEY: BMI-800 (1952).
  - 9) L. S. LEVINSON, W. C. GRIBBLE, J. M. TAUB, D. T. DOLL: LA-1244 (1951).
  - 10) "Reactor Handbook," Materials: U.S.A.E.C. (1955).
  - 11) J. A. FELLOWS: Baomb Reduction, Forging and Extrusion of Uranium and Uranium Alloys, Fuel Elements Conference, Paris, Session 11, Nov. 18-23 (1957).
  - 12) F. L. CUTHBERT: Casting and Fabrication of Natural Uranium, Fuel Elements Conference, Paris, Session 11, Nov. 18-23 (1957).
  - 13) J. A. FELLOWS, *et al.*: TID-7526 (1956).
  - 14) R. T. HUNTOON, *et al.*: TID-7526 (Part 3) (1956).
  - 15) P. D. WRIGHT, *et al.*: TID-7526 (Part 2b) (1956).
  - 16) J. E. CUNNINGHAM, R. E. ADAMS: TID-7546 Book 1, p. 102 (1957).
  - 17) A. J. MOORADIAN: *Ibid.*, p. 120.
  - 18) A. R. KAUFMANN, *et al.*: *Ibid.*, p. 157.
  - 19) C. RINGOT: *Ibid.*, p. 182.

# セラミック燃料の性質

## 1. 概

## 説

原子炉の燃料、またはその親物質として、セラミックを使用することは、原子力開発の初期から興味もたれていたが、その製造技術の発展につれ、 $\text{UO}_2$  セラミックは、原子炉燃料として、非常に有望なものであることが確実となった。動力用原子炉としての、PWR, BWR などでは、ジルカロイまたはステンレス鋼で被覆した  $\text{UO}_2$  焼結体を燃料として使用している。 $\text{UO}_2$  セラミックを燃料とした場合、金属ウランのような激しい照射損傷がなく、融点が高く、相変態がないため高温での使用に耐えるので、動力炉として炉の運転温度を高くすることができる。反面、金属ウランに比し、熱伝導度が低いことが主要な欠点である。

$\text{UO}_2$  のほかに、他のウラン化合物、UC,  $\text{UC}_2$ , USi などはまだ十分な研究がなされておらず、燃料として広く使用されるかどうかは今後の研究にまつ所が多い。

酸化トリウムは、 $\text{UO}_2$  に比し問題点は少ないようであるが、増殖炉そのものがまだ初期の段階であるので、今後の発展に期待するところが大きい。

燃料サイクルの面から、Pu を使用するようになれば、酸化プルトニウムも重要なものとなるであろうが、これも今後の研究にまつところが大きい。

酸化ウランは、 $\text{UO}_4$  から  $\text{UO}_2$  までの間の、ウラン・酸素の比率が種々の割合の酸化物がある。このうち、常温において存在することがふくから知られているものは、 $\text{UO}_4$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  および  $\text{UO}_2$  である。このほか、 $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_5\text{O}_{13}$  などの存在が、ほぼ確認されている。これ以外にも、 $\text{U}_3\text{O}_7$ ,  $\text{U}_6\text{O}_{17}$  などの存在を主張したものもある。 $\text{UO}_2$  は  $\text{CaF}_2$  型の面心立方格子であるが、粉末は空气中で常温でも酸化し、 $\text{U}_3\text{O}_8$  側に移行する。高温 ( $1,200\sim 1,400^\circ\text{C}$  以上) では  $\text{UO}_2$  は安定である。したがって  $\text{UO}_2$  焼結体は、ウランと酸素の比率がづねに問題であり、化学量論的な  $\text{UO}_2$  と、酸素を余分を持つ非化学量論的な  $\text{UO}_{2+x}$  とでは性質 (特に熱的な性質) が非常に違っている。色は茶褐色、赤褐色などで、製造方法、粒度、O/U 比などによって変化する。

$\text{UO}_2$  の融点は、 $2,760\sim 2,880^\circ\text{C}$  で、格子常数から計算した理論上の密度は  $10.97\text{ g/cm}^3$  であり、実際の焼結体の密度は、最高が理論密度の  $97\sim 98\%$  であり、 $2\sim 3\%$  の気孔 (pore) を持っている。酸素の比率が高くなると、格子常数はわずかに減少し、実際の密度も高くなる傾向がある。

$\text{UO}_2$  焼結体の熱伝導率は、 $100^\circ\text{C}$  で  $24\sim 25\times 10^{-3}\text{ cal/}^\circ\text{C}\cdot\text{cm}\cdot\text{sec}$  であるが、温度の上昇とともに急激に低下して、 $500^\circ\text{C}$  で  $8\sim 15\times 10^{-3}$ ,  $1,000^\circ\text{C}$  で  $5\sim 9\times 10^{-3}$ ,  $1,500^\circ\text{C}$  で  $4\sim 7\times 10^{-3}$  となる。この値は、気孔度が大で、酸素比率の高いほど小さくなる。熱膨張係数は  $27\sim 400^\circ\text{C}$  で、 $9.2\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , 比熱は  $0\sim 200^\circ\text{C}$  で  $0.065\text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C}$  である。

$\text{UO}_2$  は機械的には普通のセラミック材料同様、きわめてもろいもので、引張り、曲げ試験をおこなっても、伸びや変形はほとんどおこさない。弾性率は、常温で約  $18,000\text{ kg/mm}^2$  で、温度の上昇とともに小さくなり、 $800^\circ\text{C}$  で約  $16,000\text{ kg/mm}^2$  となる。酸素の割合が高くなると、この価は非常に小さくなる。破壊強度は  $7\sim 10\text{ kg/mm}^2$  で、温度が高くなると、わずかに上昇する。これは、結晶粒の大きさに影響される。

$\text{UO}_2$  焼結体の表面は、化学的にきわめて安定である。液体ナトリウムおよび水に対しても、酸素さえ存在しなければ安定で、無酸素の水に対してはまず心配はない。 $\text{CO}_2$ , 水蒸気に対しても同様に安定である。酸素に対しても、粉末の場合のような急激な反応はおこさず、 $300^\circ\text{C}$  で  $0.3\text{ mg/cm}^2/\text{hr}$ ,  $700^\circ\text{C}$  で  $160\text{ mg/cm}^2/\text{hr}$  の酸化増量を示す。

$\text{UO}_2$  焼結体はステンレス鋼、ジルカロイの被覆をおこなって燃料に使用するが、 $\text{UO}_2$  の熱伝導率が低いため、中心部の温度は非常に高くなる。この熱応力と照射のために生ずる crack の問題、分裂生成物のガス、Kr や Xe の放出の問題など、多くの困難な問題がある。実際の原子炉燃料の燃焼率を、どの程度まで上げられるかについての報告は、はっきりしたものがない。

が、5,000 MWD/ton 程度まではまず大丈夫である。Gas Cooled Reactor (AEC, 1958 年) によると、10,000 MWD/ton では寸法変化はわずかで、25,000 MWD/ton で中心部は融けるが、全体としては形を保持する。いずれにしても、 $\text{UO}_2$  が直径方向に crack を生ずることは避けられず、このため分裂生成ガスの放出などを考慮に入れた燃料要素を設計するならば、10,000 MWD/ton を最大燃焼率とすることは容易である。

分散型燃料としては、母体として、ステンレス鋼を使用したものの製造方法が発表されており、酸化物を母体としたものでは  $\text{BeO}$  中に分散させたものが有望である。しかし、これらの性質の詳しいことはわからない。

UC (C が 4.8 %) は、理論密度 13.63 の面心立方格子で、融点は  $2,250^\circ\text{C}$  以上、焼結またはアーク溶解により成形される。機械的にはもろいが強さは  $\text{UO}_2$  より高い。熱伝導率は高く  $0.08 \sim 0.05 \text{ cal}/^\circ\text{C} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}$  ( $60 \sim 265^\circ\text{C}$ )、熱膨張率は  $10.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  ( $0 \sim 100^\circ\text{C}$ ) 比熱は  $0.05 \text{ cal}/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$  である。温度上昇による熱伝導率

の低下は  $\text{UO}_2$  よりはるかに少ない。

化学的には、空気とは金属ウランと同じくらい反応し、水ともよく反応する。また Ni の電気メッキが可能であり、その他の金属ともよく結合する。

UC の炭素量の低いもの、すなわち、UC-U サーメットは、ウランの粒のまわりを UC が囲んだ金属組織を示す。

酸化プルトニウムは、 $\text{PuO}_2$  と  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  の型があり、 $\text{PuO}_2$  は  $\text{UO}_2$  と同じく面心立方格子で、格子常数は  $5.384 \text{ \AA}$  である。概算密度は  $11.7 \text{ g}/\text{cm}^3$  となる。 $\text{UO}_2$  とは全率固溶体を作り、この固溶体を燃料サイクルに使用する試みがある。 $\text{PuO}_2$  は  $\text{UO}_2$  同様、非化学量論的に過剰の酸素をもち、 $\text{PuO}_{2.09}$  まで変化するが、 $\text{UO}_2$  ほど酸素に対し不安定ではないようである。 $\text{PuO}_2$  を還元性ふん囲気で加熱すると  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  となる。これは、 $\text{PuO}_2$  と同じ結晶構造で、格子常数が 2 倍の  $\alpha$  相と、六方晶系の  $\beta$  相がある。その他の性質についての詳しいことはわからない。

## 2. 酸化ウランセラミックの製造方法<sup>1,2,3)</sup>

原料は鉍石精練の中間過程のイエローケーキまたはウラン濃縮工場より出る  $\text{UF}_6$  を使用する。

イエローケーキは、通常の方法で精製して高純度の硝酸ウランルとする。これをステンレス鋼製の容器中で約  $260^\circ\text{C}$  の温度で熱分解して  $\text{UO}_3$  にする。これを連続振動式還元炉中で、 $760^\circ\text{C}$  でアンモニア分解ガスにより、 $\text{UO}_2$  に還元する。これが PWR 型燃料製造の最初にとられた方法であるが、この方法によるものはそのままでは焼結性が悪く、さらにボールミルなどで機械的に表面を活性化する必要があるので、いろいろな化学的方法が研究され、より焼結性のすぐれた  $\text{UO}_2$  粉末の製造方法が考えられている。つぎの  $\text{UF}_6$  の工程にのべる重ウラン酸アンモニウムの沈殿より作る方法もその一例である。

$\text{UF}_6$  からの製造工程は、 $100^\circ\text{C}$  以上に加熱し窒素でうすめたガス状にし、加水分解してフッ化ウランルを作り、 $\text{NH}_4\text{OH}$  と反応させて重ウラン酸アンモニウムの沈殿を作る。これをろ過して  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  で乾燥し、ついで熱分解して  $\text{U}_3\text{O}_8$  とし、さらにアンモニア分解ガスにより還元して  $\text{UO}_2$  にする。 $\text{UO}_2$  焼結体の物理的性質をよくするためには、重ウラン酸アンモニウム

を作るさいの沈殿条件が重要である。

焼結性のよい  $\text{UO}_2$  は次の特性をもったものである。

1. bulk density が低い。
2. packed density が低い。
3. 結晶粒の大きさが  $1 \mu$  よりずっと小さい。
4.  $1 \mu$  以上の硬い凝集粒が少ない。
5.  $100^\circ\text{C}$  で容易に酸化する。
6. 冷間加圧成形したとき、比較的低い密度 ( $6 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) である。

$\text{UO}_2$  粉末は、冷間圧縮成形-水素中焼結により目的の形のセラミックとするのが普通である。このほかに、冷間成形を slip cast による方法、スージング、押出しによる方法なども研究されている。また、冷間成形-焼結の工程を hot press により同時におこなう方法もあり、焼結も水素中でなく水蒸気中でおこなうことも検討されている。

Cold press は WC で内張りしたダイスを用い、 $30 \text{ kg}/\text{mm}^2$  以上の圧力でおこなう。このさい、粉末の流動性をよくし、冷間で接合するため、種々の lubricant, binder をあらかじめ  $\text{UO}_2$  粉末に混合しておく。これには Methocel, Sterotex, PVA などを重量にして 1% 以

下使用する。これらの有機材料は、焼結のさいに適度の速さの温度上昇または 700~800°C の予備加熱により除去する。

焼結は 1,400~1,800°C で数時間加熱しておこなう。焼結の温度が高い方が密度が高くなることは事実であるが、粉末の前処理条件、性質などにより、いかに高い温度で焼結しても高い密度のものを得られないこともあり、場合によっては 1,600°C ぐらいで最高の密度を示し、それ以上焼結温度を高くしても密度は高くないこともある。水蒸気中での焼結も、1,400°C 以下の温度域で水素を使用すれば、非常に有効である<sup>4)</sup>。UO<sub>2</sub> は 1,200°C 以下では不安定で酸化しやすいので、この温度域では還元性雰囲気を使用しなければならない。

焼結した UO<sub>2</sub> は centerless grinder により所要の寸法に仕上げる。WC 系の工具により切削することも可能であるといわれている。このようにして、きわめて寸法精度の高い UO<sub>2</sub> ペレットを製造し、被覆をして燃料要素に作り上げる。第1表に UO<sub>2</sub> ペレットの製造工程の概要をまとめて示す。

第1表 UO<sub>2</sub> ペレットの製造工程<sup>5)</sup>

精製重ウラン酸アンモニウム

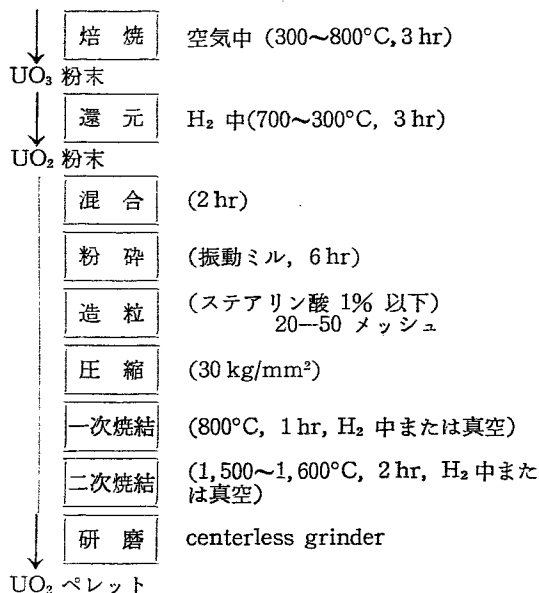
Fe..... 1,000 ppm

B..... 0.5 "

Cu..... 0.1 "

Pb..... 0.1 "

Si..... 50 "



### 3. 酸化ウラン粉末の性質

U の酸化物は、U が 4 価から 8 価までの種々の形があり、UO<sub>4</sub>, UO<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>2</sub> などはその存在が広く知られている。しかし、これらはすべて O と U の比が、上の分子式に示される数に正確に一致することは珍しく、普通この数よりはずれた O/U の比率を示し、非化学量論的 (non-stoichiometric) な酸化物と呼ばれる。

UO<sub>4</sub> は実際には UO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O の形で存在し、過酸化ウランと呼ばれ、結晶を作るが、製造工程にあらわれることもなく、実用上、その性質について問題となることもない。

UO<sub>3</sub> については、今回のジュネーブ会議で H. R. HOEKSTRA *et al.* [1548] の論文がある。UO<sub>3</sub> は一般に O/U 比が 3 より小さくなる傾向があり、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> とは全率固溶体を作る。UO<sub>3</sub> は、非晶質のものと、種々の結晶系をもったものがある。その相違は製造方法によるが、それらの結晶構造については不明な点が多い。第2表に各相の色と製造方法を示す。本表に示したものは一例にすぎず、この他にも、U<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (六方晶系,  $a=3.85$  kX,  $c=4.16$  kX, 第2表の I 相に類似, または斜方晶系,  $a=12.98$  kX,  $b=10.70$  kX,  $c=7.49$  kX)

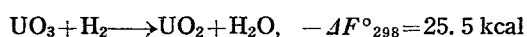
第2表 UO<sub>3</sub> の各相

| 相                     | 色         | 構造                                   | 製造方法                                                                                                                                                     |
|-----------------------|-----------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I (α)                 | オレンジ      | 六方晶系<br>$a=3.963$ kX<br>$c=4.160$ kX | UO <sub>3</sub> (A) 20 気圧 O <sub>2</sub> @ 500°C                                                                                                         |
| II                    | deep red  | ?                                    | UO <sub>3</sub> (A), U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , 30 気圧 O <sub>2</sub> @ 500°C                                                                        |
| III<br>(Mallinckrodt) | 黄         | ?                                    | UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 空气中 500°C に加熱または<br>U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> と 30 気圧の O <sub>2</sub> @ 600~500°C |
| IV                    | brick-red | ?                                    | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> +HNO <sub>3</sub> 蒸気 @ 350~400°C                                                                                           |
| V                     | 黄         | ?                                    | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> +HNO <sub>3</sub> 蒸気 @ 350~400°C                                                                                           |
| 非晶質                   | オレンジ      |                                      | UO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O を空气中 400°C で加熱                                                                                                        |

などの存在が発表されている。一般に加圧した空气中で  $400\sim 600^\circ\text{C}$  で  $\text{UO}_3$  となるようである。その色は実験によりまちまちで、粒度・表面状態によっても変わるものと考えられるが、 $\alpha$  から  $\epsilon$  までの赤外線吸収を調べたデータも、そのおのおのについて明らかな相違が認められ、まだ解決されない点も多い。

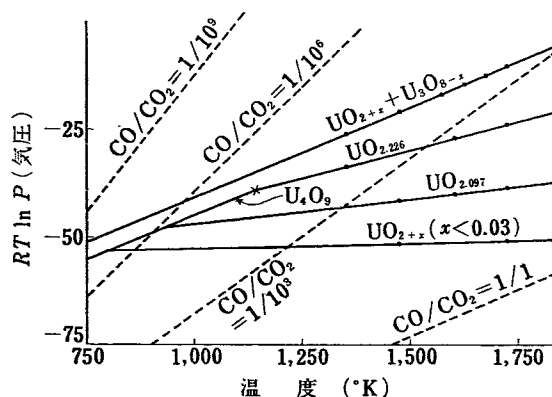
$\text{U}_3\text{O}_8$  は斜方晶で、O が不足した化合物として存在することが多く、 $\text{UO}_2$  からほぼ連続的に O 量が増加して各種の相を作る。 $\text{U}_3\text{O}_8$  の結晶構造については、斜方晶系 ( $a=3.97\text{ kX}$ ,  $b=6.71\text{ kX}$ ,  $c=4.14\text{ kX}$ ), 六方晶系 (two hexagonal prisms) ( $a'=3.93\text{ kX}$ ,  $c=4.14\text{ kX}$ ,  $a''=3.86\text{ kX}$ ) ( $400^\circ\text{C}$  以上で安定), 三方晶系 ( $a=6.801\pm 0.001\text{ kX}$ ,  $c=4.128\pm 0.001\text{ kX}$ ) ( $400^\circ\text{C}$  以上で安定) などの論文がある。B. CHODURA and J. MALY [2099] は、X 線 (DEBYE 法) により詳細な検討をおこなっている。その結果、単斜晶系と斜方晶系が共存していると主張している。そのパラメーターは、単斜晶系は  $a=11.91\text{ kX}$ ,  $b=6.71\text{ kX}$ ,  $c=8.27\text{ kX}$ ,  $\gamma=89^\circ$  斜方晶系は  $a=11.91\text{ kX}$ ,  $b=6.71\text{ kX}$ ,  $c=8.27\text{ kX}$  で単斜晶系とすると  $\gamma=91^\circ$  となる\*。また別の方法によって作成した試料についても、全く同様のパラメーターを報告している。これらの結晶構造を見ると、格子の各原子の間には相当の空間が存在し、これが  $\text{U}_3\text{O}_8$  結晶に双晶の発生を促進する要素となる。

$\text{UO}_2$  は、一般に  $\text{UO}_3$  または  $\text{U}_3\text{O}_8$  を水素によって還元することにより得られるが、その際の自由エネルギーは B. BEL and Y. CARTERET [1165] によれば



である。

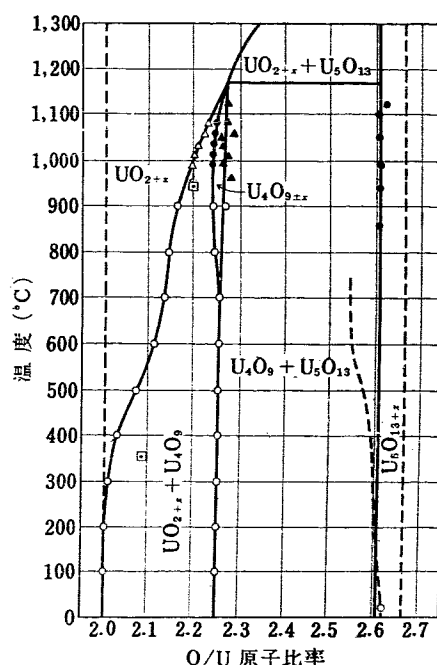
$\text{UO}_2$  の最も重要な性質は、容易に酸化することである。しかし、これは  $950^\circ\text{C}$  以上では安定である。



第1図  $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$  および  $\text{CO-CO}_2$  の平衡酸素圧

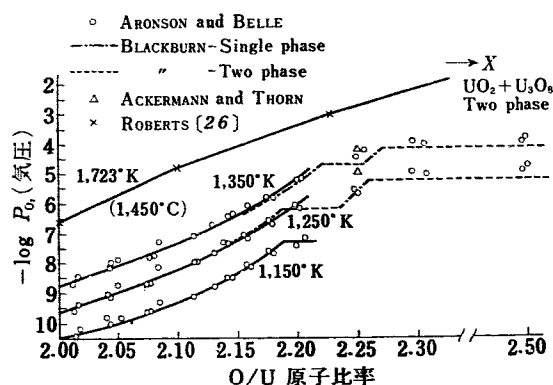
$\text{UO}_2$  は立方晶で、 $\text{U}_4\text{O}_9$  が  $\text{U}_3\text{O}_8$  との間に存在して擬立方晶 (または立方晶) であるといわれている。これらの結晶構造、酸素が  $\text{UO}_2$  より過剰に入った際の格子常数の変化については、今回のジュネーブ会議では発表がないが、従来多くの論文が出されている。 $\text{U}_4\text{O}_9$  は高温では存在しているはっきりした証拠はない。 $\text{UO}_2$  は  $1,077^\circ\text{C}$  では  $\text{UO}_{2.28}$  まで、 $1,400^\circ\text{C}$  では  $\text{UO}_{2.34}$  までは同じ結晶として酸素を余分にとる。第1図に  $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8\text{-O}_2$  の平衡図を示し、あわせて  $\text{CO-CO}_2\text{-O}_2$  の平衡図を点線で示して、のちに述べる  $\text{CO}_2$  ガス冷却の場合の酸化の問題の資料とする。

BELLE [2404] は  $\text{UO}_2\text{-U}_5\text{O}_{13}$  の平衡状態図を報告し



第2図  $\text{UO}_2\text{-U}_5\text{O}_{13}$  は平衡状態図 [2404]

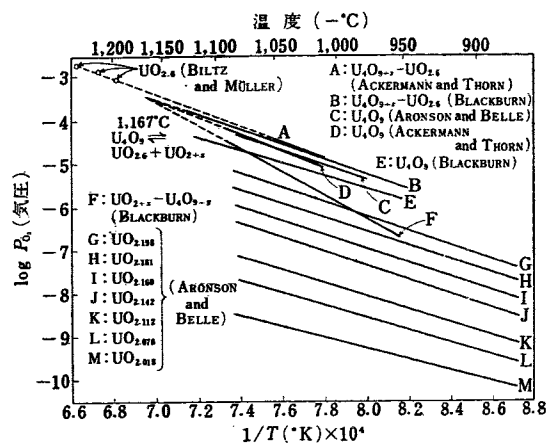
△●▲ BLACKBURN  
○ GROUVOLD  
■ ARONSON



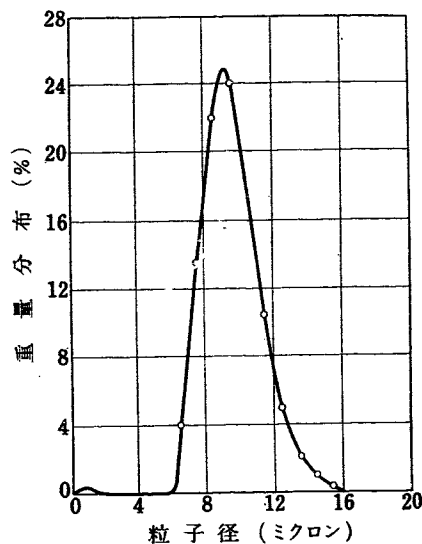
第3図  $\text{UO}_{2+x}$  に平衡酸素圧 [2404]

\* この斜方晶系と単斜晶系は、原文の原子配置図を見るとほとんど同じで、重ねて見ることによってわずかな変位があることがわかる。

ている(第2図)。これによると、 $U_4O_9$  は  $1,200^\circ\text{C}$  以上では存在せず、前述の ROBERTS *et al.* の報告と一致している。同じく BELLE がまとめた  $UO_{2+x}$  の酸素



第4図 各酸化ウランの温度に対する平衡酸素圧 [2404]



第5図 スラリー用  $UO_2$  の粒度分布 [552]

第3表 各国の  $UO_2$  の分析値 (ppm)

| (国名)<br>(文献)<br>(測定試料<br>の状態) | USA                   | カナダ        | USSR                    | オランダ  |     | スウェーデン |      |
|-------------------------------|-----------------------|------------|-------------------------|-------|-----|--------|------|
|                               | [6]                   | [192]      | [2193]                  | [552] |     | [182]  |      |
|                               | MCWのADU<br>よりの $UO_2$ | NPD用<br>燃料 | $Al_2O_3$ 等との<br>状態図研究用 | スラリー用 |     | 動力炉用   |      |
|                               |                       |            |                         | 処理前   | 処理後 | 処理前    | 処理後  |
| C                             |                       | 175        |                         |       |     | <100   | <100 |
| F                             | 100~300               | 150        |                         |       |     |        |      |
| Cu                            | 10                    | 10         |                         |       |     | <3     | <3   |
| Cr                            | 30                    | 15         | 10                      | 2     | 9   | <3     | ~10  |
| Fe                            | 60                    | 130        | 5                       | 8     | 17  | ~8     | ~40  |
| Ni                            | 70                    | (含 Co) 70  | —                       |       |     | <3     | <3   |
| B                             | 0.2                   | 0.2        |                         |       |     | 0.11   | 0.15 |
| Cd                            |                       | 0.2        |                         |       |     | <1     | <1   |
| Si                            | 50                    | 45         | 30                      | >30   | >50 |        |      |
| Ag                            | 0.1                   | 0.5        |                         |       |     |        |      |
| Mn                            |                       | 1.0        | 3                       | 2     | 5   | <3     | <3   |
| Mo                            |                       | 1.0        |                         | 2     | 0.4 |        |      |
| P                             |                       | 10         |                         |       |     | <30    | <30  |
| Th                            |                       | 10         |                         |       |     |        |      |
| Ga                            |                       | 0.05       |                         |       |     |        |      |
| Yb                            |                       | 0.2        |                         |       |     |        |      |
| Dy                            |                       | 0.1        |                         |       |     |        |      |
| Sn                            | 1                     |            |                         |       |     | <3     | <3   |
| Pb                            | 2                     |            |                         |       |     | <10    | <10  |
| Al                            |                       |            | 10                      | 75    | 22  |        |      |
| Na                            |                       |            | 100                     | 21    | 19  | <100   | <100 |
| Li                            |                       |            |                         |       |     | —      | —    |
| Co                            |                       |            |                         |       |     | <3     | <3   |
| V                             |                       |            |                         |       |     | <3     | <3   |
| Tl                            |                       |            |                         |       |     | 0      | 0    |
| Ca                            |                       |            | 3                       |       |     | <100   | <100 |
| Ba                            |                       |            |                         |       |     | low    | low  |
| Mg                            |                       |            | 1,000                   | >40   | 8   | <3     | ~25  |
| Sb                            |                       |            |                         | 4     | 10  |        |      |
| Be                            |                       |            | 1                       |       |     |        |      |

との平衡に関するデータを第3図、第4図に示す。

UO<sub>2</sub> 粉末は常温でも表面が 40 Å ぐらいまで酸化して UO<sub>2.25</sub> となる。130°C 以上となると拡散率にたがって酸化が進行する。MURRAY[26]によれば、粒の大きさが 1 μ の UO<sub>2</sub> 粉末を常温で1カ月空气中に放置すると UO<sub>2.02</sub> まで酸化し、0.1 μ の粉末は急速に発熱反応をおこし、一部 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> となる。

粒度・表面状態が、焼結により UO<sub>2</sub> ペレットを製造する際の重要な因子となることについては前に述べた。

スラリーとして原子炉燃料に使用する UO<sub>2</sub> 粉末は、

焼結体製造に使用するように 1 μ 以下の細かいものでなく 10 μ 前後のあらいものが必要である。このためには重ウラン酸アンモニウムを、硝酸ウラニルから沈殿させる時に、特に大きな沈殿物を得るようにくふうし、それをそのまま還元し、焼結して、表面のなめらかな球状の UO<sub>2</sub> 粉末を作る。この方法によってできた UO<sub>2</sub> 粉末の粒度分布を第5図に示す。

各文献にあらわれた UO<sub>2</sub> の不純物の分析値をまとめて第3表に示した。文献により使用目的、分析の段階（原料か製品か）が異なるので、かならずしも比較することはできないが、参考とはなるであろう。

## 4. 酸化ウラン焼結体の性質

UO<sub>2</sub> の性質については、その製造方法と関連して多くの論文が発表されている。とくに、密度、気孔度、結晶粒度、気孔の形状などについては、製造方法と密接な関係があり、製造条件の研究のためにも各試作品のこれらの性質を究明することが必要である。それゆえ、これらの性質は製造条件の細部について論ずるときの重要な問題となるものであり、ここでは、UO<sub>2</sub> の基本的な性質をあきらかにすることを目的とし、細部にわたる点については詳述することを避ける。以下順をおって、種々の性質について述べるが、今回のジュネーブ会議のほかに全般的な参考資料として NICHOLS の論文<sup>7)</sup>を参照した。

### 4.1 融 点

UO<sub>2</sub> の融点は、古くは 2,176°C との低い値も発表されているが、最近では、MCW の格子常数 5.472 ± 0.005 Å の UO<sub>2</sub> で測定した WISNYL *et al.* の 2,760 ± 30°C および ENLERT の 2,880 ± 50°C が発表されている。

### 4.2 密 度

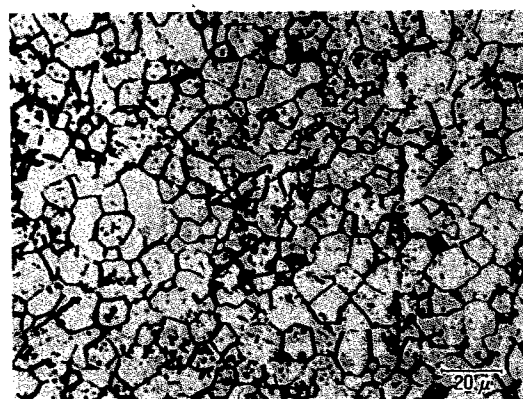
理論密度（格子常数から計算した値）は 10.97 g/cm<sup>3</sup> であるが、実際の焼結体の密度は最も高いものでその 98% 程度、原子炉燃料としては 93~95% のものを使用している。中性子経済の点からは少しでも密度の高いものが有利であるが、製造コスト、炉内での crack などのためにこの程度の密度のものを使用しているようである。密度は、UO<sub>2</sub> 製造上の最も重大な問題であって、焼結前の粉末の処理、粒度、加圧力、焼結温度、

時間、ふん囲気などとの関連について多くの研究がなされている。

### 4.3 結晶構造および組織

UO<sub>2</sub> の結晶構造は CaF<sub>2</sub> 型の面心立方格子で、化学量論的な UO<sub>2</sub> の 25°C での格子常数は 5.4682 Å<sup>8)</sup> ~ 5.4704 Å<sup>9)</sup> である。酸素比率が上ると、UO<sub>2.20</sub> で 5.4462 Å UO<sub>2.25</sub> で 5.4411 Å と減少する<sup>9)</sup>といわれている。

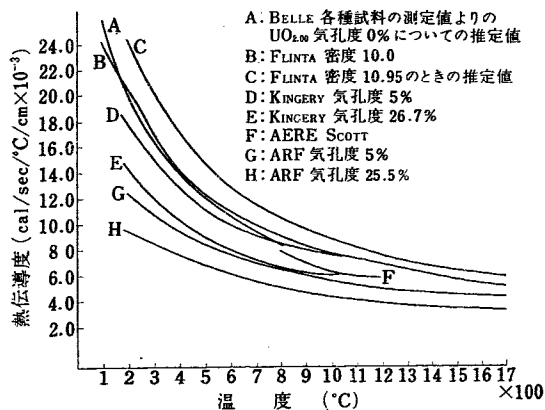
組織は製造方法によってきまり、ここで断片的にふれるだけでは単なる参考にとどまるが、金属と同様の polishing→etching の方法によって結晶粒度をあらわした写真があるので第6図に示す。



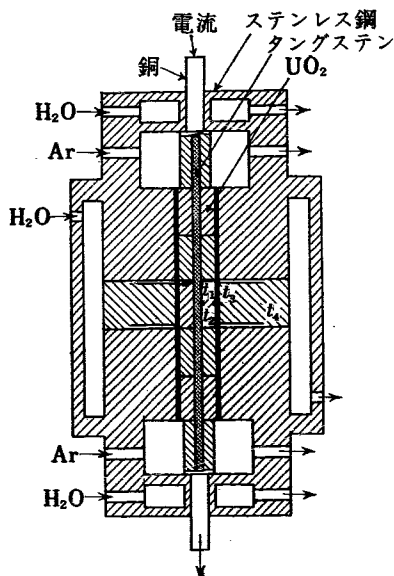
第6図 UO<sub>2</sub> ペレットの顕微鏡組織  
1,500°C 水蒸気焼結、冷却は水素ガス中 O/U=2.02  
腐食液 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 9+conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1

### 4.4 熱伝導率

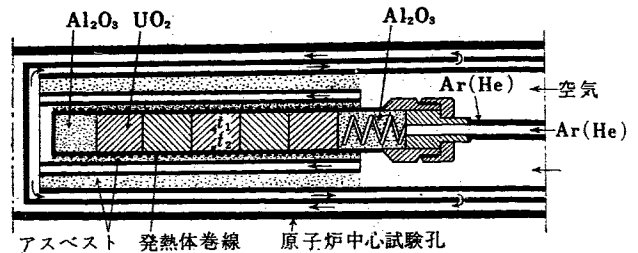
UO<sub>2</sub> の熱伝導率は、その熱膨張率とともに、燃料として使用する際の最も重要な性質である。第7図に各

第7図  $UO_2$  の熱伝導率 [141], [2404]

文献にあらわれた  $UO_2$  の熱伝導率と温度との関係をまとめて示す。図にあきらかなように、温度の上昇とともに熱伝導率は急激に低下して、 $2,000^{\circ}C$  近くでは常温の  $1/10$  程度となる。また、化学量論的な  $UO_2$  が最も伝導率高く、かつ密度の高いほど伝導率が高くなる。BERG *et al.* [141] は、 $UO_2$  の熱伝導を、通常の状態では測定するとともに、ステンレスの管の中での高い熱応力の下や、照射効果を検討するために原子炉内で測定している。第8図に示すように、試料には円筒

第8図  $UO_2$  の高熱応力下での熱伝導率測定装置  
直径方向の温度低下は  $t_1, t_2$  の熱電対で測定し、 $t_3, t_4$  によりこの方向の熱流を決定する。[141]

状の  $UO_2$  ペレットを使用し、中央にタングステンの発熱体を入れ、周囲を厚いステンレス鋼で囲んだのち外側を冷却し、温度測定には Pt-PtRh および W-Mo の熱電対を使用している。原子炉内での測定は、第9図に示すような簡単な装置を横型の実験孔に入れておこなっている。

第9図  $UO_2$  の熱伝導率の inpile test 装置  
熱電対位置  $t_1, t_2$  [141]

$UO_2$  セラミックを燃料に使用するとき、通常は円筒形の  $UO_2$  ペレットをたくさんつなぎ合わせた状態で、外部から被覆を通じて冷却されることになるので、熱伝導度を問題とする場合、円筒体の縦方向（一般にプレス方向）と横方向（一般にプレス方向に直角方向）の熱伝導率の相違が問題となり、できれば後者の真の熱伝導率を知らねばならない。また第6図に見られるように、 $UO_2$  の熱伝導率はきわめて悪く、原子炉内では、ペレットの中心部が容易に  $2,000^{\circ}C$  程度の高温となると想像される。このような高温での熱伝導率を正確に測定しなければ、中心部の温度は予知することができない。以上のように重要な問題であるので、熱伝導率については、ここに比較的多くの資料を得たけれども、製造方法と関連してさらに多くの資料を必要とするであろう。

熱伝導率そのものと関連して重要となることに、 $UO_2$  の原子炉内での安定性の問題がある。中心部が高温となるための熱応力や照射損傷のためにセラミックが割れると、当然その面で熱の伝達がさまたげられ、割れた面より内側の温度が上昇する。

つぎに被覆の外側から冷却するとき、被覆材と  $UO_2$  の熱膨張率の差、および被覆材と  $UO_2$  の各点の温度の相違のため、熱膨張の絶対値が相違し、 $UO_2$  core と被覆とに間隙が生じ、その点で熱の移動がさまたげられる可能性がある。この問題を  $UO_2$  の破損の問題と同時に考えるとさらに複雑となり、熱伝導率の比較的良好な金属ウランを使用して、非常にやわらかいマグノックスのような被覆をした場合と比較し、きわめてやっかいな問題となる。

#### 4.5 熱膨張率・比熱

前述したように、熱膨張率・比熱は熱伝導率となら

第4表  $UO_2$  の熱膨張率<sup>10)</sup>

| 温度 ( $^{\circ}C$ )    | 27-400               | 400-800               | 800-1260              |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 線膨張率 ( $/^{\circ}C$ ) | $9.2 \times 10^{-6}$ | $10.8 \times 10^{-6}$ | $12.9 \times 10^{-6}$ |

第5表  $\text{UO}_2$  の比熱<sup>13)</sup>

| 温度 (°C)      | 0-200 | 0-400 | 0-900 | 0-1,200 |
|--------------|-------|-------|-------|---------|
| 比熱 (cal/g°C) | 0.065 | 0.092 | 0.064 | 0.059   |

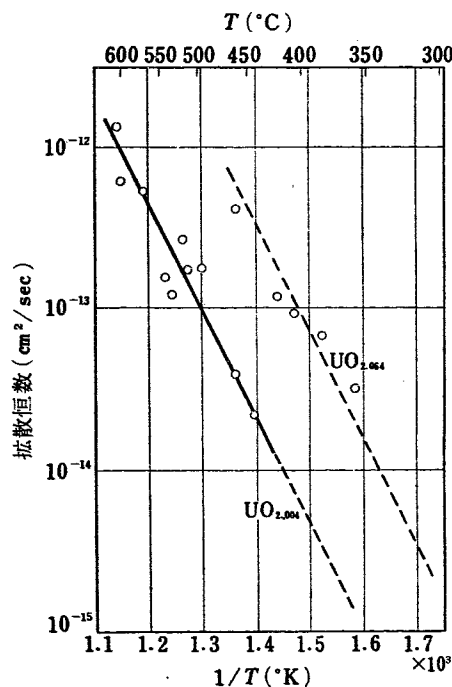
んで、燃料としての重要な性質である。あまり多くの資料はないが、第4表、第5表にそれぞれの概略の値を紹介する。

#### 4.6 拡散

$\text{UO}_2$  中のウランおよび酸素の自己拡散、不活性ガスの拡散については BELLE [2404] が詳細に報告している。

自己拡散の研究には同位元素を使用し、ウランの自己拡散には  $^{235}\text{U}$  を用いて、同位元素量決定には質量分析をおこなっている。詳細を省略して結果だけについて述べると、 $1,410^\circ\text{C}\sim 1,750^\circ\text{C}$  で、拡散係数は  $1.0\times 10^{-13}\text{ cm}^2/\text{sec}\sim 4.3\times 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{sec}$  で、活性化エネルギーは  $90\sim 125\text{ kcal/mol}$  である。

酸素の自己拡散については、 $^{18}\text{O}$  を用いている。拡散係数は第10図に示すように、 $\text{UO}_2$  の O/U 比率によ

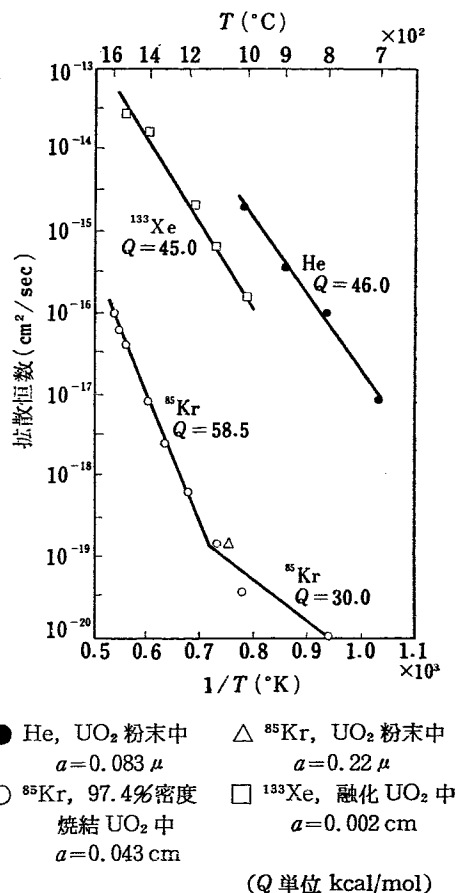
第10図  $\text{UO}_{2,x}$  の酸素自己拡散係数の温度変化 [2404]

り相違がある。 $\text{UO}_{2.004}$  での活性化エネルギーは  $29.7 \pm 2.3\text{ kcal/mol}$  で、拡散係数は温度に対するつぎの関数としてあらわされる。

$$D = 2.6 \times 10^{-5} \exp(-29.700/RT)$$

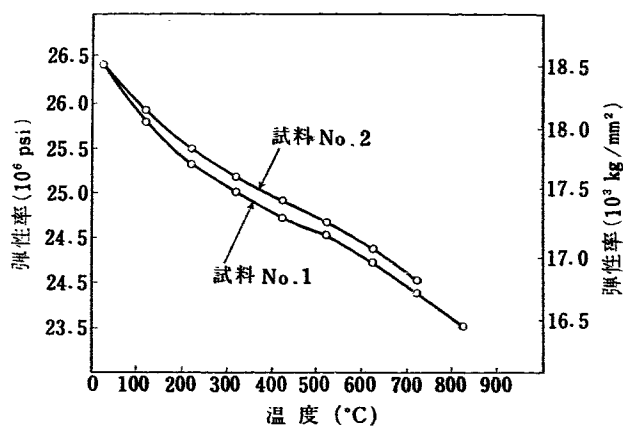
希ガスの拡散については、まず Kr と Xe について、

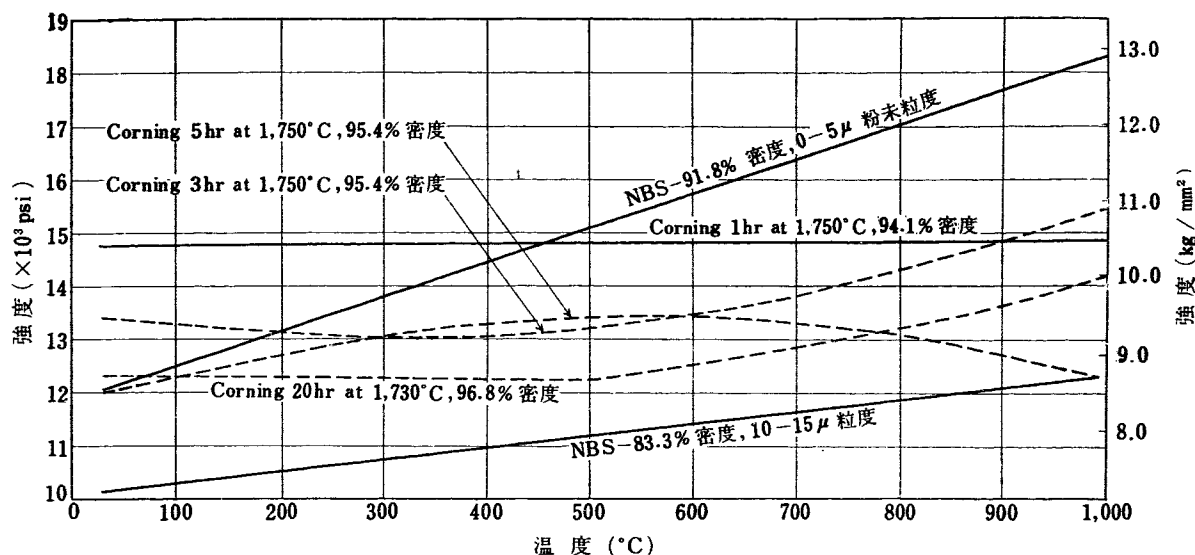
$\text{UO}_2$  の試料を照射し、これの burn up を calorimetric に、または、fission monitor により決定し、これにより  $^{85}\text{Kr} \cdot ^{133}\text{Xe}$  の理論上の発生量を計算する。この試料の一定温度・一定時間後の  $^{85}\text{Kr} \cdot ^{133}\text{Xe}$  の量を測定することによっておこなっている。試料は 97.4% 密度の焼結体・粉末などを用いている。その結果を第11図に示す。

第11図  $\text{UO}_2$  中の希ガスの拡散 [2404]

#### 4.7 機械的性質

弾性率は、 $20^\circ\text{C}$  で  $25 \times 10^6\text{ psi}$  ( $17,500\text{ kg/mm}^2$ ) と

第12図  $\text{UO}_2$  の弾性率 (真空中) [2404]

第13図  $UO_2$  の高温強度 [2404]

の報告<sup>11)</sup>があるが, BELLE [2404] が National Bureau of Standard の測定を紹介している. 試料は重ウラン酸アンモニウムより作った  $UO_2$  を 93% 密度に焼結したもので, その結果を第12図に示す. MURRAY [318] によると, 化学量論的な  $UO_2$  で  $25 \times 10^6 \text{ psi}$  であり, 非化学量論的になると約  $\frac{1}{2}$  となる.

引張り強度を第13図に示す. 図に見られるように二者の測定値が一致して, 測定温度の高いほうが強度も大きいことを示している. また焼結時間が長くなると, 強度が低くなる結果を示している. 強度を焼結温度の関数としてあらわすと, 97% 密度の  $UO_2$  で, 1,550 $^{\circ}C$  に強度の最高点を示し, それ以上の温度の焼結では逆に低下する. これは, 気孔度の減少が逆に強度の低下を示すような印象をあたえるが, この程度に高い密度では pore は一つずつ独立して強度に大きな影響はなく, 結晶粒度の増大が常温の強度に影響するのだと BELLE は説明している.

曲げ強度は, MURRAY [318] によれば, 常温で,  $10 \sim 16 \times 10^3 \text{ psi}$  ( $7 \sim 11 \text{ kg/mm}^2$ ) である. この報告には, 次のような興味深い事実がある.  $UO_{2.14}$  の試料を 800 $\sim$ 1,000 $^{\circ}C$  で, 5,000 psi の曲げ荷重をあたえると, Ar 中ではわずかなたわみを生ずる. (試料 0.12  $\times$  0.7 in, 支点間隔 0.75 in で 800 $^{\circ}C$  で 0.001 in, 1,000 $^{\circ}C$  で 0.004 in) 水素中では, たわみはおおらざ 700 $^{\circ}C$  にて水素中に2時間加熱した試料を Ar 中で試験してもたわみが生じない. すなわち, 試料の内部・表面ともに余分の酸素が存在するとたわみが生ずる. この結果から MURRAY は,  $UO_2$  結晶中の転移が移動することによってクリープがおこると推論できるなら

ば, イオン結晶中の転位の移動をイオンの正負の vacancy によって説明できるのではないかと提案しているが, 詳細については省略する.

#### 4.8 被覆材・冷却材・ガスとの反応

$UO_2$  の表面は非常に安定であり, この点が燃料として最も信頼される面である.

被覆材としてのベリリウム・ステンレス鋼と固体の状態では, 600 $\sim$ 700 $^{\circ}C$  で長時間にわたって何らの変化も生じなかった [318]. ジルカロイとでは, 酸素がジルコニウム中へ拡散し, 中間にきわめてわずかの金属ウランの相ができ, そのウランがジルコニウム中へ拡散する過程をとるが, これがおこるのは 1,100 $^{\circ}F$  (590 $^{\circ}C$ ) 以上であり, 定量的に測定できるまで反応するのは 1,300 $^{\circ}F$  (700 $^{\circ}C$ ) 以上である<sup>12)</sup>.

液体ナトリウムには, 500 $^{\circ}C$  までの試験結果, 化学量論的な  $UO_2$  より酸素比率の高いもののほうがおかされかたが著しい. これは過剰の酸素とナトリウムが反応し, これにより  $UO_2$  の表面がぬらされて, ナトリウムの  $UO_2$  への侵入をさまたげるのであろう.

水とは少なくとも 300 $^{\circ}C$  までは, 水中に酸素が溶けていない限り反応しない [318]. また他の文献<sup>12)</sup>によれば, 水蒸気中で1年経過しても  $UO_2$  には物理的・化学的変化はなかった. 温度を  $UO_2$  の融点近くまで上げて同様である.  $U_3O_8$  はかえって  $UO_2$  に還元される. Westinghouse の製造工程で, 全工程のペレット 166,000 箇所について, 750 $^{\circ}F$   $\cdot$  2,000 psi の蒸気で 20 hr の試験をおこなった結果, 欠陥のあるものは1箇所も検出されなかった.

炭酸ガスとの反応は、第1図に  $\text{UO}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{-O}_2$  の平衡関係を示したが、この図で明らかなように、 $\text{CO}_2$  が純粋であれば  $\text{CO}_2$  の方が酸素蒸気圧が高く、 $\text{UO}_2$  は酸化の傾向があり、 $\text{CO}_2$  中の  $\text{CO}$  比率が高くなると還元傾向がある。しかし、この反応の速さはあまり高くないようで、PEAKALL の実験<sup>13)</sup>によると、第6図のように、500~900°C で金属ウランよりも安定であることを示している。

酸素に対しても、粉末の場合とことなり、きわめて

安定で、ホットプレスしたもの、および焼結したもので、密度 10 g/cm<sup>3</sup> 以上の  $\text{UO}_2$  が 300°C で 0.3 mg/cm<sup>2</sup>/hr となり、それ以上の高温では酸化増量は  $\text{U}_3\text{O}_8$  の焼結のため逆に下ってくる [318]。

$\text{UO}_2$  の表面エネルギーは、化学量論的な試料で、650 erg/cm<sup>2</sup>・°K で、酸素比率が高くなるとさらに小さくなる。 $\text{UO}_2$  の生成の自由エネルギーは

$$\Delta F^\circ = -125.400 + 6.22T \quad (2,000 \sim 2,600^\circ\text{K})$$

である [715]。

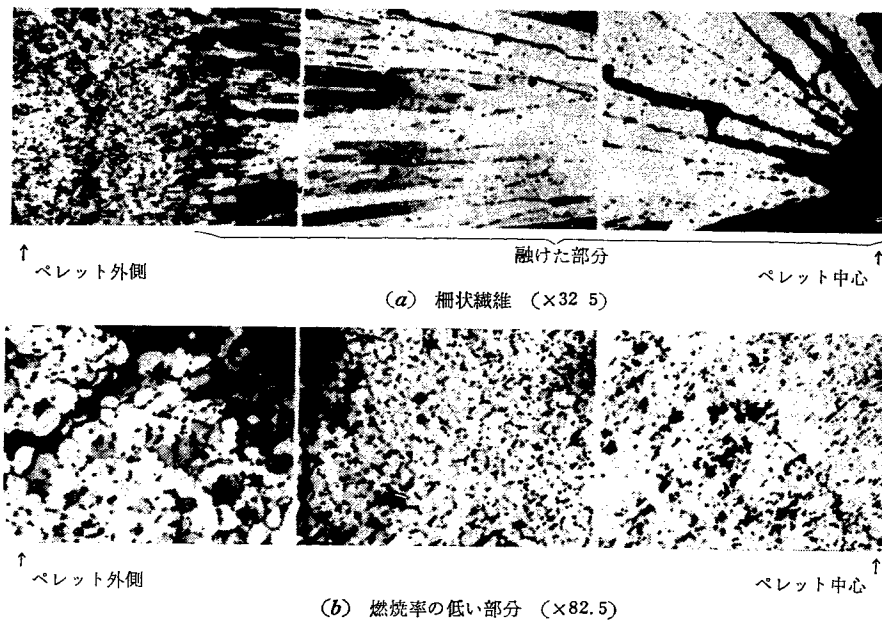
第6表 ウラン（金属、酸化物、炭化物）の  $\text{CO}_2$  ガスとの反応 [318]

| 番号 | 試料                                   | 密度<br>g/cm <sup>3</sup> | ガス              | 温度<br>°C | 重量増加<br>mg/cm <sup>2</sup> /hr | 生成物<br>(X線測定)                                 |
|----|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|----------|--------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1  | 金属 U                                 | —                       | $\text{CO}_2$   | 500      | 1.0-2.9                        | $\text{UO}_2$                                 |
| 2  | "                                    | —                       | 湿 $\text{CO}_2$ | "        | 8.0                            | $\text{UO}_2$                                 |
| 3  | "                                    | —                       | $\text{CO}_2$   | 700      | 200-450                        |                                               |
| 4  | "                                    | —                       | 湿 $\text{CO}_2$ | "        | 400-560                        |                                               |
| 5  | "                                    | —                       | $\text{CO}_2$   | 900      | 120-170                        | $\text{UO}_2$                                 |
| 6  | "                                    | —                       | 湿 $\text{CO}_2$ | 850-900  | 130-320                        | $\text{UO}_2$                                 |
| 7  | $\text{UO}_{2.19}$ , アルゴン中焼結         | —                       | $\text{CO}_2$   | 400      | 0.005                          |                                               |
| 8  | "                                    | 10.47                   | "               | 500      | 0.3                            | $\text{U}_3\text{O}_8$                        |
| 9  | "                                    | 10.45                   | "               | 500-700  | 0.005                          |                                               |
| 10 | "                                    | 10.39                   | "               | 500      | "                              |                                               |
| 11 | "                                    | 10.44                   | "               | "        | 0.02-0.03                      |                                               |
| 12 | $\text{UO}_{2.0}$ , $\text{H}_2$ 中焼結 | 9.6                     | "               | "        | 0.005                          |                                               |
| 13 | $\text{UO}_{2.14}$ , アルゴン中焼結         | 10.32                   | 湿 $\text{CO}_2$ | "        | 0.014                          | $\text{U}_3\text{O}_8$                        |
| 14 | "                                    | 10.40                   | "               | "        | 0.018                          |                                               |
| 15 | "                                    | 10.38                   | $\text{CO}_2$   | 600      | 0.005                          |                                               |
| 16 | $\text{UO}_{2.19}$ , "               | 10.45                   | "               | 700      | "                              | $\text{U}_3\text{O}_8$                        |
| 17 | $\text{UO}_{2.08}$ , ホットプレス 800°C    | 10.55                   | "               | "        | "                              |                                               |
| 18 | $\text{UO}_{2.14}$ , アルゴン中焼結         | 10.33                   | 湿 $\text{CO}_2$ | "        | 0.025                          |                                               |
| 19 | $\text{UO}_{2.0}$ , $\text{H}_2$ 中焼結 | 9.6                     | "               | "        | 0.008                          |                                               |
| 20 | $\text{UO}_{2.14}$ , アルゴン中焼結         | 10.40                   | "               | 840      | 0.016                          |                                               |
| 21 | $\text{UO}_{2.19}$ , "               | 10.42                   | $\text{CO}_2$   | 900      | 0.005                          |                                               |
| 22 | "                                    | 10.41                   | "               | "        | 0.01                           |                                               |
| 23 | "                                    | —                       | "               | "        | 0.005                          |                                               |
| 24 | $\text{UO}_{2.14}$ , "               | 10.33                   | "               | "        | 0.008                          | $\text{UO}_{2.25}$                            |
| 25 | $\text{UO}_{2.08}$ , ホットプレス 800°C    | 10.55                   | 湿 $\text{CO}_2$ | "        | 0.015                          | $\text{UO}_{2-x}$ , $\text{U}_3\text{O}_8$ なし |
| 26 | UC                                   | 10.98                   | $\text{CO}_2$   | 500      | 120                            |                                               |
| 27 | "                                    | "                       | "               | 830      | 131                            |                                               |
| 28 | "                                    | "                       | "               | 500      | 120                            |                                               |
| 29 | "                                    | "                       | "               | 700      | 170                            |                                               |
| 30 | "                                    | 10.90                   | "               | 500      | 140                            |                                               |

## 5. $\text{UO}_2$ を core とする燃料体とその問題点

$\text{UO}_2$  燃料は、通常円筒形(BWR で 1/2 in 径, PWR で 1/4 in 径程度で、直径の 1~2 倍の高さ)のペレットを、長くつなぎあわせて、ジルカロイ、ステンレス鋼

などの被覆をして使用されている。ペレットの直径は  $\text{UO}_2$  の熱伝導率により規定され、高さは製造上の問題により決められる。熱伝導に関する問題は前節におい



第14図 照射試験後の  $\text{UO}_2$  ペレットの組織写真  
(中心部の融けた部分、結晶粒の粗大化した部分がよくわかる)

て詳述した。中心の温度が  $1,700^\circ\text{C}$  以上となると結晶粒の粗大化がおこるので、逆に試料を実験後顕微鏡で組織を見ることにより、中心部の到達温度を知ることができる。第14図に照射試験後の組織の写真を示す。

照射による影響については、試料、実験方法などにより多くの報告があるが、ここでは詳しくのべるこ

はできないので、一例をあげるにとどめる(第7表)。

一般に照射された場合には、直径方向の割れが生ずることは避けられないようであるが、これは、被覆の方法、材質、あるいは被覆との間の充てん物などにより解決され、このために  $\text{UO}_2$  の燃料が使用できないということはないようである。

第7表  $\text{UO}_2$ -ジルカロイ被覆燃料体の照射試験 [193]

| O/U 比 | 密度<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | UO <sub>2</sub> 寸法 |             | 燃 焼 率<br>(MWD/ton) | 中心<br>Kdθ<br>表面 (W/cm) | 中心温度<br>(計算)<br>( $^\circ\text{C}$ ) | 変 化                             | 結 晶 粒<br>生長半径<br>(cm) |
|-------|----------------------------------|--------------------|-------------|--------------------|------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
|       |                                  | 直 径<br>(cm)        | 高 さ<br>(cm) |                    |                        |                                      |                                 |                       |
| 2.0   | $9.6 \pm 0.2$                    | 0.63               | 6.35        | 5,830              | 11.9                   | 850~1,010                            | 直径方向割れ                          |                       |
| 2.14  | 9.5~10.4                         | 0.66               | 5.8         | 5,830              | 15.2                   | 2,380                                | void がならぶ                       | 0.645                 |
| 2.0   | 7.8                              | 0.915              | 7.0         | 4,100              | 18.4                   | 1,200                                | 中心に void 外部の $\text{UO}_2$ 粗になる | 0.25                  |
| 2.0   | 10.5                             | 0.905              | 7.6         | 505                | 38.0                   | 2,050                                | 直径方向割れ                          | 0.406                 |
| 2.0   | (上の試料に被覆なし)                      |                    |             | 630                | 26.6                   | 1,400                                | 小さい粒にわれる                        |                       |
| 2.285 | 10.8                             | 0.642              | 7.0         | 3.0                | 14.2                   | 2,500                                | 円周方向に 2~3 箇ににわれる                |                       |

## 6. $\text{UO}_2$ と他の酸化物との関係

$\text{UO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$  の状態図の研究について、今回のジュネーブ報告中、セラミック燃料関係の USSR の唯一の論文がある [2193]。

実験の手段としては、つぎの4種の方法を使用している。

- 1) 焼なまし-焼入れによる方法
- 2) 高温での熱分析

3) 円錐体の変形による融点測定

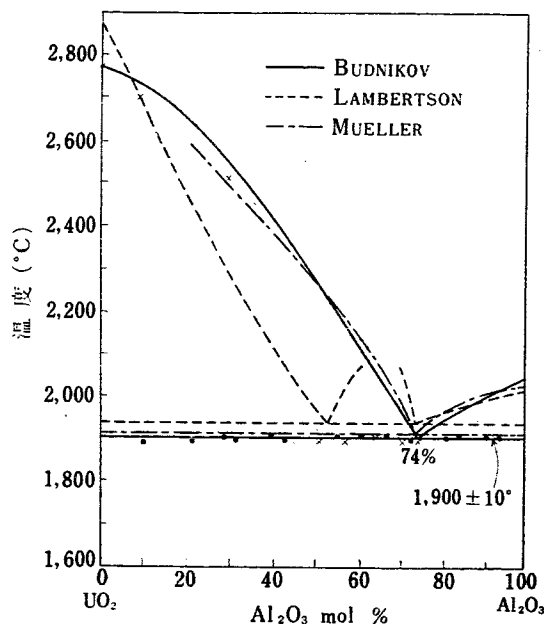
4) Mo または W ルツボ中での融解

第1の方法は、グラファイトの炉で乾燥したアルゴンガス中でおこない、測温は光高温計を使用している。試料の相の解析はX線により、組成は化学分析により決定している。第2、第3の方法は原著者により開発された方法で、詳細は不明であるが、測温は W-Mo

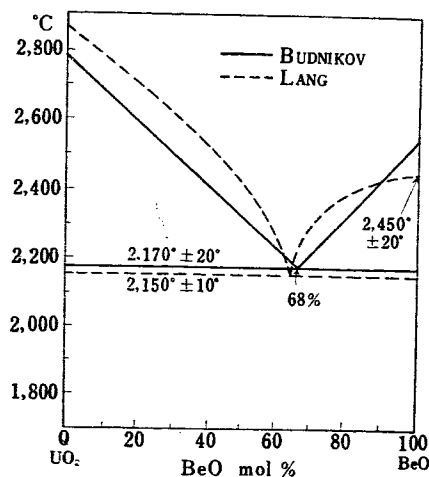
熱電対によって  $2,200^{\circ}\text{C}$  までおこなっている。第4の方法は、固相線、液相線の決定、各相の試作の手段としている。

### 6.1 $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系

化合物は作らず、固溶体もなく、単純な共晶である。共晶点は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  74 mol%,  $\text{UO}_2$  26 mol%,  $1,900 \pm 10^{\circ}\text{C}$  である。第15図に示すようにアメリカの実験結果とよく一致している。この系の溶解に際して、密度の相違 ( $\text{UO}_2$ -11 g/cm<sup>3</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -4 g/cm<sup>3</sup>,  $\text{UO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  共晶-7.4 g/cm<sup>3</sup>) により、全体が平均した組成とならない。このことは共晶点付近で liquation した場合とくにいちじるしい。



第15図  $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  の平衡状態図 [2193]



第16図  $\text{UO}_2\text{-BeO}$  の平衡状態図 [2193]

### 6.2 $\text{UO}_2\text{-BeO}$ 系

これも、単純な共晶で共晶点は、 $\text{BeO}$  68 mol%,  $\text{UO}_2$  32 mol%,  $2,170 \pm 20^{\circ}\text{C}$  で、第16図に示すようにアメリカの研究とも一致している。この組成も比重の差による影響があるが、共晶組成の粘性が高いため  $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ほどいちじるしいではない。

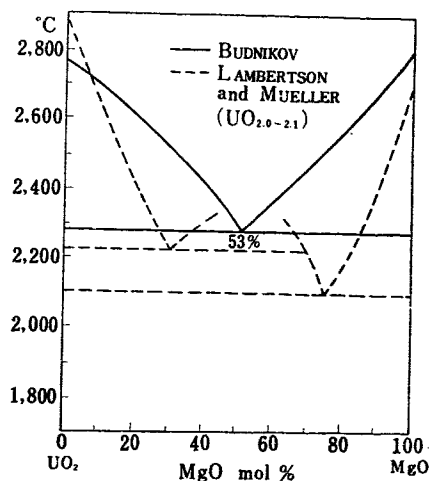
MURRAY [318] によると、この系は  $\text{BeO}$  の熱伝導率が高いので、 $\text{BeO}$  中に  $\text{UO}_2$  を分散させた形として有望である。 $\text{BeO}$  の熱伝導率は常温でグラファイトより低く、温度の上昇とともに低下するが、なお  $800^{\circ}\text{C}$  で金属ウランより高い。ベリリアの照射に対する安定性も高い。

### 6.3 $\text{UO}_2\text{-MgO}$ 系

これはアメリカの研究によれば、中間に化合物があるのでないかと思われているが、ソ連の研究結果は  $\text{MgO}$  53 mol% に共晶点をもつ単純な共晶である。空气中で非化学量論的な  $\text{UO}_{2+x}$  は  $\text{MgO}$  を常温で 40 mol% ぐらい固溶するようである。

MURRAY [318] は、 $\text{MgO}$  の熱伝導が  $\text{BeO}$  より低く、分裂生成ガスの放出が多く、しかも  $\text{UO}_2$  側に固溶度があり、燃料の温度が上昇した時、融解し、分散型としての特徴がうしなわれるといっている。

MURRAY はこのほかに、ジルコニウムは熱伝導も低く、照射に対する安定性も悪いと思われるので、 $\text{ZrO}_2$  中に  $\text{UO}_2$  を分散することは望み少ないと述べている。石英は熱衝撃に強く、機械強度も高いが、熱伝導度が極端に低く、 $1,000^{\circ}\text{C}$  以下で使用しなければならないので、分散型燃料の母体として使用することはむずかしい。



第17図  $\text{UO}_2\text{-MgO}$  の平衡状態図 [2193]

CHALDER [192] らは、 $\text{UO}_2$  に、他の酸化物を微量添加して、焼結性を上げる研究を発表している。試みた酸化物は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  である。 $\text{TiO}_2$  は均一に入

らないことが多く、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  が最も有望である。添加物を加えたため融点が下ると、燃料の使用温度が下る欠点がある。これらのものについてのこの他の性質はジュネーブ会議での報告はない。

## 7. $\text{UO}_2$ を金属に分散した燃料

以前にはアルミニウム中に  $\text{UO}_2$  または  $\text{U}_3\text{O}_8$  を分散させ、両面をアルミニウムで clad して板状とした MTR 型燃料が紹介されていた。最近はこの型についての論文は少なく、今回のジュネーブ会議でもこの系統の燃料要素としては、SHAPIRO [784] の、ステンレス鋼中に  $\text{UO}_2$  を分散させた燃料の試作についての報告があるだけである。この型の燃料は、移動用原子炉に使用し小さい燃料で高い燃焼率を目ざしたものである。

この燃料は、ステンレス鋼中に  $\text{UO}_2$  を分散させたものを、長さ  $23 \pm \frac{3}{8}$  in で厚さ  $0.0175 \sim 0.0185$  in の管とし、clad の厚さは  $0.005 \sim 0.006$  in である。ステンレス鋼中の  $\text{UO}_2$  は 20% ぐらい、ホウ素を 1%  $\text{B}_2\text{C}$

の形で加えている。

肉厚の薄い細い管を作る方法としては種々の方法が考えられる。そのおのおのについて検討した結果、粉末を圧延して平板を作り、これから管を作る方法がもっともすぐれていることがわかった。ステンレス鋼中の  $\text{UO}_2$  は 200~325 メッシュであり、均一に分布している。この方法は、ステンレス鋼に限らず、Al に Fe, Mo, Nb などを入れた合金にも応用できる。 $\text{UO}_2$  をえらんだ理由として、 $\text{UO}_2$  が加工工程中で安定であり、他の U 化合物 (UC, UN など) も考えられるが、大量に安価に入手できない点をあげている。

## 8. UC セラミックおよび UC+U サーメット

ウランの炭化物は、密度が大で、酸化物の欠点となる熱伝導率も高いので今後の発展が期待されるが、アメリカでの研究論文は比較的少ない。ORNL の R. J. GRAY *et al.*<sup>14)</sup> がアーク溶解法による UC-UC<sub>2</sub> の製造から、fuel plate の完成までの研究について発表している。今回のジュネーブ会議ではドイツ (Degussa) [964] とフランス (CEA) [1162] の論文がある。

ウランの炭化物には UC (C=4.8%),  $\text{U}_2\text{C}_3$  (C=

7.04%),  $\text{UC}_2$  (C=9.16%) がある。

UC は  $\text{UO}_2$  の炭素還元 ( $1,800^\circ\text{C}$ , 真空中), または金属ウランの炭化水素ガスによる炭化 ( $650^\circ\text{C}$ ) により製造され、これを焼結またはアーク溶解によりかためる。UC の物理的性質をアメリカ, ドイツ, フランスの文献から対照して第8表に示す。理論密度が  $13.63 \text{ g/cm}^3$  であるので、これから計算した  $1 \text{ cm}^3$  当りの U は  $12.97 \text{ g}$  ( $\text{UO}_2$  の場合  $9.679$ ) となり、C の熱中性子

第8表 UC の物理的性質

|                            | アメリカ [13] <sub>66</sub> | ドイツ [964] <sub>2</sub>                    | フランス [1162] <sub>2</sub> |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|
| 理論密度 ( $\text{g/cm}^3$ )   | 13.63                   |                                           | 13.63                    |
| 試料実測密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) |                         | $10.84 \pm 0.02$<br>$\sim 10.20 \pm 0.02$ | 13.4                     |
| 結晶構造                       | 面心立方格子                  | "                                         |                          |
| 格子常数 (Å)                   | 4.951                   | $4.951 \pm 0.004$                         |                          |
| 融点 ( $^\circ\text{C}$ )    | 2,250                   |                                           | $> 2,250$                |
| 色                          |                         | 金属光沢                                      |                          |
| 製法                         | アーク溶解                   | 焼結                                        | 焼結                       |

イギリスの論文 [318] によると融点は  $2,400^\circ\text{C}$

断面積から考えても金属ウランにつぐ最も有望な燃料である。UC 粉末はきわめて発火性が強く、取扱いには不活性ふん囲気を利用するなどの留意を要する。

UC はきわめてもろいので、普通の機械切削は端がかかるため不可能であり、湿式での SiC による研磨のみが可能である。硬度はブリネルで  $700 \pm 150 \text{ kg/mm}^2$  (ドイツ, 比重 10.84),  $550 \pm 50 \text{ kg/mm}^2$  (同10.2), ヴィッカーズで 700 (フランス, 比重 13.4,  $900^\circ\text{C}$ , 3 時間焼結) などの数値がある。常温での破壊強度は、プレス方向に平行な方向で  $30.1 \pm 4.1 \text{ kg/mm}^2$ , 直角な方向で  $12.6 \pm 2.2 \text{ kg/mm}^2$  と酸化物に比し相当高い強度をもっている。

Degussa の 25% 気孔度の UC の比熱は

$125^\circ\text{C}$  で  $C_p = 0.048 \pm 0.003 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$

$250^\circ\text{C}$  で  $C_p = 0.053 \pm 0.003$  "

熱膨張係数は,  $10^{-2} \text{ mmHg}$  の真空中測定で

$20 \sim 1,000^\circ\text{C}$   $\beta \times 10^6 = 10.4 \pm 0.4 \text{ cm/cm} \cdot ^\circ\text{C}$

熱伝導率は

$60^\circ\text{C}$   $0.080 \pm 0.002 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$

$115^\circ\text{C}$   $0.074 \pm 0.002$  "

$195^\circ\text{C}$   $0.061 \pm 0.002$  "

$265^\circ\text{C}$   $0.050 \pm 0.003$  "

MURRAY[318]によれば UC の熱伝導率は常温で  $\text{UO}_2$  の 2 倍で、温度の上昇による伝導率の減少も  $\text{UO}_2$  よりはるかに少ない。熱衝撃に対する抵抗は  $\text{UO}_2$  と比較しただけであるが、真空中で  $1,000^\circ\text{C}$  より常温への焼入れをくりかえしても割れが生ぜず、これに反して  $\text{UO}_2$  は 3 回目に割れを生じた。サーマル・サイクルは、 $100 \leftrightarrow 750^\circ\text{C}$ , 2,000 回の試験で変化がない [964], フランスでの試験 ( $20 \leftrightarrow 520^\circ\text{C}$ , 1,000 回) でも変化はない。

電気抵抗は、上記 Degussa の試料で、

$\rho = (1.00 \pm 0.04) \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$

である。なお、電気化学ポテンシャルは、NaCl 溶液、

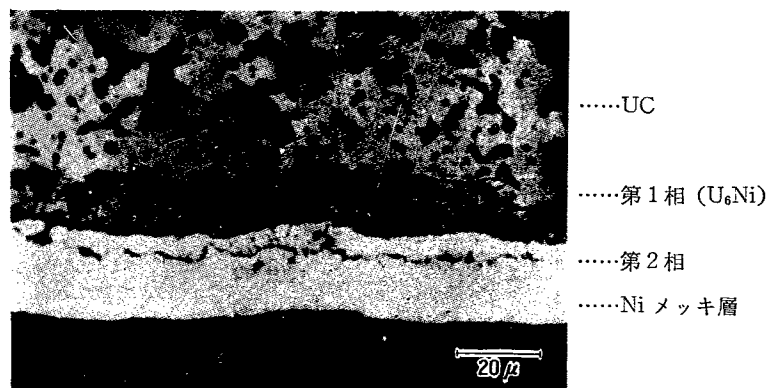
白金電極に対し、 $+320 \pm 50 \text{ mV}$  と高い値を示し、空气中での安定さを示している。よく磨いた面は、空气中に数日間放置しても十分光沢を保っている。 $\text{CO}_2$  に対しては、Degussa の論文では 6 時間で 0.6% の酸化を示し、金属ウランの 6% に比し少ないといっているが、Harwell の論文では前出の第 6 表に示すように、金属ウランに近い反応をする結果を示している。

水による腐食の大きなことはよく知られているが、 $50^\circ\text{C}$  以下では数時間ではおかされず、 $60^\circ\text{C}$  となって 1 時間で腐食されたのがよくわかるようになる。 $65^\circ\text{C}$  で  $600 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$  の腐食を示し、 $100^\circ\text{C}$  となると急激な反応がおこる。有機溶媒に対してはいくらかよく、グリセリンで  $100^\circ\text{C}$  で  $50 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$ , diphenyl, 粗 terphenyl, *p*-terphenyl では  $350^\circ\text{C}$ , 5 時間で反応はおこらなかった。

UC のほうが  $\text{UO}_2$  より金属としての性質に近いので、他の金属中に拡散して固溶体を作りやすい。Ni を電気メッキすることは普通の金属と同じく可能である。メッキの接着力も強く、その密度も高くすることができ、原子炉内での性質が改善される。電気メッキにより厚さ  $30 \mu$  のニッケル層を付着させた試料を、10 分間、 $1,000^\circ\text{C}$  に真空中で加熱すると、第 18 図に示すような拡散層ができる。Ni と UC の間には種々の層ができるようで、硬度は UC より Ni メッキ層の間で連続的に変化している。拡散の機構と C の役割ははっきりしないが、これにより耐腐食性は非常に向上する。また蒸着によって Ni を付着すると、さらに耐食性は向上する。

Zn, Sn, Al も蒸着が可能である。Zn はまた液浸法によるメッキができるが、Pb, Sn, シルミンは不可能である。

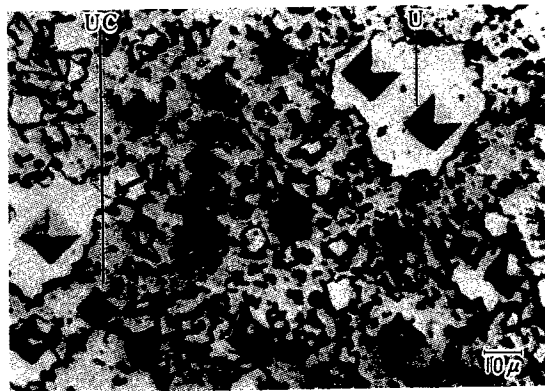
Be, Zr とは  $15 \text{ kg/mm}^2$  で加圧して 12 時間  $650^\circ\text{C}$  で熱処理し、薄い拡散層を作って接着することができる。鋼, Mo は同じ方法では接着できない。Si は  $1,000^\circ\text{C}$



第 18 図 UC に Ni を  $30 \mu$  電着させて 10 分間、 $1,000^\circ\text{C}$  に加熱して生じた拡散層 (研磨のまま)

でもろい  $\text{USi}_3$  層ができる。

ウラン中にCが4.8%以下入っている合金，すなわち UC+U サーマットは，第19図に金属組織の一例を示すように，ウランが粒状で，まわりを UC が囲んでいて，普通のサーメットのように化合物のまわりを金属が結合剤としてとりまいた形をとらない。



第19図 3%炭素含有試料に対するマイクロ硬度押型（負荷 30 g）

U-UC サーマットの各C%に対する理論密度と，焼結法によって作った試料の実測密度を第9表に示す。

硬度は，焼結時間を長く，焼結温度を高くしたほう

が高くなる傾向がある。第19図に示すように場所による硬度の変化は，サーメットの特徴として大きい，マイクロビッカースによる測定でないかぎり，測定値にはあまりあらわれない。第10表に 900°C で3時間焼結した試料の測定値および“Metallurgy and Fuels”<sup>15)</sup>の値を示す) 第11表には，焼結後のサーメット中で結合していない炭素(free carbon)量を示す。

サーマル・サイクルでは，C 3%の試料で，20°C↔520°C，1,000回では変化は生じなかった。熱膨張率測定によると， $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$  相の変態を通過して温度を上下すると伸びが生じた。

$\text{CO}_2$  ガスに対してはサーメットは金属ウラン同様著しく変化する。

UC-U サーマットのほかに，U-Mo-C サーマットも試作されているが，これは UC と U+Mo 相を作り，その他の性質はあまりあきらかにされていない。

UCを使用した燃料要素は Degussa で試案を発表している [1005]。これは 50 mm のグラファイトの球の中に円筒状 (10φ・25高) に UC をつめて使用する。中央では約 1,500°C に温度が上る。分裂生成物は大部分炭化物となり安定なので，外には出てこない。ガス以外の分裂生成物の内，Te, Se, I, Br は安定な化合

第9表 U-UC サーマットの密度 [1162]

| C (%)                     | 0.5  | 1.0   | 1.5   | 2.0   | 2.5   | 3.0   | 3.5   | 4.0   | 4.5   | 4.8   |
|---------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| UC (%)                    | 10.4 | 20.8  | 31.2  | 41.6  | 52.0  | 62.5  | 72.9  | 83.3  | 93.8  | 100   |
| 理論密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 18.2 | 17.57 | 16.93 | 16.34 | 15.75 | 15.27 | 14.78 | 14.33 | 13.9  | 13.63 |
| 実測密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 18   | 17.3  | 16.7  | 16.1  | 15.55 | 15.04 | 14.56 | 14.1  | 13.68 | 13.4  |
| 実測/理論密度 (%)               | 98.9 | 98.4  | 98.6  | 98.5  | 98.7  | 98.5  | 98.6  | 98.5  | 98.4  | 98.3  |

第10表 UC-U サーマットのビッカース硬度 [1162]

| C (%)     | 0.5  | 1.0  | 1.5  | 2.0  | 2.5  | 3.0  | 3.5  | 4.0  | 4.5  | 4.8 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| UC (%)    | 10.4 | 20.8 | 31.2 | 41.6 | 52.0 | 62.5 | 72.9 | 83.3 | 93.8 | 100 |
| 測定値 (VHN) | 350  | 435  | 495  | 545  | 580  | 620  | 650  | 675  | 695  | 700 |
| (9) の値    | 300  | 335  | 365  | 370  | 415  | 430  | 440  | 450  | 455  | 460 |

第11表 焼結後の結合していない (free) 炭素量 [1162]

| 焼結温度 (°C) | 焼結時間 (hr) | C 全量 (%) | 結合していないC量 (%) |
|-----------|-----------|----------|---------------|
| 770°C     | 3         | 2.49     | 0.18          |
| 950°C     | 2         | 2.98     | 0.045         |
| 950°C     | 7         | 2.90     | 0.017         |
| 1,000°C   | 3         | 4.64     | なし            |

物を作らないので外部に拡散し、ガスとしては Xe, Kr がある。  
が出てくる。この場合には不活性ガスで冷却する必要

## 9. 酸化プルトニウム

プルトニウムの酸化物には、 $\text{PuO}$ 、 $\text{Pu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PuO}_2$  がある。

$\text{PuO}$  は X 線により発見したという報告もあり、金属プルトニウムの表面層には存在することが確実であるが、純粋な  $\text{PuO}$  は作ることができず、その存在の化学的な証拠もない。HOLLEY *et al.* [701] によると、 $\text{PuO}$  は準安定であるが、 $\text{UO}$  が窒素、炭素のわずかな存在のもとに安定であると同様に安定であるともいわれている。 $\text{PuO}$  の結晶は  $\text{NaCl}$  型の立方格子、格子常数は  $4.96 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、これより計算した密度は  $13.9 \text{ g/cm}^3$  である。

$\text{Pu}_2\text{O}_3$  は  $\text{PuO}_2$  を 20% の金属プルトニウムにより  $1,500^\circ\text{C}$  で 3 時間以上還元すると、六方晶系の大きな平板状の結晶として得られる。還元には水素化プルトニウム粉末を使用してもよい。このようにして作った六方晶の  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  は黒色の焼結体として得られる。発火性が強く粉砕すれば着火する。そのままにしておくと数日間常温の空气中で安定である。 $\text{PuO}_2$  を  $1,650 \sim 1,800^\circ\text{C}$  で真空加熱すれば立方格子の  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  ができる。立方晶の  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  の  $\text{Pu/O}$  比が 1.5 より 1.6 (または 1.75) までの間に存在するといわれている。六方晶の  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  は化学量論的な組成で結晶構造は  $\text{La}_2\text{O}_3$  型、格子常数は  $a = 3.841 \pm 0.006 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.958 \pm 0.005 \text{ \AA}$  であり、これから計算した密度は  $11.47 \text{ g/cm}^3$  である。立方晶の  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  は  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  と同じ型の結晶で、単

位格子の大きさは  $a = 11.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$  が一般に測定されている値であるが、酸素の比率により変化するようである。密度は  $10.2 \text{ g/cm}^3$  となる。この型の結晶は、六方晶系のものを熱処理や焼入れしたのでは得られない。この結晶構造は  $\text{PuO}_2$  とよく似ており、立方晶の  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  の単位格子は最も小さいもので  $10.98 \pm 0.01 \text{ \AA}$   $\text{PuO}_2$  の単位格子の最も大きなものの 2 倍は  $10.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$  である。両者の間には酸素量が連続的に変化する中間帯が存在している。以上は HOLLEY [715] の実験と推論であるが、ROBERTS *et al.* [26] は  $\text{PuO}_2$  を炭素還元して似たような結果を示している。これを第 12 表に示す。

$\text{PuO}_2$  は通常得られる  $\text{Pu}$  の酸化物のもっとも一般的なものである。これは処理方法によっては  $\text{PuO}_{2.09}$  まで過剰の酸素を持つことがある。この非化学量論的な酸化プルトニウムは  $1,200^\circ\text{C}$  で空气中加熱することにより、 $\text{PuO}_{2.002+0.008}$  まで酸素が減少する [26]。

第 13 表に種々の二酸化プルトニウムの  $\text{Pu/O}$  比を示す。 $\text{PuO}_2$  の単位格子の大きさは HOLLEY [701] によれば  $5.396 \pm 0.001 \text{ \AA}$  が通常の値であり、これより計算した密度は  $11.46 \text{ g/cm}^3$  である。ROBERTS [26] の実験では、空気・アルゴン中で  $1,400 \sim 1,600^\circ\text{C}$  に加熱した  $\text{PuO}_2$  をグラファイトに接触させて  $850 \sim 1,200^\circ\text{C}$  に保持した試料で  $a_0 = 5.374 \text{ \AA}$  となり、 $1,600^\circ\text{C}$  の純アルゴン中で加熱した試料は  $a_0 = 5.391 \text{ \AA}$  で、それぞ

第 12 表  $\text{PuO}_2$  の還元生成物 [26]

| 処 理 条 件                                                                        | 生 成 物                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{PuO}_2$ , C 中, $850^\circ\text{C}$ , 20 hr, $10^{-4} \text{ mmHg}$   | $\text{PuO}_2$ $a = 5.388 \text{ \AA}$                                                                                                        |
| 2. $\text{PuO}_2$ , C 中, $1,000^\circ\text{C}$ , 20 hr, $10^{-4} \text{ mmHg}$ | $\text{PuO}_2$ $a = 5.389$<br>$\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3$ $a \sim 11.05$                                                                    |
| 3. $\text{PuO}_2$ , C 中, $1,150^\circ\text{C}$ , 20 hr, $10^{-2} \text{ mmHg}$ | $\text{PuO}_2$ $a = 5.391$<br>$\text{PuC/PuO}$ $a = 4.925$<br>$\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3$ $a = 11.03$<br>$\beta\text{Pu}_2\text{O}_3$ trace |
| 4. $\text{PuO}_2$ , C 中, $1,200^\circ\text{C}$ , 20 hr, $10^{-3} \text{ mmHg}$ | $\text{PuO}_2$ $a = 5.391$<br>$\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3$ $a = 11.07$<br>$\beta\text{Pu}_2\text{O}_3$ $a \sim 3.84$ $c \sim 5.94$           |
| 5. $\text{PuO}_2$ , アルゴン中, アーク溶解                                               | $\text{PuO}_2$ $a = 5.383$<br>$\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3$ $a = 10.98$                                                                       |

第13表 種々の酸化プルトニウムの Pu/O 比 [26]

| O <sub>2</sub> 圧力 (mmHg) | 1     | 10    | 100   | 760   |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 試料 1                     | 2.011 | 2.015 | 2.022 |       |
| " 1 (200°)               | —     | 2.016 | 2.025 | 2.052 |
| " 2                      | 2.072 | 2.073 | 2.077 | 2.088 |
| " 2A                     | 2.025 | 2.025 | 2.043 |       |
| " 3                      | 2.014 | 2.017 | 2.026 |       |

試料 1: シュウ酸塩を 575°C に加熱

" 2, 2A: 硫酸塩を 900°C に加熱

" 3: アルゴンアーク溶解後, 常温空气中に貯蔵

れが最高および最低の値である。しかし HOLLEY の結果では, 立方晶の Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と平衡状態で PuO<sub>2</sub> を 1,250°C, 1,650°C, 1,800°C に加熱して 5.40, 5.41, 5.42 Å の値を得ている。第13表の 2A の試料を空气中加熱した実験では, 200°C で 2.025 から 900°C で 2.048 と酸素が増加し, 1,100°C では 2.031 と減少した。PuO<sub>2</sub> が非化学量論的に過剰の酸素を吸収することは確実であるが, その機構については不明である。

PuO<sub>2</sub> の融点は, 実験結果では 2,170°C~2,290°C の間にあるが, この実験後の試料は幾分還元され Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ができているので, PuO<sub>2</sub> 自体の融点はわからない。

Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融点は 2,240°C 付近である。

熱膨張率は, 常温から 500°C の間で X 線測定によると  $\alpha = 9.0 \pm 1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  である。その他の物理的性質については STARTZKY と WABER, DAWON および MARDON, WALDRON による測定がある。

PuO<sub>2</sub> は HF+H<sub>2</sub> により 400~600°C で PuF<sub>3</sub> となる。PuF<sub>4</sub> は HF+O<sub>2</sub> または H<sub>2</sub> のない HF によりできる。PuO<sub>2</sub> は多くの溶媒に対し溶けにくい。85~100%

の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (200°C), 10M・HNO<sub>3</sub>-0.05M・HF, 5-6M・HI には徐々にとけるが, 濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HBr にはよく結晶した PuO<sub>2</sub> は溶けないようである。グラファイトとは 1,200~1,500°C で反応して炭化物を作る [701]。

PuO<sub>2</sub> の蒸気圧は 1,500~2,000°C で

$$\log_{10} P(\text{mm}) = 11.010 - 27.910/T \text{ である。}$$

熱力学的な諸数値は次のとおりである [701]。

$$S^{\circ}_{298} = 19.7 \text{ cal}^{\circ}\text{C/mol (ThO}_2 \text{ の値よりの推定)}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -246 \pm 10 \text{ kcal/mol}$$

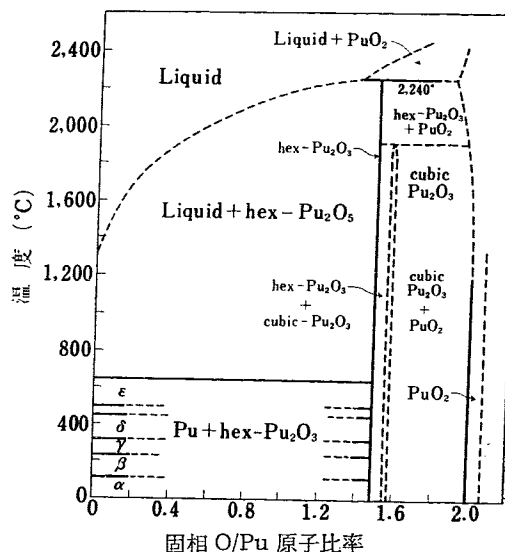
$$\Delta S^{\circ}_{298} = -41 \sim -42 \text{ cal}^{\circ}\text{C/mol}$$

$$\Delta C_p = 1.5 \text{ cal}^{\circ}\text{C}$$

生成の自由エネルギーは

$$298.16^{\circ}\text{K で } \Delta H = -252.900 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta F^{\circ} = -240.400 \text{ "}$$



第20図 P-uO 相の平衡状態図

第14表 PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> 固溶体の格子常数

| PuO <sub>2</sub> (mol%) | UO <sub>2</sub> (mol%) | 処 理 方 法           | 理論上の格子常数(Å) | 実際の格子常数(Å)   |
|-------------------------|------------------------|-------------------|-------------|--------------|
| 100                     | 0                      | 2 hr, 1,400°C     | 5.384       | 5.380        |
| 90                      | 10                     | 同時沈殿              | 5.391       | 5.387        |
| 80                      | 20                     | 粉末混合 1,400°C      | 5.398       | 5.416        |
|                         |                        | " 1,600°C         |             | 5.382        |
|                         |                        | アーク溶解             |             | 5.455; 5.377 |
| 60                      | 40                     | 粉末混合 1,400°C      | 5.413       | 5.384; 5.417 |
|                         |                        | アーク溶解             | "           | 5.413; 5.484 |
|                         |                        | アーク溶解後空气中加熱 500°C | <5.413      | 5.394        |
| 50                      | 50                     | 同時沈殿              | 5.420       | 5.413        |
| 40                      | 60                     | 粉末混合 1,400°C      | 5.428       | 5.383; 5.430 |
|                         |                        | アーク溶解             | "           | 5.409        |
|                         |                        | アーク溶解後空气中加熱 500°C | <5.428      | 5.385        |
| 25                      | 75                     | 同時沈殿              | 5.438       | 5.430        |
| 20                      | 80                     | 空气中加熱 500°C       |             | ペレット崩壊       |
| 0                       | 100                    |                   | 5.457       |              |

1,000°K で  $\Delta H = -254.000$  "  
 "  $\Delta F^\circ = -211.400$  "

である。

HOLLEY [701] は Pu-PuO<sub>2</sub> 系の状態図を焼入、溶解、X線、分析その他の方法により決定した。これを第 20 図に示す。

### PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> 系

これは全率固溶体である。以下 ROBERTS [26] の報告を紹介する。製造は混合水溶液より同時沈殿させて

1,300°C で減圧中で加熱するか、酸化物粉末の混合体を加圧後焼結（アルゴン中 1,400~1,600°C）する方法がある。粉末の混合体を焼結する場合には、UO<sub>2</sub>が酸化して別の相を作ることがある。同時沈殿物を焼成したものは、1,300°C の場合以外は UO<sub>2.0</sub> よりはずれなかった。PuO<sub>2</sub> を 60~80 mol% 含むものは、アーク溶解後 CaF<sub>2</sub> 型の結晶ではあるが、格子常数が非常に大きくなる。これを酸化すると急激に格子常数が小さくなるので  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ができていることがわかる。第 14 表に PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> 固溶体の格子常数を示す。

## 文 献

### 第 2 回ジュネーブ会議報文

- [26] L. E. J. ROBERTS, L. E. RUSSELL, A. G. ADWICK, A. J. WALTER, M. H. RAND (U. K.): The actinide oxides.
- [141] K. BERG, J. E. FLINTA, L. SELTORP (Sweden): Thermal conductivity of UO<sub>2</sub>.
- [142] U. RUNFORS, N. SCHÖNBERG, R. KIESSLING (Sweden): The sintering of uranium dioxide.
- [182] N. SCHÖNBERG, U. RUNFORS, R. KIESSLING (Sweden): Production of uranium dioxide bodies for fuel elements.
- [192] G. H. CHALDER, N. F. H. BRIGHT, D. L. PATERSON, L. C. WATSON (Canada): The fabrication and properties of uranium dioxide fuel.
- [193] J. A. L. ROBERTSON, A. S. BAIN, A. H. BOOTH, J. HOWIESON, W. G. MORISON, R. F. S. ROBERTSON (Canada): Behaviour of uranium oxide as a reactor fuel.
- [318] P. MURRAY, J. WILLIAMS (U. K.): Ceramic and cermet fuels.
- [552] M. E. A. HERMANS, R. C. N.-K. E. M. A. Reactor development group: The preparation of uranium dioxide fuel for a suspension reactor.
- [701] C. E. HOLLEY, Jr., R. N. R. MULFORD, E. J. HUBBER, Jr., E. L. HEAD, F. H. ELLINGER, C. W. BJORKLUND (U. S. A.): Thermodynamics and phase relationships for plutonium oxides.
- [715] R. J. ACKERMAN, R. J. THORN (U. S. A.): High temperature thermodynamic properties of reactor materials.
- [784] S. SHAPIRO (U. S. A.): A new fabrication technique for the production of stainless steel oxide dispersion fuel element.
- [964] A. BOETTCHER, G. SCHNELDER (Fed. Rep. Germany): Some properties of uranium monocarbide.
- [1005] A. BOETTCHER, R. SCHULTEN, G. WIRTHS (Fed. Rep. Germany): Fuel element for high temperature reactor.

- [1162] J. DUBUISSON, A. HOUYVET, E. LeBOULBIN, R. LUCAS, C. MORANVILLE (France): Preparation par frittage sous charge de cermet U-UC et de monocarbure stoechiometrique.
- [1165] A. BEL, Y. CARTERT (France): Contribution a l'etude du frittage de l'oxyde d'uranium.
- [1417] J. D. PEDREGAL, R. R. SOLANO (Spain): Autorreducción de diuranato amoniso a bioxide de uranio.
- [1548] H. R. HOEKSTRA, STANLEY SIEGEL (U. S. A.): The uranium-oxygen system: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> to UO<sub>2</sub>.
- [1705] S. K. KANTAN, R. V. RAGHAVAN, G. S. TENDOLKAR (India): Sintering of thorium and thoria.
- [2099] B. CHODURA, J. MALY (Cheko.): Contribution to the determination of the structure of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.
- [2193] P. P. BUDNIKOV, S. G. TRESVIATSKY, V. I. KUSHAKOVSKY (U. S. S. R.): Binary phase diagrams UO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>-BeO, UO<sub>2</sub>-MgO.
- [2196] R. S. AMBARTSUMYAN, A. M. GLUKHOV, V. V. GONCHAROV, A. I. KOVALEV, S. A. SKVORTSOV (U. S. S. R.): Fuel element for water-water of Atomic Power Plant.
- [2368] J. TERRAZA, J. CERROLAZA Y E. Aparicio (Spain): Sintering UO<sub>2</sub> at medium temperature.
- [2380] J. GLATTER, E. F. LOSCO, W. J. HURFORD, J. S. THEILACKER, R. L. FISHER, N. T. SAUNDERS, R. A. WOLFE (U. S. A.): The manufacture of PWR blanket fuel elements containing high density uranium dioxide.
- [2404] J. BELLE (U. S. A.): Properties of uranium dioxide.

### その他

- 1) C. M. HENDERSON *et al.*: *Nuclear Metallurgy*, 4 (1957).
- 2) J. GLATTOR: *Nuclear Metallurgy*, 4 (1957).
- 3) T. J. BURK *et al.*: *Nuclear Metallurgy*, 4 (1957).
- 4) C. A. ARENBERG, P. JAHN: *J. Amer. Ceram. Soc.*,

- 41 (1958).
- 5) 新見, 渡辺: 学振 122 委, Dec. (1958).
- 6) C. D. HARRINGTON: TID-7546 (1957).
- 7) R. W. NICHOLS: *Nuclear Engng.* **3**, 327 (1958).
- 8) H. E. SWANSON, R. K. FUYATT: Nat. Bur. Standards, Cir. 539, **2** (1953).
- 9) F. J. GRONVOLD: *Inorg. Nuclear Chem.*, **1**, 357 (1955).
- 10) M. D. BURDICK, H. S. PARKER: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **39** (5) 181 (1956).
- 11) J. R. JOHNSON, S. D. FULKERSON, A. TAYLOR: *J. Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **36** (3) 112 (1957)——城戸: 原動研 2443 (1957).
- 12) Shippingport PWR, Fuel Element Development, AEC (1958).
- 13) K. Peakall *et al.*: A. E. R. E. M/M 168 (1957).
- 14) R. J. GRAY, *Metal Progress*, July, 65 (1958).
- 15) BARNES *et al.*: *Metallurgy and Fuels*, Pergamon Press, London (1956).

# 核 燃 料 の 照 射 効 果

## 1. 概

## 説

原子炉に用いられる燃料要素の照射効果に関する研究は、研究用原子炉の完成とほぼ時を同じくして開始された。初期の研究目的は核分裂性物質ウランの中性子による核分裂が、燃料要素に対してどのような影響をおよぼすかについてであった。この現象が未知であった当時には、これを理解するために主として物理学的に解明することに主力が注がれていた。しかし、ウランが異方的な結合状態を持ち異方性であるために理論的解決に困難がある。しかし、燃料ウランの照射効果を現象論的に取扱うことは可能であり、ホットラボラトリーの設置によって、この目的を達成してきている。

その後動力用原子炉の開発が大きな比重を占めるに至るとともに、燃料要素のバーンアップを高くすることが、経済性の立場からも重要なことになった。現在に至るまでの燃料物質開発の研究の過程は、この目的に沿って歩まれたといっても過言ではない。すなわち、CP-1 原子炉の金属ウランにはじまって、U-Zr-Nb, U-Zr, U-Mo 系の合金が研究され、さらには  $\text{UO}_2$ ,

UC<sub>4</sub> 系燃料が取上げられたのである。

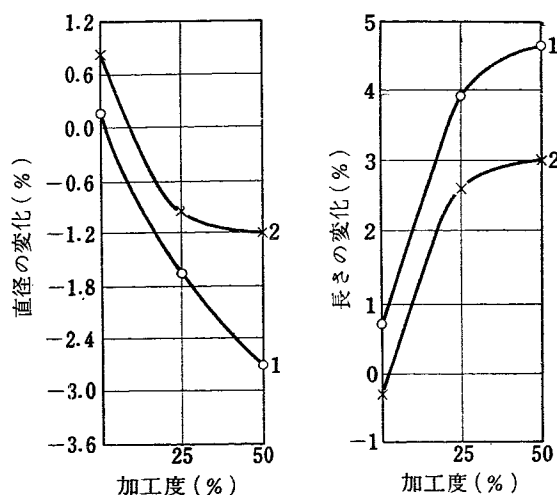
第1回世界原子力平和利用会議に発表された核燃料の照射効果に関する研究はきわめてわずかであったが、1957年にパリでおこなわれた Fuel Element Conference においては、燃料一般の技術的問題が諸国から発表されると同時に、燃料要素の放射線損傷について参加者からかなり詳しい発表があり、当時までのこの領域に関する総合的報告といえる。さらに1958年の第2回世界原子力平和利用会議においては、各国から燃料要素の照射効果に関する論文が多数提出されている。注目すべきことは燃料要素の製造に関する研究の大部分が最後に照射効果に関する実験を加えており、Pu 燃料については最初から照射効果を最優先にして研究している。これらから知られることは最近の燃料要素の研究開発の主要点は、照射効果の研究であり、いまここで述べることは、燃料要素のバーンアップ上昇のために、いかなる基礎的研究に基づいて、実用燃料の研究開発をおこなっているかである。

## 2. ウラン照射の基礎的研究

### 2.1 照射伸長 (Irradiation Growth)

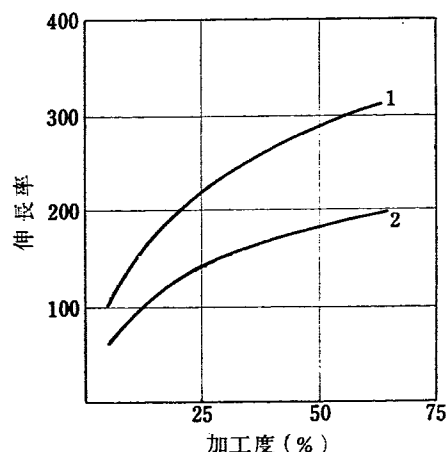
ZAIMOVSKY ら [2191] は、天然ウランについて加工度および結晶粒度その他が  $G_i$  (照射伸長率) におよぼす影響について報告した。第1図は、0.02% バーンアップの照射のときの円筒状試料の長さおよび直径の変化についての実験曲線であり、第2図は、微細結晶粒 (30~40  $\mu$ ) と粗結晶粒 (130~150  $\mu$ ) のウランに対する  $G_i$  値が示されている。この結果はきわめて多数の試料の統計的結果である。さらに彼らは照射前の試料の熱処理を変えて表面変形におよぼす効果を調べた結果、鋳造のままの粗大粒試料はより大きなしわを示し、こ

れは焼入した微細結晶粒試料の 2~3 倍の直径増大を示すことがわかった。 $\beta$  相からの焼入れのほうが  $\gamma$  相からの焼入れより有効であり、これは準等方性を持っているためであることが明らかになった。照射伸長の機構については大きくわけて二つの説があり、その一つは SEIGLE ら [618] による中性子照射によってウラン内に生じた格子間原子と原子空孔が結晶粒界に拡散するときの異方性による説である。この説では完全なウラン結晶の中では格子間原子と原子空孔は結晶粒界に拡散し、格子の中で再結合し、結晶の伸びと縮みを起すことになる。 $\alpha$  ウランの構造からすると格子間原子の移動はほとんど等方的であるが、原子空孔の移動は



圧延温度 500°C, 左微細粒度, 右粗粒度  
第1図 円筒状試料における長さや直径の変化  
(0.02% パーンアップ照射)

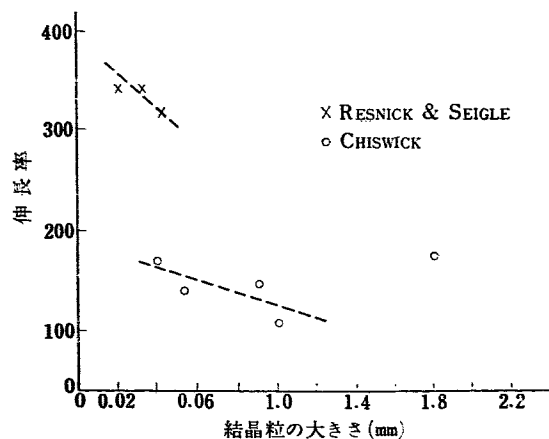
$\alpha$  領域下の加工度と結晶粒度の関数として集合組織をもつ円筒状ウラン試料の長さや直径の変化を示す。[2191]



1. 微細結晶粒 2. 粗大結晶粒

第2図 微細結晶粒と粗大結晶粒のウランに対する  $G_i$  [2191]

集合組織をもつウランの伸長速度  $G_i$  が微細結晶粒と粗大結晶粒のウランの加工度に依存することを示す。圧延温度 500°C, パーンアップ 0.02%



第3図 照射ウランの伸長率  $G_i$  に及ぼす結晶粒度の影響 [618]

[100][001]方向に限られる。それゆえ伸びは[010]方向に起り縮みは[100][001]の両方または一方に起る。SEIGLE らによると、粒質が減少すれば $\alpha$ ウラン多結晶の成長速度はわずかに増加するがその量が非常に小さいことを示している(第3図)。 $\alpha$ ウランと擬(quasi)単結晶の伸長測定に関する TAKALO と PAINE, KITTEL の実験によると亜単結晶は伸長に大きな役割を果たしていることは明瞭である。照射伸長機構の第2のものは上記の拡散機構に対して応力緩和機構ともいわれるものであって、塑性変形に基いて核分裂片によって起された熱スパイクに関連している。これによる加熱冷却の間に起る非可逆的な変形を仮定している。

BETTMAN は分裂片の放出するエネルギーによってスパイク部分の内部応力は、降伏応力に等しい程度の圧縮力で[010]方向に働き、引張応力は[001][100]方向に作用する状態を作るという考え方を発展させたものである。これによって照射による内部応力の緩和は観測された[010]方向の伸長も説明することができる。この他 BURKE と TAKALO は熱スパイクによる膨張応力が“punch marking”型の変形によって異方的に緩和され、この伝播方向が[010]面に垂直な方向であるとして、冷却期間に逆の応力が変形を完全にもとへもどさず、スパイク部分の中央は{110}[110]すべり系の複合すべりを作るという仮定で説明した。両説を比較してみると、伸長率の大きさの点について拡散説では多結晶、サブグレイン粒界を含む単結晶については適当なオーダーの量を与えるが、完全な単結晶に関しては小さすぎる。他方応力緩和説では定量的に伸長率を出すにいたっていない。伸長率の方向依存性については両者ともかなり直感的に[010]方向の伸長を予想しているし、[100]方向の縮みは独断的な仮定をしている。これに対して橋口ら[1324]は拡散説と応力緩和説との両者の長所を持つ機構を発表した。

以上に述べてきた実験的事実などを含めて、現在では次のことがいえる。

- (i) [010] 方向は最大の伸長を示す。
- (ii) [100] 方向は最大の縮みを示す。
- (iii) [001] 方向には寸法の変化がほとんどない。
- (iv) 方位が重なっている場合は、その度合に応じて伸びおよび縮みを示す。
- (v) 単結晶は照射下で変形するが熱サイクルによって変化しない。
- (vi) ランダムな方位を持つウランは照射に対しても熱サイクルに対しても安定である。
- (vii) 伸長はパーンアップが1つの関数になってい

るように見られる。

## 2.2 膨張 (Swelling)

膨張とは中性子照射によって核燃料物質内に生ずる体積増加を意味していて、その機構についてはまだ十分明らかになっていないが、PUGH らは次の4種類の原因をあげている。

(i) 原子容積の増加 1箇のU原子の核分裂によって2箇の原子ができるので体積が増加する。核分裂現象よりすると1%のUが核分裂すると、3%の体積増加が考えられ、常温常圧の固体原子だけにすると、2.3%の体積増加になる。

(ii) 低温変形 200~300°Cでバーンアップが0.1~0.2%のとき1~2%の体積増加はマトリックスの結晶粒の成長によるのであって、これが内部応力の原因となり、クラックや空洞を発生させる。

(iii) 原子空孔の吸収による膨張 不活性ガスの気泡が原子空孔を吸収して成長する現象である。

(iv) 分裂生成ガスの圧力による膨張 400°C以上では分裂生成ガスは格子中を拡散して核を生成し気泡となる。このさいのガス圧はUのクリープ強さに打ち勝って膨張する。この場合の体積増加は大きく、1%バーンアップで10~100%にもなることがあり、この現象が膨張の主な原因と考えられている。

HAYWARD ら [785] は照射の結果生ずる膨張について、実験的にいて 350°C 以下ではほとんど認められない程度の生成速度であると結論した。それは原子空孔が気泡を形成する前に消滅してしまうためであろうとされる。350~500°C ではかなりの膨張が起る。このさいの膨張は分裂生成されたガス原子に原子空孔が集積する結果であると考えられる。もちろんなおも原子空孔と格子内原子との結合は起っている。原子空孔が集った気泡の圧力は上昇しないのでマトリックスの強度は膨張とは無関係である。500°C 以上での膨張は核分裂生成ガス原子の集合による気泡の生成と考えられる。BARNES ら [81] によると、0.3 原子%バーンアップで体積増加は 3% から 100% ぐらいある。照射をうけた燃料物質を金属組織的に見ると、気泡のようなガス析出物が認められる。ところがこれがために生じたクラックも見うけられる。クラックの先端では応力が集中し、急速にマトリックスを変形させる。したがって多くの試料では介在物の密度の高いところは多孔質になる。第4図はクラックの伝播を示している。

CHARCHMAN らによると低温で照射したウランを炉外で加熱したところ、約1%の膨張を起した、さらに

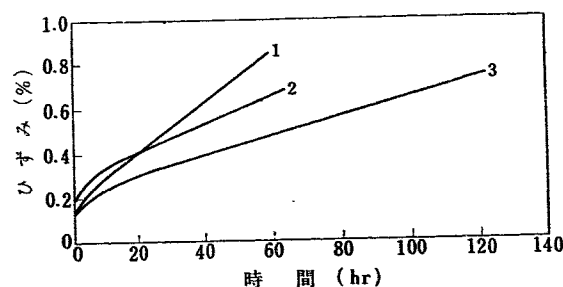


第4図 照射ウランにおけるクラックの伝播を示す [29]

これを溶解して放出されたガスの質量分析の結果では、主としてXeとKrでありウラン1cc当り2~3cc NTPであった。この結果から核分裂生成物を含むウランは450°C以上に加熱すると膨張を起し、それは温度の上昇とともに大きくなる。膨張は必然的に生ずる現象であるが、6,000 psi 程度の外圧を加えると体積増加を減少させることができる。熱サイクルを加えると非金属介在物の近くに大きな膨張やクラックが生ずる。照射後ウランを加熱したときに生ずる気泡の間隔や大きさは照射中に加熱した場合より小さい。同様な実験をELDREDもおこなった。この場合には $\alpha$ 相に加熱した場合に密度変化はわずかに0.1%であった。さらに高温に加熱した場合の変化についても調べている。

## 2.3 照射クリープ

COTTRELL らは 100~330°C の温度範囲で、低応力を加えた場合の MWD/ton 当りの照射によるクリープ速度が 0.4~1.4 弾性ひずみであるとした。HARDY らは燃料要素に対するクリープ速度が実測の結果 0.6 弾性ひずみ/MWD/ton であることを見出しているが、これには熱クリープも加わっているので簡単には論じられず、相互の関係についても明確でない。



1. 焼入されていないウラン
2.  $\beta$  相より水焼入されたウラン
3.  $\gamma$  相より水焼入されたウラン

第5図 照射下における熱処理の関数としてのウランのクリープ

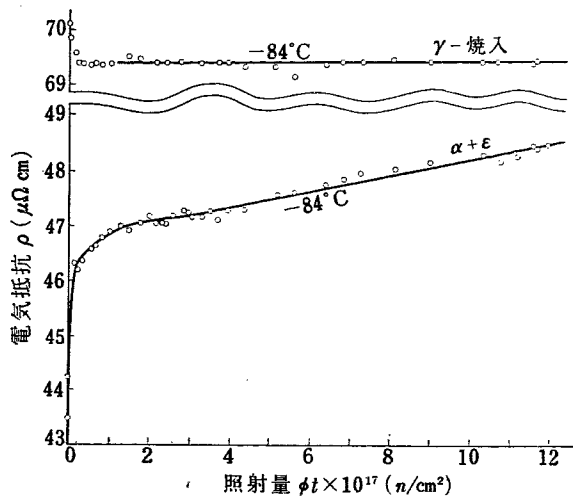
( $n\gamma=6 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{sec}$ ,  $T=220^\circ\text{C}$ ,  $\sigma=15 \text{ kg/mm}^2$ ) [2191]

ZAIMOVSKY ら [2191] は照射クリープにおよぼす熱処理の影響について研究をおこなった。黒鉛減速炉で温度をなるべく一定にするようにし、 $6 \times 10^{12} n/cm^2 \cdot sec$  の照射をおこない、試料としては、鑄造のままの U、 $\beta$  相焼なました U、 $\beta$  相から焼入れた U、 $\gamma$  相から焼入れた U などである。その結果の 1 例を第 5 図に示してある。この結果、照射下での遷移クリープは 10~30 時間であるが、照射されないものは 200~400 時間である。水焼入れの微細結晶粒試料のクリープ速度は粗大粒の 1/5~1/10 である。照射によるクリープの加速されかたは 50~100 倍である。

PUGH ら [81] は照射による気泡の生成によるひずみがクリープひずみを助成する、核分裂生成原子のために起る応力によりクリープひずみを増加させる、といった結論を出している。

#### 2.4 照射によるウラン合金の相変態

U-Mo, U-Nb 系合金は、中性子照射によって常温において安定な相から高温で安定な相に変態する。こ



第 6 図 中性子照射による U-Mo 合金の電気抵抗変化 [619]

の現象は古くから研究されている。BLEIBERG ら [619] は U-Mo 9% のハク状試料を用い電気抵抗とその温度係数の変化を調べた。 $\gamma$  焼入試料は中性子照射によって急速に電気抵抗が減少するが、 $\alpha+\epsilon$  相合金は増加する (第 6 図)。これをさらに照射していくと、電気抵抗は持続的に増加する。この変化を計算して、実験式とよく一致することが見出されている。さらに進めてスパイクの大きさが  $2.3 \times 10^{-18} cm^3$  程度と算出したりしている。また KNOBEEVSKY ら [2192] も U-9% Mo の照射による相変態を電気抵抗、X 線パターンなどから研究し、 $\alpha+\epsilon$  相が照射により  $\gamma$  相に変化することを確認して、熱スパイクの大きさを  $2.4 \sim 5.6 \times 10^{-17}$  と計算した。

#### 2.5 金属組織学的研究

U の照射によって膨張する場合の金属組織は、第 7



× ca. 24

第 7 図 照射ウランに現われる不均一多孔性の孔 [29]



(150MWd/ton) 試料を  $\beta$  相に加熱した場合 ×240



600°C, 6 時間熱処理

×480

第 8 図 照射前後のウランの顕微鏡写真 [1158]

図に示すとおりで、多孔質になっている。なお Bloch ら [1158] は U を 220 MWD/ton 程度照射して組織を調べた結果、多数の双晶が発生していることを認めた。これは機械的に変形した U の双晶と異なり交差双晶が多い。さらにこれを焼なましていくと 500~650°C の間で濃密になる。再結晶現象は認められない。さらに

これを加熱して  $\beta$  相に入れると相変態にともなう再結晶が認められた。これらを第 8 図に示す。

同じく BIERLEIN ら [1855] もウランの金属組織に対する照射効果を調べた。双晶の形成その他の現象を顕微鏡や電子顕微鏡によって調べている。

### 3. 核燃料照射の開発研究

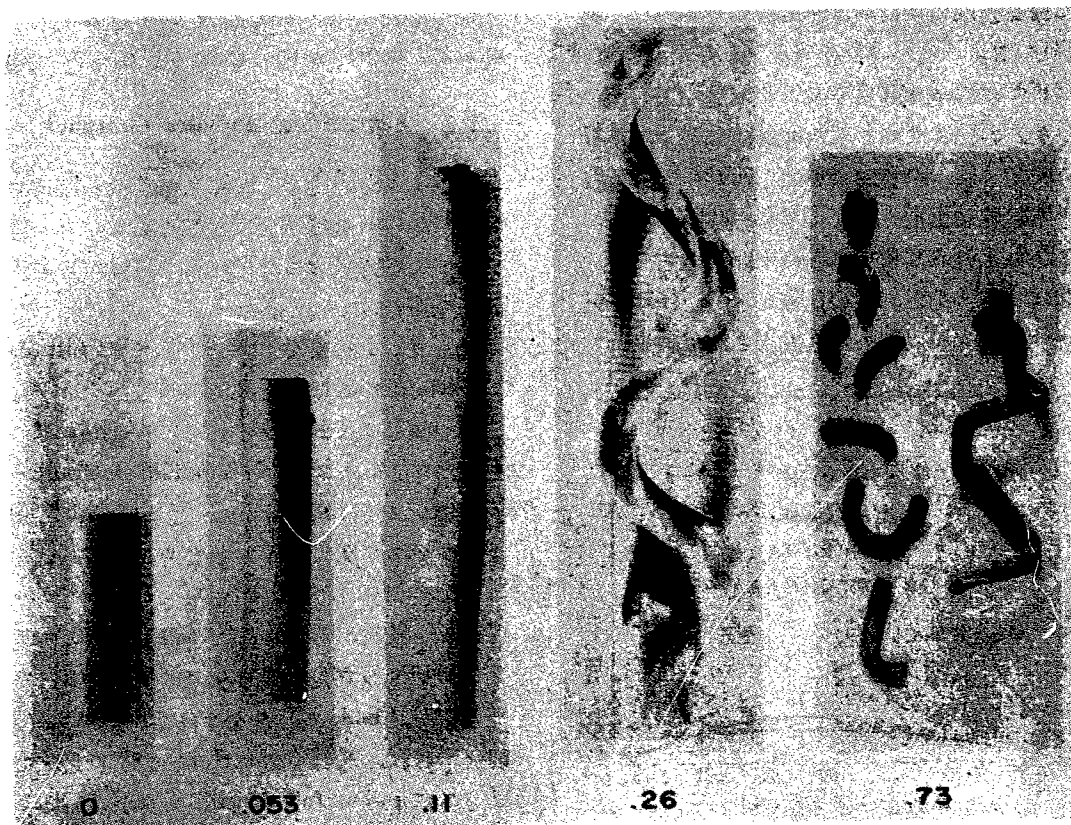
#### 3.1 天然ウラン加工材

すでに天然ウランの照射については種々の実験結果が公表されているが、高いバーンアップを与えたときの影響が注目をひく。PAINE ら [1890] は次のような加工前歴を持つ天然ウランを照射した。

- i) 300°C 圧延
- ii) 300°C 圧延, 735°C に 30 分保持, 水焼入
- iii) 300°C 圧延, 735°C に 30 分保持, 水焼入, 575°C に 2 時間保持。
- iv) 600°C 圧延

300°C で圧延されたウラン (前歴 i) は圧延方向に多量の [010] 極を持っていた。

一方 600°C で圧延されたウランは [010] 成分をほとんど含んでいなかった。 $\beta$  相より焼入されたウラン (前歴 ii, iii) は圧延による選択方位をほとんど残していなかった。575°C での焼なまし (前歴 iii) は  $\alpha$  相を再結晶させ、等軸構造 (equiaxed structure) にするためにおこなわれたものである。第 9 図は 0.73 アトム %バーンアップ後の 300°C 圧延試料の典型的なものを示す。高いバーンアップをうけた 2 個の試料はスペース不足で照射カプセルのまわりにコイル状になって

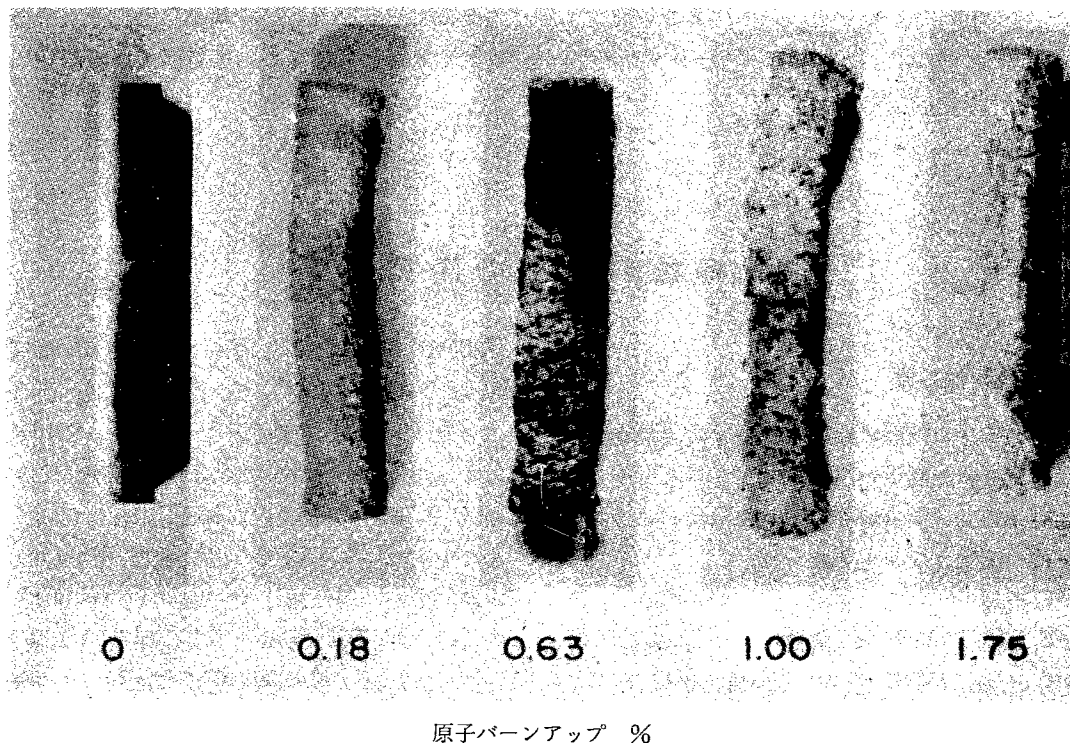


原子バーンアップ %

第 9 図 圧延ウラン試料に及ぼす照射効果 (0.73 アトム % バーンアップ後の圧延試料) [1890]

伸長した、300°C 圧延のウランを $\beta$ 相より水焼入すると第10図に見られるようにその照射下の挙動にいちじるしい変化を起す。

法安定性が改良されたことを示している。この相互的な寸法安定性の比較を平均の伸長率( $G_i$ )でおこなうと0.5 原子パーンアップまで照射されたときに、300°C



第10図 300°C 圧延後 $\beta$ 焼入をうけたウラン試料に及ぼす照射効果 [1890]

すなわち長さ方向の伸長率は非常に減少するが、第10図で明らかなようにかなりの表面荒れが発達する。この表面荒れの原因は $\beta$ 熱処理による結晶粒粗大化のためであろう。再結晶させた試料は再結晶させないUと本質的には全く同一の挙動を示す。600°C 圧延試料の照射による変化は予期されたように300°C 圧延のものと $\beta$ 相から水焼入したものとの中間であった。

第11図は試料の照射伸長の比較を示し、[010]選択方位を持つウランが $\beta$ 相から水焼入された結果、寸

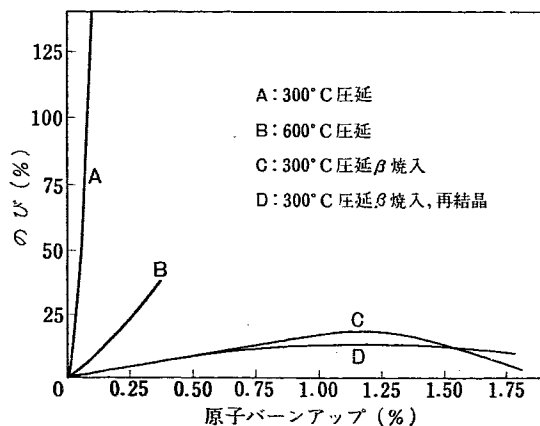
圧延のものは $G_i=690$ 、300°C 圧延 $\beta$ 焼入のもので、 $G_i=25$ 、600°C 圧延のものでは $G_i=77$ である。

### 3.2 天然ウランの Powder Compact

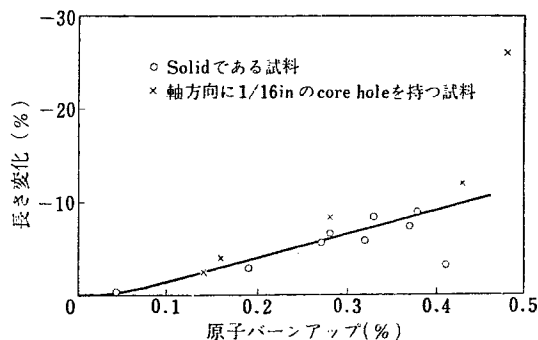
ランダムな方位と、微細な結晶粒を同時に得ることはふつうのヤ金技術では困難であるので、粉末ヤ金による加工研究がおこなわれた。試料の製造法は次の3通りである。

- i) ウラン粉末をホットプレスで full density の compact にしたもの。
- ii) 同じく full density より低く compact にしたもの
- iii) ウラン水素化物 (uranium hydride) をホットプレスで full density にしたもの。これはホットプレスの間にウランと水素に分解したもので試料は純ウランである。

ウラン粉末から作られた full density の試料は照射下でプレスの方向にちぢみ、プレス方向と垂直な方向にのびた。end プレスをうけた試料のちぢみは第12図に示され、その平均の $G_i$ は-23であった。ホットプレスによって full density より小さいように作られた試料は13%までの porosity を含むものであったが、照射下においてそれらは full density のものと全く同

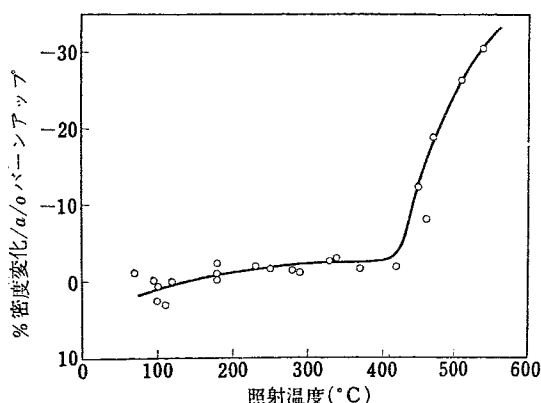


第11図 照射下のウランの長さ方向の成長に及ぼす加工履歴の影響 [1890]



第12図 エンドプレスウラン粉末コンパクトの照射による長さ方向のちぢみ [1890]

じように変形した。照射前に存在した porosity の量は寸法変化速度に影響を与えないように思われる。ウラン水素化物の分解で作られた試料は平均の  $G_i=19$  でプレス方向にのびた。これは直接ウラン粉末から作られた試料と対照的である。この試料の体積変化はいちじるしく照射温度に依存し、 $430^{\circ}\text{C}$  以上でいちじるしい膨張 (swelling) が観測される。これは第13図に示されている。



第13図 ウラン水素化物粉末より熱間プレスによって作られたウランコンパクトの膨張におよぼす照射温度の影響 [1890]

### 3.3 $\alpha$ 相ウラン合金

#### 3.3.1 ウラン-クロム合金

PAINE ら [1890] は  $0.1\sim 0.4\%$  Cr 合金について照射実験をおこなった。試料は  $580^{\circ}\text{C}$  で等温変態をおこなわせ、再び  $500^{\circ}\text{C}$  で保持している。

U- $0.1\%$  Cr 試料は照射下で  $\beta$  焼入をうけたUと同じ速度でのびたが、表面は滑かであった。U- $0.4\%$  Cr 合金はあまり安定でなく、 $0.1$  原子バーンアップ%で表面荒れを示した。鑄造のままの共晶合金 (U- $5\%$  Cr) は  $0.65$  原子バーンアップ%の照射によってひどい表面荒れをうけた。

LEESER [622] は同じく U- $5\%$  Cr 合金を  $400\sim 620^{\circ}\text{C}$  で  $0.65$  原子バーンアップ%まで照射した。試料はジルコニウム、ステンレス、純鉄などで被覆されていたが非常な表面荒れをうけた。この変形は明らかに大きな結晶粒が存在していたためである。この共晶からはずれた U- $4.5\%$  Cr 合金は安定性を改善した。

#### 3.3.2 ウラン-モリブデン合金

ANL [1890] において  $1\sim 3.5\%$  モリブデンを含むウラン合金が研究された。この合金の冷間プレスおよび焼結 compact は  $\beta$  焼入のウランと大体同じ率でのびた。表面荒れはモリブデンの含量が増加するとともに減少した。 $4\%$  の porosity を持つ U- $3.5\%$  Mo 合金の熱間圧延 compact の  $G_i=1.5$  であったが、full density のものは  $G_i=20$  であった。

加工材の照射伸長は熱処理に非常に敏感である。 $\gamma$  相より焼入の U- $2.5\%$  Mo スエージ材は  $G_i=20$  を示した。一方  $\gamma$  相より徐冷したものの  $G_i$  はわずか4であり、鑄造のままでは  $G_i=3$  であった。

LEESER [622] は Enrico Fermi 炉の燃料要素として種々の研究の結果、U- $10\%$  Mo 合金を標準合金として採用しこれの性質を種々調べた。その結果、 $600^{\circ}\text{C}$  で2原子バーンアップ%以下ではガンマ相より水中に焼入の  $\gamma$  熱処理をうけたものは照射に安定である。また約  $700^{\circ}\text{C}$  の照射では  $0.8$  原子バーンアップ%以下でも膨張や破損のようないちじるしい変化が起る。特に破損は厚い被覆を持つものまたは不適当に加工されたものに起った。

#### 3.3.3 ウラン-プルトニウム

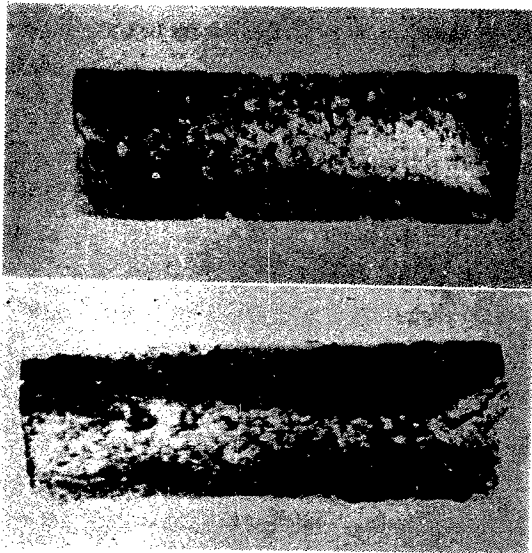
$3.7, 6.6, 13.0\%$  の Pu を含有する合金は、鑄造のままでの照射結果はいちじるしい表面荒れを生じた。それは照射前に存在した大きな結晶粒度のためであろう。また  $9.5, 14.1, 18.7\%$  Pu をもつ合金の押出材も照射された。押出のままの試料は照射下で非常に良好な表面状態を示すが、Pu 含量に依存して伸長が異なる。たとえば、 $0.4$  原子バーンアップ%で、 $14.1\%$  Pu 合金は  $96\%$  ののび、 $18.7\%$  Pu 合金では  $8.4\%$  ののびである。一方天然ウランの押出材は照射によってちぢむ。それゆえ押出された  $10\sim 20\%$  Pu 合金の選択方位の種類と量は Pu 含量に依存する。

またこの押出材を  $645^{\circ}\text{C}$  で加熱、 $500^{\circ}\text{C}$  に冷却、そのまま1時間保持という熱処理を与えたものは照射伸長を起さなかった。これは熱処理のため方位がランダムになったためであろう。しかし熱処理のためかなり大きな結晶粒を生じ、ひどい表面荒れを示した [1890]。

またイギリスにおいては [1452] U- $7.5\%$  Pu および

U-10%Pu 合金についての照射実験がおこなわれた。

7.5% Pu を含む2種のウラン合金が 500°C および 700°C で照射をうけ、良い結果がえられた。500°C で照射をうけた試料の  $S$  値\*は 18 で変形は非常にわずかで、体積増加は同様であった。700°C で照射された試料は第 14 図に示されているが、非常に高い  $S$



第 14 図 (上) U-7.5%Pu 照射温度 500°C  
(下) U-7.5%Pu 照射温度 700°C [1452]

値、すなわち 30 を示す。そして試料の末端に少量のクラックを生じていた。この試料はかなりもろいと知られている  $\beta$ ウランからなっているので、クラックの発達は予期しないことではなかった。この試料は照射の間、 $\alpha$ - $\beta$  サイクルがおこなわれたので、このサイクルが観測されたクラックに寄与したのであろう。10% Pu を含む2種の試料は 325°C および 355°C の温度で相当長期間照射された。その詳細は第 1 表より明らか

である。

これらの試料に発達した大きな変形とクラックは、このような低温域で起ると知られている伸長と、しわ (wrinkling) によるものであろう。

### 3.3.4 ウラン-シリコン

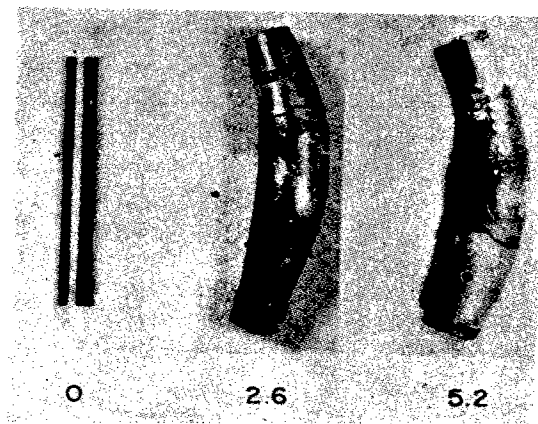
ANL でおこなわれた照射実験では  $\epsilon$  相と呼ばれる  $U_3Si$  の成分をもつものがほとんどであった。この合金は熱水にも高度の腐食抵抗を持ち熱力学的にも安定であって、照射によってもその耐食性は失われない。

鑄造のままの合金は非常に表面の安定性が良く、 $G_i$  は約 -3 から +4 という安定性を示す。

押出のままの合金は表面安定性は鑄造のままのものと同じぐらい良好であるが  $G_i=30$  で伸長した[1890]。

### 3.3.5 ウラン-ジルコニウム

U に少量の Zr を添加すると鑄造のままの合金の照射効果を低下させる。U-16.2%Zr は 350°C の照射で



原子バーンアップ  
第 15 図 鑄造 U-1.62%Zr 合金に及ぼす 600°C 照射の影響 [1890]

第 1 表 [1452]

| 組 成          | U-7.5% Pu       | U-7.5% Pu      | U-10% Pu        | U-10% Pu        |
|--------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 製 造 方 法      | アーク溶解鑄造         | アーク溶解鑄造        | アーク溶解鑄造         | アーク溶解鑄造         |
| 照射温度での状態     | $\alpha$ ウラン固溶体 | $\beta$ ウラン固溶体 | $\alpha$ ウラン固溶体 | $\alpha$ ウラン固溶体 |
| 最初の密度 (g/cc) | 19.18           | 19.07          | 19.00           | 19.03           |
| 照射温度 (°C)    | 500             | 700            | 315~350         | 350~400         |
| 最後の密度 (g/cc) | 18.12           | 17.38          | 15.37           | 16.65           |
| %体積増加        | 5.8             | 9.7            | 24.0            | 14.5            |
| %原子バーンアップ    | 0.33            | 0.32           | 0.29            | 0.29            |
| $S$          | 18              | 30             | 83              | 50              |

\*  $S = \frac{\%体積変化}{\%バーンアップ}$

寸法安定性は非常に良好で  $G_i=3.8$  であった。600°C 以上で照射をうけたものはいちじるしい膨張を起した。これは第 15 図に示されている。この試料は切断検査の結果、中央に大きなボイドを持ち、その周囲のマトリックスは非常に多孔性であった [1890]。また U-2% Zr, および U-3% Zr 合金の照射安定性に対する熱処理の影響については第 2 表にまとめられている。

第 2 表 U-2 および 3% Zr 合金の照射安定性におよぼす熱処理の影響 [713]

| 熱 処 理                         | 伸長係数 $G_i^*$ |     |       |
|-------------------------------|--------------|-----|-------|
|                               | 2% Zr        |     | 3% Zr |
| 鑄造のまま                         | 7.5,         | 8.2 | 5.7   |
| 鑄造後 $r$ より水焼入                 | 20,          | 28  | —     |
| $\alpha$ スエージ                 | 470          |     | 720   |
| スエージ後 $r$ より水焼入 (800°C)       | 61,          | 64  | 140   |
| 焼入後、次の温度で 1~2 週焼もどし           |              |     |       |
| (a) 400°C ( $\alpha+\delta$ ) | 87,          | 82  | —     |
| (b) 575°C ( $\alpha+\delta$ ) | 50           |     | 99    |
| (c) 625°C ( $\alpha+r_2$ )    | 43           |     | 77    |
| (d) 690°C ( $\beta+r_2$ )     | 3.4          |     | —     |
| (e) 725°C ( $\beta+r_1$ )     | 27           |     | —     |

る。 $\alpha$  スエージをうけた合金は相当のびて、ある場合には同じ加工をうけた合金していない U 以上であった。 $r$  領域で加熱し、室温まで冷却することは、集合組織の影響を除去するのに十分である。しかし十分に安定化させることはできない。水焼入は針状組織 (sclerous structure) を作り出し好ましくない。

この組織を連続的に高温で焼もどして球状化および

軟化をおこなうと、安定性を漸次改良する。最も安定な合金はこれらを ( $\beta+r_2$ ) 領域で焼もどすことによって得られる。注目すべき他の特徴は次のとおりである。(a) 時効硬化が起る 300~400°C の温度範囲で焼もどしたものの照射安定性は落ちる。(b) 3% Zr 合金は 2% Zr 合金より安定性はよくない [713]。圧延された U-1% Zr および U-2% Zr 合金を 575°C で 48 時間焼なましたときの伸長の傾向は、スエージ材の挙動とはいちじるしく異なり、その炭素含有量にも影響される。すなわち 20 ppm の炭素を含む合金は  $G_i=-300$  であり、400 ppm では  $G_i=-200$ 、4,000 ppm では  $G_i=150$  であった [1890]。

### 3.3.6 ウラン-ジルコニウム-ニオブ

U-5% Zr-1.5% Nb の組成を持つものは  $r$  相より焼入れると水への耐食性が生じる。スエージのままでは  $G_i=150$  で耐食性を持たせるために  $r$  相より焼入れると  $G_i=300$  に増大する。しかし 650°C で 24 時間保持すると  $G_i=5.4$  に低下する (第 3 表参照) [1890] [713]。そこでまず寸法安定のための熱処理をおこなうのち耐食性のための焼入をおこなったが、後者は前者の効果を消してしまうことが判明した [1890]。

GREENBERG によればこの焼入をうけた合金の耐食性は 315°C で 0.07 原子バーンアップ% まで保持する。なお U-5% Zr-1.5% Nb 合金, U-3% Nb-0.5% Sn 合金におよぼす照射の影響は第 3 表に示されている。

## 3.4 $r$ 相ウラン合金

### 3.4.1 ウラン-フィッシュウム

EBR-II より取出した燃料要素の pyrometallurgy 過程において一群の分裂生成元素は不純物として残り、数回の連続する recycle の後には平衡量に達する傾向

第 3 表 耐食性におよぼす照射の影響 [713]

| 合 金             | 熱 処 理                    | 原子バーンアップ% | 照射伸長%            | 計算照射温度 |     | 照射前腐食率<br>290°C<br>mg/cm <sup>2</sup> ・日 | 照射後腐食率            |                      |
|-----------------|--------------------------|-----------|------------------|--------|-----|------------------------------------------|-------------------|----------------------|
|                 |                          |           |                  | 中央     | 表面  |                                          | 100°C             | 260°C                |
| U-5% Zr-1.5% Nb | 1,000°C WQ<br>3 日間 290°C | 0.3       | 4.9              | 300    | 220 | 45                                       | 22.6 時間で<br>0.072 | 46.5 時間で数個の<br>破片となる |
| U-5% Zr-1.5% Nb | 同 上                      | 0.3       | 10.9             | 290    | 210 | 33                                       | 22.6 時間で<br>2.33  | 46.5 時間で完全に<br>崩壊    |
| U-5% Zr-1.5% Nb | 1,000°C WQ<br>2 時間 400°C | 0.16      | 長さ 0.3<br>直径 0.9 | 335    | 255 | 9.5                                      |                   | 2.33 日で完全に崩<br>壊     |
| U-3% Nb-0.5% Sn | 800°C WQ<br>6 時間 350°C   | 0.17      | 長さ 7.5<br>直径 3.2 | 230    | 180 | 31.4                                     |                   | 2.9 日で完全に崩<br>壊      |
| U-3% Nb-0.5% Sn | 同 上                      | 0.53      | 長さ 8.8<br>直径 1.9 | 410    | 310 | 28.3                                     |                   | 2.9 日で完全に崩<br>壊      |

\* のびの単位は microinch/inch/ppm burn up, 原子バーンアップ% は 0.1% 以下。照射温度は 300°C 以下。

がある。残留する元素は Mo, Ru, Rh, Pa, Tc である。この一群の元素をフィッシュウム (Fs) と称し、合金元素として適当な割合で U に添加したものが U-Fs 合金である。

EBR-II において、この合金の照射試験がおこなわれた\*。試料の組成は第4表に示されている。

第4表 ウラン-フィッシュウム合金組成 (ANL-5736)

| 元 素           | 合 金 組 成 % |           |           |                 |                 |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
|               | U-2.5% Mo | U-3.2% Fs | U-5.0% Fs | U-5% Fs-2.5% Mo | U-5% Fs-7.5% Mo |
| ウラン (5%U-235) | 97.5      | 96.83     | 95.00     | 92.55           | 87.69           |
| モリブデン         | 2.5       | 1.58      | 2.50      | 5.00            | 10.00           |
| ジルコニウム        | —         | 0.10      | 0.20      | 0.20            | 0.19            |
| ルテニウム         | —         | 1.18      | 1.50      | 1.46            | 1.38            |
| ロジウム          | —         | 0.20      | 0.30      | 0.29            | 0.27            |
| パラジウム         | —         | 0.10      | 0.50      | 0.49            | 0.46            |
| ニオブ           | —         | 0.01      | —         | 0.01            | 0.01            |

フィッシュウムの最大の成分であるモリブデンの効果は U-2.5% Mo の試料により研究された。

試験の結論は次の通りである。

(a) 400~600°C において 0.76 原子バーンアップ % に達する照射の結果、2.5% Mo および 5% Fs は長さと体積増加を抑制するのに有効であった。

(b) 水焼入をおこなった試料以外は過度の体積増

加を生じたものはなかった。

(c) 0.030" の中心孔を作る効果はさだかでないが Mo 合金には有効であるらしい。Fs 合金においては、中心孔はしばしばその長さ方向につぶれ、warping を生じて直径を減少せしめた。この挙動と照射温度との相関はない。

(d) 5% Fs 合金は 3.17% Fs 合金より寸法安定性はすぐれている。

(e) 表面荒れに関しては U-Pu-Fs 合金 (後述) より U-Fs 合金が少し大きい。しかし U-Fs 合金はもろさが小さい点がまさっている。

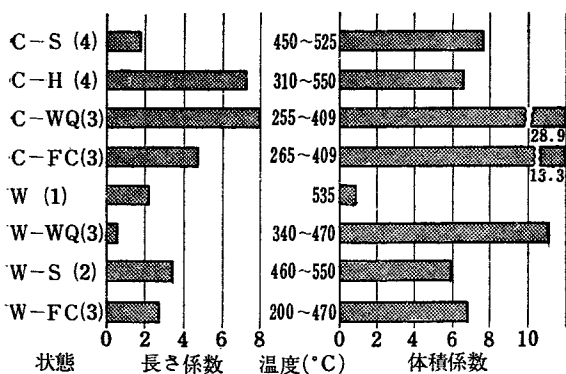
なお第5表には U-Fs 系合金の照射結果、第16図には U-5% Fs の照射結果が示されている [1890] (ANL-5736)。

### 3.4.2 ウラン-フィッシュウム-モリブデン

ウラン-フィッシュウム合金に Mo を増していくと、 $G_i$  が熱処理の前歴に依存しないようになる。U-5% Fs-2.5% Mo の  $G_i$  は、 $r$  相から焼入されたか、徐冷されたかにかかわらず約 2 となる。同じような挙動が U-5% Fs-7.5% Mo 合金にも見られる。モリブデンを増加させると照射中の表面の平滑さを改良することになる [1890]。

### 3.4.3 ウラン-プルトニウム-フィッシュウム

2種類のウラン-プルトニウム-フィッシュウム合金が casting のままで種々の温度において照射された。試料 (¾ in 長さ, 0.125 in 直径) は NaK で満たされたカプセルに入れられて MTR で照射された。U-20% Pu-5.4% Fs 合金は照射下において非常に安定であり、原子バーンアップ % 当り 1.7% の平均率でのびた。U-20% Pu-10.8% Fs は同様に 1.8% の率でのびた。表面の平滑さは照射の間つねに保たれた。この詳細は第6表に示されている。



第16図 U-5% Fs 試料の種々の状態に対する長さ、体積係数の比 (ANL-5736)

註: C-S 鋳造のまま 円筒状  
C-H " 0.030" の中心孔あり  
C-WQ 鋳造後、850°C より水焼入  
C-FC " 850°C より炉冷  
W 圧延およびスエージ、加工率 78%  
W-WQ W の試料を 850°C より水焼入  
W-S W の試料を 850°C より 650°C に炉冷、24 時間保持後、室温まで炉冷  
W-FC W の試料を 850°C より炉冷

\* カッコ内の数は平均に使われた試料の数を示す。

第 5 表 U-Fs の異なる組成と熱処理に対する平均の成長および体積係数 (ANL-5736)

| 条 件                | U-2.5% Mo          | U-3% Fs            | U-5% Fs            | U-5% Fs-<br>2.5% Mo (2) | U-5% Fs-<br>7.5% Mo (2) |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|
|                    | $G_i$ $\Delta V_i$ | $G_i$ $\Delta V_i$ | $G_i$ $\Delta V_i$ | $G_i$ $\Delta V_i$      | $G_i$ $\Delta V_i$      |
| 鋳造のまま              | 2.8 4.8            | 11.1 11.4          | 1.8 7.7            | 1.6 -5.2                | 2.8 5.6                 |
| バーンアップ (%)         | 0.42-0.53          | 0.33-0.39          | 0.32-0.64          | 0.06-0.15               | 0.03-0.12               |
| 最高温度 (°C)          | 568-786            | 535-550            | 450-525            | 214-287                 | 193-256                 |
| 試料数                | 4                  | 3                  | 4                  | 6                       | 5                       |
| 鋳造のまま (有孔)         | 1.3 3.0            | 10.1 8.9           | 7.2 6.6            |                         |                         |
| バーンアップ (%)         | 0.40-0.53          | 0.21-0.72          | 0.41-0.64          |                         |                         |
| 最高温度 (°C)          | 564-781            | 180-560            | 310-550            |                         |                         |
| 試料数                | 4                  | 5                  | 4                  |                         |                         |
| 鋳造-WQ              |                    | 24.4 18.4          | 8.1 28.9           | 2.4 -2.9                | 0.8 -7.6                |
| バーンアップ (%)         |                    | 0.19-0.21          | 0.19-0.21          | 0.06-0.15               | 0.03-0.12               |
| 最高温度 (°C)          |                    | 270-374            | 272-377            | 223-296                 | 224-300                 |
| 試料数                |                    | 3                  | 3                  | 6                       | 5                       |
| 鋳造-FC              |                    | 3.1 17.8           | 4.7 13.3           | 2.3 3.7                 | 2.2 3.3                 |
| バーンアップ (%)         |                    | 0.19-0.20          | 0.19-0.21          | 0.06-0.15               | 0.03-0.12               |
| 最高温度 (°C)          |                    | 280-388            | 283-393            | 225-301                 | 216-288                 |
| 試料数                |                    | 3                  | 3                  | 6                       | 5                       |
| 加工のまま              |                    | 16.0 14.3          | 2.2 -0.8           |                         |                         |
| バーンアップ (%)         |                    | 0.67               | 0.76               |                         |                         |
| 最高温度 (°C)          |                    | 470                | 535                |                         |                         |
| 試料数                |                    | 1                  | 1                  |                         |                         |
| 加工-WQ              | 32.7 39.5          | 53.8 27.5          | 0.6 11.0           |                         |                         |
| バーンアップ (%)         | 0.42-0.54          | 0.32-0.69          | 0.50-0.67          |                         |                         |
| 最高温度 (°C)          | 550-761            | 235-480            | 340-470            |                         |                         |
| 試料数                | 4                  | 4                  | 3                  |                         |                         |
| 加工-安定化             |                    | -0.1 6.1           | 3.5 5.9            |                         |                         |
| バーンアップ (%)         |                    | 0.45-0.66          | 0.41-0.66          |                         |                         |
| 最高温度 (°C)          |                    | 310-405            | 460-550            |                         |                         |
| 試料数                |                    | 2                  | 2                  |                         |                         |
| 加工-FC              | 3.4 4.1            | 1.2 8.2            | 2.7 6.7            |                         |                         |
| バーンアップ (%)         | 0.42-0.56          | 0.33-0.56          | 0.25-0.56          |                         |                         |
| 最高温度 (°C)          | 554-767            | 320-480            | 200-470            |                         |                         |
| 試料数                | 4                  | 3                  | 3                  |                         |                         |
| WQと有孔鋳造試料以外の<br>平均 | 3.1 4.5            | 6.3 11.6           | 3.0 6.6            | 1.9 -1.5                | 2.4 4.5                 |
| バーンアップ (%)         | 0.42-0.56          | 0.19-0.67          | 0.19-0.76          | 0.06-0.15               | 0.03-0.12               |
| 最高温度 (°C)          | 554-786            | 280-550            | 200-550            | 214-301                 | 193-288                 |
| 試料数                | 8                  | 12                 | 13                 | 12                      | 10                      |
| WQ 以外の平均           | 2.5 4.0            | 6.9 11.1           | 3.7 6.6            | 1.9 -1.5                | 2.4 4.5                 |
| バーンアップ (%)         | 0.40-0.56          | 0.19-0.72          | 0.19-0.76          | 0.06-0.15               | 0.03-0.12               |
| 最高温度 (°C)          | 554-786            | 180-560            | 200-550            | 214-301                 | 193-288                 |
| 試料数                | 12                 | 17                 | 17                 | 12                      | 10                      |
| 全ての平均              | 10.0 12.8          | 14.9 14.1          | 3.8 9.9            | 2.1 -2.0                | 1.9 0.5                 |
| バーンアップ (%)         | 0.40-0.56          | 0.19-0.72          | 0.19-0.76          | 0.06-0.15               | 0.03-0.12               |
| 最高温度 (°C)          | 550-786            | 180-560            | 200-550            | 214-301                 | 193-300                 |
| 試料数                | 16                 | 24                 | 23                 | 18                      | 15                      |

第6表 U-Pu-Fs 合金の照射 (ANL-5706)

| 組 成             | 計算最高温度°C | 計算原子バーンアップ % | 長さ変化 % | 直径増加 % | 計算体積増加% | 密度減少 % |
|-----------------|----------|--------------|--------|--------|---------|--------|
| U-20%-10.8 Fs   | 310      | 0.92         | 2.30   | 0.16   | 2.63    | 1.29   |
| U-20 Pu-10.8 Fs | 280      | 0.81         | 0.88   | 0.40   | 1.69    | 0.18   |
| U-20 Pu-5.4 Fs  | 560      | 0.42         | —      | 1.80   | —       | 0.46   |
| U-20 Pu-5.4 Fs  | 520      | 0.40         | 0.57   | 0.89   | 2.37    | 0.91   |
| U-20 Pu-5.4 Fs  | 450      | 0.33         | 0.62   | 0.08   | 0.78    | 0.28   |

U-20% Pu-10% Fs 合金の、鑄造のままの試料は、最近のデータによれば、3.5 原子バーンアップ% および計算温度 800°C の照射によって、膨張によって大きな体積増加を示した (約 40% 密度減少)。840°C という温度は EBR-II の稼動温度よりはるかに高く、約 600°C において 2 原子バーンアップ% 程度の照射に対してこの合金は良好な寸法安定性を示すものと思われる。

#### 3.4.4 ウラン-プルトニウム-モリブデン

ANL においては U-20% Pu-5% Mo 合金の照射実験がおこなわれた [1890]。試料は鑄造のままであって、照射の結果平均の  $G_i=3.2$  で、表面安定性は非常にすぐれていた。一方イギリスにおいては [1452]、28 アトム% モリブデンを含む U-Mo-Pu 合金が照射された。6.5 アトム% プルトニウムを含有する試料は 500°C で照射されたが、 $S$  値は 58 で大きいクラックが入っていた。これは第 17 図に示されている。

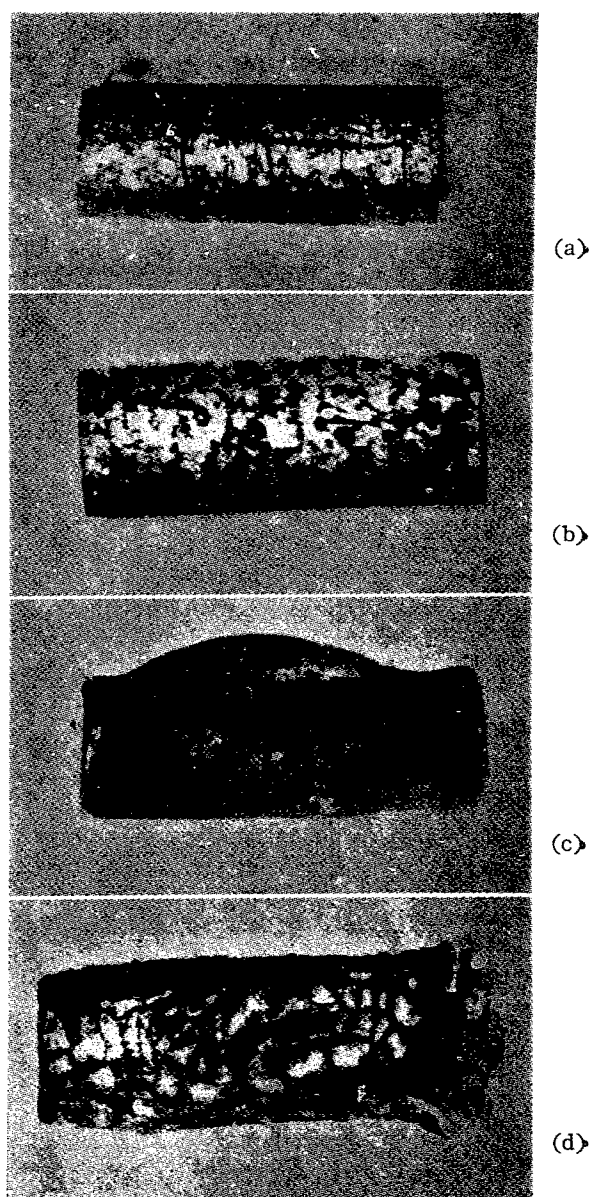
一方同一組成の試料を 700°C で照射したところ、 $S$  値はわずか 15 で構造上肉眼変化は現れなかった。さて U-28 アトム% Mo 合金をこの温度で照射してみると  $S$  値は約 6 であるので、Pu の影響はこの材料をもろくし、またクラックを起し、すくするように思われる。それはとくに低温においてその効果を示すらしい。

体積の増加は主として内部クラックによると推定される。高温において合金は非常に展延性に富むのでクラックは発生せず、それゆえ膨張を減少せしめる。500°C および 700°C で照射をうけた 18 アトム% プルトニウムを含有する U-Mo 合金はきわめて大きい変形を生じ、その変形は局部的であったので、試料は非常に偏析していたのではないと思われる。

このことは合金燃料中における Pu の偏析がいちじろしく重要な問題になることを強調するものである。

### 3.5 トリウム系燃料

#### 3.5.1 トリウムおよびトリウム-ウラン合金



第 17 図 (a) U-28% Mo-6.5% Pu 照射温度 500°C  
(b) U-28% Mo-6.5% Pu 照射温度 700°C  
(c) U-28% Mo-18% Pu 照射温度 500°C  
(d) U-28% Mo-18% Pu 照射温度 700°C

[1452]

トリウムは立方晶であって、それゆえ照射下では斜

方晶ウランの特徴であるいちじるしい異方的な寸法変化は示さないであろう。この予想は合金していない Th および 0.1, 1, 5%  $^{235}\text{U}$  を含む Th の照射実験によって確かめられた。Th および上記の合金は温度 50~200°C で 4.4 原子バーンアップ%にのぼる照射を受けた。寸法変化は小さく、主として等方的な体積増加が認められた。体積増加の平均速度は原子バーンアップ% 当りわずか 1% にすぎず、これは天然ウランの体積増加の約  $\frac{1}{4}$  である。G<sub>i</sub> は 0.065~0.85 の間である。

研究された組成内では、その組成は寸法変化に影響を与えないように思われる。この詳細は第 7 表に示されている。

第 7 表 低温における U-Th におよぼす照射効果 [617]

| 試料 | $^{235}\text{U}$ % | バーンアップ% | 長さ変化 % | 密度変化 % |
|----|--------------------|---------|--------|--------|
| 1  | 0.13               | 1.7     | 0.47   | -1.07  |
| 2  | 0.13               | 1.9     | 0.53   | -1.40  |
| 3  | 1.39               | 2.4     | 0.67   | -1.45  |
| 4  | 5.53               | 2.8     | 0.17   | -3.56  |
| 5  | 5.53               | 4.4     | 0.27   | -4.79  |

高温における Th-U 合金の照射効果については SRE 燃料のために HAYWARD [785] が実験をおこなっている。合金の組成は Th に高度に濃縮された U 10% を添加したものである。試料の大きさは  $\frac{1}{2}\text{in} \times 1\frac{1}{2}\text{in}$  で NaK 入りの不銹鋼カプセルに入れられ MTR で中心温度 650°C, 0.35 原子バーンアップ%まで照射された。最高の直径増加は 1.5% 以下であった。長さ増加の平均は 2.5% 以下であった。これらの照射の結果は第 8 表に示されている。高温の照射結果では Th-U 合金の

第 8 表 高温における U-Th におよぼす照射効果 [617]

| 試料 | 推定バーンアップ% | 最高測定温度% | % 増加 |     |     |
|----|-----------|---------|------|-----|-----|
|    |           |         | 直 径  | 長 さ | 体 積 |
| 1  | 0.35      | 625     | 1.0  | 0.2 | 2.4 |
| 2  | 0.35      | 665     | 0.8  | 2.5 | 4.3 |
| 3  | 0.35      | 665     | 1.3  | 1.9 | 4.8 |
| 4  | 0.35      | 540     | 1.0  | 1.5 | 3.9 |

0.5% バーンアップまで良好な安定性を示す。これらはもちろん適当な燃料要素の設計にも依存する。加工技術を改良することによって、十分良好な結果を期待できる。

### 3.5.2 トリア-ウラニア燃料 ( $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ )

酸化物燃料に対するほとんどの研究は  $\text{UO}_2$  に限られているが、 $\text{ThO}_2$  と  $\text{UO}_2$  の固溶体は、たとえば  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$  は、空中で焼結できるが、 $\text{UO}_2$  は還元または保護ふん囲気中でなければできない。そして Th 原子を燃料に入れることは  $^{233}\text{U}$  の増殖になる。

$\text{ThO}_2\text{-2.5}\%$   $\text{UO}_2$  の直径  $\frac{1}{4}\text{in}$ , 長さ  $\frac{5}{8}\text{in}$  のペレットが被覆なし、およびジルカロイ-2または不銹鋼の被覆で照射されたが高度の安定性を示し、寸法変化は 0.0002 in 以下であった。照射量は 0.75 原子バーンアップ%, 試料中央の温度は 1,500°C であった。 $\text{ThO}_2\text{-6.36}\%$   $\text{UO}_2$  および  $\text{ThO}_2\text{-10}\%$   $\text{UO}_2$  の試料も照射実験を受けたが  $\text{ThO}_2\text{-2.5}\%$   $\text{UO}_2$  と同様非常に安定であった [1890]。

### 3.6 $\text{UO}_2$

BARNEY [615] によって  $\text{UO}_2$  に及ぼす照射の効果が報告されている。観測された照射効果としてはまず焼結がある。ステンレス鋼のチューブの中で金属 U に低温で水蒸気酸化をおこなった試料は、炉に入れる前にはゆるくつめられていたが、照射によって多孔性の凝結物 (coherent mass) を作るように焼結される。これは 4 原子バーンアップ%でも起っている。またステンレス鋼中に高密度の  $\text{UO}_2$  を分散した試料も急速に焼結する。焼結が急速に起るということは  $\text{UO}_2$  の格子内のイオンの移動度が大きいことを示すがこれは温度だけでは説明できない。照射温度は 200°C であった。

次に  $\text{UO}_2$  粒子の照射下における効果としては非常に多孔質 (porous) になるという性質がある。この多孔性は分裂ガスの集合によるもので、バーンアップが 10~20% に達すると照射温度、外圧などにかかわらず非常にいちじるしくなる。 $\text{UO}_2$  の種類すなわち粒度、酸化の状態、密度などもこの多孔性にはあまり影響をおよぼさない。分裂ガスは 90% dense compact に対し、常温で 20,000 psi の圧力をおよぼす。稼動温度においてはこのため破壊または膨張が起る。照射した  $\text{UO}_2$  試料を真空中で焼なますとある温度で分裂ガスを放出する。焼なまし中、外力を全然加えないと照射の場合より低温でその pore が破裂する。すなわち  $\text{UO}_2$  を塑性的に流動させる分裂がないので焼なまし下では  $\text{UO}_2$  は非常にもろい。1,000~1,500°C で照射された試料は核分裂によって生じた塑性のために膨張は起したが破壊しなかった。このように照射の第 3 の効果としてもろい  $\text{UO}_2$  に塑性流動を可能にする。 $\text{UO}_2$  燃料の膨張を防止する手段としては  $\text{UO}_2$  が適当な密度を

もつように作ればよい。それは照射によって  $\text{UO}_2$  には互に連絡していない pore が発達し、その中には分裂ガスが存在する。もし  $\text{UO}_2$  が膨張するだけのいくらかの空間があれば、これらの pore からガスを放出することなく、 $\text{UO}_2$  は塑性変形してガス圧とひずみを減ずるためである。

### 3.7 BeO- $\text{UO}_2$ 燃料

ANL において 1946 年ごろから、高温ヘリウム冷却、ベリリア減速、ベリリア-酸化ウラン燃料の動力炉の開発が研究されてきたが、このベリリア-酸化ウラン燃料の原子炉照射による影響について GILBREATH ら [621] が報告している。BeO- $\text{UO}_2$  試料の U は 30% $^{235}\text{U}$  を含んでいた。試料の大きさは円筒状 (0.25 in 直径, 0.25 in 高さ) およびプリズム状 (0.19 in  $\times$  0.19 in  $\times$  1.75 in) であり、200 mesh  $\text{UO}_2$  粉末と 200 mesh Brush SP ベリリア粉末の均一な混合物からホットプレスで作られた。 $\text{U}_3\text{O}_8$  はこのホットプレス間にはほぼ完全に  $\text{UO}_2$  に還元していたことが X 線的に確認された。

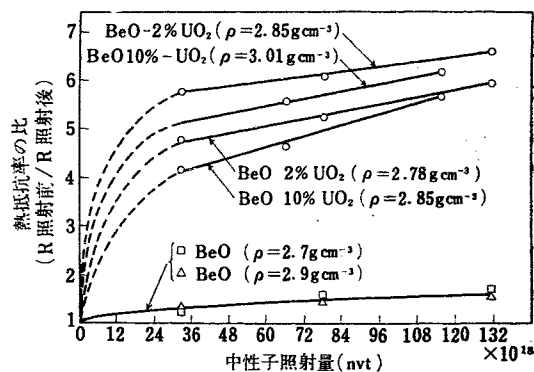
照射によってこの燃料は寸法変化を生ずるが、その例は第 9 表に示されている。

第 9 表 BeO- $\text{UO}_2$  プリズムの直線寸法におよぼす照射の影響 [621]

| 有効照射<br>(MWD/<br>ton) | 各プリズムののび %                       |                                  |                                  |                                  |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                       | BeO-2% $\text{UO}_2$             |                                  | BeO-10% $\text{UO}_2$            |                                  |
|                       | $\rho=2.79$<br>g/cm <sup>3</sup> | $\rho=2.84$<br>g/cm <sup>3</sup> | $\rho=2.83$<br>g/cm <sup>3</sup> | $\rho=3.02$<br>g/cm <sup>3</sup> |
| 54.4                  | 0.51                             | 0.46                             | 0.60                             | 0.53                             |
|                       |                                  | 0.51                             | 0.63                             | 0.67                             |
| 109                   | 0.61                             | 0.70                             | 0.73                             | 0.53                             |
|                       |                                  | 0.60                             | 0.74                             | 0.74                             |
| 219                   | 0.67                             | 0.66                             | 0.76                             | 0.82                             |
|                       |                                  | 0.51                             | 0.81                             | 0.81                             |

照射の初期に非常に明瞭な伸びが起るがこれは 4 種の試料について、その大きさにあまり差異はない。そしてまた照射が進んでも増加の傾向はみられない。

データのバラツキを考慮してもこれは飽和に達しているといえる。熱抵抗率の照射による変化は第 18 図に示されている。短時間の照射後に熱抵抗率は 4 から 6 倍に増加した。その後の照射はほぼ線型的に抵抗率の増加をもたらす。それが飽和に達する確証はほとんどない。そして試料の密度は抵抗率に非常に影響をお



第 18 図 BeO- $\text{UO}_2$  コンパクトの熱抵抗率の比 (relative thermal resistivity) におよぼす中性子照射の影響 [621]

よぼすことは明らかである。

### 3.8 プルトニウム

アーク溶解で鋳造され、押出加工をうけた純プルトニウム試料は 400°C ( $\delta\text{Pu}$  相) で照射をうけた。試料の大きさは中性子フラックスの乱れを 20% 以下に抑えるため、最大直径 0.030 in であった。照射の結果 Pu 試料は変形と破壊を起した。これは第 19 図より明らかである。U 試料の照射下の挙動とこれとを比較する



第 19 図 合金させないプルトニウム 400°C で照射、破片が金属円盤状に集められて撮影 [1452]

ことはできない。Pu 試料の原子バーンアップは 1.8% に達し、これは U 試料のどれよりも大きいからである。しかしながら、この実験は合金していない Pu は燃料として不安定であることを示している [1452]。

### 3.9 トリウム-プルトニウム

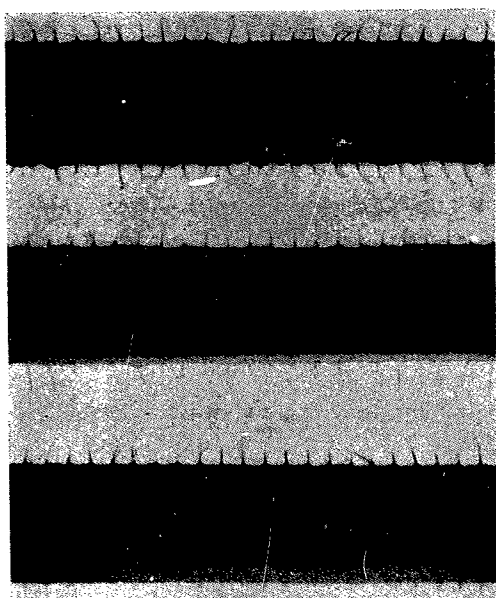
15% Pu を含有するThが、500°Cにおいて0.54原子バーンアップ%に照射された。試料はアーク溶解、鑄造のままで、直径約0.1 inの線である。試料の照射による体積増加は14%にのぼりS値は26である。こ

の体積増加は500°Cにおいて照射をうけたUまたはU-Pu合金にみられるものと同程度である。この試料は照射下で、ほとんど変形すなわち形状の変化を示さない。おもな変化は試料の体積の様な変化だけである。[1452]

## 4. 核燃料照射の実用研究

### 4.1 ウィンズケールおよびコールドー・ホルの燃料要素 [50]

ウィンズケールの炉は空気冷却、黒鉛減速であり、天然ウラン燃料要素としては鑄造のままのものを、所定の寸法まで機械加工したものであって、高純度のマグノックスのひれ付きやにおさめられている。コールドー・ホルの炉は黒鉛減速であるが高压で循環する炭酸ガスで冷却されている。その燃料要素は粗い鑄造組織を除くために熱処理がおこなわれている。

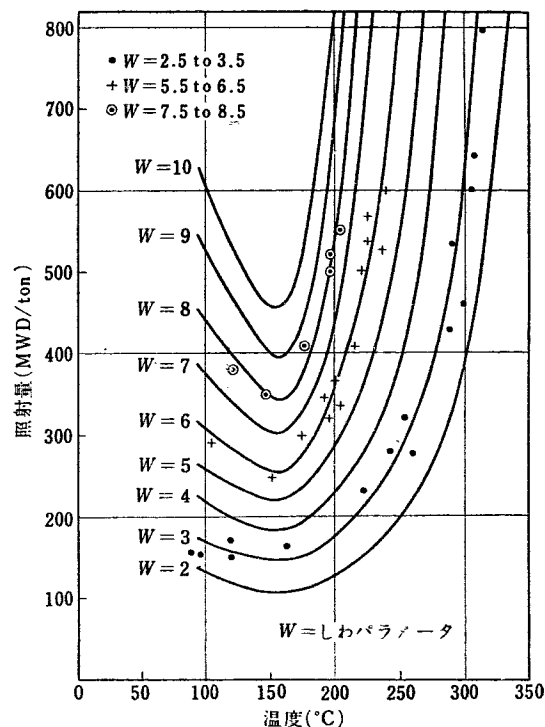


第20図 Windscale 燃料要素に生じたしわ [50]

- A: しわパラメータ 3
- B: しわパラメータ 6
- C: しわパラメータ 12

ウィンズケール燃料要素のプロフィルのいくつかは照射によって不規則なしわ(wrinkling)を示す(第20図)。しわの量を調べるために“しわパラメータ”という数が各燃料要素について決定された。この数はラジオグラフでバーの直径をその長さ方向に1 cm ごとに

はかり平均の直径よりのずれを+、-の符号を考慮せず加え合わせたものである。パラメータが3と6の間ではかなりの、6と9の間ではひどい、また9以上では非常にひどいしわの発生を示すものである。第21



第21図 照射と温度によるしわの変化 [50]

図は照射量と照射温度の関数としてのしわパラメータを示すものである。この図から明らかに150~200°Cの温度範囲でしわの発生が最もひどい。350°C以上の温度でしわは全然問題にならない。

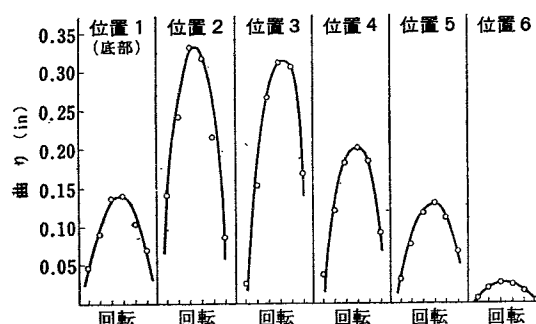
しわは結晶粒度に依存していることが明らかであり、最大のしわは大きな結晶粒のところに生じる。また表面の結晶粒だけでなく、表面よりかなり下にある粗い結晶粒も大きな影響をもつ。なお熱処理をおこなったコールドーホルの燃料はほとんど表面のしわを示さない。

また照射されたUの顕微鏡組織は多数の双晶の発生を示している。一定の照射量では双晶発生は、150～200°Cで照射されたものにおいて最もいちじるしい。

しわおよび双晶が150～200°Cで最もいちじるしいということから、それが最大の照射成長によるものか、あるいは変形機構のなんらかの変化によるものかを決定することはできない。

長さ変化は1,000 MWD/ton程度の照射に対しときどき1%を越すにすぎない。硬さは照射により少し増加し、極限引張り強さは増大し展延性は減少する。ウィンズケールの燃料要素では320°C以下での照射で0.7%程度の密度減少がみられ、その顕微鏡組織はしばしば不純物と結合した $10^{-2}$ ～ $10^{-4}$  mmの小さい孔の存在を示す。

照射クリープに関しても研究がおこなわれた。ウィンズケールの炉で燃料要素をその終端で支持して照射し、ある時間間隔で取出して要素をその軸のまわりに回転させ、ラジオグラフによって曲りの量を測定した。第22図にはチャンネルの6本の燃料要素に対す



第22図 チャンネルの位置による曲りの変化 [50]

る曲りがプロットされている。この結果底部より2番目の要素が温度、照射量、荷重などの条件の影響を最大にうけていて、弾性クリープ速度は0.6 elastic deflection/MWD/tonであり、100 MWD/tonの照射を受けたときのものの2倍程度である。矯正手段としてさやの長さ方向の中央にMg合金のbraceをとりつけた。実際これは非常に有効であった。

燃料要素の照射による破損(failure)は非常に問題であるが、これの調査研究もおこなわれた。破損した燃料の多くはウィンズケールの炉で生じたものであるが、それは用いられた総数の0.1%にも達しないほどわずかであった。

破損した実際の要素は簡単な酸試験によって判定される。破損はいくつかの型に分けられる。破損の典型的な第1の型はウランバーの終端付近のさやの周りにさけ目(tear)が生じるのである。これは十分大きなし

わが発生したことによるのであろう。第2の型の破損はcartridge製造の時に終端のふた(end cap)の壁がうすくなったことに起因する。破損の他のグループはU-Alの内部拡散による $UAl_2$ 形成である。 $UAl_4$ ができると体積は増加し、また本質的にもろいので破損を起しやすい。元素UとAlの間には分離剤が塗ってあるが、破損はこれが破れたときに起る。最後の型は照射伸長によるもので、それがさやの弱い部分(終端)にしわ寄せされ破壊した。

コールダーホールでは30,000のcartridgeのうち破損または破損と推定されるのはただ13本にすぎない。また破損したcartridgeの断面もウィンズケールのものより満足すべき状態であった。破損を検出するための簡単な化学的方法はまだ発見されていない。

酸化させることによって燃料のプロフィールがわずかに変わった場合にはラジオグラフの検出が有効であるが、全然検出されない場合にはさやをはずすと、さやの内壁は酸化ウランのはん点がある。多くの場合、破損は終端のふた(end cap)の溶接不良に起因する。

結局、現在までに生じた破損はおおむね製造の欠陥によるものである。

#### 4.2 ソ連ガス冷却重水動力炉用ロッド燃料要素 [2053]

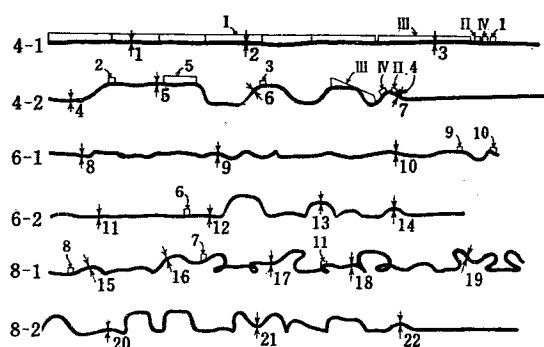
この燃料要素は細い天然ウランロッドの束からなっていて、カンを含まないロッドの直径は4 mm、長さは4 mである。このロッドは0.45 mmの厚さのMg-Be合金のカンに入っている。燃料要素は150～200本のロッドよりできていて中央付近の温度は300°Cをこえない。燃料要素の照射試験用ロッドコアは天然ウランおよび2%濃縮ウランである。濃縮ウランは実験期間を縮めるためと、大きな熱出力を出させるためである。

500°Cで240 g/tonのバーンアウトに照射された天然ウラン試料の機械的性質はもろさが増加している。これは引張試験後の永久のび(permanent elongation)が失われていること、衝撃曲げ強さが減少していること、静的曲げ試験のときかなりの曲げ残留角(residual angle of bend)が失われていることより明らかである。

照射を受けた試料の静的曲げの偏差(deflection)は1.5 mmを越えなかった。一方照射を受けないものに関しては4.5～5.8 mm多い。引張試験結果は引張強さが15～67 kg/mm<sup>2</sup>の範囲に減少している。照射成長はロッド軸に平行な(010)の選択方位を持つものに大きい。選択方位の決定はとくに設計されたX線装

置で研究するとともにロッドの軸方向、半径方向の熱膨張率でおこなわれた。50～400°Cの照射によって成長した試料の熱膨張率は  $\parallel\alpha=9.1\times10^{-6}$ ,  $\perp\alpha=18.8\times10^{-6}$  であり成長しなかった試料ではこの2者は同じ値で  $16.5\times10^{-6}$  であった。微小硬さの増加も認められた。最高の増加(1.65倍)は長さのびなかった試料に検出された。

また2%濃縮ウランの押出ロッドについても試験がおこなわれた。それはMg-Beカンのロッドの複雑な変形に対する抵抗性、カンとウランの密着性および隣接ロッドと触れたときの局所的な過熱耐性を調べるためである。試験条件として炭酸ガス25気圧、平均表面温度  $440\pm50^\circ\text{C}$ 、ガス温度  $200^\circ\text{C}$ 、熱出力  $250,000\text{ kcal/m}^2\text{hr}$ 、試験時間1,251 hr、 $^{235}\text{U}$  パーンアウト1,070 g/ton 第23図は炉内試験の結果を示す。



第23図 原子炉における試験後の熱処理をうけないロッドの外観 [2053]

図より明らかなようにロッドは形状寸法ともかなり変った。それらは非常にわん曲し、15～180%のび直径は減少した。各ロッドの形状変化はまちまちである。しかし全試料は共通に蛇状のわん曲を示している。これは寸法の小さいチャンネルのためのびきれなかったのと、断面内での不均一性によるものである。カンはウランの変形と同じように変形した。15%のびた試料について静的な曲げ試験は40%の強度減少を示し、偏差(deflection)は照射をうけないものの5～10倍であった。

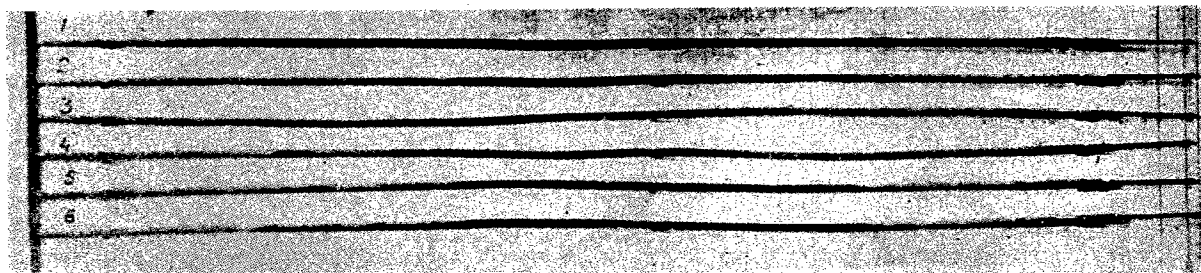
これはウラン内部に生じたマイクロクラックのため

であることがX線研究の結果明かとなった。またこの試料の顕微鏡組織はかなりの内部変形(双晶のわん曲)を示しているが、180%のびたウランの顕微鏡組織は内部変化の徴候を示していない。第24図は前と同じ状態で照射をうけたロッドを示す。このコアは2%濃縮ウランで被覆をおこなう前にβ相より水中に急冷したものである。このβ焼入によって熱膨張係数は等方性になり、その値は  $14.3\times10^{-6}$  である。ロッドの表面温度  $480^\circ\text{C}$ 、照射時間3,000hr、バーンアウトは2,800g/ton、熱出力は  $0.22\times10^6\text{ kcal/m}^2\text{hr}$  で成長は1～2%であった。

#### 4.3 SREの燃料要素 [617]

SRE (Sodium Graphite Reactor Experiment) は高温で稼動するので、金属燃料を用いると膨張が非常に問題となる。セラミック燃料はこの心配がないので高温で長期間使える。しかし金属燃料はU原子の密度の大きいこと、熱伝導度のよいことでセラミックよりすぐれている。セラミックを使うとコンパクトな炉にならない。そこでHAYWARDらはMTRでSRE燃料の照射実験をおこなった。試験された金属燃料としては(1)合金させないU、(2)U-2.0% Zr、(3)U-1.5% Mo、(4)U-3.0% Mo、(5)Th-7.6% Uである。SREのスラグは  $\frac{3}{4}\text{ in}$ 、6 in であるが、実験に用いられた試料は  $\frac{3}{4}\text{ in}$  と  $1\frac{1}{2}\text{ in}$  であってステンレス鋼のカプセルに入れられた。各試料は濃縮ウラン(10%  $^{235}\text{U}$ )を含んでいるので中央と表面の  $\Delta T$  は  $65\sim150^\circ\text{C}$  であり、バーンアップ速度は早く  $0.025\sim0.05$  原子バーンアップ%/週であった。ホットセルでカプセルを開ける過程では分裂ガスの注意深い観測がおこなわれたが、いちじるしいガスの放出はなかった。試料の表面はすべて滑かであったが、その端は荒れた。これは熱伝達が局所的になったためであって、本質的なものではない。密度測定は中央の部分でおこなわれた。この結果は第10表にまとめられている。

Th-U合金はUおよび他のU合金より安定である。このU-Thの体積増加は3～5%/原子バーンアップ%



第24図 3,000時間炉内で試験された後の熱処理をうけたロッド、バーンアウト2,800 g/ton [2053]

であった。また非常に多数の試料を用いて膨張の起りはじめる温度の測定がおこなわれた。これは燃料のデザイン（板状、スラグ状、中空スラグ状）やバーンアップ速度、燃料の組成、その他の稼動条件によっても変るが、U-Mo では表面温度が 426~442°C の時最も起りやすいらしい。膨張を最小にする手段として次の5種類のものが考えられる。

(i) 合金にする。

合金は少なくとも3とおりの方法で膨張をおこす。

(1) U-10% Mo のように $\beta$ 相をのぞく、(2) U-2.5% Mo のように相変態速度をおとす、(3) U-2.5% Mo, U-10% Mo, U-Th のように強度の高い物質を作る。

(ii) 制限を加える。

燃料に外力を加えることは ANL で成功した。円筒形スラグでは側面と端面より加える。

(iii) Coring と大きい annuli を作る。

円筒形燃料を coring して annuli に大量の冷却物を流す。coring の効果は反応度 (reactivity) を失うことなく膨張の場所を作ることにある。熱中性子炉では自己遮蔽のために円筒形燃料の中心は大した役割を果さない。

(iv) 分裂性物質を分散させる。

この例としては Th-U 合金などがある。トリウムは照射に安定な物質であり、ウランのトリウムに対する固溶度は 1.5% であるからそれ以上のウランは分散することになる。

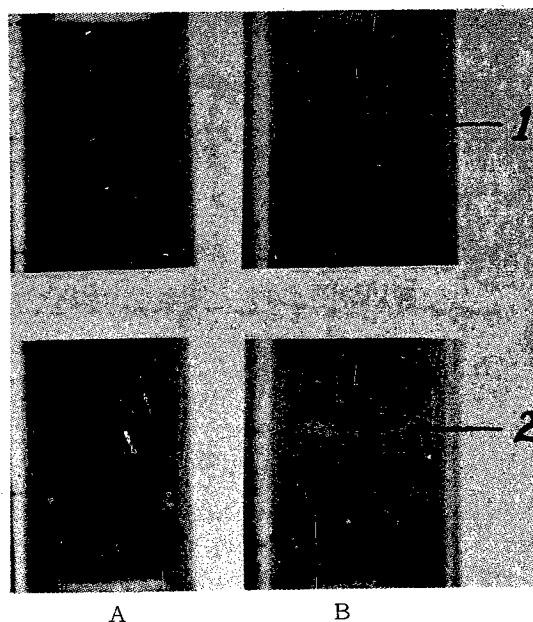
(v) 分裂ガス集合のための核を作る。

この核は主として不純物、熱処理による分散した2次相、porosity である。そして  $0.01 \sim 0.10 \mu$  の粒子が  $10^{13} \sim 10^{14}/\text{cm}^3$  に分散したものが一番のぞましい。

#### 4.4 プルトニウム-アルミニウム合金燃料の照射実験

すでに 1951 年からカナダの NRX 炉では、プルトニウムを含む燃料要素に対する研究がおこなわれていた。試験に供されたロッドは3種類あり、第1種のものは 300 cm の長さの集合体の中に2重のカンに入った Pu-Al 合金であった。第2種のものではU金属がロッドの端に取付けられた希釈合金の代用をしている。第3種のものは上の2種に代って1年間以上稼動したものであるが、1重のカンで 275 cm の均質な組成合金を鋳込み切削加工したものである。

Al は熱中性子吸収断面積が小さく加工性が確立しているので Pu 希釈用に選ばれた。



第25図 ロッド11のXラジオグラフ [191]  
A: 照射前 B: 照射後のもので最上部の合金とアルミニウムプラグの間のギャップを示す。

第10表 MTR における SRE 燃料試料の照射結果 [617]

| 合 金      | 原子バーンアップ% | 表面温度<br>(°C 計算平均) | 中心温度<br>(°C 測定平均) | %体積増加<br>(測定) | 原子 % バーンアップ<br>当り % 体積増加 |
|----------|-----------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| U-1.2 Mo | 0.33      | 406               | 522               | 31            | 94                       |
| U-1.2 Mo | 0.22      | 426               | 547               | 7.3           | 31                       |
| U-1.2 Mo | 0.22      | 442               | 567               | 6.9           | 33                       |
| U-1.2 Mo | 0.25      | 314               | 402               | 22.           | 88                       |
| Th-10 U  | 0.3       | 514               | 633               | 0.78          | 2.6                      |
| Th-10 U  | 0.3       | 533               | 657               | 0.86          | 2.9                      |
| Th-10 U  | 0.3       | 535               | 659               | 1.9           | 6.3                      |
| Th-10 U  | 0.3       | 463               | 570               | 0.47          | 1.6                      |

照射後の検査には2種の方法が用いられた。まずオートラジオグラフであり、ついで300 cmの水を通してロッドを見る方法である。

2重カンの合金ロッドの照射下の挙動については、アルミニウム-水接触面で最高表面熱フラックスが275 W/cm<sup>2</sup>以上であったすべての燃料要素には欠陥が発達した。これらのロッドの表面から中央への熱勾配は非常に急であったので、集合体内にひどい差のある熱膨張が起り、熱ratchetingを生じた。熱ratchetingの明瞭な例はロッド5の2個の合金の破壊などに見られる。

またロッド11の頂部合金スラグは高温のとき膨張してAlカンは変形するけれども、冷却された時には合金はもとの寸法にもどるのでAlカンとは分離する(第25図)。

ロッド21は、Alシースの破損によって原子炉事故を引起したものであるが、このロッドのオートラジオグラフ試験をおこなったのをみると、集合体の頂部および底部でPu合金を含むAlカンよりAlシースがふくれていた。集合体の底部でシースとカンの分離は合金の底部の上に5~8 mmに達した。最初300gの合金の少なくとも半分がカンから失われていた。この原因はシースの気密性が破れていたためであって、ケロシン内で漏洩試験をおこなったところ穴が発見された。2重カンの破損は非常に多いのでロッド設計はアルミニウム-アルミニウム内部面を除くため1重カンに変更された。この1重カンロッドをNRX炉に入れたところ満足な稼動を示した。その場合のPuバーンアップは60~70%に達した。

#### 4.5 MTRにおける燃料要素

BARTZ [1878] はMTRにおける燃料要素の過去6年間における挙動を調査し、報告している。周知のとおりMTRの燃料要素はわん曲した燃料を包含する板をAlの側板にろう付したものである。

燃料集合体は18枚の燃料板と140 gの<sup>235</sup>Uを含んでいるものが従来使われてきたが、現在では19枚の燃料板と200 gの<sup>235</sup>U含量が用いられている。

MTRが稼動を始めてから約1,300個の燃料要素が消費され平均の<sup>235</sup>Uバーンアップは25~30%にのぼった。この間にUのバーンアップまたは一般的な照射損傷に基因する燃料要素の破損は生じなかった。しかし、ある時期に、MTRは破壊した(raptured)燃料要素からの分裂生成物が拡がったため汚染されたことがある。1952年、炉が稼動をはじめてから2年間、す

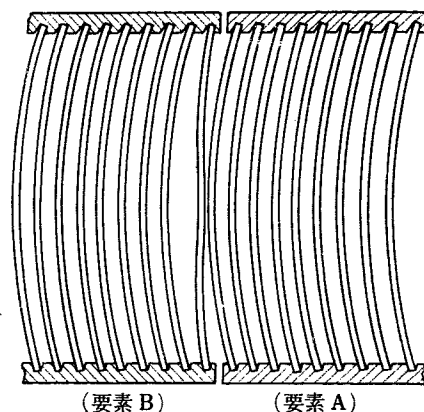
べての燃料要素は十分その機能を果たした。この初期の間に数本の燃料要素は通常のバーンアップをこえて照射された。当時使用された140 gの燃料集合体の予定寿命は、MTRの稼動サイクル(約3週間)であり、最高の燃料バーンアップは20~25%であった。

<sup>235</sup>Uを168 gおよび200 g含む燃料は2~3サイクル使用することができると考えられていた。

これらを長期間使用した場合の照射損傷をしらべるために、炉中に5~10サイクルおかれた要素は75~85%バーンアップに達したが、肉眼検査の結果まだ十分使用をつづけていくことができると判明した。1954年6月、MTRの冷却水の放射能は一定速度で上昇をはじめて、数日の間に分裂生成物が燃料要素から放出されていることが明らかとなった。

燃料集合体を注意深く調べたところ、多数の要素の表面にきず(blemishes)が発達していることが明らかになった。きずは燃料の底部より1 in か2 inのところから上方へ1 in か2 inのびていた。

それらは主としてダ円形であったが、種々の形のものも見られた。それはまわりの暗色に比べて明るい灰色を呈していた。これらのきずは被覆物質を貫通して燃料体にまで達していた。そして燃料集合体の一番外側の板にだけ生じていて内部のものには見られなかった。さらに詳しい調査をおこなった結果、外側の板は第26図のようなわん曲を起していた。図から明らか



第26図 MTR燃料要素の照射による破損 [1878]

なように外側の板は隣接の板に接するほどわん曲したので、接した部分では過熱が起り、被覆物が腐食したのであろう。この燃料要素が一時に破損を起した原因は、この期間におこなわれたMTR燃料の設計変更によるものであろう。1952年と1954年の間に燃料板の厚さは0.060 in から0.050 inにかえられ、側板の厚さは0.187 in から0.106 inにうすくされた。また板数は18枚から19枚に、<sup>235</sup>U含量は140 gから168 g、さ

らに破損を起したときには 200 g に増量されていた。そして集合体の終端開口部の面積は  $3.7 \text{ in}^2$  より  $3.2 \text{ in}^2$  まで狭められていた。これらの変更がおよぼす影響として、第1に要素は燃料および側板をうすくすることによって強度を減ずる、第2に開口部を狭めたことによって水圧差が大きくなるということがわかった。

これに対する改良処置として次のようなことがなされた。

(a) 2枚の外側の燃料板だけ厚さを  $0.05 \text{ in}$  から  $0.065 \text{ in}$  まで増す。(b) 側板は  $0.106 \text{ in}$  から  $0.188 \text{ in}$  まで増す。(c) 開口部面積はもとの  $3.7 \text{ in}^2$  にもどす。

#### 4.6 酸化ウランの燃料としての挙動 [193]

水冷の動力炉燃料としては耐食性の良好なことが最も重要である。そしてまた、過度の変形なく反応度の限界 (約  $10,000 \text{ MWD/ton}$ ) まで稼動することが必要である。Westinghouse が AECL の NRX 炉を用い、酸化ウラン燃料の照射実験をおこなって見たところ、これらの条件を満足することがわかった。さやに入った酸化ウランの照射安定性については、ジルカロイ-2のさやに入ったものは直径または長さ方向にほとんど変化がなかった。また Al 合金のさやに入ったものはさやの腐食によって、その外径は減少をみたが内径には変化がなかった。

割合長い燃料要素にはわん曲がみられた。これは燃

料取出のときに機械的に曲ったものもあるが、明瞭に照射条件によったと思われるものが多い。それはロッド断面内での中性子フラックスに勾配があったので片方がより熱せられ、膨張して一方に曲ったものと思われる。

酸化ウランの表面温度は約  $400^\circ\text{C}$  で、 $\int_{\text{表面}}^{\text{中央}} K(\theta) d\theta$  は、 $38 \text{ W/cm}$  より大きく、中央部分の粒度は数カ月の照射によって成長を示した。ただし  $K(\theta)$  は酸化ウランの熱伝導度である。しかし  $40 \text{ W/cm}$  に達した試料は溶けてはいなかった。HEDGE ら\* の熱伝導度を用いると、結晶粒成長は  $27$ 、溶解は  $49 \text{ W/cm}$  で起る。結晶粒成長を起した試料の積分値から逆算してみると、中央部分の温度は  $1,500^\circ\text{C} \pm 100^\circ\text{C}$  であった。しかし照射後の試料は後述のように熱応力によってクラックを起しているの、燃料内に未知の熱障壁を作っていて、温度計算は簡単なモデルではおこなえない。

核分裂ガスの観測と、非常に単純化した計算との間にはかなりよい一致が見られる。EICHENBERG ら\*\* は温度分布を推定して核分裂ガス放出を計算し、WAPDの試料のパンク試験をおこなって第11表のような結果を得た。

照射をうけた酸化ウランのマクロ組織についてややくわしくのべると、焼結ペレットは通常照射後の検査では碎片状になっている。クラックはふつう放射状であるが、しばしば同心円状のものもある。

第11表 WAPDの試料より核分裂ガスの放出

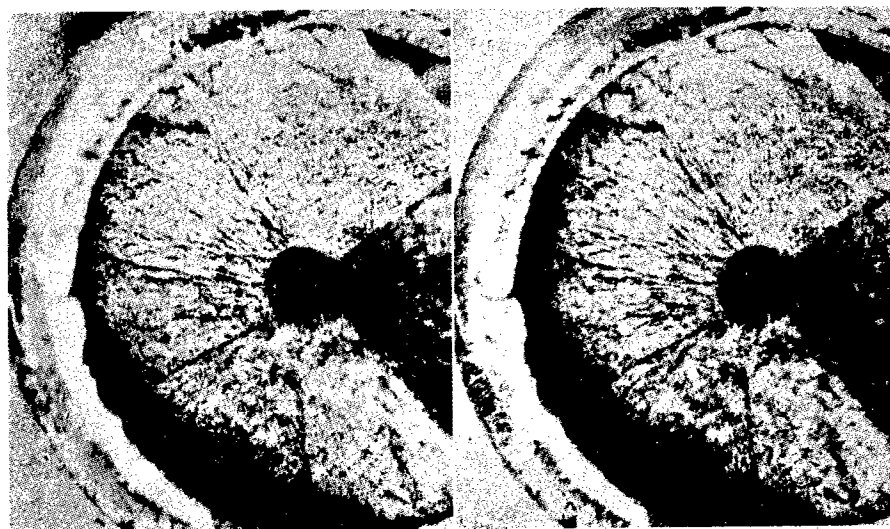
| 試料          | 計算中心温度<br>( $^\circ\text{C}$ ) | 仮定球の半径<br>(cm)       | 核分裂ガス放出 % |       |        |
|-------------|--------------------------------|----------------------|-----------|-------|--------|
|             |                                |                      | 計算値       | 実測値   |        |
|             |                                |                      |           | Kr-85 | Xe-133 |
| X-1-C-6H    | 1,500                          | $4.2 \times 10^{-3}$ | 1.5       | 0.58  | —      |
| X-1-g-4     | 2,300                          | $4.2 \times 10^{-3}$ | 22        | 23    | 19.    |
| X-1-g-5     | 1,450~1,700                    | $4.2 \times 10^{-3}$ | 6         | 16.1  | 18     |
| X-1-h-4     | 2,610~2,700                    | $4.2 \times 10^{-3}$ | 31        | 27    | 42     |
| X-1-h-5     | 1,700~1,980                    | $4.2 \times 10^{-3}$ | 10        | 8.4   | 11.    |
| WAPD-25-L-2 | 1,600                          | $4.2 \times 10^{-3}$ | 3         | 1.62  | —      |
| X-1-d-79S   | 1,350                          | $4.2 \times 10^{-3}$ | 4         | 0.11  | —      |
| WAPD-29-1-1 | 1,000                          | $2.6 \times 10^{-3}$ | 0.5       | 0.3   | —      |
| WAPD-29-2-2 | 1,200                          | $1.5 \times 10^{-2}$ | 0.2       | 0.3   | —      |

\*) A.S.Barri: Proceedings of 5th Hot Lab. Equip. Conf., Pergamon Press (1957)

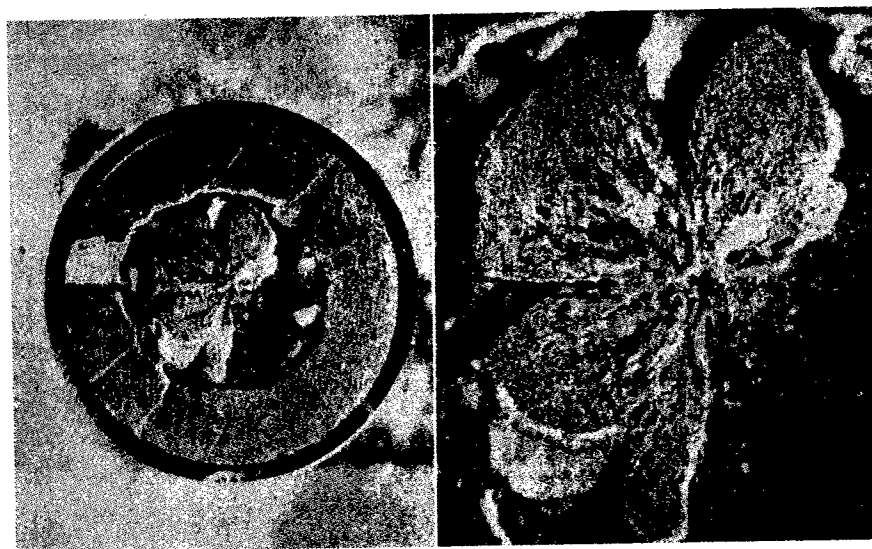
\*\*) J.E.Eichenberg, et al.: WAPD-183 (1957)



第 27 図 Minec Branch で冷間成型酸化ウラン粉末を水素気中にて 1/2 hr 1,750°C で焼結し、最高 5,400 MWD/ton に照射したもの。中心指定温度 925~1,120°C. [193]



第 28 図 AERE, Harwell にて冷間成型酸化ウラン粉末を Ar 中、2 hr 1,450°C で焼結し、最高 5,830 MWD/ton に照射したもの。中心推定温度 2,380°C. [193]



第 29 図 CGE にて冷間成型酸化ウラン粉末を水素気流中、1/2 hr 1725°C で焼結し、最高 970 MWD/ton に照射したもの。中心推定温度 1,950°C. [193]

第27図は Mines Branch にて冷間成型粉末を水素気流中で 1/2 時間、1,750°C 焼結され、最高 5,400 MWD/ton まで照射されたものである。その時の中心温度は推定 925~1,120°C であった。図に示されるように放射状のクラックが入ったが、粒の成長は認められなかった。照射によって破損を起した試料は、起きない試料より割れが大きく、ペレット面は明瞭に識別できた。

第28図は AERE Harwell で冷間成型粉末を Ar 中で2時間 1,450°C で焼結したものであって、最高バーンアップ 5,830 MWD/ton ウランに照射されたものである。その時の中心温度は推定 2,380°C であった。照射によってペレットは癒合し、粒は粗大化し、図に示されるように円筒状になっていた。

化学量論的に近い酸化ウラン ( $\text{UO}_{2.02}$ ) は  $\int_{400^\circ\text{C}}^{\text{中央}} K(\theta) d\theta$  が 37 W/cm 以上に照射されたが、中央部分は粒成長を起した。酸化ウランの結晶は、温度勾配が非常に急なのでしばしば円筒状の外観を呈し、外部へ行くにしたがって粒度は漸次減少し、粒は等軸になる。そして遂には照射前と同じ構造になる。

第29図は CGE (Canadian General Electric) で冷間成型粉末を水素気流中で 1/2 時間 1,725°C に焼結されたものである。中心温度は推定 1,950°C 最高バーンアップ 970 MWD/ton ウランであった。ロッド内の各ペレットは識別可能で図から明らかなように放射状、同心円状のクラックが入っていた。酸素量が化学量論をこえるものの場合には、化学量論的なものは粒成長を起さないのに対し、上の場合には非常な粒成長を起す。なお前述の Harwell の試料も  $\text{UO}_{2.14}$  であった。



第30図  $\text{UO}_{2.15}$  の焼結物を最高 3,460 MWD/ton に照射したもの。中心推定温度 1,500°C。[193]

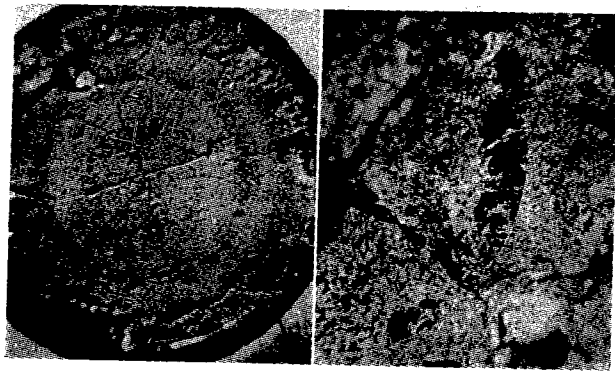
第30図は冷間成型粉末を水蒸気中で4時間 1,325°C で焼結したもので  $\text{UO}_{2.15}$  である。中心温度は推定 1,500°C、最高バーンアップは 3,460 MWD/ton ウランであった。

図から明らかなようにクラックと非常な粒成長が見

られ、各ペレットの中央部では癒合していた。

$\text{UO}_3$  の照射に関しては試料は粉末を低温プレス 800°C にて作ったものであり、最高バーンアップは 3.0 MWD/ton ウラン中央推定温度は 2,500°C であった。

第31図から明らかなように2~3個の環に分れていた。隣り合うペレットは中央部で癒合していた。



第31図  $\text{UO}_3$  の低温プレスしたものを、最高 3.0 MWD/ton に照射した。中心推定温度 2,500°C [193]

#### 4.7 フランス加圧ガス炉における燃料要素 [1157]

燃料の照射安定性を改善するために、主として次のような方法がとられた。

- (1) 結晶粒の微細化
- (2) 機械的性質の改善

このために、次の方法が解決の手段として選ばれた。

- (1) 機械的成型とその後の熱処理（焼入を含む）
- (2) 添加物の使用
- (3) 上の2種を配合したもの

さて実際の照射に用いた燃料ロッドの大きさは直径 26 mm、長さ 520 mm で、Mg ジャケットにおさめられていた。燃料ロッドの表面温度は 350~400°C であった。

天然ウランの Law Cast 材 ロッドのわん曲と表面の隆起(lump)ではじまる変形は 150 MWD/ton のバーンアップからであり、これらの変形が原子炉運転の障害となりはじめるのは 500 MWD/ton 付近からである。この試料は真空鑄造によって得られたもので、集合組織を示さず、結晶粒度は 0.3~2 mm 線膨張係数は  $9.7\sim 19.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  であった。

U-0.4% Al 合金 ロッドわん曲の形で起る変形開始は 400 MWD/ton 付近からであり、500 MWD/ton のバーンアップでわずかな表面荒れがみられる。顕微鏡組織検査の結果  $\alpha$  ウランのマトリックスの中に若干クラックが存在することが明らかになった。なおこれらの変形は非常に小さく原子炉運転になんら支障を

きたさない。750MWD/ton までバーンアップを高めてもいちじるしい変化は起らなかった。

**U-0.5% Mo 合金** 照射による変形は 500 MWD/ton 付近からわん曲の形で起る。しかし特別な変化は認められなかった。750 MWD/ton まで照射が続けられたが破損は起らなかった。

この合金の結晶粒度はやや粗く、150~200  $\mu$  であった。これらの結晶粒は完全な層状パーライト ( $\alpha+\delta$ ) からできており、その間を古い  $\gamma$  相がうめっている。これは冷却中に  $\beta \rightarrow \alpha+\delta$  の共析反応が起る時間があったことを示している。冷却速度をある速度より早くす

ると共析反応が起らず、 $\beta$  相の大きな結晶粒がえられる。これは非常に性質が悪いが、焼なましをおこなえばよい。

**U-1.0% Mo 合金** 300 MWD/ton のバーンアップではなんら変化は起らなかった。750 MWD/ton に至っても別に変りはなかった。

この合金は鑄造のままで  $\alpha+\delta$  の典型的な層状パーライトを示す。古い相は全然見られなかった。層の間隔は U-0.5% Mo の場合より小さい。また結晶粒度は非常に微細であった。

## 文 献

### 第2回ジュネーブ会議報文

- [50] V. W. ELDRED, G. B. GREENOUGH, P. LEECH: Fuel Element Behaviour under Irradiation.
- [58] H. CARTWRIGHT, B. E. ELTHAM, R. F. JACKSON: Experience in the Design of Irradiation Experiments.
- [81] R. S. BARNES, *et al.*: Swelling and Gas Diffusion in Irradiation Uranium.
- [191] O. J. C. RUNNALLS: Irradiation Experience with Rods of Plutonium-Aluminium Alloy.
- [193] J. A. L. ROBERTSON, *et al.*: Behaviour of Uranium Oxide as a Reactor Fuel.
- [306] H. K. HARDY, *et al.*: Assessment and Testing of Fuel Element.
- [543] R. C. GOERTZ: Hot Laboratory Facility for Physical Measurements on Irradiated Plutonium.
- [615] W. K. BARNEY: Irradiation Effect in  $\text{UO}_2$ .
- [617] B. R. HAYWARD: Effect of Burn Up on Metallic Fuel Elements Operating at Elevated Temperature.
- [618] L. L. SEIGLE, *et al.*: Mechanism of Irradiation-Induced Dimensional Instability of Uranium.
- [619] M. L. BLEIBERG: Irradiation Induced Phase Change in Uranium Base Alloys.
- [621] J. R. GILBREATH, *et al.*: The Effect of Reactor Irradiation on the Physical Properties of Beryl-

lium Oxide.

- [622] D. O. LEESER, *et al.*: Radiation Stability of Fuel Element for the Enrico Fermi Power Reactor.
- [785] B. R. HAYWARD: Thorium-Uranium Fuel Elements for SRE.
- [1158] J. BLOCH, *et al.*: Etude sur l'uranium irradié.
- [1324] 橋口隆吉, 他: Fundamental Researches in Physical Metallurgy of Nuclear Fuels in Japan.
- [1452] M. B. WALDRON, D. M. POOLE, A. G. ADWICK, *et al.*: Plutonium Technology for Reactor Systems.
- [1878] M. H. BARTZ: Performance of Metals during Six Years Service in the Materials Testing Reactor.
- [1890] J. H. KITTEL, *et al.*: Effect of Irradiation on Fuel Materials.
- [2053] P. I. CHRISTENKO, *et al.*: Rod Fuel Element for Gas Cooled Heavy Water Power Reactor.
- [2191] A. S. ZAIMAVSKY, *et al.*: Influence of Uranium Structure and Properties upon its Behaviour under Irradiation.
- [2192] S. T. KONOBEVSKY, *et al.*: On Some Physico-Chemical Processes Occuring in Fissionable Materials under Irradiation.
- [2508] P. COHEN: Requirements and Techniques for Irradiation Testing of Reactor Materials for Pressurized Water Reactors.

# 液 体 金 属

## 1. 概 説

第2回のジュネーブ会議で発表された液体金属関係の論文は約 20 編を数えるが、ここでは主に液体金属系における金属学的な問題を取り扱ったもの 15 編を紹介する。したがって液体金属の流動、伝熱、あるいは液体金属燃料の再処理等に関しては他の部門の調査報告を参照されたい。これらの論文は内容にしたがって次のように分類する。すなわち (1) Na, NaK 関係, (2) Bi系燃料, (3) その他の液体金属, (4) 溶融塩燃料である。各論文の数は (1) が 8 編, (2) が 5 編, (3) が 3 編, (4) が 1 編で、この内 3 編が重複している。つぎにこれらの論文を発表の国別に分類すると、アメリカ 10 編, イギリス 3 編, フランス 1 編, ソ連 1 編となり、アメリカはこの分野においても豊富な研究量を示している。今回の会議で発表された論文内容から各国の特徴をあげると、アメリカにおいては Na, NaK 関係の問題はすでに基本的研究を終え、実際の技術的な諸問題の解決に力が注がれているようである。そして Bi 系の液体金属燃料炉の研究開発に非常な努力の跡がみられ、Bi 燃料についての基礎的な溶解度データから、この炉における技術的諸問題、そしてこの燃料の再処理に至るまでの詳しい報告が 4 編に分けて発表されている。その他、新しい合金燃のための高温耐熱材料、溶融塩燃料による腐食についても報告があり、研究は多方面にわたっている。

英連邦からの報告は、Na, NaK に適合する材料の基礎的研究、新しい型の液体金属燃料技術、および Be の Na, NaK による腐食、の 3 編であり、イギリスらしい着実な研究の跡がみられる。ソ連からは Na, Li 中における主として鋼の腐食について初歩的、かつ基礎的な研究が 1 編が発表されており、フランスは BeO の耐食性試験の一部として、BeO の Na, NaK による腐食試験の結果をのべているにすぎない。

つぎに先にのべた研究内容による分類にしたがってその各々の概観をのべてみよう。まず (1) の Na, NaK については、米英ソ 3 国とも Na, NaK による材料腐食のさいにおける Na, NaK 中の不純物の影響を強調

している。とくに酸素、炭素、水素の中でも酸素の作用は致命的であり、目下の努力は酸素の除去法と測定法、あるいはその許容量の決定に注がれている。その他 SGR 炉の経験からえられた実際技術的な諸問題や  $\text{UO}_2\text{-NaK}$  スラリーなどについてアメリカから報告されているが、結局 Na, NaK に適合する材料としてオーステナイト鋼が最適のようであり、また、系の酸素量の調節が腐食の重要な因子と考えてよいようである。(2) の Bi 系燃料は最近とくにアメリカで増殖炉用燃料として注目されているが、今回発表された 4 編はいずれも BNL (ブルックヘブン国立研究所) でおこなわれた研究であって、同所では Bi 系燃料炉の諸問題について基礎から取扱い、諸技術、さらに再処理に至るまで一貫した研究がおこなわれていることがわかる。これらの発表された研究結果はイギリスからの 1 編も含めて、ウラン、または U と Pu を Bi に溶解した燃料がきわめて有望であること、しかしこれらの溶解度がインヒビターとしていた Zr や核分裂生成物によって影響されることがわかった。また Bi 燃料に用いる構造材料としては 18-8 不銹鋼よりも普通鋼がよく、とくに Ni を含まない鋼が望ましいことがみだされている。(3) のその他の液体金属燃料としては、たとえば U, Th, Pu などと Mg, Fe, Ni との合金燃料、そしてこれらを使用するさいの耐熱耐食材料としての Mo, W, Ta, Y などの新しい金属材料の開発、あるいは U,  $\text{UO}_2$ , UC を Na, Pb, Bi 中にスラリー状に懸濁させた燃料についても現在試験中であることがのべられており、新しい型の液体金属燃料の開発も盛んなようである。(4) の溶融塩燃料としては、U のフッ化物を主体にした燃料系の研究がアメリカから提出されている。いろいろなフッ化物と U のフッ化物とを組合せた結果、現在最良とされている  $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$  の組成をもつ燃料について、この場合に最適の構造材料を各種の Ni 合金について検討しており、この結果 INOR-8 が最適であるとしている。

## 2. Na, NaK, Li

Na, NaK の関係論文 8 編のうち, 3 編は Na, NaK と一部 Li 中における不銹鋼, Zr などの各種材料の劣化や腐食と, これに及ぼす液体金属中の不純物の影響についてのべてある. その他, Be と BeO の Na, NaK による腐食について各 1 編, NaK スラリーに関した 1 編, および SGR 型炉の技術的な詳細をのべた 1 編と, Na 炉の進歩したデザインと題する 1 編から成りたっている. 以下この内訳にしたがってのべてみよう.

### 2.1 各種の構成材料の Na, NaK による腐食

イギリスからの論文 [25] は流速が 25 ft/sec まで, 温度が 650°C までの流動 Na 中における Nb, V, 不銹鋼, 鋼, Zr, U の腐食と一部質量移行について, これに及ぼす Na, NaK 中の不純物, 温度, 流速の影響をみている. アメリカの論文 [705] は「SGR 用材料の最近の進歩」と題して, SGR に用いられている Zr, 不銹鋼, グラファイトなどの材料の流動 Na による腐食とこれによる機械的性質の劣化を, Na 中の不純物, たとえば酸素, 炭素, 水素と関連して説明している. ソ連の発表は各種の鋼, 不銹鋼の流動 Na による性質の劣化を, 主として顕微鏡写真と機械的性質の変化から追求し, さらに静的な系における Li による鋼の腐食についてもものべている. Be, BeO の Na, NaK による腐食に関しては別項で説明することにし, これ以外の一般材料の腐食について, 上にのべた英米ソ各国の結果をまとめて材料別に説明する.

**2.1.1 Zr と Zr 合金** Zr は構造材料として SGR 型原子炉の各部に, また hot trap 用材料として増殖型原子炉にもよく用いられる金属である. Zr の Na, NaK による腐食は, 一般に Na などを用いている原子炉の運転温度範囲では Zr の Na 中への溶解よりも, むしろ Zr の酸化である.

ZrO<sub>2</sub> は Na<sub>2</sub>O よりも安定であるので, Na 中に酸素が存在していると(つねに Na<sub>2</sub>O として存在している) Zr は腐食されて ZrO<sub>2</sub> の黒い酸化膜をその表面につくる. ところがこの表面被膜は粘着性があるので, いったんこの膜ができると Zr の溶出は抑制される. それゆえ一般に溶解した Zr の量は表面に生成した Zr の酸化膜中の Zr の量よりもはるかに少なく, したがっ

て腐食の機構の動力学は酸化膜の生成と生長によって支配されると考えてよい. そしてこの酸化腐食に対する Na や NaK の流速の効果は第 1 表にみられるように系統的な関係がなく, したがって液体金属流から試片表面への Na<sub>2</sub>O の拡散速度が Zr の酸化膜生長の支配的因子でないことがわかる. Zr の腐食が今までのべてきた酸化物生成過程であることは本質的にこの腐食が高温, 高圧水中における Zr の腐食と同じものであることを示し, したがって Zr の酸化による重量増加  $\Delta W$  は時間的に

$$\Delta W^n = kt \quad (1)$$

の式であらわせる事が予想される. ただしここで指数  $n$  は Zr の製法によって異なり, 2~3 の値をもつ.  $k$  は常数,  $t$  は時間である. 事実 [705] によれば 350~550°C では  $n=2$ , 550°C 以上では  $n<2$  で上式が成立し,  $n=2$  の場合における Zr の酸化の活性化エネルギーをアレニウスの式から求めて 29.2 kcal/mole をえている. 他方 [25] によれば, 指数  $n$  はアーク溶解した Zr と炭素溶解した Zr とで異なり, 前者のほうが大きい値を有し, さらに (1) 式に温度を考慮に入れると,

$$\Delta W^n = A \cdot e^{-B/T} \cdot t \quad (2)$$

なる式が成立することがわかった. この場合,  $A, B$  は常数,  $T$  は絶対温度である. そして, たとえばアーク溶解してピッキングした Zr については  $n=2.83$ ,  $A=3.668 \times 10^7$ ,  $B=-29.091$ , また炭素溶解してピッキングしたものでは  $n=1.94$ ,  $A=6,028$ ,  $B=-19.688$  の値をえている. 以上は純 Zr についての値であるが, zircaloy-2 の場合にも, やはり (1) 式が成立し, このときには  $n=2$  であっても  $k$  は同温度での純 Zr に比べてその約  $1/4$  の値を示すことが認められた.

酸素以外に水素が Na, NaK 中に不純物として存在していると, Zr はこれと反応して ZrH<sub>x</sub> をつくり, この ZrH<sub>x</sub> がかなり Zr 中に高い溶解度をもっているので ZrH<sub>x</sub> ができると, どんどん Zr 中にとけて入る. そして, この Zr と水素との反応速度や ZrH<sub>x</sub> の溶解速度は温度が上昇するとともに増大するが, Zr 中の H<sub>2</sub> の平衡濃度は温度とともに減少し, ついに溶解度をこえると ZrH<sub>x</sub> は粒界にそって沈積してくる. この

第1表 流動 Na, NaK による Zr の腐食 (系は cold trap を附属)

| 実験 No. | 試料                       | 試料温度 °C | 流速 ft/sec | cold trap の温度 °C | 重量変化 g/dm <sup>2</sup> |
|--------|--------------------------|---------|-----------|------------------|------------------------|
| 1      | ピッキングした管                 | 393     | 1.0       | 120              | -0.012                 |
| 2      | "                        | "       | 1.6       | "                | -0.016                 |
| 3      | "                        | "       | 2.8       | "                | -0.013                 |
| 4      | "                        | "       | 4.6       | "                | -0.022                 |
| 5      | "                        | "       | 8.8       | "                | +0.006                 |
| 6      | "                        | 467     | 1.05      | "                | +0.008                 |
| 7      | "                        | "       | 1.7       | "                | +0.015                 |
| 8      | "                        | "       | 2.9       | "                | +0.021                 |
| 9      | "                        | "       | 4.7       | "                | +0.013                 |
| 10     | "                        | "       | 9.0       | "                | +0.062                 |
| 11     | "                        | 550     | 1.08      | "                | +0.028                 |
| 12     | "                        | "       | 1.7       | "                | +0.042                 |
| 13     | "                        | "       | 3.0       | "                | +0.046                 |
| 14     | "                        | "       | 4.8       | "                | +0.039                 |
| 15     | "                        | "       | 9.3       | "                | +0.006                 |
| 16     | "                        | 481     | 2.1       | 180              | +0.0563                |
| 17     | "                        | "       | 3.4       | "                | +0.0527                |
| 18     | 管                        | "       | 3.4       | "                | +0.0461                |
| 19     | ピッキングした管                 | 523     | 2.2       | "                | +0.0727                |
| 20     | "                        | "       | 3.5       | "                | +0.0725                |
| 21     | 管                        | "       | 3.5       | "                | +0.0593                |
| 22     | アーク溶解しピッキングした            | 550     | 3.5       | 150              | +0.0463                |
| 23     | "                        | "       | 2         | "                | +0.0500                |
| 24     | 炭素溶解したまま                 | 600     | 4.8       | 145              | +0.225                 |
| 25     | 同上をピッキングした               | "       | 4.8       | "                | +0.156                 |
| 26     | アーク溶解したまま                | "       | 4.8       | "                | +0.163                 |
| 27     | 同上をピッキングした               | "       | 4.8       | "                | +0.162                 |
| 28     | アーク溶解しピッキングした            | 650     | 4.8       | 160              | +0.309                 |
| 29     | "                        | "       | 3.5       | "                | +0.300                 |
| 30     | "                        | "       | 2.0       | "                | +0.294                 |
| 31     | " +200 ppmN <sub>2</sub> | "       | 4.8       | "                | +0.339                 |
| 32     | " +100 ppmN <sub>2</sub> | "       | 4.8       | "                | +0.329                 |
| 33     | "                        | "       | 3.5       | "                | +0.344                 |
| 34     | " +50 ppmN <sub>2</sub>  | "       | 4.8       | "                | +0.352                 |
| 35     | "                        | "       | 2.0       | "                | +0.325                 |

注意: No. 1~No. 21 までは 22%K の入った NaK 使用

" 22~ " 35 までは Na を使用

試験期間は No. 1~ 5 500 時間

6~15 250 "

16~21 2,288 "

22~27 350 "

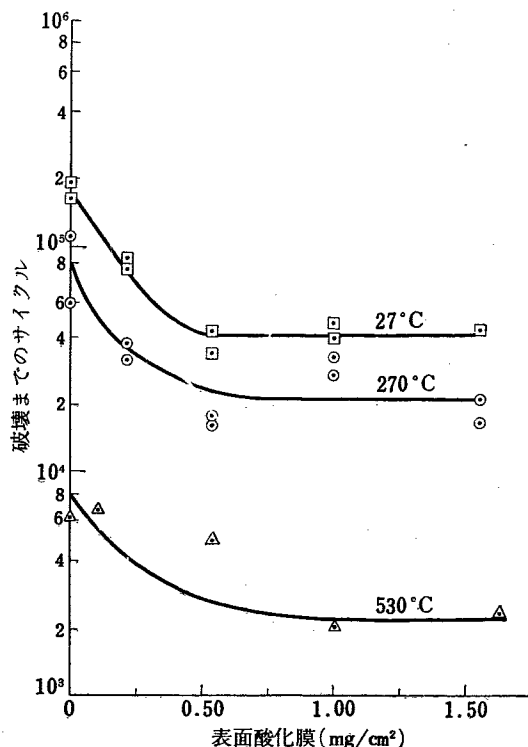
28~35 700 "

ような水素化物の粒界析出は Zr の衝撃抗力をへらし、もろくさせる。

上にのべた不純物の影響のほかに、Zr を Na 炉で使用するときにみられる重要な現象として、ひずみによる核発生と、これに起因する結晶の生長がある。これは実際に SGR でみられたことで、Zr を燃料被覆材と

して用いるときには、500°C 以上の高温になりやすく、あらかじめ Zr が局所的に可塑的なひずみをうけていたり、またウランの生長によってそれをうけると、その場所に大きい結晶粒の生長がみられた。Zr の機械的性質は前にのべているように水素化物や結晶粒の生長によって大きな影響をうけるが、さらに酸化によって

も大きく影響される。この影響は鋼の場合よりも大きく、酸化膜層の厚みが  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上になると Zr の疲労寿命は激減する。そして  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  までは酸化層の厚みがますますつれて寿命も短くなる。(第1図)



第1図 破壊にいたるまでの疲労サイクルと表面酸化膜との関係

そのほか、表面酸化膜は厚くなると Zr に割れを生じさせることがあるが、これは酸化膜の粘着性があまりに強いために、酸化膜中にできた割れ目が Zr の方まで伝播するからであるといわれている。Zr が酸化をうけるとその硬度が上昇することも認められ、これは  $\text{ZrO}_2$  と Zr との中間層に酸素の少ない  $\text{O}_2\text{-Zr}$  の合金層をつくりこれが高い硬度をもっているからであると説明されている。

**2.1.2 不銹鋼** オーステナイト不銹鋼は Na や NaK 中で有用な合金であり、その腐食はごく少なく、一般に Zr よりも少ない。そして鉄の酸化物は  $\text{Na}_2\text{O}$  よりも熱力学的に不安定であるので、理論的には Na 中の酸素が  $\text{Na}_2\text{O}$  の形で存在する限り鉄とは反応しないはずである。18-8 不銹鋼を温度  $600^\circ\text{C}$  まで、流速  $10 \text{ ft/sec}$  の流動 Na 中で 500 時間腐食させた試験の結果は第2表にみられるように、系の温度や流速の効果に系統的な関係がみられず、重量の増減もまちまちであった。この説明は [25] によれば、(i)不銹鋼の表面にある各種金属の酸化物の Na による還元、(ii)不銹鋼の組成成分のあるものの Na 中への溶解、(iii)  $\text{Na}_2\text{O}$  と金属の酸化物が反応してフェライト型の複雑な酸化物や化合物をつくる。この3つの反応のうち前の2つは重量減を、後の1つは重量増加を伴い、結局これらの3者が組合せて重量が増減すると考えられる。また [705]

第2表 18-8 不銹鋼の流動による腐食 (系は cold trap が付属)

| 実験 No. | 試料の温度 $^\circ\text{C}$ | 流 速 $\text{ft/sec}$ | 重 量 変 化<br>$\text{g/dm}^2/\text{月}$ | 浸入速度 $0.001 \text{ in/月}$ | 試験期間 hrs |
|--------|------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------|----------|
| 1      | 400                    | ~4                  | +0.0028                             | —                         | 350      |
| 2      | 400                    | ~8                  | +0.0003                             | —                         | 350      |
| 3      | 400                    | 10                  | -0.0032                             | 0.0017                    | 350      |
| 4      | 600                    | 5.5                 | +0.0022                             | —                         | 350      |
| 5      | 600                    | 0.1                 | -0.0138                             | 0.0068                    | 500      |

注意 cold trap は  $130^\circ\text{C}$  で使用 (ただし No.5 は  $100^\circ\text{C}$  で使用)

使用液は Na (ただし No.5 は 22%K 入りの NaK 使用)

第3表 流動 Na による鋼の機械的性質の変化

| 鋼の商品名  | 試 験 前                     |          | 600°C で流動 Na 中に浸漬後        |       |                           |       |                           |       |
|--------|---------------------------|----------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|
|        | 抗 張 力<br>$\text{kg/mm}^2$ | 伸 度<br>% | 1644 時間                   |       | 3,000 時間                  |       | 5,100 時間                  |       |
|        |                           |          | 抗 張 力<br>$\text{kg/mm}^2$ | 伸 度 % | 抗 張 力<br>$\text{kg/mm}^2$ | 伸 度 % | 抗 張 力<br>$\text{kg/mm}^2$ | 伸 度 % |
| ЭИ-211 | 63                        | 39       | 67                        | 27    | 59                        | 34    | 64                        | 24    |
| Я-1Т   | 64                        | 32       | 70                        | 26    | 69                        | 18    | 75                        | 25    |
| ЭИ-448 | 65                        | 18       | 75                        | 13    | 67                        | 7     | 75                        | 15    |

第4表 酸素を  $2 \times 10^{-2} \%$  加えた流動 Na 系による鋼の機械的性質の変化

| 鋼の商品名  | 試 験 前                       |          | 600°C で流動 Na 中に浸漬後          |          |                             |          |                             |          |
|--------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|
|        | 抗 張 力<br>kg/mm <sup>2</sup> | 伸 度<br>% | 550 時間                      |          | 1,600 時間                    |          | 4,100 時間                    |          |
|        |                             |          | 抗 張 力<br>kg/mm <sup>2</sup> | 伸 度<br>% | 抗 張 力<br>kg/mm <sup>2</sup> | 伸 度<br>% | 抗 張 力<br>kg/mm <sup>2</sup> | 伸 度<br>% |
| Я1Т    | 64                          | 32       | 76                          | 21       | 78                          | 20       | 70                          | 4        |
| ЭИ-448 | 65                          | 18       | 69                          | 10       | 68                          | 9        | ×                           | ×        |

注意: 3И-211 は普通の 18-8 不銹鋼, Я1Т はこれに Ti 0.5% 入ったもの, ЭИ-448 は Я1Т にさらに Mo が 2% 加わったものに相当する。

によれば Na 中の酸素量が 50 ppm 以下ならば 550°C までは腐食はほとんど無視でき, 650°C でも腐食速度はかなり遅くて実用上さしつかえないとしている。[2194] においても 3 種の オーステナイト不銹鋼について, 600°C, 5 m/sec, 酸素  $7 \sim 8 \times 10^{-3} \%$  の流動 Na による試験を行い, 鋼の試験の前後における機械的性質と顕微鏡的な微細構造組織の変化から 5,100 時間後においても大した変化のないことを認めた (第3表)。しかしながら酸素量が  $2 \times 10^{-2} \%$  になると 4,100 時間後においても, かなり機械的性質に変化を生ずることを示した (第4表)。これらの実験から腐食に酸素が影響を与える臨界量の存在することがわかる。

さきにのべたように熱力学的には鉄の酸化物の方が  $\text{Na}_2\text{O}$  より不安定で腐食が起らないはずであるのに, 実際に不銹鋼や鋼の腐食がみられるが, この理由として, アメリカでは熱力学的な massive な値と表面エネルギーにもとづく表面反応との差によるか, あるいは中間化合物として一時的に不安定な  $\text{Na}_2\text{O}$  と Fe のある種の化合物の生成を仮定することによって説明しているが<sup>1)</sup>, ソ連ではこれをもっぱら鋼の粒界に存在すると考えられる  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの不純物と  $\text{Na}_2\text{O}$  との反応によって説明している [2190]。オーステナイト不銹鋼に対する Na 中の水素の影響は, 普通に Na 炉が用いられる程度の温度では, あまり問題にならないといわれているが, 炭素の影響はややみられ, 不銹鋼は不純物として Na 中に存在している炭素によって炭化されるとその可鍛性が減じ, 抗張力試験では伸びが減少する。すなわち [2194] によると, 600°C, 7.6 m/sec の流動 Na 中に 1,500 時間, 各種の Ni-Cr 鋼や Ni を Na 表面に油の蒸気を  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ mmHg}$  の圧力で常に接触させて炭化しながら腐食させた結果, 各試片は侵食はされないが機械的性質と微細構造にかなりの変化を認め, その表面層がかなり炭化されることがわかった。この結果によると鋼のほうが Ni よりも炭化されやすく, 鋼の中では炭化されやすい成分

元素を多く含むものほど炭化が強く, したがってその影響が大であり, 特に 18-8 不銹鋼では伸びが激減した。しかし [705] によると 0.004 in まで表面を炭化した 304 型不銹鋼の 0.037 in の板は, 炭化によって抗張力やひずみ破壊に大した変化が認められなかったといっている。

**2.1.3 各種の鋼** 最近 18-8 不銹鋼の代用として主として経済的な見地からフェライト鋼を使用することが研究されている。鉄は前項でのべたように理論的には  $\text{Na}_2\text{O}$  によって酸化されず, 腐食も少ないはずであるが, 実際には [25] によると, Hitem (0.5% Cu), Lowtem (1% Mn), 1%Cr-0.5%Mo,  $2\frac{1}{4}\%$ Cr-1%Mo, 0.5%- $\frac{1}{4}\%$ V について試験した結果, いずれも 400°C 以下では使用可能であるが, 550°C になると  $2\frac{1}{4}\%$ Cr-1%Mo だけがよい結果を示した。

**2.1.4 ウランと核分裂生成物** ウランは, あらゆる温度において  $\text{Na}_2\text{O}$  を還元して自ら酸化する。このときにできる酸化物には粘着性がないので Na 中の酸素を cold trap で除いた程度ではウランはかなり腐食される (第5表)。このウランの腐食によって cold trap

第5表 流動 NaK (K-22%) によるウランの腐食 (系は cold trap を付属)

| 実験 No. | 試料温度 °C | 流 速 ft/sec | 重量変化 g/dm <sup>2</sup> /month | 浸入速度 0.001 in/month |
|--------|---------|------------|-------------------------------|---------------------|
| 1      | 511     | 1.02       | -6.53                         | 1.33                |
| 2      | 511     | 1.67       | -9.04                         | 1.84                |
| 3      | 581     | 1.67       | -13.95                        | 2.85                |
| 4      | 581     | 3.21       | -22.2                         | 4.33                |

注意: 試験時間 500 時間, cold trap は 180°C

や, その近くに沈着した核分裂生成物の質量移行量は, その放射能から計算すると第6表のようになる。

第 6 表 質量移行をおこなった各種の核分裂生成物

| 実験 No. | 試料採取位置        | 溶 媒                           | 重 量 ( $\mu\text{g}$ ) |                   |                      |                      |                      |
|--------|---------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|        |               |                               | U                     | $^{137}\text{Cs}$ | $^{144}\text{Ce}$    | $^{95}\text{Zr}$     | $^{95}\text{Nb}$     |
| 32     | cold trap 外   | 水性アルコール                       | $1.1 \times 10^3$     | .305              | —                    | $>10^{-5}$           | $5 \times 10^{-5}$   |
| 33     | cold trap 内   | "                             | $4.5 \times 10^2$     | .147              | $6.7 \times 10^{-6}$ | $>10^{-5}$           | $1.1 \times 10^{-4}$ |
| 34     | cold trap 外   | 50% $\text{HNO}_3$            | $19 \times 10^3$      | .055              | $4.5 \times 10^{-3}$ | $10^{-4}$            | $5.1 \times 10^{-4}$ |
| 35     | cold trap 内   | "                             | $14 \times 10^3$      | .023              | $4.4 \times 10^{-3}$ | $4.5 \times 10^{-5}$ | $4.9 \times 10^{-4}$ |
| 36     | cold trap     | 水                             | $67 \times 10^3$      | .005              | $6.5 \times 10^{-5}$ | $>10^{-5}$           | $5.2 \times 10^{-5}$ |
| 37     | cold trap     | $\text{HCl}, \text{HNO}_3$ と水 | $70 \times 10^3$      | .006              | $1.3 \times 10^{-4}$ | $>10^{-5}$           | $5.7 \times 10^{-5}$ |
| 38     | NaK cold trap | ブタノール                         | $9.5 \times 10^5$     | .188              | $2.7 \times 10^{-5}$ | $1.1 \times 10^{-5}$ | $2.8 \times 10^{-5}$ |
| 39     | NaK ダンプタンク    | "                             | $9.5 \times 10^5$     | 39.9              | $6.7 \times 10^{-6}$ | $2.1 \times 10^{-3}$ | $1.7 \times 10^{-3}$ |

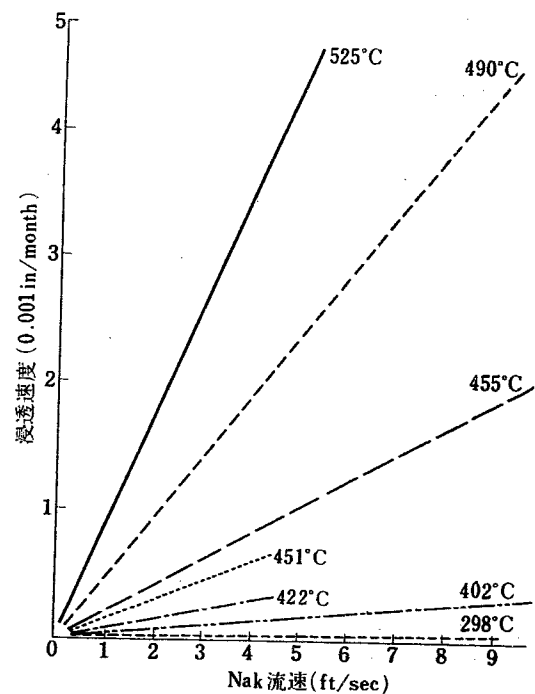
**2.1.5 その他の金属** Nb, V はいずれも流動 Na 中で腐食すると重量減少を伴い、この量は系の温度が高く、流速の早いほど大きく、もちろん酸素量は少ない方がよい [25]。一方 [705] によると Mo は酸素が 10 ppm 以下ならば  $590^\circ\text{C}$  までは Na 中で重量変化が認められず、Nb は 10 ppm の酸素を含む  $590^\circ\text{C}$  の Na によって約  $1 \text{ mg/cm}^2$  の重量減少を示した。

**2.1.6 グラファイト** グラファイトは SGR 型原子炉において反射材として多量に用いられており、[705] にグラファイトの液体 Na 中における放射線損傷や放射線がグラファイトの熱伝達に与える影響、表面に発生するひずみなどについて詳細にのべられている。いまそのうち腐食に関係した事柄をのべると、第 1 にグラファイト中にあらかじめ含まれていた空気が放射線や Na により放出され、これが腐食に悪い影響を与える。またグラファイトが Na と反応して約 5% の体積膨張を生じひずみを発生する。しかし一般にグラファイトは直接 Na とは反応せず、不純物による 2 次的な反応に起因すると考えられ、腐食は概して少ない。

## 2.2 Be, BeO の Na, NaK による腐食

この問題は当然前項 (5) においてのべるべきであるが、とくにこれらを題名とした論文がだされているので別に説明することにした。Be は反射材として増殖炉への利用が注目されており、この流動 Na, NaK 中における適合性が [1091] において詳しく論じられている。流動 Na, NaK 中における Be の腐食も他の金属材料と同じく、Na 中に含まれている酸素による Be の酸化が主であって、この Be の酸化物は粘着性がないので、流動 NaK によって、かなりはげしい腐食を受ける。以上の事実から当然 Be の流動 Na, NaK に

よる腐食には、系の温度、流速、および酸素量が大きな影響をもつことがわかる。第 2 図は系に  $120^\circ\text{C}$  の



第 2 図 NaK による Be の腐食浸透速度

cold trap をつけて酸素量を調節したときの温度、流速の効果を示している。これらの結果から実際の使用条件である温度  $600^\circ\text{C}$ 、流速  $10 \text{ ft/sec}$  の場合の腐食速度 (浸入速度) を外挿によって求めると、 $0.010 \text{ in/month}$  となり、許容値  $10^{-5} \text{ in/month}$  に対して問題にならない大きい値となる。

そこで腐食を抑制する手段として、Be よりも安定な酸化物をつくり、しかも  $\text{Na}_2\text{O}$  との反応が Be とはほぼ同じくらいの速さの元素を系に加えることが考えられる。この目的には Ca と Th が適しているが、この両

者のうち Ca は Na にきわめてとけやすいこと、CaO が熱力学的に安定なこと、経済的に安価であることなどの点ではすぐれているが、Th は増殖作用の点で利用価値がある。ただ Th は Na にとけにくいから、この作用を強めて脱酸素をよくするために、Th を粉末にして高い温度で使用するのが望ましい。Ca の場合には Th ほど温度をあげなくても使用できる。しかしながら Ca を用いると、これは不銹鋼から Ni を選択的に溶解する作用があるので注意を要するが、実験によれば Na 中の Ca 量が 500 ppm までは大した影響がないことがわかった。一般に Be は酸化に弱いので徹底的に系の脱酸素を行う必要がある。

BeO の液体金属 Na, NaK による腐食は、フランスの BeO の腐食についての論文 [1147] の一部にのべられている。この場合は焼結した種々の BeO を Na, NaK 中、500°C で腐食させたもので、用いた試料は 6 種類あり、その性質は第 7 表に示してある。この試料を 500°C で 500~2000 時間 Na につけて腐食させた結果は第 8 表のとおりである。

第 7 表 腐食試験に用いた BeO の物理的性質

| 試料 No. | 試料の見かけ比重 | 全有孔度 % | 全表面積 cm <sup>2</sup> | 重量 g    | 500°C での時間 |
|--------|----------|--------|----------------------|---------|------------|
| 116    | 2.96     | 1.9    | 12.38                | 17.1010 | 2,000      |
| 312    | —        | —      | 8.88                 | 5.1064  | 2,000      |
| 313    | —        | —      | 8.88                 | 5.7638  | 2,000      |
| 326    | 2.73     | 9.6    | 8.88                 | 6.1624  | 2,000      |
| 333    | 2.98     | 1.4    | 8.88                 | 6.3100  | 500        |
| 334    | 2.97     | 1.5    | 8.88                 | 5.7214  | 2,000      |

第 8 表 500°C における Na による BeO の腐食

| 試料 No.                                          | 116   | 312  | 326   | 333   | 334   |
|-------------------------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| 重量減粒<br>10 <sup>-3</sup> mg/cm <sup>2</sup> /hr | 0.4   | 1.64 | 0.28  | 0.31  | 0.2   |
| 粒子の大きさ                                          | 16~23 |      | 26~30 | 23~40 | 25~35 |

試料は腐食によって、いずれももろくなり、試料表面は粗になる。そしていくつかの試料では割れや破壊のおこるのがみられたが、これは BeO の焼結時に不純物として入ったグラファイトに起因すると考えられている。また BeO を焼結してつくったレンガは Na で腐食させた前後において、その有孔度や比重にあまり変化はなかった。

いままでにのべた各種の金属材料の流動 Na 中にお

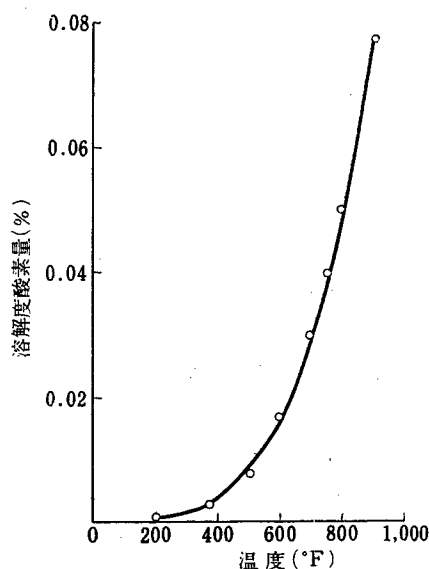
ける適合性を、その耐食性の点から [25] では、つぎの 3 つに分類している。(i) そのものの酸化物が Na<sub>2</sub>O よりも不安定なもので、たとえば鋼や Ni, (ii) そのものの酸化物は Na<sub>2</sub>O よりも安定だが密着性の酸化膜を表面につくるもの、たとえば Zr, (iii) は(ii)と同じだが酸化膜に密着性のないもので、たとえば Nb, V, U, Ti, Be である。そして(i)は系を cold trap で脱酸素すれば十分であり、(ii)はやや不安があり、(iii)は cold trap だけではダメで、完全に脱酸素する必要がある。

### 2.3 Li による腐食

Li は Na や K につぐアルカリ金属として、その原子炉への利用が考えられるが、[2194] は Li による各種の金属材料（主に鋼）の静的腐食についてくわしく実験している。Na や K は原子容、原子価、電子のエネルギー状態、結晶格子型などが Fe, Cr, Ni, Nb, Ti, Zr, Mo などの金属材料に比較してかなり異なるので両者の親和性は乏しく、したがって溶解度も低くて腐食は少ない。しかしながら Li は Na や K よりも原子容が小さく、したがって Na や K よりは上述の材料と親和性を有し、腐食も強いと考えられる。実際に炭素鋼、Ni-Cr 鋼、Cr 鋼について実験した結果は、明らかにこの予想を裏がきしている。さらに Li の場合の特徴として、試験に用いた容器の影響の大きいことがあげられる。たとえば炭素鋼からできたオートクレーブ中で Cr 鋼の試片を Li によって腐食させると、Li を通してオートクレーブの炭素がかなり Cr 鋼の方に移動することが発見された。このように Li を用いた系では炭素含量の異なる両物質が存在すると必ず炭素の移動が認められる。

### 2.4 酸素の除去調節法と測定法

すでに今までのべてきたことからわかるように、液体 Na, NaK 中の酸素が腐食に及ぼす影響は著しく、したがって系から酸素を除去調節し、または酸素量を測定することが大きな問題となる。除去調節法には大別して、(i) cold trap を用いる方法、(ii) hot trap を用いる方法、(iii) 蒸留法の 3 つがある。(i)の方法は最も普通に用いられる方法で Na 中の Na<sub>2</sub>O の溶解度の温度差（第 3 図）を利用したもので、系に側路をもうけ、これにこの trap を取りつけて百数十度に保つと、これによって、系の酸素量が [25] によれば 20 ppm 以下に、[705] によれば 10 ppm ぐらいに調節できるとされる。さらに酸素をとるには Zr や Ti, または Zr-Ti の合金のハクを利用し、これらの (ii) hot trap をつ



第3図 NaO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>として) のNa中の溶解度曲線

くって 650°C ぐらいまで加熱すると系の酸素量は 10 ppm 以下となり、その正確な量の測定は不能である。そのほか、Ba, Mg, Ca のように Na にとけやすいものを用い hot solution として系に加え脱酸素する方法があり、これによると前の hot trapping 以上に脱酸素が可能になる。最も簡単な酸素の除去方法は(ハ)の蒸留法で、これは Na が Na<sub>2</sub>O よりもずっと蒸発しやすい性質を利用したものである。しかしながらこの方法は、系を運転中に連続して使用することができない。結局 Na, NaK は使用前に必ずよく蒸留して十分酸素を除いたのち、これを cold trap か場合によっては hot trap のついた系に入れて使用しているようである。これでも不十分なときには Ca, Mg などの hot solution 法を用いている。

Na 中の酸素の測定法は (イ)蒸留法、(ロ)ウルツの反応を用いる方法、(ハ)その他の方法に区別される。このうち(イ)の方法は簡単であるが精度に欠け、(ロ)の方法は正確ではあるが実験室的であって、あまり実用的ではない。

現在アメリカでは(イ)の方法を用いているようであるが各国とも(ハ)のその他の方法をかなり検討しており、イギリスでは [25] によると Nb と不銹鋼でオリフィスをつくり、これを平行にならべて腐食による流量の相異から酸素量を求める方法を考察し好結果をえている。

## 2.5 Na, NaK スラリー

LMFR 型原子炉では U や UO<sub>2</sub> の細かい粉末を液体 NaK 中に懸濁させて、このスラリー液を循環させ、

燃料に用いている。[457] は UO<sub>2</sub>-NaK について、とくにスラリー液の適当な組成とその条件をのべている。まず原子炉燃料としてスラリーがもつべき必要な条件として(イ)スラリーのレオロジカルな性質がスラリーの組成を最小の努力で均一に保ちうること、(ロ)スラリーを一度静置沈降させても、あとで容易に再懸濁できること、(ハ)構造材料の腐食、浸食を許容量以下にできる組成をもつこと、(ニ)照射下でもスラリーが安定であること。以上の4つをあげている。また UO<sub>2</sub> が NaK と良好なスラリーをつくるためには UO<sub>2</sub> が十分 NaK に“ぬれる”ことが必要であるが、その測定として両者間の接触角を測定した。その結果、両者間の接触角は UO<sub>2</sub> 中の格子間酸素量が増すにつれて敏感にふえることがわかった。このように接触角が増すと粒子は集合して凝集しやすくなり、沈降したり、浸食が増したりする。この論文ではさらに不銹鋼でつくったループを用いて、650°C までの温度におけるスラリーの懸濁性や構造材料の腐食、浸食などを研究した結果、

(1) UO<sub>2</sub> 4容積%の NaK スラリーを 500°C で循環するとき、ループ内のスラリー濃度を均一に保つためには最低 0.61 m/sec の流速が必要である。

(2) 500°C 以上ではスラリー濃度を均一に保つための最低流速は 2.44 m/sec である。

(3) たとえ無酸素の状態に保っても、痕跡の Na<sub>2</sub>O があると 500°C 以上では粒子の凝集がおこる。それゆえ、系に少量の U 粉末を加えて Na<sub>2</sub>O を還元すると UO<sub>2</sub> の沈降は 500~600°C, 40 時間でもみられなくなる。

(4) ループ試験後の UO<sub>2</sub> の粒径は本質的には不変である。

(5) 250°C で 3000 時間、400~600°C で 400 時間運転してもループ中に不銹鋼の腐食が認められなかった。

(6) 500°C で 10 分間静置したのちのスラリーは、わずか数秒で再び懸濁させる。

などの結果を得た。なおスラリーの組成としては 15 容積% UO<sub>2</sub> でも、十分ループ内を液体として流れるほぼ均一なスラリーを得た。この組成は増殖に必要な濃度に近い。

## 2.6 Na 炉の技術とデザイン

アメリカにおいて実際に Na 炉を運転した技術的経験にもとづいて、Na 炉における技術的な諸問題、たとえば取扱法、各種測定法、雑多な装置などを詳細に論じた論文が提出されている [229]。また、これまでの Na 炉からえた経験と、その後の発展によってえられ

た液体金属冷却炉についての基礎的なデーターを基礎にして、新しい Na 冷却の熱中性子炉の設計がおこなわれている [604] まず前者について各項目に分けてのべてみよう。

**2.6.1 構造材料の選択** 液体 Na にはかなりの金属が良好な耐食性をもっているが、液体金属による材料の腐食原因には第1に溶解と、第2に酸化が考えられる。このうち第1の溶解にも第2の酸化にも温度が大きい影響をもっている。いろいろな実験の結果、538°C まではオーステナイト不銹鋼が液体金属系の構成材料としていろいろな点から最良であった。現在、実際に S1G, S2G では 18-8 不銹鋼が、SRE 炉では 304 型不銹鋼が用いられている。

**2.6.2 製作法** ループ製作の際には、できるかぎり溶接を用いフランジは使用しない。しかしパイプの大きさが  $\frac{1}{4}$  in から 12 in のときには slip-on ring フランジを使ったことがある。系 (パイプライン) が完成すると、まず圧力をかけてソーブリークテストをおこない、Na を入れる前には、さらにヘリウム検出器で漏れを試験する。そして 12 in のパイプでは 15,000 時間漏れのないことを確認している。

**2.6.3 系の予熱** Na の予熱ははじめの間だけ必要で、あとは核的な反応に伴う発熱によって温度が維持される。

予熱方法には (i)抵抗加熱、(ii)熱風加熱、(iii)うず電流加熱の3つがある。この中で(i)の方法は経費が高く長もちしないが実験室的には便利である。大規模なときには、その回路の複雑さを保持することがむずかしいので、あまり用いられない。(ii)の方法は系全体をオープンで包んで熱風を通す方法である。これは実験室的には最もよく、とくに系を一定温度に保つのにすぐれた方法である。しかし実際の炉には用いられない。(iii)の方法が一番よい方法で、誘導加熱やうず電流を用いる。これは大規模の系に適しており、系が大きくなるほど利点が出てくる。この方法は熱損失が少なく、コイルが外側にあるという点からも、抵抗加熱より寿命がはるかに長くなる。

**2.6.4 ポンプ** 液体金属用ポンプには、直流電磁ポンプ、交流誘導電磁ポンプ、および機械的遠心ポンプとがある。ANL ではこれらをくらべた結果

i) 機械的ポンプ これは3つのポンプの中で最も高能率であり(85%)、低価である。このポンプの特徴はベアリングとシールの不要なことであるが、その原理から考えて、あまり大きい装置が組めない欠点をもっている。

ii) 電磁ポンプ このポンプは 482°C で 700 時間使用に耐えた。これは特別の電圧調整により流量の調整も可能である。1 gpm までの全効率は 43% で、このポンプの利点はシャフトのシールとベアリングのいらないことである。また高温での電気の絶縁の問題もなく、作動する部分のないことも利点である。欠点は大きくなると溶接の必要を生じ、またポンプの壁の厚みを系の中で一番うすくしなければならないことである。

**2.6.5 バルブ** 高温の Na は粘度が低いのでバルブのパッキングを通して漏れる心配がある。14 in のゲートバルブにバネ閉じを用いて良い結果をえた。SRE の主要ラインではバルブに通常のパッキングをもつテトラリン冷却のフリーズシールを用いている。実験室で普通に使うのにはステンレス製の鋳造品でよいが、空気への最終シールとして普通のパッキングをもつバネ止めがよい。

#### 2.6.6 系の測定

i) 温度 熱電対を用い、保護管はアスベスト製がよい。

ii) 流速 電磁流量計を用いる。これには、あらかじめ補正をよくしておく必要がある。

iii) 圧力 EBR-II のタンクでは圧力測定に Moore Nuilmatic Pressure Transmitter を使って3年間だいたいじょうぶであった。また、ORNL の実験では Taylor の機械がたいへんよかった。鋼製のブルドン管からできているゲージでも、そのまま 800°C までは使用できる。

iv) Na レベル指示 Na 系は普通リークタイトで密閉されているから、とくにタンクなどではレベルを知る必要である。おもに電磁的な指示器が使われるが温度の制限があるので、いろいろくふうされている。

**2.6.7 大規模な系における Na の品質** Na 自身良好な脱酸素剤であるので実際に系を清浄するのに用いる。EBR-1 では 90 kW のヒーターで予熱し、最初に NaK をパイプ中に流して脱酸素する。S1G, S2G では cold trap を使って酸化物を除去している。hot trap では加熱したウランの切りくずを用いた。しかし系の温度が 340°C 以下ならば酸素に敏感でない材料を使用する場合には trap の必要がない。

熱交換を Na と水との間でおこなわせるときには、いろいろの問題がおこる。SRE ではいままでの普通の shell-tube 型を用いたが、あまりよい結果を得なかったので、U字管を用い管の膨張が自由になるようにした。その他にも Na と水が直接反応するおそれな

くするために2重管を用いる場合もある。熱交換器には熱応力の問題もある。アメリカの G.E. 社では Na 冷却, グラフィト, Be 減速で酸化物燃料を用いた大出力炉を研究中であり, そのデザインが [459] にのべられている。この炉は第1次, 第2次冷却ともに約 15,000~12,000 gpmの流量をもつNaを使用し, 主な水蒸気系の条件は 1,465 psia, 900°F と 315 psia, 900°F

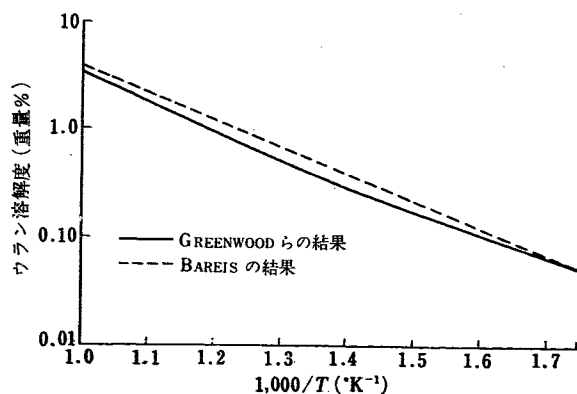
とである。そしてこの水蒸気により発生する動力は 208 MW となる。この炉に用いる燃料は U と Th の酸化物であり, サイクルを利用している。そのほか Na の熱交換装置, 経済性, 設計のプロシードなどについてのべられているが, この詳細については他の部門の調査報告<sup>1)</sup>を参照されたい。

### 3. Bi 系 燃 料

Bi は Na, NaK よりも U や Th の溶解度が大きいので, 液体金属系燃料の溶媒として最近大いに注目され, とくにアメリカのブルックヘブンの国立研究所では, 集中的にこの問題を取りあげ, Bi 系燃料炉の燃料から再処理に及ぶまでの基礎的, 技術的研究がおこなわれた。この結果が今回のジュネーブ会議で4編の論文として発表されている。イギリスからは「液体金属燃料技術」と題した1編が提出されているが, その中の一部として Bi 系燃料のことが詳細にのべられている。BNL の論文のうち, 1編は LMFR 炉のための基礎的データ, たとえば Bi 中の U, Th, Zr などの溶解度がくわしく書いてあり [2406], 1編は U-Bi 燃料取扱い上の技術や各種の装置について [459], 1編は増殖炉用ブランケットとしての Th-Bi スラリーについて, その製法, 性質, 炉内挙動などを [460], 他の1編は U-Bi 燃料から核分裂生成物を除去する方法を説明している [1781]。以下, 順に紹介する。

#### 3.1 U-Bi 燃料

LMFR 炉の燃料には  $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{233}\text{U}$  のサイクルが利用されるが, はじめに Bi 中に  $^{233}\text{U}$  が 700~1,000 ppm



第4図 ビスマス中の U の溶解度

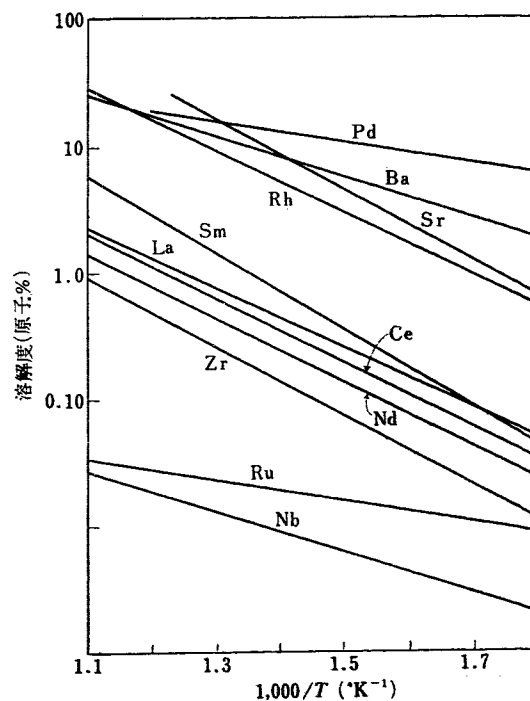
ないと臨界に達しない。そこでこの炉をもやし, かつ持続するためには Bi 中の U の溶解度が大きな問題となる。ところが U の Bi 中への溶解度は腐食抑制材として Bi 中に加える各種の金属や発生する核分裂生成物によって大きい影響をうける。Bi 中の U の溶解度は第4図のようであるが, また数式的には 300~480°C の間で

$$\log_{10}(\text{ppmU}) = 6.586 - 2,240/T \quad (\pm 2\%)$$

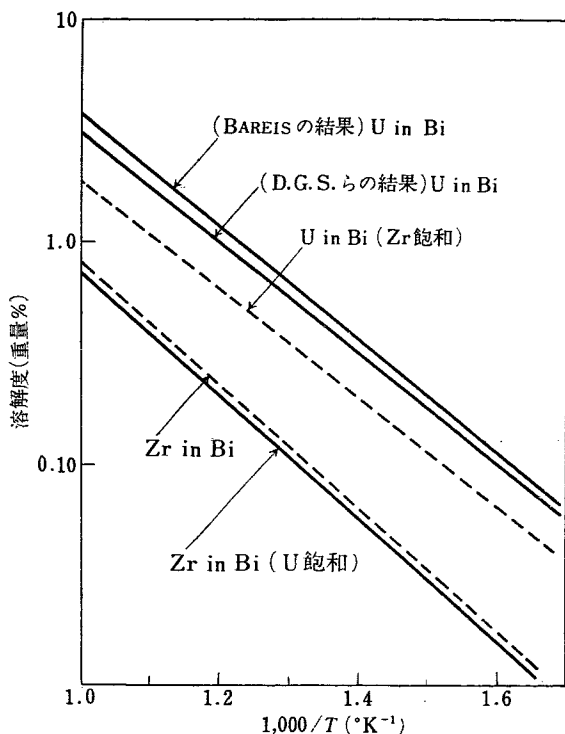
480~725°C の間では

$$\log_{10}(\text{ppmU}) = 7.263 - 2,744/T \quad (\pm 10\%)$$

で表わされる。また核分裂生成物の溶解度は第5図に示したとおりであって, Mo や Be は 800°C 以下ではとけにくい。U の溶解度に対する Zr の効果は第6図にみられるように, Zr が飽和している Bi 中で U の溶

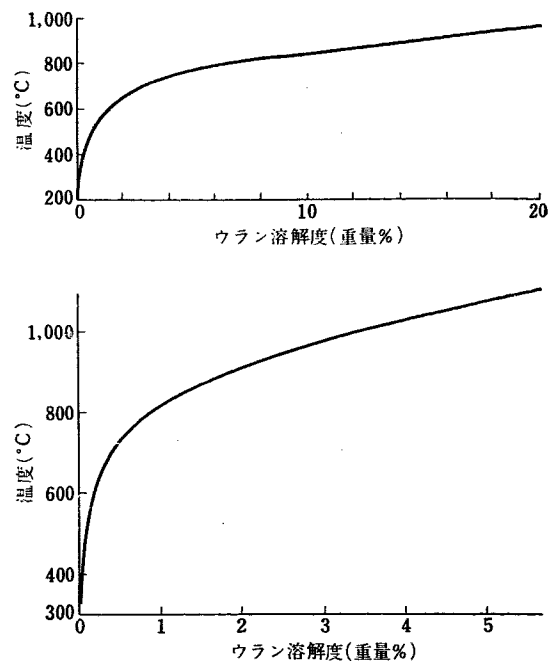


第5図 ビスマス中の核分裂生成物の溶解度



第6図 ウランとZrのビスマス中における溶解度と相互効果

溶解度はかなり減少する。しかしZrのBiへの溶解度はUによってあまり影響されない。またBi中に核分裂生成物があるときもUの溶解度は大きい変化を受けない。一方[459]によればZrが系の中に存在していると、これが燃料容器の鋼に対してインヒビターとして作用し、また系にMgがあるときもMgはUやZrの酸化防止材になるので、一般にU-Bi燃料ではZrやMgを腐食抑制材として用いている。たとえばBNLで最も多く用いられている燃料組成はU: 1,000 ppm, Zr: 250 ppm, Mg: 350 ppmである。そしてU-Bi燃料の融点は271°Cであるが、溶解度を維持するために、炉の最低操作温度を450°Cに保っている。この燃料の製法は99.999%の純Biのインゴット4.5kgを適当な大きさに切り、じゅうぶん化学的に表面を清浄にしてから抵抗炉に入れて1~10μの圧力下でとかす。これにZrとMgを別々に入れ、この溶液を焼結した金属フィルターを通してループの中に導く。このループを十分に熱して溶液がループ中を等温で流れるようになったら、この中にUを入れる。このように使用するBiはきわめて純度の高いものが必要とされ、燃料液調製にも大きな注意が必要である。このようなBi精製や燃料調製時の純度維持の重要性は[270]においても強調されており、不純物の除去法のべられている。イギリスで得られたU-Bi, Th-Bi溶解度曲線

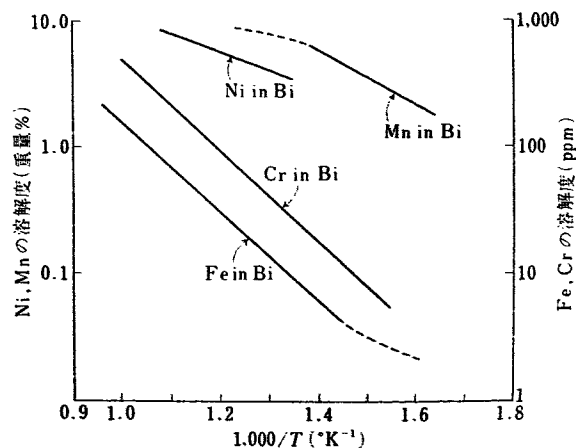


第7図 (上) ビスマス中ウランの溶解度  
(下) ビスマス中トリウム溶解度

は第7図に示した。

### 3.2 Bi系燃料炉用構造材料

Bi系燃料炉用構造材料でBiと接触する所ではNiを含む鋼が用いられず、したがって18-8不銹鋼は使用できない。その理由は18-8不銹鋼が高温での機械的性質は良好であるにかかわらず、NiのBi中への溶解度がきわめて高く、かつ、とけたNiがUのBi中への溶解度を激減させるからである。このような観点からC, Cr, Moを含む低合金鋼が選ばれた。Fe, Cr, Ni, MnのBi中における溶解度は第9図に示すとおりであるが、これにZrを加えると、これらの溶解度が激減する。その理由はZrの窒化物が鋼の表面にでき



第8図 ビスマス中Fe, Ni, CrおよびMnの溶解度

第9表 熱対流ループ中の U-Bi による腐食 [2406]

| 実験<br>No. | 銅        | 溶接棒<br>の種類 | U-Bi の添加物<br>の公称組成<br>(ppm) |     |     |     | 液体金属<br>の温度<br>(°C) |     |     | 試験<br>期間<br>(hrs) | 結 果             |
|-----------|----------|------------|-----------------------------|-----|-----|-----|---------------------|-----|-----|-------------------|-----------------|
|           |          |            | U                           | Mg  | Zr  | その他 | 最大                  | 最小  | 差   |                   |                 |
| 1         | 2¼Cr-1Mo | 5Cr-½Mo    | 1,000                       | —   | —   | —   | 550                 | 510 | 40  | 805               | 栓 塞             |
| 2         | "        | "          | 1,000                       | —   | —   | —   | 550                 | 475 | 75  | 310               | "               |
| 3         | "        | "          | 1,000                       | —   | —   | —   | 550                 | 432 | 118 | 260               | "               |
| 4         | "        | "          | 1,000                       | 350 | 250 | —   | 550                 | 460 | 90  | 13,500            | 腐食も沈殿もなし        |
| 5         | "        | "          | 1,000                       | 350 | 250 | —   | 500                 | 450 | 100 | 11,673            | 溶接部が腐食, 適量沈殿    |
| 6         | "        | "          | 1,000                       | 350 | 250 | —   | 550                 | 450 | 100 | 10,928            | 溶接部とパイプ腐食, 適量沈殿 |
| 7         | "        | 2¼Cr-1Mo   | 1,000                       | 350 | 250 | —   | 525                 | 425 | 100 | 9,834             | パイプ腐食, 少し沈殿     |
| 8         | ベッセマー炭素鋼 | 炭 素 鋼      | 1,000                       | 350 | 250 | —   | 550                 | 415 | 135 | 12,356            | 腐食なし, 沈殿もない     |
| 9         | 1½Cr-½Mo | 1¼Cr-½Mo   | 1,000                       | 350 | 325 | —   | 500                 | 405 | 95  | 8,538             | 同上, 同上          |
| 10        | 1¼Cr-½Mo | 1¼Cr-½Mo   | 1,000                       | 350 | 400 | —   | 525                 | 425 | 100 | 9,194             | 同上, 少し沈殿        |
| 11        | 5Cr-Si   | 5Cr-½Mo    | 1,000                       | 350 | 250 | —   | 550                 | 420 | 130 | 3,340             | 少し腐食, いくらか沈殿    |
| 12        | 9Cr-1Mo  | 9Cr-1Mo    | 1,000                       | 350 | 250 | —   | 500                 | 400 | 130 | 6,025             | 著しい腐食, 大量の沈殿    |
| 13        | 18Cr-8Ni | 18Cr-8Ni   | 1,000                       | 350 | 250 | —   | 550                 | 400 | 150 | 630               | 栓塞, 著しい沈殿       |

て、これが保護的に作用するためといわれている。

[2406] では U-Bi 燃料液による銅の腐食を (i) 熱対流ループ, (ii) 強制循環ループ (直径が 4 in のパイプを使用し 360 gpm の流量で流した), (iii) 静的試験, の 3 つの方法で試験した。使用した銅は 2¼%Cr-1%Mo, high Cr, 1¼%Cr-½%Mo, ½%Cr-½%Mo と炭素鋼で、このうち (i) の方法による試験結果を第 9 表に示した。一方 [270] によれば Bi 中の銅の腐食は不純物の窒素量によって大きな影響をうけることがわかった。すなわち、この型の燃料の構造材料用の銅には、とくにクリープ強度の高い窒素を過剰に含んだものがよく、これは過剰の窒素が全部、銅中に窒化物をつくりやすい他の元素と結びつくからであるといわれている。[459] によれば 450~550°C の範囲では 2¼%Cr-1%Mo を含む銅が Bi-U-Zr-Mg 溶液に十分使用できる材料であるとしている。しかしながら、この銅のパイプを使用するときには、使用前に真空中で脱ガスしてよくガスを除き、その表面をみがくときも不活性ガス中でみがくなど、銅の表面に酸化膜のできることを極力防ぐとともに、表面酸化膜を使用前にとり除く必要がある。ただし、この理由についての詳細はわからない。グラファイトも、この型の炉では減速材として用いられるが、普通 Bi 中ではグラファイトは表面を被覆せず、直接接合させても腐食の心配がない。しかしこの場合も Bi 中に Zr を加えると ZrC がグラファイトと Zr の中間層にできて、グラファイトの腐食を抑制する。

### 3.3 技術的諸問題

U-Bi 系燃料炉における技術的な諸問題が [459] に

くわしくのべてある。すなわち、この燃料系の装置の配管には、U-Bi 燃料が凝固するときに約 3% の体積膨張をおこすので、すべての配管系を完全につつんで凝固しないようにする必要がある。この系の試験用ループは実験前に水圧で構造テストをおこない、また r 線ラジオグラフィーで溶接部の検査をする。Bi-U-Zr-Mg 溶液はたいへん酸化されやすいので、空気のもれを厳重に防ぐ必要がある。その他、機械的な構成因子であるポンプ、バルブ、フロウメータや攪拌器、温度測定器、フィルターなどについてくわしくのべているが、これらのものも本質的には Na, NaK の場合と全く同じである。

### 3.4 Th-Bi ブランケット

Th-Bi スラリーが U-Bi 燃料炉ではブランケット用燃料として多く用いられる。これについて [460] に研究結果が発表されているが、増殖用ブランケットに必要な条件として、次の 7 点をあげている。

- (1) Th を用いて中性子経済を良好にすること。
- (2) 容易につくれること。
- (3) ブランケットは相当の熱をもつから冷却が容易なこと。
- (4) bed product (233 Pa, 233 U や核分裂生成物) のとり除きが容易で、経済的な再製ができること。
- (5) 中性子を転換する低吸収断面積物質を含みやすいこと。
- (6) 放射線損傷をうけにくいこと。
- (7) すべての操作が遠隔からできること。

BNL では、このスラリーを ThBi<sub>2</sub> (35.7% Th) の金属間化合物の固体粒子を液体 Bi 中に分散させてつく

ることができるといっている。この場合 Bi の融点は  $271^{\circ}\text{C}$  なので当然それ以上の温度が必要になる。またスラリーをつくるには不活性ガス中でおこなうことが必要で  $\text{ThBi}_2$  の粒子の大きさも問題である。  $\text{ThBi}_2$  は粒子が小さいとすぐに凝集生長して  $50\sim 60$  ミクロンぐらいの大きさになる。この大きさはスラリーの流動には望ましくない。そこでこの  $\text{ThBi}_2$  の生長を抑制するインヒビターとして Te を加える。たとえば Te

を  $1:100$  の割合で Th に加えると  $\text{ThBi}_2$  の大きさは Te がいないときの半分の大きさに成長を押えることができる。そのほか、このブランケット内にできた核分裂生成物の除去、U や Pa の抽出や再製処理などは、はなはだ重要な問題である。このうち前者については [1781] に、後者については [460] にくわしくのべてある。

#### 4. その他の液体金属系燃料

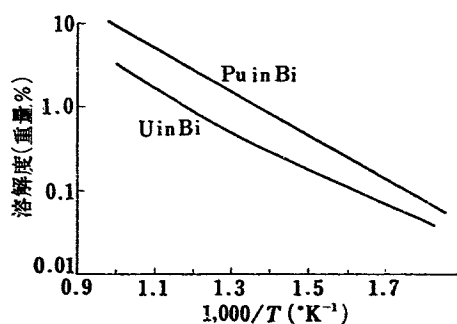
今までにのべた以外の新しい型の液体金属燃料や、このような系に用いる構造材料についても数編発表されている。1編は Pu-Mg, U-Mg, Pu-Fe などの速中性子を利用する炉燃料と、このさいに使用する容器について [270], 1編は Pu をリサイクルさせる炉について [461], 他の1編は Mg-Th, Bi-U, U-Cr などを燃料とする系に使用する容器材料としての Ta, Y の有用性を材料腐食を主にのべている [1032]。

まず [270] によれば、イギリスでは液体金属燃料を、つぎのように2つに大別している。すなわち、(1) U-Bi などを用いる熱中性子炉と、(2) 高速中性子炉である。このうち U-Bi 系燃料については前項でのべたから、ここでは省略し、(2) についてのべる。高速中性子炉に用いる燃料として Pu-Mg の共晶混合物、U-Mg スラリー、Th-Mg の溶液などが提案されており、このうち Pu-Mg の共晶混合物は  $552^{\circ}\text{C}$  の融点をもっているので  $600\sim 700^{\circ}\text{C}$  で使用し、この燃料は  $250\sim 500\text{ MW}$  の熱出力をもつ炉に最適である。そして、このような高温になると、普通の鋼や合金は腐食の点から使用不可能なので、Mo, Ta, Nb, W などを利用し、これらはそのままか、あるいはそれらを表面に被覆して用いる。これらの材料の耐食試験の結果、質量移行現象がかなりみられた。そのほか、Pu を Fe, Co, Ni などの還移元素と溶液にして燃料に用いることも試みられている。(1) の熱中性子系でも U-Bi 以外に、U,  $\text{UO}_2$ , UC などを Na, Pb, Bi 中にスラリー状に懸濁させた燃料を考慮している。

一般に不銹鋼などが使用できない高温の原子炉における液体金属燃料容器として Ta, Y の有用性が最近大いに注目され [1032] にその試験結果がのべてある。

(1) Ta, 溶融 Mg-Th 合金は Mg の多い共晶範囲の組成では、 $800^{\circ}\text{C}$  まで Ta が良好な容器として使用できる。Bi-U の U を 5% 含む合金中では  $1,100^{\circ}\text{C}$  までが使用できるが、Cr, Fe, Ni を含む U の多い合金では、その融点以上で Ta は使えない。

(2) Y, Ta が使えない U-Cr 共晶合金を  $1,000^{\circ}\text{C}$  で用いるときに、燃料容器として Y が使用できる。また Al-Th-U 合金を  $700\sim 800^{\circ}\text{C}$  の溶融状態で使うときは使用しがたいが、この腐食はあまりはげしくないので、このような3元系の合金で、もっと低融点のものが見出されれば有望であろう。Bi や Bi 系合金の容器として Y は普通の炉内所要温度では溶解度が大きいので用いられない。しかし Y を、たとえば 446 SS (0.2% 以下の Ni を含む) で表面被覆したとき



第9図 U, Pu 中のビスマス中における溶解度

は使用可能になる。これらの Ta や Y は不活性ガス中で溶接するのがよく、溶接も容易である。

[461] は Pu をリサイクルして燃料として使用する原子炉の核的な計算、金属的な問題、機械的な装置やデザイン、化学処理装置などについて詳細にのべている。ここでは、その中の金属学的な問題だけをのべる。U-Bi 系燃料からえられた知識をもとにして Pu-Bi-燃

料の試験がおこなわれたが、Pu と U とは金属学的、化学的にかなり異なっている、その相異点が燃料にもかなりみられた。

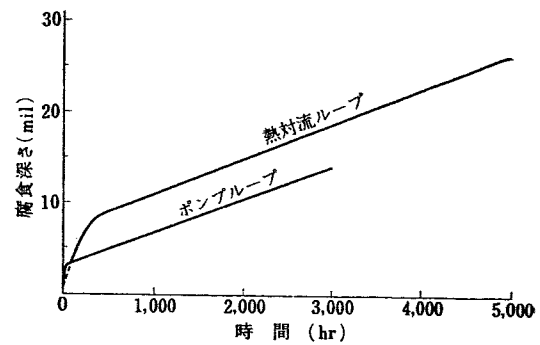
Bi 中の Pu の溶解度は第 9 図のように U よりは大きく、これは大きな利点である。現在 Pu-Bi 炉の燃料組成としては Pu 2,000 ppm, U 1,000 ppm, Mg 350 ppm, Zr 250 ppm, 残り Bi のものが考えられており、この組成では燃料を液体のまま保持する最低温度として 450°C が必要である。この燃料炉用の構造材料としては  $\frac{1}{2}$  Cr- $\frac{1}{2}$  Mo,  $1\frac{1}{4}$  Cr- $\frac{1}{2}$  Mo,  $2\frac{1}{4}$  Cr-1 Mo のような Ni を含まない鋼がよく、これらについて試験がおこなわれた。その結果、前項の U-Bi 系燃料においては ZrN が鋼の表面にできると、これが保護的に作用して腐食を抑制するが、Pu-Bi 系燃料では U のときほどの ZrN の保護作用がみられなかった。それは PuN よりも ZrN のほうが不安定であるためである。また金属間化合物である  $\text{Pu}_6\text{Fe}$  と  $\text{PuFe}_2$  を溶融 Bi 中に入れたときは  $\text{PuBi}_2$  ができて Fe がはずれてしまった。グラファイトは Pu-Bi 炉においても減速、反射材として良好であることがわかり、550°C 以下では問題ない。もっと高い温度でも Pu-Bi 燃料中にインヒターとして入っている Zr によって ZrC の被膜がグラファイト表面にでき、この Zr-C は PuC よりも安定であるので腐食は防止される。

#### 溶融塩燃料系

溶融塩も液体金属とともに燃料担体、または冷却材として注目されてきたが、初期はもっぱら NaOH などがよく研究された。しかし最近では U フッ化物の化学が進歩をとげ、これを燃料として他の担体とともに溶融塩として用いることが研究された。[1990] は、これについてアメリカから発表された論文である。この論文はインコネルを主とし、他のいくつかの Ni-Mo 合金の  $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$  の組成をもつ溶融塩による腐食についてのべている。Cr 15%, Fe 7%, 残り Ni よりなるインコネルは、これを  $\text{NaF: 50 mol/o, ZrF}_4\text{: 46 mol/o, UF}_4\text{: 4 mol/o}$  からなる溶融塩につけて、ポンプで塩を循環させるときに腐食は第 10 表のようになる。そしてこの場合に試片の断面の顕微鏡検査や表面膜の分析から、試片の表面直下にできる空洞が Cr の選択的溶解に依存することがわかった。

そして、この溶解の機構には、つぎの 3 つが考えられている。

第 10 図に示されるように Cr の溶解量は初期に急



第 10 図 各種循環ループ中の溶融フッ化物によるインコネルの腐食の時間的变化

- i)  $\text{FeF}_2 + \text{Cr} \rightleftharpoons \text{CrF}_2 + \text{Fe}$
- ii)  $2\text{Fe}^{3+}(\text{Film}) + 3\text{Cr} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{Cr}^{2+}$
- iii)  $\text{Cr} + 2\text{UF}_4 \rightleftharpoons 2\text{UF}_3 + \text{CrF}_2$

激であるが、ある程度まで進むとそれからはある勾配にしたがって直線的に進む。これは反応があるところで準平衡状態に達することを示すものであり、またこのとき溶液中のクロム濃度は一定であることが分析によって知られている。したがって一定の割合で溶出する Cr は、つねにどこかにとり去られる必要がある。このループ系では高熱部でとけた Cr が低温部に質量移行して、これがおこなわれている。このさいの原動力となるのは前述の iii) の反応であって、この式の平衡は

$$K_N = \frac{N_{\text{CrF}_2} \cdot N_{\text{UF}_3}^2}{N_{\text{Cr}} \cdot N_{\text{UF}_4}^2}$$

で与えられる。ただし  $N$  は部分モルである。この  $K_N$  の温度依存性が  $\text{NaF-LiF-KF-UF}_4$  ではたいへん大きく、したがって Cr の析出および腐食(質量移行)も少ない。これは  $\text{ZrF}_4$  のように平衡濃度が温度の影響をうけにくいものが存在するからであるといわれている。また以上の観点から Cr の含量のできるかぎり少ない材料を使用することが望ましく、したがってハステロイ系の Ni-Mo 合金が研究され、実際にインコネルに比べてよい結果を得た。しかしハステロイ-B は加工性と機械的性質、高温酸化性の点から構造材料として不適当であるので、耐酸化性の向上のために Cr を加え、機械的性質の改良には Al, Be, Ti などを加えるとクリープ強度をまし、C, Ti, Al, Be を加えると引張強度もよくなることがわかった。以上の実験結果から溶融塩燃料用材料として INOR-8 が最も有望と結論されている。

第10表 NaF-ZrF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub>の強制ポンプ循環ループ中におけるインコネルの腐食

|                | 1      | 2     | 3     | 4      |
|----------------|--------|-------|-------|--------|
| 試験期間 (時間)      | 1,000  | 1,000 | 1,000 | 1,000  |
| フッ化物の最高平均温度 °C | 815    | 815   | 815   | 936    |
| フッ化物の最低平均温度 °C | 705    | 705   | 705   | 710    |
| 最高管壁温度 °C      | 844    | 866   | 930   | 1,000  |
| レイノルズ数         | 10,000 | 8,000 | 6,500 | 25,000 |
| 加熱方法           | 電熱     | "     | "     | "      |
| 全ループ長比<br>加熱管長 | 3.0    | 3.0   | 3.0   | 3.0    |
| 最高腐食深さ (ミル)    | 5      | 7     | 9     | 10     |

## 文 献

## 第2回ジュネーブ報文

- [25] M. DAVIS, A. DRAYCOTT: Compatibility of Reactor Materials in Flowing Sodium.
- [270] B. R. T. FROST, G. A. GEACH, *et al.*: Liquid Metal Fuel Technology.
- [457] B. M. ABRAHAM, E. E. FLOTOW, R. D. CARLSEN: Fluid Metal Fuels; UO<sub>2</sub>-NaK Slurry.
- [459] R. J. ISLER, C. J. RASEMAN, *et al.*: Engineering Experience at BNL in Handling U-Bi Reactor Fuels.
- [460] J. S. BRYNER, M. B. BRODSKY: The Thorium Bismuthide Breeder Blanket.
- [461] F. T. MILES, T. V. SHEEHAM, *et al.*: Liquid Metal Fuel Reactor with Recycled Plutonium.
- [604] S. LEVY, B. G. VOORHEES, *et al.*: Advanced Design of a Thermal Sodium Cooled Reactor for Power Production.
- [705] R. L. CARTER, R. L. EICHELBERGER, S. SIEGEL: Recent Developments in the Technology of Sodium-Graphite Reactor Materials.
- [1032] W. FISHER, C. B. FULLHART: Feasibility Studies on Molten Metal Reactor Component.
- [1091] F. L. BETT, A. DRAYCOTT: The Compatibility of Be with Liquid Sodium and NaK in Dynamic Systems.
- [1147] C. LUGAN, A. PORTNOFF: Corrosion de l'oxyde de beryllium-III corrosion par le sodium liquide.
- [1990] W. D. MANLY, J. H. COOBS, *et al.*: Metallurgical
- [1781] O. E. DWYER, A. M. ESBAYA, F. B. HILL: Problems in Molten Fluoride Systems. Removal of Fission Products from U-Bi Fuels.
- [2194] V. S. LYASHENKO, V. V. ZOTOV, *et al.*: On the Corrosion Resistance of Some Materials in Sodium and Lithium.
- [2291] F. A. SMITH: Sodium Technology for Nuclear Power Plants.
- [2406] C. J. KLAMUT, D. G. SCHWEITZER, *et al.*: Material and Fuel Technology for an LMFR.

## その他

- 1) E. G. BRUSH R. F. KOENING: "Nuclear Metallurgy" p. 21.

# ガ ス 腐 食

## 1. 概 説

原子炉の熱経済向上をはかるために、しだいに高いレベルの運転温度が要求されている。したがって、新しい型式の炉としては、高温下で十分安全に運転できるように設計と、特に材料面での変革が必要である。このために冷却物質、およびそれに接触している構成材料の選択を、核的性質をそこなわぬ範囲で行わなければならない。

今回の報文中にはこれを反映して高温ガス冷却炉のための材料の耐食性について研究した結果が 12 編あ

まり提出されている。

これらを概観すると、冷却物質によっても異なるが、原子炉構成材料として主な研究対象とされているものは、Zr, Nb, Mg, Be および、これらを主成分とする合金類、その他鉄鋼や焼結材料である。また、実験に用いられているガスは酸素、空気、炭酸ガス、窒素、不活性ガスなどで、湿度や放射線の影響について検討したものも、わずかではあるが報告されている。

## 2. IVA 族, VA 族, VIA 族元素

### 2.1 酸化挙動

従来ガス腐食の研究の対象とされてきた材料は、おもに Mg, Al とそれらの合金、あるいは軟鋼やステンレス鋼であった。Mg や Al はクリープ強度の点で制約があり、その後の炭酸ガス冷却の高温炉の発達に伴って種々の金属に対して検討が加えられた。酸化のデータを見ると耐食性のすぐれたものの特徴の一つとして稠密イオン格子をもつ酸化物をつくる性質があることが分る。たとえば、Be, Al, Ni, Cr などはイオン半径が小さいので、酸素-酸素間隔が小さくなり、また 2~3 という原子価は、酸素拡散に対して高い活性化エネルギーを与えるに十分な陽イオン-陽イオン間隔の格子をもつことになる。その結果、高温で酸化が進むのであるが、この点から考えると IVA, VA, VIA グループの元素はほとんどこの性質を示さないことが分る。これらは酸素-酸素間隔よりも大きな金属-金属のイオン間隔も持ち、酸化物はグループ原子価を示す。こうした開放性の構造のために活性化エネルギーの低い、酸素イオン拡散の機構によって酸化物が成長することが期待される。

以上のような観点から、IVA, VA, VIA グループの元素の高温酸化に対する全般的な研究、特に酸化の重量変化の動力学的検討に重点をおいて、各元素の酸化挙動の法則性の分類をおこない論じている [1450]。

試験に用いられた金属元素はつぎの 7 種である。

[IVA]……Ti, Zr, [VA]……V, Nb, Ta,

[VIA]……Mo, W.

金属の酸化物生成の一般則を次式によって示し、以後、酸化挙動をつぎのように分類する。

$$\Delta W = kt^n \text{ または } \Delta W^{1/n} = Kt$$

$\Delta W$ …重量増加,  $t$ …時間,  $k, K, n$ …定数,  
 $n=1$ : [直線則],  $n=1/2$ : [放物線則],  $n=1/3$ : [立方則]

### 2.2 適性の評価

上記 7 種の金属を炭酸ガス中で高温酸化させ、その結果と核的性質を考慮に入れて評価している。試験条件は 500°C, 120 psi で、順次観察結果をのべると、

a) Ti……TiO<sub>2</sub> の被膜を生ずるが、これは放物線則にしたがって重量が増加する。耐食性は良好であって、上記の一般則にあてはめると  $n=0.52$  であった。

b) Zr……高純度 Zr を試験した結果、最初は黒色

粘着性酸化被膜を生じ、 $n=0.47$  で放物線則と立方則の中間であった。注目すべきことは、25 日目に酸化速度が変わり、加速された酸化に移って、以後直線則に従うようになる。またこの際、酸化物は白色非粘着性となり、結晶構造をしらべた結果、同じ monoclinic でも白色の方は方位がアランダムに変っていることが判明した。

c) V……500°C では  $n=0.33$  で立方則にしたがうが、600°C になると Zr と同様、酸化速度の遷移点をもつようになる。

d) Nb……Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を生じて 53 日目に酸化被膜が脱落して急激に破壊してしまった。 $n=0.9$  で直線則に近い酸化則を示している。

e) Ta……試験試料中最低の耐食性を示した。初期の粘着性被膜形成期がほとんど存在しない。

f) Mo……MoO<sub>2</sub> を生成し、 $n=0.33$  で 45 日後に 0.4 に変わった。耐食性の点では有望と考えられる。

g) W……耐食性は最良である。94 日間を過ぎても被膜は粘着性を保ち、酸化速度は低い直線則にしたがっていた。

以上の結果をもとにして 500°C、1,500 時間を経た炭酸ガス中での腐食量から耐食性についての序列を作ってみるとつぎの順となる。

$$W > Ti > V > Mo > Zr > Nb > Ta$$

しかし炉材としての適応性は、高温クリープ強度や中性子吸収断面積などの諸性質を考慮に入れなければ論じられない。そこで 500°C での高温クリープ強度を十分であると仮定して、中性子吸収断面積の逆数と酸化侵入速度の逆数を乗じて再配列するとつぎの順になる。

$$Zr > Mo > Ti > V > W > Nb > Ta$$

これらの数値を第1表に示す。

以上の結果からWのようなものは耐食性はあっても原子炉には不適で、結局 Zr が最も有望であることが示されたわけで、Zr を地金として合金を開発することの必要性もここから導かれる。さらにまた合金化の目標は酸化速度を下げることはもちろんであるが、この酸化速度遷移点をもたないものを作ることにあるともいえる。

第1表 500°C CO<sub>2</sub> (120 psi) に 1,500 時間を経た耐酸化性に関するデータ [1450]

| 金属  | 重量増加<br>$\Delta W$ (mg/cm <sup>2</sup> )<br>1,500 hrs | 酸化侵入速度<br>P. R (mil/1,500hrs) | 酸化速度方程式<br>(mg/cm <sup>2</sup> …… $\Delta W$ )<br>(days …… $t$ )             | スケーリングの<br>酸化則の型式         | 巨視的中性子吸収<br>断面積 $\Sigma$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\frac{1}{P \cdot R \times \Sigma}$ |
|-----|-------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|
| Ti  | 0.25                                                  | 0.033                         | $\log \Delta W = -1.51 + 0.52 \log t$                                        | 放物線則                      | 0.31685                                      | 96                                  |
| Zr  | 2.2                                                   | 0.381                         | $\log \Delta W = -0.7 + 0.47 \log t$<br>$\log \Delta W = -1.27 + 0.9 \log t$ | 放物線則と立方則<br>の中間続いて直線<br>則 | 0.00765                                      | 343                                 |
| V   | 0.49                                                  | 0.041                         | $\log \Delta W = -0.92 + 0.33 \log t$                                        | 立方則、続いて加<br>速段階に入る        | 0.34303                                      | 71                                  |
| Nb  | 22.6                                                  | 2.40                          | $\log \Delta W = -1.22 + 0.9 \log t$                                         | 直線則、続いて破<br>壊             | 0.0599                                       | 7                                   |
| Ta  | 54<br>(外挿値)                                           | 5.79                          | $\log \Delta W = -0.32 + 1.15 \log t$                                        | 直線則                       | 1.177                                        | 0.15                                |
| Mo  | 0.57                                                  | 0.065                         | 分析不可能                                                                        | 立方則、断続的に<br>脱落がある         | 0.15365                                      | 100                                 |
| W   | 0.25                                                  | 0.02                          | $\log \Delta W = -2.32 + 0.98 \log t$                                        | 直線則                       | 1.3004                                       | 38                                  |
| 不銹鋼 | ~0.03                                                 | 0.005                         | —                                                                            | 放物線則                      | 0.22706                                      | 900                                 |

### 3. Zr とその合金

Zr についてのほとんどの腐食試験のデータはこれまで高温高圧水や水蒸気に関するものであった。その結果、ジルカロイという耐食性および高温クリープ強度の良好な合金が開発されたが、水腐食とガス腐食の機構が異なっていると考えられるので、そのままガス

冷却炉に適用することはあまり意義がないと推定されている。

今回の報告中には酸化被膜の変態および酸化の動力学を検討したもの [2054] と、コルダー型の炉のための Zr 合金の広範囲な開発試験の結果 [1450] とが出

されている。Zr および Zr 合金の酸化挙動を支配する因子は比較的複雑で、酸化被膜の半導体的性質に関連して、不純物や合金元素、腐食ふん囲気などのほかに熱サイクルによる防護性被膜の破壊 [2054] などが指摘されている。

### 3.1 純 Zr

合金しない Zr については一般的な試験結果が前節に示されているが、その特徴として酸化速度に遷移点が存在することがわかった。この機構に関する見解は、一つには酸化被膜の変態という観点からの研究があることを前述したが、[1450] は酸化物の結晶方位の規則性が変化することを指摘している。これらの二つを同じ観点から見るとはどうかと思われるし、試験条件も異なるので比較論議することは避けて、それぞれについて述べる。

電子回折で Zr の蒸着薄膜の酸化を検討した結果、 $ZrO_2$  に多重変態が観察されている [2054]。温度変化に伴ってつぎのような段階をたどる。すなわち、270°C で Zr 薄膜は完全に  $ZrO_2$  になり、 $\alpha$ - $ZrO_2$  の cubic 型の結晶格子を示す。各温度範囲での支配的な結晶型は、

- a) 270°~650°C    cubic     $a=5.09\text{\AA}$
- b) 650°~750°C    tetragonal     $a=5.07\text{\AA}$ ,  
 $c=5.16\text{\AA}$
- c) 750°~1100°C    tetragonal+monoclinic
- d) 1100°~1300°C    monoclinic     $a=5.17\text{\AA}$ ,  
 $b=5.26\text{\AA}$ ,  $c=5.30\text{\AA}$ ,  $\beta=80^\circ 84'$

この変態は真空中でも 100 mmHg の酸素中でも全く同様に進行することから、温度と加熱時間だけによって支配されているものと考えてよい。注目すべきことは、この多重変態による酸化膜の性質変化が、酸化速度の遷移点に関連していることである。詳細な検討の結果、放物線則の範囲では酸化膜は tetragonal であり、これが monoclinic に変態すると直線則に移って、加速的に酸化反応が進むようになることである。また、変態のはじまるときの酸化膜の厚みが温度によって特有の値を示す。たとえば 700~800°C 間の変化は著しく、700°C では 40 時間を経て  $2.6 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 、800°C では 3 時間のうちに、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}$  で変態を開始する。この厚みに対して臨界厚みと名付けている。

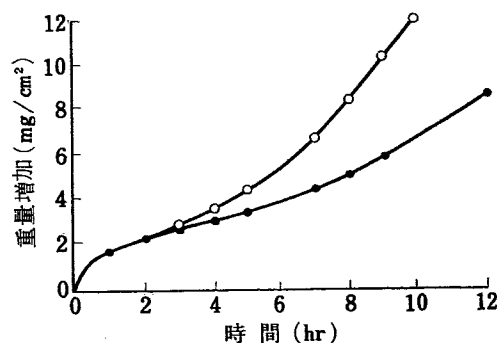
Zr の空気との反応を動力学的に解析して分類すると、

- a) 300°C~400°C ではそれぞれ酸化反応は exponential な法則にしたがい、2 時間後に反応は停止

する。

- b) 500°C および 540°C ではそれぞれ対数法則、 $y=k \log(a+1)$  と立方則、 $y^3=kt+c$  にしたがう。ただし、 $y$ =重量増加、 $t$ =時間、 $a, k, c$ =定数

- c) 575°C~800°C では臨界厚みまでは放物線則の  $y^2=kt+c$  にしたがうが、以後は直線則  $y=kt+c$  にしたがう。この加速的酸化の段階の  $ZrO_2$  膜は白色で粘着性を失っているが、電子回折によって調べた結果、tetragonal→monoclinic の変態の結果であることをたしかめている。これは従来いわれてきた表面積の変化や急激な反応による表面温度の変化など 5 つの因子に加わる新しい支配因子として注目に価するものであろう。この初期の酸化速度遷移は Zr だけの特性ではなく、他金属にも見られることであるが、臨界厚みへの着目、およびその裏付けとして monoclinic  $ZrO_2$  の Zr に対する容積比が 750°C で 1.5 もあることから、 $ZrO_2$  に生ずる圧縮応力の影響を指摘している点で特徴がある。また、酸化速度遷移以後の酸化が、ヨード法で精製した純度の高い Zr のほうが不純な溶製ジルコニウムよりも激しいという結果を得ているが、これは Zr 中の不純物に変態を遅滞させる効果をもつものがあると考えている。時間と重量変化の関係を第 1 図に示した。



第 1 図 800°C における Zr の酸化の重量増加—時間曲線 [2054]  
○ ヨード Zr    ● 溶製 Zr

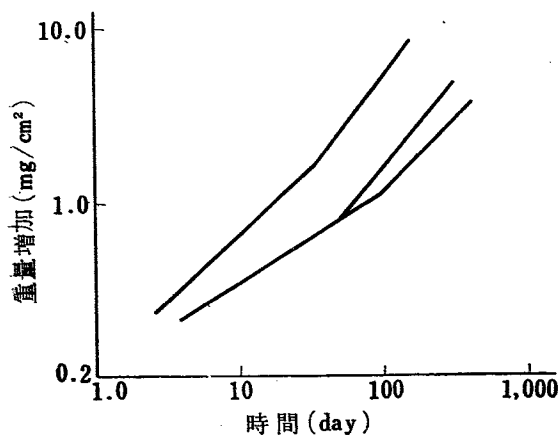
### 3.2 Zr 合金

Zr を合金化することによって耐酸化性を改良することの必要性は前に述べたが、これに関して酸化膜の変態に及ぼす Ti, Al, Sn の影響の調査 [2054] と、酸化理論を基礎にした数多くの合金についての検討 [1450] の大略をつぎに示す。

まず、 $ZrO_2$  の多重変態に及ぼす Ti, Al, Sn の影響について研究した結果は、蒸着法によって得た合金膜を 300~1100°C まで空気中で加熱して解析したと

ころ、Al 5%, Ti 6%, がそれぞれ cubic  $ZrO_2$  を安定化し、独立な新酸化物相を作らないことがわかった。6% Al, 12% Ti に至って、Al 合金の場合  $600^\circ C$  より下では  $\gamma'-Al_2O_3$  ( $a=3.95\text{\AA}$ ), 上では  $\gamma-Al_2O_3$  ( $a=7.90\text{\AA}$ ), Ti 合金の場合には  $TiO_2$  が認められ、これらは cubic の  $ZrO_2$  と限率可溶の固溶体を生成して cubic  $ZrO_2$  の格子を安定化する。Sn はこの温度域では固溶体も化合物も作らないので影響がない。しかし試験結果としては Ti, Al は耐食性を下げ、Sn もいくぶんその傾向を示した。すなわち、変態は遅らせても腐食速度をむしろ上げてしまうのである。また、Ti 8% までは量とともに酸化膜成長と臨界厚みが増大するが、それを越えると、酸化膜成長をいくぶん下げる。これは Ti イオンの  $ZrO_2$  への溶解度と、安定化作用という二つの点で理論と一致する。すなわち、Ti イオンの増加に伴って、Ti イオンの原子価が  $Zr^{4+}$  より小とすれば、酸化物格子に陰イオン性の欠陥が増加してくるため酸化は加速され、Ti の溶解限に至ると  $TiO_2$  が析出して耐酸化性がある程度回復するわけである。Al の保護性劣化も  $Al^{3+}$  イオンの溶解で説明している。したがって、結局 Ti や Al はせっかく  $ZrO_2$  を安定化しても逆に陰イオン欠陥を増大させ、 $ZrO_2$  の成長を促進するのでむしろ有害となることになる。Sn の悪影響の原因は酸化被膜の不均一を起させるためであるという。

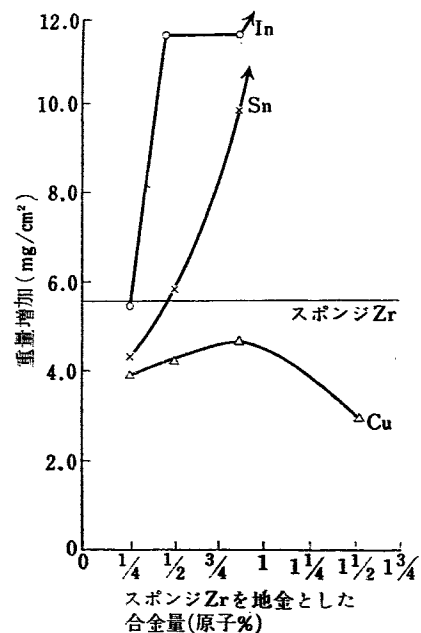
つぎに高温炭酸ガスを対象とした Zr 合金についての広範囲な研究 [1450] がある。まず、Zr 地金としてその製造歴の異なるものを比較しているが、結局のところアーク溶解によったものの耐食性が悪く、ヨード法や炭素溶解したものが概して良いという結果を出していて、これは前述の結果とは一致していない。ま



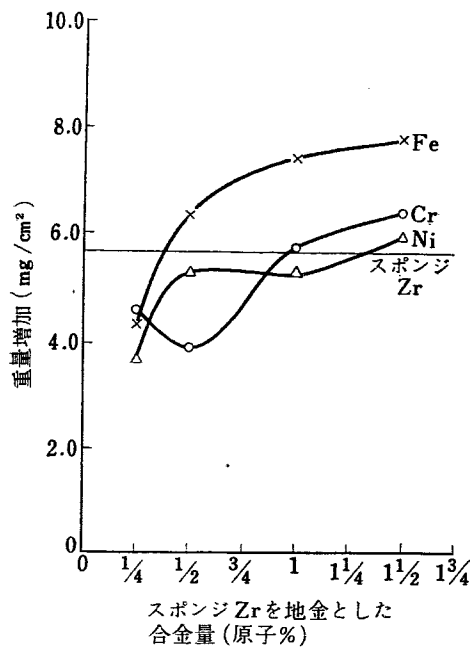
第2図 Zr 地金の  $500^\circ C$ , 8 気圧下の炭酸ガス中における酸化重量増加 [1450]  
上から、スポンジ Zr, ヨード Zr-1, ヨード Zr-2

た、すでに述べられたように酸化速度の遷移点も認められている。結果は第2図に示す。金相学的には酸化膜は二つ以上の層をもち、金属に近い方の層は金属の結晶方位と対応する方位構造をもっている。合金を試験するにあたってジルカロイ-2 について試験しているが、 $500^\circ C$  120 psi の炭酸ガス中では耐食性は低い。が  $100^\circ C$  ではかなり長時間防護膜を保持できることがわかった。

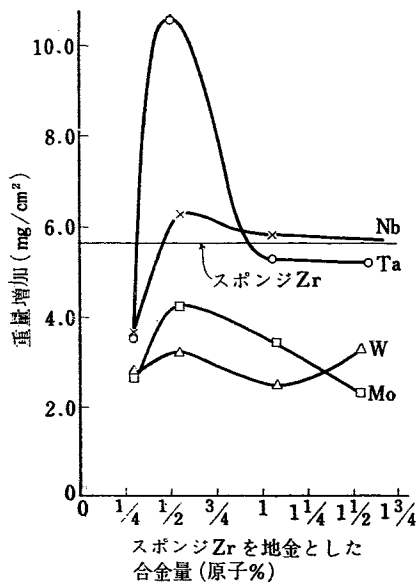
耐食合金開発の面では、Zr 地金に対して Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni, Cu, In, Sn を合金元素として選んで、それぞれ 0.25, 0.5, 1, 1.5 原子%の合金、総計 40 種を作って試験をおこなっている。これらは例外なく途中で放物線則から直線則へとその酸化挙動を変えたが、耐食性の点でかなりの改良効果を示した元素添加は、0.25~1.5% の W, Mo, 1.5% Cu, 0.25% Nb, Ta, Ni で、Fe, Sn, In, はいずれも有害であった。地金としてスポンジ Zr を基準にした合金化の影響を第3図~第5図に示す。合金元素の効果としては速度遷移点のところで被膜の粘着性や機械的性質を変えることから、この点を除去することはできなくても遅滞させることはできると考えられる。W と Mo は粘着性の膜を作って保護性を高めるが、時間がたつと割れを生ずることがわかった。また、1.5% Nb を含む合金では酸化速度遷移点が現れず、均一に腐食が進む点で興味があるが、全体としての酸化反応が高いので酸化抵抗は低い。これは [2054] の報告中の



第3図 Cu-, Sn-, In-Zr 合金の 100 日後の重量増加の比較 [1450]



第4図 Fe-, Cr-, Ni-Zr 合金 100 日後の重量増加の比較 [1450]



第5図 Nb-, Ta-, Mo 合金の 100 日後の重量増加の比較 [1450]

Ti や Al に似た現象であろう。

現にやはり電子回折とX線によって、ジルコニアの構造についての検討がなされているが、この論文によれば、結局のところ、最初にできる酸化被膜はもとの金属の結晶方位に拘束された選択方位をもつ monoclinic  $ZrO_2$  で、それに続く白い非粘着性の酸化物は不規則方位であることがたしかめられた。この場合粘着性の  $ZrO_2$  のには不可解な回折線が出ているが、筆者は、選択方位をもつ  $ZrO_2$  であると考えている。

つぎに Zr の高温酸化の機構に対する考察がおこなわれているが、Zr の酸化物についてつぎのような特徴が指摘されている。

a) 金属に対する酸化物の容積比は monoclinic で 1.56, tetragonal で 1.45, cubic で 1.41 であり、格子間隔は monoclinic が最大の  $4.36\text{\AA}$  である。したがって、 $Zr^{4+}$  の半径  $0.87\text{\AA}$ ,  $O^{2-}$  の半径  $1.32\text{\AA}$  であって monoclinic が解放性の構造であること。

b) 金属表面では酸化物の成長は膨張の方向に向い、たとえば Zr の六方晶の底面に cubic  $ZrO_2$  の (111)面が生じる場合を考えると、これらの間には 12% の格子差がある。これが monoclinic になればさらに大きな差を生ずる、このために前の報告にもあるように、酸化物中に大きな圧縮応力を生ずることになる。さらに、酸化物-金属中間面に酸素が豊富にとけ込んだ Zr-O 合金ともいべきもろい相があることから、これに割れを生じ、被膜破壊の原因の一つとなっている。

つぎに Zr の酸化機構に関する理論とそれをもとにした合金化について述べている。すなわち、Zr の高温酸化を酸化膜中の格子欠陥を通じて金属-酸化物境界面への陰イオンの移動<sup>2),3),4),5)</sup>によって進行すると考え、また、被膜の電子的な伝導が余剰電子によって行われる、いわゆるN型半導体の機構によると考える<sup>6)</sup>と最初に吸着された酸素が酸化物を形成し、この酸素イオンが金属中にとけ込むと陰イオン hole ができる。したがって、反応はカウンターカレントの機構になって、陰イオンは内側へ、格子欠陥は外側へ拡散して、金属と酸化物の境界が中に向かって進むのである。この点から、少量の VA 族や VIA 族元素を添加して陰イオン hole の数を少なくしてやることにより、酸化をおさえることができるであろうと説明している。また前述の酸化物-金属境界面下に酸素の拡散層、すなわち Zr-O 合金と考えられる層が存在することは 2, 3 の事実から明らかにされている。一つには化学研磨による金相学的な観察で認められたこと、および、もう一つには、一旦、酸化速度の遷移点を生じた Zr はどうしても保護性を回復せず、最初から直線の酸化を示すことや、ZrO 合金の酸素量を増すと 15% まで酸素の増加とともに酸化速度も増大することが認められている。また、この試験データから判明した事実としてヒヨウ量のために断続的に取出した結果、熱サイクルによって酸化速度遷移点が早期になったという結果が現れている。これらは既述した酸素拡散層のもろさと、酸化物の容積増大による応力破壊と

一致して関連づけられるものである。

一方、金相学的な条件から合金成分を見ると、Zr の広範囲な  $\alpha$  固溶体や  $\alpha \rightarrow \beta$  変態を起させるような元素は有害で、Al, In, Sn, O, V などがそれに相当する。また、逆に広範囲な  $\beta$  固溶体や  $\alpha \rightarrow \beta$  変態を抑え、金属間化合物を生じないものの少量添加は有効であって、Nb, Ta がそれにあたる。また、一般にパーライト型の共析をもつ系は良い耐食性を示し、Cu, Ag, Mo, W, Fe, Be などがそれに相当し、とくに Cu と Be とは良い影響をもつ。これらの効果は陰イオン欠陥で簡単に説明することはできないが、Cu 1% で耐食性が良好であり、また、Zr-Be 系で 0.5%, Be は 400°C で良い耐食性を示している。今後の研究

が待たれる。以上あげた合金元素や熱サイクルのほか、酸化を支配する因子として気圧および含有窒素の影響が考えられるが、気圧は酸化量にはきいても、機構そのものには関係がなく、また、窒素も水腐食の場合のように微量で著しい影響を与えることはないようである。今後の研究としては熱サイクルのない恒温状態での酸化挙動の研究をおこなってゆく必要がある。

最後に 3 元合金について述べているが、結論的には、2 元合金にくらべて特に耐食性の点で改良は得られなかったが、クリープ強度の点で良いものが得られ 1 例として Cu (1.0) - Mo (1.5) - Zr (残) [%] 合金がすぐれているといっている。

## 4. Nb と その 合 金

Nb は 2.1 で述べたように単独ではかなり酸化しやすい金属であるが、その高温強度、中性子吸収断面積の有利なことなどから高温炉の構成材料として注目され、また、酸化物に耐熱性があることなどから、Nb を地金とした合金の開発によって、良い耐食性の材料を得る可能性があると考えられる。[712] は Nb の酸化に対する各種元素の合金化による高温酸化挙動への影響を検討しているが、添加元素の効果を酸化理論を基礎として比較的明確な関係づけを行っている点で興味がある。

### 4.1 純 Nb の酸化とその機構

まず、酸素との反応について 400°C, 500°C, 550°C での反応はいずれも直線的で、速度恒数はそれぞれ  $8.2 \times 10^{-9}$ ,  $5.56 \times 10^{-7}$ ,  $2.27 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>sec である。酸化被膜は黒色密着性の内部スケール、白色粉末状の外部スケールから成る。これらの密着性の異なるスケールの構造上の差は、少数の場合を除いては認められなかった。

つぎに空気との反応を 600°C, 800°C, 1,000°C, 1,200°C で、湿度の影響および加工状態と焼なましとの差を検討している。上記の温度域のいずれにおいても酸化挙動は時間に対して直線的な挙動を示し、それぞれの酸化速度は平均、600°C  $\cdots 0.48 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>sec, 800°C  $\cdots 4 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>sec, 1,000°C  $\cdots 8.5 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>sec, 1,200°C  $\cdots 2.6 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>sec であった。また、湿度の

影響は 600°C の場合だけに現れ、相対湿度 100% では乾燥空気の 5 倍の速度で酸化した。これは INOUE<sup>6)</sup> の研究結果とは逆である。また、試料の加工条件には左右されなかった。スケールは酸素の場合と同じであったが、1,000°C では微量の NbO が Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の内層部に認められたことは注目してよい。また、この場合、結晶の配列度がやや高い。この内部の密着スケールは金相的には区別がつかないが、有孔度の点で金属-酸化物中間面より酸化物-気体中間面の方が高いことは認められた。この直線型酸化反応の機構については最近 WEBB ら<sup>7)</sup> によって研究され、内部スケールの成長と外部スケールへの移行の速度の平衡として説明されている。この種の反応型には初期の放物線則にしたがう挙動のちに入るのであるが、外観的には白色スケールが全面を覆うと完全に直線的な結果を示すようである。また、この場合の律速は保護性の被膜を通過する金属、または酸素のいずれかのイオンの拡散であるといっている。結論的には純 Nb の酸化は次の段階に分けられる。

- a) 375°C 以下では保護性スケールの生成。
- b) 400~500°C では保護性から非保護性へと移行する。
- c) 500°C 以上では非保護性スケールの生成。

この論文ではスケールの保護性の失われる機構を密着性スケールの破壊で説明しており、その原因として、酸化物と金属の容積比が高いため、反応進行中に

酸化被膜中に圧縮力を生じ、割れを発生するためであるとしている。したがって、Nb の高温酸化抵抗改良の着目点は

a) 酸化被膜を安定化して密着性部分をもっと厚くまで成長させるようにすること。

b) 酸化被膜の密着部分を通過するイオンの拡散速度を低下させること。

以上2つであって、これらの点から改良がなされるべきであろう。

## 4.2 Nb 合金

合金化の効果の基礎的な形式を大別すると、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  に可溶な範囲で合金元素イオンを与える場合と、溶解度以上に与える場合がある、まず前者の場合の効果として 1) ち密な膜を通過するイオンの拡散速度に対する原子価の効果、2) 酸化物と金属の容積比に対する質量効果、および酸化膜中での空孔、割れ、空胞生成に対する質量効果などが予想される。

また、溶解度以上に与える場合の効果としては新しい酸化物相が折出して、これによる上記同様の効果を期待するものである。それぞれについて述べると、まず、原子価効果については $\text{Nb}_2\text{O}_5$ のような酸素不足型の半導体<sup>8)</sup>では $\text{Nb}^{5+}$ よりも高原子価のイオンを溶かすと、スケールのち密な部分を通る拡散速度が下り、その結果酸化速度が低下する。一方、より低原子価の場合は逆の効果が考えられる。この観点から、Mo, W は前者に、Ti, Zr は後者に相当すると推定される。

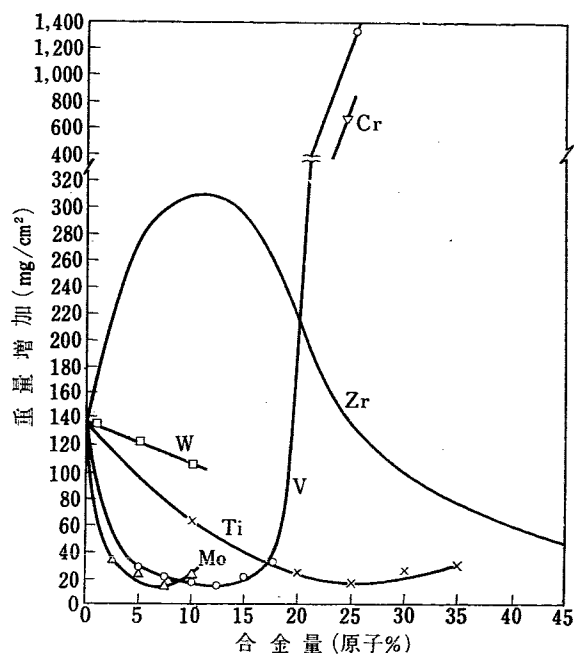
つぎにイオンの寸法効果についてはNbのように金属イオンの空格子点をもたない<sup>9)</sup>ものは合金元素のイオンが $\text{Nb}^{5+}$ そのものとの置換によって溶解するので、小型のイオンが溶解すれば格子常数を減らすことが期待される。この点からはMo, Cr, Fe, Vがスケールの安定性を増し、Zrは減ずることが期待される。第2次相の生成については合金元素が溶解度以上にあり、それが新酸化物相を生じ、これらはspinelまたは合金元素の単独化合物としての酸化物混合体で存在し、その酸化挙動はつぎの因子に左右されることが考えられる。

1) 新酸化物が金属-酸化物、または酸化物-気体の中間面に存在するかどうか。 2) 新酸化物の物理的および機械的安定性。 3) 新酸化物を通るイオン拡散の速度。

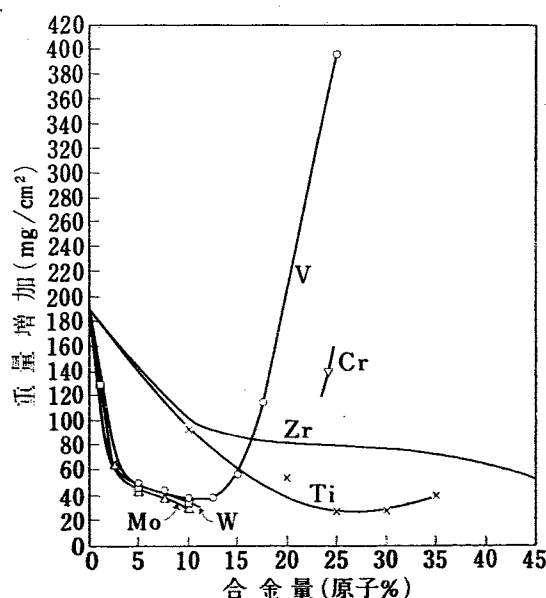
たとえば、Zr, AlなどはNbより高い酸化物生成エネルギーをもっているので比較的低い合金量で酸化物になる。この新酸化物相の安定性が問題であって、Mo, Vのような揮発性または熔融性の酸化物を作るものは

酸化抵抗の面で期待できない。また、その機械的性質は割れに対する抵抗に関係し、たとえば、TiやAl添加はTa, Wを加えたときのスケールよりも強いと考えられ、これは大体酸化物と金属の容積比と一致する。したがって、この新相のち密なものは酸化反応を律速することもある。

**2元合金と空気の反応** Nbの空気酸化の挙動がTi, V, Cr, Moを適量加えるかまたは大量のZrを加えることによって著しく改良されることがたしかめられて



第6図 1000°Cの乾燥空气中に5時間をへたNb合金の重量変化 [712]



第7図 1200°Cの乾燥空气中に2時間をへたNb合金の重量変化 [712]

第2表 空気中におけるNb合金の酸化挙動 [712]

| 温 度 |              | 1000°C                                                       |                          |                                                         | 1200°C                                                       |                          |                                                               |
|-----|--------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 合金系 | 合 金 量<br>(%) | 放物線の反応<br>の速度<br>$10^{-8}(\text{g}/\text{cm}^2)^2\text{sec}$ | 直線的反応に移<br>るまでの時間<br>min | 直線の反応<br>の速度<br>$10^{-6}\text{g}/\text{cm}^2\text{sec}$ | 放物線の反<br>応の速度<br>$10^{-8}(\text{g}/\text{cm}^2)^2\text{sec}$ | 直線的反応に移<br>るまでの時間<br>min | 直 線 的 反<br>応 の 速 度<br>$10^{-6}\text{g}/\text{cm}^2\text{sec}$ |
| V   | 5            | 4.35                                                         | >360                     | —                                                       | 15.9                                                         | 35                       | 4.97                                                          |
|     | 7.5          | 2.73                                                         | >360                     | —                                                       | 9.30                                                         | 30                       | 4.30                                                          |
|     | 10           | 1.71                                                         | >360                     | —                                                       | 4.95                                                         | 50                       | 4.22                                                          |
|     | 12.5         | 1.19                                                         | >360                     | —                                                       | 7.22                                                         | 55                       | 6.83                                                          |
|     | 15           | 2.48                                                         | 200                      | 0.722                                                   | 7.55                                                         | 20                       | 7.91                                                          |
|     | 17.5         | 2.20                                                         | 80                       | 3.11                                                    | (5.6)                                                        | 35                       | 19.1                                                          |
|     | 25           | —                                                            | 0                        | 73.9                                                    | —                                                            | 0                        | (55)                                                          |
| Mo  | 2.5          | 6.20                                                         | 240                      | 1.01                                                    | 26.0                                                         | 15                       | 10.0                                                          |
|     | 5            | 3.69                                                         | 210                      | 0.827                                                   | 15.7                                                         | 20                       | 5.84                                                          |
|     | 7.5          | 1.14                                                         | >360                     | —                                                       | 6.14                                                         | 55                       | 6.42                                                          |
|     | 10           | 2.13                                                         | 100                      | 0.911                                                   | 6.72                                                         | 35                       | 2.5                                                           |
| W   | 1            | —                                                            | 0                        | (9.7)                                                   | —                                                            | 0                        | 19.4                                                          |
|     | 5            | 3.11                                                         | 10                       | (8.3)                                                   | 28.3                                                         | 80                       | 3.75                                                          |
|     | 10           | 3.03                                                         | 5                        | (7.5)                                                   | 17.8                                                         | 180                      | 1.75                                                          |
| Cr  | 24           | —                                                            | 0                        | 41.6                                                    | —                                                            | 0                        | 19.7                                                          |
| Ti  | 10           | 6.11                                                         | 30                       | 3.14                                                    | —                                                            | 0                        | 11.8                                                          |
|     | 20           | 1.41                                                         | 40                       | 1.06                                                    | 16.7                                                         | 20                       | 6.50                                                          |
|     | 25           | 1.42                                                         | 250                      | 0.722                                                   | 5.36                                                         | 30                       | 2.94                                                          |
|     | 30           | 1.19                                                         | 190                      | 1.61                                                    | 6.00                                                         | 25                       | 2.78                                                          |
|     | 35           | 1.54                                                         | 20                       | 1.44                                                    | 8.33                                                         | 10                       | 2.89                                                          |
| Zr  | 10           | —                                                            | 0                        | 17.2                                                    | 32.2                                                         | 20                       | 13.5                                                          |
|     | 25           | 41.6                                                         | 35                       | 7.08                                                    | 62.5                                                         | 30                       | 8.66                                                          |
|     | 35           | 29.6                                                         | 120                      | 2.72                                                    | 44.5                                                         | 15                       | 7.61                                                          |
|     | 45           | 12.6                                                         | >360                     | —                                                       | 32.8                                                         | 50                       | 4.42                                                          |

いる。その結果は第6図、第7図および第2表に示す。これらの結果に対する説明はつぎのとおりである。

a) [V] 5~12.5%までは効果的で、1,000°Cで6時間、1,200°Cで30~35分まで放物線挙動を保ち、以後の直線の挙動も純Nbより低速であった。これはVイオンの寸法効果から期待したものと一致する。さらに12~25%となると効果は逆となるが、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 中のVが溶解度を越えて液体の $\text{V}_2\text{O}_5$ を生成したためと思われる。

b) [Mo] Vの速度最小値を与えた12.5%Vに相当するものがMo7.5%に存在する。1,000°C、6時間で直線的酸化に入るが、やはり純Nbよりも低い速度である。10%となると保護性は下がるが、1,200°Cでは10%が最少の酸化速度を与えることになる。Moの効果はスケール安定化のほかに、高原子価であるために拡散速度を下げる点が考えられる。Moが過剰になると $\text{MoO}_3$ か、または $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 複化合物の生成

によってスケールの破壊が起る。

c) [W] 1,000°Cでは1~10%まで加えても効果は見られないが、1,200°Cでは10%加えると他のどの場合よりも放物線の酸化域が長くなり、180分も続く。Wの原子価が高いことから拡散速度への効果が考えられるが、安定化作用には関係がない点や実験事実を考えあわせると原子価効果でもなく、結局、10%Mo合金と10%W合金のX線構造の類似点から、複雑な酸化物形成が原因であると考えられている。

d) [Cr] 大きさ効果から600~1,000°Cで15%までは効果がある。1,000°Cを越えると抵抗は下がるが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の高温安定性とは一致しない。

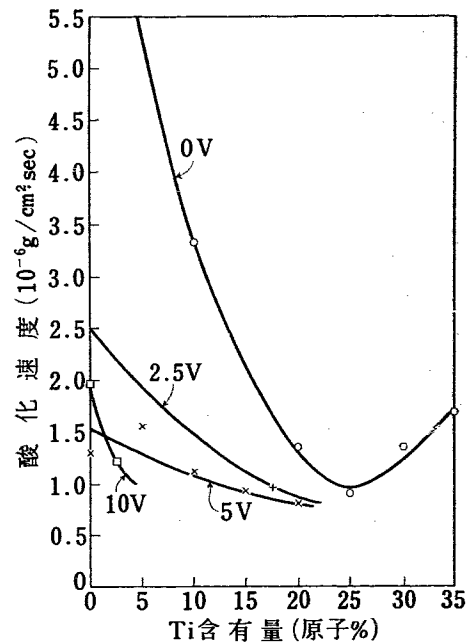
e) [Ti] 合金量増加に伴って直線的酸化速度は低下する。1,000°C、1,200°Cで25~30%のところに酸化速度最小値をもつ。TiイオンはNbとほぼ同じ大きさで、原子価も低いため、この効果は $\text{TiO}_2$ 自身の良好な物理的、熱力学的、機械的安定性のためであると考えられるが、X線検査の結果、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ より安定な

$3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  という複雑な酸化物混合体であることが判明した。Ti が 35% になるといふ抵抗性は下がるが、これは二者のうちでは抵抗の低い  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  の方の分量が多くなるためである。この合金系には酸素イオン拡散を暗示するサブスケールが認められた。

f) [Zr] Zr は少量ではそのイオン半径の大なことで、原子価の低いことからスケールの安定性を損ってイオン拡散速度も大きいと、負の効果を示す。しかし  $\text{ZrO}_2$  自体の安定性は  $\text{TiO}_2$  同様に高いので、合金量を多くすれば改良効果も望める。実際、25~45% まで加えると、1,000°C~1,200°C で保護性のスケールを生じ、これは  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-6ZrO}_2$  と  $\text{ZrO}_2$  の混合物で密着性がある。

3 元合金と空気の反応 Nb に対する V, Mo, Cr, Ti から 2 元の組合せを作り、他に第 3 添加元素としての Zr, W, Ta, Ni, Al, Si, Fe, Cr を Nb-V, Nb-Mo, Nb-Cr および Nb-Ti 合金に加えて試験を行っている。

結果を概観すると、Ti を適量含んだものに V, Mo, Cr を添加すると酸化抵抗の上昇が見られるが、Ti 25~30% となるとこの第 3 元素の効果はなくなってしまふ。第 8 図に Nb-Ti-V 合金の例を示す。これについては Ti が低率の場合は V, Cr, Mo の大きさ効果によってスケール安定化がきいているが、Ti が増すとも密な  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  の複雑なスケールを生じて上記の効果が現れなくなってくると考えられる。これは Cr,



第 8 図 合金の空气中の酸化速度に及ぼすVの影響 [712]

Mo についてもいえることである。

W, Ta, Zr, Si は前記 3 元素とは逆の大きさ効果をもつために耐酸化性を下げ、特に少量の Si 添加は有害である。その他、Ni, Fe, Co, Al を Ti 合金に加えたものはほとんど効果がなく、特に Zr は酸化物生成の負のエネルギーが Ti のそれよりも大きいため、酸化速度を上げる。以上の実験結果によっておよそ前提とした種々の因子との関連性について説明が与えられたことになる。

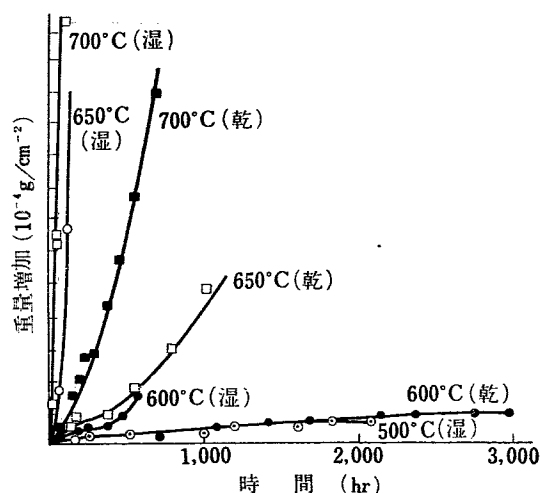
## 5. Be

Be は熱中性子吸収断面積がきわめて小さく (0.009 バーン) また、減速能、散乱、ともに良好であるので原子炉材料として注目され、特に反射体や減速材として有用な材料と考えられている。今回の報告中にはまだあまりたくさん出ていないが、わずかに [319] の一部に金属 Be の炭酸ガス中の腐食についての結果が報告されており、このほかに別項で述べられるベリリアのガス腐食があるのみである。少ないデータではあるが耐酸化性の点で十分な期待をもっても良さそうである。[319] では、 $\text{CO}_2$  冷却による黒鉛減速炉、いわゆるコルダー型炉のカン材、または構造物としての Be を実用面から試験している。酸素や空気中の Be の腐

食は露出時間の非常に短い場合のデータがすでに出されているようである。材料は主として電解フレークを熱間で押出したものを用い、気体は乾燥したものと湿ったものの両方を使っている。

### 5.1 Be の酸化

500°C, 600°C, 650°C, 700°C での試験結果を第 9 図に示す。ただし、これは粉末状のフレークで行ったものである。これらの曲線は三つの大きなカテゴリに分れる。すなわち、a) 時間とともに重量増加速度の減少するもの、b) 重量増加速度が最初は減少し、以後は時間とともに増大するもの、c) 時間とともに増

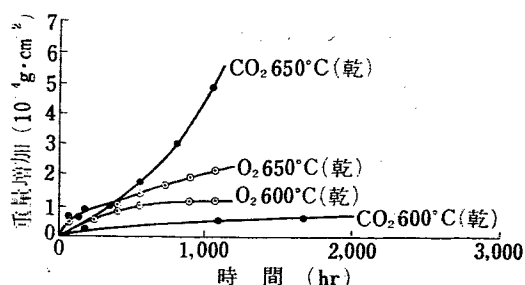


第9図 500°C~700°Cの乾、湿CO<sub>2</sub>中のBeの重量変化 [319]

加の一方をたどるものである。

500°C中の乾または湿炭酸ガス中の腐食はa)のカテゴリーに入る。実験精度の範囲内でこれらの曲線はいわゆる放物線則にしたがう。すなわち、

$w^2 = kt$ , ただし  $w$  = 重量増加 ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ),  $t$  = 時間 (sec)  $k$  の値は 500°C で  $5 \times 10^{-16} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ sec}^{-1}$ , 600°C では  $7 \times 10^{-16} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ sec}^{-1}$  であり GLUBRANSEN がすでに出した値,  $5 \times 10^{-16}$ , および,  $6 \times 10^{-16} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ sec}^{-1}$  といくぶん異なるが, 条件の差であろうと思われる。600°Cの湿ガス中および 650°Cの乾燥ガス中で急激な酸化速度上昇が認められるが, 乾燥した酸素中では酸化力の強いふん囲気であるのかかわらず, そのような現象は起らないで, 第10図に示すような挙動を示す。しかし, このような加速された酸化反応が存在しても, つぎの現象, すなわち,  $3 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^2$  程度の重量増加



第10図 600°C および 650°Cにおける乾燥CO<sub>2</sub>中とO<sub>2</sub>中の重量増加の比較 [319]

は1ミクロンのBeOの膜の生成に相当する程度であり, 650°Cの湿ガス中では1,000時間後でさえ, 侵入はわずかに2ミクロン程度に過ぎないという事実は, 大きく評価して良いと思われる。600°Cで9,000時間乾燥ガスにさらしたものは速度遷移を起さなかった。また重量増加を見ると電解フレークから製造したものも, 熱還元による粉末から作ったものも,  $3 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^2$  以下であって, 同じものを550°Cで6,000時間湿ガス中においても, わずかに  $4 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$  程度の速さであった。上記の酸化速度遷移は, おそらくBeの炭化物の生成か, 黒鉛の生成を伴った結果であろうと推定している。これらはベリリヤ膜の保護性を低下させるものであるが, この仮説を確証する実験が実施されている。ともかく, この少ないデータからいえることは, Beの600°Cでの耐食性はガスの湿度さえ低く保てば, 炭酸ガス冷却型の炉中の材料の寿命の点で, それほど制限因子とはならないということがいえるであろう。

## 6. Mg および Mg 合金

Mg およびその合金は原子炉用構造材料として, その中性子吸収断面積が小さいことや, 加工性, 比重, 溶接性の点, さらにはカン材としてウランと金属間化合物を作らず, また, 価格も安いので非常に有利な材料と考えられている。耐食性の点でも, あるものは400~430°Cまでは良いといわれるが, 一般的な欠陥としては, Mg自体, 反応性に富んでいるために腐食しやすいこと, および, 350~400°Cで急速な再結晶を起し, 結晶粒粗大化の結果, 純マグネシウムではその機械的性質が劣化することなどが問題点である。し

かし最近の研究の結果, Zrを加えると結晶粒粗大化が抑えられて, 高温強度が上り, 耐食性も良好で, その他にTh, Mn, Ceなどを加えた合金がそれぞれ450°Cまで機械的性質を損わず, なかでも, Beとの合金は溶融点に至るまで耐食性があるといわれる<sup>9)</sup>。この関係の報告は今回は二つほど出ており, 一つは湿った空気で冷却するマルクールG-1や, サクレーE-L-2, マルクールG-2, G-3, EDF-1のような炭酸ガス冷却炉で用いる目的で三種のMg合金の腐食試験結果 [1146], 他方は前述のMg-Be合金の各種ガスに

第3表 Mg の純度 [1146]

|    |          |     |
|----|----------|-----|
| Al | 10 ~ 30  | ppm |
| B  | <0.6     | "   |
| Ca | 25 ~100  | "   |
| Cd | <0.6     | "   |
| Cr | <0.6     | "   |
| Cu | 30 ~150  | "   |
| Fe | 250 ~450 | "   |
| Mn | 250 ~350 | "   |
| Si | 15 ~200  | "   |
| Zn | <30      | "   |

第4表 Mg-Zr 合金の組成 [1146]

|              |         |     |
|--------------|---------|-----|
| Zr soluble   | ≥ 0.55% |     |
| Zr insoluble | < 0.1 % |     |
| Al           | 30 ~100 | ppm |
| Cd           | < 5     | "   |
| Cu           | 10 ~ 25 | "   |
| Fe           | 5 ~ 20  | "   |
| Mn           | 15 ~ 30 | "   |
| Ni           | ≤ 10    | "   |
| Pb           | 20.     | "   |
| Si           | 10 ~ 40 | "   |
| Sn           | 5 ~ 15  | "   |
| Zn           | ≤ 100   | "   |

よる腐食の研究結果 [2153] である。

### 6.1 Mg と Mg-Zr, Mg-Zr-Zn 合金

試料は第3表に示す純 Mg, および第4表の Mg-Zr 合金, およびこれに 0.9% の Zn を加えた 3 元合金である。純 Mg の酸化反応を炭酸ガスを除いた乾, 湿両空气中で調べた結果, 反応機構は両方の場合ともに同じであるが, 350°C になると湿空气中的 Mg の腐食が著しくなり, 金属による水蒸気の還元さえも起るようになる。放射線の効果を見るために中性子照射下の挙動も調べてみたが, 効果は不明であった。いずれにせよ, 放射線の有無にかかわらず, 湿ガス使用の際は 350°C が限界であろう。

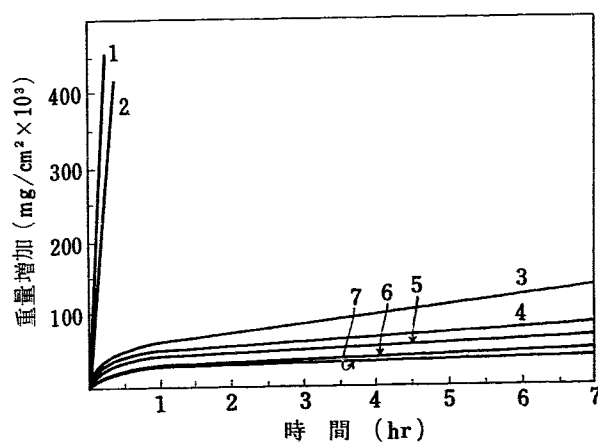
興味ある結果として, 湿ガス中で, ある種のインヒビターを用いることにより保護被膜を安定化させることができるということがある。すなわち, Mg 表面にフッ化物の層をつくり, その不溶性, 耐熱性を利用したものであって, 350°C 以上でも十分使用できるようにするのである。これはフッ化水素酸を湿った空气中に 2.5~3 γ/l の割合で加えたところ, 450°C でもインヒビターのない場合の 350°C における腐食量と等しいことが判明した。この保護層の組成は MgO と MgF<sub>2</sub> であった。炭酸ガスだけによる腐食は, Mg,

Mg-Zr, Mg-Zr-Zn の 3 種の合金について比較検討されたが, 450°C までは腐食はほとんど見られない。共通していることは, 3 元合金が耐食性の点で劣ること, これは Zn のためと思われ, 温度の上昇とともに差が開いてくる。また, 支えられた温度と圧力の下では, 酸素にくらべて, 炭酸ガスのほうがはるかに低い酸化力を持ち, この場合も中性子束の影響は無視できる。湿った炭酸ガスによる腐食試験が Mg-Zr 2 元合金についておこなわれているが, 450°C では, 湿気の効果は大きく, 腐食の程度はガス中の水蒸気量に支配されるようである。

### 6.2 Mg-Be 合金

Mg-Be 合金の高温酸化に関する報告 [2153] は, 高純度材料 (99.997% Be, 99.998% Mg) を用いている点で従来にない研究と期待された。

空气中酸化を連続重量変化測定によって調べた結果, 総表面積 16 cm<sup>2</sup> の試料の重量増加-時間曲線は各種添加量の合金について第 11 図の結果を得た。これ

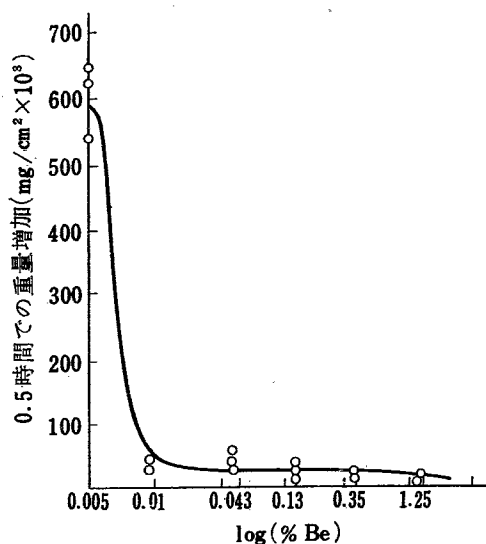


Be 合金量%

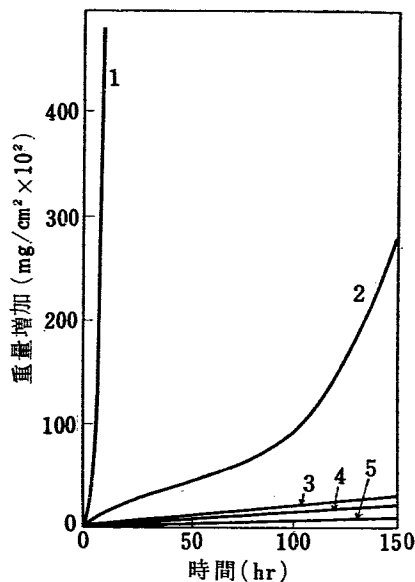
(1) 0.0000 (2) 0.003 (3) 0.01 (4) 0.043  
(5) 0.013 (6) 0.5 (7) 1.25

第 11 図 550°C における Mg-Be 合金の酸化 [2153]

によると, Be の量が 0.003% までくると酸化速度が急激に下り, 0.01% では, はるかに低下してしまう。以上の傾向を図示すると, 第 12 図となる。また酸化挙動についてみると, 純 Mg では直線則にしたがうが, 0.1% 以上の Be があると,  $w = k \ln t$  ( $w$  = 重量増加) の速度則にしたがう, Be の増加とともに  $k$  が減少する。Fe のような不純物の影響は, Be が 0.06~0.08% に達するまで認められた。つぎに, 工業用炭酸ガス中で, この合金を, 580°C の条件で試験した結果を第 13 図に示す。



第12図 580°C 空気中における種々の Be 含有量の Mg-Be 合金の酸化速度 [2153]



Be 含有量 (%)  
(1) 0.000 (2) 0.01 (3) 0.053  
(4) 0.14 (5) 1.25

第13図 580°C における Mg-Be 合金の CO₂ による酸化 [2153]

0.1~0.2%以上の Be を含むものは何の変化もなく、金属光沢さえ残っていた。この条件では、純 Mg は 17 時間で破壊に至るが、Be を合金すると、わずか 0.05% でも 200 時間安定であったと述べている。

つぎに、Mg-Be (0.2~1.5%) 合金を実際の燃料要

素に plating して、500~540°C の温度下で、He, Ar, 炭酸ガス、および空気の放流または強制流で、炉内試験を行っている。

結果は良好で、たとえば 500~540°C の空気で 1,000 時間を経ても表が黒くなっただけであった。また、前記の諸気体を 510~520°C で 20~40 m/sec で流した結果は、白い MgO をわずかに出したにすぎなかった。500°C 炉内試験は炉の内外ともに同じ結果を示したが、燃料要素がはげしく変形しても Mg-Be 合金の接着は損われなかったといわれる。また、Mg-Be 合金の酸化生成物についてもふれている。おもに電子顕微鏡と電子線による解析結果である。室温の乾燥空気中では純 Mg、および 1% まで Be を加えた合金は MgO の被膜をもつが、580°C では 0.03~0.05% Be の合金では被膜中に 10% ほどの Be が認められた。また、530°C の CO₂ の流れている条件下で出た白い析出物は、微細な MgO の結晶で、正しい cubic の構造を示した。一般に酸化物中の Be 量は合金組成よりも富化されているが、この合金の酸化機構をつぎのように説明している。すなわち、最初に金属表面に気体が接触して合金と同じ量比の酸化物を生ずる。さらに酸化が進むと、その拡散過程で、酸化膜中の含有成分の濃度勾配がおもな役目を果たすようになり、Be のイオン半径が Mg や酸素のそれよりも小さいので、酸化表面へと優先的に進む。これが Be 富化の原因である。この他に表面の Mg の蒸発もある程度あるようである。Be の効果は、また酸化物の有孔度にも関係があるが、酸化被膜そのものの強度を上げる効果もある。

一方、Be の選択拡散の結果生じた Be 希薄層は、損傷に対する回復能力を失うから、Be は過剰に加えるべきで、焼なまししない場合は Be 単独相として、焼なましした場合は MgBe₁₃ の形で存在するが、前者の方が Be 量の高い被膜を作るといわれる。

気体の流速の影響は十分注意すべきである。なぜならば、Mg の蒸気圧が高く、蒸気相の Mg が酸化して MgO を形成するため、流速が大きくなれば、この蒸発は促進され、当然、その酸化過程も変わってくるからである。総括してみれば Mg に対する Be の低合金量添加は 530°C のガス冷却炉に十分使用可能なことを示しているといえるであろう。

## 7. その他の構成材料

### 7.1 セラミックの腐食

高温ガス冷却炉の要求がさかんになるにつれて、このような炉では腐食および耐熱性の点から燃料や減速材としてセラミックの使用が注目されている。燃料としては U, Pu, Th の酸化物、炭化物、ケイ素化合物があり、減速材としては BeO, ZrC, SiC, BeC があげられる。冷却剤としては He, Ar などの不活性ガスや経済的な理由から H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, または CO, 空気などが用いられているようである。このようなふん囲気で上記のような材料を中心としたセラミックの腐食についての報告は、[1077] および、[1147] の二つにみられる。これらは、数種の報文をガス腐食のメカニズムという観点から検討し、セラミックの場合には次の二つの機構のいずれかによって腐食が進行するものとの見解を示しているものである。

- 1) 固体の直接蒸発
- 2) ガスと固体との反応

1) のメカニズムはさらに二つに分れ、セラミックの組成そのままに蒸発するものと、異なる組成に変成しなおしてから蒸発するものとにわかれる。これらの腐食速度は蒸発物質の拡散速度によって決まるものとし、原子炉内での腐食の最大許容量を仮定して、最高運転温度が計算によって出されている。2) の場合には腐食生成物の性質によって耐食性が支配される傾向を指摘している。

### 7.2 セラミックの直接蒸発

**7.2.1 Congruent Vaporization** 固体の組成と蒸発物のそれとが一致している場合で、UO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>, BeO<sup>[11]</sup>, MgO<sup>[12]</sup>, ThO<sub>2</sub><sup>[13]</sup> はこれに属する。

UO<sub>2</sub> の場合は O/U の比が 2.00 の場合についてだけ起る。MgO では酸素の存在下でだけこの反応が起り、中性または還元状態では MgO は元素として蒸発するか蒸発すると同時に元素に分解する。この型の蒸発に対しては冷却剤の中での酸素圧が蒸発を抑制する。蒸発速度は、つぎの (1) 式で表わされる。

$$z = 1.0 \times 10^{10} \frac{MP}{T\rho} (P^0 - P_b) \text{ mil/yr} \quad (1)$$

$z$  腐食速度

$M$  蒸発物質の分子量

$D$  拡散度 (cm<sup>2</sup>/sec)

$P_b$  ガス本体中の拡散物質の分圧

$T$  表面温度 °K

$P^0$  表面における拡散物質の分圧

$\rho$  固体の密度 g/cm<sup>3</sup>

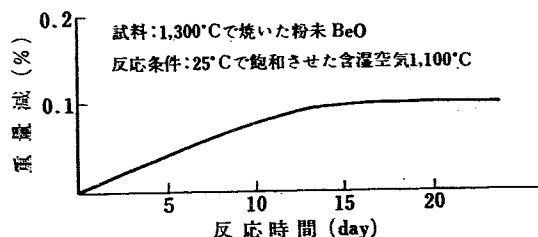
上式で通常、計算に便利のように  $P_b = 0$  と仮定する。実際上の炉の運転にあたってその腐食速度は 0.1 ~ 1mil/yr が適当と考えられるから、 $z$  をかりに 1mil/yr として (1) 式を用い、最大使用温度を計算できる。第 5 表に 4 種のセラミックの最大使用温度を示す。不活

第 5 表 最高使用温度 [1077]  
(1 mil/yr の蒸発速度に対する)

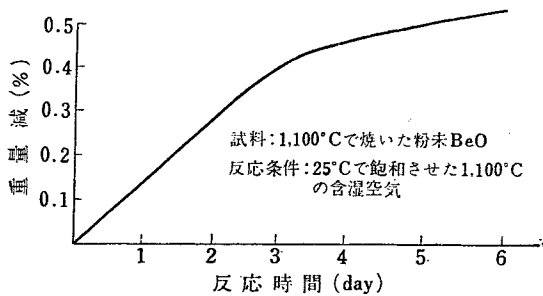
|            | UO <sub>2</sub> | BeO    | MgO    | ThO <sub>2</sub> |
|------------|-----------------|--------|--------|------------------|
| 不活性ガス 1 気圧 | 1850°K          | 2100°K | 1750°K | 2200°K           |
| 空 気 1 気圧   | —               | 2500°K | 1800°K | >2200°K          |

性ガス中の UO<sub>2</sub> はその腐食速度が 1 mil/yr に達する温度は計算によれば 1,840°K になるが、この温度での Langmuir 式からの真空中の相当速度は 115mil/yr で、約 100 倍にあたる。W の酸化についても同じことがいえ、一般近似として Langmuir 式による値の 1% がガスふん囲気中の腐食速度に相当すると考えてよい。

[1147] にのべられている粉末 BeO、および焼結 BeO の湿った空気中での腐食は第 14, 15 図に示す。両図を比較すれば、曲線の水平部分の高さが第 15 図のほうが高いのは粉末の製成法のちがいに、1,100°C で焼いて作った粉末の方が表面積が大きく、それだ



第 14 図 1100°C 含湿空気中の BeO の重量変化 [1147]



第15図 1100°C 含湿空気中の BeO の重量変化 [1147]

け速度も大きいことを示す。また、水平部分は粉末が空気中の湿分によって再結晶を起し、密な構造となつて焼結体と似た性質を示し、腐食も遅くなる。焼結体と比較すると、1,100°C では焼結体はまったく低い腐食速度を示しており、この温度範囲でなく湿った空気を冷却剤として使用し得るという希望を与える。

**7.2.2 Incongruent Vaporization** 蒸発成分と固体成分の組成が異なる場合であつて、特定の物質だけの蒸発が起るのであるから表面にその物質の欠乏が起り、固体内部から表面へのイオン拡散速度によって腐食速度は支配される。この拡散速度はイオンが移動する距離によるから、それが粒界または粒内拡散のいずれによるかによって異なり、結晶粒の大きさおよび温度によって大きな影響を受ける。拡散のタイプによる腐食速度の比較はほとんどなされていないが、1,000~1,400°C までの多結晶体  $\text{NiO}_3$  中の Ni の拡散は主として粒内拡散である。

1,730°C での  $\text{UO}_2$  中の U は粒界拡散が粒内拡散の3倍もの値を占める。一般に高温になると粒内拡散が主要となる<sup>15)</sup>といえるであろう。 $\text{PuO}_2$ <sup>16)</sup>は固体中で  $\text{Pu}_4\text{O}_7$  の組成に近づいてからこの組成で蒸発をおこなう。

### 7.3 ガスと固体との反応

$\text{BeO}$ <sup>17)</sup>と水蒸気との反応はこの種の反応の典型であり、反応生成物としてガス状の  $\text{Be}(\text{OH})_2$  を生じ、こ

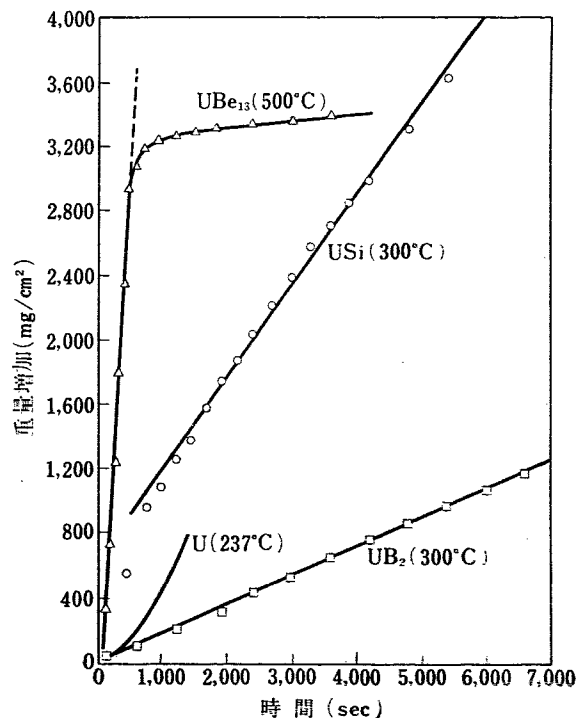
第6表  $\text{BeO}$  の腐食速度 1 mil/yr に  
対応する温度 [1077]  
(全圧…1気圧)

| 水蒸気分圧              | 露点 °C | T °K   |
|--------------------|-------|--------|
| $10^{-5}$          | -60   | 2,000  |
| $10^{-4}$          | -40   | 1,650  |
| $2 \times 10^{-3}$ | +20   | <1,000 |

の拡散が反応を律速する。第6表に  $\text{BeO}$  の 1 mil/yr の腐食速度に達する温度が示されている。この表からきわめて乾燥したガスを使うのでなければ、1,000°K 以上で  $\text{BeO}$  は使用できないことがわかる。

他方、 $\text{UO}_2$  では酸素の存在によってガス状の  $\text{UO}_3$ <sup>14)18)19)20)</sup>を作り、 $\text{UO}_2$ の損失を大きくする。この  $\text{UO}_3$  の生成は冷却剤中に酸素を含まないでも  $\text{UO}_{2+x}$  なる組成の不純物が  $\text{UO}_2$  に含まれていれば、これが酸素を放つことによって  $\text{UO}_3$  を作る可能性があり、ある場合には冷却ガスと固体との反応によって、それ以上の腐食をとめるような保護被膜を生成することがある。しかし、この被膜の特性が粘着性であり、ち密でしかも体積が素地に対して急激に増加しない場合に効果がある。もし体積の増減がはなはだしければクラックやみぞ、穴を作り、保護性は悪く、また、良好な保護被膜をもつセラミックではたいてい単一の組成からなり、 $\text{WSi}_2$  が  $\text{MoSi}_2$  に比べて腐食されやすいのは  $\text{WO}_3$  より  $\text{MoO}_3$  のほうが爆発しやすいからである。なぜならば、W の場合は被膜が混合物からなり、 $\text{WO}_3$  の存在が被膜を通じての W の拡散を容易にするからである。 $\text{SiC}$  もまだ 1,500°C 以下ではガラス状の粘着膜  $\text{SiO}_2$  を作り、耐食性は良い。

1,500°C 以上になると被膜内部で  $\text{SiC}$  と  $\text{SiO}_2$  との反応が起り、CO および  $\text{SiO}$  を生じてかなり耐食性を



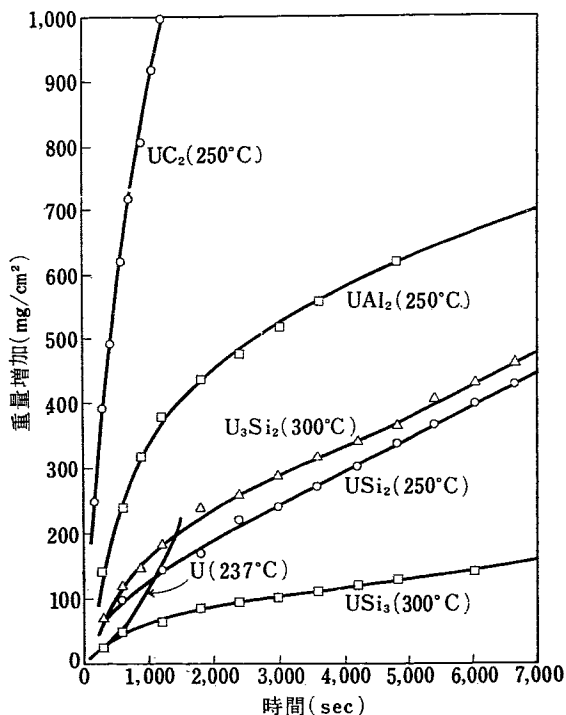
(ウランのデータは CUBBICCIOTTI による)

第16図 種々のウラン化合物の酸素との直線的反応 [710]

低下する。以上、反応物質の成分だけに注目したが、このほかに、セラミックの物理的な性質、形状についても一考すべきであるといっている。

[710] ではウラン化合物についてのべているが、これらは純ウランよりも耐食性がすぐれているために、新しい燃料としてとりあげられてきているものである。UAl<sub>2</sub>, UB<sub>2</sub>, UBe<sub>13</sub>, UC<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, USi, USi<sub>2</sub>, USi<sub>3</sub>といった化合物の窒素や酸素中での耐食性が調べられており、結論的につぎのようなことがいえる。窒素では1気圧、400~800°C まではその腐食量は2.1で述べた分類法にしたがえば、放物線速度則にしたがって増加する。この場合保護性のある窒化被膜が生成する。

酸素の場合、腐食量は対象として選んだ各種材料に対して第16図および第17図に示すような結果を示した。



第17図 種々のウラン化合物の酸素との反応 [710]

すなわち、反応速度が直線則にしたがい、のちにしだいに反応速度を減ずる UB<sub>2</sub>, UBe<sub>13</sub>, USi, あるいは、最初放物線則にしたがい、しだいに速度を増す UC<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, USi<sub>2</sub>, USi<sub>3</sub>などに分れ、また、UAl<sub>2</sub>のように立方則にしたがうものも見られる。これらの断面検査によって薄い酸化被膜の生成が認められ、UB<sub>2</sub>, UBe<sub>13</sub>では U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> が、U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, USi<sub>2</sub>, USi<sub>3</sub>, USi では UO<sub>2</sub> が認められ、また、UC<sub>2</sub> 上には UO<sub>2</sub>, UC の組成であった。また、この結果から、すべての場合について窒素

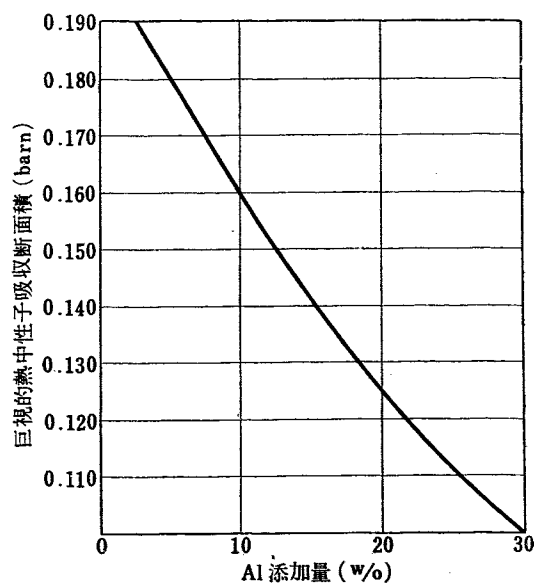
のそれに比べて酸素の場合の腐食のほうが大きいといえる。

#### 7.4 鉄鋼のガス腐食

鉄系材料のガスによる腐食に関しては二つの報告があり、一つは炭酸ガスによる普通鋼の腐食 [1148] および、他は Fe-Al-Cr 系合金についての簡単な腐食試験結果 [707] である。

高温下での炭酸ガスと鋼の反応はいろいろと考えられているが、結局のところ、炭酸ガス中の微量の酸素、一酸化炭素および炭酸ガスとの反応によって鉄の酸化物が生成すると見てよいであろう。酸化物の生成自由エネルギーから Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が最も多く存在するのではないかとっている。

一方、[707] ではガス、腐食に抵抗性をもつ有望な材料として、かつて ZIEGLER<sup>14)</sup> らによって指適されていた Fe-Al 系合金について報告がなされている。これは主にその機械的性質を検討したものであるが、Fe-Al-Cr を主体とする耐酸合金として腐食試験をおこなった結果が簡単に記されている。Fe-Al 系合金の重視される理由は主として Fe に Al を添加することによって第18図に示すように中性子吸収断面積を



第18図 アルミニウム添加量に対する熱中性子吸収断面積 (密度は計算によった) [707]

減少させることが可能であり、また、価格が安いこと、および再処理の際に容易に溶解除去できるなどの利点があることである。したがって耐食性の点からだけ言えば 600~1,100°C の高温ガス冷却炉用の材料として有望な合金であるといえるわけである。この報告文によれば、Fe-Al-Cr 合金を商業最純度の炭酸ガス、お

よび窒素により腐食試験をおこなった結果は第7表のとおりである。以上の結果からも知られるように Al の添加による耐酸化性の効果は著しく、酸化侵入の深

第7表 商業純度の CO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> 中における酸化挙動

| 材 料         | 条 件                               | 重量変化<br>(mg/cm <sup>2</sup> /week) | 酸化侵入<br>(in×10 <sup>-3</sup> ) |
|-------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Fe-Al-Cr 合金 | CO <sub>2</sub> , 980°C<br>240 時間 | +0.20                              | 測定不可                           |
| 347 不 銹 鋼   | "                                 | +4.8                               | 1.0                            |
| Fe-Al-Cr 合金 | N <sub>2</sub> , 815°C<br>816 時間  | +0.017                             | 測定不可                           |
| 347 不 銹 鋼   | "                                 | +0.047                             | 測定不可                           |

さは 347 不銹鋼に比べて問題なく低いことがわかる。実験に用いた試料の組成は第8表に示すとおりで、添加元素の撰択や、溶解方法などいくつかの技術的改良の結果、常温および高温における機械的性質の問題もかなり改善されつつあるようである。

第8表 実験に用いた材料の組成

|             |                                                          |
|-------------|----------------------------------------------------------|
| Fe-Al-Cr 合金 | Al: 8, Cr: 6.5, Ti: 0.75, Nb: 1.0,<br>Mo: 1.75, Si: 0.75 |
| 347 不 銹 鋼   | Fe: 67.7, Cr: 18, Ni: 10.5, Mn: 2,<br>Si: 1.0, Nb: 0.8   |

## 8. 放射線の効果

通例の腐食条件に加えて、放射線照射がおこなわれた場合の腐食現象の問題について報告した論文はまだ少ないが、照射による腐食ふん囲気の変化によるもの [2042] と腐食というべきかどうかはともかくとして、照射による金属材料自身の受ける変化とについて検討したもの [29] がそれぞれ1編ずつ見えている。

前者は α 線照射下における含湿空気の分解生成物による腐食であり、後者は照射によって材料内部に発生したガスによる損傷についてのべたものである。

### 8.1 照射下におけるガス中の腐食 [2042]

冷却剤として空気を使用する場合にその含有水分が耐食性の点から問題となる。非照射の場合は第9表に示すようにさほど問題にならないが、α 線照射によりイオン化された空気中では湿度の問題は重要であると考えられる。第10表からわかるように、放射線の強

第9表 含湿空気中の金属の腐食速度 [2402]  
(g/cm<sup>2</sup>/hr)

| 相対湿度            | 銅                   | アルミニウム              | 鋼                   |
|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| a) 100%         | 84×10 <sup>-5</sup> | 48×10 <sup>-5</sup> | 24×10 <sup>-5</sup> |
| b) 73%          | 60                  | 32                  | —                   |
| c) 44%          | 60                  | 30                  | —                   |
| d) 9%           | —                   | —                   | —                   |
| e) シリカゲルで乾燥した空気 | —                   | —                   | —                   |

度および空気の相対湿度により耐食性は大きく左右される。低湿度の空気（相対湿度9%程度）では照射によって NO<sub>2</sub> を生ずる。44%, 73%, 100% と湿度が増すにしたがってオゾンの発生がみられ、それに伴って NO<sub>2</sub> は酸化をうけて硝酸になる。したがってこれに伴って腐食生成物も組成が異なって現われてくるのが観察されるものである。

### 8.2 金属内発生ガスによる損傷 [29]

照射を受けた金属材料の内部に発生するガスの生成

第10表 放射線をともなった場合の含湿空気による腐食速度 [2042]

#### A. 1.5 キュリー の α 線照射

| 相対湿度 | 銅                    | アルミニウム               | 鋼                    |
|------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 100% | 545×10 <sup>-3</sup> | 300×10 <sup>-3</sup> | 170×10 <sup>-3</sup> |
| 73   | 244 "                | 148 "                | 114 "                |
| 44   | 146 "                | 50 "                 | 97 "                 |
| 9    | 28 "                 | 4 "                  | 6 "                  |

#### B. 相対湿度 73%

| α 線強度    | 銅                    | アルミニウム               | 鋼                   |
|----------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 1.5 キュリー | 244×10 <sup>-3</sup> | 148×10 <sup>-3</sup> | 14×10 <sup>-3</sup> |
| 0.75     | 50 "                 | 40 "                 | 75 "                |
| 0.15     | 20 "                 | 14 "                 | 26 "                |

第 11 表 [29]

| ターゲッ               | 反 応           | 反応エネルギー<br>MeV | し き い 値<br>MeV | 吸収断面積<br>barns | 生 成 ガ ス                              | 生 成 量*            |
|--------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------------|-------------------|
| ${}^6\text{Li}$    | $(n, \alpha)$ | 4.70           | Slow           | 950            | ${}^4\text{He}$ , ${}^3\text{He}$    | $2.8 \times 10^6$ |
| ${}^9\text{Be}$    | $(n, \alpha)$ | -0.64          | 0.71           | 0.050          | ${}^4\text{He}$ , ${}^3\text{H}$     | $5.7 \times 10^2$ |
| ${}^9\text{Be}$    | $(n, 2n)$     | -1.66          | 1.84           | 0.20           | ${}^4\text{He}$                      | $2.0 \times 10^3$ |
| ${}^{10}\text{B}$  | $(n, \alpha)$ | 2.26           | Slow           | 3990           | ${}^4\text{He}$                      | $3.1 \times 10^7$ |
| ${}^{25}\text{Mg}$ | $(n, \alpha)$ | 0.40           | Slow           | 0.0064         | ${}^4\text{He}$ , ${}^{22}\text{Ne}$ | $2.3 \times 10$   |
| UNat.              | Fission       | 186            | Slow           | 4.2            | Xe, Kr                               | $3 \times 10^3$   |

\*  $1024 \text{ n/cm}^2 \text{ dose}$  に対するターゲットの単位体積に対するもの。

反応は第 11 表に示すとおりである。このようなガス発生の結果、現われる効果は材料によって異なり、たとえば機械的性質の点で、もろいもの場合は破壊に至り、ねばい材料では容積増加という結果になる。

ガス発生の際から注目される物質は、燃料としての U, Pu, Th, 被覆材としての Mg, Al, 減速材の黒鉛, Be, 制御材としての B, および冷却材の Li, Na である。

押し出し Be で実際に観察したところによると、発生した He の気泡は半径  $10^{-5} \text{ cm}$  程度のもので、断面検査によってこれらは粒界にそって発生していることが認められた。試料をさらに高温に加熱すると、気泡は数が減少する反面、直径を増大させる。これは気泡の合併や浸透拡散が起ったことによるものである。同様な現象は銅でも観察され、気泡が vacancy の存在しない双晶境界には発生しないことから気泡形成には vacancy が必要であるといえることができる。低温度ではガスは原子状に分散しており、温度が上昇するに伴って熱的 vacancy を生じ、ガス原子に向かって拡散しながら気泡としての生長を促す。また試料中に介在物の多いところに気泡が多く観察されたが、これから、介在物が気泡の生成核として働き、形状や分布に対し

て大きな役割を演ずるであろうことが予測されている。このようにして生成された気泡は材料がもろい場合には割れ目や破裂を起すことになるのである。

現在までに生じた材料の破裂の例によると、

1) 熱電導度の低い材料に急激な温度上昇があったために生じた熱応力。 2) 核分裂生成物が蓄積して格子ひずみを高めた。 3) 発生ガスが蓄積して破壊応力に達した。

などの原因が認められる。

3) の例として U, Th を含む鉱物、トリオナイトは放射性壊変をおこなってきているために内部に He を含有する。これを加熱して  $900^\circ\text{C}$  に達せしめると爆発してガスを解放する。このガスの容積は鉱物の 100 倍であった。延性材料の場合は内部ガス応力はあまり高くないかわりに容積変化を起すことになる。この容積変化をおさえる手段として内部ガス原子を分散させることが考えられるが、前述の事実にもとづいて vacancy を少なくする手段、すなわち結晶粒を大きくすることによって効果を出すことができるかも知れないと述べている。

## 文 献

### 第 2 回ジュネーブ報文

- [29] R. S. BARNES, G. W. GREENWOOD: The effect of gases produced in reactor materials.  
 [319] D. T. LIVEY, J. WILLIAMS: Some aspect of the fabrication technology of beryllium and beryllia.  
 [707] W. A. MAXWELL: Iron-Aluminum base alloys for reactor components.

- [710] W. M. ALBLECHT, B. G. KOEHL: Reactivity of uranium compounds in several gaseous media.  
 [712] W. D. KLOPP, C. J. SIMS, R. I. JAFFEE: Effect of alloying on the kinetics of oxidation of niobium.  
 [1077] S. J. YOSIM, R. L. MCKISSON, A. M. SAUL, D. E. MCKENZIE: Some corrosion consideration of high temperature gas cooled reactors.

- [1146] R. CAILLAT, R. DARRAS: Corrosion du magnesium et de certains de ses alliages dans les piles refroidies par gaz.
- [1147] J. ELSTON, R. CAILLAT: Corrosion of beryllium oxide.
- [1148] R. DARRAS, D. LECLERCO, C. BUNARD: Oxydation d'un acier ordinaire chauffe dans le gaz carbonique sous pression.
- [1450] W. G. O'DRISCOLL: The oxidation of groups IVA, VA and VIA elements in carbon dioxide and the development of oxidation resistant zirconium alloys.
- [2042] I. V. SHATALOV, V. A. NIKITINA: Corrosion behaviour of structural metals in ionized air.
- [2054] I. I. KOROBKOV, D. V. IGNATOV, A. I. YEVSTYUKHIN, V. S. YEMELIANOV: Electron diffraction and kinetic investigations of the reactions of oxidation of zirconium and some of its alloys.
- [2153] K. D. SINELNIKOV, V. E. IVANOV, V. F. ZELEN-SKY: Magnesium-Beryllium alloys as material for nuclear reactor.

#### その他

- 1) R. A. U. HUDDLE: Nuclear engineering and science cong.. Cleveland (1955)
- 2) J. CHIRIGOS, D. E. THOMAS: WAPD-53 (1953)
- 3) J. E. THOMAS: WAPD-T-186 (1954)
- 4) M. W. MALLETT, W. M. ALBRECHT: *Elect. Chem. Soc. J.*, **102**, 407 (1955)
- 5) M. W. MALLETT, W. M. ALBRECHT, R. E. BENETT: *Elect. Chem. Soc. J.*, **104**, 6, 349 (1957)
- 6) H. INOUE: Scaling of Columbium in air, paper presented at AIME reactive metals conf. Buffalo, N. Y. (Mar. 19-21, 1950)
- 7) J. T. NORTON, C. WAGNER, W. WEB: *J. Elect. Chem. Soc.*, **103**, 2 (Feb. 1956)
- 8) O. KUBASHEVSKI, B. E. HOPKINS: Oxidation of metals and alloys, Butterworths, London (1953)
- 9) W. A. PERESLJEGIN: Magnesium alloys, Collection of works, Moscow central Inst. of Non-ferrous metals 1937.
- 10) M. JAKOV: Heat Transfer, **1**, 436, John Wiley and Sons Inc., New York (1949)
- 11) R. J. GILLES, R. J. THORN: *J. Chem. Phys.*, **25**, 1089-1097 (1956)
- 12) N. D. ERWAY, R. L. SEIFERT: *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 83-88 (1951)
- 13) *J. Chem. Phys.*, **23**, 1347-8 (1955)
- 14) N. A. ZIEGLER: *Trans. AIME*, **100**, 267-231 (1932)