

ウラン金属中のKr, Xeの挙動

— 金属ウランからのKr, Xeの放出 —

1964年9月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

ウラン金属中の Kr, Xe の挙動
— 金属ウランからの Kr, Xe の放出 —

要 旨

中性子照射済み U 金属中の Kr, Xe の拡散恒数の測定については、かなり多くの報告が出されているが、これらの結果はそれぞれよい一致を示していない。

本報告ではこれらの測定値を実験方法および、適用する拡散方程式の両面から検討して、拡散恒数に影響をおよぼす因子を調べた。また変態点、thermal cycle による Kr, Xe の放出の加速についても調べた。試料を不活性ガス雰囲気中で加熱すると、みかけの拡散恒数は増加し、burn up が増すと拡散恒数は減少する。変態点での急激な不活性ガス放出や thermal cycle による放出の加速は、不活性ガス雰囲気中での加熱の場合に起っている。

拡散方程式は、気泡の壁を他の matrix 金属が表面拡散をする機構を考慮して立てた式が、最も妥当性があるように思われる。

その他 glow 放電を利用した拡散恒数の測定や、熔融金属からの Kr, Xe の放出のデータも集めた。

1964年6月

東海研究所原子力工学部原子炉燃料研究室

長崎隆吉，川崎 了

Behaviors of Kr and Xe in Uranium Metal
— Release of Kr and Xe from metallic uranium —

Summary

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

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

The diffusion coefficients obtained by the glow-discharge method for Ar, Kr, Xe in Ag, and the behaviors of the Kr and Xe released out of the molten uranium metal are given.

June 1964

Ryukichi NAGASAKI, Satoru KAWASAKI
Division of Nuclear Engineering, Tokai Research Establishment

目 次

1. まえがき	1
2. 拡散恒数の測定方法	1
3. グロー放電による方法	2
4. Fission Product Kr, Xe の拡散	4
4.1 不活性ガス放出の様相と拡散方程式	4
4.2 拡散恒数の測定値	10
4.3 不活性ガスの異状放出	13
5. 溶解したUからの不活性ガスの放出	26
6. あとがき	26
参考文献	30

Contents

1. Introduction	1
2. Methods of measurement of the diffusion coefficient	1
3. The measurements using the glow discharge	2
4. Diffusion of the fission products, Kr and Xe	4
4.1 The release of inert gases and the diffusion equation	4
4.2 Measured values of inert gases	10
4.3 Sudden release of inert gases	13
5. The release of inert gases from molten uranium	26
6. Postscript	26
References	30

1. ま え が き

現在 Kr, Xe など不活性ガスの金属中での拡散恒数の測定は物性論的にも、また原子力工学の面からも重要であり、かつ興味のある問題である。しかしながら、不活性ガスは原子が非常に大きく、金属中への溶解度が非常に低いとか、透過性 (Permeability) がないなど、ほかのガスと非常に異なる性質を持つため、通常用いられている方法では拡散恒数が測定できないので、特殊な測定方法が用いられている。

ところが、これらの測定方法には種々の問題があり、また測定結果にもかなりのばらつきがある。特に U 中の Kr, Xe の拡散恒数は各測定者によって非常に大きな測定値の差がみとめられる。

この報告は筆者がおこなった実験結果をも含めて、この分野の最近までの文献につき調べたものである。

2. 拡散恒数の測定方法

一般に金属中での気体の拡散恒数を測定するには、透過性を測定する方法が用いられているが、不活性ガスの場合はこの方法を利用することができない。なぜならば、気体が金属中を透過するためには、次の過程が必要だからである。

- (1) 気体分子が金属の表面に吸着する。
- (2) 分子が原子に分れる。(たとえば $H_2 \rightarrow 2H$)
- (3) 原子が金属の格子の中にはいる。
- (4) 格子中のガス原子が金属中を拡散する。
- (5) 金属の反対側の表面に到着したガス原子は(1)–(3)の逆の過程で再び気体分子になる。

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

不活性ガスの場合は(3)が欠けているために、上述の方法を利用することができず、特殊な工夫がなされなければならない。不活性ガスの拡散の測定に用いられている方法はいろいろあるが、主なものは次の2つである。

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

このほか He 原子の場合は Cyclotron を利用することがある。

上述の2つの方法はいずれも実験上に問題点があり、得られた値に十分な信頼をおくことができない。

まず(1)の方法は放電させた面を2枚圧着させて実験しなければならないので U のように圧着できないものには適用できない。また圧着できる金属でも圧着のため大きな加工を加えると、拡散が構造に敏感な性質を持つため lattice diffusion を測定しているのか short circuit diffusion を測定しているのか明瞭でなくなる。

(2)の方法は金属中に核分裂または壊変で不活性ガスを生成するような元素が含まれていることが必要であり、これがない場合には可変元素を微量添加しなければならない。しかし、その場合は添加不純物元素の影響を考えねばならず、また壊変を起させるための粒子の照射で金属に放射線損傷を起す。このほか核分裂では通常目的とする不活性ガス以外の元素をも一緒に生成するので、その面からの不純物効果も考えなければならない。

上述の両方法での測定結果は一致するとは限らず、例えば Al 中の He の拡散恒数の測定¹⁾では Table 1 のように極端な場合には約 100 倍もの相違がある。

3. グロー放電による方法

グロー放電による方法は圧着のできる金属、特に Ag に対していくつか測定されている。¹⁾⁻⁴⁾

LeClaire²⁾は Ag 中の Ar に対して

$$D_{Ar} = 0.12 \exp(-33,600/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Tobin^{3),4)}は Ag 中の Xe および Kr に対して

$$D_{Kr} = 1.05 \exp(-35,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{Xe} = 0.036 \exp(-37,500/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

を得ている。そして Tobin は Lazarus の異種原子拡散の理論と関連づけて、不活性ガスは 8 価のイオンになって Ag 中を拡散するのであらうと考えた。Tobin はこの考えを支持する事実として不活性ガスはイオンになる過程がなければ金属中を透過しなく²⁾、またグロー放電で不活性原子にエネルギーが与えられれば金属中にはいりうることをあげている。

しかし Rimmer⁵⁾は不活性ガスが Cu 中でイオンになるためのエネルギーと 0 価の形で Cu 格子を歪ませるエネルギーを比較して、Ar, Kr, Xe は 0 価で Cu 格子に置換型にはいるほうが安定であると述べている。

Tobin と Rimmer の結論の矛盾は理論と実験の両面から検討する必要がある。

Tobin のイオン説の根拠は Ag 中での異種原子の拡散の活性化エネルギーを外挿したものであるが、そのやり方は少し大胆すぎる。また、大きな中性原子の拡散を考えた場合、少なくとも migration energy は自己拡散より小さいといわれており、この場合の活性化エネルギーも測定値と矛盾しない可能性はある。

実験上の問題点は試料の圧着処理であらう。グロー放電の方法は必然的に試料の強加工を伴うために、構造に敏感な拡散恒数を測定するには問題になる。

しかし LeClaire は彼の実験において、拡散恒数は測定時間を変えても変化しなかったもので、結晶構造(格子欠陥の量および分布)は変化しなかったか、または影響がほとんどない程度であり、また粒界拡散の問題については、Ag の自己拡散では 700°C 以上になると粒界拡散の影響がなくなるので⁶⁾、Ag 中の Ar の場合も同様に考えて 700°C 以上では問題にならないだらうといっている。

Table 1 Diffusion coefficient of He in Al¹⁾

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

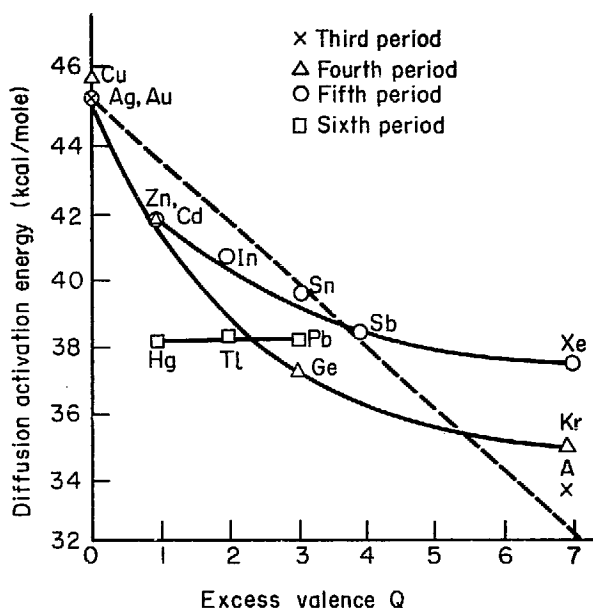


Fig. 1 Activation energies for diffusion of various elements in silver as a function of the "excess valence" (Q)³⁾.

4. Fission Product Kr, Xe の拡散

4.1 不活性ガス放出の様相と拡散方程式

U の中性子照射によってできる Kr, Xe の金属中の分布は天然 U または低濃縮 U の場合は self shielding effect をげんかくに考慮しなくてもよい。また、試料を照射するとき、表面を同質の物質で覆った場合は Fission recoil を考えなくてよいから、Kr, Xe は一様に分布していると考えられる。

このとき拡散係数で放出される不活性ガスは単純な原子の拡散のみで支配されるとすれば

$Dt/a^2 < 0.1$ のとき

$$f = \frac{2S}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1)$$

となる。

ただし $f = M/M_0$: 放出割合

S : 試料の表面積

V : 試料の体積

a : 試料の厚さ

M : 放出量

M_0 : 最初試料に含まれていた量

したがって
$$M = \frac{2SM_0}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

ここで $M_0/V = c$ であるから

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

ただし c : 濃度

測定が長時間にわたるときは Zimen⁷⁾ に述べられているように

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

ただし λ : 壊変定数

試料表面を同質の材料で覆わないため recoil range を考えねばならないときは

$Dt/a^2 < 10^{-4}$ の範囲でそれぞれ

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

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

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

c は一般に試料中に含まれている目的ガスの総量を体積で除した値を用い、不活性ガスの存在する形

態は全然問題にしていなが、この点に関しては再検討が必要であろう。

不活性ガスは金属中では気泡を作ろうとする傾向があり、一度気体になった原子が金属格子中に再溶解するためには、10~25eVの非常に大きなエネルギーが必要になる。したがって、気泡を形成した原子は拡散には関係しないという可能性も十分考えられる。

この場合拡散方程式のcの値に $c = \frac{M_0}{V}$ を用いると見かけのDの値は小さくなる。^{*}

Savage⁸⁾ は不活性ガスの金属中の挙動をつぎの5種に分類している。

- (1) 金属表面に拡散してきて放出される。
- (2a) Dislocationに拡散してきてつかまる。
- (2b) Grain boundary または Microcrack に拡散してきてつかまる。
- (2c) Inclusion に拡散してきてつかまる。
- (3) 不活性ガス原子が結合して気泡を形成する。

彼はこのうちで拡散に寄与するものは(1)の場合だけで、(2)および(3)の場合は特別な場合以外は動きえないといっている。

上記の分類のうち(2a)、(2b)において、原子が動きえないと考えるのはかなり異論があるが、拡散(原子の拡散という意味での拡散)に関係しないいくばくかの不活性ガスを考えねばならないだろう。Savageの実験では長時間の拡散焼鈍で出てきた全量を M_0 としている。(彼の実験では長時間焼鈍での不活性ガス全放出量はある値に収斂している。)

上のような過程を考える場合には、拡散方程式は前記の(1)-(3)および(1)-(3)を適用できない。なぜならば、もし実験開始のときに金属中に含まれている全ガス量を M_0 とすることができないほど trapping center に捕獲されている不活性ガスがあるならば、原子が拡散焼鈍している確率もまた無視できないだろう(Savageは M と \sqrt{t} の関係図のうち直線になる部分から拡散恒数を求めている)。拡散焼鈍中に不活性ガスが trapping center に捕獲される場合には、もし trapping center の分布が実験中に変化しなければつぎの式が適用できるだろう。

$$\frac{dM}{dt} = \frac{Sc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} (1-\alpha)^t \quad (4)$$

ただし α : 単位時間に捕獲される確率

*. 最初試料に含まれていた不活性ガスの総量 M_0 は

$$M_{0,fix} + M_{0,free}$$

ただし $M_{0,fix}$: 気泡などに捕獲されて拡散に関係しなくなった不活性ガス

$M_{0,free}$: 自由に動ける不活性ガス

見かけの拡散恒数 D_{app} は $M = \frac{2SM_0}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$ を変形して

$$D_{app} = \frac{M^2 v^2 \pi}{4S^2 t M_0^2} = \frac{M^2 v^2 \pi}{4S^2 t (M_{0,fix}^2 + M_{0,free}^2)}$$

一方真の拡散恒数 D_{true} は

$$D_{true} = \frac{M^2 v^2 \pi}{4S^2 t M_{0,free}^2}$$

この場合 $M_0^2 = (M_{0,fix} + M_{0,free})^2 \geq M_{0,free}^2$ であるから

$D_{app} \leq D_{true}$ となる。

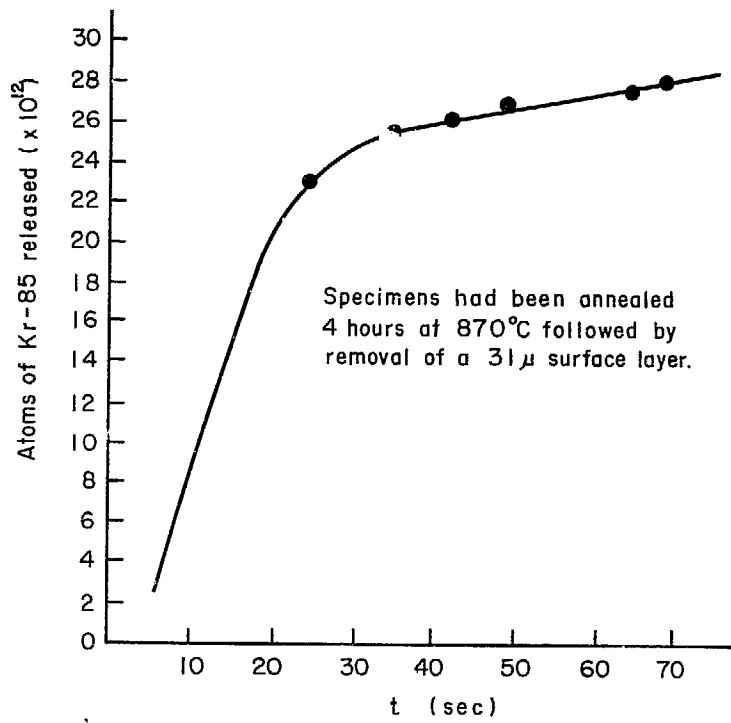


Fig. 2 Krypton release as a function of time specimen 32-1/4 run 1 at 613 C, Walker-11).

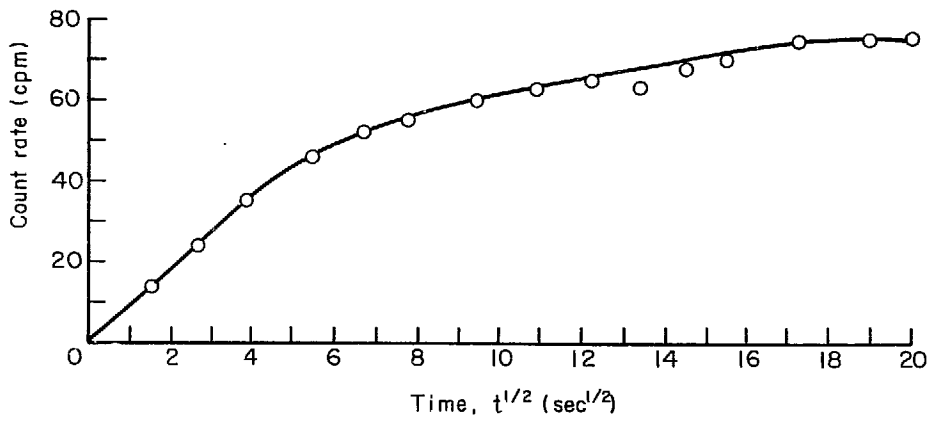


Fig. 3 Count rate vs time^{1/2}.

以上のべた(1)-(3)の式と(4)とどちらが妥当な式であるかを検討するには、放出量Mと時間tとの関係の実験結果を調べる必要がある。この場合考慮しなければならないことはhigh burn upの試料では拡散焼鈍中に温度が高くなると体積変化を起し、拡散によらない不活性ガスの放出を伴うために比較の対象にならないことがある。一般に不活性ガスの放出は最初initial burstとよばれる急激な放出があり、それがしだいに減少して \sqrt{t} と直線関係になるか、またはある値に収斂していく。Fig. 2, Fig. 3はそれぞれの例である。

Zimen⁷⁾は天然UでMと \sqrt{t} が直線関係になったとのべており、Curtis⁹⁾もUのときhigh burn upに照射した後、高い温度に加熱した場合以外の試料では同様な結果をえたとのべているがいずれの場合もMと \sqrt{t} とのグラフがないのでどの程度の直線性が得られたかわからない。

Chellev¹⁰⁾の実験ではMとtが直線関係になっているが、これは非常に特異な例である。またReynolds²⁰⁾のように潜伏期がしばらくあり、ついで多量のガス放出が起るような例もあるが、彼の場合は試料のburn upが大きく、またガスの量も多量に放出している部分を問題にしているのではこの場合の対象にはならない。

多くの研究者の実験データをみると、Fig. 2のような形が多いのでinitial burstをほかの過程による放出と考えれば(1)-(3)の式が妥当と思えるが、必ずしもそうとはいえない。なぜならU金属からKr, Xeの放出の実験でMと \sqrt{t} との関係はばらつきが大きく、したがって主観によって直線にも曲線にもなる場合が多いからである。しかしUの分散型の試料、とくにAl-U合金の場合はばらつきが少なくなっている。

つぎにcの値のとり方は、拡散方程式のところの一部説明したが、その値は簡単にきめることができない。通常照射したUには気泡が観察され、また不活性ガスの放出割合がburn upの増加とともに減少する⁸⁾ことから、trapping centerに捕獲され拡散に関係しなくなる存在も考えられるがそれを否定するような実験事実もある。すなわちWalker¹¹⁾は照射したUの拡散焼鈍においてガスの放出量は時間とともに減少してゆくが、この試料を電解研磨すると再び最初の放出速度に戻ることを見出した。この事実は試料内部では長時間の拡散焼鈍においても拡散に関する不活性ガスの濃度が変化しないことを示すものである。これらの実験結果を前述の拡散方程式(1)-(4)で説明するのは困難であるが、最近Greenwood¹²⁾が前述のものとは全く異なった拡散の機構を提唱している。それは不活性ガスの気泡をとりまくmatrix原子が、気泡壁を表面拡散してその結果気泡が動くという機構である。この場合の気泡の拡散恒数は

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

- ただし ν_D : Debye の振動数
 f : エントロピー因子
 a : 原子間距離
 na : 気泡の直径
 Q_G : matrix 原子の表面拡散の活性化エネルギー

Greenwoodの機構を用いて前述の試料からのガス放出量について筆者が求めた拡散方程式をつぎにのべる。いま気泡内の圧力は表面張力のみに支配されていると仮定すると、半径rの気泡内に含まれる不活性ガスの原子数は

$$\text{半径 } r \text{ の気泡内の原子数} = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{2\tau}{r} \cdot N = \frac{8}{3} \pi r^2 \tau N$$

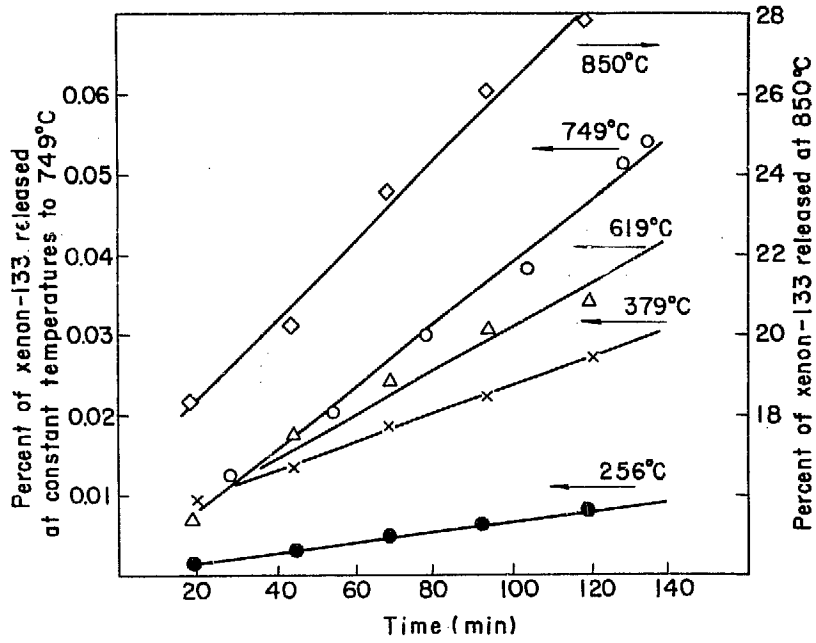


Fig. 4 ^{133}Xe activity released during heating of EBR-II alloy pin at various temperature levels. Experiment 310).

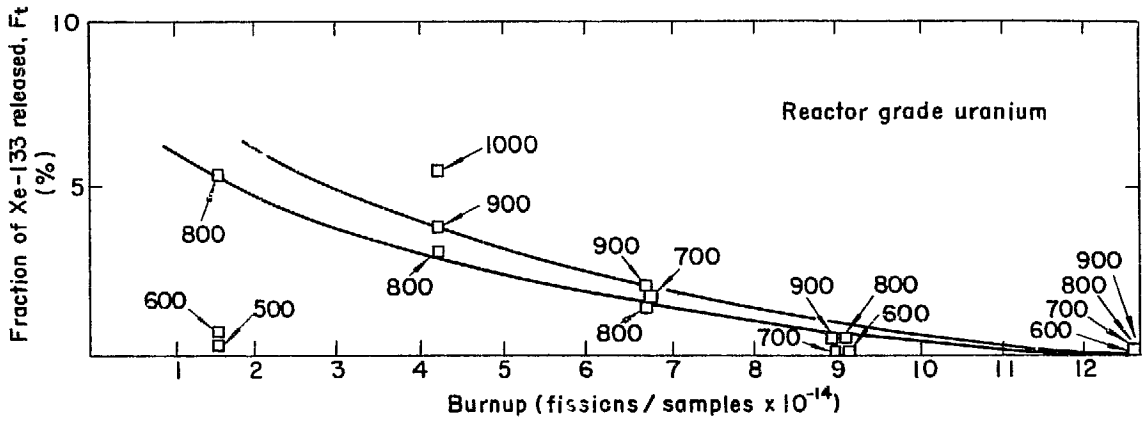


Fig. 5 Fraction of ^{133}Xe released vs burnup⁸⁾.

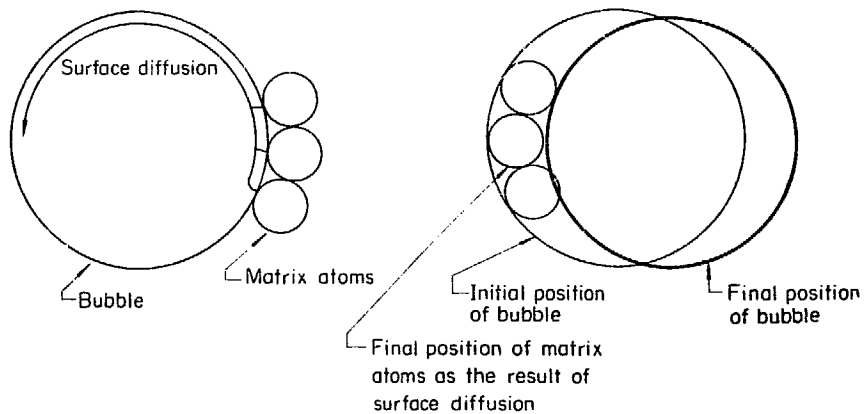


Fig. 6 Schematic model of bubble migration.

Table 2 Summary of experimental conditions for xenon release measurements during post irradiation heating¹³⁾

Ref. No.	Curve # in Fig. 1	Exposure or geometry of		Diffusion equation	Surface preparation	Heat treatment atmosphere	
		Material	Burn-up				Sample
14	1	Nat. U	?	1/2 x 1/2 3/16" blocks and 1 cm dia. 1 cm high cylinders	D = $\frac{\pi f^2 v^2}{s^2 t}$	Sand-blasted	"Pure" argon (99.6%) first run at 1000°C gettered argon, remainder
15	1'	Nat. U	?	1 x 1.2 x 1.2 cm blocks	"	Polished on 4-0 carborundum paper	Gettered argon
7	2'	Nat. U	(?) "small"	5 mm high x 5 mm dia. cylinders	"	Not stated	Vacuum (high)
16	3	Nat. U	1.7 x 10 ¹⁶ nvt	"	$\frac{A_t}{A_0} = 2e^{-\lambda t} \sqrt{\frac{Dt}{\pi} \frac{F}{v}}$	Not stated	Pure argon
17,9	5,6	Nat. U	~0.0002 a/o total atom burn-up	3 mm high x 3 mm dia. cylinders	D = $\frac{\pi F^2 v^2}{4 s^2 t}$	None apparently	Gettered argon
8	7	Nat. U	1.7 x 10 ¹⁴ nvt	1/8" high x 1/8" dia. cylinders 1 x 1 x 0.0127 cm sheet	D = $\frac{\pi q^2}{4 s^2 Co^2 t}$	" Nitric acid etch	Vacuum < 10 ⁻⁴ mm Hg Vacuum < 10 ⁻⁴ mm Hg 1 ~ 2 mm Hg Xe

* Samples enclosed in paraffin and irradiated with cyclotron.

ただし r : 表面張力

N : 単位圧力下で単位体積中に含まれる不活性ガスの原子数

この場合 $r = na/2$ であるから上述の原子数は $\frac{2}{3} \pi n^2 a^2 r N$ となる。したがって、気泡が移動中にほかの気泡と合体する確率を無視すると

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

ただし c_n : 単位体積中に存在する直径 na の気泡中に含まれる全ガス量

D_{nb} : 直径 na の気泡の拡散恒数

したがって

$$\begin{aligned} M &= \frac{2S}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=n_0}^n \frac{2}{3} \pi n^2 a^2 r c_{nb} \sqrt{D_{nb} t} \\ &= \frac{4S\sqrt{\pi} a^2 r}{3} \sum n^2 c_{nb} \sqrt{\frac{6\nu_D f a^2 \exp\left(\frac{-Q_s}{kT}\right) \cdot t}{\pi n^4}} \\ &= \frac{4S a^3 r \sqrt{6\nu_D f \exp\left(\frac{Q_s}{kT}\right) \cdot t}}{3} \sum_{n=n_0}^n c_{nb} \end{aligned} \quad (5)$$

ただし c_{nb} は直径 na の気泡が単位体積中に存在する数 $\sum_{n=n_0}^n c_{nb} \leq c$ であり気泡が大きくなるにしたがい $\sum_{n=n_0}^n c_{nb}$ は急激に小さくなる。

(5)式も $\sum_{n=n_0}^n c_{nb}$ が時間とともに変化しないとすれば、 M と \sqrt{t} の関係は直線になるが、実際には拡散中に気泡の合体がおこるはずであるから、この関係は直線よりずれてくるだろう。気泡の拡散の機構は不活性ガス放出の現象をかなりよく説明しているが、この機構が妥当であるか否かの決定は拡散焼鈍における M の値と焼鈍前後の気泡の分布についてより多くの実験的知見にまたなければならない。

4.2 拡散恒数の測定値

U 金属中の Kr, Xe の拡散恒数については Gray²³⁾ がまとめた review を出している。Fig. 7 は Gray²³⁾ が Xe について集めた結果にその後の実験結果を筆者が追加したものであり、Table 2 はその場合の実験条件が示してある。

これらの測定値の最高と最低値の間には 10^4 倍の開きがあるが、大別すると2つのグループに分れる。すなわち、真空中で試料を加熱した拡散恒数の小さいグループと Ar, Xe 雰囲気中で加熱した拡散恒数の大きいグループである。

Gray は Shaw²⁴⁾ がおこなった gettered Ar 中でのウランの酸化実験の結果を用いて、酸化深さと見かけの拡散で出てきた不活性ガスの平均深さ $X = \sqrt{Dt}$ を比較して両者の間にかなりよい一致を見出した。

すなわち酸化深さ X_u は酸化生成物を UO_2 とすると

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

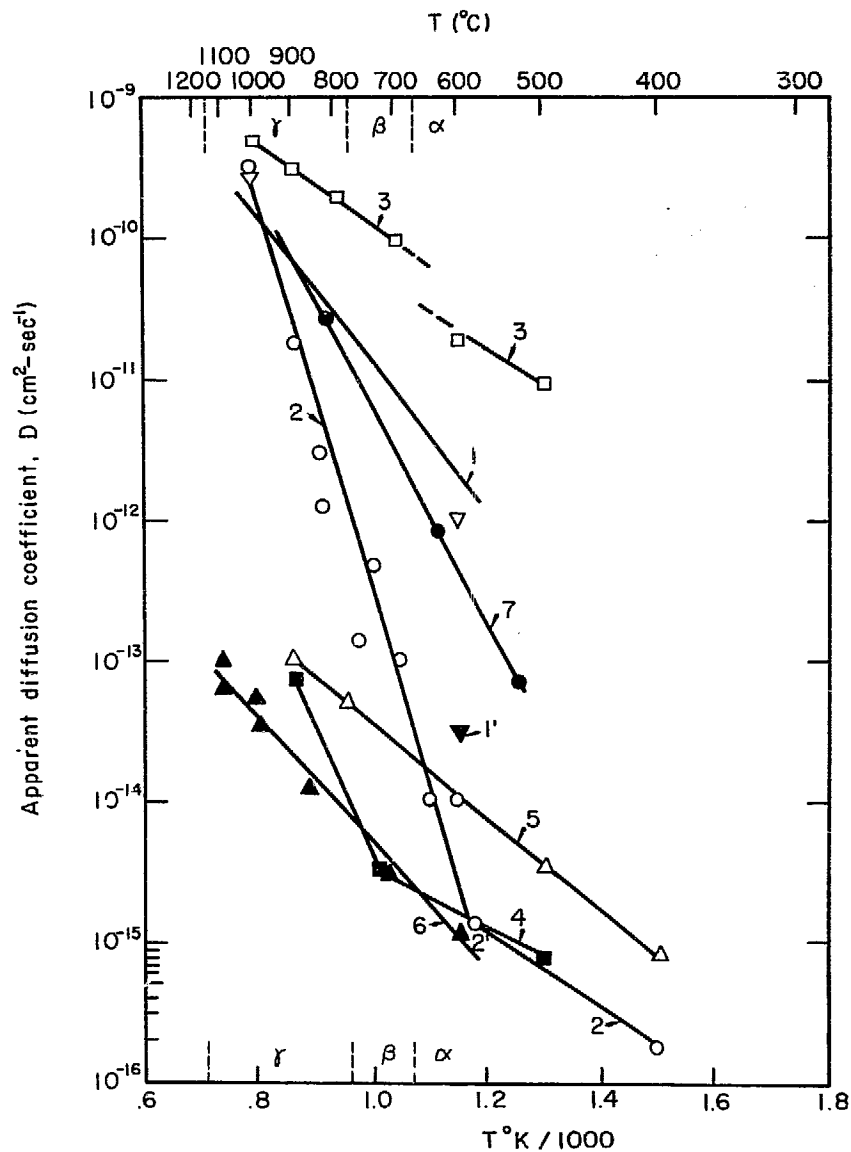


Fig. 7 Diffusion of Xe from uranium during post-irradiation heating¹³⁾.

Table 3 Oxidation of uranium in gettered argon¹³⁾

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

(These data were determined using an argon flow rate of 3 l/min)

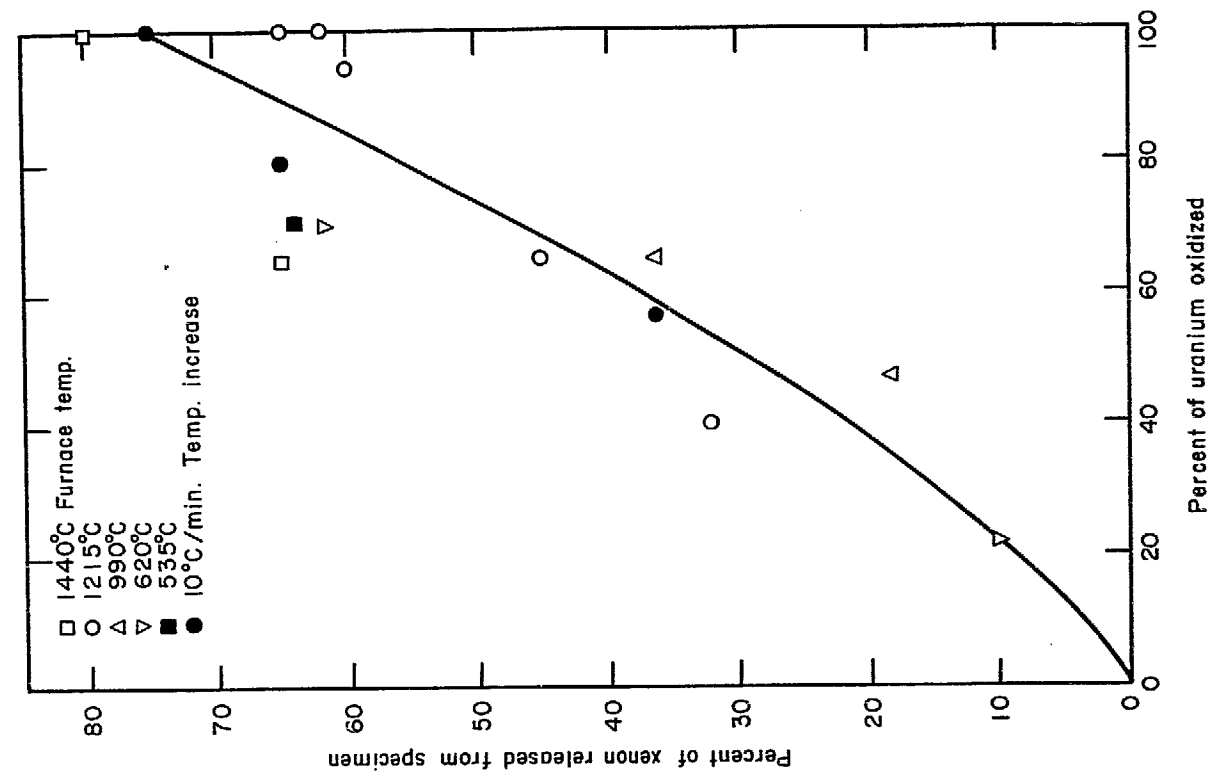


Fig. 8 Release of Xe as a function of uranium oxidation¹⁹⁾.

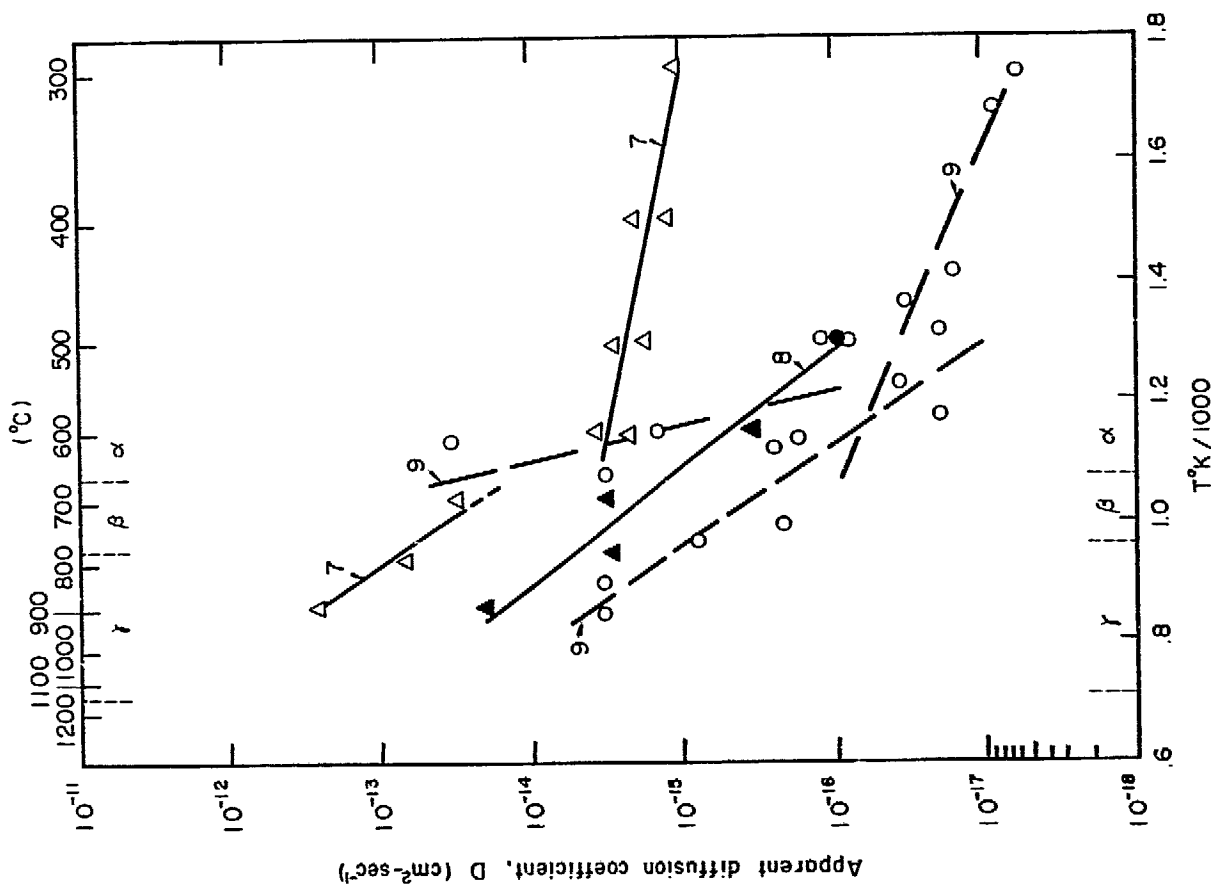


Fig. 9 Diffusion of Kr from uranium during post-irradiation heating¹³⁾.

ただし W_u : 酸化した部分の単位面積当りの U の重量

ρ_u : U の密度

W_0 : 単位面積当りの重量増加

一方 Shaw の得た Ar 中での U の酸化速度は Table 3 に示されている。上の式を用いて 600°C の Ar 気流中で 1 時間加熱した時の U の酸化深さを求めるとつぎの通りである。

50 ppmO₂ (gettered Ar 中に含まれる程度の量) 2.5×10^{-4} cm

10 ppmO₂ (highly gettered Ar 中に含まれる程度の量) 1.2×10^{-5} cm

同じ温度での Ar 気流中の Xe の拡散恒数は $2 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-12}$ cm²/sec で、放出されたガスの平均深さに換算すると 1 時間の加熱では $2.7 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-5}$ cm になる。ここで Ar 気流中での見かけの拡散恒数は U の酸化によるものであるというためには、酸化物中の Xe がほとんどその中に捕獲されずに出てくるという前提が必要である。この点に関しては Gray は全然言及していないが、Hillard²⁰⁾ の照射済み U の酸化実験が一応の解答を与えているであろう。彼の実験の場合、雰囲気は空気酸化量も非常に多く、前述の Ar 雰囲気と少し条件が異なるが、酸化物中に残留する Xe は多くない。したがって Ar 雰囲気中での見かけの拡散恒数は、主に酸化によるものと考えてよいであろう。

拡散恒数に影響を与えるほかの因子として Gray があげているものに試料の表面処理がある。たとえば、Spedding²¹⁾ の実験によれば試料の表面を sand blast したものは 400 エメリー紙で研磨したものの 10 倍以上の拡散恒数が得られた。

このほか拡散恒数に影響を与えるものとしては中性子の照射量が考えられる。前掲の Fig.5 は Xe の放出割合と burn up との関係であり、加熱時間および Xe 放出量と \sqrt{t} との関係曲線は記していないが、これから burn up が大きくなるほど拡散恒数が小さくなることが想像される。また Table 5 は burn up と拡散恒数の関係、Table 4 はそのときの実験条件であり、試料の組織および前処理が異なるので直接には比較できないが、高温でのデータを除けばだいたい burn up の増加とともに拡散恒数の減少がみられる。このことと、burn up の増加とともに U 中に観察される気泡の大きさの分布が大きくなるほうへずれることを関連させて考えると、前述の拡散方程式(5)の考え方はかなりの妥当性をもつものと考えられる。一方 Hillard¹⁹⁾ は burn up の増加とともに不活性ガスの放出割合が増加するのとべているが、彼の場合は空気中での実験なので比較の対象とはならない。ここで注意しておかねばならないことは burn up と拡散恒数の上述の関係は試料が拡散焼鈍で寸法変化を起さないような範囲での話である。

Gray²²⁾ は U 金属中の Kr の拡散恒数のデータも集めているが、この場合 U の核分裂でできる ⁸⁵Kr の量が少なく、また燃変定数も小さいため ¹³⁵Xe に比べて精度のよい測定ができがたい。この弱点をおぎなうため、通常 burn up を高くして ⁸⁵Kr の絶対量を増しているが、その結果拡散焼鈍中に体積変化を起しやすくなり、そのことによって測定を困難にしている。

4.3 不活性ガスの異状放出

照射済み U の加熱において不活性ガスの急激な放出は、変態点、試料の寸法変化、thermal cycle のときに観察されている。本節ではこれらの現象についてのべていくことにする。

まず相変態の影響については U の変態点で多量の不活性ガス放出を認めたデータはいくつかある。
9), 21), 22)

Scott²¹⁾ は 2 種の U 試料、すなわち鋳造材の U を 300°C で 0.17% burn up したもの (W21) と圧延した U を 500°C で 0.23% burn up したもの (A9) を用いて、He 気流中で室温 — 850°C

Table 4 Sample burnup, Xe-133 yield, and fraction of Xe-133 released from samples⁸⁾

Sample* No.	Material and condition	Burnup (fissions/g)	Annealing temp. (°C)	Fraction of gas released, F _t (%)
DZ-7-1	Reactor grade	1.7×10^{14}	500	0.29
7-2	U metal	1.7×10^{14}	600	1.05
7-3	Annealed	1.7×10^{14}	800	5.4
DZ-8-2	High purity	4.1×10^{14}	600	0.32
8-1	U metal	4.1×10^{14}	770	0.8
8-3	Cold rolled	4.1×10^{14}	800	8.6
DZ-10-3	Reactor grade	4.24×10^{14}	800	3.1
10-1	U metal	4.24×10^{14}	900	4.2
10-4	Cold rolled	4.24×10^{14}	1000	6.5
DZ-12-3	High purity U	6.4×10^{14}	800	2.87
12-4	Cold rolled	6.4×10^{14}	1000	14.4
DZ-13-2			700	2.5
13-3	10 MT-2 Alloy*	1.0×10^{15}	800	2.5
13-4			1000	8.25
DZ-14-1	10 MT-2 Alloy§	8.0×10^{14}	700	2.92
14-2			800	5.75

* Samples arranged in order of increasing temperature in each set

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

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

Table 5 Diffusion coefficients for diffusion of Xe-133 in uranium⁸⁾

Sample* No.	Annealing temperature (°C)	Gas released (%)	D* (cm ² /sec)
7-1	500	0.29	7.2×10^{-14}
7-2	600	1.05	9.7×10^{-13}
7-3	800	5.4	2.6×10^{-11}
8-2	600	0.32	8.7×10^{-14}
8-1	770	0.8	5.6×10^{-13}
8-3	800	8.6	6.5×10^{-11}
10-3	800	3.1	8.6×10^{-12}
10-1	900	4.2	1.6×10^{-11}
10-4	1000	6.5	3.7×10^{-11}
12-3	800	2.87	7.2×10^{-12}
12-4	1000	14.4	1.8×10^{-10}
13-2	700	2.5	2.4×10^{-12}
13-3	800	2.5	5.5×10^{-12}
13-4	1000	8.25	6.0×10^{-11}
14-1	700	2.92	2.5×10^{-12}
14-2	800	5.75	2.9×10^{-11}

- * Samples arranged in order of annealing temperature in each set
- * Average values. Must be considered accurate to not better than $\pm 20\%$

Table 6 Summary of experimental conditions for krypton release measurements during post-irradiation heating¹³⁾

Ref. No.	Curve # in Fig. 3	Material	Total atom burn-up	Tracer	Geometry of Sample	Diffusion Equation	Surface preparation	Heat treatment atmosphere
20		Nat. U	< 0.004%	Kr ⁸⁵	0.060" dia. x 0.500" long wire	--	--	Vacuum with krypton as carrier gas
11	9	Nat. U	0.17%	Kr ⁸⁵	1/8" disks cut into quadrants or semi-circles, thickness not given	$D = \frac{\pi q^2}{4S^2 C_0^2 t}$	Electro-polished	Vacuum
17,9	7	Nat. U	0.15%	Kr ⁸⁵	25 mm bars from which disks or 1/2 disks 3 to 6 mm thick were cut	"	Nitric acid etch	
17,9	8	Nat. U	0.12%	Kr ⁸⁵	"	"	"	Vacuum

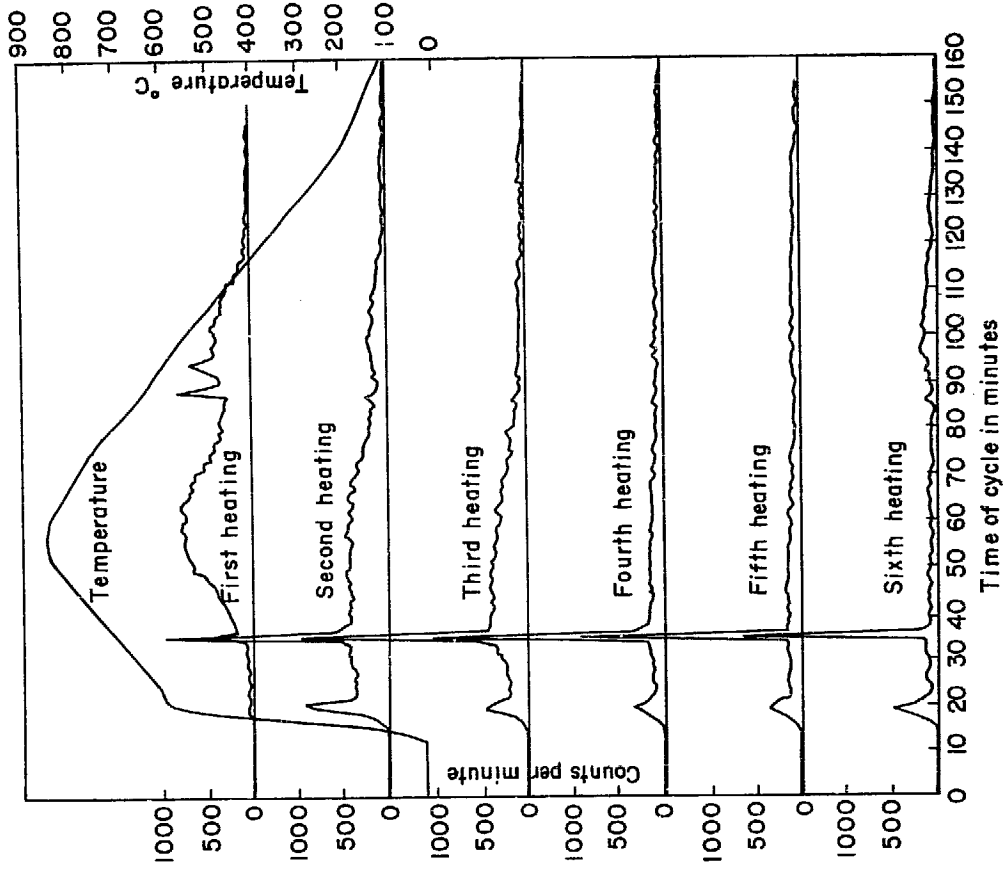


Fig. 10 ^{85}Kr release-time-temperature curves for specimen A921.

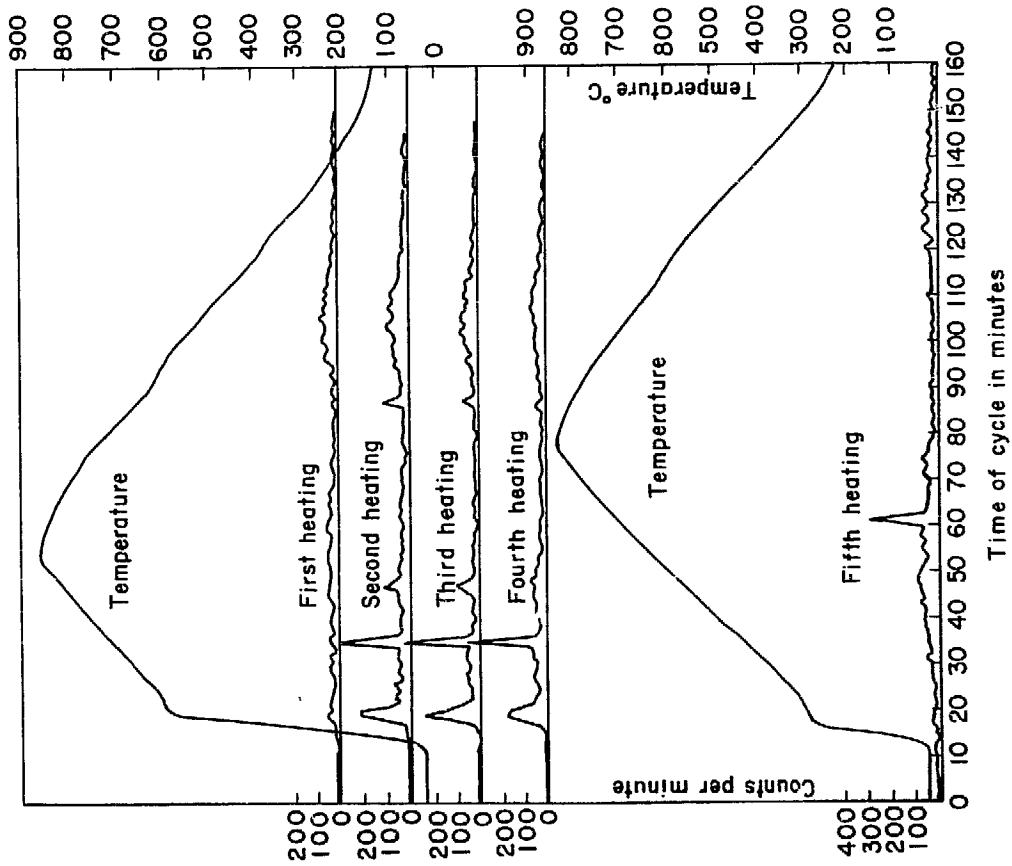


Fig. 11 ^{85}Kr release-time-temperature curves for specimen W2121.

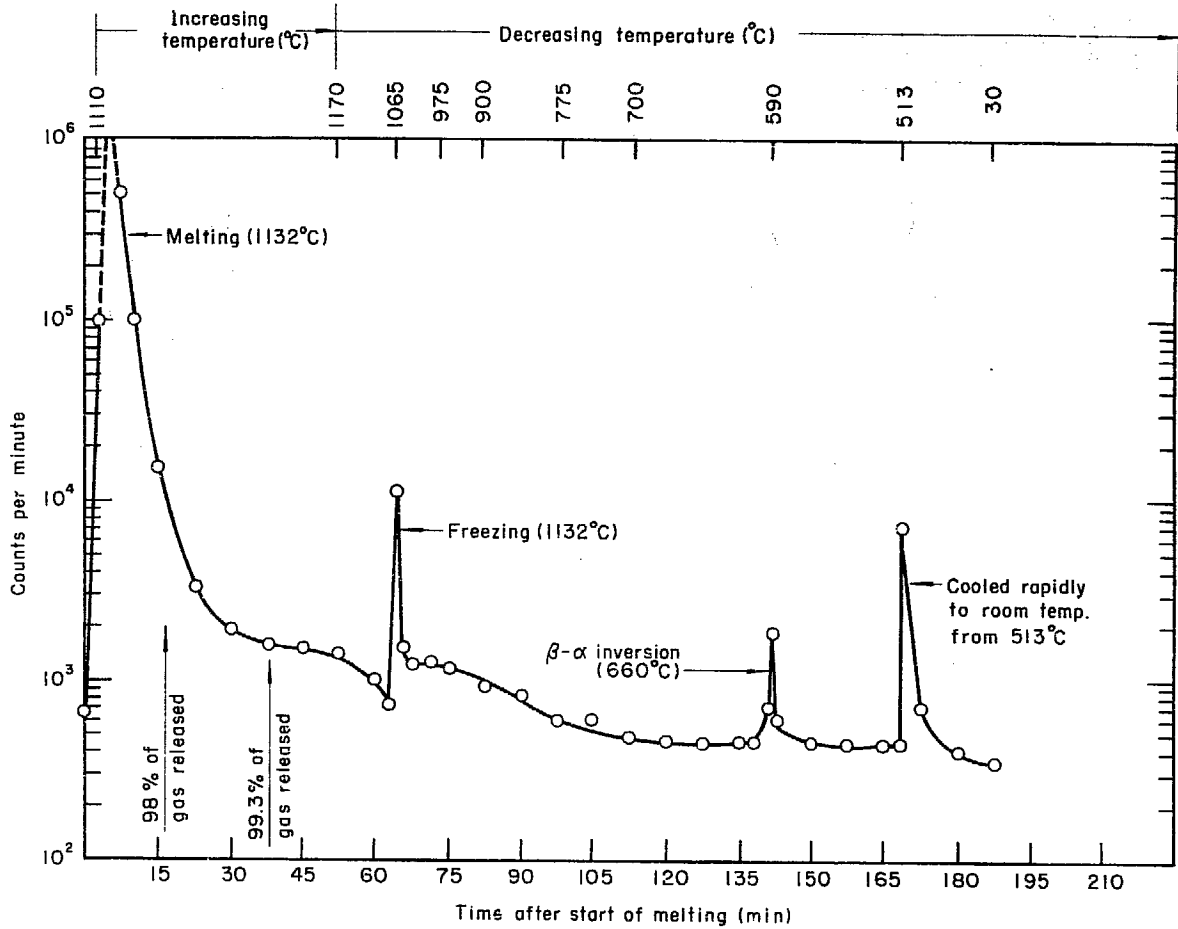


Fig. 12 Release of fission gas (⁸⁵Kr) from irradiated uranium (0.2% burnup) melted in flowing helium²².

Table 7 Gas loss from irradiated uranium on thermal cycling through the phase changes²¹)

Specimen and cycle	% Kr-85 lost				% of total Kr-85 lost per cycle
	α → β (heating)	β → γ (heating)	γ → β (cooling)	β → α (cooling)	
A9 1	0.013	--	--	0.029	1.78
2	0.104	--	--	0.004	1.48
3	0.101	--	--	0.004	1.16
4	0.116	--	--	0.003	0.64
5	0.095	--	--	--	0.63
6	0.101	--	--	0.004	0.63
A9 total					6.3
W21 1	--	--	--	--	0.27
2	0.024	0.010	--	0.009	0.43
3	0.025	0.008	--	0.006	0.41
4	0.030	0.002	--	0.003	0.40
5	0.028	0.001	--	0.002	0.41
W21 total					1.9

の thermal cycle をくり返して不活性ガスの放出を調べた。 Fig. 10, Fig. 11 は不活性ガス放出量のグラフであり, Table 7 はそれぞれの試料の変態点における放出量である。これによると $\alpha \rightarrow \beta$ 変態点の影響が顕著に表われている。

Taylor²²⁾ は一度溶解した試料を冷却させていくときの不活性ガスの放出を観測している。 Fig. 12 は彼の得たグラフであるが, $\beta \rightarrow \alpha$ の変態点で多量の放出がある。また彼は通常 cooling burst と いわれている急冷のときに起る急激なガス放出も観測している。

Curtis⁹⁾ は Ar 気流中で U 試料を加熱し, $\alpha - \beta$ 変態のところで突然のガス放出の増加をみている。彼は同様な実験を真空中でおこなっているが, その場合の $\alpha - \beta$ 変態の影響についてはのべていない。

以上の実験に共通していえることは $\alpha - \beta$ 変態がガス放出に大きな影響があること, および加熱雰囲気 が Ar または He に限られていることである。この場合においてもなお試料の酸化物の生成を考えなければならないから, もしかするとこの現象は変態で金属と酸化物の間に生じた応力が関係しているのかもしれないという疑問が起ってくる。

酸化物が U の変態点での不活性ガス放出に関係しているのであろうと推定しうる同様な実験を筆者もおこなっている。²³⁾ 筆者は冷間圧延後 β 焼入, α 焼鈍をおこなった U を約 1×10^{16} nvt 中性子を照射したのち, 真空雰囲気中で $\beta \leftrightarrow \alpha$ 変態点の上下を thermal cycle させて Xe の放出量を調べた。 Fig. 3 はその結果であり, thermal cycle の影響はみられない。 Scott の He 中での実験でも $\beta \leftrightarrow \gamma$ 変態の影響は顕著なものではないので, この結果から変態点での不活性ガスの放出は雰囲気の影響であるとの結論はできないが, その可能性はかなり大きい。

Stubbs²⁴⁾ は U よりも耐酸化性の強い Zr-5% U 合金を照射して Xe の放出を調べたが, 600°C 付近から Xe 放出の増加がある。一方 Zr-U 合金では 600°C 付近に $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ なる変態があり, 彼らはこの変態と Xe 放出の増加との間に因果関係の存在する可能性があるとのべているが, この場合は変態点を通しても Xe の放出量が増加して前記のような変態点のところだけの放出ではない。

また筆者も U-10% Mo 合金を用いて同様な変態の影響を調べた。²⁸⁾ すなわち, 高温の γ 相から急冷して室温まで γ 相を残留させた γ 相のものと, 徐冷して γ 相の一部を $\gamma \rightarrow \alpha + \epsilon$ 相に分解させた $\alpha + \gamma + \epsilon$ 相の 2 種類の試料を約 1×10^{16} nvt 照射したのち, He 気流中で 600~800°C に加熱して Xe 放出量を調べた。 Fig. 14 はその結果である。 U-10% Mo 合金は上記の温度では γ 相が安定であり, $\alpha + \gamma + \epsilon$ 相の試料は加熱中に $\alpha + \epsilon \rightarrow \gamma$ なる相変態が起ることが考えられる。そのような変態が Xe 放出を加速すると考えれば Fig. 14 はうまく説明できるが, $\alpha - U$ は耐酸化性がよくないのでこの酸化で Xe 放出が多くなったのかもしれない。

Thermal cycle については Curtis⁹⁾ は U の α 領域での thermal cycle (最高温度は β 相に少しはいる) で不活性ガス放出量は 50 倍にもなるといっている。

筆者は冷間圧延後 β 焼入 α 焼戻をおこなった U を用いて γ 領域 (850~950°C で実験) で thermal cycle の Xe 放出におよぼす影響を調べた。²⁵⁾ この場合は He 気流中で加熱した。 Fig. 15 は cycle の温度幅の影響を示し, Fig. 16 は cycle の速さの影響を示した。これらの結果から thermal cycle の温度幅が大きいほど, また 1 cycle に要する時間が短いほど (いいかえれば急熱急冷するほど) Xe 放出量は多くなる。しかし, この実験では試料にかなりの酸化が認められたので, この場合も変態の場合と同様に酸化物の影響であるのかもしれない。

Raynold²⁶⁾ は $2.74 \times 10^{18} \sim 1.3 \times 10^{19}$ n/cm² 照射した U の試料を室温と所定の温度の間で thermal cycle させ, 1000°C 以上ではガス放出が加速されることを見出した。 Table 8 はその結果をまとめたものであり, Fig. 17, Fig. 18 は放出の様子を表わしたものである。ただし, 彼の実

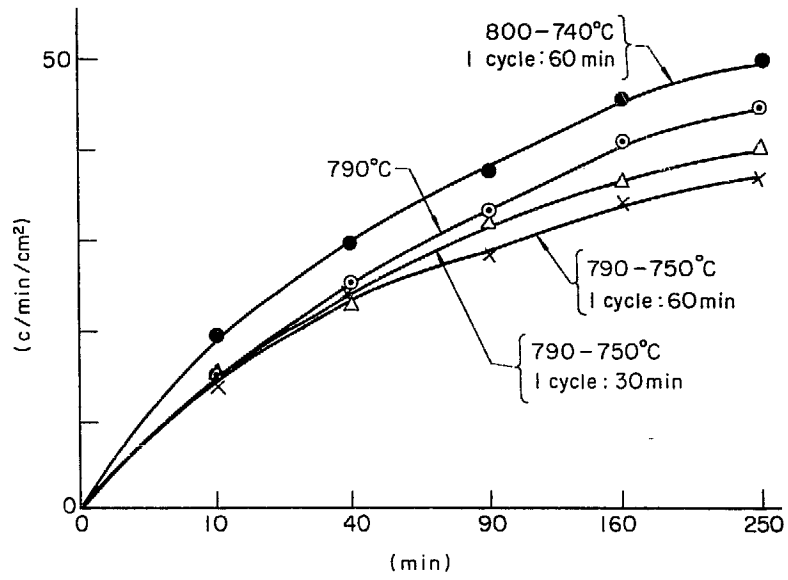


Fig. 13 Effect of $\beta \rightarrow \gamma$ thermal cycle on the Xe release²³⁾.

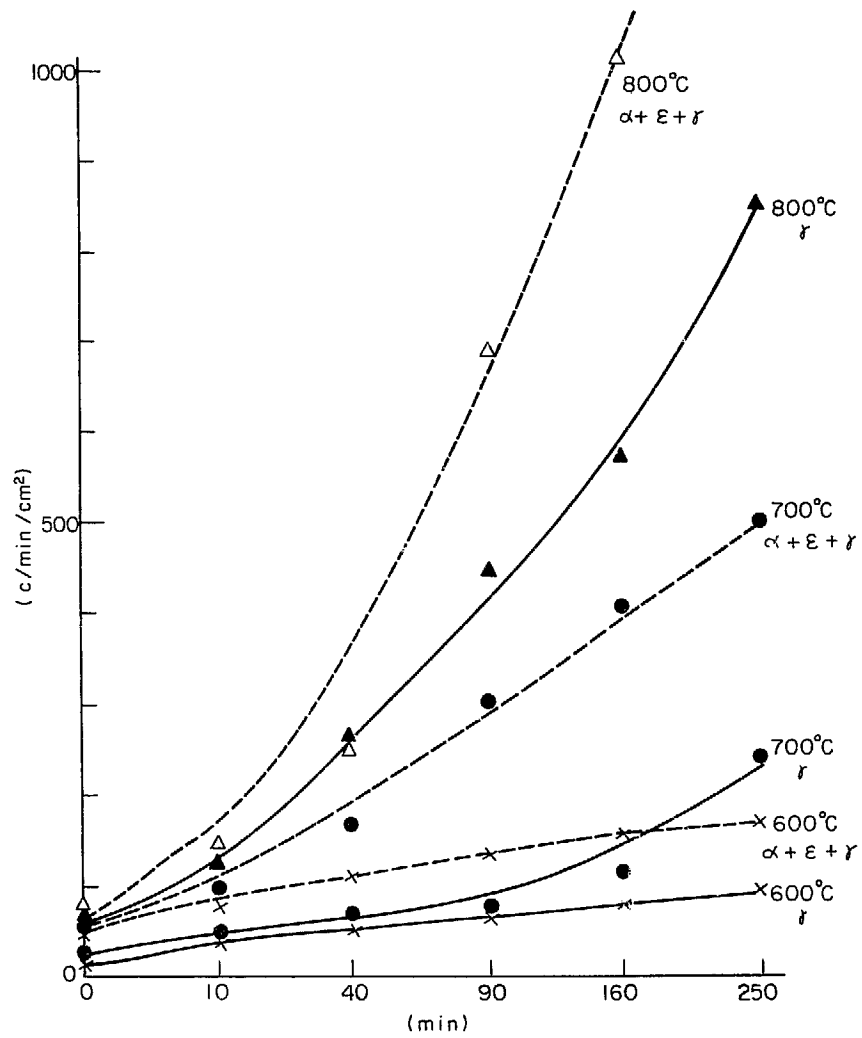


Fig. 14 Effect of $\alpha + \epsilon \rightarrow \gamma$ on the Xe release²³⁾.

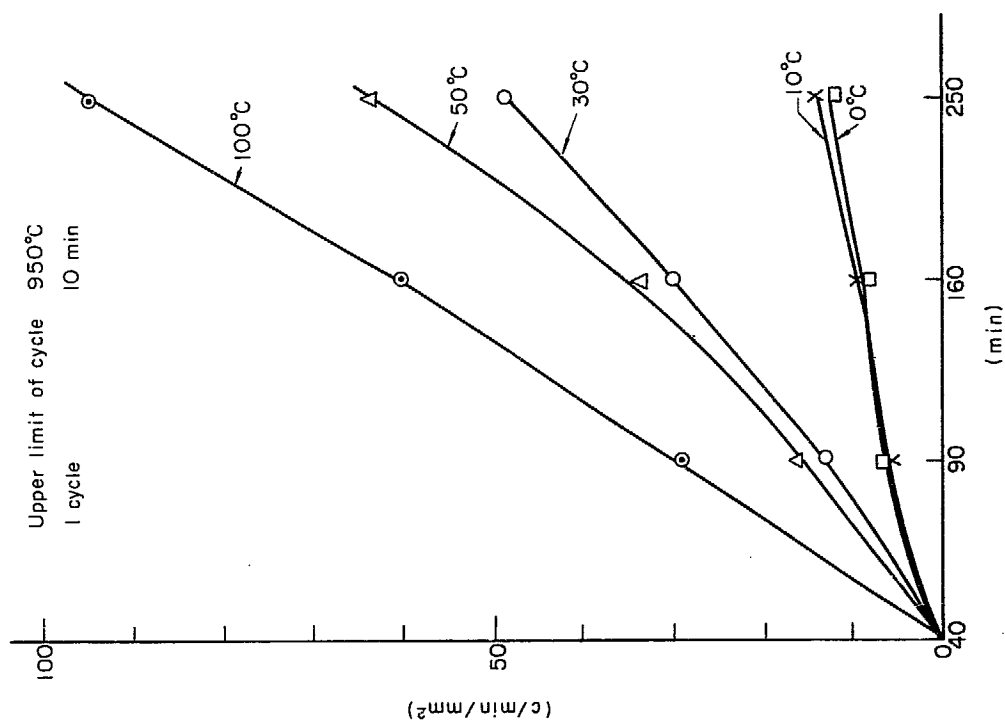


Fig. 15 Effect of temperature range of thermal cycle on the Xe release²⁵).

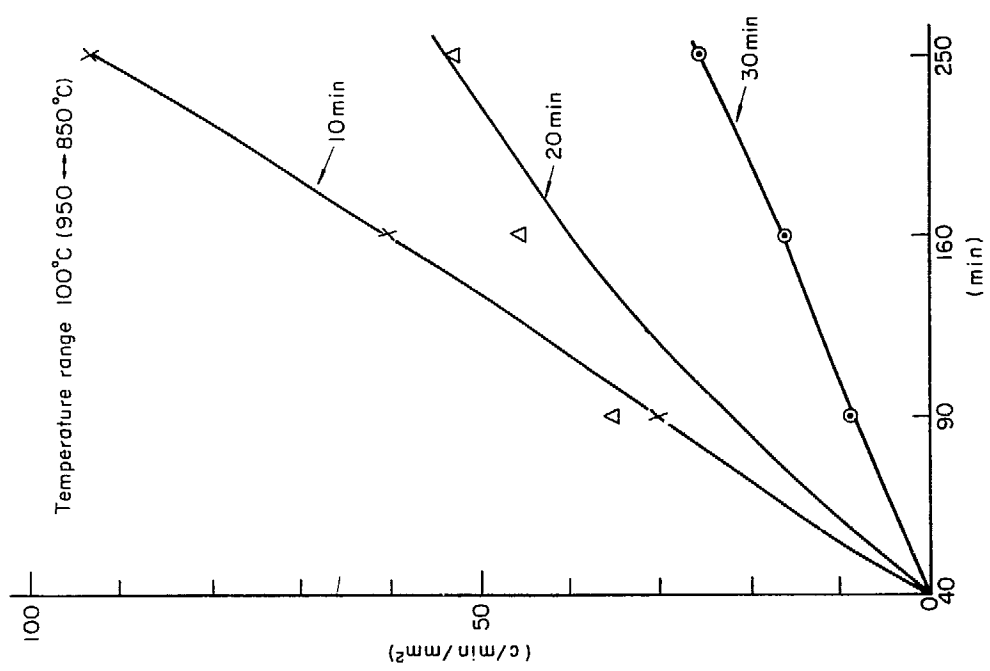


Fig. 16 Effect of thermal cycle speed on the Xe release²⁵).

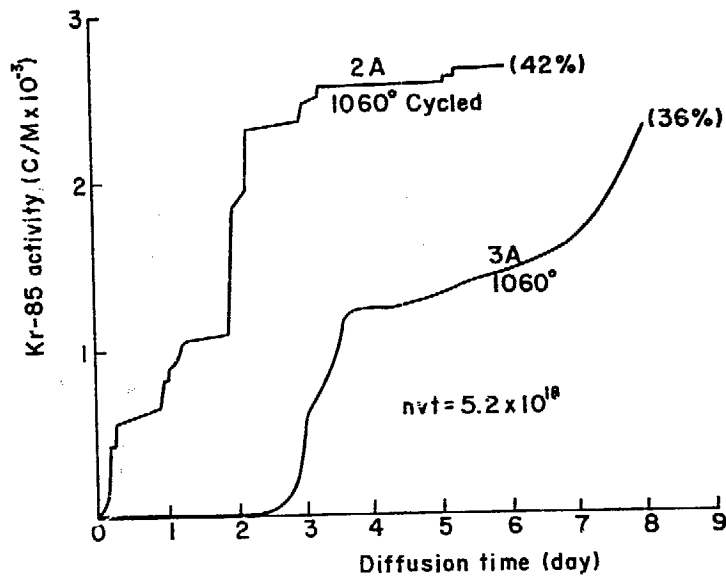


Fig. 17 Gas evolution from irradiated uranium²⁶⁾.

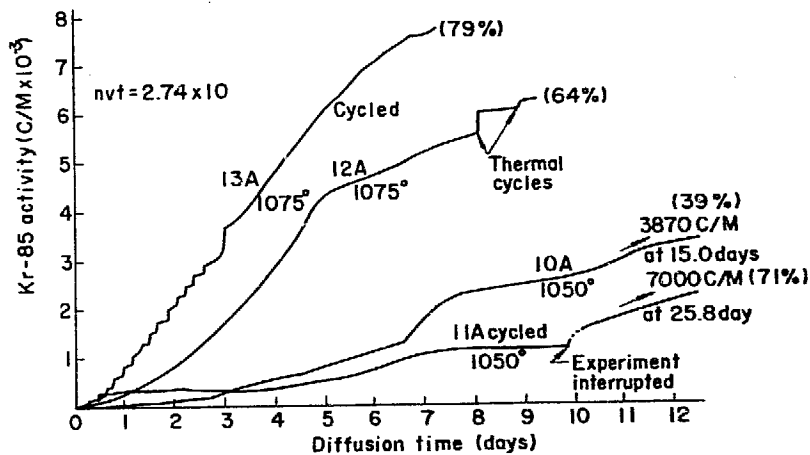


Fig. 18 Gas evolution from irradiated uranium²⁶⁾.

Table 8 Summary of diffusion experiments²⁶⁾

Experiment No.	Temp. (°C)	Annealing schedule	Total time, (days)	Exposure (10 ¹⁸ /cm ²)	% Gas recovery	Remarks
1A	980	Constant temperature	5.0	5.2	—	Negligible gas evolution
2A	1060	See text	6	5.2	42	Fig. 2
3A	1060	Constant temperature	8	5.2	36	Fig. 2
5A	1000	Constant temperature	21.6	13	—	No gas evolution
6A	1000	111 cycles	18.7	13	0.5	Fig. 3
8A	1025	Constant temperature	29.2	13	3.7	Fig. 3
10A	1050	Constant temperature	15.0	2.74	39	Fig. 4
11A	1050	131 cycles	25.8	2.74	71	Fig. 4
12A	1075	Constant temperature	9.25	2.74	64	Fig. 4
13A	1075	4C cycles	7.2	2.74	79	Fig. 4

験では試料にかなりの体積変化が実験中に起り, thermal cycleがその変化を加速している。したがって、彼の場合の放出の加速は thermal cycleとは全然無関係ではないが、直接には体積変化が影響しているであろう。

材料がUの場合は thermal cycleがガス放出を加速するが、展延性の大きいAgの場合は全く逆の結果が出ている。すなわち Le Claire²⁾はAg中のAr(グロー放電による)は thermal cycleにより逆に放出量が減少するとのべている。

UとAgの場合の挙動の相違はそれぞれ金属の性質の差に基くものであろう。

試料の寸法変化に伴なり不活性ガスの放出量の変化は Chellew¹⁰⁾が測定している。彼はU-fissionの試料を0.2~0.6% burn upさせて、加熱による試料の直径の寸法変化と不活性ガスの放出量との関係を求めた。Table 9は照射の条件で Fig.19, Fig.20, Fig.21 はそれぞれの実験結果である。これらの結果から試料の寸法変化と急激な不活性ガスの放出はかなりの相関関係を持つことがわかる。

Table 9 Irradiation conditions for prototype alloy and EBR-II fuel¹⁰⁾

	Prototype		EBR-II fuel (conditions anticipated for normal steady state operation)
	Experiments 1 and 2	Experiment 3	
Reactor power level, MW	2	4.6	62.5
Neutron flux Total, n/cm ² -sec	3.5 × 10 ¹³	8.0 × 10 ¹³	3.7 × 10 ¹⁵
% > 0.07 MeV	2.5	2.5	95
% < 0.07 MeV	97.5	97.5	5
Maximum alloy temperature, °C	280	400	~680
Total thermal cycles*	391	55	—
Alloy burnup, % of total atoms	0.6	0.2	2
Calculated rare gas content, ppm	830	320	2860

* Temperature decreased to 55°C during reactor shutdown

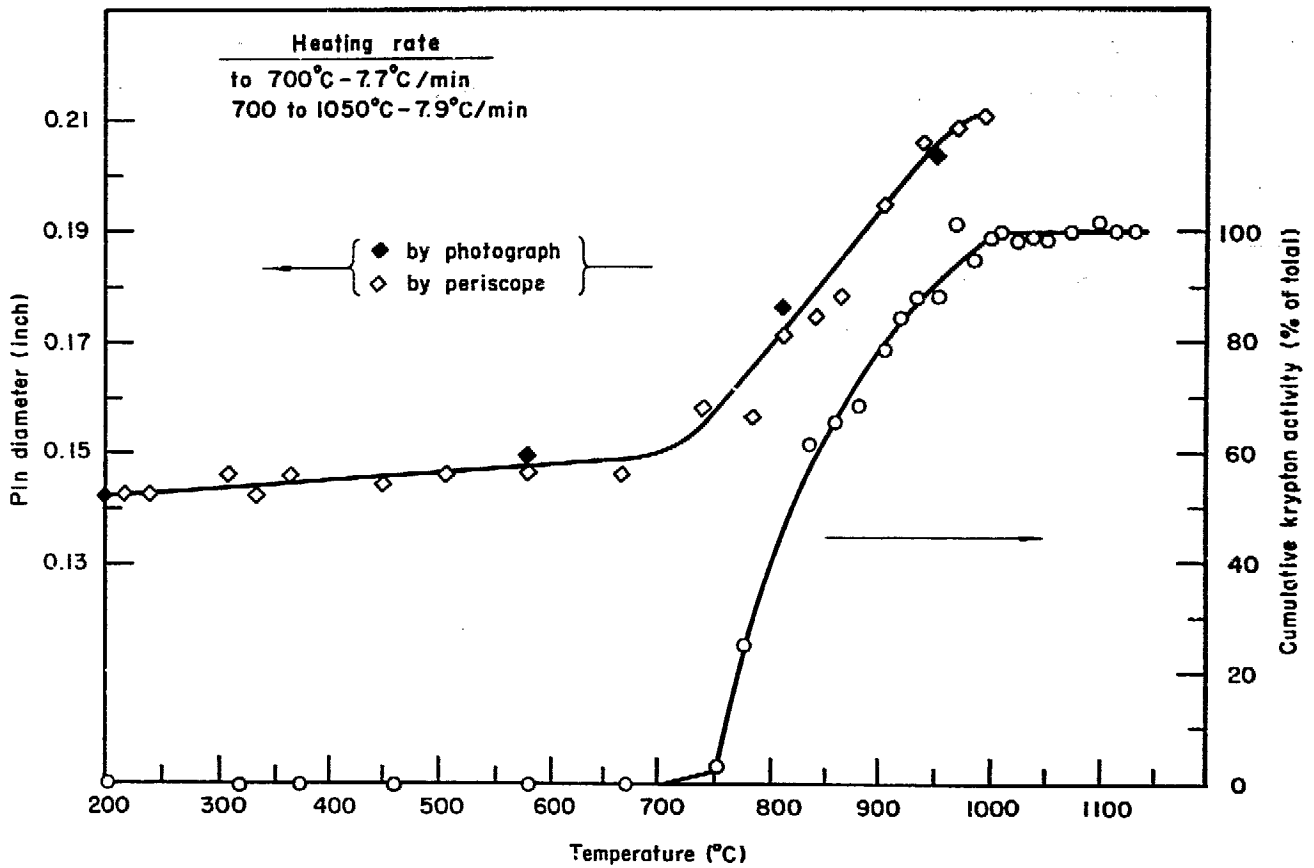


Fig. 19 Diametral expansion and fission gas release during heating of EBR-II alloy pin. Experiment 110).

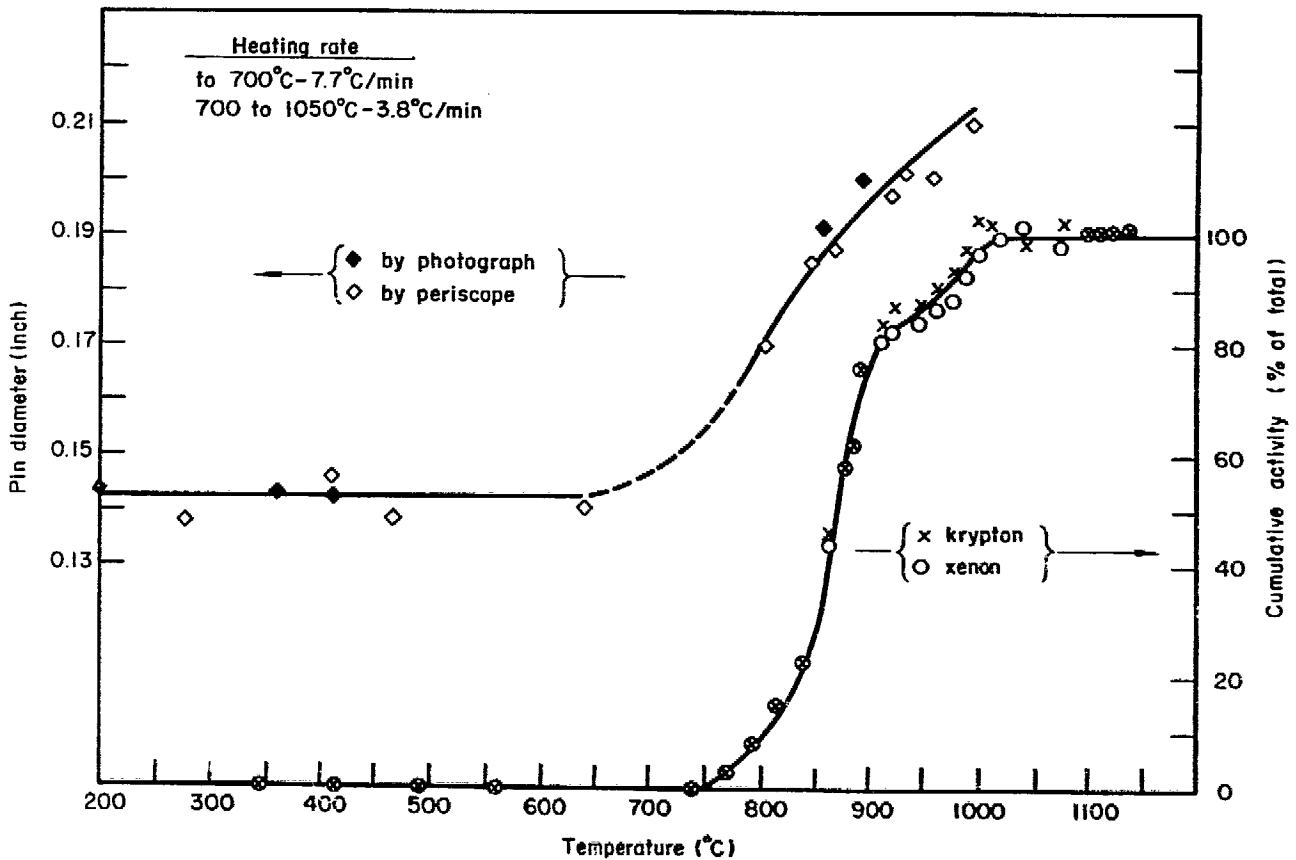


Fig. 20 Diametral expansion and fission gas release during heating of EBR-II alloy pin. Experiment 210).

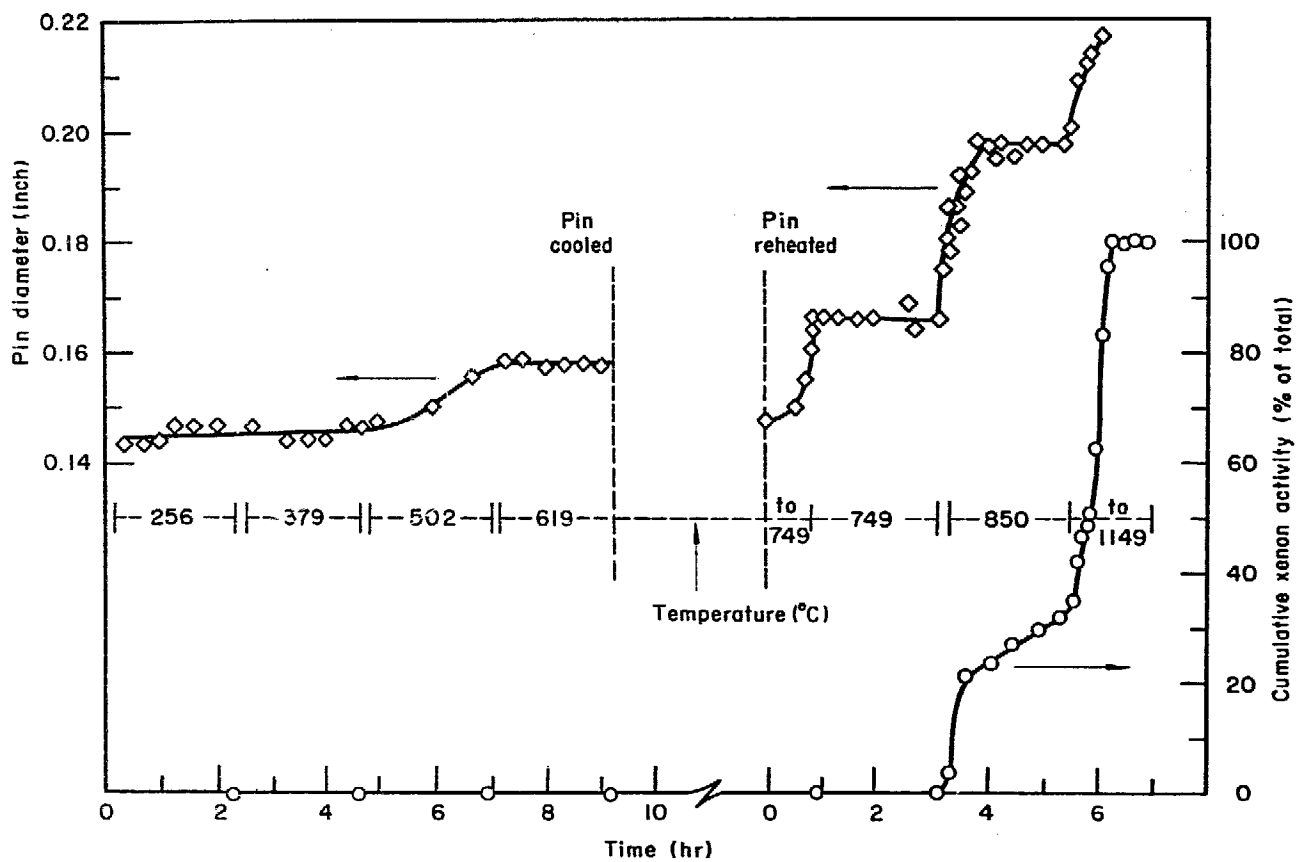


Fig. 21 Diametral expansion and fission gas release during heating of EBR-II alloy pin. Experiment 310).

5. 溶解したUからの不活性ガスの放出

溶解したUからの不活性ガスの放出は使用済み燃料の再処理および原子炉の事故の面から論じたものが多い。照射済みのUおよびU合金を溶解するとFig.22のようなガス放出をするものが多い。しかしhigh burn upのものでは溶解の初期にほとんど全部出してしまい、凝固のときの放出はみられない。Fig.23はUについてburn upの相異なるガス放出挙動の特長を表わしたものであり、Fig.24はAl-U合金に対して同様な実験をおこなったものである。

以上の例は試料を融点以上に急速に昇温したものであるが、high burn upの試料で徐々に昇温するとFig.19～Fig.21に示すように、ほとんどが溶解前に放出されてしまう。

融液からの不活性ガスの放出の様子がburn upによって異なることは前に述べたが、Jenkins²⁹⁾はUを1200℃の空气中で加熱したときfission product放出におよぼすburn upの影響を調べている。Table 10は1200℃で23分保持したときの放出量であり、参考までにそのときのUの酸化量を記すと69±4%であった。

Hillard¹⁹⁾も空气中でのU融液からのXe放出におよぼすburn upの影響を調べている。Fig.25は彼の結果である。このときのUの酸化量はFig.26に示されている。

Buddery³⁰⁾は照射したUを加熱溶解するときの試料の形状変化と⁸⁵Krの放出を調べている。彼の結果によると多量の⁸⁵Krの放出は、Uの融点の約10℃下から起る。彼の用いた試料の照射量は0.14～0.38% burn upであるが、この範囲内では不活性ガスの放出速度にあまり影響しない。また彼は試料が溶解するときの不活性ガスの気泡の形状の変化を写真に撮っている。

以上に共通していえることはburn upが大きくなるほど不活性ガスは短時間に放出される。これは固体のUからのガス放出割合が、burn upが大きくなるほど小さくなるのと逆である。これはそれぞれの場合の不活性ガス放出機構が異なることから容易に理解されよう。

6. あとがき

この調査はせまい範囲に終わった感があるが、しかし金属燃料に重要なswellingの基礎的資料としての不活性ガスの拡散について調べたものである。

この分野での研究は、まだ十分とはいえず、今後ますます研究実績の集積が望まれる。また、近い将来U以外の金属中の不活性ガスの様相、気泡の移動、燃料の破損に及ぼすF.P.の作用などについても調査を終えしだい報告するつもりである。

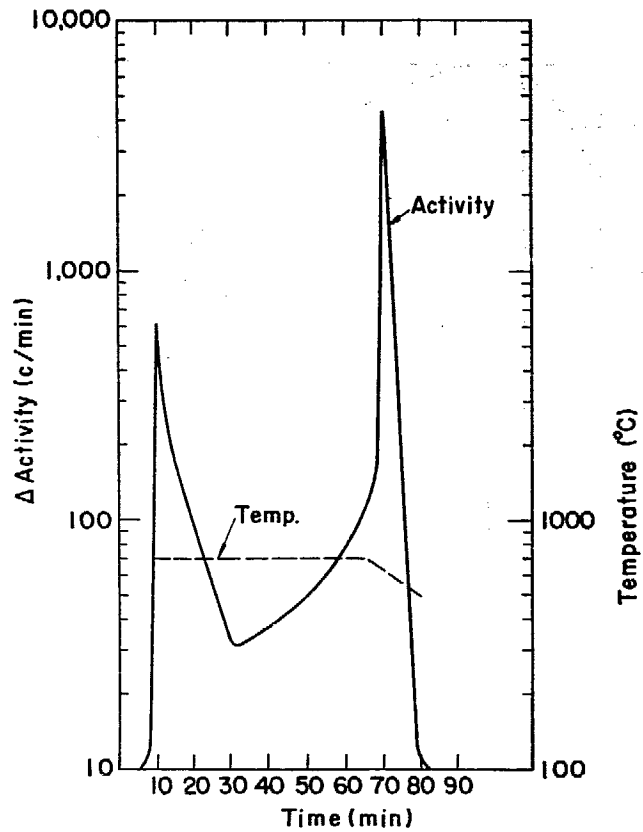


Fig. 22 Rate of rare-gas release from Al-U pellet at 700°C, showing activity peak on cooling²⁷).

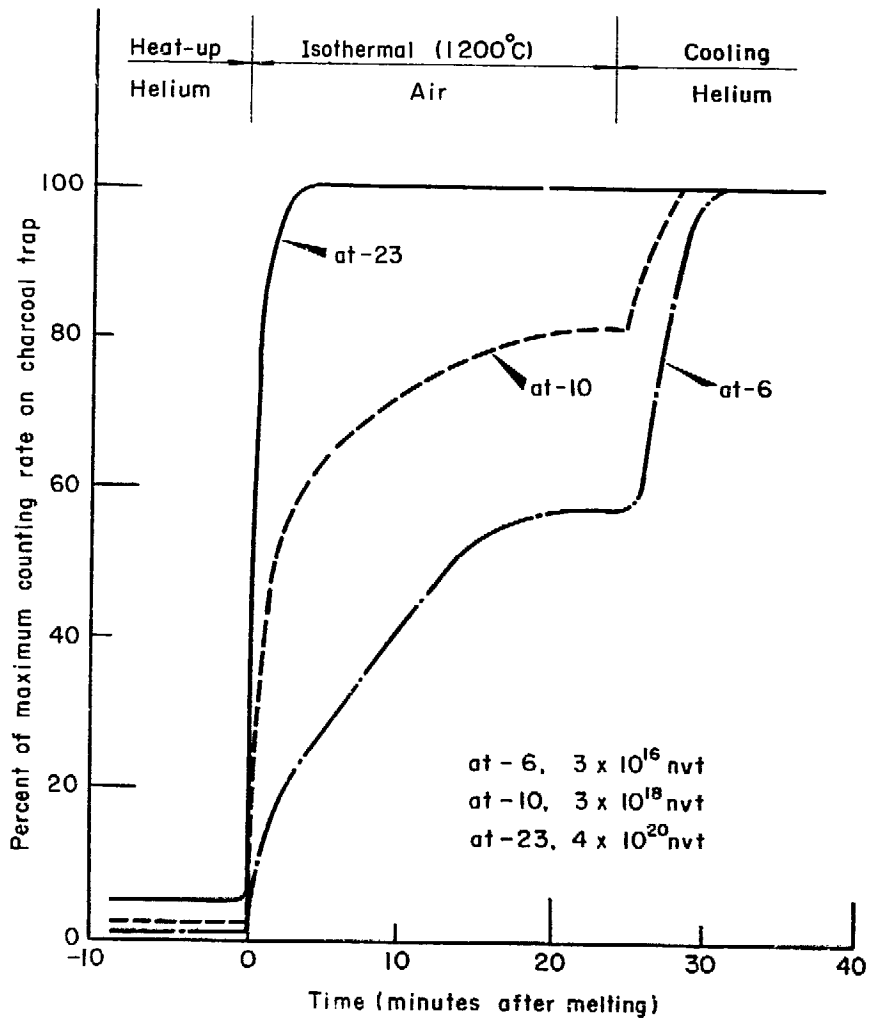


Fig. 23 Effect of burnup on the Xe release rate¹⁹).

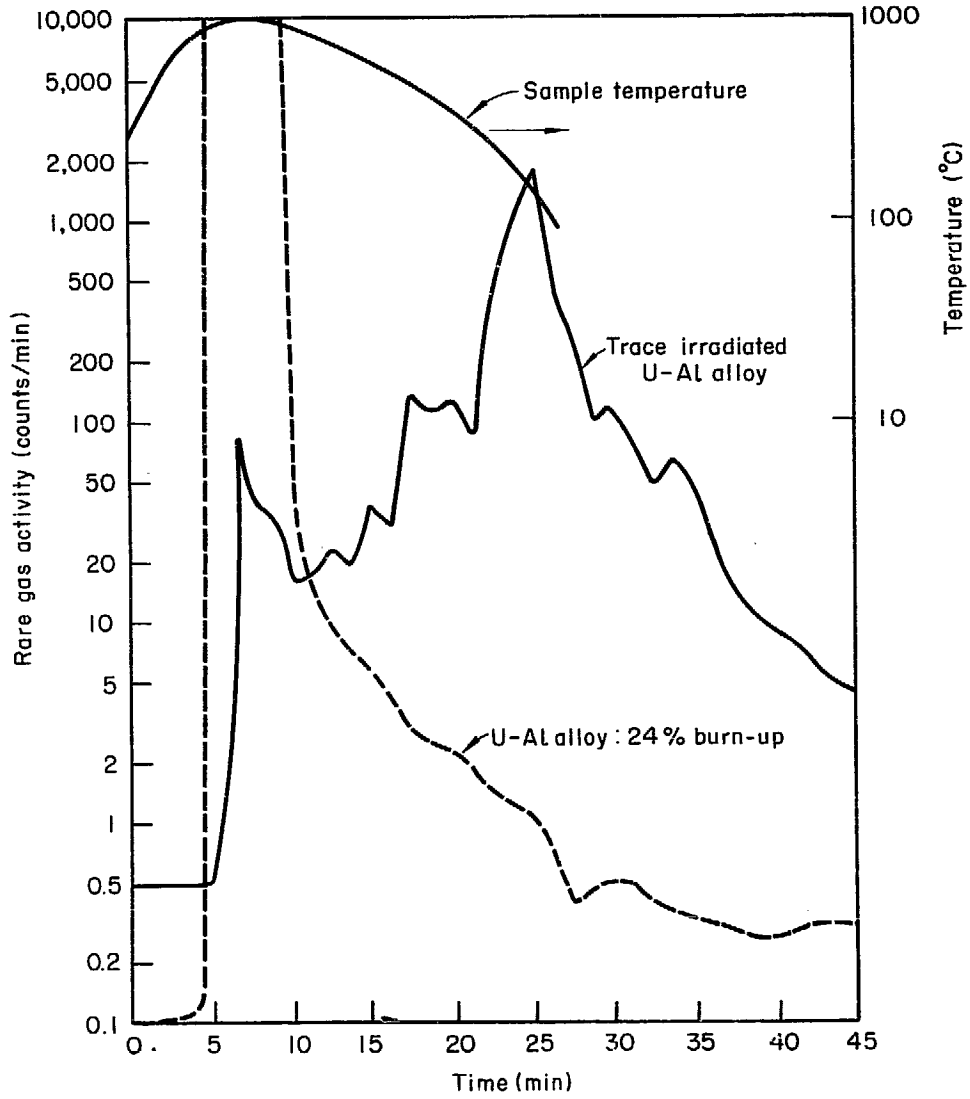


Fig. 24 Rate of rare-gas release from molten uranium-aluminum fuel as a function of burnup²⁸⁾.

Table 10 Fission products release at high temperatures²⁹⁾

Fission product Element	Per cent released from specimen		
	10 ¹⁴ nvt	10 ¹⁷ nvt	10 ²⁰ nvt
Iodine	70	80	90
Tellurium	60	60	50
Xenon	80	95	100
Cesium	30	50	55
Strontium	0.2	0.5	2
Ruthenium	0.5	0.5	0.5
Barium	0.2	0.4	2
Zirconium	0.05	0.05	0.05

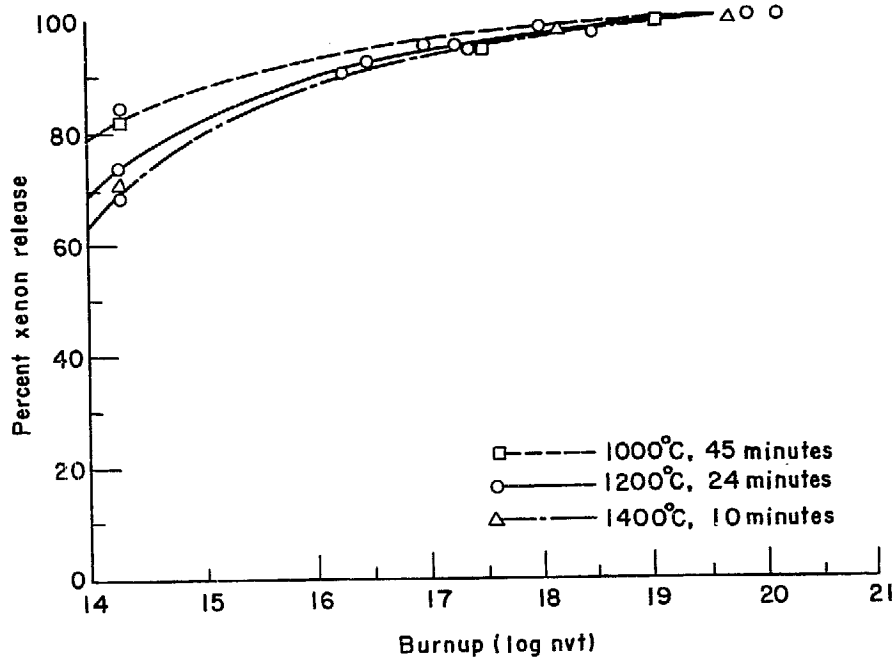


Fig. 25 Release of Xe as a function of burnup¹⁹⁾.

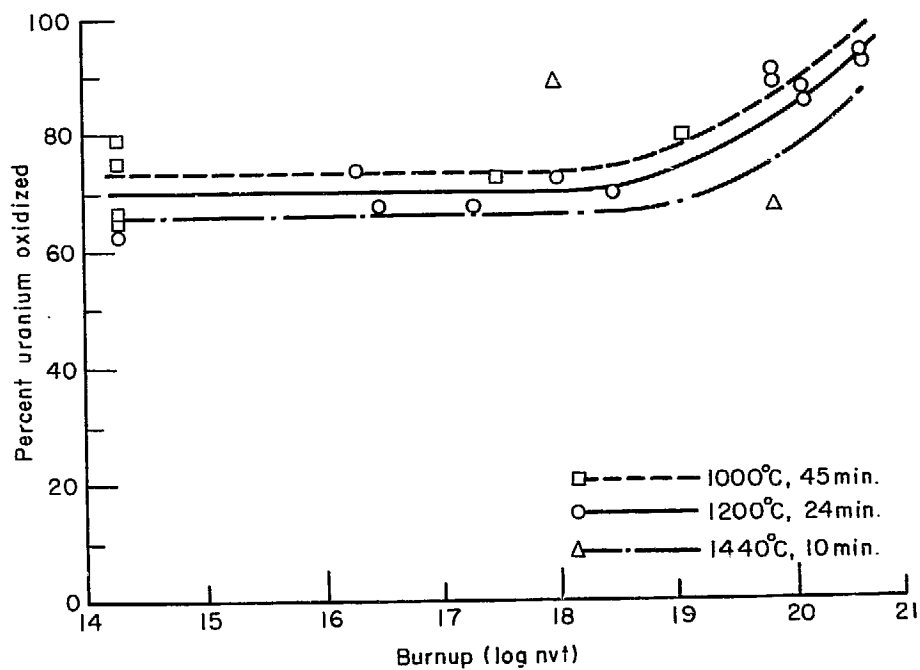


Fig. 26 Effect of burnup on percent of uranium oxidized¹⁹⁾

参 考 文 献

- 1) G.T. Murray, G. Pincus : NYO-9000
- 2) A.D. LeClaire, A.H. Rowe : AERE-M/R-1417
- 3) J.M. Tobin : Acta Met., 5, 398 (1957)
- 4) J.M. Tobin : Acta Met., 7, 701 (1959)
- 5) D.E. Rimmer, A.H. Cottrell : Phil. Mag., 2, 1345 (1957)
- 6) R.E. Hoffman, D. Turnbull : J. Appl. Phys., 22, 634 (1951)
- 7) K.E. Zimen, L. Dohl : Z. Naturforsch., 12a, 167 (1957)
- 8) J.W. Savage : NAA-SR-6761
- 9) G.C. Curtis : A/conf. 15/P/81 Sect. 4.1
- 10) N.R. Chellev, R.K. Steunenlerg : Nucl. Sci. Eng., 14, 1 (1962)
- 11) J.F. Walker : IGR-TN-W-1046
- 12) G.W. Greenwood, M.V. Speight : J. Nucl. Mat., 10, 140 (1963)
- 13) D.L. Gray : HW-62639
- 14) F.H. Spedding et al. : MUC-NS-3067
- 15) K.E. Zimen, P. Schmeling : Z. Elektrochem., 58, 599 (1954)
- 16) J.C. Bates, C. Clark : FRDC/P-108
- 17) G.C. Curtis, J.B. Rich : IGR-R-W-191
- 18) D. Shaw, P. Hindmarch : IGR-TN-W-159
- 19) R.K. Hillard, D.L. Reid : HW-72321
- 20) M.B. Reynolds : KAPL-1315
- 21) K.T. Scott, J.H. Buddery : J. Nucl. Mat., 5, 94 (1962)
- 22) E.H. Taylor, M.A. Bredig : ORNL-2983
- 23) 長崎隆吉, 川崎 了 : 日本原子力学会昭和39年度春期年会
- 24) F.J. Stubbs, C.B. Webster : AERE-C/M-372
- 25) 長崎隆吉, 川崎 了 : 日本原子力学会昭和38年度春期年会
- 26) M.B. Reynolds : Nucl. Sci. Eng., 1, 374 (1956)
- 27) G.E. Creek, W.J. Martin, G.W. Parker : ORNL-2616
- 28) F.R. Bruce, et al. : ORNL-3483
- 29) R.N. Junkins, P.F. Ashbrook : HW-70050
- 30) J.H. Buddery, K.T. Scott : J. Nucl. Mat., 5, 81 (1962)