

JAERI 4037

JAERI 4037

金属ウランのスウェーリング

1966 年 7 月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

金属ウランのスウェーリング

要旨

金属ウランのスウェーリングに影響する因子を今迄報告された論文から調べた。

金属ウランのスウェーリングの主な原因是 F.P. ガスの気泡の成長によるが、ときにはクラックの発生が主因になることもある。この F.P. ガスの気泡のガス圧は径が小さいときは表面張力に支配される。したがって、スウェーリングを抑えるのは気泡を細かく分散させるのが有効である。

現在、気泡の成長の機構には 2 つの説が提案されている。第 1 の考えはマトリックスの原子が気泡の壁を表面拡散で動き、その結果気泡が動き、他の気泡と衝突合体するという機構であり、第 2 は小さな気泡中の F.P. ガス原子がマトリックス中に再溶解し、拡散して大きな気泡に析出するという機構である。今迄の実験結果からは、融点近くの高温では上述の両機構が共に働き、これより低温では第 1 の機構のみが有効であるように思われる。そして結晶粒界の移動が気泡の移動速度に大きな影響を与えるので、再結晶などによる粒界の移動がスウェーリングに大きな影響を与える。

1966 年 4 月

日本原子力研究所 東海研究所

金属研究室 長崎 隆吉
ホットラボ管理室 川崎 了

Swelling of Metallic Uranium

Summary

The various phenomena which contribute to the swelling of uranium metal have been investigated with the reports so far published.

The swelling of uranium metal is caused mainly by coalescence of fission gas bubbles, and sometimes by crack formation. When the gas bubble is small, the pressure of this gas bubble depends on the surface tension of the matrix.

In consequence, the swelling can be suppressed by dispersing bubbles formed to prevent them from the coalescence.

Two different mechanisms are proposed at present for the growth of bubbles. One is the view that bubbles migrate by surface diffusion of the matrix atoms and coalesce with one another, and the other that inert gas atoms in small bubbles dissolve into the matrix and precipitate out in larger bubbles.

From the experimental results reported, it appears that at a high temperature near the melting point, these two mechanisms are both operative, and at temperatures below this only the former operates.

What gives the largest contribution to the swelling of uranium, is probably the migration of grain boundaries, which controls the migration of bubbles.

Various experiments which are involved in the swelling other than by irradiation of uranium, and the conditions for crack formation in irradiated uranium metals are also discussed.

Apr. 1966

RUKICHI NAGASAKI, SATORU KAWASAKI
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute

目 次

1. 緒 論.....	1
2. Swelling に関係した諸実験について	1
3. 気泡の移動.....	3
4. 燃料照射温度と swelling の関係.....	5
5. 気泡の nucleation site とその成長	7
6. Crack と cavity	11
7. あとがき.....	13

Contents

1. Introduction	1
2. Experiments related with swelling	1
3. Migration of bubbles.....	3
4. Relationship between swelling and irradiation temperature.....	5
5. Nucleation sites and growth of bubbles	7
6. Cracks and cavities	11
7. Postscript	13

1. 緒論

現在使用されている原子炉燃料は大別すると金属燃料と、酸化物を主とするセラミック燃料に分けられる。しかしその特性には一長一短があるため今なお両者の開発研究がおこなわれている。現在の燃料の改良で最も重要な問題点は金属、セラミックともに核分裂により生成される不活性ガスによって起されるものであり、金属においては不活性ガスによる燃料の swelling、セラミックにおいては燃料からの不活性ガスの放出となっている。

本稿では金属燃料の swelling の問題についてのみ述べる。

まず U 金属中の 1% の原子が核分裂すると

- (a) 固体状の核分裂生成物……2.3%
- (b) 気体状の核分裂生成物 (Kr, Xe)……0.7%

が生成する。このうち (a) に属するものは swelling にあまり影響をおよぼさないが、(b) の原子はそれぞれ単独で金属格子点にある場合でも空孔と結合する傾向があり、またこれが集まって気泡を作る場合はより多くの空孔を吸収するので、swelling を考えるうえで大きな問題になる。

金属 U が照射されて起こる swelling の原因としては

- (a) 固体状の核分裂生成物
- (b) Kr, Xe などのガス状の核分裂生成物でできた気泡
- (c) 中性子照射によって生じた内部応力によって発生した crack や cavity
- (d) 中性子照射によって起こる相変態による体積変化

このうち体積変化に大きな影響をおよぼすものは (b) と (c) であり、(a) は burnup の量によって定まった値をとり、(d) の影響はほかの 3 つに較べると非常に小

さい。

この報文では (b) および (c) の現象、とくに (b)を中心にして、今迄報告された実験結果から swelling におよぼす諸因子について述べることにする。

まず swelling にもっとも大きな影響を与える fission product gas (以下 F. P. ガスと記す) による気泡を数式であらわすと、平衡状態においては次式が成立する。

$$(p + \sigma + 2\gamma/r) V = m k T$$

ただし、 p ：外圧

σ ：物質の強さにもとづく圧力、主としてクリープ強さが用いられている。

γ ：試料の表面張力

r ：気泡の半径

T ：絶対温度

V ：単位体積中にある気泡の総体積

m ：単位体積中にある気泡に含まれるガスの総原子数

k ：Boltzman 定数

この式の左辺の V の値を小さくするためには () の中の値を大きくする必要がある。しかし p , σ はその性質上大幅な改善は望めず、 V すなわち swelling を小さくするには $2\gamma/r$ をどれほど大きくできるかが問題点になる。そして γ は物質によってほぼ定った値をとるから気泡を分散させてそれぞれの気泡を小さくすることがもっとも効果的である。実際多くの観測結果から $r < 1\mu$ では swelling の量は $2\gamma/r$ の大きさのみに左右されているようである。

このような見地からこの報文では気泡生成の核、気泡の移動、成長を中心に考察し、このほかに crack 発生の問題についても少しふれることにする。

2. Swelling に関する諸実験について

原子炉燃料の swelling は原子炉内で燃焼中における体積変化が問題になるのであるから、これを調べる方法としては原子炉内で実験をおこなうのがもっとも実際に近い結果がえられる。しかし、この方法は試料の温度制御、外圧調整など実験条件の制御が非常に困難であり、実験に多額の費用と人手がかかるので、種々の便宜的な方法が用いられている。またこれらの理由のほかに

swelling に影響を与える因子の 1 つだけを取り出して調べたい場合にも炉外試験が便利である。

swelling の現象を調べるために用いられる炉外試験の方法としては

(a) U およびその合金を低温で中性子照射し、照射後炉外で熱処理をおこなう

(b) U 以外の元素で中性子照射で不活性ガスを生ず

るような物質を含む金属を (a) と同様な方法で実験する。そしてこのような条件をみたす元素としては

- (i) 热中性子を照射する場合には ^6Li , ^{10}Be
- (ii) 高速中性子を照射する場合には ^{9}Be が用いられる。
- (c) 加速器（おもに cyclotron）で α 線を金属中に叩き込み、そのあとこれに热処理を加える。
- (d) glow 放電で金属中に不活性ガスを導入し、その後熱処理を加える。

また、まだ実験には用いられていないが、 ^{131}I を金属中に添加し、 $^{131}\text{I} \rightarrow ^{131}\text{Xe}$ の壊変を利用して金属中に不活性ガスを導入する方法も考えられている。

以上的方法は不活性ガスはいずれも U の核分裂でできた Xe, Kr と同様な挙動をするという考え方から用いられている方法であるが、Al-Li 合金の中性子照射でできた ^3H は不活性ガスではないのにもかかわらず、ある条件のもとでは U の照射でできた F.P. ガスと同様な挙動をすることが観察されている^[12]。Fig. 1 は照射後加工、熱処理した Al-Li 合金中の ^3H の分布の状態を示し、



Fig. 1 β -ray autoradiography of Al-2.8 w/o Li irradiated to about 1×10^{19} nvt, cold rolled, and annealed at 300°C for 1 hr (K. SHIRAIKI^[11])



Fig. 2 Cryotomographically sligned holes in specimen 18 A (high purity uranium) irradiated at 520°C to 0.03 at.% burnup (R. D. LEGGETT, et al.^[21])

Fig. 2 は純 U の照射によってできる気泡の分布の 1 例である。

以上述べたいくつかの方法は実験をかなり簡単にし、また swelling における因子を個々に調べるのには便利な方法であるが、U の炉内実験との共通点と相異点を充分調べたうえで実験結果を解釈する必要がある。

まず (a) の方法については炉内実験と同様な結果をえるという報告もあるが、そうでないという実験結果の方がが多い現状である。

前者の例としては T. K. BIERLEIN^[3] の結果があげられる。彼は U 金属の炉内での体積変化と照射後加熱の場合の変化を比較して、両者の体積変化に差がなかったと報告している。Fig. 3 に彼の実験結果を示す。

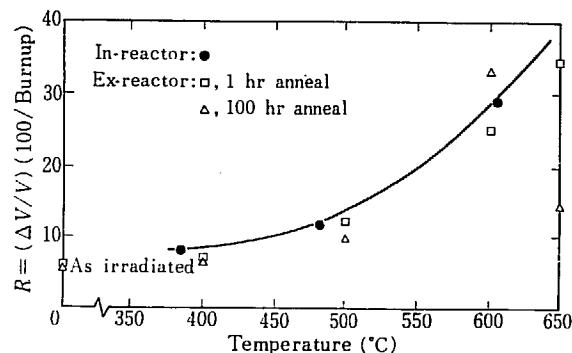


Fig. 3 Comparison of in-reactor and ex-reactor induced swelling (T. K. BIERLEIN et al.^[3])

低温照射後炉外加熱での体積変化と炉内実験のそれとを比較する場合、考えねばならない事項としては

(i) 低温から約 500°C 迄の照射で起こる U の照射成長（この場合巨視的な意味での成長が起こっていない場合でも問題になる）およびそれに付随する内部応力の発生

(ii) 照射によって生ずる欠陥（特に空孔）と気泡の成長との関係

(iii) 核分裂片が気泡またはその核と衝突した場合の気泡およびその核の安定性

このほかある大きさを持った試料では炉内照射中に試料表面と中心部に温度差が生じるのは避けられず、この点も試料を均一に加熱できる炉外加熱の場合と異なる。したがってこの場合は試料の場所による swelling の不均一ということを考えねばならないだろう。

うえにあげた 3 つの項目のうち (iii) については、まだ気泡まで発達せずに F.P. ガスが数個集った段階にあるものは核分裂片との衝突によって消滅することもあると考えられるが、気泡にまで成長したものは安定であり、このようなことは考えられない。

(ii) については気泡は空孔を吸収して平衡状態まで成長するので、熱平衡にある空孔の濃度が充分でない場合は、照射ができる空孔が気泡の成長速度を左右する。し

かし 600°C 以上になれば気泡の成長に充分なだけの熱平衡にある空孔ができているといわれているので、この温度以下の場合が問題になる。

結局照射成長と空孔の供給の問題から、炉内実験と照射後炉外加熱の swelling の様子の相異を考えねばならないのは、600°C 以下で 300°C 以上(この温度以下ではガス状の核分裂生成物による swelling は認められていない)の範囲となる。実際多くの U 金属の実験結果からも炉内実験での swelling では 400~550°C 照射の間に swelling の極大値があり、このような現象は照射後炉外加熱の場合は通常認められていなかつからも、この温度範囲での両者の swelling の挙動が問題になる。このような考え方から Fig. 3 の結果を検討すると、うえで問題となった温度範囲に測定点が 1 つしかない。他方炉内実験では試料の温度制御はかなり難かしく、そのため通常実験精度をあまり上げることは困難といわれているので、現在のところ正確な結論は下せないが、300~600°C の間では炉内実験と照射後炉外加熱実験の swelling の挙動が異なると考えた方が妥当であるように思われる。

(b) の方法としては Al-Li 合金、Be 金属の中性子照射実験が数多く報告されている。このほか少数であるが B を含む金属の照射実験も報告されている。これらの実験のうち Be および B を含む金属の場合は、U 燃料の swelling を考察する資料にもなるが、Be の場合は被覆材、B の場合は制御材の照射挙動調べるのが目的の場合が多い。

Li, Be, B の核分裂ではいずれも He を生じ、He は Kr, Xe と同じく周期律表の 8 族の元素であり、また金属中の Permeability も認められていない。したがって金属中の He は Kr, Xe と同様な挙動をするであろうと推測されるが、つぎの事柄に注意しておかねばならない。すなわち He は 8 族であっても原子半径が Kr, Xe のそれよりかなり小さく、したがって金属格子中にに入るに必要なエネルギーもかなり小さい⁴⁾。このため気泡の成長が不活性ガスの金属中への再溶解によるような場合は(かなり高温ではこの機構は存在すると主張する人は相当いる)定量的には Kr, Xe とかなり異なった挙動をするであろう。また D. E. RIMMER⁴⁾ 計算によると、Kr, Xe 原子は Cu 金属中ではかならず置換型で存在するのに対して、He は空格子点がある場合にのみ置換型になるといわれている点も異なる。しかし再溶解の問題

については、R. S. BARNES⁵⁾ が Cu 薄膜中に cyclotron で He を叩き込み、これを熱処理して薄膜中にできた気泡を電子顕微鏡で観察し、800°C においては He 原子の再溶解(気泡が小さくなる)の現象は見られなかったと述べている。

このほかこの実験方法で問題になる点は、核分裂でできるガス原子のうちに He のほかに ³H が含まれていることである。この ³H の生成量は Be の照射の場合はごく少量であるが、Li の場合はかなりの割合の ³H が生成する。

(c) の方法も (b) の場合と同様に He 原子と Kr, Xe との大きさの差を考えねばならない。またこの方法での加速粒子による照射損傷は中性子および U の核分裂片による損傷と異なることが考えられ、これらの理由によって U およびその合金の中性子照射の場合とかなり異なった結果が得られる。たとえば A. BOLTOX⁶⁾ は種々の U 合金に cyclotron で α の粒子を叩き込み、R. S. BARNES⁷⁾ の中性子照射の結果と比較して、耐スエーリング性に共通の傾向がないことを報告している。TABLE 1 にその結果を示す。

TABLE 1 Swelling behavior of fissionable material in order of decreasing swelling resistance
(A. BOLTOX, A. R. LUMBERT⁶⁾)

Cyclotron Irradiation	Neutron Irradiation ⁷⁾
U-10 w/o Mo	Th-11 w/o U
U-2. 75 w/o Mo	U-10 w/o Mo
U-2 w/o Zr	U arc melted (British results)
U ingot (rolled, annealed, arc melted)	U cast and beta treated
U high purity	U-1. 5 w/o Mo
U-1 and 2 w/o C (arc melted)	U-1. 6 w/o Zr cast (high Bu rate)
U-1. 6 w/o Mo	U rolled and beta treated
U dingot (rolled or annealed)	U-1. 2 w/o Mo powder compacts
U ₃ Si (cast or epsilonized)	U ₃ Si
Th (very impure)	U-2 w/o Zr cast (low BU rate) U powder compacts U-9-12 w/o Nb

(d) の glow 放電によるガス導入の方法は拡散定数測定の場合にも疑問点が残されており、実験結果も少ないので⁸⁾、ここでは取り上げないことにする。

3. 気泡の移動

U 燃料の swelling は前述のごとく主に気泡の大きさにより左右され、気泡は F.P. ガス原子や空孔を吸収す

ると同時に、ほかの気泡と合体して成長する。このうち F.P. ガスの供給源としてはつぎのものがあげられる。

- (a) Uの核分裂片
- (b) 気泡中の F.P. ガス原子が核分裂片と衝突し、気泡外へ叩き出され、金属中に再溶解したもの
- (c) 気泡中の F.P. ガスが熱力学的に金属中に再溶解したもの

このうち (b) の現象が起る確率は非常に少なく、例えば 0.4% burnup で 4% swelling を起した試料の場合は、1 個の F.P. ガス原子を金属中に溶解（衝突による叩き出しによって起る）させるのに 100 回以上の核分裂が必要である⁹⁾。

また (c) の機構が起こる可能性は高温においてはかならずしも否定されるものではないが、ガス状の不活性ガス原子が金属格子中に入るには非常に大きなエネルギーが必要になることや¹⁰⁾、金属に対して透過性がないこと¹⁰⁾などを考え併せて、高温においても重要な機構になるとは考え難い。

結局 F.P. ガス原子の主要な供給源は U の核分裂になるが、この供給量や供給速度は中性子照射量や中性子束によって決まり、したがって、一定の照射条件下での swelling を左右するものは気泡の移動速度になる。

現在気泡の移動機構として考えられているものには

- (a) 気泡表面にある matrix 原子の表面拡散。この表面拡散を細分すると

- (i) 不規則な Brown 運動
- (ii) 移動している結晶粒界や転位線に引っかかってこの移動方向に引張られていくもの
- (iii) 温度勾配によって生じた駆動力で動くもの
- (iv) 応力の勾配によって生じた駆動力で動くもの
- (b) 温度勾配のある試料中で、気泡の一方の壁（高溫側）で蒸発し、反対側（低温側）の壁で凝固する。

上にあげた 5 つの気泡移動の様式のうち (a) の (i) は全く不規則な運動をするが、ほかの 4 つは駆動力により一方向に動く。

これらの機構による気泡の移動速度は多くの人により計算式が求められている。ただしそれらを構成する因子のいくつかはまだ実測されていない。

まず (a) の (i) については G. W. GREENWOOD¹¹⁾ がつきのような気泡の拡散定数 D_b を算出している。

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

ただし、 ν_D : Debye の振動数

f : エントロピー因子

a : 原子間距離

na : 気泡の直径

Q_s : matrix 原子の表面拡散の活性エネルギー

このようにブラウン運動による気泡の拡散定数は気泡の直径の 4 乗に逆比例し、気泡が非常に小さいときは swelling を左右するものと考えられるが、ある程度以上に大きくなってしまえばほとんど影響しない。またこの

ような移動の場合、最初の位置と時間 t だけ過ぎたときの位置との距離は \sqrt{t} に比例するから、時間がたつにつれてこの効果は低くなる。この 2 つの事情から (a) の (i) の効果は気泡発生の初期だけに効いてくる機構であろう。

(a) の (ii) の場合は気泡外部からの影響が全然ない場合であるが、気泡の移動に外力が働く (a) の (ii) (iii) (iv) の場合の移動速度を R. S. BARNES¹²⁾ が計算している。すなわち外力 (F) が気泡に働くとき、気泡の移動速度 (v) は

$$v = \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{D_s}{kT} \left(\frac{a_0}{r} \right)^4 \cdot F$$

ただし、 D_s : matrix 原子の表面拡散の拡散定数

a_0 : matrix 原子の原子間距離

r : 気泡の半径

この駆動力 F は上記の各場合にそれぞれつぎのように表わされる¹³⁾。

移動している結晶粒界の場合

$$F = \pi r \gamma_{gb} \sin 2\theta$$

ただし、 γ_{gb} : 結晶粒界の張力

2θ : 障害物として存在する気泡によって曲げられた結晶粒界面の間の角

運動している転位線の場合

$$F = \mu b^2 \cos \theta$$

ただし、 μ : 剪断係数

b : Burger's ベクトル

温度勾配 (dT/dX) により生ずる駆動力の場合

$$F = \frac{4\pi}{\Omega} r^3 k \frac{dT}{dX}$$

ただし、 Ω : 原子容

応力の勾配 ($d\sigma/dX$) によって生ずる駆動力の場合

$$F = 8\pi r^3 \frac{d\sigma}{dX}$$

また温度勾配のあるところで気泡の一方の壁から matrix 原子が蒸発し他方の壁に凝固する場合の気泡の移動速度 vV_b を M. V. SPEIGHT¹⁴⁾ が計算してつぎの式を出している。

$$vV_b = \left(\frac{r}{6\pi 8\gamma} \right) \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{p_0 \Omega}{kT} \right) \left(\frac{l}{T} \right) \cdot \frac{dT}{dX} \exp\left(-\frac{l}{kT}\right)$$

ただし、 γ : matrix 原子の表面張力

σ : matrix 原子の直径

m : matrix 原子の質量

p_0 : 定数

Ω : matrix 原子の原子容

l : matrix 原子の蒸発潜熱

以上にあげた駆動力のうち、温度勾配によって生ずる (a) の (iii) および (b) の効果は金属燃料の熱伝導度がかなり良いためあまり大きな温度勾配ができるとは考

えられず、そのため気泡移動におよぼすこれらの効果は小さいと考えられるが、もしこれらの効果で気泡の移動があるとすればその速度は (a) の (iii) の場合は $1/r$ に比例し、(b) の場合は r に比例するので、気泡が小さい間は (a) の (iii) の機構が主になり、ある大きさ以上

になると (b) の機構が主要なものになるであろう。結局金属燃料中の気泡の移動は主に (a) の (ii) (iv) の駆動力でおこり、実験結果からは結晶粒界の移動が気泡の移動に大きな影響を持っていることが報告されている。

4. 燃料照射温度と swelling の関係

U およびその合金の swelling の挙動は 2 種類に大別される。

第 1 は純 U および微量の添加物、不純物を含む α 相金属の場合で、燃料照射温度と体積変化の関係は Fig. 4 のように約 400~600°C の間に 1 つの極大がある。このような実験結果は最近いくつか報告されている^{15) 16)}。しかしこの温度での体積変化は金属の組織に敏感な現象であり、したがってその値も定量的には実験条件によってかなり異なってくる。またこのような高温照射実験は原子炉の出力変動のため、照射温度を一定に保つことが難かしく、初期のこの種の実験では Fig. 4 のような極大は報告されていない。しかし そのような場合でも 400~600°C の間に測定値のばらつきがしばしば見られている。

一方、同様な組成の α 相の U 金属でも、低温照射のち加熱したものは上記の温度での異常な体積変化は見

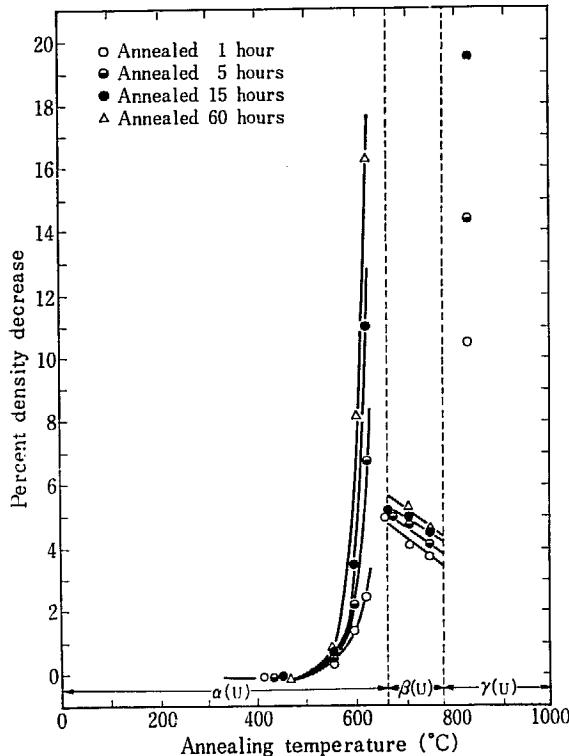


Fig. 5 Effect of annealing temperature on the swelling of uranium irradiated between 0.24 and 0.30 % burnup (B. A. LOOMIS D. W. PRACTIT⁽¹⁷⁾)

られない¹⁷⁾。Fig. 5 は照射後加熱による体積変化の 1 例である。

第 2 は結晶に異方性のない γ 相合金、例えば U-10 w/o Mo 合金の急冷試料の場合で、特に高い burnup の場

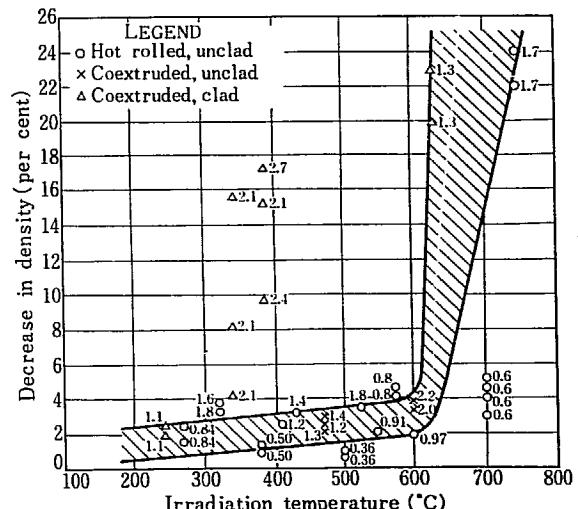


Fig. 6 Change in density as a function of irradiation temperature and burn-up

Note : Curves drawn from data obtained at less than 2.0 total at. % burn-up; all values are total burn-up (A. E. S. GREEN⁽⁴⁰⁾)

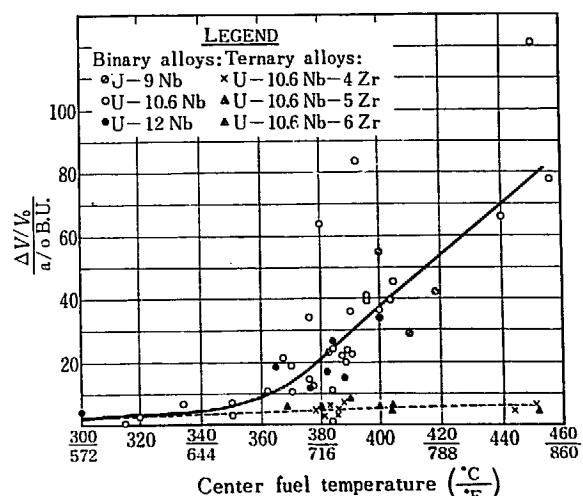


Fig. 7 Swelling of U-Nb and U-Nb-Zr alloys (D. E. THOMAS et al.⁽⁴¹⁾)

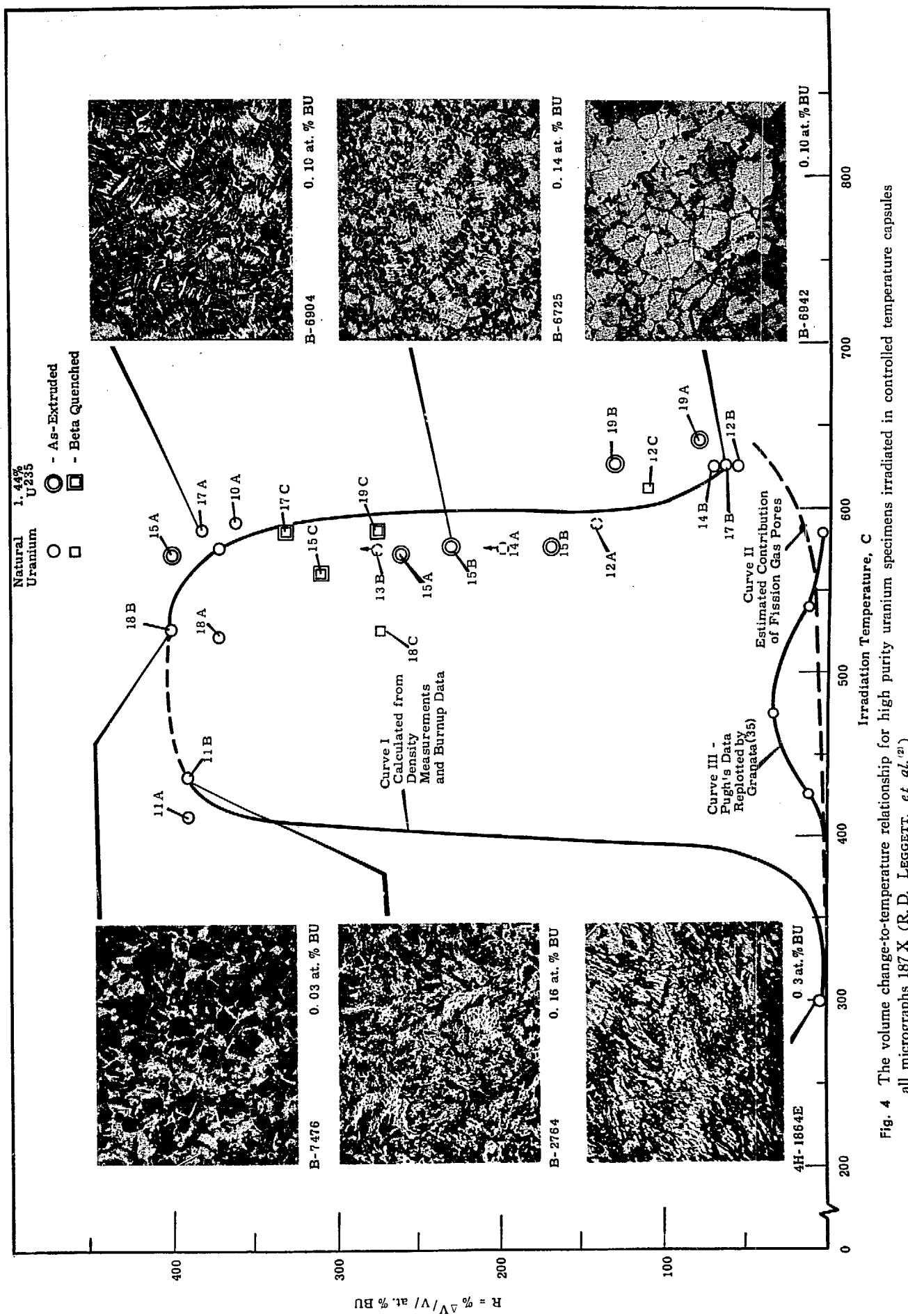


Fig. 4 The volume change-to-temperature relationship for high purity uranium specimens irradiated in controlled temperature capsules all micrographs 187 X (R. D. LEGGETT, et al.⁽²⁾)

合以外は Fig. 6 のような swelling をする。もっともこのような挙動をするには照射中に相変態を起さないという条件が必要で（この組成で γ 相が安定なのは約 600°C 以上である）、ある程度より低い中性子束の照射条件のもとでは最初は γ 相であっても照射中に $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ の相変態が起こり、この場合はかなり異なった挙動する¹⁸⁾。同様な理由で U-Nb 合金も Fig. 7 に示すように 360~400°C での照射では swelling の値はかなりばらついてくる。しかしこの場合も低温照射後の加熱では、共析温

度(635°C)迄は swelling が少なく、炉内実験の場合と異なった挙動をする。

以上述べたように金属燃料の swelling の様子は α 相の場合と γ 相の場合に大別されるが、燃料の製造履歴、微量含有元素の影響、照射条件などによって同一の結晶構造の場合でも定量的にはかなり異なり、また現在までのところこれらの因子の影響については完全には解明されていない。これら swelling における因子を冶金学的な立場から以下の章で述べていくことにする。

5. 気泡の nucleation site とその成長

緒論で述べたように、金属燃料の swelling の主な原因は F.P. ガスによってできた気泡と、crack の発生である。そしてこのうちでも F.P. ガスによる気泡の影響がとくに著しい。しかし U の核分裂生成物の中には約 10% の不活性ガスがかならず含まれ、これによる気泡の生成は避けることができず、swelling を防ぐにはいかにしてこの気泡の成長を抑えるかに左右される。

気泡の体積膨張を抑える力としては表面張力、外圧、matrix の強さが考えられ、最初の項目は気泡が小さいとき（直径 1μ 以下）に効果があり、後の 2 つの因子は気泡がかなり成長してから効いてくる（表面張力の効果が小さくなるため）。またこの 2 つの因子はその性質上あまり改善することができず、swelling を防ぐには表面張力の効果によらねばならない。表面張力で気泡を圧縮する力は気泡の半径が r である球形のときは* $2\gamma/r$ であり、この値を大きくして swelling を抑えるためには気泡を細かく分散させなければならない。Fig. 8 は気泡の大きさとその中に含まれる F.P. ガス、空孔の量との関係を示している。

気泡を細かく分散させるためには

(a) 気泡の nucleation site を数多く、そして一様に分布するように作っておくこと

(b) できた気泡が集って成長するのを防ぐことの 2 つに注意しなければならない。

まず気泡の nucleation site についてはつきのものが考えられている。

- (i) 細晶粒界、亜結晶粒界、双晶の境界
- (ii) 転位線
- (iii) F.P. ガス原子が衝突して作った cluster
- (iv) Inclusion または細かい第 2 相
- (v) Fission spike が作った欠陥またはそれが集合した 2 次的な欠陥

* 不活性ガスによってできた気泡は非常に小さいときは球形であるよりむしろ多面体であるといわれている^{8) 19) 20)}。

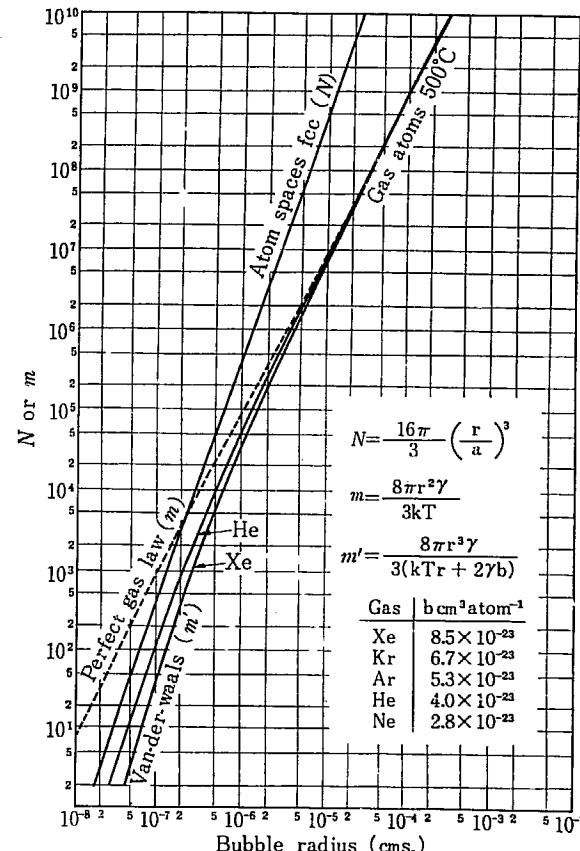


Fig. 8 Graph of the number of gas atoms (m and m') and vacant lattice sites (N) contained within a bubble as a function of radius for perfect and van der waals gases.
(R. S. BARNES, R. S. NELSON⁽¹³⁾)

U 薄膜の電子顕微鏡観察によると、焼鈍状態での U 中の転位密度は $10^9 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ であり、この転位密度は U を約 600°C で 0.1% burnup した場合に見られる気泡の間隔約 0.5μ と同程度である²¹⁾。これは不活性ガスの気泡は転位線上に多く見られるという金属薄膜の電子顕微鏡直接観察の結果^{22) 23)}とよく一致している。

しかし同じ直接観察でも、金属中の不活性ガスの気泡

はまず結晶粒界に現られ、ついで転位線上、最後に matrix 内に均一に形成されるというように、nucleation site に優先順位があるという報告もある^{24) 25) 5)}。

つぎに気泡の nucleation site と細かい析出物または不純物との関係について考えてみると、熱処理により析出物を細かく分散させた adjusted U* の方が純 U よりも照射ができる気泡が小さいといわれている²⁶⁾。しかし adjusted U の電子顕微鏡観察の結果からは、気泡と析出物は常に結合しているとは限らなかった⁹⁾。

結局 nucleation site としては、金属 U ではもっとも条件の悪い焼鈍した純 U でも 0.5μ 間隔程度の気泡の核の密度があり、F. P. ガスによる気泡がこの程度に分散していれば U の swelling に大きな影響をおよぼさないので、これ以上に nucleation site を作るのは耐 swelling 性を改良するのに全然効果がないわけではないが、実用上これ以上作るのは不必要であり、問題はこのできた気泡の成長をいかにして止めるかにしばられてくる。

気泡の成長について数年前迄かなり有力と考えられていた機構は、気泡中の F. P. ガスの再溶解説、すなわち熱力学的に不安定な小さな気泡に含まれているガス原子が matrix 中に再溶解して、より安定な大きな気泡に析出するという考え方である^{27) 28)}。この機構に必要な反応の活性化エネルギーは、(matrix 中の拡散の活性化エネルギー) + (気体状の原子が matrix 中へ溶解するエネルギー) になる。このうち後者のエネルギーはかなり大きいと考えられるので、橋口氏ら²⁸⁾は転位線を通って拡散を考え同時に thermal cycle によって swelling が加速される現象もこれで説明しようとした。現在でも再溶解説は依然としてかなりの支持者があり、G. L. REYNOLDS²⁹⁾は C, Al, Fe を微量含む U 金属を使って 800°C 以上の swelling を調べた結果、 γ 相領域では気泡の成長の活性化エネルギーは 3.7 eV あり (この値は U 原子の表面拡散の活性化エネルギーよりかなり大きい)、このことから γ 相領域では気泡の成長は再溶解機構が主であろうと報告している。

また Y. ADDA²⁴⁾ は中性子照射した Al-Li 薄膜の電子顕微鏡観察結果から気泡の再溶解説を支持し、このほかにも再溶解説を支持する現象として、純 U と U-1% Mo 合金の swelling の様子とそれとの Xe の拡散定数を比較して、swelling の大きい純 U は Xe の拡散定数もまた大きいことを示している**、しかし U 金属およびその合金中の Xe の拡散定数を正確に測定することは困難で

* adjusted U とは 400~1200 p. p. m. Al, 300 p. p. m. Fe, 600 p. p. m. C を含む U 金属を β 烧入したのち α 烧鈍して細かい析出物を一様に分布させたもの

** 再溶解により気泡成長の過程は、①ガス原子の matrix 中への溶解、②ガス原子の matrix 中の拡散、③他の気泡上へ析出が必要で②の過程がこの機構を律速する場合は F. P. ガスの拡散速度が swelling の速度を左右する。

この拡散定数の測定値には少し問題がある。この測定の問題点については筆者らが別の報文³⁰⁾で解説している。

不活性ガス原子の再溶解説に対して近年有力になった説は、気泡が移動しほかの気泡と衝突合体して大きくなるという機構説で、これについては R. S. BARNES⁵⁾ が α 粒子を cyclotron で叩き込んだ Cu 薄膜を電子顕微鏡中で加熱しながら、He 気泡が移動しほかの気泡と衝突合体する過程を直接観察している。彼の実験によると半径がそれぞれ r_1, r_2 の 2 つの気泡が合体して半径 r の気泡になるとき、 r_1, r_2 と r の関係は

$$r^2 = r_1^2 + r_2^2$$

が成立し、これは気泡の圧力が表面張力のみに支配され

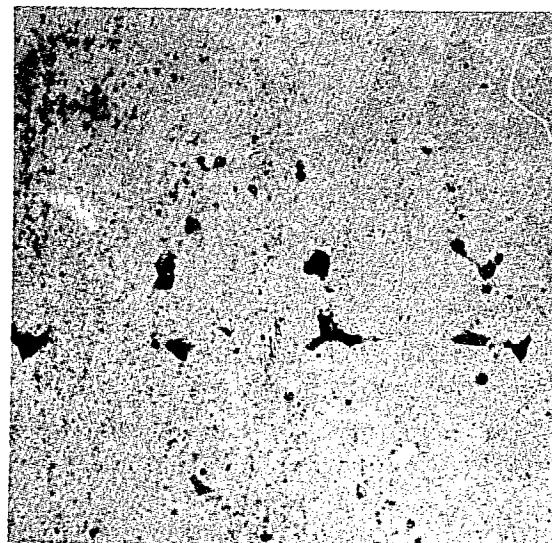


Fig. 9 Photomicrograph of a mechanically polished Al-3 wt % Li-3 wt % Mg sample irradiated to 6 GVR and annealed for 250 hours at 400°C 500× (A. BOLTAX⁽²⁵⁾)

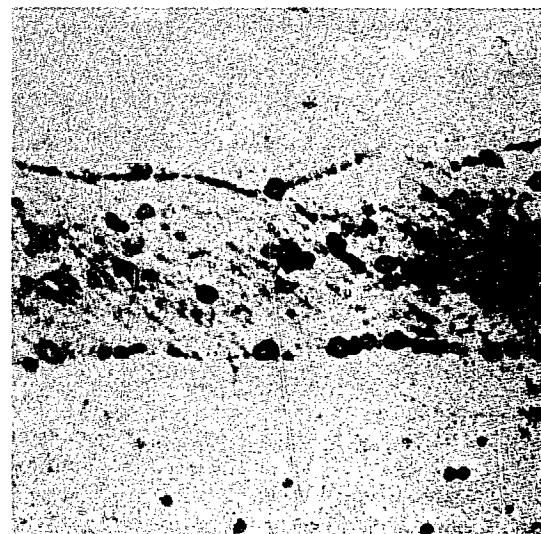


Fig. 10 Photomicrograph of an etched Al-3 wt % Li-3 wt% Mg sample irradiated to 25 GVR, cold worked, and then annealed for 50 hours at 400°C. 500× (A. BOLTAX⁽²⁵⁾)

ていることを示している。また彼は顕微鏡観察中に小さくなつた気泡がなかつたことから、不活性ガスの再溶解は認められなかつたと述べている。

再溶解説を否定する現象としては、このほかに金属に対して不活性ガスの透過性がない¹⁰⁾ことがあげられる。もっともこの場合の測定条件は不活性ガスの圧力が気泡の圧力とかなり異なるので、この結果をUの場合にそのままあてはめることは不可能であるが、かなり有力な再溶解説否定の根拠となるであろう。

また D. E. RIMMER⁴⁾ は不活性ガス原子が Cu 金属中に存在するための歪エネルギーを計算しており、このエネ

ルギーが Kr, Xe の場合はかなり大きいことから、これらの原子がガスとして存在している状態から金属結晶中に溶解するのはかなり困難であると考えられる。

このほかガス原子の再溶解機構の場合は、swelling の速度を左右するものとして金属中への不活性ガスの溶解度が問題になる。なぜならばガス原子の移動量はその拡散速度と金属中に溶解しているガス量との積になるからである。現在迄のところ U そのほかの固体金属中の不活性ガスの溶解度を定量的に測定したものはないが、金属融液中の溶解度から外挿した融点直下の固体中への溶解度は $10^{-18} \sim 10^{-19}$ と推定される⁹⁾ので、この程度の溶解

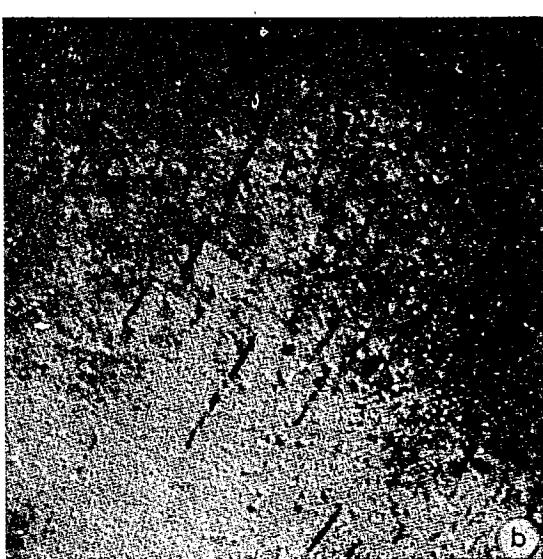


Fig. 11 Electron photomicrographs of shadowed negative replicas (a) at 5200 \times showing pores on grain boundaries and (b) at 1600 \times showing pores in unrecrystallized areas in uranium irradiated to 0.30% burnup and annealed 30 minutes at 625°C (B. A. LOOMIS, D. W. PRACHT⁽¹⁷⁾)



Fig. 12 Optical photomicrograph (a) of negative replica at 500 \times showing pores in recrystallized areas and clear unrecrystallized areas, and electron photomicrograph (b) of shadowed negative replica at 5200 \times showing large pores on grain boundaries and small pores in unrecrystallized areas of uranium irradiated to 0.24% burnup and annealed 75 hours at 618°C (B. A. LOOMIS, D. W. PRACHT⁽¹⁷⁾)

度では swelling における再溶解機構の寄与は考え難い¹³⁾。しかし筆者は F.P. ガスを含む Al の融点直下での結晶粒界の移動と F.P. ガスの分布の関係を測定し、融点直下では気泡の再溶解と気泡の移動の両現象の存在を推定している³¹⁾。

移動する結晶粒界が気泡を動かし、その結果気泡が成長するという実験結果はいくつか報告されている^{17) 25) 32) 33)}。

A. BOLTA²⁵⁾ は Al-3 w/o Li-3 w/o Mg 合金に cyclotron で α 粒子を叩き込み、その後の熱処理と生成した He の気泡の大きさとの関係を調べたが、焼鈍前に冷間加工 (16%) をおこない焼鈍して再結晶させると、気泡は成長している。Fig. 9, Fig. 10 は冷間加工の影響を示した写真である。

B. A. LOOMIS¹⁷⁾ は β 焼入後 α 焼鈍した U を低温照

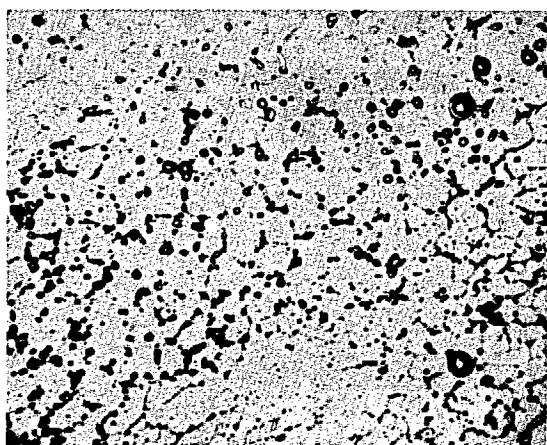


Fig. 13 Al-0.7 wt% Li alloy, irradiated in cold worked state and subsequently heated 68hr at 350°C $\times 350$. (G. T. MURRAY, H. KUZUA³⁴⁾)

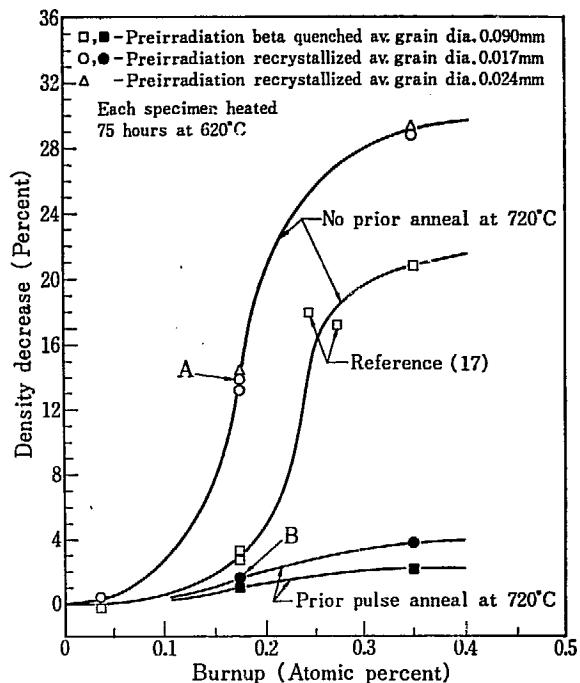


Fig. 14 Effect of preirradiation heat treatment and of a postirradiation pulse anneal at 720°C in the beta region on swelling of irradiated uranium at 620°C. (B. A. LOOMIS, S. B. GERBER)

射後加熱した結果、再結晶した部分は結晶粒界に大きな気泡が生成し、その再結晶した粒内の気泡の数は減っているが、再結晶していない部分では 0.1μ 以下の気泡が均一に分布していた。この実験では照射中に U の照射成長があり、そのため前述の実験の場合のような冷間加工は必要ではない。Fig. 11, Fig. 12 は再結晶と気泡の関係

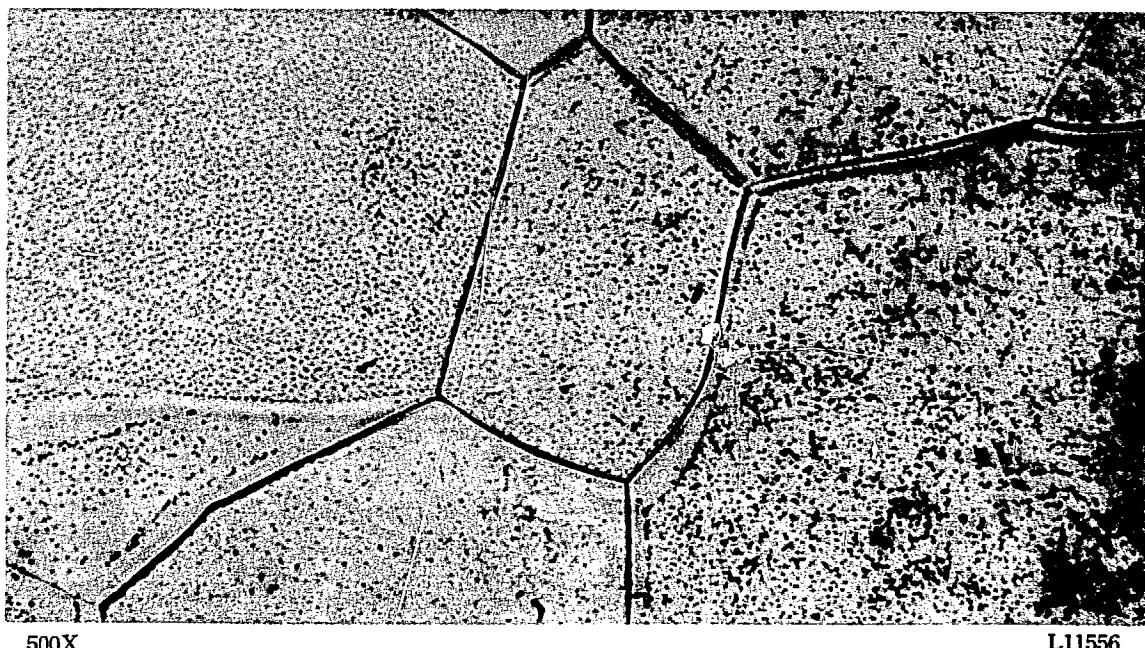


Fig. 15 Annealed 15 min at 1200°C after impregnation numerous bubbles are visible within grains. (A. A. BAUER⁴²⁾)

を示す。

G. T. MURRAY³⁴⁾ は Al-0.7% Li の焼鈍したものと冷間加工したものを照射し、その後加熱して観察したが、冷間加工した試料は 350°C 加熱で再結晶し、気泡は再結晶した結晶粒界に網目状に分布していた。Fig. 13 はその様子を示したものである。

また M. V. SPEIGHT³⁵⁾ は結晶粒界の移動速度と気泡の動きやすさを比較して、粒界移動が気泡を成長させる場合の条件を求めている。そして U の低温照射後 600°C で加熱した場合は再結晶と同時に気泡の成長もおこるが 450°C で照射した場合は気泡の再配列なしに粒界移動がおこるという実験事実をうまく説明している。

B. A. LOOMIS³³⁾ は U を低温照射後加熱し α 相領域で再結晶した試料では結晶粒界に大きな気泡が見られたと報告している。同時に彼等は照射後加熱で、 β 領域に急速に昇温し、その温度で短時間保持した後 α 相で加熱を続けた場合は swelling が少なく、また気泡も均一に分布していたと述べている。Fig. 14 は swelling における短時間 β 加熱の影響を示したものであり、この結果は M. V. SPEIGHT¹⁴⁾ の理論を裏付けるものと考えられる

が、この熱処理では $\alpha-\beta$ 変態が間にはさまれているため少し問題が残っているようである。

Fig. 15 は今迄述べてきた実験方法と少し異なり、Fe-20w/o Cr 合金と U の板を合せたものを照射して F.P. ガスを合金中に叩き込み、その合金を加照した場合の結晶粒界と気泡の分布の関係を示したものである。この写真からは再溶解説でも、粒界移動による気泡移動説でも説明はつけられないことはないが、粒界近くの気泡のない部分の範囲や、気泡の寸法のはらつきぐわい（再溶解の機構にしたがえば、結晶粒内の気泡の大きさはばらついてくるはずである）から考えると、気泡移動説の方がより妥当であると思われる。

以上述べた通り現在のところ再溶解説と気泡移動説に対する最終的な結論は出ておらず、気泡の大きさの変化に対する電子顕微鏡観察の結果でも互に全く逆の報告がみられ、決め手は結晶粒界の移動と気泡の大きさの変化を直接かつ連続的に観察するよりほかに仕方がないが、現在迄の実験結果からは気泡の移動説の方がより妥当であるように思われる。

6. Crack と cavity

金属 U の swelling に寄与するほかの大きな因子はガス圧によらない空隙、すなわち crack や cavity の発生である。このうちでも crack の影響は特に著しく、ある条件下（例えば Fig. 4）では気泡による効果を上まわることがある。そして α -U においてはこの crack の発生原因としてつぎの 3 つのが考えられる。

(a) radiation growth のため試料の内部（多結晶体の場合）に応力が発生する。このとき巨視的には寸法変化が起らなくてもよい。

(b) α -U 結晶の 3 軸方向の熱膨脹に差があるために、温度の変化により内部応力を生ずる。

(c) 中性子および核分裂片の照射により、材質が脆くなり、crack の発生が加速される。

これらのうち (a)(b) は立方晶の γ 相 U ではこのような応力が発生するとは考えられず、実験結果からも crack の発生は見られていない³⁶⁾。そして U の照射実験のうちでも 300°~500°C で照射した場合に観測されることが多い（一定温度で照射の場合）。しかし $\alpha-\beta$ 変態温度以上の熱処理でも crack の発生が見られることもあり、上記以外の原因で起こることもあるよう思れる。

350°C 以下の照射または照射後の熱処理で crack の発生があまり見られない理由は、この温度以下では結晶粒界の強度が大きく、照射で生じた応力で crack を生ず

るよりも塑性変形を起してしまうからであろう。

α -U の照射実験で crack の発生を観察している報告はいくつかある^{31 21 26 36)}。

S. F. PUGH³⁷⁾ は過去の AERE の実験結果をまとめて、 α 相での crack 発生の条件をあげている。

(a) 600°C 付近の一定温度で照射した場合には crack は発生しない。

(b) α 相領域でかなりの thermal cycle をすれば crack は発生する。とくに cycle の上限が 600°C 付近のときは発生が著しい。

(c) 立方晶の γ 相 U 合金では thermal cycle しても crack は発生しない。

(d) 200°~300°C で照射した場合には crack は発生しない。しかし照射後 thermal cycle させると発生する。

C. L. AUGERMAN³⁸⁾ は β 烧入した U を照射して、このうち 350°~500°C で照射した場合に cavity ができるているのを観測した。そして彼の見た cavity の面は典型的な破断面の様相を呈しており、その発生場所は結晶粒界や角張った inclusion の処に発生していたと述べている。彼は cavity 発生の原因として粒界になりと双晶の交叉をあげている。

D. L. LEGGETT²²⁾ も高純度 U を使って 400°~500°C で

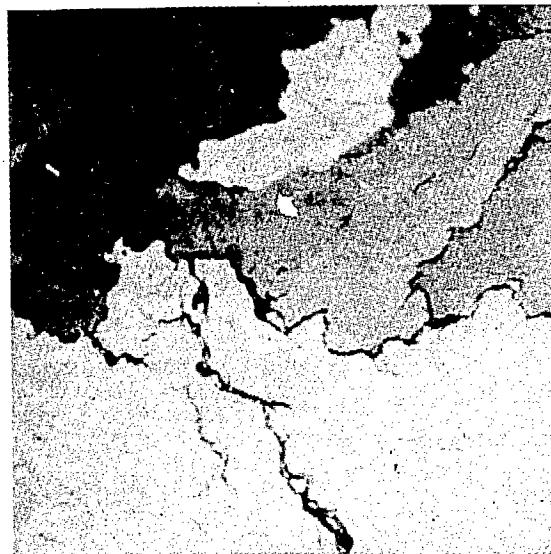


Fig. 16 Optical photomicrograph with polarized light at 100 \times showing cracks in uranium irradiated to 0.30 % burnup and annealed 30 minutes at 731°C (B. A. Loomis, D. W. Pracht^[17])

照射したとき結晶粒界に crack が発生したと報告している。この実験に使用した試料は 1mm の厚さの板なのでこの場合は巨視的な内部応力によって crack が発生したとは考えられず、隣合った結晶粒の間に生じた応力によるものと考えられる。また彼は F. P. ガスでできた気泡による体積変化も測定し、600°C 以下の照射による swelling はほとんどが発生した crack によるものであるといっている。Fig. 4 は彼の測定結果である。

以上あげた実験結果を総合すると、 α 領域での crack 発生の条件は

(a) 一定温度で照射する場合は radiation growth

を起こすような温度であること（ただし試料を巨視的に見た場合には growth していなくてもよい）。すなわち結晶粒相互の間に応力が生ずるような条件であること。

(b) radiation growth が考えられないような場合、すなわち 550°C 以上で照射した場合かまたは低温照射後加熱の場合には thermal cycle で結晶粒相互の間に応力が生ずるような条件であること。

(c) (a) または (b) の場合であって、そのときの温度が U の回復または再結晶度にあること。すなわち結晶粒相互の結合力が弱くなっていること。

そして crack による体積変化は条件によってはかなり大きくなるから、この影響は無視できない。

以上は α 領域での crack 発生について述べたが、crack はこのほかに β 相、 γ 相で加熱した試料にも見られることが報告されている^{[17] [37] [38] [39]}。

M. ENGLANDER^[37] は β 焼入した U を照射した結果、照射中に試料の一部が α - β 変態温度を越え、この部分で inclusion があるところに crack ができているのが見られたと述べている。

また R. S. BARNES^[39] は U の鋳造材を 300°C で照射後 β 領域で加熱すると、細かい crack が数多く発生し、ときに結晶粒界に発生が著しいという結果をえている。またこの場合も crack の発生部に inclusion の存在が観測されている。

B. A. LOOMIS^[17] は β 焼入、 α 焼鈍した U を 275°C で照射し、その試料を種々の温度で加熱した結果、 β 領域および γ 領域で加熱した試料で結晶粒界に crack が発生しているのを見た。そしてこの実験では γ 相よりも β 相に加熱した場合の方が crack が多く発生する。Fig. 16 は β 相加熱による crack 発生の例である。また γ 相加

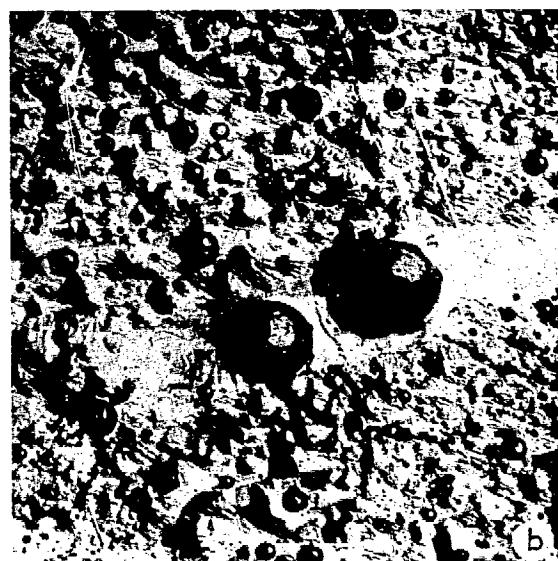
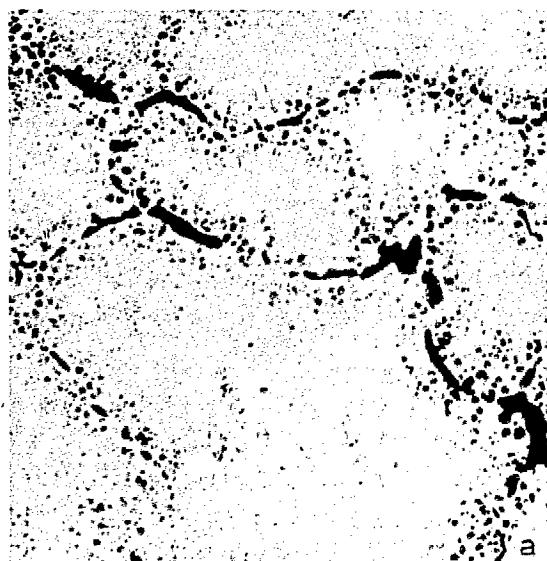


Fig. 17 Optical photomicrograph (a) at 100 \times showing large pores along grain boundaries in the gamma phase and electron photomicrograph (b) of shadowed negative replica at 5200 \times showing largest pores on grain boundary and smaller pores within the grains in uranium irradiated to 0.24% burnup and annealed 16 hours at 822°C (B. A. Loomis, D. W. Pracht^[17])

熱の場合は crack も見られるが、気泡が連結してできたと思われる角のない空隙の方が多い。Fig. 17 はその一例である。

結局変態点以上での加熱の場合には、 γ 領域よりも β 領域に加熱の場合に crack がよく見られているが（ただし、 β 相領域でも見られないという報告の方が多い）、crack の観察はいずれも室温でおこなっているので、 β

相加熱中に発生したものか、 α - β 変態のときに発生したものかは不明である。ただ β 相加熱での crack 発生場所は inclusion と接続しているとの報告が多いので inclusion の存在が関係していると云い得るだろう。

このように β 相、 γ 相での crack 発生の問題はまだ不明な点が多く、詳細は今後の研究にまたねばならない。

7. あとがき

本報文では金属 U の swelling の主な原因である気泡の成長と crack の発生の機構について考察し、この考えを今迄報告されている実験結果と比較し、問題点を明らかにした。しかし U 金属の swelling を考えるのには、

本報文で取扱った項目以外に、試料の製造履歴、照射条件、相変態（本報文でも簡単にはふれている）などの影響を考えねばならない。

これらの影響については改めて報告する予定である。

参考文献

- 1) 白石健介：私信
- 2) R. D. LEGGETT, B. MASTEL ; T. K. BIERLEIN : HW-79559 (1963)
- 3) T. K. BIERLEIN, et al. : HW-69393 (1961)
- 4) D. E. RIMMER, A. H. COTTRELL : *Phil. Mag.*, 2, 1345 (1959)
- 5) R. S. BARNES, D. J. MAZEY : *Proc. Roy. Soc.*, 275 A, 47 (1963)
- 6) A. BOL TAX, A. R. LUMBERT ; NMI-1239 (1960)
- 7) R. S. BARNES : *Nucl. Metallurgy*, 6, 21 (1959), A. I. M. E.
- 8) M. J. LETEURTRE, et al. : *Les gaz dans les métaux*, 73 (1961) Press Universitaires de France
- 9) S. F. PUGH : AERE-R-3458 (1960)
- 10) A. D. LECLAIRE, A. H. ROWE : AERE-M/R-1417 (1957)
- 11) G. W. GREENWOOD, M. V. SPEIGHT : *J. Nucl. Mat.*, 10, 140 (1963)
- 12) R. S. BARNES : *J. Nucl. Mat.*, 11, 135 (1964)
- 13) R. S. BARNES, R. S. NELSON : AERE-R-4952 (1965)
- 14) M. V. SPEIGHT : *J. Nucl. Mat.*, 13, 207 (1964)
- 15) R. S. BARNES, et al. : A/conf. 28/p/145 (1964)
- 16) R. D. LEGGETT, et al. : HW-84573 (1965)
- 17) B. A. LOOMIS, D. W. PRACHT : *J. Nucl. Mat.*, 10, 346 (1963)
- 18) A. A. SHOODY, W. E. MCHUGH, M. A. SILLIMAN : *Radiation Damage in Reactor Materials*, 133, (1963), I. A. E. A.
- 19) 白石健介、村田朋美：私信
- 20) R. S. NELSON, D. J. MAZEY, R. S. BARNES : *Phil. Mag.*, 11, 91 (1965)
- 21) A. T. CHURCHMAN : *Nucl. Metallurgy*, 6, 13 (1959), A. I. M. E.
- 22) V. LEVY : CEA-2431 (1964)
- 23) R. S. BARNES : AERE-R-4655 (1964)
- 24) Y. ADDA, J. P. MUSTELIER, Y. QUERE : A/conf. 28/p/62 (1964)
- 25) A. BOL TAX : *J. Nucl. Mat.*, 7, 1 (1962)
- 26) R. S. BARNES, et al. : A/conf. 28/p/145 (1964)
- 27) G. W. GREENWOOD, A. BOL TAX : *J. Nucl. Mat.*, 5, 234 (1962)
- 28) 橋口隆吉、井形直弘：Properties of Reacton Materials and the Effects of Radiation Damage, 537 (1962) Butterworth.
- 29) G. L. REYNOLDS : *J. Nucl. Mat.*, 16, 1 (1965)
- 30) 長崎隆吉、川崎了：日本原子力学会誌, 6, 645 (1964)
- 31) 川崎了：近く発表の予定
- 32) T. K. BIERLEIN, et al. : *Electron Microscopy*, G-10 (1962) Academic Press
- 33) B. A. LOOMIS, S. B. GERBER : *J. Nucl. Mat.*, 16,

- 49 (1965)
- 34) G. T. MURRAY, H. KUZUA : *J. Nucl. Mat.*, **9**, 107, (1963)
- 35) M. V. SPEIGHT, G. W. GREENWOOD : *Phil. Mag.*, **9**, 683 (1964)
- 36) C. L. AUGRMAN, G. R. CASKEY : *J. Nucl. Mat.*, **13**, 182 (1964)
- 37) M. ENGLANDER, *et al.* : A/conf. 28/p/97 (1964)
- 38) T. K. BIERLEIN, B. MASTEL, R. D. LEGGETT : HW-63848 (1960)
- 39) R. S. BARNES, *et al.* : A/conf. 15/p/81 (1958)
- 40) A. E. S. GREEN : A/conf. 15/p/662 (1958)
- 41) D. E. THOMAS, *et al.* : A/conf. 15/p/1924 (1958)
- 42) A. A. BAUER : BMI-1696 (1964)