

氏名. (本籍)	と 土	い 井	むら 彰
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理	第 2 5 8 号	
学位授与年月日	昭和 44 年 10 月 15 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
最終学歴	昭和 35 年 3 月 北海道大学大学院理学研究科修士課程化学専攻修了		
学位論文題目	高温における二酸化ウラン中の核分裂ガスの挙動に関する基礎研究		
論文審査委員	(主査) 教授 木村 一 治	教授 塩川 孝 信	教授 矢鳥 聖 使

## 論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 核分裂ガスの放出に関連する二酸化ウラン焼結体中の気泡と結晶粒の観察
- 第 3 章 二酸化ウラン結晶粒の成長および気泡の移動が核分裂ガスの挙動におよぼす効果
- 第 4 章 照射済二酸化ウランの蒸発
- 第 5 章 高温における二酸化ウランからの核分裂ガスの放出

# 論 文 内 容 要 旨

## 第1章 序 論

高温における二酸化ウラン中の核分裂ガスの挙動の解明は、純理學上重要な問題であると共に、工學技術面でも重要課題である。このため、もっとも基本的な二酸化ウランからの核分裂ガスの放出について多大の関心が寄せられ、分裂核の反跳および反跳で誘起される放出、拡散による放出、トラップからの放出等について多数の基礎的な研究が米国、英国をはじめわが国においてもなされてきた。

しかしながら、二酸化ウランの結晶成長がおこるような1,600℃以上の比較的高温領域において、核分裂が進行中の二酸化ウランからの核分裂ガスの放出挙動を二酸化ウランの構造変化と関連づけて研究した例はない。このため実際の原子炉で使用中の二酸化ウランの高温における核分裂ガスの放出挙動も明らかにされていない。

本研究では高温における二酸化ウラン中の核分裂ガスの挙動の解明を目的とし、拡散と温度勾配に沿った気泡の移動にともなう核分裂ガスの移動が、二酸化ウランからの核分裂ガスの放出の支配的要因であることを初めて明らかにした。この研究目的のため、筆者は高温照射が可能な特別な照射要素を製作し、特殊な測定方法にもとづいて研究をすすめた。実験は主として、二酸化ウランの結晶成長がおこるような高温照射中の核分裂ガスの放出特性に関しておこなった。さらに、高温における核分裂ガスの挙動に関連する二酸化ウランの性質を明らかにするために、二酸化ウラン焼結体の電子顕微鏡観察、結晶粒の成長速度、照射済二酸化ウランの蒸発機構などについて検討を加えた。本研究で解明した高温における二酸化ウラン中の核分裂ガスの挙動の説明にもとづけば、ガスループ実験によって得た、原子炉照射中の二酸化ウランから放出される核分裂ガスの放出速度の測定結果を十分説明できる。

## 第2章 核分裂ガスの放出に関連する二酸化ウラン焼結体中の気泡と結晶粒の観察

二酸化ウラン粉末の焼結にともなう理論密度比と気泡率についての測定および焼結体の表面あるいは破面の電子顕微鏡観察をした。これらはユニークな研究で、二酸化ウラン中の核分裂ガスの挙動との関連性について検討した点にも新規性がある。

- (1) 自由表面と連結した開気泡は、理論密度比90%付近から急激に減少する。一方、自由表面と連結していない閉気泡は理論密度比90%付近から急に増加して92～93%で最大に達した後低下する。
- (2) 成長した結晶粒の表面にはループ状ないし縞状の成長ステップが形成される。このようなステップの形成は、表面における拡散および蒸発凝固による結晶成長に起因するものと考えられる。同様に、二酸化ウラン中の気泡は主に(111)面や(100)面で囲まれた多面体で、これらの面はループ状の発達した結晶成長のステップより成っているため、気泡内部においても二酸化

ウランの蒸発凝固が顕著であることが示された。

### 第3章 二酸化ウラン結晶粒の成長および気泡の移動が核分裂ガスの挙動におよぼす効果

二酸化ウランを原子炉で 2,400 °C まで均一加熱できる装置と中心部を 2,400 °C まで加熱できる中心加熱装置を使用して二酸化ウランの結晶成長および気泡の移動について測定した。

- (1) 二酸化ウランを 1,700 °C ~ 2,000 °C の温度範囲で均一温度で加熱すると、等軸結晶の成長が顕著であった。等軸結晶の成長は

$$G^{3.2} - G_0^{3.2} = 2,7 \times 10^{13} t \exp\left(-\frac{10 \times 15^5}{RT}\right)$$

で与えられることが明らかにされ、係数 3.2 は著者によって初めて求められた。また同時に、結晶成長の活性化エネルギーとして 100 kcal/mol を与えた。

- (2) 二酸化ウラン中に存在する気泡をとりまく原子に温度勾配等、何等かの駆動力が働いた場合、その原子は移動して相対的に気泡は移動する。数  $\mu$  以上の気泡は球形を保たなくなり、2,000 °C において 1,300 °C/cm の温度勾配下では長さ 10  $\mu$ 、直径 5  $\mu$  の気泡が平均的であった。
- (3) 二酸化ウラン中の気泡は内面での蒸発、凝固によって移動するので、気泡の中にはしだいに核分裂ガスが蓄積する。気泡がこの過程で移動する際の移動速度式を求め、自由表面に到達する気泡の体積を算出する一般式を導いた。
- かかる観点から二酸化ウラン中の気泡を取扱ったのは本研究が最初である。

### 第4章 照射済二酸化ウランの蒸発

核分裂ガスを含んだ気泡の移動速度は気泡の内圧や、二酸化ウランの蒸発速度に依存している。燃焼度約 8,000 MWD/T の照射済二酸化ウランについて、質量分析計による測定中にみられた蒸発分子の各化学種のイオン流の変動より二酸化ウランの蒸発機構について検討した。

二酸化ウランは 2,000 °C 以下では  $UO_3$  としての蒸発を考慮する必要があり、2,000 °C 以上では  $UO_2$  に加えて  $(UO_2)_2$ 、 $UO_3$ 、 $UO$  および  $U_3O_8$  の蒸発が少量加わることが明らかになった。さらに、照射済二酸化ウランから蒸発するプルトニウム原子を含んだ化学種の蒸発特性についても調べた。照射済二酸化ウランから蒸発する蒸発分子の化学種およびプルトニウム同位元素比の質量分析計による測定は、国内においては最初のものであった。

### 第5章 高温における二酸化ウランからの核分裂ガスの放出

原子炉照射中の二酸化ウランからの核分裂ガスの放出特性を測定し、さらに照射済二酸化ウランを等速昇温あるいは一定温度で加熱して核分裂ガスの放出量を測定した。本研究で使用したガスループ装置は、熱中性子照射中の二酸化ウランからの核分裂ガスの放出速度を測定するのに適した構成を有している。ガスループによる、核分裂が進行している間の核分裂ガスの放出速度の測定は、

核分裂ガスの放出機構を解明する上で有効な手段である。この種のガスループは世界に現在まだ数基しかなく、特に 2,000 °C まで昇温できる装置はフランスに一基あるのみである。

しかし、室温から 2,000 °C にわたる一連のガスループ実験によって二酸化ウラン中の核分裂ガスの挙動を基礎的に検討した研究は本研究をもって最初とする。

特に、温度勾配下における二酸化ウラン中の気泡の移動に影響される核分裂ガスの放出を確明した結果は本研究の重要な知見である。

- (1) 二酸化ウランを原子が照射すると高速中性子および核分裂片によって照射損傷が生じる。これら照射損傷は核分裂ガスのトラップとなり二酸化ウラン中の核分裂ガスの移動を妨げる。1,400 °C 以上においては、核分裂ガスは二酸化ウラン中を拡散で移動する。拡散の活性化エネルギーは 86 kcal/mol であった。
- (2) 核分裂が進行中の二酸化ウランからの核分裂ガスの放出は、600 °C 以下では反跳による放出がこれ以上の温度領域では拡散による放出が重要である。拡散による放出機構が二酸化ウランからの核分裂ガスの放出を律速している温度以上においては、結晶粒界は核分裂ガスの放出に特別の効果を持たない。拡散の活性化エネルギーは 76 kcal/mol であった。
- (3) 二酸化ウランを、1,850 °C 以上で温度勾配をつけて加熱した場合、加熱時間とともに核分裂ガスの放出速度は増大する。この原因を二酸化ウラン中の気泡の移動にもとづくものとして解析した結果、実験事実を十分説明できた。

## 第6章 総 括

本研究の新規性あるいは特徴については、すでに各章において述べてある。本章においては、二酸化ウラン中の核分裂ガスの挙動を、核分裂ガスの放出機構の立場から総括する。

### (1) 反跳による放出

二酸化ウランの温度が 600 °C 以下の比較的低い温度領域では、核分裂ガスの放出速度が温度に依存性を示さず、分裂核の反跳にもとづく放出が支配的である。この場合、分裂核の反跳に直接起因する放出と分裂核の反跳で誘起される放出とが同時におこっている。

### (2) 拡散による放出

二酸化ウランの温度が 700 °C 以上の比較的高い温度領域では、試料温度に依存する拡散による放出が支配的となった。拡散の活性化エネルギーは照射中と照射後加熱とで有意な差は認められず 76~86 kcal/mol であって、核分裂ガスは二酸化ウランの格子位置を拡散することが示された。二酸化ウランの結晶成長がおこる温度以上では、結晶粒界は核分裂ガスの放出挙動に特別の効果を持たない。

### (3) 照射損傷に影響された放出

二酸化ウランを原子が照射すると、照射損傷が生じる。照射損傷は核分裂ガスのトラップとなり、二酸化ウランからの核分裂ガスの放出を妨げる。

1,300～1,400℃に加熱すると、これらの損傷の大部分は焼鈍され、トラップしていた核分裂ガスを放出する。

(4) 気泡の移動に影響された放出

二酸化ウランを温度勾配をつけて加熱すると同時に気泡が高温側へ移動する。1,850℃以上になると、気泡の移動にともなう核分裂ガスの放出は顕著となる。2,000℃において1,300℃/cmの温度勾配がついた二酸化ウランでは全放出量の約1/2が気泡の移動にもとづくものであった。

## 論文審査結果の要旨

本論文は六章189頁よりなり従来研究の行なわれていなかった高温領域（1,700℃～2,000℃）における二酸化ウラン中の核分裂ガスの挙動を明かにしたものである。そして、拡散と温度勾配に沿った気泡の移動を伴う、核分裂ガスの移動が、二酸化ウランからの核分裂ガスの放出の支配的要因であることを初めて明かにした。

実験研究は室温から2,000℃まで昇温できるガスループの設備された原子炉を用いた。これは世界的にも稀なよく完備された設備である。照射前後の二酸化ウランの試料の検討には、電子ケンピキョウ、質量分析計などが十分に使用された。

その結果次のような種々の結論がえられた。

- (1) 二酸化ウランの温度が600℃以下の比較的低い温度領域では核分裂ガスの放出速度が温度に依存せず、分裂核の反跳にもとづく放出が支配的である。この場合、分裂核の反跳に直接起因する放出と、分裂核の反跳で誘起される放出とが同時におこる。
- (2) 二酸化ウランの温度が700℃以上の比較的高温領域では拡散による放出が支配的となる。拡散の活性化エネルギーは照射中と照射後加熱では有意な差は認められず、76～78 kcal/mol であって、核分裂ガスは二酸化ウランの格子位置を拡散することが示された。二酸化ウランの結晶成長がおこる温度以上では、結晶粒界は分裂ガスの放出挙動に特別の効果をもたない。
- (3) 照射損傷は核分裂ガスのトラップとなり二酸化ウランからの核分裂ガスの放出をさまたげる。1,300℃～1,400℃に加熱すると、これらの損傷の大部分は焼鈍され、トラップしていた核分裂ガスを放出する。
- (4) 二酸化ウランに温度勾配をつけて加熱すると、結晶成長がおこると同時に気泡が高温側へ移動する。1,800℃以上になると、気泡の移動にともなう核分裂ガスの放出は顕著となる。2,000℃において1,300℃/cmの温度勾配がついた二酸化ウランでは全放出量の約1/2が気泡の移動にもとづくものである。

以上多くの重要な新知見を加えたこの研究は核燃料の基礎研究として重要なものであり、土井彰の提出した論文は理学博士の学位論文として合格と認める。