V. 自然計数と偽パルスを除く回路

いままで述べたように GM カウンタやシンチレータによる計数値は、変調パルスによる計数値のほかにバックグラウンド・パルスや偽パルスの計数値を含んでいる。これを除く1つの試みを第5図に示した。この方法は加速器など変調パルス線源のパルスとカウンタに受けられるパルスとを時一致回路で結合し、一致したパルスのみを計数することによって、ほぼ完全に(11)式に従うようにしたものである。

VI. む す び

(1) 本報では、加速器などから発生するパルス変調された放射線の粒子束密度を決定する際の有効な数え落しの式を誘導し、これが正しいことを実験で明らかにした。

(2) カウンタを用いる計数率の測定により、パルス変調された放射線の放射線強度を決定できることを GM カウンタによる実験で証明した。

以上の考察は一般に放射線強度の低いレベルの測定が多い保健物理などの線量率測定や加速器からのパルス変調された放射線の場合にもそのまま当てはまる。

実際にパルス変調されたX線またはγ線のモニターやサーベイメータに使用するには、

(a) 強レベルの放射線に対しては積分形の電離箱

(b) 中レベルの放射線に対しては GM 形

(c) 低レベルの放射線に対してはシンチレータ

の各検出器を使用することが便利である。

この際(b),(c)では、本文で述べた数え落しの式を適用し、電離箱を1次測定器として較正する。一致回路を併用すると、その測定精度の向上には一層有効であろう。

最後に本研究に協力された小川、山崎、谷田、岡田の各氏に感謝するとともに本研究が行なわれたエレクトロンライナックの建設にご援助いただいた文部省、北海道大学の関係機関および東京大学の熊谷、西川、宮原、田中の諸氏に深く感謝いたします。

(1962年 12月24日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) A. M. CORMACK: *Nucl. Inst. Meth.*, **15**, 268 (1962).
- (2) VON DROSTE: *Z. Physik*, **100**, 529 (1936).
湯川秀樹、坂田昌一: *Sci. Pap. I. P. C. R.*, **31**, 187 (1937).
G. V. DUNWORTH: *Rev. Sci. Instruments*, **11**, 167 (1947).
W. K. SINCLAIR: *Nucleonics* **7**, No. 6, 21 (1950).

研究論文

281. 金属ウラン燃料の改良, (I)

ウランの結晶粒度に及ぼす各種添加元素、熱処理および加工の影響

丸谷和夫*, 木村丈太郎**

Study on the Improvement of Metallic Uranium Fuel, (I)

The effects of additive elements, heat treatments and hot-rolling process to the grain size of metallic uranium

By Kazuo MARUYA and Jōtaro KIMURA

It must be very important to find out the effective method to prevent the anisotropic growth of metallic uranium due to thermal cycling and neutron irradiation.

* 三菱原子力工業(株)研究所(Engng. and Res. Inst. of Mitsubishi Atomic Power Ind. Inc.)

** 三菱レイノルズアルミニウム(株) (Mitsubishi Reynolds Aluminum Co. Ltd.)

tion in order to achieve high burn-up of metallic uranium fuel.

The grain refinement degree of the binary and ternary alloys containing the minor additives of Al, Cr, Fe, Mo, Nb, Si, Ti, W and Zr were studied after the appropriate heat treatments and the hot rollings.

Major experimental results were summarized as follows:

- (1) There were remarkable grain refinements of uranium by the addition of Cr, Nb, Mo and Zr with an adequate heat treatments.

These phenomena were considered mainly due to the transformation of "Nucleation and Growth" type.

In addition to it, the change of volume on phase transformation, the delay of transformation rate on cooling or quenching, the remained stress by precipitation of another phase on tempering and the precipitation of non-metallic inclusions might have some roles on the grain refinement of uranium.

- (2) The grain refinement was able to be performed appreciably by the addition of 0.2%Cr, 0.3~0.6%Nb, 0.5~1.0%Mo, 1.0~2.0%Zr respectively with the gamma heat treatment.

The concentration variation in the range mentioned was not notable factor to the refinement.

- (3) The ternary alloys with two additives described above showed good grain refinement effect on uranium.

- (4) Hot rolling process showed no effect on the grain refinement.

- (5) Ternary alloys of U-Nb(0.3~0.6%)-Mo(0.3~2.0%) and U-Nb(0.3~1.5%)-Zr(>1%) showed the fine grain textures and good workability in hot rolling. These alloys indicate the direction of improvement of metallic uranium.

I. ま え が き

金属Uの結晶粒微細化については Hayes⁽¹⁾ が先駆的な広範囲の研究を行ない、冷間加工後の α 焼ナマシがもっとも効果があること、つぎに効果的なものは β 処理であること、添加物としては Cr, Si, Zr 等が有効であること等を確認した。

また、Kalish⁽²⁾ は粉末冶金法により結晶粒微細化を研究し、有効と思われる添加元素を指摘した。

著者らは金属Uの非等方的成長を阻止するため、少量の添加物、熱処理および加工を組み合わせる2元系および3元系合金の結晶粒微細化について検討を加え、

有望と目される合金の同時還元による製造、熱サイクル性能、耐食性などについて順次研究を進めた。

II. 試料調製および実験方法

1. 試料の調製

Mallinckrodt Chemical Works 社製金属Uの截片約20gに所定量(0.1~3.5%)の添加元素を加え、これをタングステン電極アーク炉により数回溶解チルして組成を均一にした。

溶解雰囲気は浄化したAガスを用いた。Uおよび各種添加元素の分析値を Table 1 に、添加量を Table 2 に示す。

Table 1 Analytical values of raw materials

U(MCW)	C <500	Fe <100	Ni <50	Mn <10	Mg <10	Si <100	B <0.1	Cu <5	U bal.	ppm
Al	Al 99.996	Fe tr	Si 0.003							%
Cr	C 0.017	Fe 0.16	Si 0.01	P 0.001	S 0.029	Pb 0.020	N 0.030	Cr 99.26		%
Fe(electrolytic iron)		Fe 99.996	C 0.029	Si 0.005	Mn 0.008	P tr.	S 0.008			%
Mo	Mo 99.9	(Al, Si) <0.1								%

Plate 1 (×66, B.L.)

(2) U-Al 系合金

Plate 2 は溶解熱状態のままで現われるネットワーク組織である。この組織はその後の熱処理によっても変化しない。このネットワーク部は UAl_2 と見なされ、必ずしもマクロの結晶粒と一致しない。

Al の少量添加は結晶粒の微細化には効果が少ない。

Plate 2 (×55, B.L.)

(3) U-Cr 系合金

くりかえし β 処理あるいは γ 処理によって結晶粒はいちじるしく微細化され、また結晶粒の異方性も強い。

γ 処理によって粒度が $30\sim40\mu$ となったものを Plate 3 に示す。Cr は元来焼入れによって β 相を常温にもたす元素⁽³⁾ として知られているが、添加量が $0.1\sim0.2\%$ の微量においてもこの効果は顕著である。ただし、クロムを添加した場合赤熱脆性を起す傾向が強く、熱処理時に亀裂を生ずることがある。Plate 3 中央部にも焼入れ割れが見られる。

Plate 3 (×66, P.L.)

(4) U-Fe 系合金

Fe を添加した場合 Plate 4 に示すようなネットワーク組織が現われる。このネットワークは U_6Fe と見られ、 β 処理の場合にはほとんど変化がないが、 γ 処理によりこのネットワーク組織が消失して丸または角型の異相が析出し粒界も不明瞭となる。この状況を

Plate 5 に示す。これはおそらくつぎの反応により γ 処理に際して U_6Fe が凝集するためと思われる。

過剰の Fe は β 相を保留させ、急冷により亀裂を生じやすいと報告⁽⁴⁾されているが、本実験の 0.5% 以下の範囲ではこのような現象は認められない。

Fe の少量添加は本実験の熱処理条件下では結晶粒微細化効果は少ない。

Plate 4 (×66, P.L.)

Plate 5 (×66, B.L.)

(5) U-Mo 系合金

Jepson⁽⁴⁾によると、Mo を 0.5% 添加した場合、結晶粒の微細化は表面層のみに起るとされている。しかし、本実験においては Mo の結晶粒微細化に及ぼす効果はかなり大きく、Mo 0.5% 添加で $\sim 30\mu$ 程度の粒度が γ 処理によって得られた (Plate 6)。

Plate 6 (×66, P.L.)

Mo 量を $1.0\sim3.5\%$ に増加しても、熱処理時の結晶粒度微細化には顕著な変化がなく、 0.5% よりやや効果がある程度である。

(6) U-Nb 系合金

Nb は結晶粒微細化には有効な添加元素であるが、その効果は 0.3% 以下ではいちじるしくない。 $0.6\sim3\%$ Nb 添加し β 処理を施すと $30\sim50\mu$ (Plate 7) となる。

Plate 7 ($\times 66$, P.L.)

Nb は熱中性子吸収断面積が比較的小さく、また後述するように U-Nb 系は加工性にも優れているので、もっとも有望な添加元素の 1 つと考えられる。

(7) U-Si 系合金

U-Si 系においては U_3Si を燃料として使うことがかなり研究⁽⁶⁾されているが、ケイ素の 0.05~0.10% 程度の少量添加は微細化に効果は少ない。

(8) U-Ti 系合金

U-Ti 系状態図の U 側は U-Mo 系のそれと類似しているため、Ti も Mo と同様の微細化効果があるのではないかと予想されたが、結果は必ずしも同様ではなく、微細化能はかなり小さい。

(9) U-W 系合金

W の結晶粒微細化能力はほとんど見られない。

(10) U-Zr 系

Zr 2% 合金はすでに実用化されている。

Zr は添加量が 1% 以下ではあまり結晶粒を微細化しない。1% 以上添加して γ 処理を行なうと 50 μ 程度の結晶粒を得ることができる (Plate 8)。これはパーライトメラに類似した組織を示しているが、X 線回折によれば Zr 1~2% を添加して γ 相の温度範囲より常温に油焼入れを行なっても β 相を残留しないので、本系の変態 (微細化) 機構は他のものとは異なるものである。また、U-Zr 合金は容易に均一化しない。

Zr, Ti は C との親和力が強いので、U 中の微量 (< 300 ppm) の C と結合し、一部は炭化物として存在すると考えられるが、それと結晶粒との関係ははまだ明らかでない。

Plate 8 ($\times 66$, P.L.)

以上の実験結果および他の諸報告⁽⁴⁾⁽⁶⁾を参考として、これらの中から結晶粒微細化に効果のある元素として

Cr, Mo, Nb, Zr をとりあげることができる。

2. 結晶粒微細化 3 元系合金

上述の結果を参考として、U-Cr(0.1~0.5%)-Mo(0.5~2.0%), U-Zr(1.0~5.0%)-Nb(0.6~1.5%), U-Nb(0.6~1.5%)-Cr(0.1~0.5%), U-Nb(0.2~1.5%)-Mo(0.2~2.0%) 3 元系合金を試作した。

3 元系合金はいずれも非常に微細化された組織を示し、添加元素の微細化能は 2 元系の場合よりもさらにいちじるしい。例としてつぎの 2 合金の顕微鏡組織を Plates 9, 10 に示す。これらはいずれも等軸構造であって Nucleation-Growth 型変態により微細化したものであることを示している。

結晶粒度は溶解チルのままで 20~40 μ 、 β 処理後は約 20 μ で、3 元系の場合は Cr を含有するものでも焼入れ割れはあまり見られなかった。

Plate 9 ($\times 66$, P.L.)Plate 10 ($\times 66$, P.L.)

各熱処理過程の硬さ変化を U-Nb-Mo, U-Cr-Mo 両系について Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Hardness of some ternary alloys after several heat treatments

試作した 3 元合金の硬さはすべて $H_v=300\sim550$ であった。

添加量のやや多い U-Nb(1.5%)-Mo(2.0%) および U-Cr(0.5%)-Mo(2.0%) の 2 合金は Fig. 2 に示すよ

うに焼入れによって硬さが下がり、焼ナマリによって上昇し、その差は $H_V 200$ にも達する。

これは U-Mo の δ 相の析出が関与していると推定される。

しかし、これらと同系で添加量を少なくした U-Nb (0.6%) - Mo (0.5%) および U-Cr (0.2%) - Mo (0.5%) は Fig. 2 に示すように各熱処理過程を通じて硬さ変化はほとんどない。しかしながら、添加量の多い前者 (30 ~ 40 μ) と少ない後者 (~40 μ) には結晶粒度の差はほとんど認められず、添加量の相違は微細化に影響がない。この現象は結晶粒微細化機構の解明上興味ある問題である。

3. 熱間ロール加工性

ロール加工試料は、あらかじめ10%の母合金をアーク炉により溶製し、これを約 600 g の金属 U 中に計算量に配合し、 $MgZrO_3$ で被覆した黒鉛炉の中で真空溶解し、黒鉛鑄型に鑄込み、 $\phi=15$ mm, $l=100$ mm の丸棒とした。

この丸棒の表面約 2 mm を切削し、ステンレスパイプにつめ両端に密栓をしてアーク溶接を施し、ロール加工試料とした。

ロール機は 2 段ロール (胴長 20", $\phi 10"$)、回転数 32 r.p.m., 30 Hp のもので、用いた Calibre は Square-Oval[®] 系列である。

試料はあらかじめ 600°C に保持したソルトバスに入れ、15 min 間加熱して 1 回パスするごとに 1 mm ずつの reduction を与え、最終的には 5 mm 角にまで加工した。

圧延後の試料の外見を Plate 11 に示す。Plate 11 中の合金量は配合値である。分析値を Table 3 に示す。Cr, Al を添加した試料は熱間ロールにより破断し、Fe を添加した試料はクラックが入った。Mo を添加した試料にもヘヤクラックがあった。

Ti, Nb, Zr を添加した試料の外見はクラックや欠陥が少なく良好である。結果をまとめて Table 3 に示す。

Plate 11 (×1/9)

Table 3 Hot workabilities of several uranium base alloys

Specimens	Additive (%)	Reduction (%)	Workability	Remarks
U-Al	0.19	68.0	Bad	Cracked, broken down
U-Cr	0.19	46.0	Bad	Cracked, broken down
U-Fe	0.68	59.5	Not good	Cracked
U-Mo	0.41	67.0	Fair	Hair cracked
U-Nb	0.54 0.91	66.4 69.7	Good	—
U-Ti	0.24	66.4	Excellent	—
U-Zr	0.72	65.0	Good	—

結晶粒度の点だけから見ると熱間ロール加工の影響はほとんどなく、前掲の各種合金の粒度と変りはない。

4. 加工、熱処理時の硬さ変化

各合金の熱処理過程における硬さ変化を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 Hardness of some binary uranium alloys after heat treatments
Specimens were all rolled at 600°C.

ロール加工時に亀裂の発生した Al, Cr, Fe 添加試料は圧延によりいちじるしく硬化する。

Cr, Mo を添加した試料は β 焼入れによりさらに硬化するが、他は一樣に軟化する。

Cr を添加した試料は圧延方向 ($H_V=360$) と直角方向 ($H_V=240$) とではかなりの硬さの相異が認められる。

IV. 結晶粒微細化に関する考察

Ⅲ. の実験結果により Cr, Nb, Mo, Zr 等の少量添加が程度の差はあるが U の結晶粒微細化に効果があり、また Fe, Al, W 等にはほとんど効果がないことが判明した。

これらの実験事実に対する機構的解釈はU合金の($\beta \rightarrow \alpha$)変態機構の解明に依存するところが多く、今後の研究に待つべき問題であるが、現在までに得られた結果から結晶粒微細化に寄与すると思われる2, 3の機構について若干の考察を行なう。

1. 変態による微細化

本実験においては微細化のすぐれたものがほとんどパーライト組織または等軸構造であって、微細化しないものは焼入れにおいてマルテンサイト型変態とみられる α 相の粗大晶を示し、焼ナマリにおいてさらに結晶粒は粗大化する傾向があった。

また、Mo, Nb, Zr等を添加した試料の結晶粒微細化の濃度依存性は小さく、ある一定濃度以上では結晶粒微細化の程度はあまり変わらなかった。

さらに、U-Mo(6%), U-Nb(6%) 両母合金の同時還元ダービーの融解徐冷試料は他に特別の熱処理を施さずそのままの状態でも微細結晶粒の組織(粒径約30 μ)が観察された。

U-Mo(0.5%)合金を水冷銅製鑄型中で急冷凝固させた場合もやはり微細化はするが、その程度は40~60 μ であって上述徐冷試料よりも粒径はやや大であった。

以上の事実は微細化の主要な機構がある温度範囲において生ずるNucleation-Growth変態であって、加工歪がない場合はこの機構が再結晶による微細化に優先し、かつ、本実験に用いた熱処理条件の下でたまたまNucleation-Growth変態をなすのに適した合金のみが微細化したことを示すものではないかと考えられる。

2. 内部歪による再結晶核の発生

(1) 変態における体積変化に伴う歪

金属Uの α (正斜方晶<668°C), β (複斜化正方晶668~772°C), γ (体心立方晶772~1131°C(m.p.))各相は結晶構造、密度を異にするだけでなく、結晶軸方向によって熱膨脹係数を異にするため、熱処理時に $\beta \rightarrow \alpha$ (または α')、または $\gamma \rightarrow \alpha$ (または α'')変態における体積変化に伴う歪が発生する。

これはPlate 12に示すように β 焼入れによって金

Plate 12 ($\times 66$, P.L.)

属Uの多角結晶中に多数の双晶を発生することによっても明らかである。周知のように300~400°Cの α 相温度範囲内で数%の圧縮歪を与えて500°C $\times$ 10 min くらいの焼ナマシを数回くりかえすと30~50 μ 程度の結晶粒が得られるが、これらの体積変化に伴う歪は冷間加工において生ずる歪と同様に α 焼ナマリ時に再結晶核発生を促進するものと考えられる。

金属Uあるいは極微量(<0.1%)添加U合金の結晶粒微細化は主としてこの機構によると思われる。しかし、金属Uは攪拌したNaOH水溶液中に γ 相温度範囲より焼入れても β 相を残留せず、熱処理のみによる効果は小さかった。

(2) 変態速度のおくれによる内部歪

U-Cr合金においてCr添加量が増加するにつれてマルテンサイト型変態のnoseが低温側にずれる⁽³⁾ことや、U-Mo合金においてもMo添加量の増加とともに M_s 点が下がること⁽⁴⁾等より一般に添加量を増大すればN.G.変態をなしうる温度範囲が増大し、熱処理はやりやすくなることは容易に予想されるが、その他合金成分の増大はCCT曲線をいちじるしく右に偏倚させ、相対的に冷却速度を増大したと同様の効果を与えるものと考えられる。

たとえば、高純度U, U-Cr(0.5%), U-Mo(0.5%)およびU-Cr(0.5%)-Mo(0.5%)の各TTT曲線⁽⁵⁾を比較するとFigs. 4~7のとおりであって、鋼におけるTTT曲線とCCT曲線との対応関係より類推すると、金属Uは β 相の温度範囲よりどれほど急速に焼入れても β 相を残留せず、Moは β 相を保持する力が弱く、Crはその力が大きく、さらにCrとMoを組み合わせると、変態時間および終了時間がいちじるしくおくれることなどが推定される。

U-Mo(0.5%)-Nb(0.5%)合金を950°CよりSn浴に焼入れた場合のTTT曲線⁽⁶⁾はFig. 8に示すとおりで、 M_s 点が540 $\pm$ 10°Cそれ以下ではacicular structureが現われ、500°C前後の温度で焼ナマシて

Fig. 4 TTT curve of high purity uranium

Fig. 5 TTT curve of U-Mo(0.5%) alloy⁽⁴⁾ Fig. 6 TTT curve of U-Cr(0.5%) alloy⁽⁴⁾ Fig. 7 TTT curve of U-Mo(0.5%)-Cr(0.5%) alloy⁽⁴⁾ Fig. 8 TTT curve of U-0.5%Nb-0.5%Mo ternary alloy treated and quenched from 950°C(γ)⁽⁹⁾

も α' (Martensitic α) $\rightarrow \alpha' + \alpha + \gamma$ なる反応が開始するのに数 sec を要することが知られている。

したがって、焼入れにおいては3元系合金の方が2元系合金よりも、 γ 相、 β 相、 α' 相等をさらに多く一層長時間残留し、あるいは不完全変態によって内部歪を発生させ、これらはスリップ、双晶、deformation band 等の発生を促し、 α 焼ナマシ時に再結晶核を多数生ぜしめる役割りを果すものと考えられる。たとえば、本実験の U-Cr 系において β 焼入れ後の α 焼ナマシによって双晶の部分から微細な結晶粒が生じているのが観察された(Plates 13, 14)。

Plate 13 β quenched Plate 14 α annealed

TTT 曲線の比較より、冷却曲線と CCT 曲線が交叉しないように添加量を増大したり、冷却速度を早めたりすれば微細化能は一般に高まるように推定されるが、このことは3元系の方が2元系よりも微細化がいちじるしいという本実験の結果とも大略一致する。

(3) 第2相の析出による歪

U-Nb(1.5%)-Mo(2.0%) と U-Cr(0.5%)-Mo(2.0%) の2種の合金に前述のように熱処理過程における硬さ変化が極めていちじるしい。すなわち、 β または γ 焼入れによって軟化($H_v=300$)し、 α 焼もどしにより $H_v=500$ まで硬化する(Fig. 2 参照)。

これは α' (または α'') 相が α 相となる時の歪および焼入れ後の α 焼ナマシ時に密度の小さい δ (あるいは ϵ) 相が析出するための歪により硬化するものと考えられる。

δ 相の析出については β 焼入れ、 γ 焼入れの場合は析出せず、焼入れ後の焼ナマシの際析出することをX線回折により確認することができた(Table 4)。

Table 4 The confirmation of phases on some ternary uranium alloys by X ray diffraction analysis

Specimen No.	Composition	Results of X ray analysis			
		β treatment		γ treatment	
		730°C×30 min oil quench	500°C×2hr oil quench	830°C×30 min oil quench	500°C×2hr oil quench
0	metallic uranium	α	α	α	α
1	U-0.2%Cr-0.5%Mo	$\beta + \alpha$	α	$\beta + \alpha$	$\alpha + \beta$ (?)
9	U-0.6%Nb-0.5%Mo	α	α	α	α
10	U-0.5%Cr-2.0%Mo	$\gamma + \alpha$	$\alpha + \delta$	$\gamma + \alpha$	$\alpha + \delta$
2	U-1.5%Nb-2.0%Mo	$\gamma + \alpha$	$\alpha + \delta$	$\gamma + \alpha$	$\alpha + \delta$

- (1) β 相の構造は文献⁽³⁾によれば2種あるといわれている。試料 No. 1 において β 焼入れした試料の β は文献によって確認できるが、 γ 焼入れ後 α 焼もどした試料においては β としてあるが、これは明瞭に判別できない。

(単に α でも γ でもないので β らしいと考えて β とした。)

- (2) No. 10 および No. 2 試料を β 焼入れしたものの中の γ 相は $a_0=3.53\text{Å}$ の b.c.c. 構造であった。Mo 2%以上を含む溶解急冷試料は 730°C×30 min の加熱においても γ 相は残存する。
- (3) δ 相(Mo_5U_{11})の存在の確認は $a=6.84\text{Å}$, $c=6.55\text{Å}$ の正方晶構造について計算値と比較して行なった。

- (4) 各相の密度はつぎのとおりである。

α : 19.06 g/cm³(室温)

β : 18.56 g/cm³(20°C),

γ : 18.5~17.9 g/cm³(772°~1,132°C),

δ : 16.57 g/cm³(室温)

これらの現象は焼ナマシ時の変態および異相の析出による体積膨脹が結晶格子に強い歪を与え、結晶粒微細化に寄与することが考えられる。

3. 非金属介在物による影響

添加量の少ない(総量1%程度)3元系合金U-Nb(0.6%)-Mo(0.5%)およびU-Cr(0.2%)-Mo(0.5%)の場合はやや異なった挙動を示している。すなわち、各熱処理過程を通じて硬さは $H_v=320\sim420$ であり変わらず、またX線回折試験によっても δ 相の析出がおこらない(Fig. 2, Table 4)。

しかし、結晶粒の微細化はいちじるしく($\sim40\mu$)、前述のU-Nb(1.5%)-Mo(2.0%)あるいはU-Cr(0.5%)-Mo(2.0%)と同程度である。これらの3元系合金は α 焼ナマシを待たず鑄造時にすでに結晶粒は微細化

されている。このことは焼入れにおいてさえN.G. 変態が急速に進行するか、あるいは溶製時に混入した非金属介在物の影響によるものと考えられる。

また、 UF_4 より同時還元溶製されたU-Nb(0.3%)系合金については純度が高いためか、普通の溶解法(母合金配合により MgZrO_3 被覆黒鉛ルツボ中で真空溶解)によって製造したU-Nb(0.3%)合金に比べ結晶粒は粗大であるが、熱処理により初めて微細化された。

以上の実験結果を勘案すると、添加元素およびU炭化物、酸化物、チッ化物およびそれらの複合体微粒子が再結晶時の核となるか、または結晶粒界に析出して、結晶粒の生長を妨げるであろうと推察されるが、もちろんいままでの実験範囲ではこれを証明することはできない。

電子回折により粒界における非金属介在物の存在を確認しようと試みたが、電子線透過によって過熱されると 10^{-6}mmHg の雰囲気の中でも合金薄片の表面部分が酸化するため UO_2 の回折線のみが現われ、介在物を確認するには至らなかった。

4. 効果のない添加元素

Al, Fe, Wは微細化効果が小さかった。BiおよびSnも効果のないことが知られている⁽²⁾。この理由については、本実験の熱処理条件および添加量の下では、N.G. 変態を生じ得ないことが主な原因と考えられるが、その他Wを除く4元素は金属間化合物(UAl_2 , U_6Fe , $\delta(\text{UBi})$, $\delta(\text{U}_5\text{Sn}_2)$)を形成するが、これが微粒とはならず凝集してネットワーク(Plates 2, 4)を形成し、核生成促進効果を示さないことや、ネットワークと結晶粒とが必ずしも一致せず、粗大化を防止できないためではないかと考えられる。Feは結晶粒微細化に極めて効果があるとの報告⁽⁴⁾もあるが、本系合金の M_s 点が低いため、本実験に適用した焼もどし温度では微細結晶粒が再び粗大化したため微細化に寄与しな

かったのではないかと考えられる。

Wは β および α -Uに対して全く固溶せず(750°C以下)、微細化の要因を作ることが少ないのではないかと考えられる。しかしながら、WはU中のCと結合して(U,W)Cなる複合炭化物を形成する可能性もあるので、どの微細化機構が主として作用するかは各元素によって異なるようである。

5. 微細化処理

以上の推論によりつぎのような微細化処理が導かれる。

- (1) 微細化のすぐれた合金がほとんどN.G. 変態とみられるから、各合金系(とくに3元系)について最適の焼もどし温度および時間を規定する必要がある。
- (2) 当然のことではあるが、焼入れ冷却速度をできるだけ速くし内部歪を増大する。
- (3) 焼入れにおいて β (または γ, α')相を安定化するような元素を加える。
- (4) とくに β (または γ)相Uと広範囲な固溶体を形成し、 α 相Uには溶解度の少ない元素がよい。
- (5) 上述のような元素を単独で加えるよりは、2つ以上組み合わせた方がより効果的である。
- (6) 添加量は多い方が熱処理はやりやすいが、最低限 α -Uへの固溶限以上が必要であろう。

熱間ロール加工、熱間スエージ加工は微細化にはあまり効果が期待できない。

Kalish⁽²⁾は-325 meshのU粉末を用いて粉末冶金法による金属U燃料の作製法を研究した。彼は試料を高密度にして、しかも結晶粒を粗大化しない有効な添加元素としてMo, Nb, Si, Cr, Zr, Vを推奨し、効果のない添加元素としてBi, Al, Sn, Feの4元素を指定した。この結果は著者らの溶解冶金法による2元合金のそれと大略一致する。

ただし、Kalishはもっとも有効な添加量としてMo 1~4%, Nb 1~4%, Zrは2%とやや多目の量を指定しているが、これは試料に β (または γ)熱処理を施さなかったためであろう。

著者らは γ 処理を併用することによってMo 0.5%, Nb 0.3%, Zr>1%, Cr 0.2%で充分微細化の目的を達成し得ることを確認した。

V. 結 論

以上の結果を要約すると、つぎのとおりである。

- (1) 本実験の熱処理条件($\frac{830^\circ\text{C}\times 30\text{min}}{730^\circ\text{C}\times 30\text{min}}$ 油焼入れ, $500^\circ\text{C}\times 2\text{hr}$ 焼ナマシ)下ではCr, Nb, Mo, Zrはいずれも結晶

粒微細化にいちじるしい効果があった。これらはいずれもN.G. 変態によるものと考えられる。

- (2) γ 処理を併用すれば2元系の場合Cr約0.2%, Nb 0.3~0.6%, Mo 0.5~1.0%, Zr 1.0~2.0%程度の添加量で結晶粒度を β 処理金属Uの1/3~1/10に微細化することができる。ただし、濃度変化は結晶粒微細化に大きな影響を与えない。
- (3) 上述添加元素を組み合わせて3元系合金とした場合の結晶粒の微細化はさらにいちじるしくなる。
- (4) 熱間ロール、熱間スエージ加工は結晶粒度にほとんど影響を及ぼさない。
- (5) 結晶粒微細化についてはN.G. 変態のほかに変態における体積変化、変態速度のおくれ、第2相の析出等による各種の内部歪、非金属介在物の析出等が多少寄与をなしているものと推定した。
- (6) とくに、U-Nb(0.3~1.0%)-Mo(0.3~2.0%)およびU-Nb(0.3~1.0%)-Zr(>1%)の2種の3元合金は結晶粒度が小さく、熱間加工性も良好なので、金属U燃料の改良の方向を示すものと思われる。

また、U-Cr(0.2%)-Mo(0.5%)合金はロール加工性はよくないが微細化能がすぐれており、鑄造法または押出し法を用いれば使用可能となると思われる。

三菱原子力工業(株)研究所長 大井上 博 博士は本研究の公表を許可せられた。東北大学教授斎藤恒三博士前所長付新実計三博士および材料第二研究室長関義辰博士は本報の校閲を賜わり、原研川崎正之博士は熱間ロールの借用について便宜を与えられた。X線回折については鈴木国雄研究員、試料作製には広川 進氏のご協力を仰いだ。

以上の諸氏に対し、著者らはここに深甚なる謝意を表する。

〔1959年2月第3回原子力シンポジウム、1960年第1回原子力研究総合発表会にて発表〕

(1962年 7月27日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) E. E. HAYES: Paris' Conf. on Fuel Element, Ses. II, Natural-uranium Metallic Fuel Elements, (1957).
- (2) H. S. KALISH: *Trans. A.S.M.*, 51, 736 (1959).
- (3) A. N. HOLDEN: "*Physical Metallurgy of Uranium*", (1958), Addison-Wesley Publ. Co.,

Inc.

- (4) M. D. JEPSON, R. B. KEHOE, R. W. NICHOLS, G. F. SLATTERY: *A/Conf.*, 15/P/27, (May, 15 1958), United Kingdom.
 (5) R. K. MCGEARY, *et al.*: *Contract AT-11-1-GEN-14*, (Apr. 25, 1955).
 (6) R. A. NOLAND, J. F. SCHUMAR, J. H. KITTEL:

Nucleonics, **16**, 89 (1958).

- (7) 川崎正之, 武谷清昭, 佐々木吉方, 山本達郎: 本誌, **1**, No. 1, 19 (1959).
 (8) 川崎正之, 長崎隆吉, 板垣元雄, 竹村達也: 同上, **2**, No. 3, 136 (1960).
 (9) E. G. ZUKAS: *Trans. A.S.M.*, **52**, 797 (1960).
 (10) 添野 浩: 日立評論, **44**, 452 (1962).

研究論文

282. U-Fe 系合金の相変態と熱処理, (I)

添 野 浩*

Phase Change and Heat Treatment of U-Fe Alloys, (I)

By Kō SOENO

A series of uranium alloys varying in iron content 0.5~1.0% was quenched into water from various β - and γ -phase temperatures. Dilatation curves were determined by heating quenched specimens to obtain informations about the retention of β and γ uranium. According to the results obtained, γ -to- β transformation is not interrupted by quenching, but β -uranium is retained in metastable state at room temperature. On the case of heating the quenched specimens, retained β -uranium transforms to α -uranium, but the martensitic transformation becomes more sluggish with increasing iron content. In γ -quenched U-1.0%Fe alloy, most of retained β -uranium transforms in nucleation and growth mechanism, of which activation energy is 43.0 kcal/g-atom.

緒 言

本報は、UにFeを約1%以下添加したU-Fe系合金の $\gamma \rightarrow \beta$ および $\beta \rightarrow \alpha$ 変態の諸性質を研究した結果の一部であるが、このような合金の相変態については従来わずかししか知られていない。すなわち、Jepsonら⁽¹⁾は $\beta \rightarrow \alpha$ 変態が急冷によって一部阻止される傾向があることを指摘し、またU-0.25%Fe合金についてかなり複雑なTTT曲線を示しているが、変態機構についてはなんら触れていない。Geigerら⁽²⁾はU-0.16%(約0.68%)合金を1,000°Cから油冷したものの組織が $\beta + \alpha$ (マルテンサイト α)であることを明らかにし、これを種々の速度で加熱した場合の焼戻し変態を dilatometric に研究している。Fig. 1 がその結果で、低温側の収縮はマルテンサイト型変態(以下M型変

態と略称)によって $\beta \rightarrow \alpha$ が進行するためのもので、加熱速度を大きくするとおこりにくくなり、高温側の収縮は成分元素の拡散を伴ういわゆる Nucleation and Growth 型変態(以下 N.G. 型変態と略称)によるものとされている。すなわち、U-Fe 系合金においても $\beta \rightarrow \alpha$ 変態機構にM型およびN.G.型の2種があることが示されているが、Geiger らの研究は1%以上のFeを含む合金に重点がおかれているため、U-0.16%Fe合金の相変態についてはあまり詳しい検討を行っていない。最近 Delaplace⁽³⁾はU-0.34%Fe合金を γ 相から種々の速度で冷却し、 $\gamma \rightarrow \beta$ および $\beta \rightarrow \alpha$ 変態温度と冷却速度との関係を明らかにしているが、いずれもあまりいちじるしい降下は認められないようである。

* 日立製作所 日立研究所 (Hitachi Ltd., Hitachi Res. Lab.)