研究論文

328. U およびその Dilute Alloy の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態と
組織の微細化法

添 野 浩*

*On the β -to- α Transformation and Grain-refinement of
U and its Dilute Alloys*

By Kō SOENO

The kinetic behavior of the β -to- α transformation in uranium binary alloys containing less than 1% of Cr, Fe, Mn, Mo, Si, V, Ti or Zr are summarized. The results lead to the conclusion that nucleation-and-growth and martensitic mechanisms are confirmed in such alloys containing Cr, Fe, Mn, Mo, Si or V whose β -uranium decomposes to α -uranium in eutectoid reaction. M_s temperatures are summarized in these six alloys.

Grain diameters after isothermal transformation were examined in each alloy. It is concluded that the temperature region suitable for grain-refinement is below the nose of TTT diagram in nucleation-and-growth mechanism down to M_s temperature. Grain diameter from 50 to 30 μ are obtainable in such temperature region. The above result suggests that similar manner is applicable for grain-refinement in any other alloy whose β -uranium decomposes to α -uranium by eutectoid reaction, as it is concluded that one of the necessary conditions for grain-refinement is the existence of nucleation-and-growth type transformation. The $\alpha \rightleftharpoons \beta$ transformation of pure uranium are concluded as martensitic mechanism on the basis of the studies about uranium dilute alloys. The existence of martensitic mechanism are also suggested in γ -to- β transformation of uranium and its dilute alloys.

緒 言

既報⁽¹⁾において、UにCr, Fe, Mn, Mo, Siなどの諸元素を1%以下添加した2元合金(以下Dilute alloyと総称)について、主として $\beta \rightarrow \alpha$ 変態のkineticsおよび熱処理条件と組織との関係などについて述べた。本報は既報のほかになお2, 3の実験結果を付加してUおよびDilute alloyの変態の性質、熱処理による組織の微細化法などについて基本的な考え方を明らかにしようとするのが目的である。実験方法の詳細についてはすでに報告したとおりであるから⁽¹⁾、主として得られた実験結果とそれに対する検討結果について述べる。

I. 実験結果と検討

1. Dilute alloy の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態の性質

UにCr, Fe, Mn, Mo, Siなどの諸元素を添加すると、 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態がNucleation and growth(以下N.G.)型の機構で進行する温度区間と、マルテンサイト(以下M)型の機構で進行する温度区間とに分かれ、 M_s 点がFig. 1のようになることを明らかにした⁽¹⁾。なお、Fig. 1に示されたU-V系については詳細な報告を省略したので、簡単に説明を補っておくと、Fig. 2はU-V系のTTT曲線を従来の諸合金に用いた同一方法⁽¹⁾で測定した結果である。これからU-0.75% VおよびU-1.0

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

Fig. 1 M_s (β -to- α) temperatures of U alloys

Dashed curve: U-0.75 at% V (Completion curve of transformation)
 Solid curve: U-1.0 at% V (Completion curve of transformation)

Fig. 2 TTT diagrams of U-V alloys

at% V の M_s 点がそれぞれ $500^\circ\sim 470^\circ\text{C}$, $430^\circ\sim 400^\circ\text{C}$ 間にあることが推定される。恒温変態温度と組織との関係を検討すると, M_s 点直上では微細組織を生成するが, M_s 点以下になると組織が不連続的に粗大化するので (Fig. 5 参照), これからさらに詳しく M_s 点を定めることができる。なお, U-0.5 at% V の M_s 点は種類の恒温変態温度で生成する組織を検討して定められたものである。

$\beta \rightarrow \alpha$ の TTT 曲線を測定すると, それぞれ N.G. 型

および M 型に対応する 2 つの C 型曲線が得られ, N.G. 型変態について TTT 曲線の nose 以下の温度領域において, 一定量の変態を進行せしめるに要する時間と絶対温度との関係を解析すると, Table 1 に示すような活性化エネルギーが得られる。

Table 1 Activation energy of the β -to- α transformation in N.G. mechanism
 (Calculated from TTT diagrams in temperature regions below noses)

Alloy system	Activation energy (kcal/mole)
U-0.5 at% Cr	32
U-0.75 at% Cr	37
U-1.0 at% Cr	38
U-1.0 at% Fe	43
U-1.0 at% Mn	43.5
U-1.0 at% Si	45~55 [†]
U-1.0 at% V	25~35 [†]

[†] Activation energies of these two alloys are thought to have considerable errors because of the calculation from completion curves of TTT diagrams. In other alloys, calculation was done from half-completion curves of TTT diagrams.

また, 変態の速度式は N.G. 型, M 型いずれの場合もつぎようになる。

$$f(\beta) = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

$f(\beta)$: β 相の割合, t : 時間

n, k : 一定温度では定数

n の値は変態が進行する温度で異なるが, M 型変態の場合 $n=3.5\sim 4.5$ くらいの値になる。試料を水冷して β 相を室温に過冷せしめ, 再びこれを急熱して M 型変態の TTT 曲線の nose 以下に相当する温度領域で恒温的に M 型変態を進行せしめ, 一定量 ($f(\beta)=0.5$)* の変態を進行せしめるに要する時間 (t_c) と絶対温度 (T) とから, $\log 1/t_c - 1/T$ 関係図を作ってみるとほぼ直線となり, その勾配を計算すると Table 2 のようになる。ただし, M 型変態が活性化エネルギーをもつ過程とするには問題があるので, Table 2 の値は変態進行の形式的な面のみを扱った結果として, これ以上立ち入らないことにする。

* 大部分の合金において, M 型変態は (1) 式に従って一定温度ではほぼ 100% 進行するが, U-0.75 at% Fe, U-0.75 at% Mn 合金では (1) 式に従う反応が終っても, β 相の一部が未変態のまま残留する傾向がある⁽¹⁾。この場合 Table 2 の値は, 残留する β 相の量がほぼ一定とみられる温度範囲について解析された。したがって, $f(\beta)=0.5$ は真の変態量の 50% 以下に相当することになる。

Table 2 Apparent activation energy of the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in M mechanism (Calculated from the half-completion in isothermal tempering of water-quenched specimens)

Alloy system	Apparent activation energy (kcal/mole)
U-0.5 %Cr	16 (18) [†]
U-0.75 %Cr	20 (14) [†]
U-0.5 %Fe	23
U-0.75 %Fe	20
U-0.5 %Mn	19
U-0.75 %Mn	19
U-0.75 %Si	15
U-1.0 %Si	18
U-0.75 %V	18
U-1.0 %V	17

[†] These two values were obtained from half-completion curves of TTT diagrams below noses

以上2種の変態機構が認められる上記6種の合金に共通した状態図上の特色としては、Fig. 3(a)に示すようにU側で共析型をなしている点を指摘することができる。したがって、同様な状態図をとる他の Dilute alloy についても $\beta \rightarrow \alpha$ 変態について上記諸合金と同様な性質が認められる可能性が考えられる。一方、U-Ti系や U-Zr系などでは、U側で Fig. 3(b)に示すような状態図をとるが、これらの合金では、合金元素量1%以下のものに関する限り、水冷しても $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を阻止できないことがわかった。 M_s 点が低温にあるほど水冷によって $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を阻止しやすいと考えられるので、これら2種の合金系ではその M_s 点がかなり高温にあり、したがって、M型変態が優勢なことが推定される。N.G. 型変態が存在する場合、恒温変態温度と組織との関係を調べると、2.で述べるように、

(a) Eutectoid type (b) Peritectoid type
Fig. 3 Illustration of two types of phase diagrams

M_s 点の上下で組織が不連続的に変化するが、U-Ti、U-Zr系にはそのような事実も認められない。したがって、Fig. 3(b)のような状態図をとる Dilute alloy の場合、 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態に N.G. 型の機構に相当する温度領域が存在するかどうか今後検討を要する問題と考えられる。

2. Dilute alloy の組織の微細化法

すでにしばしば指摘したように⁽¹⁾、恒温変態温度と組織との関係を調べると、一般に Fig. 4のような傾向が得られる。M型 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態は著しく粗大な組織を生成しやすく、またワレも発生しやすいので実用的でない。各合金系について恒温変態温度と組織との関係を調べ、50~30 μ 程度の組織を生成する温度範囲を M_s 点とともに示してみると、Fig. 5のようになる。一般的傾向として合金元素量の少ないものほど微細組織を生成する温度範囲が狭くなるので、實際上熱処理が困難になってくるといえる。Fig. 5 のハッチングした温度

Fig. 4 Grain diameter after isothermal transformation and its relation to TTT diagram

Fig. 5 Temperature region suitable for grain-refinement (Grains produced in hatched area have diameters from 50 to 30 μ . Dashed area is considered to be impractical because of long period for the completion of the transformation.)

領域で生成する組織の粗密は、合金元素量を変えてもほとんど変化しない。したがって、合金元素量を多くするのは $\beta \rightarrow \alpha$ 変態の M_s 点を低温側にずらせ、組織を微細化しうる温度範囲を広くするとの目的に対して重要な意味を持ちうると思われる。

Fig. 1 から明らかなように、 M_s 点は β -Uに対する合金元素の固溶量に支配される。すでに指摘したとおり⁽¹⁾、U-Fe系、U-Si系などの場合、加熱温度を β 相内にとったのではUに対する合金元素の最大固溶量はそれぞれ約0.5%、0.75%であるから、 M_s 点をあまり低下できない。しかしこのような合金系の場合、加熱温度を γ 相内にとって合金元素の固溶量を増加させ、急冷によって $\gamma \rightarrow \beta$ 変態を急速に進行させると、 β -U中の固溶合金元素量が増加するので、 $\beta \rightarrow \alpha$ の M_s 点を低温側にずらしうることを知った^{(2)*}。試料の加熱温度を γ 相内にとるのは(すなわち γ -処理)、以上のように β -Uに対する合金元素の固溶量を増加させて、 $\beta \rightarrow \alpha$ の M_s 点を低温側にずらせ、組織を微細化しうる温度範囲を広くするとの目的に対して重要な意味を持ちうると思われる。そしてこのような目的を除いては、Dilute alloyの場合 γ -処理は一般に組織の微細化にとって好ましいものとはいえないようである。なぜならば、既報⁽¹⁾のU-Cr系合金でも1例を示したように、恒温変態温度と組織との間には、一般にFig. 6のような関係が認められるからである。

Fig. 6 Grain diameter vs. isothermal transformation temperature in case of two different heating temperatures

以上述べた組織の微細化法は、N.G.型 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を利用する方法であり、M型 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態によっては組織の微細化が不充分である。1.でも指摘したとおり、U側でFig. 3(a)のような共析型の状態図をとる合金系では、いずれも $\beta \rightarrow \alpha$ 変態について2つの機構があらわれることが期待されるので、本報で述べた6種の合金系の場合と同様、N.G.型 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を比較的低い温度で進行させれば、どのような合金系でも組織の微細化が可能であると推定される。

3. Uの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態

Fig. 1 から明らかなように、 β -Uに対する合金元

素の固溶量が少ないものほど M_s 点が高くなる。とくにU-Cr, U-Mo, U-V系合金によれば、合金元素量 $\rightarrow 0$ に外挿した場合の M_s 点がほぼ純Uの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点(約665°C)に一致する。U-Si系合金ではこのような傾向からやや外れるようであるが、 M_s 点を測定した試料の合金元素量がその公称値**とわずかに異なることも考えられるので、上記3種の合金系と同様な傾向とみてよいと思われる(以上4種の合金系を以後A-系列の合金と呼ぶ)。U-Fe, U-Mn系の場合、Fig. 1の結果をそのまま合金元素量 $\rightarrow 0$ に外挿しても400°C~500°Cの範囲になり、A-系列の合金とはかなり異なった温度になる(以上2種の合金系を以後B-系列の合金と呼ぶ)。

以上A-系列の合金によれば、純Uの M_s 点が $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点に近いことが強く示唆されている。一方、合金元素量が少ない範囲では、添加元素のいかにかわらず M_s 点が互いに接近することが考えられ、またB-系列の合金から得られた400°C~500°Cなる値(合金元素量 $\rightarrow 0$)はA-系列の合金についてみればかなりの合金元素を含有する場合の M_s 点に相当するので、合金元素量が極めて僅かな場合の M_s 点は、むしろA-系列の合金で得られた結果に近似していると考えられる。すなわち、B-系列の合金では、合金元素量を0に近づけた場合その M_s 点が著しく上昇して純Uの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点に接近すると推定される。この推定が正しいかどうかは、B-系列の合金についてさらに合金元素量を少なくして M_s 点を測定すればよいが、すでに指摘したとおり⁽¹⁾、このような合金の変態速度が極めて大きいため著しく困難である。

なお、Plate 1に1例を示すように、M型の機構で $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を進行させたDilute alloyの組織は純Uの β -処理組織と著しくよく似ている。これも純Uでは実質上M型の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態がoperativeであることを示唆する1例とみられるが、なお、純Uの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態の性質を推定する上に重要と思われる主なものを列挙してみると、

- (1) $\beta \rightarrow \alpha$ 変態は約8,000°C/secで急冷しても阻止されない($\gamma \rightarrow \beta$ 変態も同様)⁽²⁾。
- (2) β 相から急冷しても組織は微細化されず、一般

* Figs. 1, 5 に示された U-Fe (>0.5%), U-Si (>0.75%) 系合金の結果はこのような熱処理によって β -U中の固溶合金元素量を多くした場合に相当する。

** M_s 点はSiを0.5, 0.75, 1.0%添加した試料について測定された。公称値とは上記の添加量の意味である。

Plate 1 Comparison of β -U with such alloys transformed from β to α in M mechanism (polarized light, $\times 28$)

に150~300 μ 程度の粗大組織になりやすい⁽³⁾。

(3) 選択方位をもつ試料を加熱し、 $\alpha \rightarrow \beta$ 変態の進行中あるいはこれがほぼ100%近く進行しても、直ちに冷却すれば顕著な選択方位の残留が認められる^{(4)~(8)}。

(4) しかし、試料を $\alpha \rightarrow \beta$ 変態点よりもある程度以上に加熱後冷却すれば、ほぼ random な集合組織になる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

以上のうち、(1)~(3)は $\alpha \rightleftharpoons \beta$ が相互に coherency をもつM型の機構で進行すると考えないと理解しにくい。そして Dilute alloy のM型 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態の性質から推定して、純Uの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態においても Dilute alloy と同様な kinetics が認められるものと考え、また、Klepferら⁽⁹⁾によって明らかにされた変態点付近における等温変態の挙動を考慮すると、(3)と(4)が矛盾なく説明される。詳しいことはすでに報告⁽⁹⁾してあるので省略するが、要するに集合組織の random 化は主として $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相互の方位関係の多様性によると考えられ、また、(3)は変態点直上では $\alpha \rightarrow \beta$ 変態が100%進行しにくい傾向があり⁽⁹⁾、この段階で冷却すると、未変態の α 相がこれと coherent な関係にある β 相を吸収する変化(可逆性)を一部ともなうため、選択方位の分散化傾向が減少すると考えられる。

このようにして純Uの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態は、一般にM型の機構で進行すると考えられ、また、UにFig. 3(a)に示されるような状態図をとる合金元素を添加すると、

N.G. 型の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を行なう温度領域があらわれ、合金元素量の増加にともなって M_s 点が低温側にずれるとともにM型変態が次第に不活化化することが結論される。

なお、 $\gamma \rightarrow \beta$ 変態についてはいまだ詳しい研究⁽²⁾⁽⁹⁾が行なわれていないようであるが、従来の諸報告⁽¹⁾でもしばしば指摘したとおり、この研究で扱った合金元素量1%以下の2元合金(U-Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Si, Ti, V, Zr)に関する限り $\gamma \rightarrow \beta$ 変態を急冷しても阻止できない。とくにUでは8,000°C/secで急冷しても阻止されないことが明らかにされているので⁽²⁾、 $\gamma \rightarrow \beta$ 変態についてもM型の機構を考える必要があるように思われる。

II. 総 括

本報で述べた主な点をまとめるとつぎのとおりである。

- (1) 検討した諸合金のうち、U側で共析型の状態図(Fig. 3(a))をとるものはいずれも $\beta \rightarrow \alpha$ 変態にN.G.型とM型の2種の機構が存在する。そして M_s 点は β -U中に固溶した合金元素量が少ないもののほど高温になる。
- (2) $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を利用して組織を微細化するには、N.G.型変態をTTT曲線のnose直下から M_s 点直上までの温度範囲で進行させればよい。M型 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を進行させるといずれの合金系においても粗大組織を生成する(Fig. 4)。
- (3) (1)で述べたように、U側で共析型の状態図をとるDilute alloyでは、さらに他の合金系においてもN.G.型 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を行なう温度領域が存在し、したがって、(2)に述べたとおりの微細組織を生成する温度範囲が存在すると推定されるので、熱処理条件を適当にすれば、いずれの合金系においてもFig. 5に示した程度に組織を微細化しうる可能性が考えられる。
- (4) β -Uに対する合金元素の固溶量を多くすると、組織を微細化しうる温度範囲が広がるので(Fig. 5)、ある程度以上の合金元素を添加する必要がある。また試料の加熱温度を γ 相内にとるのは、このような温度から急冷することによって $\gamma \rightarrow \beta$ 変態を急速に進行せしめ、 β -U中の合金元素固溶量を増加させて M_s 点($\beta \rightarrow \alpha$)を低温にずらせ、組織を微細化しうる温度範囲を広くするとの目的に対しては有効であるが(例えばU-1.0%Si,

U-0.65~1.0%Fe 合金^(w)), このような場合を除いては一般に組織の微細化に有効とはいえない (Fig. 6)。

- (5) 純Uの $\alpha \rightarrow \beta$ 変態は相互に coherency をもつM型の機構で進行すると推定される。

以上の研究を行なうにあたり, ご懇切なご指導を賜わった東京大学教授 橋口隆吉先生に深甚なる謝意を表するとともに, ご指導ご鞭撻を賜わった日立研究所 小野健二博士ならびに小川浩三氏に感謝する。

(1963年 6月5日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) 添野 浩: 本誌, 4, No. 11, 787~796 (1962); 5, No. 2, 127~133; No. 3, 204~210; No. 4, 280~

- 286; No. 5, 381~388; No. 6, 475~480; No. 8, 655~671 (1963).
 (2) P. DUWEZ: *J. Appl. Phys.*, **24**, 152 (1953).
 (3) E. E. HAYES: Fuel Element Conf. at Paris (Nov. 18~23, 1957), *AEC Rept. TID-7546*, (1958).
 (4) G. CABANE, J. PETIT: *Rev. Mét.*, **51**, 603 (1954).
 (5) B. R. BUTCHER: *J. Nucl. Energy*, **1**, 273 (1957).
 (6) B. R. BUTCHER, D. BAVERSTOCK: *J. Nucl. Materials*, **3**, 30 (1961).
 (7) W. R. McDONELL: Nucl. Eng. Sci. Conf. at Chicago, Preprint No. 172 (1958).
 (8) 添野 浩: 日立評論, **44**, No. 3, 452 (1962); *Hitachi Rev.*, **11**, No. 5, 29 (Dec. 1962).
 (9) H. H. KLEPPER, P. CHIOTTI: *AEC Rept. ISC-893*, (1957).

お知らせ

かねて編集委員会で会誌改善策を検討しておりましたが, その一端として, さしあたりつぎのとおり実施します。

今後とも会員各位のご協力・ご支持のほどをお願いし, また, ご希望・ご意見をお申し出で下さるようお願いいたします。

○国内文献リスト(原研図書館提供)を本年 No. 10 から掲載。

○巻頭言(論説・随想・時評, 等)と新刊紹介(海外専門図書の紹介と書評)を来年 No. 1 より掲載。

その他, 研究論文, 技術報告, 資料, 談話室, 寄書, 討論の各投稿欄も一層拡充いたしますので奮ってご投稿願います。