6063 アルミニウム合金への KBF_4 -Al 混合粉を用いた B 添加

田村 洋介*・末松 壮一郎**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 67, No. 6 (2017), 222–227

© 2017 The Japan Institute of Light Metals

Use of KBF_4 -Al mixed powder to produce boron-bearing 6063 aluminum alloys

Yosuke TAMURA* and Soichiro SUEMATU**

In this study, a simple B addition process for producing 6063 aluminum alloy containing 0.03% B was investigated. KBF_4 (98.0 mass%) and commercial-purity aluminum powder (>99.7 mass%, particle size: $30\mu\text{m}$) were weighed, mixed, wrapped in aluminum foil, and placed in a phosphorizer. The phosphorizer was then immersed in a molten 6063 aluminum alloy at a temperature of 720, 760, 810, or 860°C . The boron recovery rate depends on the amount of aluminum powder in the mixture and the melt temperature. Optimizing these factors gives a 90% boron recovery rate. Excess aluminum powder in the mixture leads to an increase in the specific surface area of the KBF_4 particles and promotes the reaction, $2\text{KBF}_4 + 3\text{Al} \rightarrow \text{AlB}_2 + 2\text{KAlF}_4$. The AlB_2 contained within the KAlF_4 migrates into the melt as the KAlF_4 evaporates. Therefore, a mixed powder of KBF_4 and Al can be an effective means of adding boron to 6063 aluminum alloy if the amount of aluminum and the temperature are carefully controlled. For the present experimental conditions, it was difficult to find AlB_2 in the alloy by EPMA, because only a small amount of B was added. B seems to form a solid solution with aluminum without forming coarse intermetallic compounds.

(Received January 10, 2017 Accepted March 15, 2017)

Keywords: KBF_4 -Al mixed powder; 6063 aluminum alloys; boron; excess aluminum; evaporation

1. 緒 言

アルミニウム合金にホウ素 (B) を添加する目的はいくつかある。よく知られているのは凝固組織の微細化である¹⁾。B は、チタン (Ti) による結晶粒微細化作用を助長する。ゆえに微細凝固組織からなるアルミニウム合金鋳塊を得るために用いられている。また中性子遮蔽効果を目的に B が添加される場合もある^{2), 3)}。 ^{10}B は中性子吸収断面積が大きく、未臨界維持のため、B 含有アルミニウム合金は、使用済み核燃料の保管庫用構造材料として利用されている。さらに耐摩耗性や耐フレッチング性⁴⁾、押出加工においては、表面平滑性と光輝性向上を目的に B が添加される。

B の添加方法は様々であり、確立されているとは言い難い。一般には市販の Al-B 合金母合金、あるいはホウフッ化カリウム (KBF_4) などの薬品がそのまま使用されることが多い⁵⁾。母合金は KBF_4 よりも扱いやすく、所望の B 添加歩留まりを達成しやすい点で優れている。しかしそれ自体が高価なため、材料の製造コストを高める要因にもなっている。

6063 アルミニウム合金は、サッシを始めとした各種建材に必要とされる機械的性質、耐食性および陽極酸化処理性を備えた合金である。また押出性や焼入性にも優れているため、アルミニウム合金押出型材として生産量が多い。一般に

6063 アルミニウム合金に B は添加されないが、型材表面の光輝性向上を目的として微量の B (0.03 mass% 程度) が必要とされる場合がある。そこでは安価で信頼性の高い B 添加方法の開発が求められている。

本研究では、 KBF_4 とアルミニウム (Al) の混合粉が、6063 アルミニウム合金における B 添加剤として有効であることを示す一定の成果が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 KBF_4 -Al 混合粉の使用

Al-B 母合金中には、 AlB_2 粒子が分散している。そのため、母合金を溶湯に添加すると、 AlB_2 粒子が溶湯に移行・溶解し、B 添加が成される。また KBF_4 を単体で添加する場合は、 $[\text{KBF}_4]$ と溶湯の界面で、B が Al により還元されて B 添加が成される⁶⁾。なお [] は熔融塩 (フラックス) の状態を表すこととする。

本研究は、 KBF_4 -Al 混合粉を溶湯に添加し、その直後に起こる KBF_4 と Al 粉の固相間反応 (*) により AlB_2 を in-situ 生成させ、そのまま生成物である AlB_2 を溶湯中に移行・溶解させることを狙ったものである。

* 千葉工業大学工学部先端材料工学科 (〒275-0016 千葉県習志野市津田沼2-17-1) Department of Advanced Materials Science and Engineering (2-17-1 Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275-0016)

** LIXIL Housing Technology, R&D センター 金属材料研究グループ (野田市) LIXIL Housing Technology, R&D Center (Noda-shi, Chiba)

Table 1 Chemical composition of 6063 aluminum alloy (mass%).

Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Cr	Ti	Zn
0.52	0.50	0.18	0.032	0.031	0.026	0.012	0.011

この点において、先に述べた2つの方法とはB添加に関する反応が異なる。

2.2 B添加剤

KBF₄ (98.0mass%) および KBF₄ と Al 粉 (≥ 99.7mass%, 粒径 30μm) を質量比で所定の割合になるよう混合した KBF₄-Al 混合粉を B 添加に用いた。本論文では、これらを B 添加剤と呼ぶ。500mL のアルミニウム製容器に各粉末とアルミニウム製ボール (φ20, 20個) を入れて蓋をし、遊星型ボールミル (フリッチュ P-6) を用いて、回転数 200rpm, 混合時間 20 分の条件で混合した。

2.3 溶湯への B 添加方法

Table 1 に示す組成の 6063 アルミニウム合金を実験材料とした。溶解には黒鉛のつばを用い、1 回当たり 900g を使用した。B の目標組成を 0.030mass%B に設定し、B 添加温度は 720, 760, 810 および 860°C の 4 水準とした。B 添加剤はアルミニウム箔に包み、それをフォスフォライザに詰めて溶湯に押し込んだ。その後 5 分間保持し、フォスフォライザ中の反応生成物等がすべて添加されたことを確認してから 10~20 秒攪拌し、30 分間静置した。そして注湯前にわずかに攪拌してから、室温の円柱状金型に鋳造した。本論文では、以上の操作を B 添加と言う。得られた合金鑄塊 (φ128mm×130mm) 中の B 濃度は、ICP 発光分光分析により定量した。なお B 添加歩留まり R (%) は、合金中に含まれる B 量を c_B (mass%) とし、 $R = (c_B \times 100) / 0.030$ で定義する。

3. 実験結果

760°C の溶湯に KBF₄ を単体で添加した場合、B 濃度は 0.0030mass% となった。一方、KBF₄-50mass%Al 混合粉 (以下 KBF₄-50Al と記載。他の組成についても同様に表記する) を同条件で添加すると、B 濃度は 0.016mass% となった。このように KBF₄ に Al 粉を混ぜて添加するだけで、B 添加歩留まりは著しく改善されることが明らかとなった。

Fig. 1 は、B 添加温度と B 添加歩留まりの関係である。B 添加剤としては KBF₄-50Al を用いた。B 添加歩留まりは、B 添加温度の上昇に伴い増加し、860°C で 80% (0.024mass%B) に達した。このように B 添加温度を高めると、さらに添加歩留まりは向上する。

Fig. 2 は、B 添加剤における Al 粉混合率と B 添加歩留まりの関係を表している。B 添加温度は 760°C と 810°C である。各温度とも、Al 粉混合率の増加に伴い、B 添加歩留まりは向上した。Al 粉混合率にかかわらず、810°C の方が B 添加歩留まりは高い値を示し、KBF₄-65Al で最大値 90% (0.027mass%B) に達した。

Fig. 3 に 810°C で B 添加した際におけるその他元素 (Table 1 参照) の濃度変化を示す。B 添加によって、有意な濃度変化が認められたのはマグネシウム (Mg) のみであった。Mg の場合、0.1mass% 以上の濃度低下があり、それにより 6063 アルミニウム合金の規格値 (Mg: 0.45~0.9mass%) を下回っ

Fig. 1 Influence of B addition temperature on recovery rate of boron when KBF₄-50Al is used as an additive.

Fig. 2 Relationship between mixing ratio of Al powder in B additive and recovery rate of boron. B addition temperature is 760°C and 810°C.

た。Mg の濃度低下に関しては、B 添加時の酸化、溶湯保持による蒸発および反応生成物である [KAIF₄] との反応⁷⁾ など、いくつかの原因が重畳した結果と考えられる。一方、それ以外の元素に関しては、組成的にほとんど変化が認められないレベルであった。Fig. 3 と Fig. 2 を比較すると、各元素濃度は、Al 粉混合率にも依存していないことがわかる。

以上に述べたように、B 添加歩留まりは、B 添加剤中の Al 粉混合率を増やし、B 添加温度を高めることで飛躍的に向上する。KBF₄-Al 混合粉を用いた B 添加は、少量の B を 6063 アルミニウム合金に添加する方法として、簡易で有効な方法と言える。しかし合金成分である Mg の濃度低下に注意を要する。

4. 考 察

4.1 B 添加剤の反応挙動

B 添加剤の反応挙動を TG/DTA 分析により考察した。分析には高温型示差熱重量同時測定装置 (日立ハイテクサイエンス製 TG/DTA6300) を用いた。測定は 10mg の KBF₄-50Al を試料とし、リファレンス試料に同量のアルミナを用いた。それぞれ試料容器には、アルミナ製オープン容器を使用し

Fig. 3 Concentration change caused by B addition (810°C) of each element shown in Table 1. The broken line drawn in the figure shows the value before B addition.

Fig. 4 TG/DTA curve for KBF₄-50Al.

た。試料の昇温速度は、溶湯添加時の反応に注目していることから、装置仕様の上限である 50°C/min に設定した。測定温度範囲は室温から 1000°C とし、酸化を防ぐためにアルゴンガス (300 mL/min) を用いた。

Fig. 4 は KBF₄-50Al の TG/DTA 曲線である。得られた結果には、Fig. 4 に示すように 4 つの吸熱反応 (No. 1, 3, 4, 5) と 1 つの発熱反応 (No. 2) が確認された。Fig. 5 に示す KF-KBF₄ 系状態図⁸⁾ によれば、KBF₄ は 283°C で低温相から高温相へ相転移を起こす。ゆえに No. 1 は KBF₄ の相転移に伴う吸熱と考えられる。反応 (*) は 490°C 付近から開始すると報告⁹⁾ されているため、No. 2 は反応 (*) によるものと考えられる。そのピークは、DTA 曲線上、486°C で急上昇していることから、反応が連鎖的に進んだことを表している。した

Fig. 5 Phase diagram for KF-KBF₄ system⁸⁾.

Fig. 6 Phase diagram for KF-AlF₃ system¹⁰⁾.

がって反応 (*) は、ピークに達した時点で完了したと推測される。生成物である KAIF₄ の融点は、Fig. 6 に示す KF-AlF₃ 系状態図¹⁰⁾ によると 580°C である。その温度は、No. 3 のピーク立ち上がり時の温度と一致している。No. 3 は KAIF₄ の融解による吸熱を表すものと考えられる。反応 (*) において、KBF₄, Al, AlB₂ および KAIF₄ のモル質量は、それぞれ 125.9 (g/mol), 26.98 (g/mol), 48.60 (g/mol) および 142.0 (g/mol) である。定比例の法則によると、AlB₂ の生成に必要とされる Al 粉混合率は、計算上 25 mass% 程度でよい。したがって反応 (*) の後、反応にかかわらなかった Al 粉 (以下、過剰量 Al 粉と記す) はそのまま残る。No. 4 の吸熱は、アルミニウムの融点 (660°C) で生じていることから、過剰量 Al 粉の融解潜熱に起因するものと考えられる。

以上より、反応 (*) はアルミニウムの融点に達する前に完了しており、溶湯との反応に関するものは、AlB₂ および [KAIF₄] であると推測される。No. 5 は広い温度範囲にわたっており、TG 曲線の変化に対応している。[KAIF₄] が高い揮発性¹¹⁾ を有することを考慮すると、TG 曲線の低下は [KAIF₄] の蒸発によるものであり、No. 5 はそれに伴う吸熱

Fig. 7 SEM micrographs of boron additive (KBF₄-50Al), (a) low magnification and (b) high magnification.

と考えられる。反応(*)で生成するKAIF₄は、KBF₄の1.1倍程度の質量を有する。Fig. 4によると、[KAIF₄]の蒸発は960°Cで完了しており、その時点の質量減少率は約50%である。これは960°Cにおいて、ほぼすべてのKAIF₄が蒸発により消失したことを示唆している。

4.2 B添加歩留まり

4.1節で述べたように、反応(*)によると、AIB₂の生成に必要とされるAl粉混合率は、計算上25mass%程度でよい。しかしFig. 2は、過剰量Al粉が、B添加歩留まりを向上させる一つの要因であることを示している。この点について、KBF₄-50AlとKBF₄-65Alを例に次のように検討した。

Fig. 7は、B添加剤(KBF₄-50Al)のSEM像である。図中矢印で示すように、KBF₄は丸みを帯びたアルミニウム粒子間に存在している。KBF₄は微粒子の凝集体であり、凝集体のサイズはAl粒子の大きさと比較的近いことがわかる。KBF₄-65Alの場合も同様の像が得られる。室温におけるKBF₄とAlの密度は、それぞれ2.50Mg/m³および2.70Mg/m³である。KBF₄-50AlとKBF₄-65Alを体積率に換算すると、KBF₄-48vol%AlとKBF₄-63vol%Alになる。次にKBF₄微粒子凝集体とAl粉を同サイズの立方体セルと見なし、それらがランダムに混合されたときの状態について考えた。

Fig. 8は、塗りつぶしたセル■をKBF₄微粒子凝集体、白抜きセル□をAl粉に割り付け、その状態を二次元的に視覚化したものである。その際、「KBF₄の体積率=KBF₄の面積率」とみなして■と□の混合割合を設定した。Fig. 8を見ると、(a) KBF₄-50Alよりも(b) KBF₄-65Alの方がKBF₄は離散的に分布していることがわかる。■と□の接する辺を数え、KBF₄の比表面積を求めると、その値は、KBF₄含有率の少ないKBF₄-65Alの方が1.25倍大きかった。過剰量Al粉は、KBF₄の比表面積を増やすことで反応(*)を助長し、併せて反応生成物を微細化すると考えられる。

AIB₂とKAIF₄の室温における密度は、それぞれ3.19Mg/m³および2.67Mg/m³である。ゆえに反応生成物の約13vol%がAIB₂となる。AIB₂の融点は1655°C、KAIF₄の融点は580°Cである。Fig. 4の結果によれば、溶湯へは固体のAIB₂と[KAIF₄]が移行する。その際、KBF₄-50Alには34vol%、KBF₄-65Alには54vol%の過剰量Al粉が残っている。これらは反応生成物間に存在し、溶湯へ移行する際、同時に生成物の均一・微細分散を可能にすると考えられる。

AIB₂が[KAIF₄]と分離した状態で溶湯に移るのか、それ

Fig. 8 Schematic representation of mixed powder in which KBF₄ ■ and Al powder □ are randomly distributed, (a) KBF₄-50Al and (b) KBF₄-65Al.

とも[KAIF₄]に包含された状態に移るのかについては明らかではない。しかし前者によると、B添加歩留まりはB添加温度に依存しないこととなるため、実験結果と矛盾する。一方、後者を仮定すると、結果で示した諸現象を説明しやすい。それは、[KAIF₄]の蒸発によって、AIB₂が溶湯側に移行しやすくなると考えられるためである。Fig. 1の結果に関しては、B添加温度を高めることで[KAIF₄]の蒸発速度が大きくなり、それに伴い[KAIF₄]に内包されていたAIB₂が溶湯側へ移行しやすくなることが一つの原因であると考えられる。Fig. 2の結果に関しても同様に、過剰量Al粉がAIB₂を含む[KAIF₄]液滴の微細分散を助長し、[KAIF₄]の蒸発における有効面積を増加させ、溶湯側へのAIB₂の移行を促進したと解釈できる。

フラックスによる溶湯清浄作用の考え方を適用すると、AIB₂が溶湯側に移行する過程は、Fig. 9に示す概念図の通り二つのケースに大別される。「溶湯/フラックス」、「AIB₂/フラックス」および「溶湯/AIB₂」の界面張力をそれぞれ $\sigma_{M/F}$ 、 $\sigma_{P/F}$ および $\sigma_{M/P}$ とする。そこで、 $\sigma_{M/P} > \sigma_{M/F} + \sigma_{P/F}$ の関係¹²⁾が成り立つならば、フラックスはAIB₂と溶湯の界面に入りAIB₂を濡らす。その場合、Fig. 9(a)に示すように、AIB₂を取り巻く[KAIF₄]液滴が完全に蒸発すれば、AIB₂のみ溶湯に残る。その関係が成り立たないときは、Fig. 9(b)に示すように、[KAIF₄]の蒸発とともに、AIB₂は溶湯側へ徐々に移行する。しかし本実験結果から、どちらのケースに該当するかを判断することは難しく、これらについては別途検討が必要である。

Fig. 9 Schematic diagram showing how B is added with evaporation of $[KAIF_4]$, (a) $\sigma_{M/P} > \sigma_{M/F} + \sigma_{P/F}$ and (b) $\sigma_{M/P} < \sigma_{M/F} + \sigma_{P/F}$.

4.3 Bの存在状態

6063 アルミニウム合金鑄塊中に含まれるBの存在状態を電子線マイクロアナライザ（島津製作所製EPMA-1720）により調べた。観察・測定条件は、加速電圧15kV、ビーム電流0.17 μ m, およびB検出に用いる分光結晶をLSA120とした。

Fig. 10は、鑄造組織（0.27mass%B）の面分析結果である。組織中には、SiやMgを含む化合物相が目立って観察された。一方、Bが濃化した相をはっきりと確認することはできなかった。より高倍率で観察すると、TiとMgを含む微粒子（ $\sim 5\mu$ m程度）が観察され、しばしばそれらとともにBが検出された。しかし粒子の数は非常に少なく、それらの形成に費やされるB量は、おそらくわずかである。

Bは、AlよりもTiをはじめとした遷移元素と金属間化合物を形成しやすい。その性質を利用し、アルミニウムの導電率を改善する目的で添加される場合がある^{13), 14)}。本研究においても、鑄造組織中には粗大なB化合物が容易に見つかること予想していた。しかしEPMAにおいて、そのようなB化合物あるいは未溶解 AlB_2 等を確認することは困難であった。溶湯における AlB_2 の溶解度は不明であるが、以上より、溶湯に移行した AlB_2 の多くは分解（ $AlB_2 \rightarrow Al + 2B$ ）したと推測される。

Bはアルミニウム中で AlB_2 を形成し、それがダイスベアリング面を研磨するため、表面粗度が小さく、光輝性に優れた押出型材が得られると報告されている^{15), 16)}。しかし以上の結果は、Bが母相に固溶していることを示唆している。したがって、0.03mass%程度のB含有による光輝性向上のメカニズムについては、改めて検討を要する。

5. 結 言

本研究では、6063 アルミニウム合金への KBF_4 -Al混合粉

Fig. 10 Back-scattered electron image (BEI) and elemental mapping of 6063 aluminum alloy containing 0.027mass% B by EPMA. The distributions of Si, Mg and B in the cast structure are shown, respectively.

を用いたB添加について検討し、以下の結論を得た。

(1) KBF_4 を用いてBを添加する場合、Al粉をあらかじめ所定量混合しておくことで、B添加歩留まりを向上させることができる。

(2) B添加剤中のAl粉混合率およびその添加温度を最適化することで、B添加歩留まりは飛躍的に向上する。例えば810°Cで KBF_4 -65mass%Alを添加すると、B添加歩留まりは最大90%に達する。

(3) B添加剤中に混合された過剰量Al粉は、 KBF_4 の比表面積を大きくするため、反応(*)を助長する。また過剰量Al粉は、反応生成物間に存在するため、それらが溶湯へ移行する際、同時に反応生成物の均一・微細分散を可能にする。

(4) AlB_2 を含む $[KAIF_4]$ 液滴を微細化すること、およびB添加温度を高めることは、いずれも $[KAIF_4]$ の蒸発を促進する。 $[KAIF_4]$ の蒸発は AlB_2 の溶湯への移行を助長し、溶湯に移行した AlB_2 の多くは、分解すると考えられる。

(5) KBF_4 -Al混合粉を用いたB添加は、6063 アルミニウム合金に少量のBを添加する方法としては、簡易で有効な方法と言える。しかし合金成分であるMgの濃度低下には注意を要する。

謝 辞

本研究で使用したAl粉は、東洋アルミニウム株式会社からご提供戴いたものである。また本研究に携わった学生諸氏に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) E. L. Glasson and E. F. Emley: The Solidification of Metals, The Iron and Steel Institute London, (1967), 1-9.
- 2) 三島良績：軽金属, No. 21 (1956), 3-19.
- 3) 上村雄介, 園田雅之：軽金属, 60 (2010), 619-621.
- 4) 特開平7-224304 (1995).

- 5) Q. Wang, H. Zhao, Z. Li, L. Shen and J. Zhao: Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **23** (2013), 294–300.
- 6) 橋本嗣夫, 三木正博: 軽金属, **43** (1993), 3–7.
- 7) 竹本 正, 松尾 朗, 澁谷季弘: 溶接学会論文集, **15** (1997), 241–246.
- 8) M. S. Lee, B. S. Terry and P. Grieveson: Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C, **103** (1994), 33–40.
- 9) Y. Birol: J. Alloys Compd., **481** (2009), 195–198.
- 10) M. S. Lee, B. S. Terry and P. Grieveson: Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C, **103** (1994), 26–32.
- 11) W. T. Thompson and D. G. Goad: Can. J. Chem., **54** (1976), 3342–3348.
- 12) 仁科皓一郎: 軽金属, **41** (1991), 373–381.
- 13) 横田 稔: アルミニウム材料の基礎と工業技術, 編集 村上陽太郎, 軽金属協会, (1985), 342–343.
- 14) P. S. Cooper and M. A. Kearns: Materials Science Forum, **217–222** (1996), 141–146.
- 15) 特公昭61-58546 (1986).
- 16) 特開2012-255191 (2012).