Al–Mn–Mg 合金における β 相の析出挙動に及ぼす Mg 添加量の影響とそのモデル化

篠崎 崇^{1*}・下条 純¹・赤松 博史²・松本 克史³・
新谷 智彦¹・水谷 淳⁴・中林 洋右⁴

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 70, No. 2 (2020), 43–50
© 2020 The Japan Institute of Light Metals

Effects of the amount of Mg on the precipitation behavior of β phase and its modeling in Al–Mn–Mg alloys

Takashi SHINOZAKI^{1*}, Jun SHIMOJO¹, Hiroshi AKAMATSU², Katsushi MATSUMOTO³,
Toshihiko SHINYA¹, Jun MIZUTANI⁴ and Yosuke NAKABAYASHI⁴

Al–Mn–Mg alloys have been considered as the most suitable basket material of transport and storage casks for spent nuclear fuels. However, the Mg content should be defined with consideration of their prospective heat histories; e.g. exponentially decreasing in temperature from about 200 to 100°C during the fuel storage up to 60 years. In this research, precipitation behavior of β phase (Al_3Mg_2) in Al–Mn–Mg alloys was analyzed at various temperatures, focusing on the effects of the amount of Mg. Time-temperature-precipitation (TTP) diagrams for these alloys were depicted by a model which had been developed based on classical nucleation theory. The TTP diagrams were further rebuilt to “degree of supersaturation-diffusion length-precipitation (SLP) diagram”, where the degree of supersaturation (S) and diffusion length multiplied by cubic root of Mg concentration (L^*) were involved for predicting the starting condition of precipitation. From the SLP diagram, Mg content of 1.0 mass% was found to be able to maintain sufficiently the solid solution strengthening for 60 years.

(Received July 23, 2019 Accepted November 26, 2019)

Keywords: Al–Mn–Mg alloy; solid solution strengthening; precipitation behavior; classical nucleation theory; TTP diagram

1. 緒 言

使用済燃料輸送・貯蔵兼用キャスク（以下、「キャスク」という）は、Fig. 1に示すような円筒形状の金属製容器であり、原子力発電所で発生した使用済燃料の輸送・貯蔵に使用される。キャスクは、貯蔵前輸送、長期貯蔵（最大60年間）および長期貯蔵後の輸送の3つの条件で運用される。キャスクの内部には、使用済燃料の位置決めおよび支持のためにバスケットと呼ばれる格子状の構造物が収納されている。キャスクには、除熱、密封、遮蔽、臨界防止の4つの安全機能およびこれらを維持するための構造強度が要求される。このうち、バスケットには、使用済燃料の崩壊熱を除去するための伝熱（除熱）機能と臨界防止機能が要求される。さらに、輸送時の事故を想定した9m落下事象においても、これらの機能にかかる基準値を満足するために有意な変形は防止される必要があり、このため構造強度が要求される。バスケットの

材料として、ステンレス鋼などの鉄鋼材料が使用される場合があるが、軽量化と伝熱（除熱）機能向上の観点から、アルミニウム合金の適用が望まれている。特にAl–Mn–Mg合金の押出材は、Mn系化合物（ Al_6Mn など）の粒子分散強化とMgの固溶強化により強度を高めた合金であり、熱劣化による強度低下が比較的小さいことから、バスケット用材料として最も有望視されている^{1),2)}。

バスケットは、キャスクの長期貯蔵期間中、使用済燃料の崩壊熱による熱履歴に曝される。バスケット中心部の温度は貯蔵初期に最大で200°C程度になり、供用期間を通じて100°C程度以下まで指数関数的に減少する^{*1}。Al–Mn–Mg合金の場合、この温度低下によるMg固溶限の低下に伴いMg

^{*1}バスケット材料の使用温度範囲はキャスクの設計に依存するが、国内キャスクの場合-40～250°Cで使用される。本文中の説明では、高温側の熱履歴で代表させた。

¹ 株式会社神戸製鋼所 エンジニアリング事業部門 原子力・復興センター（〒676-8670 兵庫県高砂市荒井町新浜2-3-1） Kobe Steel, Ltd., Engineering Business, Nuclear Project Center (2-3-1 Shinham, Arai-cho, Takasago-shi, Hyogo 676-8670)

² トランスニュークリア株式会社（東京都） Transnuclear, Ltd. (Minato-ku, Tokyo)

³ 株式会社神戸製鋼所 材料研究所（神戸市） Kobe Steel, Ltd., Materials Research Laboratory (Kobe-shi, Hyogo)

⁴ 東京電力ホールディングス株式会社（東京都） Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (Chiyoda-ku, Tokyo)

* 責任著者 E-mail: shinozaki.takashi@kobelco.com

Fig. 1 Transport and storage cask for spent nuclear fuels.

系化合物が析出し、固溶Mg量がある程度減少すれば、固溶強化の効果が低下する可能性があるため、最適なMg添加量を定量的に評価することは重要である。しかしながら、比較的低温側におけるMgの固溶限は研究例に乏しく、文献値等を用いてMg添加量を設定できないという問題がある。

本研究は、以上の工業的課題を背景として、Al-Mn-Mg合金における β 相(Al_3Mg_2)の析出に関する速度論の評価に基づき、長期間加熱における固溶強化の維持について議論したものである。アルミニウム合金における析出挙動をモデル化した例として、熱処理型のAl-Mg-Si系合金に関する研究³⁾や、工業用純アルミニウムにおけるFe系化合物の析出挙動に関する研究⁴⁾があるが、固溶強化型のAl-Mg合金やAl-Mn-Mg合金等については、析出強化を利用していないため、ほとんど研究がなされていない。本研究においては、本合金の析出挙動を把握するためにMg添加量を変えた供試材を時効処理し、得られた比抵抗の変化傾向をJohnson-Mehl-Avramiの式により解析し、古典的核生成理論に基づき検討したモデルによりTTP線図を評価した。さらにこのTTP線図を過飽和度と拡散距離を指標としたダイアグラム(SLP線図)に変換し、このダイアグラムを用いて β 相の析出開始条件を推定した⁵⁾。

2. 実験方法

高純度アルミニウム(99.9mass%)、各種母合金(Al-20mass%Si, Al-10mass%FeおよびAl-10mass%Mn)および工業用純マグネシウムを用いて大気溶解で成分調整し、DC鋳造法によりTable 1に示す組成のピレット(直径約155mm)を作製した。なお、供試材No. 6は、Mnを添加しない場合におけるMg系化合物の析出挙動を調査するために作製したりファレンス材で、Mn以外の化学成分はNo. 5と同等である。これらのピレットは540°C, 4hの均質化熱処理後、押出比約20で熱間押出(加熱温度: 約450°C)を行い、幅100mm、厚さ10mmの板材とした。なお、量産用の製造プロセスで通常実施する押出後の引張矯正は省略した。また、実機用材料と同等の熱履歴にするため、これら板材にO材処理(345°C,

Table 1 Chemical composition of each specimen.

(mass%)

ID No.	Si	Fe	Mn	Mg	Al
1	0.04	0.06	1.46	1.04	Bal.
2	0.05	0.06	1.49	1.94	Bal.
3	0.05	0.05	1.50	2.97	Bal.
4	0.05	0.05	1.51	4.00	Bal.
5	0.06	0.06	1.48	5.09	Bal.
6	0.05	0.05	—*	5.02	Bal.

*Mn was not added for No. 6.

8h)を施した。

押出材を幅50mm、長さ20mmの寸法に切断し、導電率測定用試料とした。日本フェルスター製シグマテスト2.069を用いて、約30°Cの温度で、これらの試料の導電率の初期値を測定した。次に、No. 1~6の試料について、恒温槽を用いて125, 150, 175および200°Cの4水準で、最大10,000hまでの長時間時効処理を行った。試料は所定の保持時間ごとに取り出し、初期値と同様に導電率を測定した。なお、得られた導電率は、標準軟銅の30°Cにおける比抵抗17.92 nΩm⁶⁾を用いて比抵抗に換算して解析に用いた。

3. 析出現象のモデル化

3.1 モデル化のための仮定

本研究の試料は均質化熱処理を経て押出成形された後O材処理されており、アルミニウム母相でのMn固溶限も非常に小さい⁷⁾ことから、 Al_6Mn 等のMn系化合物は析出がほぼ完了しているものと考えられる。Mgについては、本研究の試料のO材処理温度(345°C)における固溶限は約10mass%と非常に大きく⁸⁾、添加量のほぼ全量が固溶しているものと考えられる。したがって、モデル化に関しては、時効処理によって生じる析出物は β 相(Al_3Mg_2)のみと考えた。一般に析出のメカニズムには、アルミニウム母相内にランダムに新しい相(β 相)が形成される均一核生成と、結晶粒界上や晶出物あるいは分散粒子の界面上で生じる不均一核生成がある。しかしながら、これらの核生成サイトを完全に分離してモデル化することは現実的には困難である。このため、本研究では、これらの核生成サイトを区別せず包括的に取り扱った。また、結晶粒界やMn系分散相の界面におけるMgの偏析による固溶Mg量の低下も想定し得るが、この影響についても核生成サイトと同様、包括的に取り扱うこととした。なお、 β 相の核生成・成長は、アルミニウム母相中のMgの拡散過程に律速されると仮定した。

3.2 核生成過程

析出の核生成は、古典的核生成理論に基づき定式化した。核生成速度 I は(1)式で与えられる⁹⁾。

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (1)$$

I : 核生成速度, I_0 : 単位体積中の核生成サイト数, Q_d : アルミニウム母相中の拡散の活性化エネルギー (J/mol), ΔG^* : 核生成の活性化エネルギー (J/mol), T : 温度 (K), R : 気体定数 (8.314 J/molK)。析出反応の比較的初期では、反応速

度は核生成によって律速されるため、析出開始時間 t^* は核生成速度 I に反比例し^{3),4)}、(2)式で表せる (k_1 は定数)。

$$t^* = \frac{k_1}{I} = \frac{k_1}{I_0} \exp\left(\frac{Q_d}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、核生成の活性化エネルギー ΔG^* は(3)式で表される¹⁰⁾。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V} \quad (3)$$

γ : アルミニウム母相と β 相の界面エネルギー (J/m^2)、 ΔG_V : 核生成の駆動力 (J/m^3)。さらに、析出の核生成の駆動力 ΔG_V は、(4)式で表される¹⁰⁾。

$$\Delta G_V = \frac{RT}{V_m} \left\{ (1 - C_{Mg}^\beta) \ln \frac{1 - C_{eq}}{1 - C} + C_{Mg}^\beta \ln \frac{C_{eq}}{C} \right\} \quad (4)$$

V_m : 析出相のモル体積、 C_{Mg}^β : 析出相のMg濃度 (0.385)^{8),11)}、 C : 固溶Mg量、 C_{eq} : アルミニウム中におけるMg固溶限。これら(3)式および(4)式を(2)式に代入することで、(5)式が得られる (k_2 は定数)。この(5)式を用いて、TTP線図を記述した。

$$t^* = \frac{k_1}{I_0} \exp\left(\frac{Q_d}{RT}\right) \exp\left\{ \frac{k_2}{R} \frac{1}{T^3 \left\{ (1 - C_{Mg}^\beta) \ln \frac{1 - C_{eq}}{1 - C} + C_{Mg}^\beta \ln \frac{C_{eq}}{C} \right\}^2} \right\} \quad (5)$$

ここで、析出反応はMg原子の拡散過程が律速していると考えられるため、 Q_d (Mg)=121 kJ/mol¹²⁾とした。なお、この値の測定温度は325~425°Cであり本研究の温度範囲と異なるが、これらの温度範囲ではアルミニウム母相はfcc相から変化せず、Mg原子の拡散に関する基本的なメカニズムも変化しないと考えられるため、200°C以下においても本文献値が適用できると仮定して解析を進めた。

核生成速度式は、均一核生成と不均一核生成のどちらを扱うかで数式が異なるが、種々の核生成サイトを包括的に扱う単純なモデルの場合、最終的なモデル式の形は同じになる。例えば均一核生成を記述した(1)式を基に導出した(5)式は、不均一核生成速度式を基に工業用純アルミニウムにおけるFe系化合物の析出挙動をモデル化した梶原らの式⁴⁾と同じ形であり、フィッティングパラメータとなる定数の個数も同じである。これは、母相と析出相の界面エネルギーおよび析出物の形状因子 (不均一核生成の場合) といった直接測定の難しいパラメータが、モデル化の際に一括りに定数として扱われたためである。また、梶原らは析出の駆動力 ΔG_V を過冷度 ($= (T_{eq} - T)/T_{eq}$, T_{eq} : 溶解度温度 (K)) に比例する単純な形で記述しているが、本研究では自由エネルギー曲線から求まる(4)式を用いることとした。核生成の駆動力が過冷度に比例するとして扱えるのは、対象とする温度範囲が溶解度温度付近の場合であり¹⁰⁾、本研究のように比較的広いMg添加量の範囲を扱う場合は溶解度温度も変化するため適さないと考えた。

3.3 成長過程

析出の反応率 (析出量の割合) は、核の成長によって変化

すると考えられる。本研究では、析出の反応率の時間依存性をJohnson-Mehl-Avramiの式によって記述した。析出の反応率を f ($0 \leq f \leq 1$)、時間を t とすると、 f は(6)式で表される⁹⁾。

$$f = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (6)$$

ここで、 K : 反応速度定数、 n : 時間指数である。(6)式は、両辺の対数を2回取ると、(7)式のように変形できる。

$$\ln \ln \frac{1}{1-f} = \ln K + n \ln t \quad (7)$$

(7)式の左辺を縦軸に、 $\ln t$ を横軸に取ることによりAvramiプロットを作成し、反応速度定数 K および時間指数 n を求めた。 K および n を(7)式に戻せば、任意の反応率に対応する時間 t を求めることができる。なお、具体的なAvramiプロットによる評価については4.3項で述べる。

3.4 Al-Mg合金におけるMgの固溶限の温度依存性

時効処理により得た比抵抗から(7)式を用いてAvramiプロットを作成するためには $f=1.0$ に対応するMgの析出量を評価する必要がある。これにはMgの固溶限が既知である必要があるが、先述したように、100°C程度以下の比較的低温域における固溶限の研究例は少ない。Fig. 2に、これまでに報告されているAl-Mg合金に関する固溶限の温度依存性を示す。Fig. 2には熱力学データベース (Thermo-Calc[®]) を用いて算出した固溶限の温度依存性も合わせて示した。本研究では、安全側を想定し、今回調べた範囲で最も小さい固溶限の値を示した天野らの評価式¹¹⁾を用いることとした。なお、Fig. 2には、Thermo-Calc[®]によるAl-1.40mass%Mn-0.10mass%Fe-0.04mass%Si-Xmass%Mg合金 (Xは任意のMg量) に関する固溶限の温度依存性も示したが、Al-Mg二元系合金のそれとおおむね同等であることがわかる。したがって、今回対象とする温度範囲では、Mn添加がMgの固溶限に及ぼす影響は無視できると推定した。

3.5 析出開始時間の定義

各時効処理における析出開始時間は、反応率 $f=0.10$ に対応

Fig. 2 Solid solution limit of Mg in Al or Al alloy reported in literatures and calculated in the present work using Thermo-Calc[®] (X: Mg concentration).

Fig. 3 Variation in the 0.2% proof stress with Mg concentration for annealed Al-Mn-Mg alloys.

する時間と定義した。この反応率は、実機用材料のMg添加量が1.0mass%である場合に、Mg系化合物の析出による固溶Mg量の減少は生じているが、これによる0.2%耐力の低下量が無視しうる範囲となる反応率として定義したものである。なお、この根拠を以下に説明する。まず、反応率 $f=0.10$ に対応する固溶Mg量の減少量を以下のように求めた。

$$(1.0 \text{ mass\%} - 0.65 \text{ mass\%}) \times 0.10 \approx 0.04 \text{ mass\%} \quad (8)$$

ここで、0.65mass%は、天野らの評価式を用いて求めた100°Cにおける固溶限である。Fig. 3に、供試材No. 1～5を用いて行った引張試験の結果得られたMg濃度と0.2%耐力の関係を示す。ここでは示さないが、いずれの供試材についても偏光顕微鏡により結晶粒組織を観察した結果L-ST断面（押出方向および板厚方向に平行な断面）でファイバー組織の形成が認められ、結晶粒のサイズもMg濃度によらず同程度であった。このため、Fig. 3に示す相関には、基本的にはMg濃度の影響のみが反映されていると考えられる。なお、試験片形状はJIS 14A号（ $\phi 5$ mm, 標点間距離25mm）とした。Fig. 3に示す直線の傾き（18.2MPa/mass%）は、単位濃度当りの固溶強化の寄与度を示しており、(8)式で求めた固溶Mg量の減少量（0.04mass%）に対応する0.2%耐力の低下量は約0.7MPaになる。この程度の強度低下であれば、バスケットの設計上無視しうると考えられることから、反応率 $f=0.10$ を析出開始時間と定義した。

4. 実験結果および考察

4.1 時効処理過程の比抵抗変化

Fig. 4に、150°Cの時効処理から得られた比抵抗の変化を示す。供試材No. 1およびNo. 2については、10,000hの間ほとんど変化が認められなかった。供試材No. 3については、5,000h以降、若干低下する傾向が見られた。供試材No. 4およびNo. 5については、変化の開始が早く、変化量も比較的大きくなる傾向が見られた。このように、Mgの添加量が大きくなるほど、比抵抗の変化量は大きくなる傾向が見られた。これは、温度が同じであればMg添加量が大きくなるほど析出の駆動力となる過飽和度が大きくなるためである。一方、ここでは示さないが、Mg添加量が約1.9mass%の供試材No. 2を保持温度125°Cで時効処理した場合について、Mg

Fig. 4 Resistivity changes in Al-Mn-Mg alloys and an Al-Mg alloy at 150°C up to 10,000h.

固溶限は1.0mass%程度¹¹⁾と過飽和状態であるにもかかわらず、10,000hまでで比抵抗の変化は認められなかった。これと類似の試験データとして、2.09at%MgのAl-Mg二元系合金を150°Cで10Ms（約2,800h）まで保持した場合に比抵抗がほとんど変化しなかったという報告がある¹¹⁾。150°CにおけるMg固溶限は1.53at%¹¹⁾であり、この時効条件についてもMgは過飽和状態にあると考えられる。したがって、より拡散速度の小さくなる100°C付近の条件では、Mg系化合物の析出速度はさらに遅くなると考えられ、現実的な試験時間で60年後においても固溶強化が低下しないMg添加量を評価することは極めて困難と言える。

Mnを添加していない供試材No. 6について、ほぼ同じMg添加量のNo. 5と比較すると、変化の立ち上がりが遅くなる傾向が見られた。Mnを添加していないNo. 6では、核生成サイトになりうるMn系化合物の晶出物および析出物が存在しないために、核生成速度が低下したことが原因と考えられる。

4.2 時効処理材の組織

Fig. 5に、供試材No. 4およびNo. 6について200°Cで1,000h保持して得られたSEM組織（反射電子像）を示す。矢印で示した金属間化合物は、時効処理によって生じた β 相（ Al_3Mg_2 ）である。今回の試験で得られた比抵抗の減少傾向は、この β 相の体積率が増加した結果、アルミニウム母相中の固溶Mg量が低下したためと考えられる。No. 4のSEM組織には、No. 6にはほとんど見られない白色のコントラストで示される金属間化合物が認められる。これは、Mn系化合物（ Al_6Mn など）の晶出物あるいは粗大に成長した析出物で、その界面に β 相が認められることから、これらが核生成サイトとなり析出を促進したことが示唆される。

Fig. 6に、供試材No. 5およびNo. 6について200°Cでの時効処理後に偏光顕微鏡で観察したミクロ組織を示す。まず、No. 6は等軸粒組織となっており、粒界および粒内の黒色の点状のエッチピットは β 相に対応すると考えられる。一方、

Fig. 5 SEM micrographs (reflection electron image) of the specimen No. 4 and 6 aged at 200°C for 1,000h showing Al_3Mg_2 precipitates indicated by the arrows.

(a) No.6 alloy after aging at 200°C for 1,000h. (b) No.5 alloy after aging at 200°C for 10,000h.

Fig. 6 Optical micrographs of the specimen No. 5 and 6 aged at 200°C for 10,000 and 1,000h, respectively.

No. 5では等軸粒組織は見られず、先述の通りファイバー組織となっている。Mnを添加した供試材No. 1~5では、均質化熱処理においてMn系化合物が析出するためにピン止め効果が発生し、後の押出工程およびO材熱処理において再結晶が抑制され、鋳塊組織が押出で引き伸ばされた状態の組織になっていると考えられる。

4.3 時効過程の析出挙動の反応速度論的解析

Avrami プロットによる析出過程の反応速度論的解析を行うため、反応率 f を次に述べる手順で求めた。まず、それぞれの供試材について各保持温度の平衡状態での析出Mg量を評価する必要がある。Mgの固溶限曲線として天野らの提案した(9)式を用いた¹¹⁾。

$$\frac{\ln\left(\frac{C_{\text{eq}}(\text{at}\%)}{0.385}\right)}{1-2C_{\text{eq}}(\text{at}\%)} = 1.948 - \frac{2230}{T} \quad (9)$$

添加Mnは全量が Al_6Mn として存在すると仮定し、これによる母相Al濃度の減少を踏まえ、母相Mg濃度を求めた。この母相Mg濃度と各保持温度のMg固溶限の差を求め、平衡状態における析出Mg量とした。この値は母相での評価結果なので、 Al_6Mn の存在を含めた材料全体での析出Mg量に換算した。なお、以上の計算は(9)式に合わせて原子組成百分率(at%)で行った。このようにして求めた析出Mg量を、Wileyによる固溶MgおよびMg系析出物の比抵抗寄与量¹⁵⁾を用いて、平衡状態に対応する比抵抗変化量に換算した。例えば、析出Mg量が1.0mass%の場合、固溶Mgの比抵抗寄与は5.4nΩm減少するが、Mg系析出物の比抵抗寄与は2.2nΩm増加となるため、トータルで比抵抗は3.2nΩm減少すると考えた。なお、この計算は文献値の単位に合わせて質量百分率(mass%)で行った。時効処理後の各試料から得られた導電率は、先述のように比抵抗に換算し、初期値との比較から比抵抗減少量を求めた。この値を、平衡状態($f=1.0$)における比抵抗減少量で除して反応率 f を求めた。なお、Si, Feについては、各供試材への含有量が非常に小さいため比抵抗への寄与は無視した。

このようにして得られた150°CでのAvramiプロットを、Fig. 7に示す。各供試材のデータは、回帰分析を用いて直線近似した。この図からわかるように、いずれの供試材からもしよい直線関係が得られている。この傾向は、ここでは示さないが、他の保持温度について整理したAvramiプロットについても同様であった。析出物が、準安定相の β' 相としてある程度の期間存在できる場合は、保持時間が長くなるにつれて析出相が徐々に安定 β 相に移行すると考えられ¹¹⁾、この場合、Avramiプロットでは1つの直線関係が得られなくなると考えられる。また、Al-Mg二元系合金による時効処理試験において、6.62at%以下のMg添加量では β' 相は生じなかったという報告がある¹¹⁾。今回整理したAvramiプロットでは、いずれの時効条件でも1つのよい直線関係が得られたこと、Mg添加量も5mass%程度以下であることから、本研究の測定条件では、安定 β 相の析出挙動を主に捉えていると推察される。

その他の温度条件についてもAvramiプロットを整理し、時間指数 n および反応速度定数 K を求めた。これらの値を(6)式に代入すると、反応率 $f=0.10$ における析出開始時間 t^* が求まる。

Fig. 7 Avrami plots derived from Fig. 4. n : Avrami index, K : reaction rate constant.

4.4 TTP線図の組成依存性

供試材 No. 3, No. 4 および No. 5 の析出開始時間をプロットした結果を Fig. 8 に示す。Mg 濃度が減少するにつれて、析出開始時間が長時間側にシフトすることがわかる。さらにこれらの析出開始時間について、(5)式を用いて回帰分析によりカーブフィッティングを行った。この結果得られたTTP線図を、Fig. 8 に示す。回帰分析の結果得られた定数は以下の通りである。

$$\text{TTP (No. 3-No. 5): } \frac{k_1}{I_0} = 6.03 \times 10^{-10}, k_2 = 1.02 \times 10^8 \quad (10)$$

Fig. 8 に示すTTP線図では、異なるMg濃度の供試材に対して同時に回帰分析を行ったため、この結果得られるフィッティングパラメータは(10)式に示す一組のみとなる。いずれの供試材についても、Fig. 8 に示すようにフィッティングパラメータを用いて計算した値は実測の析出開始時間をよく表現できている。ただし供試材 No. 4 については175°Cの析出開始時間のみ、C曲線よりも長時間側にずれている。先述したように、本モデル式は種々の核生成サイトを分離せず包括的に扱っているために、その影響が反映された可能性は考えられる。また、これらのC曲線より、Mg添加量が減少するにつれて、ノーズが低温、長時間側にシフトし、いずれの温度でも析出開始時間が遅くなることわかる。これは、核生成速度を支配する(4)式で表される核生成の駆動力 ΔG_V の変化に主によるものと推察される。

供試材 No. 6 についても同様に析出開始時間を評価し、(5)式を用いてカーブフィッティングを行った。この結果を、Mg添加量がほぼ同等であるNo. 5のC曲線と比較してFig. 9 に示す。回帰分析の結果得られた定数は以下の通りである。

$$\text{TTP (No. 6): } \frac{k_1}{I_0} = 1.94 \times 10^{-9}, k_2 = 1.02 \times 10^8 \quad (11)$$

供試材 No. 6 は No. 5 の Mn 添加量をゼロにした合金である

Fig. 8 TTP diagram for the precipitation of β phase in the specimen No. 3-5.

Fig. 9 TTP diagram for the precipitation of β phase in the specimen No. 5 and 6.

が、No. 5 の C 曲線と比較すると、上述したMg添加量依存性と異なり、ノーズ温度はほとんど変化せず、析出開始時間が長時間側に移行している。これは、先述の通り、供試材 No. 6 ではMn系化合物が存在しないために、(1)式の単位体積中の β 相の核生成サイト数 I_0 が減少し、析出速度が低下したためと考えられる。実際に回帰分析の結果得られた定数をNo. 3~5から得られた(10)式の定数と比較すると、核生成サイト数に関わる k_1/I_0 のみが増加している。すなわち、No. 6の核生成サイト数 I_0 はNo. 3~5と比較して減少したことが示唆されており、以上の考察と整合している。

なお、Fig. 6 で見られた結晶粒組織の差異も核生成サイト数に影響を及ぼすと考えられるが、この影響をMn系化合物の影響と定量的に分離して評価するためには、No. 5 と同じ化学組成でNo. 6のような等軸粒組織を有する供試材による試験評価が必要となる。この点については、本研究の検討対象には含まなかった。Fig. 8 のTTP線図では、Mg濃度の異なる供試材のC曲線がいずれも(10)式で記述できたが、このようなことが可能であったのは、この図で扱った供試材No.

3～5の結晶粒組織およびMn系化合物の析出組織がほぼ同等であり、Mg添加量による過飽和度の差異のみがC曲線に反映されたためと考えられる。すなわち、本モデルにより、Mg濃度による析出促進効果を記述できたと考えられる。

4.5 SLP線図による低Mg組成の長時間領域の析出状態の評価

本研究の背景である工業的課題は、キャスクのバスケット材料として使用されるAl-Mn-Mg合金について、60年間の供用期間中に析出を生じず、固溶強化の効果を変化なく維持できるMg添加量を検討することである。上述したTTP線図は、試験結果をよく表現できているものの、このままではMg添加量の設定に用いることはできない。例えば、今回C曲線の評価できた供試材の中で最も低いMg濃度を含有する供試材はNo. 3であるが、約3mass%の含有量では、供用期間中に強度低下を生じる可能性が高い。さらに、より低いMg濃度の供試材では比抵抗の減少傾向が認められなかったが、今回実施した10,000hまでの時効処理では、60年後に固溶強化が維持されているという説明は困難であり、本研究で得られた高Mg組成での高温域の結果より、低Mg組成でのより低温長時間側の析出挙動を定量的に評価する必要がある。そこで、著者らは析出現象の基本的理解に立ち返り、以下の考え方に従いTTP線図を再整理することとした。

(1)式に示した核生成速度の式では、 Q_d に関するexpの項は高温になるほど大きくなるのに対し、逆に ΔG^* に関するexpの項は高温になるほど小さくなる。つまり、核生成速度 I は、拡散の寄与と過飽和度の兼ね合いで決まる。そこで、本研究で得られたTTP線図を、拡散と過飽和度を指標に再整理することで、Mg濃度によらない析出条件が推定できると考えた。過飽和度 S は、(12)式により定義した¹⁶⁾。

$$S = \frac{C - C_{eq}}{C_{eq}} \quad (12)$$

析出現象の時間依存性をモデルに取り入れるため、時間とともに拡散を取り扱うことのできるパラメータとして拡散距離を導入した。通常の拡散距離 L^* は、以下の(13)式で表される¹⁷⁾。

$$L^* = \sqrt{2Dt^*} \quad (13)$$

ここで、 D は固溶Mg原子の拡散係数であり、(14)式で表される。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (14)$$

D_0 : 振動数因子 ($0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$)¹²⁾。

本研究では、(13)式で表される拡散距離を以下の(15)式に代入して解析に用いた。

$$L^* = L^* \times \sqrt[3]{C(\text{at\%})/1.0(\text{at\%})} \quad (15)$$

固溶Mg量 C については、先述したように近似的に添加Mg全量が固溶状態にあるとして取り扱った。(15)式は、Mg濃度のより高い条件では、核生成サイトに到達するために必要なMg原子の拡散距離は小さくなると想定し、本研究で新たに定義した。より具体的には、固溶Mg原子と核生成サイトの平均間隔(距離)が、固溶Mg量の3乗根に比例して小さ

くなると考え、その効果をMg濃度1.0at%を基準に表したものである。すなわち、Mg原子が同じ距離を移動(拡散)しても、Mg濃度が $C \text{ at\%}$ の場合は1.0at%材と比較して析出に対する影響が $\sqrt[3]{C}$ 倍になると推定した。ここで三乗根を用いたのは、固溶Mg原子が3次的に分布するためである。ただし、以上の想定を析出の厳密な物理モデルとして構築するためには、より詳細な検討が必要である。(13)式の L^* が通常の拡散距離であるのに対し、(15)式の L^* は析出開始条件に関わる拡散距離と考えることができる。

(12)式および(15)式を用いて、TTP線図を再整理した結果を、Fig. 10に示す。著者らは、横軸に過飽和度 S 、縦軸に拡散距離 L^* を取ったこのグラフを、SLP線図と称する。このSLP線図では、異なるMg添加量を含有する供試材の析出開始に相当する実験データ点およびC曲線がほぼ一つに重なる結果が得られた。このことは、今回調べた範囲では、過飽和度 S と拡散距離 L^* により析出開始条件が決まることを意味している。SLP線図では、析出開始線より原点側の領域では析出が生じないため、固溶Mg量の低下による強度低下が生じないと判断できる。

Fig. 10には、実機用材料を想定し、Mg添加量が1.0mass%であるAl-1.5mass%Mn-1.0mass%Mgを60年間一定温度で保持した場合の条件を実線で示している。この代表点として、50°C、75°C、100°Cおよび125°Cの析出開始条件を線上に示した。この曲線を、60年基準線と称する。この60年基準線は、SLP線図における実機用材料の条件を示している。この図より、約130°C以上では、過飽和度がほぼゼロとなるためSLP線図には表れない。したがって、バスケット用材料の温度が約130°C以上の間は、想定している組成では β 相の析出

Fig. 10 SLP diagram obtained from eqs. (12) and (15). The solid line indicates the standard line for 60 years as hypothetical conditions of the thermal history in the casks which were calculated at constant temperatures. The filled circles indicate the representative conditions from 50 to 125°C (in steps of 25°C).

が生じないことがわかる。さらに約130°C以下の温度領域の場合、Fig. 10では、60年基準線は析出開始線より原点側の領域に位置していることから、Mg添加量が1.0mass%であれば、60年後でも析出が生じないことが示されている。バスケット用材料の温度は、金属キャスクの供用期間中に指数関数的に低下するが、60年基準線は一定温度で保持した条件で評価されている。これは、拡散および過飽和度の温度依存性を踏まえれば、非常に保守性の高い安全側の前提条件と考えられる。

以上述べてきたように、本研究で用いたSLP線図により、析出開始条件が推定できることが示された。同様の傾向が、その他の合金種、あるいは金属材料においても認められれば、学術・工業の両側面から興味深い示唆が得られると考えられるが、この点については今後の課題としたい。

5. 結 言

Al-Mn-Mg合金における β 相(Al_3Mg_2)の析出挙動に及ぼすMg添加量の影響について検討し、古典的核生成理論に基づき、Mg濃度による析出促進効果を記述可能なモデルを構築した。このモデルを用いて整理したTTP線図を、過飽和度と拡散距離を指標としたダイアグラムであるSLP線図へと変換し、析出開始条件がMg濃度によらずほぼ一意的に定まることを見出した。さらにSLP線図における析出開始線を利用して、キャスクにおける60年間の使用環境下で懸念すべき固溶強化の低下を生じないAl-Mn-Mg合金のMg添加量(1.0mass%)を推定した。

謝 辞

本論文執筆にあたり、有益なコメントを頂いた東京工業大

学 里 達雄名誉教授に深く感謝申し上げます。なお、本研究は、東京電力ホールディングス株式会社を幹事会社とする電力11社からの受託研究(H.28~29年度)として実施したものです。

参 考 文 献

- 1) 前口貴治, 川原慶幸, 山本隆一, 崎間公久, 玉置廣紀: 軽金属, **68** (2018), 653-659.
- 2) H. Taniuchi, D. Yokoe, J. Shimojo and H. Akamatsu: Proceedings of the 17th International Symposium on the Packaging and Transportation of Radioactive Materials PATRAM2013, August 18-23, 2013, San Francisco, CA, USA, (2013) Paper Number 313.
- 3) D. H. Bratland, Ø. Grong, H. Shercliff, O. R. Myhr and S. Tjøtta: Acta Metall. Mater., **45** (1997), 1-22.
- 4) 梶原 桂, 杉崎康昭, 関 勇一: 軽金属, **54** (2004), 273-279.
- 5) 篠崎 崇, 下条 純, 松本克史, 新谷智彦, 赤松博史: 軽金属学会第135回秋期大会講演概要, (2018), 17.
- 6) 日本工業標準調査会: JIS C 3001 (1981).
- 7) 梶山 毅, 深田和博: 軽金属, **38** (1988), 362-373.
- 8) J. L. Murray: Bull. Alloy Phase Diagr., **3**(1982), 60-74.
- 9) 里 達雄: アルミニウム大全, 日刊工業新聞社, (2016), 174-187.
- 10) 榎本正人: 金属の相変態 材料組織の科学入門, 内田老鶴圃, (2000), 47-56.
- 11) 天野英隆, 小松伸也, 池田勝彦, 河本知広: 軽金属, **52** (2002), 210-215.
- 12) 平野賢一: 軽金属, **29** (1979), 249-262.
- 13) G. Siebel and H. Voßkübler: Z. Metallk., **31** (1939), 359.
- 14) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys, Structure and Properties, Butterworths, (1976), 313.
- 15) L. A. Willey: quoted by W. A. Dean in "Aluminum," ed. by K. R. van Horn, ASM, Vol. 1, (1967), 174.
- 16) 松岡正邦: 日本海水学会誌, **45** (1991), 345-352.
- 17) A. Einstein: Investigations on the Theory of the Brownian Movement, Dover Publications, (1956), Courier Corporation, 1-18.