ボロン添加 Al-Mg-Si 合金の長時間高温保持による強度変化と Mg₂Si 析出形態変化*

上路 林太郎^{*1}, 槇 井 浩 一^{*2}, 下 条 純^{*3}
長 尾 護^{*4}, 赤 松 博 史^{*3}, 田 中 康 弘^{*5}

Morphology-Change of Mg₂Si and Strength-Change in Boron-Added Al-Mg-Si Alloys

Rintaro UEJI^{*6}, Koichi MAKII, Jun SHIMOJO,
Mamoru NAGAO, Hiroshi AKAMATSU and Yasuhiro TANAKA

^{*6} Department of Advanced Materials Science, Kagawa University,
2217-20 Hayashi-cho, Takamatsu-shi, Kagawa, 761-0396 Japan

Changes of the strength and the Mg₂Si precipitates in Boron-added Al-Mg-Si alloy, which is attempted to be used as casks in a nuclear power plant, during the long-time duration at the temperatures at 230°C or 250°C for 10 000 hr at maximum. β' -Mg₂Si with rod-like morphology was precipitated after the heat treated. The relationship between the strength and the Larson-Millar parameter (L. M. P.) is represented by liner function when the duration time is longer than 13 hr (230°C) or 11 hr (250°C); whereas the relationship between the inverse square root of the mean diameter ($d^{-0.5}$) along long axis of the β' -Mg₂Si precipitates and L. M. P. is also expressed by liner function. The strength change of the B-added alloy is explained using the Ashby's theory concerning precipitation hardening, just similar as that of the Al-Mg-Si alloys without B.

Key Words: Nonferrous Metal, Heat Treatments, Tensile Properties, Nuclear Materials

1. 結 言

原子力発電所から発生する使用済燃料を貯蔵する手段として、キャスクと呼ばれる金属製の容器を利用する例が増えつつある^①。キャスク中で燃料集合体を仕切っているバスケット用の材料には、除熱、未臨界維持機能、耐クリープ特性のような長時間の高温強度などが要求されている^②。さらに近年では、使用済燃料をキャスクにより数十年間保管する中間貯蔵施設が計画されており、これらのキャスクのバスケット材には、除熱性能に優れ、且つ、キャスク軽量化のために、軽量金属の代表である Al 合金を使用する検討がすすんでいる^③。また、この中間貯蔵キャスクのバスケット材には、使用済燃料の中間貯蔵後の輸送にも耐えられる機械特性が要求されている^④。

ト材には、使用済燃料の中間貯蔵後の輸送にも耐えられる機械特性が要求されている^④。

高強度 Al 合金の一つとして、化合物 Mg₂Si の時効析出強化を利用した 6000 系 Al-Mg-Si 系合金がある。Al-Mg-Si 系合金では、一度 Mg₂Si が完全に固溶する高温に保持後、室温まで急冷して過飽和な状態にしてから、Mg₂Si の析出が生じる温度で時効して高強度化を達成している。Al 合金をバスケット材に利用するにあたっては、中性子吸収能を有する ¹⁰B を分散させた Al-Mg-Si 系合金を利用することが検討されている^⑤。

一方で、バスケット材は燃料の放出する熱により、貯蔵開始時には Al-Mg-Si 系合金の時効析出温度域に近い高温になり、その後、数十年の貯蔵期間中に 100°C 程度まで温度が低下してゆくことになる。従来から、このようなアルミ合金は、高温に一定保持された場合、過時効が生じ強度低下が生じることが知られている。そのため、Al-Mg-Si 系合金をバスケット材として利用するためには、長時間の時効処理中に生じる Mg₂Si の析出挙動を十分に把握する必要がある。

* 原稿受付 2009 年 1 月 5 日。

*¹ 正員, 香川大学工学部 (〒761-0396 高松市林町 2217-20)。

*² (株) 神戸製鋼所技術開発本部研究企画部。

*³ (株) 神戸製鋼所機械エンジニアリングカンパニー高砂機器工場

*⁴ (株) 神戸製鋼所技術開発本部材料研究所

*⁵ 香川大学工学部

E-mail: ueji@eng.kagawa-u.ac.jp

これまでに、長尾ら⁶⁾はBを添加しないAl-Mg-Si系合金の過時効による強度変化とMg₂Siの形態の変化を調査しており、長時間熱処理によりもたらされる強度低下は、Mg₂Siのオストワルド成長による粗大化により説明できることを明らかにしている。しかし、B添加材による、長時間熱処理による強度の変化やMg₂Siの形態変化に及ぼす影響については明らかとなっていない。そこで本研究では、キャスクを構成する材質として中性子の吸収に有効なBを添加したAl-Mg-Si合金の長時間高温保持による強度変化とMg₂Siの形態変化を調査した。

2. 実験方法

表1に示す組成を有するB添加Al-Mg-Si系合金を溶製铸造した後、面削および圧延により10mm厚さの板とした上で、JIS H 4000に準じてT651熱処理(530℃で溶体化熱処理と水冷却の後、塑性ひずみ1.5~3.0%までの引張矯正を行なった上で180℃×18hrの時効処理を行う処理)を施した。その後、230℃と250℃の各温度にて、種々の時間(最長10000h)保持する時効熱処理を施した。得られた各種熱処理材に対して、強度特性と組織の評価を行った。強度特性は、圧延方向に直角な方向が引張軸と平行となるように切り出し、JIS G0567に準拠した丸棒引張試験片を用い、ひずみ速度5.0×10⁻³/minにおける室温引張試験により評価した。また、Mg₂Siの形態を評価するため、透過型電子顕微鏡(公称加速電圧300kV)による組織観察を行った。

3. 実験結果および考察

図1に各種条件の熱処理を施したB添加材の0.2%耐力(a)と引張強さ(b)を示す。異なる熱処理温度と熱処理時間を一つの変数として整理する方法として、次式(1)に示されるラーソン・ミラーパラメータ(LMP)を用いる方法がある。

$$LMP = T(20 + \log t) \quad (1)$$

ここで、 T は熱処理温度[単位, K]、 t は熱処理時間[単位, hr]である。LMPは、主に高温・長時間の熱処理により、析出物がオストワルド成長を示す材料の強度と熱処理条件の関係を考察する際に用いられる⁷⁾。図1に示すように、今回得られた熱処理材の強度は、250℃で最もLMPが小さいデータ点、すなわち熱処理時間が最も短い(250℃×2hr)データ点を除けば、すべて温度、時間に関わらず、LMPの1次関数として整理できることが明らかとなった。また、図1(a)には、以前、長尾ら⁶⁾が報告したBを含まないAl-Mg-Si合金の0.2%耐力を示している。同じLMPで比較した場合、Bを含まないAl-Mg-Si合金は、40MPa程度低い0.2%耐力を示すものの、B添加材と同様の傾きを有する直線で近似

することが出来る。この結果は、B添加材の長時間高温熱処理時の強度変化は、Bを含まないAl-Mg-Si合金と同様の組織変化に起因することを示唆している。

図2に溶体化熱処理後のB添加材のTEM明視野像と電子線回折図形を示す。観察方向は<001>としており、明視野像の水平方向と垂直方向がともに、<001>と平行となってい

Table 1 Chemical composition of the sample (mass%).

B	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
1.03	0.73	0.40	0.27	0.04	1.00	0.23	0.11	0.02	Bal.

Fig. 1 0.2% offset stress and tensile strength of the Al-Mg-Si alloys heat treated at various conditions.

Fig. 2 Bright field image (left) and electron diffraction pattern (right) of the B-added Al-Mg-Si alloy after solution heat-treatment.

る。明視野像では、転位がわずかに観察されるのに加えて、直径数 nm 程度の非常に微細な析出物が観察される。回折像には、母相の Al の $[001]$ 入射の回折パターンと線状の回折パターンが認められた。同様の線状の回折パターンは、過去の研究⁹⁾においても観察されており、析出物の伸長形状に起因するものであると考えられる。これらは、 Mg_2Si 析出過程により生じる GP ゾーンや Q 相等⁹⁾と考えられる。しかし、 Mg_2Si 析出の初期過程は現在、アトムプローブ顕微鏡や高分解能像観察により得られた新しい知見により、議論されているところ⁹⁾であり、詳細は不明である。

図 3 は $230^\circ\text{C} \times 13\text{hr}$ (LMP=10623) 時効処理材(a)および $230^\circ\text{C} \times 75\text{hr}$ (LMP=11006) 時効処理材(b)の明視野像と電子線回折図形である。明視野像では、いずれの時効処理材でも、母相 Al の $\langle 001 \rangle$ にほぼ平行に伸長した析出物と矩形形状の析出物が認められる。こうした形態は、Panseri ら⁹⁾や長尾ら⁹⁾が報告している、棒状中間相 β' - Mg_2Si の析出形態と良く一致している。すなわち、 β' - Mg_2Si が、3つの $\langle 001 \rangle$ に平行に伸びて形成され、矩形形状として観察される析出物は棒状 β' - Mg_2Si の長軸方向に垂直な断面であると考えることができる。時効処理時間の増大とともに β' - Mg_2Si の長さや断面積が大きくなってゆく。図 4 は、 250°C で 2hr (LMP=10620) から 3000hr (LMP=12282) までの各種時間で時効処理を施した試料の TEM 観察結果を示している。図 4 の(b)および(d)で他のものでは観察できない強度の弱い回折スポットも認

められる。これらは β' - Mg_2Si 以外の中間相がわずかに析出したのではないかと考えられる。 250°C 時効処理材では熱処理時間に関わらず、図 3 と同様の回折図形が観察される。時効処理時間の増大に伴い、析出物は $\langle 001 \rangle$ を伸長方向と平行とする関係を保ちつつ大きさが増大している。

図 3 および図 4 で観察された Mg_2Si の断面直径を測定した結果を図 5 に示す。直径の値 d は、 Mg_2Si の伸長方向に垂直な断面の長軸方向と短軸方向の平均値を用いた。ま

Fig. 3 Bright field images (left) and electron diffraction patterns (right) of the B-added Al-Mg-Si alloy aging heat-treated at 230°C for 13hr (a) or 75hr (b).

Fig. 4 Bright field images and electron diffraction patterns of the B-added Al-Mg-Si alloy heat treated at 250°C for 2hr (a), 11hr (b), 300hr (c), 1000hr (d) or 3000hr (e).

Fig. 5 Relationship between the mean diameter of Mg₂Si, d and L.M.P. d -L.M.P. (a) and $d^{0.5}$ -L.M.P. (b).

た、図5(a)は d とLMPの関係、(b)では d の0.5乗とLMPの関係を示している。LMPの増大とともに、すなわち時効処理温度が高いほど、あるいは時効処理時間が長いほど、Mg₂Siの直径は大きくなる。直径とLMPの関係は、(a)に示した d の値そのままを用いる場合よりも、(b)に示した $d^{0.5}$ の値を用いた場合の方が、直線により精度良く近似できることが分かる。また、 d と $d^{0.5}$ のいずれの場合であっても、250°Cで最も短時間(2hr)時効処理を施した試料のデータ点は他のデータ点の近似直線よりも大きく離れた値を示していた。この結果は、短時間の時効処理では、Mg₂Siの形態変化が、他の長時間材とは異なるメカニズムであることを示唆している。

以上のように、時効熱処理によるB添加材の強度と析出物の大きさの変化は、短時間(250°C x 2hr)時効処理材を除くとLMPにより良く整理することが可能であることが本研究により明らかとなった。Mg₂Siのように母相と比べて硬く塑性変形しない分散粒子の強化は、Ashbyの分散強化理論⁽¹⁰⁾を用いて議論することが出来る。直径 d の分散粒子を有する多結晶体の場合、強度 σ は

$$\sigma = \sigma_0 + mCG\sqrt{\frac{b\gamma V}{2d}} \quad (2)$$

で示される。ここで、

- σ_0 : 母相合金の強度 [MPa]
- m : Taylor 因子 [-]
- C : 実験定数 [-]
- G : 母相の剛性率 [MPa]
- V : 分散粒子の体積率 [-]
- γ : せん断ひずみ [-]

である。この式に従えば、時効処理中の析出物の形態変化がオストワルド成長によるものであれば、分散粒子の体積率 V は一定であるため、強度変化は分散粒子径 d の0.5乗に比例して変化するはずである。実際に、今回の結果では、250°C x 2hr 時効処理材を除くと、0.2%耐力の変化とMg₂Siの直径の0.5乗の値の変化は、LMPを変数とする1次関数により示すことが出来た。したがって、B添加時効熱処理材の強度変化は、十分時効処理時間が長い場合では、オストワルド成長によるMg₂Siの形態変化に起因すると考えることができる。また、250°C x 2hr 熱処理材では、時効処理時間が非常に短いため、Mg₂Siの析出が完了しておらず、分散強化に加えて、MgあるいはSiの固溶強化の寄与もあるため、LMPのみでは説明できないのであろう。

最後に、B添加の有無によるAl-Mg-Si合金の時効処理中の強度変化の違いについて考察する。図1に示したように、Bを含まないAl-Mg-Si合金の強度変化は、LMPで整理した場合、Al-Mg-Si合金の変化と同じ傾きを有する直線で示すことができた。この結果は、LMPが十分大きな値を有する高温または長時間時効処理では、Bの有無に関係なく、オストワルド成長によるMg₂Siの形態変化のみにより説明できることを意味している。実際に、長尾らはBを含有しない場合のMg₂Siの形態変化をオストワルド成長と仮定することにより、時効処理時間と強度変化を定量的に説明可能であることをすでに示している⁽⁷⁾。したがって、図1で認められたようなB添加による高温長時間時効処理時の強度変化は、B添加により生じた化合物AlB₂による分散強化の寄与やMg、Si以外の合金元素の含有量の違いによる固溶または析出強化といった、時効処理前の強度変化によるものに限定され、オストワルド成長による強度低下は、B無添加材と同様の理論により説明できると考えることができる。このことは、これまでに報告されているAl-B系状態図研究⁽¹¹⁾において、BはFCC-Al中に固溶限をほとんど有さず、本研究で対象としている様な1mass%のBを添加したAlは室温において、FCC-AlとAlB₂の2相域に属するという事実と整合する。すなわち、BはAlと結合力が強いので、Bを添加しても、溶媒中化合物AlB₂として晶出するため、Al

への固溶は極めて小さく、Al の結晶構造を変化させない、と考えることによって理解することができる。

4 結 言

B 添加した Al-Mg-Si 合金に対して、 230°C および 250°C において、最大 10000h までの恒温時効処理を施した場合の強度変化と Mg_2Si の形態変化を調査した。得られた主な知見は下記のとおりである。

(1) 230°C 保持の場合は 13hr 以上、 250°C 保持の場合、11hr 以上の時効処理を施した場合、0.2% 耐力と引張強さの変化は LMP の 1 次関数として示すことができる。

(2) 時効熱処理中に、母相 Al の $\langle 001 \rangle$ 方向に伸長した棒状の β' - Mg_2Si が析出する。

(3) β' - Mg_2Si の伸長方向に垂直な断面直径の 0.5 乗の値は LMP の 1 次関数として整理することができる。

(4) B 添加材の恒温長時間時効処理による強度変化は、 Mg_2Si のオストワルド成長と Ashby の分散強化理論を用いることにより説明することができる。

(5) 時効処理時の強度変化は B 無添加材とはほぼ同様の変化を示す。これは添加した B が溶媒時に化合物 AlB_2 として晶出するため、 Mg_2Si の析出・成長挙動に大きな影響を及ぼさないためであると考えられる。

文 献

- (1) Misumi, M., World Trend of Cask for Spent Nuclear Fuel, *Nuclear Engineering*, Vol. 38, No. 10 (1992), pp. 40-49.
- (2) Shirai, T., et al., Dynamic Interaction between Spent Fuel Storage Cask and Reinforced Concrete Slab Subjected to Impact Load, *Journal of the Atomic Energy Society of Japan*, Vol. 37, No. 5 (1995), pp.430-441.
- (3) Saegusa, T., et al., Trend of Dry Storage Technology of Spent Fuel, *Journal of the Atomic Energy Society of Japan*, Vol. 37, No. 8 (1995), pp.675-680.
- (4) Rules on Transport / Storage Packagings for Spent Nuclear Fuel (2007), JSME S FA1-2007, Japanese Society of Mechanical Engineers
- (5) Kajihara, K., et al., Development of Enriched Borated Aluminum Alloy for Basket Material of Cask for Spent Nuclear Fuel, *Proceedings of the 10th International Conference on Nuclear Engineering, (ICONE10)*, No.22025 (2002), pp.1-8. ASME.
- (6) Nagao, M., et al., Morphology Change of Mg_2Si and Strength Change in a Load Isothermal Holding Test and a Long Continuous Cooling Test in Al-Mg-Si alloy, *Journal of the Atomic Energy Society of Japan*, Vol. 39, No. 3 (1997), pp.59-66.
- (7) Bhadeshia, H.K.D.H., Honeycombe, R.W.K., *Steels, Microstructure and Properties (3rd edition)*, (2006), p.197, Elsevier.
- (8) Murayama, M., et al., The effect of Cu Additions on the Precipitation Kinetics in an Al-Mg-Si Alloy with Excess Si, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32A, No. 2 (2001), pp.239-246.
- (9) Panseri, C. and Federighi, T., A Resistometric Study of Preprecipitation in an Aluminium-1.4 % Mg_2Si Alloy, *Journal Institute of Metals*, Vol. 94 (1966), pp.99-107.
- (10) Ashby, M.F., Work Hardening of Dispersion-hardened Crystals, *Philosophical Magazine*, Vol. 14, (1966), pp.1157-1178.
- (11) Deppish, C., Liu, G., Hall, A., Xu, Y., Zangvil, A., Shang, J. K., Economy, J., The Crystallization and Growth of AlB_2 Single Crystal Flakes in Aluminium, *Journal of Materials Research*, Vol. 13, (1998), pp.3485-3498.