

Doc No. 18-180-I-179 Rev. 0

2021年5月18日

トランスニュークリア株式会社

株式会社神戸製鋼所

バスケット用ほう素添加アルミニウム合金（1B-A3J04-0）の金属組織等に関する説明資料

本資料のうち、枠囲いの内容は、商業機密等に属しますので公開できません。

## 1. はじめに

本図書は、2021年3月5日付け説明資料「TK-26型キャスク型式証明 ほう素添加アルミニウム合金の説明方針について (Doc No. 18-180-I-178 Rev. 1)」の3項～5項に対応する内容について説明する。なお、この内3項の一部 (Mg系化合物の析出速度の評価) は、別途説明する。

## 2. B添加、加速試験及び時効処理試験が金属組織に及ぼす影響の評価

### 2.1 結晶粒組織に関する調査

ほう素添加アルミニウム合金 (以下、「本アルミ合金」という) の初期材、加速試験材 (300°C×1,000h) 及び時効処理試験材 (200°C×10,000h) について、偏光顕微鏡による組織観察を行った。B添加が結晶粒組織に及ぼす影響を確認するため、Bを添加していない Al-Mn-Mg 合金 (以下、「B無し材」という) についても同様の観察を実施した。表1に本項で説明する材料の化学成分及び熱処理条件をまとめて示す。ここで実機材とは、キャスクのバスケット材に使用するサイズの押出材に相当する材料であり、ラボ材とは、Mgの固溶強化の維持に関する調査のために作製した材料である。このため、ラボ材にはMgを過剰に添加した材料も含まれている。なお、B無し材はラボ材についてのみ作製した。

表1に示した試料の光顕写真を図1に示す。本アルミ合金及びB無し材は、いわゆる非熱処理型合金であり、粒界に析出物が乏しいため、粒界を選択的に腐食させるエッチング方法には適していない。このため、Barker氏液を用いて、試料の表面に結晶方位に依存した偏光性を持つ酸化皮膜を形成させる方法を採用した<sup>1)</sup>。いずれの試料も、観察面はL-ST断面 (法線方向が板幅方向と一致する断面) とした。図1より、いずれの試料についても押出方向に結晶粒が引き伸ばされた繊維状組織 (ファイバー組織) の形成が認められる。

次に、図1の高倍率の光顕写真を用いて、切片法<sup>2)</sup>により結晶粒径を評価した。ここでは、それぞれの結晶粒組織に対し、繊維状組織を横切るように板厚方向に200 $\mu$ mに対応する直線を引き、この直線が横切った結晶粒の数をカウントした。直線の端がその内部にある結晶粒は、1/2個としてカウントした。各直線についてカウントされた結晶粒の個数で200 $\mu$ mという数値を除すると、各供試材の結晶粒径が求まる<sup>\*1</sup>。図1に示したように、各供試材について、それぞれ3本の直線を引き、結晶粒径の平均値を評価した。この結果を、表2及び、図2にまとめて示す。

これより得られる知見を以下に示す。

※1) このように求められる値は、厳密には平均切片長さである。切片法では、直線が必ずしも結晶粒の中央部を横切らないため、平均切片長さは実際の結晶粒よりも小さい値となると考えられる。この影響を補正するために、いくつかの評価式が

提案されている<sup>2)</sup>。しかしながら、ここでの目的は結晶粒径の絶対値の評価ではなく、結晶粒径に及ぼすほう素添加、加速試験及び時効処理試験の影響を相対的に評価することである。このことを踏まえ、平均切片長さを結晶粒径として取り扱い評価に用いることとした。

- ・ 供試材 No. 22 及び No. 20 は、加速試験後も繊維状組織が維持されており、結晶粒組織（結晶粒径）にほとんど変化は認められない。これらの供試材は、初期状態でO材処理により引張矯正による加工硬化が除去されており、再結晶の駆動力となる転位がほとんど残存していないためと考えられる。
- ・ 供試材 No. 1-1B 及び No. 1-1 は、時効処理試験後も繊維状組織が維持されており、結晶粒組織（結晶粒径）にほとんど変化は認められない。
- ・ 供試材 No. 1-1B と No. 1-1 は、B 添加以外の化学成分を揃えた材料だが、B を添加した供試材 No. 1-1B の方がより微細な結晶粒組織（結晶粒径）となっている。本アルミ合金に添加されている  $AlB_2$  は、鑄塊組織を微細化することが知られており<sup>3)</sup>、その影響が反映されたものと考えられる。
- ・ 供試材 No. 1-1 は、時効処理試験後の結晶粒径が小さくなっているが、これは、時効処理の影響ではなく、観察試験片のばらつきによるものと考えられる。供試材 No. 1-1 には、本アルミ合金のように微細化作用をもたらす添加材が含まれていないため、鑄塊組織が不均一になりやすく、その影響が結晶粒径に反映された可能性が高い。このことは、図 1 に示した供試材 No. 1-1 の低倍率写真で、比較的幅の大きな結晶粒と、小さい結晶粒が混在していることから推察できる。
- ・ 実機材（供試材 No. 22 及び No. 20）とラボ材（供試材 No. 1-1B）は、いずれも繊維状組織であると認められるとともに、同程度の結晶粒径を示している。これは、上述した  $AlB_2$  の微細化作用により、均一な鑄塊組織が得られたためと考えられる。

以上より、本アルミ合金は加速試験及び時効処理試験により、結晶粒組織は変化していないと認められる。したがって、キャスクでの使用温度では、結晶粒組織の変化はほとんど生じないと判断される。

## 2.2 Mn 系化合物の析出組織に関する調査

2021 年 4 月 28 日付け説明資料「バスケット用ほう素添加アルミニウム合金（1B-A3J04-0）に関する強化機構の維持に係る説明資料」（Doc No. 18-180-I-174 Rev. 3）で説明した通り、本申請における加速試験の熱処理条件である  $300^{\circ}\text{C} \times 1,000\text{h}$  は、60 年間の熱履歴を保守側に包絡して設定したものである。供試材 No. 22（フラック

トバー)及び供試材 No. 20 (中空材) の加速試験前後における Mn 系化合物の析出組織を、図 3 に比較して示す。どちらの供試材も、加速試験前後で Mn 系化合物の析出物の分布状態及び粒サイズに変化は認められない。

次に、供試材 No. 1-1B 及び No. 1-1 の時効処理試験 (200°C×10, 000h) 前後における Mn 系化合物の析出組織を図 4 に比較して示す。どちらの供試材も、時効処理試験前後で Mn 系化合物の分布状態及び粒サイズに変化は認められない。

上述の説明資料において、加速試験及び時効処理試験により、Mn 系化合物の粒子分散強化に変化が認められないことを説明したが、このことは、当該化合物の析出組織に変化が認められなかったことと整合している。

図 5 に、供試材 No. 1-1B の時効処理試験前後と、供試材 No. 1-1 の時効処理材の TEM 組織に認められた金属間化合物の TEM-EDX 分析の結果を示す。いずれの分析結果でも、Mn が検出されていることから、これら金属間化合物が Mn 系化合物であることが確認された。この化合物は、Al-Mn 系状態図より  $Al_6Mn$  と判断される<sup>4)</sup>。

## 2.3 B 系化合物の分布状態及び組成に関する調査

### 2.3.1 B 系化合物の分布状態に関する調査

本アルミ合金における B 系化合物の分布状態を確認するため、実機材 (供試材 No. 32 : フラットバー及び供試材 No. 36 : 中空材) を用いて、電子線マイクロアナライザ (以下、「EPMA」という) による面分析を実施した。分析に用いた供試材の化学成分を表 3 に示す。分析観察面は、L-ST 断面 (法線が板幅方向と一致する断面) とした。初期材の結果を図 6(a) に示す。左側の画像が SEM 写真、右側の画像が EPMA の分析結果である。B 濃度が高い箇所は赤色、中程度の箇所は緑色、低い箇所は青色、B が存在しない箇所は黒色で表示されている。この図より、SEM 写真で黒色のコントラストで示される金属間化合物は B 系化合物であると判断される。また、B 系化合物が微細且つ均一に分散されていることが確認された。

図 6(b) には、加速試験後の供試材について同様の EPMA による面分析を実施した結果を示しているが、B 系化合物の分布状態について変化はほとんど認められない。このことは、2021 年 1 月 13 日付け説明資料「バスケット用ほう素添加アルミニウム合金 (1B-A3J04-0) に含有されるほう素化合物の相安定性に係る説明資料」 (Doc No. 18-180-I-175 Rev. 1) で引用した Al-B 系状態図に含まれる情報より、以下のように理解できる。なお、当該の図書には計 5 点の Al-B 系状態図を引用しているが、以下に述べる考察に関してはいずれの状態図を参照しても同じ結論が得られる。

まず、本アルミ合金に含有されている B 系化合物である  $AlB_2$  は、1000°C 近くまで相変態しない熱的に極めて安定な化合物である。また、アルミニウムの融点 (約 660°C) 未満では、B はアルミニウム母相にほとんど固溶しないと判断される。固相中の分散粒子の分布状態が変化するためには、分散粒子を構成する元素がある程度母相中に

固溶・拡散し他の分散粒子の成長に寄与する必要があるが、以上に述べた2点より、そのような現象は極めて生じ難い。

なお、2021年2月25日付け説明資料「審査会合の説明方針に関するマトリクス表」(Doc No. 18-180-I-177 Rev. 1)にて、本アルミ合金のB系化合物に対し、粒子分散強化及び体積率について検討することを説明した。粒子分散強化の効果に関する検討結果を、本図書の付録1に示す。ここでの検討結果より、本アルミ合金のB系化合物に粒子分散強化の効果は認められない。次に、体積率に関する評価を付録2に示す。本アルミ合金のB系化合物の体積率は、約2vol%程度と評価された。

### 2.3.2 B系化合物の組成に関する調査

本節では、まず本アルミ合金にBを添加する際に用いたAl-B母合金について説明した後、押出材のB系化合物について調査した結果を説明する。

#### (1) Al-B母合金 (Al-4mass%B) 中のB系化合物

補足説明資料 1-7 図 5-1「製造フロー」で述べたように、本合金では溶解工程でAl-B母合金 (Al-4mass%B) を加えてB添加量を調整する。そこで、この母合金に含まれるB系化合物を同定するために行ったX線回折分析(以下、「XRD分析」という)の結果を図7に示す。この図から、Al-B母合金中のB系化合物は、 $AlB_2$ と判断される。なお、本母合金の製造方法は橋本らの報告した方法<sup>5)</sup>によるものである(ただし、B濃度は若干異なる)。この文献では、溶解温度を830°C以下に制限することでB系化合物の化学形態を $AlB_2$ にコントロールできると報告されており、今回のXRD分析結果と整合している。図8ではAl-B母合金のXRD分析結果に $AlB_{12}$ の回折パターンを参考に併記して示す。この比較結果から、Al-B母合金には $AlB_{12}$ は含まれていないと認められる。

#### (2) 押出材中のB系化合物(初期材)

ここでは、押出材(初期材)のB系化合物に関する調査について説明する。供試材No. 36について、EPMAによる面分析を実施した結果を図9に示す。本節では、B化合物の組成に着目して調査するため、前節よりもより高倍率の条件で分析を実施した。図9より、SEM画像に示される黒色の領域では、Al濃度の低下が認められる一方、B及びMgの濃化が認められる。 $AlB_2$ は、溶解工程においてMgを吸収(Al原子の位置にMgが置換される)することが知られており<sup>6)</sup>、本アルミ合金においても同様の現象が確認された。すなわち、供試材No. 36(初期材)では、 $AlB_2$ 中にMgが固溶した状態となっている。このB系化合物を同定するため、熱フェノールを用いた抽出残渣によりXRD分析を行った。この結果を図10に示すが、B系化合物は $(Al_{0.72}Mg_{0.20})B_2$ として検出された。ここで、抽出残渣を用いたのは、押出材のB添加量が約1mass%程

度と小さいため、押出材の状態では B 系化合物が検出できなかったためである。参考として、供試材 No. 36（初期材）の XRD 分析結果に、Mg の組成が異なる  $Al_{0.9}Mg_{0.1}B_2$ 、及び  $(Al_{0.63}Mg_{0.30})B_2$  の回折パターンを併記して図 11 に示す。 $(Al, Mg)B_2$  の結晶構造は、 $AlB_2$  のそれと同じであり、Mg 組成の変化により回折ピークの位置が変化する。このため、B 系化合物中の Mg 組成の変化は、XRD 分析結果によって検出できると考えられる。なお、B 系化合物の組成式については、ICDD カードに記載されている表現をそのまま用いた（ただし、Al を Mg の前に標記した）。

次に、鋳造後の製造工程における B 系化合物中の Mg 組成の変化の有無を確認するため、均質化熱処理を施す前の供試材 No. 36 のビレット（押出前の鋳塊）について EPMA の面分析を実施した。この結果を図 12 に示す。図 9 に示した供試材 No. 36（初期材）の結果と同様に、B 系化合物において Mg の濃化が認められ、その度合いも同程度と認められる。図 13 に、供試材 No. 36 のビレットの抽出残渣に対する XRD 分析結果を示す。供試材 No. 36（初期材）と同様に、B 系化合物は  $(Al_{0.72}Mg_{0.20})B_2$  として検出された。つまり、本アルミ合金は、鋳造後に、均質化熱処理、押出時加熱、押出工程及び O 材熱処理という製造工程を経るが、この間も B 系化合物の組成は変化していなかったことになる。このように、本アルミ合金の B 系化合物の組成は熱的に極めて安定しており、溶解工程後は変化が極めて生じ難いと理解される。

### (3) 押出材中の B 系化合物（加速試験材及び時効処理試験材）

$(Al, Mg)B_2$  は、様々な Mg 組成比を取ることが知られている<sup>7)</sup>。キャスクの供用期間中に、B 系化合物中の Mg 濃度が増加する場合は、アルミニウム母相の固溶 Mg 量が低下するため、固溶強化の効果が減少する可能性がある。そこで、本申請材料について、B 系化合物の Mg 濃度の変化しないことを確認するため、表 4 に示す初期材及び種々の熱処理材を用いて以下の分析・検討を行った。

図 14 に、供試材 No. 36 の加速試験材（ $300^{\circ}C \times 1,000h$ ）について実施した EPMA の面分析の結果を示す。B 系化合物中の Mg 濃度は、図 9 に示した初期材と同程度と認められる。図 15 には加速試験材（ $300^{\circ}C \times 1,000h$ ）の抽出残渣に対する XRD 分析結果を示す。加速試験後においても、初期材と同様に、B 系化合物は  $(Al_{0.72}Mg_{0.20})B_2$  として検出された。図 16 では加速試験前後の XRD 分析結果を比較評価した結果を示す。加速試験の前後において、X 線回折スペクトルのピーク位置の変化は認められない。この比較結果からも、B 系化合物中の Mg 組成は変化していないと判断される。

次に、供試材 No. 1-1B の初期材及び 4 水準の温度条件を設定した時効処理試験材について、EPMA の面分析及び抽出残渣に対する XRD 分析を実施した。図 17 に初期材の EPMA の面分析の結果を示す。供試材 No. 36 と同様に、B 系化合物において Mg の濃化が認められる。図 18 に初期材の抽出残渣に対する XRD 分析結果を示す。B 系化合

物は、供試材 No. 36 と同様に、 $(Al_{0.72}Mg_{0.20})B_2$  として検出された。図 19 には、各温度条件の時効処理試験材に関する EPMA の面分析の結果を示す。いずれの温度条件についても、B 系化合物中の Mg 濃度は初期材と同程度と認められる。

図 20 に各時効処理試験材の抽出残渣に対する XRD 分析結果を示す。いずれの温度条件についても、B 系化合物は、初期材と同様に  $(Al_{0.72}Mg_{0.20})B_2$  として検出された。図 21 では供試材 No. 1-1B の初期材及び各時効処理試験材の XRD 分析結果を比較して示す。この比較結果からも、B 系化合物中の Mg 組成は変化していないと判断される。

以上は、本アルミ合金について規定した化学成分範囲の押出材について調査した結果であるが、Mg を過剰に添加した供試材 No. 1-3B についても同様の分析を実施した。なお、この供試材は、別途説明を予定している Mg 系化合物の析出速度を評価するために作製した。図 22 に、供試材 No. 1-3B (初期材) の EPMA の面分析の結果を示す。供試材 No. 36 及び No. 1-1B と同様に、B 系化合物において Mg の濃化が認められる。一部の B 系化合物には、Mg 濃度が低くなっている領域も認められる。

図 23 には供試材 No. 1-3B (初期材) の抽出残渣に対する XRD 分析結果を示す。B 系化合物は、 $(Al_{0.9}Mg_{0.1})B_2$  として検出された。これは、供試材 No. 36 及び No. 1-1B の場合よりも若干 Mg 濃度が低い B 系化合物である。この B 系化合物中の Mg 濃度の低下は、以下に述べる 2 つの理由で保守側の状態になっていると判断している。

まず、先述したように、この供試材は Mg 系化合物の析出速度を評価することを目的としている。B 系化合物中の Mg 濃度の低下は、アルミニウム母相の Mg 濃度を増加させる方向である。このことは、定性的には Mg 系化合物の析出速度を増加させる。これは、材料全体について、Mg 固溶強化の効果がより早く低下する方向のため、保守側の状態になっていると判断される。

次に、キャスクの供用期間中に B 系化合物中の Mg 濃度が初期状態からさらに増加しないことを確認する観点では、初期状態の Mg 濃度がより低い方が保守側になる。より具体的には、供試材 No. 1-3B では、B 系化合物中の Mg 濃度は供試材 No. 36 及び No. 1-1B と比較して低く (約 2 分の 1) になっていることに加え、Mg が過剰に添加されているためアルミニウム母相の Mg 濃度は実機条件よりも高く (約 3 倍) になっており、B 系化合物中の Mg 濃度が変化しないことを確認する観点では、保守側の状態になっていると判断される。

図 24 では供試材 No. 1-3B の 2 水準の温度条件における時効処理試験材について実施した EPMA の面分析の結果を示す。比較的大きな B 系化合物において初期材でも確認された Mg 濃度が低くなっている領域が認められるが、その他の B 系化合物については Mg 濃度は初期材と同程度と認められる。なお、図中に矢印及び点線囲みで示した化合物 (SEM 画像ではアルミニウム母相より濃いグレー、Mg マッピング像では明るい青色のコントラストで示されている) は、時効処理によって生じた  $\beta$  相 ( $Al_3Mg_2$ )

であると考えられる。図 25 に、同材料の抽出残渣に対する XRD 分析結果を示す。どちらの温度条件についても、B 系化合物は初期材と同様に  $(Al_{0.9}Mg_{0.1})B_2$  として検出された。図 26 では供試材 No. 1-3B の初期材及び時効処理試験材の XRD 分析結果を比較して示す。この比較結果からも、B 系化合物中の Mg 組成は変化していないと判断される。

上述したように、供試材 No. 1-3B は、B 系化合物中の Mg 濃度がさらに増加しないことを確認する上では保守側の状態になっていたにも拘わらず、今回実施した時効処理試験において、B 系化合物中の Mg 濃度に変化は認められなかった。

図 27 に、Al-Mg-B 系の状態図<sup>8)</sup>を示す。50°C及び 900°Cにおいて、 $(Al, Mg)B_2$  は安定相と認められる。2021 年 1 月 13 日付け説明資料「バスケット用ほう素添加アルミニウム合金 (1B-A3J04-0) に含有されるほう素化合物の相安定性に係る説明資料」(Doc No. 18-180-I-175 Rev. 1) では、キャスクの使用温度条件において  $AlB_2$  が安定相であることを説明したが、 $(Al, Mg)B_2$  の場合も同様に、当該温度条件で安定相と判断される。

以上の調査結果から、本アルミ合金の B 系化合物は、 casting 後の製造工程、加速試験条件、時効処理試験条件及び過剰に Mg が添加された条件の全てにおいて、熱的に極めて安定していることが確認された。このため、キャスクの使用温度条件で B 系化合物の Mg 濃度が変化することは無いと判断される。



参考文献)

- 1) 堀川宏、“アルミニウム合金のミクロ組織評価方法”、軽金属、59巻、p265、(2009)
- 2) 高山善匡、“結晶粒度の評価法”、軽金属、44巻、p48、(1994)
- 3) G.K.Sigworth, T.A.Kuhn, “GRAIN REFINEMENT OF ALUMINUM CASTING ALLOYS”, International Journal of Metalcasting, Vol.1, p31, (2007)
- 4) 梶山毅、深田和博、“Al-Mn系合金”、軽金属、38巻、p362、(1988)
- 5) 橋本嗣夫、三木正博、“高濃度 Al-B 母合金の合成とその流動性の改善”、軽金属、43巻、p3、(1993)
- 6) H.E.Calderon, R.G.I.Hidalgo, Z.H.Melgarejo, O.M.Suarez, “Effect of  $AlB_2$ -Mg interaction on the mechanical properties of Al-based composites”, Materials Science and Engineering: A, Vol.527, Issue 9, (2010)
- 7) L.G.Sevastyanova, O.K.Gulish, V.A.Stupnikov, V.K.Genchel, O.V.Kravchenko, B.M.Bulychev, R.A.Lunin, V.P.Tarasov, “Structure and properties of solid solutions in the Mg-Al-B system”, Central European Journal of Physics, Vol.10, p189, (2012)
- 8) J.Cho, S.Kim, “Mechanical Behaviors and Stability of Al-rich Al-Mg-B Alloys”, Proceedings of the 12th International Conference on Aluminum Alloys, p1757, (2010)

表 1 結晶粒組織の調査に用いた試料一覧  
 (a) 実機材の化学成分分析値 (機械試験用供試材)

供試材 No.	断面形状	分析結果 (mass%)								
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	B	その他 (Ti)	Al
No. 22	フラットバー									残部
No. 20	中空材									残部
1B-A3J04-O の規定範囲		0.25 以下	0.25 以下	0.05 以下	1.0 以上 1.6 以下	1.0 以上 1.4 以下	0.05 以下	0.8 以上 1.3 以下	※1	残部

※1) 個々の元素で 0.05 以下、合計で 0.15 以下。

(b) ラボ材の化学成分分析値 (機械試験用供試材相当)

供試材 No.	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	B	Al
1-1B								残
1-2B <sup>※2</sup>								残
1-3B <sup>※2</sup>								残
1-1								残
1-2 <sup>※2</sup>								残
1-3 <sup>※2</sup>								残

※2) 成分規定範囲を超えて過剰に Mg を添加した材料であり、参考扱いとする。

(c) 熱処理条件

供試材 No.	初期材	加速試験 (300°C × 1,000h)	時効処理試験 (200°C × 10,000h)
No. 22	○	○	—
No. 20	○	○	—
1-1B	○	—	○
1-2B <sup>※</sup>	○	—	—
1-3B <sup>※</sup>	○	—	—
1-1	○	—	○
1-2 <sup>※</sup>	○	—	—
1-3 <sup>※</sup>	○	—	—

表 2 各供試材に関する結晶粒径の評価

供試材 No.	熱処理条件	測定粒子数 (個)	結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	平均値 ( $\mu\text{m}$ )
No. 22	初期材			
	加速試験材			
No. 20	初期材			
	加速試験材			
1-1B	初期材			
	時効処理 試験材			
1-2B*	初期材			
1-3B*	初期材			
1-1	初期材			
	時効処理 試験材			
1-2*	初期材			
1-3*	初期材			

表 3 B系化合物の調査に用いた供試材の化学成分分析値

供試材 No.	断面 形状	分析結果(mass%)								
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	B	その他 (Ti)	Al
No. 32	フラット バー									残部
No. 36	中空材									残部

表 4 B系化合物の組成調査に用いた供試材と分析の目的

供試材	熱処理条件	実施した分析		分析*の目的
		XRD	EPMA	
Al-B 母合金 (Al-4mass%B)	— (初期材)	○	—	Al-B 母合金中の B 系化合物の化学形態の確認。
No. 36 のビレット	— (初期材)	○	○	鑄造直後の B 系化合物の化学形態の確認。
No. 36	— (初期材)	○	○	実機材の初期状態における B 系化合物の化学形態の確認。
	300°C × 1,000h	○	○	バスケットの最高使用温度を超える条件における B 系化合物の熱的安定性の確認。
No. 1-1B (Mg: <input type="text"/> mass%)	— (初期材)	○	○	ラボスケール材の初期状態における B 系化合物の化学形態の確認。
	125°C × 10,000h	○	○	バスケットの使用温度における B 系化合物の熱的安定性の確認。
	150°C × 10,000h			
	175°C × 10,000h			
200°C × 10,000h				
No. 1-3B (Mg: <input type="text"/> mass%)	— (初期材)	○	○	Mg を過剰に添加したラボスケール材の初期状態における B 系化合物の化学形態の確認。
	125°C × 10,000h 200°C × 10,000h	○	○	バスケットの使用温度における B 系化合物の熱的安定性の確認。

試験片	供試材 No. 22 (フラットバーの初期材)
低倍率	
高倍率	

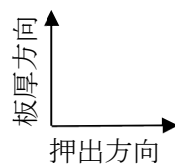


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (1/12)

試験片	供試材 No. 22 (フラットバーの加速試験材)
低倍率	
高倍率	

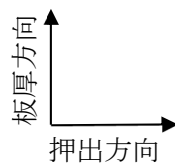


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (2/12)

試験片	供試材 No. 20 (中空材の初期材)
低倍率	
高倍率	

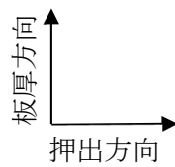


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (3/12)

試験片	供試材 No. 20 (中空材の加速試験材)
低倍率	
高倍率	

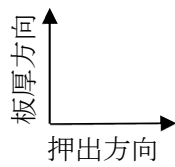


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (4/12)



試験片	供試材 No. 1-1B (ラボ材の初期材)
低倍率	
高倍率	

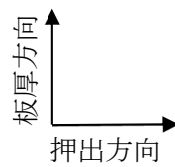


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (5/12)

試験片	供試材 No. 1-1B (ラボ材の時効処理試験材)
低倍率	
高倍率	

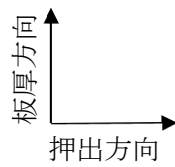


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (6/12)

試験片	供試材 No. 1-2B (ラボ材の初期材) (参考)
低倍率	
高倍率	

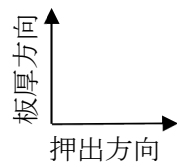


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (7/12)

試験片	供試材 No. 1-3B (ラボ材の初期材) (参考)
低倍率	
高倍率	

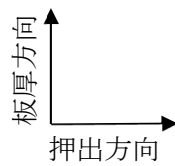


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (8/12)

試験片	供試材 No. 1-1 (ラボ材の初期材)
低倍率	
高倍率	

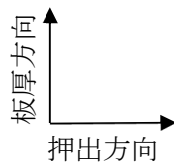


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (9/12)

試験片	供試材 No. 1-1 (ラボ材の時効処理試験材)
低倍率	
高倍率	

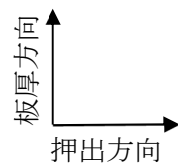


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (10/12)

試験片	供試材 No. 1-2 (ラボ材の初期材) (参考)
低倍率	
高倍率	

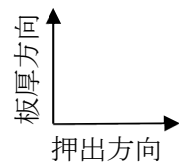


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (11/12)

試験片	供試材 No. 1-3 (ラボ材の初期材) (参考)
低倍率	
高倍率	

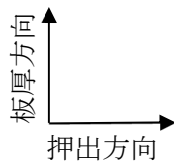


図1 偏光顕微鏡による結晶粒組織 (12/12)



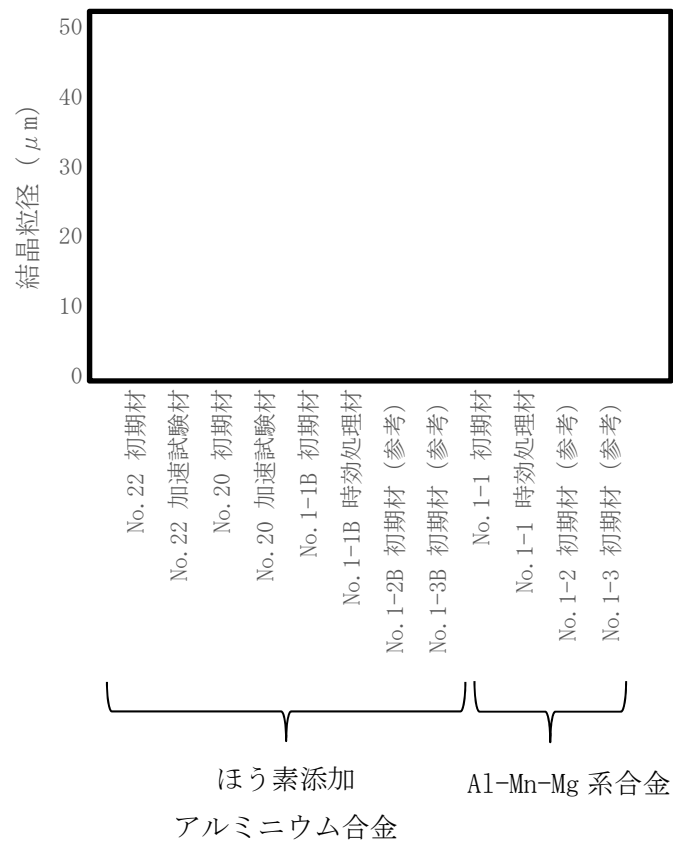


図 2 各供試材に関する結晶粒径の評価結果

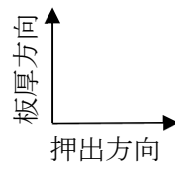
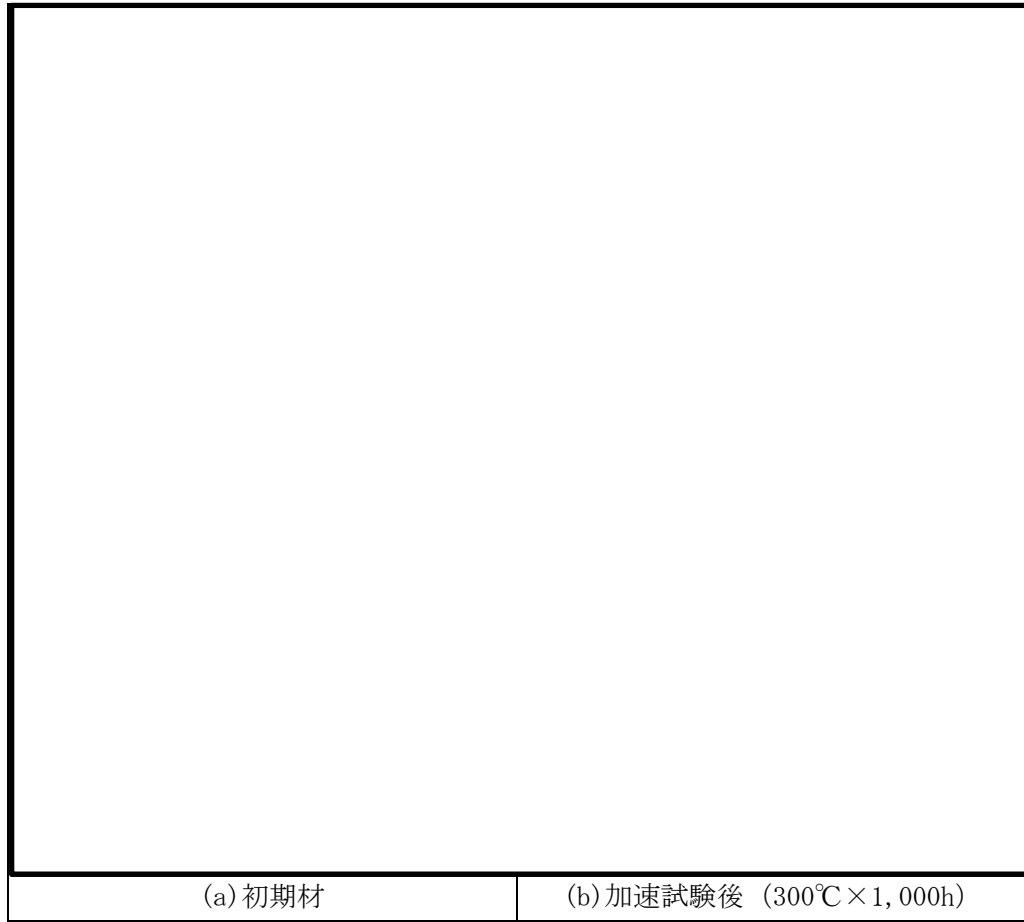


図3 加速試験前後の TEM 組織比較 (供試材 No. 22 : フラットバー) (1/2)

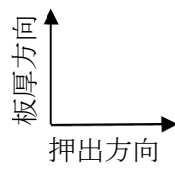
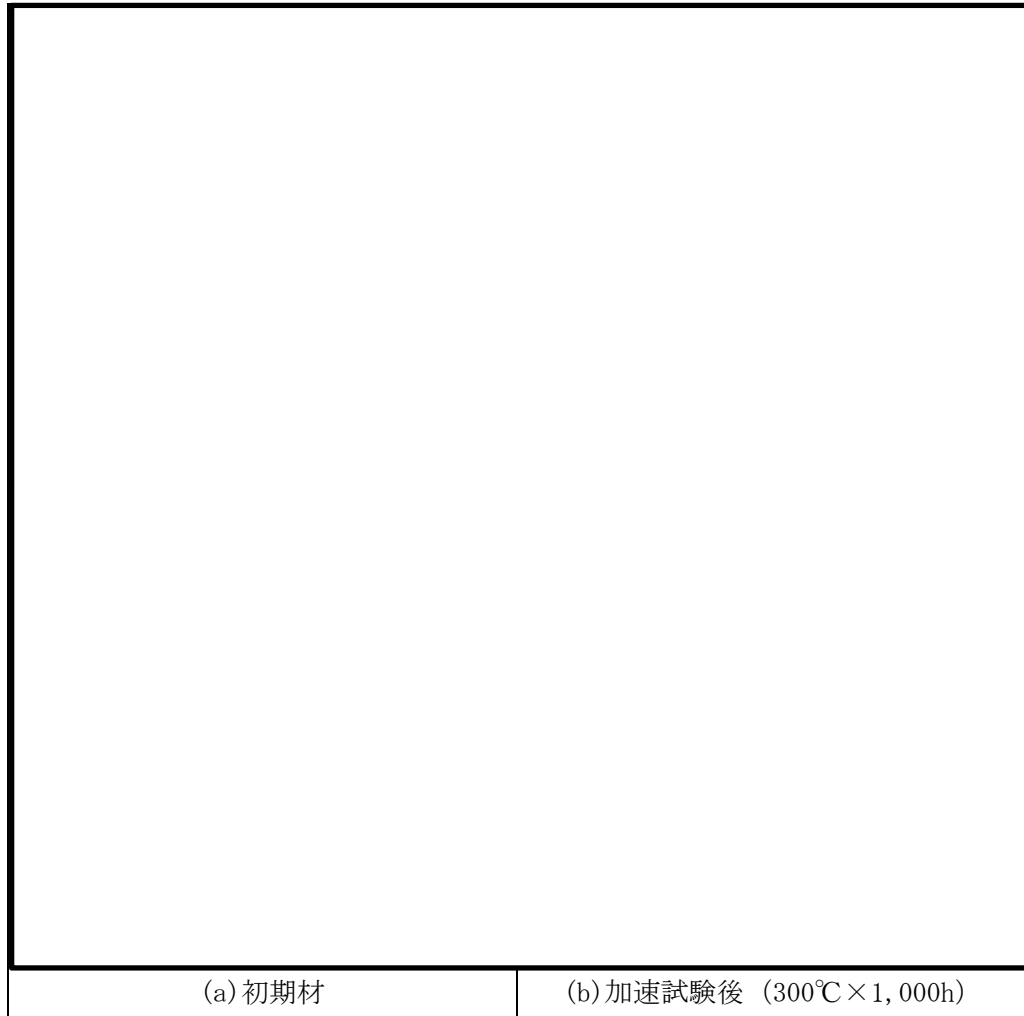


図 3 加速試験前後の TEM 組織比較 (供試材 No. 20 : 中空材) (2/2)

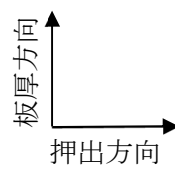
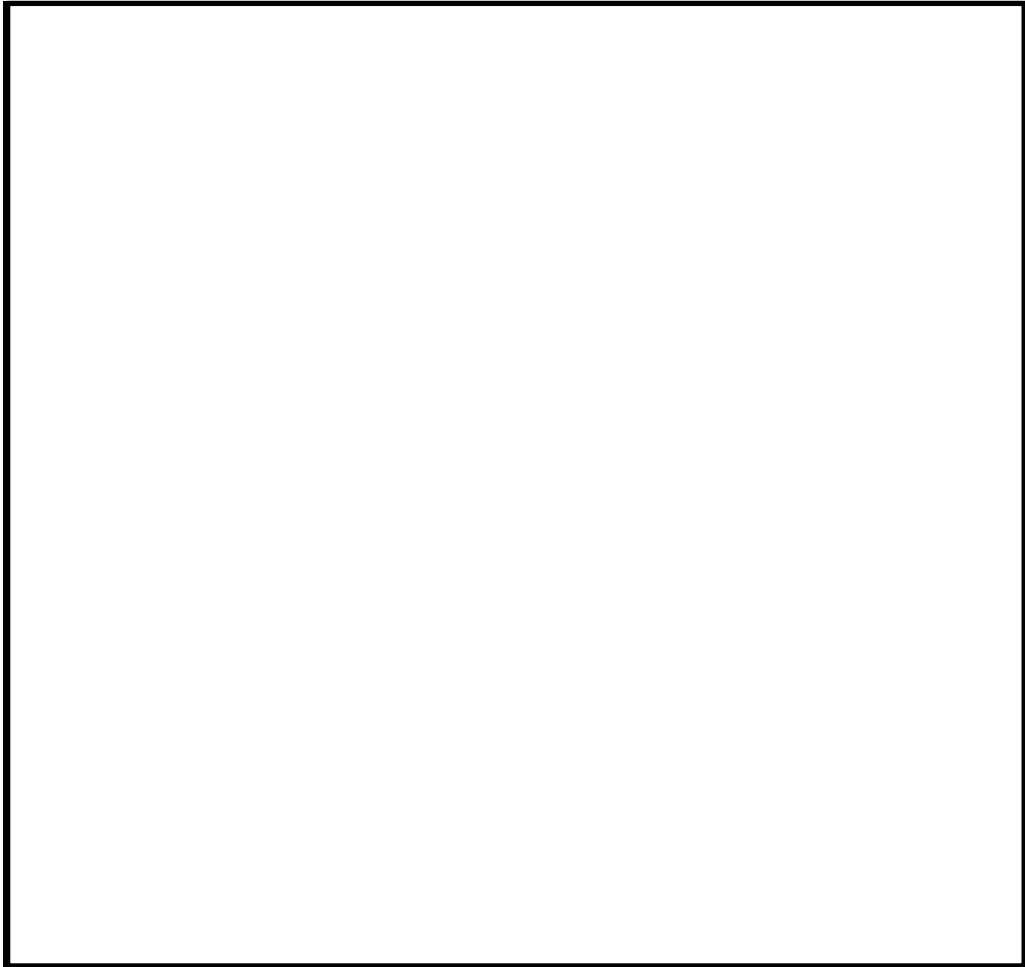


図 4 時効処理試験前後の TEM 組織比較 (供試材 No. 1-1B) (1/2)

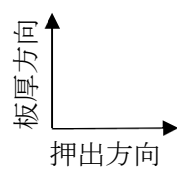
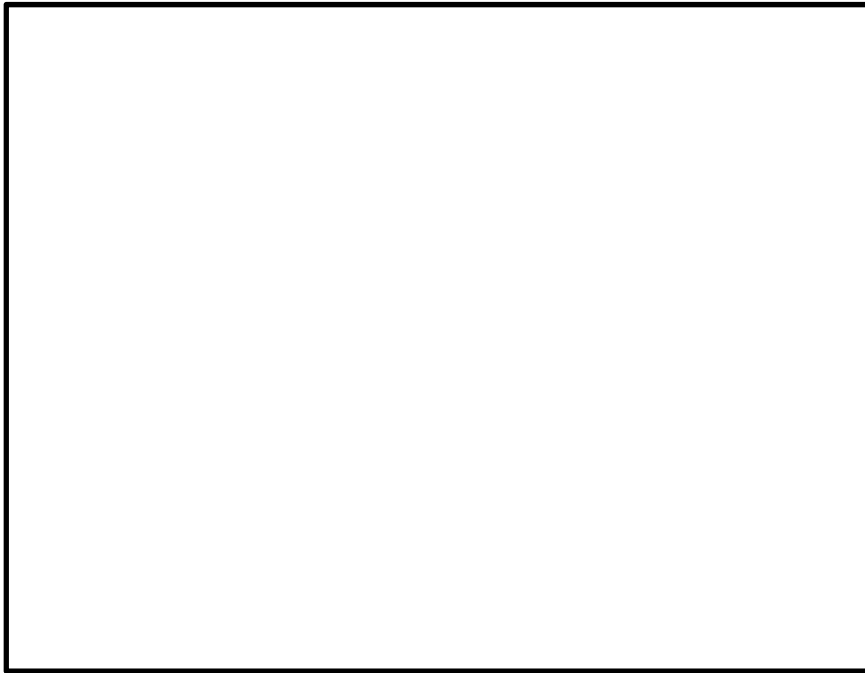
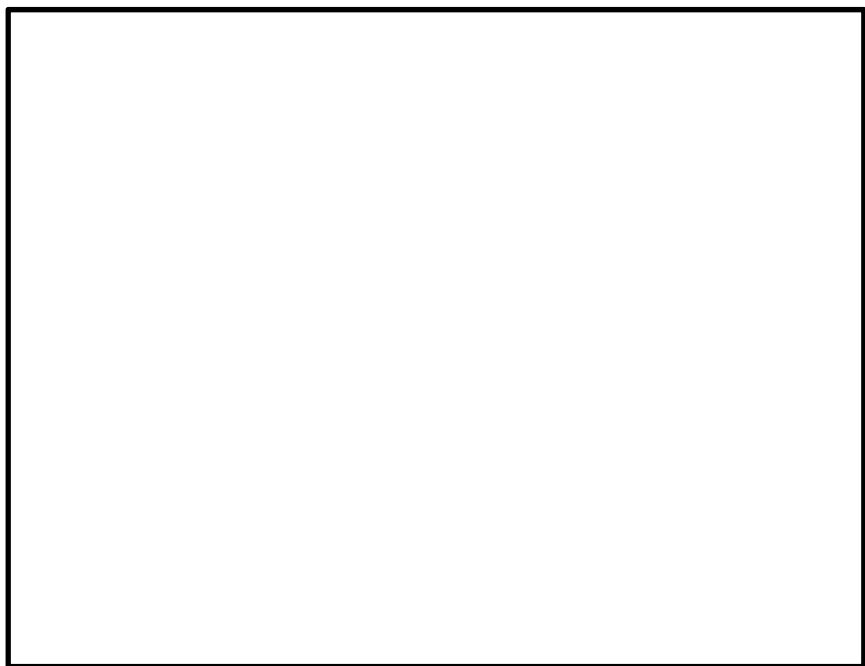


図4 時効処理試験前後の TEM 組織比較 (供試材 No. 1-1) (2/2)

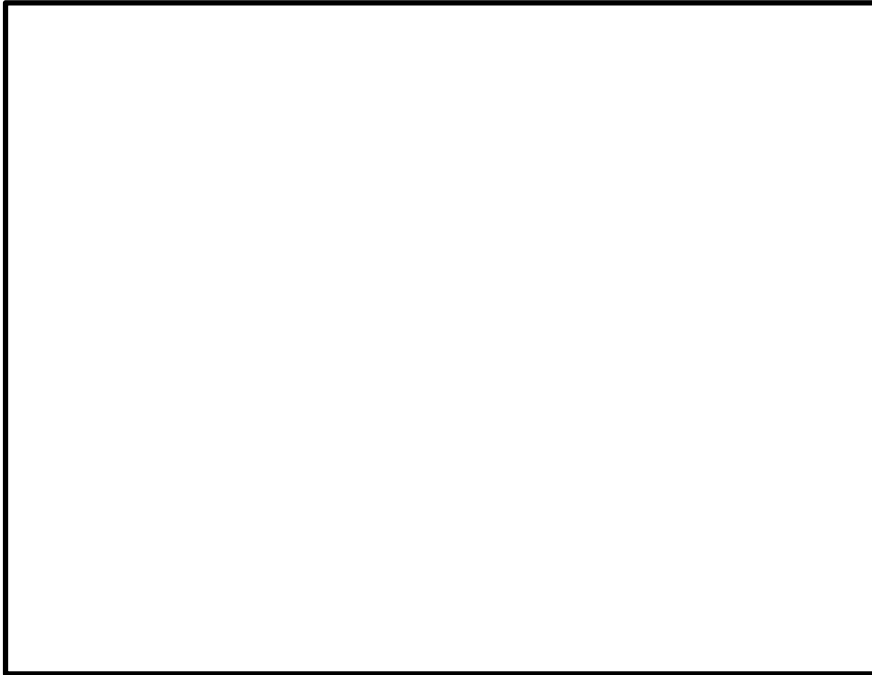


(a)Point 1-1 (供試材 No. 1-1B の初期材)

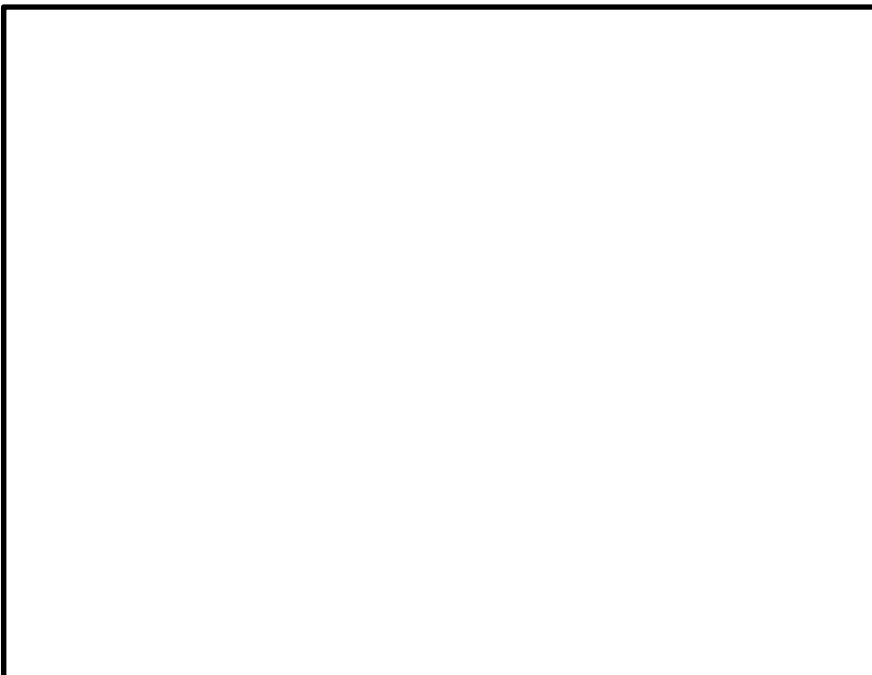


(b)Point 1-2 (供試材 No. 1-1B の初期材)

図 5 TEM-EDX 分析結果 (1/3)

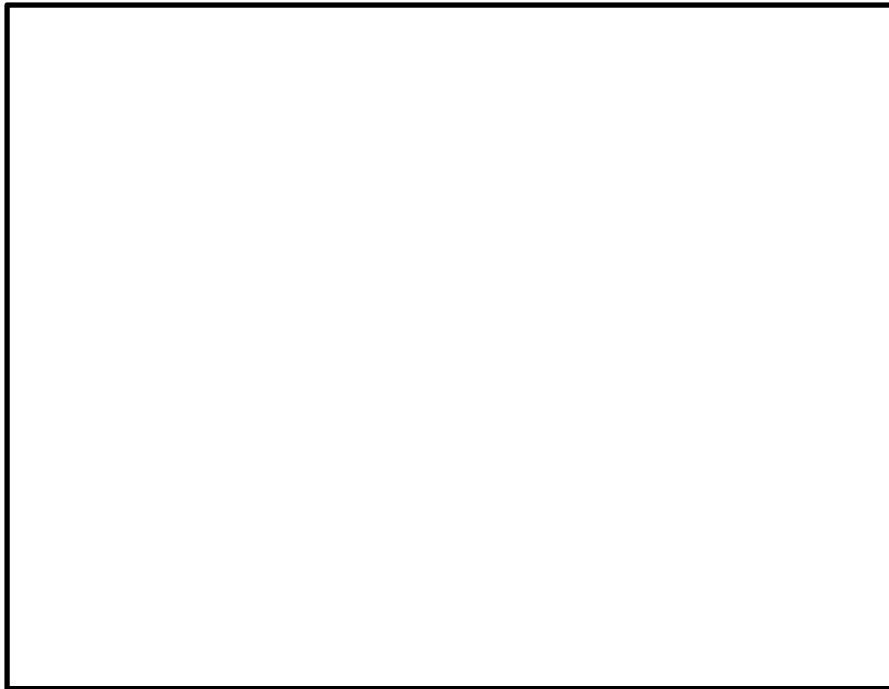


(c)Point 2-1 (供試材 No. 1-1B の時効処理試験材)

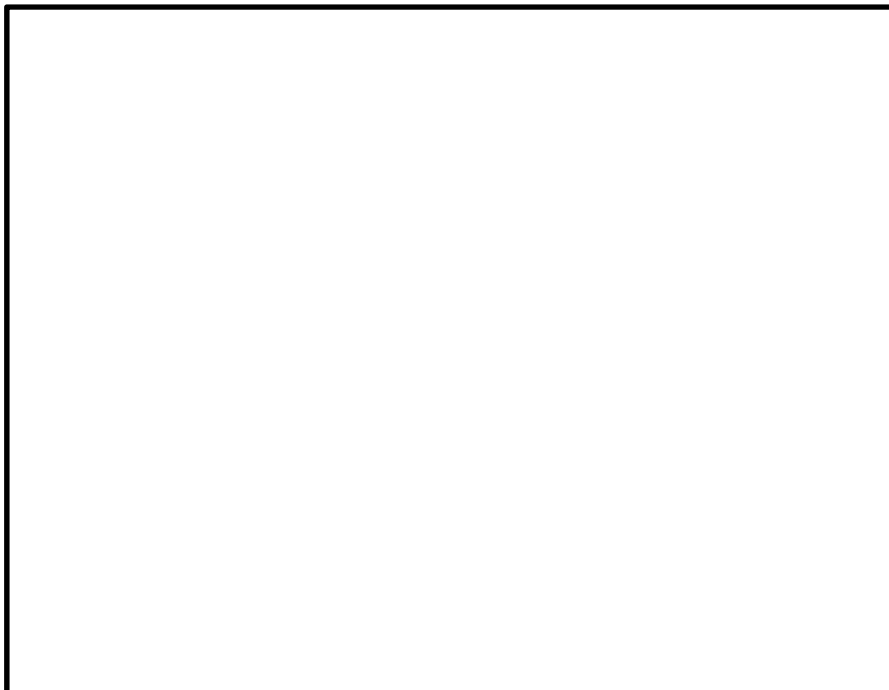


(d)Point 2-2 (供試材 No. 1-1B の時効処理試験材)

図 5 TEM-EDX 分析結果 (2/3)



(e)Point 3-1 (供試材 No. 1-1 の時効処理試験材)



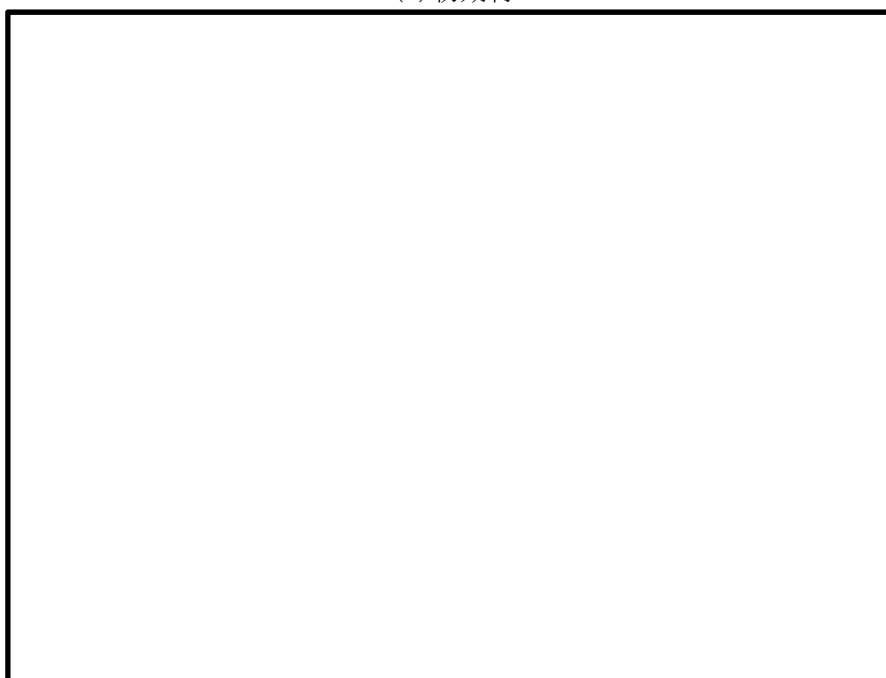
(e)Point 3-2 (供試材 No. 1-1 の時効処理試験材)

図 5 TEM-EDX 分析結果 (3/3)





(a) 初期材



(b) 加速試験材

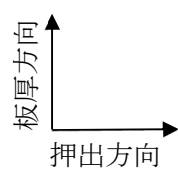


図 6 EPMA による B 系化合物の分布状態

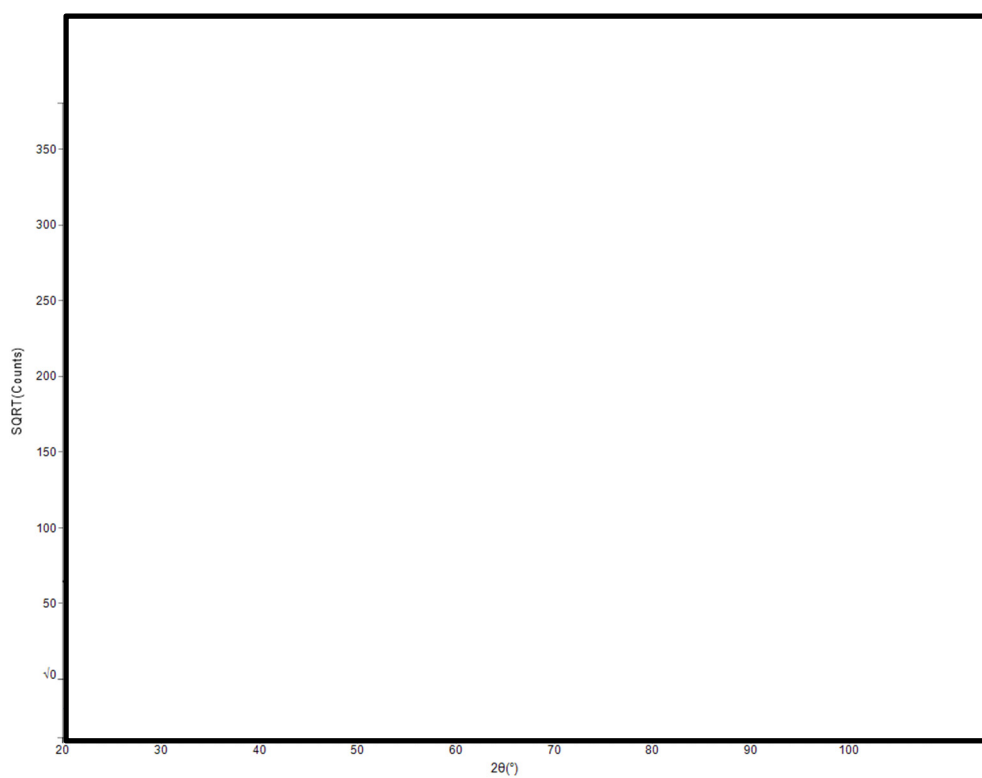


図7 Al-B 母合金の回折パターン

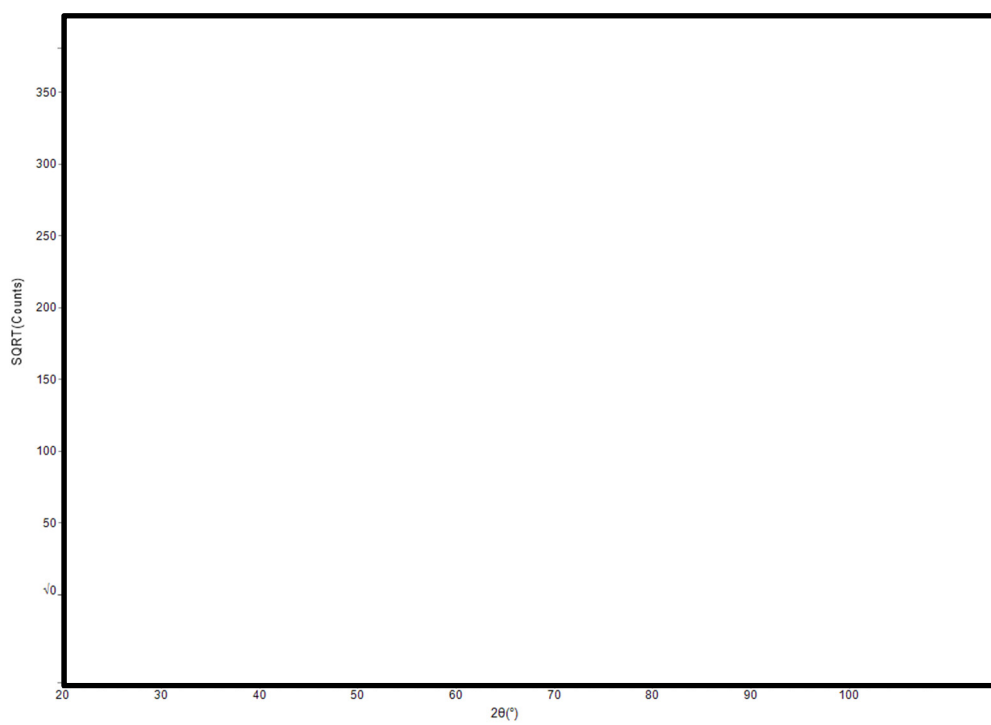


図8 Al-B 母合金の XRD 分析結果と AlB<sub>12</sub> の回折パターンの比較 (参考図)

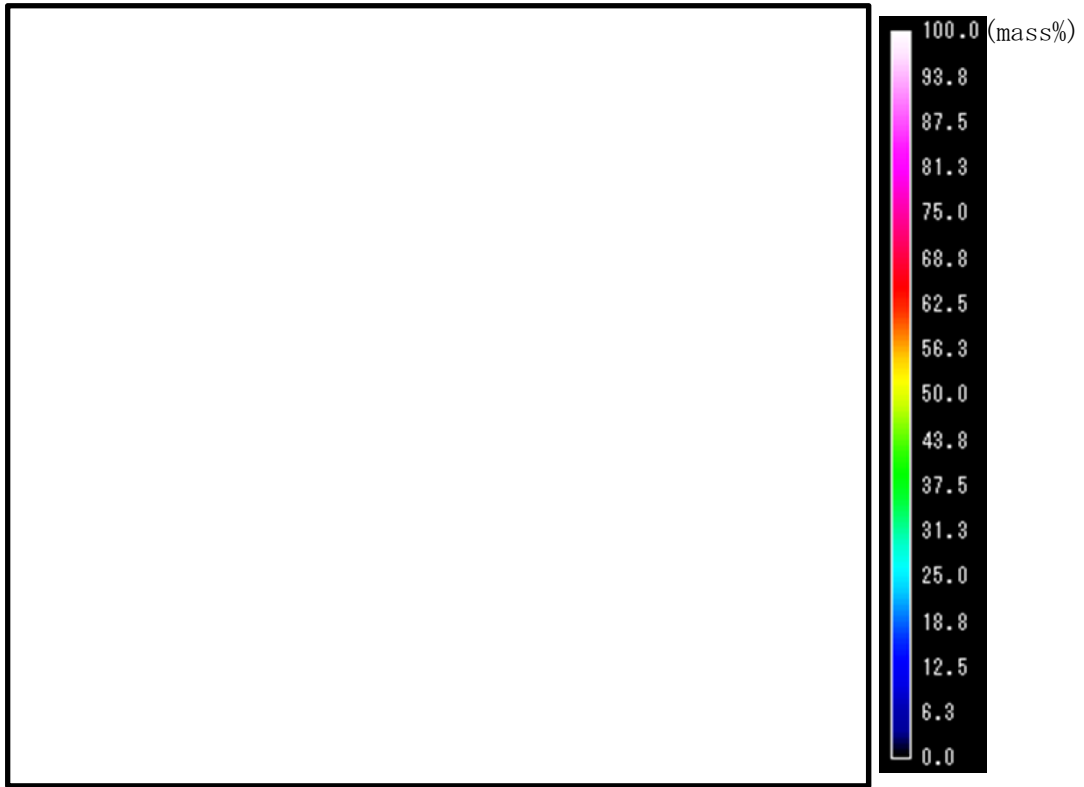
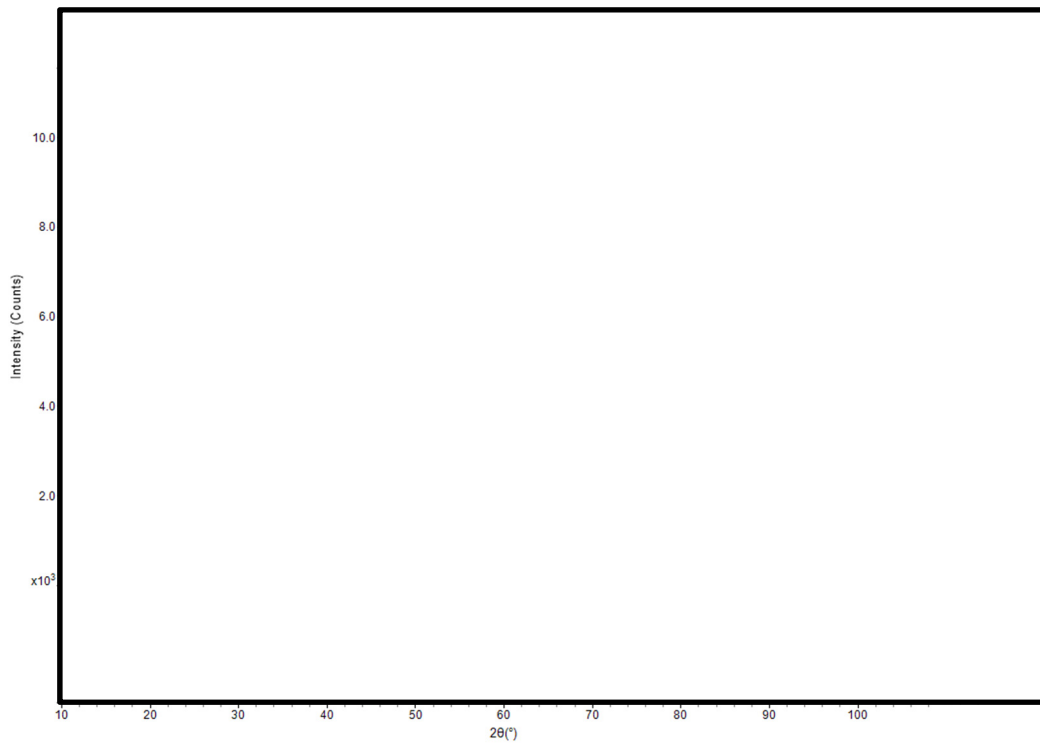
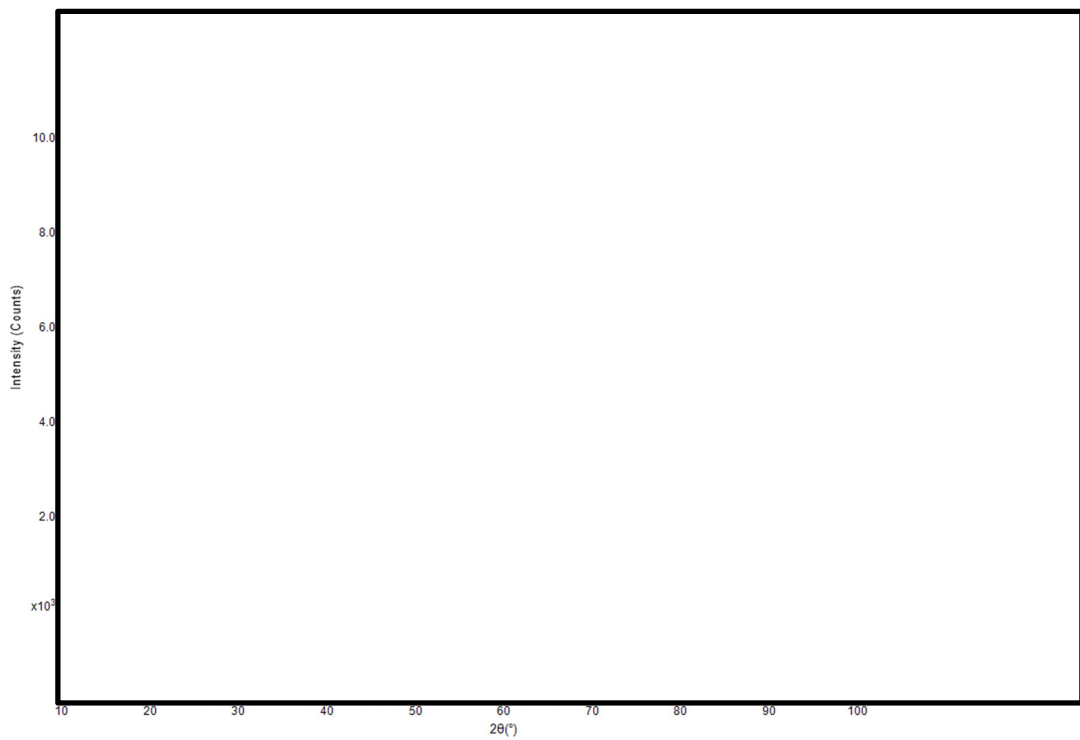


図9 供試材 No. 36 (初期材) の EPMA 分析結果



※) 図中の赤矢印は、(イ)の同定に用いたピークを示す。

図10 供試材 No. 36 (初期材) の XRD 分析結果



※) 図中の赤矢印は、(i)の同定に用いたピークを示す。

図 11 Mg 組成の異なる  $(Al, Mg)B_2$  の回折パターンとの比較 (参考図)

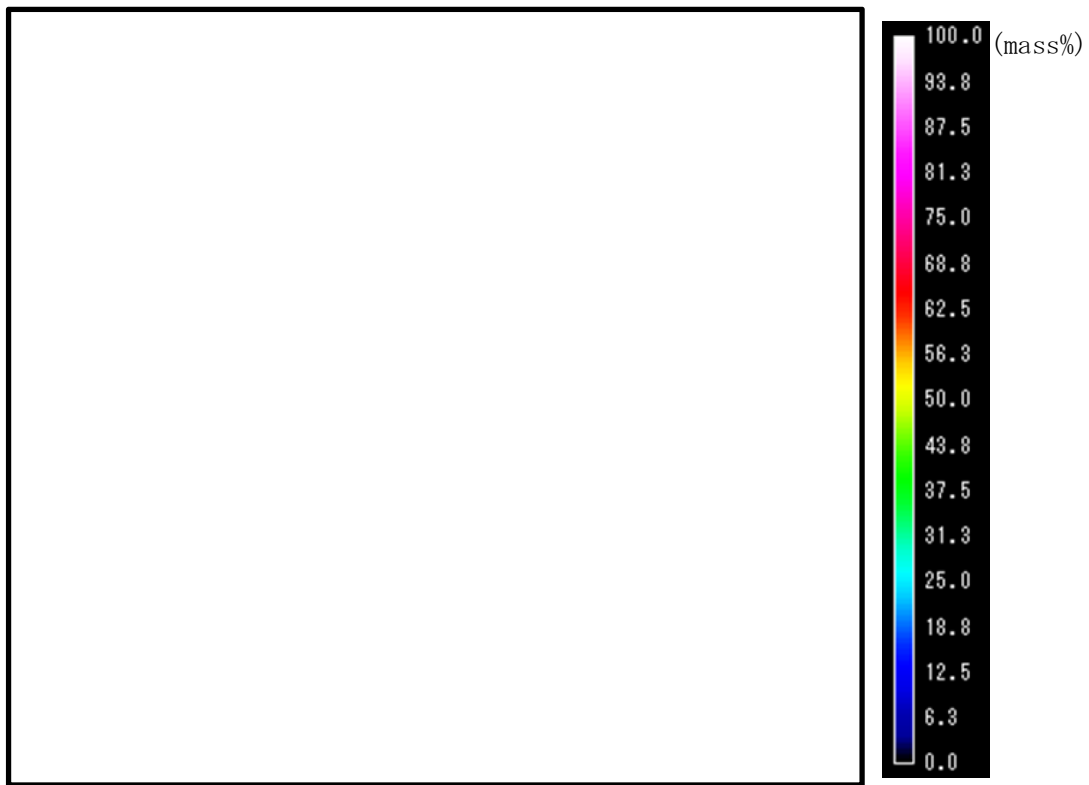
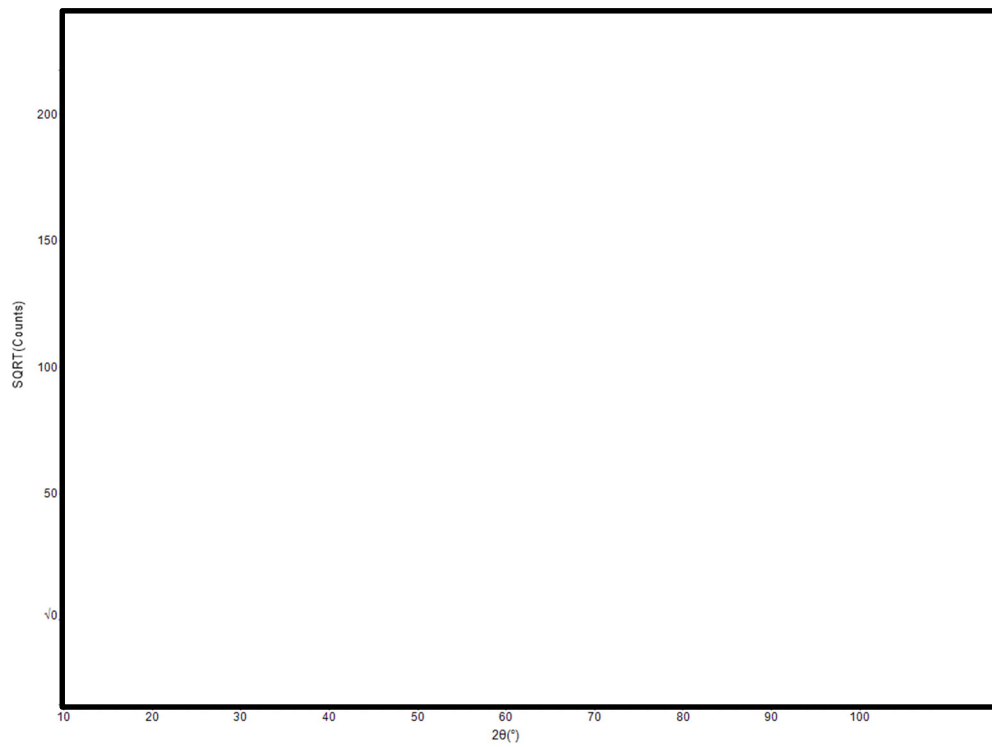


図 12 供試材 No. 36 (ビレット) の EPMA 分析結果



※) 図中の赤矢印は、(i)の同定に用いたピークを示す。

図 13 No. 36 (ビレット) の XRD 分析結果

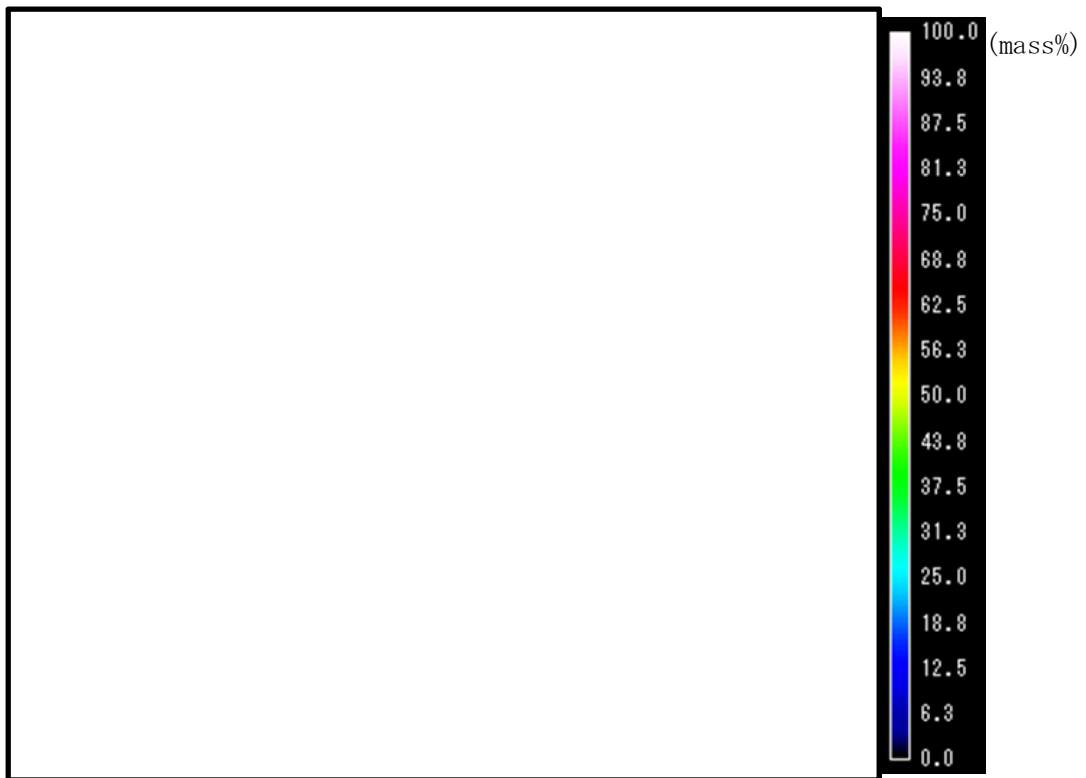
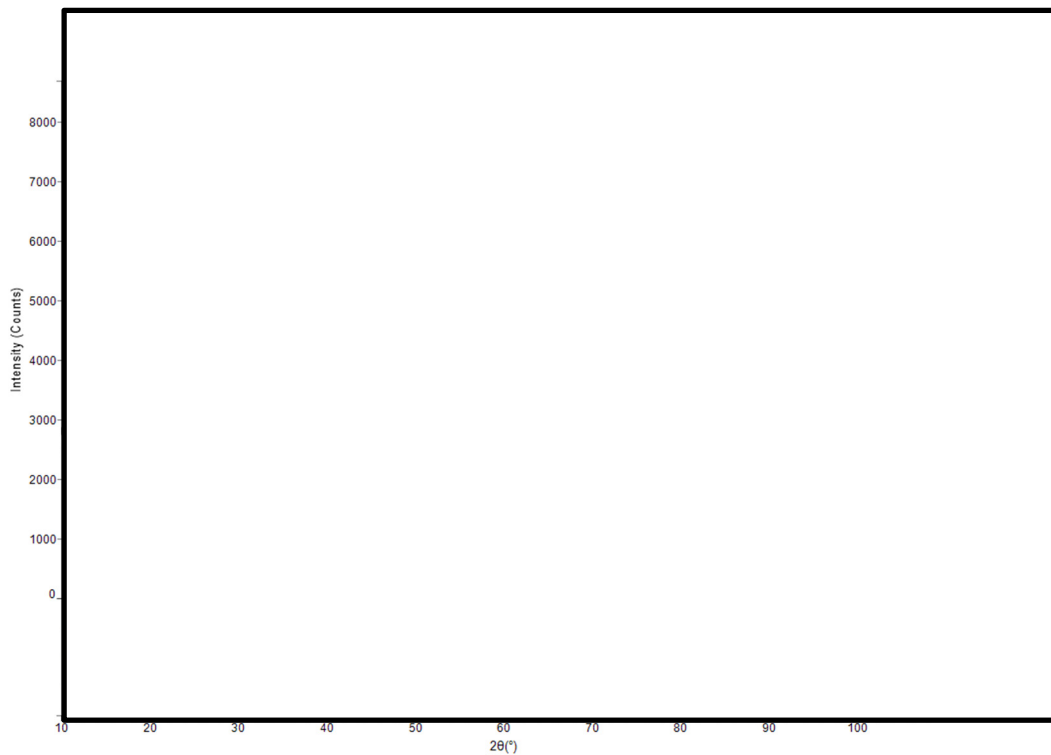
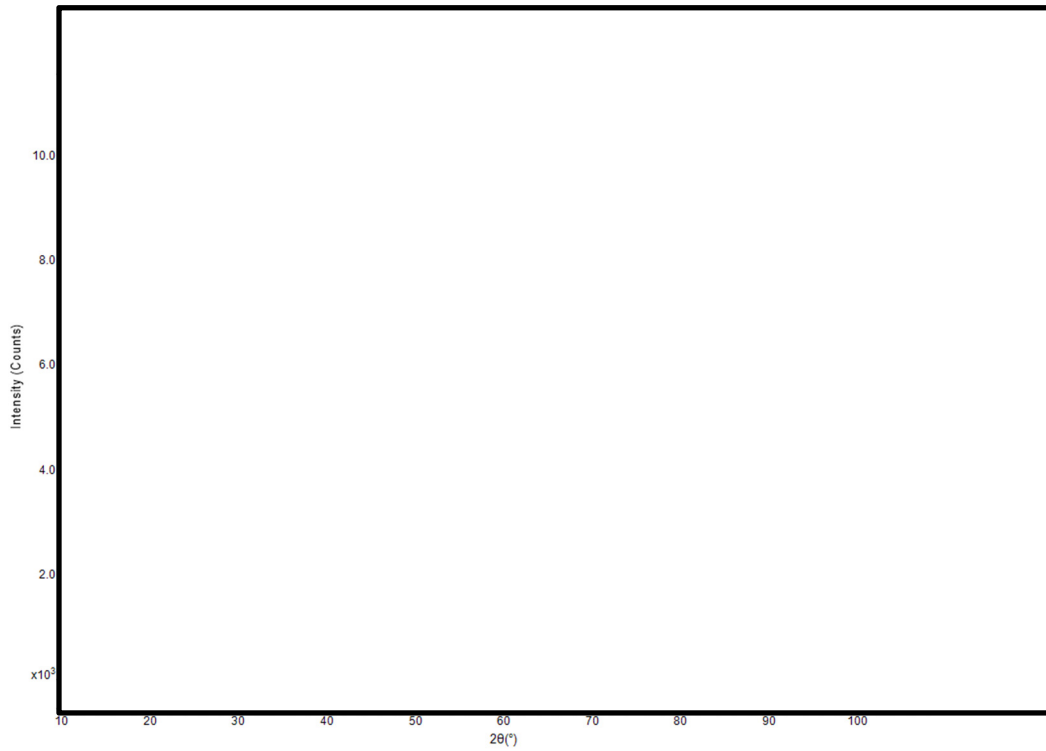


図 14 供試材 No. 36 (300°C×1,000h) の EPMA 分析結果



※) 図中の赤矢印は、(i)の同定に用いたピークを示す。

図 15 供試材 No. 36 (300°C×1,000h) の XRD 分析結果



※) 図中の赤矢印は、(I)の同定に用いたピークを示す。

図 16 加速試験 (300°C × 1,000h) 前後の XRD 分析結果の比較

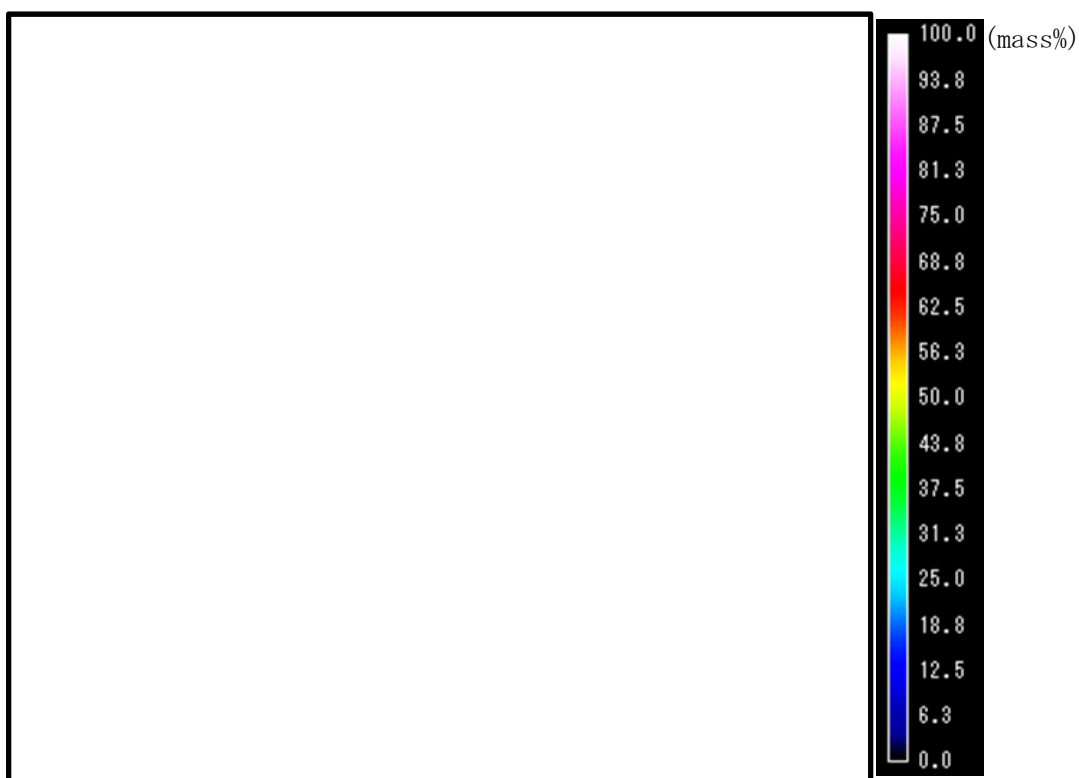
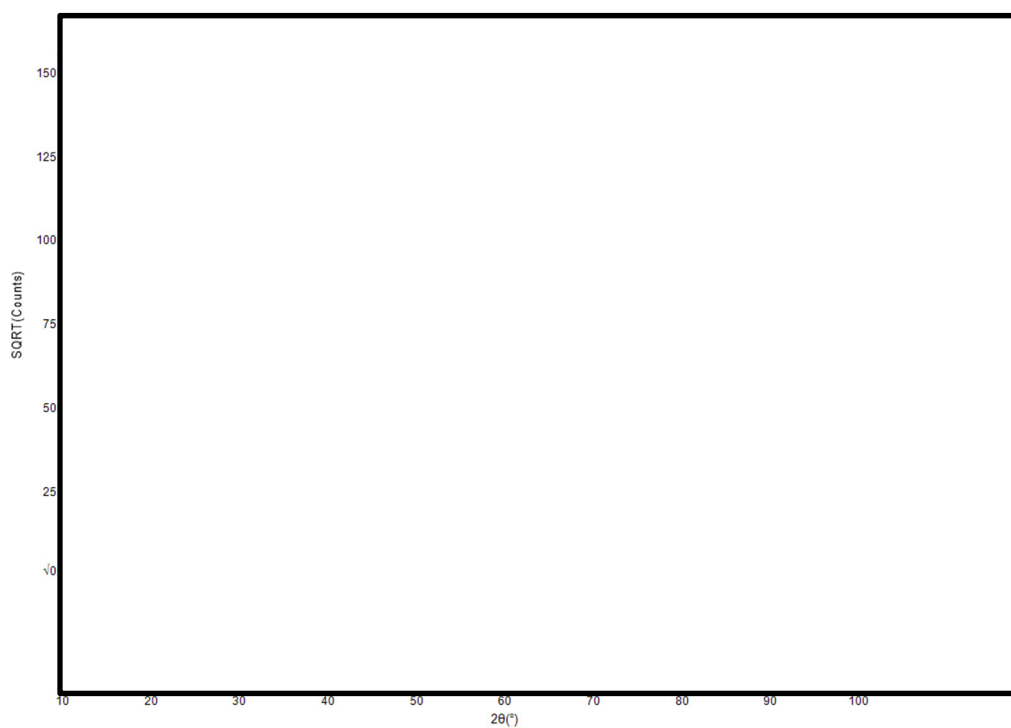


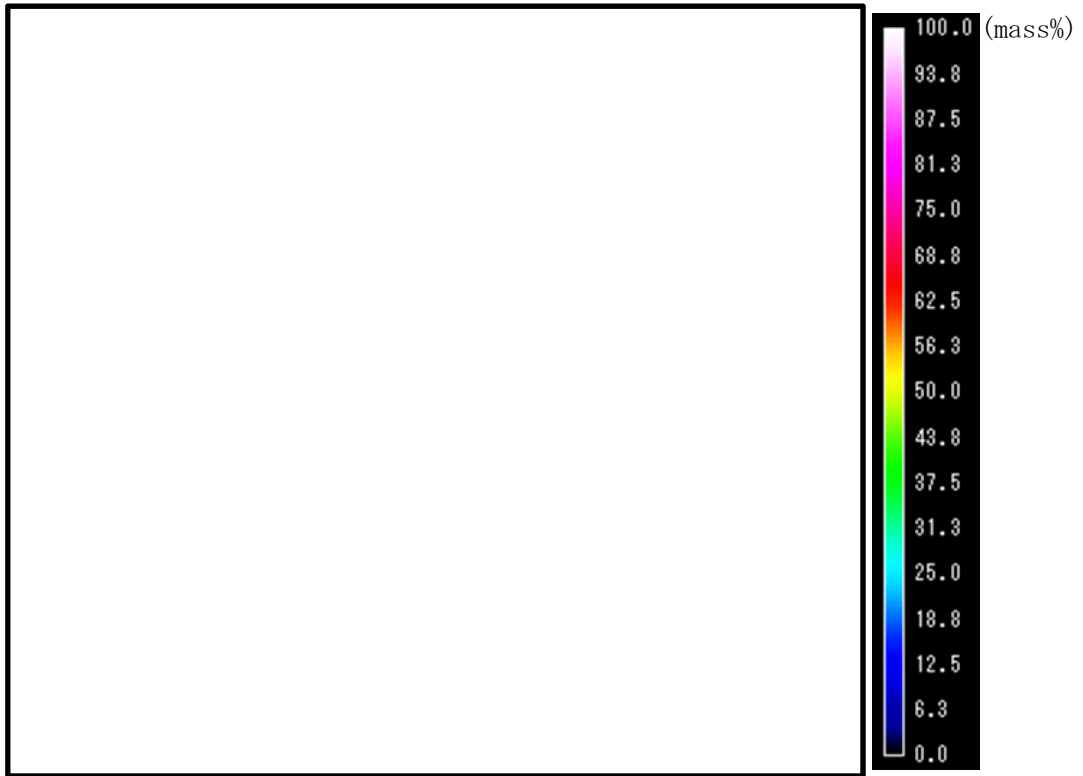
図 17 供試材 No. 1-1B (初期材) の EPMA 分析結果



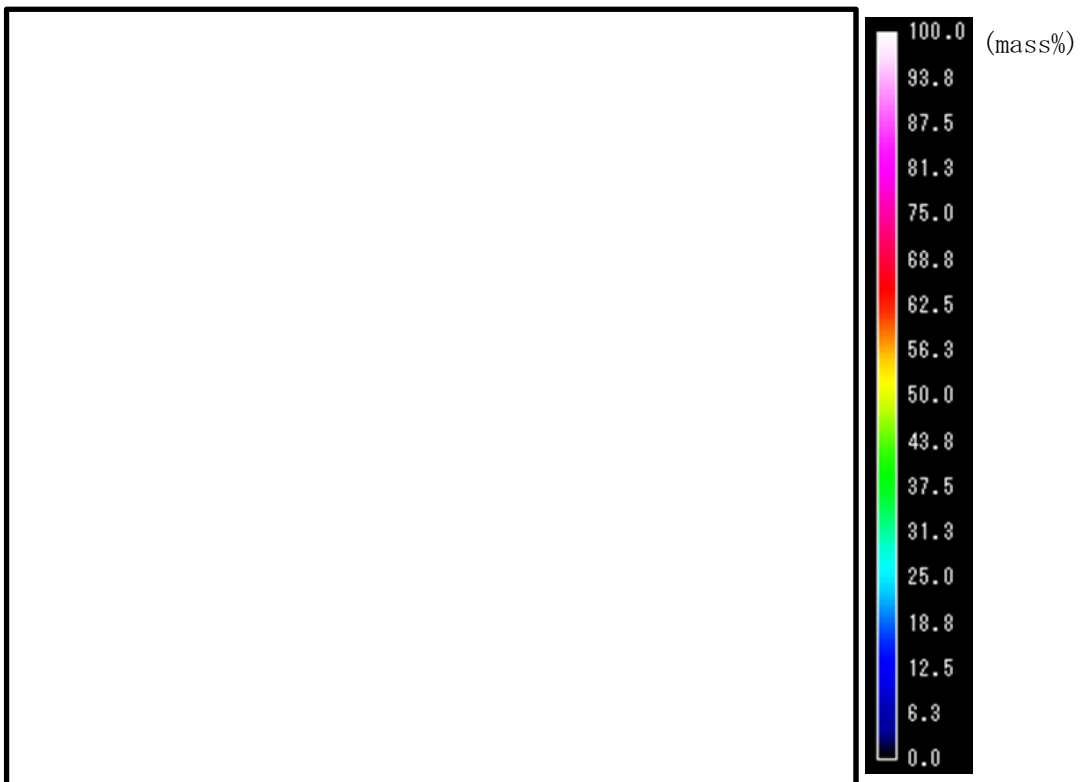
※) 図中の赤矢印は、(i)の同定に用いたピークを示す。

図 18 供試材 No. 1-1B (初期材) の XRD 分析結果



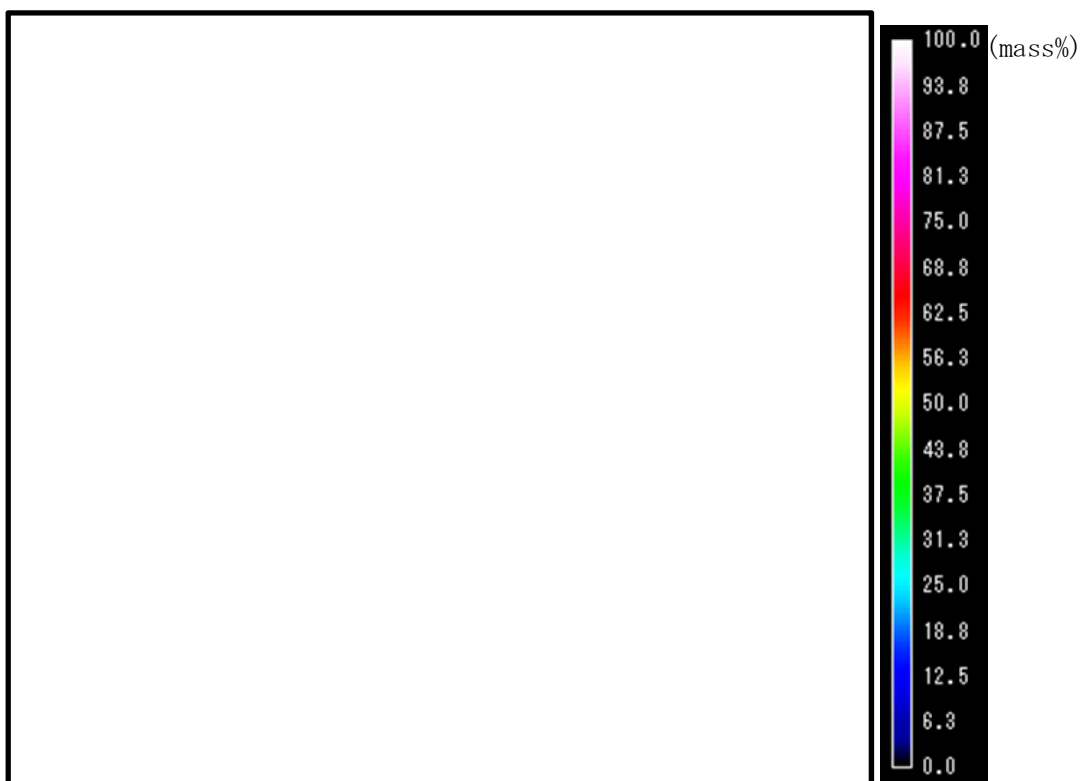


(a) 125°C × 10, 000h

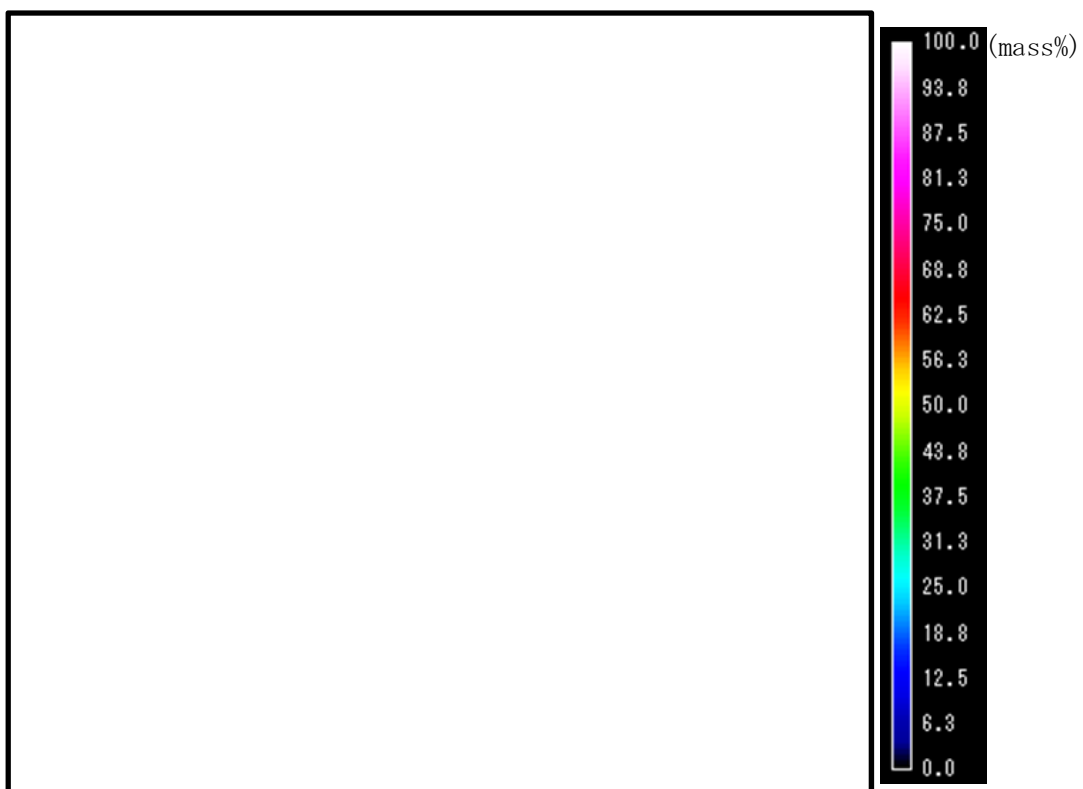


(b) 150°C × 10, 000h

図 19 (1/2) 供試材 No. 1-1B (時効処理試験材) の EPMA 分析結果

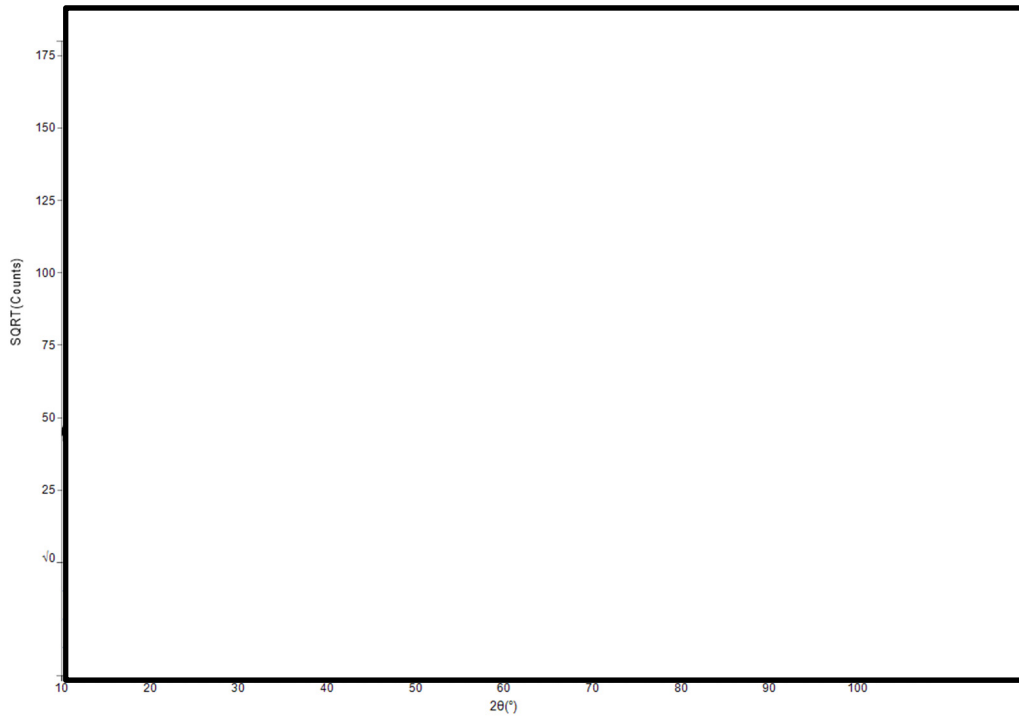


(c) 175°C×10,000h



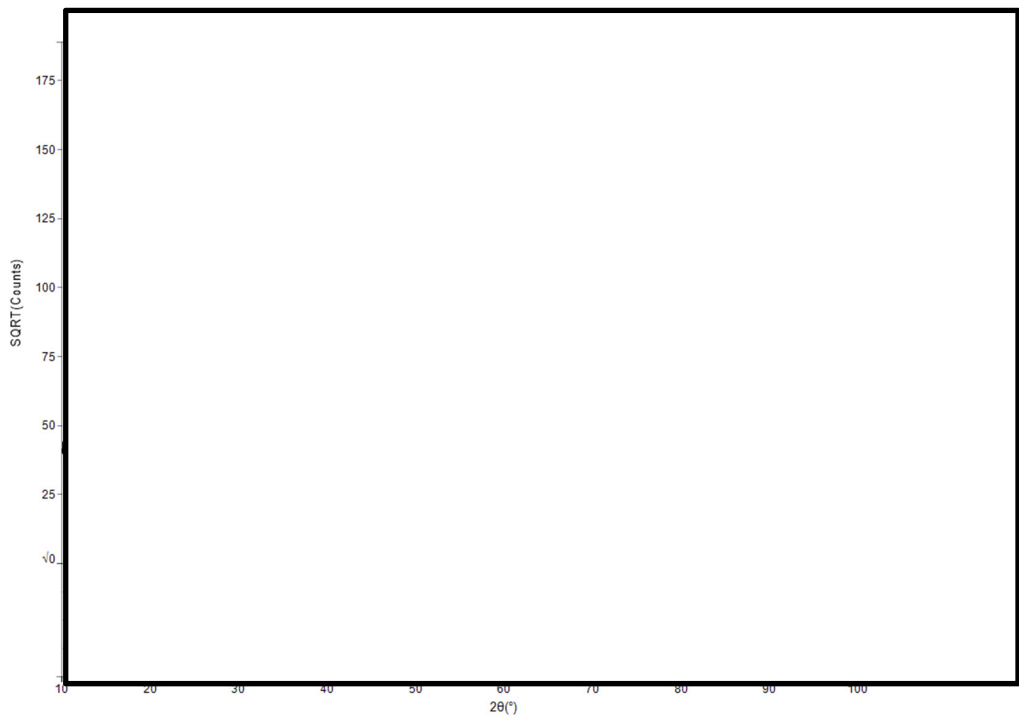
(d) 200°C×10,000h

図 19 (2/2) 供試材 No. 1-1B (時効処理試験材) の EPMA 分析結果



※) 図中の赤矢印は、(イ)の同定に用いたピークを示す。

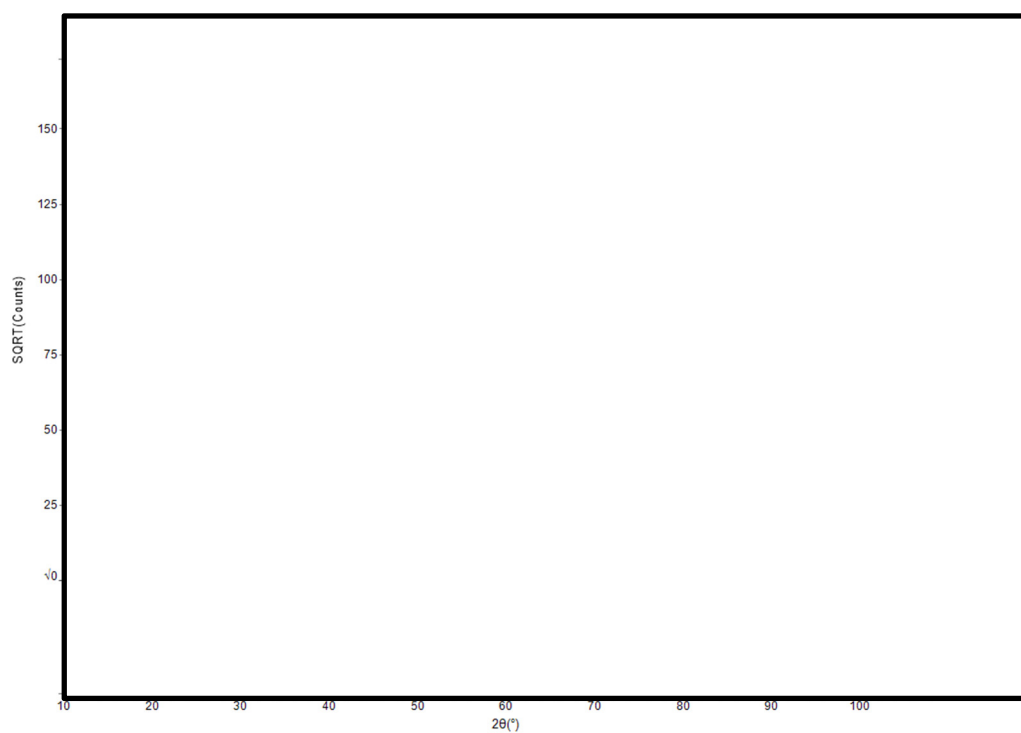
(a) 125°C × 10,000h



※) 図中の赤矢印は、(イ)の同定に用いたピークを示す。

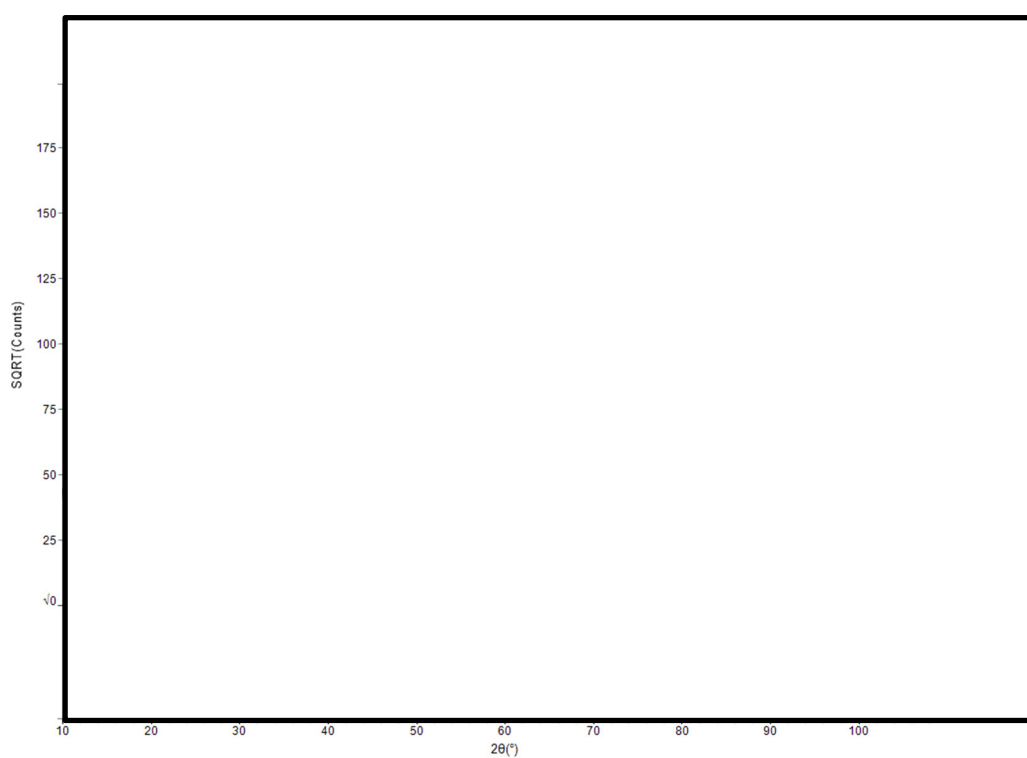
(b) 150°C × 10,000h

図 20 供試材 No. 1-1B (時効処理試験材) の XRD 分析結果 (1/2)



※) 図中の赤矢印は、(イ)の同定に用いたピークを示す。

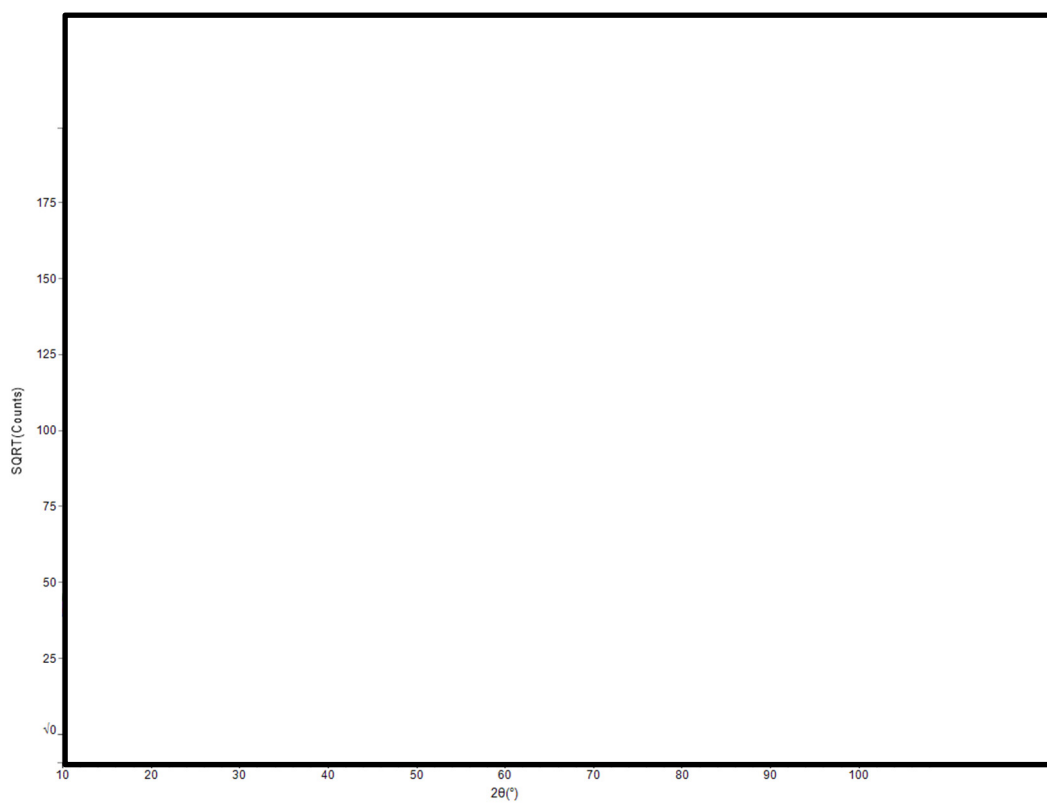
(c) 175°C × 10,000h



※) 図中の赤矢印は、(イ)の同定に用いたピークを示す。

(d) 200°C × 10,000h

図 20 供試材 No. 1-1B (時効処理試験材) の XRD 分析結果 (2/2)



※) 図中の赤矢印は、(イ)の同定に用いたピークを示す。

図 21 供試材 No. 1-1B に関する時効処理試験前後の XRD 分析結果の比較

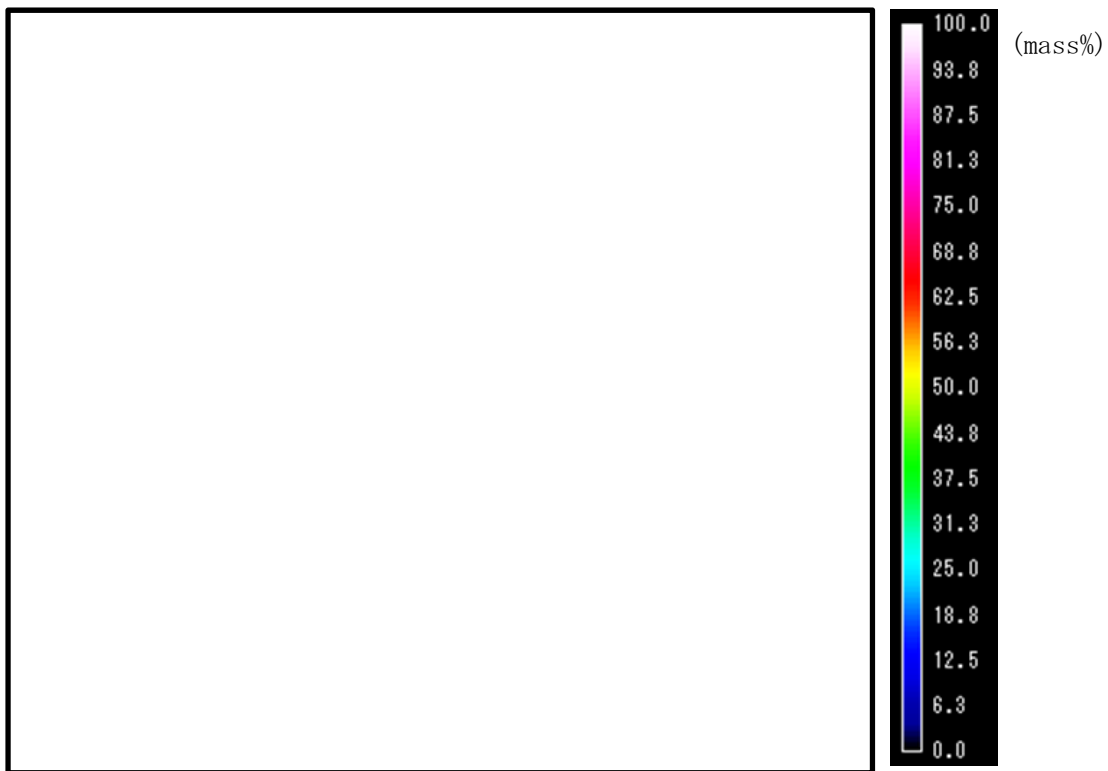
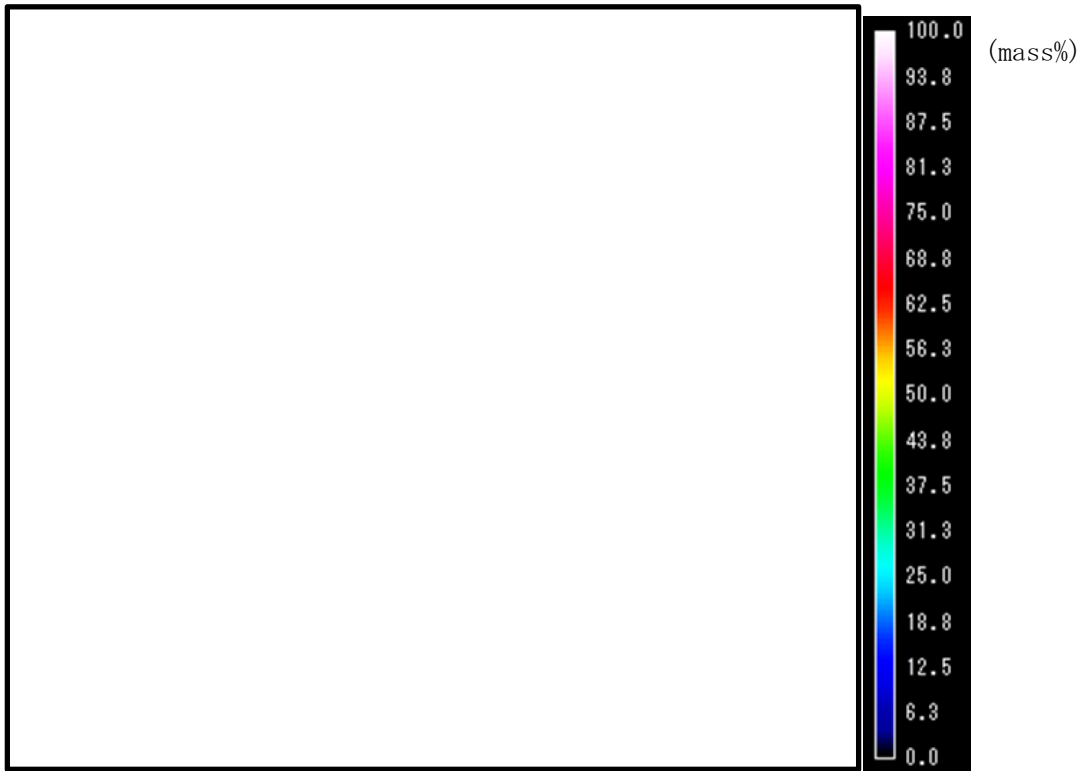


図 22 供試材 No. 1-3B（初期材）の EPMA 分析結果

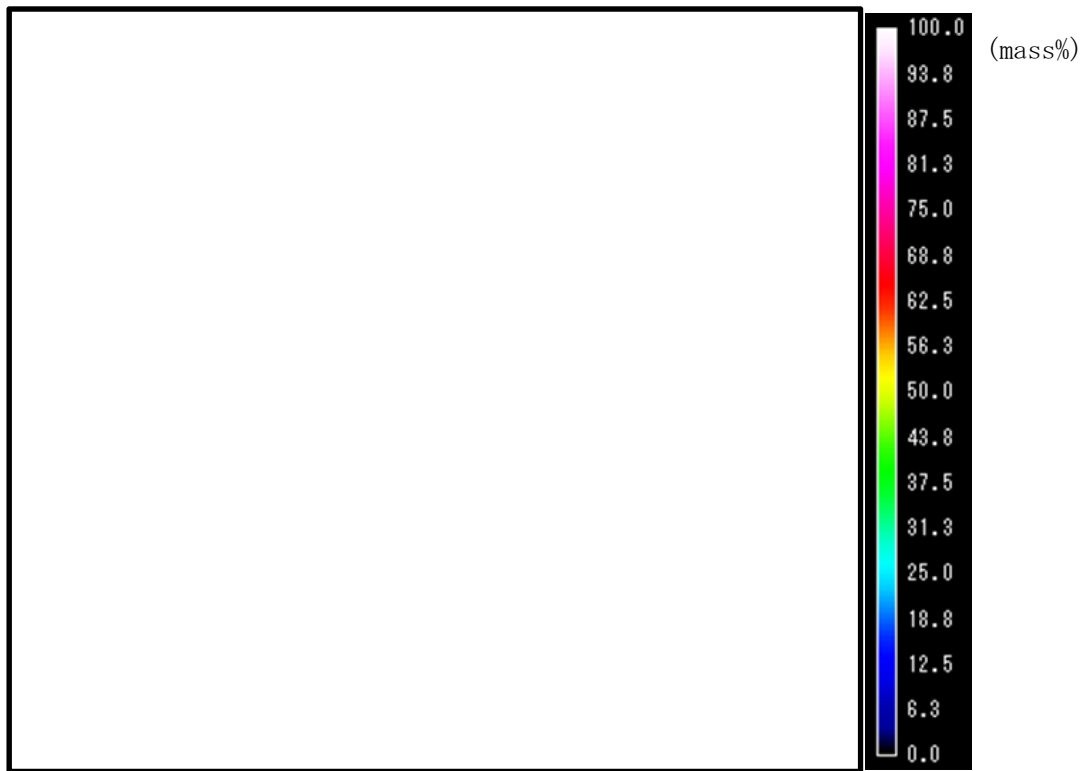


※) 図中の赤矢印は、(i)の同定に用いたピークを示す。

図 23 供試材 No. 1-3B（初期材）の XRD 分析結果

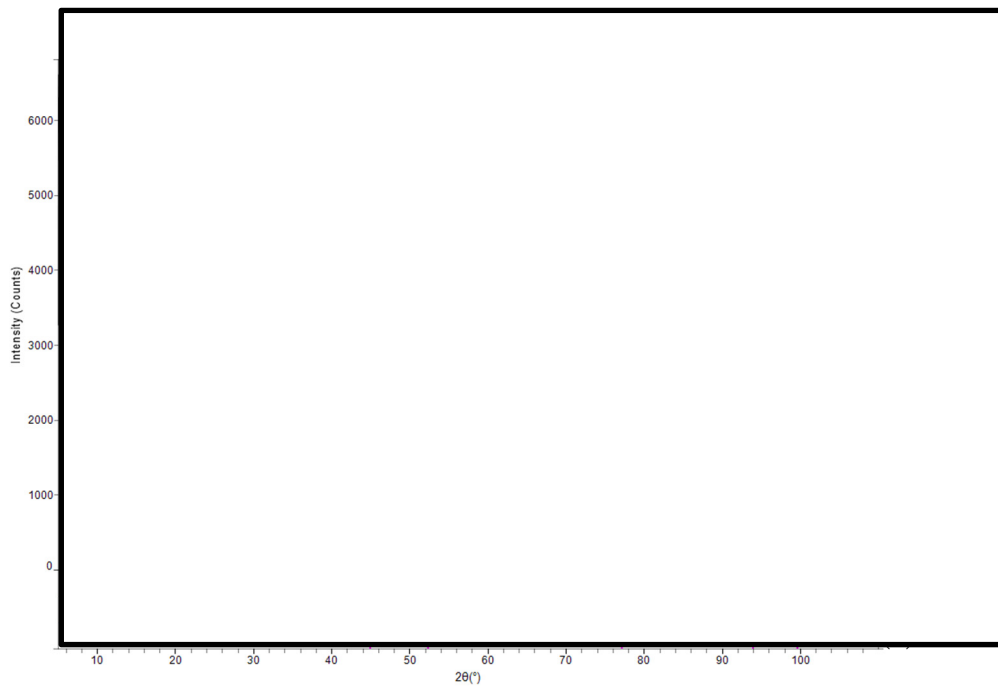


(a) 125°C × 10,000h

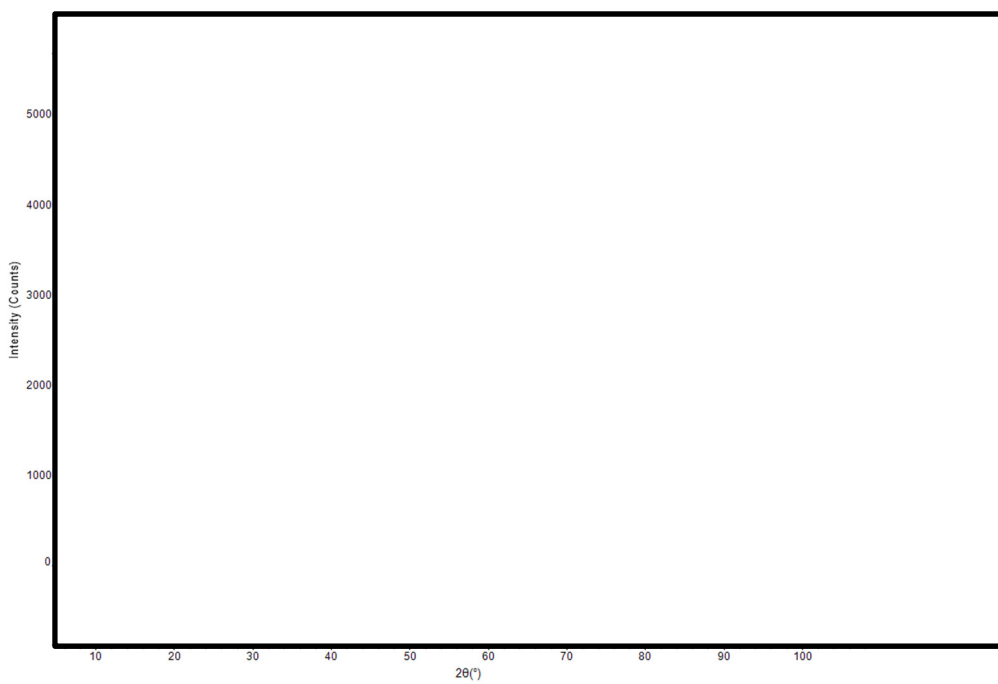


(b) 200°C × 10,000h

図 24 供試材 No. 1-3B (時効処理試験材) の EPMA 分析結果



(a) 125°C × 10,000h



(b) 200°C × 10,000h

※) 図中の赤矢印は、(イ)の同定に用いたピークを示す。

図 25 供試材 No. 1-3B (時効処理試験材) の XRD 分析結果



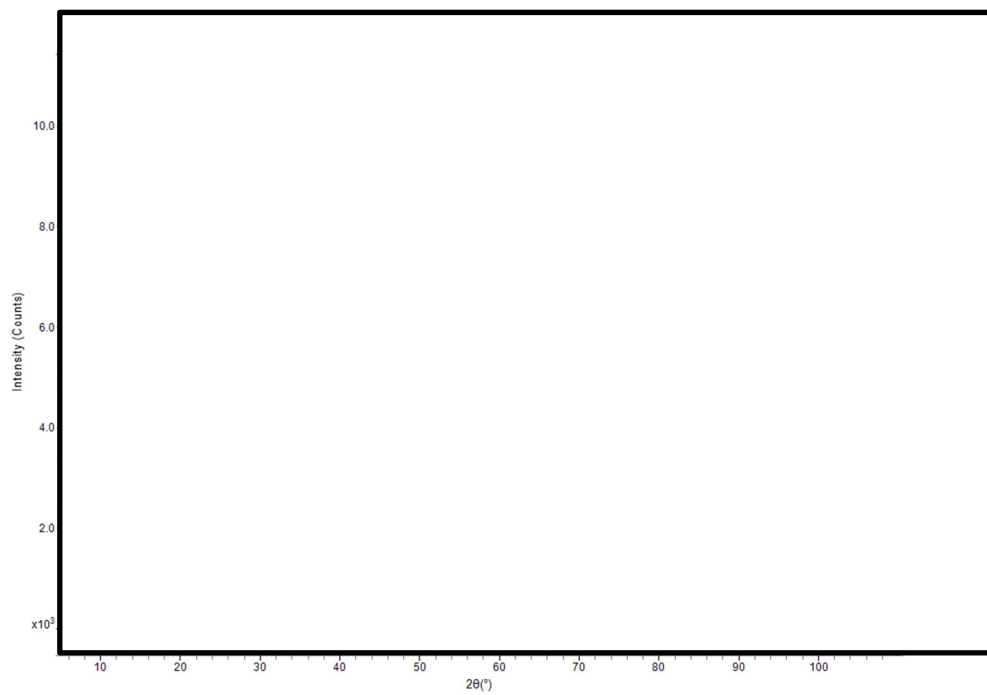
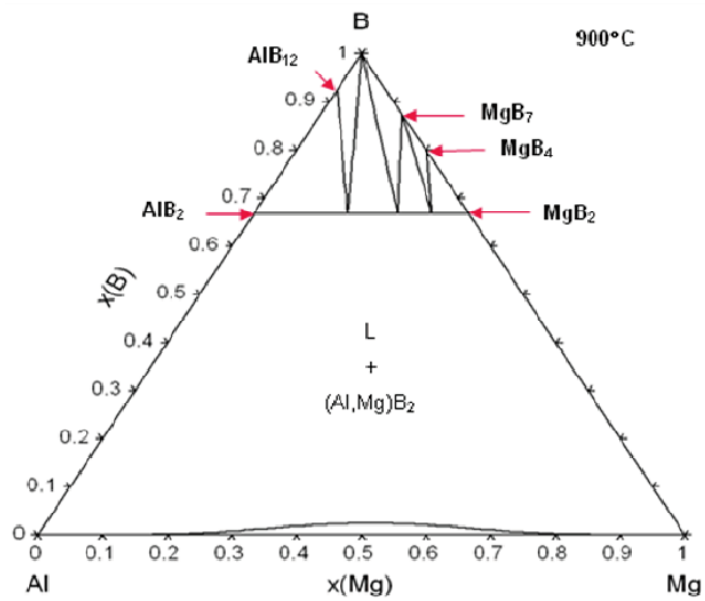
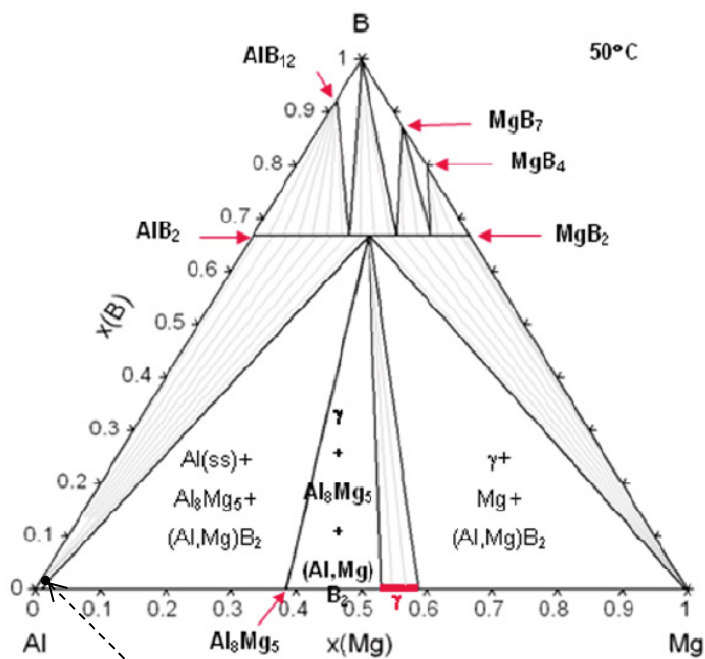


図 26 供試材 No. 1-3B に関する時効処理試験前後の XRD 分析結果の比較



(a) 900°C



本アルミ合金の組成位置 (参考)

(b) 50°C

図 27 Al-Mg-B 系状態図<sup>8)</sup>

## (付録 1) B 添加が本アルミ合金の強度特性に及ぼす影響の評価

### 1. はじめに

本付録は、B 添加が本アルミ合金の強度特性に及ぼす影響を確認するために記載するものである。特に、粒子分散強化が認められない点に着目して説明する。

### 2. 試験データの説明

使用する試験データは、表 1(b) に示す供試材 No. 1-1B 及び No. 1-1 より取得したものである。これらの供試材は、B 添加の有無を除き、ほとんど同じ化学成分であるため、B 添加が本アルミ合金の強度特性に及ぼす影響を評価する上では適切である。供試材は、初期材及び温度をパラメータとした時効処理試験材（{125, 150, 175, 200} °C×10,000h）とした。これらの試験データを、表 A1 に示す。

### 3. 統計解析

供試材 No. 1-1B 及び No. 1-1 の各熱処理条件における 0.2%耐力及び引張強さについて、統計解析を行った。具体的には、それぞれの供試材に関する信頼度 95%の区間推定<sup>※1</sup>と、供試材 No. 1-1B と No. 1-1 の  $t$  検定<sup>※2</sup>を実施した。区間推定の結果を表 A1 及び図 A1 に示す。また、 $t$  検定の結果も表 A1 に合わせて示す。

0.2%耐力については、いずれの熱処理条件においても帰無仮説「供試材 No. 1-1B と No. 1-1 の 0.2%耐力の平均値は等しい。」が採択された。したがって、B 添加は本アルミ合金の 0.2%耐力に影響を及ぼさないと判断される。

引張強さについては、いずれに熱処理条件においても帰無仮説「供試材 No. 1-1B と No. 1-1 の引張強さの平均値は等しい。」が棄却された。したがって、B 添加により本アルミ合金の引張強さは低下すると判断される。

※1) 試験 N 数 3 のデータを取り扱うため、自由度 2 の 95%信頼区間に対応する  $t=4.303$  を用いた。

※2) 試験 N 数 3 どちらのデータを比較するため、自由度 4 の有意水準 5%に対応する  $t=2.776$  を用いた。なお、B 添加が本アルミ合金の強度特性に及ぼす影響を評価するため、両側検定とした。

### 4. 考察

前章の統計解析より、0.2%耐力は B 添加に影響を及ぼされることがわかった。したがって、本アルミ合金において、B 系化合物の粒子分散効果は無いものと判断される。一方、引張強さについては、B 添加により低下する傾向が認められた。2021 年 1 月 13 日付け説明資料「バスケット用ほう素添加アルミニウム合金 (1B-A3J04-0) に含有されるほう素化

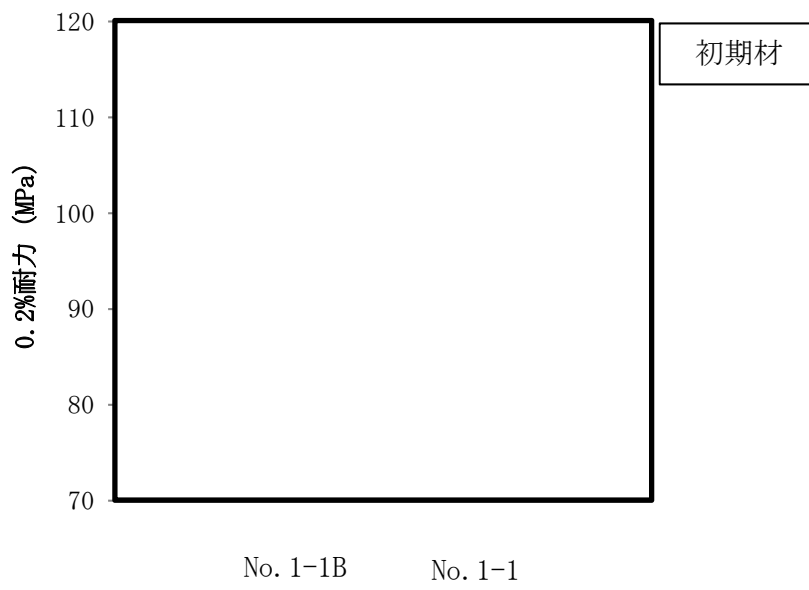
化合物の相安定性に係る説明資料」(Doc No. 18-180-I-175 Rev. 1) で説明した通り、本アルミ合金に含有される B 系化合物は、アルミニウム母相と比較して非常に硬いことがわかっている。このため、引張試験におけるひずみ量の増加に伴い、アルミニウム母相と B 系化合物の界面に剥離が生じ、試験片の実質的な断面積が減少することで、引張強さが低下した可能性が考えられる。

## 5. まとめ

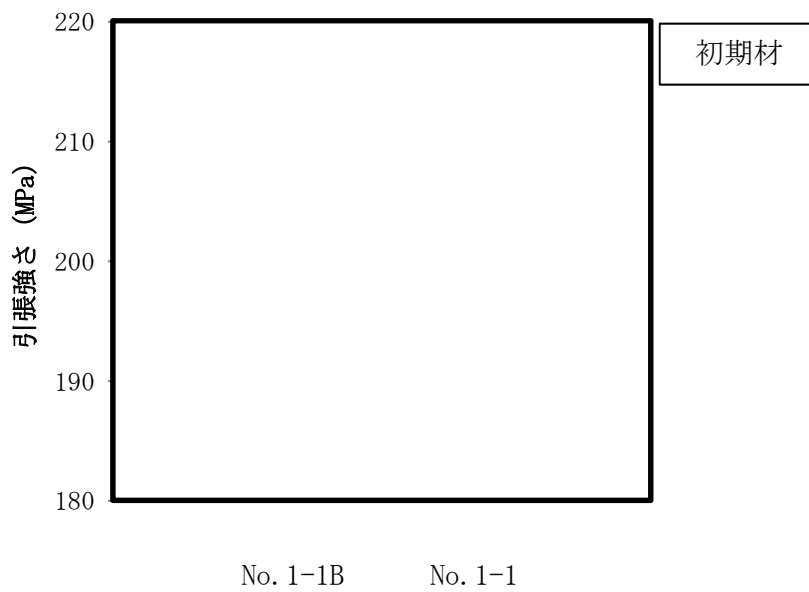
供試材 No. 1-1B 及び No. 1-1 の初期材及び時効処理試験材 ( $\{125, 150, 175, 200\}^{\circ}\text{C} \times 10,000\text{h}$ ) の 0.2%耐力及び引張強さを用いて、統計解析を行い、B 添加が本アルミ合金の強度特性に及ぼす影響について調査した。この結果、0.2%耐力については変化は認められなかったが、引張強さは B 添加により低下する傾向が見られた。これは、B 添加により本アルミ合金にその晶出物が分散していることが原因であると考えられた。一方、0.2%耐力に B 添加の影響は認められなかったことから、本アルミ合金の B 系化合物に粒子分散強化の効果は無いと判断された。

表 A1 供試材 No. 1-1B 及び No. 1-1 の強度データ及び統計解析

		供試材		時効処理温度 (°C)									
				初期材	125	150	175	200					
生データ	0.2% 耐力 (MPa)	1-1B											
		1-1											
	引張 強さ (MPa)	1-1B											
		1-1											
統計解析	0.2% 耐力 (MPa)	1-1B	標本平均										
			標準偏差										
			上限値										
			下限値										
		1-1	標本平均										
			標準偏差										
			上限値										
			下限値										
	<i>t</i>	<i>T</i> 値											
	検定	判定結果	採択	採択	採択	採択	採択						
	引張 強さ (MPa)	1-1B	標本平均										
			標準偏差										
			上限値										
			下限値										
		1-1	標本平均										
			標準偏差										
上限値													
下限値													
<i>t</i>	<i>T</i> 値												
検定	判定結果	棄却	棄却						棄却	棄却	棄却		

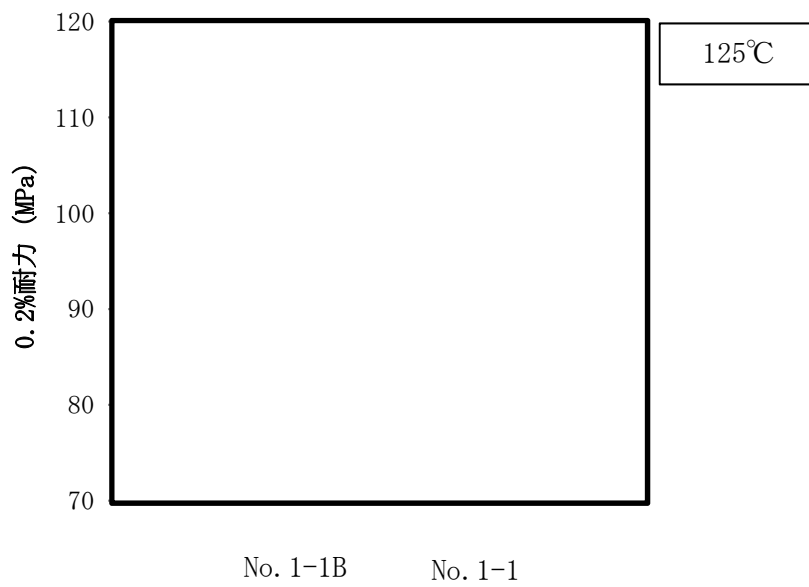


(a) 初期材、0.2%耐力

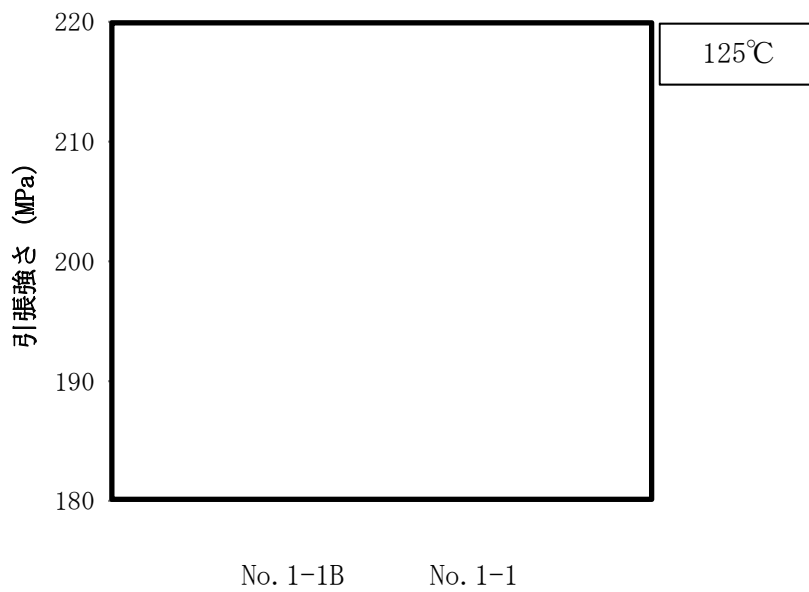


(b) 初期材、引張強さ

図 A1 供試材 No. 1-1B と No. 1-1 の強度比較 (1/5)

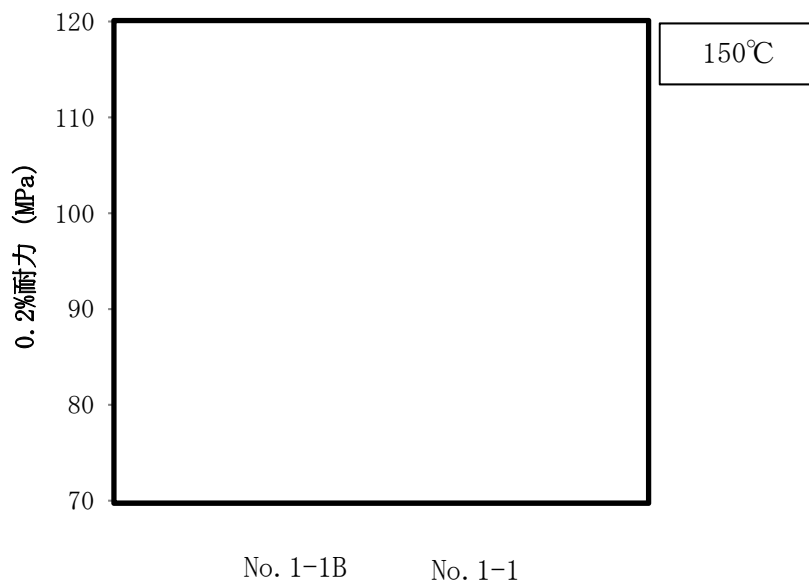


(c) 時効処理試験材 (125°C × 10,000h)、0.2%耐力

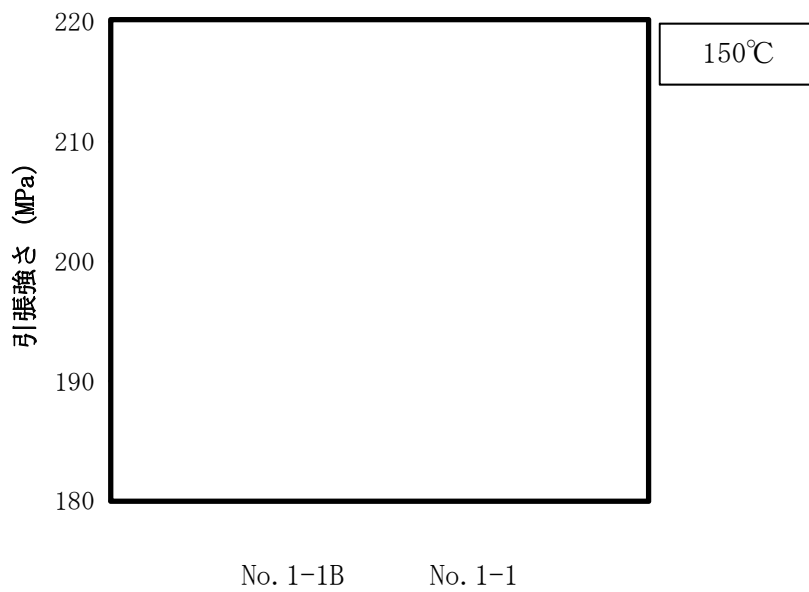


(d) 時効処理試験材 (125°C × 10,000h)、引張強さ

図 A1 供試材 No. 1-1B と No. 1-1 の強度比較 (2/5)



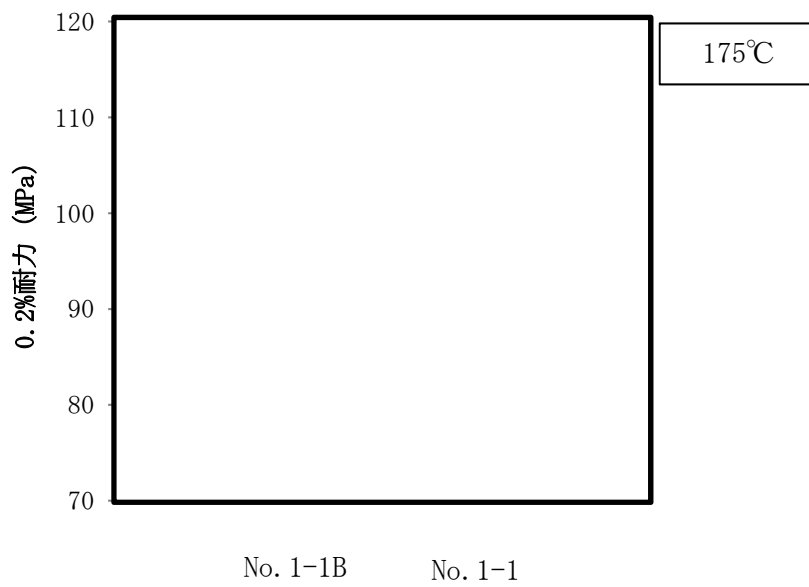
(e) 時効処理試験材 (150°C×10,000h)、0.2%耐力



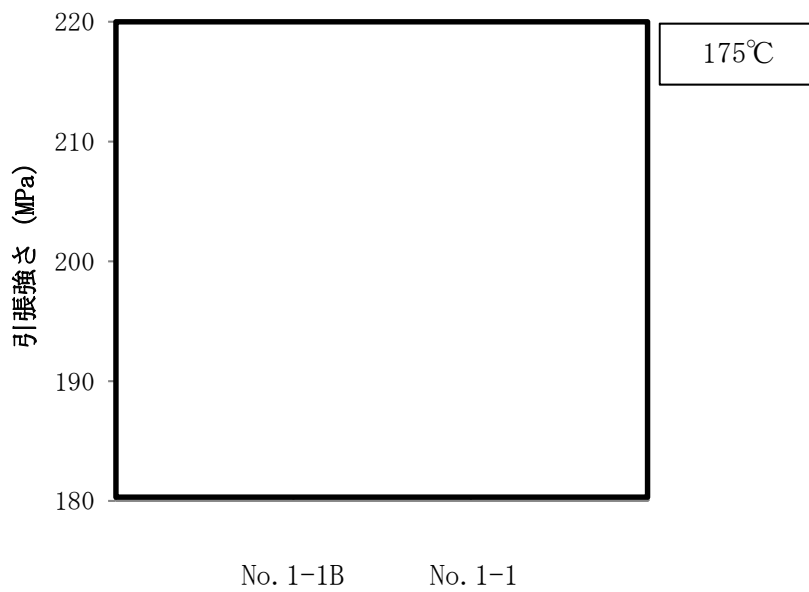
(f) 時効処理試験材 (150°C×10,000h)、引張強さ

図 A1 供試材 No. 1-1B と No. 1-1 の強度比較 (3/5)



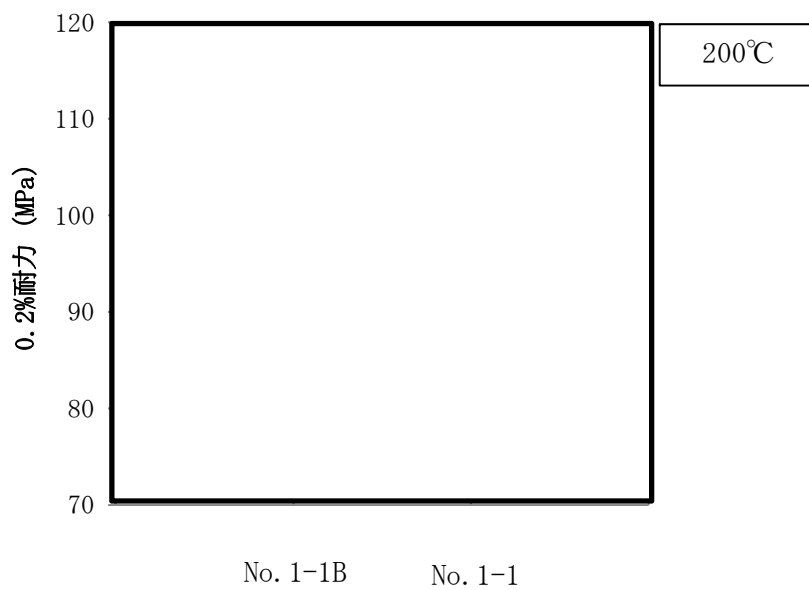


(g) 時効処理試験材 (175°C×10,000h)、0.2%耐力

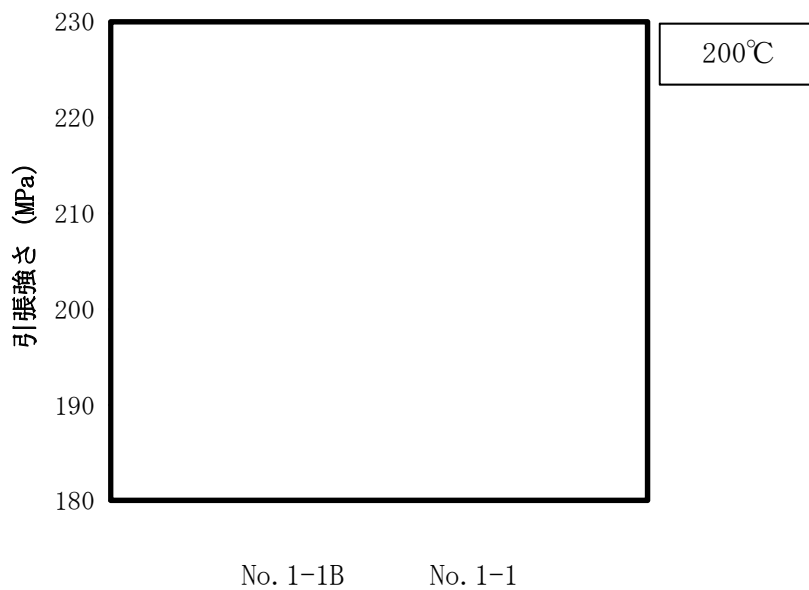


(h) 時効処理試験材 (175°C×10,000h)、引張強さ

図 A1 供試材 No. 1-1B と No. 1-1 の強度比較 (4/5)



(i) 時効処理試験材 (200°C×10,000h)、0.2%耐力



(j) 時効処理試験材 (200°C×10,000h)、引張強さ  
 図 A1 供試材 No. 1-1B と No. 1-1 の強度比較 (5/5)

(付録 2) 本アルミ合金における B 系化合物の体積率の評価

本アルミ合金における B 系化合物の体積率に関する評価を以下に示す。

まず、本アルミ合金の B 系化合物は、本文 2.3.2 節で述べた通り、 $AlB_2$  に微量の Mg が固溶した化合物となっている。当該化合物は、溶解工程において  $AlB_2$  と Mg の相互作用 ( $Al$  原子の位置に Mg が置換される) により生じ、結晶構造は  $AlB_2$  から変化しない<sup>B1)</sup>。さらに、B 系化合物中における Mg の含有量は比較的小さいこと (2mol の B に対して、Mg は 0.2mol 程度)、及び  $Al$  と Mg の原子量は概ね同程度であることから、体積率の計算に必要な B 系化合物の密度には  $AlB_2$  の値 ( $3.19 \text{ g/cm}^3$ )<sup>B2)</sup> を用いた。また、Mn、Mg 等の B 以外の添加元素の存在は、これら添加量が 1mass%程度と小さいため考慮に含めなかった。以上の前提条件で、B 系化合物の体積率を計算した。この結果を、表 B1 に示す。この表には、B 添加量の上下限、及びその中間値を基に評価した B 系化合物の体積率を示す。

表 B1 B 系化合物の体積率

	B 添加量		
	下限	中間	上限
質量百分率 (mass%)	0.8	1.1	1.3
体積百分率 (vol%)	1.5	2.1	2.5

参考文献)

B1) H. E. Calderon, R. G. I. Hidalgo, Z. H. Melgarejo, O. M. Suarez, “Effect of  $AlB_2$ -Mg interaction on the mechanical properties of Al-based composites”, Materials Science and Engineering: A, Vol. 527, Issue 9, (2010)

B2) D. R. Lide (editor), “CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition”, CRC Press, (2005)