

(論文)

ボロン添加アルミニウム合金の製造技術

Borated Aluminum Alloy Manufacturing Technology



下条 純*
Jun Shimojo



谷内廣明*(工博)
Dr. Hiroaki Taniuchi



梶原 桂**
Katsura Kajihara



有賀康博**
Yasuhiro Aruga

Borated aluminum alloy is used as the basket material of cask because of its light weight, thermal conductivity and superior neutron absorbing abilities. Kobe Steel has developed a unique manufacturing process for borated aluminum alloy using a vacuum induction melting method. In this process, aluminum alloy is melted and agitated at higher temperatures than common aluminum alloy fabrication methods. It is then cast into a mold in a vacuum atmosphere. The result is a high quality aluminum alloy which has a uniform boron distribution and no impurities.

まえがき = 使用済燃料の輸送貯蔵キャスク(図1)には、燃料集合体が装荷されるバスケットと呼ばれる格子状の部品が必ず装備される。バスケットに要求される性能として、主に、未臨界維持のための中性子吸収性能、除熱のための熱伝導特性、重量低減のための軽量性があげられる。ボロン添加アルミニウム合金は、上記の要求性能を満足し、ほかの材料と組み合わせる必要がなく単純な構造のバスケットとすることができるため、使用済燃料の乾式キャスク用バスケット材として世界中で広く使用されている。

近年、溶解鋳造法以外の炭化ほう素とアルミ粉末を使用した粉末冶金的な製造方法による製品もあるが、粉末原料が高価であり、溶解鋳造法と比較して製造工程が多く加工費が高くなる問題がある。

当社は、独自の溶解鋳造法によりボロン添加アルミニウム合金の製造技術を開発した。真空溶解鋳造法では真空中で撹拌しながら高温で溶解するため、ボロン化合物が微細で均一なボロン分布である高品質の鋳塊が製造可能である。また、DC鋳造法においても、溶解温度を適切に管理すること、溶湯を適切に撹拌することで同様な鋳塊が製造可能であることを確認した。

アルミニウム合金中のボロン含有率は、増加するにしたがって溶解鋳造時の湯流れ性及び熱間圧延性などが低下するため、最大でも4~5mass%に制限される。更に、強度部材として使用するためには、特に伸びが少なくなることから1~2mass%程度に抑える必要がある。しかしながら、ボロン添加率が少ないとキャスクの未臨界維持に必要な中性子吸収材が不足することになる。そこで当社のボロン添加アルミニウム合金は、濃縮ボロン^{注)}を用いることにより、少ない添加率でもキャスクの未臨界維持のために必要な¹⁰B量を十分確保するとともに、構

造材料としての機械的特性も満足させることができた^{1)~3)}。

1. ボロン添加アルミニウム合金の製造方法

1.1 アルミ合金中のボロン化合物

ボロン添加アルミニウム合金に含まれるボロン化合物は、 AlB_2 の形態で存在している。バスケット材料としての臨界制御機能のためには、この化合物ができる限り細かく均一に分散していることが望ましい。そのために、溶解鋳造条件を適切に制御することが必要である。写真1(a)は、溶解温度が約700で通常の大気溶解法により製造した1mass% B-A6061鋳塊のマイクロ組織であるが、溶湯の撹拌を適切に実施しなかったためにボロン化合物の凝集物が生成している。また、写真1(b)は溶解温度約950で大気溶解鋳造した同材料のマイクロ組織であるが、巨大に成長したボロン化合物が認められた。これは、この付近の溶解温度では、Al-B系平衡状態図より溶湯のAlとボロン化合物の共存領域にあり⁴⁾、溶湯保持中にボロン化合物の成長、粗大化が生じたためである。更に写真1(b)に、巨大なボロン化合物についてB及びMgをEPMA(Electron Probe Micro Analyzer)で分析した結果を示す。ボロン化合物中にMgが取込まれていることが確認された。Mgはアルミ合金の強度に大きく寄与する元素であるため、ボロン化合物中に取込まれることでアルミ合金マトリックス材中の含有量が低下することになるため強度低下の原因となる。以上のことから、

注)自然界に存在するボロンには、¹⁰B及び¹¹Bの同位体がそれぞれ約20at.%、80at.%の比率で存在している。このうち、¹⁰Bが中性子の吸収性能に優れているが、¹¹Bは殆ど吸収しない。¹⁰Bの比率を人工的に高めたものを「濃縮ボロン」といい、原子力用途としてよく使用されている。

*エンジニアリングカンパニー エネルギー本部 高砂機器工場 **技術開発本部 材料研究所

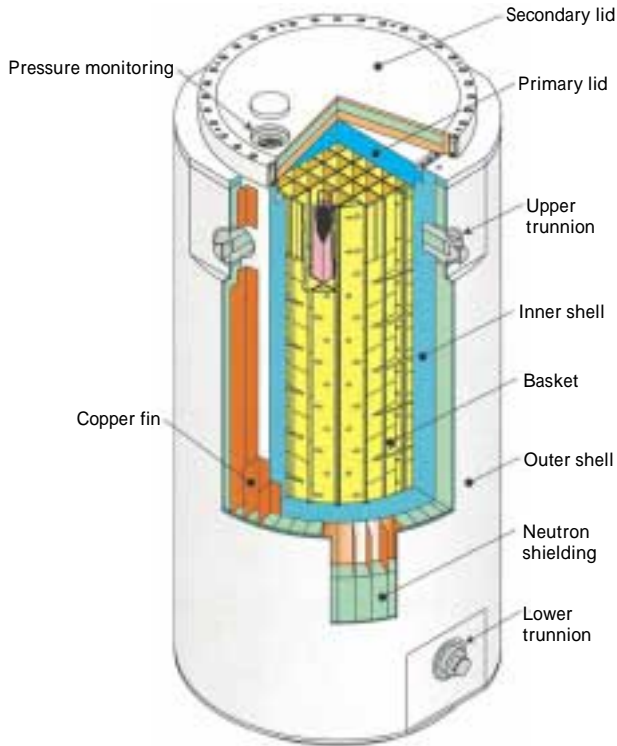


図1 使用済燃料輸送貯蔵キャスク
Fig. 1 Transport and storage cask for spent fuel

臨界制御機能及び機械的特性の両面からボロン化合物の微細化が非常に重要である。

1.2 ボロン添加アルミニウム合金の溶解温度

溶解鑄造法によるボロン添加アルミニウムの製造方法には、大きく分けて2つの方法に大別される。一つは、ボロン化合物を高温（約1000以上）で完全に溶解させる方法であり、十分な冷却速度で鑄造することで、ボ

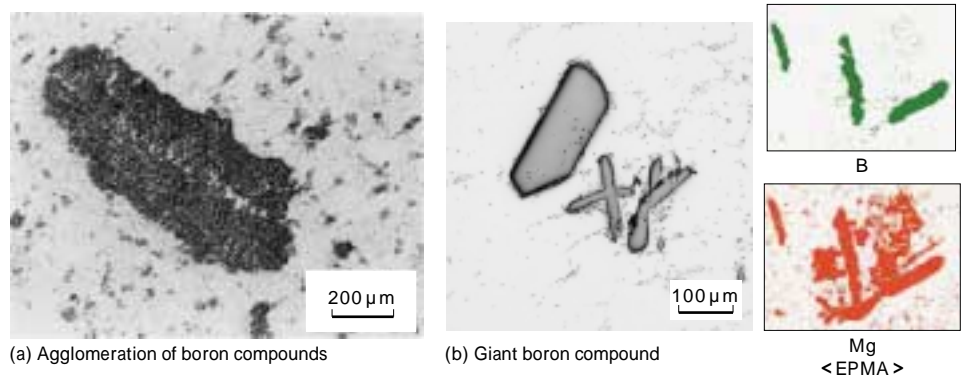
ロン化合物の微細化に極めて有効であり、特に、ボロン添加率が低い（1～2mass %程度）場合に適用可能である。もう一つは、比較的低温（約800程度）で溶解する方法であり、ボロン添加率が比較的高い場合（約2mass %以上）に適用される。これは、ボロン添加量の増加に伴い、ボロン化合物の溶解温度は、更に高温化（1300～1500程度）していくが⁴⁾、鑄造温度が高温化すると、冷却中の晶出過程で化合物が粗大化しやすくなるためである。ただし、上述のように、低温溶解ではボロン化合物が凝集しやすいため、微細に均一分散させるためには溶湯での制御が重要となる。当社は、真空溶解鑄造法及びDC鑄造法を適用して、様々なボロン添加率のボロン添加アルミニウム合金の製造方法を確立した。

2. 低濃度ボロン添加アルミニウム合金

2.1 真空溶解鑄造による製造方法

真空溶解鑄造設備の概略図を図2に示す。真空溶解法の大きな特徴は、真空雰囲気中で1000以上の高温で溶解し、十分な冷却速度で鑄造することであり、これにより、ボロン化合物の微細化と均一分散が可能となる。本設備では、誘導加熱により所定の合金種に配合された母合金原料を溶解し、取鍋を経て鑄造される。使用される鑄型は、板材を製造する場合は扁平形状、押出材を製造する場合には円柱形状であり、共に、ボロン化合物の偏析が発生しないように冷却速度を大きくできるような形状と熱容量を有する大きさに最適設計されている。ほかの特徴として、製品の表面性状に悪影響を与える水素含有量を低く抑えることができる。また、本方法ではボロン化合物（万一、巨大化合物や凝集物が若干含まれていても）を完全に溶解するために、製造途中で発生するスクラップ

写真1 従来溶解プロセスによるボロン化合物
Photo 1 Coarse boron compounds in conventional melting process



(a) Agglomeration of boron compounds

(b) Giant boron compound

Mg
<EPMA>

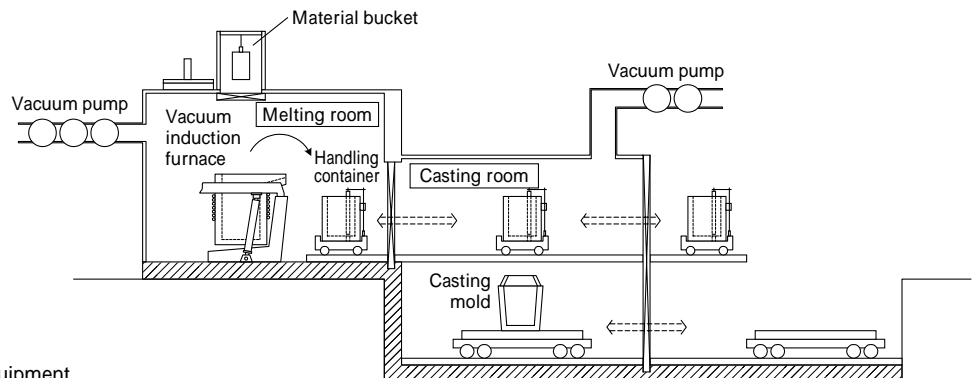


図2 真空溶解鑄造設備
Fig. 2 Vacuum induction melting equipment

表1 構造材用ボロン添加アルミニウム合金の化学組成 (mass%)

Table 1 Chemical composition of structural borated aluminum (mass%)

Alloy	B	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
1mass%B-A6061	0.6 ~1.1	0.40 ~0.80	<0.70	0.15 ~0.40	<0.15	0.8 ~1.2	<0.25	0.04 ~0.35	<0.15
1mass%B-A3004	0.6 ~1.3	<0.30	<0.7	<0.25	1.0 ~1.5	0.8 ~1.3	<0.25		

ブ材を再利用することができる。

2.2 実製品の試作

実製品相当サイズで構造部材仕様の圧延材及び押出材の試作を、真空溶解鑄造法で製造した鑄塊を用いて実施した。板材の材質は1mass%B-A6061-T651、押出材は1mass%B-A3004-H112であり、これらの化学成分仕様を表1に示す。板材は、鑄塊を均熱処理、鍛造、面削して10mm厚さに圧延した後にT651の熱処理を行った。押出材は鑄塊を均熱処理して12mm×170mmの断面形状に押出した後に引張矯正を行った。これらの試作品を写真2に示す。これらのほかにも顧客の要求に合わせて、1000系、3000系、5000系及び6000系など様々な合金種の製品を製造可能である。

2.3 ボロン化合物のミクロ組織

写真3に真空溶解鑄造法で製造した1mass%B-A3004材(押出材)のミクロ写真を示す。ボロン化合物(AlB_2)は微細に分散している。

2.4 ボロン化合物のマクロ分布

マクロ的なボロン化合物の分散性を確認するために、真空溶解鑄造からの試作材を用いて様々な箇所から採取

し、ボロンを化学分析した。図3(a)は1mass%B-A6061の圧延材、(b)は1mass%B-A3004の押出材についてサンプリングの位置とボロン含有率を調べた結果である。マクロ的なボロン分布を確認した上記の試験結果から、ほぼねらいどおり均一にボロン化合物が分散している。

2.5 機械的特性

本項では、真空溶解鑄塊から製造した1mass%B-A6061-T651圧延材及び1mass%B-A3004-H112押出材

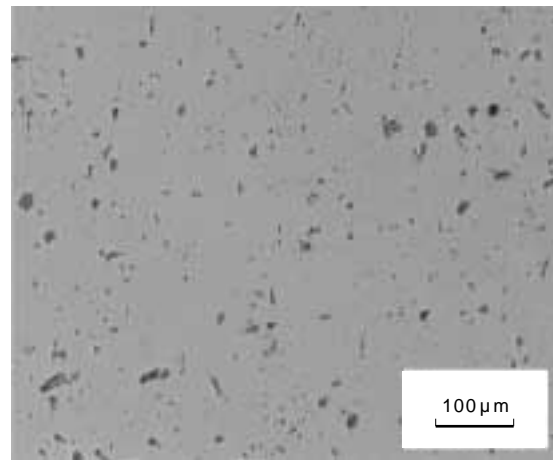


写真3 真空溶解鑄造1mass%B-A3004押出材のミクロ組織
Photo 3 Microstructure of 1mass%B-A3004 extruded material made by VIM process

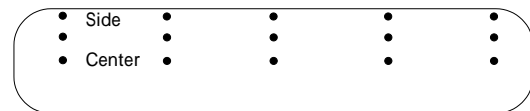


(a) 1mass%B-A6061 rolled plate



(b) 1mass%B-A3004 extruded pipe

<Position of samples for chemical analysis of B>
thickness = 10mm, width = 900mm, length = 30 000mm(1 ingot)

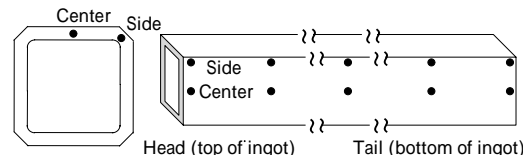


Head (top of ingot) Tail (bottom of ingot)

Tolerance	0.6 ~ 1.1mass%
Result of chemical analysis (B)	0.76 ~ 0.91mass% (15 positions)

(a) 1mass%B-A6061 rolled plate

<Position of samples for chemical analysis of B>
thickness = 12mm, width = 170mm, length = 26 000mm(1 ingot)



Head (top of ingot) Tail (bottom of ingot)

Tolerance	0.6 ~ 1.3mass%
Result of chemical analysis (B)	0.82 ~ 1.03mass% (10 positions)

(b) 1mass%B-A3004 extruded pipe

写真2 ボロン添加アルミニウム合金の試作品

Photo 2 Trial product of borated aluminum alloy

図3 ボロン含有率のマクロ分布

Fig. 3 Macroscopic distribution of boron content

表2 ボロン添加アルミニウム合金の機械的強度

Table 2 Typical mechanical properties of structural borated aluminum alloy

Alloy Condition Product form	Borated A6061 T651 Rolled plate	Borated A3004 H112 Extruded pipe
At room temperature		
Tensile strength	338 MPa	187 MPa
0.2%Proof strength	303 MPa	85 MPa
Elongation	13%	23%
	(approximately)	(approximately)
At 473K		
Tensile strength	237 MPa	114 MPa
0.2%Proof strength	218 MPa	79 MPa
Elongation	13%	40%
	(approximately)	(approximately)

Tensile direction

: (Plate) Transverse direction of the rolling direction

: (Pipe) Longitudinal direction of the extruding direction

(2.2 項記載)についてその機械特性を評価した。ここで、これらのマトリクス材の合金種が選択されている理由は、A6061 材は熱処理することにより高強度部材として一般的に良く使用されている材料であり、また、A3004 材は押出成形性に優れ、機械強度及び耐食性に優れているためである。

2.5.1 機械的特性

表2 に上記材料の引張強さ、0.2%耐力及び伸びを示す。また、図4 及び図5 にボロンが添加されていない通常材料との比較を示す⁵⁾。両材料共にボロン入りの材料は若干伸びの低下が見られるが、十分な延性を有している。また、引張強さ及び0.2%耐力についても、通常の

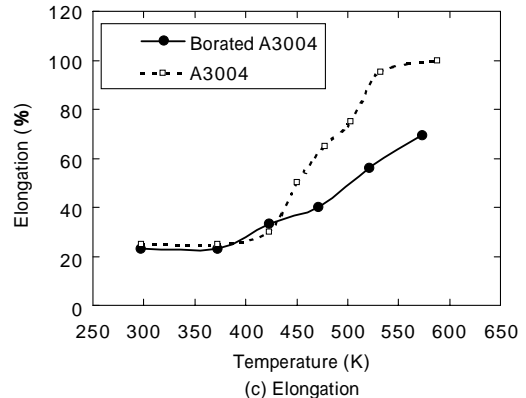
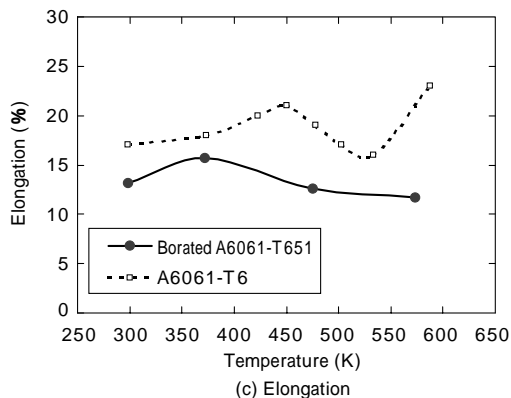
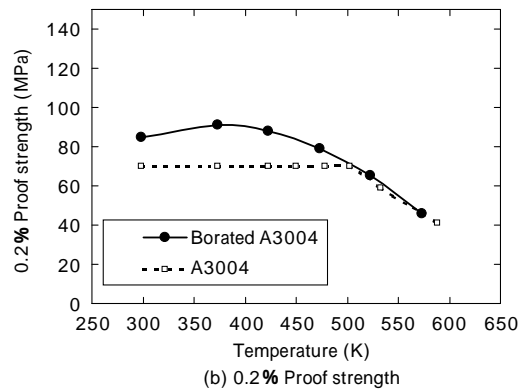
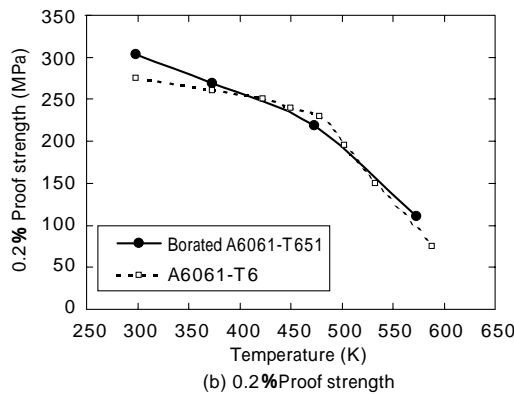
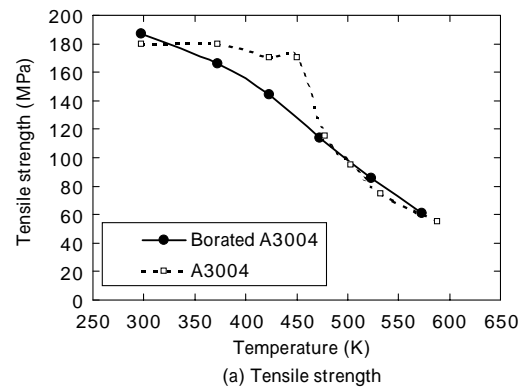
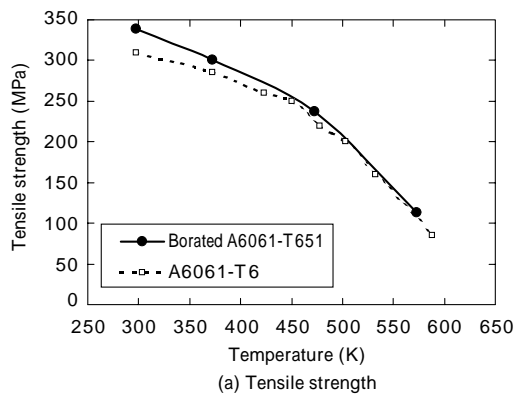
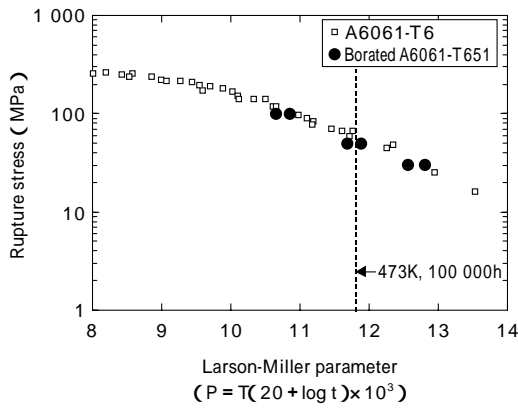


図4 1mass%B-A6061-T651材とA6061-T6材の高温引張強度特性の比較

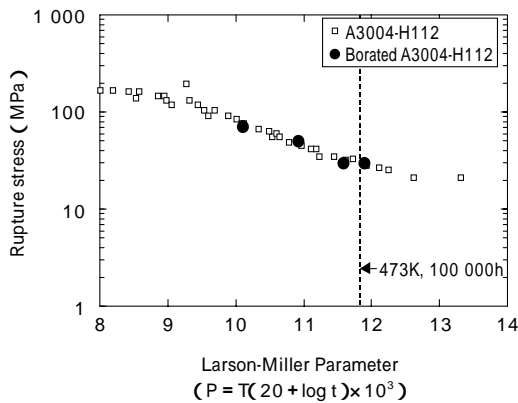
Fig. 4 Comparison of tensile properties at high temperatures of 1mass%B-A6061-T651 and A6061-T6

図5 1%B-A3004-H112材とA3004-H112材の高温引張強度特性の比較

Fig. 5 Comparison of tensile properties at high temperatures of 1%B-A3004-H112 and A3004-H112



(a) Comparison 1mass%B-A6061-T651 and A6061-T6



(b) Comparison of 1%B-A3004-H112 and A3004-H112

図6 Larson-Miller パラメータとクリープ破断応力
Fig. 6 Larson-Miller parameter on creep rupture stress properties

アルミ合金とほぼ同じである。

2.5.2 クリープ特性

上記材料について、100～300 及び 10～98MPaでクリープ試験を実施した。その結果を図6に示す。同図の中にボロンを添加していない同じ合金種の材料のデータを記載した⁵⁾。この結果から、これらアルミニウム合金材料については、1mass%のボロンの有無によるクリープ特性の違いがないことが確認できた。

一般に析出硬化型のアルミニウム合金は、初期強度は高いが、高温環境下で使用される場合には過時効の効果により強度低下が生じる。そのため、キャスクのバスケット材としてこの材料を使用する場合には使用期間中の強度低下を考慮して設計することが重要であり、この点に関して、その強度低下が予測可能であることが報告されている⁶⁾。

3. 高濃度ボロン添加アルミニウム合金

3.1 大気溶解及びDC 鋳造による製造方法

真空溶解鋳造法を用いて最大4～5mass%程度までのボロン添加アルミニウム合金の製造を実施しているが、高濃度のボロン添加アルミニウム合金を製造する場合、1.2項で述べたようにボロン化合物を完全に溶解することが難しいので、この製造法のメリットを余り生かすことができない。逆にボロン化合物が粗大化しないよう

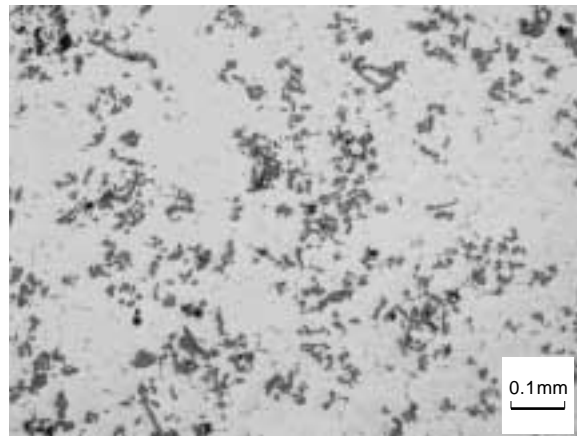


写真4 DC 鋳造 2mass%B-A6351 鋳塊のマイクロ組織

Photo 4 Microstructure of 2mass%B-A6351 ingot made by DC process



写真5 2mass%B-A6351 DC 鋳塊の中性子ラジオグラフィ写真

Photo 5 Neutron radiography of 2mass%B-A6351 ingot made by DC process

に溶湯温度を精緻に制御する必要があり、この場合の溶解温度は通常のアルミニウム合金とほぼ同じであり、大気中の溶解も適用可能となる。一方 鋳造方法としては、DC 鋳造の方が鋳型を使用する場合より鋳造時の冷却速度を速くできるので、ボロン化合物のマクロ的な偏析防止に非常に有効である。ただし、既述のとおり、高濃度のボロン添加アルミニウム合金を低温で溶解する場合、ボロン化合物の粗大化を抑制するための溶湯温度の制御、及び凝集と偏析を防止するための溶湯攪拌制御が重要となる。

今回、DC 鋳造試験を実施し、溶湯攪拌、溶解温度、鋳造速度（冷却速度）を適切に制御することにより、ボロン化合物の凝集がなく、均一分散が得られることを確認した。

3.2 ボロン化合物のマイクロ組織及びマクロ分布

大気溶解DC鋳造法により2mass%B-A6351の339mm円筒鋳塊を試作した。そのマイクロ写真を写真4に示す。また、同材料から縦方向にスライスサンプルを切出し、中性子ラジオグラフィ写真を撮影した。その結果を写真5に示す。ボロン(¹⁰B)は中性子を吸収することから、写真の濃淡によりその分布を確認することができる。これらの結果から、ボロン化合物のマイクロ組織及びマクロ分布に問題ないことが確認できた。

むすび=当社は、真空溶解鋳造及び大気溶解 DC 鋳造により独自のボロン添加アルミニウム合金の製造技術を開発した。1mass%ボロン添加アルミニウム合金を約1 000 の高温で真空溶解鋳造することで、ボロン化合物の微細化及び均一分散が可能であり、これにより機械的特性が通常のアルミニウム合金と同等であることを確認した。また、比較的高濃度のボロン添加アルミニウム合金には大気溶解による DC 鋳造法が適用可能であることを確認した。

当社は、原材料である濃縮ボロンの製造からボロン添加アルミニウム合金の板材並びに押出材、及び最終製品であるバスケットの製造まで、一貫した製造体制を確立しており、今後これら材料をキャスクのバスケット材に適用していく予定である。

最後に、本開発を進めるに当たりご協力頂いた日本高周波鋼業㈱及び福岡アルミ工業㈱の関係者の方々に対して深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) J. Shimojo et al.: Proceedings of 13th International Symposium on the Packaging and Transportation of Radioactive Material (PATRAM Ⅱ2001)
- 2) K. Kajihara et al.: Proceedings of 10TH International Conference on Nuclear Engineering (ICONE10 Ⅱ2002)
- 3) 有賀康博ほか: 日本原子力学会 2002 年春の年会要旨集, 第 分冊 (2002), p.300.
- 4) M. Hansen et al.: CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS (1991), p.71.
- 5) J. Gilbert Kaufman : Properties of Aluminum Alloys, Tensile, Creep and Fatigue Data at High and Low Temperatures, The Aluminum Association and ASM International (1999)
- 6) 長尾 護ほか: 日本原子力学会誌, Vol.39, No.3 (1997), p.237.