研究論文

フェノール溶解ろ液法によるアルミニウム合金中の
固溶 Fe および Mn の分析*松尾 守**・村松 俊樹**・浅沼 彰**
小松 伸也***・池田 勝彦***Estimation of solute Fe and Mn concentration in
aluminum alloys by phenol filtrate analysis*Mamoru MATUO**, Toshiki MURAMATSU**, Akira ASANUMA**
Shinya KOMATSU*** and Katsuhiko IKEDA***

Solute Fe and Mn concentration in aluminum alloys were estimated with the phenol filtrate analysis method. This method consists of extraction of intermetallic compounds by dissolving aluminum matrix with phenol and direct analysis of the filtrate. It was found that solute Fe and Mn concentration is well estimated by selecting an appropriate filtration procedure. As the results, estimated solute Fe and Mn concentration showed a good correlation with the specific resistivity. The degree of contribution of Fe and Mn to the specific resistivity also agreed well with the previous work. The solid solubility curves of both Al-Fe and Al-Mn binary systems were determined based on the method. The obtained solubility curves were also well consistent with the previous results. The phenol filtrate analysis is a useful method to measure solute concentration in Al directly without disturbance by coexisting elements and dislocations.

Keywords: solute concentration, Al-Fe alloy, Al-Mn alloy, chemical analysis, specific resistivity, solid solubility

(Received May 9, 1996)

1. 緒 言

アルミニウム合金中の固溶 Fe や固溶 Mn は材料の軟化特性、再結晶挙動等、種々の特性と密接に関係しているため、これら固溶元素の挙動を知ることが材料特性の向上に非常に有益な情報となる。このため従来より、これら遷移元素の固溶量を推定する試みが行われてきた。一般的には Fe, Mn の固溶量は比抵抗で推定される場合が多い。比抵抗は、析出に伴う電荷担体の散乱確率変化に対応して、材料の電気抵抗が変化することを利用したものであり、微妙で連続的な変化を捕らえることのできる利点がある。しかし、比抵抗測定の場合、目的とする元素以外の第三元素や種々の不純物、さらに格子欠陥の比抵抗に及ぼす影響が不可避免的に混入し、測定値の解釈に影響してくる。そのため、成分的に厳密に制御された特殊なケースを除き、Fe, Mn 等の固溶量の絶対値を求めることには実質的な限界がある。また、固溶量の連続的な変化を求める際にも、目的とする元素以外の合金元素または不純物の濃度が同時に固溶、析出等により変化すると、両者の影響が重畳した比抵抗変化が現れる。第2、第3元素の挙動が何らかの別の手段で把握されない

限り、目的元素の固溶量変化を分離推定するには注意が必要である。

筆者らは先に、JIS 1050 合金中において、比抵抗測定と塩酸不溶性の析出単体 Si の残さ分析値を組合せることにより、焼なまし中の Si 析出の影響を補正した比抵抗値を用いて、Fe の析出、再固溶挙動について報告した¹⁾。この例では、単体 Si の析出量を化学分析で知ることができるため、比抵抗の変化を補正して主に Fe の固溶量変化に対応するものを得ることができる。しかし、この場合も Fe, Si 以外の微量の不純物元素の比抵抗に及ぼす影響は完全には明確ではない。一般には種々の合金元素が複雑に含有されることが多く、このような第2、第3元素の析出量を化学分析等で定量できる例は特殊である。この意味で、もし目的とする元素の固溶量を直接化学分析で分析することができれば、第2、第3元素の影響を考慮する必要がなく、非常に有用であると思われる。

従来より、非金属介在物、金属間化合物の定量、形態観察等を目的として、介在物の溶解残さを、マトリックスと介在物の化学的もしくは電気化学的性質の差を利用して抽出する方法はしばしば用いられており、ブタノー

* 軽金属学会第72回 (1987. 5) 大会, 第76回 (1989. 5) 大会, 第81回 (1991. 11) 大会にて一部発表。

** スカイアルミニウム㈱ (深谷市)。Sky Aluminium, Co., Ltd. (Fukaya-shi, Saitama)。

*** 関西大学 (吹田市)。Kansai University (Suita-shi, Osaka)。

ル法²⁾、沃化カリウム-メタノール中での電解抽出³⁾、SPEED 法⁴⁾、フェノール法⁵⁾等が提案されている。特にフェノール法は金属間化合物の溶解が少ないため、多くの金属間化合物の残さ抽出が可能であるとされている。しかし、残さ抽出法は残さの形態分析、金属間化合物の同定等、金属間化合物そのものに焦点を当てて分析されることが多く、これを固溶分析に応用した例は、ブタノール溶解による固溶 Fe の推定⁶⁾以外ほとんどない。そこで筆者らは、フェノール法を用いて溶解液を直接分析することにより、Fe と Mn の固溶量の測定の可能性を検討し、2, 3 の確認実験を実施した。

2. 実験方法

Fig. 1 にフェノールろ液分析法のフローチャートを示す。ろ液分析による固溶量推定値の信頼度を向上させるためには、残さの金属間化合物がまったく溶解しないこと、および残さの金属間化合物が結果に影響を与えるほどフィルタを通過してろ液側に移動しないことが重要である。そのため、まず、フェノールでの試料溶解時間の影響およびフィルタ材質（フィルタの種類およびポアサイズ）およびろ過の繰返し数の影響を調査した。試料溶解時間は Al-Fe 系で最大 18 ks (5 hr)、Al-Mn 系で最大 14.4 ks (4 h) である。フィルタの材質は Al-Fe 系はポアサイズ 0.2 μm のテフロン製メンブレンフィルタ (Gelman Science Inc 製 FP-200)、Al-Mn 系は 0.2 μm のメンブレンフィルタのほかに、ポアサイズ 0.02 μm の陽極酸化皮膜製フィルタ (Anopore: Anotec Separations 製 Anodisc47) も用いた。

供試材は以下のように作製した。Al-Fe 系の場合、分析条件検討用として、99.99% Al 地金と Al-10% Fe 母合金を黒鉛るつぼで溶製し、40 mm $\times$ 150 mm $\times$ 200 mm の金型に鋳造して Al-0.282% Fe-0.006% Si 合金を得た。この鋳塊を均熱処理なし、および 673 K, 773 K, 873 K にて 36 ks (10 h) 均熱処理し水冷した。つぎに 35 mm まで面削した後、0.6 mm まで冷間圧延し、623 K で 7.2 ks (2 h) の BAF (昇温速度 50 K/3.6 ks) および 773 K で 25 s のソルトバスにより最終焼なましを行った。比較のため最終焼なましなしも用意した。フェノールろ液分析法での Fe 平衡固溶度の推定用として、同様に 99.99% Al 地金と Al-10% Fe 母合金を黒鉛るつぼで溶製後 40 mm $\times$ 150 mm $\times$ 150 mm の金型に鋳造し、Al-0.06% Fe-0.003% Si 合金を得た。これを 35 mm まで面削後、0.6 mm まで冷間圧延し、623 K, 673 K, 723 K, 773 K, 823 K, 873 K および 903 K で各 0.6 Ms (7 d) 焼なましし、水冷した。Al-Mn 系の場合、99.99% Al 地金と Al-75% Mn 母合金を黒鉛るつぼで溶製し、40 mm $\times$ 150 mm $\times$ 200 mm の金型に鋳造した。合金組成は Al-1.06% Mn-

Fig. 1 Flow chart for analysis by phenol filtrate method.

0.012% Fe-0.004% Si-0.005% Cu-0.002% Mg-0.002% Zn であった。この合金を 35 mm まで面削後、0.6 mm まで冷間圧延し、723 K, 773 K, 823 K, 873 K および 897 K で各 0.6 Ms (7 d) 熱処理した後水冷した。これらの試料のうち、723 K で析出処理をした試料を用いて分析条件の検討を行い、これを含めた全試料で Al 中の Mn の平衡固溶量の推定を行った。

また、比較のため比抵抗を測定した。直流 4 端子法で、室温 (300 K) と液体窒素 (77 K) 中の比抵抗を測定し、各々次式で示すマティ-セン則経験式¹⁾および DMR 修正経験式⁷⁾マティ-セン式を用いて比抵抗を求めた。ここで、Al-0.282% Fe 合金、Al-Mn 合金については文献式^{1), 7)}を用いたが、Al-0.06% Fe 合金については ρ_{77} と比抵抗比 $R(\rho_{300}/\rho_{77})$ から ρ_{M77} を算出した。

Al-Fe 系 (Al-0.282% Fe) :

$$\rho_{M77}(\text{n}\Omega\text{m}) = 25.187 / (R - 1) - 0.0012^{1)}$$

(Al-0.06% Fe) :

$$\rho_{M77}(\text{n}\Omega\text{m}) = 24.042 / (R - 1) + 0.073$$

Al-Mn 系 :

$$\rho_{M77}(\text{n}\Omega\text{m}) = 25.475 / (R - 0.8573) + 0.00089^{7)}$$

3. 結 果

3.1 分析条件の検討

3.1.1 Al-Fe 系合金

Fig. 1 に示したフェノール分析のフローチャートにおいて、フェノールによる試料の溶解時間を1.8 ks (30 min) から18 ks (300 min) まで変動させたが、ろ液中の Fe 含有量から求めた固溶 Fe 濃度は同じであった。これによりフェノール溶解の時間は1.8 ks で充分であり、しかも Al-Fe 系金属間化合物の溶解は生じていないと判断できる。したがって、以後、溶解時間は1.8 ks に固定した。Fig. 2 にフェノールろ液分析時の Fe 固溶量に及ぼすろ過回数の影響を示す。鋳塊加熱、焼なまし条件により Fe 固溶のレベルは異なるが、いずれもろ過回数が増えるに従い Fe 分析値が低くなる。Fe 系の析出物サイズが大きいと推定される773 K 焼なましで2回、サイズが小さいと推定できる623 K 焼なましでも3回以上ろ過を繰返せば、ほぼ分析値が収れんすることがわかる。すなわち、微細な Al-Fe 系の析出物はいくらか0.2 μm のポアサイズのメンブレンフィルタを通過し、分析値に誤差を与える可能性はあるが、ろ過を繰返すことによりその悪影響を無視できる程度にすることが可能である。

3.1.2 Al-Mn 系合金

Al-Fe 系と同様に728 K-0.6 Ms (7 d) 析出処理をした試料を用いて、試料の溶解時間を最大14.4 ks (4 h) まで変えて分析値に変化があるかどうかを確認した。その結果、溶解時間300 s (5 min) から14.4 ks (4 h) まで

Fig. 2 Effect of number of filtration on the analyzed solute Fe concentration.

固溶 Mn の分析値に変化はなく、 Al_6Mn 等の Mn 系析出物はフェノールに安定で金属間化合物の溶出は生じていないことが確認された。Fig. 3 は固溶 Mn の分析値に及ぼすろ過回数の影響を示す。陽極酸化膜フィルタ、メンブレンフィルタともろ過回数によらず分析値は安定しており、ろ過回数は1回で充分であることがわかる。これは、Al-Fe に比べ Al-Mn 系の析出物のサイズが大きいためと考えられる。Fig. 4 に0.2 μm のポアサイズの陽極酸化被膜フィルタでろ過した Al-Mn 系析出物のろ過後の SEM 写真を示す。微細な陽極酸化膜のポアに Al_6Mn 析出粒子がトラップされている様子がわかる。分析操作の場合はポアサイズ0.02 μm の陽極酸化被膜フィルタを用いているため、さらに微細な粒子までトラップされると推定される。

以上 Al-Fe 系、Al-Mn 系での検討の結果、固溶 Fe,

Fig. 3 Effect of number of filtration on the analyzed solute Mn concentration.

Fig. 4 SEM photograph showing Al_6Mn precipitates extracted on the anopore filter by the phenol filtration for the Al-1%Mn alloy heat treated at 723 K for 7 days. Pore size of the anopore filter is 0.2 μm .

Mn の分析値の相対変動幅は $\pm 5\%$ 以内であった。この程度の誤差であれば実用的に十分有効に固溶量の推定が可能であると判断できる。

3.2 固溶分析値と比抵抗の関係

3.2.1 Al-Fe 系

Fig. 5 は各々の熱処理後の Al-0.282%Fe-0.006%Si 合金の固溶 Fe 分析値と比抵抗測定値の関係を示している。焼なまし材と圧延材に差があるが、双方とも固溶 Fe 濃度と比抵抗とはよい直線関係があり、傾きはいずれも同じで $33 \text{ n}\Omega/\text{mass}\%$ であった。圧延材と焼なまし材の差は $0.38 \text{ n}\Omega/\text{m}$ であり、これは 99.8% の冷間加工 ($35 \text{ mm} \rightarrow 0.6 \text{ mm}$) により導入された転位が圧延材の比抵抗を増大させているためと理解される。すなわち、固溶分析法によれば、転位密度等の外乱を考慮することなく固溶量の見積もりが可能であり、比抵抗測定と併用すれば冷間圧延による転位密度増加と加工硬化量の比較が可能である⁹⁾。Fig. 6 は 623 K から 903 K まで 50 K 間隔の各温度で 0.6 Ms (7 d) 熱処理した Al-0.06%Fe-0.003%Si 合金での固溶 Fe 量と比抵抗の関係を示している。この場合も Fig. 5 と同様な比例関係が認められた。固溶 Fe の比抵抗への寄与は $34 \text{ n}\Omega/\text{mass}\%$ であり、Al-0.282%Fe での結果とほぼ同じであった。また図中に文献値^{9),10)} も比較して示したが、比較的良好一致している。

3.2.2 Al-Mn 系

Fig. 7 に固溶 Mn 分析値と比抵抗測定値の関係を示す。Al-Fe 系と同様にきわめて明瞭な相関が認められ、固溶分析法の有用性が確認された。固溶 Mn の比抵抗への寄与は $37.01 \text{ n}\Omega/\text{mass}\%$ と見積もられ、図中に示した文献値^{10),11)} とよく一致した。フェノール法によ

るろ液分析により固溶 Mn 濃度の推定も可能と判断される。

3.3 平衡固溶量

Fig. 8 および Fig. 9 に各温度で 0.6 Ms (7 d) 焼なましした試料から得られた Fe, Mn の固溶限曲線を示す。図中には各々過去の文献値^{12)~19)} も比較して示した。Al-Fe 系, Al-Mn 系とも文献値と比較的近い値を示している。しかし、Al-Fe 系の場合 623 K (350°C), 673 K (400°C) については 0.6 Ms (7 d) の保持ではまだ平衡に達していない可能性がある。

4. 考 察

フェノールにより、マトリックス固溶体のみを溶解し、ろ液を直接化学分析することによる固溶量の測定法

Fig. 6 Contribution of solute Fe to specific resistivity at 77 K.

Fig. 5 Relation between solute Fe concentration and resistivity in an Al-0.282%Fe alloy.

Fig. 7 Contribution of solute Mn to specific resistivity at 77 K.

Fig. 8 Solid solubility curves of Fe in the Al-Fe binary system.

は基本的に次の条件を満足することが重要である。

- ① 析出物、晶出物等の金属間化合物がフェノールに溶解しないこと。
- ② フェノールに非溶解の抽出残さが、分析結果に有意な誤差を与えるほどフィルタを通過しないこと。
- ③ 一度マトリックスとともに溶解した固溶元素がフェノール溶液内で再析出しないこと。

本実験で用いた Al-Fe 系、Al-Mn 系合金中の金属間化合物はフェノールに不溶解であることが確認された。Al-Fe(-Si) 系、Al-Mn(-Si) 系合金において想定される金属間化合物は Al_3Fe 、 Al_6Fe 、 Al_mFe 、 αAlFeSi 、 βAlFeSi 、 Al_6Mn 、 αAlMnSi 等であり、これらはフェノールに不溶解と推定される⁹⁾。合金系によっては、フェノールに溶解する金属間化合物の存在も予測される。佐藤ら⁵⁾によれば Al-Mg 合金中の β 相はフェノールに溶解するとされており、本分析法の適用は合金系、対象元素により制約を受ける。今後どの合金系、どの元素が固溶分析可能かどうかを積み上げる必要がある。

固溶分析の場合、ろ液を直接分析するためフィルタの目を通過して抽出残さがろ液中に混入すればその分は誤差になる。一般に析出物のサイズは非常に小さく、Al-Fe 系の場合 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ 前後と推定される。ポアサイズ $0.2\ \mu\text{m}$ のフィルタの場合、原理的にはこれらのサイズの残さはフィルタを通過する可能性がある。しかし、実際のろ過においては体積ろ過作用により、ポアサイズよりも小さいものがろ過可能である。溶質濃度が比抵抗と直線的な関係を示した今回の結果から、ろ過を繰返すことにより、ほとんどの残さがろ過分離されているものと考えられる。ろ液分析の場合、ろ液そのものは少

Fig. 9 Solid solubility curves of Mn in the Al-Mn binary system.

量でも分析が可能なので、目詰まりの生じやすい微細な析出物の場合でも、できるだけ小さいポアサイズのフィルタを使える利点がある。今回実験に用いた、Al-Fe、Al-Mn 系合金は析出物がフェノールに安定で、しかも比較的析出物サイズが大きいため、固溶分析が可能になったと考えられる。最近、フェノールろ液中の Mn イオンをクエン酸中に溶媒抽出したのち分析する方法が提案されている²⁰⁾。これによれば、ろ液中に多少残さが残留していても溶解成分のみが分析可能であり、一層精度のよい分析が可能になるものと期待される。しかし、さらに微細な析出物、とくに中間相や GP ゾーンのような部分整合または完全整合析出物の場合には、フェノールに溶解される可能性がある。また、各元素がフェノール中に平衡溶解度以上に溶解した場合、それらは溶液中で再析出すると考えられ、この場合はろ液中の存在量が減少し、正確な分析ができなくなる可能性がある。たとえば Cu はフェノール中での溶解度が低くて再析出しやすく、大量に Cu を含む合金の場合、正確な固溶分析が困難ではないかと推定している。いずれにしても、分析方法の改良による分析精度の向上、分析可能な元素と、制約のある元素の整理、より微細な整合析出物を含む合金系での固溶分析の可否等本法の今後の検討が必要である。

5. 結 言

フェノール溶解ろ液の直接分析による Al-Fe 系、Al-Mn 系合金中の固溶 Fe、固溶 Mn 濃度の推定を検討し、以下の結果を得た。

- (1) Al-Fe 系、Al-Mn 系合金をフェノール中で溶解し、未溶解金属間化合物をフィルタにより分離し、ろ液を直接分析することにより、固溶 Fe、固溶 Mn の測定

が可能となった。

(2) Al-Fe 系, Al-Mn 系金属間化合物はフェノール中で安定で, 溶解による分析値への悪影響は認められなかった。ろ過操作を数回繰返すことにより分析値は収れんし, ほとんどの金属間化合物はフィルタで捕捉されると判断された。

(3) フェノール固溶分析により得られた Fe, および Mn の固溶量と比抵抗の値は良好な直線関係を示した。固溶 Fe および固溶 Mn の比抵抗への寄与は, Fe の場合 $33 \sim 34 \text{ n}\Omega\text{m}/\text{mass}\%$, Mn の場合 $37 \text{ n}\Omega\text{m}/\text{mass}\%$ と見積もられ, 文献値とよい一致を示した。

(4) 本法により, 固溶 Fe, 固溶 Mn の平衡固溶量の検討を行い, 文献値とよい一致をみた。

(5) 本法と比抵抗測定との比較により, 99.7%冷間圧延により1050合金に導入された転位の, 比抵抗への寄与は $0.38 \text{ n}\Omega\text{m}$ と見積もられた。

(6) 本法は, 目的元素の直接分析であるため第 2, 第 3 元素の影響, 転位密度の影響等の外乱を受けることなく固溶量が測定できる利点がある。

(7) 分析の精度は全固溶量の $\pm 5\%$ であり, フェノールによるろ液分析により, Fe, Mn の固溶分析は, 目的によっては十分有効な手段であると判断された。

参 考 文 献

- 1) 小松伸也, 立松一穂, 村上陽太郎, 梶山 毅, 松尾 守, 村松俊樹: 軽金属, **35** (1985), 526.
- 2) C. J. Simenssen, P. Fartum and A. Anderson: Z. Anal. Chem., **319** (1984), 286.
- 3) M. Ryvola and L. R. Morris: Tech. Meet. Int. Metall. Soc., Vol. 9 (1977), 203.
- 4) 鈴木 園, 川口 修, 浅沼 彰, 田村秀雄, 広前 義孝: 軽金属学会第74回春期大会講演概要, (1988), 3.
- 5) 佐藤 健, 泉 巖: 軽金属学会第68回春期大会講演概要, (1985), 55.
- 6) A. Oscarsson, W. B. Hutchinson, H. E. Ekstrom, D. P. E. Dickson, C. J. Simensen and G. M. Raynaud: Z. Metallkde, **79** (1988), 600.
- 7) 小松伸也, 池田勝彦, 松尾 守: 日本金属学会第106回大会講演概要, (1990), 171.
- 8) 小松伸也, 池田勝彦, 田畑義昭, 合田剛久: 軽金属, **44** (1994), 439.
- 9) F. R. Fickett: Cryogenics, **11** (1971), 349.
- 10) H. Zoller: "Aluminium und Aluminiumlegierungen", D. Altenpohl, ed. Springer, Berlin, (1963), 526.
- 11) S. Komatsu, M. Ikeda, K. Komoda, M. Nakaji and M. Matsuo: The Proc. of Int. Conf. on Rec. Adv. in Sci. and Eng. of Light Metals, (1991), 87.
- 12) J. K. Edger: AIME Technical Publication No. 2389 (1948).
- 13) 西尾通卓, 那須三郎, 村上陽太郎: 日本金属学会誌, **34** (1970), 1173.
- 14) K. R. Vassel and E. Kovacs-Csetenyi: FKI KOZL, **10** (1971), 131.
- 15) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys: Structure and Properties, Butter Worths, (1986), 324.
- 16) E. H. Dix, W. L. Fink and L. A. Willy: Trans. AIME, **104** (1933), 335.
- 17) E. Fahrenhorst and W. Hofmann: Metallwirtschaft, **19** (1940), 891.
- 18) E. Butchers and Hume-Rothery: J. Inst. Metals, **73** (1947), 83.
- 19) I. L. Rogelberg and E. S. Shpichinestsky: Zavodskaya Lab., **14** (1948), 1216.
- 20) 河田秀俊: 軽金属学会第82回春期大会講演概要, (1992), 227.