

ノート

天然コランダムと人造コランダムの鑑別

武 藤 五 生*

1 緒 言

昔から研磨材，耐火物材料として天然コランダムが使用されてきたが，現在では人造コランダムが大部分を占めるようになった。しかし，特殊用途の研磨材として天然コランダムが輸入されているが，同じ品質のものが多量に得られないことから天然コランダムに近似した化学的，物理的性質を持つ人造コランダムが製造されるようになった。含有成分，結晶状態などから両者を鑑別することは非常に難しい。

本誌に於て，透過電子顕微鏡による酸化アルミニウムと人造コランダムの鑑別法について報告したが，耐火物材料として多量に製造される焼結アルミナと研磨材の溶融アルミナとを鑑別する必要もある。

筆者は，走査電子顕微鏡，X線マイクロアナライザー，X線回折試験を中心にこれらの鑑別法について検討した。

2 試 料

研磨材料の天然コランダム，人造コランダム，酸化アルミニウム，溶融アルミナ及び耐火物材料の焼結アルミナは輸入品，国産品約 100 種に及ぶがその代表的なものについて次に記す。

ルビー（塊，粉）マダガスカル，南アフリカ
サファイア（塊，粉）マダガスカル，北アフリカ
コランダム（塊，粉）アメリカ，北アフリカ
エメリー（塊，粉）ギリシャ（ナキサス）

Optical Powder アメリカ

人造エメリー ノルトン社（アメリカ），宇治電化学工業

酸化アルミニウム 輸入，国産各種

焼結アルミナ 輸入，国産各種

溶融アルミナ（Brown）輸入，国産各種

溶融アルミナ（White）輸入，国産各種

ルビー，サファイアは研磨材として粉碎する原鉱であり，特記のない限り天然コランダムとして扱っている。

3 酸化アルミニウム，焼結アルミナ，溶融アルミナの製法

3・1 酸化アルミニウム

バイヤー法と非バイヤー法（ソーダ石灰法，アルミン酸石灰法，Pedersen 法，乾式法，ミョウバン石アンモニア処理法，カスミ石処理法，等）があるが，一般にはバイヤー法が用いられている。

ボーキサイトに水酸化ナトリウムを加え煮沸し含有されているアルミニウムをアルミン酸ナトリウムとして分離したのち，水酸化アルミニウムとして取り出し加熱処理をして酸化アルミニウムを得る。

3・2 焼結アルミナ

バイヤー法で得た酸化アルミニウムを球状，円柱状に成形したのちロタリーキルン，シャフトキルン，トンネルキルンなどで酸化アルミニウムの溶融温度 2,040（3,700 °F）よりやや低い温度で焼成したものである。

3・3 溶融アルミナ

一般に電融アルミナと呼ばれているもので，Brown と White の二種類がある。その工程図を Fig.1, 2 に示す。

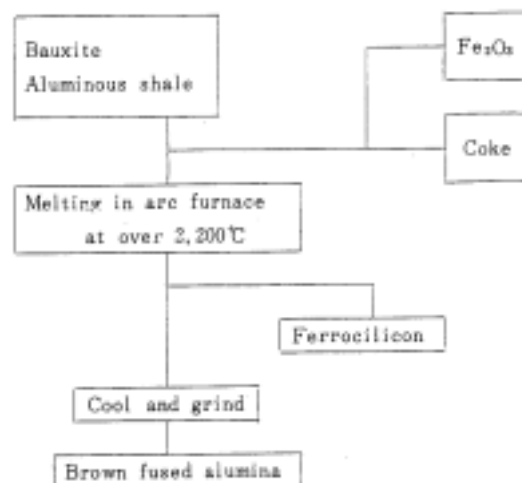


Fig.1 Preparation of brown fused alumina

*大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

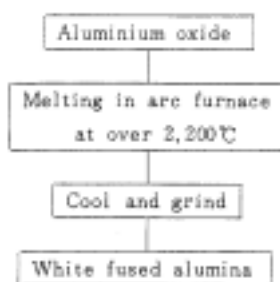


Fig. 2 Preparation of white fused alumina

4 実験と結果

4・1 試料の調製

試料は塊状、粒状、粉状及びこれらの混合したものとさまざまである。ポールミキサーミル（スペックス、タングステンカーバイト容器）を用いて粉碎し、325 メッシュのふるいを通過したものについて分析した。

4・2 比重

東芝ベックマン、空気比較比重計 930 型によりヘリウムガス置換で測定した。測定結果を Table1 に示す。比重による大きな差は認められない。

Table1 Density

Natural corundum	Density
Natural emery	3.5-4.1
Artificial corundum	3.7-3.9
Artificial emery	4.0-4.3
Artificial emery	3.7-3.9
Aluminium oxide	3.8-4.1
Sinterd alumina	3.8-4.1

4・3 発光分光分析

島津製作所、平面回折格子分光写真機 GE340 型回折格子 600 本/mm により次の条件で測定した。

DCA 10 アンペア 30 秒、スリット巾 20 μ

測定結果（アルミニウムを除く成分を記す）Table2 に示す。

これから分ることは主成分のアルミニウム以外に含有される成分が、天然コランダムでは鉄、チタン、シリカ、カルシウム、マグネシウムなどいろいろと検出されるが人造コランダムでは鉄、チタン、シリカが僅かに検出される程度である。しかし、天然エメリーと人造エメリーの含有成分はほとんど同じであることから、両者を区別

Table2 Coexistent Elements

	Fe	Ti	Si	Ca	Mg	Na
Rubby (E. Africa)	+	tr	+	+	tr	-
Sapphire (U. S. A)	tr	tr	tr	tr	tr	-
Sapphire (Madagascal)	tr	tr	+	tr	tr	-
Corundum (S. Africa)	tr	tr	+	tr	tr	-
Optical powder (U. S. A)	++	tr	++	+	+	+
Emery (Greece)	++	tr	+	+	tr	tr
Artificial emery (Norton)	+	+	++	tr	-	tr
Artificial emery (Ujiden)	+	+	+	-	-	-
Fused alumina (Brown)	tr	tr	-	-	-	-
Fused alumina (White)	tr	-	tr	-	-	-
Aluminium oxide	-	-	tr	tr	-	-
Sinterd alumina	tr	-	tr	tr	-	tr

することは難しい。

4・4 X線回折試験

理学電機、X線回折装置 D-9C 型により測定した。

4・4・1 定性分析

測定条件は次のとおりである。

Cu - K α , 35kV 20mA, SC カウンター

測定結果（ γ - Al_2O_3 を除く成分を記す）を Table3 に示す。

Table 3 Results of X-ray diffractometry

Natural corundum	SiO_2 , TiO_2
Natural emery	Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_3SiO_4
Artificial corundum (Brown)	β - Al_2O_3 or none
Artificial corundum (White)	β - Al_2O_3 or none
Artificial emery (Norton)	SiO_2 , β - Al_2O_3
Artificial emery (Ujiden)	SiO_2
Aluminium oxide	β - Al_2O_3 or none
Sinterd alumina	β - Al_2O_3 or none

天然コランダムは SiO_2 , TiO_2 を含み結晶性が悪い。一方、焼結アルミナには γ - Al_2O_3 の検出されるものが多いが溶融アルミナではほとんど検出されない。しかし、両者共結晶性は非常に良い。酸化アルミニウムは非結晶質のものから結晶性の良いものまで多種多様である。

4・4・2 面積比

酸化アルミニウム、焼結アルミナ、溶融アルミナを区

別する手段として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の面積比を検討した。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ には回折線が多量にありその大部分は重なるが、一番影響の少ない次の回折線を用いて半値巾法により両者の面積比を測定した。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2 25.6° (d 値 3.479)

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2 7.4° (d 値 11.9)

測定条件は次のとおりである。

管球 Cu - K α , フィルター ニッケル, 管電圧 35kV, 管電流 20mA, 計数フルスケール 4,000cps, 時定数 1sec, ダイバージェンスリット 1° , レシービングスリット 0.15mm, スキャンングスPEED $1/4^\circ/\text{min}$, チャートスピード 10mm/min, 検出器 シンチレーションカウンター

測定結果を Table 4 に示す。

Table 4 Results of X - ray diffractometry

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$
Aluminium oxide	4 - 5
Sintered alumina	8 ~ 13
Artificial corundum	over 25

これらのことから $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の面積比を調べることによって、大部分は区別することができるが製法によっては面積比が逆転する場合がある。

4・5 定量分析

JIS R 6123 溶融アルミナ研削材の化学分析方法 により定量分析した結果を Table 5 に示す。数値は含有%を示す。

Table 5 Analytical results

	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O
Rubby (E. Africa)	2.3	4.7	0.2	—	—	—
Sapphire (U. S. A.)	4.6	8.4	10.2	—	—	—
Sapphire (Madagascar)	1.4	1.1	0.7	—	—	—
Corundum (S. Africa)	1.7	1.3	0.2	—	—	—
Optical powder (U.S.A.)	2.9	26.3	12.5	—	—	—
Emery (Greece)	27.1	5.2	2.9	0.5	0.2	—
Artificial emery (Norton)	5.1	10.2	1.7	0.1	0.1	0.01
Artificial emery (Ujiden)	5.7	8.9	2.2	0.1	0.1	—
Fused alumina (Brown)	0.7	3.0	4.5	—	—	0.01
Fused alumina (White)	0.04	0.08	0.02	—	—	0.008
Aluminium oxide	—	0.1	—	0.1	—	—
Sintered alumina	0.06	0.06	—	—	—	0.05

天然コランダムと人造コランダムとは定量分析の結果からも区別することができる。しかし、天然エメリーと人造エメリーは近似した化学的、物理的性質を持つ様に製造されたものであるために定量結果からは区別できない。一方、焼結アルミナと溶融アルミナとの間には酸化ナトリウムの含有量に大きな差が認められる。しかし、焼結アルミナには特に酸化ナトリウムの少ないものがある。それは微粒粉になるほど成分中の低溶解性のガラス質が砕け易くなるために微粉成品に多く集まるためと考えられ、製品の粒度と関係がある。

4・6 走査電子顕微鏡による観察

日本電子、走査電子顕微鏡 35 型により次の条件で観察した結果を Photo. 1 ~ 12 に示す。

加速電圧 25kV, 試料表面 金蒸着約 150

Photo.1 ルビー (×10,000)

Photo.2 サファイア (×10,000)

Photo.3 天然コランダム (×10,000)

Photo.4 Optical powder (×10,000)

Photo.5 天然エメリー (×10,000)

Photo.6 人造エメリー (×10,000)

Photo.7 Brown 溶融アルミナ (×10,000)

Photo.8 White 溶融アルミナ (×10,000)

Photo.9 酸化アルミニウム (×2,000)

Photo.10 酸化アルミニウム (×20,000)

Photo.11 1,700 焼成焼結アルミナ (×1,000)

Photo.12 1,900 焼成焼結アルミナ (×10,000)

Photo.1 ~ 5 の天然コランダムは不透明であり破砕面はガラス状鋭角である。一方、Photo.6 の人造エメリーは Photo.5 の天然エメリーに比較すると透明度はやや高く破砕面もガラス状鋭角である。

Photo.7, 8 の溶融アルミナの破砕面は非常に鋭角であるが透明度を比較すると Photo.7 の Brown がやや悪い。

Photo.9, 10 の酸化アルミニウムは長円粒の集合体であり不透明である。

酸化アルミニウムをさらに焼成して得られる焼結アルミナは Photo.9, 10 にみられる長円粒が焼成温度の上昇と共にそれぞれが結合し成長して大きくなる。Photo.11 の焼結アルミナは 1,700 で焼成した酸化アルミニウムである。焼結アルミナ特有の気孔 (酸化アルミニウムの長円粒が成長し結合する時に、その粒間が気孔となるもの) が認められ破砕面は不透明なガラス状であるが平面でない。また、破砕角は鈍角であり丸味を帯びている。

Photo.12 の焼成アルミナは 1,900 で焼成した酸化アルミニウムである。結晶粒がさらに成長し気孔はさらにはっきり観察される。破砕面もさらにガラス状となり平



Photo.1 Rubby (× 10,000)



Photo.2 Sapphire (× 10,000)



Photo.3 Natural corundum (× 10,000)



Photo.4 Optical powder (× 10,000)



Photo.5 Natural emery (× 10,000)



Photo.6 Artificial emery (× 10,000)

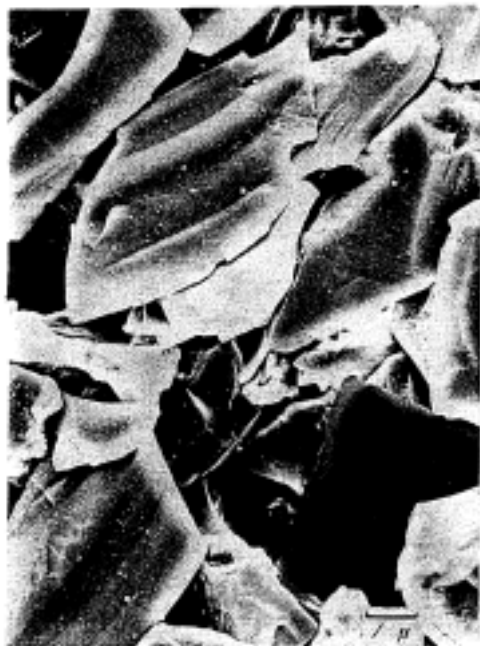


Photo.7 Fused alumina (Brown)(× 10,000)

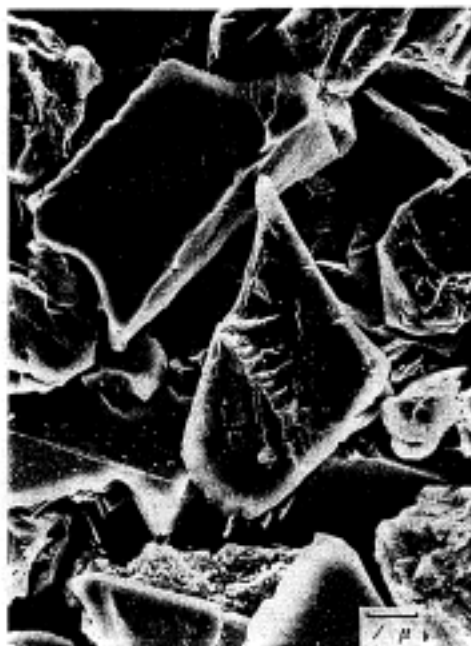


Photo.8 Fused alumina (White)(× 10,000)



Photo.9 Aluminium oxide ($\times 2,000$)

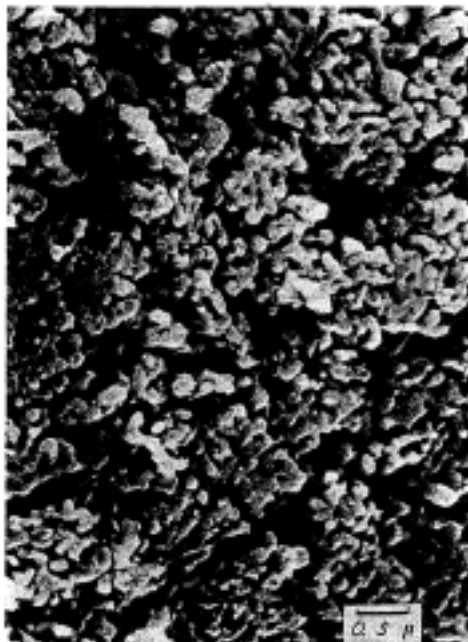


Photo.10 Aluminium oxide ($\times 20,000$)



Photo.11 Sintered alumina (1,700 °C) ($\times 1,000$)

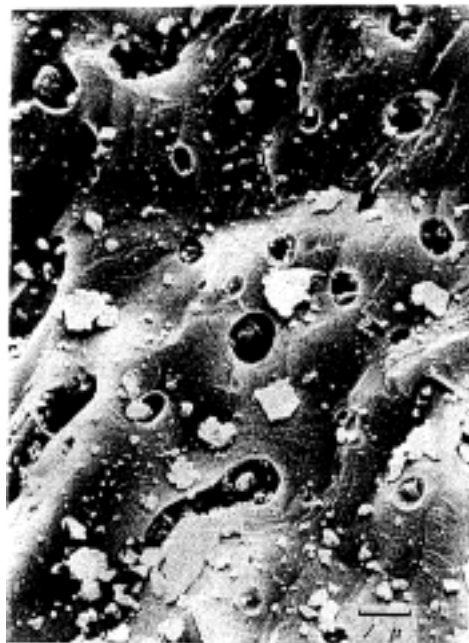


Photo.12 Sintered alumina (1,900 °C) ($\times 10,000$)



Photo.13 Iron contained in natural emery
by X - ray microanalyser



Photo.14 Titanium contained in natural emery
by X - ray microanalyser



Photo.15 Silicon contained in natural emery
by X - ray microanalyser

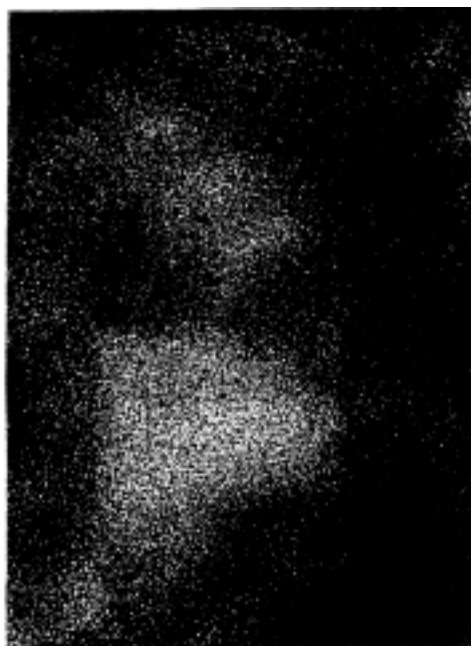


Photo.16 Calcium contained in natural emery
by X - ray microanalyser

面に近くなり破砕角は鋭角となってくる。

Photo.7~12 より酸化アルミニウム、焼結アルミナ、溶融アルミナの鑑別ができる。

4・7 X線マイクロアナライザーによる定性分析

日本電子、走査電子顕微鏡 35 型 X 線マイクロアナライザーにより次の条件で測定した。

加速電圧 25kV, 試料吸収電流 2×10^{-8}

分光結晶 PET, 試料表面 炭素蒸着約 100

測定試料は 100 メッシュを通過しない大きさを選び樹脂で固定後研磨を行ないその表面について測定した。測定元素は含有率の最も多いシリカ、鉄、チタンについて測定した。

4・7・1 ラインプロファイル

試料表面の同一線上を電子プローブで面走査し、各元素の特性 X 線を測定する方法である。

Fig.3 に天然エメリー、Fig.4 に人造エメリーのラインプロファイルを示す。天然エメリーは各元素の分布

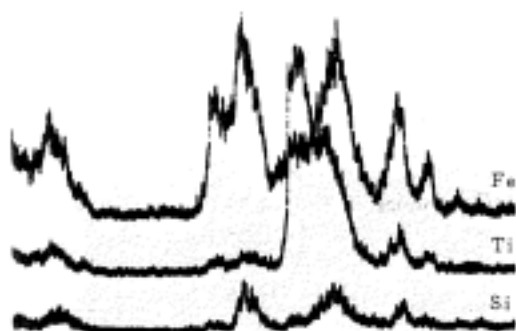


Fig.3 Natural emery by X - ray microanalyser (5,000cps)



Fig.4 Artificial emery by X - ray microanalyser (5,000cps)

が不均一であるのに対し、人造エメリーは各元素の分布が均一に近いことが分る。いずれも 2,000 倍で測定した。

4・7・2 線分析

電子プローブを一点に静止し試料を一定速度で連続的に移動し、各元素の特性 X 線を測定する方法である。

100 μ /min の速度により試料面 1mm の間を走査した。Fig.5 に天然エメリー、Fig.6 に人造エメリーの線分析を示す。天然エメリーは各元素の分布が不均一であるのに対し、人造エメリーは各元素の分布が均一に近いことが分る。

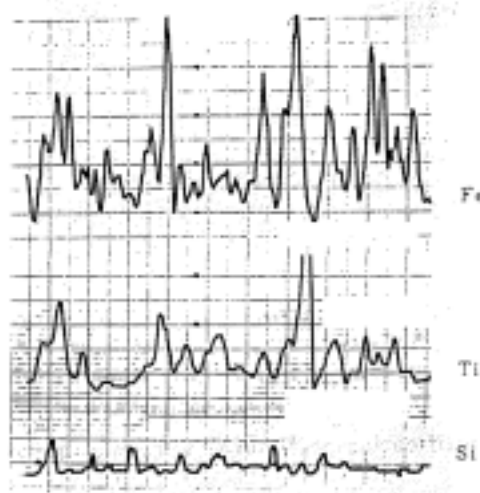


Fig.5 Natural emery by X - ray microanalyser (5,000cps)

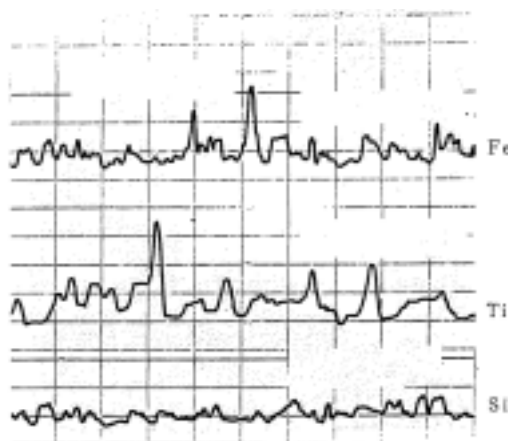


Fig.6 Artificial emery by X - ray microanalyser (5,000cps)

4・7・3 X線像

天然エメリーの表面を電子プローブで面走査し分光器が検出した各元素のX線分布を測定する方法である。

Photo.13 は鉄, Photo.14 はチタン, Photo.15 はけい素, Photo.16 はカルシウムで白い部分が各元素の特性X線の分布状態を示している。このように天然エメリーはそれぞれの元素が不均一に分布しているのに対し, 人造エメリーの元素は同一の分布状態を示す。いずれも2,000倍で測定した。

このようにラインプロファイル, 線分析, X線像のいずれの方法による測定でもそれぞれの元素が天然エメリーは不均一な分布を示すのに対し, 人造エメリーは均一に近い分布を示す。

5 考 察

研磨材として使用される天然コランダムと人造コランダムは、含有される成分から鑑別することは難かしいがX線マイクロアナライザーにより、含有される成分の分布状態を測定することにより鑑別することができる。また、焼結アルミナと溶融アルミナの鑑別は、X線回折試験による $-Al_2O_3$ と $-Al_2O_3$ の面積比及び酸化ナトリウムの含有量の定量、さらに走査電子顕微鏡による観察に大きな差が認められた。

これらの結果から、輸入される天然コランダム、人造コランダム、酸化アルミニウム、焼結アルミナ及び溶融アルミナの鑑別が可能となった。

文 献

- 1) 吉木文平：『耐火物工学 技報堂 (1960) 。
- 2) 窯業協会：『窯業工学ハンドブック 技報堂 (1967) 。
- 3) 日本鉱物学会：『実験物工学 技報堂 (1966) 。
- 4) 土屋通世, 秋山勝：金属 43〔5〕39, (1973) 。
- 5) 西村達男, 土屋通世, 秋山勝：セラミックス 8〔2〕115 (1973) 。
- 6) 武藤五生：本誌 12, 65(1972) 。

Identification of Natural Corundum and Artificial Corundum

Itsuo MUTO

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken,
271 Japan.

- Received Sep. 30, 1976 -