

## ノート

## 酸化アルミニウムと人造コランダムの鑑別法

武藤五生

## 1. 緒言

ボーキサイトと天然のコランダムについては色、比重、発光分光分析試験、X線回折試験および示差熱分析試験等で鑑別することができる。しかし、これらを原料とした製品のうち酸化アルミニウムと人造コランダム（溶融アルミナ）の製法については、どんな参考書にもくわしく記されているにもかかわらず両者の鑑別法については「ほとんど同じ性状を示す。」と記されているだけであり上記の各種分析試験による結果では、鑑別することが困難であった。

筆者は両者の鑑別法についていろいろ検討したところ、電子顕微鏡による観察において良好な結果を得ることができた。

## 2. 原料と製品

## 2・1 ボーキサイト

種々のアルミニウム水酸化物の混合物で淡灰色または灰黄褐色であり土状光沢を呈し比重は約2.5である。主にギブス石( $1/2 (Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$ )、ペーム石( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )およびダイアスポア( $1/2 (Al_2O_3 \cdot H_2O)$ )から成り  $Al_2O_3$  として 40~70% 含有している。

## 2・2 天然のコランダム

一般に紅玉と呼ばれているが無色から褐色までいろいろある。青色のものはサファイア、赤色のものをルビーと呼び  $Al_2O_3$  98%、 $Fe_2O_3$  1~2% 等を含有している。比重は4.0であり酸に溶解しにくいがほう酸、りん酸塩には徐々に溶ける。

## 2・3 酸化アルミニウム

各種の変態が知られているがいずれも無色又は白色である。化学大辞典による酸化アルミニウムの変態を

Table1 Modifications of aluminium oxide

Form	Formula	Mineral	Density
Alpha alumina	$\alpha-Al_2O_3$	Corundum	4.0
Beta alumina	$\beta-Al_2O_3$	—	3.3
Gamma alumina	$\gamma-Al_2O_3$	—	3.4
Alpha alumina mono-hydrate	$\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$	Boehmite	3.0
Beta alumina mono-hydrate	$\beta-Al_2O_3 \cdot H_2O$	Diaspore	3.4
Alpha alumina tri-hydrate	$\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Gibbsite	2.4
Beta alumina tri-hydrate	$\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ $\beta-Al(OH)_3$	Bayerite	2.5

Table1 に示す。

## 2・4 人造コランダム

溶融アルミナとも呼ばれ色は純白色、 $-Al_2O_3$ 型、 $Al_2O_3$  99.5%以上である。

現在製造されている人造コランダムの主な商品名を次に示す。

アメリカ	Alundum
	Aloxite
イギリス	Corindite
ドイツ	Elektrorubin
	Diamantin
スウェーデン	Corraferin

## 3. 酸化アルミニウムと溶融アルミナの製法

## 3・1 酸化アルミニウム

純アルミナを製造するには各種の方法がある。次に主な純アルミナの製造方法を示す。

## 1. バイヤー法 (Bayer 法)

## 2. 非バイヤー法 (低品位ボーキサイト原料用)

## 1) ソーダ石灰法

## 2) Pedersen 法 (アルミニン酸石灰法)

## 3) 乾式法

## 4) ミョウバン石アンモニア処理法

## 5) カスミ石処理法

これらのうち Bayer 法が一般的に用いられている。

Bayer 法の工程図を Fig.1 に示す。

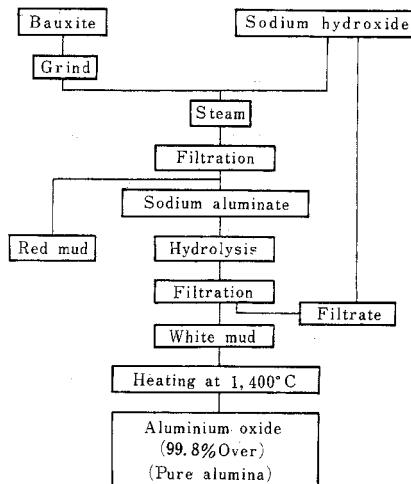


Fig.1 Preparation of alumina by the Bayer method

原料のボーキサイトを粉碎したのち水酸化ナトリウム液を加え, 40~60 度で 2~5 日間煮煮する。原料のボーキサイトにはギブス石 ( $1/2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )) を主

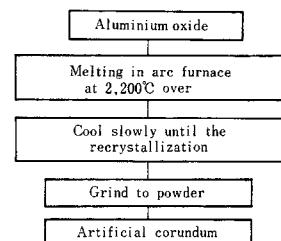


Fig.2 Preparation of artificial corundum

成分とするものと, ベーム石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を主成分とするものとがありそれぞれにより条件が異なる。

含有されているアルミニウムをアルミニン酸ナトリウムとして分離したのち水酸化ナトリウムとして取り出し加熱処理をして酸化アルミニウムとする。即ち次の化学反

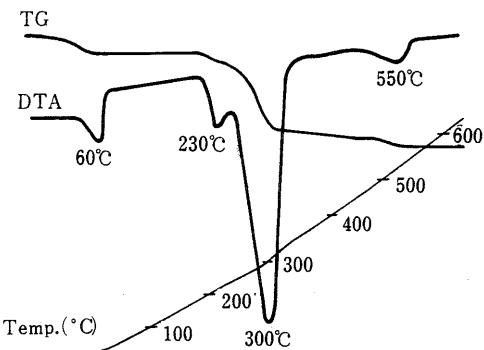
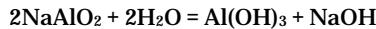
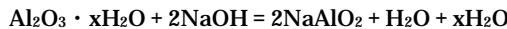


Fig.3 Typical thermal analysis of aluminium hydroxide

Table2 Thermal reaction of aluminium hydroxide

Temp.	Reaction	Molecular	Mineral	Theoretical value	A loss in weight in thermal measurment	
Room temp.	-	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Gibbsite	-	-	-
60°C	Endothermic	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Gibbsite	-	5.5 %	Hygroscopic water
230°C	Endothermic	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	11.5 %	9.7 %	Water of crystallization
300°C	Endothermic	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Boehmite	23.1 %	26.5 %	Water of crystallization
550°C	Endothermic	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Amorphous	34.6 %	36.5 %	Change of crystallization

応による。



### 3・2 人造コランダム

Bayer 法によって製造された純アルミナを原料として、電気炉（アーク炉）で 2,000 以上において溶融したのち徐冷して取り出し粉碎する。工程図を Fig.2 に示す。ここで得られた人造コランダムは 99.5% 以上の純度を持つ。

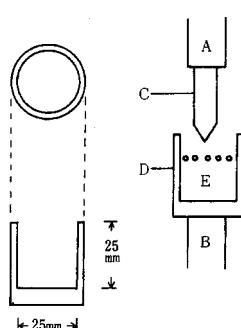
## 4. 実験と結果

### 4・1 標準酸化アルミニウムと人造コランダムの作成

試薬特級水酸化アルミニウムを用いた。水酸化アルミニウムを示差熱分析すると Fig.3 に示すような反応がある。反応温度における変化を Table2 に示す。

### 4・1・1 酸化アルミニウム

水酸化アルミニウムを電気炉で 1,200 ~ 1,500 において 2 ~ 4 時間加熱処理を行なうと -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が得られる。これを標準酸化アルミニウムとしてもちいた。



A : Cathode

B : Anode

C : Carbon electrode

D : Carbon crucible

E : Aluminium oxide

Fig.4 Carbon crucible for artificial corundum

### 4・1・2 人造コランダム

標準酸化アルミニウムを Fig.4 に示すような黒鉛のつぼにいれ、発光分光分析用の発光装置を用いて溶融した。即ち、直流アーク 5 アンペアで 3 分間予備放電（急激に試料の温度を上げないため）を行ない、直ちに直流アーク 15 アンペアで 5 分間放電を続ける。るつぼは暗赤色となり試料表面に粒状の人造コランダムができる。室温まで徐冷したのちポールミキサーを用いて粉碎し標準人造コランダムとした。

### 4・2 発光分光分析

島津製作所、平面回析格子分光写真機、GE340 型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 13  $\mu$ 。測定の結果を Table3 に示す。

先にのべたようにボーキサイト、天然のコランダムには Ti, Fe, Mg 等を多量に含有している。一方、酸化アルミニウム、人造コランダムは Al 以外のものをほとんど含有していない。

Table3 Coexistent elements

	Al	Si	Fe	Mg	Ti	Ca	Na
Bauxite	+++++	++	++	+	+	Tr	Tr
Natural corundum	+++++	+	+	+	Tr	Tr	Tr
Aluminium oxide	+++++	-	-	-	-	-	-
Artificial corundum	+++++	-	-	-	-	-	-

### 4・3 X 線回折試験

理学電機 X 線回析装置 D - 2 型を用い次の条件で測定した。

Cu - K, 35KV, 20mA, SC カウンター、測定の結果によると、天然のコランダム、酸化アルミニウムおよび人造コランダムは、ASTM Card No.10 - 173 - Aluminium Oxide (Corundum) の面間隔、強度比に一致しこれ以外のピークは認められない。

### 4・4 比重

東芝ベックマン、空気比較式比重計 930 型によりヘリウムガス置換で測定した。測定の結果を Table4 に示す。このように酸化アルミニウムと人造コランダムの間に大きな差は認められない。

Table4 Density

	Density
Gibbsite	2.5 ~ 3.0
Natural corundum	3.9 ~ 4.1
Aluminium oxide	3.8 ~ 4.1
Artificial corundum	4.0 ~ 4.3

## 4・5 かさ比重

100ml のメスシリンダーに粉末ろ斗より試料を静かに一定速度で落下させ定容になったらその重量を測定する。測定の結果を Table5 に示す。この表で明らかなように測定結果は粒度によって大きく変化する。したがって常に粒度を一定にして測定しなければ比較することはできない。

Table5 Bulk density

	Bulk density (g/100ml)
Bauxite	50 ~ 70
Aluminium oxide (1)	80 ~ 90
Aluminium oxide (2)	65 ~ 75
Gibbsite at 1,200°C	70 ~ 80
Activated aluminium	85 ~ 100
Artificial corundum (325mesh)	150 ~ 220
Artificial corundum (1,000mesh)	100 ~ 200
Artificial corundum (8,000mesh)	80 ~ 110

## 4・6 光学顕微鏡による観察

倍率、条件をいろいろ変化して観察したが形、表面状態の変化を観察することは非常に難しい。観察の結果を Photo. 1, 2 に示す。150 倍で観察した。

Photo. 1 酸化アルミニウム

Photo. 2 人造コランダム

## 4・7 電子顕微鏡による観察

日本電子、電子顕微鏡 T 7 型を用い観察した。試料調製は支持膜内包埋法による。観察の結果を Photo.3 ~ 12 に示す。

酸化アルミニウムは Photo.5, 7, 8 で明らかのように凹凸のはげしい表面で丸みのある鈍角である。一方、人造コランダムは Photo.9 ~ 12 のようにガラス状表面とガラス状光沢を持ちほとんどが鋭角である。これらの写真で解るように、酸化アルミニウムと人造コランダムは、はっきり鑑別することができる。

Photo. 3 水酸化アルミニウム (×10,000)

Photo. 4 試薬活性アルミナ (×10,000)

Photo. 5 試薬酸化アルミニウム (×10,000)

Photo. 6 水酸化アルミニウムを 500 に加熱処理したもの (×10,000)

Photo. 7 水酸化アルミニウムを 1200 に加熱処理したもの (×10,000)

Photo. 8 水酸化アルミニウムを 1400 に加熱処理したもの (×10,000)

Photo. 9 4・1・2 で作成した人造コランダム (×10,000)

Table 6 Discrimination table of aluminium oxide

	Bauxite	Natural corundum	Aluminium oxide	Artificial corundum
Coexistent elements	Si, Fe, Mg, Ti much	Si, Fe, Mg, Ti, a little	Si, Na, trace or none	Al only
X-ray diffractometric pattern	Gibbsite Boehmite Diaspore	α-Aluminium oxide α-Quartz	α-Aluminium oxide	α-Aluminium oxide
Density	2.5 ~ 3.0	3.9 ~ 4.1	3.8 ~ 4.1	4.0 ~ 4.3
Packing density (325mesh)	50 ~ 70	120 ~ 220	65 ~ 100	150 ~ 220
Electron micrograph	—	凹凸 surface An obtuse angle	凹凸 surface An obtuse angle	Vitreous surface An acute angle
Colour	Gray ~ Grayish-brown	Colorless ~ Green ~ Brown	White	Pure white

Photo.1 Aluminium hydroxide

( × 150 )

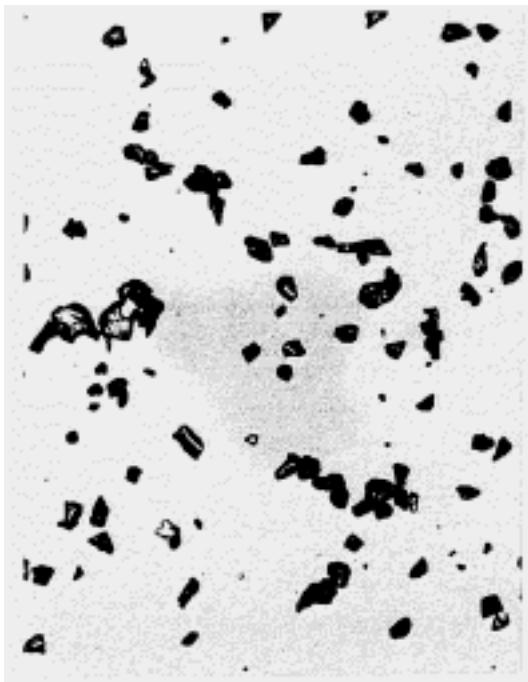


Photo.2 Artificial corundum

( × 150 )

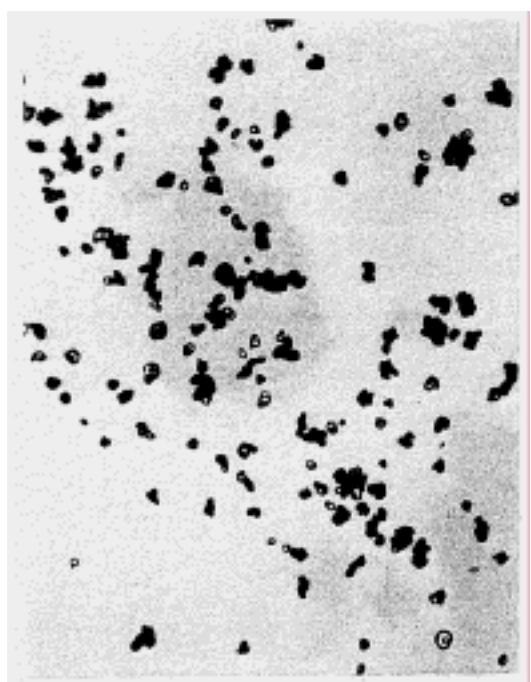


Photo.3 Aluminium hydroxide

( × 10,000 )

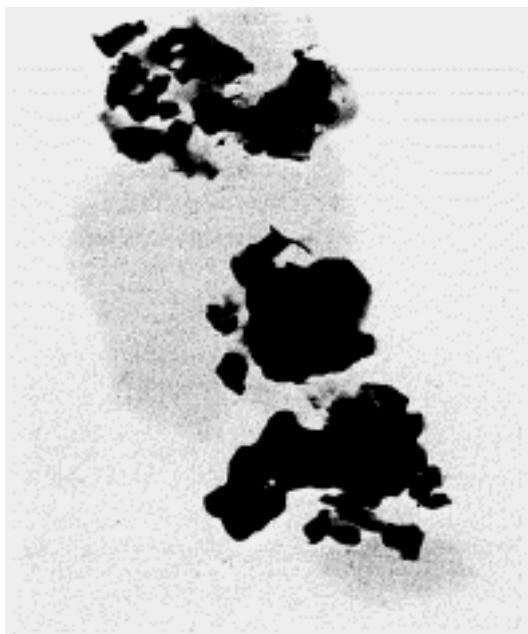


Photo.4 Activated aluminium

( × 10,000 )

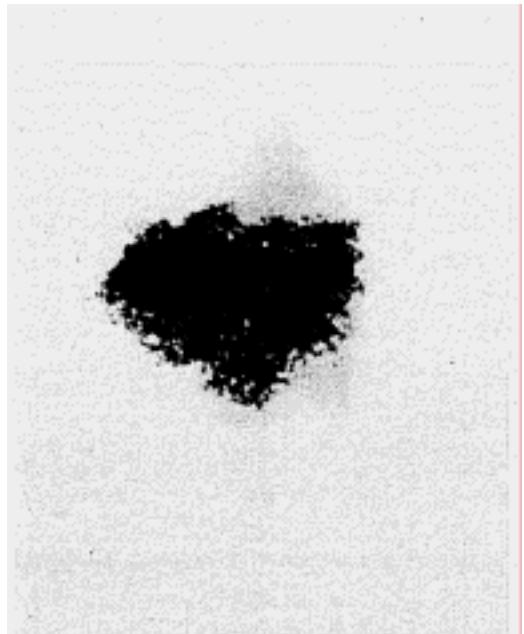


Photo.5 Aluminium oxide  
(  $\times 10,000$  )

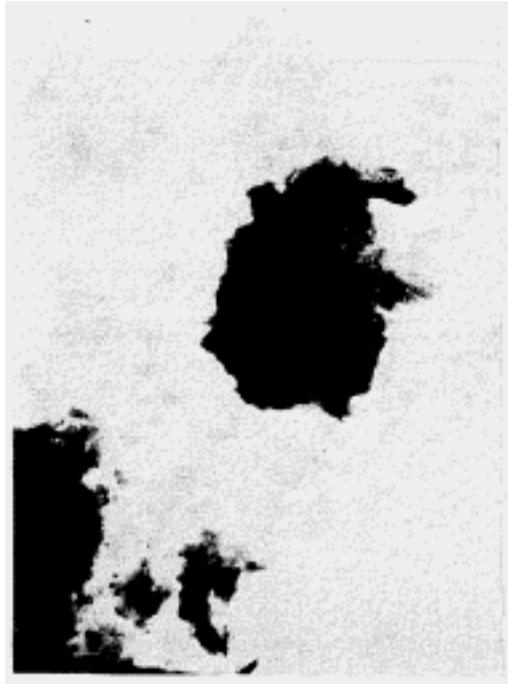


Photo.6 Gibbsite at 500  
(  $\times 10,000$  )



Photo.7 Gibbsite at 1,200  
(  $\times 10,000$  )

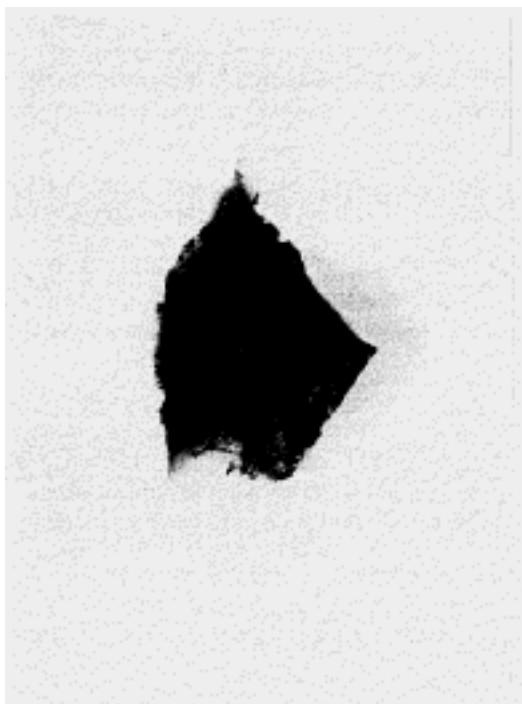


Photo.8 Gibbsite at 1,400  
(  $\times 10,000$  )



Photo.9 Artificial corundum

( × 10,000 )



Photo.10 Artificial corundum

( × 10,000 )



Photo.11 Artificial corundum

( × 10,000 )

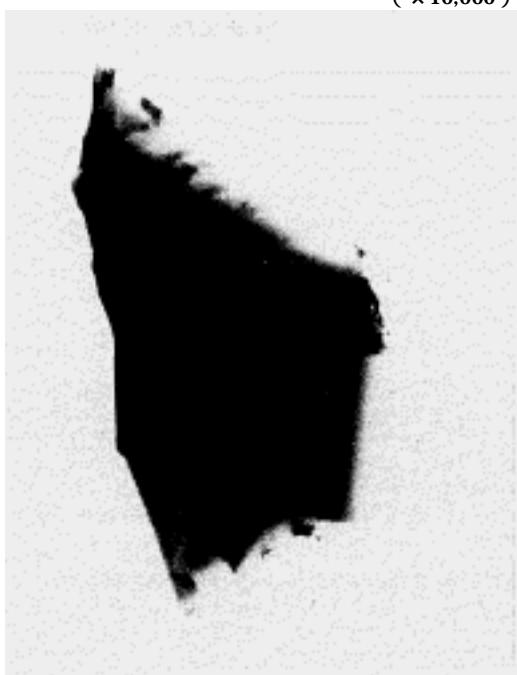


Photo.12 Artificial corundum

( × 50,000 )



- Photo.10 試薬人造コランダム (×10,000)  
 Photo.11 試薬人造コランダム (×10,000)  
 Photo.12 試薬人造コランダム (×50,000)

## 5 考 察

酸化アルミニウムと人造コランダムは外観、発光分光分析、X線回折試験、比重による鑑別は難かしい。かさ比重によればある程度の鑑別は可能であるがこれだけで判定はできない。しかし、電子顕微鏡による観察で明ら

かな異なりを観察することができる。  
 これらの結果をまとめ 酸化アルミニウム類の種類別鑑別法を Table6 に示す。

人造コランダムの中で鉄、チタン等を固溶させて韌性を強くした種類のものがあるが電子顕微鏡によると鉄、チタン等には関係なく溶融状態が観察できる。この場合発光分光分析において鉄、チタン等が強く定性され又、外観もほとんどのもののが有色であるので純粋な人造コランダムとの区別は容易である。

(本研究は第7回税関分析研究発表会において一部発表)

## 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：“実験鉱物学”技報堂(1966).
- 4) “化学大辞典”Vol. 3, 4, 8, 9 共立出版.

## Identification of Aluminium Oxide and Artificial Corundum

Itsuo MUTO

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

Received Sep. 28, 1971