

人造コランダム分析

高山茉莉子*, 赤崎 哲也*, 榎本 康敬*

Analysis of Artificial Corundum

Mariko TAKAYAMA*, Tetsuya AKASAKI* and Yasuyuki ENOMOTO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

Observation of the surface and shape of artificial corundum and alumina grains by scanning electron microscope (SEM) provides important information for their discrimination. However, new technologies such as the sol-gel process could produce alumina having similar characteristics to artificial corundum and the existing method may not be applicable to such cases. Therefore, this study attempted to develop new methods for discriminating artificial corundum and alumina by using SEM, X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffractometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and an instrument for specific surface area, and obtained useful results.

1. 緒 言

関税率表解説第 28.18 項 (A) に「人造コランダムは、電気炉で酸化アルミニウムを溶融して得られる。」と記載されている。従来、武藤の報告¹⁾に従い走査型電子顕微鏡で粒子の大きさや表面構造等を観察することにより、関税率表第 2818.10 号の人造コランダムと同表第 2818.20 号の酸化アルミニウムとを判別してきたが、今般、人造コランダムの性状に類似した酸化アルミニウムが輸入された事例が見受けられることから、それらを判別するための新たな指標を検討する必要性が生じている。

本研究では、人造コランダム等の標準品及び輸入品について、従来の電子顕微鏡観察に加え、X 線回折装置、蛍光 X 線分析装置、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (以下、「ICP 発光分光分析装置」という。) 及び比表面積測定装置によって得られた各種データから、各々の判別が可能か否かを検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

人造コランダム (9 種)

関税中央分析所所蔵標準品

Aluminum Oxide-100mesh, 99% (メーカーカタログに”Corundum”と記載されていたもの) (シグマアルドリッチ(株))

Aluminum Oxide fused (シグマアルドリッチ(株))

白色溶融アルミナ No.1-No.6 (社)日本粉体工業技術協会)

酸化アルミニウム (2 種)

関税中央分析所所蔵標準品

Aluminum Oxide calcined (シグマアルドリッチ(株))

輸入品 (7 種)

コランダムに分類されたもの (白色粒子 1 種、褐色粒子 2 種)

酸化アルミニウムに分類されたもの (白色粒子 3 種、白色固体 1 種)

硫酸 超微量分析用 (和光純薬)

りん酸 特級 (和光純薬)

超純水は MILLIPORE 社製純粋製造装置 (Milli-Q Advantage A10) を用いて製造した。

2.2 分析装置及び条件

2.2.1 走査型電子顕微鏡

装置: 日本電子データム製 JSM-6490A

加速電圧: 15 kV

2.2.2 X 線回折装置

装置: リガク製 UltimaIV

管球: Cu

検出器: D/teX Ultra

電圧: 40 kV

電流: 40 mA

スキャンスピード: 10° /min

測定角度: 4→90°

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

2.2.3 波長分散型蛍光 X 線分析装置

装置：PANalytical 社製 Axios

電圧：60 kV

電流：66 mA

2.2.4 ICP 発光分光分析装置

装置：エスエスアイ・ナノテクノロジー(株)製 SPS3100

2.2.5 マイクロ波試料前処理装置

装置：マイルストーンゼネラル(株)製 ETHOS-1

2.2.6 流動式比表面積自動測定装置

装置：島津製作所製 フローソーブ II 2310

吸着ガス：N₂：H₂=71：29

2.3 実験方法

2.3.1 電子顕微鏡観察

2.3.1(1) 標準品と市販品の比較

標準品及び市販品の人造コランダム及び酸化アルミニウムについて、走査型電子顕微鏡でそれらの表面観察を行い、標準品の人造コランダム及び酸化アルミニウムの表面構造が市販品のものに類似していることを確認した。

2.3.1(2) 輸入品の観察

各輸入品そのもの及びそれらを金属製ハンマーで粉碎し、300 メッシュふるいを通したものについて走査型電子顕微鏡でそれらの表面を観察した。

なお、本文中の粉碎物は全て金属製ハンマーにより調整したものである。

2.3.2 X 線回折法

試料粉碎物の 150 メッシュふるい通過分について X 線分析を行った。人造コランダム及び酸化アルミニウムの α -Al₂O₃ と β -Al₂O₃ に由来するピークの大部分は重なるが、最も重なりの影響の少ない次の回折線を用いて両者のピーク面積比 (β -Al₂O₃ / α -Al₂O₃) を算出した。

$$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \quad 2\theta = 25.6^\circ \quad (\text{d 値 } 3.4769 \text{ \AA})$$

$$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \quad 2\theta = 7.7^\circ \quad (\text{d 値 } 11.4722 \text{ \AA})$$

2.3.3 蛍光 X 線分析法

試料をプラスチックフィルムに包み金属製カップの中に入れ、波長分散型蛍光 X 線装置で定性分析を行った。

2.3.4 ICP 発光分光分析法によるナトリウムの定量

試料をテフロン製分解管に 0.1 g 精秤し、これにりん酸 4 ml 及び硫酸 4 ml を加えた後、マイクロウェーブ分解装置で 240℃ まで 25 分で昇温し、240℃ を保持 (20 分) する条件を 2 回繰返し、完全に分解した。得られた分解溶液を超純水で分解管を共洗いしながらデジチューブに移し、50 ml に超純水で定容したものを検液として、ナトリウムについて ICP 発光分光分析装置により定量した。

2.3.5 比表面積測定

試料粉碎物を 80 メッシュ、150 メッシュ、300 メッシュのふるいを用いて分別し、走査型電子顕微鏡によりそれらの粒径を確認した。これらの粒径の異なる分別物をそれぞれ 2～3 g の範囲で精秤し、BET 法により比表面積を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 走査型電子顕微鏡観察

観察結果を Photo 1～34 に示す。

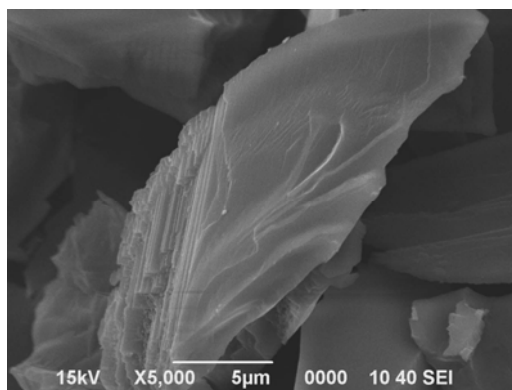


Photo 1 Standard artificial corundum (×5000)

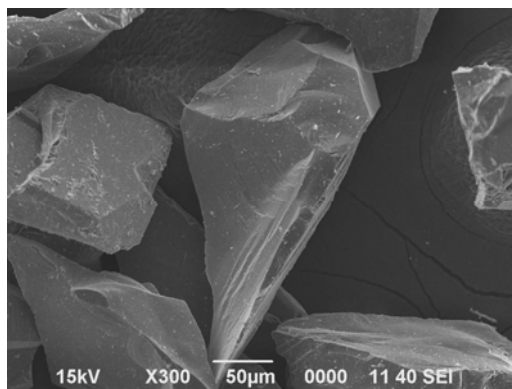


Photo 2 Aluminum Oxide-100mesh,99% (×300)
(Written as corundum in the catalogue)

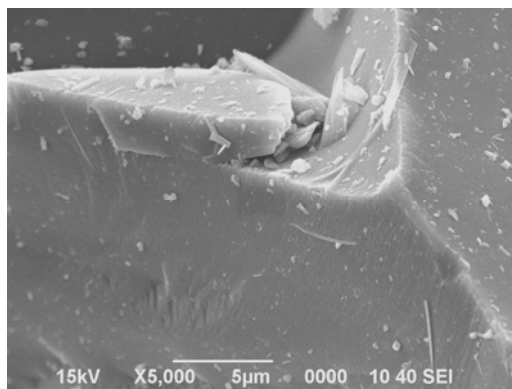


Photo 3 Aluminum Oxide-100mesh,99% (×5000)
(Written as corundum in the catalogue)

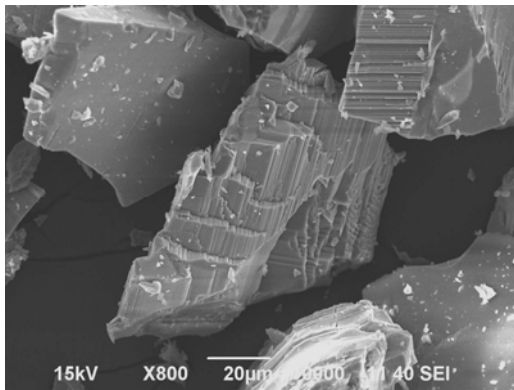


Photo 4 Aluminum Oxide fused (×800)

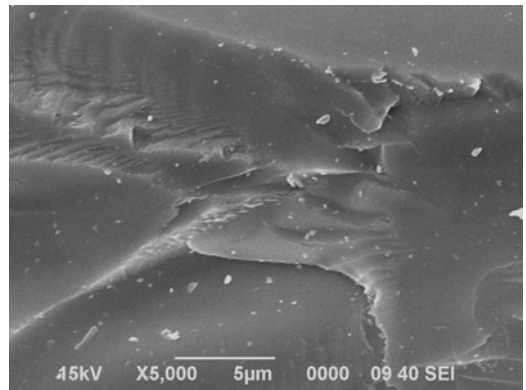


Photo 8 White fused Alumina No.6 (×5000)

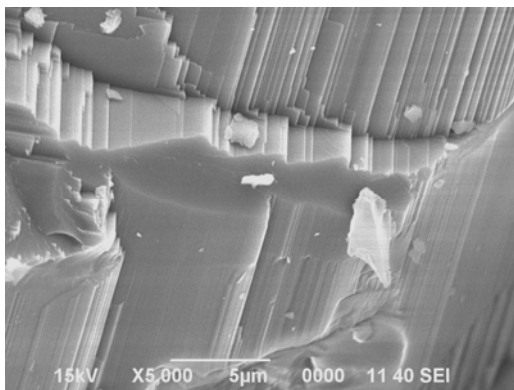


Photo 5 Aluminum Oxide fused (×5000)

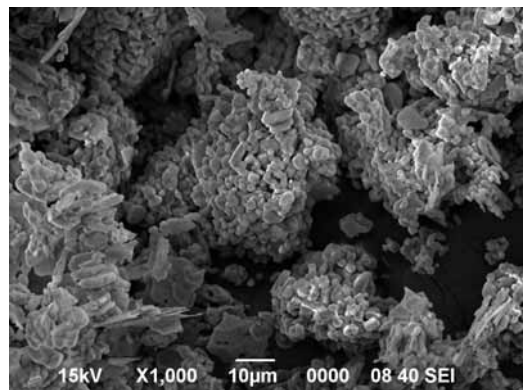


Photo 9 Standard alumina (×1000)

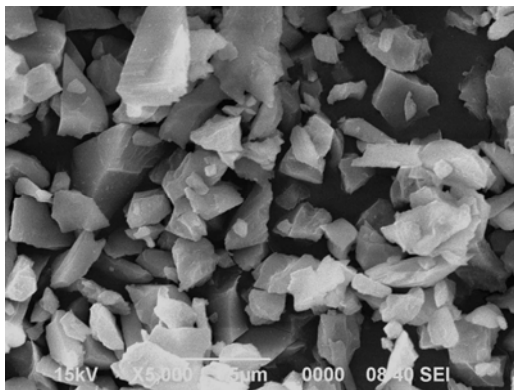


Photo 6 White fused Alumina No.1 (×5000)

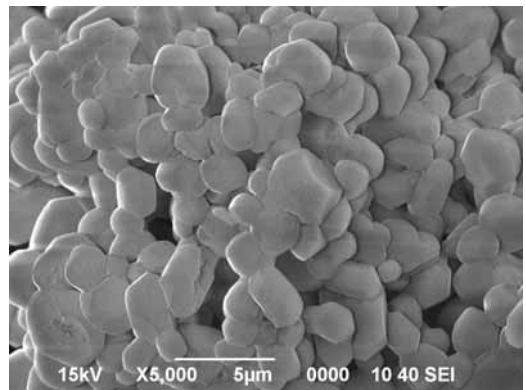


Photo 10 Standard alumina (×5000)

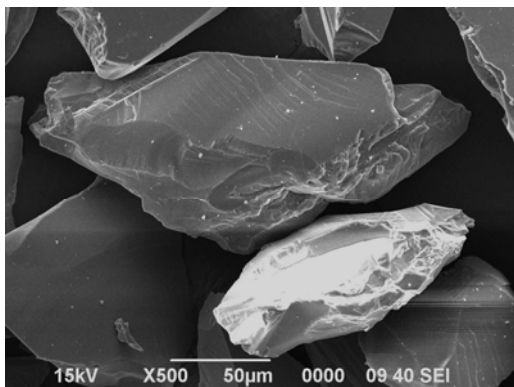


Photo 7 White fused Alumina No.6 (×500)

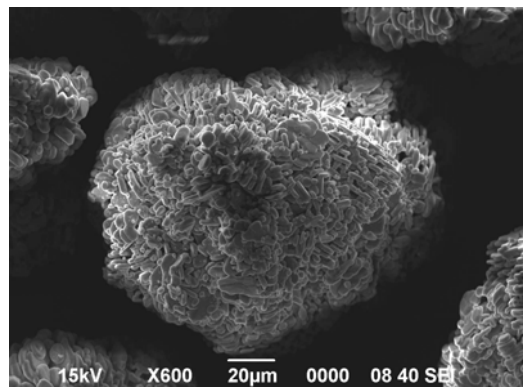


Photo 11 Aluminum Oxide calcined (×600)

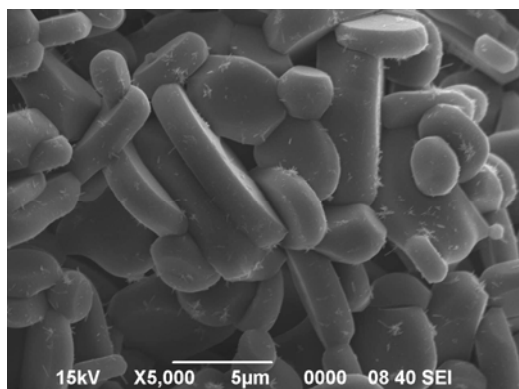


Photo 12 Aluminum Oxide calcined (×5000)

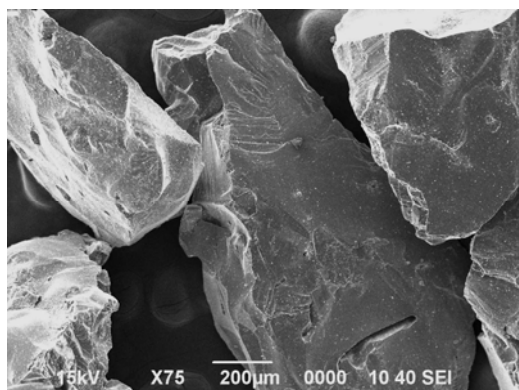


Photo 13 Imported product A (white grain) (×75)

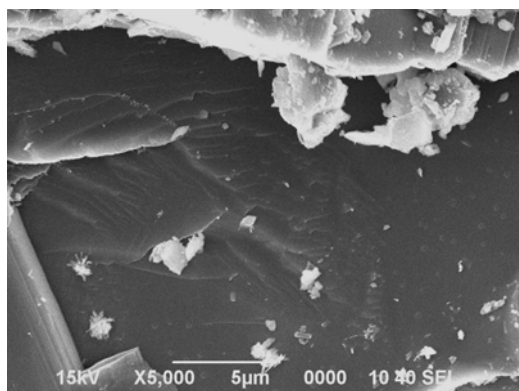


Photo 14 Imported product A (white grain) (×5000)

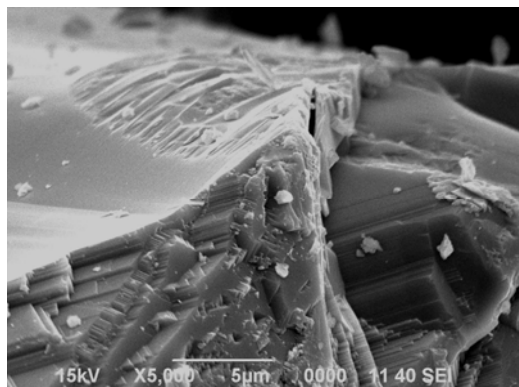


Photo 15 Imported product A (white grain), crushed (×5000)

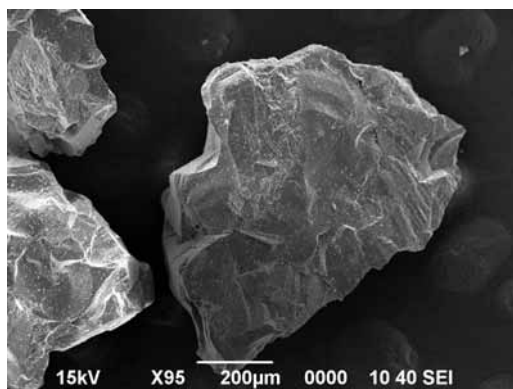


Photo 16 Imported product B (brown grain) (×95)

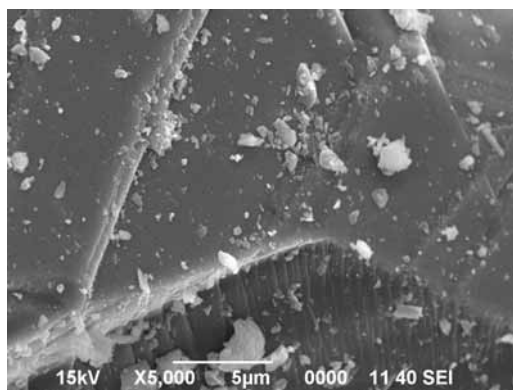


Photo 17 Imported product B (brown grain) (×5000)

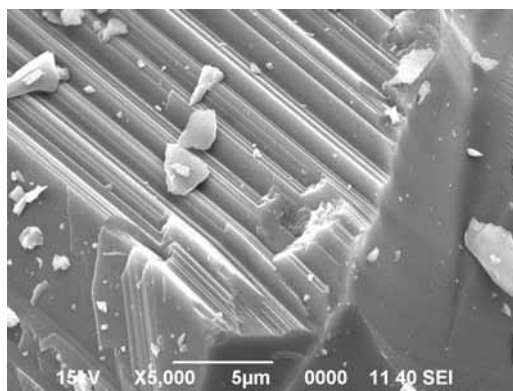


Photo 18 Imported product B (brown grain), crushed (×5000)

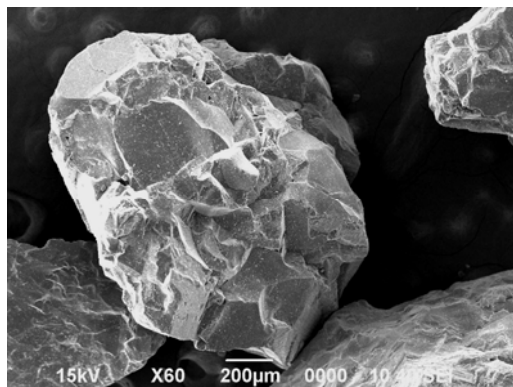


Photo 19 Imported product C (brown grain) (×60)

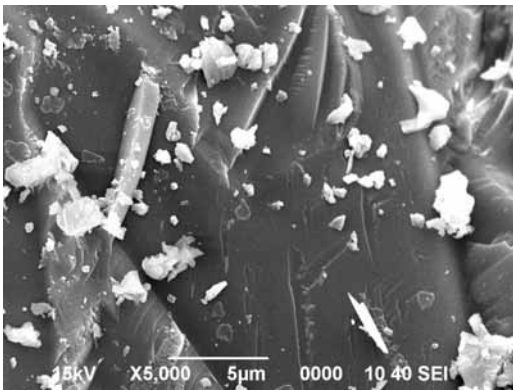


Photo 20 Imported product C (brown grain) (×5000)

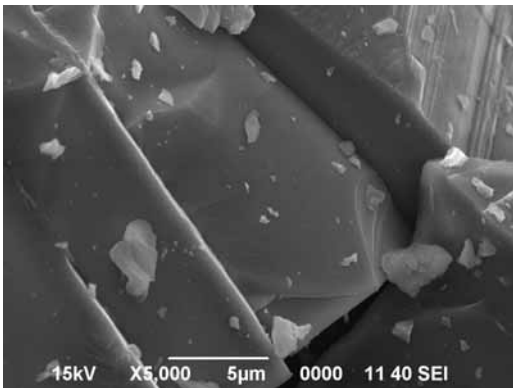


Photo 21 Imported product C (brown grain), crushed (×5000)

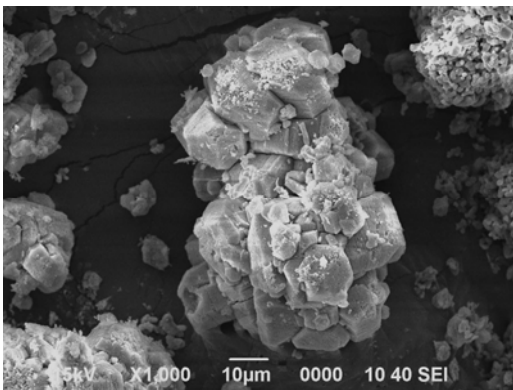


Photo 22 Imported product D (white grain) (×700)

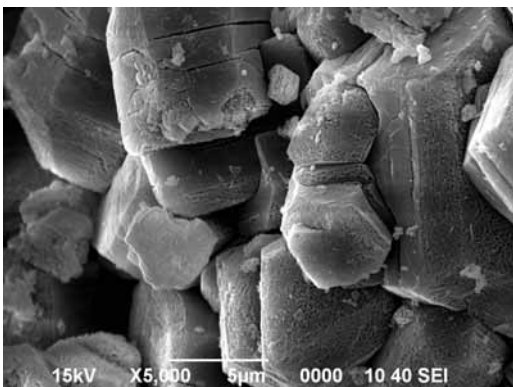


Photo 23 Imported product D (white grain) (×5000)

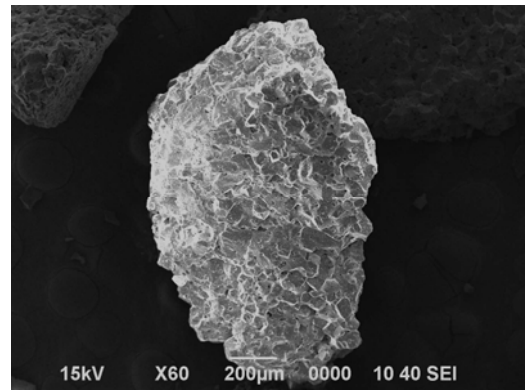


Photo 24 Imported product E (white grain) (×60)

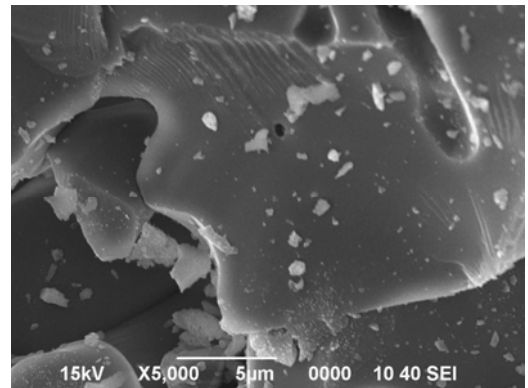


Photo 25 Imported product E (white grain) (×5000)

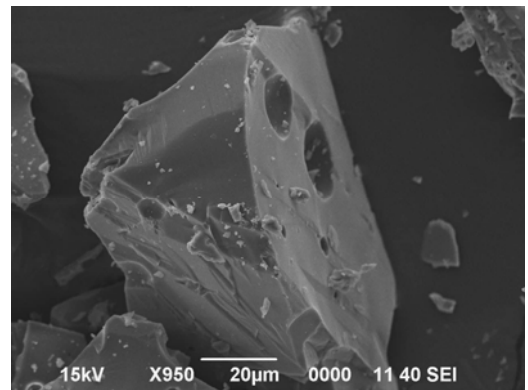


Photo 26 Imported product E (white grain), crushed (×950)

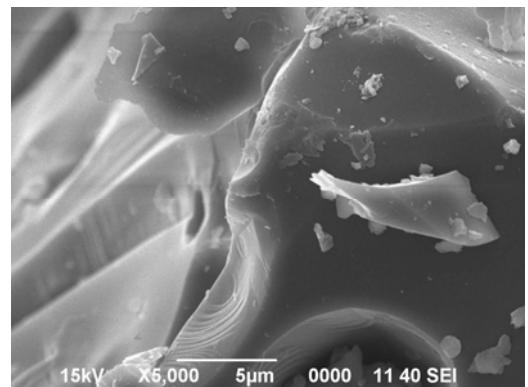
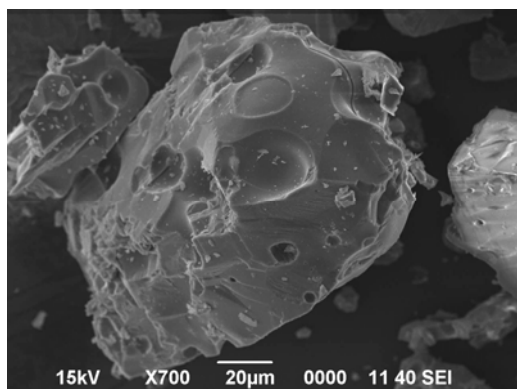
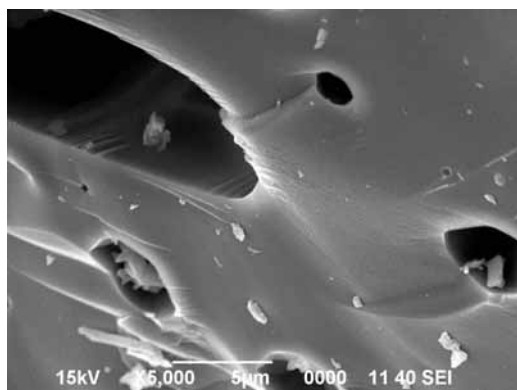
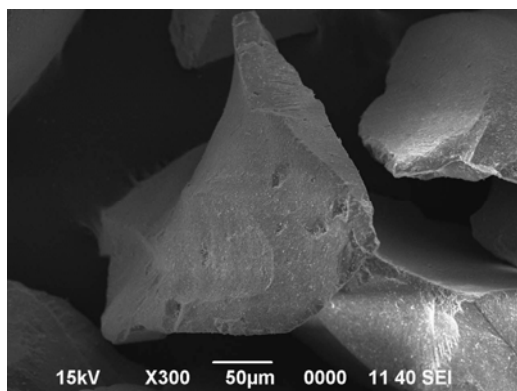
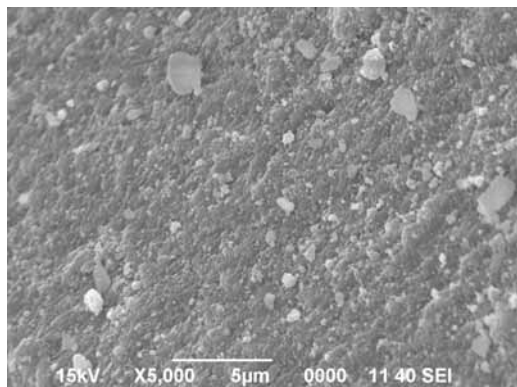
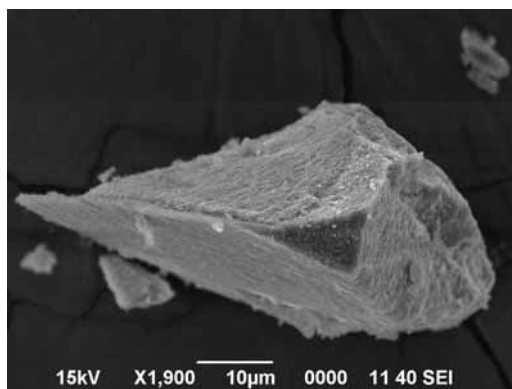
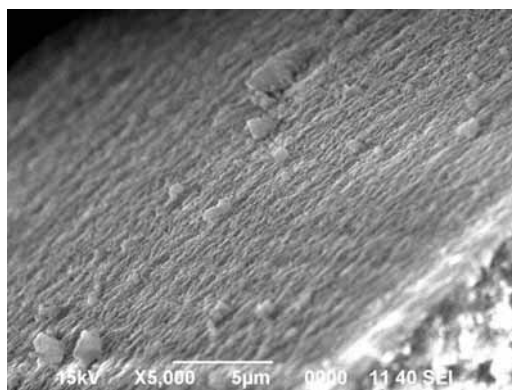
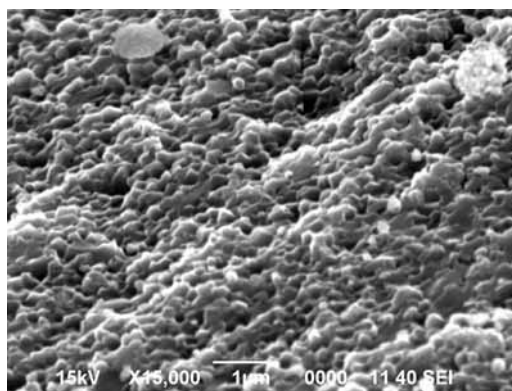


Photo 27 Imported product E (white grain), crushed (×5000)

Photo 28 Imported product F (white mass), crushed ($\times 700$)Photo 29 Imported product F (white mass), crushed ($\times 5000$)Photo 30 Imported product G (white grain) ($\times 300$)Photo 31 Imported product G (white grain) ($\times 5000$)Photo 32 Imported product G (white grain), crushed ($\times 1000$)Photo 33 Imported product G (white grain), crushed ($\times 5000$)Photo 34 Imported product G (white grain), crushed ($\times 15000$)

一般に人造コランダム (Photo 1~8) は、酸化アルミニウムを溶融後、破碎することにより製造される²⁾ことから、ガラス状表面及び鋭利な破碎面を有することが知られている³⁾。一方、典型的な酸化アルミニウム (Photo 9~12) は、丸みのある微粒子の集合体である³⁾。

輸入品のうち、標準品 (粒径 0.1 mm 程度) に比べ粒径が大きいもの (1~2 mm 程度) については、標準品と同程度の粒径になるように粉砕したものについても観察し、それらの表面と内部構造を観察した。Photo 13~21 に人造コランダムに分類されたもの、Photo 22~34 に酸化アルミニウムに分類されたものをそれぞれ示す。

関税分類上、人造コランダムとして分類されたもの (輸入品 A

～C)については、色彩の相違にかかわらず、それらの粉砕物も含めて、一貫してガラス状の表面及び鋭利な破砕面を有する (Photo 13～21)。

輸入品 D (白色粒子) (Photo 22,23) は、低倍率では角ばった微粒子の集合体であり、それらの破砕角は鈍角で、丸みを帯びていることがわかる。拡大すると微細粒子の表面に微小な気孔が観察された。

輸入品 E (白色粒子) (Photo 24,25) 及びその粉砕物 (Photo 26,27) は、表面に気孔が観察された。これは、酸化アルミニウムの粒が焼成温度 (1,600～2,000℃)⁵⁾の上昇に従い、結合・成長することで粒間が気孔となったもので、焼結アルミナに特有の構造である¹⁾。アルミナ粒子の焼結が進んでいるために表面はガラス状であり、鋭利な破砕面を有するが、完全に溶融していないために本品は酸化アルミニウムとして分類されることになった。

輸入品 F (白色個体) は、粒径が数 cm ある塊状物であり、粉砕物 (Photo 28,29) のみを観察したところ、ガラス状表面を有し、焼結アルミナ特有の気孔が多数観察された。

輸入品 G (白色粒子) (Photo 30,31) は、低倍率では表面が滑らかなように見えるが、拡大するとざらついた表面構造が観察された。また、その粉砕物 (Photo 32,33) は少し丸みを帯びた破砕面を有しており、拡大すると微細粒子の集合体であることが観察された (Photo 34)。これは、ゾルゲル法と呼ばれる方法により製造された焼結アルミナ (以下、「ゾルゲル法焼結アルミナ」という。) であると考えられる。典型的な酸化アルミニウムの粒子サイズが 1～5 μm 程度 (Photo 10 参照) であるのに対し、ゾルゲル法はゾル (コロイド分子の分散液であり、コロイドは 1～100 nm の固体分子⁴⁾) を介して製造されるため、ゾルゲル法で得られたアルミナ集合体 (焼結アルミナ塊) は、それを構成する粒子サイズがコンマ数 μm と非常に細くなる⁵⁾ために、一般的な酸化アルミニウムから製造された焼結アルミナに特有の気孔を明確なものとして確認することが困難である⁶⁾。

以上のことから、試料を粉砕し、標準品と同程度の粒径において表面及び内部構造を標準品と比較することにより、人造コランダムと酸化アルミニウム (焼結アルミナ) をより明確に判別することが可能である。しかしながら、ゾルゲル法で生成された酸化アルミニウムは、その表面に明確な気孔が存在しないため、高倍率でのより慎重な観察が求められることがわかった。

3.2 ナトリウム含有量と $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ピーク面積比

試料中のナトリウム含有量について、ICP 発光分光分析法による定量値と X 線回折により得られた $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ピーク面積比との関係をプロットした結果を Fig.1 に示す。

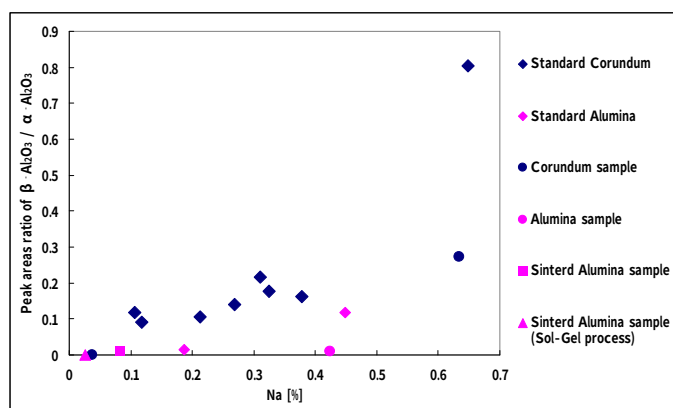


Fig.1 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ peak area ratio plotted against the percentage of sodium for several kinds of alumina and corundum

The values of the peak area ratio were calculated using the peak areas of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d = 3.4769 \text{ \AA}$) and $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d = 11.4722 \text{ \AA}$). The sodium contents in the samples were determined by ICP-AES after microwave-digestion.

人造コランダムについては、ナトリウム含有割合に対する $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ピーク面積比にある程度の相関があることがわかる。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、アルカリを含んだ融体から析出し、スピネル的構造の (111) 面に平行に約 11 $\text{\AA}$ おきにアルカリの入った六方晶系の構造をなす $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の一定組成の塩である^{7),8)}。このことを考慮すると、これは製造過程で凝集した微粒子が溶融する際に生じた $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が、その結晶中にナトリウムを取り込むために $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピーク面積及びナトリウム含有量が增大していると思われる。

他方、酸化アルミニウムは、焼結アルミナを含め、一つの試料を除いて $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ をほとんど有しておらず、定量されたナトリウムは Al_2O_3 結晶に取り込まれたものではないと考えられる。例外的に $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ピーク面積比が大きかった酸化アルミニウムは、標準酸化アルミニウムであり、電子顕微鏡観察により、その粒子表面が一部溶融していることが確認されている (Photo 10 参照)。このことは、製造方法によっては、粒子表面の一部が溶融された程度であっても $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成されることを示唆している。

3.3 蛍光 X 線分析法

分析結果を Table 1 に示す。

Table 1 Coexisting elements in corundum and alumina sample

	Na	Mg	Si	P	K	Ca	Fe	Ti	Zn	Sr	Zr	Ce	Ga
Standard Corundum	+	-	++	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Aluminum Oxide fused	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aluminum Oxide -100mesh,99%(Written as Corundum)	-	-	++	-	-	++	++	-	-	-	-	-	-
White fused Alumina No.1	++	+	+++	++	-	++	-	-	-	-	-	-	-
White fused Alumina No.2	+	-	++	+	-	++	-	-	-	-	-	-	-
White fused Alumina No.3	+	-	++	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
White fused Alumina No.4	tr	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
White fused Alumina No.5	-	-	++	+	-	tr	-	-	-	-	-	-	-
White fused Alumina No.6	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Imported goods A (White Grain)	++	-	++	+	-	++	++	-	-	-	-	-	+
Imported goods B (Brown Grain)	-	+	+++	+	++	+++	++	+++	-	++	++	++	-
Imported goods C (Brown Grain)	+	+	+++	+	-	++	++	+++	-	++	++	++	-
Standard Alumina	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-
Aluminum Oxide calcined	-	-	++	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-
Imported goods D (White Grain)	+	-	tr	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Imported goods E (White Grain)	-	-	-	-	-	++	++	-	++	-	-	-	-
Imported goods F (White Mass)	+	-	++	-	-	++	++	-	-	-	-	-	-
Imported goods G (White Grain)	-	-	++	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-

主成分のアルミニウム以外に含有される成分として、ケイ素、カルシウム、ナトリウム、鉄等、様々な元素を検出した。しかしながら、人造コランダムまたは酸化アルミニウムいずれかに特有の元素が検出されなかったことから、この方法により両者を判別することは困難と考えられる。

なお、分析試料のうち、褐色粒子は他の粒子に比べ、チタン等の無機元素をより多く含有しており、着色はそれに起因するものと考えられる⁹⁾。

3.4 粒径と比表面積

各試料についての粒径と比表面積値との関係を Fig.2 に示す。人造コランダムについてはその粒径が増大するに従い、比表面積が減少していることがわかる。また、人造コランダムの粒径に対する比表面積の値は、酸化アルミニウムのものに比べて小さくな

る傾向があることを確認した。これは、人造コランダムの表面がガラス状の滑らかなものであるのに対して、酸化アルミニウムは、微粒子が集合した構造であり、表面に凹凸や空洞が多く存在するためである。

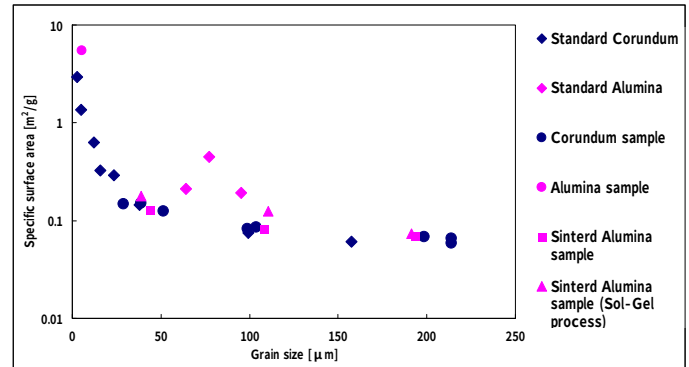


Fig.2 Correlation of specific surface area with grain size for several kinds of corundum and alumina

酸化アルミニウム、焼結アルミナ及びゾルゲル法焼結アルミナについて同様の比較をしたところ、酸化アルミニウム、ゾルゲル法焼結アルミナ、焼結アルミナの順で比表面積が小さくなる傾向が見られる。これは、ゾルゲル法焼結アルミナがその粒子表面に極めて微小な気孔が存在するのに対し、焼結アルミナでは、粒子表面の多くが平坦化し、わずかな気孔を残すだけとなっているためと史料される。

4. 要 約

人造コランダムと酸化アルミニウム（焼結アルミナを含む）は、それらの表面だけでなく粒子の内部構造を電子顕微鏡観察することで、より明確に判別することが可能である。また、(1) X線回折による α - Al_2O_3 と β - Al_2O_3 に由来する特定のピーク面積比とナトリウム含有量及び(2)粒径と比表面積についての関係は、いずれも人造コランダムと酸化アルミニウム（焼結アルミナ含む）で異なった傾向が認められた。蛍光X線分析では、人造コランダムまたは酸化アルミニウムに特有の元素を検出することが出来なかったため、判別のための有用な情報は得られなかった。

文 献

- 1) 武藤五生：関税中央分析所報，**17**，73 (1977).
- 2) 粉体工学会、(社)日本粉体工業技術協会：“最新 粉体物性図説” エヌジーティー，P.246 等 (2004).
- 3) 武藤五生：関税中央分析所報，**12**，65(1972).
- 4) LARRY L.HENCH and JON K.WEST：Chem.Rev., **90**, 33 (1990).
- 5) S.SAHA：Journal of Sol-Gel Science and Technology, **3**, 117 (1994).
- 6) 作花済夫：表面技術，**57**，390 (2006).
- 7) 共立出版(株)：化学大辞典 1, P.434 (1993).
- 8) J.Felsche：Zeitschrift für Kristallographie, Bd, **127**, 94 (1968).
- 9) (財)通商産業調査会：鋳産物の知識と取引，P.13 等 (1992).