

報 文

アルミニウム合金溶湯浮上物中のコランダム, スピネル
及び窒化アルミニウムの選択溶解分離/X線回折定量岩附正明^{®*}, 佐川邦広^{*}, 北村照夫^{**}, 深沢 力^{*,***}

(1994年8月23日受付)

(1994年10月11日審査終了)

アルミニウム合金中の介在物と関係が深い溶湯浮上物について, 金属アルミニウムを溶解除去後, コランダム, スピネル及び窒化アルミニウムを X 線回折法により簡便に定量する方法を開発した. コランダムとスピネルの定量では, 試料に塩酸 (1+1) を加えて, 又窒化アルミニウムの定量ではメタノールと臭素を加えてアルミニウムを溶解する. 残留物に対して内標準ケイ素を正確に 1/5 量混合して, コランダム, スピネル又は窒化アルミニウムの回折線の積分強度とケイ素の回折線のピーク強度との比を求め, 検量線から定量する. これらの主要な回折線の組み合わせについて, 良好な直線的検量線が得られた. 実際試料に応用して, 18~28% のコランダム又はスピネルが 0.7~2.4% の, 0.8% のコランダムが 0.1% 程度の, 又 2~6% の窒化アルミニウムが 0.2% 程度の標準偏差でそれぞれ定量できた.

1 緒 言

アルミニウム合金中の非金属介在物は製品の品質を左右し, 加工工程においても問題を起す. 高品質が一層要求される中で, 介在物に関する研究は重要であるが, 鉄鋼などに比べるとあまり行われていない. 特に, コランダム (Al_2O_3) やスピネル (MgAl_2O_4) はアルミニウム合金中に高頻度に生成が認められており¹⁾²⁾, それ自体が製品の品質を左右するほか, 硬度が高いため圧延, 成型の際に圧延機や鋳型などを傷つけるなどして問題を起しやすい. 一方, 窒化アルミニウムは時に生成の報告があり¹⁾, 硬度が特に高く上述のような問題がある上に, 水に徐々に侵されて一種の孔食現象を起すこともある. このような問題の防止対策を立てるには, これらの生成条件を明確にしたり, 除去法の効果を評価するための簡便で確実な定量法が望まれる. アルミニウム中の酸化アルミニウムの定量については, 軽金属協会規格にブロムメタノール分解オキシソ抽出吸光度法³⁾が規定されている. この方法は臭素とメタノールで金属アルミニウムを溶解し, 残留物を汙別して灰化し, フッ化水素

酸処理によりケイ素を揮散除去後, ピロ硫酸カリウムで溶融して塩酸と水で溶解し, 鉄などをマスキングした後, アルミニウムをオキシソ-ベンゼン抽出して吸光度定量する. 従って, 操作が極めて煩雑である上に, 窒化アルミニウムのような他の不溶性アルミニウム化合物が含まれると区別できず, 誤差を与える. 又, 速中性子放射化分析により酸素を定量して, これをアルミニウム酸化物とする方法⁴⁾は 14 MeV 中性子発生装置を必要とする上, 他の酸化物との区別ができない. 更に, 酸により金属アルミニウムなどを溶解除去後, 残留物の元素組成を蛍光 X 線法により測定し, 化学量論組成を仮定して酸化アルミニウムとスピネルを定量した結果⁵⁾が報告されたが, 他の介在物が存在したり, 金属アルミニウムの除去が不完全であると大きな誤差をもたらす. このようにこれらの介在物の簡便で確実な定量法は確立されていない. 又, アルミニウムやその合金の化学分析により窒素の定量は行われた¹⁾ものの, 窒化アルミニウムの定量法の研究は見当たらない.

アルミニウム合金の溶解炉や保持炉内の溶湯表面には酸化物や金属間化合物などを含む浮上物が生じるので, これをかき取り除去するが, 溶湯中に混入してしばしば介在物となり, 問題を起す. 従って, 浮上物中のこれらの化合物を正確に定量し量的関係を明らかにすることは介在物の研究にとって極めて重要であるが, 従来この種の研究は見当たらない. そこで, アルミニウム合金中

* 山梨大学工学部化学生物工学科: 400 山梨県甲府市武田 4-3-11

** 昭和アルミニウム(株)研究開発部: 590 大阪府堺市海山町 6-224

*** 現在 山梨大学名誉教授: 400 山梨県甲府市羽黒町 1013-2

の微量の介在物の簡便で確実な定量法の確立を目指し、まずこの浮上物中の化合物の定量を研究した。この浮上物には、金属アルミニウムが多量に含まれ、そのままでは分析を行いにくい。そこで、この金属アルミニウムを塩酸又は臭素とメタノールで溶解除去した後、含まれたコランダム、スピネル及び窒化アルミニウムを X 線回折定量する方法を研究した。

2 実 験

2・1 試料、標準試料等

試料: アルミニウム合金溶解鑄造工程中の溶解炉内及び保持炉内の溶湯浮上物をかき取ったものの一部をそれぞれ磁製乳鉢に取り、乳棒で軽くたたき、200 メッシュふるいでふるい分けた粉末部分 (MF-1, HF-1) を分析試料とした。

コランダム標準試料: 昭和電工製アラシダム WA # 4000 (粒径 3 μm 程度) を用いた。

スピネル標準試料: 大明化学工業製、純度 99.9%, 粒径 1~5 μm のものを用いた。

窒化アルミニウム標準試料: 添川理化学製、純度 99%, 325 メッシュ通過 95% の粉末をボロンカーバイド乳鉢で 5 μm 以下に粉碎したものを用いた。

内標準: ケイ素 (和光純薬製、99.9%, 100 メッシュ通過 95%) をタングステンカーバイド乳鉢で粉碎し、“水ひ”により 1~3 μm に調整して用いた。

膜フィルター: 富士ミクロフィルター FR-100 (再生セルロース、孔径 1.0 μm) の直径 47 mm のものを用いた。

2・2 X 線回折装置及び強度測定方法

X 線回折分析には理学電機製 X 線回折計 (発生装置 D-9C, ゴニオメーター PMG-S2) に銅管球とニッケルフィルターを装着し、35 kV, 16 mA で X 線を発生させた。試料は装置付属のアルミニウム製試料ホルダーに充てんし、測定した。走査速度 1/4°/min, チャート速度 20 mm/min で、コランダム、スピネル又は窒化アルミニウムの回折線を記録し、デジタルプランメーターで面積を測定して積分強度を求めた。又、内標準ケイ素の回折線のピーク強度も測定して、上記化合物とケイ素との強度比を求めた。

2・3 定量操作

塩酸処理 (コランダム、スピネル定量の場合): 試料 1.00 g を 50 ml ビーカーに量り取り、塩酸 (1+1) 20 ml を加え、反応が穏やかになったら、ホットプレート

上で加熱し、アルミニウムを溶解する。冷却し、水を加えて約 3 倍に希釈し、膜フィルターを用いて吸引濾過する。残留物を 0.1 M 塩酸 30 ml と水でよく洗浄し、フィルターごと 110°C で乾燥する。

臭素メタノール処理 (窒化アルミニウム定量の場合): 試料 1.00 g を 200 ml ビーカーに量り取り、メタノール 100 ml と臭素 2 ml を加えてふたをし、超音波を照射して液温を 30~45°C に保ちながらアルミニウムを溶解する。膜フィルターを用いて吸引濾過し、残留物を臭素色が認められなくなるまでメタノールで洗浄し、フィルターごと 70°C で乾燥する。

X 線回折強度測定: 残留物をフィルターからかき取って質量を量り、これに内標準ケイ素を正確に 1/5 量加え、瓶中でよく混合して試料ホルダーに充てんし、コランダム (104), スピネル (311) 又は窒化アルミニウム (100) 回折線の積分強度とケイ素 (111) 回折線のピーク強度との比を求め、検量線から定量する。

検量線: コランダムとスピネル定量用検量線では、コランダム標準試料 (0.10~0.90 g) にスピネル標準試料を加えて 1.00 g とする。窒化アルミニウム用検量線では、その標準試料 (0.10~0.90 g) にコランダムとスピネルの 1:1 混合粉末を加えて 1.00 g とする。分析試料の場合と同様に、これらに内標準ケイ素を 1/5 量加えてよく混合し、強度比を求めて検量線を作成する。

3 結果及び考察

3・1 金属アルミニウムの溶解除去

一例として、保持炉内の浮上物試料 (HF-1) をそのまま測定した X 線回折図形を Fig. 1(a) に示す。金属アルミニウム、コランダムのほかスピネル、窒化アルミニウムと思われる回折線も検出された。しかし、浮上物試料には、金属アルミニウムが多量に含まれているため、そのまま用いると、均一性に欠け、試料ホルダーに充てんしにくく、よい定量精度が得られない。更に、例えばスピネルでは主要な二つの回折線が金属アルミニウムの回折線と重なり、又回折線の幅が広がっていることもあり、特に微量の場合には定量だけでなく、同定も困難である。そこで、金属アルミニウムを塩酸で溶解除去することを検討した。Fig. 1(b) は HF-1 試料を定量操作と同様に塩酸処理した残留物の X 線回折図形の例で、金属アルミニウムや他の酸可溶物の溶解により、スピネルの回折線が明りようになり、スピネルとコランダムの回折線強度が増大した。しかし、窒化アルミニウムはこれらのように強度が増大せず、一部溶解した。そこで臭素メタノール処理を検討した。Fig. 1(c) は HF-1 試料

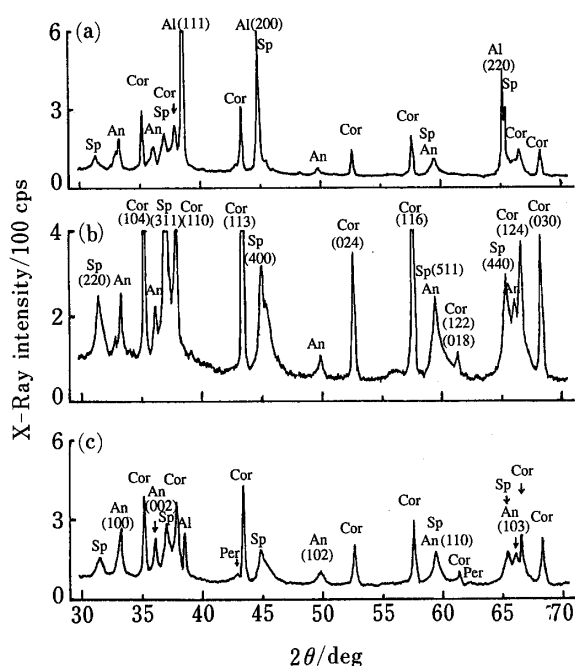


Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of an untreated HF-1 sample (a) and its residues after hydrochloric acid treatment (b) and bromine-methanol treatment (c)

Al: aluminium; Cor: corundum (α - Al_2O_3); Sp: spinel (MgAl_2O_4); An: aluminium nitride; Per: periclase (MgO)

を定量操作と同様に臭素メタノール処理した残留物の X 線回折図形の例で、窒化アルミニウムの回折線強度がコランダムやスピネルと同様に増大した。又、ペリクレーズ (MgO) と思われる回折線も認められた。

3・2 選択溶解に伴う試料質量と X 線回折強度の変化

塩酸処理: HF-1 試料 1.00 g を採り、定量操作と同様にして塩酸処理を 10~180 分間行った。これに伴う残留物の質量の変化と含まれた金属アルミニウム、コランダム、スピネル、窒化アルミニウムの各回折線強度の変化を Fig. 2 に示す。残留物質量は初めの 10 分で急激に、その後徐々に減少し、60 分後に元の約 53% になり、それ以降の減少はごくわずかであった。コランダムとスピネルの回折線強度は酸処理時間と共に増大し、60 分後に約 2 倍となり、その後は 3 時間処理をしても強度に有意な変化は認められなかった。従って、これらの酸処理による溶解は無視できると思われる。一方、アルミニウムの回折線強度は酸処理と共に急激に低下し、又窒化アルミニウムの強度はいったん増加した後、30

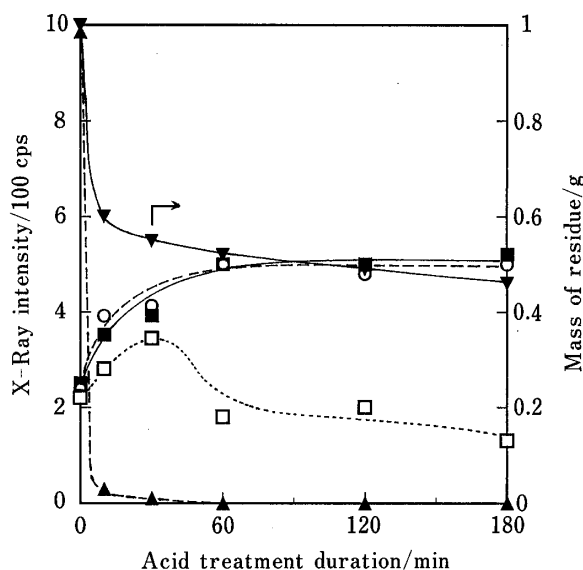


Fig. 2 Relationships between duration of hydrochloric acid treatment of HF-1 sample and mass or X-ray diffraction intensities of its residues

▼: mass of residue; X-ray intensities: ▲, aluminium (311); ■, corundum (012); ○, spinel (311); □, AlN (100)

分以降徐々に低下し、少しずつ溶解することを示した。60 分でアルミニウムをほぼ完全に溶解除去できた。又、MF-1 試料では同様の 60 分の塩酸処理により残留物質量は元の約 30% になり、アルミニウムを溶解除去できた。いずれの試料でも塩酸処理により、コランダム、スピネルとも回折線強度の測定が格段に容易になった。そこで、60 分間処理することとした。

臭素メタノール処理: MF-1 試料 1.00 g を採り、定量操作と同様に、ただし超音波を照射せずに 35~40°C で処理したときは、30 分後の残留物重量は元の約 70% で、多量の金属アルミニウムが残存した。そこで、超音波を照射し、液温を 35~40°C に保ちながら処理した結果、30 分後には残留物質量が元の約 55% に減少し、大部分の金属アルミニウムが溶解除去でき、窒化アルミニウムの定量には妨害とならなかった。又、HF-1 試料では、同様の 30 分処理後の残留物質量は元の 69% であったが、残存アルミニウムは MF-1 試料と同様に定量を妨害しない程度であった。一方、窒化アルミニウム標準粉末を同一条件で処理したが、溶解は認められなかった。そこで超音波を照射しながら 30 分間処理することとした。

なお、塩酸処理と臭素メタノール処理による試料質量の減少量には、MF-1 試料で約 25%、HF-1 試料で約

16% の差があった。この一部は臭素メタノール処理におけるわずかな残存アルミニウム及び塩酸処理における窒化アルミニウムとペリクレーズの溶解分であるが、大部分はそれ以外の酸可溶性物質である。臭素メタノール処理残留物の回折図形には、本研究で定量した化合物と金属アルミニウム及びペリクレーズと思われる弱い回折線以外では、二、三のごく弱いピークのみであったことから、この酸可溶性物質は主に非晶質物質であると思われる。

3・3 検量線

定量に用いる回折線として、コランダムは (104), (113), (116) 回折線、スピネルは (311), (400), (440) 回折線を取り上げ、これらとケイ素 (422), (220), (111) 回折線の組み合わせについて検討した。Fig. 1 の回折図形に見られるように、コランダムの回折線は幅が狭く、良好な結晶性を持つと思われるが、スピネルの回折線の幅はやや広く、結晶性がやや悪いが組成上のばらつきがあるように思われる。このような影響を受けにくいように、定量物質の回折線については積分強度を用いることにした。一方、内標準ケイ素については一定の物を使うので、測定 of 容易なピーク強度を用いた。その結果、Table 1 に示すように検量線の相関係数 0.9981~0.9999、標準偏差 0.6~2.4% の範囲で、いずれも満足できるものであった。

又、窒化アルミニウムについては (112), (102), (100) 回折線とケイ素 (422), (220), (111) 回折線の組み合わせについて検討した結果、Table 2 に示すように各検量線の相関係数 0.9978~0.9994、標準偏差 1.4~2.6% の範囲で、いずれも満足できるものであった。上記定量操作にはいずれも最強線の組み合わせを示したが、他の共存物の回折線との重なりがある場合には、上述の他の回折線も用いることができる。

3・4 実際試料への応用

溶解炉内 (MF-1) と保持炉内 (HF-1) の浮上物試料を用い、本法でコランダムとスピネルを定量した。又、これらに 15% 又は 0.5% のコランダム又はスピネル標準試料を添加したものについても同様に定量し、結果を Table 3 と 4 にまとめて示す。添加実験も含めて、18~28% のコランダム又はスピネルが 0.7~2.4% の標準偏差で、0.8% のコランダムが 0.1% 程度の標準偏差で定量できた。又、同様に窒化アルミニウムを定量した結果を Table 5 と 6 に示す。この場合、窒化アルミニウム標準試料を 2~10% 添加したものについても

Table 1 Calibration curves for corundum and spinel

Diffraction line	Equation ($y =$)	Correlation $\sigma(x)$, factor (r)	%
Corundum (116)/Si(422)	$21.3x + 10$	0.9998	0.8
/ (220)	$4.62x + 1$	0.9995	1.2
/ (111)	$2.21x + 0.6$	0.9994	1.4
(113)/ (422)	$25.2x + 2$	0.9999	0.6
/ (220)	$5.46x + 3$	0.9999	0.6
/ (111)	$2.63x + 2$	0.9998	0.7
(104)/ (422)	$20.7x + 3$	0.9981	2.4
/ (220)	$4.47x + 0.8$	0.9994	1.4
/ (111)	$2.15x + 0.4$	0.9992	1.5
Spinel (440)/Si(422)	$27.4x + 40$	0.9990	1.7
/ (220)	$5.76x + 6$	0.9996	1.1
/ (111)	$2.78x + 3$	0.9994	1.4
(400)/ (422)	$23.8x + 30$	0.9992	1.5
/ (220)	$5.00x + 4$	0.9998	0.8
/ (111)	$2.40x + 2$	0.9995	1.3
(311)/ (422)	$37.6x + 50$	0.9995	1.2
/ (220)	$7.90x + 8$	0.9998	0.9
/ (111)	$3.80x + 4$	0.9996	1.2

y : intensity ratio ($\times 10^{-3}$ deg); x : content, %

Table 2 Calibration curves for aluminium nitride

Diffraction line	Equation ($y =$)	Correlation $\sigma(x)$, factor (r)	%
AlN (112)/Si(422)	$13.7x + 10$	0.9991	1.6
/ (220)	$3.24x + 0.6$	0.9988	1.9
/ (111)	$1.65x + 0.5$	0.9994	1.4
(102)/ (422)	$11.9x + 2$	0.9991	1.7
/ (220)	$2.82x - 0.9$	0.9978	2.6
/ (111)	$1.43x - 0.3$	0.9987	2.0
(100)/ (422)	$37.7x + 50$	0.9982	2.4
/ (220)	$8.91x + 8$	0.9982	2.3
/ (111)	$4.52x + 4$	0.9990	1.8

y : intensity ratio ($\times 10^{-3}$ deg); x : content, %

併せて示した。添加実験も含めて、2~6% の窒化アルミニウムが 0.2% 程度の標準偏差で定量できた。

又、定量操作に示した最強線の組み合わせを用いた本法による定量結果を試料別にまとめて Table 7 に示す。3・1 で述べた臭素メタノール処理と塩酸処理による試料質量の減少量及び残存窒化アルミニウム量から概算した金属アルミニウムと酸可溶性物質 (金属アルミニウムと窒化アルミニウムを除く) の推定含有率も併せて示した。なお、臭素メタノール処理を行った試料でコランダムとスピネルを定量することも可能であるが、塩酸処理

Table 3 Detemination of corundum and spinel in MF-1 sample

Diffraction line		Content, %						σ
		1	2	3	4 [†]	5 [†]	Average	
Corundum	(116)/Si(422)	0.6	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.1
	/ (220)	0.7	0.6	0.8	0.9	0.9	0.8	0.1
	/ (111)	0.7	0.7	0.8	0.8	0.9	0.8	0.1
	(113)/ (422)	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.1
	/ (220)	0.7	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.1
	/ (111)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.0
	(104)/ (422)	0.8	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.1
	/ (220)	0.8	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.1
	/ (111)	0.9	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.1
Spinel	(440)/Si(422)	28.3	25.3	24.9	25.6	25.2	26.2	1.3
	/ (220)	28.5	26.2	26.0	29.0	27.4	27.2	1.2
	/ (111)	29.0	27.1	26.6	29.7	28.3	28.0	1.1
	(400)/ (422)	28.1	24.7	25.2	26.2	26.7	27.3	1.5
	/ (220)	28.3	25.5	26.5	29.8	29.0	27.7	1.7
	/ (111)	29.0	26.5	27.2	30.6	30.2	28.7	1.6
	(311)/ (422)	27.8	24.0	25.0	23.8	26.3	26.1	1.4
	/ (220)	28.0	24.8	26.4	29.4	28.5	27.1	1.7
	/ (111)	28.6	25.8	27.0	30.1	29.6	27.9	1.5

† Corundum standard sample of 0.5% and spinel standard sample of 15% were added to the samples of Nos. 4 and 5, respectively, and the corresponding values were subtracted from the analytical results.

Table 4 Determination of corundum and spinel in HF-1 sample

Diffraction line		Content, %						σ
		1	2	3	4 [†]	5 [†]	Average	
Corundum	(116)/Si(422)	23.8	21.9	21.8	28.3	24.3	24.0	2.4
	/ (220)	25.2	23.4	22.9	28.3	24.3	24.8	1.9
	/ (111)	28.3	27.7	25.3	31.4	25.1	27.6	2.3
	(113)/ (422)	22.5	20.2	21.3	25.7	22.7	22.7	1.8
	/ (220)	23.5	21.3	23.0	25.3	22.2	23.1	1.4
	/ (111)	26.1	24.9	25.1	27.8	22.8	25.3	1.6
	(104)/ (422)	23.5	22.2	22.4	25.7	24.6	23.7	1.3
	/ (220)	24.9	23.7	23.5	25.7	24.4	24.4	0.8
	/ (111)	27.9	28.0	25.9	28.6	25.4	27.2	1.3
Spinel	(400)/Si(422)	16.7	15.5	15.4	16.2	17.2	16.2	0.7
	/ (220)	18.0	16.8	16.3	16.4	17.6	16.8	0.9
	/ (111)	20.0	19.7	17.9	17.5	18.7	18.8	1.0
	(311)/ (422)	18.0	17.1	16.7	17.0	18.8	17.5	0.8
	/ (220)	19.4	18.5	17.8	17.3	19.2	18.4	0.8
	/ (111)	21.5	21.7	19.5	18.3	20.2	20.2	1.3

† Corundum standard sample of 15% and spinel standard sample of 15% were added to the samples of Nos. 4 and 5, respectively, and the corresponding values were subtracted from the analytical results.

Table 5 Determination of aluminium nitride in MF-1 sample

Diffraction line AlN / Si	Content, %						σ
	1	2	3	4 [†]	5 [†]	Average	
(112)/(422)	2.0	1.7	1.9	1.8	1.5	1.8	0.2
/(220)	2.1	1.8	2.2	1.6	1.9	1.9	0.2
/(111)	2.0	1.7	2.1	1.4	1.6	1.8	0.3
(102)/(422)	2.3	2.0	2.3	2.1	1.9	2.1	0.2
/(220)	2.4	2.2	2.5	1.9	2.3	2.3	0.2
/(111)	2.3	2.0	2.4	1.7	2.1	2.1	0.2
(100)/(422)	2.1	1.9	1.9	1.9	1.7	1.9	0.1
/(220)	2.1	2.0	2.1	1.7	2.1	2.0	0.2
/(111)	2.1	1.9	2.0	1.5	1.9	1.9	0.2

† Aluminium nitride standard samples of 5% and 2% were added to the samples of Nos. 4 and 5, respectively, and the corresponding values were subtracted from the analytical results.

Table 6 Determination of aluminium nitride in HF-1 sample

Diffraction line AlN / Si	Content, %						σ
	1	2	3	4 [†]	5 [†]	Average	
(112)/(422)	6.2	6.1	4.8	7.1	7.4	6.3	0.9
/(220)	6.2	6.0	5.0	5.7	7.6	6.1	0.8
/(111)	6.0	5.7	5.0	5.6	6.8	5.8	0.6
(102)/(422)	7.2	7.1	5.5	7.1	6.3	6.4	0.6
/(220)	7.2	6.9	5.8	5.7	6.4	6.4	0.6
/(111)	7.0	6.7	5.7	7.2	5.8	6.9	0.6
(100)/(422)	6.9	7.1	6.4	8.0	6.5	7.0	0.6
/(220)	6.8	6.9	6.6	6.5	6.7	6.7	0.1
/(111)	6.6	6.6	6.4	6.5	6.0	6.4	0.2

† Aluminium nitride standard samples of 10% and 6% were added to the samples of Nos. 4 and 5, respectively, and the corresponding values were subtracted from the analytical results.

Table 7 Analytical results of the scum samples

Component	MF-1, %	HF-1, %
Corundum(α -Al ₂ O ₃) ^{a)}	0.8	27.2
Spinel(MgAl ₂ O ₄) ^{a)}	27.9	20.2
Aluminium nitride(AlN) ^{a)}	1.9	6.4
Aluminium ^{b)}	>45	>31
Acid-dissoluble substances except Al and AlN ^{c)}	<24	<13
Total	100	98

a) Determined by the present method using the strongest diffraction lines. b) Estimated roughly from loss in quantity by the bromine-methanol treatment. c) Estimated roughly from the difference between loss in quantity by the hydrochloric acid treatment and that by the bromine-methanol treatment and from the residual AlN in the residues of the former treatment. These may mainly consist of amorphous substances and periclase (MgO).

試料のほうが強度が高く、特にこれらの含有率が低い場合には望ましいと思われる。

以上から、アルミニウム合金中の介在物と密接な関係のある溶湯浮上物中のコランダム、スピネル及び窒化アルミニウムを本法により簡便に X 線回折定量できることが分かった。

(1993 年 6 月, 第 54 回分析化学討論会
及び 1994 年 6 月, 第 55 回分析化学
討論会において一部発表)

文 献

- 1) C. J. Simensen, G. Berg: *Aluminium*, **56**, 335 (1980).
- 2) R. B. Blackburn: *Aluminium*, **56**, 585 (1980).
- 3) LIS A09, ブロムメタノール分解オキシソ抽出吸光光度法 (1971).
- 4) 藤井 勲, 高田絃一, 竹前治夫: 分析化学, **15**, 1239 (1966).

- 5) C. J. Simensen, G. Strand: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **308**, 11 (1981).



Determination of corundum, spinel and aluminium nitride in scum on aluminium alloy melt by an X-ray diffractometric method combined with selective dissolution.

Masaaki IWATSUKI, Kunihiro SAGAWA*, Teruo KITAMURA** and Tsutomu FUKASAWA* (*Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400; **Research and Development Department, Showa Aluminum Corporation, 6-224, Kaisan-cho, Sakai-shi, Osaka 590; T.F. present address: 1013-2, Haguro-cho, Kofu-shi, Yamanashi 400)

An X-ray diffractometric method has been developed for determination of corundum (α - Al_2O_3), spinel (MgAl_2O_4) and aluminium nitride in the scum formed on melt of aluminium alloy. In order to remove aluminium for improved resolution of analysis, the scum was subjected to selective dissolution; Hydrochloric acid (1+1) was used for the determination of corundum and spinel, and a bromine-methanol solution under ultrasonic agitation was used for that of aluminium nitride. Silicon powder of 1/5 in mass was added to the residue as a reference material. Ratios of the integral intensities of strong diffraction lines from the compounds to the peak intensity of silicon (1 1 1) diffraction line were measured. The compounds were determined with linear relations of regression between the intensity ratios and the concentrations of standard specimens. Corundum and spinel in the range of 18~28% and aluminium nitride in the range of 2~6% were determined with standard deviations (SD) of 0.7~2.4% and 0.2%, respectively; Corundum of 0.8% was determined with an SD of 0.1%.

(Received August 23, 1994)

(Accepted October 11, 1994)

Keyword phrases

X-Ray diffractometric determination of corundum, spinel and aluminium nitride; scum on melt of aluminium alloy; selective dissolution of aluminium with hydrochloric acid and bromine-methanol solution.