

報 文

汙別濃縮/選択溶解/X線回折・蛍光X線法によるアルミニウム中在物の状態別定量

北村 照夫^{®*}, 谷本 繁美^{*}, 岩附 正明^{**}, 西田慎太郎^{**}

Speciation of inclusions in aluminium by X-ray diffraction and fluorescence methods combined with preconcentration by filtration and selective dissolution

Teruo KITAMURA, Shigemi TANIMOTO^{*}, Masaaki IWATSUKI and Shintaro NISHIDA^{**}

^{*}Research and Development Department, Showa Aluminum Corporation, 6-224, Kaisan-cho, Sakai-shi, Osaka 590-8576

^{**}Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511

(Received 22 September 1997, Accepted 26 January 1998)

A method for the determination of trace amounts of corundum (α -Al₂O₃), α -quartz and other metallic elements as inclusions in aluminium with X-ray diffraction and fluorescence analyses has been developed. An aluminium sample was melted and filtrated through a porous alumina filter (100 μ m in pore size). These inclusions were concentrated in a layer on the filter with almost 100% recovery, and collected on a membrane filter after dissolving matrix metallic aluminum with a bromine-methanol solution. The X-ray intensities of the inclusions on the membrane filter could be measured without any significant interference of the coexisting materials, except for light elements in relatively large amounts of inclusions. The regression coefficients between the intensities and amounts of standard specimens were 0.990~0.999 and the reproducibilities were satisfactory. Corundum in the range of 0.07~0.5 ppm and α -quartz in the range of 0.02~0.09 ppm and the other metallic elements, such as Mg, Al, Si, Ti, Mn, Fe and Cu at the ppb level were determined. Spinel and other inclusions could also be determined by this method.

Keywords : inclusions in aluminium; inclusion filtration apparatus; selective dissolution; X-ray diffractometry; X-ray fluorescence analysis.

1 緒 言

工業用アルミニウム及びその合金中の非金属介在物は

化学組成、水素ガス量とともに製品品質を左右し、その種類、濃度、個数、粒子径分布等の存在状態を制御することは極めて重要である。これらは製造前の溶解工程でほぼ決まってしまうため、塩素処理、フラックス処理、真空処理、ガスバブリング処理、汙過法、ガスバブリングと汙過法を組み合わせた方法など、介在物を除去する各種の溶湯処理技術が開発されてきた¹⁾²⁾。同時に、そ

^{*} 昭和アルミニウム(株)研究開発部: 590-8576 大阪府堺市海山町 6-224

^{**} 山梨大学工学部化学生物工学科: 400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11

これらの処理効果を評価確認するための各種の評価方法が提案されてきた²⁾³⁾。しかし、生産現場で要求されている簡便で短時間に結果が出る手法という点では満足できるものはほとんど見当たらない。近年、Alcan 社によって開発された Liquid Metal Cleanliness Analyzer (LiMCA) 法⁴⁾⁵⁾は高価な装置を用いるものの、溶湯中の 20 μm 以上の介在物粒子の個数と粒子径分布がオンラインで計測でき、種々の応用例が報告され注目を得ているが、介在物の種類と種類別濃度に関する情報は原理上全く得られない。一方、溶湯処理技術が進歩した結果、溶湯中の介在物の存在量は ppm レベルになり、それらの種類と量を直接測定したり、分析することが困難になってきたため、遠心分離⁶⁾やセラミックフィルター上に汱別⁷⁾⁸⁾するなどして介在物を濃縮分離する方法が開発されてきた。しかし、介在物の評価は顕微鏡による形態観察や、X線マイクロアナライザーによる半定量的な元素分析にとどまっておき、介在物を状態別に直接定量する精度の良い手法の報告は見当たらない。

著者らは、溶湯中の微量の非金属介在物の簡便で確実な定量法の確立を目指し、アルミニウム合金溶湯浮上物中の酸化物や窒化物⁹⁾、鑄造とい(樋)で金網法により捕そくした異物¹⁰⁾、鑄型内スパウトソックス中に捕そくされた異物¹¹⁾等の分析手法を検討してきた。その結果、製品に混入する可能性のある介在物としてコランダム、スピネル、窒化アルミニウム等を検出し、それらの定量法として、臭素メタノール溶液抽出/X線回折法が有効であることを示した。

今回、アルミニウム溶湯中の微量の非金属介在物をセラミックフィルター上に汱別濃縮し、更に臭素メタノール溶液で金属アルミニウムを溶解し、残留物をメンブランフィルター上(MF)に汱別した後、コランダム、 α -石英などの結晶性物質をX線回折法で、又非晶質その他介在物として含まれる微量金属元素を蛍光X線法で定量する方法を確立したので報告する。本法では、アルミニウム中の 1~3 μm 程度の微小介在物でもほぼ 100% 濃縮回収でき、かつX線測定においても試料量が多い場合の軽元素を除き、試料マトリックスの影響をほとんど受けなくて、アルミニウム及びその合金中の 100 ppb~ppb レベルのコランダム、 α -石英、その他の金属元素などを高感度に定量できた。

2 実 験

2.1 試料、標準試料等

試料：アルミニウム製品の溶解鑄造工程において、GBF (ガスバブリング法の一種、gas bubbling filtration

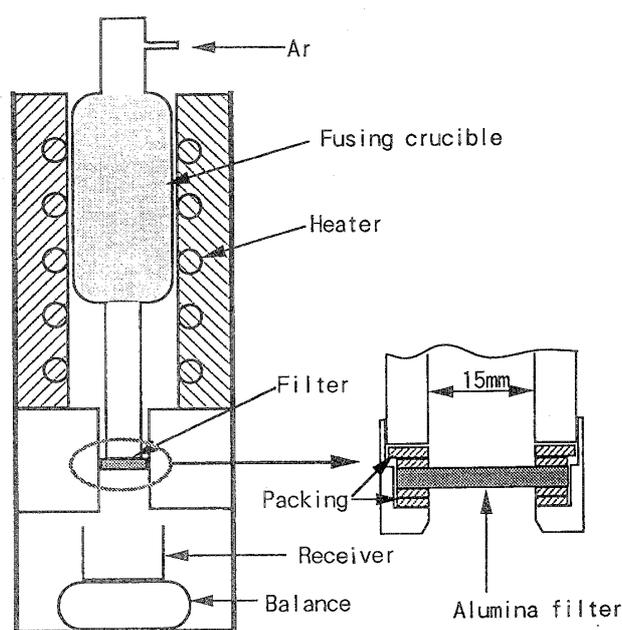


Fig. 1 Schematic diagram of the filtration apparatus

の略) 前の樋、及び GBF 後の樋から採取した溶湯を金型 (90 ϕ ×250 mm) に鑄込み、鑄塊表面の酸化膜を除くために、86 ϕ ×130 mm (約 2 kg) の円柱形に切削した。これを Fig. 1 に示す介在物汱別装置の溶融するつぼに入れて溶融後、溶湯表面をアルゴンガスで加圧し、るつぼ底部に取り付けたアルミナ製のセラミックフィルター (平均孔径 100 μm) 上に溶湯が約 50~60 mm 残るように汱過した。冷却後、セラミックフィルター上に凝固した円柱状のアルミニウム試料をフィルターから取り外し、本研究の試料 (以後円柱状試料と記す) とした。介在物を定量するときは、円柱状試料がセラミックフィルターと接していた端面から 6 mm までの部分をダイヤモンドカッターで切り取り、介在物汱別装置で汱過したとき及びカッターで切り取ったときにできる可能性のある試料表面の酸化被膜を、臭素エタノール溶液で 5 分間でエッチングして除き、介在物抽出用試料とした。なお、本研究に用いたアルミニウム製品は、JIS 呼称 1100 相当の 99% アルミニウムである。

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

α -石英標準試料：和光純薬製試薬特級無水ケイ酸を 110 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥して用いた。

岩石標準試料：工業技術院地質調査所作製の JB-2 (玄武岩) 標準試料粉末を 110 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間乾燥して用いた。

メンブランフィルター：ミリポア製オムニポアフィル

ター JA (親水化ポリテトラフルオロエチレン, 孔径 1.0 μm) の直径 25 mm のものを用いた。

2.2 X線回折装置及び強度測定法

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 Cu 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標準試料ホルダー (50×35×1.5 mm) と自作の内径 23 mm の円形窓付きアルミニウム板 (35×28×0.4 mm) に挟み, 試料面を所定の高さに合わせて測定した。定量では, 走査速度 1/4°/min, チャート速度 20 mm/min で結晶性物質の回折線を記録し, デジタルプランメーターで積分強度を求めた。

2.3 蛍光 X線分析装置及び強度測定法

蛍光 X線分析には島津製作所製走査型蛍光 X線分析装置 VF320A に Rh 管球を装着し, 40 kV, 60 mA で X線を発生させた。試料は内径 20 mm のアルミニウム円板に挟み, 装置付属の固体試料容器 (汙紙ホルダー取り付け; 内径 20 mm のチタンマスク付き, 但し TiK α の測定では内径 30 mm の標準マスク) に装着して測定した。定量では, 各元素の K α 線のピーク強度とバックグラウンド強度を各 100 秒間測定した。Mg と Al の定量には, 理学電機工業製蛍光 X線分析装置 RIX3100 に Rh 管球を装着し, 50 kV, 70 mA で X線を発生させ, ビーム径 10 mm で照射して同様に K α 線強度を測定し, ファンダメンタルパラメーター (FP) 法 (薄膜) を適用した。

2.4 定量操作

2.4.1 臭素メタノール処理 介在物抽出用試料を 300 ml ビーカーに移し, メタノール 150 ml を加えて水浴中で 40°C に保ち, 臭素 3 ml を加えて反応を開始させる。液温を 35~45°C に保ち, 時々かくはんしながら反応を進め, 反応開始から 1 時間後に臭素 1 ml を追加する。2 時間後にビーカー及び溶液を交換し, 同様の反応を再度行う。発泡反応が終了後 30 分間放置する。反応が完全に終了した後, 不溶解残留物をあらかじめ乾燥ひょう量してある MF 上に汙別する。フィルター上の残留物を臭素の色が認められなくなるまでメタノールで洗浄する。残留物に介在物汙別装置のフィルター部のパッキング (ガラス繊維) が混入している場合は, これをはがし取りメタノール中に分散させ, 625 メッシュ (開口部 20 μm) のふるいにかけてパッキングを除去した後, 先の MF で再度残留物を汙別する。フィルターが変形しな

いように内径 20 mm の 2 枚のアルミニウム円板に挟み乾燥させた後, ひょう量し分析試料とする。

2.4.2 X線回折分析 ひょう量後の分析試料を 2.2 に従って X線回折分析し, 検出した結晶性物質の強度が強く, ほかと重ならない回折線, 例えばコランダム (116), (113), (104) 回折線のいずれかと, α -石英 (101) 回折線の積分強度を求め, 検量線から定量を行う。検量線の作成のため, 各結晶性物質の標準試料数個を段階的に量を変えて正確に量り取った後, 蒸留水中で超音波照射を行い分散させ, MF 上に吸引汙別する。このフィルターの X線回折強度を分析試料と同様に測定し, 標準試料の質量と積分強度の関係線を作成し検量線とする。

2.4.3 蛍光 X線分析 分析試料を 2.3 に従って蛍光 X線分析し, 検出された元素について検量線から定量する。検量線作成のため, 岩石標準試料数個を段階的に量を変えて正確に量り取り, 水中で超音波照射を行い分散させ, MF 上に吸引汙別する。このフィルターの蛍光 X線強度を分析試料と同様に測定し, 標準試料中の元素量と X線強度の関係線を作成し検量線とする。軽元素で検量線が曲がる場合には, 作製した標準試料を感度校正に用いた FP 法 (薄膜) により定量を行う。

3 実験結果及び考察

3.1 介在物汙別装置の汙過効率

溶湯処理技術の発達に伴い, 管理された溶湯中の介在物の多くは 20 μm 以下の微粒子である⁴⁾。そこで, それらより更に微粒の 1~3 μm の TiB₂ を清浄な溶湯中に分散, 凝固させた試料を作製し, 平均孔径 100 と 150 μm の介在物汙別フィルターを用いて 2.1 の汙過操作を行い, その捕集効率を調べた。円柱状試料及びフィルターの断面を光学顕微鏡で観察したところ, どちらのフィルターを使った場合も, 添加した粒状の TiB₂ や試料に元々存在していたと思われる膜状の酸化アルミニウム等の介在物が, 円柱状試料のアルミニウム結晶粒界に存在し, フィルター内部に凝固しているアルミニウムの部分には全く認められなかった。又, フィルターを通過したアルミニウム凝固試料の結晶粒界その他の部分にもそれらは全く認められなかった。これは, 微粒の介在物であっても, その周囲の溶融アルミニウムの粘性が増大して汙過されにくいためと思われる。以上のことから, 介在物はほぼ 100% 汙別回収されているものと考えた。

3.2 円柱状試料の濃縮層の検討

円柱状試料の介在物濃縮層の厚さを調べたところ, 介

在物の量や介在物汙別フィルター上に残った円柱状試料の長さ、汙過条件（汙過圧力、汙過速度等）に影響されることが分かった。後の臭素メタノール溶液での処理のしやすさから、濃縮層の厚さは小さいほうが望ましい。しかし、本装置ではアルミニウム溶湯をすべて汙過すると、介在物は汙別フィルター内に入り込み、定量的に回収することが困難で、フィルター上にアルミニウムをある程度残す必要があることが分かった。又、円柱状試料の長さは 50 mm 以下になると汙過の制御が困難になったので、50~60 mm になるように操作した。濃縮層の厚さはおおむね介在物の量に依存したが、管理されたアルミニウム製品の場合はおおよそ 10 mm 以下であった。又、孔径 150 μm のフィルターでは汙過抵抗が小さいため、汙過速度が速くなり、試料長さを再現よく制御できなかったため、孔径 100 μm のフィルターを使用することにした。

本研究の円柱状試料について顕微鏡観察したところ、介在物が微量であるため、介在物は介在物汙別フィルター界面とその上方 5~6 mm の間に存在し、それ以上のところには認められなかった。そこで、このことをアルミニウム中の介在物として最も一般的なコランダムを定量して確認するために、円柱状試料を介在物汙別フィルター界面から上方 21 mm の位置で切り取り、その先端から 3 mm ずつ臭素メタノール溶液に順次浸して溶解した後、2.4.1 に従って操作し MF 上にそれぞれ汙別回収した介在物の X 線回折分析を行った。これらの X 線回折図形を Fig. 2 に示す。介在物汙別フィルター界面から 21~18, 6~3 及び 3~0 mm の部分からコランダムの回折線が認められた。21~18 mm の部分から検出されたコランダムは、汙別装置に入れる前の試料表面の酸化物であると考えられる。この部分から Al が検出されているのは、前述した表面の酸化膜に取り込まれ、臭素メタノールでは溶解されなかった Al が存在したためと思われる。又、Fig. 2 の JA の回折線強度が a)~g) でばらついているのは、介在物汙別装置に使用しているパッキングの繊維が混入し、その量がばらついたのでと思われる。これらの結果から、本研究で用いた試料の介在物は、介在物汙別フィルター界面上 6 mm 以下のところに濃縮されていると考えられ、定量操作においては、ここまでの部分をダイヤモンドカッターで切断し、介在物抽出用試料とし臭素メタノール溶液で処理することにした。この試料の表面には溶融アルミニウムを汙過したとき、カッターで切断したときに若干の酸化膜ができると考えられるので、それらを除くために表面をエッチングすることにした。又、上記のパッキングの繊維は

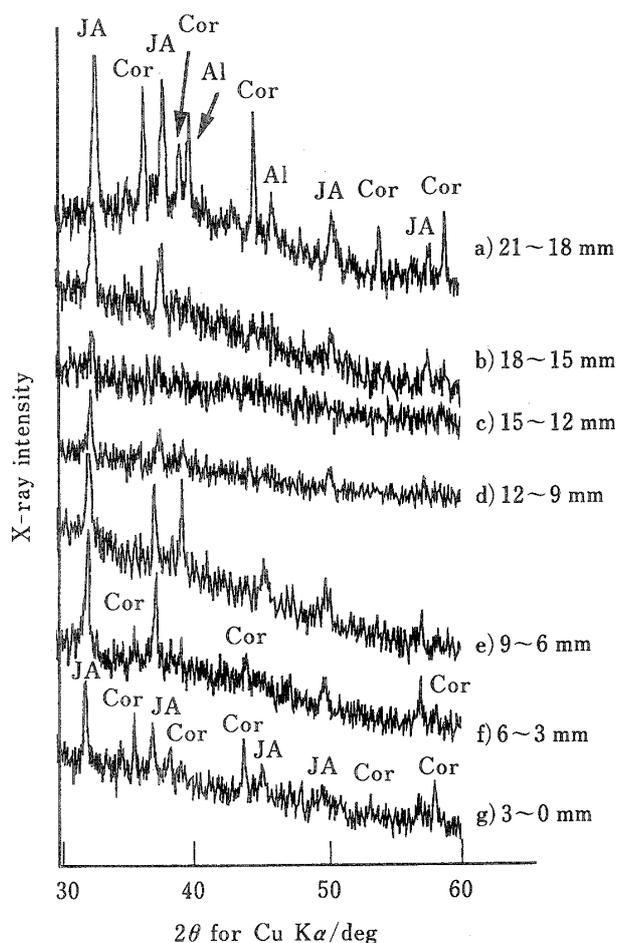


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of residues after bromine-methanol treatment of parts of a cylindrical sample

Al: aluminium; Cor: corundum; JA: membrane filter

MF 上の残留物をメタノール中に分散した後、625 メッシュのふるいでふるい分けて除去し、通過した液中の介在物を再度 MF 上に汙別回収した。

3.3 X 線回折分析結果

2.4.1 の操作で得た介在物を汙別した MF を X 線回折分析したところ、コランダムと α -石英が検出された。これらはアルミニウム中の介在物として一般的によく知られているもので¹²⁾、コランダムは電解精錬された一次地金に含まれているものや、溶解鑄造工程で酸化生成又は混入するものがあり、 α -石英は炉材からの混入物や、アルミニウム中の添加成分であるケイ素の酸化物が考えられる。

そこで、これらを定量するために、2.4.2 に従って検

Table 1 Calibration graphs of X-ray diffraction analysis for corundum and α -quartz

Diffraction line	Equation ($y=$) [†]	Correlation factor	$\sigma(x)$ /mg
Corundum (1 1 6)	20.1x+0.4	0.990	0.08
(1 1 3)	27.4x+1.3	0.998	0.05
(1 0 4)	27.2x+0.8	0.998	0.04
α -quartz (1 0 1)	126x+0.2	0.999	0.003

[†] y: integrated intensity/cps deg; x: content/mg

Table 2 Amounts of the residues after bromine-methanol treatment and results of the determination of corundum and α -quartz in them by X-ray diffraction method

Sample No.	Sample taken/kg	Residue		Corundum found		α -quartz found	
		mg	ppm	mg	ppm	mg	ppm
Before GBF B-1	2.03	1.19	0.59	0.55	0.27	0.05	0.02
〃 B-2	2.07	1.54	0.74	1.10	0.53	0.10	0.09
〃 B-2	2.05	1.12	0.55	0.78	0.38	0.08	0.04
After GBF A-1	2.01	0.59	0.29	0.15	0.07	0.00	0.00
〃 A-2	2.09	0.71	0.34	0.18	0.09	0.06	0.03

量線を作成した。本法は試料マトリックスのアルミニウムを臭素メタノール溶液で選択的に溶解した後、微量の介在物を汙別除去し薄膜状の分析試料として X 線測定に供している。従って、厚い試料に見られるようなマトリックス効果が無視できるため、得られた検量線は Table 1 に示すように、相関係数 0.990~0.999 と直線性は良好で、標準偏差も 0.003~0.08 mg と満足できる値であった。

作成した検量線を用いて定量した結果を、汙別残留物の質量と合わせて Table 2 に示す。GBF 前後で介在物の全量を示すと思われる汙別残留物が 1.1~1.5 から 0.6 mg 程度に、又コランダムは 0.5~1.1 から 0.2 mg 程度に減少していることが分かった。本研究に供した溶湯中の介在物は 1 ppm 以下の微量であり、アルミニウム製品そのままではもちろん、介在物を濃縮した円柱状の試料でも顕微鏡観察などでは、定性的にも GBF 前後の変化が評価しにくいものであったが、本法では定量的に評価ができることが分かった。又、このような微小な介在物も GBF の持っている微小のガスによる介在物の浮上分離が有効に働いていることが分かった。以上のように、顕微鏡観察などで定性的に評価していたことが、種類も含めて sub ppm 以下の介在物でも定量的に評価できることが分かった。

アルミニウム合金中にはコランダムや α -石英以外にも、スピネル、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、その他の結晶性非金属介在物が存在している¹²⁾が、い

れも本法のような介在物汙別装置で濃縮が可能で³⁾、かつ臭素メタノール溶液で選択的にマトリックスの金属アルミニウムを溶解除去できるので⁹⁾、本法の適用が可能である。

3.4 蛍光 X 線分析による介在物の組成決定

X 線回折分析に用いた試料を、2.3 に従って蛍光 X 線分析した結果、Mg, Al, Si, Ti, Mn, Fe 及び Cu が検出された。本法の分析試料は臭素メタノール溶液の不溶解残留物であるため、検出された上記の成分はそれぞれ酸化物及びその他の非金属介在物と思われる。これらの発生源として、Al, Si は 3.3 で述べたもの、Mg は溶湯表面の酸化皮膜の巻き込み、Ti は結晶粒微細化剤に含まれる TiB₂、又 Fe, Mn, Cu 等は炉材耐火物粒子の混入などが考えられる¹²⁾。これらを定量するために 2.4.3 に従って作成した検量線は、Table 3 に示すように相関係数が 0.997~0.999、標準偏差が 0.01~2.1 μ g と満足できる値であった。但し、Mg と Al では、検量線が曲がる傾向が見られた。そこで、これらは同じ標準試料を用いて FP 法を適用した結果、良好な直線的感度校正曲線が得られた。なお、処理残留物を直径 47 mm のフィルターで汙別すれば、介在物量が数 mg 程度まではマトリックスの影響をほとんど受けずに定量できる。作成した検量線又は感度校正曲線を用いて定量した結果を元素組成として Table 4 に示す。ここでも Mg, Al, Mn, Fe, Cu などは GBF 後減少していることが分かり、

Table 3 Calibration graphs of XRF analysis

Element	line	Equation ($y=$) [†]	Correlation factor	$\sigma(x)/\mu\text{g}$
Si	K α	10.7x+2.6	0.998	2.1
Ti	K α	1.25x+0.61	0.997	0.25
Mn	K α	7.1x+0.10	0.999	0.01
Fe	K α	7.6x+2.7	0.999	0.38
Cu	K α	8.8x+0.58	0.997	0.04

[†] y: K α intensity/ 10^{-2} Kcps; x: content/ μg

Table 4 Results of the determination of metallic elements by XRF method

Sample No.	Sample taken/kg	Mg		Al		Si		Ti		Mn		Fe		Cu	
		μg	ppb												
Before GBF B-1	2.03	18	9	509	251	74	36	0.6	0.3	0.1	0.1	4.1	2.0	1.3	0.6
〃 B-2	2.07	28	14	679	328	69	33	2.1	1.0	0.5	0.2	20.1	9.7	5.1	2.5
〃 B-2	2.05	52	25	505	246	34	17	1.0	0.5	0.2	0.1	1.5	0.7	3.6	1.8
After GBF A-1	2.01	8	4	255	127	53	26	2.9	1.4	0.0	0.0	1.3	0.6	0.8	0.4
〃 A-2	2.09	6	3	243	116	104	50	0.3	0.1	0.1	0.0	4.2	2.0	0.9	0.4

本法が GBF の ppb レベルの介在物除去効果も定量的に判定することが可能であることが分かった。蛍光 X 線法が X 線回折法より感度が良好なため、ppb レベルの介在物として含まれる金属元素の定量が可能になった。

岩石標準試料の供与と、蛍光 X 線分析装置 RIX3100 の使用に関し便宜を図っていただいた山梨県環境科学研究所奥水達司氏に謝意を表します。

(1996 年 11 月, 1996 機器)
分析東京討論会で一部発表

文 献

1) 谷本繁美: “新版 アルミニウム技術便覧”, 軽金属協会編, p. 326 (1996), (カロス出版).

2) 大塚良達: 軽金属, 44, 461 (1994).
 3) 軽金属学会研究委員会: 研究報告書 No. 2 (1980).
 4) C. Dupuis, R. Dumont: *Light Metals*, 1993, 997.
 5) J. P. Martin, F. Painchaud: *Light Metals*, 1994, 915.
 6) C. J. Simensen: *Metal. Trans., B*, 13B, 31 (1982).
 7) L. S. Aubery, J. E. Dore: *Light Metals*, 1993, 1009.
 8) D. Davis, R. N. Dokken: *Light Metals*, 1987, 711.
 9) 岩附正明, 佐川邦広, 北村照夫, 深沢 力: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), 44, 97 (1995).
 10) 岩附正明, 佐川邦広, 北村照夫, 深沢 力: 第 56 回分析化学討論会講演要旨集, p. 303 (1995).
 11) M. Iwatsuki, S. Nishida, T. Kitamura: 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Book of Abstracts, ANYL, 317 (1995).
 12) C. J. Simensen, G. Berg: *Aluminium*, 56, 335 (1882).

要 旨

アルミニウム及びその合金中の微量介在物の定量法として, 溶解鑄造工程で採取した試料を介在物汙別装置で溶融してセラミックフィルターで介在物を汙別濃縮し, 更にその凝固濃縮層の金属アルミニウムを臭素メタノール溶液で溶解除去して, 介在物をメンブランフィルター上に回収し, X線回折法で結晶性物質を定量するとともに, 非晶質その他介在物として存在する金属元素を蛍光 X 線法で定量する方法を開発した. 溶融アルミニウム合金中の介在物は, 1~数 μm のものでも平均孔径 100 μm のセラミックフィルターでほぼ 100% 汙別回収できた. メンブランフィルター上の介在物は薄膜状で存在しており, X線回折法及び蛍光 X 線法でも介在物が多い場合の軽元素を除き内標準を使用しないで, 良好な直線的検量線が得られた. 軽元素の定量には, 軽元素以外の場合と同じ標準試料を感度校正に用いてファンダメンタルパラメーター法を適用した. 実際試料に応用して, コランダムが 0.07~0.5 ppm, α -石英が 0.02~0.09 ppm, その他, Mg, Al, Si, Ti, Mn, Fe 及び Cu 等の金属元素が ppb レベルで定量できた. その結果, ガスパブリングフィルターの介在物削減効果が確かめられた. 本法は同レベルのスピネルなどの定量へも応用できる.