A₂O (A = Na, K)–MoO₃ フラックス蒸発法による六方両錐ルビー結晶の育成手嶋勝弥・宮島章子[†]・近藤人資^{††}・望月圭介^{†††}・鈴木孝臣・大石修治

信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野市若里 4-17-1

Growth of Bipyramidal Ruby Crystals by the Evaporation of A₂O (A = Na, K)–MoO₃ FluxesKatsuya TESHIMA, Ayako MIYAJIMA,[†] Hitoshi KONDO,^{††} Keisuke MOCHIZUKI,^{†††}
Takaomi SUZUKI and Shuji OISHI

Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1, Wakasato, Nagano-shi 380-8553

Red and transparent ruby crystals have been successfully grown by a evaporation method of A₂O (A = Na, K)–MoO₃ fluxes. The grown crystals were up to 3.4×2.2 mm in size. The evaporation loss of the fluxes (A₂O + MoO₃) decreased linearly with an increase in the amount of A₂O when the holding time was fixed at 5 h. As a result, relatively large crystals were grown from the A₂O–MoO₃ fluxes as compared with the solo MoO₃ flux (max. 1.8×1.7 mm), because time to grow crystals could be lengthened. The influence of a variety of A₂O on ruby crystal growth was hardly observed in our study. The basic form of the ruby crystals was a hexagonal bipyramid bounded by twelve well-developed {1123} faces, and showed the peculiar shape to the MoO₃ system fluxes.

[Received August 31, 2005; Accepted September 15, 2005]

Key-words : Ruby crystal, Flux evaporation, Bipyramid, A₂O–MoO₃

1. 緒 言

ルビー (Al₂O₃ : Cr) は、濃赤色透明の美しい宝石として古くから珍重されている。更に、ルビー結晶はさまざまな優れた特性をもつため、現在では工業材料としても幅広い分野で使用されている。ルビーの人工合成の歴史は古く、1900年代初めにはベルヌーイ法が確立され、現在でも融液法や溶液法などさまざまな合成方法が研究されている^{1)~10)}。溶液法の一つであるフラックス法では、これまで、主として鉛化合物系や氷晶石がフラックスとして用いられてきた^{6)~10)}。鉛化合物系フラックスは毒性が高く、環境調和には適さない。更に、氷晶石フラックスは結晶分離やるつぼ洗浄が非常に困難であるという欠点ももつ。また、これらのフラックスから得られるルビー結晶は、{0001}面の発達した板状となった。

著者らは、酸化モリブデン (MoO₃) あるいは Li₂O–MoO₃ フラックス蒸発法によりルビー単結晶をはじめて育成した^{3)~5)}。これらの場合、得られたルビー結晶は、{1123}面で囲まれた六方両錐形であり、天然に産出するルビーの一形態に近い形をもっていた。MoO₃にLi₂Oを数mol%添加したフラックスではMoO₃の蒸発速度が抑制されるため、MoO₃単独フラックス使用時よりも大型で高品質なルビー結晶が生成した⁴⁾。また、これらのMoO₃系フラックスは、鉛化合物系や氷晶石フラックスのような上述の欠点をもたない、環境に調和したフラックスでもある。

本研究では、MoO₃フラックスに対して蒸発抑制効果⁴⁾のあるA₂O (A = Na や K) を添加したA₂O–MoO₃フラックス蒸発法により、高品質で大型のルビー結晶を育成することを目的とした。Na₂O や K₂O 添加がルビー結晶成長に及ぼす影響を調査した。

2. 実 験

結晶の育成には、Al₂O₃ (和光純薬工業製、純度99.99%)、Cr₂O₃ (関東化学製、純度>98.5%)、MoO₃ (アライドマテリアル製、純度99.95%)、Na₂CO₃ (和光純薬工業製、99.5%) 及び K₂CO₃ (和光純薬工業製、99.5%) の各粉末試薬を用いた。Al₂O₃に0.5 mass%のCr₂O₃を加えた混合物を溶質とした。溶質濃度は既報⁴⁾を参考にして決定した。Na₂O–MoO₃フラックスの場合、溶質とフラックスを表1 (Run No. 1–13) に示す割合で混合した調合物 (約30 g) を容量30 cm³の白金るつぼに充填して、ふたをのせて電気炉に入れた。フラックス蒸発を可能にするため、ふたはるつぼ上部を覆うにとどめた。約45°C・h⁻¹の速度で1100°Cまで加熱し、その温度で5~30 h保持した。その後、電気炉の電源を切り、炉内で室温まで放冷した。放冷後のるつぼを温水中に浸して、残存するフラックスを溶解・分離した。K₂O–MoO₃フラックスの場合、表1 (Run No. 14) の割合で混合した調合物を用い、保持時間を5 hとし、上記と同様の操作で結晶を育成した。生成した結晶を光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM ; HITACHI 製, S-4100) により観察した。また、粉末X線回折 (XRD, X線源 : Cu Kα, SHIMADZU 製, XRD-6000) 法により結晶相を同定し、エネルギー分散型X線分光 (EDS ; HORIBA 製, EMAX-5770) 法を用いて結晶中の元素分布を観察した。結晶の長さ (L) と幅 (W) を測定し、便宜上、育成実験ごとに上位20個の結晶を選択してその平均 (L_{av} と W_{av}) 値を求めた。配向した結晶のXRD結果と面角測定結果を考慮して、結晶面の指数を決定した。

[†] 現在 : 日本科学未来館, 135-0064 東京都江東区青海 2-41
Present address: National Museum of Emerging Science and Innovation, 2-41, Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-0064

^{††} 現在 : 新光電気工業(株)PLP事業部, 380-0103 長野市若穂川田 1457-1
Present address: Plastic Laminated Package Division, Shinko Electric Industries Co., Ltd., 1457-1, Wakahokawata, Nagano-shi 380-0103

^{†††} 現在 : (株)信光社, 247-0007 横浜市栄区小菅ヶ谷 2-4-1
Present address: Shinkosha Co., Ltd., 2-4-1, Kosugaya, Sakae-ku, Yokohama-shi 247-0007

Table 1. Typical Growth Conditions of the Ruby Crystals

Run No.	Solute		Flux			Holding time / h
	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MoO ₃	
	/g	/g	/g	/g	/g	
1	1.078	0.005	0	—	28.922	5
2	1.078	0.005	0.380	—	28.542	5
3	1.078	0.005	0.510	—	28.412	5
4	1.078	0.005	0.641	—	28.281	5
5	1.078	0.005	0.774	—	28.148	5
6	1.078	0.005	1.321	—	27.542	5
7	1.078	0.005	2.811	—	26.111	5
8	1.078	0.005	0.641	—	28.281	10
9	1.078	0.005	0.641	—	28.281	20
10	1.078	0.005	0.641	—	28.281	30
11	1.519	0.008	0.374	—	28.106	5
12	1.519	0.008	0.502	—	27.978	5
13	1.519	0.008	0.631	—	27.849	5
14	1.519	0.008	—	0.378	28.103	5

Fig. 1. Optical micrograph showing ruby crystals grown from Na₂O-MoO₃ flux.

3. 結果と考察

Na₂O-MoO₃ あるいは K₂O-MoO₃ フラックス蒸発法により、すべての実験において、六方両錐を基本形状とする濃赤色透明のルビー結晶が生成した。図 1 に、Na₂O-MoO₃ フラックス (Run No. 4) から生成したルビー結晶の一例を示す。Na₂O-MoO₃ フラックスから生成した結晶の大きさは、最大 3.4 × 2.2 mm (Run No. 10) に達し、K₂O-MoO₃ フラックスでは最大 1.6 × 1.3 mm (Run No. 14) に達した。これまで、MoO₃ 単独あるいは Li₂O-MoO₃ フラックスの蒸発法で作製したルビー結晶の大きさは、それぞれ最大 1.8 × 1.7 あるいは 2.6 × 2.1 mm であった^{3),4)}。

フラックスの蒸発が結晶成長の駆動力となるフラックス蒸発法では、フラックス蒸発率が結晶成長に大きな影響を及ぼす。Al₂O₃ 添加量を 1.078 g、保持時間を 5 h と一定にし、Na₂O 添加量とフラックス蒸発量の関係を調査した (Run No. 1-7)。Na₂O 未添加の場合、フラックス蒸発率は 99 mass% 以上で

Fig. 2. Relationship between holding time and grown crystal sizes (L_{av} and W_{av}) or evaporation loss of flux.

あった (Run No. 1)。Na₂O 添加量の増加とともに、フラックス蒸発率は 71.6, 62.0, 58.7, 42.6, 28.5 から 9.1 mass% へと減少した (Run No. 2-7)。Na₂O には MoO₃ の蒸発を抑制する効果があることが確認された。Na₂O 添加量が 0.641 g のとき (Run No. 4) に、結晶の大きさの平均値 ($L_{av} \times W_{av}$) が 1.1 × 0.9 mm と最大になった。Al₂O₃ 添加量が 1.519 g の場合 (Run No. 11-13)、大きさの平均値は最大 1.1 × 0.8 mm (Run No. 11) となった。

次に、Na₂O (0.641 g)-MoO₃ (28.281 g) フラックスを用い、Al₂O₃ 添加量を 1.078 g と一定にし、1100°C での保持時間を 5 h から 30 h の間で変化させたとき (Run No. 4, 8-10) のフラックス蒸発率とルビー結晶の平均サイズ (L_{av} と W_{av} 値) を図 2 に示す。フラックス蒸発率は保持時間とともに増加し、5 h では 58.7 mass%, 30 h では 76.8 mass% となった。ルビー結晶サイズ (L_{av} と W_{av}) はフラックス蒸発率に大きく依存し、 L_{av} と $W_{av} = 1.1$ mm と 0.9 mm (蒸発率 58.7 mass%) から L_{av} と $W_{av} = 1.9$ mm と 1.3 mm (蒸発率 76.8 mass%) へと、フラックス蒸発率の増加とともに結晶は大型化した。これは保持時間を増加する (蒸発率を増加する) ことで、ルビー結晶の成長期間が増大したためと考えられる。

更に、A₂O-MoO₃ フラックスから育成した濃赤色透明の六方両錐結晶を評価した。Na₂O-MoO₃ あるいは K₂O-MoO₃ フラックスから育成した結晶の粉末 XRD パターンは、 α -Al₂O₃ (コランダム) の文献値¹¹⁾ とよく一致した。また、結晶中にクロムが均一に分布することを EDS により確認した。この結果、本研究で育成した濃赤色透明結晶をルビーと断定した。生成した結晶は高品質であったが、黒色を呈するインクルージョンが含まれる結晶も観察された。このインクルージョン部分からは極微量のモリブデンが EDS にて検出された。フラックスとして使用した MoO₃ が部分的に還元されて取り込まれていると考える。フラックスに使用した他の元素 (ナトリウムやカリウム) は検出されなかった。また、発達した結晶面の XRD パターンには、約 43.4° (2 θ) に {11 $\bar{2}$ 3} 面に起因する回折線が検出された。この XRD と結晶の面角測定結果を考慮すると、ルビー結晶は {11 $\bar{2}$ 3} 面で囲まれた六方両錐形状であることが分かった。これらの結果も、MoO₃ 単独フラックス³⁾ あるいは Li₂O-MoO₃⁴⁾ フラックスから育成したルビー結晶と同じであり、アルカリ金属種への依存は確認されなかった。

4. ま と め

A₂O (A = Na, K)-MoO₃ フラックスの蒸発法により, 最大3.4 × 2.2 mm に達する濃赤色透明のルビー結晶を育成した. A₂O を添加することで MoO₃ の蒸発速度を抑制でき, 長時間の育成が可能になるため, MoO₃ 単独フラックスに比較して, 約2倍の大型化に成功した. 結晶育成条件が等しい場合, 蒸発抑制剤として添加したアルカリ金属酸化物 (Na₂O 及び K₂O) の種類に大きく依存する変化 (例えば, 形状や大きさなど) は観察されなかった. 育成した結晶は{1123}面で囲まれる六方両錐 (十二面体) を基本形状とし, これまでの研究同様, MoO₃ 系フラックス特有の形状を示した.

References

- 1) Elwell, D., "Man-Made Gemstones," Ellis Horwood, Chichester (1979).
- 2) Elwell, D. and Scheel, H. J., "Crystal Growth from High-Temperature Solutions," Academic Press, London (1975).
- 3) Oishi, S., Teshima, K. and Kondo, H., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, pp. 4768-4769 (2004).
- 4) Teshima, K., Kondo, H. and Oishi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 78, pp. 1259-1262 (2005).
- 5) Teshima, K., Kondo, H. and Oishi, S., *J. Gemmology*, in press.
- 6) Oishi, S., Kondo, H., Kobayashi, T., Wakabayashi, S., Watanabe, S. and Sumiyoshi, Y., *Nippon Kagaku Kaishi*, pp. 107-111 (1997) [in Japanese].
- 7) White, E. A. D., *Nature*, Vol. 191, pp. 901-902 (1961).
- 8) Linares, R. C., *J. Appl. Phys.*, Vol. 33, pp. 1747-1749 (1962).
- 9) Nelson, D. F. and Remeika, J. P., *J. Appl. Phys.*, Vol. 35, pp. 522-529 (1964).
- 10) Watanabe, K. and Sumiyoshi, Y., *J. Cryst. Growth*, Vol. 32, pp. 316-326 (1976).
- 11) JCPDS Card 46-1212.