

フラックス法によるルビーとサファイアの合成

Syntheses of ruby and sapphire by flux-method

上野 禎一

Teiichi UENO

田浦 靖子

Yasuko TAURA

原田 圭輔

Keisuke HARADA

中矢 徹

Toru NAKAYA

谷川 太一

Taichi TANIGAWA

原 光平

Kohei HARA

長澤 五十六

Isoroku NAGASAWA

福岡教育大学 理科教育講座

(平成27年9月25日受理)

Abstract

Syntheses of ruby and sapphire were performed by flux-method.

As for the synthesis of ruby, the using flux is PbO-PbF_2 , and the coloring reagent is Cr_2O_3 . In almost all runs, hexagonal thin platy transparent crystals were obtained. The total color is light pink, and the center part of crystal shows red color. As by-products, light brown platy-hexagonal form of $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ crystal and light pink octahedron form of PbAl_2O_4 crystal (spinel type) were also obtained, which were synthesized by the reaction between Al_2O_3 and flux component (Pb).

As for the synthesis of sapphire, the using fluxes are MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ and PbO-PbF_2 , and the coloring reagent is Fe_2O_3 . In the case of the only MoO_3 flux, light blue, and in the case of the $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ flux, dark blue platy-hexagonal sapphire crystals were obtained. In the case of the PbO-PbF_2 flux, from transparent to light blue platy-hexagonal sapphire crystals were gained, and light brown platy-hexagonal form of $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ crystal was also obtained as like as the case of the synthesis of ruby.

I. はじめに

赤色の宝石ルビーと青色の宝石サファイアは、共にアルミナ (Al_2O_3) を主成分とする鋼玉 (コランダム) と呼ばれる姉妹鉱物である。主成分 Al_2O_3 に加えて微量のクロム (Cr_2O_3) が入ると赤色を呈しルビーといわれ、鉄 (Fe_2O_3) 又はチタン (TiO_2) が入ると青色を呈してサファイアと呼ばれている。(尚、赤色系統以外のコランダムは、すべてサファイアと呼ばれている。) アルミナは白色粉末で工業的には研磨剤として利用されているが、その結晶であるコランダムは、モース硬度9と、地球上ではダイヤモンドに次ぐ硬度を誇り、ルビー・サファイアをその透明で鮮やかな美しさと共に、宝石としての地位を不動のものとしている。菱面体晶系 (三方晶系) である為に三方向に光彩 (星彩) が生じている結晶をカボションカットした

ものは、スタールビー・スターサファイアと呼ばれ人気の石となっている。原産地は、ルビー・サファイア共、タイ・ミャンマー・スリランカ・カンボジア等の東南アジア、タンザニア・マダカスカル等のアフリカであるが、サファイアはカシミール地方及びオーストラリアでも産し、特にカシミール産のブルーサファイアはコンフローブルーと呼ばれ、宝石市場では高値で取引が為されている。宝飾品以外の利用として、ルビーは赤色発光レーザー・LEDとして、又サファイアはその高硬度ゆえに、レコード針・トラックボール・腕時計の軸受け・時計ガラス等に利用されている。

今回フラックス法を用いて、天然に産するような赤色のルビー及び青色のサファイアの結晶の合成を試行してみた。ルビーに対してはフラックスとしてPbO-PbF₂を、又着色剤としてCr₂O₃を、サファイアに対してはフラックスとしてMoO₃、MoO₃-Li₂O及びPbO-PbF₂を、又着色剤としてFe₂O₃を用いて合成実験を行ったところ、それぞれ、透明赤色～ピンク色のルビー結晶、透明淡青色～濃青色のサファイア結晶及び興味ある副産物が得られたので、それらの結晶形態、表面構造、結晶成長模様、色、及び結晶学的特徴を合わせて報告することとした。

II. 先行研究

ルビー結晶のフラックス法による合成としては、大石他(1997)のPbF₂-B₂O₃系フラックスを用いた研究と大石他(2006)のMoO₃-Li₂O系フラックス等を用いた研究が有り、前者では赤色透明な六角薄板状の結晶、後者では赤色透明な六方両錐形の結晶が得られている。コランダム結晶のフラックス法による最近の合成研究としては、田邊・阿部(2012)が、MoO₃-Li₂O系フラックスを用いて、最高温度1,050℃、Li₂O:MoO₃=1:2、Al₂O₃の量をフラックスに対して5wt.%の条件で、良質の結晶を得ているという報告がある。彼らが生成した結晶は、c(0001), r(10-12), n(11-23)面発達のもので、Cr³⁺やTi⁴⁺をAl₂O₃比で1wt.%加えた実験では、それぞれ、0.2mm大のピンク色、1mm大の無色結晶を得ている。又、中尾・阿部(2013)は、MoO₃-Li₂O系フラックスを用いた実験を進め、Al₂O₃にTi⁴⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, La³⁺をそれぞれAl₂O₃比で1wt.%加え、1,100℃-100hsの加熱条件で合成を行い、Ti⁴⁺, Fe³⁺, La³⁺での場合0.5～1.5mm大の無色の結晶を又Cr³⁺の場合0.5～1.5mm大のピンク色の結晶を得、それぞれ結晶表面の微形態をSEMにて観察しているが、赤色及び青色のコランダムは得ていない。上野他(2013)は、PbO-PbF₂系フラックスを用いた合成実験を試み、赤色～ピンク色のルビー結晶と副産物、淡褐色のPbAl₁₂O₁₉結晶と淡ピンク色PbAl₂O₄結晶を得ており、又上野他(2014)、原・上野(2015)は、MoO₃、MoO₃-Li₂O及びPbO-PbF₂フラックスを用いた合成実験を試み、青色のサファイア結晶と副産物、淡褐色のPbAl₁₂O₁₉結晶を得ている。

III. 実験

今回、我々はルビーに関しては、PbO-PbF₂系フラックスを用いた合成実験を追加して行ってみた。主成分のAl₂O₃に着色剤としてCr₂O₃を主成分量の重量比で0.8～4.9%になるように添加し、さらにフラックスとしてPbOとPbF₂を主成分+着色剤の全体量に対して重量比で13～14倍程度に調整したものを出発物質とし、白金ルツボに入れ加熱試料とした。又、サファイアに関しては、主成分のAl₂O₃に着色剤としてFe₂O₃を主成分量の重量比で0.8～15.6%になるように添加し、さらにフラックスとしてMoO₃、MoO₃-Li₂O及びPbO-PbF₂を主成分量に対して重量比でそれぞれ、4.7倍、14.4倍、7～28倍程度に調整したものを出発物質とし、白金ルツボに入れ加熱試料とした。合成実験及び生成した結晶の処理は上野他(2012)と同様の方法を用いた。加熱温度は、1,050～1,100℃で、加熱期間は7～14daysである。

IV. 合成実験結果

(1) ルビーの合成実験及び同定結果

Table 1に、フラックス法によるルビーの合成実験の結果を示す。出発物質の内、主成分のAl₂O₃は、何れも1.020g(10mmol)で、着色剤のCr₂O₃は、0.008～0.050gの間で6通りに変化させている。フラックスは、PbOを6.866g(30mmol)、PbF₂を7.528g(30mmol)と固定して投与している。昇温率は4℃/min～12℃/minと変化させているが、降温率は5℃/minに固定している。加熱最高温度は、1,050～1,100℃と変

Table 1. Results of the synthetic experiments for Ruby by flux-method

Run Nos.	Reactants	Temperatures(°C)	Heating hours	Products	Crystal form, size, color etc.
RUB-YT4-1	Al ₂ O ₃ = 1.020g Cr ₂ O ₃ = 0.008g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Cr ₂ O ₃ : 0.8 wt.%	20 ↓ 8°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	72	Ruby	hexagon plate, max.1.0mm grain, light pink (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane
RUB-YT4-2	Al ₂ O ₃ = 1.020g Cr ₂ O ₃ = 0.012g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Cr ₂ O ₃ : 1.2 wt.%	20 ↓ 4°C /min 1,100 ↓ 5°C /min 400	72	Ruby	hexagon plate, max.0.6mm grain, light pink (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane
RUB-KH1	Al ₂ O ₃ = 1.020g Cr ₂ O ₃ = 0.009g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Cr ₂ O ₃ : 0.9 wt.%	20 ↓ 10°C /min 1,100 ↓ 5°C /min 400	48	Ruby PbAl ₁₂ O ₁₉	hexagon plate, max.1.0mm grain, light pink (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane hexagon plate, max.1.0mm grain, transparent aggregates of hexagon hillocks on (0001) plane
RUB-KH3	Al ₂ O ₃ = 1.020g Cr ₂ O ₃ = 0.009g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Cr ₂ O ₃ : 0.9 wt.%	20 ↓ 4°C /min 1,100 ↓ 5°C /min 400	72	PbAl ₁₂ O ₁₉	hexagon plate, max.1.0mm grain, transparent, aggregates of hexagon hillocks on (0001) plane
RUB-KH4	Al ₂ O ₃ = 1.020g Cr ₂ O ₃ = 0.009g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Cr ₂ O ₃ : 0.9 wt.%	20 ↓ 12°C /min 1,100 ↓ 5°C /min 400	72	Ruby PbAl ₁₂ O ₁₉	hexagonal plate, max.1.0mm grain, light pink (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane hexagon plate, max.1.0mm grain, light brown (transparent), aggregates of hexagon hillocks on (0001) plane
RUB-KH6	Al ₂ O ₃ = 1.020g Cr ₂ O ₃ = 0.009g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Cr ₂ O ₃ : 0.9 wt.%	20 ↓ 12°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	96	Ruby PbAl ₁₂ O ₁₉	hexagon plate, max.1.0mm grain, light pink (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane hexagon plate, max.1.0mm grain, light brown (transparent), aggregates of hexagon hillocks on (0001) plane
RUB-KH9	Al ₂ O ₃ = 1.020g Cr ₂ O ₃ = 0.020g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Cr ₂ O ₃ : 2.0 wt.%	20 ↓ 12°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	144	Ruby PbAl ₁₂ O ₁₉	hexagon plate, max.1.0mm grain, light pink (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane hexagon plate, max.1.0mm grain, light brown (transparent), aggregates of hexagon hillocks on (0001) plane
RUB-KH10	Al ₂ O ₃ = 1.020g Cr ₂ O ₃ = 0.040g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Cr ₂ O ₃ : 3.9 wt.%	20 ↓ 12°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	72	Pb(Al, Cr) ₂ O ₄ Ruby	tetrahedron (spinel structure), max.1.0mm grain, light pink (transparent), spinel twin hexagon plate, max.1.0mm grain, light pink (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane
RUB-KH11	Al ₂ O ₃ = 1.020g Cr ₂ O ₃ = 0.050g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Cr ₂ O ₃ : 4.9 wt.%	20 ↓ 12°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	168	Pb(Al, Cr) ₂ O ₄ Ruby	tetrahedron (spinel structure), max.1.0mm grain, light pink (transparent), spinel twin hexagon plate, max.1.0mm grain, light pink (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane

化させ、最高温度での加熱期間は、最小 48 時間から最大 168 時間に変化させている。

9 回中 8 回の run で、六角薄板状の赤色～淡ピンク色の透明結晶を得ており (Figs.1A, 1B, 1C & 1D), X 線回折によりコランダム回折ピークを確認している (Table 2), ルビーが生成されていると結論される。Figs.1A, 1B, 1C は、いずれも run no. RUB-YT4-2 で得られた結晶の実体顕微鏡写真である。Fig.1A に示す透明な二枚の六角薄板状連晶は、最大一辺が 0.4mm 程の大きさで、結晶中央部に玉状の赤い部分が見

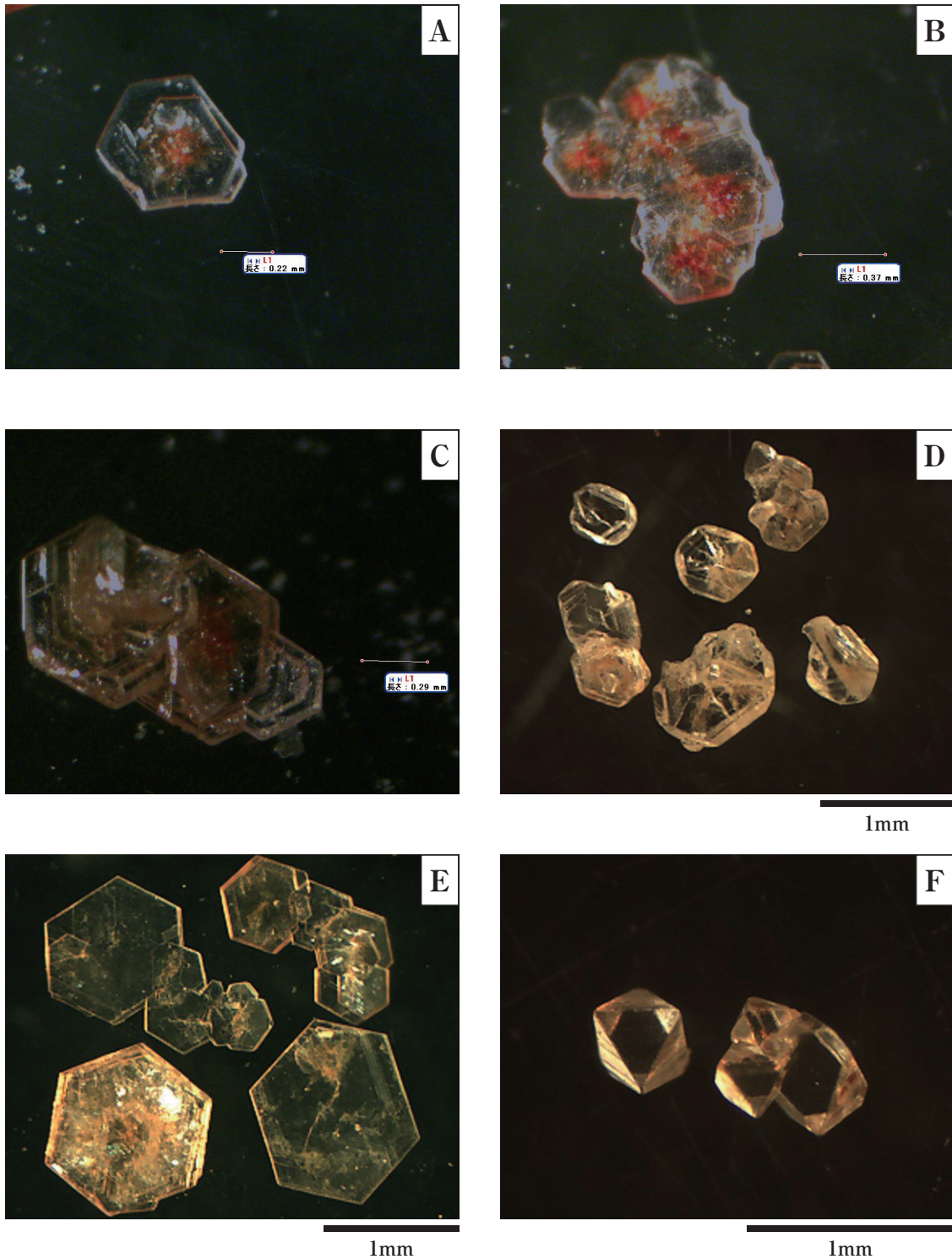


Fig. 1. Stereoscopic photographs.
 (A) ruby (RUB-YT4-3), (B) ruby (RUB-YT4-2), (C) ruby (RUB-YT4-8)
 (D) ruby (RUB-KH10-R), (E) $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ -phase (RUB-KH4-2),
 (F) PbAl_2O_4 -phase (RUB-KH10-S)

Table 2. X-ray powder-diffraction data for Ruby (corundum), Al_2O_3

1			2		
d (Å)	I	hkl	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I
3.479	75	012	3.501	3.483	59
2.552	90	104	2.563	2.551	84
2.379	40	110	2.389	2.384	35
2.165	1	006			
2.085	100	113	2.092	2.088	100
1.964	2	202			
1.740	45	024	1.745	1.742	40
1.601	80	116	1.600	1.602	31
1.546	4	211			
1.514	6	122	1.514	1.517	7
1.510	8	018	1.509	1.510	4
1.404	30	214	1.407	1.406	25
1.374	50	300	1.376	1.376	37
Rhombohedral, $R\bar{3}c$ (hexagonal) $a = 4.758$ (Å) $c = 12.991$ (Å)			Rhombohedral, $R\bar{3}c$ (hexagonal) $a = 4.767$ (3) (Å) $c = 12.98$ (2) (Å)		

1, JCPDS Card No. 10-173 corundum, syn;
2, This study (Sample No.=RUB-KH-4)

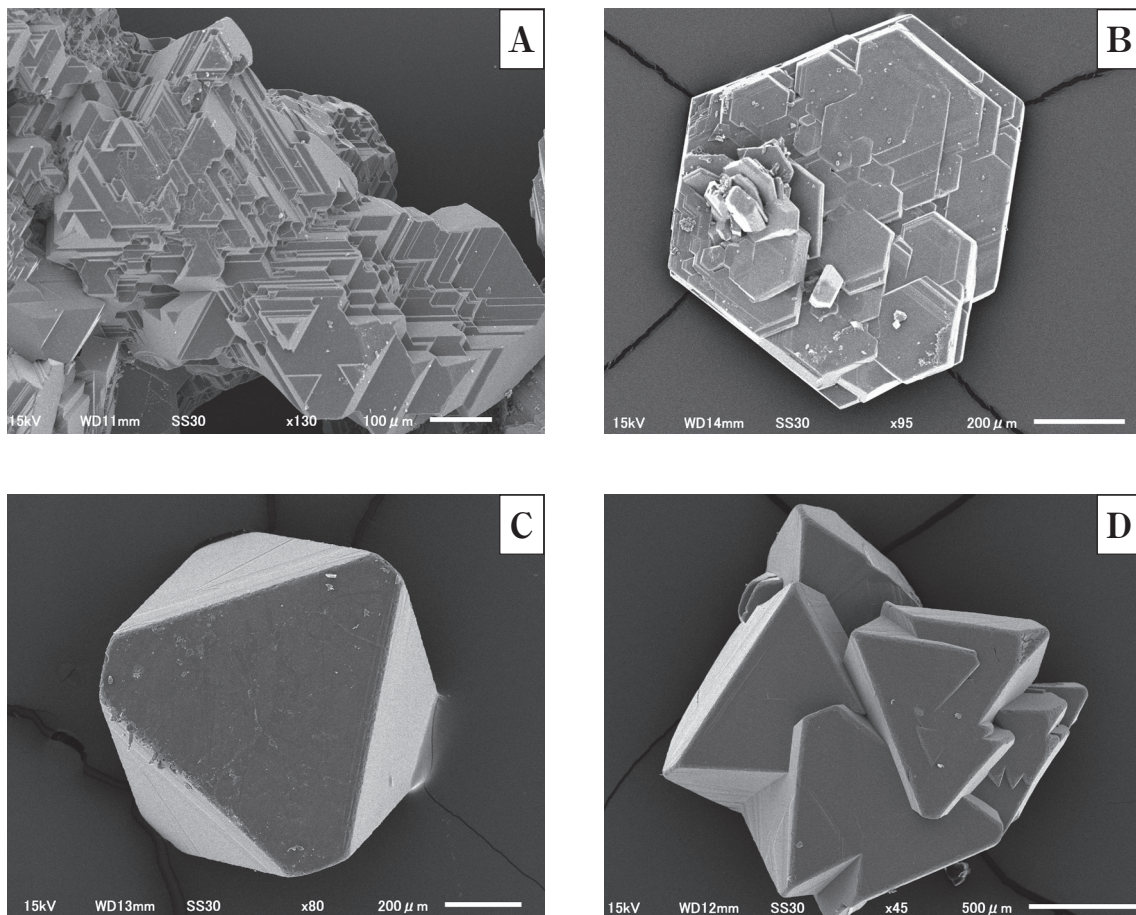


Fig. 2. Scanning electron microscope (SEM) images.
(A) ruby (RUB-KH6-11), (B) $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ -phase (RUB-KH6-1),
(C) PbAl_2O_4 -phase (RUB-KH10-1), (D) PbAl_2O_4 -phase (RUB-KH11-1)

られ、Crが濃集していると思われる。Fig.1Bは複雑な連晶をしたもので、透明な六角薄板状結晶の一辺が最大0.3mm程で、やはり結晶中央部に玉状の赤い部分が見られる。Fig.1Cは最大一辺が0.5mm程の透明な六角薄板状結晶3~5枚の連晶を示しており、全体的にややピンク色を帯び、やはり結晶中央部に玉状の赤い部分が見られかつ結晶成長模様も認められる。Fig.1Dは、run no. RUB-KH10で得られた結晶の実体顕微鏡写真であるが、ややオレンジ色を帯びた淡ピンク色の透明な単結晶の集合体で、最大1mm程の大きさでやや厚みを持った六角板状結晶となっている。走査型電子顕微鏡により観察すると、(0001)面上に結晶成長模様が認められ、三角形の成長丘が多数観られる (Fig.2A)。

Run nos. RUB-KH1, KH3, KH4, KH6, KH9の実験では、主成分とフラックス成分の反応により形成されたと考えられる $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ (六方晶系)の結晶が、及びRun nos. RUB-KH10, KH11の実験では、 PbAl_2O_4 (立方晶系, スピネル構造)の結晶が得られた。Fig.1Eに、淡褐色透明六角板状 $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ 結晶の実体顕微鏡写真を示す。六角板状であったので、最初はルビーの結晶かと思われたが、X線回折の結果 (Table 3), 六方晶系の $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ 結晶であることが判明した。 $\text{PbO}+6\text{Al}_2\text{O}_3\rightarrow\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ の反応で生成したと考えられる。Fig.2Bに、Run no. RUB-KH6で合成された $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ 結晶のSEM像を示す。一枚の六角板状結晶表面((0001)面)上に数多くの六角形の結晶成長模様を認めることが出来る。又、正八面体及び貫入双晶をなす薄ピンク色の結晶を、RUB-KH-10,11の2つのrunで得られた (Fig.1F)が、X線回折の結果 (Table 4), 立方晶系のスピネル構造を持つ結晶であることが判明した。Fig.2CにRun no. RUB-KH10で合成された正八面体単結晶、又Fig.2DにRun no. RUB-KH11で合成された複数のスピネル式貫入双晶を表すSEM像を示す。 $\text{PbO}+\text{Al}_2\text{O}_3\rightarrow\text{PbAl}_2\text{O}_4$ の反応で生成したと考えられるが、淡ピンク色を呈することから、Alの一部をCrが置換して着色していると考えられ、化学組成は $\text{Pb}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ と示すのが妥当であろう。

(2) サファイアの合成実験及び同定結果

Table 5に、フラックス法によるサファイアの合成実験の結果を示す。出発物質の内、主成分の Al_2O_3 は、1.020~1.032g(10~10.1mmol)の間で4通りに変化させ、着色剤の Fe_2O_3 は、0.008~0.160gの間で7通りに変化させている。フラックスは、 MoO_3 のみを用いたrunでは、4.803g(33mmol),

Table 3. X-ray powder-diffraction data for $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$

1			2		
d(Å)	I	hkl	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I
11.00	80	002	11.27	11.10	100
5.47	10	004	5.58	5.55	32
4.70	80	101	4.76	4.72	17
4.41	55	102	4.46	4.43	16
4.02	35	103	4.07	4.04	8
3.66	45	006	3.71	3.70	79
3.62	25	104			
3.24	25	105	3.28	3.27	10
2.778	70	110	2.798	2.788	32
2.746	35	008	2.769	2.774	52
2.693	30	112	2.715	2.704	11
2.627	100	107	2.653	2.650	53
2.479	85	114	2.497	2.491	32
2.390	16	201			
2.286	45	203	2.300	2.295	13
2.198	45	0010	2.215	2.219	35
2.176	8	109	2.191	2.196	7
2.112	55	205	2.125	2.121	18
2.011	30	206	2.023	2.022	13
1.955	8	118	2.010	1.967	6
1.846	16	1011	1.858	1.862	9
1.813	8	211			
1.766	10	213			
1.723	16	1110	1.726	1.736	7
1.714	16	209			
1.682	6	215			
1.604	8	300	1.600	1.610	6
1.575	25	217	1.578	1.582	17
1.538	30	304	1.546	1.546	16
1.391	25	220	1.396	1.394	11
Hexagonal $P6_3/mmc$			Hexagonal $P63/mmc$		
$a = 5.554(\text{Å})$			$a = 5.576(9)(\text{Å})$		
$c = 21.94(\text{Å})$			$c = 22.19(7)(\text{Å})$		

1, JCPDS Card No. 20-558;

2, This study (Sample No.=RUB-KH3)

Table 4. X-ray powder-diffraction data for Spinel-phase, $\text{Pb}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$

1			2		
d(Å)	I	hkl	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I
4.66	35	111	4.711	4.678	19
2.858	40	220	2.873	2.865	24
2.437	100	311	2.448	2.443	90
2.335	4	222	2.336	2.339	3
2.020	65	400	2.027	2.026	57
1.650	10	422	1.654	1.654	6
1.5554	45	511	1.5595	1.5593	35
1.4289	55	440	1.4317	1.4323	100
1.3662	4	531	1.3694	1.3696	2
Cubic, $Fd3m$			Cubic, $Fd3m$		
$a = 8.0831(\text{Å})$			$a = 8.102(2)(\text{Å})$		

1, JCPDS Card No. 21-1152 Spinel, syn MgAl_2O_4

2, This study (Sample No.=RUB-KH11)

Table 5. Results of the synthetic experiments for Sapphire by flux-method

Run Nos.	Reactants	Temperatures(°C)	Heating hours	Products	Crystal form, size, color etc.
SAP-TN2	Al ₂ O ₃ = 1.020g Fe ₂ O ₃ = 0.017g MoO ₃ = 4.803g Fe ₂ O ₃ : 1.7wt.%	20 ↓ 3°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	192	Sapphire	hexagon plate, max.0.3mm grain, light blue (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane
SAP-TN5	Al ₂ O ₃ = 1.032g Fe ₂ O ₃ = 0.027g MoO ₃ = 4.803g Fe ₂ O ₃ : 2.6wt.%	20 ↓ 36°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	192	Sapphire	hexagon plate, max.0.7mm grain, light blue (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane
SAP-TN6	Al ₂ O ₃ = 1.025g Fe ₂ O ₃ = 0.019g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Fe ₂ O ₃ : 1.9wt.%	20 ↓ 36°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	192	Sapphire	hexagon plate, max.1.0mm grain, no color (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane
SAP-TN7	Al ₂ O ₃ = 1.028g Fe ₂ O ₃ = 0.027g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Fe ₂ O ₃ : 2.6wt.%	20 ↓ 36°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	192	Sapphire	hexagon plate, max.1.0mm grain, no color (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane
SAP-TT1	Al ₂ O ₃ = 1.028g Fe ₂ O ₃ = 0.054g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Fe ₂ O ₃ : 5.3wt.%	20 ↓ 36°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	240	Sapphire PbAl ₁₂ O ₁₉	hexagon plate, max.0.5mm grain, light blue (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane hexagon plate, max.1.0mm grain, light brown (transparent), aggregates of hexagon hillocks on (0001) plane
SAP-TT2	Al ₂ O ₃ = 1.028g Fe ₂ O ₃ = 0.108g PbO = 6.866g PbF ₂ = 7.528g Fe ₂ O ₃ : 10.5wt.%	20 ↓ 2°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	336	Sapphire PbAl ₁₂ O ₁₉	hexagon plate, max.0.7mm grain, light blue (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane hexagon plate, max.1.0mm grain, light brown (transparent), aggregates of hexagon hillocks on (0001) plane
SAP-TT3	Al ₂ O ₃ = 1.028 g Fe ₂ O ₃ = 0.160 g PbO = 3.43 g PbF ₂ = 3.76 g Fe ₂ O ₃ : 15.6wt.%	20 ↓ 0.8°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	144	Sapphire PbAl ₁₂ O ₁₉	hexagon plate, max.0.3mm grain, light blue (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane hexagon plate, max.1.0mm grain, light brown (transparent), aggregates of hexagon hillocks on (0001) plane
SAP-TT4	Al ₂ O ₃ = 1.028 g Fe ₂ O ₃ = 0.108 g PbO = 13.74 g PbF ₂ = 15.06 g Fe ₂ O ₃ : 10.5wt.%	20 ↓ 2°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	192	Sapphire PbAl ₁₂ O ₁₉	hexagon plate, max.0.8mm grain, light blue (transparent), aggregates of triangular hillocks on (0001) plane hexagon plate, max.1.0mm grain, light brown (transparent), aggregates of hexagon hillocks on (0001) plane
SAP-KH1	Al ₂ O ₃ = 1.020 g Fe ₂ O ₃ = 0.008 g MoO ₃ = 14.393 g Li ₂ O = 0.299 g Fe ₂ O ₃ : 0.8wt.%	20 ↓ 4°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	168	Sapphire	hexagon plate, max.0.7mm grain, dark blue (transparent), star figure aggregates of triangular hillocks on (0001) plane
SAP-KH2	Al ₂ O ₃ = 1.020 g Fe ₂ O ₃ = 0.008 g MoO ₃ = 14.393 g Li ₂ O = 0.299 g Fe ₂ O ₃ : 0.8wt.%	20 ↓ 15°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	168	Sapphire	hexagon plate, max.0.3mm grain, dark blue (transparent), star figure aggregates of triangular hillocks on (0001) plane
SAP-KH3	Al ₂ O ₃ = 1.020 g Fe ₂ O ₃ = 0.008 g MoO ₃ = 14.393 g Li ₂ O = 0.299 g Fe ₂ O ₃ : 0.8wt.%	20 ↓ 15°C /min 1,050 ↓ 5°C /min 400	168	Sapphire	hexagon plate, max.0.8mm grain, dark blue (transparent), star figure aggregates of triangular hillocks on (0001) plane

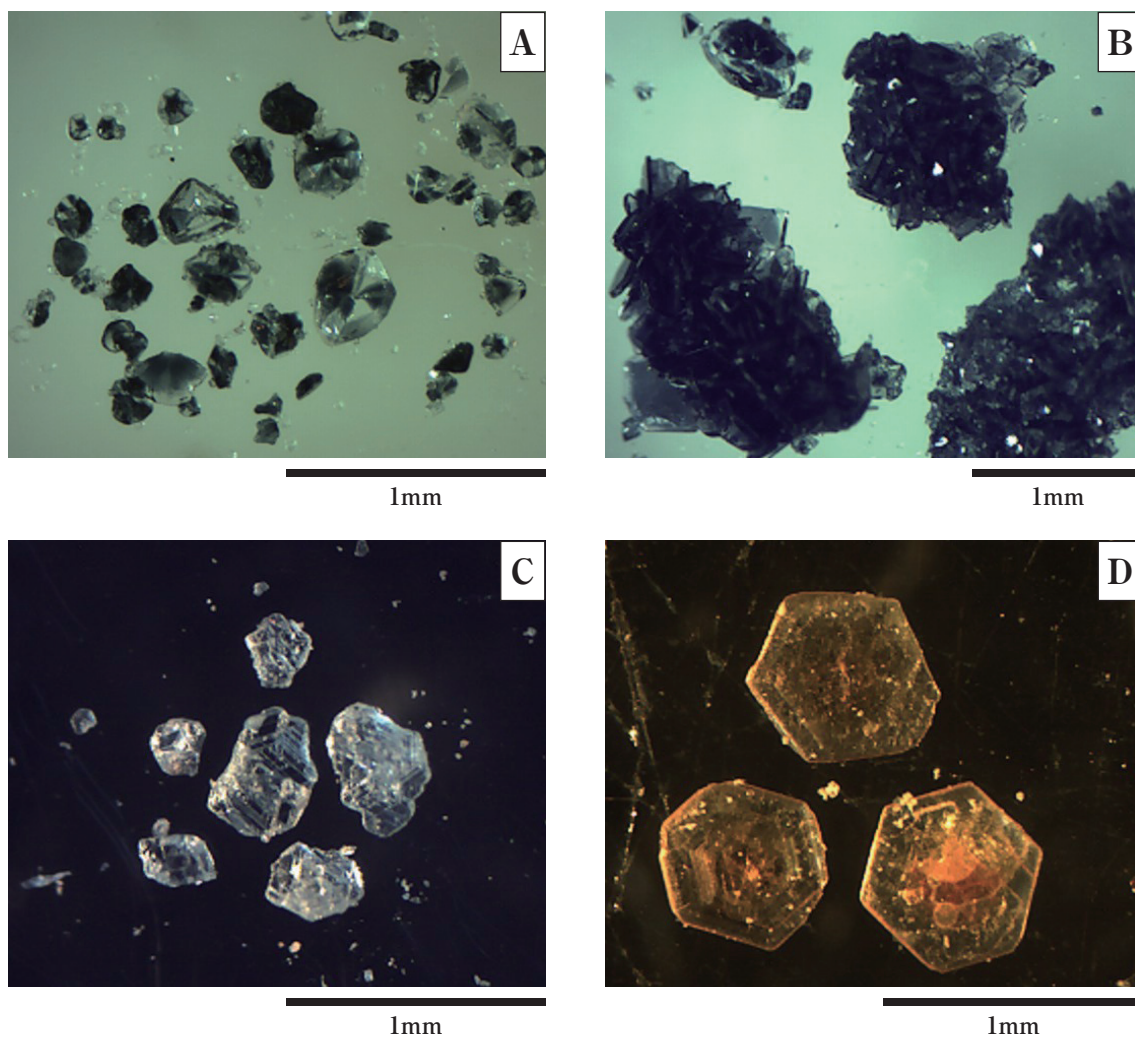


Fig. 3. Stereoscopic photographs.

(A) sapphire (SAP-KH1-S), (B) sapphire (SAP-KH3-S),
(C) sapphire (SAP-TT1-S), (D) $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ -phase (SAP-TT1-P)

MoO_3 と Li_2O を用いた run では、それぞれ 14.393g(100mmol)、0.299g(10mmol) と固定し、 PbO と PbF_2 を用いた run では、それぞれ 6.866g(30mmol) と 7.528g(30mmol)、3.430g(15mmol) と 3.760g(15mmol)、13.740g(62mmol) と 15.060g(61mmol) と変化させて投与している。昇温率は $0.8^\circ\text{C}/\text{min} \sim 36^\circ\text{C}/\text{min}$ とかなり変化させているが、降温率は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ に固定している。加熱最高温度は、 $1,050 \sim 1,100^\circ\text{C}$ と変化させ、最高温度での加熱期間は、最小 144 時間から最大 336 時間とかなり変化させている。

フラックスとして MoO_3 のみを用いた run では、最大 0.7mm 程の淡青色六角板状透明結晶が得られた。フラックスとして MoO_3 と Li_2O を用いた run では、最大 0.8mm 程の濃青色六角板状透明結晶が得られた (Figs.3A & 3B)。Fig.3A は、run no.SAP-KH1 で得られた生成物の実体顕微鏡写真であるが、大小様々な六角形状濃青色サファイアの単結晶を認める事が出来る。三方晶系であるからか、3 方向に色の濃い部分を認める事が出来るが、所謂スターサファイアの原型とも考えられる代物である。Fig.3B は、run no.SAP-KH3 で得られた生成物の実体顕微鏡写真であるが、濃青色六角薄板状サファイア結晶の集合体である。六角薄板状である事は、走査型顕微鏡で拡大して観察すると良く判る。

フラックスとして PbO と PbF_2 を用いた run では、着色剤の Fe_2O_3 の量が少ない場合 (1.9 ~ 2.6wt.%) は、無色透明な六角板状結晶が、又着色剤の Fe_2O_3 の量が多い場合 (5.3 ~ 15.6wt.%) は、淡青色透明な六角板状結晶 (Fig.3C) が得られた。この場合、ルビーの合成の時と同じ様に、 $\text{PbO} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ の反

Table 6. X-ray powder-diffraction data for Sapphire (corundum), Al_2O_3

1			2		
d(Å)	I	hkl	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I
3.479	75	012	3.493	3.482	61
2.552	90	104	2.557	2.551	100
2.379	40	110	2.385	2.382	37
2.165	1	006			
2.085	100	113	2.090	2.087	92
1.964	2	202			
1.740	45	024	1.743	1.741	35
1.601	80	116	1.604	1.601	83
1.546	4	211			
1.514	6	122	1.513	1.516	9
1.510	8	018	1.508	1.510	6
1.404	30	214	1.406	1.405	27
1.374	50	300	1.375	1.375	39
Rhombohedral, $R\bar{3}c$ (hexagonal) $a = 4.758(\text{Å})$ $c = 12.991(\text{Å})$			Rhombohedral, $R\bar{3}c$ (hexagonal) $a = 4.764(3)(\text{Å})$ $c = 12.98(2)(\text{Å})$		

1, JCPDS Card No. 10-173 corundum, syn;

2, This study (Sample No.=SAP-KH1)

応で生成したと考えられる淡褐色を呈する六方晶系の $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ 結晶も生成していた (Fig.3D)。すべての run で、X 線回折によりコランダムの特徴ピークを確認している (Table 6)、サファイアが生成されていると結論される。Figs.4A, 4B, 4C に、合成されたサファイア結晶の走査型電子顕微鏡による SEM 像を示す。Fig.4A は、Run no.SAP-KH2 で得られたサファイアの写真であるが、綺麗な六角板状結晶を認める事が出来る。Fig.4B は、Run no.SAP-KH3 で得られたサファイアの結晶集合体であるが、Fig.3B の濃青色結晶集合体の拡大写真である。細かい六角板状集合体である事が見てとれる。Fig.4C は、Run no.SAP-TN6 で得られたサファイアの結晶であるが、ルビーの場合と同じように (0001) 面上に三角形の成長丘が数多く観察される。Fig.4D に、合成された $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ 結晶の SEM 像を示すが六角形の結晶成長模様を認める事が出来る。サファイアの合成実験の場合は、正八面体のスピネル結晶の生成は認められなかった。

(3) 4 軸 X 線回折法

今回の合成実験で得られたルビー (三方晶系) 結晶, $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ (六方晶系) 結晶, PbAl_2O_4 (立方晶系, スピネル構造) 結晶, サファイア (三方晶系) 結晶を 4 軸 X 線回折計 (Bruker SMART APEX II System, 50kV, 30mA, Mo-K α , -173°C) を用いて、単結晶データを取ってみた。ルビー (三方晶系) 結晶の a-b plane 投影図を Fig.5A に、a-c plane 投影図を Fig.5B に示す。赤軸が a 軸, 黄緑色軸が b 軸, 青軸が c 軸を、又、ピンク球がアルミニウム原子, 赤球が酸素原子を表す。三方晶系結晶の典型的な原子配列を示す。空間群は、 $R\bar{3}c$ である。クロム原子は、量的に少ない為、これらの図には現れて来ないが、三価なのでアルミニウム原子の一部を置換して存在していると考えられる。次に $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ (六方晶系) 結晶の a-b plane 投影図を Fig.5C に示す。赤軸が a 軸, 黄緑色軸が b 軸, 又、ピンク球がアルミニウム原子, 緑球が鉛原子, 赤球が酸素原子を表す。六方晶系結晶の典型的な原子配列を示す。空間群は、 $P6_3/mmc$ である。これもクロム原子は量的に少ない為、これらの図には現れて来ないが、結晶が淡褐色を帯びているので、クロム原子がアルミニウム原子の一部を置換して存在していると考えられ、化学組成は $\text{Pb}(\text{Al,Cr})_{12}\text{O}_{19}$ と表すのが適当であろう。さらに PbAl_2O_4 (立方晶系, スピネル構造) 結晶の (111) 面投影図を Fig.5D に示す。ピンク球がアルミニウム原子, 緑球が鉛原子, 赤球が酸素原子を表す。立方晶系結晶の典型的な原子配列を示す。空間群は、 $Fd\bar{3}m$ である。これもクロム原子は量的に少ない為、この図には現れて来ないが、三価なのでアルミニウム原子の一部を置換して存在していると考えられ、化学組成は $\text{Pb}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ と表すのが妥当であると思われる。

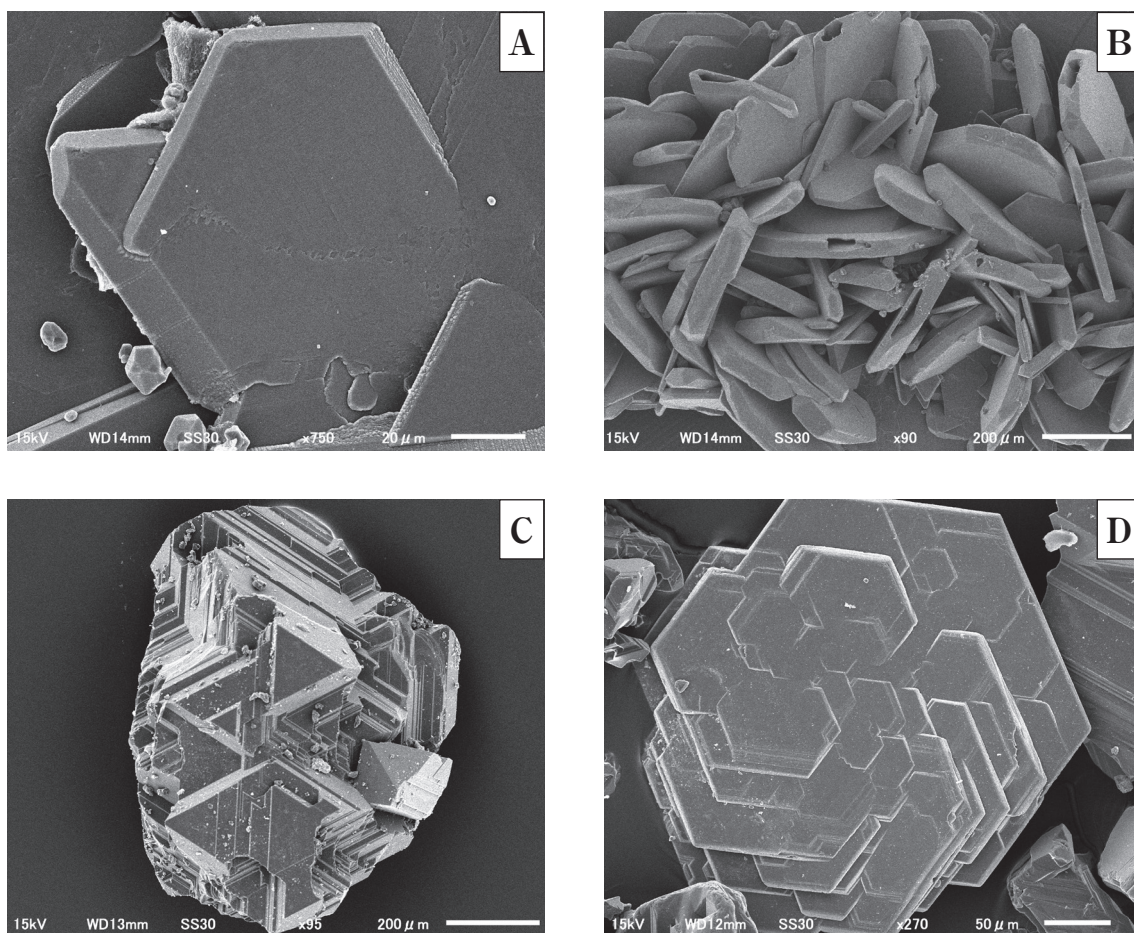


Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) images.

(A) sapphire (SAP-KH2-7), (B) sapphire (SAP-KH3-2),
(C) sapphire (SAP-TN6-1), (D) $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ -phase (SAP-TT2-P)

V. 考察及びまとめ

(1) ルビーの合成

PbO - PbF_2 系フラックス，着色剤としての Cr_2O_3 を用い，ルビーの合成実験を行ってみた。フラックスとしての PbO ， PbF_2 は，主成分 Al_2O_3 のモル数にして3倍量を投入し，着色剤としての Cr_2O_3 は，主成分 Al_2O_3 に対して，0.8～4.9wt.%に変化させた。ほとんどのrunで，淡ピンク色の透明な六角板状のルビー結晶を生成できた。中央部に赤い玉状の部分が見られる結晶がしばしば得られたが，おそらく Cr が濃集している部分であろうと思われる。昇温率を4，8，10，12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と4通り，最高到達温度を1,050，1,100 $^{\circ}\text{C}$ と2通り，加熱時間を48，72，96，144，168hrsと5通り変化させて9回のrunを行ったが，ほとんどのrunで生成したルビー結晶の大きさは最大1mm程度で，結晶のサイズと加熱条件との明瞭な関係は見出せなかった。副産物として多くのrunで，淡褐色の透明な六角薄板状 $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ 結晶を，又， Cr_2O_3 の量を3.9及び4.9wt.%にしたrunで，淡ピンク色の透明な正八面体をした PbAl_2O_4 の結晶を得た。 Cr_2O_3 の量を多くすることによって， PbAl_2O_4 の結晶が生じていることから， PbAl_2O_4 の Al を置き換えて Cr が入ることにより，このスピネル型の結晶の生成を容易にしていると考えられる。従って，化学組成は， $\text{Pb}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ と示すのが妥当であろう。

(2) サファイアの合成

MoO_3 ， MoO_3 - Li_2O 及び PbO - PbF_2 系フラックス，着色剤としての Fe_2O_3 を用い，サファイアの合成実験

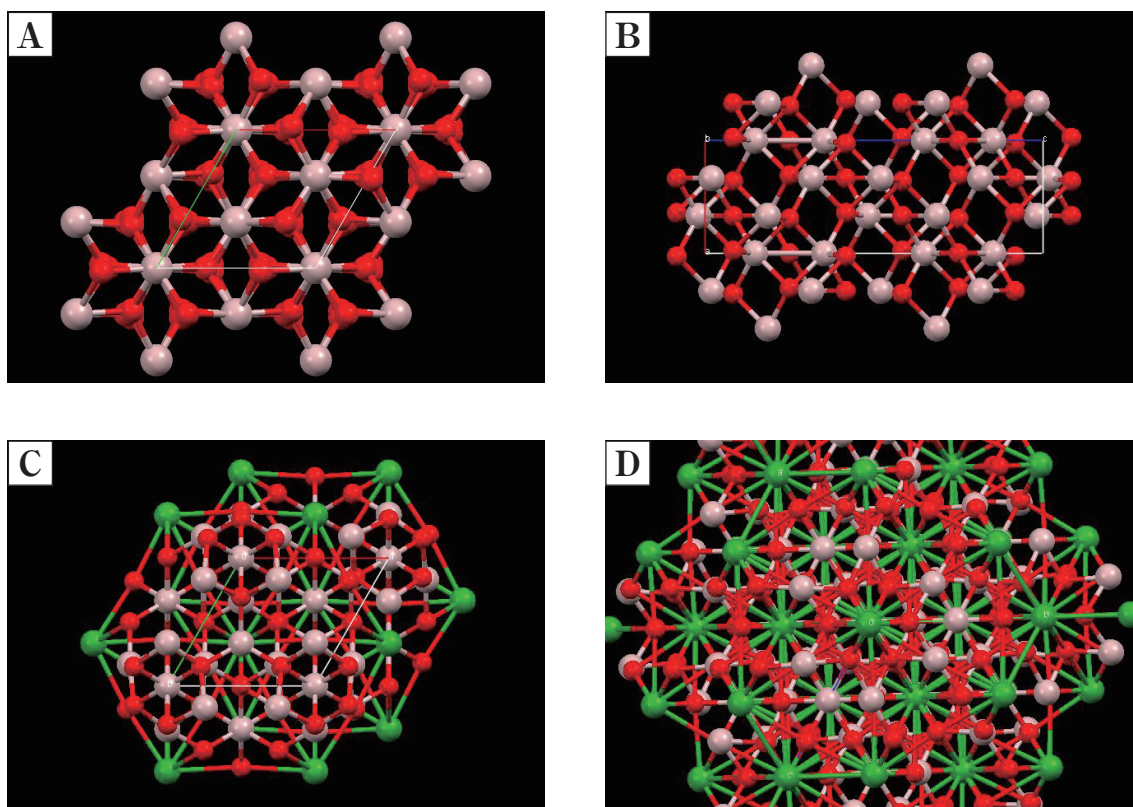


Fig. 5. Ball-and-stick representation of synthesized single crystals.
 (A) ruby, a-b plane; (B) ruby, a-c plane; (C) $\text{PbAl}_2\text{O}_{19}$ -phase, a-b plane;
 (D) PbAl_2O_4 -phase, (111) plane
 Pink ball is aluminum, red ball is oxygen, and green ball is lead.

を行ってみた。

① MoO_3 フラックスを使用した場合

フラックスの量をモル数にして主成分 Al_2O_3 の約3倍とし、着色剤 Fe_2O_3 の量は、主成分の1.7, 2.6wt.%の二通りで実験してみた。到達最高温度は両者とも $1,050^\circ\text{C}$ であるが、昇温率は、前者で $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 、後者で $36^\circ\text{C}/\text{min}$ 、降温率は、両者同じく $5^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。結果として、両者とも、淡青色で透明な六角板状のサファイアの結晶が生成したが、大きさは、前者で 0.3mm 、後者で 0.7mm 程で、昇温率が大きい方が大きな結晶が生成することが判明した。加熱時間は両者で同じなので、昇温率が大きい程、フラックスが早めに蒸発し、結晶成長に有利に働くことが理由として考えられるが、生成する結晶の大きさと昇温率、降温率との関係を明らかにする為には、尚多くの run を必要とする。

② MoO_3 - Li_2O フラックスを使用した場合

フラックスの量をモル数にして主成分 Al_2O_3 の MoO_3 を約10倍、 Li_2O を約1倍とし、着色剤 Fe_2O_3 の量は、主成分の0.8wt.%に固定して3回の合成実験をした。いずれの run 共、着色剤 Fe_2O_3 の量が0.8wt.%と少ないにも拘らず、濃青色の透明六角板状サファイアの結晶が生成した。結晶の大きさは、 $0.3 \sim 0.8\text{mm}$ で、最高到達温度が $1,100^\circ\text{C}$ の run において一番大きな結晶を得た。

③ PbO - PbF_2 系フラックスを使用した場合

フラックスの量を PbO 、 PbF_2 共に、モル数にして主成分 Al_2O_3 の1.5～6倍と変化させ、着色剤 Fe_2O_3 の量は、主成分の1.9～15.6wt.%とかなり変化させ6回の合成実験をした。 Fe_2O_3 の量が少ない (1.9, 2.6 wt.%) run の場合、無色透明な六角板状結晶が得られた。主成分とフラックスの量比を変えずに、

Fe₂O₃の量を増やしていく(5.3, 10.5, 15.6 wt.%)と淡青色の透明な六角板状結晶が得られたが、濃度の違いによる色の違いはあまり顕著ではなかった。昇温率を変えたり(0.8 ~ 36°C/min), 加熱時間を変えたり(144 ~ 336hrs)してみたが、生成する結晶のサイズとの明瞭な関係は見出せなかった。昇温率2°C/min, 加熱時間192hrsの実験で、最大0.8mmのサファイア結晶を得たが、生成する結晶のサイズと昇温率、加熱時間の明瞭な関係を導くためには、より多くのrunを必要とするようである。副産物としての、淡褐色の透明な六角薄板状PbAl₁₂O₁₉結晶が、ルビーの合成時と同様に得られたが、PbAl₂O₄のスピネル型の結晶を得ることは出来なかった。

VI. 総括

今回、フラックス法により赤色~淡ピンク色のルビー、淡青色~濃青色のサファイア結晶の合成に成功したわけであるが、結晶形態(形と大きさ)、色の濃淡とフラックスの種類と量、加熱条件(昇温率、降温率、最高到達温度、加熱時間)との明瞭な関係を導き出すことは出来なかった。ファクターの数が多いため、変化させる条件を1つにしぼり、数多くの実験を積み重ね、結果を綿密に解釈していくことが必要である。フラックスとして、PbO-PbF₂を用いると、PbAl₁₂O₁₉結晶やPbAl₂O₄結晶を生成してしまうので、ルビー・サファイアの合成には、このフラックスは向かないのかもしれない。いずれにしても、今回の実験は、ルビー・サファイアのフラックス法による合成のアウトラインを示したに過ぎないので、これを足場に精力的に数多くの実験を試行する研究者が続き、大きくて美しいルビー、サファイアの結晶を合成する条件を導いてくれることを切に願望する。かつ、この合成法は、大石他(2006)が述べている様に、大型の機器を必要としない為、高校の理科クラブでも充分に取り組める内容を有している。鉱物合成の楽しみを味わいながら、鉱物結晶学や結晶成長学の基礎知識が身に付くという強みを持っており、高校生あるいは中学生が良き指導者の元でこの研究に取り組めば、理科研究の裾野を広げ、将来、新素材の開発にも繋がることを考えると、大変有意義な研究テーマであることを示唆し、この報告を終える事とする。

参考文献

- 大石・近藤・小林・渡辺・若林・住吉(1997):ルビー結晶のフラックス育成, 日本化学会誌 1997 no.2, 107-111
- 大石・手嶋・宮本・宮坂・鈴木(2006):ルビー結晶の酸化モリブデン系フラックス成長, 化学と教育 54 巻6号, 356-358
- 田邊・阿部(2012):フラックス法を用いたコランダム結晶の合成, 日本鉱物科学会 2012 年年会講演要旨集, p.118
- 中尾・阿部(2013):フラックス合成コランダム結晶の表面形態, 日本鉱物科学会 2013 年年会講演要旨集, p.89
- 上野・福森・狩谷・今井・長澤(2012):フラックス法によるイットリウムガーネットの合成, 日本鉱物科学会 2012 年年会講演要旨集, p.117
- 上野・原田・田浦・長澤(2013):フラックス法によるルビーの合成と副産物, 日本鉱物科学会 2013 年年会講演要旨集, p.118
- 上野・中矢・谷川・原・長澤(2014):フラックス法によるサファイアの合成と副産物, 日本鉱物科学会 2014 年年会講演要旨集, p.106
- 原・上野(2015):フラックス法によるサファイアの合成, 日本地学教育学会第69回全国大会。福岡大会講演予稿集, p.76