

原著論文

ルビー結晶のフラックス育成 — マイクロ水車発電した電力の利用 —

大石修治*, 瀨藤 明, 手嶋勝弥*, 鈴木孝臣, 飯尾昭一郎, 池田敏彦

信州大学工学部環境機能工学科 380-8553 長野市若里 4-17-1

Flux Growth of Ruby Crystals - Use of Electric Power Generated by a Microhydraulic Turbine -

Shuji OISHI*, Akira KOUKETSU, Katsuya TESHIMA*, Takaomi SUZUKI, Shouichiro IIO, Toshihiko IKEDA

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

Received April 4, 2007; E-mail: oishish@gipwc.shinshu-u.ac.jp, teshima@gipwc.shinshu-u.ac.jp

Ruby ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$) crystals with hexagonal bipyramidal shape have been grown by the evaporation of MoO_3 flux containing a small amount of Na_2O in an experiment open to the public at Komoro-shi, Nagano Prefecture, Japan. The electric power generated by a microhydraulic turbine set in the Matsui-river was used for the heating of electric furnace. The crystal growth was conducted by heating a mixture (about 3 g in mass) of solute and flux at 1100°C , followed by holding at this temperature for 125 minutes. The ruby crystals of sizes up to 0.4 mm were grown. The obtained crystals were transparent and exhibited the typical red color. Photoluminescence at around 695 nm of ruby crystals was observed. Environmentally friendly growth of ruby crystals was successful, and much attention was paid to the grown crystals and flux growth.

Key Words: *Ruby Crystal, Flux Growth, Microhydraulic Turbine, Molybdenum Trioxide, Environment*

1. はじめに

宝石は、古くから多くの人々を魅了してきた。中でも、酸化アルミニウム (α -アルミナ, コランダム; 菱面体晶系 $R\bar{3}c$) に微量のクロムをドーピングしたルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$) は、7月の誕生石であり、赤色宝石として有名である。ルビーをはじめとする Al_2O_3 結晶の融点 (約 2050°C) はきわめて高く、電気絶縁性や化学的安定性にも富む。その硬さはダイヤモンドに次ぐ。そのため、 Al_2O_3 結晶はすぐれたエレクトロニクス材料や機械材料になっている。

ルビー結晶を作る試みは、昔から数多くなされてきた。最初の人工ルビー結晶の作製は 1837 年である[1]。工業的なルビー結晶製造には、融液法に属するベルヌーイ法が多用されている。溶液法に属するフラックス法は、融点よりもはるかに低い温度で結晶を育成できる特長をもつ環境調和型技術である。この方法によると、自形をもった高品質結晶が成長する。ルビー結晶を育成するフラックスには、従来から鉛化合物 (PbO や PbF_2 など)[2-5] や氷晶石 (Na_3AlF_6)[2,3,6] が多く使われてきた。これらのフラックスには、毒性や取り扱いの問題点がある。最近、著者らは、酸化モリブデン (MoO_3) フラックス蒸発法により、やさしい操作と簡便な装置で六方両錐形ルビー結晶を成長させる技術を開発した[7-9]。そのフラックスに酸化ナトリウム (Na_2O) などの塩基性酸化物を添加して蒸発をコントロールすると、結晶が大型化することもわかった[10,11]。アルミナをつぶしてルビーコーティングする技術も開発した[12]。いずれにしても、フラックス法によるルビー結晶の育成実験には、必ず電気炉を用い、電力を消費する。

近年、ごく身近な小川からのマイクロ水力エネルギーを使用した環境にやさしい発電が大いに注目されている。著者らは、小型水車を開発して、小さな川の流れによるマイクロ水

力発電に成功した[13]。現在、その電力の有効使用を図っている最中である。

本研究の目的は、マイクロ水車で発電した電力を利用して電気炉を加熱し、 MoO_3 系フラックス高温溶液からルビー結晶を育成することである。自然エネルギーから得た電力で、できる限り低い温度で高品質ルビー結晶を育成することは、省資源や省エネルギーの観点からもきわめて重要である。また、公開実験では、地球環境問題に対する意識を広く喚起する効果をも期待できる。実験室内の予備実験で育成条件を検討したのちに、屋外で公開実験を行った。成長した結晶を評価した。

2. 実験方法

2.1 予備実験

水車から得られる電力を利用してルビー結晶を育成するための条件 (温度や調合物組成など) を探る予備実験を実験室内で行った。市販の電気炉 (ヤマト科学 (株) 製, FO-100, 重量: 約 24 kg, 発熱体: カンタル線, 外形寸法: $405 \times 346 \times 516$ mm, 内寸法: $150 \times 100 \times 100$ mm) を 1100°C [7-15] まで加熱して保持するための電力を供給するために、9 または 12 個のバッテリー (松下電器産業 (株) 製, 40B19L, 電圧: 12 V, 容量: 28 Ah) を用いた。蓄電したバッテリーを用いて電気炉を加熱できる時間を求めた。結晶育成実験には、いずれも粉末試薬 (Al_2O_3 : 和光純薬工業 (株), 試薬特級, Cr_2O_3 : 関東化学 (株), 特級, MoO_3 : (株) アライドマテリアル, 99.99%, Na_2CO_3 : 和光純薬工業 (株), 試薬特級) を用いた。 1100°C に 2 時間保持する条件下で、3 および 5 g の調合物を加熱し、調合物の溶解や結晶生成の有無を調べた。 MoO_3 に対する Al_2O_3 のモル比を 5~8 mol% の範囲内で、 MoO_3 に対する

Na₂O のモル比を 1~4 mol% の範囲内で、Al₂O₃ に対する Cr₂O₃ の質量比を 0.0005~5 mass% の範囲内で育成実験を行い、大型で自形をもつ赤色透明結晶が成長するための調合物組成を決めた。

2.2 公開実験

長野県小諸市相生町の松井川(川幅: 約 1.5 m, 水位: 5~10 cm) の小さな滝の流れにマイクロ水車(新潟ウオシントン(株)製, 直径×幅: 500 × 1000 mm, 重量: 約 150 kg, 羽根 12 枚)を設置した。その水車の模式図を Fig.1 に示す。予備実験で用いた電気炉やバッテリーを公開実験のために現地まで持ちだした。あらかじめ滝用水車発電機(信濃電気(株)製, 8NC301)からの電力(交流 14~30 V)を, 全波整流と電圧調整機能をもつ変換回路(自作)を用いて直流(12 V)に変換してから, 3 日間かけて 12 個のバッテリーに蓄えておいた(Fig.2)。その直流を, D/A コンバータ((株)秋月電子通商, Mobile Power, KV-1000)を用いて再び交流(100 V, 50 Hz/60 Hz)に変換して電気炉の加熱に使用した。予備実験での検討結果に基づいた条件を用い, ルビー結晶の育成を現地で公開実験した(2006 年 6 月 25 日)。溶質(Al₂O₃ 0.151 g + Cr₂O₃ 0.005 g)とフラックス(MoO₃ 2.825 g + Na₂CO₃ 0.042 g)の各粉末試薬を混合した調合物(約 3 g)を調製した。それを白金るつぼ(容量 30 cm³)に充填し, ふたをした。そのるつぼを電気炉に入れた。印加する電圧をスライドトランス(東京精電(株)製, KB119)を用いて手動で調節し, 約 55 分間で 1100 °C まで加熱し, 約 125 分間保持した。電気炉の電源を切り, 大気温度まで放冷し, 電気炉からるつぼを取りだした。晶出状況を

観察しながら, 成長した結晶を採取した。結晶の色相や形態を肉眼や実体顕微鏡((株)ニコン製, SMZ800)や明暗視野顕微鏡(オリンパス(株)製, BX51-34MD)で観察した。

成長した結晶を実験室に持ち帰り, X線回折装置((株)島津製作所製, XRD-6000)を用いて同定した。電界放出形走査電子顕微鏡(日本電子(株)製, JSM-7000F)とエネルギー分散形 X 線分析装置(日本電子(株)製, JED-2300F/IV)を用いて, 結晶の形態や構成元素をチェックした。分光蛍光光度計(日本分光(株)製, FP-6600 型)を用い, 紫外線(200 nm)や可視光線(410 と 450 nm)を照射したルビー結晶によるフォトルミネセンス測定を室温で行った。

3. 結果と考察

3.1 予備実験

電気炉を安定的に 1100 °C まで加熱し, 約 2 時間保持するためには, 12 個のバッテリーを使用すれば十分であることをまず確認した。

1100 °C で 2 時間保持する温度条件下で, 約 3 g の調合物が溶液になり, フラックスが蒸発してルビー結晶が成長することがわかった。約 5 g の調合物では, 十分な溶液化がなされない場合があった。確実にルビー結晶を育成するための調合物量は約 3 g が適切であった。MoO₃ に対する Al₂O₃ のモル比が 7 mol% の場合に最も大きな結晶が成長した。MoO₃ に対する Na₂O のモル比が 2 mol% の調合物から, 自形の明瞭な結晶が成長した。Al₂O₃ に対する Cr₂O₃ の質量比が 3 mass% で赤色透明の結晶が成長した。3 mass% 未満の場合, 鉄やチタンのドーブを試みた実験[14]と同様に, 結晶中心部に黒色フラックスインクルージョンを含むコランダム結晶が得られることが多かった。以上の結果を踏まえ, 最適の調合物組成は, Al₂O₃ 0.151 g, Cr₂O₃ 0.005 g, MoO₃ 2.825 g, Na₂CO₃ 0.042 g であることがわかった。この化学組成は, 約 30 g の調合物を用いた従来の育成実験の場合[7-11,14,15]よりも Cr₂O₃ の割合が過剰であった。調合物量を著しく小さくすると, 結晶成長の最適組成がわずかに変動した。

求めた化学組成の調合物を用いて育成実験を試み, 赤色透明のルビー結晶(最大約 0.6 mm)が成長することを確認した。

3.2 公開実験

3.2.1 ルビー結晶の育成

松井川に設置したマイクロ水車を Fig.3 に示す。水車を用いて発電した電力を約 3 日間かけてバッテリーに充電した。その電力は, 電気炉を 1100 °C まで加熱して 2 時間ほど保持するために十分であった。

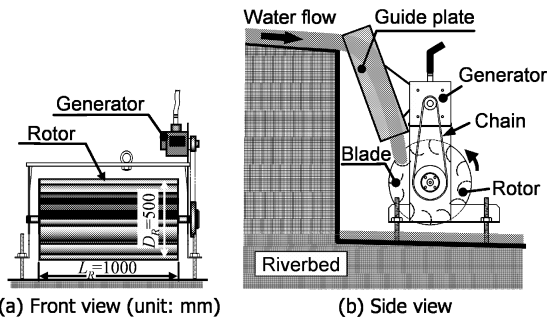


Fig.1 Schematic drawings of microhydraulic turbine set in a waterfall.

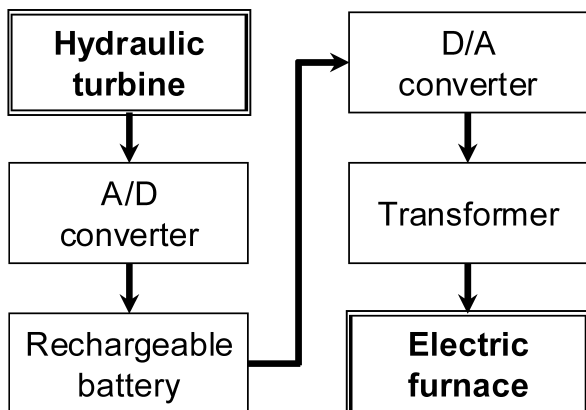


Fig.2 Electric system from hydraulic turbine to electric furnace.



Fig.3 Microhydraulic turbine in waterfall.

多くの人たちが見守る中での育成実験の終了後、白金るつぼの壁面や底面に付着して成長した赤色透明のルビー結晶 (Fig.4) を確認した。最大ルビー結晶のサイズは、約 0.4 mm であった。これは、予備実験でのルビー結晶のそれよりもいくらか小さかった。高温溶液内の微妙な温度勾配などが結晶サイズに影響をおよぼしていると考えられる。ルビー結晶は、フラットな二等辺三角形の結晶面で囲まれた自形をもち、光を反射してキラッと輝いた。結晶の形態は、Fig.4 から明らかなように、六方両錐の十二面体を基本としていた。

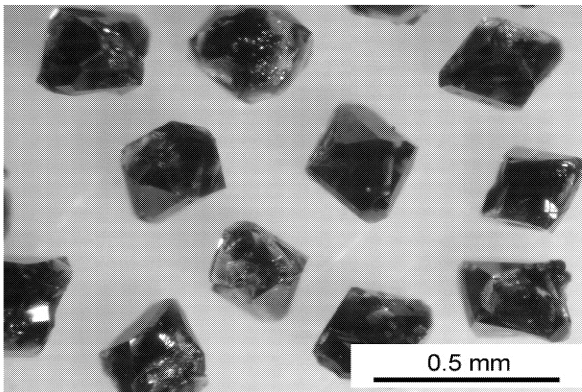


Fig.4 Ruby crystals grown from MoO₃ flux.

MoO₃ 系フラックスは、ほとんど全量が蒸発した (予備実験の結果を参考にすると、蒸発率は 95 % を越えていると考えられる)。るつぼ内部にわずかに残ったり、結晶表面に付着したフラックスは、温水で溶解して除去した。フラックスが水溶性であるため、結晶とフラックスの分離はきわめて容易であった。使用した白金るつぼの損傷はなかった。比較的簡便な装置を用い、水車からの電力を用いて、約 3 時間でルビー結晶を作ることができた。身近な小川の小さな流れに置いた水車で得た電力は、高温 (1100 °C) においてルビー結晶を育成する実験を行うために十分であった。

MoO₃ 系をフラックスとする結晶育成技術の確立により、宝石の代表であるルビー結晶を容易に作るようになった [15]。ルビー結晶作りの装置は簡便であり、操作はやさしい。宝石はあこがれの物質であり、「宝石作り」は昔から多くの人たちがチャレンジしてきた分野である。「マイクロ水車発電」と「ルビー結晶育成」の両技術が組み合わさり、「水車でルビーを！」が実現した。無機材料化学 (物質工学) と流体工学 (機械工学) との両分野の共同実験であった。

今回、調合物量をきわめて小さくせざるを得ないために、成長したルビー結晶の最大サイズは約 0.4 mm であった。今後、より大きなサイズのルビー結晶を作るためには、水車による発電量を増加させるためのシステム改良と結晶育成条件の工夫が必要である。

3.2.2 ルビー結晶の評価

成長した結晶は、赤色透明であり、自形がよく発達していた。粉末 X 線回折法によると、測定値と文献値 [16] がよく一致し、その結晶が α -Al₂O₃ であることがわかった。その結晶中に、エネルギー分散形 X 線分析法によると、アルミニウムと酸素はそれぞれ均一に分布していた。同法では、クロムの存在は確認できなかった。これは、クロムが結晶の中心付近に集中しやすい [8] ために、表面付近ではクロム濃度がきわめて小さかったためと考えられる。走査電子顕微鏡観察による

と、成長した結晶形状は、前述のように、六方両錐の十二面体を基本としていた (Fig.5)。X 線回折法や面角測定の結果によると、12 個の結晶面の指数は {1123} であった。{0001} 面や他の結晶面が出現することもあった。Fig.5 から明らかなように、自形の明瞭でない結晶も存在した。これは、調合物量がきわめて小さい (約 3 g) ために、溶液の中で結晶が自由に成長できなかったためと考えられる。

紫外線や可視光線を結晶に照射したところ、Fig.6 に示すように、約 695 nm でのルミネセンスが検出された。これは、Cr³⁺ の d-d 遷移により励起され、無放射遷移を経た後に出現したルミネセンスであろう。ルビー結晶のルミネセンスでは R₁ (室温で 694.3 nm) と R₂ (692.9 nm) 線が出現する [17,18] とされている。しかし、本研究では、スペクトルの分離を観測できなかった。約 695 nm でのルミネセンスは、赤色部に属し、目に見える。実際に、暗所でルビー結晶に紫外線照射すると、赤色発光が肉眼でも観察された。この事実から、成長した結晶中にクロムが存在することがわかった。

以上のことから、生成した結晶が高品質のルビーであることが明らかである。

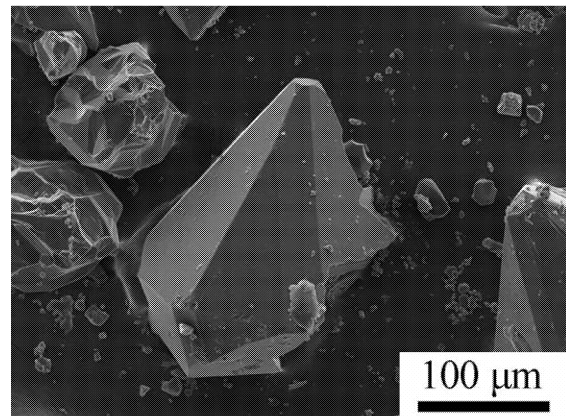


Fig.5 Crystal forms of grown ruby crystals.

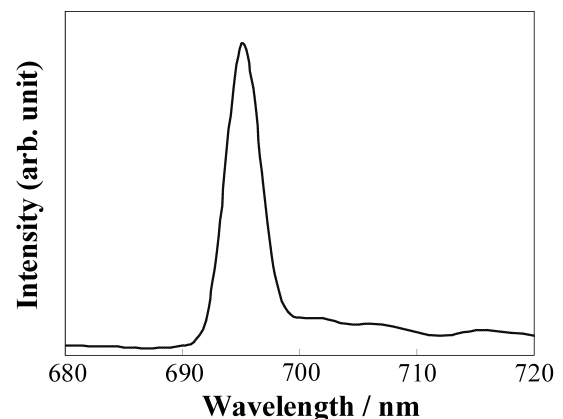


Fig.6 Photoluminescence spectrum of ruby crystals.

4. おわりに

身近な川の小さな流れからマイクロ水車発電した電力を利用して、わずか 3 時間ほどでルビー結晶を育成する公開実験を行った。低い環境負荷で発電した電力を利用し、環境負

荷の低い条件下(温度, 試薬, 装置, 操作など)において, 希少で高価な赤色透明のルビー結晶(最大約 0.4 mm)を育成した。結晶は, 明瞭な自形をもち, フォトルミネセンスを示し, きわめて高品質であった。自然のエネルギーを利用し, 地球に代わってのルビー作りであった。この公開実験は, 資源やエネルギーを通して, 環境問題を考える契機を与えた。

謝辞

本研究の一部は, 文部科学省科学研究費補助金萌芽研究[課題番号 18655086(研究代表者: 大石修治), 課題番号 19651033(研究代表者: 池田敏彦)]の援助のもとに遂行された。マイクロ水車発電では, 信州大学大学院工学系研究科環境機能工学専攻学生の中嶋美佳さんと同工学部環境機能工学科学生の竜野健二君に援助いただいた。長野県小諸市での公開実験では, エコロジー・エネルギー研究会ならびに小諸市に協力いただいた。記して謝意を表する。

References

- 1) M. A. Gaudin, *Compt. Rend.*, **1837**, 4, 999.
- 2) D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, London, **1975**.
- 3) D. Elwell, *Man-Made Gemstones*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, **1979**.
- 4) D. F. Nelson, J. P. Remeika, *J. Appl. Phys.*, **1964**, 35, 522.
- 5) S. Oishi, H. Kondo, T. Kobayashi, S. Watanabe, S. Wakabayashi, Y. Sumiyoshi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1997**, 107 [in Japanese].
- 6) For example, K. Watanabe, Y. Sumiyoshi, *J. Cryst. Growth*, **1977**, 41, 1.
- 7) S. Oishi, K. Teshima, H. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4768.
- 8) K. Teshima, H. Kondo, S. Oishi, *J. Gemm.*, **2005**, 29, 450.
- 9) K. Teshima, H. Kondo, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2005**, 113, 733 [in Japanese].
- 10) K. Teshima, H. Kondo, S. Oishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78, 1259.
- 11) K. Teshima, A. Miyajima, H. Kondo, K. Mochizuki, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2005**, 113, 758 [in Japanese].
- 12) K. Teshima, A. Takano, T. Suzuki, S. Oishi., *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1620.
- 13) T. Ikeda, T. Nagasawa, *Kankyo to Gijyutsu*, ed. by M. Kobayashi, T. Fujii, Shinano Mainichi Shinbunsha, Nagano (2004) pp.152-164 [in Japanese].
- 14) K. Mochizuki, K. Teshima, S. Kawaminami, T. Yonezawa, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **2005**, 12, 318 [in Japanese].
- 15) S. Oishi, K. Teshima, A. Miyamoto, A. Miyasaka, T. Suzuki, *Kagaku to Kyoiku*, **2006**, 54, 356 [in Japanese].
- 16) ICDD PDF 46-1212.
- 17) Ed. by Butsurigaku Jiten Henshu Inkai, *Butsurigaku Jiten 3rd Ed.*, Baifukan, Tokyo, **2005**, p.2482 [in Japanese].
- 18) A. Patra, R. E. Tallman, B. A. Weinstein, *Opt. Mater.*, **2005**, 27, 1396.