

ノート

ルビー結晶のフラックス育成 —アルミニウムフォイル廃棄物を原料として—

大石修治*, 北脇照啓, 近藤人資, 手嶋勝弥*, 鈴木孝臣

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 from Waste Aluminum Foils

Shuji OISHI*, Nobuhiro KITAWAKI, Hitoshi KONDO, Katsuya TESHIMA*, Takaomi SUZUKI

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

Received April 4, 2008; E-mail: oishish@gipwc.shinshu-u.ac.jp, teshima@gipwc.shinshu-u.ac.jp

Ruby (α - Al_2O_3) crystals have been grown by the evaporation method of MoO_3 -based fluxes with waste aluminum foils as a raw material. The crystal growth was conducted by heating a mixture (14.2-14.4 g in mass) of aluminum powder produced by grinding waste foils and flux at 1100 °C, followed by holding at this temperature for 5-30 h. The ruby crystals of sizes up to 1.7 mm were grown. The forms of the grown crystals were hexagonal bipyramidal and hexagonal barrel-like. The obtained crystals were transparent and exhibited the typical red color. Photoluminescence at around 695 nm of ruby crystals was observed.

Key Words: Ruby, Aluminum Foil, Crystal Growth, Flux, Waste

1. はじめに

アルミニウム単体は、大量の電力を消費して、ボーキサイトから作った酸化アルミニウムと氷晶石からなる高温溶液を融解塩電解して製造されている。アルミニウムは、金属としては軽く、展性・延性に富むためにフォイルや缶として日常生活で多用されている。使用したアルミニウム缶のリサイクル率は高い[1]が、フォイルは必ずしも回収されていないようである。廃棄物からの有用資源の回収は、省資源・省エネルギーを考慮する上で意義深い。

ルビー($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$)は、微量のクロムを含んだ酸化アルミニウム(コランダム： α - Al_2O_3)結晶(三方晶系： $R\bar{3}c$)であり、代表的な赤色宝石である。その融点(約 2050 °C)は高く、硬さ(モース硬度 9)はダイヤモンドに次いで硬い。化学的な安定さにも富んでいる。それらの性質を利用した工業材料としてのルビー結晶の用途も数多い。

ルビー結晶の人工育成は、カリウムミョウバンとクロム酸カリウムの混合物を加熱するフラックス法に遡る(1837年)[2-4]。20世紀初頭には、ベルヌーイ法が公表され、大型のルビー結晶も育成できるようになった[5]。フラックス法では、主に鉛化合物系[6]と氷晶石系がフラックス[7]として多用されてきた。近年では、酸化モリブデン(MoO_3)系フラックスから、ルビーをはじめとするコランダム結晶が育成されている[8-20]。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。結晶育成の装置は簡便である。 MoO_3 系フラックスは、①特異形態のルビー結晶ができる、②著しい毒性がない、③結晶の取り出しが容易である、などの特長をもつ。

本研究では、アルミニウム廃棄物を原料としたルビー結晶のフラックス育成を目的とした。その廃棄物として、アルミニウムフォイルを用いた。フラックスには、 MoO_3 系を用いた。成長した結晶を評価した。それらの結果をここに報告する。

2. 実験方法

2.1 結晶のフラックス育成

ルビー結晶育成のアルミニウム原料として、家庭で用いるアルミニウムフォイルの廃棄物(Fig.1)を用いた。それを細かく切り刻んだ後に、めのう乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、250 μm 以下の粉末とした。着色剤として Cr_2O_3 粉末試薬(関東化学(株), 特級)を、フラックスとして MoO_3 (株)アライドマテリアル, 99.99%), Li_2CO_3 (和光純薬工業(株), 和光特級)

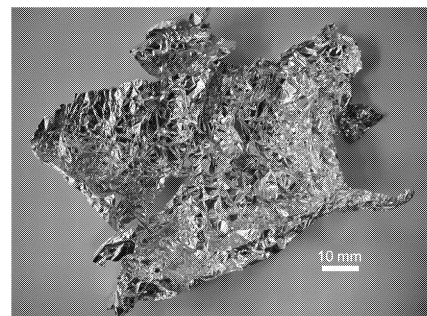


Fig.1 A waste aluminum foil.

や Na_2CO_3 (和光純薬工業(株), 試薬特級)の粉末試薬を使用した。それらを所定の化学組成に混合して調合物を作った。混合した調合物(14.2~14.4 g)を白金るつぼに充填し, 電気炉に入れた。約 $45\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で $1100\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し, その温度で 5~30 時間保持した。その後, 電気炉の電源を切り, 室温まで放冷した。電気炉から白金るつぼを取りだし, 固化した溶液の質量を測定した。それを, 結晶育成実験前に測定した調合物質量と比較し, フラックス蒸発率を算定した(蒸発の主成分は MoO_3 であるので, MoO_3 だけが蒸発すると仮定した)。その後, るつぼを約 1 M の水酸化ナトリウム水溶液中に浸してフラックスを溶解して, 結晶を採取した。

2.2 結晶の評価

成長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)で観察した。結晶の大きさも測定した。各実験で成長した結晶の中から大型結晶(20個)を選びだし, 大きさの平均値を求めた。X線回折装置((株)島津製作所製, XRD-6000)を用いて, 結晶を同定した。電界放出形走査電子顕微鏡(日本電子(株)製, JSM-7000F)とエネルギー分散型 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, 可視光線(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。ブラックライト(東芝ライテック(株)製, FL15BLB-A)を用いて紫外線(ピーク波長 352 nm)照射し, 結晶のフォトルミネセンスを肉眼で観察した。

3. 結果と考察

ルビー結晶育成に用いたアルミニウムフォイル廃棄物の粉末 X線回折測定の結果, アルミニウムの文献値[21]とよく一致し, 構成物質がアルミニウムであることをまず確認した。

高温溶液($1100\text{ }^\circ\text{C}$)からのフラックス蒸発法によるルビー結晶育成実験を試みた。その結果, 以下の条件が結晶育成に良好であることがわかった。①着色剤 Cr_2O_3 の添加量は, アルミニウムに対して 1 mass%であること, ②アルミニウム量は, MoO_3 フラックスに対して 2.09~2.22 mass%であること, ③ MoO_3 フラックスに Li_2O (1.31 mass%まで)や Na_2O (2.67 mass%まで)を添加すること, ④フラックス蒸発が約 60 mass%以上であること。

典型的な調合物組成とフラックス蒸発率を Table 1 に示す。アルミニウムフォイルは, 0.290~0.303 g の範囲内である。 MoO_3 単独(Run 1), $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系(Run 2~6)および $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系(Run 7~11)フラックスから, 赤色透明のルビー結晶

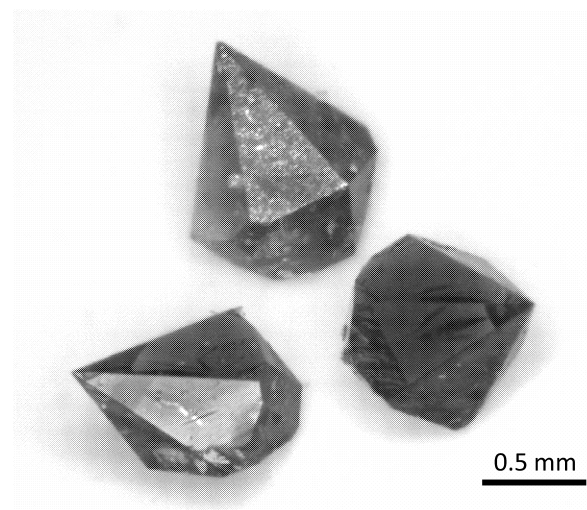


Fig.2 Ruby crystals grown from $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ flux at Run 5.

(最大 $1.7\text{ mm}\times 1.3\text{ mm}\times 1.2\text{ mm}$)を育成できた。成長した結晶の例を Fig.2 に示す。

3.1 フラックス成長

MoO_3 単独フラックスの場合(Run 1), $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 高温溶液から, 最大 $1.0\text{ mm}\times 1.0\text{ mm}\times 0.4\text{ mm}$ (平均 $0.9\text{ mm}\times 0.8\text{ mm}\times 0.3\text{ mm}$)のルビー結晶が成長した。高温溶液中のアルミニウムは, 調合物の加熱・保持中に酸素と化合し, フラックスの蒸発による過飽和で核発生し, それに結晶成長が続いたと考えられる。結晶の形態は, 六方両錐の先端に 2 平面をもつ六角樽状(十四面体)であった。すべてのアルミニウムが酸化されて Al_2O_3 になったとすると, Run 1 の溶液組成は Al_2O_3 (3.8 mass%)- MoO_3 (96.2 mass%)と近似できる。この化学組成は, Al_2O_3 粉末を溶質とした育成実験のそれ(Al_2O_3 (5.1 mass%)- MoO_3 (94.9 mass%)[8]よりも, Al_2O_3 量が少ない。この育成実験のフラックス蒸発率は, 5 h だけの保持ですでに 99.3 mass%に達した。 Al_2O_3 を溶質とした育成実験での蒸発率は, 同じ温度条件で 99.4 mass%であった[8]。 MoO_3 単独フラックスの蒸発は, きわめて速い。

MoO_3 に Li_2O を添加した $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系フラックスからもルビー結晶の育成を試みた(Run 2~6)。その結果, 六方両錐形を基本とするルビー結晶が成長した(最大 $1.7\text{ mm}\times 1.3\text{ mm}\times 1.2\text{ mm}$)。高温溶液の保持時間が 15 h の場合, フラックス中の Li_2O が 0.42 mass%(Run 2)において, 最大の結晶が成長した。平均の大きさは, $1.1\text{ mm}\times 0.9\text{ mm}\times 0.8\text{ mm}$ であった。 Li_2O を添加すると, 無添加の場合よりも結晶が大型化した。 Li_2O 量が 0.86(Run 3)および 1.31 mass%(Run 5)に増加すると, 樽形結晶の厚みだけが増し, それ以外のサイズはほとんど同じであった。すなわち, Li_2O 量が多い場合の方が六方両錐形の結晶が多く成長する傾向があった。 $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ フラックスからの MoO_3 の蒸発率は, Li_2O が 0.42 (Run 2), 0.86 (Run 3) および 1.31 mass% (Run 5) の場合にそれぞれ 90.6, 80.5 および 74.5 mass%であった。 Li_2O 量の増加とともに蒸発率は減少した。これは, 塩基性酸化物の Li_2O が酸性酸化物の MoO_3 と化学反応し, 蒸発しやすい MoO_3 の蒸発を抑制したと考えられる。 Li_2O 量を一定とし, 保持時間を 10, 15 および 30 h とした場合(Run 4~6), 上記とほとんど同じ大きさの結晶が成長した。その時のフラックス蒸発率は, それぞれ 64.3, 74.5

Table 1 Typical conditions and flux evaporation for the growth of ruby crystals.

Run	Composition of mixture					Holding time /h	Flux evaporation (mass%)
	Al /g	Cr_2O_3 /g	MoO_3 /g	Li_2CO_3 /g	Na_2CO_3 /g		
1	0.290	0.003	13.906			5	99.3
2	0.292	0.003	13.752	0.144		15	90.6
3	0.298	0.003	13.753	0.294		15	80.5
4	0.303	0.003	13.674	0.448		10	64.3
5	0.303	0.003	13.674	0.448		15	74.5
6	0.303	0.003	13.674	0.448		30	83.5
7	0.293	0.003	13.773		0.207	15	91.7
8	0.296	0.003	13.637		0.418	15	81.5
9	0.299	0.003	13.499		0.634	10	62.7
10	0.299	0.003	13.499		0.634	15	67.8
11	0.299	0.003	13.499		0.634	30	79.0

および 83.5 mass%であった。保持時間が長いほど、当然ながら蒸発率は増加した。

続いて、 MoO_3 フラックスに Na_2O を添加した $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系フラックスからもルビー結晶の育成を試みた (Run 7~11)。その結果、六方両錐形を基本とするルビー結晶 (最大 1.4 mm × 1.2 mm × 1.1 mm) が成長した。 Na_2O が 0.87 mass% のフラックスから、平均 1.1 mm × 0.9 mm × 0.8 mm の結晶が成長した (Run 7)。 MoO_3 フラックス蒸発率は、 Na_2O 量の増加とともに減少し、保持時間の増加とともに増加した。ルビーの結晶成長におよぼす Na_2O の添加効果は、 Li_2O 添加の場合とほとんど同様な傾向であった。

3.2 結晶評価

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 線回折法による測定値が文献値[22]によく一致し、その結晶が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることがわかった。エネルギー分散形 X 線分析法による組成分析の結果、その結晶中にアルミニウムと酸素はそれぞれ均一に分布していた。クロムの存在も確認できた。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。X 線回折法や面角測定の結果によると、その 12 個の結晶面の指数は {1123} であった。六方両錐の先端に平面をもつ十四面体の六角樽状結晶は、{1123} 面と {0001} 面の組み合わせで構成されていた。一般的に、成長が速い場合 (例えば、Run 1) には六角樽状になる傾向があった。成長がゆっくりであるほど <0001> 方向に厚みが増し、六方両錐形になった。

可視光線 (450 nm) を結晶に照射したところ、Fig.3 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、 Cr^{3+} 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 R_1 (室温で 694.3 nm) と R_2 (692.9 nm) 線が出現する[23-25]とされている。しかし、本研究では、スペクトルのその分離は観測できなかった。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、赤色ルミネセンスが肉眼でも観察された。この事実からも、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、アルミニウムフォイル原料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。

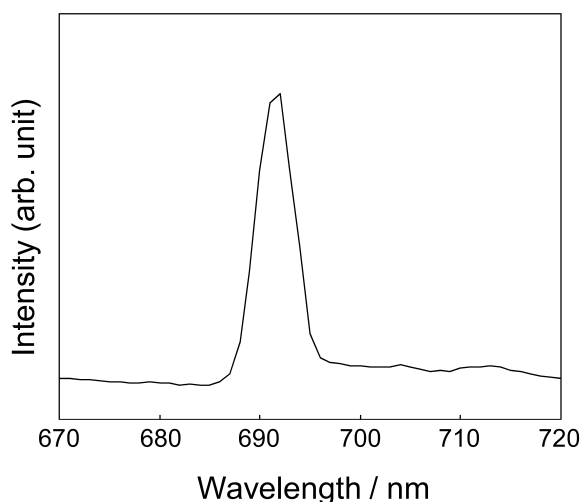


Fig.3 Photoluminescence spectrum of ruby crystals. (excitation wavelength: 450 nm).

4. おわりに

廃棄物のアルミニウムフォイルを原料として、 MoO_3 系フラックスの蒸発法でルビー結晶 (最大 1.7 mm × 1.3 mm × 1.2 mm) を育成した。成長した結晶は、赤色透明であった。結晶の形態は六方両錐または六角樽状であり、自形が発達していた。 MoO_3 フラックスに Li_2O や Na_2O を添加すると、結晶が大型化した。アルミニウムフォイル廃棄物から、ルビー結晶を得ることができた。

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) の援助のもとに遂行された。記して謝意を表す。

References

- 1) For example, M. Aihara, K. Sato, Y. Nonaka, H. Muraishi, *Hito to Kankyo*, Sankyo Shuppan, Tokyo, **2002**, pp.125-127 [in Japanese].
- 2) M. Gaudin, *Compt. Rend.*, **1837**, 4, 999.
- 3) D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, London, **1975**.
- 4) S. Oishi, K. Teshima, *J. Flux Growth*, **2007**, 2, 2 [in Japanese].
- 5) A. Verneuil, *Compt. Rend.*, **1902**, 135, 791.
- 6) For example, E. A. D. White, *Nature*, **1961**, 191, 901.
- 7) For example, K. Watanabe, Y. Sumiyoshi, *J. Cryst. Growth*, **1974**, 24/25, 666.
- 8) S. Oishi, K. Teshima, H. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4768.
- 9) K. Teshima, H. Kondo, S. Oishi, *J. Gemm.*, **2005**, 29, 450.
- 10) N. I. Leonyuk, A. V. Lyutin, V. V. Maltsev, S. N. Barilo, G. L. Bychkov, L. A. Kurnevich, G. A. Emelchenko, V. M. Zhokhov, *J. Cryst. Growth*, **2005**, 280, 551.
- 11) K. Mochizuki, K. Teshima, S. Kawaminami, T. Yonezawa, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, **2005**, 12, 318 [in Japanese].
- 12) K. Teshima, H. Kondo, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2005**, 113, 733 [in Japanese].
- 13) K. Teshima, A. Takano, T. Suzuki, S. Oishi, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1620.
- 14) K. Teshima, H. Kondo, S. Oishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78, 1259.
- 15) K. Teshima, A. Miyajima, H. Kondo, K. Mochizuki, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2005**, 113, 758 [in Japanese].
- 16) K. Mochizuki, K. Teshima, S. Kawaminami, T. Yonezawa, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, **2006**, 13, 47 [in Japanese].
- 17) S. Oishi, K. Teshima, A. Miyamoto, A. Miyasaka, T. Suzuki, *Kagaku to Kyoiku*, **2006**, 54, 356 [in Japanese].
- 18) K. Teshima, K. Matsumoto, H. Kondo, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2007**, 115, 379.
- 19) S. Oishi, A. Kouketsu, K. Teshima, T. Suzuki, S. Iio, T. Ikeda, *J. Flux Growth*, **2007**, 2, 33 [in Japanese].
- 20) S. Oishi, K. Teshima, *J. Flux Growth*, **2007**, 2, 70 [in Japanese].
- 21) ICDD PDF 4-0787.
- 22) ICDD PDF 46-1212.
- 23) Ed. by Butsurigaku Jiten Henshu Iinkai, *Butsurigaku Jiten 3rd Ed.*, Baifukan, Tokyo, **2005**, p.2482 [in Japanese].
- 24) A. Patra, R. E. Tallman, B. A. Weinstein, *Opt. Mater.*, **2005**, 27, 1396.
- 25) C. Pan, S-Y. Chen, P. Shen, *J. Cryst. Growth*, **2008**, 310, 699.