

令和3年度 卒業論文

フラックス法を使った結晶の作成法の研究

2022年2月12日

京都教育大学 理科領域専攻

学籍番号 181200

河本 壮平

目次

1	序論	2
1.1	はじめに	2
1.2	研究概要	3
1.3	ルビーについて	3
1.4	フラックス法について	4
1.5	装置と使用器具について	5
1.6	粉末 X 線回折法について	9
1.7	X 線回折装置を用いた氷晶石の同定	10
2	フラックス法によるルビー結晶の生成	13
2.1	生成手順①	13
2.2	生成結果①	14
2.3	生成手順②	16
2.4	生成結果②	17
3	考察	18
3.1	実験考察①	18
3.2	氷晶石と酸化アルミニウム	20
3.3	実験考察②	20
3.4	酸化モリブデン	20
3.5	酸化モリブデンをフラックスとして用いるには	21
3.6	氷晶石をフラックスとして用いるデメリット	21
4	まとめ	22
5	謝辞	22

1 序論

1.1 はじめに

筆者は研究室内の MiniFlex(X 線回折装置) を用い、粉末 X 線回折法による成分分析を行ってきた。MiniFlex は X 線という放射線を用い、それを物質にあてて回折させることで物質を特定するという、放射線を用いた技術によって物質同定を可能にしている。素粒子物理を学ぶ上で、放射線を用いたこのような技術に触れることで、物体を構成する物質について興味を持った。

また、岩石を顕微鏡で観察し、偏光板を動かすことで見える景色が異なることも学んだ。岩石がある角度から見ると明るく見えるものが、偏光板を 90° 回転させることで、光が通らなくなる現象が起きる。このような学びを通して、鉱石について興味を持った。

このような学びから、大学での物理学実験でルビーの結晶生成について学ぶ機会があり、自分も結晶生成を行いたいと考えた。ルビーについて学ぶ中で、上部マントルの温度では高々 1200 °C 程度であるが、ルビー内の酸化アルミニウムの融点は 2000 °C を超えるため、ルビーの結晶は完全に融解することによって出来ているのかというような疑問を持ち、その一つの答えともいえるかもしれないフラックス法を用いて合成することに興味を持った。

フラックス法を用いてルビーを作ることはなされているが、その中でどのようにして合成すればよいか、物質の構成比などがまだ明らかとなっていない部分があることに着目し、本研究を行うこととなった。

1.2 研究概要

本研究の目的は、氷結晶等をフラックスとした、フラックス法によるルビーの結晶の合成である。ルビーの結晶の合成は今まで多く為されてきているが、育成方法や育成条件の詳細は公開されていない [2]。特にフラックス法を行うにあたり最も重要な問題はフラックスの種類を選定であるが、この物質に対する最適フラックスの理論的選定法は定まっていなかった [1] ため、本研究ではルビーの合成を行う中で最適フラックスの選定を行っていく。

1.3 ルビーについて

ルビーは酸化アルミニウム Al_2O_3 の Al のサイトにクロムイオンが組み込まれた鉱物である。赤色に見えるのは、6 個の酸化物イオンで取り囲まれたクロムイオンの d 電子が原因である。他にもエメラルドがこれと同じくクロムイオンが取り込まれているため緑色に見えるようになっている鉱物である。

宝石のルビーは光を照射すると、3d 電子が波長 $694nm$ の強い蛍光を発する。この蛍光を利用して 1960 年に世界最初のレーザー光線が生まれている。

1.4 フラックス法について

1.4.1 フラックス法とは

フラックス法は、物質の融点よりもはるかに低い温度で結晶を育成する技術である。結晶の育成は、液相法、気相法と相法に分類できる。さらに、液相からの結晶育成も融液法と溶液法に分けられ、必ず融点以上にまで加熱しなければならない融液法ではなく、溶液法にフラックス法は分類される。過冷却が結晶化の駆動力である融液法に対し、溶液法では、溶液の徐冷や溶媒の蒸発による過飽和が結晶化の駆動力になる。

フラックス法を用いることで、本来かなり高温でなければ溶けることの無い物質を、その融点よりも低い温度で溶ける物質を溶媒として一緒に溶融させることで、より低温で物質同士を混合させ、ルビーのように酸化アルミニウムの中に酸化クロムを混ぜ合わせた状態を作ることができる。

フラックス法の長所は、物質の融点よりもはるかに低い温度で結晶が成長することであり、比較的装置が簡便で操作もやさしいことも挙げられる。

1.4.2 本実験での活用

本実験では、氷晶石と酸化モリブデンを溶媒、つまりフラックスとし、本来 2000 °C程度で溶ける酸化アルミニウムを 1100 °Cほどで酸化クロムと混合させる、というフラックス法の活用を行う。

1.5 装置と使用器具について

1.5.1 アルミナるつぼ

新たに購入した、下図のような CC 印 (ニッカトー) のアルミナるつぼを用いる。サイズは 30ml と 150ml である。また、150ml のアルミナるつぼのフタも使用した。



図1 アルミナるつぼ

1.5.2 電気炉

当初は京都教育大学理科実験棟の実験室に設置されている電気炉 FO410 を用いる予定だった。



図 2 電気炉 FO410

しかし電気炉が 750 °C程度までしか上がらないという不具合があったため、新たに購入した小型プログラム電気炉 R0P-001H を用いた。

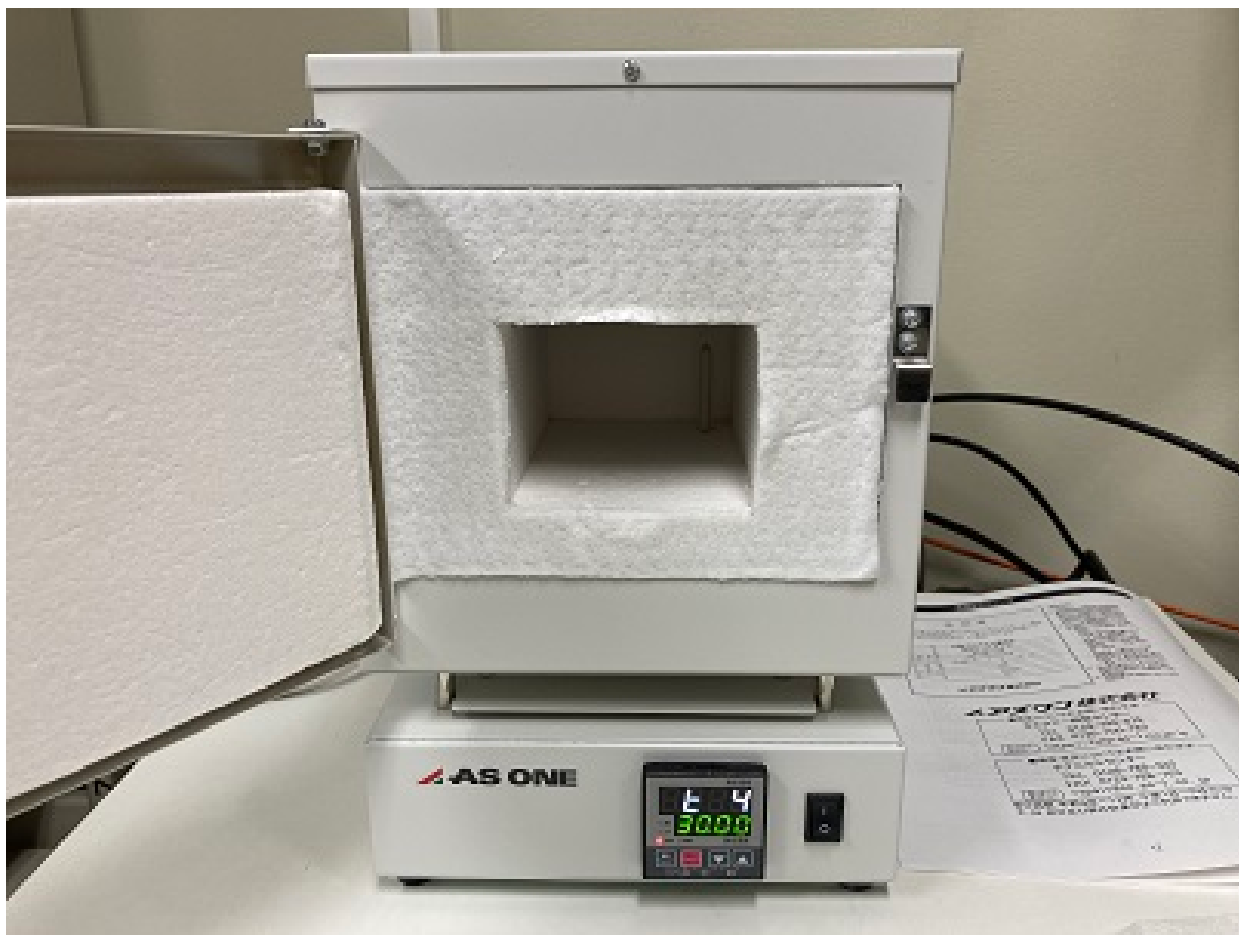


図3 小型プログラム電気炉 R0P-001H

1.5.3 X線回折装置

京都教育大学 X線回折装置室に設置されている粉末 X線回折装置 MiniFlex600 を用いた。



図 4 MiniFlex600

1.6 粉末 X 線回折法について

平板状の粉末試料からの散乱 X 線を測定することによって、物質を同定していく。X 線源からの方向の揃った X 線ビームを取り出し、そのビームを試料面から様々な角度で試料に入射させ、試料上の中心点を照射するとそこからあらゆる方向に散乱 X 線が出てくる。その中で入射 X 線の入射角と同じ角度で出ていく散乱 X 線のみ検出器で計測する。

様々な回折角でこの X 線を測定すると、各試料ごとにピークが現れる。これらのピークは全部試料の中にある結晶からのブラッグ反射である。ブラッグ反射の起こる回折角はそれぞれの試料で特有であって、みな異なっている [3] ため、この方法で物質が同定される。

ブラッグ反射について説明すると、反射したある一つの格子面 A から d だけ離れた原子面 B からの散乱を考えた時、格子面 A からの反射波と原子面 B からの反射波が互いに干渉し合う現象が起きる。互いに強め合うのは 2 つの反射波の位相が重なる時であり、その光路差は $2d\sin\theta$ であるから、その強め合う方向 θ は、 n を正の整数として、次式で与えられる。

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

上式をブラッグ条件といい、 θ をブラッグ角という。

1.7 X線回折装置を用いた氷晶石の同定

実験で用いる氷晶石だが、sodium cryolite か potassium cryolite か判断がつかなかったため、X線回折装置を用いて同定を行った。

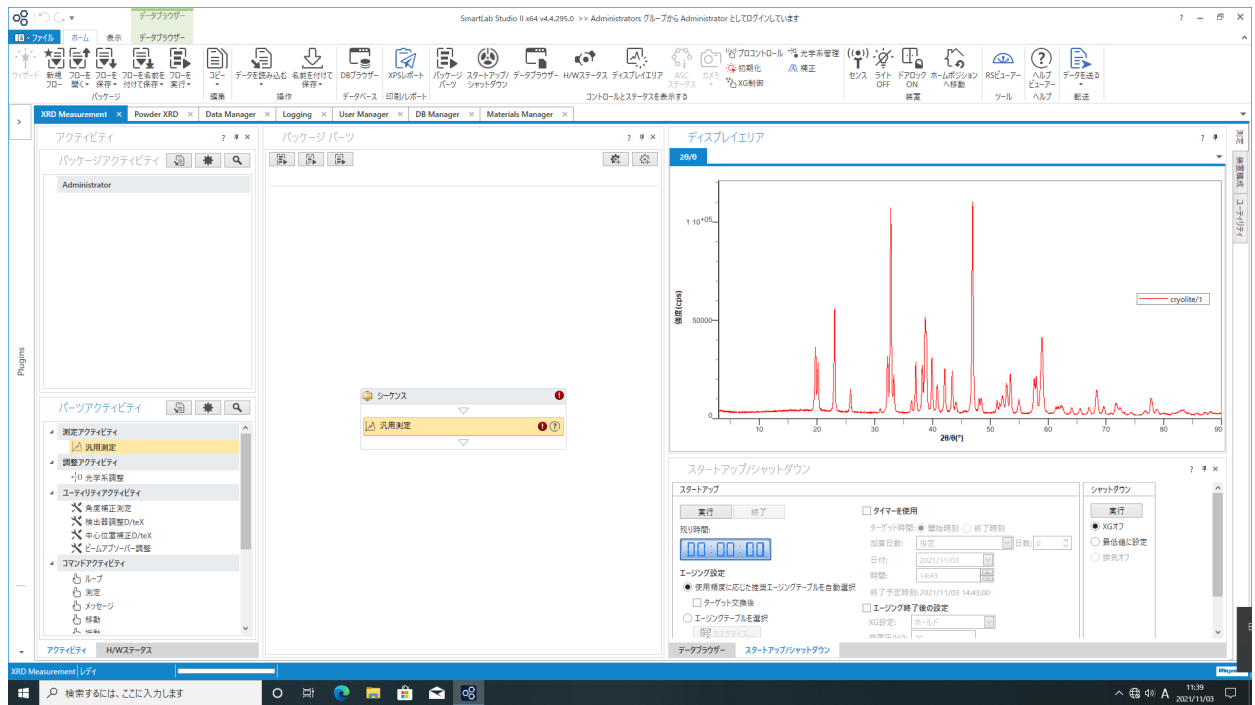


図5 ピーク測定段階

上図はピーク測定段階の際の MiniFlex の示した測定結果である。

下図はピークの測定結果をノイズを除き、より正確なものへ調整した後、結晶相同定を行った結果である。

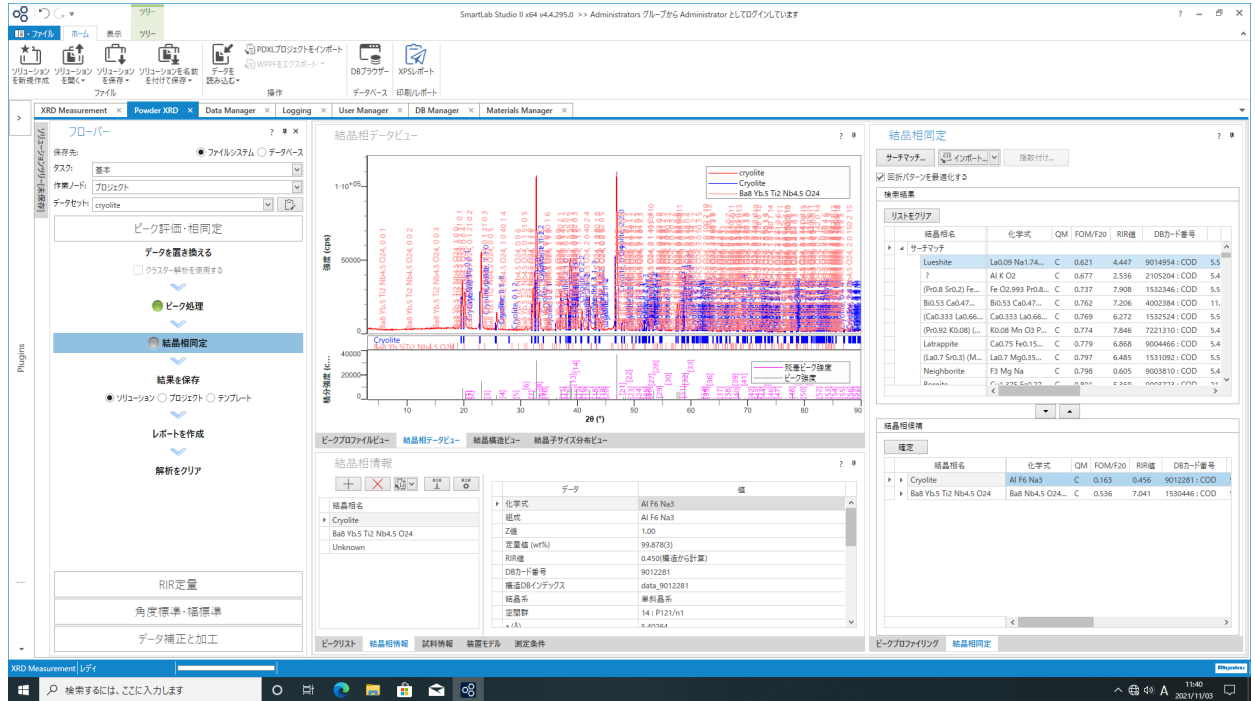


図 6 結晶相同定段階

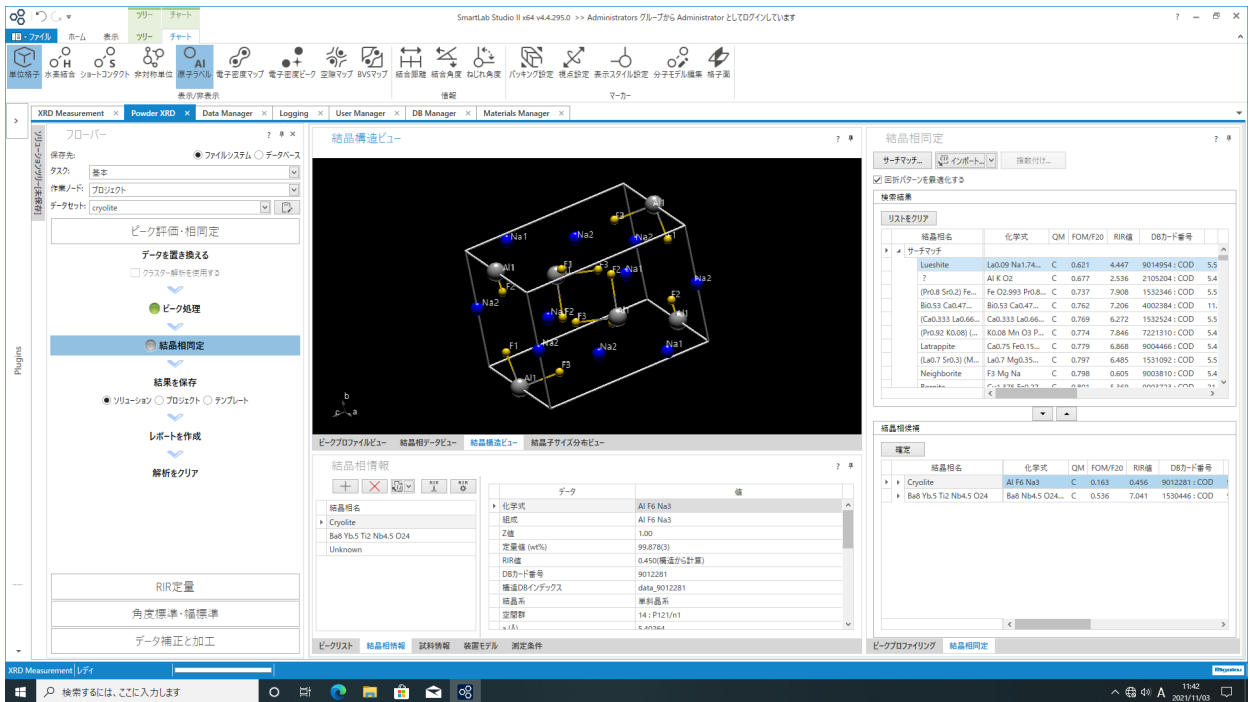


図7 結晶構造

結晶相判定の結果、実験で用いる氷晶石が sodium cryolite であることが分かった。

2 フラックス法によるルビー結晶の生成

2.1 生成手順①

まず、30ml アルミナるつぼの中に酸化アルミニウム 0.70g と酸化クロム 0.30g、氷晶石 4.00g を入れて混ぜ合わせた。次に、150ml アルミナるつぼの中にこの 30ml アルミナるつぼを入れ、空いた隙間に酸化アルミニウム 32g を入れた。最後に 150ml アルミナるつぼにフタをして、電気炉に入れ、5 時間で 1150 °C まで上がり、8 時間保持して、1 時間に 10 °C ずつ 30 °C まで下げる電気炉のプログラムを実行した。



図 8 内容物を入れ混ぜ合わせたるつぼ

2.2 生成結果①

るつぼの中とフタは下図のようになっていた。



図9 実験後のるつぼ

赤い物質がるつぼの中とフタについていた。また、実験後るつぼのふたは少しかたかった。また、るつぼ内には所々光を反射して光っている部分が存在した。

フタをしていたためか、電気炉自体には特に変化はなかった。つまり、赤い物質が付いているようなことは無かった。



図 10 実験後の電気炉の中

2.3 生成手順②

次に、フラックスとして用いるものを氷晶石から酸化モリブデンに変更して実験を行う。具体的には 30ml アルミナるつぼの中に酸化アルミニウム 0.70g と酸化クロム 0.30g、酸化モリブデン 4.00g を入れて混ぜ合わせた。次に、150ml アルミナるつぼの中にこの 30ml アルミナるつぼを入れ、空いた隙間に酸化アルミニウム 32g を入れた。最後に 150ml アルミナるつぼにフタをして、電気炉に入れ、5 時間で 1150 °C まで上がり、8 時間保持して、1 時間に 10 °C ずつ 30 °C まで下げる電気炉のプログラムを実行した。



図 11 内容物を入れ混ぜ合わせたるつぼ

2.4 生成結果②

るつぼの中とフタは下図のようになっていた。



図 12 実験後のるつぼ

3 考察

3.1 実験考察①

生成実験①について、まず小さい 30ml りつぼの中の酸化アルミニウムと、外側の酸化アルミニウムについて考えたとき、氷晶石と一緒にいた 30ml りつぼ内の酸化アルミニウムは溶けたが、外側の酸化アルミニウムは氷晶石と混合していないため、1150 °C程度では熔融せずにそのまま残っていたと考えられる。

また、赤色は酸化アルミニウム (白色) の色とも酸化クロム (緑色) の色とも異なるため、やはり酸化アルミニウムに取り込まれた酸化クロムの d 電子が原因で発せられる赤色であるのではないかと考えられる。

実体顕微鏡で見た様子は下図である。

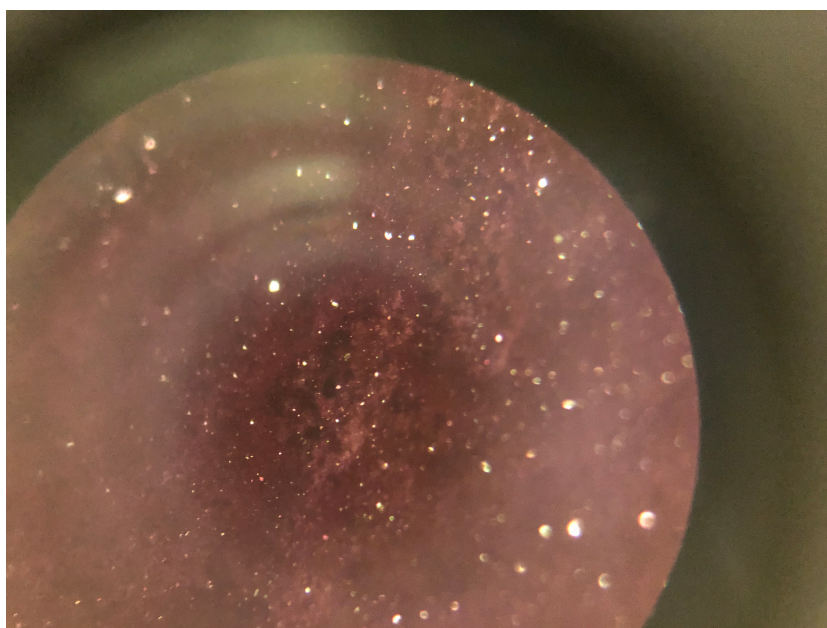


図 13 実験後のりつぼ

光っている部分は見受けられたが、赤い蛍光色が出ているようには見えなかった。

また、拡大した写真は下図である。



図 14 実験後のるつぼ (拡大図)

手前が内側の 30ml るつぼで、奥が外側の 150ml るつぼである。内側の方が赤色が濃く見えている。赤色の原因は酸化クロムであるから、これは酸化クロムの濃度差が原因なのではないかと考えられる。

3.2 氷晶石と酸化アルミニウム

酸化アルミニウムは 1000 °C程度で融解する氷晶石によって比較的低い温度で融解するが、これはアルミニウム製錬のホール・エール法に使われる現象と同じではないかと考えられる。ホール・エール法におけるアルミニウム製錬で用いられるアルミニウム電解浴は氷晶石であり 1010 °Cで融解する。[4]

このように、氷晶石によって酸化アルミニウムの溶融する温度を下げる現象自体は、ホール・エール法でも同じものが使われているのではないかと考えられる。

3.3 実験考察②

生成実験②について、光っている部分も赤い蛍光色が出る部分もほとんど見られなかった。氷晶石のように 1150 °Cで酸化アルミニウムがしっかりと溶融して酸化クロムのクロムイオンを取り込めば、結晶生成は上手くいったはずであると考えられる。よって、酸化モリブデンと氷晶石の違いについて考える必要があるといえる。

3.4 酸化モリブデン

酸化モリブデンは融点が 750 °C程度、沸点が 1150 °C程度である。氷晶石とは違い、沸点と近い温度まで上げるため、蒸発法を用いることになるのではないかと考えることも出来る。

大石 (2005) は「酸化モリブデンフラックスの蒸発によってルビー結晶が成長することをはじめて見いだした」[5] と述べている。

そうなると、氷晶石と同じ加熱時間で実験を行っても結晶生成が難しいのではないかと考えられる。

3.5 酸化モリブデンをフラックスとして用いるには

酸化モリブデンが蒸発するのであれば、酸化アルミニウムを溶融することが果たして行われているのかが疑問である。考えられることとしては、酸化モリブデンが 750 °C 程度で融解し、酸化アルミニウムも溶融するようになる温度は、1150 °C より少し低い温度であるのではないかと、ということだ。つまり、本実験では 1150 °C まで上げてしまったため、酸化アルミニウムが完全に溶融しきる前に酸化モリブデンが蒸発し、結果的に酸化アルミニウムが溶融しきらなかったのではないかといえる。

つまり、1150 °C までの加熱時間をもっと伸ばし、酸化アルミニウムが溶融しきるまで 1150 °C より低い温度にする時間を増やすと、結晶育成がより行われたのではないかと考えられる。

3.6 氷晶石をフラックスとして用いるデメリット

氷晶石は蒸発しないため、本実験のようにルビーと氷晶石とが分離していない状態となるため、「 Na_3AlF_6 は、結晶とフラックスとの分離に酸などを用い、多大な時間を必要とする。」[5] といわれるように、デメリットもある。

その反面、酸化モリブデンを上手く用いれば、ルビーと氷晶石を分離した状態で取り出すことも可能なのではないかと考えられる。

4 まとめ

本実験では、氷晶石と酸化モリブデンをそれぞれフラックスとして、他は同じ条件でルビーの結晶生成を行った。その結果、氷晶石をフラックスとした場合は結晶生成されたが、酸化モリブデンをフラックスとした場合はほとんど結晶生成されなかった。これは、酸化モリブデンの揮発性によるものではないかと考えられ、酸化モリブデンをフラックスとした場合は、加熱時間を伸ばし、酸化アルミニウムが全て溶融するように工夫する必要があるのではないかとということに気付いた。

5 謝辞

本研究は、多くのご協力を得て行われました。ご指導いただきました京都教育大学、基礎物理学研究室の高嶋隆一教授をはじめ、ご協力・ご助言を頂きました京都教育大学理科領域専攻の各教授の皆様、本研究に携わって頂きました全ての皆様に、心より感謝申し上げます。

令和3年度
基礎物理学研究室 河本 壮平

参考文献

- [1] 「フラックス法による単結晶育成」, 長谷川修三 (1968) 鉱物学雑誌第 8 巻
- [2] 「フラックス法によるルビーのサファイアの結晶育成」, 橘信 (2018)
- [3] 「材料分析における粉末 X 線回折法 - MiniFlex の利用 - 」, 原田仁平 (2015)
- [4] 「アルミニウムの製錬と精製」, 土橋倫男 (1994)
- [5] 「ルビー結晶の酸化モリブデン系フラックス成長」, 大石修治 (2005) 化学と教育 54 巻 6 号