

# 人工ルビー

～地球に代わって、ルビー結晶をつくる～

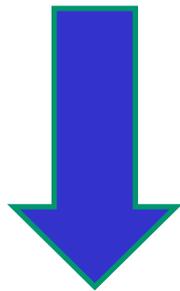
平成27年11月19日（木）9：30～10：20  
長野県庁 本館棟3階 特別会議室

国立大学法人信州大学  
名誉教授 大石修治

人工宝石・・・化学分析値や結晶構造が天然宝石と同じ  
(模造宝石・・・化学分析値が天然宝石と異なる)

## 天然の結晶(鉱物)

- ・品質のバラツキ
- ・供給の不安定



環境調和型科学技術

- ・材料の選択
- ・製造プロセス

## 人工の結晶(工業用利用も)

- ・高機能高品質を保証
- ・供給の安定



ざくろ石(ガーネット)  
長野県和田峠産

# 誕生石 (Jewellery Industry Council of the USA)

1月: ガーネット [ $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ など]

2月: アメシスト [ $\text{SiO}_2$ ]

3月: アクアマリン [ $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ]

4月: ダイヤモンド [C]

5月: エメラルド [ $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Cr}$ ]

6月: 真珠 [ $\text{CaCO}_3$ など], アレキサンドライト [ $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ]

7月: ルビー [ $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ ]

8月: ペリドート [ $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ]

9月: サファイア [ $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti,Fe}$ ]

10月: オパール [ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ]

トルマリン [ $(\text{Na,Ca})(\text{Li,Mg,Fe,Al})_9\text{B}_3\text{Si}_6(\text{O,OH})_{31}$ ]

11月: トパーズ [ $\text{Al}_2(\text{F,OH})_2\text{SiO}_4$ ]

12月: トルコ石 [ $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ], ジルコン [ $\text{ZrSiO}_3$ ]

# 溶液からの結晶成長 溶解—析出

## ★水溶液法

溶質—溶媒 (水)  
室温～約70° C

## ★水熱法

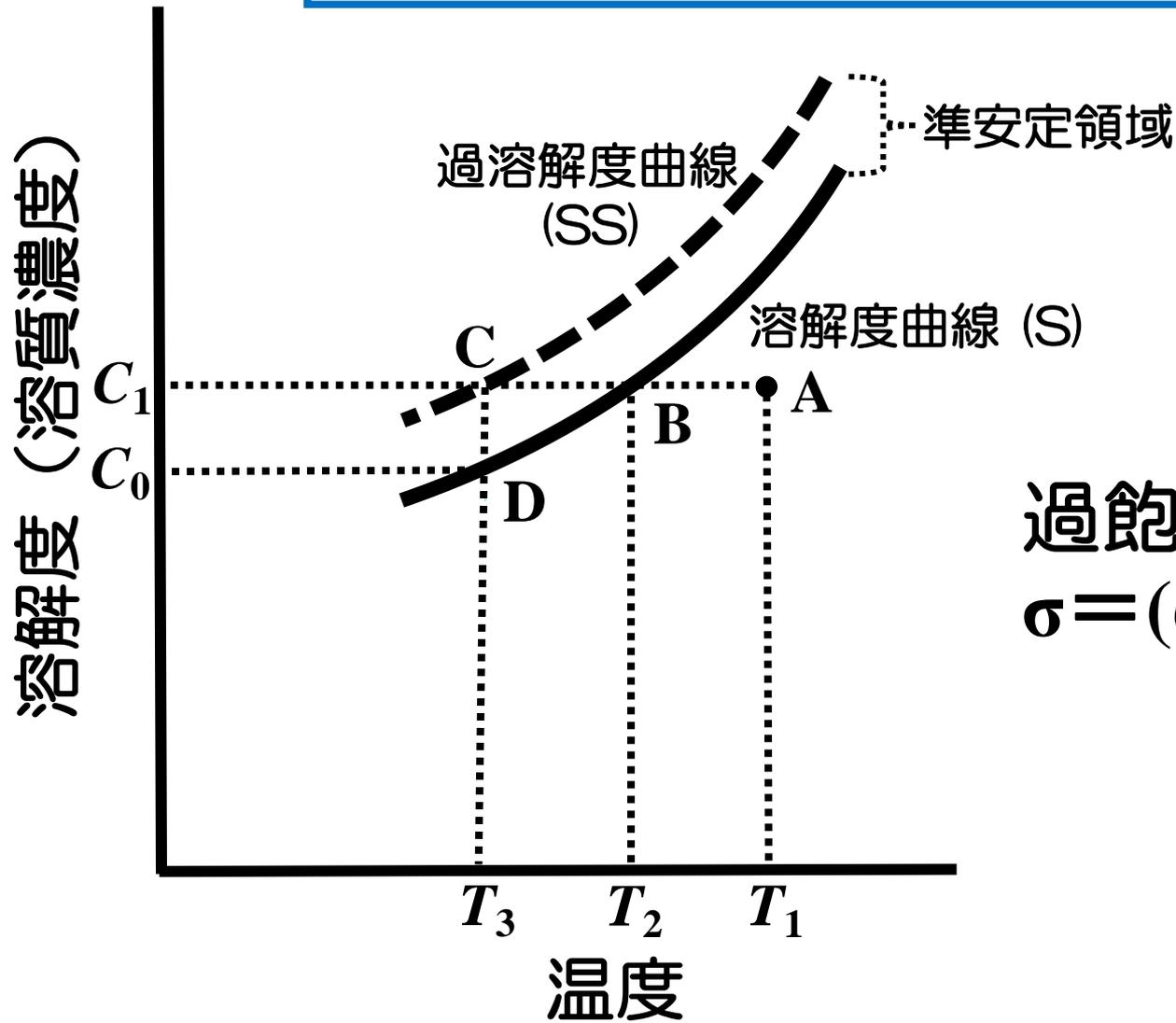
溶質—溶媒 (水)  
高温高压

## ★フラックス法

溶質—溶媒 (無機化合物, 金属)  
高温

- 特長
- ・ 目的結晶の融点より十分低い温度での結晶育成
  - ・ 自形をもつ結晶の育成
  - ・ 熱歪みの少ない高品質結晶の育成
  - ・ 簡便な設備とやさしい操作による結晶育成

# 過飽和溶液のつくり方

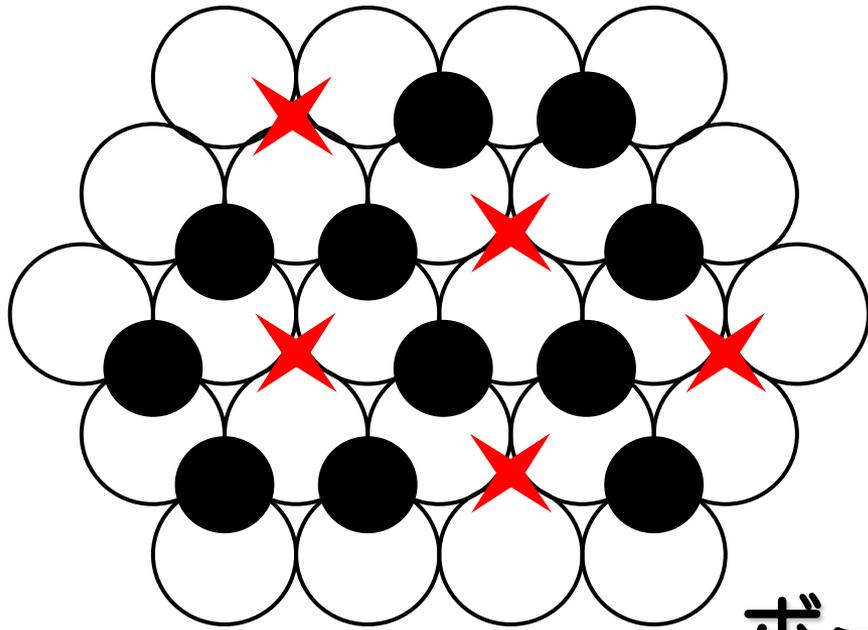


過飽和度  $\sigma$

$$\sigma = (C_1 - C_0) / C_0$$

# ルビー ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ ) の フラックス結晶成長

結晶構造: 三方晶系  $R\bar{3}C$  融点:  $2050^\circ\text{C}$



●: アルミニウム  
○: 酸素  
×: 空位

硬さ: 9 (モース硬度)

性質: 熱的, 機械的, 電  
氣的, 化学的

用途: 人工宝石, 軸受け



ボール, キャピラリー, 基板,  
精密理化学用品, 窓, 人工歯根



6 × (← 硬さ, 透明さ, 強さ)

# ルビー結晶のフラックス育成

## ○ 今までのフラックス

酸化鉛( $\text{PbO}$ )やフッ化鉛( $\text{PbF}_2$ )・・・毒性

氷晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )・・・取り扱いの困難さ

六角板状結晶

## ○ 当研究室で開発したフラックス

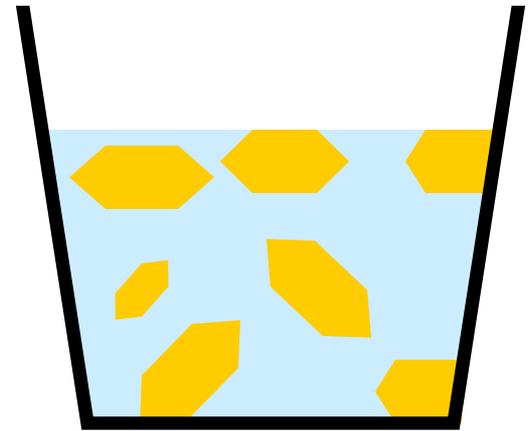
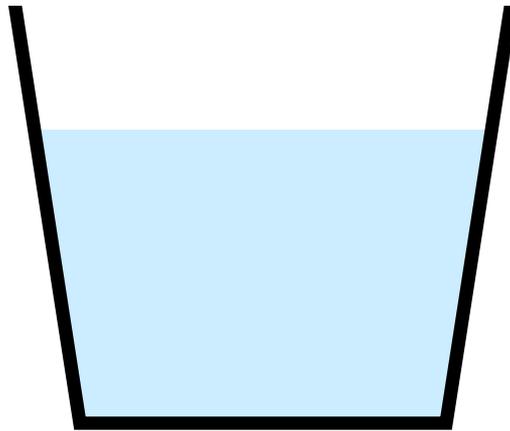
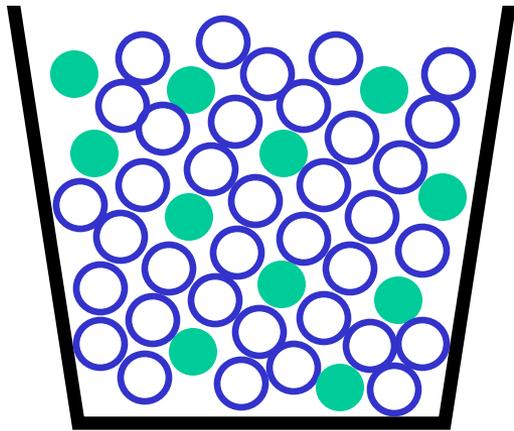
酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )・・・無毒, 取り

扱い容易, 六方両錐形結晶

装置は簡便で, やさしい操作!

●●● 溶質

○○○ 溶媒 (フラックス)



混合物



高温溶液



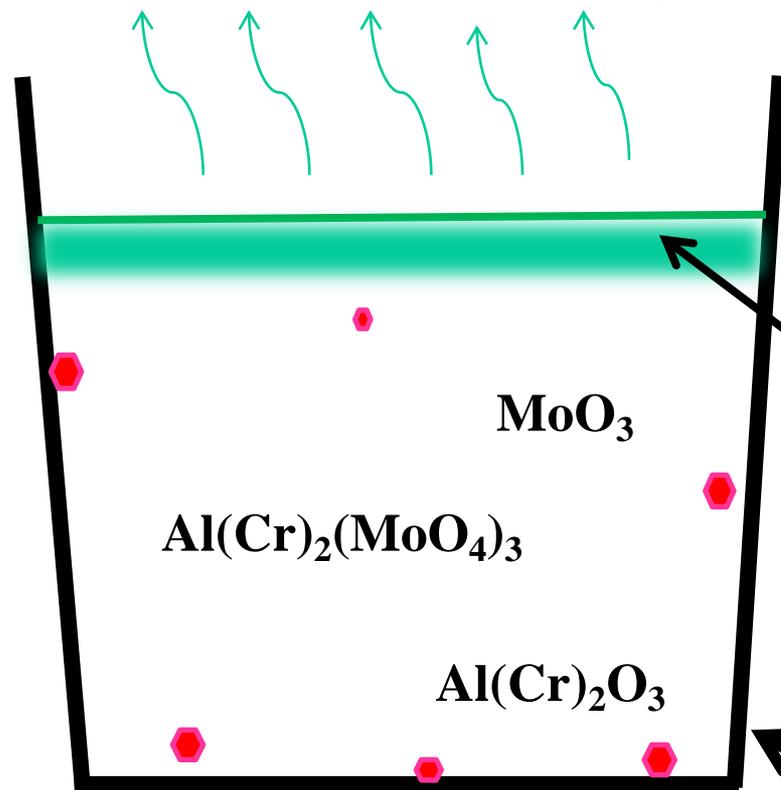
単結晶生成

加熱

冷却  
蒸発

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O溶液

フラックス蒸発 (主にMoO<sub>3</sub>)



酸・塩基性度パラメータ

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 305 (両性酸化物)

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 295 (両性酸化物)

MoO<sub>3</sub>: 953 (酸性酸化物)

Na<sub>2</sub>O: 77 (塩基性酸化物)

MoO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O (フラックス蒸発のコントロール)

白金るつぼ

# ルビー ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ )結晶をつくる方法

## 試薬

溶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  フラックス  $\text{MoO}_3$  ,(+  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ...)

## 装置

電気炉 ( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ), 白金るつぼ ( $30\text{ cm}^3$ )

## 実験

- 1: 溶質とフラックスを混ぜて, 白金るつぼに入れる。
- 2: 電気炉で $1100\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し, 数時間保持する。  
(フラックスが蒸発する)
- 3: 電気炉をOFFにし, 室温まで冷却する。
- 4: るつぼごと水に入れる。
- 5: フラックスが水に溶けて, ルビー (数mm)が現れる。

# ルビー



**1 mm**

---



ルビー結晶

# ○新たなフラックスの開発 酸化モリブデン

## ○結晶の形態

【結晶構造】と【成長環境】  
(氏) (育ち)

- ・板状(鉛化合物や氷晶石)：「氏」が優先
- ・六方両錐形(酸化モリブデン)：「育ち」が優先

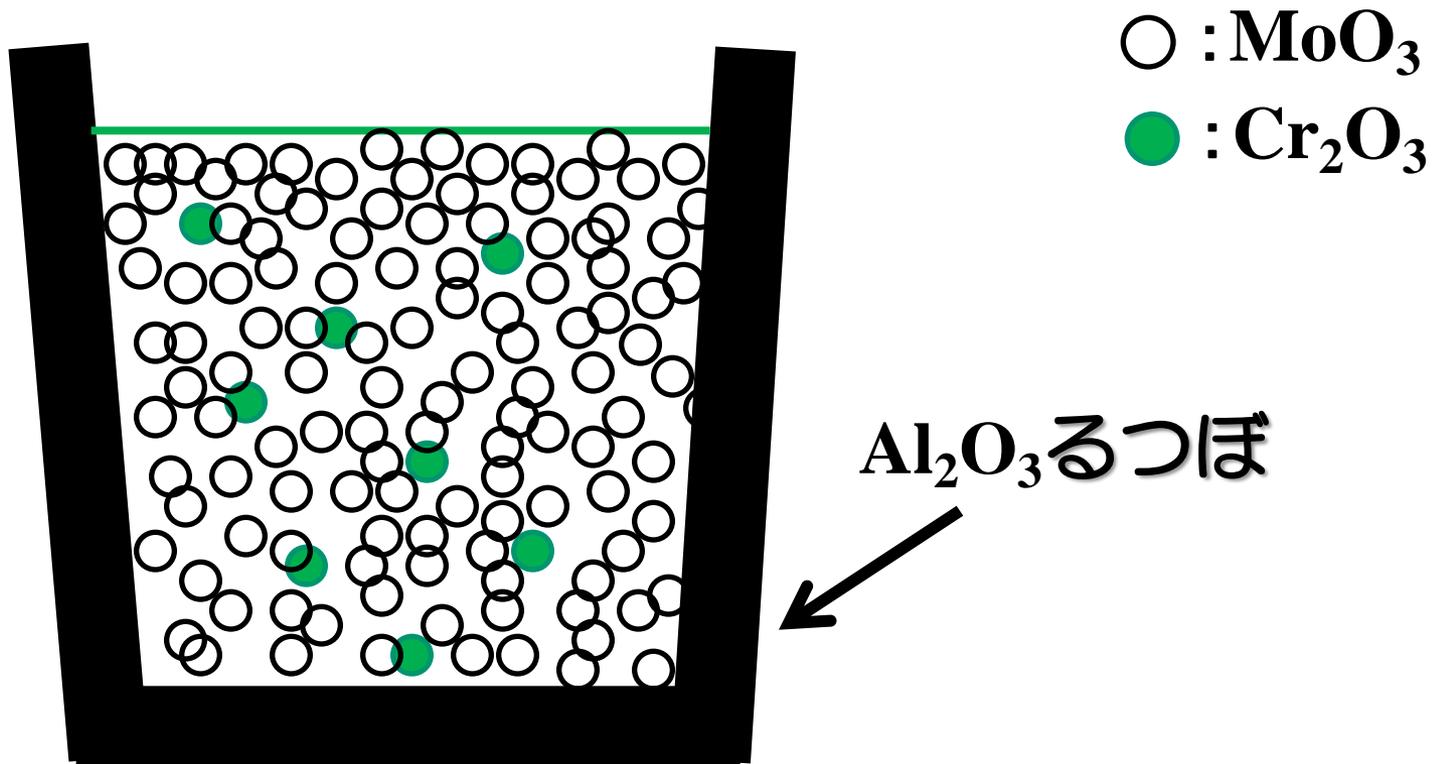
「氏」も「育ち」も、重要。どちらが優先するかはケースバイケース。

# アルミフォイルから育成したルビー結晶





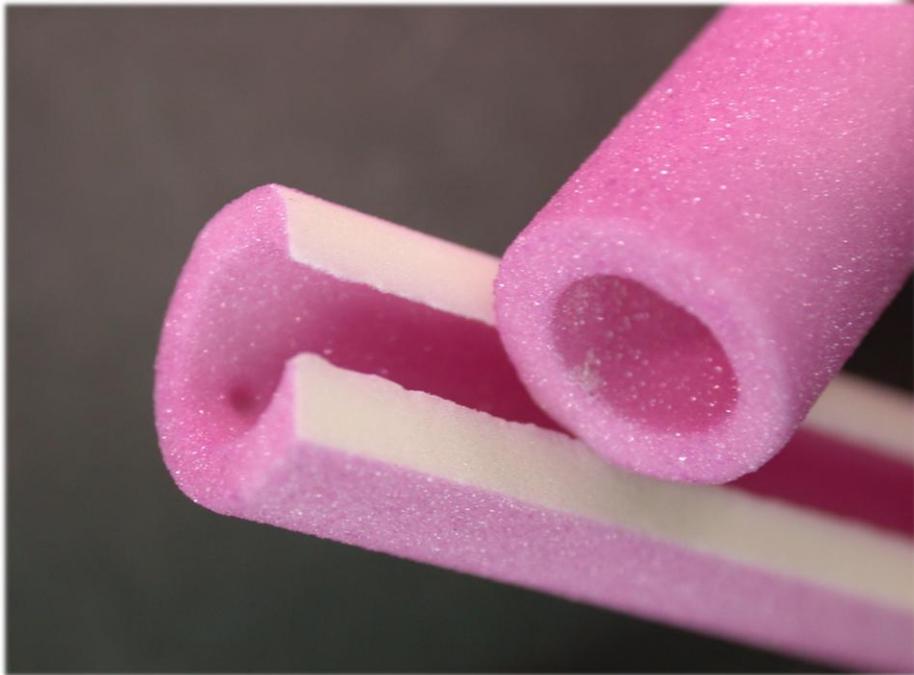
# アルミナるつぼからの溶質供給



るつぼの役割：溶質＋容器＋結晶核発生位置提供

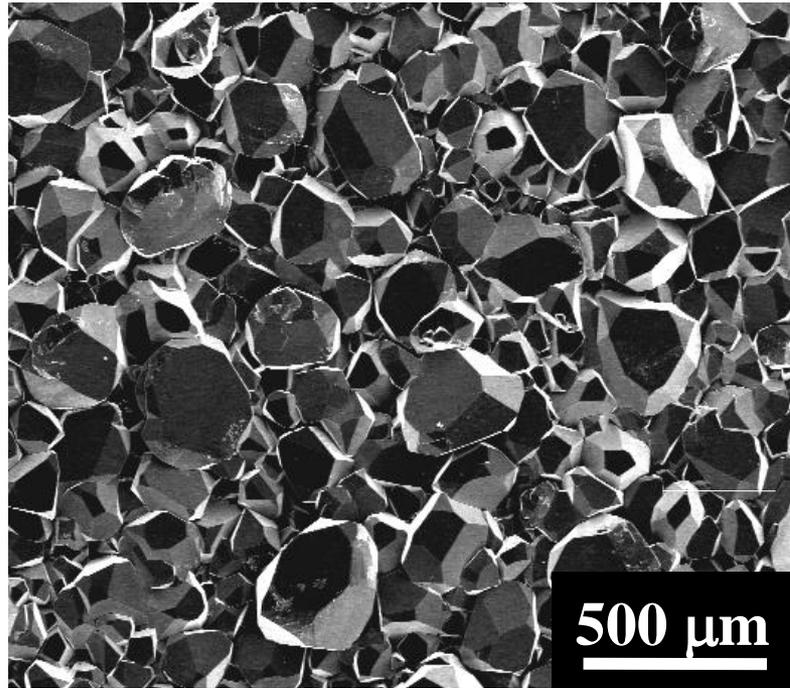
# ルビーコーティング



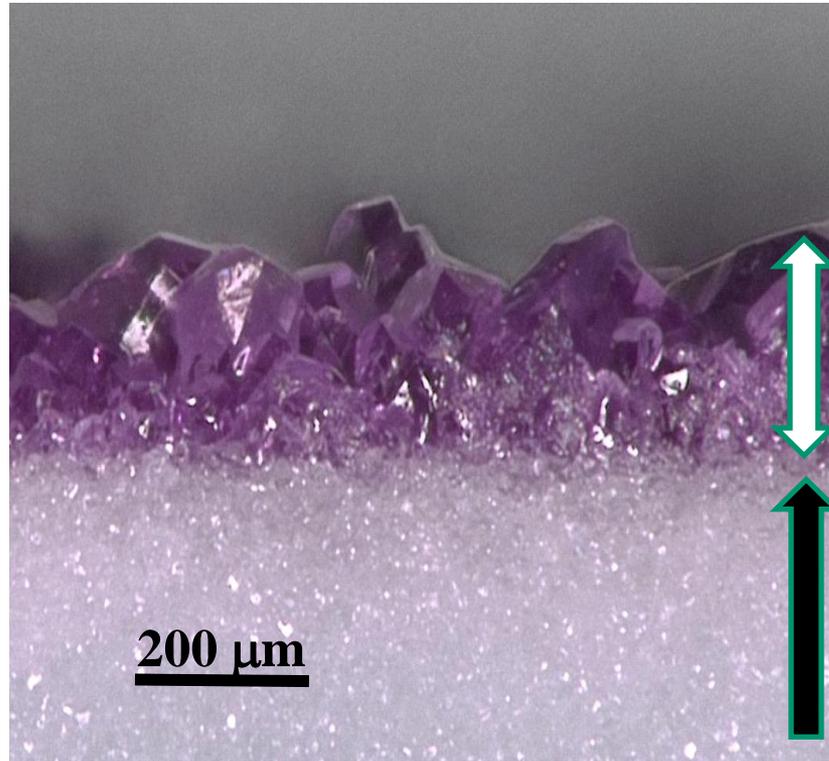


ルビーとイエローサファイアコーティング 18

# ルビー結晶薄膜



表面



ルビー  
結晶薄膜

アルミナ  
るつぼ

切断面