

鍾乳石を模倣した溶液滴下による結晶成長法

瀬上英明, 水谷 守, 太田敏孝

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29Dropping Solution Technique for Crystal Growth
by Mimicking Stalactite

Hideo Seue, Mamoru Mizutani, Toshitaka Ota

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi 507-0071, Japan

By mimicking the growth of stalactite and stalagmite, a new technique was developed for crystal growth from aqueous solutions. As an example, alum crystals were grown by dropping the super-saturated solutions on the seeds. Further, a functionally graded solid solution crystal of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ - $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, which had a continuously varying composition from the inside toward the outside in a single crystal, was prepared by varying the composition of droplets at regular time intervals.

1. はじめに

天然に存在する氷のつららやその下にできる氷筍 (図1) は, 過冷却された水が屋根などから滴下する際に結晶固化し, その上下の位置に成長したものである。これらは, 生成条件によっては方位を持って成長する。この氷筍の成長する過程は, 結晶成長法の一つであるベルヌーイ法の原理と同じである。ベルヌーイ法は, 粉末原料を少量ずつ上部から落下させ, その途中で火炎により溶融, さらに落下するとともに温度降下により過冷却融体となり, 下部に設置した種結晶上に結晶成長するというものである。現在, この方法を用いて, ルビーやサファイヤなどの単結晶が工業的に製造されている。

自然界には, つららや氷筍と同様な形態を示すものと

図1 氷筍¹⁾

して鍾乳石及びその下に生成する石筍がある (図2)。これらは, 石灰岩が雨水に溶けてできた炭酸カルシウム飽和水溶液が, 天井などを伝って炭酸ガスを放出しながら一滴ずつ落下する際, 過飽和となってその上下の位置に炭酸カルシウム (カルサイト) 結晶として析出固化したものである。これらも, 単結晶状にある方向に成長する可能性がある事が知られている。本研究では, この石筍の成長する過程を模倣した新しい結晶成長法の開発を目的とする。炭酸カルシウムに関しては, 0℃の飽和水溶液

図2 鍾乳石 (上) と石筍 (下)²⁾

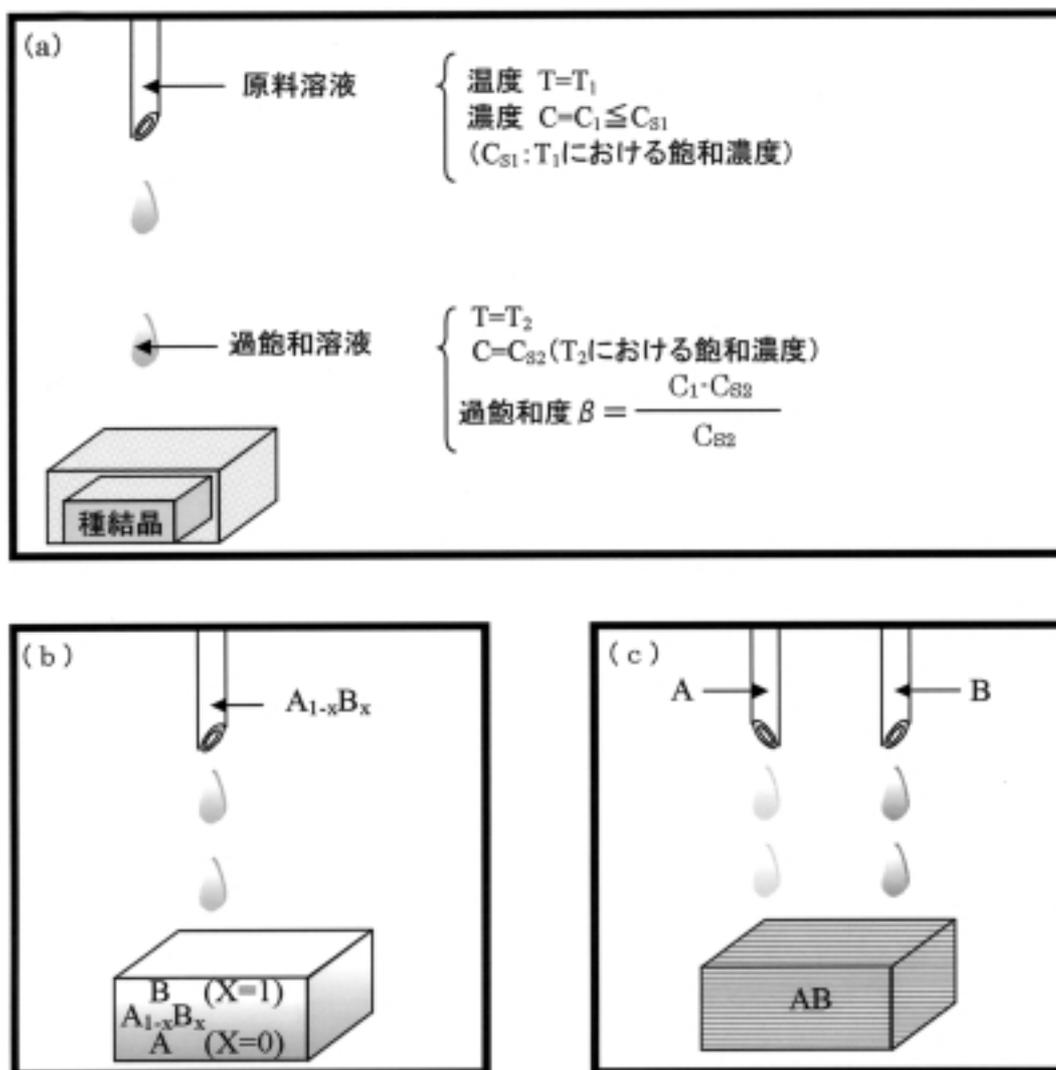


図3 溶液滴下法概念図

を 40℃に保ったカルサイト単結晶基板に滴下することにより過飽和状態を作り、カルサイト結晶がエピタキシャル成長することを既に報告した³⁾。しかし、その成長速度は、自然界における石筍の成長速度 1 cm/100 年よりやや速いものの、10 μ m/1 week 程度であり、より速く成長する結晶として、本実験ではミョウバンを選び、結晶成長実験を試みた。

一般に水溶液からの結晶成長法としては、温度差法、温度降下法、蒸発法などがあり、過飽和状態を温度変化あるいは溶媒の蒸発によって達成し、これを対流などによって種結晶上に移動させている。そして、結晶成長の間の環境は、ほぼ一定の条件下にある。一方、本研究の溶液滴下法では、原料溶液と成長結晶が別々の場所にあるため、それぞれ異なる環境を独立して制御でき、また、滴下速度の調節により成長速度の制御も可能である。図3(a)は、溶液滴下法概念図で、例えば、滴下する溶液が飽和あるいは未飽和であっても、種結晶上では温度などの制御により任意の過飽和溶液とすることや、より極端な温度差の設定も可能である。また、供給原料の

組成や濃度を実験中に変化させることも容易であるため、図3(b)のように、原料溶液組成を時間と共に徐々に変化させることにより、一つの単結晶中で組成が傾斜したものを作製できることが期待される。さらに、図3(c)のように、Aの溶液とBの溶液を別々に滴下して、種結晶上で反応させることによりABという結晶を析出、成長させる、いわゆるCVD気相反応法と同様な結晶成長が可能と考えられる。

2. 実験方法

ミョウバンは、市販試薬のアルミニウムカリウムミョウバン $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 、及び、鉄アンモニウムミョウバン $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ を使用した。これらを所定の濃度に調製し、医療用点滴セットを用いて、約 1 cc/min の速度で 5 cm の高さから滴下した。滴下位置には通常温度差法により成長させた、約 1 cm の大きさのミョウバン単結晶を種結晶として設置し、その成長過程を観察した。得られた結晶について、XRD(RIGAKU

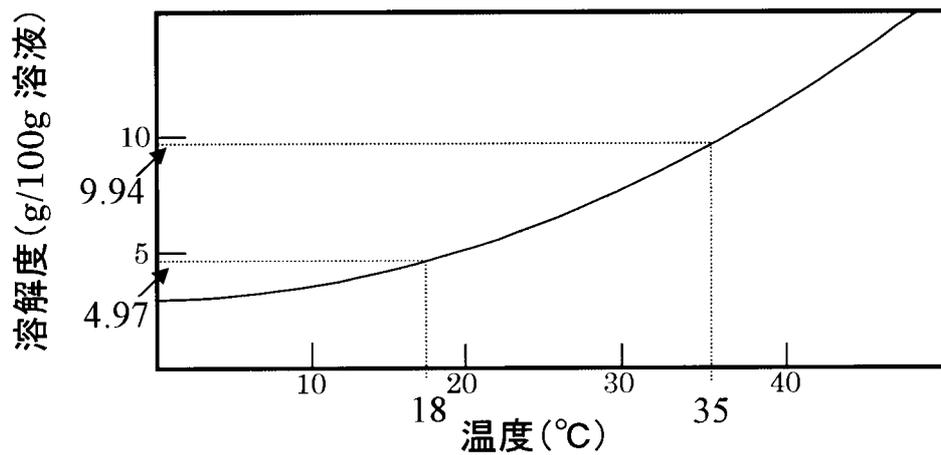


図4 アルミニウムカリウムミョウバンの溶解度³⁾

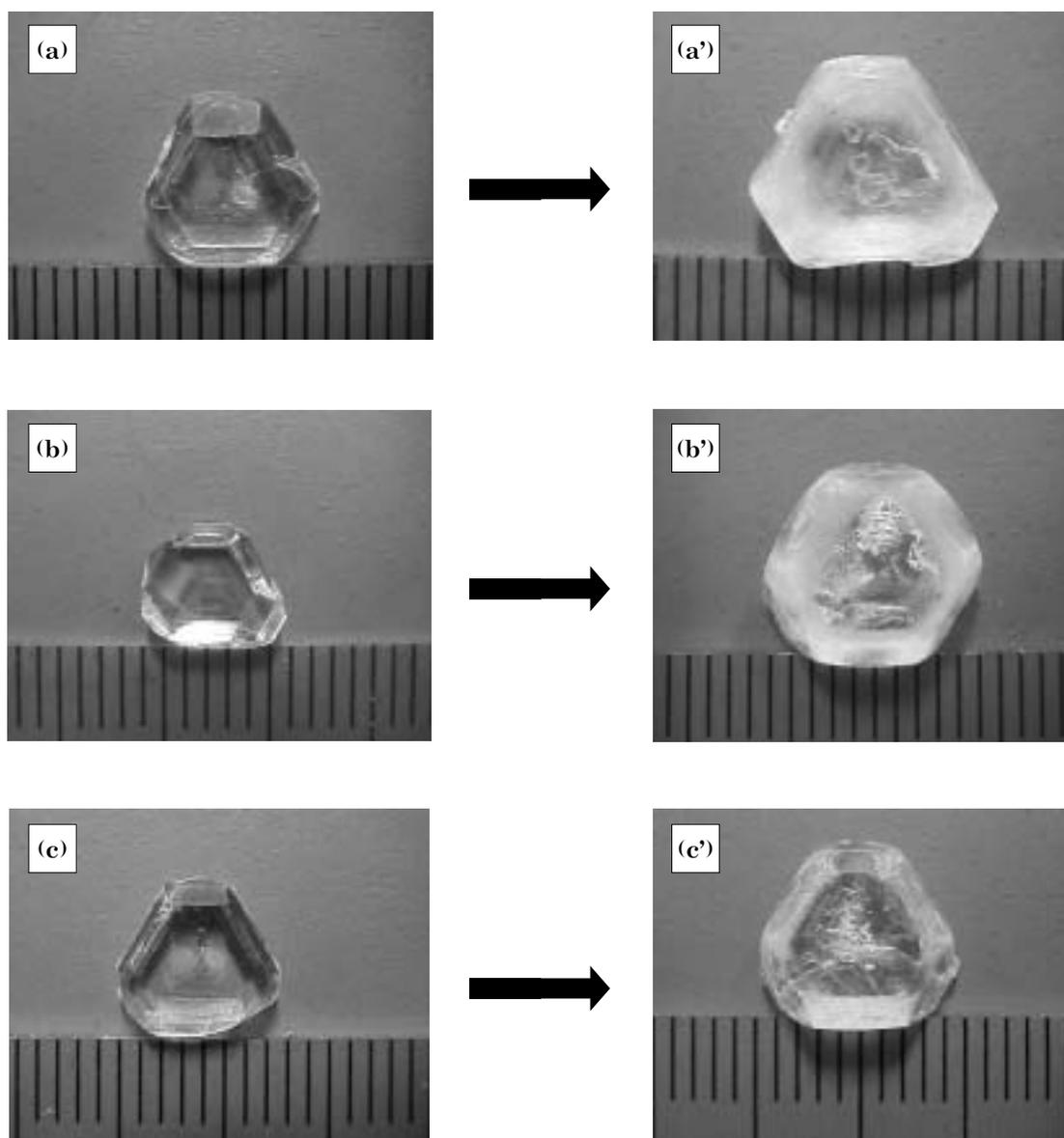


図5 過飽和度を変化させたときのアルミニウムカリウムミョウバンの結晶成長
(a) $\beta = 1.0$, (b) $\beta = 0.5$, (c) $\beta = 0.1$, (a, b, c) 滴下前, (a', b', c') 6時間滴下後

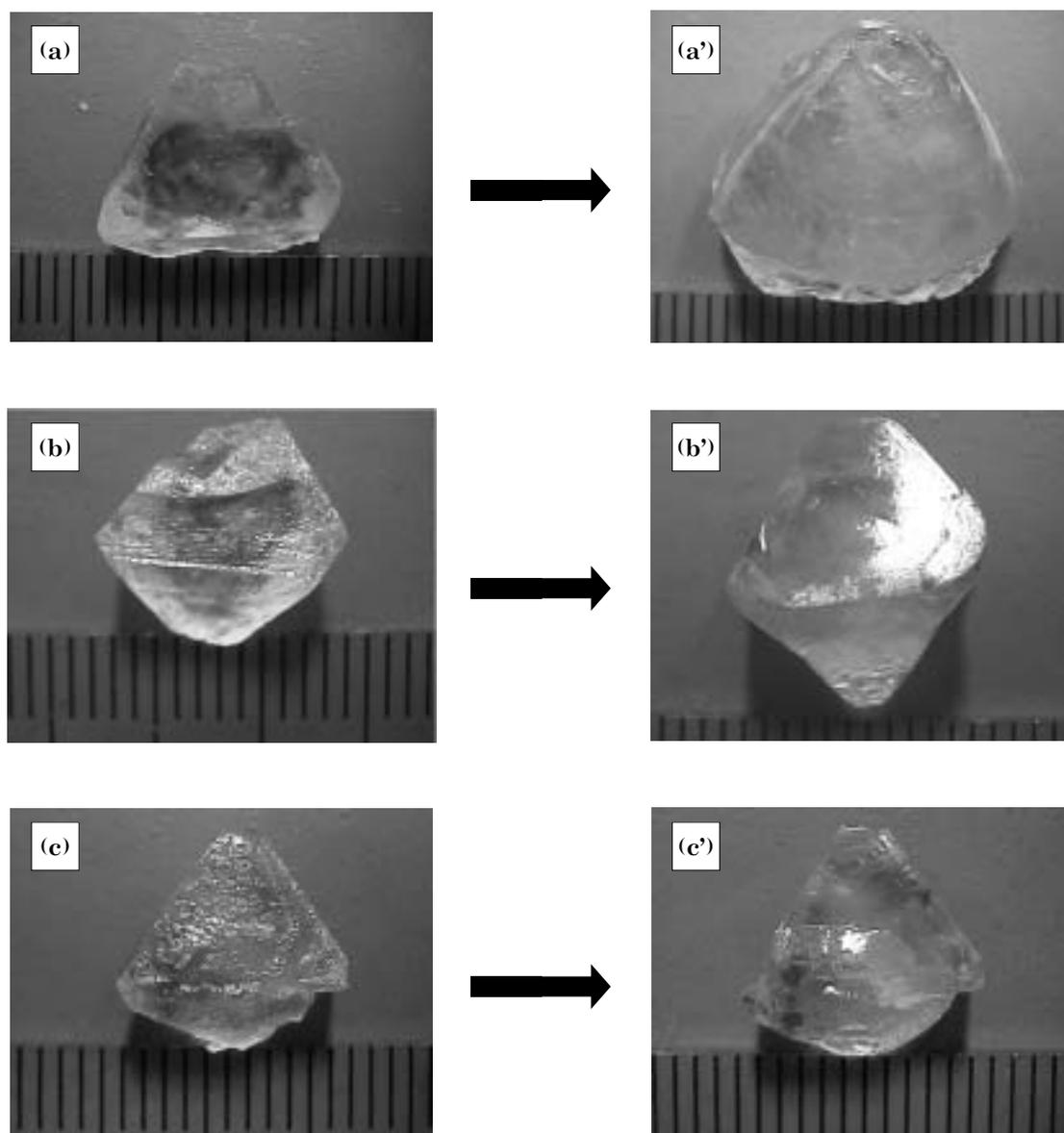


図6 過飽和度を変化させたときの鉄ミョウバンの結晶成長

(a) $\beta = 1.0$, (b) $\beta = 0.5$, (c) $\beta = 0.1$, (a, b, c) 滴下前, (a', b', c') 6時間滴下後

RINT1100) 及び SEM-EDS (JEOL JSM6100) 観察を行った。

3. 結果及び考察

アルミニウムカリウムミョウバンの溶解度は、温度により図4のように変化する⁴⁾。丁度、35℃の時の溶解度が18℃の時の溶解度の2倍であることから、原料供給側の溶液温度を35℃、種結晶の温度を18℃として実験を開始した。すなわち、35℃における飽和溶液は、18℃の種結晶上で析出する際、過飽和度 $\beta = 1$ となる。これより低い過飽和度 $\beta = 0.5$ 及び $\beta = 0.1$ は、原料溶液の濃度を希釈することにより調製した。図5は、これら過飽和度の異なる原料溶液を種結晶上に6時間滴下したときの元の種結晶と成長結晶の外観を示す。その外形はほとん

ど同じで、大きさは過飽和度が高いほど大きく成長した。しかし、過飽和度が低い方が透明できれいな結晶が成長した。また、図6に示すように鉄アンモニウムミョウバンも同様の結晶成長を示した。なお、過飽和度は、25℃における鉄アンモニウムミョウバンの溶解度32.6 g から推定して算出した。

以上のように、溶液滴下法により、ミョウバン結晶が成長することが確認されたので、次に、これら二種類のミョウバンを混合し、原料溶液の組成を変えながら滴下することにより、組成が傾斜したミョウバン単結晶の作製を試みた。種結晶としてはアルミニウムカリウムミョウバンを用い、まず、アルミニウムカリウムミョウバン：鉄アンモニウムミョウバンの比が9：1の溶液を3時間滴下し、その後、溶液比8：2として3時間滴下、以下同様に割合を変化させながら溶液比1：9, 0：10まで

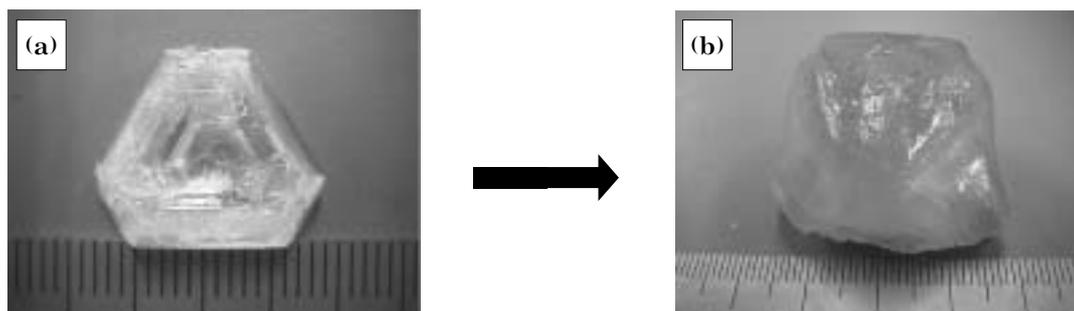


図7 組成の傾斜したミョウバン単結晶
(a) 滴下前, (b) 30時間滴下後

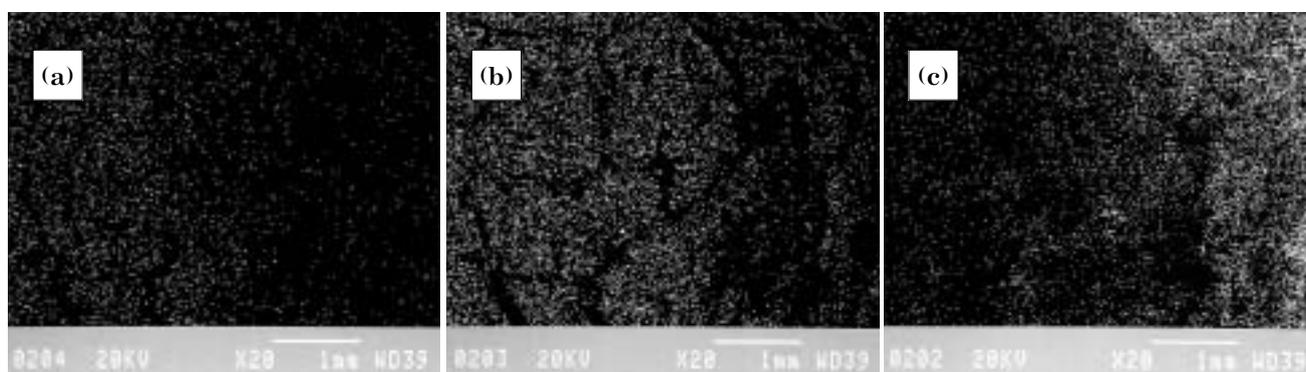


図8 成長方向に垂直な断面のEDS分析 (それぞれ右側が結晶の外側)
(a) K, (b) Al, (c) Fe

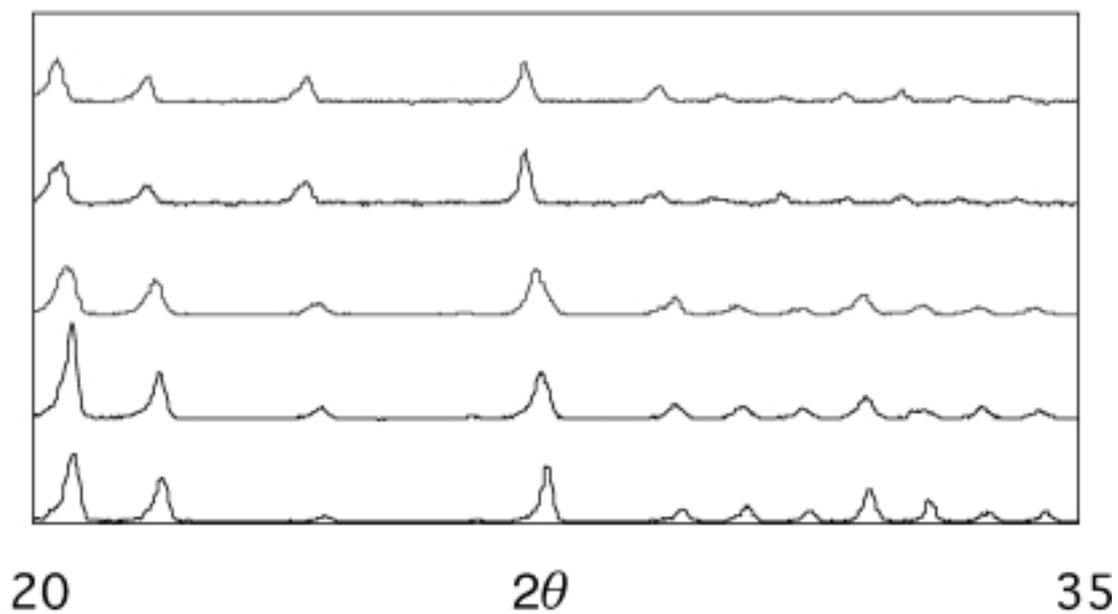


図9 成長結晶のX線回折パターン
(a) 鉄アンモニウムミョウバン, (b) 組成傾斜結晶の上部, (c) 組成傾斜結晶の中央部,
(d) 組成傾斜結晶の底部, (e) アルミニウムカリウムミョウバン

合計 30 時間、成長実験を行った。その結果、図 7 に示すように、徐々に淡茶色に着色し、種結晶の約 3 倍の大きさに成長した。得られた結晶を成長方向に対して垂直及び平行に切断した面では、外側部分ほど着色していた。また、図 8 は、成長方向に垂直に切断した面の EDS による元素分析の結果を示す。結晶の内側ほど、K 及び Al が多く、外側ほど Fe が多く検出された。図 9 は、成長方向に垂直に切断した上部、中央部及び底部の粉末 X 線回折パターンを示す。それぞれのピークは 1 本で、また、ピークの位置はアルミニウムカリウムミョウバンの位置から鉄アンモニウムミョウバンの位置にシフトした。従って、得られた結晶は、内側がアルミニウムカリウムミョウバンで、外側にいくほど鉄アンモニウムミョウバンが固溶した組成が傾斜した単結晶であると結論できた。

4. まとめ

鍾乳石や石筍が生成する過程を模倣して、種結晶上へ

溶液を滴下することにより、結晶成長が進行することが、ミョウバンを用いて確認された。この方法では、原料溶液の組成を任意に変化させることができ、組成がアルミニウムカリウムミョウバンから鉄アンモニウムミョウバンへと傾斜した単結晶を作製することができた。

参考文献

- 1) めんこいテレビ八戸支社 (冬だより)
<http://www.menkoi-tv.co.jp/branch/20010301hachinohe/>
- 2) 秋吉洞・秋吉台の旅,
<http://www.ync.co.jp/1syuho2.htm>
- 3) 第 39 回セラミックス基礎科学討論会講演予稿集,
p.218-219 (2001)
- 4) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂4版, 丸善 (1994)