

M107

結晶成長の推進力

(東農工大 工) (正) 松岡 正邦*

【背景および目的】

結晶の成長速度の推進力として無次元飽和比 (S) または無次元過飽和度 (σ) が用いられることが多い。その根拠として化学ポテンシャル差の考えや結晶成長理論で推進力として採用されていることが挙げられる。例えば、BCF による渦巻き成長機構では結晶表面上のテラスにおける結晶化成分の拡散速度と拡散距離が成長速度の決定に重要であるとしている。しかしながら、移動速度論の立場から考えると、このような現象を支配しているのは拡散速度ではなく、物質移動速度のほうである。また、難溶性の物質では過飽和比 (過飽和度) は大きな値をとりやすいが、多くの場合に結晶の成長速度は遅い。この場合も結晶成長の推進力が正しく評価されていない可能性がある。

本研究は結晶の成長速度の推進力を再検討して、従来の過飽和度 (S , $\ln S$ または σ) に代わる推進力を見出すことにある。

【基礎的考察】

結晶の成長は結晶表面上を結晶化単位が移動して step 端に到達した時に結晶格子に組み込まれると考え、系は結晶化成分(A)と溶媒(B)の2成分系とする。また、step は等間隔で並んでいるとする (BCF モデル¹⁾ に等しい) と、このような場の成分 A の動きは表面上の濃度勾配と step への流入 (step の前進) による動きの総和で与えられるので、基礎式は自式で与えられる。

$$\mathbf{n}_A = \mathbf{j}_A + \omega_A \rho \mathbf{v} = \mathbf{j}_A + \omega_A (\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_A) \quad (1)$$

ただし、表面上の移動であるので本来は2次元であるが、結晶化単位の大きさ程度の厚み(a)を持つ表面層を想定すると、2つのstepの間の1次元(y 方向)の物質移動問題となる。また、溶液本体から結晶表面へ向かう結晶化成分の流束を

$$n_V^A = k' \rho \ln \frac{1 - \omega_{Ai}}{1 - \omega_{LA}} \quad (2)$$

とすると、表面における微小区間の物質収支式を解いて、BCF モデルと同じ境界条件を適用すると次の濃度分布が得られる²⁾。

$$\ln \frac{1 - \omega_{Ai}}{1 - \omega_{LA}} = \frac{\cosh(ky)}{\cosh(ky_0/2)} \ln \frac{1 - \omega_{Ai}^*}{1 - \omega_{LA}} \quad (3)$$

y_0 は step 間距離、また $k = \sqrt{k'/D_{SA}}$ である。さらに、step 間距離の算出および step の曲率による成長速

度の補正は BCF モデルに従うとすると、最終的に成長速度 R [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$] は次のように整理できる。

$$R = \rho \frac{\ln S}{B} \tanh\left(\frac{A}{\ln S}\right) \ln \frac{1 - \omega_{Ai}^*}{1 - \omega_{LA}} \quad (4)$$

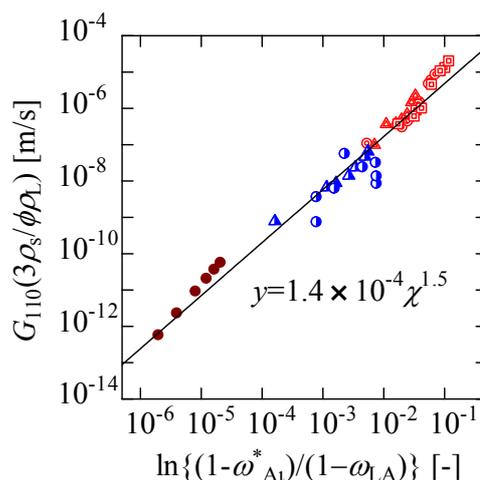
ただし、 A と B は系に固有な定数である。ここで対数の推進力を便宜的に χ と表すと、この式は、 $A/\ln S$ の値が小さいとき (相対的に $\ln S$ が大きいとき) は $R/\rho \propto \chi$ 、逆に $\ln S$ が小さいときは $R/\rho \propto \chi \ln S$ の関係があり平衡からのずれの大きさに敏感であることを示している。

【推進力の比較】

ここで、 $\ln S$ と χ の間には比例関係はない。 χ は平衡濃度で決まる一定値に収束する関数であるので、 S の値が大きい場合でも大きな数値は取りえない。

【成長速度の相関】

図に推進力 χ とナフタレンの(110)面の成長速度³⁾ (形状係数と密度で補正してある) の関係を示す ($G_{110}\rho_s$ が R に対応する。) この系は大きな過飽和度とはならないが、定数の A の値は非常に小さい。同図は hexane 溶液系と気相系および超臨界 CO_2 流体からの実験結果を含んでおり、推進力の範囲が広いにもかかわらずほぼ1本の直線で整理できている。今後、詳細な議論が必要であるが、結晶成長の推進力を再検討する必要性を窺わせる。



【引用文献】

- 1) W.K. Burton et al., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A-243**, 299 (1951)
- 2) M. Matsuoka, *Industrial Crystallization 84*, ed. S.J. Jancic and E.J. de Jong, Elsevier Science Pub., Amsterdam, pp.361-364 (1984)
- 3) 橋本、松岡、分離技術会年会 2009、S-6-P09 (2009)

*E-mail: mmatsuok@cc.tuat.ac.jp

*Tel 042-388-7059 FAX 042-387-7944