

9601 塩化ナトリウムの結晶表面状態の制御

助成研究者：横田 政晶(岩手大学 工学部)

共同研究者：久保田 徳昭(岩手大学 工学部)

懸濁系で成長している塩化ナトリウム結晶の表面には非常に興味深い模様が現れる。例えば、筆者らは、結晶同士あるいは装置壁等と衝突することによってできた塩化ナトリウム結晶の磨耗面に、規則正しく配列した $10\mu\text{m}$ オーダーの微結晶(RAF: Regularly Arrayed Fines)が発達することを見いだしている。このRAFは懸濁系においてのみ現れるもので、衝突のない固定種晶系では現れない。また、RAFの間隙には母液が取り込まれているので、結晶の純度に悪影響を及ぼすことも分かっている。従って、懸濁系において高品位の結晶を生産するには、結晶の品質に悪影響を及ぼす(RAFのような)結晶表面状態が、懸濁下でいかにして形成していくのかを把握することが重要である。

一方、懸濁系において、粗大な結晶の表面に微結晶が付着することが知られているが、結晶の表面状態あるいは結晶の品質への影響については調べられていない。

本研究では、成長している塩化ナトリウム種晶表面の表面に微結晶を付着させ、表面状態の変化の様子を光学顕微鏡下で観察した。微結晶が付着すると種晶中に液胞が形成することがあった。また種晶の成長速度も一時的に促進された。液胞の形成の有無は微結晶付着による種晶の成長速度の促進の度合いと関連があった。つまり、付着により促進された最大の成長速度 G_{\max} と付着前の成長速度 G_0 の比で定義する成長速度の促進の度合いが2以下では、結晶の表面は平滑である。しかし、それ以上では表面が荒れて、液胞が残存することがある。

さらに光学顕微鏡および原子間力顕微鏡観察結果に基づき、微結晶の付着による液胞の形成機構について次のように考えた。微結晶が付着することによって、あらたなステップが多数発生し、それらが元もと存在していたオリジナルのステップよりも活性なため、すぐに重ね合ってしまう。このようにして巨大なステップが形成される。しかし、一般に巨大なステップの前進速度は遅いので、他のマイクロなステップによって覆われてしまう。覆われることによって結晶中に残存したものが液胞となっているのであろう。

以上のように本研究により、微結晶の付着、それに伴う表面の荒れと結晶品質(液胞)の関係が定性的に関連づけることができた。

9601 塩化ナトリウムの結晶表面状態の制御

助成研究者：横田 政晶 (岩手大学 工学部)

共同研究者：久保田 徳昭 (岩手大学 工学部)

1. 研究目的

懸濁系で成長している塩化ナトリウム結晶の表面には非常に興味深い模様が現れる。例えば、筆者らは、結晶同士あるいは装置壁等と衝突することによってできた塩化ナトリウム結晶の磨耗面に、規則正しく配列した $10\mu\text{m}$ オーダーの微結晶 (RAF: Regularly Arrayed Fines) が発達することを見いだしている[1, 2, 3]。このRAFは懸濁系においてのみ現れるもので、衝突のない固定種晶系では現れない。また、RAFの間隙には母液が取り込まれているので、結晶の純度に悪影響を及ぼすことも分かっている[4]。従って、懸濁系において高品位の結晶を生産するには、結晶の品質に悪影響を及ぼす (RAFのような) 結晶表面状態が、懸濁下でいかにして形成していくのかを把握することが重要である。

一方、懸濁系において、粗大な結晶の表面に微結晶が付着することが知られている[4, 5, 6]。これも結晶の表面状態あるいは結晶の品質に何らかの影響を及ぼすものと思われるが、その詳細は調べられていない。

本研究では、塩化ナトリウム種晶表面に微結晶を付着させ、付着によって現れる種晶表面の変化および結晶の品質への影響を光学顕微鏡下で調べた。さらに、付着によって現れた代表的な結晶表面の微細構造を原子間力顕微鏡で観察した。

2. 研究方法

2.1 微結晶懸濁溶液中における塩化ナトリウム種晶の成長過程のその場観察

図1 に実験装置の概略を示す。原料タンク②は20 Lのポリエチレン容器である。定量ポンプ④ (東京理化社製、roller pump RP-1000) は $\pm 0.6\text{ml}/\text{min}$ の範囲で流量を一定に保てる (本実験では $61.4\text{ml}/\text{min}$ の流速で種晶を成長させた。この流速において種晶の成長速度は表面集積過程が律速となっていることを予め確認している)。熱交換器⑤には市販の蛇管式冷却管を使用した。本実験においては、同一の種晶を異なる環境 (微結晶懸濁下と非懸濁下) で成長させるために、2つの溶液流通経路を設けた。1つは、微結晶を含まない系 (ルート1) で、もう一つは微結晶を含む系である (ルート2)。この切替は三方コック⑥で行った。なお、微結晶は、核発生器⑦内の溶液をマグネチックスターラーで攪拌するだけで生成させることができる。ガラス製の成長セル⑧は光学顕微鏡 (オリンパス社製、微分干渉顕微鏡、BHSM) のステージに取り付けた。セルの寸法は図2.(a)に示す。観察用の種

晶は、セルの底部に直接接着することによって、観察中に動かないようにした。このことは種晶の成長速度の測定精度を上げるために重要なことである。

まず、原料タンク②の溶液を②→④→⑤→⑥→（ルート1）→⑧→⑨の順番で送液することによって、成長セル内の種晶を成長させた（微結晶非懸濁系）。その間、種晶の表面状態をモニタ上で観察した。また一定時間おきに成長速度も測定した。引き続き核発生器内で核を発生させ、それを含む溶液を成長セルに流すことによって同一の種晶を成長させた（微結晶懸濁系）。微結晶の付着による結晶表面状態および成長速度の変化の様子を観察した。

なお、成長速度は、図2.(b)に示すように溶液の流れ方向に対向する面（これを以降では「前面」と呼ぶ）について測定した。成長によって前面が前進する距離を経時的に測定し、それを微分して成長速度を求めた。種晶表面の状態は基本的には上面を観察した（本文中で特にことわらない限り、上面の観察とする）。この観察により微結晶付着の有無による同一種晶の表面の状態の比較を行った。

実験終了後、結晶の表面の凹凸情報を定量化するために、レーザー顕微鏡（レーザーテック社製 2LM31）でも観察した。

本実験で使用した種晶は2,3日かけて清澄溶液中で成長させたものである。角の発達したきれいな結晶である（寸法2~3mm）。

2.2 原子間力顕微鏡による結晶表面の微細構造の観察

2.1の観察では光学顕微鏡を使用しているために、種晶表面のマクロな凹凸（数百nm以上）しか観察できない。さらに、微細な表面の凹凸像を観察するために原子間力顕微鏡によるその場観察実験も行った。

まず、原子間力顕微鏡（デジタルインストルメンツ社製、D3000 system）のステージ上に塩化ナトリウムの種晶を固定しておく。次に、過飽和溶液で種晶全体を覆い、原子間力顕微鏡のヘッドを液に接触させた。ヘッドを少し引き上げることにより、液柱を形成させた。この液柱の中で成長している種晶表面の凹凸像の変化の様子をその場観察した。

3. 結果および考察

3.1 結晶表面状態と成長速度の関係

まずはじめに、非懸濁系における種晶の成長速度および表面状態の経時変化を示しておこう（図3）（図中、 T_g : 成長温度, ΔT : 過冷度, u : 成長セル内の溶液空筒線流速）。同一の種晶を計100分近く成長させたが、成長速度はほとんど変化しなかった（図3.(a)）。図3.(b), (c)からわかるように、種晶の表面は平滑さを維持している。なお、図3.(b),(c)は種晶の上面の写真であって、実測した成長速度に直接関与する前面のものではない。しかし、種晶の透明さから判断すると、前面も平滑さを維持しながら発達したものと思われる（後で述べ

るが、表面が荒れるとその痕跡が結晶中に取り込まれることを確認している)。次に、微結晶懸濁系の結果を図4に示す。図4.(a)にあるように、先ず、最初の18分間は微結晶を含まないきれいな溶液中で成長させた。成長速度はほぼ一定である。18分以降は、過飽和溶液中に微結晶を混入させた懸濁系の成長である。しばらくは成長速度は一定であったが、38分で微結晶が種晶の前面に付着した。その時の様子が図4.(b)である。寸法 20 μm 程度の微結晶が種晶の前面に付着しているのが分かる。この微結晶の付着とともに種晶の成長速度(a)はわずかながら増加し、やがて元の成長速度に戻った。なお、微結晶の成長速度は種晶の成長速度よりも遅いため、微結晶は種晶中に取り込まれていった(図4.(c),(d))。種晶の表面はいずれにおいても平滑であった。図5.(a)に成長速度が顕著に促進された例を示す。図4と同じ成長条件であるにもかかわらず、種晶によって促進の度合いは異なった。この場合、61分で微結晶が付着したが、種晶の成長速度は最大4倍近くまで大きくなった。成長速度だけではなく、種晶の様子も(微結晶の付着によって)顕著に変化した。図5.(b)は微結晶の付着直後の種晶の上面の観察結果である。種晶の表面は平滑である。その後、種晶の成長速度が促進されると、図5.(c)のようになった。この写真は顕微鏡の焦点をずらして、種晶の内部を観察したものである。付着後、種晶が荒れているのが分かる(通常定義とは異なるが、本研究では光学顕微鏡レベルの観察で模様のはっきりと現れているものを”荒れ”と呼ぶことにする)。顕微鏡の焦点をさらにずらしてみたところ、このような荒れは種晶の深さ方向に均一に存在していた。おそらく、成長促進が現れている間は前面がかなり荒れて、それがそのまま種晶中に残存したのであろう。その後、成長速度が元の値に戻ると、種晶の表面は再び平滑になった。図5.(d)は種晶の内部に焦点を合わせたものであるが、促進が現れている領域とそうでない領域が一目瞭然である。

ここで、成長促進と荒れの関係について調べた。種晶のオリジナル成長速度 G_0 と付着によって到達する最大の成長速度 G_{max} の比 G_{max}/G_0 を成長速度の促進の度合いの指標とし、 G_0 に対して点綴した(図6)。図中の○印は、微結晶が付着しても平滑であったもの(例えば図4のようなもの)、×印は荒れたもの(図5のようなもの)を示している。これより、明らかなように、成長促進が小さい場合($G_{\text{max}}/G_0 \leq 2$)は種晶は平滑さを維持している。しかし、 $G_{\text{max}}/G_0 > 2$ では、種晶が荒れやすくなることがわかる。つまり、種晶の荒れと成長の促進には密接な関係があることが分かった。

これまで、漠然と”荒れ”と表現してきたが、実際、それはどのような”かたち”になっているのであろうか。このことを確認するために、成長実験後の種晶を溶液から取り出して、半分に割り(図7.(a))、それぞれの断面をレーザー顕微鏡で調べた。両者(b),(c)とも、へこみがある。このへこみには母液が取り込まれていたものと思われる(そのため以降ではこのへこみを液胞と称する)。この他の場所にも大小さまざまな液胞が多数観察されている。測定はしていないが、当然純度にも影響してくるものと思われる。付着、成長促進の度合いと液胞の量の定量化は今後の検討課題である。

それでは、どのようにして液胞ができたのであろうか。液胞の形成については最近2、3の報告例がある[7,8]。いずれも、結晶が晶析装置内で結晶同士あるいは装置壁などと衝突・磨耗することが要因としている。しかし、本実験では他の固体と衝突していないのでこの衝突説はあてはまらない。先の図5の写真より、微結晶の付着が要因となっていることは明かである。そこで、微結晶の付着に伴う表面の変化の様子をもう一度光学顕微鏡で観察してみた（図8）。直接、種晶の前面を観察するのは困難であるので、上面を観察した。この場合、成長速度との対応はとれないが、図6の結果によれば、表面が荒れているときは成長速度（上面の前進速度）も大きくなっていることは間違いない。そこで、表面の荒れの状態から成長促進の有無を予想できるものとみなして話を進める。まず、図8.(a)は微結晶が付着した直後のものである。微結晶は時間の経過とともに、種晶に取り込まれていった。(b)ではマクロステップとおぼしき模様が現れた。その後、マクロステップの形状は変化していき、38分では(c)のようになった。（この写真ではわからないが）38分あたりから、マクロステップの上を別の（きれいな）成長層が覆うようになった。つまり、(c)の写真で認められるマクロステップは既に、種晶の内部のものである。このマクロステップは内部に取り込まれた後でも、形状が変化する。しかし、変化するのはごく短時間（1分ぐらい）であり、やがて、(d)のような形状になった。(d)の写真中の矢印の箇所が液胞である。結局、液胞は成長不活性なマクロステップの上を活性な成長層が覆うことによって形成されるものと思われる。このように考えると、成長速度と液胞量には関係がありそうであるが、その定量化は今後の課題とする。

次節では、成長促進の度合いが大きい程、液胞（マクロステップ）が形成しやすい理由について考える。

3.2 塩化ナトリウム結晶表面の微細構造（原子間力顕微鏡）

原子間力顕微鏡を用いて、（ミクロンオーダーで）荒れた種晶と平滑な種晶の微細な凹凸を調べた。まず、図9.(a)は平滑な表面のものである。結晶の表面には数十nmの高さのステップが観察された。一方、荒れた表面を原子間力顕微鏡で観察すると図9.(b)のようになった。ここでも図9と同じ高さのステップが観察されたが、それらのステップが重なりあってさらに巨大なステップを形成している。この巨大ステップは、図9で代表される平滑な種晶には存在しなかった。図8の種晶に観察できる模様の正体は、このような高さの巨大ステップであろう。微結晶が付着すると巨大なステップができやすい理由として次のように考えている。微結晶が付着することによって、あらたなステップが多数発生し、それらは元もと存在していたオリジナルのステップよりも活性なため、すぐに重なり合ってしまう。こうして巨大なステップができる。一般に巨大なステップは前進速度が遅いので、他のステップによって覆われてしまう（液胞の完成）。

さらに倍率をあげてみると、さらに興味深い現象が見いだされた(図9.(c))。つまり、種晶

の表面には数十nmレベルの粒状態が密に充填している構造になっていた。しかもこのような模様は同一種晶において均一に存在しているのではなくて、他の場所では通常の成長理論[9,10]で説明可能なステップ列が観察できた(図9.(d))。結晶の定義からすると、前者の粒状態は異常な模様であるが、これについての詳細は今後さらに検討する。

4. まとめ

本研究では、微結晶の付着による種晶表面状態および成長速度への影響を光学顕微鏡下および原子間力顕微鏡下で調べた結果以下の知見を得た。

- 1) 微結晶が付着すると種晶中に液胞が形成することがあった。液胞の形成の有無は微結晶付着による種晶の成長速度の促進の度合いと関連があった。付着により促進された最大の成長速度 G_{\max} と付着前の成長速度 G_0 の比で表わした成長速度の促進の度合いが2以下では、結晶の表面は平滑である。しかし、それ以上では表面が荒れて、液胞が残存した。
- 2) 液胞の形成機構については、微結晶が付着することによって、あらたなステップが多数発生し、それらが元もと存在していたオリジナルのステップよりも活性なため、すぐに重ね合ってしまう。このようにして巨大なステップが形成される。しかし、マクロステップの前進速度は遅いので、他のマイクロなステップによって覆われてしまう。このようにして液胞ができるものと考えた。

引用文献

- 1) Yokota, M. and J. Shimotsu and N. Kubota, AIChE J., Vol. 42, No. 5, 1487-1490 (1996)
- 2) 久保田徳昭,横田政晶,平成7年度助成研究報告集 I,財団法人ソルト・サイエンス研究財団編, p.p. 97-108(1997)
- 3) 横田政晶,斎藤昇,久保田徳昭,日本海水学会第47年会,講演番号35,東京(1996)
- 4) 横田政晶,斎藤昇,久保田徳昭,日本海水学会誌,第50巻,第2号,136-139(1996)
- 5) 久保田徳昭,横田政晶 ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告集 I,財団法人ソルト・サイエンス研究財団編, p.p. 121-131(1994)
- 6) Toyokura, K. T. Kikuchi and A. Aoyama, Industrial Crystallization 84, edited by S. J. Jancic and E. J. de Jong, Elsevier Science Pub., Amsterdam, p.p. 37-42(1983)
- 7) 江原亮,小脇実美,佐々木光永,大坪篤示,日本海水学会誌,第50巻,第2号,77-82
- 8) 正岡康志,田中積伸,国屋利明,下村富雄,中村道彦,日本海水学会誌,第50巻,第2号,98-104
- 9) Van Der Eerden, J.P., Hand book of crystal growth, (Hurle, D. T. J., ed.), Elsevier Science, North-Holland, p.p. 311-475(1993)
- 10) 結晶成長ハンドブック,日本結晶成長学会「結晶成長ハンドブック」編集委員会編,共立出版,(1995)

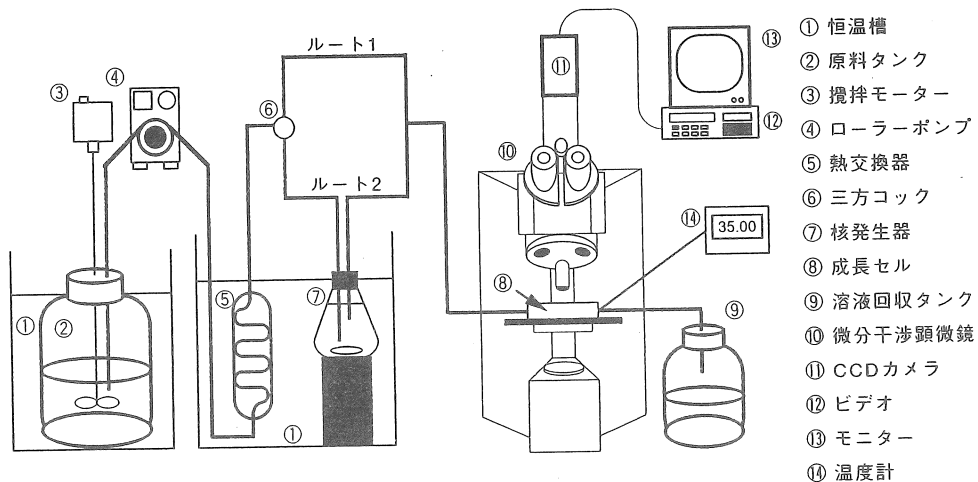


図1 光学顕微鏡による結晶成長のその場観察装置

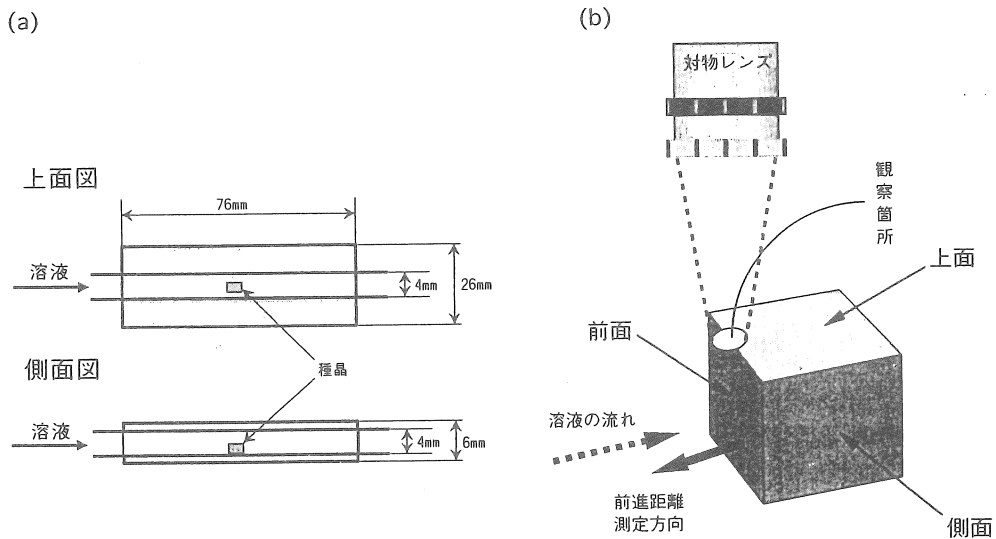


図2 成長セル(a)および成長速度の測定箇所(b)

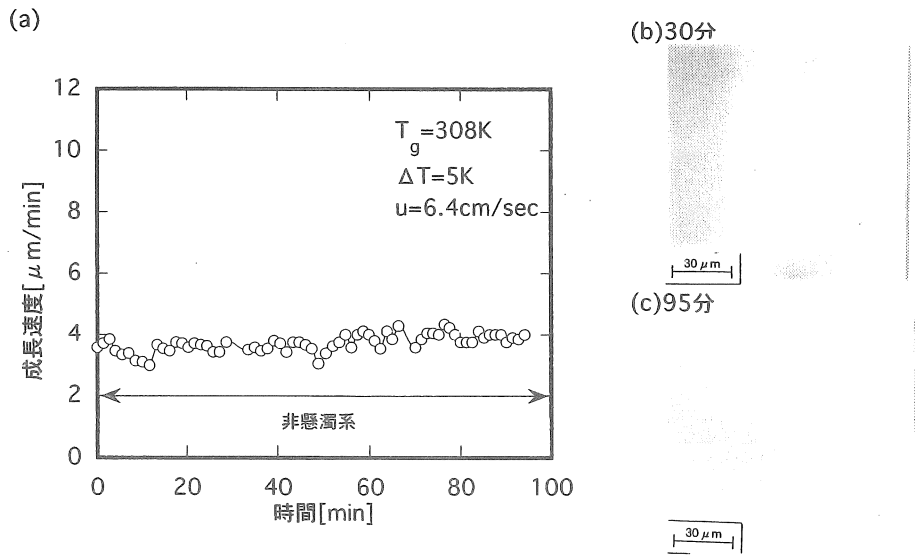


図3 微結晶非懸濁系における種晶の成長速度の経時変化(a)と種晶の光学顕微鏡写真(b),(c)

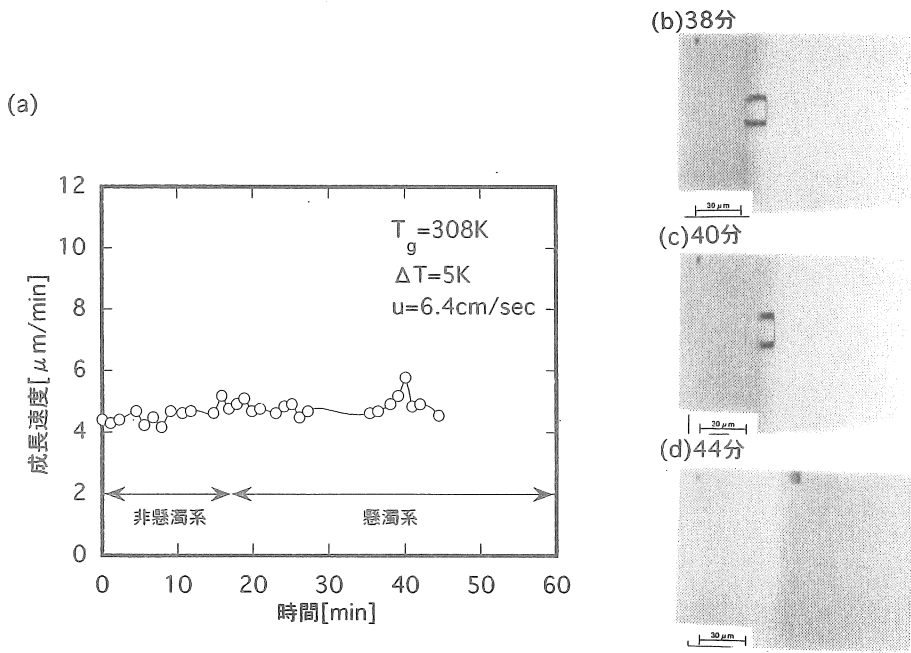


図4 微結晶懸濁系および非懸濁系における種晶の成長速度の経時変化(a)と種晶の光学顕微鏡写真(b),(c),(d)

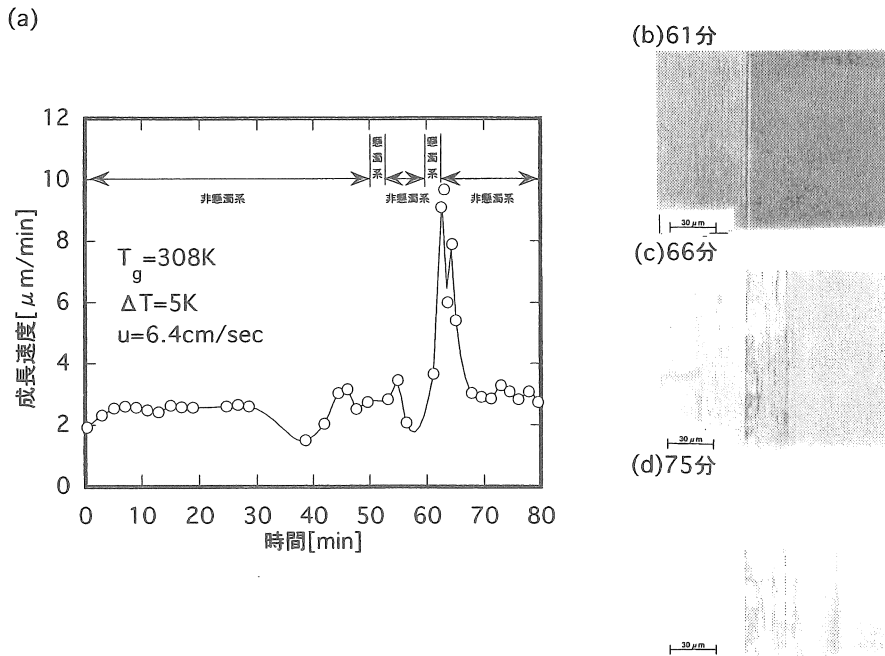


図5 微結晶懸濁系および非懸濁系における種品の成長速度の経時変化(a)と種品の光学顕微鏡写真(b),(c),(d)

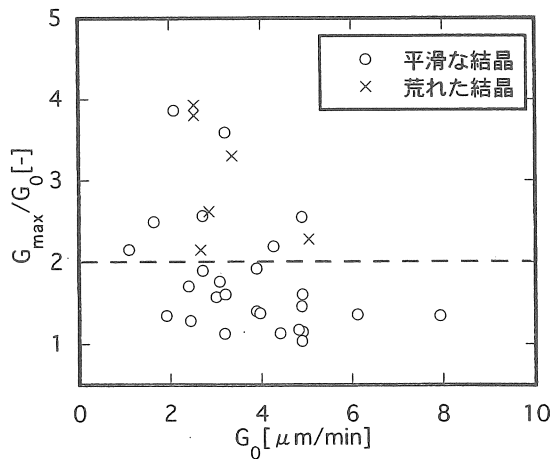


図6 液胞の形成条件 (G_{max} =微結晶の附着により到達する種品の最大成長速度、 G_0 =微結晶非懸濁系における成長速度、成長促進の度合いの指標として G_{max}/G_0 を採用した)

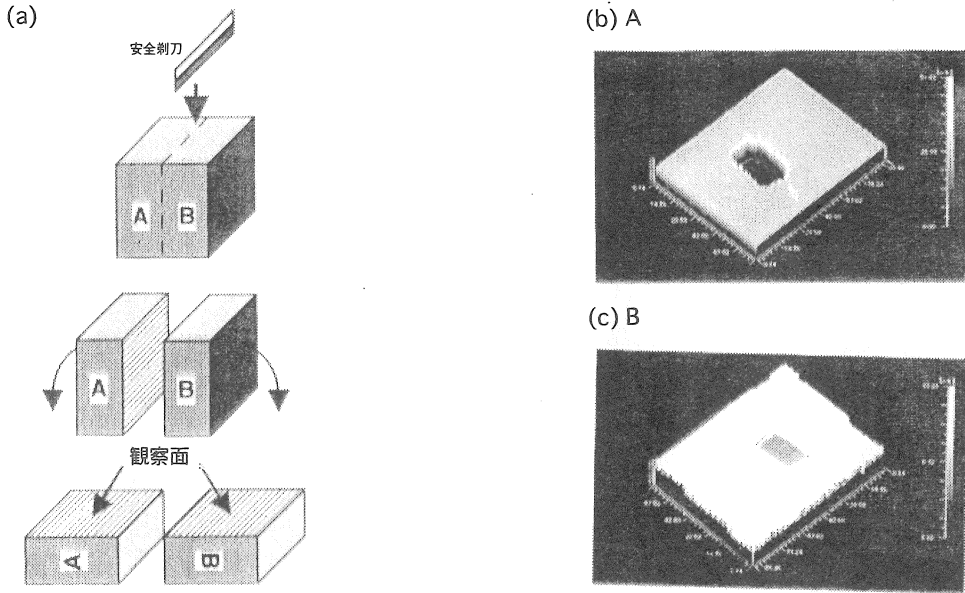


図7 種晶の切断方法(a), 切断面のレーザー顕微鏡写真(b),(c)

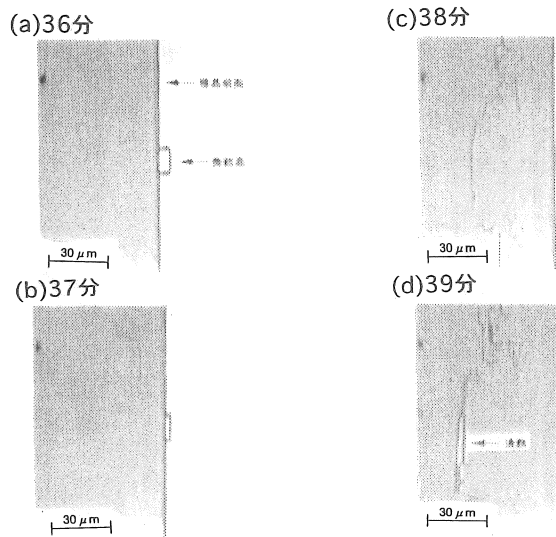


図8 微結晶の付着に伴う種晶表面の変化の様子 (光学顕微鏡写真)

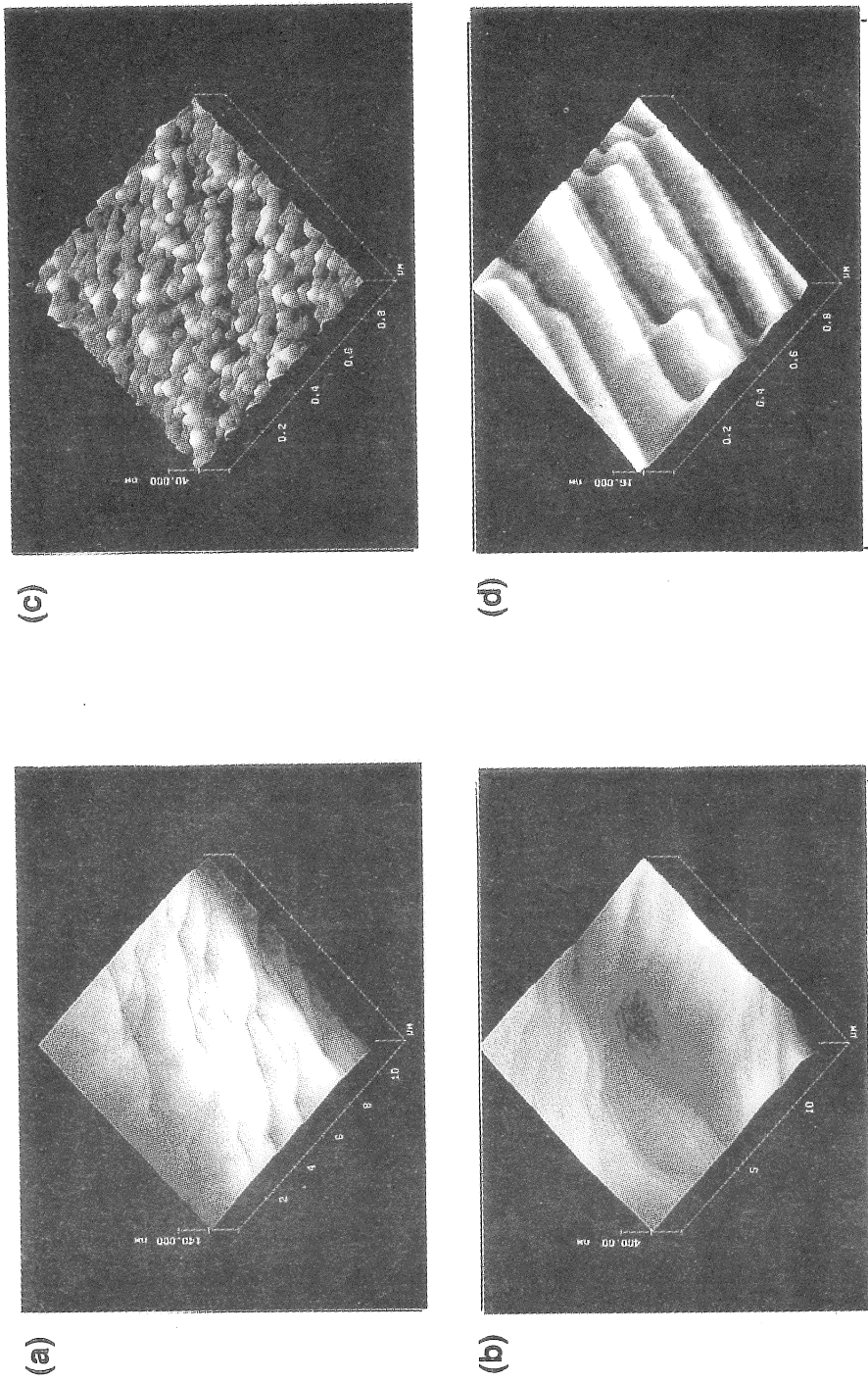


図9 種晶の成長界面の原子間力顕微鏡写真。(a)光学顕微鏡レベルでは”平滑な”表面のトポ像(12 μ m \times 12 μ mスキャン)、(b)光学顕微鏡レベルでは”荒れた”表面のトポ像(15 μ m \times 15 μ mスキャン)、(c)数十ナノメートルレベルで荒れている表面(1 μ m \times 1 μ mスキャン)、(d)(c)と同一種晶表面の別の箇所(1 μ m \times 1 μ mスキャン)

Control of Surface Structure of Sodium Chloride Crystals

Masaaki YOKOTA and Noriaki KUBOTA,
*Department of Applied Chemistry and Molecular Science,
Iwate University*

Observation of the surface structure of a crystal grown in a multi-crystal system suggests some interesting growth phenomena which might be related to the quality of product crystals. In a previous study [M. Yokota et al., *AIChE J.*, Vol. 42, No. 5, 1487-1490 (1996)], we reported interesting growth behavior of a sodium chloride crystal. That is, regularly arrayed fine crystals (RAF) appeared on the surface of crystals grown in a multi-crystal system. Additionally, formation of RAFs caused purity drop of crystals because of mother liquor inclusion. On the other hand, adhesion of small crystals on the surface of a large crystal, which is now well-known phenomenon, also could be a characteristic phenomenon occurring in a multi-crystal system. However, the effect of adhesion of small crystals on the quality of large crystals has not been clarified yet.

In this study, the effect of adhesion of small crystals on the surface structure and the purity of a large seed crystal was examined by using an optical microscope and an atomic force microscope.

When a large seed crystal of sodium chloride was allowed to grow in a clear solution, the surface of the crystal was smooth. However, in the presence of suspended fine crystals, some fine crystals were observed to adhere on the surface. This adhesion of small crystals was sometimes followed by formation of cavities in the crystal. Additionally, the crystal growth rate of a seed crystal was sometimes enhanced temporarily on the adhesion of a small crystal. From these observations, we deduced an important conclusion that the cavities were easily formed only when the degree of growth rate enhancement was larger than 2, which is defined as the ratio of the temporal maximum growth rate to the normal growth rate of the original seed crystal in the corresponding clear solution. Below this level, no cavity was found in the large seed crystal.

The result of atomic force microscopic observation gives us an idea of the mechanism of cavity formation as follows. Active steps generated on adhesion of a small crystal is likely to advance at a rate higher than the original steps of a seed crystal. This difference in the advancement rate of steps causes bunching and macro step formation, of which phenomena was able to be observed even under optical microscope, i. e., the macro step is inactive (does not advance), then the new active steps can over-grow on it. This could be a possible explanation for formation of cavities on the adhesion of small crystals.