

9704 塩化ナトリウムの結晶表面のマイクロ構造とその制御

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)

我々は、晶析装置内（懸濁下）における液胞の形成機構を調べている。昨年度の報告において、微結晶が付着すると結晶中に液胞ができることを指摘した。その機構として次のように考えている。2つの結晶が合体した後、それぞれの結晶（全体）に歪みが生じ、線欠陥等が導入される。そこから新たなステップが発生し、古いステップを覆い尽くしたりするうちに液胞が形成する。液胞形成にとって重要なのは、結晶表面のステップパターンを変化させるのに十分な衝撃が結晶に付与されることと推測している。もし、この仮説が正しければ、懸濁系で起きている他の物理現象も液胞形成のきっかけとなり得るはずである。本研究では、他の物理現象として結晶と他の固体の接触に着目した。

まず、成長している塩化ナトリウムの種晶の表面にステンレス線を接触させて、接触による種晶の成長界面構造の変化を光学顕微鏡下で観察した。まず、接触によって傷のついた箇所を観察したところ、種晶の成長に伴って、徐々に修復されていった。しかし、新たな成長層がその上を覆うことによって、傷が完全に修復されないうちに種晶中に取り込まれてしまった。その後も、傷の形状が少しずつ変化していたことより、そこに溶液が取り込まれていることがわかった（液胞）。一方、非接触面にも、接触の影響が及んでいた。元々は平滑な表面であったが、接触によって巨大なステップが現れた。さらにその巨大ステップの上を別のステップが通過することによって、液胞ができた。そこで、この非接触面を原子間力顕微鏡下でさらに詳細に調べてみたところ、接触前後に非接触面のステップパターンが顕著に変化することがわかった。接触させるまではテラス幅の広いステップが現れていたが（低密度ステップ）、ステンレス線を接触させると、単位格子分から数百格子分相当の高密度ステップが現れた。それらのステップが束なりあうことによって、光学顕微鏡でも観察できる巨大なステップに発達していった。この現象が液胞形成のきっかけとなっているものと思われる。

以上のことより、接触によってマイクロな表面構造の変化が生じ、それが液胞形成のきっかけとなっていることが示せた。これは、冒頭の仮説を支持する結果で、接触（本年度）と付着（昨年度）の違いはあれ、その後に液胞ができるまでの機構には本質的な差はないものと考えている。

9704 塩化ナトリウムの結晶表面のマイクロ構造とその制御

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. 目的

市販の塩化ナトリウム結晶の中には Fig. 1 のような液胞が含まれている。液胞が多数存在すると、結晶の純度、強度あるいは保存安定性等といった結晶としての製品価値が損なわれることは容易に推察できる。

我々は、晶析装置内(懸濁下)における液胞の形成に関与する諸現象を調べている。昨年度の報告では、微結晶が付着[1-3]することによって結晶中に液胞ができることを指摘した[4, 5]。その機構として次のように考えている。2つの結晶が合体した後、それぞれの結晶(全体)に歪みが生じ、そのために、線欠陥等が導入される。その欠陥から新たなステップが発生し[6]、古いステップを覆い尽くしたりするうちに液胞が形成する。要するに、結晶表面のステップパターンを変化させるのに十分な衝撃が結晶に付与されることが、液胞形成にとって重要なのであろう。もし、この仮説が正しければ、懸濁系で起きている他の物理現象も液胞形成のきっかけとなり得るはずである。

本研究では、他の物理現象として結晶と他の固体の接触に着目し、接触による結晶の成長界面構造の変化を光学顕微鏡あるいは原子間力顕微鏡下で詳細に調べた。その結果、結晶表面(非接触箇所)の微細構造(ステップパターン)が接触によっても顕著に変化し、このマイクロな変化がやがて液胞の形成といったマクロな現象に結びつくことを見出した。

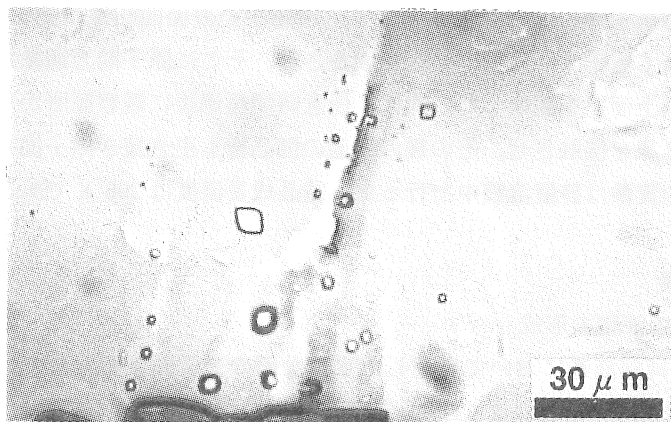


Fig. 1. Regularly oriented liquid inclusions found in a commercial NaCl crystal.

2. 方法

Fig. 2 に種晶の接触・成長のその場観察実験装置の概略図を示す。昨年度とほぼ同様な装置であるが、成長している種晶に接触を加えるために、フローセル⑦を若干変更した。昨年度まで使用していた直線状の溶液流路を持ったセルの中ほどに枝管をつけた (Fig. 3)。枝管の中には、ステンレス線を挿入しており、その一端をシリコンチューブを突き通して、セルの外に出した。その部分を手でつまんで、前後に動かすことによって、ステンレス線の他端を、成長している種晶に接触させることができる。なお、ステンレス線を挿入した管には溶液が流れないようにするために、シリコンチューブの末端を栓で止めておいた。

まず、所定濃度の塩化ナトリウム水溶液を①のタンク内で調製した。結晶を含まないきれいな溶液にするために、このタンク内の溶液温度は飽和温度よりも高く維持した。この液を、定流速ポンプにより、冷却器⑤ (過飽和生成)、バッファー⑥ (溶液の無脈動化) を経由後、フローセルに連続供給し、そこから排出される溶液は⑧のタンクに回収した。このようにして、あらかじめ⑦内に固定しておいた種晶を、定温、定過飽和度下で成長させた。これにより、平滑な表面が発達した種晶を用意することができる。次に、溶液を流したまま、ステンレス線を前後にスライドさせることにより種晶に接触させた。接触回数は6-30回くらいである。なお、接触させた面は、前面、上面、側面 (各面の名称は Fig. 3 参照) などさまざまである。接触前後における結晶表面 (上面のみ) の凹凸像と種晶の前面の成長速度の変化を顕微鏡下で調べた。前面の成長速度の測定法は昨年と変わりはなく、種晶の成長による前面の線前進量を経時的に測定し、それを微分することによって求めた。

実験操作条件は成長温度=308 K、温度過飽和度=5 K、セル内の溶液空隙線流速=6.3 cm/s である。これらの条件は昨年度の微結晶付着実験と同じである。

以上の光学顕微鏡観察実験では、数百 nm レベルのマクロな表面構造しかわからないので、原子間力顕微鏡を用いることにより、さらに細かい表面凹凸像の変化も調べた。まず、シャーレ内にて塩化ナトリウム結晶を成長させ、そこに原子間力顕微鏡の針を近づけて、成長の様子 (上面) を観察した。次に、任意時間経過後に観察箇所から十分離れたところにステンレス線を接触させ、その後の表面の凹凸像も引き続き原子間力顕微鏡で観察した。なお、この実験は静置溶液中で行った。結晶成長温度は 295 K である。

3. 結果および考察

3.1. 接触箇所への液胞の形成

Fig. 4. (a) は純溶液系において発達した平滑な面の光学顕微鏡写真である。一見すると単結晶のように見える。この後、上面と前面の稜線近傍にステンレス線を接触させた (1分間に計14回)。そうすると、Fig. 4. (b) に示すように、顕微鏡で容易に観察できる大きさの接触痕ができた。光学顕微鏡観察のため、接触痕の凹凸については分からないが、Fig. 4. (b) を見る限り、微結晶が種晶と方位をそろえて密に充填されているように見える。これは、我々が既に報告している、摩擦面にできる配列微結晶 [7] と関連するものと思わ

れる。さらに、時間が経過すると、Fig. 4. (c)-(f)のように、接触痕の形状は変化していった。Fig. 4. (d)以降では、写真ではわかりにくいですが、きれいな成長層が接触痕の上を通過している。従って、Fig. 4. (d)-(f)で見える模様はすべて結晶の中に存在するものである。それにもかかわらず模様が変化し続けていることから、そこには溶液が含まれていることが示唆される。

一方、最初は直線状であった稜線が接触によって、3つの結晶が重なり合ったような形に変化している点も興味深い結果である(Fig. 4)。単結晶のように見えていた箇所(Fig. 4. (a))が、実は多結晶であったのかもしれない。

3.2 非接触箇所への液胞の形成

3.1 節では接触痕が液胞に変化するマクロな現象を示したが、別の種晶を用いて、接触箇所から少し離れたところも観察した(Fig. 5. (a), 稜線近傍を計20回接触)。接触直後(14 s, Fig. 5. (b))は、接触前と変わらずに平滑な表面であったが、その後上面にステップが現れた(Fig. 5. (c))。光学顕微鏡で観察できるものなので、かなり巨大な高さをもったステップ(ジャイアントステップ [8, 9])なのであろう。このステップは稜線部から種晶の中心方向に向かって移動していったが、その速度は徐々に低下していった。その上を新たな成長層が覆うことによって、液胞が残り、それが結晶中で変形しながら、Fig. 5. (d)のようになった。Fig. 1 で示した規則正しい形をした液胞が写真の下方にできていることがわかる。その後も液胞の形状は変化しつづけた(例えば Fig. 5. (e))。一方、この間の種晶前面の成長速度を Fig. 5. (f)に示す。成長速度は接触後、急激に増加し、やがて接触前の値に戻っていることがわかる。上面を測定したわけではないので、Fig. 5. (b)-(e)の顕微鏡写真との関連は厳密には論じられないが、接触によって前面にも何らかの変化があったものと思われる。

以上のことより、接触によって結晶表面に何らかの変化が生じ、そのために液胞が形成したことがわかった。そこで、その“なんらかの変化”について原子間力顕微鏡を用いて調べてみた(Fig. 6)。接触前の種晶の表面(Fig. 6. (a))には、高さ 50nm 程度のステップが1本認められる。そのステップは図中で言えば右方向に移動していった(Fig. 6. (b))。次に、この観察面とは別の種晶面にステンレス線を接触させたところ、ステップパターンが顕著に変化した(Fig. 6. (c), (d))。接触前に比べて、ステップ密度がかなり高くなっていることがわかる。Fig. 6. (c)中のステップは約 1nm から 20nm の高さのものである。これは塩化ナトリウム結晶の単位格子2から40個分に相当する。

以上のことより、接触によって、表面のステップパターンが顕著に変化することが分かった。残念ながら、原子間力顕微鏡では表面しか観察できないために、液胞の形成までは追跡できなかった。なお、付着によっても、Fig. 6 と似通ったステップパターンの変化が現れることは報告済みである[6]。

3.3. 懸濁系における液胞形成の要因(昨年度と本年度のまとめ)

最後に懸濁系における液胞形成の要因について、昨年度の結果と合せて考察する。結晶の付着（昨年度）、結晶と他の固体との接触（本年度）といった、液胞形成のきっかけとなる現象の違いはあれ、その後の液胞形成のメカニズムには本質的な違いはないものと思われる。つまり、これらの現象によってステップパターンが変化し、成長速度が顕著に変化する。そのステップパターンの変化により液胞が形成する、ということである。このように考えると、成長速度の変化率と液胞の形成の有無には何らかの関係がありそうである。そこで、昨年度と本年度において選られた全データをまとめてみた(Figs. 7, 8)。まず、Fig. 7 が本年度（接触）の結果である。液胞量は測定できなかったため、単純に液胞がある場合(Fig. 7. (a))とない場合(Fig. 7. (b))に大別し、その頻度を成長速度の変化率に対して整理した。成長速度の変化率には接触により到達した最高の成長速度 (G_{max}) と接触前の成長速度 (G_0) の比をとった。当然、この値が大きいほど（横軸の右に行くほど）、成長が促進されたことを示している。一方、Fig. 8 は昨年度（凝集）の結果を同様にしてまとめたものである。両者から言えることは、 $G_{max} / G_0 > 2.5$ においては確実に液胞ができるということである。それよりも小さな場合は液胞ができたりできなかったりしている。おそらく、このような状況では、成長速度差だけでは液胞が形成せずに、その他の要因（例えば、種晶の状態、接触の程度、凝集のしかた）との兼ね合いも影響してくるものと思われる。

なお、松岡らも、成長速度の促進（および液胞の形成）について報告しているが[10-12]、その現象モデルは、我々のもの（微結晶の付着や接触による欠陥の発生）とは異なる。松岡らは光学顕微鏡では存在を確認できないほど小さな超微結晶が成長単位として結晶に取り込まれる際に成長速度が促進されるものと考えている。

4. 結言

結晶とステンレス線の接触による結晶の成長界面構造の変化を光学顕微鏡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。

- 接触によってできた接触痕は、修復されきれずに液胞として種晶中に残存する。
- 非接触箇所にも接触の影響が現れて、表面のステップパターンが顕著に変化する。それにより液胞が形成する。ステップパターンの変化と液胞形成の関係は検討できなかった。
- 接触前後の成長速度の比が 2.5 以上のときは液胞ができやすい。

5. 今後の課題

5.1. 現象面

- 新たなステップの生成による液胞形成過程の具体化
- 巨大ステップの移動機構

5.2. 工学的応用面

- 液胞形成モデルの構築 (液胞量と操作条件の関係)
- 懸濁系における液胞の形成と本研究(および昨年度)の知見の比較
- 液胞量と結晶品質 (純度, 強度, 保存安定性) の関係

6. 引用文献

- 1) Toyokura, K., T. Kikuchi, and Y. Aoyama, "Behavior of fines in supersaturated solution,"
Industrial crystallization, S. J. Jancic and E. J. de Jong, eds., Elsevier Science, Amsterdam,
37 (1984).
- 2) Toyokura, K. H. Sakai, R. Uchida, "Effect of suspended fines on the crystal growth,"
Industrial Crystallization, J. Nyvlt, and S. Zacek, eds., Elsevier, Prague, 215 (1989).
- 3) Yokota, M. and K. Toyokura, "Role of surface fines on growth rate of L-SCMC crystals in
DL-SCMC aqueous solution," *AIChE J.*, **42**, 896 (1996).
- 4) Yokota, M. and N. Kubota, "Control of surface structure of sodium chloride crystals,"
The Salt Science Research Foundation, Annual Research Report 1996, **I**, 59 (1998).
- 5) Saito et al, "Formation of liquid inclusion in a single sodium chloride seed crystal triggered by
adhesion of small crystals and its mechanism," *Kagaku Kogaku Ronbunshuu*, in press.
- 6) Yokota, M. et al, "Crystal growth rate enhancement caused by adhesion of small crystals,"
AIChE J., **43**, 3264-3270 (1997).
- 7) Yokota, M. et al, "Formation of regularly arrayed fines on surface of sodium chloride crystals,"
AIChE J., **42**, 1487 (1996).
- 8) Gotoh, Y. and H. Komatsu, "On the origin of growth spirals having large step heights,"
J. Cryst. Growth, **54**, 163, (1981).
- 9) Sato, K. and M. Okada, "Step morphology of giant growth spirals of long-chain stearic acid
crystals grown from solution," *J. Cryst. Growth*, **63**, 177, (1983).
- 10) Matsuoka, M. and K. Tanishima, "Growth kinetics and behavior of NaCl single crystals in
supersaturated solutions," Proc. Seventh Symp. on Slat, **II**, 177, (1993).
- 11) Matsuoka, M., and N. Eguchi, "Growth of m-chloronitrobenzene crystals in the presence of
microcrystals," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **26**, B162 (1993).
- 12) Matsuoka, M., and T. Kamada, and H. Takiyama, "Growth rate enhancement of potash alum
crystals by the micro crystals," *J. Cryst. Growth*, **158**, 322 (1996).

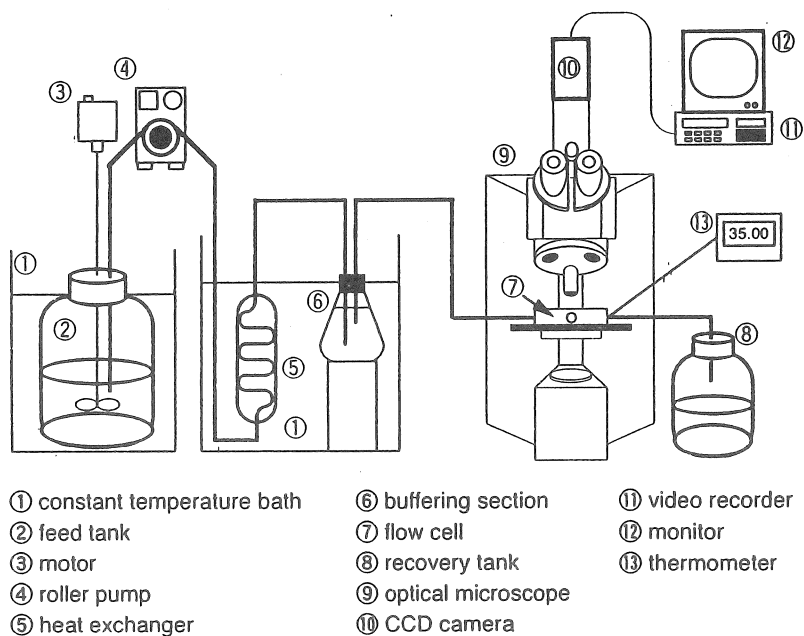


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus used for in situ observation of surface of a growing NaCl crystal

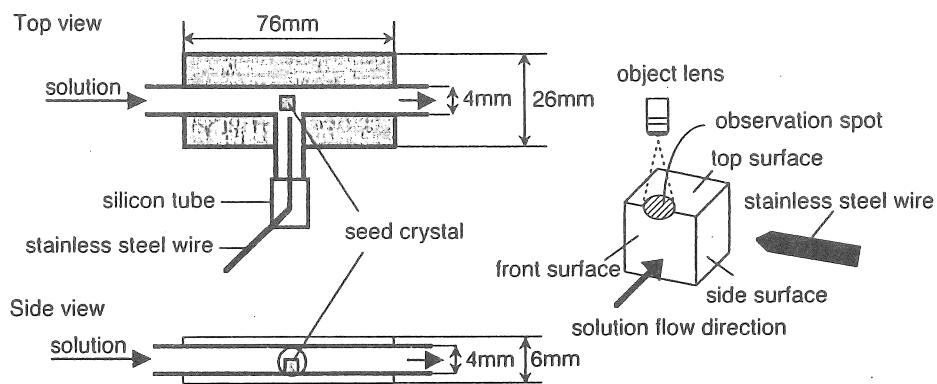


Fig. 3. Dimension of a flow cell (crystal-stainless steel wire contact device)

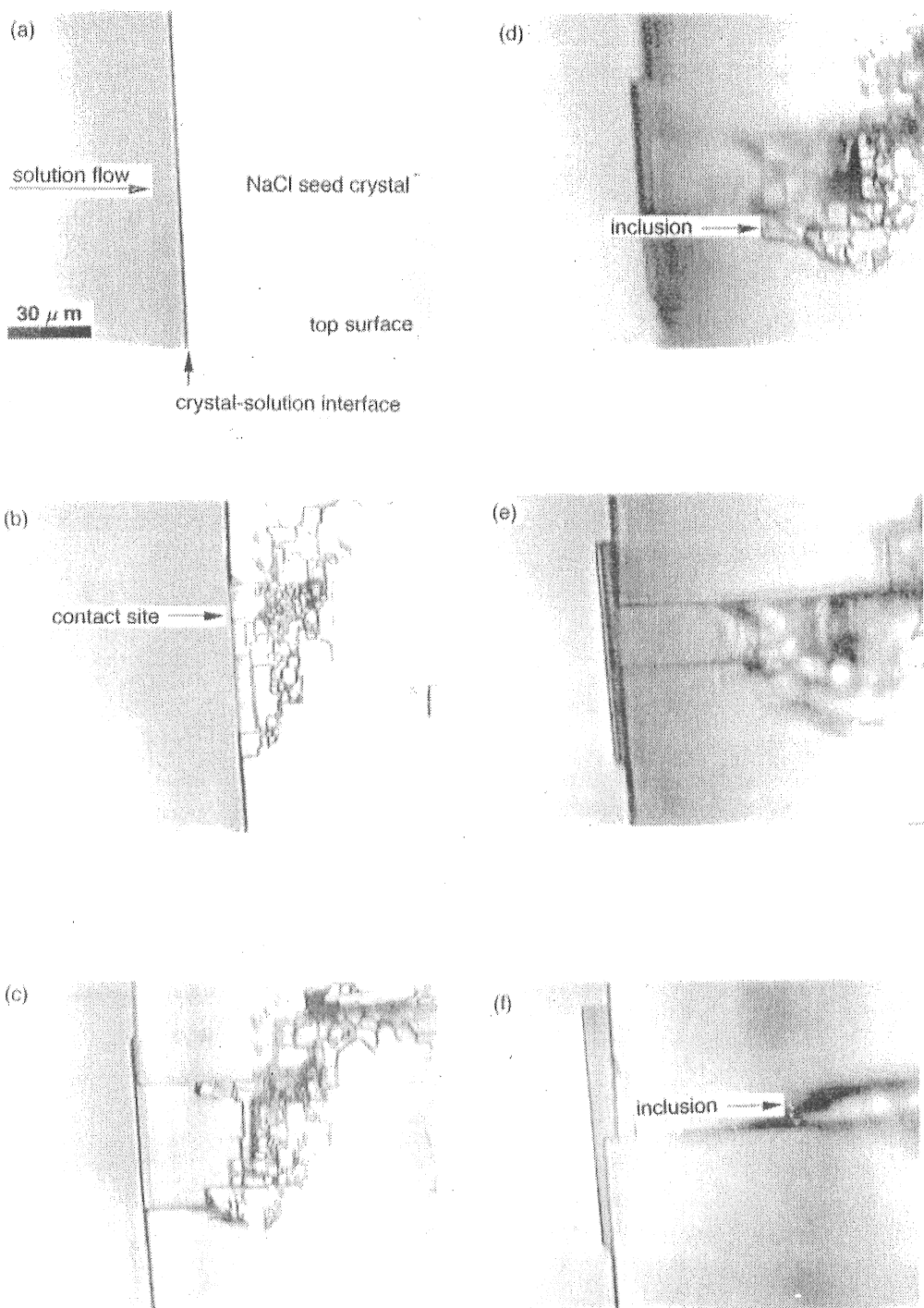


Fig. 4. Typical example of surface of a growing NaCl crystal before (a) and after contact (b)-(f). (b): 77 sec after contact, (c): 5 min after contact, (d): 9 min after contact, (e): 10 min after contact, (f): 15 min after contact. Growth temperature = 308 K, supercooling = 5 K, linear flow rate of the solution in the cell = 6.3 cm/s.

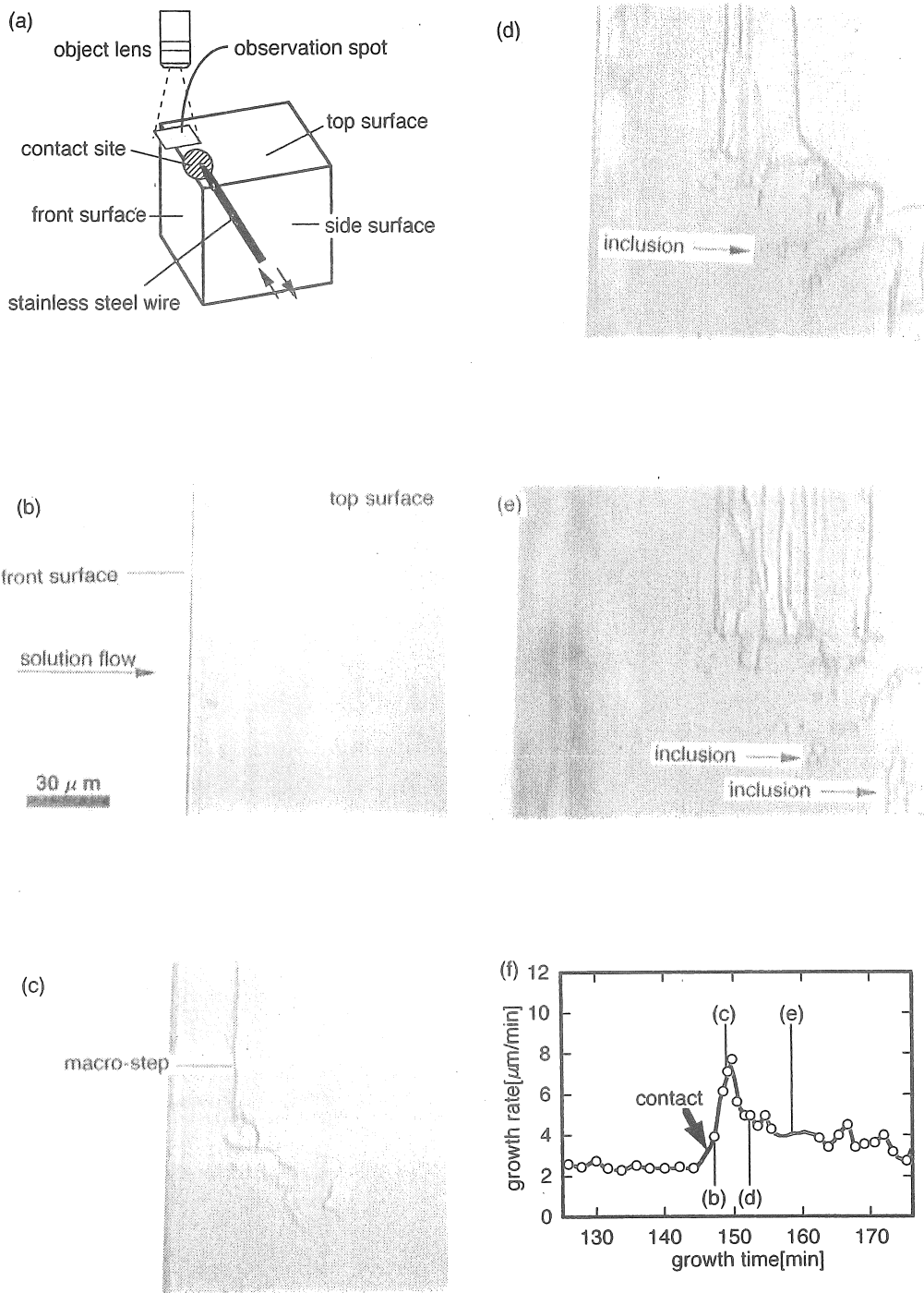


Fig. 5. Changes in surface topograph and growth rate of NaCl crystal before and after contact .
 (a): a sketch showing both observation spot and contact spot, (b)-(e): Optical microscopic pictures
 [(b) :14 s after contact, (c): 2 min after contact, (d): 7 min after contact, (e): 13 min after contact],
 (f): transient crystal growth rate before and after contact. Growth temperature = 308 K,
 supercooling = 5 K, linear flow rate of the solution in the cell= 6.3 cm/s.

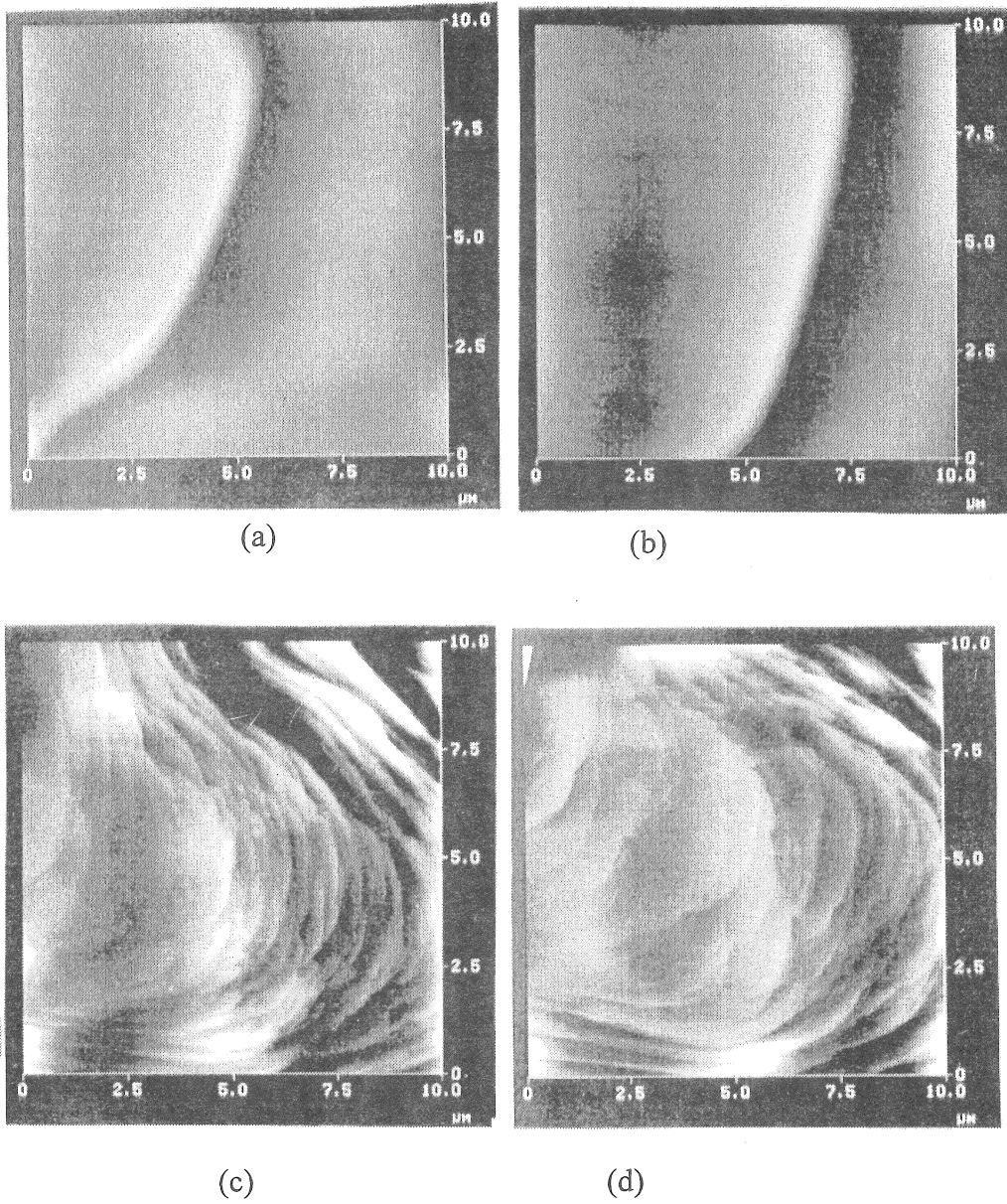


Fig. 6. Atomic force microscopic observation of a surface of NaCl crystal before (a), (b) and after (c), (d) contact [(b): 2min after (a), (c): 2 min after contact, (d) 5 min after contact].

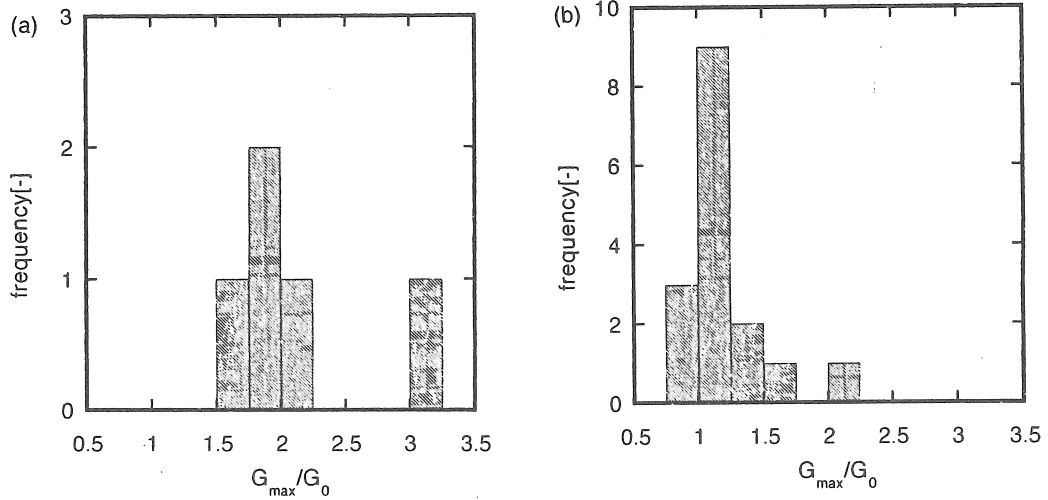


Fig. 7. Relation of liquid-inclusion formation with growth rate acceleration caused by contact of a stainless wire. (a) the case of liquid inclusion formation, (b) the case of no liquid inclusion formation.

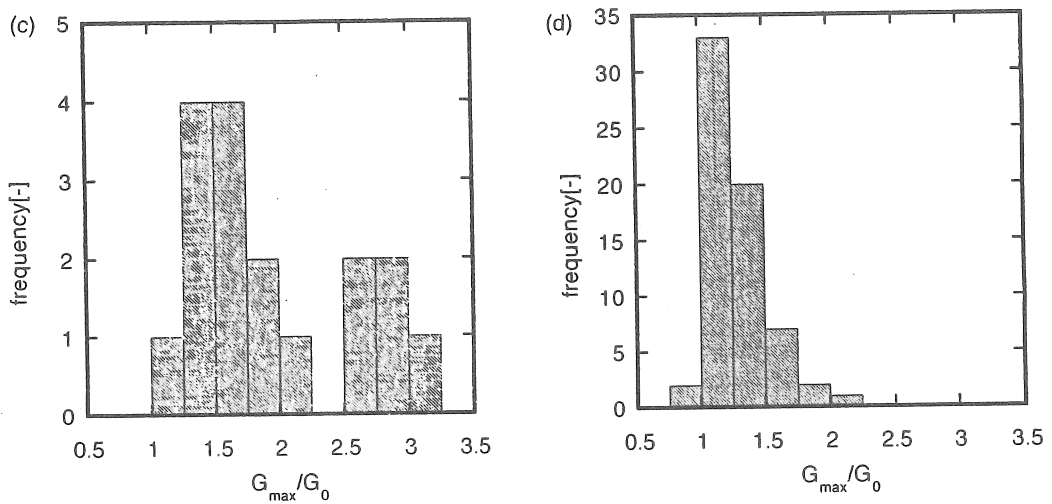


Fig. 8. Relation of liquid-inclusion formation with growth rate acceleration caused by adhesion of small crystals onto a seed crystal surface. (a) the case of liquid inclusion formation, (b) the case of no liquid inclusion formation.

Micro Structure of the Surface of Sodium Chloride Crystals
and its Control

Masaaki YOKOTA, Noriaki KUBOTA

Dept. of Applied Chemistry and Molecular Science, Faculty of Engineering,
Iwate University

Summary

We have studied the formation mechanism of liquid inclusions in crystals suspended in a crystallizer. In our previous study, we pointed out that liquid inclusions were formed in a crystal when other crystals adhered to the crystal, suggesting that liquid inclusions are formed by agglomeration. When agglomeration occurs, some mechanical stress may be induced into the crystals due to the mismatch of lattice orientation, etc. Hence, cracks can form on the surface of the crystals. From the cracks, new growth steps are generated. This change in the step pattern causes the formation of liquid inclusions. The most important point is for there to be sufficient energy in the crystal to cause change in the growth step pattern. If this hypothesis is true, we should be able to cause the formation of liquid inclusions by the impact that occurs in a crystallizer. This report describes the effect of contact of a crystal with other solid material (stainless steel rod) on the formation of liquid inclusions.

A stainless steel rod was brought into contact with the surface of a sodium chloride crystal grown in an aqueous solution, and changes in surface structure of the seed crystal caused by making contact several times with the stainless-steel rod were observed under an optical microscope. Contact with the steel rod caused the formation of various-sized cavities in the crystal. The shape of the cavities gradually changed with growth of the seed crystal. After a while, a new growth layer passed over the cavities in the crystal, and the cavities were confined to the seed crystal. Interestingly, the shape of these confined cavities changed with time, indicating the existence of liquid in the cavities. A more interesting change was observed in the surface structure of the non-contact area. Some steps with a very large height (giant step) were formed on the surface by contact. These giant steps moved on the surface but then stopped moving some tens-of-seconds after generation. Some liquid inclusions were formed when the new growth layer passed above the (dead) giant step.

Atomic force microscopic observation showed drastic change in the fine structure of the surface of the crystal due to contact with the steel rod. That is, contact with the steel rod generated a number of steps of various heights (one to one-hundred nano-meters). These new steps developed into the giant step by the bunching mechanism.