

助成番号 0902

食塩結晶固結防止剤の作用メカニズム

新藤 斎¹, 佐藤 雄介¹, 城田 雄亮², 山村 亮平², 本橋 佳明², 二木 かおり¹¹中央大学工学部, ²中央大学大学院理工学研究科

概要 アルカリハライドの固結についてNaClの特徴をはっきりさせるため、同じ構造を持つKCl及びNaFについて二つの単結晶間を飽和水溶液で架橋する実験を行った。KClの場合は水溶液がクリーピングにより結晶の全面に広がってしまい、固体架橋は起こらなかった。NaFの場合は気体/液体/固体の三相界面の円周に沿ってピラミッド状の微結晶がエピタキシャル成長したが、溶液体積の減少が速く、固体架橋の形成には至らなかった。微結晶の側面は極性の{111}面であるが、この面は三相共存の系で安定な形状を保つという前例と一致した。

NaClとKClの違いを明らかにするため、ガラス板を水溶液中に直立させて、クリーピングの実験を行った。図1の上段に示したとおり、NaClの場合は方位の乱れた多数の微結晶を生じ、ガラス面上でも結晶核の生成が起こりやすいことが分かる。一方、下段に示したKClの場合には少数の平坦な単結晶が秩序だった成長を示した。KCl水溶液は結晶面を濡らして急速にガラス面を覆っていくのに対して、NaClの場合は微結晶の間隙を縫って溶液がランダムな方向に広がるのでクリーピング速度は小さい。

NaイオンはKイオンより小さいが、水和するとより大きくなり、溶液層としても厚くなりやすいと考えられる。NaCl水溶液が架橋を起こしやすいのは、三相境界からわずかに外に広がっただけで層の厚みが限界に達し、結晶成長が起こるためだと考えられる。KClの場合は遠くまで広がって初めて結晶化が起こるのだと思われる。

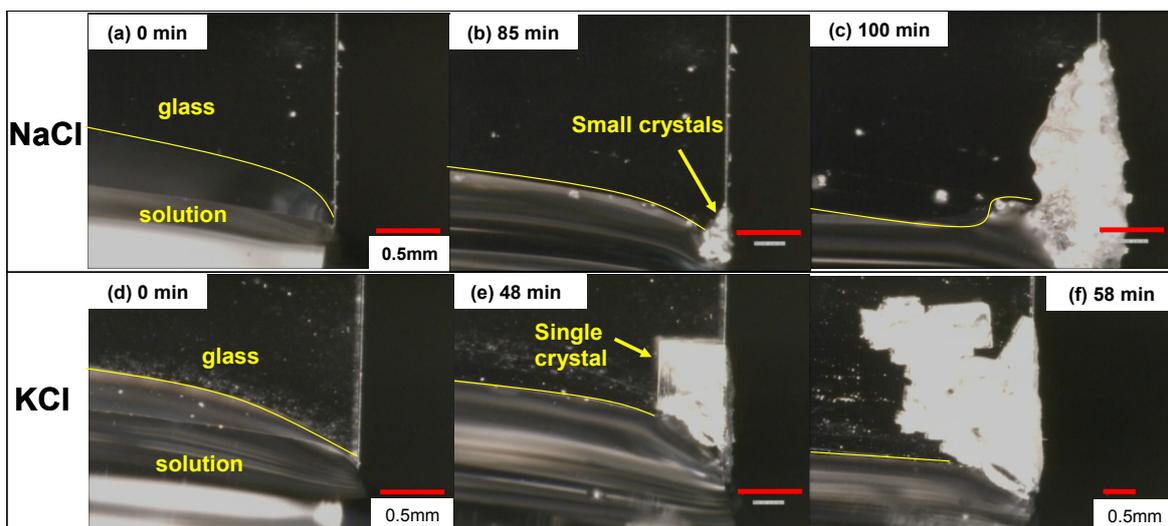


図1. NaCl及びKCl水溶液のガラス板上のクリーピング実験(40°C)で観察された光学顕微鏡像。NaClでは方位のそろわない多数の微結晶が成長する。KClの場合は少数の単結晶が秩序だって成長する。KCl水溶液は結晶面上を濡らして速く広がることができる。

1. 研究目的と方法

食塩結晶の固結現象に関して、過去2年間の研究(0703¹⁾, 0804²⁾)で常温および低温での固結のメカニズム、固結防止剤の役割について明らかにしてきた。最終年度では、NaCl結晶の特徴を明らかにする目的で、KClおよびNaF結晶を用いた固結過程の観察および水溶液のクリープ実験を行った。方法としては、恒温恒湿装置内での光学顕微鏡観察が中心である。固結実験の方法は前年度までの報告書に記載したので^{1,2)}、ここではクリープ実験の観察装置をFig. 1に示す。光学顕微鏡の主要部も恒温恒湿装置の中に入れてある。

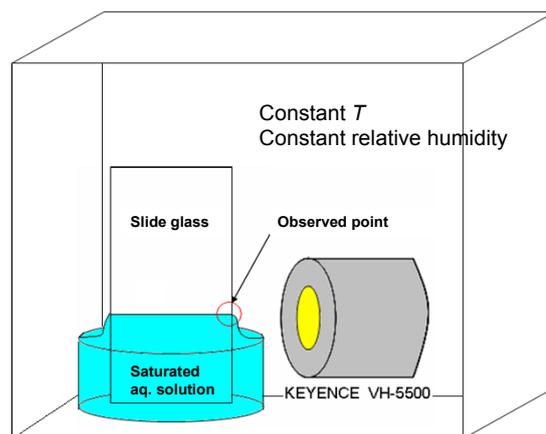


Fig. 1. Experimental setup for observing creeping of aqueous solutions of alkali halides. Temperature and the relative humidity were kept constant in EYELA KCL2000 environmental chamber.

2. KCl および NaF の単結晶間架橋実験

NaCl 単結晶の(100)面を向かい合わせて、間をNaClの飽和水溶液の液柱でつないでおいた場合、時間経過とともに基板結晶と液柱の接触部(三相界面)から液柱側面に沿ってNaClの結晶化が進行し、内部に溶液を保持したまま結晶間で筒状の架橋が起こった¹⁻³⁾。同様の実験をKCl 単結晶基板とKCl 飽和水溶液を用いて行ったときの結果をFig. 2に示す。

時間経過と共に液柱が細くなり、しまいには切れてしまうが、この間KClの結晶化は液柱付近では起こらず、KCl結晶の裏面や側面を含む基板上のあらゆる場所で起きていることが分かる。すなわち、結晶間の溶液量の減少は水の蒸発によるのではなく、主に基板面上での溶液のクリーピングによるものである。

Table 1にNaCl, KClおよびNaFの水溶液の諸性質と結晶の(100)面について報告されている表面エネルギーの値をまとめてある。クリーピングの起こりやすさを拡張濡れの観点で評価してみる。拡張濡れによるGibbsエネルギーの変化量は、固体の表面エネルギーを γ_s 、溶液の表面エネルギーを γ_L 、固液界面エネルギーを γ_{SL} として、

$$\Delta G = \gamma_{SL} + \gamma_L - \gamma_s$$

であるから、NaCl, KCl, NaF結晶の(100)面についてmJ/m²単位で計算すると、

$$\Delta G(\text{NaCl}) = \gamma_{SL} + 82 - 415 = \gamma_{SL} - 333$$

$$\Delta G(\text{KCl}) = \gamma_{SL} + 85 - 295 = \gamma_{SL} - 210$$

$$\Delta G(\text{NaF}) = \gamma_{SL} + 97 - 918 = \gamma_{SL} - 821$$

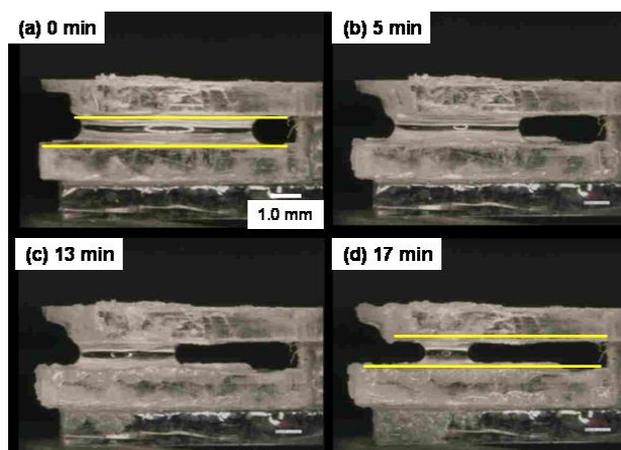


Fig. 2. Optical microscope images during bridging experiment, at room temperature, of KCl single crystals with liquid pillar of saturated KCl aq. The parallel lines indicate the original positions of the crystal surfaces. The solution creped all over the crystal faces, including the rear sides, and micro-crystals were formed. Bridging did not occur.

となる。 γ_{SL} の値が分からないので正確な評価ができないが、極性溶媒の水は基本的にイオン結晶とはなじみが良いと考えられるので、 γ_{SL} の値はあまり大きくないものと思われる。だとすれば、クリーピングのしやすさはNaF > NaCl > KClの順になると期待される。実際にはKCl水溶液の方がNaCl水溶液より拡がりやすいのであるから、クリ

Table 1. Properties alkali halide solutions and surface energies of crystals

Salt	Saturation concentration in water at 30°C [mol/L]	Equilibrium humidity of sat. aq. solution at 30°C [%]	Surface tension of saturated aqueous solutions at 30°C [mN/m] (ref. 1)	Surface energy at (100) face [mJ/m ²] (ref. 2)
NaCl	6.20	82	81.0	415
KCl	4.99	85	77.2	295
NaF	1.01	97	71.4 (?)	918

ref. 1 *International Critical Tables*, Vo. 4 (1928) p.465.

ref. 2 R.C. Mowrey, D.J. Kouri, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 6466.

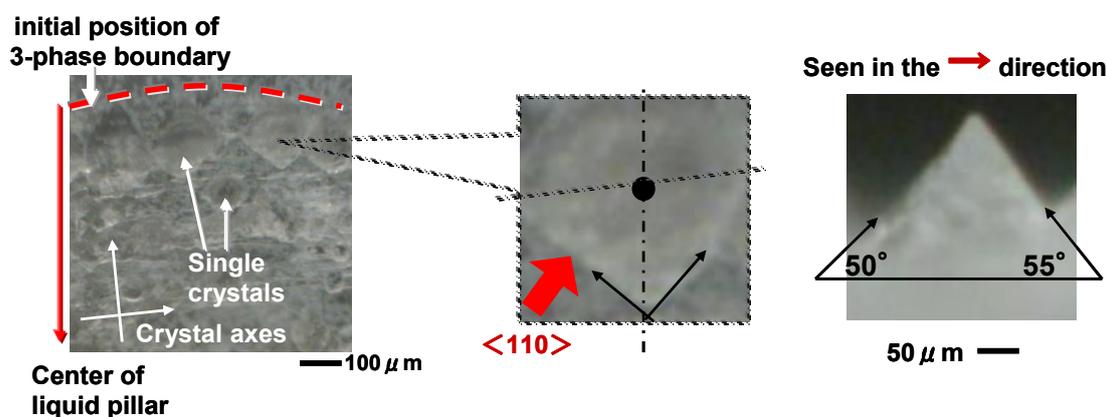


Fig. 3. Optical microscope images of NaF crystal pyramids epitaxially grown during bridging experiment with liquid between NaF single crystals. Sidewalls of the pyramids were all polar {111} faces.

ーピングについては表面エネルギーの観点(平衡論)よりも、速度論的な観点から考えた方がよいと思われる。

ここで NaF 単結晶を用いて架橋実験をしたときの結果を **Fig. 3** に示す。気体/液体/固体の三相界面の円周に沿って、方位のそろったピラミッド状の突起ができた。これらの突起の側面と基板面のつくる角度は{111}面と(100)面の間の角度とほぼ一致した。三相境界では基板結晶が垂直方向にエピタキシャル成長したことが分かる。

NaF 水溶液の飽和濃度は **Table 1** に示したとおり NaCl に比べてかなり小さいから、結晶の成長に伴って液柱の体積は急速に減少し、切れてしまう。結晶粒子間がよほど近くなければ架橋は完成しない。NaF は NaCl より固結しにくいと考えられる。

Fig. 4 に架橋に伴う NaF の結晶成長の模式図を NaCl 結晶の結果とともに示す。NaCl で固結防止効果のあるフェロシアン化物を用いたときと同様、NaF でもピラミッド状

の結晶群が円周に沿って成長する。成長方向は基板に垂直であるが、結晶固体の体積は小さいため、結晶間を結合するには至らないののだと考えられる。

溶液成長の実験において NaF 結晶がしばしば{111}面を結晶外形として溶液成長することは Radenovic ら⁴⁾ が報告しており、極性面への水分子や溶存酸素分子などの強い吸着が原因だと推定している。架橋実験の場合は三相共存系であるから、酸素分子の吸着は当然考えられる。

Fig. 5 に示したのは過去の研究⁵⁾の結果であるが、NaF 単結晶基板の上に原子間力顕微鏡(AFM)の探針を接触させて NaF 微結晶を作った後の、自発的な結晶成長の様子を示したものである。この微結晶は基板結晶との接触部において大気から毛管凝縮した水が基板結晶を溶かしてイオンを微結晶上面に運び上げることにより成長していると考えられる。形状からして、微結晶の軸方位は基板結晶のものと一致している。図中に微結晶の成長方向

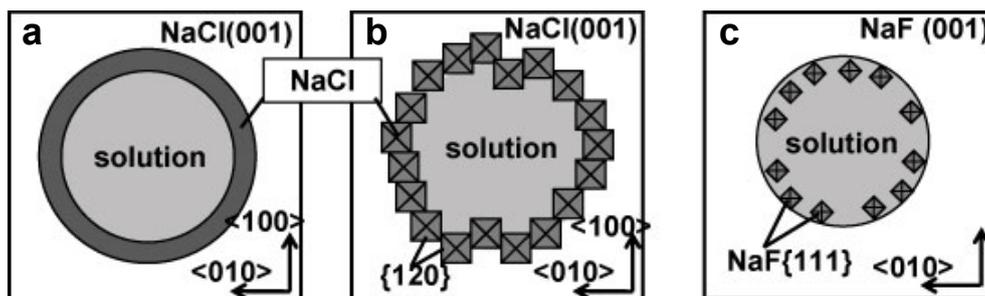


Fig. 4. Model of crystal growth during bridging experiments. (a) NaCl crystals bridged by NaCl aq. Rigid cylindrical bridge is formed. (b) NaCl crystals bridged by NaCl aq. added with $K_4Fe(CN)_6$ aq. Pyramids with $\{120\}$ sidewalls grow to make a fragile bridge. (c) NaF crystals bridged by NaF aq. Pyramids with polar $\{111\}$ sidewalls are formed. A solid bridge is not formed.

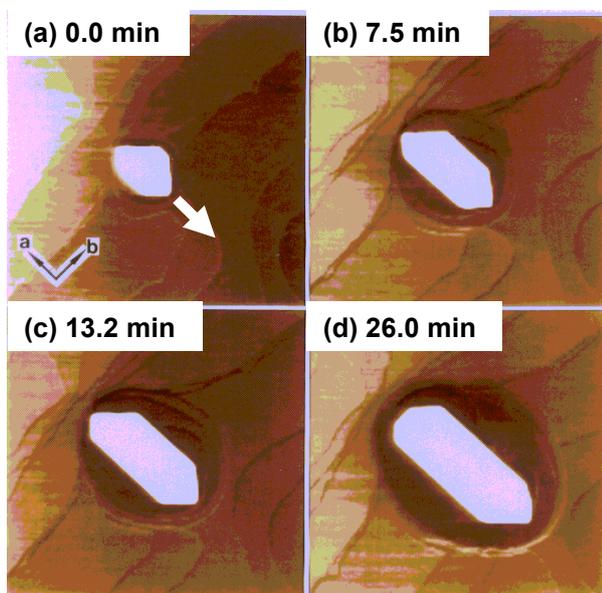


Fig. 5. AFM images ($2\ \mu\text{m}$ square) of NaF surface during growth of a micro-crystal at 301 K and 50% humidity. Capillary-condensed water dissolves the substrate material and transports ions along the sidewalls to the upper face of the micro-crystal. The crystal is growing mainly to the arrow direction.

を示したが、成長の先端は $\{11n\}$ 面の形を維持しつつ矢印方向に進んでいる。基板面上の水は $\{11n\}$ 極性面を濡らしながら大量のイオンを運び上げていることになる。 $\{11n\}$ 面が安定な形を保ちながら速く成長できるという事実は、Fig. 3 の架橋実験で三相境界が後退していく過程で NaF $\{111\}$ 面が微結晶の側面を作ることと一致した結果だと言える。

3. クリーピング実験

次に Fig. 1 に示した方法で NaCl 飽和水溶液および KCl 飽和水溶液を用いて行ったクリーピング実験の結果について述べる。水溶液を入れたシャーレの中にガラス板を垂直に立て、ガラスの端を観察した。クリーピングは通常端から起こるが、これはガラス端の形状が正の曲率を持ち、ラプラス圧の効果により水が蒸発しやすくなるためだと考えられる。

実験を加速するため、温度は 30°C および 40°C で行ったが、起こる現象は本質的に変わらない。架橋実験では種結晶となる結晶基板が常に近くにあるのに対して、クリーピング実験ではガラス基板を用いているため、種結晶が得られない点が重要な違いである。

Fig. 6 に示したのは温度 40°C で行ったクリーピング実験の結果である。全体としてのクリーピング速度を結晶化領域の上端位置で評価すると、KCl の方がかなり速い。結晶の形や大きさについても大きな違いがある。NaCl の場合、多数の微結晶がランダムにガラス面上に生成している。それに対して KCl の場合は、少数の大きな単結晶を作りながら秩序を持ってガラス面の上方に向かって結晶を生成していくことが分かる。NaCl 溶液はガラス面を這い上がって水が蒸発すると比較的容易に結晶核が発生するのに対し、KCl は核発生が起こりにくいと考えられる。しかし、一旦結晶核ができれば、KCl 結晶は整然と層状に広がりながらガラス表面を覆って行く。架橋実験で見たとおり、KCl 水溶液は KCl 結晶基板上を濡らして急速に広がることのできるから、クリーピングも速くなる。

一方、NaCl 水溶液の場合、ランダムに生成した多数の

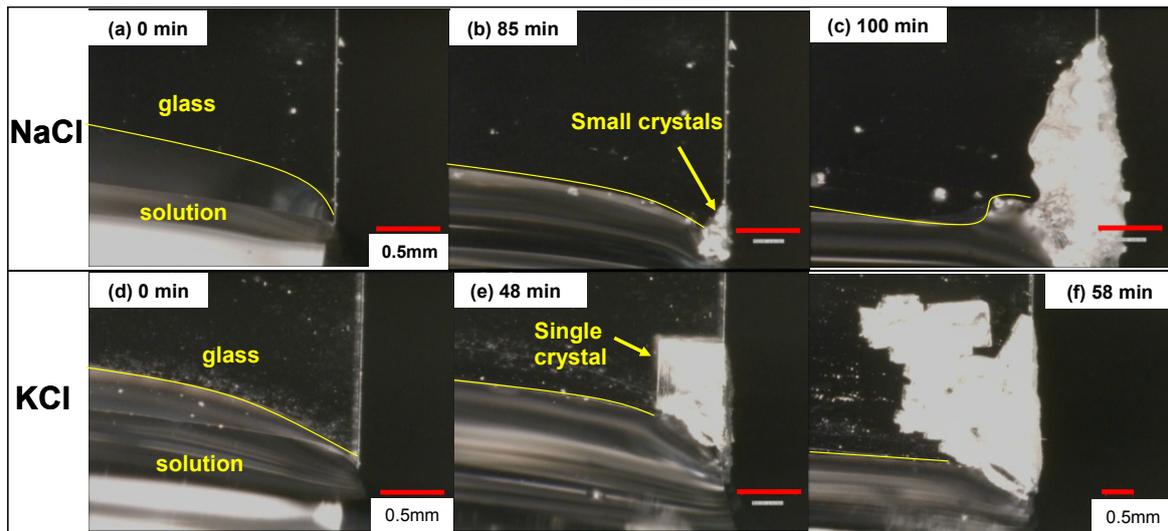


Fig. 6. Optical microscope images observed during creeping experiments of saturated aqueous solutions of NaCl and KCl at 40°C. While lots of micro-crystals were formed with NaCl aq., relatively small number of single crystals were formed with KCl aq. Creeping of KCl aq. is faster than NaCl aq.

微結晶が無秩序に成長すると考えられる。水溶液は NaCl 結晶面上に沿って広がるのではなく、結晶粒子間の毛管を伝いながら方向の定まらない成長をするしかないものと考えられる。KCl のクリーピングが速いのは、生成する結晶粒子が平板状で大きく、その上をさらに溶液が広がって行くのが容易であるためだと結論できる。

4. NaCl と KCl の違い

水の存在下での Na^+ イオンと K^+ イオンの違いについて考察を加えてみる。イオン半径は結晶中で同じ6配位の場合、 Na^+ の 116 pm に対して K^+ は 152 pm とかなり大きい⁶⁾。しかし、水溶液中では半径が小さい方が水はより強固にイオンに配位するから、イオン雰囲気まで考えると、 Na^+ の方が実質的に大きなイオンとしてふるまう可能性がある。実際、イオンの輸率で考えると、KCl では K^+ が 0.491 であるのに対して NaCl では Na^+ の値が 0.396 しかない⁶⁾。Cl⁻ を基準にすると、 Na^+ の移動速度は K^+ の 0.68 倍程度である。 Na^+ は多くの水分子に包まれてゆっくり移動するイオンだというイメージを描くことができる。

NaCl および KCl の結晶基板上での表面吸着水による原子層ステップの動きの速度を調べた結果については既に報告した^{7,8)}。湿度にもよるが、NaCl に比べて KCl の方がかなり動きにくいという結論であった。水和した Na^+ は

水溶液中での動きが遅いのに、大気中の結晶表面上では速く動くという逆の結果である。両方の結果を総合すると、結晶表面上に存在する水分子の層の厚みが違うのだと考えるべきである。大きなイオン雰囲気を持った Na^+ はより厚い水の層を作ると推定される。

架橋実験では結晶基板上に広がった薄い溶液層から水が蒸発して、過飽和が大きくなり、限界に達したところで結晶化が始まる。NaCl の場合は液柱の近くですぐに溶液相が限界の厚さに達して過飽和が起り、基板結晶を種として水平方向、垂直方向を問わず結晶化が進行すると考えられる。そのため結晶間を結ぶ向きにも速い成長が起こる。それに対して、KCl の場合は、溶液相が遠くまで延びて始めて限界の厚さに達し、溶媒蒸発により過飽和に達しても新たな核発生は起こりにくいから、基板結晶面に沿って層状の結晶成長が起こると考えられる。結晶間をつなぐ向きには成長が起こりにくい。また、溶液は平らな結晶表面に沿って、さらに遠くまで広がることになる。

5. 今後の課題

表題の固結防止剤の作用メカニズムについては最初の2年間で概略が理解できた。3年目は固結メカニズムの理解を深めるため、KCl および NaF についての架橋実験、クリーピング実験を行った。物質による固結のしやすさの違

いを現象論的に説明することはできたので、今後は4節に述べたような仮説を原理的に裏づける実験・考察を進めるべきだと考える。

文 献

- 1) 新藤、峯尾、斎藤、鈴木、佐野、中村、(財)ソルト・サイエンス研究財団平成 19 年度助成研究報告集 I、理工学・農学・生物学編、pp.75-82(2009)
- 2) 新藤、峯尾、大野、高田、城田、師岡、中村、(財)ソルト・サイエンス研究財団平成 20 年度助成研究報告集 I、理工学・農学・生物学編、pp.127-133(2010)
- 3) 峯尾、斎藤、大野、中村、新藤、日本海水学会誌、**63**(3), pp.183-189 (2009).
- 4) N. Radenovic, W. van Enckevort, E. Vlieg, *J. Cryst. Growth*, **263**, pp. 544-551 (2004).
- 5) H. Shindo, M. Ohashi, O. Tateishi, A. Seo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**(6), pp.1169-1174 (1997).
- 6) 日本化学会編、「化学便覧 基礎編 II 改訂 5 版」(丸善)
- 7) H. Shindo, A. Seo, M. Ohashi, K. Iwata, *8th World Salt Symposium* (Elsevier, 2000) pp.719-724.
- 8) 新藤、日本海水学会誌、**55**(6), pp.383-391 (2001).

No. 0902

Functional Mechanisms of Anti-Caking Agents for NaCl

H. Shindo¹, Y. Sato¹, Y. Shiota², R. Yamamura², Y. Motohashi² and K. Niki¹¹ Faculty of Science and Engineering² Graduate School of Science and Engineering

Chuo University, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan

Summary

Salt-bridging experiments between single crystals of KCl and NaF, with a liquid pillar of respective aqueous solution, were performed. The KCl solution creped all over the substrate surface, and solid bridging did not occur. In the case of NaF, epitaxially grown pyramid crystals, having polar {111} sidewalls, were formed along the air/liquid/solid three-phase boundary. However, the solution dried up before the crystals were bridged. The stabilization of the polar {111} faces was in accordance with a previous experiment of micro-crystal formation at NaF(100) surface in the air. The differences with the case of NaCl were discussed. Comparison of surface energies did not explain the difference between the materials. Kinetic consideration is required.

Creeping experiments were performed with NaCl aq. and KCl aq. using glass plates soaked in the saturated aqueous solutions. Micro-crystals with random orientations were formed in the case of NaCl aq., while well-developed single crystals were formed with KCl aq. Crystal nucleation is scarce with KCl aq. However, the KCl solution crept more quickly than NaCl aq., because the solution moved smoothly on the flat crystal faces formed by the creeping. On the other hand, NaCl solution needed to travel through tiny capillaries between micro-crystals in random directions.

The differences between Na⁺ and K⁺ were discussed. The smaller ionic radius of Na⁺ gives a larger size as a hydrated ion, resulting in slower movement in the solution. On the other hand, NaCl moves more quickly at the crystal face in the presence of adsorbed water. NaCl will most probably make thicker solution layer in contact with air. The hypothesis explains the effective bridge formation between the NaCl crystals and the rapid creeping of the KCl solution.