九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

結晶成長過程と結晶粒径分布の関係について（予報）

青木, 義和
九州大学理学部

https://doi.org/10.15017/4705296

出版情報：九州大学理学部研究報告. 地質学. 12 (3), pp.299-302, 1977-02-28. 九州大学理学部
バージョン：
権利関係：

九大理研報（地質）12巻3号，299—302頁，1977年2月

結晶成長過程と結晶粒径分布の関係について（予報）

青　木　義　和

On the relation between crystal growth process and crystal size distribution (A preliminary note)

Yoshikazu AOKI

Abstract

A crystallization model with nucleation and subseqent growth has been examined theoretically with special reference to crystal size distribution. It is characteristic that excepting the nucleation stage, the crystal size distribution curve of this model does shift only the position from smaller side to larger one along a size axis without changing its pattern with progressing of crystallization.

A theoretical equation has been derived also, which expresses the relation among nucleation rate, growth rate, crystal size and number of crystals.

I. はしがき

核形成と結晶成長に関しては，核形成の時期，核形成速度，核が結晶として大きくなる速さ，およびその場による特徴などにより，実にさまざまな過程が考えられるので，非常に複雑な現象とうけとられがちである．しかし，核形成と結晶成長とをそれぞれの特徴によって整理分類し，それらについていくつかのモデルを考え，それらのモデルにしたがって，逆に実際の成長過程を見なおせば，種々の現象をかなり明確に解き明すことが可能となる．

本論文では，核形成とそれに続く結晶成長に関する一つの理想的なモデルを考え，このモデルにしたがって結晶が成長した場合，生成した結晶の粒径分布にどのような特徴がみられるかを検討した．さらに，結晶粒径とその個数が，結晶成長論の立場から，どのように表現できるかをも理論的に考察した．別のいくつかのモデルの説明や実験による実証などは，続報として公表する予定である．したがって，まだ予察的段階ではあるが，一部をここに報告する次第である．

II. 核形成とそれに続く結晶成長のモデル

ある一定の体積をもつ反応空間を考え，その中で溶液が過飽和であるために，核形成とそれに続く結晶成長が進行しているものとする．

はじめは全て溶液で，結晶の核は発生していないが，時間 t_0 のときに，粒径*1) L_0 の核が N_i 個生じていたとする．それから微小時間 Δt 経過した t_1 では，それらは L_1 の大きさに成長するが，その個数は変らないものとする．そして，新たに粒径 L_0 の核が N_{i-1} 個発生する．それからさらに微小時間 Δt 経過して t_2 になると，粒径 L_1 のものが L_2 に，L_0 のものが L_1 に成長するが，それぞれの個数は前の時期と変らず，新たに粒径 L_0 の核が N_{i-2} 個発生する．このようにして時間 t_i まで核形成と結晶成長が進行し，この反応空間には，粒径 L_i の結晶が N_i 個，L_{i-1} のものが N_{i-1} 個，……，L_0 のものが N_0 個存在するようになる．

このようにして核形成とそれに伴なう結晶成長が行なわれる場合，いま溶液中に存在する1個の結晶に注目するとき，この結晶が，$L_0 \rightarrow L_1 \rightarrow \cdots \rightarrow L_i$ と成長していく形態は相似的であり，溶液中に多数個存在する種々の大きさの結晶の habit は同じであるとする．そして，各結晶粒子間の顕著な相互作用はないものと仮定する．

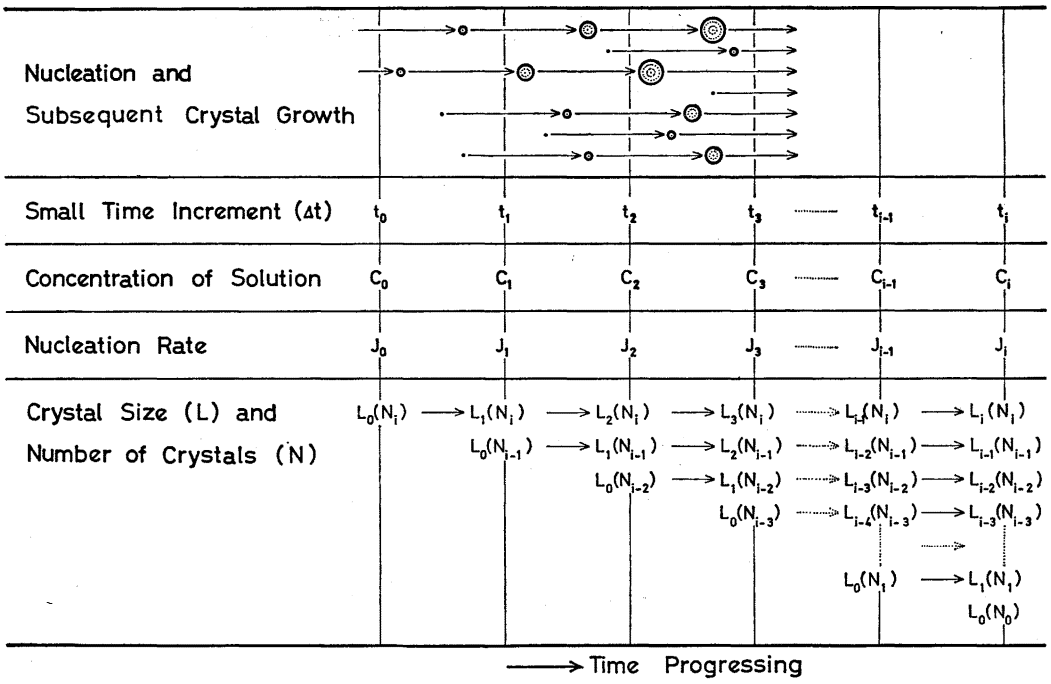
このモデルをまとめると次のようになる．

（1）発生する核の大きさは，$t_0, t_1, \cdots, t_i$ という時期に関係なく同じ大きさである．ただし，時期により，生じる個数は異なる．

（2）結晶が大きくなる割合，即ちLののび方は，

*1) ここで云う粒径とは，結晶の代表長さのことで，例えば結晶が球体であれば球の半径，立方体であれば一辺の長さのことである．

1976年8月30日受理



第 1 図　核形成とそれに続く結晶成長の模式的説明図
Fig. 1. Schematic representation of a crystallization with nucleation and subsequent crystal growth.

時期が異なっても成長時間が等しければ，同じ大きさのものは等しいのび方をする．例えば，$t_0 \sim t_1$ および $t_2 \sim t_3$ の時間差（Δt）を等しいとすると，$t_0 \to t_1$ における $L_0 \to L_1$ と，$t_2 \to t_3$ における $L_0 \to L_1$ ののび方は等しい．

（3）系内では溶解作用はない．即ち，一度発生した核や結晶は，溶解・消滅することがない．

（4）結晶の habit は，生じた時期と結晶の大きさに関係なく同じである．

（5）各結晶粒子間の相互作用はない．

以上のような核形成と，それに続く結晶成長の過程を第1図に模式的に示した．

Ⅲ. 溶液の濃度変化と結晶粒径変化

このモデルにおいて，核形成および結晶成長が進行する場合の溶液の濃度変化を考えてみる．t_0 から微小時間 Δt 経過して t_1 になったとき，t_0 から t_1 までの濃度差は C_0-C_1 である．この濃度差は，$t_0 \sim t_1$ 間における核形成と結晶成長のために消費された溶質の量に等しくなければならない．

t_0 および t_1 における結晶の全質量をそれぞれ W_0 および W_1 とすると，

$$W=\rho f_v L^3 \tag{1}$$

という関係があるから（MULLIN, 1972），

$$\begin{aligned} C_0-C_1 &= \frac{1}{M}(W_1-W_0) \\ &= \frac{1}{M}\left[(N_i\rho f_v L_1^3+N_{i-1}\rho f_v L_0^3)-N_i\rho f_v L_0^3\right] \\ &= \frac{\rho f_v}{M}\left\{N_i(L_1^3-L_0^3)+N_{i-1}L_0^3\right\} \end{aligned} \tag{2}$$

となる．ここで，ρ および M は結晶の密度および分子量，f_v は体積形状係数*2)である．

次に，$t_1 \sim t_2$ 間においては，

$$C_1-C_2=\frac{\rho f_v}{M}\left\{N_i(L_2^3-L_1^3)+N_{i-1}(L_1^3-L_0^3)+N_{i-2}L_0^3\right\} \tag{3}$$

同様にして，$t_{i-1} \sim t_i$ 間においては，

$$C_{i-1}-C_i=\frac{\rho f_v}{M}\left\{N_i(L_1^3-L_{i-1}^3)+N_{i-1}(L_{i-1}^3-L_{i-2}^3)+\cdots\cdots+N_0L_0^3\right\} \tag{4}$$

となる．

したがって，$t_0 \sim t_i$ 間においては，

*2) 体積形状係数とは，結晶形態によって一義的に決定される定数のことで，例えば，結晶が球体であれば $\frac{4}{3}\pi$（代表長さを半径にとったとき）となる．

$$C_0-C_i=(C_0-C_1)+(C_1-C_2)+\cdots\cdots+(C_{i-1}-C_i)$$
$$=\frac{\rho f_v}{M}\left(\sum_{i=0}^{i}N_iL_i^3-N_iL_0^3\right) \quad (5)$$

となる．

IV. 結晶成長論からみた溶液の濃度変化

溶液の濃度変化を核形成および結晶成長論の立場から考察し，(5)式との関係を検討してみる．

まず，t_0 から t_1 までの間の濃度差は次のように表わすことができる．即ち，

$$C_0-C_1=J_0\Delta t\int_0^{\Delta t}Rdt \quad (6)$$

ここで，J_0 は初期における核形成速度で，Rは，生じた核の成長速度である．

$t_1\sim t_2$ 間においては，同じく，

$$C_1-C_2=J_0\Delta t\int_{\Delta t}^{2\Delta t}Rdt+J_1\Delta t\int_{\Delta t}^{2\Delta t}Rdt \quad (7)$$

と書くことができる．

同様にして，$t_{i-1}\sim t_i$ 間では，

$$C_{i-1}-C_i=J_0\Delta t\int_{(i-1)\Delta t}^{i\Delta t}Rdt+J_1\Delta t\int_{(i-1)\Delta t}^{i\Delta t}Rdt$$
$$+\cdots+J_{i-1}\Delta t\int_{(i-1)\Delta t}^{i\Delta t}Rdt \quad (8)$$

となる．

したがって，$t_0\sim t_i$ においては，

$$C_0-C_i=(C_0-C_1)+(C_1-C_2)+\cdots+(C_{i-1}-C_i)$$
$$=\Delta t\sum_{j=1}^{i}J_{j-1}\int_{(j-1)\Delta t}^{i\Delta t}Rdt,\ (j=1,2,\cdots,i) \quad (9)$$

$\Delta t\to 0$ に近づけると，(9)式は一般に，

$$C_0-C_i=\int_0^t J_{t'}\int_{t'}^t Rdtdt' \quad (10)$$

と書くことができる．ここで，

$$J_{t'}=k_N(C_{t'}-C_e)^m$$
$$=k_N(\Delta C)^m \quad (11)$$

および，

$$R=k_G(C_{t'}-C_e)^n$$
$$=k_G(\Delta C)^n \quad (12)$$

である (NIELSEN, 1964)．k_N および k_G はそれぞれ核形成速度係数および結晶成長速度係数，$C_{t'}$ および C_e はそれぞれ時間 t' における溶液の濃度および飽和溶液濃度，mおよびnはそれぞれ核形成および結晶成長の次数を表わす．

したがって，(5)，(10)，(11) および (12) 式から，

$$\frac{\rho f_v}{M}\left(\sum_{i=0}^{i}N_iL_i^3-N_iL_0^3\right)=\int_{t_0}^{t_1}k_N(\Delta C)^m$$
$$\times\int_{t_0}^{t_1}k_G(\Delta C)^n dtdt \quad (18)$$

という式が得られる．これは，一般に，

$$K\left(\sum_{i=0}^{i}N_iL_i^3-N_iL_0^3\right)=F_N(\alpha,t)\times F_G(\alpha,t) \quad (14)$$

と書くことができる．ここで，$K=\frac{\rho f_v}{M}$，$F_N(\alpha,t)$ および $F_G(\alpha,t)$ はそれぞれ核形成速度および結晶成長速度に関する関数を表わす．したがって (14) 式は，核形成速度と結晶成長速度が，それぞれ時間と過飽和度 (α) の関数として表現され，それらが，結晶の粒径とそれらの個数とに関連づけられることを示している．

V. 考　　察

以上のようにして核が発生し，結晶が成長した場合，ある時間断面で結晶粒径ごとにその個数を測定すれば，$F_N(\alpha,t)$ と $F_G(\alpha,t)$ とのかね合いである分布曲線を描く．その分布の位置，バラツキ，ゆがみ，およびとがりは，核形成および結晶成長時の条件を示す．

このモデルでは，その分布状態は時間とともに変化するが，時間 t_{i-1} のときの分布曲線は，t_i のときの母集団から粒径 L_0 の個数を引いた場合の分布曲線に平行移動の操作を行なえば一致するという特徴がある (第2図)．つまり，t_{i-1} および t_i のときの分布曲線の関数をそれぞれ $F_{i-1}(L)$ および $F_i(L)$ とすると，

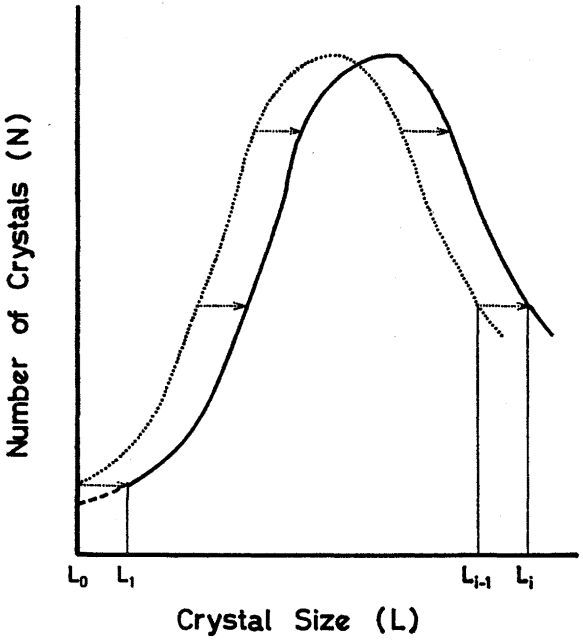
$$\int_{L_0}^{L_{i-1}}F_{i-1}(L)dL=\int_{L_1}^{L_i}F_i(L)dL \quad (15)$$

と書くことができる．

したがって，ある一定の時間間隔 (Δt) ごとに結晶粒径とその個数を測定し，(15) 式が成立するようであれば，核形成速度と結晶成長速度を知ることができる．即ち，第2図において，単位時間当りの L_0 におけるNの値が核形成速度を示し，同じく単位時間当りの分布曲線の横軸方向への移動速度が結晶成長速度を与えることになる．

このようなモデルは，ある理想状態のもとで実現可能なモデルであり，例えば化学工学の分野では，実験的に実証された例がある．しかし，実際にはこのモデルを適用できる場合は少ない．それは，前述の (1)～(5) の条件を一般に全ては充していないからであろう．

実際の結晶成長現象を矛盾なく説明しうるためには，場による核形成速度のちがい，時期や場による結晶成長速度のちがいなどを考慮したいくつかのモデルを設定し，さらに，それらと溶解作用と結晶粒子間の相互作用を盛り込む必要がある．これらに関しては，はじめに述べたように，既に理論的考察を行ないつつある



第 2 図　時間 t_{i-1}（点線）と t_i（実線）における結晶粒径分布の関係
Fig. 2. Crystal size distribution relation between the stage t_{i-1} (dotted curve) and t_i (solid curve).

ので，実験可能な場合は実証データをも入れた報告を発表する予定である．

引　用　文　献

MULLIN, J. W. (1972): *Crystallization* (2nd ed.). 479p., Butterworths, London.
NIELSEN, A. E. (1964): *Kinetics of precipitation.* 151p., Pergamon Pr., London.