

氏名	くぼたのりあき 久保田 徳 昭
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和 55 年 6 月 4 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 41 年 3 月 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 修士課程修了
学位論文題目	水溶液における結晶核発生の基礎的研究
論文審査委員	東北大学教授 只木 楨力 東北大学教授 藤縄 勝彦 東北大学教授 齋藤正三郎 東北大学教授 鈴木 睦

論 文 内 容 要 旨

流体相の中で結晶状の固体が析出する現象は、自然界や工業操作においてしばしば見られる現象である。たとえば大気中において雪が生成する現象、溶けたマグマから水晶が析出する現象あるいは過飽和水溶液から塩が析出する現象がそれで、系の種類や組成、温度および圧力の違いなどを考慮すると実に多様なものといえよう。

これらの現象はまず始めに結晶核が形成され、次いでそれが成長することにより進行するが、前者の核発生は次のように 2 つに大別できると思われる。すなわち、1 つは、すでに結晶が存在している流体相内でその結晶（種晶という）とは別に新しい結晶が発生する現象であり、2 次核発生とよばれる。この現象は極めて複雑でありあまり解明されておらず、「種晶の表面から微細な結晶片がこぼれ落ちてそれが成長する」とか「種晶表面近傍で結晶になるようにある配列をとった分子集団がそのまま沖合まで流れて来て結晶に変わる」といった定性的な説明がなされているにすぎない。

他の 1 つは、結晶の全く存在していない流体相内で新たに結晶が発生する現象で、前者と対比して 1 次核発生とよばれている。周知のように流体中の分子はたえず運動しているので、局所的にみると分子相互の配列もまた変化して、いわゆるゆらぎを伴っているものと思われる。そこで、過飽和状態の場合には、ゆらぎによって生じたある分子配列がそのまま安定な結晶に成長して行くことは十分に考えられることであり、これは均質核発生とよばれる。しかし、実際の流体相中

には必ず不純物（ゴミなどの微粒子）が含まれていると考えられ、しかもそれがある種の作用を及ぼして結晶核が発生するといわれている。このように不純物が関与する1次核発生を均質核発生と対比させて不均質核発生とよんでいる。この1次核発生現象に関する研究もこれまで数多くなされているが、必ずしも現象そのものが明確になっているとはいえない。

さて、1次核発生に関する既往の研究を調べてみるといずれも回分実験であり、過飽和状態の作り方によって（a）溶液をその飽和温度以下に急冷しそのままその温度に保つ急冷法と（b）飽和温度より高く保持しておいた溶液をある一定速度で冷却して行く、徐冷法の2つに大別される。また、2次核発生に関する既往の研究は回分あるいは連続実験のいずれでも行われているが、前者はやはり（a）急冷法と（b）徐冷法の2つに分けられる。

ところで、1次および2次核発生のいずれにおいても、急冷系における待ち時間すなわち急冷した瞬間から最初の結晶核が発生するまでの時間および徐冷系における過冷却温度すなわち最初の結晶核が発生するまでに進行した過冷却の大きさは、いずれも核発生の起こりやすさに関連した重要な物理量と思われるが、これらに関する既往の研究を検討したところ次のような不十分な点が見受けられた。

まず、1次核発生については、

- 1) 急冷系における待ち時間は同一条件で測定しても非常に広い範囲にわたってバラつくことは周知の事実であるが、そのバラツキすなわち待ち時間分布を記述する十分な理論がないこと。
 - 2) 徐冷系における平均過冷却温度すなわち臨界過冷却温度は、Miersの過溶解度の概念に関連して実測例は比較的多いものの、その冷却速度依存性および体積依存性も説明されていないこと、
 - 3) また、急冷系および徐冷系における核発生は本質的には全く同じものであるはずにもかかわらず、それらを統一的に論じた例は見られないこと、
- の3点である。

次に、2次核発生については、

- 1) 急冷系における待ち時間を対象にした研究例はほとんどないこと、
 - 2) 徐冷系における臨界過冷却温度は、Miersの過溶解度の概念あるいは2次核発生速度と結びつける目的でかなりよく研究されているが、その説明は十分ではなく、たとえば冷却速度依存性あるいは種晶懸濁密度一定の場合の装置容積の影響も説明されていないこと、
 - 3) 急冷系および徐冷系における核発生を統一的に論じた研究は全く見られないこと、
- などが挙げられる。

そこで本研究では核発生現象の解明を目的として、1次および2次核発生のそれぞれについて急冷系における待ち時間分布と徐冷系における臨界過冷却温度を測定し、これらを統一的に論ずることを試みた。つまり本研究は装置設計に必要なデータすなわち各種の系における攪拌速度、過冷却度および種晶懸濁密度などと核発生速度との関係を得ることを目的としたものではなく、むしろそれとは一見何ら関係がないかに見える待ち時間と臨界過冷却温度を丹念に測定し論じたものである。迂遠のように見えてもこうすることにより現象を正確に把握できれば、実用的な問

題を考える上でも有用であると考えたからである。

また、本研究における議論はすべて確率論的立場に立ったものであるが、これにより急冷および徐冷系における核発生現象を統一的に扱うことがはじめて可能になったと考えている。

以上述べたように、本論文は結晶核発生現象の解明を目的としたもので、全編7章よりなる。

第1章 緒 論

まず、核発生現象の概要を述べたのち、核発生に関する既往の研究における問題点を明らかにし、次いで本研究の目的と意義ならびに本論文の概要を述べた。

第2章 1次核発生現象その1 急冷法の場合

一組200本のガラスアンプル入りの硝酸カリウム水溶液を用いて、待ち時間分布を測定し、それを説明するものとして、1次核発生を不均質的に促進する活性点を導入した確率モデルを提案した。このモデルは活性点の活性強度に分布があるとする分布確率モデルであるが、その分布を連続分布として表現するか離散分布として表現するかによって連続分布モデルと離散分布モデルの2つに分けられる。まず前者によって、待ち時間分布は比較的活性の強い小数の活性点によって決まることを示し、次いでそれは離散分布モデルにおいて活性点を2種類とした2種活性点モデルで近似的に表現できることを示した。そして、2種活性点モデルにおける3つのパラメーターと過冷却度の関係を実験的に定めた。また、活性点の数におよぼす過渡の効果から、それは溶液中の微粒子上にあると推定した。最後に、硝酸カリウム以外の系における待ち時間分布も、2種活性点モデルにより記述できることを著者による別の測定例および既往の測定例について示した。

第3章 1次核発生現象その2 徐冷法の場合

徐冷系における1次核発生現象と急冷系のそれとを結びつける目的で、まずはじめにやはり一組200本のガラスアンプル入りの硝酸カリウム水溶液について臨界過冷却温度を測定し、次いでこの実測値と第2章で提案された2種活性点モデルによる推算値と比較した。すなわちまずはじめに2つの特殊な場合における解析解を示したのち、モンテカルロ法による一般的な解を求め、実測値と比較したところ両者はほぼ一致し、臨界過冷却温度の冷却速度依存性を説明できた。また臨界過冷却温度とサンプル体積に関する既往の測定例も2種活性点モデルで説明できることを示した。

第4章 2次核発生現象その1 急冷法の場合

2次核発生の待ち時間分布を測定し、単位時間当たりの2次核発生確率を決定した。この確率が次章で臨界過冷却速度を計算する際に必要となるからである。実験に選んだ系は、成長に対し相対的に2次核発生の容易なカリミョウバンと硝酸カリウム、相対的に核発生のしにくい硫酸アンモニウムの3種である。前2者は攪拌溶液中に1個の種晶をつるした状態で、後者は1個の種

晶を攪拌翼に衝突させて2次核を発生させた。2次核発生は1次核発生の場合に比べて確率的には単純で、いずれの系も単位時間当たりの核発生確率Bが一定のランダムな過程であることがわかった。ただし、硫酸アンモニウム系では遅れ時間が現われた。これは2次核が発見可能な大きさになるのに必要な時間すなわち発見遅れと推定したが、硫酸アンモニウムに特有なものではなく、成長速度の小さい条件でたまたま実験を行ったため現れたものと思われる。そして確率Bを、カリミョウバンおよび硝酸カリウム系については過冷却度および攪拌回転数と相関し、硫酸アンモニウム系については過冷却度のみと相関した。

第5章 2次核発生現象その2 徐冷法の場合

徐冷系と急冷系の2次核発生現象を結びつける目的で、まずはじめに、臨界過冷却温度を測定し、次いで2次核発生をランダムな過程とみなして（すなわち前章で求めた2次核発生確率Bを使って）推算し、両者を比較した。実験は前章と全く同じ3つの系すなわちカリミョウバン、硝酸カリウムおよび硫酸アンモニウム系について行った。やはり前2者は攪拌溶液に1個の種晶をつるした状態で、後者は1個の種晶を攪拌翼に衝突させて2次核を発生させた。前2者の場合、実測の臨界過冷却温度はBを用いた推算値とよく一致することがわかった。後者の場合、実測値と推算値は一致しなかったが、その差は前章と同様2次核の発見遅れによるものと推定された。そして最後に、臨界過冷却温度に関する一つの考え方であるJanseらのモデルについて本研究の立場から論じた。

第6章 過溶解度の概念（Miers' concept）に関する2,3の考察——前章までの結果を基にして

前章までの確率的検討を基に、過飽和溶液の安定性に関する古くからの考え方、すなわち過溶解度の概念について考察した。過溶解度の概念を否定する立場すなわち核発生を確率的にとらえる立場に立つことにより、過溶解度に関する従来の記述におけるあいまいな点が比較的明確に整理できた。

第7章 総括

本論文の結論を示した。

審査結果の要旨

溶液中に新たな固体結晶が発生する現象は、通常種晶存在の有無によって1次核および2次核発生に大別されるが、自然界のみならず、化学工業においてもしばしば遭遇する問題なので、古くよりかなりの研究が行われている。しかし極めて複雑な現象なので、いまだ解明されておらず、説明し得ない問題も数多く残されている。著者は後述するように急冷法と徐冷法と呼ばれる実験方法を巧みに利用し、核発生現象を確率過程として把えることにより、すべての問題を統一して解釈しうるモデルを導出することに成功した。本論文はそれらの結果をまとめたもので、全編7章より成る。

第1章は緒論である。

第2章は硝酸カリウム水溶液を用いて、溶液を急に冷却して一定過冷却温度に保つ、いわゆる急冷系における1次核発生現象を検討したもので、待ち時間すなわち過飽和になってから結晶が発生するまでの時間の分布を測定し、それを説明するために不均質な活性点上で核発生がおこるとした確率モデルを提案している。すなわちまず強度の異なる多数の活性点の存在を仮定して考察したところ、比較的強度の大きい、少数の活性点によって現象が支配されており、最終的に2種類の活性点を考慮すれば待ち時間分布の実測値を十分近似しうることを示している。

第3章は前章と同じ硝酸カリウム水溶液を用いて、徐々に温度を低下させ、過冷却度を時間とともに増加させる、いわゆる徐冷系における1次核発生現象を検討したもので、臨界過冷却温度の実測値が前章で求めた2種活性点モデルによる推算値とよく一致したと述べている。

第4章は急冷系における2次核発生現象を検討したものである。すなわちカリミョウバン、硝酸カリウムおよび硫酸アンモニウム水溶液を用いて、種晶を入れたときの待ち時間分布を測定したところ、単位時間あたりの核発生確率を一定とした確率過程とみなしうることを明らかにしている。

第5章は前章と同じ溶液を用いて徐冷系における2次核発生現象を検討したもので、臨界過冷却温度の実測値が前章の確率を用いた推算値と一致することを述べている。

第6章は上記の結果をもとにして、過飽和溶液の安定性に関する従来の概念、すなわち過溶解度の概念に新たな意味づけを行っている。

第7章は結論である。

以上を要するに、1次核および2次核発生現象を定量的に記述しうる、新たな確率モデルを提案し、急冷系と徐冷系の実測値を統一的に論ずることにはじめて成功したもので、化学工業ならびに化学工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。