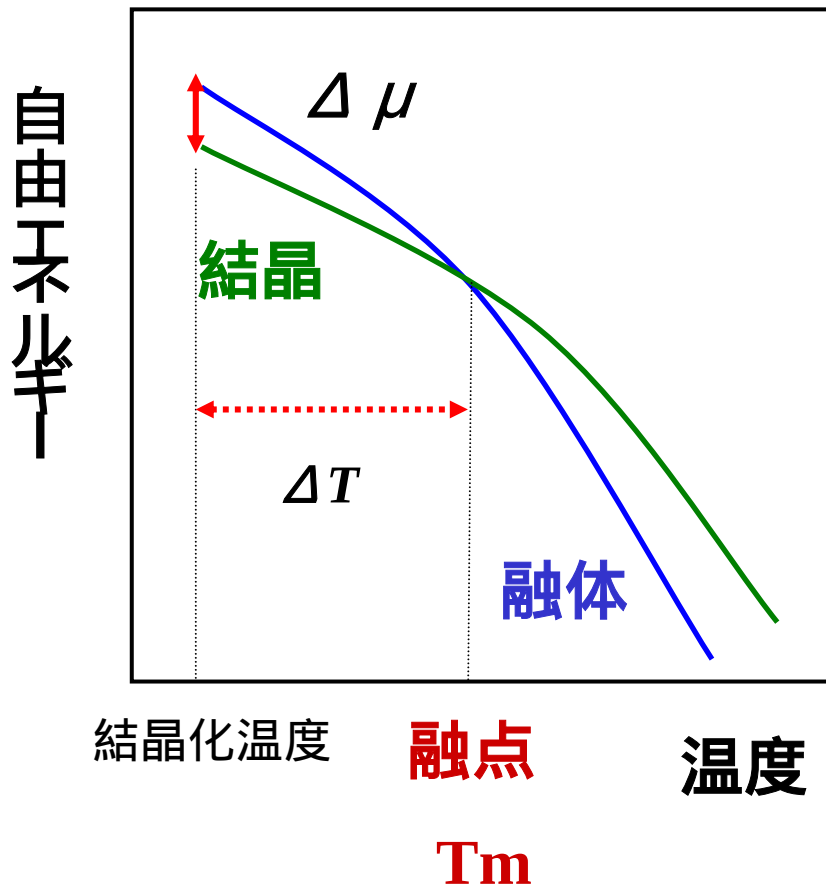


融体と結晶間における相変化



$$\Delta \mu = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

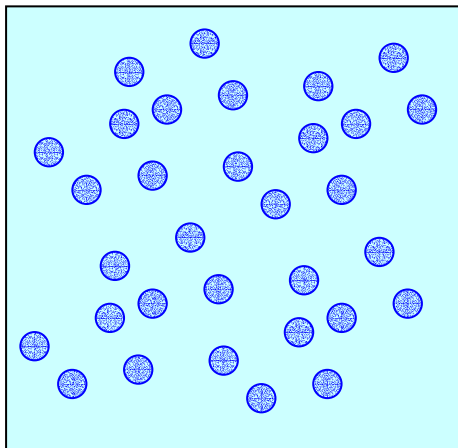
at $T_m \Rightarrow \Delta \mu = 0$

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

$$\Delta \mu = \left(\frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \right)$$

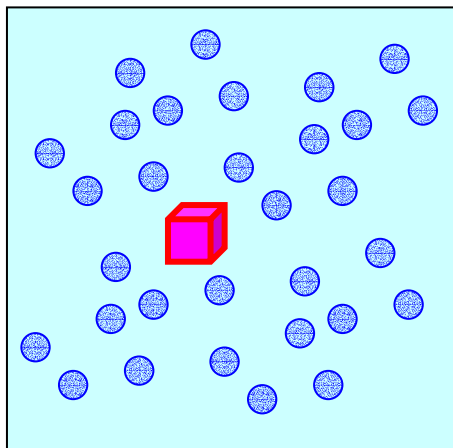
$$\Delta T : \text{過冷却度} \\ = (T_m - T)$$

結 晶 成 長

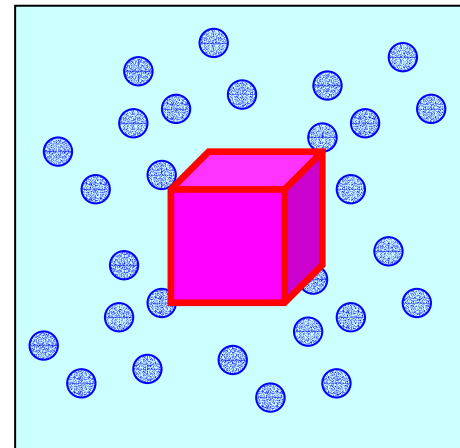


過冷却融体
過飽和溶液
過飽和気体

非平衡な準安定状態



核形成
1次核形成



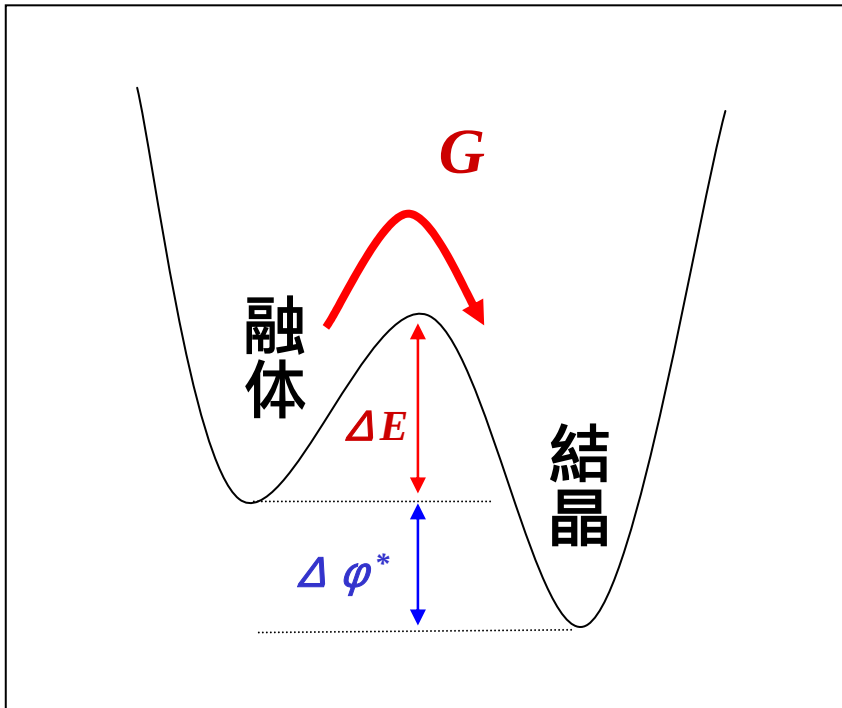
結晶成長
2次核形成

平衡な安定状態



融体から結晶が形成される速度 (G)

自由エネルギー



分子の移動距離

結晶化速度
(G)

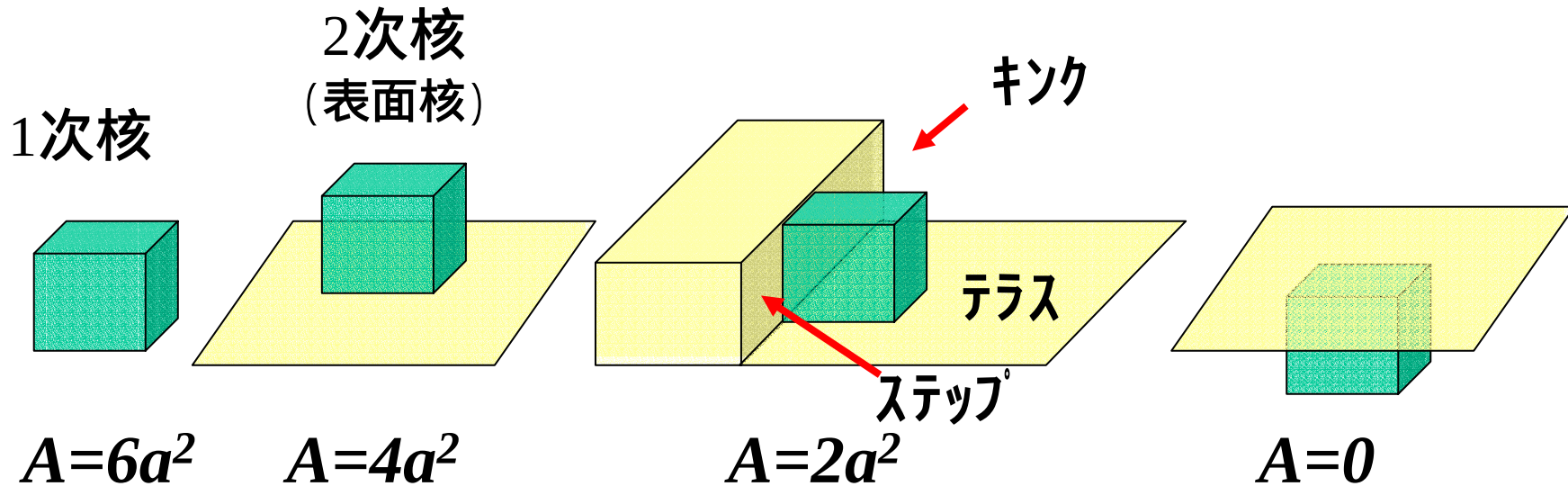
ΔE : 分子が移動するのに
必要な活性化エネルギー

$\Delta \phi$: 融体から結晶核を
形成するのに必要な
エネルギー

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{\Delta E}{RT} - \frac{\Delta \phi^*}{RT} \right]$$

核形成エネルギー

$$\Delta\phi = A\sigma - V\Delta\mu$$

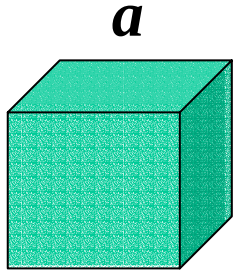


$$\Delta\phi = na^2\sigma - a^3\Delta\mu$$

$$n = 0 \sim 6$$

1次結晶核形成

立方体結晶核の形成エネルギー



$$A = 6a^2$$

$$V = a^3$$

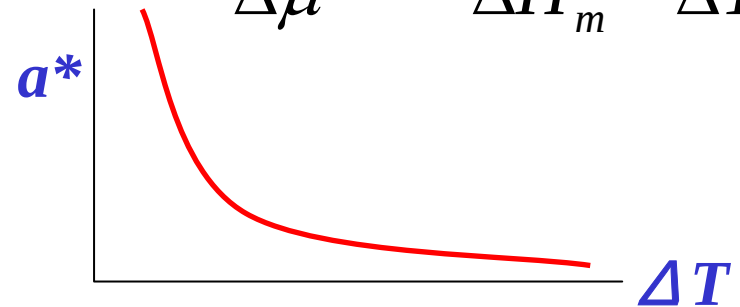
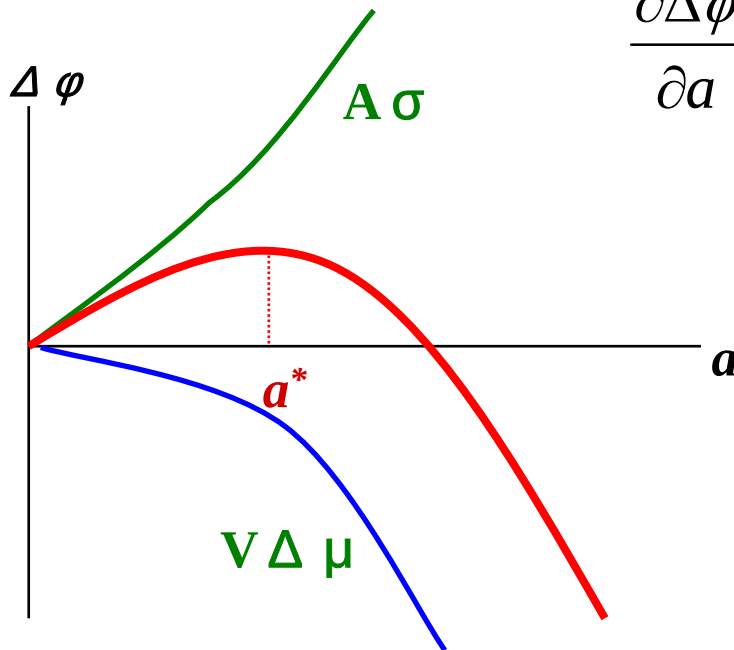
$$\Delta\phi = A\sigma - V\Delta\mu$$

$$= 6a^2\sigma - a^3\Delta\mu$$

臨界核の形成

$$\frac{\partial\Delta\phi}{\partial a} = 0$$

$$a^* = \frac{4\sigma}{\Delta\mu} = 4\left(\frac{\sigma T_m}{\Delta H_m}\right)\left(\frac{1}{\Delta T}\right)$$

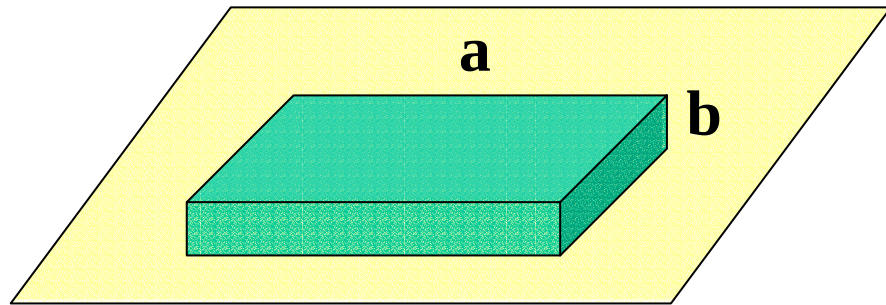


$$\Delta\phi^* = 32\left(\frac{\sigma^3 T_m^2}{\Delta H_m^2}\right)\left(\frac{1}{\Delta T}\right)^2$$

ΔT の2乗

2次結晶核形成

一辺が a 、厚さ b の直方体の結晶核



b は分子(原子)の厚さで一定と仮定

$$\begin{aligned}\Delta\phi &= A\sigma - V\Delta\mu \\ &= 4ab\sigma - a^2b\Delta\mu\end{aligned}$$

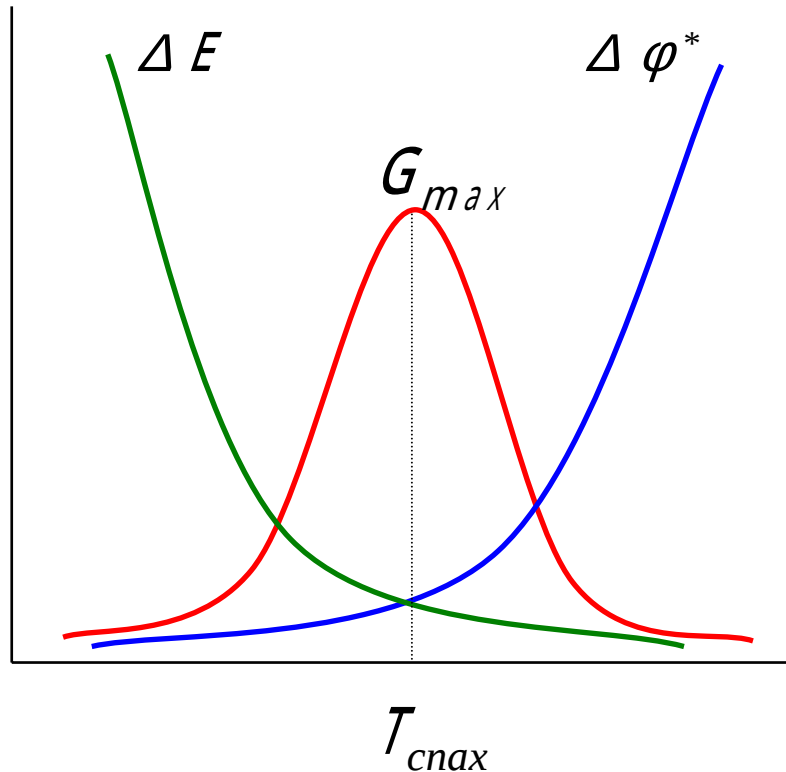
臨界核形成 $\left(\frac{\partial\phi}{\partial a}\right) = 0$

$$a^* = \frac{2\sigma}{\Delta\mu} = 2\left(\frac{\sigma T_m}{\Delta H_m}\right)\left(\frac{1}{\Delta T}\right)$$

$$\Delta\phi^* = 4\left(\frac{\sigma^2 b T_m}{\Delta H_m}\right)\left(\frac{1}{\Delta T}\right)$$

ΔT の一乗

結晶成長速度 (G)



$$G = G_o \exp\left[-\frac{\Delta E}{RT} - \frac{\Delta \phi^*}{RT}\right]$$

$$= G_o \exp\left[-\frac{\Delta E}{RT} - \frac{KT_m}{RT\Delta T}\right]$$

$$K = \frac{n\bar{\sigma}^2}{\Delta H_m}$$

K : 核形成因子

n : 核の形状因子

$\bar{\sigma}$: 平均表面自由エネルギー

結晶成長速度の極大値 ($G_{\max}$)

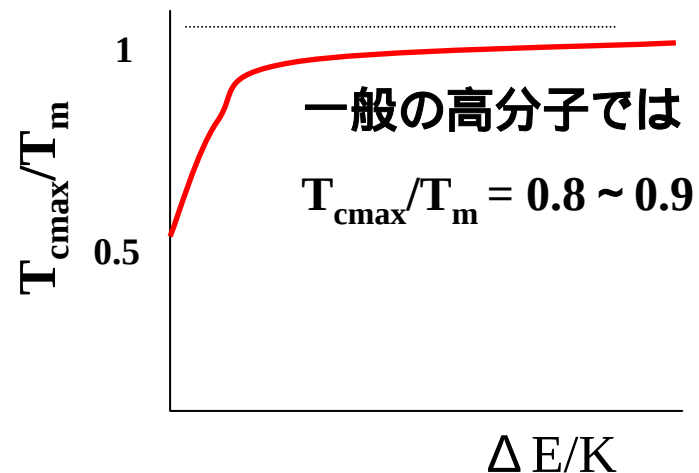
$$G = G_o \exp\left[-\frac{\Delta E}{RT} - \frac{\Delta\phi^*}{RT}\right]$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = 0 \Rightarrow G_{\max}, T_{c\max}$$

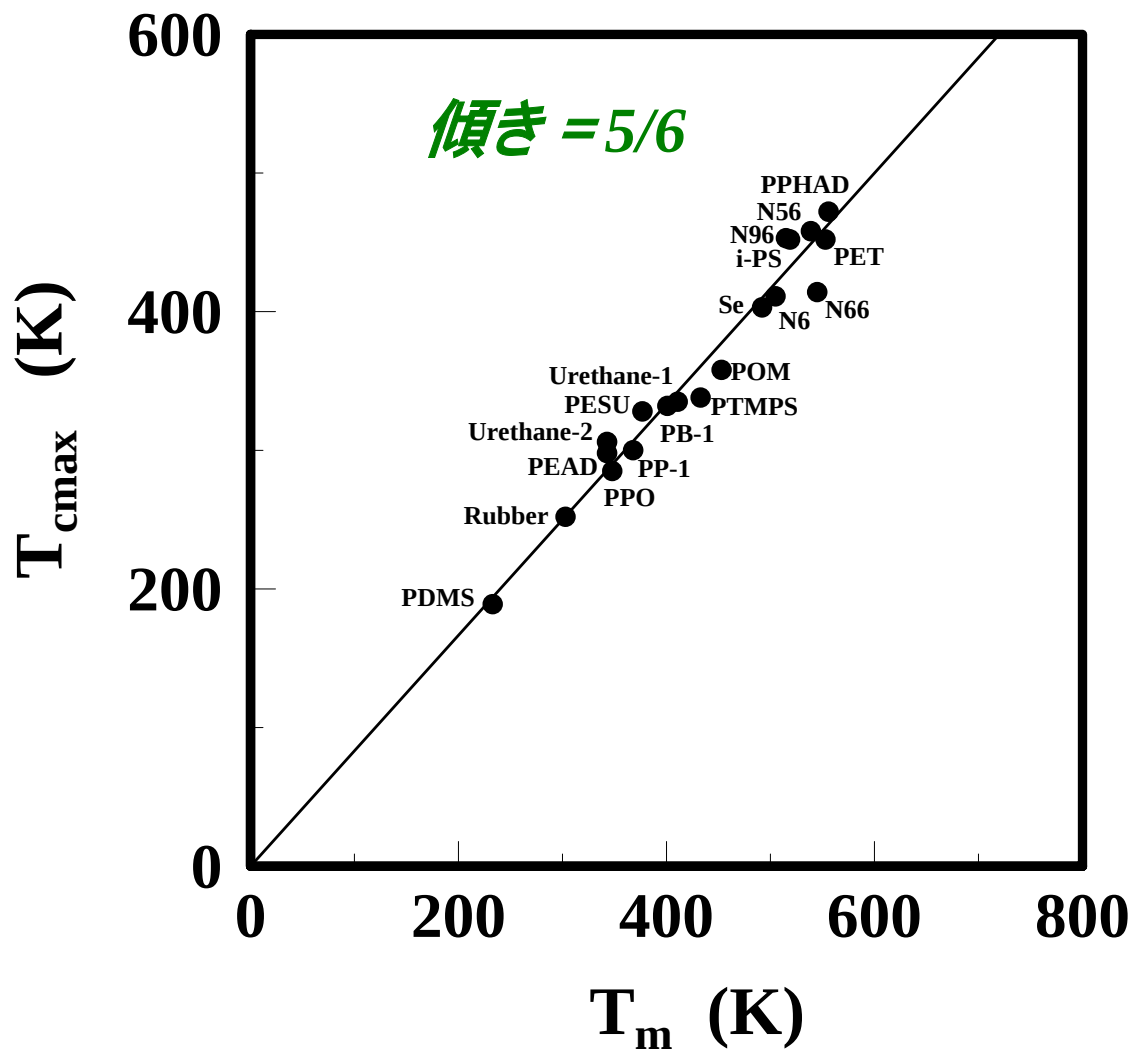
$$G_{\max} = G_o \exp\left[-\frac{\Delta E}{R(2T_{c\max} - T_m)}\right]$$

$$\frac{T_{c\max}}{T_m} = \frac{C}{C+1}$$

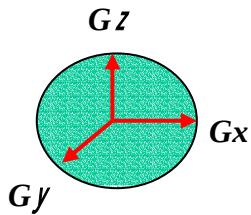
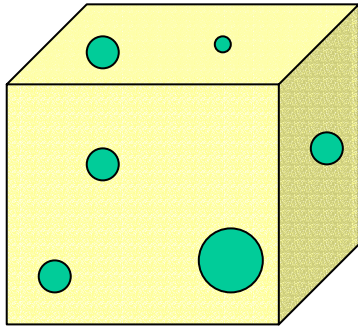
$$C = \sqrt{1 + \Delta E/K}$$



高分子における融点(T_m)と結晶化温度(T_{cmax})の関係



相変化速度（結晶化量の変化速度） (Avrami)



$$G=G_x=G_y=G_z \quad \text{と仮定する} \quad R=G(t-\tau)$$

t : 観測時間、 τ : 核形成誘導時間

$$1\text{個の球} \quad v = \left(\frac{4}{3}\right) \pi R^3 = \left(\frac{4}{3}\right) G^3 \pi (t - \tau)^3$$

$$\text{核の数} \quad dn = I d\tau$$

全球状結晶の体積 V

$$\begin{aligned} V &= \int_0^t v dn = \frac{4}{3} \pi G^3 I \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau \\ &= \frac{1}{3} \pi G^3 I t^4 = k t^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X &= 1 - \exp[-X_e] \\ &= 1 - \exp[-k t^4] \end{aligned}$$

結晶に変化した割合: X_e

$$X_e = V/V_0$$

結晶同士の衝突考えた実際に結晶化した割合 (X : 結晶化度)

Avrami 指数 (n)

$$X = 1 - \exp[-kt^n]$$

結晶の次元	均一核形成	不均一核形成
3次元(球)	4	3
2次元(円板)	3	2
1次元(棒状)	2	1

k : 速度定数 : G と I の関数

Avrami 指数 (n)

$$X = 1 - \exp[-kt^n]$$

結晶の次元	均一核形成	不均一核形成
3次元(球)	4	3
2次元(円板)	3	2
1次元(棒状)	2	1

k : 速度定数 : G と I の関数