微小水滴の過冷却とその凍結に関する実験

佐野 惲・藤谷 義保・川瀬 健

An Experiment on the Supercooling of Water-Droplets Containing Foreign Solid Particles

By I. Sano, Y. Fujitani and K. Kawase

Chemical Institute, Faculty of Science, Nagoya University, Nagoya.

(Manuscript received 8 March, 1958)

Abstract

A number of water-droplets, uniform in size at 1.0, 0.6, 0.3 or 0.2 mm diameter, were prepared from water holding powder suspended as well as water having no addition, by electrical atomization, on a paraffin-covered glass-plate. This glass-plate was placed horizontally in a flat case tightly made of two brass-plates together with a rubber-frame between, and was cooled at various temperatures down to -30°C in a cryostat. Following this, the plate was quickly taken out from the case, and the droplets which had frozen were counted without delay in a low-temperature chamber, using a phase-contrast microscope and, on occasions, by the naked eye.

The powder-materials suspended were iodides of silver, mercury and lead, and further, oxides of copper, cadmium and zinc. As for lead iodide, it was the most soluble of the materials examined, so that an investigation into the influence of aging of the powder in suspended state upon the supercooling phenomenon was carried out in the following manner; the suspension of lead iodide was, after its production, allowed to stand in a closed vessel with frequent stirring for the periods of 0, 2 and 8 days at 5°C or thereabouts, and these three samplings dispersed each to droplets by the same method as with the other materials.

The results are roughly as follows:

1) The smaller the droplets, the more likely they are to exhibit supercooling, the finding being the same in both the absence and presence of solid particles in water, and there appears to exist a linear relation between the logarithm of droplet-diameter and the freezing-temperature.

2) Of the materials tested, silver iodide is most effective in solidifying water under supercooled condition, and its effectiveness goes up, though slightly, as the amount added to water is increased; lead iodide deteriorates considerably on account of its solubility, it being left to itself in suspended state.

3) The following equation

$$\ln\{x/(100-x)\} = k \cdot (\theta - \theta')$$

is presented as giving the fraction ($x\%$) of droplets frozen at a supercooling ($\theta^{\circ}\text{C}$, expressed in terms of the lowering from 0°C), k being a constant depending on the conditions of experiment such as the droplet-size, the nature and amount of the powder suspended, etc. and θ' the supercooling at which $x=50$.

序 言

過冷却の雲に沃化銀その他⁽¹⁾の煙を混合するとこれらの粒子が核として作用し氷晶が形成される。この事実は人工降雨の實際に応用されている処であるが、核作用の機構乃至氷晶形成の過程については今日でも知見不足で議論が決していない点も多く、例えば過冷却の雲粒から水蒸気が核粒子上に昇華して、直接、氷晶が形成されるとする

所謂昇華核の説⁽²⁾が行なわれている一方、水蒸気が核粒子上に吸着されて過冷却の水分子層を生じ、これが凍結して氷晶に化するとする所謂凍結核の説⁽³⁾も唱えられている等*はこれがためである。筆者等⁽⁴⁾は、従来、種々の化学物質の氷晶核と

* 実際には両者恐らく並発するらしい(小林楨作(1956): Diffusion Cloud Chamber による雪、氷晶の生成機構の研究(序報), 低温科学, A, 15, 1~11)。

しての有効性について実験的研究を行ない、その結果を昇華核説にもとづき解釈してきたが、今回、凍結核説を検討する目的の下に先ず予備的の実験を試みたのでその概要をここに報告する。

なお、水の過冷却の現象は古く Fahrenheit (1724) により記載されて以来、多くの人々の関心を集めてきたものであるが、その中、過冷却微小水滴の凍結についてはこれを特に気象学的見地から取り上げた研究がわが国でも最近一、二報告されている⁽⁶⁾。

実験方法

下端が毛細管(内径、約 0.1 mm)になっているガラス管に水或は沃化銀、沃化鉛、酸化銅または酸化亜鉛等の懸濁液* (濃度: $10^{-4} \sim 10^{-6}$ g/cc) を入れてこれを垂直に固定し、ネオントランスの二次側の一方の極を液中に、他方をアース(銅板: 10 cm²)につなぎ、毛細管の下端と銅板を 20 cm 前後離してこの間に電圧 (2,000~6,000 ヴォルト)

Fig. 1 Device for preparing liquid-droplets of uniform size.

C: copper-plate N: neon-transformer
G: glass-plate S: sliding volstat

* 乳鉢で十分にすりつぶした粉体を水中に浮遊させたもので、粒子が溶解度をもつ場合には一部分子状に溶解していることになる。試料はすべて化学用純品である。懸濁液の濃度は最初水に加えた粉体の全量に関して表わしてあるが、ただ沃化鉛の場合には多少溶解度があるので先ずその飽和水溶液をつくり、これに粉体加えられている。

をかけると粒度の殆ど揃った液滴が落下する(第 1 図)。液滴の大きさは電圧が高い程小さい⁽⁶⁾——今回の実験では直径 0.2~1.1 mm のものが用いである。このようにして得られる液滴約 30 個を、蒸溜したパラフィンを塗った、ガラス板の上に受けて試料とし、これを冷却用セル(第 2 図)の中

Fig. 2. Vessel for housing a droplets-supporting glass-plate. The upper half shows the elevation of the assemblage and the lower half its plan without the cover.

B: brass-plate L: bolt
G: glass-plate R: rubber-sheet

に密閉する。セルは図の如く四角いゴム枠をその上下から 2 枚の真鍮板でさしはさみ、ボルトでしめてつくりあげる、大きさ 60 mm × 30 mm × 7 mm の平たい箱形のもので、ゴム枠の中に前記液滴付きのガラス板を置くようになっている。

試料を納めたセルを、次に、ドライアイスで冷却して 0°C 以下の所定の温度に保ってある塩化カルシウムの飽和水溶液中に水平に浸し(第 3 図)、所定の時間——今回はすべて 10 分とした——の間放置した後、セルを液から取り出し、ただちにガラス板をはずして手早くその上の液滴を肉眼または低倍率(×50)の位相差顕微鏡で観察し、その何%が凍結しているかを勘定する。凍結した液滴は白濁して見えるので判別することができる。以上の操作はすべて低温室内で行なった。

Fig. 3. Cooling equipment.

- H: heat-insulating wooden box
 S: solution of calcium chloride
 T: thermometer
 V: vessel carrying a droplets-supporting glass-plate

実験結果とその考察

実験結果は第4~7図の如くで、これらの場合、横軸は温度(°C)を表わし、縦軸は凍結率(粒子数%)である。第5図は沃化銀懸濁液に対する凍結曲線(懸濁液濃度: 10^{-4} , 10^{-5} 及び 10^{-6} g/cc; 液滴直径: 1.1~0.9, 0.7~0.5 及び 0.3~0.1 mm)で、純水に対する凍結曲線(第4図)と比べると沃化銀粒子の存在する場合には水滴の過冷却度が大幅に弱められ、凍結し易くなることがうかがわれる。第6及び7図はそれぞれ酸化物懸濁液の場合(濃度: 10^{-4} ~ 10^{-5} g/cc; 直径: 0.7~0.5 mm)及び沃化物懸濁液の場合(濃度: 10^{-4} ~ 10^{-6} g/cc*; 直径: 1.1~0.9 mm)で、後者には比較のために沃化

* 但し、沃化鉛については前出の脚註参照。

銀懸濁液に関する凍結曲線(第5図)の一部が示してある。

今回実験した酸化物、沃化物の中で、沃化鉛は水に対し或る程度の溶解性をもっているのでその影響を知るために懸濁液の生成直後、2日及び8日放置後等の場合について実験した。その結果が第7図中の0, 2, 8等と附記されている曲線で、懸濁液を放置するにつれ明かに過冷却度が大きくなっているが、この理由については何等かの原因

Fig. 4. Frequency of freezing plotted against temperature of cooling for droplets of water of several values of diameter.

Fig. 5. Frequency of freezing plotted against temperature of cooling for droplets of suspension of silver iodide. A: droplet-diameter, 1.1-0.9 mm and suspension-concentration, 10^{-4} g/cc; B: 0.7-0.5 mm and 10^{-4} g/cc; C: 0.3-0.1 mm and 10^{-4} g/cc; D: 1.1-0.9 mm and 10^{-5} g/cc; E: 1.1-0.9 mm and 10^{-6} g/cc.

Fig. 6. Frequency of freezing plotted against temperature of cooling for droplets (diam., 0.7-0.5 mm) of suspensions (conc., 10^{-4} - 10^{-5} g/cc) of oxides.

Fig. 7. Frequency of freezing plotted against temperature of cooling for droplets (diam., 1.1-0.9 mm) of suspensions (conc., 10^{-4} - 10^{-5} g/cc) of iodides.

——例えば Kelvin の理論に従い、粒子表面の中、曲率の大きい部分程よく溶け出る等——によって懸濁沃化鉛粒子の表面が変化し、従って凍結作用が衰えてくるためであろうと想像されるが、ハッキリしたことは、現在の処、不明である。なお、沃化鉛に限らずその他の懸濁液の場合でも放置するにつれて多かれ少なかれ凝結作用の低下する傾向が認められた。

次に第 4 及び 5 図中の各凍結曲線から凍結率

Fig. 8. Dependence of freezing-temperature on droplet-diameter (d : diameter in mm). The silver iodide line was drawn, using the values read from the curves A, B and C in Fig. 5.

Table 1. Effect of the foreign solid-particle suspended in water-droplet upon its supercooling.

Suspended Matter				Aging prior to droplet production (day)	Mean freezing temperature (°C)		
Chemical formula	Solubility in water (g/cc, water)	Crystal system in Crystallization	Suspended amount (g/cc, water)		Mean diam. of droplet (mm)		
					1.0	0.6	0.3, 0.2
None (Water alone)				0	-20.6	-22.8	-25.1
AgI	1×10^{-9} (13°C) 2×10^{-9} (25°C)	Hexagonal	10^{-4} 10^{-5} 10^{-6}	0	- 4.5 - 4.9 - 6.5	- 5.6 — —	-10.3 — —
HgI	2×10^{-10} (25°C)	—	10^{-4} - 10^{-5}	0	- 9.6	—	—
PbI ₂	4×10^{-4} (0°C) 6×10^{-4} (15°C)	Hexagonal	"	0 2 8	- 9.8 -15.6 -17.7	— — —	— — —
CuO	5×10^{-6} (19°C)	Monoclinic	"	0	—	-17.0	—
CdO	5×10^{-6} (20°C)	Cubic	"	0	—	-15.6	—
ZnO	3×10^{-6} (19°C)	Hexagonal	"	0	—	-22.0	—

50%の温度を読み取ってこれを液滴の大きさに対応する平均凍結温度とみなし、液滴の直径の対数に対して目盛るとその間の関係は第8図の如くである。共に直線状でしかも互に並行に走っている。今回は実験例がこの二つに過ぎないのでこういう関係が一般に成立するか否かについては今後にまたなければならぬが、液滴が小さくなるにつれ凍結温度も降るとの結果は他の研究者⁽⁷⁾によっても見出されている処である。

以上をまとめると第1表の如くで、懸濁粒子が混在する場合には水滴は凍結し易くなるが、この効果は沃化銀に於て最も著しく現われていることが認められる。

附 記

第4~7図の凍結曲線は下式によって表わされる。いま、過冷却度、即ち、 0°C からの降下温度数を θ とし、過冷却度 θ に於ける既凍結液滴の数を $x(\%)$ とすると未凍結液滴の数は $100-x(\%)$ で、またこれらの各未凍結液滴の凍結の確率を $p=k\cdot(x/100)$ と考えるならば

$$\frac{dx}{d\theta} = k \frac{x}{100} (100-x)$$

が成立する。ここで $p=k\cdot(x/100)$ は液滴の大きさの他懸濁物質の種類及びその表面の性状等に依存する量で、 k はこれらが一定の場合、一定である。

Fig. 9. Examples of plot of $\ln\{x/(100-x)\}$ as a function of θ . The silver iodide line was obtained from the B curve of Fig. 5 and the water line from the 0.5-0.7 mm curve of Fig. 4.

上式を積分すると

$$\ln \frac{x}{100-x} = k\theta - k\theta'$$

θ' : 凍結率 50% の過冷却度

従つて $\log \{\text{凍結液滴数}(\%)/\text{過冷液滴数}(\%)\} \sim \theta$ の間に直線関係が得られる筈であるが、実際その通りであることは次の二、三の例に見られる処である(第9図)。

終りにのぞみ、本研究は中部電力株式会社の人工降雨実験に関する基礎研究の一部として行なわれたもので、同社より与えられた種々の援助に対し謝意を表する。

References

1. Sano, I., Fujitani, Y., Itō, K. and Kitani, S. (1956): A Field Experiment of Snow-making by Seeding with Nickel Oxide, J. Met. Soc. Japan, **34**, 185-189.
2. Schaefer, V. J. (1954): Silver and Lead Iodides as Ice-crystal Nuclei, J. Met., **11**, 417-419; Birstein, S. J. (1954): Adsorption Studies of Heterogeneous Phase Transitions, Geophysical Res. Pap., No. 32 (Geophysics Res. Directorate, Air Force Cambridge Res. Center, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.); — (1955): The Role of Adsorption in Heterogeneous Nucleation, I: Adsorption of Water Vapor on Silver Iodide and Lead Iodide, J. Met., **12**, 324-331; — (1956): The Role of Adsorption in Heterogeneous Nucleation, II: The Adsorption of Water Vapor on Photolyzed Silver Iodide, J. Met., **13**, 395-398; Maruyama, H. (1956): Electron-Microscope Study of the Ice Crystal Nuclei, Pap. Met. Geophys., **7**, 251-266.
3. Hosler, C. L. (1951): On the Crystallization of Supercooled Clouds, J. Met., **8**, 326-331; Maruyama, H. (1955): The Formation of Freezing Nuclei on a Plane, Pap. Met. Geophys., **6**, 12-18; Mossop, S. C. (1956): Sublimation Nuclei, Proc. Phys. Soc., B, **69**, 161-164; — (1956): The Nucleation of Supercooled Water by Various Chemicals, *ibid.*, 165-174; Isono, K. (1957): On ice-forming nuclei, J. Met. Soc. Japan, **35**, 67-70.
4. 佐野悞, 福田矩彦 (1956): 沃化銀煙の氷晶核としての安定度に及ぼす紫外線の照射並びに水蒸気, アンモニア等の添加の影響, 気象集誌, **34**, 34-40; 佐野悞, 藤谷義保, 前名幸雄 (1956): 氷晶核に関する実験的研究——種々の物質の核作用, 同上,

- 104-110;
Sano, I. and Fukuta, N. (1956): Observations of the Ice-Nucleating Temperature of Some Chemical Substances, *J. Met. Soc. Japan* **34**, 293-295;
佐野倅, 福田矩彦 (1957): 沃化銀の氷晶核としての性質に及ぼす粒子半径, 温度及び混在油脂物質の影響, 日本気象学会創立 75 周年記念論文集 (昭和 32 年), 25-31.
5. Itoo, K. and Hama, K. (1956): Freezing of Supercooled Water-droplets (I) — Preliminary Report, *Pap. Met. Geophys.*, **6**, 247-254;
Hama, K. and Itoo, K. (1957): Freezing of Supercooled Water-droplets (II), *ibid.*, **7**, 99-106;
Komabayashi, M. (1957): On Freezing Temperatures of Supercooled Water Drops which Contain a Melted Snow Crystal, *J. Met. Soc. Japan*, **35**, 201-204.
6. 佐野倅 (1957): 煙霧質に関する最近の研究, *化学と工業*, **10**, 272-280;
Drozin, V. G. (1955): The Electrical Dispersion of Liquids as Aerosols, *J. Colloid Sci.*, **10**, 158-164.
7. Bigg, E. K. (1953): The Formation of Atmospheric Ice Crystals by the Freezing of Droplets, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **79**, 510-519;
Jacobi, W. (1955): Über die Eisbildung in reinem Unterkühlten Wasser, *Z. Naturf.*, **10a**, 322-330;
Hama, K. and Itoo, K. (1956): Freezing of Supercooled Water-droplets, *Pap. Met. Geophys.*, **7**, 99-106.