Supercooling solidification of aqueous binary solutions (II)

- fractal dimension of the dendritic ice -

二成分溶液の過冷却凝固(II)

—デンドライトのフラクタル次元—

Toshiyuki KIKUCHI, Eka NAKADA and Fujio SUDA

*Department of Resources and Environment Science, School of Humanities and Culture,
Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-12 JAPAN*

TEL:81-463-58-1211 FAX:81-463-50-2208

(Received 8, November 1996 Accepted 25, January 1997)

In the foregoing study [J.Adv.Sci.7,1(1995)] supercooling solidifications of NaCl aqueous solution, as an example, were reported. In the present study, the solidification of other two kinds of binary solution such as aqueous solutions of sucrose and ethylene glycol has been investigated. Liquid layer is about 0.2mm thick. Fractal analyses are made for dendrite-patterns obtained for various concentrations of these solution. Dendrite grown from these solutions are found to be fractal over two orders of dimensions, and their fractal dimensions D are determined by the use of the box-counting method. The fractal dimension D changes their values as they grow. They vary according as a kind of saturation curve. D approaches a constant D_{∞} . Values of D_{∞} for these two solutions are almost the same: $D_{\infty}=1.919$ for ethylene glycol and 1.917 for sucrose aqueous solutions in case of the concentration of 8.0wt%. In the case of thick layer of 0.08mm, dendritic ices grow which forms multilayer dendrites. Therefore, dendrites have a slightly larger D value for those grown in the thick liquid layer than in a thin layer.

Key words: Supercooling Solidification, Binary Solution, Dendrite, Fractal Dimension.

I. INTRODUCTION

溶液の凝固は、血液の冷凍保存、新素材の製造、さらには氷蓄熱による夜間電力利用など幅広い分野において応用され、その研究の必要性は増々高まっている。なかでも多成分溶液の凝固過程は、一般に単成分溶液に比べてより複雑である。それは凝固過程において、熱拡散と同時に濃度拡散も起こり、組成的過冷状態が現出しやすくなるためである。そのため、樹枝状をした複雑な結晶(デンドライト)が発生し易い。

我々は前の研究において、¹ NaCl水溶液の凝固実験結果について報告した。そこでは、1) 凝固開始時点では多くの針状結晶が発生し、その後定常成長過程ではデンドライトになること、2) デンドライトは溶液濃度の上昇とともに、より密な構造を取ることで、さらにデンドライトのフラクタル解析を行い、3) これらのデンドライトが2桁の長さ

たりフラクタルであること、4) そのフラクタル次元は成長方向、濃度により変化することなどについて報告した。

本研究では、他の二成分溶液の例として、ショ糖(sucrose)水溶液とエチレングリコール(ethylene glycol)水溶液を取り上げた。それらの過冷却凝固実験を行いNaCl水溶液の場合と比較した。特に溶液の凝固点を下げる特性を持ち、凍結防止剤として用いられているエチレングリコール水溶液に注目した。

II. APPARATUS AND METHODS

実験装置のシステム図をFig.1に示す。この装置は試料セルの入ったテストセクションの他に、光学顕微鏡、CCDカメラ、モニターなどから構成される映像系、試料セルを冷却するためのサーモジュール、液体窒素を沸騰させて低温の窒素ガス

FIG.1. Schematic diagram of experimental setup.

FIG.2. Schematic diagram of the specimen cell container.

を吹き付けるクーリングユニットからなる冷却系、熱電対、データコレクター、ペンレコーダーなどの温度測定系、それに、イメージスキャナ、PCからなるフラクタル次元解析系からなっている。

Figure 2に下部冷却によるテストセクションの模式図を示す。アクリル板製の液体試料セルと銅製の冷却板、およびこれらを収める断熱箱からなっている。セルは縦50mm、横35mmで厚さ1.0mmのアクリル板を二枚密着させ、さらに冷却板として厚さ0.83mmの銅板を下部に取り付けた。また、銅板部分には0.1mm ϕ のCA熱電対が取り付けられている。試料セルを収める断熱箱(120 $\times$ 80 $\times$ 50mm)には、下部から窒素ガスを吹き付けるための穴が設

けてあり発砲ウレタン材により断熱されている。

試料として用いたエチレングリコール水溶液・ショ糖水溶液・NaCl水溶液は、溶存酸素を取り除いた蒸留水にそれぞれの溶液を一定量溶かして、注射器でセル内に注入した。定常成長しているデンドライトについてのみ、フラクタル解析を行った。

III.RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3.1~3.3にNaCl水溶液・ショ糖水溶液・エチレングリコール水溶液について、デンドライト成長時の形状の比較結果を示した。これらは、カラー写真をフラクタル解析するために白黒画像にしたものである。水溶液濃度は全て8wt%であり、10秒間隔で示してある。形状を幹・枝・小枝・のように分けて考えると、NaCl水溶液のデンドライトは幹が鋭い針葉樹のような形状をとるのに比べ、逆に他の溶液は丸みを帯びている。成長速度は、幹に平行な方向に対する進行速度とし、冷却速度は0 $^{\circ}$ Cから観察終了時までの平均冷却速度とした。この場合のそれぞれの成長速度・冷却速度は、ショ糖水溶液の場合は25.9 μ m/s $\cdot$ 1.94 $^{\circ}$ C/min、エチレングリコール水溶液は20.0 μ m/s $\cdot$ 3.50 $^{\circ}$ C/min、NaCl水溶液は15.0 μ m/s $\cdot$ 2.90 $^{\circ}$ C/minである。幹の成長速度が遅ければ枝・小枝の成長にも影響して鋭い形状をとり、逆に速ければ枝の成長も進み複雑な形状をとると考えられる。また、ショ糖水・エチレングリコール水溶液の共晶濃度は、NaCl水溶液の22.4wt%と比べて高いことが知られており、²発生するデンドライトの形状は共晶濃度に影響されると考えられる。溶液により発生するデンドライトの形状が異なることは確認されたが、どのような化学的性質、冷却速度が形状に影響を及ぼすのかについては、さらに多くの溶液で実験を進めていく必要があるだろう。

これらのデンドライトパターンについて、フラクタル解析を行った。解析法は、一般的な自己相似性についての判定法であるボックスカウント法を用いた。画像読み込み線密度90 lines/inchで、400 $\times$ 900画素にデジタル化し、その結果を両対数プロットすることによりフラクタル次元を求めた。モニター画面上において発生から40秒後のショ糖水溶液(10wt%)と90秒後のエチレングリコール水溶液(10wt%)の解析結果をFig.4に示す。log N vs log rがほぼ2桁の長さにはわたって直線上に乗っていることから、発生したデンドライトがほぼ2桁にわたりフラクタルであることが図から分かる。

Figure 5はモニター画面上において発生から20、60、100秒後のエチレングリコール水溶液(15wt%)

のデンドライトのフラクタル解析結果を示す。log N vs log r プロットは、十分に成長した50秒後のデンドライトの解析結果がほぼ直線上に乗っているのに比べ、発生初期のデンドライトはrの大きいところで直線から離れていく傾向を示す。十分に成長するにしたがって直線性は増していく。これは、成長初期ではフラクタル性を示す領域がせまいことが分かる。さらに、rの大きいところのNは小さく、ボックスカウント法の適用限界に近い

FIG.3.1. Variation of growing dendritic ice crystal in the case of NaCl aqueous solution (8wt%).

FIG.3.2. Variation of growing dendritic ice crystal in the case of ethylene glycol aqueous solution (8wt%).

ことが関係しているように見える。Figure 3.1~3.3 に示した各デンドライトの成長過程のフラクタル次元をFig.4と同様に直線の勾配から求めると、成長時間ごとに次元が変化していくことが分かる。これを成長時間についてプロットした図がFig.6である。時間の経過とともにフラクタル次元は上昇し、最終的にある一定の次元に落ち着いた。それらを、一種の飽和曲線

$$D=D_{\infty}+(D_{\infty}-D_0)e^{-(t-t_0)/\tau} \quad (1)$$

FIG.3.3. Variation of growing dendritic ice crystal in the case of sucrose aqueous solution (8wt%).

FIG.4. Results of the fractal analysis of dendritic ice by means of the box counting method in cases of ethylene glycol and sucrose aqueous solution (10wt%).

FIG.5 Results of the fractal analysis for dendritic ices growing from ethylene glycol aqueous solution (15wt%).

FIG.6. Variation of fractal dimensions with time for dendritic ices growing from some aqueous solutions. they are 8.0wt% and thick layer

に最小自乗フィッティングし、 D_∞ の値を求めた。

D_∞ はエチレングリコール水溶液($D=1.919$)とショ糖水溶液($D=1.917$)はほぼ同じ数値を示し、NaCl水溶液($D=1.782$)よりも高い次元を示した。緩和時間 τ は、3種の溶液において14、8~22 および8秒であ

る。初期段階においてエチレングリコール水溶液のフラクタル次元が他の溶液と比べて低い次元を示したのは、凍結防止剤として用いられているエチレングリコールが溶液の凝固点を下げるといふ凝固特性をもち、他の溶液のデンドライトよりも成長が遅くなったためと考えられる。

最後に、本実験はすべて液滴をアクリル板で挟んだ密着型の結果の場合であるが、密着型(液厚は

約0.08mm)にした理由は、デンドライトを2次元的に成長させ易くすること、及び画像を鮮明にとらえることが出来るようにするためであった。液厚の厚い場合(1mm,0.5mm)のフラクタル次元と薄い場合とはDの値が異なっている。二次元成長と三次元成長の差とも考えられるが、この点については今後の課題として残る。

エチレングリコール水溶液を例として、フラク

PHOTO 1. Shapes of dendritic ice crystal for various concentrations

FIG.7. Concentration dependence of fractal dimension of dendritic ice in cases of ethylene glycol and NaCl.

タル次元の濃度依存性に関する測定を行った。Photo 1に、種々な濃度に対するデンドライトの写真を示す。濃度は0、5、8、20、30、40、50wt%の7種である。濃度が増すにしたがってデンドライトは細くなっていく。ここでは示していないが、50wt%の溶液においては現在の実験装置では解析出来ないほど非常に細かい結晶となっている。NaCl水溶液では濃度が上昇するにしたがって、発生するデンドライトは広葉樹から針葉樹のように移っていくことが知られている。¹ 今回の実験で用いたショ糖水溶液・エチレングリコール水溶液にも同様の傾向が見られた。1mmあたりの幹の本数は、濃度の上昇とともに1~14本へと増加している。

Photo 1をフラクタル解析して、濃度変化についてプロットした結果がFig.7である。D値は濃度上昇とともにいったん減少し、その後増加する傾向にある。これは0.5mm厚NaCl水溶液のデンドライ

トにおいて報告した傾向と同じである。¹ どの濃度においてもエチレングリコール水溶液のD値はNaCl水溶液よりも高い次元を示した。0%で異なるフラクタル次元を示したのは、試料セルの厚さの違いによるものである。前の研究のNaCl水溶液場合、セル内部の重力による自然対流がデンドライトの形状に影響し、それがフラクタル次元の差となって現われると考えた。しかし、今回の密着型の実験では自然対流が起きにくく、形状にあまり影響を及ぼさなかった。そのためフラクタル次元にあまり変化が見られなかった。

IV. SUMMARY AND CONCLUSION

二成分溶液として、前の報告におけるNaCl水溶液に加え、さらにショ糖水溶液・エチレングリコール水溶液の3種類の二成分溶液の過冷却凝固過程に関する実験的研究を行った。その結果、発生するデンドライトの形状は共晶濃度および幹の成長速度に影響されることが明らかになった。また、これら3種の溶液すべてにおいて、時間の経過とともにフラクタル次元は上昇し、最終的にはある一定の次元に落ち着くことがわかった。また、冷却速度、溶液の化学的性質もデンドライトの形状に影響を及ぼすと考えられるため、さらに実験を進めていく必要があるとの結論に達した。

REFERENCES

- ¹ F. Suda, H. Mori and S. Inoue: J. Adv. Sci. 7,1 (1995).
- ² S. Fukusako and M. Yamada: Wärme-und offübertragung 24, 303 (1989).

'96 SAS Intelligent Symposium