微粒子を含む液の凝固における掃き出し・捕捉現象

Trapped and swept phenomenon of fine particle due to freezing

正 青木 和夫 (長岡技科大)

正 赤堀 匡俊 (長岡技科大)

○ 鈴木 良明 (長岡技科大)

Kazuo AOKI, Masatoshi AKAHORI and Yoshiaki SUZUKI, Nagaoka University of Technology

1603-1, Kamitomioka, Nagaoka 940-2188

Freezing phenomenon of solution including small particle has two special characteristics: (1) the particles are swept from freezing front, (2) the particles are trapped by the progress of freezing. In this paper, behavior of an isolated particle on the freezing front with freezing was investigated theoretically and experimentally. As the force acting on the particle, we considered electric double-layered force, van der Waals force, viscous drag and gravity forces, and proposed a theoretical model considered these forces. The predicted results were compared with the experimental results for electrolytic and non-electrolytic solutions. The critical freezing velocity (the maximum freezing velocity that the particle is swept on the frozen layer) depends on the particle diameter. Also, the critical freezing velocity in electrolytic solution rapidly decreases with the increase of electrolytic concentration on the freezing front.

Key Words: Freezing, Electric double layer, Fine particle, Electrolytic solution

1. 緒言

微粒子を含む液が凝固するとき、凝固界面上で粒子が掃き出される場合と捕捉される場合がある。これらの現象は、複合材料の高品質化と関連する粒子を含む金属の凝固、および土壌の凍上現象などと関連して重要な問題である。

これまで、粒子を含む水の凝固に対する粒子の掃き出し・捕捉現象を取り扱い、分子間に働く van der Waals 力、粘性抵抗力、重力および浮力を考慮したモデルによる理論解析および実験との比較検討を示した⁽¹⁾。しかし、電解質溶液中の粒子の拡張した場合、電気二重層力の影響が重要となることが実験的に示された⁽²⁾。

本研究では、van der Waals 力に加えて電気二重層力を考慮した新しい解析モデルを提示するとともに、電解質水溶液と非電解質水溶液を用いた実験結果との比較検討を行う。

2. 凝固界面上での粒子挙動

凝固面の進行にともない粒子が掃き出されるには、凝固面と粒子の隙間に常に溶液が存在し、凝固にともないその隙間に常に溶液が供給されなければならない。これを力学的に捉えるならば、凝固の進行により隙間が小さくなるとともに粒子に働く上向きの力(斥力)が強くなることが必須の条件となる。ここでは、粒子に働く相互作用力として van der Waals 力と電気二重層力を考慮に入れたモデルを示す。

2.1 粒子に働く力

(1) 電気二重層力

ガラス (SiO₂) 粒子のような酸化物の表面は、水溶液中で水和を起こし、その表面には OH 基を有している。このような系では、分散水中の pH 値によって、正もしくは負へと帯電する⁽³⁾ (pH7 の水中でガラス粒子は負に帯電する)。そして、粒子表面と逆の符号を持つ対イオンが帯電表面に引き寄せられ、表面近傍にイオン雲を形成する。これを電気二重層と呼ぶ。この電気二重層が重なり合うと、重なった部分でのイオン密度の過剰による浸透圧、あるいは Maxwell の張力が変化し、結果として、電気二重層力が物体へと作用する。相互作用がない状態での球状粒子と凝固層の表面電位をそれぞれ ϕ_p および ϕ_i とすると、無限凝固層上の単一粒子間に働く電気二重層力⁽⁴⁾ F_{el} は、次式で与えられる。

Fig1. Force acting on an isolated particle

$$F_{el}(H) = \epsilon_0 \epsilon_r \pi R \left[2\phi_p \phi_i \frac{2\kappa \exp(-\kappa D)}{1 - \exp(-2\kappa D)} + (\phi_p^2 + \phi_i^2) \frac{2\kappa \exp(-2\kappa D)}{1 - \exp(-2\kappa D)} \right] \quad (1)$$

ここで、 D は粒子と界面との距離(m)、 R は粒子半径(m)、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は液の比誘電率を表す。また、 κ の逆数 ($1/\kappa$) は Debye 長さ(m⁻¹)であり、電気二重層の厚さを意味し、以下の式で与えられる。

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k T}{2 n z^2 e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

ここで、 k は Boltzmann 定数(J/K)、 n : バルクのイオン個数濃度、 z はイオン価数、 e は電気素量を表す。これより、Debye 長さは電解質濃度の増加にともない減少する。

(2) van der Waals 力

無限凝固層上の単一粒子間に働く van der Waals 力 F_{vdw} は、次式で与えられる⁽⁵⁾。

$$F_{vdw} = -\frac{AR}{6D^2} \quad (3)$$

ここで、 A は Hamaker 定数を表す。Hamaker 定数は様々な形状の分子間相互作用を示す定数で、ここでは、媒質中の相互作用に関する Lifshitz 理論⁽⁵⁾を適用し、次式により与えた。

$$A_{Total} = A_{\nu=0} + A_{\nu>0} \\ \approx \frac{3}{4}kT \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_w}{\epsilon_p + \epsilon_w} \right) \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_w}{\epsilon_i + \epsilon_w} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_p^2 - n_w^2)(n_i^2 - n_w^2)}{(n_p^2 + n_w^2)^{\frac{1}{2}}(n_i^2 + n_w^2)^{\frac{1}{2}} \{ (n_p^2 + n_w^2)^{\frac{1}{2}} + (n_i^2 + n_w^2)^{\frac{1}{2}} \}} \quad (4)$$

ここで、 h はPlanck定数(Js)、 ϵ は静電誘電率(F/m)、 n は可視領域における屈折率、 ν_e はUV領域における主電子吸収振動数(Hz)を表す。また、添え字 w は水、 i は氷、 p は粒子を意味する。この系では、Hamaker定数 A は負となり球状粒子と凝固界面の間に働くvan der Waals力は斥力となる。

(3) 粘性抵抗

凝固界面の進行に伴い、粒子と凝固界面の間に液体が流入するとき、粒子は下向きの粘性抵抗 F_μ を受ける。粒子と凝固界面の間に流入する液体の速度を二次元 Poiseuille 流れとし、流入量と粒子の凝固界面への投影面積に対応する凝固量がバランスすると仮定すると、粘性抵抗 F_μ は以下の式で整理される。

$$F_\mu = 6\mu RV\pi \frac{R}{D} \quad (5)$$

ここで、 μ は液体の粘性係数(Pa·s)、 V は凝固界面の進行速度(m/s)である。

(4) 重力および浮力

粒子に作用する重力および浮力 F_g は次式で与えられる。

$$F_g = \frac{3}{4}\pi R^3(\rho_p - \rho_w)g \quad (6)$$

ここで、 g は重力加速度(m/s²)、 ρ は密度(kg/m³)である。

2.2 臨界凝固速度

図1のモデルに示すように、粒子に働く上記のすべての力の釣り合いより次式が成り立つ。

$$F_{el} + F_{vdw} = F_\mu + F_g \quad (7)$$

いま、凝固層と粒子の間に液が供給されなくなる限界の臨界距離 D_c を仮定すると、力の釣り合い式(7)より対応する臨界凝固速度 V_c が次式で与えられる。

$$V_c = \frac{D_c}{6\pi\mu R^2} \left[F_{el} + F_{vdw} - \frac{4}{3}\pi R^3(\rho_p - \rho_w)g \right] \quad (8)$$

すなわち、この臨界凝固速度以上の凝固速度では粒子は凝固層に捕捉され、以下では凝固層から粒子は掃き出されることを意味する。

3. 計算結果と実験結果の比較

解析結果と前報で得られた実験結果の比較検討を行う。

(a) 水の凝固

はじめに、媒質が非電解質である水の凝固に対する粒子の捕捉・掃き出しについて検討する。図2はそれぞれの粒子径に対し、凝固速度を変化させた実験から得られた掃き出し(×)および捕捉(○)の実験結果を示す。凝固速度の上昇にともない掃き出しから捕捉へ遷移し、その臨界凝固速度は粒子径が大きくなるとともに低下する。図中に示す線は、式(8)を用い、臨界距離 D_c を水分子直径(a_0)の倍数と仮定して得られた臨界凝固速度の理論値を表す。計算結果は傾向的には実験結果と良い対応を示しており、計算結果と実験結果とのマッチングから、臨界距離 D_c を水分子直径の12倍程度($D_c=12a_0$)と考えると実験結果を見積もることができる。なお、水の電解質濃度は不純物の存在を考慮し 10^{-5} (mol/l)とした。

Fig2. Relationship between particle diameter and V_c

Fig3. Relationship between concentration of bulk and V_c

(b) 電解質水溶液中での粒子挙動

次に、媒質が電解質であるNaCl水溶液の凝固に対する粒子の捕捉・掃き出しについて検討する。図3はそれぞれの電解質濃度に対し、凝固速度を変化させた実験から得られた掃き出し(×)および捕捉(○)の実験結果を示す。ここで、ガラス粒子の直径は $1.65\mu\text{m}$ である。電解質水溶液では、電解質濃度の増加に伴い掃き出しから捕捉へ遷移する臨界凝固速度は急激に低下する。特にNaCl水溶液濃度が0.015wt%程度の希薄水溶液でも粒子の掃き出し現象は観察されない。これは電解質濃度の増加にともない電気二重層厚さが減少し、斥力である電気二重層力が低下するためと考えられる。図中に示す線は、(2)および(8)式を用い臨界距離 $D_c=12a_0$ と仮定して、電解質濃度に対する臨界凝固速度を理論的に求めた結果である。濃度の増加にともない臨界凝固速度が急激に低下する傾向は理論的に表現できるが、実験結果は高濃度側にシフトする結果となる。

4. 結言

ガラス粒子を含む液の凝固現象を取り扱い、凝固時に生じる粒子の掃き出し・捕捉現象を、van der Waals力および電気二重層力を考慮した新しいモデルを提示するとともに、電解質水溶液と非電解質水溶液を用いた実験結果との比較検討を行った。

参考文献

- (1) 赤堀・他3名：日本機械学会北陸信越支部第37期講演論文集 p.353-354, (2000)
- (2) 赤堀・他2名：第38回日本伝熱シンポジウム講演論文集 p821-822, (2001)
- (3) 北原・古澤：最新コロイド科学 p50-51, (1990)
- (4) S.USUI：J.Colloid Interface Sci., 44, p107-113, (1973)
- (5) J. N. Israelachvili：表面間力と分子間力，朝倉書店，(1996)