干渉法を用いた水溶液凝固現象の微視的研究*

中別府 修^{*1}, 土方 邦夫^{*1}
岩 名 賢 司^{*2}, 石 黒 博^{*3}Study on Solidification of Aqueous Solution
Using Laser InterferometryOsamu NAKABEPPU, Kunio HIJIKATA,
Kenji IWANA and Hiroshi ISHIGURO

Solidification of an aqueous solution is studied using a laser interferometry technique combined with an optical microscope. In order to measure the concentration distribution in an aqueous NaCl solution near an ice crystal and three-dimensional shape of the ice crystal under a known temperature field, a directional solidification stage is used, which is composed of low- and high-temperature blocks and a moving bed. In this experiment ice crystals showed four shapes: flat, treelike, swordlike and needlelike. As a result of the interferometry experiment, it was observed that concentration increases in bulk solution for thick samples, swordlike ice crystal has an asymmetric triangular cross section, and that treelike crystal has a flat and low top. Also, ice formation response to injection of a high concentration solution was studied.

Key Words: Solidification, Freezing, Mass Transfer, Aqueous Solution, Interferometry, Fractal

1. 緒 言

水溶液が凝固する際には、凝固速度、水溶液濃度に
応じて、氷晶は、樹枝状や刀状の複雑な形態を示す。
この形態形成を説明するためには、凝固時の温度場、
濃度場の状態、結晶構造に由来する界面エネルギーの
異方性を正しく把握する必要がある。しかし、通常の
観察では、10~100 μ mのスケールを持つ氷晶周囲の温
度場や濃度場を調べることは困難であり、現象はバル
クの過冷度や濃度で整理され、実際の微細な構造を明
確にしている研究例は少ない。結晶の形態形成におい
ては、各局面における研究が行われており、平坦な凝
固界面の形態に対する不安定性理論(M-S理論⁽¹⁾)、
突起先端部の不安定理論⁽²⁾、氷晶先端の回転方角形の
曲率と成長速度の関係⁽³⁾等が行われているが、総合的
に水溶液の凝固問題に対し、複雑な氷晶の形態形成を
含む理論やモデルは完成されていない。近年 Phase
Field Modelによる数値計算によるシミュレーション⁽⁴⁾
が報告され始め、計算機の発達に後押しされて、現象

の統一的な説明が試みられるようになってきた。

工学的に見ると、現在、水溶液凝固現象が重要とな
る問題には、医療、農業、食品業界における生体の低
温または凍結保存の問題⁽⁵⁾、水溶液を媒体とする氷蓄
熱システムの製氷、解氷の問題⁽⁶⁾が挙げられる。具体
的には、血液、究極の目標である移植に必要な臓器、
優良な家畜や植物の精子、卵子、種子、そして食品の
冷凍保存に対し、氷晶の生成の仕方、形態がどのよう
な影響を持つか、また、いかなる凍結の仕方がより良
い結果を生じるかという問題である。また、蓄熱媒体
としての氷・水溶液混合物の伝熱性能や流動性に氷の
性状が、大きく影響すると考えられ、これを制御する
必要がある。

これらの背景から、水溶液の凝固現象に対しては、
モデルとの比較のため、また、生体凍結現象や伝熱・
流動性を解明するために、生成時の氷晶の微細な構造、
温度・濃度場を実験的に把握し、また、氷晶成長をあ
る種の条件を外的に付与することで制御し、使用目的
に適応させることが必要となってくる。

そこで、本研究では、方向性凝固ステージ⁽⁷⁾⁽⁸⁾にレー
ザ干渉法を組み合わせ、既知の温度場における水溶
液の凝固現象の濃度場、氷晶の微細構造の微視的解明

* 1995年5月24日 第32回日本伝熱シンポジウムにおいて
講演、原稿受付 1996年3月6日。

^{*1} 正員、東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡田2
12-1)。

^{*2} 東京工業大学院。

^{*3} 正員、筑波大学構造工学系 (〒305 つくば市天王台1-1-1)。

を試みた。

以下、実験装置および計測方法を概説し、NaCl 水溶液凝固時の氷晶の形態の観察、分類、三次元形状の特徴を示し、凝固により水溶液が濃縮される場合の観察結果を示す。また、濃度分布が直接観察できる点を利用し、成長中の氷晶前方に外的に濃度の高い領域を作ること、氷晶成長時の水溶液濃度変化による氷晶の応答を観察することができたのでその結果を報告する。

記号

- C : 水溶液濃度
 D : 次元
 G : 氷晶の成長方向に取った温度勾配
 h : 氷厚さ
 H : 試料水溶液厚さ
 n : 屈折率
 N : 図形を含む被覆正方形の数
 r : 観察スケール
 T : 温度
 V : ステージの移動速度
 λ : レーザーの波長

添字

- i : 氷
 w : 水

2. 実験装置・方法

図1に実験装置を示す。方向性凝固ステージは高、低温の恒温ブロック上に一定速度で水平移動する銅製ステージを乗せたもので、温度勾配、移動速度が独立に設定でき、高温側から低温側へのステージの移動に伴い空間的に固定された温度場を試料が通過するため、氷晶形成がほぼ空間的に固定された位置で起こる。こ

Fig.1 Experimental Apparatus

のため、既知の温度場における氷晶成長の様子を顕微鏡の視野の中で継続的に観察することができる。

NaCl 水溶液が凝固する場合、共晶点以上の温度では水だけが凝固するため、試料の未凍結部の濃度は凝固が進行するに従い増加する。この様子は、微小領域観察様に作ったマイケルソンの干渉計を利用し、観察される。干渉計は、ビームエキスパンダを着けたグリーン He-Ne レーザー ($\lambda=543.5\text{nm}$, 出力 0.20mW)、2つの直角プリズム、ミラーを組み合わせたビームスプリッター、鏡面処理をした銅製の凝固ステージで構成されている。ステージと平行に水平にレーザー光はビームスプリッターに入射し、2つに分けられ、一方はミラーで反射しビームスプリッターを通り顕微鏡へ入射する。他方のレーザー光はカバーガラスに挟まれた試料を通過し、研磨されクロムメッキを施したステージで反射し顕微鏡へ入射する。顕微鏡に取り付けられた CCD カメラ上で2つの光は干渉縞を形成し試料中の屈折率の分布が観察される。しかし、銅板を鏡面として使用したので干渉像はノイズの多いものになっており、本論文の図にはノイズ除去、画像の強調化等の画像処理を施し見やすくアレンジしたものを示す。

水溶液の屈折率は一般に温度、溶質濃度で変化し、基準状態の屈折率を n_0 とし、

$$n = n_0 + \frac{\partial n}{\partial C} \Delta C + \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T \quad (1)$$

と表され、1 縞の干渉縞のずれに対する変化量は、

$$\Delta n = \frac{\partial n}{\partial C} \Delta C + \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T = \frac{\lambda}{2H} \quad (2)$$

となる。水に対しては、 $(\partial n / \partial T)|_{C=0\%} = -2.6 \times 10^{-5}$ であり、濃度変化がない場合、1 縞の干渉縞のずれに対応する温度差は、試料厚さを大きく取り ($H=190\mu\text{m}$) 感度を高めた場合でも 55°C であり、ステージに最大の温度勾配 1.6°C/mm をつけ、顕微鏡の視野を最も大きく 5mm に取っても実験中には観察されない。よって、水溶液中で観察される干渉縞は濃度分布によるものと言える。NaCl 水溶液の場合、 $(\partial n / \partial C)|_{T=20^\circ\text{C}} = 1.77 \times 10^{-3}$ であり、 $H=50\mu\text{m}$ に対して 1 縞は $3.07\text{wt}\%$ に、 $H=190\mu\text{m}$ では $0.808\text{wt}\%$ に対応する。

また、水が氷へ相変化する場合にも屈折率変化があり、試料厚さ H に対して氷の厚さが h である場合、

$$n = n_w + (n_i - n_w) \frac{h}{H} \quad (3)$$

となる。 $n_i=1.3090$, $n_w=1.3330$ より、濃度、温度の変化が無ければ、氷上の 1 縞は $11.3\mu\text{m}$ の氷晶厚さの差を示す。水溶液中で氷晶厚さを測る場合、濃度および氷晶厚さの分布を 1 つの干渉縞パターンから分離することは本手法では原理的に不可能であるが、後述するよ

うに、実験中観察される濃度差は小さく、氷晶厚さの測定にはほとんど影響は無いと考えられる。よって、本実験では、水溶液中の干渉縞は濃度分布を、氷晶上の干渉縞は氷晶厚さを反映すると考える。

図2には、純水の凝固先端部を観察した結果で、左図は同軸落射照明により、右図は無限縞干渉法により観察したものである。通常照明では凝固界面が平坦で上下の2つの結晶があることが分かるが、干渉法で見ると低温のステージに接した部分がまず凝固し、厚み方向に界面が傾斜していることが分かる。この時、試料厚さは50 μm に設定されており、干渉縞4本が観察され、47.3 μm と氷厚さが計測されたことになる。この結果は、干渉法で氷の厚さが計測可能であること、試料厚さ50 μm といえど温度分布や氷晶形状は2次元的ではなく、厚み方向にも分布を持っていることを示している。

また、図3には試料厚さ50 μm の純水中に直径10 μm のガラスパイプにより、濃度6wt% (図3A) および15wt% (図3B) のNaCl水溶液を注入した瞬間の干渉縞像である。図3Aでは2本のリングが観察され、図3Bでは5本の干渉縞リングの一部が観察されている。それぞれリング内の濃度は6.1%、15.4%と計算され濃度計測が正しく行われていることが示された。

Fig.2 Microscope and Interferometry images of Ice crystal in Pure Water

Fig.3 Visualization of Concentration Field.
(a) 6wt%, (b) 15wt% solutions injected into pure water.

3. 氷晶の形態

試料厚さを50 μm に設定し、NaCl水溶液濃度(0.9, 3, 6, 10, 15wt%), 成長速度(3.0, 8.0, 15.0, 20.0 $\mu\text{m/s}$)をパラメーターとして氷晶形態の観察を行った。温度勾配は-1.4 $^{\circ}\text{C/mm}$ 程度である。図4には、ステージ移動速度を約8 $\mu\text{m/s}$ とした時の各濃度に対する氷の形状を示す。写真が不鮮明なため輪郭をトレースした図を示す。ステージは左から右へ移動し氷は右側から成長している。低濃度の場合には、氷晶は針・刀の形に似たcellular状の形態を示し、6%以上で枝が発生する樹枝状の形態が現れている。図2に示される純水の平坦な凝固様式を加え、図5に氷の形態3種類を凝固速度と濃度に対して示した。凝固速度が15 $\mu\text{m/s}$ 以上では3%の場合にも部分的に刀状の氷の側面が不安定化し、側枝が現れ始めているが、この実験条件範囲では主に水溶液の濃度が凝固形態を支配していると言える。

図5の樹枝状の形態には6%のものに見られる大きな突起を持つものや図6に示す15%の細かい突起を持つものなどが含まれる。そこで、凝固形態を名前で分類するだけでなく、より定量的に特徴づける方法が望まれ、「粗視化の度合いを変える方法⁹⁾」を試みた。この方法は、フラクタル図形のフラクタル次元を求める際に良く利用されるが、一般に、図形を含む領域を一辺の長さが r の正方形に分割し、内部に図形を含む正方形の数 N を計上し、 $N \propto r^{-D}$ なる関係の D を次元とするものである。

平面内に線で構成された図形の場合、大きなスケールで見ると平面のどの位置にも図形の一部が見え、図形は次元 $D=2$ なる平面と表現される。観察スケールが小さくなると、図形のある場所とない場所が観察され、次元は $1 < D < 2$ なる有理数となる。さらに、十分小さな観察スケールでは図形は線分に見え次元 $D=1$ なる直線と見なされる。次元が $1 < D < 2$ の範囲では、大きな D は、観察スケール r を小さくしても、図形が含まれる正方形の数 N の減少が少ないことを意味し、それだけ図形が入り組んだ形状であることを示す。また、 D が小さい図形は直線に近い単純な形態であると解釈され、次元 D と複雑さが関係づけられている。

フラクタル図形の場合には、自己相似性を持つため、観察スケールが変化しても次元 D は変化せず複雑さが一定であり、この時の次元がフラクタル次元となる。

図6に、15%の水溶液に対する結果を示す。画像を640 $\times$ 480 pixelの2値化画像とし、被覆正方形の大きさを領域が余りなく分割できる大きさに選び、氷の輪郭を含む正方形の数を求め $N-r$ 曲線を得た。被覆正方形と輪郭線の相対位置が変わると N が変化するが、相対

Fig.4 Ice Crystal Shapes. C: Concentration [wt%], G: Temperature Gradient [$^{\circ}\text{C}/\text{mm}$], V: Stage Speed [$\mu\text{m}/\text{s}$]

Fig.5 Ice Crystal Map in terms of Growth Rate and Concentration.

位置を 10 pixel まで変えた場合でも N のばらつきの標準偏差は 1.5% 以下であり、誤差は十分小さいと考えられる。計算結果の曲線は次元 D が r によって変化しており、形態の見え方・複雑さが観察スケールにより変わることを意味している。これより、一次、二次、三次の枝が存在する樹枝状凝固であっても氷晶形態のフラクタル性は低く、形状を特徴づけるには観察スケールと次元の関係を示す必要があることが示された。

図 7 には、実寸に換算したスケール r_{real} と図 6 で得られた次元の関係を示す。図形と被覆正方形の相対位置の変化に対して D のばらつきの標準偏差は最大 15% であった。整数値の r, N に対して勾配を求めたためデータのばらつきが大きく見えるため、図に示すスムージングした曲線について考察する。

前述の様に r が対象とする図形の代表スケールより大きい場合は次元 $D=2$ となり、 r が十分小さくなると図形は直線で近似され次元 $D=1$ となる。図 7 中の 15% のデータは $50\mu\text{m}$ 以上のスケールでは次元は 2 であり、

Fig.6 Measurement Scale and Contour Length

Fig.7 Observation Scale and Dimension

$5\mu\text{m}$ 以下では、計算では輪郭線の太さが影響し次元が 1 以下に計算されるが、この部分の次元は 1 と考える。次元が 1 ~ 2 の間にある領域は、氷の形状がその範囲のスケールの突起や間隔を持つことを意味し、このスケールの範囲と曲線の形が氷の形状を特徴づけると言える。例えば、15% 水溶液中で生成された氷は突起の大きさや隙間の間隔が $5 \sim 50\mu\text{m}$ 程度で、次元はこの範囲で 1 ~ 2 へ連続的に変化する代表的なフラクタル次元は認めず、スケールの異なる形態が混在したフラクタル的な形状と言える。また、0.9% では、 $50 \sim 150\mu\text{m}$ の範囲で急激に次元が 1 ~ 2 へ変化するフラクタル性が低い単純な形態であることが現れている。

方向性凝固ステージ上の水溶液中の氷晶形態は、二次元的にはこのような分類、整理が行えるが、氷晶を三次元的に見た場合はどうか。氷晶上の干渉

Fig.8 Three Dimensional View of the Cellular and Dendritic Ice Crystals

縞から氷晶厚さを求めた結果を図6に示す。刀状と側枝を持つ樹枝状氷の一部である。刀状の氷は断面が非対称な三角形をしており、高さが高く上端はカバーガラスに接すると見られる。また、凝固速度が速いと、勾配の急な斜面側が不安定化することが観察された。樹枝状の氷は高さは低く扁平な形状をしていて、空いている空間へはどちら側からも枝が伸びて成長することが観察された。

大気圧下の実験のため、観察された氷の結晶構造は六方晶であると考えられ、三次元形態の特徴から、図6の刀状氷の場合、氷の伸びている方向が $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向、緩い勾配の側面が (0001) 面であり、樹枝状氷では氷の主枝、側枝が伸びている方向が $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向、ステージに垂直な面が (0001) 面であると考えられる。また、図4Aに示される針状の氷の場合、干渉縞の形から、 (0001) 面が凝固ステージ対し、刀状の氷より、さらに垂直に近い状態であることも分かり、二次元観察では不明であった刀状や針状のcellular氷晶の結晶方向が、干渉法を取り入れた三次元形態観察から明らかとなった。

4. 液相の濃度計測

図9には氷晶成長に伴う未凍結水溶液の濃度変化を無限縞干渉法で捕らえた図を示す。試料厚さを $190\mu\text{m}$ とし濃度計測感度を高め、低倍率で広い範囲を観察した。液相中の干渉縞にはその中心と思われる位置に線を加えてある。氷晶の細部は不明であるが、右側から氷が成長し、残った水溶液が濃縮している事が分かる。

しかし、氷晶形態に影響を与える先端近傍の濃度分布は、何れの実験でも検出されなかった。これは、前述の氷晶が3次元形態を持ち特に先端では3次元性が強いので厚さ方向の平均値を計測する干渉法に問題があること、また、例えば氷晶先端部で観察された形状から、曲率半径を $10\mu\text{m}$ 、NaClの水中での拡散係数 $D=1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 、凝固速度 $15\mu\text{m}/\text{s}$ を用いて、氷晶先端を回転放物体近似した場合の先端部での濃縮率は

Fig.9 Concentration Profile in Solution during Solidification.

Fig.10 The Response of Ice Crystal Growth to Injection of High Concentration Solution. Case A; Cellular, Case B; Dendritic.

Ivantsov 解⁽¹⁰⁾を用いて 10%程度と評価され、濃縮率自体が小さいことが理由と考えられる。

氷晶付近の濃度場を干渉法により観察しようとした場合、濃度計測の解像度を上げるためには試料厚さを厚くすることが必要であるが、氷が持つ3次元性のため局所分布を見ることは困難となる。このため可視光を用いた干渉法で、二次元的な試料中の氷晶成長に伴う水溶液中の濃度変化を計測することは非常に困難であると言える。可能性としては、試料厚さを $5\mu\text{m}$ 程度とし、有限縞干渉法による干渉縞のずれを非常に精密に計測する方法があるが、ステージやガラス板の面精度の問題や温度変化による歪みの問題が現れ実現は困難だと思われる。

5. 外的に濃度を変化させた場合の氷晶の応答

氷晶成長に伴う濃度場の局所分布を計測することはできなかったが、干渉法によりバルク濃度の変化は観察することができる。この点を生かし、成長しつつある氷晶の前方に濃度の高い水溶液を注入し、氷晶の応答を観察する実験を行った。

図10Aは0.9%水溶液中で成長するcellular状氷晶前方に6%水溶液を直径 $10\mu\text{m}$ のガラス細管で注入したと

きの干渉像で、Bは6%水溶液中の樹枝状氷晶前方に15%水溶液を注入したときの通常照明像である。

高濃度場の存在するところでは凝固の進行が妨げられ、高濃度場の影響を受けない所はそのまま凝固を続ける。凝固が進行し氷晶が高濃度場を取り巻くようになると、cellular 状凍結と樹枝状凍結に違いが生じる。cellular 状凍結では氷晶が元の成長方向にのみ成長を続け、高濃度場後方に濃度が低くなっているにも関わらず氷が成長しない過冷却された領域が形成される。その後、その過冷却領域はcellular 状氷晶の脇から細かな樹枝状の氷が現れ一気に氷晶に覆われた。一方、樹枝状凍結の場合、凝固の進行が高濃度場の後方にまで進むと側枝が成長し高濃度場後方へ氷晶がすぐに周り込む。つまり、cellular 状氷晶は、方向による凝固速度の差が大きく、過冷却された領域を残したまま不均質に凝固が進行し、樹枝状凍結の場合、凝固は側枝の積極的な発達によりできる限り過冷却を解消するよう均質的に進行することが分かった。

6. 結 論

方向性凝固ステージと干渉法を組み合わせ、NaCl 水溶液の凝固現象を微視的に観察し、以下の結論を得た。

(1) 氷晶の形態を特徴づけるため、粗視化の度合いを変える方法で観察スケールと複雑さについての画像解析を行った。その結果、樹枝状結晶でも一定の次元で表されるフラクタル構造を持っている訳ではなく、スケールと共に複雑さを表す次元は変化し、スケールと次元の関数関係を持って形態を特徴づけるべきであることが示された。数値計算により直接氷晶の形態をシミュレートした場合に、その結果を定量的に比較する場合この方法は有効であると考えられる。

(2) 方向性凝固ステージ上の水溶液凝固で現れる氷晶は試料厚さ 50 μ m の場合でも三次元性を有し、低水溶

液濃度で現れる針・刀状のcellular 結晶は厚みが厚く、高濃度水溶液で現れる側枝を持つ樹枝状結晶は厚みが薄いことが干渉法による厚さ計測で示され、結晶方向が三次元形態の特徴から判明した。刀状結晶の断面は非対称な三角形をしており、傾きの大きな側が不安定化しやすい傾向が見られた。

(3) 凝固が進行中の水溶液濃度計測を干渉法により行い、未凍結部のバルク濃度の上昇を確認した。計測分解能が試料厚さに比例し、氷晶の形状が三次元的であるため、氷晶周囲の濃度場を捕らえることは不可能であった。

(4) 氷晶が成長している場に外部から濃度の高い水溶液を注入することで、氷晶成長の応答を調べ、樹枝状結晶を伴う凝固は細かいスケールの枝が過冷却に応じて均質的に拡がり成長するが、cellular 状の結晶は、その軸方向に速く成長するため不均質な成長が起こりやすいことが分かった。

なお、本研究は平成6年度科学研究費奨励研究(A)、No.06750200 の補助を受けたことを記して謝意を表する。

文 献

- (1) Mullins, W. W., Sekerka, R. F., J. Applied Physics **35** 444-451(1964)
- (2) Kotler, G. R., Tiller, W. A., J. Crystal Growth **2**, 287-307(1968)
- (3) Langer, J. S., Muller-Krumhaar, H., J. Crystal Growth **42**, 11-14(1977)
- (4) Kobayashi, R., Physica D **63**, 410-423(1993)
- (5) Rubinsky, B., Eto, T. K., Annual Review of Heat Transfer Vol.3, 1-38
- (6) 福迫・山田, 機論 **56**-532,B(1990)
- (7) Rubinsky, B., Ikeda, M., Cryobiology **22**, 55-62(1985)
- (8) 石黒, Rubinsky, B., 機論 **60**-572,B(1994)
- (9) 高安, フラクタル, 朝倉書店 (1986)
- (10) 澤田, 日本結晶学会誌, **33**, 319(1991)