上方冷却による2成分系水溶液の凝固プロセス*

木村 繁 男^{*1}, 野原 庸 平^{*2}
木綿 隆 弘^{*3}, 小松 信 義^{*3}

Solidification of Binary Aqueous Solution Cooled from Above

Shigeo KIMURA^{*4}, Yohei NOHARA,
Takahiro KIWATA and Nobuyoshi KOMATSU^{*4} Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University,
Kakuma-cho, Kanazawa-shi, Ishikawa, 920-1192 Japan

Freezing and melting phenomena are important in many different fields, including crystal growth, casting, metallurgy, geophysics and oceanography. Solidification from multi-component solution is the one often observed in nature. In order to investigate basic features of freezing processes of binary system, we conducted a series of laboratory experiments in a rectangular box cooled from above using aqueous NaNO_3 solution. During the freezing, the solid phase always grows into many needle-like crystals called mushy layer. We measured growth of the mushy layer thickness, the solid fraction, temperature and concentration distributions. The average solid fraction is found to increase in the mushy layer with time. This is probably due to a slow descent of the released solute in the mushy layer and an eventual fall into the liquid region below with gravitational force. We propose a one-dimensional model to explain the horizontally-averaged mushy layer growth. In the model, the estimate of a heat flux at the mushy-liquid interface due to natural convection is found essential for a correct prediction. The proposed theory predicts well the mushy-layer growth and the average solid fraction, once the convective heat flux is properly given.

Key Words: Solidification, Natural Convection, Heat Transfer, Binary Solution, Double Diffusion, Mushy Layer

1. 緒 論

凝固・融解現象は、氷の凍結、融解といった我々の身近な現象から、海水の融解、マグマだまりの凝固、地殻厚さの長期的変動などの惑星の内部構造の進化に関する大規模なものまで多岐にわたって観察される現象である⁽¹⁾。工学の分野においては、金属材料の製造技術の開発、半導体製造における均一なシリコンウエハ製造などに関連して凝固プロセスの制御はきわめて重要である。特に後者においては溶融シリコンの対流抑制が重要な課題となっている⁽²⁾。生体工学の分野では臓器、生体細胞の冷凍保存技術の高度化⁽³⁾を目指した非平衡凝固現象の解明が進められている。

地中熱交換器を用いた地下帯水層や溶融マグマからの熱抽出を考えると、地中熱交換器周囲に生成される固相の成長が熱抵抗を増大させ、結果的に集熱性能の低下を招くことになる。したがって、効率的な熱抽出を実現するためには固相成長を制御する必要がある。

る⁽⁴⁾。そのため冷却面温度が一定である場合や周期的変動を与えた場合について、飽和多孔質体内における凝固・融解の挙動が研究された⁽⁵⁾。

また、自然界の凝固・融解現象に目を向けた場合、水のような単成分の凝固・融解現象だけでなく、種々の溶質が溶解している多成分系の凝固・融解現象が多く見られる。例えば、地球温暖化の一つの指標とされる極地における海水の凝固・融解はその代表的なものである⁽⁶⁾。そして、溶融マグマもシリカを主成分として種々の塩や金属が溶解している多成分系である。多成分系における凝固融解現象は、固相の成長が温度だけでなく溶質濃度にも依存するため、単成分に比べ一般に複雑な挙動を示すことが知られている。

最も簡単な2成分系水溶液の凝固は、その凝固過程が金属と類似した特徴を示すことが知られている塩化アンモニウム水溶液等を用いて多くの研究が行われてきた⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾。数値解析では、Beckermann-Viskanta⁽¹³⁾やThompson-Szekely⁽¹⁴⁾により研究されているが、計算結果は必ずしも実験結果と一致していない。

一方、凝固現象を理論的に解明するために一次元解析モデルを考えることは、支配パラメータの数が限定されるので、定式化が簡単であり、その結果は直感的

* 原稿受付 2008年10月6日。

^{*1} 正員, フェロー, 金沢大学環日本海域環境研究センター
(〒920-1192 金沢市角間町)。^{*2} 本田技研工業(株) (〒107-8556 東京都港区南青山2-1-1)。^{*3} 正員, 金沢大学理工研究域機械工学系。

E-mail: skimura@t.kanazawa-u.ac.jp

にも理解しやすい。複雑な物理過程を理解するうえで種々の有益な情報を提供してくれる。Huppertら⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾はイソプロピルアルコール水溶液を利用してマグマ溜りの凝固過程に関するモデル実験と一次元解析を行っている。この研究では容器底面が断熱条件になっているが、凝固過程に対する自然対流の影響が極めて大きいことを示している。また、一次元モデルが実験結果をよく説明できることも証明している。

本研究では、液相線の勾配が比較的緩やかで実験を幅広い温度及び濃度条件に拡張可能な硝酸ナトリウム水溶液を用い、矩形容器内の水溶液が上方から等温冷却され、下面は一定温度で加熱される問題を取り上げた。冷却面温度、初期濃度をそれぞれ変化させて4通りの実験を行い、マッシー層の成長、平均固相率、温度及び濃度分布を計測した。理論解析では、液相部で自然対流が活発に起こっている場合の一次元近似解法の提案を行い、実験結果との比較によりその妥当性を検討した。

2. おもな記号

C : 濃度	wt%
c_p : 比熱	$\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
D : 針状結晶代表径	m
f : 固相厚さ	m
h : 熱伝達率	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
H : 水槽深さ	m
k : 熱伝導率	$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
K : 透水率	m^2
L : 凝固の潜熱	kJ/kg
m : 液相線の勾配	
q'' : 熱流束	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
t : 時間	s
T : 温度	$^{\circ}\text{C}$
V : 水槽容積	m^3
α : 熱拡散率	m^2/s
β : 体膨張率	K^{-1}
γ : 指数	
η : 相似変数	
θ : 無次元温度	
λ : 固有値	
ν : 動粘度	m^2/s
ρ : 密度	kg/m^3
ϕ : 平均固相率	

添字

c : 冷却面
C : 溶質濃度

Fig. 1 Schematic of experimental setup and measurement system

Fig. 2 Detailed sketch of experimental vessel

f : 固液界面
h : 加熱面
l : 液相
L : 液相線
m : マッシー領域
s : 固相
o : 初期状態

3. 実験装置及び方法

3・1 実験装置 図1に実験装置の概略を示す。

また、水槽の詳細を図2に示す。水槽内部の寸法は幅180 mm×高さ180 mm×奥行き175 mmである。水槽側壁には厚さ15 mmの透明なアクリル板を用い、上下面には銅板を用いている。実験は外気からの熱の流入を少なくするため、5°Cの恒温室内で行われた。さらに、断熱性能向上のためアクリル水槽の外側にもう1枚のアクリル壁を設置し、水槽との間の空気層をペルチエ効果を用いた恒温装置により加熱面と冷却面温度の中間温度に保った。このため、水槽側壁からの

熱流入に対する影響は最小限に抑えられている。

上下の銅板内には流路が設けてあり、その中を恒温冷凍装置により一定の温度に調整されたエチレングリコールと水の混合液からなる冷媒が循環している。本実験では上面の銅板を冷却側、下面の銅板を加熱側として用いており、凝固は上面から成長していく。固相の成長に伴う体積膨張を考慮して細い管が実験水槽の底板近くの側壁に取り付けてある。この細管を通して固相の成長により排出される液体は体積計に導かれており、生成された固相の体積を測定することができる。

冷却面と加熱面、及び水槽左側壁の各部には計20本のT型熱電対が設置されている。水槽側壁の熱電対は加熱面付近、及び固液界面近くでの詳細な温度プロファイルが得られるよう、この近くで密に設置した。冷却面と加熱面の表面温度の測定に際してはできるだけ表面に近接した位置で測定できるように、背面から挿入孔を加工し、熱電対の挿入位置を平板表面から約1mmとした。右側側壁には、濃度測定のためのマイクロシリンジを挿入できるよう、シリコンゴムで形成された部分が設けられている。そのため、水槽内部鉛直方向の任意の位置で水溶液サンプルの抽出が可能である。

3.2 実験方法 初期条件を設定するため、上下銅板を同じ温度(0°C)に保ち、水槽内温度が一樣になるまで放置する。実験開始と同時に、あらかじめ冷凍機により凝固点以下の所定温度に調整された冷媒を上部冷却面銅板に流し込み、形成される固相厚さ、温度、濃度、体積変化計の時間変化を観察した。下部加熱面温度は常に凝固点以上(0°C)に保たれている。

固相厚さの測定方法は、水槽正面に目盛りを貼り付けてデジタルカメラによる撮影を行い、水槽幅方向 $x = 0 \sim 180$ mm を9等分し、10点での厚さを測定し、平均値を計算した。この時固液界面が奥行き方向に大きくゆがんでいないことを確認した。温度測定は上下銅板と左壁に取付けたT型熱電対、濃度測定については右壁のシリコン部分より、マイクロシリンジを用いて鉛直方向に5~10箇所の溶液を微量(0.05 ml)抽出した。抽出したサンプルは、屈折率計を用いて屈折率を測定し、相関式により濃度を算出した。

通常、硝酸ナトリウム水溶液のような塩水溶液を凝固させていくと、固液界面が滑らかではない針状の結晶が発生する。この針状結晶で占められる空隙のある領域はマッシーと呼ばれる。そのため、固相と液相部の密度の違いにより、成長した固相の分だけ体積計の値が増加する。体積計の値の時間変化により、マッシー

Fig. 3 Phase equilibrium diagram

一領域における固相の割合を示す固相率 ϕ (空間平均値) を算出した。

4. 相平衡図及び実験条件

図3に硝酸ナトリウム水溶液の相平衡図⁽¹⁶⁾を示す。硝酸ナトリウム水溶液における共晶温度、共晶濃度はそれぞれ-17.5°C、38.5%である。水溶液を冷却していき、液相線に達すると凝固がはじまり、その後固液界面は液相線に沿った平衡状態となり温度、濃度共にこれにそって推移していく。本実験は、全て共晶濃度以下に初期濃度を設定した。初期濃度は5、10%の2条件、冷却面温度はそれぞれの初期濃度に対して、-6、-8°Cの2通りとした。したがって合計4通りについて実験を行った。初期濃度 C_0 、冷却面温度 T_c 、加熱面温度を T_h とし、実験条件を図3の相平衡図上に示す。

5. 固相率

前出したマッシー領域中の固相率は、質量保存則を用いて算出した。計算には固相、液相各物質の密度近似式が必要となるが、現在、0°C以下の温度における水溶液の密度に関する資料は著しく少ない。そのため本研究ではその硝酸ナトリウム水溶液についての密度の近似式を作成し用いた。一般に純水を含めた水溶液は、濃度を一定とした場合、温度変化による密度極大点が存在することが知られている⁽¹⁷⁾。極大値をとる温度は水溶液の組成を成す溶質濃度によって変化する⁽¹⁸⁾。Brewster-Gebhart⁽¹⁷⁾の海水についての式を参考にして、極大値をとる温度 $T_{\max}$ と重量%濃度 C との関係を次のように近似する。

$$T_{\max} = 4.0293(1 - 0.5266C) \dots\dots\dots (1)$$

上式を用いて、濃度による水溶液の密度変化を加味し、水溶液密度についての2次近似式を作成すると次式と

なる。

$$\rho_l = a(T - T_{\max})^2 + b \quad (2)$$

ただし、

$$a = -6.5335 \times 10^{-6} + 1.4099 \times 10^{-6} C - 1.6245 \times 10^{-8} C^2$$

$$b = 0.99962 + 0.0073416C + 2.3206 \times 10^{-5} C^2 + 4.3847 \times 10^{-8} C^3$$

式(2)で計算される密度は Huppert-Worster⁽¹⁶⁾ の相平衡図から読んだ密度と比較して、 $-8 \leq T \leq 0 [^{\circ}\text{C}]$, $0 \leq C \leq 20 [\text{wt}\%]$ の範囲でその誤差は 0.5% 以下である。固相が生成され、水溶液全体で ΔV の体積増加があるとすると、質量保存則より、次式が成り立つ。

$$\left\{ \frac{H-f}{H} \rho_l + \frac{f}{H} [\phi \rho_s + (1-\phi) \rho_m] \right\} (V + \Delta V) = \rho_0 V \quad (3)$$

したがって、平均固相率 ϕ は、次式で求められる。

$$\phi = \frac{H \{ \rho_0 [V / (V + \Delta V)] - \rho_l (1 - f/H) \} - \rho_m f(t)}{f(t)(\rho_s - \rho_m)} \quad (4)$$

なお、体積の増加量については、温度変化の際に水槽の膨張収縮によって起こる容積変化の影響も考慮した。

6. 理論解析

2成分水溶液の凝固に関する1次元理論解析は液相内で自然対流を無視できるという仮定により解かれた Huppert-Worster⁽¹⁶⁾ によるものがある。本研究においては、上方を冷却面とする凝固であるため、熱と溶質の2重拡散による対流が活発に起こっていると考えられる。したがって本報では、対流の影響を考慮した1次元近似解法の提案を行う。理論モデルの概略を図4に示す。

解析にあたって次の2つの仮定をおいた。

Fig. 4 Schematic of one-dimensional model

・マッシー領域を固相と液相の混合領域とし、物性値は固相率により加重平均をとる。

$$\alpha_m = \phi \alpha_s + (1-\phi) \alpha_l \quad (5)$$

$$C_{Pm} = \phi C_{Ps} + (1-\phi) C_{Pl} \quad (6)$$

$$k_m = \phi k_s + (1-\phi) k_l \quad (7)$$

・液相線における勾配を線形と近似する。

$$T = -m_L C_L \quad (8)$$

以上の仮定により、各種保存則、境界条件は次のようになる。

a. マッシー領域内熱エネルギー保存式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_m \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (9)$$

b. 溶質保存式

固相生成によって排出された溶質は一部マッシー領域内に留まるが、残りは重力により下部液相内に沈んでいく。マッシー領域内の溶質を表す式は以下のようになる。

$$(1-\phi) \int_0^{f(t)} C_L(T) dz = \frac{(1-\phi)}{-m_L} \int_0^{f(t)} T dz = f(t) C_m(t) \quad (10)$$

また、水槽内の全溶質が保存されることから、水槽内溶質保存式は次のようになる。

$$C_0 H = C_m(t) f(t) + C_l(t) [H - f(t)] \quad (11)$$

c. 固液界面熱平衡式

凝固速度は、固相側と液相側での熱流束の差として次式で表される。

$$\rho_s \phi L \frac{df}{dt} = k_s \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{f-} - h(T_h - T_f) \quad (12)$$

ただし、固液界面の位置 $f(t)$ は固相の厚さスケール λ を用いて次のように表されるとする。

$$f = 2\lambda \sqrt{a_m t} \quad (13)$$

式(9)に相似変数 $\eta = z / 2\sqrt{a_m t}$ と式(13)を代入すると、固相内温度分布について以下のような相似解を得る。

$$T = T_c + (T_f - T_c) \frac{\text{erf } \eta}{\text{erf } \lambda} \quad (14)$$

本実験においては、 $\eta, \lambda \ll 1$ であるため、誤差関数については $\text{erf } x \cong x$ と近似可能である。従って、式(14)において簡単のため上記の近似を用いて式(10)、(11)を解くと、平均固相率として次式を得る。

$$\phi(t) = 1 + \frac{2m_L \{ C_0 H - C_l(t) [H - f(t)] \}}{f(t)(T_f + T_c)} \quad (15)$$

従って式(12)は、式(13)～(15)を用いて、以下のように表現される。

$$\frac{e^{-\lambda^2}}{\text{erf } \lambda} = \frac{\rho_s \phi L \sqrt{\pi} \lambda}{a_m k_m (T_f - T_c)} + \frac{h(T_h - T_f) \sqrt{\pi a_m t}}{k_m (T_f - T_c)} \quad (16)$$

Table 1 Vertical heat transfer rate at steady state [W]

No.	①	②	③	④
Exp.	19.5	18.3	53.6	74.5
Eq.(18)	107.8	112.4	121.2	122.7

これは未知な長さスケール λ についての超越方程式であり、数値的に解くことができる。式(16)により計算した λ の値を式(13)に代入すれば、固液界面の位置を求められる。計算結果については、実験結果と合わせて第7章で述べる。

7. 液相からの熱伝達率

水溶液を上方冷却すると、マッシー層は上部より発達し、下部に排出された溶質は液相内における熱対流によって攪拌され、液相内濃度はほぼ一様になると推測される。この仮定をもとに密閉槽内自然対流におけるレイリー数及びヌセルト数を算出し、熱伝達率を予測することができる。関係式は以下ようになる。

$$Ra = \frac{g\beta\Delta T(H-f)^3}{\alpha\nu} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$Nu = A Ra^\gamma \quad \dots\dots\dots (18)$$

ただし、 $37\,000 < Ra < 10^8$ において、 $A=0.13$ 、 $\gamma=0.3$ である⁽¹⁹⁾。上式を用いて計算した熱伝達率と、実験より測定したものを表1に示す。実験値はマッシー領域の厚さと領域内の温度が定常状態で線形分布を有していると仮定して求めた。

式(18)による計算値は実験に比べ2~5倍大きな値となる。この原因として、後出する実験結果で詳しく述べるが、本実験条件においては、排出された溶質が、対流により完全に攪拌されず、実験水槽底部に堆積し熱対流の効果を弱めたためと思われる。これは、排出される溶質による密度成層化の効果がかなり大きいことを示している。水槽底部では濃度が成層化していると考えられるため、この場合通常用いられるレイリー数とヌセルト数の相関式を用いることはできない。

従って本研究では、定常状態における実験結果により測定した実験水槽底部の温度勾配を用いて、次式により熱伝達率を計算し、実験結果と比較した。

$$|q''| = k \frac{dT}{dz} \Big|_{z=H} = h(T_h - T_f) \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$h = \frac{k}{T_h - T_f} \left(\frac{dT}{dz} \Big|_{z=H} \right) \quad \dots\dots\dots (20)$$

このようにして求めた対流による熱流束は、固相内の線形温度分布を用いて算出した熱流束と10%程度の誤差で一致することが確認された。式(16)の平均熱伝達率 h は定常状態における値を用いた。

Fig. 5 Growth of ice thickness with time

Fig. 6 Growth of average solid fraction with time

Fig. 7 Vertical temperature evolution with time

Fig. 8 Vertical concentration evolution with time

Fig. 9 Measured temperature and concentration data on the phase diagram

8. 実験結果

実験結果を図5～8に示す。図5は、上部より発生するマッシー領域厚さの時間的変化を示したものである。初期濃度5 wt% (実験条件①, ②) のものに比べて、10 wt% (実験条件③, ④) の場合にマッシー領域の厚さが小さくなるのは、溶質による凝固点降下が進むためである。また、時間とともにマッシー領域が成長していくと、それに伴う溶質の排出がある時点から活発になり、液相内濃度は増加する。式(13)との一致は非常に良い。

マッシー領域内の固相率の時間変化を図6に示す。凝固の進行にしたがって溶質が液相部に排出されていく。マッシー領域内では、固液がほぼ平衡状態にあるため、溶質の液相内への排出に伴ってマッシー内部でも凝固が進行する。したがって、固相率は時間と共に徐々に増加する。式(15)と実験値との一致は概ね良好である。誤差の原因としては温度と濃度から密度を算出する式(2)が溶質濃度が高くなると精度が悪くなる傾向があるためだと考えられる。また図9にあるように、マッシー内の温度-濃度の平衡関係が一部崩れている影響も考えられる。

以降の実験結果は、代表的なものとして実験条件② ($C_0=5$ wt%, $T_h=0^\circ\text{C}$, $T_c=-8^\circ\text{C}$) についての結果を示す。図7に水槽内温度分布を示す。固相率が比較的高いため、マッシー領域では熱伝導が支配的であり、これは式(14)とも調和的である。一方、液相内では対流熱伝達が支配的であることがわかる。鉛直温度分布から液相部は熱により駆動される自然対流であることも確認できる。

水槽内濃度分布を図8に示す。マッシー領域内では

Fig. 10 Mushy layer grown from above

冷却面に近づくにつれ濃度が線形的に増加している。これはマッシー領域内の固液がほぼ平衡状態に近い状態であることを示す。一方、水槽底部を除く液相内の大部分において濃度がほぼ一様になっていることから、熱対流により溶質が攪拌されるという仮定と一致する。しかし固相が成長してくると、水槽底部において溶質濃度の増加が見られる。これは、固相の発達により排出された溶質が、熱対流により完全に攪拌されず水槽底部で濃度成層化していることを示している。液相線も比較したマッシー領域内の温度と濃度の関係図を図9に示す。マッシー内部は液相線に沿った平衡状態であることが認められ、式(10)の妥当性が確認できる。図10に水槽内のマッシー領域の写真を示す。針状結晶が成長するため純水が凝固した場合と異なり、発達する固相は無色透明ではなく、白色であることが確認できる。

9. マッシー領域内部の濃度勾配による自然対流

Wettlaufer ら⁽⁶⁾ は上方冷却による塩化ナトリウム水溶液の凝固実験を行い、海水の水結現象について考察を行っている。この中で、マッシー層内の高濃度溶液が液相側に排出されるのは、マッシー層内全領域にわたる対流が発生するためであり、この対流発生条件は温度勾配ではなく濃度勾配に基づく多孔質のレイリー数に支配されるとしている。

$$Ra_{mc} = \frac{g\beta_c \Delta CKf}{\alpha_m \nu} \dots\dots\dots (21)$$

ここで ΔC はマッシー層内の鉛直方向濃度差、 K は透水率で平均固相率 ϕ の関数、 α_m はマッシー層の熱拡散率、 β_c は溶質濃度による体積膨張率である。この対流が発生した後、液相内の溶質濃度が増加を開始し、マッシー層内の平均固相率が漸次増加することになる。したがって対流発生は式(21)がある臨界値に達したときに発生することになり、この臨界点において

$$(f\Delta C)^{-1} \propto K(\phi) \dots\dots\dots (22)$$

が成立する。Wettlaufer ら⁽⁶⁾ の実験では、臨界点で平均固相率 $\phi \approx 0.5$ のとき $f\Delta C \approx 30$ 、平均固相率 $\phi \approx 0.8$ のとき $f\Delta C \approx 100$ である。一方、本実験では液相側での顕著な溶質濃度の増加が、実験開始から2～5時間の間で認められ(図8)、この時濃度勾配による組成対流がマッシー層内に発生したものと考えられる。また、この時の平均固相率は $\phi = 0.6 \sim 0.8$ であり、 $f\Delta C = 40 \sim 60$ となる。この結果は Wettlaufer ら⁽⁶⁾ と調和的である。しかし、この対流は線形の温度場を著しく歪めるほど強いものではない。

次に、マッシー層内での溶液の熱対流発生の可能性について考察しておく。図7からわかるように固液界面温度は上部の冷却面温度より3～7℃高く、熱対流の発生可能性は直ちには否定できない。前述のように、生成した固相は針状であり、それらの針状結晶間が溶液で満たされている。マッシー領域中における針状結晶の割合を表す固相率は、本実験条件においては0.4～0.9程度であり、時間の経過とともに増加する。マッシー領域中での流れが飽和多孔質体内におけるダルシー則に従うものと仮定すると、Carman-Kozenyによる粒子充填層の透水率 K は以下の式で与えられる⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

$$K = \frac{d^2(1-\phi)^3}{180\phi^2} \dots\dots\dots (23)$$

ここで d は球状充填材の平均球径である。多孔質体中における熱対流についてのレイリー数は、密度が温度と線形関係があるとき次式で定義される。

$$Ra_m = \frac{g\beta\Delta TKf}{\alpha_m \nu} \dots\dots\dots (24)$$

熱対流が起こるとされる臨界レイリー数は上下面が等温で流体の出入りが無い場合 $4\pi^2 \approx 40$ であることが知られている⁽²⁰⁾。しかし、上下面境界で流体の出入りが許される場合は臨界レイリー数は低くなり、Nield-Bejan⁽²¹⁾によればその値は12である。一般に境界における拘束条件がゆるくなると臨界レイリー数も低くなる傾向があり、今回の場合は上面が流体の出入りを許さないで臨界レイリー数は12～40の間であると考えられる。マッシー領域における透水率を計算するため、針状結晶からなる多孔質マトリックスを平均径 $d = 0.1 \sim 0.3$ mm の粒子からなる充填層と近似した。マッシー層厚さは最大値 $f = 80$ mm、平均固相率は $\phi \approx 0.2 \sim 0.9$ まで変化させ、飽和液の濃度は平均値を用いた。このとき、本実験条件の範囲内では常に $Ra < 1$ であり、マッシー領域内では温度差による熱対流は発生していないと考えられる。

10. 結 論

矩形水槽内において、上部を-8℃、下面0℃に保ち、重量濃度5%と10%の硝酸ナトリウム水溶液を上方より凝固させる実験を行った。その結果、上方よりマッシー層と呼ばれる針状結晶からなる固相領域が形成された。このとき液相部は自然対流により良く攪拌され、中央部での温度と濃度は鉛直方向にほぼ一定の値を示すことが確認された。主な結論は以下のとおりである。

- (1) 上方から凝固層が成長する場合、凝固層の厚さ、凝固層と液相内の鉛直方向の温度と濃度分布を測定し、固相の成長過程にともなう矩形水槽全体の時間的变化を明らかにした。
- (2) 液相部で活発な自然対流が発生する場合の固相領域の成長に関して一次元理論モデルを提案し、凝固層厚さの成長、平均固相率の時間変化について予測することができた。予測値は実験結果と良く一致し、提案した一次元モデルの妥当性が確認された。
- (3) 実験開始後2～5時間の間に、上方に形成される固相領域(マッシー層)内では濃度勾配による対流が発生し、下部液相への溶質の排出が開始され、液相内溶質濃度が顕著に増加する。固相領域内では固液はほぼ平衡状態を保ち、平均固相率 ϕ は溶質の排出に伴い時間とともに増加していくことを実験的に確認した。

文 献

- (1) Saito, T., *Moving Boundary Heat Transfer*, (1993), Youkendo (in Japanese).
- (2) Ozoe, H., Czochralski Melt Convection Controlled by an External Magnetic Field, *Journal of Japan Society of Fluid Mechanics*, Vol. 19, No. 5 (2000), pp. 296-305 (in Japanese).
- (3) Tada, Y. and Hayashi, Y., Heat Transfer and Viability of Cell During Freezing of Biological Tissue, *Thermal Science and Engineering*, Vol. 37, No. 45 (1998), pp. 13-20.
- (4) Hardee, H. C., Convective Heat Extraction from Molten Magma, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 10 (1981), pp. 175-193.
- (5) Kimura, S. and Vynnycky, M., Time History of Ice-Layer Formation at the Cooled Top Boundary and Its Dynamic Response to the Time-Varying Cooling Temperature, *Moving Boundaries* (edited by Saeler, B., Brebbia, C. A. and Power, H.), (1999), pp. 47-56, WIT press.
- (6) Wettlaufer, J. S. et al., Natural Convection during Solidification of an Alloy from Above with Application to the Evolution of Sea Ice, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 344 (1997), pp. 291-316.
- (7) Nishimura, T. et al., Double-Diffusive Convection During Solidification of a Binary System, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 58, No. 546 (1992), pp. 490-496 (in Japanese).
- (8) Copley, S. M. et al., The Origin of Freckles in Binary Alloys, *Metallurgical Transactions, A* 1 (1970), pp. 2193-2204.
- (9) Chen, C. F. and Chen, F., Experimental Study of Directional Solidification of Aqueous Ammonium Chloride Solution, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 227 (1991), pp. 567-586.
- (10) Tait, S. and Jaupart, C., Compositional Convection in a Reactive Crystalline Mush and Melt Differentiation, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97 (1992), pp. 6735-6756.
- (11) Chen, C. F. and Turner, J. S., Crystallization in a Double-Diffusive System, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 85, No. B5 (1980), pp. 2573-2593.
- (12) Okada, M., Goto, K. and Murakami, M., Solidification of an Aqueous Solution in a Rectangular Cell with Hot and Cold Vertical Walls, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 56, No. 526 (1990), pp. 1790-1795 (in Japanese).
- (13) Beckerman, C. and Viskanta, R., Double-diffusive Convection during Dendritic Solidification of a Binary Mixture, *Physical Chemical Hydrodynamics*, Vol. 10, No. 2 (1988), pp. 195-213.
- (14) Thompson, M. E. and Szekely, J., Mathematical and Physical Modelling of Double Diffusive Convection of Aqueous Solutions Crystallizing at a Vertical Wall, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 187 (1988), pp. 409-433.
- (15) Huppert, H. E., The Fluid Mechanics of Solidification, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 212 (1990), pp. 209-240.
- (16) Huppert, H. E. and Worster, M. G., Dynamic Solidification of a Binary Melt, *Nature*, Vol. 314-25 (1985), pp. 703-707.
- (17) Brewster, R. A. and Gebhart, B., The Effects of Supercooling and Freezing on Natural Convection in Seawater, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 37, No. 4 (1994), pp. 543-552.
- (18) Washburn, E. W. ed., *Intentional Critical Tables*, (1929), McGraw-Hill, New York.
- (19) Holman, J. P., *Heat Transfer*, 4th ed., (1976), p. 258, McGraw-Hill, New York.
- (20) Bejan, A., *Convection Heat Transfer*, (1984), John-Wiley, New York.
- (21) Nield, D. A. and Bejan, A., *Convection in Porous Media*, 2nd ed., (1998), Springer-Verlag, New York.