

2成分系の凝固過程における二重拡散対流*

西村龍夫*¹, 藤原昌樹*², 宮下尚*³Double-Diffusive Convection during Solidification
of a Binary System

Tatsuo NISHIMURA, Masaki FUJIWARA and Hisashi MIYASHITA

An experimental study of solidification is performed for a super-eutectic sodium carbonate solution ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$) in a confined cavity with varying initial concentration and temperature. We show important features of transport processes of heat and species during horizontal solidification by quantitative measurements of temperature and concentration. The development of the vertical density stratification that forms as a result of solidification can effectively damp thermal convection in the liquid region, and leads to the establishment of either a stagnant fluid region double-diffusive cells. Initial superheat is found to be responsible for the initiation of the double-diffusive cells. For a higher initial concentration, a larger initial superheat is required for the onset of the double-diffusive cells.

Key Words: Natural Convection, Solidification, Double-Diffusive Convection, Aqueous Solution

1. 緒 言

水の凍結に代表されるように凝固問題の研究は古くから行われているが、最近になって電子デバイス、新素材の製造に欠かせない結晶成長問題と関連して、多成分系の凝固現象の解明が必要とされている。

Viskanta⁽¹⁾の総説に指摘されているように、凝固に関する問題はいくつかあるが、本研究では重力の影響として巨視的に現れる液相内の対流現象に着目する。すなわち、相平衡図から理解されるように2成分系の凝固は1成分系とは異なり、液相と固相の組成は一致しない。そのため、結晶成長の際、熱と物質の同時移動によって二重拡散対流という複雑な対流現象を生じる。

凝固過程における二重拡散対流の重要性は以前より金属工学、火山学の分野において認識されていた。それらの実験的研究⁽²⁾⁽³⁾は主として水溶液を2成分混合物とし、シャドウグラフや染料を用いた可視化による定性的な結果であり、定量的な実験データはほとんど報告されていない。最近になって2成分系の凝固は伝

熱工学の分野⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾で注目され、温度や濃度の測定がいくつか行われるようになったが、まだデータの蓄積は十分ではなく、凝固過程における二重拡散対流の果たす役割はよくわかっていない。なお、二重拡散対流の研究は当初、海洋学の分野で始められたため、海洋における二重拡散対流の果たす役割は実験と理論の両面からかなり理解されており、吉田・長島⁽⁹⁾の総説に詳述されている。

一方、コンピュータの進歩とあいまって2成分系の凝固過程における数値解析も最近では行われるようになってきた。Beckermann-Viskanta⁽¹⁰⁾($\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$)、Christensonら⁽¹¹⁾($\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$)、岡田ら⁽⁷⁾($\text{NaCl-H}_2\text{O}$)、Engel-Incropera⁽¹²⁾($\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$)は、二重拡散対流の影響が強く現れる水平方向に凝固する系について解析しているが、いずれも実験との一致は十分ではなくモデルの改良が必要と思われる。しかもほとんどの数値解析では計算時間がかかりかかるため、凝固の初期しか計算は行われておらず、多重成層構造をなす二重拡散対流セルがどのように発達するかは不明である。したがって、数値解析だけで凝固過程における二重拡散対流の果たす役割を明らかにするのは現状ではまだ難しいように思われる。

本研究では定量的な実験データがまだ不足している

* 原稿受付 平成3年7月22日。

*¹ 正員, 山口大学工学部 (☎755 宇部市常盤台 2557)。*² 日本電気硝子(株) (☎520 大津市晴嵐 2-7-1)。*³ 正員, 富山大学工学部 (☎930 富山市五福 3190)。

点を考慮して、2成分系である水溶液が水平方向に凝固する場合を実験対象に選び、感温液晶によって液相内の流れ場と温度場の可視化を行った。さらに温度や濃度の時間変化を測定し、これらの実験結果を基にして従来詳しく検討されていなかった次の2点について調べた。

(1) 凝固の進行にともなう液相内の温度場、濃度場の変形

(2) 水平方向の温度こう配と垂直方向の濃度こう配の相互作用によって生じる二重拡散対流のセルの発生条件

2. 実験装置および方法

実験装置の概略を図1に示す。本実験で用いた系はく形容器内に満たされた一定温度、一定濃度の水溶液が側壁の一面から冷却されて凝固する場合であり、他の面はすべて断熱されている。く形容器の内寸法は高さ $H=50$ mm, 幅 $L=37$ mm, 奥行き $W=30$ mm である。なお、く形容器の上面には凝固時の体積増減分にともなう溶液の増減をさけるため、オーバフロー用のチューブが取付けてある。このように比較的小さな容器を用いたのは、本実験と将来計画している数値解析とを対応させることを考慮して、層流場[初期過熱度基準の $Ra=O(10^6)$]を対象としたためである。他の研究も同様、幅が 50 mm 以下の小さな容器を用いて凝固や融解の実験⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾を行っている。冷却部は冷却面の背後に設けられた冷却室から構成され、冷却器によって一定温度に制御された冷媒を循環させた。試験部全体は厚さ 60 mm の発泡スチロールにより断熱され、これを恒温室に設置した。

従来の研究⁽⁵⁾⁻⁽⁶⁾では、試験部に多数の熱電対を挿入して温度を測定しているが、二重拡散対流による液相全体の温度場の変形をとらえることは容易でない。本研究では熱電対と感温液晶を併用して、凝固過程における温度場の変形を調べることにした。ここで用いた液晶はカイラルネマチック形で、著者ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は

前この液晶を水の冷却や凝固実験に用いた結果、発色性もよく、非定常熱対流現象の把握に有効であることを示した。またこの液晶は塩類を含む種々の水溶液にも適用でき、二重拡散対流を検討するうえで液晶懸濁法は有効な手法であることを別報⁽¹⁶⁾で示した。したがって実験手法の詳細は省略する。

濃度の測定法はいくつか考案されているが、ここでは溶液抽出法⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾を用いた。すなわち、マイクロシリンジを試験部に水平に挿入し、着目点の溶液を微量 ($50 \mu\text{m}^3$) 採取し、採取した溶液の屈折率を屈折率計から読取った。その後、あらかじめ検定してある屈折率と濃度の関係より着目点の濃度を求めた。ただし、採取による溶液の減少分はオーバフロー用のチューブに蓄えられた溶液によって補われるので、試験部は常に溶液で満たされている。また採取時間は数秒程度であることから、マイクロシリンジの試験部への挿入による流れ場のかく乱は無視できるくらい小さいことを流れ場および温度場の可視化より確認している。なお、測定値の信頼性を向上させるため、同一条件で3回以上の実験を行い、その誤差は $\pm 5\%$ 以内であった。

本実験で用いた溶液は炭酸ナトリウム水溶液であり、図2に相平衡図を示す。共晶温度 T_e および濃度 C_e はそれぞれ -2.1°C , $5.9 \text{ wt}\%$ であり、初期濃度が共晶濃度より低い場合は水だけが最初に結晶化し、逆に高い場合は炭酸ナトリウムが結晶化する。そのため結晶成分以外は結晶から排除され、本実験で用いた系では熱と物質の同時移動による対流が発生する。また図2に併示されるように対流を駆動する密度は、温度より濃度に敏感であるという特長をもつ。

本研究では二重拡散対流セルの発生条件を検討することが第1の目的であるので、液相線温度が濃度によって大きく変化する共晶濃度より高い初期濃度をもつ水溶液を用い、初期濃度および初期温度を変化させて

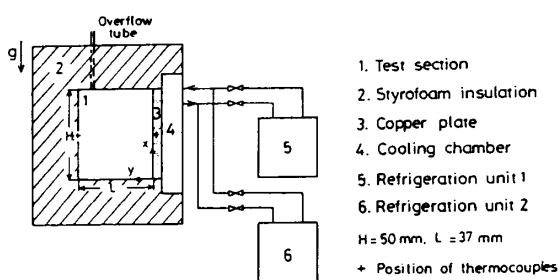


図1 実験装置の概略

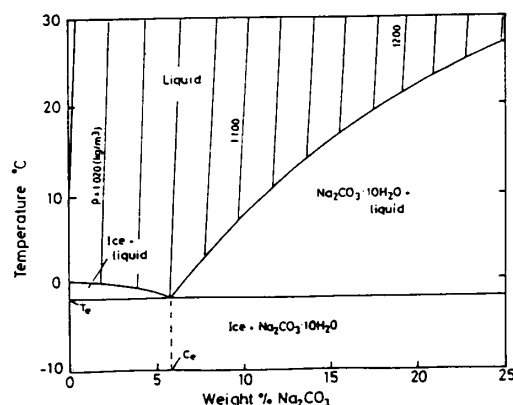


図2 相平衡図

実験を行った。

なお、本実験に先立ち、試験部内の流れや温度の二次元性を凝固界面形状や流れ場および温度場の可視化によって調べたところ、試験部の両側壁付近を除いては二次元性が保たれていることを確認した。以下の実験結果は試験部の中央面での観察または測定値である。

3. 実験結果および考察

3.1 初期濃度の影響 図3は初期温度 $T_i = 25^\circ\text{C}$ 、冷却温度 $T_c = -14.5^\circ\text{C}$ における冷却面に対向する断熱壁 ($x/H = 0.5$)の温度の時間変化を示す。参考のため、初期濃度 $C_i = 10$ wt%の冷却壁温度も併示した。共晶濃度にきわめて近い $C_i = 5.8$ wt%では断熱壁の温度は、冷却壁の温度と同様に時間とともに低下するだけである。これは、熱対流のみが現象を支配しているからである。これに対して、 $C_i = 7$ wt%ではいったん低下した温度はわずかではあるが上昇し、ピークに達した後、再び低下している。この傾向は初期濃度が高くなるほど顕著であり、ピークは凝固初期に現れるようになる。このように一見特異的にみえる現象は、以下に述べる熱と物質の同時移動による二重拡散対流が温度場に与える影響として現れたものである。

これらの条件 ($C_i > C_e$)に対する感温液晶による温度場の時間変化はいずれも類似であったので、図4に一例として、 $C_i = 10$ wt%の温度場および結晶界面形

状の時間変化を示す。液晶は呈色範囲の異なる2種類を混合して用い、一つは $2.5\text{--}5^\circ\text{C}$ で、他は $6.5\text{--}9^\circ\text{C}$ である。それぞれ緑色が約 4°C と 8°C の温度を表している。

結晶が生成するまでの過冷却の間、対流は温度差のみによって駆動されるので、冷却壁面上には下降流を生じ、温度境界層が形成される。境界層外のパルク流体の温度は水平方向に一律で、容器底部より温度成層が発達する [図4(a)-(b)]。しかし炭酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の結晶が冷却面上で生成されると [図4(b)-(c)]、初期濃度より薄い溶液が結晶から排除されるため、結晶近傍では温度が低いにもかかわらず、溶質対流による上昇流が形成される。この上昇流と熱対流による下降流との干渉によって、等温線は結晶生成域で複雑な挙動を呈する。この領域での液晶粒子の運動をビデオカメラで観察したところ、かなり強い流体混合が生じていることが認められた。なお、生成した炭酸ナトリウムは針状であり、結晶間は溶液で満たされ、この固液共存域をマッシーと呼んでいる。マッシー領域が冷却面全体を覆うと、針状結晶間の溶液が凝固して完全な固相を形成する [図4(d)]。写真では固相域とマッシー域の境界は不鮮明であるので、破線で表されている。

時間が経過すると針状結晶はさらに成長を続け、濃度の薄い溶液が排除され、容器上部に蓄積される。ここに蓄積された溶液は下部の溶液に比べて低温度、低濃度であるため上部流体と下部流体間で明確な密度境界面 (Density front) が形成される。この境界面は水平ではなく、やや下に傾いており、凝固の進行によって容器底部へ移動する。この期間 [図4(d)-(g)]で、等温線の変形が著しく、いくつかの興味ある特長が見いだされる。

第1点は密度境界面の上下では垂直方向の温度こう配が逆転し、温度は境界面直下で最も高いことである。そのため境界面の移動によって図3に示されたように断熱壁面上で温度のピークが現れる。第2点は密度境界面の上下では等温線の挙動が全く異なることである。下部では等温線はほぼ水平であり、熱対流が依然として支配的であることがわかる。これに対して上部では等温線が境界面の移動にともなって垂直になる。これは、後述するように容器上部からの濃度成層の発達によって熱対流が減衰するためである。第3点は密度境界面上部の等温線は詳細にみればS字をつなぎあわせたような形をなし、そのだ行状態が時間的に大きく変化することである [図4(e)-(i)]。これらの写真では明りょうでないが、写真を拡大すると液晶

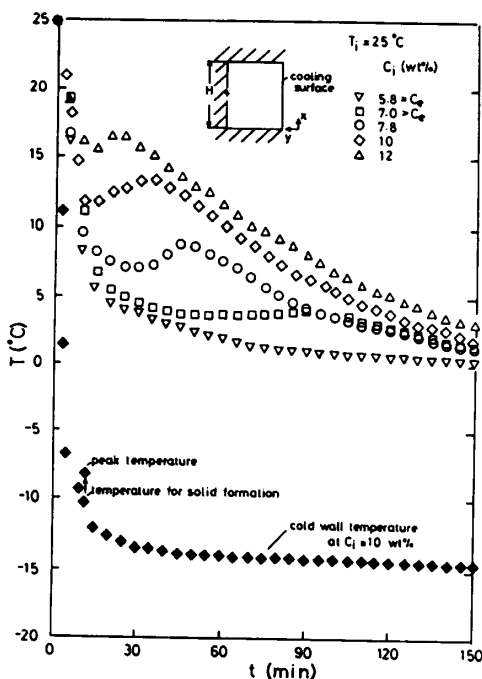


図3 断熱壁面温度の時間変化
(初期濃度の影響)

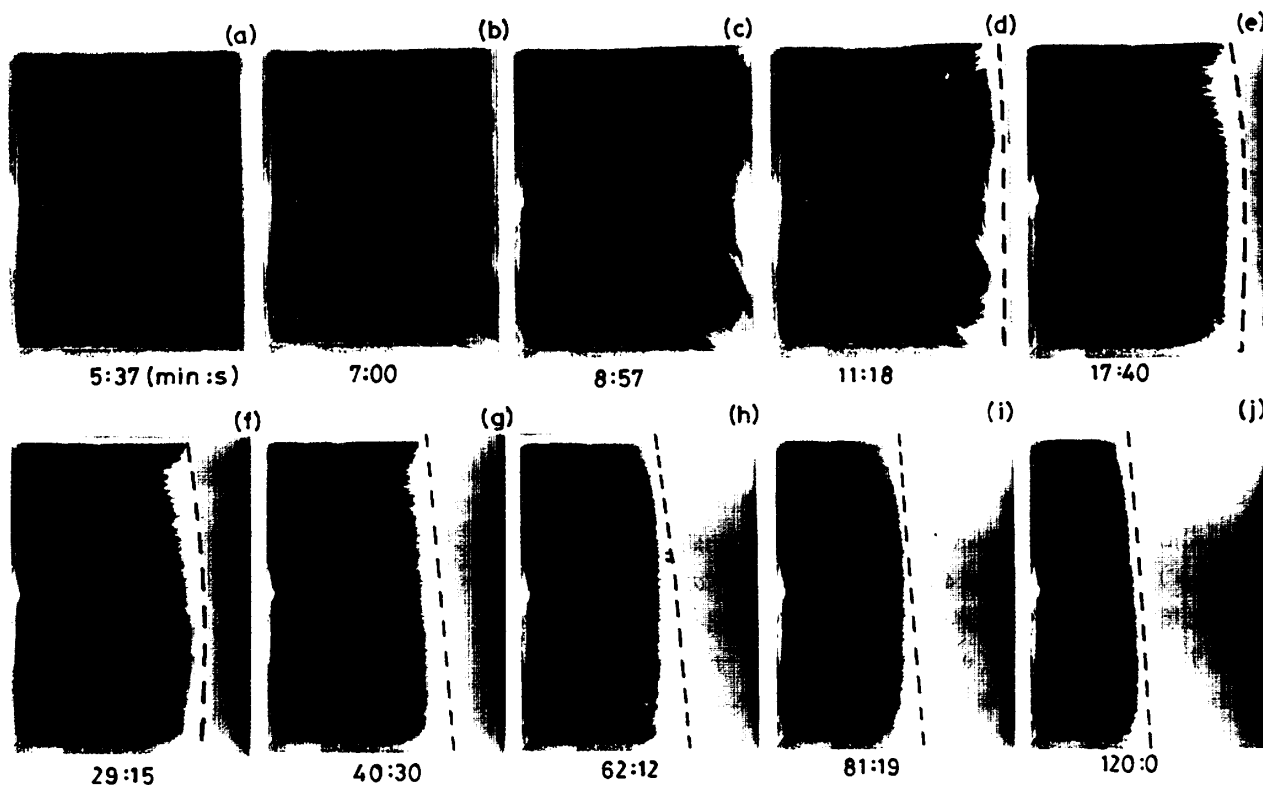


図4 液相内の等温線および結晶界面形状の時間変化
($C_i=10$ wt%, $T_i=25^\circ\text{C}$, $T_c=-14.5^\circ\text{C}$)

粒子の軌跡から、等温線が右側に凸な部分では流体は結晶界面側へ流れ、左側へ凸な部分では断熱壁側に流れていることが確認された。すなわち、濃度成層した流体に水平方向の温度こう配を与えた場合にみられる渦⁽¹⁷⁾(二重拡散対流セル)と類似し、時計回りに回転する多数の渦からなる多重成層構造を形成する。等温線の挙動から予想されるように凝固の進行によって各セルは下側へ移動し、セルの厚さも大きくなる傾向にあり、多重成層構造の時間変化は非常に複雑である。したがって、その詳細は今後の検討課題とする。

図5は同一条件における断熱壁付近($y/L=0.92$)における垂直方向の濃度の時間変化を示す。なお、水平方向には濃度変化がほとんどないことを確認している。結晶生成後、容器上部から濃度は徐々に低下し、特に密度境界面が通過した箇所では、濃度は急激に低下している。すなわち、境界面より上の領域では濃度が低下するとともに成層するが、下の領域での流体は初期濃度とあまり変わらないことがわかる。境界面が容器底部まで達すると、液相全体で濃度は成層するが、液相の濃度は共晶濃度より低くなることはないので、垂直方向の濃度こう配は減衰し、液相全体は共晶濃度に近づく。これらの結果と図4の等温線の挙動とを比較すれば、濃度成層によって熱対流が抑制されて等温

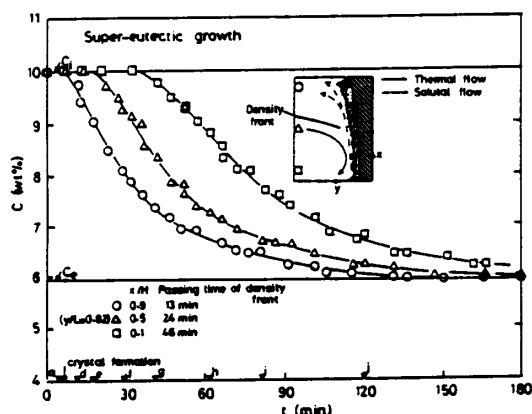


図5 液相内の濃度の時間変化
($C_i=10$ wt%, $T_i=25^\circ\text{C}$, $T_c=-14.5^\circ\text{C}$)

線がだ行することがよくわかる。なお、液相は濃度成層のみならず、垂直方向の温度変化が小さいので、図2に併示された等密度線から推察されるように、密度成層をなしている。

二重拡散対流セルがマッシー域の結晶の界面形状におよぼす影響は図4の結晶成長をみると、意外に小さいことがわかる。これは対流の強さが本実験条件では弱いためである。しかし結晶成長は濃度成層の影響を受け、特に容器上部での成長が抑えられている。図6

はマッシー域と固相域の厚さの時間変化を示す。これは図4の界面形状を積分平均して求めた。固相の成長は、初期温度および冷却温度が同一で、初期濃度が共晶濃度とほぼ等しい場合と、あまり変わらないことがわかる。一方マッシーの成長は凝固初期で著しいが、液相の濃度が低下すると小さくなり、最終的には液相全体の濃度が共晶濃度になるので、マッシーは消失する。

3・2 初期温度の影響 図7は $C_i=10\text{ wt}\%$, $T_c=-14.5^\circ\text{C}$ における断熱壁 ($x/H=0.5$)の温度の時間変化を示す。初期温度が高い場合、温度に明確なピークが現れるが、初期温度の低下によってピークは顕著でなくなる。図8は一例として $T_i=10^\circ\text{C}$ の等温線の時間変化を示す。過冷却期やそれに続く結晶生成初期[図8(a)-(c)]の挙動は図4に示された $T_i=25^\circ\text{C}$ の結果と類似するが、密度境界面が容器上部から低部へ移動する期間[図8(c)-(e)]で著しく異なる。すなわち、最初明確であった境界面が移動途中で消失することと等温線がだ行せず、二重拡散対流セルが形成されないことである。これは図9の液相の濃度変化から、 $T_i=25^\circ\text{C}$ より $T_i=10^\circ\text{C}$ のほうが、初期濃度が等しい

にもかかわらず、濃度が早く低下し、溶質対流の強度が熱対流のそれを上回り、溶質対流によって形成された濃度成層が熱対流を減衰させたためである。

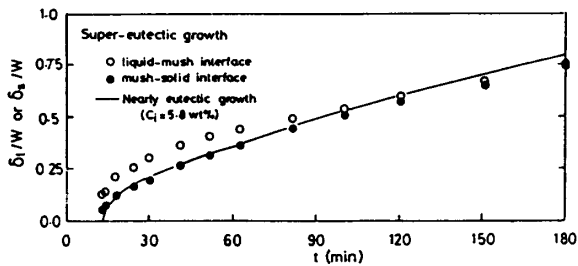


図6 結晶相の平均厚さの時間変化 ($C_i=10\text{ wt}\%$, $T_i=25^\circ\text{C}$, $T_c=-14.5^\circ\text{C}$)

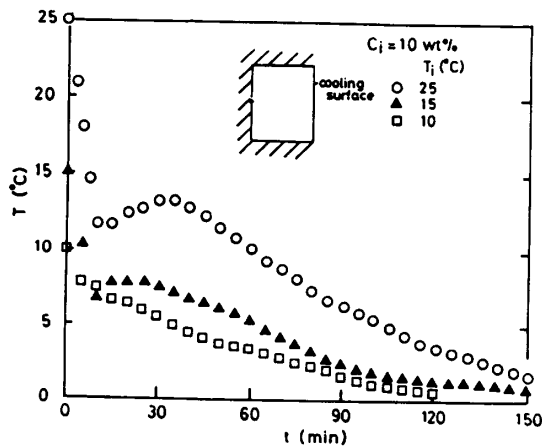


図7 断熱壁温度の時間変化 (初期温度の影響)

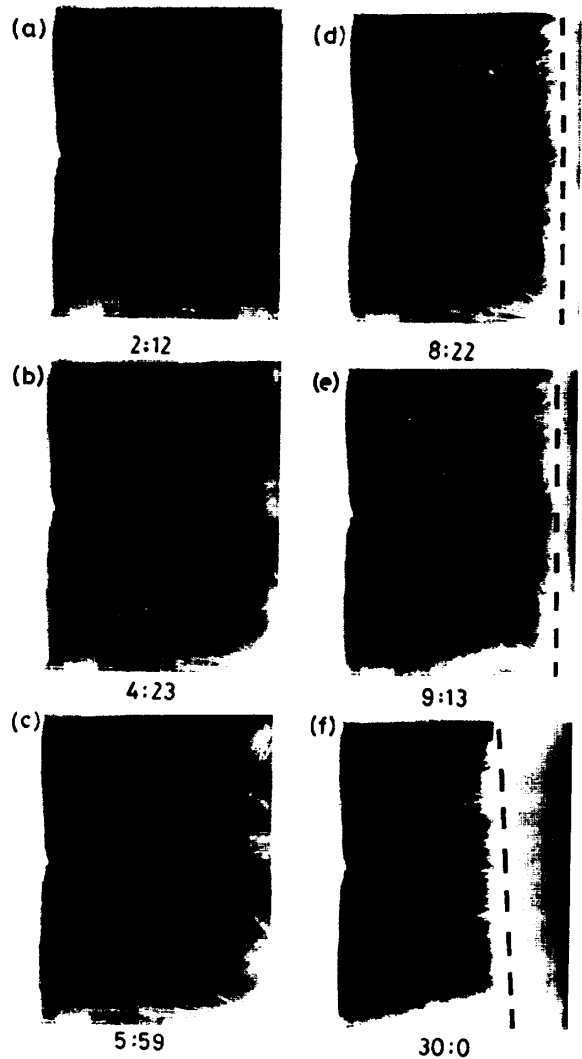


図8 液相内の等温線および結晶界面形状の時間変化 ($C_i=10\text{ wt}\%$, $T_i=10^\circ\text{C}$, $T_c=-14.6^\circ\text{C}$)

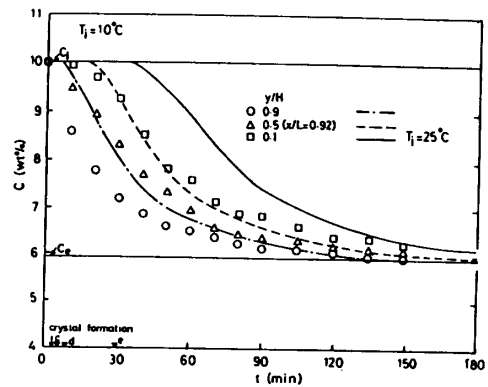


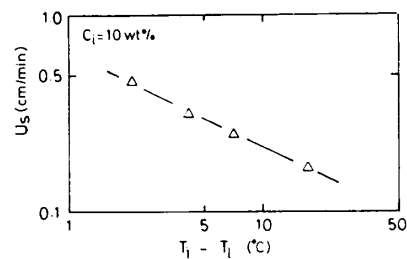
図9 液相内の濃度の時間変化 ($C_i=10\text{ wt}\%$, $T_i=10^\circ\text{C}$, $T_c=-14.6^\circ\text{C}$)

次に凝固過程における二重拡散対流の特長である密度境界面の移動と二重拡散対流セルの発生条件を上述の結果を基にして調べた。

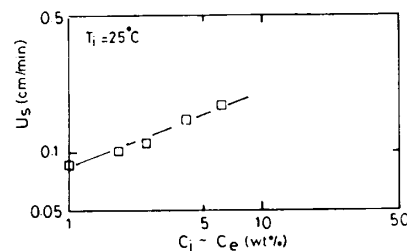
図10は $T_i=25^\circ\text{C}$ に対する種々の初期濃度における密度境界面の移動を示す。 $C_i=7\text{ wt}\%$ では境界面は、実験開始後約30 minで容器上部に発生する。その後、境界面の移動速度は時間の経過によって徐々に増加し、やがて一定となる。しかし、容器低部に近づくとその速度は減少する傾向にある。初期濃度が増加しても全体的な傾向は変わらないが、発生時刻は早くなり、移動速度も大きくなっている。これは初期濃度の増加によって結晶界面近傍で溶質対流が強くなり、排除される溶質量が増えるためである。また断熱壁高さの半分 ($s/H=0.5$) を境界面が通過する時刻は、図3に示されたその点における温度ピークの発生時刻とほぼ一致しており、境界面の通過によって温度が低下することがわかる。図11は移動速度 $U_s=ds/dt$ が一定な期間を代表を選び移動速度におよぼす初期温度や初期濃度の影響を示す。図11(a)より移動速度は熱対流を駆動する推進力である初期温度と液相線温度との差 (T_i-T_l 初期過熱度) に逆比例することがわかる。図11(b)は初期濃度の影響を示したもので、移動速度は溶質対流を駆動する推進力である初期濃度と共晶濃度との差 (C_i-C_e) に比例している。しかし、本実験では初期温度を一定にしているため、各初期濃度ごとに初期過熱度は変化する。初期過熱度一定の条件下では、 U_s に対する (C_i-C_e) の依存度は同図11(a)の結果を考慮すれば、図11(b)より小さくなるものと思われる。密度境界面の移動速度に対する (T_i-T_l) および (C_i-C_e) の正確な関係はまだ多くのデータを集積しないと

わからないが、本実験より、初期過熱度による熱対流が溶質対流を抑制していることは理解できる。

上の結果より、初期濃度と共晶濃度との差および初期温度と液相線温度との差が、凝固過程における熱対流および溶質対流を支配する主要なパラメータであることがわかる。そこで、これらのパラメータを種々変化させて二重拡散対流セルの発生条件を調べた。発生条件は先に述べた液晶による流れ場および温度場の可視化に基づいて決定した。図12にその結果を示す。初期濃度が共晶濃度に近い場合 ($C_i-C_e < 1\text{ wt}\%$) を除いて、二重拡散対流セルの発生には、初期濃度が高いほど、より大きな初期過熱度を必要とすることがわか



(a) 初期温度の影響



(b) 初期濃度の影響

図11 密度境界面の移動速度

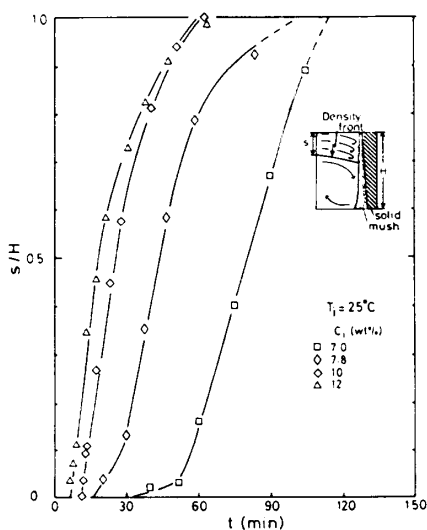


図10 密度境界面の時間変化

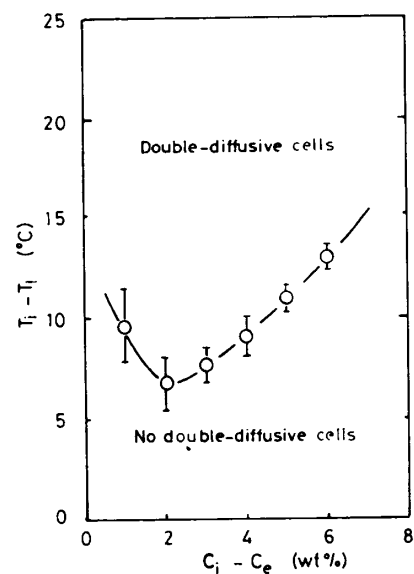


図12 二重拡散対流セルの発生条件

る。これは、凝固をともしない定常状態の二重拡散対流セルの発生⁽¹⁸⁾が温度差に基づく臨界 Ra 数によって決定されることと対応している。なお、セルが形成されない場合は、図8に示されたように、液相全体の流体はほとんど静止した状態になる。

4. 結 言

本研究では炭酸ナトリウム水溶液が水平方向に凝固する場合を実験対象に選び、感温液晶によって液相内の流れ場や温度場の可視化を行った。さらに温度や濃度の時間変化を測定した。主要な結論は以下のとおりである。

(1) 凝固の結果として生じる液相内の濃度成層化が熱対流を減衰させ、液相内の流体はほとんど静止した状態になるか、または二重拡散対流セルが形成される場合とがあることを見いだした。

(2) 二重拡散対流セルが発生する条件は初期過熱度によって決まる。初期濃度が高いほど、セルの発生には、より大きな過熱度が必要であることを明らかにした。

また、ここで得られた実験結果は、数値計算結果と比較するための有効な情報(等温線および濃度成層の時間変化)になりうるものと思われる。

文 献

- (1) Viskanta, R., *JSME Int. J.*, Ser. II, 33-3(1990), 409.
- (2) Szekeley, J. and Jassal, A. S., *Metal. Trans.*, B, 9(1978), 389.
- (3) Chen, C. F. and Turner, J. S., *J. Geophys. Res.*, 85-B 5(1980), 2573.
- (4) Chellaiah, S. and Viskanta, R., *Exp. Heat Transf.*, 1-181(1987).
- (5) Christenson, M. S. and Incropera, F. D., *Int. J. Heat Mass Transf.*, 32-1(1989), 47.
- (6) Christenson, M. S. and Incropera, F. P., *J. Heat Transf.*, 111(1989), 998.
- (7) 岡田・ほか2名, 機論, 56-526, B(1990), 1700.
- (8) Sasaguchi, K., ほか2名, *Proc. ASME/JSME Thermal Eng.*, 1(1991), 209.
- (9) 吉田・長島, ながれ, 9(1990), 93.
- (10) Beckermann, C. and Viskanta, R., *Phys. Chem. Hydrodyn.*, 10-2(1988), 195.
- (11) Christenson, M. S., ほか2名, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 32-1(1989), 69.
- (12) Engel, A. H. H. and Incropera, F. P., *Wärme Stoffübertrag.*, 24(1989), 27.
- (13) Beckermann, C. and Viskanta, R., *Int. J. Heat Mass Transf.*, 31-10(1988), 2077.
- (14) Nishimura, T., ほか2名, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 23-2(1990), 241.
- (15) Nishimura, T., ほか3名, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 34-10(1991), 2663.
- (16) Nishimura, T., ほか2名, *Exp. Fluids*, 12(1992).
- (17) Huppert, H. E., ほか2名, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 27-8(1984), 1395.
- (18) Chen, C. F., ほか2名, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 14-1(1971), 57.