

二重拡散界面における物質移動速度の解析

山根 岳志, 中島 栄次, 外山 和宏, 喜多 克仁, 吉田 正道, 宮下 尚

Experimental analysis of transfer rate of solute through the double-diffusive interface

Takeshi Yamane, Eiji Nakajima, Kazuhiro Toyama
Katsuhito Kita, Masamichi Yoshida, Hisashi Miyashita

Abstract

Double-diffusive convection in a solutally stratified fluid of two-layer destabilized by lateral heating and cooling was studied experimentally. Visualizations of temperature and flow fields using encapsulated liquid crystals, polystyrene particles and dye were performed to observe the flow structure near the boundary of the two layers and to investigate the transport mechanism of solute. Local concentrations were also measured at the center of each layers to calculate the transfer rate of solute from the lower layer to the upper one. The transfer rate of solute was found to be proportional to the thermal Rayleigh number.

Key Words

Double Diffusion, Natural Convection, Interface, Middle Layer, Thermal Rayleigh Number, Solutal Rayleigh Number, Buoyancy Ratio, Visualization, Transfer Rate of Solute

1. 緒 言

近年の産業界における先端技術、高度技術の目覚ましい発展に対して、アモルファス合金や合金単結晶等、金属系機能性材料は非常に大きな貢献を果たしている。一般に金属材料は融液の凝固を経て製造されるが、融液が複数の成分を含む場合には固液界面上で溶質の排除が起るため、液相において温度差による対流の他に濃度差による対流が並立する。これらの相互作用は二重拡散対流と呼ばれる複雑な対流状態を形成し、場合によって流体は多重成層セル構造をとる^{1, 2)}。二重拡散現象は材料の機能性に大きく影響を及ぼす結晶のマクロ偏析を促進させると言われているが、結晶成長と二重拡散の相互関係は十分に解明されていないのが現状である。また以前にも増して材料に要求される機能が高度化、多様化しているのに伴い、結晶成長過程を精密に制御する技術の開発が重要な課題となっている。そのためには液層内で起こっている二重拡散対流現象を十分に解明しておくことが重要と考えられる。

このような背景から、筆者らは凝固過程に及ぼす二重拡散対流の影響を解明するにあたり、二重拡散対流挙動の詳細な把握が必要と考え、炭酸ナトリウム水溶液の2層の階段状濃度勾配に水平温度勾配を与えたときに発生する、凝固を伴わない二重拡散対流を対象に温度場と流れ場の可視化実験を行い温度差、濃度差、アスペクト比等の実験条件がこの現象に及ぼす影響を明らかにした³⁾。一方、2層

系の二重拡散対流の研究は既に数多く行われているが^{4, 5)}、いずれにおいても実験初期に界面付近において形成される中間層については特に注目しておらず、従ってその形成過程等の詳細はほとんど明らかにされていない。また中間層の形成に限らず界面近傍での移動現象と界面を通しての物質の移動速度とを結び付けた二重拡散対流の物質移動機構の検討も十分なされていない。

そこで本研究では特に界面近傍の流れに注目した可視化実験と溶液注出法による濃度測定を行い、2層間に形成される二重拡散界面を通しての物質移動機構及びその速度に関する検討を行った。

2. 実験装置および方法

2・1 実験装置

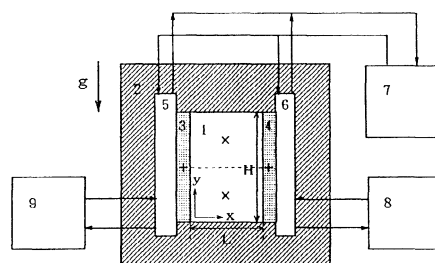
図1に実験装置の概略図を示す。実験装置は恒温室内に設置されており、室温は30℃に調節されている。本研究で用いたテストセクションは高さ $H=44\text{mm}$ 、幅 $L=40\text{mm}$ 、奥行き $W=30\text{mm}$ （アスペクト比 $A=1.1$ ）の亚克力製矩形容器である。なお側壁は銅製で、左が冷却壁、右が加熱壁である。テストセクションは内部に2層の濃度成層が作れるよう、中央高さ（図1に破線で示す）に薄いプラスチック板を水平に挿入可能である。また、マイクロシリンジの挿入により溶液が採取できるよう、容器前面の上下各層中心位置に溶液注出口が設けてある。

加熱冷却面はそれぞれ加熱室、冷却室に接しており、容器前面を除く試験部全体は厚さ60mmの発泡スチロールによって断熱されている。側壁の温度制御は冷却室に接続された冷却用恒温槽、加熱室に接続された加熱用恒温槽、そして両方に接続された初期温度用恒温槽から一定温度の水を冷却、加熱室に循環させることにより行った。壁面温度の測定には、壁面に埋め込まれた0.1mmのクロメル-アルメル熱電対を用い、多点式温度記録計によってこれを記録する。

2・2 実験方法

本研究で用いた溶液は無色透明の炭酸ナトリウム-水系の2成分溶液である。テストセクション中央高さに挿入したプラスチック板の下に高濃度、上に低濃度の溶液を封入し、内部温度を初期温度30℃にする。そして定常状態が得られた後プラスチック板を静かに引き抜き、溶液を2層に濃度成層させる。その後、プラスチック板引き抜きにより上下層境界付近に生じる溶液の微少な速度変動を鎮静化させるため10分間放置し、これを側方から加熱・冷却することにより実験を開始する。その瞬間を $t=0$ とする。

本実験では感温液晶とポリスチレン粒子の懸濁による温度場と流れ場の同時可視化実験を行い、現象の観察を行った。感温液晶の呈色範囲は29～40℃であり、30℃付近で温度の高い側から青、緑、黄、赤に呈色する。緑は30.0℃に相当し、青は30.4℃以上である。温度変化に対する時定数は0.2秒、粒径は10～15 μm 、比重は1.02である。一方ポリスチレンを懸濁した流れを写真撮影すると明瞭な流跡線が得られるが、本実験範囲において流れは層流であり、また露出時間が非定常現象の巨視的変化の時間スケールに比べて短いためこれを流線とみなして差し支えない。粒径は70～110 μm 、比重は1.04である。また界面近傍での流体移動の詳細を調べるため、下層流体が染料により着色された可視化実験も幾つかの条件に対して行った。感温液晶、ポリスチレン粒子の懸濁量はそれぞれ0.01wt%、0.013wt%、染料については0.015wt%とした。



1. テストセクション 2. 断熱材 3. 冷却壁
4. 加熱壁 5. 冷却室 6. 加熱室 7. 初期設定用恒温槽 8. 加熱用恒温槽 9. 冷却用恒温槽
+ 熱電対設置位置 × 溶液注出箇所

図1 実験装置概略図

これとは別に溶液注出法を用いた濃度測定実験も行った。すなわち適時マイクロシリンジにより上下層中心の溶液を $50\mu\text{l}$ ずつ採取し、その溶液の屈折率より濃度の決定を行った。ただしマイクロシリンジの挿入が流れに及ぼす影響は無視できるくらいに小さいことを温度場と流れ場の可視化実験により確認しており、また濃度測定実験では対流挙動の把握のため少量の感温液晶を懸濁し温度場を可視化した。また、炭酸ナトリウム水溶液に懸濁した感温液晶により屈折率は影響を受けないことも確認している。また、テストセクション内で確認される現象の2次元性は、界面崩壊時を除いて保たれており、以下の実験結果は試験部の中央面での観察である。

2・3 実験条件

本研究では二重拡散対流の挙動を詳細に把握すると共に、それに伴う物質移動機構の検討を行うため、表1に示すような条件を設定し実験を行った。

表1 実験条件及び結果

run	Δc_0 [wt %]	ΔT [°C]	$Ra_c \times 10^{-7}$ [-]	$Ra_t \times 10^{-7}$ [-]	R_0 [-]	$m_{av} \times 10^8$ [mol/s]	t_m [min]
1	0.8	7.5	1.22	3.13	2.57	4.029	275
2	1.2	7.5	1.22	6.27	3.86	5.023	410
3	1.6	7.5	1.22	6.27	5.15	5.656	545
4	0.8	10.0	1.62	3.13	1.93	7.125	180
5	1.2	10.0	1.62	4.70	2.90	7.188	275
6	1.6	10.0	1.62	6.27	3.86	7.736	355
7	0.8	15.0	2.43	3.13	1.29	9.359	97
8	1.2	15.0	2.43	4.70	1.93	9.305	165
9	1.6	15.0	2.43	6.27	2.57	10.507	202
10	0.8	20.0	3.24	3.13	0.97	—	63
11	1.2	20.0	3.24	4.70	3.86	14.677	119
12	1.6	20.0	3.24	6.27	1.93	16.199	148
13	2.0	20.0	3.24	7.83	2.41	16.520	184

$$\beta_t = 4.018 \times 10^{-4} [1/^\circ\text{C}], \beta_c = 9.698 \times 10^{-3} [1/\text{wt \%}], \nu = 9.713 \times 10^{-7} [\text{m}^2/\text{s}], \alpha = 1.455 \times 10^{-7} [\text{m}^2], \\ Pr = 6.67, Le = 182$$

いずれも初期温度は 30°C 、平衡濃度は $3.8\text{wt}\%$ である。また同表に実験結果として擬定常状態において得られた平均溶質移動速度 m_{av} 、及び界面崩壊時間 t_m も併せて示してある。

全ての条件に対して感温液晶とポリスチレン粒子による温度と流れ場の同時可視化実験及び、溶液注出法を用いた濃度測定実験を行った。また条件によっては下層流体に対して着色を行った可視化実験も行った。

3. 結果及び考察

3・1 流れ構造と溶質移動機構

ここではrun4 ($\Delta c_0 = 0.8\text{wt}\%$, $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, $R_0 = 1.93$)における実験結果を例にとり、上下層境界近傍の流れ構造と層間の溶質移動の関係について説明する。

図2は下層流体を白色染料にて着色し、下層流体が上層へ移動する様子を可視化したものである。さらに、温度場、流れ場との関係を見るため上層には感温液晶及びポリスチレン粒子を懸濁させた。

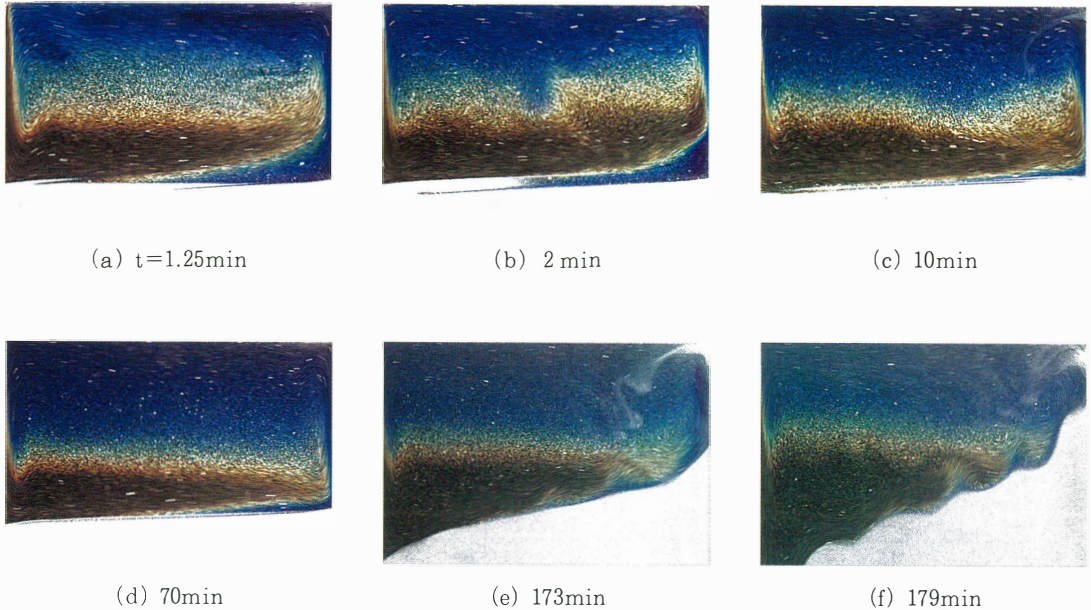


図2 温度場，流れ場及び下層流体の可視化写真
run 4 ($\Delta C_0=0.8\text{wt}\%$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $Ro=1.93$)

写真の露出時間は1秒である。ここでは上下層境界近傍の流れを検討するため，テストセクションの上部約3/4を拡大して示した。なお，ここでは主として上層に着目して説明するが，上層と下層の流れは容器中心に対し点対称であるから，下層では上層と逆の現象が起きていることに注意されたい。

加熱・冷却を開始すると $t=0.5\text{min}$ 頃上層内に大きな反時計回りの対流が形成される。やがて上層左下から白色の下層流体が針状に侵入しはじめ，右側に成長する(図2-a)。これは冷却面に沿って

下降する流体が下層との境界に達して右側に方向を変えるとき生じる剪断力により下層流体が引きずられるためだと考えられる。従来，下層の高濃度流体は加熱壁面側から層境界を突き抜けて上方へ移動すると考えられていたが，界面形成時には冷却壁側から上層へ輸送されることが判明した。

またこの時上層右下に楔形の高濃域(青色)が現われ，低温域(黄色)下部へ拡大してゆくが(図2-a)，これは境界下部に位置する下層の高濃流体から熱伝導により熱が流入するためである。楔形の高濃域はやがて停滞するが($t=1.5\text{min}$)，直ちに反時計回りの弱い渦が発生する*($t=2\text{min}$)，図

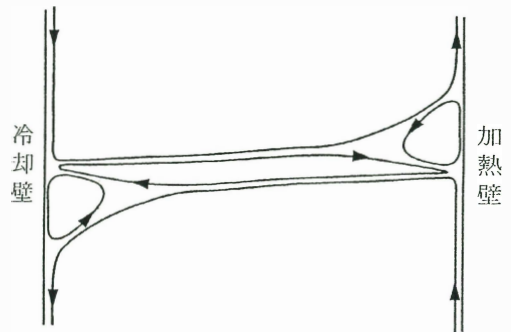


図3 流れの模式図

* 高濃域の流れがこのような変化を示す原因は左壁面から侵入する針状の高濃度流体が上層右下に到達し蓄積するためと推定される。この点については今後濃度測定により検討しなければならない。

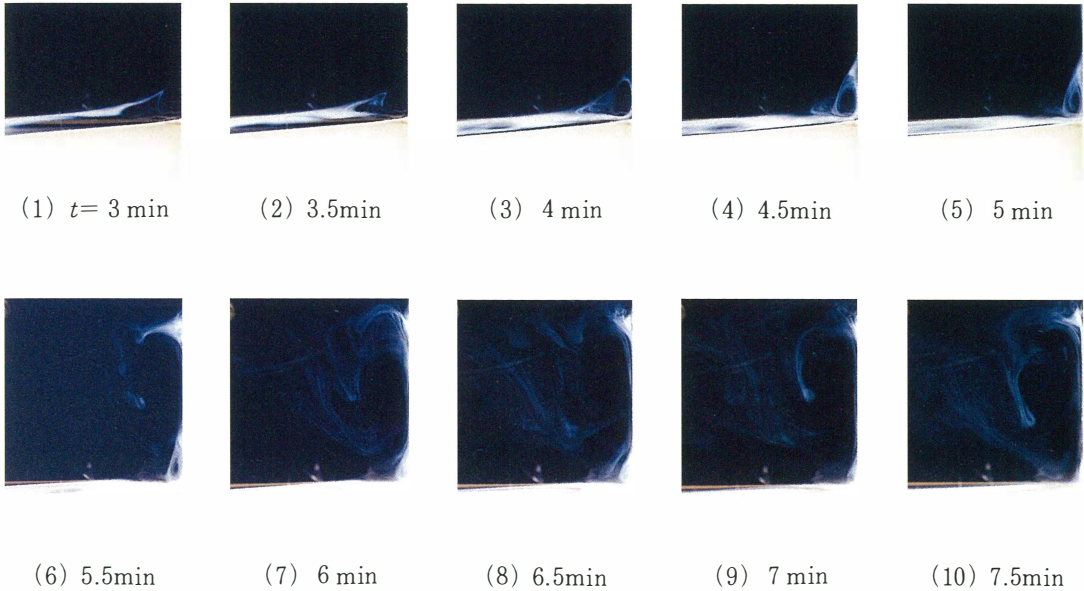


図4 下層流体の可視化写真
run 4 ($\Delta C_0=0.8\text{wt}\%$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $R_0=1.93$)

2-b)。この時、上下層の間には各層の主対流とは異なる構造をもつ領域（以後これを中間層と呼ぶ）が現われる。図3に中間層の流れ構造を模式的に示した。中間層中央部の流体は上下層の主対流が及ぼす剪断力の影響を受け時計回りの非常に緩やかな循環流を形成している。

中間層の右端に位置する弱い渦はこの後非常に興味深い挙動を示した。図4はこの渦の経時変化を明確に捉えるため下層を染料で着色し、他のトレーサーを一切混入せずに可視化した結果を示す。実験条件は図2と同じである。各写真の時間間隔は30秒、露出時間は0.5秒である。なお図には加熱壁面の層境界近傍のみを示した。

左壁面から針状に流入した下層の高濃度流体は中間層上側を移動して加熱壁面の渦まで到達し（図4-1）、その中に取込まれる（図4-2）。渦は高濃度流体を取り込みつつ縦長に成長し（図4-3～5）、やがてその一部が加熱壁に沿って上昇し始める（図4-6）。加熱壁上部に達した流体は上層バルク流体内へ流入し拡散して行く（図4-7～9）。これに伴い渦は徐々に縮小し、やがて消失する（ $t=7.5\text{min}$, 図4-10）。この渦の存続時間は約5.5分であった。

中間層の右端に存在していた渦はこの様なプロセスを経て消失するが、その後も下層流体は加熱壁に沿って上層側へ間欠的に流入し続け（図2-c）、それに伴い中間層は徐々に薄くなる。中間層が消失し上下層間に明確な静止界面が形成される**と間欠的な流入も観察されなくなる（ $t=15\text{min}$ ）。この様に、初期段階において中間層に取り込まれた下層流体が徐々に上層へ放出されるのであって、下層流体が加熱壁面に沿って直接上層へ輸送されるのではないことが分かる。

** さらに細かく観察すれば極く薄い中間層が見いだされるかも知れないが、ここでは便宜的に静止界面という言葉を使用した。

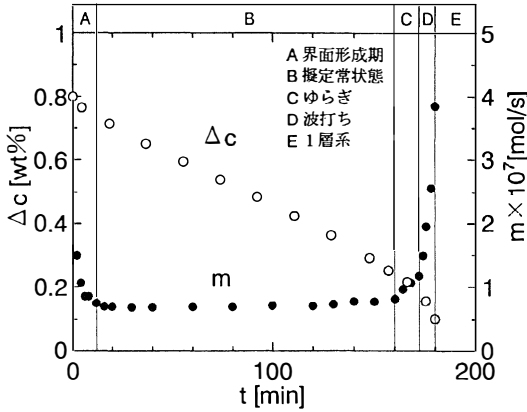


図5 濃度及び溶質移動速度の経時変化
run 4 ($\Delta C_0=0.8\text{wt}\%$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $R_0=1.93$)

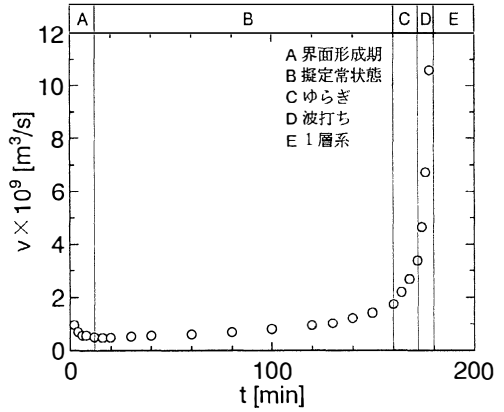


図6 流体移動量の経時変化
run 4 ($\Delta C_0=0.8\text{wt}\%$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $R_0=1.93$)

静止界面が形成されると、以後図2-dに示すような温度的擬定常状態が $t=160\text{min}$ まで、約145分間持続する。擬定常状態において下層流体が上層へ移動する様子は視認されなかった。従ってこの期間中下層流体が上層へ流入することはほとんど無く、物質移動は専ら界面間の拡散によっているものと推察される。

擬定常状態における界面は僅かに傾いた平面を保っているが、 $t=160\text{min}$ 頃から加熱壁面側で上方に湾曲し始め、ついには下層流体が加熱壁面に沿って上層へ流入し始める(図2-e)。流入の様子は図2-cと類似しているが、その機構は明らかに異なっており、この場合は下層流体が加熱壁面に沿って直接上層へ輸送されている。上層への流入と同時に界面は乱れ始め、やがて大きな波打ちとなる(図2-f)。界面が乱れ出すと上層流体が急激に白濁したことから、この現象が下層流体の移動を大きく促進していることが分かる。その後界面の傾きは急速に増加し、ほぼ垂直になった時点で界面は崩壊した。界面崩壊過程の詳細については文献3を参照されたい。

3・2 上下層間の溶質移動速度

次に、上下層間の溶質移動速度を定量的に評価した結果について述べる。可視化実験の結果、界面が崩壊する直前まで現象はほぼ上下対称に進行することが判明した。従って上層から下層、下層から上層へ移動する流体の量は常に等しく、上下層の体積は等しいまま変化しないと仮定できる。その体積を V と表せば、下層から上層へ移動する溶質の移動速度 m は次式で与えられる。

$$m = V \frac{d(c_d - c_u)}{dt} \tag{1}$$

ここで c_u , c_d は上下各層の平均濃度を表わす。

二重拡散対流において層構造が形成される場合、層内の濃度は層境界近傍を除いてほぼ一様である事が知られている⁵⁾。従って層内平均濃度を層中央の濃度で近似できる。そこで本研究では上下各層の中央点 $[(x, y) = (0.5, 0.75), (0.5, 0.25)]$ における濃度を測定し、それを上下各層の平均濃度と見なして式(1)より層間の溶質移動速度 m を算出した。

図5に先と同条件run4における層間平均濃度差 $\Delta c = c_d - c_u$ の経時変化を○で示す。また式(1)によ

り算出した m の経時変化を●で示した。

濃度差 Δc は実験開始後直ちに減少し始め、この時溶質移動速度 m は比較的大きい値を示す。これは図4に示した、下層から上層への流体輸送の寄与によるものと言える。その後見られる m の低下は、中間層から上層へ輸送される流体量が中間層の減少に伴い減少することに対応するものと考えられる。

擬定常状態($t=15\sim 160\text{min}$)に入ると Δc は直線的に減少するようになり、それに対応して m はほぼ一定となる。 $t=160\text{min}$ 頃、濃度差の減少に伴い不安定性を増していた界面がゆらぎだすが、それに対応して m は増加する。その後界面の波打ちが起こると、 m はさらに急激な増加を示す。これは図2-fにおいて上層流体が急激に白濁することに対応しており、この時の m が如何に大きいか分かる。

以上の通り、濃度測定の結果を用いて定量化した溶質移動速度は、可視化実験の結果から定性的に説明された溶質の移動現象と密接に関連していることが明らかとなった。

3・3 流体輸送速度

溶質の移動は上下層間の界面の濃度差を推進力とする拡散と下層から上層への流体流入によって起こると考えられる。界面を通過する拡散流束 j は界面上で分布を持つと予想されるが、簡単のためこれを一定と仮定すれば、

$$j=k(C_d-C_u) \quad (2)$$

と書ける。ここで k は界面の平均物質移動係数である。次に対流移動量について考える。先述の通り上下層の体積は変化しないから、下層流体の上層への流量を v とすれば、必ずそれと同量の流体が上層から下層へ輸送されている。従って対流による溶質移動速度 m_c は

$$m_c=2v(C_d-C_u) \quad (3)$$

となる。式(1)の溶質移動速度 m は両者の効果を含むから、式(1)~(3)より次式が得られる：

$$m=V\frac{d(C_d-C_u)}{dt}=k(C_d-C_u)S+2v(C_d-C_u) \quad (4)$$

ここで S は界面面積である。

3・1で示したように、上下層間の溶質移動は主として下層流体が上層へ輸送されるとき、それに伴う形で起こっている。そこで拡散による溶質移動が無視できると仮定すれば、式(4)より

$$v=\frac{V}{2}\frac{d(C_d-C_u)}{dt}\frac{1}{C_d-C_u} \quad (5)$$

が得られる。従って、この式を用いれば上下層濃度の時間変化より下層流体の上層への流入流量を見積もる事ができる。

図5に示した濃度の測定値に基づいて v の経時変化を算出した結果を図6に示す。

まず式(5)の妥当性について検討する。可視化実験の結果、中間層が消失し熱的擬定常状態になると($t=15\text{min}$)、対流による流体輸送は肉眼では観察されなくなった。従って v は0となるはずである。しかし中間層が消失した時の v の計算値は0ではない。この原因として相対する2つの項目が挙げら

れる。第1は、この時点でも視認できないほど少量の流体流入があるため v が0とならない、第2は、式(5)に用いた拡散が無視できるという仮定がこの時点では成立しない、という事である。このいずれが正しいかの判定は非常に困難であり、現時点では判断できない。今後検討すべき問題である。

仮に拡散が無視できないとすると式(5)は v を過大評価する事になる。即ち図6に示した v の値自体は誤りになる。しかし大局的にみれば v の値の変化が示す傾向に大きな誤りはない。従って、この点に注意しつつ、下層流体の上層への輸送速度について検討する。

(a) 界面形成期 この期間の v は次の擬定常状態に比べるとわずかに大きな値をとる。これは中間層から上層へ図4に示した様な流体移動が生じるためであると考えられる。そして次第にその割合は小さくなるため v は減少する。

(b) 擬定常状態 v は一度極小値を示したあと、僅かずつ直線的に増加する。擬定常状態が終わりに近づくと増加の傾向は幾分大きくなる。この期間では視認可能な対流による溶質移動は行われない。 v の変化は(3)式より時間に対する直線的な上下層間の濃度差の減少が理由であるが、この期間における界面状態の変化はほとんどないため、界面の安定性の減少が界面の壁面付近で起こる対流による流体輸送の促進に直接関係しているといえる。その促進の程度は界面状態が大きく変化するときと比べるとかなり小さなものである。

(c) 界面崩壊時 この期間において v は急激な増加を示す。これは不安定な界面に理由がある。界面間に二次流れが複数形成される現象(界面の波打ち現象)が起こるが、これらの二次流れは上層または下層の流体を巻き込みながら界面間を移動するため、このとき物質移動は大きく促進される。これは先の可視化写真に示されたように界面の不安定現象が見られる頃から比較的大きな規模で上層加熱壁側上部から下層流体の間欠的な流れ込みが起こることからも明らかである。この期間における v の値は界面が安定な場合の5~10倍となる。

3・4 初期条件と溶質移動速度の相関

図7に擬定常状態における平均溶質移動速度 m_{av} と熱レイリー数 Ra_t の関係を示す。ただし、 $Ra_0 < 1$ は二拡散界面の不安定条件であり、擬定常状態が存在しないためこれについてはプロットしていない。

Ra_t が同じであれば濃度レイリー数 Ra_c が異なっても物質移動速度はほぼ同じである。すなわち溶質の移動速度は濃度差には影響されず、温度差によって決まる事が分かる。本実験範囲において m_{av} は Ra_t と比例関係にあるといえる。

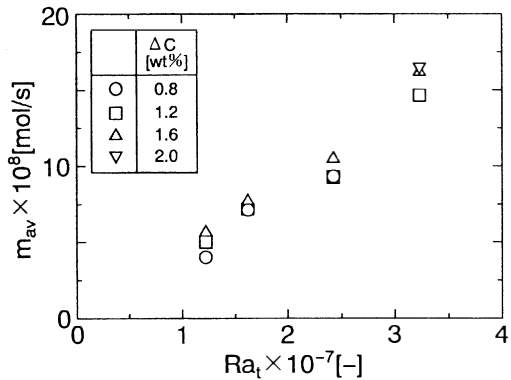


図7 平均溶質移動速度と熱レイリー数の関係

4. 結 言

本研究では2層に濃度成層した炭酸ナトリウム水溶液に水平温度勾配を加えた時に発生する二重拡散対流を対象に、下層流体を着色した上で温度場と流れ場の可視化を行い、さらに溶液注出法によって局所濃度の測定を行った。

可視化実験より、実験初期の複雑な形態をとる中間層が注目された。また上層に関して、界面形成期には下層流体は冷却壁側から輸送される。これに対して界面崩壊期においては加熱壁に沿って下層流体が流入する。擬定常状態における溶質の移動は専ら拡散による。

濃度測定実験より、定量化された溶質移動速度は定性的に説明された溶質の移動現象と密接に関係する。そして擬定常状態時の界面を通しての平均溶質移動速度は溶質レイリー数に関係なく熱レイリー数、つまり対流の強さに支配される。

謝 辞

本論文の作成に際し、富山大学工学部学生金田哲生君の御協力を頂いた。ここに感謝の意を表する。

使用記号

A : アスペクト比	[-]	Ra_c : 溶質レイリー数	
c_u : 上層濃度	[wt%]	$(=g\beta_c\Delta C_0(L^4/H)/(\alpha\nu))$	[-]
c_d : 下層濃度	[wt%]	Ra_t : 熱レイリー数	
D : 拡散係数	[m ² /s]	$(=g\beta_t\Delta T(L^4/H)/(\alpha\nu))$	[-]
g : 重力加速度	[m ² /s]	S : 界面の面積	[m ²]
H : 容器の高さ	[m]	t : 経過時間	[min]
j : 拡散流束	[mol/m ² s]	t_m : 界面崩壊時間	[min]
k : 平均物質移動係数	[m/s]	V : 層体積	[m ³]
L : 容器の幅	[m]	ν : 他層流体への流入流量	[m ³ /s]
Le : ルイス数 ($=\alpha/D$)	[-]	α : 温度伝導度	[m ² /s]
m : 溶質移動速度	[mol/s]	β_c : 濃度体膨張係数	[1/wt%]
m_c : 対流溶質移動速度	[mol/s]	β_t : 温度体膨張係数	[1/°C]
m_{av} : 平均溶質移動速度	[mol/s]	Δc : 上下層間の濃度差	[wt%]
Pr : プラントル数 ($=\nu/\alpha$)	[-]	Δc_0 : 上下層間の初期濃度差	[wt%]
Ro : 初期浮力比 ($=Ra_c/Ra_t$)	[-]	ΔT : 温度差	[°C]
		ν : 動粘度	[m ² /s]

参考文献

- 1) T. Nishimura, T. Imoto and H. Miyashita : *Int. J. Heat Mass Transfer*, **37**, 1455 (1994)
- 2) 西村龍夫, 藤原昌樹, 宮下 尚 : 日本機械学会論文集B, **58**, 194 (1992)
- 3) 山根岳志, 外山和宏, 城石昭弘, 吉田正道, 宮下 尚 : 富山大学工学部紀要, **46**, 99 (1995)
- 4) T. Bergman and A. Ungun : *J. Fluid Mech.*, **194**, 175 (1988)
- 5) K. Kamakura and H. Ozoe : *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 622 (1991)
- 6) 吉田次郎, 長島秀樹 : ながれ, **9**, 93 (1990)