

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21021

研究課題名(和文)異方性氷の生成を目的とした結晶方向変化速度に関する研究

研究課題名(英文) Experimental study of changing rate of crystal orientation aiming at the production of anisotropic ice

研究代表者

寺岡 喜和 (Teraoka, Yoshikazu)

金沢大学・機械工学系・准教授

研究者番号：10365025

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：金属箔ベルト製氷装置において生成された氷の結晶状態の観察および結晶方向の測定を行った結果、氷の結晶状態が二つの安定結晶状態に移行することを確認し、それぞれ基底面が冷却面に対し垂直又は平行であることを明らかにした。不安定成長からの垂直結晶成長への移行確率はベルト速度が11 mm/分近傍で最大となるが、平行結晶成長への移行確率はベルト速度の増加に伴い上昇することを確認した。また、周期的不安定成長について調べたところ、成長速度の増加に伴い成長距離当たりの結晶方向変化量は大きくなることを示し、結晶方向変化と冷却面および成長方向の幾何関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We produced plate-like ice by an ice maker system using a metal foil belt, and then investigated its crystal state and crystal orientation distribution. It is found that there are two patterns of stable growth in which the crystal state is apparently kept. One of those has a long crystal grain whose basal plane is nearly perpendicular to a cooling surface, and the other one has a parallel crystal grain. Probability of transition to the two patterns of stable growth was calculated per growth distance from the observations. The results show that the transition probability of perpendicular growth has the maximum value at nearby 11 mm/min of belt speed, and the parallel probability increases with advancing belt speed. Additionally, from observations of cyclic unstable growth, we illustrated geometric relation among changing direction of crystal orientation, the cooling surface and growth direction, and concluded that changing rate of crystal orientation rise with growth velocity.

研究分野：伝熱学

キーワード：凝固 氷結晶 結晶成長 異方性

1. 研究開始当初の背景

製氷応用技術は、蓄熱空調、食品の冷却・保冷、凍結濃縮など多様な場面で利用されている。その氷の結晶には、多くの物性において強い異方性を有していることが知られている。例えば、凍結濃縮の効率を左右する分配係数は、基底面とその垂直な方向で一桁以上異なるとの報告がある。そのため、結晶方向が制御された氷を生成することが実用的な条件で可能となるならば、製氷技術に革新的な発展をもたらすことが期待される。しかし、チョコラルスキー法、氷筈法など氷単結晶を生成する既存の手法を異方性氷の生成に応用することは、低い製氷速度、種結晶の管理の困難さなど多くの課題が存在する。

一方、研究代表者らは、金属箔ベルトを用いた製氷装置を提案している。この装置では、水を一定速度で連続的に製氷することが可能であり、単結晶に近い状態の板状氷を幅 100 mm 程度の比較的大きなサイズで得られることが確認されている。この装置は異方性氷を生成、利用するプロセスに応用可能であることが予測されるものの、二つの解決すべき課題が存在する。

一つは、所定の方向に結晶方向を制御することであり、もう一つは、一旦出現した結晶の方向を一定に保つことである。これら二つの課題に重要な現象として、比較的高い速度の生成を行う際、成長する氷結晶の結晶方向が維持されず、徐々に変化する現象が挙げられる。しかし、この結晶方向変化現象についての知見はほぼ皆無である。

2. 研究の目的

本研究では、金属箔ベルト製氷装置によって生成される氷の結晶状態を実験的に観察し、結晶方向変化がどのように発生するのかを明らかにすることを目的とする。具体的には、生成される異方性氷の任意箇所の結晶方向を測定することで、結晶方向と冷却面との幾何学的関係、および、成長速度が結晶方向変化に与える影響を定量的に評価する。

3. 研究の方法

(1) 実験装置の全体図を Fig. 1 に示す。製氷装置は、二つのローラー ($\phi 50$) により引張されたステンレス箔ベルト (厚さ 0.1 × 幅 150 × 周長 577 mm) を有する。ローラー間に設置される冷却板はその下面が 100 × 100 mm であり、内部を循環する冷却液圧力を調整することで銅箔 0.1 mm で製作される下面がベルト面に均一に接することが可能である。この冷却板により、ベルトを介して水槽内の水を冷却することで氷を生成し、ベルトを回転することでこれを水槽外に排出する構造となっている。また、氷内の気泡を取り除く目的で、水槽内をスターラーで攪拌する。この製氷装置は、 1 ± 1 °C に保たれたインキュベータ内に設置する。

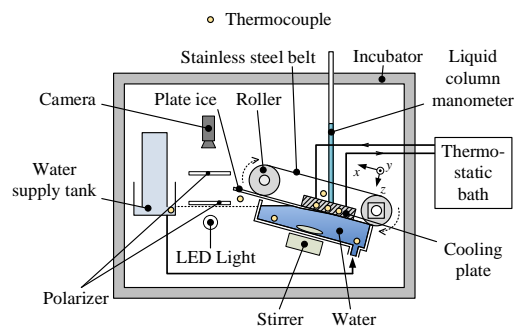


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus for making ice using belt.

(2) 水槽内に蒸留水を満たし、冷却板の冷却液循環およびベルトの回転を開始する。冷却面下方の水が 0°C 以下に達したことを確認した後、その位置に種結晶を導入することで製氷を開始する。ベルトを離脱した部分の氷は、実験装置上方に設置したカメラで偏光板を介して撮影される。その後、氷を 100 mm 毎に y-z 面で切断し、質量・幅・厚さを計測した後断面形状を撮影する。ベルトの移動速度 $v = 6 \sim 18$ mm/min とし、冷却板温度は氷厚さが約 5 mm になるようベルト速度に応じて $T_p = -18 \sim -5$ °C で調整し実験を行った。

(3) 氷結晶は六方晶であり、基底面の他に a 軸によって結晶方向が定義されるが、本研究では基底面のみ考慮することとする。過冷却中の氷結晶は板状の dendritic 結晶を形成し、その形状から基底面が特定できることが知られている。そこで、得られた板状氷を 20 mm 程度毎に y-z 面で切断し、過冷却水の中に浸漬させ、各所から成長する dendritic 結晶を観察することで基底面の角度を測定した。ある結晶粒内における基底面を Fig. 2 に示すように α および β で定義する。

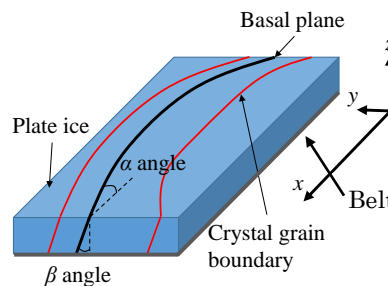


Fig. 2 Definition of α angle and β angle of basal plane

4. 研究成果

(1) 実験により得られた氷の結晶状態を Fig. 3 に示す。氷は画像の下方に成長することとなる。氷の厚さに影響する干渉縞でやや判別し難いが、それ以外の明暗が不連続に変化する境界が結晶粒界である。生成初期は過冷却状態からの凝固であるため、細かな結晶粒であるが (Fig. 3 (a)), 氷が成長するにつれ、結晶粒は成長と淘汰によって減少していく。ただし、結晶方向が徐々に変化する現象が発生

するため、複雑な結晶粒界が観察された。本研究ではこの結晶状態について議論することとする。

結晶数が減少後しばらく製氷を続けると、板状氷は見かけ上の結晶状態が変化しない二種類の安定成長となることを確認した。

一方は、Fig. 3(b)に示すように中央付近に暗く見える結晶が排出方向に伸びており、縁側に徐々に明るい結晶がハの字状に観察されている。この中央の暗部では、基底面は板状氷に対してほぼ垂直であり、c 軸方向が y 軸方向とほぼ一致している事が確認された。このため以降では垂直結晶状態と呼ぶ。また、明るい結晶粒の結晶方向は、縁側に行くに連れて徐々に c 軸は z 軸方向に平行となるように変化し、中央 x-z 面にほぼ対称であることを確認した。

もう一方は、全体が暗い状態で観察され、明度を上げることによって Fig. 3 (c)に示すように斑点状の結晶が多数観察される。この明暗のそれぞれの結晶粒における結晶方向には大きな違いは見られず、これらの基底面が板状氷とほぼ平行であることが確認された。以降、この状態を平行結晶状態と呼ぶ。本実験条件では、一旦この状態に移行した氷が他の結晶状態に変化することはないことを確認している。

上記の両安定状態以外では、Fig. 3 (d)に示すように、結晶数や結晶方向が安定しない。この結晶状態を不安定成長状態と定義する。本研究において垂直結晶状態から不安定成長状態に戻ることはあるが稀であり、状態の移行は主に不安定成長状態から垂直結晶状態もしくは平行結晶状態となることを確認した。

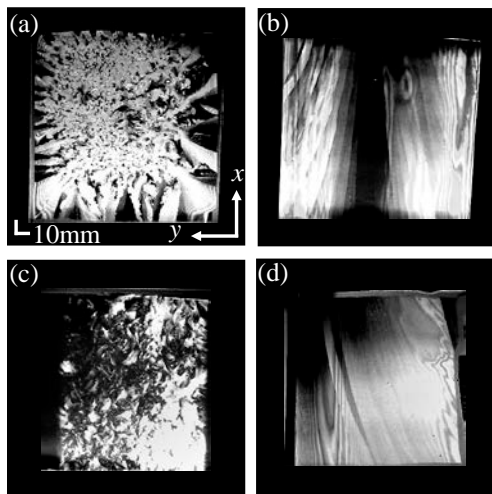


Fig. 3 Samples of crystalline state of ice (a) at initial, (b) perpendicular, (c) parallel for $v = 18 \text{ mm/min}$ and $T_p = -18^\circ\text{C}$, and (d) unstable state for $v = 10 \text{ mm/min}$ and $T_p = -10^\circ\text{C}$.

(2) 上述の結果から、不安定成長から垂直、平行のいずれの結晶状態に、どのような頻度

で移行するかは、異方性氷を生成する上で重要であると推測される。ここでは、不安定状態から両安定状態いずれに移行するかを簡易な確率論的に評価する。

単位距離を不安定成長する間に両安定状態のどちらかの安定成長に移行するそれぞれの頻度 λ が一定であると仮定した場合、移行が発生する確率密度関数は指数関数となる。同条件で約 10 回程度実験を行い、不安定成長が持続した長さで移行した安定状態を調べ、 λ を算出した結果を Fig. 4 に示す。エラーバーは信頼度 90% 区間である。

図から、垂直結晶状態への移行確率は、 $v = 11 \text{ mm/min}$ 近傍で最大となる。一方、平行結晶状態への移行確率は v の増加に伴って大きくなり、 $v = 18 \text{ mm/min}$ において垂直結晶状態への移行確率と同程度となることがわかる。また、 v が比較的小さい時、平行結晶状態への移行確率が 0 に近いことから、安定して垂直結晶状態が生成されることがわかる。

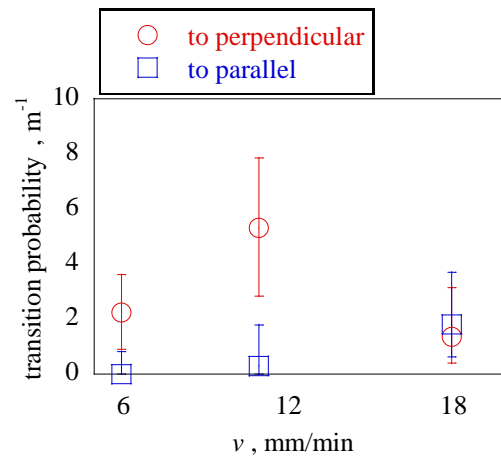


Fig. 4 Probability of transition to stable crystal growth conditions.

(3) 不安定成長では、個々の結晶粒の結晶方向変化が 3 次元的に変化しつつ、結晶粒同士の成長・淘汰が発生するため、不安定成長を分析することは非常に困難である。一方で、Fig. 5 に示すように、結晶方向が周期的に変化することで不安定成長が継続する現象が稀に発生する。図中の白線はある結晶粒界を示したものであり、結晶粒が蛇行するように変化している様子が観察される。ここでは、比較的扱い易いこの周期的不安定成長に着目し、結晶方向を連続的に測定することで結晶状態変化を定量的に評価する。

$v = 6$ および 18 mm/min それぞれについて、周期的不安定成長が観察された実験を抽出し、得られた氷の y 軸方向中央部分の α および β 角の測定した結果を氷成長方向 L と共に Fig. 6 および Fig. 7 に示す。どちらの v であっても α および β 角も周期的に変化しており、その極大値や $\alpha, \beta = 0$ との交点から半波長を読み取れば、 $v = 6, 18 \text{ mm/min}$ それぞれの波長は約 1000, 540 mm であった。これは、

成長速度の増加によって単位距離当たりの結晶方向変化量が増加したことを示している。また、これらの角度の範囲は、 $v=6, 18$ mm/min それぞれ $|\alpha| < 40, |\beta| < 40$ および $|\alpha| < 45, |\beta| < 40$ 程度と v の増加によって若干増加する傾向が見られるが大きな差は見られない。

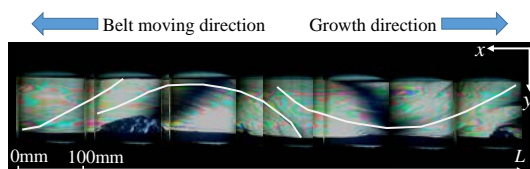


Fig. 5 Polarized image of cyclic unstable growth at $v = 18$ mm/min and $T_p = -18^\circ\text{C}$.

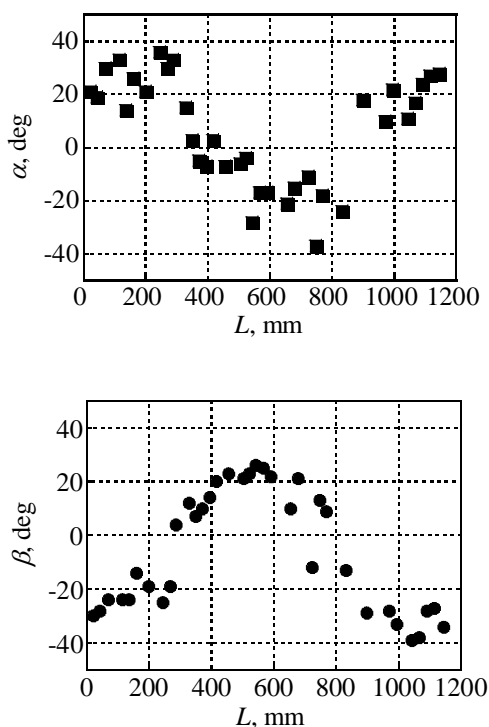


Fig. 6 α and β angle of basal plane at center of plate ice for $v = 6$ mm/min and $T_p = -12^\circ\text{C}$.

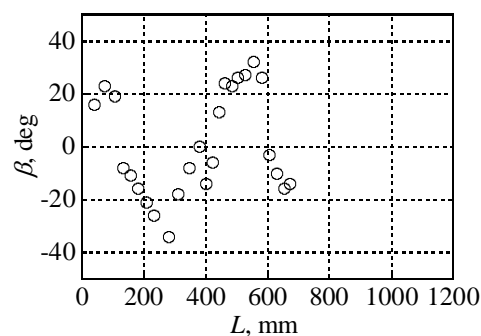
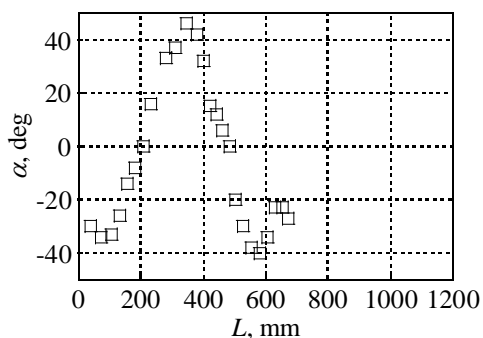


Fig. 7 Angle of basal plane at center of plate ice for $v = 18$ mm/min and $T_p = -18^\circ\text{C}$.

縦軸を α 角、横軸を β 角として整理したものを Fig. 8 に示す。成長に伴い、プロットは右回りとなることを確認した。これは、基底面と結晶方向変化の関係が Fig. 2 の幾何学的関係になる事を示している。また、この周期的不安定成長においては、結晶方向変化の過程において原点を通らない。これは、 $\alpha = 0$ かつ $\beta = 0$ は安定な垂直結晶成長を示し、この状態に移行しないことを示す。

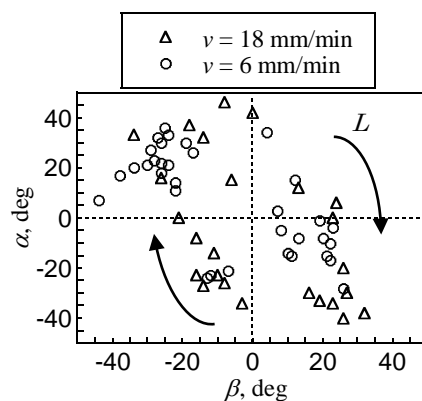


Fig. 8 Relationship between α and β angle

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

- ① 松本悠佑, 寺岡喜和, 横山友美, 固体面を伝播する氷の結晶方向変化率に与える成長速度の影響, 日本機械学会熱工学コンファレンス, 2016年10月22~23日, 愛媛県松山市
- ② 東野雄介, 寺岡喜和, 松本悠介, 金属箔ベルト製氷システムから得られる板状氷の結晶方向, 第53回日本伝熱シンポジウム, 2016年5月24~26日, 大阪府大阪市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺岡 喜和 (TERAOKA YOSHIKAZU)
金沢大学・理工研究域機械工学系・准教授
研究者番号: 10365025