

気泡表面における氷核形成の“その場”観察

五十嵐 愛子¹, 塚本 勝男²

In-situ observation of ice crystal nucleation at bubble surfaces

Mako IGARASHI¹, Katsuo TSUKAMOTO²

Abstract

The nucleation and the growth at bubble surfaces of ice crystals from super-cooled water were studied under microgravity conditions using an airplane (G-II). The heterogeneous nucleation could start at dusts or fine crystal particles. However bubbles in liquid should also be responsible for the heterogeneous nucleation. In microgravity the movement of bubbles due to the density difference between bubbles, liquids and crystals in water could be suppressed and the detail observation at the interface will be possible. Simple optical in-situ observation system to see the start of crystallization at the bubble surfaces will be used. Then, we studied about the velocities of crystallization of water and the number of bubbles inside the ice crystals under microgravity conditions. The dendrites were crystallized by super-cooled water ($\Delta T=10\pm 5^\circ\text{C}$) and then they integrated with polycrystalline blocks of ice. The velocities of crystallization of water and the number of bubbles inside the ice crystals under microgravity were the same as that under gravity.

Keyword(s): microgravity, ice crystal, heterogeneous nucleation, bubble

1. はじめに

氷はわたしたちの最も身近に存在する結晶体のひとつである。しかし液相からの結晶成長の仕組みについては、観察する手段が乏しいことを理由にあまり研究がすすんでいない。

重力下で氷の生成を詳細に分析することが難しい理由のひとつに、熱対流がある。温度勾配がある液体や気体では、重力がはたらいっていると、温度による密度差のために、熱対流という対流がおこる。熱対流のために氷周囲の温度分布が乱され、結晶成長の詳細な観察を妨げる。一方、微小重力では熱対流がないため、対流のない静かな環境で対象を観察することができる。このため微小重力状態は結晶成長の実験に適しているといわれている。

近年実施された微小重力での氷の結晶成長に関する実験として、国際宇宙ステーション「きぼう」で2008年から2009年にかけて行われた、古川による氷の結晶成長とパターン形成実験¹⁾がある。この実験は氷の結晶成長機構に新たな知見をもたらし、将来的に、良質の金属や半導体結晶を生成するのに応用されたり、極地での氷の生成機構や気象現象の解明に寄与したりすることが期待されている。

そこで、微小重力環境での氷の生成実験に興味をもった東北大学理学部の学生らが、JAXAが主催する第10回学生無重力実験コンテストに応募したところ、微小重力実験の機会を得ることができた。採択後は、そこに工学部、農学部の学生が加わり、協力して実験を準備・実施した。ここにその結果を報告する。

本実験では、特に氷結晶の核形成に着目し、実際に、微小重力下で氷結晶を生成させて観察した。結晶の核形成は均質核形成と不均質核形成の二つに分けられる。よく知られているのは、埃や微結晶を中心に発生する不均質核形成である。本実験では液中に含まれる気泡もこの不均質核形成の原因となると考え、その検証を目指した。重力下では気体と固体・液体の間に密度差があり動いてしまうために詳しく観察することが難しい。一方、上述のように微小重力下ではこのような物質の密度差による対流がないため、気泡周囲の結晶成長の挙動を、静かな環境で観察することができると期待される。

本実験では上記の現象を検証するため、氷結晶が成長するとき、氷水界面で氷からはきだされる気泡に注目した。氷からはきだされる気泡の挙動を微小重力下で観察し、気泡が不均質核形成の原因となるかを考察した。

前野²⁾によると、気泡の発生は次のように説明されている。

1 東北大学理学部 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3
Faculty of Science, Tohoku Univ., 6-3, Aramaki Aza Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan
(Email: m.igarashi@s.tohoku.ac.jp)

2 東北大学大学院理学研究科 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3
Graduate School of Science, Tohoku Univ., 6-3, Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan

る。水中には空気が不純物として溶け込んでいるが、氷は空気をほとんど含まないため空気分子は氷水界面で水中にはきだされる。水中での空気の拡散は遅く、 0°C 1 気圧で $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 程度なので、凍結速度が十分大きいと凍結面前面の空気濃度は次第に高まってゆく。やがて、この濃度がある臨界値に達すると、気泡が発生し目に見えるような大きさに成長する。

微小重力状態では、本来浮力で上方へ逃げってしまうはずの気泡もその場にとどまって氷に捕捉されてしまうため、重力がある場合よりも、氷に捕捉される気泡の量は増加すると予想される。加えて、熱対流があると凍結面の空気濃度を薄まってしまうが、微小重力下では熱対流がないため、はきだされた空気分子はその場にとどまり続け、界面で発生する気泡の量が、重力下よりも増加することが予想される。

また、微小重力における氷結晶の成長速度などについても考察した。

2. 実験方法

2.1 微小重力実験

本実験ではパラボリックフライトとよばれる航空機の放物飛行を利用して約 20 秒間の微小重力状態を作っている。このとき重力状態は $0.0 \pm 0.2 \text{ G}$ 程度であった。

放物運動とは、ボールを斜め上方に投げ上げるような運動のことを指す。ボールは投げ上げた直後は斜め上方に初速を得るが、重力加速度により上向き速度成分が下向きに転じた後は、鉛直方向には自由落下、水平方向には等速直線運動をする。このときボールは空気抵抗を除いて重力しか力を受けていない。

同様にして航空機を操縦して放物運動させることで、機内に微小重力状態を作り出している。できるだけ長時間微小重力状態を作るためには、効率的な飛行をする必要がある。このため実際には Fig.1 のような飛行パターンで飛行する。

2.2 実験装置

2.2.1 実験装置の概要

本実験では、超純水をセルに注入して過冷却状態にし、微小重力状態で氷が成長する様子を観察した。過冷却度は銅板の温度から、 $\Delta 10 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 程度と見積もった。実験装置は主に、セル、偏光板、ペルチェ素子及びその周辺機器、CCD カメラ (Charge-Coupled Device Camera)、光源 (LED ライト) から構成される。Fig. 2 に装置の概要を示す。

2.2.2 セル

観察用セル (高さ \times 厚さ \times 幅 = $18 \times 1 \times 18/\text{mm}$) は 2 枚のカバーガラス ($18 \times 18/\text{mm}$) と厚さ約 1mm のアクリル製スペーサー (両面テープ)、銅板 (厚さ 1mm) よりなる。これを

ペルチェ素子 ($40 \times 40/\text{mm}$) の冷却面に取り付けられた銅板 (厚さ 5mm) の上に Fig. 2 のような形で設置し、水を底面から冷却できるようにした。カバーガラスとスペーサーで作成した水を入れる部分は、銅板に接着剤で固定してあり、水を密閉状態で封入できるようになっている。

銅板の温度管理にはペルチェ素子 (メーカー不詳) 及びペルチェコントローラ (SCNT 製 FC2410) を使用した。ペルチェコントローラでペルチェ素子を稼働させると、銅板の温度が設定温度になるまで毎秒約 0.12 K/sec で温度が低下する。今回は予備実験の結果を参考に、銅板の最低温度が -16°C になるように設定した。

さらに、観察の工夫として、クロスにした偏光板で観察用セルを挟み、氷を偏光により観察した。氷結晶は光学的異方性体であるため、偏光で観察することによって、氷と水、気泡とを容易に判別することができる。本実験で生成するのは主に厚さ 1mm の多結晶水であるため、虹色に干渉した氷が観察された。

2.2.3 注液

試料は常温 (20°C 前後) 保存の超純水を利用した。超純水は、実験の約 2 時間前に、注射器でセル内に注入した。その際、セル内を完全に超純水で満たした。また、液漏れがないことも十分に確かめた。

2.2.4 光学系

本実験で使用した光学系を Fig.3 にしめす。

観察には画面のサイズが縦 \times 横 = $900 \times 600/\mu\text{m}$ となるような高解像度の CCD カメラ (ERMO 製 8797-2 T3425MC) を用いた。シャッタースピードは $1/2000$ で、1 秒間に 15 コマ取得する条件で撮影した。

また、観察対象はクロスにした偏光板にはさまれているただし、氷結晶以外の部分が完全に消光してしまい見えなくなるのを防ぐため、実際には、偏光板は直交ではなく、やや斜交するようにして設置した。

2.2.5 記録

今回取得したのは、氷の映像と銅板の温度推移のデータである。

映像は DV デッキ (SONY 製) を用い、標準 DV カセットに録画した。録画は 1 回目のパラボリックフライトから、全実験終了後にテープが切れるまで行った。映像と重力の状態を同期させるために、微小重力の約 1 分前に光源である LED ライト (IRIS OHYAMA 製 ECOLUX) を点滅させた。このライトの点滅のタイミングと、機体で記録した重力データを照会して重力状態を判別した。また、画面の揺れや、水中の気泡の挙動なども参考にした。

銅板の温度は銅板に熱電対 (Pt) を取り付けて記録した。データロガー (OMRON 製) を用い、500msec 毎の温度データを取得した。

2.2.6 実験手順

パラボリックフライトの 2 分前までに銅板の温度をでペルチェ素子を用いてに -16°C に設定し、微小重力直前から微小重力中の間に氷を生成させた。

微小重力が終わったら、銅板の温度を融点以上($0\text{--}5^{\circ}\text{C}$)にして前回の実験で生成した氷を融解させ、次の実験に備えた。

これを繰り返し、氷が生成・融解する映像を CCD カメラで録画した。またその間、銅板に設置した熱電対(Pt)から、銅板の温度データを 500msec 毎に取得した。

3. 結果と考察

3.1 氷のでき方

微小重力状態で氷が生成する画像を Fig. 4 に示す。

氷の生成を次の様に、3 段階に分けた。まず、第 1 段階として、樹枝状結晶が生成した。このとき樹枝状結晶の成長速度は $600 \pm 50 \mu\text{m}/\text{sec}$ 程度であった。この樹枝状結晶については 3.4 項で詳しく述べる。次に、第 2 段階として、多結晶氷が生成した。多結晶氷は第 1 段階で生成した樹枝状結晶をとりこみながら、成長速度は成長高に伴って遅くなった。最後に、第 3 段階として、多結晶氷の成長速度が一定になった。今回は第 3 段階中に氷の成長を止めた。成長速度の推移の典型例として、Fig. 5 に、ある実験での成長高の時間変化を示した。傾きは実験毎に微妙に異なるが、ある程度の高さまで氷が成長した実験すべてにおいて、銅板から $300 \mu\text{m}$ 程度の成長高になるまでは徐々に成長速度が遅くなり、ある点をすぎるとほぼ一定速度で成長した。

一般に、成長速度や結晶の形態は過冷却度と過飽和度に依存する⁴⁾。本実験では試料として超純水を用いているため、氷結晶の形態や成長速度の変化は、過冷却度によって変化したものと考えられる。セル内の温度分布のモデルを Fig. 6 に示す。

3.2 成長速度

第 3 段階まで達した実験結果を解析し、微小重力下と重力下で成長速度を比較した。測定は画像処理ソフトの座標機能を用いた。約 15 秒間の平均成長速度を、微小重力下と重力下でそれぞれ測定した。このとき成長速度がほぼ一定で、画面のズレがないことを確認した。結果を Fig. 7 に示す。成長速度は、成長高がある程度まで高くなり、速度が一定になったところ(第 3 段階)を測定した。誤差は $\pm 5 \mu\text{m}/\text{sec}$ である。2, 4, 5, 8, 9 は微小重力になる少なくとも 10 秒前までに速度が一定になっていた。一方、成長速度が比較的大きい 1 と 3 は、微小重力状態で第 2 段階にあり、成長速度が変化する途中であった。6, 7, 10 は微小重力状態で第 2 段階と第 3 段階の間にあっ

た。

成長速度は微小重力下と重力下で有意な差はみられなかった。この理由の一つとして、微小重力下と重力下では対流の状態があまり変わらないことが考えられる。水の密度を Fig. 8 に示したが、水は約 4°C で密度最大になり、 4°C 以下では温度が低下すると共に密度も小さくなる。セル内の水は全体が過冷却状態(0°C 以下)であると思われるため、多結晶氷が生成しているとき、氷水界面が 0°C で温度、密度共に最大になり、重力下でも対流がほとんどなかったことが考えられる(Fig. 9)。また、ほかにも微小重力下でも重力状態で発生した対流が残っているなど、いくつかの理由が考えられる。

3.3 気泡の発生と捕捉

試料中の溶存空気量は直接測定する手段がなかったが、純水、標準大気圧 $1.0133 \times 10^2 \text{kPa}$ における 20°C での水中の飽和溶存酸素量は、 $8.84 \text{mg}/\text{l}$ である³⁾ことから、本実験で使用した超純水の溶存酸素量は、 $8 \pm 1.0 \text{mg}/\text{l}$ 程度であると予想される。

本実験の目的は、気泡を原因とした不均質核形成が起こるかどうかを検証することだが、今回の実験では気泡が小さすぎたり、氷の成長速度が遅すぎたりといった問題が生じた。例えば、重力下ではきだされた気泡が、上昇する途中で微小重力状態になったために停止し、氷に捕捉されることがあった。しかし、気泡の大きさが $50 \mu\text{m}$ 程度と非常に小さかったため、気泡周囲で成長速度の変化の判読は困難であった。

また、第 3 段階まで成長した実験を対象に、重力下で生成した氷と微小重力下で生成した氷に区分けし、氷に対する気泡の面積を方眼法によりそれぞれ測定した。すると、微小重力下と重力下で共に $10 \pm 0.5 \%$ であり、有意な差はみられなかった。ただし、氷の成長速度は約 $2.0 \pm 0.5 \mu\text{m}/\text{sec}$ とゆっくりした成長であるため、20 秒間だけの微小重力状態では、気泡の捕捉量について重力下と単純に比較できない可能性がある。

気泡の量が重力状態の変化の影響を受けないのは、重力下でも対流がほとんどないという仮説を支持するものである。また、地上での予備実験では、気泡の存在によって氷の界面の形状が変化することが示差されるなど、興味深い結果が得られた。より詳細なデータを得るため、気泡の観察に特化した実験装置を用いた微小重力実験を今後の課題としたい。

3.4 樹枝状結晶とは何か？

第 1 段階で生成する樹枝状結晶は、1)樹枝状である、2)偏光で白く見える、3)過冷却度が比較的大きい($\Delta 10^{\circ}\text{C}$ 程度)ところで核形成している、といった特徴をもつ結晶である。偏光で白く見えるのは、結晶が非常に微細な樹枝状であるためと思われる。微小重力下と重力下で生成した樹枝状結晶を比較すると、倍率があまり高くないこと

もあり, 形態に大きな違いは見られなかった. ただし, 先行研究¹⁾では, 微小重力状態では重力下よりも対称性の高い樹枝状結晶が生成すると報告されている.

また, **Fig. 10** に示したように, 多結晶氷にとりこまれる際に, 樹枝状結晶の先端部分が融解することがあった. このことから, この樹枝状結晶は多結晶氷よりも融点が高いとみられ, 標準大気圧での氷 Ih 相の準安定相である可能性がある. 今後, 過冷却度などの条件を変えて実験を行い, 樹枝状結晶の過冷却依存性などについて考察したい.

4. まとめ

航空機による微小重力実験を利用した氷の生成実験を行った結果, 以下の結論を得た.

- 1) 過冷却度 $\Delta 10 \pm 5^\circ\text{C}$ で氷を生成した場合, まず, 樹枝状結晶が生成し, 次に塊状の多結晶氷が樹枝状結晶をとりこみながら生成した.
- 2) 氷の成長速度は微小重力下と重力下で変わらなかった. この理由として, 水の密度の温度変化のために, 重力下でも対流がほとんどないことが考えられる.
- 3) 氷に捕捉される気泡の量は微小重力下と重力下で変わらなかった.
- 4) 樹枝状結晶は氷 Ih 相の準安定相である可能性がある.

謝辞

本実験を実施するにあたって手厚い支援と助言を下さいました, (独)宇宙航空研究開発機構, (株)日本宇宙フォーラム, (株)ダイヤモンドエアサービス, その他関係者の皆様方に厚く御礼申し上げます. また御指導を戴いた東北大学理学部地学専攻の塚本勝男教授, 三浦均助教授, 準備等に協力して下さった塚本研究室の皆様, ほか本実験に関わって下さった全ての方々に深く感謝いたします. 最後に, 本実験は実験メンバー全員の協力あってここまで来ることができました. 大谷真理, 川代智史, 仲田愛里, 前田郁也, 阿部翔太, 伊藤裕貴, 清家三十郎, 早坂由真, 堀内伸一(敬称略)には, 心より感謝いたします.

参考文献

- 1) E. Yokoyama, I. Yoshizaki, T. Shimaoka, T. Sone, T. Kiyota, and Y. Furukawa: J. Phys. Chem. B, 2011, 115 (27), pp 8739–8745
- 2) N. Maeno: Low temp. Sci. Series A, Phys. Sci., 24(1967), pp 91-109
- 3) 国立天文台: 理科年表, 丸善, 2011
- 4) 齋藤幸夫: 結晶成長(裳華房フィジクスライブラリー), 裳華房, 2002
- 5) 古川義純, 宇宙実験がついに私たちの手に! : 「きぼう」での氷結晶成長実験, 化学, 2009-08, 64(8), pp 38-42

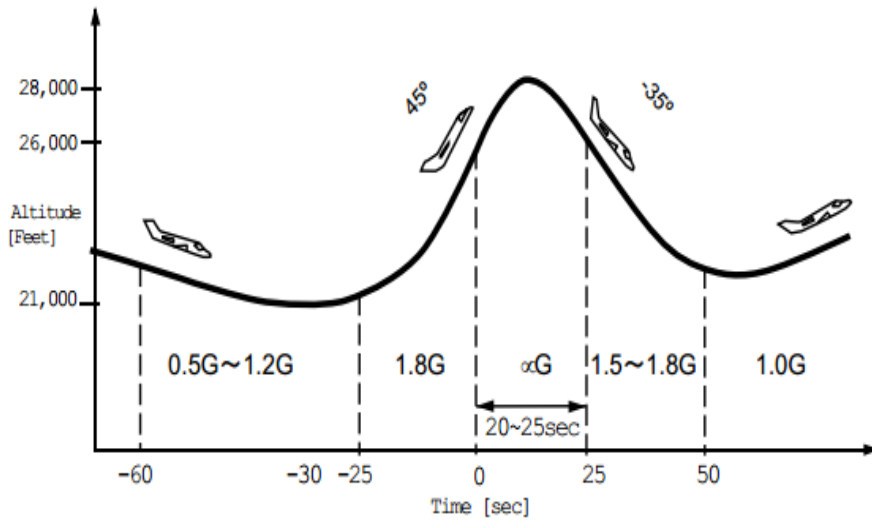


Fig. 1 Parabolic flight

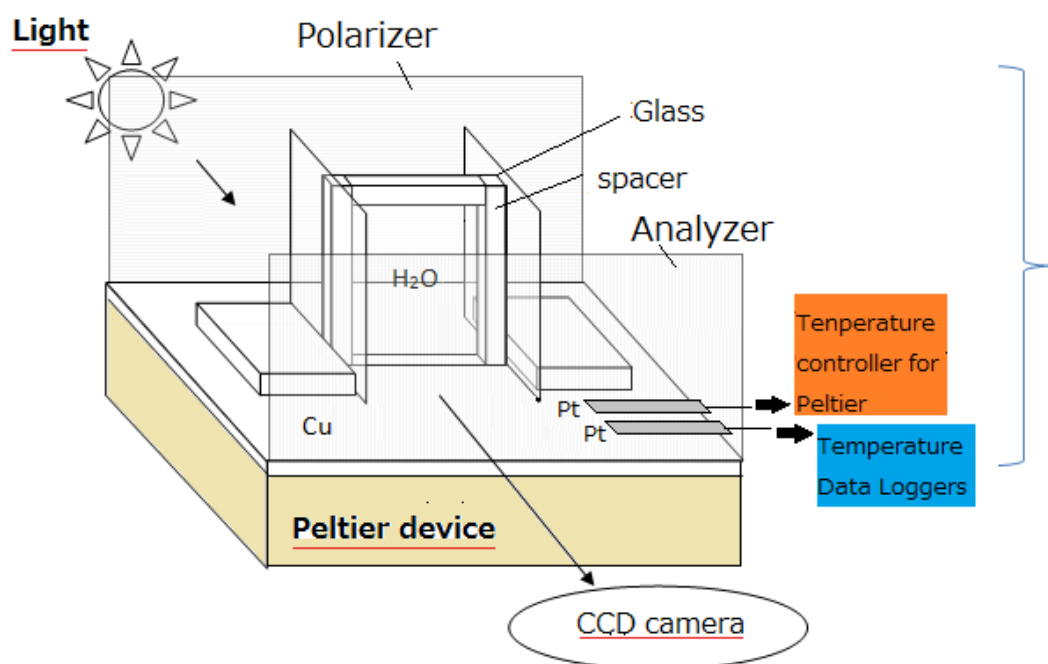


Fig. 2 Experimental setup

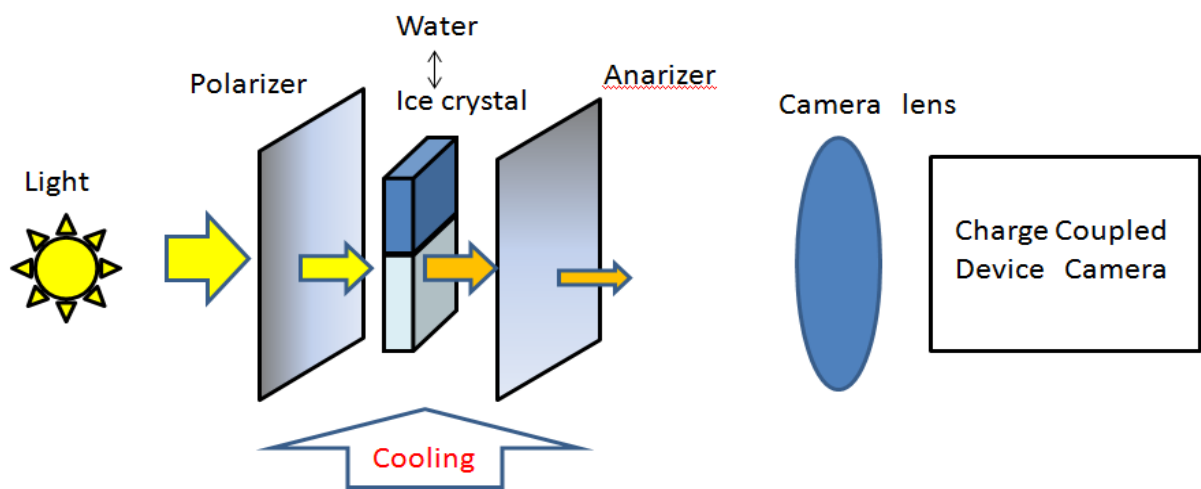
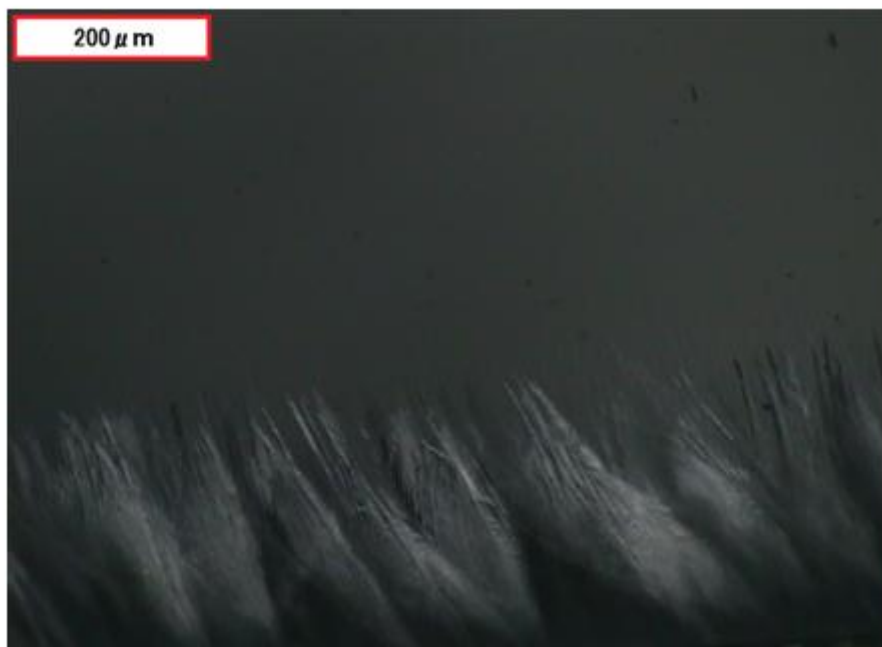


Fig. 3 optical system

A) Dendrites 0sec,
 $G_z < 0.040$

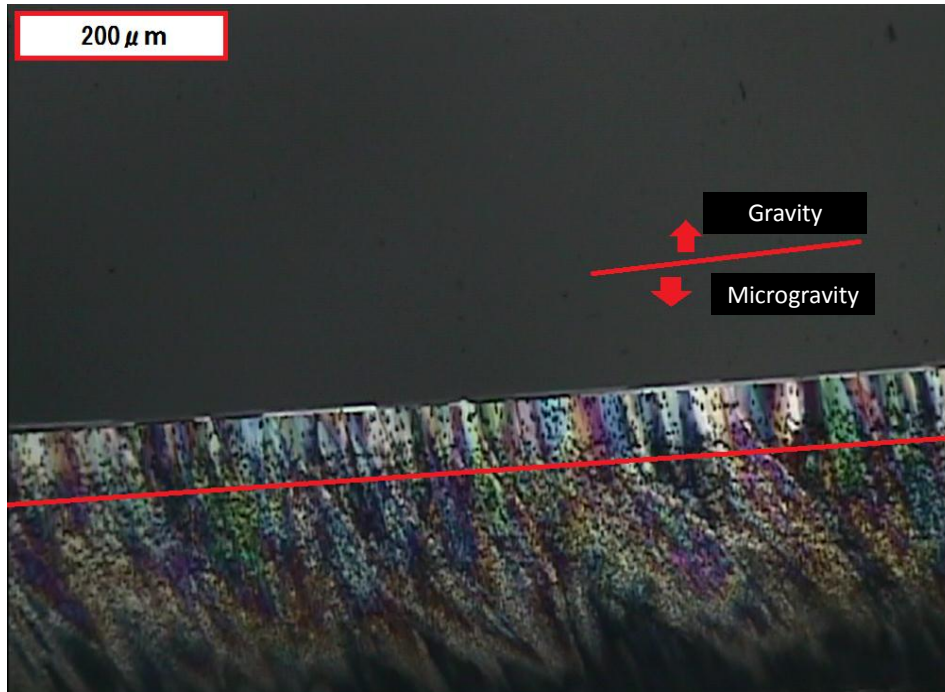


B) polycrystalline blocks of ice 10 sec,
 $G_z < 0.010$



Fig. 4.1 Crystallization of super cooled water

C) polycrystalline blocks of ice,
 $1.1 < G_z < 1.8$



D) polycrystalline blocks of ice,
 15sec, $G_z < 0.010$

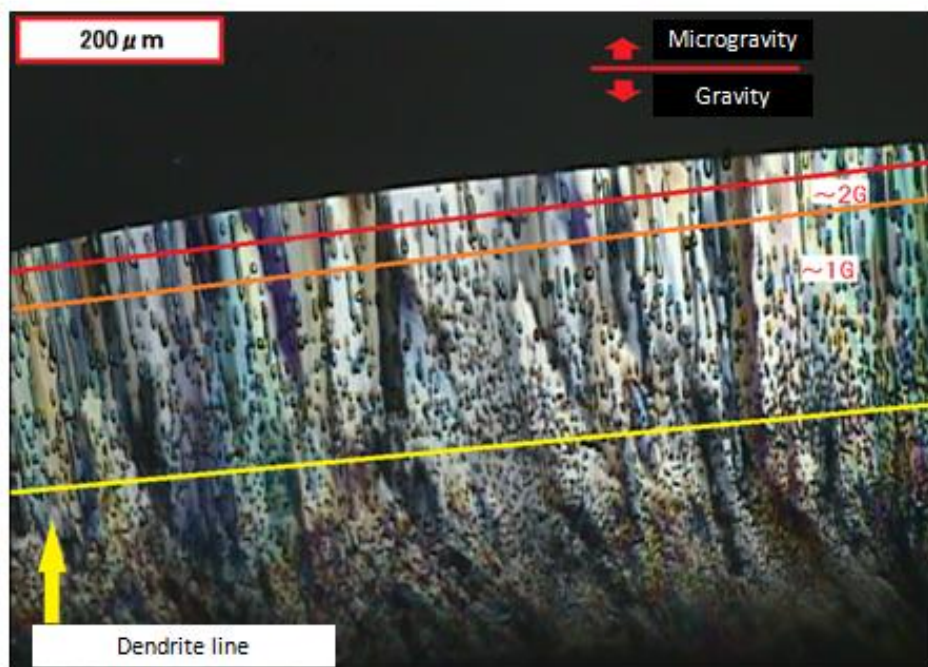


Fig. 4.2 Crystallization of super cooled water

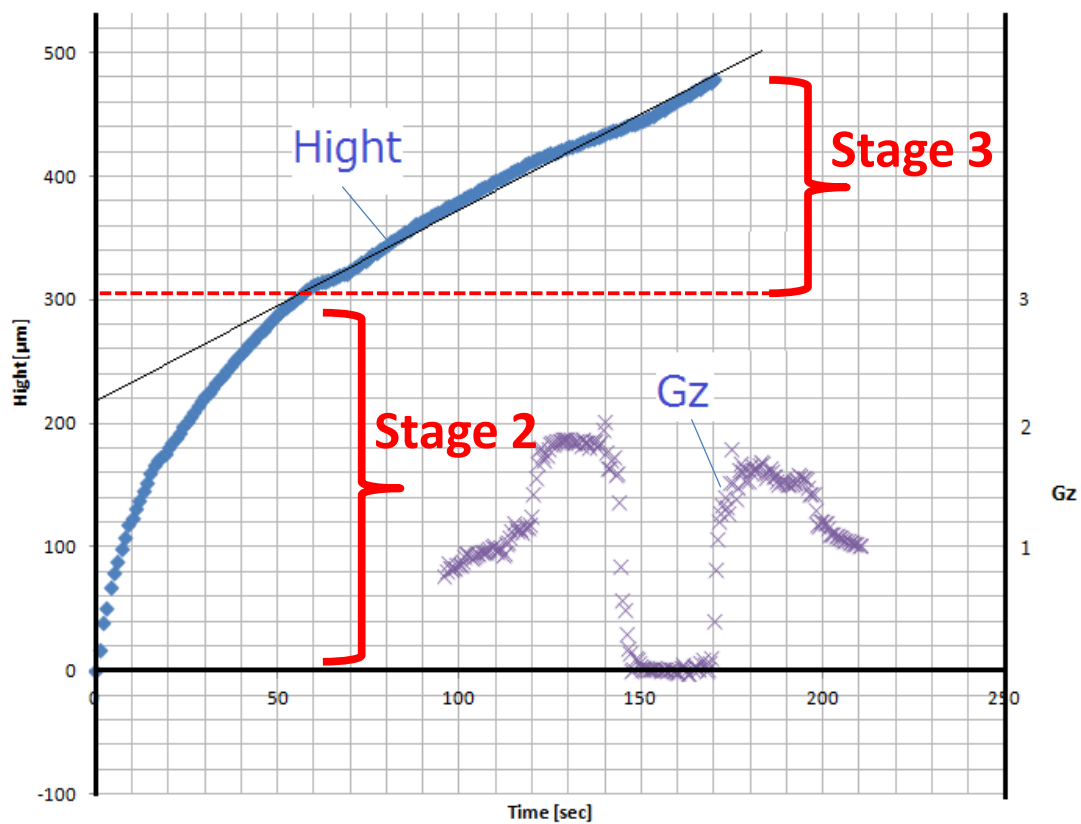


Fig. 5 Height of polycrystalline blocks of ice

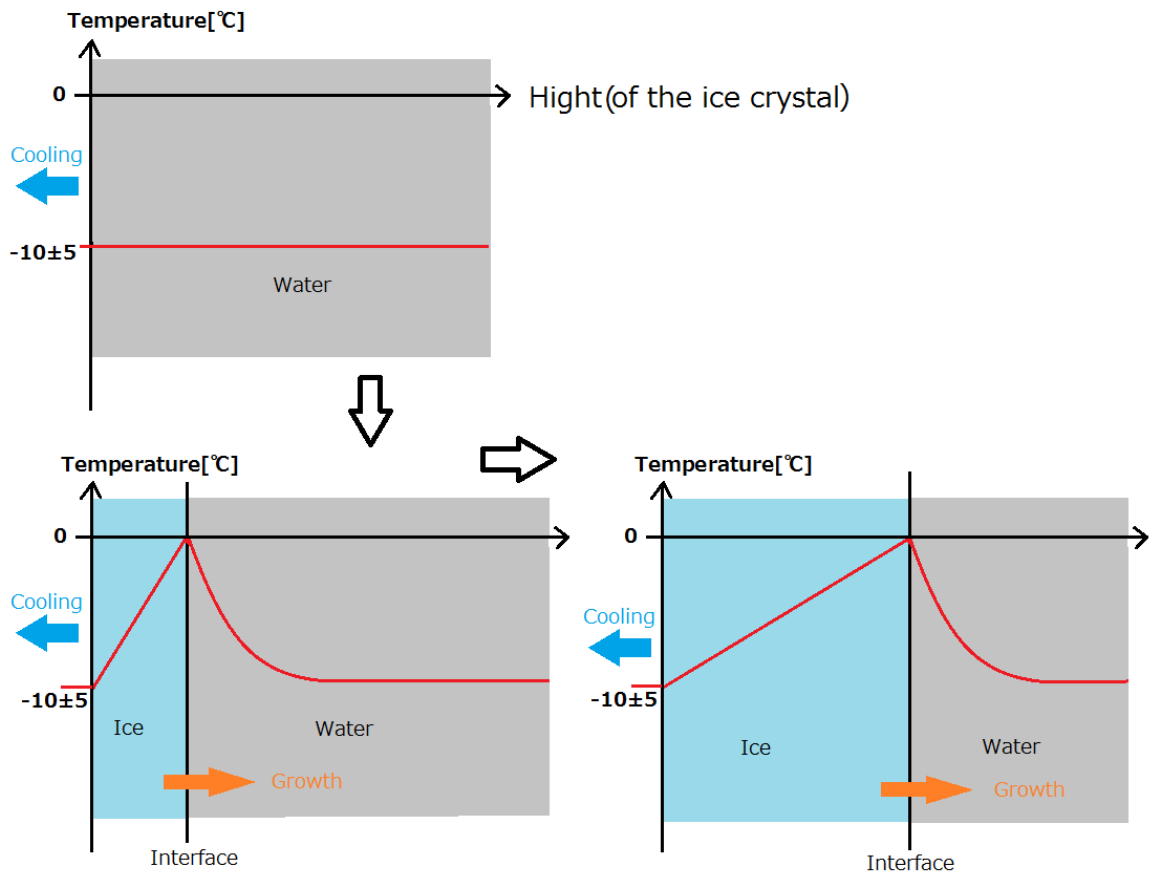


Fig. 6 The temperature distribution inside the cell

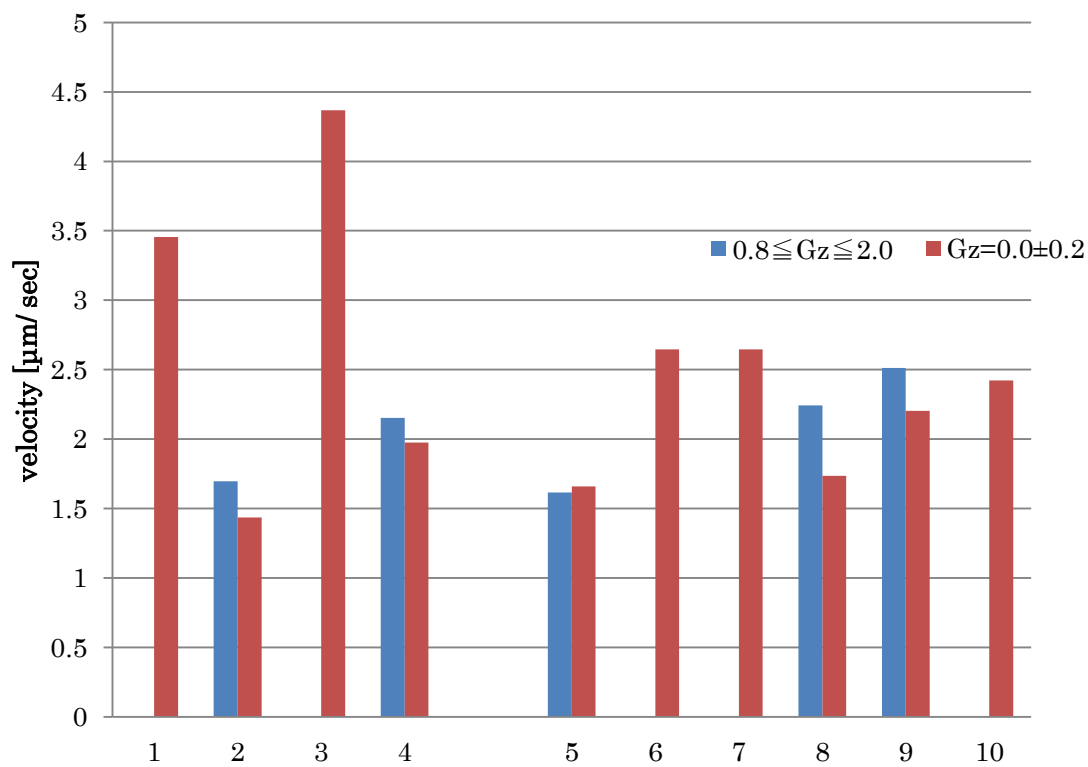
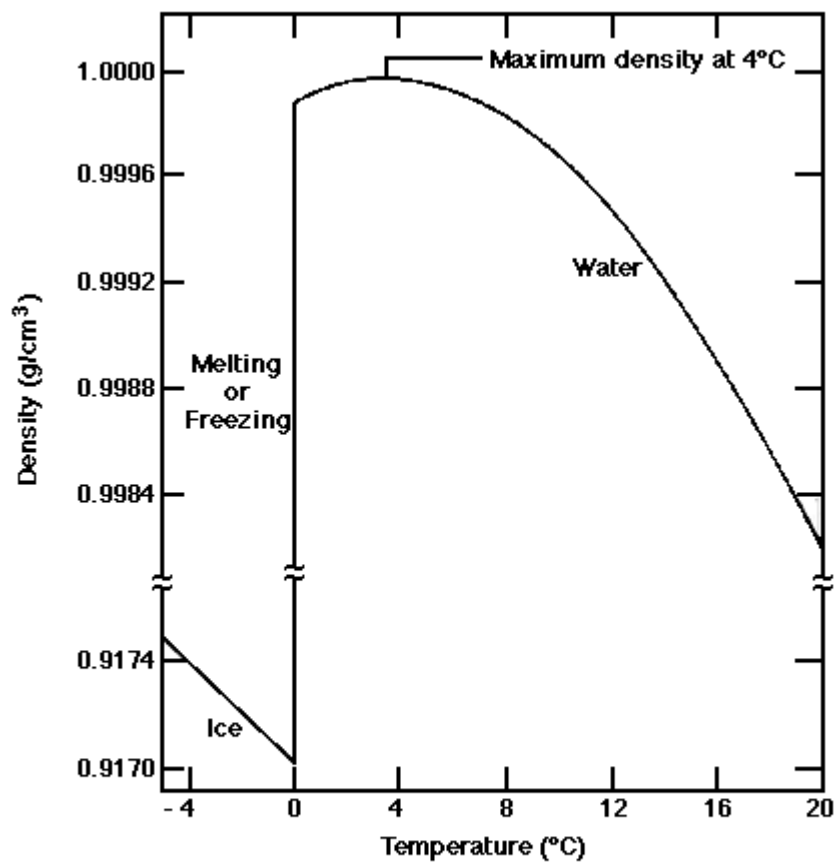


Fig. 7 The velocities of crystallization of water



Density of water (and ice) as a function of temperature. Note maximum density of water at 4°C. (Data from Pauling 1953 and Hutchinson 1957: 204.)

Fig. 8 Density of water (and ice)

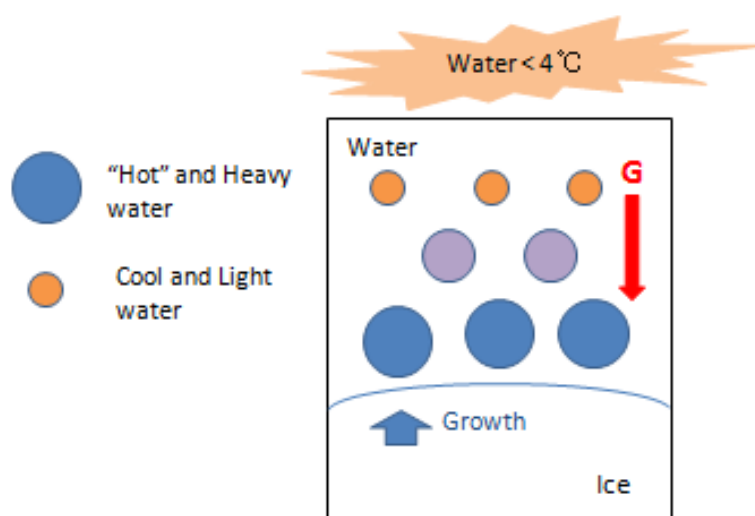


Fig. 9 Heat convection under gravity

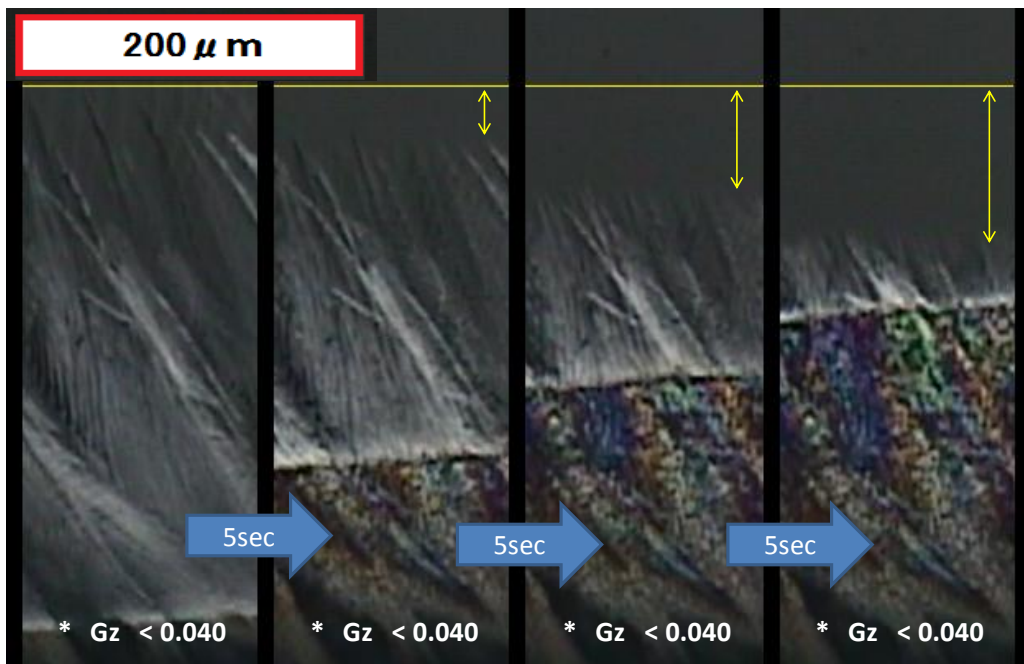


Fig. 10 The melting dendrites