

磁場環境下における水溶液系の過冷却挙動

Supercooling Behavior in Aqueous Solutions under Magnetic Field

宮城大・食産 君塚 道史
東北大・金研 高橋 弘紀, 茂木 巖
N. Kimizuka¹, K. Takahashi², I. Mogi²

¹ School of Food, Agricultural and Environmental Sciences, Miyagi University

² HFLSM, Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

水、水溶液の相転移に対する磁場の効果はこれまで主に結晶成長に関する研究[1]、融点(平衡凝固点)に対する影響[2]、結晶化温度に対する磁気浮上の効果[3]等が検討されている。しかしながら、相転移を考察する上で最も興味深い過冷却解消に対する影響、即ち均質核生成温度に関する研究は殆ど行われていない。通常、水は不均質核生成を生じる為、均質核生成温度(過冷却解消温度)の特定が困難である事が知られている。しかしながら、物理化学等の分野では水を微細な液滴(W/O エマルション等)にする事で、再現性のよい氷核生成温度の測定が可能となっている。例えば水の過冷却の下限が -40°C 付近にある事[4]、また -40°C を境にして低温側では水の熱容量や圧縮率が発散する傾向にある事[5]などは何れもこの手法により明らかにされた。本研究ではこのエマルション法を用いる事で不均質核生成を排除し、その上で水および水溶液の氷核生成温度に対する磁場の影響を調査する事を主な目的とした。

2. 実験

2-1. W/O エマルションの調製

シリコンオイル(TSF451-10, MOMENTIVE 製)および界面活性剤には SPAN65 (SIGMA 製)を使用した。尚、エマルションについては蒸留水または $0.25[\text{mol Kg}^{-1}]$ NaCl 水溶液 4ml を、SPAN65 が 10wt% 入ったシリコンオイル溶液 6ml に滴下しながら市販のガラスホモジナイザー(1500r.p.m)で5分間攪拌して調製した。

2-2. 磁場中示差熱分析

示差熱分析装置は金研が開発した装置を使用した[6]。尚、本装置の熱電対は市販のシー型 K 熱電対を利用している。測定方法としては試料(エマルション)およびリファレンス(シリコンオイル単体)を内径 3mm の樹脂管にそれぞれ 0.20g 封入して熱電対を接触させた。これらを窒素パージされた石英ガラス管に入れ、温度制御用のジャケットを取り付けた後、10T-CSM に挿入した。走査条件については冷却速度 $-3.0[^{\circ}\text{C}/\text{min}]$ で -45°C 付近まで走査を行い、次いで保持時間を置かず昇温速度 $+1.0[^{\circ}\text{C}/\text{min}]$ で $+15^{\circ}\text{C}$ 付近まで走査を行った。また磁場中測定の場合は冷却開始時から昇温終了まで 10T の環境下となるようにした。これより得られた発熱、吸熱ピークからエマルション内の水滴に対する氷核生成温度、平衡凝固点、共晶融解温度の測定を行った。



Fig. 1 測定時の試料状態および装置外観

2-3. 熱電対に対する磁場の影響

予備実験として K 熱電対に対する磁場の影響を確認した。試料側およびリファレンス側の両熱電対にシリコンオイルが 0.20g 封入された樹脂管を取り付け、 -47°C 及び -25°C 付近を $0.01[^{\circ}\text{C}/\text{min}]$ で昇温または降温させた。この間に磁場を $0\text{T} \rightarrow 10\text{T} \rightarrow 0\text{T}$ と変動させ、熱電対の指示温度変化から磁場の影響を確認した。Fig. 2 に結果を示す。 -25°C の昇磁中における変化は不明瞭であるが、他の条件では昇磁中、降磁中共に 2T 付近で 0.2°C 程度温度変化する傾向にある事、即ち磁場環境下では零磁場に比べ 0.2°C 程度低く温度測定される事が確認された。よって本実験では磁場中で測定した温度に対し、一律 $+0.2^{\circ}\text{C}$ の補正を行った。

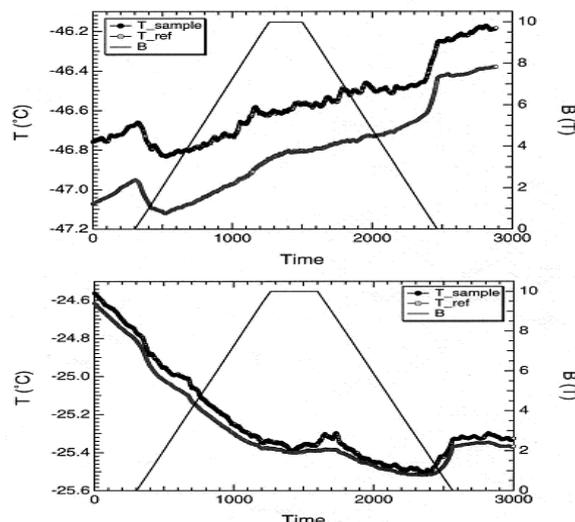


Fig. 2 昇降磁過程における熱電対の指示温度変化

3. 実験結果

3-1. 蒸留水の測定

一般的に試料量が多く、伝熱の遅れが懸念される測定から相転移温度を求める際には、曲線の立ち上がり部分とベースラインの外挿線が交わる点(補外開始温度)が熱力学的平衡温度に最も近く、これを採用する事が知られている。本研究でもこれを採用し、氷核生成温度(凝固点)、共晶融解温度、平衡凝固点(融点)の比較を行った。零磁場および 10T の磁場中における冷却過程および昇温過程の示差熱曲線を Fig. 3 に示す。既往の研究から蒸留水を W/O エマルジョンとして DSC、DTA 等の熱分析を行うと凝固点は -37°C 付近、融点は 0°C からそれぞれ発熱、吸熱ピークを生じる事が示されている[7]。今回の零磁場での結果もこれと同様の温度で相変化が確認された事から、本研究で使用した磁場中示差熱分析装置および冷却装置を用いる事でマグネット内での水溶液相変化の測定は可能である事が確認された。また 10T と零磁場の結果を単純に比較すると、凝固点ならびに融点は何れも磁場環境下の方が 0.5°C 程度高い傾向にある。しかしながら、K 熱電対の精度および冷接点の振れを考慮すれば、今回の結果が磁場の影響によるものかを判断する事は困難と思われる。

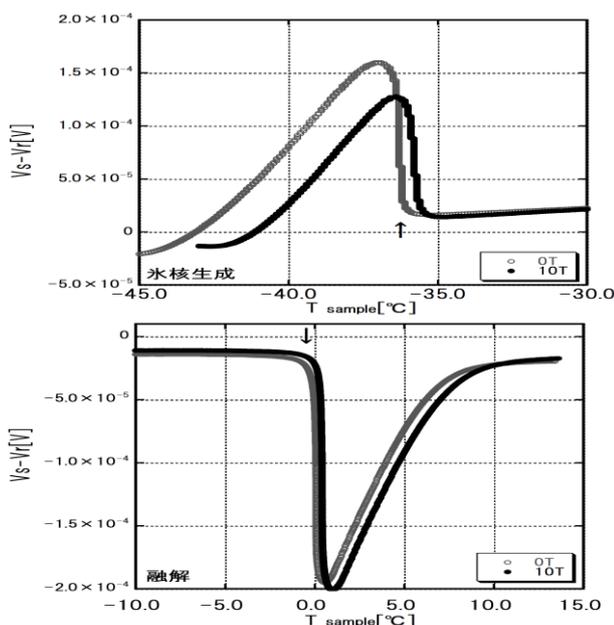


Fig. 3 蒸留水の示差熱曲線

3-2. NaCl 水溶液の測定

NaCl 水溶液における零磁場と 10T の磁場中における冷却過程および昇温過程の結果を Fig. 4 に示す。 $0.25[\text{mol Kg}^{-1}]$ NaCl 水溶液を W/O エマルジョンとして示差熱分析を行うと、凝固点は -38°C 付近、融点は -1°C 付近、共晶融解温度は濃度によらず -21°C 付近からピークを生じる事が示されている[8]。本研究における零磁場の結果もこれと同等の温度で相転移に伴うピークが確認された。一方、磁場の有無に対する影響については蒸留水の結果と同様に何れの相転移温度も磁場中の方が高い傾向にあった。しかしながら、これら結果

も本実験の温度測定精度を考慮すれば磁場の影響かを判断する事は困難である。

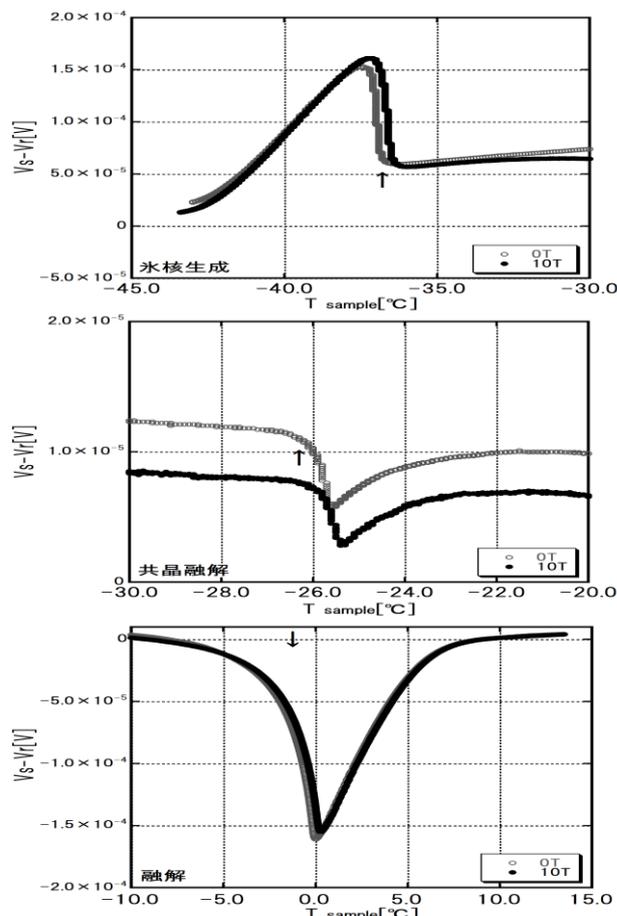


Fig. 4 NaCl 水溶液の示差熱曲線

4. まとめ

水および水溶液の過冷却挙動に対する磁場の影響を調べる為、W/O エマルジョンを試料とした示差熱分析により氷核生成温度(凝固点)、平衡凝固点、共晶融解温度の測定を行った。測定結果のみを見れば何れの相転移温度も零磁場と 10T で若干の温度差を生じている可能性もある。しかしながら、現状の温度測定の精度を考慮すれば単純に磁場の影響と判断する事は出来ない。今後は冷却、昇温速度の安定化、温度測定方法の再考、更には水溶液の種類、濃度の選択を含め、より詳細な実験を行う必要がある。

参考文献

- [1] 塚本勝男, 日本結晶成長学会誌 **11(1)**, 83 (1984).
- [2] H. Inaba *et al.*, J. Appl. Phys., **96**, 6127 (2004).
- [3] M. Tagami, J. Crystal. Growth., **203**, 594 (1999).
- [4] E. K. Bigg, Proc. Phys. Soc. B, **66**, 688 (1953).
- [5] D. H. Rasmussen *et al.*, Science., **181**, 342 (1973).
- [6] 小山佳一, 第4回日本磁気科学学会年会要旨集 P68
- [7] D. H. Rasmussen, J. Crystal. Growth., **56**, 56 (1982).
- [8] N. Kimizuka *et al.*, J. Phys. Chem. B, **111**, 2268 (2007).