

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

君塚 道史¹, 高橋 弘紀², 茂木 巖²

¹宮城大・食産, ²東北大・金研

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

水の相転移温度に対する静磁場の効果についてはこれまでに、平衡凝固点(融点)が高温側にシフトする事[1], 水溶液については NaCl 水溶液について実験がなされ、共晶融解温度が変化する事が報告されている[2]。しかしながら、再現性等の問題から過冷却解消におよぼす影響については殆ど研究されてはいない。そこで、筆者らは再現性のよい結晶化開始温度および結晶化過程の測定が可能となる様、試料水溶液を W/O エマルジョンとし、各相転移温度を示差熱分析により測定した。また、本年度は詳細な温度測定が可能となる様、新たに磁場依存性の殆ど無いセルノックス抵抗温度センサを用いた磁場中示差熱分析装置を製作し、これにより蒸留水および濃度の異なる NaCl 水溶液について測定を行ったので報告する。

2. 実験

2-1. W/O エマルジョンの調製

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、エマルジョンについては蒸留水または 0.25, 0.50, 1.0[mol Kg⁻¹] NaCl 水溶液各 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、20ml ガラスホモジナイザーを用い 2000r.p.m で 4 分間攪拌して調製した。

2-2. 磁場中示差熱分析

示差熱分析装置にはセルノックス温度センサ, CX-1080-AA(Lake Shore 製)を使用した。測定方法としては試料(W/O エマルジョン)およびリファレンス(シリコンオイル)を内径 3.75mm の樹脂管にそれぞれ 125±0.5 mg 封入してセンサを接触させた。更にこれらをガラス管に入れ、温度制御用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結晶化の温度帯である 240~215K を冷却速度 -0.8~1.0[K/min] で走査し、次いで共晶融解および融解が観測される 240~270K の温度帯を昇温速度 +0.8~1.0[K/min] で走査した。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。尚、測定パターンについては各水溶液共に、10T → 0T 測定および 0T → 10T 測定をそれぞれ 1 サイクルとし(各サイクルは同一試料を使用)計 2 サイクル測定した。これより得られた発熱・吸熱ピークからピークトップ温度

および補外開始温度(結晶化開始温度)を求め、相転移におよぼす磁場の影響を考察した。

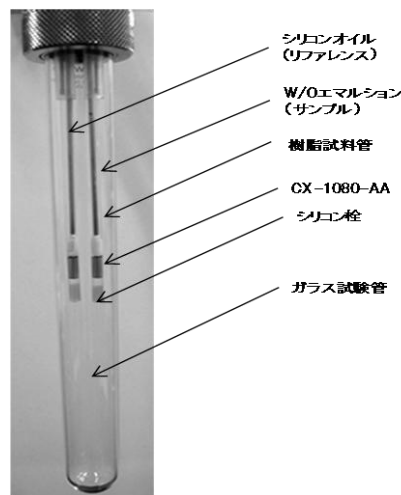


Fig. 1 示差熱分析装置(測定部分)

2-3. セルノックスセンサに対する磁場の影響

試料およびリファレンス側のセンサにシリコンオイルを 125±0.5 mg 封入した樹脂管をそれぞれ取り付け、氷水の循環によりこれを 273.70K 付近に維持した。この間に磁場を 0T → 10T → 0T と変動させ、指示温度の変化から磁場の影響を確認した。サンプル側に使用したセルノックス温度センサの温度変化と磁場強度の関係を Fig. 2 に示す。

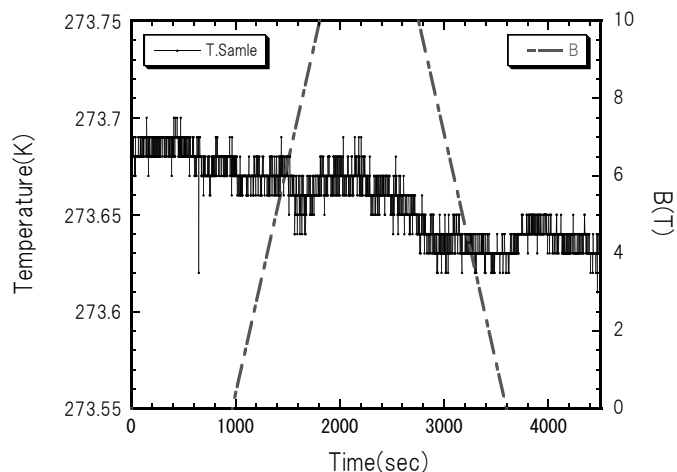


Fig. 2 CX-1080-AA の指示温度と磁場強度

詳細に見ると指示温度は 0.02~0.03K 程度の幅で振幅しながら、273.70K から 273.65K 付近まで緩やかに降下している事が分かる。しかしながら、これらの変化と磁場の履歴との間に直接的な関係を見出す事は出来ない。セルノックスセンサは他の測温体に比べ磁場による影響が少なく、例えば 8T, 300K の場合、 $\Delta T/T[\%]$ で 0.004 程度である事が示されている[3]。これはメーカーが示すセンサ精度 $\pm 40\text{mk}$ 以下の範囲となる。よって本研究ではセルノックス温度センサの指示温度に対する磁場の影響は無視できる事を前提とし、各相転移温度におよぼす磁場の影響を考察する事とした。

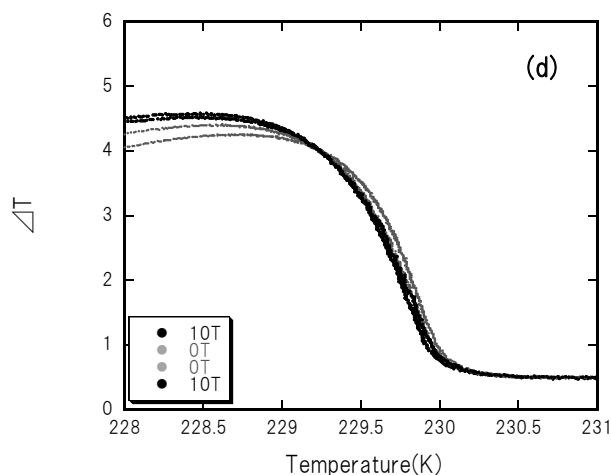
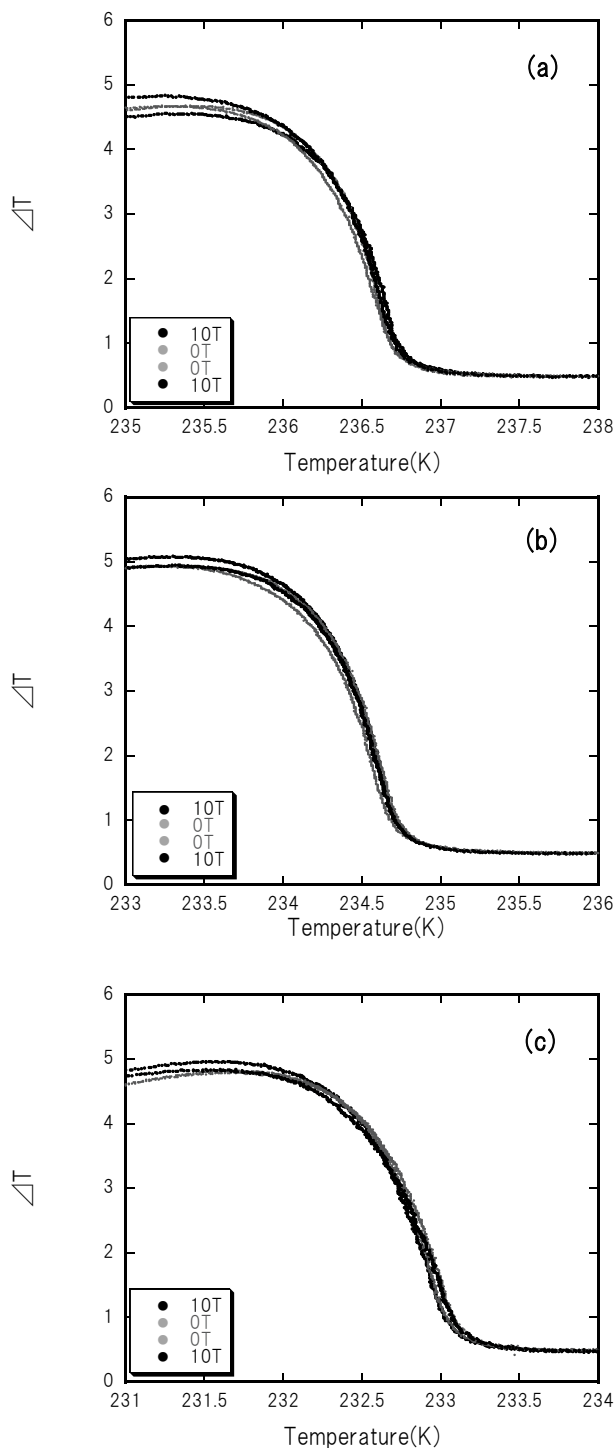


Fig. 3 結晶化時の示差熱曲線

(a)蒸留水 (b)0.25[mol Kg⁻¹] (c)0.5[mol Kg⁻¹] (d)1.0[mol Kg⁻¹]

3. 結果・考察

3-1. 補外開始温度

蒸留水を W/O エマルジョンとして熱分析を行うと、氷核生成温度は 237K 付近、平衡凝固点は 273K 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。本研究の結果もこれと同様の温度帯で再現性良く相転移温度が測定された。磁場の有無に着目して結晶化開始温度の結果を見ると、0.1K 未満ではあるが 2 回の測定共に 10T の方が高い傾向にあった。(Fig. 3) 尚、ここではデータを示さないが、融点については明確な違いは見られなかった。稲葉らによれば 6T の静磁場中において、蒸留水の平衡凝固点は 5.6mk 程度高温側にシフトする事が示されている[1]。この点を考慮しても、結晶化におよぼす磁場の影響も同様に小さいと想定されるが、今回の高温側へのシフトについては今後より詳細な考察が必要であると思われる。一方、0.25, 0.50, 1.0[mol Kg⁻¹] の各 NaCl 水溶液を W/O エマルジョンとして熱分析を行うと、氷核生成温度は 235, 233, 230K 付近、共晶融解温度は何れも 252K 付近からピークを生じる事が示されている[4]。本研究の結果もこれと同様の温度帯で再現性良く相転移温度が測定された。磁場の有無に着目して結果を見ると、融解温度および共晶融解温度に関しては蒸留水の結果と同様に明確な違いは見られなかった。しかしながら、結晶化開始温度については零磁場に比べ、10T の静磁場下では濃度と共に低くなる傾向が見られた。(Table. 1) (Fig. 3)

3-2. 結晶化時における発熱ピーク

熱分析における結晶化時の補外開始温度は結晶の生成が開始した温度を意味する。一方で発熱ピークはピークトップ温度、面積比および半値幅等の情報から核生成速度、結晶成長速度および結晶化速度を見積る事ができる。現段階ではこれらにおよぼす詳細な解析には至っていないが、本研究で得られたピークトップ温

度を単純に比較すると、10T の静磁場下では零磁場に比べ低く、また発熱ピーク自体も全体的に低温側にシフトしている事が分かる。これは磁場中における水および水と NaCl の結晶(共晶)化速度、即ち核生成速度および結晶成長速度が零磁場に比べ遅い事を意味する。通常、結晶化速度は Avrami 式で示され、時間 t 内に結晶化してくる体積分率は次式となる。

$$\phi(T) = \frac{1}{3}\pi J u^3 t^4$$

ここで、 J は核生成速度、 u は結晶成長速度であるが何れも溶液粘度の関数となる。故に結晶化速度が低下するのであれば、磁場は水溶液の粘性に関するパラメータに影響をおよぼした事になる。佐崎らは NaCl 水溶液(25wt%)の対流におよぼす磁場効果について検証を行い、金属に比べ電気伝導度が 4~5 桁程度小さい NaCl 水溶液であっても、10T の静磁場下では浮力対流の流速が約 50%程度に減少する事を示している[5]。また、これと類似した研究として、石井らは 10T の静磁場下における NaCl 水溶液の粘性率変化を流下式粘度計で求め、相対粘性率が零磁場に比べ高くなる事を示している [6]。以上の結果は何れも、直接または間接的に磁場下では水溶液の粘性が高くなる事を示しており、Avrami 式で見れば J または u を介して結晶化速度の低下に影響する事を意味している。現段階では磁場の影響が主に核生成速度または結晶成長速度のどちらに寄与しているのかまで言及する事は出来ないが、何れにせよ磁場により結晶成長が抑制されているのであれば、氷結晶の配向や晶癖等のモルホロジーにも影響している事は容易に想像される。よって今後、本研究の結果を明らかにする為には磁場中にて生成した水溶液の氷結晶に対し、X 線回折や顕微鏡観察が必要となる。

4. まとめ

蒸留水および NaCl 水溶液の相転移に対する磁場の影響を調べる為、W/O エマルションを試料とした示差熱分析を 10T の静磁場下で行った。結果、蒸留水については何れの温度についても明確な差は見られなかった。一方、NaCl 水溶液についても平衡凝固点、共晶融解温度については明確な違いは見られなかったが、結晶化開始温度および結晶化に伴う発熱ピークについては、零磁場下と比べ、10T 下では濃度と共に低温側にシフトしている事が示唆された。これらの結果は磁場が NaCl 水溶液の粘性に影響をおよぼした事が一因と考えられる。

参考文献

- [1] H. Inaba *et al.*, J. Appl. Phys., **96**, 6127 (2004).
- [2] 西本右子, 熱測定討論会要旨集, **30**, 42 (1994)
- [3] <http://www.lakeshore.com/products/Cryogenic-Temperature-Sensors/Cernox/Models/Pages/Overview.aspx>
- [4] N. Kimizuka *et al.*, J. Phys. Chem. B, **111**, 2268 (2007).
- [5] G. Sazaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L842-L844 (1999).
- [6] K. Ishii *et al.*, Chem. Lett., **34**, 874 (2005).

Table. 1 結晶化時における補外開始温度(結晶化開始温度)とピークトップ温度

	peak top temperature (K)			extrapolated onset temperature (K)		
	0T	10T	T_{10T-0T}	0T	10T	T_{10T-0T}
DW	235.35	235.38	0.03	236.73	236.78	0.05
0.25 [mol kg ⁻¹]	233.36	233.34	-0.02	234.73	234.74	0.01
0.50 [mol kg ⁻¹]	231.72	231.61	-0.11	233.11	233.09	-0.02
1.00 [mol kg ⁻¹]	228.67	228.47	-0.20	233.04	232.98	-0.06