

## 論文

# ガラス粉粒体中の層状氷生成モデル

渡辺 晋生<sup>1)</sup>, 武藤 由子<sup>1)</sup>, 溝口 勝<sup>2)</sup>

## 要 旨

粉粒体が一方から凍結すると、氷が粒子を押しわけ層状に析出することがある。この層状氷は低温側から発生と成長を繰り返し生成する。層状氷の生成を扱う理論やモデルの問題点に、層状氷近傍の多粒子の振る舞いや、層状氷の繰り返し析出する様子の説明が困難なことがあげられる。筆者らは、これまでに一連の実験を行い、層状氷の生成機構に影響を及ぼす因子を示してきた。そこで本論では、筆者らの一連の実験結果をもとに、粉粒体中の層状氷生成モデルを提案する。本モデルは、1) 凍結速度の変化による層状氷の発生、2) 成長面の過冷却による層状氷の成長、3) 成長面近傍の粒子数密度と臨界凍結速度の変化による層状氷の不連続な生成からなる。本モデルにより、飽和した均一粒径ガラス粉粒体中の層状氷の生成が説明できる。多くの粉粒体や多孔質体中の層状氷の生成は大変複雑な現象であるが、こうした理想系のモデルを考えることは、その基礎機構を考える上でも有用である。

キーワード：粉粒体、層状氷、凍結速度

Key Words: micro particles, segregated ice, freezing rate

## 1. はじめに

水と微粒子粉末の混合物（粉粒体）が一方から凍結すると、氷が粒子を押しわけ層状に析出することがある。こうした層状氷の生成は、多くの粉粒体や多孔質体について報告されている（たとえば、Taber, 1929；広井・水崎, 1991；Wilen and Dash, 1995）。図1はガラス粉粒体中に観察された層状氷（Mutou *et al.*, 1998）である。図の様に、層状氷は低温側から発生と成長を繰り返す。このため、層状氷の生成は凍結時の粉粒体中の水分移動や構造の変化に大きな影響を及ぼす。

ところで、Uhlmann *et al.* (1964) は溶液中に懸濁した粒子と結晶の成長面との相互作用を実験的に調べた。また、Pötschke and Rogge (1989) や Köber *et al.* (1992) は結晶成長面近傍の孤立粒子の振る舞いを、粒子に働く力の釣り合いから

説明した。一方、Jackson *et al.* (1966) は Uhlmann *et al.* (1964) の実験結果をもとに、土中の層状氷の成長速度を計算した。Chalmers (1964) も、粉粒体中の層状氷の成長を結晶成長面による孤立粒子の押し出しと同じ現象と考えた。こうした研究により、結晶成長面近傍の孤立粒子の振る舞いが説明されたが、粉粒体中の層状氷近傍の多粒子の振る舞いや温度状態はまだよくわかっていない。また、一層の層状氷の成長を扱うモデルは提唱されているものの、層状氷が繰り返し析出する様子を再現できるモデルは完成されていない。

粉粒体中に繰り返し析出する層状氷の生成機構を考えると、氷の成長面近傍の多粒子の動きや温度状態を知ることが重要である。そこで筆者らは、一方向凝固装置を用い、土の凍結面近傍の微細構造と温度の変化を調べた（Watanabe *et al.*, 1997）。また、粉粒体中の水の動きや層状氷の成長の様子をより正確に調べるため、表面状態のよく分かった均一粒径ガラス粒子を用いて層状氷の

1) 三重大学大学院生物資源学研究所

〒514-8507 津市上浜町 1515

2) 三重大学生物資源学部

〒514-8507 津市上浜町 1515

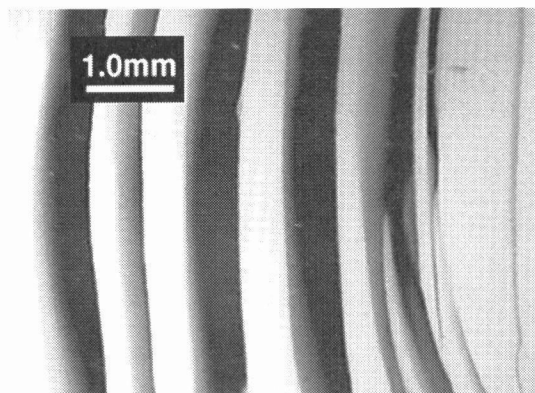


図1 均一粒径ガラス粉粒体中の凍結面近傍の様子 (Mutou *et al.*, 1998). 図中, 白色がガラス粉粒体, 黒色が層状氷である. 層状氷は低温 (図中左) 側から発生と成長を繰り返し生成した.

Fig. 1 Ice layers in water-saturated micro glass particles (Mutou *et al.*, 1998). Segregated ices are black and glass particles are white. The segregated ices grew in the direction of heat flow (from left to right in figure).

生成に関するその場観察 (Mutou *et al.*, 1998 ; 渡辺・溝口, 1997) を行った. これらの実験により, 粒径, 凍結速度, 氷の成長面の温度が層状氷の生成機構の重要な因子であることが示された.

そこで本論では, これらの筆者らの実験結果 (Watanabe *et al.*, 1997 ; Mutou *et al.*, 1998 ; 渡辺・溝口, 1997) をもとに粉粒体中に繰り返し析出する層状氷の生成モデルを構築することを目的とする. 本モデルの対象は, 水で飽和した均一粒径ガラス粉粒体中に観察される層状氷の生成 (図1) である. 多くの粉粒体や多孔質体中における層状氷の生成は, 試料粒子の形状や表面状態の不均一性のため大変複雑な現象であるが, こうした理想系のモデルを考えることは, その基礎機構を考える上でも有効と思われる.

## 2. 一方向凍結実験による知見

筆者らは, 一方向凝固装置 (Nagashima and Furukawa, 1997) を用いた均一粒径ガラス粉粒体や土の凍結実験を行ってきた. 一方向凝固装置の特徴は, 試料に温度勾配と  $0^{\circ}\text{C}$  の等温線が進む速度  $V_f$  (m/s) を独立に与えられること, 顕微鏡などと組み合わせて凍結面近傍の様子を連続的に観察できることである. なお, ここでいう温度勾配は凍結面を挟む数 cm 間の平均の温度勾配であ

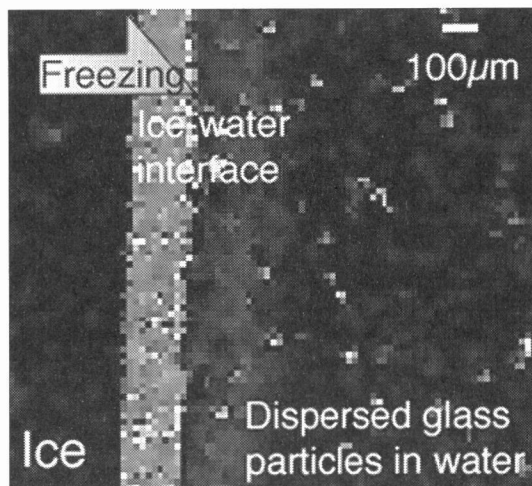


図2 孤立粒子系の氷成長面近傍の様子 (Mutou *et al.*, 1998). 氷の成長により, 成長面近傍にガラス粒子が集積している.

Fig. 2 Freezing of dispersed glass particles-containing water (Mutou *et al.*, 1998). Right: unfrozen, Left: frozen. White particles are glass particles. The glass particles are accumulated near ice-water interface by ice growing.

る. また用いたガラス粒子はシリカを主成分とする粒径のそろった ( $2.2, 5.3, 9.7\mu\text{m}$ ) 真球状の微粒子であり, 単分散性に優れた試料である. これらの試料を純水と混合し,  $70 \times 20 \times 3\text{mm}^3$  のガラスセル詰めた. セルは一方向凝固装置により水平に凍結した. 以下に一連の実験により得られた知見を示す.

Mutou *et al.* (1998) は均一粒径ガラス粒子と水を混合した2種類の試料 (多粒子系と孤立粒子系) を凍らせ, その様子を顕微鏡で観察した. 多粒子系の凍結実験の結果, 均一粒径ガラス粉粒体中にも層状氷が繰り返し析出することが示された (図1). また, 孤立粒子系の凍結実験の結果, 氷が孤立粒子を掃き出し析出する臨界の速度  $V_c$  (m/s) と粒径の関係が得られた. これらの結果から, 層状氷は凍結速度  $V_f$  (m/s) がある臨界凍結速度  $V_c^*$  (m/s) を下回るとき発生すると考えられた. ここで, 凍結速度  $V_f$  は, 氷が生じる面の移動速度である. 孤立粒子系の実験では, 図2のような氷の成長による粒子の集積と, この集積層を飛び越え新たに発生した氷の成長も観察された.

Watanabe *et al.* (1997) は凍結過程にある土の

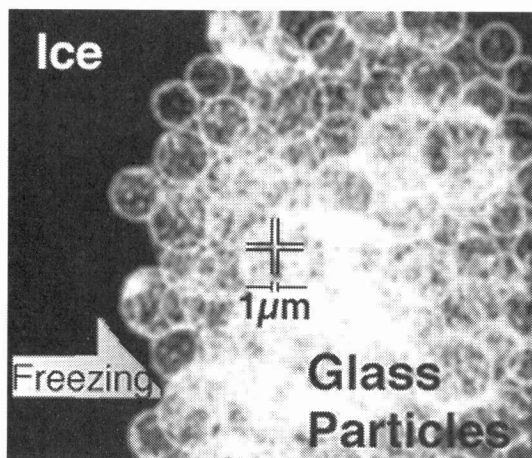


図3  $1\mu\text{m}$ の精度で観察した層状氷の成長面近傍の様子(渡辺・溝口, 1997). 黒色が成長中の層状氷, 白色球がガラス粒子(直径 $9.7\mu\text{m}$ ). 図中左から凍結している.

Fig. 3 Photomicrograph of ice interface observed in  $1\mu\text{m}$  resolution (Watanabe and Mizoguchi, 1997). White particles are glass particles, the black portion is ice, cooled from the left side.

凍結面近傍の直接観察から, 飽和試料中の層状氷の成長速度  $V_l$  (m/s) と成長面の温度  $T_l$  (K) に次の関係を得た.

$$V_l = A \Delta T_l \quad \dots (1)$$

ここで,  $A$  (m/s·K) は試料ごとに求められる定数であり, 成長面の温度は融点からの差 ( $\Delta T_l = T_m - T_l$ ) として与えられる. また実験結果から, 試料に一定の  $V_l$  が与えられたとき, 層状氷の成長面の温度はおおよそ一定を保ち, 一定速度で生成することが示された ( $\overline{V_l} = 0.6V_s$ ).

図3は飽和した均一粒径ガラス粉粒体中, 最も高温側で成長している層状氷の近傍を  $1\mu\text{m}$  の精度で観察したものである(渡辺・溝口, 1997). ラマン分光法を用いた実験では, この層状氷より高温側の間隙には氷の存在は確認されなかった(渡辺・溝口, 1997). この結果から, 均一粒径ガラス粉粒体中の層状氷の成長過程では, 凍結面は層状氷の成長面と一致する ( $V_l = V_p$ ) と考えられた.

### 3. 層状氷の生成モデル

#### 3.1 モデルの対象と前提条件

ここで, 以上の実験結果をもとに Mutou *et al.* (1998) の観察に見られる均一粒径ガラス粉粒体中の層状氷の生成(図1)をモデル化する. モデルでは一方向凝固実験に用いた  $70 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$  のガラスセル内の一部を考え, 横長の直方体について考える. ここに直径  $d$  (m) の均一な単分散性の剛体球が数密度  $N_0$  (個/ $\text{m}^3$ ) で水と混合しているとする. この直方体は, 長辺両端を除き周囲が断熱され, 外部からの圧力を受けないものとする. また, 直方体の初期温度は一定とし, 両端の温度差によって水平方向へ凍結するものとする. 直方体内を等温線が進む速度  $V_s$  は, 温度差を一定に維持したまま, 両端の温度を下げることで与える. また, 水は未凍結側から充分に供給されるものとする.

#### 3.2 層状氷の発生条件

Mutou *et al.* (1998) の孤立粒子系の実験では, 凍結速度  $V_f$  が臨界凍結速度  $V_c$  を下回ると, 氷は粒子を掃き出しながら成長した. Köber *et al.* (1992) は, 孤立粒子と氷の成長面の間で粒子が成長面に押し戻される力と液体の粘性によりその場に留まろうとする力の釣り合いを考え, 臨界凍結速度  $V_c$  を次式で与えた.

$$V_c = \frac{\Delta\gamma a}{6\eta d} \quad \dots (2)$$

ここで,  $a$  (m) は液体の平均分子間距離,  $\Delta\gamma$  (N/m) は粒子-液体と液体-氷成長面の表面自由エネルギーの差,  $\eta$  (Pa·s) は液体の粘性である. 式(2)によると, 粒径  $R$  が大きいほど臨界凍結速度  $V_c$  は小さくなる.

ここで, 粉粒体中の層状氷は式(2)に従って成長する氷と本質的に同じものとし, 本論ではこの臨界凍結速度  $V_c$  をもとに層状氷の発生条件を考える. 多粒子系では, 層状氷に隣接する粒子は孤立粒子と同様に氷の成長面に押し戻される. 一方, その場に留まろうとする力は成長面に隣接する粒子のみならず, 周りの粒子にも生じる. そこで層状氷が成長すると, 成長面に隣接する粒子は周りの粒子により氷に押し込まれると考えられる. こ

うした成長面近傍の粒子に対する周囲の粒子の影響は、実際の孤立粒子系の凍結実験において、粒子が氷の成長面近傍に堆積した後一度に氷に取り込まれることから推測される。そこで今回のモデルでは、層状氷の発生する臨界凍結速度  $V_c'$  は成長面近傍の粒子数密度  $N$  に依存するとし、臨界凍結速度  $V_c'$  を次式で与えることとした。

$$V_c' = \frac{B}{N} \quad \dots (3)$$

ここで、 $B$  (個/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ) は式(2)の表面エネルギーや液体の粘性などをまとめた係数である。

### 3.3 層状氷の成長条件

Watanabe *et al.* (1997) によれば、飽和した土中における層状氷の成長速度は成長面の過冷却度に比例する。同様の関係は、ガラス粉粒体中においても成り立つ (Ozawa and Kinoshita, 1989)。Kuroda (1985) は、氷の成長面—粒子間の水の化学ポテンシャルと粒子間隙の水の化学ポテンシャル差から、層状氷の成長速度  $V_l$  を次式で表した。

$$V_l = \frac{Q_m \Delta T_l / T_m - (v_i \Delta p_i - v_w \Delta p_w)}{ak T_l / D + d / K} \quad \dots (4)$$

ここで、 $Q_m$  (J) は1モルあたりの融解の潜熱、 $v_i$ ,  $v_w$  ( $\text{m}^3$ ) は氷と水のモル体積、 $\Delta p_i$ ,  $\Delta p_w$  (Pa) は氷と水の圧力と大気圧の差、 $k$  (J/K) はボルツマン定数、 $D$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) は水分子の自己拡散係数、 $K$  ( $\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{J}$ ) は成長面近傍の透水係数である。今回対象とした様な上載荷重のない系では、層状氷は大気圧下にあると近似でき、式(4)は以下のように書き換えられる。

$$V_l = \frac{Q_m / T_m}{ak T / D + d / K} \Delta T_l \quad \dots (5)$$

今回のモデルでは層状氷は実験式(1)に従って成長するものとする。式(1)の係数  $A$  は、式(5)によれば融解の潜熱や層状氷成長面近傍の透水性等に依存する係数である。

### 3.4 熱移動

層状氷が成長しているとき、層状氷が析出せず凍結面が試料中を進むときの凍結面の熱流はそれぞれ次式で与えた。

$$k_l \frac{dT}{dx} + L \rho V_l = k_u \frac{dT}{dx} \quad \dots (6)$$

$$k_f \frac{dT}{dx} = k_u \frac{dT}{dx} \quad \dots (7)$$

ここで、 $T$  は温度 (K)、 $t$  は時間 (s)、 $L$  は氷の潜熱 (J/g)、 $\rho$  は氷の密度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )、 $k_p$ ,  $k_w$ ,  $k_f$  はそれぞれ層状氷、未凍結および凍結領域の熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ) である。層状氷が成長しているときの凍結面の位置は、渡辺・溝口 (1997) の結果から、凍結面と一致するとした。

### 3.5 成長面近傍の粒子数密度

孤立粒子系を一方向から凍結すると、粒子は図2の様に氷の成長面近くに集積する (Mutou *et al.*, 1998)。同様な粒子の集積は、多粒子系 (粉粒体) で層状氷が成長するさいにも生じられる。この結果、成長面付近における粒子数密度  $N$  は図4のように局所的に増大するだろう。そこで本モデルでは、図4の斜線部の粒子数は層状氷の成長により掃き出された粒子数に等しいとし、斜線部を与える曲線を幾何学的に2次式で近似した。このとき、層状氷成長面付近の粒子数密度  $N$

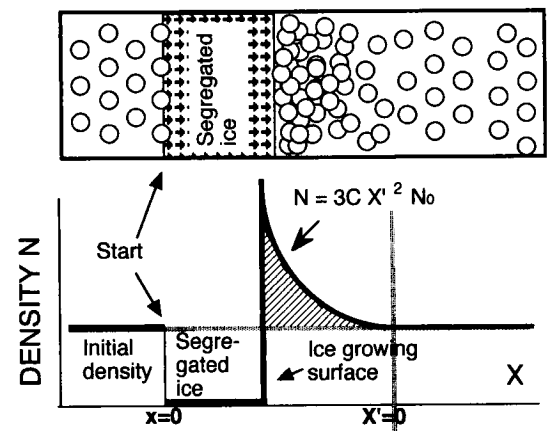


図4 層状氷の成長による粒子数密度  $N$  の変化。  
Fig. 4 Schema of particle density of distribution near the interface.

の変化は次式で与えられる．

$$N = 3C \left\{ x - \left( \int_0^{t_p} V_l dt + \sqrt[3]{\frac{N_0 \int_0^{t_p} V_l dt}{C}} \right) \right\} + N_0, \\ \int_0^{t_p} V_l dt < X < \int_0^{t_p} V_l dt \sqrt[3]{\frac{N_0 \int_0^{t_p} V_l dt}{C}} \quad \dots (8)$$

ここで、 $t_p$ は層状氷の成長が始まってからの時間 (s)， $x$ は層状氷の析出した位置からの距離 (m)， $C$ は近似曲線の係数である．層状氷中には粒子が存在しないため  $N$ は0となる．また，層状氷を生じない凍結では， $N$ を初期数密度  $N_0$ のままとする．

層状氷による粒子数密度の変化を Terzaghi and Peck (1967) の圧密理論と同様に考えると，図4の曲線は指数関数で与えられるが，今回は計算を容易にするため2次式で近似した．

### 3.6 層状氷の生成

以上の条件をもとに均一粒径ガラス粉粒体中の層状氷の生成を以下の様に考えた (図5)．ここで，凍結状態は冷却の仕方の違いにより二つに分けて考えた．すなわち，一定温度の直方体の両端に温度差を与えた後，温度場がおおよそ定常に達するまでの凍結と，その後一定の  $V_s$ を与えた凍結である．本論では，Watanabe *et al.* (1997)，Mutou *et al.* (1998) と同様に，前者を凍結速度を制御しない系 (A)，後者を凍結速度を制御した系 (B) と呼ぶこととする．

#### 3.6.1 凍結速度を制御しない系 (A) ( $V_s = 0$ )

モデルの直方体の初期温度は均一とし，この直方体の長辺両端に温度差を与える．温度差により凍結面は  $V_f$ で進む．始め，数密度  $N$ は変化せず，臨界凍結速度  $V_c'$ は一定である．このとき  $V_f$ は  $V_c'$ に比べ十分速く，層状氷は発生しない．直方体の温度場が定常に近づくにつれ， $V_f$ は減衰する． $V_f$ が十分に遅くなると， $V_f < V_c'$ となり層状氷が発生する．発生した層状氷は式(1)に従って成長する (図5①)．このとき  $V_f$ は  $V_l$ に一致する．層状氷

の成長面近傍の  $N$ は層状氷の成長にともない式(8)に従って増大する．この結果，層状氷の成長面近傍の  $V_c'$ は式(3)に従い低下する (図5②)．一方，層状氷の成長面の温度はその成長とともに上昇するため，過冷却度は小さくなり  $V_f$ は減衰する．こうして，層状氷は  $V_f$ が  $V_c'$ を下回る間成長を続け， $V_f$ が  $V_c'$ を上回った時点で成長を止める (図5③)．層状氷の成長が止ると，凍結面はその場凍結を伴い進行する．一方，凍結面の進行により  $N$ は初期数密度に近づいていくため， $V_c'$ は速くなる．このとき層状氷より高温側で  $V_f < V_c'$ となる場所があれば，次の層状氷がそこで発生する (図5④)．

#### 3.6.2 凍結速度を制御した系 (B) ( $V_s = \text{Const.}$ )

系 (A) の温度がおおよそ定常に達した後，一定の  $V_s$ を与える．このとき， $V_f < V_c'$ ならば凍結面に層状氷が発生する (図5⑤)．発生した層状氷は  $V_l$ で成長する．層状氷の成長面の  $V_c'$ は，層状氷の成長にともない減少する (図5⑥)．一方，一定の  $V_s$ の下では  $V_l$ は一定である．こうして  $V_c'$ はある時点で  $V_l$ を下回り，層状氷の成長が止まる (図5⑦)．層状氷の成長が止った後も凍結面は  $V_s$ で進行し，再び  $V_f < V_c'$ となる  $N$ を与える地

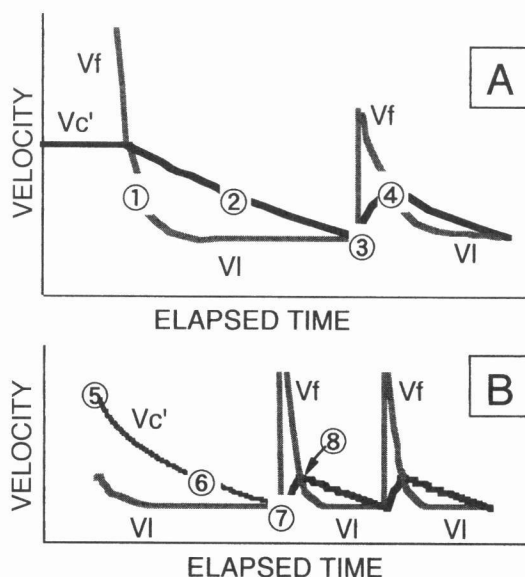


図5 凍結速度と臨界速度

Fig. 5 Schematic diagram of freezing velocity and critical freezing velocity.

点で次の層状氷が発生する(図5⑧)。この層状氷でも先の層状氷と同様に成長面近傍の $N$ が変化する、さらに新しい層状氷が発生する。

#### 4. モデルによる計算結果

以上のモデルを用い、Mutou *et al.* (1998) に観察された層状氷の生成パターンを数値的に計算した。Mutou *et al.* (1998) の実験では、比重2.19、直径 $9.7\mu\text{m}$ の均一粒径ガラス粉粒体を含む比80%に飽和し、 $76 \times 26 \times 3\text{mm}^3$ のセルに詰めた。このセルを $2^\circ\text{C}$ にならした後、一方向凝固装置に凍結した。このとき、セル長辺中32mm間に4、 $-4^\circ\text{C}$ の温度差(温度勾配 $0.25\text{K/mm}$ )を与えた。温度場がおおよそ定常となった後、セルに一定の $V_f$ ( $0.6\mu\text{m/s}$ )を温度勾配を維持したまま与えた。

そこで、ここでは $d = 10\mu\text{m}$ の剛体球が数密度 $N_0$ で水と混合している直方体( $32 \times 1 \times 1\text{mm}^3$ )について計算した。初期数密度 $N_0$ は、実験に使われたガラス粉粒体の含水比、比重、体積から $16875\text{個/mm}^3$ とした。式(1)の係数 $A$ は層状氷の生成状態が均一粒径ガラス粉粒体とよく似た土の凍結実験から、式(3)、(8)の係数 $B$ 、 $C$ はMutou *et al.* (1998) の実験の初期密度および観察された層状氷の厚さと層状氷の間隔の関係から、それぞれ $A = 1.0 \times 10^{-6} (\text{m/s} \cdot \text{K})$ 、 $B = 16.875 \times 10^6 (\text{個}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 、 $C = 11 \times 1018 (\text{個}/\text{m}^3)$ とした。ここで係数 $A = 1.0 \times 10^{-6}$ は、式(5)において $Q_m/T_m = 3.70 \times 10^{-23} (\text{J/K})$ 、 $a = 3.8 \times 10^{-10} (\text{m})$ 、 $k = 1.38 \times 10^{-23} (\text{J/K})$ 、 $D = 1.0 \times 10^{-10} (\text{m}^2/\text{s})$ 、 $K = 2.7 \times 10^8 (\text{m}^2/\text{Js})$ を与えた値に相当する。熱移動については氷の潜熱 $\rho L = 3.34 \times 10^8 (\text{J/m}^3)$ 、比熱 $C = 4.21 (\text{J/g} \cdot \text{K})$ 、凍結部、未凍結領域のガラス粉粒体および層状氷の熱拡散係数 $0.64 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$ 、 $0.57 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$ 、 $0.53 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$ をそれぞれ用いた。

ここで、計算は初期温度 $2^\circ\text{C}$ の試料直方体の両端にそれぞれ2、 $-6^\circ\text{C}$ を与え、全体の温度がおおよそ定常状態に達するまでの800分間(A)と、その後一定の $V_f = 0.6 (\mu\text{m/s})$ を与えた200分間(B)について行った。

図6Aは凍結速度を制御しない系(A)における層状氷の成長量である。破線がモデルによる計

算結果、実線がMutou *et al.* (1998) に観察された層状氷の実測値である。図中に示した時間は試料両端に温度差を与えた後の経過時間である。計算において、凍結を開始するとまず凍結面がその場凍結によって進行した。400分後には層状氷が発生し、2mm近くまで成長した。本モデルを用いた計算により、図のように層状氷の発生時間と位置、最大成長量がよく再現できた。ところで、本モデルにおいて個々の層状氷の成長は式(1)、(5)に支配される。式(5)の氷の成長面近傍の水の自己拡散係数や透水性は、試料の不均一性や層状氷の成長、成長面近傍の粒子の再分布により変化すると考えられる。また、成長面近傍では集積したガラス粒子により、局所的に液相の平衡温度が下がることも考えられる。図6Aで計算値が途中やや傾向を異にしているのは、こうした効果を今回は

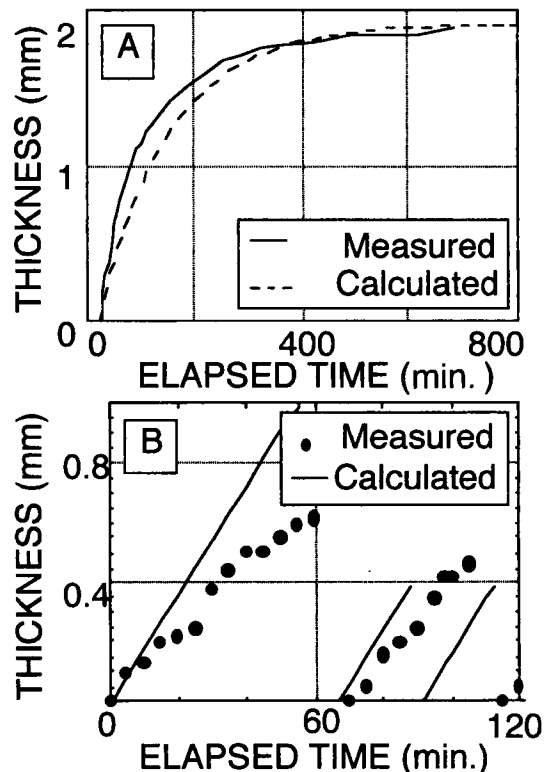


図6 A: 凍結面を自然に進めた系の層状氷の成長量と、B: 凍結面を強制的に進めた系において繰り返し析出した層状氷のそれぞれの成長量。

Fig. 6 A: Thickness of the segregated ice under uncontrolled freezing velocity. B: Thickness of segregated ice layers under controlled freezing velocity.

無視し、 $A$ を一概に定数で与えたためと思われる。今後、層状氷の成長をより正確に計算するためには、 $A$ は然るべき関数として扱う必要がある。

図 6 B は、凍結速度を制御した系 (B) において、繰り返し析出した層状氷のそれぞれの成長量である。実線が計算結果、黒点が Mutou *et al.* (1998) の実測値である。図中に示した時間は  $V_c$  を与えた後の経過時間である。 $V_c$  を与えた直後に層状氷は成長を開始し、60 分間成長した。この層状氷より高温側に発生した次の層状氷は 30 分間成長した。その後、さらに新しい層状氷の成長がより高温側に見られた。本モデルを用いた計算により、図のように層状氷の周期的な発生と成長の傾向がよく再現できた。特に周期的に発生する層状氷の発生位置の計算値は実測値とよく一致した。こうした層状氷の周期的な発生は、モデルでは式(8)に支配される。今回、式(8)は計算を簡易にするため 2 次式で近似したが、これは上述したように指数関数で近似すべきと思われる。実際、式(8)を用いた数値計算では数 mm までの層状氷の成長は扱えるが、凍結速度が遅くなり、個々の層状氷が厚くなると  $V_c$  を小さく計算しがちである。図 6 B で成長量が大きめになったことや新しい層状氷の発生がやや速めに計算されたことは、こうした式の形によるものであろう。今後、こうした近似関数は修正していく必要がある。

## 5. おわりに

筆者らはこれまで、一方向凝固装置を用いた一連の層状氷の生成実験を行ってきた。本論では、こうした実験により得られた結果をもとに、一方向から凍結する均一粒径ガラス粉粒体中の層状氷の生成モデルを構築した。このモデルは、1) 凍結速度の変化による層状氷の発生、2) 成長面の過冷却による層状氷の成長、3) 成長面近傍の粒子数密度と臨界凍結速度の変化による層状氷の不連続な生成を表す式からなる。本論で提案するモデルにより、純水で飽和した単分散性の均一粒径粉粒体中にみられる、層状氷が発生と成長を繰り返す様子が説明できる。

実際の粉粒体や多孔質体の凍結は大変複雑な現象であるが、こうした理想系の氷生成モデルを考えることは、その基礎機構を考える上でも有効で

ある。本モデルにおける係数のより詳細な検討と近似式の修正が今後の課題である。

## 文 献

- Chalmers, B., 1964: Principles of solidification. New York, John Wiley & Sons (岡本平, 鈴木章訳, 1971: 金属の凝固. 丸善, 296pp.)
- 広井正彦・水崎隆雄, 1991:  $^4\text{He}$  の凍上現象. 結晶成長学会誌, **18**, 217-223.
- Jackson, K. A., Uhlmann, D. R. and Chalmers, B., 1966: Frost heave in soils. *J. Applied Physics*, **37**, 848-852.
- Köber, C., Lipp, G., Kochs, M. and Rau, G., 1992: Ice crystal growth in aqueous solutions and suspensions. *Physics and Chemistry of Ice*, ed. N. Maeno and T. Hondoh, Hokkaido University press, 291-298.
- Kuroda, T., 1985: Theoretical study of frost heaving - kinetic process at water layer between ice lens and soil particles. *Ground Freezing*, ed. S. Kinoshita and M. Fukuda, Rotterdam, A. A. Balkema, 39-45.
- Mutou, Y., Watanabe, K., Ishizaki, T. and Mizoguchi, M., 1998: Microscopic observation of ice lensing and frost heaves in glass beads. *Permafrost*, ed. A. G. Lewkowicz and M. Allard, International Permafrost Association, 783-787.
- Nagashima, K. and Furukawa, Y., 1997: Nonequilibrium effect of anisotropic interface kinetics on the directional growth of ice crystals. *J. Crystal Growth*, **171**, 577-585.
- Ozawa, H. and Kinoshita, S., 1989: Segregated ice growth on a microporous filter. *J. Colloid and Interface Science*, **132**, 113-124.
- Pötschke, J. and Rogge, V., 1989: On the behaviour of foreign particles at an advancing solid-liquid interface. *J. Crystal Growth*, **94**, 726-738.
- Taber, S., 1929: Frost heaving. *J. Geol.*, **37**, 428-461.
- Terzaghi, K. and Peck, R. B., 1967: *Soil Mechanics in Engineering Practice*. New York, John Wiley & Sons, 592pp.
- Uhlmann, D. R., Chalmers, B. and Jackson, K. A., 1964: Interaction between particles and a solid-liquid interface. *J. Applied Physics*, **35**, 2986-2993.
- Watanabe, K., Mizoguchi, M., Ishizaki, T. and Fukuda, M., 1997: Experimental study on microstructure near freezing front during soil freezing. *Ground Freezing 97*, ed. S. Knutsson, Rotterdam, A. A. Balkema, 187-192.
- 渡辺晋生・溝口 勝, 1997: ラマン分光法によるアイスレンズ近傍の観察. 1997 年度日本雪氷学会全国大会講演予稿集, 50.
- Wilen, L. A. and Dash, J. G., 1995: Frost heave dynamics at a single crystal interface. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5076-5079.

## **A model of layered ice-formation in unconfined water-saturated spherical glass particles**

Kunio WATANABE<sup>1)</sup>, Yoshiko MUTOU<sup>1)</sup> and Masaru MIZOGUCHI<sup>2)</sup>

*1) Department of Bioresources, Mie University, Tsu 514-8507*

*2) Faculty of Bioresources, Mie University, Tsu 514-8507*

**Abstract:** When fine particles bearing water was frozen unidirectionally, segregated ice layers reject particles. The segregated ice layers stratify in the direction of heat flow and affect particles and water near the advancing interface. This paper presents a model to simulate the ice segregation in water-saturated, air-free, solute-free, unconfined micro glass spheres. The model has three aspects: exclusion of particles dependent on the velocity of ice growing; ice growth dependent on the supercooling at the interface; and discontinuous change in particle density and critical freezing velocity near the ice-water interface. This model can be applied to the ice segregation in soils and other water-soaked media.

(1998 年 10 月 30 日受付, 1999 年 3 月 12 日改稿受付, 1999 年 4 月 5 日再改稿受付, 1999 年 4 月 5 日受理, 討論期限 1999 年 11 月 15 日)