

液膜流下の結晶成長現象における普遍性—氷柱と鍾乳石と金平糖—

上之 和人 (Kazuto Ueno)

1. はじめに

科学技術の発達した現代においても、日常身边には未解決な自然現象がまだ多く存在する。図 1 の、氷柱、Aufeis(icing)、航空機翼前縁の氷、雹は、成長するとき、過冷却水の液膜で覆われている。一方、鍾乳石や石灰華棚、金平糖は、成長するとき、それぞれ、過飽和の炭酸カルシウム水溶液やショ糖水溶液の液膜で覆われている。氷柱や鍾乳石の表面にはリングを積み重ねたような規則正しい凸凹が存在し、その間隔は 1cm 程度である[1, 2]。このことについて今から 80 年以上も前に、寺田寅彦は「自然界の縞模様」の中で、「氷柱や鍾乳石が簡単な円錐形または紡錘形となるかわりに、どうかすると、表面に週期的の皺（しわ）を生じ、その縦断面が波形となることがある。この原因についてもあまりよく知る人がないようである」と記述している[3]。Aufeis や石灰華棚は波状あるいはテラス状のパターンを示す[4, 5]。これらの凸凹の振幅や間隔は、実験や観測によると、流量、斜面の角度、風速によって変化することが知られている。空気中の過冷却液滴が航空機翼前縁に着氷する時、表面に数ミリメートルの凸凹が現れる。図 1 の点線は、NASA の低温風洞実験から得られた着氷プロファイルである。一方、実線は、TRAJICE2 と呼ばれる着氷コードを使った数値シミュレーションより得られた着氷プロファイルである。全体の大まかなプロファイルは実験結果とよく一致しているが、細かい凸凹まで再現できていない[6]。着氷により出来る氷の凸凹の間隔は、外気温、過冷却液滴量、風速に依存して変化することが知られている[7]。雹（ひょう）や金平糖の表面は、流量や回転数によっては、表面に数ミリメートルの角ヤス

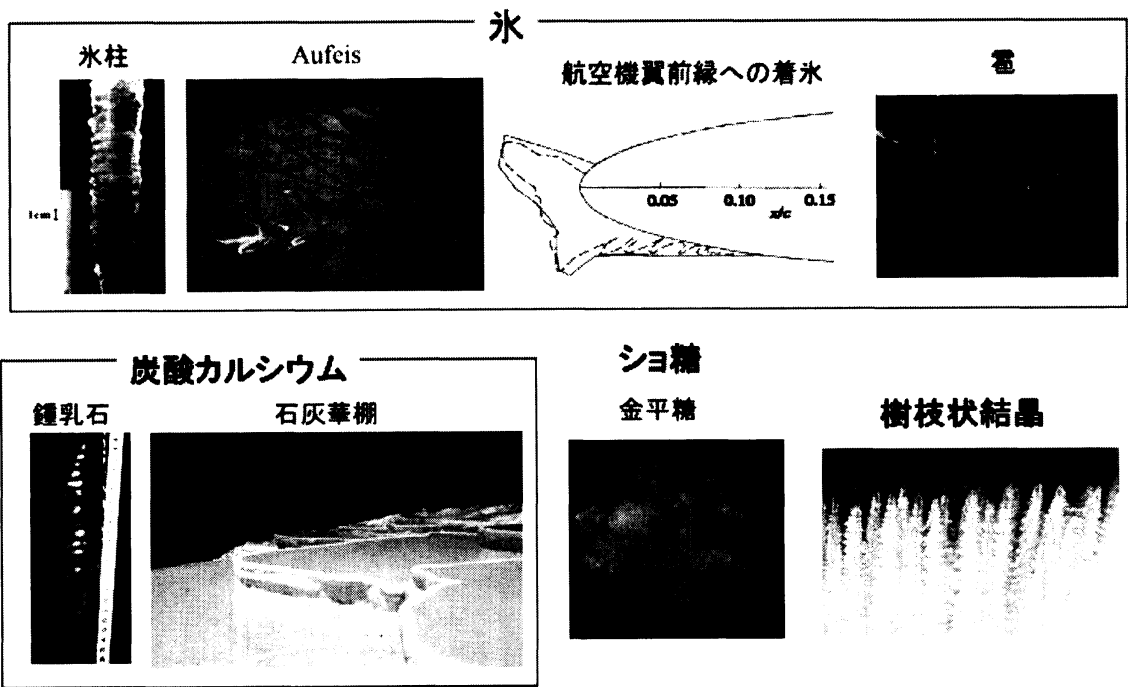


図 1. 氷（氷柱[1]、Aufeis[4]、航空機翼前縁への着氷[6]、雹[8]）、炭酸カルシウム結晶（鍾乳石、石灰華棚[2, 5]）、ショ糖結晶（金平糖[9]）の表面にできる凸凹模様。最後は、塩化アンモニウムの樹枝状結晶から成る mushy layer の界面近傍の様子[10]。

パイクが現れるときがある[8, 9]。上述のどれも昔からよく知られていた現象にもかかわらず、これまでこのような凸凹パターン形成メカニズムの普遍性に関する理論的研究はほとんどなかった。

界面形態不安定の基礎である Mullins-Sekerka (MS) 理論によると、結晶化の際の潜熱や溶質の拡散過程による不安定化と界面張力による Gibbs-Thomson 効果による安定化の拮抗によって界面の安定性が決まる[10-12]。例えば、過冷却融液の中で結晶が成長するとき、界面の突出部は前方の温度勾配が大きくなり周囲よりも潜熱を逃がしやすい。そのため、この部分の成長が加速され、平らな界面を不安定化する。他方、突出部で界面の曲率が大きくなると、界面の曲率と平衡温度に関する Gibbs-Thomson 関係から、突出部の融点が下がる。その結果、その部分の実際の過冷却度も下がり突出部が相対的に元に戻ろうとする傾向がある。固液界面の微小攪乱について線形安定性解析を行うと、樹枝状結晶の先端間隔は $\lambda = 2\pi\sqrt{l_d d_0}$ 程度となる[12]。ここで、 $l_d = \kappa_l / V$

(κ_l は融液の熱拡散係数、 V は成長速度) は熱拡散長でセンチメートルスケールである。また、

$d_0 = T_m \Gamma C_p / L^2$ (T_m は融点、 C_p は定圧比熱、 L は単位体積当たりの凝固潜熱) は界面張力 Γ に

関連する毛管長でありナノメートルスケールである。これらの代表的な値を $\lambda = 2\pi\sqrt{l_d d_0}$ へ代入すると、樹枝状結晶の先端間隔は数 100 マイクロメートル程度になる。このように、図 1 に示すような樹枝状組織[10] の空間スケールと液膜流下の結晶成長の現象に現れるパターンの空間スケールには大きなギャップがある。

上述の液膜流下の結晶成長では、液膜の厚さが 100 マイクロメートル程度で非常に薄い。そのため、液膜内に拡散場は形成されず拡散による界面不安定は起きない。また、凸凹の波長が数ミリメートルから数センチメートルスケールだと曲率が小さいために Gibbs-Thomson 効果を無視できる。したがって、液膜流下の結晶成長時にできるパターンを説明するためには、熱拡散長 l_d や

毛管長 d_0 に代わる特徴的な長さを導入し、MS 理論とは違う新しいタイプの形態不安定性理論を構築する必要がある。固液界面の凸凹に依存して、表面張力や重力、風の影響により液膜の気液界面の形が変化すると、気液界面から空気中への熱や物質の輸送は変化する。逆に、気液界面の形の変化は、せん断流れのある液膜内の熱や物質の輸送を変化させ、固液界面の攪乱の成長を左右する。このようにこの問題は、平坦な斜面上の液膜流の不安定問題[13]やそれに蒸発・凝縮の効果まで考慮に入れて拡張したもの[14]とは違い、固液界面と気液界面の両方の変形に伴う流れや熱・物質の移動を考慮しなければならない点で、非常に複雑な移動境界問題のひとつであると言える。

2 節では、筆者の氷表面の凸凹形成に関する形態不安定性理論から得られた結果を紹介する。3 節では、図 1 の現象に潜む普遍性を明らかにしていくために、理論を氷以外の結晶成長にも拡張する試みの一端を紹介し、今後の課題や関連する問題について述べる。4 節では、今後の研究の展望について述べる。

2. せん断液膜流れ下での氷の成長に関する理論モデルと実験

2-1. 空気流れのないモデル

氷柱が成長するには、氷柱の表面は薄い過冷却液膜で覆われ、相転移による凝固潜熱のほとんどが空気中に放出される必要がある。氷柱の表面を覆う液膜のひとつの面は成長する結晶であり、もうひとつの面は気液界面である。以上のことを考慮して氷柱まわりに空気流れがない仮定のも

とで、氷柱の凸凹形成メカニズムに関する理論モデルが発表された[15-17]。しかし、初期のモデル[15]から得られた結果では、実験結果や観察結果を説明できなかった。以下は、それに代わる新しいモデル[16, 17]から得られた結果である。適切な境界条件を用いて Navier-Stokes 方程式に基づいて液膜内の流れを計算した結果、図 2(a)、(b)に示すように、表面張力や重力の作用により固液界面の凹凸の波長に依存して気液界面の振幅は変化すること、気液界面は固液界面に対して上流側に位相がずれることを見出した。この位相のずれは液膜内の温度分布にも上流側へ位相のずれを引き起こし、固液界面の凹凸部の上流側と下流側で非対称な温度分布を形成する。そのため、固液界面上の温度は非常に僅かだが熱平衡温度からずれ、波長による位相のずれの大きさに依存して氷の成長の最も早い場所は変化する。

例えば、図 2(a)に示すように、気液界面に対する上流側への位相のずれが小さいとき、凸部の上流側で温度勾配が大きく氷の成長が早くなり、下流側で温度勾配が小さく成長が遅くなる。その結果、過冷却液膜内の固液界面の微小攪乱は不安定となり振幅が大きくなるだけでなく液膜流れとは逆方向に移動することを見出した。これは、固液界面の凹凸部の上下で対称な温度分布を形成し、界面の凸部のところは等温線の間隔が狭まり温度勾配が大きく氷の成長が早くなること、界面の凹部のところは等温線の間隔が広がり温度勾配が小さく氷の成長が遅くなることによって起こる界面の不安定化、つまり Mullins-Sekerka 不安定[10-12]あるいはラプラス不安定[15]とは違うことに注意しなければならない。一方、図 2(b)に示すように、固液界面の凸凹の波長が短くなるにつれて気液界面の上方への位相のずれが大きくなると、固液界面の凸部前方で温度勾配が小さく氷の成長が遅くなり、固液界面の凹部前方で温度勾配が大きく氷の成長が早くなる。その結果、図 2(b)に示す波長の短い微小攪乱は減衰し平坦になろうとする。今の場合、固液界面と気液界面の温度差は一定ではないので、単純に、液膜厚さの小さいところは温度勾配が大きく、液膜厚さの大きいところは温度勾配が小さいとすることはできない。

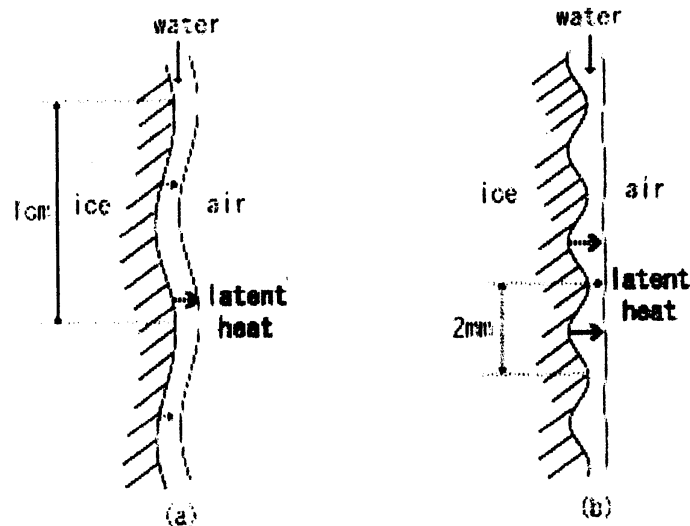


図 2. 固液界面の凸凹の波長 ((a) 1cm、(b) 2mm) の違いによる気液界面の形と成長の関係。氷の表面は過冷却な液膜流で覆われ、空気中には流れはないものと仮定している。赤い長い矢印の付いた位置で氷の成長が最も早く、赤い短い矢印の付いた位置で成長がもっとも遅い。

固液界面の攪乱について線形安定性解析を行い、氷柱の表面に出来る凸凹の波長 λ を決定する簡単な式 $\lambda = 2\pi(a^2 h Pe / 3)^{1/3}$ がはじめて導出された[18]。ここで、 Pe は流れによる熱輸送と拡散

による熱輸送の比であるペクレ数である。MS 理論とは違い、液膜厚さ h と気液界面に働く表面張力 γ に関連した毛管長 $a = \sqrt{\gamma/(\rho_l g)}$ のふたつの特徴的な長さが凸凹の波長のスケールを決定する。

ここで、 ρ_l は水の密度、 g は重力加速度である。実際に、 Pe 、 h 、 a の典型的な値を上のに式に代入すると、氷柱の凸凹の波長が観察や実験で観察されるのと同じ 1cm 程度になる。

[16-18] では、氷柱の凸凹の波長以外にも、流量や斜面の角度を変えることによって氷の凸凹の波長が変化すること、凸凹は液膜流れとは逆方向に移動することを予測した。この理論予測を検証するために、長岡（新潟県）にある雪氷防災研究センターの協力を得て実験を行った。傾斜した基盤の上端部から水を供給しながら氷を成長させ、様々な流量と傾斜角度で界面の凹凸の波長を測定した結果、理論の予測通り凸凹の波長は流量や傾斜角度に依存して変化することが確かめられた[19]。また図 3 に示すように、樋の上に来た氷の凸凹が時間とともに上方に移動する様子が実験ではじめて観察された[19]。最近、トロント大学のグループも氷柱上の凸凹が液膜流れとは逆方向に移動することを観察した[20]。

[15-18] では、氷の凸凹の長さスケールに比べて液膜厚さは非常に小さいので長波長近似を用いた解析を行なったが、[19] では、長波長近似なしの数値計算を行なった。その結果、[16-18] の長波長領域での解析結果は数値計算結果とよく一致し、長波長近似に基づいた解析結果が正しいことが証明された。一方、[15] のモデルを数値的に解いた結果、固液界面の成長率はすべての波数に対して正の値をとり、[15] の解析より導かれた氷柱の凸凹の波長 λ を決める式は再現できなかった[19]。

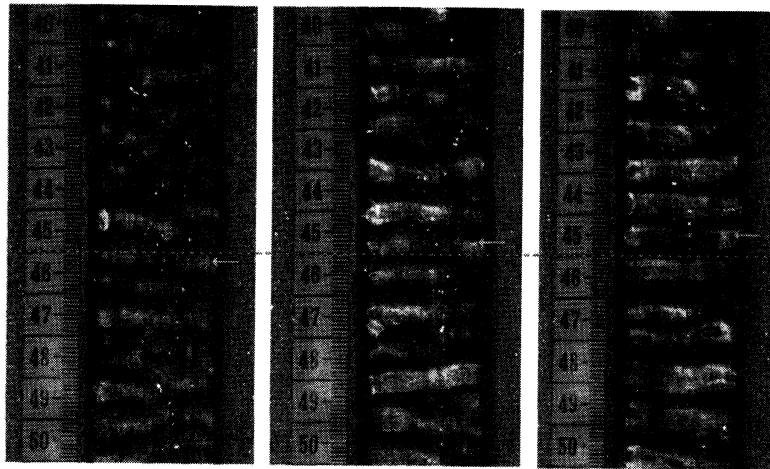


図 3. 氷の凸凹の上方への移動の様子。赤い矢印をつけた凸部が時間とともに赤い点線を通過している。

2-2. 自然対流モデル

[15-19] では、氷柱まわりに空気流れがないことを仮定した。図 4(a) に示すように、氷柱が成長する際に液膜を通して空気中に放出された潜熱により密度変化が生じ上昇流が起こるモデルを新たに考えた[21]。このとき、気液界面前方に幅 δ の温度境界層が出来る。氷、液膜流、空気中の自然対流内の熱の移動と水-空気界面形状から、氷-水界面の攪乱の成長条件を計算した。図

4(b)に示すように、氷柱の径方向の成長速度 \bar{v} 、気液界面温度 T_{la} 、温度境界層幅 δ 、固液界面の凸凹の無次元位相速度 v_{p*} は、外気温 T_{∞} に依存して変化する。外気温が低下し温度境界層幅 δ が小さくなると、気液界面前方での温度勾配が大きくなり成長速度 \bar{v} は大きくなる。一方、氷柱上の凸凹の波長 λ は自然対流程度ではほとんど変化しないことがわかる。依然として凸凹の波長は空気流れを無視して導かれた式 $\lambda = 2\pi(a^2 h Pe / 3)^{1/3}$ によって十分近似できる。自然対流による空気流れは0.1 m/s程度なので、気液界面に働く空気流れのせん断ストレスや圧力変動は非常に小さく無視でき、表面張力や重力のみが依然として気液界面の振幅や位相を決めるためである[21]。

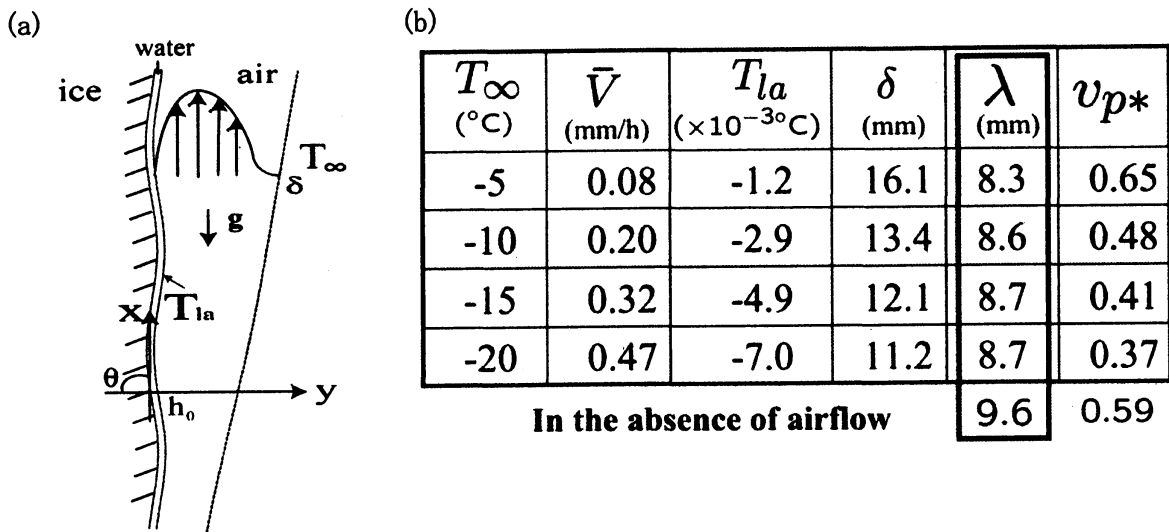


図 4. (a)自然対流モデル。(b)氷柱の径方向の成長速度 \bar{v} 、気液界面温度 T_{la} 、温度境界層幅 δ 、固液界面の凸凹の波長 λ と無次元位相速度 v_{p*} の外気温 T_{∞} による変化。最下段は空気流れがない場合の λ と v_{p*} の値である。

2-3. 強い空気流れのあるモデル

航空機翼前縁や風力タービン翼、送電線への液膜を伴う着氷現象を解明するために、理論は新たにブラジウス型の強い空気流れ($u_{\infty} = 5 \sim 30 \text{m/s}$)の液膜流れへの影響を取り入れた形に拡張された[22]。着氷によりできた構造物上の凹凸は、揚力や抗力などの空力特性に大きな影響を与えるので、それらの着氷防止対策は工学的にも非常に重要な課題である[6]。図 5(a)では、液膜流と空気流れに対する Navier-Stokes 方程式、基盤・氷・液膜層・空気内のエネルギー方程式、液膜厚さを決める方程式が、氷-水と水-空気両界面での境界条件を通してカップルしている。この複雑な系を解く数値計算プログラムを開発し、結晶界面の凹凸の波長や振幅の流量、傾斜角度 θ 、風速 u_{∞} 依存性を調べた。自然対流による空気流れの場合に比べてブラジウス型の空気流れでは、風速による固液界面の凸凹の波長の変化は大きく、風速が大きくなると波長が短くなることを見

出した。風速が大きくなると液膜厚さが小さくなるためである。このことは低温風洞実験結果 [4, 7]とも一致する。

気液界面での局所熱伝達係数 h_x を非摂動部分 \bar{h}_x と摂動部分 h'_x に分ける。ブラジウス型の空気流れのとき、 $\bar{h}_x = 0.292 K_a \sqrt{u_\infty / (\nu_a x)}$ である [23]。ここで、 K_a は空気の熱伝導係数、 ν_a は空気の動粘性係数、 x は水の供給源からの距離である。風速が大きくなると \bar{h}_x の値が大きくなるので、気液界面からの潜熱の放出が促進され氷の成長速度の非摂動部分は大きくなる。図 5(b) は、熱伝達係数の摂動部分 h'_x の大きさを非摂動部分 \bar{h}_x で割った値の風速依存性を示している。実線は、空気流れによるせん断ストレスや圧力の変動の気液界面の形への影響を考慮した場合で、 $|h'_x / \bar{h}_x|$ の値はある風速以上では徐々に減少しているのがわかる。そのため、固液界面の攪乱の成長率は

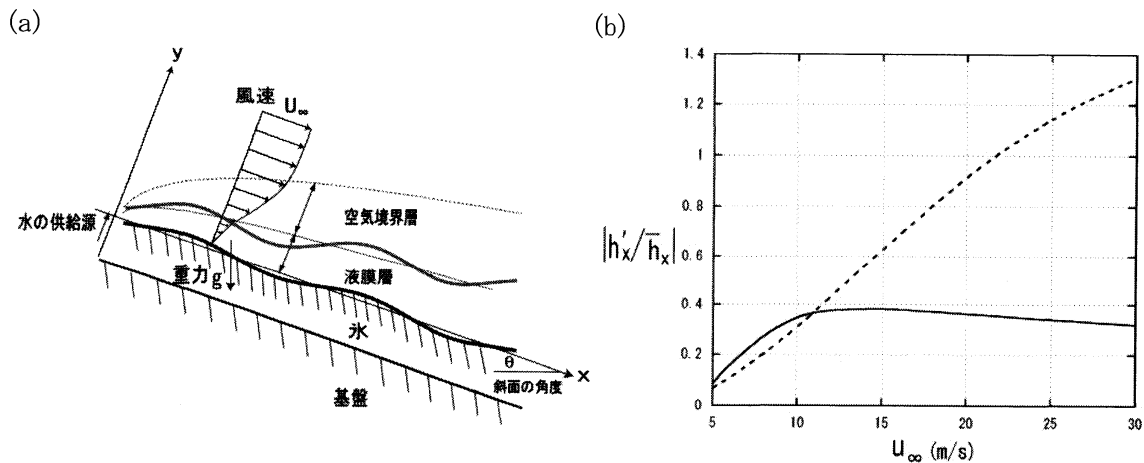


図 5. (a) ブラジウス型の空気流れモデル。基盤の上に氷が成長するとき、氷の表面は過冷却な液膜で覆われ、重力と風の摩擦力で液膜は流れる。上端からの水の供給量、斜面の角度 θ 、風速 u_∞ によって氷の凸凹の振幅と波長は変化する。(b) 気液界面での局所熱伝達係数の摂動部分 h'_x の大きさを非摂動部分 \bar{h}_x で割った値の風速 u_∞ 依存性 [22]。

ある風速以上では風速とともに減少し、氷の凸凹の振幅も小さくなる。このことは実験結果 [4]とも矛盾していない。風速が大きくなるにつれて空気流れによるせん断ストレスや圧力の変動が気液界面を平坦にしようとし、気液界面からの潜熱の放出が小さくなるからである。一方、空気流れによるせん断ストレスや圧力の変動の気液界面の形への影響を無視してしまうと、図 5(b)の点線に示すように、 $|h'_x / \bar{h}_x|$ の値は風速とともに増加し続ける。この場合だと、気液界面からの潜熱の放出が大きくなり氷の凸凹の振幅は限りなく大きくなってしまふ。図 1 の航空機翼前縁への

着氷の数値シミュレーション結果が細かい凹凸を再現できないのは、攪乱による熱伝達係数を正しくモデル化できていないためであると考えられる。このようにせん断流れのある過冷却液膜からの結晶成長に関して強い風の影響まで考慮した形態不安定性理論が完成し、風速が非常に小さいときには、この理論は氷柱の凸凹形成モデル[16-19]に帰着する。強い空気流れは気液界面の形を変え界面からの潜熱の放出率を変化させる。固液界面の成長条件は、薄い液膜を通して気液界面上での境界条件に非常に敏感であることが示された[22]。

3. モデルの拡張と今後の課題

3-1. 氷と炭酸カルシウム結晶が作るパターンの類似性

氷柱では、表面を覆う過冷却な液膜を通して潜熱を空气中に放出して氷が成長する[1]。鍾乳石では、表面を覆う過飽和な炭酸カルシウム水溶液から二酸化炭素を空气中に放出して炭酸カルシウムが析出する[2, 5]。氷柱と鍾乳石のこのような基本的形成メカニズムの違いにより、それぞれの結晶の成長速度は桁違いに違うのだが、面白いことに、これらの表面に出来るリング状の凸凹の間隔はどれも約1 cm程度である。図6(a)は、低温実験室で傾斜した樋の上に単位幅当たりの流量率 $Q/l=160/3[(\text{ml}/\text{h})/\text{cm}]$ で水を流し凍結して出来た氷の凸凹の波長の斜面の角度依存性の筆者の理論結果(実線)[16]と実験結果(●[19]、△[24])を示す。図6(b)は、地質学者のPentecostによる石灰華棚のポンドのクレスト間隔の斜面の角度依存性の観測結果(●)であり、実線はHammerによる経験側に基づいたフィッティングを示す[5]。図6(c)は、筆者の氷表面の凸凹形成に関する形態不安定性理論を、せん断液膜流れ下での化学反応を伴う炭酸カルシウムの結晶成長問題に拡張したモデルより得られた数値計算結果である[25]。図6(c)の波長は、流量率 $Q/l=10-100[(\text{ml}/\text{h})/\text{cm}]$ の範囲で計算した波長を平均したものである。図6のどれも斜面の角度が小さくなると波長が長くなるのは、液膜厚さが大きくなるからである。

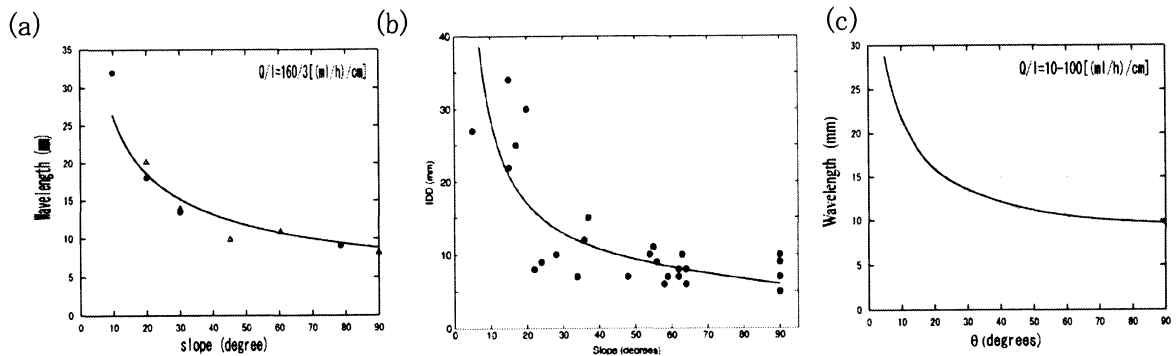


図 6. (a) 氷の凸凹の波長の斜面の角度依存性の理論結果[16]と実験結果[19, 24]。 (b) 石灰華棚のポンドのクレスト間隔の斜面の角度依存性の観測結果と fitting[5]。 (c) 炭酸カルシウム結晶の凸凹の波長の斜面の角度依存性の理論結果[25]。

理論上は、氷と炭酸カルシウム上の液膜の流れは Navier-Stokes 方程式と連続の式で支配されており、液膜内の温度場と二酸化炭素の濃度場の移流拡散方程式の形も同じである。唯一の違いは、水中での二酸化炭素の拡散係数の値が水の熱拡散係数の値に比べて 2 桁小さいことである。そのため、流量が同程度の時、二酸化炭素の輸送において流れと物質拡散の比から定義されるペクレ数の値は、潜熱の輸送において流れと熱拡散の比より定義されるペクレ数の値よりも 2 桁大

きくなる。それにもかかわらず、波長の角度依存性は両者で同じ傾向を示し、斜面の角度が 90 度のときはいずれも波長は 1 cm 程度である。両者のパターン形成に本質的なことを抽出し共通性を数学的に証明できれば、寺田寅彦が 80 年以上も前に言及したことに対してきちんとした物理的説明を与えるであろう。

鶏の卵の殻は方解石結晶となった炭酸カルシウムで構成されていて、方解石結晶の生成を促進する特殊なタンパク質が含まれていることが知られている。また、コンクリートの割れ目に浸透した酸性雨は石灰を溶解し、その強アルカリ性の溶解水から二酸化炭素を放出して炭酸カルシウムが再結晶化する速度は、石灰岩洞窟内の生成物速度より格段に早い[26]。特殊なタンパク質を利用する、あるいは強アルカリ性の水溶液を用いるなどして、炭酸カルシウム結晶の成長を促進させ上述の理論モデルの検証を行うことが可能かもしれない。

3-2. 金平糖の角形成の問題

1569 年にポルトガルの宣教師が織田信長に鉄砲とともに金平糖を献上したと言われている[27]。いまだに金平糖の数ミリメートルスケールの角を明快に説明することのできるモデルや理論は提案されていない[9]。筆者の氷表面の凸凹形成に関する形態不安定性理論を改良し金平糖の角形成問題へ適用する。ドラム内で回転する粒子を覆うシヨ糖溶液膜内の速度分布をモデル化し、シヨ糖の析出と温度場と回転によるシヨ糖液膜内のせん断流れを連成して解いた。図 7(a), (b)は、3mm の種粒子から成長したシヨ糖結晶の粒子径 d と角の間隔 λ との関係を示す。(a)は、酒井と早川らによる実験結果[9]であり、(b)は著者の理論モデル[28]から得られたものである。

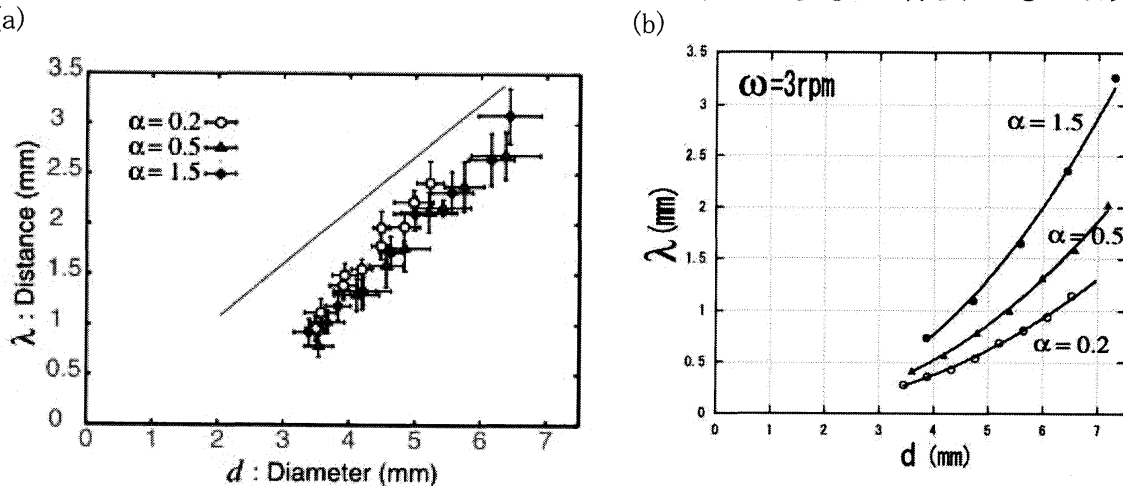


図 7. シヨ糖結晶の粒子径 d と角の間隔 λ との関係。(a) 実験[9]、(b) 理論モデル[28]。パラメータ α の値が大きいほど供給するシヨ糖水溶液の量が多いことを示す。

ここでモデルでは、物性値はシヨ糖水溶液の濃度にも依存するが、動粘性係数を除いては水と同じオーダーであるとし、ドラムの回転数 ω は実験と同じ 3rpm、時刻 t でのシヨ糖水溶液の供給量 $Q = \alpha(t+t_0)^2$ は実験と同じとした。 t_0 は初期時刻である。一番の違いは、シヨ糖水溶液の動粘性係数の値が水の動粘性係数の値に比べて 100 倍大きい点である。実験とモデルの両方とも、角の間隔は粒子径の増加に伴い増加し、その間隔は氷柱の凸凹の間隔に比べ短く数ミリメートルスケールである。低温実験室で垂直な樋の上に水を流し氷を成長させたときは、樋の上端から供給する流量が多くなるにつれて液膜厚さが大きくなり、波長が僅かずつではあるが長くなることが観

察されている[19]。ただし、金平糖の実験では波長の流量依存性 (α の値の違い) が小さいのに比べ、現モデルから得られた結果では流量依存性がまだ大きいので改良の余地がある。実験では、ドラムの回転速度を 3rpm から 6rpm に上げると、シヨ糖の初期の角が早く現れることが観察されている[9]。これは、回転速度が増加するとシヨ糖水溶液の液膜厚さが小さくなるためである。このことは、低温実験室で傾斜した桶の上に水を流し氷を成長させたとき、桶の傾斜面の角度が増加すると液膜厚さが小さくなり、氷の初期の凸凹が早く現れることと同じである[28]。

ドラムが回転することにより粒子はドラム内で回転移動するのだが、現モデルでは、シヨ糖液膜で覆われていない乾燥した粒子の回転速度とシヨ糖液膜の衣を着た粒子の回転速度の比をパラメータとしている。理論的にはドラムと粒子に挟まれたシヨ糖水溶液の粘性による摩擦力を導出し、粒子の回転速度を決定しなければならない[29, 30]。また現モデルでは、粒子どうしの衝突によるシヨ糖液の付着や蒸発による液膜厚さの変化をシヨ糖液膜の気液界面の運動学的条件に考慮していないので、wet granular matter の問題との関連でモデルを修正する必要もある。

金平糖の角と同様な構造は、胆石、尿路結石の中にも見つかる[27, 31]。胆石や結石に伴う痛みはこれらの角が原因らしいので、金平糖の角が出来る仕組みを解明できれば胆石や結石の角の生成を抑制し痛みを軽減する医療的な方法が見つかるかもしれない。また、積乱雲の中で上昇気流に吹き上げられて落下を繰り返す氷晶が雹(ひょう)やあられに成長したときスパイクができて降ってくることもある。実験でも、雹のまわりが過冷却液膜で覆われているとき、雹の回転数によっては表面にスパイクが現れることが知られている[8]。これらの問題に対しても、結晶にかかわらず、角やスパイク形成に関する普遍性を物理的に明らかにする必要がある。

3-3. 非平衡下での曖昧な二相共存問題

約 50 年以上前から、航空機翼前縁への液膜を伴う着氷問題では、凍結せずに氷の中にとりこまれる水の存在が指摘されていた。低温室での風洞実験によると、この水の含有率(スポンジネス)は、外気温、空気中の過冷却液滴量、風速により変化することが知られていたが、いまだにこのことを説明できるモデルや理論は存在しない。例えば図 8(a)は、水の含有率の外気温依存性を示す。水の含有率は、融点近傍で 30% 程度であり外気温の低下とともに減少し、Ludlam limit 温度(図では約 -15°C)で完全に氷だけになる[32]。

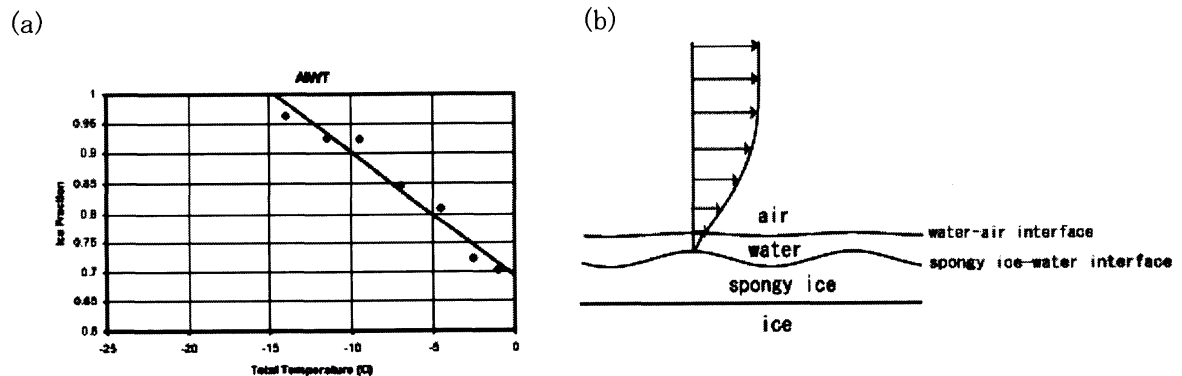


図 8. (a) ice fraction の外気温依存性[32]。直線より上の部分が水の含有率を示す。(b) air-water-spongy ice-ice 系のモデル[22]。

また、古典的 Stefan 問題[10, 12]、氷柱上の凸凹形成に関する初期の理論モデル[15]、航空

機翼前縁への着氷時に出来る凸凹形成に関するモデル[33]では、固液界面上での温度は常に熱平衡温度で一定であると仮定している。しかし、この境界条件のもとで液膜内の温度分布を計算した結果、すべての固液界面の攪乱が不安定になり特徴的な長さスケールをもつ凸凹は現れないことがわかっている[19, 22]。このようなスポンジネスの存在や固液界面上の温度の問題から、固液界面は厚みがないと仮定せずに、図 8(b)に示すように、完全な液膜層と完全な氷の間に水を含んだ氷から成る spongy ice 層を導入する必要があるように思える。このアイデアは、図 1 の樹枝状の多孔性媒体である mushy layer[10, 34]やせん断流れ下での固液共存の問題[35]で導入された 1 から 0 の範囲で固相から液相へ滑らかに変化するオーダーパラメータの概念に基づいている。ただし、図 1 の mushy layer 上の融液領域は半無限と仮定しているが、有限厚さの液膜の場合は、気液界面という境界の存在のため問題はより複雑になる。

具体的には、ice-spongy ice、spongy ice-water、water-air での境界条件から、spongy ice 層・液膜層・空気内の流れの方程式、氷・spongy ice 層・液膜層・空気内のエネルギー方程式、水の含有率を支配する方程式を連成して解く必要がある。特に、風速が大きくなり非平衡度が増すと、空気流れによる圧力やストレス変動が液膜を通して spongy ice 層まで浸透し、spongy ice 層内の水の含有率や温度が変化する可能性がある。この予想を検証するために、これまでの著者のモデル[16-19, 22]を有限な界面厚さをもつものに拡張し、spongy ice 層内の水の含有率や温度の分布、spongy ice 層の厚みの外気温、過冷却液滴量、風速依存性を計算し実験結果[7, 32]と比較する。及び spongy ice 層内の粘性率や温度分布とせん断率との関係を物理的に明らかにする。

4. まとめと今後の展望

著者の構築した液膜流下の氷の成長時における界面の形態不安定性から得られた結果を紹介し、液膜流下の炭酸カルシウム結晶やショ糖結晶が作るパターン形成の問題への応用を試みた。過冷却水の液膜、過飽和の炭酸カルシウム水溶液やショ糖水溶液の液膜に、重力、風による摩擦力、ドラムの回転によりせん断流れが作られると、氷、炭酸カルシウム、ショ糖の結晶表面上に数ミリメートルから数センチメートルスケールにわたる凸凹が現れる。液膜の厚さは、供給する流量、斜面の角度、風速、ドラムの回転速度などによって変化し、液膜の厚さと固液界面の凸凹の振幅や波長には相関があることを見出した。

ここでは、結晶成長時のパターン形成のみを取り扱ったが、氷の融解時にもパターンが現れるときがある[36, 37]。また、配管内の流れ加速腐食で進行したエロージョン・コロージョンによる配管板厚の減肉の問題では、腐食表面に多数の凸凹部分を有する「鱗状模様」と称される特徴的な表面が観察される[38]。類似の現象は、洞窟内の岩石や氷塊の溶解や侵食により出来る scallop パターンにも現れる[5]。乱流領域での侵食のメカニズムを解明し腐食の進行を抑制することは工学的にも重要な課題である。

これまでの著者の理論はどれも界面の微小攪乱による線形安定性解析に基づいている。今後、弱非線形解析を行い、図 1 の現象に共通する界面の振幅方程式を流体力学と熱力学関係の基礎式より導出し、現象に内在する普遍性をひとつの方程式から説明できるようにする。液膜流れ下での結晶成長の問題は、成長し変形する結晶界面が流体場、温度場、濃度場に影響を与え、同時に流体場、温度場、濃度場の変化は界面の成長に影響を及ぼす。界面の有限変位の効果を見るために、成長する固液界面とその変形に伴う気液界面の変位を高精度に追跡できる、薄膜流れ下の結

晶成長に特化した数値解析的手法を開発する必要がある。この試みは、コンピュータグラフィックスの研究者たちの間でまさに始まろうとしている[39]。

流れによる熱の移動があるときの固体・液体あるいは液体・気体界面における一次相転移の動的側面はよく理解できていない[40]。そのため、界面での相変化を伴う伝熱現象と自由表面流あるいは空気流が連成する移動境界熱流動問題は未解決課題の宝庫であり、格好の非平衡相転移の問題である。寺田寅彦はかつて、「日常身边には日本人に親しみのある、あるいは日本人だからこそ気がつく自然現象がいくらでもある。われわれの脚元に埋もれている宝を忘れてはならない。」と言っている[41]。ここで紹介した身近な現象を通して一次相転移の動的側面を明らかにしていきたい。

参考文献

- [1] N. Maeno, L. Makkonen, K. Nishimura, K. Kosugi, and T. Takahashi, "Growth rates of icicles," *J. Glaciol* **40**, pp. 319-326 (1994).
- [2] M. B. Short., J. C. Baygents, J. W. Beck, D. A. Stone, R. S. Toomey, and R. E. Goldstein, "Stalactite growth as a free boundary problem: A geometric law and its Platonic ideal," *Phys. Rev. Lett.* **94**, 018501 (2005). M. B. Short., J. C. Baygents, and R. E. Goldstein, "Stalactite growth as a free-boundary problem," *Phys Fluids* **17**, 083101 (2005).
- [3] 寺田寅彦「自然界の縞模様」, 青空文庫版・寺田寅彦随筆集第二巻「科学について」
http://mirror.aozora.gr.jp/cards/000042/files/2345_4624.html
- [4] J. T. Streitz and R. Ettema, "Observations from an aufeis windtunnel," *Cold Reg. Sci. Technol.* **34**, pp. 85-96 (2002).
- [5] A. Pentecost, *Travertine* (Springer, Berlin, 2005). N. Goldenfeld, P. Y. Chan, and J. Veysey, "Dynamics of precipitation pattern formation at geometric hot springs," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 0254501 (2006). Ø. Hammer, D. K. Dysthe, and B. Jamtveit, "Travertine terracing: patterns and mechanisms," in *Tufas and Speleothems: Unraveling the Microbial and Physical Controls*, (ed. H. M. Pedley and M. Rogerson) **336**, pp. 345-355 (the Geological Society of London, 2010). P. Meakin and B. Jamtveit, "Geological pattern formation by growth and dissolution in aqueous systems," *Proc. R. Soc. A* **466**, pp. 659-694 (2010).
- [6] R. W. Gent, N. P. Dart, and J. T. Cansdale, "Aircraft icing," *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **358**, pp. 2873-2911 (2000).
- [7] J. Shin, "Characteristics of surface roughness associated with leading edge ice accretion," *J. Aircr.* **33**, pp. 316-321 (1996).
- [8] R. List, "Physics of supercooling of thin water skins covering gyrating hailstones," *J. Atmos. Sci.* **47**, pp. 1919-1925 (1990).
- [9] I. Sakai and Y. Hayakawa, "Shape selection of Kompeitoh," *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 104802 (2006). 早川美德, 酒井勇, "金平糖の成長過程とパターン選択," *固体物理* **42**, No. 5, pp. 23-30 (2007). 早川美德, "金平糖の形成ダイナミクス," *日本物理学会誌* **64**, No. 10, pp. 753-757 (2009).
- [10] M. G. Worster, "Solidification of Fluids," in *Perspectives in Fluid Dynamics*, edited by G. K. Batchelor, H. K. Moffat and M. G. Worster, pp. 393-446, (Cambridge University Press, Cambridge, 2000). 大規模GPU計算によるフェーズフィールド法によるAl-Si合金の3次元の樹枝状凝固成長シミュレーションの結果は以下の動画サイトから見る事ができる：<http://www.sim.gsfc.titech.ac.jp/Japanese/Research/dendrite.html>

- [11] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, "Morphological instability of a particle growing by diffusion or heat flow," *J. Appl. Phys.* **34**, pp.323-329 (1963).
- [12] J. S. Langer, "Instability and pattern formation in crystal growth," *Rev. Mod. Phys.* **52**, pp.1-28 (1980).
- [13] T. B. Benjamin, "Wave formation in laminar flow down an inclined plane," *J. Fluid Mech.* **2**, pp.554-574 (1957). C.-S. Yih, "Stability of liquid flow down an inclined plane," *Phys Fluids* **6**, pp.321-334 (1963).
- [14] S. G. Bankoff, "Stability of liquid film down a heated inclined plane," *Int. J. Heat Mass Transf* **14**, pp.337-385 (1971).
- [15] N. Ogawa and Y. Furukawa, "Surface instability of icicles," *Phys. Rev. E* **66**, 041202 (2003).
- [16] K. Ueno, "Pattern formation in crystal growth under parabolic shear flow," *Phys. Rev. E* **68**, 021603 (2003).
- [17] K. Ueno, "Pattern formation in crystal growth under parabolic shear flow II," *Phys. Rev. E* **69**, 051604 (2004).
- [18] K. Ueno, "Characteristics of the wavelength of ripples on icicles," *Phys Fluids* **19**, 093602 (2007).
- [19] K. Ueno, M. Farzaneh, S. Yamaguchi and H. Tsuji, "Numerical and experimental verification of a theoretical model of ripple formation in ice growth under supercooled water film flow," *Fluid Dyn. Res.* **42**, 025508 (2010).
- [20] A. S-H. Chen and S. M. Morris, "Experiments on the morphology of icicles," *Phys. Rev. E* **83**, 026307 (2011).
- [21] K. Ueno and M. Farzaneh, "Morphological instability of the solid-liquid interface in crystal growth under supercooled film flow and natural convection airflow," *Phys Fluids* **22**, 017102 (2010).
- [22] K. Ueno and M. Farzaneh, "Linear stability analysis of ice growth under supercooled water film driven by a laminar airflow," *Phys Fluids* **23**, 042103 (2011). K. Ueno and M. Farzaneh, "Roughness characteristics of an ice surface grown in the presence of a supercooled water film driven by gravity and wind drag," *physics.flu-dyn/1103.4141*.
- [23] H. Schlichting and K. Gerstein, *Boundary Layer Theory* (Springer, Berlin, 1999).
- [24] S. Matsuda, "Experimental study on the wavy pattern of icicle surface," M. Sc. thesis, Hokkaido University, 1997.
- [25] K. Ueno, unpublished.
- [26] A. Onodera and M. Okazaki, "A basic study on development of teaching material using concrete icicles—models of biocalcification mechanism and atmospheric cycling through lime stone," *Bull. Tokyo Gakugei Univ. Natur. Sci.*, **57**, pp.41-56 (2005).
- [27] 戸田盛和 「おもちゃと金平糖」(岩波書店、2002) .
- [28] K. Ueno, unpublished.
- [29] ドウジェンヌ、プロシャールーヴィアール、ケレ 共著、奥村剛訳、「表面張力の物理学—しずく、あわ、みずたま、さざなみの世界—」(吉岡書店、2003) .
- [30] L. Mahadevan and Y. Pomeau, "Rolling droplets," *Phys. Fluids* **11**, pp.2449-2453 (1999).
- [31] 中田友一、金平糖とその類似構造、第71回形の科学シンポジウム「形、模様、画像の時間変化の科学と応用」(2011) .

- [32] E. P. Lozowski, M. Oleskiw, R. Z. Blackmore, A. Karev, L. Kollar, and M. Farzaneh, "Spongy icing revisited: Measurements of ice accretion liquid fraction in two icing wind tunnels," AIAA-2005-658 Jan (2005).
- [33] J. -C. Tsao and A. P. Rothmayer, "A mechanism for ice roughness formation on an airfoil leading edge, Contributing to glaze ice accretion," AIAA-98-0485, Jan (1998).
- [34] D. L. Feltham and M. G. Worster, "Flow induced morphological instability of a mushy layer," *J. Fluid Mech.* **391**, pp.337-357 (1999).
- [35] S. Butler and P. Harrowell, "Factors determining crystal-liquid coexistence under shear," *Nature* **415**, pp.1008-1011 (2002).
- [36] J. A. Neufeld, R. E. Goldstein, and M. G. Worster, "On the mechanisms of icicle evolution," *J. Fluid Mech.* **647**, pp.287-308 (2010).
- [37] C. Camporeale and L. Ridolfi, "Ice ripple formation at large Reynolds numbers," *J. Fluid Mech.* **694**, pp.225-251 (2012).
- [38] "関西電力株式会社美浜発電所 3 号機二次系配管破裂事故に関する中間とりまとめ," 平成 16 年 9 月 27 日、同最終報告書、原子力安全・保安院。
- [39] <http://www.newscientist.com/article/mg21228441.100-seasonal-stalactites-the-sharp-end-of-icicle-science.html?page=1>
- [40] 小貫明, "非平衡相転移現象: 熱流による非線形効果 (<特集>線形応答理論から 50 年-非線形・非平衡の物理学)", *日本物理学会誌* **63**, No. 10, pp. 779-785 (2008).
- [41] 小山慶太, 「寺田寅彦-漱石、レイリー卿と和魂洋才の物理学」 (中公新書、2012) .