静止水の過冷却現象に及ぼす諸因子の影響*

稲葉 英 男^{*1}, 武 谷 健 吾^{*2}

Influence of Certain Factors on Supercooling Phenomenon of Still Water

Hideo INABA and Kengo TAKEYA

Supercooling characteristics in quiescent bulk water enclosed in a circular tube were investigated on a basic level through numerous experiments. In the experiments, three kinds of water with different specific resistances were used as the test samples and their freezing temperatures were measured. The critical degree of supercooling depended on the property of the heat transfer surface and the cooling rate, and it became larger for a smoother surface and a higher cooling rate. It was found that the specific resistance of the water had little effect on the critical degree of supercooling. However, the insoluble particles included in the water greatly affected the ice nucleation in the supercooled water and the size effect of the insoluble particles was found to become important in the range of 0.1-1.0 μm in particle radius. For particle radii larger than this range, the critical degree of supercooling was independent of the size, while below this range it sharply increased with a decrease in the particle size.

Key Words: Supercooling Phenomenon, Water, Freezing, Ice Nucleation, Cooling Rate

1. 緒言

近年、低廉な夜間電力を利用した氷蓄熱システムに対する関心が増大し、様々な製氷および氷蓄熱方法の開発研究が行われている。現在提案されている製氷方法は、冷却円管群に直接氷を形成させるスタティックアイス方式および流動性のあるスラリー状氷を生成するダイナミックアイス方式等が挙げられる⁽¹⁾。その中で、熱効率の改善および輸送性の良さなどから判断して、流動性に富むスラリー状氷に関心が集まり始めている⁽¹⁾。スラリー状氷の形成方法には、水溶液中に直接液冷媒を吹き込んでその気化熱により微細な氷を形成する方法、そして流動過冷却水の過冷却解放よりスラリー状氷を生成する方法などがある。特に、前報⁽²⁾において報告した水の過冷却状態を利用する方法は、製氷装置も比較的簡単で、将来有望なスラリー状氷の製造方法となる可能性を秘めているが、水の過冷却現象そのものの特性も未だ十分には知られていない現状にある。これらの状況を鑑み、本研究は、円管

内の静止状態における比較的容積の大きな密閉系での水の過冷却現象を対象として取り上げ、その過冷却度に影響を及ぼす諸因子の効果を検討するものである。

従来より水の過冷却現象に関する研究は多くなされているが、その大部分が気象学的見地から開放型の微小液滴系を対象としたものであり、水の性状や冷却面等の影響を強く受ける比較的容積の大きな密閉系での水の過冷却現象を対象とした研究は少ないようである。Bigg⁽³⁾は、2種の疎水性液体間に様々な大きさを有する純水液滴を支持し、その過冷却度の測定を行っている。その結果、液滴容積の低下および冷却速度の増加が、水の過冷却度を増加させることを明らかにしている。長島ら⁽⁴⁾は、比較的容積の大きな系を対象としたガラス容器内の水の過冷却現象について実験的な検討を行い、Bigg⁽³⁾の報告した微小液滴系の容積と過冷却度の関係が、容積の大きな系においても拡張されることを明らかにしている。斉藤ら⁽⁵⁾は、種々の金属材質、表面粗さを有する冷却面上での純水の過冷却現象について確率的な手法を用いた研究を行い、結果として冷却面材質による過冷却解消効果は少ないが、その表面粗さの大きなものほど過冷却解消効果のあることを報告している。このように従来の研究には、過

* 原稿受付 平成5年4月21日。

*¹ 正員、岡山大学工学部 (〒700 岡山市津島中3-1-1)。

*² 正員、岡山大学大学院。

冷却水の凝固に及ぼす、容積、冷却速度、冷却面の材質および表面性状等の要因について実験的に示唆したものは見受けられるが、それぞれの研究において得られた水の過冷却度は、大きく分散する結果となっている。この原因として、Fletcher⁽⁶⁾は試料水中に含まれる不溶性の異質粒子や溶解分子等に代表される不純物質の水核生成に及ぼす影響を挙げており、また長島ら⁽⁴⁾も同様な報告を行っているが、その詳細な検討は未だ行われていない現状にある。

本研究は、流動過冷却水を利用したスラリー状の水の連続製氷技術の確立を最終目標とし、その基本的モデルとなる容器内に充填した比較的容積の大きな水の静止状態における過冷却現象の解明を対象として取り上げ、その過冷却現象の基本的特徴を探るものである。第一に核生成の要因が、不均質核生成に強く依存する条件のもとでの水の限界過冷却度が、その容積、冷却速度、冷却面の材質および表面性状等に如何に影響されるかを明らかにした上で、試料水内に含まれる異質浮遊粒子および水の比抵抗値に影響を及ぼすようなイオン系溶解分子等の不純物質が、水の過冷却度に及ぼす影響を実験的に検討するものである。なお、得られた水の過冷却現象に関する情報は、流動過冷却水による連続製氷技術の基礎資料となりうるものであり、新しい氷蓄熱システムの構築に役立つものと思われる。

2. 実験装置および方法

図1は、実験装置の概略および試験円管内における試料封入状態を示したものである。実験装置は、試料冷却用の恒温冷却槽、試料を封入する試験円管および試料温度の経時変化を測定する温度測定系より構成されており、その詳細については前報⁽⁷⁾とほぼ同様のため省略する。なお、試料水を封入する容器には、前報において使用された3種類の管内直径($D_i=9.6, 15.4, 22.1\text{mm}$ 、肉厚 $t=0.8\text{mm}$)を有するパイレックスガラス製円管に加え、試料封入容器の材質および表面粗さの過

図1 実験装置概略

冷却度への影響を調べる目的から、種々の表面粗さおよび管内直径 ($D_i=4.5, 10.5, 15.5\text{mm}$ 、肉厚 $t=1\text{mm}$)を有するステンレス製円管も、供試容器として使用された。

試料水には、水道水(比抵抗 $R=2 \times 10^4 \Omega \text{cm}$)、水道水をイオン交換器に通して得られる純水($R=5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$)および蒸留水($R=18.1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$)が使用された。さらに、これらの水を種々のメッシュ径($d_p=0.1, 0.2, 0.8, 5\mu\text{m}$)を有するセルロースアセテート製フィルタにて濾過することにより、試料水内に含まれる異質浮遊粒子の大きさならびに水性状の過冷却度に及ぼす影響が検討された。なお、試料水は前報⁽⁷⁾と同様に、メッシュ径 $d_p=0.2\mu\text{m}$ のフィルタにて濾過された上層のシリコン油(高純度特級試薬、密度 $\rho=890\text{kg/m}^3$)および下層の四塩化炭素 CCl_4 (高純度特級試薬、 $\rho=1590\text{kg/m}^3$)により密封されている。

試料温度は、試験管外壁の試料高さ方向の数個所に直接取り付けられた素線径 0.1mm のT型熱電対により測定される。試料温度は、試験管外壁温度の実測値およびその温度降下から求められる冷却熱量より、試験管の熱伝導率および厚さから間接的に求められる試験管内壁温度の値を使用している。本研究における実験の大部分は、比較的小さな冷却速度域($U_m = 0.4 \pm 0.05 \text{K/min}$)を対象としており、試験管内試料の温度分布は非常に小さいため、このような温度測定方法でも十分に試料の代表温度を表すものと考えられる。なお、各T型熱電対は、読み取り精度 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ の標準温度計で校正され、その温度測定精度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内と推定される。

実験は、まず試験管を界面活性剤等を使用して十分化学洗浄および乾燥容器で乾燥した後、容器内に所定量の四塩化炭素($1 \sim 6\text{cm}^3$)、試料水($0.6 \sim 40\text{cm}^3$)、シリコン油($1 \sim 6\text{cm}^3$)を順に封入する。試料の充填された試験管は、試料の均一冷却および冷却速度($U_m=0.2 \text{K/min} \sim 3.4 \text{K/min}$)の調節を目的とした断熱の程度を変えることができる容器内(スタイロフォーム断熱材の厚さ変更)に、格子状配列(試験管間隔 60mm)に18本同時に入れられ、その容器ごと $-40^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ の一定温度に保たれた恒温空気冷却槽内に設置される。そして、これらの試料は、恒温槽からの冷却により任意の一定冷却速度 U_m (設定冷却速度 $\pm 0.05 \text{K/min}$)にて冷却され、その凍結温度 T_f が測定された。

3. 実験結果および考察

3.1 限界過冷却度の定義 本研究における限界過冷却度 ΔT は、試料水の凝固点温度 $T_f (=273.15\text{K})$ と

過冷却状態を維持した最低到達温度 T_c との差で表され、次式により定義される。

$$\Delta T = T_c - T_\infty \quad \dots\dots\dots(1)$$

また前報⁽⁷⁾において報告したように、本実験のような比較的容積の大きな系を対象とした過冷却水からの氷結晶の発生は、試料水と接する固体表面(冷却面)や試料水内に含まれる不純物質等の比較的ランダムな因子の影響を受けて氷核を形成する不均質核生成に支配されることが知られている。故に、本研究では実測された結果を確率的な観点から評価するために、同一条件においてのべ54~126回の実験を繰り返し行い、限界過冷却度 ΔT の平均値 ΔT_m を求めることとした。なお、実験回数 n の決定に際しては、統計学的な立場から、有限回の実験結果より予想される母平均(無限回の実験結果より得られる平均値) m の範囲が $\pm 1K$ 以内となるように決定された。母平均 m の範囲は、99%の確かさで m が存在する区間として定義され、次式のように表される。

$$\Delta T_m - 2.58 \cdot (\sigma / n^{0.5}) < m < \Delta T_m + 2.58 \cdot (\sigma / n^{0.5}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 ΔT_m 、 σ 、 n はそれぞれ有限回の実験結果より得られる限界過冷却度の平均値、標準偏差および実験回数である。

3.2 試料容積の影響 図2は、試料として純水(比抵抗 $R=5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 、 $d_p=0.2 \mu\text{m}$ のフィルタ使用)を使用した場合の試料容積 V と限界過冷却度の平均値 ΔT_m の関係を、3種類のガラス管内径 D_i (=9.6, 15.4, 22.1mm)をパラメータとしてプロットしたものである。ここで、実験点上下を結ぶ実線は、式(2)より得られる母平均 m の範囲を示している。なお、試料水の平均冷却速度 U_m (凝固点温度 T_i から凍結温度 T_c までの平

図2 限界過冷却度に及ぼす水容積の影響

均値)は、容積によらず $U_m=0.4 \pm 0.05 \text{K/min}$ である。純水の限界過冷却度の平均値 ΔT_m は、試料容積 V の増加とともに低下する傾向にあり、その低下割合は容積の対数値に対しほぼ一定となっている。これは、 V の増加とともに試料水内に含まれる $0.2 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する異質浮遊粒子の絶対量が増加し、その結果これら異質粒子表面に基づき氷核を形成する不均質核生成が助長されるためと考えられる。また、本実験結果は、長島ら⁽⁴⁾の報告にも見られるように、従来の微小液滴系の容積と限界過冷却度の関係が、比較的容積の大きな系に対しても拡張されることを裏付ける結果ともなっている。図中の実線は、本実験値を最小二乗法により標準偏差 $\pm 7\%$ 以内で得られた次式を示したものである。

$$\Delta T_m = 13.4 - 1.48 \cdot \ln(V) \quad \dots\dots\dots(3)$$

3.3 冷却面材質および表面性状の影響 図3および図4は、試験管として各種管内径を有するガラス製円管およびステンレス製円管を使用した場合に、試験管と試料の接触面積、試験管の材質および内表面粗さが純水の限界過冷却度に及ぼす影響を示したものである。実験に用いたステンレス円管は、平均内表面粗さ $0.2 \mu\text{m}$ の電解研磨面と、それに金属やすりまたはネジ切り用バイト(刃先角 60°)で種々の傷を入れたものである。なお、図5に触針式表面あらさ計によるこれらステンレス管およびガラス管の内表面粗さの測定結果を示してある。

図3は、平均冷却速度 $U_m=0.4 \pm 0.05 \text{K/min}$ における純水試料(比抵抗 $R=5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 、フィルタ $d_p=0.2 \mu\text{m}$ 使用)にて、試験管と試料の接触面積 $S(\text{cm}^2)$ と限界過冷却度の平均値 ΔT_m の関係を試験管の材質および試料容積 V をパラメータとして示したものである。実験点上下を

図3 限界過冷却度に及ぼす試料水-試験円管接触面積の影響

結ぶ実線は、母平均 m の範囲を示している。なお、実験に使用したステンレス管は、図5(a)に示す内表面が電解研磨された平均表面粗さ $0.2\mu\text{m}$ のものを使用している。ステンレス製円管を使用した場合における純水の ΔT_m は、 S の増加に従い低下する傾向にある。この理由として、本研究において観察される過冷却解消現象は、固体表面(冷却面および異質浮遊粒子表面)等の助けを借りて氷核を形成する不均質核生成に支配されるため、同一容積においては接触面積が大きくなるほど過冷却水からの不均質核生成が助長され、 ΔT_m が

図4 限界過冷却度と試験円管内表面粗さの関係

(c) $\varepsilon = 83\mu\text{m}$ (d) $\varepsilon = 230\mu\text{m}$

(e) Glass tube surface ($\varepsilon = 0.01\mu\text{m}$)

図5 ステンレス製試験円管の内表面粗さ

低下しているものと考えられる。一方、試料封入容器としてガラス製円管を使用した場合の純水の ΔT_m は、同一容積($V=1\text{cm}^3$)においてはステンレス管のそれと比べ約 $0.5\sim 2\text{K}$ 程高い値を示しており、また試料容積によらずステンレス管のそれほど接触面積 S に対する ΔT_m の顕著な変化は観察されない。これは、ガラス表面の方がステンレス表面に比べ過冷却解消能力が小さいこと⁽⁸⁾、さらに表面粗さの観点からもステンレス表面の方が表面粗さは大きく、それに伴い実表面積も大きくなることから、核生成にはステンレス表面の方が有効に作用しているためと考えられる。

図4は、平均冷却速度 $U_m=0.4\pm 0.05\text{K/min}$ において試料として純水(比抵抗 $R=5\times 10^6\Omega\text{cm}$, フィルタ $d_p=0.2\mu\text{m}$ 使用)を用いた場合の表面粗さ $\varepsilon(\mu\text{m})$ と限界過冷却度の平均値 ΔT_m の関係を示したものである。実験点上下を結ぶ実線は、母平均 m の範囲を示してある。なお、実験条件は試料容積 $V=1\text{cm}^3$ 、ステンレス管内径 $D_i=15.5\text{mm}$ である。また、図中○印は、ガラス管内径 $D_i=15.4\text{mm}$ 、試料容積 $V=1\text{cm}^3$ における純水の实验結果を参考までに示してある。ここで表面粗さ ε は、図5に示される触針式表面粗さ計による測定結果よりステンレス管およびガラス管内表面での最大傷深さの値を使用している。傷深さ $\varepsilon=10\mu\text{m}$ 以上においては、 ε の増加に従って限界過冷却度は低下する傾向にあり、また、その低下割合は ε の増加に従い急激なものとなっている。これより冷却面の表面性状が、過冷却水の限界過冷却度に影響を与えることが伺われ、また同様な結果が斉藤ら⁽⁶⁾においても報告されている。この原因としては、 ε の増加による試料-ステンレス表面の接触面積の増加および傷周辺での局所的な温度勾配の発生による温度ゆらぎ等が不均質核生成を助長し、 ΔT_m を低下させているものと考えられる。これに対し、傷深さ $\varepsilon=10\mu\text{m}$ 以下においては、 ε によらず限界過冷却度はほぼ一定の値を示しており、 $10\mu\text{m}$ 以下の傷の存在は、純水の限界過冷却度に大きな影響を持たないことがわかる。

3.4 冷却速度の影響 図6(a),(b)は、それぞれ冷却速度 $U_m=0.42\text{K/min}$ および $U_m=3.36\text{K/min}$ におけるガラス管外表面温度の経時変化を示したものである。なお、試験ガラス円管の内直径 $D_i=9.6\text{mm}$ 、試料容積は $V=1\text{cm}^3$ (試料高さ 14mm) である。また図中に示す各温度の測定位置は、四塩化炭素-試料界面より上方 $1, 7, 13\text{mm}$ の位置におけるガラス管外表面である。ここで冷却速度は、凝固点温度 T_i から凍結温度 T_m までの平均値 U_m を示している。比較的冷却速度の小さな場合 ($U_m=0.42$

K/min)には、試験管外表面温度の高さ方向に大きな温度差は生じておらず、前述したように試料水の均一な冷却が実現しているものと思われる。一方、平均冷却速度が $U_m=3.36\text{ K/min}$ と比較的大きな場合におけるガラス管外表面温度は、過冷却状態が解放される直前ににおいて高さ方向に最大 1.0 K 程度の温度差が生じているのが観察される。このような大きな冷却速度領域における大きな温度分布の出現は、試料冷却過程における冷却熱供給量の増加および試料、シリコン油、四塩化炭素の熱容量差等に起因しているものと推察される。従って、低冷却速度域を対象とした実験での限界過冷却度は、その温度測定位置によらず、実際上ほぼ実測結果より決定しうるものと考えられるが、大きな冷却速度域においては、冷却速度の増加に伴う試料水内の温度分布の発達により、実測結果のみからでは限界過冷却度は評価しがたいものと考えられる。そこで本研究

では、凍結発生時のガラス管内試料水の温度分布を考慮した形で実測結果を評価することを試みる。なお、ガラス管内試料水の温度分布は、試料水の対流は無いものと仮定し、二次元円筒座標系における非定常熱伝導の数値解析から得られる計算値より求めることとした。図6(a),(b)中に凍結発生時のガラス管内試料水の温度分布の計算結果を同時に示してある。なお、図中の実線は、それぞれの温度における等温線を示してある。 $U_m=0.42\text{ K/min}$ においては、試料水内の顕著な温度分布の発生は観察されず、その最大温度差は約 0.4 K 程度である。一方、比較的冷却速度の大きな $U_m=3.36\text{ K/min}$ では、実測結果においても見られたような大きな温度分布の発生が確認され、その最大温度差は約 4.5 K である。またこの温度分布より試料水内で最も温度の低い部分が、ガラス管内表面の試料-四塩化炭素界面近傍であることが分かる。ここで、凍結発生時の様子をビデオカメラにより撮影し観察した結果、冷却速度の大きな条件におけるガラス管内の過冷却水の凍結は、高い確率で試料-四塩化炭素界面のガラス管内表面近傍にて発生していることが判明した。この可視観察の結果は、上記の温度分布の考察とも一致するものであり、本研究のような比較的容積の大きな密閉系における過冷却水からの氷核生成が、異質浮遊粒子や冷却面等の異質固体表面および過冷却水内の温度分布に強く影響を受けることがわかる。

図7は、試料容積 $V=1\text{ cm}^3$ 、ガラス管内径 $D_i=9.6\text{ mm}$ の純水試料(比抵抗 $R=5\times 10^6\ \Omega\text{ cm}$ 、フィルタ $d_p=0.2\ \mu\text{ m}$ 使用)にて、平均冷却速度 $U_m=0.42\pm 0.05\text{ K/min}$ における限界過冷却度の平均値 ΔT_b を基準とした限界過冷却度の変化量と平均冷却速度 U_m の関係を示したものである。ここで、図中にプロットした点は、実測結果より得られる限界過冷却度の変化量 $DT_m(=\Delta T_m-\Delta T_b, \Delta T_b=13.4\text{ K, 図中○印})$ および凍結発生時の温度分布の計算結果より得られる試料水内の最低温度を基準とした限界過

(a) $U_m = 0.42\text{ K/min}$

(b) $U_m = 3.36\text{ K/min}$

図6 試料温度の経時変化および管内凍結発生時の試験管内試料の温度分布

図7 限界過冷却度に及ぼす冷却速度の影響

冷却度の変化量 $\Delta T_m^* (= \Delta T_m - \Delta T_b, \Delta T_b = 13.6\text{K}$, 図中●印)を示してある。また, U_m は設定冷却速度 $\pm 0.05\text{K/min}$ の範囲である。なお, 実験点上下を結ぶ実線は, 母平均 m による限界過冷却度の変化量の範囲を示している。実測結果より得られる限界過冷却度の変化量 ΔT_m は, 平均冷却速度 U_m によらずその値はおおよそ零程度であり, U_m による変化は観察されない。一方, 試料水内の最低温度を基準とした限界過冷却度の変化量 ΔT_m^* は, U_m の増加とともに増加しており, 冷却速度の増加が限界過冷却度を増加させていることがわかる。これは, U_m の増加に従い試料が過冷却状態となって維持される時間が短くなることから, 相対的に核生成頻度(単位時間, 単位体積当たり)に生成する臨界核の数⁽⁴⁾が低下するためと考えられる。ここで, Bigg⁽³⁾によれば試料容積 $V = 5.23 \times 10^{-4}\text{cm}^3$ における純水液滴の限界過冷却度は, 冷却速度を $0.05 \sim 0.5\text{K/min}$ の範囲で変化させた場合, 冷却速度の増加とともにその平均値が 2K 程度増加することを報告している。また長島ら⁽⁴⁾は, $V = 57\text{cm}^3$ の蒸留水の限界過冷却度は, 冷却速度を $0.04 \sim 2.4\text{K/min}$ まで増加させることにより, 1.6K 増加することを報告している。これら従来の研究結果と比較しても, 本実験結果はほぼ妥当な値を示しているものと考えられる。以上の結果から, 比較的容積の大きな密閉系を対象とした過冷却水からの氷核生成は, 過冷却水内の局所的な過冷却度に依存し, その限界過冷却度を知るためには過冷却水内の温度分布を把握することが重要であるものと考えられる。

3.5 水の性状の過冷却度に及ぼす影響

図8は, 平均冷却速度 $U_m = 0.4 \pm 0.05\text{K/min}$ にて, 試料として各種の水を用いた場合の試料容積 V と限界過冷却度の平均値 ΔT_m の関係を示したものである。なお, 実験に使用した水は, 水道水(比抵抗 $R = 2 \times 10^4\Omega\text{cm}$), メッシュ径 $d_p = 0.2\mu\text{m}$ のフィルタを使用して濾過された水道水(濾過水, 比抵抗 $R = 2 \times 10^4\Omega\text{cm}$)および蒸留水(比抵抗 $R = 18.1 \times 10^6\Omega\text{cm}$)である。また, 図中の一点鎖線および破線は, それぞれ長島ら⁽⁴⁾の純水(比抵抗 $R = 5 \times 10^6\Omega\text{cm}$, フィルタ未使用)およびその蒸留水による実験結果を示しており, また実線は, 本研究における純水(比抵抗 $R = 5 \times 10^6\Omega\text{cm}$, $d_p = 0.2\mu\text{m}$ のフィルタ使用)の限界過冷却度である式(3)を示したものである。図8より, 水道水およびその濾過水については, フィルタの使用および未使用に関わらず限界過冷却度の平均値 ΔT_m は, V の増加と共に単調に減少する傾向にあるが, その絶対値については濾過水の方が, 水道水よりも約 $1 \sim 5\text{K}$ 程高い ΔT_m となっている。さらに $d_p = 0.2\mu\text{m}$ のフ

ィルタを使用した濾過水の ΔT_m と式(3)で表される純水の実験結果(図中実線)とは良い一致が見られ, またフィルタを使用していない水道水の ΔT_m は, 長島らの純水の実験結果(フィルタ未使用, 図中破線)とほぼ同程度であることが認められる。これらのことより, 粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の異質浮遊粒子の存在が, 水の過冷却度を大きく減少させており, さらにその傾向が試料容積の増加とともに顕著なものとなることがわかる。蒸留水($R = 18.1 \times 10^6\Omega\text{cm}$)の限界過冷却度 ΔT_m は, 純水の場合と同様に V の増加とともに減少する傾向にあるが, その絶対値は, 比較的試料容積の小さな領域においては純水の実験結果(図中実線)とほぼ一致しており, その後 V の増加とともに純水よりも高い ΔT_m となっている。さらに, 本研究における蒸留水の ΔT_m は, 長島らの蒸留水による実験結果(図中一点鎖線)とほぼ同様な傾向を示しているのが観察される。この蒸留水と純水の V に対する変化割合の差は, 蒸留過程を経た水の方が, $d_p = 0.2\mu\text{m}$ のフィルタを使用した純水よりも, 試料内に含まれる異質浮遊粒子の絶対数が大きく減少する。この結果, 蒸留水においては, 純水よりも試料容積の増加にともなう異質浮遊粒子の増加量が減少し, このような結果となっているものと考えられる。図中□印は, $d_p = 0.2\mu\text{m}$ のフィルタを使用した純水($R = 5 \times 10^6\Omega\text{cm}$)中に, 高い氷核生成能力を持つと言われるヨウ化銀⁽⁶⁾ AgI (純度 99.5%)を約 0.1g 程度混入させた場合の実験結果を示したものである。図より, ヨウ化銀を混入させた純水の限界過冷却度 ΔT_m は, 純水のそれ

図8 各種試料水を使用した場合の試料容積と限界過冷却度の関係

より約3~5K程度低下しており、ヨウ化銀が高い核生成能力を持つことが伺われる。また、ヨウ化銀を混入させた純水の ΔT_m は、フィルタを使用していない水道水のそれと比較的良く一致していることから、ヨウ化銀同様高い核生成能力を持つ物質が、水道水中にも存在しているものと考えられる。以上の結果から、本研究のような不均質核生成が支配的な条件下での水の限界過冷却度 ΔT_m は、その比抵抗に影響を及ぼすと考えられる微量で粒径の小さなイオン等の不純物質の存在はあまり関与しておらず、電気的に中性であっても水に含まれる比較的大きな異質浮遊粒子の絶対数およびその大きさ等によって主に支配されるものと推察される。また、これら異質浮遊粒子の一部は、ヨウ化銀等の氷核生成物質と同程度の高い核生成能力を持つことが予想される。そこで本研究では、純水および水道水試料に対して、種々のメッシュ径を有するフィルタを使用し、試料水内に含まれる異質浮遊粒子の大きさの限界過冷却度に及ぼす影響を検討した。

図9(a),(b)は、平均冷却速度 $U_m=0.4\pm0.05\text{K/min}$ の条件にて、それぞれ試料容積 $V=1\text{cm}^3$ 、ガラス管内径 D_i

(a) $V = 1 \text{ cm}^3$

(b) $V = 10 \text{ cm}^3$

図9 限界過冷却度と異質浮遊粒子径の関係

$=9.6\text{mm}$ および $V=10\text{cm}^3$ 、 $D_i=15.4\text{mm}$ における純水($R=5\times 10^6\Omega\text{cm}$)および水道水($R=2\times 10^4\Omega\text{cm}$)の限界過冷却度の平均値 ΔT_m と異質浮遊粒子径 $R_i(\mu\text{m})$ の関係を示したものである。なお、プロットされた点は、試料水内に含まれる最大の異質浮遊粒子径に対するものであり、その値はフィルタ径 d_p より $R_i=d_p/2$ としている。ここで、図中の実線は、Fletcher⁽⁶⁾の結果を参考にし、図10に示される氷核生成モデルを仮定することにより計算される限界過冷却度を示したものであり、その算出方法を以下に示す。図10に示されるように、過冷却水(添字1)内に存在する異質浮遊粒子(添字S)を半径 R_i の球形と仮定し、その表面上に半径 r の球冠状の水分子クラスタ(極めて限られた時間内で固体のように振舞う水分子群、添字C)が生成されると仮定する。この時の臨界核半径 $r=r^*$ に対する水分子クラスタの自由エネルギー変化 ΔG^* は、水分子クラスタの体積を V_c 、異質浮遊粒子-水分子クラスタ間および過冷却水-水分子クラスタ間の接触面積をそれぞれ A_{sc} および A_{cl} とすることにより次式のように表される。

$$\Delta G^* = -\rho_c \cdot V_c \cdot \Delta \mu + (\sigma_{sc} - \sigma_{cl}) \cdot A_{sc} + \sigma_{cl} \cdot A_{cl} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 σ_{cl} 、 σ_{sc} 、 σ_{sl} は、異質浮遊粒子、水分子クラスタおよび過冷却水それぞれの間の界面エネルギーであり、 ρ_c は水分子クラスタの密度である。また、 $\Delta \mu$ は核生成の駆動力であり、 $\Delta \mu = L \cdot \Delta T / T_f$ [L :水の凝固潜熱(J/kg)、 ΔT :過冷却度、 T_f :水の凝固点温度($=273.15\text{K}$)]で近似される。なお、 V_c 、 A_{sc} 、 A_{cl} については、この氷核生成モデルを幾何学的に解くことにより次式のように表される。

$$V_c = (\pi/3) R_i^3 \{ x^3 [2 - 3 \cdot (\beta - x)/z + \{ (\beta - x)/z \}^3] - 2 + 3 \cdot (1 - \beta x)/z - \{ (1 - \beta x)/z \}^3 \} \quad \dots\dots (5)$$

$$A_{sc} = 2\pi \cdot R_i^2 \{ 1 - (1 - \beta x)/z \} \quad \dots\dots\dots (6)$$

図10 異質浮遊粒子に基づく不均質核生成モデル

$$A_{c1} = 2\pi \cdot R_i^2 x^2 \{1 - (\beta - x)/z\} \quad \cdots \cdots \cdots (7)$$

$$\beta = (\sigma_{c1} - \sigma_{c2}) / \sigma_{c1} \quad \cdots \cdots \cdots (8)$$

$$r^* = 2\sigma_{c1} / (\Delta\mu \cdot \rho_c) \quad \cdots \cdots \cdots (9)$$

$$x = r^* / R_i \quad \cdots \cdots \cdots (10)$$

$$z = (x^2 - 2\beta x + 1)^{1/2} \quad \cdots \cdots \cdots (11)$$

なお、 $\beta (= \cos \theta)$ 、 θ :接触角)は異質浮遊粒子の全表面を特徴づける表面パラメータとして定義され、また r^* は均質核生成理論より導かれる臨界氷核半径を示している。ここで、温度 $T(K)$ における核生成頻度 J (単位体積、単位時間当りに生成する臨界核の数)は、次式により定義される。

$$J = (n_1 \cdot k \cdot T/h) \cdot \exp(-\Delta g/kT) \cdot \exp(-\Delta G^*/kT) \quad \cdots \cdots \cdots (12)$$

n_1 は単位体積中の水分子数、 k はボルツマン定数、 h はプランクの定数、 Δg は水分子の活性化エネルギーである。式(12)より、容積 V の過冷却水内に1つでも臨界核が生成された時に氷結晶の発生、つまりは過冷却状態の解消とするならば、実際の実験においては $J \cdot V = 1$ となる温度を求めていることになる。故に、式(4)~(12)を使用し、それぞれの異質浮遊粒子径 R_i および表面パラメータ β に対して凍結温度は計算される。なお、過冷却水-水分子クラスタ間の界面エネルギー σ_{c1} の値は、文献⁽⁸⁾より $\sigma_{c1} = 32 \times 10^{-7}$ (J/cm²)としている。図9(a)、(b)より、試料容積 V によらず限界過冷却度の実測値 ΔT_m は、異質浮遊粒子径 R_i の低下とともに増加する傾向にあり、その増加割合は $R_i = 0.1 \mu m$ 以下の領域において急激なものとなっている。また、同一の異質浮遊粒子径 R_i および試料容積 V においては、純水および水道水に関わらずほぼ同程度の ΔT_m となっている。これより、試料水内に含まれる異質浮遊粒子の大きさが限界過冷却度に大きく影響を及ぼしており、特に $R_i = 0.1 \mu m$ 以下においてその傾向が顕著なものとなることがわかる。限界過冷却度の実測値および計算値(図中実線)を比較すると、全体的な傾向は良く一致しているものの、限界過冷却度の R_i に対する依存性が急激に大きくなる R_i の値は、計算値ではおよそ $R_i = 5.0 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-3} \mu m$ の範囲であり、実測値のそれと比較して小さくなっていることがわかる。このことから、実際の不均質核生成現象の方が、限界過冷却度の R_i に対する依存性が大きくなることが理解される。また、試料水内に含まれる異質浮遊粒子の表面パラメータは、およそ $\beta = 0.4 \sim 0.8$ の範囲にあるものと思われる。以上の結果から、過冷却水中に存在する不溶性異質浮遊粒子の限界過冷却度に及ぼす影響が定量的に明らかにされ、今後さらにメッシュ径の小さなフィルタを使用し、試料水内に存在する大きな粒径を有する異質浮遊

粒子を取り除けば、水の限界過冷却度は増加することが予想される。

4. 結論

比較的容積の大きな密閉系を対象とした水の過冷却現象に関する基礎的研究を行い、水の性状、冷却速度、冷却面の材質および表面性状等の巨視的因子の水の限界過冷却度に及ぼす影響が実験的に検討され、以下に示す結論を得た。

- (1) 従来の微小液滴系において見られる容積の対数値と限界過冷却度の線形関係が、比較的容積の大きな系においても拡張されることが明らかとなった。
- (2) 冷却面の材質および表面性状の水の過冷却解消に与える影響が定量的に把握された。特に、ステンレス表面を冷却面とした場合の過冷却解消能力は、ガラス表面のそれに比べ高く、またその表面粗さが粗いものほど限界過冷却度を低下させることが定量的に明らかにされた。
- (3) 温度分布のある過冷却水からの氷核生成は、試料水内の局所的な低温度部分にて発生し、過冷却水内の温度分布の把握が重要であることを示唆した。また冷却速度の増加と共に試料水内の最低温度を基準とした限界過冷却度は増加することを明らかにした。
- (4) 一般に水の性状を特定する量として水の比抵抗値に影響を及ぼす微量で粒径の小さなイオン等に関しては、本実験範囲($2 \times 10^4 \Omega cm \sim 18.1 \times 10^4 \Omega cm$)において、その限界過冷却度に及ぼす影響は余り見られなかった。しかしながら、過冷却水中に存在する不溶性の異質浮遊粒子については、その粒子径の大きなものほど水の限界過冷却度を低下させることが明らかになった。

文献

- (1) 稲葉, 福迫, 機械の研究, 41-6(1990), 741-746
- (2) 稲葉, 武谷, 野津, 機論, 58-548(1992), 1321
- (3) Bigg, E. K., Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. B, 66, 688(1953)
- (4) 長島, 中村, 日本伝熱シンポジウム, 14, A301(1977), 88.
- (5) 斉藤, 他4名, 冷凍, 5, 2(1988), 66.
- (6) Fletcher, N. H., 前野(訳), 氷の化学物理, (1974), 76, 共立出版.
- (7) 稲葉, 武谷, 野津, 機論, 59-560(1993)
- (8) 中江, 凝固工学, (1987), 63, アグネ社.