過冷却水の熱伝導率測定の研究*

齋藤 彬夫^{*1}, 大河 誠司^{*1}, 嶋本 大祐^{*2}Research on a Thermal Conductivity Measurement
of Supercooled Water

Akio SAITO, Seiji OKAWA and Daisuke SHIMAMOTO

By adopting results from past research concerning the freezing phenomenon of supercooled water and the method to control the initiation of the freezing, a method for measuring thermal conductivity of water below the freezing temperature was introduced. The method was basically a non steady state hot wire method, and a few modifications were made to avoid freezing during the measurement. It was found that the thermal conductivity of supercooled water can be measured by considering factors such as selection of vessel material, size and shape, reduction of the complexity of the whole instrument, and purity of water. Consequently, thermal conductivity was obtained at 265 K. According to the results obtained, the thermal conductivity decreases gradually with decreasing temperature, and follows a tendency similar to the temperature dependence at the region higher than the freezing point.

Key Words: Themophysical Property, Thermal Conductivity, Hot Wire Method, Supercooling, Water, Freezing, Measurement

1. 緒言

近年、氷蓄熱の研究が広く行われ、最も利用しやすい蓄熱材料の1つとして、しばしば水が用いられる。特に潜熱蓄熱材料として水を用いる場合には、過冷却状態における水の性質が重要となり、設計の過程で必ず過冷却状態における熱物性が必要となる。しかし現在、最も重要な熱伝導率についても、過冷却領域での信頼すべき資料はない。測定中、あるいは測定に至るまでの過程で過冷却水が、シャーベット状の水に相変化してしまう難しさを伴うためである。

過去の研究として、僅かにRiedelの研究^[1]がある。Riedelは、過冷却水の熱伝導率を求める方法として、過冷却の存在しないさまざまな濃度における水溶液の熱伝導率を測定し、水溶液の濃度を零に外挿して純水の値を推定する方法を提案している。しかし、同方法では、過冷却が高くなるとともに、凝固点と結晶化温度の両面から、濃度が高く然も狭まれた領域内に測定点が限定され、更には濃度と熱伝導率の関係に直線関係を無理にあてはめて外挿しているため、精度の良い値は期待できない。

本論文は、著者らが、過去において過冷却水の凝固の研究を行った成果^{[2][3]}を非定常線熱源法に応用して、測定試料となる過冷却水中に氷核が発現しにくい測定

条件を設定し、熱伝導率を測定することを目的としている。

記号

- a : 温度伝導率 [m^2/s]
- E : ブリッジ回路に加える定電圧 (図4参照) [V]
- I_1 : 細線を流れる電流 [A]
- L_L : 長い細線の長さ [m]
- L_S : 短い細線の長さ [m]
- q : 細線の単位長さ当たりの発熱量 [W/m]
- $R_1 \sim R_3, R_0$: 電気抵抗 [Ω]
- R_L : 長い細線の電気抵抗 [Ω]
- R_S : 短い細線の電気抵抗 [Ω]
- r_1 : 細線半径 [m]
- T : 温度 [K]
- t : 時間 [s]
- ΔV_1 : ブリッジ回路の非平衡電圧 (図4参照) [V]
- ΔV_2 : 電流測定用抵抗にかかる電圧 (図4参照) [V]
- α : R_L, R_S の抵抗温度係数 [K^{-1}]
- γ : オイラーの定数 ($\gamma=0.5772\cdots$)
- λ : 熱伝導率 [W/(m·K)]

(下つき添え字)

0 : 初期状態

* 原稿受付 1995年1月24日。

^{*1} 正員、東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)。^{*2} 三菱電機(株) (〒640 和歌山市手平6-5-66)。

2. 実験装置および方法

2・1 非定常線熱源法の概要 非定常線熱源法は、液体の熱伝導率を迅速かつ高精度に測定する方法として周知であり、古くからさまざまな視点で研究されている。初期温度 T_0 [K] の一様温度に保たれた十分に大きい液体試料中に沿直に張られた、半径 r_1 [m] の白金細線を、一定の割合 q [W/m] でステップ状に加熱すると、時間 t [s] が経過する時の細線の温度 T [K] は、近似的に

$$T = \{ q / (4\pi\lambda) \} \{ \ln(4at/r_1^2) - \gamma \} + T_0 \quad \cdots (1)$$

と表される¹⁶⁾。ただし、 λ [W/(m·K)]、 a [m²/s] はそれぞれ試料液体の熱伝導率および温度伝導率であり、 γ はオイラーの定数である。

式(1)が厳密に成立するためには、熱が熱伝導のみによって伝えられること、細線が十分に長く細線の径が十分に小さいこと、温度分布が1次元的であること、細線内の温度分布が準定常状態に達して細線に供給される熱量が全て細線表面から試料液体に伝えられることなど、いくつかの条件が満たされる必要があるが、詳細は文献[7]～[9]に譲る。

式(1)より、測定中の温度上昇範囲内では物性値は一定であると仮定すると、

$$dT/d(\ln t) = q/(4\pi\lambda) \quad \cdots (2)$$

となる。

加熱開始後の細線の温度上昇を測定することにより、式(2)から熱伝導率 λ が求められる。その際、白金の電気抵抗が温度に依存することを利用して、細線の温度変化は、通常、細線の電気抵抗の変化として測定される。

2・2 測定装置本体 本測定では過冷却状態の純水を試料として用いるため、初期状態に達するまでの冷却過程および初期状態に達した後の測定過程において、純水中に氷が発現しにくいように考慮した。過冷却水中に氷が発現する際の平均過冷却度を高くし、測定終了まで氷が発現しないようにするためには、以下の方策が考えられる。^{12H)}

- (1) 試料が凝固点以下の温度に保持される時間を短くする。
- (2) 試料の体積を小さくする。
- (3) 試料の純度を高め、浮遊粒子等を減らす。
- (4) 容器壁など試料に接触する部分を水に濡れにくい材料にするとともに、接触面積を小さくする。
- (5) 凝固のトリガーとなる外力を与えない。

装置本体の設計に当たっては、測定終了まで氷核が

発現しないように上記(1)～(5)を配慮し、小型で単純な構造になるようにした。

装置本体は、図1に示すように、試料を充填する内径12mm、長さ155mmの容器、試料内に鉛直に張られた直径25 μ m、長さ100～140mmの白金細線、白金細線と測定回路を接続するリード線部により構成されている。装置を設計するに際して、上記(4)を考慮するため、簡単な予備実験を行った。後に3章で示すように金属容器壁は氷を発現させる効果が高いため、容器の材質を検討した。すなわち、図2に示すように0.4mlの純水を、シリコンオイルと油の液-液界面に浮遊させ、管壁面として氷の発現しにくいガラス面とテフロン面にそれぞれ接触させ0.22K/minの一定割合で冷却する実験を多数回行った。その結果、氷の発生する平均温度は、ガラス面に接する場合は-17.8 [°C]であったのに対し、テフロン面に接する場合は平均-20.2 [°C]となった。シリコンオイルと油の液-液界面に水を浮遊させた状態で同じ冷却速度で冷却し、固体壁に接触しない状態で行った実験の結果は、上述のテフロン面を用いる場合に一致する結果となり、テフロン面は、氷の発現にほとんど影響を与えないことがわかった。予備実験の

Fig.1 Test section

Fig.2 Apparatus for preliminary examinations

結果を図3(a)(b)に示す。それにより、上記(4)を考慮して、容器の材質にテフロンを用いることとした。なお、テフロン材の他、ポリプロピレン材、エポキシ樹脂コート等を用いた実験も行っており、これらの材質も氷の発見には影響を与えないことがわかっている。

また、装置を簡素化するため、白金細線は電極を介することなく、比較的剛性のあるリード線に直接接合し、図1に示すように支持棒を用いて試料水中に鉛直に張っている。白金細線およびリード線の表面にも、強化ふっ素樹脂を薄くコートし、表面での氷の発現を抑制するとともに、試料水と電気的に絶縁している。なお、白金細線とリード線の接続部での熱起電力を軽減するため、リード線の材料に補償導線を用いている。

実験に用いた水は、上記(3)の条件を考慮して比抵抗値が $18.3\text{M}\Omega\text{cm}$ 以上で、直径 $1.0\times 10^{-3}\text{m}$ 以上の粒子を除去した超純水である。約10mlの試料水を上述の装置本体に充填した後、含有空気除去するため加熱し、さらに超音波洗浄器により細線や壁面に付着した気泡を除去する。また、冷却過程で容器壁等に着霜した霜が

試料水に落下混入するのを防ぐため、図1に示すように、試料水上面を油層で覆っている。

2・3 測定回路

測定回路の概要を図4に示す。図4において抵抗 R_L は、2・2節に説明した測定部本体である。Kestinらは、細線の長さが有限であることに起因する細線端部の影響を軽減するため、図4のようにホイーストブリッジの隣接する2辺に、長短一組の細線を組み込む測定方法を提案している^[10]。図4の抵抗 R_s はその様な目的に用いられる短い側の細線に相当し、白金細線の長さを50~70mmと短くしたほかは、可能な限り測定部本体と同じ仕様に製作した補償用の装置である。なお、Kestinらの提案した方法は、測定中に生じる微弱な非定常自然対流の影響を消去する上でも有効である^[11]。

図4の回路は、長坂・長島の測定回路を参考にし^[11]、著者らの独自の工夫を加えたものである。 R_1 は約 1Ω の固定抵抗で細線に流れる電流 I_1 を測定するために用いる。 R_2 は、ブリッジ回路のゼロ点を調節するための可変抵抗、 R_3 および R_4 は約 $1.2\text{k}\Omega$ の固定抵抗である。 R_0 は測定時の電流を安定させる目的で、測定開始直前まで電流を流しておくダミーの抵抗である。

図4において、ブリッジ回路に一定電圧を加える時の非平衡電圧 ΔV_1 [V]、抵抗 R_1 に生じる電圧 ΔV_2 [V]と時間 t の関係は細線が式(2)の温度変化をするとして、次式で表される。

$$\frac{d\left(\frac{\Delta V_1}{\Delta V_2}\right)}{d(\ln t)} = \frac{\alpha(R_{L0} - R_{s0})}{(8\pi R_1)\lambda} \frac{(R_L - R_s)I_1^2}{(L_L - L_s)} \quad \dots (3)$$

但し、 R_{L0} 、 R_{s0} はそれぞれ R_L 、 R_s の初期値である。 L_L 、 L_s は長短それぞれの細線の長さである。また、 α は細線の抵抗温度係数である。

図4において、長短2本の細線の単位長さ当たりの発

(a) Glass test tube

(b) Teflon test tube

Fig.3 Frequency distribution

Fig.4 Measuring circuit

熱割合、 $R_L I_1^2 / L_L$ 、 $R_S I_1^2 / L_S$ はほとんど等しい値に設定されている。したがって、式(3)右辺の $(R_L - R_S) I_1^2 / (L_L - L_S)$ もそれらと同じ値となり、細線単位長さ当たりの発熱割合に相当する。測定開始とともに細線が発熱し、温度上昇すると $(R_L - R_S)$ の値はわずかに増加するが、 I_1 の値は逆に減少する。本論文では、細線単位長さ当たりの発熱割合を一定に保つため、図4に示すように、従来の回路に抵抗 R_3 を付加し、抵抗 R_3 の値を予備計算により定めた。図5は、細線の温度(2本の細線はほとんど同じ温度変化をする)と、 $(R_L - R_S) I_1^2$ 値の初期値に対する比との関係の計算結果を示したものである。この結果は当然細線の長さや初期温度により異なるものであり、測定条件毎に R_3 の設定を行う。図5より、温度が約273Kの場合、 $R_3 = 14.8 \Omega$ と設定することにより測定過程を通じて単位長さ当たりの発熱割合をほぼ厳密に一定に保つことができることがわかる。したがって式(3)において、

$$\frac{\alpha(R_{LO} - R_{SO})}{8\pi R_1} \frac{(R_L - R_S) I_1^2}{(L_L - L_S)}$$

は一定となり、式(3)より $d(\Delta V_1 / \Delta V_2) / d(\ln r)$ を測定することにより、熱伝導率 λ を決定できる。

次に、図4の回路を構成する主要な電子回路要素の概要を説明する。主測定回路とダミー抵抗 R_D 間のスイッチは、ソリッド・ステート・リレー(SSR)を中心に構成される抵抗値の極めて低いスイッチ回路であり、測定開始時のチャタリングの影響を無くすように設計されている。また、電流値 I_1 を求めるための電圧 ΔV_2 と非平衡電圧 ΔV_1 を測定するためのDCプリアンプには、倍率101倍、200倍の高精度アンプをそれぞれ用いている。A-D変換器は、8チャンネルの切替回路を内蔵しており、変換速度65 μ s、分解能12ビットの性能を有する。電源には、設定電圧5桁の高精度直流定電圧装置を用いている。測定回路全体の制御とデータの収録に用いた

パソコンは、RAMを増設したPC9801VMである。

2・4 測定手順 測定手順を以下に示す。

- (1) 装置本体をアセトン、エタノールの順に超音波洗浄器で洗浄し、クリーンルーム内で乾燥させた後、さらに測定試料となる超純水で数回洗浄を繰り返す。
- (2) クリーンルーム内で細線を固定し、ふっ素樹脂でコートする。乾燥させた後、更に超純水で数回洗浄を繰り返す。
- (3) 約10mlの超純水を内部に充填し、含有空気を除去した後図1に示すように上部を油で密閉する。
- (4) 細線が鉛直になるように装置本体を恒温槽内に設置し、図4に示す測定回路に接続する。この段階では、恒温槽は凝固点よりわずかに高い温度に設定されている。
- (5) 恒温槽の温度を設定温度まで降下させ、さらに装置本体の温度が恒温槽の設定温度(初期設定温度)に安定するのを待つ。
- (6) 長短2本の白金細線の抵抗(リード線の抵抗を含む)をデジタルマルチメータ(精度0.01 Ω)で測定し、計算により、ブリッジ回路が初期状態で平衡を保つような可変抵抗の値 R_2 を設定する。さらに電源に低い電圧を与えて微調整を行う。
- (7) ダミー抵抗 R_D をブリッジ回路の抵抗に設定し、スイッチをダミー抵抗側に入れ、5~8Vの一定電圧を加える。
- (8) スwitchを測定側に切り替え、約10ms毎の測定を4s間行う。

3. 測定過冷却度範囲

本研究では、2・2節にも述べたように、測定に至るまでの冷却過程と測定過程を通じて、試料となる過冷却水中に氷が発現しない工夫をすることが重要である。2・4節の測定手順(5)において、試料水を図6に示すような過程で冷却する。すなわち、凝固点温度273.15Kよりわずかに温度の高い状態Aから、初期設定温度 T_0 の状態Bまで連続的に冷却し、さらに温度が安定する状態Cまで待つて測定を開始する。A-Bの過程の冷却速度は、本研究の恒温槽では約0.22K/minであり、B-Cの待ち時間は約40minである。

著者らは先に、固体面に接する純水中に氷が発現する現象を詳細な実験と解析によって研究し、氷の発現が純水の体積、固体と純水の境界面積、固体表面の性質、過冷却度、時間に依存する確率的な現象であることを明らかにしてきた^{[2]~[5]}。2・2節に説明した内径12mmのテフロン製試料容器に約10mlの純水を満たした系が図6の冷却過程を辿る場合について、初期設定温度の過冷却度(273.15- T_0)と、純水中または容器壁面で氷の発生する確率との関係を予備実験結果をもとに、確率

Fig.5 Relationship between $(R_L - R_S) I_1^2$ and temperature

Fig.6 Typical cooling curve

的な概念¹⁵⁾により整理した結果を表1に示す。また表1には、試料容器の材質を過去の多くの測定装置に見られるような銅素面に代えた場合の結果も比較のために示している。例えば銅容器の場合には、初期設定温度 T_0 を269.15K(過冷度4K)に設定する実験を多数行くと、そのうち3%の実験において図6の過程A-Bで氷が発現し、さらにほとんど全部の実験において過程A-Cで氷が発現し、測定に至らないことを意味している。銅製容器では過冷度2~3K、またテフロン容器でも過冷度17K程度が限界であることがわかる。また、表1は、試料容器に純水を充填しただけの単純な系に対する値であり、細線やリード線などが純水に接する実際の装置においては、氷の発現する確率はさらに高くなる。

したがって、過去の研究に見られるように、銅などの金属容器に試料を充填する方法では、過冷却領域における水の熱伝導率を測定することはほとんど不可能であると思われる。なお表1から明らかなように、氷の発現する確率はA-Bの過程よりむしろB-Cの過程で高く、将来、過冷度の更に高い領域での測定を可能にするためには、恒温槽の冷却速度を速くするより、温度が安定するまでの待ち時間を短くする工夫が重要であると思われる。

4. 測定結果および考察

過冷却領域を含む温度範囲における純水の熱伝導率の測定値を図7に示す。図7において、×印が本研究の測定値であり、●印は同じ温度に対する測定値を平均した値である。また実線は、常圧(101.325kPa)下において、純水が安定した液体として存在する凝固点(273.15K)以上の温度範囲に対して、従来求められている熱伝導率の値¹²⁾を比較のため示したものである。図中、Riedelによる結果(○印)も合わせて示すが、彼が水溶液から推測して得た値は、凝固点以上の範囲で、従来の信頼できる値と異なる傾向を示しており、過冷

Table 1 Relationship between the initial temperature T_0 and the probability that ice appears either in the pure water or on the vessel surface

PA-B :Probability of ice appearance during A and B.
PA-C :Probability of ice appearance during A and C.

273.15- T_0	Teflon		Copper	
	P_{A-B}	P_{A-C}	P_{A-B}	P_{A-C}
1	0	0	0	0.9
2	0	0	0.09	0.9
3	0	0	0.2	25.4
4	0	0	3.0	100
5	0	0	20.6	100
6	0	0	63.8	100
7	0	0	98.1	100
8	0	0	100	100
9	0	0	100	100
10	0	0	100	100
11	0	0	100	100
12	0.0001	0.001	100	100
13	0.001	0.01	100	100
14	0.009	0.07	100	100
15	0.05	0.4	100	100
16	0.3	2.4	100	100
17	1.5	11.3	100	100
18	8.1	53.1	100	100
19	39.7	100	100	100
20	88.2	100	100	100
21	99.8	100	100	100
22	100	100	100	100

Fig.7 Results of the measurements

却領域における値の信頼性に乏しい。

凝固点以上の温度域において、本研究の測定値は従来の信頼できる測定値と良好に一致しており、妥当な測定値が得られているものと判断される。また、263.4~273.15Kの過冷却領域における測定値は、急激に変化することなく、273.15K以上の温度範囲における測定値の、ほぼ延長線上を辿ることがわかる。なお、上記の測定ではほとんど氷の発現するトラブルを伴わず、安定した測定を行うことができた。

次に、式(3)を用いて、測定値の不確かさを見積

もってみる。式(3)によって熱伝導率 λ を算出するとき、不確かさを含む量には $d(\Delta V_1/\Delta V_2)/d(\ln t)$ 、 α 、 R_L 、 $(R_{L0}-R_{S0})/(L_L-L_S)$ 、 $(R_L-R_S)I_1^2$ がある。代表的な測定例について、 $\Delta V_1/\Delta V_2$ と $\ln t$ の関係を図8に示す。細線内の温度分布が準定常状態に達するまでの時間 t の極めて小さい範囲を除き、 $d(\Delta V_1/\Delta V_2)/d(\ln t)$ の値(図8の直線の勾配)は、ほぼ一定値となり、100点以上の測定値をもとに値を求める場合の不確かさは $\pm 0.2\%$ 以内である。予め測定した抵抗温度係数 α の不確かさは $\pm 0.45\%$ である。抵抗 R_L の値の不確かさは無視できる。初期温度における白金線の抵抗値は十分に長い線について予め精度良く測定しているため、 R_{L0} および R_{S0} の測定値の不確かさは、長さ L_L および L_S の測定の不確かさ $\pm 0.15\%$ と同じであり、比をとることにより、 $(R_{L0}-R_{S0})/(L_L-L_S)$ の不確かさも無視できる。また $(R_L-R_S)I_1^2$ の値は、測定中わずかに変化するが、先に2.3節で述べたように抵抗 R_S の値を適切に選ぶことにより、変化量は無視できる。そのため熱伝導率を求める過程では、近似的に

$$(R_L - R_S)I_1^2 \approx (R_{L0} - R_{S0})(I_1)_0^2 \quad \dots(4)$$

としている。 R_{L0} および R_{S0} には、それぞれ $\pm 0.15\%$ の不確かさが含まれ、また $(I_1)_0$ の不確かさも $\pm 0.03\%$ 程度である。従って $(R_L - R_S)I_1^2$ の不確かさはほぼ $\pm 0.36\%$ 程度と見積もられる。

以上を総合すると、熱伝導率 λ を求める際の不確かさは、不確かさがすべて同符号に作用した場合に $\pm 1.01\%$ と見積もられる。実際には、それぞれの不確かさは相殺されると考えられ、また、 $d(\Delta V_1/\Delta V_2)/d(\ln t)$ の測定に起因する不確かさについては、多数回の測定を行って平均値を求めることにより、影響は小さくなる。

なお、著者の1人が先に報告したように、非定常線熱源法における誤差には、上記の測定値の不確かさによ

るものの他、ふく射伝熱^[7]、自然対流^[8]、端部効果^[9]、細線の被覆^[9]などによる誤差が含まれるが、本研究の条件においては、いずれも十分に小さく、ここでは詳細な議論を省略する。

5. 結言

過冷却領域での純水の熱伝導率を非定常線熱源法により測定する条件を検討し、値を求めた。主な結論を以下に示す。

- (1) 測定試料容器に金属を用いる通常の方法では、過冷却領域の熱伝導率を測定することは極めて困難であるが、テフロン製の測定試料容器を用い、熱線部やリード線をふっ素コートにすることにより、約263Kの過冷却領域までの熱伝導率の測定を可能にした。
- (2) 凝固点より高い温度域において本研究によって得られた純水の熱伝導率は、従来の測定値と良好に一致した。
- (3) 約263Kまでの過冷却領域における熱伝導率の測定値は、温度の低下とともにめらかに減少し、凝固点より高い温度領域における温度依存性と類似の傾向を辿ることが明らかになった。

なお、本研究を遂行するに当たり、一部に平成6年度科学研究費補助金の援助を受けたことを記し、謝意を表する。

参考文献

- [1] Riedel, L. CZ. Kältetechnik, 2 (1950), 99.
- [2] Saito A. et al., Proc. of ASME/JSME Thermal Engineering, 3 (1991) 319..
- [3] Saito A. et al., Int. J. Heat Mass Transf., 33- 8 (1990), 1697.
- [4] Saito A. et al., Int. J. Heat Mass Transf., 35- 10 (1992), 2527.
- [5] Saito A. et al., Proc. of 10th Int. Heat Transf. Conf., 4 (1994), 121..
- [6] Carslaw H.S. & Jaeger J.C., Conduction of Heat in Solids, (1959), Oxford Press, 262.
- [7] 斎藤彬夫：機論, 46-401, B (1980), 76.
- [8] 斎藤彬夫, 松本浩二, 宇高義郎：機論, 53-487, B, (1987), 1047.
- [9] 斎藤彬夫, 松本浩二, 木村弘則：機論, 57-544, B, (1991), 4241.
- [10] Kestin J. and Wakeham W.A., Physica, 92A (1978), 102.
- [11] 長坂雄次, 長島昭：日本機械学会講演論文集, NO.800-13 (1980), 48.
- [12] 日本機械学会編：伝熱工学資料改訂第4版, (1986), 331.

Fig.8 Relationship between $\Delta V_1/\Delta V_2$ and $\ln t$