

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	過冷却水の凝固に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	大河誠司
Author(English)	SEIJI OKAWA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第2553号, 授与年月日:1993年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第2553号, Conferred date:1993/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

# 過冷却水の凝固に関する研究

平成5年

大河誠司

## 目 次

第1章	緒 論	
1.1	まえがき	1-1
1.2	従来の研究の概要	1-2
1.2.1	体積や冷却速度の違いによる影響に関する研究	
1.2.2	過冷却解消後の氷の成長過程に関する研究	
1.2.3	外的要因による影響に関する研究	
1.2.4	過冷却水の物性値に関する研究	
1.3	本研究の目的及び概要	1-16
第2章	大きな体積を有する過冷却水の凝固	
2.1	緒言	2-1
2.2	実験装置及び実験方法	2-2
2.3	確率的解析	2-7
2.3.1	直接的解析方法	
2.3.2	間接的解析方法	
2.4	実験結果及び解析結果	2-14
2.5	代表的な研究者らによる結果との比較	2-31
2.6	結言	2-36

第3章	伝熱面の性状の違いが過冷却水の凝固に及ぼす影響	
3.1	緒言	3-1
3.2	電解研磨銅面を用いた実験	3-5
3.2.1	実験装置及び実験方法	
3.2.2	実験結果	
3.2.3	伝熱面に温度分布が存在する場合の解析方法	
3.2.4	解析結果及び考察	
3.3	銅の酸化現象が過冷却水の凝固に及ぼす影響	3-25
3.4	伝熱面上に設けた傷が過冷却水の凝固に及ぼす影響	3-27
3.4.1	実験装置及び実験方法	
3.4.2	実験結果及び考察	
3.5	面の形状の違いが過冷却水の凝固に及ぼす影響	3-34
3.5.1	実験装置及び実験方法	
3.5.2	実験結果及び考察	
3.6	解消能力点の密度による整理	3-46
3.6.1	伝熱面面積と平均過冷却解消過冷度の関係	
3.6.2	基準伝熱面の導入	
3.7	結言	3-56
第4章	外的要因が過冷却水の凝固に及ぼす影響	
4.1	緒言	4-1
4.2	過冷却水中で固体同士を擦り合わせる事による影響	4-2
4.2.1	実験装置及び実験方法	
4.2.2	実験結果	

4.3	過冷却水中で固体同士を衝突させることによる影響	4-12
4.3.1	実験装置及び実験方法	
4.3.2	実験結果	
4.4	対流による影響	4-19
4.4.1	実験装置及び実験方法	
4.4.2	実験結果	
4.5	振動による影響	4-25
4.5.1	実験装置及び実験方法	
4.5.2	実験結果	
4.6	衝撃による影響	4-35
4.6.1	実験装置及び実験方法	
4.6.2	実験結果	
4.7	外的要因に関する全体的な考察	4-41
4.8	結言	4-43
第5章	過冷却水中の過冷度分布が氷の発生に及ぼす影響	
5.1	緒言	5-1
5.2	流れの起きない系の解析方法	5-3
5.3	自然対流の存在する系の解析方法	5-6
5.4	解析結果及び考察	5-10
5.4.1	流れの起きない系で様々な伝熱面を用いた場合の結果	
5.4.2	流れの存在の有無による違い	
5.5	結言	5-33
第6章	結 論	6-1

# 第1章

## 緒論

## 1.1 まえがき

最近の電力設備の建設計画の持つ課題の一つとして、電力需要側の負荷変動に対する対応が挙げられる。そのために考えられている対策としては、安定して電力を供給するもの、停止状態からの立上りの速いものなど多種類の設備を同時に備える計画などがある。深夜電力を利用する氷蓄熱もその一例である。氷には、蓄熱密度が大きい、温度変化が小さい、化学的に安定している、安価である等多くの利点のある反面、氷の成長に伴う熱抵抗の増加、閉塞による蓄熱装置の破損、過冷却による製氷効率の低下など幾つかの問題点もある。低熱源との温度差が小さいと過冷却状態が解消しないまま顕熱分しか蓄熱できない場合も出てくる。また逆に、相変化後の氷の熱抵抗を考えると、伝熱面を常に水と接する状態に維持し、過冷却状態になった水を製氷タンクなどに移動し、そこで凝固させるという方法も考えられる。従って、より効率的な氷蓄熱を行うために、問題因子の一つである過冷却について、その現象を解明し、更に凝固を制御する方法を見つけ出すことは重要な課題である。

## 1.2 従来の研究の概要

過冷却に関する研究は古くから数多く行われているが、そのほとんどは液液界面上あるいは伝熱面上に置かれた水滴を対象としたものである。これは、従来の過冷却に関する研究が主に雲に関連した分野から発展して来たためであろう。ここで、従来の主な研究を幾つかの分野に分類し、その概要をまとめてみることにする。

### 1.2.1 体積や冷却速度の違いによる影響に関する研究

体積や冷却速度の違いによる影響に関する主な研究としては、以下のものが挙げられる。

Brewer & Palmer [1]は、酸素を充満させて内部圧力を大気圧より少し高く保った密閉容器内に金及びニッケル伝熱面を置き、伝熱面上で過冷却状態の水滴が凝固する過程について実験を行った。この水滴は、伝熱面を冷却することにより面上に結露させたものであり、水滴の直径は0.2 mm～1 mm程度である。一定の冷却速度で冷却し、凝固終了後その温度に20 sec間保ち、ヒーターを使って氷を融解し、初期状態に20 sec間保った後また冷却するという方法で、凝固と融解を500回以上繰り返した。その結果、過冷却解消過冷度には再現性があり、その値は平均値の1°C幅以内に納まっていると報告している。また、1 サイクルに費やす時間を1 min.から15 min.までというように冷却速度を変化させても結果に変化はなかったと記している。

Bigg [2]は、広範囲な体積に関して過冷却水を凝固させる実験を行った。その際、比較的体積の大きな水滴については液液界面上に支持することにより水滴の球形状態を保たせ、また小さな水滴はドライフィルム上に散布することにより水滴同士が合体するのを防いでいる。彼は更に凝固過程を統計的に取り扱い、平均過冷却



解消過冷度と水滴の体積、冷却速度との関係を提示している。その結果、直径 1 mm の水滴を冷却する実験を行うと、冷却速度を 0.05~0.5 K/min. の範囲で変化させた場合に、平均過冷却解消過冷度が 2.0 K 移動する結果を得た。これは、先の Brewer らの得た結論とは異なるものである。また Bigg は、ある研究所から入手した純水をイオン交換器にかけたもの、水道水を一度蒸留させたもの、そして熱い蒸留水の側に冷たい伝熱面を置き直接凝縮させたものの 3 種類の水を使い、 $\phi 1$  mm の水滴で冷却実験を行ったが、変化は見られなかったと報告している。しかし、水滴の純度による影響がないとする彼の結論には、多くの研究者から異論があり、彼の扱った水はどれも汚染されていて純水ではなかったのではないかとの指摘を受けている。

Mossop [3] は、高純度の過冷却水の凝固を明らかにする目的で、ガラス及びシリカ製の毛細管を用いる方法を提示し、その中で純水を凝固させる実験を行った。毛細管の内径は 0.2~0.3 mm、長さは 60 mm と 2 mm の 2 種類で、内側の表面は 3 種類の疎水性膜でコーティングしている。その結果、長さの長い方が凝固核を多く持っているため、凝固過冷度が少し低くなるという結果を、また、コーティングを施さない場合には凝固過冷度は長さには関係なくなるという結果を示している。また、試料水が大気に触れることにより過冷却解消過冷度が著しく低下することを示した。更に、冷却速度を変化させても過冷却解消過冷度には影響を及ぼさないという結果も提示している。但し、ガラスの表面は強い極性を持っており水分子を引き寄せるため、表面上では通常の水分子の配列構造とは若干異なり凝固しづらくなっている。従って、毛細管を用いた実験や小さな体積を扱う実験などの場合、本来の水とは異なった性質が現れている可能性が考えられる。

Carte [4] は、真ちゅう上に金めっきしたもの、銀めっきしたもの、ニッケル、ステンレス、コロディオン、ステンレス上にシリコンを付着させたものの 6 種類の伝熱面上に、直径 9~33  $\mu$ m の水滴を凝縮させ、シリコン油で覆い、冷却速度を 2~20 K/min. の範囲で変化させた実験を行った。その結果、最大過冷却解消過冷度

は伝熱面の種類には無関係であるが、水滴の体積と冷却速度には関係があることを示した。また、他の研究者らによる結果と比較し、最大過冷却解消過冷度では水滴の凝固は均質核生成であると結論づけている。但し、彼の行った実験では、100回程度実験を繰り返してゆく中で、水滴の体積が $\phi 30 \mu\text{m}$ から $\phi 20 \mu\text{m}$ 程度へとかなりの割合で減少しており、その原因については論じられていない。

大きな体積の水を扱った研究としては、Wylie [5]が、長さ 15 cm、直径 1 cm の密閉ガラス管内に試料水を半分ほど入れた実験を行い、 $16.9 \pm 3\text{K}$ の頻度分布や最大過冷却解消過冷度 30 K という結果を出している。彼の行った冷却方法は、試料水の入った密閉試験管をアルコールの中につけ、そのアルコールを二酸化炭素の膨張を利用して下から冷却するものであり、従って、冷却速度は 1~2 K/min. と比較的速いものであった。彼は更に、空気に接した水の凝固実験と比較することにより、空気から運ばれる異物質の重要性を明らかにした。黒鉛、ほこり、ガラス容器の摩損箇所などの核生成能力を調べる実験も行っている。但し、試験管が比較的大きいにも関わらず氷の発生が特定な箇所に集中しており、試料水全体を水の体積として取り扱うには問題があると考えられる。また、体積が大きいにも関わらず冷却速度が速いため、試料水中に温度分布が存在すると考えられ、試験管近傍に温度計を設置し測定している彼の温度測定方法には精度上問題があると考えられる。

Jacobi[6] は、コロディオン面上に $\phi 1 \mu\text{m} \sim \phi 0.5 \text{mm}$ の水滴を凝縮させ、過冷却水の凝固実験を行った。18 K/min.の冷却速度下で得られた結果は、 $\phi 1 \mu\text{m}$ では 38 K、 $\phi 0.5 \text{mm}$ では 34 K程度であった。

Gokhale [7]は、冷却速度が過冷却水の凝固に及ぼす影響について、幅広い冷却速度の条件下で実験的に検討している。 $\phi 76.2 \text{mm}$ の真ちゅう面を研磨し、液体パラフィンを塗って、その上に $\phi 2.7 \text{mm}$ 程度の水滴を 20 個並べた。冷却速度は、真ちゅう板と銅版の間にプラスチックなどの熱抵抗体を挟むことにより設定している。その結果、冷却速度が 0.3~5.0 K/min.の範囲内では、冷却速度が高いほど過冷却解消過冷度が高くなる傾向が得られた。しかし冷却速度が 5.0 K/min.以上

の場合、実際には 22 K/min.まで実験的に確認を行い、逆の効果がみられたと報告している。

Mason [8]は、容積 2 ft<sup>3</sup> の冷凍庫を用いて過冷却雲の凍結実験を行った。容器は、内壁に霜が着かないようグリセロールを塗り、-40 °C近辺の温度に保った。過冷却雲は、-10 °Cに保たれた湿り気を帯びた布を容器内でひと振りさせることで作成した。これにより作られるφ5~φ10 μmの水滴の数密度は、1 cm<sup>3</sup>当たり数百個のオーダーである。直径φ10 mmの銅の棒の片面を試験片として容器内に入れ、もう一方を液体酸素につけた。銅の棒の温度はヒーターによりコントロールした。その結果、試験片の温度が-39 °Cの時、試験片が過冷却雲を通過することにより発生する氷の結晶の数は少なく、温度を下げることにより数が急激に増え、-41 °C以下では雲全体が氷へと変化することがわかった。

Langham et al.[9]は、Bigg の報告している実験結果を確認する意味で、様々な径の水滴を凝固させる実験を多数回行った。試料水の純度を高めるため、3 度蒸留し、間の過程にイオン交換器と細菌ろ過器を通してしている。φ0.8~φ2.1 mmの水滴については、浅い金属性の皿の中に四塩化炭素と液体パラフィンを入れ、液液界面上に水滴を浮かべて 0.33 K/min.の冷却速度で冷やしている。またφ250 μm以下の水滴に関しては、液体パラフィンの代わりに液体シリコンを用い容器も低温槽に替え、1.0 K/min.の冷却速度で実験を行っている。その結果、Bigg のものと比べて勾配や平均値が多少異なるものの、水滴の体積と凝固温度とは比例関係にあるという彼の結論を裏付けた。また彼らは、大気中の煙の持つ核生成能力は温度が低下すると対数的に増加することと関連づけて、この比例関係が水滴内部に異物質を含む不均質核生成の性質を表していることを示した。また同じ条件下で行った多数回の実験結果の内の最大高過冷度に達したものに注目し、各グループとも均質核生成の理論値に近い値が得られていることを示した。更に、φ250 μm以下の小さな水滴に関しては、頻度幅が小さく平均値が均質核生成の理論値と良く一致していることを示した。連続写真の観察から、氷は水滴の表面から発生するケースが多く、その

場合、氷の成長は表面を伝わり水滴を氷で覆うことを示した。

Kuhns et al.[10]は、直径 $\phi 5 \sim \phi 120 \mu\text{m}$ の水滴の凝固実験を行った。水滴を支持する物体による影響を防ぐため、きれいなガス中に水滴を落下させ、落下中に冷却されて凝固する系にした。ガスは、縦方向に $1 \text{ K/cm}$ の割合で温度勾配がついており、対流が起きないように工夫されている。使用したガスは、ヘリウム、水素、空気、酸素、二酸化炭素、アルゴンの6種類である。凝固していく様子は連続写真により観察した。各体積について数百個の水滴を用いて実験を行い、それぞれのグループの平均過冷却解消過冷度を導き出している。そしてそれらは、従来の研究者らによる液液界面上に浮かべた水滴の結果とよく一致するとともに、 $-35 \sim -40 \text{ }^\circ\text{C}$ における固液間の自由エネルギー、 $\sigma_{\text{SL}}$ 、の値を $20 \text{ erg/cm}^2$ と置いた時の均質核生成理論による値とも良い一致が得られたと報告している。

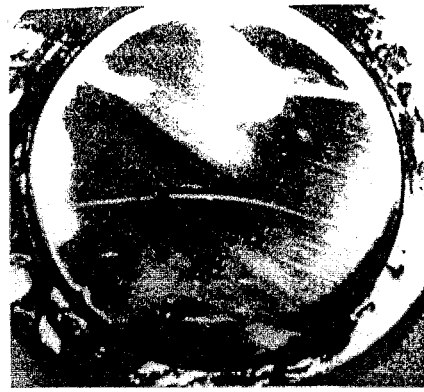
その他、斎藤ら[11]は、純水を支持する伝熱面の性状の違いによる影響について検討し、様々な伝熱面を用いて過冷却水を凝固させる実験を行い、氷の発生する直前の過冷度が伝熱面の種類によって異なることを示している。彼らの用いた伝熱面は、電解研磨銅面、バフ研磨銅面、金めっき面、ニッケルめっき面、平均直径 $6 \mu\text{m}$ の銅粒子を空隙率約20%に焼結させた多孔質銅面であった。得られた結果の一例を、図1-1に連続写真の形で示すが、直径 $80 \text{ mm}$ の伝熱面上の1点に氷が発生すると瞬時にそれが広がり、 $0.2 \text{ sec}$ 程度で伝熱面全体が氷で覆われる様子が観察できる。各実験における氷の発生点の分布を図1-2に示すが、氷の発生点が一箇所には片寄らず、分散していることがわかる。各伝熱面に対して得られた頻度分布は本論文の第3章の考察に使用するため、図1-3(a)～(f)に示しておく。また、伝熱面の種類、実験回数及び平均過冷却解消過冷度を表1-1にまとめて示す。

### 1.2.2 過冷却解消後の氷の成長過程に関する研究

過冷却が解消した後のデントライト状の氷の成長過程に関する主な研究を、以下



(a)  $t=t_s$



(b)  $t=t_s+0.02\text{sec}$



(c)  $t=t_s+0.04\text{sec}$



(d)  $t=t_s+0.06\text{sec}$



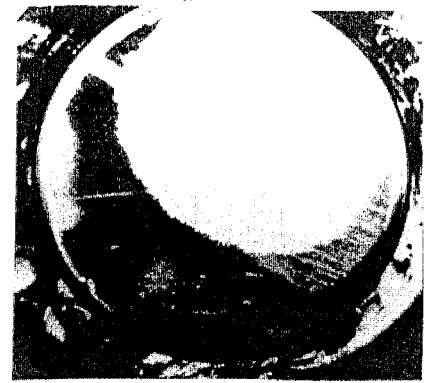
(e)  $t=t_s+0.08\text{sec}$



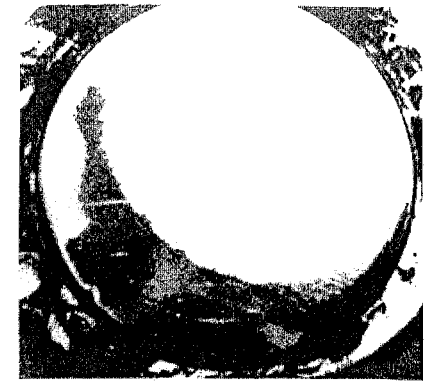
(f)  $t=t_s+0.10\text{sec}$



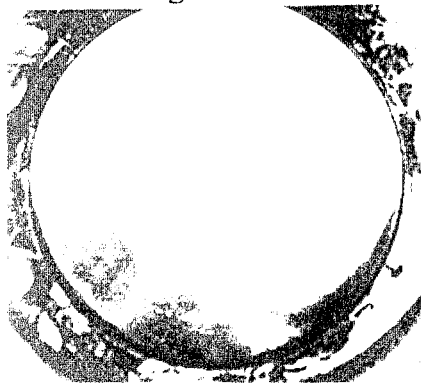
(g)  $t=t_s+0.12\text{sec}$



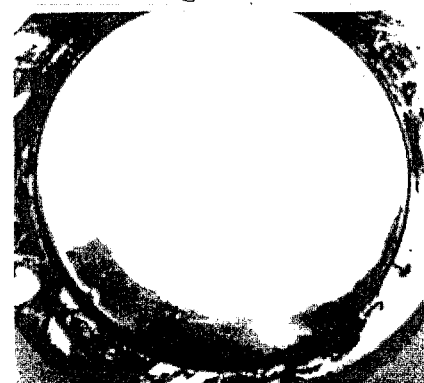
(h)  $t=t_s+0.14\text{sec}$



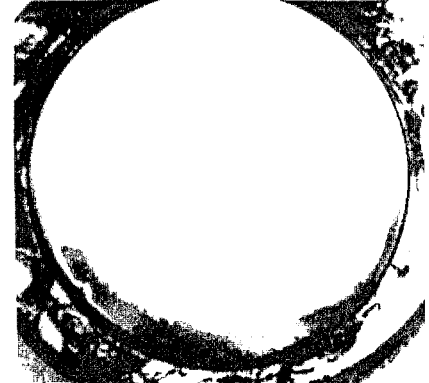
(i)  $t=t_s+0.16\text{sec}$



(j)  $t=t_s+0.18\text{sec}$



(k)  $t=t_s+0.20\text{sec}$



(l)  $t=t_s+0.22\text{sec}$

図1-1 伝熱面上に氷が発生する瞬間写真

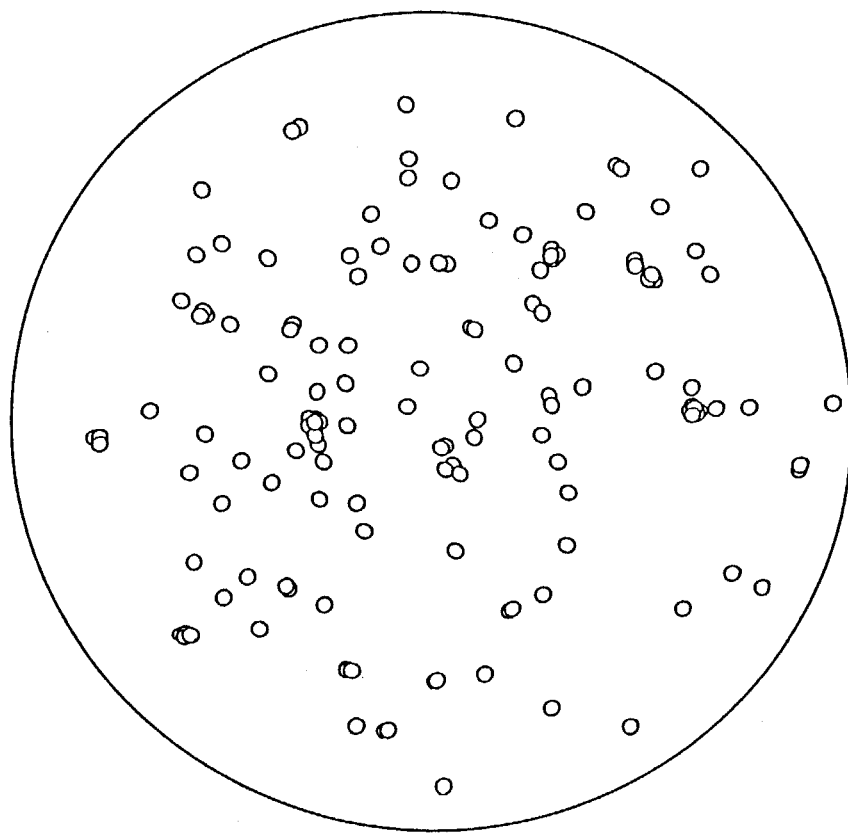
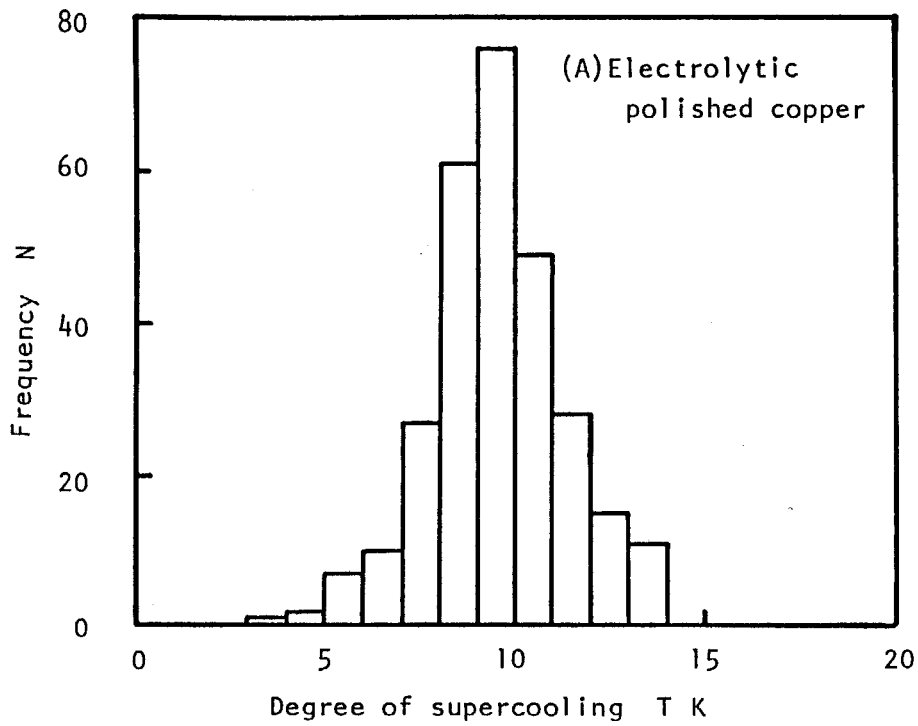
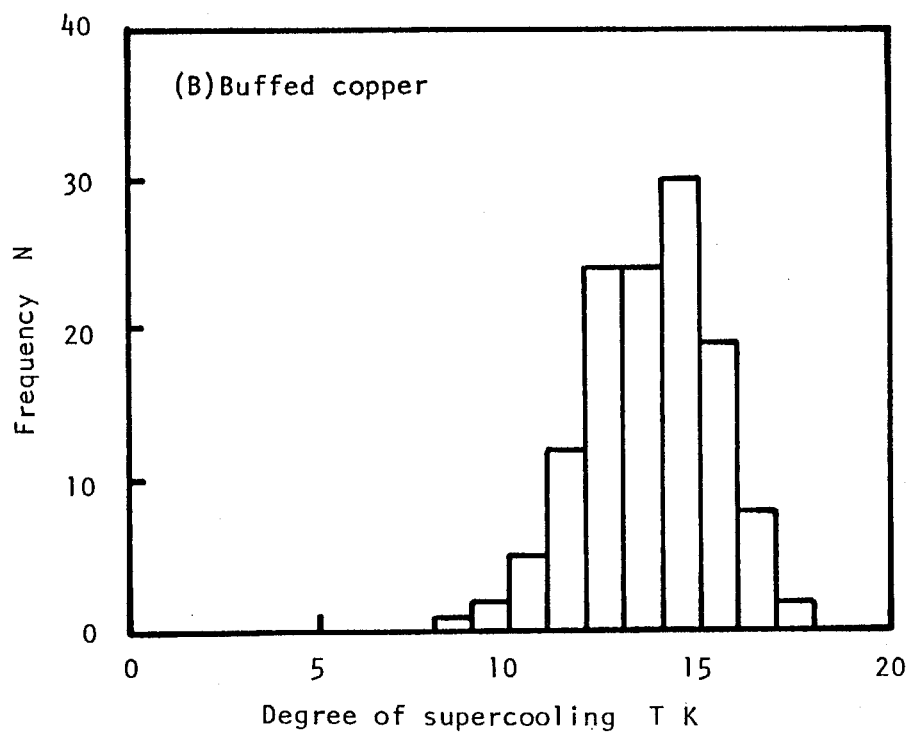


図 1 - 2 電解研磨銅面上の氷の発生点分布図

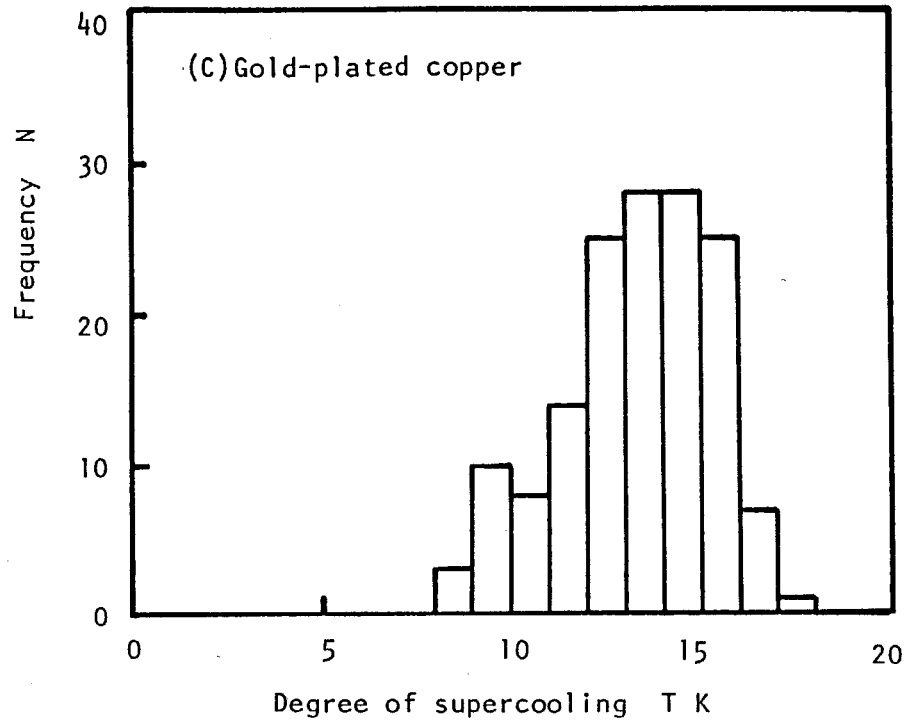


(a)

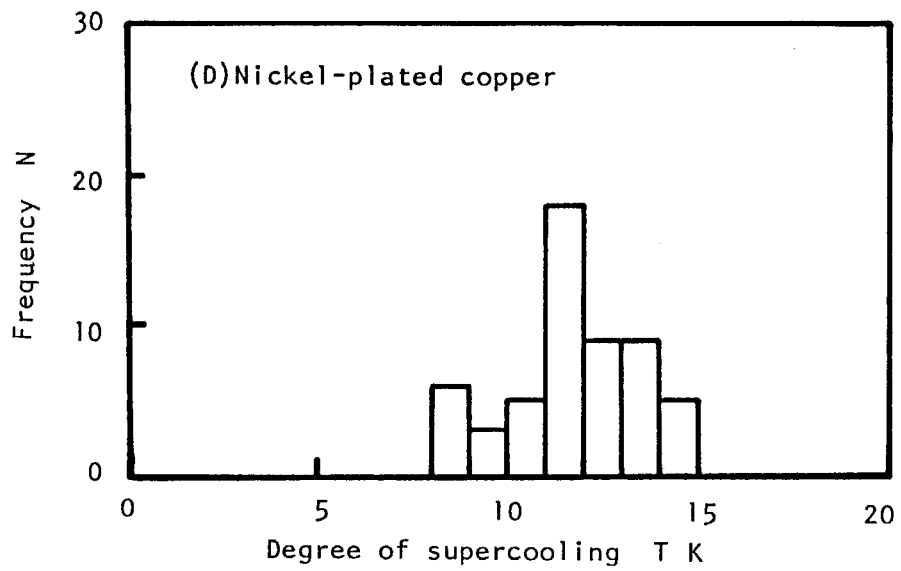


(b)

图 1-3 過冷却解消頻度分布



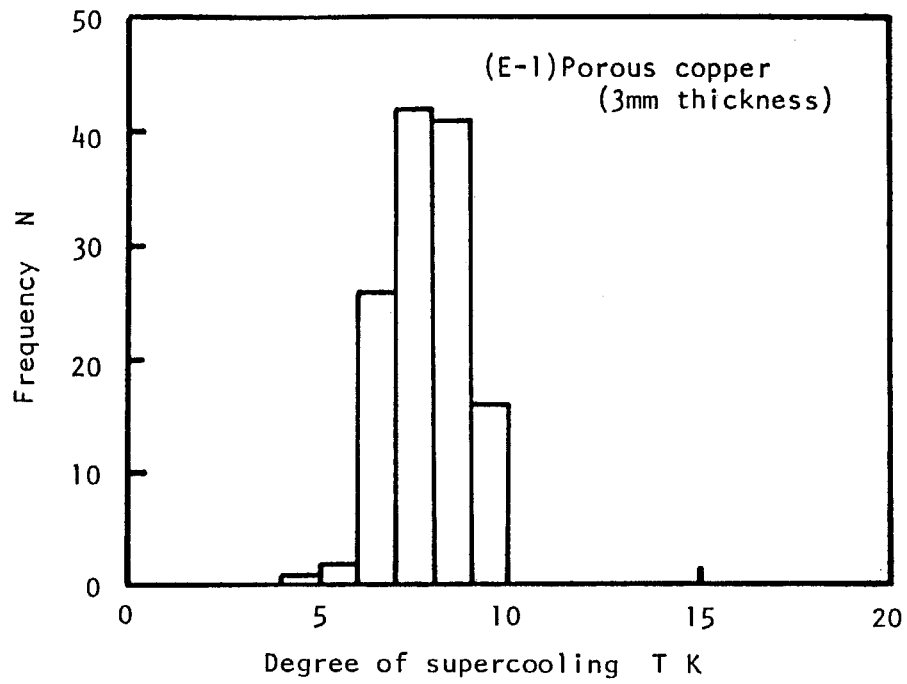
(c)



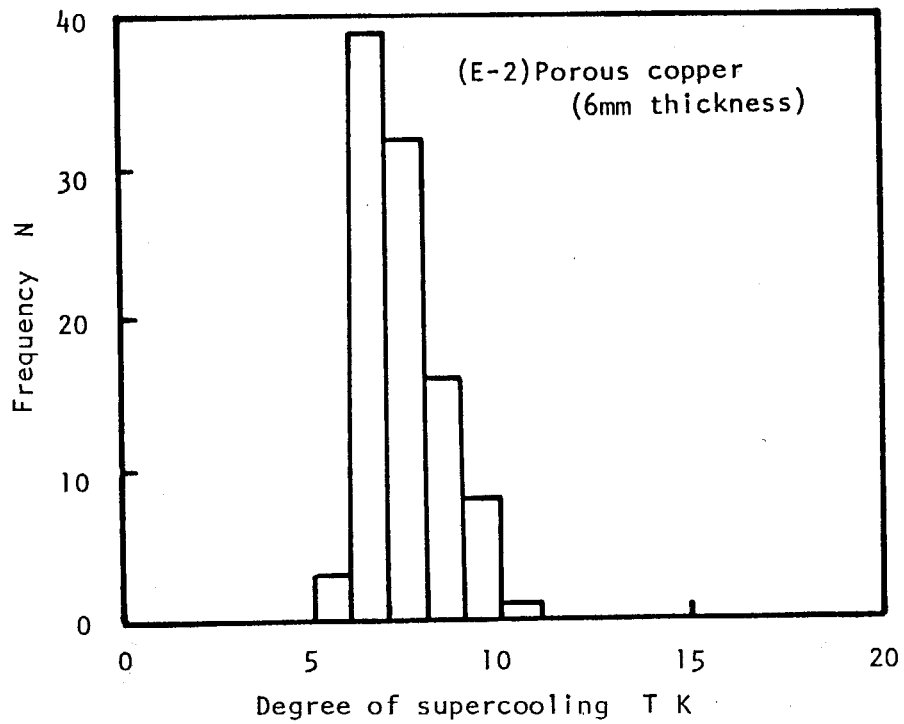
(d)

图 1-3 過冷却解消頻度分布





(e)



(f)

图 1-3 過冷却解消頻度分布

表 1 - 1 各種伝熱面の実験回数及び平均過冷却解消過冷度

Type of surface	No. of experiments	Average degree of supercooling (K)
(A) Electrolytically polished	285	9.5
(B) Buffed	127	13.8
(C) Gold-plated	149	13.4
(D) Nickel-plated	55	11.7
(E-1) Porous	129	7.8
(E-2) Porous	99	7.4

に示す。

Gilpin[12]は、直方体の容器内で過冷却水が凝固してゆく様子を連続写真により観察している。氷の発生する場所を上面、側面、下面の3種類に変え、デントライト状の氷の成長過程を検討した。その結果、側面から氷が成長してゆく場合、氷の発生時の過冷度が1 K程度の時に相変化にともなう対流が最も起こり易く、2 K以上では対流は殆ど起こらないことを示した。上面から氷が成長してゆく場合、氷の発生時の過冷度が1.9~1.5 Kの範囲内では、氷の先端近傍に横方向の対流を観察している。下面から氷が成長してゆく場合、氷の発生時の過冷度が1.0~2.2 Kの範囲内では、デントライト状の氷が離脱して浮力の影響により上昇していく傾向を観察している。

Gilpin[13]は、円管内の過冷却水が凝固してデントライト状の氷が発生する系を実験的に検討した。そして、密な氷が徐々に配管を閉塞状態にしていく場合とは異なり、デントライト状の氷は一瞬の内に管を閉塞状態にする可能性を持っていることを示した。

斎藤ら[14]は、過冷却水の入った容器の上面からデントライト状の氷が成長していく過程を実験的に検討した。

斎藤ら[15]は更に、過冷却水の入った容器の上面からデントライト状の氷が成長していく過程を解析し、実験結果[14]とよい一致が見られることを示した。

### 1.2.3 外的要因による影響に関する研究

外的要因による影響に関する主な研究には、以下のものが上げられる。

中村ら[16]は、ガラス容器内の試料水を容器ごと縦に振動させたり攪拌棒を中で回転させたりしながら一定の冷却速度で冷却する凝固実験を行い、外的要因を与えない場合の過冷却解消過冷度と比較することで、振動、攪拌の及ぼす影響の有無について検討している。そして、その様な外的要因をある程度以上の強さで与えると

影響が顕著に現れる、という結果を報告している。また、キャビテーションによる凝固核の発生がその原因であるとも述べている。しかし、界面が大気にさらされた状態で振動を加えていることも原因の可能性の一つとして考えられる。比較的大きな体積を扱っているのにも関わらず、試料容器としてシャーレを用い底面からのみ冷却していること、ガラス外壁温度から試料水の温度を補正していることを考えると、実験結果にはまだ疑問が残る。

柏木ら[17]は、密閉された矩形試験容器を用い、下面冷却と上面冷却の2種類の冷却について高さを変えた実験を行い、それらを比較することにより、過冷却解消に及ぼす自然対流の影響について検討している。その結果、対流により起こされる過冷却水内の微少な乱れが過冷却解消に影響を与えていると述べている。但し、彼らの得た対流の有無による解消過冷度の差異は1~2 K程度であり、後述する解消過冷度の頻度中に埋没する上、過冷却水を制御するという目的から考えると、外的要因としては不適當である。

Johannsen[18]は、 $\phi 19$  mmの穴のあいた厚さ3 mmの銅リングの底にセルロースを貼り、その部分を水滴の容器として底面から冷却する実験を行っている。様々な粉状の異物質を混入させる実験を行い、凝固核の形成に及ぼす影響について検討している。また、振動を加える実験も行っており、その結果、1 MHzの振動を純水に30秒間与えると、解消過冷度が著しく高まり、新たに振動を加えることなくその状態が2カ月以上も続いたと報告している。

#### 1.2.4 過冷却水の物性値に関する研究

過冷却水の物性値に関する主な研究としては、以下のものが上げられる。

Powellら[19]は、水と氷に関する物性値を紹介する中で、Riedel(1950)が溶液の濃度を下げていくことで得た $-40$  °Cまでの過冷却水の熱伝導率の推測値を、また、Mohler[20]が毛細管内では過冷却水が凍りづらいことを利用して得た $-13$  °Cまで

の過冷却水の密度を紹介している。

Hallett[21]は、 $\phi 0.1\text{ mm}$ の毛細管を使用して $-23.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ までの過冷却水の粘性係数を測定している。但し、前述のように、毛細管を使用した水の性質は本来の水のそれとは異なる可能性が考えられる。

### 1.3 本研究の目的及び概要

本研究は、氷蓄熱への応用を想定して、比較的大きな体積を有する水を伝熱面を用いて冷却したときの過冷却現象について検討し、過冷却の解消過冷度を予測し、制御する方法を提示したものである。

第1章では、水の過冷却に関する従来の研究を明らかにするとともに、本研究の目的と概要について述べている。

第2章では、大きな体積を有する過冷却水の凝固について検討している。従来の研究のほとんどは小さな体積を対象としており、氷蓄熱など大きな体積を対象として考えた時、それらの結果を直接利用することはできない。本論文では金属面などの面による影響のない状態での水の凝固現象を知るため、2つの疎水性液体を用い、水滴をそれらの液液界面上に浮かべて実験を行い、伝熱面とは無関係に水自身の持つ過冷却解消能力について検討している。過冷却水中に氷の核が発生すると一瞬のうちに過冷却水全体にデンドライト状の氷が成長して全体の温度が0℃になることは、1.2.1項において述べた。従って、本論文では、この過冷却水が氷に変化する過程を「過冷却の解消」と、また、その時の凝固する直前の過冷度を「解消過冷度」と呼ぶことにする。実験に関しては、体積が大きいために生ずる温度分布の問題点を極力抑えることのできる方法を、また、解析では、Biggの提案した確率的概念を導入し、それを発展させることにより、基準体積基準時間当たりの過冷却水の凝固確率を実験回数にほとんど影響されずに各過冷度毎に導き出す解析方法を提示している。

第3章では、対流の起こりにくい系について伝熱面を用いた実験を行い、各過

冷度毎の基準時間、基準面積当たりの伝熱面上での氷の発生確率を求めた。それにより、伝熱面を用いたときの伝熱面の性状による影響について検討した。まず、伝熱面の性質が一定である場合に伝熱面の冷却速度と伝熱面の面積が過冷却解消過冷度にどのような影響を及ぼすかを検討し、確率的概念の妥当性を立証している。次に、伝熱面の酸化現象を利用して、面性状が変化したときの過冷却解消過冷度への影響について調べている。更に、伝熱面上に傷を付けたときの影響についても検討している。また、過冷却解消能力の比較的小さなガラスを試料容器として用い、試料水中に様々な形状をしたガラス棒を挿入することにより形状の違いによる影響についても検討している。

第4章では、過冷却水の凝固を制御する目的で、様々な外的因子を過冷却水に与える実験を行い、それぞれの因子が過冷却水中での氷の発生に与える影響について明らかにしている。外的因子としては、過冷却水内でのガラス面同士の擦り合わせ、過冷却水内でのガラス面同士の衝突、過冷却水内で固体を回転させることにより起きる様々なレベルでの強制対流、ガラス管を使って試料水中に噴流を起こさせる強制対流、試料水内に固体を入れその固体に振動を加える加振、試料容器の外壁に加える衝撃、試料水内に棒の先端を挿入してその棒に与える衝撃などがある。それぞれの実験において、影響因子が複数存在するため、全体の結果を再度考察し影響のある因子を割り出している。

第5章では、実際の氷蓄熱槽を想定して、自然対流による水中の過冷度分布と伝熱面の影響が複合された系の凝固について検討している。まず対流の起こらない系について考え、純水が熱伝導によって伝熱面から冷却される単純な系について、試料水内の温度分布を非定常熱伝導計算により求め、第2章及び第3章で得られた結果を用いて伝熱面上での氷の発生確率と伝熱面とは独立した水中での氷の発生確率を算出する方法を提示している。また、得られた結果を比較することで、冷却

伝熱面を用いた場合に伝熱面上以外から氷の発生する確率がどの程度であるかを検討する。次に、対流の起こる系について考える。実際の氷蓄熱の系などでは水中に自然対流が存在するため、熱伝導系の結果のみからでは水中での氷の発生する確率は容易に予測できない。しかし、自然対流が過冷却水の凝固に直接影響を及ぼす因子ではないという第 4 章の結果をもとに、自然対流の存在する系について水中の温度分布の解析を行い、自然対流にともなう成層化の効果など、面から独立したところから氷が発生する確率が冷却条件によりどの様に変化するかを検討する。

第 6 章では、各章で得られた結論をまとめている。



## 第2章

### 大きな体積を有する過冷却水の凝固

## 記 号

$A_i$  :  $(1 - W_1)(1 - W_2) \cdots (1 - W_i)$

$M_i$  : 試料水が過冷度 $T_i$ に達した頻度

$N_n$  : 試料水の過冷度が $T_{n-1} \sim T_n$ の間で過冷却が解消した頻度

$P_n$  :  $0^\circ\text{C}$ から冷却された試料水中に、過冷度 $T_{n-1} \sim T_n$ の間で氷が発生する確率

$T$  : 過冷却解消時の試料水の過冷度 K

$T_{\text{ave}}$  : 平均過冷却解消過冷度 K

$T_{\text{max}}$  : 平衡凍結絶対過冷度 K

$T_f$  : P分布の左右の面積が等しくなる過冷度 K

$t$  : 冷却速度一定の場合に各過冷度を通過するのに要する時間 s

$t_n$  : 試料水の過冷度が $T_{n-1}$ から $T_n$ の間に存在する時間 s

$\Delta t$  : 基準時間 s

$V$  : 1グループ当りの試料水の占める体積  $\text{m}^3$

$\Delta V$  : 基準体積  $\text{m}^3$

$W$  : 過冷度 $T$ 、体積 $\Delta V$ の試料水中に、時間 $\Delta t$ の間に氷が発生する確率

$W_n$  : 過冷度 $T_{n-1} \sim T_n$ 間の $W$ の平均値

$\alpha$  :  $V/(\Delta V \Delta t)$   $\text{s}^{-1}$

## 2.1 緒 言

従来の多くの研究は、小さな体積の過冷却水を対象に研究を行ってきた。そして、1.2.1節においても述べたように、体積の対数と平均過冷却解消過冷度とは比例関係にあることを導き出している。しかし、その関係がどの体積の範囲にまで当てはめることができるのかについては論じられていない。比例関係を体積の大きな範囲にまでそのまま延長して考えてみると、ある体積以上で  $0^{\circ}\text{C}$  を越えてしまい、過冷却状態が存在しないという実際とはかけ離れた結論が導き出される。従って、氷蓄熱など比較的大きな体積を持つ系を対象に考えたとき、大きな体積を持つ過冷却水の凝固過程の実験を直接行い、その現象を知ることが必要となってくる。

本章は、その様な過冷却水の凝固について、確率的概念を導入した実験と解析によりその現象を把握しようとするものである。実験に関しては、体積が大きいため生ずる温度分布の問題点を極力抑えることのできる方法を、また解析では、各過冷度における基準体積当りの解消確率を実験回数にそれほど左右されずに導き出す方法を提示している。更に、他の主な研究者らによる報告を示し、体積の比較的大きな範囲において得られた本論文の結果と比較検討している。

## 2.2 実験装置及び実験方法

実験に用いた装置は図2-1 に示すように、試料水を支持し冷却する実験装置本体、冷却媒体の温度を制御し実験装置本体へ送り込む冷却装置、氷の発生を観察する観察装置、試料水の温度を測定する測定装置から構成されている。実験装置本体は、図2-2 に示すように、下から噴流部、伝熱板、試料容器から成っており、容器内に疎水性で水より密度の大きい四塩化炭素と密度の小さい油を入れ、試料水をこれらの液液界面上で支持させた。試料水の冷却は、伝熱板下面に冷却媒体を噴流で吹き付け試料支持容器全体を徐々に冷却していく方法を採用した。冷却媒体には、エチレングリコール水溶液を用い、図2-1 に示すように、実験中投げ込み式冷却機及び液体窒素により冷却媒体の温度を制御しながら徐々に下げていった。

試料水は、水道水をイオン交換器に通して比電導度を  $1.0 \times 10^{-6}$  S/cm以下にし、限外ろ過器で粒子径  $1.0 \times 10^{-9}$  m以上の粒子を除去し、さらに蒸留した純水を使用した。

比較的体積の大きな試料水を対象として考えたとき、試料水内の温度分布が問題となってくる。そこで試料水を分割し、更に冷却速度を下げることにより、試料水内が不均一な温度分布になるのを抑えた。過冷却水の凝固には、1.2.1項の連続写真でも示したように、氷の核が水中のある箇所が発生すると、瞬時に凝固が過冷却域全体に波及するという現象がみられる。従って、試料水を幾つかの小さな水滴に分割してその内の何れか 1 個が凝固した時の過冷度を測定することにより、分割しない場合の過冷却解消実験を間接的に行ったと考えることができる。直径約 8.2 mm の水滴を 50 個液液界面上に浮かべ、水滴の合計体積を  $14.5 \text{ cm}^3$  とした。これは直径約 30 mm の水滴 1 個分に相当する。また、50 個の水滴をランダムにグループ分けすることにより体積を変数とし、試料水の体積の違いが過冷却解消過冷度に及ぼす影響も検討した。表2-1 に、6 種類の体積、相当直径及びサンプル数

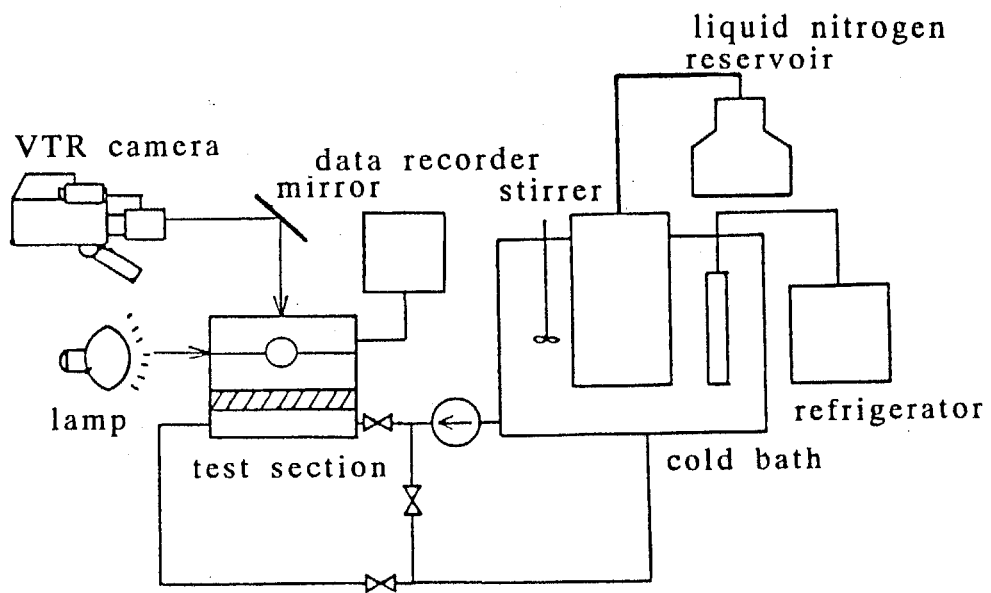


図 2 - 1 実験装置系

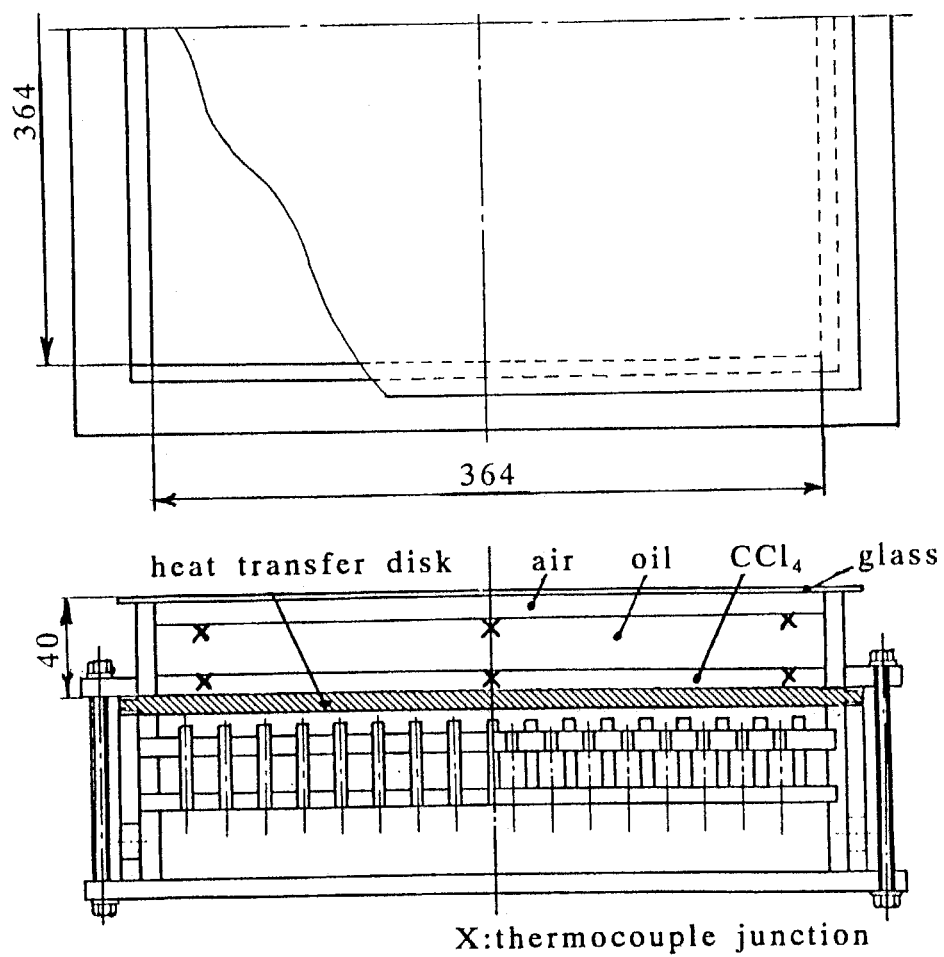


图 2-2 实验装置本体

表2-1 各グループの体積及びサンプル数

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
No. of droplets in each group	1	2	5	10	25	50
Total volume(cm <sup>3</sup> )	0.29	0.58	1.45	2.90	7.25	14.50
Equivalent diameter(mm)	8.2	10.3	14.0	17.7	24.0	30.2
No. of samples	300	150	60	30	24	6

を示す。熱電対のような金属を水滴と接触させると、その点に凝固核が発生し高い過冷却解消過冷度が得られなくなってしまう可能性がある。従って温度測定は、熱電対を伝熱板上面から高さ 3 mm と 29 mm の位置にそれぞれ 9 点ずつ設置して行い、四塩化炭素と油の温度を測定し、高さ 9 mm の位置に支持されている水滴の温度を算出した。

実験は、まず初期条件として試料支持容器内の温度を 0~2 °C に保ち、冷却速度 0.1 K/min. で容器内の温度を徐々に下げていった。水滴の凝固は上面から観察することができ、水滴中に氷が発生すると透明な水滴は一瞬の内に曇り、僅かではあるが浮上することから確認できる。実験は、全ての水滴が凝固するまで続けられた。そして試料支持容器内の温度の経時変化及び各水滴が凝固する時刻を測定し、水滴の位置及び凝固経過を観察した。



## 2.3 確率的解析

### 2.3.1 直接的解析方法

過冷度 $T$ 、体積 $\Delta V$ の水滴が時間 $\Delta t$ の間その過冷度に保持されたときに凝固する確率を $W$ と定義する。この確率 $W$ の考え方そのものは、Bigg が提案したものであり、 $W$ は過冷度 $T$ の関数である。この考え方を展開し、体積 $V$ の試料水を図2-3に示すように  $0^\circ\text{C}$ から冷却して行き、過冷度 $T_{n-1} \sim T_n$ の区間に達した時に初めて試料水中に氷が発生する確率を $P_n$ と定義すると、 $P_n$ は

$$P_n = (1 - W_1)^{t_1^\alpha} (1 - W_2)^{t_2^\alpha} \dots \left\{ 1 - (1 - W_n)^{t_n^\alpha} \right\} \quad (2-1)$$

と表すことができる。つまり、確率 $P_n$ は、過冷度 $T_{n-1}$ に達する以前に各過冷度で解消しない確率の積と過冷度 $T_{n-1}$ から $T_n$ の区間で解消する確率を掛け合わせたものである。但し、 $\alpha = V/(\Delta t \Delta V)$ 、 $t_n$ は試料水が過冷度 $T_{n-1}$ から $T_n$ の区間に存在する時間、 $W_n$ はその過冷度域における $W$ の平均値である。このような凝固実験を多数回行い、各過冷度における解消頻度をグラフに表すと図2-4のような頻度分布が得られる。多数回の実験結果から、水滴の過冷度が $T_{i-1}$ に達した回数が $M_i$ 回あり、その内過冷度 $T_{i-1} \sim T_i$ の間で過冷却が解消した回数が $N_i$ 回あったとすると、

$$N_i = \sum_{k=1}^{M_i} \left\{ 1 - (1 - W_i)^{t_{ik}^\alpha} \right\} \quad (2-2)$$

の関係式が成り立つ。但し、 $M_i = N_i + N_{i+1} + \dots + N_n$ 、また $t_{ik}$ は、冷却速度が実験毎に微妙に異なる場合に、 $M_i$ 回の実験中の $k$ 回目における $t_i$ の値であり、冷却速度が全ての実験に対して一定であれば $k$ によらない値である。実験結果から $N_i$ 、 $M_i$ 、 $t_{ik}$ 、 $\alpha$ の値が求まり、(2-2)式に代入することにより過冷却解消確率 $W_i$ の値が逆算で

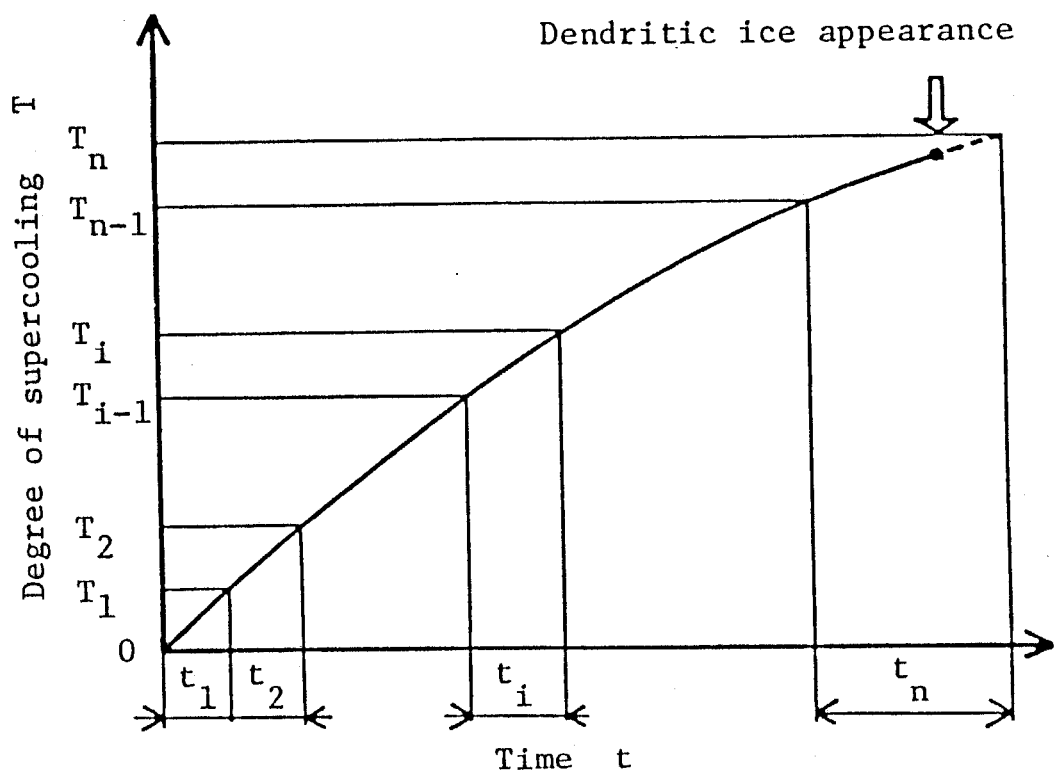


图 2-3 冷却曲线

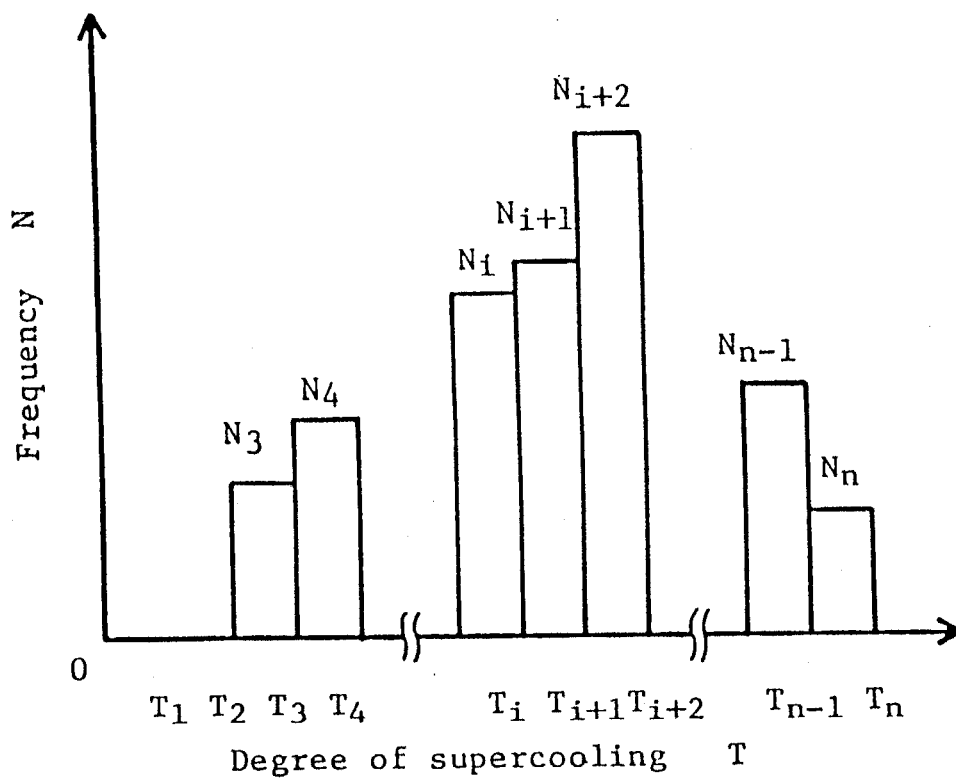


图 2-4 过冷却解消频度分布

きる。

### 2.3.2 間接的解析方法

前項で述べた方法を用いると、実験により解消が確認された過冷度域のみの解消確率が得られ、それ以下の過冷度域では解消確率は 0、それ以上では 1 となる。従って、広範囲な過冷度域に於て精度良く解消確率を求める為には、実験回数をできるだけ多く取ることが必要条件である。また、いかに実験回数が多くても過冷度が高いほど必然的にその過冷度域に達する数は少なくなり、それだけWの値に誤差が含まれる可能性が出てくる。本項では、その様な経験回数による影響を補正する解析方法を提示する。

(2-1) 式より、水の体積を増やすか或いは冷却速度を遅くすると、各過冷度において氷の発生する確率Pが高まり、平均過冷却解消過冷度が低い方へと移動する傾向がみられることがわかる。つまり、P分布は $(t\alpha)$ の値に依存する値である。

ここで、一定の冷却速度の場合を考え、

$$t = t_1 = t_2 = \dots = t_n \quad (2-3)$$

$$A_i = (1 - W_1) (1 - W_2) \dots (1 - W_i) \quad (2-4)$$

と置き、これを (2-1) 式に代入すると、確率 $P_1 \sim P_n$ は、

$$\begin{aligned} P_1 &= 1 - A_1^{t\alpha} \\ P_2 &= A_1^{t\alpha} - A_2^{t\alpha} \\ &\vdots \\ P_n &= A_{n-1}^{t\alpha} - A_n^{t\alpha} \end{aligned} \quad (2-5)$$

となる。P分布上の確率面積の和は当然、

$$\sum_{i=1}^{\max} P_i = (1-A_1^{t\alpha}) + (A_1^{t\alpha} - A_2^{t\alpha}) + \dots + (A_{\max-1}^{t\alpha} - A_{\max}^{t\alpha}) = 1 - A_{\max}^{t\alpha} = 1 \quad (2-6)$$

である。但し、平衡凍結絶対過冷度 $T_{\max}$ 以上の過冷却水は、過冷却状態を保持できない。従って、過冷度を $T_{\max}$ まで上げても解消しない確率 $(1-W_{\max})$ は0であり、よって、 $A_{\max} = 0$ である。

図2-5(a)に示すように、 $(t\alpha_f)$ の条件下でP分布上左右の面積が等しくなる条件での過冷度を $T_f$ とすると、

$$\sum_{i=1}^f P_i = \sum_{i=f}^{\max} P_i = 0.5 \quad (2-7)$$

となる。左右対象な頻度分布が得られれば、 $T_f$ は平均過冷却解消過冷度 $T_{\text{ave}}$ を指す。

(2-7) 式に (2-5) 式を代入すると、

$$(1-A_i^{t\alpha_f}) + (A_i^{t\alpha_f} - A_2^{t\alpha_f}) + \dots + (A_{f-1}^{t\alpha_f} - A_f^{t\alpha_f}) = 0.5$$

となり、従って、

$$A_f^{t\alpha_f} = 0.5 \quad (2-8)$$

という関係式が成り立つ。同様にして、図2-5(b)に示すように、体積を変化させることにより、次の過冷度 $T_{f+1}$ が丁度P分布上左右の面積が等しくなる場所の過冷度であるとした時、その様なP分布を得るための指数を $(t\alpha_{f+1})$ と置くと、

$$A_{f+1}^{t\alpha_{f+1}} = 0.5 \quad (2-9)$$

となる。しかし、

$$A_{f+1} = A_f (1 - W_{f+1})$$

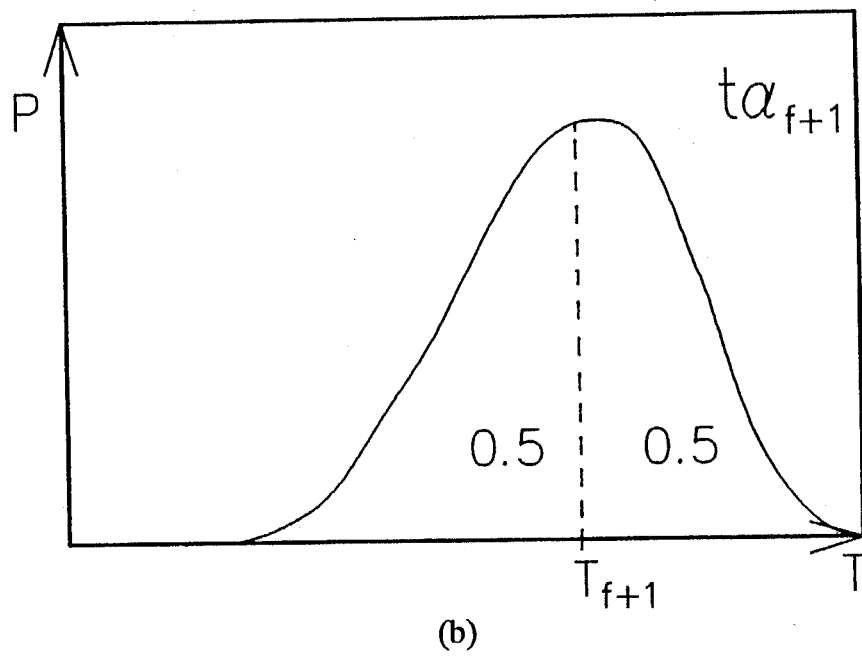
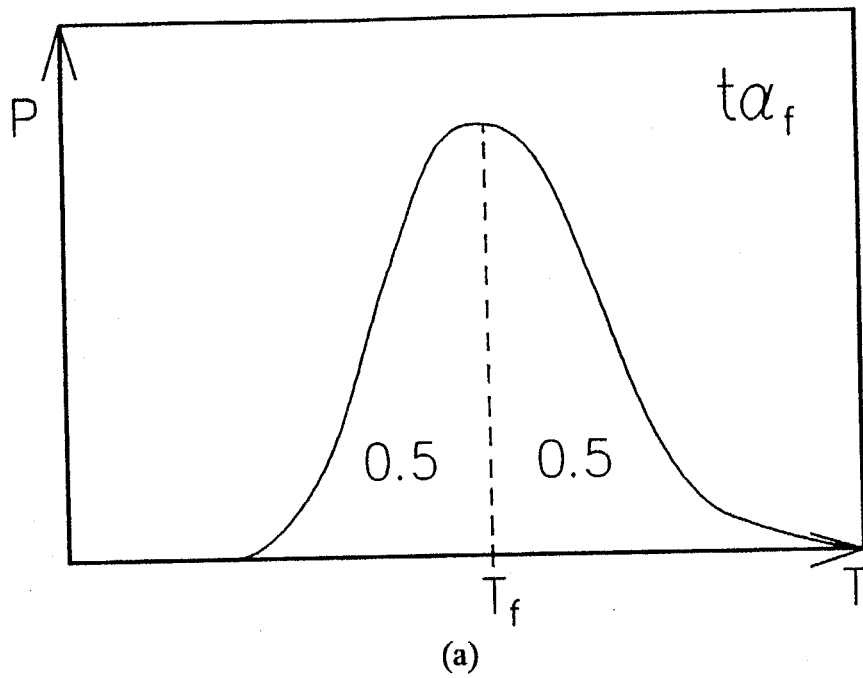


図 2-5 P分布上左右の面積が等しくなる過冷度

であり、(2-8)式、(2-9)式から、

$$A_f = 0.5^{\frac{1}{t\alpha_f}}, \quad A_{f+1} = 0.5^{\frac{1}{t\alpha_{f+1}}}$$

となるので、結局、過冷却解消確率 $W$ は、

$$W_{f+1} = 1 - 0.5^{\left(\frac{1}{t\alpha_{f+1}} - \frac{1}{t\alpha_f}\right)} \quad (2-10)$$

となる。P分布上の左右の面積が等しくなる場所の過冷度 $T_f$ と時間・体積の積( $t\alpha_f$ )との関係が得られれば、(2-10)式に代入することにより、広範囲に渡って各過冷度 $T_f$ における解消確率 $W_f$ を計算することができる。

水滴の過冷却解消実験の場合、数多くの文献([2][6][9][10]など)が水滴の体積の対数と平均過冷却解消過冷度とが比例関係にあると指摘している。本章では、その検証も含めた形の実験を行っている。

## 2.4 実験結果及び解析結果

図2-6(a)~(f)に6種類の頻度分布を示す。相当直径が大きいほどサンプル数が少ないという条件下ではあるが、体積が大きいほど平均過冷却解消過冷度が低くなる傾向を示している。これは、従来の多くの研究者らによる結果と一致している。6種類の頻度分布それぞれについて、2.3.1節で示した解析方法により得られるW分布を、図2-7にまとめて示す。これらのW分布は、基準体積、基準時間をそれぞれ $\Delta V = \text{水滴 } 50 \text{ 個分}$ 、 $\Delta t = 300 \text{ s}$ として算出した値であり、従って、それぞれの分布形はみな本章で示す確率理論上同じになるはずである。(d),(e)&(f)のW分布にばらつきがあるのは、サンプル数の違いによるものと思われるが、その他は良く一致していることがわかる。一番サンプル数の多い(a)のW分布は、後で用いるため、ここでは実線で示す。図2-8(a)~(f)に、サンプル数の一番多い(a)のW分布を使って6種類の条件についてP分布を算出し、図2-6の頻度分布と比較したものを示す。どの条件下においても値がよく一致していることがわかる。ここで、逆にサンプル数の少ない例えば(e)の頻度分布を使ってW分布及びP分布を算出してみると、図2-9(a)~(f)に示すように、頻度分布の幅が小さくなり、実験値とはかなり離れた結果が得られる。これは、サンプル数の少ない頻度分布をもとにWとPの値を算出したためである。従って、解消確率Wを制度よく算出するためには、実験回数をできるだけ多く取ることが必要条件となってくる。

一旦Wが求まると、(2-1)式を用いて任意の( $t, \alpha$ )条件下のP分布を算出することができる。平均過冷却解消過冷度 $T_{ave}$ は、

$$T_{ave} = \sum_{i=1}^{\max} T_i P_i \quad (2-11)$$

となるので、W分布を用いることにより、実験に用いた体積以外の条件下における



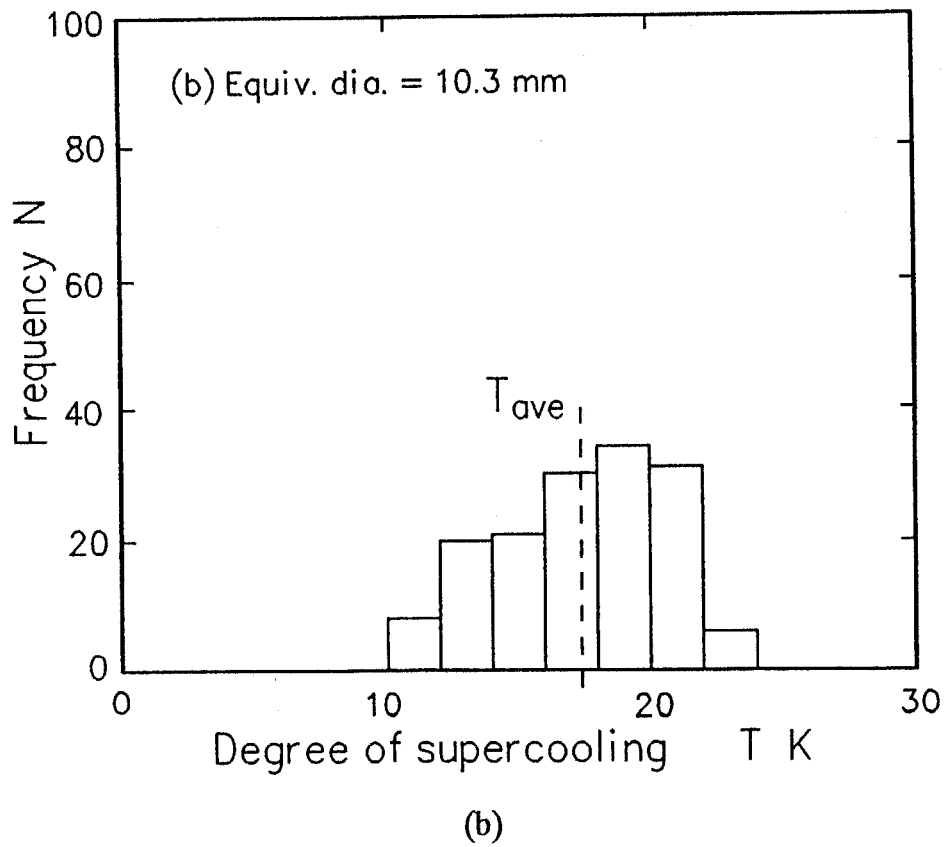
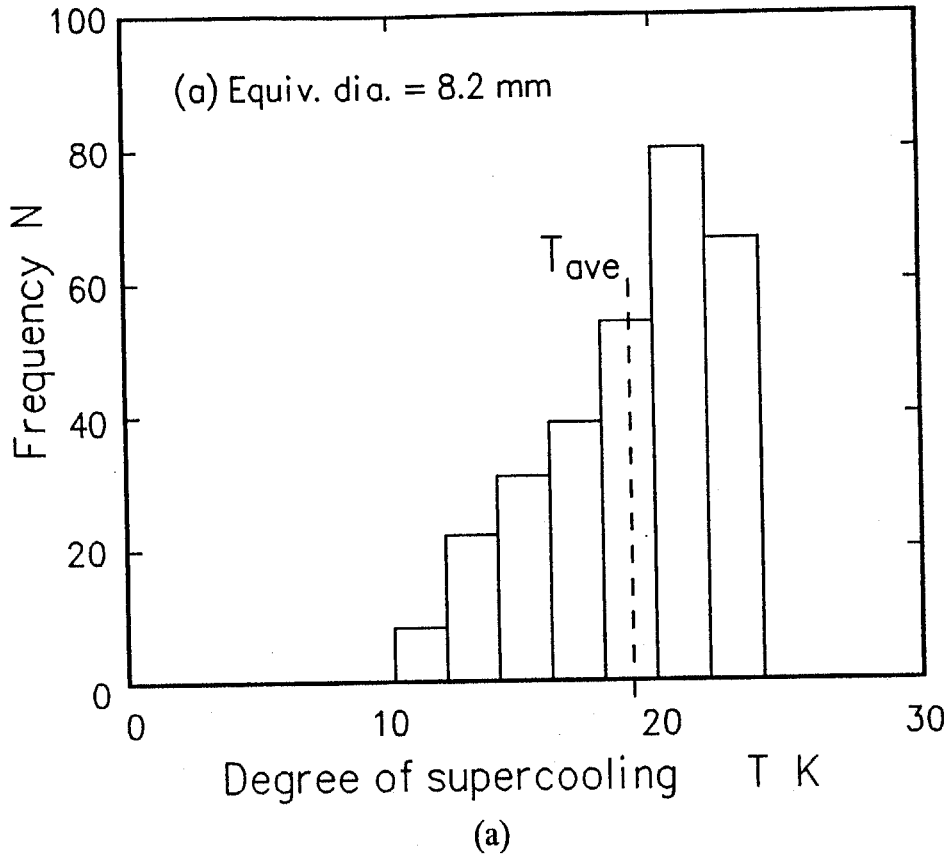


図 2 - 6 6 種類の体積の頻度分布

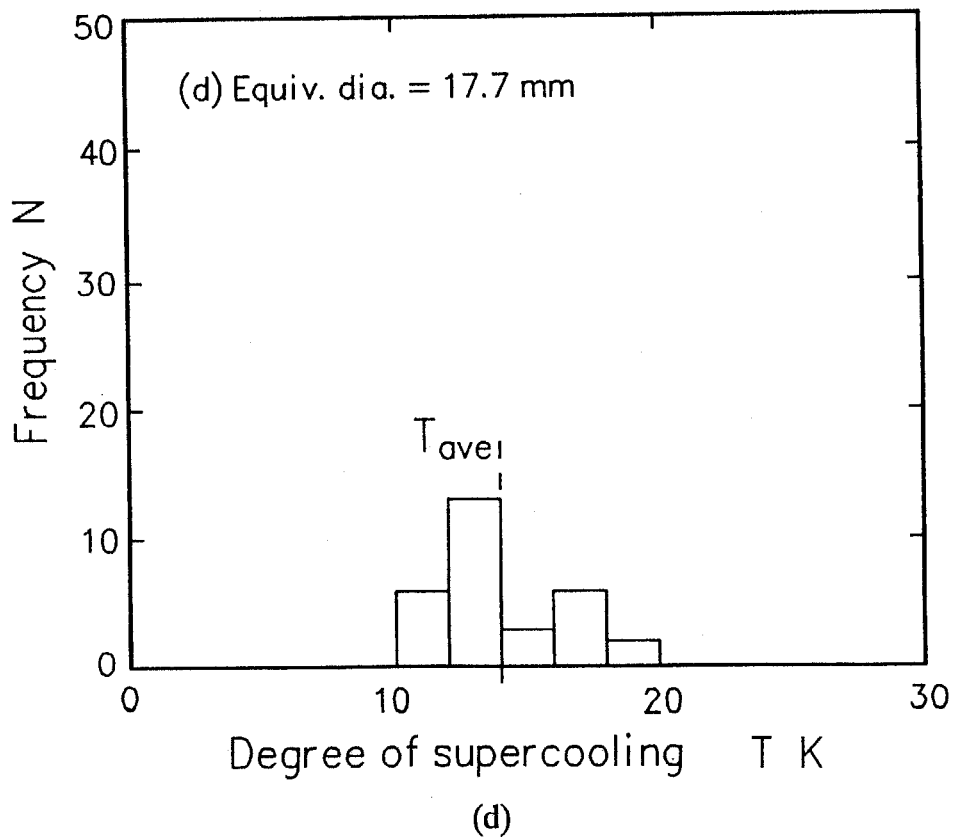
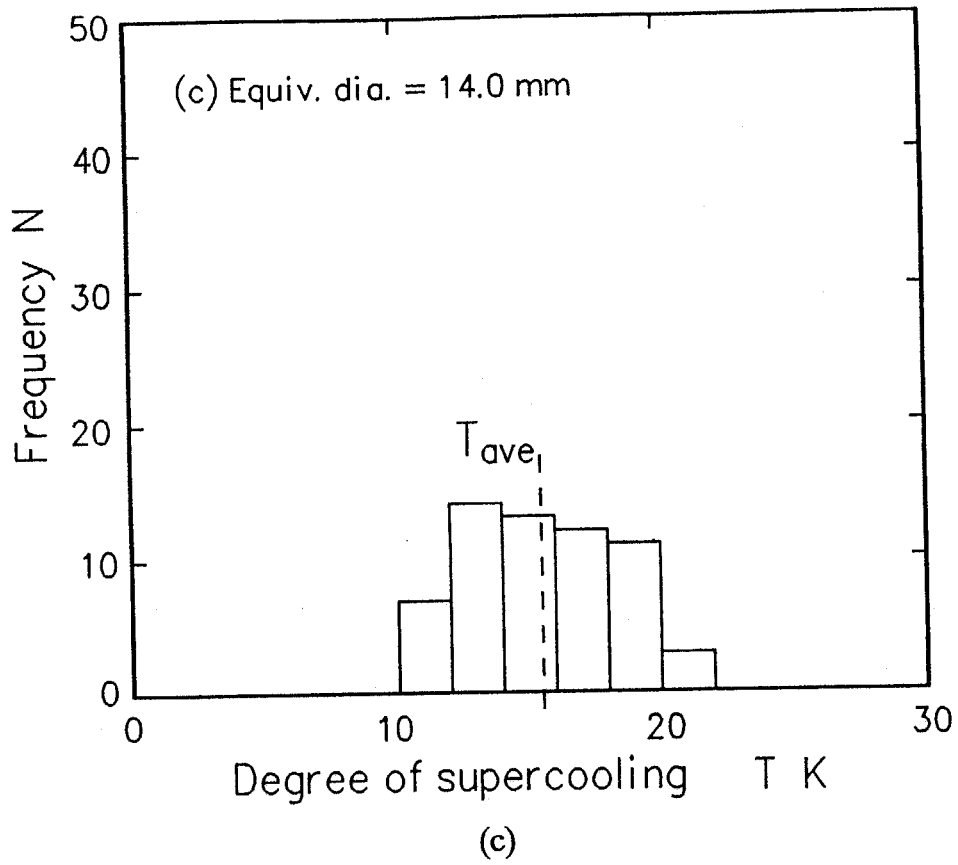


図 2-6 6種類の体積の頻度分布

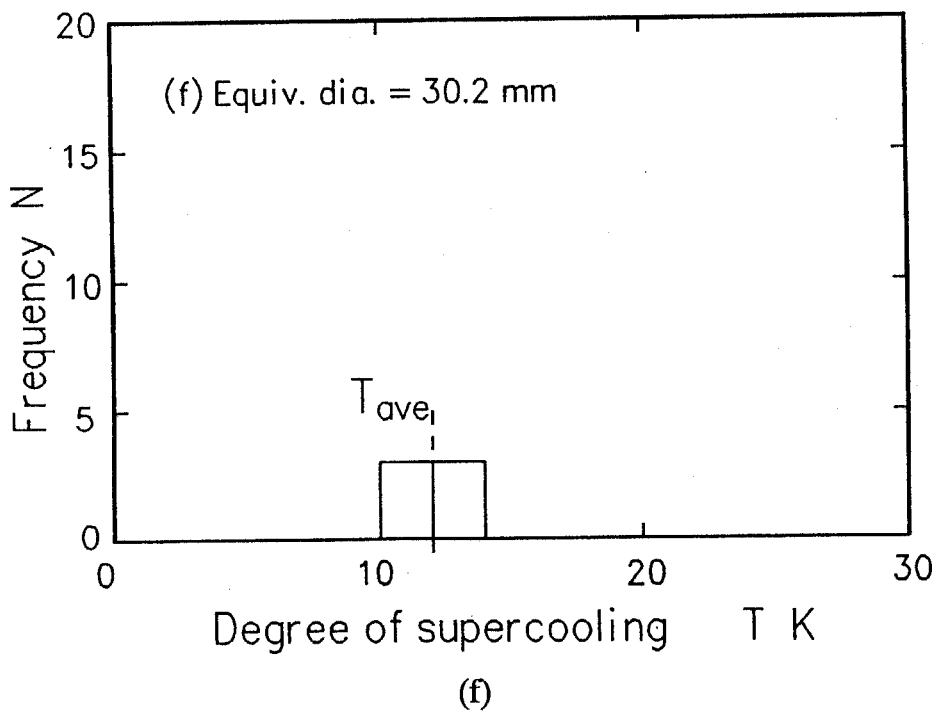
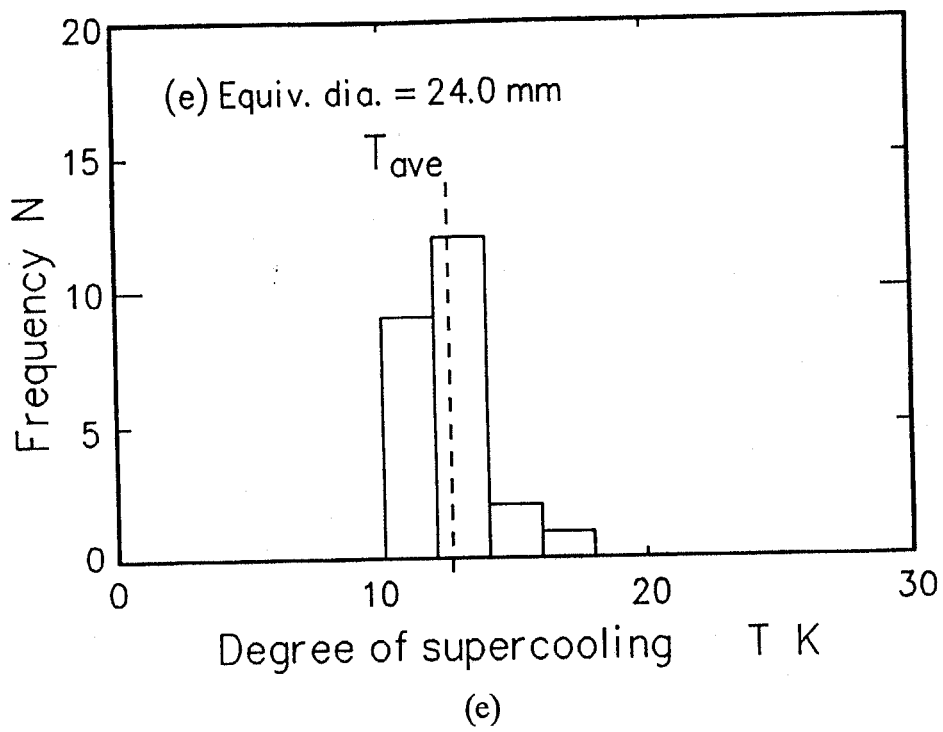


図 2 - 6 6 種類の体積の頻度分布

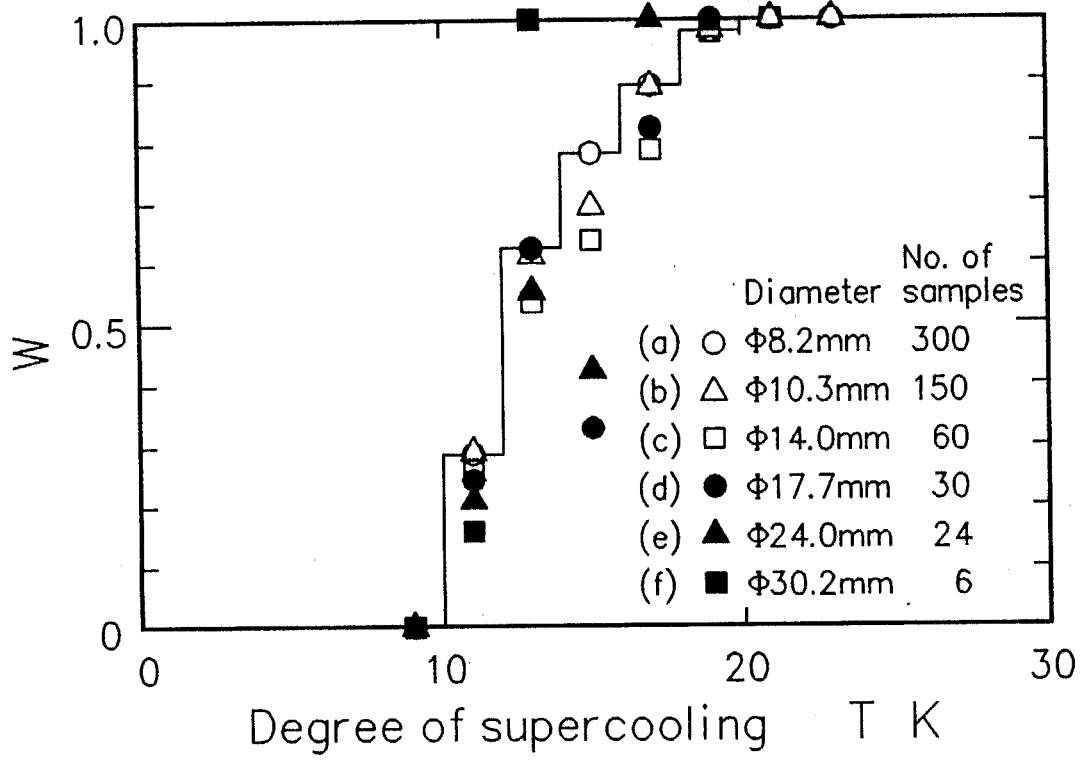
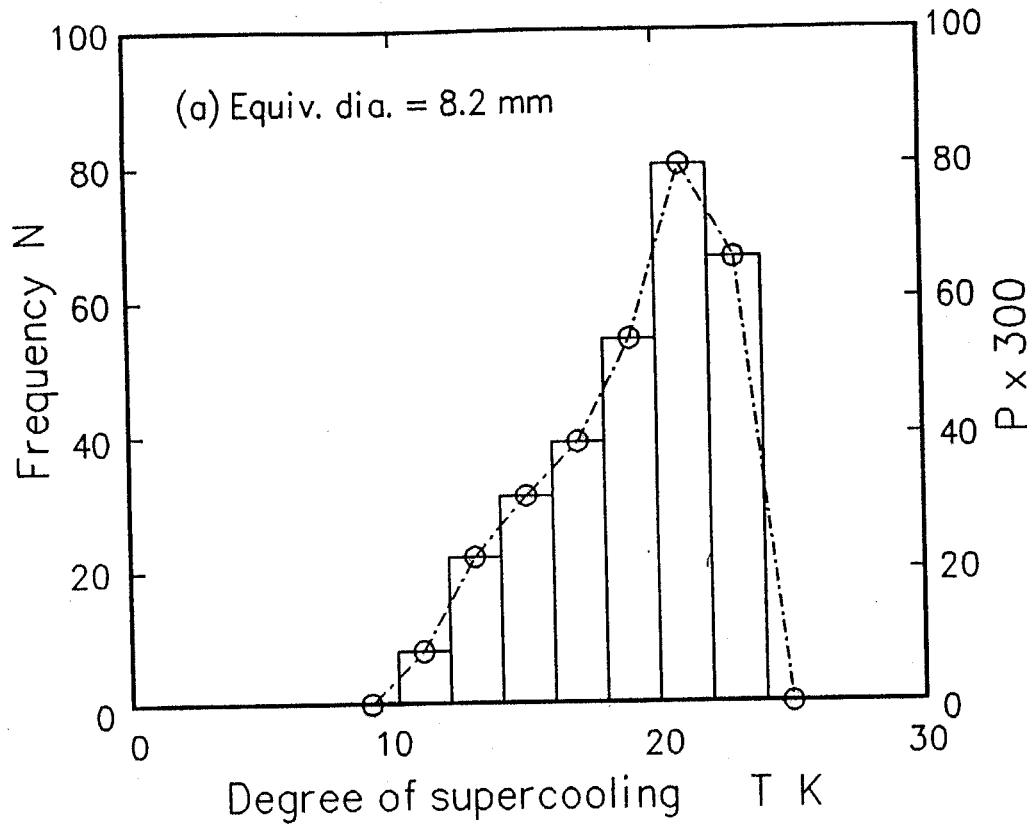
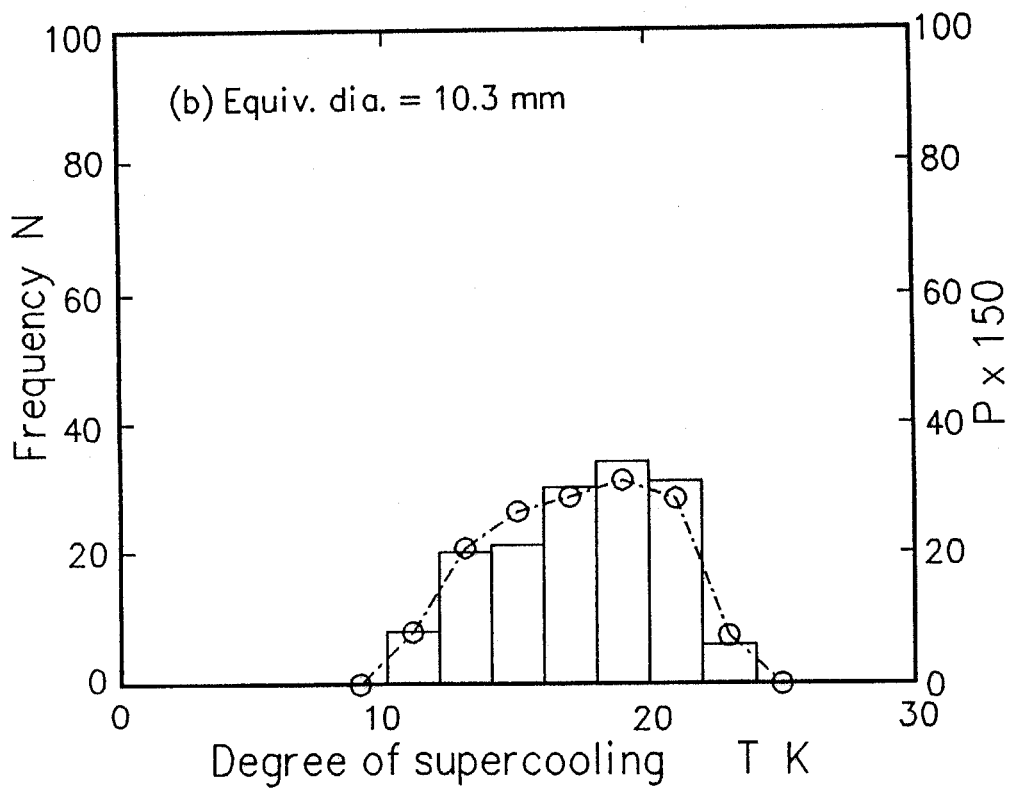


图2-7 W分布 ( $\Delta V =$ 水滴50個分、 $\Delta t = 300$  s)

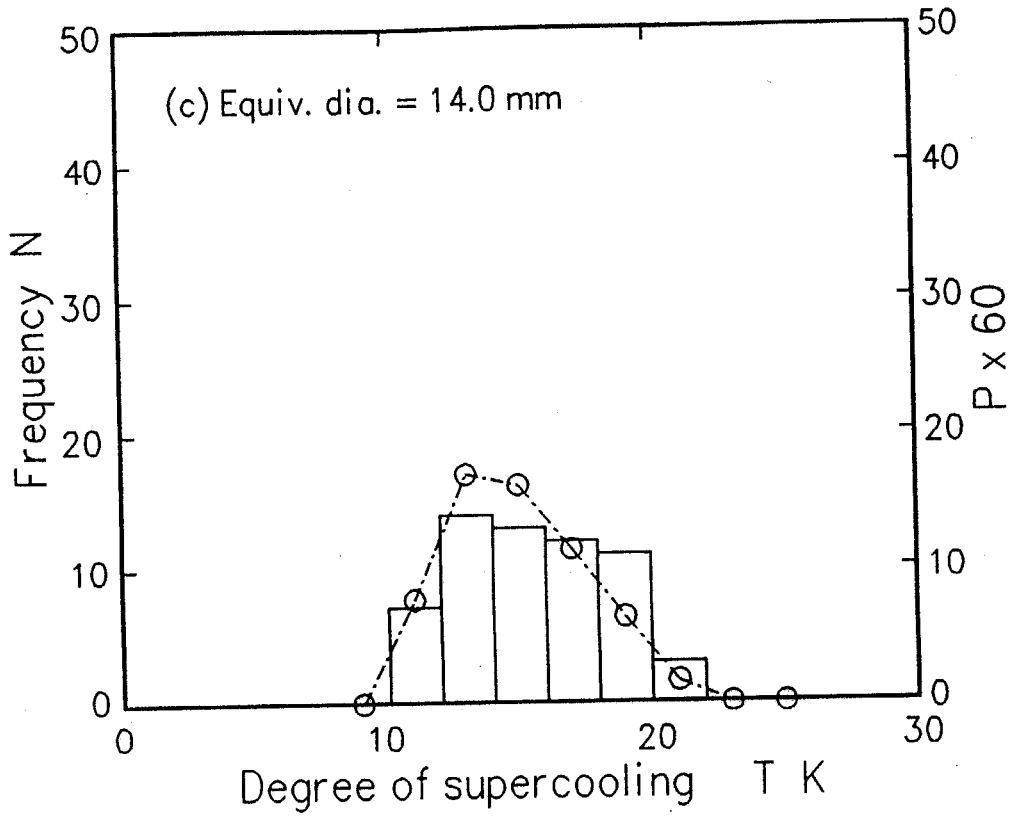


(a)

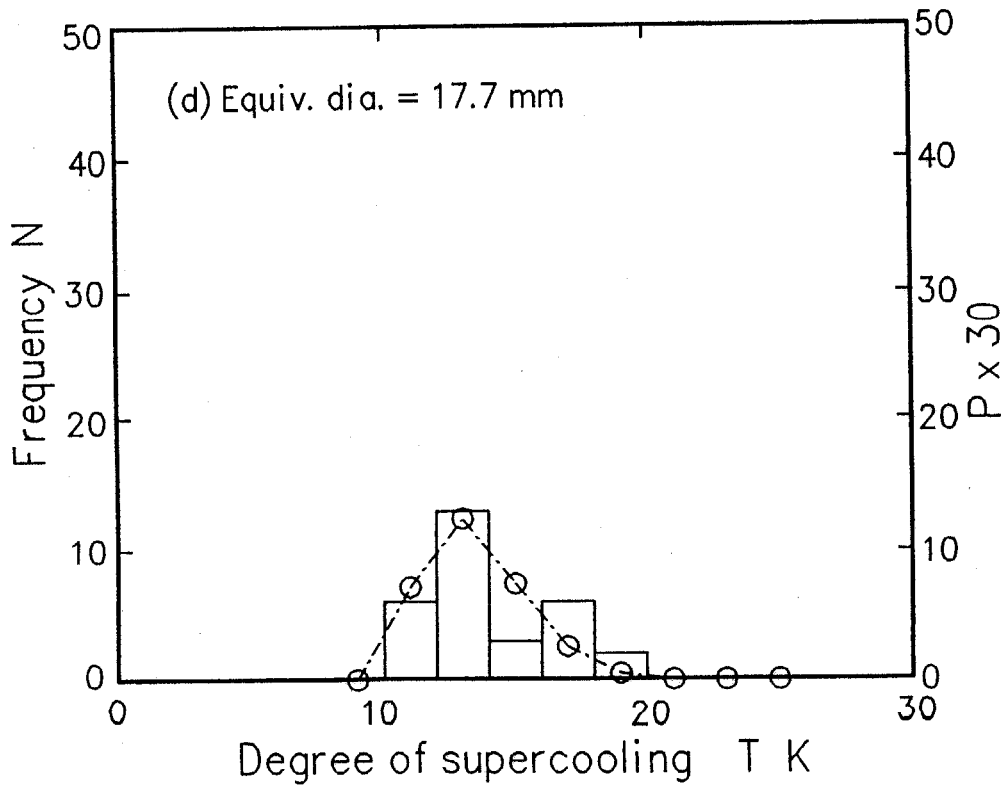


(b)

図 2-8 W分布 (a) より算出した P 分布と各頻度分布の比較



(c)



(d)

図2-8 W分布 (a) より算出したP分布と各頻度分布の比較

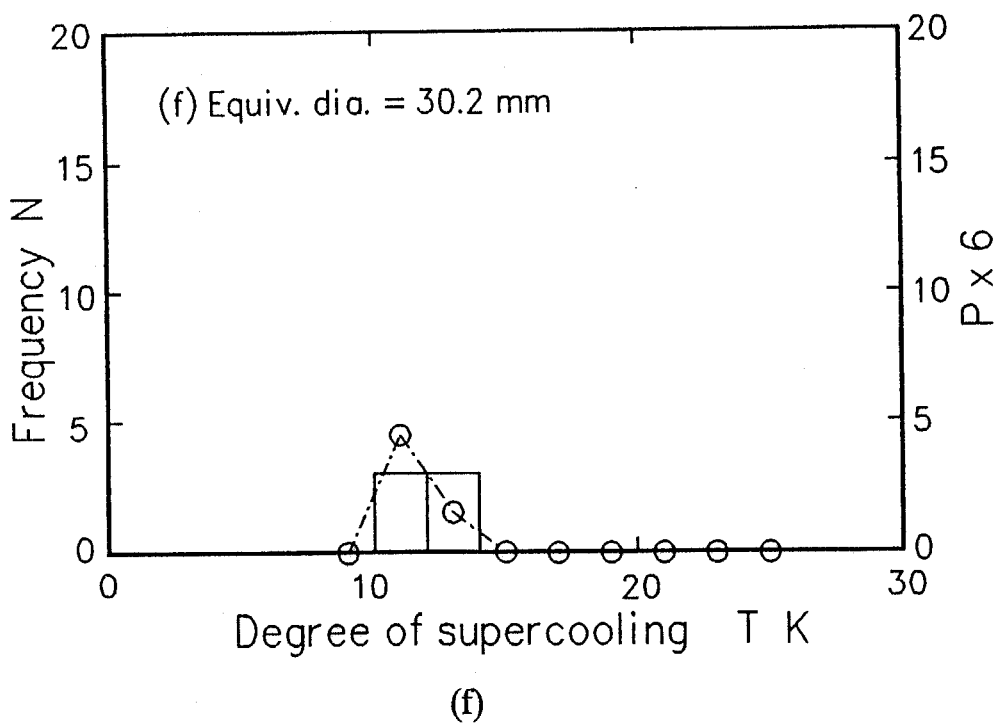
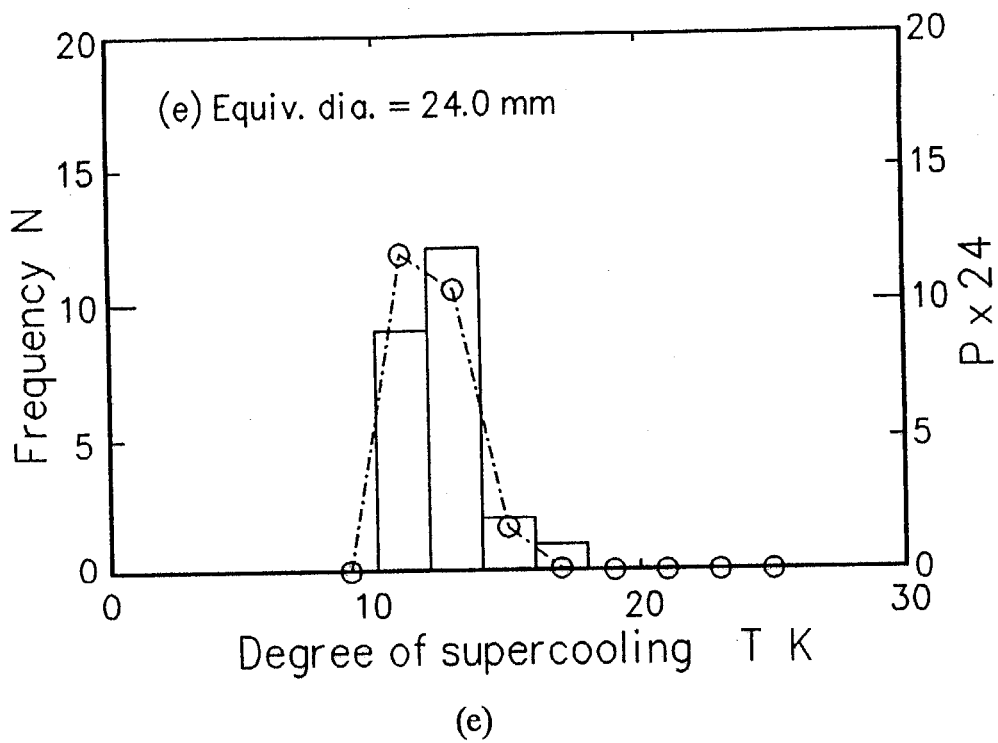


図2-8 W分布 (a) より算出したP分布と各頻度分布の比較

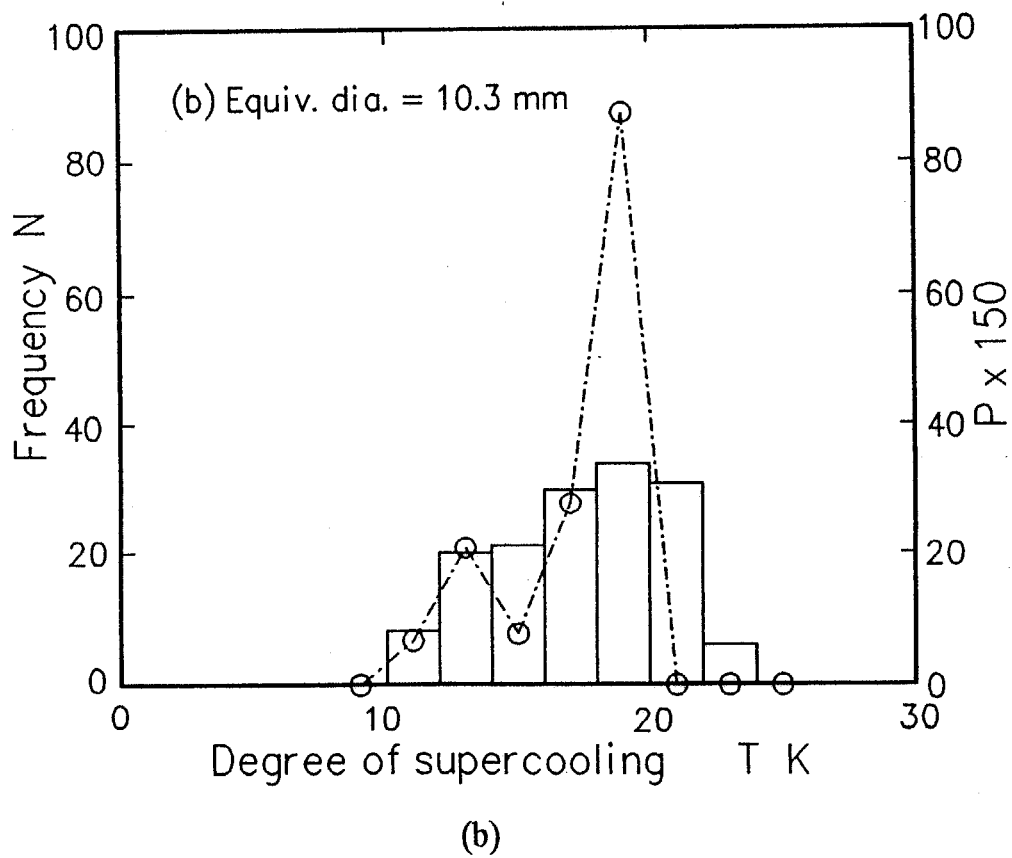
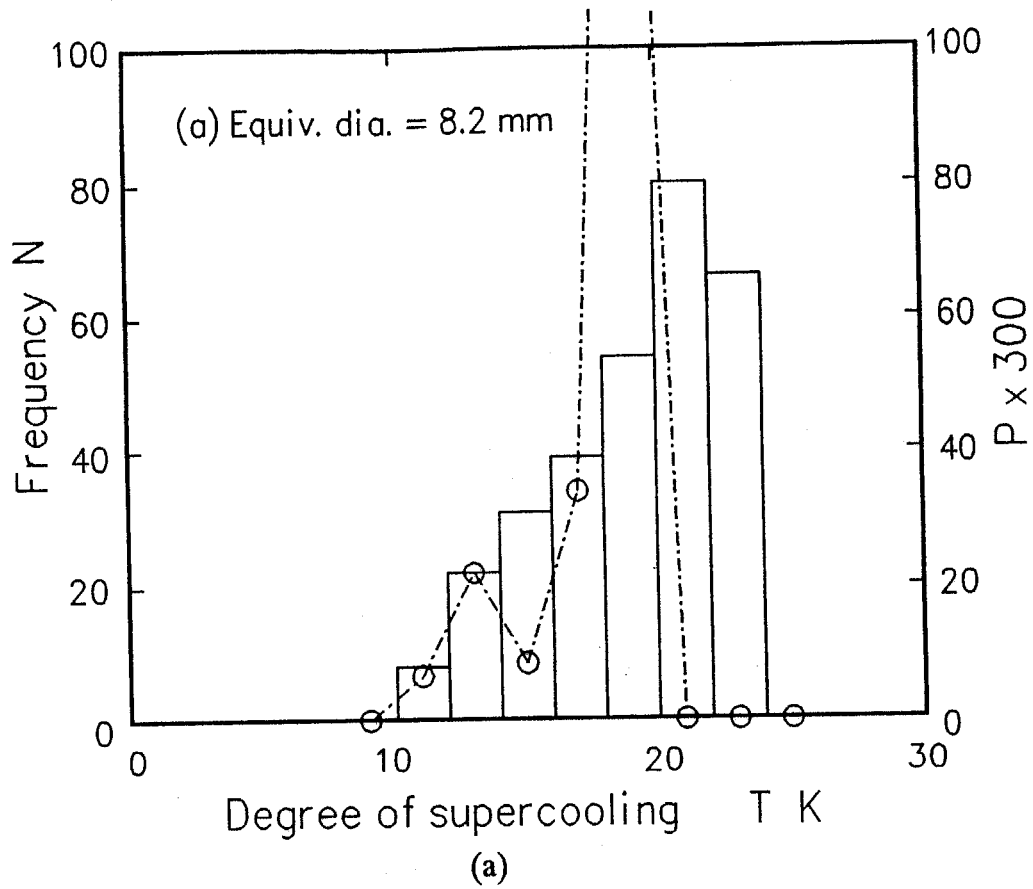
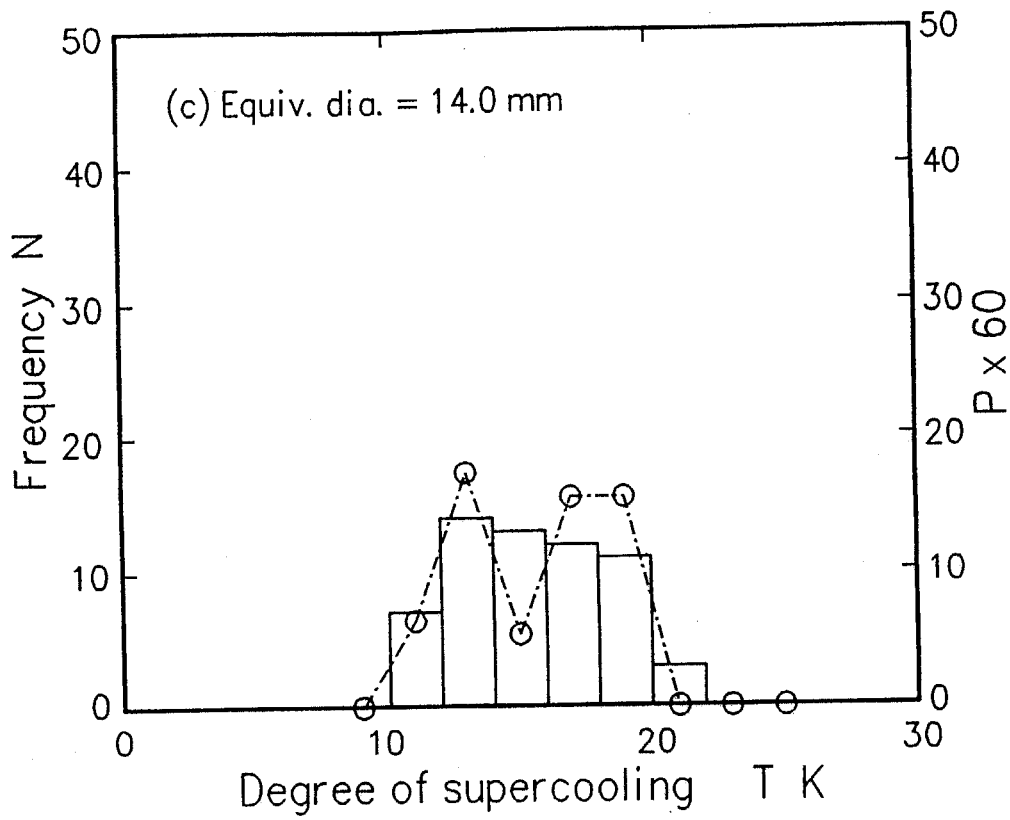
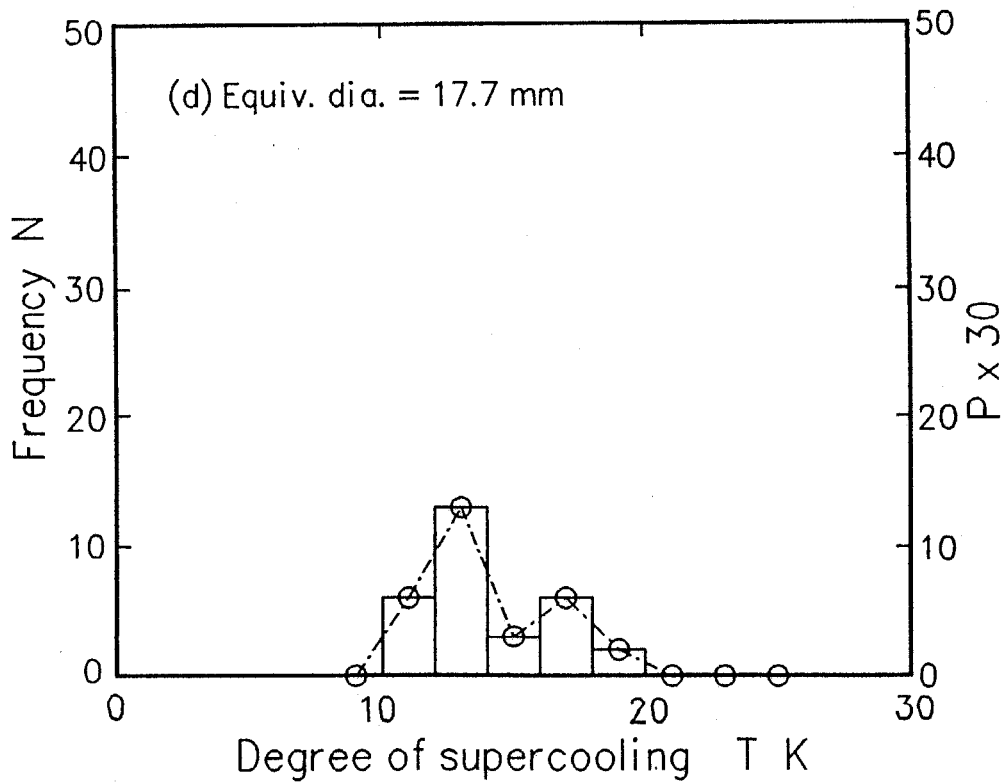


図2-9 W分布 (d) より算出したP分布と各頻度分布の比較



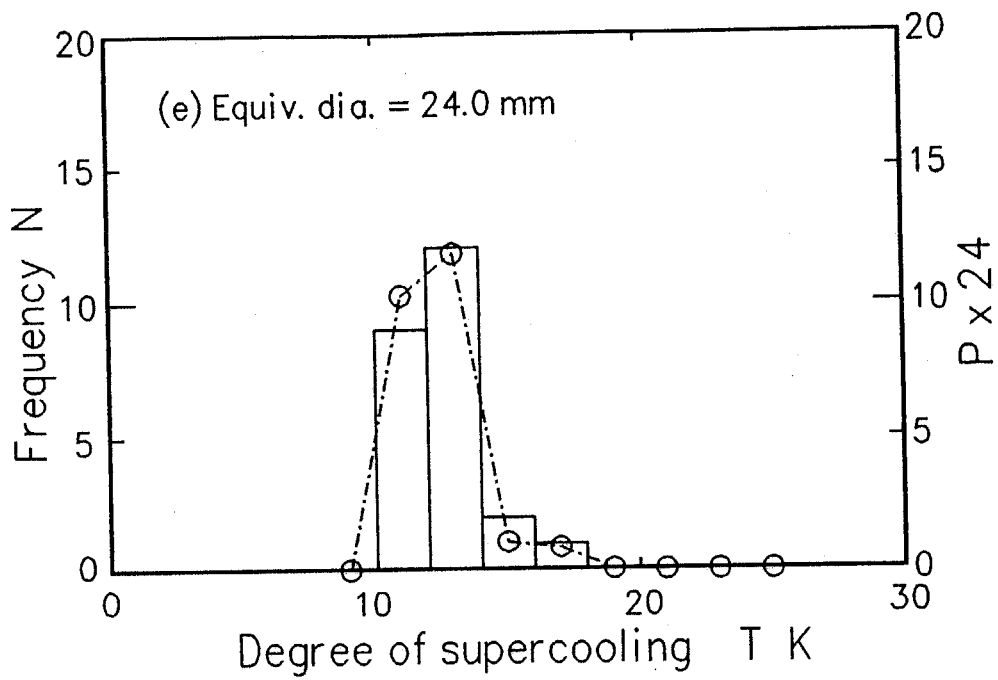


(c)

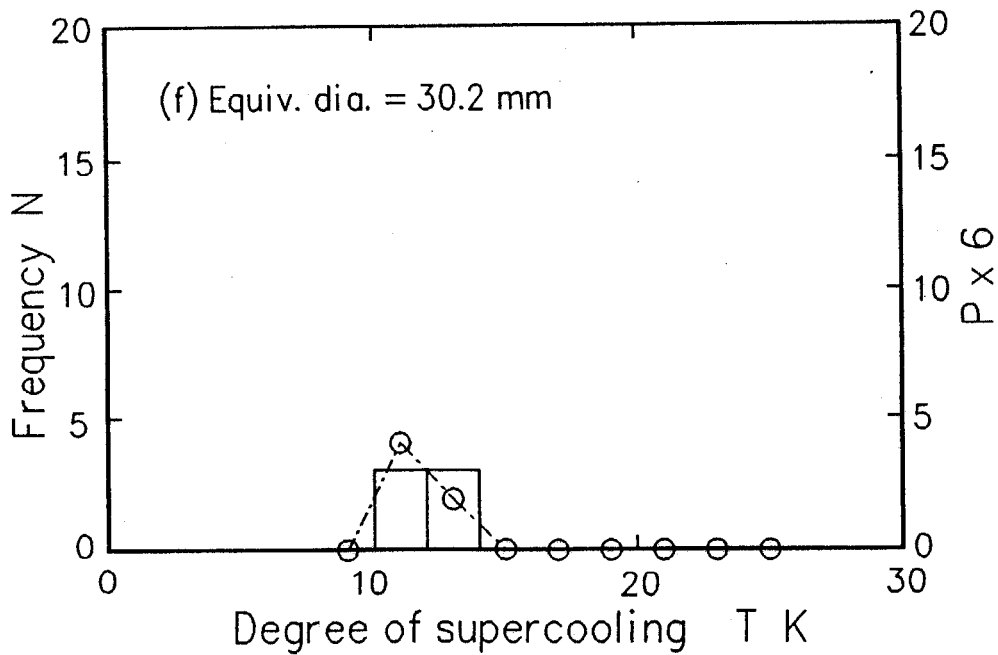


(d)

図2-9 W分布 (d) より算出したP分布と各頻度分布の比較



(e)



(f)

図2-9 W分布 (d) より算出したP分布と各頻度分布の比較

平均過冷却解消過冷度を求めることができる。図2-10に各体積毎のW分布より算出した平均過冷却解消過冷度と架空体積との関係を示す。ここでいう架空体積とは、実験条件を含む解析に用いた広範囲な体積値のことであり、図2-10中の横軸はその架空体積当りに占める直径 8.2 mmの水滴の個数を指す。実験に用いた体積が小さければ小さいほど、架空体積の小さな範囲では高い過冷度域まで平均値が延びていることが観察できる。W分布は実験により解消経験を得ることができた過冷度幅にのみ値が現れ、それ以外の過冷度域では0か1となる。W分布から算出した平均過冷却解消過冷度もその過冷度域内にのみ存在する。従って実験回数が少なければ平均値の幅も小さくなり、図2-10上で表すなら、上下の境界過冷度に挟まれたS字型の曲線になると考えられる。

各体積毎の実験により得られた平均過冷却解消過冷度と図2-7(a)のW分布より算出した平均過冷却解消過冷度を比較したものを図2-11に示す。図中、W分布より算出した値を見易くするために点線で結んでいる。従来多くの研究者らにより述べられているような比例関係にはなっていないが、両者は非常に近い値を示していることがわかる。従って、Biggの提案した基準体積あたりの凝固確率という考え方、また本章にて示すW分布の算出方法の妥当性が立証されている。図中○印は、それぞれの架空体積の条件下で得られたP分布の左右の面積が等しくなる場所の過冷度 $T_f$ を示したものである。W分布より算出した平均過冷却解消過冷度とそれほど変わらないことがわかる。従って、平均過冷却解消過冷度と時間・体積の積( $t\alpha$ )との関係をまず2.3.1項に示した方法により求め、 $T_f$ の代わりに $T_{ave}$ を用いて2.3.2項で示した方法から再びW分布を算出しても、値は殆ど変わらないことがわかる。

試料水を5分割した(d)のW分布より算出した平均過冷却解消過冷度を図2-12に示す。サンプル数が30個しかなく、図2-10でも示したようにS字形をしている。図中、P分布上左右の面積が等しくなる場所の過冷度を○印で示すが、(a)のW分布を用いた場合と比較すると、平均過冷却解消過冷度との差が僅かではあるが開いていることがわかる。これは(d)のW分布が少ないサンプル数から得られたため

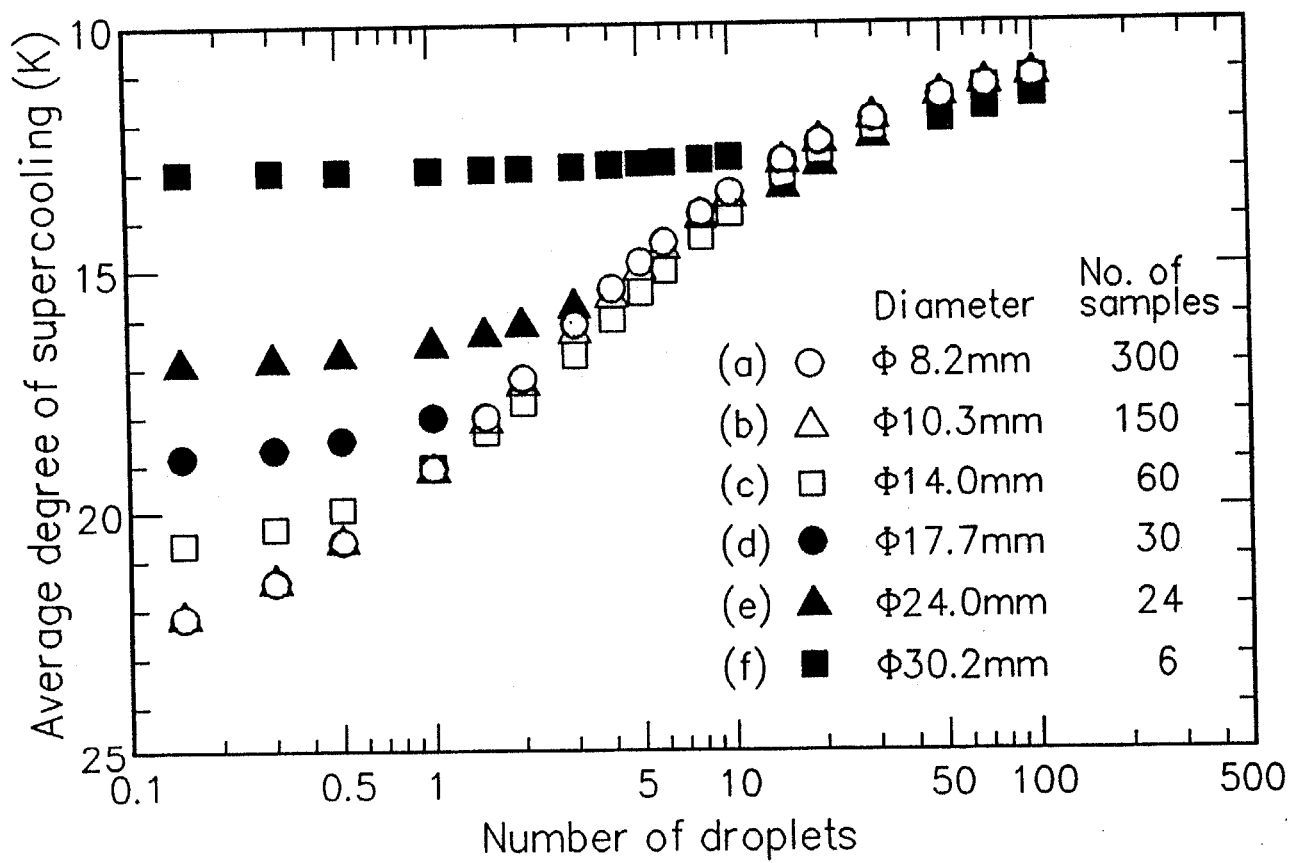


図2-10 平均過冷却解消過冷度と架空体積の関係

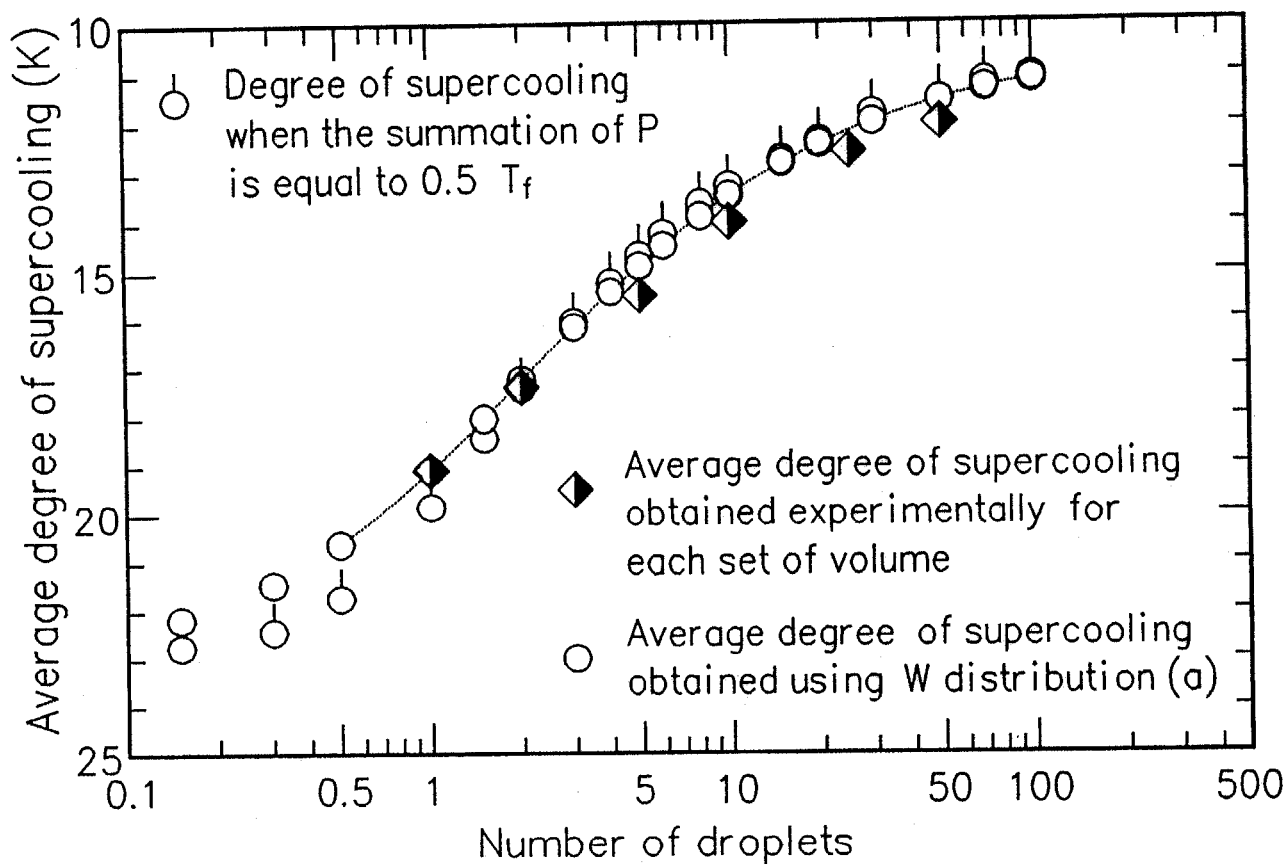


図2-11 平均過冷却解消過冷度の比較  
 (実験値、W分布 (a) より算出した値  $T_{ave}$ 、 $T_f$ )

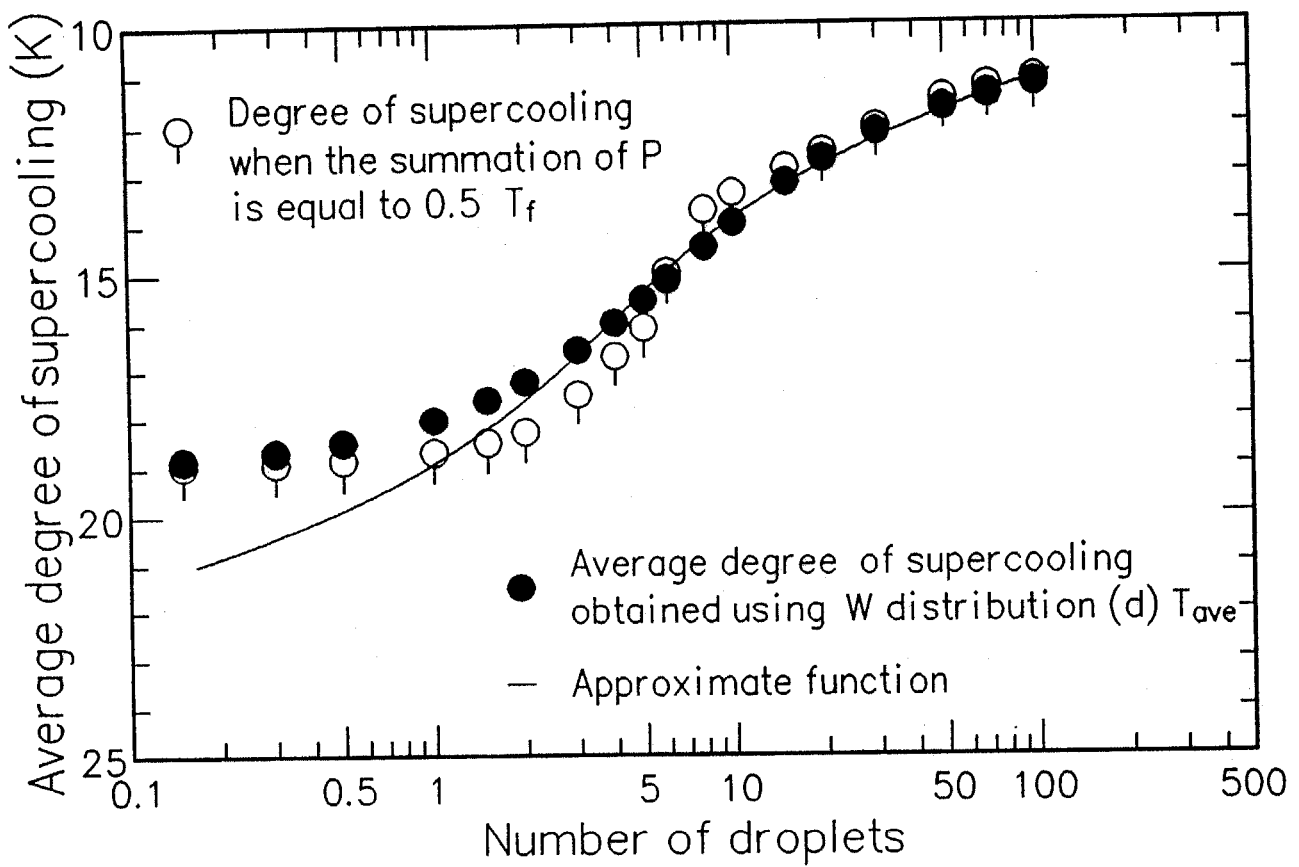


図2-12 W分布(d)より算出した平均過冷却解消過冷度  $T_{ave}$  及び  $T_f$

であると考えられる。従ってサンプル数の少ないことによる誤差を低減させるため、まず $T_f$ の代わりに $T_{ave}$ を用い、更に 1 グループ当りの水滴数 2 個以下の範囲における計算値を無視し延長線上に新たに 1 個仮りの値を設け、曲線近似式を当てはめた。得られた近似曲線を図中実線で示す。試料水を 5 分割した場合について、2.3.1 項の方法及び2.3.2 項の方法によりW分布を求め比較したものを図2-13に示す。サンプル数が少ないため2.3.1項の方法では荒いW分布が得られていたのに対し、2.3.2 項の方法を用いた場合にはより滑らかなW分布を得ることができた。またその値は、サンプル数の多い(a)のW分布とも良く一致している。従って、実験回数が少ないことによる解消確率の値の持つ誤差は、本方式を用いると低減できることが確認できた。

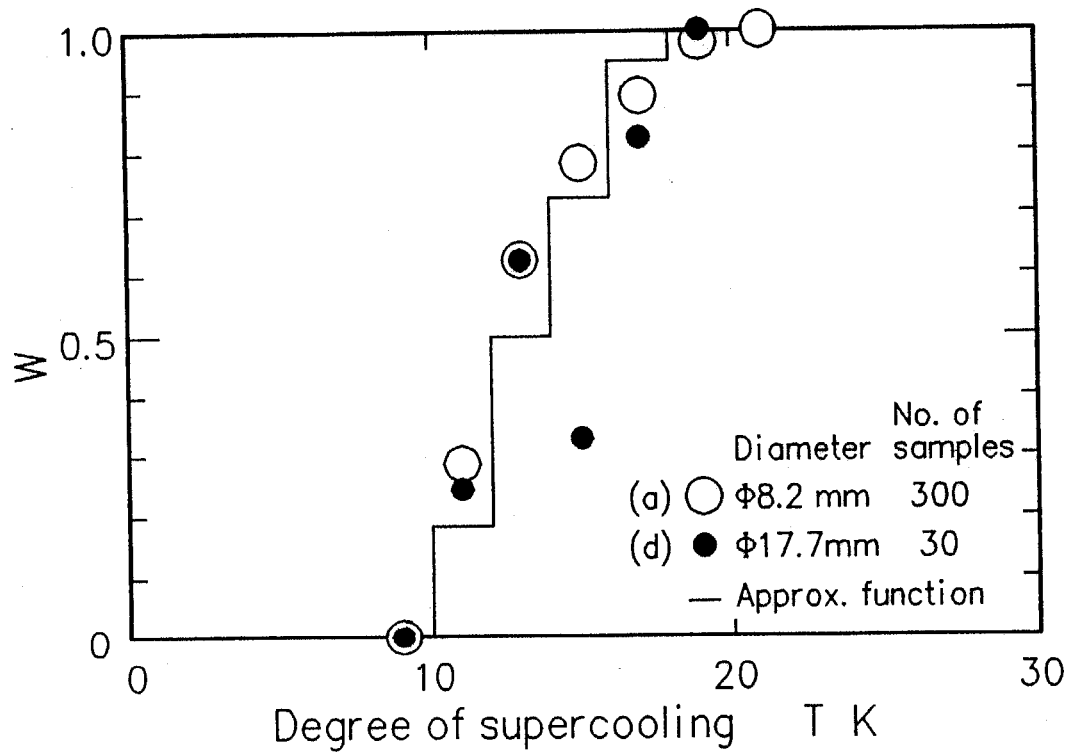


図2-13 サンプル数が少ない場合における直接的解析方法及び間接的解析方法により算出した $W$ 分布の比較



## 2.5 代表的な研究者らによる結果との比較

代表的な研究者らによる報告の概要については、1.2 節にて述べたが、ここで彼らの測定結果と本章で得られた結果を、各体積毎の平均過冷却解消過冷度の形で図2-14 にまとめ比較してみた。それぞれの冷却条件、試料水の支持条件は表2-2 に示す。図2-14 で用いたシンボルは表2-2 中のものと同じである。試料水の純度、支持方法、冷却条件、温度測定方法など、文献により条件が異なるため、厳密に比較することはできないが、条件が異なるのにも関わらず、これらの結果には比較的良い一貫性が見られ、本結果もその中に位置していることがわかる。従って本研究により、直径 30 mm 程度の大きな体積の範囲でも従来の結果のほぼ延長線上を辿ることが明かとなった。本結果と同様な大きな体積を扱った長島らによる実験結果[16]も同じ様な値を示しており、彼らの結果の妥当性を示す形にもなった。但し、図2-11にも示したように、本結果では、体積の大きな範囲では小さな範囲に比べると体積の違いの平均過冷却解消過冷度に及ぼす影響が少なく出ている。図2-14において平均過冷却解消過冷度と水滴直径の対数が仮に比例関係にあるとしたら、直径約 1000 mm で平均過冷却解消過冷度は 0 K に到達してしまい、それ以上大きな体積を有する過冷却水は存在できないという実際とはかけ離れた結論になる。従って、体積の更に大きな範囲においては、本実験で得られたように比例関係は維持されないと考えられる。なお、体積など実験に用いた条件が不明確な文献及び試料水の純度が明らかに劣る文献については本図から除外している。

本実験結果及び他の研究者らによる結果を比較した上で、体積と過冷却解消過冷度の関係を直線近似してみた。図中点線で示す。この水滴の体積と過冷却解消過冷度の関係から、2.3.2 節に示す間接的解析方法によりW分布を求めることができる。得られたW分布を直接的解析方法により得られた値とともに図2-15に示す。過冷度がある程度高ければ（10 K以上の範囲であれば）、直線近似を行い間接的方法に

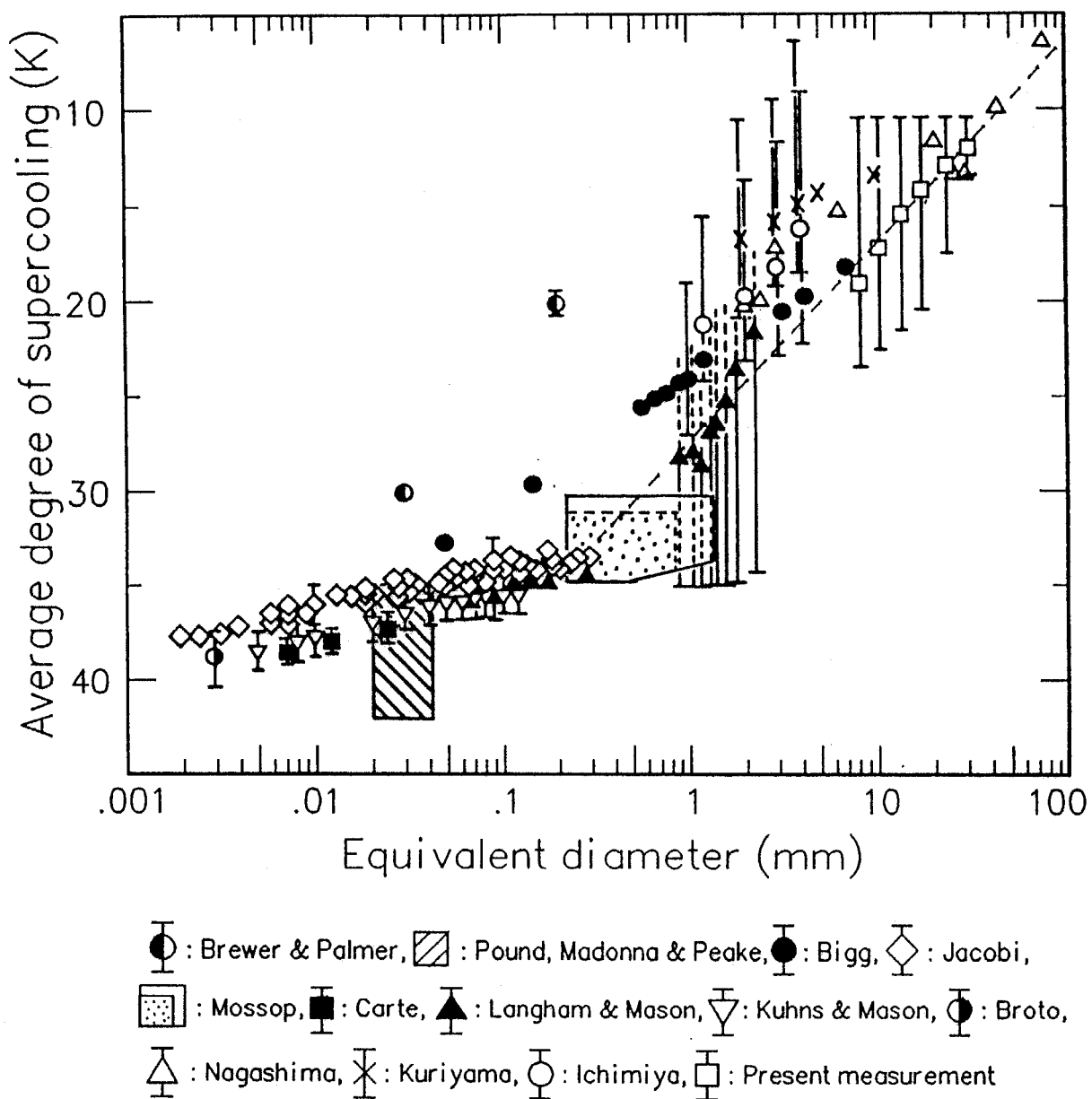















図2-14 様々な研究者らにより報告されている水滴の大きさと平均過冷却解消過冷度の関係

表2-2 様々な研究者らの実験条件 (各シンボルは図2-14と対応)

No.	Symbol	Author	Cooling rate (K/min.)	Support	
				Upper	Lower
1		Brewer & Palmer	1 & 20	O <sub>2</sub> gas	Ag, Ni
2		Pound, Madonna & Peake	2 to 4	Silicone oil & Al	Silicone oil & glass
3		Bigg	0.5	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , Toluene & Liquid paraffin	CCl <sub>4</sub> , Ethylene chloride & Drifilm
4		Jacobi	18	Air	Collodin film
5		Mossop	0.5	Glass, Silica	Glass, Silica
6		Carte	20	Silicone oil	Ni
7		Langham & Mason	1	Silicone oil	CCl <sub>4</sub>
8		Kuhns & Mason	6	He gass	He gass
9		Broto	1.25	Liquid paraffin	Lanolin
10		Nagashima	2.4	Air	Glass
11		Kuriyama	0.22	Toluene	CCl <sub>4</sub>
12		Ichimiya	0.5	Toluene	CCl <sub>4</sub>
13		Present measurement	0.1	Oil	CCl <sub>4</sub>

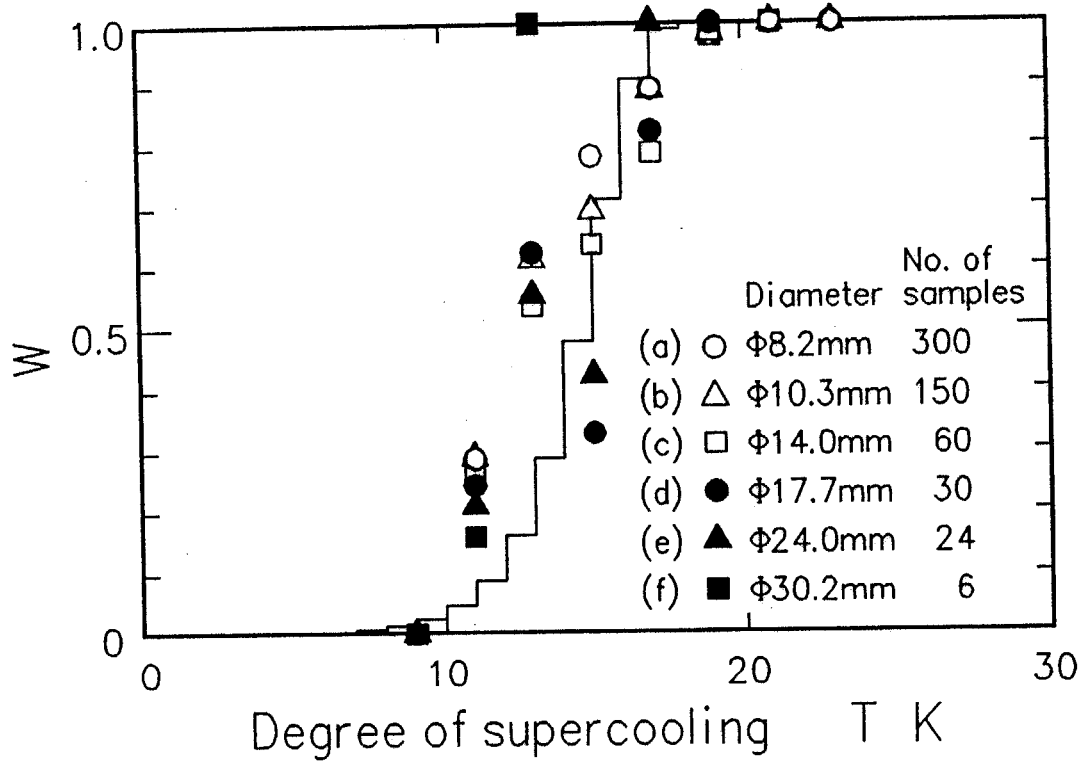


図 2 - 1 5 体積と過冷却解消過冷度の関係を直線近似し間接的解析方法を用いることにより得られたW分布と直接的解析方法による結果との比較

よりW分布を得ても、真値からそれほど大きく外れないことがわかる。

## 2.6 結 言

大きな体積を有する水の凝固実験を行い、以下に示す結論を得た。

- (1) 大きな体積を有する場合の温度分布の不均一性を抑えるため、試料水を分割する実験方法を提示した。
- (2) 実験結果を統計的に処理する際に問題となる実験回数について検討し、限られた実験回数をもとに確率計算の精度を上げる解析方法を提示し、水の基準体積基準時間当りの各過冷度における過冷却解消確率を算出した。
- (3) 本結果と多くの研究者らによる測定結果を各体積毎の平均過冷却解消過冷度の形で比較し、直径 30 mm 程度の大きな体積の範囲でも従来の結果のほぼ延長線上を辿ることを確認した。また、体積が更に大きな場合には、過冷却解消過冷度の体積依存性が小さくなる傾向のあることを示した。

## 第3章

伝熱面の性状の違いが過冷却水の  
凝固に及ぼす影響

## 記号

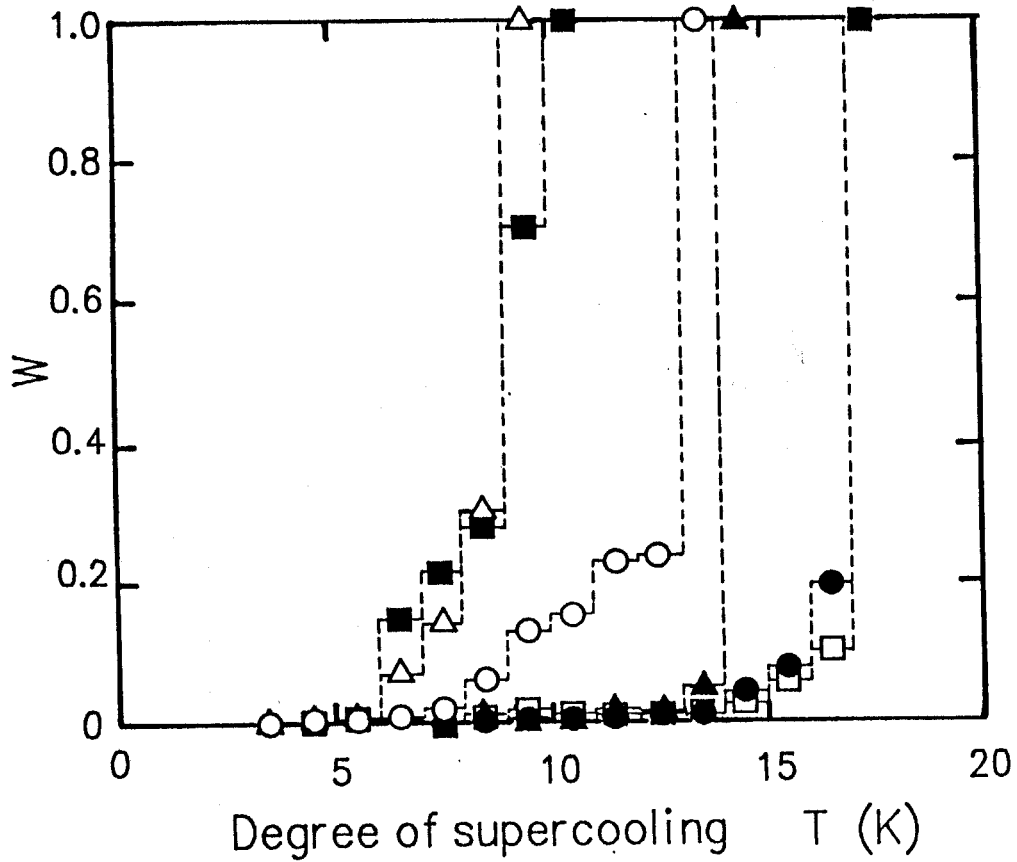
- $M_i$  : 伝熱面が過冷度 $T_i$ に達した頻度
- $M_i'$  : 分割面が $\Delta t$ 時間過冷度 $T_i$ に置かれていた頻度
- $N_i'$  : 過冷度 $T_i$ の分割面から氷が出現した頻度
- $N_n$  : 伝熱面過冷度が $T_{n-1} \sim T_n$ の間で過冷却の解消された頻度
- $P_n, P$  : 0 °Cから冷却された伝熱面上に、過冷度 $T_{n-1} \sim T_n$ の間で氷が発生する確率
- $S$  : 伝熱面の面積  $m^2$
- $S'$  : 伝熱面の分割面面積  $m^2$
- $\Delta S$  : 基準面積  $m^2$
- $t$  : 時間 S
- $\Delta t$  : 基準時間 S
- $t_n$  : 伝熱面過冷度が $T_{n-1}$ から $T_n$ の間に存在する時間 S
- $T$  : 過冷却解消時の伝熱面過冷度 K
- $W$  : 過冷度 $T$ 、面積 $\Delta S$ の伝熱面表面上に、時間 $\Delta t$ の間に氷が発生する確率
- $W_n$  : 過冷度 $T_{n-1} \sim T_n$ 間の $W$ の平均値
- $\alpha$  :  $S/(\Delta S \Delta t)$
- $\alpha'$  :  $S'/\Delta S$
- $\tau$  : 基準伝熱面に対する各種伝熱面上の解消能力点の密度比
- $\phi$  : 2分割した伝熱面の両方で過冷却が同時に解消した時、 $W$ を計算しようとしている分割面以外の面から実験上氷が現れる確率



### 3.1 緒言

1.2.1項において示したように、様々な伝熱面を用いて過冷却水を凝固させる実験を行うと、氷の発生する過冷度は伝熱面の種類によって異なる[11]。そこで、種々の伝熱面に対して、2.3.1項において示した方法により各過冷度毎の解消確率を算出すると、図3-1 に示す結果が得られる。但し、基準面積、基準時間はそれぞれ  $\Delta S = 6.36 \times 10^{-3} \text{m}^2$ 、 $\Delta t = 1 \text{s}$  とした。この確率論は、2章において、体積の異なる条件下で得られた様々な結果を基準体積当たりの確率に置き換えて見たときに、どの値も殆ど一致することから立証できる。図3-2 に文献[11]で用いていた実験装置を示す。冷却媒体としては  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  のエチレングリコール水溶液を用い、伝熱板上面に冷却媒体を噴流として吹き付け、下部に位置する試料水を冷却する。図3-3 に、得られた伝熱板の冷却曲線の一例を示すが、試料水が冷やされるとともに冷却媒体との温度差が小さくなり、冷却速度が一定に保たれていないことが分かる。実際の氷蓄熱装置の場合もこの様な系になると考えられる。

本章ではまず、電解研磨銅面を取り上げ、冷却速度の異なる実験結果から同じ解消確率  $W$  の値が得られるか否かを検討し、時間項に対する確率論的考え方を立証する。次に、伝熱面の種類によって異なる結果が得られる原因について調べるため、銅の酸化現象による影響、銅面に設けた傷による影響、ガラス面を様々な加工した面形状の違いによる影響など、面形状及び面性状の違いによる影響を様々な角度から検討する。更に、伝熱面の性状の違いを解消能力点の密度で表現することにより、各種伝熱面の伝熱面性状を、 $W$  分布ではなく、伝熱面に固有な一つのパラメータで整理できるか否かについて検討を加える。



- Electrolytically polished copper
- Buffed copper
- Gold-plated copper
- ▲ Nickel-plated copper
- △ Porous copper (3 mm thickness)
- Porous copper (6 mm thickness)

図3-1 各種伝熱面のW分布の比較

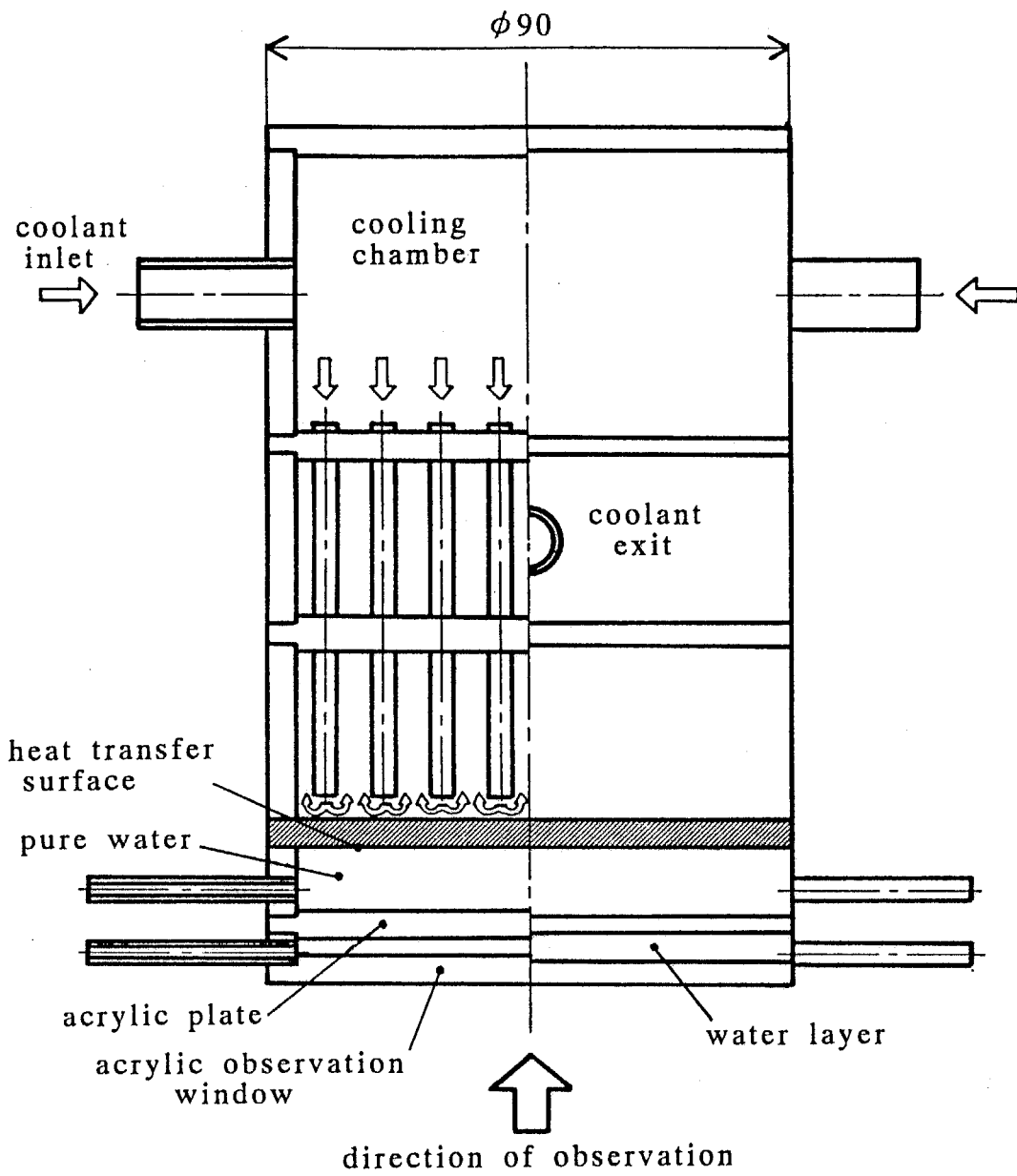


图3-2 实验装置本体

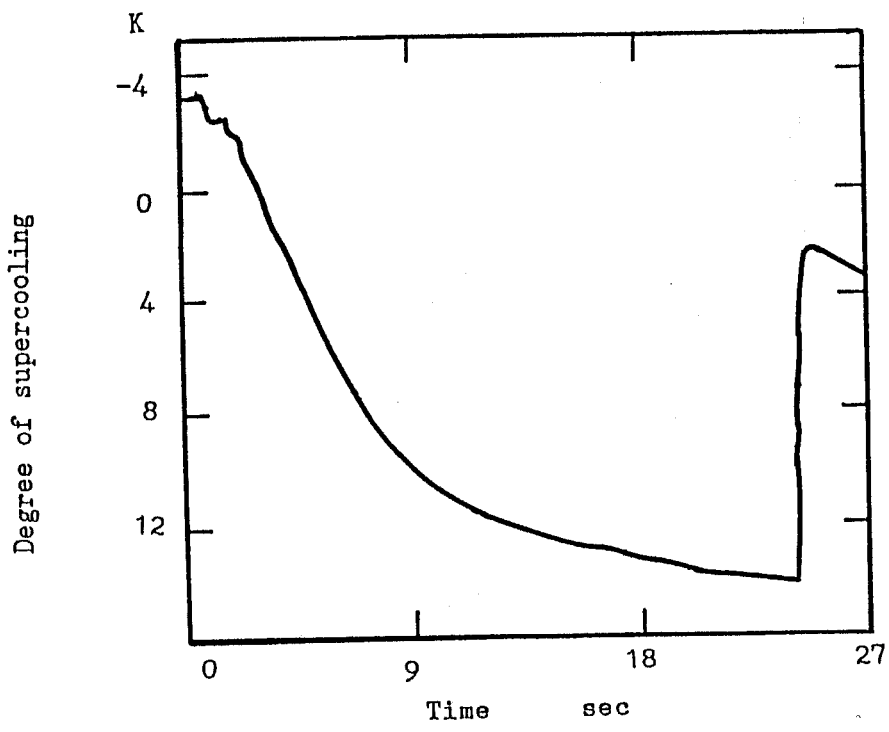


图 3-3 冷却曲线

## 3.2 電解研磨銅面を用いた実験

### 3.2.1 実験装置および実験方法

実験に用いた装置の系統図を図3-4に示す。伝熱板、純水試料容器、冷却部を中心とする実験装置本体、過冷却凝固過程を観測するための光学系と撮影部、伝熱面温度の経時変化を測定、記録するための測定部、純水を精製するための試料精製部の4部から構成されている。一定な冷却速度下における実験を目的とする為、沸点が約 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ の液体窒素を冷却媒体として用い、冷却速度の経時変化率を7%以内に納めた。

実験装置本体は図3-5に示すように、上から冷却部、伝熱部、試料部の順に構成されている。伝熱板下面（伝熱面）は純水試料を収納する容器の天井面を構成しており、純水試料層は上方から冷却される。純水の最大密度は $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近に存在するため、氷点近傍またはそれ以下の温度の純水を上方から冷却することにより、自然対流を誘発することなく熱伝導のみによる冷却が可能となる。純水試料層の低部はアクリル二重窓となっており、隙間に水を充填して結露を防ぐとともに、伝熱面上に針状の氷（デントライト氷）が発生して過冷却が解消される様子を下方から観測・撮影できる構造となっている。試料水の純度は第2章のものと同じである。

次に伝熱板の形状寸法について説明する。図3-5に示した実験装置本体に円板状の伝熱板を装着して冷却すると、氷が本体と伝熱板の接合部分から発生し易くなる。そのような影響を防ぐため、本実験装置に用いた伝熱板は、図3-6に示す通り、厚さ5mm、直径90mmの銅板の周縁に沿って伝熱面の背面に深さ約4mm、巾6mmの溝を設け、そこに不良導体を充填しており、伝熱面の冷却過程において周縁に取り付けたヒーターへの入力値を伝熱面温度測定をもとに制御し、周縁部を加熱することにより、伝熱面周縁部の限られた部分の温度だけを高め、中央部を均

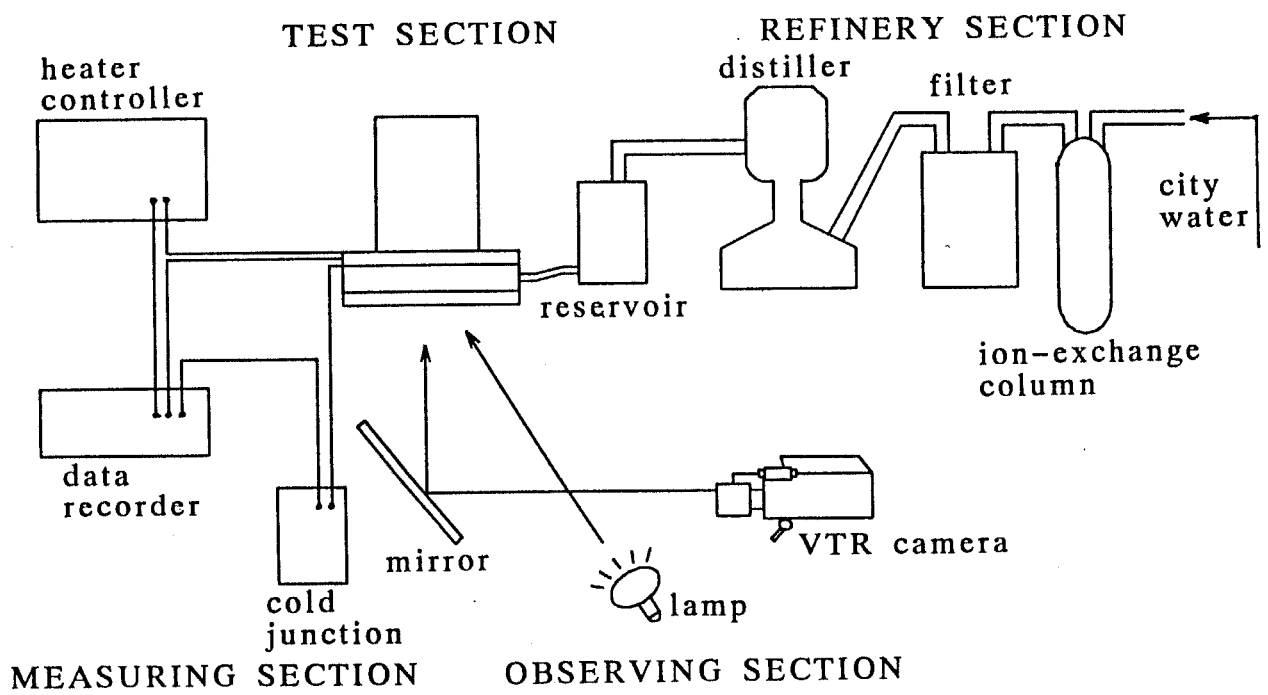


图3-4 实验装置系

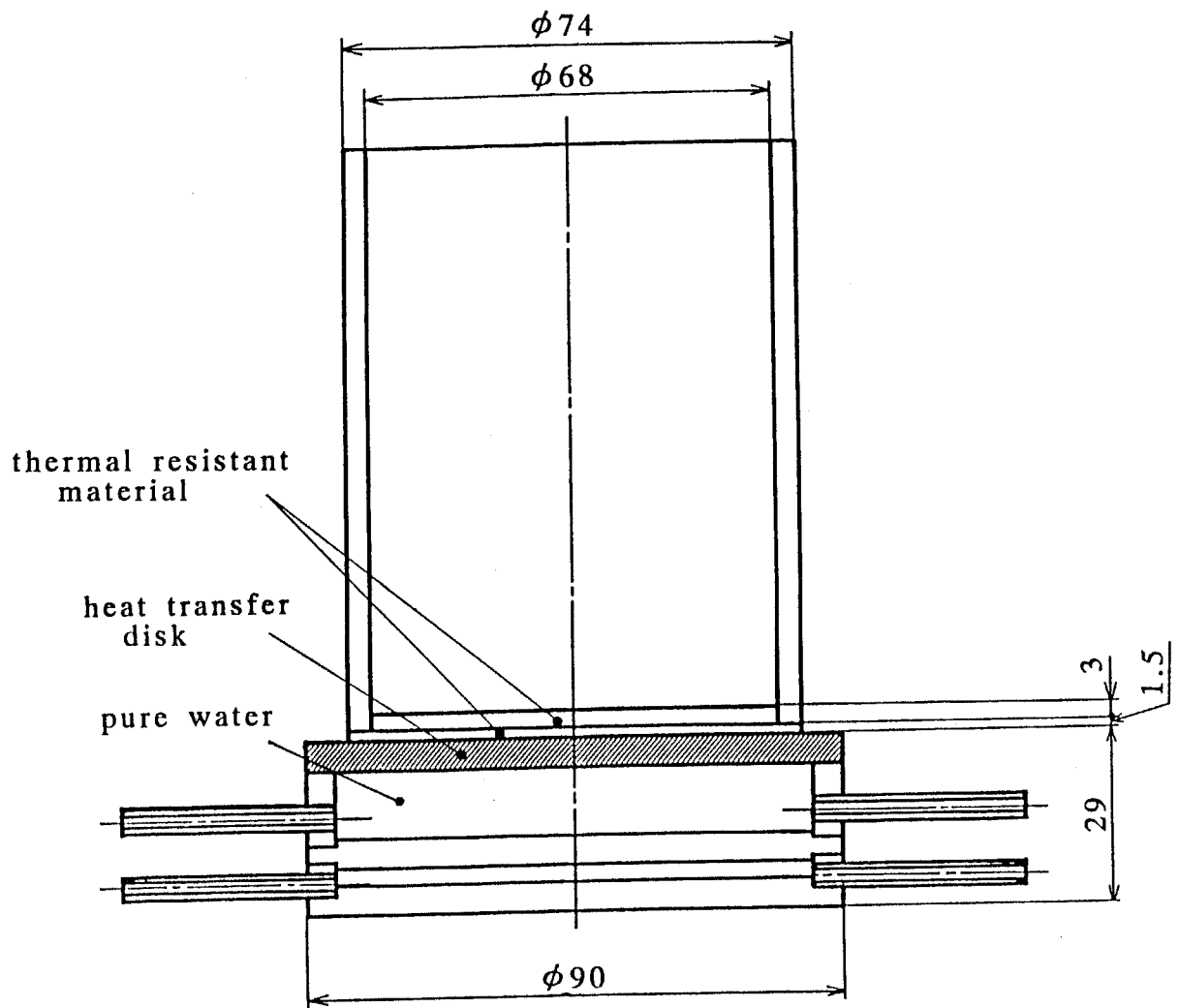


图 3-5 实验装置本体

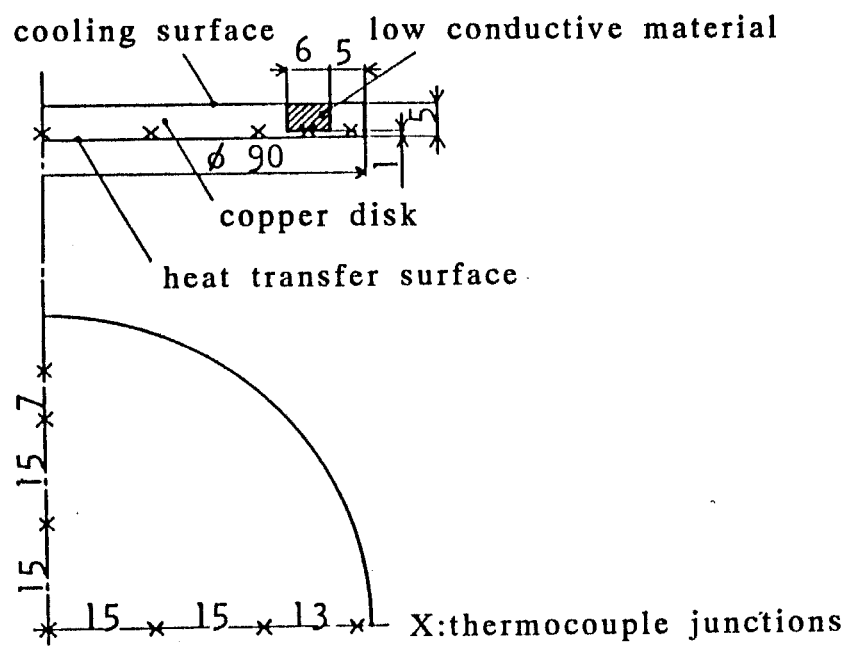


图 3-6 伝熱板



一に近い温度分布に保てる構造となっている。これにより、周縁部からの氷の発生を防ぐと共に冷却速度の制御も補助的に行っている。伝熱板には、図3-6に示す位置に合計7本のCu—Co熱電対が埋め込まれており、冷却時の伝熱面温度分布の経時変化が測定できるようになっている。なお、伝熱面表面と純水の間熱抵抗は十分に小さいと考えられ、上記の熱電対の指度は伝熱面表面に接した試料水の温度に対応していると思われる。電解研磨銅面の加工には、 $H_3PO_4$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $H_2O$ を重量%でそれぞれ74、6、20%混合した電解液を用い、電流密度 $0.46\sim 0.48\text{ A/cm}^2$ で150秒間加工した。表面の特徴としては、加工する際に陰極側で発生する水素が研磨面にあたるため、直径 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 程度のくぼみが全体に無数存在している。

実験方法は、まず純水を試料層内に充填し、実験開始前に初期設定用に設けた液体窒素の入った容器を冷却部内に挿入し、伝熱面温度を $2\sim 3\text{ }^\circ\text{C}$ まで冷却する。伝熱面温度をそのままの状態にしばらく保ち純水試料全体を均一温度にする。初期設定用容器を取り除き、冷却媒体である液体窒素を冷却部内に上から直接注ぎ込み実験を開始する。液体窒素は伝熱板上面に接着されたアクリルまたはベークライト製の円盤により構成された熱抵抗体を介して伝熱板を冷却する。熱抵抗体と伝熱板の間には熱伝導性の比較的良いシリコングリースを塗り接触抵抗を抑えている。そして、熱抵抗体の厚さ及びその種類を変えることにより、冷却速度を $0.05\text{ K/s}$ 、 $0.2\text{ K/s}$ 、 $0.8\text{ K/s}$ の3種類の条件に設定して実験を行った。各実験においては、伝熱面温度の経時変化と、伝熱面上に氷が発生する時刻および位置を測定した。氷の発生源に関する上記の実験結果は、第2章の水滴を用いた実験結果からも分かる通り、伝熱面の種類及び伝熱面温度の経時変化が同一であっても、必ずしも同じにならない確率的な現象である。従って、一定の冷却速度のもとで100回程度実験を繰り返し行い、冷却速度を変えてまた実験を100回程度繰り返すという方法を採った。

### 3.2.2 実験結果

実験結果を冷却速度別に平均過冷却解消過冷度の形でまとめ、表3-1 に示す。表3-1 中にある番号①～⑤は、実験を行った順番を示している。同じ冷却速度下における実験結果同士を比較すると、平均過冷却解消過冷度は実験日数を重ねる毎に僅かながら過冷度の高い方へ移動する傾向が見られる。全実験を終了するまで、5～10 回の実験毎に伝熱面をアルコールと純水で洗浄したが、電解研磨の再処理は行っていない。従って、電解研磨する際に生じる酸化皮膜が処理後も僅かながら経時的に変化し、伝熱面性状の変化となって現れたものと考えられる。

平均過冷却解消過冷度の経時変化を図3-7 に示す。冷却速度の違いが過冷却解消過冷度に及ぼす影響について調べるため、同じ冷却速度の結果同士を直線で結び経時変化による影響を近似的に補正した。実験開始後 20 日目付近で冷却速度の違うものを比較すると、僅かではあるが冷却速度が高いほど高い過冷度域で過冷却が解消する傾向が確認できる。図3-8、3-9(a)、(b)、3-10(a)、(b)は、5 種類の一連の実験について得られた過冷却解消時の過冷度と、その過冷度域で過冷却が解消した頻度を示したものである。過冷却が解消する際の氷の発生点も観察したが、伝熱面上の特定の部分に偏ることなく不規則に分布していた。

### 3.2.3 伝熱面に温度分布が存在する場合の解析方法

第2章で扱った水滴の場合の体積をベースとした考え方を、伝熱面の面積をベースとした考え方に置き換え、過冷度 $T$ 、面積 $\Delta S$ の伝熱面に純水が時間 $\Delta t$ の間さらされた際に過冷却が解消する確率を $W$ と定義する。 $W$ は伝熱面の性質と過冷度 $T$ の関数である。面積 $S$ の伝熱面に $t$ 時間純水をさらしても氷が発生しない確率は、

表3-1 各冷却速度毎の平均過冷却解消過冷度

cooling rate	(Ⅱ)0.2 K/s	(Ⅲ)0.8 K/s	(Ⅰ)0.05 K/s
item No.	①	②	③
No. of measurments	67	108	109
average degree of supercooling (K)	8.9	9.6	9.3
No. of days past from the surface treatment	1~5	8~13	18~24
item No.	④	⑤	
No. of measurements	106	84	
average degree of supercooling (K)	10.2	10.8	
No. of days past from the surface treatment	25~33	45~49	

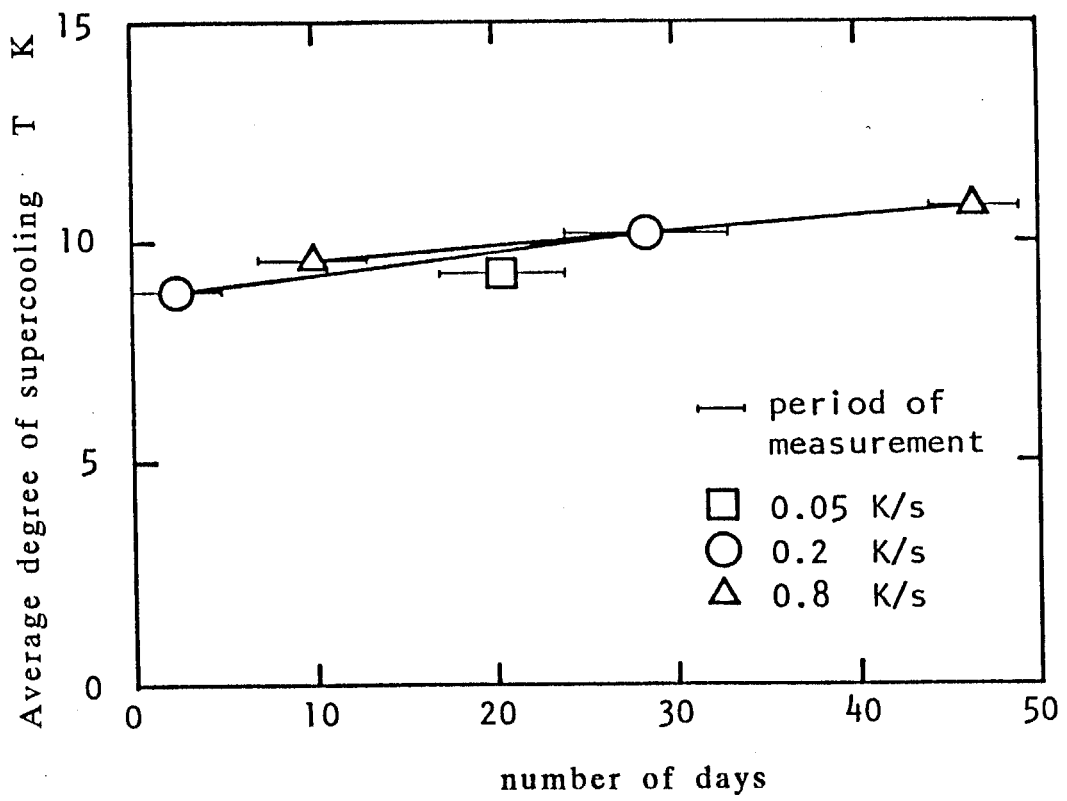


図3-7 平均過冷却解消過冷度の経時変化

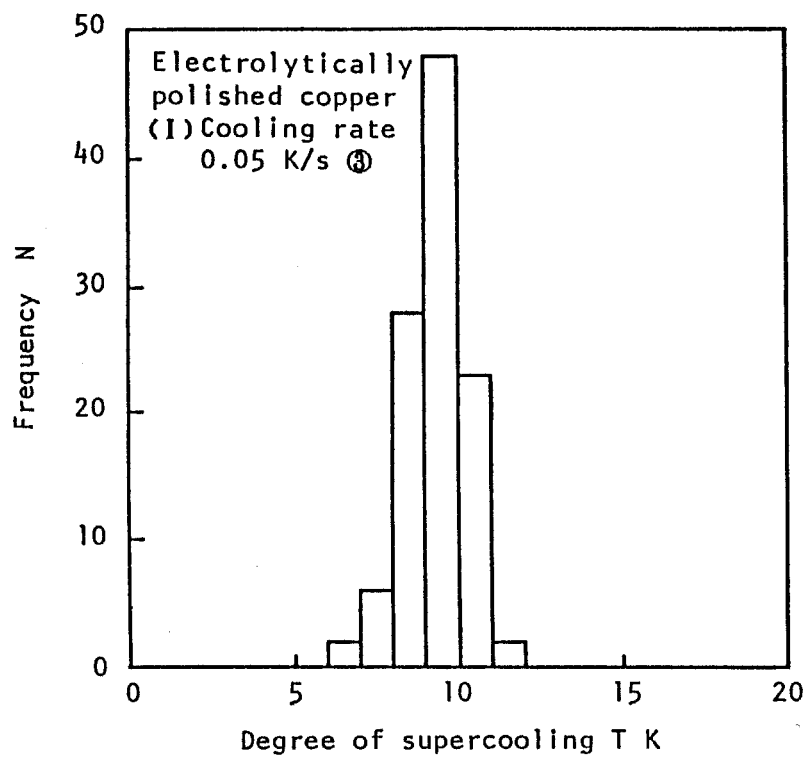
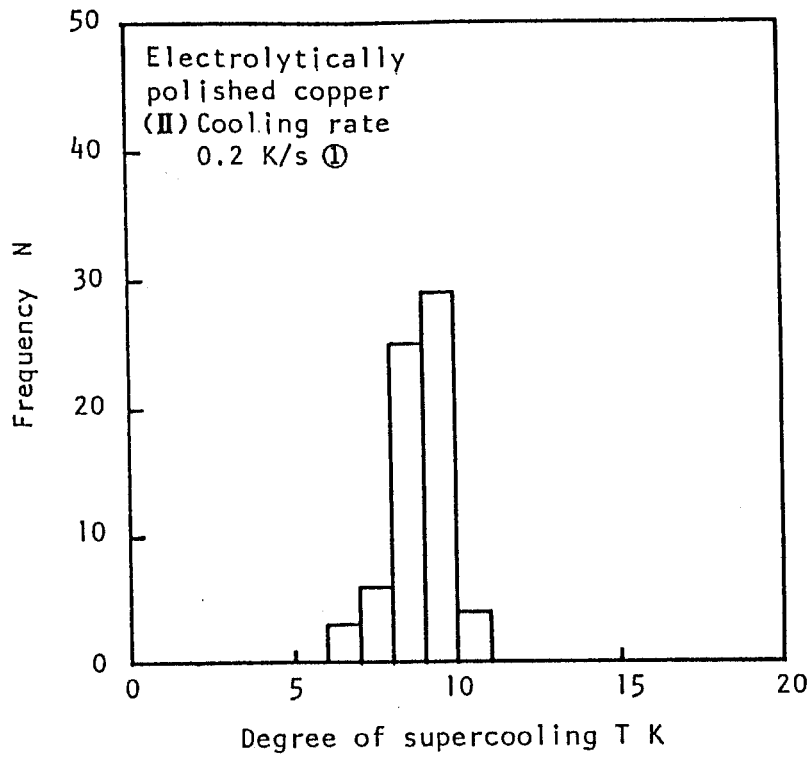
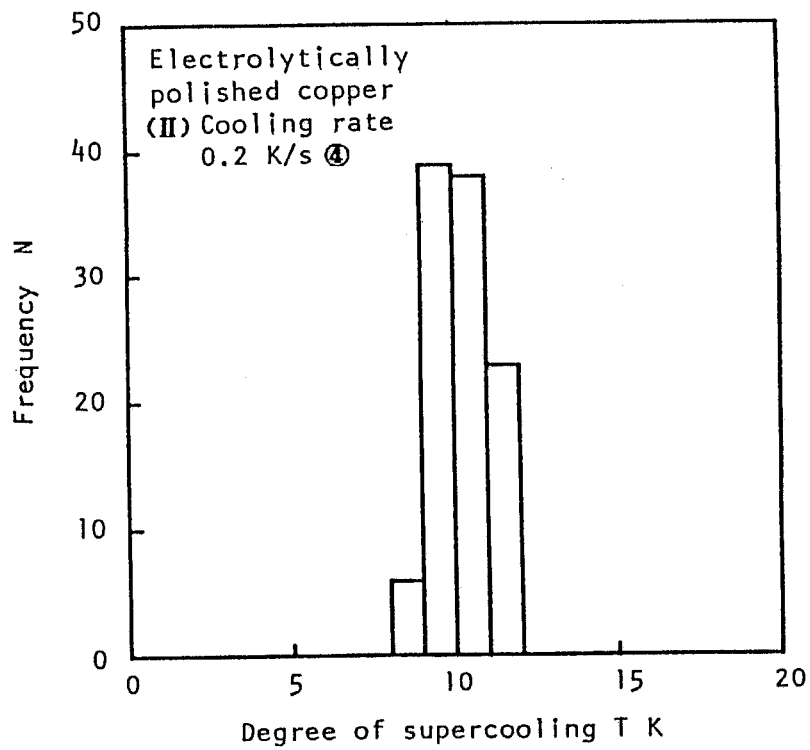


图 3-8 频率分布 (冷却速度 0.05 K/s)

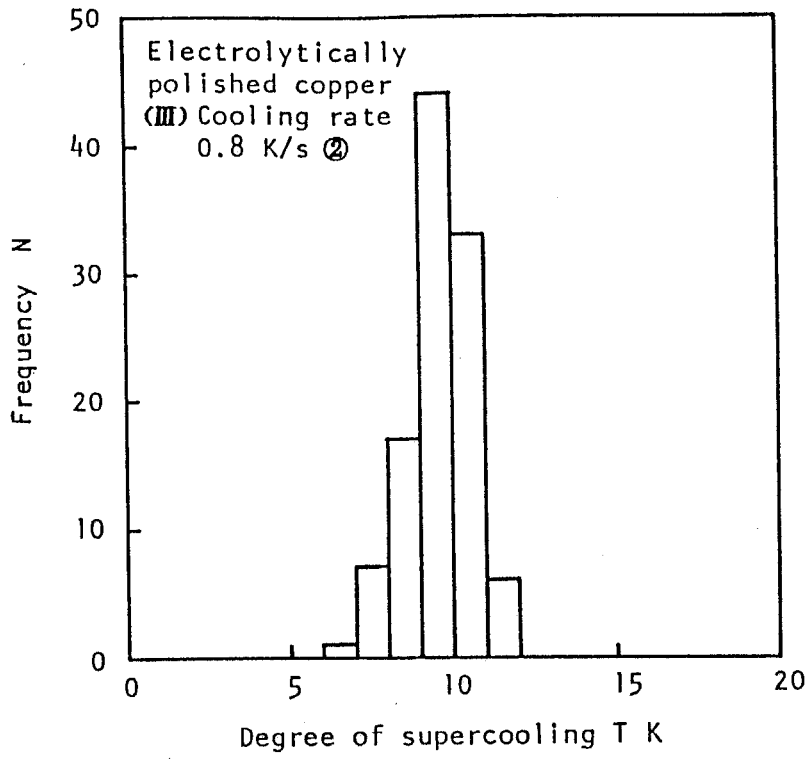


(a)

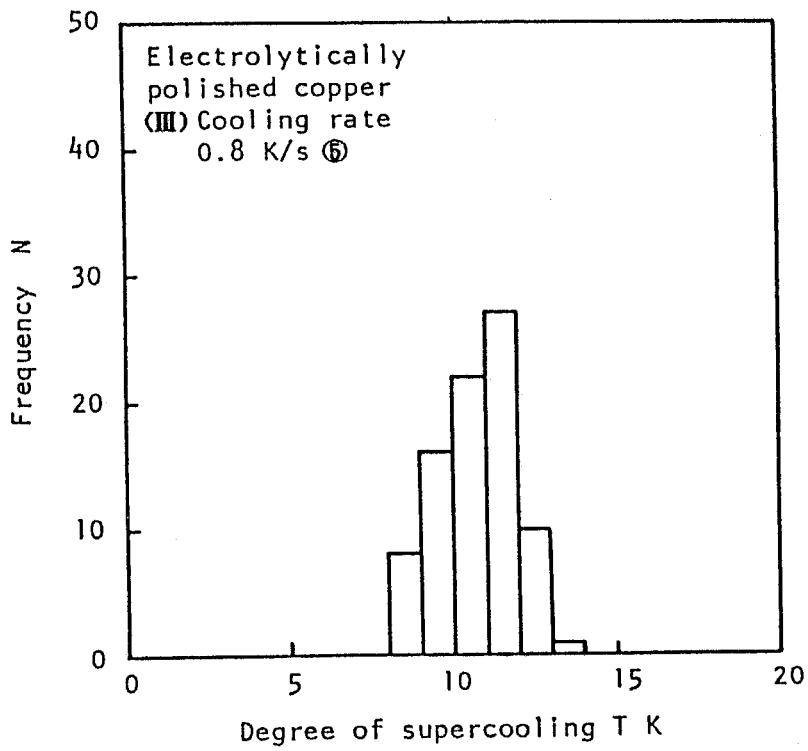


(b)

图 3-9 频率分布 (冷却速度 0.2 K/s)



(a)



(b)

图 3-10 频率分布 (冷却速度 0.8 K/s)

$$(1-W)^{t\alpha} \quad (3-1)$$

となる。但し、

$$\alpha = S / (\Delta S \cdot \Delta t)$$

である。

冷却速度が大きい場合は伝熱面の温度分布が一様となりにくいため、温度の関数である $W$ を求める際に伝熱面を温度のほぼ一様な小温度面に分割する解析方法が有効であると思われる。ここで面を等面積に2分割し、片方の分割面の過冷度が $T_j$ であり、もう一方の分割面の過冷度は実験の繰り返しにより $T_j$ と $T_k$ の2種類存在した場合を考えてみることにする。分割面の面積をそれぞれ $S'$ と置き、伝熱面の温度を $\Delta t$ の間だけ保持する実験を多数回繰り返したと考えると、過冷度 $T_j$ の分割面から解消した回数 $N_j'$ 、過冷度 $T_j$ の分割面から解消した回数 $N_j'$ 、過冷度 $T_k$ の分割面から解消した回数 $N_k'$ 、 $\Delta t$ 時間の間分割面を過冷度 $T_j$ に保持した経験回数 $M_j'$ との関係式は、

$$\begin{aligned} M_j' \cdot (1 - (1 - W_j)^{\alpha'}) &= N_j' \\ &+ N_j' \cdot \psi_j / ((1 - W_j)^{\alpha'} (1 - (1 - W_j)^{\alpha'}) + \psi_j) \\ &+ N_k' \cdot \psi_k / ((1 - W_j)^{\alpha'} (1 - (1 - W_k)^{\alpha'}) + \psi_k) \end{aligned} \quad (3-2)$$

で表される。但し、

$$\alpha' = S' / \Delta S$$

である。

また $\psi_j$ 、 $\psi_k$ はそれぞれ、2分割した伝熱面の両方で $\Delta t$ 時間内に過冷却が解消したとき、実際に氷が目に見える形として発生したのが過冷度 $T_j$ 及び $T_k$ の分割面からであり、 $T_j$ の分割面からの解消が回数として表れてこない確率を指す。2分割した



面のどちらから実際氷が現れるかはそれぞれの面の持つ確率に左右される。ここで  $T_i$ 、 $T_j$ の組み合わせについて考えてみると、同時に解消する確率を 1 としたとき、 $T_j$ の面から氷が実際発生する確率は、

$$(1-(1-W_j)^{\alpha'}) / ((1-(1-W_i)^{\alpha'})+(1-(1-W_j)^{\alpha'}))$$

$T_i$ の面から発生する確率は、

$$(1-(1-W_i)^{\alpha'}) / ((1-(1-W_i)^{\alpha'})+(1-(1-W_j)^{\alpha'}))$$

となる。従って、 $\phi_j$ 、 $\phi_k$ は、

$$\psi_j = \frac{(1-(1-W_i)^{\alpha'}) (1-(1-W_j)^{\alpha'})^2}{(1-(1-W_i)^{\alpha'}) + (1-(1-W_j)^{\alpha'})}$$

$$\psi_k = \frac{(1-(1-W_i)^{\alpha'}) (1-(1-W_k)^{\alpha'})^2}{(1-(1-W_i)^{\alpha'}) + (1-(1-W_k)^{\alpha'})}$$

で表される。

2 分割された分割面が別々の冷却過程をたどるとき、2 つの分割面が経験した全ての過冷度の組み合わせについて上記と同様に考えると、式 (3-2) は連立方程式として与えられることとなり、この場合にも繰り返し計算によって過冷却解消確率  $W$  と過冷度  $T$  の関係を求めることができる。また、 $W$  と  $T$  の関係及び分割面の温度の経時変化が与えられると、伝熱面を高い冷却速度で  $0^\circ\text{C}$  から冷却していったときに、任意の伝熱面温度で氷が発生する確率も容易に算出することができる。更に、多数の小面積に分割する場合にも、類似の解析方法を用いることにより、解消確率  $W$  の算出が可能である。

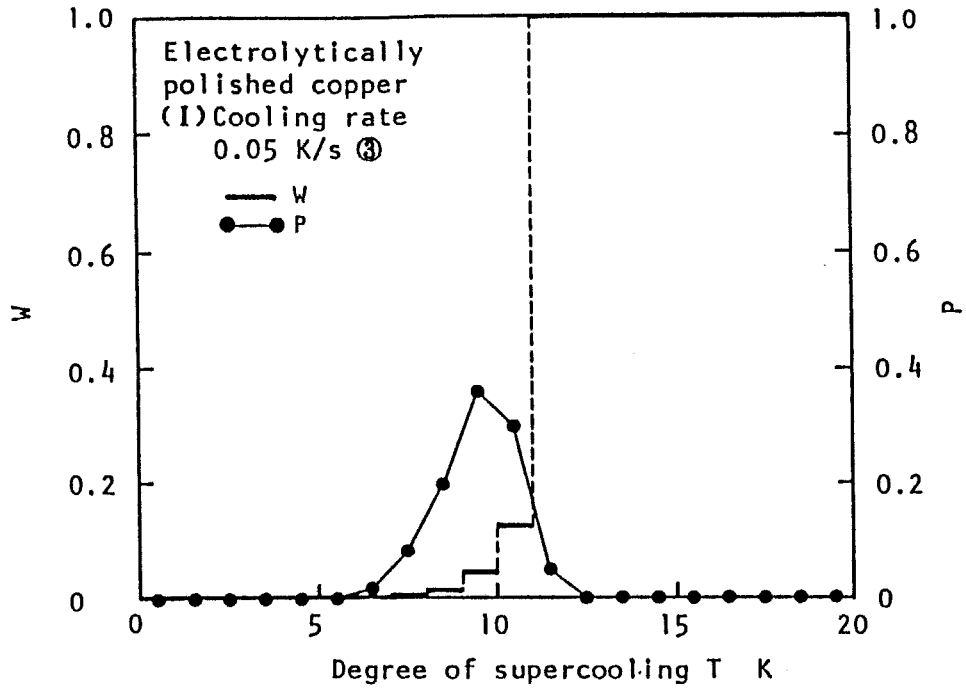
なお、実験を多数回行って過冷度の最も高いところでは必然的に経験回数が少なく、精度上問題が出てくる。たとえば、面に温度分布がつく場合、氷は必ずしも

伝熱面上で一番過冷度の高い場所から発生するのではなく、確率的に分散する。そのため、多数回の実験結果から得られた最大過冷度域においては、分割面として最大過冷度を経験していながら氷がその分割面から発生する回数が著しく低いかまたは全くないため、本章において示す分割面を用いた解消確率の解析方法を採用すると、 $W$ の値が1に近づく所で過冷却の解消される経験回数が逆に0になってしまう場合が出てくる。このような経験時間が短いために起きる精度上の問題を防ぐため、経験した最も高い過冷度域に於ける $W$ の値は1と置くことにする。

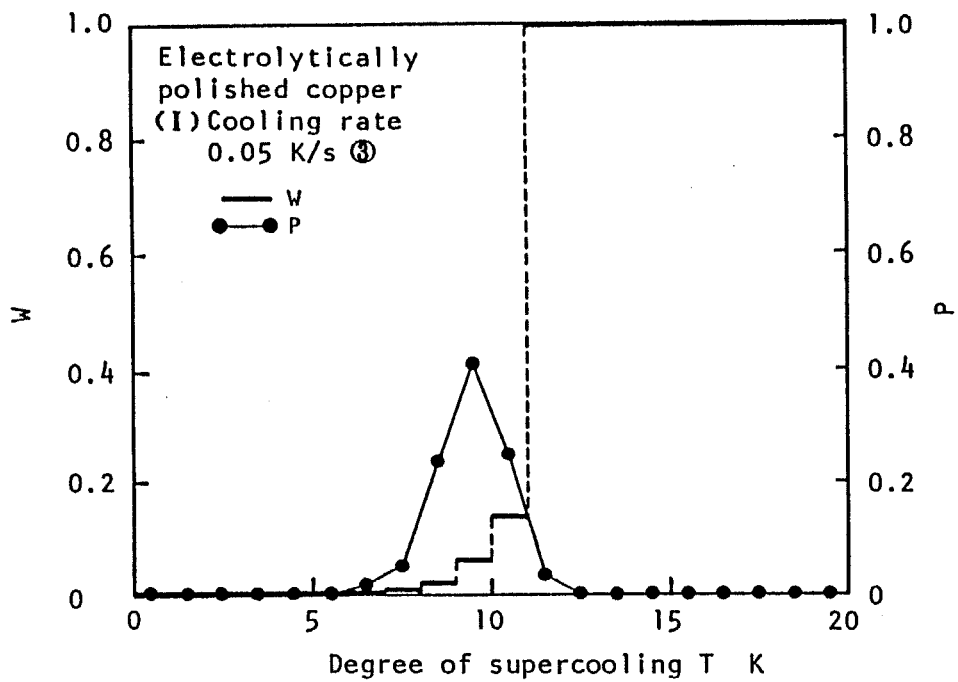
#### 3.2.4 解析結果及び考察

冷却速度の一番低い、0.05 K/sの条件下で行った実験については、伝熱面温度の温度分布が小さい為、 $W$ の計算は伝熱面を分割しないまま解析する方法と分割する方法の両方の解析方法を用いて算出することができる。しかし、もし仮に基準面積当りの過冷却解消確率 $W$ と伝熱面面積 $S$ との関係が、式(3-1)のようにならない場合、両者は一致しない。図3-11(a)、(b)に、それぞれ分割した場合と分割しない場合の $W$ と $P$ の計算結果を示すが、両者はほぼ近い値を示していることがわかる。従って、面の性質と過冷度に固有な値である過冷却解消確率 $W$ は、面積の違いによる影響を受けない独立した値であることがここで確認できる。

冷却速度 0.2 K/sと 0.8 K/sの場合の $W$ と $P$ の計算結果をそれぞれ図3-12(a)、(b)と図3-13(a)、(b)に示す。伝熱面の温度分布を考慮して、冷却速度 0.2 K/sの場合は2分割に、また 0.8 K/sの場合は3分割に分割してそれぞれ計算を行った。5つの実験集団それぞれから得られた $W$ 分布を一枚のグラフにまとめたものを図3-14に示す。同じ冷却速度下で得られた $W$ 分布のずれは、伝熱面性状の経時変化によるものであり、これは連続的に変化するものとして考えられる。従って、同じ冷却速度下で得られた各過冷度における $W$ の値を用い、面の経時変化による影響を内挿方で近似的に補正した。図3-15に、このような補正処理を施すことにより得られた

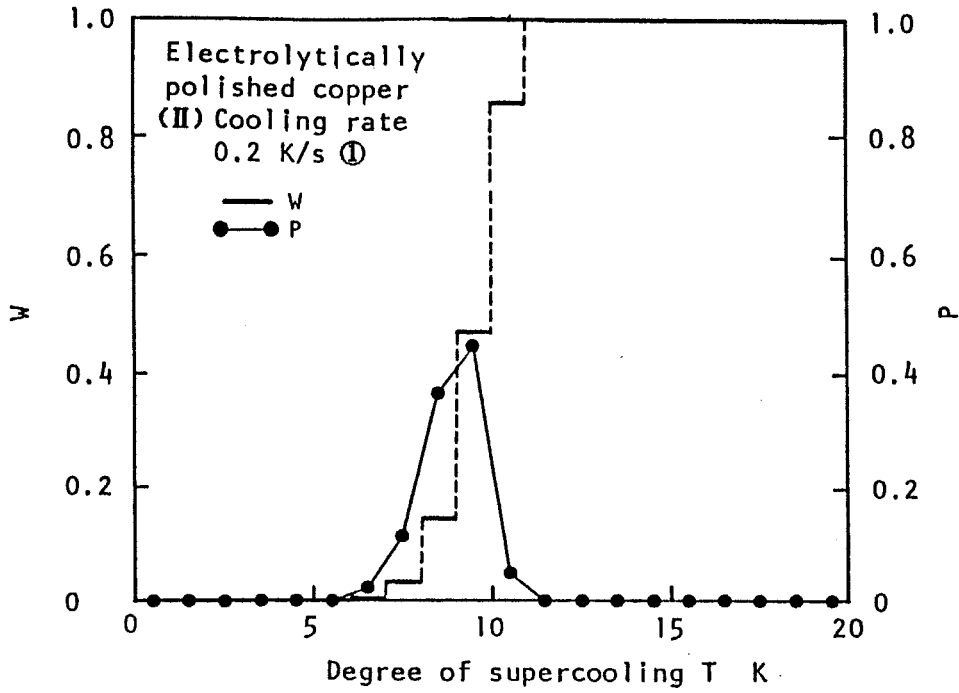


(a) Dividing the surface into two parts

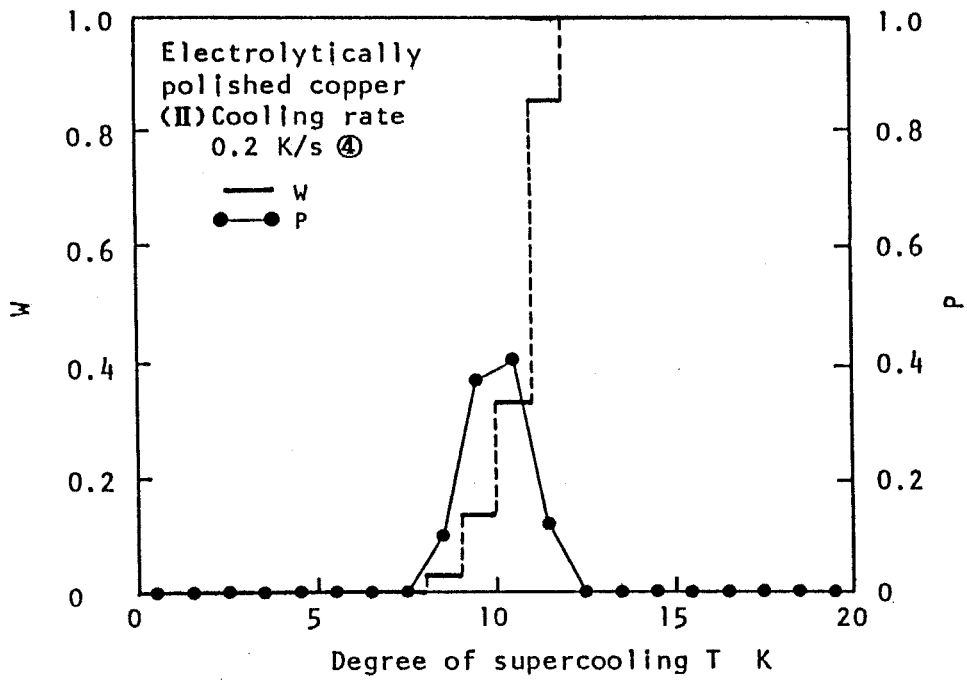


(b) Without division

図3-11 伝熱面を分割した場合と分割しない場合のW分布とP分布の比較 (冷却速度 0.05 K/s)

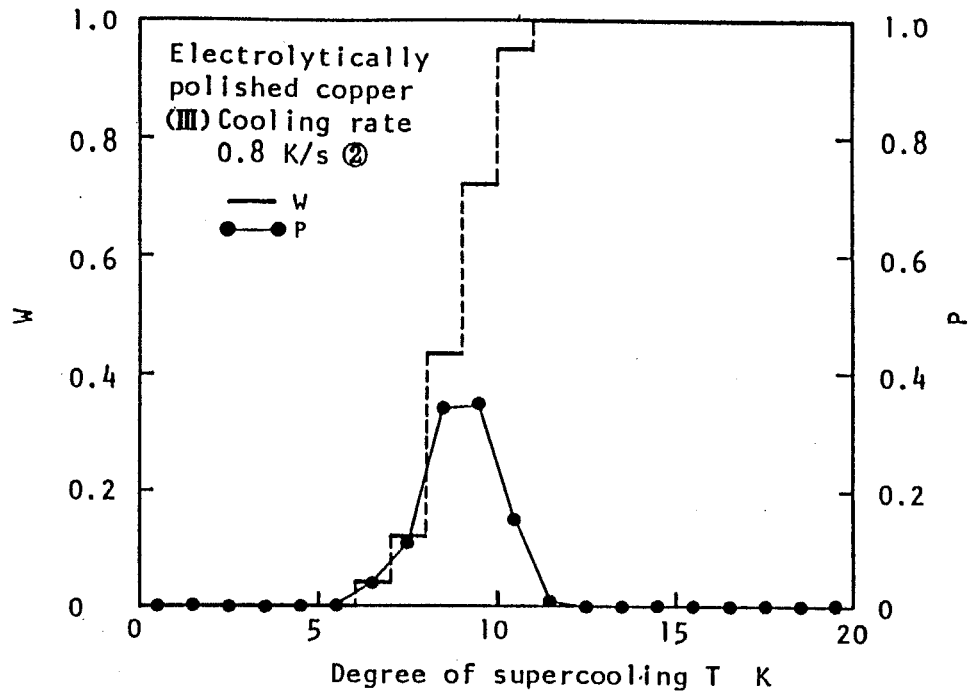


(a)

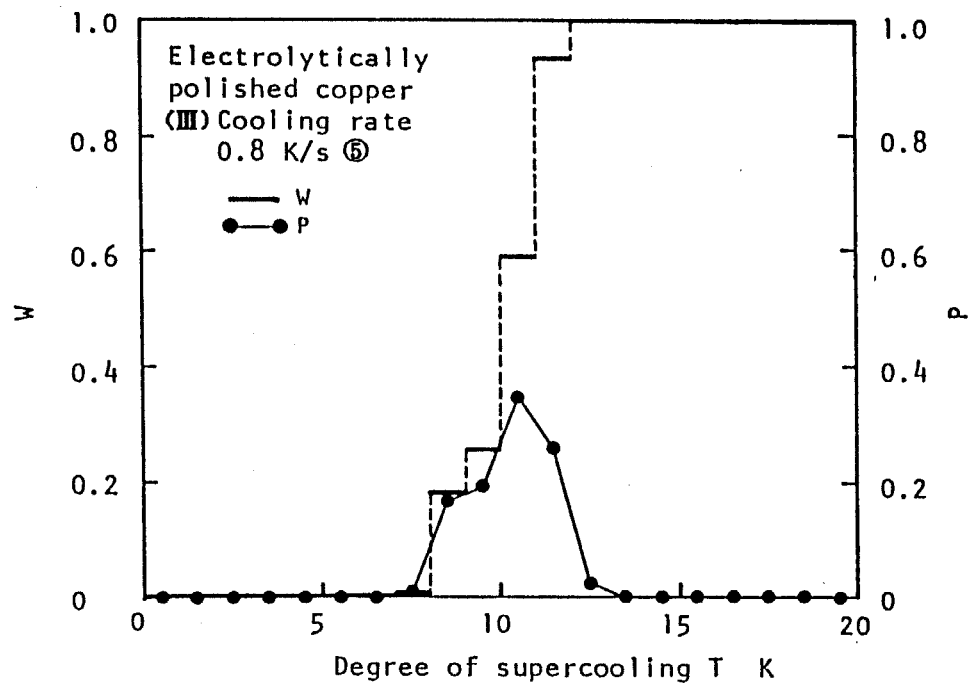


(b)

図3-12 W分布及びP分布 (冷却速度 0.2 K/s)



(a)



(b)

図3-13 W分布及びP分布 (冷却速度 0.8 K/s)

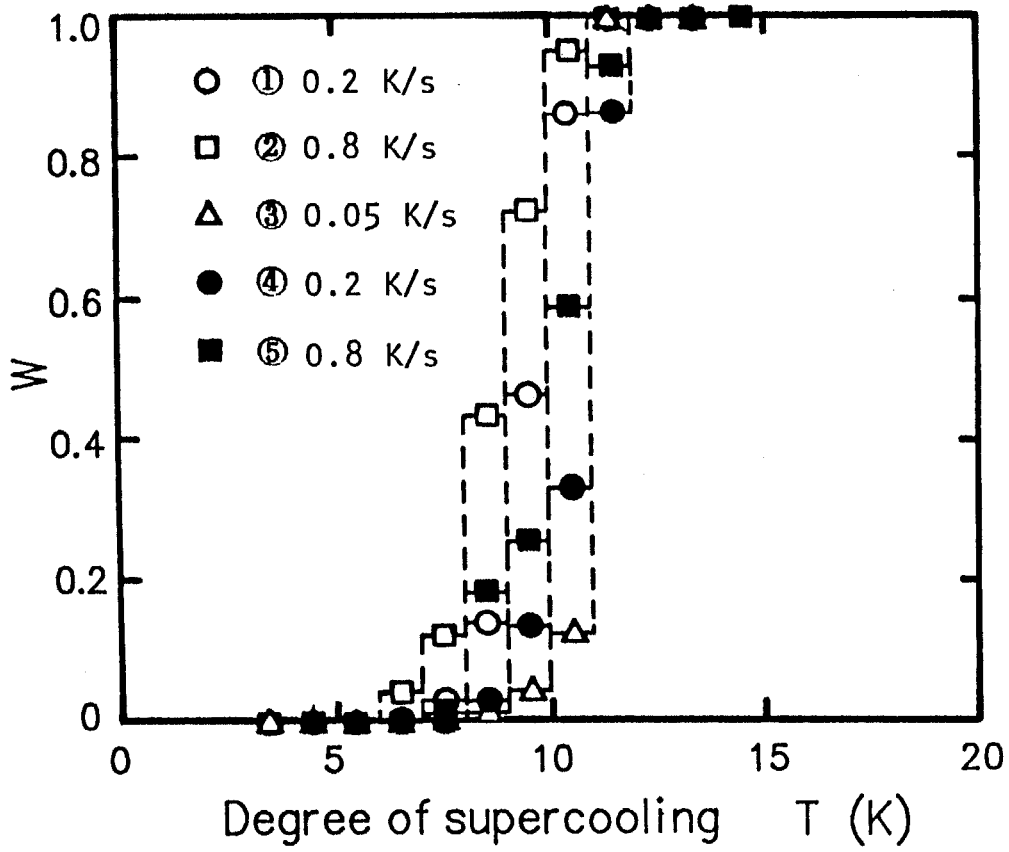


図3-14 W分布の比較

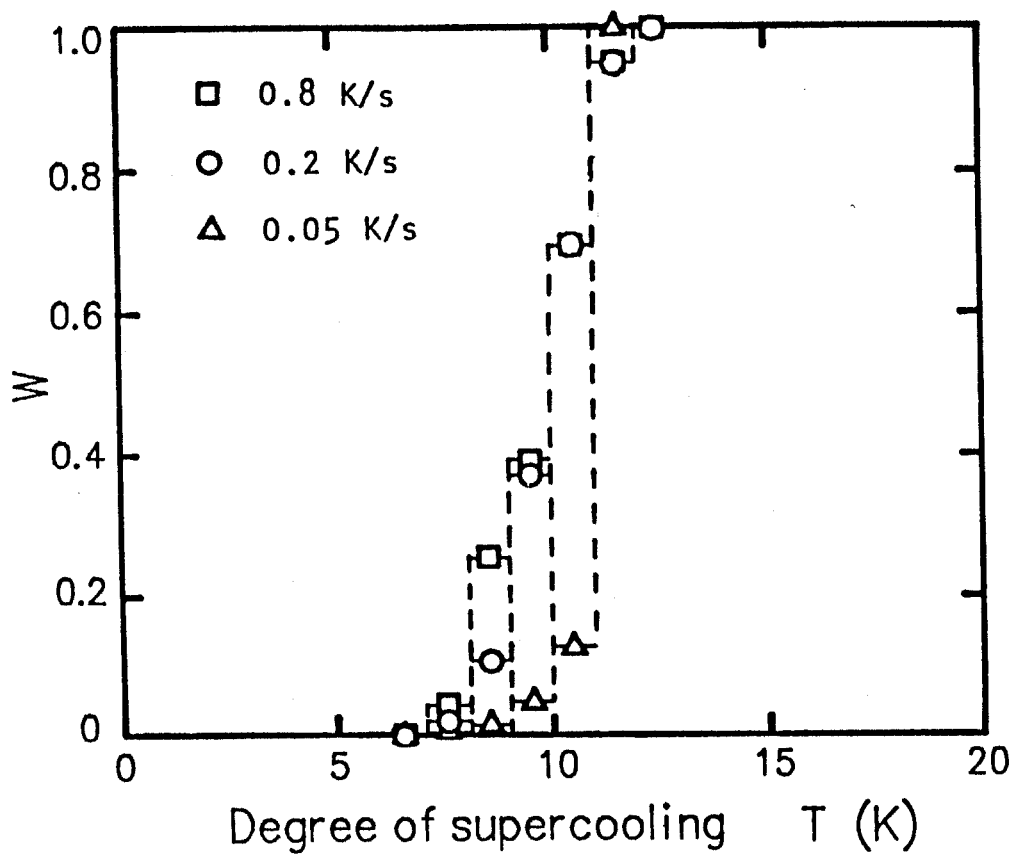


図3-15 補正後のW分布の比較

実験開始後 20 日目付近における各冷却速度毎のW分布を示す。3.1 節において示した面の性質の異なる場合におけるW分布が、各種伝熱面に特徴的な様々な違いを示したことを考え合わせると、図3-15 中、冷却速度 0.05 K/sの場合に微妙なずれが見られるものの、比較的良い一致を得ていると言える。従って、過冷却解消確率Wは面積同様冷却速度の違いによる影響も受けないことが確認できる。但し、冷却曲線が一定でない場合などを考えると、基準時間当たりの確率という考え方の妥当性について更に検討を深める余地があると考えられる。



### 3.3 銅の酸化現象が過冷却水の凝固に及ぼす影響

酸化による影響について検討するため、3.2 節で用いた実験装置を使い、電解研磨銅面の代わりに、銅の粗面を50番の紙やすりから、100番、400番、1000番、2000番と5段階で上げて行き、最後にエメリー紙で仕上げたものを用いて実験を行った。冷却速度 0.7 K/s の条件下で得られた結果を頻度分布の形で図3-16 に示す。実験結果を、白塗りの前半のものと黒塗りの後半のものに分けると、酸化面の経時変化による影響がはっきりと現れていることがわかる。従って、この実験結果からも、酸化は過冷却の解消を妨げる働きをすることがわかる。

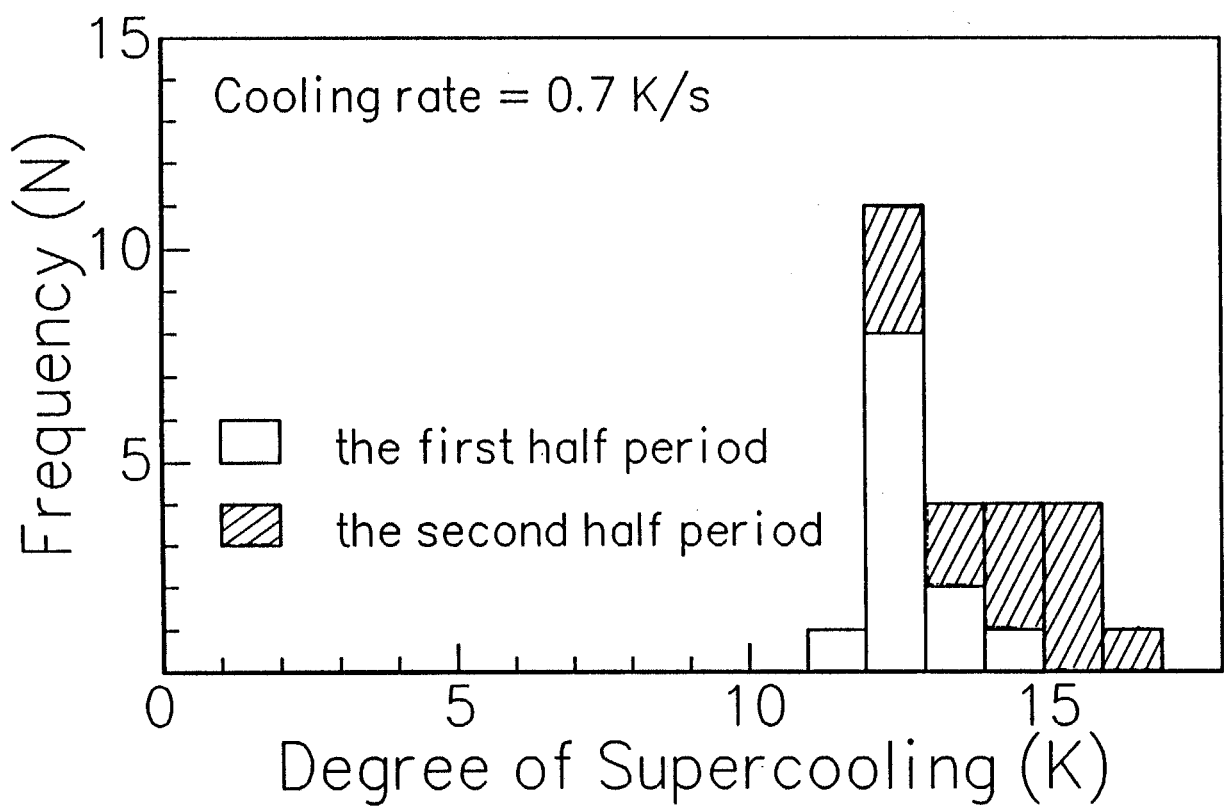


図3-16 面性状の経時変化を伴う伝熱面の頻度分布

### 3.4 伝熱面上に設けた傷が過冷却水の凝固に及ぼす影響

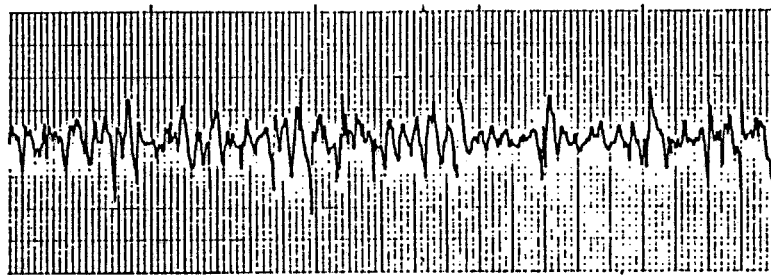
文献[11]で用いた各種伝熱面を、触針式表面粗さ計を用いて表面形状を測定した結果を図3-17に示す。また、表面の顕微鏡写真を図3-18に示す。金めっき面およびニッケルめっき面は比較的滑らかであるのに対し、バフ研磨銅面には一方向に細い筋状の傷が、また、電解研磨銅面には比較的粗い凹凸のあることがわかる。このような形状の違いが凝固核生成に影響を与え、3.1節において示したような様々なW分布となって現れたと見るのが可能性の一つとして考えられる。従ってここでは、銅面に傷をつけて凝固実験を行い、その影響について検討してみることにする。

#### 3.4.1 実験装置及び実験方法

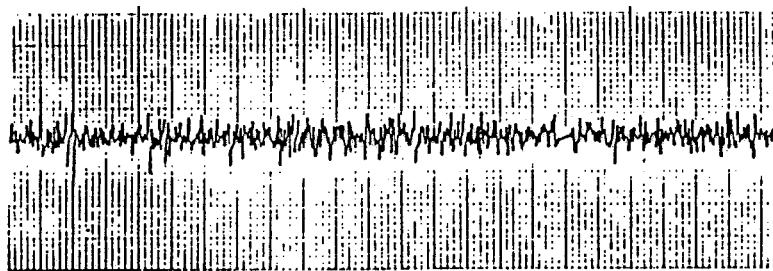
実験装置本体は、3.2節および3.3節で用いたものと同じである。伝熱面の加工は、3.3節でも用いた銅の粗面を6段階でエメリー紙まで仕上げたものに、図3-19及び図3-20に示すように伝熱面中央部にカッター等で碁盤の目状に傷をつけたものを使用した。当初、数本の傷で実験を試みたが影響が現れず、影響が現れるまで傷の本数を増やしていった結果このような碁盤の目状になった。冷却速度は0.86 K/sとした。

#### 3.4.2 実験結果及び考察

傷をつける前に行った実験結果を頻度分布の形で図3-21に示す。傷のついていない場合、3.2節で示したエメリー紙で仕上げた銅の粗面の結果とほぼ同じ結果が得られた。傷による影響について調べるとともに、傷をつけた後の経時変化につい

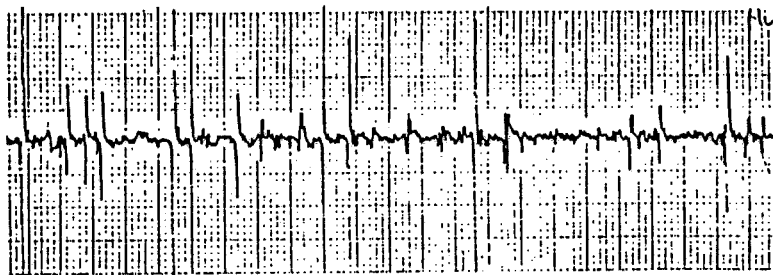


(A) Electrolytically polished surface

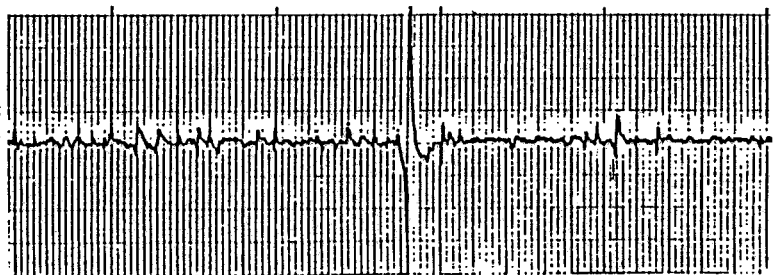


2 mm  
(B) Buffed surface

0.0005 mm

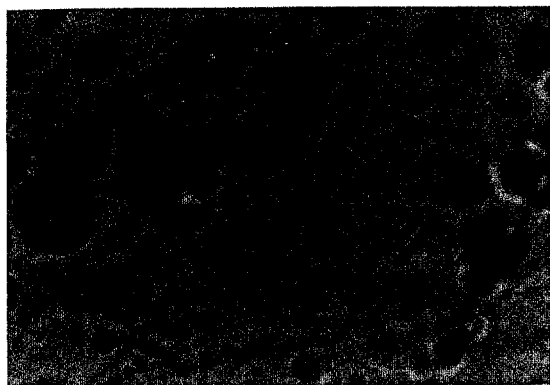


(C) Gold-plated surface



(D) Nickel-plated surface

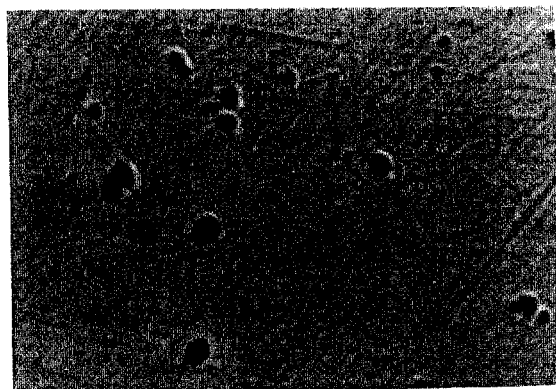
図3-17 触針式表面粗さ計による各種伝熱面の表面形状



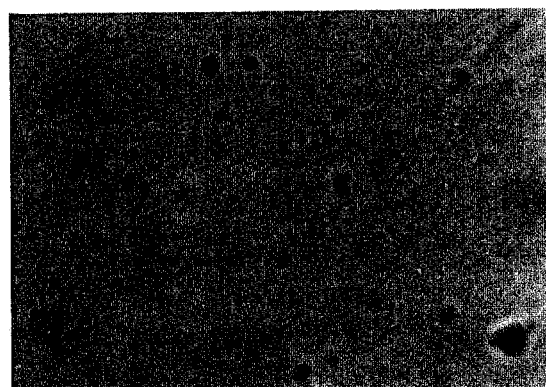
(a)Electrolytically polished



(b)Buffed



(c)Gold-plated



(d)Nickel-plated

0.1 mm

図3-18 顕微鏡写真による各種伝熱面の表面形状

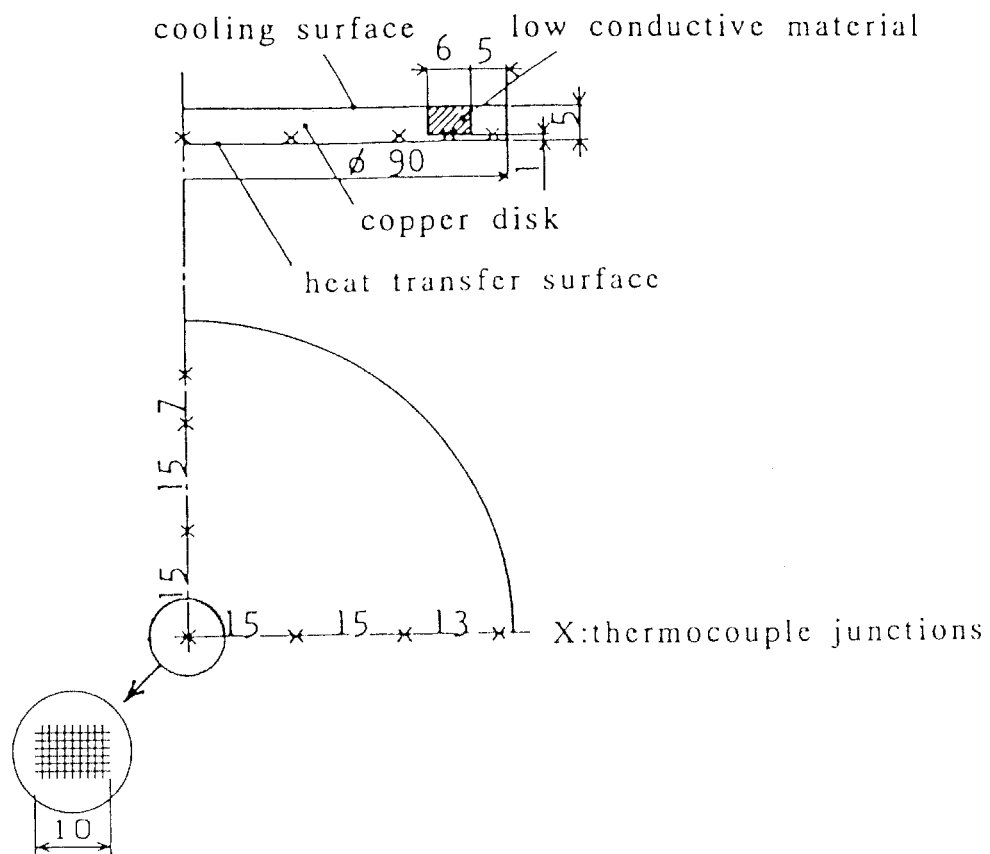


図3-19 伝熱面詳細図

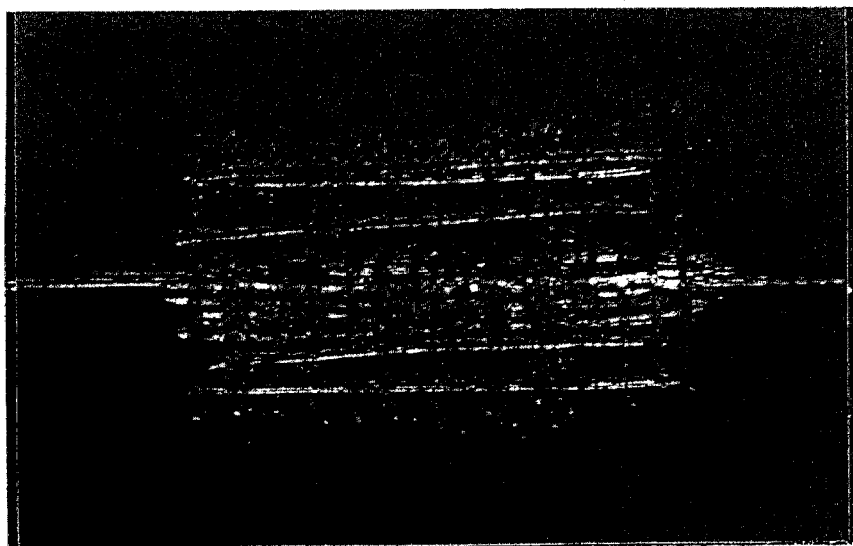


図3-20 傷部の拡大写真

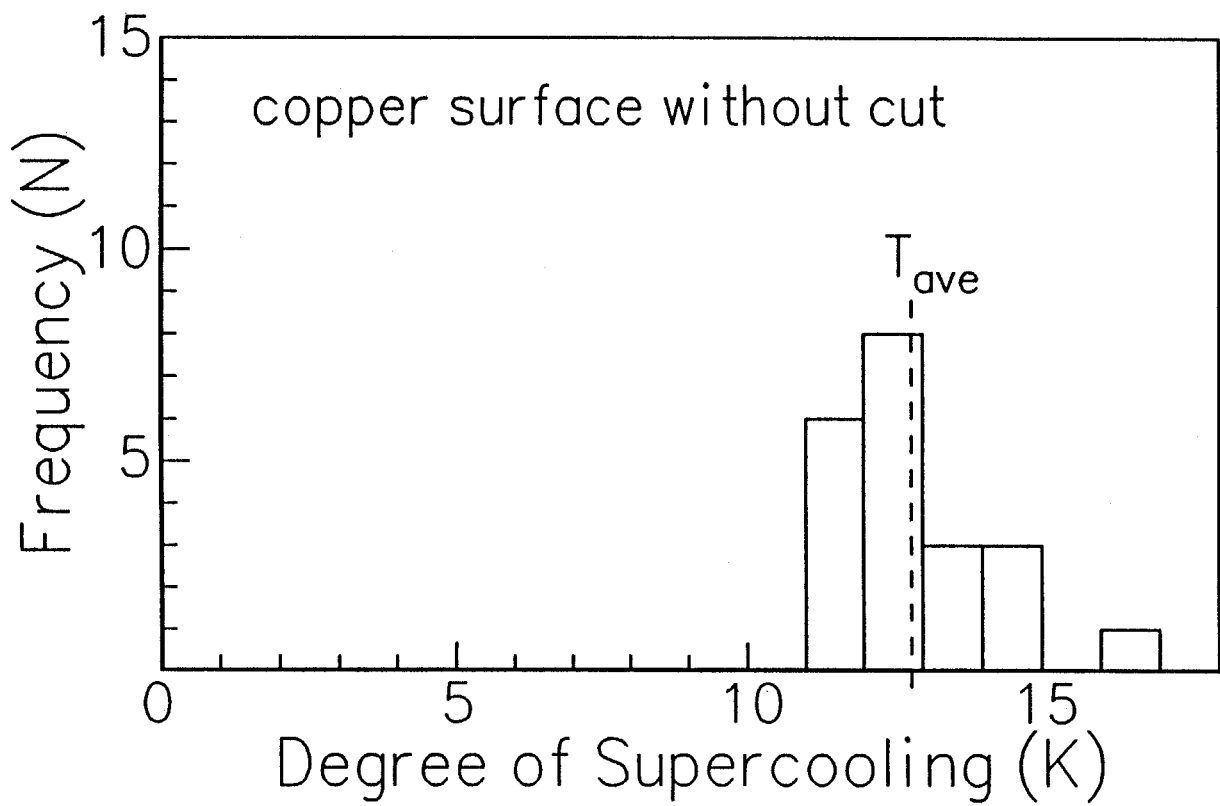
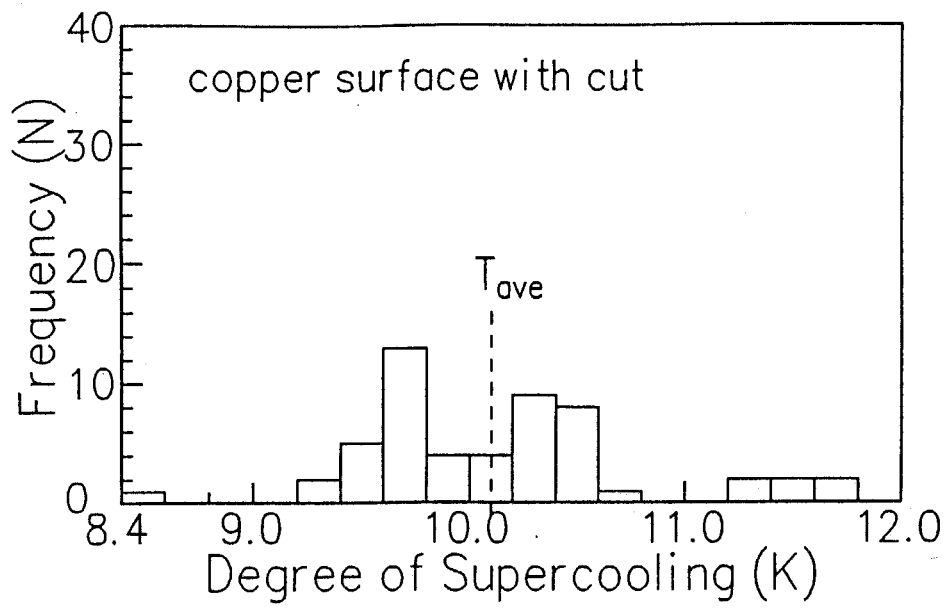


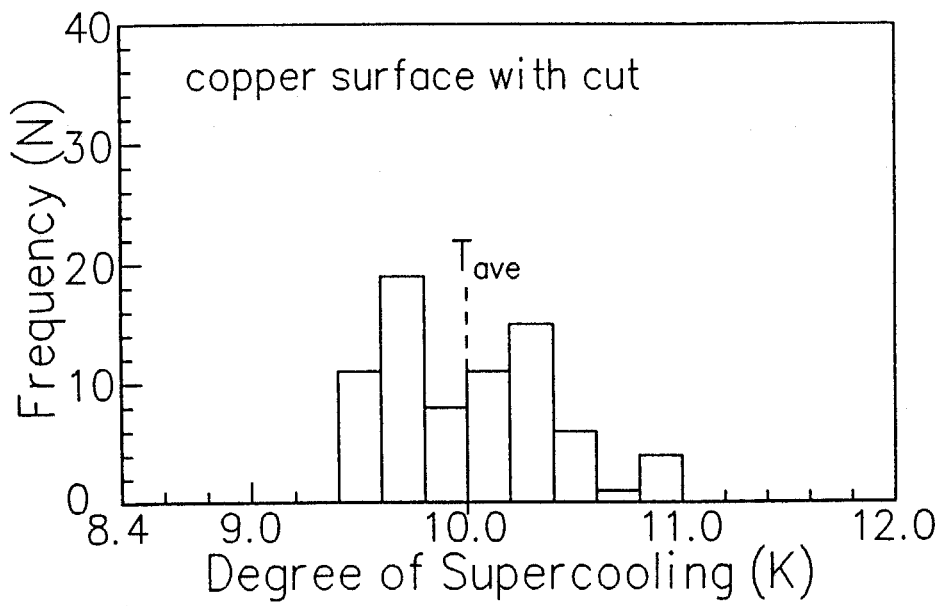
図3-21 傷をつける前の頻度分布

でも検討を加えるため、傷をつけてから 5 日目までの結果、16 日目から 27 日目までの結果、37 日目から 51 日目までの結果の 3 種類に分けて、それぞれ 図3-22(a)、(b)、(c)に頻度分布の形で示す。碁盤の目状の傷のある面の場合、どれも傷の無い場合の結果と比べて過冷度が低く過冷度幅の非常に狭まった頻度分布が得られている。しかも、氷の発生は全て碁盤の目状の傷の部分から出ていた。従って、このような傷は過冷却水の凝固に影響を及ぼすことがわかる。なお、傷をつけた後の経時変化を見ると、平均値は時間の経過とともに過冷度の低い側へ移動しているものの、その変化は極僅かであり、それにも増して頻度幅が時間の経過とともに狭まっていくことが特徴的である。

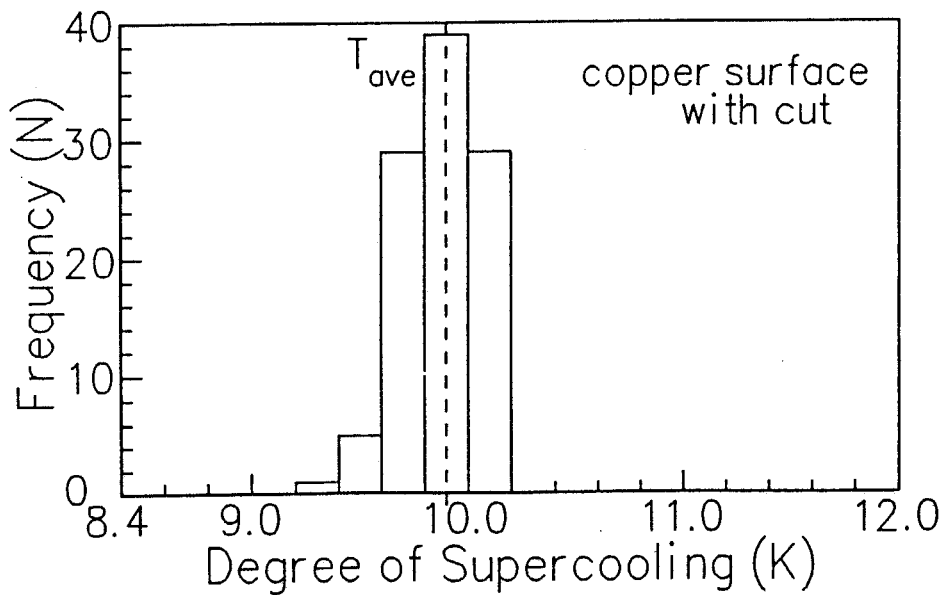




(a)



(b)



(c)

図3-22 傷をつけた後の頻度分布

### 3.5 面の形状の違いが過冷却水の凝固に及ぼす影響

#### 3.5.1 実験装置及び実験方法

ガラス面は、疎水性の液液界面と同様、他の金属面と比べて過冷却水の凝固に特に大きな影響力を持たない。そのことを利用して、ガラス面を用いた実験を行い、面の形状による影響について調べることにした。実験装置系は、図3-23に示すように、実験装置本体、測定機部、撮影部、試料精製部より構成されている。冷却媒体にはエチレングリコール水溶液を使用し、恒温槽内にて液体窒素、冷凍機及び投げ込み式冷却機により一定の速度で冷却しながら、実験装置本体との間を循環させた。実験装置本体は、図3-24に示すように、アクリル製円筒容器に観察用窓を設け、それ以外の所は断熱材で覆った。冷却媒体の循環量をバルブ調節により制御し、冷却媒体の液面高さを調整した。体積 6 ml の試料水の入った試験管を上部から挿入し、その中に様々な形に加工したガラス棒を挿入して実験を行った。ガラス棒の加工は、図3-25 に示すように、ガラス管を切断する際に生じる切り口（突起）を残したもの、熱処理によってガラス管の先端を引き延ばし約  $\phi 0.05$  mm 程の針状にしたもの、ガラス棒にガラス切りで傷を施したものの 3 種類を使用した。図3-26 にそれぞれのガラス棒の拡大写真を示す。また、図3-27 に示すように、ガラス棒が直行して接するときに行ける特異な形状による実験も行った。

#### 3.5.2 実験結果及び考察

ガラス管先端部に切り口のついたもの、熱処理によってガラス管先端部が針状になっているもの、ガラス棒に傷を施したものをを用いて得られた実験結果を、それぞれ図3-28(a)、(b)、(c)に示す。いずれの場合も比較的大きな過冷度で解消している

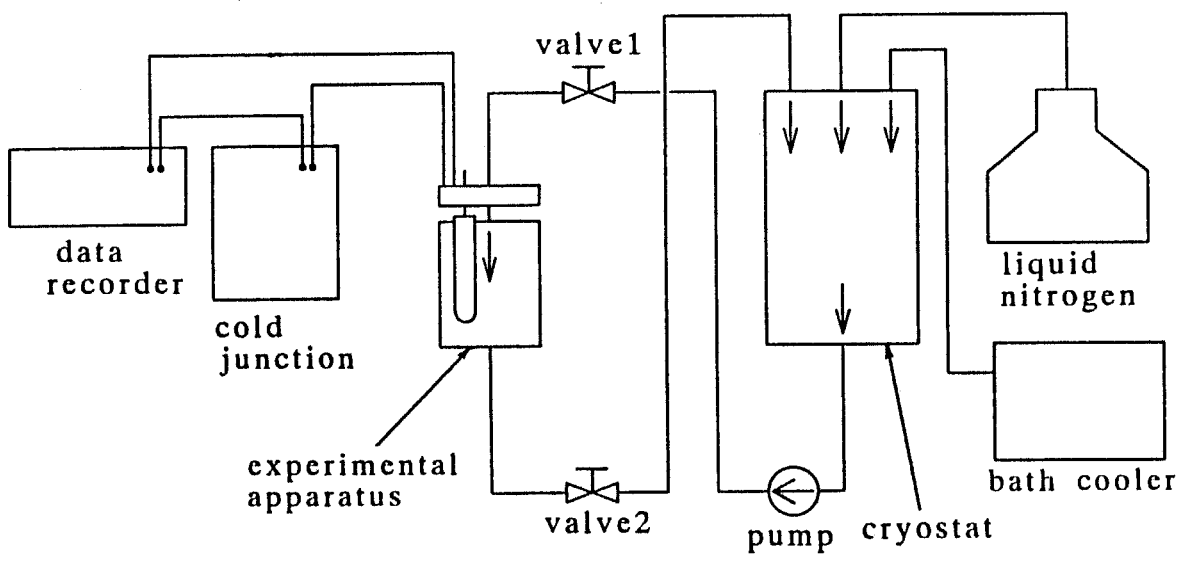


图 3-23 实验装置系

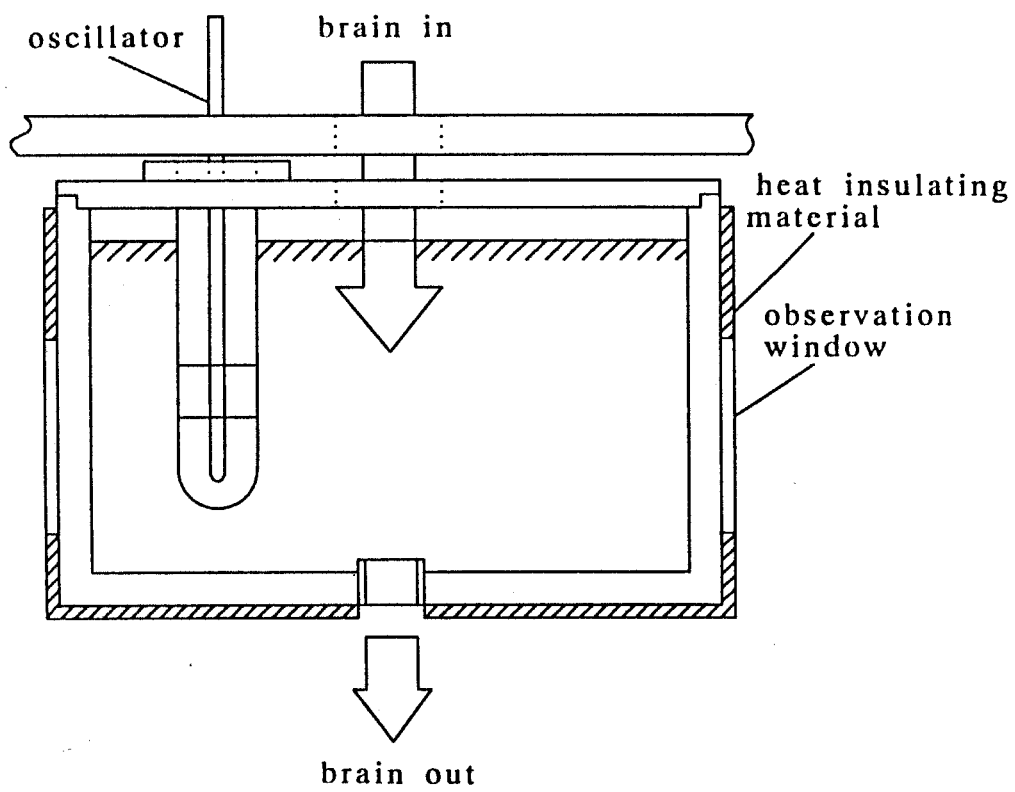


图 3 - 2 4 实验装置本体

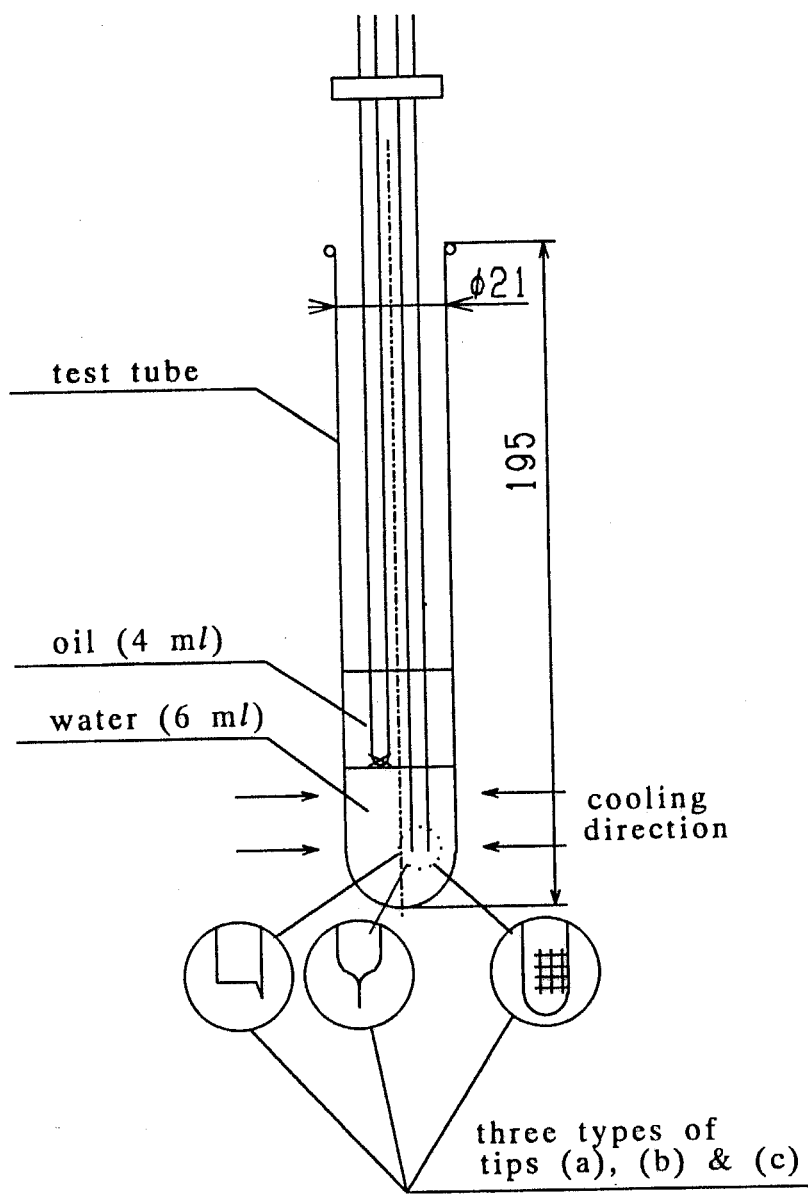
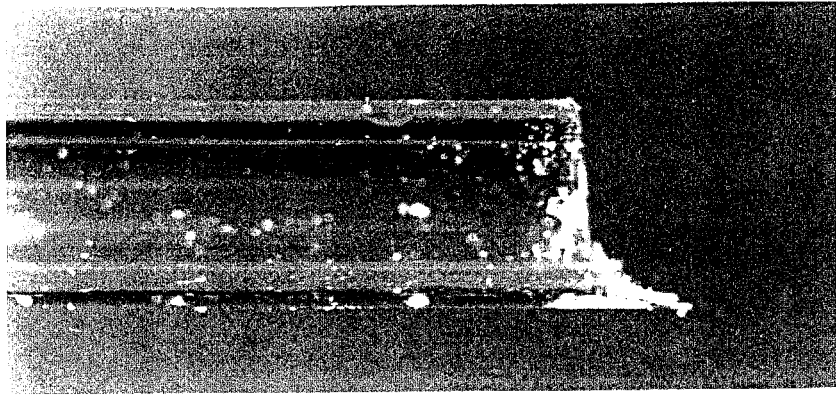
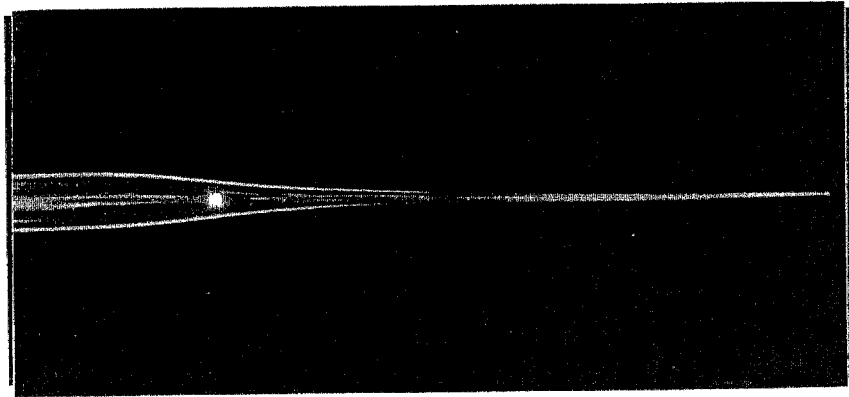


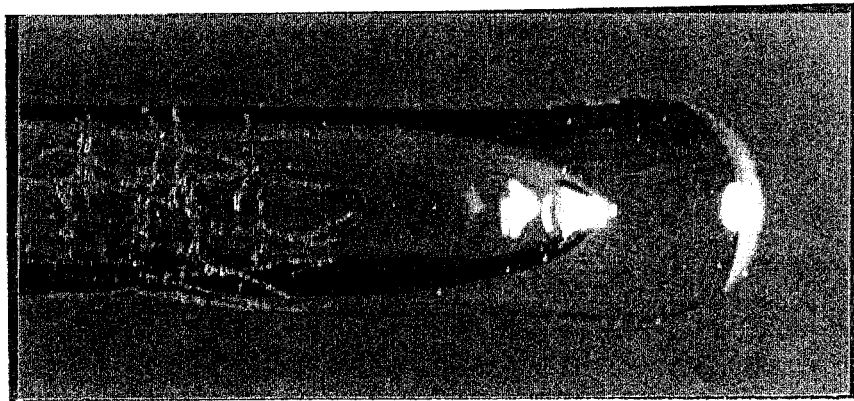
図 3 - 2 5 試料部詳細図



(a)



(b)



(c)

図 3 - 2 6 ガラス棒先端部の拡大写真

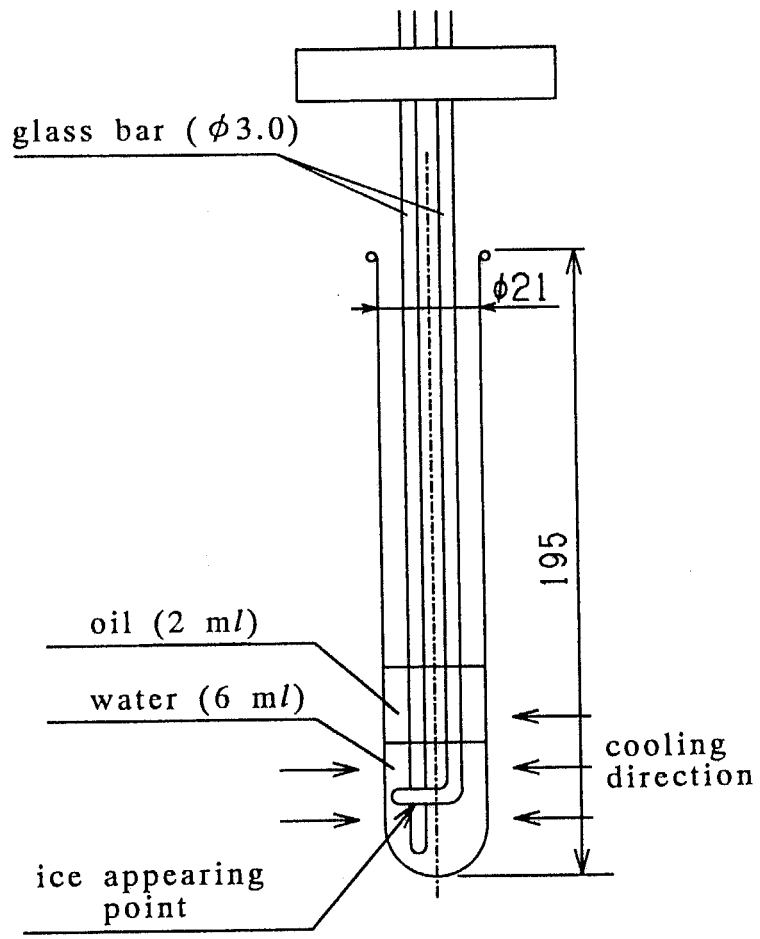
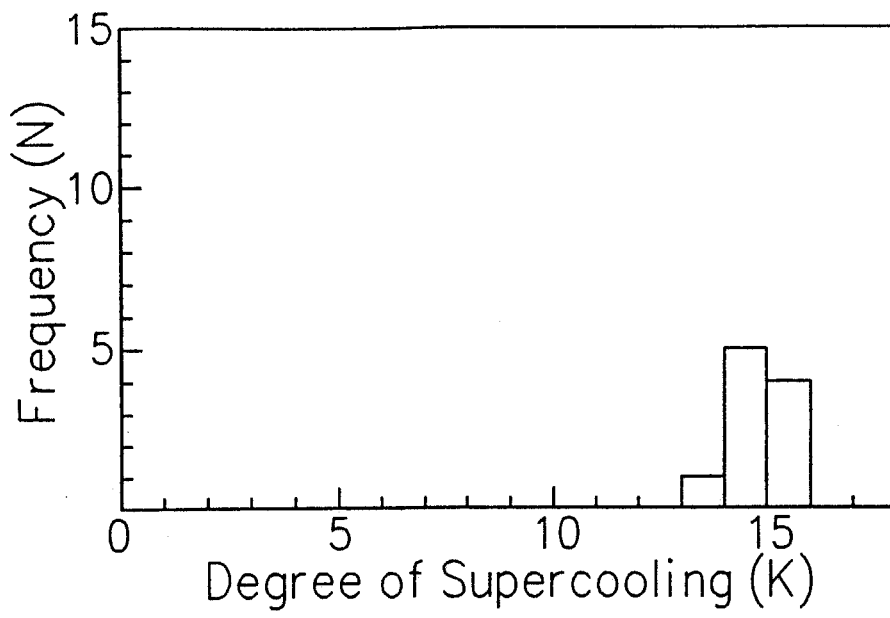
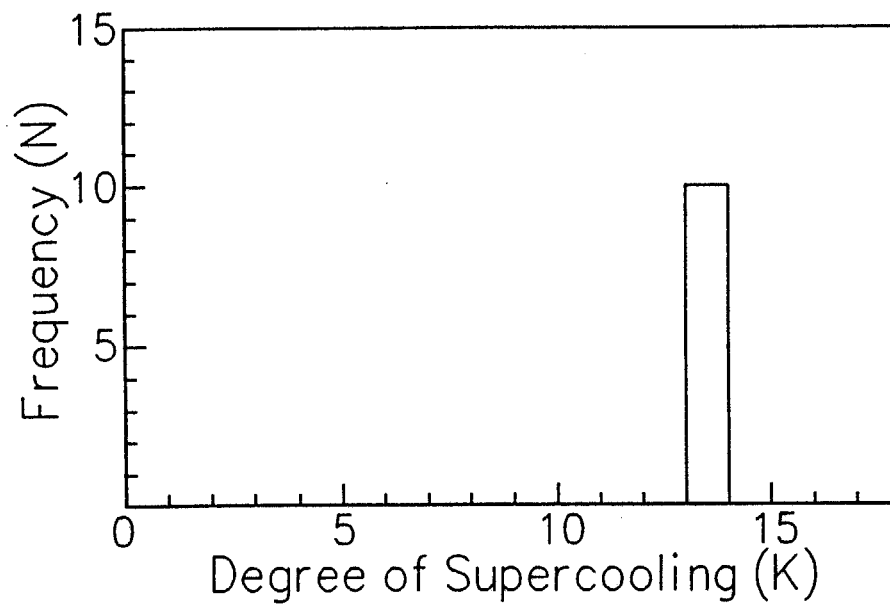


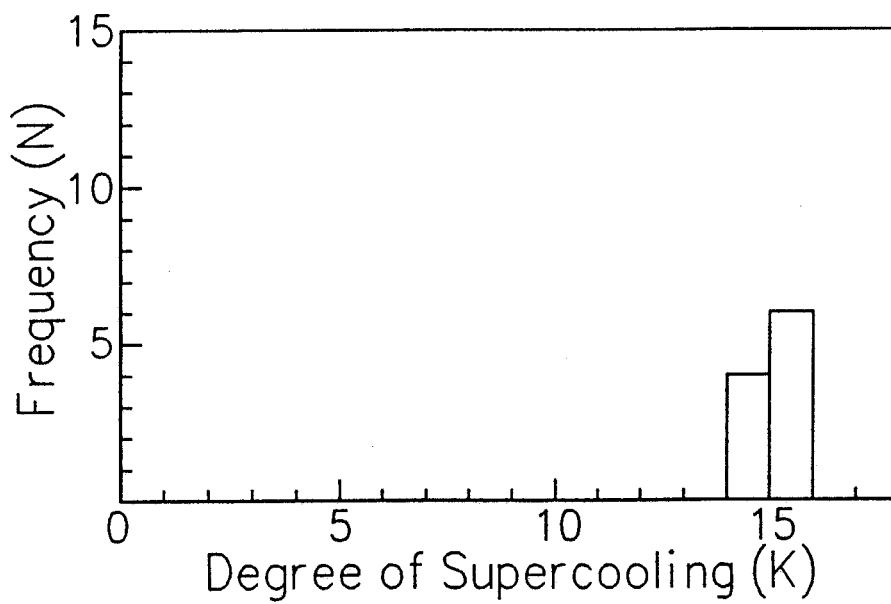
図3-27 試料部詳細図 (ガラス棒を交差させた場合)



(a)



(b)



(c)

図 3-28 特異形状を持つガラス棒を用いた場合の頻度分布



ことがわかる。また、氷の発生箇所は、ほとんど対象としている特異形状以外のところから起きていた。第2章において示した図2-14から、体積6 ml程度（水滴相当直径22.5 mm）の自然解消域は、平均値にして12~15 K程度であることがわかる。従って、この様なガラス先端部の形状の違いによる影響はないと思われる。

2本のガラス棒を過冷却水中で接触させた場合の実験結果を図3-29(a)に示す。氷は、全て接点付近から発生していた。従ってガラス棒同士の接点には氷の発生に影響を及ぼす特異な形状が含まれていることが予想される。

同様に、1本のガラス棒を試料水の入った試験管最底部に接するように挿入させた実験装置を用い、試料水の体積を1.6 mlとして実験を行った。得られた結果を図3-29(b)に示す。この場合も氷の発生は全て接点付近からでていた。体積の変化にも関わらず、先ほどの結果とほぼ同じ分布形が得られている。従ってこの結果からも、過冷却水中にガラス同士の接触点がある場合、試料水の体積が大きくない限り、過冷却水の解消は試料水の体積には関係なく接触点の特異形状のみにより左右されることがわかる。

比較のため、ガラス棒を様々に加工して得られた形状の違いによる結果、図3-28(a)、(b)、(c)を、まとめて図3-29(c)に示す。接触点を持つ(a)、(b)の場合とは結果が多少異なっていることがわかる。

故意に付けた傷は幅の狭い特殊な性質を示したものの、その結果を通して比較的幅の広い過冷却解消頻度分布を持つ通常の金属性の伝熱面の性質を説明することはできない。なぜなら、幅の狭い特殊な性質を持つ点が無数存在しても、氷の発生は解消過冷度の一番低い点によってのみ左右され、発生点は固定され、頻度分布の幅は広がらないからである。しかし、ガラス棒の接触点が過冷却の解消に影響を及ぼし、その過冷却解消過冷度は幅の比較的広い分布を持つことから、通常の伝熱面にも過冷却解消能力を持つ特異点が無数存在し、その一点一点がガラス棒を直行させた時の接点のように、幅の広い過冷却解消過冷度の頻度分布を持ち、その結果、面全体としても頻度分布が幅広く氷の発生箇所もバラバラに散らばったものと考え

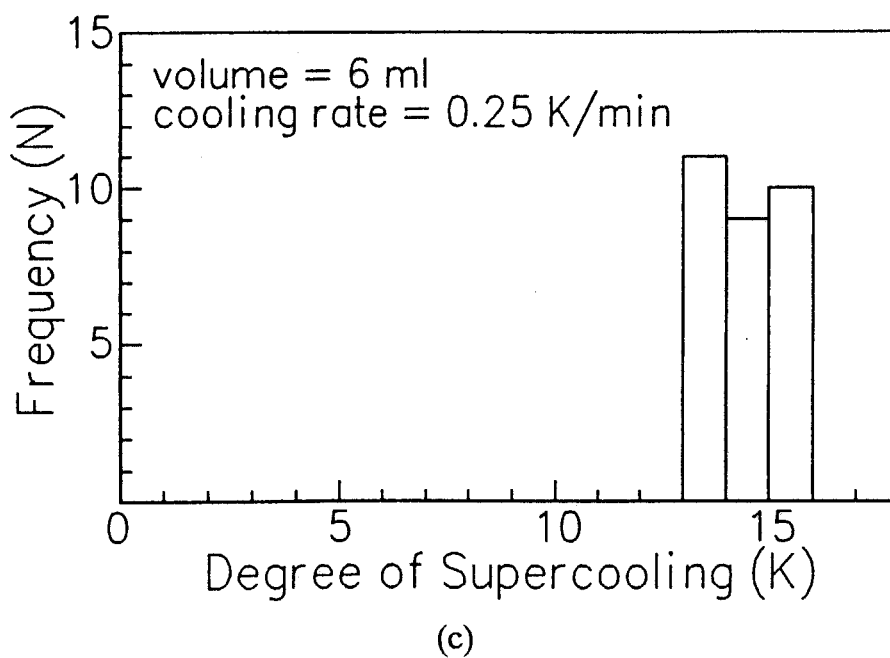
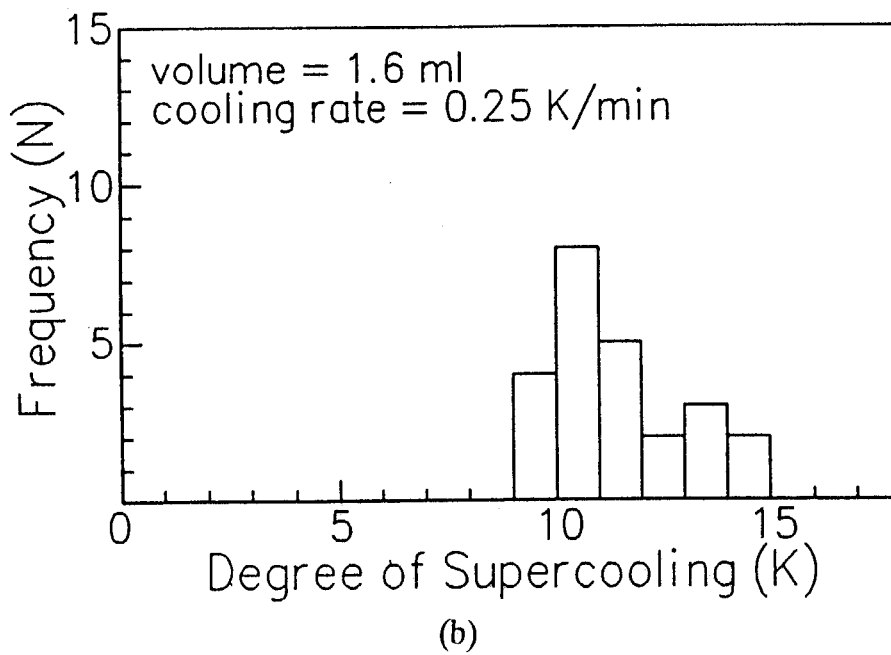
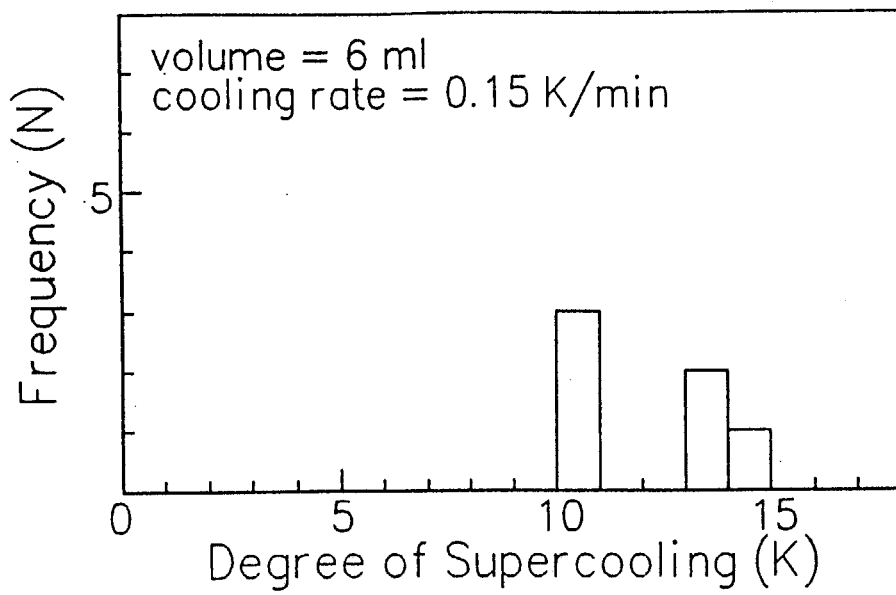


図3-29 ガラス棒の接触のある場合とない場合の頻度分布

ことができる。ガラス棒の接触により得られた図3-29(b)の結果をもとに、特異点一点の解消確率 $w$ を算出したものを、図3-30に示す。また、接触点の数を2個、3個、5個と変化させた場合の結果を、それぞれ図3-31(a)、(b)、(c)に示す。様々な種類の伝熱面の持つ解消能力は、解消能力に幅広い分布を持つ特異点が無数存在してできていることで説明することができる。

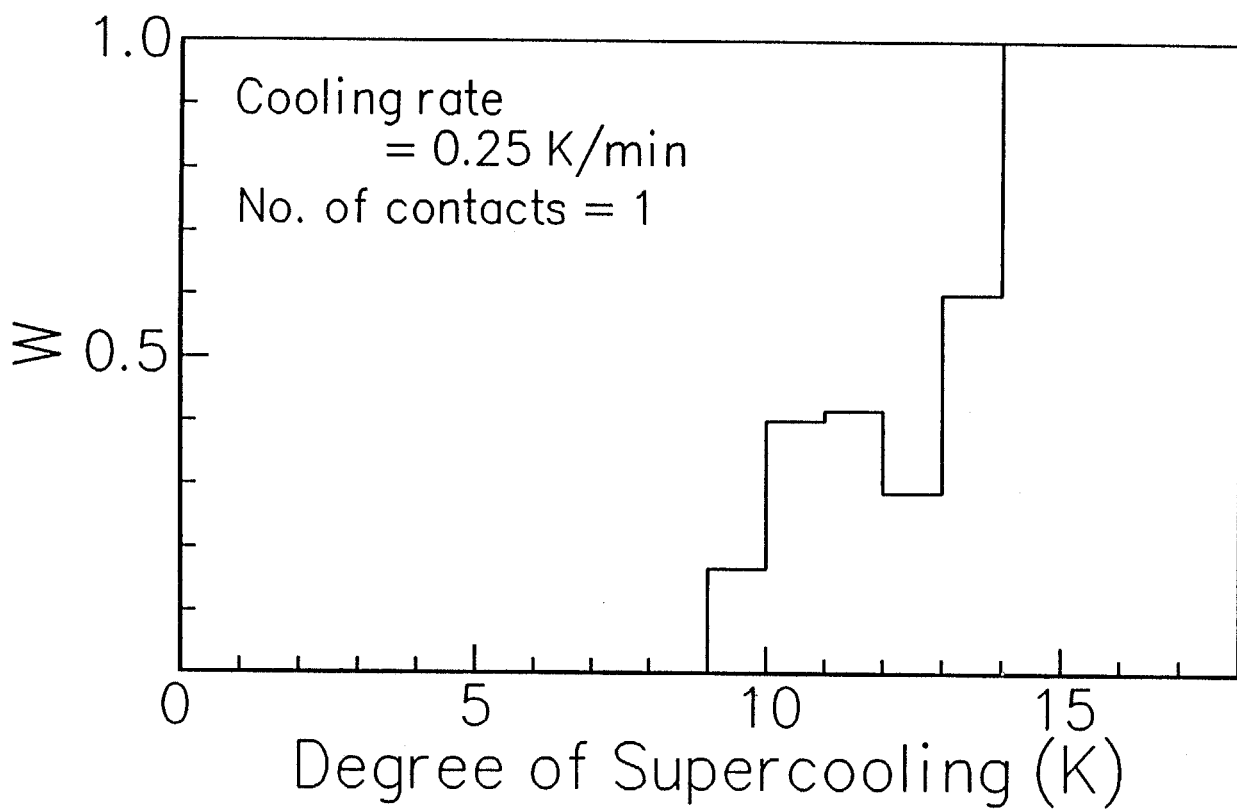
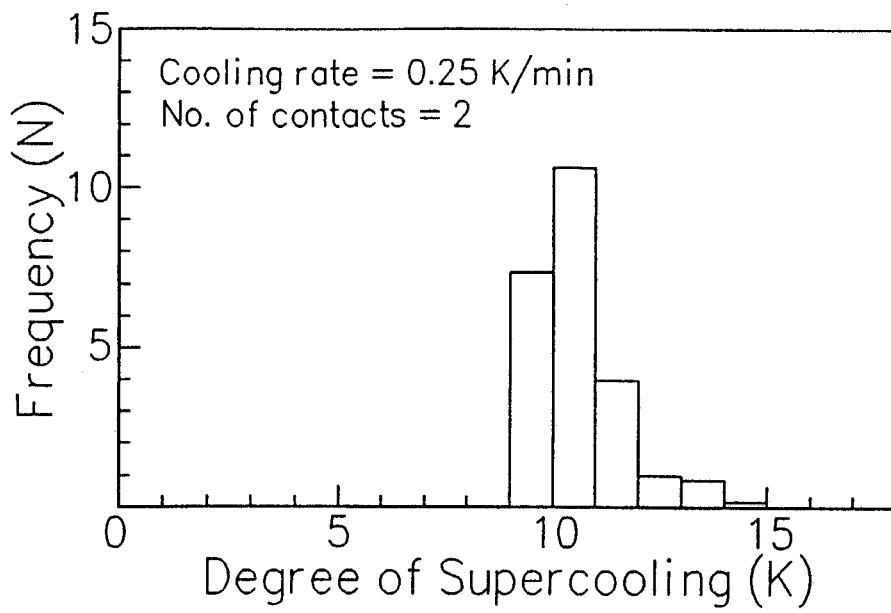
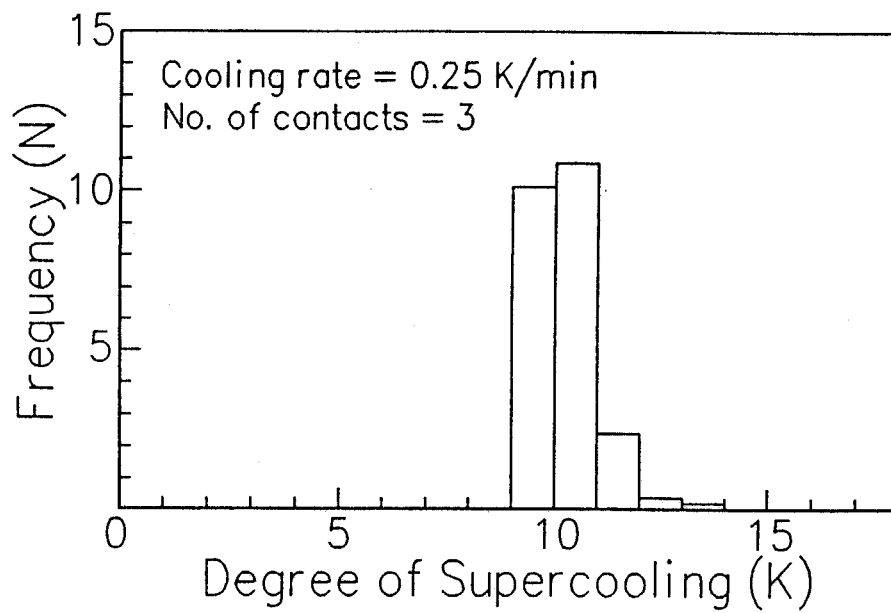


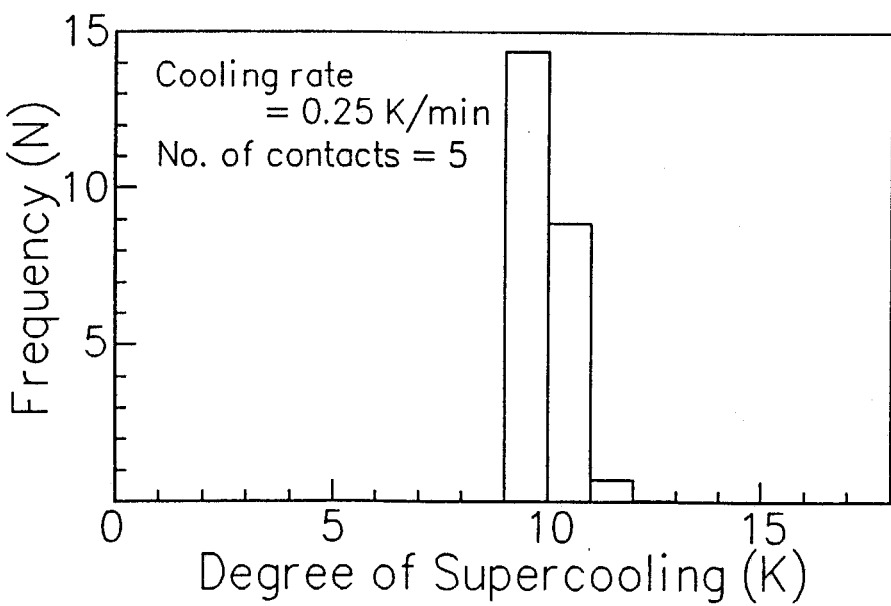
図3-30 接触点のW分布



(a)



(b)



(c)

図3-31 接触点が2個、3個、5個ある場合のP分布

## 3.6 解消能力点の密度による整理

### 3.6.1 伝熱面面積と平均過冷却解消過冷度の関係

第 2 章では、水滴の架空の体積の変化に対する平均過冷却解消過冷度の値を示したが、伝熱面についても架空の面積を用いることで同じ様に表わすことができる。得られた結果を図3-32 に示す。横軸に $(t\alpha)$ 、縦軸に平均過冷却解消過冷度を取っている。 $t$ は各過冷度を通過するのに要する時間であり、ここでは一定の冷却速度を考え一定値とする。従って、この図は、架空の伝熱面面積をパラメータとした時の平均過冷却解消過冷度の値を、各種伝熱面の $W$ 分布からそれぞれ算出したものである。ここでは、図3-1 に示した 5 種類の伝熱面に加え、新たにシリコン伝熱面、テフロン伝熱面、アクリル伝熱面を用いて得られた実験結果も付け加えている。シリコンとは、銅の祖面を磨き上げた伝熱面上にシリコンワニスを薄く塗ったもの、テフロンとは、同様な伝熱面上に 0.08 mm のテフロンテープを貼ったもの、アクリルとは、同様な伝熱面上にアクリルスプレーを均一に吹き掛けたものである。伝熱面の性状の違いによって値にばらつきがあることが分かる。

図3-33 に、アクリル伝熱面を用いた実験における解消頻度分布及び氷の発生点を示す。氷の発生し易い箇所と発生し辛い箇所が存在していることが観察できる。ここで、仮に氷の発生し辛い箇所の面積を増やしてみると、全体の面積が増えるだけで頻度分布には変化はないはずである。つまり、過冷却の解消能力点で考えると、単位面積当たりの解消能力点の密度を減らして尚且つ面積を増やして実験を行うことに相当する。そのような観点から考えると、伝熱面性状とは解消能力点の密度のことになり、例えば、銅の多孔質面などは解消能力点の密度が大きく、テフロン面などは密度が小さいと考えることができる。また、例えば電解研磨銅面の場合、伝熱面面積を同じにして氷の発生能力点の密度を 10 分の 1 にすることによ

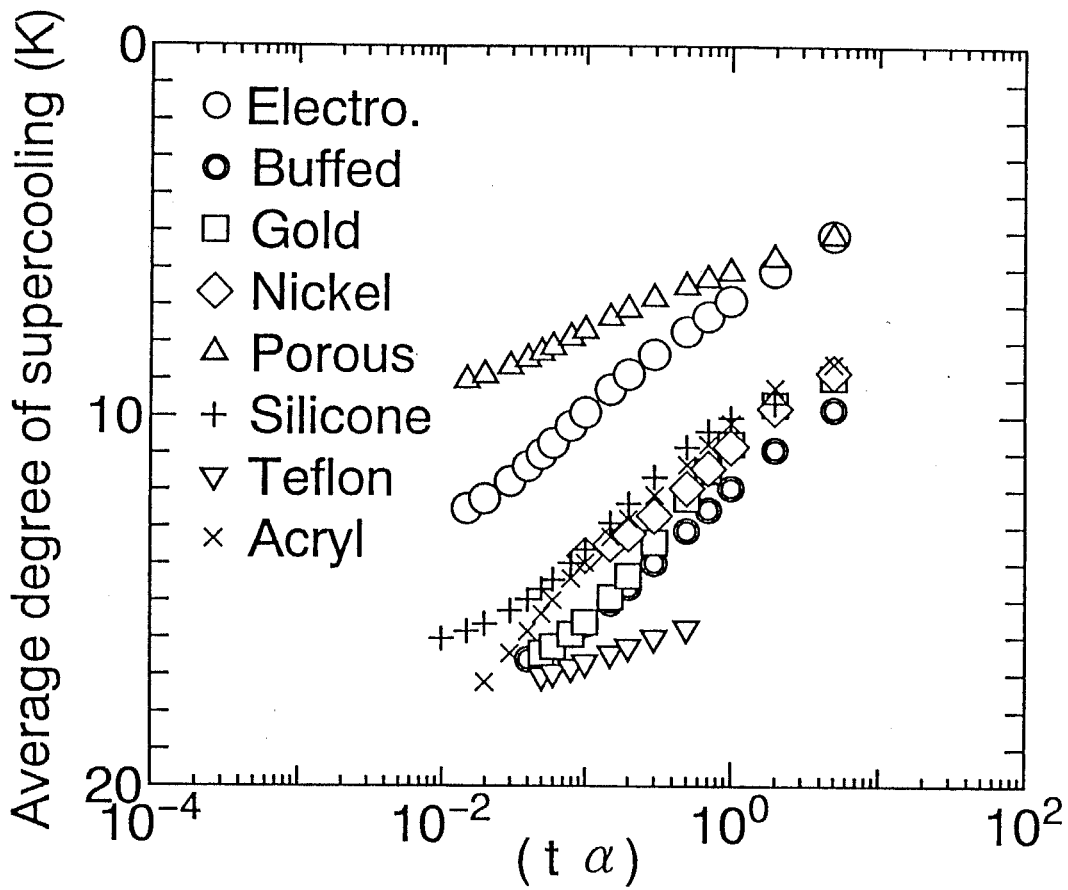
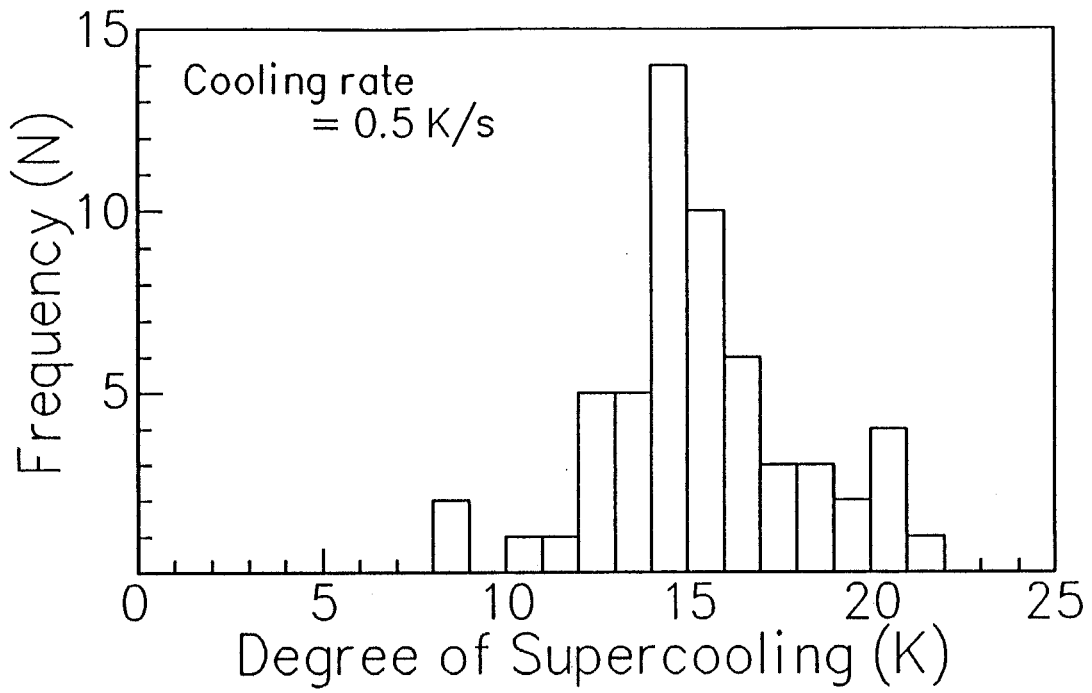
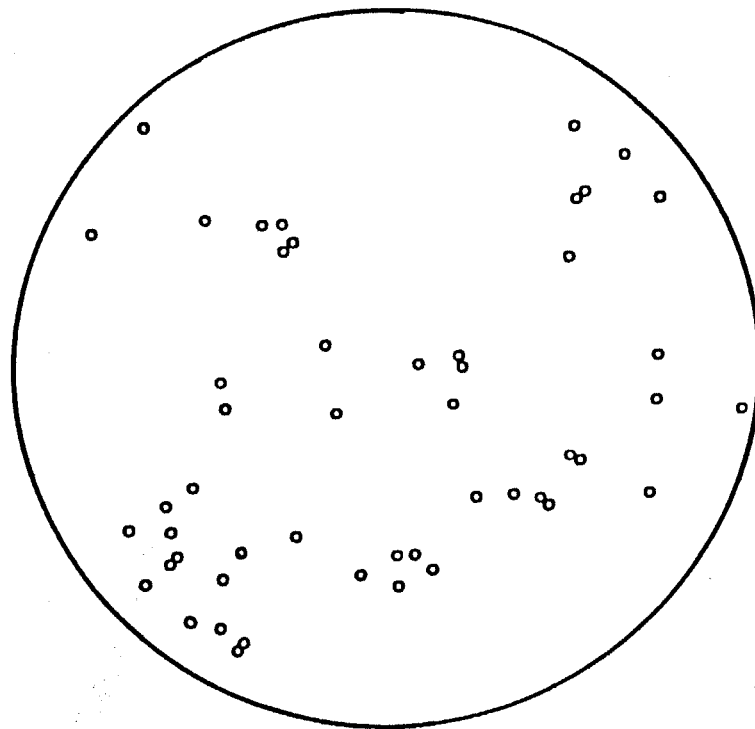


図3-32 平均過冷却解消過冷度と架空伝熱面面積の関係



(a)



(b)

図 3-33 アクリル伝熱面の解消頻度分布及び氷の発生点



り、平均解消過冷度が 2~ 3 K高まるということになる。

### 3.6.2 基準伝熱面の導入

解消能力点の数で考えると、図3-32の横軸である架空の伝熱面面積は特に意味を持たなくなる。従って、それぞれの伝熱面の面性状をW分布で整理するのではなく、解消能力点の密度という観点から整理することも可能であると考えられる。

その様な観点から、各種伝熱面の単位面積中の解消能力点の密度を変えることにより、図3-32 中のデータを横軸上に移動させてみた。得られた結果を図3-34 に示す。横軸に伝熱面に固有の値である $\tau$ を掛けることにより、値が1つの曲線上に乗っていることが分かる。この場合、 $\tau$ は基準伝熱面の解消能力点の密度に対する比を意味する。

一つの曲線上に乗せるために用いた各種伝熱面の $\tau$ の値を表3-2に示す。バフ研磨銅面を基準伝熱面としている。 $\tau$ の値を決めることにより、様々な伝熱面による結果が1つの曲線に乗ることから、この値を伝熱面性状を示す物性値と見ることができる。この値の物理的な意味を知るため、不均質核生成と密接な関係にあるとされているところの表面エネルギーを表中合わせて記載してみた。温度も異なりこれらを厳密に比較することはできないが、金属は3~4桁、高分子は2桁程度であることが分かる。 $\tau$ の値で考えると、シリコン伝熱面がバフ研磨銅面の3倍、テフロン伝熱面が1/3程度である。従って、表面エネルギーと解消能力とは特に直接的な因果関係はないように思われる。むしろ、微視的形狀の違いによる影響が現れているのではないかと考える。

基準伝熱面の過冷却解消確率を $\omega$ とすると、図3-34中の曲線から、第2章で示しているところの間接的な解析方法を用いることにより、この確率 $\omega$ の値を求めることができる。得られた $\omega$ 分布を図3-35に示す。但し、 $\Delta t = 30 \text{ sec}$ 、 $\Delta S = 6.36 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ としている。

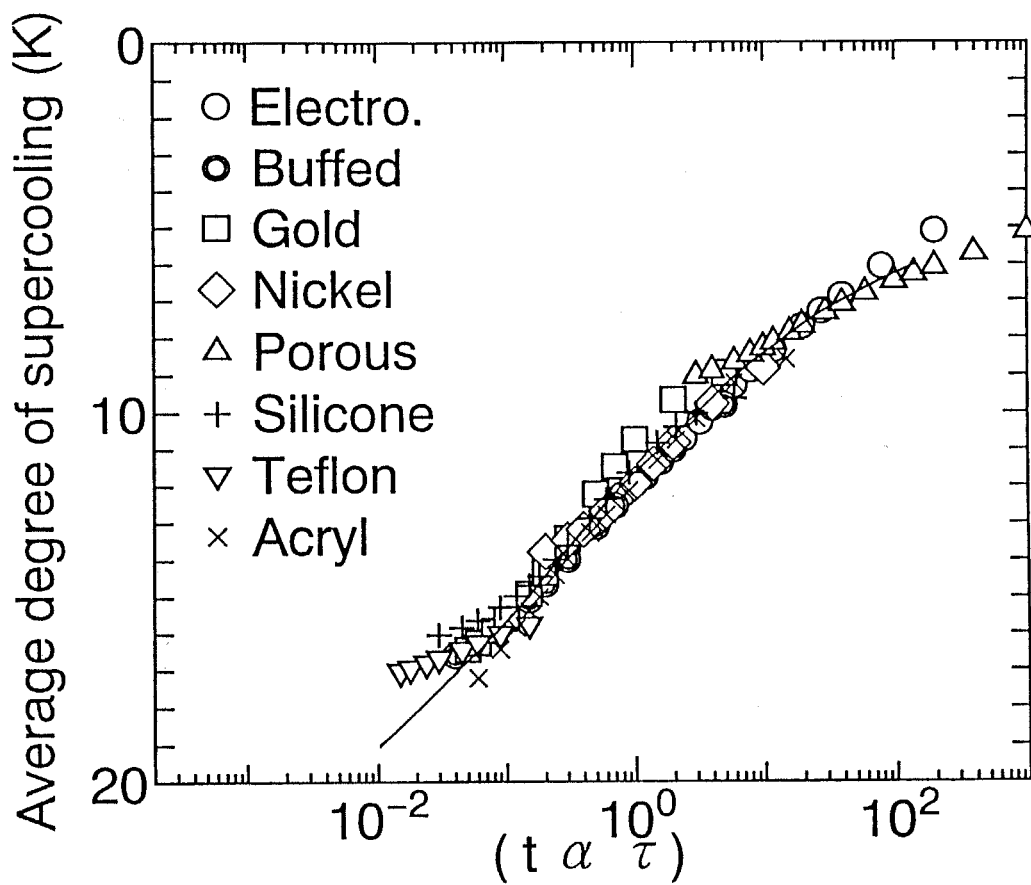


図3-34 解消能力点の密度に対する平均過冷却解消過冷度の関係

表3-2 各種伝熱面の解消能力点の密度及び表面エネルギー

Type of surface	$\tau$	surface energy (erg/cm <sup>2</sup> )
Electrolytically polished copper	40	< 760 (s)
Buffed copper	1	1351 (l)
Gold-plated	1	930 (l)
Nickel-plated	2	1818 (l)
Porous copper	200	
Silicone vanish	3	25
Teflon tape	0.3	18.5
Acryl spray	3	30~40
glass		300
water		73

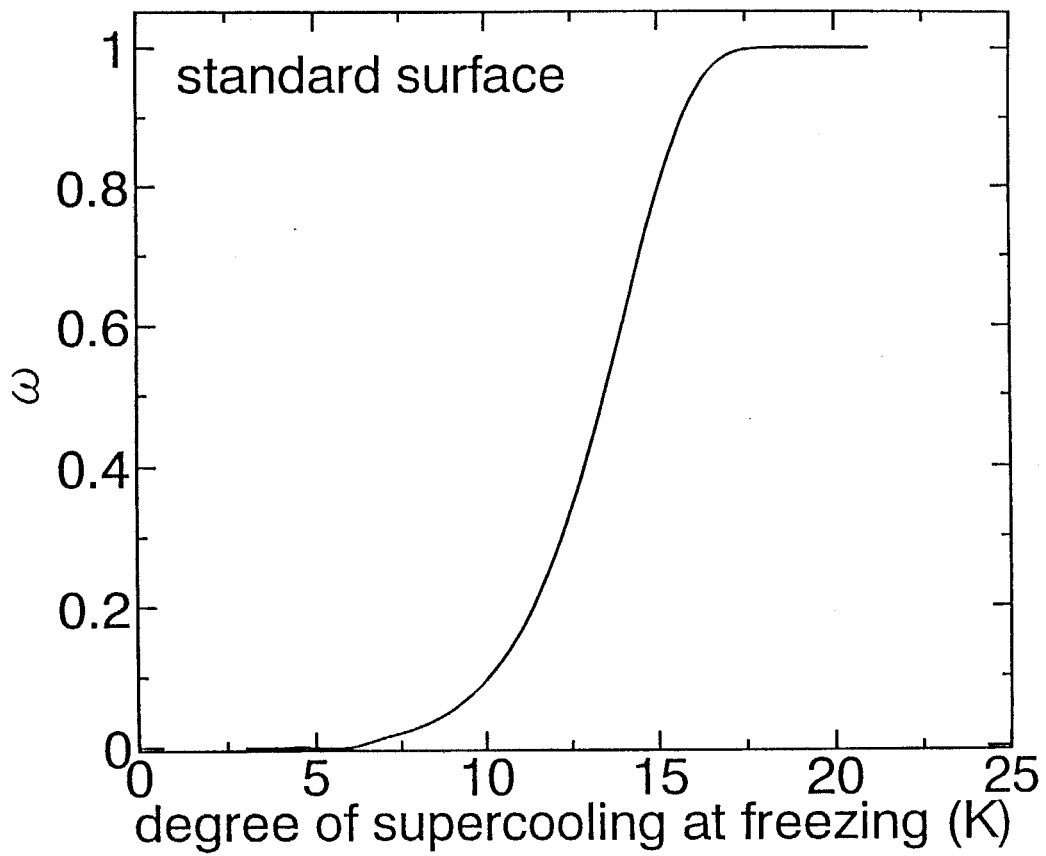


図 3 - 3 5 基準伝熱面の解消確率 $\omega$ 分布

$\omega$ と各種伝熱面の解消確率 $W$ の関係を式で表わすと、

$$W_i = 1 - (1 - \omega_i)^\tau \quad (3-3)$$

となる。また、各種伝熱面の $P$ 分布を $\omega$ と $\tau$ で表わすと、

$$P_n = (1 - \omega_1)^{t_1 \alpha \tau} (1 - \omega_2)^{t_2 \alpha \tau} \dots \left[ 1 - (1 - \omega_n)^{t_n \alpha \tau} \right] \quad (3-4)$$

となる。

$\omega$ 分布と各種伝熱面に固有の値である $\tau$ の値を用いて $W$ 分布を算出し、実験結果から直接求めた $W$ 分布と比較してみた。電解研磨銅面、バフ研磨銅面、金メッキ面、ニッケルメッキ面の場合を図3-36(a)~(d)に、また、多孔質銅面、シリコン面、テフロン面、アクリル面の場合を図3-37(a)~(d)にそれぞれ示す。どの伝熱面も分布が良く一致していることが分かる。従って、伝熱面の性状を $W$ 分布で整理するのではなく、 $\tau$ という一つのパラメータのみで整理することも可能であることが分かる。

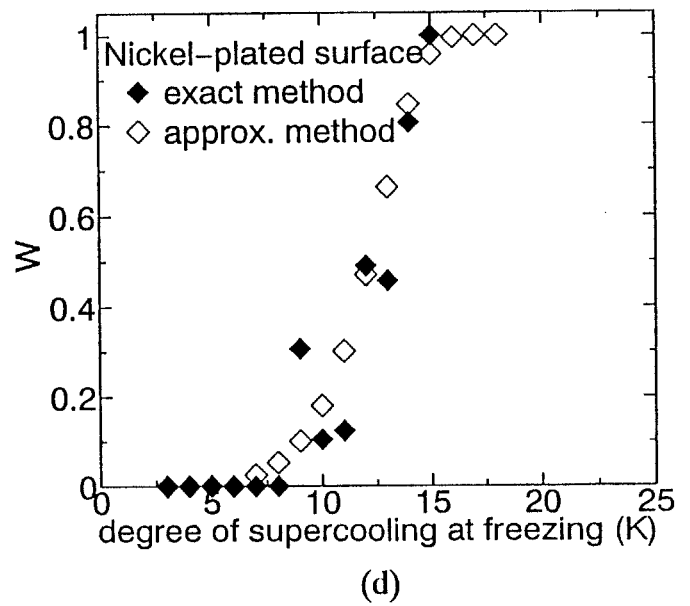
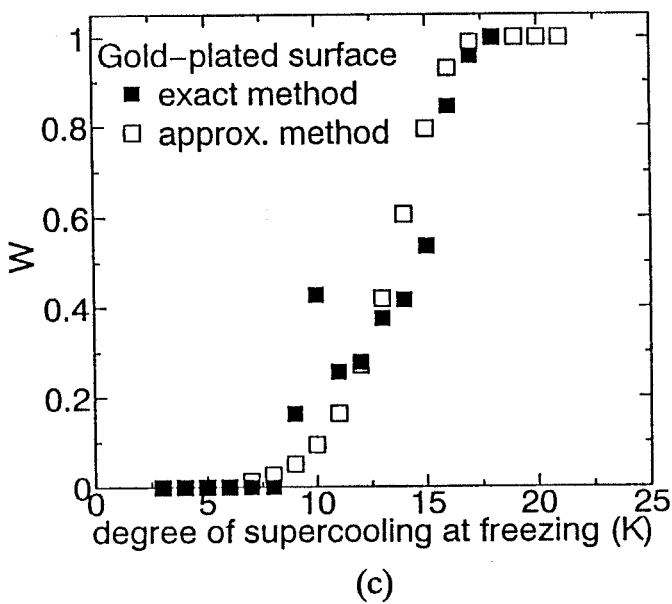
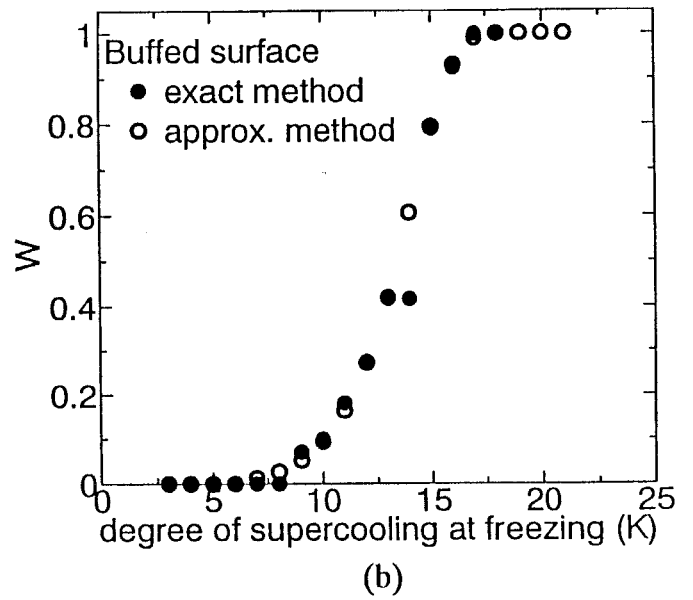
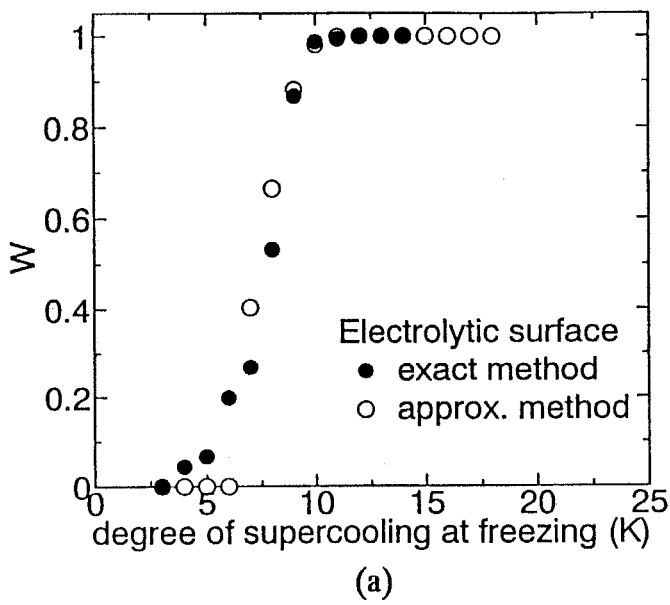


図3-36 直接求めたW分布と $\tau$ の値から求めたW分布の比較  
 (電解研磨銅面、バフ研磨銅面、金メッキ面、ニッケルメッキ面)

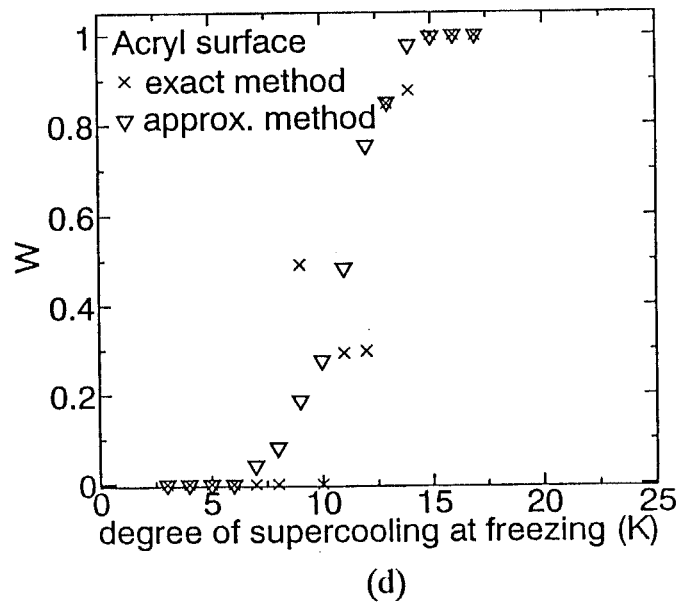
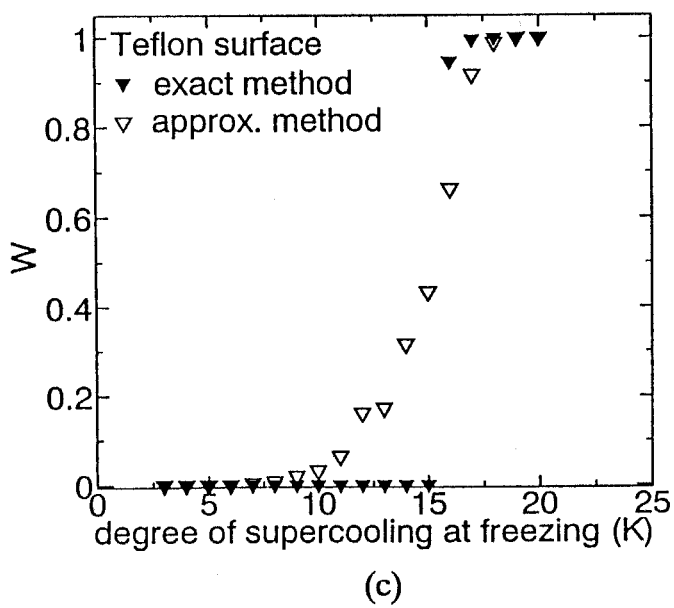
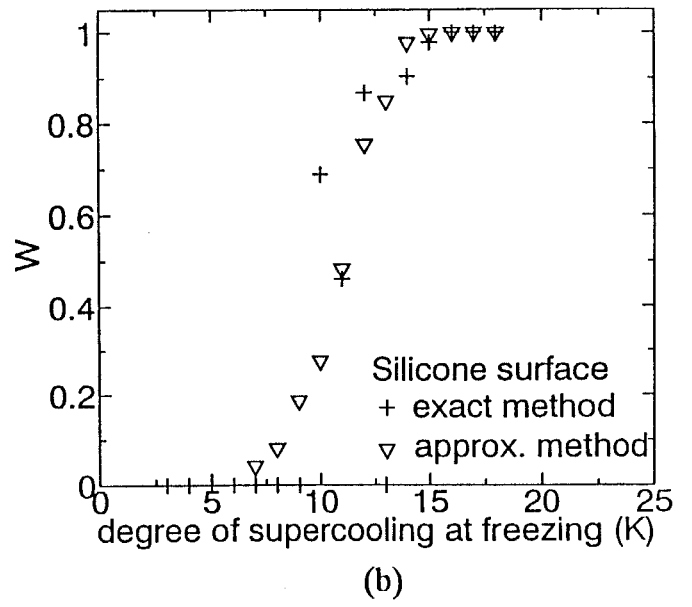
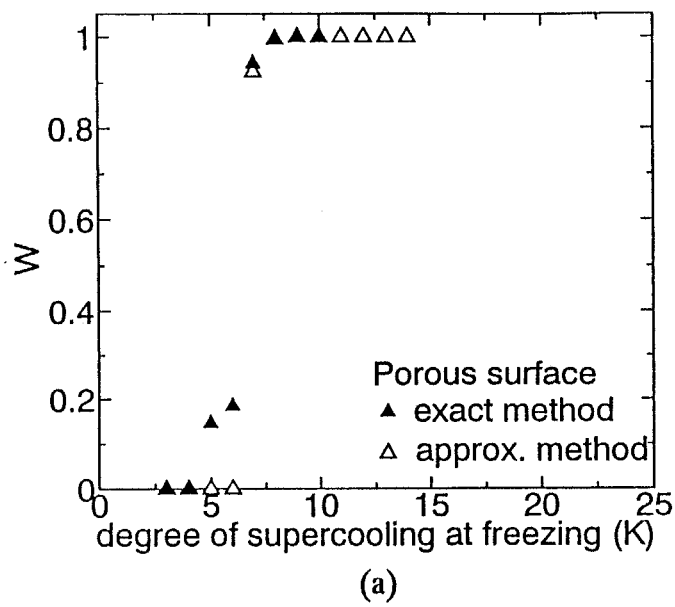


図 3 - 3 7 直接求めた  $W$  分布と  $\tau$  の値から求めた  $W$  分布の比較  
(多孔質銅面、シリコン面、テフロン面、アクリル面)

### 3.7 結 言

伝熱面を用いた過冷却水の凝固実験を行い、以下に示す結論を得た。

- (1) 冷却速度を様々に変えた実験を行った結果、本解析方法にて定義した伝熱面の性質と過冷度に固有な基準面積基準時間当りの過冷却解消確率 $W$ は、冷却速度と伝熱面面積の違いには左右されないその伝熱面固有の値であることを定量的な測定により明らかとした。従って、この過冷却解消確率を実験的に導き出すことにより、任意の冷却条件下において過冷却状態にある伝熱面上に氷が発生する時の確率的過冷却解消過冷度を予測する本解析方法の妥当性を示した。
- (2) 分割面を用いた解析方法を提示することにより、伝熱面に温度分布の存在する高い冷却速度下における実験結果からも解消確率 $W$ の算出が可能であることを示した。
- (3) 伝熱面が酸化することにより平均過冷却解消過冷度が低くなること、伝熱面上に傷を設けた場合、頻度幅が著しく狭くなり氷の発生点も傷部に限られること、また、ガラス棒の接点は傷を設けた場合とは異なるものの、過冷却の解消に影響を及ぼすことを示した。
- (4) 伝熱面性状を解消能力点の密度という観点で整理することにより、各種伝熱面の伝熱面性状を $W$ 分布の代りに $\tau$ という一つのパラメータで表現することも可能であることを示した。



## 第4章

外的要因が過冷却水の凝固に及ぼす影響

## 記 号

$D_{\max}$  : 最大変位量  $\mu\text{m}$

$h$  : 落下高さ  $\text{mm}$

$t$  : 時間  $\text{ms}$

$t$  : ベークライトの厚さ  $\text{mm}$

$T_{\text{ave}}$  : 平均過冷却解消過冷度  $\text{K}$

## 4.1 緒言

1.2.3項において、外的要因による影響に関する文献を紹介したが、その数は少ない。また、それらの中には必ずしも実験条件の整っていないものもあり、未だ不明な部分が多い。従って、外的要因を与えて過冷却を制御するためには、過冷却解消との因果関係をもう少し詳しく検討してみる必要があると思われる。

本章では、様々な外的要因を過冷却水に与える実験を行い、外的要因が氷の発生に与える影響について検討した。過冷却水内でのガラス面同士の擦り合わせ、そして過冷却水内でのガラス同士の衝突について、それぞれ 4.2 節および 4.3 節で検討している。4.4 節では、過冷却水内で固体を回転させることにより起きる様々なレベルでの強制対流、またガラス管を使った噴流実験により、対流の存在による影響について検討している。4.5 節では、外的要因として振動を取り上げ、試料水内に固体を入れ、その固体に振動を加える実験を行っている。4.6 節では、試料容器の外壁に衝撃を加えたり、試料水内に棒の先端を挿入してその棒に衝撃を与えるなどして、衝撃による影響について検討している。一つの外的因子は他の因子をも誘発してしまうため、純粹に個々の外的因子を取り上げて実験を行うことは困難である。従って、4.7 節では、これらのまとめとして、外的要因の内の影響のあったものと無かったものを整理することにより、外的要因による過冷却解消のメカニズムについて論じている。

## 4.2 過冷却水中で固体同士を擦り合わせることによる影響

### 4.2.1 実験装置及び実験方法

試料水内のガラス同士の擦れによる影響を明らかにするため、図4-1 に示す装置を作成し実験を行った。試験管内に 1.6 ml 程度の試料水を入れ、油を用いて試料水の上部を密封した。油で密閉した理由は、試験管内上部の空気中に霜が発生し、それが試料水内に混入して氷の核となるのを防ぐためである。試料水の純度は、第 2 章、第 3 章のものと同じである。ガラス管の先端を溶かして丸めることにより作成したガラス棒を試験管の最底部に位置するよう挿入し、常に接している状態に保ちながら冷却速度  $0.25 \pm 0.02$  K/min. で冷却し、同時に加振機によりガラス同士が擦れ合う形で往復運動させる。ガラス棒は支持部からの長さが 105 mm と 130 mm の 2 本用意した。尚、これらのガラス棒には熱電対が入っており、温度測定も兼ねている。冷却媒体にはエチレングリコール水溶液を用い、恒温槽内にて冷凍機、投げ込み式冷却機、ヒーター、液体窒素の投入により、冷却媒体の温度が一定の速度で低下するようコントロールし、冷却媒体を試験管の入った実験装置本体へ送り込み、循環させる冷却方法を採用した。そして、様々な振動数、振幅下で実験を行った。尚、ガラス棒先端の振動数、振幅は、図4-2 に示すように、ガラス棒先端近傍にギャップセンサが設置できるよう試験管の高さを極力低くし、微量の試料水のみが入れられただけの装置を別に作成し、実験とほぼ同じ条件下で測定を行っている。

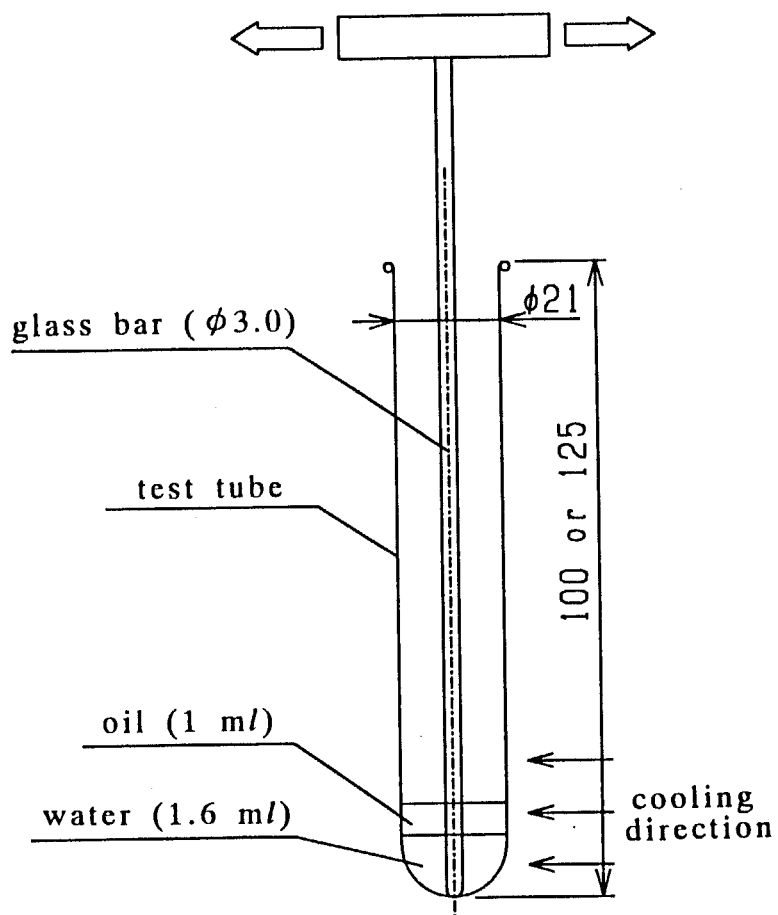


図4-1 ガラスの擦れによる影響を検討するための実験装置

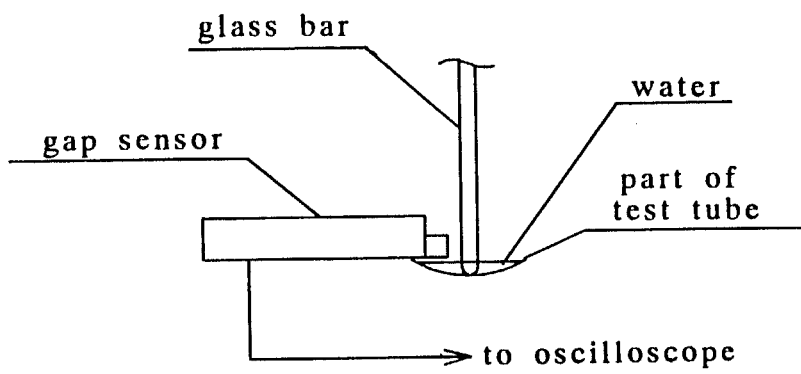


図4-2 ガラス棒先端部の振動測定装置

#### 4.2.2 実験結果

試験管の底部上面でガラス棒を往復運動させた場合の平均過冷却解消過冷度の実験結果を図4-3に示す。ガラス同士を接触させたまま冷却すると接触点から氷が発生し易くなることは、3.4節において述べた。ここでは、静止した状態がその場合に相当するが、それに対し、往復運動させた場合、どの振動数においても振幅を上げるほど平均過冷却解消過冷度が減少する傾向がみられる。しかも、氷はすべてガラス棒先端部から発生していた。つまり過冷却水中でのガラス同士の擦り合わせは解消に影響を及ぼすという結果が得られた。振動数の少ない30 Hz及び50 Hzの結果に関しては、ばらつきが大きく、特に50 Hzの場合、振幅の増加に伴い解消過冷度の急激な減少がみられる。但し、例えばこの50 Hzの場合の先端の運動を調べてみたところ、安定した運動が全く得られていないことがわかった。このことが解消過冷度になんらかの別な因子による影響をもたらしているものと思われる。

100 Hzの場合を取り上げ、振幅と平均過冷却解消過冷度の関係を図4-4に示す。この内、実験条件A, D, Bはガラス棒の支持位置を先端から130 mmのところ、また実験条件C, Lは105 mmのところ、に設置し、振動を加えたものである。両者には明かな違いがみられる。そこで、同じ振動数で振幅にも殆ど差異の無いDとLについて、先端の波形をそれぞれ図4-5(a)と図4-5(b)に示し比較してみることにする。Lの波形が安定しているのに対し、Dの波形には山と谷付近で小さな波形の乱れが観察される。従って、この様な波形の乱れが解消を更に早めたものと考えられる。

200 Hzの場合の結果を図4-6に示す。この内、実験条件Mはガラス棒の支持位置を先端から105 mmのところ、またその他は130 mmのところ、に選んでいる。200 Hzの場合には支持位置には関係なく一貫した傾向がみられる。実験条件FとMの先端の波形を比較したものをそれぞれ図4-7(a)と図4-7(b)に示す。支持位置が

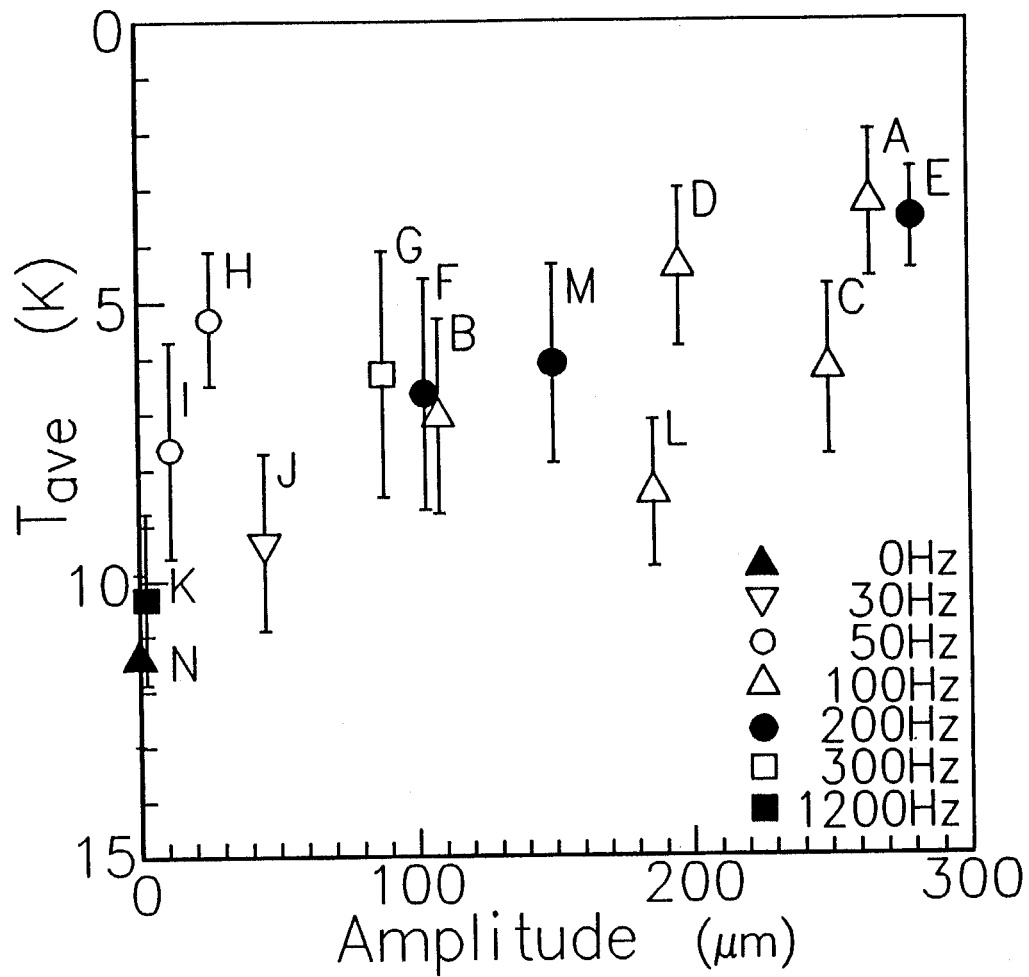


図4-3 ガラスの擦れによる実験結果



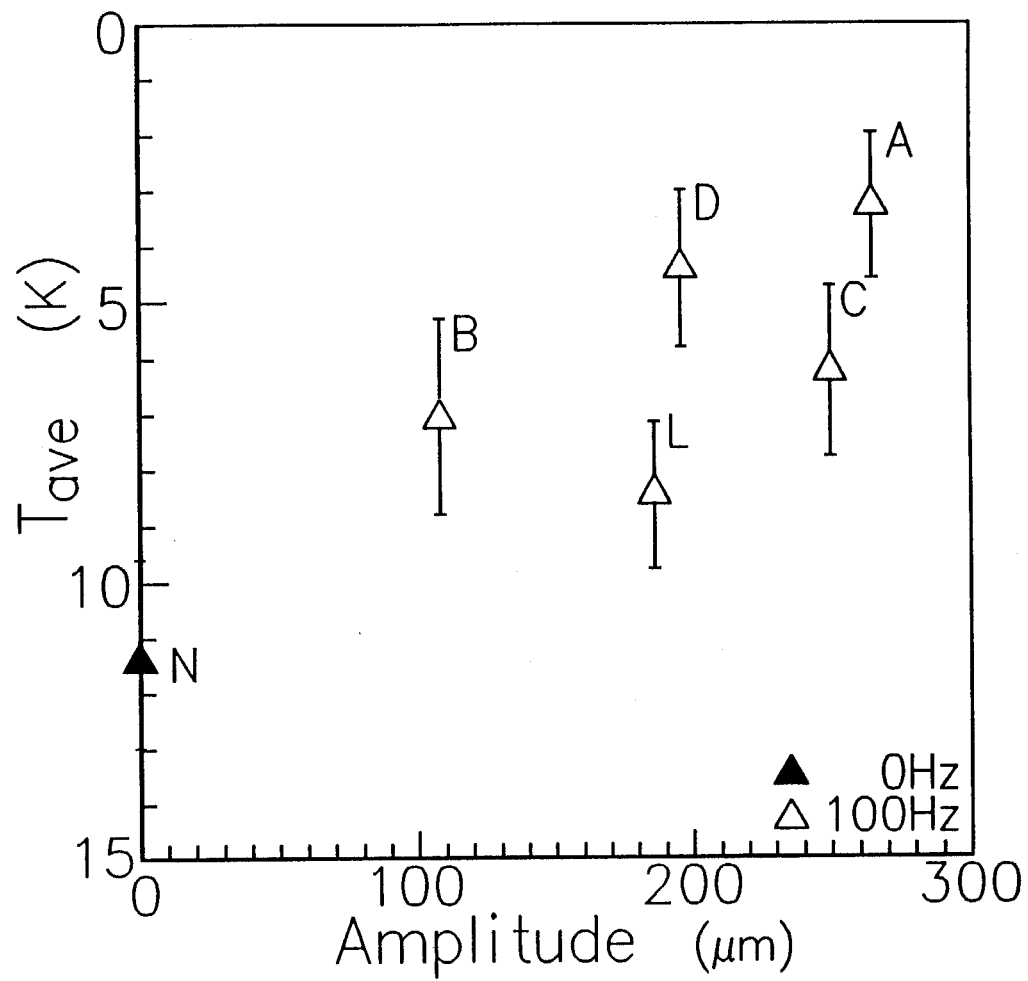
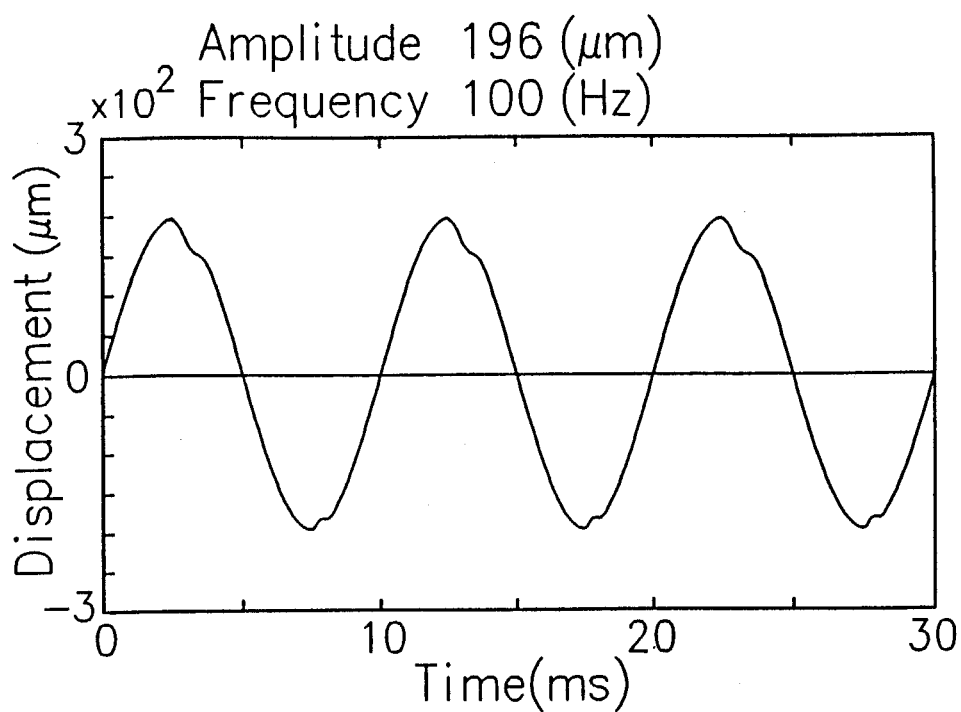
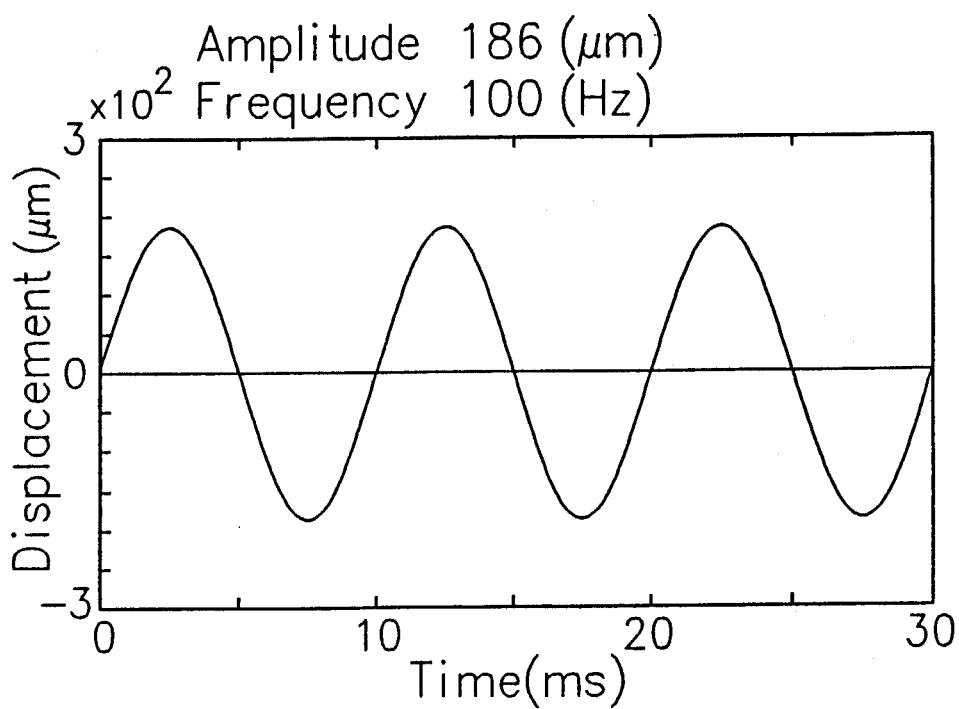


図4-4 ガラスの擦れによる実験結果 (100 Hz の場合)



(a) supporting at 130 mm from the tip (case D)



(b) supporting at 105 mm from the tip (case L)

図4-5 ガラス棒先端部の振動波形 (100 Hz の場合)

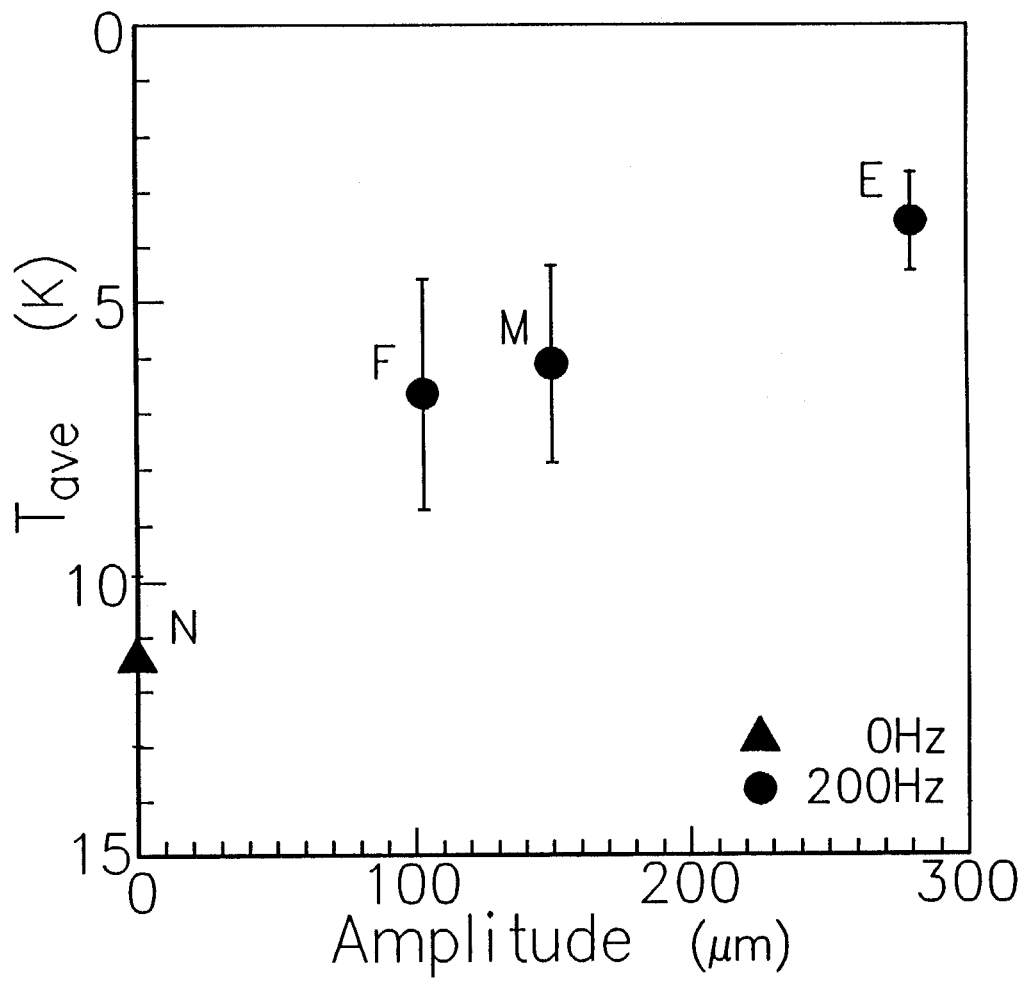
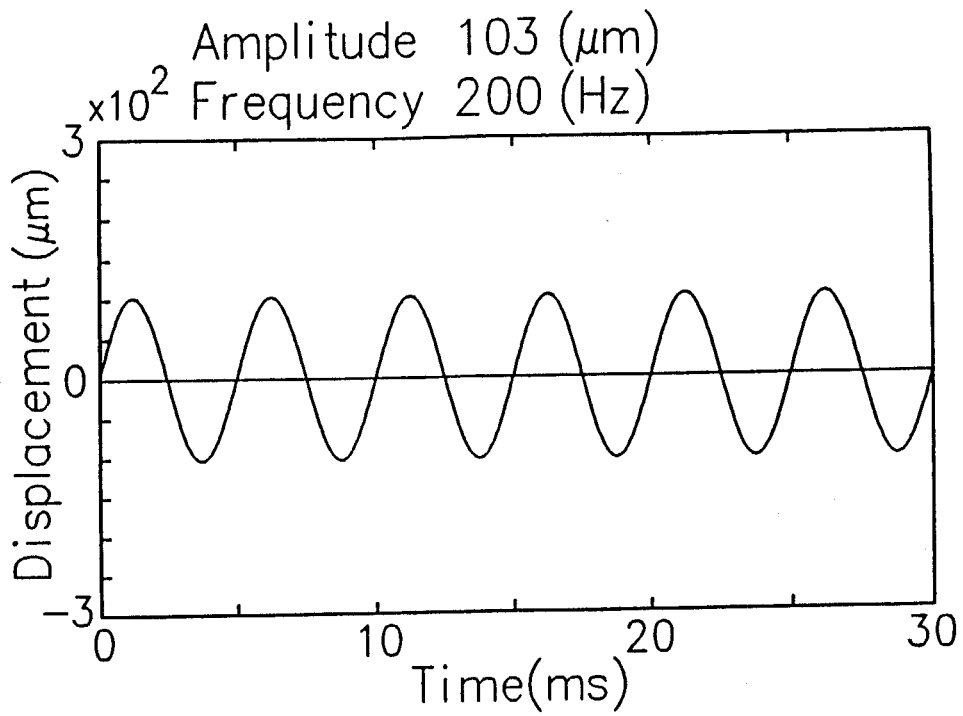
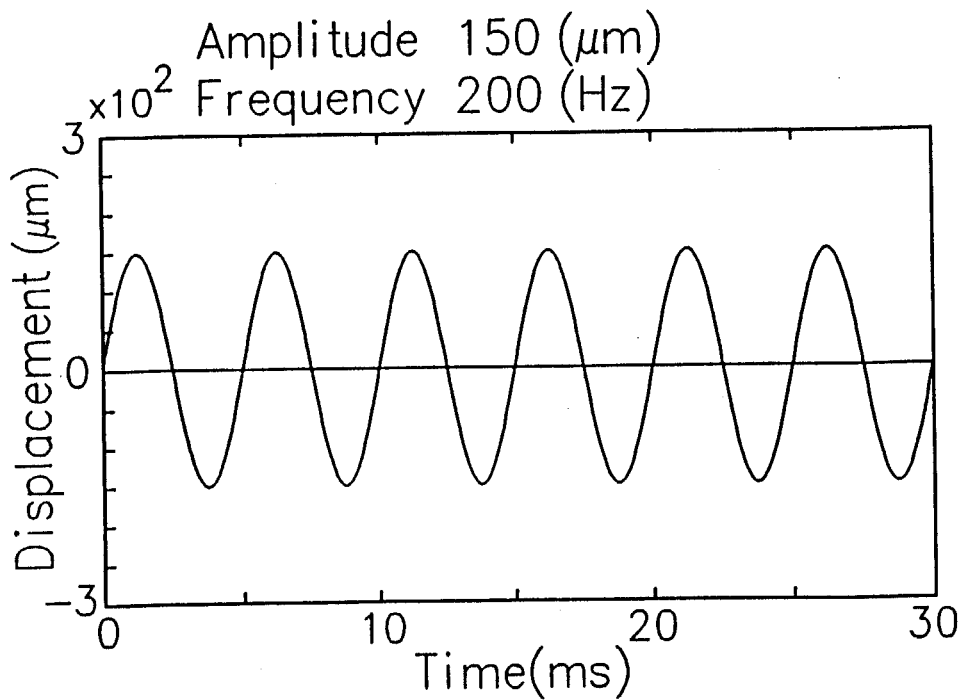


図4-6 ガラスの擦れによる実験結果 (200 Hz の場合)



(a) supporting at 130 mm from the tip (case F)



(b) supporting at 105 mm from the tip (case M)

図4-7 ガラス棒先端部の振動波形 (200 Hz の場合)

130mmのところでも比較的安定した運動が得られていることがわかる。従って、過冷却水内でガラス壁面上をガラス棒が往復運動する場合、運動が安定していれば、振動数、振幅を増加させるほど過冷却解消が速まる傾向にあることがわかる。また、接触部分の波形が安定していないために、過冷却の解消が更に速まる場合があることがわかる。

### 4.3 過冷却水中で固体同士を衝突させることによる影響

#### 4.3.1 実験装置及び実験方法

衝突による影響について検討するための実験装置を図4-8に示す。温度測定も兼ねる直径4 mmのガラス棒が試験管最底部に衝突するようになっている。冷却方法及び冷却速度は、4.2節の場合と同じとした。試料水の体積は落下高さ分を考慮して4 mlとした。落下速度は可変可逆モータにより様々に変え、衝突時における試験管最底部の最大変位量を測定することによって、衝突の強さを評価した。但し、ガラスの場合では顕著な変位が得られない条件もあり、その場合は、図4-9に示すように、厚さ0.5 mmのベークライトの円盤上に同じように衝突させ、その測定値をガラスの条件に補正し、比較のためのパラメータとした。ガラス棒の支持部の詳細を図4-10に示す。衝突後速やかにモータを停止させるが、試験管最底部での二度打ちやずれをできるだけ防ぐため、ガラス棒と支持部は固定せず、衝突後は支持部のみが移動を続けるよう工夫した。また、次の衝突の準備のため、非常に遅い速度で再びガラス棒支持部並びにガラス棒を元の位置まで引き上げるようにした。衝突は、一実験当たり各過冷度につき二回ずつ行った。

#### 4.3.2 実験結果

ベークライト板を用いた衝突に伴う変位量の測定結果を図4-11に示す。また、試験管最底部にガラス棒を垂直に落下させた場合の実験結果を、図4-12に最大変位量と平均過冷却解消過冷度の関係で示す。氷はすべて衝突時にガラス棒先端部から発生していた。可変モータを使用したものは、それぞれ50回程度の実験から得られた平均値である。参考のため、1 mm、3 mm、5 mmの高さから自由落下させ

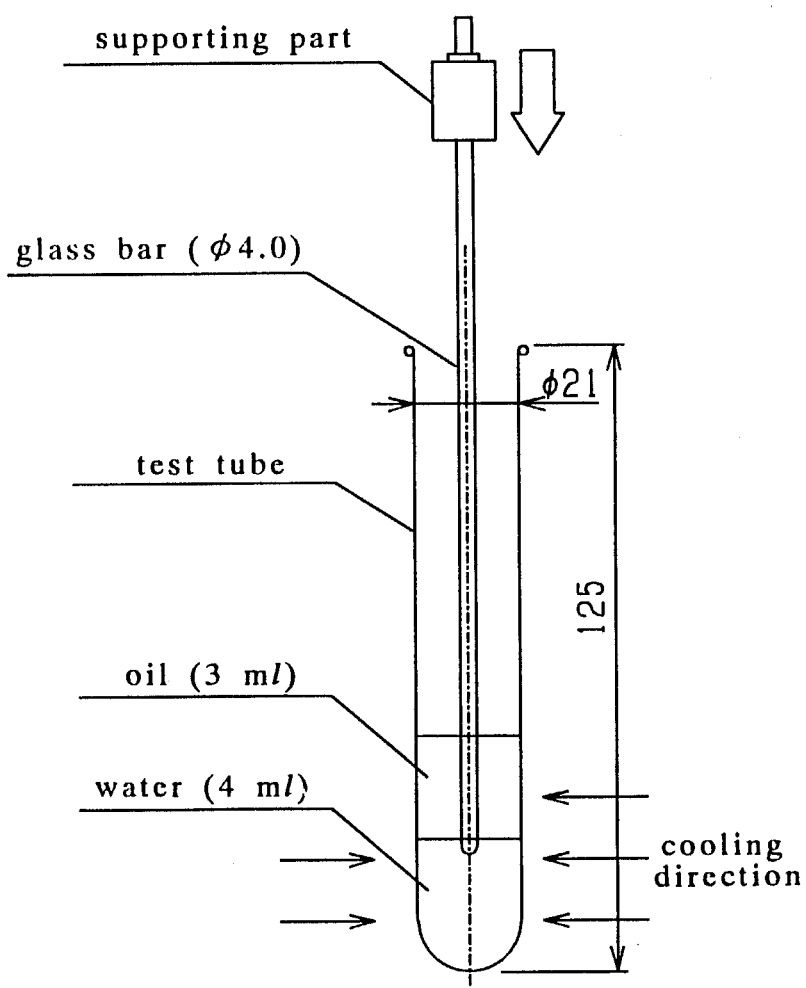


図4-8 ガラス棒の衝突による影響を検討するための実験装置

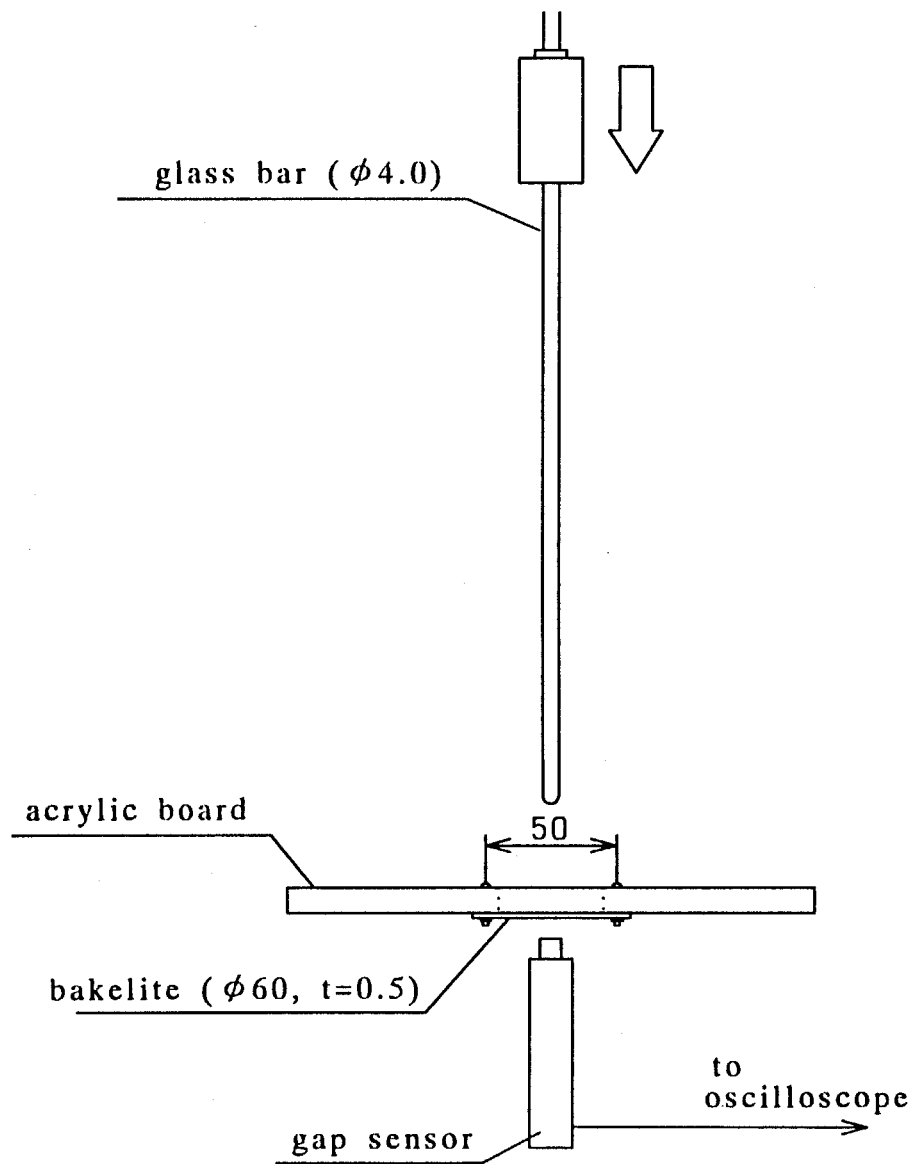


図4-9 衝突に伴う変位測定装置



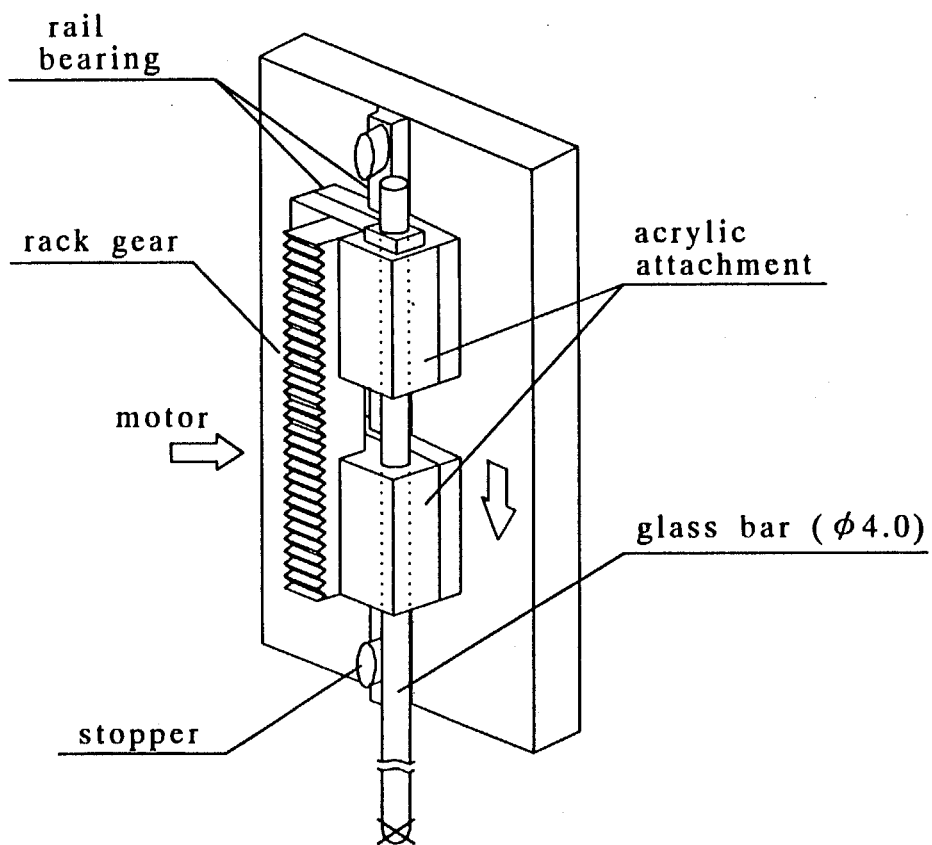


図4-10 ガラス棒支持部詳細図

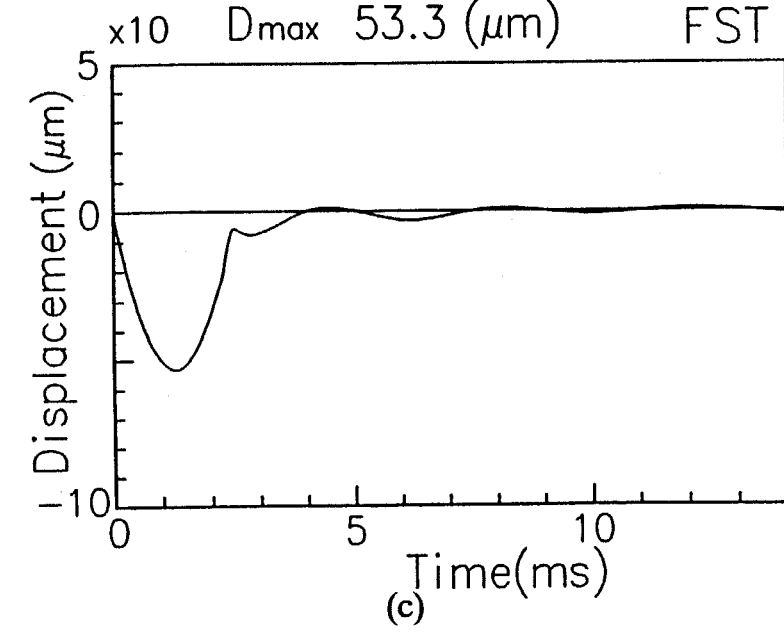
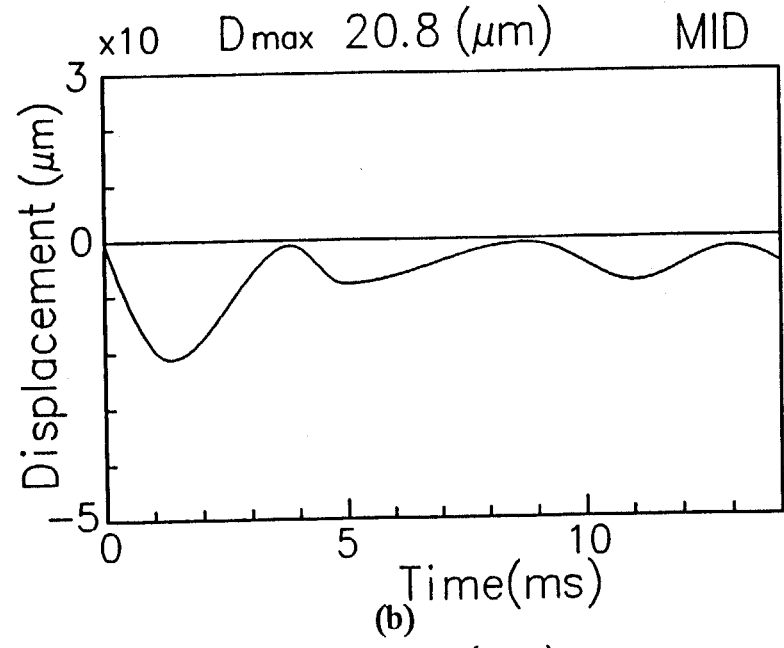
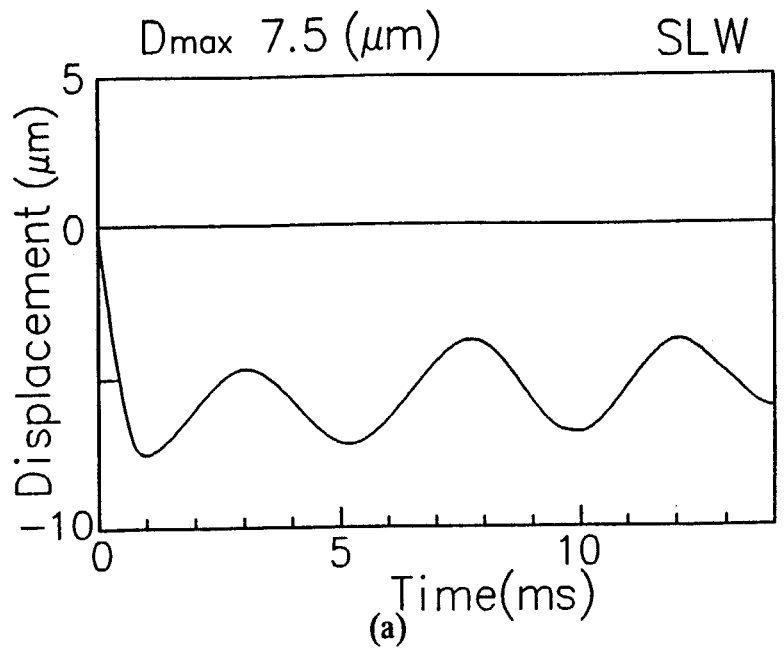


図4-11 ベークライト盤を用いた変位測定結果

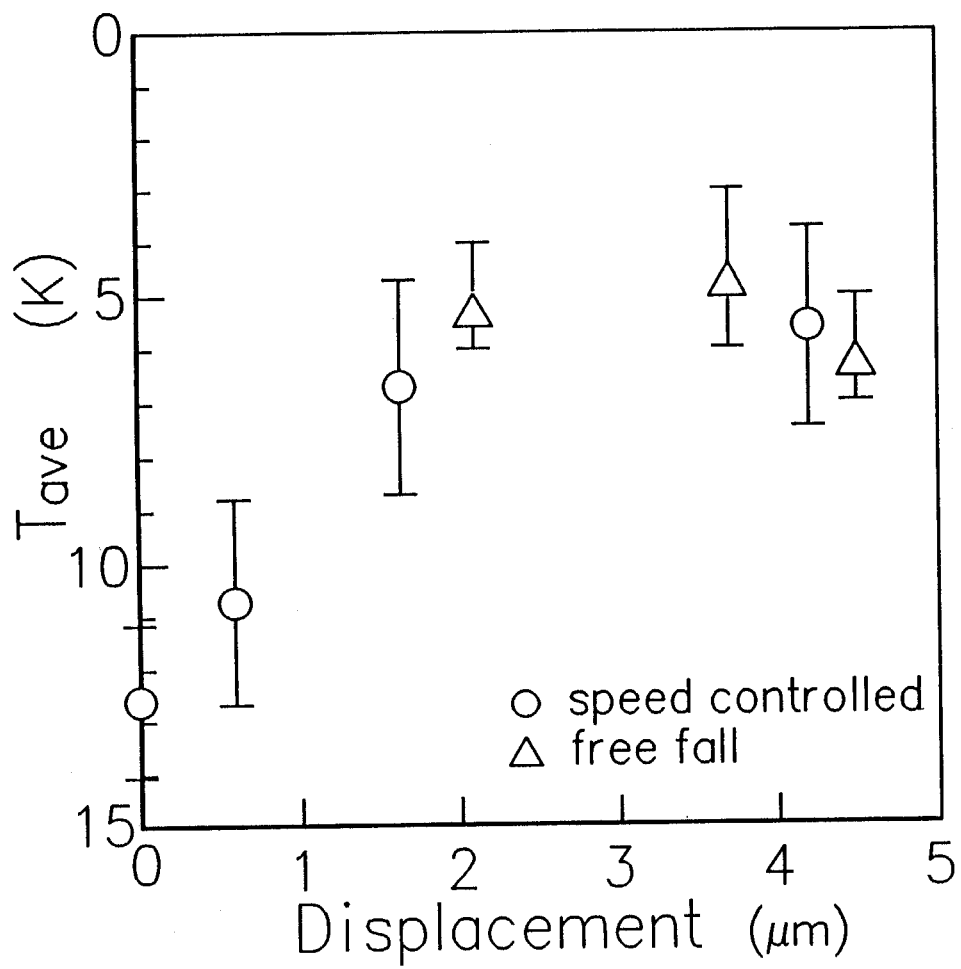


図4-12 衝突に伴う最大変位量と平均過冷却解消過冷度の関係

る実験をそれぞれ 5~6 回程度行い得られた結果も載せるが、何れの結果にも良い一貫性が観られる。即ち、ガラス棒を過冷却水内で衝突させることにより過冷却の解消が速められること、また、ある程度以上衝突力を強めると、解消を速める効果には変化が無くなるか、むしろ逆効果になることがわかる。

## 4.4 対流による影響

### 4.4.1 実験装置及び実験方法

過冷却水中に様々なレベルの強制対流を起こす実験装置を 2 種類製作した。

一つは、図4-13 に示すように、試験管内に 3 ml程度の試料水を入れ、油を用いて試料水上面を密封し、その中に $\phi 5$  mmの銅製の棒を中心軸上に垂直に挿入し、試験管ごとエチレングリコール水溶液の入ったビーカー内に設置した装置である。棒は外からの熱の流入を防ぐためできるだけ短くし、ステンレス製の円管の先端に取り付けられている。温度測定は、棒の銅製部分の純水試料層内に入らない油層内部に熱電対を取り付けて行った。液体窒素により冷却媒体の温度を制御しながら、試料水を 0.3 K/min.の冷却速度で徐々に冷却した。冷却中、各過冷度毎に数回、挿入棒を 10 rpm $\sim$  350 rpmの速度で回転させ、すぐ止め、また逆回転させる動作を繰り返した。この銅の棒の回転を表面速度に換算すると、約 2.6 mm/s  $\sim$  90 mm/sに相当する。

二つ目の実験装置は、より直接的に過冷却水に流れを与えたときの影響を検討するため、図4-14に示すように、試験管内の試料水に噴流を与える装置である。試験管内に 6 ml程度の試料水を入れ、上記の実験でも使用した油を用いて試料水上面を密封し、外径 3 mm程度の 2 本のガラス管を挿入した。その内の 1 本は、温度測定用で、先が丸く閉じられ、中は油で満たされ、内部に熱電対が入っている。ガラス表面の過冷却解消能力は非常に低いので、ガラス棒を水中に漬けても影響はほとんどないが、念のために水面近傍の油の温度を測定した。もう 1 本には、先端に 0.1 mm $\sim$  0.3 mm程の穴が開いており、片側がピストンと接続され、純水で満たされている。上記と同じ方法を用いて 0.18 K/min.の冷却速度で徐々に冷却しながら、各過冷度毎に一旦ピストンを少し引き、試験管内の純水試料を少しガラス

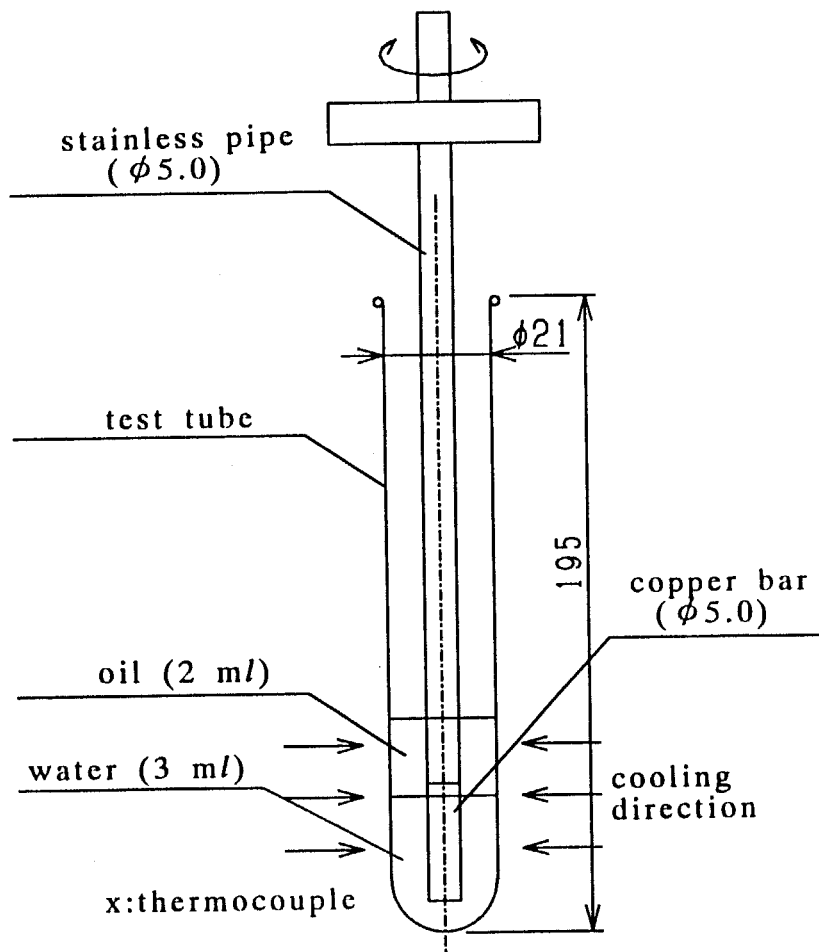


図4-13 挿入棒の回転による影響を検討するための実験装置

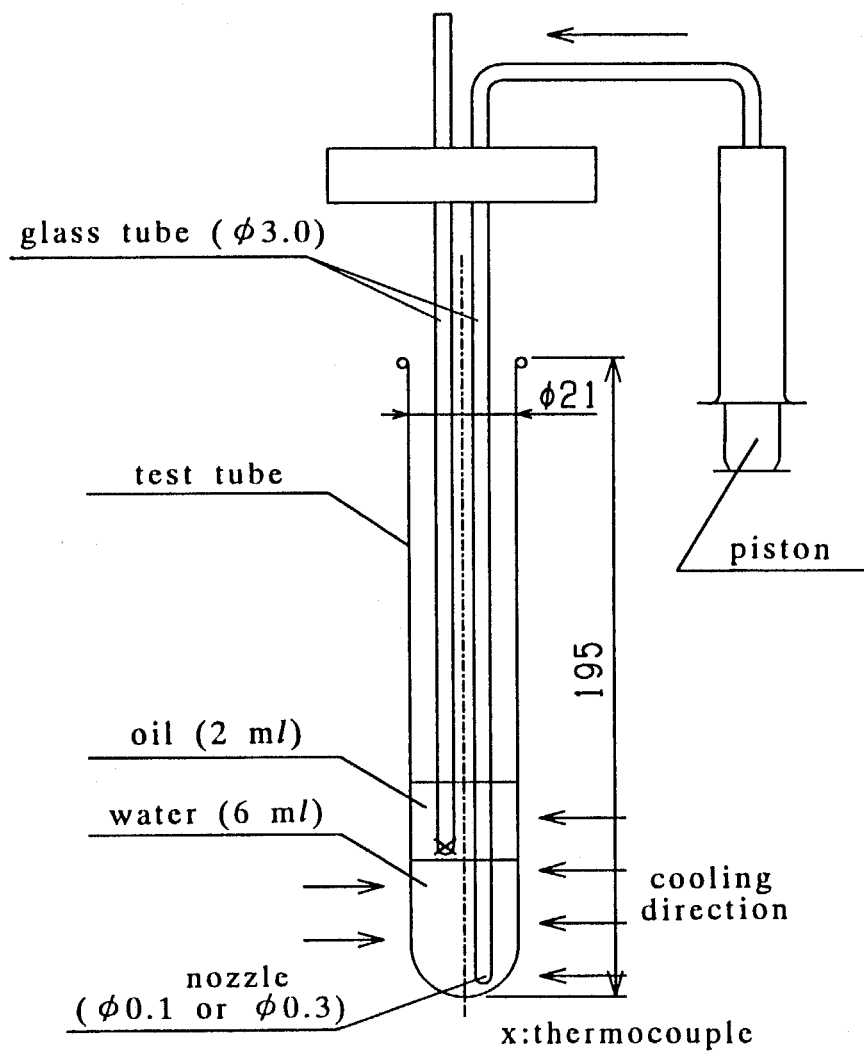


図4-14 噴流を与えることによる影響を検討するための実験装置

管内に入れてから、様々な加減でピストンを押したり衝撃を与えるなどして、先端のノズルから試料水を噴出させる実験を行った。冷却速度を下げた理由は、実験の性質上体積が大きく、等温を維持しにくくなるからである。精度は $\pm 0.02$  K/min.であった。尚、先端部はまっすぐなものと同様の2種類用意し、上向きと下向きの2種類の噴流について検討した。

#### 4.4.2 実験結果

過冷却水中で銅の棒を回転させた場合の過冷却解消頻度分布の実験結果を、図4-15(a)に示す。比較のため、銅の棒を回転させない場合の結果を図4-15(b)に示すが、回転させることによる顕著な違いはみられない。また、凝固のタイミングも回転中や回転後1~2分間は殆ど見られなかった。従って、本実験において与えた強制対流の範囲内では、対流は過冷却解消に特に大きな影響力は持たないといえる。

過冷却水内で周期的に下向き噴流を与えた場合の実験結果を、図4-16に示す。氷の発生は主にガラス管先端から得られていたが、噴出中及び噴出後3分以内に解消が得られたことは殆どなかった。上向きの場合も同様である。従って、このような噴流も過冷却解消に及ぼす効果はないことがわかる。



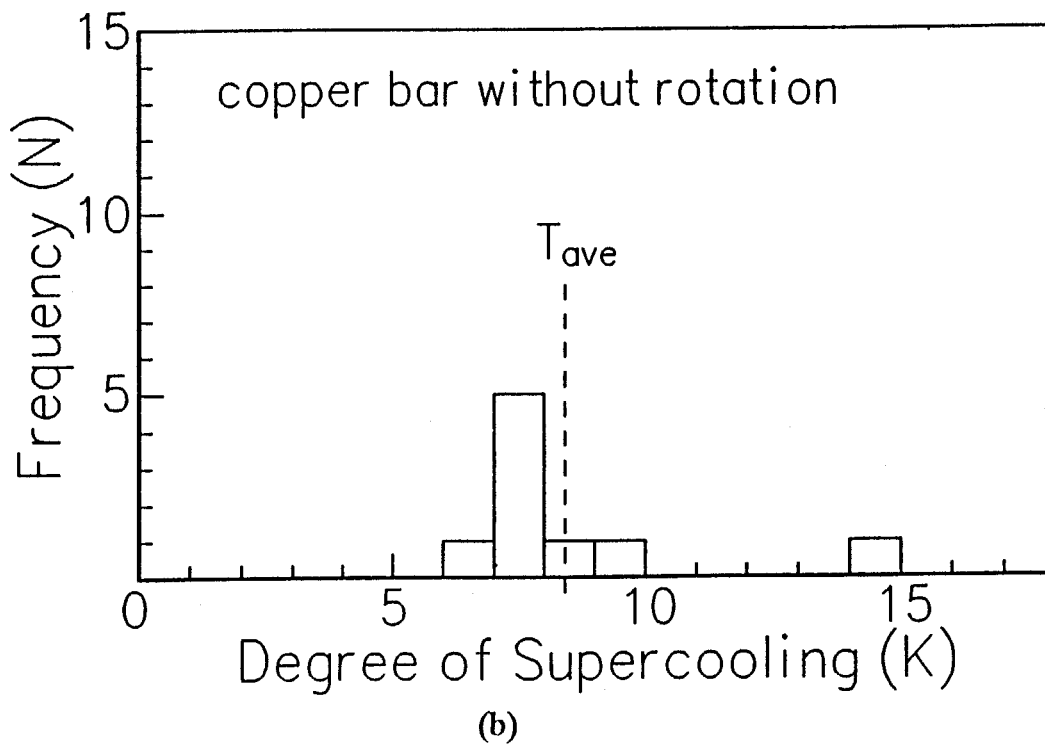
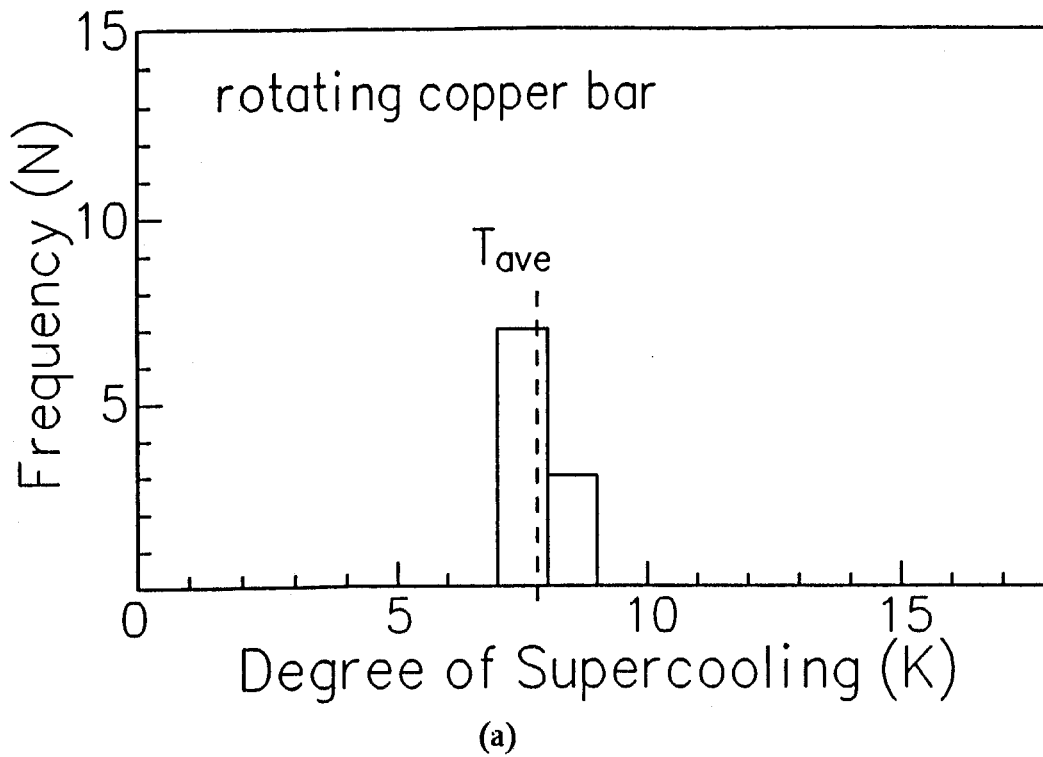


図4-15 挿入棒が回転した場合としない場合の頻度分布の比較

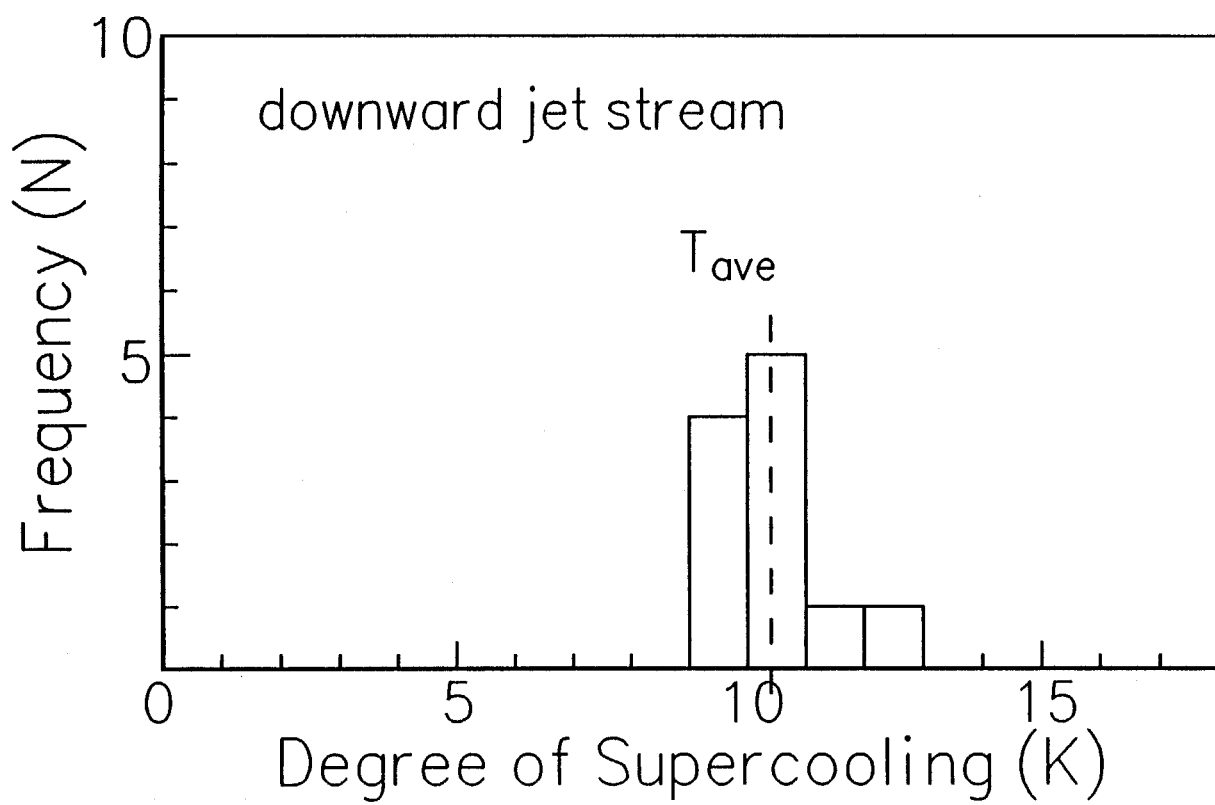


図4-16 下向き噴流を与えた場合の頻度分布

## 4.5 振動による影響

### 4.5.1 実験装置及び実験方法

過冷却状態にある試料水の入った円筒形の密閉容器に横振動を与え、疎密波が過冷却解消に及ぼす影響について検討した。密閉容器を使用した理由は、疎密波と界面形状の変化による影響とを区別する目的からである。実験装置系は、図4-17に示すように、試料容器および冷却系よりなる実験装置本体、振動を加えるための加振機およびその振動を測定するための振動測定部よりなる加振部、伝熱面温度を測定するための温度測定部、氷の発生を観察するための撮影部、純水試料を精製するための試料精製部より構成されている。実験装置本体は、図4-18に示すように、第3章において使用したものとほぼ同じであるが、液体窒素用容器を小さくすることで重心を下げ、下面に2本のルールベアリングを固定し、重心位置である伝熱板下面下約7 mmのところに加振機との接続棒を取り付けている。振動の測定は非接触のギャップセンサを用いて行った。振動数を0 ~ 500 Hz、振幅を0 ~ 810  $\mu\text{m}$ 、冷却速度を0.6 ~ 18 K/min.と変化させて実験を行い、静止状態での結果と比較した。尚、冷却媒体には液体窒素を用い、冷却速度は熱抵抗体の種類と厚さを変えることにより設定している。冷却速度は10 %以内の精度で一定値に保たれている。

また、図4-19に示すように、試験管と棒を用いて、試料水内で棒が振動する場合の過冷却解消に及ぼす影響についても検討した。実験装置本体の詳細を図4-20に示す。振動子には、直径5 mmのガラス棒と、先端が銅でそれ以外のところがステンレス製の直径1.5 mmの棒の2種類用意した。棒の先端部を試料水内に漬け、固定端を加振機とつなぎ、振動数、振幅を様々に変化させて棒に横振動を与えた。冷却媒体であるエチレングリコール水溶液を恒温槽内で液体窒素を用いて温度制御

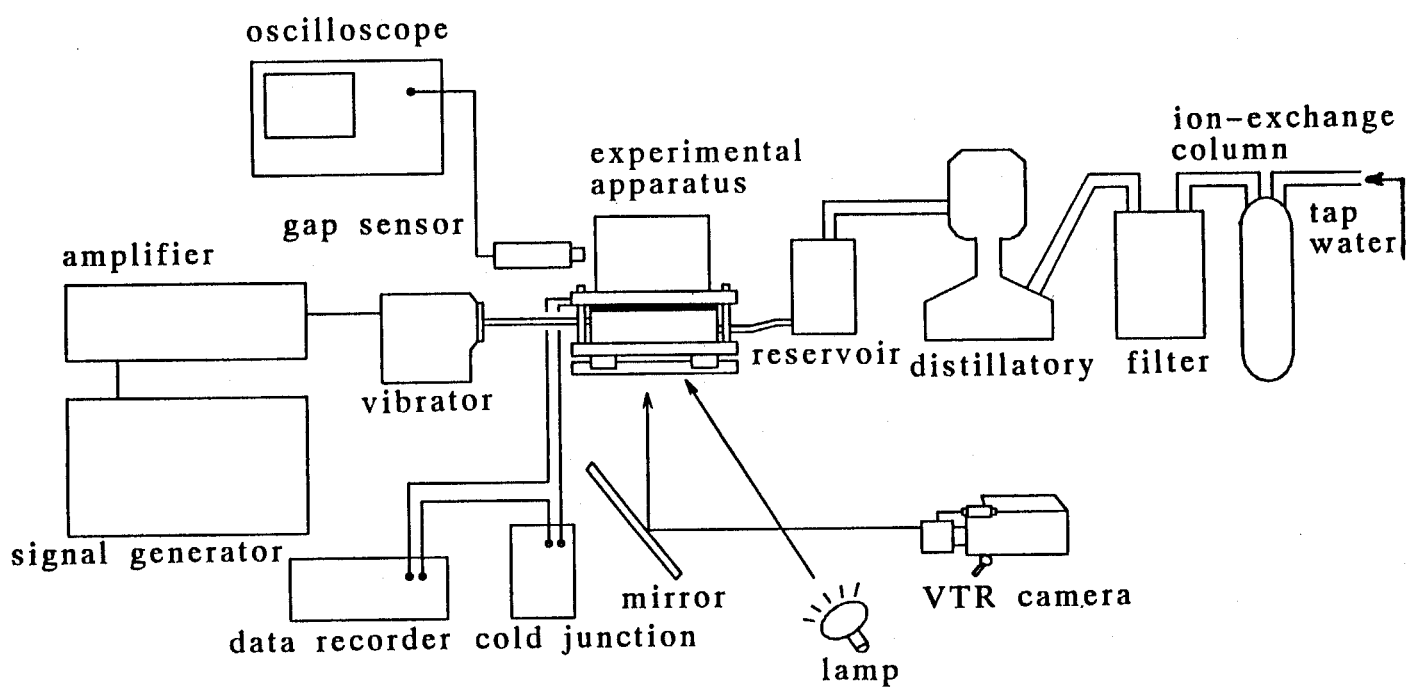


図4-17 密閉容器の振動による影響を検討するための実験装置系

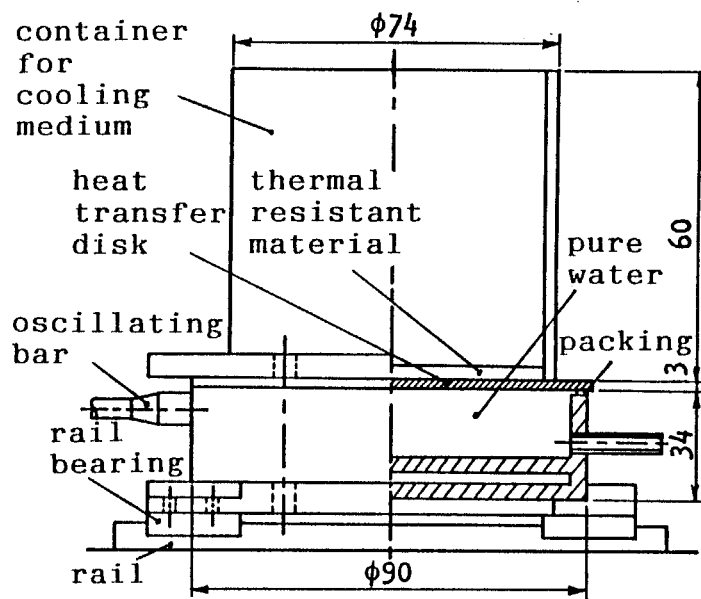


図4-18 実験装置本体

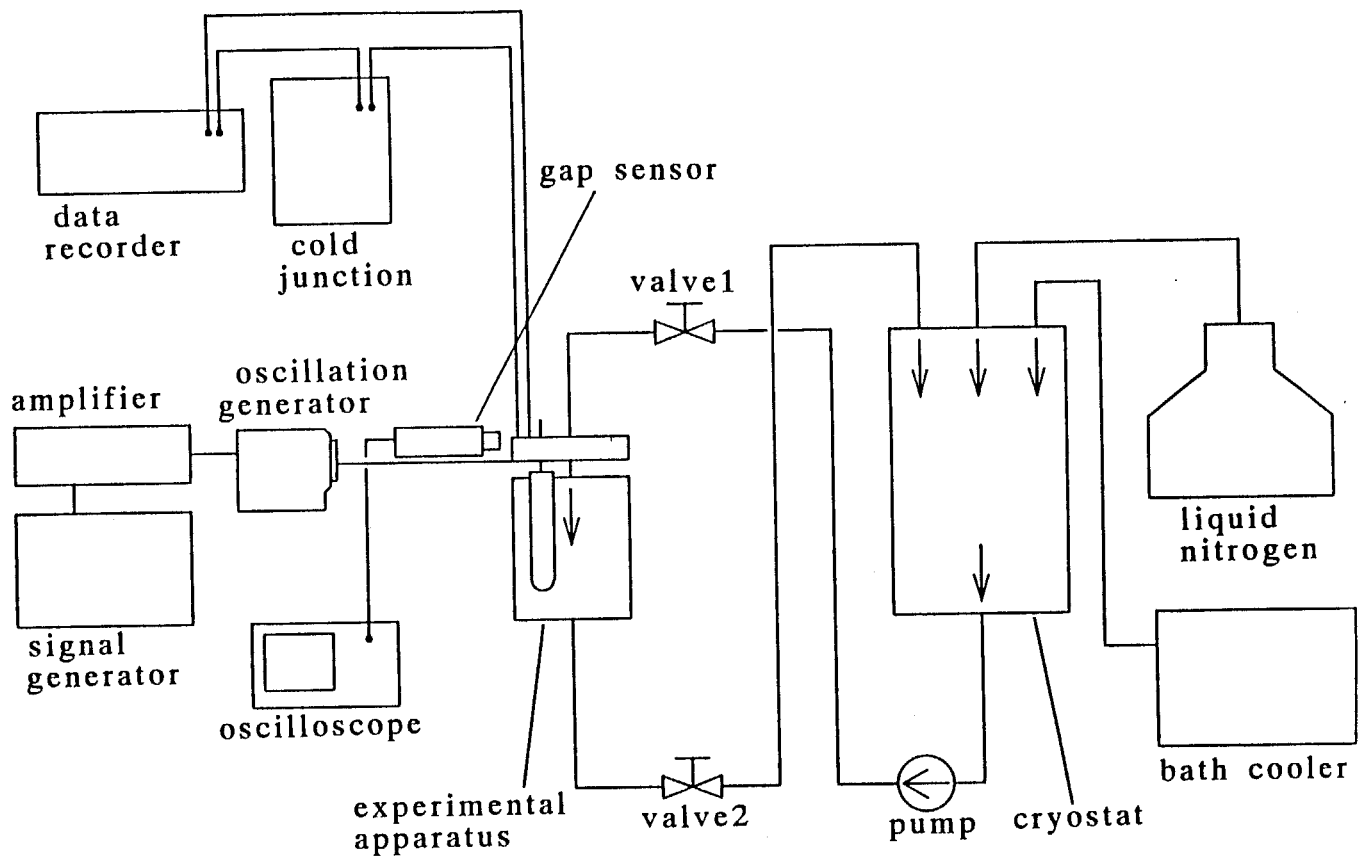


図4-19 挿入棒の振動による影響を検討するための実験装置系

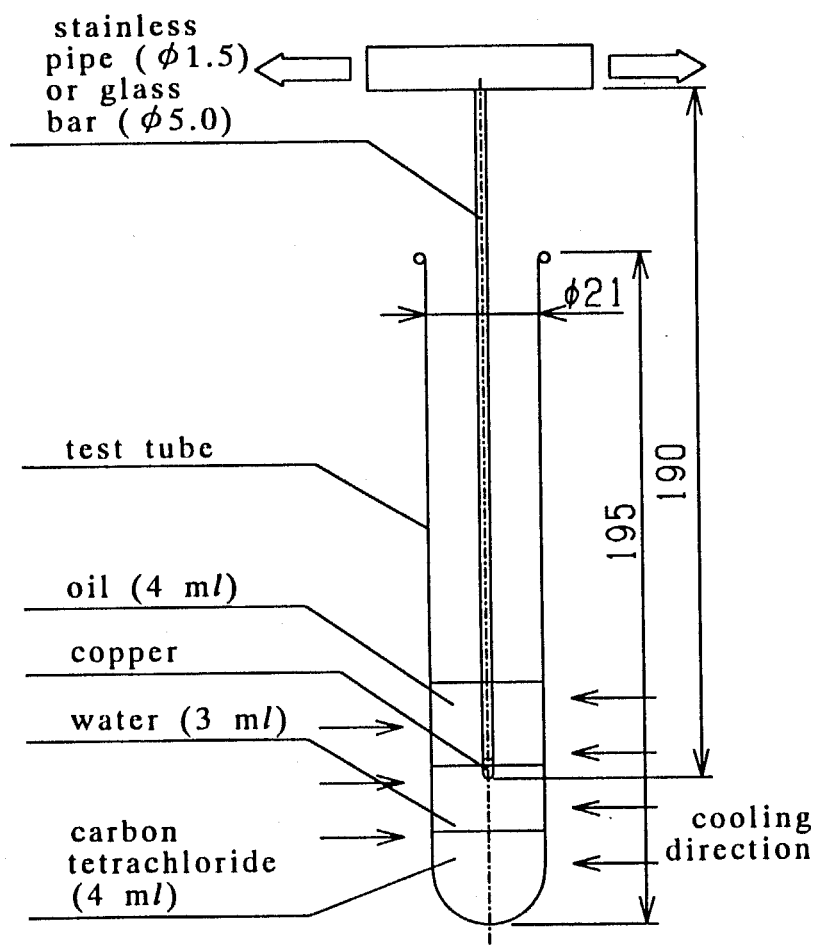


图4-20 实验装置本体

しながら試験管の入った実験装置本体へ送り込み、循環させる冷却方法を採用した。振動させながら 0.3 K/min. の冷却速度で試料水を冷却して行き、過冷却解消過冷度の測定及び氷の核の発生位置の観察を行った。そして、静止状態の実験と比較することにより、振動による影響について検討した。

#### 4.5.2 実験結果

任意の振動数、振幅で純水の入った密閉容器に横振動を与えながら冷却する実験を 5~50 回行い、得られた平均過冷却解消過冷度の結果を表4-1 に示す。冷却速度はすべて 18 K/min. とした。結果は、静止状態での値も含めて、平均値が全て約 1 K幅以内に収まっている。従って、密閉容器全体を振動させるこの様な外的要因は、過冷却解消に対して特に影響力を持たないことがわかる。尚、全実験を行うには、約 120 日かかっており、初めと終わりに静止状態で 20 回ずつ実験してみたところ、平均値で約 2.6 K上がっていた。これは、第 3 章でも取り上げたように、銅表面の酸化による面性状の経時変化が原因であると思われる。従って、全ての値を、60 日目の値に補正して表示している。

冷却速度を遅くすると、同じ伝熱面温度に達したときに、高い過冷却域にある試料水の体積が大きく、それだけ振動による影響の有無が敏感に現れてくるはずである。その様な目的で振動数、振幅をそれぞれ 50 Hz、90  $\mu$ m に設定し、3 種類の冷却速度で過冷却実験を行った。得られた平均過冷却解消過冷度の結果を静止状態と比較して表4-2 に示す。冷却速度を遅くすることにより、振動の有無に関わらず平均過冷却解消過冷度は低くなってはいるものの、振動による影響は冷却速度を遅くしても現れていないことがわかる。

ガラス棒及び先端が銅でできたステンレスの棒を振動子として試験管内に挿入し、振動を加えながら冷却していったときの平均過冷却解消過冷度の実験結果を、表4-3 に示す。ガラスの場合、いずれの条件下に於いても、平均過冷却解消過冷度



表4-1 様々な振動数、振幅下で得られた平均過冷却解消過冷度

freq. (Hz) amp. ( $\mu\text{m}$ )	0	5	50	100	300	500
0	10.8					
1.2			10.4	11.1	10.1	10.4
2					10.5	
6			9.9			
18				10.8		
30			10.4			
90			10.0			
810		10.8				

表 4 - 2 3 種類の冷却速度下で得られた平均過冷却解消過冷度

cooling rate (k/min.)	18	1.8	0.6
still (K)	10.8	8.3	6.9
oscillating (K) (50 Hz, 90 $\mu$ m)	10.0	7.2	7.1

表4-3 挿入棒の振動により得られた平均過冷却解消過冷度

frequency (Hz)	0	5	20	50	200
amplitude ( $\mu\text{m}$ )	0	1500	800	450	50
glass (K)	12.8	12.5	-	13.0	12.8
copper (K)	11.7	12.1	11.5	10.5	10.8

は 0.5 K 幅以内に収まっており、銅の場合もほぼ同じ傾向を示している。従って、振動子による影響はないことがわかる。但し、中村ら[16]が影響があると報告しているレベルまで振動エネルギーを上げると、試料水と油が混ざった状態となるため、その様な条件下で実験を行うことはできなかった。

連続的に振動を加えた場合、絶えず振動が加わっているために凝固核を振動子の面近傍から隔離してしまい、影響を与え難くしている可能性が考えられる。そこで冷却中、過冷度 0.5 K 毎に間欠的に数秒間だけ振動を加える実験を試みた。しかし、その様な外力からも、過冷却解消に影響を及ぼす結果は見いだすことができなかった。

## 4.6 衝撃による影響

### 4.6.1 実験装置及び実験方法

図4-18 に示した密閉容器を、静止状態のまま冷却速度  $0.6 \text{ K/min.}$  で徐々に冷却し、各過冷度毎に、伝熱板上面に取り付けたベークライト製の熱抵抗体上に一定の高さから重さ約  $5 \text{ g}$  の鉄球を落下させ、その衝撃が過冷却解消に及ぼす影響について検討した。密閉容器とは言っても、温度変化及び凝固に伴う体積膨張分の水が逃げられるよう試料容器下部に細い管が取り付けられている。伝熱板上面は熱抵抗体で覆われているため、伝熱板上面の挙動は、そのままでは測定できない。そこで、挙動を測定する部分のみ露出させた別な装置を作成し、常温でギャップセンサを用いて上面から測定した。

また同様な実験として、図4-21 に示すように、試験管内に試料水を入れ、上面を油で密封し、 $0.25 \text{ K/min.}$  の冷却速度で冷却しながら各過冷度毎に試験管外壁を外側から棒を用いて様々な加減で叩き、試験管内の試料水に衝撃を与える実験も行った。その際の冷却方法は、4.2 節の場合と同じとした。そして、その様な衝撃が過冷却解消に与える影響について検討した。

更に、4.5 節で用いた試験管内にガラス棒あるいは銅の棒を入れた状態で、今度は加振機とはつなげずに、その棒に横方向及び縦方向の衝撃を加える実験を行った。即ち、図4-22 に示すように、冷却中各過冷度毎に、棒の固定端近傍を水平に叩くことにより横方向の衝撃を、また棒をある高さから落下させ途中で強制的に停止させることにより横及び縦方向の衝撃を端部に伝わらせた。

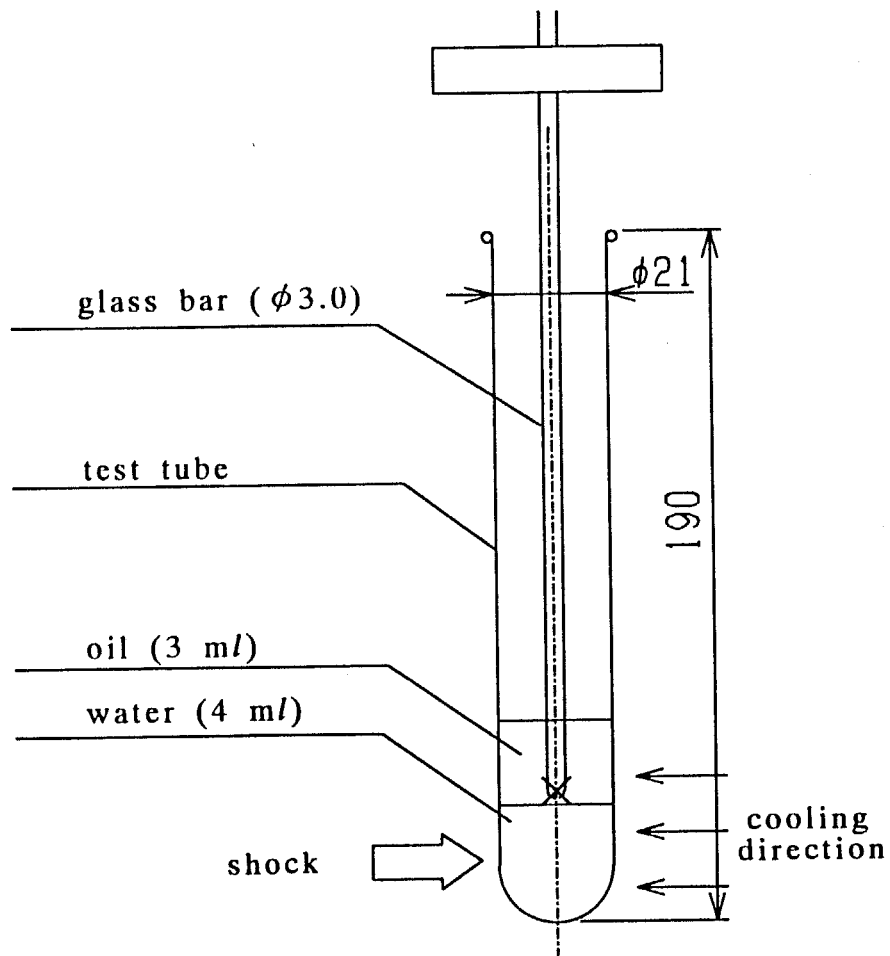


図4-21 試験管外壁に衝撃を与える実験装置

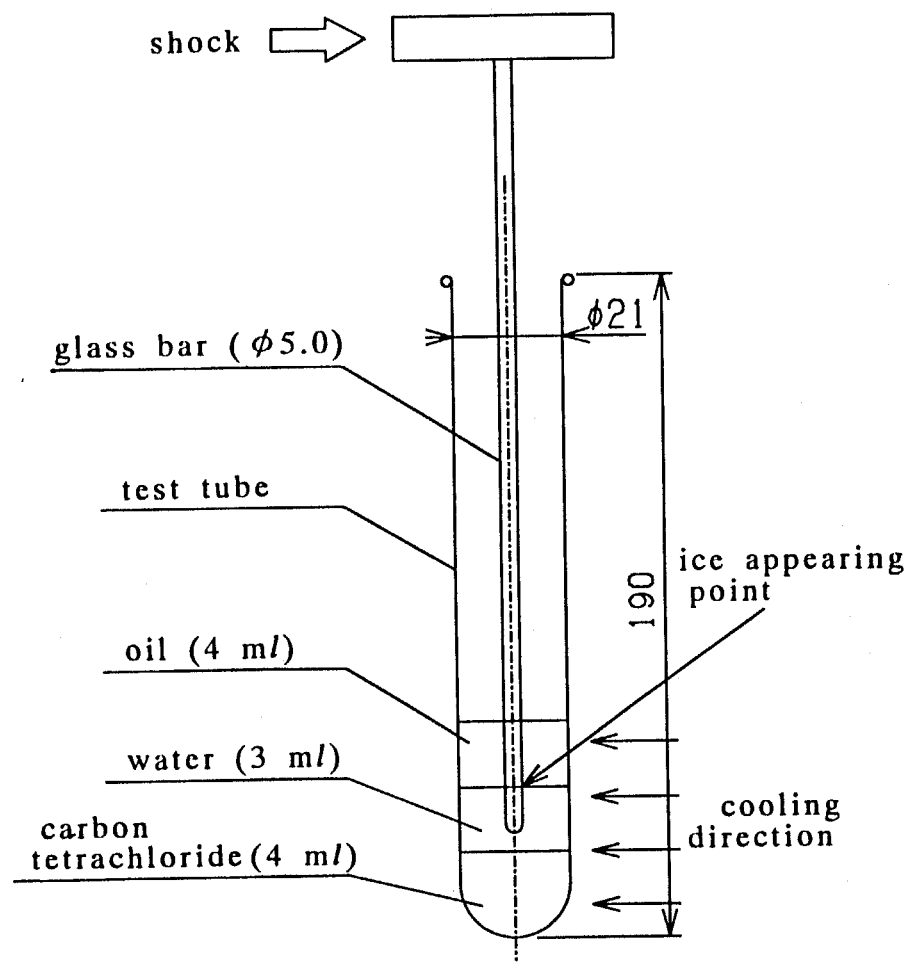


図4-22 挿入棒に衝撃を加える実験装置

#### 4.6.2 実験結果

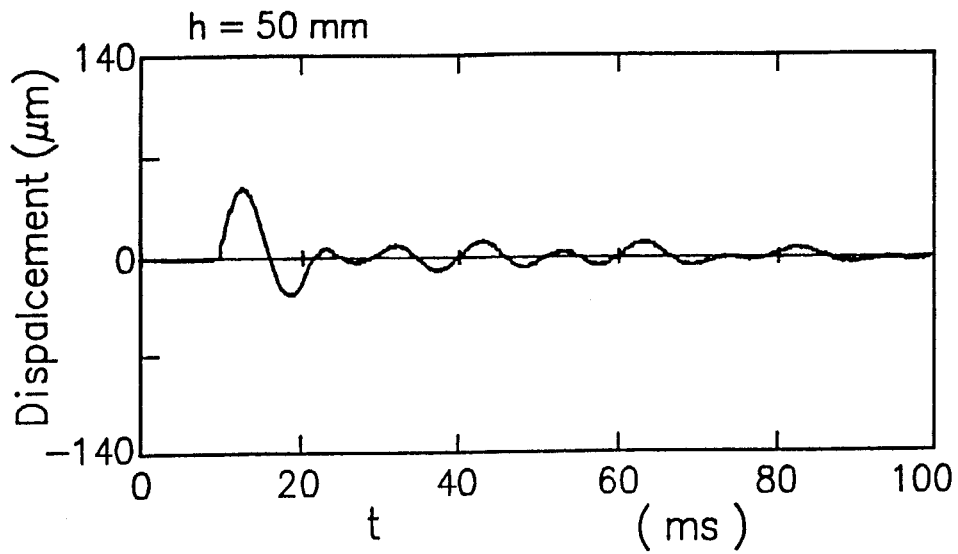
密閉容器上面に 50, 150, 250 mm の 3 種類の高さから鉄球を落下させる実験を行った。ギャップセンサにより得られた中心部での伝熱板の挙動を図4-23 (a) ~ (c) に示す。この様な落下物により受ける伝熱面の上下動は減衰振動であるため、本節では、最大変位を衝撃のパラメータとした。それぞれの落下高さの条件のもとに 10 回程度実験を行ったが、いずれの場合も落下衝撃と過冷却解消過冷度及び解消のタイミングから両者の因果関係を示す結果は得られなかった。但し、この密閉容器は伝熱板と下の試料容器とをパッキングを挟んで締め付けており、締め付け具合が少し弱いと衝撃時に端部から解消する結果が得られている。

各過冷度毎に、試験管外壁に外部から 50~60 回ほど手動により様々な加減で衝撃を加えてみたが、その要因による解消は得られなかった。

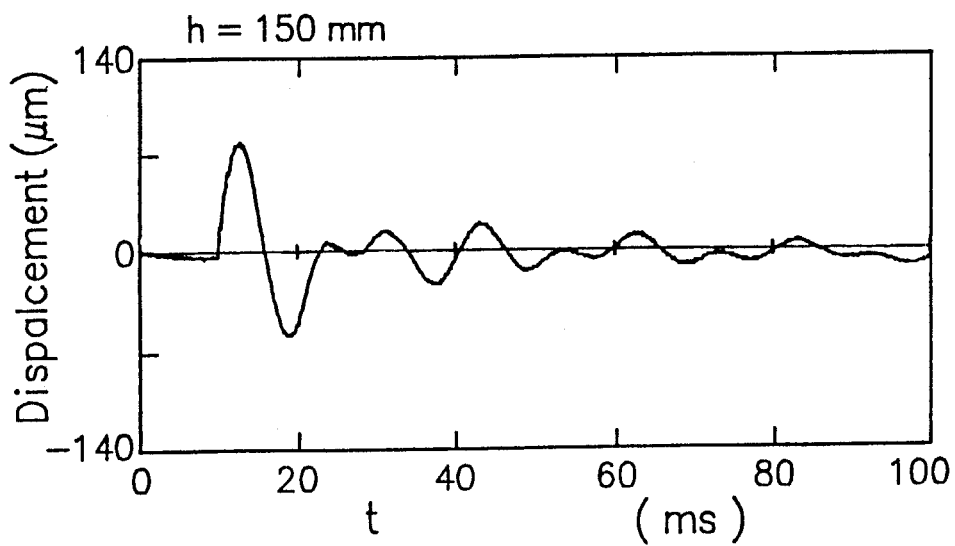
先端が試験管内の試料水中に挿入されたガラス棒に、横方向の衝撃を過冷度幅 0.5 K おきに加えた場合の実験結果を、ガラス棒を挿入しない場合及びガラス棒を挿入しただけで衝撃を加えない場合と共に図4-24 (a) ~ (c) に示す。ガラス棒を挿入しただけでは結果は変わらないのに対し、ガラス棒に衝撃を加えると平均過冷却解消過冷度が約 4 K 下がっていることがわかる。尚、この時の氷の核の発生時刻及び発生場所は、衝撃を与えた直後に界面と棒の接した部分から出ていた。

ガラス棒の落下と強制的な停止によりガラス棒先端部に伝わる衝撃については、それが原因であると思われるような解消は得られなかった。

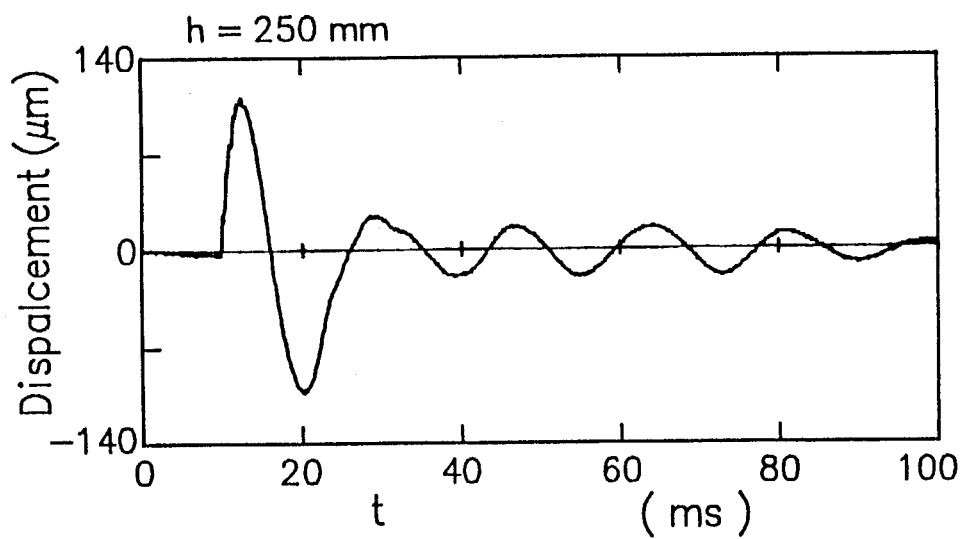




(a)

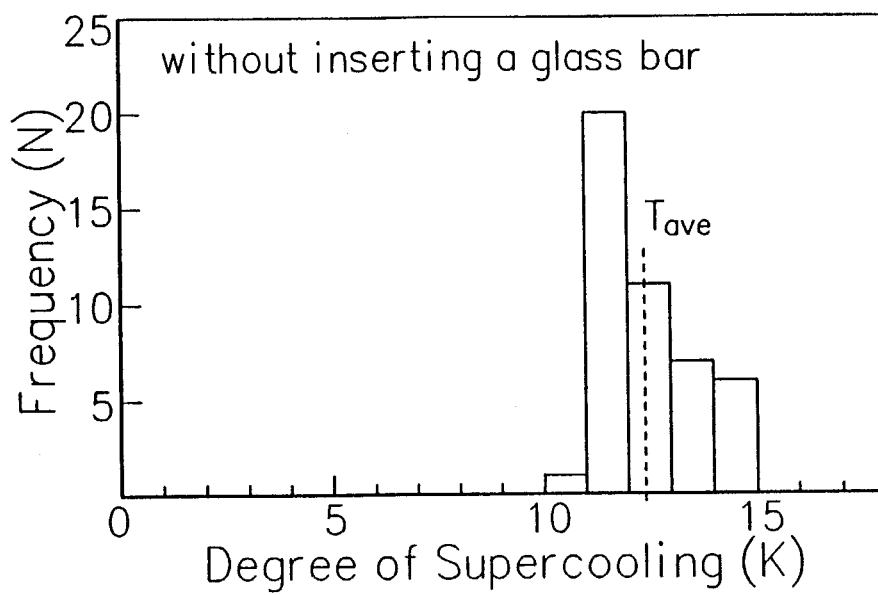


(b)

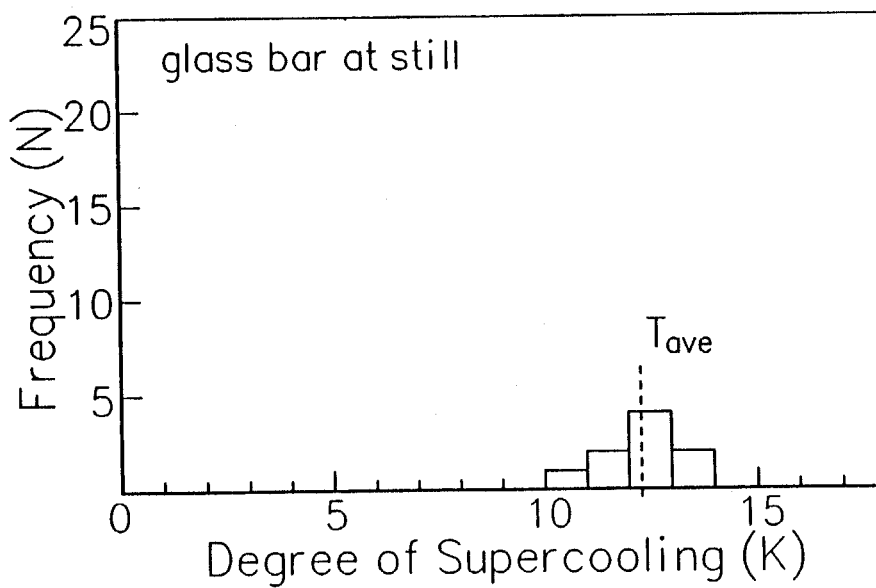


(c)

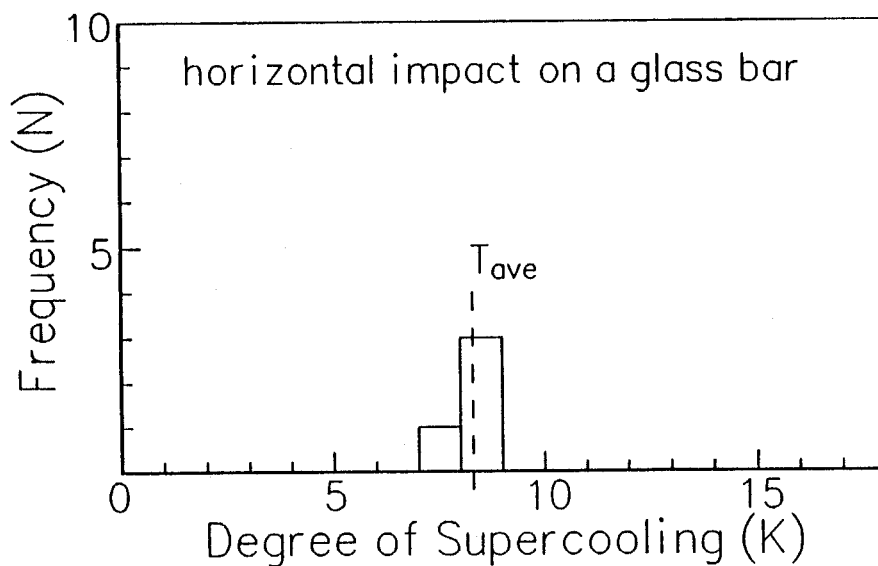
図4-23 落下衝撃に伴う伝熱板の変位



(a)



(b)



(c)

図4-24 挿入棒に衝撃を加えた場合と加えない場合の頻度分布

#### 4.7 外的要因に関する全体的な考察

これまでの研究結果を基に、外的要因が過冷却の解消に影響を及ぼすか否かについて、以下にその考察を述べる。

まず、過冷却解消に影響を及ぼした外的要因を以下に示す。

- (A-1) 過冷却水中でのガラス同士の擦れ、
- (A-2) 過冷却水中での固体同士の衝突、
- (A-3) 設置方が緩い時の平板伝熱面端部への衝撃、
- (A-4) 衝撃的な外力を受けた振動子と界面。

次に、過冷却解消に影響を及ぼさなかった外的因子を以下に示す。

- (B-1) 試料水内の回転体の回転による強制対流、
- (B-2) 試料水内での噴流による強制対流、
- (B-3) 密閉容器の横振動、
- (B-4) 試料水内の棒に与えた定常的、間欠的横振動、
- (B-5) 密閉容器上面での鉄球の落下による衝撃、
- (B-6) 試験管容器外壁を棒で叩くことによる衝撃、
- (B-7) 試料水内で落下途中に与えた強制的な停止による衝撃。

項目(A-1)～(A-4)には、強制対流や振動、衝撃に伴う疎密波が存在する。しかし、項目(B-1)～(B-7)の結果から、その様な外的要因は凝固には特に大きな影響力は持たないことがわかる。むしろ、実験項目(A-2)で、ガラス棒の落下速度を一定のレベル以上に上げると氷が発生しづらくなる事実からもわかるように、対流や振動、衝撃などは、逆に水分子にプラスのエネルギーを与え、凝固を促進させる効果には結びつかないものと考えられる。

項目(A-1)～(A-4)で得られた影響を以下のように分析してみる。

項目(A-3)は、項目(A-2)と同じ現象であると考えられる。なぜならパッキ

ングと試料容器または伝熱板が衝突する際に、間に微量の水を含んでいるからである。項目（A-2）、（A-3）どちらの場合も、固体面はそれに隣接する水分子の動きをある程度拘束する。従って、過冷却水内でこの様な固体面同士を衝突させると、動きが制限されている水分子同士を部分的な圧縮により近づけることになり、それが氷の核の生成へとつながったものと考えられる。尚、マクロ的に見れば水は非圧縮性流体であるが、氷の核を生成するのに十分な数の水分子のみを互いに近づけるためには、極僅かな外力しか要求されないはずである。項目（A-4）の場合も、ガラス面と、試料水と油との界面との間の衝突と考えると、同じように説明することができる。項目（A-1）の場合も、微量の水を間にはさんで固体面同士を擦ることを考えると、同様な説明が成り立つ。

## 4.8 結 言

過冷却水の制御問題に関連して、様々な外的要因を用いて過冷却解消に及ぼす影響について実験的に検討し、以下に示す結論を得た。

- (1) 過冷却水内での固体同士或は固体と界面との擦り合わせや衝突による影響について検討した。その結果、ガラス壁面上をガラス棒が往復運動する場合、振動数、振幅を増加させると平均過冷却解消過冷度が減少する傾向にあることを示した。また、過冷却水内で固体同士が衝突する場合、衝突強度を増加させると平均過冷却解消過冷度が 5 K まで減少するが、衝突強度を更に増加させてもそれ以上の変化は無いことを明らかにした。
- (2) 過冷却水に様々なレベルの対流、振動、衝撃を起こし、凝固に及ぼす影響について検討した。その結果、これらの外的要因は、単にプラスのエネルギーを与えるだけで、過冷却の解消を早める効果には結び付かないことを明らかにした。

## 第5章

過冷却水中の過冷度分布が氷の発生  
に及ぼす影響

## 記 号

- A : アスペクト比
- c : 水の比熱  $J/(kg \cdot K)$
- g : 重力加速度  $m/s^2$
- n : 時刻を表現するための時間ステップ数
- P : 圧力  $(=p_s+p_f)$   $N/m^2$
- $p_f$  : 流れの存在に伴う圧力成分  $N/m^2$
- $p_s$  : 高さの違いに伴う圧力成分  $N/m^2$
- $P_n$  : 面積Sの伝熱面を用いて体積Vの試料水を  $0^\circ C$ から冷却していった時、時刻 $(n-1)\delta t \sim n\delta t$ 間に、氷が伝熱面とは独立した純水内で発生する確率
- $P_{s,n}$  : 伝熱面の確率のみを考えたとき、 $0^\circ C$ から冷却して、時刻 $(n-1)\delta t \sim n\delta t$ 間に面積Sの伝熱面上で氷が発生する確率
- $P_{v,n}$  : 伝熱面の確率を考えないで、 $0^\circ C$ から冷却した時、体積Vの試料水中に時刻 $(n-1)\delta t \sim n\delta t$ 間に氷が発生する確率
- $Q_n$  : 時刻 $(n-1)\delta t \sim n\delta t$ 間に伝熱面とは独立した体積Vの試料容器内から氷が発生する確率
- $R_n$  : 時刻 $(n-1)\delta t \sim n\delta t$ 間に面積Sの伝熱面上で氷が発生する確率
- S : 伝熱面の面積  $m^2$
- $\Delta S$  : 基準面積  $m^2$
- T : 試料水の過冷度 K
- $T_{ref}$  : ある時刻における試料水内の平均過冷度 K
- $T_{i,n}$  : 時刻 $n\delta t$ におけるi番目の微小要素の過冷度 ( $i=1, \dots, z$ ) K
- $T_{0,n}, T_0$  : 時刻 $n\delta t$ における伝熱面の温度と  $0^\circ C$ との差 K
- $\Delta t$  : 基準時間 s

$\delta t$  : 非定常計算で用いたステップ時間 s

$u$  : x方向速度 m/s

$V$  : 試料容器内全体の試料水の体積  $m^3$

$V_m$  : 試料水 1 メッシュ当りの占める体積  $m^3$

$\Delta V$  : 基準体積  $m^3$

$v$  : y方向速度 m/s

$W_s (T_{0,n})$  : 過冷度 $T_{0,n}$ 、面積 $\Delta S$ の伝熱面上で $\Delta t$ 時間内に氷が発生する確率

$W_v (T_{i,n})$  : 過冷度 $T_{i,n}$ 、体積 $\Delta V$ の試料水中で $\Delta t$ 時間内に氷が発生する確率

$x$ 、 $y$  : 座標軸

$\alpha_m$  :  $V/(\Delta V \cdot \Delta t)$   $s^{-1}$

$\alpha_s$  :  $S/(\Delta S \cdot \Delta t)$   $s^{-1}$

$\beta$  : 体積膨張係数  $K^{-1}$

$\lambda$  : 水の熱伝導率  $W/(m \cdot K)$

$\mu$  : 水の粘性係数  $kg/(m \cdot s)$

$\rho$  : 水の密度  $kg/m^3$



## 5.1 緒言

第2章では、2つの疎水性液体を用い、水滴をそれらの液液界面上に浮かべることにより、傷などの伝熱面形状による影響が殆ど無い状態で実験を行い、比較的大きな体積を有する水自身から氷が発生する確率を、基準時間、基準体積当りの確率として各過冷度毎に求めた。また、第3章では、対流の起こりにくい系において伝熱面を用いた実験を行い、氷は常に伝熱面上から発生しているという仮定のもとに、各過冷度毎の基準時間、基準面積当りの伝熱面上での氷の発生確率を求めた。

本章ではまず、試料水が熱伝導によって伝熱面を通して一定の冷却速度で冷却される単純な系について考え、試料水内の温度分布を非定常熱伝導計算により求める。そして、上記の第2章及び第3章で得られた結果を用いることにより、伝熱面上での氷の発生確率と伝熱面とは独立した水中での氷の発生確率を算出する方法を提示する。また、得られた結果を比較することにより、従来型の氷蓄熱装置のような冷却伝熱面を用いた場合に、伝熱面上以外から氷の発生する確率がどの程度の割合を占めるかを検討する。

実際の氷蓄熱の系などでは水中に自然対流が存在するため、熱伝導系の結果のみからでは水中で氷の発生する確率は容易に予測できない。しかし、第4章において、対流は過冷却の解消（氷の発生）に特に大きな影響力は持たないことを明らかにした。但し、自然対流は過冷却水の凝固に直接影響を及ぼさないものの、自然対流にともなう成層化の効果などにより、伝熱面熱流束及び試料水の温度分布、特に過冷却領域の分布に大きな変化を与え、水中での氷の発生確率に影響を及ぼすことが予想される。従って、先ず自然対流の存在する系について水中の温度分布の解析を行い、面から独立したところから氷が発生する確率が条件によりどのように変化するかを検討する。次に、対流の起きない系で得られた結果を、同じ境界条件下で

得られた自然対流の起きる系の結果と比較することにより、対流の有無による過冷却水中の過冷度分布の違いが、氷の発生確率に与える影響について検討する。

## 5.2 流れの起きない系の解析方法

面積 $\Delta S$ の伝熱面に接する純水が $\Delta t$ 時間、過冷度 $T$ に保持されたときに純水が伝熱面上から凝固する確率を $W_s$ と定義する。同様に、伝熱面とは独立した体積 $\Delta V$ の純水が過冷度 $T$ に $\Delta t$ 時間保持されたときに純水自身から氷が発生し、過冷却が解消する確率を $W_v$ と定義する。 $W_s$ の値および $W_v$ の値については、それぞれ第3章及び第2章に示した通りである。

計算に用いたモデルを図5-1に示す。伝熱面を試料容器上面に置き、試料水を上方から一定の冷却速度で冷却したとき、試料水内の温度分布は非定常一次元熱伝導により支配される。従って、試料水を水平に体積 $V_m$ の板状の微小要素に分割すると、各時刻毎に、各微小要素の体積とそれらの過冷度から、 $\delta t$ 時間内に試料水内の何れか一箇所から過冷却が解消する確率を算出することができる。時刻 $(n-1)\delta t \sim n\delta t$ の間における、伝熱面とは独立した試料容器内の試料水全体の過冷却解消確率、 $Q_n$ は、

$$Q_n = 1 - (1 - W_v(T_{1,n}))^{\delta t \alpha_m} (1 - W_v(T_{2,n}))^{\delta t \alpha_m} \dots (1 - W_v(T_{z,n}))^{\delta t \alpha_m} \quad (5-1)$$

となる。

更に、同じ時刻 $(n-1)\delta t \sim n\delta t$ の間における伝熱面の過冷却解消確率を $R_n$ と置くと、 $R_n$ は、

$$R_n = 1 - (1 - W_s(T_{o,n}))^{\delta t \alpha_s} \quad (5-2)$$

となる。但し、 $T_{o,n}$ は、時刻 $n\delta t$ における伝熱面の温度と $0^\circ\text{C}$ との差である。従って、伝熱面をある一定の冷却速度で $0^\circ\text{C}$ から冷却していった時、伝熱面から氷が発生する確率を無視した場合、ある時刻 $(n-1)\delta t \sim n\delta t$ 間に純水中の一箇所から氷

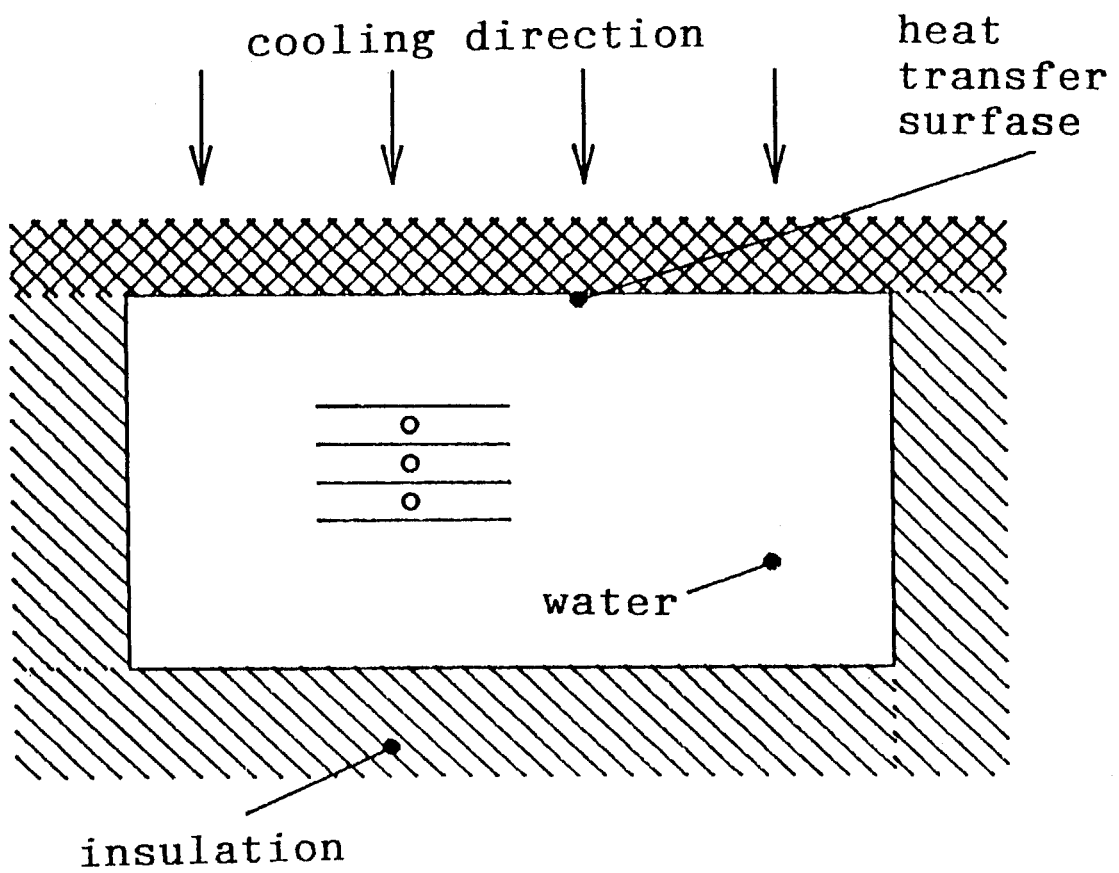


図5-1 流れの起きない系の解析モデル

が発生する確率 $P_{v,n}$  は、

$$P_{v,n} = (1-Q_1) (1-Q_2) \cdots (1-Q_{n-1}) Q_n \quad (5-3)$$

となる。

また、純水独自から氷の発生する確率を無視して伝熱面上のみを考えた場合の確率 $P_{s,n}$ は、

$$P_{s,n} = (1-R_1) (1-R_2) \cdots (1-R_{n-1}) R_n \quad (5-4)$$

となる。更に、両者とも考慮した上で伝熱面とは独立した純水内で氷が発生する確率 $P_n$ は、

$$P_n = P_{v,n} \cdot \left( 1 - \sum_{i=1}^n P_{s,i} \right) \quad (5-5)$$

となる。

尚、計算の初期条件としては、系全体の温度を 0 °C とした。氷の発生する確率は、伝熱面の面積や水の体積に依存する。ここでは、伝熱面の面積を第 3 章において使用した実験装置と合わせて、 $6.36 \times 10^{-3} \text{m}^2$  とした。従って、計算モデルは一辺の長さが 0.071 m の正方形の伝熱面を持つ直方体である。

### 5.3 自然対流の存在する系での解析方法

流れ自身が解消を速める可能性が小さいことについては、緒言で述べた。従ってここでは、流れの有無による温度分布の違いが過冷却の解消確率に変化を及ぼすか否かについて検討してみることにする。

一般的には、流れが存在することにより伝熱が促進され過冷度域が増える。しかしその反面、伝熱面近傍の高い過冷度域が流れにより拡散され、高い過冷度域の占める体積により支配されるところの全体の解消確率は低下することが予想される。例えば、0℃の水を下面冷却した場合、4℃以上の水を下面加熱した場合と同様、密閉空間であるために自然対流の現象は不安定になり、冷えた水が上昇する際に回りから暖められて浮力を失い減衰していく。そして全体の温度が均一化する。このような場合は、高い過冷度域が伝熱面近傍でしか得られず、面から独立したところから氷が発生する確率は殆ど考えなくてよいことになる。

ここでは、氷の発生する確率に最も影響を及ぼすことが予想される系として、伝熱を促進させ更に上部に成層域を形成する側面冷却の場合を取り上げ、検討してみることにする。

計算に用いた座標系を図5-2に示す。伝熱面の面積は5.2節の場合と同じとし、試料容器はこの伝熱面を側面の一面とする直方体とした。簡単のため、傾向のみを捕らえるという目的で2次元流れとした。連続の式、運動方程式及びエネルギー式を式(5-6)～(5-9)に示す。

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (5-6)$$

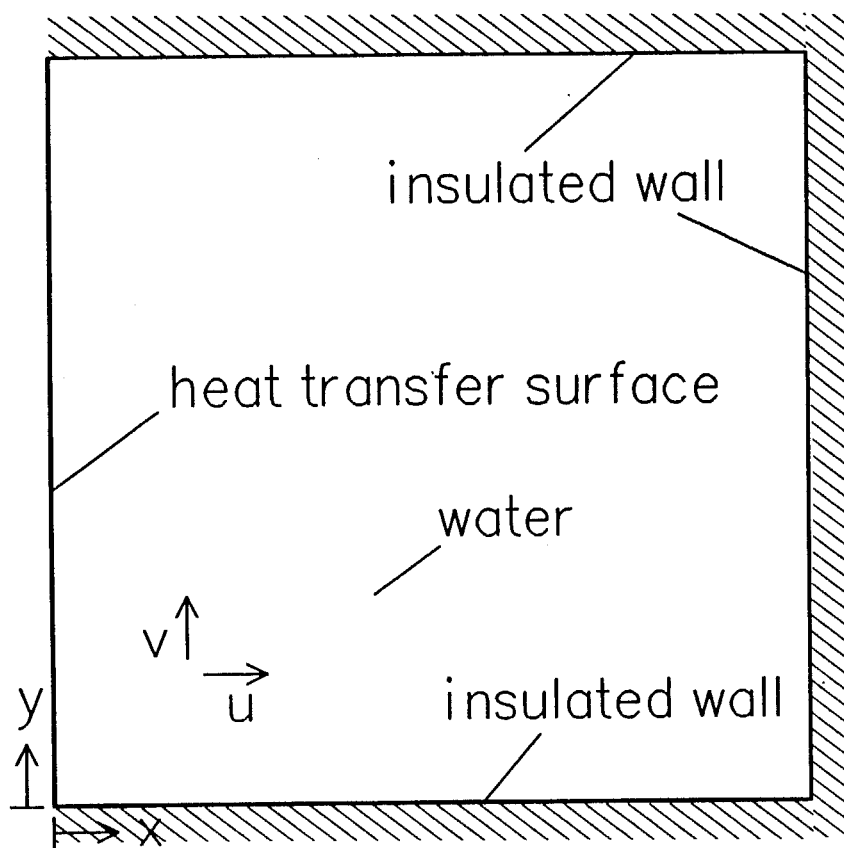


図5-2 流れの起きる系の解析モデル

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} \\ = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{\partial p_f}{\partial x} \end{aligned} \quad (5-7)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial y} \\ = \mu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \mu \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} - \frac{\partial p_f}{\partial y} + g\beta\rho(T - T_{ref}) \end{aligned} \quad (5-8)$$

$$\begin{aligned} \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c u \frac{\partial T}{\partial x} + \rho c v \frac{\partial T}{\partial y} \\ = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \end{aligned} \quad (5-9)$$

計算方法としては、コントロールボリューム法を用い、アルゴリズムは圧力結合方程式の半陰解法（SIMPLE法）を用いた。計算時間の短縮化をはかるため、離散化方程式の解法には、三重対角行列アルゴリズム（TDMA法）を用いた。また、対流項による解の発散を防ぐため、べき乗法を用いた。流れは、2次元流れとし、x-y平面に平行な壁による影響は無視した。初期条件は、全ての場所における温度を0℃とし、速度をx方向、y方向とも0とした。境界条件は、伝熱面温度が一定の冷却速度で降下するものとし、その他の面は断熱とした。全ての壁面での速度は、時間の経過に関係なく、x方向、y方向とも0とした。成層化し流れが殆どなくなる系を計算するので、物性値の温度依存性は無視できると考え、浮力項以外の物性値は全て-10℃の値を用いた。



確率に関する算出方法は、5.2 節で示した方法と基本的には同じである。但し、流れの計算及び温度分布の計算を行う上で、要素の大きさがある程度まで細かくすると、それ以上細かく切っても膨大な計算時間がかかる反面、精度上はあまり意味がない。従って、確率の計算を行う場合についてのみ、温度勾配の急な伝熱面近傍の微小要素を内挿により更に細かく切って計算を行った。

## 5.4 解析結果及び考察

### 5.4.1 流れの起きない系で様々な伝熱面を用いた場合の結果

バフ研磨銅面、ニッケルめっき面、金めっき面、多孔質銅面、電解研磨銅面を用いて、純水を 0 °C から 0.02 K/s の冷却速度で冷却し、伝熱面の確率のみを考慮した場合の計算による過冷却解消確率の経時変化を図5-3 に示す。また同図には、伝熱面からの発生確率を無視した場合の熱伝導のみを考慮した過冷却解消確率（図中“water”）を同時に示しておいた。バフ研磨銅面、ニッケルめっき面、金めっき面の分布には水のみ考慮した確率分布と重なる部分がある一方、電解研磨銅面には殆ど、また多孔質銅面には全く重なる部分が無いことがわかる。これらの確率分布の重なりが、頻度分布上でどの程度の割合で影響を与えるかを知るため、上面から冷却する実験を 100 回繰り返したと考えた場合に、その内の伝熱面上以外から過冷却が解消する確率的回数、

$$\sum_{j=1}^{100} \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

を様々な冷却条件に対して図5-4 にまとめて示す。冷却速度の高い領域では、伝熱面上以外から氷が発生し過冷却が解消する確率は、冷却速度の高いほど減少している。これは、伝熱面近傍のみに高い過冷度域が存在し、その体積が小さいためであると考えられる。また逆に、冷却速度を低くしてゆくと、あるピーク値を過ぎた後、冷却速度が低いほど確率が減少する。これは、伝熱面上からの発生確率が純水自身の氷の発生確率に対して比較的大きいため、過冷度が低くてもその過冷度を長

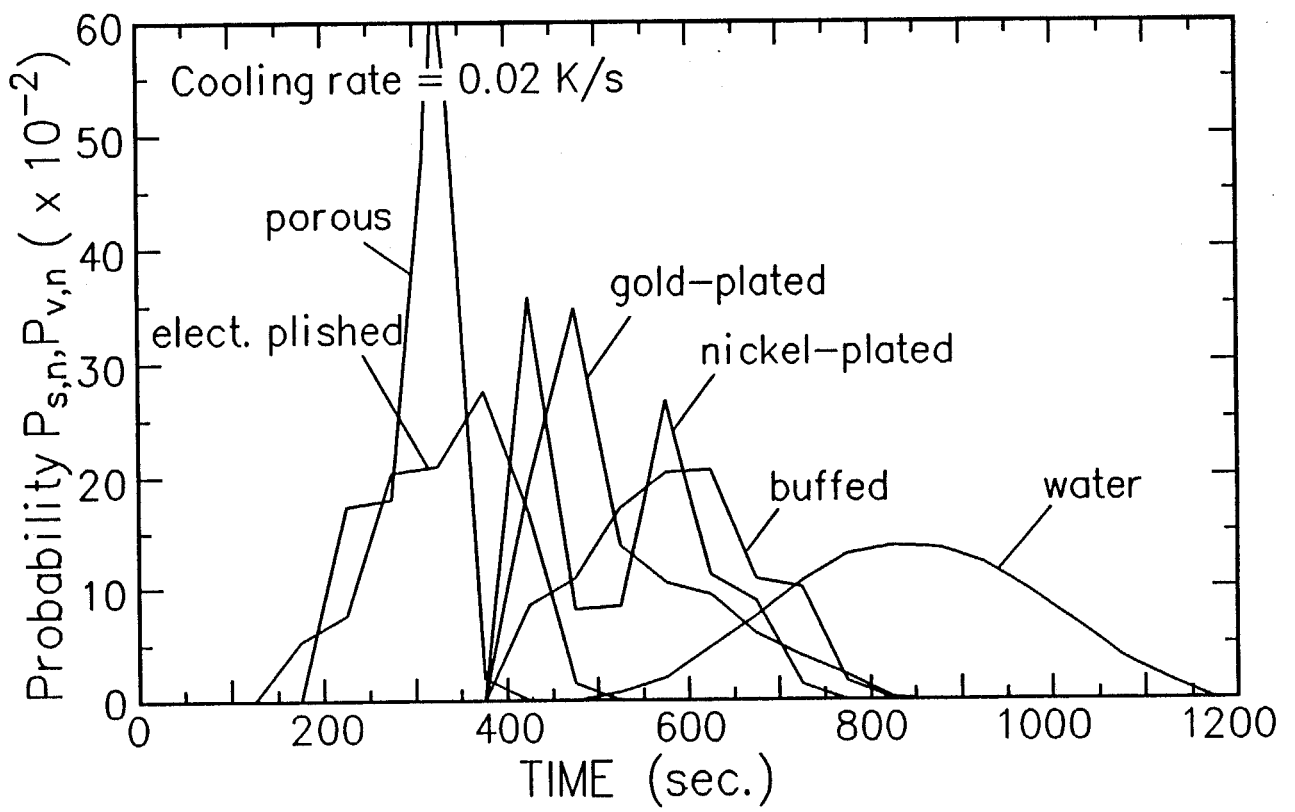


図5-3 伝熱面のみを考慮した場合のP分布

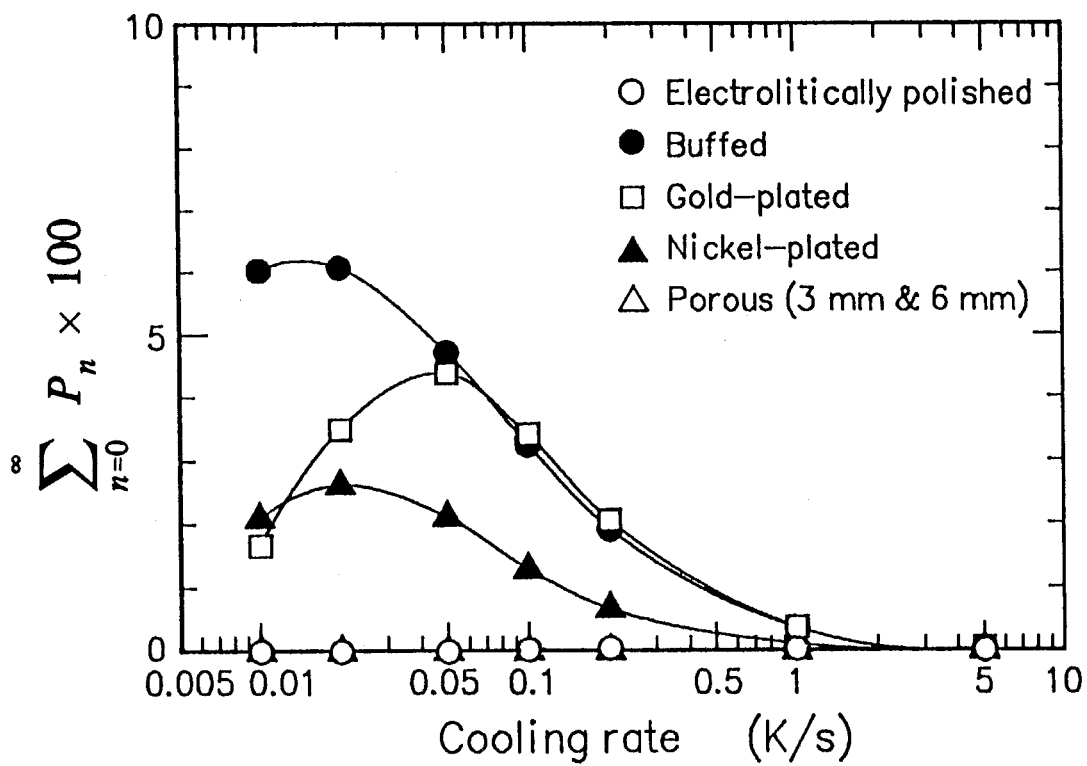


図5-4 伝熱面上以外から過冷却が解消する確率

時間維持することにより、氷が伝熱面から、より発生し易くなるためであると考えられる。一番大きく影響を受けている冷却速度  $0.02 \text{ K/s}$  のバフ研磨銅面、及び同じ伝熱面で冷却速度  $0.2 \text{ K/s}$  の場合の計算により得られる頻度分布を、それぞれ図5-5 (a)、(b) に示す。各々の総数は100回とし伝熱面上以外から氷が発生する回数を黒塗りで示すが、図5-5 (a) からわかる通り、一番大きく影響を受けている条件下でも伝熱面上以外からの氷の発生は一定の過冷度には偏らず分散している。従って、伝熱面上以外から氷が発生する場合を考慮しなくても、W分布の算出にはほとんど影響がないことがわかる。

#### 5.4.2 流れの存在の有無による違い

冷却速度を  $0.02 \text{ K/s}$  とした場合、上面冷却の温度分布の経時変化を図5-6 (a) ~ (d) に、また、側面冷却の温度分布の経時変化を図5-7 (a) ~ (d) に示す。上面冷却の場合、対流が起きず温度分布が成層化している。側面冷却の場合には、伝熱面近傍に急な温度勾配ができ、伝熱面から離れたところで成層化している。

図5-8 (a) ~ (d) に、側面冷却の速度分布の経時変化を示す。冷却時初期には全体に流れがあるのに対し、温度分布が成層化すると共に伝熱面近傍及び上部以外では浮力の影響で流れが殆どなくなっていることがわかる。

冷却速度  $0.002 \text{ K/s}$  の場合の温度分布と速度分布の計算結果を、図5-9 (a) ~ (c) に示す。(a) の図を、先程の同じ伝熱面温度を持つ図5-7 (a) の場合と比較してみると、冷却速度が遅い分、過冷度域が上方に広がっていることがわかる。また速度分布もすでに停滞している。

ここで、側面から冷却する場合のアスペクト比を伝熱面に対して垂直方向の長さ(x) に対する側面の高さ(y) と定義することにする。また、上面から冷却する場合も、同じ形状で対流の有無による影響を比較検討するという目的から、ここでは深

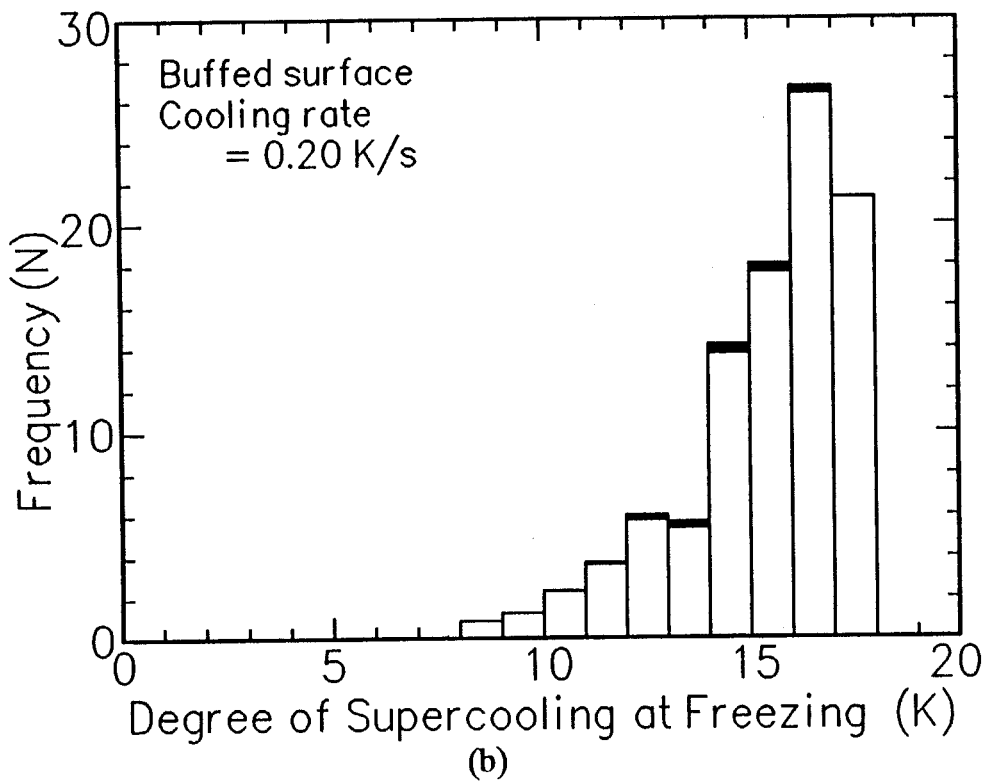
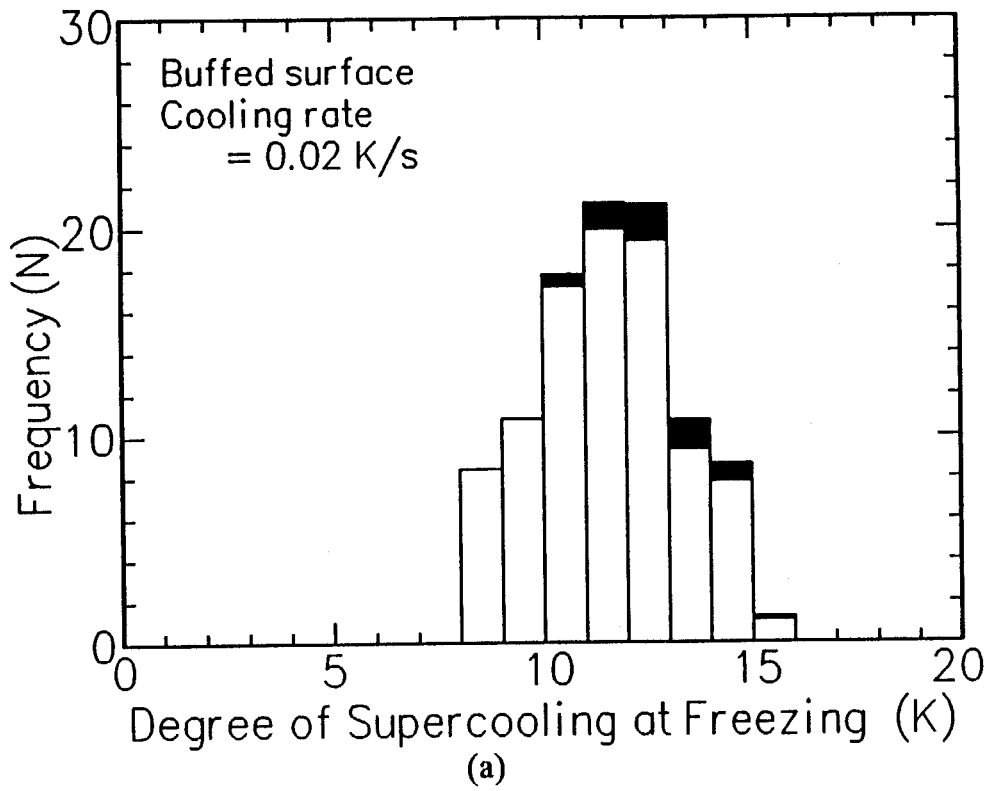


図5-5 伝熱面上及び伝熱面上以外から氷が発生する頻度分布

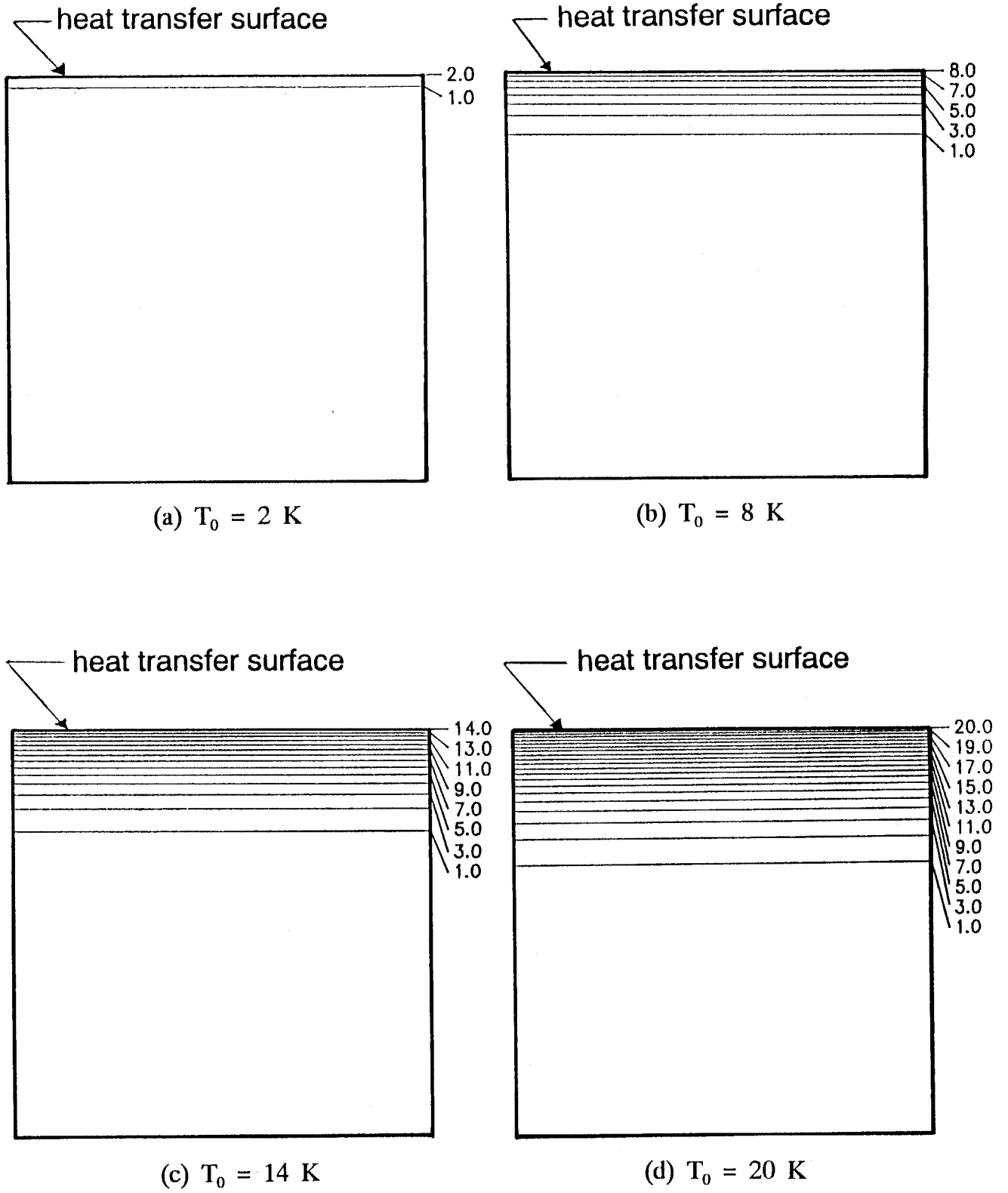
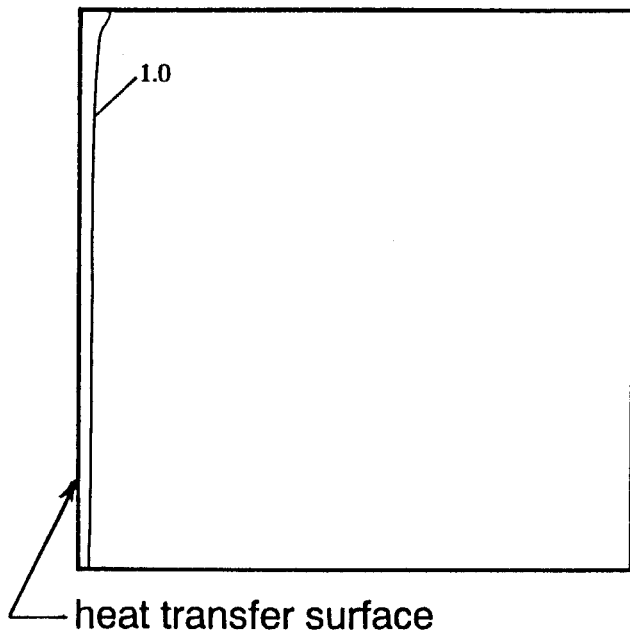
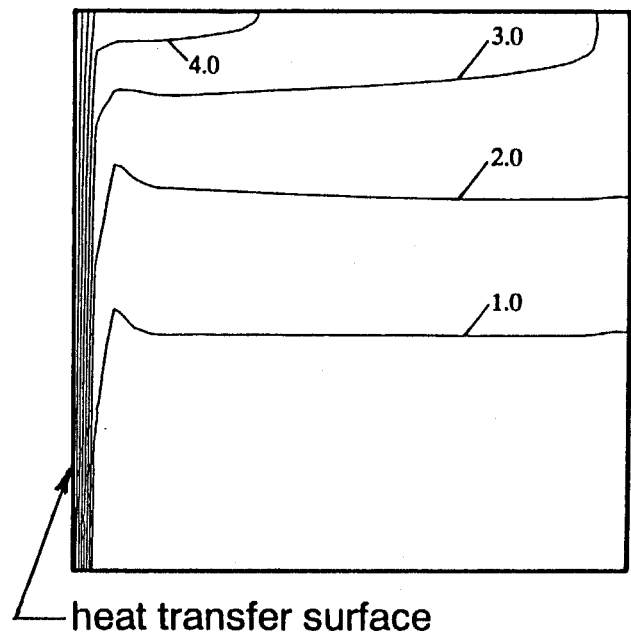


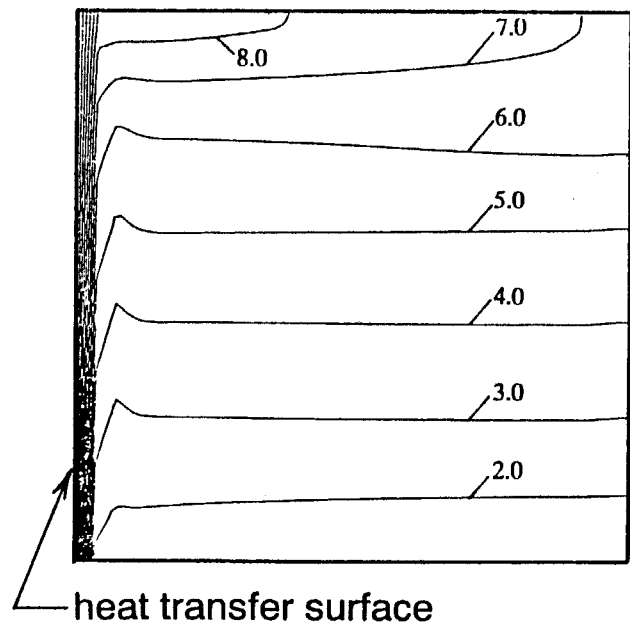
図5-6 上面冷却の過冷度分布の経時変化 (冷却速度  $0.02 \text{ K/s}$ )



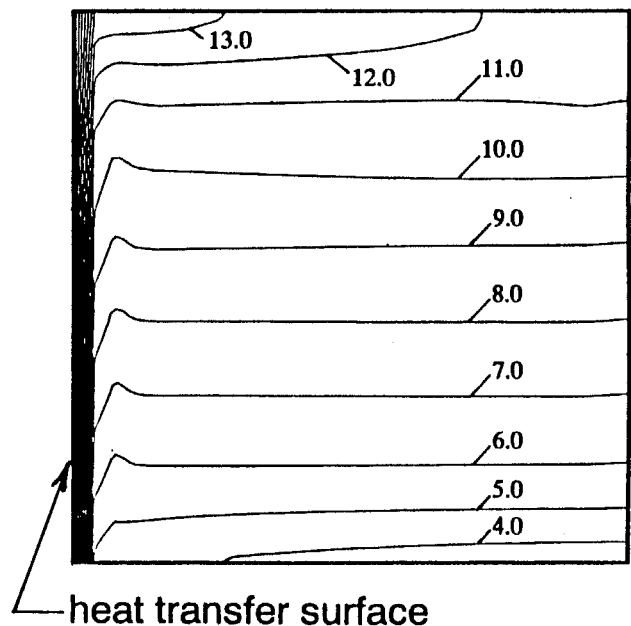
(a)  $T_0 = 2 \text{ K}$



(b)  $T_0 = 8 \text{ K}$



(c)  $T_0 = 14 \text{ K}$



(d)  $T_0 = 20 \text{ K}$

図 5 - 7 側面冷却の過冷度分布の経時変化 (冷却速度  $0.02 \text{ K/s}$ )



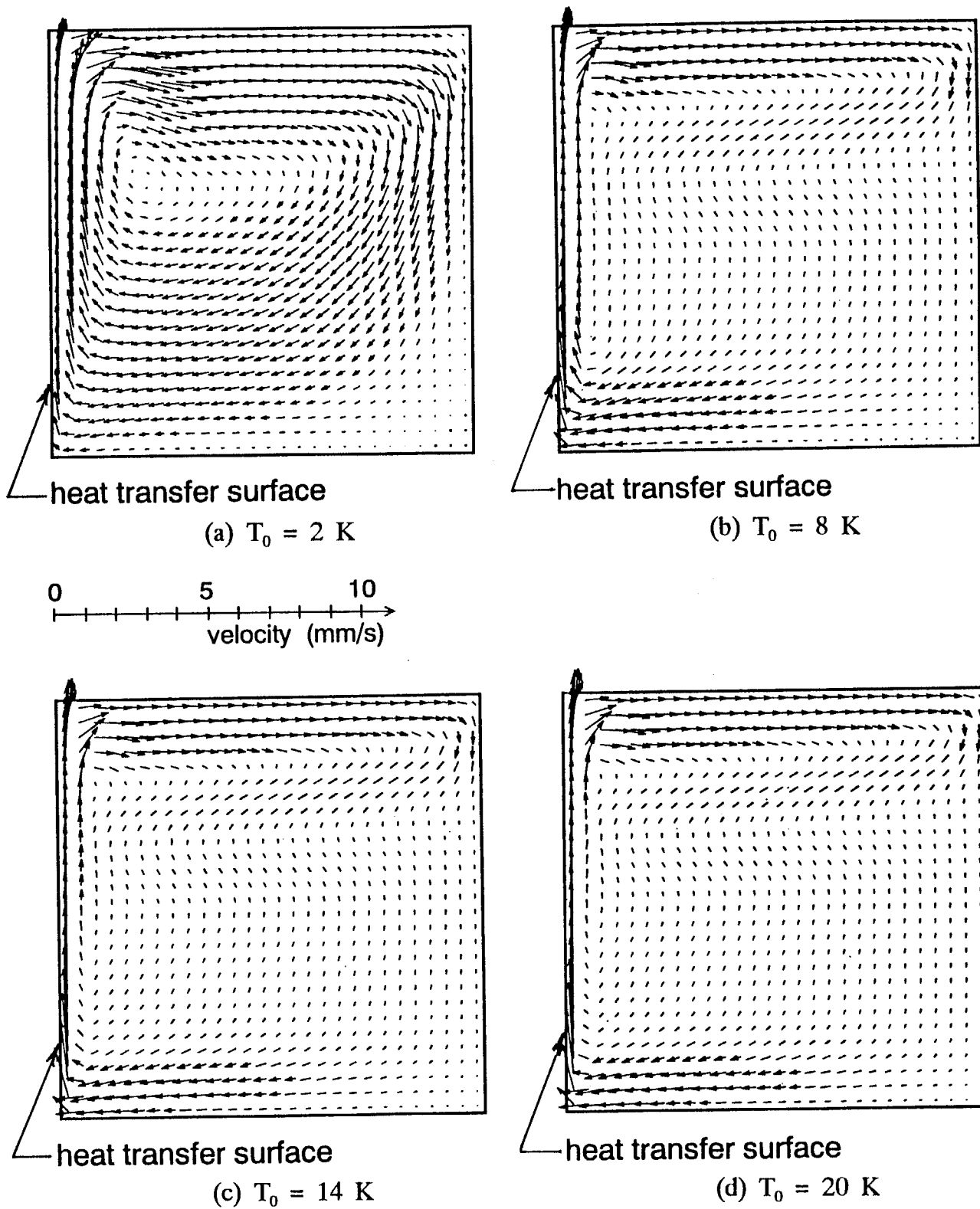


図5-8 側面冷却の速度分布の経時変化 (冷却速度  $0.02 \text{ K/s}$ )

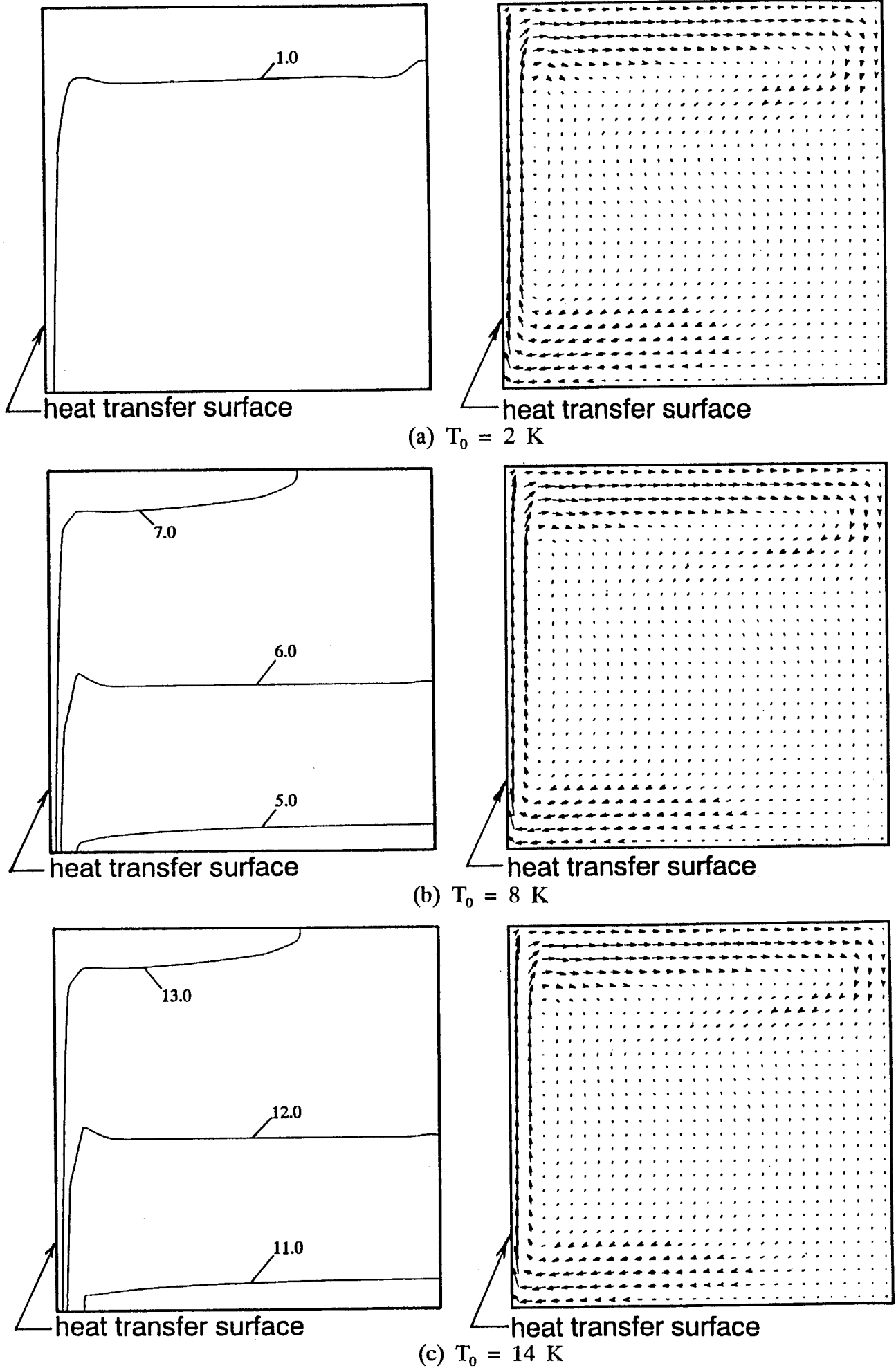


図5-9 側面冷却の過冷度分布及び速度分布 (冷却速度  $0.002 \text{ K/s}$ )  
(5-18)

さ(y) に対する伝熱面の長さ(x) と定義することにする。従って、伝熱面が側面にある場合、90° 回転させてこれを上面に持ってきててもアスペクト比は変わらないことになる。また、伝熱面の大きさを固定しているため、伝熱面が側面にあっても上面にあっても、アスペクト比を例えば2倍にすると、水の体積は半分になることになる。

側面冷却でアスペクト比 4.0 の場合の温度分布と速度分布の計算結果を、図5-10 (a) ~ (b) に示す。温度分布は図5-7 で示したものと同一傾向を示しているが、速度分布を見ると、時間が経ってもまだ流れが存在していることがわかる。

図5-4 に於て試料水自身の持つ過冷却解消確率の影響が最も現れていたバフ研磨銅面で冷却速度 0.02 K/s の場合を取り上げ、アスペクト比 1.0、2.0、4.0 の3種類の形状について、解析により得られた流れのない場合の頻度分布を、それぞれ図5-11 (a)、(b)、(c) に、また流れのある場合の頻度分布をそれぞれ図5-12 (a) ~ (c) に示す。これらの図はそれぞれ、100回のサンプル中、伝熱面から氷が発生して過冷却が解消する回数と、伝熱面とは独立して試料水中から氷が発生し過冷却が解消する回数を確率的な解析方法により導き出し比較したものである。図中の白塗りの部分が、伝熱面から氷の発生する回数を、また黒塗りの部分が過冷却水中から伝熱面とは独立に氷の発生する回数をそれぞれ表している。対流の存在しない場合、1.0~4.0 程度のアスペクト比では、その値はアスペクト比に依存していないことがわかる。一方、対流の存在する場合、アスペクト比の低い範囲では同じアスペクト比の対流の存在しない系と比較して、伝熱面とは独立して試料水中から氷が発生する回数は殆どないことがわかる。これは、流れの影響で高い解消確率を持つ高い過冷度域が伝熱面に対して垂直方向に分散されてしまうからであると考えられる。アスペクト比を 4.0 まで上げると (図5-12 (c))、面とは独立して氷の発生する確率が上昇する。これは、図5-10 (b) に示した速度分布からもわかるように、対流が活発になり、試料水全体が高い過冷度を持つ為であると考え

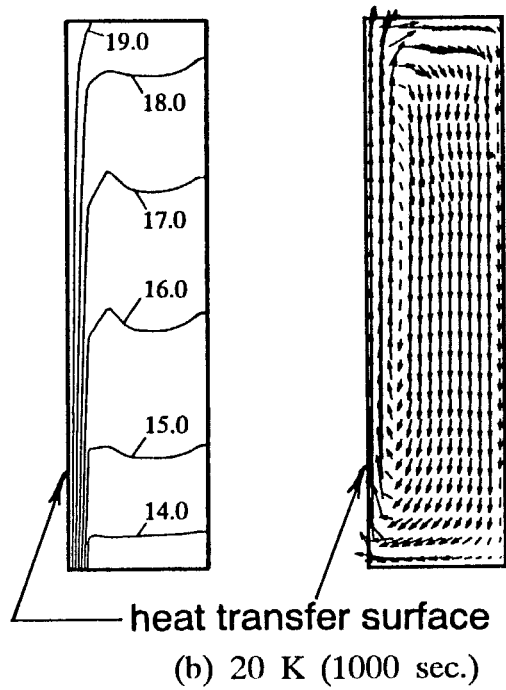
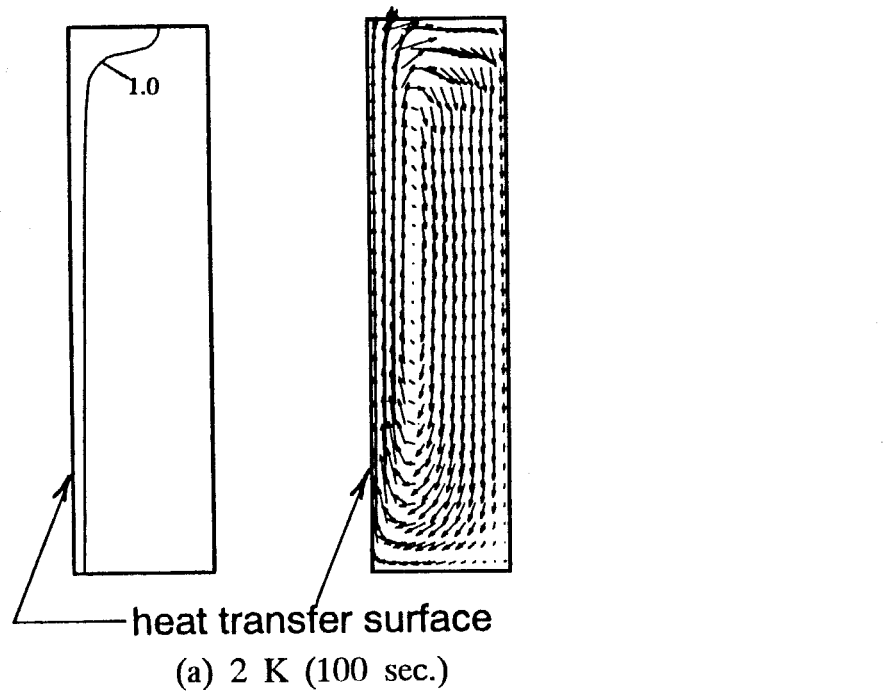


図5-10 アスペクト比4.0の場合の過冷度分布及び速度分布  
(冷却速度0.02 K/s)

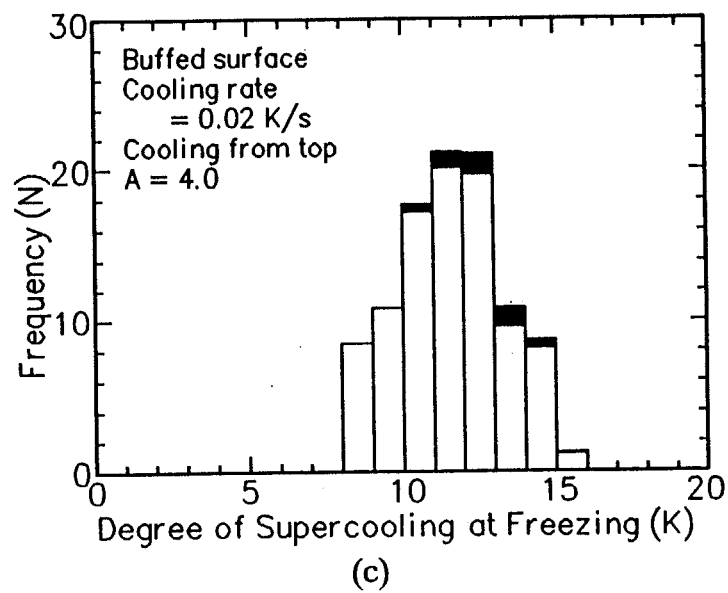
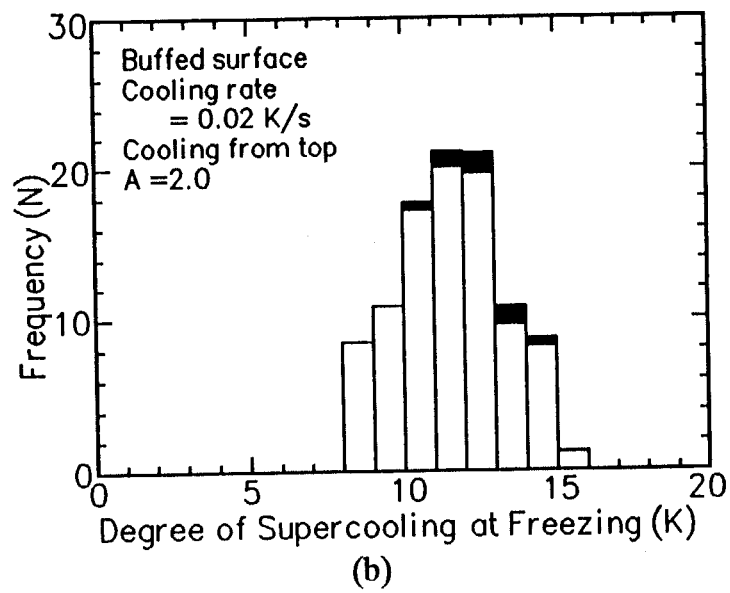
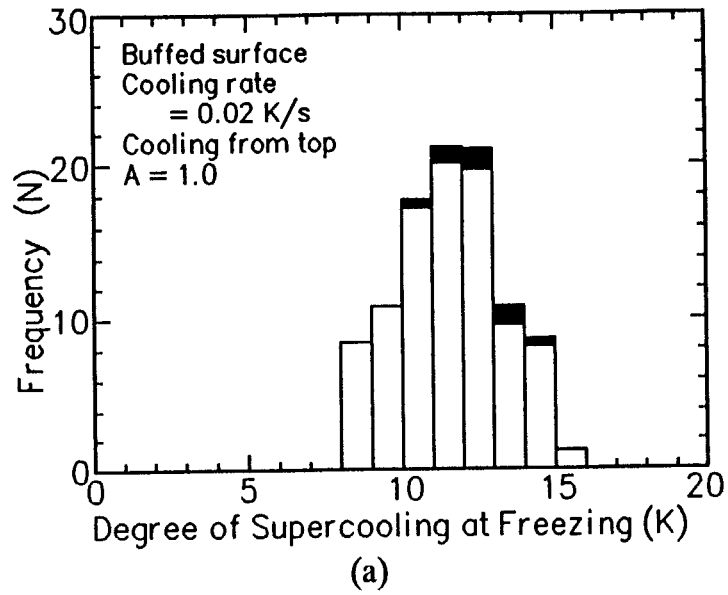
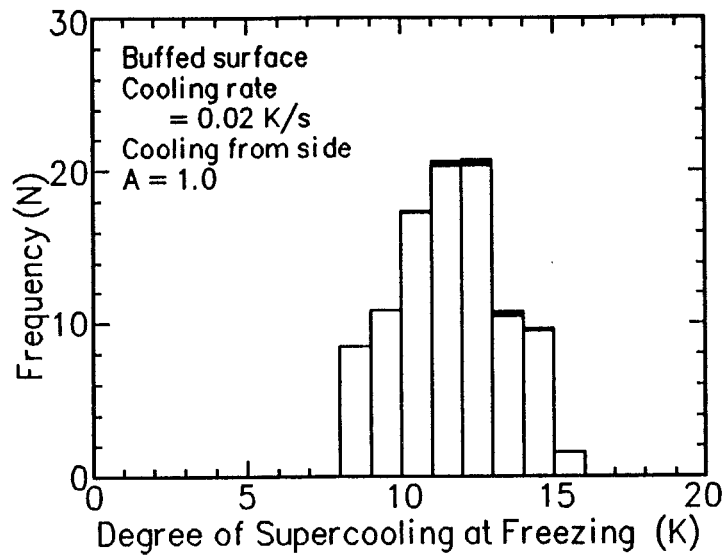
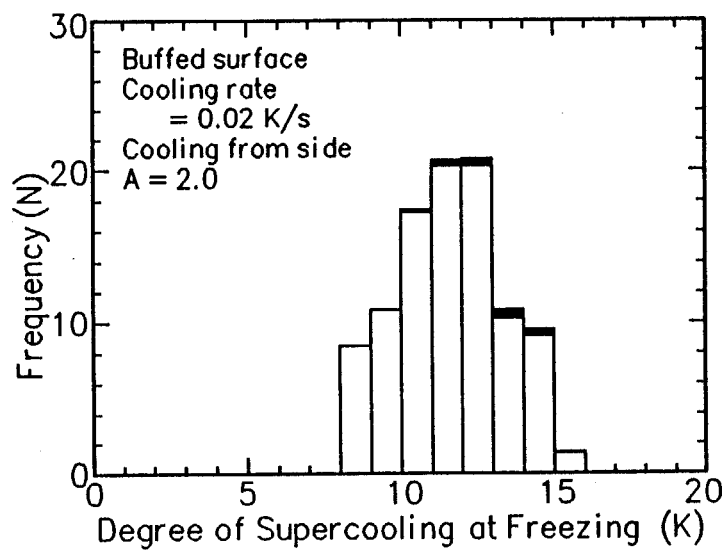


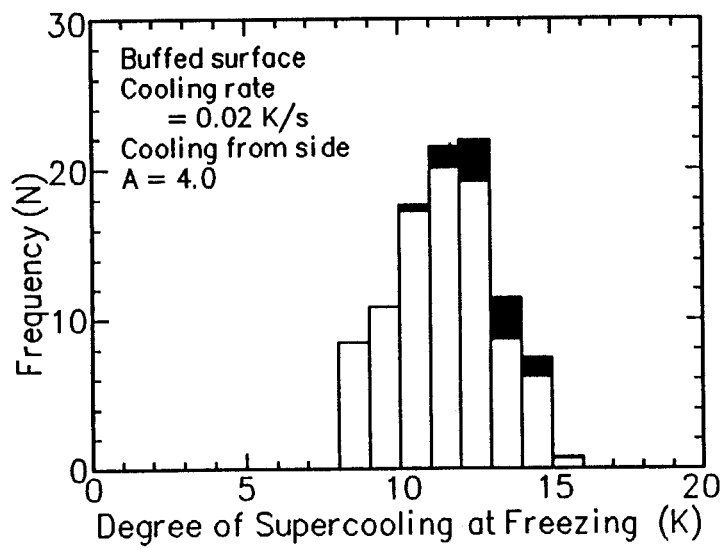
図5-11 対流の存在しない場合の頻度分布 (冷却速度 0.02 K/s)



(a)



(b)



(c)

図5-12 対流が存在する場合の頻度分布 (冷却速度0.02 K/s)

られる。

アスペクト比を更に高くした場合の、形状の違いが、面とは独立して氷の発生する確率に与える影響について調べるため、純水のみ氷の発生確率を、アスペクト比、対流の有無をパラメータとして比較し、図5-13 (a)、(b) に示す。図中 "surface" は、冷却面からの氷の発生確率を参考までに示したものである。

対流の存在しない場合 (図5-13 (a))、アスペクト比を 4.0 まで上昇させても確率分布上変化はみられない。これは、先にも示した通り、ある程度伝熱面から離れた位置での確率は無視できるほど小さいためであると考えられる。アスペクト比の更に高いところでは、分布が左に移動している。これは、アスペクト比を高くすることにより伝熱面とは反対側の背面の断熱条件の影響が現れ始め、全体の過冷度が増すことにより氷が発生し易くなったためであると考えられる。この現象は、アスペクト比 16.0 をピークに逆転している。これは、単位体積あたりの確率は上昇しても、試料水の体積がアスペクト比の増加にともない減少したためであると考えられる。

対流の存在する場合 (図5-13 (b))、アスペクト比 1.0 では対流の存在しない場合よりも氷の発生確率が低く、アスペクト比を高くすると氷の発生確率に対する対流の影響が顕著に現れてくる現象がみられる。これは、試料容器の伝熱面に対して垂直方向の長さを短くすることで、流れが全体に行き渡り全体がほぼ均一な高い過冷度層となるためであり、体積が比較的小さくても高い確率を持ち、分布が左に寄ってくる。この現象も、アスペクト比 8.0 をピークに逆転している。これは、流れのない場合と同様、試料容器内の体積がある程度以上減少したためであると考えられる。また、この傾向が逆転するピーク値を持つアスペクト比が対流の存在しない場合と比べて低いのは、それだけ解消確率に影響を及ぼす過冷度域が対流の存在により広い範囲に分布しているためであると考えられる。

冷却速度を変化させた場合の影響について検討するため、3 種類の冷却速度について解析を行い、得られた結果を対流の存在しない場合と存在する場合に分け、そ

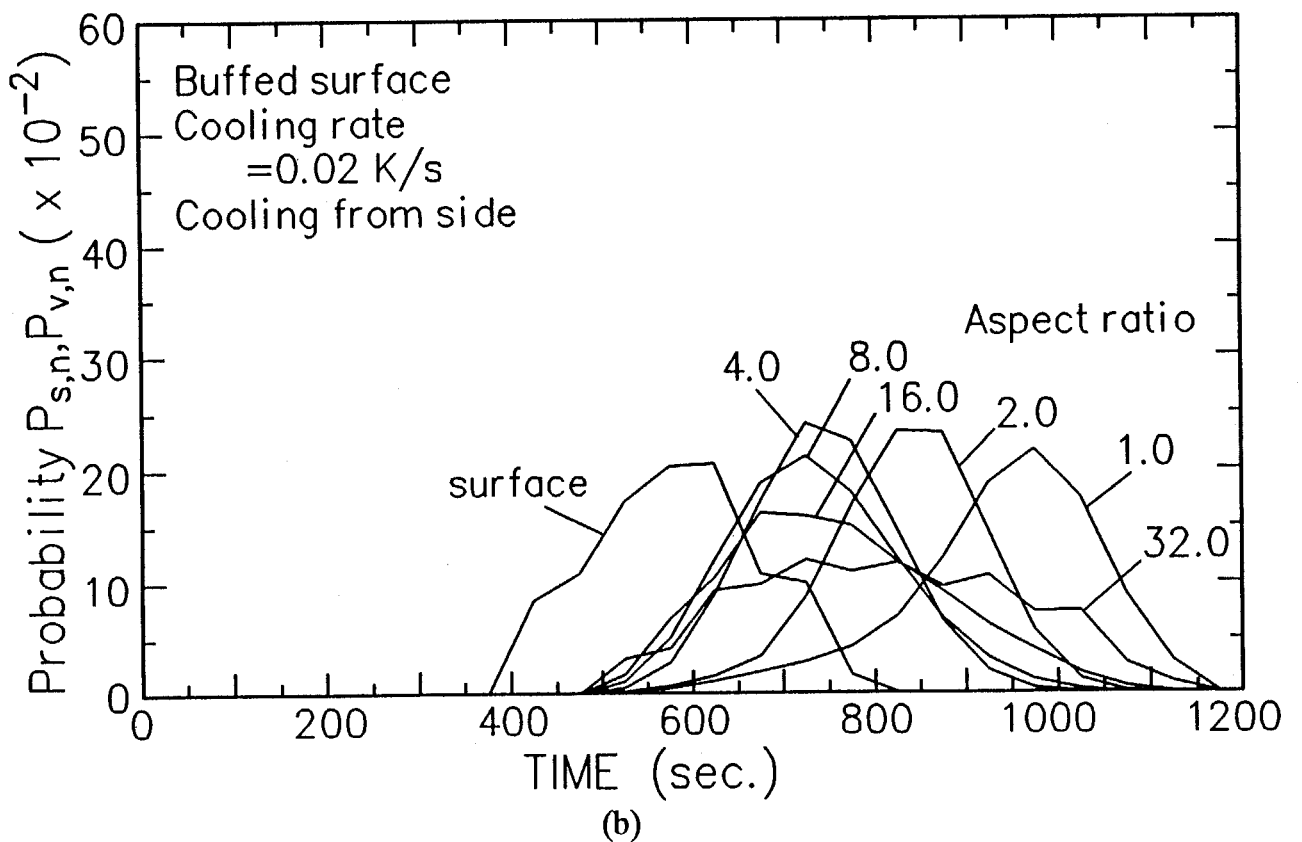
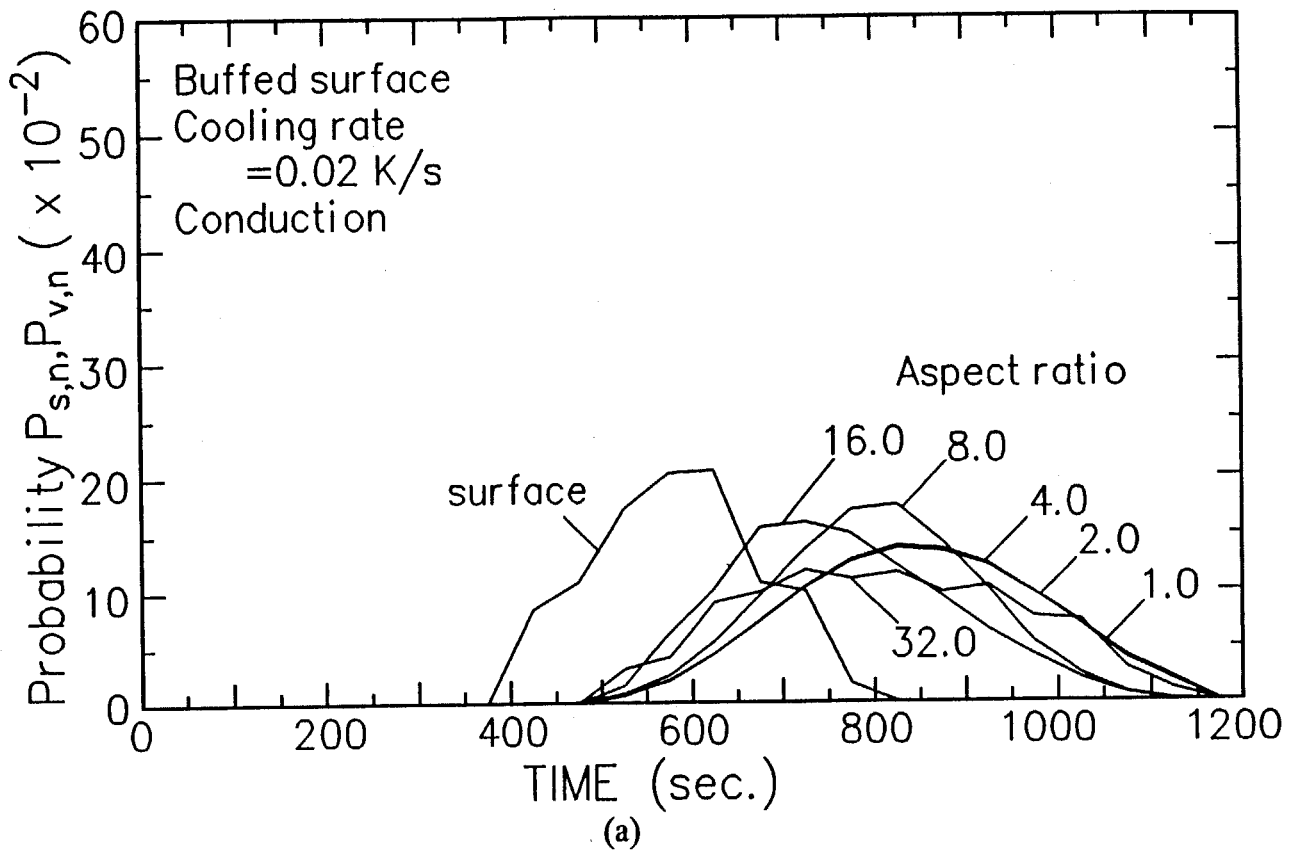


図5-13 伝熱面から解消しないとした時の、純水中から氷が発生する確率とアスペクト比との関係 (冷却速度 0.02 K/s)



れぞれ図5-14 (a) ~ (c) と図5-15 (a) ~ (c) に示す。図5-14 (a) ~ (c) は上面冷却、図5-15 (a) ~ (c) は側面冷却である。対流の起こらない系では、冷却速度 0.02 K/sの場合 (図5-14 (a))、先に示したようにアスペクト比 4.0 以下においてアスペクト比の違いによる影響は現れていない。しかし、冷却速度を遅くすると (図5-14 (b)、(c))、アスペクト比 4.0 の場合でも既に背面が断熱であることによる影響が現れ、分布が左に移動し始めていることがわかる。対流の存在する系では、冷却速度 0.02 K/sの場合 (図5-15 (a))、図5-13 (b) でも示したようにアスペクト比の違いによる影響が顕著に現れている。そして、冷却速度を遅くすることにより、アスペクト比が小さくても流れが空間全体に及ぶため、アスペクト比の違いによる分布、特にアスペクト比 2.0 と 4.0 の分布に差があまり見られなくなっている。

冷却速度 0.02 K/sの場合の伝熱面熱流束の経時変化を、図5-16 (a) ~ (c) に、また、冷却速度 0.005 K/sの場合の経時変化を図5-17 (a) ~ (c) に示す。図中に流れのない場合の変化 ("cooling from top") を合わせて示しておいた。冷却速度 0.02 K/s、アスペクト比 1.0 で流れのある場合 (図5-16 (a)) には、対流の存在により熱伝導系よりも大きな熱流束値が得られている。従って総冷熱量は多いことがわかる。同じ冷却速度でアスペクト比 4.0 の場合 (図5-16 (c)) には、熱伝導系の熱流束値がアスペクト比 1.0 のものと殆ど変わらないのに対し、対流の存在する場合には熱流束が一定値に達していることがわかる。これは、一定の冷却速度で冷却してゆくため、相対的温度分布が準定常状態となりながら全体の温度が伝熱面温度と共に低下していることを示している。冷却速度 0.005 K/sの場合は、アスペクト比 1.0 でも一定値になる傾向が現れ (図5-17 (a))、アスペクト比 4.0 では (図5-17 (c))、対流の有無による熱流束値がほぼ同じになっていることがわかる。従って、総冷熱量は少ない。

基準体積当たりの過冷却解消確率は各過冷度毎に異なることから、高い過冷度を持つ過冷却水の体積が重要な因子となってくる。ここでは、各過冷度を越す過冷却

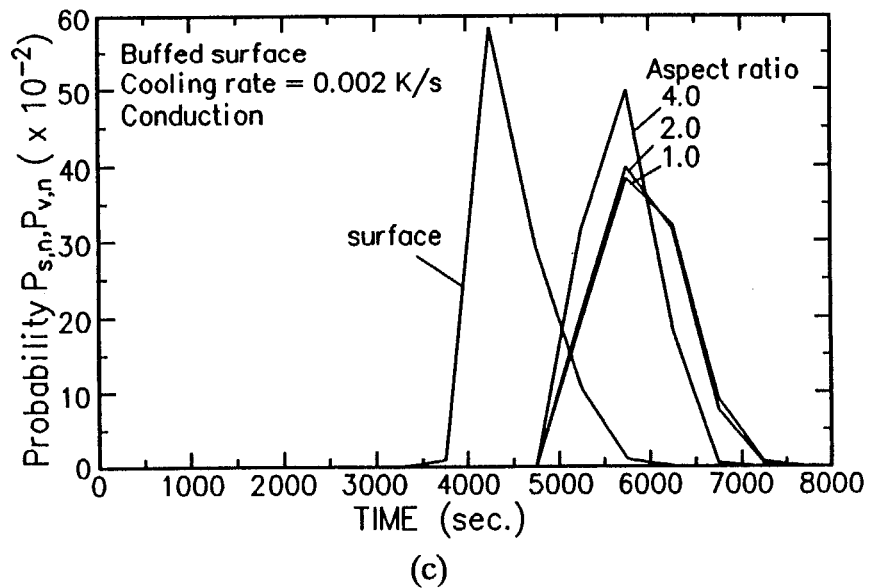
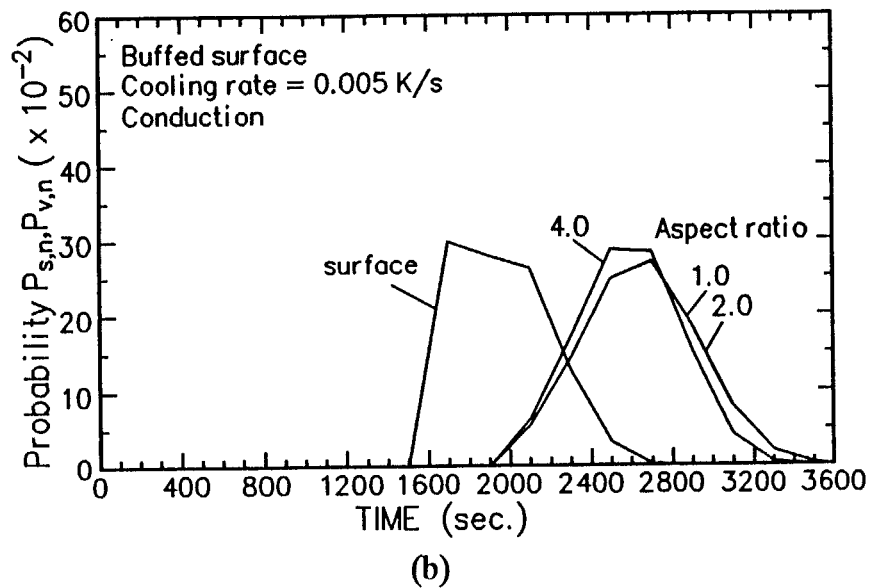
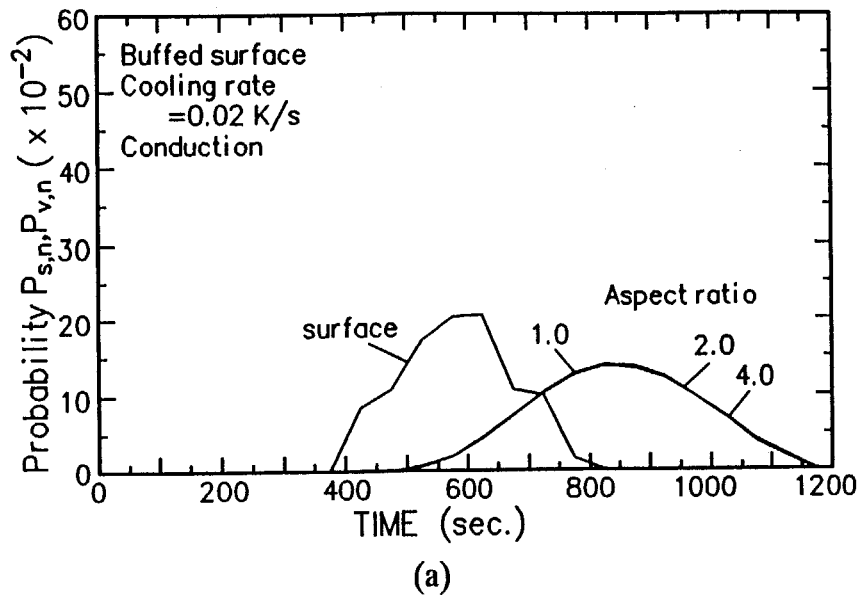


図5-14 対流の存在しない場合の純水中から氷が発生する確率と冷却速度の関係

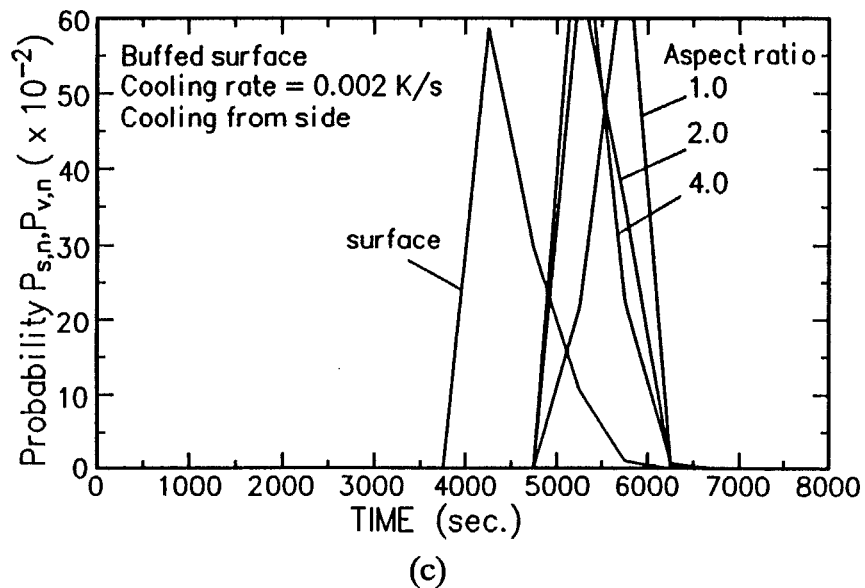
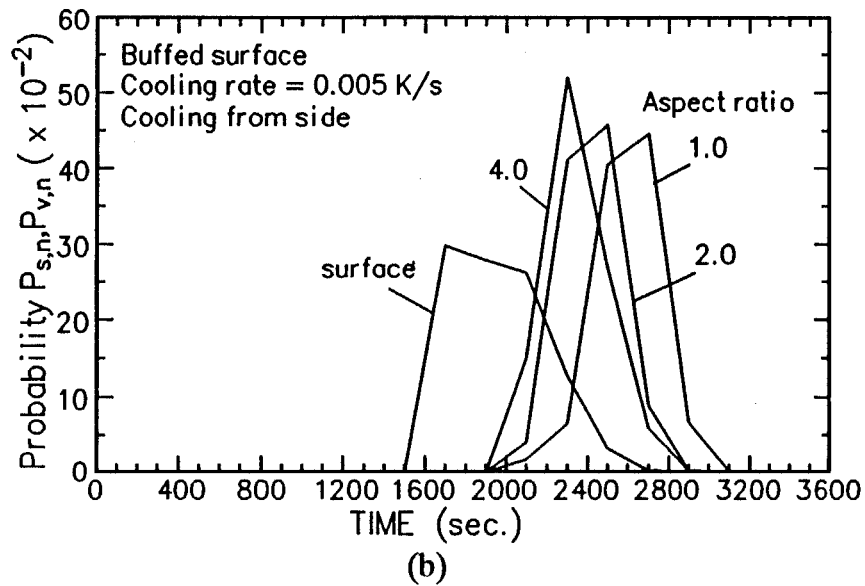
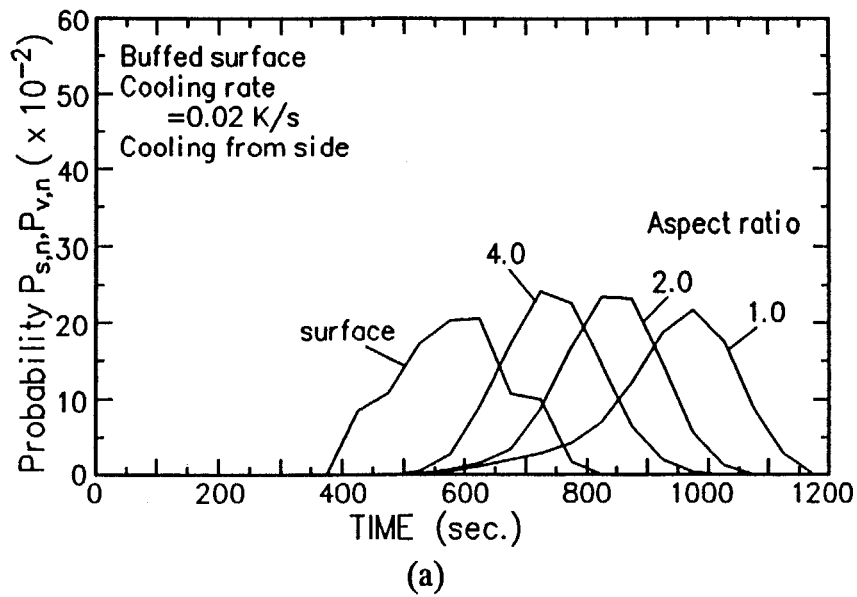


図5-15 対流が存在する場合の純水中から氷が発生する確率と冷却速度の関係

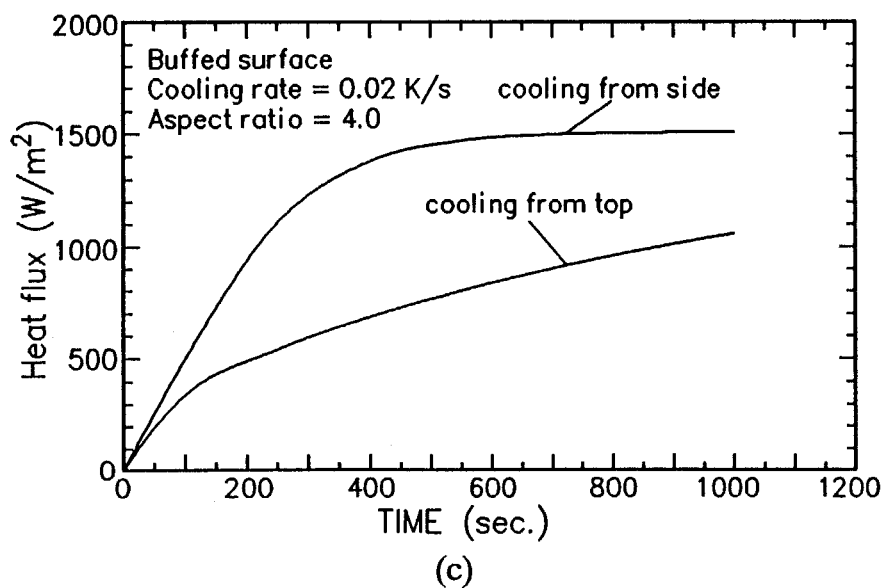
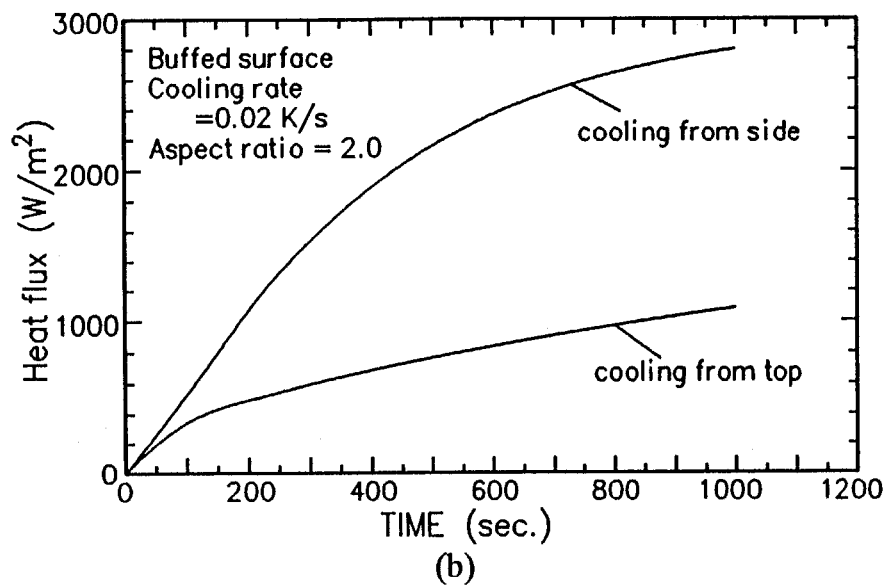
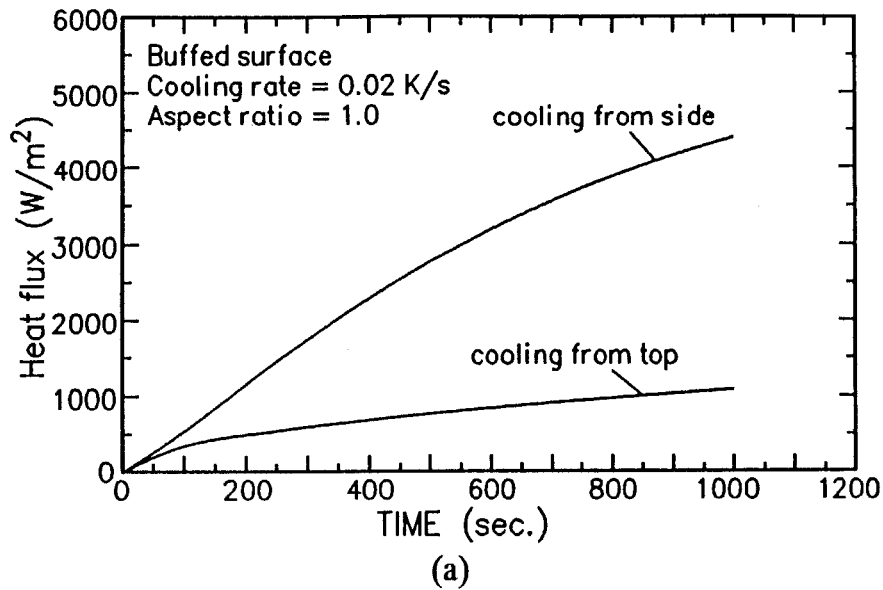
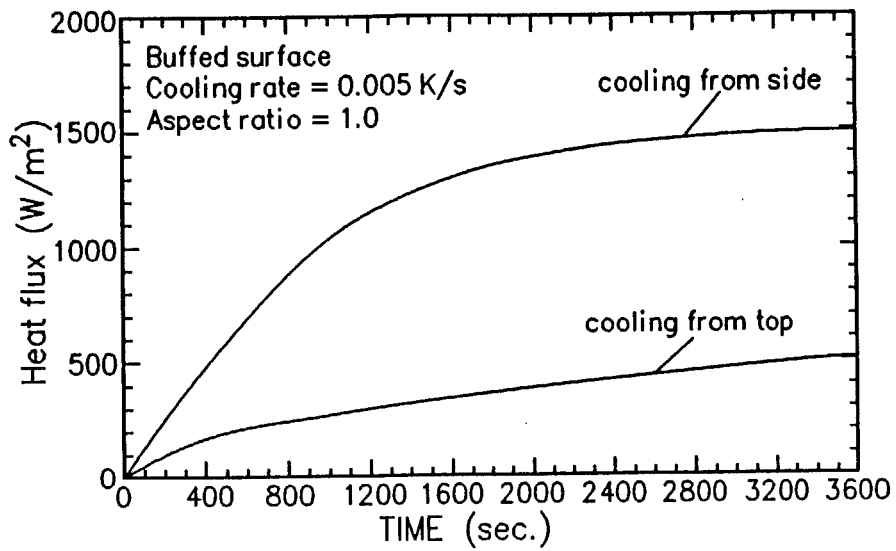
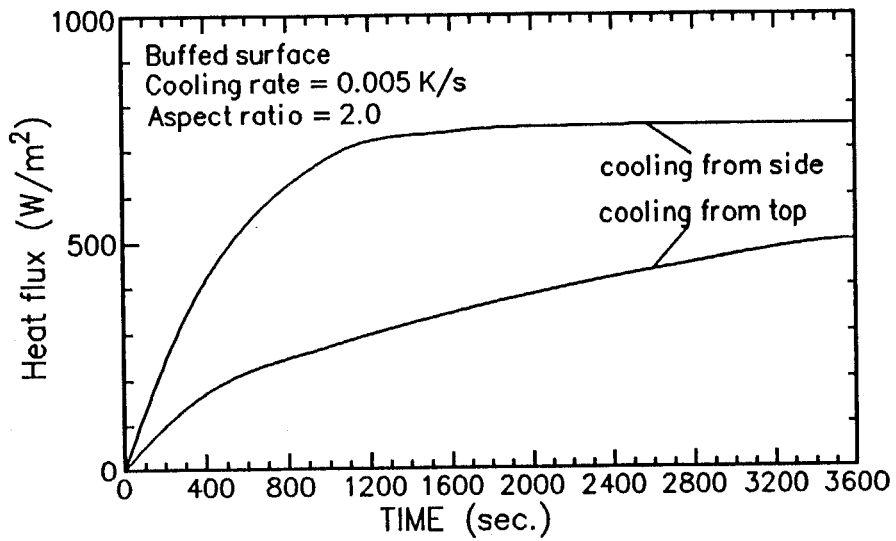


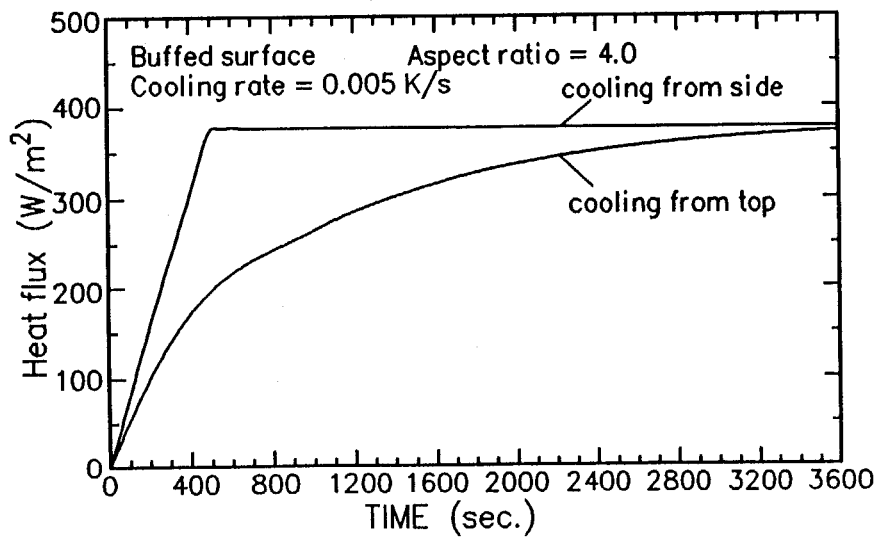
図5-16 伝熱面熱流束の経時変化 (冷却速度 0.02 K/s)



(a)



(b)



(c)

図5-17 伝熱面熱流束の経時変化 (冷却速度 0.005 K/s)

水の体積という形で、対流のない場合とある場合に分け、それぞれの体積の経時変化を図5-18 (a)、(b)に示す。冷却速度 0.02 K/s、アスペクト比 1.0 とした。過冷度 8 K以下では過冷却解消確率は 0 である。従って、ここでは 8 Kの線に注目することにする。対流のない場合、過冷度 8 K以上の過冷却水の体積は 400 sec. から現れ始めている。ただし、立ち上がりは緩やかである。対流のある場合、過冷度 8 K以上の過冷却水の体積は 650 sec.を越えるまではほとんど現れて来ない。ただし、立ち上がりは急である。従って、この図からも、冷却速度 0.02 K/s、アスペクト比 1.0 で対流の存在する場合、過冷却層の体積の経時変化は急ではあるものの、これは対流の存在により高い確率を持つ高い過冷度層が伝熱面に対して垂直方向に分散したためであり、従って高い過冷度層はなかなか出現せず、解消確率は低くなることがわかる。

バフ研磨銅面を伝熱面として用いたときの各アスペクト比における伝熱面上以外から氷が発生する確率を、100 回のサンプル中に占める回数形で図5-19 (a)、(b)に示す。(a)は対流の存在しない場合、(b)は対流の存在する場合である。対流の存在しない場合、アスペクト比の低いところでは氷の発生確率はアスペクト比の変化には依存せず、冷却速度が高いほど値が大きくなることがわかる。但し、図5-4にも示したように、冷却速度を更に上げると伝熱面の持つ解消能力が高いために値はまた減少する。アスペクト比の高いところではアスペクト比の変化に大きく依存し、あるピーク値を持っている。これは先にも述べた通り、断熱条件と体積の減少から起こる現象である。対流の存在する場合、アスペクト比の低いところでは冷却速度に関係なく低い値を示している。アスペクト比の逆に高いところでは、対流の存在しない場合とほぼ同じ値を示している。また冷却速度が低い場合(図中□と■)、対流の有無による違いは殆ど見られない。冷却速度がある程度高い場合、アスペクト比 2.0~ 8.0 で対流の存在による氷の発生確率の上昇がみられる。何れにしても、対流の存在の有無に関わらず伝熱面上以外から氷が発生する確率は低いことがわかる。

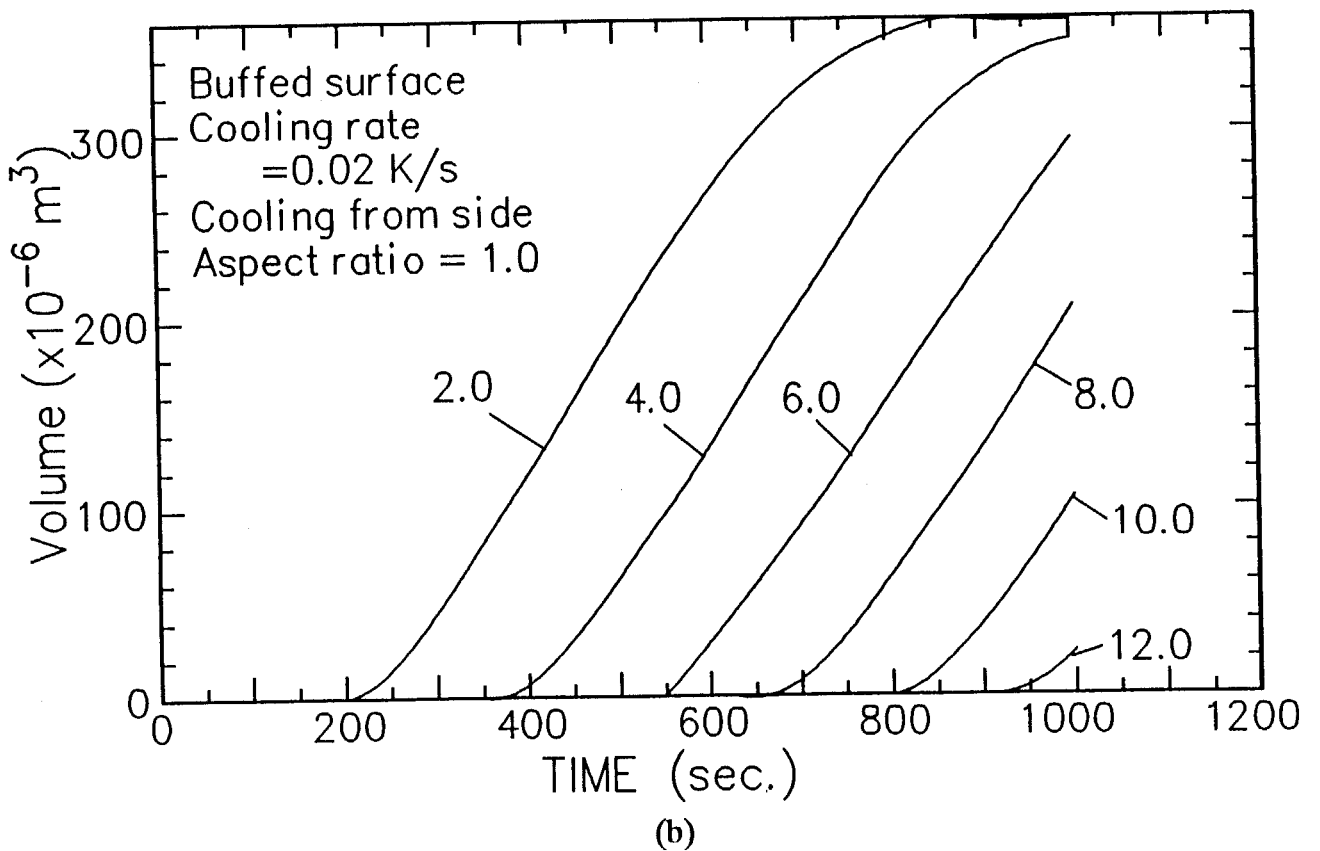
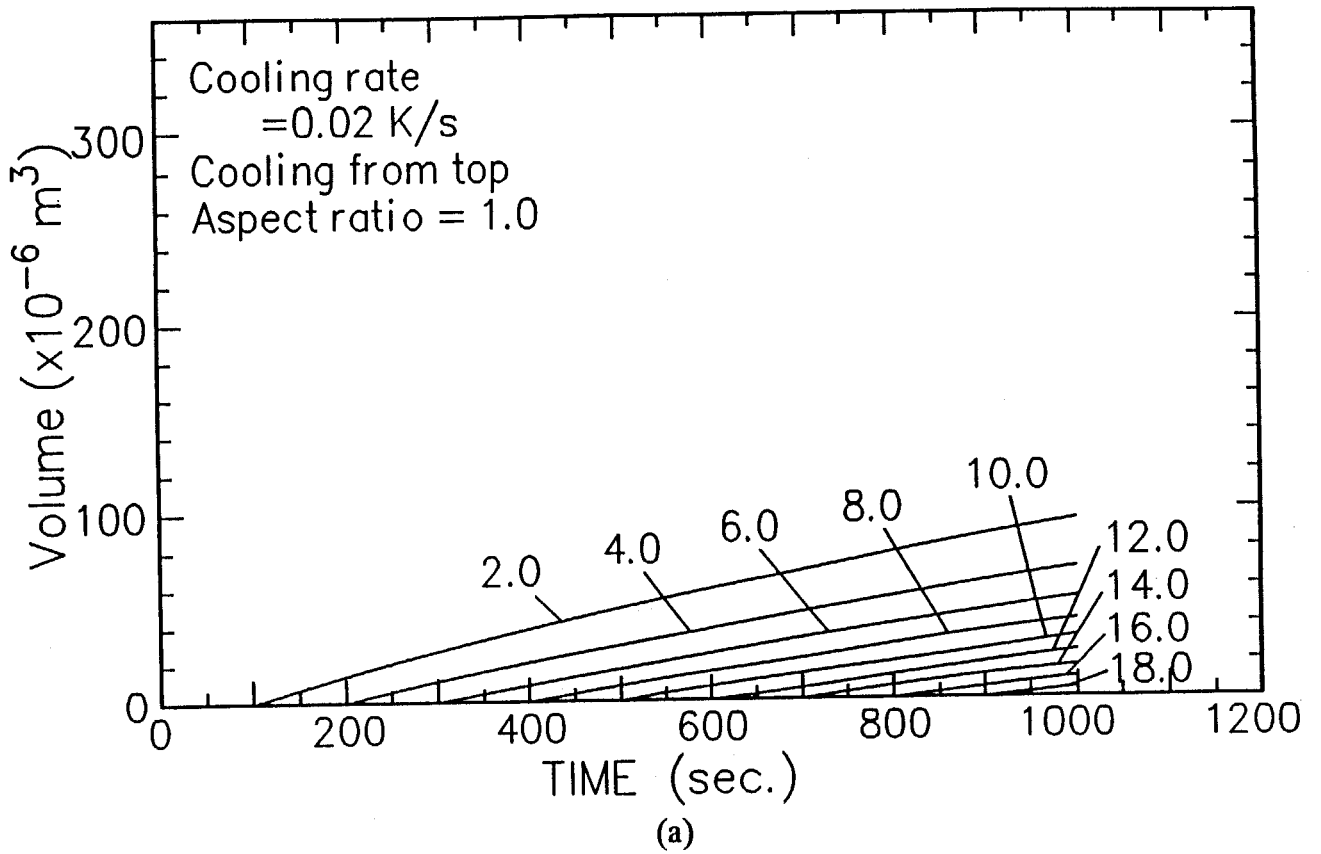


図5-18 各過冷却度を越す体積の経時変化

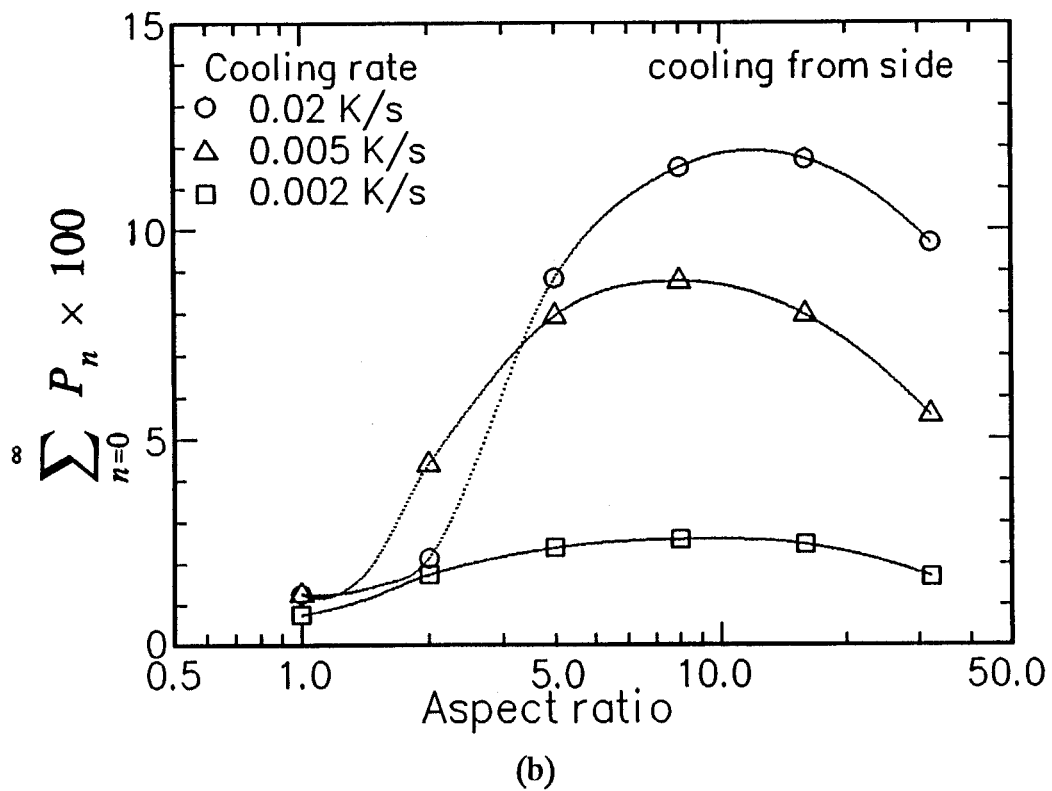
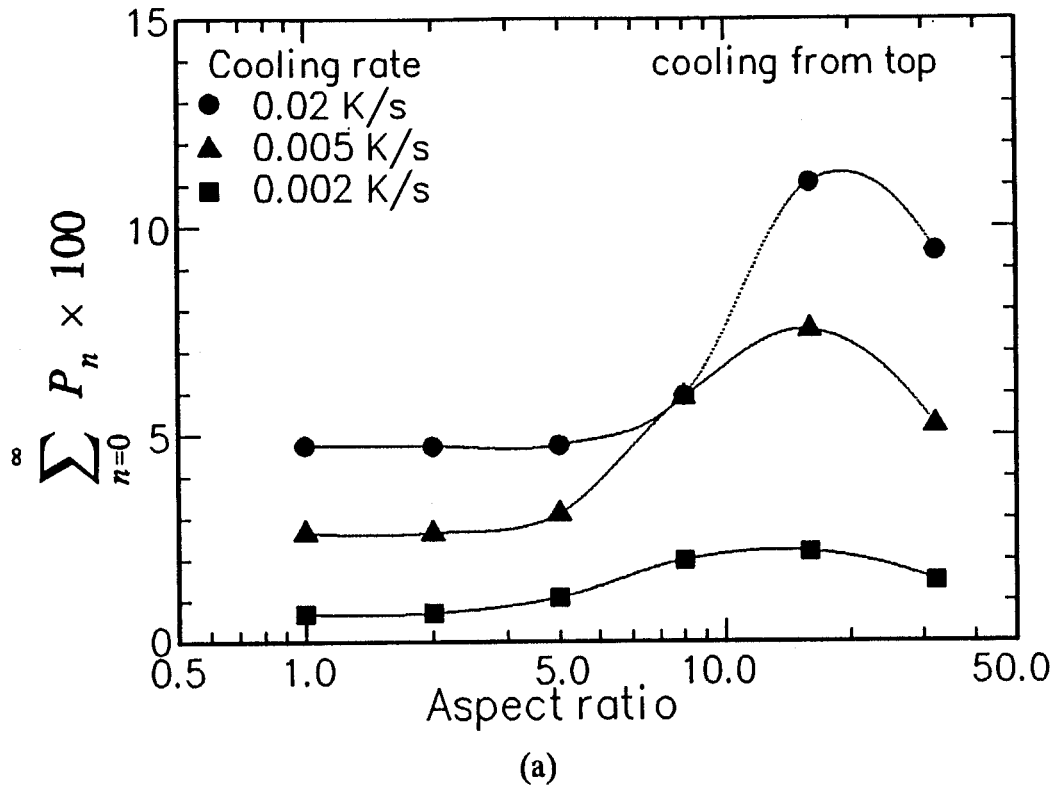


図5-19 伝熱面上以外から氷が発生する確率とアスペクト比の関係



## 5.5 結 言

伝熱面上の過冷却解消能力は一般的に大きく、それに比べて非定常一次元熱伝導計算により得られる、面とは独立した水自身から氷が発生する確率は、無視できるほど小さい。しかし、そこに流れが加わると、伝熱面熱流束が増加し、温度分布も大きく異なるため、その確率の大きさは従来明確でなかった。

そこで本章では、熱流束を上昇させ更に高い過冷度域をある程度停滞させる系として、側面冷却を取り上げ、流れに影響を及ぼす冷却速度とアスペクト比を様々に変化させた計算を行い、流れの加わらない場合の計算結果と比較した。

その結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 流れのある場合、アスペクト比が大きくなると高い過冷度域にある過冷却水が伝熱面の垂直方向に拡散されることが防がれ、アスペクト比の増大にともなう体積の減少が極端でない限り、解消確率がわずかながら上昇する。
- (2) 冷却速度を下げると、大きな過冷度層が得られるものの、伝熱面自身の解消能力が大きくなるため、流れの有無に関わらず、伝熱面から独立して氷が発生する確率は減少する。
- (3) 本章で扱った何れの場合にも、伝熱面の影響を受けずに面とは独立した水自身から氷の発生する確率は低く、伝熱面を用いて純水を冷却する場合、確率的な現象である過冷却水の凝固のタイミングは、対流の有無や冷却条件、容器の形状などに関わらず、伝熱面の過冷却解消能力からのみ推測できる。

## 第6章

## 結 論

第 1 章においては、本研究の背景について述べ、従来行われてきた過冷却に関する様々な研究者らによる報告をいくつかの分類に分けて紹介するとともに本論文の目的を明らかにした。

第 2 章においては、氷蓄熱における過冷却問題に関連して、大きな体積を有する水を凝固させる実験を行った。通常、体積の大きな場合に問題となる水中の温度分布の不均一性を抑えるために、試料水をいくつかの水滴に分割し、同時に液液界面上に浮かべて冷却実験を行い、そのうちの何れか一個が氷に変化する過冷度を測定することで全体の体積に対応した解消確率を算出する方法を提示した。また、実験結果を統計的に処理する際に問題となる実験回数についても検討し、限られた実験回数をもとに確率計算の精度を上げる解析方法を提示し、水の基準体積基準時間当りの各過冷度における過冷却解消確率を算出した。更に、本結果と多くの研究者らによる測定結果を各体積毎の平均過冷却解消過冷度の形で比較し、直径 30 mm 程度の大きな体積の範囲でも従来の結果のほぼ延長線上を辿ることを確認した。また、体積が更に大きな場合には、過冷却解消過冷度が一定値となる傾向のあることを示した。

第 3 章においては、伝熱面形状が過冷却解消過冷度に及ぼす影響について検討した。まず、過冷却解消過程に確率的な理論を導入することの妥当性を、冷却速度を様々に変えた実験により検討し、本論文で定義した伝熱面の性質と過冷却度に固有な基準面積基準時間当りの過冷却解消確率 $W$ は、冷却速度と伝熱面面積の違いには左右されない固有の値であることを定量的な測定から明らかにした。更に、この過冷却解消確率を実験的に導き出すことにより、任意の冷却条件下において過冷却

状態にある伝熱面上に氷が発生する時の確率的過冷却解消過冷度を予測する本解析方法の妥当性を示した。冷却速度が高い場合、伝熱面温度の不均一性が解析上問題となるが、本章では、その様な実験結果からも解消確率 $W$ を算出できるよう、温度分布に合わせて伝熱面を分割する解析方法を提示した。また、酸化による影響について検討し、酸化は過冷却の解消を抑える働きのあることを示した。また、伝熱面上に傷を設ける実験を行い、ある特殊な傷を設けた場合には氷の発生が必ず傷部から起きていること、またその場合、解消過冷度が非常に狭い範囲に限られる性質を持つことを示した。更に、試料水中に様々な形に加工したガラス棒を挿入する実験を行い、その様な形状は過冷却の解消には影響のないことを示した。また、2本のガラス棒を試料水内で接触させる実験を行い、解消過冷度は低くはならないものの氷の発生が必ず接点からである結果を得た。従って、2本のガラス棒の接触により生ずる微視的にも非常に狭い空間が氷の核の発生に影響を与えることを示した。更に、伝熱面性状を解消能力点の密度で整理することにより、各種伝熱面の $W$ 分布をそれぞれ1つのパラメータで表現できることを示した。またその値は伝熱面性状を表わす物性値を意味し、表面エネルギーとは特に直接因果関係を持たない、むしろ微視的の形状に左右される値であることを示した。

第4章においては、過冷却水を制御する目的から、様々な外的要因を過冷却水に与える実験を行い、それぞれの因子の持つ影響力の有無について検討した。まず、過冷却水内での固体同士或は固体と界面との擦り合わせや衝突による影響について検討し、ガラス壁面上をガラス棒が往復運動する場合、振動数、振幅を増加させると平均過冷却解消過冷度が減少する傾向にあることを明らかにした。また、過冷却水内で固体同士が衝突する場合、衝突強度を増加させると平均過冷却解消過冷度が5Kまで減少するが、衝突強度を更に増加させてもそれ以上の変化は無いことを明らかにした。次に、過冷却水に様々なレベルで回転による強制対流、噴流による強制対流、試料容器の振動、試料容器内に挿入した棒の振動、試料容器外壁への衝

撃などを起こし、凝固に及ぼす影響について検討した。その結果、これらの外的要因は、単にプラスのエネルギーを与えるだけで、過冷却の解消を速める効果には結びつかないことを明らかにした。

第5章においては、伝熱面を用いて純水を冷却したとき、伝熱面上から氷の発生する確率割合と伝熱面上以外の水自身から氷の発生する確率割合を、流れのある場合とない場合の二つに分けて検討し、比較した。流れのある場合として本章では、熱流束を上昇させ更に高い過冷度域をある程度停滞させる系として、側面冷却を取り上げ、流れに影響を及ぼす冷却速度とアスペクト比を様々に変化させた計算を行い、流れのない場合の計算結果と比較した。その結果、流れのある場合、アスペクト比を上げると高い過冷度域にある過冷却水が伝熱面に対して垂直方向へ拡散することが防がれ、アスペクト比上昇にともなう体積の減少が極端でない限り、確率がわずかながら上昇することがわかった。また、冷却速度を下げると、大きな過冷度層が得られるものの、伝熱面自身の解消能力が大きくなるため、流れの有無に関わらず、伝熱面から独立して氷が発生する確率は減少することがわかった。しかし、本章で扱った何れの場合にも、伝熱面の影響を受けずに面とは独立した水自身から氷の発生する確率は低く、伝熱面を用いて純水を冷却する場合、確率的な現象である過冷却水の凝固のタイミングは、対流の有無や冷却条件、容器の形状などに関わらず、伝熱面の過冷却解消能力からのみ推測できることを明かとした。

## 参 考 文 献

- [1] Brewer, A.W. & Palmer, H.P., Freezing of supercooled water, Proc. Phys. Soc. B.64, 765-773(1951).
- [2] Bigg, E.K., The supercooling of water, Proc. Phys. Soc. B.66, 688-694(1953).
- [3] Mossop, S.C., The freezing of supercooled water, Proc. Phys. Soc. B.68, 193-208(1955).
- [4] Carte, A.E., The freezing of water droplets, Proc. Phys. Soc. B.69, 1028-1037(1956).
- [5] Wylie, R.G., The freezing of supercooled water in glass, Proc. Phys. Soc. B.66, 241-254(1953).
- [6] Jacobi, V.W., Uber die Eisbildung in reinem unterkohltem Wasser, Z. Naturf., 10a, 322-330(1955).
- [7] Gokhale, N.R., Dependence of freezing temperature of supercooled water drops on rate of cooling, Atm. Sci. 22, 212-216(1965).
- [8] Mason, B.J., The spontaneous crystallization of supercooled water, Quart. J. Roy. Met. Soc. 78, 22-27(1952).
- [9] Langham, E.J. & Mason, B.J., The heterogeneous and homogeneous nucleation of supercooled water, Proc. Roy. Soc. A. 247, 493-504(1958).
- [10] Kuhns, I.E. & Mason, B.J., The supercooling and freezing of small water droplets falling in air and other gases, Proc. Roy. Soc. A. 302, 437-452(1968).
- [11] 斎藤彬夫、宇高義郎、松沢和幸、玉木淳、梶川伸一、過冷却をともなう凝固過程の研究（過冷却解消温度に及ぼす伝熱面の影響の測定と統計的处理）、機論、 B, 54, 502, 1439-1446(1988).

- [12] Gilpin, R.R., The influence of natural convection on dendritic ice growth, *J. Cryst. Growth*, 36, 101–108 (1976).
- [13] Gilpin, R.R., The effects of dendritic ice formation in water pipes, *Int. J. Heat Mass Transf.* 20, 693–699 (1977).
- [14] 斎藤彬夫、栗山文夫、下村龍助、過冷却をともなう凝固過程の実験的研究、*冷論*、56, 643, 373–379 (1981).
- [15] 斎藤彬夫、下村龍助、栗山文夫、片山功蔵、過冷却凝固をともなう熱伝導の研究、*機論*、B47, 420, 1586–1593 (1981).
- [16] 中村利之、長島昭、過冷却状態における液体の熱的性質、*日本伝熱シンポ*、14, A301, 88–90 (1977).
- [17] 柏木孝夫、広瀬進、伊藤伸治、黒崎晏夫、過冷却域を有する水の凍結開始に及ぼす自然対流の影響、*機論*、B53, 490, 1822–1827 (1987).
- [18] Smith–Johannsen, R., Some experiments in the freezing of water, *Science*, 108, 652–654 (1948).
- [19] Powell, R.W., Thermal conductivities and expansion coefficients of water and ice, *Adv. Phys.* 7, 276–297 (1958).
- [20] Mohler, J.F., The expansion of water below zero degree centigrade, *Phys.* 35, 236–238 (1912).
- [21] Hallett, J., The temperature dependence of the viscosity of supercooled water, *Proc. Phys. Soc.* 82, 1046–1050 (1963).

# 謝 辞

本論文を終えるにあたって、6年間の長い間、公私にわたって親身に御指導して下さいました東京工業大学教授 斎藤彬夫先生に心から感謝いたします。

そして、本論文の審査にあたり、有意義な御討論、御教示いただいた東京工業大学教授 越後亮三先生、同教授 山根隆一郎先生、同教授 黒崎晏夫先生、同教授 井上晃先生に厚くお礼申し上げます。

また、様々な面において御協力賜りました防衛大学助教授 宇高義郎先生（元東京工業大学助手）、文部省職員 斎藤明宏氏（元東京工業大学助教授）、東京工業大学助手 洪熙基氏、同技官 吉井昌一氏、同事務補佐員 清野香氏に謝意を表します。

本研究は、各章において共同研究者とともに行ってきたものである。2章では当時の学部生 小金沢新冶氏、3章では、当時の大学院生 玉木淳氏、4章では当時の大学院生 梶川伸一氏、宇根浩氏、田之頭健一氏、学部生 金子健太郎氏、惜しくも交通事故亡くなられた当時の学部生 戸敷晃氏。これらの元学生諸氏には特に実験面で多大な助力をして頂いた。ここに感謝の意を表します。

また、4章の振動を扱った実験装置に関しては、数々の御助言を頂き、かつ多くの機材を貸与して下さった東京工業大学機械科学科運動制御学教授 小野京右先生、同助手 山浦弘氏、動設計学教授 長松昭男先生、同助教授 大熊政明先生、同技官 山口正勝氏に厚くお礼申し上げます。

更に、私のわがままを許し、影で大きな支えとなってくれた妻と二人の息子に感謝します。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたり、御協力頂いた東京工業大学 熱科学研究室の学生諸氏に深く感謝するとともに熱科学研究室の一層の御発展をお祈り申し上げます。

平成5年8月