

Freezing Initiation of Supercooled Water by Intermittent Electric Field
Applied from Outside of Tube for Latent Heat Thermal Energy Storage過冷却蓄熱管の外側から付与した断続電場による
管内の過冷却水の凍結開始Yoshiro TOCHITANI Hitoshi TAKANO Masanori FUJIMOTO
棚谷 吉郎*¹ 高野 仁志*² 藤本 雅則*³

Abstract

An experimental study is carried out to clarify the effect of electric field on release of supercooling state of water. Electric field is applied from the outside of glass test tubes by use of plate electrodes, and in parallel to liquid-liquid interface, which is formed in each glass test tube with water and silicone oil. The voltage of two waveforms is used for forming the electric field: one is that the voltage is increased at 0.25kV/s, and the other is that the voltage is intermittently applied, approximately 0.1 Hz in frequency and 0.5 in duty ratio. The experiment is conducted at -5°C. Phenomena in the vicinity of the three-phase boundary is taken by a high-speed video camera, and observed on a monitor. As a result, the electric field causes movement in the three-phase boundary. The method of intermitting electric field is more effective in nucleation than the method of increasing electric field. Relative frequency of freezing initiation of 1.0 is obtained in condition that voltage of 40kV is intermittently applied. The order of nucleation in four tubes is compared: two tubes shared a pair of electrode and the other two shared another electrode pair. Tendency that the frozen tube inhibits initiation of freezing of unfrozen tube is not seen.

Keywords: Latent heat thermal energy storage, Freezing initiation, Freezing, Supercooling, Water, Electric field.

キーワード: 潜熱蓄熱, 凍結開始, 凍結, 過冷却, 水, 電場.

1. はじめに

過冷却状態の液体が凝固を開始すると、温度は凝固点に上昇し、凍結が完了するまでその温度に留まる。過冷却状態の温度を基準に考えると、凝固点との温度差分の熱を蓄熱していたと見ることができ、過冷却蓄熱と呼ばれる⁽¹⁻³⁾。例えば冬季、外気温が水の凝固点以下になる寒冷地において、水を過冷却状態に保持できれば、外気を利用した自然エネルギーの蓄熱利用と位置づけることができる。この方法で得られる温度差は大きくはないが、多量の熱を確保できる可能性があり、その検討を含めた基礎研究が望まれる。

過冷却状態の研究は数多い。例えば、中村、長島⁽⁴⁾は過冷却水の安定性に影響するとされるいくつかの因子をとりあげて、その安定限界を実験的に検討している。過冷却蓄熱については、平野、齋藤⁽¹⁻³⁾による実験や数値解析があり、実用化の可能性が検討されている。

過冷却液の凝固の第一段階は、過冷度に見合う顕熱分の凝固であり、ごく短時間で完了する。一方、第二段階の凝固は周囲からの冷却によって進行し、未凝固液体の凝固完了まで続く。したがって、正味の蓄熱量は蓄熱液のもつ潜熱から過冷却分の顕熱を差し引いた値になる。なお、その性能は、過冷却液量のみでなく周囲の冷却性能の影響も受けること、凝固点を維持できる範囲であれば凝固、融解の繰り返しが含まれても良いことは注目してよい。

本方法の実用化上、次の技術は不可避である。

1) 過冷却液を長時間、安定に保つ技術

*1 金沢工業大学 機械系

*2 金沢工業大学 大学院機械工学専攻, (現在 荏原商事㈱)

*3 (株)藤本設備工業所, (現在 ㈱クボタ)

(原稿受付: 2015年11月6日, 受理日: 2015年12月17日)

2) 高確率の凍結核生成技術

1) は、過冷却状態が熱力学的に準安定状態であり、長時間の維持に工夫を要することを意味する。自然の凍結核生成は、蓄熱液の体積もしくは容器との接触面積に支配されると考えられる。例えば、平野、齋藤⁽¹⁾は蓄熱液を多数の容器に分割しており、一容器あたりの体積、接触面積を小さくすると同時に冷却、融解時の伝熱特性にも配慮している。

一方、2) は凍結核生成が確率的現象であることにより、任意のタイミングで、ほぼ確実に凍結核生成を起こす技術の必要性を意味する。

凍結核生成は、固体面との接触や、振動、超音波などの外乱付与で起こることが経験的に知られている⁽⁴⁾。しかし、本蓄熱法を実用化する上では、核生成時以外は過冷却状態を安定に保つ必要があり、過冷却液の不安定化要因は極力排除しなければならない。平野、齋藤⁽²⁾は、過冷度を増加するという確実な核生成法で実験している。しかし、実機で使用するには、装置数の増加や複雑化、高コスト化、さらにエネルギー消費の大きさなどの問題の改善、更なる検討が必要と考えられる。

凍結開始に有効とされる外乱の中でも電場は、装置の簡単さ、制御の容易さ、省エネルギー性などに加えて、過冷却液容器の外側から凍結核生成を促進できる特徴があり、過冷却液と接触する部品等がなく、過冷却状態を安定に保持できる可能性が高い。

核生成を目的とする電場付与法には次の二種類がある。一つは、液体中に金属製電極を入れて電場を付与する方法⁽⁵⁾であり、過冷却液体と電極が直接接触するために、水質によっては短絡や、大きい過冷度では過冷却液が凍結を開始する可能性があると考えられる。一方、Pruppacher⁽⁶⁾は、雪などの結晶生成に対する雷の影響の基礎研究を行い、過冷却状態の水滴を入れた管の外部から付与した電場が凍結開始に与える影響を報告している。パイレックスガラス管、プラスチック管に水と油を入れて冷却し、電場用の印加電圧を増加すると、ある電圧で水が凍結を開始することや、全サンプルが凍結を開始した電場強さを報告している。さらに、凍結はガラス管では起らなかったと述べている。このことと凍結開始メカニズムとの関連は明らかでないものの、全サンプルに凍結を開始させる電圧、すなわちある種の臨界値の存在と、ガラス管が過冷却状態の維持に適している可能性があること、電場付与が凍結核生成に有効であることを示している。

ところで、前述のように蓄熱液を分割保持する場合、各管の核生成はほぼ同時に起こす必要がある。凍結を開始して温度が上昇した管は、未核生成管の温度上昇の原因になり、未核生成管の過冷度の低下、

核生成確率の低下を招く。最終的に核生成が起こらなければ、その分蓄熱量が減少する。したがって、核生成技術は多数の蓄熱管に対応できる方法であることが望まれるが、確率的現象とされる核生成を多箇所ではほぼ同時に起こすことは容易ではない。

以上の諸問題に対応できる方法を検討した結果、著者らは、管内の過冷却液に管外から電場を付与する Pruppacher⁽⁶⁾の方法に着目した。電場形成には高電圧が必要であるが、流れる電流は小さく、電力的には大きくないことも採用理由の一つである。

本報告は、過冷却水の凍結開始に対する電場付与の効果と、実用化の可能性を実験的に検討すること、隣接する蓄熱管の核生成に対する既核生成管の影響を、電極を共有する場合と異なる電極を持つ場合について検討することを目的とする。

2. 実験

2.1 実験装置

Fig.1(a)は実験装置の正面図である。装置は試験部、冷却系、電場付与系からなり、撮影系が加わる。Fig.1(b)は試験部の上面図であり、冷熱媒体として用いたシリコン油中に、4本のガラス製試験管(内径 13 mm)と後述の電場付与用電極が入っている。試験管内には、蓄熱液として用いた後述の二回蒸留水と、その上部に液封用シリコン油(信越化学, KF96-5cS)を入れて、二液間に液-液界面を形成した。蓄熱液は試験管内面とシリコン油のみに接しており、核生成の原因となる異物等との接触を避けた。一回蒸留水は自動蒸留器(アドバンテック, RFD240NA)でイオン交換後蒸留した水であり、さらにガラス製蒸留器で蒸留した水は二回蒸留水と呼び区別する。試験部は冷却槽内の冷却液中に沈め、その温度を制御して蓄熱液の温度を設定した。冷却液はエチレングリコール水溶液であり、攪拌を兼ねて槽内を循環させた。冷却槽は透明アクリル板製で、周囲を断熱材で覆い、撮影時は部分的に取り外した。冷却槽の温度は、投げ込み式クーラー(ヤマト科学, BD-31)、JIS T型熱電対(ϕ 0.3 mm)、デジタル指示調節計(横河電機, UT450E)、ソリッドステートリレー(SHIMADEN, PAC03)、電気ヒーター(八光電機, 1 kW)によって制御した。電極は縦 20×横 60×厚さ 2 mm の真鍮板製で、Fig.1(b)のように、2本の試験管を外側から挟み、縦方向の中心が試験管内の液-液界面付近に来るように設置した。電源には直流安定化高電圧電源(マクセレック, AMP-35K07P または AMP-40K02P)を用い、負側を接地した。

水温測定用熱電対は、核生成の原因となることを

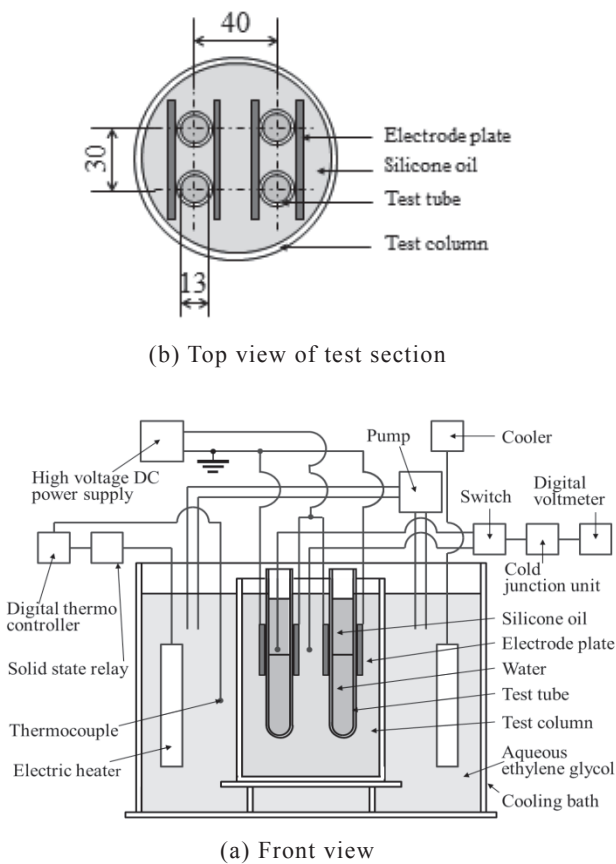


Fig.1 Experimental apparatus

避けるため、試験管内の液-液界面直上のシリコン油中に設けて、その値を水温とみなし、電場付与時には退避させた。

撮影系はデジタルカメラ（CASIO EX-F1, 撮影速度 300fps, または CASIO EX-FC200S, 撮影速度 240fps）とメタルハライドファイバー照明装置（シグマ光機, IMH-250）からなる。4本の試験管が視野に入るよう方向を調整して透過光で撮影した。

2.2 実験条件

実験では、できる限り核生成が起こり難いとされる条件を設定した。供試ガラス製試験管は、市販の台所用中性洗剤による丁寧な洗浄、流水によるすすぎ洗い、一回蒸留水による超音波洗浄、エタノールによるすすぎ、二回蒸留水によるすすぎなどを細心の注意を払って行った後に使用した。試料液の封入時に異物等が混入しないよう細心の注意を払った。蓄熱液である二回蒸留水、液封用シリコン油はそれぞれ約 7 ml とし、実験の度に二回蒸留水は入れ替え、シリコン油はろ過して用いた。二回蒸留水を注入後、シリコン油を入れると、ガラス-油-水による三相境界の位置が変化し、その形状は試験管ごとに異なった。水の過冷却度 ΔT は、 $\Delta T = 5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ とした。試験部の冷却は約 $0.26 \sim 0.28^\circ\text{C}/\text{min}$ のほぼ

一定速度で行い、実験温度に到達後、十分な時間保持した後に、電場を付与して実験を行った。電場を付与しなければ、この過冷却度で 10 時間経過しても核生成が起こらないことを確認した。

電場は二方法で付与した。一つは、Pruppacher⁽⁶⁾と同様、一定速度で昇圧して電場強さを増大する方法で昇圧実験と呼び、電場の凍結開始効果を確認した。具体的には、電極への印加電圧 U を $0 \sim 35\text{kV}$ まで約 $0.25\text{kV}/\text{s}$ で昇圧し、 35kV に到達後約 30 s 保持する。この段階で未核生成管があれば、引き続いて高電圧電源の電源スイッチの入切を最大 200 s まで 5 s 間隔で繰り返し、核生成の有無を確認した。

他の一つは断続的電場付与で、以後断続実験と呼ぶ。高電圧電源の最大出力電圧である $U = 35$ または 40kV 一定とし、周波数約 0.1Hz 、デューティ比約 0.5 となるように、5 s 間隔で電源スイッチの入切を最大 50 サイクルまで手動で行った。一般に、手動では周期のばらつきが大きい。凍結核生成は、後述のように、入または切時に起こる三相境界の不安定現象によっており、周期の影響は経験上小さいこと、高々数回の入切で多くのサンプルが凍結を開始すること、および電源の時定数などを考慮してこの方法を採用した。断続的に印加した場合の波形は、近似的に方形波とみなした。

3. 結果と検討

3.1 電場付与による液-液界面の挙動

液-液界面に直角な方向の電場付与による界面挙動の研究例は多い⁽⁷⁾。しかし、管外から管内の液-液界面に平行に付与した電場による界面現象については、Pruppacher⁽⁶⁾もほとんど触れていない。はじめに、この界面の挙動について簡単に述べる。

昇圧実験において、電場付与の影響が液-液界面で確認できたのは $U \approx 7\text{kV}$ であり、試験管内面の三相境界、とくに両電極板が試験管外面と接する付近の三相境界が上方に移動を始めた。変位は、正極側、負極側ともに見られ、両者間に極端な差はないものの、変位は試験管ごとに異なった。電場付与による界面不安定発生後は、三相境界近傍の過冷却水に核生成が見られるようになる。 U の増大に伴う変位の増加は、ある程度のところで小さくなり、三相境界を中心として界面の不規則な振動、揺動に移行する。

一方、断続実験では、印加電圧が高いこともあって、三相境界の変位、移動速度は大きい。電圧の遮断によって変位は減少するが、実験開始前の位置に戻ることはなかった。

以上のように、管外から液-液界面に平行に付与した電場は、三相境界とその周辺を不安定化させる

ことを確認できた。不安定現象の解明は本研究の目的ではないが、三相境界が引き上げられる現象は静電気力によると考えられる。

Fig.2 は電場を断続的に繰り返し付与した後の三相境界、界面の挙動の撮影例であり、付与開始後7回目の印加時前後の様子である。時間は(a)から(d)に進み、コマ間時間は一回目の電場付与時を基準としている。(a)は7回目の電場付与直前の様子である。三相境界と界面形状に電場付与の影響が残っている。(b)は7回目の電場付与直後であり、図中○で示した位置の三相境界が(a)に比べて上昇している。(c)は核生成直後であり、(b)で上昇した左の三相境界付近で核生成が見られ、界面あるいは三相境界の移動、またはそれに伴って過冷却水がガラス面に沿って起こした移動が核生成を誘発したと考えられる。なお、この図では核生成は正極側で起こっている。今回の実験では核生成の詳細位置、タイミング等は明らかにできていないが、三相境界が揺動して水とガラス面との間の接触角が変化する際に核生成が起こることが多いように見える。(d)は管内で凍結が進展する様子を示している。

以上の観察結果から、核生成は、Pruppacher⁽⁶⁾も述べているように、三相境界の運動が引き金になっていると考えられる。しかし、今回の観察による限り、三相境界の変位の大小は核生成に直接影響しないようであり、電場遮断中に起こる残留電荷によると思われる僅かな界面移動も核生成効果を持つことが確認できた。

3.2 印加電圧と核生成

核生成の相対度数 P は式(1)で定義する。ここに、 N は全サンプル数、 N_f は核生成サンプル数である。

$$P = N_f / N \quad (1)$$

Fig.3 は U と P 、 N_f の関係であり、白抜きの棒グラフは P を、プロットは N_f の合計を示し、 $N = 92$ で、最終的に核生成を起こしたサンプル数は $N_f = 89$ である。なお、 $U = 35\text{kV}$ に到達した時点で未核生成管がある場合は、引き続き断続的に付与する実験を行っており、その結果は、図中に黒塗りの棒グラフで示した。 $U < 7\text{kV}$ では三相境界の不安定が見られず $P = 0$ であるが、不安定化する $U \geq 7\text{kV}$ では核生成が起こるサンプルが見られる。 U の増加は、 N_f を増加させ、 P をも増加させる傾向を持つ。図のように、昇圧実験の最大印加電圧 35kV でも $P=1$ は得られていない。このことから、三相境界により激しい動きを与える方法として、電場を断続的に付与する方法を試みた。その結果、 $U=35\text{kV}$ までの昇圧実験での未核生成管は、その後の電場の断続によって 41

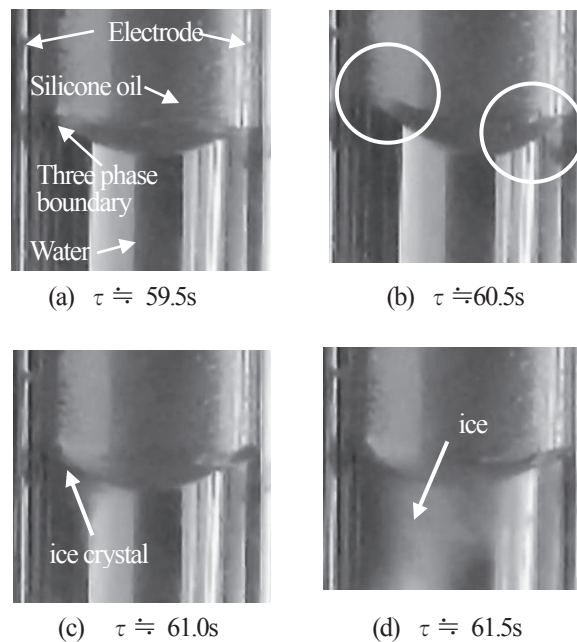


Fig.2 Behavior of three-phase boundary and nucleation under intermittent voltage of 35kV.

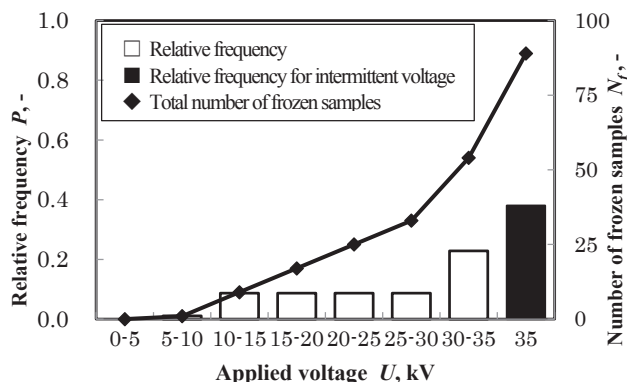


Fig.3 Relative frequency of nucleation under condition that applied voltage is raised approximately 0.25kV/s.

本中 3 本を除いて核生成が起こった。電場の断続は高い核生成効果をもつと判断できる。

3.3 断続的電場付与の効果

前節の結果は、断続的電場付与が核生成に有効であることを示すが、詳細は明らかでない。

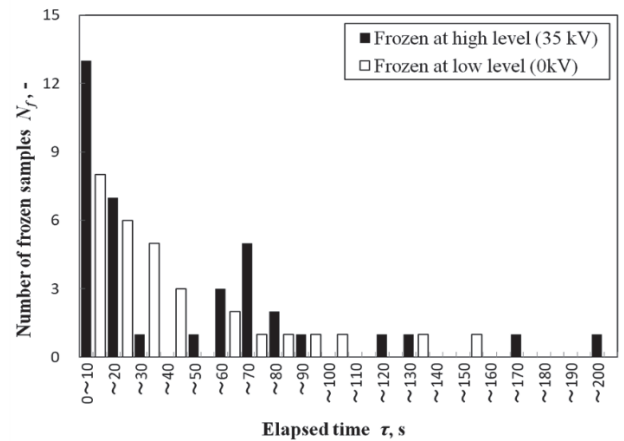
Fig.4(a), (b)は N_f と経過時間 τ の関係であり、それぞれ $U = 35, 40\text{kV}$ の場合である。電場付与中の核生成は黒塗りの棒グラフで、遮断中のそれは白抜きの棒グラフで区別して示している。 τ は一回目の付与開始時を基準とした時間である。 τ と電場付与、遮断の関係は、 $i = 0 \sim 49$ として、付与時間は $10i \sim$

$10i + 5s$, 遮断時間は $10i + 5 \sim 10i + 10s$ である。

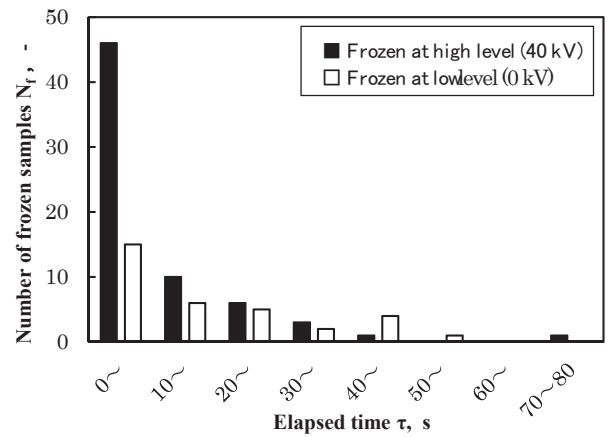
Fig.4(a), すなわち $U = 35 \text{ kV}$ の場合は, ある程度のばらつきが見られるものの, 全体的に比較的短時間に核生成が起こるサンプルが多く, N_f は τ の増加とともに減少する傾向を示している. $100s$ 以内に 60 サンプルが核生成を起こし, $P = 0.89$ である. 核生成は1回目の電圧印加中, すなわち $0 \sim 5s$ に最も多く, それ以後は付与中, 遮断中のどちらかに偏る明確な傾向はないと判断する. 核生成のタイミング, すなわち付与直後か, それ以後の $5s$ 間かなどを詳細に確認することは, 画像の解像度, 拡大率などの諸条件から困難であったが, 目視観察によれば, 電場付与直後と判断できる場合もあれば, 付与中, 遮断直前と判断できる場合もあった. 電場遮断中の核生成も同様で, 全体的に付与初期, すなわち比較的短時間のうちに核生成が起きている. $U=35\text{kV}$ の断続実験の結果は $N = 68$ で $N_f = 67$ となり, $P = 0.985$ であった. 核生成が起こらなかった1本は, 50 サイクルの断続後にも凍結を開始せず, U の不足が一因と考えられた.

一方, Fig.4(b), すなわち $U = 40 \text{ kV}$ の場合には, $N = 100$ で $N_f = 100$ となり, $P = 1$ が得られた. Fig.4(a) に比して全体的にばらつきが小さく, 核生成の確実性の向上が見られる. 1周期目の電場付与と遮断, すなわち $0 \leq \tau < 10s$ の核生成割合を比較すると, (a)ではサンプルの 20% 弱であるのに対して, (b)では 55% 以上である. (b)の N_f は τ の増加とともに急激に減少している. τ の最大値は, (a)では核生成が起きなかったサンプルを除いても $200s$ 近いのに対して, (b)では $80s$ であって $\tau \geq 50s$ は2サンプルのみである. U の増加によって核生成が促進され, 早期化が進んだ結果であろう. 核生成は確率的現象と考えられており, 厳密な意味での制御は困難である. しかし, 本方法によれば, 最大で数 $10s$ 程度の遅れはあるものの, 高い確率で核生成を起こすことができる. なお, 電場付与期間および遮断期間別の凍結開始サンプル数はそれぞれ $63, 37$ であった.

以上の結果は, $P = 1$ となる U の存在を示しており, やはりある種の臨界電場強さが存在するようと思われる. Pruppacher⁽⁶⁾は, パイレックスガラス管では滴は変形せず, 凍結を開始しないとしているが, ガラス管でも $U = 40\text{kV}$ で断続すれば $P = 1$ が得られている. 彼のガラス管の内径は小さく, 界面張力が相対的に強く影響した可能性がある. また, プラスチック管の方が凍結を開始し易いことから推して, 凍結開始には材質の濡れ性が影響し, 濡れ性の高い材質では三相境界の移動に対してより高いエネルギーを必要とする, 言い換えれば高い U を必要とする可能性がある. 濡れ性に関しては, ガラス管



(a) $U = 35 \text{ kV}$



(b) $U = 40 \text{ kV}$

Fig.4 Relation between number of frozen samples and elapsed time under intermittent voltage.

内面の洗浄状態が影響する可能性もあると考える. この点および電場の核生成効果についてはさらなる研究が必要であるが, 上述の臨界的な値の存在は実用上の価値が高いと考える.

実機における核生成は, 本研究よりも大きい過冷却度や, 他の諸因子の影響により促進されると考えられる. 今回の実験では, 周波数約 0.1Hz の疑似方形波を用いたが, 波形, 周波数, デューティ比などが核生成に影響する可能性は残っており, さらなる研究が必要である. また, より確実に核生成を起こすためには, 他の方法と組み合わせて使用することで互いに補完するという考え方, 方法の検討が大切と考える.

なお, 電場付与時には電極間に僅かながら電流が流れ, その値は油中の水分量や電極形状などによって変化する. 一例ではあるが, 本研究では 35kV で平均 0.17 mA 程度であり, 管1本当たりの消費電力は 1.5W 程度であった.

3.4 一對の電極による複数蓄熱管の並列駆動

前述のように、実機では、蓄熱材を多数の容器に分割、封入することで、1容器あたりの体積を小さくして過冷却状態の安定化を図る可能性が高い。この場合、多数の蓄熱管でほぼ同時に核生成を起こすことは極めて難しく、その遅延が予想される。前述のように、核生成を起こした管の温度上昇は、未核生成管の過冷却度を減少させて核生成を抑制する効果をもつ。とくに、多数の蓄熱管を共通の電極で核生成させる場合は、電極内の熱伝導や、蓄熱管周辺の電気対流による熱伝達の影響も考えられる。また、核生成による電極板間の物性変化も遅延因子となる可能性がある。

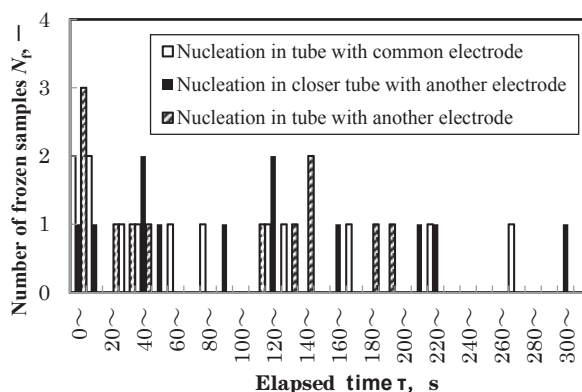
以上の点を次の方法で実験的に検討した。4本の蓄熱管のうち、最初に核生成が起こる管を管1とし、その時間を基準とする。管1と電極を共有する管2が核生成するまでの時間、他の電極で最初に核生成する管3の核生成までの時間、最後の管4が核生成するまでの時間を調べることによって、互いの干渉効果を検討した。

Fig.5(a), (b)は、1本目の核生成から2本目以降が核生成するまでの経過時間 τ と、核生成した管の位置とその位置における核生成が起こった本数の関係であり、それぞれ $U=35, 40\text{ kV}$ の場合である。白、黒、斜線の棒グラフはそれぞれ同一電極の管、異電極の管のうち最初に核生成した管1に近い管、および遠い管の核生成を示している。(a), (b)を比較すると、(b)のばらつきが小さいという傾向はあるものの、同一電極、異電極のどちらかで核生成を起こしやすいという明らかな傾向は見られない。このことは、ある管の核生成が他管のそれに影響しないか、影響していてもその程度は小さいことを示している。この影響は蓄熱管同士の距離などがその因子であるため、適切な配置条件などの検討が今後必要である。なお、最初に核生成する管の位置に規則性は見られなかった。

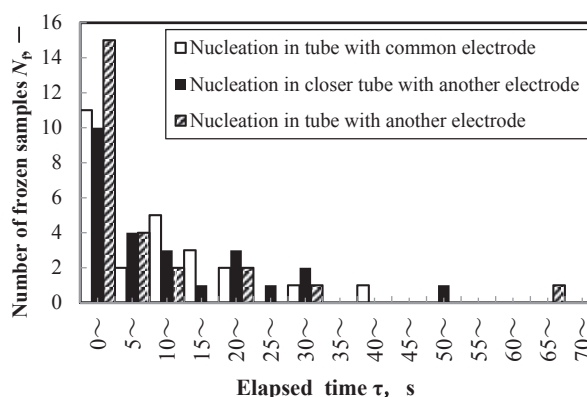
4. 結論

管内の過冷却水に管外から電場を付与し、過冷却解消効果を実験的に検討した結果、次の知見を得た。

- 1) 管外から付与した電場により過冷却水の過冷却状態を解消できることを確認した。凍結開始相対度数1.0は、印加電圧40kVを断続的に付与した時に得られた。
- 2) 印加電圧を一定速度で上昇させて電場強さを時間とともに増加して形成した電場よりも、高い電圧で電場を断続的に付与する方が核生成に有効である。



(a) $U=35\text{ kV}$



(b) $U=40\text{ kV}$

Fig.5 Number of frozen samples and elapsed time between first nucleation and following nucleation

- 3) 電場付与による三相境界の不安定化が核生成促進に寄与していると考えられるが、三相境界の移動、揺動が小さい場合でも核生成は確認できた。
- 4) 電極を共有する二本の蓄熱管と、異なる電極を持つ二本の蓄熱管を一定間隔で保持し、核生成を起こす実験を行った結果、既核生成管が未核生成管の核生成に対して与える影響、干渉は確認できなかった。

謝辞 一部の実験およびデータ整理等について、当時の学部生 飯田和也、若月 悠、酒井宏紀、高名一雅、上田真哉の諸君の協力を得たことを記し、謝意を表す。

参考文献

- (1) 平野 聡, 齋藤武雄, 過冷却蓄熱装置の動作特性, 太陽/風力エネルギー講演論文集, (2002), pp.325-327.
- (2) 平野 聡, 齋藤武雄, 過冷却蓄熱装置の熱特性, 太陽/風力エネルギー講演論文集, (2003), pp.297-300.
- (3) 平野 聡, 齋藤武雄, 過冷却蓄熱を利用した太

陽熱床暖房システムの動作, 太陽／風力エネルギー
講演論文集, (2004), pp.277-280.

(4) 中村利之, 長島 昭, 第 14 回日本伝熱シンポジ
ウム講演論文集, (1977), pp.88-90.

(5) 大河誠司, 齋藤彬夫, 深尾剛, 電場付与に伴う
過冷却水の凝固に関する研究, 冷凍空調学会論文集,
15(3), (1998), p.221-238.

(6) Pruppacher, H. R., The effect of an external electric
field on the supercooling of water drops, Journal of
Geophysical Research, 68(15), (1963), pp.4463-4474.

(7) 例えば, Geoffrey Taylor, Disintegration of Water
Droplets in an Electric Field, Proceedings of the Royal
Society A 280(1964), pp.383-397.