

Effect of an electric field on freezing initiation of supercooled water in a PVC pipe with oil and water repellent inner coating

Masanori FUJIMOTO^{*1‡}Hidemitsu FUJISAWA^{*2}

撥油・撥水性コーティングを有する PVC 管内の過冷却水の凍結開始に及ぼす電場の効果

藤本 雅則^{*1‡}藤澤 秀光^{*2}

Abstract

As a basis for the use of natural energy, we have elucidated the factors that cause supercooled water to start freezing from the outside of a cylindrical pipe to which an electric field is applied. The experiment focused on the effect of the wettability of the inner surface of the pipe on the ease with which supercooled water begins to freeze. The pipe with an oil and water repellent coating on the inside was used. The electric field was generated by applying a high voltage of 25-35 kV from the outside of the pipe using a pair of thin metal wire electrodes. Specifically, the effect of the coating on the onset of freezing of supercooled water was investigated by observing the three-phase boundary under the electric field. Comparing the displacement of the three-phase boundary formed at each inner surface and the oil-water interface in the PVC-C pipe in this study and the PVC pipe in the previous study, there was no significant difference in the displacement between the two. On the other hand, the onset of freezing occurred in a shorter time than in the previous study, which was observed in the first large displacement of the three-phase boundary after the application of the electric field. In addition, freezing relative degree 1 was obtained in less than half the time in the present study when compared to the results of previous study with the same supercooling and voltage application conditions.

Keywords: Freezing initiation, Supercooling water, Electric field, Oil-repellent coating, Three-phase boundary
キーワード：凍結開始, 過冷却水, 電場, 撥油性コーティング, 三相境界

1. はじめに

凝固点以下になっても相変化しない液体は過冷却状態にあり、その状態の水は過冷却水と呼ばれる。過冷却水が凍結を開始すると、過冷却状態は解消され、その温度は凝固点（氷点）まで上昇する。この際、過冷却水は過冷却時の温度と凝固点との温度差分の熱を蓄えていたように見える。この現象を利用する蓄熱法は過冷却蓄熱と呼ばれる。冬期の寒冷地では、水は容易に過冷却状態になり、過冷却蓄熱の利用が期待できる。

一般に、過冷却状態は不安定で、何らかのきっかけによ

って発核することが知られている¹⁾。このことから、過冷却蓄熱を実用化する上で、過冷却状態を安定に保つ技術の確立は必須であり、また普段は解消の原因とならず、必要な時に確実に解消する技術も不可欠である。これらの技術は、過冷却蓄熱にとって重要な基礎技術であるにもかかわらず、未だその確立には至っていない。過冷却状態の解消については、回転²⁻³⁾、超音波⁴⁻⁵⁾や電場⁶⁻⁹⁾の付与、氷粒の投入¹⁰⁾等の研究例があり、それぞれ有効性が示されている。筆者の一人は、過冷却蓄熱の過冷却解消法として蓄熱管の外側から電場を付与する方法の利用を提案し、研究を進めてきた¹¹⁻¹³⁾。

既報¹³⁾では、過冷却状態の安定維持と人工的解消の同

*1 Professor, Department of mechanical engineering, Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka, Nonoichi-shi, Ishikawa 921-8501, Japan
‡ e-mail: fujimoto-m@neptune.kanazawa-it.ac.jp

*2 Graduate School of Engineering, Kanazawa Institute of Technology (at that time), METAWATER. Co., Ltd. (Present)

Received: March 25 2024, Accepted: June 17 2024

*1 金沢工業大学 機械工学科 教授 (〒921-8501 石川県野々市市 扇が丘 7-1)

‡ e-mail: fujimoto-m@neptune.kanazawa-it.ac.jp

*2 金沢工業大学 大学院 工学研究科 機械工学専攻 (当時), メタウォーター (株) (現在)

(原稿受付: 2024 年 3 月 25 日, 受理日: 2024 年 6 月 17 日)

時解決を試みた。ポリ塩化ビニル（以降、PVCと略す）製円管内に過冷却水およびシリコン油を入れることで前者の解決を、円管外に設置した一対の線電極で液液界面に平行な電場を付与することにより後者の解決を試みた。電場の付与は、管内面とシリコン油および過冷却水により形成される三相境界を変位させ、三相境界付近の過冷却水の凍結開始を促進することが確認されている¹³⁾。

Pruppacher¹⁴⁾は、凍結開始に対する電場の効果を濡れ性の異なる容器で実験しており、水に対して濡れやすい固体面と濡れ難い固体面の凍結割合を示しているが、凍結開始までの経過時間には触れていない。

本研究でも容器の濡れ性に着目し、濡れ性の変化によって、電場の発核効果が受ける影響を実験的に検討する。特に、実用上重要な電場付与から発核までの経過時間に焦点を当てる。具体的には、PVC管内面に撥油・撥水性のコーティング剤を塗布して水との濡れ性を変化させ、電場付与下における三相境界の様相を観察し、加えて発核に対する電場の効果を検討する。

2. 実験

2.1 実験装置と実験方法

図1は実験装置の概略図である。同図(a)は装置本体で、試験部、電場付与系、冷却系、撮影系から構成され、同図(b)は蓄熱管部分の詳細を示している。撮影系は省略した。

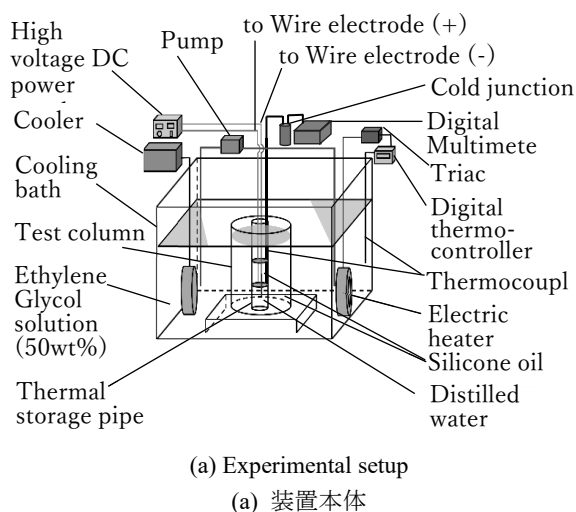
試験部の中心は試料液を入れた後述の蓄熱管である。蓄熱管は試験槽として用いたガラス製ビーカ内の熱媒中で冷却され、熱媒にはシリコン油 (KF96-5cs, 信越化学工業) を用いた。この熱媒の絶縁性は高く、線電極間の短絡回避にも役立っている。

冷却槽は透明なアクリル板製で、熱媒として 50 wt% のエチレングリコール水溶液が満たされている。エチレングリコール水溶液の温度は、投げ込み式クーラ (COOLPIPE 400R, タイテック) で冷却され、JIS T 型熱電対 ($\phi 0.3$ mm), デジタル指示調節計 (UT40, 横河電機), ソリッドステートリレー (GINA-220B, オムロン), 電気ヒータ (1kW, 八光電機) により制御された。熱媒の循環・攪拌は、ポンプ (PMD-111B, 三相電機) によった。

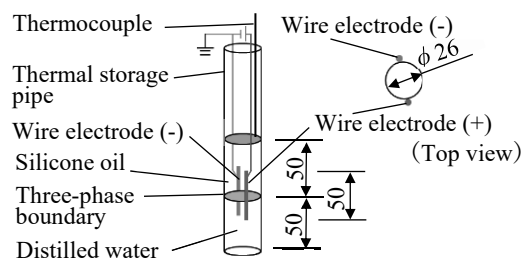
蓄熱管として用いた後述の PVC-C 管 (内径 26 mm, 外径 30 mm) の外側面には、外径 0.3 mm, 有効長さ 50 mm のコンスタンタン線 (以下、線電極と呼ぶ) を取り付けて電極とし、図 1(b) のように、線電極長の中点と液液界面の位置をほぼ一致させて、管軸に平行かつ互いに向かい合うように取り付けた。電源は直流安定化高電圧電源 (AMS-40 K01P, マクセック) とし、負極側を接地した。

蓄熱管内の現象は高速度ビデオカメラ (HAS-U1, Ditect) で撮影し、照明は LED 照明装置 (NL480, NEEWER) を光源とする透過光によった。

実験は次の手順で行った。冷却系により蓄熱管内部の試料液 (水) は所定の温度に到達後、3 時間以上保持される。



(a) Experimental setup
(a) 装置本体



(b) Detail of thermal storage pipe
(b) 蓄熱管部分の詳細

Fig.1 Experimental apparatus

図 1 実験装置

Table1 Experimental conditions

表 1 実験条件

Room temperature, T [°C]	25 ± 0.5
Supercooling degree, ΔT [°C]	$3.5, 5.0, 6.5 \pm 0.2$
Applied voltage, U [kV]	20, 25, 35
Inside diameter of thermal storage pipe, d [mm]	26
Diameter of wire electrode, ϕ [mm]	0.3
Volume of water, V_w [mL]	26
Volume of silicone oil, V_o [mL]	26

試料水の温度 T は、油水界面直上のシリコン油中に設けた熱電対の指示値で代えた。その温度計測は冷接点 (612, CHINO) を介して、デジタルマルチメータ (34401A, HEWLETT) により行った。熱電対は、基準温度計 (No.0, 安藤計器製工所) を用いて校正・試験して使用した。なお、熱電対の精度および校正に用いた機器などから、液体温度の測定誤差は最大 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ と見積もった。冷却時間は、例えば $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ から $-9.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ まで冷却する場合、約 180 分である。それ以降、 T は設定温度に対し $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内であった。

その後、電極に所定の電圧を印加して蓄熱管に電場を付与した。電場付与開始から凍結開始までの油水界面、三相

境界および過冷却水の様相を、上述の高速ビデオカメラで後述の二方向から 2000 fps で撮影した。現象の詳細観察および画像解析は、得られた動画から切り出した画像で行った。表 1 は実験条件を示している。

2.2 蓄熱管の内面コーティングと試料液の準備

蓄熱管内の凍結核生成因子を可能な限り除去するため、PVC 管および試料液は以下のような方法で準備をした。

実験前に、蓄熱管として用いる透明な軟質 PVC 管内面に前回の実験で塗布したコーティング剤を専用の溶剤で除去した後、順に、市販の中性洗剤と水道水による洗浄、蒸留水によるすすぎ洗い、エタノールによる洗浄、後の二回蒸留水によるすすぎ、自然乾燥を行った。

十分に乾燥後、透明な PVC 管内面に撥油・撥水剤 (FS-1610TH -2.0, フロロテクノロジー) を適量静かに注ぎ、PVC 管を傾けて、管軸を中心に回すことで管内面全体にコーティングした。この作業は続けて三回繰り返した。コーティング後、室温で十分に乾燥させた後、実験に供した。以後、内面をコーティングした PVC 管を PVC-C 管と呼ぶ。PVC-C 管は透明で内部の現象の観察が可能である。

PVC-C 管内に試料液として後述の二回蒸留水を、封止液としてシリコン油を静かに入れ、両液体による液液界面を形成した。なお、二回蒸留水とは、市販の蒸留器 (RFD240NC, アドバンテック) を用いてイオン交換後に蒸留した水を、ガラス製蒸留器でさらに蒸留した水である。以下、単に水と呼ぶ。

2.3 撥油・撥水性を有する管内面の濡れ特性

PVC-C 管内面の濡れ特性を定量的に評価するため、PVC 管を管軸に平行に切り開き、その内面をコーティング剤でコーティングして試験面を作製した。試験面に対する水およびシリコン油の接触角 θ_{water} , θ_{oil} を接触角計 (FTA 1000, ジャスコインタナショナル) で測定した。その結果、 $\theta_{\text{water}} \approx 113.2^\circ$, $\theta_{\text{oil}} \approx 59.7^\circ$ であった。未コーティングの PVC 面の測定結果は、 $\theta_{\text{water}} \approx 87.4^\circ$ であり、 θ_{oil} は濡れ性が強く測定不能であった。

実験に先立って PVC-C 管の過冷却状態維持能力を検証した結果、全 6 サンプルについて、 $T = -9.0^\circ\text{C}$ に到達後、9 時間以上過冷却状態が維持された。

3. 結果と検討

3.1 室温における正電極近傍の三相境界の観察

本節では、室温時の PVC-C 管内を正電極が紙面手前に見える方向から撮影し、後述の三相境界の様相について観察する。

前述のように、蓄熱管に水とシリコン油を入れると二液による油水界面が形成され、加えて管内面との間で三相境界が形成される。電場の付与は、三相境界を変位させることが分かっており、これが蓄熱管内の過冷却水凍結の契機になると考えてきた¹³⁾。はじめに、室温における正極側の三相境界の挙動について述べる。室温とする理由は、過

冷却状態では電場付与により水が凍結するため、挙動の連続的観察が不可能であることによる。

図 2 は、PVC-C 管内の三相境界の撮影例とそのスケッチである。管中央の縦線が正の線電極であり、負の線電極は紙面奥にあって正電極と重なって見えない。電場付与後の経過時間を t とする。同図(1)~(5)は特徴的な様相を取り上げており、コマ間時間は一定ではない。なお、同図中の三相境界の頂部変位 h の基準は、電場付与前の三相境界位置であり、同図の各スケッチ中に破線で示した。

図 2(1)は電場付与時、すなわち $t=0\text{s}$ の状態であり、油水界面および三相境界は静止している。その後、 $t \approx 0.3\text{s}$ で正極近傍の三相境界が上方への変位を開始する。同図(2) $t = 0.530\text{s}$ は三相境界が薄い水膜を伴って上昇した様子を示している。持ち上げられた水膜の厚みが非常に薄いことは上方からの観察により確認した。同図(2)で三相境界の奥の下方に、同図(1)の界面と類似の曲面が見える。これは三相境界よりも後方にある液液界面であり、後述の図 4(3)において両端を持ち上げられた中央の最下端部である。なお、画像では確認し難いが、三相境界が通過した管内面に、微小な油滴の付着が見られた。同図(3) $t=0.770\text{s}$ 以後、同図(4), (5)のように、三相境界の形状および位置は同図(2)からほとんど変化せず、三相境界の頂部付近が上下に微動

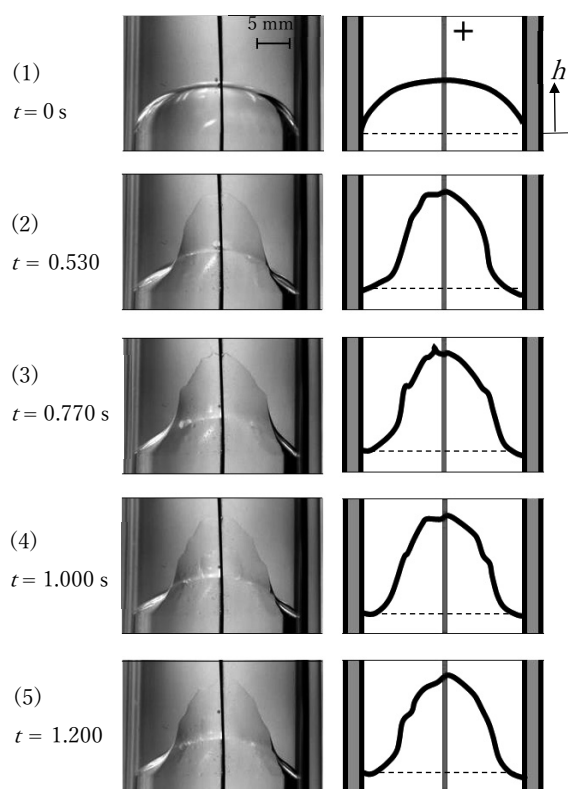


Fig. 2 The behavior of three-phase boundary under electric field, photographed from positive wire electrode side ($U = 35\text{ kV}$, $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$).

図 2 電場下での正の線電極側から見た三相境界の挙動 ($U = 35\text{ kV}$, $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$).

する程度で、変動の計測は困難であった。PVC 管では三相境界の変動は大小に関わらず計測可能な大きさであり、両管における現象の差異が認められた。

図3は、図2に示したサンプルの画像解析結果であり、横軸は t 、縦軸は正極近傍における三相境界の頂部変位 h である。比較のため、図中に PVC 管の結果¹³⁾も示した。

図3のように PVC-C 管の場合、 h は約 13.5 mm まで上昇後、約 1.2 s 間、ほとんど変動は見られなかった。 h は $t \approx 1.7$ s で減少しているが、それ以降、微変動は見られるものの、大きい変位は見られなかった。なお、この減少はほぼすべての実験で見られたが、その発生時間は不規則で、後述の図5の場合には約 0.75 s である。一方、PVC 管では、電場遮断まで h の大きい増減が続き、その周期性については既報¹³⁾で報告している。最大変位 h_{max} は、PVC-C 管で約 14 mm、PVC 管では約 11 mm であった。水膜の最先端部となる h の上方向変位速度 u は、それぞれ PVC-C 管で約 70 mm/s、PVC 管で約 36 mm/s であった。

PVC 管による既報¹³⁾では、電場付与後の三相境界の変動周期が短く、その振幅が大きいことが、過冷却水の凍結開始に有効であると推測している。一方、PVC-C 管内では、大きい波高変動は 1~2 回と少なく、一定時間ほぼ最大変位付近に保持される。

なお、 h の上昇および下降等の現象は、コーティング面に対する水とシリコン油での Maxwell-Wagner 効果¹⁵⁾によると考えられるが、本報の範囲を越えるため、ここでは言及しない。

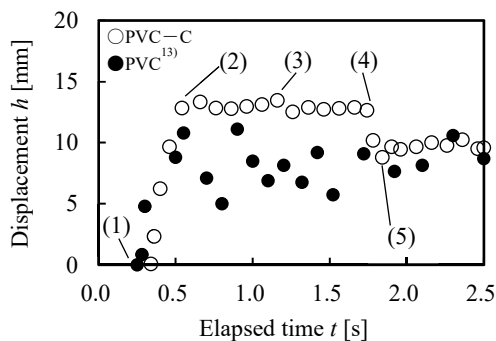


Fig.3 Relationship between elapsed time after electric field application and displacement ($U = 35$ kV, $T = 25 \pm 0.5$ °C) (The bracketed numbers in the figure correspond to the pictures in Fig.2.).

図3 電場付与後の経過時間に対する三相境界の変位の関係 ($U = 35$ kV, $T = 25 \pm 0.5$ °C) (図中の括弧内の数字は図2の写真番号に対応している)。

3.2 室温における電極間の三相境界と液液界面の観察

本節では、室温時の PVC-C 管内の三相境界の様相を両電極が左右に見える方向から撮影し、管内の電極間の液液界面および正・負両電極付近の三相境界の挙動を観察する。

図4は、蓄熱管の左端に負極、右端に正極を見る方向か

ら撮影した三相境界の特徴的な画像とそのスケッチである。同図中の三相境界の頂部変位 h の基準は、電場付与前の三相境界位置であり、同図の各スケッチ中に破線で示した。なお、図4は図2とは別のサンプルであり、 t の間隔等も同じではない。

図4(1)は $t = 0$ s の状態である。電場付与後の $t = 0.26$ s に正極近傍で、 $t = 0.30$ s に負極近傍で三相境界の変位が始まったが、それらの画像は省略した。同図(2) $t = 0.571$ s では、左右の線電極近傍の水が持ち上げられる現象が見られる。なお、図2(2)における水膜は非常に薄いため、図4(2)では視認できない。同図(3) $t = 0.823$ s では、正極近傍の三相境界が下降し、負極近傍の三相境界は同図(2)より上昇した。その後の同図(4)、(5)は、左右両端の線電極近傍における三相境界頂部の僅かな変位を除くと、同図(3)の h から殆ど変位していない。上記の三相境界の変位は、電気濡れ¹⁶⁾によるものと考えられる。

図5は、図4に示したサンプルの画像解析結果であり、横軸は t 、縦軸は h である。プロット \circ および \triangle は、それぞれ正および負電極の h を示している。なお、 $t = 2$ s 以降は、 h の変動がほとんど見られないため省略した。図5より、 $t \geq 0.8$ s の範囲では、正・負極側ともに $h \approx 10$ mm である。図5のサンプルを含む合計4サンプルについてみると、 h の最大値 h_{max} は、正および負極側それぞれ 13.5 ± 0.5 mm, 10.2 ± 0.5 mm である。なお、PVC と異なり、

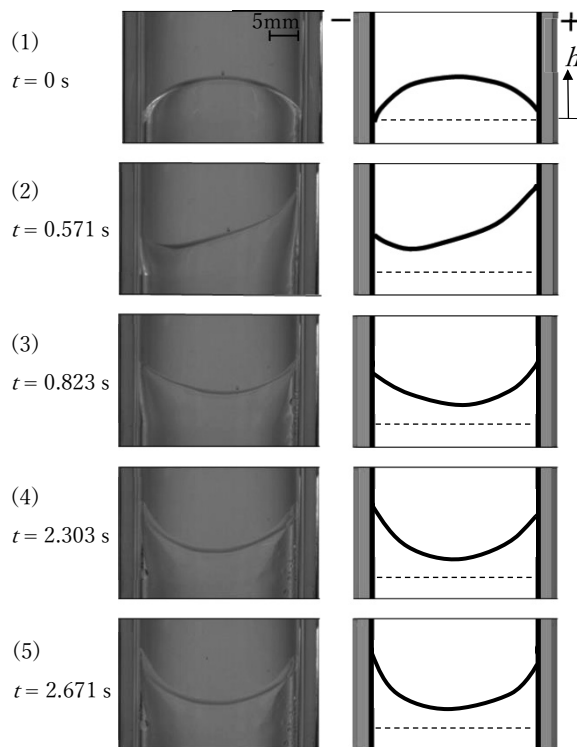


Fig.4 Behavior of the three-phase boundary when voltage is applied to the wire electrodes outside the pipe at both ends ($U = 35$ kV, $T = 25 \pm 0.5$ °C).

図4 両端の管外の線電極に電圧印加時の三相境界の挙動 ($U = 35$ kV, $T = 25 \pm 0.5$ °C)。

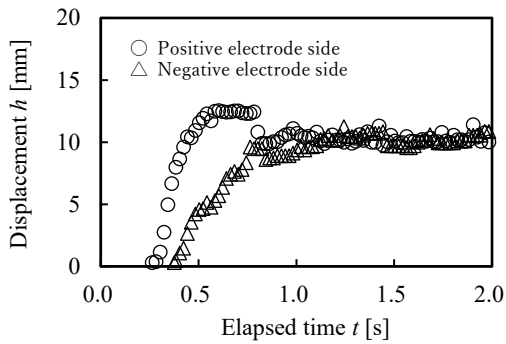


Fig.5 Relationship between elapsed time after electric field application and displacement ($U = 35 \text{ kV}$, $T = 25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$).

図5 電場付与後の経過時間に対する三相境界の変位の関係 ($U = 35 \text{ kV}$, $T = 25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$).

PVC-C における水の挙動は実験毎に画一的であり、 h_{\max} は前述の範囲内になることを確認した。正極側の h は一旦大きい値 $h \approx 13 \text{ mm}$ に達した後、0.7s 付近で急減し、ほぼ一定値 $h \approx 10 \text{ mm}$ に落ち着くが、負極側にはそのような傾向は見られない。本実験では、この現象を 20 回以上の観察結果により全て確認している。 $t = 0.7\text{s}$ 以前における h_{\max} の差の原因はこれまでのところ明らかにできていない。なお、水膜の最先端部となる h の上方向変位速度 u は、それぞれ正極で約 27 mm/s 、負極で約 13 mm/s であった。過冷却水の凍結開始に効果的とされてきた PVC 管¹³⁾ においては、 $h_{\max} \approx 11 \text{ mm}$ であり、PVC と PVC-C 管では、 3 mm 程度の差が生じている。

3.3 三相境界の挙動と過冷却水の凍結開始

本節以降では、過冷却水の凍結実験結果とその検討内容について述べる。

図2と同様の方向から撮影して、正極近傍での凍結開始を観察した。図6は、PVC-C 管内における三相境界および過冷却水の特徴的な様相とそのスケッチである。画像の管中央の縦線が正極であり、それと重なって紙面奥行き方向に負極がある。なお、同図中の三相境界の頂部変位 h の基準は、電場付与前の三相境界位置であり、同図の各スケッチ中に破線で示した。

図6(1)は電場付与時、すなわち $t = 0\text{s}$ の状態であり、油水界面および三相境界は静止している。 $t \approx 0.3\text{s}$ で正極近傍の三相境界が上昇を始めたが、画像は省略した。 $t = 0.507\text{s}$ では同図(2)ようになった。この約 0.05s 後、 $t = 0.562\text{s}$ に、同図(3)に示す黒丸の位置から、過冷却水の凍結が始まった。同図(4) $t = 0.751\text{s}$ は凍結中の様子であり、スケッチには灰色で示した。同図(5) $t = 1.323\text{s}$ はさらに凍結が進展した様子である。

両線電極近傍での三相境界および過冷却水の様相を観察するため、図6とは別に、図4と同じ方向から複数回現象を撮影し、観察を行った。その結果、電場付与後の両線

電極近傍における三相境界の挙動は室温のときと同様であり、過冷却水の凍結は、PVC-C 管の奥行き方向があることから三次元的な挙動であること、三相境界の最初の大きい変位であること、先の挙動と発核が同時であることから発核位置は特定し難いが、両線電極近傍の三相境界付近から開始することが確認できた。したがって、凍結核生成の起こり易さに対する極性の影響は見られないと判断した。

PVC-C 管および PVC 管の内面の表面性状を比較するために、平均粗さを計測した。計測は非接触表面粗さ計 (New View 5032, ZYGO または ZEISS UPM550 Carat, カールツァイス) で行った。その結果、PVC 管の平均粗さは $0.005 \mu\text{m}$ 、同 PVC-C 管のそれは $0.227 \mu\text{m}$ であった。PVC 管に対して PVC-C 管の平均粗さは約 45 倍である。コーティングの過程において、コーティング表面に凹凸が形成されたものと考えられる。濡れ性へのこの凹凸の影響は小さく、電場による電気濡れ現象の影響が支配的¹⁷⁾ と考える。一方、発核に対しては、この凹凸により電極間距離が変化することから局所的電場強さが変化している可能性がある。現時点では、このような局所的变化が発核の引き金に

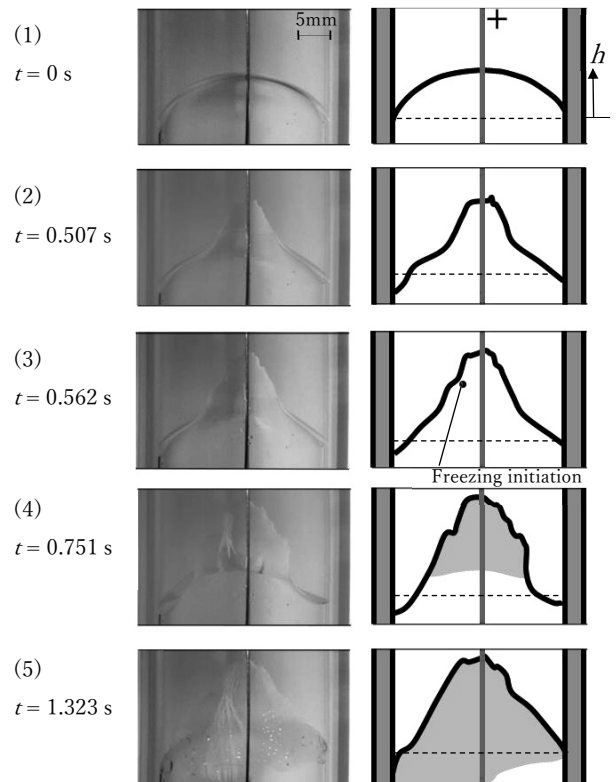


Fig.6 Observation of three-phase boundary behavior and frozen nucleation by electric field under supercooled condition ($U = 35 \text{ kV}$, $\Delta T = 5 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, Taken from the cathode side).

図6 過冷却状態での電場付与による三相境界の挙動および凍結核生成の様相の観察 ($U = 35 \text{ kV}$, $\Delta T = 5 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 正極側からの撮影)。

なっている可能性を否定できず、この点は今後の検討課題としたい。

3.4 凍結相対度数の経時変化

PVC-C 管内の過冷却水の凍結開始に対する電場付与の効果、凍結相対度数の時間変化で検討する。凍結相対度数 W_f は式(1)で定義する。

$$W_f = \frac{N_f}{N} \quad (1)$$

ここに、 N は全サンプル数、 N_f は電場付与後の経過時間 t までに凍結を開始したサンプル数である。以降の図 7 および図 8 中の N_f は、 $n-1$ [s] から n [s] 未満の 1 s の間 ($n = 1, 2, 3, \dots$) に凍結を開始したサンプル数であり、凍結開始数の経時変化を示している。なお、各条件において $N = 20$ である。

図 7 の黒塗りプロットは、電場付与後の経過時間 t に対する W_f を示しており、パラメータは過冷却度 ΔT である。図 6 のサンプルは同図(3) $t = 0.562$ s で凍結を開始したが、これ以外にも $t \leq 1$ s で 7 サンプルの凍結開始を確認できた。 $1 < t \leq 2$ s でも同数を確認できたので、2 s 以内に N の 8 割の凍結開始が確認できた。その後、時間経過とともに、 N_f が増加し、4 s 以内に全サンプルが凍結を開始した。 ΔT が大ほど、短時間で凍結を開始し、 $\Delta T = 6.5$ °C では $t = 0 \sim 1$ s で、 $\Delta T = 3.5$ °C では $t = 1 \sim 2$ s で凍結サンプル数 N_f は最大となった。その結果、 W_f が漸近値に達するまでの時間も短くなり、 $\Delta T = 6.5$ °C では 2.0 s 以内に $W_f = 1$ となり、 $\Delta T = 3.5$ °C では 6.0 s 以内に $W_f = 0.85$ になった。

図 8 は、 t と W_f 、 N_f の関係を示しており、パラメータは印加電圧 U である。なお、 $U = 35$ kV の結果は、図 7 の $\Delta T = 5.0$ °C と同じである。

図 8 より、 U が大ほど、 N_f のピークを与える t は小さくなる傾向があり、過冷却水はより短時間で凍結を開始することが分かる。 $U = 25$ kV の場合、約 8 割のサンプルが $t = 2.0$ s 以内に凍結を開始し、 $W_f = 0.95$ を得ている。また、 $U = 20$ kV の場合、約 7 割の N_f が $t = 3.0$ s 以内に凍結を開始し、 $W_f \approx 0.85$ を得ている。

以上のように、本報の系は、既報¹³⁾の系に比べ、 ΔT および U の効果が高く、凍結開始までの時間が短縮されて、過冷却水はより確実に凍結を開始した。

3.5 PVC-C 管の優位性

図 9 は本報告の結果と既報のそれらとの比較である。 t は、高電圧電源のスイッチを入れた時刻を $t = 0$ とした。なお、ガラス管¹¹⁾については、電場強さは約 2 倍であった。PVC-C 管のデータは、図 7 の $\Delta T = 5.0$ °C の場合とした。PVC-C 管および PVC 管の W_f は式(1)によるが、ガラス管¹¹⁾および油コーティングを施したガラス管¹²⁾の W_f は、 N_f に代えて電場付与下および遮断後の 10 s 間あたりの凍結サンプル数を合計して算出した値である。

図 9 より、ガラス管¹¹⁾および内面に油コーティングしたガラス管¹²⁾の W_f の最大値は、それぞれ $W_f = 0.985, 0.945$

であるが、凍結開始までの時間の最長は 150 s 以上である。また、両管とも、 $t \leq 10$ s では、 $W_f \approx 0.3$ である。

一方、PVC 管¹³⁾では、 $t < 10$ s で $W_f = 1$ を得ており、 $t \leq 4$ s で $W_f \approx 0.6$ である。これに対して PVC-C 管では、PVC 管の半分以下の時間で $W_f = 1$ を得ている。ガラス管¹¹⁾および油コーティングしたガラス管¹²⁾の約 1/50 の時間で発核しており、過冷却解消に極めて有効と判断した。

以上のように、過冷却状態の解消に対して、撥油・撥水性を有する PVC-C 管内面は、優れた効果をもつことが明らかになった。凍結開始までの時間のばらつきが小さいことは実用性が高く、過冷却解消技術の確立、省エネルギー性の観点からも注目に値する。また、本報で用いた撥油・撥水剤は、繰り返し使用に対する耐久性等の検証は今後必要であるが、例えば、ガラス管等他の材質にも適用できると考えられ、過冷却水の解消に対して、同様の効果を得られる可能性がある。

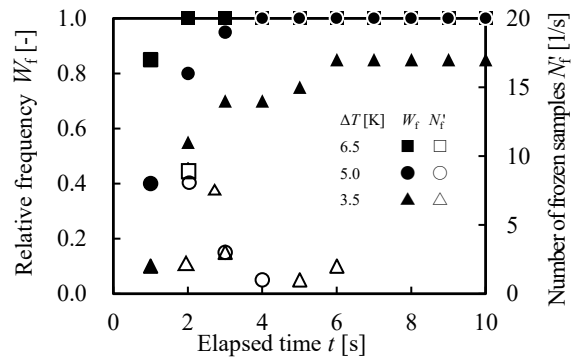


Fig.7 Relationship between elapsed time after electric field application, number of frozen samples per second and relative frequency ($U = 35$ kV).

図 7 電場付与開始後の経過時間に対する 1 s 当たりの凍結サンプル数および凍結割合の関係 ($U = 35$ kV).

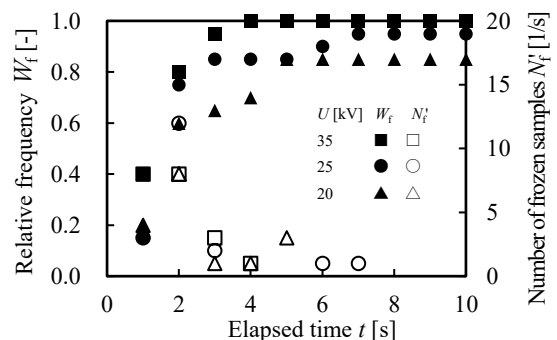


Fig.8 Relationship between elapsed time after electric field application and number of frozen samples per second and relative frequency ($\Delta T = -5 \pm 0.2$ °C).

図 8 電場付与開始後の経過時間に対する 1 s 当たりの凍結サンプル数および凍結割合の関係 ($\Delta T = -5 \pm 0.2$ °C).

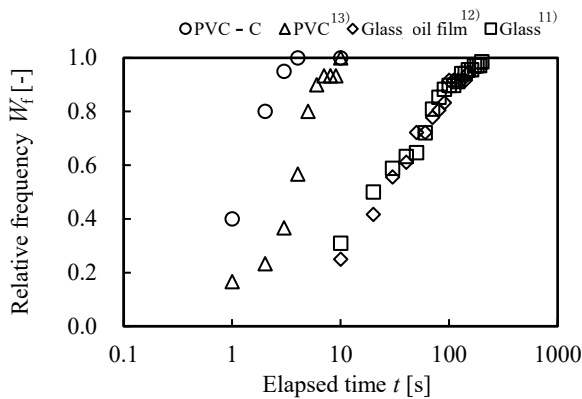


Fig.9 Relationship between elapsed time after electric field application and relative frequency ($\Delta T = -5 \pm 0.2$ °C).
 図9 電場付与後の経過時間に対する凍結割合の関係 ($\Delta T = -5 \pm 0.2$ °C).

4. おわりに

撥油・撥水性を有する内面をもつ蓄熱管内に、水とシリコン油を入れて形成される油水界面と管内面とから成る三相境界付近での凍結開始現象を扱った。過冷却解消の手段として、管外に設置した線電極に高電圧を印加して、管内の過冷却水に電場を付与した。このときの三相境界の運動挙動および過冷却水の凍結開始、特に実用上重要な電場付与から発核までの経過時間に焦点を当てて実験的に検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) PVC 管内面と油水界面が成す三相境界の変位と比較して、本研究で用いた PVC-C 管内面の変位は大きくは変わらない。一方、凍結開始までの時間は PVC 管よりも短い。電場付与後に生じる三相境界の最初の大きい変位の間ではほぼ凍結開始を確認できた。
- (2) 過冷却度および印加電圧が同じ条件下で PVC 管の結果と比較すると、本研究の PVC-C 管では半分以下の時間で凍結相対度数 1 を得た。
- (3) 過冷却度 3.5 °C、印加電圧 35 kV で凍結相対度数 0.85、過冷却度 5.0 °C、印加電圧 25 kV で凍結相対度数 0.95 を得た。PVC-C 管は、過冷却度および印加電圧の低減に有効であることが示された。
- (4) 室温での実験の結果、正極側の三相境界の最上端の高さは、電場付与直後に最大となり、その後数 mm 程度下降する。
- (5) コーティング表面に凹凸が確認でき、PVC-C の塗布過程で発生したと思われる。発核メカニズムは、コーティングによる濡れ性のみでなく、この凹凸による電気的影響を受けている可能性がある。

参考文献

1) N. H. Fletcher (translated by N. Maeno), The Chemical Physics of Ice, Kyouritsu-syuppan (in Japanese), 74-75, (1974).

2) A. Saito, S. Okawa, H. Une, K. Tanogashira, A. Tojiki, Research on Outer Factor Affecting the Freezing of Supercooled Water, Transactions of the JAR (in Japanese), **8**(2), 151-160 (1991).

3) A. Saito, S. Okawa, A. Tojiki, H. Une, K. Tanogashira, Fundamental Research on External Factors Affecting the Freezing of Supercooled Water, International Journal of Heat and Mass Transfer, **35**(10), 2527-2536 (1992).

4) T. Hozumi, A. Saito, S. Okawa, T. Matsui, Freezing phenomena of supercooled water under impacts of ultrasonic waves, International Journal of Refrigeration, **25**(7), 948-953 (2002).

5) T. Inada, X. Zhang, A. Yabe, Y. Kozawa, Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 1. Control of freezing temperature, International Journal of Heat and Mass Transfer, **44**(23), 4523-4531 (2001).

6) S. Okawa, A. Saito, T. Harada, Experimental study on the effect of the electric field on the freezing of the supercooled water, Trans. of the JSRAE (in Japanese), **14**(1), 47-55 (1997).

7) S. Okawa, A. Saito, T. Fukao, Research on the Effect of Electric Charge on Initiation of Freezing of Supercooled Water, Trans. of the JSRAE (in Japanese), **15**(3), 221-228 (1998).

8) T. Hozumi, A. Saito, S. Okawa, K. Watanabe, Effects of Electrode Materials on Freeze Control of Supercooled Water by Supplying Electric Field, Trans. of the JSRAE (in Japanese), **19**(2), 181-187 (2002).

9) Katherine Carpenter and Vaibhav Bahadur, Electrofreezing of Water Droplets under Electrowetting Fields, Langmuir, **31**, 2243-2248 (2015).

10) S. Fukusako, Recent Advances in Study of Water-Freezing and Ice-Melting Problems, Trans. of the JSRAE (in Japanese), **7**(1), 1-32 (1990).

11) Y. Tochitani, H. Takano, M. Fujimoto, Freezing Initiation of Supercooled Water by Intermittent Electric Field Applied from Outside of Tube for Latent Heat Thermal Energy Storage, Journal of Japan Solar Energy Society (in Japanese), **42**(1), 69-73 (2015).

12) M. Fujimoto, Y. Tochitani, Effect of Intermittent Electric Field on Freezing Initiation of Supercooled Water in Oil-coated Glass Tube for Latent Heat Thermal Energy Storage, Journal of Japan Solar Energy Society (in Japanese), **43**(3), 59-65 (2017).

13) M. Fujimoto, Y. Tochitani, Effect of Electric Field on Freezing Initiation of Supercooled Water in PVC Tube for Thermal Energy Storage Using Supercooled State, Journal of Japan Solar Energy Society (in Japanese), **44**(2), 65-71 (2018).

14) Pruppacher H. R., The Effect of an External Electric Field on the Supercooling of Water Drops, Journal of Geophysical Research, **68**(15), 4463-4474 (1963).

15) M. Iwamoto, Electrical and Electronic Engineering, Suurikougakusha (in Japanese), 95-97 (2012).

- 16) F. Mugele¹, J. C. Baret, Electrowetting: from basics to applications, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **17**(28), R705-R774 (2005).
- 17) S. Nita, et al., Electrostatic cloaking of surface structure for dynamic wetting, *Science Advances*, **3**(2), 1-9, (2017).