HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	エチレングリコール水溶液凍結層の熱伝導率
Author(s)	福迫，尚一郎；山田，雅彦
Citation	北海道大學工學部研究報告，146，33-41
Issue Date	1989-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42186
Type	departmental bulletin paper
File Information	146_33-42.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第146号（平成元年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 146 (1989)

エチレングリコール水溶液凍結層の熱伝導率

福迫尚一郎　山田　雅彦

（昭和63年12月20日受理）

Thermal Conductivity of a Frozen Layer of Ethylene Glycol Solution

Shoichiro FUKUSAKO and Masahiko YAMADA

(Received December 20, 1988)

Abstract

Measurements of the thermal conductivities of the frozen layers of aqueous binary solution were performed using the transient hot-wire method. Solution of ethylene glycol, which is most popular as a secondary coolant, was utilized as the testing fluid. Freezing was conducted within the test section in which platinum wires of 40 μm in diameter of 170 mm in length were strung. Measurements were carried out under an equilibrium state at various initial concentration of the solution and the temperature of the frozen layer. It was found that the thermal conductivity of the frozen layer of ethylene glycol solution was favorably assessed with the Lichteneker's model by introducing the solid fraction under an assumption of an equilibrium within the range of parameters examined.

1．緒　　言

水溶液の凍結層は，一般にデンドライトと呼ばれる針状の氷結晶と，その間に含まれる未凍結の水溶液とによって構成される固液共存の不均質凍結層であり，その性状は，溶質の種類，濃度，および冷却条件によって様々に異なる。また，その様な不均質凍結層の物性値については不明なものが多いことなどから，解析的な取扱いは一般に困難であり，熱力学的平衡を仮定した単純な場合についての報告が，いくつかなされているのみである[1)~6)]。

水溶液の凍結問題は，例えば，食品工業における冷凍食品や凍結乾燥，リキッドアイス蓄冷システムのように凍結ブラインの積極的利用など，また，医学の分野では，生体や血液の凍結保存など，関連する分野は広い範囲にわたっている。そのため，これらの凍結挙動の解明と，種々の条件下における凍結量や凍結層の性状を予見できるようになることが要望されている。

著者ら[7)]は，これまでに，プロピレングリコールおよび塩化ナトリウムの水溶液の針状凍結層の熱伝導率を，非定常細線法を用いて測定を行ない，平衡凍結温度 T_f から−25℃の温度範囲で整理式を提案し，さらに，C_o=10 wt％以下の溶液については，固相率 f_s によって整理した場合，

機械工学第二学科　伝熱工学講座

Lichteneker のモデル[11] で表わされることを示した。

本研究では，現在二次冷媒として最も多用されている，エチレングリコール水溶液の凍結層の熱伝導率を，非定常細線法を用いて測定を行ない，固相率による整理方法が適用できることを示す。

2．測定原理

無限体の試料中に，半径 r，長さ無限大の線熱源がある場合，発熱線の温度変化 $\Delta\theta$ は，下記の仮定が成り立つとき，(1)式で与えられる[8]。

① 線熱源の発熱量は一定である。

② 加熱による温度変化は充分に小さく，これによる物性値の変化は無視し得る。

③ 発熱線内部の温度分布は一様である。

④ 対流は発生しない。

$$\Delta\theta=\frac{q}{4\pi\lambda}\left[ln\frac{4at}{r^2}-\gamma+\frac{r^2}{2at}-\frac{w-1}{w}\frac{r^2}{2at}\left\{ln\frac{4at}{r^2}-\gamma\right\}+\cdots\right] \tag{1}$$

ここで，$w=\rho Cp/\rho_w Cp_w$，γ：オイラー数，q：線熱源発熱量，λ：試料の熱伝導率，t：時間，a：試料の温度伝導率である。

$r^2/4\ at$ が充分に小さい場合，(1)式は下記の形で表示できる。

$$\Delta\theta=(q/4\pi\lambda)\{ln(4at/r^2)-\gamma\} \tag{2}$$

両辺を $ln\ t$ で微分して整理すると，

$$\lambda=(q/4\pi)/d\theta/d\ ln\ t) \tag{3}$$

上式が，非定常細線法の基礎式である。実際の測定では，発熱線の温度変化 $d\theta$ を，その抵抗値の変化に伴う，ブリッジ回路の非平衡電位差の変化としてとらえ，(3)式より λ を算定する。

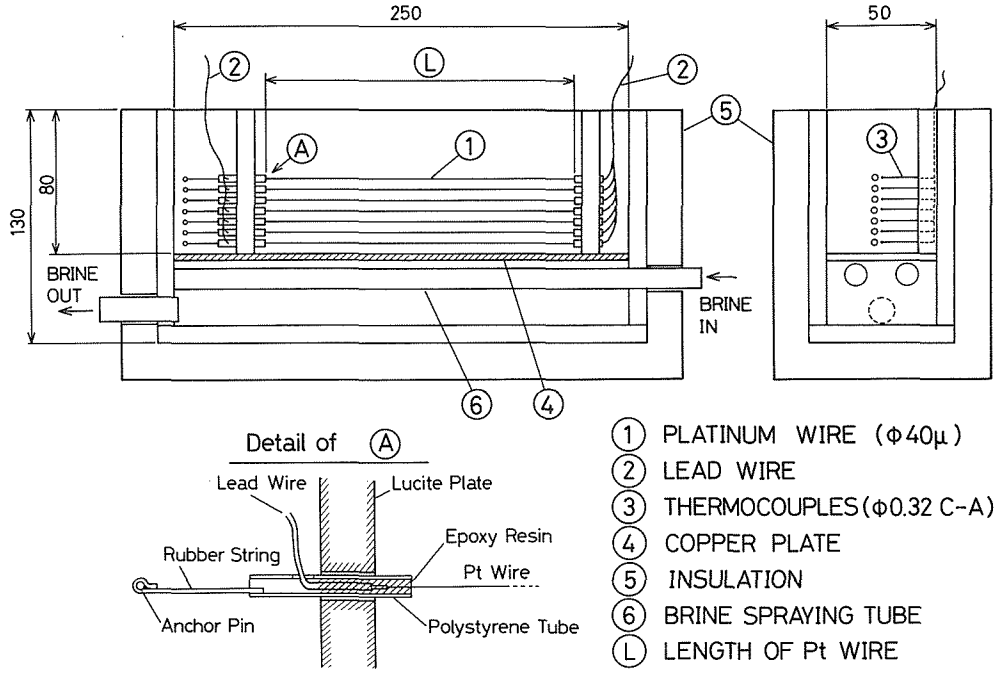


図 1　試験部詳細図

本研究では，発熱線としてポリエステル被覆白金線を用いているが，被覆の影響については長坂ら[9]が検討を行ない，無視し得るほど充分小さいことが明らかにされている。従って，本研究においても(3)式より熱伝導率を算出することにする。

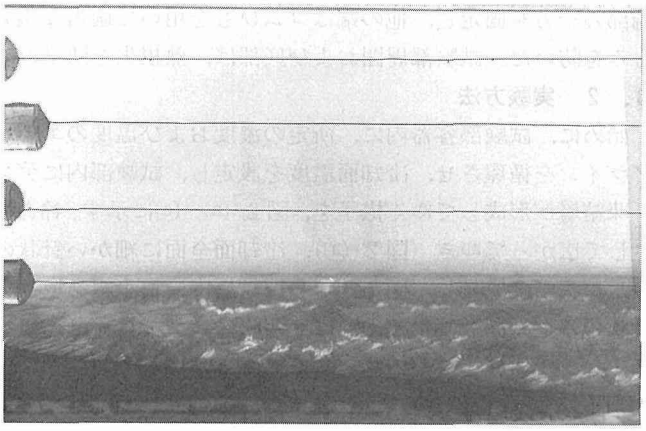
3．実験装置および実験方法

3．1　実験装置

本実験装置は，白金線を含む試験部，ブリッジ回路，直流電源装置，ならびにデータレコーダー，コントローラー，およびデータ処理システムより構成されている。

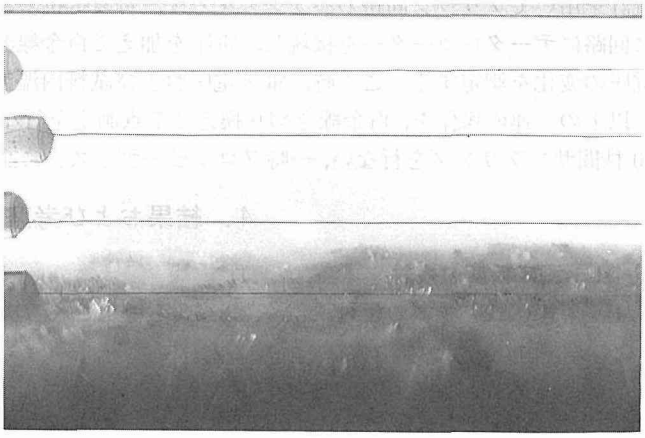
試験部の詳細を，図1に示す。試験部は，幅250 mm，深さ80 mm，奥行50 mmの透明アクリル製容器で，底部冷却面には厚さ3 mmの銅板を用い，下方より冷却用ブラインを吹き付ける構造となっている。白金線は，直径40 μmのポリエステル被覆線を使用し，長さ約170 mmで，冷却面より上方に5 mm間隔で7本，水平に張った。容器中央部には，白金線近傍に位置するように，ϕ 0.32 mmクロメルアルメル熱電対を設置した。

白金線端部は，図1に示すように，ポリエステル被覆部を焼いて約5 mm程度除去した後，ビニール被覆のリード線をハンダ付けし，ハンダ付け部分にスチロール樹脂のパイプ（外径3 mm，内径2 mm）を通し，エポキシ樹脂を充填して，導電部が試料溶液に接触しないように絶縁した。また，スチロール樹脂パイプを取付けた



(a)　1分経過

(b)　2分経過



(c)　5分経過

図2　凍結層成長挙動：（初期濃度10 wt %）

端部の一方を固定し，他の端はゴムひもを用いて適当な張力を与え，温度変化による白金線のたるみを防いだ。試験部周囲および底部は，熱損失を防ぐために断熱材にて覆った。

3．2　実験方法

始めに，試験部容器内に，所定の濃度および温度のエチレングリコール水溶液を満たす。冷却ブラインを循環させ，冷却面温度を設定し，試験部内にデンドライト状の凍結層を形成させる。

凍結層が形成してゆく様子を，図2-(a)～(c)に示す。冷却開始直後，凍結層が冷却面の一部に発生して広がってゆき（図2-(a)），冷却面全面に細かい針状の氷結晶が発生する（図2-(b)）。針状の氷が次第に成長し（図2-(c)），凍結層内に白金線を取り込んでゆく。凍結層の成長に伴って，針状の氷が，図3に示すように，明瞭に識別できるほどになる。

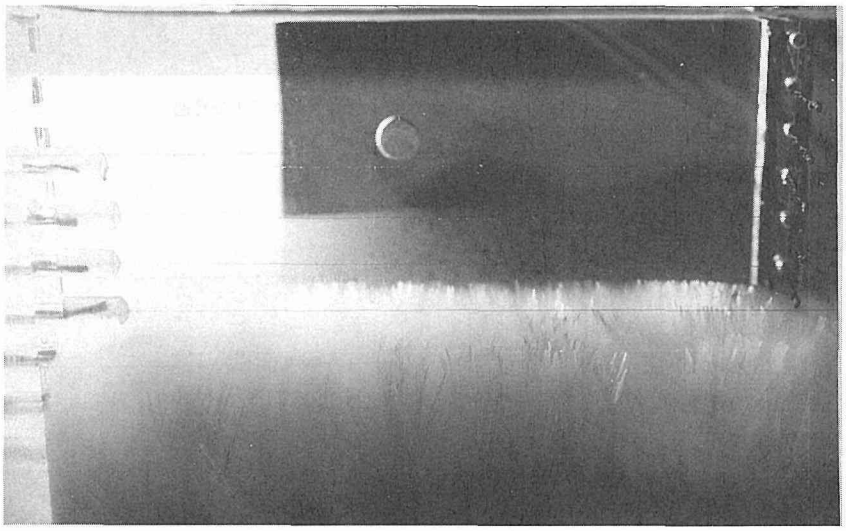


図3　針状凍結層：（初期濃度10 wt %）

測定は，凍結層および未凍結の水溶液の温度分布が準定常になった後に行なった。始めに，検流計を用いてブリッジ回路のバランスをとり，可変抵抗の値から白金線の抵抗値を読みとる。次に回路にデータレコーダーを接続し，電圧を加えて白金線の抵抗値の変化によって生じる非平衡電圧の変化を測定する。この時，電源電圧および試料内温度分布を同時に測定する。

以上の一連の操作を，白金線を切り換えて7点測定を行なう。各測定データは，0.5秒間かくで10秒間サンプリングを行ない，一時フロッピーディスクに記録し，測定終了後に処理を行なった。

4．結果および考察

4．1　測定精度の検討

熱伝導率の測定値 λ の相対誤差は，(3)式から導出される次式を用いて推定することができる。

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}=\frac{\Delta q}{q}+\frac{\Delta(dV/d\theta)}{dV/d\theta}+\frac{\Delta(dV/d\ln t)}{dV/d\ln t} \tag{4}$$

右辺第一項は，発熱量についての誤差，また，右辺第二項は白金線抵抗値の温度係数に大きく影響を受け，第三項は電圧の時間変化に関する誤差である。本研究では，この他に白金線ポリエステル被覆の物性値や寸法などが与える影響を見込んで，熱伝導率の測定精度を約±1.6%と推定した。

4．2　測定結果

水溶液，およびその凍結層の熱伝導率の測定値を，温度に対して整理した結果を各濃度毎に図4から図6に示す。液相域の測定結果は，測定を行なった温度範囲内で次式により整理できることがわかった。

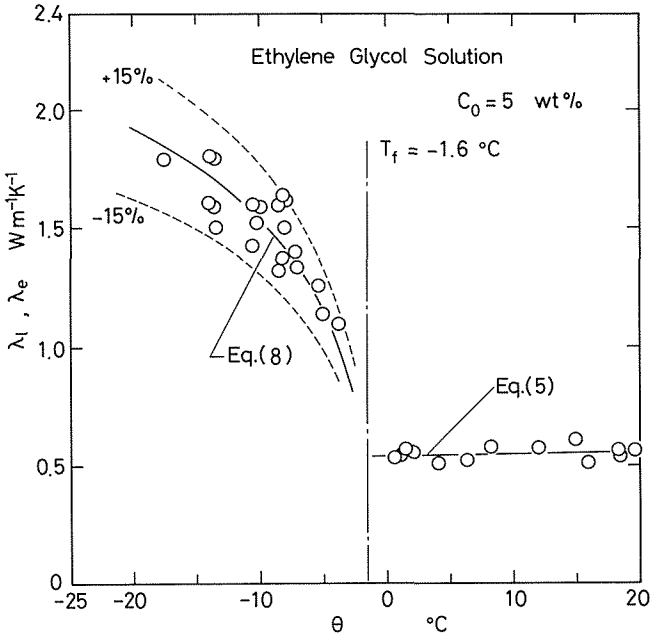


図4　熱伝導率測定結果

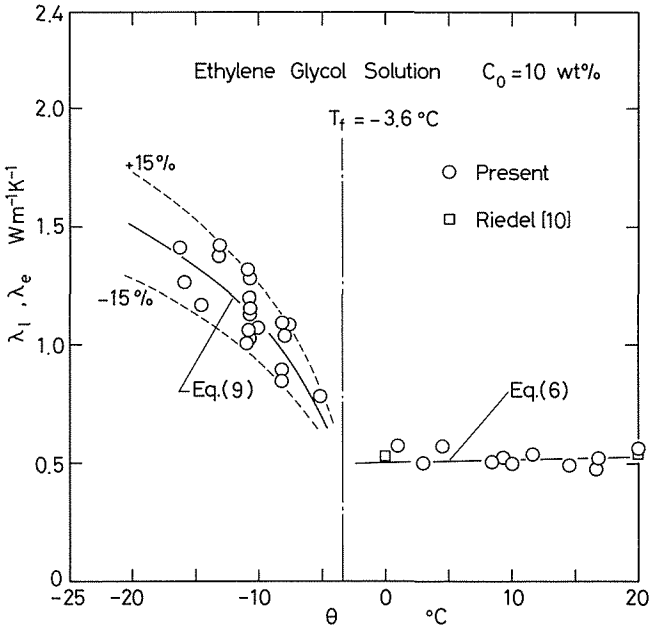


図5　熱伝導率測定結果

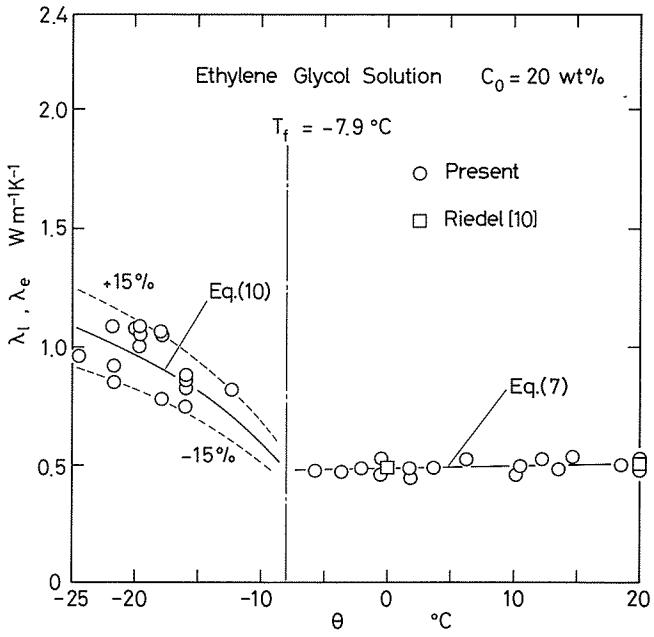


図6 熱伝導率測定結果

5％： $\lambda_l = 0.544 + 5.63 \times 10^{-4}\theta$ （±2.3%） (5)

10％： $\lambda_l = 0.497 + 1.98 \times 10^{-3}\theta$ （±2.6%） (6)

20％： $\lambda_l = 0.484 + 1.14 \times 10^{-3}\theta$ （±2.7%） (7)

ここで，λ_l は液相の熱伝導率（W/m·K），θ は試料の温度（℃）である。括弧内の数値は，上記の各式に対する測定値の最大偏差であり，いずれの場合も，ほぼ本実験における測定精度の見積り値に近く，約±3％の範囲で整理されている。溶液濃度が 10 wt％および 20 wt％の場合の値は，Riedel[10] の報告値と良く一致している。

また，平衡凍結温度 T_f の近傍では，プロピレングリコールや塩化ナトリウムの場合[7]と同様に，あまり良好な結果が得られなかった。これは，凍結界面近傍における非平衡状態が原因ではないかと思われる。

凍結層の熱伝導率 λ_e については，T_f の近傍を除いて，測定温度範囲内で，下記の(8)～(10)式によりほぼ±15％の範囲で整理することができる。

5％： $\lambda_e = 0.543 + 0.542 \cdot \ln(\theta/T_f)$ （±14.6%） (8)

10％： $\lambda_e = 0.489 + 0.588 \cdot \ln(\theta/T_f)$ （±14.2%） (9)

20％： $\lambda_e = 0.475 + 0.531 \cdot \ln(\theta/T_f)$ （±16.3%） (10)

凍結層の熱伝導率 λ_e は，凍結層を構成する氷結晶と，未凍結の液の体積割合によって影響を受けると考えられる。従って，温度が低いほど，また濃度が低いほど氷の占める割合（固相率）が大きくなり，λ_e も大きくなる傾向を示すものと思われる。

また，λ_e の測定値の偏差が，±15％と λ_l のそれに較べて非常に大きくなっている。本研究における λ_e の測定値は，白金線が接している凍結層全部分の平均的な値であり，また凍結層の状態も，同一の温度に対しても多少変化する場合があり得ると考えられる。この様な，凍結層の状態の多様性という因子が測定誤差とともに含まれるため，λ_e の偏差が大きくなっていると思われる。

4．3　固相率による整理および固相中溶質濃度の影響

二成分系溶液の平衡状態における固相率 f_s は，「てこの法則」より次式で表わされる。

$$f_s=(C_e-C_o)/(C_e-C_s) \tag{11}$$

ここで，C_o：溶液の初期濃度，C_e：平衡濃度，および C_s：固相中の溶質濃度である。いま，氷結晶中に溶質が取り込まれない（$C_s\equiv 0$）と仮定し上式より算出した f_s を横軸に，また縦軸に λ_e をとって整理すると，図7に示す結果が得られる。

凍結層の固相（氷）および液相の状態が，図8-bに示すような，熱流の方向に対して直列モデルと考えられるとすると，λ_e は固相率に対して図7中に鎖線で示すように変化する。また，図8-cに示す並列モデルを仮定した場合には，図7中に一点鎖線で示す結果が得られる。各モデルに

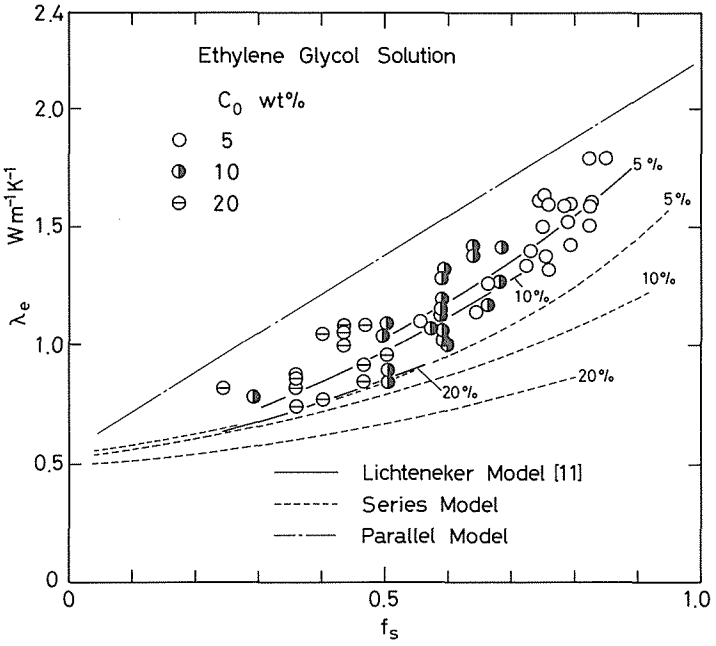


図7　凍結層熱伝導率

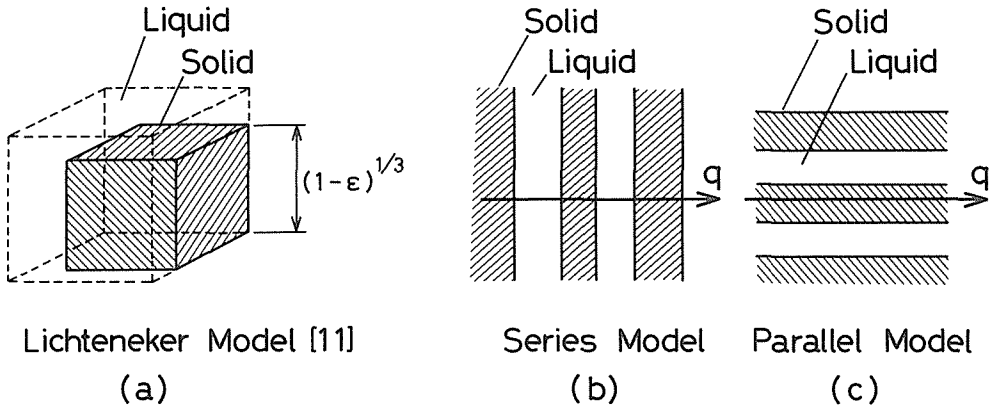


図8　凍結層モデル

対する λ_e の計算式は，それぞれ次式で与えられる。

直列モデル：$\lambda_e=[f_s/\lambda_s+(1-f_s)/\lambda_l]^{-1}$　(12)

並列モデル：$\lambda_e=f_s\cdot\lambda_s+(1-f_s)\cdot\lambda_l$　(13)

ここで，λ_s は固相（氷）の熱伝導率である。

本研究における凍結層は，図3に示すようにデンドライトになることから，図8-cの並列モデルに比較的近いと考えられるが，実際の凍結層は三次元的で，より複雑な構造になっている。そこで，λ_e が固相と液相の平均的な体積割合で決ると仮定し，図8-aに示すLichteneker[11]のモデルを導入して計算すると，図7に実線で示す結果が得られる。なお，Lichtenekerのモデルによる λ_e は次式で与えられる。

$$\lambda_e=\frac{2-\varepsilon-(1-\varepsilon)^{1/3}+(\lambda_l/\lambda_s)[(1-\varepsilon)^{1/3}-(1-\varepsilon)]}{1-(1-\varepsilon)^{1/3}+(\lambda_l/\lambda_s)(1-\varepsilon)^{1/3}} \quad (14)$$

ここで，$\varepsilon(=1-f_s)$ は空げき率である。

図より明らかなように，5 wt％および10 wt％の場合には，Lichtenekerモデルを用いることにより，温度に対する整理とほぼ同程度の精度(±15%)で整理することができる。しかし，$C_0=20$ wt％の場合には，Lichtenekerモデルで与えられる値よりも（同じ f_s に対して）大きな値を示している。

濃度によってこのような差が生じる原因として，氷結晶内に溶質が取り込まれている可能性，すなわち，(11)式において $C_s=0$ と置けないという事態が考えられる。図9に，$C_0=20$ wt％において，C_s を0，5，および10%と仮定した場合の結果を示してある。図に見られるように $C_s\neq0$ と仮定した場合，C_s の増加に伴って f_s も増加している。例えば，$\theta=-12.0$℃の場合，$C_s=0$ では $f_s=0.25$ であるが，$C_s=5$％の場合には $f_s=0.3$，さらに $C_s=10$%と仮定すると $f_s=0.4$ となり，C_s の値が f_s の値に大きく影響していることがわかる。

図9に示すように，$f_s=0.4\sim0.5$ の間では $C_s=5$％，$f_s=0.5\sim0.7$ の間では $C_s=10$%と仮定す

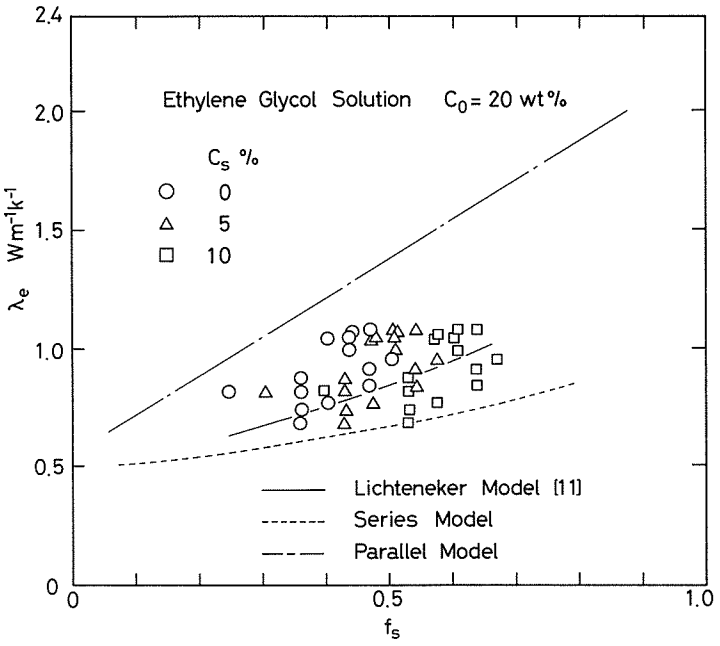


図9　固相中溶質濃度の効果

ると，Lichteneker モデルで良く整理できることから，C_0 が高い場合には，$C_s=0$ の仮定が成立しないのではないかと考えられる。

図9中で f_s が大きい範囲のデータは温度が低く，f_s が小さい，すなわち温度 θ が高い場合に較べて，凍結層中の冷却面に近い部分で得られたものであることから，凍結層形成の初期，すなわち凍結層の成長速度が大きい部分に対応している。従って，f_s の大きい領域では固相中に溶質を取り込む可能性が高いと考えられる。この事実が，C_s が約5～10%の間で f_s に対応して変化するという上記の推測結果を裏付けているように思われる。

5．結　　論

エチレングリコール水溶液およびその凍結層の熱伝導率に関して，非定常細線法を用いて測定を行なった結果，本実験範囲内で以下のことが明らかとなった。

（1）凍結層の熱伝導率 λ_e は，測定温度範囲内において，$\lambda_e=\lambda_0+A\cdot\ln(\theta/T_f)$ の形で，ほぼ±15%の精度の範囲で整理できる。

（2）平衡状態と，固相中の溶質濃度 $C_s=0$ を仮定した場合，初期濃度が10%以下の凍結層の λ_e は，Lichteneker モデルを用いて表わすことができる。

参考文献

1）Hayashi, Y., et al. : J. Heat Transfer, 101 (1979), p. 459
2）O'Callaghan, O. G., et al. : J. Heat Transfer, 102 (1980), p. 673
3）O'Callaghan, O. G., et al. : Int. J. Heat Mass Transfer, 25 (1982), p. 553
4）O'Callaghan, O. G., et al. : Int. J. Heat Mass Transfer, 25 (1982), p. 563
5）Fang, L. J., et al. : J. Heat Transfer, 106 (1984), p. 385
6）福迫尚一郎ら：JSME 第65期全国大会講演概要集（昭62），p. 314
7）福迫尚一郎ら：工学部研究報告第144号
8）Carslaw, H. S., et al. : Conduction of Heat in Solids 2nd Ed., (1959), p. 345, Oxford
9）長坂雄次ら：日本機械学会論文集，47（昭56），p. 1323
10）Riedel, L. : Chem. Ing. Techn., 23 (1951), p. 465
11）Combarnous, M. A., et al. : Advances in Hydroscience, 10 (1975), p. 231