

真空凍結現象を利用したマイクロアイス製造に関する研究 (第1報 ; 真空凍結中の水温と圧力の関係)

白川英観^{*1}, 河原 治^{*2}, 小川淑方^{*1}

Research on Micro-Ice Manufacturing Using Vacuum Frozen Phenomenon. (1st Report ; Relation between Water Temperature and Pressure in Vacuum Freezing)

SHIRAKAWA Hidemi^{*1}, KAWAHARA Osamu^{*2}, OGAWA Yoshinori^{*1}

^{*1} Department of Mechanical Engineering, Toyama National College of Technology.
Hongo 13, Toyama, 939-8630, Japan

The pressure and the water temperature under vacuum freezing were measured in order to clarify the mechanism of a vacuum frozen phenomenon that is necessary for developing the micro-ice manufacturing method, and the follow things were obtained. The water is cooled by the evaporation heat and becomes an super-cool condition. The external turbulence makes the water of the super-cool condition changed into ice in an instant. The pressure and water temperature are changed until freezing according to vapour-pressure curve and sublimation curve and are changed after freezing according to sublimation curve.

Key Words : Micro-Ice, Vacuum Frozen Phenomenon, solidification

1. 緒 言

真空凍結現象とは、液体の沸点が真空などの低圧力中では下がり、液体の蒸発に伴う気化熱により液体の温度が低下し、凝固点以下となった液体が固体になる現象のことである。一般に、液体を凝固させる場合、低熱源からの熱伝導で熱を奪うことにより行っており、液体は冷却伝熱面に付着して凝固する。そのため、凝固した固体を伝熱面から取り外すには、振動などで力学的に剥離するか、固体の一部を融解させて熱的に剥離する必要がある。また、低温の熱源を使用するために、低温状態を維持するのに、断熱性が高い容器と多くのエネルギーを要する。一方、真空凍結法では、氷などを製造するのに必要な機器は真空状態を作り出す容器と減圧するポンプだけである。また、液体は壁面ではなく、蒸発する液面から凝固するので壁面への付着力は小さく、自重による力のみで壁面から剥離し、連続的に氷を製造できる可能性がある。

氷は、食品などの保存用の低熱源として利用されるほか、氷自体の硬さを利用した加工や材料の表面改質^[1]などにも利用されている。真空凍結現象で液滴のような球形状態で液体を供給することにより、材料の表面改質時に用いる直径が揃った球状の氷を連続的に製造できると

考えられる。また、液体表面より凝固するため、内部にオゾンのような品質改良剤などを含んだ食品保存用の氷^[2,3]も製造できる可能性があり、工業分野への応用が期待される。

そこで、本研究は直径が数ミリである球状の氷（マイクロアイス）を製造する方法の開発を目的とし、マイクロアイス製造に必要な真空中での氷生成時における水温と圧力との関係を調べ、氷生成に必要な要因を検討した。

2. 実験装置および実験方法

真空凍結現象を確認するために、図1に示す実験装置を製作した。実験装置は、水を入れるシャーレ、真空の空間を作り出す真空容器、容器内を減圧する真空ポンプ

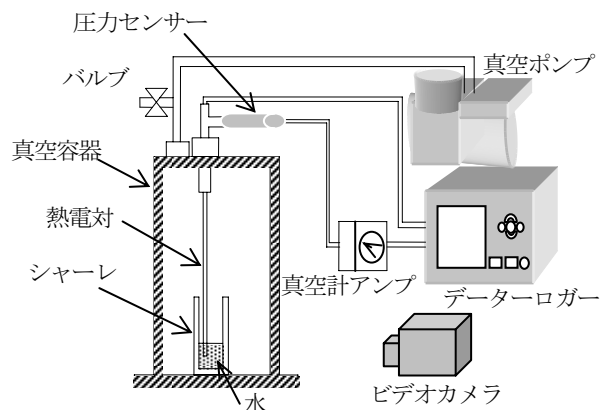


図1 実験装置概略図

*1 機械工学科 *2 一般科目

E-Mail : shira@toyama-nct.ac.jp

で構成されている。実験方法は次のとおりである。

シャーレに入れた水を真空容器内に設置し、真空ポンプで真空容器内の圧力を下げて真空凍結現象を実現する。真空容器内の圧力はピラニー真空計を用いて計測し、データロガーで記録した。また、水温の変化はK型熱電対により測定し、データロガーに記録した。さらに、実験中の水の様子を真空容器外側からビデオカメラにより撮影し、観察および記録した。

3. 実験結果および考察

3.1 真空凍結現象

製作した実験装置で、真空凍結現象により氷を製造できるかどうかの確認実験を行った。水量 50mL の水を体積が 3.5L である真空容器に入れ、120L/min の真空ポンプで減圧したときの真空容器内の圧力と水温の変化を図 2 に示す。また、真空凍結中の水の様子を図 3 に示す。

実験開始とともに、真空ポンプにより真空容器内の圧力は低下し続けるが、約 2500Pa の圧力で、図 3(a) のように水が沸騰して水温が下がり始め、圧力低下も遅くなった。この 2500Pa 近傍の圧力は、実験開始時の水温である 20°C における飽和蒸気圧力であるので、水が急に沸騰し始めた。その後、水温が下がるにつれて、沸騰現象は弱くなり、図 3(b) のように気泡は見られなくなった。しかし、沸騰現象が見られなくなった後も水温は徐々に下がりに続けた。これは、気液界面で生じる蒸発による気化熱で下がっていると考えられる。0°C を過ぎて水温はさらに下がり、実験開始から約 1600 秒後に図 3(c) のように一瞬こして凝固した。凝固直後における真空容器内の圧力は約 600Pa で、水温は 0°C であった。

凝固後における真空容器内の圧力は数十 Pa 低下するものの、水温も 1°C 程度しか低下しなくなったので、実験開始から 2800 秒後に真空ポンプを止め真空容器内を大気圧に開放して、図 3(d) のように凍結した氷を取り出した。大気中でも生成された氷は溶けず、真空凍結現象を利用した氷製造が可能であることが分かった。

3.2 真空容器の体積や水量が凍結へ及ぼす影響

真空凍結現象を利用して氷を製造することができた。しかし、短時間にエネルギーの効率よく製造するには真空凍結現象のメカニズムを明確にする必要がある。そこで、図 4 のように真空容器内に固形物を詰めることにより真空容器の体積を 3.5, 2.5, 1.9, 1.5, 0.85L と変えて、水量を 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0mL の 5 種類で実験を行い、真空容器の体積の違いによる容器内の蒸気排出速度や水量が真空凍結現象に及ぼす影響を調べた。

図 5 は、真空容器の体積を変えたときの容器内の圧力変化と水温変化を、水量ごとに纏めて示したものである。

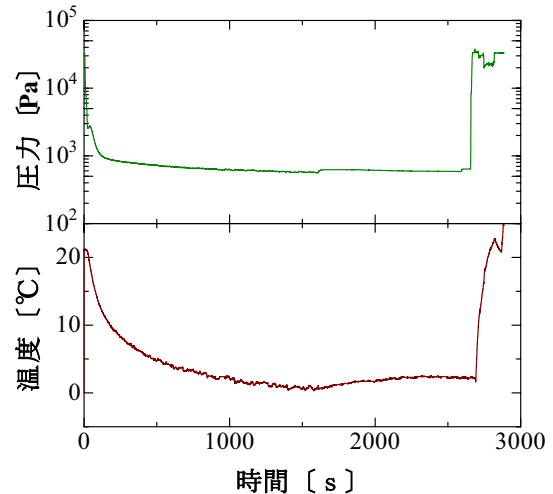
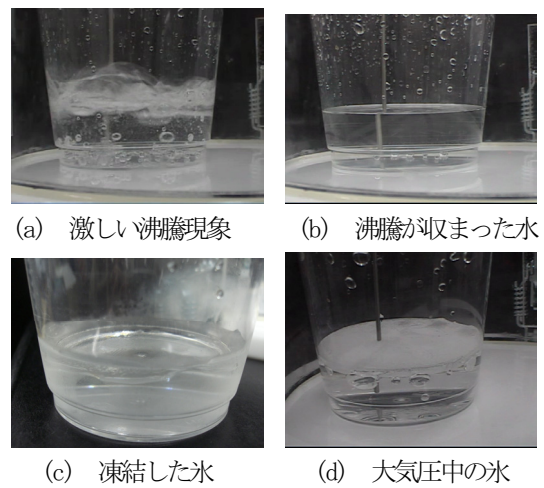
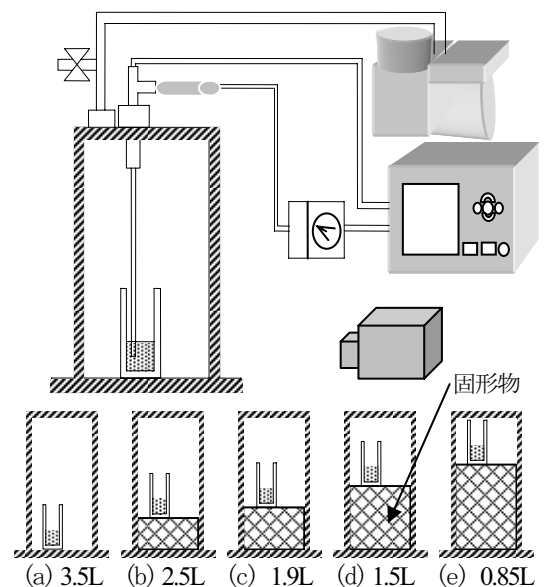


図2 真空凍結中の圧力変化と水温変化



(a) 激しい沸騰現象 (b) 沸騰が収まった水
(c) 凍結した氷 (d) 大気圧中の氷

図3 真空凍結中の水の様子



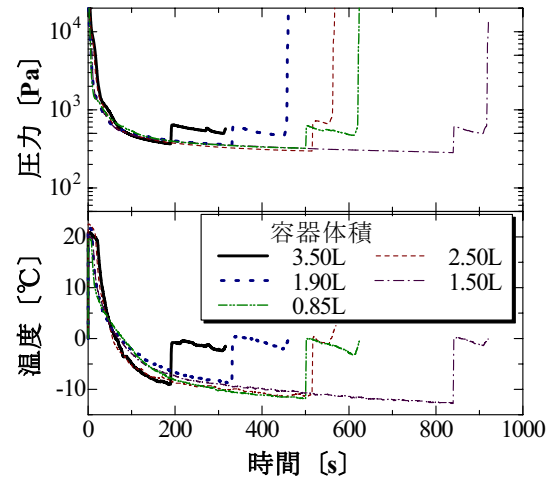
(a) 3.5L (b) 2.5L (c) 1.9L (d) 1.5L (e) 0.85L

図4 真空容器の体積を変える方法

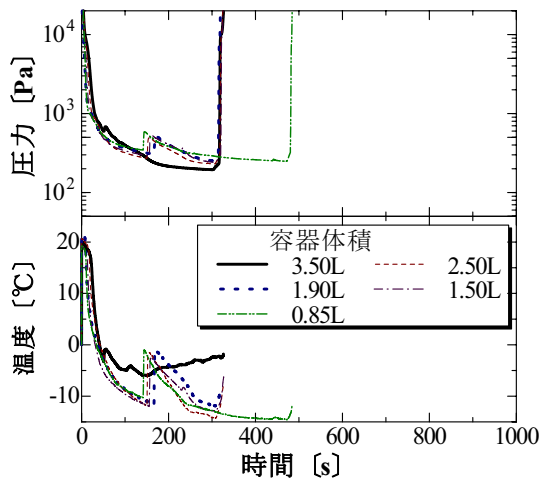
真空容器の体積が小さいほど、真空容器内の圧力も水温も速く低下しているのが分かる。これは、排気速度が同じ真空ポンプの場合、排出される体積は真空容器の体積に対して割合が大きく、蒸発した気体をより多く排出できるためである。真空容器の体積が異なる実験すべてにおいて、真空容器内の圧力は低下し、水温が 0°C 以下になっても蒸発し続け、水は過冷却状態になっている。そして、何らかの外乱により水の過冷却状態が解消されたとき、水は瞬時に凝固し、氷になっている。そして、氷になった直後の容器内の圧力は約 600Pa で、水温は約 0°C であった。

一方、水量が少ないほど、真空容器内の圧力および水温の低下が速い傾向がある。真空容器内の圧力低下が速いのは、水量が少ない場合、蒸発する気体の量も少なく容器内の圧力を上昇させる効果が小さいためである。また、水温の低下が速いのは、水の量が少ないほど水温を下げる顕熱が少なくて済むためである。さらに、水温の最低温度は、水量が少ないほど低くなる傾向がある。これ

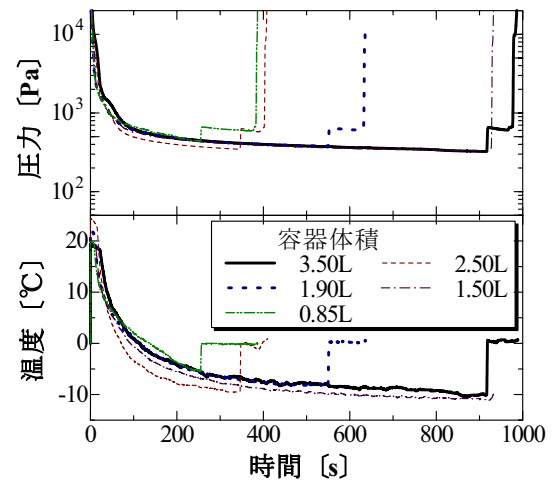
は、単位時間当たりに蒸発する気体量が少ないため、蒸発した気体体積よりも多くの体積を排出できるポンプにより容器内の圧力をより低くすることができ、液体の沸点が下がり蒸発を促進したためと考えられる。水量が異なる実験すべてにおいても、圧力は低下し、水温も 0°C



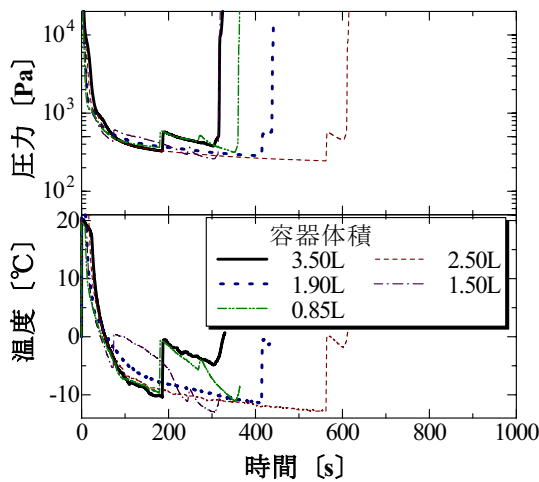
(c) 水量2.0mL



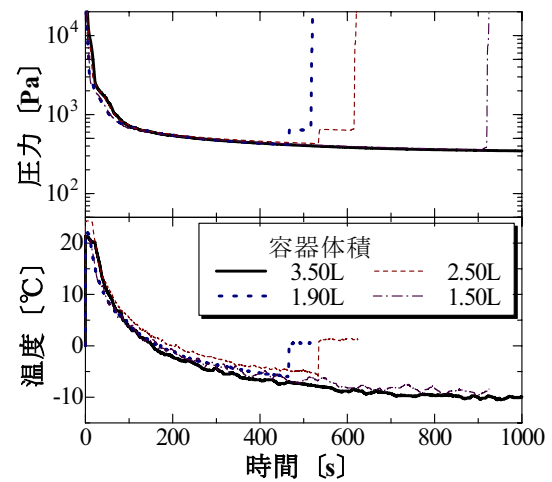
(a) 水量0.5mL



(d) 水量5.0mL



(b) 水量1.0mL



(e) 水量10.0mL

図5 真空容器の体積や水量が水温と圧力に及ぼす影響

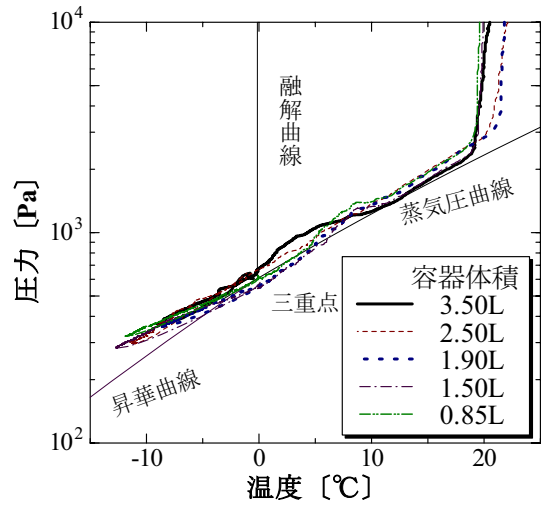
以下になっても蒸発し続け、水は過冷却状態になっている。そして、何らかの外乱により水の過冷却状態が解消されたとき、水は瞬時に凝固して氷になっている。そして、氷になった直後の真空容器内の圧力は約 600Pa で水温は約 0°C であった。

以上のことから、氷生成の要因の一つが水の過冷却状態を解消する外乱であるため、凝固開始までの時間は、真空容器の体積や水量に関係なく、不規則であり、本実験時間である 1000 秒以内では凍結しないものもあった。しかし、真空容器の体積が小さく水量が少ないほど、水は早く過冷却状態になることが分かった。また、氷になった直後の真空容器内の圧力は約 600Pa で水温は約 0°C であり、水の三重点^[4] (611.66Pa, 0.01°C) になることが分かった。

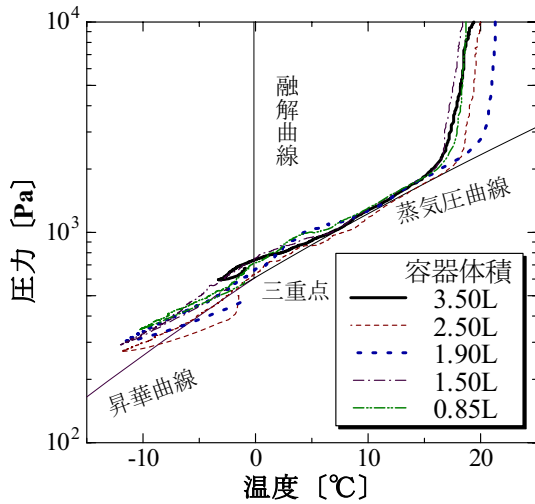
3.3 真空容器内の圧力と水温との関係

氷が生成するときは、何らかの外乱により水の過冷却状態が解消され、水は瞬時に凝固し、氷になることが分

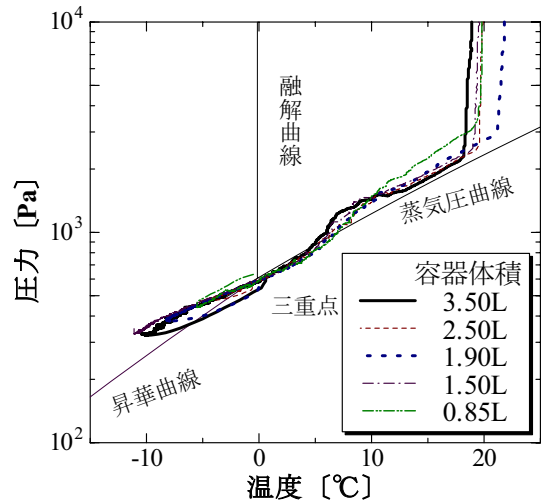
かった。そして、氷になった直後の圧力は約 600Pa で水温は約 0°C であり、水の三重点^[4] であった。



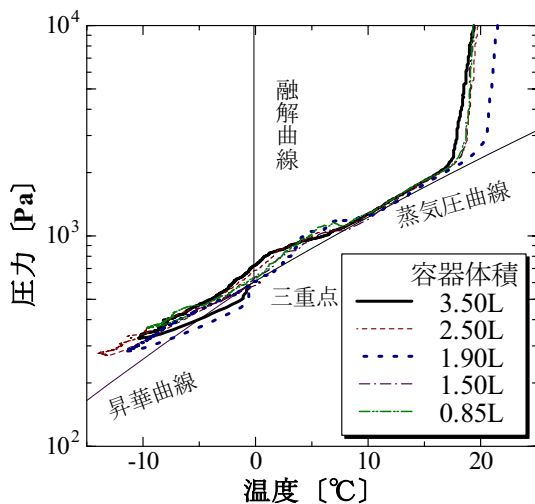
(c) 水量2.0mL



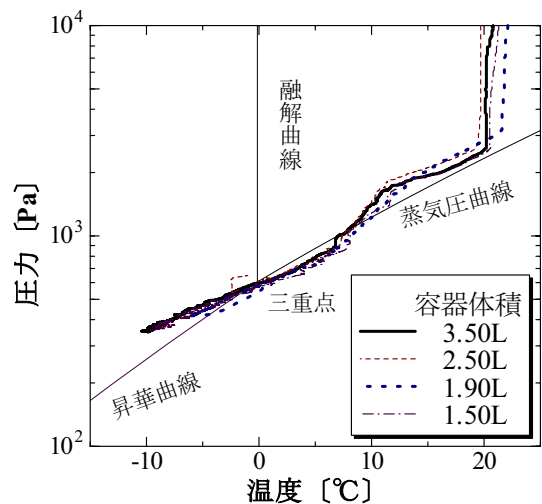
(a) 水量0.5mL



(d) 水量5.0mL



(b) 水量1.0mL



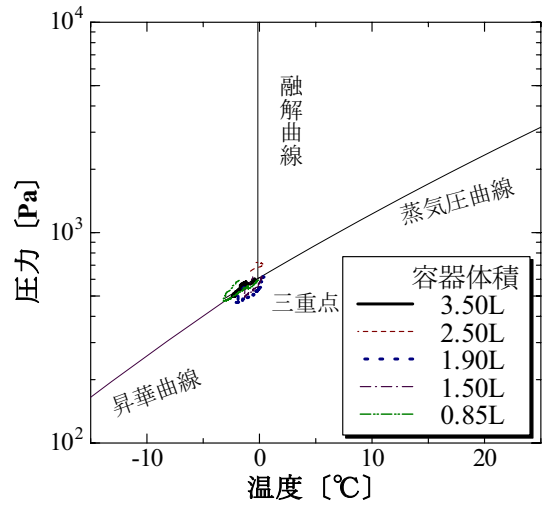
(e) 水量10.0mL

図6 凍結までの水温と真空容器内圧力の関係

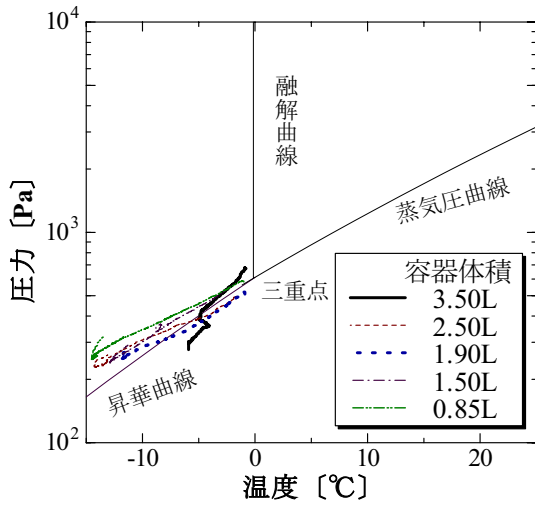
そこで、すべての実験結果について水温を横軸に、真空容器内の圧力を縦軸にとってプロットしたものを図6および図7に、蒸気圧曲線^[4]、昇華曲線^[4]、融解曲線^[4]とともに示す。図6は、実験開始から水の過冷却状態が解消され凝固し氷になるまでの水温と真空容器内の圧力との関係を示したものである。真空容器内を真空ポンプで減圧すると、水は初期温度のまま蒸気圧曲線の近傍まで減圧される。その後、減圧により水の沸点が下がり、蒸発による気化熱により蒸気圧曲線に沿いながら水温は低下する。水の三重点を過ぎても、さらに冷却され、水は過冷却状態になる。水が過冷却状態になっても蒸発し続け、気化熱により昇華曲線に沿って冷却されている。

一方、図7は、実験時間1000秒までに凝固したものについて凝固後から実験終了までの水温と真空容器内の圧力との関係を示したものである。水量の少ないものは、氷になっても昇華曲線に沿って冷却されているが、水量

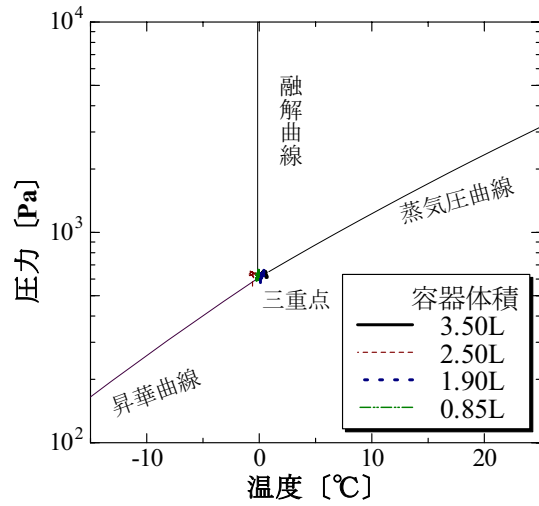
が多いものは三重点近傍で変化しなくなっている。これは、水量が少ない場合は、過冷却解消による凝固のとき



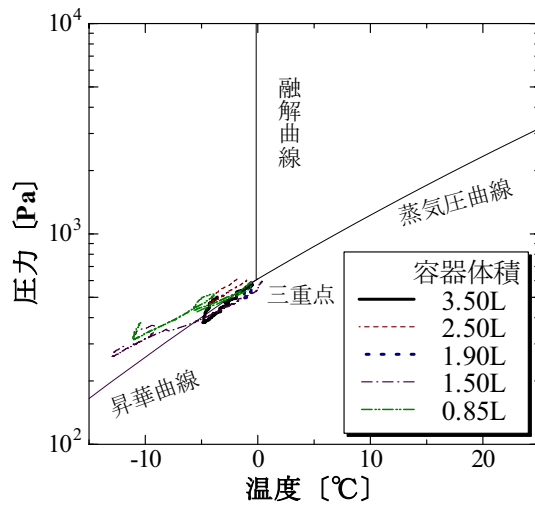
(c) 水量2.0mL



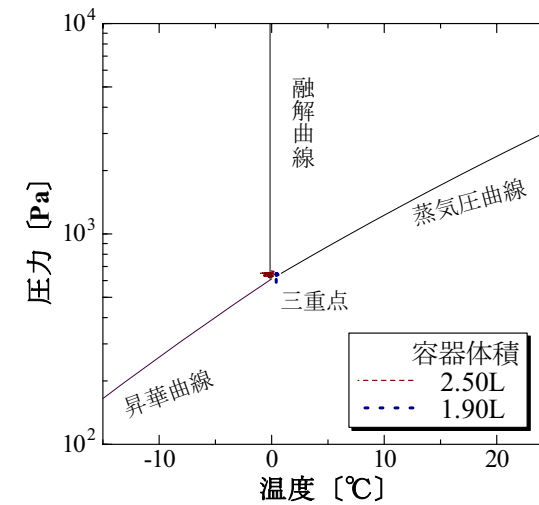
(a) 水量0.5mL



(d) 水量5.0mL



(b) 水量1.0mL



(e) 水量10.0mL

図7 凍結後の水温と真空容器内圧力の関係

に、すべての水が氷になっており、氷表面からの昇華による気化熱により冷却されているためである。これに対して、水量が多い場合は、凝固のときに水の一部だけが氷になっており、残った水が気液界面で蒸発し、冷却され、その気化熱により固液界面で凝固して氷を成長させていると考えられる。

これらの結果より、本実験範囲では、水温と真空容器内の圧力との関係は、平衡状態における水温と圧力との関係式で表わすことができ、凝固して氷になるまでの水温と真空容器内の圧力との関係は、蒸気圧曲線および昇華曲線で、凝固後の氷についての関係は、昇華曲線で表されることが分かった。

以上のことから、真空凍結現象を利用したマイクロアイス製造法に関する開発の方向性が次のように得られた。

- (1) 氷を製造する時の真空容器の体積は、できる限り小さくする。
- (2) 水量は少なく、蒸発できる表面積を大きくするため液滴のような球形状態で液体を真空容器に入れる。
- (3) 過冷却状態になった水を凍らすために、振動などの外乱を与える装置が必要である。

今後の課題として、水の初期温度や水の表面積および表面張力の影響などを検討する必要がある。さらに、真空凍結現象のメカニズムをより明確にするために、気液界面近傍の相変化を伴う熱流動の数値解析を行い、実験で測定した気液界面近傍の温度分布や水の蒸発量、氷の生成割合などと比較し、真空凍結現象を利用した氷製造に最適な液体の量を検討する必要がある。

4. 結 言

真空凍結現象を利用したマイクロアイス製造法を開発を目的とし、真空凍結現象を観察し、真空凍結時の真空容器内の圧力と水温について調べた結果、次のことを得た。

- (1) 真空容器の体積を小さくし、量を少なくしたほうが水は早く冷える。
- (2) 水を真空により冷却すると 0°C 以下の過冷却状態になり、外乱により水の過冷却状態が解消され、水は瞬時に凝固し、氷になる。
- (3) 真空凍結現象における凝固するまでの水温と真空容器内の圧力との関係は、蒸気圧曲線および昇華曲線で表される。
- (4) 真空凍結現象における凝固後の水温と真空容器内の圧力との関係は、すべての水が氷になったときは昇華曲線で表され、水が存在するときは水の三重点で表される。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金萌芽研究(No.17656078)「真空凍結現象を利用したマイクロアイス製造の開発」の補助を受けて実施したことを明記し、感謝の意を表す。また、実験装置の製作および実験を手伝ってくれた本校機械工学科の北川雅之君、大坂理菜さん、小川恭平君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 厨川常元：「噴射加工の最前線 —デジタル式ブレイシブジェット加工装置の開発からアイスジェット加工へ—」, 68巻2号, pp.175-179(2002)
- 2) 小山茂人：「新版オゾン利用の新技术」, サンヨー書房, pp.445(1993)
- 3) 吉村賢二, 小山 繁, 稲田孝明：オゾン等の気泡・気柱を含有した氷の生成, 日本機械学会熱工学コンファレンス2003 講演論文集, pp.343(2003)
- 4) 国立天文台：「理科年表 平成10年」, 丸善株, pp.468-469(1997)

(2007. 12. 28 受理)