



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

対象溶液で満たされた試験部と、  
前記試験部の下部に流入管を介して接続され、該流入管を通して該試験部内を加圧する加圧手段と、

前記試験部の上部に一端が接続され、他端にバルブが設けられた流出管と、  
所定の冷媒で満たされ、前記試験部が漬けられた水槽部と、

前記水槽部に設置され、該水槽部の所定の冷媒を冷却することにより前記試験部の対象溶液を冷却する熱交換手段とを備えた氷スラリー製造装置であって、

前記バルブを閉とした後の前記加圧手段による加圧により前記試験部内を所定の加圧状態に維持し、前記熱交換手段による前記水槽部内の冷却により前記試験部内の対象溶液が常圧における凝固点以下の温度で且つ該所定の加圧状態における凝固点以上の温度に保持した後、前記バルブを開として前記流出管から対象溶液を流出させ該試験部内を常圧へ減圧することにより、該試験部内の対象溶液を凝固させて氷スラリーを製造することを特徴とする氷スラリー製造装置。

10

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の氷スラリー製造装置において、前記バルブから排出管を通して流出される対象溶液を貯留する貯留槽をさらに備え、

前記バルブを閉とした後の前記加圧手段による加圧の前に、該バルブを開として該加圧手段により前記試験部内を加圧することにより、該試験部内及び前記流出管内に存在し得る気体を前記貯留槽へ排出して該試験部内及び前記流出管内を液相で満たすことを特徴とする氷スラリー製造装置。

20

## 【請求項 3】

対象溶液で満たされた配管部であって、一端にバルブと該バルブに続くノズルとが接続され、該バルブ及び該バルブに接続された該配管部の一部は断熱領域にされたものと、

前記配管部の他の一端に接続され、該配管部内を加圧する加圧手段と、

前記配管部の断熱領域でない部分を冷却することにより該配管部内の対象溶液を冷却する熱交換手段とを備えた氷スラリー製造装置であって、

前記バルブを閉とした後の前記加圧手段による加圧により前記配管部内を所定の加圧状態に維持し、前記熱交換手段による冷却により前記配管部内の対象溶液が常圧における凝固点以下の温度で且つ該所定の加圧状態における凝固点以上の温度に保持した後、前記バルブを開として前記ノズルから前記断熱領域の管部にある該対象溶液を流出し常圧へ減圧することにより該対象溶液を凝固させて氷スラリーを製造することを特徴とする氷スラリー製造装置。

30

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の氷スラリー製造装置において、前記対象溶液は 1 wt % 以下の低塩分濃度水溶液であり、前記氷スラリーは塩水氷スラリーであることを特徴とする氷スラリー製造装置。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の氷スラリー製造装置において、前記対象溶液は真水であり、前記氷スラリーは真氷であることを特徴とする氷スラリー製造装置。

40

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の氷スラリー製造装置において、

前記所定の加圧状態における凝固点以上の温度での保持を、該所定の加圧状態における凝固点以下の過冷却度 2 K 乃至 3 K 付近の温度での保持とすることを特徴とする氷スラリー製造装置。

## 【請求項 7】

対象溶液から氷スラリーを製造する氷スラリー製造方法であって、

対象溶液を常圧より高い所定の加圧状態に維持し、該対象溶液を常圧における凝固点以下の温度で且つ所定の加圧状態における凝固点以上の温度に保持した後、該対象溶液を該

50

所定の加圧状態から常圧へ減圧することにより凝固させて氷スラリーを製造することを特徴とする氷スラリー製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 記載の氷スラリー製造方法において、前記対象溶液は 1 w t % 以下の低塩分濃度水溶液であり、前記氷スラリーは塩水氷スラリーであることを特徴とする氷スラリー製造方法。

【請求項 9】

請求項 7 記載の氷スラリー製造方法において、前記対象溶液は真水であり、前記氷スラリーは真水であることを特徴とする氷スラリー製造方法。

【請求項 10】

請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の氷スラリー製造方法において、前記所定の加圧状態における凝固点以上の温度での保持を、該所定の加圧状態における凝固点以下の過冷却度 2 K 乃至 3 K 付近の温度での保持とすることを特徴とする氷スラリー製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は 氷スラリーを製造する氷スラリー製造装置および氷スラリー製造方法に関し、特に低濃度の塩水および真水からも氷スラリーを製造することが可能な氷スラリー製造装置および氷スラリー製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、水あるいは水溶液中に微細な氷を混濁したシャーベット状の氷、いわゆる氷スラリー(この他、アイススラリー、スラリーアイス、スラッシュアイス、リキッドアイスとも呼ばれる。)は、様々な分野において利用されている。

【0003】

氷スラリーは、冷熱密度が高く且つ高い流動性を有するのが特徴であるため、空調用冷熱源として利用されている。さらに氷スラリーは様々な分野における冷却用媒体として期待されており、例えば、生鮮品の保冷技術分野において、海水をベースとする氷スラリーを用いた鮮魚保冷方法が提案されている(非特許文献 1 参照)。その理由は、高い流動性を有する氷スラリーが保冷物を覆い包むため、表面を傷つけることなく且つ冷却むらが生じない点等にある。即ち、従来主流であったキュービック状氷による鮮魚保冷方法に比べて氷スラリーによる鮮魚保冷方法は多くの利点を有しており、鮮魚の高付加価値化に寄与している。さらに、医療分野においても氷スラリーは直接接触型の保冷剤として期待されている。例えば、腹腔内の冷却低体温法では、手術中の臓器の生体反応を抑制する目的から、砕氷した氷片を利用しているが(非特許文献 2 参照)、これを流動性、密着性が高い氷スラリーに代替することにより、高い保冷効果が期待できる。他にも氷スラリーは咽頭冷却用保冷剤、臓器輸送用時の保冷剤、熱中症患者の局所(腋窩)用冷却材等の用途に期待されている。

30

40

【0004】

従来、氷スラリーの生成方法に関しては、(1)冷却円筒内表面に薄い氷層を形成し、それらを掻き取る掻き取り方法(特許文献 1 参照)、(2)精密な温度制御の下、過冷却水を用いて生成する過冷却方法(特許文献 2 参照)、(3)生成した微細氷片の浮力を利用して連続的に生成する方法(非特許文献 3 参照)、(4)試験溶液を減圧し、蒸発潜熱を利用して氷スラリーを生成する方法(非特許文献 4、5 参照)、および(5)水・油を混合したエマルジョン状態の機能性流体を攪拌・冷却することで生成する方法(非特許文献 6 参照)等、様々な生成方法および装置が提案されている。

【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

上述した(1)の掻き取り方法には、氷片の掻き取りに要する大きな動力と掻き取り刃の摩耗による定期的なメンテナンスとが必要であるという問題があり、加えて小型化が困難であるという問題があった。上述した(2)の過冷却方法は比較的大きなプラントにおいて実用化されているが、過冷却状態を維持するため高精度の温度制御技術が必要である上、過冷却解除の制御が困難であるという問題があった。上述した(3)乃至(5)の従来方法によって生成される氷スラリーの多くは、グリコール系の不凍液(ブライン)、あるいは海水濃度程度の塩化ナトリウム水溶液を用いており、生体組織に直接接触するような医療分野への応用は困難な状況であるという問題があった。

10

## 【0006】

さらに、上述したいずれの方法も低濃度水溶液(例えば、1wt%以下の低塩分濃度)を用いた氷スラリーを生成することはできないという問題があった。例えば、掻き取り方法の場合、塩分濃度が低くなると氷点が上昇するため掻き取り面に生成される氷層が「硬くなる」結果、掻き取り刃が氷に「噛む」状態となり、作動できなくなる(実際には緊急停止となる)。これに対して掻き取り刃を回転させるモーターの出力を上げて改善する方法もあるが、その場合、掻き取り刃の摩耗が激しく、メンテナンス頻度が増大し、上述と同様の問題が生じる。そのため一般的に海水氷は、塩分濃度が1.5wt%以上で3.5wt%程度未満で使用されていることが多い。一方、表1に示される氷スラリーの塩分濃度・含氷率(氷充填率。氷スラリー中の氷の割合)と温度との関係によれば、塩分濃度が1.5wt%程度であると、塩水氷スラリーは含氷率が40%程度で凝固点が-1.6程度になる。しかし、この温度帯は魚介類の保冷物が凍結する温度帯として知られている(例えば、タラの凍結温度は-1.0、プリは-1.2、イワシ、マグロおよびヒラメは-1.3)。一般に、魚介類は凍結するとうまみ成分が逃げ出すため、漁価が落ちると言われている。一方、表1に示されるように塩分濃度が1.0wt%程度であると同じ40%の含氷率で凝固点が-1.1程度になるため、魚介類の保冷物の凍結を避けることが可能となる。このため、塩分濃度が1wt%程度の氷スラリーを生成することができる装置の開発が期待されている。

20

## 【0007】

【表 1】

凍水氷の塩分濃度(%)	含水率(%)					
	50	40	30	20	10	0
3.5	-4.5	-3.7	-3.2	-2.8	-2.5	-2.2
3.1	-3.8	-3.2	-2.7	-2.4	-2.1	-1.9
2.5	-3.2	-2.6	-2.3	-2	-1.8	-1.6
2.0	-2.5	-2.1	-1.8	-1.6	-1.4	-1.3
1.5	-1.9	-1.6	-1.4	-1.2	-1.1	-1
1.0	-1.3	-1.1	-0.9	-0.8	-0.7	-0.6
0	0	0	0	0	0	0

10

20

## 【0008】

そこで、本発明の目的は上記問題を解決するためになされたものであり、氷スラリーの製造に大きな動力と定期的なメンテナンスとが必要でなく、小型化が容易な氷スラリーの製造装置等を提供することにある。

30

## 【0009】

本発明の第2の目的は、高精度の温度制御技術が不要である氷スラリーの製造装置等を提供することにある。

## 【0010】

本発明の第3の目的は、生体組織に直接接触するような医療分野への応用が容易な氷スラリーの製造装置等を提供することにある。

## 【0011】

本発明の第4の目的は、低濃度水溶液(例えば、1wt%以下の低塩分濃度)を用いた氷スラリーを生成することができる氷スラリーの製造装置等を提供することにある。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

この発明の氷スラリー製造装置は、対象溶液で満たされた試験部と、前記試験部の下部に流入管を介して接続され、該流入管を通して該試験部内を加圧する加圧手段と、前記試験部の上部に一端が接続され、他端にバルブが設けられた流出管と、所定の冷媒で満たされ、前記試験部が漬けられた水槽部と、前記水槽部内に設置され、該水槽部内の所定の冷媒を冷却することにより前記試験部内の対象溶液を冷却する熱交換手段とを備えた氷スラリー製造装置であって、前記バルブを閉とした後の前記加圧手段による加圧により前記試験部内を所定の加圧状態に維持し、前記熱交換手段による前記水槽部内の冷却により前記試験部内の対象溶液が常圧における凝固点以下の温度で且つ該所定の加圧状態における凝

50

固点以上の温度に保持した後、前記バルブを開として前記流出管から対象溶液を流出させ該試験部内を常圧へ減圧することにより、該試験部内の対象溶液を凝固させて氷スラリーを製造することを特徴とする。

【0013】

ここで、この発明の氷スラリー製造装置において、前記バルブから排出管を通して流出される対象溶液を貯留する貯留槽をさらに備え、前記バルブを閉とした後の前記加圧手段による加圧の前に、該バルブを開として該加圧手段により前記試験部内を加圧することにより、該試験部内及び前記流出管内に存在し得る気体を前記貯留槽へ排出して該試験部内及び前記流出管内を液相で満たすことができる。

【0014】

この発明の氷スラリー製造装置は、対象溶液で満たされた配管部であって、一端にバルブと該バルブに続くノズルとが接続され、該バルブ及び該バルブに接続された該配管部の一部は断熱領域にされたものと、前記配管部の他の一端に接続され、該配管部内を加圧する加圧手段と、前記配管部の断熱領域でない部分を冷却することにより該配管部内の対象溶液を冷却する熱交換手段とを備えた氷スラリー製造装置であって、前記バルブを閉とした後の前記加圧手段による加圧により前記配管部内を所定の加圧状態に維持し、前記熱交換手段による冷却により前記配管部内の対象溶液が常圧における凝固点以下の温度で且つ該所定の加圧状態における凝固点以上の温度に保持した後、前記バルブを開として前記ノズルから前記断熱領域の管部にある該対象溶液を流出し常圧へ減圧することにより該対象溶液を凝固させて氷スラリーを製造することを特徴とする。

【0015】

ここで、この発明の氷スラリー製造装置において、前記対象溶液は1wt%以下の低塩分濃度水溶液であり、前記氷スラリーは塩水氷スラリーとすることができる。

【0016】

ここで、この発明の氷スラリー製造装置において、前記対象溶液は真水であり、前記氷スラリーは真氷とすることができる。

【0017】

ここで、この発明の氷スラリー製造装置において、前記所定の加圧状態における凝固点以上の温度での保持を、該所定の加圧状態における凝固点以下の過冷却度2K乃至3K付近の温度での保持とすることができる。

【0018】

この発明の氷スラリー製造方法は、対象溶液から氷スラリーを製造する氷スラリー製造方法であって、対象溶液を常圧より高い所定の加圧状態に維持し、該対象溶液を常圧における凝固点以下の温度で且つ所定の加圧状態における凝固点以上の温度に保持した後、該対象溶液を該所定の加圧状態から常圧へ減圧することにより凝固させて氷スラリーを製造することを特徴とする。

【0019】

ここで、この発明の氷スラリー製造方法において、前記対象溶液は1wt%以下の低塩分濃度水溶液であり、前記氷スラリーは塩水氷とすることができる。

【0020】

ここで、この発明の氷スラリー製造方法において、前記対象溶液は真水であり、前記氷スラリーは真氷とすることができる。

【0021】

ここで、この発明の氷スラリー製造方法において、前記所定の加圧状態における凝固点以上の温度での保持を、該所定の加圧状態における凝固点以下の過冷却度2K乃至3K付近の温度での保持とすることができる。

【発明の効果】

【0022】

本発明の氷スラリー製造装置および製造方法によれば、まず、(容器内の)水を加圧してP1気圧とし、同時に温度を大気圧時(1.0気圧)における平衡凍結温度(0)以下

10

20

30

40

50

の温度  $T_1$  に保持する。融解曲線に示されるように、加圧冷温保持状態  $S_1$  の圧力  $P_1$  気圧では加圧された水の平衡凍結温度（凝固点）は  $T_c$  であり、加圧冷温保持状態  $S_1$  の温度  $T_1$  は凝固点  $T_c$  より高い。このため、加圧冷温保持状態  $S_1$  では水は液相の状態を維持する。ここで、加圧冷温保持状態  $S_1$  から温度  $T_1$  を保持したまま圧力を大気圧（ $1.0$  気圧）へ減圧すると、水は一転して過冷却状態となるが、温度  $T_1$  は大気圧における凝固点（ $0$ ）より低いため、その後、凝固（凍結、製氷）を開始する（減圧（常圧）冷温状態  $S_2$ ）。ここで、水のかわりに水溶液（対象溶液または対象液体）を用いることにより、水溶液から氷スラリーを生成することができる。以上のように、本発明の氷スラリー製造装置 1 および製造方法によれば、対象溶液  $Liq$  の圧力  $P$  と温度  $T$  とを制御することによって容易に氷スラリーを生成することができ、さらに凝固（減圧）のタイミ

10

20

30

40

50

### 【0023】

本発明の氷スラリー製造装置の構成は、対象溶液  $Liq$  で満たされた氷スラリー生成部（試験部）、氷スラリー生成部の下部に送水用配管（流入管）を介して接続され、送水用配管を通して氷スラリー生成部内を加圧する加圧送水用ポンプ（加圧手段）、氷スラリー生成部内の圧力を測定する圧力計、氷スラリー生成部の上部に一端が接続され、途中にバルブが設けられた流出管、バルブと接続された排出管、バルブから排出管を通して排出される液体を貯留するドレンタンク（貯留槽）、試験溶液（所定の冷媒） $Flu$  で満たされ、氷スラリー生成部が漬けられた水槽部、水槽部内に設置され、水槽部内の試験溶液  $Flu$  を冷却することにより氷スラリー生成部内の対象溶液  $Liq$  を冷却する熱交換器を備えている。氷スラリー生成部内の圧力が所定の圧力（所定の加圧状態）になり、且つ送水用配管の表面温度と流出管の表面温度との温度差が  $0.5$  K 以下になったことを確認した後、バルブを手で開き大気圧へ減圧する。ここで、所定の圧力とは上述した上述した加圧冷温保持状態  $S_1$  の圧力  $P_1$  である。以上のように、バルブを閉とした後のプランジャーポンプによる加圧により氷スラリー生成部内を所定の加圧状態に維持し、熱交換器等の熱交換手段による水槽部内の冷却により氷スラリー生成部内の対象溶液  $Liq$  が常圧における凝固点（ $0$ ）以下の温度で且つ所定の加圧状態における凝固点以上の温度に保持された後、バルブを開として流出管および排出管からドレンタンクへ対象溶液  $Liq$  を排出し、氷スラリー生成部内を常圧へ減圧することにより、氷スラリー生成部内の対象溶液  $Liq$  を凝固させて氷スラリーを製造することができる。対象溶液  $Liq$  が所定の塩分濃度水溶液の場合、生成される氷スラリーは塩水氷スラリーとなる。本発明の氷スラリー製造装置および製造方法によれば、塩分濃度  $C$  が  $0.9$  wt% という極めて低減した塩水氷スラリーを生成することができる。即ち、低濃度水溶液（例えば、 $1$  wt% 以下の低塩分濃度）を用いた氷スラリーを生成することができる。この結果、海水濃度程度（約  $3.5$  wt% 程度）の塩化ナトリウム水溶液を用いた従来の氷スラリー生成方法とは異なり、生体組織に直接接触するような医療分野への応用が容易な氷スラリー製造装置および製造方法を提供することができるという効果がある。本発明の氷スラリー製造装置および製造方法では、対象溶液  $Liq$  はバルブを開けて氷スラリー生成部内を常圧へ減圧することにより瞬時に過冷却状態になり、その後凝固を始める。即ち、バルブの開放時の圧力衝撃等により必ず氷スラリーへ凝固することが分かっている。つまり、本発明の氷スラリー製造装置および製造方法は従来の過冷却方法に比べて、加圧冷温保持状態  $S_1$  から温度  $T_1$  を保持したまま圧力を大気圧へ減圧する際の高い過冷却状態（過冷却度が大きい状態）からの凝固を実現することができる点と、さらにその過冷却凝固のタイミングを対象溶液  $Liq$  の圧力と温度とを制御することにより任意に制御することができる点とにおいて顕著に優れている。この結果、氷スラリーの製造に大きな動力と定期的なメンテナンスとが必要でなく、小型化が容易な氷スラリー製造装置等を提供することができるという効果がある。

### 【図面の簡単な説明】

### 【0024】

【図1】水の圧力 - 温度相図を示す図である。

【図 2】本発明の実施例 1 における氷スラリー製造装置 1 を示す図である。

【図 3】氷スラリー生成部 10 の拡大図である。

【図 4】氷スラリー生成部 10 の外観写真を示す図である。

【図 5】塩化ナトリウム水溶液 (0.9 wt%、3.0 wt%) に対する付加圧力と凝固点降下との関係を示すグラフである。

【図 6】溶液濃度  $C = 0.9 \text{ wt}\%$  の場合における、自発的に過冷却が解除され、氷スラリー生成部 10 内に氷層が確認された時の圧力  $P_g$  と温度  $T$  との関係および圧力解放試験時の実験条件を示すグラフである。

【図 7】溶液濃度  $C = 3.0 \text{ wt}\%$  の場合における、自発的に過冷却が解除され、氷スラリー生成部 10 内に氷層が確認された時の圧力  $P_g$  と温度  $T$  との関係および圧力解放試験時の実験条件を示すグラフである。

10

【図 8】溶液濃度  $C = 0.9 \text{ wt}\%$  の場合における氷スラリー生成部 10 内に氷スラリーが生成された時の連続写真を示す図である。

【図 9】溶液濃度  $C = 3.0 \text{ wt}\%$  の場合における氷スラリー生成部 10 内に氷スラリーが生成された時の連続写真を示す図である。

【図 10】溶液濃度  $C = 0.9 \text{ wt}\%$ 、過冷却度  $T_{sub} = 1.0 \text{ K}$  の場合における氷スラリー生成状況の連続写真を示す図である。

【図 11】溶液濃度  $C = 0.9 \text{ wt}\%$ 、過冷却度  $T_{sub} = 2.0 \text{ K}$  の場合における氷スラリー生成状況の連続写真を示す図である。

【図 12】溶液濃度  $C = 3.0 \text{ wt}\%$ 、過冷却度  $T_{sub} = 2.0 \text{ K}$  の場合における氷スラリー生成状況の連続写真を示す図である。

20

【図 13】塩分濃度  $C = 0.9 \text{ wt}\%$ 、初期圧力  $P_{ini} = 10 \text{ MPa}$ 、過冷却度  $T_{sub} = 2.0 \text{ K}$  において生成された氷スラリーの顕微鏡写真を示す図である。

【図 14】氷スラリー生成速度と過冷却度との関係を示すグラフである。

【図 15】本発明の実施例 2 における氷スラリー (真氷) が生成された時の連続写真を示す図である。

【図 16】本発明の実施例 3 における氷スラリー製造装置 3 を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、まず、本発明の氷スラリー製造装置および製造方法の原理につき図面を参照して説明し、次に各実施例について図面を参照して詳細に説明する。

30

【0026】

本発明の原理。

図 1 は、水の圧力 - 温度相図を示す。図 1 で、横軸は温度 ( )、縦軸は圧力 (気圧 atm) である。図 1 に示される曲線 OA、OB、OC は 2 相共存曲線であり、この順に昇華曲線、蒸気圧 (蒸発) 曲線、融解曲線と呼ばれている。水の温度と圧力とを 2 相共存曲線のどこかの条件に保つことにより、2 相が共存した状態が実現する。3 つの 2 相共存曲線 OA、OB および OC が交わる点 O は三重点と言う。三重点 O では温度  $0.01$ 、圧力  $0.006$  気圧であり、この条件で固体 (氷)、液体 (水) および気体 (水蒸気) が共存する。蒸気圧曲線 OB の右端の点 B は臨界点 (温度  $374$ 、圧力  $218$  気圧) であり、これ以上の温度および / または圧力では超臨界流体 (超臨界水) という状態になる。図 1 に示されるように、圧力  $1.0$  気圧 (点線 DF) では固体と液体とは温度  $0$  で共存し (融解曲線 OC 上の点 E)、液体と気体とは温度  $100$  で共存する (蒸気圧曲線 OB 上の点 F)。図 1 の蒸気圧曲線 OB に示されるように、圧力を低くすると液体と気体とが共存する温度 (沸点) は低くなる。一方、図 1 の融解曲線 OC に示されるように、圧力を高くすると固体と液体とが共存する温度 (凝固点) は低くなる。

40

【0027】

次に、本発明の氷スラリー製造装置および製造方法の原理について説明する。まず図 1 に示されるように、(容器内の) 水を加圧して  $P_1$  気圧とし、同時に温度を大気圧時 ( $1.0$  気圧) における平衡凍結温度 ( $0$ ) 以下の温度  $T_1$  に保持する。即ち、図 1 に示され

50



る加圧冷温保持状態 S 1 ( 温度 T 1 、 圧力 P 1 気圧 ) に保持する。図 1 の融解曲線 O C に示されるように、加圧冷温保持状態 S 1 の圧力 P 1 気圧では加圧された水の平衡凍結温度 ( 凝固点 ) は T c であり、加圧冷温保持状態 S 1 の温度 T 1 は凝固点 T c より高い。このため、加圧冷温保持状態 S 1 では水は液相の状態を維持する。ここで、加圧冷温保持状態 S 1 から温度 T 1 を保持したまま圧力を大気圧 ( 1 . 0 気圧 ) へ減圧すると、水は一転して過冷却状態となるが、温度 T 1 は大気圧における凝固点 ( 0 ) より低い。そのため、その後、凝固 ( 凍結、製氷 ) を開始する ( 図 1 に示される減圧 ( 常圧 ) 冷温保持状態 S 2 ) 。ここで、水のかわりに水溶液 ( 対象溶液または対象液体 ) を用いることにより、水溶液から氷スラリーを生成することができる。以上のように、本発明の氷スラリー製造装置および製造方法によれば、対象溶液の圧力と温度とを制御することによって容易に氷スラリーを生成することができ、さらに凝固 ( 減圧 ) のタイミングを任意にコントロールできるという特徴を有している。以下、各実施例について図面を参照して詳細に説明する。

10

#### 【実施例 1】

##### 【0028】

図 2 は、本発明の実施例 1 における氷スラリー製造装置 1 を示す。図 1 で、符号 1 0 は対象溶液 L i q で満たされた氷スラリー生成部 ( 試験部 ) 、 2 0 は氷スラリー生成部 1 0 の下部に送水用配管 ( 流入管 ) 2 1 を介して接続され、送水用配管 2 1 を通して氷スラリー生成部 1 0 内を加圧する加圧送水用ポンプ ( 加圧手段 ) 、 2 2 は氷スラリー生成部 1 0 内の圧力を測定する圧力計、 2 3 は氷スラリー生成部 1 0 の上部に一端が接続され、途中にバルブ 2 4 が設けられた流出管、 2 5 はバルブ 2 4 と接続された排出管、 2 6 はバルブ 2 4 から排出管 2 5 を通って排出される液体 L i q を貯留するドレンタンク ( 貯留槽 ) 、 2 7 は試験溶液 ( 所定の冷媒 ) F l u で満たされ、氷スラリー生成部 1 0 が漬けられた水槽部、 2 8 は水槽部 2 7 内に設置され、水槽部 2 7 内の試験溶液 F l u を冷却することにより氷スラリー生成部 1 0 内の対象溶液 L i q を冷却する熱交換器である。熱交換器 2 8 はスパイラル状になったチタン管を用いることが好適であり、チタン管内はブライン ( 食塩水を成分とする不凍液 ) が配管 2 9 を介して冷却水循環装置 3 0 により低温に制御されて流れている。攪拌機 3 1 は水槽部 2 7 内の試験溶液 F l u を適宜攪拌することにより水槽部 2 7 内の温度を調節している。熱交換器 2 8 、 配管 2 9 、 冷却水循環装置 3 0 および攪拌機 3 1 により熱交換手段が構成されている。

20

30

##### 【0029】

加圧送水用ポンプ 2 0 としてはプランジャーポンプ ( 最大圧力 p = 2 0 M P a 、 最大流量 Q = 1 8 . 0 m l / m i n ) を使用することが好適であり、送水用配管 2 1 としては内径 1 . 9 m m 、 外径 3 . 2 m m のステンレスパイプ ( 耐圧 5 0 M P a 以上 ) を用いることが好適である。送水用配管 2 1 の配管継手 ( 不図示 ) およびバルブ 2 4 にも同様の耐圧製品を用いることが好ましい。水槽部 2 7 を満たす試験溶液 F l u としてはプロピレングリコール水溶液 ( 3 0 w t % 濃度、凝固点 - 1 5 ) が好適である。水槽部 2 7 内の試験溶液 F l u は、氷スラリー生成部 1 0 を水槽部 2 7 内にドブ漬けして冷却するための冷媒であるため、マイナス温度領域においても凍結しない液体であれば何でも良い。一般的に使用される冷媒 ( ブライン ) としては、上記のプロピレングリコール水溶液の他にエチレングリコール水溶液等であってもよい。水槽部 2 7 内の温度は熱起電力の直線性が良く流通量が多い K 型熱電対 ( 外径 0 . 3 m m ) 3 2 a ~ 3 2 c を用いて測定し、氷スラリー生成部 1 0 内の温度は同様の K 型熱電対 3 2 d 、 3 2 e を用いて測定している。水槽部 2 7 内の温度測定箇所は図 2 に示される 1 箇所 M a と、後述するフランジ上の 2 箇所 M b および M c の計 3 箇所であり、氷スラリー生成部 1 0 内の温度測定箇所は送水用配管 2 1 の表面 1 箇所 M e と流出管 2 3 の表面 1 箇所 M d との計 2 箇所に設置している。

40

##### 【0030】

図 3 は、氷スラリー生成部 1 0 の拡大図を示す。図 3 で図 2 と同じ符号を付した箇所は同じ要素を示すため、説明は省略する。図 3 に示されるように、氷スラリー生成部 1 0 は内径 2 5 m m 、 外径 4 5 m m 、 長さ 7 0 m m の透明アクリル円筒容器 1 1 ( 内容積 : 0 .

50

034L)をパッキン(不図示)を介してステンレス製のフランジ12aおよび12bにより挟み、フランジ12aと12bとをボルト14a及び14bで締めることにより耐圧容器としている。符号13aおよび13eはボルト14aを締めるナットであり、13bおよび13fはボルト14bを締めるナットである。氷スラリー生成部10は、フランジ12b部に接続されている送水用配管21の一部およびフランジ12aに接続されている流出管23の一部を含め、温度調節された水槽部27内に浸されている。発明者は、予めアクリル材の許容応力を用いて透明アクリル円筒容器11の耐圧限界に関する理論計算を行い、さらに安全率を考慮した結果、本発明の氷スラリー製造装置1の最高付加圧力を一応20MPaと設定した。透明アクリル円筒容器11は加圧される圧力容器としては耐圧縮性が低い。しかし、氷スラリーの製造過程を可視化し観察しやすくするために透明アクリル円筒容器11を用いた。実働器では透明アクリル円筒容器11に替えて金属製(ステンレス製等)の容器を用いて製作することができるため、例えば上記最高付加圧力を40MPa程度とすることは十分に可能である。

10

20

30

40

50

#### 【0031】

図4は、氷スラリー生成部10の外観写真を示す。図4で図3と同じ符号を付した箇所は同じ要素を示すため、説明は省略する。図4に示されるように、フランジ12aと12bとは他のボルト14c及び14dでも締められている。撮影の都合上、図4ではボルト14cを締めるフランジ12a上のナット13cのみおよびボルト14dを締めるフランジ12a上のナット13dのみが写されており、フランジ12b下のナットは写されていないが、これらのナットはナット13eおよび13fと同様にボルト14d、14cを締めている。

#### 【0032】

実験方法。

図2に示されるように、まず氷スラリー生成部10を水槽部27内に浸し、水槽部27内の試験溶液Fluを設定温度に保持する。ここで、設定温度とは図1に示される加圧冷温保持状態S1の温度T1である。例えば圧力P1=28MPaの場合、対象溶液Liqの塩分濃度=0wt%では計算される凝固点が-2.1となるため、T1=-2程度が好適である。あるいは圧力P1=25MPaで対象溶液Liqの塩分濃度=0.9wt%では計算される凝固点が-2.46となるため、T1=-2.4~-2.0程度が好適である。上述したように最高付加圧力を20MPaとした場合、対象溶液Liqの塩分濃度=0wt%では計算される凝固点が-1.5となるため、T1=-1.4程度が好適である。あるいは同じ圧力で対象溶液Liqの塩分濃度=0.9wt%では計算される凝固点が-2.0となるため、T1=-1.9程度が好適である。次に、プランジャーポンプ20を作動させて氷スラリー生成部10内および流出管23内を対象溶液Liqで満たした後、バルブ24を手で閉める。即ち、氷スラリー生成部10内および流出管23内のガス(Gas:気体)を抜き、液相で満たすガス抜きを行う。つまり、バルブ24を閉とした後のプランジャーポンプ20による加圧の前に、バルブ24を開としてプランジャーポンプ20により氷スラリー生成部10内を加圧することにより、氷スラリー生成部10内および流出管23内に存在し得る気体Gasをドレンタンク26へ排出して、氷スラリー生成部10内および流出管23内を液相で満たす。ガス抜きを行う理由は、氷スラリー生成部10および流出管23内にガスが存在すると加圧に時間がかかってしまうため等による。ガス抜きの方法としては、圧力計22に付随のガス抜きコック(不図示)を操作して、バルブ24からドレンタンク26に導いた排出管25からの気相(Gas)排出状況を観察し、気相が排出されなくなったことにより氷スラリー生成部10および流出管23内が液相で満たされたことを確認している。

#### 【0033】

氷スラリー生成部10内の圧力が所定の圧力(所定の加圧状態)になり、且つ送水用配管21の表面温度(K型熱電対32eによる箇所Meの温度)と流出管23の表面温度(K型熱電対32dによる箇所Mdの温度)との温度差が0.5K以下になったことを確認した後、バルブ24を手で開き大気圧へ減圧する。ここで、所定の圧力とは上述した図1

に示される加圧冷温保持状態 S 1 の圧力 P 1 であり、対象溶液 L i q の塩分濃度に応じて適宜、圧力 P 1 = 2 0 M P a 等に設定すればよい。送水用配管 2 1 の表面温度と流出管 2 3 の表面温度との差が 0 . 5 K 以下になったことを確認する理由は、片側の温度だけで上記設定温度を確認するより精度を高めるためである。以上のように、バルブ 2 4 を閉とした後のプランジャーポンプ 2 0 による加圧により氷スラリー生成部 1 0 内を所定の加圧状態に維持し、熱交換器 2 8 等の熱交換手段による水槽部 2 7 内の冷却により氷スラリー生成部 1 0 内の対象溶液 L i q が常圧における凝固点 ( 0 ) 以下の温度で且つ所定の加圧状態における凝固点 ( 上述したように、例えば圧力 P 1 = 2 8 M P a の場合、対象溶液 L i q の塩分濃度 = 0 w t % では - 2 . 1 ) 以上の温度 ( 左記条件では例えば - 2 . 0 ) に保持された後、バルブ 2 4 を開として流出管 2 3 ( および排出管 2 5 ) からドレンタンク 2 6 へ) 対象溶液 L i q を排出し、氷スラリー生成部 1 0 内を常圧へ減圧することにより、氷スラリー生成部 1 0 内の対象溶液 L i q を凝固させて氷スラリーを製造することができる。大気圧への減圧と同時に氷スラリー生成部 1 0 のビデオ撮影を行い、氷スラリー生成状況を記録する。具体的には、氷スラリー生成部 1 0 を水槽部 2 7 から取り出し、フランジ 1 2 a および 1 2 b を外して、生成された氷スラリーを直接観察する。対象溶液 L i q が所定の塩分濃度水溶液の場合、生成される氷スラリーは塩水氷スラリーとなる。

#### 【 0 0 3 4 】

本発明の実施例 1 における氷スラリー製造装置 1 では、氷スラリー生成部 1 0 内の対象溶液 L i q の温度を直接測定せず、上述した K 型熱電対 3 2 e および 3 2 d により送水用配管 2 1 の表面温度と流出管 2 3 の表面温度とを測定している。このため、予め大気圧条件下 ( 対象溶液 L i q の凝固点 = 0 ) の際の K 型熱電対 3 2 e による送水用配管 2 1 の表面温度と K 型熱電対 3 2 d による流出管 2 3 の表面温度とを測定する予備実験を行い、当該予備実験の結果に基づき、送水用配管 2 1 の表面温度および流出管 2 3 の表面温度から対象溶液 L i q の温度へ換算することにより対象溶液 L i q の温度を得ている。

#### 【 0 0 3 5 】

本実験条件の範囲は、氷スラリー生成部 1 0 への付加圧力は 0 ~ 1 5 M P a 、氷スラリー生成部 1 0 内の温度は 0 ~ - 8 である。対象溶液 L i q は蒸留水に塩化ナトリウムを溶かした溶液を用いている。対象溶液 L i q の塩分濃度は 0 . 9 w t % と 3 . 0 w t % とである。しかし、上述したように、実働器では透明アクリル円筒容器 1 1 に替えて金属製 ( ステンレス製等 ) の容器を用いて製作することができるため、上記最高付加圧力を 4 0 M P a 程度とすることは十分に可能である。このため、氷スラリー生成部 1 0 内の温度は 0 ~ - 8 に限定されるものではなく、対象溶液 L i q の塩分濃度も 0 . 9 w t % と 3 . 0 w t % とに限定されるものではない。

#### 【 0 0 3 6 】

以上のように、対象溶液 L i q から氷スラリーを製造する本発明の氷スラリー製造方法によれば、まず対象溶液 L i q を常圧より高い所定の加圧状態に維持する。所定の加圧状態とは上述したように図 1 に示される加圧冷温保持状態 S 1 の圧力 P 1 であり、対象溶液 L i q の塩分濃度に応じて適宜、圧力 P 1 = 2 0 M P a 等に設定すればよい。続いて、対象溶液 L i q を常圧における凝固点 ( 0 ) 以下の温度で且つ所定の加圧状態における凝固点 ( 上述したように、例えば圧力 P 1 = 2 8 M P a の場合、対象溶液 L i q の塩分濃度 = 0 w t % では - 2 . 1 ) 以上の温度に保持する。この後、対象溶液 L i q を所定の加圧状態から常圧へ減圧することにより凝固させて氷スラリーを製造することができる。対象溶液 L i q が所定の塩分濃度水溶液である場合、氷スラリーは塩水氷スラリーである。

#### 【 0 0 3 7 】

上述した従来の過冷却方法では、いつ凝固が始まるか分からない状態の過冷却状態を精密な温度管理を行うことにより実現している。一方、本発明の氷スラリー製造装置 1 および製造方法では、対象溶液 L i q はバルブ 2 4 を開けて氷スラリー生成部 1 0 内を常圧へ減圧することにより瞬時に過冷却状態になり、その後凝固を始める。即ち、バルブ 2 4 の開放時の圧力衝撃等により対象溶液 L i q は必ず氷スラリーへ凝固することが分かっている。つまり、本発明の氷スラリー製造装置 1 および製造方法は従来の過冷却方法に比べて

、図1に示される加圧冷温保持状態S1から温度T1を保持したまま圧力を大気圧(1.0気圧)へ減圧する際の高い過冷却状態(後述する過冷却度(凝固点Tcと大気圧における凝固点との差)が大きい状態)からの凝固を実現することができる点と、さらにその過冷却凝固のタイミングを対象溶液Liqの圧力と温度とを制御することにより任意に制御することができる点とにおいて顕著に優れている。

【0038】

実験条件.

まず、水および塩化ナトリウム水溶液の圧力と凝固点降下の関係を示す。一般に、圧力と凝固点との関係(図1に示される融解曲線OC)はクライペロン-クラウジウス(Claapeyron-Clausius)の式(またはクラウジウス-クライペロンの式とも言う。)を用いて表すことができる(式1)。

【0039】

【数1】

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_e(V_L - V_S)}{L} \quad (1)$$

【0040】

式1で、Tは温度(K)、Teは凝固点の温度(K)、Pは圧力(MPa)、Lはモル融解熱、VL、VSは各々液体、固体のモル体積を示している。式1に水と氷の密度を基にしたモル体積(Te=0=273Kにおける、1atmでの水、氷の1gの体積は各々1.000cm<sup>3</sup>、1.091cm<sup>3</sup>、)、氷のモル融解熱(1gについて80cal)を代入し、圧力による体積変化はないものと考え、式2のような関係式が導き出される。

【0041】

【数2】

$$\frac{dT}{dP} = \Delta T_d = -0.0075 [K \cdot MPa^{-1}] \quad (2)$$

【0042】

式2は、水への付加圧力が1atm(1MPa)上昇する毎に凝固点が-0.0075(K)降下することを表している。発明者は塩化ナトリウム水溶液(0.9wt%、3.0wt%)に対しても同様の計算を行った。図5は、塩化ナトリウム水溶液(0.9wt%、3.0wt%)に対する付加圧力と凝固点降下との関係を示す。図5で、縦軸は温度T( )、横軸は付加圧力Pg(MPa)を表しており、図5中の各線は付加圧力を変化させた時の凝固点(Te)の計算値を示し、塩分濃度C=0wt%(水)、0.9wt%、3.0wt%の場合の凝固点Teを各々実線、破線、一点破線で示す。塩化ナトリウム水溶液の計算においては、非特許文献7および8を参考に濃度変化に伴うモル融解熱、平衡凍結温度および水溶液のモル体積の変化を考慮している。一方、固体のモル体積には、全て純氷の値を使用している。図5に示されるように、凝固点Teは付加圧力Pgの上昇と共に低下する。図5で、濃度C=0.9wt%、3.0wt%の塩化ナトリウム水溶液に25MPaの圧力を付加した場合、凝固点Teは各々-2.46、-4.05まで降下する。さらに同温度条件において付加圧力を一気に開放し、大気圧まで減圧した場合、大気圧下における凝固点(各々、-0.54、-1.81)より、各溶液は過冷却度(以下、Tsubと表記する。)が1.92、2.24Kの過冷却状態となる。ここで、過冷却度Tsubとは濃度Cに関わらず付加圧力時の溶液温度Tと融解曲線における温度Teとの差である。

【0043】

加圧時の過冷却状態.

10

20

30

40

50

発明者は、本実験に先立ち、加圧状態におかれた各溶液の過冷却凝固現象を把握するため、以下の実験を行った。まず、減圧操作を行わず、付加圧力  $P_g$  一定の状態温度  $T$  を徐々に低下させ、氷スラリー生成部 10 内に氷片が確認された時の温度  $T$  を記録した。ここで、各溶液の冷却速度は  $-2.5 \text{ min}^{-1}$  程度である。図 6 および 7 は、各々溶液濃度  $C = 0.9 \text{ wt}\%$ 、 $C = 3.0 \text{ wt}\%$  の場合における、自発的に過冷却が解除され、氷スラリー生成部 10 内に氷層が確認された時の圧力  $P_g$  と温度  $T$  との関係および圧力解放試験時の実験条件を示す。図 6、7 で、縦軸は温度  $T$  ( )、横軸は付加圧力  $P_g$  (MPa) を表し、融解曲線も合わせて示す。図 6、7 において、各々黒丸印 または黒三角印 は圧力  $P_g = 10 \text{ MPa}$  または  $15 \text{ MPa}$  一定 (減圧操作を行わない場合) で温度  $T$  を低下させた場合における氷スラリー生成部 10 内に氷層が確認された時の凝固点を示す。一方、図 6、7 において、各々白丸印 または白三角印 は圧力  $P_g = 10 \text{ MPa}$  または  $15 \text{ MPa}$  で温度  $T_i$  を適宜設定した後、圧力解放試験を行った時の実験条件 (圧力  $P_g = 10 \text{ MPa}$  または  $15 \text{ MPa}$ 、温度  $T_i$ ) を示す。図 6、7 より明らかなように、自発的な過冷却解除温度 (自発凝固開始点: 各々黒丸印 または黒三角印 における温度  $T$ ) は、濃度  $C$  および圧力  $P_g$  の変化によらず融解曲線より  $2$  (または  $2 \text{ K}$ ) 以下に分布している (図 6 では少なくとも  $T_{\text{sub}} = 2.3 \text{ K}$ 、図 7 では少なくとも  $T_{\text{sub}} = 3.7 \text{ K}$ )。従って、本実験により、高圧状態においても溶液の過冷却状態が確認された。言い換えれば、加圧時に凝固点以下 (過冷却度  $T_{\text{sub}}$  が  $2.0 \text{ K}$ ) でも自然凝固しないというデータを得ることができた。以上の関係に基づき、本願明細書における圧力解放実験は、過冷却度  $T_{\text{sub}}$  が  $2.0 \text{ K}$  の範囲で行った。本実験の結果、全ての条件において、圧力開放と同時に氷スラリーが生成されることを確認した。なお圧力解放後は、いずれの実験においても大気圧状態としている。

#### 【0044】

氷スラリーの生成状況。

図 8、図 9 は、氷スラリー生成部 10 内に氷スラリーが生成された時の連続写真を示す。図 8、9 に示されるように、溶液濃度  $C$  は各々  $0.9 \text{ wt}\%$ 、 $3.0 \text{ wt}\%$  であり、初期圧力  $P_{\text{ini}}$  は共に  $15 \text{ MPa}$  であり、初期温度は溶液温度  $T$  とその濃度  $C$  および圧力  $P_g$  によって決定される凝固点との差 (過冷却度  $T_{\text{sub}}$ ) で表わすと共に  $T_{\text{sub}} = 0 \text{ K}$  であり、圧力開放直後の大気圧下における溶液の過冷却度 ( $T_{\text{sub}_a}$ ) は図 8 では  $T_{\text{sub}_a} = 1.2 \text{ K}$ 、図 9 では  $T_{\text{sub}_a} = 1.3 \text{ K}$  である。ここで、 $T_{\text{sub}} = 0 \text{ K}$  は溶液温度が圧力  $P_{\text{ini}} = 15 \text{ MPa}$  における融解曲線上の温度 (溶液濃度  $C = 0.9 \text{ wt}\%$ 、 $3.0 \text{ wt}\%$  の各凝固点は  $T_e = -1.7$ 、 $-3.2$ ) と等しいことを意味している。経過時間は、バルブ 24 を操作して減圧開始した時点をも  $0 \text{ s}$  (秒) として、図 8 (A) が  $12 \text{ s}$  経過後、図 8 (B) が  $25 \text{ s}$  経過後、図 8 (C) が  $50 \text{ s}$  経過後を表しており、図 9 (A) が  $11 \text{ s}$  経過後、図 9 (B) が  $24 \text{ s}$  経過後、図 9 (C) が  $49 \text{ s}$  経過後を表している。図 8、9 に示されるように、付加 (加圧) 状態での過冷却度  $T_{\text{sub}} = 0 \text{ K}$  であるが、バルブ 24 の操作による急減圧に伴い、各濃度  $C$  の溶液は一瞬にして大気圧下における過冷却状態となる。例えば、図 8 に示される溶液の場合、溶液濃度  $C = 0.9 \text{ wt}\%$ 、圧力  $P_g = 15 \text{ MPa}$  の凝固点における温度  $T_e = -1.7$  であるが、大気圧下での凝固点における温度  $T_e = -0.5$  であるため、圧力開放と共に溶液は過冷却度  $T_{\text{sub}_a} = 1.2 \text{ K}$  の状態となる。その結果、圧力開放と同時に氷スラリー生成部 10 内に氷スラリーが生成される。氷スラリー層の生成起点は、図 8 (A) では上側の金属製フランジ 12a であり、図 9 (A) では下側の金属製フランジ 12b である。図 8 (B)、(C) および図 9 (B)、(C) に示されるように、その後、氷スラリー層は時間の経過と共に鉛直方向に成長することが分かる。図 8 の過冷却度  $T_{\text{sub}_a} = 1.2 \text{ K}$  の場合と図 9 の過冷却度  $T_{\text{sub}_a} = 1.3 \text{ K}$  の場合とで氷スラリーの生成速度を検討すると、図 8 (C) に示される  $50 \text{ s}$  経過後の写真と図 9 (C) に示される  $49 \text{ s}$  経過後の写真との比較により、過冷却度  $T_{\text{sub}_a}$  が小さい図 8 の場合の方が氷スラリーは比較的緩やかな速度で生成することが分かる。図 8、9 の場合、氷スラリーの生成が終了するまでの時間は約  $50 \text{ s}$  である。

## 【 0 0 4 5 】

図 1 0、1 1 および 1 2 は、溶液濃度、過冷却度  $T_{s u b}$ 、 $T_{s u b\_a}$  を変化させた場合における氷スラリー生成状況の連続写真を示す。図 1 0 では溶液濃度  $C = 0.9 \text{ wt } \%$ 、過冷却度  $T_{s u b} = 1.0 \text{ K}$ 、 $T_{s u b\_a} = 2.2 \text{ K}$  であり、図 1 1 では溶液濃度  $C = 0.9 \text{ wt } \%$ 、過冷却度  $T_{s u b} = 2.0 \text{ K}$ 、 $T_{s u b\_a} = 3.2 \text{ K}$  であり、図 1 2 では溶液濃度  $C = 3.0 \text{ wt } \%$ 、過冷却度  $T_{s u b} = 2.0 \text{ K}$ 、 $T_{s u b\_a} = 3.3 \text{ K}$  であり、初期圧力  $P_{i n i}$  は 3 つ共  $15 \text{ MP a}$  である。経過時間は、バルブ 2 4 を操作して減圧開始した時点をも  $0 \text{ s}$  として、図 1 0 (A) が  $7 \text{ s}$  経過後、図 1 0 (B) が  $14 \text{ s}$  経過後、図 1 0 (C) が  $30 \text{ s}$  経過後を表しており、図 1 1 (A) が  $2 \text{ s}$  経過後、図 1 1 (B) が  $5 \text{ s}$  経過後、図 1 1 (C) が  $11 \text{ s}$  経過後を表しており、図 1 2 (A) が  $2 \text{ s}$  経過後、図 1 2 (B) が  $5 \text{ s}$  経過後、図 1 2 (C) が  $11 \text{ s}$  経過後を表している。ここで、上述した過冷却度  $T_{s u b} = 2.0 \text{ K}$  の範囲内で実験を行うという条件は、図 5 に示されるように初期圧力  $P_{i n i}$  を  $25 \text{ MP a}$  まで上昇させることにより、同じ溶液温度  $T$  でも容易に液相状態 ( $T_{s u b} = 0 \text{ K}$ ) を維持することが可能であるため、上記条件を満たすことが可能である。しかし、本実験では上述した透明アクリル円筒容器 1 1 を用いる都合上、初期圧力  $P_{i n i} = 15 \text{ MP a}$  にて実験を行った。図 1 0 ないし 1 2 に示されるように (特に図 1 0 (C) と図 1 1 (C) および図 1 2 (C) とを比較すると明らかのように)、過冷却度  $T_{s u b}$  が大きくなるほど (溶液温度  $T$  が低いほど)、氷スラリー生成速度が早くなるのが分かる。加えて、(図 1 0 と図 1 1 および図 1 2 とを比較すると明らかのように) 生成速度の増加に伴い、より白濁した氷スラリー層を形成することが分かる。一方、図 1 1、1 2 に示されるように、溶液濃度  $C$  が異なる場合 ( $0.9 \text{ wt } \%$  と  $3.0 \text{ wt } \%$ ) でも過冷却度が同じ場合 ( $T_{s u b} = 2.0 \text{ K}$ )、氷スラリーの生成速度はほぼ等しくなることが分かる。さらに、図 1 1 と図 1 2 とを比較すると、氷スラリーの性状は濃度が高くなるほど白濁した状態になることが分かる。氷スラリー層が白濁する主な要因は、氷充填率と氷粒子径の大きさとに起因すると考えられる。

10

20

## 【 0 0 4 6 】

図 1 3 は、塩分濃度  $C = 0.9 \text{ wt } \%$ 、初期圧力  $P_{i n i} = 10 \text{ MP a}$ 、過冷却度  $T_{s u b} = 2.0 \text{ K}$ 、 $T_{s u b\_a} = 2.8 \text{ K}$  において生成された氷スラリーの顕微鏡写真を示す。図 1 3 に示されるように、氷粒は概ね球形状であり、密集した状態で氷スラリーが生成されていることが分かる。図 8、9 に示されるように過冷却度  $T_{s u b}$  が小さい場合、氷スラリー層の一部に樹枝状および針状氷の形成が確認された (図は省略)。

30

## 【 0 0 4 7 】

## 氷スラリーの生成速度

氷スラリーの生成量および性状は、圧力開放時の溶液温度に大きく依存すると考えられる。図 1 4 は、氷スラリー生成速度と過冷却度との関係を示す。図 1 4 で、横軸に過冷却度  $T_{s u b} [\text{K}]$  を示し、縦軸の左側に氷スラリー生成部 1 0 の体積を氷スラリーが生成終了するまでの凍結時間で除した体積凍結速度  $U v [L / s]$  を示し、縦軸の右側に体積凍結速度を氷スラリー生成部 1 0 の水平方向断面積で除した氷スラリー成長速度  $U [mm / s]$  を示す。図 1 4 で、白丸印 は溶液濃度  $C = 0.9 \text{ wt } \%$ 、初期圧力  $P g = 10 \text{ MP a}$  の場合、黒丸印 は溶液濃度  $C = 0.9 \text{ wt } \%$ 、初期圧力  $P g = 15 \text{ MP a}$  の場合、白三角印 は溶液濃度  $C = 3.0 \text{ wt } \%$ 、初期圧力  $P g = 10 \text{ MP a}$  の場合、黒三角印 は溶液濃度  $C = 3.0 \text{ wt } \%$ 、初期圧力  $P g = 15 \text{ MP a}$  の場合における体積凍結速度  $U v$  (および氷スラリー成長速度  $U$ ) を示す。図 1 4 に示されるように、過冷却度  $T_{s u b}$  の増大とともに体積凍結速度  $U v$  は増加するのが分かる。さらにその増加傾向は、溶液濃度  $C$  と初期圧力  $P g$  とが変化した場合でも同様である。図 1 4 中には、氷スラリー生成の観察結果より得られた氷性状の違いを区分する領域 (透明: Transparent region あるいは白濁: White region) を示している。図 1 4 で過冷却度  $T_{s u b} = 3 \text{ K}$  付近に見られる高い体積凍結速度  $U v$  の領域 (破線で示される図 1 4 右上の円形領域: Opposed freezing) は、上下のステンレスフランジ 1 2 a および 1 2 b より同時に対向状態で氷スラリーが成長したため、極端に大きい体積凍結速度  $U v$  (および氷スラリー成長速度  $U$ ) を示している

40

50

。即ち、本発明の実施例 1 における氷スラリー製造装置 1 および製造方法では、対象溶液  $Liq$  を常圧より高い所定の加圧状態（加圧冷温保持状態）に保持し、続いて、対象溶液  $Liq$  を常圧における凝固点（ $0$ ）以下の温度で且つ所定の加圧状態における凝固点以下の過冷却度  $2K$  乃至  $3K$  付近の温度で保持する。この後、対象溶液  $Liq$  を所定の加圧状態から常圧へ減圧することにより、速い体積凍結速度  $Uv$ （および氷スラリー成長速度  $U$ ）で凝固させて氷スラリーを製造することができる。

#### 【0048】

以上より、本発明の実施例 1 によれば、まず図 1 に示されるように、（容器内の）水を加圧して  $P_1$  気圧とし、同時に温度を大気圧時（ $1.0$  気圧）における平衡凍結温度（ $0$ ）以下の温度  $T_1$  に保持する。図 1 の融解曲線  $OC$  に示されるように、加圧冷温保持状態  $S_1$  の圧力  $P_1$  気圧では加圧された水の平衡凍結温度（凝固点）は  $T_c$  であり、加圧冷温保持状態  $S_1$  の温度  $T_1$  は凝固点  $T_c$  より高い。このため、加圧冷温保持状態  $S_1$  では水は液相の状態を維持する。ここで、加圧冷温保持状態  $S_1$  から温度  $T_1$  を保持したまま圧力を大気圧（ $1.0$  気圧）へ減圧すると、水は一転して過冷却状態となるが、温度  $T_1$  は大気圧における凝固点（ $0$ ）より低いため、その後、凝固（凍結、製氷）を開始する（図 1 に示される減圧（常圧）冷温保持状態  $S_2$ ）。ここで、水のかわりに水溶液（対象溶液または対象液体）を用いることにより、水溶液から氷スラリーを生成することができる。以上のように、本発明の氷スラリー製造装置 1 および製造方法によれば、対象溶液  $Liq$  の圧力  $P$  と温度  $T$  とを制御することによって容易に氷スラリーを生成することができる。さらに凝固（減圧）のタイミングを任意にコントロールできるという特徴を有している。即ち、高精度の温度制御技術が不要である氷スラリーの製造装置等を提供することができる。

10

20

#### 【0049】

本発明の実施例 1 における氷スラリー製造装置 1 の構成は、図 1 に示されるように、対象溶液  $Liq$  で満たされた氷スラリー生成部（試験部）10、氷スラリー生成部 10 の下部に送水用配管（流入管）21 を介して接続され、送水用配管 21 を通して氷スラリー生成部 10 内を加圧する加圧送水用ポンプ（加圧手段）20、氷スラリー生成部 10 内の圧力を測定する圧力計 22、氷スラリー生成部 10 の上部に一端が接続され、途中にバルブ 24 が設けられた流出管 23、バルブ 24 と接続された排出管 25、バルブ 24 から排出管 25 を通って排出される液体を貯留するドレンタンク（貯留槽）26、試験溶液（所定の冷媒） $Flu$  で満たされ、氷スラリー生成部 10 が漬けられた水槽部 27、水槽部 27 内に設置され、水槽部 27 内の試験溶液  $Flu$  を冷却することにより氷スラリー生成部 10 内の対象溶液  $Liq$  を冷却する熱交換器 28 を備えている。氷スラリー生成部 10 内の圧力が所定の圧力（所定の加圧状態）になり、且つ送水用配管 21 の表面温度（ $K$  型熱電対 32e による箇所  $Me$  の温度）と流出管 23 の表面温度（ $K$  型熱電対 32d による箇所  $Md$  の温度）との温度差が  $0.5K$  以下になったことを確認した後、バルブ 24 を手で開き大気圧へ減圧する。ここで、所定の圧力とは上述した図 1 に示される加圧冷温保持状態  $S_1$  の圧力  $P_1$  である。以上のように、バルブ 24 を閉とした後のプランジャーポンプ 20 による加圧により氷スラリー生成部 10 内を所定の加圧状態に維持し、熱交換器 28 等の熱交換手段による水槽部 27 内の冷却により氷スラリー生成部 10 内の対象溶液  $Liq$  が常圧における凝固点（ $0$ ）以下の温度で且つ所定の加圧状態における凝固点以上の温度に保持された後、バルブ 24 を開として流出管 23（および排出管 25）からドレンタンク 26 へ対象溶液  $Liq$  を排出し、氷スラリー生成部 10 内を常圧へ減圧することにより、氷スラリー生成部 10 内の対象溶液  $Liq$  を凝固させて氷スラリーを製造することができる。対象溶液  $Liq$  が所定の塩分濃度水溶液の場合、生成される氷スラリーは塩水氷スラリーとなる。本発明の実施例 1 によれば、塩分濃度  $C$  が  $0.9wt\%$  という極めて低減した塩水氷スラリーを生成することができる。即ち、低濃度水溶液（例えば、 $1wt\%$  以下の低塩分濃度）を用いた氷スラリーを生成することができる。この結果、海水濃度程度（約  $3.5wt\%$  程度）の塩化ナトリウム水溶液を用いた従来の氷スラリー生成方法とは異なり、生体組織に直接接触するような医療分野への応用が容易な氷スラリー製造

30

40

50

装置 1 および製造方法を提供することができる。本発明の氷スラリー製造装置 1 および製造方法では、対象溶液  $Liq$  はバルブ 24 を開けて氷スラリー生成部 10 内を常圧へ減圧することにより瞬時に過冷却状態になり、その後凝固を始める。即ち、バルブ 24 の開放時の圧力衝撃等により必ず氷スラリーへ凝固することが分かっている。つまり、本発明の氷スラリー製造装置 1 および製造方法は従来の過冷却方法に比べて、図 1 に示される加圧冷温保持状態  $S_1$  から温度  $T_1$  を保持したまま圧力を大気圧へ減圧する際の高い過冷却状態（過冷却度が大きい状態）からの凝固を実現することができる点と、さらにその過冷却凝固のタイミングを対象溶液  $Liq$  の圧力と温度とを制御することにより任意に制御することができる点とにおいて顕著に優れている。この結果、氷スラリーの製造に大きな動力と定期的なメンテナンスとが必要でなく、小型化が容易な氷スラリー製造装置 1 および製造方法を提供することができる。

10

#### 【実施例 2】

##### 【0050】

上述した実施例 1 では、対象溶液  $Liq$  として 0.9 wt%、3.0 wt% 等の塩分濃度水溶液を用い、氷スラリーとして塩水氷スラリーを生成した。本実施例 2 では、実施例 1 と同じ氷スラリー製造装置 1 および製造方法を使用する。但し、対象溶液  $Liq$  として真水を用い、氷スラリーとして真氷を生成する例について説明する。

##### 【0051】

図 15 は、本発明の実施例 2 における氷スラリー（真氷）が生成された時の連続写真を示す。図 15 で図 4 と同じ符号を付した個所は同じ要素を示すため、説明は省略する。図 15 に示される対象溶液  $Liq$  は塩分濃度  $C = 0 \text{ wt} \%$  の水（蒸留水）であり、初期圧力  $P_{ini} = 20 \text{ MPa}$  であり、初期温度  $T = -1.5$  である。経過時間は、バルブ 24 を操作して減圧開始した時点をもとに 0 s（秒）とすると、図 15（A）から図 15（B）までおよそ 3 分程度である。図 15（A）に示される加圧冷温保持状態  $S_1$  での過冷却度  $T_{sub} = 0 \text{ K}$  である（図 5 参照）。バルブ 24 の操作により常圧冷温保持状態  $S_2$ （圧力  $P = 0.1 \text{ MPa}$ 、温度  $T = -1.5$ ）へ急減圧させると、図 15（B）に示されるように、氷スラリー生成部 10 内に透明な真氷が生成され、氷水境界面  $Sur$  が観察される。図 15（C）は氷スラリー生成部 10 を水槽部 27 から外へ取出した状態を示す。図 15（C）に示されるように、氷スラリー生成部 10 内には氷スラリー（氷層）内の気泡  $Bub$  が観察される。

20

30

##### 【0052】

以上より、本発明の実施例 2 によれば、実施例 1 と同じ氷スラリー製造装置 1 および製造方法を使用し、対象溶液  $Liq$  として真水を用いることにより、氷スラリーとして真氷を生成することができる。本発明の実施例 2 によれば、塩分濃度  $C = 0 \text{ wt} \%$  という真水を用いた氷スラリー（真氷）を生成することができる。この結果、実施例 1 よりもさらに生体組織に直接接触するような医療分野への応用が容易な氷スラリー製造装置 1 および製造方法を提供することができる。

#### 【実施例 3】

##### 【0053】

図 16 は、本発明の実施例 3 における氷スラリー製造装置 3 を示す。図 16 で図 2 と同じ符号を付した個所は同じ要素を示すため、説明は省略する。図 16 において、符号 41 は対象溶液  $Liq$  で満たされた配管部であって、一端に（ニードル）バルブ 44 とバルブ 41 に続く（先端広がり）ノズル 45 とが接続されたものであり、46 はノズル 45 から排出される氷スラリー  $Slr$  を貯留するドレンタンク（貯留槽）である。図 16 に示されるように、バルブ 44 およびバルブ 44 に接続された配管部 41 の一部（コイル状に表示された部分等）は断熱領域  $Ada$ （点線で示す。）におかれている。続いて、符号 40 は配管部 41 の他の一端に接続され、配管部 41 内の対象溶液  $Liq$  を加圧する加圧用ポンプ（加圧手段）、42 は配管部 41 内の圧力を測定する圧力計、47 は試験溶液（所定の冷媒） $Flu$  で満たされ、配管部 41 の断熱領域  $Ada$  にない部分が漬けられた水槽部である。水槽部 47 内は冷却水循環装置 50 によりライン等の試験溶液  $Flu$  が入口  $En$

40

50



t から出口 E x t へ流されており、試験溶液 F l u は出口 E x t から配管 4 9 を通って冷却水循環装置 5 0 へ循環している。このため、水槽部 4 7 内は低温に制御されている。水槽部 4 7 は配管部 4 1 の断熱領域 A d a にない部分を冷却することにより配管部 4 1 内の対象溶液 L i q を冷却する熱交換器になっている。水槽部 4 7、断熱領域 A d a にない配管部 4 1 および冷却水循環装置 5 0 により熱交換手段が構成されている。

#### 【 0 0 5 4 】

加圧用ポンプ 4 0 としては実施例 1 のプランジャーポンプ 2 0 を使用することが好適であり、配管部 4 1 としてはステンレスパイプ（耐圧 5 0 M P a 以上）を用いることが好適である。配管部 4 1 の配管継手（不図示）およびバルブ 4 4 にも同様の耐圧製品を用いることが好ましい。水槽部 4 7 を満たす試験溶液 F l u としては実施例 1 と同様にプロピレングリコール水溶液（3 0 w t % 濃度、凝固点 - 1 5 ）が好適である。水槽部 4 7 内の試験溶液 F l u は、配管部 4 1 を水槽部 4 7 内にドブ漬けして冷却するための冷媒であるため、マイナス温度領域においても凍結しない液体であれば何でも良い。一般的に使用される冷媒（ブライン）としては、プロピレングリコール水溶液の他にエチレングリコール水溶液等であってもよい。水槽部 4 7 内の温度は K 型熱電対（外径 0 . 3 m m ） 5 2 を用いて測定した。

#### 【 0 0 5 5 】

図 1 6 に示されるように、断熱領域 A d a にない部分の配管部 4 1 を水槽部 4 7 内に浸し、冷却水循環装置 5 0 を作動させて試験溶液 F l u を流水し、水槽部 4 7 （ = 熱交換器 ）内の個所 M の水温を K 型熱電対 5 2 の観察により設定温度に保持する。ここで、設定温度とは加圧冷温保持状態の温度であり、例えば圧力 P = 1 5 M P a で対象溶液 L i q の塩分濃度 = 0 . 9 w t % では計算される凝固点の温度 T e = - 1 . 7 となるため、 - 1 . 5 程度が好適である。次に、加圧用ポンプ 4 0 を作動させて配管部 4 1 内を加圧する。配管部 4 1 内の圧力はバルブ 4 4 の操作により調整する。圧力計 4 2 の観察により配管部 4 1 内の圧力が所定の圧力（所定の加圧状態）になったことを確認した後、バルブ 4 4 を手で開き断熱領域 A d a にある部分の配管部 4 1 内の対象溶液 L i q をノズル 4 5 から流出することにより、対象溶液 L i q の圧力を大気圧へ減圧する。ここで、所定の圧力とは上述した加圧冷温保持状態の圧力である。以上のように、バルブ 4 4 を閉とした後の加圧用ポンプ 4 0 による配管部 4 1 への加圧により配管部 4 1 内を所定の加圧状態に維持し、熱交換手段による冷却により配管部 4 1 内の対象溶液 L i q が常圧における凝固点以下の温度で且つ所定の加圧状態における凝固点以上の温度に保持する。この後、バルブ 4 4 を開としてノズル 4 5 から断熱領域 A d a の配管部 4 1 内にある対象溶液 L i q をノズル 4 5 から流出し対象溶液 L i q の圧力を常圧へ減圧することにより、対象溶液 L i q を凝固させて氷スラリー S l r を生成することができる。生成した氷スラリー S l r はドレンタンク（貯留槽） 4 6 へ貯留させる。このため、実施例 3 における氷スラリー生成部はノズル 4 5 およびドレンタンク 4 6 とも言える。

#### 【 0 0 5 6 】

本実施例 3 において、配管部 4 1 内の対象溶液 L i q が所定の塩分濃度（ 0 . 9 w t % 等）水溶液の場合、生成される氷スラリー S l r は塩水氷スラリーとなる。一方、配管部 4 1 内の対象溶液 L i q として真水を用いることにより、氷スラリー S l r として真氷を生成することができる。

#### 【 0 0 5 7 】

以上より、本発明の実施例 3 による氷スラリー製造装置 3 の構成は、図 1 6 に示されるように、対象溶液 L i q で満たされた配管部 4 1 であって、一端に（ニードル）バルブ 4 4 とバルブ 4 4 に続くノズル 4 5 とが接続されたものと、ノズル 4 5 から排出される氷スラリー S l r を貯留するドレンタンク 4 6 と、配管部 4 1 の他の一端に接続され、配管部 4 1 内の対象溶液 L i q を加圧する加圧用ポンプ（加圧手段） 4 0 と、配管部 4 1 内の圧力を測定する圧力計 4 2 と、試験溶液（所定の冷媒） F l u で満たされ、配管部 4 1 の断熱領域 A d a にない部分が漬けられた水槽部 4 7 とを備えている。図 1 6 に示されるように、バルブ 4 4 およびバルブ 4 4 に接続された配管部 4 1 の一部（コイル状に表示された

10

20

30

40

50

部分等)は断熱領域A d a(点線で示す。)におかれている。水槽部47内は冷却水循環装置50によりライン等の試験溶液F l uが入口E n tから出口E x tへ流されており、試験溶液F l uは出口E x tから配管49を通して冷却水循環装置50へ循環している。このため、水槽部47内は低温に制御されている。バルブ44を閉とした後の加圧用ポンプ40による配管部41への加圧により配管部41内を所定の加圧状態に維持し、熱交換手段(水槽部47、断熱領域A d aにない配管部41および冷却水循環装置50)による冷却により配管部41内の対象溶液L i qが常圧における凝固点以下の温度で且つ所定の加圧状態における凝固点以上の温度に保持する。この後、バルブ44を開としてノズル45から断熱領域A d aの配管部41内にある対象溶液L i qを流出し常圧へ減圧することにより、対象溶液L i qを凝固させて氷スラリーS l rをドレンタンク46へ貯留させることができる。

#### 【0058】

実施例3における氷スラリー製造装置3および製造方法によれば、実施例1と同様に、対象溶液L i qの圧力Pと温度Tとを制御することによって容易に氷スラリーS l rを生成することができる。さらに凝固(減圧)のタイミングを任意にコントロールできるという特徴を有している。即ち、高精度の温度制御技術が不要である氷スラリーの製造装置3および製造方法を提供することができる。実施例3によれば実施例1と同様に、塩分濃度Cが0.9wt%という極めて低減した塩水氷スラリーを生成することができる。即ち、低濃度水溶液(例えば、1wt%以下の低塩分濃度)を用いた氷スラリーを生成することができる。この結果、海水濃度程度(約3.5wt%程度)の塩化ナトリウム水溶液を用いた従来の氷スラリー生成方法とは異なり、生体組織に直接接触するような医療分野への応用が容易な氷スラリー製造装置3および製造方法を提供することができる。実施例3の氷スラリー製造装置3および製造方法では、対象溶液L i qはバルブ44を開けて断熱領域A d aにある配管部41内を常圧へ減圧することにより瞬時に過冷却状態になり、その後凝固を始める。即ち、対象溶液L i qはバルブ44の開放時の圧力衝撃等により必ず氷スラリーS l rへ凝固することが分かっている。つまり、実施例3の氷スラリー製造装置3および製造方法も実施例1と同様に、従来の過冷却方法に比べて、図1に示される加圧冷温保持状態S1から温度T1を保持したまま圧力を大気圧へ減圧する際の高い過冷却状態(過冷却度が大きい状態)からの凝固を実現することができる点と、さらにその過冷却凝固のタイミングを対象溶液L i qの圧力と温度とを制御することにより任意に制御することができる点とにおいて顕著に優れている。この結果、氷スラリーの製造に大きな動力と定期的なメンテナンスとが必要でなく、小型化が容易な氷スラリー製造装置3および製造方法を提供することができる。実施例3においても実施例2と同様に対象溶液L i qとして真水を用いることにより、氷スラリーS l rとして真氷を生成することができる。この結果、実施例1よりもさらに生体組織に直接接触するような医療分野への応用が容易な氷スラリー製造装置3および製造方法を提供することができる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0059】

本発明の活用例として、魚介類の保冷物の凍結を避けることができる鮮魚保冷方法、医療分野における直接接触型の保冷剤等に用いることができる。

#### 【符号の説明】

#### 【0060】

1、3 氷スラリー製造装置、 10 氷スラリー生成部、 11 透明アクリル製円筒容器、 12 a、12 b フランジ、 13 a、13 b、13 c、13 d、13 e、13 f ナット、 14 a、14 b、14 c、14 d ボルト、 20 加圧送水用ポンプ、 21 送水用配管、 22、42 圧力計、 23 流出管、 24、44 バルブ、 25 排出管、 26、46 ドレンタンク、 27 水槽部、 28 熱交換器、 29、49 配管、 30、50 冷却水循環装置、 31 攪拌機、 32 a、32 b、32 c、32 d、32 e、52 K型熱電対、 40 加圧ポンプ、 41 配管部、 45 ノズル、 47 水槽部(熱交換器)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0061】

【特許文献1】特開平6-117740

【特許文献2】特開平5-172444

【非特許文献】

【0062】

【非特許文献1】松本泰典、横川明、宇野光世、北村和之、岩川三和：Journal of MM IJ、124巻(4)、240(2008)。

【非特許文献2】平明、田中紘輝、上村亮三、熊谷輝雄：日消外会誌、21巻(4)、1199(1988)。

【非特許文献3】T. Hirata, T.Nishi and M. Ishikawa: Int. J. Refrig.,vol.26, 189(2003)。

【非特許文献4】浅岡龍徳、齋藤彬夫、大河誠司、熊野寛之、宝積勉、松永辰三、一岡順：冷空論、23巻(2)、165(2006)。

【非特許文献5】鈴木洋、岡田和人、藤澤亮、菰田悦之、薄井洋基：冷空論、23巻(2)、177(2008)。

【非特許文献6】姜探東、岡田昌志、織田信輔、松本浩二、川越哲男：冷空論、18巻(1)、51(2001)。

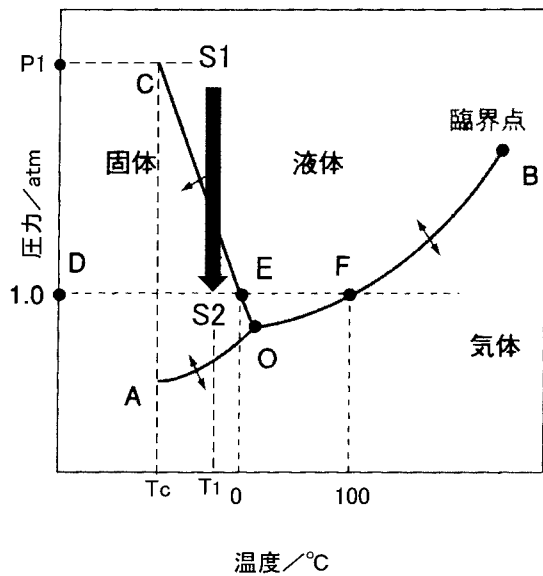
【非特許文献7】H. Kumano, T.Asaoka, A. Saito and S. Okawa; Int. J. Refrig.,vol. 32, 175(2009)。

【非特許文献8】日本機械学会：「流体の熱物性値集」、468(1983)。

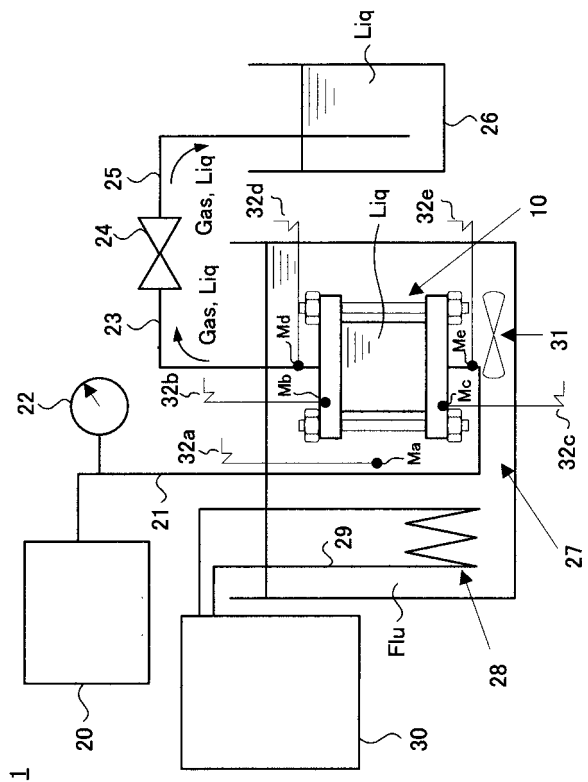
10

20

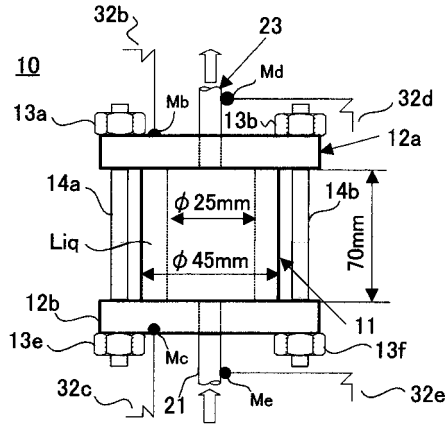
【図1】



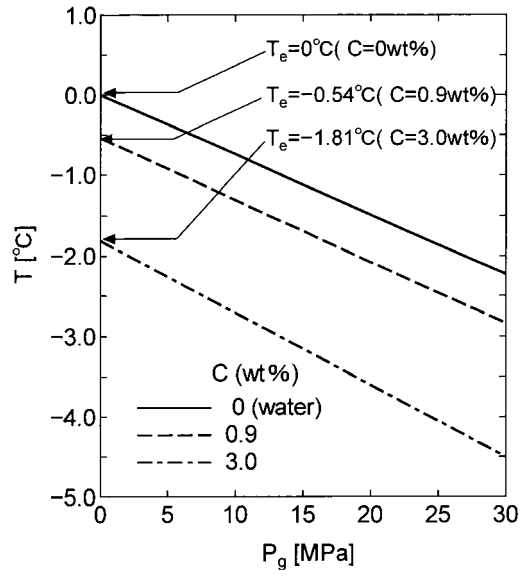
【図2】



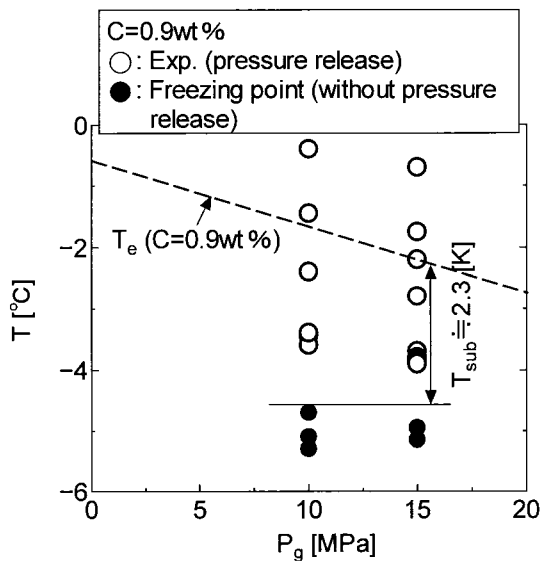
【 図 3 】



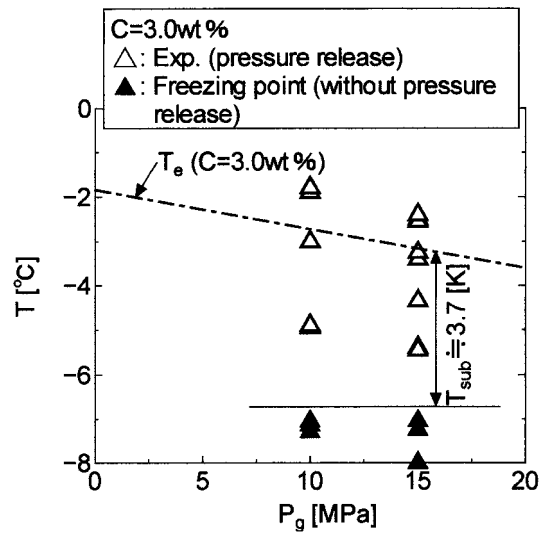
【 図 5 】



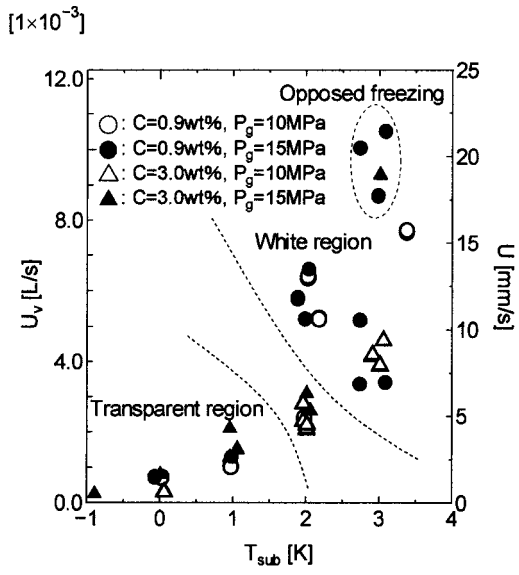
【 図 6 】



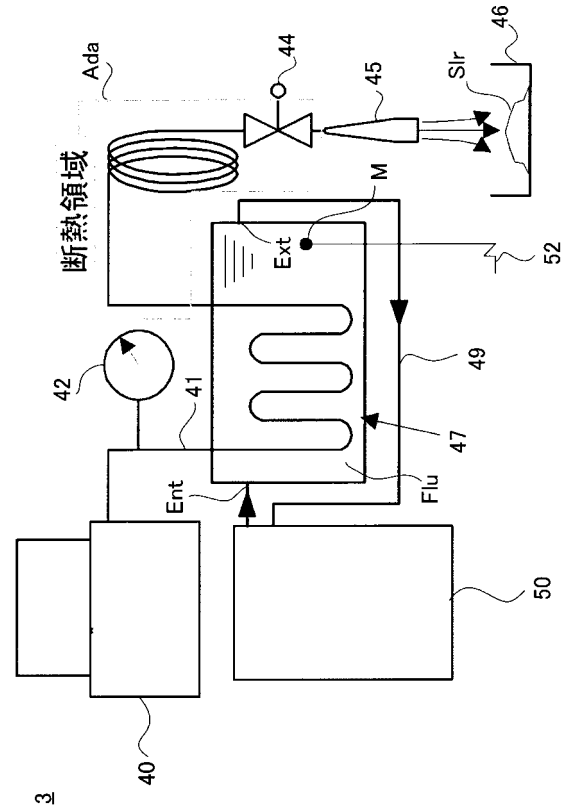
【 図 7 】



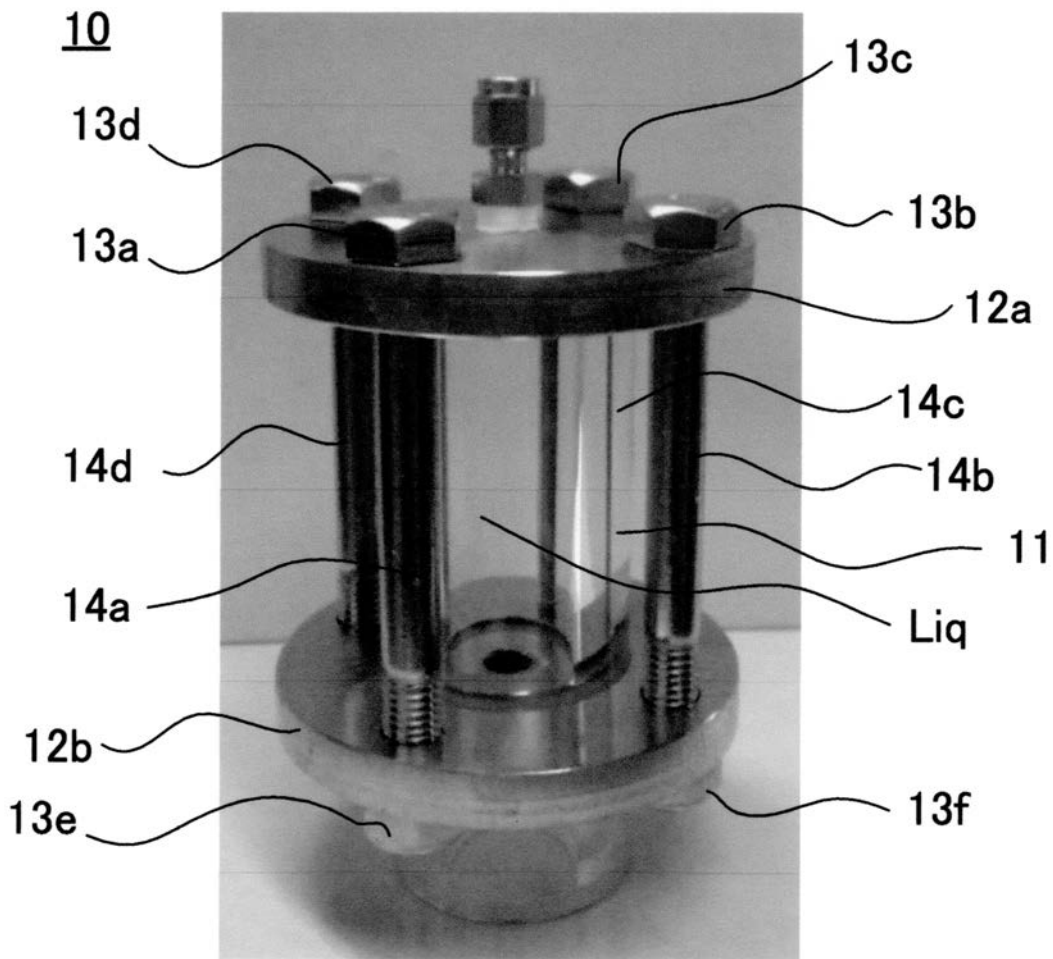
【 図 1 4 】



【 図 1 6 】

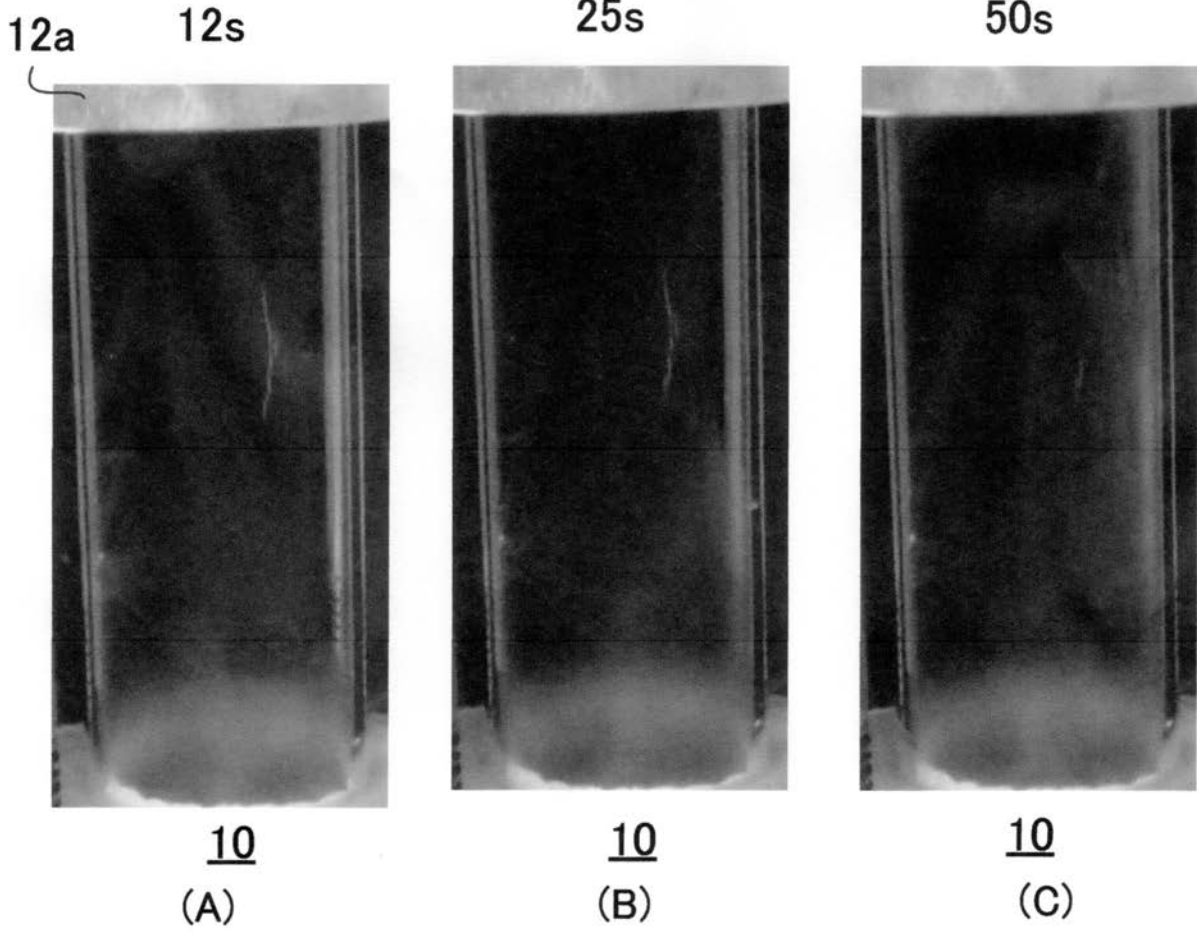


【 図 4 】



【 図 8 】

$C=0.9\text{wt}\%$ ,  $P_{\text{ini}}=15\text{MPa}$ ,  $T_{\text{sub}}=0\text{K}$ ,  $T_{\text{sub}_a}=1.2\text{K}$



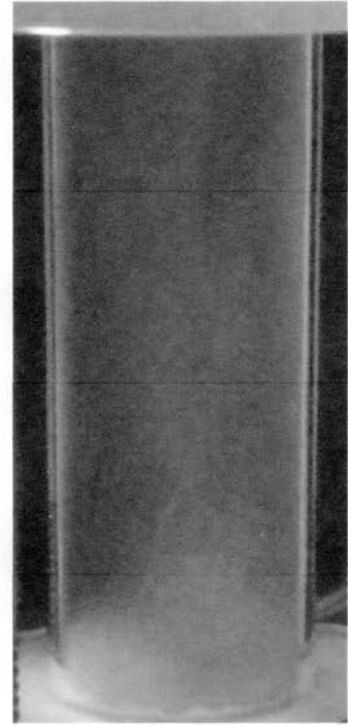
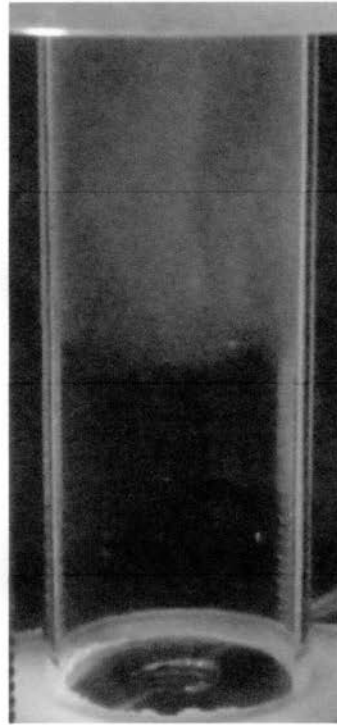
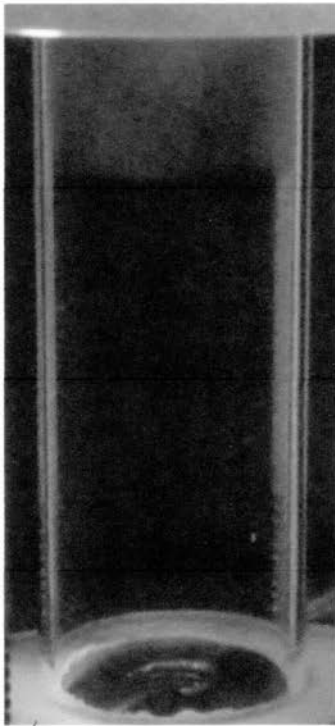
【 図 9 】

$C=3.0\text{wt}\%$ ,  $P_{\text{ini}}=15\text{MPa}$ ,  $T_{\text{sub}}=0\text{K}$ ,  $T_{\text{sub\_a}}=1.3\text{K}$

11s

24s

49s



12b

(A) 10

(B) 10

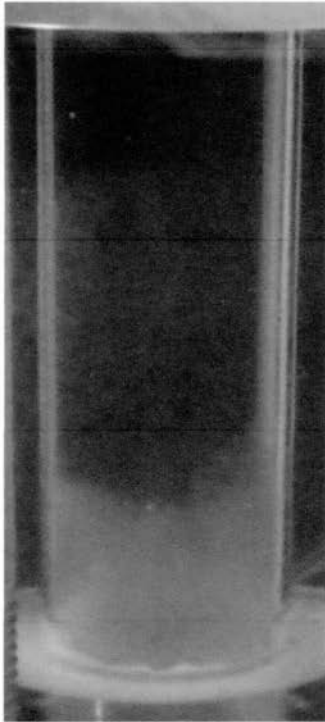
(C) 10



【 図 1 0 】

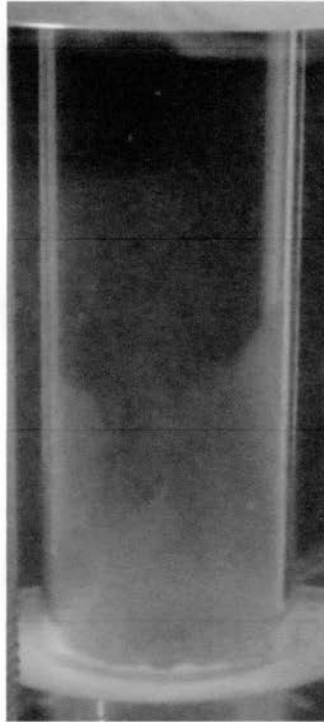
$C=0.9\text{wt}\%$ ,  $P_{\text{ini}}=15\text{MPa}$ ,  $T_{\text{sub}}=1.0\text{K}$ ,  $T_{\text{sub\_a}}=2.2\text{K}$

7s



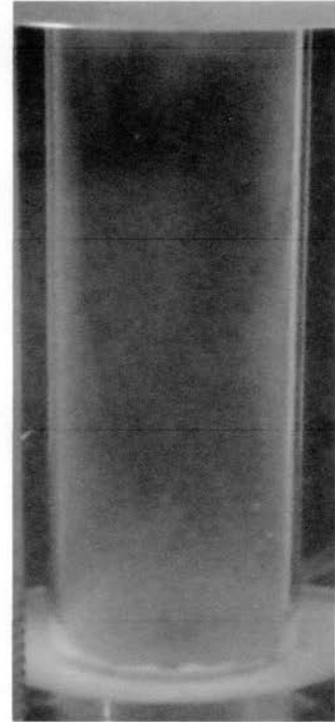
(A) 10

14s



(B) 10

30s



(C) 10

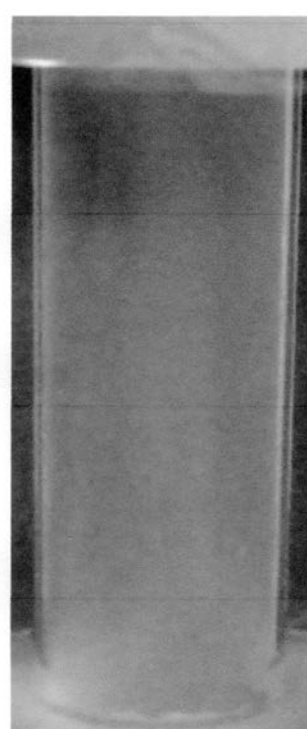
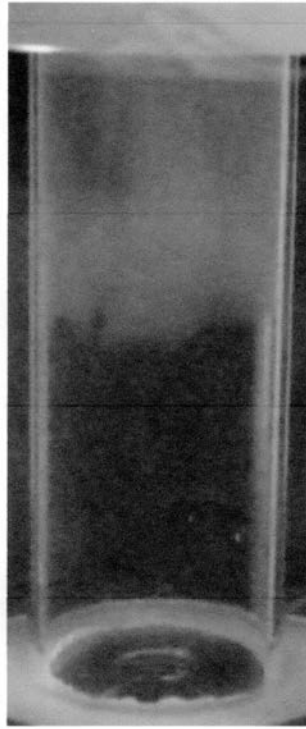
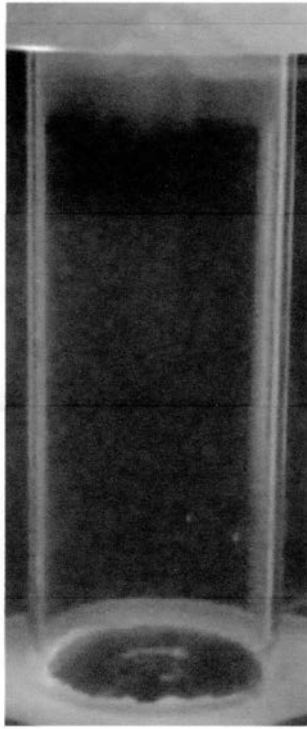
【 図 1 1 】

$C=0.9\text{wt}\%$ ,  $P_{\text{ini}}=15\text{MPa}$ ,  $T_{\text{sub}}=2.0\text{K}$ ,  $T_{\text{sub}_a}=3.2\text{K}$

2s

5s

11s



(A) 10

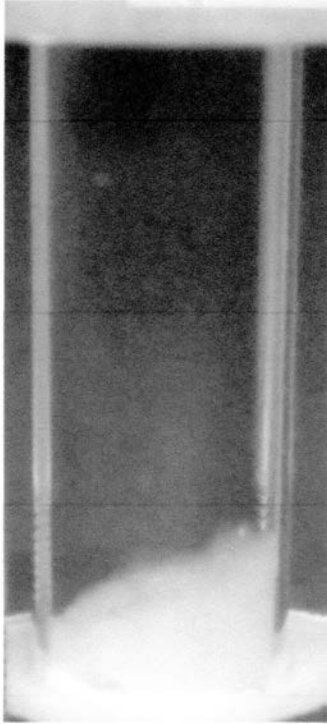
(B) 10

(C) 10

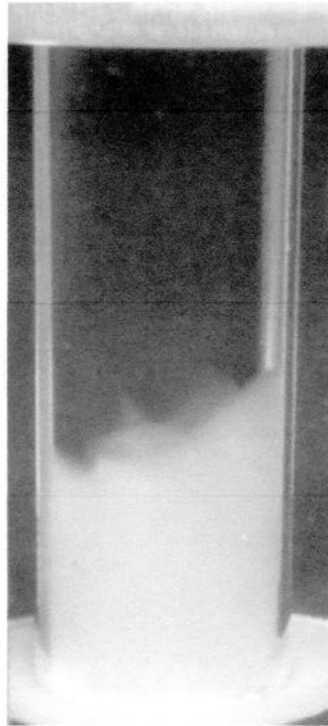
【 図 1 2 】

$C=3.0\text{wt}\%$ ,  $P_{ini}=15\text{MPa}$ ,  $T_{sub}=2.0\text{K}$ ,  $T_{sub\_a}=3.3\text{K}$

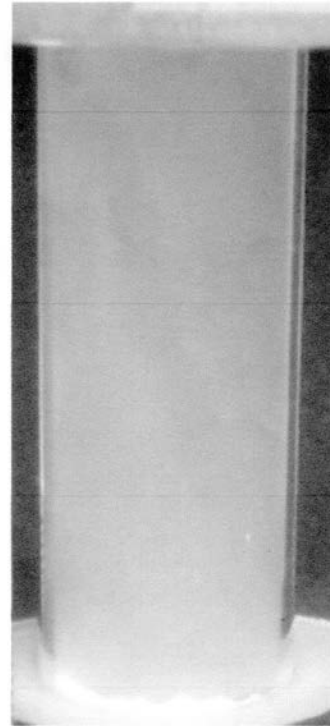
2s



5s



11s

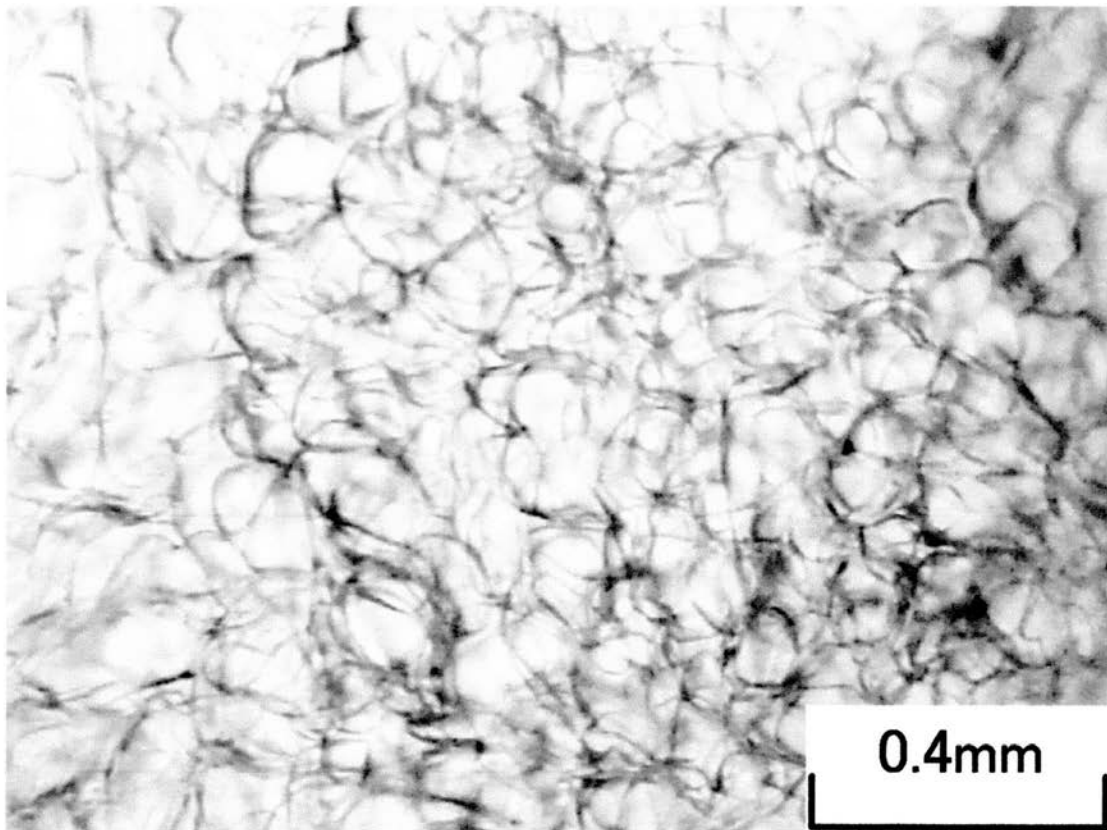


(A) 10

(B) 10

(C) 10

【 図 1 3 】



【 図 1 5 】

