

## サーモスタットを用いた過冷却水の安定作成

長谷川 能三\*

### 概要

2014年9月2日から11月30日に実施したサイエンスショー「水の科学」では、過冷却水の実験も行なった。過冷却水の実験は、これまでも何度かサイエンスショーで行なってきたが、今回、冷凍庫にサーモスタットをつなぐことで、大量の過冷却水を簡単に安定して作成することができた。そこで、サーモスタットを用いた過冷却水の安定的な作成方法について報告する。

### 1. 過冷却水

水は100℃で沸騰し、0℃で凍るとというのが常識であるが、実際にはガラス容器などに水を入れて加熱すると100℃でも沸騰せず、100℃を超えたお湯が何かのきっかけで突然沸騰する「突沸」という現象が起こる。水を冷やしていった場合も同様に、0℃より温度が下がっても凍らず、何かのきっかけで急に凍り始めることがある。このように、0℃より温度が低くても液体の水の状態にあるものを「過冷却水」という。「突沸」が起こるきっかけとしては、衝撃や異物の混入(異物といっしょに入る気体が原因と思われる)などがある。「過冷却水」が凍り始めるきっかけも、衝撃や異物の混入であり、氷の小片を入れることによっても凍り始める。

しかし、このようなきっかけがほとんどなくても、温度が低くなればなるほど過冷却状態は壊れやすくなり、凍り始めてしまうことが多い。過冷却水の最低温度は-41℃といわれているが、数値計算シミュレーションによると-48℃まで過冷却水が存在できるという<sup>[1]</sup>。しかし実際には、-5℃程度では過冷却状態を保ちやすいが、通常の冷蔵庫の冷凍室の温度である-20℃程度では、過冷却状態は非常に壊れやすく、なかなか過冷却水を作成することはできない。

なお、過冷却状態が壊れると氷と水が混ざった状態であるので0℃となり、過冷却状態のときよりも温度は上がる。この状態でさらに冷やし続けると、0℃のままどんどん凍っていき、全体が凍ってしまうと再び温度が下がる。

### 2. 通常の過冷却水の作成法

過冷却水の作り方として、以前は氷と塩の寒剤を使った方法が紹介されることが多かった。これは、ボウル等に、水の入ったペットボトルとその周りに氷を入れ、氷に塩を振りかけるという方法である。氷に塩を振りかけることで寒剤となり温度が下がるのである。氷と塩の寒剤の到達最低温度は-21℃であるが、塩と氷の割合や氷の粒の大きさによって温度は変わる。ふつうの氷に塩を振りかけた程度ではマイナス数℃程度までしか下がらないため、過冷却水を作るのに適している。

最近では、「パーシャル冷凍」や「ソフト冷凍」などの名称で、家庭用冷蔵庫でマイナス数℃に設定できるものが多くなっている。通常の冷凍室で過冷却水を作るのは難しいが、このような温度設定の冷凍室に水入りのペットボトルを入れておくと、簡単に過冷却水を作ることができる。ただ、このような冷凍室は容量が小さく、容量の大きな通常の冷凍室はこのような温度設定をすることができない。

また、一般的な方法ではないが、マイナス数℃に設定することができる冷凍庫も存在する。

大阪市立科学館で行なった学校教員向けの研修「科学館セミナー」で、大阪教育大学の小西啓之教授は、10℃～-40℃の間で1℃刻みで温度を設定することのできるポータブルフリーザー<sup>[2]</sup>を使用して、過冷却水を用意していた。ただこのフリーザーはポータブルであるため容量があまり大きくなく、500mLのペットボトルが10本程度しか入らなかった。

また、水だけでなくお酒等も過冷却状態にできる飲食店向きの冷凍庫もあるが、一般的な冷凍庫と比べて高価である<sup>[3]</sup>。

\*大阪市立科学館 学芸員  
中之島科学研究所 研究員  
E-mail: hasegawa@sci-museum.jp

### 3. これまでの過冷却水の実験と作成

大阪市立科学館で過冷却の実験を行ない始めたのは、大倉学芸員が企画し2003年9月～11月に実施したサイエンスショー「とけるとき、かたまるとき」<sup>[4]</sup>である。以降、2007年6～8月の「水、空気、いろいろ大変身」、2007年9～11月の「結晶を作ろう」、2009年9～11月の「水の科学、大実験」、2014年9～11月の「水の科学」の各サイエンスショーでも過冷却水の実験を行っており、定番の実験のひとつとなっている。

サイエンスショーは通常1日4回行っており(学校休業期間でない平日は、4回のうち3回が予約団体専用で、予約が入っていない場合は休止)、1回のサイエンスショーで過冷却水を2本使用すると、1日8本必要となる。しかし、冷凍庫から取り出して実験するまでの間に凍ってしまうことや、サイエンスショーの合間に凍ってしまうものもある。このため、毎朝過冷却水が十数本できていることが必要である。

そこで、これまでの過冷却水を使用するサイエンスショーを実施時には、概ね以下の方法で過冷却水を作成した。

使用した冷凍庫は上面が上に開く扉になったもので、500mLのペットボトルを立てた状態で6行×6列の36本入れることができる<sup>[5]</sup>。また、扉を開ける時やペットボトルを取り出す時に、ペットボトルに振動を与えにくい。ただし冷凍庫内は側面および底面が金属製の冷却面となっており、そのままでは特に底面からペットボトルが強く冷却されてしまう。そこで、断熱材としてエアキャップ(梱包材)を折りたたんで底に敷き、その上に板をのせて平らにし、この上にペットボトルを並べた。こうすることにより、底面からの強い冷却を防いだ。



写真1. 使用した冷蔵庫

毎日の作業は以下のとおりである。まず、前日の最終回のサイエンスショー終了後、500mLのペットボトルに常温の水を入れたものを冷凍庫に36本並べる。冷凍庫は $-18^{\circ}\text{C}$ 以下に冷やされるため、翌朝には少なくとも周囲の20本のペットボトルの水は凍ってしまっており、内側の16本の内、10本余りが過冷却状態になっていた。しかし日によっては過冷却状態を保っている本数が少ないこともあり、その場合には周囲の凍った20本はそのままにし、内側16本の内、水が凍ったペットボトルを取り出し、代わりに通常の冷蔵庫(冷蔵室)で冷やしておいた水入りペットボトルを並べることにしていた。朝追加したペットボトルについては、その日の午後のサイエンスショーで過冷却水が不足した場合に使用した。ただ、通常使っている過冷却水が $-4\sim-5^{\circ}\text{C}$ であったのに対し、朝追加した分は $-2\sim-3^{\circ}\text{C}$ までしか冷えておらず、過冷却水の実験としては、やや物足りない感じであった。また、恒常的に過冷却状態を保っているものが少ない場合には、冷凍庫にタイマーをつなぎ、電源が入る時刻を調整するなどした。

そして、その日の最終回のサイエンスショー終了後、冷凍庫からペットボトルを全て取り出し、代わりに常温の水が入ったペットボトルを36本並べた。また、取り出したペットボトルの内、中の水が凍っているものについては、氷を速く融かすために、水が入ったバケツに入れた。

こうして、冷凍庫に入れて過冷却水を作成しているペットボトル以外に、バックヤードには、常温の水が入ったペットボトル、冷蔵庫に入れて水を冷やしているペットボトル、バケツに入れて中の氷を融かしているペットボトルがそれぞれ10～30本あり、これらの大量のペットボトルを毎日入れ替えなければならなかった。また、休館日を挟む場合には、タイマーの時間を調整し、休館日の夕方ないし夜に電源が入るようにセットした。

これまではこのような方法で過冷却水を用意していたのであるが、このとき冷凍庫の中では何が起こっていたのであろうか。そこで、冷凍庫内の気温と、ペットボトルの中の水温を測定した。冷凍庫内には水を入れたペットボトルを36本(6行×6列)並べ、角部分のペットボトル1本に、概ね写真2のように水温測定のために温度計<sup>[6]</sup>のセンサーを入れ、ペットボトルとペットボトルの間には、気温測定のために温度計のセンサーを宙吊りにした(センサーの高さは、水温測定用の温度計のセンサーとほぼ同じにした)。



写真2. ペットボトルに入れた温度センサー

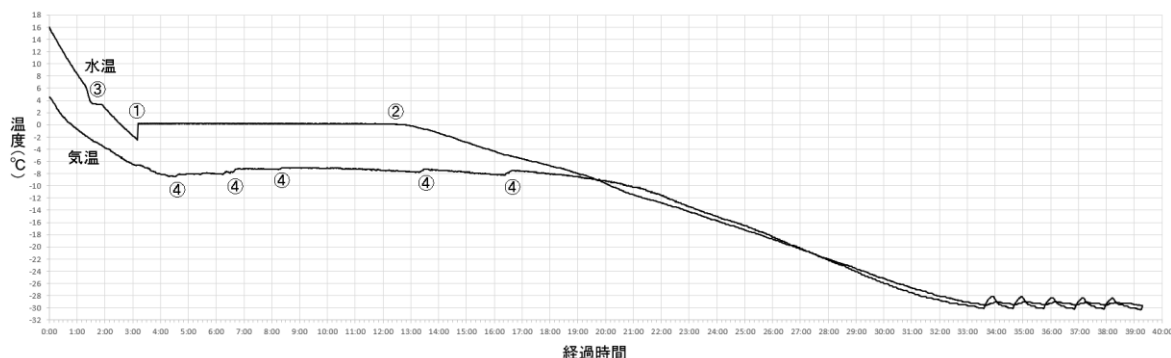


図1. 従来の方法での冷凍庫内の気温と水温の例

その結果、図1のような温度変化がみられた。冷凍食品の保存温度が $-18^{\circ}\text{C}$ 以下であるため、冷蔵庫の冷凍室や冷凍庫は $-18^{\circ}\text{C}$ 以下の温度になるように作られている。このため、冷蔵庫内の気温、ペットボトル内の水温もどんどん下がっていく。しかし、温度が下がり過ぎると過冷却状態が壊れやすく、中の水が凍ってしまう。ただ、過冷却状態が壊れるとペットボトルの中は水と氷が混ざった状態であるので、温度は $0^{\circ}\text{C}$ になる。そしてペットボトル内の水はどんどん凍っていくが、温度は $0^{\circ}\text{C}$ に保たれ、ペットボトル内の水が全て凍ると再び温度が下がっていく。

図1で、温度計センサーを入れたペットボトルは①で凍り始め、②で全て凍ったことがわかる。周囲のペットボトルも、過冷却状態が壊れると $0^{\circ}\text{C}$ に保たれるため、冷凍庫内の気温はなかなか下がらず、約15時間もの間、 $-8^{\circ}\text{C}$ 前後に保たれていた。また、冷凍庫内で周囲の水が凍ったペットボトルが断熱の役割をして、内側のペットボトルが冷えにくくしている可能性もある。

なお、図2の③付近で水温が異常な変化をしているが、これは水の比重が $4^{\circ}\text{C}$ で最も大きいことから、ペットボトルの中の水が対流し始めたためだと思われる。また、図2の④では一時的に気温が少し上がっているが、これは温度計に近い位置のペットボトルの水が凍り、その付近の気温が少し上昇したのだと思われる。

#### 4. サーモスタットを用いた過冷却水の作成

今回、岳川学芸員企画によるサイエンスショー「水の科学」でも過冷却の実験を行なう予定であるということで、サーモスタットで冷凍庫の温度を $-5^{\circ}\text{C}$ 前後に保つことができないかと考えた。このサイエンスショーを行なう9月になってしまうと、毎日過冷却水を用意しなければならないため、過冷却水の作成方法をいろいろ変えて試すことができない。このこともあり、これまで経験的に過冷却水を用意することができていた方法を繰り返していたが、今回はサイエンスショーの開始までまだ1ヶ月以上あった。

そこで実際にサーモスタット<sup>[7]</sup>を用意してもらいテストした。サーモスタットの温度センサーは宙にぶら下げるべきか、温度センサーのコードを扉に挟むのでフラットなコードに換えた方がいいのか、冷凍庫内の空気を小さな扇風機で攪拌した方がいいのかなどいろいろ考えたが、まずは以下のような簡単な方法で試してみた。

まず、サーモスタットのリレー端子にコンセントの電源と冷凍庫のプラグを直列につなぎ、サーモスタットで冷凍庫の電源を入れたり切ったりできるようにした。温度センサーは冷凍庫の中央付近の底面(底面に敷いてあるエアキャップと板の上)に置き、冷凍庫の中の温度が $-4\sim-5^{\circ}\text{C}$ になるように、 $-3^{\circ}\text{C}$ で冷凍庫の電源が入り、 $-6^{\circ}\text{C}$ で切れるように設定した。冷凍庫の中には、少し余裕をもたせて、水の入ったペットボトルを25本(5行×5列)並べた。こうして一晩冷やしてみたところ、2~3本凍っているものがあっただけで、ほとんどのペットボトルの水が過冷却水になっていた。また、丸1日以上長時間そのまま冷やしてみた場合も、水が凍ってしまうペットボトルはあまり増えなかった。

このように、サーモスタットを使っただけで、驚くほど簡単に、過冷却水を安定して作成することができた。このため、サイエンスショー「水の科学」の実施にあたって、少し温度設定を変更した程度で、サーモスタットの温度センサーは底面に置いたままであった。

この状態で3ヶ月間サイエンスショー「水の科学」を行なったところ、25本のペットボトルの内、水が凍ってしまったものは平均して2~3本であった。サイエンスショーを4回行なっても過冷却水が多く残っており、それを冷凍庫内に残したまま、不足分だけ常温の水が入ったペットボトルを追加した。但し、半数近くのペットボトルの水が凍っていたことが一度だけあった。これは、教員向けの研修のために過冷却水を全て使ったため、全て常温の水が入ったペットボトルを入れた翌日であった。しかし、同じように全てのペットボトルを入れ替えたことは何度かあるが、半数近くも凍ったのは一度だけであり、原因は不明である。

では、サーモスタットを用いた過冷却水の作成では、冷凍庫内および水温はどうなっていたのだろうか。サーモスタットを使用しない場合と同様にして測定した。ただし、水の入ったペットボトルは、25本(5行×5列)である。

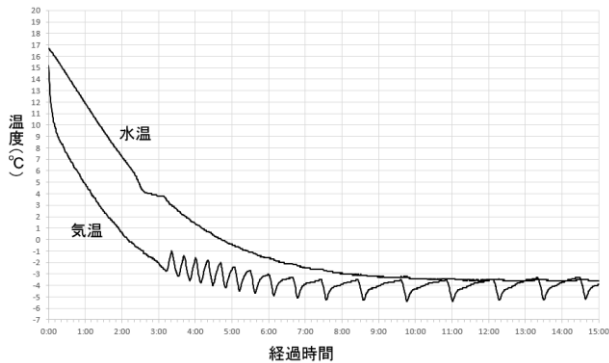


図2. 冷凍庫内の気温と水温(「弱」設定)

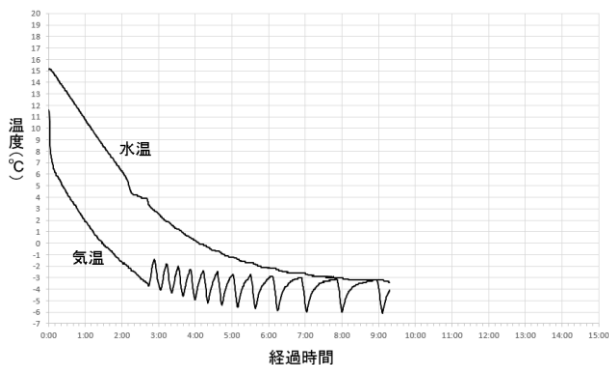


図3. 冷凍庫内の気温と水温(「強」設定)

図2、図3は、25本の内、中央のペットボトルの中の水温と、その近くの気温の変化である。図2は冷凍庫の調整ダイヤルを最も弱い「1」にした場合で、図3は最も強い「8」にした場合である(約9時間で中断)。温度が下がるスピードは異なっているが、冷凍庫内の気温は-5°C前後まで下がり、そこで上下を繰り返しているのがわかる。この繰り返しが、サーモスタットによる冷凍庫の電源がON・OFFを反映したものである。気温はこのように上下しているが、水温は緩やかに変化し、

-4°C程度まで下がっている。冷凍庫内の気温が下がっても、ペットボトル内の水温が下がっていない間は、冷凍庫の電源のON・OFFが頻繁に繰り返されているが、水温が-2°C程度まで下がると、1時間に1回電源が入る程度になっている。

次に、冷凍庫内の角にあるペットボトルの中の水温と、その近くの気温の変化を測定したのが図4である。冷凍庫の調整ダイヤルは最も強い「8」であるが、図3の中央付近のペットボトルの水と比較すると、冷凍庫の電源のON・OFFに伴って、水温も少し上下を繰り返していることがわかる。また、冷却開始から6時間くらい経つと水温は-5°C程度まで下がっているが、その後少し温度が上がっている。実際に過冷却水を作成すると平均2~3本凍っていたが、凍ってしまうのは周囲の壁面のそばのペットボトルであり、このような温度変化により凍りやすいのかもしれない。

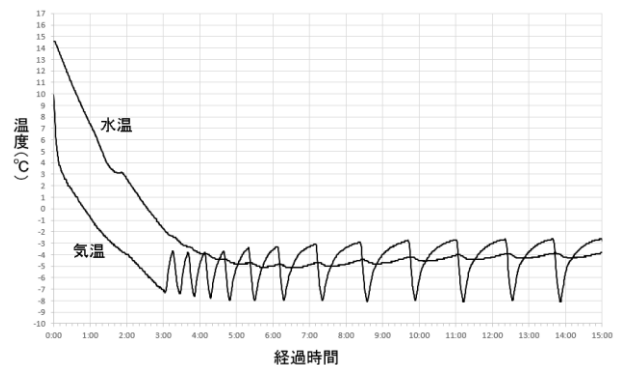


図4. 冷凍庫内の気温と水温(角部分)

## 5. まとめ

冷凍庫にサーモスタットをつなぐことにより、冷凍構内の気温がマイナス数°Cに保たれることが確認できた。マイナス数°Cでは過冷却状態が壊れることも少ないため、過冷却水を安定して作成することができる。この程度の温度に設定できる冷凍庫(冷蔵庫)もあるが、容量が小さいか高価であり、サーモスタットを用いる方法は比較的安価に大量に過冷却水を作成するのに適している。

## 【参考】

- [1] Emily B. Moore & Valeria Molinero “Structural transformation in supercooled water controls the crystallization rate of ice” Nature 479, p506(2011)
- [2] ツインバード工業株式会社 ディープフリーザーSC-DF25
- [3] 株式会社創建商事 マジクール ハーフ36 / ロング2D-80
- [4] 大倉宏「サイエンスショー「とける時、かたまる時」実施報告」大阪市立科学館研究報告第14号, p163(2004)
- [5] 三ツ星貿易株式会社 エクセレンスMA-090CD
- [6] タスコジャパン株式会社 ミニ温度データロガーTA413A
- [7] 松尾電器産業株式会社 電子サーモスタットMET III