

## 다성분계 수용액의 교반/냉각에 의한 빙부착

강 채 동, 강 용 태\*, 홍 희 기\*\*

전북대학교 기계항공시스템공학부, \*경희대학교 기계산업시스템공학부

### Adhesion of Ice Slurry in a Multi-component Aqueous Solution with Stirring and Cooling

Chaedong Kang, Yong-Tae Kang\*, Hiki Hong\*\*

Dept. of Mechanical Engineering, Chonbuk University, Jeonju 561-756, Korea

\*School of Mechanical and Industrial System Engineering, Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea

(Received July 11, 2002; revision received October 24, 2002)

**ABSTRACT:** To resist ice adhesion on cooling wall is concerned to continuous ice formation in thermal storage system. In this study, ice slurries were formed with two ecological aqueous solution, one is ethanol+silanol and the other is propylene glycol+silanol. By freezing under stirring the solution of 300 mL in a stainless steel vessel which was immersed and cooled in a temperature controlled bath, the shape of ice slurry and the strength of ice adhesion on wall was observed with measuring the temperature and stirring load variation. As the concentration is smaller and the supercooling degree is larger, the ice adhesion is easy to occur. When the stirring load is larger than  $2.1 \times 10^{-5}$  W, the ice adhesion occurred.

**Key words:** Freezing(동결), Ice adhesion(빙부착), Additive(첨가제), Ice slurry(아이스슬러리)

#### 기 호 설 명

$H$  : 액적의 높이 [mm]  
 PG : 프로필렌글리콜(propylene glycol)  
 SCA : 실란커플링제(silane coupling agent)  
 $T_{fp}$  : 동결점 [°C]  
 $\Delta T_{sc}$  : 과냉도 [K]  
 $W$  : 액적의 폭 [mm]  
 $x$  : 농도 [vol%]

#### 그리스 문자

$\theta$  : 평균 접촉각(=  $(\theta_1 + \theta_2)/2$ ) [degree]

$\theta'$  : 액적 형상으로부터 얻은 접촉각  
 (=  $(2 \tan^{-1}(2H/W))$ ) [degree]

#### 하첨자

*brine* : 냉각 브라인  
*ice* : 얼음  
*mixture* : 동결 개시 이후의 시료상태  
*water* : 물  
 1, 2 : 액적이 수평 경계면과 이루는 접촉각  $\theta$ 의 번호

#### 1. 서 론

수용액을 축열매체로 이용하는 동적형 빙축열 방식에서 연속제빙을 위한 냉각면에서의 빙부착 억제에는 축열재의 종류, 냉각조건, 수용액의 조

† Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2925; fax: +82-31-202-8106

E-mail address: hhong@khu.ac.kr

성 및 계면상태 등의 다양한 인자가 복합적으로 관계되어 영향을 미치고 있다. 저자들은 저농도의 실란올(silanol) 수용액에 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 혼입시킨 다성분계 수용액을 이용하여 슬러리 얼음을 제작한 바 있으며 냉각조건 및 농도를 달리하여 실험한 결과, 수용액 내의 에틸렌글리콜 농도가 높을수록, 또한 과냉도가 작을수록 냉각면에서 빙부착이 억제됨을 알 수 있었다.<sup>(1)</sup>

수용액은 적절한 상변화 온도, 큰 잠열량, 화학적 안정성, 경제성 이외에 환경친화적인 면 등 공학적 측면에서 축열제가 갖추어야 할 조건을 비교적 잘 만족하고 있으나 그 종류가 다양하고 대부분의 물질에 대하여 축열재로서의 적합성이 알려져 있지 않다. 저농도를 가지는 프로필렌글리콜(propylene glycol, 화학식:  $C_3H_8O_2$ , 분자량: 76.1, 이하 PG) 및 에탄올(ethanol, 화학식:  $C_2H_5OH$ , 분자량: 46.07) 수용액은 식품용 저온보온재로 널리 사용되고 있을 만큼 인체에 해가 적으며 환경친화적인 물질로 받아들여지고 있다. 물-에탄올 2성분계 수용액의 동결점이 고농도 영역에까지 걸쳐 알려져 있으며,<sup>(2,3)</sup> 에탄올 수용액의 동결에 관한 연구로서 냉각에 의한 빙 결정 성장을 파악하기도 하였다.<sup>(4)</sup> 한편, 첨가제로서 실란 커플링제(SCA)의 하나인  $\gamma$ -aminopropyltri-ethoxysilane(화학식:  $C_9H_{23}NO_3Si$ )은 이전 연구<sup>(5,6)</sup>로부터 빙부착 억제에 기여하고 있음이 확인된 바 있다. 본 연구에서는 알코올계 3성분계 수용액에 대하여 동적 제빙방식에 의한 축열매체로서의 기초적인 특성파악을 목적으로 한다. 이를 위해 물-에탄올 또는 물-프로필렌글리콜 2성분계에 계면

활성제인 SCA를 각각 혼입시킨 3성분계 수용액의 교반/냉각실험에서 각 수용액의 농도가 동결점에 미치는 영향을 살펴보고 제빙과정을 통한 빙 형성 및 부착강도를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 접촉각 측정

에탄올은 물에 비해 밀도, 점도 및 표면장력 모두 작은 반면 PG는 물에 비해 밀도와 점도는 크나 표면장력은 작다. 이러한 물성적 차이는 교반을 동반한 수용액 냉각시 분산형태를 달리하고 제빙에 영향을 미친다. 특히 조성이 다른 수용액으로 된 액적은 동일 재질의 냉각면과 형성하는 접촉각이 달라지므로 친수성(hydrophilic)임에도 불구하고 부착에 다소 영향을 줄 수 있다. 이에 첨가제가 혼입된 에탄올 수용액과 PG 수용액의 액적(0.5 mL)을 용기 재질과 동일한 버핑 연마한 스테인리스강판 위에 올려놓고 사진촬영 후 농도별 액적의 접촉각을 측정하여 간접적으로 표면장력의 크기를 관찰하였다. 측정온도는  $24 \pm 1^\circ C$ 로 유지하였다.

### 2.2 제빙실험

교반/냉각에 사용된 제빙 실험장치의 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 사용된 시료를 제외하고는 에틸렌글리콜에 의한 제빙실험<sup>(1)</sup> 때와 동일하도록 하였다. Table 1에 에탄올(또는 PG)+SCA 수용액의 초기 조성비를 나타내었다.

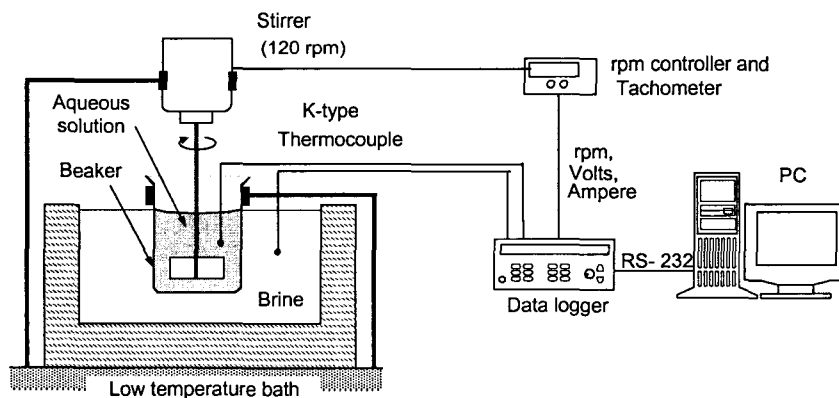


Fig. 1 Experimental apparatus for ice formation.

Table 1 Composition ratio of aqueous solution of 1 mL with volume

Water	Ethanol (PG)	SCA
96	1 (1)	3
93	4	3
89	8 (8)	3
85	12	3
81	16 (16)	3

에틸렌글리콜 + SCA 수용액의 경우<sup>(1)</sup>와 마찬가지로 각 조성비에 대하여 동결에 따른 농도변화의 이력은 서로 다르게 나타난다. 본 연구에서는 첨가제 SCA와 에탄올(또는 PG)이 배합된 3성분계 수용액으로서 조성비 구성을 단순화하기 위해 SCA를 총체적의 3 vol%인 저농도로 일정하게 사용하였다. 전체 시료체적 300 mL의 3 vol%로 첨가제인 SCA를 Table 1의 소정비율을 가지는 수돗물에 혼합한 다음, 초기상태 95 wt%의 에탄올(또는 100 wt%의 PG)을 전체 시료체적의 1, 4, 8, 12, 16(PG의 경우 1, 8, 16) vol%로 각각 나누어 혼합하였다. 제작한 에탄올(또는 PG) 수용액을 스테인리스 재질의 용기( $\phi 73.4 \times 0.1 \times H120$  mm, 1 t)에 넣고 용기를 저온항온조에 설치한 다음, 교반기(이형: 사각평판식, 27×21 mm, 익수: 3개)를 사용하여 회전속도 120 rpm으로 시료를 지속적으로 교반함과 동시에 용기 바깥쪽을 브라인으로 냉각 시킴으로써 제빙과정을 수행하였다. 교반기의 회전속도, 교반의 형상 및 설치위치 등은 강제대류 형태에 영향을 주나 본 실험에서는 유동층 상부에서 공기의 혼입이 무시될 정도의 운동에너지가 공급될 수 있는 회전속도, 교반형상 및 위치 등을 일정한 값으로 하였다. 냉각조건은 가급적 추정된 값과 동일한 과냉도에서 동결시켜 일정 제빙량(100 g) 이상이 얻어질 때까지 동결을 진행하는 것으로 하였다. 제빙량은 별도의 수용액 동결점 측정실험으로부터 얻은 농도와 동결점과의 관계 및 질량보존법칙으로부터 제빙종료시의 동결점을 추정하여 간접적으로 파악하는 방법<sup>(1)</sup>을 통해 구하였다. 이때 빙부착 발생 여부 및 얼음 모양의 변화를 판단하기 위해 교반동력의 변화도 비교하였다. 수용액 온도가 예측된 소정의 과냉도( $\Delta T_{sc}$ )에 이르렀을 때 약 0.1 g의 얼음을 과냉각 상태의 수용액에 투입하여 강제적으로 결빙을 일으켰다. 제빙과정은 동결과 함께 시작되며 일

정 제빙량이 얻어지기 전에 교반동력의 급격한 증가나 냉각면 상의 빙부착 발생 등 제빙효율이 저하하면 제빙을 종료하였다. 교반냉각 실험 동안 항온조 내부의 브라인 온도, 용기 속 혼합액의 온도(용기 중심부의 교반의 상부근처) 및 빙부착 정도를 살피기 위해 냉각과정 동안 교반기 모터에 의해 소요되는 동력과 회전수를 동시에 측정하였다. 온도는 K형 열전대를 이용하여 측정하였고 소요동력은 교반기에 인가되는 순시전압과 전류를 데이터로거(Agilent 34970A)와 계측용 프로그램(HP-VEE)을 사용하여 5초마다 PC에 저장하였다. 또한, 동결개시 후 20분마다 생성된 얼음을 채취하여 CCD 카메라(Olympus SZ40, 40배율)로 얼음입자의 모습을 촬영하였으며 간이분액기와 전자저울을 이용하여 제빙종료시의 제빙량을 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 액적의 접촉각 측정

에탄올 수용액 0.5 mL를 스테인리스강 평판에 놓았을 때 투영되는 액적의 2차원적 형상으로부터 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 Fig. 2와 같이 액적과 바닥면에 의해 형성되는 두 접촉각( $\theta_1, \theta_2$ ) 측정에 의한 것과 액적의 폭( $W$ )과 높이( $H$ ) 측정으로부터 형상비( $H/W$ )를 산출하여  $\theta' = 2 \tan^{-1}(2H/W)$ 에 의한 것을 구하였다. Table 2에 에탄올과 PG 액적에 대한 측정결과를 나타내었다. Table 2로부터 에탄올과 PG의 농도가 증가할수록 접촉각이 작아짐을 알 수 있다. 이는 물보다 작은 표면장력을 가지는 에탄올과 PG의 액 중 조성비가 증가함에 따라 수용액의 표면장력도 감소하게 되어 접촉각도 상대적으로 작아지기 때문

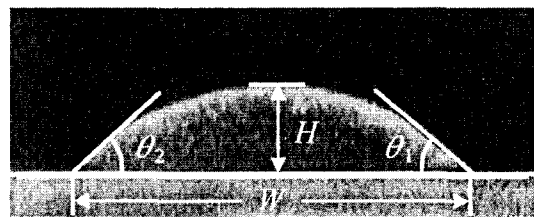


Fig. 2 Geometry of liquid drop of solution on stainless plate.

Table 2 Contact angle of liquid drop of solution (0.5 mL)

vol%	Ethanol		PG	
	$\theta$	$\theta'$	$\theta$	$\theta'$
1	61	57	54.4	54
4	49.2	47.4		
8	44.6	47.5	62.1	63.3
12	42.5	43.9		
16	22.6	25.8	24.2	25.5

이다. 또한, 농도가 짙을수록 물보다 금속면에 잘 적셔지므로 냉각과정에서 냉각면 주위에 농도가 짙은 수용액이 분포함으로써 결빙을 다소 억제하는 효과를 기대할 수 있다.

### 3.2 동결점 측정

수용액의 개략적인 초기 과냉도 및 제빙종료 시점을 수용액 동결점으로부터 정하기 위해 별도의 교반냉각 실험을 통하여 수용액의 농도에 따른 동결점 변화를 측정하였다. Fig. 3은 3성분계 수용액에서 SCA 농도를 시료 총체적의 3%로 고정시켰을 때 에탄올 또는 PG의 농도변화에 대한 동결점의 변화를 나타내었다. 동결점 변화는 최소제곱법에 의한 2차 다항식으로 근사하였고, Fig. 3과 같이 농도가 높아질수록 동결점이 낮아지고 있음을 알 수 있다. 2차 다항식에 의한 동결점값과 측정된 동결점값은 각 농도에 대하여 약 0.1 °C 이하의 편차값을 가지고 만족하였다. Fig. 3에서 농도가 증가할수록 동일 농도에서 PG 수용액

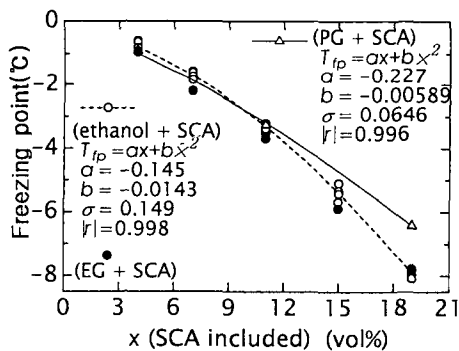


Fig. 3 Relation between the concentration and the freezing point of three component aqueous solution.

의 동결점이 에탄올 3성분계 수용액의 것보다 높게 나타나고 있다. 또한, 이전 연구에서 얻은 동일 농도하에서 에틸렌글리콜 수용액의 동결점값<sup>(1)</sup>과 비교해도 약간 높게 나타나고 있다. 이로부터 2차냉매로서 선택되는 용질에 따라 동결점이 달라짐을 알 수 있다. 농도와 동결점 관계를 토대로 하여 제빙에 필요한 초기 과냉도를 설정하였다. 즉, 용기 내 소정농도의 수용액 온도를 연속적으로 측정하고, 한편으로는 이미 알고 있는 농도와 동결점 사이의 함수(Fig. 3)로부터 초기 농도에 대한 동결점이 파악되면 과냉각상태에 있는 현재 수용액의 온도값과의 차이를 가지고 초기 과냉도를 설정하였다.

### 3.3 제빙실험

#### 3.3.1 에탄올에 의한 교반제빙

Fig. 4는 초기 과냉도가 0.4 K일 때 에탄올 4 vol%를 갖는 실란올 수용액(SCA 3 vol% 혼합된 상태)의 냉각과정을 나타내고 있다. 브라운의 냉각온도가 거의 일정하게 유지되는 동안 과냉각상태로부터 동결 후 혼합액의 온도변화를 나타내고 있다. 동결 직후 용기 내에서 미세한 얼음이 생성되었고 그와 동시에 수용액 온도는 동결점까지 상승한 이후 용기 내 얼음증가에 따라 기시각각 변하는 액 중 농도에 맞는 동결점을 쫓아 서서히 하강하고 있다. 동결로부터 약 3시간 후에도 교반동력이 약간의 상승을 일으킨 정도로 거의 일정한 값을 유지하였기에 교반과 냉각을 병진하였다. 이때 용기 속은 슬러리 얼음상태로서 냉각면

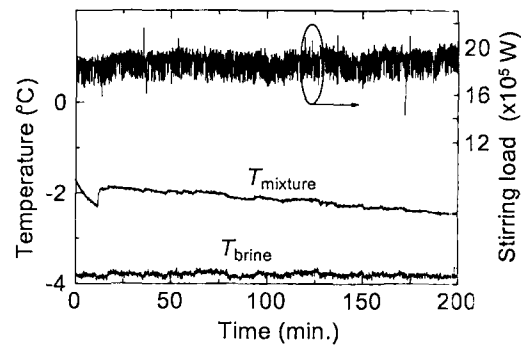
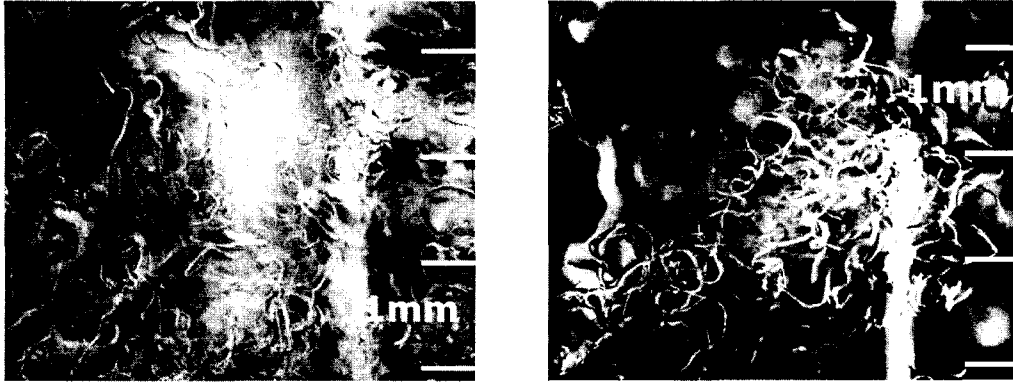


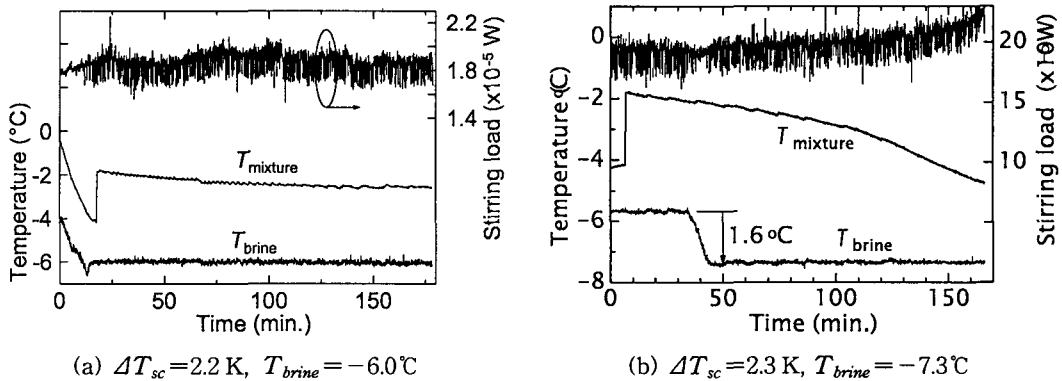
Fig. 4 Time variation of temperature and stirring load to an aqueous solution (ethanol 4 vol%,  $\Delta T_{sc} = 0.4$  K).



(a) Ice slurry at 110 min (in Fig. 4)

(b) Ice slurry at 200 min (in Fig. 4)

Fig. 5 Snapshots of ice slurries.



(a)  $\Delta T_{sc} = 2.2 \text{ K}$ ,  $T_{brine} = -6.0^\circ\text{C}$

(b)  $\Delta T_{sc} = 2.3 \text{ K}$ ,  $T_{brine} = -7.3^\circ\text{C}$

Fig. 6 Time variation of temperature and stirring load to two cases of ethanol 4 vol% aqueous solutions.

에 밀착된 슬러리 얼음도 용기를 기울여서 쏟아낼 수 있을 정도의 약한 부착상태를 이루고 있었다. Fig. 5는 같은 실험에서 제빙시점부터 각각 110분과 200분이 경과했을 때의 슬러리 얼음을 CCD 카메라로 촬영한 모습이다. Fig. 5에서 빛의 굴절에 의해 얼음입자 부분은 울퉁불퉁하고 둥근 모습으로 나타나고 있으며 우측에 세로로 보이는 흰 띠는 반사광, 수평으로 나타나는 4개의 굵은 띠는 스케일을 의미한다. 빙 입자의 형태가 EG 수용액 제빙에 의한 슬러리와 마찬가지로 유동성이 높고 대체로 1 mm 이하의 둥글둥글한 판상을 형성하고 있으며 시간변화와 함께 거의 비슷한 형태를 유지하면서 크기가 커지는 것을 알 수 있다. Fig. 6(a)는 동일 조성에 대하여 초기 과냉도를 2.2 K로 하여 실험한 결과로 과냉각상태에서 약 5분여 경과 후 빙핵을 투여하여 동결한 후에

도 교반동력은 거의 변화하지 않고 빙부착이 발생하지 않았다. 반면에 Fig. 6(b)는 거의 동일한 과냉도 2.3 K에서 동결개시 약 30분 후부터 브라인 온도를 1.8°C 더 낮추어 냉각열유속을 높인 것으로 약 2.5 후에 동력이 급격히 상승하면서 빙부착이 발생하였다. 이때 교반동력은 일정값 ( $2.1 \times 10^{-5} \text{ W}$ ) 이상으로 상승하였으며 이 경향은 에틸렌글리콜(EG) 수용액 제빙에 의한 빙부착의 경우<sup>(1)</sup>에서도 확인된 바 있다. 이로부터 초기 과냉도뿐만 아니라 냉각열유속도 빙부착에 영향을 주는 것이 확인되었다. Fig. 7은 Fig. 6(b) 실험의 제빙완료 후 용기 내 사진을 나타낸 것으로 용기 내벽과 바닥에 얼음이 부착되어 있다. Fig. 8은 Fig. 7의 빙부착 직후 채취된 슬러리 사진을 나타낸다. 동일 조성비인 Fig. 5의 빙입자와는 달리 크기가 불규칙한 입자들이 혼재하여 서로 합체되

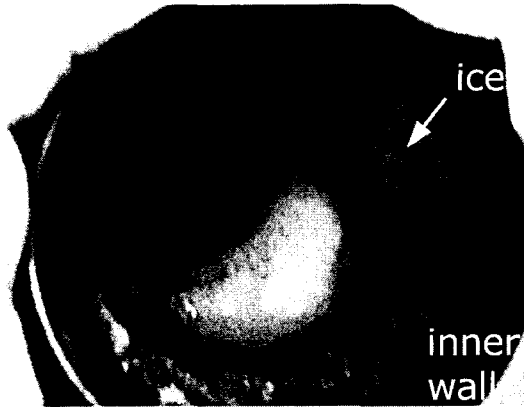


Fig. 7 Ice adhesion on cooling wall (ethanol 4 vol%,  $\Delta T_{sc}=4$  K).

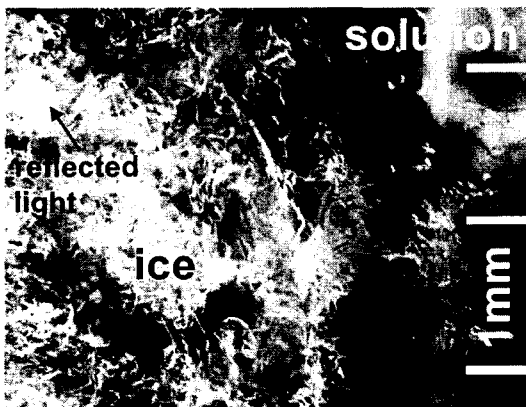


Fig. 8 Snapshots of ice slurry (ethanol 4 vol%,  $\Delta T_{sc}=4$  K).

거나 일부 떨어져 있는 모습을 보이고 있다. Fig. 9는 동일 농도에서 과냉도를 4 K로 하였을 때의 온도 및 동력변화를 나타낸 것으로 약 60여분 경과 후 교반동력이 급격히 상승하고 빙부착이 관찰되었다. Fig. 10에서 실선은 에탄올 농도 8 vol%, 과냉도 1.8 K일 때의 냉각곡선 및 교반동력을 나타낸 것으로 빙부착이 발생하지 않았다. 한편, 에탄올의 농도를 8 vol% 이상으로 높여 과냉도 1.3~2.2 K의 범위에서 동결실험을 수행한 결과 빙부착은 발생하지 않았다. Fig. 11은 에탄올 농도 16 vol%, 과냉도 1.3 K일 때의 냉각곡선 및 교반동력 변화를 나타낸 것으로 동결개시 후 교반동력이  $2 \times 10^{-5}$  W보다 작은 값에서 안정되어 빙부착이 일어나지 않고 있다.

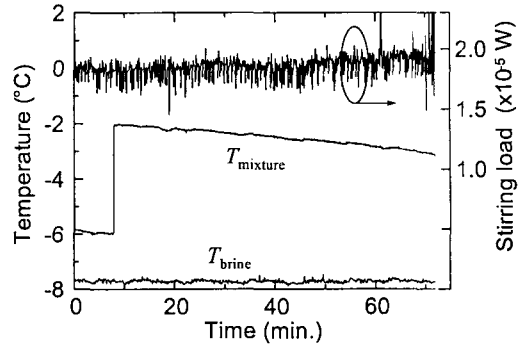


Fig. 9 Time variation of temperature and stirring load to an aqueous solution (ethanol 4 vol%,  $\Delta T_{sc}=4$  K).

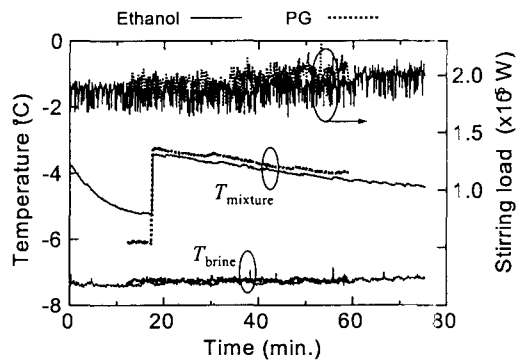


Fig. 10 Time variation of temperature and stirring load to 8 vol% aqueous solution ( $(\Delta T_{sc})_{ethanol}=1.8$  K,  $(\Delta T_{sc})_{PG}=2.8$  K).

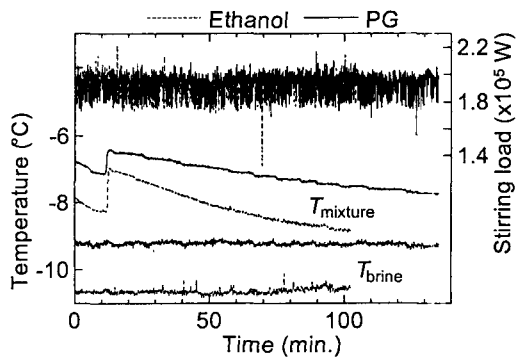


Fig. 11 Time variation of temperature and stirring load to 16 vol% ethanol ( $\Delta T_{sc}=1.3$  K) or 16 vol% PG ( $\Delta T_{sc}=0.7$  K) aqueous solution.

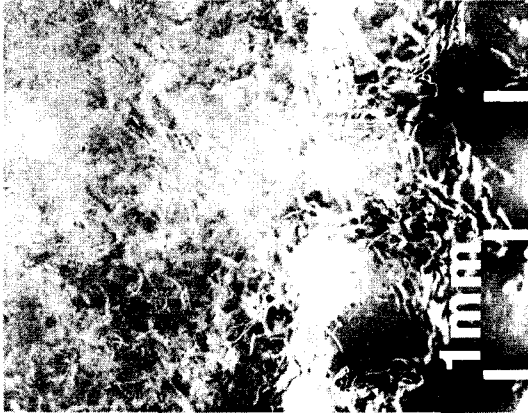


Fig. 12 Snapshot of ice slurry (ethanol 8 vol%,  $\Delta T_{sc} = 1.8$  K).

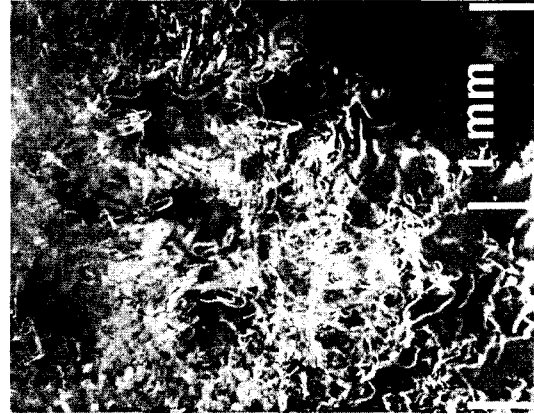


Fig. 13 Snapshot of ice slurry (PG 8 vol%,  $\Delta T_{sc} = 2.8$  K).

3.3.2 프로필렌글리콜(PG)에 의한 교반제빙

PG는 물성면에서 에탄올보다 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol, 이하 EG)에 가까우나 점도가 높으며 수용액으로 하였을 때 동일 중량비에서 EG 수용액보다 동결점이 약간 높게 나타나는 것으로 알려져 있다. PG 8 vol%에서 과냉도 2.8 K로 수용액을 동결을 하였을 때의 시료온도 및 교반동력 변화를 Fig. 10에 점선으로 나타내고 있다. 제빙개시 후 동결점이 거의 직선적으로 감소하면서 슬러리 얼음이 증가함에 따라 약 15분부터 교반동력이 서서히 증가하고 있다. 이는 과냉도가 1 K 작은 8 vol%의 동일 체적비를 가지는 에탄올 수용액에서의 제빙과정과 비슷한 성향을 보이고 있다. 또한, 에탄올과 PG 모두 체적비 8 vol% 이상을 함유한 수용액의 제빙과정에 대하여 과냉도 2.8 K 이하에서는 빙부착이 발생하지 않았다. 이러한 현상은 Fig. 11에서 잘 알 수 있다. Fig. 12 및 Fig. 13은 각각 Fig. 10의 8 vol%에서의 에탄올 수용액과 PG 수용액의 동결에 의해 얻어진 슬러리 얼음의 모습이다. Fig. 6에 비해 크기가 작고 다소 길쭉한 빙입자가 영커 있는 모습을 알 수 있다. 비록 형상이 복잡하여 정확한 측정은 어려웠으나 액적의 접촉각 측정으로부터 농도가 커짐에 따라 접촉각이 작아진 것과 빙입자의 형태가 복잡해지고 작아진다는 것이 확인되었다.

4. 결 론

동적형 빙축열시스템의 축열매체로서의 3성분

계 수용액의 제빙실험으로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 에탄올과 PG의 액 중 농도가 증가할수록 스테인레스강 표면 상에 형성되는 접촉각이 작게 나타났다.
- (2) 에탄올 4 vol%의 수용액을 이용한 제빙과정에서는 과냉도 0.4 K에서 비교적 균일하고 둥근 형상의 슬러리가 얻어졌으며 냉각면에 빙부착이 나타나지 않았다.
- (3) 과냉도와 함께 냉각열유속도 커졌을 때 빙부착이 발생하였다.
- (4) 에탄올 또는 PG를 이용한 체적비 8~16%의 3성분계 수용액에 대하여 과냉도가 최대 2.8 K까지의 조건에서는 빙부착이 일어나지 않았다.
- (5) 동일 과냉도, 동일 체적비(7 vol%), 일정 제빙량 한도에서 에탄올 2성분계 수용액에서는 빙부착이 일어났으나 3성분계 수용액에서는 빙부착이 나타나지 않았다.
- (6) 교반동력  $2.1 \times 10^{-5}$  W를 기준으로 이보다 클 경우 빙부착이 일어나고, 이보다 작은 영역에서 빙부착이 일어나지 않았다.
- (7) 에탄올과 PG의 액 중 농도가 증가할수록 제빙 후의 얼음형상이 복잡해지고 작아졌다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초(과제번호 : R01-2001-00398) 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

## 참고문헌

1. Sohn, K., Kang, C. and Hong, H., 2001, Formation and adhesion of ice slurry by cooling water mixture with stirring, Proceedings of the SAREK 2001 Winter Meeting, pp.612-616.
2. Ohkubo, H., Murakami, T., 2000, Phase diagram of ethanol water solution, the 37th National Heat Transfer Symp. of Japan, Vol. 1, pp.97-98 (Japanese).
3. Tomizawa, R., 1999, 80% ethanol brine, Refrigeration, JSRAE Journal, Vol. 74, No. 863, pp. 68-72 (Japanese).
4. Ohkubo, H., Matsumoto, N., Ochiai, J. and Nakajima, M., 2001, Crystal growth of water ethanol mixture, Trans. JSRAE, Vol. 18, No. 4, pp. 435-442 (Japanese).
5. Matsumoto, K., Okada, M., Kawagoe, T. and Kang, C., 2000, Ice storage system with oil-water mixture (1st rep. Actual proof of formation of high IPF suspension without adhesion of ice to cooling wall). Trans. JSME (B), Vol. 66, No. 641, p. 182 (Japanese).
6. Kang, C. D., Okada, M., Oda, S., Matsumoto, K. and Kawagoe, T., 2001, Investigation of Effective Factor on Ice Formation Process of Ice Thermal Energy Storage Using Water-Oil Emulsion -Effective of Wall Material and Cooling rate to Ice Adhesion on Cooling Wall-, Trans. of the JSRAE, Vol. 18, No. 1, pp. 51-59 (Japanese).