

超臨界状態における高圧 Ar, CO₂ および CO₂-Ar ガスの音速挙動

Behaviors of sound velocity in high pressure Ar, CO₂ and CO₂-Ar gases under super critical state

花山洋一^{*,**} 牧野友彦^{*} 西陽平^{*} 木村正樹^{**,***}

Yoichi HANAYAMA^{*,**} Tomohiko MAKINO^{*} Yohei NISHI^{*} and Masaki KIMURA^{**,***}

Abstract: Sound velocities were measured in Ar, CO₂ and CO₂-Ar gases under super critical region. For Ar, the transition curve was obtained from velocity analysis between 333 to 473 K. This curve was discussed relating with the critical point of argon. For CO₂, the transition curve was obtained from velocity analysis between 300 to 350 K. For sound velocities in CO₂-Ar, the transition curves were obtained and discussed. For CO₂-Ar, the phase separation was observed by optical method at temperature between 295 to 299 K under the critical temperature, and at pressure up to 9.3 MPa over the critical pressure of CO₂.

Key words: Sound velocity, Super critical state, Argon, Carbon dioxide, High pressure

1. 緒言

常温常圧で気体である物質も凝縮されると、殆ど液体、固体と同程度の密度を有するようになる。そして、自由粒子として取り扱われる段階から、互いの相互作用が無視できなくなり、種々の様相を示すようになる。その結果、純物質では臨界現象や超臨界現象、混合物質では2相分離や気体水和物の形成などが起こる。それらの特性の一つである超臨界はその利用技術が最近多く知られるようになり、工学的にも重要な位置を占めている。そのため超臨界における純物質や混合物質の振る舞いについて多方面から研究することは重要である。

純物質の高圧下の特性について、例えば、音速について従来から多くの測定がなされている。Libenberg らは He^[1], Ar^[2] について 1 GPa 以上の圧力において、Kortbeek らは He^[3], Ne^[4], Ar^[5] について 1 GPa まで音速を測定し、圧縮率や比熱比を求めている。本研究室においても He^[6], Ne^[6], Ar^[7] について音速の測定を行ってきた。特に He については 3 GPa, Ne については 3.7 GPa までの音速を測定した。

* 松山市文京町3 愛媛大学工学部機械工学科

* Department of Mechanical Engineering, Ehime University, Matsuyama, Japan

** 松山市文京町3 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター

** Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Japan

*** 松山市文京町3 愛媛大学工学部機能材料工学科

*** Department of Materials Engineering, Ehime University, Matsuyama, Japan

原稿受理 平成 20 年 10 月 31 日

本研究では超音波速度の温度圧力による変化の仕方から CO₂-Ar 系について、この点を調べた。例えば、音速は気体では温度上昇に対して正であり、液体では逆に負となる。CO₂ の臨界温度、圧力はそれぞれ 304.2 K, 7.38 MPa であり、この 臨界点近くの超臨界領域において液相的、気相的な振る舞いをする。また Ar の臨界温度、圧力はそれぞれ 150.9 K, 5.0 MPa であり、室温以上の領域は臨界点から離れているが、液相的、気相的な振る舞いがどのようにつながっているかなど、超臨界において、この温度特性が切り替わる圧力温度と臨界点の関連を調べることは興味がある。

混合流体の特性のひとつとして、超臨界領域において 2 相流体に分離する現象があり、数多く研究されている^{[8], [9]}。特に Streett らは He-Ar^[10] について、1 GPa 近くまで気相-気相分離を測定している。我々の研究室では超音波法により、He-Xe^[11], He-Kr^[12] について、2 相平衡曲線を作成し、He-Ar^[13], Ne-Ar^[14] については、1 GPa をはるかに超える 2 GPa 以上の超高压領域で気相-気相分離が起っている可能性を実験的に示した。また、CO₂ 系では多くの系において相分離が測定されおり、本研究室でも光学法および超音波法により CO₂-He^[15] の相分離平衡曲線の一部を作成した。本研究では、CO₂-Ar について、光学法で相分離を測定し、その結果について述べる。

気体の圧縮には等温圧縮と断熱圧縮があり、音速は断熱変化なので断熱圧縮率 χ_S と関連付けられている。等圧比熱 C_p と等温比熱 C_v の比である比熱比 γ は等温圧縮率 χ_T と断熱圧縮率との比でもあり、それぞれ V は体積、 p は圧力、 ρ は密度、 u は音速 として、比熱比について

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\chi_T}{\chi_S} = u^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$$

と定義される。従って、音速を測定すると比熱比の変化の様子を調べることができる。

2. 測定

本研究で用いた高压装置^[6]、超音波測定法^[6]、相分離の光学測定法^[15]についてはすでに我々の論文で著されているので、基本的な点について述べる。

1) 超音波法 6-17 MHz の LiNbO₃ 超音波振動子を発信子、受信子として一定距離 L を置いて対面させて置く。発信した超音波は受信子で信号として受け取るとともに、超音波を反射する。再び反射し、受信子に到達した波を重ね合わせ、伝播時間 T を測定した。1 往復する距離は $2L$ なので音速 u は

$$u = \frac{2L}{T}$$

で求められる。実際には反射波が多数回繰り返した後に受信子に到達する音波を測定している。さらに、振動子の周波数を 17 MHz とすることにより、極めて高精度で音速が測定できる。特に Ar の音速測定において、音速変化が小さい場合もその変化の様子を詳しく調べることができる。

加熱用の白金ヒーター線を音速測定部の周囲に配置した内熱式とし、通電電流を設定して、温度を測定温度まで上昇させ実験を行った。本研究では最高 600 K まで測定した。温度測定については 100 オームの白金線抵抗温度計を測定部のすぐ横に設置した。これにより正確な温度測定を行うことができる。

2) 光学法 サファイア窓を通して直接、直径 6 mm、奥行 10 mm の大きさの高压室の中で起る現象の観察を行った。この実験では、ペルチェ効果を利用した熱電冷却装置を高压シリンダーの側面に配置し、高压シリンダーの温度上昇、降下の制御を精密に行った。高压室の様子はビデオカメラを通じてモニター・記録され、その場の情報や実験後の詳しい解析に用いた。

3. 測定結果

Ar, CO₂-Ar, CO₂について高圧下において温度を変え、音速を測定した。また、CO₂-Arについては光学法により2相分離現象を測定し、相分離の圧力-温度関係を求めた。

3.1 Arの音速測定

Arの音速を45~100 MPaにおいて温度を上昇させ測定した。温度に対する音速変化が極めて小さい

Table 1 Sound velocities u in Ar measured for each pressures p between 44 to 100 MPa as a function of temperature T .

$p(\text{MPa}) = 100.1$		90.0		80.3		69.9	
T, K	$u, \text{m/s}$	T, K	$u, \text{m/s}$	T, K	$u, \text{m/s}$	T, K	$u, \text{m/s}$
314.4	727.28	303.0	698.99	299.8	658.59	300.3	617.40
350.3	707.67	332.8	681.18	326.4	643.92	306.6	613.61
368.4	700.56	350.8	673.36	342.6	637.56	327.4	603.99
389.0	694.42	365.3	668.51	363.6	631.46	343.8	598.84
410.6	689.89	379.2	664.88	378.4	628.67	361.1	595.30
425.0	687.83	393.5	662.26	397.0	627.90	370.0	594.05
443.8	686.08	406.5	660.13	401.0	627.51	377.8	593.33
454.3	685.70	422.2	658.63	408.6	626.85	390.6	592.58
465.2	685.35	433.8	657.85	416.1	626.54	400.8	593.38
475.9	685.39	444.9	657.51	424.5	626.34	413.5	593.53
487.9	685.64	457.6	657.55	433.7	626.35	426.7	594.25
498.5	686.10	469.1	658.06	442.0	626.55	438.3	595.12
510.1	686.71	481.5	658.59	452.0	627.04	448.3	596.13
522.1	687.54	493.9	659.43	464.5	627.73	458.4	597.40
533.6	688.53	506.0	660.56	473.9	628.77	469.9	599.12
550.0	690.26	521.6	662.33	480.1	628.90	483.0	601.05
570.4	692.60	538.5	664.54	507.9	632.55	491.7	602.53

* continued

$p(\text{MPa}) = 58.9$		54.0		49.1		44.1	
T, K	$u, \text{m/s}$	T, K	$u, \text{m/s}$	T, K	$u, \text{m/s}$	T, K	$u, \text{m/s}$
302.5	565.73	302.4	543.76	303.3	520.24	301.9	493.21
322.8	558.24	323.2	537.00	323.1	514.47	309.0	491.79
332.3	555.82	332.2	535.01	333.4	512.92	323.3	490.36
342.6	553.99	342.0	533.53	342.6	512.42	332.9	489.88
353.2	552.57	348.1	532.96	352.9	512.22	342.9	490.51
362.3	551.82	353.1	532.47	361.2	512.40	353.0	491.05
373.1	551.35	361.6	532.20	374.6	513.24	361.8	492.12
382.2	551.41	373.6	532.23	382.9	514.06	375.1	493.85
392.7	551.51	382.5	532.56	392.1	515.16	383.1	495.25
402.9	552.49	393.2	533.31	401.3	516.34	392.4	496.89
421.4	554.01	402.6	534.26			401.8	498.71
437.1	556.31	411.8	535.50				

ので高精度の音速測定が必要になる。そのため、厚さ 0.2 mm の LiNbO₃ 高周波振動子 (17 MHz) により測定を行った。測定結果を Table 1 および Fig.1 に示す。また、変化の様子を拡大して、Fig.2 により、44, 59, 100 MPa の場合について示す。各圧力において、音速は温度上昇とともに減少し、最小となった後、増加している。音速最小値近くでの音速変化は極めて小さく、44 MPa では 0.01, 100 MPa では 0.02 m/s/K 程度となっている。本測定では十分にこの変化を検出することができている。Fig.3 に示す最小値における音速と温度は直線的な関係であった。

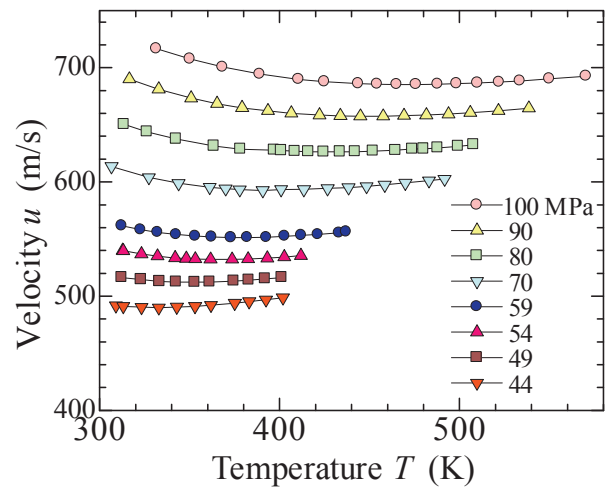


Fig. 1. Sound velocities in Ar at pressures between 44 to 100 MPa for as a function of temperature.

音速の温度勾配が負から正へと移行は、低温において密な状態から高温における粗な状態と対応しており、超臨界における、液相的(Liquid like)から気相的(Gas like)状態への転移と考えられる。

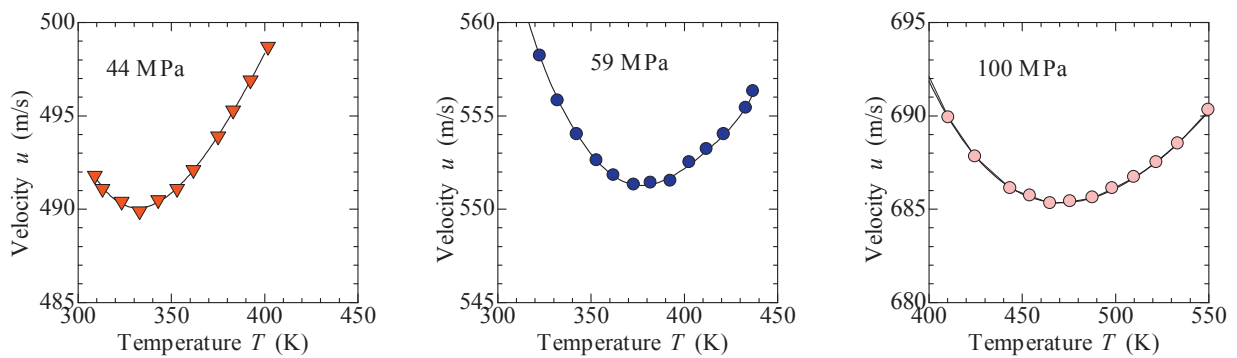


Fig.2. Detail of the change of velocity for temperature in Ar at pressures of 44, 59, 100 MPa, respectively,

Table 2 Relation of p - T given by minimum value of sound velocity u for temperature change.

p MPa	T K	u m/s
100.1	473.1	685.2
90.3	455.4	657.5
80.4	430.5	626.5
69.9	399.5	592.9
58.9	383.3	551.0
54.0	370.2	532.1
49.1	355.3	512.3
44.1	333.6	490.4

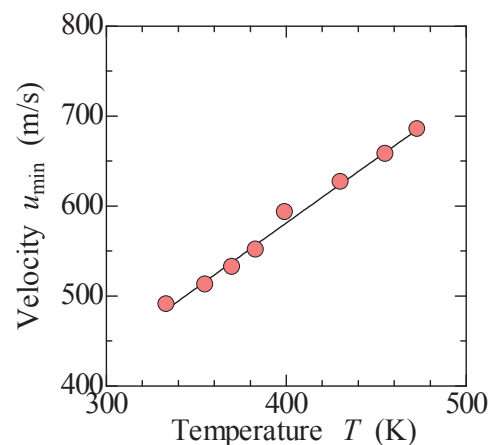


Fig.3. Minimum value of sound velocities for temperature change at each pressure.

3.2 CO₂の音速測定

純CO₂の超臨界温度圧力における音速変化を7.5~50 MPaについて測定した結果をTable 3に示す。また、音速変化の様子をFig.4に示す。臨界圧力に近い低圧において音速の変化は大きく、音速極小値となる転移温度も低い。転移温度以上では、音速は比較的緩やかに増加している。また、高圧になるほど、転移温度は高くなり、音速の変化も緩やかになっている。それぞれの圧力において求めた音速極小値を示す転移温度と圧力の関係をTable 4に示す。この転移温度と圧力はCO₂臨界点に至る関係を示している。

Table 3 Sound velocities u of CO₂ at each pressures p between 7.5 to 50.0 MPa as a function of temperature T .

$p(\text{MPa}) = 7.5$		8.0		9.0		10.0		12.5		15.0		50.0	
T	u	T	u	T	u	T	u	T	u	T	u	T	u
K	m/s	K	m/s	K	m/s	K	m/s	K	m/s	K	m/s	K	m/s
288.8	421.9	288.8	429.5	294.3	385.9	288.8	488.3	291.9	498.0	294.2	513.0	296.7	837.1
291.7	387.9	291.4	395.6	297.1	350.5	298.6	383.2	296.8	453.7	298.4	491.5	309.3	783.4
294.5	345.5	293.7	362.8	300.2	325.4	304.0	324.5	302.0	410.4	304.0	451.6	329.0	717.4
296.6	299.8	296.3	317.9	302.0	281.8	308.7	258.7	306.4	370.3	308.4	423.6	348.4	638.6
298.4	205.6	299.7	238.2	303.5	244.1	314.4	233.3	311.3	328.9	313.6	380.1	364.8	588.5
299.7	192.5	301.5	200.9	306.4	217.3	320.1	231.8	313.9	304.7	318.0	355.4	372.8	570.6
308.7	205.4	304.3	199.2	309.7	216.2	325.0	234.5	316.5	288.4	321.1	335.5		
315.4	222.6	307.9	201.3	313.1	215.9	329.7	237.3	319.3	273.7	324.0	321.6		
318.0	219.6	309.7	206.1	315.7	220.1	335.7	241.3	321.9	264.6	328.7	302.4		
322.2	221.7	313.4	218.2	318.5	221.9	340.4	245.5	324.5	260.0	332.6	289.8		
		318.0	218.8	320.6	226.9	344.8	251.0	327.6	256.8	336.7	285.4		
		320.1	219.7	326.1	233.1	350.1	255.9	330.2	253.4	339.4	276.5		
		332.3	232.0	330.5	241.5	356.1	256.5	332.3	252.6	342.8	276.5		
				335.4	244.7	362.1	256.9	334.7	252.7	347.2	275.0		
				341.2	244.8			342.5	254.6	351.1	276.0		
				345.6	248.5			351.1	260.1	355.6	275.8		

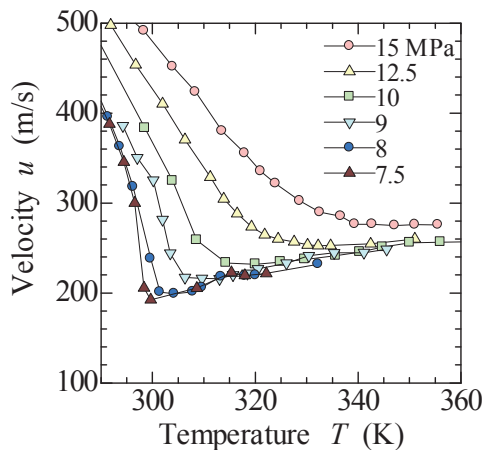


Fig 4. Sound velocities in CO₂ at each pressure as a function of temperature.

Table 4 The temperature T obtained from the minimum value of velocity in CO₂ at each pressure p .

p	T
MPa	K
7.5	299.7
8.0	304.3
9.0	313.1
10.0	317.1
12.5	334.2
15.0	349.0
50.0	

3.3 CO₂-Ar 混合気体の音速測定

種々の CO₂-Ar 混合ガスについて、10～50 MPa の圧力において、圧力一定のもとに温度を変化させ、音速を測定し、温度変化を調べ、測定結果を Table 5 に示す。2.5%Ar について、温度上昇とともに音速は小さくなっている。10～15 MPa では高温部で音速の低下割合が小さくなり、15 MPa では 350 K になるとほぼ極小値に達し、音速変化が転移している。

以下に述べるようにこの転移温度は各濃度においても見られ、5%Ar でも、温度上昇とともに音速は

Table 5 Sound velocities u in CO₂-Ar for several mixtures measured on each pressures between 10 to 50 MPa as a function of temperature T .

2.5		5		7		10		13		20		40		50	
T	u	T	u	T	u	T	u	T	u	T	u	T	u	T	u
K	m/s	K	m/s	K	m/s	K	m/s	K	m/s	K	m/s	K	m/s	K	m/s
1) 10 MPa															
299.1	385.0	308.7	253.7	302.8	271.9	303.3	223.7	301.2	208.7						
306.9	276.0	313.1	223.4	307.7	226.1	308.2	209.4	303.2	211.0						
311.5	250.2	317.8	211.8	310.0	218.2	313.4	214.8	307.6	218.5						
314.4	230.9	324.0	218.3	313.1	217.5	319.1	222.3	318.2	242.9						
317.0	224.4	330.0	225.4	318.5	222.2	323.5	227.7	313.6	260.0						
		336.2	229.9	334.1	236.0	343.3	247.3								
2) 12.5 MPa															
298.4	457.8	307.4	361.6	301.7	368.5	303.5	327.6	302.5	267.4	300.6	236.3				
307.7	379.0	314.9	311.3	310.0	308.8	313.4	269.1	308.1	251.8	312.5	242.8				
312.1	346.7	323.2	267.2	320.4	257.7	318.0	255.2	313.3	250.5	323.4	250.1				
315.7	317.1	328.2	253.9	323.7	252.5	323.7	250.0	319.5	252.1	333.1	257.8				
321.7	277.2	332.6	250.3	329.7	249.7	333.9	249.5	323.9	254.1	344.0	264.7				
325.0	266.1	345.1	248.4	334.9	251.2	342.8	254.0	334.6	256.0						
329.5	257.4	353.0	249.0	356.4	263.9	353.7	257.1	354.2	265.9						
3) 15 MPa															
297.6	525.7	303.3	478.0	302.2	425.6	300.4	410.6	296.5	375.2	294.5	295.0	298.6	264.9		
312.8	404.5	318.3	362.0	312.6	357.8	313.6	332.8	313.8	290.7	303.5	278.4	308.6	268.8		
324.3	331.8	323.2	333.3	322.7	307.2	318.5	311.4	319.5	281.7	312.5	272.6	313.3	271.2		
328.9	310.5	328.9	307.1	328.4	290.0	323.5	294.3	323.4	278.7	323.4	272.8	323.7	276.8		
334.4	295.1	332.1	294.0	333.4	282.3	334.1	283.3	333.8	276.3	332.8	273.2	334.4	282.5		
339.9	284.0	344.1	283.3	346.4	274.4	343.8	282.5	343.8	279.5	344.8	274.6	344.8	288.7		
353.2	273.7	354.3	281.1	356.1	274.8	356.4	276.9	354.0	284.1	363.9	282.4	353.7	291.0		
4) 30 MPa															
299.9	659.3	302.8	624.5	300.7	609.0	302.8	593.0	299.6	563.2			296.8	430.6	297.3	434.9
303.8	643.0	314.4	575.9	315.4	547.8	313.1	539.8	313.3	509.7			315.2	400.4	314.3	414.8
315.9	580.8	326.1	534.7	325.0	512.9	324.0	502.4	323.4	475.6			324.3	390.2	323.2	408.1
324.3	548.1	333.4	506.9	333.4	476.4	333.9	471.3	334.1	448.2			334.4	381.8	333.8	400.8
332.3	517.0	343.0	470.8	343.8	447.9	343.0	448.4	343.5	426.9			354.3	373.9	343.2	396.7
344.3	468.3	353.0	448.1			353.2	425.1	354.2	409.6			382.4	373.3	353.2	394.7
5) 50 MPa															
298.6	814.4	302.8	785.8	301.2	765.4	301.2	750.2	295.7	740.4			296.8	612.8	295.0	593.7
313.4	763.1	315.7	741.3	317.5	712.2	313.6	704.5	314.6	682.2			303.3	598.6	313.6	568.6
325.6	719.6	324.0	706.0	326.9	683.3	323.7	673.9	324.2	650.5			323.5	560.5	323.2	552.4
334.4	685.7	346.7	640.3	334.7	659.9	343.3	621.6	343.5	597.7			344.3	530.7	343.8	527.8
345.6	652.9	357.4	614.6	345.9	631.5	354.5	594.7	354.0	574.6			374.3	510.1	353.7	518.6

小さくなっている。この場合、10 MPa では極小値を持ち、12.5, 15MPa でそれぞれ 344, 349K においてほぼ極小値に達している。7%Ar においても、温度上昇とともに音速は小さくなり 10, 12.5 MPa で極小値を持ち、15 MPa で 348 K においてほぼ極小値に達している。10% Ar, 13%Ar の場合も、音速は温度に対して同様に变化し、極小値を持っている。20%Ar では、12.5 MPa において増加、15.0MPa において下に凸の变化をするようになっている。40%Ar, 50%Ar では 30 MPa でのみ極小値を持つ変化があった。

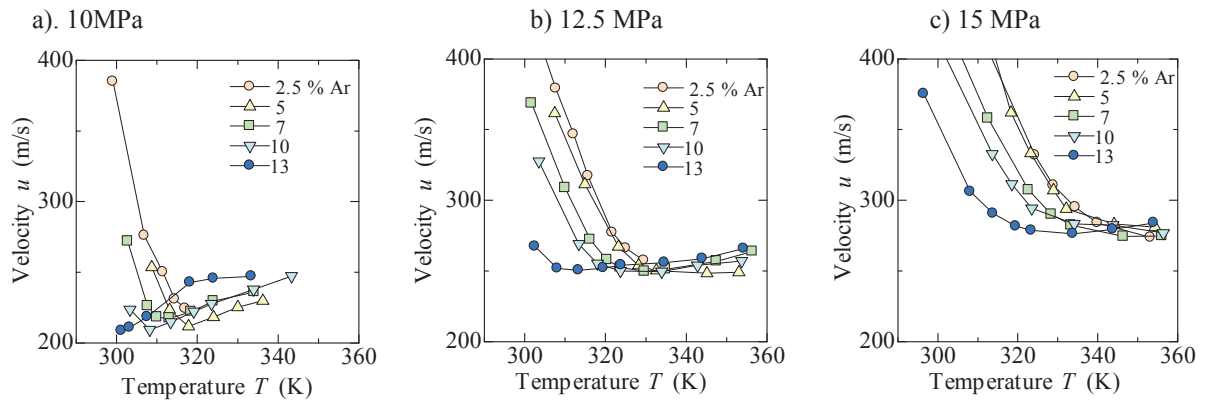


Fig.5. Sound velocities in CO₂-Ar mixtures for each Ar concentrations as a function of temperature.

Table 6 Temperatures T (K) obtained from the minimum value of velocity in CO₂-Ar mixtures having concentration x between 2.5 to 50%Ar, at each pressure p .

p MPa	x , Ar%							
	2.5	5	7	10	13	20	40	50
10		319.2	311.7	308.2	301.2			
12.5		344.8	329.6	328.3	314.1			
15	352.2	349.2	347.6	337.9	335.8	332.4		
30							364.4	357.3

Fig.5 a), b), c) では 10, 12.5, 15 MPa でまとめた各濃度に対する音速の温度変化を示す。音速最小値となる転移温度までは急激に音速が低下し、この温度以上では漸増している。また、圧力が高くなると転移温度は上昇している。以上の結果、それぞれの Ar 濃度について、各圧力における音速が最小値となる転移温度を Table 6 に示す。

Fig.6 で示した転移温度と圧力の関係では Ar5% の場合、曲線は CO₂100%の曲線の右側にあるように見える。その後、Ar 濃度が増すと転移温度は低温側に移っている。

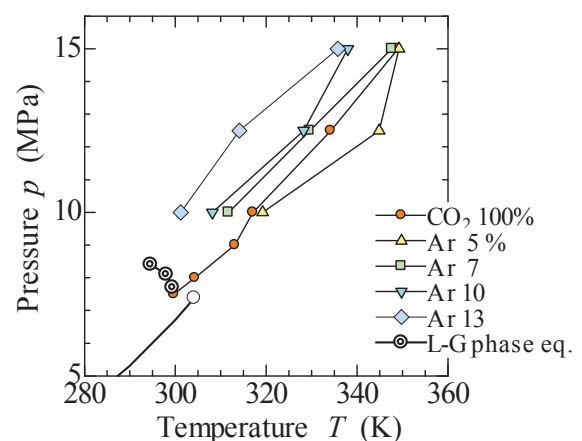


Fig.6. Temperatures obtained from the minimum value of velocity in CO₂-Ar at each pressure.

3.4 CO₂-Ar の相分離測定

CO₂-Ar は超臨界において 2 相流体の相平衡を起こす。本研究では、光学窓をもった観測装置に加压装置による昇圧、熱電装置に昇温・降温、あるいは減圧することにより測定を行った。実験では次の 3 つのプロセスにより測定した。

a) 一定温度において、圧力を増圧し、2 相に分離する現象を観察する。

b) 一旦高温において増圧し、所定の温度まで温度を下げ、その後減圧過程で相分離を測定する。

c) 一旦高温において増圧し、降温過程で起こる相分離を測定する。

Ar 濃度が 5, 9, 13% の CO₂-Ar 混合流体について測定を行い、Table 7 に示す相分離を起こす圧力-温度関係が得られた。Fig.7 に示すようにいずれも上に凸の曲線となっている。

そのまま昇圧するだけでは a) の観測しか出来ない。そのため、十分に高温状態において試料気体を圧縮し、その後、温度を下げて相分離を観測する c) の方法、相分離圧より高い圧力まで温度圧力を調節した後圧力を下げる b) の方法も併用する必要がある。従って、Fig.7 でのデータのうち曲線の低圧側は方法 a)、高温側は方法 c)、高圧側は方法 b) によって得られたものである。

最高点の圧力-温度関係を Table 8 に示す。これらは CO₂ の臨界温度以下、臨界圧力以上で起こっており、混合流体が液相-気相において平衡となる相分離である。この曲線は従来の研究から、Ar 濃度を増した混合流体において、Ar の臨界点に到達する軌跡を描くか、あるいはより高圧において CO₂ の臨界温度を超えた軌跡を描くと考えられる。

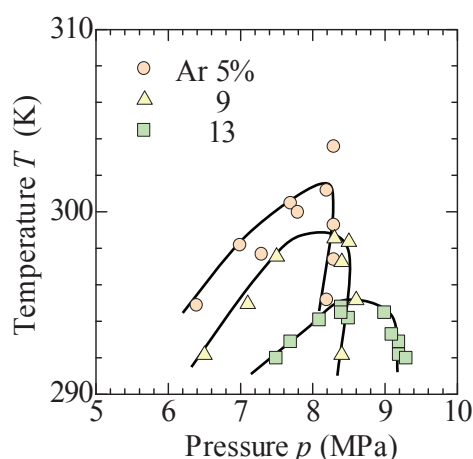


Fig.7. Pressure and temperature diagram of phase separation in CO₂-Ar obtained by optical method.

Table 7 Temperature T and pressure p of the phase separation in CO₂-Ar mixture having 5, 9 and 13 percent Ar concentration x obtained by optical method.

x (Ar%) = 5		9		13	
p MPa	T K	p MPa	T K	p MPa	T K
a) p : increasing					
6.4	294.9	6.5	292.2	8.4	294.8
7.0	298.2	7.1	295.0	7.7	292.9
7.7	300.5	7.5	297.6	9.2	292.9
8.3	303.6			7.5	292.0
				8.1	294.1
b) p : decreasing					
8.3	297.4	8.3	298.6	9.2	292.2
8.3	299.3	8.5	298.4		
8.2	295.2				
c) T : decreasing					
8.2	301.2	8.4	297.3	8.5	294.2
7.3	297.7	8.6	295.2	9.1	293.3
7.8	300.0	8.4	292.2	8.4	294.5
				9.0	294.5
				9.3	292.0

Table 8 The pressure p and temperature T limiting value of the phase separation curve in Fig.7 for each concentration x .

x Ar%	p MPa	T K
5	7.7	299.4
9	8.1	298.0
13	8.4	294.6

4. 考察

4.1 Ar の比熱比の変化

Ar の高圧下における音速測定は、室温での凝固圧である 1300 MPa まで多数の研究者により行われている。音速データをもとに比熱比の変化が求められる。低圧では Michels et al.^[16]によれば一旦 2.5 程度まで大きくなり、それから圧力とともに減少している。Liebenberg et al.^[2] や Kortbeek et al.^[5] らは比熱比の値が 100 MPa で 2.01, 1000 MPa で 1.36 まで減少すると述べている。本研究室の測定においても同様の結果を得ている。

本研究では Fig.8 に示すように 50 MPa から 100 MPa までの中間領域において減少していることを確認した。また、その大きさは 400 K の高温の方が小さく、変化も小さくなっている。この結果は上記の結果と矛盾していない。

4.2 超臨界における 気液平衡曲線との関係

超音波法により超臨界における Ar および CO₂ の音速特性について、音速変化が極小となる温度圧力関係の曲線が Ar については 330~473 K, CO₂ については 300~350 K の範囲で得られた。これらの曲線はそれぞれの臨界点の延長線上とほぼ一致することが Fig.9 により示される。また、CO₂-Ar についての曲線は CO₂ における曲線とほぼ平行していることも示された。

50%Ar の点は 100%Ar の曲線に平行するものと考えられる。

4.3 CO₂-Ar 相分離

光学測定装置を用い圧力温度変化を昇圧、降温および降圧することにより、相分離界面の生成を観測することができた。CO₂-Ar の 2 相分離が観測され、その圧力温度関係は CO₂ 臨界点から高压、低温方向に伸びる曲線上にあった。即ち液相(L)-気相(G)平衡線の一部であった。CO₂ 系の相分離として CO₂-He^[15]があり、この系では臨界点より高压・高温方向に伸びる気相(G)-気相(G)平衡曲線も存在している。本研究の CO₂-Ar 系でも期待されるが、この点は解明できなかった。

5. 結言

Ar の比熱比が音速値より求められ、300 K において、圧力増加とともに一旦増加したのち、実験範囲の 45 MPa において 2.3 となり、さらに圧力が高くなると 2.0 まで減少している。高温の 400 K の場合、比熱比の値は小さく、変化も小さかった。

超音波法により超臨界における Ar, CO₂ および CO₂-Ar について特性が調べられ、音速変化が極小と

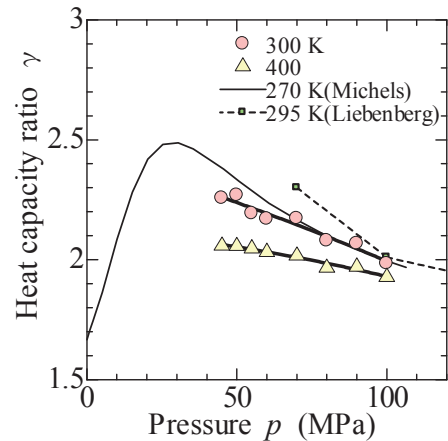


Fig.8. Heat capacity ratio of argon obtained from this study at temperature of 300 and 400 K as a function of pressure.

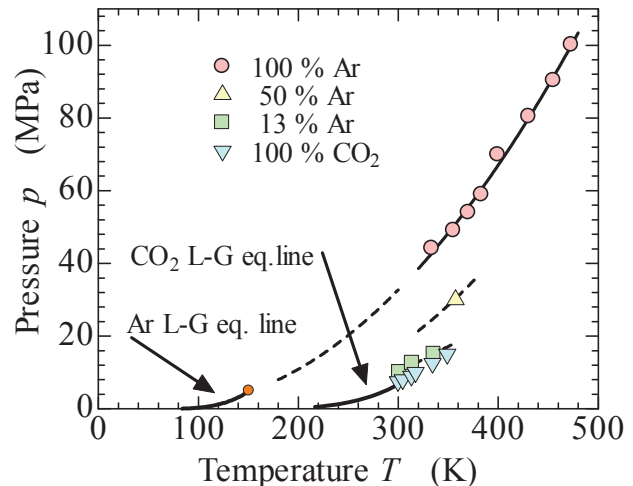


Fig. 9. Temperature-pressure relation in supercritical state obtained from this study.

なる温度圧力関係の曲線が Ar については 330~473 K, CO₂ については 300~350 K の範囲で得られた。これらの曲線はそれぞれの臨界点の延長線上とほぼ一致することが示された。また, CO₂-Ar についての曲線は CO₂ における曲線とほぼ平行していることが示された。

光学法により CO₂-Ar の 2 相分離が観測され, その圧力・温度関係は CO₂ 臨界点から高圧, 低温方向に伸びる曲線上にあった。即ち L-G 相平衡線の一部であった。

6. 引用文献

- [1] R.L. Mills, D.H. Liebenberg and J.C. Bronson: Equation of state and melting properties of ⁴He from measurements to 20 kbar, *Phys. Rev. B*, 21, pp.5137-5148, 1980.
- [2] D.H. Liebenberg, R.L. Mills and J.C. Bronson: High-pressure apparatus for simultaneous adiabatic and isothermal compressibility measurements: Data on argon to 13 kbar, *J. Appl. Phys.*, 45, pp.741-747, 1974.
- [3] P.J. Kortbeek, J.J. van de Ridder, S.N. Biswas and J.A. Schouten: Measurement of compressibility and sound velocity of helium up to 1 GPa, *Intern. J. Therm.*, 9, pp.425-438, 1988.
- [4] P.J. Kortbeek, S.N. Biswas and J.A. Schouten: Measurement of compressibility and sound velocity of neon up to 1 GPa, *Intern. J. Therm.*, 9, pp.803-812, 1988.
- [5] S.N. Biswas, N.J. Trappeniers, P.J. Kortbeek and C.A. tenSeldam: Apparatus for the measurement of compressibility isotherms of gases up to 10 kbar: Experimental data for argon at 298.15 K, *Rev. Sci. Instrum.*, 59, pp.470-476, 1988.
- [6] Y. Hanayama, M. Kimura and T. Nishitake: Measurements of ultrasound velocity in condensed helium and neon gases: *Rev. High Press. Sci. Technol.*, 7, pp.1177-1179, 1998.
- [7] T. Nishitake and Y. Hanayama: Velocity of ultrasound wave in helium, argon and nitrogen gases at high pressure, *J. Phys. Soc. Japan*, 39, pp.1065-1067, 1975.
- [8] G.M. Schneider: High-pressure investigations of fluid mixtures review and recent results, *J. Supercritical Fluids*, 13, pp.5-14, 1998.
- [9] J.A. Schouten: What is different in mixtures? From critical point to high pressures, *Inter. J. Thermodynamics*, 22, pp.23-40, 2001.
- [10] W.B. Streett and A.L. Erickson: Phase equilibria in gas mixtures at high pressures: Implications for planetary structures, *Phys. Earth Planet. Interiors*, 5, pp.357-366, 1972.
- [11] Y. Hanayama: Velocity of ultrasound wave in mixed gases at high pressure, *J. Phys. Soc. Japan*, 46, pp.328-333, 1979.
- [12] M. Kimura, Y. Hanayama and T. Nishitake: Measurement of ultrasound velocity in gases under high pressures up to 3.5 GPa, *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, pp.1366-1377, 1987.
- [13] Y. Hanayama and M. Kimura : Sound velocities in helium-argon mixed gases, *Sci. Tech. High Press.*, 1, pp.372-375, 2000.
- [14] M. Kimura, Y. Hanayama and N. Nishioka: Measurements of sound velocities and freezing pressures in neon-argon mixed gases, *Rev. High Press. Sci. Technol.*, 7, pp.1213-1215, 1998.
- [15] 木村正樹, 松本宏典, 斎藤貴司, 夏井 豪, 花山洋一 : 高圧 CO₂-He 混合ガスの音速と 2 相分離の測定, *愛媛大学工学部紀要*, 18, pp.395-403, 1999.
- [16] A. Michels, J.M. Levelt and G.J. Wolkers: *Physica*, 24, pp.769-794, 1958.