

# フロン系冷媒 R 12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) の液体域に おける $P$ - $V$ - $T$ 関係の推算

小 口 幸 成

## The Prediction of $P$ - $V$ - $T$ Relationship for Fluorocarbon Refrigerant R12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) in Liquid State

Kosei OGUCHI

### Abstract

The pressure-volume-temperature relationship of Fluorocarbon Refrigerant R12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) has been predicted for the range of temperatures from  $-40^\circ\text{C}$  to  $70^\circ\text{C}$  and pressures up to 150 bar, based upon a few experimental results presented by the author<sup>1)</sup>, where no other observed data are presented.

The principle of the corresponding state and its correction method have been applied to the  $P$ - $V$ - $T$  data of Fluorocarbon Refrigerant R11 observed by Rivkin and others<sup>13)</sup> in order to predict the  $P$ - $V$ - $T$  relationship of R12 in liquid state. The accuracy of the predicted density of R12 is estimated to be within 0.1%, and the comparisons with the  $P$ - $V$ - $T$  data by the author and with the saturated liquid density are also presented.

### 1. ま え が き

フロン系冷媒 R 12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) の  $P$ - $V$ - $T$  関係に関する従来の実験的研究は、Fig. 1 および Table 1 に示したように、ほとんどが蒸気域において行われていたが、筆者<sup>1)</sup> は液体域においてはじめて実測値を報告した。し

かし、その実測値数および実測領域は状態式を作成するにはまだ十分ではない。

よって本研究では、それらの実測値に基づいて、液体域の  $P$ - $V$ - $T$  関係を温度  $-40^\circ\text{C}$  から  $70^\circ\text{C}$  圧力 150bar までの範囲で推算した。推算結果は密度に関して平均

Table 1 Experimental Investigation of  $P$ - $V$ - $T$  Properties for R 12 ( $\text{C}_2\text{F}_2$ )

Investigator	Year	Temperature		Pressure		Specific Volume		Purity	No. of Data	Ref.
		Range	Accuracy	Range	Accuracy	Range	Accuracy			
		K		bar		$\text{cm}^3/\text{g}$		%		
Buffington et al.	1931	303-399	1.0	5.5- 18.9	0.03	11.8- 44.6	0.3-1%	—	29	15
McHarness et al.	1955	310-483	0.01	8.4-136.5	0.3 %	1.0- 21.6	0.1%	—	135	16
Kells et al.	1955	326-474	0.1	8.5- 64.2	—	2.1- 22.8	—	—	73	17
Michels et al.	1966	323-423	—	7.2- 81.7	—	1.4- 27.5	—	99.95	186	18
Perel'shtein	1970	340-471	—	8.1- 85.0	—	1.6- 25.7	—	—	71	19
Kubota et al.	1974	303-348	—	- 18.0	—	—	—	99.99	40	20
Watanabe et al.	1977	273-403	0.01	1.2-108.7	0.05%	1.0-205.9	0.1%	99.99	104	21
Oguchi	1979	293-353	0.01	8.8-294.7	0.008	0.74- 0.81	0.02%	99.99	19	1

0.1%の精度と推定される。

### 記号

$C$ : 物質固有の定数  $= P_c M / T_c$

$E$ : 縦弾性係数

$M$ : 分子量

$m$ : 質量 (kg)

$P$ : 圧力 (bar)

$P_0$ : 球殻容器外圧力

$P_1$ : 球殻容器内圧力

$R$ : 一般ガス定数

$r_1$ : 球殻容器内半径

$r_2$ : 球殻容器外半径

$r_{10}$ : 球殻容器内外圧力ゼロ, 温度  $0^\circ\text{C}$  のときの内半径

$r_{20}$ : 球殻容器内外圧力ゼロ, 温度  $0^\circ\text{C}$  のときの外半径

$T$ : 絶対温度 (K)

$t$ : セルシウス温度 ( $^\circ\text{C}$ )  $= T - 273.15$

$V$ : 容積

$v$ : 比容積

$\alpha$ : 線膨張係数

$\rho$ : 密度

$\nu$ : ポアソン比

$\omega$ : 膨張係数 [式(11)]

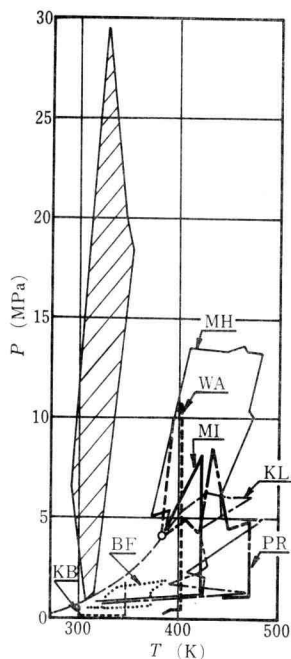
### 添字

11: フロン系冷媒 R 11 の物性値

12: フロン系冷媒 R 12 の物性値

$r$ : 換算状態量 (対臨界値)

$c$ : 臨界状態量



BF: Buffington et al. PR: Perelshtein  
MH: McHarness et al. KB: Kubota et al.  
KL: Kells et al. WA: Watanabe et al.  
MI: Michels et al. Oguchi

Fig. 1  $P$ - $V$ - $T$  Properties for R 12

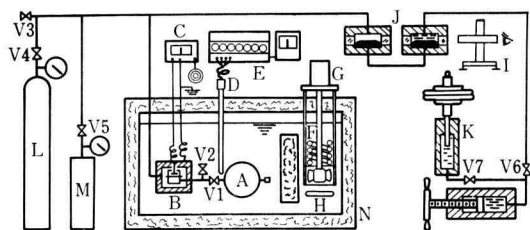
## 2. 液体域における $P$ - $V$ - $T$ 関係の実測結果

筆者<sup>1)</sup>は, Fig. 2 に示した実験装置によって Table 2 のような実測結果を得た。

実験方法は筆者ら<sup>2)-6)</sup>がすでに報告した文献に述べ

Table 2 Experimental Results of  $P$ - $V$ - $T$  Properties for R12 ( $\text{C Cl}_2\text{F}_2$ )

$P$ bar	$v$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$T$ K	$P$ bar	$v$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$T$ K
Series I			Series II		
186.329	0.80650	353.185	201.938	0.78691	346.149
162.618	0.80625	348.154	59.892	0.78556	318.149
138.248	0.80600	343.161	34.442	0.78532	313.150
114.619	0.80576	338.155	19.145	0.78517	310.149
90.884	0.80551	333.144	8.774	0.78508	308.150
67.266	0.80527	328.154	Series III		
43.786	0.80503	323.194	294.680	0.73690	328.150
19.988	0.80478	318.148	132.198	0.73571	303.147
15.230	0.80473	317.165	99.385	0.73547	298.155
12.967	0.80471	316.645	66.475	0.73524	293.157



- A: Piezometer  
 B: Pressure balance detector  
 C: Transformer bridge  
 D: Platinum resistance thermometer  
 E: ER Thermometer bridge (Leeds & Northrup)  
 F: Refrigerating pipe  
 G: Circulator  
 H: Electric heater  
 I: Travelling microscope  
 J: Separator  
 K: Oil piston gauge  
 L: Nitrogen bottle (up to 130 bar)  
 M: Nitrogen bottle (up to 500 bar)  
 N: Thermostated bath  
 V1~V7: High pressure valves

Fig. 2 Experimental Apparatus

られている方法と同様であるが、実験装置は全く新しく、従来のものと比較していくつかの改良が施されている。

実験方法の概略は次のとおりである。試料容器 A は SUS 304 製で内半径約 40 mm、外半径約 50 mm の球殻で 2ヶ所に内径 1 mm、外径 6 mm の SUS 304 製のパイプが溶接されている。一方のパイプはメクラにして使用し、他方には小型高压弁  $V_1$  を接続する。この 2 本のパイプは容器 A の洗浄を容易にするために溶接されている。球殻容器 A は機械加工した 2 つの半球殻をアルゴン溶接し、溶接箇所を X 線検査によって確認した後、真空炉で焼なましを行ったものである。

試料容器 A 内の流体の圧力を測定するために、ダイヤフラム式差圧計 B が使用されている。差圧計 B と試料容器 A とを接続するために内径 1 mm、外径 6 mm の SUS 304 製パイプを使用し、この間を真空にできるように小型高压弁  $V_2$  が接続されている。差圧計 B の詳細は Fig. 3 に示したとおりである。試料と圧力伝達媒体である窒素とを 20  $\mu\text{m}$  厚さの SUS 304 製ダイヤフラムで混合しないように分離すると同時に、両者の圧力差によってダイヤフラムが変動するのでその変位量から圧力差を

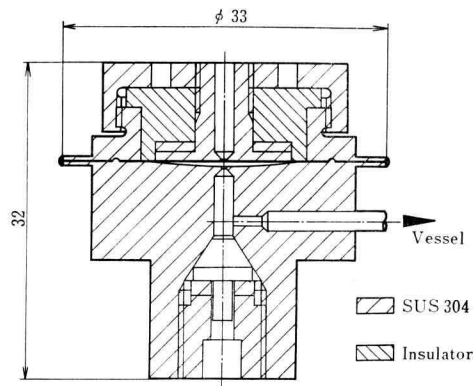


Fig. 3 Pressure Balance Detector

検出するように考案されている。窒素側には直径 14 mm の電極があり最高 6 V までの交流電圧がかけられるが、試料側のダイヤフラムは接地されている。差圧計内の試料が 8 mm 以内の高さに分布するようになっており、臨界点近傍における  $P$ - $V$ - $T$  関係の実測にも使用できるように設計されているが、今後も改良が施される予定である。また、差圧検出のためにダイヤフラムを動かすことになるが、ダイヤフラムの動きが大きいと平衡状態における実測にならないで、その動きを極めて小さく抑える必要がある。そのため、ダイヤフラムの変動容積を小さくする必要があり、市販品を使用することはできない。変動を小さくし、電極径を小さくすればするほど電気容量の検出感度を良くする必要があり、検出回路についても特別な配慮が必要である。差圧計 B は SUS 304 製であり、Fig. 3 に示した電気絶縁材は機械加工可能なガラスセラミック (商品名「マコール」) であり、高温への温度範囲拡張を考えた設計になっている。

差圧計 B と試料容器 A の間の配管系も試料容器の一部であり、その内容積は約 1.7  $\text{cm}^3$  である。

球殻容器 A および配管系の内容積は 2 回蒸留水をそれぞれに充填し、その質量を精密化学天秤で測定することにより求めた。質量から容積を求めるための水の密度値は、Chen ら<sup>7)</sup>により作成された水の状態式から計算して求めた。球殻容器 A については、温度 20°C、圧力 50, 100, 200, 300, 400 および 500 bar のそれぞれに対して、また配管系については温度 20°C、大気圧の状態に対して、それぞれ 2 回蒸留水を充填して内容積を求めた。これらの検定結果に基づいて、球殻容器 A を完全球殻と仮定し、温度 0°C、容器の内外圧力 0 bar の下の内

半径  $r_{10}$ , 外半径  $r_{20}$  を求め, これらの半径を用いて球殻容器 A の内容積を種々の温度および内外圧力の状態に対して厚肉球殻の半径の変位式より計算によって求めた。また種々の温度および圧力の状態における配管系の内容積は厚肉円筒の内容積変位式を, 容積変位量が全容積に比較して極めて小さいので, 簡略化し計算によって求めた。

すなわち, 試料容器の内容積  $V$  は次式によって求められる。

$$V = \frac{4}{3} \pi r_1^3 + V_2(1 + \alpha t)^3(1 + 2.8 \times 10^{-7} P_1) \quad (1)$$

ただし

$$r_1 = r_{10}(1 + \alpha t) + \xi_1 \quad (2)$$

$$\xi_1 = \frac{r_1}{E(1 - \alpha_3)} \left\{ (1 + 2\nu)(P_1 a^3 - P_0) + \frac{1 + \nu}{2} (P_1 - P_0) \right\} \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{r_1}{r_2} \quad (4)$$

$$r_2 = r_{20}(1 + \alpha t) + \xi_2 \quad (5)$$

$$\xi_2 = \frac{r_2}{E(1 - \alpha^3)} \left\{ (1 - 2\nu)(P_1 a^3 - P_0) + \frac{1 + \nu}{2} (P_1 - P_0) a^3 \right\} \quad (6)$$

および

$V_2$  = 差圧計を含めて配管系の  $0^\circ\text{C}$ , 0 bar に  
おける内容積

である。また上式に使用したステンレス鋼 SUS 304 の線膨張係数  $\alpha^{(1)}$  は Touloukian ら<sup>(8)</sup> が収集した  $\text{Arp}$  らおよび Furmann の実測値に基づいて, 縦弾性係数  $E^{(2)}$  は文献値<sup>(9),10)</sup> に基づいて, および ボアソン比<sup>2)</sup> は同様に文献値<sup>(9),10)</sup> に基づいて, それぞれ最小二乗法により相関式を作成した。作成した相関式は次式である。

$$\alpha(1/^\circ\text{C}) = 1.480 \times 10^{-5} + 9.284 \times 10^{-9} t - 6.25 \times 10^{-12} t^2 \quad (7)$$

$$E(\text{MPa}) = 1.9560 \times 10^5 - 5.195 \times 10 t - 5.471 \times 10^{-2} t^2 + 2.356 \times 10^{-4} t^3 - 5.301 \times 10^{-7} t^4 \quad (8)$$

および

$$\nu = 0.24385 + 2.1622 \times 10^{-4} t + 1.345 \times 10^{-7} t^2 \quad (9)$$

ただし, 上式の適用範囲は, 式 (7) について温度  $-250 \sim 530^\circ\text{C}$ , 式 (8) について, 温度  $-250 \sim 370^\circ\text{C}$ , 式 (9) について温度  $-100 \sim 370^\circ\text{C}$  である。

試料容器内の試料の質量  $m$  は, 試料容器 A を接続する前に, 試料を充填する前の容器 A の質量と充填後の容器の質量をそれぞれ精密化学天秤によって直接計量し, 空気による浮力および天秤の左右の腕長さを補正して求める。

その後, 容器 A を恒温槽 N の外で配管系に接続し, 高压弁  $V_2$  から配管系内を十分に真空にした後  $V_2$  を閉じ, 高压弁  $V_1$  を開いて差圧計 B まで容器 A 内の試料で充填させる。差圧計 B まで試料を充填させる際, 差圧計のダイヤフラムに無理な応力がかからないように, 試料の圧力と圧力伝達媒体である窒素の圧力とが釣り合うように窒素の圧力を調節する。その後, Fig. 2 のように恒温槽 N 内に設置する。

以上の過程から明らかなように, 比容積  $v$  および密度  $\rho$  は, 実測中の温度および圧力に対し式 (1) より試料容器内容積  $V$  を求め, 次式に代入して求められる。

$$v = \frac{V}{m}, \quad \rho = \frac{1}{v} = \frac{m}{V} \quad (10)$$

Fig. 2 のように試料容器, 差圧計等を配管した後, 恒温槽 N の温度を定常になるように温度制御を行う。恒温槽の温度制御は, 室温以上では 200 V, 2 kw の電気加熱ヒータ H の電圧を調節することによって, また室温以下ではフロン系冷媒 R 22, R 13 および R 14 の 3 元冷凍方式による冷凍機によって得られた低温を冷却コイル F に導き, その低温場を加熱ヒータ H の電熱で調節することによってそれぞれ行われる。高温用と低温用とでは別の恒温槽を使用する。恒温槽の熱媒体は,  $0^\circ\text{C}$  以上では水を,  $0^\circ\text{C}$  以下ではフロン系冷媒 R 11 を使用するよう設計されている。

定常に制御された温度は, 白金抵抗温度計 D および Leeds & Northrup 社製の ER 温度計ブリッジによって,  $0.001^\circ\text{C}$  の精度まで測定される。同ブリッジによって  $0.0001^\circ\text{C}$  まで読みとれることが可能である。白金抵抗温度計 D は工業技術院計量研究所において,  $0.001^\circ\text{C}$  以下の精度で, 1968 年 国際実用温度目盛 (1975 年 修正版) に従って検定されたものである。恒温槽 N は循環ポンプ G によって恒温槽内の熱媒体を十分に循環するように製作されている。

温度が定常になったところで圧力測定を行う。まず窒素を高压弁  $V_3$  から放出したり 高压弁  $V_4$  または  $V_5$  から供給したりして, 変成器ブリッジ C で圧力差に対応

した非平衡位相が検出できるようになるまで窒素圧力を調節する。その状態でスピンドル油の圧力をおもり型油圧力計 K によって測定し、ダイヤフラム式差圧計 B から同油圧力計 K までの圧力伝達媒体である窒素、水銀および油圧力計用スピンドル油のそれぞれの圧力ヘッド差を補正して圧力を求める。油気セパレータ J は水銀 U 字管マノメータ方式により窒素とスピンドル油の分離を行っている。この水銀のヘッド差を読取遊動顕微鏡 I によって実測し圧力補正を行う。

差圧計 B では変成器ブリッジ C によって求められる電気容量と圧力差の間の関係に温度依存性があるため、予めその関係を実測範囲の温度に対して検定しておく、圧力計算の際に補正する必要がある。その補正量は、約 ±0.004 bar であるが、この補正量は差圧計の組立て方によって異なるため、その都度検定が必要である。また、おもり型圧力計 K では 0.004 bar までの精度で測定できるが、おもりが空気から受ける浮力、ラムの温度と圧力による変位量、大気圧および重力加速度の補正を行う。ラムの有効断面積は予め二酸化炭素 CO<sub>2</sub> の 0°C における飽和蒸気圧<sup>11)</sup>によって検定された。

実験は、約 2 時間以上にわたって温度の定常状態を作り、その後 1 時間以上にわたってその時の温度と圧力を測定し、十分に定常状態における測定であると認められた場合に実測値とする。その後温度を次の目標値に制御し直し同様の手順で実測する。

以上のように、1 回の試料充填によって、必要な温度範囲にわたってその温度における圧力を測定する。その後新たに試料を別の密度になるように充填し、同様に温度と圧力の関係を測定する。以上のように本実験装置では、ほぼ等容線に沿った実測結果が得られる。

実験精度は、温度制御の影響も考慮して温度測定精度が 0.010 K 以下、圧力測定に関する全ての誤差を考慮して圧力測定精度は 0.008 bar 以下、比容積および密度の測定精度は温度測定精度および圧力測定精度など全ての誤差と誤差の伝播を考慮して、0.02% 以下と推定される。

本実験装置によって、フロン系冷媒 R 12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) の液体域における P-V-T 関係を実測し、Table 2 のような結果を得た。

試料の組成は、ガスクロマトグラフによって組成分析を行った結果、R 12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) が 99.99 wt%, R 22 (CHClF<sub>2</sub>) が 0.005 wt% および空気が 0.005 wt% である。

### 3. 推 算 法

1 相域の推算には圧縮係数  $Z$  を使用する 方法が適している。本研究では Watson<sup>12)</sup> によって定義された膨脹係数  $\omega$  を使用した。

すなわち

$$\omega = \frac{P_r}{R T_r Z} = \frac{T_c}{P_c M} \rho \quad (11)$$

ただし、 $P_r = P/P_c$ ,  $T_r = T/T_c$ ,  $R$  は一般ガス定数、 $M$  は分子量である。また式 (11) より

$$\rho = \frac{P_c M}{T_c} \omega = C \omega \quad (12)$$

と書くことができる。ただし、 $C = P_c M/T_c$  は物質固有の値である。式 (12) から明らかなように、 $\rho$  を使用することと  $\omega$  を使用することは本質的に相異はないが、 $\omega$  の性質が物質間で大きな差異がなければ式 (12) は有効な手段となる。

対応状態原理によれば、すべての物質は

$$Z = Z(P_r, T_r) \quad (13)$$

によって 1 つの状態曲面で表示することができる。すなわち、式 (11) より

$$\omega = \omega(P_r, T_r) \quad (14)$$

となり、 $\omega$  も 1 つの状態曲面で示すことができることとなる。

いま、式 (12) をフロン系冷媒 R 11 および R 12 に適用すると

$$\rho_{11} = C_{11} \omega_{11} \quad (15)$$

$$\rho_{12} = C_{12} \omega_{12} \quad (16)$$

となる。ただし、添字 11 は R 11 に対する値、添字 12 は R 12 に対する値である。式 (15) および (16) より

$$\rho_{12} = \frac{C_{12} \omega_{12}}{C_{11} \omega_{11}} \rho_{11} = C_0 \omega_0 \rho_{11} \quad (17)$$

が得られる。ただし、 $C_0 = C_{12}/C_{11}$ ,  $\omega_0 = \omega_{12}/\omega_{11}$  である。

対応状態原理によれば、 $\omega_{11}$  も  $\omega_{12}$  もともに式 (14) が成立するから、 $\omega_0 = 1$  となり、 $\rho_{11}$  が既知であれば、式 (17) から直ちに  $\rho_{12}$  を求めることができる。また、 $\omega_{12}$  が相関式あるいは図の形で与えられれば、式 (16) から  $\rho_{12}$  を求めることができる。

しかしながら、Table 2 の  $\rho_{12}$  に対する実測値と、フロン系冷媒 R 11 (CCl<sub>3</sub>F) の Rivkin ら<sup>13)</sup> による実測値および状態式から計算した  $\rho_{11}$  を使用して、式 (17) より  $\omega_0$  について値を求めてみると、1 に等しくはない。またフロン系冷媒 R 12 の液体の状態式が現在までに公表されていないため、 $\omega_{12}$  を求めることは不可能である。

Table 3 Critical Constants of R11 and R12

Substance	$M$	$P_c$ bar	$T_c$ K	$\rho_c$ g/cm <sup>3</sup>	$C_0 = C_{12}/C_{11}$
R11	137.368	44.090	471.15	0.5538	1.008
R12	120.914	41.250	384.95	0.5580	

フロン系冷媒の液体域における  $P$ - $V$ - $T$  関係の実験的研究は比較的少なく、特に推算の精度を良くするためには、フロン系冷媒 R12 と同系列のメタン系のフロン系冷媒を考えると、フロン系冷媒 R11 に対して実測例が 1 例あるだけである。よって、本研究では、Rivkin ら<sup>13)</sup> によって求められた実測値に基づいて、彼らが作成した R11 の液体域の状態式から  $\rho_{11}$  を求め、式 (17) に適用することにした。

同状態式は次のとおりである。

$$P = \frac{a}{v^2} + \frac{b}{v^{10}} \quad (18)$$

ただし、

$$a = -346 + 2.02447t \quad (19)$$

$$b = 11.40 + 6.7 \times \left(\frac{t}{100}\right) + 1.725 \left(\frac{t}{100}\right)^2 + 1.3175 \left(\frac{t}{100}\right)^3 \quad (20)$$

適用範囲は、温度 0~200 °C、圧力 170 bar までであり、R11 の実測密度値を 0.1% 以内で表示している。

また、本研究に使用した臨界状態量の値は Table 3 に示したとおりである。

#### 4. 推 算 結 果

##### (4-1) 対応状態原理による推算

対応状態原理によれば、先に述べたように

$$\omega_0 = 1 \quad (21)$$

よって、式 (17) より

$$\rho_{12} = C_0 \rho_{11} \quad (22)$$

式 (22) に、 $P_r$ ,  $T_r$  の等しい値で式 (18) に対応させて、R12 の密度  $\rho_{12}$  を温度 -40~70 °C、圧力 150bar までの範囲で求めると、Table 4 のとおりである。

また、同様の方法によって、R12 の密度の実測値 (Table 2) と比較すると、Fig. 4 のとおりである。R12 の飽和液体密度<sup>14)</sup> との比較は Fig. 5 のとおりである。

Table 4 Predicted Densities (kg/m<sup>3</sup>) of Fluorocarbon Refrigerant R12 ( $\omega_{12} = \omega_{11}$ )

$P$ bar	$t$ °C											
	-40	-30	-20	-10	0	10	20	30	40	50	60	70
1	1517											
5	1518	1489	1460	1430	1398	1364						
10	1519	1491	1462	1431	1400	1367	1332	1295	1254			
20	1522	1494	1465	1435	1404	1372	1338	1301	1262	1220	1172	1117
30	1524	1497	1468	1439	1408	1376	1343	1308	1270	1229	1184	1134
40	1527	1500	1472	1442	1412	1381	1348	1314	1277	1238	1195	1148
50	1530	1503	1475	1446	1416	1385	1353	1319	1284	1246	1205	1160
60	1532	1505	1478	1449	1420	1390	1358	1325	1290	1253	1214	1172
70	1535	1508	1481	1453	1424	1394	1362	1330	1296	1260	1223	1182
80	1537	1511	1484	1456	1427	1398	1367	1335	1302	1267	1230	1192
90	1540	1513	1487	1459	1431	1401	1371	1340	1307	1273	1238	1200
100	1542	1516	1489	1462	1434	1405	1375	1345	1313	1280	1245	1209
110	1545	1519	1492	1465	1437	1409	1379	1349	1318	1285	1252	1216
120	1547	1521	1495	1468	1440	1412	1383	1353	1323	1291	1258	1224
130	1549	1523	1497	1471	1444	1416	1387	1358	1327	1296	1264	1231
140	1551	1526	1500	1474	1447	1419	1391	1362	1332	1301	1270	1237
150	1554	1528	1503	1476	1450	1422	1394	1366	1336	1306	1275	1243

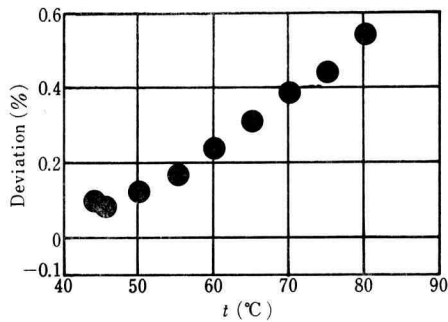


Fig. 4-1 Deviation of Series I in Table 2 from Density predicted by Eq. (22)

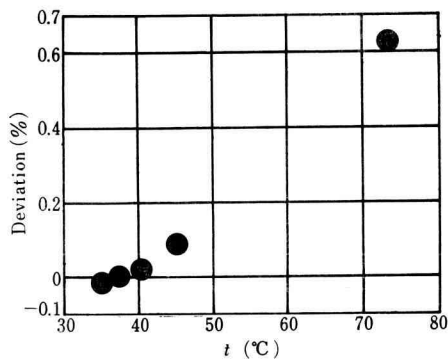


Fig. 4-2 (Series II)

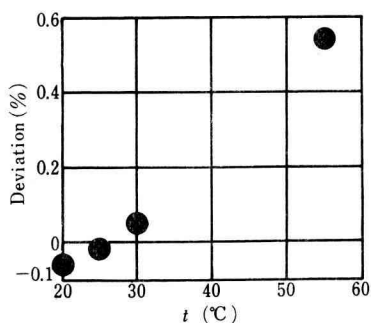


Fig. 4-3 (Series III)

#### (4-2) $\omega_0$ の補正式による推算

Fig. 4 に示すとおり, R 12 の実測値との間に Table 4 の値は約 0.6% までの偏差があるためこれを補正する式を作成した,

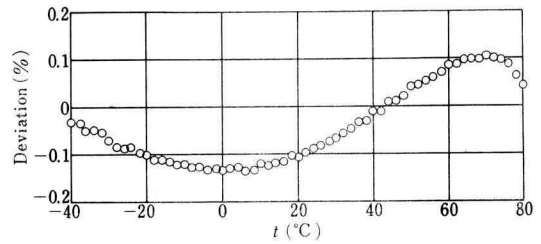
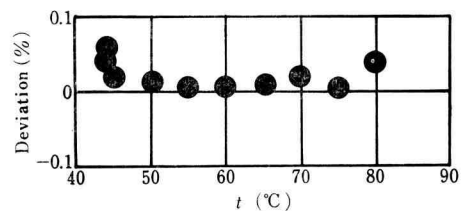
Fig. 5 Deviation of Saturated Liquid Density<sup>14)</sup> from Density predicted by Eq. (22)

Fig. 6-1 Deviation of Density of Series I in Table 2 from Density predicted by Eq. (23)

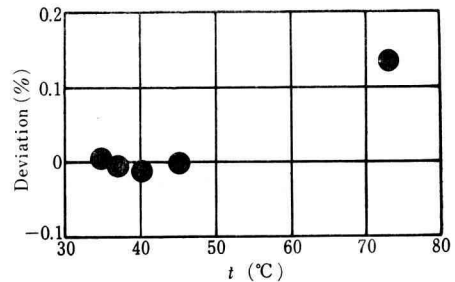


Fig. 6-2 (Series II)

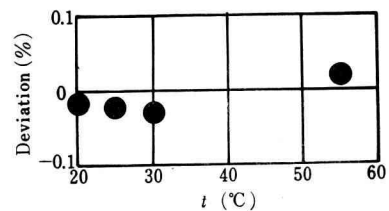
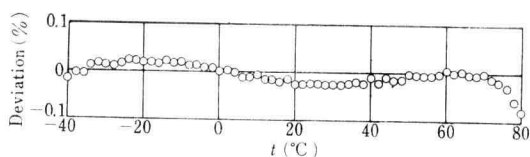


Fig. 6-3 (Series III)

補正式の作成に際して, Table 2 の実測値から偏差, および R 12 の飽和液体密度<sup>14)</sup>からの偏差を検討した。その結果, 作成した補正式は次式である。

Table 5 Best Predicted Densities ( $\text{kg/m}^3$ ) of Fluorocarbon Refrigerant R12 [Eq.(23)]

$P$ bar	$t$ $^{\circ}\text{C}$											
	-40	-30	-20	-10	0	10	20	30	40	50	60	70
1	1516											
5	1518	1488	1458	1428	1396	1363						
10	1519	1490	1460	1430	1398	1365	1331	1294	1254			
20	1522	1493	1463	1433	1402	1370	1337	1301	1263	1221	1173	1119
30	1525	1496	1467	1437	1407	1375	1342	1307	1270	1230	1186	1135
40	1527	1499	1470	1441	1411	1380	1347	1314	1278	1239	1197	1149
50	1530	1502	1473	1444	1415	1384	1353	1319	1284	1247	1207	1162
60	1533	1505	1476	1448	1419	1389	1357	1325	1291	1255	1216	1174
70	1535	1508	1480	1451	1422	1393	1362	1330	1297	1262	1225	1185
80	1538	1510	1483	1455	1426	1397	1367	1336	1303	1269	1233	1194
90	1541	1513	1486	1458	1430	1401	1371	1341	1309	1276	1241	1203
100	1543	1516	1488	1461	1433	1405	1376	1345	1314	1282	1248	1212
110	1546	1518	1491	1464	1437	1408	1380	1350	1320	1288	1255	1220
120	1548	1521	1494	1467	1440	1412	1384	1355	1325	1294	1261	1227
130	1550	1524	1497	1470	1443	1416	1388	1359	1329	1299	1267	1235
140	1553	1526	1500	1473	1446	1419	1391	1363	1334	1304	1273	1241
150	1555	1529	1502	1476	1449	1423	1395	1367	1339	1309	1279	1248

Fig. 7 Deviation of Saturated Liquid Density<sup>14)</sup> from Density predicted by Eq. (23)

$$\omega_0 = \frac{\omega_{12}}{\omega_{11}} = A + BT_r + CT_r^2 + DT_r^3 \quad (23)$$

ただし,

$$A = 0.2168 + 0.00298 P_r \quad (24)$$

$$B = -0.8483 - 0.00759 P_r \quad (25)$$

$$C = 1.0838 + 0.00396 P_r \quad (26)$$

および

$$D = -0.4533 + 0.00205 P_r \quad (27)$$

式(17), (18) および (23) より温度  $-40 \sim 70^{\circ}\text{C}$  圧力 150 bar までの範囲で求めた推算結果を Table 5 に示した。

また, Table 2 の実測値との比較を Fig. 6 に, 飽和液体密度<sup>14)</sup> との比較を Fig. 7 に示した。

## 5. あとがき

本研究は, 温度  $-40 \sim 70^{\circ}\text{C}$ , 圧力 150 bar までの実用上の範囲で, フロン系冷媒 R12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) の密度の推算値をはじめて明らかにしたものである。

この方法は, BASIC プログラムが使用できる小型のマイクロンコンピュータで容易に計算ができるが, 卓上計算機によって Table 5 の値から補間法によって必要な状態の密度値を求める方が簡便であり, 精度の面でも十分である。

しかし,  $P$ - $V$ - $T$  関係の実測値を広い範囲で求め, その実測値に基づいて状態式を作成し, エントロピ, エンタルピ, 比熱, 音速等の誘導状態量を求める必要があり, さらに実験を継続している。

本研究は, 昭和 54 年度 文部省科学研究費一般研究 C の研究費補助金を受け, 同研究の一部として行ったものである。

本研究を遂行するにあたり, 実験装置の球殻容器の機械切削加工は, 本学機械工場の花井長四郎氏に, 球殻容器およびダイヤフラム式差圧計のアルゴン溶接は石川島播磨重工業社の松原十四生氏に, 白金抵抗温度計の焼なましには本学機械工学科坂薫臣教授より電気炉を拝借し原田俊夫氏(元本学助手補)に, 白金抵抗温度計の検定は工業技術院計量研究所の三井清人氏に, 試料 R12 の



ご提供にあたり三井フロロケミカル会社の浅川博氏に、実測値の計算では本学の MS 30 を使用し本学助手補中島龍彦氏にそれぞれお世話になった。また推算法による計算には本学機械工学科所有のキャノン BX-1 を使用した。さらに推算法による計算では本学機械工学科 4 年の伊倉幸恵君、小谷田雅治君、林下三夫君にお手伝いいただいた。

以上お世話になった方々に深甚なる感謝の意を表します。

## 文 献

- Oguchi, K., *Proceedings of the 15th International Congress of Refrigeration, Refrigeration and the Preservation of World Resources, Venezia (1979)*, B1-27 (to be published in 1980).
- 小口, 谷下, 渡部, 山口, 佐々山, 日本機械学会論文集 (第 2 部), **41**-344 (1975), 1226.
- 小口, 谷下, 渡部, 佐々山, 松下, 大滝, 日本機械学会論文集 (第 2 部), **42**-362 (1976), 3287.
- Oguchi, K., Tanishita, I., Watanabe, K., Yamaguchi, T., Sasayama, A., Matsushita, Y., and Otaki, S., *Bull. Inst. Intern. Froid. Annexe*, **4**, (1973), 25.
- Kijima, J., Saikawa, K., Watanabe, K., Oguchi, K., and Tanishita, I., *Proceedings of the 7th Symposium on Thermophysical Properties*, edited by A. Cezairliyan, (1977), ASME, 480.
- Watanabe, K., Watanabe, H., and Oguchi, K., *Proceedings of the 7th Symposium on Thermophysical Properties*, edited by A. Cezairliyan, (1977), ASME, 489.
- Chen, C.T., Fine, R.A., and Millero, F.J., *J. Chem. Phys.*, **66**-5 (1977), 2142.
- Touloukian, Y.S., and others, "Thermal expansion—metallic elements and alloys", IFI/PLENUM, (1975), 1138.
- Cryogenic Materials Data Handbook*: PB 171809.
- International Nickel Co., "Mechanical and Physical Properties of Austenitic Chromium—Nickel Stainless Steels at Ambient Temperatures".
- IUPAC, "International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Carbon Dioxide", edited and compiled by S. Angus and others, Pergamon Press (1973).
- Watson, K.M., *Ind. Eng. Chem.*, **35** (1943), 398.
- Rivkin, S.L., and others, "Теплофизические свойства веществ и материалов", **4** (1971), 5.
- Watson, J.T.R., "Thermophysical Properties of Refrigerant 12", HerMajesty's Stationary Office Edinburgh (1975).
- Buffington, R.M., and Gilkey, W.K., *Ind. Eng. Chem.*, **23**-3 (1931), 254.
- McHarness, R.C., Eiseman, B.J., Jr., and Martin, J.J., *Ref. Eng.*, **63**-10 (1955), 31.
- Kells, L.F., Orfeo, S.R., and Mears, W.H., *Ref. Eng.*, **63**-10 (1955), 46.
- Michels, A., Wassenaar, T., Wolkers, G.J., Prins, CHR., and Klundert, L.v.d., *J. Chem. Eng. Data*, **11**-4 (1966), 449.
- Perel'shtein, I.I., "Теплофизические свойства веществ и материалов", **2**, edited by V.A. Rabinovich, GSSSD (1970), 172.
- Kubota, H., Tanaka, Y., and Makita, T., *Proceedings of the 4th International Conference on High Pressure*, Kyoto (1974) 538.
- Watanabe, K., Tanaka, T., and Oguchi, K., *Proceedings of the 7th Symposium on Thermophysical Properties*, edited by A. Cezairliyan, (1977), 470.