

# 混合冷媒HFC-32/HFC-125およびHFC-32/HFC-125/HFC-134a のPVTx関係の測定

並木 孝行<sup>1</sup>, 小暮 孝之<sup>2</sup>, 小口 幸成<sup>1</sup>

1 機械工学科

2 (株) 前川製作所

Measurements of PVTx Properties of HFC-32/HFC-125 and HFC-32/HFC-125/HFC-134a

Takayuki NAMIKI<sup>1</sup>, Takayuki KOGURE<sup>2</sup> and Kosei OGUCHI<sup>1</sup>

## Abstract

The PVTx properties for the binary mixtures of HFC-32/HFC-125 and HFC-32/HFC-125/HFC-134a were measured with the use of a constant volume apparatus in the range of temperatures from 320 K to 450 K and pressures up to 16 MPa along the several isochores of 165- 443 kg/m<sup>3</sup>. The experimental PVTx property data were compared with the equation of state correlated by Piao et al. The data in the critical region agree with Piao's equation of state within the deviation of 150 kPa in pressure. The uncertainties of these experimental data were estimated to be within  $\pm 4$  mK in temperature,  $\pm 1.7$  kPa in pressure,  $\pm 0.23$  % in density and  $\pm 0.33$  mol% in composition. The purities of the sample used were 99.99 % for HFC-32, 99.7 % for HFC-125, and 99.9 % for HFC-134a.

Key Words: HFC-32, HFC-125, HFC-134a, alternative refrigerants, PVTx properties

## 1. まえがき

一般に、流体のPVT関係の実験においては、試料容器に充填された試料の平均密度に対して、圧力と温度の実測値を対応させている。しかし、実験装置の主要部である試料容器内には重力による圧力分布が存在し、そのために密度分布も存在している。Fig.1 には、日本冷凍協会編 R22冷媒蒸気表<sup>(1)</sup>に記載されている状態式を用いて、臨界点近傍におけるPVT関係実測値に与える試料容器高さの影響を検討した結果が示されている。同図中の数値は試料容器の中心密度からの密度偏差、黒丸は臨界点を示し、それぞれ実線が試料容器高さ0.01 m、破線が試料容器高さ0.1 mを表している。同図より明らかなように、臨界点に近づくにつれて密度偏差は大きくなる。したがって、試料が存在する高さを低くすることにより、試料温度を一定としたときに実測した圧力は平均密度に近い圧力となる。それゆえ、PVT関係の実験では試料容器内の測定圧力と平均密度の関係を高精度に対応させて測定することが重要である。

本研究では、実験主要部である試料容器の圧力分布を考慮にし、温度 480 Kまで圧力 17 MPa までの領域のPVTx 関係の高精度測定を行える実験装置を用いて、HCFC-22 の代替冷媒候補である2成分混合冷媒 HFC-32/HFC-125および3成分混合冷媒HFC-32/HFC-125/HFC-134aのPVTx関係の測定を行った。

Table 1およびTable 2は、HFC-32/HFC-125およびHFC-32/HFC-125/HFC-134aの他の研究者によるPVTx関係の実

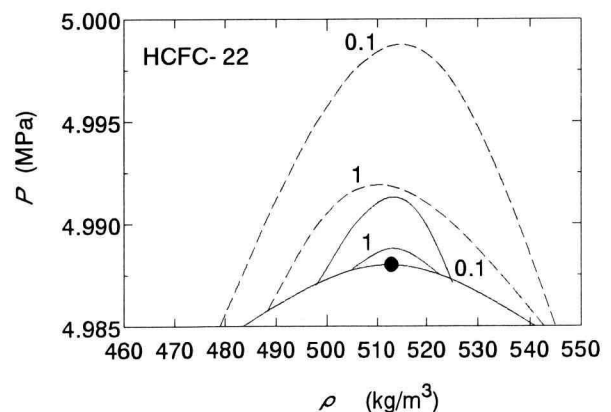


Fig.1 The effects of the height of the pressure vessel on the accuracy of density measurements.

験範囲をまとめたものである。その結果低密度領域において、多くの実測値が報告されていることが言える。本論では、実験装置および実験方法の詳細について述べるとともに、本研究で得られた実測値と現在までに報告されている状態式との比較結果について示す。

## 記号および単位

本論で用いる主な記号および単位を次のように定める.

$B$  : かたより誤差の上限の推定値

$E$  : SUS304の縦弾性係数 (MPa)

$g$  : 重力加速度 ( $\text{m/s}^2$ )

$m$  : 全質量 (g or kg)

$M$  : 分子量 (g/mol or kg/kmol)

$N$  : 実験データ数

$P$  : 試料圧力 (kPa)

$P_0$  : 大気圧力 (kPa)

$P_1$  : 空気式ピストン型圧力計のラムの底面  
における圧力 (kPa)

$P_2$  : 恒温槽外の静水頭差 (kPa)

$P_3$  : 恒温槽内の静水頭差 (kPa)

$P_4$  : 電気容量式ダイアフラム差圧計の圧力差  
補正值 (kPa)

$P_a$  : 試料容器内圧力 (MPa)

$P_b$  : 試料容器外圧力 (MPa)

$r_{10}$  :  $0^\circ\text{C}$ ,  $0\text{ MPa}$ 時の内半径 (mm)

$r_{20}$  :  $0^\circ\text{C}$ ,  $0\text{ MPa}$ 時の外半径 (mm)

$r_1$  : 任意の温度, 圧力時の内半径 (mm)

$r_2$  : 任意の温度, 圧力時の外半径 (mm)

$S_x$  :  $N$ 個の測定値における平均値分布の標準偏差の  
推定値

$t$  : 温度 ( $^\circ\text{C}$  or  $\text{K}$ )

$U_1$  : 内半径の変位量 (mm)

$U_2$  : 外半径の変位量 (mm)

$U$  : 温度, 圧力, 密度および組成の不確かさ

$V$  : 容積 ( $\text{m}^3$ )

$w$  : 質量分率 (mass%)

$x$  : モル分率 (mol%)

$Y$  : 円筒管の軸方向の変位量 (mm)

$Z_0$  :  $0^\circ\text{C}$ ,  $0\text{ MPa}$ 時の円筒管の全長 (mm)

$Z$  : 任意の温度, 圧力時の円筒管の全長 (mm)

$\alpha$  : SUS304の線膨張係数 ( $1/^\circ\text{C}$  or  $1/\text{K}$ )

$\nu$  : SUS304のポアソン比 (-)

## 添字

0 :  $273.15\text{ K}$ ,  $1\text{ atm}$  の状態

1 : 第一成分

2 : 第二成分

3 : 第三成分

d : 電気容量式ダイアフラム差圧計

P : 三方管

i : 成分

Table 1 Experimental studies of  $PVT_x$  Properties for Binary Mixtures of HFC-32/HFC-125

First author	Year	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Density ( $\text{kg/m}^3$ )	Composition of HFC-32 (mass%)	no. of data points.
Weber <sup>(2)</sup>	1994	338-373	0.3-4.2	9-158	54.56(mol%)	17
Geller <sup>(3)</sup>	1995	280-373	0.5-4.8	14-207	45,60	111
Zhelezny <sup>(4)</sup>	1995	280-338	0.7-3.6	20-184	25,35,74(mol%)	136
Piao <sup>(5)</sup>	1996	273-393	0.6-15.0	24-1260	20,40,50,60,80	533
Sato <sup>(6)</sup>	1996	320-440	1.8-5.3	63-125	50,60,80	156
Kiyoura <sup>(7)</sup>	1996	330-440	1.8-5.2	68-158	20,40	92
Zhang <sup>(8)</sup>	1996	300-380	0.3-4.6	3-151	50,70(mol%)	125

Table 2 Experimental studies of  $PVT_x$  properties for ternary mixtures of HFC-32/HFC-125/HFC-134a

First author	Year	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Density ( $\text{kg/m}^3$ )	Composition of HFC-32 (mass%)	no. of data points.
Fukushima <sup>(9)</sup>	1994	313-423	1.4-9.9	52-800	30/10	72
Fukushima <sup>(10)</sup>	1995	330-430	1.8-6.0	77-401	23/25	28
Iwata <sup>(11)</sup>	1995	263-393	0.4-15.0	20-1307	23/25,10/30,30/10, 30/30,25/25	800
Nakamura <sup>(12)</sup>	1995	323-393	2.5-15.0	208-1131	23/25	194
Kiyoura <sup>(7)</sup>	1996	315-440	1.6-5.7	66-165	23/25,30/10,20/30,20/30	105

## 2. 実験装置および実験方法

### 2.1 実験装置

#### 2.1.1 実験装置の概略

本研究で用いた実験装置概略をFig.2に示す。本実験装置は文献<sup>(13)</sup>に記載されている装置を用いた。実験装置は定容法により等容線に沿って試料の温度と圧力の関係を精密に測定し、 $PVTx$ 関係を決定する装置である。本実験装置の主要部は、円筒形試料容器（以下試料容器と略す）A、電気容量式ダイヤフラム差圧計（以下差圧計と略す）Bおよび高圧弁Vで構成されている。試料容器および差圧計の接続は、差圧計内を真空にするために三方管を用いた。試料容器および差圧計は、恒温槽内に置かれ、試料容器本体の近傍には白金抵抗測温体Dが置かれている。白金抵抗測温体は、工業技術院計量研究所で1968年国際実用温度目盛(IPTS-68)に従って検定されたものであるが、1990年国際温度目盛(ITS-90)に換算して温度を求めた。試料の充填質量は、秤量 5 kg、感量 2 mgの精密級直示天秤によって計量した。質量の計量値を1級分銅でつき合わせ確認を行った。本実験装置の材質は、耐腐食性に優れ、線膨張係数、ポアソン比などの物性値が豊富に存在するSUS304を使用した。

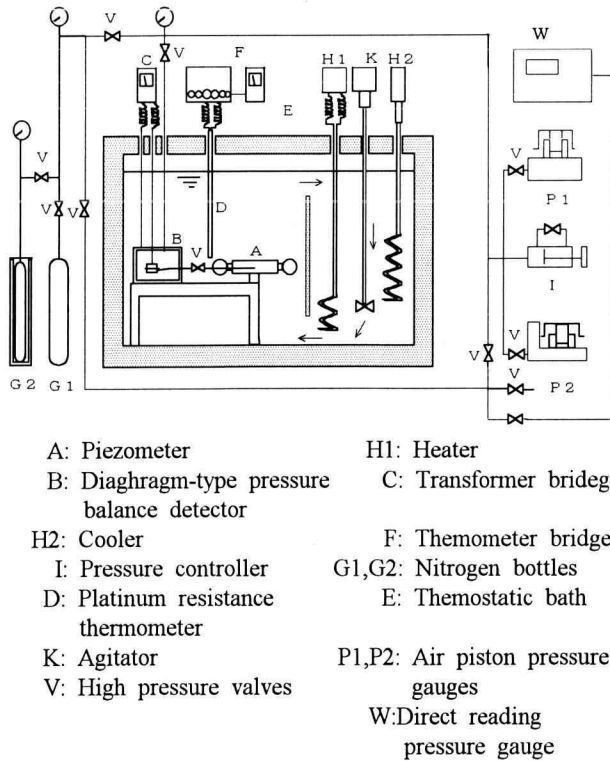


Fig.2 Schematic diagram of the apparatus.

#### 2.1.2 試料容器本体

試料容器本体の概略をFig.3に示す。試料容器は、約 130 cm<sup>3</sup>の内容積であり、温度480 K、圧力17 MPaまでの領域における $PVT$ 関係を測定できるよう考慮して、内径 1 cmのステンレスパイプを溶接して、組み合わせたものである。本研究で用いたステンレスパイプは、あら

かじめ内壁を研磨しており、内壁の凹凸に気泡が付着しないように加工した。また、管内の洗浄および試料の排出を容易にするために、試料容器の一端に開放孔を取り付けた。試料容器については、温度および圧力による内容積変化を計算によって求め、その内容積を決定した。検定方法は、天秤測定においては空気の浮力を考慮して試料容器の空体質量を求める。その後試料容器内に三次蒸留水を充填し、充填用配管を接続したまま恒温槽内に設置する。水の最終充填は、温度 40~60 °C、圧力 5~30 MPa の範囲で計 10点について行い各状態における充填質量を天秤測定によって求めた。温度測定は白金抵抗測温体を用い、温度制御は電熱ヒーターおよび冷却コイルクーラーを使用して行った。圧力測定は、圧力分銅が受ける空気の浮力、静水頭差を考慮し、基準おもり型圧力計を用いた。内容積は、前述した充填水量の質量を求め、充填時の温度および圧力から水の密度を算出し、充填質量を水の密度で除して算出する。水の密度は、Kell<sup>(14)</sup>の実測値と比較的良好一致するSaul<sup>(15)</sup>の状態式から補正を行って求めた。なお、重力加速度に関しては、国土地理院の重力加速度推算法によって得られた重力加速度( $g=9.79781 \pm 0.00002 \text{ m/s}^2$ )を用いた。検定結果をFig.4に示す。同図中の丸記号は検定値、実線は式(1)~(7)の計算結果を示す。検定結果から、円筒管を一樣に厚肉円筒と仮定し、温度 0 °C、内圧 0 MPaにおける内半径 $r_{i0}$ 、外半径  $r_{o0}$ 、管の全長  $Z_0$ を求めた。なお、試料容器内容積は、内半径、外半径および管の全長が異なる3種類の管の内容積の和として計算した。式(1)~(7)に円筒管を厚肉円筒と仮定した場合の変位量の式を示す。Table 3に0 °C、0 MPaの内半径、外半径および管の全長をそれぞれ示す。よって、任意の温度、圧力において、試料容器の内容積 $V_s$ は温度 $t$ 、内圧 $P_a$ および外圧 $P_b$ において、式(1)~(7)から求められる。

$$V_s = \frac{\pi}{4} r_1^2 Z \quad (1)$$

$$U_1 = \frac{2 \nu^2 r_1^2}{E(r_2^2 - r_1^2)} \left( P_a r_1^2 - P_b r_2^2 \right) + \frac{1 + \nu}{E(r_2^2 - r_1^2)} \times \left[ P_a r_1^2 \left\{ (1 - 2\nu) r_1 + \frac{r_2^2}{r_1} \right\} - P_b r_2^2 \left\{ (1 - 2\nu) r_1 + r_1 \right\} \right] \quad (2)$$

$$U_2 = \frac{2 \nu^2 r_1^2}{E(r_2^2 - r_1^2)} \left( P_a r_1^2 - P_b r_2^2 \right) + \frac{1 + \nu}{E(r_2^2 - r_1^2)} \times \left[ P_a r_1^2 \left\{ (1 - 2\nu) r_2 + r_2 \right\} - P_b r_2^2 \left\{ (1 - 2\nu) r_2 + \frac{r_1^2}{r_2} \right\} \right] \quad (3)$$

$$Y = \frac{Z}{E(r_2^2 - r_1^2)} \left\{ -2\nu(P_a r_1^2 - P_b r_2^2) \right\} \quad (4)$$

$$r_1 = U_1 + r_{10}(1 + \alpha t) \quad (5)$$

$$r_2 = U_2 + r_{20}(1 + \alpha t) \quad (6)$$

$$Z = Y + Z_0(1 + \alpha t) \quad (7)$$

Table 3 Calculated diameters and length of three pipes

	$r_{10}$ (mm)	$r_{20}$ (mm)	$Z_0$ (mm)
1	10.313775	14.6	1571
2	4	8	414
3	2	6	228

内容積実測値の式(1)~(7)からの偏差は、 $\pm 0.007\%$ 以内であった。SUS304の線膨張係数 $\alpha^{(16)}$ 、縦弾性係数 $E^{(17)}$ およびポアソン比 $\nu^{(16)}$ については式(8)~(10)を用いた。

$$E = 1.9614 \times 10^5 - 4.1807 \times 10 \times t - 8.4249 \times 10^{-2} \times t^2 + 5.9288 \times 10^{-5} \times t^3 - 4.0842 \times 10^{-8} \times t^4 \quad (8)$$

$$\nu = 0.2833 + 8.04 \times 10^{-5} \times t \quad (9)$$

$$\alpha = 1.48036 \times 10^{-5} + 9.28426 \times 10^{-9} \times t - 6.25325 \times 10^{-12} \times t^2 \quad (10)$$

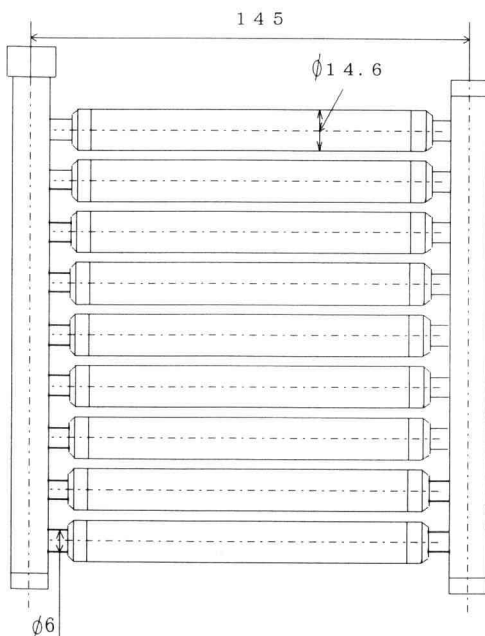


Fig. 3 Piezometer.

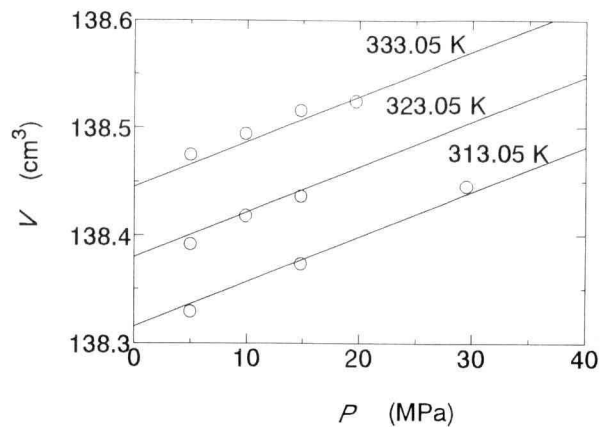


Fig. 4 Calibration result of the inner volume of the piezometer

### 2.1.3 電気容量式ダイアフラム差圧計

電気容量式ダイアフラム差圧計のダイアフラムは、差圧計の感度を高めるために $10\ \mu\text{m}$ の厚さのステンレス箔を使用した。本研究では、 $30\ \mu\text{m}$ のステンレス箔を使用し、たるみのないように溶接した。差圧計の試料を封入した内容積は、試料充満部内容積の $0.1\%$ に相当する微量なので、温度による内容積変化のみを考慮して求めた。内容積検定の結果 $0^\circ\text{C}$ における内容積 $V_{d0}$ は $0.1468\ \text{cm}^3$ であったので、次式によって差圧計の内容積を求めた。

$$V_d = V_{d0}(1 + \alpha t)^3 \quad (11)$$

### 2.1.4 三方管

三方管の内容積は試料充満部内容積の $1.3\%$ に相当する微量であり、試料容器と比べて十分に厚肉である。したがって、三方管の内容積は温度による内容積変化のみを考慮して求めた。内容積検定の結果 $0^\circ\text{C}$ における内容積 $V_{p0}$ は $2.0248\ \text{cm}^3$ であったので、次式によって三方管内容積を求めた。

$$V_p = V_{p0}(1 + \alpha t)^3 \quad (12)$$

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 単一成分試料の試料充填方法

単一成分試料の充填方法は次のとおりである。まず、試料ポンペを倒立させて空気などの不凝縮気体の溶解が少ない液体側から採取した。Fig.5に示したように倒立させた試料ポンペ、試料容器または市販のサンプルボトルおよび真空ポンプを配管し、2回から3回ほどフラッシングを繰り返した後、十分真空排気を行ってから、電子天秤を用いて、試料を目標とする質量になるように試料容器に充填する。その後、試料容器または市販のサンプルボトルに取り付けた高圧弁を締め付けてから、精密級直示天秤を用いて充填質量を求める。

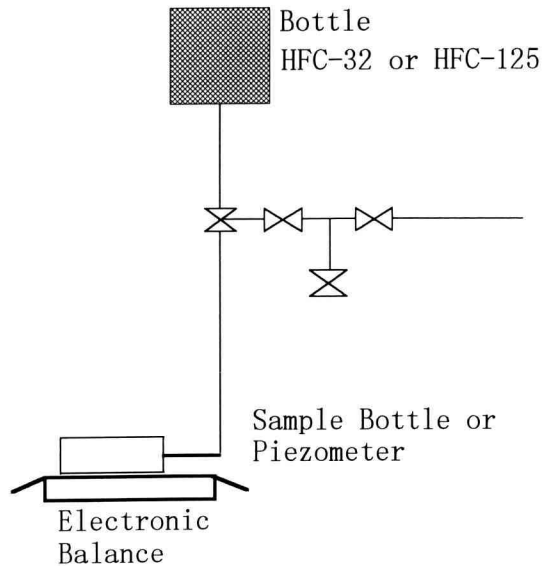


Fig.5 Setup for filling pure refrigerant.

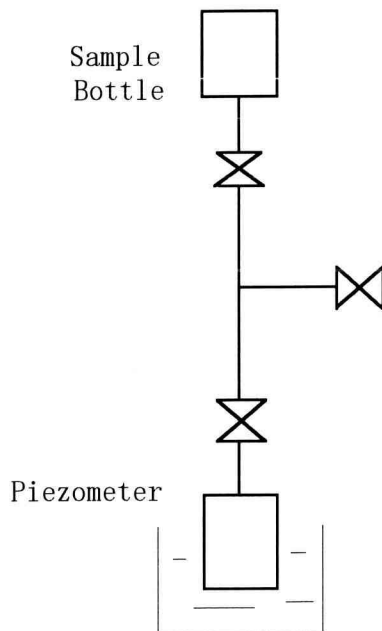


Fig.6 Setup for mixing refrigerant.

## 2.2.2 HFC-32/HFC-125混合試料の作成・充填方法

HFC-32/HFC-125混合試料の調製方法は次のとおりである。まず、前述した充填方法でHFC-125を試料容器内(内容積 約130 cm<sup>3</sup>)に充填する。同様の方法で、HFC-32を市販のサンプルボトル(内容積 約150 cm<sup>3</sup>)に充填する。次に、Fig.6に示すように試料容器および市販のサンプルボトルを配管し、液体窒素を用いて試料容器内のHFC-125を凝縮させる。その後、配管内を十分真空排気してからHFC-32を試料容器内に充填する。

## 2.2.3 HFC-32/HFC-125/HFC-134a混合試料の作成・

### 充填方法

HFC-32/HFC-125/HFC-134a混合試料の調製方法は次のとおりである。まず、前述した充填方法で試料容器内にHFC-134aを充填し、市販のサンプルボトルにHFC-32、HFC-125をそれぞれ充填する。その後、Fig.6に示すように試料容器とHFC-125の市販のサンプルボトルを配管し、前述した同様な方法でHFC-125を試料容器内に充填する。次に、HFC-32の市販のサンプルボトルと試料容器を配管し、同様な方法でHFC-32を試料容器内に充填する。

## 2.2.4 混合組成の決定

混合組成の決定方法は次のとおりである。市販のサンプルボトル内のHFC-32またはHFC-125の試料容器内に封入された質量は、市販のサンプルボトル内の残留量と配管内(内容積 約2 cm<sup>3</sup>)の推算残留量から求めた。その後、式(25)を用いて混合組成を算出した。

## 2.2.5 PVT関係の測定

所定量の混合試料を充填した試料容器、差圧計および三方管を熱媒体であるシリコンオイルで満たされた恒温槽内に設置する。温度測定は、白金抵抗測温体を用いて行う。温度制御は、電熱ヒーターを用いて行う。圧力測定は、差圧計を介して、圧力媒体である窒素の圧力を空気式ピストン型圧力計および直読式圧力計によって測定する。密度の測定は、実測時の温度、圧力における試料容器、差圧計および三方管の内容積を式(1)~(12)から求め、充填質量を内容積で除して密度を計算した。

## 3. 測定値の不確かさの検討

温度、圧力、密度および組成の不確かさは、文献<sup>(18)</sup>に従って見積もった。同文献によれば約99 %包括度における場合の式は次式である。なお、次式のスチューデント  $t_v$  の値は、 $t_v=2$ とした。

$$U = B + t_v S_x \quad (\text{約99 \%包括度}) \quad (13)$$

### 3.1 温度の不確かさ

温度測定に伴う誤差の要因としては、恒温槽内の場所と時間に対する温度安定性、白金抵抗測温体の検定およびITS-90への変換が考えられる。本実験に用いた恒温槽内の温度安定性  $\delta T_1$  は、 $\pm 0.002$  Kである。白金抵抗測温体  $\delta T_2$  は、工業技術院計量研究所の報告によると  $\pm 0.002$  Kである。ITS-90への変換に伴う最大誤差  $\delta T_3$  は  $\pm 0.0015$  Kである。式(14)および式(15)の  $T_k$  は測定時の温度、 $T$  は  $N$  個の測定値における平均温度を表している。

$$S = \left[ \frac{\sum_{k=1}^N (T_k - T)^2}{N-1} \right]^{1/2} \quad (14)$$

$$T = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N T_k \quad (15)$$

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (16)$$

$$B = \delta T_1 + \delta T_2 + \delta T_3 \quad (17)$$

よって、式(13)～(17)より温度計測の不確かさは $\pm 4$  mK以内である。

### 3.2 圧力の不確かさ

圧力測定に伴う誤差には、大気圧、差圧計から圧力計までの配管内に生じる静水頭差および差圧計のダイアフラムの圧力差の測定精度が影響する。式(18)および式(19)の $P_k$ は測定時の圧力、 $P$ は $N$ 個の測定値における平均圧力を表している。

$$S = \left[ \frac{\sum_{k=1}^N (P_k - P)^2}{N-1} \right]^{1/2} \quad (18)$$

$$P = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N P_k \quad (19)$$

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (20)$$

$$B = \delta P_0 + \delta P_1 + \delta P_2 + \delta P_3 + \delta P_4 \quad (21)$$

これらの誤差のうち大気圧の測定、恒温槽の外と内における静水頭差の誤差 $\delta P_0$ 、 $\delta P_2$ 、 $\delta P_3$ は $\pm 0.01$  kPa以内でそれぞれ補正値が小さいため無視できる。空気ピストン型圧力計の誤差 $\delta P_1$ は $\pm 0.009$  %以内と考えられ、圧力20 MPaで $\pm 1.8$  kPa、10 MPaで $\pm 0.9$  kPa、5 MPaで $\pm 0.45$  kPaである。差圧計の誤差 $\delta P_4$ は $\pm 0.2$  kPa以内で圧力差を検出することができる。したがって、圧力の不確かさは、式(13)および式(18)～(21)より HFC-32/ HFC-125については、 $\pm 1.6$  kPa以内、HFC-32/HFC-125/ HFC-134aについては $\pm 1.7$  kPa以内である。

### 3.3 密度の不確かさ

平均密度は、充填した試料の質量 $m$ を試料充填部内容積 $V$ で除して次式により算出した。

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (22)$$

密度測定の不確かさは、充填した質量の測定と試料充填部の内容積の計算精度に依存する。したがって、式(22)の誤差の伝播から次式が得られる。

$$\left| \frac{\delta \rho}{\rho} \right| \leq \left\{ \left( \frac{\delta V}{V} \right)^2 + \left( \frac{\delta m}{m} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (23)$$

$$B = \frac{\delta \rho}{\rho} \quad (24)$$

式(17)の内容積の誤差 $\delta V$ には、試料容器、差圧計および三方管内容積測定による誤差が寄与する。試料容器内容積の誤差は、検定結果から $\pm 0.009$  cm<sup>3</sup>以内と見積もった。差圧計および三方管内容積の誤差は、検定結果からそれぞれ $\pm 0.005$  cm<sup>3</sup>、 $\pm 0.0132$  cm<sup>3</sup>以内と見積もった。全質量 $m$ の充填質量誤差は、 $0.009$  gと見積もった。式(13)、式(23)および式(24)より、密度の不確かさは HFC-32/HFC-125については $\pm 0.09$  %以内、HFC-32/HFC-125/ HFC-134aについては $\pm 0.23$  %以内である。

### 3.4 組成の不確かさ

混合組成は、混合する単一成分試料の質量の質量分率で表した。3成分系混合冷媒における組成の算出は次式による。

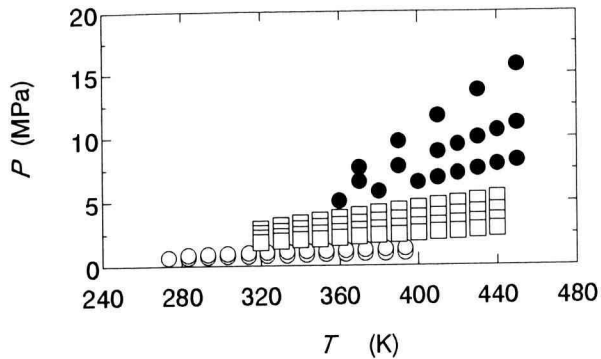
$$w_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + m_3} = \frac{m_i}{m} \quad (25)$$

組成の不確かさは、各試料の質量の誤差、全試料の質量の誤差から誤差の伝播を考慮して、次式より算出した。

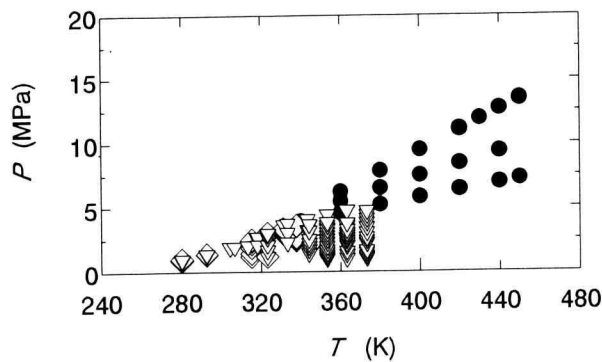
$$\left| \frac{\delta w_i}{w} \right| \leq \left\{ \left( \frac{\delta m_i}{m_i} \right)^2 + \left( \frac{\delta m}{m} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (26)$$

$$B_i = \frac{\delta w_i}{w_i} \quad (27)$$

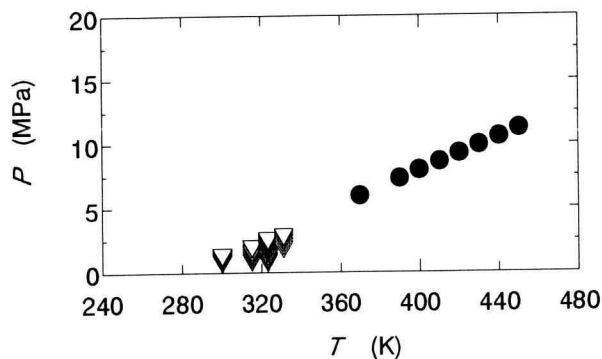
組成の不確かさは HFC-32/HFC-125については $\pm 0.09$  wt% ( $\pm 0.17$  mol%)、HFC-32/HFC-125/HFC-134aについては $\pm 0.23$  wt% ( $\pm 0.33$  mol%)以内である。



(a) HFC-32 (90 mol%)



(b) HFC-32 (65 mol%)



(c) HFC-32 (20 mol%)

● This work ○ Piao<sup>(5)</sup> □ Sato<sup>(6)</sup> ◇ Geller<sup>(3)</sup> ▽ Zhelezny<sup>(4)</sup>

Fig.7 Plots of available experimental data for HFC-32/HFC-125

#### 4. 実験結果および比較検討

##### 4.1 試料の純度

本研究で使用了した試料は、各試料ボンベに充填直後に、試料製造元で分析された。その分析結果をTable 4に示す。

##### 4.2 HFC-32/HFC-125の実験結果および比較検討

本研究で得られた温度、圧力、密度、HFC-32の組成について実測範囲および実測点数をTable 5に示した。

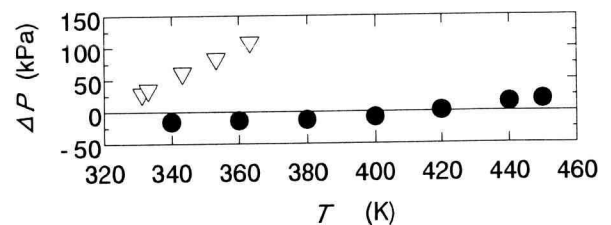
Table 4 Purity of sample

HFC-32 (CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	HFC-125 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F)	HFC-134a (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )
99.99 %	99.66 %	99.9 %

Table 5 Experimental ranges of *PVT*x properties for HFC-32/HFC-125

Compo.of X <sub>32</sub> (mol%)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	no.of data points.
64.24-65.39	320-450	2.8-7.2	183-401	24
90.22-90.28	320-450	2.9-15.7	165-385	26
20.41	350-450	4.6-10.6	441-443	9

さらに、Fig.7(a),(b),(c)に収集した他の研究者による実測値および本実測値を各組成ごとに*P-T*線図上に示した。本研究では、温度320~450 K、圧力2.8~15.7 MPa、密度165~443 kg/m<sup>3</sup>の範囲で、HFC-32の混合組成が65 mol%付近で24点、90 mol%付近で26点、20 mol%付近で9点の実験値を得ることができた。

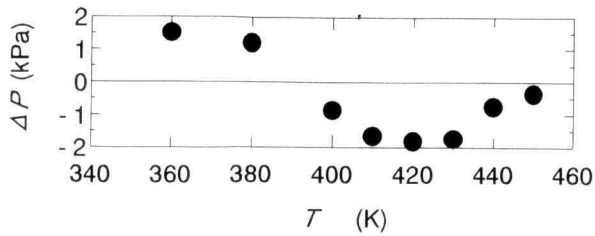


● This work (64.89/35.11 mol %,  $\rho$ =183.3-184.4 kg/m<sup>3</sup>)  
▽ Zhelezny (65.37/34.63 mol %,  $\rho$ =181.8 kg/m<sup>3</sup>)

Fig.8 Pressure deviation of the present data from Piao's equation of state.

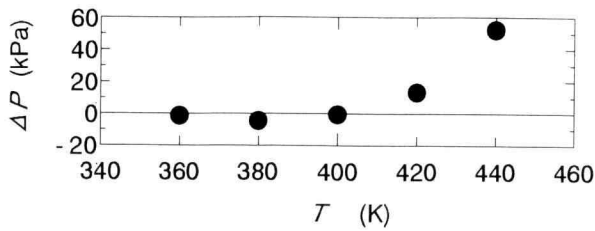
本実測値をシリーズごとに比較した結果をFig.8~14に示す。同図は、Piao式<sup>(18)</sup>からの圧力偏差を示している。Fig.8については、収集した実測値の中から本実測値の密度および組成に近いZheleznyら<sup>(4)</sup>の実測値をプロットした。Fig.8に示したように密度184 kg/m<sup>3</sup>において、本実測値は、Zheleznyらの実測値と温度による測定圧力が異なった傾向を示した。また、Fig. 9に示したように密度165 kg/m<sup>3</sup>において、2 kPa以内でPiao式と一致した。Fig. 10~14に示したように密度272~443 kg/m<sup>3</sup>において、温度が高くなるにしたがって本実測圧力は大きくなる傾向を示した。





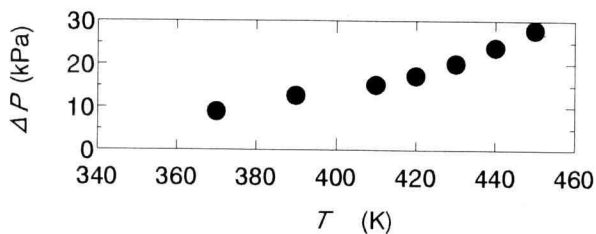
● This work (90.28/9.72 mol %,  $\rho = 165.4-166.2 \text{ kg/m}^3$ )

Fig.9 Pressure deviation of the present data from Piao's equation of state.



● This work (64.24/35.76 mol %,  $\rho = 272.1-273.8 \text{ kg/m}^3$ )

Fig.10 Pressure deviation of the present data from Piao's equation of state.

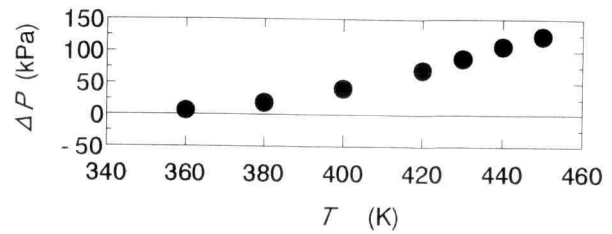


● This work (90.23/9.77 mol %,  $\rho = 245.4-246.4 \text{ kg/m}^3$ )

Fig.11 Pressure deviation of the present data from Piao's equation of state.

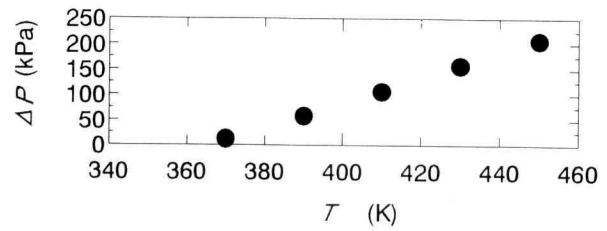
#### 4.3 HFC-32/HFC-125/HFC-134aの実験結果および比較検討

本研究で得られた温度、圧力、密度、HFC-32/HFC-125/HFC-134aの各組成の実測範囲および実測点数をTable 6に示す。また、Fig.15に本実測値および他の研究者による実測値を $P$ - $T$ 線図上に示した。本実測値は、温度330~450 K、圧力2.5~10.7 MPa、密度198~379  $\text{kg/m}^3$ の範囲で、混合組成 38/18/44 mol%付近で計21点を得た。本実測値および他の研究者の実測値についてシリーズごとにPiao式からの圧力偏差をFig.16~18に示した。同図中には、収集した実測値の中から本実測値の密度に近いPiaoら<sup>(5)</sup>およびKiyouraら<sup>(7)</sup>による実測値をプロットした。Fig.16および18に示すように、密度197および377  $\text{kg/m}^3$ において、本実測値は、30 kPa以内でPiao式と一致していることを示し、PiaoらおよびKiyouraらの実測値と温度による測定圧力が同様な傾向を示した。



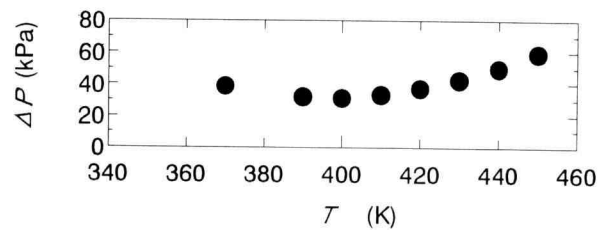
● This work (65.39/34.61 mol %,  $\rho = 398.6-400.6 \text{ kg/m}^3$ )

Fig.12 Pressure deviation of the present data from Piao's equation of state.



● This work (90.22/9.78 mol %,  $\rho = 383.0-384.7 \text{ kg/m}^3$ )

Fig.13 Pressure deviation of the present data from Piao's equation of state.



● This work (20.41/89.99 mol %,  $\rho = 440.8-442.6 \text{ kg/m}^3$ )

Fig.14 Pressure deviation of the present data from Piao's equation of state.

Table 6 Experimental ranges of  $PVTx$  properties for HFC-32/HFC-125/HFC-134a

Compo. of $X_{32}, X_{125}, X_{134a}$ (mol%)	$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ ( $\text{kg/m}^3$ )	no. of data points.
38.66/18.12/43.22	330-450	2.5-6.6	198-199	7
38.36/17.70/43.94	350-440	3.8-8.4	295-297	7
37.49/18.19/44.32	370-450	5.3-10.7	377-379	7

また、Fig.17に示したように密度295  $\text{kg/m}^3$ において、本実測値は、温度が高くなるにしたがって圧力偏差が最大150 kPaと大きくなり、Piaoらの実測値と温度による測定圧力が同様な傾向を示した。



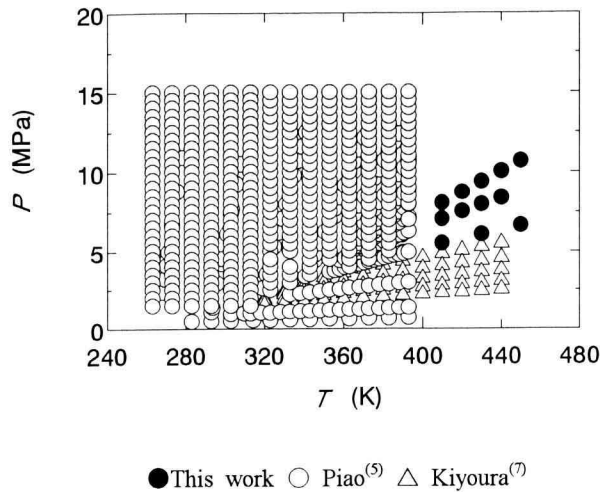


Fig.15 Plots of available experimental data for HFC-32/HFC-125/HFC-134a(38/18/44 mol%)

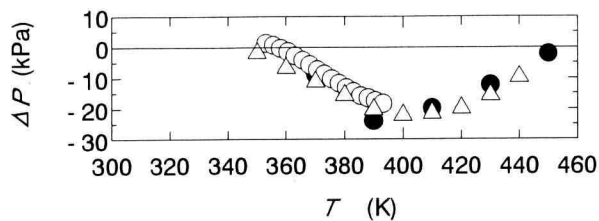


Fig.16 Pressure deviation of the present data from Piao's equation of state.

##### 5. HFC-32/HFC-125の圧力に与える組成の影響

本研究で得られた実測値に基づいて、測定圧力に与える組成の影響について検討を行った。Fig.19および 20に温度430 Kおよび450 Kの等温線についてHFC-32の組成変化に対する圧力の挙動を示した。同図中の実線は密度400 kg/m<sup>3</sup>、破線は密度383 kg/m<sup>3</sup>、一点破線は密度441 kg/m<sup>3</sup>におけるPiao式からの計算値を表している。Fig.19において、HFC-32が増加するに伴ない測定圧力は高くなり、混合組成 90.28/9.72 mol%, 密度 383 kg/m<sup>3</sup>について、測定圧力はPiao式よりも150 kPa高くなることを示した。また、Fig. 20 において混合組成 90.28 / 9.72 mol%, 密度 383kg/m<sup>3</sup>について、測定圧力はPiao式よりも200 kPa高くなることを示した。

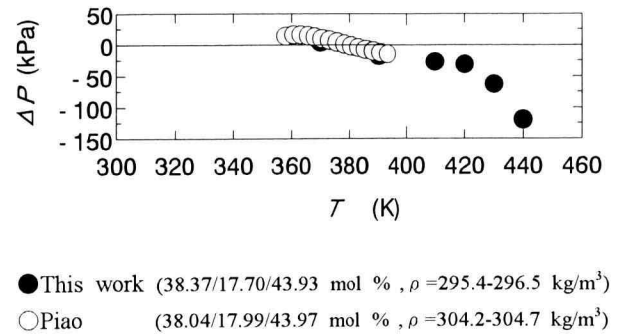


Fig.17 Pressure deviation of the present data from Piao's equation of state.

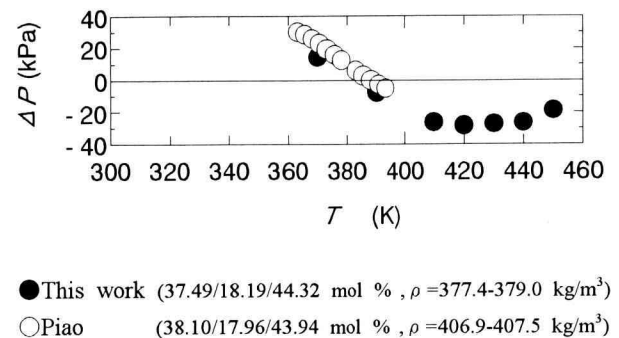


Fig.18 Pressure deviation of the present data from Piao's equation.

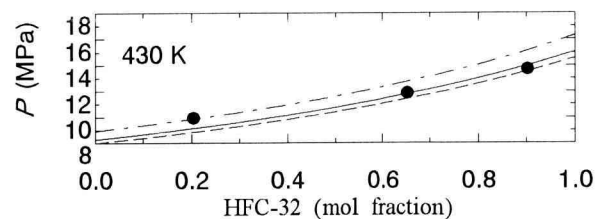
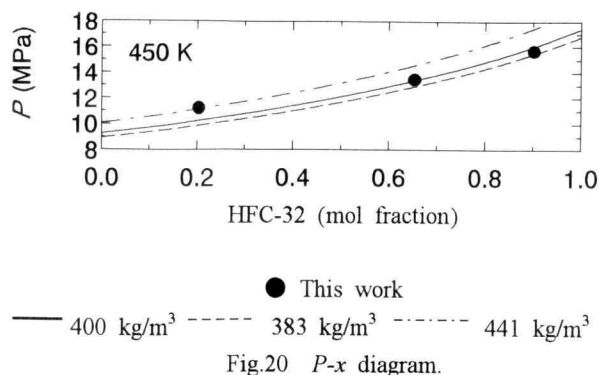


Fig.19 P-x diagram.

##### 6. おわりに

本研究では、HCFC-22 代替冷媒候補である2成分混合冷媒 HFC-32/HFC-125および3成分混合冷媒HFC-32/HFC-125/HFC-134aの気相域におけるPVTx関係を温度320～450 K, 圧力258～15.7 kPa, 密度165～443 kg/m<sup>3</sup>の各測定範囲で実測し、HFC-32/HFC-125について計59点、HFC-32/HFC-125/HFC-134aについて計21点の実測値を得た。本研究で得られた実測値に基づいて、Piao式を用いて比較検討を行った。その結果、温度が高くなるに伴ってPiao式からの偏差が大きくなっていく傾向を示した。

Fig.20  $P$ - $x$  diagram.

また、HFC-32/HFC-125における圧力に与える組成の影響は、HFC-32が増加するに伴ないPiao式より本実測圧力は高くなっていく傾向を示した。したがって、臨界密度付近において、HFC-32が増加するに伴ない本実測値は現在まで報告されているPiao式よりも高い圧力を示すことが明らかとなった。今後、混合冷媒HFC-32/HFC-125の混合則の開発が必要だと思われる。

最後に、当時本学 4年生の鈴木 大輔君、岩間 博君、石見 多恵利君、現 4年生の漆畑 弘志君および試料をご提供していただいた三井デュポンフロロケミカル株式会社に対して深く感謝の意を表します。

#### 文献

- (1) 日本冷凍協会編, R22冷媒蒸気表, (1975).
- (2) Weber, L.A. and Defibaugh, D.R., Int. J. Thermophysics, **15**-5(1994), 863.
- (3) Geller, V.Z., Bivens, D.B., and Yokozeki, A., The Fourth Asian Thermophysical Properties Conference, (1995), 327.
- (4) Zhelezny, V., Chernyak, Y., Anisimov, V., The Fourth Asian Thermophysical Properties Conference, (1995), 335.
- (5) Piao, C.C., private communication, (1996).
- (6) Sato, T., Kiyoura, H., Sato, H., and Watanabe, K., Int. J. Thermophysics, **17**-1(1996), 43.
- (7) Kiyoura, H., Takebe, J., Uchida, H., Sato, H., and Watanabe, K., J. Chem. Eng. Data, **41**-6(1996), 1409.
- (8) Zhang, H.-L., Sato, H., and Watanabe, K., J. Chem. Eng. Data, **41**-6(1996), 1401.
- (9) 福島正人, 三木寿夫, 熊野修作, 大歳幸男, 第15回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1994), 22.
- (10) 福島正人, 第16回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1995), 157.
- (11) 岩田育弘, 朴春成, 野口真裕, 第29回空気調和・冷凍連合講演会論文集, (1995), 29.
- (12) 中村新語, 岩田育弘, 朴春成, 藤原克樹, 第16回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1995), 165.
- (13) 小暮 孝之, 神奈川工科大学修士論文, (1995).
- (14) Kell, G.S., E. Whalley, J. Chem. Physics, **62**-9(1975), 3496.
- (15) Saul, A. and W. Wagner, Physical and Chemical Reference Data, **18**-4(1989), 1537.
- (16) 原島広之, 原田直人, 幾徳工業大学卒業論文, (1984).

- (17) 土屋満俊, 古屋武久, 矢代利明, 涌井邦夫, 渡部俊幸, 幾徳工業大学卒業論文, (1979).
- (18) 日本機械学会編, 計測の不確かさ, (1987), 丸善.
- (19) 朴 春成, 平成8年度日本冷凍協会学術講演会講演論文集, (1996), 129.