【論文】

振動細線法による気体の粘性係数測定装置の開発 Development of Gas Viscosity Measurement System with Vibrating Wire Method

吉村幸祐* 上原帝臣* 新里寛英** 久次達也*
迫田直也*, *** 河野正道*, *** 高田保之*, ***

Kosuke Yoshimura, Temujin Uehara, Kan'ei Shinzato, Tatsuya Hisatsugu,
Naoya Sakoda, Masamichi Kohno, and Yasuyuki Takata

高圧・高温の条件下における水素の粘性係数を測定することを目的とし、少量の試料で測定可能な振動細線法を用いた粘性係数測定装置を 1 MPa 以下の低圧域を対象として新たに開発した。本研究で採用した振動細線法では磁場中に設置した半円型ワイヤに交流電流を流し、その振動の減衰と気体の粘性の関係から粘性係数を算出する方法である。半円型ワイヤにはタングステン、磁石はサマリウムコバルトを使用した。この装置を用いて、室温と 50 °C、圧力 1 MPa 以下の条件で、測定の重要なパラメータである内部摩擦係数を決定した後、窒素、ヘリウムおよび水素の粘性係数を測定した。

For the purpose of viscosity measurements of hydrogen at high pressures and high temperatures, a new system with the vibrating wire method that requires only a small amount of sample was developed for the viscosity measurements at low pressures below 1 MPa. The vibrating wire method is the way to supply current to a wire set in the magnetic field and determine the viscosity of the sample fluid by the oscillation of the wire. A curved semi-circle wire made of tungsten and samarium cobalt magnets were adopted in this study. The internal friction coefficient, an important apparatus constant, was measured first at room temperature and 50 °C under 1 MPa. Then, the viscosities of nitrogen, helium, and hydrogen were measured under the same conditions.

[**Keywords:** hydrogen, thermophysical properties, vibrating wire, viscosity]

1. はじめに

近年、地球温暖化等の環境問題を受け、新たなエネルギー社会の実現が必要とされており、水素はその優れた特性からクリーンなエネルギーキャリアとして大きく注目されている。近い将来の水素利用社会の実現を目指し、現在、燃料電池自動車や水素ステーション等の開発が活発に行われているが、水素は 80 MPa, 400 °C 以上の高圧・

高温状態に至ることもあるため、このような高圧・高温の水素を取り扱う際には、機器をより安全かつ効率的に設計、開発することが重要である。そのためには熱物性値が正確に知られている必要があるが、現状では水素の高圧・高温域の実測値データは不足しており、低圧・低温域のデータを外挿することによって推算しているため、その信頼性を確認する必要がある。過去に測定された水素の粘性係数のうち、10 MPa 以上の圧力まで測定している文献およびその P - T 線図上での分布を表 1 と図 1 に示す。表 1 では測定された年と測定法、不確かさ、試料純度、温度と圧力の領域を示しており、OD (Oscillating Disk Method) は振動円盤法、CT (Capillary Tube Method) は細管法、FCB (Falling Cylindrical Body Method) は落下円柱法、RT (Rankine-type Viscometer) は Rankine 型粘度計を意味している。図 1 に示すように高圧・高温域における水素の粘性係数の実測値は十分でない。そこで我々は高圧・高温域における水素の粘性係数を高精度に測定し、信頼性の高い推算式を構築することを最終的な目的としている。

* 九州大学 大学院工学研究院 機械工学部門, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Department of Mechanical Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395.

FAX: 092-802-3128

E-mail: sakoda@mech.kyushu-u.ac.jp

** 九州大学 水素材料先端科学研究センター, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395.

*** 九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395.

Table 1 Previous viscosity measurements of hydrogen at high pressure.

Reference	Year	Method	Uncertainty, %	Purity, %	Temperature range, °C	Pressure range, MPa
Hongo and Iwasaki [1]	1978	OD	0.3	99.99	25-100	0.1-12.8
Gracki et al. [2]	1969	CT	0.1-0.2	99.95	-100-25	0.5-17.2
Rudenko and Slyusar [3]	1968	FCB	4-6	ns	27	0.1-217
Tsederberg et al. [4]	1965	CT	3	ns	16-717	4.4-51.2
Barua et al. [5]	1964	CT	0.2	99.96	-50-150	1.0-17.8
Golubev and Petrov [6]	1953	CT	ns	ns	15-250	0.1-81.1
Michels et al. [7]	1953	RT	ns	99.8	25-125	2.7-192
Kuss [8]	1952	CT	2	ns	25-75	0.1-50.7

ns: not specified

Fig. 1 Distribution of the previous viscosity measurements of hydrogen at high pressure summarized in Table 1.

本研究では、これまでに内径 0.1 mm、長さ 400 mm の石英ガラス管に試料気体を流し、その際の圧力降下から粘性係数を算出する細管法を用いて、室温から 450 °C、5 MPa から 99 MPa までの水素の粘性係数を測定した[9]。そして、さらに低圧域におけるデータの取得と、細管法で得られたデータとの相互確認、また細管法のように試料を多量に必要とせず、少量の試料のみで 100 MPa、500 °C までの高圧・高温域における水素の粘性係数を 2 % 程度の不確かさで測定できるような計測技術の開発をめざし、今回新たに、1 MPa までの低圧域を対象とした半円型振動細線法を用いた粘性係数測定装置を開発した。振動細線法は低温流体の測定に用いられた方法であり、気相域における粘性係数も精度よく測定可能である。これまでの振動細線法はワイヤの形状が直線であるものが多いが、液体ヘリウムに対して半円型を用いた例がある[10-12]。我々は最終的に高圧水素の粘性係数を測定することを目

的としており、より安全にそして少量の試料で測定できるように、ワイヤ形状は小型化が可能な半円型を採用した。Yusibani et al. [13]はこの方法を用いて室温で予備的な試験を行っており、本稿では、新たに恒温槽を開発して、装置定数である内部摩擦係数の温度依存性を決定した上で、室温 (23 °C または 24 °C) および 50 °C、1 MPa までの窒素、ヘリウム、水素の粘性係数を測定したのでその結果を報告する。

2. 測定原理および測定装置

2.1 測定原理

振動細線法では磁場中に設置した半円型の細線に電流を流し、電磁力を発生させる。その電磁力により導線は振動し、導線両端に誘導起電力が発生するので、その誘導起電力の変化を観察することで粘性係数を算出する。細線の両端に直流パルス電圧を付加し、観察された誘導起電力がどのように減衰していくかを観察することによって粘性係数を求める方法と、付加する交流電圧の周波数を変化させていくことで得られる誘導起電力から共鳴曲線を描き、粘性係数を求める方法がある。本研究では後者を採用し、実際の測定ではロックインアンプを用いて交流電圧の周波数を変化させ、誘導起電力を同様にロックインアンプで観察して、その共鳴曲線から粘性係数を決定する。図 2 に半円型センサの概略図を示す。

Fig. 2 Schematic diagram of the curved semi-circle wire.

センサはタンクステン製で、直径 50 μm 、長さ 23.55 mm であり、重力の影響をなくすため、図 2 の向きにセンサを設置した。図 2 の縦方向にサマリウムコバルト磁石で磁場を発生させている。センサに電流を流す前の位置を基準点($y=0$)とし、実効値で数十 μV の交流電流を流すと、図 2(b)のように、ワイヤの弾性力 F_R 、流体から受ける力 F_H 、内部摩擦による減衰力 F_I 、ローレンツ力 F_L が働き、振動を開始する。

細線の磁場中における振動の運動方程式は式(1)となる。

$$\pi^2 \rho_{\text{wire}} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -\frac{\pi^4 E}{4} \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} - (D \frac{\partial y}{\partial t} + c' \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}) + B I_0 \sin\left(\frac{\pi}{L} x\right) \sin(\omega t) - Q_{\text{vac}}^{-1} \omega \rho_{\text{wire}} \pi^2 \frac{\partial y}{\partial t} \quad (1)$$

左辺は質量×加速度の項、右辺第一項から F_R , F_H , F_L , F_I である。この式(1)の境界条件は式(2)と(3)である。

$$y(0, t) = y(L, t) = 0 \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (3)$$

この式のパラメータは式(4)-(8)で表される。 $H_n^{(i)}(z)$ はハンケル関数である。

$$D = \pi \rho_{\text{gas}} r^2 \omega k'(m) \quad (4)$$

$$c' = \pi \rho_{\text{gas}} r^2 k(m) \quad (5)$$

$$m = \frac{r}{2} \sqrt{\omega \rho_{\text{gas}} / \eta} \quad (6)$$

$$k + ik' = 1 - \frac{\sqrt{2}(1-i)}{m} \frac{H_1^{(i)}(z)}{H_0^{(i)}(z)} \quad (7)$$

$$z = \sqrt{2}(1+i)m \quad (8)$$

このときに発生する誘導起電力は付加電流の周波数と同位相と 90 度ずれた位相の成分に分けることができ、式(9)のように書ける。

$$V(t) = V_i \cos \omega t + V_q \sin \omega t \quad (9)$$

式(9)の V_i , V_q はそれぞれ式(10), (11)で表される。

$$V_i = V_{\text{offset}} + \frac{4\lambda^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\lambda^2 \omega^2} V_{\text{max}} \quad (10)$$

$$V_q = \frac{2\lambda \omega (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\lambda^2 \omega^2} V_{\text{max}} \quad (11)$$

式(10)は共鳴曲線、式(11)は分散曲線と呼ばれる。図 3 に一例として室温、0.3 MPa で水素を測定したときに得られた共鳴曲線を示す。 V_i にはワイヤの抵抗によるオフセットが生じている。実際の測定ではロックインアンプで誘導電圧を計測し、得られる共鳴曲線にカーブフィッティングを適用する。そして、共鳴周波数 ω_0 と ω_1 , ω_2 , 半値幅 λ を求め、式(12)にワイヤの密度 ρ_{wire} , 半径 r , 内部摩擦係数 Q_{vac}^{-1} , 気体の密度 ρ_{gas} と共に代入し、粘性係数を算出する。ワイヤの密度 ρ_{wire} は文献[14], 気体の密度 ρ_{gas} は現在最も信頼性の高い状態方程式と考えられる文献[15-17]を各流体に適用し、これらをプログラミングしてカーブフィッティングを実行した。

$$2\lambda = \omega_2 - \omega_1 = \frac{D + Q_{\text{vac}}^{-1} \omega_0 \rho_{\text{wire}} \pi^2}{\pi^2 \rho_{\text{wire}} + c'} \quad (12)$$

Fig. 3 Resonant curve obtained in measurement of hydrogen at room temperature (23 °C) and 0.3 MPa.

また、実際に気体の粘性係数を測定するには、センサの特性を把握しておく必要がある。振動に関わるセンサの特性は、縦弾性係数や密度のほか内部摩擦がある。内部摩擦は粘性と同じく振動における減衰に関わるので、粘性効果と内部摩擦を明確に区別して把握しておく必要がある。実際の測定では、真空引きをした状態で共鳴曲線のピークの半値の周波数 ω_1 , ω_2 , 共鳴周波数 ω_0 を式(13)に代入し、内部摩擦係数を算出する。

$$Q_{\text{vac}}^{-1} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_0} \quad (13)$$

2.2 測定装置

本研究で開発した装置概略図および構成する各機器の写真を図 4-10 に示す。装置は図 4 に示すように半円型センサ、恒温槽、パソコン、ロックインアンプ、真空ポンプ、圧力センサ、真空圧センサ、白金温度計およびガス供給ラインで構成されている。図 5 はセンサ部モジュールの写真である。中央部に半円型タングステンワイヤが設置されている。外枠は絶縁するためにセラミックを用いている。ワイヤはリード線と電気抵抗溶接で 2 つが直角になるように溶接されている。モジュールサイズの関係からワイヤ長さを 23.55 mm とし、この長さになるように位置を確定させた上で溶接を行っている。図 6 は 2000 倍に拡大したタングステンワイヤの SEM 写真である。ワイヤを 10 点撮影し、画像から平均値としてワイヤの直径 50.329 μm を得た。

Fig. 4 Schematic diagram of the present apparatus.

図 7 は圧力容器であり，他に遮熱板，白金温度計，信号線が取り付けられている．圧力容器は内径 30 mm，容積約 42.4 cm³ であり，少量の試料で測定が可能である．図 8 はロックインアンプ(SIGNAL RECOVERY 社製 7265 型)である．このロックインアンプは内部発振器周波数をスイープしながら，数十μV という微小信号を検出することが可能である．このロックインアンプを用いて駆動電圧，周波数の刻み幅，1 点を測定した後に次の周波数に移動するまでの待機時間および積分時定数を決定することができる．

Fig. 5 Curved semi-circle wire module.

Fig. 6 SEM image of the wire.

Fig. 7 Pressure vessel.

れるようにインコネルにニッケルメッキを施したものを採用した．

Fig. 8 Lock-in amplifier.

Fig. 9 Vacuum pump.

Fig. 10 Thermostatic oven.

3. 測定結果および検討

3.1 内部摩擦係数の測定結果

内部摩擦係数は測定温度および圧力に依存するもので，真空引きをした状態で共鳴曲線を出力し，ピークの半値の周波数 ω_1 ， ω_2 ，共鳴周波数 ω_0 を式(13)に代入し，算出する．図 11 に示すように真空ポンプを用いて 10^{-3} Pa から 10^{-4} Pa オーダーにまで真空引きをした状態で測定を行い，その圧力と内部摩擦係数をグラフにプロットして，直線近似した切片から 0 Pa での内部摩擦係数を決定した．この結果，室温(24℃)および 50℃ での内部摩擦係数はそれぞれ， 6.652×10^{-4} ， 5.222×10^{-4} と決定された．

Fig. 11 Internal friction coefficient.

3.2 粘性係数の測定結果

室温(23℃または24℃)および50℃において，窒素，ヘリウム，水素の粘性係数を測定した．圧力は0.3 MPa，

0.5 MPa, 0.7 MPa の 3 点で測定を行った。駆動電圧は 100 μV であり、周波数の刻み幅は 0.01 Hz, 共鳴角周波数の前後 200 点において周波数を変化させた。図 12-14 に窒素、ヘリウム、水素の粘性係数測定結果と既存の粘性係数推算式からの偏差を示す。また Yusibani et al. [13] の室温(23 $^{\circ}\text{C}$)のデータも比較として示している。本測定では、測定中の温度変動幅は 10 mK 以内で一定であった。図 12(a)は窒素の粘性係数測定結果であり、図 12(b)は Lemmon and Jacobsen の推算式 [18]からの偏差を示している。推算式から計算される窒素の粘性係数は、室温において大気圧(0.1 MPa)から 1 MPa まで圧力が変化すると、相対的に 0.7 %大きくなる。一方、温度依存性については 1 K 異なっても粘性係数は 0.3 %しか変化しない。Lemmon and Jacobsen の推算式は不確かさ $\pm 2\%$ であり、本実測値は全てその $\pm 2\%$ 以内に入っている。

Fig. 12 Viscosity measurement results of nitrogen.

図 13(a)はヘリウムの粘性係数測定結果である。ヘリウムの場合、室温での圧力依存性は、大気圧から 1 MPa までで 0.1 %しか変化せず、また温度依存性についても 1 K で 0.2 %しか変化しない。このため、圧力・温度依存性はほぼないと言える。図 13(b)は Arp et al. の推算式[19]からの偏差を示している。この式の不確かさは $\pm 10\%$ で本実測値はその範囲内に含まれている。図 14(a)は水素の粘性係数測定結果である。水素の温度依存性はヘリウムと同程

度であり、圧力依存性については、大気圧から 1 MPa までで、0.2 %大きくなる。図 14(b)は Yusibani et al. の推算式 [20]からの偏差である。Yusibani et al. の式の不確かさは $\pm 2\%$ であり、本測定結果は全てその $\pm 2\%$ 以内に含まれている。

Fig. 13 Viscosity measurement results of helium.

Fig. 14 Viscosity measurement results of hydrogen.

ヘリウムおよび水素の室温のデータは、50 °C の結果と比較し、推算式からの相対偏差が系統的にやや大きくなっている。これは内部摩擦係数が影響している。室温における内部摩擦係数の値を仮に 1 % 大きくした場合、水素およびヘリウムの粘性係数はそれぞれ相対的に 1 %, 0.5 % 小さくなるのに対し、窒素は 0.3 % しか小さくならないことから、水素、ヘリウムの室温のデータにおいても窒素同様に推算式と良好に一致する傾向となる。したがって、内部摩擦係数は粘性係数の算出において非常に重要なパラメータとなっている。

4. 結 論

水素の粘性係数を測定するため、半円型振動細線式粘性係数測定装置を開発した。室温、50 °C において、内部摩擦係数 Q_{vac}^{-1} を測定し、0.3, 0.5, 0.7 MPa の窒素、ヘリウムおよび水素の粘性係数を測定した。測定値はそれぞれの推算式からの偏差 $\pm 2\%$ 以内であった。室温と 50 °C の結果を比較すると、ヘリウム、水素では室温の測定結果の方が 50 °C の結果より推算式からの偏差が大きくなっている。これは内部摩擦係数が関連している。今後は、本測定値の正確な不確かさを算出し、信頼性の高い実測値ならびに推算式と比較することが必要である。また、高温域の測定も行い、最終的には高圧・高温域の測定データを細管法のデータと比較して、その信頼性を確認する予定である。

【謝辞】

本研究は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) による「水素先端科学基礎研究事業」の一環として行った。ここに記し感謝の意を表す。

NOMENCLATURE

B	: Magnetic flux density, T
E	: Young's modulus of the wire, Pa
F_H	: Fluid force, N
F_I	: Force of restitution, N
F_L	: Lorentz force, N
F_R	: Elastic force of the wire, N
$H_n^{(i)}$	: First Hankel function
I_0	: Driving current of electricity, V
L	: Length of the wire, m
Q_{vac}^{-1}	: Internal friction coefficient

r	: Radius of the wire, m
V_i	: Inphase component of resonant curve, V
V_{max}	: Maximum induced voltage, V
V_{offset}	: Voltage offset of induced voltage, V
V_q	: Quadrature component of resonant curve, V
η	: Viscosity of sample gas, Pa·s
λ	: Half bandwidth, Hz
ρ_{gas}	: Density of the gas, kg/m ³
ρ_{wire}	: Density of the wire, kg/m ³
ω	: Frequency, Hz
ω_0	: Resonant frequency, Hz
ω_1	: Small frequency of half line, Hz
ω_2	: Large frequency of half line, Hz

参考文献

- [1] M. Hongo, H. Iwasaki; "Viscosity of Hydrogen and of Hydrogen-Ammonia Mixtures under Pressures", Rev. Phys. Chem. Japan, **48** (1978) 1-9.
- [2] J. A. Gracki, G. P. Flynn, J. Ross; "Viscosity of Nitrogen, Helium, Hydrogen and Argon from -100 to 25 °C up to 150-250 atm", J. Chem. Phys., **51** (1969) 3856-3863.
- [3] N. S. Rudenko, V. P. Slyusar; "Viscosity of Hydrogen at Constant Density over the Temperature Range 16.6-300 degrees K", Ukr. Phys. J., **13** (1968) 656-659.
- [4] N. V. Tsederberg, V. N. Popov, I. I. Andreev; "Experimental Investigation of the Viscosity of Hydrogen", Teploenergetika, **12** (1965) 84-85.
- [5] A. K. Barua, M. Afzal, G. P. Flynn, J. Ross; "Viscosity of Hydrogen, Deuterium, Methane, and Carbon Monoxide from -50 ° to 150 °C below 200 Atmosphere", J. Chem. Phys., **41** (1964) 374-378.
- [6] I. F. Golubev, V. A. Petrov (as given in I. F. Golubev 1970); "Viscosity of Gases and Gas Mixtures. A Handbook", (1953) Israel Program Sci. Transl.
- [7] A. Michels, A. C. J. Schipper, W. H. Rintoul, "The Viscosity of Hydrogen and Deuterium at Pressures up to 2000 Atmospheres", Physica, **19** (1953) 1011-1028.
- [8] E. Kuss; "High Pressure Research II: The Viscosity of Compressed Gases", Z. Angew. Phys., **4** (1952) 203-207.
- [9] T. Uehara, K. Yoshimura, E. Yusibani, K. Shinzato, M. Kohno, Y. Takata; "Hydrogen Viscosity Measurements with Capillary Tube under High Pressure", Proceedings of the ASME 2013 11th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels, (2013) Paper No. ICNMM2013-73139.
- [10] D. C. Carless, H. E. Hall, J. R. Hook; "Vibrating Wire Measurements in Liquid ³He. I. The Normal State", J. Low Temp. Phys., **50** (1983) 583-603.
- [11] A. M. Guenault, V. Keith, C. J. Kennedy, S. G. Mussett,

- G. R. Pickett; “The Mechanical Behavior of a Vibrating Wire in Superfluid $^3\text{He-B}$ in the Ballistic Limit”, *J. Low Temp. Phys.*, **62** (1986) 511-523.
- [12] M. Morishita, T. Kuroda, A. Sawada, T. Satoh; “Mean Free Path Effects in Superfluid ^4He ”, *J. Low Temp. Phys.*, **76** (1989) 387-415.
- [13] E. Yusibani, P. L. Woodfield, K. Shinzato, Y. Takata, “A Compact Curved Vibrating Wire Technique for Measurement of Hydrogen Gas Viscosity”, *Exp. Them. Fluid Sci.*, **47** (2013) 1-5.
- [14] 日本熱物性学会; 「熱物性ハンドブック」, 日本熱物性学会編 (1990), 養賢堂.
- [15] R. Span, E. W. Lemmon, R. T Jacobsen, W. Wagner, A. Yokozeki; “A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **29** (2000) 1361-1433.
- [16] R. D. McCarty, V. D. Arp; “A New Wide Range Equation of State for Helium”, *Adv. Cryo. Eng.*, **35** (1990) 1465-1475.
- [17] N. Sakoda, K. Shindo, K. Motomura, K. Shinzato, M. Kohno, Y. Takata, M. Fujii; “Burnett PVT Measurements of Hydrogen and the Development of a Virial Equation of State at Pressures up to 100 MPa”, *Int. J. Thermophy.*, **33** (2012) 381-395.
- [18] E. W. Lemmon, R. T Jacobsen; “Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air”, *Int. J. Thermophys.*, **25** (2004) 21-69.
- [19] V. D. Arp, R. D. McCarty, D. G. Friend; “Thermophysical Properties of Helium-4 from 0.8 to 1500 K with Pressures to 2000 MPa”, *NIST Technical Note 1334* (revised) (1998).
- [20] E. Yusibani, P. L. Woodfield, K. Shinzato, M. Kohno, Y. Takata, M. Fujii; “Prediction of Hydrogen Gas Viscosity at High Pressure and High Temperature”, *Jpn. J. Thermophys. Prop.*, **24** (2010) 21-27.

[Received Jan. 31, 2013, Accepted Oct. 22, 2013]