圧力伝達流体——選定基準とその熱物性*

蒔 田 董**

Some Thermophysical Properties of Pressure-Transmitting Fluids

by

Tadashi MAKITA

(Faculty of Engineering, Kobe University, Kobe)

新材料の開発や新しい加工法の研究に高圧力が利用される機会が急増している。高圧科学・技術の発展の基盤となる情報は、装置材料や圧媒体の性質、耐圧容器の設計法、シールの方法、圧力の発生伝達法、ならびに圧力測定法であることは言うまでもない。現在では、これらの情報の蓄積も進み、種々の装置や部品が市販されているので、必要に応じて何時でも何処でも、高圧実験が安全かつ容易に実施できる状態になっている。本稿では、これらの情報のうち比較的等閑視されている圧力伝達流体について、その選定基準となる主な熱物性を中心として総括的な紹介を試みることにした。ここで熱物性とは熱力学的（平衡）性質と輸送現象（非平衡）性質の総称であり、巨視的に実測でき、一般に温度と圧力の関数となる物性である。高圧力利用の多様化に伴い、圧力の伝達ならびに媒体として使用される流体（固体と区別する必要のない場合は圧媒体と略称する）の種類や使用条件は広範囲にわたっている。各物性についての温度と圧力による一般の挙動を考察するとともに、データの存在しない物質に対する推算法にも言及した。最近の高圧研究の主流となっている固体圧力の発生にも一次圧力として流体が使用され、高圧下で操業される化学プロセスや熱機関では流体が主役を演じているので、関連分野の研究者・技術者のご参考になれば幸いである。

1 高圧力の利用分野

物質系の物理的および化学的性質を支配する基本的な外部因子は温度と圧力である。物性や化学反応に対する温度の効果は古くより認識され、陶磁器や金属の製造・加工に高温が広く利用されてきた。しかし、圧力効果に関する研究の歴史は比較的新しく、高圧力の科学と技術に関する知識は、おおむね今世紀のはじめ

から少数の先駆的研究者により蓄積されたものである。広い学問分野にわたり圧力効果や高圧力の利用に関する研究が活発になり、著しい発展がみられるのは最近の20年間である。今や実験室で発生・維持・制御できる静的圧力は、流体について $20 \text{ kb}^{\ast 1}$ 、固体圧では 1 Mb に達しており、それぞれ種々の興味のある現象が発見されている。

工業的には、ポリエチレンの重合反応に関する大規模生産工程の成功は、 3 kb を越える高圧下での連続操業の技術的・経済的可能性を示す点で注目され、今後の省資源・省エネルギー・無公害の新しいプロセスの開発にあたって厳しい条件下の安全操業に関する指標を与えている。一方、 $2500 \text{ K} \cdot 80 \text{ kb}$ 付近の高温高圧を利用したダイヤモンドの工業的製造で脚光を浴びている超高圧下の固体の相転移は、将来の極限条件における新しい超硬材料や半導体材料の開発の面で注目され、極低温における固体物理学の分野では、超電導状態への転移に対する圧力効果の研究が、理論的に予知されている超電導金属元素の実現に向って、意欲的に推進されている。

さらに高圧研究の盛んな分野に地球科学の領域がある。地球の中心は $6000 \text{ K} \cdot 4 \text{ Mb}$ と推定されており、現在の人工的圧力は 1 Mb であるが、地球内部の状態を実験室的に再現することにより、従来の地震波による間接的方法から飛躍的な発展が期待される。地質鉱物学的には、天然の鉱物の生因を探究し、現在ではほとんどすべての天然鉱物の合成や結晶成長が可能になり、工業的に重要な多数の鉱物が人工的に生産されており、さらに天然には存在しない高密度の転移相も発見されている。

高圧力を機械的エネルギーとして利用する分野では、

* 原稿受理 昭和51年10月18日

** 正 会 員 神戸大学工学部 神戸市灘区六甲台町

*1 国際単位系 (SI) では圧力の単位は Pa であるが、本稿では便宜上 bar を使用した。 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ kb} = 10^8 \text{ Pa}$, $1 \text{ Mb} = 10^{11} \text{ Pa}$.

金属やポリマーの成型や加工がある。金属の爆発成型や圧接(クラッド)が実用化され、粉末の hot isostatic compaction は高温高压における新しい焼結法として注目されている。また金属が高压下でぜい性から延性に变化することを利用し、10 kb を越える高压下の液圧押出しは、新しい塑性加工法として効率的な生産方式を産み出している。

上述の高压力の利用は代表的な数例にすぎない。今や理工学のほとんどすべての分野で圧力を新しい因子として研究が進められており、興味のもたれる未開拓の分野も多い。

2 圧媒体の選定規準

2・1 流体圧力と固体圧力

気体や液体の中に生じる圧力は固体圧力と著しく異った性質をもつ。流体の特長として、その一部に受けたせん断応力は短時間のうちに流体全体に均一に広げられる(Pascalの原理)。したがって、粘度が著しく大きくないかぎり、流体内には静水圧が得られる。固体圧縮の場合には、せん断応力が局部的に保持されることが多く、静水圧を得るには圧媒体の選択と試料の形状に注意する必要がある。

一般に流体は固体に比べて圧縮率が大きく、圧力の発生に多くのエネルギーを要し、圧力のかかるすべての部分で完全なシールを施す必要があり、容器の破損に伴いそのエネルギーが放出されるので危険性が高い。しかし、流体の一部で発生した圧力をパイプや接手を使って他の部分に伝達することは容易であり、圧力の精密測定も可能である。さらに比較的低い圧力を用いて大きな機械力を発生することができ、液圧機をはじめ、空気圧や油圧を利用する工業的用途は広く、遠隔操作や自動制御の手段としても多方面に応用されている。このような用途に使用される流体の常温常圧における性質は通常よく知られているが、それらの物性が温度や圧力の変化に伴ってどのような挙動を示すかを知ることが、圧力伝達流体の選択にあたって重要である。

一方、固体圧縮に用いる圧媒体については、なるべく静水圧が得られるよう、軟かくて塑性流動を起しやすい材料が選ばれる。多くの固体圧縮装置では、圧媒体は圧力の伝達媒体であると同時に、圧力のシール材にもなるので、ある程度のせん断力を保持する能力も要求されることになり、この相反する性質が満たされる少数の材料⁶⁾が使用されている。固体試料に厳密な静水圧をかける方法として、適当なカプセルに入れた液体の中に試料片を置き、そのカプセルを超高圧発生装置に納めて加圧する方法も工夫されているが、ほとんどの液体が50 kb までに凝固するため、それ以上の圧力には使用できない。

2・2 圧媒体に要求される条件

流体圧力ならびに固体圧力の伝達媒体として具備すべき条件を列挙すると次のとおりである。

- (a) 化学的に安定で、使用中に分解・脱水・酸化・重合などによる変質を起さない。
- (b) 高压装置材料・シール材・試料に対して、反応性や腐食性をもたず、吸着や溶解性がない。
- (c) 装置外に漏れても、引火爆発や中毒の危険性がなく、人体に触れても安全である。
- (d) 取扱いが容易で、固体では成型や加工が精密にできる。
- (e) 使用条件の範囲内で相転移を起さない。
- (f) 圧力によりあまり大きな体積変化を示さない。
- (g) 媒体中のせん断力が0または小である。流体では粘度があまり大きくならない。
- (h) 熱容量や熱伝導率の値が適当な範囲にある。
- (i) なるべく電気の不良導体である。
- (j) 適当な光学的・電磁氣的性質をもつ。

言うまでもなく、これらのすべての条件を満足する理想的な圧媒体は存在しない。したがって、使用目的と温度・圧力などの使用条件を考慮して、適当な媒体を選ぶことになる。

(a)~(c)は媒体の化学的性質で、長期間の使用中的トラブルの原因となることが多い。とくに、流体中の一部の成分が酸化や重合を起して沈降物を生ずることや、ガスケット・パッキング・ダイヤフラムなどが吸着や溶解のため膨潤して漏れの原因になることは、忘れられがちであり、材質の選択と媒体の化学的性質を予め吟味する必要がある。これらの点では純粋の不活性気体が最も適当であるが、液体に比べて取扱いが不便であり、(d)や(f)の条件に適合しない欠点がある。

(e)は相平衡に関する知識より判断できる。純物質については、気体の液化・固化、液体の凝固および固相間の転移に関して、温度と圧力の関係、体積変化および潜熱についてかなりのデータの蓄積がある。しかし混合系に関する情報は不充分であり、気-気平衡や液-液平衡による相の分離が高压下で起る例も知られている。また凝固については、常圧下の過冷却と同様の“過圧”現象が起ることが多く、準安定状態の液相がかなりの高压まで持続することが知られている。

(f)は P - V - T 関係のデータおよび状態式により、(g)は粘度の実測値、(h)は比熱や熱伝導率の実験値から判断されるが、これらの物性についても混合系に関する情報は不足している。(h)の熱的性質に関しては、高压系の加熱・冷却の方式および定温実験が急速な温度変化を行う必要があるかを考慮して媒体を選択する必要がある。外熱式と内熱式では熱伝導率に逆の要求ができることは言うまでもないが、流体とくに気体の圧媒体を使用する場合には、熱伝導による伝熱よりも対流に

よる伝熱量ははるかに大きくなるので、高圧系内を均一な温度にするためには、対流を防ぐ方法を講じる必要がある。したがって、常圧下で良好な断熱材である多孔性材料は、高圧容器内では熱の良導体となることが多いので注意が必要である。

(i)については、高圧容器内に加熱用導線や測温・測圧用導線のほか、種々の物性や組成を測定するための電極を挿入することが多いので、圧媒体は導電性の小さいものが選ばれる。(ii)は光学的測定や電磁気変化を利用した物性の測定の場合に考慮されるべき条件である。

3 流体物性に対する温度・圧力の効果

一般に流体の物理的性質は、その物質を構成する原子核の種類と数、それらと電子群の空間的配置に対する力学的・電磁氣的な相互作用に起因する。したがって、物質系を構成する単位粒子の性質と、粒子相互間の作用を理論的に解明できれば、巨視的な物性とその温度・圧力による変化を計算できるはずである。しかし現在の段階では、最も単純な数種の分子系を除くと、分子論的解明は難しく、分子が密につまり相互に強い分子間力を及ぼしあっている高圧下の状態に対しては、統計的な方法を用いても満足な解明は不可能である。そこで実測に基づく現象論的な手段に頼らざるを得ない。再現性のある巨視的に測定できる性質は、微視的な粒子論的内部構造と対応していることは明白であり、温度や圧力のような外部因子の影響を現象論的に追求することは、複雑な系の内部構造を解明する有力な手がかりを与えるものと考えられる。

流体物性の研究は、上述のような高圧下の物質系の挙動や現象を分子論的にアプローチする目的のほか、他の物性や反応機構の解析手段としても重要であり、また工学的設計の基礎データを得る目的で測定され、実用的データの蓄積をはかるとともに、半経験的理論の検討や、工学上の相関式や推算法の確立を目ざす場合も多い。

ここで流体物性に対する温度・圧力の影響を概念的に考察するうえで、物性の内容を次のように大別すると便利である。

(i) 分子内性質 (ii) 分子間性質

前者は個々の分子の内部構造のみに起因する性質であり、後者は2個以上の分子の間の相互作用に基づく性質である。(i)の代表的な例は理想気体状態における熱力学性質であり、分子構造データ（スペクトルデータ）のみを用いて統計力学的計算により実験的測定よりも正確な結果が得られる。(ii)の例には実在気体の P - V - T 関係や輸送係数がある。しかし、厳密に考えると、(i)の内部構造が分子間力の形式と大きさに影響するので、(ii)も内部構造の影響を受けることになり、

この分類は便宜的なものである。ただ相関式や推算法を考えるうえで、(i)の要素の大きな物性には加成性の成立するものが多く、対応状態の原理は主として(ii)の要素の大きな性質に適用できる。

一定圧力下で物質系の温度を上げると、物質を構成する分子は熱エネルギーを獲得する。微視的には、分子の並進運動・回転・振動、あるいはとくに高温では電子状態の変化の形でエネルギーが蓄えられる。その結果、巨視的には熱膨張が起り、またエネルギーの高い相への相転移が進行する。これらのエネルギーの増加は(i)の性質に先ず影響し、二次的に(ii)の性質にも変化を与える。反応速度や液相粘度が指数関数的に変化するのはこのためである。

他方、定温における圧力の上昇は、物質系の体積を減少させるので、分子間距離は縮少し、分子の配列状態が良くなる（エントロピーが減少する）。このため分子間力が変化し、(ii)の性質に顕著な影響が現れる。とくに臨界点の近傍では、分子間力の変化が著しく、クラスターのような局所的な集合状態の不均一を生じ、多くの物性に異常な現象が見られる。圧力が充分高くなると、流体の圧縮率は小さくなり、物性に対する圧力効果は単調となるが、圧力が分子の変形や極性の変化を起すと、(i)に属する性質にも著しい変化がみられるようになる。

これらの考察より、分子間距離・体積・エントロピー（分子配列の規則性）や、相変化（固体→液体→気体）などの平衡的性質に対しては、定性的には温度と圧力は相殺的に働くことが知られる。しかし、分子間距離を変化させる効果については、圧力は温度よりはるかに大きく、(ii)に属する性質に対する影響が大きいことが予想される。そこで流体物性に対する圧力効果を(ii)の要素に対して次のように考えることができる。

(圧力効果) = (高圧下の物性)

—(理想気体状態の物性) (1)

この圧力効果が主として分子間性質と考えると、圧力効果は分子間距離の関数となるはずである。分子間距離を表現する物理量として巨視的に測定できる密度をとり、圧力効果を密度の関数として表現すると、多くの物性について、圧力の関数とするよりも単純な関係が得られる⁸⁾。密度が分子間距離の尺度となるのに反し、圧力は流体内の分子間力による凝集力の存在のため複雑な量となり、分子間距離の直接的な尺度とならないためであろう。

4 相 平 衡

圧媒体の選択にあたって相平衡に関する知見は重要である。Fig. 1は純物質の状態図の概念図（圧力軸が高圧側で著しく縮小してある）である。各相の存在範囲は図に示したとおりであるが、相間の曲線をよぎる

Fig. 1. Phase diagram of a pure substance (Not in scale).

と体積変化と潜熱の出入があり、多くの物性値に不連続な変化が起る。これらの曲線の傾斜はClapeyronの式で表現される。

$$\frac{dT}{dP} = T \frac{\Delta V}{\Delta H} \quad (2)$$

式中の Δ をエネルギーの大きい相と小さい相の差を示すものとする、潜熱 ΔH は常に正(吸熱)であり、体積変化 ΔV は蒸発曲線BCでは常に正、融解曲線BDについても通常の液体では正となるので、曲線の傾斜は正である。しかし、 H_2O 、 D_2O 、Ga、Bi、Sb、Geなどでは常圧下の固相の体積が液相より大きいので、曲線BDが負の傾斜をもつことになる。曲線DEは固相間の転移曲線であるが、物質により全く存在しない場合も、多数の転移点をもつ場合もある。転移が起ると融解曲線の傾斜はDFのように不連続に変化する。Rb、Cs、Baなどの融解曲線はF点を過ぎたある温度で極大圧力に達したのち、反転して下降することが知られている。⁹⁾

液体の存在領域は三重点Bから臨界点Cまでの温度範囲に限られるから、気体の液化はこの範囲内のみで起る。したがって、臨界温度と圧力が液化の有無の目安となる。通常、¹⁰⁾⁻¹²⁾非金属流体については評価された臨界値が集められている。この臨界値は流体の内部構造の類似性の基準点となるので、物性値の推算や相関法における還元値の算出に使用される。¹⁰⁾

臨界温度以上にある気体は圧力の上昇により液化することなく融解曲線に達して凝固する。前述の例外的挙動をする物質を除くと、気体および液体の凝固点は圧力により徐々に上昇し、¹⁰⁾非金属流体では1 barから1 kbになると凝固温度は15~50℃だけ上昇する。したがって、常温・10 kbで凝固しない有機化合物はかなり限られ、Heを除くすべての気体も60 kbまでに凝固する。流体の凝固点の圧力による変化を表現する式は数種考案されているが、最も広く用いられるのは次のSimon-Glatzel式である。

$$\frac{P-P_0}{a} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^c - 1 \quad (3)$$

式中の P_0 、 T_0 は三重点の値であり、固相間に転移のない系では、 P_0 は小さいので無視でき、 T_0 は常圧下の融点と考えて差支えない。しかし相転移が起る系では転移の三重点の値(Fig.1のD点)を使う必要がある。また式中の a 、 c は物質による定数で実測値に基づき多数の流体について算出された値が整理されている。¹³⁾¹⁴⁾ Fig.2は(3)式による計算値を図示したものである。プロピレンは途中に転移点をもつため図示されていないが、25℃で30 kb以上の凝固圧をもつ唯一の有機化合物であり、プロパンとともに超高圧下で最良の圧媒体と考えられている。またメタンとメタノールは(3)式に適合しない物質であるが、25℃における凝固圧はそれぞれ13、20 kbである。

Fig. 2. Freezing curves of various gases and liquids.

さきに述べたように、高圧下では凝固圧力を越えて準安定の過圧状態が長く持続することが多い。この状態ではかなり粘稠な液体になっているものと考えられる。また、水とグリセリンや、エタノールとメタノールの混合系では予想外に高い圧力まで凝固しないことが知られている。

また、臨界温度以上にある二成分系混合気体が、高圧下で相分離を起し気-気平衡が存在することが知られているので、混合気体を圧媒体として使用する場合には優れた総説を参照されたい。¹⁵⁾

5 P-V-T関係

流体の体積の圧力による変化は、すべての物性に対する圧力効果の一次的原因となる。比容積・密度・圧縮率・熱膨張率などの形で実用上の要求も多く、また種々の熱力学関数に対する圧力効果の計算にも使用されるので、高精度の実測値が要求され、多数の状態式が作成されている。

5.1 気体のP-V-T関係

常圧付近の気体はほぼBoyleの法則に従って圧縮さ

れるが、圧力の上昇とともに圧縮率は小さくなる。1～200 bar の範囲の体積収縮は著しく、化学平衡の移動、分子の衝突数の増加、気化の抑制、液体への溶解度の増加、触媒表面への吸着量の増加などの効果は、この圧力範囲で広く化学工業に应用されている。さらに圧力が高くなると、徐々に圧縮されにくくなるが、体積の収縮は気体の凝固点まで続く。例えば、窒素ガスの50℃における体積収縮をみると、200 bar で常圧下の 1/186, 1 kb で 1/520, 5 kb で 1/857, 10 kb で 1/1 030 となる。また、3 kb 付近で常圧下の沸点における液体窒素の密度に達し、約 6 kb で三重点における固体の密度を越えることになり、8 kb 以上の気体の密度は 1 g/cm³ より大きい。

気体の P - V - T 関係は、理想気体からの偏倚として次式で定義される圧縮係数 Z で表現される。

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{Pv}{nRT} \quad (4)$$

式中の V は分子容、 v は n モルの気体の体積、 R は気体定数である。 Z の P 、 T による挙動は個々の気体により著しく異なるが、対応状態の原理に基づき、 P 、 T をそれぞれの臨界値で還元し、対臨界圧力 $P_r = P/P_c$ 、対臨界温度 $T_r = T/T_c$ の関数として表現すると一般性のある相関が得られる。

$$Z = f(P_r, T_r) \quad (5)$$

この関係を chart にした Nelson らの Z 線図は、 $P_r = 0 \sim 40$ 、 $T_r = 0.6 \sim 15$ の範囲で、量子効果が問題になる H_2 、 He 、 Ne および極性の強い NH_3 、 H_2O を除くと、1～2.5% の誤差で通常の気体の Z が算出できる。この線図は、混合気体に対しても擬臨界値を用いると、同程度の誤差で使用できる。さらに極性気体にも適用できるように、臨界圧縮係数 $Z_c = P_c V_c / RT_c$ を

Fig. 3. Generalized chart of compressibility factor. (Drawn from data of ref. 17))

第三パラメータとした詳しい数表¹⁷⁾も作成されており、Fig. 3 はこの数表の一部をプロットした図である。これらの chart や数表は数種の著書にも引用されている。¹⁸⁾¹⁹⁾

気体の状態式は Van der Waals 以来、数百種も考案されており、それぞれに特長もあるが、Redlich-Kwong の 2 定数式は 1～2 kb までの圧力下に適用でき、混合気体にも使用できるので、手計算には便利な式である。²⁰⁾ また、8 定数をもつ Benedict-Webb-Rubin の式や 14 定数の Martin-Hou 式は臨界密度の 2 倍までの範囲で気液両相に適用できる精密な状態式である。²¹⁾²²⁾ また、古くから知られている次の virial 式は、最近にいたり各係数に分子論的意味が与えられ、適当な分子間ポテンシャル模型²³⁾を用いて計算されるので、改めて注目されている状態式である。

$$Z = 1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots \quad (6)$$

そのほか、最近の電算機の普及により、数10の係数をもつ状態式が、実測値の再現と熱力学関数の算出の目的で多数考案されているが、もはや物理的意義を与えることは困難である。

5・2 液体の圧縮率

液体は気体に比べるとかなり非圧縮性であるが、通常の液体では、室温で 1 kb までに 4～10% の体積の縮小がみられ、12 kb で 20～30%、50 kb では、その液体が凝固してもしなくても約 40% の減少がある。液体の P - V - T 関係は、密度や比容積のほか、

$$\left. \begin{aligned} \text{圧縮ひずみ: } k &= (v_0 - v)/v_0 \\ \text{等温圧縮率: } \beta_T &= -(1/v)(\partial v / \partial P)_T \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

などの量で表現される。式中の v_0 は常圧における比容積である。Figs. 4～6 には n -ブチルアルコールの実測値²⁴⁾を、比容積、圧縮ひずみ、等温圧縮率の形で図示した。これらの図より、液体は高温ほど圧縮されやすく、定温では圧力が高くなるほど圧縮されにくくなることが知られる。また定圧における熱膨張率は低圧ほど大きく、圧力の上昇に伴って小さくなることがわかる。また、一連の高級炭化水素の測定結果によると、液体の圧縮率に対する分子構造の影響が見いだされ、同数の炭素をもつ化合物では、分子内の回転の自由度の大きな化合物ほど圧縮率が多い。すなわち

直鎖 > 側鎖 > 単環 > 融合環

となり、環状化合物は圧縮に対する堅さを示す。同じ形の環状化合物では飽和環が不飽和環より圧縮され易い。Fig. 7 は、これらの結果の一部を相対密度 ρ_r / ρ_0 の形で図示したものである。

液体の P - V - T 関係に関しても数種の状態式が考案されている。¹⁹⁾¹⁹⁾ これらのうち、次の Tait-Wohl 式

$$k = C \log[(B+P)/(B+1)] \quad (8)$$

は、物質による定数 B 、 C を知ると簡便に取扱えるので、広く利用されている。また、対応状態の原理より

Fig. 4. Specific volume of *n*-butyl alcohol. (Data of ref. 24))

Fig. 5. Compression of *n*-butyl alcohol. (Data of ref. 24))

Fig. 6. Compressibility of *n*-butyl alcohol. (Data of ref. 24))

$$\text{還元密度: } \rho_r = \rho / \rho_c = f(T_r, P_r) \quad (9)$$

の関係の数表が作成されている。Fig. 8 はその一部を図示したもので、近似的に任意の温度・圧力における液体の密度を計算することができる。

6 熱力学的性質

流体の種々の熱力学性質に対する圧力効果は、状態式の適用できる範囲では、熱力学関係式を用いて計算される。通常の気体については信頼できる計算値が蓄積されているが、高圧下の液体については不充分である。熱力学的性質のうち、比熱・エンタルピ・音速度

Fig. 7. Effect of pressure on density of hydrocarbon liquids—7-*n*-Hexyltridecane; 1,1-Diphenylheptane; Perhydrochrysene; 1,2,3,4,5,6,7,8,13,14,15,16-Dodecahydrochrysene (from top to bottom). (Drawn from data of ref. 26))

Fig. 8. Generalized chart of reduced density of liquids. (Drawn from data of ref. 17))

・Joule-Thomson 係数などは実験的測定が可能であるが、高圧下の測定が困難であるため実測値の蓄積も少ない。

流体の比熱に対する圧力効果は、臨界の近傍を除くと、比較的小さく、圧力により気体はゆるやかに増加し、液体の比熱はわずかに減少する。Fig. 9 は流通型熱量計によるプロピレンの気液両相にわたる最近の実験値を図示したものである。臨界圧力付近で、臨界温度を中心としたかなり広い温度範囲にわたり極大値をもつことが知られる。

気相の比熱に対する圧力効果は(1)式で表現され、対応状態の原理により

Fig. 9. Effect of pressure on specific heat of propylene. (Drawn from data of ref. 27))

$$(C_p - C_p^0) = f(T_r, P_r) \quad (10)$$

の相関線図が作成されているので、近似的計算に利用できる。また、第三パラメータとして Z_c を用いた詳しい数表が、気液両相のエンタルピーとフガシィ係数の算出に使用できる。

7 粘度と熱伝導率

流体の内部に速度こう配（せん断力）を与えると、そのこう配を打消すように運動量の輸送（流動に対する抵抗力）を生じる。また、温度こう配を与えると熱量の輸送が起る。単位こう配のもとで単位時間中に単位断面積をよぎる輸送量を、前者で粘度 η 、後者で熱伝導率 λ と定義する。 η と λ は現象的には異なる性質であるが、いずれもこう配の存在のもとでの物理量の非可逆的輸送であるので輸送係数として一括して取扱われる。こう配の存在のため高压下の測定は難しいが、最近ではかなりの信頼できるデータが発表されており、推算法にも著しい発展がみられる。

7・1 気体の粘度と熱伝導率

気体の粘度と熱伝導率は類似した挙動を示すので一括して考察する。Figs. 10 および 11 はメタンおよびエタンの粘度の最値値を等温線として図示したものである。これらの図より明らかなように、 η は圧力により常に増加し、増加の割合は低温ほど大きい。したがって等温線は交差し、定圧における温度係数は、低压では気体分子運動論の教えるように正であるが、高压では液体と同じように負となる。 η を密度に対する等温線として図示すると、単調でほぼ平行な曲線となり交差ししない。通常の気体では、圧力が 1 kb になると η や λ は常圧の 2～10 倍に増加する。しかし途中で液化が起る場合には、Fig. 11 の 300 K の曲線のように、その飽和蒸気圧で不連続な増加を示す。

Fig. 10. Effect of pressure on viscosity of gaseous methane. (Data of ref. 29))*2

Fig. 11. Effect of pressure on viscosity of ethane. (Data of ref. 30))

上述の挙動は熱伝導率の場合も同様であるので、両者をまとめて記述すると次のとおりである。

- (a) $(\partial\eta/\partial P)_T$, $(\partial\lambda/\partial P)_T$ は常に正で、その値は温度が低いほど大きい。
- (b) $(\partial\eta/\partial T)_P$, $(\partial\lambda/\partial T)_P$ は低压で正、高压で負。
- (c) $(\partial\eta/\partial \rho)_T$, $(\partial\lambda/\partial \rho)_T$ は常に正で、温度による

*2 国際単位系による粘度の単位は

$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = \text{Pa} \cdot \text{s}$

である。従来の CGS 系の単位 $\text{poise} (= \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \text{dyn} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2})$ とは、 $1 \text{ poise} = 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、 $1 \text{ cp} = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の関係がある。

差異は小さい。

(d) $(\partial\eta/\partial T)_P$, $(\partial\lambda/\partial T)_P$ は常に正である。

なお、最近の極性ガスの測定結果によると、低温では (a) の $(\partial\eta/\partial P)_T$ が負になる場合が発見されている。

気体の粘度と熱伝導率の推算には対応状態の原理に基づく次の相関が広く用いられる。

$$\eta/\eta_c = f(T_r, P_r) \quad (11)$$

$$\lambda/\lambda_c = f(T_r, P_r) \quad (12)$$

これらの関係による相関線図が数種類作成されており、通常の純気体および混合気体に対して5%程度の誤差で η や λ が算出できる。もう一つの相関法として、高圧下の値と常圧の値(添字₀)の差を剰余量とよび、この値が広い温度・圧力の範囲で密度に関する単一関数になることを利用する方法がある。

$$\text{剰余粘度} : (\eta - \eta_0) = f(\rho) \quad (13)$$

$$\text{剰余熱伝導率} : (\lambda - \lambda_0) = f(\rho) \quad (14)$$

一例として、Fig. 12 は 200~450K・1~500 bar の範囲のエチレンの熱伝導率の値を(14)式によりプロットした図である。この図には、液相の値も含まれているが、Figs. 10, 11 に見られるような温度による差異は消失し、1本の単調な曲線となっている。この曲線は物質により異なるので、対応状態の原理と次元解析法を用いて一般化し、その曲線を表す経験式も作られている。

Fig. 12. Residual thermal conductivity of ethylene. (Drawn from data of ref. 31))³⁾

7・2 液体の粘度

液体の粘度に対する圧力効果は著しく大きく、分子構造に敏感である。通常の分子性液体の粘度は、圧力が10 kb になると、常圧の値の10~10³倍になる。例外的な液体として、同じ圧力で水は約2倍、水銀はわずかに1.3倍になるにすぎない。Fig. 13 には種々の

Fig. 13. Effect of pressure on viscosity of various liquids. (Drawn from data of ref. 32))

Fig. 14. Effect of pressure on viscosity of various liquids. (Drawn from data of ref. 33))

液体の高圧下の粘度 η と常圧の粘度 η_0 の比を図示し、Fig. 14 には凝固圧力の観点から有望な圧媒体と考えられる液体の新しい粘度の実測値を示した。 n -ペンタンの10 kbにおける粘度は、常圧下の水の値の約10倍、常圧下のグリセリンの約1/70で、Fig. 14 にあげた液体は、粘度の点でも良好な圧力伝達液である。

Fig. 15 は代表的な鉱物油・脂肪油および合成油の粘度³⁴⁾を図示したものである。これらの油脂類の粘度に関する一般的傾向をまとめると次のとおりである。

- 化学構造の類似した成分を含む油では、常圧の粘度 η_0 も、粘度の圧力係数 $(\partial\eta/\partial P)_T$ も類似している。
- 同種の油脂では、平均分子量が大きいほど $(\partial\eta/\partial P)_T$ は大きい。

*3 密度の単位“Amagat unit”は、高圧下の密度と0°C・1 atm の密度との比である。

Fig. 15. Effect of pressure on viscosity of various oils. (Drawn from data of ref. 34))

- (c) 一つの油脂では, $(\partial\eta/\partial P)_T$ は温度の上昇につれて減少する。
- (d) 一つの油脂では, 粘度の温度係数の絶対値 $|(\partial\eta/\partial T)_P|$ は圧力の上昇につれて増加する。
- (e) パラフィン系の鉱物油は, ナフテン系より $(\partial\eta/\partial P)_T$ および $|(\partial\eta/\partial T)_P|$ が小さい。
- (f) 脂肪油の $(\partial\eta/\partial P)_T$ は鉱物油より小さい。
- (g) ヒマシ油以外の脂肪油は低い圧力で凝固する。
- (h) 合成油でも, $|(\partial\eta/\partial T)_P|$ の大きなものほど $(\partial\eta/\partial P)_T$ も大きい。

さらに, 純粋の高級炭化水素の数10種についての測定結果によると, 上述の傾向が確かめられ, 分子構造の効果が顕著に示されている。Fig. 16 には, 密度に関する Fig. 7 と同じ化合物の粘度に対する圧力の影響を図示してある。Fig. 17 は炭素数 25~26 の炭化水素について, 環状構造の影響を示した図である。これらの一連の研究から次の傾向が明らかである。

- (a) 同族列では分子量の増加に伴い, η_0 , $(\partial\eta/\partial P)_T$ および $|(\partial\eta/\partial T)_P|$ が増大する。
- (b) 常圧における粘度 η_0 の大きいものほど, $(\partial\eta/\partial P)_T$ は大きい。
- (c) 同じ炭素数の炭化水素では, 分子内の回転の自由度の大きな液体ほど, η_0 , $(\partial\eta/\partial P)_T$, $|(\partial\eta/\partial T)_P|$ は小さい。すなわち

直鎖<側鎖<単環<融合環

の順に大きくなる。

また, この研究で混合系に関する興味のある結果が得られている。Fig. 17 のなかの構造式をご覧いただきたい。いま I と IV をモル比で 2 : 1 に混合した系 (物理的混合物) の粘度は, 純粋な II (化学的混合物) の

Fig. 16. Viscosity of various hydrocarbon liquids — 1,2,3,4,5,6,7,8,13,14,15,16-Dodecahydrochrysene ; Perhydrochrysene ; 1,1-Diphenylheptane ; 7-n-Hexyltridecane (from top to bottom). (Drawn from data of ref. 26))

Fig. 17. Effect of pressure on viscosity of various hydrocarbons — 9-n-Octyl(1,2,3,4-tetrahydro)naphthacene ; 1,7-Dicyclopentyl-4(3-cyclopentylpropyl) heptane (IV) ; 1-Cyclopentyl-4(3-cyclopentylpropyl) dodecane (III) ; 9(3-Cyclopentylpropyl) heptadecane (II) ; 9-n-Octylheptadecane (I) (from top to bottom). (Drawn from data of ref. 35))

粘度に等しく, I と IV を 1 : 2 の割合で混ぜた物理的混合物の粘度は純粋の III の値に等しいことが, 測定された全温度・圧力の範囲で見いだされている。物理的混合物と化学的混合物の粘度の差は最大 3 % であり,

このような高級炭化水素では、特定の基が同一分子内にあっても他の分子に結合していても、粘度の値にあまり影響しないことは興味がある。このような事実が極性のある官能基についても成立つか否かは不明であるが、今後の研究の課題となるものと考えられる。

液体の粘度に対する温度・圧力の効果を的確に表現する式は存在しない。種々の経験式が考案されているが、基本的な形は次の Eyring 式である。

$$\eta = f_1(V, T) \exp[f_2(V)/kT] \quad (15)$$

式中の関数 f_1 , f_2 の形は不明で、係数は経験的に定める必要がある。

7・3 液体の熱伝導率

液体の熱伝導率に対する圧力効果は極めて小さく、種々の点で粘度と対称的である。常温常圧における分子性化合物の粘度は種類により 10^4 倍の範囲にわたっているが、熱伝導率ではせいぜい10倍の範囲内におさまる。温度による変化は、粘度では何式にもみられるように指数関数的に減少するが、熱伝導率ではほぼ直線的に変化する。圧力による変化についても、常圧から10 kb までに、粘度は $10 \sim 10^3$ 倍になるが、熱伝導率は1.5~2.5倍に増加するにすぎない。また、粘度は分子構造に敏感であるが、熱伝導率については顕著な影響は発見されていない。これらの点から、圧媒体の選択にあたって液体の熱伝導率を考慮する必要は少ないものと考えられる。

液体の熱伝導率に対する圧力効果の研究は少く、値の信頼性は低いと考えられるが、Fig. 18 には 30°C における種々の液体の実測値を常圧の値との比として示した。また Fig. 19 には温度による変化も図示されている。これらの図より、液体の熱伝導率 λ は圧力によりゆるやかに増加するが、 $(\partial\lambda/\partial P)_T$ は高温ほど大き

Fig. 18. Effect of pressure on thermal conductivity of liquids at 30°C .
(Drawn from data of ref. 32))

Fig. 19. Effect of temperature and pressure on thermal conductivity of liquids.
(Drawn from data of ref. 32))

い。したがって、 $(\partial\lambda/\partial T)_P$ は低圧で負であるが、ある圧力で反転して高圧では正になる。これらの現象は、液体の擬結晶格子内振動を仮定したエネルギー伝達機構の理論から予知されるとおりである。この理論によると、 $(\partial\lambda/\partial P)_T$ は圧縮率に比例して増加し、 $(\partial\lambda/\partial T)_P$ は熱膨張率に比例して減少することになり、Fig. 19の挙動をうまく説明できる。

8 おわりに

本稿では、圧力伝達流体を選択する場合に考慮すべき物性について、一般的な傾向を記述したが、個々の流体についての詳しいデータは参考文献を参照されたい。原報の検索には米国のセンターの文献集が便利であり、本学会の高圧力部門委員会に設置されている「日本高圧力データセンター」でも、文献検索ならびにデータ提供を行っているので、利用されれば幸甚である。流体の物性データは測定者により著しく相違する場合が多く、データの信頼性を検討して最も確からしい値を使用することが望ましい。現在では情報処理の一部として評価活動が活発に行われており、信頼できるデータが蓄積されつつある。

本稿にあげた図の作成に協力いただいた浜岡和子嬢に謝意を表します。

(昭和51年4月8日 第47回高圧力部門委員会の講演に加筆)

参 考 文 献

- 1) 日本材料学会・高圧力部門委員会(編)，“高圧実験技術とその応用”(1969)丸善
- 2) Tsiklis, D.S., “Handbook of Techniques in High-Pressure Research and Engineering”(1968) Plenum Press, New York

- 3) Bradley, C.C., "High Pressure Methods in Solid State Research" (1969) Butterworths & Co, London
- 4) Ulmer, G. C., "Research Techniques for High Pressure and High Temperature" (1971) Springer-Verlag, Berlin
- 5) Manning, W.R.S., and S. Labrow, "High Pressure Engineering" (1971) Leonard Hill Books, London
- 6) 清水 澄, "高圧実験技術とその応用", p. 288 (1969).
- 7) Touloukian, Y.S., and T. Makita, "Thermophysical Properties of Matter", Vol. 6 (Specific Heat of Non-metallic Liquids and Gases) (1970) IFI/Plenum Data Corp., New York
- 8) 蒔田 董, 高圧ガス, **11**, 582 (1974).
- 9) Weale, K E., "Chemical Reactions at High Pressures", Chap. 3 (1967) E & F. N. Spon, London; 蒔田 董, 久保田博信, 田中嘉之(訳) "高圧化学反応" (1969) 培風館
- 10) 蒔田 董, "粘度と熱伝導率—データの検索と計算法" (1975) 培風館
- 11) Kudihadker, A.P., G.H. Alani, and B. J. Zwolinski, Chem. Rev., **68**, 659 (1968).
- 12) Mathews, J.F., Chem. Rev., **72**, 71 (1972).
- 13) Babb, S.E., Jr., Rev. Mod. Phys., **35**, 400 (1963).
- 14) Reeves, L.E., G.J. Scott, and S. E. Babb, Jr., J. Chem. Phys., **40**, 3662 (1964).
- 15) 上西玄一, 高圧ガス, **11**, 655 (1974).
- 16) Nelson, L.C., and E.F. Obert, Trans. ASME, **76**, 1057 (1954).
- 17) Lydersen, A L., R.A. Greenkorn, and O.A. Hougen, Univ. of Wisconsin, Eng. Exptl. Sta. Rept., 4 (1955).
- 18) Comings, E. W., "High Pressure Technology" (1956) McGraw-Hill, New York
- 19) Reid, R.C., and T.K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids—Their Estimation and Correlation" (1966) McGraw-Hill, New York
- 20) Redlich, O., and J.N.S. Kwong, Chem. Rev, **44**, 233 (1949).
- 21) Benedict, M., G. B. Webb, and L. C. Rubin, J. Chem. Phys., **8**, 334 (1940); Chem. Eng. Progress, **47**, 419, 449, 571, 609 (1951).
- 22) Martin, J.J., and Yu-Chun Hou, A.I. Ch. E. J., **1**, 142 (1955); **5**, 159 (1959).
- 23) Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, and R.B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids" (1964) John Wiley & Sons, New York
- 24) 久保田博信, 田中嘉之, 蒔田 董, 化学工学論文集, **1**, 176 (1975).
- 25) Cutler, W.G., R.H. McMickle, W. Webb, and R. W. Schiessler, J. Chem. Phys., **29**, 727 (1958).
- 26) Lowitz, D.A., J.W. Spencer, W. Webb, and R.W. Schiessler, J. Chem. Phys., **30**, 73 (1959).
- 27) Bier, K., G.Ernst, J. Kunze, and G. Maurer, J. Chem. Thermodynamics, **1974**, 1039.
- 28) Edmister, W. C., Petroleum Refiner, **27**, 609 (1948).
- 29) Makita, T., Y. Tanaka, and A. Nagashima, Rev. Phys. Chem. Japan, **43**, 54 (1973).
- 30) Makita, T., Y. Tanaka, and A. Nagashima, Rev. Phys. Chem. Japan, **44**, 98 (1975).
- 31) Vashchenko, D. M., *et al.*, "Thermodynamic and Transport Properties of Ethylene and Propylene", (Translated from Russian) (1972) National Bureau of Standards, U.S. Dept. of Commerce, Washington, D.C.
- 32) Bridgman, P.W., "The Physics of High Pressure" (1958) G. Bell & Sons, London
- 33) Babb, S.F., Jr., and G.J. Scott, J. Chem. Phys., **40**, 3666 (1964).
- 34) 小野山益弘, 潤滑, **12**, 385 (1967).
- 35) Griest, E.M., W. Webb, and R.W. Schiessler, J. Chem. Phys, **29**, 711 (1958).
- 36) Kamal, I., and E. McLaughlin, Trans. Faraday Soc., **60**, 809 (1964).
- 37) McLaughlin, E., Chem. Rev., **64**, 389 (1964).
- 38) High Pressure Data Center (Ed), "High Pressure Bibliography 1900~1968" (1970) National Technical Information Service, U. S. Dept. of Commerce, Springfield, Va.
- 39) Cannon, J.F., and L Merrill (Ed.), "A Compilation of Volume I~IV of Bibliography on High Pressure Research with Author and Subject Indexes" (1972) High Pressure Data Center, Brigham Young Univ., Provo, Utah
- 40) 蒔田 董, 応用物理, **44**, 1320 (1975).