

# 冷媒評価のための流体物性計測技術の高度化に関する調査研究

西橋奏子\*

(2022年3月4日受理)

## A survey on improving precision of measurement technology for fluid properties to evaluate refrigerants

NISHIHASHI Kanako

### Abstract

Measurement technology of fluid properties is required in a variety of industrial fields. This is especially important for the development of new refrigerants with low global warming potential, because their thermophysical properties are essential for the optimization of practical refrigeration cycles. This report reviews measurement technologies of thermophysical properties featuring pressure-volume-temperature (PVT) properties and viscosity of refrigerants. The PVT properties can be accurately measured by using a magnetic suspension densimeter. On the other hand, the viscosity in the gas phase is difficult to accurately measure in principle by the conventional techniques. The viscosity measurement using an acoustic resonance technique, however, is possible to realize an accurate gas viscosity measurement by improving some technical issues pointed in this report.

### 1. はじめに

流体の熱物性は材料の研究開発、食品・医薬品の製造工程での品質管理、燃料の商取引の公平性担保・安全管理など産業のさまざまな場面で不可欠な情報であり、正確に把握することが要求されている。特に近年、冷凍空調機器に使用される次世代冷媒の開発のために、その熱物性の高精度な計測が求められている。冷凍空調機器をはじめとする熱機関の技術の発明は、航空機、コンピューターなどと並んで20世紀の20大発明の一つとして数えられている<sup>1)</sup>。図1に冷凍空調機器で使用されている一般的な冷凍空調サイクルの概要を示す。冷凍空調サイクルは圧縮機・凝縮器・膨張弁および蒸発器で構成されている。このサイクル内で冷媒は、気体・液体の状態変化

を繰り返し、熱を移動させるサイクルの中心となる作動流体としての役割を果たす。

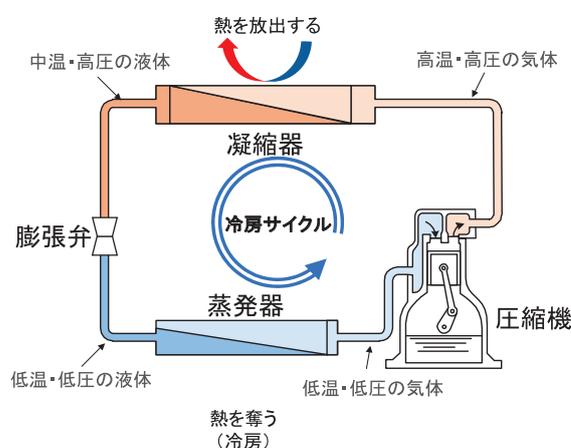


図1 冷凍空調サイクル（冷房時）と機器構成

\* 工学計測標準研究部門 質量標準研究グループ

この冷媒として広く使用されているのが炭素、フッ素などの化合物であるフロンガスである。フロンガスは、1930年代より使用されてきたが、近年、図2のように地球温暖化やオゾン層破壊などの地球環境への影響から世界的に規制が進められており、代替として地球環境への負荷が低い新規冷媒（次世代冷媒）の研究開発が進められている。次世代冷媒を実用化するために、冷媒自身の評価に加え、次世代冷媒を使用する冷凍空調機器の性能評価や設計が行われており、熱物性の高精度な計測が求められている。

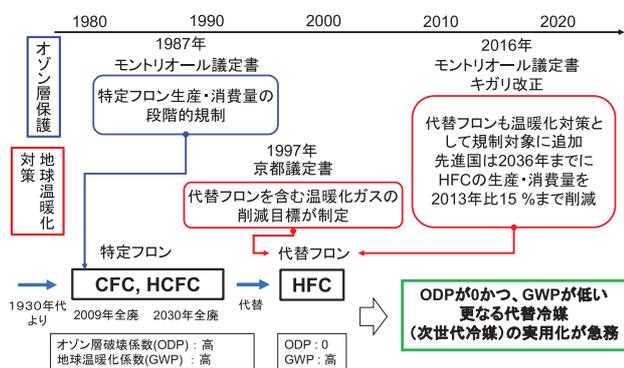


図2 冷媒の変遷と国際規制

表1に流体の熱物性の例を示す。流体の熱物性は熱放射現象に関与する光学的性質を除くと、平衡性質と非平衡性質の2つに分類ができる。前者は熱力学性質と、後者は輸送性質と呼ばれている。熱力学性質では誘電率および表面張力を除くすべての性質が相互に関連性を有しており、これらの性質を体系化したモデル式である状態方程式によって表される。熱力学的性質の中でも圧力 (pressure), 体積 (volume), 温度 (temperature) の相互関係である PVT 性質の情報は、冷凍空調サイクル内で状態変化を繰り返す冷媒の安全かつ効率的な運用に必須である。輸送性質は管内に流体を流す場合の管の設計など流動および伝熱を伴う装置の設計には必須の情報であり、任意の輸送性質に対するモデル式である相関式が作成されている。冷凍空調機器設計の最適化をする際には、熱エネルギーサイクル系内の効率を左右する圧力損失を考慮する必要がある。粘度は圧力損失に大きく関係しており、その高精度な計測が求められている。また、状態方程式や相関式などのモデル式は流体を扱う機器設計の基礎的な情報となるため、米国国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, USA ; NIST) の REFPROP に代表されるようにデータベース化されている。

表1 流体の熱物性<sup>2)</sup>

平衡性質 (熱力学性質)	PVT 性質, 蒸気圧, 液体密度, エンタルピー, エントロピー, 定圧比熱, 定容比熱, 熱膨張率, 音速, ジュールトムソン係数, 表面張力, 誘電率
非平衡性質 (輸送性質)	粘度, 熱伝導率, 拡散係数, 熱拡散係数

本報告では冷媒物性を対象とする計測技術の中でも、PVT 性質の測定および粘度測定に焦点を当て、測定手法について調査し、高度化への提案を行う。2章では冷媒の歴史と次世代冷媒開発の現状を、3章では PVT 性質の測定手法とその高精度な測定の実現に欠かせない密度標準を、4章では粘度測定手法を、5章では冷媒物性評価の高度化に向けた提案をまとめる。

## 2. 冷媒の歴史と次世代冷媒開発

### 2.1 冷媒の世代と変遷

冷媒として使用される物質について、現在に至るまで多くの法規制と新規冷媒の探索が行われてきた。これまでに用いられてきた冷媒およびこれから新規に使われる冷媒は、以下のように4つの世代に分けられる<sup>3),4)</sup>。

#### 2.1.1 第一世代 1830年から1930年代

第一世代の冷媒は「機能するものなら何でも良い」とされており、当時の機器で使用でき、入手可能である身近な溶剤や揮発性液体が冷媒として使用されていた。しかし、機能のみに重点が置かれ、二酸化硫黄など強い毒性や激しい可燃性を有する物が大半であった。1924年には Carrier<sup>5)</sup>によって、遠心圧縮機に使用する冷媒が熱力学的効率や化学的安定性などの観点から検討され、その結果ジクロロエチレン (R-1130) が採用された。また、現在でも冷媒として使用されているアンモニア、プロパン、二酸化炭素はこの世代より冷媒として検討されていた。

#### 2.1.2 第二世代 1930年代から1990年代

第二世代では冷媒の化学的安定性や圧縮と膨張を繰り返す冷凍サイクルに対する耐久性に重点が置かれた。1930年に Midgley<sup>6)</sup>により冷媒候補の調査がされ、ジクロロフルオロメタン (R-21) が有力な候補として挙げられた。その後1931年にジクロロジフルオロメタン (R-12) の、1932年にトリクロロフルオロメタン (R-11)

の生産が始まった。これらのクロロフルオロカーボン (CFC) と、1950年代に使用され始めた、ハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) が冷凍空調機器用の冷媒の大半を占めるようになった。また、これらの第二世代の冷媒は登録商標から Freon (フロン, フレオン) と総称された。一方、1973年に Lovelockら<sup>7)</sup>が、これまでに生産された R-11 と R-12 のほとんどが大気中に存在していることを報告した。さらに、1974年に Molinaら<sup>8)</sup>は大気中に残留している CFC に含まれている塩素原子がオゾン層を破壊するメカニズムを報告した。このメカニズムは1985年に Farmanら<sup>9)</sup>が南極上空の成層圏のオゾン層が減少している事実を発見したことにより裏付けられている。また、大気中に放出された物質がオゾン層に与える破壊効果について、単位重量当たりの R-11 がオゾン層におよぼす効果を1としたときの相対値として、オゾン層破壊係数 (Ozone-layer Depletion Potential ; ODP) が定量化された。主なフロンの ODP を表2に示す。

これらを契機に、オゾン層の破壊による悪影響から自然環境および人の健康を保護するために、フロンガスの使用量削減が急務となった。そこで、CFC の生産の凍結が計画され、ODP の小さい HCFC へ転換することとなった。しかし、HCFC も僅かではあるがオゾン層破壊効果を有しているため、1987年に採択された「オゾン層破壊物質に関するモントリオール議定書」で、CFC と HCFC に対して特定フロンとして段階的な廃止が決定された。

### 2.1.3 第三世代 1990年代から 2010年代

モントリオール議定書によるフロン規制を受け、第三世代ではオゾン層破壊に寄与しないことを焦点にあてた冷媒開発が進められた。そこで、HCFC に含まれていたオゾン層破壊の原因となる塩素原子を取り除いた ODP が0であるハイドロフルオロカーボン (HFC) が新たに開発され、「代替フロン」として普及し、今日まで広く使用されるようになった。

その後、国際的な環境問題の関心はオゾン層破壊問題から地球温暖化問題へと向けられた。そこで、温暖化係数 (Global Warming Potential ; GWP) が注目されるようになった。これは温室効果ガスがある一定の期間で地球温暖化に与える効果について、二酸化炭素の効果を1としたときの相対値である。HFC 類の多くは表2に示すように GWP が大きく、CFC や HCFC に代わり広く普及した HFC により地球温暖化が加速される懸念が示された。そして1997年に「京都議定書」が採択され、先進国の代替フロンの HFC を含む温室効果ガスの排出量に対して法的拘束力のある削減目標が設定された。2015年には京都議定書に代わり、途上国を含めた世界規模での2020年以降の温室効果ガス排出削減の枠組みとして「パリ協定」が採択された。

一方、モントリオール議定書について、地球温暖化対策の観点から代替フロンも対象として追加する議論が2009年以降行われてきた。2016年にモントリオール議定書の改正 (キガリ改正) が採択され、代替フロンである HFC の生産量・消費量についても削減義務が課さ

表2 主な冷媒の ODP および GWP<sup>10)-12)</sup>

分類	名称		ODP	GWP (100年値) *1
CFC	R-11	トリクロロフルオロメタン	1	4660
	R-12	ジクロロジフルオロメタン	1	10200
HCFC	R-22	クロロジフルオロメタン	0.055	1760
HFC	R-23	トリフルオロメタン	0	12400
	R-32	ジフルオロメタン	0	677
	R-134a	1,1,1,2-テトラフルオロエタン	0	1300
自然冷媒	CO <sub>2</sub>		0	1
	NH <sub>3</sub>		0	1
HFO	R-1234yf	2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペン	0	< 1
	R-1233zd(E)	トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン	0	< 1
	R-1234ze(E)	トランス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン	0	< 1
	R-1234ze(Z)	シス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン	0	< 1

\*1 対象の物質の影響の積算期間を100年間とした値

れるようになった。これを受け、日本国内でも2018年6月にオゾン層保護法が改正され、HFCの製造・輸入の規制措置が定められた。

#### 2.1.4 第四世代（次世代）2010年代から

前述したモントリオール議定書キガリ改正では先進国の代替フロン生産量および消費量を、2036年に2013年比で15%まで削減するスケジュールが採択されている。このような背景から、代替フロンに代わる新たな冷媒の開発が急務となっている。そこで、ODPが0かつGWPが低い冷媒の追求が行われており、この世代に属する冷媒を次世代冷媒と定義している。次項では次世代冷媒の開発と実用化の現状について述べる。

### 2.2 次世代冷媒の開発と実用化

新規に冷媒を開発する際は、まず対象冷媒のスクリーニングを行う必要がある。次世代冷媒に要求される条件として、

- (1) ODPが0でありGWPが十分に小さいこと
- (2) 可燃性が小さくリスク管理が可能な範囲にある、もしくは不燃であること
- (3) 物質としての毒性が低いこと
- (4) 冷媒としての熱サイクル性能に優れること
- (5) 冷媒を実際の空調機器に装填・使用する際に問題が生じないこと

が挙げられる<sup>13)</sup>。

これらの条件のうち、冷媒探索の大きな障壁となるのが低GWPと燃焼特性および有害性のトレードオフの関

係である。多くの場合、GWPの低さは赤外線吸収能力の低さおよび大気中の寿命の短さに関係する。大気中の寿命が短い場合、冷媒の大気中の反応性は高くなり、燃焼性および有害性の観点でのリスクが高まってしまう。早急な温暖化対策の推進には、GWPは低いがわずかに燃焼性を持つ冷媒を採用せざるを得ない。例えば、ハイドロフルオロオレフィン（HFO）系冷媒である2,3,3,3-テトラフルオロプロペン（R-1234yf）はGWPが1未満と非常に低く、自動車用空調機器用の代替冷媒として採用されているが、わずかに燃焼性を持っている。冷媒の燃焼性は国際規格ISO817（Refrigerants — Designation and safety classification）<sup>14)</sup>や米国暖房冷凍空調学会の規格ASHRAE34（Designation and Safety Classification of Refrigerants）<sup>15)</sup>で分類されている。これらの規格では表3のように燃焼性を4つの区分に分類しており、R-1234yfは微燃性（2L）に分類されている。区分2Lとは燃焼速度が10 cm/s以下と遅く、燃焼したときの火災が水平方向に伝播しないことが特徴で、燃焼したとしても爆発燃焼が生じないことを意味している。このため、微燃性冷媒は可燃性に分類される冷媒と比較すると取り扱いやすく、有力な次世代冷媒候補となっている。

2021年4月現在の次世代冷媒への移行の現状を図3に示す。家庭用冷凍冷蔵庫やカーエアコン、自動販売機については代替がすでに進んでおり、超低温冷凍冷蔵庫や大型・中型の業務用冷凍冷蔵庫では実用化には課題が残るものの、代替候補が挙げられている。一方、特に主要な製品群である業務用および家庭用エアコンや小型業務用冷凍冷蔵庫においては、代替候補を探索するための研

表3 冷媒の燃焼性区分<sup>14),15)</sup>

等級	表記	火炎伝搬 <sup>*1</sup>	燃焼下限界濃度 LFL <sup>*2</sup>	燃焼熱 <sup>*3</sup>	燃焼速度 <sup>*4</sup>
1	No Flame Propagation 不燃性	なし	-	-	-
2L	Lower Flammability 微燃性	あり	> 3.5 % (ISO817) > 0.10 kg/m <sup>3</sup> (ASHRAE34)	かつ < 19000 kJ/kg	かつ ≤ 10 cm/s
2	Flammable 可燃性	あり	> 3.5 % (ISO817) > 0.10 kg/m <sup>3</sup> (ASHRAE34)	かつ < 19000 kJ/kg	-
3	Higher Flammability 強燃性	あり	≤ 3.5 % (ISO817) ≤ 0.10 kg/m <sup>3</sup> (ASHRAE34)	または ≥ 19000 kJ/kg	-

\*1: 試験条件 60 °C, 101.3 kPa

\*2: 試験条件 23 °C, 101.3 kPa. ただし、火炎が伝播しない場合は60 °C, 101.3 kPa.

\*3: 試験条件 25 °C, 101.3 kPa

\*4: 試験条件 23 °C, 101.3 kPa

究開発が進められている段階である。また、HFO系冷媒などの人工的な冷媒の代用として、アンモニアや二酸化炭素のような自然冷媒の使用も検討されている。自然冷媒はいずれもGWPが低く、図3に示すように用途によっては代替フロンの代わりとして使用が可能である。しかし、毒性・燃焼性などの安全性、機器コストなどの課題から一部の用途でのみ使用が検討されているのが現状である。

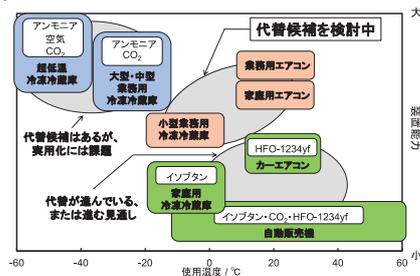


図3 次世代冷媒への移行の現状<sup>16)</sup>

### 2.3 冷媒の物性評価

冷媒の物性評価は2.2で挙げた次世代冷媒に求められる条件のうち、(4)の熱サイクル性能の評価に大きく関係している。冷媒の熱サイクル性能の評価を行う場合は冷媒物性の実測値から作成されるモデル式をもとに熱交換器の伝熱性能評価や冷凍空調サイクルの性能評価、実機試験が行われる。このように、次世代冷媒開発の過程において物性評価は冷媒や冷凍空調機器の性能を左右する重要な要素となっている。次章では冷媒の物性の中でも、平衡性質および非平衡性質それぞれで重要な物性である、PVT性質と粘度の評価技術について述べる。

## 3. 冷媒のPVT性質の測定

PVT性質は、流体の最も基本的な物性であり、状態方程式の作成の基盤情報となる。PVT性質を含む次世代冷媒の熱物性の研究動向は、Bobboら<sup>17)</sup>や粥川ら<sup>18)</sup>によりまとめられている。冷媒のPVT性質の測定は等容法・変容法・バーネット法・振動法・磁気浮上法などにより行われている。以下にそれらの手法について解説する。

### 3.1 等容法および変容法

等容法や変容法では容積が既知の容器に質量が既知の試料を封入し、温度・圧力を変化させる。内容積が一定の測定セルを用いる方法を等容法、ピストンやベローズなどを使用して内容積を変化させながら密度を測定する方法を変容法と呼ぶ。容器の内容積は幾何学的な評価か

ら求めることが難しい。そこで、密度が既知の基準物質を容器に封入し、その密度および充填した基準物質の質量から内容積を求めている。

等容法による冷媒のPVT性質の測定はFedelら<sup>19)</sup>、Higashiら<sup>20)</sup>、Tanakaら<sup>21)22)</sup>、Klomfarら<sup>23)</sup>などにより行われている。等容法では装置の可動部がなく、堅牢なつくりのため、幅広い温度および圧力条件での測定が可能となっている。一方、セルの熱膨張の影響や圧力による変形の厳密な評価が難しく、不確かさは0.1%から0.4%程度である。この不確かさは包含係数 $k = 2$ の相対拡張不確かさを示す。以後、特記事項のない不確かさは同様の相対拡張不確かさとする。

変容法ではTanakaら<sup>24)</sup>などが金属ベローズを用いた測定を行っている。容積が可変であるベローズを試料容器として用い、あらかじめ容積とベローズの変位との関係を校正しておく。変容法では一度の試料の充填で容積が可変の範囲内で多数の状態点のデータを得ることができる。一方、基準物質による容積の校正や、ベローズの塑性変形などの要因により、不確かさは0.2%から0.3%程度である。

### 3.2 バーネット法

バーネット法によるPVT性質測定の概要図を図4に示す。バーネット法の装置は試料容器と膨張容器の大小2つからなる。①試料容器に試料気体を圧入し、その試料を②のように膨張容器へ等温膨張し、膨張前後の圧力測定を行う。その後膨張容器の試料を排気し、再び試料容器から膨張容器への等温膨張を行う。このように、膨張を繰り返すため膨張法とも呼ばれている。試料容器、膨張容器それぞれの容積を $V_A$ 、 $V_B$ としたとき、等温膨張前後のガス定数 $R$ 、質量 $m$ の気体の状態は、それぞれ式(1)(2)で表すことができる。

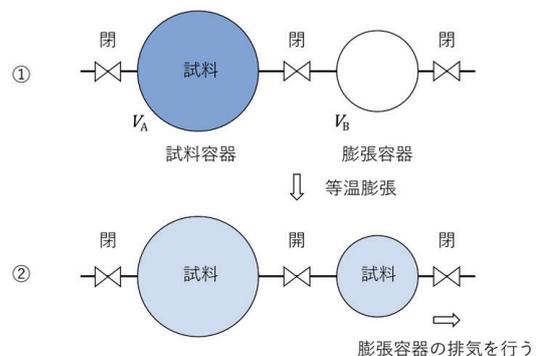


図4 バーネット法によるPVT性質の測定

$$P_{i-1}V_A = Z_{i-1}mRT \quad (1)$$

$$P_i(V_A + V_B) = Z_i mRT \quad (2)$$

ここで、 $Z_i$  は圧縮係数、 $i$  は膨張回数を表す。式(2)を式(1)で割り、装置定数  $N = (V_A + V_B)/V_A$  とすると式(3)となる。

$$\frac{P_i}{P_{i-1}} N = \frac{Z_i}{Z_{i-1}} \quad (3)$$

試料気体の等温膨張を無限回繰り返したときの極限値を式(3)について求めると式(4)となる。等温膨張を無限回繰り返すと気体は理想気体状態となり、 $Z = 1$  とみなすことができる。そのため、装置定数  $N$  は膨張前後の圧力比から求めることができる。

$$N = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{Z_i}{Z_{i-1}} \frac{P_{i-1}}{P_i} = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{P_{i-1}}{P_i} \quad (4)$$

また、式(3)を  $i = 1$  から  $n$  まで辺々掛け合わせて整理すると式(5)となる。

$$\frac{P_n}{P_0} N^n = \frac{Z_n}{Z_0} \quad (5)$$

等温膨張を無限回繰り返すと  $Z_n = 1$  とみなせるため、初期状態の圧縮係数  $Z_0$  は式(6)で求まる。

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \left( \frac{P_n}{P_0} N^n \right) = \frac{1}{Z_0} \quad (6)$$

$Z_0$  が求まると任意状態の圧縮係数  $Z_n$  は式(5)より式(7)で求めることができる。

$$Z_n = Z_0 \left( \frac{P_n}{P_0} N^n \right) \quad (7)$$

さらに、任意の状態における試料気体の密度  $\rho_n$  は式(8)で求められる。

$$\rho_n = \frac{P_n}{Z_n RT} \quad (8)$$

このように、バーネット法は充填した試料の質量測定を行う必要がなく、任意の状態での温度および圧力を測定するのみで試料の圧縮係数と密度を求めることができる。一方、原理的に液体の測定はできない。

バーネット法による冷媒のPVT性質の測定はSakodaら<sup>25)</sup>やYinら<sup>26)</sup>により行われており、密度などがよく分かっている窒素やヘリウムなどにより装置定数  $N$  の校正を実施している。密度の測定の不確かさは0.1%から

0.2%程度であり、主要な不確かさ要因は装置定数の校正である。

### 3.3 振動法

振動法は試料を充填したU字管の振動数が試料の密度により固有の値を持つことを利用した測定手法である。U字形の中空ガラス管の中に流体を封入し、外部から振動を与えるとU字管は固有振動する。この振動数を測定し、あらかじめ標準物質によって校正された振動数と密度の関係を用いて試料の密度を求める。振動数は高精度な測定が可能であるため、高い分解能での密度測定が可能である。また、他の手法と比べて少量のサンプルで測定ができる。しかし、標準物質の密度と大きく異なる密度で測定に使用した場合、不確かさが大きくなる特徴がある。このため、密度が異なるいくつかの標準物質を用いて多点校正する必要がある。振動法による冷媒のPVT性質の測定の不確かさは0.06%から0.3%程度となっている<sup>27)-29)</sup>。主要な不確かさ要因は標準物質を用いた校正である。

### 3.4 磁気浮上法

これまでに紹介した手法では、装置を校正するために密度既知の流体を使用していた。一方、固体の密度標準に作用する浮力を測定することで、流体の密度を測定することもできる。この手法は液中ひょう量法と呼ばれており、質量と体積が既知の固体(シンカー)に試料流体がおよぼす浮力を測定し、アルキメデスの原理に基づいて試料流体の密度を求める。一般的な液中ひょう量法では天びんとシンカーを吊り線で接続し、シンカーに作用する浮力を測定しているため、シンカーと試料流体は同じ環境下にある。ただし、冷媒の評価に必要な高圧下や高温・低温下におけるPVT性質の測定では天秤と測定系を隔離し、非接触で荷重を伝達する機構が必要となる。非接触で物体を浮遊させ、荷重を伝達する手法としては音波や、静電気力、磁力を用いたものが挙げられる。その中でも、磁力が最も大きな力を伝達することができる。そこで、磁気浮上式密度計では磁力によって非接触でシンカーを浮上させる機構を用いて、試料流体からシンカーに作用する浮力を測定し、試料流体の密度を算出する。シンカーと試料流体は密閉容器に封入されており、天びんと測定系とが隔離されているため高圧下や高温・低温下などの過酷な条件下での測定が可能である。

磁気浮上式密度計は1つのシンカーを利用したシングルシンカー式、2つのシンカーを使用したダブルシンカー式がそれぞれ開発されている。磁気浮上式密度計

を使用した冷媒のPVT性質の測定において、産業技術総合研究所計量標準総合センター（National Metrology Institute of Japan; NMIJ）ではシングルシンカー式を、NISTではダブルシンカー式を採用している。シングルシンカー式密度計はLöschら<sup>30)</sup>により提案された。このシングルシンカー式磁気浮上式密度計はRubotherm GmbH社（現在のTAインスツルメンツ社）から商品化されており、NMIJではRubotherm GmbH社の密度計を改良したシステムを使用し測定を行っている。また、ダブルシンカー式密度計はドイツのKleinrahmとWagnerら<sup>31)</sup>により提案された。

### 3.4.1 シングルシンカー式密度計

NMIJにて使用しているシングルシンカー式密度計の模式図を図5に示す。シンカーに作用する浮力は、電磁石と荷重交換機構中の永久磁石の間の磁氣的相互作用によって非接触で測定される。荷重交換機構の浮上位置を制御することで、荷重交換機構のみを浮上させる(A) Tare positionと荷重交換機構とシンカーを浮上させる(B) Measuring positionがあり、両者のひょう量値の差からシンカーのみにかかる浮力を計測する。電子天びんには、Tare positionとMeasuring positionでタンタル分銅とチタン分銅を交互に乗せ換えている。この2つの分銅の体積はほぼ等しく、2つの浮上位置において空気浮力が分銅に与える影響を一定にできる。また、このタンタル分銅とチタン分銅の質量差はシンカーとして使用

するシリコンの質量に等しい。このため、電子天びんにかかる力を一定にすることができる。これにより電子天びんの非直線性が密度測定におよぼす影響を低減することができる。

NMIJの磁気浮上式密度計の特徴としてシンカーとしてシリコン単結晶を使用していることが挙げられる。このシリコンシンカーの密度は後述の圧力浮遊法を用いて密度の国家標準であるシリコン単結晶球体と比較し決定されている。これによりシリコンシンカーの体積は質量と密度の国家標準を基準にし、非常に小さい不確かさで決定できる。NMIJの粥川らはこの密度計を用いて冷媒の密度を0.01%から0.03%の不確かさで測定している<sup>32),33)</sup>。この主要な不確かさ要因は試料の磁性が密度測定におよぼす影響である。

### 3.4.2 ダブルシンカー式密度計

シングルシンカー式密度計で気体の密度を測定する場合、シンカー表面への試料気体吸着が浮力測定におよぼす影響を無視できない。そこで、表面吸着の密度測定への影響を低減するためにダブルシンカー式密度計が開発された。NISTのMcLindenら<sup>34)</sup>によるダブルシンカー式の密度計の模式図を図6に示す。

この密度計では表面積と質量が等しく体積が異なるチタンとタンタルからなる2つのシンカーを使用し、2つのシンカーの試料中の見かけの質量の差と体積の差から試料流体の密度を決定する。また、それぞれのシンカー

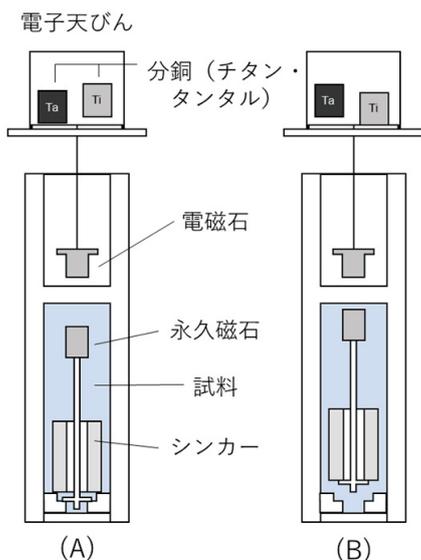


図5 シングルシンカー磁気浮上式密度計  
(A) Tare position (B) Measuring position

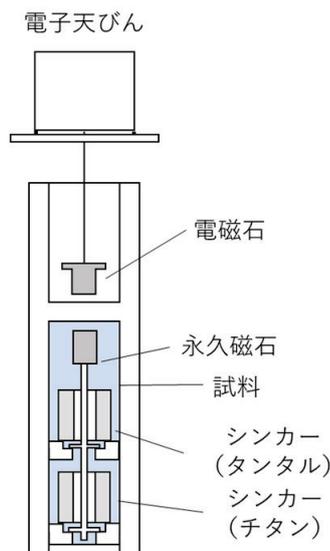


図6 ダブルシンカー式密度計

の表面の性質を同じにするため、金めっきで覆われている。したがって表面吸着の影響を相殺することができる。この2つのシンカーの体積は、米国の密度の国家標準であるシリコン単結晶を使用し、液中ひょう量法により測定されている<sup>35)</sup>。

この密度計では、冷媒の密度を0.01%から0.08%の不確かさで測定している<sup>36)</sup>。この主要な不確かさ要因はシンカーの体積測定である。

これまでに挙げたPVT性質の測定手法について、測定が行われている温度、圧力の範囲および不確かさについて表4にまとめた。磁気浮上法ではシングルシンカー式、ダブルシンカー式ともに他の手法と比べて一桁程度小さい不確かさでの測定が可能であることが分かる。

表4 PVT性質の測定手法の比較

	温度 (K)	圧力 (MPa)	不確かさ (%)
等容法	205 から 520	0.1 から 40	0.1 から 0.4
変容法 (金属ベローズ)	300 から 450	0.5 から 5	0.2 から 0.3
バーネット法	250 から 400	0.1 から 3.9	0.1 から 0.2
振動法	280 から 370	0.1 から 100	0.06 から 0.3
磁気浮上法 (シングルシンカー式)	250 から 400	0.1 から 24	0.01 から 0.03
磁気浮上法 (ダブルシンカー式)	210 から 460	0.1 から 10	0.01 から 0.08

### 3.5 シンカー密度の高精度測定技術

3.4.1.で紹介したように、NMIJのシングルシンカー式密度計によるPVT性質の測定において、高精度に密度が測定されたシンカーが重要な役割を果たしている。そこで、シンカーの密度がどのような手法で測定されているかを紹介する。

我が国の密度の国家標準はシリコン単結晶球体であり、長さ標準および質量標準を基準に密度が値付けされている。NMIJでは2つの1kgのシリコン単結晶球体を密度の国家標準として使用している。これらの球はオーストラリア連邦科学産業研究機構 (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Australia; CSIRO) で研磨され<sup>37)</sup>、NMIJ-S4, NMIJ-S5と名付けられている。このシリコン単結晶球体の密度は、体積測定と質量測定を行うことで、 $3.2 \times 10^{-8}$ の標準不確かさで絶対測定されている<sup>38)</sup>。このレベルの精度で密度の絶対測定が実現できるのはNMIJとドイツ国立物理工学研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Germany; PTB)のみである。このシリコン単結晶球体

を基準にして、磁気浮上法で使用するシンカーの密度が圧力浮遊法により決定されている。

### 3.6 圧力浮遊法による密度差測定

圧力浮遊法は、固体の密度差を高精度に測定する手法である。重力下で液体は自身にかかる重力により下に行くほど押しつぶされ密度が大きくなる。このため、液体の上下方向に密度勾配ができる。固体をその密度と等しい密度の液の中に入れたとき、固体はちょうど液体の密度と釣り合う高さで浮遊停止する。液体の圧縮率がわかっていれば固体が浮遊した高さの差から固体間の密度差が精密に決定できる。ここで、液体の密度は系の圧力を変化させることで制御できる<sup>39),40)</sup>。

圧力浮遊法の概念図を図7に示す。系に圧力を加え液体を圧縮しその密度を変えると、液体の密度が固体の密度と釣り合ったとき固体試料は液中で浮遊静止する。このときの圧力を浮遊圧力とすると、固体の相対密度差は式(9)のように求めることができる。

$$\frac{\Delta\rho_{2-1}}{\rho_0} = \frac{\rho_2(p_0) - \rho_1(p_0)}{\rho_1(p_0)} = (\kappa_{liq} - \kappa_{si})(p_2 - p_1) \quad (9)$$

ここで、 $\rho_0$ はシリコン単結晶球体の密度、 $p_0$ は基準となる圧力、 $p_1$ 、 $p_2$ は固体試料1, 2の浮遊圧力、 $\kappa_{liq}$ と $\kappa_{si}$ はそれぞれシリコン単結晶と液体の等温圧縮率である。測定では試料の重心の高さの差100mmが相対密度差で約 $10^{-4}$ %に相当する。圧力浮遊法では、重心さえ分かれば試料の形状、大きさ、質量によらず密度差の測定をすることができる。一方、測定可能な密度差の範囲は液中ひょう量法と比べて狭い。シリコン単結晶同士の場合、密度比較測定での不確かさは $10^{-8}$ 程度となる。

このように、NMIJでは密度が小さい不確かさで絶対測定されたシリコン単結晶球体と、シリコン単結晶同士の密度差が非常に小さい不確かさで比較可能な圧力浮遊

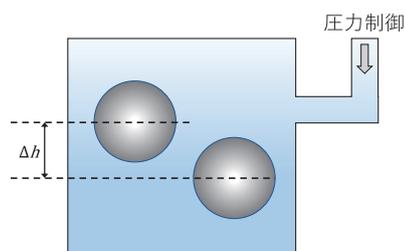


図7 圧力浮遊法の概念図。浮遊している物体の重心の高さの差 $\Delta h$ から密度差を求める。

法を組み合わせることで、磁気浮上式密度計で使用するシンカーの密度を小さい不確かさで決定し、磁気浮上式密度計によるPVT性質の高精度な測定を実現している。

#### 4. 冷媒の粘度測定

冷媒の粘度は圧力損失や熱伝導に大きく影響を与える。冷凍空調サイクルの蒸発器や凝縮器では、冷媒の粘度が高くなると圧力損失が大きくなり、冷凍能力の低下を招く。このため、機器設計には使用する冷媒の粘度の正確な評価が重要である。冷媒は揮発性があり、粘度測定は幅広い温度、圧力範囲で液体と気体の両方で実施されるため、装置には密閉できることや堅牢さが求められる。

##### 4.1 細管法

細管法とは細管に一定流量の試料を流し、その流量と細管の両端の圧力差からハーゲン・ポアズイユの原理をもとに粘度を求める手法である。

細管法による冷媒の粘度の測定としては、NISTで自由落下式細管法を用いた測定が報告されている<sup>41)</sup>。模式図を図8に示す。この装置は上下2つのリザーバーとそれをつなぐ細管、還流チューブにより構成されている。リザーバーには液面が観察できるように窓がついており、試料を充填し、密閉する。試料流体は自重により細管中を落下するため、リザーバーの窓で観測したメニスカスの降下速度から求められる流速と、既知の断面積から流量が求められる。また、この流量と試料流体の自重により生じる圧力差により粘度を求める。また、測定後は装置を反転させることにより還流チューブから上部に

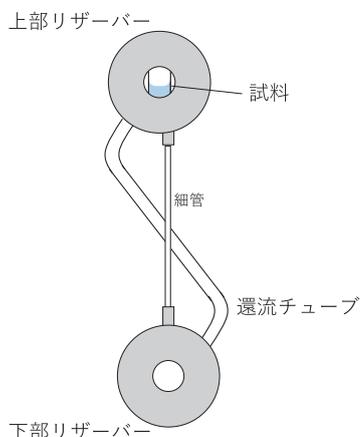


図8 自由落下式細管法の装置

試料が戻り、再び測定が可能となる。

この方法を用いると、粘度  $\eta$  は式 (10) から式 (12) で表される。

$$\eta = \frac{C_1}{h}(\rho_{SL} - \rho_{SV}) - C_2\rho_{SL}\dot{h} \quad (10)$$

$$C_1 = \frac{\pi d^4 gh}{128LA} \quad (11)$$

$$C_2 = \frac{0.037\sqrt{Re}A}{8\pi L} \quad (12)$$

ここで、 $C_1$  は校正定数、 $C_2$  は運動エネルギーの補正項である。レイノルズ数  $Re$  は式 (13) で近似できる。レイノルズ数はSIの記法に厳密に従うと  $N_{Re}$  のように記載されるべきだが、関連する論文や書籍の表記に倣い、本報告書では  $Re$  とする。

$$Re = \frac{4A}{\pi d} \frac{\rho_{SL}}{(\rho_{SL} - \rho_{SV})} \frac{\dot{h}^2}{C_1} \quad (13)$$

$\dot{h}$  はメニスカスの降下速度、 $\rho_{SL}$  と  $\rho_{SV}$  はそれぞれ飽和液体と飽和蒸気の密度、 $d$  は細管の内径、 $g$  は重力加速度、 $h$  は圧力ヘッド、 $L$  は細管の長さ、 $A$  は上部リザーバーの断面積である。密閉された細管で揮発性の流体を測定する際、液体・気体が混在した状態では蒸気浮力が発生し、これを補正する必要がある<sup>42)</sup>。そこで、揮発性で粘度がよく分かっている n-ペンタンを用いて  $C_1$  の校正を行っている。この装置では冷媒の粘度を3%から7%の不確かさで測定を行っており、主要な不確かさ要因はメニスカスの降下速度の測定と、試料密度の不確かさである。

また、Miyaraら<sup>43)</sup>が開発したタンデム型細管法では長さの異なる2本の細管を直列に配置している。図9にタンデム型細管法による粘度測定装置の模式図を示す。

ハーゲン・ポアズイユの原理より、長さ  $L$  半径  $a$  の管

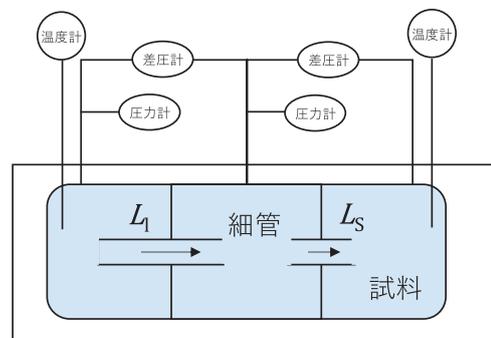


図9 タンデム型細管法による粘度測定装置の模式図

内を  $q$  の流量で流れる流体の粘度  $\eta$  と細管両端の圧力差  $\Delta P$  との関係は式 (14) で表される。

$$\eta = \frac{\pi a^4 \Delta P}{8qL} \quad (14)$$

実際の測定では細管の圧力損失を直接測定することは困難であるため、細管を接続したチャンバーで圧力を測定し、次式から粘度を求めている。

$$\eta = \frac{\pi a^4 \Delta P}{8q(L+na)} - \frac{m\rho q}{8\pi(L+na)} \quad (15)$$

ここで、 $m$  と  $n$  はそれぞれ運動エネルギーと細管の端部の影響の補正係数、 $\rho$  は流体の密度である。

図 9 に示されている長さが  $L_1$  および  $L_s$ 、長短 2 つの細管それぞれの出入り口における差圧を  $\Delta P_1$ 、 $\Delta P_s$  とすると、タンデム型細管法での粘度は式 (16) (17) で表せる。

$$\eta_l = \frac{\pi a_1^4 \Delta P_1}{8q(L_1 + na_1)} - \frac{m\rho q}{8\pi(L_1 + na_1)} \quad (16)$$

$$\eta_s = \frac{\pi a_s^4 \Delta P_s}{8q(L_s + na_s)} - \frac{m\rho q}{8\pi(L_s + na_s)} \quad (17)$$

$a_1$ 、 $a_s$  は長管短管それぞれの半径である。測定系内の粘度は等しいため ( $\eta = \eta_1 = \eta_s$ )、式 (18) のようになる。

$$\begin{aligned} & \pi(a_1^4 \Delta P_1 - a_s^4 \Delta P_s) \\ &= 8q\eta[(L_1 - L_s) + n(a_1 - a_s)]. \end{aligned} \quad (18)$$

ここで、 $(L_1 - L_s) \gg (a_1, a_s)$  であるため、

$$\eta = \frac{\pi(a_1^4 \Delta P_1 - a_s^4 \Delta P_s)}{8q(L_1 - L_s)} \quad (19)$$

と表すことができる。タンデム型細管法では入口・出口端面で発生する圧力損失を相殺することができ、細管が一本であった場合と比較し、高い精度での測定を実現している。水銀を使用した重量測定法や顕微鏡を使用し細管の寸法を測定することにより、粘度の絶対測定を実現している。この装置では冷媒の粘度が、2% から 3% の不確かさで測定されている<sup>44)~48)</sup>。この測定における主要な不確かさ要因は細管の直径および長さの計測と流量計測である。

## 4.2 振動法

振動法とは、試料中の振動子の振動が粘性抵抗の影響により変化することを利用した方法である。

振動法による冷媒の測定ではタングステン線を振動線

として使用した測定が Yangら<sup>49),50)</sup> や Mengら<sup>51),52)</sup> により行われている。この細線振動式粘度計では細線に交流電流を流し、得られる共振周波数特性から試料の粘度を求めている。この装置の模式図を図 10 に示す。

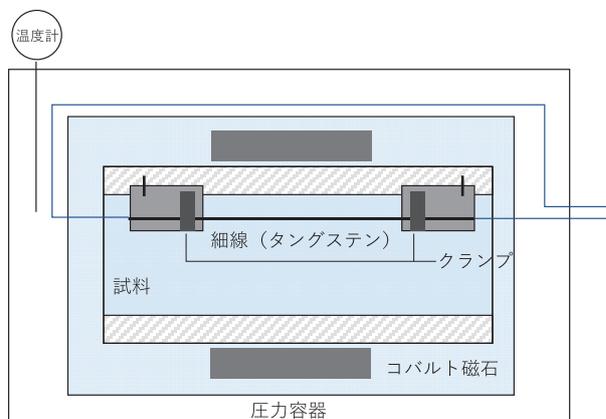


図 10 振動法による粘度測定装置の模式図

この装置はワイヤーの両端を保持しており、ワイヤーの片端のみを保持する通常的手法と比べると、容器の小型化、装置の堅牢性、メンテナンス性を高めることができる。装置定数である粘度と振動周波数との関係は、R32や二酸化炭素、トルエンなどを用いて校正している。2% から 5% 程度の不確かさで測定を行っており、主要な不確かさ要因は装置定数の校正である。

## 4.3 音波共鳴法

音波共鳴法は、ヘルムホルツ共鳴現象を利用して気体の粘度を測定する方法である。ヘルムホルツ共鳴とは、ダクト状の開口管を持つ空洞容器の内部にある気体がばねのように働き、ダクト部分の空気が振動することで発生する低周波の音波共鳴モードである。NIST では図 11 のようにダンベル形状をしたダブルヘルムホルツ型共鳴器による気体の粘度測定装置が開発された。この装置では 2 つの円筒状のキャビティをダクトで接続しており、マイクロホンにより共鳴器内に低周波数のヘルムホルツ共鳴を発生させる。

ヘルムホルツ共鳴では音響波によるガス流速度がダクト部分で最大となり、ダクト内壁でのガスのずり粘性効果による音響エネルギー損失が極大となる。共鳴周波数特性の半値幅は音響エネルギー損失に比例して大きくなるため、ヘルムホルツ共鳴モードの周波数特性を測定することでガスの粘度を求められる。音波共鳴法による粘度は共鳴周波数  $f$  と半値半幅  $g$  と式 (20) で定義される  $Q$  値を用いて式 (21) で表される<sup>53)</sup>。

$$Q = \frac{f}{2g} \tag{20}$$

$$\eta = \frac{\pi f \rho r_d^2}{Q^2} \left( \frac{L_d + 2\delta_i}{L_d + 2\varepsilon_r r_d} \right)^2 \tag{21}$$

ここで、 $\rho$  は試料の密度、 $r_d$  はダクトの半径、 $L_d$  はダクトの長さである。また、 $\delta_i$  はダクト内の気体が振動する際にダクト内から外へ発散する流れの運動エネルギーを考慮した補正、 $\varepsilon_r$  はダクト端部の粘性散逸による補正を表す。 $\delta_i$  や  $\varepsilon_r$  は見積もりが難しいため、粘度のよく分かっているヘリウムを用いて校正し、2%程度の不確かさで粘度測定を実施している<sup>54)</sup>。

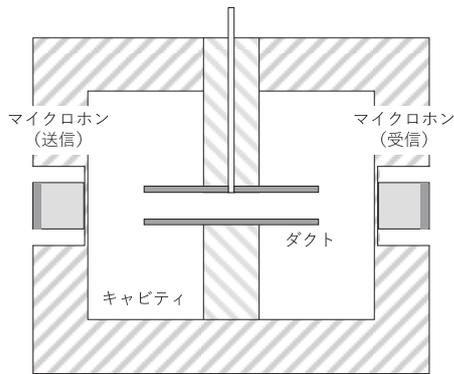


図 11 ダブルヘリウムホルツ型共鳴器の模式図

冷媒の粘度測定手法について、温度および圧力範囲、不確かさを表5にまとめる。細管法や振動法では液体の粘度の高精度な測定が可能であるが、気体の測定の不確かさは液体と比較し大きい。これは、細管法では流量や差圧が安定しないこと、振動法では共振特性の変化が小さいことが原因として挙げられる。一方、音波共鳴法では、液体の粘度の測定はできないものの、気体の粘度の高精度な測定が次章で説明するように原理的に可能である。

### 5. 冷媒物性計測技術の今後の展望と高度化に向けた提案

現在、低GWPかつ燃焼性の低い新しい冷媒の開発が進められている。一方、GWPは高いが不燃性である既

存のHFC冷媒に、GWPが低いHFO系冷媒などを混合し、後者の割合を高めていくことで全体のGWPを抑える混合冷媒も開発されている。冷凍空調機器の設計に必要な状態式や相関式などのモデル式の開発には多数の実測値が必要だが、混合冷媒や新規に開発された冷媒については、完成度の高いモデル式開発に必要な実測値情報が得られていないのが現状である。そこで、これら次世代冷媒物性の実測値を着実に取得していくことが求められている。また、実際に新しい冷媒を採用した冷凍空調機器を設計する際には、モデル式をもとに作成された精密なp-h線図（圧力・エンタルピーの関係図）が必要である。そのため、モデル式のもととなる物性測定の更なる高精度化が求められていくと予想される。

PVT性質の測定については表4に温度、圧力範囲、不確かさをまとめた。温度、圧力範囲は次世代冷媒の開発に求められる条件をどの手法でも十分にカバーできている。不確かさについては、磁気浮上式密度計で不確かさが0.01%と高精度な測定を実現しており、次世代冷媒実用化に必要なモデル式開発には十分な精度であると言える。一方、磁気浮上式密度計は極低温での測定には使用できるものの、高温になると磁力が弱まってしまうことから使用ができない。現状は次世代冷媒開発で求められているニーズには対応できているものの、今後、高温での測定が求められた場合には、高精度な測定が可能な装置の開発が必要である。

粘度の測定に関しては、表5に温度、圧力範囲、不確かさをまとめた。温度、圧力範囲についてはPVT性質の測定と同様に、次世代冷媒の開発に求められる条件をどの手法でもカバーできている。不確かさに関しては、液体ではタンDEM型細管法や振動法を用いた測定で、2%程度の小さな不確かさを実現している。ただし、細管法や振動法で高精度な測定が実現できるのは試料が液体の場合であり、気体の測定では不確かさが大きい。液体粘度と気体粘度の測定の例として、図12に次世代冷媒として期待されているR-1234ze(E)の細管法および振動法により測定された粘度の実測値と、Huber<sup>55)</sup>による相関式から求められる推算値との差を示す。液体では、

表 5 冷媒粘度の測定手法と条件、不確かさ

	温度 (K)	圧力 (MPa)	不確かさ (%)	高精度な測定が可能な試料の状態
自由落下式細管法	242 から 375	0.07 から 2	3 から 7	液体
タンDEM型細管法	250 から 395	0.5 から 4.5	2 から 3	液体
振動法	203.15 から 423.15	0.45 から 30	2 から 5	液体
音波共鳴法	225 から 375	0.1 から 3.3	2	気体

細管法と振動法、どちらの手法でも推算値との差は数 % 以内かつ、2つの手法のあいだで比較的よく一致している。一方、気体の場合は液体と比較し推算値との差が大きく、ほとんどが10 % 以上である。この結果からも、気体の粘度測定は液体の粘度測定結果と比較し信頼性が十分でないため、冷媒の気体の粘度が信頼性高く測定可能な装置の開発が求められている。

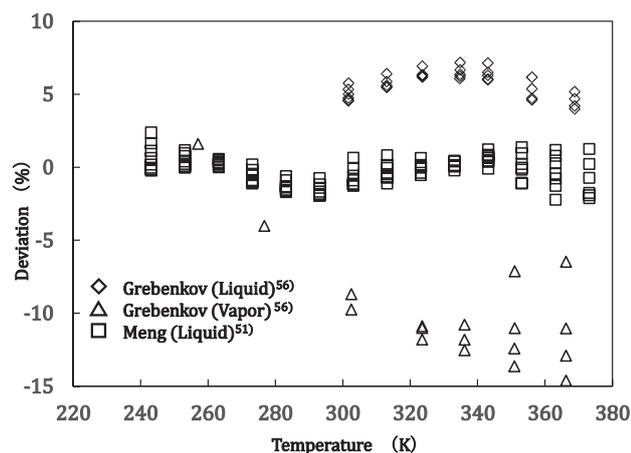


図 12 R-1234ze(E) の粘度の実測値と相関式による推算値の差。Grebenkov ら<sup>56)</sup>による測定は細管法、Meng ら<sup>51)</sup>による測定は振動法による。

不確かさ要因の改善により、次世代冷媒の開発に必要な高精度な気体の粘度測定が見込める手法として、音波共鳴法が有力な候補と考えられる。その理由を以下に述べる。

音波共鳴法は 4.3 で述べたように装置の可動部がないため、現在測定されている条件以上の高温・高圧環境に耐えることのできる堅牢なシステムの構築が可能である。また、他の手法と比較し、計測に必要なサンプルの充填量が少ない。さらに、粘度を求めるために必要な共鳴周波数測定の高精度な測定が可能である。

音波共鳴法の不確かさの主要な要因は次の二つである。一方は、試料気体の熱伝導など、粘度以外の要素による共鳴特性への影響である。この熱伝導はキャピティの表面積対体積比が大きく関係している<sup>54)</sup>。そこで、熱伝導の寄与が小さくなるようにキャピティ形状の最適化を行う。もう一方は、ダクト端部における開口部の共鳴特性への影響の評価である<sup>53)</sup>。ヘルムホルツ共鳴ではダクト内部の気体が振動する際に、開口部外側の気体も同時に振動する。このダクト外部の気体の振動によって、共鳴周波数特性がわずかであるが変化してしまうため、これを補正する必要がある。この開口端補正の評価を厳密に行うことで粘度測定の不確かさを小さくすることが

できる。今後は、これらの主要な不確かさ要因を低減するための研究開発を進め音波共鳴法による気体粘度の高精度化測定を目指す。

## 6. まとめ

本稿では冷媒の PVT 性質の測定とその高精度な測定を担保する密度標準について報告した。さらに、冷媒の粘度の測定手法と高精度化に向けた指針を示した。以下に本調査研究をまとめる。

現在、地球温暖化への寄与が小さい次世代冷媒の開発およびそれを使用できる冷凍空調機器の開発が求められている。次世代冷媒の開発には状態方程式や相関式などのモデル式が必須であり、これらは冷媒物性の実測値をもとに作成されている。本調査研究では冷媒物性の中でも特に重要な PVT 性質および粘度の測定について調査を行った。

冷媒の PVT 性質は、様々な温度・圧力条件下で密度計測を行うことによって測定されている。次世代冷媒開発に必要な精度および温度・圧力範囲はすでに開発済みの測定システムで十分に満たされており、ニーズには対応できている。とくに、磁気浮上式密度計では磁力による非接触の荷重交換機構を用いて、密閉容器中に封入された試料流体がシンカーにおよぼす浮力を測定することで広い温度・圧力範囲で高精度な測定を実現している。

NMIJ の磁気浮上式密度計で使用されているシンカーの密度は、密度の国家標準であるシリコン単結晶球体を基準にし、圧力浮遊法により測定されている。シリコン単結晶球体は長さ標準と質量標準を基準に絶対測定されており、 $3.2 \times 10^{-8}$  のきわめて小さな不確かさで決定されている。圧力浮遊法はシリコン単結晶同士の密度差が非常に小さい不確かさで測定可能である。この 2つの要素を組み合わせることでシンカーの密度を小さい不確かさで決定し、NMIJ における磁気浮上式密度計による PVT 性質の高精度な測定を実現している。

冷媒の粘度に関しては、細管法・振動法を用いて 2 % 程度の不確かさで液体粘度の測定が行われている。ただし、この 2つの手法で高精度な測定が実現できるのは試料が液体の場合であり、気体粘度の測定は不確かさが大きい。そこで、より信頼性の高い気体粘度の測定手法が求められている。気体粘度測定の高精度化が見込める余地のある手法について検討した結果、音波共鳴法が候補として挙げられた。この音波共鳴法の主要な不確かさ要因を低減することにより、気体粘度測定の高精度化を目指し、地球温暖化を抑制する次世代冷媒の実用化へ貢献し

ていきたい。

## 謝辞

本調査研究を執筆するにあたり、倉本直樹質量標準研究グループ長、狩野祐也主任研究員をはじめ、質量標準研究グループの皆様にご指導・ご助言をいただきました。この場をお借りし深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) Constable, G.; Somerville, B. A Century of Innovation: Twenty Engineering Achievements that Transformed our Lives; John Henry Press: Washington, DC, 2003; p 248.
- 2) 渡部康一, 応用物理, 49, 768 (1980)
- 3) J. M. Calm, *Int. J. Refrig.*, 31, 1123 (2008)
- 4) M. O. McLinden and M. L. Huber, *J. Chem. Eng. Data*, 65, 4176 (2020)
- 5) W. H. Carrier, R. W. Waterfill, *Refrig. Eng.*, 10, 415, (1924)
- 6) T. Midgley and A. L. Henne, *Ind. Eng. Chem.*, 22, 542, (1930)
- 7) J. E. Lovelock, R. J. Maggs and R. J. Wade, *Nature*, 241, 194 (1973)
- 8) M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature*, 249, 810 (1974)
- 9) J. C. Farman, B. G. Gardiner and J. D. Shanklin, *Nature*, 315, 207 (1985)
- 10) モントリオール議定書附属書A, B, C, E及びFに属する特定物質等モントリオール議定書附属書A, B, C, E及びFに属する特定物質等 [https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/ozone/kakubussitu\\_seirei.pdf](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/ozone/kakubussitu_seirei.pdf) 2022.1.24 閲覧
- 11) Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestedt, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura and H. Zhang, 2013: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- 12) 経済産業省告示第五十四号 [https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/ozone/files/law\\_furon/62\\_gwp-meti.pdf](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/ozone/files/law_furon/62_gwp-meti.pdf) 2021.12.20 閲覧
- 13) 梶原秀夫, シンセシオロジー, 6, 209 (2013)
- 14) ISO817: 2014 Refrigerants — Designation and safety classification
- 15) ASHRAE Standard 34: 2019 Designation and Safety Classification of Refrigerants
- 16) 飛原英治, 強燃性冷媒のリスク評価, 環境と新冷媒国際シンポジウム 2021, オンライン開催, (2021)
- 17) S. Bobbo, G. Di Nicola, C. Zilio, J.S. Brown and L. Fedele, *Int. J. Refrig.*, 90, 181 (2018)
- 18) 瀬川洋平, 迫田直也, 赤坂亮, 日本冷凍空調学会論文集 37 1 (2020)
- 19) L. Fedel, M. Pierantozzi, G. D. Nicola, J. S. Brown and S. Bobbo, *J. Chem. Eng. Data*, 63 225 (2018)
- 20) Y. Higashi, S. Hayasaka, C. Shirai and R. Akasawa *Int. J. Refrig.*, 52, 100 (2015)
- 21) K. Tanaka *J. Chem. Eng. Data*, 61 3570 (2016)
- 22) K. Tanaka, J. Ishikawa and K. K. Kontomaris, *J. Chem. Eng. Data*, 62, 2450 (2017)
- 23) J. Klomfar, M. Součková and Jaroslav Pátek, *J. Chem. Eng. Data*, 57 3270 (2012)
- 24) K. Tanaka, G. Takahashi, Y. Higashi, *J. Chem. Eng. Data*, 55 2169 (2010)
- 25) N. Sakoda, J. Shiheng, M. Kohno, S. Koyama., Y. Higashi and Y. Tanaka, *J. Chem. Eng. Data*, 62, 2178 (2017)
- 26) J. Yin, Y. Zhou, G. Zhao and S. Ma, *Fluid Phase Equilibria*, 460, 69 (2018)
- 27) Y. Sun, X. Li, X. Meng and J. Wu *J. Chem. Eng. Data*, 64, 395 (2019)
- 28) R. Romeo, P. A. G. Albo, S. Lago and J. S. Brown *Int. J. Refrig.*, 79 176 (2017)
- 29) G. Qiu, X. Meng, and J. Wu *J. Chem. Thermodyn.* 60, 150 (2013)
- 30) H. W. Lösch *Fortschr.-Ber., VDI* 3 (1987)
- 31) R. Kleinrahm and W. Wagner *J. Chem. Thermodyn.*, 18, 739, (1986)
- 32) Y. Kayukawa, T. Kimura, Y. Kano, Y. Fujita and K. Saito, Proceedings of the Twenty-Fourth IIR International Congress of Refrigeration (ICR2015)

- (2015)
- 33) Y. Kayukawa, *Int. J. Refrig.*, 119, 349 (2020)
- 34) M. O. McLinden, C. Lösch-Will *J. Chem. Thermodyn.*, 39, 507 (2007)
- 35) M. O. McLinden and J. D. Splett, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 113, 29 (2008)
- 36) M. E. Mondéjar, M. O. McLinden, E. W. Lemmon, *J. Chem. Eng. Data*, 60, 2477 (2015)
- 37) A. J. Leistner and G. Zosi, *Appl. Opt.*, 26, 600 (1987)
- 38) N. Kuramoto, L. Zhang, S. Mizushima, A. Waseda, S. Okubo, H. Inaba, A. Kurokawa and K. Fujii, *Metrologia*, 57, 025006 (2020)
- 39) A. Waseda, K. Fujii, *IEEE Trans, Instrum. Meas.*, 60, 2539 (2011)
- 40) A. Waseda, K. Fujii, *IEEE Trans, Instrum. Meas.*, 56, 628, (2007)
- 41) D. S. Cousins and A. Laesecke, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 117, 231 (2012)
- 42) L. Laesecke, T. O. D. Lüddecke, R. F. Hafer and D. J. Moris, *Int. J. Thermophys.*, 20, 401 (1999)
- 43) A. Miyara, Md. J. Alam, K. Yamaguchi and K. Kariya, *Trans. Jpn. Soc. Refrig. And air Conditioning Engineers*, 36, 1 (2019)
- 44) D. Mondai, Y. Hori, K. Kariya, A. Miyara and Md. J. Alam, *Int. J. Thermophys.* 41 No. 83 (2020)
- 45) M. J. Alam, M. A. Islam, K. Kariya and A. Miyara, *Int. J. Refrig.*, 131 341 (2021)
- 46) M. J. Alam, K. Yamaguchi, Y. Hori, K. Kariya and A. Miyara, *Int. J. Refrig.*, 104, 221 (2019)
- 47) M. J. Alam, K. Kariya, K. Yamaguchi, Y. Hori and A. Miyara, *Int. J. Refrig.*, 103, 1 (2019)
- 48) M. J. Alam, A. Miyara, K. Kariya and K. K. Kontomaris, *J. Chem. Eng. Data*, 63, 1706 (2018)
- 49) X. Yang, A. Arami-Niya, X. Xiao, D. Kim, S. Z. S. Al Ghafri, T. Tsuji, Y. Tanaka, Y. Seiki and E. F. May, *J. Chem. Eng. Data*, 65, 4252 (2020)
- 50) X. Yang, H. Liu, S. H. Chen, D. Kim, F. Yang, A. Arami-Niya and Y. Duan, *Int. J. Refrig.* 128, 197, (2021)
- 51) X. Meng, G. Qiu, J. Wu and I. M. Abdulgatov, *J. Chem. Thermodyn.* 63, 24 (2013)
- 52) X. Meng, J. Zhang and J. Wu, *J. Chem. Eng. Data*, 56, 4956 (2011)
- 53) K. A. Gillis, J. B. Mehl and M. R. Moldover *J. Acoust. Soc. Am.* 116, 114 (2003)
- 54) J. J. Hurly, K. A. Gillis, J. B. Mehl and M. R. Moldover, *Int. J. Thermophys.*, 24, 1441 (2003)
- 55) M. L. Huber and M. J. Assael, *Int. J. Refrig.* 71, 39 (2016)
- 56) A. J. Grevenkov, R. Hulse, H. Pham and R. Singh, Proceedings of the 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, Boulder, CO, Paper no.191 (2009)