

球形共鳴器による水素の音速測定装置の開発 ～測定原理とヘリウムによる半径校正～

山口朝彦*・桃木悟**・ジャンバル オダゲレル*・松崎勇人**
上滝祐介**・今道統也*・金丸邦康*

Development of Measurement Facility for Sound Speed of Hydrogen with a Spherical Acoustic Resonator ～ Theory of Measurement and Calibration for Radius of Spherical Cavity ~

by

Tomohniko YAMAGUCHI*, Satoru MOMOKI**, Odgerel JAMBAL*,
Hayato MATSUZAKI**, Yusuke UETAKI**, Toya IMAMICHI*
and Kuniyasu KANEMARU*

Thermophysical properties of hydrogen are needed to design equipments associated with hydrogen. The speed of sound is one of thermophysical properties itself and includes the important information of thermophysical properties, such as specific heat at ideal gas. In this paper, the measurement facility for sound speed of hydrogen with spherical acoustic resonator which we made and the theory of acoustic measurement are explained. We have calibrated the radius of the spherical cavity in this apparatus with high purity helium as reference gas at 100~1000 kPa and 40~100°C, and obtained the average radius of $25.016 \pm 0.014\text{mm}$ ($\pm 0.055\%$).

Key words: *sound speed, hydrogen, helium, spherical resonator*

1. 緒言

化石燃料の枯渇や大気汚染、さらには地球温暖化の主要因として考えられている二酸化炭素の排出など、燃焼によるエネルギー利用は、そのエネルギー効率の低さも相俟って、需要、供給の各方面で見直しが進められている。化石燃料の直接燃焼に代わる新しいエネルギー利用法の一つとして、水素燃料電池がある。水素をエネルギーキャリアとして、燃料電池の電気化学反応によるエネルギー変換を利用すれば、オンサイトでNO_x、SO_xなどの有害物質や二酸化炭素の排出がなく、熱効率もカルノーサイクルの制約に縛られない。水素を利用するに当たっては、水素の熱物性を知る

ことが必要であるが、現状では高温、高圧域における実測データがなく、実測データのある領域でも不確かさが明示されていないデータが多く見られる。そのため、現在、NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）プロジェクトとして水素先端科学基礎研究事業が産業技術総合研究所と九州大学により進められ、熱物性チームが高温、高圧域の熱物性データを測定し、新しい状態方程式を開発している¹⁻²⁾。本研究では、このプロジェクトで開発している水素の状態方程式の精度を確認し、向上させるために、球形共鳴器による水素の音速測定装置を製作し、音波が水素中を伝播する速度である音速を測定する。

平成22年12月26日受理

* 機械システム工学科 (Department of Mechanical Systems Engineering)

** 大学院生産科学研究科機械システム工学専攻
(Graduate School of Science and Technology, Mechanical Systems Engineering)

音速は、理論的にはエントロピー一定のもとで圧力を密度により微分することで得られ、状態方程式のフィッティングや、 P - ρ - T 型の状態方程式の微分精度の確認に利用することができる。また、低圧極限の音速データからは理想気体状態の比熱が求められるため、高精度の音速データは状態方程式の基礎的な精度を向上させることができる。本研究では、音速データによる状態方程式の気相域のフィッティングおよび理想気体状態の比熱導出を目的とし、気体状態の水素の音速を高精度で測定する。測定範囲は、一般実験室で水素を用いた測定が可能な圧力 1MPa 未満、恒温槽での温度設定が可能な室温付近から音響センサーの作動温度範囲である 150℃以下とするが、パラ水素発生装置の 33K 以下の低温状態や高温ガス炉による約 450℃までの測定実験、および高圧施設における 70MPa の測定実験への拡張を考慮する。測定精度に関しては、入手可能な測定機器などの性能を踏まえて、拡張不確かさ 0.1%での測定が可能な装置の製作を目標としている。

気体中の音速測定方法には、一定区間を伝播するパルスの伝達時間を測定する方法や、空洞内の共鳴周波数を測定する方法などがあるが、本研究では、Moldover らが一般気体定数やボルツマン定数の高精度測定で成果を上げ^{3,4)}、Hozumi らによる冷媒の音速測定にも用いられている⁵⁾球形共鳴器を用いた方法を採用した。これは、半径が既知の球形空洞内部を測定対象である気体試料で満たし、共鳴が起こる周波数を測定することで音速を求める方法である。装置の主要部分は球形空洞を有した容器と音波発振器および受信マイクロホンのみで、構造が単純であり、音波発振器とマイクロホンを外部に設置することで高温高圧の測定にも拡張できる可能性がある。Moldover らは球形共鳴器を用いて 1.7ppm の精度で一般気体定数 R を測定しており³⁾、本実験においても共鳴周波数の測定精度は十分に高く、球形空洞の半径、温度および圧力の測定精度が拡張不確かさの大部分を占めると予想される。

本報告では、球形共鳴器による水素の音速測定に関する研究の第一報として、球形共鳴器による音速の測定原理と、製作した音速測定装置の概要を説明する。また、球形共鳴器の半径較正のために行なった、ヘリウムガスによる測定実験の結果を報告する。

2. 球形共鳴器による音速の測定原理

流体の粒子速度に関する速度ポテンシャルを ϕ 、音速を c とすると、動径 r 、方位角 ϕ 、仰角 θ の極座標系

における音波の波動方程式は次式ようになる。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \phi^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

球形空洞内における共鳴には複数のモードがあるが、その中でもラジアルモードと呼ばれる中心から放射状に現れる球面波の共鳴モードを測定対象とすると、方位角および仰角方向の微分項は消去できる。オイラー方程式および減衰のない理想状態を仮定した圧力と密度の等エントロピー変化の式を用い、剛体の球形空洞内面 ($r=a$) で粒子速度が 0 であることを境界条件として式(1)を解くと次式が得られる。

$$f_{ln} = \frac{c z_{ln}}{2\pi a} \quad (2)$$

ここで f は共鳴周波数であり、 z_{ln} は l 次の球ベッセル関数の極値を与える n 番目 ($n=0, 1, 2, \dots$) の解である。 n は動径方向のモード、 l は仰角方向のモードを表わし、一組の ln に対して方位角方向のモード m は $2l+1$ 個存在する。ここではラジアルモードを用いるため $l=0$ とし、方位角方向のモードは $m=0$ の 1 個のみである。上述のように z_{ln} は球ベッセル関数から与えられるため、球形空洞の半径 a が既知であれば、測定周波数から音速を求めることができる。

以上は、壁面の境界層などを考慮しない理想化された状態での共鳴周波数と音速の関係を示したが、球形空洞内壁近傍の温度境界層、粘性境界層、共鳴器形状などによる補正を加えることで、音速の測定精度を向上させることができることが Moldover らにより報告されている⁶⁾。

3. 測定装置

図 1 は球形共鳴器の下半分の写真である。純銅製で、半球状の窪みを持ち、上半分と組み合わせることで球形空洞となる。組み合わせたときに、半球のエッジ部が上下で一致するように合わせ面にはめ合い部を設け、球形空洞内面の粗さは Ra0.8 以下に加工している。

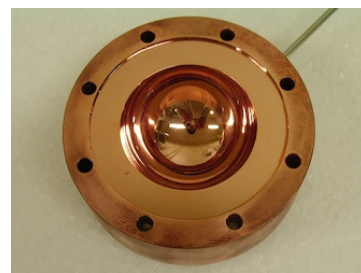


Fig. 1 Picture of a lower side of hemispherical cavity

球型共鳴器による水素の音速測定装置の開発

ある一定の音速に対しては、球形空洞の径が大きい方が低い周波数で共鳴するため、マイクロホンによる周波数測定にとっては径が大きい方が有利である。本研究では、試料に水素を用い、将来的には 1MPa 以上の高圧での測定へ拡張することを考慮し、耐圧性能と安全性の面から容積を小さくするために、球形空洞の半径は他の文献よりも小さめの 25mm とした。これに合わせて、音波の発振子および受信センサーには、必要な性能を持つものの中で最小の 1/4 インチ径のものを使用した。また、共鳴器の材料には温度の均一化を図り、熱伝導率の大きい純銅を選択した。水素は金属の脆化を引き起こすことが知られており、材料の選択には注意が必要であるが、水素雰囲気中の純銅に関する水素脆化の情報は入手できなかった。

図 2 に測定装置の概略図を示す。球形共鳴器(1)は、压力容器上部のフランジから金属リングと水素導入管により吊り下げられ、上部には 90 度の角度で音波の発振子(2)とマイクロホン(3)が球形空洞内面との間に段差のないよう設置してある。発振、受信の両方に、100kHz までほぼフラットな特性を持つ Brüel & Kjær 社の 1/4 インチ自由音響場マイクロホン 4939 を使用している。水素の音速は常温常圧で約 1500m/s であることがわかっており、内半径 25mm の球を用いて複数のモードで測定するには高い周波数まで測定が可能なセンサーを使用する必要がある。発振子として使用する 4939 には、任意波形発生器 Agilent Technology 社 33210A (8)の出力を直接接続し、10Vp-p の正弦波電圧

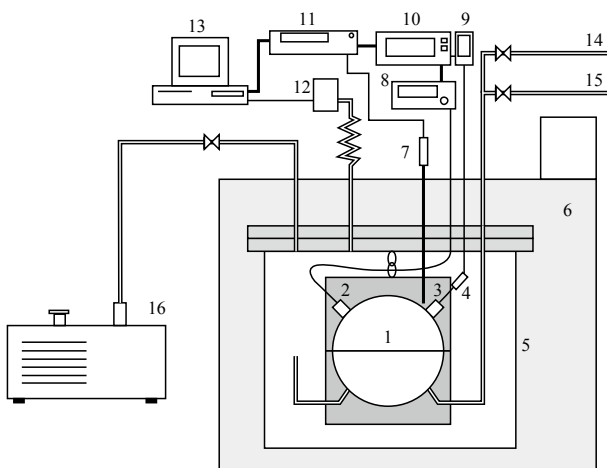


Fig. 1 Schematic of the measurement apparatus

1. Spherical resonator, 2. Sonic oscillator, 3. Microphone,
4. Preamp., 5. Pressure vessel, 6. Thermostatic bath,
7. PRT, 8. Function generator, 9. Conditioning amp,
10. Lock-in amp, 11. Digital multi-meter,
12. Pressure sensor, 13. Personal computer,
14. H₂ pipe line, 15. He pipe line, 16. Vacuum pump

をかけることで音波を発生させる。マイクロホン(3)にはプリアンプ Brüel & Kjær 社 2669 (4)が接続されており、受け取った圧力変化をコンディショニングアンプ Brüel & Kjær 社 2690 (9)で増幅してロックインアンプ SIGNAL RECOVERY 社 7265 (10)により特定の周波数を検知する。

球形共鳴器(1)は压力容器(5)に入れられ、压力容器はシリコン油で満たされた恒温槽(6)に浸漬されている。球形共鳴器内部と压力容器内部は共鳴器左下の通気口で継がれており、球形共鳴器を含む压力容器内全体を試料ガスで充填して実験を行なう。センサーとして使用するコンデンサー式マイクロホンの性能を維持するためにも、共鳴器の内外で圧力差がつかないように注意を払った。試料ガスは、油ロータリー式の真空ポンプ(16)と恒温槽(6)を用いて系全体を数回ベイキングした後に、水素ライン(14)またはヘリウムライン(15)から球形共鳴器内に直接導入される。球形共鳴器を満たした試料ガスは通気口を通じて压力容器内にも供給される。

圧力計には、Paroscientific 社 Digiquartz® Pressure Transducer を用いた Series 1000 Transmitters (12)を使用し、フルスケール(200psi=1.38MPa)の 0.01%の不確かさで圧力を測定することが可能である。压力容器と外形 1/8 インチのステンレスチューブで接続され、定常状態において球形共鳴器内との圧力差はないものとする。温度は、球形共鳴器本体に直接差し込まれた Pt100 の 4 線式シース白金抵抗温度計(PRT) (7)を、Agilent Technology 社デジタルマルチメータ 34420A (11)に接続して抵抗測定を行うことで求める。共鳴器と PRT は高熱伝導性の不揮発性接着剤を介して密着させている。使用した PRT は、20°C から 200°C まで 20°C ごとに 10 点の較正を行なっており、測定抵抗値を R_t 、0°C における抵抗値を R_0 、温度を t として次の二次式

$$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2) \quad (3)$$

で近似したときの標準偏差は 0.0070K である。

任意波形発生器(8)、ロックインアンプ(10)、デジタルマルチメータ(11)および圧力トランスミッタはパーソナルコンピュータ(13)に接続されており、発振周波数を変えながら自動的に計測を行なうことができる。

測定試料に水素を用いるため、球形共鳴器を除いた装置の配管、バルブ類および压力容器などの材料には、すべて SUS316L を使用している。真空ポンプは防爆仕様とし、水素を真空引きするときは、空気と混合しても爆発限界の外になるようポンプの前で窒素を加え、屋外に直接排気するよう専用配管に接続している。

また、安全のため、装置上部を高精度の水素センサーで常時監視している。

4. 測定方法および測定手順

4.1 測定方法

本研究では、球形共鳴器内に音波を発生させ、共鳴する周波数を測定して音速を求める。共鳴器の球形空洞内面には、壁に段差なく取り付けられた径 1/4 インチのマイクロホン 2 個の丸型平面、径 1mm の試料ガスの導入口と圧力容器との通気口それぞれ 1 箇所、半球同士の接続部があり、それ以外は粗さ Ra0.8 以下の滑らかな球面となっている。任意波形発生器で 10Vp-p の正弦波を発生し、発振用のマイクロホンに送信して球形空洞内に音波を発生させる。受信用マイクロホンの出力はアンプで増幅され、送信周波数と同じ周波数の音波の受信強度をロックインアンプで測定する。送信周波数を 0 から 100kHz まで 5Hz 刻みで変化させて、その受信強度から共鳴周波数を探す。

共鳴は、本報告で使用している動径方向のモード(ラジアルモードと呼ぶ)のみではなく、仰角および方位角方向のモードが多数存在する他、周波数の高い領域では球形空洞内面の通気口やマイクロホンなどが原因となり、予期しない共鳴が多数派生する。球形空洞の半径、球ベッセル関数の解および予測される音速からおおよその共鳴周波数を予測して、測定結果を見ながら実際の共鳴周波数を特定する。共鳴周波数の測定例として、図 3 に、圧力 500.08kPa、温度 69.92°C におけるヘリウムの測定結果を示す。図中でピークがある部分が共鳴周波数であるが、本報告で使用する動径方向の(0, 1), (0, 2), (0, 3), (0, 4)モードの他に多くの共鳴周波数が存在することがわかる。共鳴周波数の特定は、圧力が低くなるほど共鳴の強度が小さくなり、周波数が高くなるほど他の共鳴モードとの区別がつかなくなり、困難になる。ヘリウムガスでは、0~100kHz の間にラジアルモードの共鳴が 4 つ現われているが、音速がヘリウムよりも速い水素では、(0, 4)モードが

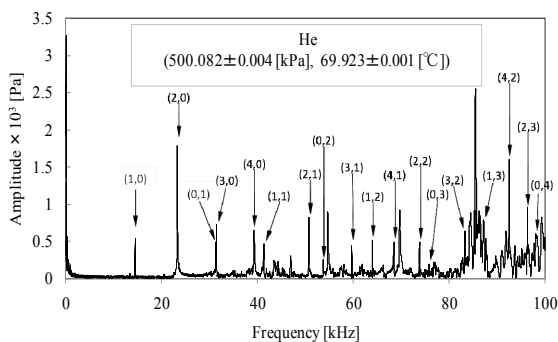


Fig. 3 Measurement of resonant frequency of He gas

100kHz を超えてしまい、同じ条件で 3 つの共鳴周波数しか得ることができない。

4.2 測定手順

本測定装置を用いた音速の測定手順を以下に簡単に説明する。

1. 測定装置内の気体を、測定試料ガスで置換する。
 2. 恒温槽の温度を 100°C に設定し、真空ポンプによって系全体を数 Pa まで真空引きする。
 3. 気体の純度を確保するため、1. と 2. を数回繰り返す。
 4. 恒温槽の温度を、測定温度に設定し、共鳴器の温度が定常になるまで待つ。
 5. 試料ガスを所定の圧力になるまで容器内に充填し、圧力および温度が安定するのを待つ。
 6. 共鳴周波数測定用プログラムを起動し、周波数を走査して測定実験を行なう。
 7. 圧力を次の測定圧力に調整して、圧力と温度が安定するのを待つ。
 8. 6. と 7. を繰り返して、ある温度における圧力と共鳴周波数の関係を調べる。
 9. 恒温槽の温度を変えて、5. から 8. を繰り返す。
1. から 3. では、試料ガスの充填と高温での真空引きを繰り返すことで、装置内部に吸着した不純物を脱着させ、測定実験に備えている。ターボ分子ポンプを使用して、より低圧まで真空引きする方法もあるが、今回目標としている不確かさのレベルではロータリーポンプによるベイキングの繰り返しで十分であると判断した。一連の実験で、球形共鳴器の温度が微妙に変動し、それに伴い内部の圧力も変化するが、それは測定の標準偏差に含まれて表示される。

5. 測定条件

今回は、音速が既知の試料を用いた、球形共鳴器の半径較正が目的である。恒温槽の設定温度は 40°C から 100°C まで 10°C 刻み、圧力は 1000kPa, 500kPa, 100kPa の 3 点で測定を行なった。リファレンスガスとしては、純度が 99.99999% のヘリウムガスを用いた。ヘリウムガスの音速の計算には、文献 7) および 8) の式を組み込んだ PROPATH⁹⁾ を使用し、式(2)から球形共鳴器の半径を逆算した。

6. 測定結果および考察

表 1 に、ヘリウムをリファレンスガスとして共鳴周波数を測定し、その結果を用いて式(2)によって計算した球形空洞の半径の推算値を示す。圧力は、圧力容器

球型共鳴器による水素の音速測定装置の開発

Table 1 Calculated Radius at given temperature and pressure

Temperature [°C]	Pressure [kPa]	Radius [mm]	Temperature [°C]	Pressure [kPa]	Radius [mm]	Temperature [°C]	Pressure [kPa]	Radius [mm]
40.11	1,080	25.003	69.91	965	25.007	99.73	972	25.016
40.29	504	24.999	69.92	500	25.014	99.74	500	25.031
40.21	100	25.018	69.93	100	25.037	99.75	100	25.031
50.00	960	24.997	79.87	964	25.010	• Temperature and pressure are averages of one series of measurements. • Radius is the average of (0, 1), (0, 2) and (0, 3) modes.		
49.92	516	25.002	79.85	500	25.012			
49.94	100	25.017	79.86	100	25.049			
59.97	989	25.003	89.79	980	25.013			
59.98	500	25.009	89.80	500	25.015			
60.00	100	25.022	89.80	100	25.041			

の出口側と入口側にそれぞれ設置された微流量調整弁を使って調整したが、温度が安定するまでに時間を要し、微流量調整バルブで細かい調整が難しいために表のような圧力値となっている。温度は恒温槽の設定温度で調整するが、室内環境により若干変動する。全範囲における半径の平均値および標準偏差は

$$a = 25.016 \pm 0.014 \text{ [mm]} \quad (4)$$

となり、標準偏差は半径の 0.055% である。この標準偏差の値は目標として設定している測定の不確かさにとって無視できない大きさであり、球形空洞の半径は温度および圧力の関数として定義しなければならないことがわかる。図 4 に、圧力をパラメータにとったときの、温度と半径の関係を示す。半径の温度依存性については、銅の線膨張係数から計算した値とオーダーが一致しており、温度上昇に伴う半径の増大は温度による膨張の影響であると予測される。ただし、温

度による膨張であれば、右上がりのグラフになるため、1000kPa、40°C の値と、100kPa、90°C および 100°C の値については、再現性の確認と、音速—半径—共鳴周波数の関係が式(2)で十分かどうか理論の検証が必要である。圧力については、体積圧縮率から計算した半径の変化は、図の範囲では温度による変化よりも 2 桁以上小さく、変形は無視できると判断される。現時点では、温度と同じレベルの変化が算出されており、式(2)の再検討が必要である。2. の最後にも記述したが、式(2)は理想状態を仮定した時の式であり、以上の結果からは、壁近傍の境界層など実在流体としての非理想性を考慮する必要があることが予測される。

7. 結論

球形共鳴器を用いた水素の音速測定装置を製作し、リファレンスガスとしてヘリウムを用いた半径較正実験を行なった。理想気体状態を仮定して温度境界層および粘性境界層の影響を無視し、共鳴器形状は真球であり、その形状が圧力と温度の影響を受けないと仮定した場合、球形空洞の半径として $25.016 \pm 0.014 \text{ mm}$ を得た。この標準偏差は半径の 0.055% に当たり、目標とする測定の不確かさ 0.1% を達成するには不十分な精度であり、球形空洞の半径は測定時の温度と圧力の関数として表わさなければならないことが明らかになった。今後は、実験の精度を確認するとともに、非理想性を考慮して再計算を試みる予定である。

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)プロジェクトである「水素先端科学技術基礎研究事業」の一環として行なわれているものであり、ここに謝意を表す。

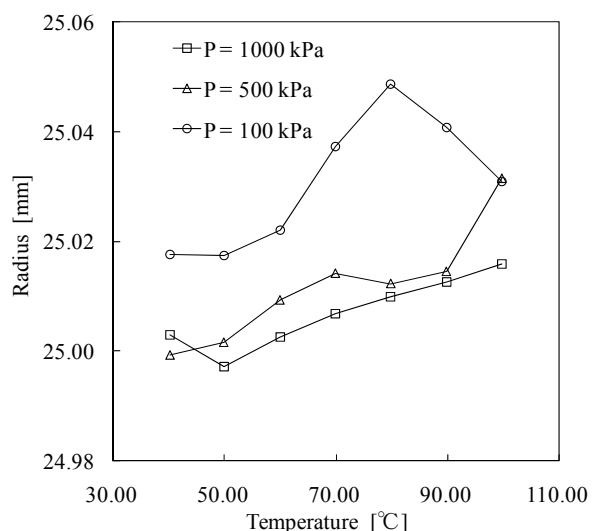


Fig.4 Temperature and pressure dependence of radius of the spherical cavity

参考文献

- 1) Peter L. Woodfield, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫, 高温高圧水素の粘性係数推算式の提案, 熱物性, 24(1), 2010, pp. 21-27.
- 2) 迫田直也, 進藤健太, 新里寛英, 河野正道, 高田保之, 藤井丕夫, 高圧水素用バーネット式PVT性質測定装置の開発, 熱物性, 24(1), 2010, pp. 28-34.
- 3) M. R. Moldover, J. P. Trusler, T. J. Edwards, J. B. Mehl, R. S. Davis, Measurement of the Universal Gas Constant R Using a Spherical Acoustic Resonator, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 93(2), 1988, pp. 85-144.
- 4) M. R. Moldover, Optimizing acoustic measurements of the Boltzmann constant, C. R. Physique, 10, 2009, pp. 815-827.
- 5) T. Hozumi, T. Koga, H. Sato, K. Watanabe, Sound-Velocity Measurements for HFC-134a and HFC-152a with a Spherical Resonator, International Journal of Thermophysics, 14(4), 1993, pp. 739-762.
- 6) Michael R. Moldover, James B. Mehl, Martin Greenspan, Gas-filled spherical resonators: Theory and experiment, Journal of Acoustical Society of America, 79(2), 1986, pp. 253-272.
- 7) V. D. Arp, J. Low Temp. Phys., vol.79, (1990), p.93
- 8) R. D. McCarty and V. D. Arp, Adv. Cryogenic Eng., vol. 35, (1990), p.1465.
- 9) PROPATH Group, Program Package for Thermophysical Properties of Fluids: PROPATH, <http://www.cc.kyushu-u.ac.jp/scp/system/library/PROPATH/PROPATH.html>