

## 超臨界流体における高速な断熱過程の研究

三浦裕一<sup>1</sup>、大西 充<sup>2</sup>、吉原正一<sup>2</sup>、石川正道<sup>3</sup>、小林礼人<sup>4</sup>、小貫 明<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>名大 院理、<sup>2</sup>宇宙機構、<sup>3</sup>東工大 総理工、<sup>4</sup>中部大 工、<sup>5</sup>京大 院理、

### Fast adiabatic process in a supercritical fluid

Yuichi Miura<sup>1</sup>, Mitsuru Ohnishi<sup>2</sup>, Shoichi Yoshihara<sup>2</sup>, Masamichi Ishikawa<sup>3</sup>, Hiroto Kobayashi<sup>4</sup>, Akira Onuki<sup>5</sup>,

<sup>1</sup> Department of Physics, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya, Japan,  
<sup>2</sup> Japan Aerospace Exploration Agency, Chofu, Tokyo, Japan,  
<sup>3</sup> Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,  
 Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japan,  
<sup>4</sup> College of Engineering, Chubu University, Kasugai, Japan,  
<sup>5</sup> Department of Physics, Kyoto University, Kyoto, Japan,

E-Mail: j46079a@cc.nagoya-u.ac.jp

Abstract: A fast heat transport phenomenon occurring in supercritical fluids, known as the "piston effect", has been studied in relation to the sound wave generation in CO<sub>2</sub>. To clarify the sound wave generation mechanism from a film heater, a very short heat pulse, width 2.5  $\mu$  sec, was applied to the fluid, and the double-peak signal has been observed, indicating the generation of the sound by thermal process in the supercritical fluid, piston effect.

Key words; Phase Transition, Piston Effect, Heat transport,

### 1. 序論

微小重力環境が必要な基礎科学実験として、超臨界状態における流体の特異な熱輸送現象の解明は重要なテーマであり、地上実験を進めている。

単一成分流体の気相液相臨界点近傍では熱拡散係数が大きく減少（臨界減速）するため、拡散速度は大幅に低下する。しかし、仏の微小重力に於ける実験により、予想外の速い熱輸送現象が発見された<sup>1)</sup>。この結果は、通常の熱拡散過程よりも、桁違いに速い熱輸送の機構が存在することを示している。

小貫らが「ピストン効果」提唱したモデル<sup>2,3)</sup>によると、臨界点近傍の流体は、熱膨張係数が発散しているため、加熱面近傍の臨界流体が瞬時に膨張してバルク流体を圧縮し、音波が発信される。この音波が熱エネルギーを高速で輸送すると考えられる。

しかし、現象が音速で進展するため、測定が技術的に極めて困難であった。そこで我々は装置開発を行い、CO<sub>2</sub>を試料として、超臨界流体の特異な熱輸送の詳しい機構の解明を進めている。

臨界点に接近するには、温度だけではなく、流体密度も正しく臨界密度に調整しなければならない。そこで、先ず試料流体の精度を求めた。

1図は界面の位置の温度変化の例である。50%はセルの中央の位置を示す。曲線は相図から計算した界面であり、平均密度が臨界値から外れた場合の温度変化を示す。臨界点に接近するにつれ、気・

液の密度差

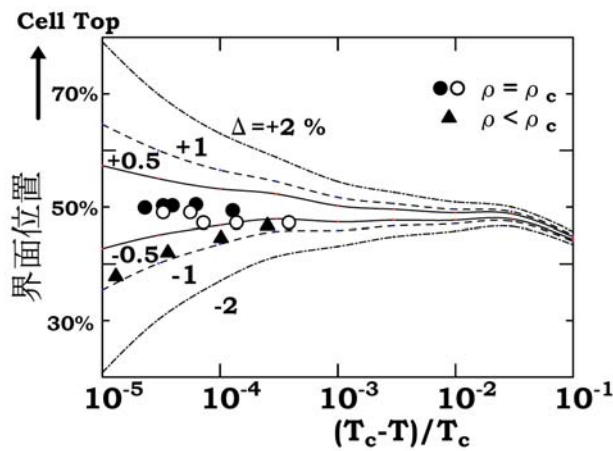
が減少するので、僅かの密度調整で界面の温度変化が増幅されて観測される。つまり、臨界密度からの差に敏感となる。

気・液の界面はCCDカメラで観測して温度変化を求めた。 $\Delta = (\rho - \rho_c) / \rho_c$ であり、平均密度を示す。実験に使用した流体は、白、黒の丸印であり、臨界密度との差が0.5%以内であることが分かる。三角印は、意図的に流体の密度を下げた例であるが、それでも-1%程度である。

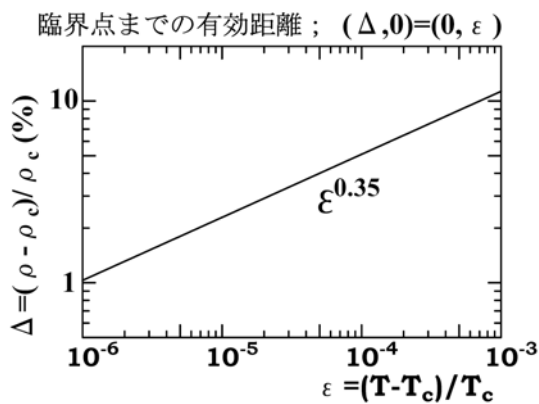
更に現実的には、平均密度が正しく調整しても、臨界点に接近するにつれ、重力による上下方向の密度勾配が深刻な問題となる。

2図は、臨界温度との温度差に対応する臨界密度との差を示す<sup>4)</sup>。

臨界点に接近するためには、臨界温度と臨界密度の両方を正しく調整する必要がある。 $\Delta$ が相対密度差、 $\varepsilon$ が温度差を示す。図から、例えば、換算温度 $\varepsilon$ で $10^{-5}$ 以内に接近するためには、密度の精度は10%以内でよい。しかし、 $\varepsilon$ で $10^{-6}$ 以内に接近するためには、密度も1%以内に調整する必要があることが分かる。つまり、一方だけをいくら正確に臨界値に調整しても、他方の精度が悪ければ、臨界点に有効に接近できない。よって、我々の試料は、1図から分かるように、測定温度の範囲内 $10^{-5}$ では、十分な密度の精度で調整されていることが、確認できた。

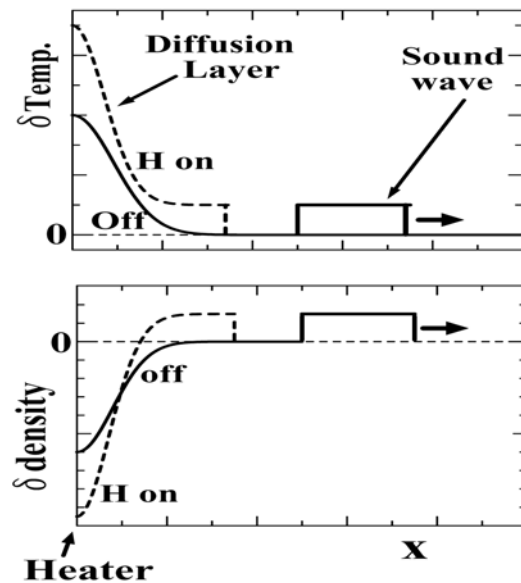


1 図 界面の位置の温度変化の例。50%はセルの中央を示す。気・液の界面はCCDカメラで観測した。 $\Delta = (\rho - \rho_c) / \rho_c$ であり、平均密度を示す。白、黒の丸印は臨界密度との差が0.5%以内である。三角印は、意図的に流体の密度を下げた例であるが、それでも-1%程度である。



2 図 臨界温度との差に対応する臨界密度との差。

臨界点に接近するためには、臨界温度と臨界密度の両方を正しく調整する必要がある。図から、例えば、換算温度 $\epsilon$ で $10^{-6}$ 以内に接近するためには、密度も1%以内に調整する必要があることを示す。



3 図. 臨界点近傍における、パルス加熱中、及び加熱終了直後の温度分布と密度分布の模式図。加熱パルス幅は $10 \mu s$ 以内を想定している。加熱によりヒーター面から高温・低密度の熱拡散層が成長し、加熱終了と同時に、高温・高密度のパルスが壁から離脱する様子が分かる。加熱前の温度と、平均密度(臨界密度)をゼロとして、それぞれの相対変化を示す。

3図は 臨界点近傍における、パルス加熱中、及び加熱終了直後の温度分布と密度分布の模式図である。加熱パルス幅は $10 \mu s$ 以内を想定している。流体の熱膨張係数が発散しているため、加熱によりヒーター面から高温・低密度の熱拡散層が厚く成長している。加熱終了と同時に、高温・高密度のパルスが壁から離脱する様子が分かる。加熱前の温度と、平均密度(臨界密度)をゼロとして、それぞれ相対変化を示す。数値計算によれば、密度の相対変化は $10^{-6}$ よりも小さいことが予想されていたので、極めて高速で高精度の測定が要求された。

注意する点は、この図の横スケールは、場所により4桁も異なることである。即ち、熱拡散係数が減速しているため、熱拡散層の厚みは $100 \text{ nm}$ 程度と極めて薄く、一方バルク領域に発信された音波の厚みは $1 \text{ mm}$ 程度である。

## 2. 実験

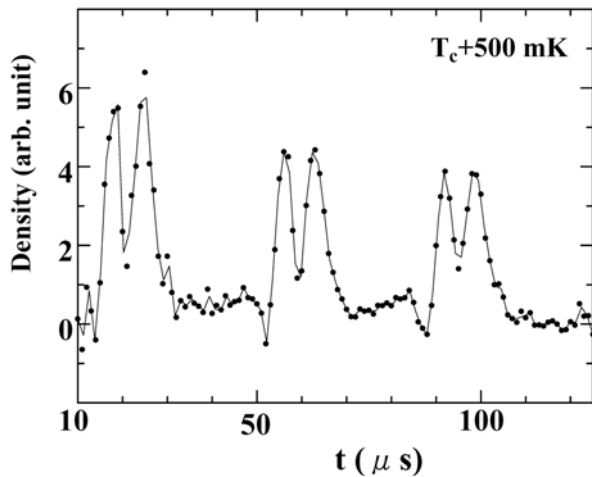
試料流体を入れたセルは3重の銅製の熱シールドに囲まれて温度制御された。セルの温度は絶対精度の高い白金抵抗温度計を用いて測定した。抵抗の測定は、ダブルブリッジを使用して4端子法で測定した。セルの温度は $\text{CO}_2$ の臨界温度、約 $30.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 、の近傍で測定の間 $1 \text{ mK}$ 以内に制御されている。

実験ではマイクロ秒オーダーのパルス加熱により密度波(音波)を発信させ、その伝播の様子を局所的な流体密度の測定により追跡した。パルス加熱は対流を避けるため、上方から下側に向けて行った。

容器は主に熱伝導度の高い銅ブロックを放電カットでくり貫いて作成され、熱の伝播方向の側面壁の材質は熱伝導度の小さい 1 mm 厚の SUS 板、及び 5 mm 厚の光学ガラスである。

実験には、パルス幅が数  $\mu\text{s}$  の熱パルスを発信できる応答の速いヒーターが必要となる。開発したヒーターは、縦横 10mm、厚さ  $3\mu\text{m}$  の NiCr 箔である。これを流体中に張り渡し、流体と直接に熱接触させた。

流体の熱伝播に伴う密度変動を He-Ne レーザーを光源(波長  $\lambda = 632.8\text{ nm}$ )とする干渉計で測定した。独自に開発した干渉計の時間分解能は  $1\mu\text{s}$  と高速であり、流体の局所的な相対密度変動を分解能 0.3 ppm (光路差分解能  $\lambda/1000$  に対応)で測定することができた<sup>5,6)</sup>。



4 図. 限界まで短くした加熱パルス幅  $2.5\mu\text{s}$  のときの音波のエコー(密度信号)。温度は  $T_c+500\text{ mK}$ 、高さが 5 mm の試料容器の中央部で観測された、ピストン効果により発信された音波のエコーである。時刻 0 で加熱され、加熱量は約  $7.5\mu\text{J}$  である。信号の形が二つの山に分かれていることが分かった。加熱幅が大きい実験では、二つが重なって分離が不明瞭であった。先の信号は、直接にヒーターから到達した音波信号で、後の信号は容器天井で反射してから、遅れて到達したものである。信号の波形は、数回反射した後も、維持されていることが分かる。

4図は、我々の装置の時間分解能の限界まで短くした加熱パルス幅  $2.5\mu\text{s}$  のときの音波のエコー、即ち、密度信号である。温度は  $T_c+500\text{ mK}$ 、高さが 5 mm の試料容器の中央部で観測している。時刻 0 で加熱され、ピストン効果により発信された音波のエコーである加熱量は約  $7.5\mu\text{J}$  である。信号の形が二つの山に

分かれていることが分かった。ヒーター及び試料流体が、極めて高速で応答していることを示す。これまで行った  $10\mu\text{s}$  程度の加熱幅の実験では、二つの信号が重なって見え、分離が不明瞭であった。

最初の信号は、直接にヒーターからセル中央部の観測地点に到達した音波信号であり、後の信号は容器天井で反射してから、遅れて到達したものと考えられる。この場合、途中にあるヒーターを速やかに通過する必要がある。それが可能かどうか、以下で議論する。

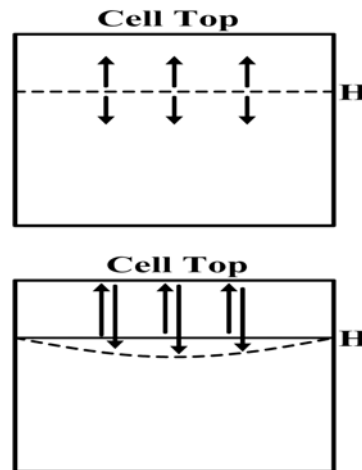
### 3. 結果と考察

4 図は、パルス加熱を 5 ms ごとに 418 回行い、密度信号を積算した結果である。縦軸は干渉計で測定された位相変化から求めた密度の相対変化である。臨界状態を乱さないため、1パルス当たりの熱量を約  $7.5\mu\text{J}$  に制限している。

4図の信号波形から、分離した二つの密度信号が両者とも 正(高密度)であることが分かる。もし、箔ヒーターが何らかの原因で動いた場合、機械的に音波が発信される。その場合、ヒーター面の一方が正の音波を発信すれば、他方には負(低密度)の音波が発信される。

しかし、4図の結果は両面から正の音波が発信されたことが確認でき、更に到達時間の差は、音速と行路差からの計算と一致した。

よって、3 図の機構、即ち、熱的にピストン効果で音波が発信されていることが、確かめられた。



5 図 Film Heater の変形の様子。ヒーターから上下対称に音波が発信される。上側に発信された音波は容器の天井で反射され、ヒーターを変形させる。Film Heater の変形は十分に速く、音波に追従できるため、周囲の流体の密度変化を妨げないことが分かった。その結果、音波の伝播では Heater は影響を与えず、存在は無視される。

次に、天井で反射された音波が、速やかに、ほとんど損失なくヒーターを通過できるかどうか、が問題となる。

5図は、Film Heater の変形の様子を示す。ヒーターHから上下対称に音波が発信される。上側に発信された音波は容器の天井で反射され、ヒーターを変形させる。数値計算から、ヒーターが受ける圧力は約 23 Pa、力は 2.3 mN である。流体の変位は、僅か 1 nm と極めて微小である。この圧力による Film Heater の静的な変形は5桁も大きい。つまり、弾性的に流体の変位を止める強度は全く無い。

次に、ヒーターの慣性質量 2.5 mg から、音波に追従して高速変位が可能かどうか見積もった。音波による力により、ヒーターは下方向に加速され、1  $\mu$ s で 0.5 nm 変位する。この値は、音波が通過する際の流体の変位とほぼ等しく、音波は速やかにヒーターを通過できることになる。つまり、音波の伝播には、実質的にヒーターの存在は無視できることになる。

この事実は、音波のエコーの幾何学的条件とも一致する。複数の行路長の容器のエコーから音速を決定する際、容器の天井と床の距離だけで決まり、ヒーターの位置は無関係であった。

このようにヒーターは音波に追従して動くことができるため、周囲の流体の密度変化を妨げないことが分かった。しかし、音波の発信のときは、音波が対称に発信されるため、上下の駆動力はキャンセルされ、動かない。

結論として、

本実験では、我々が開発した高速高精度の干渉計により、超臨界流体にパルス加熱を行い、音波(密度波)の発信と伝播、エコーをリアルタイムで測定した。

特に、2.5  $\mu$ s という極めて短い幅のパルス加熱を加え、信号の波形を調べた。また、ヒーターの機械的性

質と熱的性質を検討した。その結果、加熱の際にはヒーターは静止しており、音波が熱的にピストン効果により、発信されることを実証した。

更に、ヒーターは音波に追従して容易に動くことができ、音波は速やかに、ほとんど損失なく箔ヒーターを通過していることが分かった。この事実は、エコーから音速を決定する際に、行路長の計算にヒーターの位置が無関係になることを意味する。これは、音速測定からも確認された。

これまで理論的に推定するしかなかった高速の熱輸送現象の過程が実測できるようになった。その結果、予想外に多様な現象が起きていることが解明されつつある。

地上では臨界点に接近する限界があり、微小重力環境での実験が望まれる。

#### 参考文献

- 1) See, for example, Nitsche, K. and Straub, J.; Proc. 6th Euro. Sympo. Materi. Sci. under Microgravity Condition. SP-256, 109 (1987), Zappoli, B. et al.; Phys. Rev. **A41**, 2264 (1990).
- 2) Onuki, A. et al.; Phys. Rev. **A 41**, 2255 (1990).
- 3) Onuki, A. and Ferrell, R. A.; Physica **A 164**, 245 (1990).
- 4) P.C. Hohenberg and M. Barmatz, Phys. Rev. **A6**, 289 (1972).
- 5) Ohnishi, M. et al.; Proc. 54th Inter. Astro. Congress, J.1.5, (2003). Ohnishi, M. et al.; Proc. ISPS/Spacebound 2004, (2005).
- 6) Miura, Y. et al.; Abstract ISPS/Spacebound 2004, (2004).