

高圧流体の粘性率計測技術に関する調査研究

村本智也*

(2019年1月31日受理)

A survey on viscosity measurement technology of high-pressure fluid

MURAMOTO Tomoya

Abstract

Along with the sophistication and complication of the engineering process, prediction of fluid behavior under extreme conditions, i.e., high pressure conditions, has become important in many industrial and science fields dealing with fluid or fluid dynamics. There are three major industrial fields where viscosity under high pressure conduct more attention: tribology, the petroleum industry, and hydrogen energy society. In this survey, various measurement principles, characteristics of them, and issues raised under high pressure conditions are discussed, and industrial needs of precise viscosity evaluation in such conditions are reported as well.

1. はじめに

粘性率は流体の流動特性の大部分を支配する重要なパラメータであり、製造プロセスや装置の設計・操作に必要な基礎情報の一つである。近年、技術の進歩に伴う工学的プロセスの高度化並びに複雑化に伴い、流体を扱う多くの産業分野・科学技術分野において、従来よりも広い圧力レンジにおける、流体の挙動の予測が重要な課題となってきた。それに伴い、あらゆる流体の高圧下における粘性率の高精度な実測値が重要視されるようになってきた。亜臨界・超臨界に括がる熱力学条件は粘性率や拡散係数の数値にわたる飛躍的な変化をも可能にし、これらの高精度な実測値に対するニーズは年々増してきている。本報告では、高圧粘性率に対する社会的なニーズと、粘度標準の現状、高圧粘性率測定で用いられる各手法とその課題をまとめた。

第1章では、まず、粘性率についての簡単な説明をした後、圧力と粘性率についての関係性について述べる。第2章では、高圧粘性率に対する社会的ニーズについて記述する。第3章では、粘性率測定法について概観する。

第4章で、解決すべき技術的な課題について述べ、第5章でまとめを行う。

1.1. 粘性率の定義

流体とは、静止状態においてせん断応力が発生しない連続体の総称である。物質の形態としては液体と気体及びプラズマがこれに相当する。以下、本稿で「流体」と記述する場合、液体と気体及びプラズマのことを意味する。

粘性率は、流体に加わるせん断応力と速度勾配の比率、流動変形のしやすさ（しにくさ）の度合いとして定義される（式(1)）。

$$\tau = \mu \frac{\partial U}{\partial y} \quad (1),$$

ここで、 τ は流体に加わるせん断応力、 μ は粘性率、今、地面と垂直の方向に y 軸をとっており、 U は地面と並行な方向での流速を示す（図1）。これをニュートンの流体摩擦法則という。また、流れのせん断応力（ τ ）と流れのせん断速度（ $\frac{\partial U}{\partial y}$ ）の関係が線形である流体をニュートン流体といい、 μ がせん断速度に依存する、または、降伏強度をもつ流体を非ニュートン流体という。非ニュートン流体の性質は、その挙動の特徴から、ダイラ

* 工学計測標準研究部門流体標準研究グループ

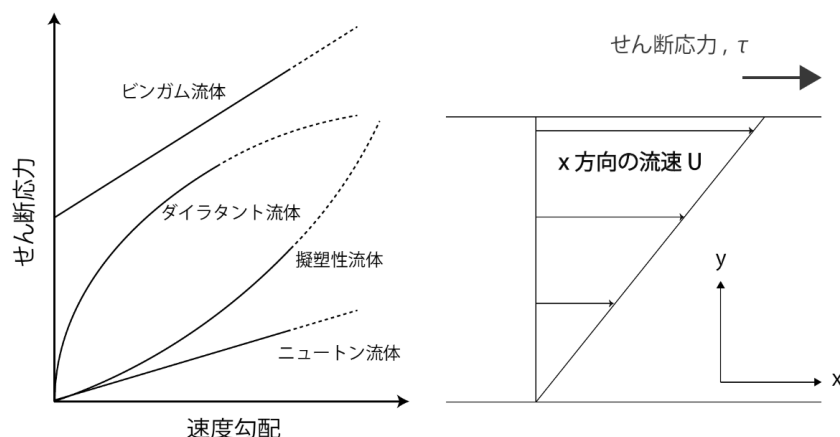


図1 セン断応力と速度勾配に対応したニュートン流体と各非ニュートン流体の挙動（左）と粘性の定義に相当するクエット流（右）

タント流体、擬塑性流体、ビンガム流体の3種に大別することができる。図1に、それぞれの流体の特徴を示した模式図を記載する。粘性が生じるための基本となるメカニズムは、隣接する分子間に作用する2次結合力（Van der Waals 力、水素結合力、絡み合いなど）の強さである¹⁾。ニュートン流体の場合は、せん断応力及びせん断速度がどのように変化しても、このような2次結合力は一定条件下において不変である。非ニュートン流体のうち、ダイラタント流体は流れが強くなるほど流動しにくくなる流体、擬塑性流体は流れが強くなるほど流動しやすくなる流体、ビンガム流体は降伏応力をもつ流体とされている。

また、粘性率をその流体の密度 (ρ) で割ったものを動粘性率 (ν) といい、こちらが指標として用いられる場合も多々ある（式 (2)）。

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2),$$

動粘性率の大小関係は粘度と大きく異なり、その意味するところはそれぞれ異なる。例えば、20℃、1気圧 (=101.325 kPa) における標準大気と水の粘性率を比較した場合、粘性率に関しては水の方が大きい²⁾、動粘性率に関しては標準大気の方が大きい。これは、粘性率は単純な粘りの強さの指標であり、動粘性率は流れの伝播のしやすさの指標となりうるということを表している。

1.2 流体にかかる圧力

本稿では高圧下における粘性流体を取り扱っているため、圧力の定義及び流体にかかる圧力についても紹介しておく。圧力は単位面積あたりに働く法線応力として定

義される。静止流体中にかかる圧力は任意の面に対して等しい大きさを持ち、このような圧力を「静水圧」という。各国の圧力標準は、この静水圧性を前提として設定されている。流体の粘性率には強い圧力依存性があり²⁾、圧力に比例して粘性率は高くなる。大本の基準となる蒸留水の粘性率の絶対値は、標準気圧 (101.325 kPa) を基準として設定されており³⁾、この標準気圧を基準に、各国の標準研究機関において標準液の研究開発が行われている。圧力の表示の仕方には大きく分けて2種類あり、それぞれ、「絶対圧力」、「ゲージ圧力」、という。絶対圧力は、絶対真空を基準（圧力がゼロの状態）とした圧力のことを指し、ゲージ圧力は大気圧を基準とした圧力のことを指す。また、任意の2点の圧力の差として「差圧」が圧力の表示に用いられる場合もある。流体の流動は差圧並びに圧力勾配によっても生じるため、特に流体の高圧粘性率測定においては複数点での圧力モニタリングが非常に重要となる⁴⁾。

前節で述べたように、粘性が生じる大本のメカニズムは2次結合力に起因している。粘性率の圧力依存性を分子スケールで定量的に捉えたいと思った場合、分子運動論の立場で古くから研究が行われてきた自由体積理論を基本としたモデルで考えると良い⁵⁾。自由体積理論を基本としたモデルは、分子がブラウン運動できる体積を自由体積として定義し、粘性率が自由体積に依存するという経験式⁶⁾から導出される。この際に、統計力学的手法や熱力学的関数が用いられる。近年、Allal *et al.*⁷⁾によって粘性率の圧力依存性を各測定値から定量化できるモデルが提唱され、このモデルを用いた研究例が徐々に増えてきている⁸⁾。このような形で自由体積の概念が広く受

け入れられている一方で、この理論に懐疑的な声も少なくない。自由体積理論の検証、またはそれに替わる、状態量に依存する粘性率の簡便なモデルの構築のためには、高精度な測定値の蓄積が必要であると考えられる。

2. 高压下における粘性率の値を必要とする分野

本章では、高压粘度標準の立ち上げに向けた研究開発要素を展望する。粘度標準は、産業界への供給に関して比較的整備の進んだ標準であると言えるが、高压場への拡張にまでは至っていない。第1章で述べたように、高压下における粘性率の値を必要とする分野は多岐に渡り、解決すべき課題は対象とする分野によって異なる。

2.1 トライボロジー業界

高压下における流体の流動特性を把握するという意味で、高压下における流体の粘性率の実測値が重要視されるようになってきている。その一つの例として、潤滑油の粘性率が挙げられる⁹⁾。近年、弾性流体潤滑理論の発展により、潤滑界面における高压下での潤滑油の粘性率が、潤滑挙動に大きな影響を及ぼすことが明らかになった^{10),11)}(図2)。接触しかつ、相対運動をする2固体間(摺動面)での摩擦を減らし、摩擦による損失を防止する最良の方法は流体潤滑である¹³⁾。流体潤滑下では、固体表面間に満たされた流体膜に発生する圧力によって負荷が支持され、流体膜厚さが二面の表面粗さ以上となり固体間の真実接触は存在しなくなる。そのため、摩擦は極度

に低下する。このことより、機械要素の摺動部では流体潤滑が広く用いられている。流体潤滑に必要な潤滑油の粘性率は印加圧力によって異なり、それらは事前に計算で求めておく必要がある。そのニーズに伴い、潤滑油の高压下での粘性率の正確な実測値が重要視されるようになった¹⁴⁾。その一方で、実際に現場で使用されている潤滑油の圧力依存性は、高精度な実測値が不足しているために、いまだに不明なものが多い。極端な条件下における潤滑油の粘性率を推定する場合には、実験的に求められている粘性率-圧力-温度の関係式¹⁵⁾を用いて、実測値に対して内挿及び外挿することで求められるが、この方法で求められた粘性率の値はあくまで計算値である。せん断速度依存性を考慮した研究例は数多くあり、せん断速度をはじめとして、様々な要因によって潤滑油の流動特性が変化するということが先行研究によって明らかになっている¹⁶⁾。こういった背景もあり、トライボロジー業界からは、実際に潤滑油が使用される環境下における潤滑挙動を把握するための非ニュートン性の評価に関する要請も存在する。こういった要請から生まれた研究課題は、流体に対する学術的探究として取り組まれるだけではなく、その成果は各化学工学業界で広く応用されている。トライボロジー業界をはじめとした化学工学業界からの要請は材料開発の側面が強く、新規開発した油圧作動油や潤滑油やグリースの基礎物性を評価したいといったニーズが大きい。温度レンジとしては、室温付近から80℃程度まで、圧力レンジとしては、GPaのオーダーの値が求められる。

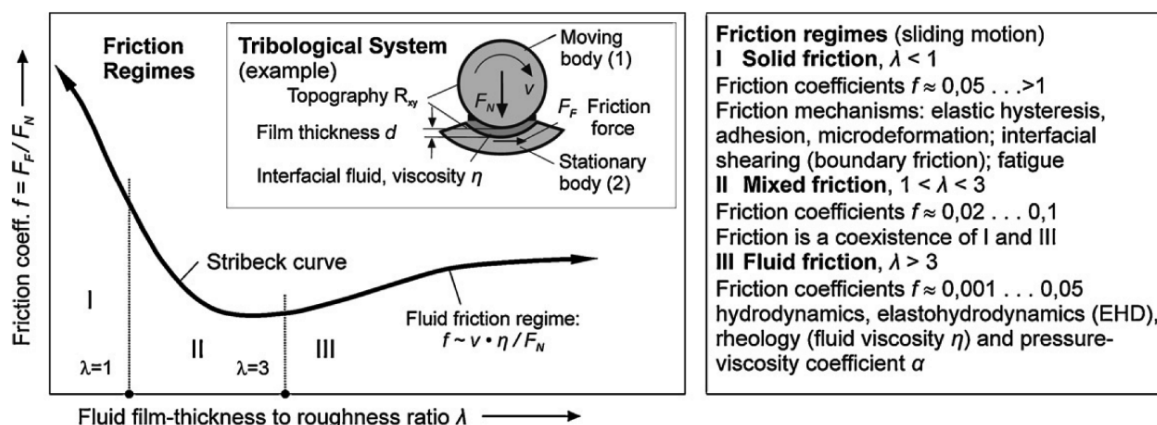


図2 ストライベックカーブの概説 (Czichos *et al.*¹²⁾より) 潤滑状態は3種類に大別することができ、それぞれ、境界潤滑領域 (Solid friction)、混合潤滑領域 (Mixed friction)、流体潤滑領域 (Fluid friction)、とされている。流体潤滑領域では潤滑膜が二面間を完全に分離しており、混合潤滑領域では僅かな潤滑膜で流体潤滑と境界潤滑が混在しており、境界潤滑領域では潤滑膜がほぼ単分子膜程度になっている。ストライベックカーブを事前に求めておくことによって、最適な潤滑状態を保つための条件や粘度 (温度) などの潤滑システムの設計を検討することができる。

2.2 石油開発業界

高压下における流体の流動特性に関する研究は石油開発業界にも大きな需要がある。流体の粘性率が石油の産出量の計算に用いられるためである。地下における石油の流動挙動を予測する際には、高压下における流体の粘性率が非常に重要となる¹⁷⁾(図3)。また、混相流を仮定した場合等、問題を複雑化した際には、非ニュートン性を考慮した解析をする場合があり¹⁹⁾、高压下における非ニュートン性の評価に関しても重要視されている業界である。近年、石油の流動特性を把握するための粘性率測定を巡る国際的な流れが活発化してきており、2008年に始まったIATP (International Association for Transport Properties) のプロジェクト (Round Robin Project on Ionic Liquids Viscosity, and Thermal Conductivity Measurements) では室温付近から 533 K, 241 MPa の温度圧力で不確かさ 2 % までの高温高压絶対粘度標準 (High-temperature, High-pressure viscosity standard: HTHP VS) を立ち上げようという提案がなされた。その提案を受けて、翌年に Schlumberger と Cambridge Viscosity によって開催された HTHP workshop では、二種類の石油貯留層 (海底油田とオイルサンド) を対象とした、二種類の温度圧力範囲における“石油粘度標準”を作るという目標設定をした。一つは、メキシコ湾の深海域における海底油田を対象とした粘度標準 (Deepwater Viscosity Standard: DVS) であり、

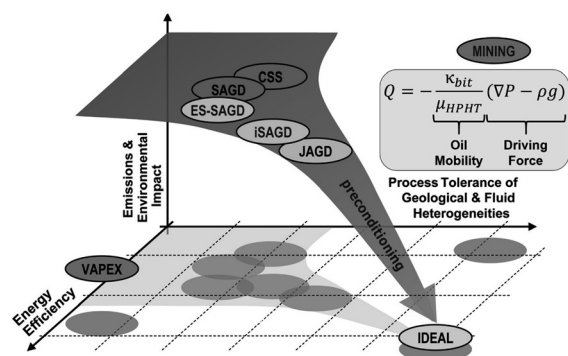


図3 オイルサンドからビチューメンを産出するにあたって重要となる要素の関係を示した概念図 (Gates *et al.*¹⁸⁾より、一部修正) Q は流量、 κ_{bit} はその地域 (ここではビチューメンを仮定) 固有の定数 (透水係数; Permeability), μ_{HPHT} は高温高压下での流体の粘性, ΔP は圧力勾配, ρ は流体の密度, g は重力を示す。室内実験で得られた高温高压下における流体の粘性値から Oil Mobility を予測することで、産出プロセスが最適化される。図中にはビチューメンを回収する際に用いられる各手法の名前がプロットされている。

533 K, 241 MPa 下で 20 mPa・s と設定され、もう一つは、オイルサンドから産出される重油を対象とした重油粘度標準 (The heavy oil viscosity standard: HOVS) であり、473 K, 10.34 MPa 下で 1000 mPa・s と設定された。これと類似したプロジェクトが、IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) によっても立ち上げられ (No. 2012-051-1-100)、こちらでは 473 K, 200 MPa 下で 20 mPa・s と設定された^{20), 21)}。このような国際的な流れを受けて、学術的な目的においても、商業的な目的においても、高压下における様々な流体の粘性率測定が盛んに行われるようになり、それに伴った高精度測定技術の必要性が高まっている。標準物質に求められる性質としては、温度安定性が高いこと、不活性度が高いこと、疎水性であること、実験室での運用が容易であること、ロット間での均質性が保たれやすいこと、等が挙げられる。上述した温度圧力域における粘性率を示す標準液の候補はいくつか存在し (クライトックス GPL オイル 102, tris (2-ethylhexyl) trimellitate (TOTM) 等)、それらに対する値付け、評価を行うことが盛んに行われ始めている²²⁾。この際、複数の手法を用いた妥当性の検証を行ったり、過去の文献値を参照することで値の健全性のチェックを行っている。装置定数の校正には、既に高精度な文献値が多く存在しているスクアランが用いられることが多い²³⁾。

製品としての加工が終わり、販売に至る前段階においても、石油を対象とした粘性率測定は非常に重要な役割を担っており、軽油や重油の等級分けに利用されている。軽油と重油の品質規格については、それぞれ JIS K 2204 と JIS K 2205 に規定されており、他の指標に加え、動粘性率の大小によってその種類が決定される。

2.3 水素エネルギー関連産業

燃料電池自動車等の普及に伴って水素があらゆる機器やシステムに用いられてくるようになるに従い、その熱力学的性質及び輸送性質の高精度な実測値へのニーズが高まってきている。ディーゼルエンジンに使用する燃料としての水素を仮定したときに、その動粘性率は燃焼室内に噴霧された際の霧化特性と直接的に関係し、ひいてはエンジンの燃焼性能を評価する上で重要なパラメータであると考えられる。よって動粘性率の値を事前に知っておくことは非常に重要であり、市販されている粘度計を用いた粘性率測定は事業所単位でも一般的に行われている。また、近年、高压下における水素を対象とした水素に関する研究開発プロジェクトが立ち上がっており、水素ステーション等に係る高压水素技術を対象とした研

究開発が進んでいる。水素の熱物性値は、NIST (National Institute of Standards and Technology; アメリカ国立標準技術研究所) が 1970 年代からデータブック及びデータベースでの公開を開始している (例えば、NIST Chemistry WebBook; <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1333740>)。その一方で、今現在に至っても高精度な実測値が充分にあるとは言えず、水素エネルギー社会の構築を目標とした高精度な測定技術の研究開発が盛んに行われている²⁴⁾。要素技術の発展に伴い、必要とされる値の温度圧力範囲は広がってきており、それに伴う測定技術の開発のニーズが高まっている。近年、論文等の形で世に出されている様々な物性値をコンパイルされたものが Web 上で参照できるようになっている (例えば、NIST Standard Reference Data; <https://www.nist.gov/srd>) (図 4)。

2.4 高圧力標準

重錘型圧力天びんをはじめとした、圧力発生器に用いられる液体圧力伝達媒体を対象とした研究例も数多く存在する。発生した圧力が系全体へ急速に伝播し静水圧性が保たれるためには、高圧下でその圧力伝達媒体が凝固しないこと、圧力に応じて粘性率が著しく上昇しないこと、圧縮率の小さいこと、等の条件を満たすものを選択する必要がある。こういった背景もあり、新規の液体圧力伝達媒体として開発したアルコール類をその粘性率や密度の温度圧力依存性を測るといったアプローチで評価するといった研究が各国の NMI で行われている²⁵⁾。また、液体圧力伝達媒体と重錘型圧力天びんの可動部の圧力による変形を考慮した連成解析による重錘型圧力天びんの性能評価²⁶⁾の高精度化のためにも、高圧下における

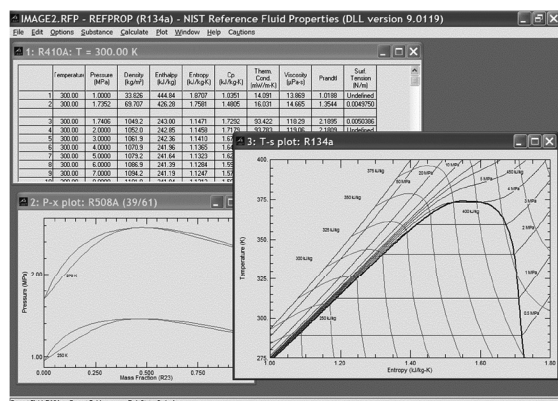


図 4 NIST が公開しているデータセット (REFPROP) の利用例 (REFPROP より; <https://www.nist.gov/srd/refprop>)

液体圧力伝達媒体の高精度な実測値が必要となってくる。重錘型圧力天びんを想定している場合、温度範囲としては、室温付近から 60 °C 程度まで、圧力範囲としては、3 GPa 程度までの値が必要となると考えられる。

2.5 粘度標準

本節では、粘度標準供給の現状について概説する。(国研) 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、蒸留水の粘性率を基準に校正した細管式標準粘度計群からなる校正装置によって -40 °C から 100 °C までの温度範囲にて、粘度標準を実現している²⁷⁾ (図 5)。細管式粘度計の原理及び特徴については次章で詳しく述べる。ここで、細管式標準粘度計「群」と表現されているのは、構成要素である細管が、測定する流体のとりうる粘性率の範囲に応じて複数本存在するためである。今現在、NMIJ も含めた各国の NMI における細管式粘度計群による粘性率の値付けは大気圧下で行われており、圧力方向への拡張が今後の課題として残されている。また、測定可能な粘性率の範囲の拡張、温度範囲の拡張等も研究課題として挙げられる。

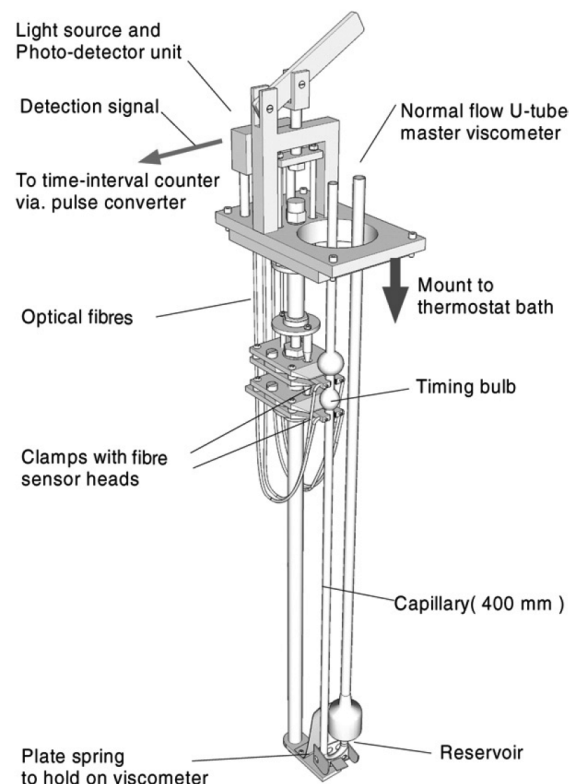


図 5 マスター粘度計の概略図 (Fujita *et al.*²⁷⁾ より)

2.6 ニーズ調査のまとめ

産業界の広い分野で流体の高圧下における粘性率の値が必要とされるようになってきた。そのため、高圧粘度標準の開発をした際には、各分野に寄与できる可能性がある。また、液体圧力伝達媒体の粘性率の圧力依存性を調べることは、圧力標準の高精度化に繋がる。近年、製造の現場で用いられる工業機器の制御や品質の向上、精密化のために、潤滑剤の粘性率の最適化による動力伝達機構の最適化が行われるようになった。また、石油開発業界における技術開発が進むにつれて、極限条件下における物性値が必要とされるようになった。ここ最近、試料に対する印加圧力の制御も可能な粘度計の開発及び製品化もなされてきており、それらの評価や校正の必要性も高まっている。つまり、産業界における高圧流体利用の基盤として、高圧力下における高精度な粘性率測定技術を研究開発することには多大なる意義が存在する。

3. さまざまな粘性率測定法

古くから現在に至るまでに、様々な粘度計が考案され、研究され、高圧場への拡張に関する多くの試みがなされてきている。それらの測定法は大まかに「振動式」、「回転式」、「落体式」、「細管式」の4つに大別でき、それぞれの測定法で利点、欠点が異なる。本節ではこの4つの測定法の原理と特徴について高圧下における粘性率測定の観点から概説を行う。

3.1 振動法

液体試料中で物体を振動させ、その際に受ける粘性抵抗から生じる振動の変化を観測し、その変化から粘性率を求める粘度計を振動式粘度計という。振動式粘度計には様々なタイプのものがあり、金属製の細い弦を使うもの²⁸⁾(図6)や、音叉のような形をした振動片を使うもの²⁹⁾などがある。液体試料中で金属製の細い弦を振動させるタイプのものは一般的に振動弦法と呼ばれている。振動弦法は1960年代前半に、Tough *et al.*³⁰⁾によって考案された粘性率測定手法である。密閉環境下での実装が容易であることから、考案された当初から極限状態下における粘性率測定に広く応用され、極低温域での液体ヘリウムや、超高压液体などの粘性率測定に用いられてきた³¹⁾。その後、Retsina *et al.*³²⁾らの理論的なアプローチによる検討や、様々な測定技術の開発が行われ、一般的な測定手法としての地位を確立しており、様々な作動流体の高圧下における粘性率測定にも用いられている³³⁾。一般的に、様々な形で測定系の実装が可能であるという

ことから、この測定原理を基にした様々な粘度計が開発されている。近年はインプロセスの粘度計としても注目されており、石油開発の現場でも用いることができるような形のもの等の研究開発が盛んになってきている³⁴⁾(図7)。振動法の中ではせん断速度を明示的に定義できないため、ニュートン性の評価に振動法を用いることはできない。

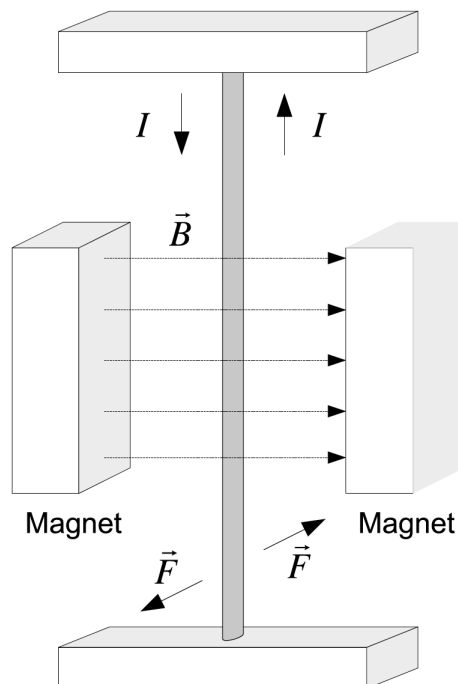


図6 振動弦法概念図 (Santos *et al.*²⁸⁾より、一部修正)
 $\vec{F}$ は弦にかかる力、 $\vec{B}$ は磁場、 $\vec{I}$ は電流を示す。粘性抵抗に応じた $\vec{F}$ と、 $\vec{B}$ と $\vec{I}$ に応じたインピーダンス、周波数応答から粘性が求まる。



図7 測定原理に振動弦法を採用した、現場測定に向けて開発された粘度センサー (Mishra *et al.* (2014)¹⁷⁾より、一部修正)

3.2 回転法

回転式粘度計は、液体試料中で円筒、円盤、球などの回転子を回転させ、それらの受ける粘性抵抗と回転子のトルクの比から粘性率を求める粘度計である（図8）。1934年にブルックフィールド社によって考案されたB型粘度計が有名である。用いる回転子の種類によって、その得意とする試料の種類も異なる。一般的には粘弾性測定装置として広く知られているレオメーターも、回転式粘度計に分類される。回転式粘度計には複数種類存在し、その分類はJIS Z 8803にも定められている。円筒や円盤を回転子として用いる回転式粘度計を用いた測定の中ではせん断速度が定義されるため、これらを用いた測定では非ニュートン性の評価が可能というのが大きな利点として挙げられる。測定や洗浄が容易であるというのも利点と言える。その一方で、回転子と試料間で生じる熱交換等に起因して、精密な温度場の形成が難しい。それ故に、試料部の温度測定に関する評価が難しい。試料

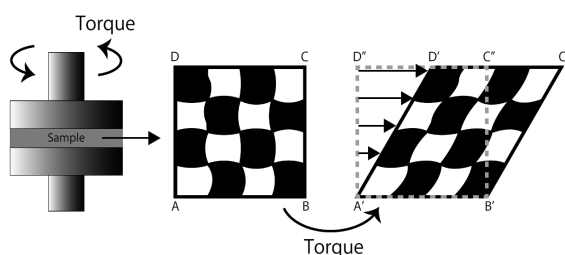


図8 回転法概念図（平行円板を回転子として用いた場合）と単純網目模型を仮定したサンプルの自然状態と滑り変形

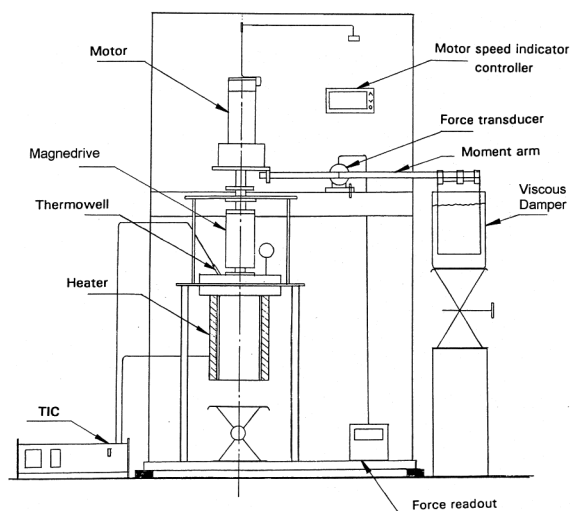


図9 Khandarea *et al.*³⁶⁾における実験系、Magnetdrive（磁気を利用した回転機構）の周りを高圧容器（耐圧性能～7.6 MPa）で覆うような形で実装している。

に合せて回転子の直径、角度などを調節しながら測定するというのも回転式粘度計の特徴の一つである。この手法では、液体試料の中で回転子を回転させる、または外筒を回転させるために、動的な流体を扱わなければならない。共軸二重円筒を用いた場合、角速度を大きくすると、液体試料の慣性力によって円筒端面で渦（テイラー渦）が発生して、内筒と外筒の隙間にある液体に影響を与える³⁵⁾。このような影響が生じる場合には、今現在提案されている補正式では補正しきれないため、不確かさの原因となってしまう。このような渦の発生する測定領域での測定を避けるためにも、角速度が小さい条件のもとで測定を行う必要がある。パラレルプレート等を用いた場合も、試料の散逸が問題となり得るため、角速度が小さい条件のもとで測定を行う必要がある。また、精密なトルクの測定とその不確かさ評価にかなりの実験的作業を要する。回転法を高圧場に拡張する場合、ガス圧を用いて圧力を印加することが多い³⁶⁾（図9）が、その場合、液体試料にガスが溶解してしまう可能性が考えられるため、正しい測定値が得られる温度圧力範囲は測定対象によって規定される。前述した理由も含め、この手法を用いる場合は、回転機構と高圧場を両立させることが難しいため、他の測定法と比べて高圧場に拡張することが難しい。言い換えれば、高圧場に拡張できた際には、高圧下における非ニュートン性の評価が可能で迅速な測定手法となり得る。

3.3 落体法

落球式粘度計は、液体試料中に球を落下させて、その終端速度から粘性率を求める粘度計である（図10）。原理式はストークスの式に基づいており（式（3））、シンプルな実験系であるがために繰り返し性が良く、高精度な絶対測定が可能である^{37), 38)}。

$$\mu = \frac{2a^2(\rho_s - \rho)g}{9v} f_w \quad (3),$$

ここで、 a は球の直径、 ρ_s は球の密度、 ρ は流体の密度、 g は重力加速度、 v は終端速度、 f_w は壁面の影響を補正するための補正係数である。ストークスの式はジョージ・ガブリエル・ストークスによって導出されたものであり、ナヴィエ-ストークスの式の導出、ストークス波の発見、ストークスの定理に関する記述の発明等に並ぶ、彼の重要な業績の一つである。基礎方程式からストークスの式を導く際には以下の条件を仮定する。

1. 落体は剛体で、球形であること
2. 慣性に対して粘性率が十分に大きいこと（レイノ

- ルズ数が十分に小さいこと)
- 3, 球の表面と流体の間で“すべり”が無いこと (すべりなし条件が満たされること)
 - 4, 球に作用する力が重力のみであること
 - 5, 媒質が非圧縮であること
 - 6, 媒質が無限遠にまで広がっていること

無限遠媒質を仮定するが、実際の測定に用いる媒質は有限であるため、壁面の影響を考慮しなければならない。そのため、落体は媒質の体積に対して相対的に小さいものが望ましい。また、補正係数 f_w を用いて壁面の影響を補正する³⁹⁾。慣性に対して粘性率が十分に大きいことを仮定しているため、高粘性率の液体試料を測定するのに適している。液体試料の粘性率が高くなるにつれて、測定に要する時間は長くなるといったこともあり、迅速な測定には不向きである。傾いた円管の壁面で球を転がすタイプのものも存在し⁴⁰⁾、転落球式粘度計、ヘプラー粘度計と呼ばれている。球を流体の中で落下させて、その終端速度を測るのみでよいので、実験系は単純になる。そのため、高圧場に拡張するのが容易であるという利点がある³⁷⁾。近年においても落体法を採用した新規の測定システムの開発例は少なからず出てきており⁴¹⁾、近年の科学技術の進歩と共に高精度化が進んでいる。Fujita *et al.*⁴²⁾では落体法で重要となる落体の終端速度の測定の高精度化をカメラを用いた（ビジュアル）トラッ

キング手法とレーザ干渉計を用いることで行っており、これは最新の技術を古典的な測定法に取り入れた分かりやすい例である。他には、ダイヤモンドアンビルセルと組み合わせた例⁴³⁾、高速ラジオグラフィーを組み合わせたもの⁴⁴⁾、セルを任意の容積にすることができるもの⁴⁵⁾等が存在する。その一方、球を落下させる系を考えた場合、せん断速度を計算することが困難であり、非ニュートン性評価に用いられることは少ない。圧力範囲としては、GPa オーダーでの測定も可能な実験系を実装可能である（図 11）。

3.4 細管法

細管法は、一定量の液体試料を細管に流し、細管中の流れはハーゲン・ポアズユ流れになる、という仮定のもと、粘性率を求める方法である。ハーゲン・ポアズユ流れと呼ばれる流速分布（図 12）は、ドイツで土木技術者をしていたゴットヒルフ・ハーゲンが 1839 年に、フランスで医師をしていたジャン・ポアズユが 1840 年に、それぞれ別々に発見した⁴⁶⁾（式（4））。

$$\mu = \frac{\pi a^4 \Delta P}{8 Q l} \quad (4),$$

ここで、 a は細管の半径、 ΔP は測定に用いる細管の両端における差圧、 l が細管の長さ、 Q が試料液体の体積流量である。この場合、 $\Delta P/l$ が動水勾配であり、動水勾配によってのみ流体が流れる場合を考えている。実

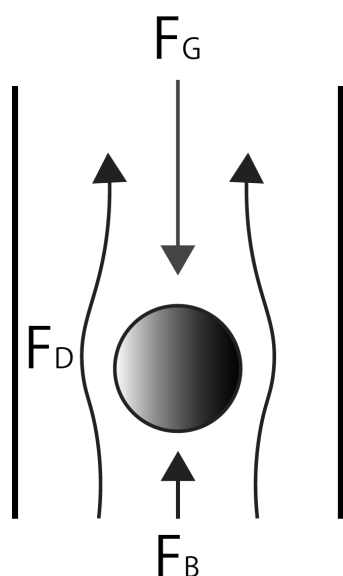


図 10 落体法の概念図、球にかかる重力 (F_G) と球にかかる浮力 (F_B) と球と流体間の摩擦力 (F_D) からストークスの式は導出される

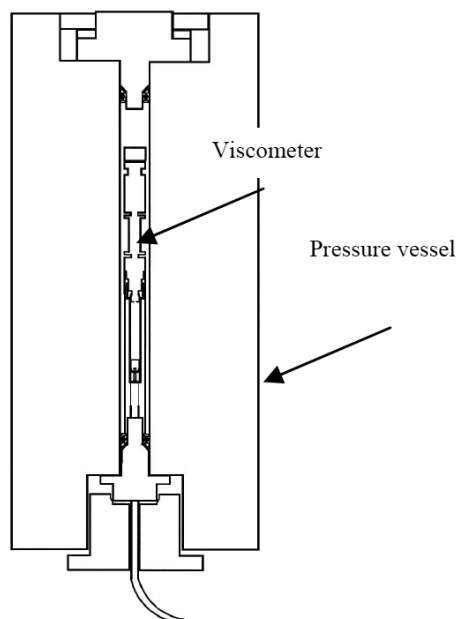


図 11 Schaschke³⁷⁾における実験系、高圧容器の中で球を落下させている

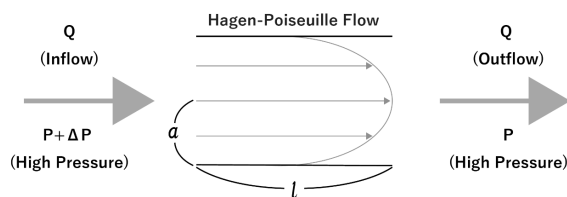


図 12. 細管法の概念図

際に得られた測定値から粘性率を求める場合、運動エネルギーの補正と細管の端部に関する補正を含めた形の式（式（5））が用いられるのが一般的である⁴⁷⁾。

$$\mu = \frac{\pi a^4 \Delta P}{8Q(l+na)} - \frac{m\rho Q}{8\pi(l+na)} \quad (5),$$

ここで、 m は運動エネルギーの補正係数、 n は端部の影響の補正係数、 ρ は流体の密度である。標準供給を考えた場合、細管粘度計群は流体の自重で流体を流す系であるため、 $\Delta P = \rho g \bar{h}$ ($\bar{h}$ は有効柱高さ) として式（5）を書き換えると、式（6）となる。

$$\frac{\mu}{\rho} = \nu = \frac{\pi a^4 g \bar{h} t}{8V(l+na)} - \frac{mV}{8\pi(l+na)t} \quad (6),$$

ここで、 V は一定の流出した流体の体積、 t はその流出時間である。式（6）を見ると、 t 以外は総て装置定数とすることができると、装置定数を校正した細管を用いる場合、流出時間 t を測定することによって、その流体の動粘性率を決定することが可能であるということがわかる。また、細管法を用いた場合は見かけのせん断速度を計算することが可能であり、非ニュートン性を評価することが可能である⁴⁸⁾。平均的には、回転法よりも高せん断速度域での測定が可能である。細管法を用いた場合も、落体法と同様に、絶対測定が可能である³⁾。絶対測定を行う際には、細管の半径が最終的に得られる値に大きく寄与するため、細管の半径の測定及び設計には細心の注意を払う必要がある。

NMIJ で使用されている、標準供給で用いられるマスター粘度計群（細管式標準粘度計群）では、細管長を長くし、測時球の体積を大きくし、流出時間を長くすることで、右辺第二項の補正項の寄与を小さくしている。細管式標準粘度計群を用い、蒸留水の粘性率測定からはじめ、低粘性率用の細管から順に、より高粘性率用の細管を比較校正することによって順々に高いレンジへと粘度標準の拡張を行っていく。このステップアップ法と呼ばれる手法により、我が国の粘度標準は粘性率が 0.4 mPa・s から 450 000 mPa・s まで、動粘性率が 0.5 mm²/s から 50 000 mm²/s までの範囲での標準供給が実現されてい

る。このステップアップ法では、繰り返し連鎖して測定を行うことによって粘性率の範囲を高い方向に拡張していくため、その校正過程で装置定数の測定不確かさは累積していく。一回一回の校正における不確かさを低減することが、最終的に求まる粘性率・動粘性率の相対拡張不確かさの低減につながると考えられる。また、仮に中高粘性率の絶対値を確立することができたとすると、中高粘性率の標準液におけるステップアップ法による累積不確かさを小さくすることができると考えられる。水はサンプルとしての入手性が良く、水の粘性率を基準とした比較測定法は最も優れた粘度標準の設定方法として各国の NMI にて採用されている。その一方、国際基準値となっている ISO 技術報告の勧告値は、後述の曖昧さを抱えていることから、基準点としての水の粘性率は不確かさの無い定数として扱われており、これはある種の問題点と考えられる。ISO 技術報告の中では、20 ℃、標準大気圧力下における蒸留水の粘性率の絶対値は、動粘性率が 1.0034 mm²/s、粘性率が 1.0016 mPa・s であり、相対拡張不確かさは 0.17 %（信頼水準 95 %）とされている。動粘性率と粘性率については、Swindells *et al.*⁴⁹⁾ の細管法による結果に基づくもので、不確かさについては Swindells *et al.*⁴⁹⁾ を含めた複数の結果に基づいて評価されたものである。これらの論文が出版された当時は計量学的な不確かさの概念がまだ確立されていなかったが故に、結果に系統的な影響を与え得る不確かさ要因を見落としている可能性があるといった問題点が専門家から指摘されている（ISO/TR3666）⁵⁰⁾。その一方で、Berstad *et al.*⁵¹⁾ 以降は回転法による測定（Bauer *et al.*⁵²⁾ 等、いくつかの試みは報告されているものの、ISO 技術報告の勧告値改訂に資するに値する水の粘性率の絶対測定に関する報告が無いことに起因し、依然として Swindells *et al.*⁴⁹⁾ 等の値に基づいた勧告値を設定せざるを得ない状況が続き今に至る。水はコンタミネーションの影響を受けやすく、サンプルとしての取り扱いが難しいことに加え、表面張力が大きく、これに起因する不確かさが大きくなることも問題として挙げられる。そのため、より高精度で且つ信頼性のある粘性率の基準点が必要となる場合には、水以外の候補物質を探索していくことが必要となってくる可能性がある。

細管法を高圧場に拡張する試みは古くから行われている。Galvin *et al.*¹⁴⁾ では潤滑油の特性評価を目的とし、20 ℃ から 100 ℃ まで、35 MPa から 200 MPa までの温度圧力範囲、0.1 1/s から 2×10⁵ 1/s までのせん断速度で測定が可能な実験系を構築している。実験系を組む際には、測定対象が予め決まっていることが多く、Couch

*et al.*⁵³⁾ではポリマー溶液を対象として、0.1 mPa から 10,000 mPa までの範囲で測定が可能な実験系を構築している。落体法と同様に、迅速な測定を行うことが難しいため、各実験系では様々な方法で部分的な自動化が試みられている。

高圧場と高せん断速度場を両立できる実験系を組むことが容易であるため、潤滑油の特性評価や、重油の特性評価を前提としている実験系が多い。近年、重油の特性評価を目的とした国際的なプロジェクトの中で、高精度な高温高圧高せん断速度場での測定が可能な実験系が立ち上がっている⁴⁾(図 13)。Pollak *et al.*⁴⁾では、室温付近から 200 °C まで、大気圧付近から 100 MPa まで、100,000 mPa・s までの温度圧力粘性率範囲で測定が可能な実験系を構築しており、メキシコ国立自治大学のグループと比較測定を行うことで、測定値の信頼性を担保している。手順としては、

- 1, 大気圧下で、スタビンガー粘度計と回転粘度計でリファレンスとなる液体試料に値付けを行う
 - 2, リファレンスとする試料液体に対して高圧下での測定を行う(落体法)
 - 3, リファレンスとする試料液体を対象に測定を行い、②で得られた値と比較することで、装置の健全性をチェックする
- という流れである。3では、得られた値に対して内挿や外挿を行わず、測定点を合わせている。

4. 考察

本章では、高圧粘性率を測定するにあたって用いる各手法について考察を行う。上で述べたように、各測定手法に利点と欠点が存在し、高圧下で測定を行うにあたってクリアすべき課題は各手法によって異なる。ここで

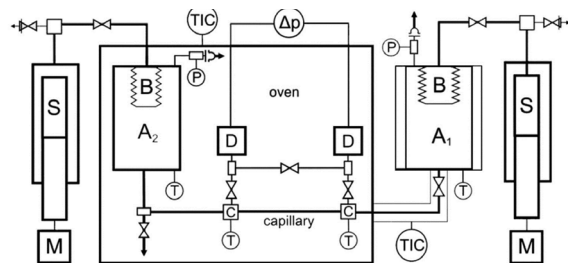


図 13. Pollak *et al.*⁴⁾における実験系、それぞれ、A: 高圧容器、B: 軸、C: コネクションブロック、D: 差圧モニタリングのための圧力センサー、M: モーター、P: 圧力センサー、S: スピンドルプレス、T: 温度計、を示す。

は、2章で述べたニーズに応じた、各測定手法における技術的課題に焦点を当てて議論を展開する。

4.1 非ニュートン性を評価したい場合の課題

前の章で述べたように、トライボロジー業界及び石油開発業界を見据えた研究開発においては、対象とする流体の高圧下における非ニュートン性を評価できることが望ましい。細管法と回転法を用いた場合は非ニュートン性の評価が可能であり、前に示した業界を見据えた場合はこれらの測定法を採用した研究開発をするのが望ましいと考えられる。一方、これらの測定法における温度制御及び評価は比較的高い技術を要する。前述した通り、流体の密度及び粘性率は温度によって変化するので、実験系を一定温度に保って測定をしなければならない。一般的には、温度による粘性率の変化率が測定上無視できる程度の精度で恒温状態を維持し測定を行えばいいと言われている。だが、このようにしても、細管法や回転法における粘性率測定系では流体の流動そのものによる発熱のために、恒温槽で設定している温度条件から温度が上昇し、温度不均一が生じている。この流動発熱の問題に取り組んだ報告例は細管法に関しても回転法に関しても複数存在する^{54), 55)}。

例えば回転法を用いた測定の場合、せん断速度と試料体積に測定値が依存しているということが実験的にも理論的にも知られており⁵⁶⁾、せん断発熱に起因するものであるということが判明している。そのため、適切な粘性率の値が得られるせん断速度範囲が各測定系で一意に存在するため、粘性率が既知のものでその範囲を確かめることが望ましい。これは、細管法を用いた粘性率測定系でも同様のことが言える⁴⁾。平均的には、細管法を用いた場合の方が高せん断速度域で高精度な値を得ることができる。

熱伝導の問題も挙げられる。実際の実験系では試料との接触部分で熱交換が行われる。細管法を考えた場合、細管の外側はある程度の精度で恒温に保たれているので、流動の中心部で温度の上昇が顕著になり、管壁付近においては恒温槽で設定した温度近くまで低下しているものと思われる⁵⁷⁾。定性的には以上に述べた現象が考えられるが、流動発熱の影響について厳密な解析をすることは困難である。そのため、発熱の影響を無視することができる理想状態に近い実験系を構築することが求められる。具体的には、流動のスピードを遅くするといった工夫が必要となる。

4.2 測定（実装）可能なパラメータの範囲

先に述べた測定法の中で、現存する装置を俯瞰して、平均的に測定可能な圧力範囲が広いものは落体法と振動法である。次点が細管法である。トライボロジー業界という括りはやや広い括りではあるが、トライボロジー分野では GPa オーダーにおける測定値が必要とされている。そのため、非ニュートン性の評価を度外視しても良い場合は、落体法や振動法で得られた測定値を供給するといった形が考えられる。石油開発業界を見据えた場合、おおよそ 250 MPa 程度までの値が必要となり、尚且つ、高せん断速度領域までの測定値が必要となってくる。そのため、上記の条件を満たすことのできる、細管法を基本にした研究開発を行うことが望ましい。気体の粘性率を測る場合も細管法を採用している研究例が数多く存在し、水素エネルギー関連産業を見据えた場合も、細管法を基本とした研究開発を行うのが尤もらしいと考えられる。液体圧力伝達媒体を対象とした場合は、非ニュートン性の評価が不要且つ GPa オーダーでの値が必要となってくるため、落体法を基本にした研究開発をするのが良いと考えられる。

4.3 静水圧性・非圧縮性

高圧力を発生させる手法としては、油圧プレスを用いる方法、重錘型圧力天びんを用いる方法等様々な方法が考えられるが、いずれの手法を用いるにしても、安定した圧力を発生することが求められる。そのため、安定した高圧力の発生手法の開発そのものは研究開発要素となり得る。ここで紹介した各測定法の原理式はいずれも静水圧性、非圧縮性を仮定している。そのため、クローズドな環境作りには十分な注意を払う必要がある。高圧になればなるほど液体試料の粘性率が上昇し、GPa オーダーともなると殆どの液体は、固体ともとれるほどの粘性率をもつ。液体圧力伝達媒体を仮定した時、静水圧性が成り立つ実験系における印加圧の限界は 3 GPa 程度までであると考えられている⁵⁸⁾。つまり、GPa オーダーの超高圧下で高精度な測定を得る際に、静水圧性の評価及び考察等は研究テーマとなり得る。また、温度制御と圧力印加のタイミングによっては静水圧性が保たれない可能性があるという指摘も存在し⁵⁹⁾、完全な静水圧性の実現のためには数々の注意を要する必要がある。

4.4 その他

Pollak *et al.*⁴⁾では、得られた測定値から印加圧と細管の実効径の関係を考察しており、印加圧と細管の実効径が比例関係にあることを示した。これは、細管の半径の

圧力依存性に再現性が存在するなら、それに応じた尤もらしい補正方法が存在し得るということを示唆している。装置定数となる部分における細管の半径の寄与は大きく（式（6））、圧力に応じた細管の変形を如何に抑えるかというのも研究課題となり得る。その場合、高圧容器で細管の周りを覆うといった手法による解決が考えられる。

各測定法における原理式は層流条件を基にして導出されている。そのため、層流条件についても、一考する価値はある。層流条件を阻害する要因としては、試料と接触する部分における表面粗さが挙げられる。細管法の場合は管内の壁面、落体法の場合は落体の表面である。これらの影響が測定不確かさにおいて顕著になることは無いが、流れ場が乱流に遷移した際には正しい測定値が得られないという事実は頭に留めておくべきである。

どの様な形でデータセットを社会に供給するべきか、といったことについても少し触れておく。材料開発の側面が強い業界、化学工学の業界を対象とした場合、データの秘匿性が強いいため、コンサルティングという形で測定値を提供するケースが多くなると予想する。石油開発業界や水素エネルギー社会関連産業を対象とした場合、また、液体圧力伝達媒体を測定対象とした場合、測定対象が一般的な物質であるため、前に述べた様な状況にはならない。つまり、誰しもの目につく様な形（論文等）でデータセットを出し、それと同時に、測定手法を広告することが望ましいと考えられる。“高圧粘度標準”を立ち上げるかどうかについては、周囲の声を常に聞きつつ、考えていくべきことだと思われる。

4.5 考察のまとめ

近年の科学技術の発展に伴い、測定に関わる要素技術が飛躍的に進歩した。高精度な電気的操作を測定原理の中に含み得る振動法は多大なる恩恵を受けているかもしれない。また、各実験系における作業の自動化が容易になったことにより、データの生産性が著しく上昇したと言えるだろう。測定において従来必要とされてきた“名人芸”的な要素は少なくなった。自動化が進み、測定者に依存する不確かさ要因は小さくなってきている。それに伴い、測定値の高精度化が進んでいる。高圧粘性率の測定装置に要求される条件をまとめると次のようになる。

- ・測定法の原理が測定条件（温度と圧力）の全範囲にわたって厳密に成立すること
- ・装置が頑強であり、装置定数が大きく変化しないこと

- ・分解や組み立てが容易であり、測定の簡便化・迅速化のために、周辺機器に新技術を導入することが容易であること
- ・測定条件を対象とする物性値の変化量を考慮しつつ、目標とする不確かさを達成すること

高精度な高圧下における粘性率の値を得るためには、その目的及びニーズに応じた、独自の創意工夫の基に製作した装置が必要になる。そして、その“手作り”の装置を用いて独自の計測を行うことが望ましい。しかし、場合によっては、他の研究機関での測定値と大きく異なる値を出す可能性もある。得られた測定値に対しては慎重な妥当性の検証を行う必要がある。つまり、複数の手法を併用して、同等の結果が得られることを確認することが重要である。さらに、データ解析・不確かさ評価においては、外れ値の取り扱い方などの統計処理の方法に多くの検討が必要である。研究テーマや物性は装置に依存するものではないということ、目的と手段が入れ子構造になってはいけないということ、観測から帰納的に新たな知見が生まれる可能性があるということには留意すべきである。

5. まとめ

工学的プロセスの高度化並びに複雑化に伴い、流体を扱う多くの産業分野・科学技術分野において極限条件下における流体の挙動の予測が重要視されるようになった。本報告では産業界でのニーズや測定に用いられる測定原理及び高圧下で測定する際の課題についての調査・考察を行った。

第1章では、マクロなスケールで見た粘性率とミクロなスケールで見た粘性率について概説を行った後、流体にかかる圧力に関する基本的な考え方をまとめた。第2章では、高圧粘性率に対する社会的ニーズについて紹介した。高圧下における粘性率の値が重要視される分野は大きく三つ存在し、液体を対象とした場合はトライボロジー業界と石油開発業界を挙げることができ、気体を対象とした場合は、水素エネルギー関連産業を挙げることができる。また、液体高圧力標準と高圧粘性率の関係性について述べた。第3章では、高圧下で用いられてきた各種粘度測定法の基本的な考え方をまとめ、高圧下で用いる場合の特徴を述べた。第4章では、先に述べた測定法で解決されるべき、高圧下で生じる技術的な課題を中心に考察を行った。実験面においては、測定手法に固有の技術改良が絶えず求められている。

学問としての流体力学は飛行機の性能向上と共に発展した。“高圧流体力学”は何と共に発展していくのだろうか。本報告で述べたものの他に、芯となり得る何かがあるかもしれない。本調査研究を通じて、多少なりとも高圧流体について系統的な情報把握をすることができた。研究分野の幅広い周辺分野も含めた情報の収集、及び研究開発成果の発信は絶えず行っていきたいと思う。

謝辞

本調査研究を執筆するにあたり、藤田佳孝主任研究員には特に多くのご指導を頂きました。また、当研究室の皆様、圧力真空標準研究グループの皆様にも議論の時間をとって頂き、多くの助言、ご指導を頂きました。ここに、心より感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 村上兼吉：レオロジー基礎論（産業図書，2001年）
- 2) Berthe D *et al.* 1990 *J. Rheol.* **34** 1387
- 3) Bingham E C *et al.* 1918 *Bull. Bur. Stand.* **14** 59
- 4) Pollak S *et al.* 2017 *J. Pet. Sci. Eng.* **157** 581
- 5) Rowane J *et al.* 2017 *J. Chem. Thermodyn.* **115** 34
- 6) Doolittle K *et al.* 1951 *J. Appl. Phys.* **22** 1471
- 7) Allal A *et al.* 2001 *Phys. Rev. E* **64** 1011203
- 8) Pensado S *et al.* 2008 *AIChE J.* **54** 1625
- 9) 西原他 1984 *材料* **33** 365
- 10) Dowson D 1968 *Proc. Inst. Mech. Eng.* **182** 151
- 11) Woydt M *et al.* 2010 *Wear* **268** 1542
- 12) Czichos H: *Tribologie-Handbuch*, 2nd ed. (Vieweg, Teubner Verlag, 2003)
- 13) Dowson D *et al.* 1959 *J. Mech. Eng. Sci.* **1** 6
- 14) Galvin G D *et al.* 1981 *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **8** 11
- 15) Gupta P K *et al.* 1981 *J. Lubrication Tech.* **103** 55
- 16) Bair S 2018 *Tribol. Int.* **131** 45
- 17) Mishra V *et al.* 2014 *SPWLA 55th Annual Logging Symposium* **1**
- 18) Gates D *et al.* 2008 *J. Can. Pet. Technol.* **47** 42
- 19) Lopez X *et al.* 2003 *J. Colloid Interface Sci.* **264** 256
- 20) Baled H O *et al.* 2013 *Int. J. Thermophys.* **34** 1845
- 21) Wakeham W A *et al.* 2017 *J. Chem. Eng. Data* **62** 2884
- 22) Baled H O *et al.* 2016 *J. Chem. Eng. Data* **61** 2712
- 23) Mylona S K *et al.* 2014 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **43**

- 013104
- 24) 高田保之他 2009 水素エネルギーシステム **34** 4
- 25) Sabuga W *et al.* 2017 *Metrologia* **54** 108
- 26) Sabuga W *et al.* 2006 *Metrologia* **43** 311
- 27) Fujita Y *et al.* 2009 *Metrologia* **46** 237
- 28) Santos F M *et al.* 2014 *Meas. J. Int. Meas. Confed.* **55** 276
- 29) Parlak Z *et al.* 2013 *Meas. Sci. Technol.* **24** 085301.
- 30) Tough T *et al.* 1964 *Rev. Sci. Instrum.* **35** 1345
- 31) Ballaro' S *et al.* 1972 *Phys. Rev. A* **6** 1633
- 32) Retsina T *et al.* 1987 *Appl. Sci. Res.* **43** 325
- 33) Mylona S K *et al.* 2015 *J. Chem. Eng. Data* **60** 3539
- 34) Harrison M *et al.* 2007 *J. Chem. Eng. Data* **52** 774
- 35) Donnelly R J *et al.* 1987 *Phys. Rev. A* **36** 4507
- 36) Khandare P M *et al.* 2000 *Carbon* **38** 881
- 37) Schaschke J 2010 *Int. Rev. Chem. Eng.* **2** 564
- 38) 倉野恭充他 1992 計測自動制御学会論文集 **28** 1023
- 39) Francis W 1933 *J. Appl. Phys.* **4** 403
- 40) Harrison E *et al.* 1965 *Rev. Sci. Instrum.* **36** 1840
- 41) Sato Y *et al.* 2019 *Fluid Phase Equilibria* **487** 71
- 42) Fujita Y *et al.* 2005 *Proc. 14th ICPWS* 112
- 43) Piermarini G J *et al.* 1978 *Rev. Sci. Instrum.* **49** 1061
- 44) Terasaki H *et al.* 2002 *Geophys. Res. Lett.* **29** 68
- 45) Baled H O *et al.* 2014 *J. Chem. Thermodyn.* **72** 108
- 46) 日下部重幸他：水理学（コロナ社，2002 年）
- 47) Wakeham W A *et al.*: Measurement of the Transport Properties of Fluids (Experimental Thermodynamics Volume III), (Blackwell Scientific Publication, 1991)
- 48) Hüttemann S *et al.* 2015 *Energy and Fuels* **29** 2876
- 49) Swindells J F *et al.* 1952 *J. Res. Natl. Bur. Stands.* **48** 1
- 50) ISO/TR 3666:1998 - Viscosity of water
- 51) Berstad D A *et al.* 1988 *Physica* **151** 246
- 52) Bauer H *et al.* 1999 *PTB-Mitteilungen* **109** 6
- 53) Couch A *et al.* 2000 *Polymer (Guildf)* **41** 6323
- 54) 大岩彰他 1979 日本レオロジー学会誌 **7** 160
- 55) Pipe J *et al.* 2008 *Rheol. Acta.* **47** 621
- 56) Olagunju O 2003 *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **112** 85
- 57) 川田裕郎 1961 中央計量検定所報告 **10** 25
- 58) 梶川宏明 2007 産総研計量標準報告 **6** 77
- 59) 竹村謙一 2012 高圧力の科学と技術 **22** 283