

高感度共軸二重円筒形回転粘度計の性能改善

菜嶋 健司*

(平成17年4月15日受理)

Improvement of A Sensitive Coaxial-cylinder Rotational Viscometer

Takeshi NASHIMA

Abstract

To reduce the uncertainty of a coaxial-cylinder rotational viscometer that was developed in our laboratory, the effectiveness of a new metal collet (a chunking fixture for the outer cylinder of the viscometer) was tested. The metal collet was designed to improve the reproducibility and precision of the coaxial setting of the outer and inner cylinders. The results showed that the new collet reduced the standard deviation of measurements to ca. 1/20 that of the previous data, lessening the influence of the resetting of the outer cylinder. This improvement is quite important when calibrating viscometers that employ a fixed, corresponding pair of inner and outer cylinders, and, in this experiment, reduced the expanded uncertainty from 0.91% to 0.33% in the relative accuracy requirement for temperature uncertainty. Additionally, the effect of the uncertainty of the sample quantity and experimental evidences of the dimensional errors were examined.

1. 序

共軸二重円筒回転粘度計は外筒が円筒容器となるため、円錐－平板型の回転粘度計に比べ¹⁾、低粘度の試料の測定に向いている粘度計であり、当研究室でこの開発を行ってきた所である^{2),3)}。開発した共軸二重円筒回転粘度計について、前報³⁾で、詳しく紹介すると共に性能評価を行った。開発した粘度計の主な特徴は、低粘度・高ずり速度で特に問題となるテイラー渦⁴⁾が発生しない外筒回転形で、外筒の着脱が容易となるよう外筒の保持方法を工夫したこと⁵⁾、回転粘度計はトルク応力と回転速度の関係から粘度を求める測定法であるが、そのトルク応力測定に、感度が高くダイナミックレンジの広い電磁力を利用したことである。

トルク測定性能は、 2×10^{-8} Nmの分解能をもち、最大約 5×10^{-2} Nmまでの測定が可能である。測定の不確かさに関しては、トルク測定だけであれば、標準偏差で0.02%程度と小さいのであるが、総合した不確かさは、これよりかなり大きな値となった。この最大の原因は、幾何学的要因によるものであった。幾何学的要因としては、(1)内外筒の寸法精度の他に、(2)内外筒の着脱に伴って発生

する内筒と外筒の軸を一致させる精度、及び、(3) 試料の量、を挙げることができる。

これらの不確かさの評価は、測定に対する要求レベルで異なってくる。A) 装置がトルクで校正される必要がある場合は、内外筒寸法の不確かさも含まれる。しかし、B) 内外筒の組み合わせまで含めた校正を行うことが可能であれば、内外筒寸法の不確かさを粘度測定の不確かさから取り除くことができる。また、C) 試料の測定中の変化を求めるだけであれば、外筒の着脱の影響も無視することができる。この中で、B) の要求レベルは、試料間の相対的な粘度の比を求める場合等、適用できる範囲が広く、このレベルで改善できれば効果は大きい。本粘度計では、試料の交換時に必ず行う操作である外筒の着脱精度の向上が課題となる。前報³⁾では、外筒に透明なガラスを固定するためにナイロン製のコレットを用いていたが、これが、外筒の取り付け精度を損なっている可能性があった。そこで、外筒の取り付け精度を高めるため、外筒、及び、締結用のコレットをステンレス製としたものを製作し、その効果を確かめた。本報告では、改善された測定精度を利用して、試料の量の影響の評価、及び、理論の見積もりによって評価していた内外筒の寸法精度による不確かさに関する実験データも示す。

* 計測標準研究部門 物性統計科

2. 実験

2.1 金属製コレット及び内筒・外筒

内筒及び外筒周辺の測定系はFig.1の模式図に示す通りであるが、外筒の締結に使われているコレット (Fig.1の f) を以前のナイロン製の代わりに、ステンレス製の物 (photo 1) を製作した。外筒に関しては、これまで使用してきたガラスの外筒とほぼ同じ内径になるように製作した。使用した外筒はこれ1つで、内径は、10.182 mmである。内筒に関しては、保有している2つの長さの違う内筒がそのまま使えるのであるが、新たにもう一組同じ長さの物を製作した。内筒の外径及び長さは、Table 1に示す通りである。また、内筒の下端は頂角120度の円錐状に加工されている。尚、現有の内筒はISO規格⁶⁾に従って軸が細く作られているのであるが、新しい外筒は加工精度を上げるため、軸の太さを8mmとやや太くした。Table 1には、これらの内筒を新しい外筒と組み合わせて使ったときの、回転数を代表的ずり速度に変換する係数と、トルクをずり応力に変換する係数も載せている。

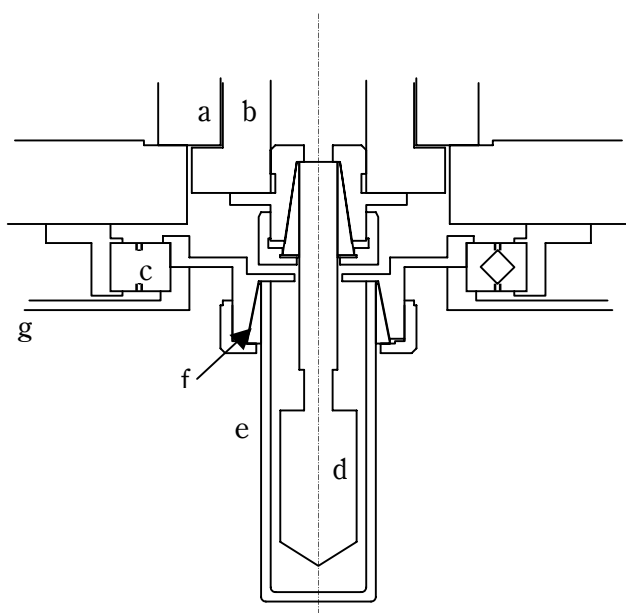


Fig. 1 Coaxial inner-and-outer cylinder system.
a, b: air bearing, c: bearing for outer cylinder, d: inner cylinder, e: outer cylinder, f: collet of outer cylinder, g: driving wheel of outer cylinder.

トルクは、現在の校正定数に基づいたものであり、内筒の端面補正量長さには、ISO規格が推奨している0.3×内筒半径にほぼ等しい2.815 mmを採用している。

2.2 試料と測定手順

粘度計校正用標準液、JS20, JS100, JS1000 を用いた。Table 2 に使用した標準液のLot番号と性状を示す。測定温度は20℃を基準とした。本装置の恒温槽はジャケット方式で、恒温水循環装置 (ヤマト) の設定分解能が1/10℃と低いため、試料の温度を求め、測定した粘度の値を20℃の値に換算した。試料の温度は、内筒、及び、恒温ジャケットの温度を測定し、前報で求めたそれぞれの試料温度に対する寄与率 (内筒: 恒温ジャケット=0.3725 : 0.6275) を用いて推定した。粘度値の換算には、各試料について係数が求められている以下の粘度-温度の関係式を利用した。

$$\eta(T) = \exp(L \exp(LA - B \log_e(T))) - C \quad \dots\dots (1)$$

但し、 $L = \log_e(10)$

ここで、 $\eta(T)$ は標準液の粘度 (mPa s), T は絶対温度, A, B, C は、パラメータである。

実験は、4つの回転数での測定を繰り返しておこなった。この測定は、一周積分及び反転法によった。(この手法はモータや回転系の磁気トルクメータが影響され外筒の回転角によってゼロ点トルクが変動するのをキャンセルする目的で用いられる。) 回転数は測定順に、56.25,



Photo 1 The metal collet for chucking outer cylinder (stainless steel).

Table 1 Inner cylinders

name	radius	Length	A*	B**
ISO	9.380	28.15	1.2750	53822
ISO4	9.391	40.0	1.2935	38876
HORS	9.382	28.15	1.2783	53810
HOR4	9.383	40.0	1.2800	38909

* A: Conversion factor from rotation number (rpm) to shear rate (s⁻¹).

** B: Conversion factor from torque (Nm) to shear stress (Pa).

Table 2 Properties of Sample liquids: Standard Liquids for Calibrating Viscometers.

Liquid name	Lot No.	Viscosity (mPas)	Density (g / cm ³)	T factor* (1/°C)
JS20	lot 134	16.85	0.837	-0.04149
JS100	lot 147	86.08	0.853	-0.0572
JS1000	lot 136	881.1	0.872	-0.0760

* T factor: Temperature coefficient of viscosity of the around 20 °C.

Table 3 Average values of measured viscosity for different directions and rotation numbers; sample: JS100, inner cylinder: ISO4, resetting number of the outer cylinder: 6, total repetition: 24.

rpm \ direction	0	90	180	270	average
31.5	86.003	86.025	86.031	86.035	86.024
56.3	86.006	86.010	86.016	86.011	86.011
100.0	86.024	86.035	86.043	86.046	86.037
177.7	86.030	86.047	86.044	86.057	86.044
average	86.016	86.029	86.033	86.037	

177.78, 100, 31.58 rpmであるが、JS1000の測定に関しては、測定中の昇温が懸念されるので、最高速の測定を省略し、24 rpm の測定を最初に追加した。一回の測定についてのサンプリングデータ数は6、繰り返しの回数は4を基本とした。

試料の量は、内外筒の組み合わせによって求められる基準体積になる試料の質量を計算し、感量1mgの電子天びんを用いて誤差10mg以内で計り取った。

3. 結果

3.1 着脱繰り返しの影響

測定はJS100を試料として、4つの回転数 (56.3, 177.7, 100, 31.5 rpm) を順次変え、これを4回繰り返して1つの測定とした。測定が完了すると試料は入れ替えないで外筒の脱着のみを行い、その際通常は外筒の方向を90度変えた。Fig. 2 に各方向毎の測定値をまとめてプロットした。また、Table 3 には方向、及び、回転数それぞれについて求めた平均値をまとめた。各方向、回転数毎の測定値の標準偏差の平均値は0.02 (mPas) 程度であった。Table 3 から、方向による測定値の違いはこの標準偏差の範囲に収まっており、有意な差は無いと判断できる。むしろ、4つの回転数間の差の方が大きい。これも、測定の標準偏差を若干上回る程度である。ナイロンコレットを使用したときは異なり、外筒の取り付け方向に対する依存性は見いだせない結論することが出来る。尚、温度の影響をなくすため、データには測定温度による補正を上記に従って施してある。

3.2 相対粘度

上記の結果から、外筒の取り付けの方向性を特に考慮しなくても十分な精度が得られていることが判った。外筒の取り付け再現性が改善されたことで、同じ内外筒の組ことが可能である。そこで、JS100について、幾つかの実験を追加すると共に、他の粘度の標準液の測定も行い測定値の相互比較を行って見た。

Table 4 には各試料についての測定回転数毎に、20°Cに換算した粘度測定値の平均値とその標準偏差、誤差率、及び、正しい粘度に対する比を示した。誤差率は、粘度の標準偏差を粘度で除して、相対値として百分率表示したものである。この誤差率が最も大きいのはJS20の最低回転数で測定した場合であるが、これについては粘度測

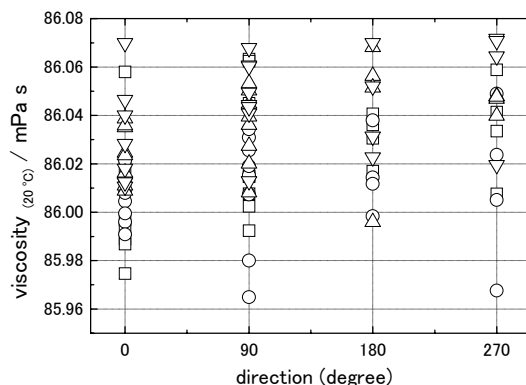


Fig. 2 Variation and repeatability of measured viscosity with resetting of outer cylinder with change of setting direction by 90° step; rotation numbers: □ 31.5 (rpm), ○ 56.3, △ 100, ▽ 177.7; sample: JS100 lot147; inner cylinder: 'ISO4'.

Table 4 Error values and ratio to the certificated viscosities;

JS20 lot134, resetting number of the outer cylinder: 3, total repetition: 12

Rpm	$\eta_{(20)}$ (mPas)	SD(mPas)	Error %	Ratio
31.5	16.854	0.013	0.077	1.0001
56.3	16.855	0.005	0.029	1.0002
100	16.881	0.007	0.040	1.0017
177.7	16.946	0.003	0.018	1.0056

JS100 lot147, resetting number of the outer cylinder: 12, total repetition: 52

Rpm	$\eta_{(20)}$	SD	Error %	Ratio
31.5	86.039	0.027	0.031	0.9995
56.3	86.029	0.026	0.030	0.9994
100	86.048	0.023	0.027	0.9996
177.7	86.056	0.024	0.028	0.9997

JS1000 lot136, resetting number of the outer cylinder: 3, total repetition: 12

Rpm	$\eta_{(20)}$	SD	Error %	Ratio
24	880.60	0.24	0.027	0.9994
31.5	880.48	0.26	0.029	0.9993
56.3	880.36	0.22	0.025	0.9992
100	879.99	0.23	0.026	0.9987

定値の標準偏差からトルクの標準偏差に換算すると、約 1.4×10^{-8} Nm となり、トルク測定の感度として求められている値に近いことから、感度限界による誤差の増大が生じていることが分かる。これを除けば、誤差率は、0.03%弱になっている。この結果には、トルク測定の不確かさも含まれているが、これを前報の0.022%とし、金属製コレットの寄与を推測すれば、約0.02%という値が得られた。

Table 4の粘度比の欄を見ると、全て1に非常に近い値となっている。ここで重要なのは1に近いことではなく、試料間で粘度比が一致していることである。このことは、一つの標準液で粘度計を校正したときに、他の試料の粘度が正しく測定できることを示している。尚、JS20の高回転数での粘度測定値の上昇は、粘度計内の2次流れの発生⁷⁾、JS1000の高回転数における低下傾向は、ずり流動による発熱⁸⁾によるものと推察できる。

3.3 試料量の影響

これまでの結果から、コレットの改良によって試料の入れ替えによる測定の不確かさの発生をかなり軽減できることが分かった。このことにより、前報で外筒の着脱による不確かさが大きいと推定値を示すのみであった試料採取量の粘度測定値への影響を実際に測定することができるようになった。計り込む試料の量を質量の測定で行い、試料量の影響を見る実験を行った。測定手順は

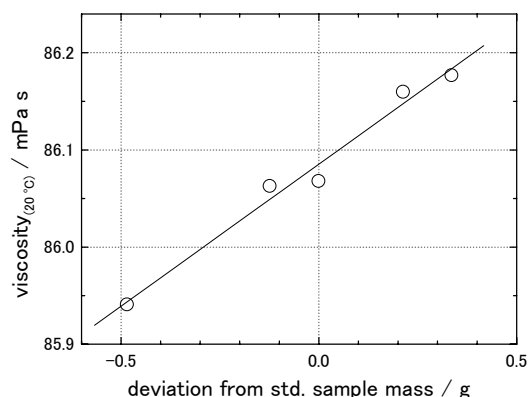


Fig. 3 Dependence of the viscosity on sampling volume (as the mass); line: linear regression (slope = 0.29 ± 0.02 mPas / g); sample: JS100 lot147; inner cylinder: 'HOR4'.

上記と同様であるが、その中から100 rpmでの測定結果のみFig. 3にプロットした。Fig. 3の回帰直線の傾きは、約0.29 (mPas / g)となった。尚、標準試料量における粘度測定値は86.085と上記と若干異なるが、これは、内筒を変更したためである。

3.4 内筒の変更

内筒が変更されたとき、トルクレベルでの校正がなされているとすれば、測定値は内筒の寸法精度による不確かさを含む。内外筒の脱着に関する測定値の再現性が向

Table 5 Variation of measured value of viscosity with change of inner cylinder and evaluation of End-correction length of inner cylinder; sample: JS100.

name	length (mm)	ex. data (mPas)	end correction (mm)	η_c^* (mPas)	error (%)
ISO	28.15	86.270		85.972	-0.126
ISO4	40.0	86.050	3.103	86.080	—
HORS	28.15	86.491		86.191	0.129
HOR4	40.0	86.054	3.391	86.084	0.004

* η_c : recalculated viscosity with use of average value of the end correction data in the left column, and $\eta_c(\text{ISO4}) = 86.080$.

Table 6 Evaluation of uncertainty

source	estimated uncertainty	uncertainty in viscosity (%)	mode**
dimension	0.005 mm	0.90	A
torque	-	0.022	A,B,C
chucking * (previous value)	-	0.02 (0.43)	A,B
sample volume *	0.2 cm ³	0.06	A,B
temperature (absolute)	0.1 °C	0.76	A,B
(relative)	0.02 °C	0.15	C

* revised by this work

** mode: participation to total uncertainty

A - torque calibration

B - system calibration with identified set of inner and outer cylinders

C - relative viscosity change measurements in a sampling.

上したので、寸法精度がどの程度の不確かさを生じているのかを幾つか内筒を取り替えることで確認することができる。ただ、少し簡単でないのは、共軸二重円筒型の測定系では端面補正量長さという未知の量が存在することである。端面補正量は、内筒が上下の端面から受けるトルク応力を内筒の長さに換算して与えるパラメータである。ISO規格によると、この値は、ほぼ内筒半径の0.3倍であるとしているが、実験的には、長さの違う内筒の組を用いて測定値が一致するようにすることで、端面補正量を求める。ここで、端面補正量は内筒長、粘度、回転数によらず一定であるとしている。

ここでは、2組、4本の内筒を用いて、この端面補正量を実験的に求めると共に、内筒の変更による影響を確認した結果を示す。Table 5 には、二組の内筒について、上記の実験データに用いたのと同じ端面補正量を使用して粘度の測定値を求めた結果から、端面補正量を求めた結果を示した。得られた値は、互いに約0.3mm異なっており、これは、寸法測定の不確かさによると考えるのが自然である。ISO規格推奨の初期設定値 (2.815 mm) に比べても大きいことは注目に値するが、これも不確かさの範囲内である。得られた端面補正量の平均値を新しい補正量とし、『ISO4』の内筒を基準として測定データの

再計算を行った結果を Table 5 に示した。『ISO4』と『HOR4』の内筒は非常に良く一致しているが、長さの短い、『ISO』と『HORS』は相互間で0.26%の不一致になっている。この値は、寸法精度の不確かさの範囲に充分入っているが、内外筒を変更しない時に比べて1桁程度大きい。

4. まとめ

上記の結果から、この回転粘度計の不確かさについてまとめてみる。Table 6 に、実験結果を踏まえた不確かさの値を示した。寸法精度に関しては、前報³⁾の値をそのまま採用しているが、測定結果が不確かさの値に比べて十分に狭い範囲に入っているため、内外筒の寸法精度を確実に向上させることが出来れば、この不確かさを減少させることが可能であると思われる。トルク測定に関しては、不確かさは既に十分に小さな値であり、重要なのはむしろ、測定の感度である。測定感度は、Table 6 には載せていないが、 1.5×10^{-8} Nm であり、トルクの不確かさの大きさがこの値を下回らない程度の測定となるためには、試料の粘度の最低値が10 mPas程度になる。粘度の下限が存在するのは、測定の回転数を上げることに

よって、トルクを稼げるのであるが、粘度計内に二次流れが発生するため、回転速度の上限があるためである。

今回の実験により、内外筒の着脱に伴う再現性の向上が明らかになり、Table 6 のchuckingの項を約20分の1にまで小さくすることが出来た。この値はトルクの不確かさと同等であり、現時点では充分である。また、前報では想定によった試料の採取量の不確かさの影響を、Table 6 に示すとおりの実験的に求めることができた。慎重な試料採取を行えば、これはもう少し小さな見積もりでも良いかもしれない。

拡張不確かさの値は、Table 6 の値を用いて、寸法精度及び温度の絶対値精度が必要な測定の場合は、2.51%から2.36%に、寸法精度が無視でき、相対的溫度測定で良い場合では、0.91%から0.33%に改善した。寸法精度の誤差は、各々の内外筒の組について校正することにより、測定値の不確かさから除くことが出来るので、今回の改善点の効果は大きい。後者の不確かさの多くは溫度測定によるものであり、溫度の制御・測定精度を向上させることが出来れば、通常の相対的な粘度測定の不確かさをさらに改善でき、回転粘度計の使用範囲を広めることが可能になる。

参考文献

- 1) JIS Z8803-1991: 粘度測定方法, 日本規格協会(1997).
- 2) T. Nashima: Rheological Investigation of Latex Dispersions Flocculated by Depletion Effect, 計量研究所報告 45-Suppl. (1996).
- 3) 菜嶋健司: 高感度共軸二重円筒回転粘度計の開発と性能評価, 産総研計量標準報告(AIST Bulletin of Metrology), 3-2 (2004) 167 - 177.
- 4) H. Kobayashi and T. Nashima: Viscosity Measurement and Flow in a Coaxial Cylindrical Viscometer, High Temperature and High Pressure 23 (1991) 485 - 488.
- 5) 菜嶋健司: 外筒回転粘度計, 特許第 2090569 号 (1996).
- 6) ISO 3219: Plastics - Polymers / resins in the liquid state or as emulsions or dispersions - Determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate, (1993).
- 7) 菜嶋健司, 小林比呂志, 吉田清: 低粘度域での回転粘度計の端面効果, 第9回日本熱物性シンポジウム講演論文集 9 (1988) 203 - 206.
- 8) 菜嶋健司, 吉田清: 共軸二重円筒型回転粘度計における流動発熱とその補正, 計量研究所報告 35-3 (1986) 224 - 227.