

粘度測定における技術動向と規格化、  
及び最新市場要求について

社団法人 日本計量振興協会

『計測標準と計量管理』

2008年 第58巻 第1号 投稿原稿

# 粘度測定における技術動向と規格化、及び最新市場要求について

株式会社エー・アンド・デイ 第1設計開発本部 出雲直人、小岩井淳志

## 1. はじめに

粘度測定には、回転式粘度計、毛细管式粘度計、落球式粘度計、カップ式粘度計などが用途別に使用されてきた経緯があり、過去これらの測定方式により粘度測定は確立された感があった。しかし、近年、より容易に、かつ正確な粘性をオンライン情報として測定管理したいとの要求が強まっている。また、測定方法への要求として、粘度測定の対象となる液体に重心移動・回転力などの大きなエネルギー負荷をかけずに、測定系の干渉が最小の状態での液体本来の粘度特性を観測したい、温度変化時の大幅な粘度変化や、接着剤の液体から固体への状態変化を観察したいなど、広い粘度範囲に及ぶ連続測定の需要が増加している。本報告では上記市場要求に対応できる音叉振動式粘度計について、JCSS規格化への技術背景及び、実際の粘度測定例について説明し、また新しい粘度計で測定される物理量〔粘度×密度〕についても提案、検討した結果を報告する。

## 2. 音叉振動式粘度計について

液体の粘度測定は、細管式粘度計、回転式粘度計が歴史もあり一般的に認められている。一方、振動式粘度計の測定原理は古くから提案されていたが、技術的な壁が実用化を困難としていた。その為、最初の製品化は20年程度前と比較的新しい。最近開発された新しい音叉振動式粘度計では小型化と低価格を実現しただけでなく、幅広い粘度範囲の測定が可能となり、現在では低粘度側でアセトン相当となる $0.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ から高粘度では $10,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ までの連続測定が可能となった。また、最近ではわずか $2 \text{ ml}$ での液晶用レジスト液、血液などの粘度測定も行われており、高性能な音叉振動式粘度計により、今まで不可能であった粘度測定の実現が広範囲な分野に及び始めている。

### 1) 振動式粘度計の測定原理

液体中で起きる減衰振動が、バネの復元力と液体の粘性抵抗の影響を受けるとの考えから、減衰振動の特性を微分方程式で表し、微分方程式を積分する事で粘性抵抗を求め、粘性抵抗から粘度値を求める事が可能である。その原理となる式は振動部の質量による慣性力、バネ成分による復元力、粘性抵抗による減衰力を含む1次運動方程式となり、その解から粘度と密度の積により減衰が支配されている事が理解される。振動子を周波数 $f$ で強制振動させると、液体から振動子が受ける機械的インピーダンス $R_z$ は以下となる。

$$R_z = A\sqrt{\pi f \eta \rho} \quad (1)$$

上式を構成する各内容は、 $f$ ：振動周波数(Hz)、 $A$ ：液体中で振動する部分の面積、 $\eta$ ：液体の粘度、 $\rho$ ：液体の密度となり、ここで、電磁駆動部が振動片に一定の振動速度 $Ve^{i\omega t}$ を与えている力を $F$ とすると以下の式が成立する。

$$R_z = \frac{F}{Ve^{i\omega t}} = A\sqrt{\pi f \eta \rho} \quad (2)$$

このことから、粘性抵抗に抗して振動子に一定振幅を維持する為に必要となる力を電磁駆動部で発生させると、その力は粘度 $\eta$ と密度 $\rho$ の積に比例することが理解される。

### 2) 音叉振動式粘度計の構造

音叉振動式粘度計の測定原理は、古くから提案された振動式と同じである。しかし、振動式で問題となる振動により発生する起振力を音叉構造とした2枚の振動子によりキャンセルし、共振系とする事でセンサとしての感度を上げ、また振動子の振幅が常に一定となるようにフィードバック制御し、液体の粘性抵抗と電磁部に発生する駆動力をバランスさせることに成功した。この零位法と呼ばれる電磁平衡式天びんと同様な測定系を音叉振動式粘度計に応用し、その事で高感度でダイナミックレンジが広い粘性測定が可能となった。

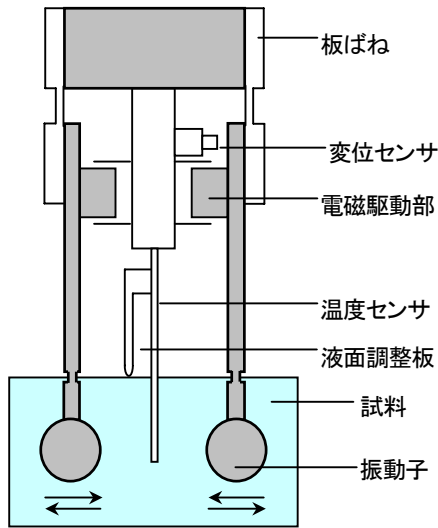


図1. 粘度検出部の機構



図2. 音叉振動式粘度計 SV-1A

(サンプル容量2mlから測定が可能)

### 3) 測定される物理量“静粘度”について

(1) 式の運動方程式の解から明らかとなるが、振動式粘度計で測定される物理量は粘性抵抗となり、この粘性抵抗の内訳は粘度×密度により構成されている。仮に粘度×密度を”静粘度”と定義すると、細管式粘度計の”動粘度”(粘度/密度)、回転式の”粘度”、振動式の”静粘度”(粘度×密度)との位置付けとなる。ここで静粘度の提案を行ったが、静粘度を含む粘度測定に関わる機器と、その特徴及び単位系は以下の様にまとめる事ができる。

- ・動粘度：液体を流路に沿って重力により流し、その時間を計測し粘性抵抗を求める。この方法では液体の重心移動を伴い、測定される計測時間は粘度に比例し、密度に反比例する。
- ・粘度：回転運動に伴い液体に発生する回転トルク差から直接粘度を求める。液体は常に回転運動を受けた状態で測定される。
- ・静粘度：液体中の振動片にかかる駆動力トルクから粘性抵抗を求める。駆動力は粘度と密度の積に比例し、液体の重心移動は発生しない。また、振動片は微小な振幅に設定されており測定系による被測定物の材質変化がほとんど起きない方式となる。

①名称 (英文)	動粘度 Kinematic Viscosity	粘度 Viscosity	静粘度 Static Viscosity
②定義	粘度/動粘度	粘度	粘度×密度
③S I 単位	$\text{m}^2/\text{s ec}$ (平方メートル毎秒)	$\text{Pa}\cdot\text{s}$ (パスカル秒)	$\text{Pa}\cdot\text{s}\times\text{kg}/\text{m}^3$ (パスカル秒×密度)
④次元	$\text{L}^2\text{T}^{-1}$	$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$	$\text{M}^2\text{L}^{-4}\text{T}^{-1}$
⑤CG S 単位	$\text{St}$ (ストークス)	$\text{cP}$ (センチポアズ)	$\text{cP}\times\text{cm}^3=\text{sv}$ (センチポワズ×密度)
⑥単位換算	$1\text{m}^2/\text{s ec}$ $=10^6\text{cSt}$	$1\text{Pa}\cdot\text{s}$ $=10^3\text{cP}$	$1\text{Pa}\cdot\text{s}\times\text{kg}/\text{m}^3$ $=1\text{sv}$
⑦測定方式	細管式など	回転式	振動式
⑧粘度への換算	密度補正が必要	—	密度補正が必要

表1：動粘度、粘度、静粘度の比較表

### 3. 粘度の JCSS の規格化と現状について

振動式粘度計は上記理論のモデル化と製品の持つ計量誤差から求まる不確かさが確立され、粘度標準液、細管式粘度計、回転式粘度計と共に 2006 年 4 月 24 日付けにて JCSS として規格化された。その後、第 1 回の技能試験も終了したが、粘度校正用標準液供給メーカーの校正事業者としての登録が終わっていない為、現在まで粘度の JCSS は運用されるにいたっていない。また粘度の JCSS 規格化全般には、先行した振動式粘度計のモデル化と不確かさの証明資料が、その他の機器の JCSS 規格化に大きく貢献した事実があるので、参考として Table 2 に、音叉振動式粘度計 SV-10 を粘度校正用標準液を利用し 20°C の温度環境にて校正を行った際の不確かさの見積もり例を表す。

不確かさの要因	不確かさ成分	分布	不確かさの相対寄与(%)	
			J S 2 0	J S 1 4 0 0 0
校正液による不確かさ	校正液	正規	0.062	0.111
温度測定による不確かさ	正確さ	矩形	1.20	2.58
校正作業による不確かさ	液面調整	矩形	0.72	0.72
その他の要因による不確かさ	繰返し性 丸め誤差	正規	1.00	1.00
		矩形	0.21	0.04
合成標準不確かさ			1.74	2.86
拡張不確かさ (k = 2)			3.48	5.72

表 2：音叉振動式粘度計の校正の不確かさ見積もり例（粘度校正用標準液 2 種類 20°C）

ここでは、特に音叉振動式粘度計の不確かさの成分として、特徴的な項目について説明する。校正液による不確かさ  $u_s$  は、J I S Z 8 8 0 9 に基づく粘度計校正用標準液の成績保証書より、静粘度  $S$  は

$$S = \eta \times \rho = \nu \times \rho^2 \quad (3)$$

として、不確かさを式 3 のように算出した。ここで、粘度  $\eta$ 、動粘度  $\nu$ 、密度  $\rho$  とし成績保証書より動粘度の標準不確かさを  $u_\nu$  と密度の標準不確かさを  $u_\rho$  とした。

$$u_s = \sqrt{\left(\frac{u_\nu}{\nu}\right)^2 + \left(2 \times \frac{u_\rho}{\rho}\right)^2} \quad (4)$$

表 2 を見ると、温度測定による不確かさが、校正の不確かさに大きく影響している。これは、J S 2 0 では静粘度の温度係数が  $-4.1\%/^{\circ}\text{C}$ 、J S 1 4 0 0 0 では、 $-9.8\%/^{\circ}\text{C}$  である事に起因している。校正の不確かさを小さくする為には、容器内での温度分布を小さくし、温度センサと振動子の温度差を小さくする必要がある。SV-10 は、サンプル容器が 35 ml と小さく（オプションでは 10 ml）、循環水を用いた温度コントロールも可能で、ビーカーなどに比べて温度分布が小さくできる。しかし、1000 mPa・s よりも高い粘度の液体では、液体攪拌用スターラーの回転子が回らずに、積極的に温度分布を小さくすることは難しい。例えば、J S 1 4 0 0 0 では室温 25°C 程度の環境で、液温を 40°C に設定するような場合、温度センサ部と振動子部の温度差が  $0.3^{\circ}\text{C}$  程度発生してしまい、粘度値では 3% 程度の誤差が発生してしまう。そこで、粘度計、粘度校正用標準液を恒温槽の中に設置することで、温度差を  $0.02^{\circ}\text{C}$  以内に抑えることが可能となり、温度の影響をほぼなくすことができた。結果として温度測定の不確かさは、ほぼ温度計の不確かさのみとして、2.6% を実現できた。校正作業による不確かさは、校正作業の際、作業者が液面と振動子の位置を毎回一定にする際のズレによる不確かさである。細管式を除くその他の粘度計では、原理上、液体に浸かっている振動子の深さが変化すると、表示値が影響を受ける。これは、振動子にくびれ部を設定することと、液面調整板を標準装備することにより、不確かさを 0.7% に抑えることが可能となった。

#### 4. 振動式粘度計 SV-10 での測定例

弊社の音叉振動式粘度計 SV-10 を利用した静粘度の測定例について説明する。グラフでは混乱を避ける為、縦軸を粘度表示しているが、実際に測定されている物理量は静粘度 [s v] であり、密度を 1.0 [g/cm<sup>3</sup>] と仮定して粘度表示している。

##### 4. 1 界面活性剤の曇点測定 (Fig. 3 参照)

非イオン系界面活性剤の曇点を測定した例となる。加熱により徐々に粘度が増すが、35.4℃を境に急激な粘度低下が測定される。この点が界面活性剤の水素結合が切れて、油溶性となり水溶液が濁り始める温度、つまり曇点となる。界面活性剤の曇点は、活性剤の基本性能・機能を設計する上で最も重要な測定となる。過去光学式の曇点計は存在したが、物理的な特性を表す静粘度により曇点測定が可能となった事は画期的との評価を得られている。

##### 4. 2 エタノール水溶液の濃度と粘度の関係について (Fig. 4 参照)

アルコールと水の割合を変えた水溶液の粘度測定例となる。アルコールの濃度が上昇すると粘度値は上昇するが、濃度 40%を境に濃度上昇による粘度低下が確認されている。この現象は過去の実験により確認されており、音叉振動式粘度計においても同じ粘度変化が実測された。

##### 4. 3 モルタルの環境温度の違いによる硬化過程 (Fig. 5 参照)

市販のモルタルを利用し、粘度計とモルタル材料を恒温室に入れ、各設定温度下にて水とモルタルを混合し、環境温度の違いによる硬化過程への影響を測定した。SV-10 の場合、温度計が振動子間に配置されており、試料温度を直接確認しながら硬化過程の測定ができる。経験的に言われている事であるが、温度と硬化過程の関係が、静粘度測定により確認された。40℃環境下での硬化過程では、8000mPa・s 付近において粘度値が不安定となる結果が得られているが、これは試料と振動子の滑りが原因と判断され、振動子表面での試料の状態変化が粘度値の変動として実測されている事を意味している。

##### 4. 4 シリコン接着剤の硬化過程について (Fig. 6 参照)

一般的なシリコン接着剤は硬化に長時間を必要とする。Fig.8 によると、22 時間に渡るゆっくりとした硬化過程が測定される。このような長時間に及ぶ硬化過程の測定例は非常に珍しい粘度測定結果と判断され、接着剤硬化時の物性評価と接着特性の設計に重要な測定、及び検証方法であると判断される。

##### 4. 5 卵白の温度硬化 (Fig. 7 参照)

卵白を加熱し、蛋白質が不可逆的に硬化する過程を測定した。横軸に温度、縦軸に粘度をとったグラフから、硬化過程は熱履歴により、①60℃までの熱による軟化、②60℃からの急激な硬化と③68℃付近での小さなピークを越え、④その後本格的に硬化する事が理解される。小さな 68℃付近のピークは、卵白に複数の硬化過程を持つ蛋白質が含まれている事を示唆している。

##### 4. 6 ハンダフラックスの加熱によるゲル化点測定 (Fig. 8 参照)

横軸に温度、縦軸に粘度をとり加熱・冷却すると、急激に粘度の変化する変極点が 70℃付近にあることが確認された。半田フラックスにもある温度付近での設計された相転移点があると推測される。

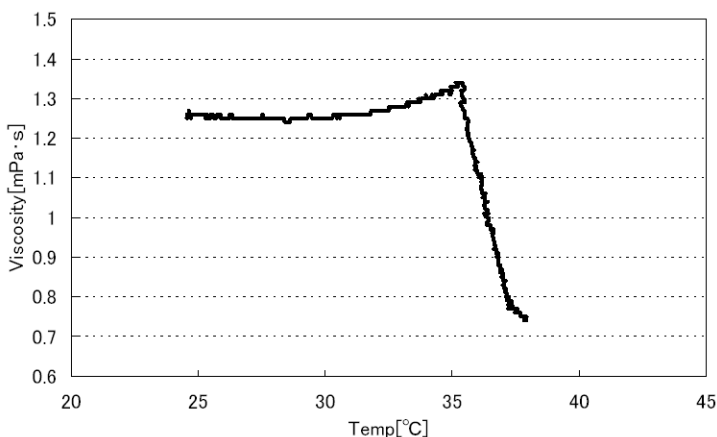


Fig. 3. 界面活性剤の曇点測定

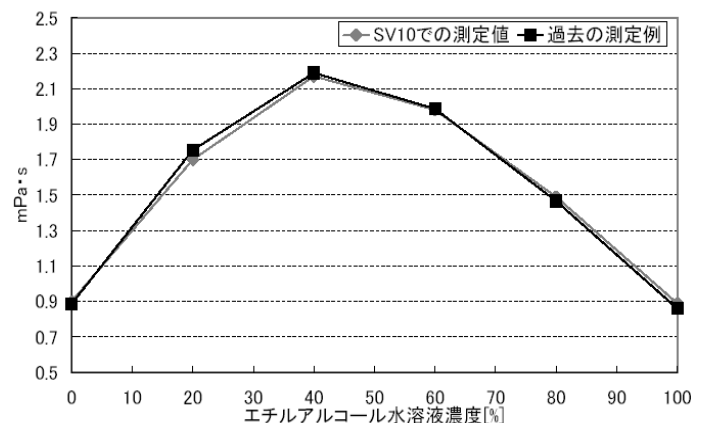


Fig. 4. アルコール水溶液と粘度

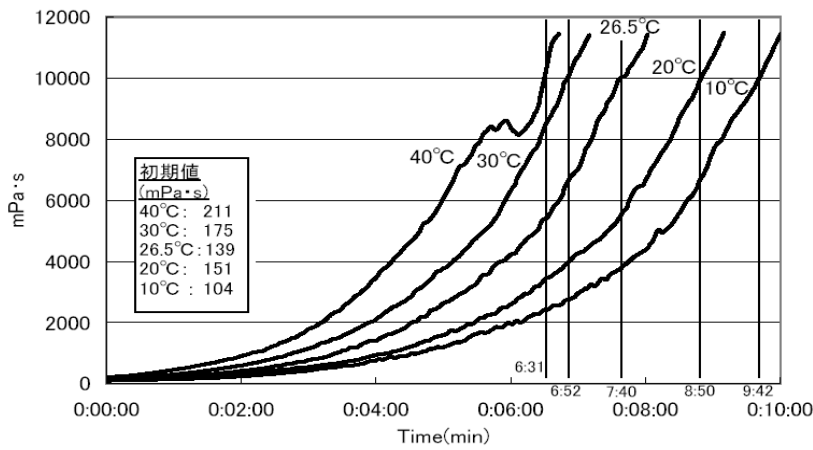


図5. モルタルの環境温度の違いによる硬化過程

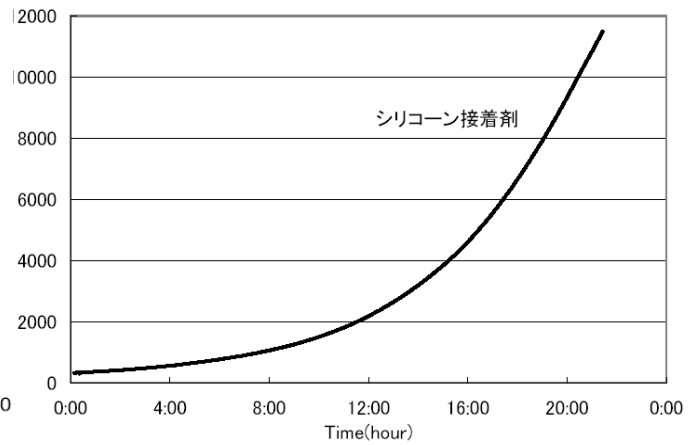


図6. シリコーン接着剤の硬化過程

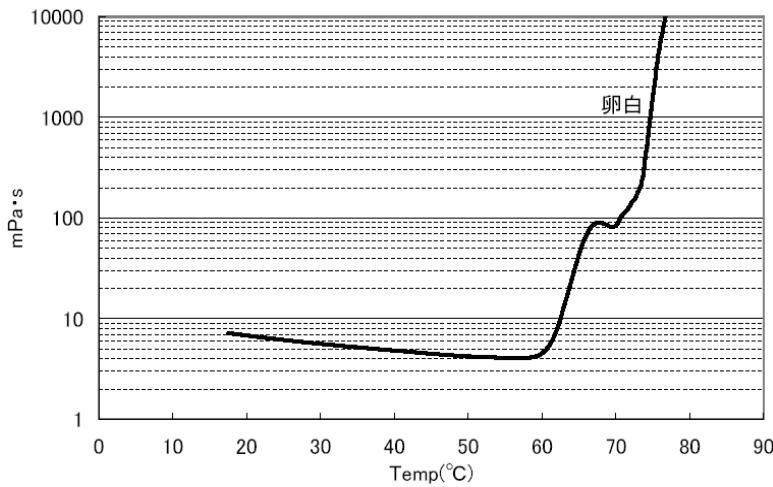


図7. 卵白の温度上昇に対する粘度の増加過程

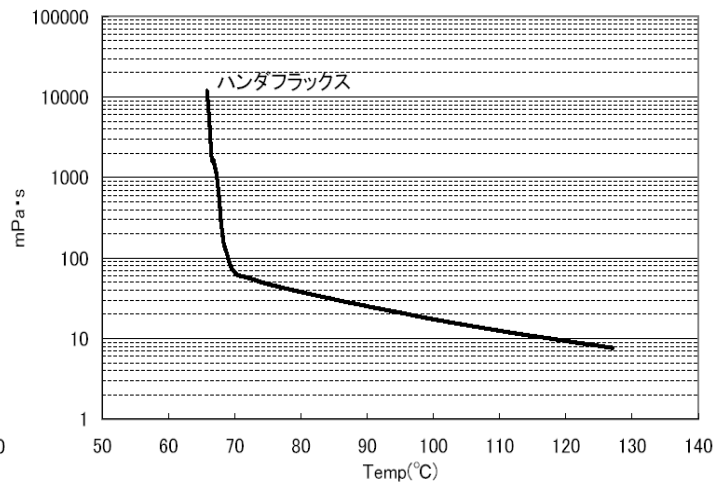


図8. ハンダフラックスの加熱によるゲル化点測定

## 5. まとめ

過去長い間、粘度の測定は細管式、回転式、カップ方式などに限定されてきた。それはある範囲で安定した市場を形成していたと言える。しかし、産業界にとっては研究開発体制の高度化と高感度化を伴う技術レベル向上が重要課題となっており、また、生産ラインを対象とした各種規格・規制の強化が世界市場規模で進んでいる。例えば液体関係の物理特性・性状の評価、把握などは基礎研究レベルから生産ラインに至るまでの品質向上が必然の状況となりつつある。この為、液体の特性を表す基礎データとしての粘度をより正確に、なおかつ短時間で効率良く測定したいとの要求が表面化している。新規開発した音叉振動式粘度計はこの潜在需要を満たす多くの基本性能を持っており、この粘度計を利用した“静粘度”測定により、新しい技術分野を開拓できる可能性があると考えられる。既に製品化された音叉振動式粘度計による“静粘度”測定により、新分野での新たな物性測定が実現されている例もあり、今後はより広い技術分野での粘度測定に利用・応用され、産業界の新分野開拓に技術貢献できることを望んでいる。

### 参考文献

- 1) 川田裕郎：改訂粘度、コロナ社(1976)
- 2) 松山裕：実用工業分析、財団法人省エネルギーセンター(2002)
- 3) 独立行政法人製品評価技術基盤機構認定センター(NITE)：JCSS 不確かさ見積りに関するガイド(登録に関わる区分：粘度 計量器の区分：粘度計)、NITE(2006)
- 4) 出雲直人：振動式粘度計で測定される物理量について、計測自動制御学会

第 23 回センシングフォーラム計測部門大会、2006 年 10 月 2-3 日、つくば市

5) 出雲直人、小岩井淳志：静粘度[sv]と振動式粘度計について、計測自動制御学会

第 24 回センシングフォーラム計測部門大会、2007 年 10 月 25-26 日、仙台市

6) 出雲直人、織田久則：セメント材の静粘度測定による硬化過程の観察、セラミックス、  
Vol.43 200-204(2008)

7) A&D ホームページ資料参照 <http://www.aandd.co.jp/adhome/products/balance/sv.html>