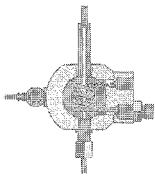


Senkung der Meßunsicherheit eines Hochdruck-Kapillarviskosimeters

Reducing Measurement Uncertainty of a High Pressure Capillary Viscometer

Norbert Böse,
Herbert Broeke,
Braunschweig,
Germany



Zur Senkung der Meßunsicherheit eines kommerziellen Hochdruck-Kapillarviskosimeters wurden zusätzliche Temperaturfühler und eine Wärmeübergangssperre eingebaut. Damit können der Einfluß der Reibungserwärmung erfaßt und die Volumenstrommessung weitgehend unabhängig von der Meßtemperatur durchgeführt werden. Die meßtechnisch relevanten Elemente des Viskosimeters wurden auf nationale Normale rückgeführt. Bagley-Korrektion und Korrektion der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Viskosität wurden durchgeführt. Die Viskosität von Poly- α -Olefin wurde aus den Meßwerten und den Daten des Viskosimeters berechnet (Absolutmessung) und die Meßunsicherheit zu 3,8% abgeschätzt. Eine Verringerung auf 1,1% ergibt sich, wenn der Kapillarradius bei Kenntnis der anderen Viskosimeterdaten aus einer Kalibrierung mit newtonschen Normalproben ermittelt wird.

1 Einleitung

Zur Abgrenzung des newtonschen Bereiches von Viskositätsnormalproben und zur Untersuchung nicht-newtonscher Flüssigkeiten bei hohen Geschwindigkeitsgefällen werden Messungen mit einem Hochdruck-Kapillarviskosimeter durchgeführt.

Die dynamische Viskosität η , die Wandschubspannung τ und das Geschwindigkeitsgefälle an der Kapillarenwand D werden für newtonsche Flüssigkeiten nach Gleichung (1) bis (3) errechnet mit: R Kapillarenradius; L Kapillarenlänge; V Meßvolumen; t Meßdauer und p Druckdifferenz an der Kapillare. Die Viskosität ist außerdem von der Meßtemperatur ϑ abhängig.

To reduce the measurement uncertainty of a commercial high pressure capillary viscometer additional temperature sensors and a heat trap were added. These elements allow one to determine the effect of frictional heating and measure volumetric flow rate independent of test temperature. Elements of the viscometer critical to its function were designed based on national norms. The Bagley correction and corrections for temperature and pressure dependence of the viscosity were calculated. The viscosity of poly- α -olefin was determined from viscometer data (absolute measurement) and the uncertainty was estimated to be 3.8%. The uncertainty can be reduced to 1.1% by determining the capillary radius in experiments with a standard Newtonian fluid of known viscosity.

1 Introduction

High pressure capillary viscometer measurements are used to determine Newtonian limits of viscosity standards and to characterize the high shear behavior of non-Newtonian fluids.

The dynamic viscosity η , shear stress at the wall τ , and shear rate at the capillary wall D are determined for a Newtonian fluid using equations (1)–(3), where R is the capillary radius, L is the capillary length, V is the volume of fluid measured, t is the measurement time and p is the pressure difference in the capillary. The viscosity is also dependent on the measurement temperature ϑ .

For non-Newtonian fluids, equations (1)–(3) define the apparent viscosity η_{ap} or the apparent shear rate at the wall D_{ap} . The true shear rate at the wall can be determined using equation (4).

When calibrating a capillary viscometer with a Newtonian standard it is thus insufficient to determine only a single capillary constant that includes R , V , and L because, in order to determine τ and D , one needs to know not only p and t , but also the explicit values of the capillary dimensions [1].

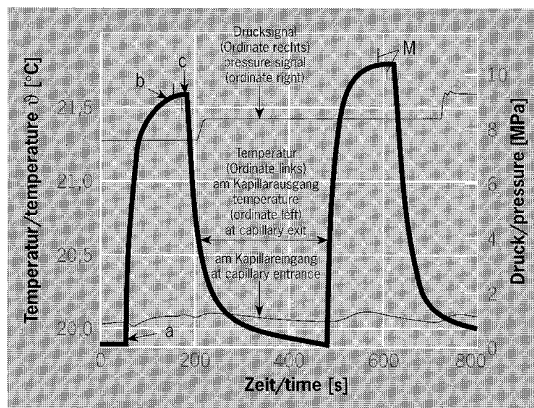
This paper describes how measurement uncertainty can be reduced by modifying the viscometer and calibrating those elements that influential to the measurement (capillary radius and length, temperature, pressure transducer, and volumetric flowmeter). In the absence of these precautions, uncertainty can exceed 10%. Measurements on a poly- α -olefin mixture are presented to demonstrate the procedure.



Dr. rer.-nat. Norbert Böse,

geb. 1952 in Braunschweig, studierte an der Technischen Universität „Carolo Wilhelmina“ in Braunschweig Chemie. Nach seiner Promotion war er bis 1987 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg. Heute ist er in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig im Labor für Viskosimetrie beschäftigt.

was born in 1952 in Braunschweig where he studied chemistry at the Technical University „Carolo Wilhelmina“. After his graduation he worked at the Institute for Technical and Macromolecular Chemistry at the University of Hamburg until 1987. He currently works at the Physical-Technical Federal Institute Braunschweig in the Viscometry Laboratory.



6 Ergebnisse

Die maximal mögliche Reibungserwärmung einer Flüssigkeit in einer Kapillarströmung kann nach *Middleman* abgeschätzt werden [4]. Unter der Annahme adiabatischer Versuchsführung ergibt sich bei den vorliegenden Strömungsparametern danach eine maximale Temperaturerhöhung von ca. 3°C. Die tatsächliche maximale Reibungserwärmung unter den realen Versuchsbedingungen beträgt 1,47°C (Abb. 3, links).

Ein- und Auslaufdruckverluste werden in der Bagley-Korrektur erfaßt [1]. Sie wurde durch Messungen mit drei verschiedenen Kapillarenlängen $L = 25, 50$ und 100 mm ermittelt und als Korrektur des gemessenen Druckes berücksichtigt. Die Druckkorrektur des Viskositätswertes (siehe oben) wird mit dem so korrigierten Druckwert durchgeführt.

In Abb. 4 ist die relative Abweichung der mit dem Hochdruck-Kapillarviskosimeter gemessenen Viskosität des Poly- α -Olefins von dem mit Kapillarviskosimeter-Normalen gemessenen Viskositätswert von $0,3789$ Pa·s in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle an der Kapillarenwand gezeigt. Der Ausschnitt in Abb. 4 zeigt die Viskositätskurve. Es ist zu sehen, daß bei Geschwindigkeitsgefällen bis zu 1600 s⁻¹ die relative Abweichung kleiner als 1% ist. Bei höheren Geschwindigkeitsgefällen zeigt die Flüssigkeit ein strukturviskoses Fließverhalten, wobei auch Scherdegradation nicht ausgeschlossen werden kann.

7 Meßunsicherheit

Die Meßunsicherheit wurde nach [5] ermittelt. Dabei wird für eine Meßgröße y , die von den Einflußgrößen x_i ($i = 1, \dots, r$) abhängt, die relative Varianz $(s'_y)^2$ nach Gl. (5) berechnet, wobei $(s'_{x_i})^2$ die relative empirische Varianz der Einflußgröße x_i ist. Bei Verwendung eines Überdeckungsfaktors $k = 2$ ergibt sich für die relative Unsicherheit der Meßgröße y die Gleichung (6). Im Fall einer Normalverteilung entspricht dies einem Vertrauensniveau von rund 95% (gilt für alle weiteren Unsicherheitsangaben).

Können für eine Einflußgröße x_i nur eine obere und eine untere Grenze (z. B. relative Unsicherheit u'_{x_i}) abgeschätzt werden, so wird unter der Annahme einer

Abb. 3:
Reibungserwärmung von Poly- α -Olefin:
Kapillare 100 mm/ \varnothing $0,4$ mm;
Druck $7,578$ MPa (links), $8,335$ MPa (rechts).
Der Beginn der Volumenstrommessung ist durch eine nach oben, das Ende durch eine nach unten gerichtete Marke auf der Kurve der Ausgangstemperatur angezeigt.

Fig. 3:
Frictional heating of poly- α -olefin:
capillary 100 mm/ \varnothing $0,4$ mm;
pressure 7.578 MPa (left), 8.335 MPa (right).
The time at which the volumetric flow rate is measured begins at the mark extending above the curve of the exit temperature and ends at the mark extending below the curve.

pressure correction of the viscosity values (as described above) was conducted using the Bagley-corrected pressure value.

Fig. 4 shows the relative deviation of the viscosity values of poly- α -olefin measured with the high pressure capillary viscometer from the values measured with the standard capillary viscometer as a function of shear rate at the wall. The insert shows the viscosity curve. One sees that for shear rates up to 1600 s⁻¹ the relative deviation is less than 1%. At higher shear rates, shear thinning is observed and shear degradation may be occurring.

7 Measurement Uncertainty

The measurement uncertainty was determined as described in reference [5]. In this method, the relative variance $(s'_y)^2$ of a measured parameter y that depends on parameters x_i ($i = 1, \dots, r$) is calculated using equation (5). Here $(s'_{x_i})^2$ is the empirically determined relative variance of parameter x_i . Using an overlap factor of $k = 2$, the relative uncertainty for the measured parameter y is given by equation (6). For a normal distribution this corresponds to a confidence interval of approximately 95% (also used for the uncertainties given below).

If it is possible only to estimate an upper and lower limit for a given parameter x_i , then, assuming a square distribution, equation (7) can be applied to estimate a value of the relative variance. From the relative uncertainties u' obtained after all calibrations (see Table), the relative variances can be calculated using equation (7).

In addition, the contribution to the relative uncertainty resulting from uncertainty in the temperature measurement must be considered (i. e. $u'_\eta = U'_\eta \cdot u'_\vartheta$), as well as the corresponding variance $(s'_{\eta(\vartheta)})^2 = 1.2 \cdot 10^{-5}$.

The temperature uncertainty u'_ϑ was estimated as 0.1 °C; it includes not only the uncertainty associated with the calibration of the temperature probe, but also influences such as temperature variations or conduction during the temperature measurement. There are also uncertainties associated with the corrections described above. However, because these uncertainties are small compared to the value of the measured quantities, they were neglected in this work.

The relative variance of the viscosity measurement calculated from equation (5) was $(s'_\eta)^2 = 3.5 \cdot 10^{-4}$. This results in a relative uncertainty $u'_\eta = 3.8$ %.

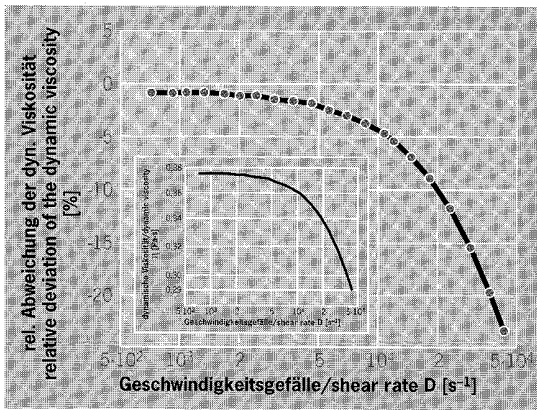


Abb. 4:
Relative Abweichung der mit dem Hochdruck-Kapillarviskosimeter gemessenen Viskosität von dem mit Ubbelohde-Kapillarviskosimetern ermittelten newtonschen Wert von 0,3789 Pa·s bei 20°C für Poly-α-Olefin. Der Ausschnitt zeigt die Viskositätskurve.

Fig. 4:
Relative deviation of the viscosities measured with the high pressure capillary viscometer from the Newtonian value of 0.3789 Pa·s at 20°C for Poly-α-Olefin, determined with the Ubbelohde capillary viscometer. The section shows the viscosity curve.

Rechteckverteilung als Schätzwert für die relative Varianz die Gleichung (7) angesetzt. Aus den nach der Kalibrierung verbleibenden relativen Meßunsicherheiten u' (s. Tabelle) werden die relativen Varianzen nach Gleichung (7) errechnet.

Zu berücksichtigen ist zusätzlich der durch die Unsicherheit der Temperaturermittlung bedingte relative Unsicherheitsbeitrag $u'_{\eta} = U_{\eta} \cdot u_{\theta}$ bzw. die sich daraus ergebende Varianz $(s'_{\eta(\theta)})^2 = 1,2 \cdot 10^{-5}$.

u_{θ} wurde mit 0,1°C geschätzt und beinhaltet nicht nur die Unsicherheit der Kalibrierung der Temperaturfühler, sondern auch solche Einflüsse wie Temperaturschwankungen oder Wärmeableitung bei der Temperaturmessung. Hinzu kommen die Unsicherheiten der Korrekturen. Da es sich dabei jedoch um kleine Größen im Vergleich zum Meßwert handelt, wurden diese Unsicherheitsanteile vernachlässigt.

Die relative Varianz der Viskositätsmessung ergibt sich nach Gl. (5) zu $(s'_{\eta})^2 = 3,5 \cdot 10^{-4}$. Daraus folgt eine relative Unsicherheit $u'_{\eta} = 3,8\%$. Entsprechend ergeben sich für die relativen Unsicherheiten der Wandschubspannung und des scheinbaren Geschwindigkeitsgefälles an der Wand folgende Werte:

$$u'_{\tau_w} = 0,9\% \text{ bzw. } u'_{D_{ap}} = 2,8\%$$

Diese Größen sind gerätespezifisch, wohingegen bei nicht-newtonschen Flüssigkeiten die Unsicherheit des wahren Geschwindigkeitsgefälles an die Wand (s. Gl. (4)) noch von den Fließeigenschaften der jeweils untersuchten Flüssigkeit abhängt.

Bei Betrachtung der Einzelbeiträge zur Meßunsicherheit zeigt sich, daß ihr Wert überwiegend von der Unsicherheit des Kapillarradius bestimmt wird. Wird der Kapillarradius nicht durch Quecksilberwägung, sondern bei Kenntnis aller anderen Einflußgrößen und Korrekturen aus einer Viskositätsmessung mit einer newtonschen Normalprobe bestimmt, so ergeben sich mit einer relativen Unsicherheit der Viskosität der Normalprobe von $2,8 \cdot 10^{-3}$ folgende Unsicherheitswerte:

$$u'_{\eta} = 1,1\%; u'_{\tau_w} = 0,2\%; u'_{D_{ap}} = 0,7\%.$$

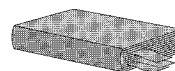
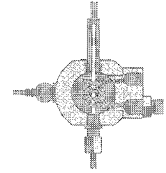


Correspondingly, the relative uncertainties of the shear stress at the wall and the apparent shear rate at the wall are $u'_{\tau_w} = 0.9\%$ and $u'_{D_{ap}} = 2.8\%$, respectively.

These values are instrument specific; in addition, for non-Newtonian fluids the uncertainty of the true shear rate at the wall (see equation (4)) also depends on the properties of the specific test fluid.

Examining all the contributions to measurement uncertainty, one sees that the most important factor is the uncertainty in the radius of the capillary. If the capillary radius is not determined by weighing mercury, but instead via viscosity measurement of a standard Newtonian fluid (with all other parameters and corrections already known), then one obtains the following uncertainty values (for a relative uncertainty in the viscosity of the standard sample of $2.8 \cdot 10^{-3}$):

$$u'_{\eta} = 1.1\%; u'_{\tau_w} = 0.2\%; u'_{D_{ap}} = 0.7\%.$$



- [1] DIN 53 014:
Viskosimetrie: Kapillarviskosimeter mit Kreis- und Rechteckquerschnitt zur Bestimmung von Fließkurven, Teil 1: Grundlagen, Begriffe, Benennungen; Teil 2: Systematische Abweichungen, Ursachen und Korrekturen; Ausgabe 2/94
- [2] Weber, W:
„Systematische Untersuchung des Fallkugelviskosimeters mit geneigten Fallrohr“, Kolloid-Z. 147 (1956), p. 14–28
- [3] DIN 53 017:
Viskosimetrie: Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Viskosität von Flüssigkeiten; Ausgabe 11/93
- [4] Middleman, S.:
„The Flow of High Polymers“, Interscience (1968), p. 33
- [5] Western European Calibration Cooperation (WECC):
Dok. Nr. 19 „Guidelines for the Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibrations“