

Messung großer Zähigkeiten bei tiefen Temperaturen mit dem Vogel-Ossag-Steigrohr

Von J. HENNENHÖFER und W. FRITZ, Weida

(Mitteilung aus dem Deutschen Amt für Maß und Gewicht, Weida/Thür.)

Bei der Prüfung von zähen Stoffen, besonders von Ölen, waren wir vor einiger Zeit vor die Aufgabe gestellt, ein geeignetes Meßverfahren für die Ermittlung der Viskosität sehr zäher Flüssigkeiten (10^6 bis 10^7 cP) auszuarbeiten. Das Meßverfahren sollte dabei einmal mit möglichst einfachen und schon in der Praxis eingeführten Geräten arbeiten und zum anderen auch im Gebiet tiefer Temperaturen bis etwa -80° brauchbar sein. Für die Lösung dieser Aufgabe erwies sich das sonst kaum beachtete Vogel-Ossag-Steigrohr als ein brauchbares Meßgerät. Da sich das Steigrohr inzwischen auch bei anderen an der früheren Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durchgeführten Versuchen mehrfach bewährt hat, werden im folgenden das Meßverfahren näher beschrieben und einige wesentliche Versuchsergebnisse mitgeteilt¹⁾.

Obere Meßgrenzen der gebräuchlichen Viskosimeter bei sehr großer Zähigkeit

Bei allen technischen Kapillarviskosimetern wird die kinematische Zähigkeit v oder die dynamische Zähigkeit η der Flüssigkeit aus der Gerätekonstante (Durchlaufzahl) k bzw. c und der gemessenen Laufzeit t [s] bestimmt:

$$\nu [\text{cSt}] = k \cdot t \text{ bzw. } \eta [\text{cP}] = c \cdot t \quad (1)$$

Die Konstanten k und c sind gleichzeitig ein Kennzeichen für den Meßbereich der betreffenden Geräte, da im praktischen Gebrauch die Laufzeiten schon mit Rücksicht auf die Konstanthaltung der Temperatur im allgemeinen nicht zu übermäßig lang werden dürfen.

Auf dieser Basis läßt sich die Verwendungsmöglichkeit der üblichen technischen Viskosimeter im Gebiet hoher Zähigkeit in einfacher Weise beurteilen:

1. Das Ubbelohde-Viskosimeter wird hergestellt mit einer größten Konstanten $k = 10$, ist also für sehr zähe Flüssigkeiten ungeeignet.

2. Beim Vogel-Ossag-Viskosimeter, Bild 1, arbeitet man beim Verfahren a (Flüssigkeit fließt unter der Wirkung der Schwere aus [kinem. Zähigkeit v , Konstante k]) im allgemeinen ebenfalls nur mit Kapillaren, deren Konstanten unterhalb der Grenze $k = 10$ bleiben, beim Verfahren b (ein konstanter Überdruck von 60 cm WS drückt die Flüssigkeit von unten nach oben durch die Kapillare [dyn. Zähigkeit η , Konstante c]), kommt man etwas weiter, bis $c \approx 50$ ($\eta \approx v \cdot q$, wobei $q \approx 1$). Eine obere Grenze für den Durchmesser ist grundsätzlich immer dadurch gegeben, daß das Gesamtvolume des Kapillarrohrs (einschließlich des Meßvolumens zwischen den beiden Marken) kleiner sein muß als das Volumen im Aufnahmegeräß a , vgl. Bild 3, gerechnet vom Rand des Überlaufs b in Bild 3 bis zur Eintauchtiefe der Kapillare. Durch Ausmessen dieser Volumina und der Eintauchtiefe läßt sich leicht ausrechnen, daß ein größtmöglicher Kapillarradius von etwa $R = 0,5$ cm gerade noch zulässig ist, woraus sich Konstanten von der Größenordnung $k \approx 60$ bzw. $c = 300$ ergeben würden. Man erkennt, daß die Auslaufviskosimeter nicht geeignet sind, um Zähigkeiten im Gebiet von 10^6 bis 10^7 cSt in einfacher Weise messen zu können.

3. Das Höppler-Viskosimeter als Kugelfallgerät ist in dieser Beziehung günstiger. Die dynamische Zähigkeit wird hier nach der Formel

$$\eta = c \cdot t \cdot \Delta q \quad (2)$$

berechnet, wobei $\Delta q = q_k - q_f$ die Differenz zwischen der Dichte q_k der Fallkugel und der Dichte q_f der Flüssigkeit bedeutet. Für die kleinste Kugel des üblichen Höppler-Gerätes ist $c = 40$. Setzt man im Mittel für alle Flüssigkeiten $q_f = 1$, dann können c und Δq zu einer Gerätekonstanten $c' = 700$ zusammengefaßt werden, und man erhält als obere Meßgrenze beim Höppler-Viskosimeter nähe-

rungsweise $\eta = 700 t$ [cP]. Diese Konstante ist groß genug, um bei erträglichen Laufzeiten t gerade bis zur unteren Grenze des angestrebten Meßbereichs zu kommen. Im Gebiet tiefer Temperaturen hat jedoch das Höppler-Viskosimeter den Nachteil, daß man es wegen der Vereisung ohne besondere Kältekammer kaum noch benutzen kann.

Das Steigrohrverfahren

Das Steigrohr entsteht aus der normalen Vogel-Ossag-Kapillare durch das Weglassen jeder Erweiterung, Bild 1.

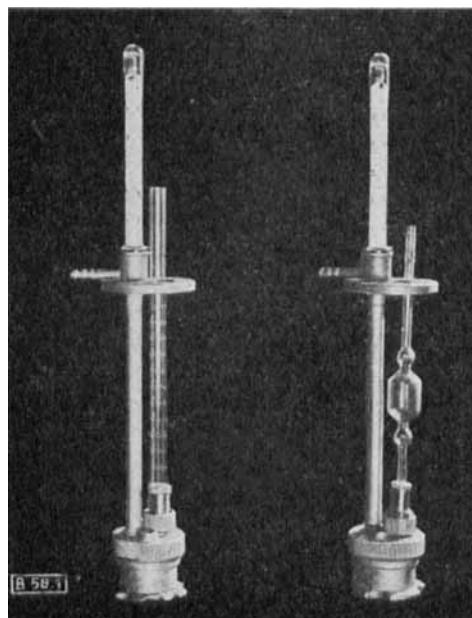


Bild 1
Kapillarenarten beim Steigrohr (links) und dem normalen Vogel-Ossag-Viskosimeter (rechts)

Aufbau des Vogel-Ossag-Viskosimeters mit Steigrohr

In Bild 1 ist rechts die normale Vogel-Ossag-Kapillare versuchsfertig²⁾ in das Aufnahmegeräß eingeschraubt gezeigt, links der Einbau des Steigrohrs.

Versuchsdurchführung

Die Versuchsanordnung ist schematisch in Bild 2 dargestellt.

Beim Versuch wird die zu prüfende Flüssigkeit aus dem Überlaufgefäß b mit einem konstanten Überdruck (Druckrohr e) von 60 cm WS im Steigrohr c hochgedrückt und mit einer Stoppuhr die Zeit gemessen, die der Flüssigkeitsmeniskus braucht, um den Weg zwischen den am Steigrohr eingeätzten Ringmarken zurückzulegen. Der Überdruck wurde mit Hilfe von Preßluft aus einer

¹⁾ Einzelne Versuchsergebnisse hat der erstgenannte Verfasser ohne nähere Angaben über das Verfahren bereits in anderem Zusammenhang veröffentlicht, vgl. J. Hennenhöfer, Öl u. Kohle 39, Nr. 29/30 (1943).

²⁾ Richtlinien für Einkauf und Prüfung von Schmierstoffen, 1939.

Stahlflasche *f* hergestellt. Zur genauen Druckeinstellung und Konstanthaltung ist der Manostat *k* parallel geschaltet, der aus einem etwa 1 m langen mit Wasser gefüllten Zylinder *l* besteht, in welchen das Luftrohr *m* je nach dem gewünschten Überdruck (Manometer *n*) verschieden tief eintaucht. Der Manostat arbeitet richtig, wenn aus dem Luftrohr *m* gleichmäßig und stetig Luftperlen in das offene Zylinderrohr *l* entweichen. Das Steigrohr kann mit derselben Füllung immer nur für eine Messung verwendet werden; es ist vor jedem Versuch neu zu reinigen.

Beim Arbeiten mit dem *Vogel-Ossag*-Steigrohr im Gebiet tiefer Temperaturen wird nach dem Einbringen des Geräts von normaler Temperatur in den Thermostaten — infolge der thermischen Zusammenziehung — das Ölvolume im Aufnahmegerät kleiner, so daß die Anfangsbedingung: „volles Überlaufgefäß“ nicht mehr erfüllt ist. Es ist daher zweckmäßig, das Innenthermometer *T₂* erst dann in das Aufnahmegerät einzusetzen, wenn das Öl ungefähr die Meßtemperatur erreicht hat. Im übrigen sind geringe Änderungen des Ölvolume für die Messungen ohne Bedeutung, denn die durch die Volumenverkleinerung hervorgerufene Änderung der mittleren Druckhöhe macht erst in dem extremen Fall einer Temperatursenkung von 100° etwa 0,5% aus.

Für weite Steigrohre können die normalen Aufnahmegeräte nicht verwendet werden. Es sind für diese Zwecke Gefäße mit einer größeren Bohrung im Deckel hergestellt worden, damit das Steigrohr durchgeführt werden kann. Alle anderen Abmessungen des Aufnahmegerätes sind aber unverändert geblieben.

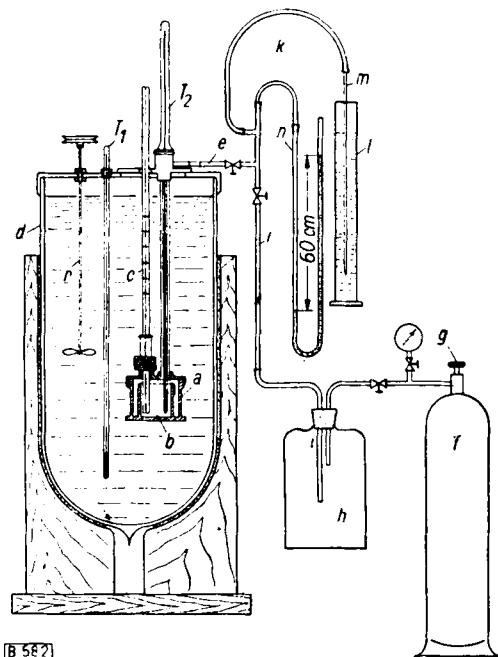


Bild 2

Versuchsanordnung für die Steigrohrversuche (schematisch)

- a Vogel-Ossag-Aufnahmegerät
- b Überlaufgefäß
- c Steigrohr
- d Vakuummantelgefäß (Thermostat) für normale und tiefe Temperaturen
- e Druckleitung
- f Druckflasche
- g Pufferflasche
- h Druckleitung
- i Manostat
- j Glaszylinder
- m Luftrohr
- n Manometer zur Messung des Überdrucks
- r Rührer
- T₂, T₁ Thermometer zur Temperaturmessung im Thermostaten bzw. in der zu untersuchenden Flüssigkeit

Auswertungsverfahren

Die allgemeinen Voraussetzungen für die *Hagen-Poiseuille*-sche laminare Strömung in Kapillaren sind beim Steigrohr nicht mehr erfüllt. Die Strömung im Steigrohr ist nicht stationär, die Kapillarlänge wächst bei konstantem Druckgefälle während des Versuchs, d. h. die Strömungsgeschwindigkeit nimmt dauernd ab. Nun liegen aber für den hier betrachteten Meßbereich die *Reynoldsschen* Zahlen so niedrig, nämlich etwa zwischen $\text{Re} = \frac{\bar{w} \cdot d}{\nu} = 10^{-3}$ bis 10^{-6} , so daß die Steigrohrströmung in das Gebiet der „schleichenden“ Bewegungen fällt, in welchem die

Trägheitskräfte gegenüber den Reibungskräften mit Sicherheit vernachlässigt werden können. Wir haben infolgedessen für eine angenäherte Rechnung den normalen *Hagen-Poiseuilleschen* Ansatz beibehalten lediglich mit der Einschränkung, daß vor der ersten Meßmarken eine hinreichende Vorlaufstrecke *l₀* vorhanden ist. Die Versuche zeigen, daß diese Annahme mit genügender Näherung zulässig ist.

Wir bezeichnen, vgl. Bild 3, mit

- η [cP = centi Poise] die dynamische Zähigkeit des zu untersuchenden Stoffes bei der Meßtemperatur,
- v [cSt = centi Stokes] die kinematische Zähigkeit,
- t_i [s] die mit der Stoppuhr beobachtete Laufzeit zwischen den zwei Meßmarken M₀ und M_i,
- R [cm] den Radius des Steigrohrs,
- l₀ [cm] die Vorlaufstrecke = Länge l₀ des Steigrohrs vom Einlauf bis zur Meßmarke M₀,
- l_i [cm] die Länge des Steigrohrs vom Einlauf bis zur Meßmarke M_i,
- l_{i-l_0} den Abstand zwischen zwei bestimmten vorgegebenen Meßmarken M₀ und M_i, zu welchen die Laufzeit t_i gehört,
- Δp [dyn/cm²] den wirklichen, die Strömung treibenden Überdruck
= Wirkdruck = p₀ — mittlere Flüssigkeitssäule im Steigrohr oberhalb des Überlaufniveaus,
- Δp₀ = konst = 60 cm WS bei 20° = 58800 dyn/cm² den konstanten, von außen aufgegebenen Überdruck,
- c_i [cP] die Steigrohrkonstante für die Meßstrecke (l_i — l₀) zwischen den Meßmarken M₀ und M_i.

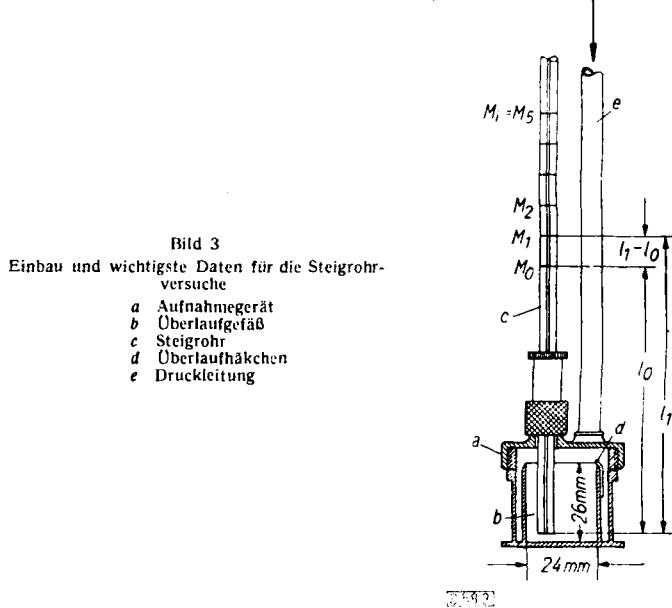


Bild 3
Einbau und wichtigste Daten für die Steigrohrversuche

- a Aufnahmegerät
- b Überlaufgefäß
- c Steigrohr
- d Überlaufhähchen
- e Druckleitung

Dann setzen wir entsprechend der obigen Annahme in üblicher Weise wie bei vollkommen stationärer Strömung an:

$$\eta = c_i \cdot t_i \quad [\text{cP}] \quad (3).$$

Je nach Wahl der Meßmarken erhalten wir verschiedene große Konstanten c_i; z. B. ist die Steigrohr-Konstante c₁ (Laufzeit zwischen M₀ und M₁, vgl. nächster Abschnitt) in erster Näherung doppelt so groß wie c₂ (Laufzeit zwischen M₀ und M₂), wenn (l₁ — l₀) = (l₂ — l₀), d. h. (l₁ — l₀) = 2(l₂ — l₀), vgl. Abschnitt Näherungsgesetz. Das erste Ziel der nachstehend beschriebenen Versuche war zu zeigen, daß die Konstanten c_i unabhängig von den verschiedenen Versuchsbedingungen, d. h. wirkliche Gerätekonstanten sind. Der Meßbereich des Steigrohrs kann an Hand der Betrachtungen in dem Abschnitt Näherungsgesetz abgeschätzt oder berechnet werden: man kommt beim Steigrohr ohne Schwierigkeit bis zu maximalen Werten c₁ = 20000. Das bedeutet eine erhebliche Erweiterung des Meßbereichs im Vergleich zu den üblichen Viskosimetern (s. o.).

Das Steigrohr als Mehrkonstantengerät

Beim Steigrohr stellt die Kapillare gleichzeitig das Volumenmeßgerät (jeweils zwischen 2 Meßmarken) dar, vgl. Bild 3 und in

Bild 1 das Volumenmeßgefäß der normalen Vogel-Ossag-Kapillare. Diese Konstruktionseigenschaft kann man zu einem wichtigen meßtechnischen Fortschritt ausnützen. Durch Unterteilen der gesamten praktisch benutzbaren Meßstrecke zwischen l_0 und l_1 durch eine entsprechende Zahl von Meßmarken M_0, M_1, M_2, \dots bis M_i in Teilstrecken kann man erreichen, daß bei einem einzigen Versuch (einmaliges Steigen der Flüssigkeit beginnend bei der Meßmarke M_0 , Länge l_0) mehrere Laufzeiten t_1 bis t_i abgelesen und damit einmal beim selben Versuchsgang mehrere Kontrollversuche und darüber hinaus auch gleichzeitig Versuche in merklich verschiedenen Meßbereichen durchgeführt werden können. Man kann so verschiedene unabhängige Zahlenwerte für die Zähigkeit der Versuchsflüssigkeit gewinnen, wenn man die Gl. $\tau_1 = c_1 t_1$; $\tau_2 = c_2 t_2$ usw. zugrunde legt.

Eine weitere Variation ist möglich: Man mißt die Laufzeit nicht von der Marke M_0 ab, sondern jeweils von Meßmarke zu Meßmarke und gewinnt dann für die Meßstrecken M_0 bis M_1 , M_1 bis M_2 usw. Konstanten c_1' , c_2' usw. Diese Konstanten c_i' ändern sich längs des Steigrohrs viel weniger als die Konstanten c_i .

Versuchsergebnisse mit dem Steigrohr

Nachprüfung der Anwendbarkeit der Gleichung (3)

Als erstes Gerät wurde ein Steigrohr Nr. 21676 geprüft, das einen Radius im Mittel von etwa $R = 0,0715$ cm hatte. Die Vorlauf-länge l_0 beträgt für dieses Rohr $l_0 = 9,0$ cm; es sind 6 Ringmarken vorhanden mit folgenden Abständen:

$$\begin{aligned} \text{Meßmarke } M_0 : l_0 &= 9,00 \text{ cm} \\ \text{„ } M_1 : l_1 &= 10,19 \text{ „} \\ \text{„ } M_2 : l_2 &= 11,39 \text{ „} \\ \text{„ } M_3 : l_3 &= 12,59 \text{ „} \\ \text{„ } M_4 : l_4 &= 13,79 \text{ „} \\ \text{„ } M_5 : l_5 &= 15,02 \text{ „} \end{aligned}$$

Dieses verhältnismäßig enge Steigrohr (das nicht zur Messung extrem großer Zähigkeiten geeignet ist) wurde ausgewählt, um zunächst einmal an den Normalflüssigkeiten der Reichsanstalt nachzuprüfen, ob überhaupt der Ansatz (3) zulässig ist.

Die Laufzeiten wurden bei den Versuchen mit Hilfe einer Stoppuhr mit Schleppzeiger gemessen; es ist mit t_i die Laufzeit des Flüssigkeitsmeniskus von der Meßmarke M_0 bis zur Meßmarke M_i bezeichnet usf.

Aus der Zähigkeit der verwendeten Normalflüssigkeiten bei der betreffenden Versuchstemperatur können dann die Gerätekonstanten nach Gl. (3) ermittelt werden.

$$c_1 = \frac{\eta}{t_1}; c_2 = \frac{\eta}{t_2} \dots \text{ usw. } \left[\frac{\text{cP}}{\text{s}} \right] \quad (4).$$

Als Normalflüssigkeiten wurden 2 Öle verwendet; Zahlentafel 1 enthält das Ergebnis.

Zahlentafel 1
Prüfung des Steigrohrs 21676 mit zwei Normalölen

Meßmarken-bereich	Laufzeiten in [s]				Gerätekonstante c_i [cP/s] nach Gl. 4
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Mittel	
A) Normalöl 1940/12; Versuchstemp. $\delta = 0^\circ \text{C}$; $\eta = 50530 \text{ cP}$					
M_0 bis M_1	$t_1 = 158,6$	$159,0$	$159,2$	$158,9$	$c_1 = 318,0$
M_0 bis M_2	$t_2 = 342,0$	$345,0$	$344,2$	$343,7$	$c_2 = 147,0$
M_0 bis M_3	$t_3 = 553,6$	$555,5$	$555,0$	$554,7$	$c_3 = 91,09$
M_0 bis M_4	$t_4 = 789,3$	$792,0$	$790,5$	$790,6$	$c_4 = 63,91$
M_0 bis M_5	$t_5 = 1061,5$	$1064,3$	$1062,0$	$1062,6$	$c_5 = 47,55$
B) Normalöl 1940/11; Versuchstemp. $\delta = -10^\circ \text{C}$; $\eta = 64550 \text{ cP}$					
M_0 bis M_1	$t_1 = 203,6$	$202,7$	—	$203,2$	$c_1 = 317,7$
M_0 bis M_2	$t_2 = 440,7$	$438,6$	—	$439,7$	$c_2 = 146,8$
M_0 bis M_3	$t_3 = 711,1$	$708,5$	—	$709,8$	$c_3 = 90,94$
M_0 bis M_4	$t_4 = 1012,7$	$1009,0$	—	$1010,9$	$c_4 = 63,85$
M_0 bis M_5	$t_5 = 1363,0$	$1364,0$	—	$1363,5$	$c_5 = 47,34$
Mittelwerte für die Konstanten c_i aus A und B					
$c_1 = 317,9; c_2 = 146,9; c_3 = 91,02; c_4 = 63,88; c_5 = 47,45$					

Aus der guten Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen darf man schließen, daß Gl. (3) noch anwendbar ist, und zwar für jeden der untersuchten Meßmarkenbereiche.

Zur weiteren Bestätigung wurde mit dem gleichen Steigrohr 21676, dessen Gerätekonstanten nach Zahlentafel 1 nun bekannt sind, die Zähigkeit einiger synthetischer Öle für die verschiedenen

Zahlentafel 2
Messung der Zähigkeit einiger Öle mit dem Steigrohr 21676

Meßmarken-bereich	Gerätekonstante c_i [cP/s]	Öl 1940/7 $\delta = -20^\circ \text{C}$		Öl 1940/12 $\delta = +20^\circ \text{C}$		Öl 1940/9 $\delta = -25^\circ \text{C}$		Öl 1940/12 $\delta = -10^\circ \text{C}$	
		Laufzeit [s]	Zähigkeit η [cP]	Laufzeit [s]	Zähigkeit η [cP]	Laufzeit [s]	Zähigkeit η [cP]	Laufzeit [s]	Zähigkeit η [cP]
M_0 bis M_1	317,9	8,0	2543	16,0	5086	107,0	34020	687,6	218600
M_0 bis M_2	146,9	17,3	2541	34,2	5024	231,6	34020	1488,6	218700
M_0 bis M_3	91,02	27,8	2530	55,2	5024	371,4	33800	2394,8	218000
M_0 bis M_4	63,88	39,7	2536	78,9	5040	530,2	33870	3418,5	218400
M_0 bis M_5	47,45	53,5	2539	105,9	5025	715,0	33930	4597,0	218100
Mittelwerte η_m		2538 cP $\pm 0,2\%$		5040 cP $\pm 0,4\%$		33930 cP $\pm 0,2\%$		218400 cP $\pm 0,1\%$	

Meßbereiche und bei verschiedenen Temperaturen gemessen und die Ergebnisse miteinander verglichen, Zahlentafel 2.

Aus den in den Zahlentafeln 1 und 2 mitgeteilten Ergebnissen geht hervor, daß die Produkte $c_i t_i$ für eine Newtonsche Flüssigkeit beliebiger Zähigkeit in jedem Meßmarkenbereich konstante Werte liefern. Die Brauchbarkeit des Steigrohrs und die Anwendbarkeit von Gl. (3) ist damit erwiesen. Die mittleren Versuchsstreuungen bis zu $\pm 0,4\%$ müssen in Anbetracht der tiefen Temperaturen (schwierige Regelung des Thermostaten) als gering bezeichnet werden.

Prüfung des Fließverhaltens nicht Newtonscher Flüssigkeiten

Bei den Versuchen des vorigen Abschnitts war mit dem Steigrohr wie mit einem normalen Viskosimeter gearbeitet und seine Eignung als solches experimentell bewiesen worden. In den folgenden Versuchen soll nun die Brauchbarkeit des Steigrohrs im Zusammenhang mit der Untersuchung von „nicht Newtonschen Flüssigkeiten“ geprüft werden, bei welchen, wie es z. B. erstarrte Öle häufig zeigen, wichtige anomale Fließerscheinungen (z. B. Strukturviskosität) auftreten. Im wesentlichen sind die „nicht Newtonschen“ Flüssigkeiten dadurch gekennzeichnet, daß ihre Zähigkeit — sofern weitere Einflußgrößen (thermische und meßtechnische Vorbehandlung usw.) ausgeschaltet sind — eine Funktion der Schubspannung ist und im allgemeinen mit wachsender Schubspannung abnimmt. Aus Messungen mit den üblichen Viskosimetern kann man hierüber keine Auskunft erlangen, da diese im allgemeinen mit konstanter Schubspannung arbeiten. Beim Steigrohr aber nimmt die Schubspannung während des Versuchs (Ansteigen des Meniskus = zunehmende Länge der Kapillare) ab, und man hat also die Möglichkeit, an Hand eines einzigen Versuchs aus der Konstanz bzw. Nichtkonstanz der Produkte $c_i t_i$ zu erkennen, ob die untersuchte Flüssigkeit sich normal (Newton'sche Flüssigkeit) oder anomal verhält.

Einige im folgenden aufgeführte Versuchsbeispiele mögen zeigen, daß eine solche Beurteilung eines Stoffes an Hand eines einzigen Steigrohrversuches sicher und zuverlässig gewonnen werden kann.

Zahlentafel 3
Anomales Fließverhalten von Ölen; nachgewiesen mit Hilfe eines Steigrohrversuchs. Steigrohr 21676

Meßmarken-bereich	Konstante C_i [cP/s]	Öl Nr. III Versuchstemperatur $-10,5^\circ \text{C}$		Nerag-Öl Versuchstemperatur -15°C		Öl B Versuchstemperatur $+2^\circ \text{C}$		Öl C Versuchstemperatur -30°C	
		Laufz. [s]	Zähigkeit [cP]	Laufz. [s]	Zähigkeit [cP]	Laufz. [s]	Zähigkeit [cP]	Laufz. [s]	Zähigkeit [cP]
M_0 bis M_1	317,9	51,8	16470	151,3	48100	2,6	826	538,0	171000
M_0 bis M_2	146,9	112,6	16540	494,8	72690	5,1	749	1035	152000
M_0 bis M_3	91,02	183,3	16680	1337,1	121700	7,8	710	1467	134000
M_0 bis M_4	63,88	263,6	16840	2085,0	171500	10,8	690	—	—
M_0 bis M_5	47,45	361,6	17160	5229,0	248100	13,7	650	—	—

In Zahlentafel 3 sind Steigrohrversuche (in gleicher Weise durchgeführt wie die Versuche der Zahlentafel 2) mit 4 Ölen aufgeführt, von denen bekannt war, daß sie ein mehr oder minder stark ausgeprägtes anomales Fließverhalten zeigten, also nicht mehr zu den Newtonschen Flüssigkeiten gerechnet werden dürfen. Von Öl III war bekannt, daß schwache Fließanomalien bei etwa -10° auftreten würden; das Nerag-Öl war bei -15° von vornherein als erheblich anomale Flüssigkeit gekennzeichnet, ebenso für tiefe Temperaturen das Öl C. Von Öl B mußte auf Grund seiner Herkunft ein anomales Fließverhalten und zwar schon bei Temperaturen über 0° erwartet werden. Aus Zahlentafel 3 ist zu erkennen, daß der Steigrohrversuch auch ohne diese Voraussetzung

genügt hätte, um das charakteristische Fließverhalten dieser vier herausgegriffenen Flüssigkeiten deutlich zu offenbaren. Für Öl III ist η nicht konstant wie etwa bei einem der Normalöle, sondern wird mit der abnehmenden Schubspannung größer, wie erwartet; im besonders verstärkten Maß ist dies für das Nerag-Öl ersichtlich. Der Versuch mit Öl B erhebt wegen der sehr kurzen Laufzeiten keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit; doch sind die wesentlichen Erscheinungen deutlich zu erkennen. Die Zähigkeit nimmt aber hier scheinbar mit abnehmender Schubspannung ab. Es handelt sich bei diesem Stoff um ein sehr paraffinreiches und schon bei -2° stockendes Gemisch. Solche Öle zeigen aber meist einen ausgeprägten Anlaufeffekt, weil sich bei ihnen in der Nähe der Stockpunkttemperatur große Paraffinmengen abscheiden und ein Gerüst bilden, das beim Fließen mechanisch zerstört wird. Dieser Anlaufvorgang überdeckt den normalen Einfluß der Schubspannung (vgl. Öl III und Öl B) völlig, so daß das umgekehrte Verhalten: Abnahme der scheinbaren Zähigkeit mit abnehmender Schubspannung, auftritt. Öl C war ein paraffinreiches Erdölprodukt; die wesentlichen Merkmale seines anomalen Fließverhaltens sind aus dem Steigrohrversuch ohne weiteres offenbar; der langen Laufzeit wegen wurde auf eine Fortsetzung der Messungen verzichtet.

Die Versuche der Zahlentafel 3 zeigen abschließend, daß man mit Hilfe des Steigrohrs in einfacher Weise untersuchen kann, ob bei einem Öl bei einer bestimmten Versuchstemperatur schon Fließanomalien eintreten oder nicht. Die letzten können als Zähigkeitszunahme oder als Zähigkeitsabnahme beobachtet werden, je nachdem, ob der Einfluß der Schubspannung oder der Einfluß der Strukturzerstörung (Anlaufeffekt) überwiegt.

Anwendung des Steigrohrs zur Prüfung sehr zäher Stoffe

Um die Anwendbarkeit des Steigrohrverfahrens auf die Messung extrem großer Zähigkeiten nachzuprüfen, wurde ein sehr weites Steigrohr Nr. 21696 untersucht. Dieses Steigrohr hat einen mittleren Durchmesser von rd. 7,7 mm und eine Vorlaufstrecke von $l_0 = 75$ mm. Es sind 11 Meßmarken M_0 bis M_{10} vorhanden, deren Abstand jeweils rd. 10 mm beträgt; somit gibt es 10 Gerätikonstanten c_i . Zur Messung der Konstanten c_i wurde das bei -10° geprüfte Öl 1940/12 benutzt, als dessen dynamische Zähigkeit bei dieser Temperatur gemäß Zahlentafel 2 der Wert $\eta = 218400 \text{ cP}$ anzusetzen ist, Zahlentafel 4.

Zahlentafel 4

Prüfung eines sehr weiten Steigrohrs Nr. 21696 mit einem zähen Normalöl
Versuchstemperatur $-10,0^{\circ}$; $\eta = 218400 \text{ cP}$

Meßmarkenbereich	Laufzeit [s]	Konstante $c_i [\text{cP} \cdot \text{s}] = \frac{\eta}{l_i}$
M_0 bis M_1	17,68	12350
M_0 bis M_2	37,63	5800
M_0 bis M_3	60,20	3628
M_0 bis M_4	85,90	2542
M_0 bis M_5	113,4	1926
M_0 bis M_6	145,2	1504

Mit diesem geprüften Steigrohr 21696 wurden dann anschließend zwei sehr zähe Stoffe untersucht, Zahlentafel 5, ohne daß Schwierigkeiten auftraten.

Zahlentafel 5

Messung der Zähigkeit sehr viskoser Öle mit Hilfe des Steigrohrs 21696

Meßmarkenbereich	Konstante c_i Zahlentafel 4 [cP · s]	Öl 1940/12		Öl 1936/2	
		Versuchstemperatur $-25,2^{\circ}$	Laufzeit [s]	Zähigkeit [cP]	Laufzeit [s]
M_0 bis M_1	12350	281,6	$3,478 \cdot 10^4$	322,5	$3,983 \cdot 10^4$
M_0 bis M_2	5800	602,6	3,495	690,0	4,002
M_0 bis M_3	3628	964,4	3,499	1104,5	4,007
M_0 bis M_4	2542	1370	3,483	1559	3,963
M_0 bis M_5	1926	1816	3,498	2068	3,983
M_0 bis M_6	1504	2280	3,429	—	—
Mittelwerte η_m		$3,48 \cdot 10^4$ $\pm 0,5\%$		$3,99 \cdot 10^4$ $\pm 0,4\%$	

Auch in diesen beiden extremen Fällen ist die Versuchsgenauigkeit gut. Die Ergebnisse sind insofern bemerkenswert, als der Steigrohrversuch beide Öle noch als normale Flüssigkeiten (ohne Strukturviskosität) charakterisiert, obwohl die Versuchstemperaturen um 2° bis 3° unterhalb des Stockpunktes der Öle lagen.

Das Steigrohr 21696 liegt mit seinem Durchmesser noch nicht ganz an der extrem möglichen Grenze; es könnten mit diesem Gerät Zähigkeiten von 10^7 cP bequem gemessen werden. Man muß sich dann eben nur auf die Ablesung der Meßmarken M_0 bis M_6 beschränken.

Näherungsgesetz für die laminare Strömung im Steigrohr

Oben war bereits kurz dargestellt worden, daß die Strömung im Steigrohr nicht mehr stationär ist. Im folgenden soll nun das angenäherte Gesetz der Steigrohrströmung entwickelt und an Hand der bisherigen Versuche die Berechtigung des Ansatzes (3) noch etwas schärfter bestätigt werden.

Nach dem Poiseuilleschen Gesetz der laminaren Strömung ist die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{w} in einem Rohr in einem Querschnitt im Abstand l vom Anfangsquerschnitt beim wirklichen Druckgefälle $\Delta p/l$ gegeben durch

$$\bar{w} = \frac{100 R^2}{8 \eta} \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (5).$$

Dabei ist außer den bereits angegebenen Bezeichnungen \bar{w} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit über den Rohrquerschnitt [cm/s], η die dynamische Zähigkeit in [cP].

Bei dieser Strömungsgeschwindigkeit steigt der Meniskus in der Zeit dt um die Strecke dl ; es ist also $\bar{w} = \frac{dl}{dt}$ und

$$\frac{dl}{dt} = \frac{100 R^2}{8 \eta} \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (6).$$

In erster Näherung darf man Δp als konstant betrachten; durch Integration erhält man dann

$$l^2 - l_0^2 = \frac{100 R^2}{4 \eta} \Delta p \cdot (t - t_0) \quad (7).$$

Setzt man als Randbedingungen:

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad l = l_0 \quad (\text{Meßmarke } M_0) \\ t = t_i & \quad l = l_i \quad (\text{Meßmarke } M_i) \end{aligned}$$

so findet man als Näherungsgesetz

$$\eta_i = \frac{100 R^2}{4(l_i^2 - l_0^2)} \Delta p \cdot t_i = c_i t_i \quad (8)$$

und somit

$$c_i = \frac{100 R^2 \Delta p}{4(l_i^2 - l_0^2)} \quad (9).$$

Die Konstante c_i ist nun ohne weiteres aus den Abmessungen des Steigrohrs und dem wirksamen Druck Δp nach Gl. (9) zu berechnen und kann mit dem beobachteten Wert (c_i)_{gem.} verglichen werden.

Hierzu wäre vor allem eine genaue Kalibrierung des Steigrohrs mit Quecksilber nötig gewesen, um den Radius R mit genügender Genauigkeit zu erhalten. Dieser Aufwand schien uns aber deswegen unangebracht, weil die handelsüblichen Steigrohre — auch die von uns benutzten — weder vollkommen kreisrund sind, noch über die gesamte Länge überall den gleichen Durchmesser haben (sie sind meist schwach konisch). Eine genaue absolute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten c_i war daher von vornherein nicht zu erwarten. Wir haben uns infolgedessen damit begnügt, den Verlauf von c_i längs des Steigrohrs

Zahlentafel 6

Berechnung der Gerätekonstanten (c_i)_{ber.} des Steigrohrs 21676 nach Gl. 9 und Vergleich mit der gemessenen Konstante (c_i)_{gem.}
R (Mittelwert) = $0,715 \text{ cm}$; $l_0 = 9,00 \text{ cm}$; Wirkdruck $\Delta p = \Delta p_g - \rho h_m g$

Meßmarkenbereich	l_i [cm]	$(l_i^2 - l_0^2)$ [Bild 3] [cm]	Mittl. Ölsäule h_m [Bild 3] [cm]	Wirkdruck Δp [dyn/cm ²]	(c_i) _{ber.} [$\text{cP} \cdot \text{s}$]	(c_i) _{gem.} Zahlentafel 5 [$\text{cP} \cdot \text{s}$]	(c_i) _{gem.}
M_0 bis M_1	$l_1 = 10,19$	22,84	7,3	52560	294,1	317,9	1,081
M_0 bis M_2	$l_2 = 11,39$	48,73	7,9	52060	136,5	146,9	1,076
M_0 bis M_3	$l_3 = 12,59$	77,51	8,5	51550	85,0	91,02	1,071
M_0 bis M_4	$l_4 = 13,79$	109,16	9,1	51050	59,8	63,88	1,069
M_0 bis M_5	$l_5 = 15,02$	144,6	9,7	50540	44,7	47,45	1,062
		$[l_i^2 - l(l_{i-1})^2]$			(c_i') _{ber.}	(c_i') _{gem.}	(c_i') _{ber.}
M_0 bis M_1	$l_1 = 10,19$	22,84	7,3	52560	294,1	317,9	1,081
M_1 bis M_2	$l_2 = 11,39$	25,89	8,5	51550	254,5	273,4	1,074
M_2 bis M_3	$l_3 = 12,59$	28,78	9,7	50540	224,4	239,5	1,067
M_3 bis M_4	$l_4 = 13,79$	31,65	10,9	49530	200,0	214,0	1,070
M_4 bis M_5	$l_5 = 15,02$	35,44	12,1	48510	175,0	185,8	1,062

Zur Berechnung:

$$\Delta p_g = 60 \text{ cm WS bei } 20^{\circ} = 60 \text{ cm WS bei } 20^{\circ} \text{ dyn/cm}^2 \quad \rho_w = 0,998 \text{ g/cm}^3$$

$$\Delta p = \Delta p_g - \rho h_m g = \Delta p_g - 0,86 h_m g = 58720 - 0,86 \cdot 980,665 \text{ cm} \quad g = 980,665 \text{ cm/s}^2$$

rechnerisch genau auszuwerten; hierfür möchte auch die Ermittlung des Rohrdurchmessers lediglich im Anfangs- und im Endquerschnitt des Steigrohrs (mit Hilfe von Dornlehrnen) ausreichen.

Zahlentafel 6 enthält alle Daten und zeigt den Gang der Rechnung für das Steigrohr 21676 als Beispiel.

Aus den letzten beiden Spalten der Zahlentafel 6 wird deutlich, daß zwar, wie erwartet, infolge der Unsicherheit in der Bestimmung des Rohrradius und der Unvollkommenheit des Steigrohrs die absoluten Werte der berechneten und der gemessenen Werte sowohl von c_i als auch c'_i voneinander abweichen, daß aber das

Verhältnis $(c'_i)_{\text{gem.}} / (c'_i)_{\text{ber.}}$ bis auf einen kleinen Gang konstant ist, d. h.

die Steigrohrströmung gehorcht trotz der bedeutenden Vernachlässigungen mit guter Genauigkeit dem Gesetz (8 bzw. 9). Noch deutlicher ist die Parallelität von $(c'_i)_{\text{gem.}}$ und $(c'_i)_{\text{ber.}}$ an Hand von Bild 4 zu erkennen. Damit ist die allgemeine Anwendbarkeit des Steigrohrs als zuverlässiges relatives Meßinstrument zur Messung der Zähigkeit innerhalb praktisch zulässiger Unsicherheitsgrenzen nachgewiesen. Die Unsicherheitsgrenzen betragen für die allgemeine Anwendung ungefähr $\pm 1\text{--}2\%$, sind also nicht höher als beim normalen Vogel-Ossag-Viskosimeter.

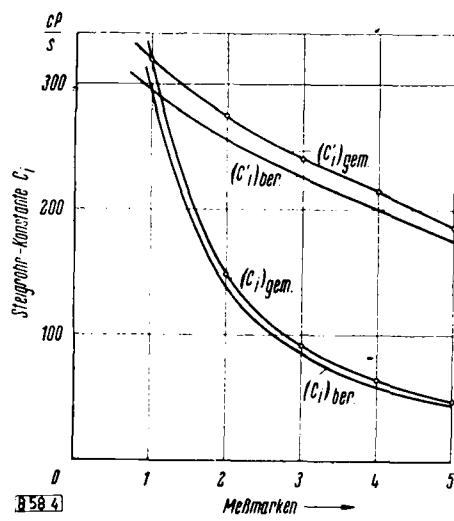


Bild 4

Vergleich der nach Gl. (9) berechneten Konstanten $(c'_i)_{\text{ber.}}$ bzw. $(c'_i)_{\text{ber.}}$ des Steigrohrs 21676 mit den experimentell ermittelten Werten $(c'_i)_{\text{gem.}}$ bzw. $(c'_i)_{\text{gem.}}$ nach Zahlentafel 1; vgl. Zahlentafel 6

Der Flüssigkeitsthermostat für tiefe Temperaturen

Der bei den Steigrohrmessungen verwendete Flüssigkeitsthermostat hat sich auch bei anderen Viskositätsbestimmungen

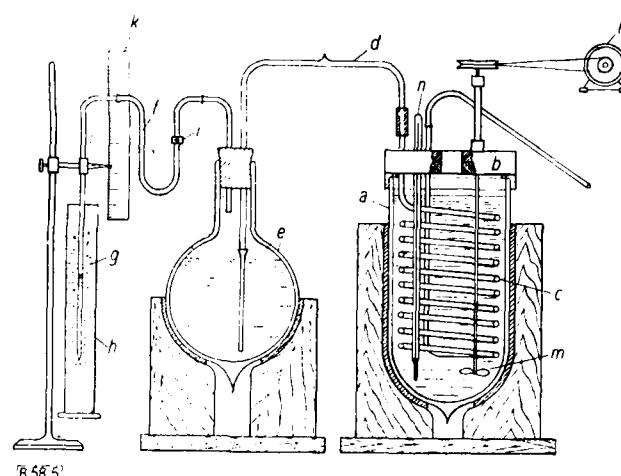


Bild 5

Thermostat für viskosimetrische Versuche bei tiefen Temperaturen (schematisch)

- a Vakuummantelgefäß
- b Deckel mit Wärmeschutz
- c Kühlrohr aus Glas
- d Vakuummantelheber
- e Vorratsgefäß
- f Verbindungsrohr
- g Luftrohr mit Manostaten
- h Glaszylinder
- i Schlauchklemme
- k Manometerteilung
- l Rührmotor
- m Rührer
- n Thermometer

im Gebiete tiefer Temperaturen an der Reichsanstalt besonders bewährt. Es handelt sich um ein durch verdampfende flüssige Luft gekühltes Alkoholbad. Das Arbeitsprinzip dieses Thermostaten ist schon lange bekannt³⁾. Es erscheint uns jedoch nützlich, diese Kühleinrichtung in ihrer für Viskositätsmessungen entwickelten Form noch einmal kurz zu beschreiben, Bild 5:

Das mit einem Sichtstreifen versehene Vakuummantelgefäß *a* ist mit Alkohol gefüllt. Das Kühlrohr *c* aus Glas ist an den Vakuummantelheber *d* angeschlossen, der in die mit flüssiger Luft gefüllte Vorratsflasche (Vakuummantelgefäß) *e* eingeführt ist; der Heber *d* ist an seinem Ende mit einem Gummischlauch fast bis zum Boden der Vorratsflasche verlängert. Der Gasraum der Flasche *e* oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ist durch das Rohr *f* mit dem Rohr *g* verbunden, welches in das mit Wasser gefüllte Gefäß *h* eintaucht. Mit der Schlauchklemme *i* kann der Weg von *e* nach *g* abgesperrt werden.

Der Thermostat wird in folgender Weise betrieben: Durch das Verdampfen der flüssigen Luft entsteht im Vakuummantelgefäß ein Überdruck, der einmal flüssige Luft durch den Heber *d* in das Kühlrohr *c* treibt und zum anderen gasförmige Luft über *f* in das Eintauchrohr *g*; aus dessen unterer düsenartiger Öffnung kann die Luft in Blasen entweichen und im wassergefüllten Glaszyylinder *h* nach oben aufsteigen. Der Druck in *e* und damit auch die in das Kühlrohr *c* gelangende Menge der flüssigen Luft ist abhängig von der Eintauchtiefe von *g* (d. h. von der Flüssigkeitssäule über der Ausströmungsöffnung von *g*) und kann daher beliebig eingestellt werden. Praktisch wird die überströmende Menge der flüssigen Luft so eingeregelt, daß zunächst mit Hilfe der Schlauchklemme *i* für eine Grobeinstellung gesorgt und dann durch Veränderung der Eintauchtiefe von *g* (welche sich an der Teilung *k* ablesen läßt) die Feineinstellung betätigt wird. Die im Rohr *c* verdampfende Luft kühlst den Alkohol, der dauernd umgewälzt wird. Im Deckel *b* ist die Öffnung zum Eihängen des Viskosimeters *n* angebracht.

Der Betrieb dieses Thermostaten mit flüssiger Luft erlaubt einmal eine rasche Abkühlung der Badflüssigkeit, sodann aber anschließend ohne weiteres eine Feinregelung und Konstanthaltung der gewünschten Versuchstemperatur auf lange Zeit: Die auftretenden Temperaturschwankungen können bei einiger Versuchserfahrung für alle Temperaturen bis zu etwa -90° innerhalb der Grenzen von etwa $\pm 0,05^\circ$ gehalten werden.

Zusammenfassung

Nach einer kurzen Betrachtung über die Brauchbarkeit der üblichen technischen Viskosimeter für die Messung extrem hoher Zähigkeiten wird ein an Stelle der normalen Vogel-Ossag-Kapillare zu verwendendes Steigrohr für das Vogel-Ossag-Viskosimeter beschrieben. Das Meßverfahren ist hierbei das gleiche wie beim normalen Vogel-Ossag-Verfahren mit 60 cm WS Überdruck. Da sich beim Strömen des Öles durch das Steigrohr die Länge der Flüssigkeitssäule dauernd ändert, gilt das Poiseuillesche Reibungsgesetz nicht mehr exakt. Doch kann gezeigt werden, daß in erster Näherung der übliche stationäre Ansatz noch gültig ist, nach welchem die Zähigkeit proportional der Laufzeit ist, so daß man jedem Steigrohr für einen gegebenen Meßmarkenbereich eine wirkliche Gerätekonstante zurechnen darf. Längs des Steigrohrs nimmt die Strömungsgeschwindigkeit ab; das Steigrohr kann aus diesem Grunde gut als Mehrkonstantengerät verwendet werden, bei dem innerhalb eines einzigen Versuchs mehrere (etwa 6) Ablesungen vorgenommen werden; das Endergebnis ist der Mittelwert dieser Teilbeobachtungen. Begrüßt man sich mit einer einzigen Ablesung, dann überdeckt das Steigrohr einen Meßbereich, der mehr als 10mal so groß ist wie der einer normalen Kapillare. Mit Hilfe des Steigrohrs kann außerdem schon mit einem einzigen Versuch entschieden werden, ob die untersuchten Öle normal fließen oder ob Strukturviskosität vorliegt.

Die verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten des Steigrohrs werden an praktischen Beispielen (Bestimmung der Zähigkeit von Ölen bei tiefen Temperaturen) gezeigt. Zum Schluß wird der an der früheren Phys.-Techn. Reichsanstalt verwendete Regelthermostat für tiefe Temperaturen beschrieben.

[B 58]

³⁾ F. Henning, Z. Instrumentenkde. 33, 33 (1913).