

Viskosimetrie

Kapillarviskosimetrie newtonscher Flüssigkeiten
Fehlerquellen und KorrekturenDIN
53 012

Viscosimetry; kapillary viscosimetry of newtonian liquids, sources of errors and corrections
Viscosimétrie; viscosimétrie capillaire des liquides newtoniens, sources des erreurs et corrections

1 Zweck

Bei dem Gebrauch von Kapillarviskosimetern treten oft Fehler auf, deren Ursache teils auf Besonderheiten des Fließvorgangs, teils auf die Ausführung der Geräte und die Versuchsdurchführung, teils auf Eigenschaften der Flüssigkeit zurückgehen. Im folgenden werden die Fehlerquellen im einzelnen behandelt und die für newtonsche Flüssigkeiten ¹⁾ geltenden Korrekturen – soweit möglich – angegeben.

2 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für Kapillarviskosimeter, die ohne Fremdüberdruck oder mit einem Fremdüberdruck bis 1 bar betrieben werden. Es werden nur Viskosimeter berücksichtigt, bei denen die Viskosität aus der Durchflußzeit für ein gegebenes Flüssigkeitsvolumen bestimmt wird, wobei dieses Volumen durch zwei Meßmarken festgelegt ist.

Die Gerätekonstanten der Viskosimeter sollen mit Hilfe viskosimetrischer Standardflüssigkeiten bestimmt werden (Anschluß an die Basis der praktischen Viskosität nach DIN 51550). Anderenfalls können weitere Fehler auftreten, die in dieser Norm nicht behandelt werden.

3 Mitgeltende Normen

- DIN 1342 Viskosität newtonscher Flüssigkeiten
DIN 51 550 Viskosität; Bestimmung der Viskosität, Allgemeine Grundlagen
DIN 53 017 Viskosität; Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Viskosität

4 Meßprinzip

Die Bestimmung der Viskosität mit Kapillarviskosimetern beruht auf der Anwendung des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes ²⁾.

$$\eta = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot V \cdot L} \cdot t = C^* \cdot t \quad (1)$$

Wird der Wirkdruck Δp durch einen Höhenunterschied der beiden Flüssigkeitsmenisken vor und hinter der Kapillare erzeugt, so gilt auch Gleichung (2)

$$\nu = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot g \cdot h_m}{8 \cdot V \cdot L} \cdot t = K^* \cdot t \quad (2)$$

In den Gleichungen (1) und (2) bedeutet η bzw. ν die dynamische bzw. kinematische Viskosität ³⁾ nach

DIN 1342. Die mittlere hydrostatische Druckhöhe h_m während der Durchflußzeit t ist bei newtonschen Flüssigkeiten unabhängig von der Viskosität.

Bei der Anwendung eines Fremdüberdrucks p zusätzlich zur Druckdifferenz durch die Eigendruckhöhe h_m gilt Gleichung (3)

$$\eta = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot (p \pm g \cdot \rho \cdot h_m)}{8 \cdot V \cdot L} \cdot t = C_{p,\rho}^* \cdot t \quad (3)$$

In Gleichung (3) wird berücksichtigt, daß Eigendruckhöhe und Fremdüberdruck gleichsinnig oder gegensinnig wirken können.

Der Koeffizient K^* ist für ein gegebenes Viskosimeter eine Konstante; $C_{p,\rho}^*$ hängt vom gewählten Fremdüberdruck und von der Flüssigkeitsdichte ρ ab. Der Auswertung von Messungen liegen häufig statt der Gleichungen (2) und (3) Zahlenwertgleichungen zugrunde. Dann treten statt der Koeffizienten K^* und $C_{p,\rho}^*$ die Gerätekonstanten K und $C_{p,\rho}$ auf, wobei mit $C_{0,0}$ die Gerätekonstante für vereinbarte Bezugswerte des Fremdüberdrucks und der Flüssigkeitsdichte bezeichnet wird (Berechnung von $C_{p,\rho}$ aus $C_{0,0}$ siehe Abschnitt 5.4). Am gebräuchlichsten ist die Angabe von K in mm^2/s^2 , siehe ⁴⁾ und von $C_{p,\rho}$ bzw. $C_{0,0}$ in $\text{mPa} \cdot \text{s}/\text{s}$, siehe ⁵⁾.

5 Korrigierbare Fehler und Korrekturen

5.1 Fehler durch Anlauf ⁶⁾ und durch kinetische Energie („Hagenbach-Korrektur“)

Das Hagen-Poiseuillesche Gesetz setzt voraus, daß die gesamte potentielle Energie der Strömung in der Kapillare

¹⁾ Definition der newtonschen Flüssigkeit siehe DIN 1342

²⁾ Verwendete Formelzeichen und Einheiten siehe Abschnitt 8

³⁾ Gebräuchlichste Einheit für die dynamische Viskosität: $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (Millipascalsekunde), bisher cP (Zentipoise); $1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Gebräuchlichste Einheit für die kinematische Viskosität: mm^2/s , bisher cSt (Zentistokes); $1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$.

⁴⁾ Bisher cSt/s; $1 \text{ cSt/s} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}^2$

⁵⁾ Bisher cP/s; $1 \text{ cP/s} = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}/\text{s}$

⁶⁾ Die in der Literatur noch vielfach erwähnte Couette-Korrektur hat sich als überflüssig erwiesen, weil die Reibungsarbeit während des Anlaufvorganges durch geeignete Wahl des Wertes von m im Korrektionsglied der Gleichung (4) berücksichtigt werden kann.

Fortsetzung Seite 2 bis 8
Erläuterungen Seite 8

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

in Reibungsenergie umgewandelt wird. Dies trifft nicht ganz zu, da die Flüssigkeit am Eingang der Kapillare beschleunigt wird (Druckverlust); am Kapillaren-Ausgang wird dagegen ein Teil der kinetischen Energie der Strömung zurückgewonnen (Verminderung des Druckverlustes). Die Hagenbach-Korrektur ist an den Gleichungen (1) und (2) anzubringen.

$$\eta = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot V \cdot L} \cdot t - \frac{m \cdot \rho \cdot V}{8 \pi \cdot L \cdot t}$$

bzw.

$$\nu = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot g \cdot h_m}{8 \cdot V \cdot L} \cdot t - \frac{m \cdot V}{8 \cdot L \cdot t} \quad (4)$$

Das zweite Glied in Gleichung (4) stellt die Hagenbach-Korrektur dar. Der Wert für den Faktor m kann mit einiger Sicherheit nur für den Fall des Ausfließens aus einem scharfkantigen Kapillaren-Ausgang bzw. aus einer glatt abgeschnittenen Kapillare angegeben werden; er beträgt im Höchstfalle $m = 1,12$. Bei allen Kapillarviskosimetern, bei denen die Kapillare trichterförmig in ein weiteres Gefäß mündet, ist m keine Konstante, sondern eine Funktion der Reynoldszahl der Strömung in der Kapillare. Im Bereich der Reynoldszahlen $Re < 100$ wird auch bei Ubbelohde-Viskosimetern mit scharfkantigem Kapillaren-Ausgang $m < 1,12$.

Beim Ausfließen aus einem trichterförmigen Kapillaren-Ausgang tritt an die Stelle von Gleichung (4) die Gleichung (5).

$$\nu = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot g \cdot h_m}{8 \cdot V \cdot L} \cdot t - \frac{0,00166 \cdot V^{3/2}}{L \cdot (2 \cdot K \cdot R)^{1/2} \cdot t^2} \quad (5)$$

Für ein gegebenes Viskosimeter kann man alle nicht variablen Größen zu einer Konstante E zusammenfassen und das Korrektionsglied E/t^2 schreiben. Es ist üblich, E durch die Zahlenwertgleichung (6) zu definieren²⁾

$$E = \frac{1,66 \cdot V^{3/2}}{L \cdot (2 \cdot K \cdot R)^{1/2}} \quad (6)$$

Anmerkung: Die experimentelle Bestimmung der Hagenbach-Korrektur als Funktion von Re für ein bestimmtes Viskosimeter ist aufwendig und nur durch Vergleichsmessungen mit Langkapillarviskosimetern einigermaßen sicher auszuführen. Aus diesem Grunde versucht man jetzt, die Anwendung der (unsicheren) Korrektur überhaupt zu vermeiden. Einmal werden 200 s als Mindestdurchflußzeit für ein Kapillarviskosimeter in den meisten Normen vorgeschrieben. Außerdem kann man die Größe der Hagenbach-Korrektur verringern, wenn man das Verhältnis V/L verkleinert (Master-Viscometer, Mikro-

²⁾ Siehe Seite 1

Ubbelohde-Viskosimeter) und den Kapillaren-Ausgang trichterförmig ausbildet.

Für die Anwendung der Hagenbach-Korrektur bei der Messung sehr niedrigviskoser Polymerlösungen und der Lösungsmittel mit Ubbelohde-Viskosimetern ist eine Norm in Vorbereitung.

Soll der relative Fehler ε durch Vernachlässigen der Korrektur einen bestimmten Wert nicht übersteigen, so muß die Durchflußzeit den in Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen genügen.

Bild 1 gibt die Mindestdurchflußzeiten an, die bei genormten Viskosimetern eingehalten werden müssen, damit der durch Vernachlässigung der Korrektur entstandene Fehler kleiner bleibt als die Hälfte des in den einzelnen Normen angegebenen Wiederholstreubereiches.

Bei den nicht aufgeführten genormten Kapillarviskosimetern kann durch Begrenzung der Ausflußzeit auf mindestens 200 s, trichterförmigen Kapillaren-Ausgang und durch einen größeren Wiederholstreubereich die Korrektur immer vernachlässigt werden.

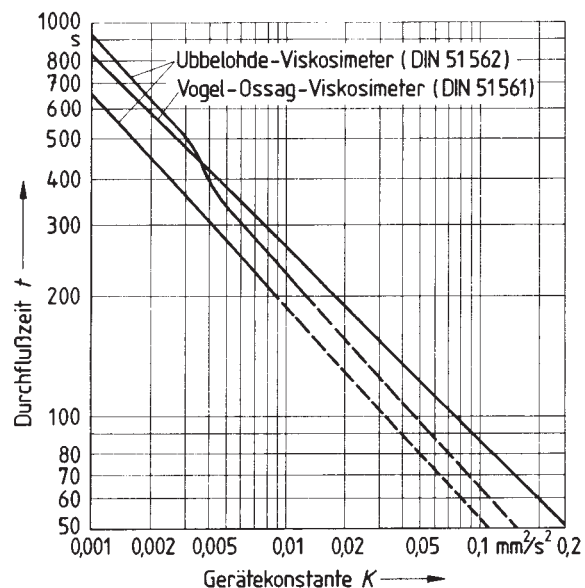


Bild 1. Mindestdurchflußzeiten für genormte Viskosimeter in Abhängigkeit von der Gerätekonstante für einen maximalen Fehler von 0,5% beim Vogel-Ossag-Viskosimeter und von 0,15% beim Ubbelohde-Viskosimeter. Die obere Kurve gilt für scharfkantigen, die untere für trichterförmigen Kapillaren-Ausgang.

Tabelle 1. Zahlenwertgleichungen für die Mindest-Durchflußzeiten t und die zugehörigen relativen Fehler ε durch Vernachlässigen der Hagenbach-Korrektur²⁾

Messung	Ausbildung des Kapillaren-Ausgangs	
	scharfkantig	trichterförmig
mit Fremdüberdruck	$t \geq 1,99 \cdot \left(\frac{m \cdot V \cdot \rho}{\varepsilon \cdot L \cdot C_{p,q}} \right)^{\frac{1}{2}}$	$t \geq 4,90 \cdot \left(\frac{V \cdot \rho}{C_{p,q}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (\varepsilon \cdot L)^{-\frac{1}{3}} \cdot R^{-\frac{1}{6}}$
ohne Fremdüberdruck	$t \geq 1,99 \cdot \left(\frac{m \cdot V}{\varepsilon \cdot L \cdot K} \right)^{\frac{1}{2}}$	$t \geq 4,90 \cdot \left(\frac{V}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (\varepsilon \cdot L)^{-\frac{1}{3}} \cdot R^{-\frac{1}{6}}$

5.2 Steighöhenfehler

Die Oberflächenspannung σ bewirkt, daß eine die Rohrwand benetzende Flüssigkeit um den Betrag Δh emporsteigt.

$$\Delta h = \frac{2\sigma}{R \cdot \rho \cdot g} \quad (7)$$

Die Größe des tatsächlich auftretenden relativen Steighöhenfehlers ε in % kann mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h} \cdot 100 = \frac{2}{g \cdot h_m} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \left(\frac{\sigma}{\rho} - \frac{\sigma_0}{\rho_0} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

Zur Abschätzung dieses Fehlers dient die Tabelle 2.

Tabelle 2. Relativer Steighöhenfehler ε in %

$$\text{für } \frac{\sigma}{\rho} - \frac{\sigma_0}{\rho_0} = 50 \text{ cm}^3/\text{s}^2$$

h_m in cm	10	20	50	100
bei $\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} = 1$	0,1	0,5	0,2	0,1
bei $\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} = 2$	2,0	1,0	0,4	0,2

In der Praxis kann man den Steighöhenfehler in folgenden Fällen vernachlässigen (siehe auch: Weitere Normen):

- bei Viskosimetern, die mit Fremdüberdruck von 40 mbar und mehr betrieben werden,
- bei Viskosimetern mit sehr langer Kapillare und großer hydrostatischer Druckhöhe, z. B. Master-Viscometer des Institute of Petroleum,
- bei Viskosimetern, bei denen die Flüssigkeit aus dem Meßgefäß in ein gleichgebautes Vorratsgefäß strömt, z. B. Bingham-Viskosimeter, Viskosimeter nach Ubbelohde (gleichschenklige Bauart); BS/IP-U-Rohr-Viskosimeter für undurchsichtige Flüssigkeiten,
- bei Ubbelohde-Viskosimetern mit hängendem Kugelniveau, wenn die Krümmung dieses Niveaus günstig gewählt ist. Bei normgerecht gebauten Geräten übersteigt die Korrektur im allgemeinen nicht 0,1 bis 0,2%.

Der Einfluß des Steighöhenfehlers ist jedoch zu beachten:

- bei Viskosimetern mit kleiner Druckhöhe, bei denen die Flüssigkeit aus dem oberen Gefäß in ein Gefäß strömt, dessen Durchmesser wesentlich von dem des oberen Gefäßes verschieden ist, z. B. beim Vogel-Ossag-Viskosimeter, beim Cannon-Fenske-Viskosimeter und beim einfachen Ostwald-Viskosimeter,
- bei allen Pipetten-Viskosimetern, bei denen die Flüssigkeit aus einer Kapillare frei ausfließt, z. B. bei der Bloompipette.

5.3 Wärmedehnung der Kapillare und des Meßgefäßes

Bei Viskosimetern mit Fremdüberdruck ist keine Korrektur erforderlich. Bei Viskosimetern ohne Fremdüber-

druck muß eine Korrektur angebracht werden, weil durch Erwärmung nicht nur der Halbmesser und die Länge der Kapillare und das Volumen der Meßkugel, sondern auch die hydrostatische Niveaudifferenz verändert werden. Die korrigierte Gerätekonstante K' ist daher

$$K' = K (1 + \alpha \cdot \Delta \vartheta) \quad (9)$$

Für die Herstellung von Glasgeräten vornehmlich verwendetes Borosilicatglas 3.3 (siehe DIN ISO 3585) hat einen Längenausdehnungskoeffizienten von $(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}/\text{K}$ im Temperaturbereich 20 bis 300 °C. Andere für Glasgeräte verwendete, mit Borosilicatglas bezeichnete Glasarten weisen zumeist Längenausdehnungskoeffizienten im Bereich 3,3 bis $5,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ auf.

5.4 Druckhöhenfehler

Der Druckhöhenfehler tritt nur auf, wenn mit Fremdüberdruck gearbeitet wird. Die Korrektur berücksichtigt, daß der Fremdüberdruck durch das Eigengewicht der Flüssigkeit erhöht oder erniedrigt werden kann. Es gilt ²⁾

$$C_{p,\rho} = K \left[\frac{p}{p_0} \left(\frac{C_{0,0}}{K} \mp \rho_0 \right) \pm \rho \right] \quad (10)$$

Dabei gilt das obere Vorzeichen, wenn Gewicht und Überdruck im gleichen Sinne wirken. Selbst wenn man immer mit dem gleichen Überdruck arbeitet, also wenn $p = p_0$ ist, ist eine Dichtekorrektur anzubringen:

$$C_{0,\rho} = C_{0,0} \pm K (\rho - \rho_0) \quad (11)$$

Es ist also zusätzlich eine Dichtemessung auch dann notwendig, wenn die dynamische Viskosität unmittelbar in einem Viskosimeter mit Fremdüberdruck bestimmt werden soll. Auf die Dichtekorrektur kann verzichtet werden, wenn die mittlere Eigendruckhöhe der Flüssigkeit im Viskosimeter gleich Null ist, z. B. Bingham-Viskosimeter, Viskosimeter nach Ubbelohde (gleichschenklige Bauart ⁷⁾), oder wenn die Fremddruckhöhe sehr viel größer als die mittlere Eigendruckhöhe der Flüssigkeit ist.

Vorzunehmen ist die Korrektur z. B. beim Messen der dynamischen Viskosität mit dem Vogel-Ossag-Viskosimeter.

5.5 Neigungsfehler

Viskosimeter müssen in der Stellung verwendet werden, in der die Gerätekonstante bestimmt wurde (Normallage). Weicht die Verbindungslinie zwischen den Mittelpunkten der Niveaugefäße von der Normallage ab, dann ändert sich auch die hydrostatische Niveaudifferenz und damit die Gerätekonstante. Hat die Verbindungslinie zwischen den beiden Mittelpunkten der Niveaugefäße statt des ursprünglichen Winkels φ_0 den Winkel φ gegenüber der Senkrechten, so ändert sich die Konstante um den Faktor

$$\frac{\cos \varphi}{\cos \varphi_0}. \text{ Die korrigierte Gerätekonstante ist also } K' = K \frac{\cos \varphi}{\cos \varphi_0} \quad (12)$$

²⁾ Siehe Seite 1

⁷⁾ Bei sehr kleinen Wirkdrücken muß berücksichtigt werden, daß bei der praktischen Ausführung der Viskosimeter die mittlere Eigendruckhöhe nicht genau Null wird, da die Fließgeschwindigkeit sich während des Messens etwas ändert.