

5. Schrifttum

- [1] DIETZEL, A.: Vorgänge in der Grenzschicht zwischen feuerfestem Material und Glas. Ber. Dt. keram. Ges. **17** (1963) S. 353–364. Siehe auch: Angew. Chem. **46** (1935) S. 698–699. [Ref. Glastechn. Ber. **14** (1936) S. 111.]
- [2] LÖFFLER, J.: Reaktion zwischen Glas und feuerfesten Wänden. Teil I: Schamottewände und Kalk-Natron-Glas. Teil II: Das Verhältnis der Dichten von Schlieren feuerfester Wände zu der von Tafelglas bei höheren Temperaturen. Teil III: Der Angriff von Blasen in Glas auf feuerfestes Material. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 405–411; **27** (1954) S. 392–393; **27** (1954) S. 415 bis 417.
- [3] STEINHOFF, E.: Auflösungsvorgänge an Wannensteinen. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 309–319.
- [4] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Einfluß der Oberflächenspannung des Schlackenglases aus feuerfestem Material auf seine Knoten- und Schlierenbildung. Glastechn. Ber. **15** (1937) S. 163–173.
- [5] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Schlieren- und spannungsoptisches Verhalten methodisch inhomogener Glasschmelzen. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 357–374.
- [6] BRÜCKNER, R.: Zur Kinetik des Stoffaustausches an den Grenzflächen zwischen Silicatglas- und Salzschnmelzen und des Stofftransportes in Silicatglasschmelzen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens von Na_2SO_4 und seinen Zersetzungsprodukten. Teil I: Grenzflächenenergetische Ausgleichsprozesse bei Stoffaustauschvorgängen. Teil II: Der Substanztausch zwischen Silicatglas- und Salzschnmelzen. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 438–456, 515–528.
- [7] STEINHOFF, E.: Zirkonsteine als feuerfester Baustoffe für Glasschmelzöfen. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 425–434.
- [8] DIETZEL, A. und COENEN, M.: Zusammenhang zwischen Benetzbarkeit durch Glasschmelzen und elektronischen Eigenschaften bei Edelmetallen. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 357–361.
- [9] KOHLRAUSCH, F.: Praktische Physik. 21. Aufl. Bd. 2. Leipzig: Teubner 1962. S. 639, Tab. 5.
- [10] HÄNLEIN, W.: Über das spezifische Gewicht von Glas in Abhängigkeit von der Temperatur. Glastechn. Ber. **10** (1932) S. 126–130.
- [11] DIETZEL, A. und COENEN, M.: Über dreiwertiges Kobalt in Gläsern hohen Alkaligehaltes. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 49–56.
- [12] COENEN, M.: Mechanische Relaxation von Silicatgläsern eutektischer Zusammensetzung. Z. Elektrochem. **65** (1961) S. 903–908 u. 679.
- [13] OBERLIES, F. und POHLMANN, G.: Entmischungstendenzen in Gläsern des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ und deren Einfluß auf die Zugfestigkeit und Dehnung. In: Symposium sur la résistance mécanique du verre. Comptes rendus. Charleroi: Hrsg. Union Scientifique Continentale du Verre 1962. S. 429–445. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 420.]
- [14] APPEN, A. A.: Die Koordinationszahl von Ionen in Silicatgläsern. In: Struktur von Glas. (Orig. russ.) Bd. 1. Moskau, Leningrad: Hrsg. Akad. Nauk SSSR 1955. S. 96.
- [15] COENEN, M.: Dichte und Schwingungsdämpfung von Alumoborosilicatgläsern. Glastechn. Ber. (In Vorbereitung.)
- [16] COENEN, M.: Durchstrahlung des Glasbades bei Farbgläsern. Glastechn. Ber. (In Vorbereitung.)
- [17] DAY, D. E. und RINDONE, G. E.: The internal friction of progressively crystallized glasses. J. Amer. ceram. Soc. **44** (1961) S. 161–167. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 406.]
- [18] APPEN, A. A.: Die Alumoboroanomalie einiger Eigenschaften der Silicatgläser. Glastechn. Ber. **32K** (1959) S. VI 23–VI 31.
- [19] COENEN, M.: Über die Festigkeit von E-Glas-Fasern. Glastechn. Ber. (In Vorbereitung.)
- [20] STEVELS, J. M.: Progress in the theory of the physical properties of glass. New York, Amsterdam, London, Brüssel: Elsevier 1948. S. 43. [Ref. Glastechn. Ber. **24** (1951) S. 238.]
- [21] VLASOVA, N. I., GALANT, E. J. und KEFELI, A. A.: Das Absorptionsspektrum des Co^{2+} -Ions als Indikator von Bor und Aluminium in Silicatgläsern. In: The structure of glass. (Engl. Übers. aus dem Russ.) New York: Consultants Bureau, 1960. S. 327–330. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 400.] (42778)

DK 532.137

Eindruckviskosimeter für kleine Proben

Von OTTO GOTT und EWALD HILLMANN, Grünenplan

(Mitteilung aus der Deutschen Spiegelglas-AG, Grünenplan)

(Eingegangen am 27. September 1965)

Es wird über Messungen an einem Viskosimeter berichtet, das nach dem Eindringverfahren arbeitet. Ein großer Vorteil dieser Apparatur liegt in der Einfachheit der Probenzubereitung und der konstanten Temperaturverteilung in der Probe, die wegen der Kleinheit der Meßprobe leicht zu erreichen ist. Der zeitliche Aufwand für die Bestimmung eines Meßpunktes liegt für 10^9 Poise bei 10 min und für 10^{13} Poise bei 50 min. Um von Zimmertemperatur auf Meßbereitschaft zu kommen, ist experimentell eine Zeit von 15 min gefunden worden. Die Meßgenauigkeit dieses Verfahrens liegt zur Zeit bei 5% und wird sich durch eine Verbesserung der Temperaturmessung, der Geschwindigkeitsbestimmung und der Verminderung der Reibungsverluste, die beim Absinken des Eindruckkörpers eintreten, auf die Hälfte vermindern lassen.

Man kennt aus der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts die verschiedensten Verfahren zur Ermittlung der Zähigkeit von Gläsern [1 bis 7]. Die jeweiligen Untersuchungs- und Meßmethoden richten sich dabei stets nach dem ungefähren Zähigkeitsbereich, in welchem die Gläser zu untersuchen sind.

1. Messung im Schmelzbereich

Im Schmelzbereich verwendet man vorwiegend Rotationsviskosimeter. Zu dem Anwendungsumfang dieser Geräte ist folgendes zu sagen: Gemessen wird der Reibungswiderstand der Glasflüssigkeit in einem ringförmigem Spalt, wobei entweder der innere Körper angetrieben wird und der äußere steht oder umgekehrt. Auch kann die Spaltbreite stark variieren. Die neueren Ent-

wicklungen und Erfahrungen haben dazu geführt, daß bevorzugt Geräte verwendet werden, bei welchen ein Rotationskörper, ausgebildet als Kugel oder Zylinder, in der Glasmasse rotierend angetrieben wird. Er dreht sich dabei um seine freie Achse und ist entweder über ein Doppelkardangeln oder über eine magnetische freie Halterung aufgehängt.

Zur Aufnahme der Probe dient meist ein kleiner Platin-Rhodium-Tiegel oder ein entsprechender Tiegel aus gesintertem Aluminiumoxid. Das Volumen, welches für die so beschriebene Messung erforderlich ist, beträgt je nach Auslegung des Meßverfahrens beim Rotationsviskosimeter etwa 20 bis 100 cm^3 .

Man muß diese Füllmengen beachten, wenn man die Grenzen des Verfahrens erkennen will. Es hat sich her-

ausgestellt, daß Zähigkeitsmessungen an Gläsern mit dem Rotationsviskosimeter im Zähigkeitsbereich von etwa 30 herauf bis zu 10^{14} Poise zwar wissenschaftlich sehr genau ausgeführt werden können, jedoch wächst mit dem Umfang des Meßbereiches auch die Anzahl der Vorsichtsmaßnahmen, die zur Ausschaltung aller Fehlermöglichkeiten notwendig sind.

Zur Erreichung einer gleichbleibenden Zähigkeit bei konstanter Temperatur sind stets Wartezeiten aufzuwenden, die um so länger sind, je größer das Volumen des Meßkörpers ist. Bei hohen Temperaturen mag es noch angehen, größere Volumina zu verwenden, weil bei Temperaturen oberhalb von $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Wärmeausgleich durch Strahlung verhältnismäßig schnell erfolgt, wodurch die Meßzeiten betriebstechnisch tragbar sind. Kommt man jedoch bei Messungen in ein Temperaturgebiet, welches unterhalb von etwa $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt, dann erfolgt der Temperatureausgleich nicht mehr bevorzugt mit Hilfe der Strahlung, sondern in hohem Maße durch die langsamer wirkende direkte Wärmeleitung in der Glasmasse.

Hier setzen die kritischen Überlegungen an, welche beim Rotationsviskosimeter bestimmte Forderungen geltend machen. Wenn die Masse des Glases sehr groß ist und die Zeit der Temperaturanpassung für einen Meßpunkt lange andauert, dann ist vielfach mit Fehlern durch Entglasungen und thermische Inhomogenitäten innerhalb der Glasmasse zu rechnen. Nach den eigenen Erfahrungen kann man sagen, daß die gefundenen Meßpunkte mit dem Rotationsviskosimeter in dem Bereich oberhalb $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ im allgemeinen verlässlich sind, während die Ergebnisse mit dem Rotationsviskosimeter bei Glasvolumina von etwa 80 cm^3 , unterhalb $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht immer genau sind. Das liegt einfach daran, daß es sich bei Temperaturen unter $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ empfiehlt, andere für diesen Temperaturbereich geeignetere Ofenkonstruktionen zu verwenden als bei Messungen oberhalb $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Häufig findet man bei Messungen mit dem Rotationsviskosimeter bei einem einzelnen Meßpunkt bei konstanter Temperatur einen systematischen Anstieg des Drehmomentes, welcher darauf hinweist, daß die Glasmasse während der Messung bzw. während der Anpassung an die Temperatur bereits entglast. Derartige Störungen stellen eine kritische Begrenzung des genannten Meßverfahrens dar.

2. Messungen im Erweichungsbereich

Für Zähigkeitsmessungen im höheren Viskositätsbereich von etwa 10^7 bis 10^{12} Poise, äußerstenfalls auch 10^{13} Poise, verwendet man bevorzugt das Fadenziehviskosimeter. Es gibt allerdings auch andere, ältere Verfahren für Zähigkeitsmessungen bei großen Zähigkeiten, die nach der Biegemethode arbeiten. Es wird hier an die Arbeiten von GEHLHOFF und THOMAS [1] erinnert. Desgleichen muß hier auf die neuere Arbeit von HAGY [8] verwiesen werden. Ferner sind die Veröffentlichungen von NEMILOV und PETROVSKIJ [9] zu erwähnen, die das Eindruckverfahren benutzen.

Zu den kritischen Anwendungsbedingungen der einzelnen Verfahren ist etwa folgendes zu sagen:

2.1. Das Fadenziehverfahren

Gemessen wird die thermische Auslängung eines Fadens unter seinem eigenen Gewicht oder unter einer

zusätzlichen Last. Der Prüffaden wird durch Ausziehen vor der Flamme hergestellt und aus einer größeren Länge herausgeschnitten, sodann im Ofen entweder stationär oder dynamisch erwärmt und seine Auslängung gemessen.

Hier setzt schon die erste kritische Betrachtung ein. Es muß nämlich vorausgesetzt werden, daß zur Messung nach der Fadenziehmethode das Glas sich überhaupt vor der Flamme ausziehen läßt, ohne zu entglasen oder sich sonst während des Ausziehvorganges in der Flamme zu verändern.

Inwieweit sich der Glasfaden während des Ausziehvorganges physikalisch-chemisch ändert, weiß man heute noch nicht. Man kennt nicht die Wasseraufnahme oder -abgabe des Glasfadens und hat keine Vorstellung darüber, inwieweit die Behandlung in der Gasflamme die Zähigkeit des Glases in dem Meßbereich beeinflusst. Benutzt man einen elektrischen Ofen zur Erwärmung des Glases vor dem Ausziehen, so scheiden diese Einwände teilweise aus, aber es bleibt immer noch die Frage, ob sich jedes Glas ausziehen läßt, ohne zu kristallisieren. Die Erfahrung lehrt, daß es sehr viele Gläser gibt, die außerordentlich stark zur Kristallisation neigen und bei der nochmaligen Erwärmung bis zum Erweichen sofort entglasen, milchig werden oder porzellanähnliche Strukturen annehmen.

Es sind also verschiedene Gründe vorhanden, welche den Hinweis geben, daß nicht alle Zähigkeits-Meßprobleme in dem Bereich zwischen 10^7 bis 10^{13} Poise mit diesem Verfahren gelöst werden können.

Es ist somit ein Meßverfahren anzuwenden, bei welchem die Glasprobe keiner nochmaligen Zwischen-erwärmung unterworfen wird. Darüber hinaus wäre noch zu fordern, daß ein neues Verfahren in dem genannten Zähigkeitsbereich so auszulegen ist, daß auch leicht englasende Proben gemessen werden können. Diese letztgenannte Folgerung setzt voraus, daß extrem kleine Volumina für die Messung verwendet werden, weil nur diese sich schnell, ohne zu entglasen an, die Meßtemperatur anpassen lassen.

Aus diesen Gesichtspunkten scheidet für den kritischen Anwendungsbereich auch die Balkenbiegemethode aus, sofern dabei Volumina von etwa 1 cm^3 verwendet werden.

Es bleibt als empfehlenswerte Methode nach dieser kritischen Betrachtung bevorzugt eine Mikro-Verformungsmethode übrig, die in der vorliegenden Untersuchung als Eindruckverformung ausgelegt wurde. Die nach dem Verfahren von NEMILOV und PETROVSKIJ unter ähnlichen Bedingungen verwendeten Volumina sind um eine Größenordnung größer als diejenigen der Meßkörper nach dem eigenen Verfahren.

2.2. Eigenes Meßverfahren

Im Laboratorium wurden Überlegungen und Versuche angestellt, um ein Verfahren zu entwickeln, das relative und absolute Zähigkeitsmessungen an extrem kleinen Körpern in möglichst kurzer Zeit gestattet. Als Richtlinie wurde dabei angesehen, daß der Glasprobekörper keine größeren Abmessungen haben sollte als etwa $5 \times 5 \times 5\text{ mm}$, entsprechend einem Volumen von etwa $0,13\text{ cm}^3$. Der für die Messung dabei zu verwendende Ofen zur Erwärmung der Probe sollte eine Temperaturangleichung der Probe innerhalb einer Zeit von höchstens 10 min ermöglichen.

Als Folge dieser Forderung ergab sich für den Ofen die Bedingung, daß seine Wärmekapazität im Inneren möglichst klein ist, damit seine Heizleistung eine nur möglichst kleine Verlustabstrahlung erleidet. Nach diesen Richtlinien wurde der in Bild 1 wiedergegebene

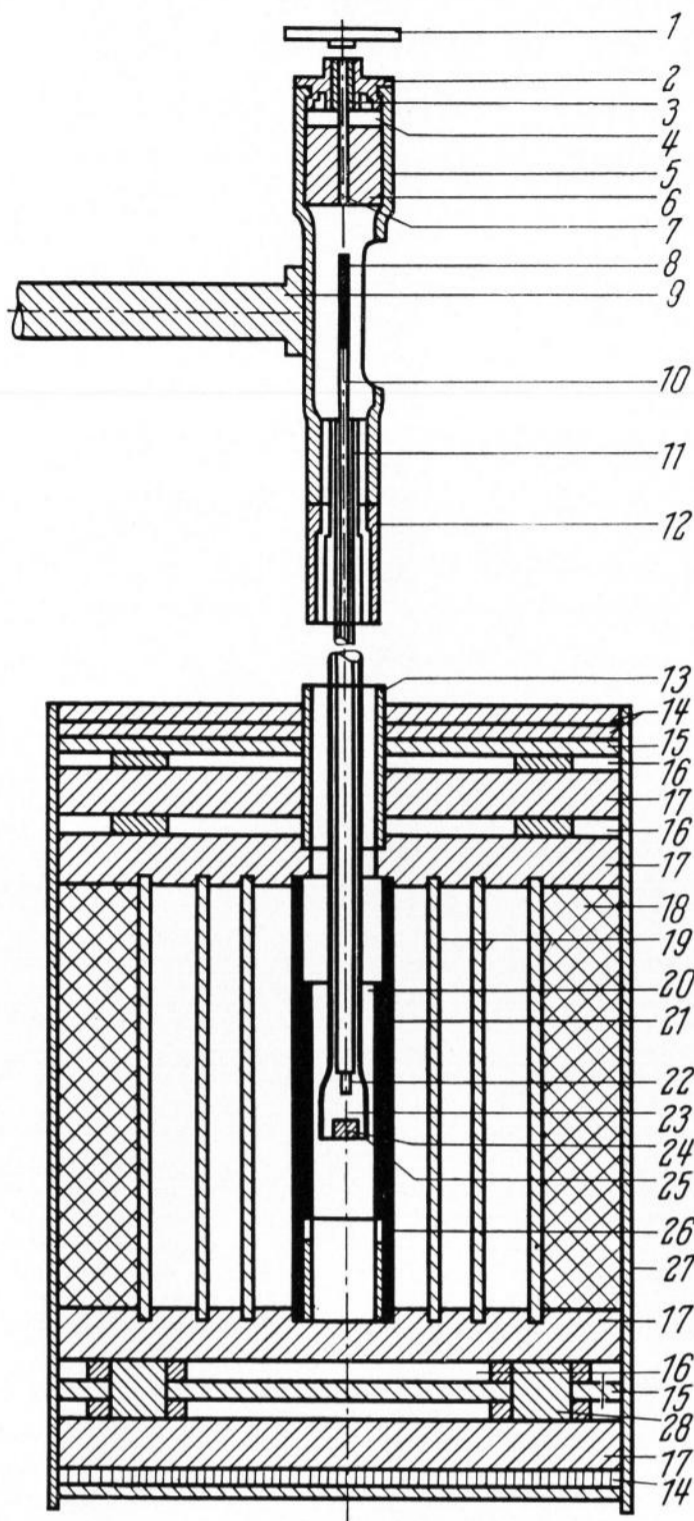


Bild 1. Ofen und Meßanordnung im Schnitt.

- 1 Auflageteller für Gewichte
- 2 Einschraubdeckel
- 3 Führungsbüchse aus Teflon
- 4 Abstandsring
- 5 Amagnetisches Gehäuserohr
- 6 Differentialtransformator, Eingangsspannung 6 V. Empfindlichkeit der Ausgangsspannung etwa $1 \text{ mV}/1 \mu\text{m}$ axiale Verschiebung des Ferritkernes
- 7 Ferritkern des Differentialtransformators
- 8 Verbindungsmuffe
- 9 Rundsäule als Wandarm
- 10 Kieselglas-Kapillare zur Belastungsübertragung
- 11 Äußeres Kieselglasrohr, fest eingekittet in eine Metallhülle mit Gewinde zum Justieren
- 12 Kontermutter zum Feststellen des Kieselglasrohres
- 13 Keramisches Rohr, verengt zum Wärmestau
- 14 Asbest
- 15 Duranglas-Scheibe, vergoldet
- 16 Luftspalt mit Abstandskörper
- 17 Aluminiumoxid, schaumporös
- 18 Kieselgur
- 19 Konzentrische Kieselglasrohre, vergoldet
- 20 Hülse aus Silber
- 21 Keramisches Heizrohr $110 \times 20 \times 2$ mit Längenbohrungen für den Heizleiter $\varnothing 0,6 \text{ mm}$
- 22 Kieselglaskapillare unten offen
- 23 Eindruckstäbchen
- 24 Glasprobe
- 25 Ausweitung des Kieselglasrohres mit angeschmolzener Gegenfläche als Probenhalter
- 26 Keramisches Abstandsrohr, durchbrochen
- 27 Stahlmantel
- 28 Abstandsrohre

Ofen konstruiert. Als wesentliche Teile besitzt der Ofen drei konzentrische Kieselglasrohre, welche innen und außen vergoldet sind, um die Abstrahlung des Ofens in radialer Richtung möglichst zu vermindern. Die Erwärmung des Ofeninneren erfolgt durch einen Widerstandsdraht, welcher in axialer Richtung bifilar durch die Kapillaren des Heizleiterrohres geführt wird. Auch hier ist die

Masse des Heizleiterrohres möglichst klein gehalten. Innerhalb des Heizleiterrohres befindet sich zum Temperaturengleich eine etwa 2 mm dicke Silberhülse, die jedoch nur so lang ist, wie zur Erzeugung einer Zone konstanter Temperatur erforderlich ist. Auch der obere und untere Ofenabschluß enthält vergoldete, rückstrahlende Elemente, wie Scheiben aus Duranglas. Der so beschriebene Ofen ist angeschlossen an ein Versorgungsnetz, das elektronisch geregelt und überwacht wird. Die Heizleistung wird über einen fein regulierbaren Stelltransformator mit Servomotor eingespeist. Zur Temperaturregelung des Ofens dient ein Thermoelement, welches innenseitig am Heizleiterrohr befestigt ist. Die Aussteuerung geschieht mittels elektronischer Regелеlemente. Dieser Ofen ermöglicht es, die Temperatur einer Glasprobe im Temperaturbereich von etwa 600°C innerhalb von 10 min um etwa 20° zu verändern. Die Endtemperatur einer Temperatursteigerung wird dabei nach etwa 10 min bequem vollautomatisch erreicht. Die Temperaturschwankungen dieser Regelung betragen weniger als 1° .

Das beschriebene Verfahren der Zähigkeitsmessung beruht auf der gemessenen Eindringgeschwindigkeit eines Metallstabes in den kleinen Glaskörper. Der Eindringvorgang wird dabei mittels eines elektrischen Weggebers verfolgt, einem kleinen Differentialtransformator, der mit einer konstant geregelten Eingangsspannung von 6 Volt gespeist wird. Die Ausgangsspannung ändert sich, wenn der Ferritkern des Differentialtransformators in axialer Richtung verschoben wird. Die Empfindlichkeit des Verlagerungsvorganges ist sehr hoch, die Ausgangsspannung ändert sich ungefähr um 1 Millivolt bei $1 \mu\text{m}$ Wegänderung.

Das Verfahren ist so ausgebildet, daß man unter verschiedenen Lasten einen kleinen zylindrischen Metallstab mit Planflächen und einem Durchmesser von etwa 0,8 mm in die Glasmasse eindrückt. Als Kraftübertragungsglied zwischen Ferritkern und Metallstäbchen dient eine einseitig geschlossene Kieselglaskapillare. Die Gegenlagerung, auf welcher sich die Glasprobe unten im Ofen befindet, ist ein unten längs aufgeschnittenes Kieselglasrohr mit einer angeschmolzenen Kieselglasplanscheibe. Die Glasprobe wird auf eine Gold- oder Aluminiumfolie aufgelegt, um ein Ankleben auf der Kieselglasunterlage zu vermeiden.

Bei Voruntersuchungen hatte es sich herausgestellt, daß die lineare Empfindlichkeit des elektrischen Weggebers in einem ganz bestimmten Intervall hervorragend ist, bei den späteren Untersuchungen wurde daher ausschließlich in dem linearen Anzeigebereich gearbeitet.

Die Art dieses Meßverfahrens unterscheidet sich von denen anderer Wissenschaftler dadurch, daß wesentlich kleinere Proben volumina genommen werden, die Messung und Temperatureinregelung kurzzeitig und die Anzeige nicht optisch, sondern elektrisch erfolgt. Darüber hinaus wird bei dem eigenen Meßverfahren aus Gründen größerer Meßgenauigkeit eine ofenunabhängige Gegenlagerung der Probe verwendet, während andere Verfahren als Gegenlagerung getrennt ein massives Ofensystem benutzen. Bei den Untersuchungen ist es möglich, Belastungen bis zu etwa 1 kp anzuwenden. Nach den Voruntersuchungen hatte sich bereits ergeben, daß es möglich ist, mittels des neuen Verfahrens Zähigkeiten in dem Bereich zwischen 10^8 bis 10^{13} Poise bequem zu messen.

Das Verfahren ist soweit automatisiert, daß eine Zähigkeitsmessung durch angelerntes Personal möglich ist. Die Zeitdauer einer Messung, wie weiter unten beschrieben, liegt dabei zwischen wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden je nach Absolutlage der Zähigkeit.

Diese Betrachtungen wären unvollständig, wenn nicht auf folgende Zusammenhänge hingewiesen würde: Im allgemeinen verwendet man für Zähigkeitsuntersuchungen Verfahren, bei welchen der Fließvorgang während der Messung grundlagenmäßig rechnerisch-mathematisch exakt erfaßt und bereits durchgerechnet worden ist. Hier handelt es sich jedoch um ein Meßverfahren, das, wie weiter unten beschrieben, zunächst experimentell-analytisch behandelt werden mußte, um die einzelnen Wechselbeziehungen zwischen Belastung, Eindringgeschwindigkeit, Eindringtiefe, Flächenquerschnitt usw. erst einmal aufzuklären. Es muß daher darauf hingewiesen werden, daß es sich hier nicht um ein Absolutviskosimeter im klassischen Sinne handelt, sondern um eines, mit dem auf Grund von experimentell-analytischen Untersuchungen absolute Messungen durchgeführt werden können.

3. Messungen mit dem Eindruckviskosimeter für kleine Proben

Die Bestimmung der Viskosität im Bereich von 10^{13} Poise ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, die vor allem in der konstanten Temperaturverteilung längs der Probe und der Probenherstellung zu suchen sind. Interessant ist die Messung der mit 10^{13} Poise korrespondierenden Temperatur für die Ermittlung des oberen Kühlpunktes von Gläsern. In einem Aufsatz von NEMILOV und PETROVSKIJ [9] wird über ein neues Verfahren zur Messung der Glaszähigkeit berichtet, das auf der Bestimmung der Eindringgeschwindigkeit eines geometrisch einfachen Körpers unter dem Einfluß einer Last in die Glasprobe besteht. Die Verfasser arbeiten mit relativ großen Eindringtiefen $\geq 800 \mu\text{m}$ und finden, daß der Eindringkörper nach Zurücklegen dieses Weges eine konstante Eindringgeschwindigkeit erreicht hat. Die Strecke, nach der diese Konstanz erreicht wird, ist abhängig von der Zähigkeit und der Eindringgeschwindigkeit. In diesem Bereich wird bei konstanter Zähigkeit Linearität zwischen Gewicht und Eindringgeschwindigkeit festgestellt. Die Genauigkeit ihres Verfahrens wird mit $\Delta \lg \eta = \pm 0,03$ angegeben.

Die eigenen Messungen wurden in einem Vertikalofen durchgeführt, dessen vertikale Temperaturverteilung in der Ofenachse in Bild 2 für die Temperatur von $\delta = 608^\circ\text{C}$ dargestellt ist. Der Ofen wurde über einen elektronischen Regler an der Meßstelle, die sich unmittelbar neben der Probe befand, auf $\pm 0,1$ grad konstant gehalten. Wenn man berücksichtigt, daß der Driftfehler des Reglers während 1 Stunde nicht größer als $\pm 0,1$ grad ist, ergibt sich für den Gesamtfehler der Temperaturmessung ein Wert von $\pm 0,2$ grad.

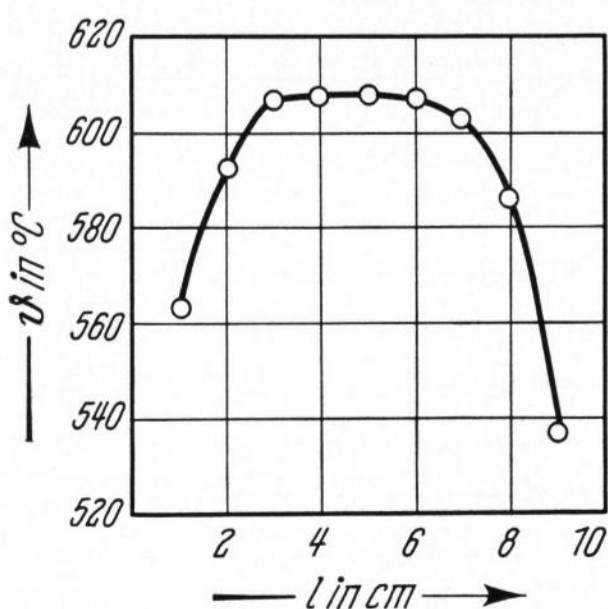


Bild 2. Vertikale Temperaturverteilung in der Ofenachse bei $\delta = 608^\circ\text{C}$.

Zunächst wurde mit einem zylindrischen Eindringkörper von 0,8 mm Durchmesser gearbeitet. Um einen Überblick über die einzelnen, die Messung beeinflussenden Parameter zu gewinnen, wurde bei konstanter Temperatur an einem Glas die Abhängigkeit der Eindringgeschwindigkeit v_s von der Eindringtiefe s und die Abhängigkeit der aufgebrachten Last K von der Eindringgeschwindigkeit ermittelt. Schließlich wurde noch die Abhängigkeit der Apparatekonstante vom Radius des Eindringkörpers bestimmt. Die Eindringtiefe wurde mit einem Linienschreiber aufgezeichnet. Aus dem Schrieb konnte durch Differenzbildung für jeden zurückgelegten Weg des Eindringkörpers die dazugehörige Eindringgeschwindigkeit ermittelt werden. Diese Messungen wurden mit verschiedenen Lasten ausgeführt und ergaben so auch gleichzeitig einen Einblick in das Verhalten der Funktion $K = f(v)$. Die Analyse der Funktion $s = f(t)$ ergab, daß die Eindringgeschwindigkeit keine Konstante ist. Der relativ große Abfall der Eindringgeschwindigkeit gleich nach Aufbringen der Last ist sicher auf kleine Unebenheiten zwischen dem Eindringkörper und der Glasoberfläche zurückzuführen, die eine satte Berührung der Stirnseite des Zylinders mit der Glasoberfläche verhindern. Dafür spricht, daß der starke Abfall der Eindringgeschwindigkeit schon nach $50 \mu\text{m}$ aufhört und sich dann ein linearer Zusammenhang zwischen der Eindringtiefe und der Eindringgeschwindigkeit (Bild 3) einstellt.

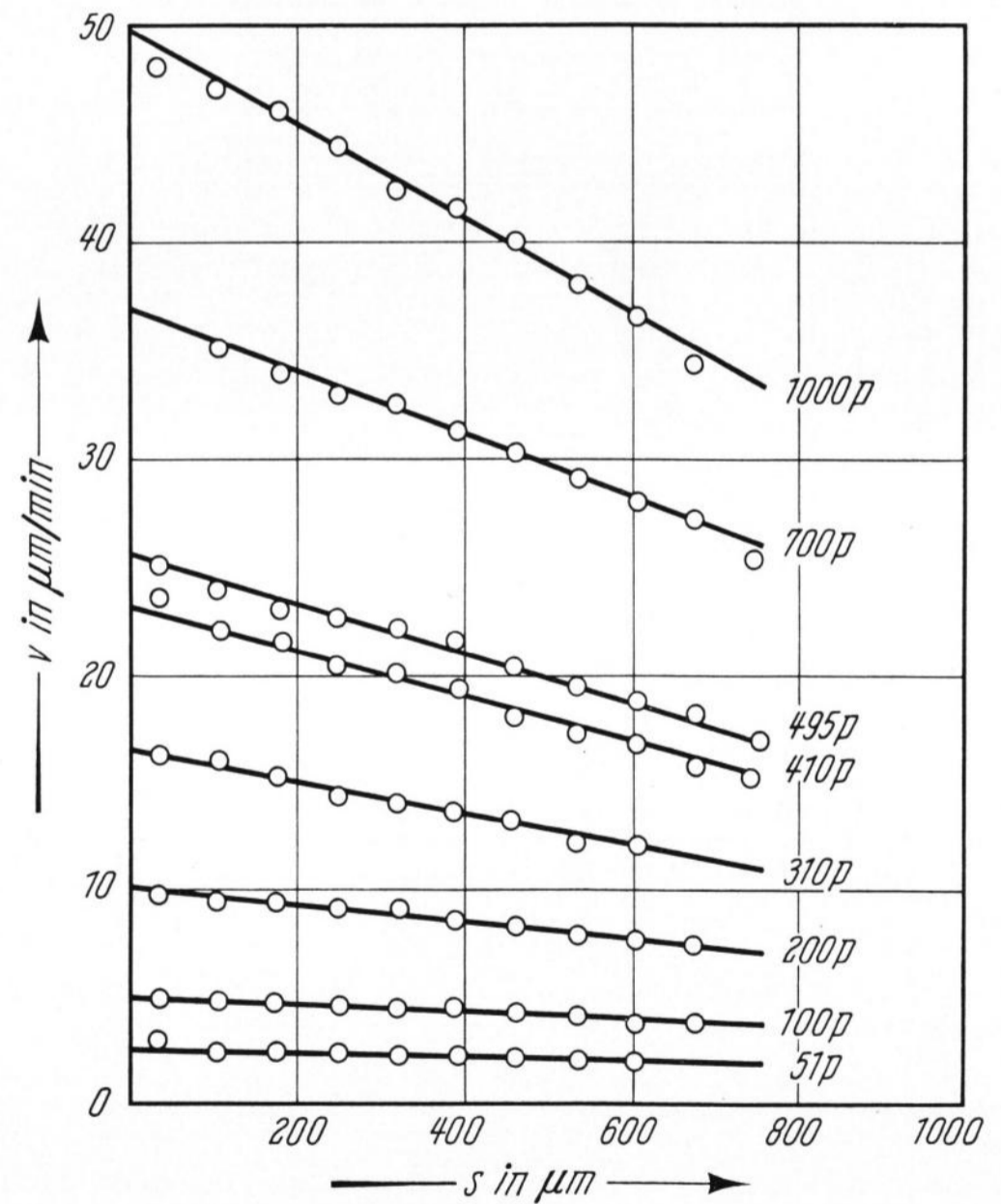


Bild 3. Eindringgeschwindigkeit $v = f(s)$ bei verschiedenen Belastungen.

Bei den Messungen der Autoren wird jeweils im Eindringbereich von 0 bis $700 \mu\text{m}$ gearbeitet. Bei genauer Betrachtung der Kurvenscharen ergibt sich der interessante Tatbestand, daß die Neigung der Geraden von der Eindringgeschwindigkeit derart abhängig ist, daß bei großen Einsinkgeschwindigkeiten die negative Steigung größer ist als bei kleinen Einsinkgeschwindigkeiten. Wenn man die Neigung der Geraden über der Eindringgeschwindigkeit aufträgt, kommt man zu einem linearen Zusammenhang zwischen beiden (Bild 4). Dadurch wird es möglich, einen relativ einfachen analy-

tischen Ausdruck für v_0 zu finden, wenn unter v_0 die für $s = 0$ extrapolierte Geschwindigkeit verstanden wird. Dann wird der Zusammenhang zwischen v_s , der bei der

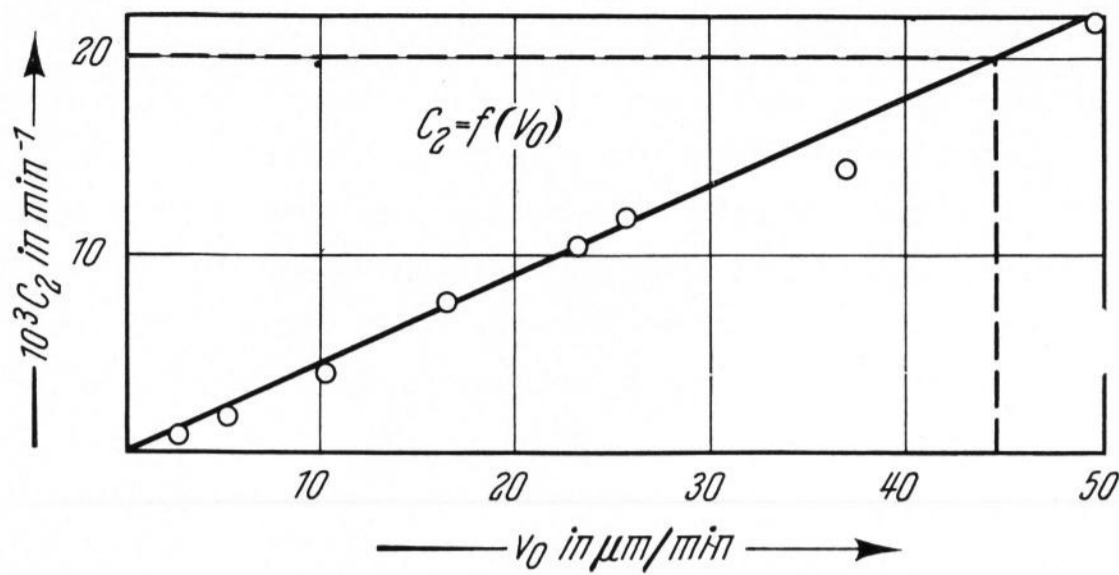


Bild 4. Abhängigkeit der Neigung der Geraden aus Bild 3 an der Stelle v_0 ($c_2(v_0)$) von der Eindringgeschwindigkeit $v_0 = s(v_0)$.

Eindringtiefe gemessenen Geschwindigkeit, und der Eindringtiefe selbst, durch folgende Beziehung wiedergegeben:

$$v_s = (1 - 0,45 \cdot 10^{-3} \cdot s) \cdot v_0.$$

In Bild 5 ist die Funktion $K = f(v_0)$ dargestellt. Auch hier besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der aufgetragenen Last K und der sich dadurch einstellenden Eindringgeschwindigkeit v_0 . Dieser lineare Zusammenhang ist Voraussetzung für die Verwendung der Meßapparatur als Viskosimeter. Unter Berücksichtigung der Eindringtiefe folgt dann nach dem einfachen NEWTONSchen Ansatz:

$$\eta = \text{const.} \cdot \frac{K}{v_s} \cdot (1 - 0,45 \cdot 10^{-3} \cdot s),$$

wobei K in p, s in $\mu\text{m}/\text{min}$, s in μm und η in Poise gemessen werden.

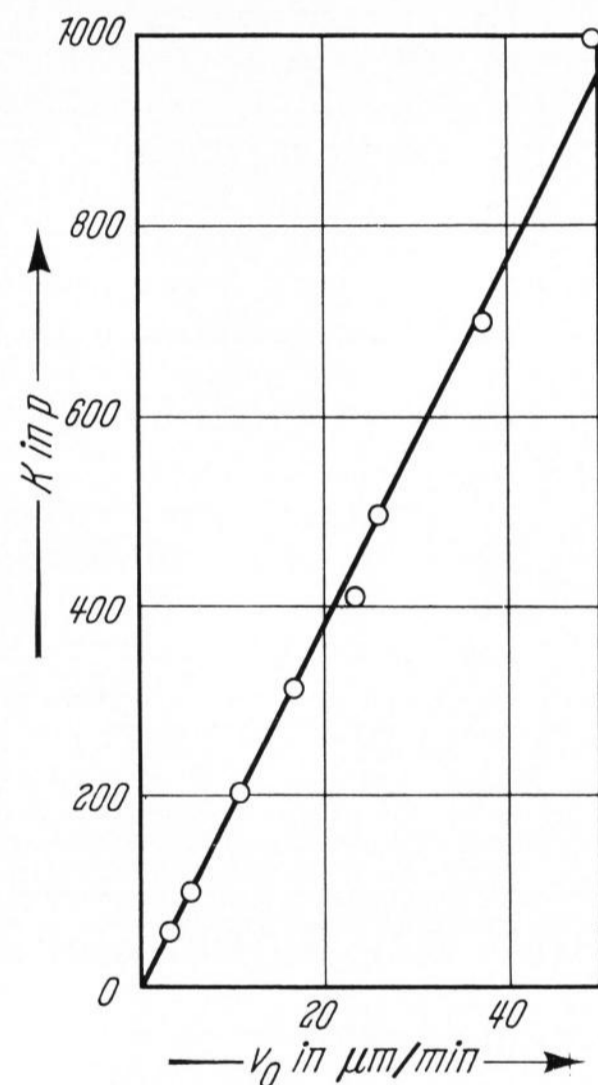


Bild 5. Abhängigkeit der aufgetragenen Last K von der Eindringgeschwindigkeit, $K = f(v_0)$.

Bei einem Glas mit bekannter Viskosität kann also die Konstante ermittelt und damit das Viskosimeter kalibriert werden (Bild 6). Die VOGEL'Schen Konstanten des verwendeten Glases hatten die Werte: $A = -1,7454$; $B = 4622,1$; $\vartheta_0 = 245,81$ und gelten im Viskositätsbereich von 10^2 bis 10^{14} Poise¹⁾. In der Konstanten sind außer dem Durchmesser des Eindringkörpers noch die Abmessungen der Probe enthalten, die man aber eliminieren kann, indem man die Probe nicht kleiner als 5×5 mm wählt.

Um den Einfluß des Eindruckkörpers auf die Konstante zu ermitteln, wurden bei vorgegebener Viskosität mit verschiedenen Eindringkörpern gemessen. Der Durchmesser der Eindringkörper variiert zwischen 0,4

¹⁾ Diese Werte wurden uns mit dem Glas freundlicherweise von Herrn Dr. MEERLENDER, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, zur Verfügung gestellt.

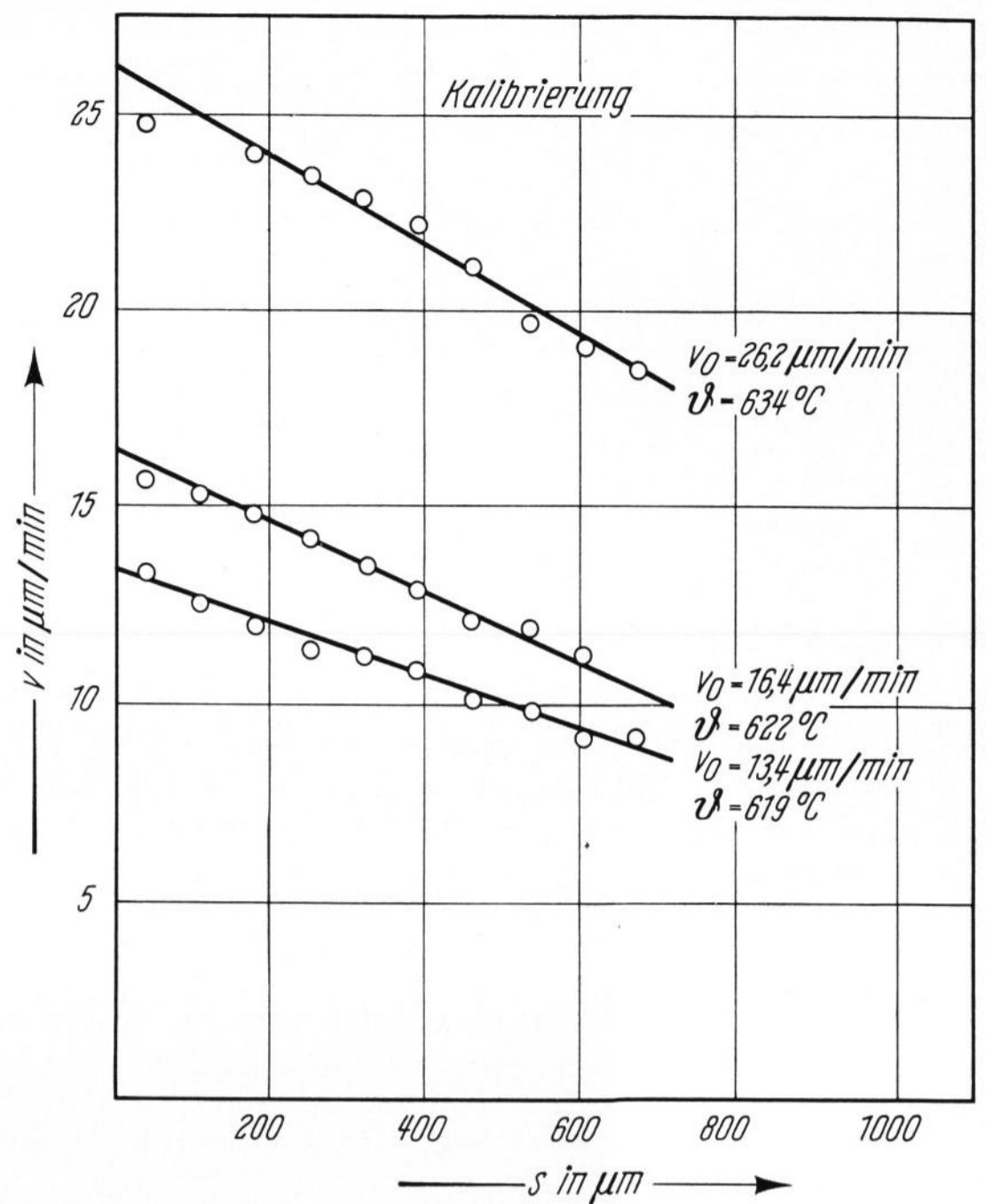


Bild 6. Eindringgeschwindigkeit $v = f(s)$ bei verschiedenen Temperaturen.

und 1 mm. Der Zusammenhang zwischen der Konstanten und dem Radius ist reziprok (Bild 7):

$$\text{const.} = \frac{c_1 \cdot 1}{r}.$$

Die von NEMILOV und PETROVSKIJ verwandten Eindruckkörper gehen in ihren Abmessungen weit über die von den Autoren verwendeten hinaus, nämlich bis 4 mm. Nach den eigenen Messungen ergab sich in der

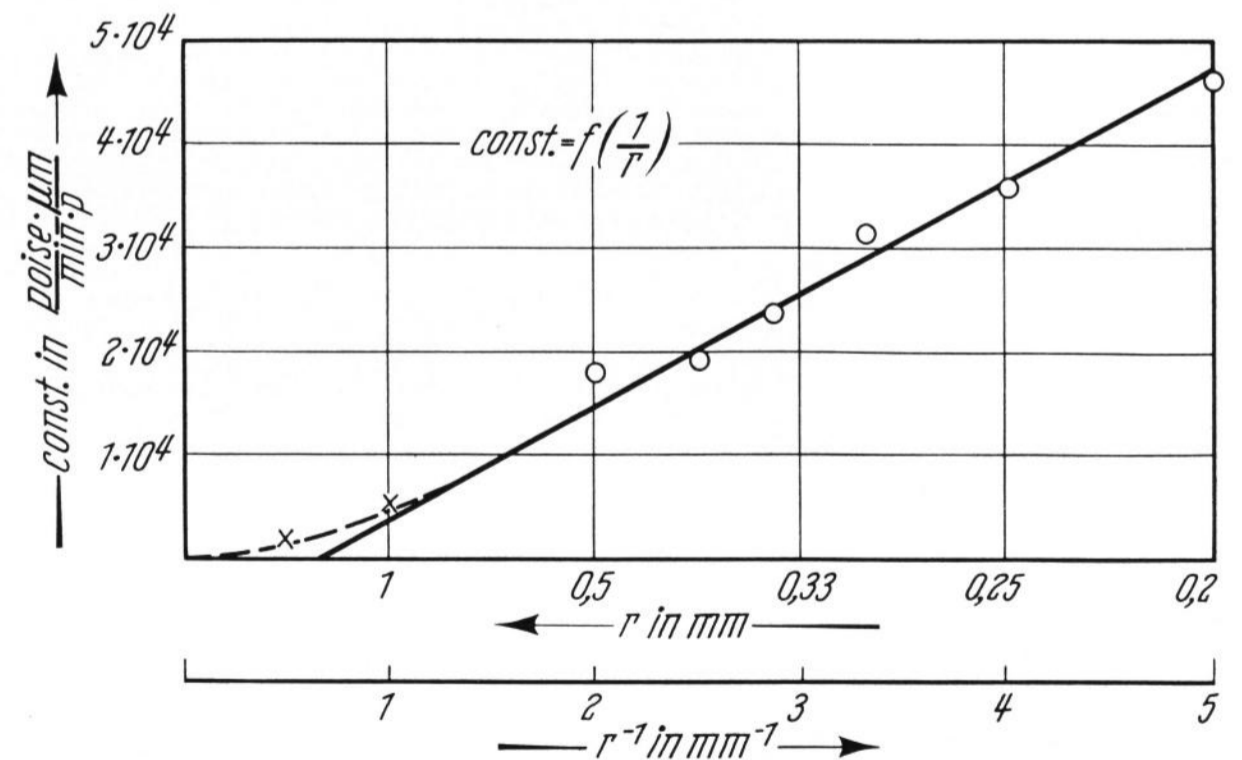


Bild 7. Einfluß der Größe des Eindruckkörpers auf die Konstante im NEWTONSchen Ansatz für die Viskosität.

Nähe des Nullpunktes eine Abweichung von der Linearität

$$\text{const.} = f\left(\frac{1}{r}\right).$$

So war es interessant, aus der russischen Arbeit, deren Meßauswertung anders durchgeführt wurde als hier, die für unseren Fall gültigen Konstanten aus deren Meßwerten heraus zu errechnen. Da NEMILOV und PETROVSKIJ bei ihren Messungen eine konstante Eindringgeschwindigkeit abgewartet hatten, mußten die von den Autoren errechneten Konstanten mit einem Faktor korrigiert werden, der sich aus dem Verhältnis,

der nach beiden Verfahren bei einem Durchmesser von 1 mm ermittelten Konstanten ergibt. Die damit errechneten Werte fügen sich gut in die Funktion

$$\text{const.} = f\left(\frac{1}{r}\right)$$

und bestätigen die Abweichung von der Linearität unterhalb von $1/r = 1$ mm.

4. Zusammenfassung

Es wurde über Messungen an einem Viskosimeter berichtet, das nach dem Eindringverfahren arbeitet. Ein großer Vorteil dieser Apparatur liegt in der Einfachheit der Probenzubereitung und der konstanten Temperaturverteilung in der Probe, die wegen der Kleinheit der Meßprobe leicht zu erreichen ist. Der zeitliche Aufwand für die Bestimmung eines Meßpunktes liegt für 10^9 Poise

bei 10 min und für 10^{13} Poise bei 50 min. Auch hier kam die Kleinheit der Probe der Meßtechnik sehr entgegen, da innerhalb kurzer Zeit eine vollständige Durchwärmung der Probe eingetreten ist. Um von Zimmertemperatur auf Meßbereitschaft zu kommen, ist experimentell eine Zeit von 15 min gefunden worden. Die Meßgenauigkeit dieses Verfahrens liegt zur Zeit bei 5% und wird sich durch eine Verbesserung der Temperaturmessung, der Geschwindigkeitsbestimmung und der Verminderung der Reibungsverluste, die beim Absinken des Eindruckkörpers eintreten, auf die Hälfte vermindern lassen. Wenn man Meßzeiten von 50 min für einen Meßpunkt noch akzeptieren will, so liegen die derzeitigen Meßgrenzen der Apparatur bei 10^{13} Poise und 10^9 Poise, wobei sich letztere durch eine Verbesserung der Mechanik der Apparatur sicher noch um zwei Zehnerpotenzen nach unten verschieben läßt. Damit wäre dann der Anschluß an das Rota-Visko hergestellt.

5. Schrifttum

- [1] GEHLHOFF, G. und THOMAS, M.: Die physikalischen Eigenschaften von Gläsern in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. III. Viskosität der Gläser. Z. techn. Phys. **7** (1926) S. 260–278. [Ref. Glastechn. Ber. **4** (1926/27) S. 276.]
- [2] LILLIE, H. R.: The measurement of absolute viscosity by the use of concentric cylinders. J. Amer. ceram. Soc. **12** (1929) S. 505–515. [Ref. Glastechn. Ber. **8** (1930) S. 166.]
LILLIE, H. R.: Viscosity measurements in glass. J. Amer. ceram. Soc. **12** (1929) S. 516–529. [Ref. Glastechn. Ber. **8** (1930) S. 166.]
- [3] MÜLLENSIEFEN, W. und ENDELL, K.: Zähigkeitsmessungen an technischen Gläsern und ihre Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit der maschinellen Formgebung. Glastechn. Ber. **11** (1933) S. 161–170.
- [4] HEIDTKAMP, G. und ENDELL, K.: Über die Abhängigkeit der Dichte und der Zähigkeit von der Temperatur im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. (Ein Beitrag zur Erforschung des inneren Aufbaus von Gläsern.) Glastechn. Ber. **14** (1936) S. 89–103.
- [5] HÄNLEIN, W.: Neuere Meßverfahren zur Bestimmung einiger Eigenschaften von Gläsern. (Fachauschlußvortrag.) Glastechn. Ber. **16** (1938) S. 148.
- [6] ROBINSON, H. A. und PETERSON, CH. A.: Viscosity of recent container glass. J. Amer. ceram. Soc. **27** (1944) S. 129–138. [Ref. Glastechn. Ber. **22** (1949) S. 308.]
- [7] POOLE, J. P.: Improved apparatus for measuring viscosity of glasses in annealing range of temperature. J. Amer. ceram. Soc. **32** (1949) S. 215–220. [Ref. Glastechn. Ber. **23** (1950) S. 45.]
- [8] HAGY, H. E.: Experimental evaluation of beam-bending method of determining glass viscosities in the range of 10^8 to 10^{15} poises. J. Amer. ceram. Soc. **46** (1963) S. 93 bis 97. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 482.]
- [9] NEMILOV, S. V. und PETROVSKIJ, G. T.: Neues Verfahren zur Messung der Viskosität von Glas. (Orig. russ.) Ž. prikl. Chim. **36** (1963) S. 222–225.
- [10] DIETZEL, A. und BRÜCKNER, R.: Ein Fixpunkt der Zähigkeit im Verarbeitungsbereich der Gläser. Schnellbestimmung des Viskositäts-Temperaturverlaufes. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 73–79. (42779)

DK 532.137:539.384.2:666.11.01

Zähigkeitsuntersuchungen mittels der Balkenbiegung^{*})

Von OTTO GOTT, Grünenplan

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Deutschen Spiegelglas AG, Grünenplan)

(Eingegangen am 30. September 1965)

Es wird als neues Zähigkeitsmeßverfahren für Gläser im Erweichungsgebiet die freie Balkenbiegung beschrieben. Das neue Verfahren gestattet Absolutmessungen im Zähigkeitsbereich von etwa $4 \cdot 10^7$ bis etwa $1 \cdot 10^{12}$ Poise. Ungefähr im gleichen Zähigkeitsbereich sind damit auch relative Vergleichsuntersuchungen bequem möglich. Werden schnell ablaufende relative Untersuchungen mit einer maximalen Zeitdauer von etwa 30 min verlangt, so empfiehlt sich der Zähigkeitsbereich von $4 \cdot 10^7$ bis $2 \cdot 10^9$ Poise. Für diesen Abschnitt betragen die Biegereaktionszeiten ungefähr 3 bis 30 min.

Die erreichbare reproduzierbare Meßgenauigkeit im Vergleichsverfahren beträgt unter Voraussetzung angenähert gleicher Wärmeleitfähigkeit der Gläser $\pm 1,5\%$, bezogen auf die Zähigkeit des Standardglases. Im Vergleich zu den bisher bekannten Meßverfahren der Zähigkeiten im Erweichungsgebiet wurde gefunden, daß die freie Balkenbiegung ein hinreichend genaues Meßverfahren darstellt, welches in der Lage ist, feinste Unterschiede in der Zähigkeit schnell und bequem zu ermitteln. Kleinste Konzentrationsänderungen im Wassergehalt der Schmelzen sowie geringfügige Konzentrationsänderungen bei den meisten Komponenten der Gläser wirken sich im Erweichungsgebiet sofort meßbar aus. Die Schwankungen von Schmelze zu Schmelze ein und derselben Glasart eines Kronglases unter kontrollierten Verfahrensbedingungen liegen bei Zähigkeitsverhältniszahlen, welche sich bis zu $\pm 15\%$ bei $1 \cdot 10^9$ Poise unterscheiden können.

Das neue Verfahren liefert Zähigkeitsmeßwerte, welche reell sind, weil jede thermische Zwischenbehandlung oder Zwischeneinschmelzung der Proben vermieden wird.

Das Meßverfahren ist hinsichtlich seiner Durchführung einfach und kurzzeitig und wird von angelerntem Personal ausgeübt. Der Zeitbedarf für die Ermittlung von sechs relativen Zähigkeitswerten beträgt ungefähr 30 min. Die eigenen Untersuchungen fanden bevorzugt bei Zähigkeitswerten von $1 \cdot 10^9$ Poise statt.

Im Verlaufe der letzten Jahre hat es sich herausgestellt, daß die vorhandenen Meßverfahren zur Ermittlung der Zähigkeit von Glas im Erweichungsbereich für bestimmte Anforderungen unzulänglich sind. Insbesondere wird hier an die Problemstellungen gedacht,

welche mit der Ausführung von Verschmelzungen in Verbindung stehen.

^{*}) Vorgetragen auf der Sitzung des Ausschusses Rheologie der Verfahrenstechnischen Gesellschaft am 2. 3. 1965 in Bonn.