

Viskositäts-Temperatur-Verhalten des Standardglases I der DGG

Als Standardsubstanz für die wichtigsten physikalischen und chemischen Prüfmethode in der Glastechnologie hat die DGG ein Flachglas von hoher Reinheit und Homogenität herstellen lassen, dessen Zusammensetzung gut definiert und das sorgfältig entgast und gekühlt ist. Bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) wurde das Viskositäts-Temperatur-Verhalten (V-T-Verhalten) und die Brauchbarkeit des Glases als Viskositäts-Standard untersucht.

Das Rotationsviskosimeter für Glasschmelzen der PTB wurde für diese Versuche weiter ergänzt. An 7 Thermomessstellen wird die Gleichmäßigkeit der Temperatur im Messofen überwacht, der mit 4 getrennt regelbaren Edelmetallheizungen und 3 Hilfsheizungen bestückt ist. Die Schmelzen befinden sich wahlweise in Tiegeln aus Al_2O_3 oder aus Pt/Rh-Legierung. Für Drehzahlen < 4 und $> 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (bei Viskositäten $> 10^{10} \text{ dPa s}$ wurde die Ablesegenauigkeit durch Verwendung induktiver Verlagerungsgeber gesteigert. Der Anwendungsbereich der photoelektrischen Drehzahlbestimmung konnte durch Impulsformer- und Filterschaltungen von bisher max. 10^6 auf 10^{10} dPa s erweitert werden, ohne dass durch die Rüttelung des Messlagers Schaltstörungen auftreten. Die Fehlerstreuungen bei Viskositäten $< 10^3 \text{ dPa s}$ wurden vermindert, indem Sekundärströmungen in der Schmelze aufgrund von Modellversuchen sicherer vermieden werden konnten.

Als Viskositätsstandard weist das Glas die im Folgenden beschriebenen qualitativen Eigenschaften auf. Es liegen keine Hinweise auf Abweichungen vom newtonschen Verhalten bezüglich des linearen Verhaltens vor. Dauererhitzung (ununterbrochen) auf 500 bis 650 °C während 1000 h und auf 650 bis 750 °C während 60 h bewirkte keine Viskositätsänderung (d.h. keine Störung durch Entglasung und Entmischung). Ebenso ändert sich die Viskosität nicht durch das Erhitzen (mit Unterbrechungen) auf 1000 bis 1200 °C für 40 h, auf 1200 bis 1300 °C für 20 h und auf 1300 bis 1400 °C für 15 h (d.h. hinreichend entgaste Probe, keine Störungen durch Verdampfung). Dagegen wird Sintertonerde oberhalb 1200 °C so merklich angegriffen, dass für genaue Viskositätsmessungen empfohlen werden muss, die Schmelze bei so hohen Temperaturen nicht mit Oxidkeramik in Berührung kommen zu lassen.

Das V-T-Verhalten des Glases wird durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung bester Anpassung (Methode der kleinsten Quadrate) im Falle der „Schmelze 2“ des Standardglases bis auf eine mittlere Abweichung von 0,96 K durch die Zahlenwertgleichung (1) wiedergegeben:

$$x = -1,56151 + \frac{4289,18}{\vartheta - 250,737} \quad (1)$$

(ϑ = Celciustemperatur in °C, x = dekadischer Logarithmus vom Betrag der dynamischen Viskosität η in dPa s). Der Ausgleichsrechnung liegen insgesamt 68 Messpunkte bei 31 Temperaturen aus Versuchsreihen an zwei Teilen der Probe zugrunde. Die gemessenen Viskositäten sind Gleichgewichtswerte bezüglich der mechanischen Spannungsrelaxation und des thermischen Strukturgleichgewichts (Einstellzeit z.B. 10 Tage bei 10^{14} dPa s). Entsprechende Messreihen wurden auch an der „Schmelze 1“ des Standardglases durchgeführt. (Von der DGG wurde bisher nur Standardglas I der „Schmelze 1“ weitergegeben, Anm. der DGG).

Innerhalb einer Unsicherheit von 1,5 K bestehen keine Unterschiede in den Viskositäten beim Vergleich des V-T-Verhaltens der Schmelze 1 und 2 des Standardglases, so dass für viele Zwecke Gl. (1) auch für die Schmelze 1 verwendet werden könnte. Die entsprechende Zahlenwertgleichung für Schmelze 1 lautet:

$$x = -1,5835 + \frac{4331,63}{\vartheta - 247,639} \quad (2)$$

Üblicherweise wird die Beschreibung des V-T-Verhaltens eines Glases durch die Vogel-Gleichung als hinreichende Näherung angesehen. Durch die oben aufgeführten messtechnischen Verbesserungen und infolge der guten Eignung des Glases als Viskositäts-Standard lässt sich aus den beobachteten systematischen Abweichungen von der Vogel-Gleichung ein fünfgliedriges Polynom bester Anpassung als Korrekturfunktion aufstellen. Diese Korrekturfunktion hat die folgenden Eigenschaften: Ihre Nullstellen kennzeichnen keine besonders hervorzuhebenden Temperaturen, vielmehr sind sie nur durch die allgemeine Verschiedenheit des Funktionstyps von η (T) und der Vogel-Gleichung bedingt. Bei Borosilicatgläsern hat die Korrekturfunktion die gleiche Form, die Beträge der systematischen Abweichungen sind jedoch mehr als doppelt so groß. Beim Übergang von der Temperaturskala IPTS-48 auf IPTS-68 bleiben Art und Ausmaß der systematischen Abweichungen unverändert.

Sollen die systematischen Abweichungen von der Vogel-Gleichung berücksichtigt werden, so kann die Korrektur nach

$$x = a + \frac{b}{(\vartheta - c)} - \frac{b}{(\vartheta - c)^2} \cdot \sum_{i=1}^{i=5} b_i \left(\frac{1000}{\vartheta + 273,16} \right)^{(i-1)} \quad (3)$$

mit

ϑ = Celsiustemperatur (in IPTS-68)

$a = - 1,58350$

$b = 4331,63$

$c = 247,639$

x = dekad. Log d. Viskosität in dPa s (P)

$b_1 = 601,576$

$b_2 = -2806,74$

$b_3 = 4811,33$

$b_4 = 3592,97$

$b_5 = 987,103$

Eine einfache Korrektur ist halbgrafisch mit Bild 1 möglich.

Das Standardglas I der DGG sollte für viskosimetrische Zwecke möglichst nur als Primärstandard benutzt werden, d.h. zum Anschließen und Überwachen interner Gebrauchs-Standards, die nicht gekühlt zu sein brauchen. Neben der praktischen Bedeutung des Standards liegt hier ein gut definierter Stoff vor, über dessen verschiedenste Eigenschaften nun umfangreiche Daten existieren, was auch für theoretische Untersuchungen zum Glas- oder Flüssigkeitszustand nützlich sein kann.

Bild 1: Abweichung zwischen gemessener und mit der VFT-Gleichung berechneter Viskosität für das Standardglas I der DGG.

