

TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHER TEIL

CHEMISCHE TECHNIK · VERFAHRENSTECHNIK · APPARATEBAU

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemische Technik“

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Messung der Zähigkeit von Flüssigkeiten bei höheren Drücken

II. Teil: Untersuchung der Zähigkeit von Ölen im Druckbereich bis 1000 at und für Temperaturen bis 120° C

Von WOLF WEBER, Weida/Thür.

Mitteilung aus dem Deutschen Amt für Maß und Gewicht

Fritz und Weber haben eine neue Apparatur zur Messung der Zähigkeit von Flüssigkeiten bei hohem Druck beschrieben und einige Einzelheiten über die Temperatureinstellung und den Temperaturgang während der Versuche mitgeteilt¹⁾. Im Anschluß daran werden nachfolgend die experimentelle Durchführung des Meßverfahrens geschildert und die Versuchsergebnisse angegeben, die mit der Apparatur im Bereich der Drücke bis 200 at bei Temperaturen bis 120° erzielt wurden. Außerdem werden zusätzlich Versuchsergebnisse mitgeteilt, die in einer früheren, nicht veröffentlichten Untersuchung mit einer ähnlichen Apparatur bei Drücken bis 1000 at und Temperaturen von 20°–60° gewonnen worden waren. In der Diskussion der Ergebnisse wird besonders die Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten der Viskosität betrachtet und der Druckkoeffizient in Beziehung gebracht zu konventionellen Maßzahlen, wie Viskositätspolhöhe und Viskositätsindex. Schließlich wird eine von Kießkalt angegebene Beziehung zwischen der Temperaturabhängigkeit und der Druckabhängigkeit der Viskosität nachgeprüft.

Versuchsdurchführung und Auswertung der Messungen

Bemerkungen zur Fallkugelmethode nach Höppler

Gegenüber älteren Fallkugelsondometern mit geneigtem Fallrohr²⁾ hat Höppler als Neuheit die gleichzeitige Benutzung zweier verschieden großer Fallkugeln eingeführt³⁾. Auf diese Weise wird der Viskositätsbereich, der sich mit einer einzigen Flüssigkeitsfüllung erfassen läßt, beträchtlich vergrößert. Höppler wies nach, daß die Fallkugeln in ihrem Lauf sich gegenseitig nicht merklich beeinflussen, wenn ihre Laufzeiten sich wie 1 : 7 und darüber verhalten. Aus eigenen Beobachtungen läßt sich folgern, daß man das Fallzeitverhältnis, jedenfalls bei größeren Kugeln, noch weiter senken kann, ohne daß man eine störende gegenseitige Beeinflussung zu befürchten hat.

Die Formel zur Berechnung der dynamischen Zähigkeit η für das Höppler-Viskosimeter lautet

$$\eta = k \cdot t (Q_k - Q_{Fl}) \quad (1)$$

Darin bedeuten η die dynamische Zähigkeit in Centi-Poise (cP), k die Kugelkonstante,

t (s) die Laufzeit zwischen zwei Meßmarken,

Q_k (g/cm³) die Dichte der Fallkugel und

Q_{Fl} (g/cm³) die Dichte der Flüssigkeit.

Die Wahl der Fallkugeln wurde nach Möglichkeit so getroffen, daß im Verlauf einer Meßreihe, die fünf verschiedene Temperaturen umfaßte, die Druckkammer nicht geöffnet zu werden brauchte. Stellt man die Bedingung, daß die zu messenden Fallzeiten zwischen 30 und 300 s liegen sollen, so läßt sich über den untersuchten Temperaturbereich von 20° bis 120° C die Messung mit einem einzigen Kugelpaar nur dann ausführen, wenn man außer dem beim Höppler-Viskosimeter benutzten normalen Winkel des Fall-

rohres von 10° gegen die Vertikale noch zwei weitere Neigungen des Fallrohres, nämlich die Winkel 60° und 75° gegen die Vertikale zuläßt. Die Kugelkonstante k wird beim Übergang von einem Winkel zum nächsten etwa um den Faktor $\frac{1}{2}$ geändert, entsprechend der Abnahme der treibenden Kraft beim flacher gestellten Fallrohr.

Eine Bemerkung sei noch hinzugefügt: Die die Kugel antreibende Schwerkraftkomponente nimmt mit dem Cosinus des Winkels gegen die Vertikale ab; man müßte deshalb annehmen, daß sich die Kugelkonstante bei Neigungsänderung ebenfalls mit dem Cosinus dieses Winkels ändert. Wobser⁴⁾ zieht diesen Schluß und beweist ihn auch experimentell für eine Kugel, deren Durchmesser 0,128 mm kleiner ist als der des Fallrohres. Bei kleineren Kugeln ist die obige Beziehung aber nicht mehr streng erfüllt: Bei stärkerer Neigung wird die Kugelkonstante stets kleiner gefunden, als der Berechnung entspricht. In der vorliegenden Arbeit betrug nun auch bei der größten benutzten Kugel die Durchmesserdivergenz immer noch 0,266 mm. Infolgedessen wurde auch das Konstantenverhältnis k_1/k_2 zweier Kugeln, welches bei 10°-Neigung zu $k_1/k_2 = 24,8$ gemessen worden war, bei 60° zu $k_1/k_2 = 22,4$ gefunden, bei 75° nur noch zu $k_1/k_2 = 20,7$. Solche Abweichungen sind keine Folge gegenseitiger Beeinflussung der Kugeln, sondern treten genau so in Erscheinung, wenn man nur eine einzelne Kugel im Fallrohr hat.

Durchführung der Messungen

Vor Beginn einer Meßreihe für höhere Drücke wurde die Kugelkonstante bei Atmosphärendruck bestimmt. Die hierbei erhaltenen Konstanten mußten innerhalb eines kleinen Streubereiches auch bei jeder späteren Wiederholung der Messung gleich bleiben; war dieses nicht der Fall, lag ein Fehler der Temperaturbestimmung oder der Zähigkeitsmessung vor. Nach Beendigung der Messung

¹⁾ W. Fritz u. W. Weber, Messung der Zähigkeit von Flüssigkeiten bei höheren Drücken. I. Teil. Beschreibung einer Apparatur für den Druckbereich bis 200 at und für Temperaturen bis 150° C. Diese Zeitschr. B 19, 123/27 [1947].

²⁾ Flowers, Proc. Amer. Soc. Test. Mat. 14, 11, 565 [1914].

³⁾ F. Höppler, Z. techn. Phys. 14, 165 [1933].

⁴⁾ R. Wobser: Die innere Reibung von Gasen und Dämpfen und ihre Messung im Höppler-Viskosimeter. Diss. T. H. Dresden 1940, S. 23.

bei Atmosphärendruck wurde unmittelbar der Druck auf 200 at gesteigert; sowie das Temperaturgleichgewicht erreicht war, wurde mit den Messungen begonnen. Es wurden stets drei bis zehn Versuche, d. h. Fallzeitmessungen, hintereinander durchgeführt und anschließend der Druck für die folgende Meßreihe um 50 at gesenkt. Nach der Drucksenkung muß man eine Zeit von mindestens 15 min verstreichen lassen, ehe man mit neuen Messungen beginnt. Im Verlaufe dieser Zeit steigt das Manometer wieder etwas an, und zwar deswegen, weil die Druckminderung um 50 at zunächst eine Temperatursenkung von etwa 0,3° im Öl verursacht, die in der Wartezeit wieder ausgeglichen werden muß. In dieser Zeit hat sich auch die bei plötzlicher Drucksenkung unsichere Manometeranzeige ausgeglichen.

Am Ende einer Meßreihe wurde zur Kontrolle nochmals die Kugelkonstante bei 1 at gemessen; hierdurch ließen sich eingetretene Änderungen der Viskosität oder sonstige Fehler erkennen.

Der elektrisch durch den Umkehrpunkt des Ausschlages eines Lichtzeigergerätes angezeigte Durchgang der Meßkugel durch die Meßmarken des Fallrohres wurde mit 2 Stoppuhren zeitlich fixiert. Die Uhren waren geeicht und wurden laufend mit einem guten Chronometer verglichen.

Auswertung der Messungen

Aus den gemittelten Kugelaufzeiten wurde dann nach Gl. (1) die Viskosität bei den verschiedenen Drücken berechnet. Der sehr geringe Druckeinfluß auf die Dichte der Fallkugel wurde berechnet, die Abhängigkeit der Dichte des Öles vom Druck im Laboratorium für Wärmetechnik des DAMG gemessen^{*)}.

Ein Einfluß des Druckes auf den Sichelspalt zwischen Kugel und Fallrohr brauchte in dem vorliegenden Druckbereich noch nicht berücksichtigt zu werden.

Die Viskosität nimmt bei konstanter Temperatur mit dem Druck nach einer e -Funktion zu, für die sich folgende Formel angeben läßt:

$$\eta_p = \eta_1 e^{\alpha_n (p - p_1)} \quad (2)$$

$$\ln \frac{\eta_p}{\eta_1} = \alpha_n (p - p_1) \quad (3)$$

Dabei bedeutet η_p die dynamische Zähigkeit für eine gegebene konstante Temperatur beim Druck p (at), η_1 die Zähigkeit bei Atmosphärendruck $p_1 = 1$ at, α_n den Druckkoeffizienten. Für die praktische Auswertung ist es bequemer, Gl. (3) auf Briggsche Logarithmen umzurechnen; man erhält:

$$\lg \frac{\eta_p}{\eta_1} = \alpha (p - p_1); \quad \alpha = \alpha_n \lg e = 0,4343 \alpha_n \quad (4)$$

α ist der im folgenden durchweg benutzte Druckkoeffizient der Viskosität.

Trägt man die Viskosität als Funktion des Druckes logarithmisch auf, so erhält man den Ansätzen Gl. (2) bis (4) entsprechend Gerade, deren Steigung gleich dem Druckkoeffizienten ist. Dieser Druckkoeffizient ist also graphisch aus den Meßpunkten bestimmbar. Bei der Auswertung zeigte es sich, daß die Meßpunkte von 50 bis 200 at, bei der älteren Arbeit entsprechend von 250 bis 1000 at, zwar recht gut auf einer Geraden liegen, daß die Meßpunkte bei 1 at dagegen im allgemeinen verhältnismäßig tiefer liegen (diese haben anderseits gerade zur Berechnung der Kugelkonstanten gedient, mit deren Hilfe wiederum die Zähigkeitswerte im ganzen Versuchsbereich berechnet wurden). Die Ursache hierfür liegt nur zum Teil in einer reellen anfänglichen Krümmung der $\lg \eta$, p -Kurve. Es scheint vielmehr so zu sein, daß sich die Kugelkonstante, besonders bei kleineren Kugeln (welche bei größeren Viskositäten verwandt werden) infolge des Druckes ändert. Diese Änderung tritt bereits im Bereich unterhalb 50 at ein; bei weiterer Druckerhöhung bleibt dann k konstant. Der Punkt bei 1 at liegt daher scheinbar zu tief, bzw. die Viskosität der übrigen Punkte wird zu hoch gemessen. Über die Größe und tiefere Ursache dieser Konstantenänderung ist eine gesonderte Untersuchung begonnen worden.

Der Druckkoeffizient α wurde nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate berechnet, indem unter Voraussetzung der Gültigkeit

^{*)} Diese Dichtemessungen wurden von Dr. W. Koch und Dipl.-Ing. Bock durchgeführt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

des Gesetzes (4) die beste ausgleichende Gerade durch die Meßpunkte gelegt wurde. Für die Berechnung der Druckkoeffizienten wurde der Punkt bei 1 at nicht mit berücksichtigt; nimmt man ihn dazu, so werden die α -Werte um 1 bis 3% höher gefunden. Die aus den Versuchspunkten unmittelbar berechneten Viskositäten unterscheiden sich von den auf der Ausgleichgeraden liegenden Werten um weniger als 0,5%.

Abschätzung der Versuchsfehler

Die Viskosität der untersuchten Öle wurde bei allen Meßtemperaturen im Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt. Sie ist damit gegenüber der deutschen Viskositätsskala auf $\pm 0,3\%$ bekannt. Die Ermittlung der Kugelkonstanten ist mit einer Unsicherheit von 0,5 bis 1% behaftet. Die Abhängigkeit der Kugelkonstante von der Temperatur fällt aber durch jedesmalige Neubestimmung bei der betreffenden Meßtemperatur heraus.

Die Unsicherheitsgrenzen der Dichtemessung für die Kugeln und für die Flüssigkeiten liegen unterhalb $\pm 0,1\%$.

Die Unsicherheitsgrenzen der Druckmessung werden auf $\pm 0,5$ at geschätzt. Ihr Einfluß auf die Viskositätsmessung beträgt maximal 0,2%, im allgemeinen jedoch weniger als 0,1%.

Die wichtigsten Fehlerquellen bilden die Fallzeitmessung und die Temperaturbestimmung bzw. der Temperaturgang während einer Messung. Bei den zur Zeitbestimmung verwandten Stoppuhren muß man mit einer Unsicherheit in der Anzeige bis 0,2 s rechnen. Bei einer minimalen Laufzeit von 30 s, die nur ganz selten vorkam, ist damit schon eine mögliche Unsicherheit von 0,7% gegeben. Allerdings wurde bei kurzen Laufzeiten stets eine größere Anzahl von Messungen gemacht, so daß die wahrscheinliche Unsicherheit sicher geringer ist. Längere Laufzeiten lassen sich mit einer prozentual höheren Genauigkeit messen. Unabhängig von der Genauigkeit der Zeitmessung kommen jedoch Schwankungen der Kugelaufzeiten vor, die einen prinzipiellen Mangel des Meßverfahrens darstellen und deren Einfluß schwer anzugeben ist.

Die Fehler, die durch die Temperatur verursacht werden, lassen sich leichter abschätzen. Eine Durchrechnung zeigt, daß die bei höherer Temperatur größeren Unsicherheitsgrenzen der Temperaturmessung im ganzen Meßbereich trotzdem keine Erhöhung der Unsicherheit im Betrag der Viskosität zur Folge haben, da umgekehrt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität mit wachsender Temperatur kleiner wird. Die ungefähr im ganzen Versuchsgebiet konstante Unsicherheit durch die Temperaturmeßfehler beträgt etwa 0,2%.

Die Fehler, die durch Temperaturänderung des Öles während der Versuche eintreten, sind im allgemeinen klein und erreichen nur in einzelnen Fällen 0,2%.

Zusammengerechnet dürfte die Unsicherheit des einzelnen Meßpunktes, der aus 6 bis 20 Einzelmessungen interpoliert wird, im Durchschnitt unter 1% liegen, da es unwahrscheinlich ist, daß sich alle Einflüsse im gleichen Sinne summieren. Die gemittelte Abweichung der Einzelmesspunkte von den ausgleichenden Geraden liegt bei 0,3%.

Für die Ergebnisse der früheren Arbeit muß eine Fehlergrenze von $\pm 3\%$ angesetzt werden. Die mittleren Abweichungen der Einzelmesspunkte von der ausgleichenden Geraden betragen hier 1 bis 2%.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Ergebnisse bisheriger Arbeiten

An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick der Arbeiten über die Druckabhängigkeit der Viskosität von Ölen gegeben werden. Die ersten Messungen auf diesem Gebiet gehen in das Jahr 1916 zurück, also in eine Zeit, in der man den Einfluß des Druckes auf die Viskosität bei hydrodynamischen und besonders schmier-technischen Problemen noch nicht berücksichtigte. In neuerer Zeit ist die Kenntnis des Druckkoeffizienten bei Lagerfragen wichtig geworden, vor allem für die hoch belasteten Lager, bei denen unter Umständen Drücke von mehreren 1000 at auftreten. Neben den Fragen der Praxis ist das Gebiet außerdem von Interesse für die Theorie der Flüssigkeiten. Hier wird man aber wohl durch die Erforschung einheitlicher Stoffe bekannter Konstitution

mehr Einblick gewinnen als mit den komplizierten Gemischen, welche die Öle darstellen.

Die Viskosität nimmt in guter Näherung nach einem logarithmischen Gesetz mit dem Druck zu. Es gilt die bereits angeführte Gleichung (3), die zuerst von *Kiesskalt*⁹⁾ auf Grund eigener und amerikanischer Versuche in ähnlicher Form angegeben wurde. Schon aus den ersten Arbeiten dieses Gebietes, die von *Hersey*⁷⁾ und *Hyde*⁸⁾ durchgeführt wurden, war aus dem Verhalten des Druckkoeffizienten α eine klare Trennung der Fettöle von den Mineralölen zu folgern. Die Viskosität der Fettöle (natürliche pflanzliche oder tierische Öle) ist wesentlich weniger vom Druck abhängig als die der Mineralöle. Fettöle haben bei Zimmertemperatur α -Werte von etwa $0,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1/\text{at}$, Mineralöle α -Werte, die oberhalb $1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1/\text{at}$ liegen.

In mehreren Arbeiten, meistens amerikanischen Ursprunges, sind nun eine Reihe von Ölen der verschiedensten Herkunft und verschiedenartigen Aufbaues untersucht worden, so besonders von *Hersey*⁹⁾ und von *Dow* und Mitarbeitern^{10), 11), 12), 13)}. Als Meßmethode wurden fast durchweg Fallkugel- oder Fallkörper-Viskosimeter angewendet, es sind jedoch auch Versuche mit einem Torsionsviskosimeter¹⁴⁾ und Kapillaren zwischen zwei Hochdruckräumen durchgeführt worden¹⁵⁾.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß der Druckkoeffizient der Viskosität der Mineralöle abhängig ist vom chemischen Aufbau der Öle. Man teilt die Mineralöle in zwei Hauptgruppen ein. Paraffinbasierte Öle haben einen verhältnismäßig großen Anteil an Paraffinen $C_n H_{2n+2}$ und Isoparaffinen, wobei man aber annehmen muß, daß die in den Ölen nach der Raffination verbliebenen paraffinischen Bestandteile Ketten darstellen, die durch naphthenische Ringe verbunden werden. Die Kohlenwasserstoffe der naphthenischen und asphaltbasierten Öle sind reicher an Naphthenen $C_n H_{2n}$ und aromatischen bzw. hydroaromatischen Ringen, stellen also sperrige Gebilde dar. Zwischen diesen beiden Gruppen liegende Öle bezeichnet man als gemischtbasierte (mehr paraffinische) und zwitterbasierte (mehr naphthenische Öle)¹⁶⁾.

Paraffinbasierte Öle haben eine flache Temperatur-Zähigkeitskurve und werden aus diesem Grunde und wegen ihrer geringeren Neigung zur Bildung von Rückständen in der Schmiertechnik bevorzugt, vor allem nachdem es gelungen war, den Hauptnachteil der paraffinischen Öle, ihr schlechtes Kälteverhalten, durch geeignete Zusätze zu verbessern. Naphthenische Öle haben eine steilere Temperatur-Zähigkeitskurve. Der Druckkoeffizient der paraffinbasierten Öle ist im allgemeinen kleiner, sofern man Öle annähernd gleicher Viskosität vergleicht. *Dow*¹⁰⁾ hatte schon gelegentlich einer Untersuchung von Gemischen reiner Kohlenwasserstoffe gefunden, daß der Druckkoeffizient der cyclischen Verbindungen höher liegt als der von kettenförmigen.

Die bisherigen Versuche haben im einzelnen noch keine klaren Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen. Nach *Dow* und Mitarbeitern¹³⁾ unterscheiden sich Aromate und Naphthene nicht wesentlich in ihrem Druckverhalten, dagegen scheint das Molekulargewicht und die Anzahl der Ringe im Molekül einen gewissen Einfluß zu haben. Der Druckkoeffizient nimmt mit steigender Temperatur ab. *Suge*¹⁷⁾ hat den Versuch gemacht, diese Abnahme mit Hilfe einer e -Funktion darzustellen, was sich auch in erster Näherung durchführen läßt. Auf Grund der eigenen Messungen, die ja einen größeren Temperaturbereich umfassen als die meisten fremden Arbeiten, wurde nun versucht, speziell die Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten zu betrachten und auf einen möglichen Zusammenhang mit dem chemischen Aufbau zu untersuchen. Ein Zusammenhang, der sich bei einer früheren eigenen Arbeit¹⁸⁾ gezeigt hatte, ist dieses Mal nicht wieder deutlich in Erscheinung getreten. Er wird an der entsprechenden Stelle erwähnt werden.

⁹⁾ S. *Kiesskalt*: VDI-Forschungsheft 291, Berlin 1927.

⁷⁾ M. D. *Hersey*, J. Wash. Acad. Sci. 6, 525 [1916].

⁸⁾ J. H. *Hyde*, Proc. Roy. Soc. London A 97, 240 [1920].

⁶⁾ M. D. *Hersey*, J. Soc. Autom. Eng. 14, 188 [1924]; M. D. *Hersey* u. *Shore*, Mech. Engng. 50, 221 [1928]; M. D. *Hersey* u. *Hopkins*, J. appl. Physics, 8, 560 [1937].

¹⁰⁾ R. B. *Dow*, J. appl. Physics 8, 367 [1937].

¹¹⁾ *Thomas*, Ham u. *Dow*, Industr. Engng. Chem. 37, 1266 [1939].

¹²⁾ *Dibert*, *Dow* u. *Fink*, J. appl. Physics, 10, 113 [1939].

¹³⁾ *Dow*, *Cartney* u. *Fink*, J. Inst. Petrol. 27, 301 [1941].

¹⁴⁾ C. M. *Larson*, Oil Gas. J. 38, Nr. 11 [1939].

¹⁵⁾ S. *Holde*: Kohlenwasserstoffe und Fette, 7. Auflage, Berlin 1933.

¹⁶⁾ R. B. *Dow*, J. appl. Physics 6, 71 [1935].

¹⁷⁾ Y. *Suge*, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 34, 1244 [1938].

¹⁸⁾ W. *Weber*, unveröffentlichter Bericht: „Einfluß des Druckes (bis 1000 at) auf die Viskosität von Ölen bei Temp. von 20 bis 60°“.

Eine Beziehung zwischen dem Druckkoeffizienten und dem Viskositäts-Index scheint nach *Dow*¹²⁾ nicht zu bestehen. In dieser Arbeit wird der Versuch gemacht werden, den Viskositäts-Index bzw. die Viskositäts-Polhöhe mit dem Druckkoeffizienten in Zusammenhang zu bringen.

Haupteigenschaften und Charakterisierung der untersuchten Öle

Es wurden Messungen an 21 Ölen durchgeführt, deren Viskosität bei Zimmertemperatur zwischen 150 und 5000 cP liegt. Mit der im Teil I beschriebenen Apparatur¹⁾ wurden 6 Schmieröle, 2 Syntheseöle (darunter eines hoher Viskosität) und ein sehr zähes, wahrscheinlich polymerisiertes Raffinat untersucht. Die Zahl der zu messenden Öle sollte noch um einige vermehrt werden, durch Demontage der Apparatur mußten die Messungen jedoch vorzeitig abgebrochen werden. Mit einer ähnlichen Apparatur waren früher 12 Öle gemessen worden, davon 11 Schmieröle (u. a. 3 Syntheseöle und ein zähes Spezialöl).

Im folgenden werden die Öle kurz charakterisiert und ihre Viskosität η und Dichte ρ (g/cm³) bei 20° angegeben, Tabelle 1. Die Öle Nr. 1 bis 9 sind bis zu 200 at und bei Temperaturen bis 120° C, Nr. 11 bis 22 bis zu 1000 at und bis 60° C untersucht. Der chemische Charakter der Öle 11 bis 22 ist aus chemischen Untersuchungen bekannt; die geplante chemische Untersuchung der Öle Nr. 1 bis 9 konnte wegen des vorzeitigen Abbruches der Versuche nicht mehr durchgeführt werden. Zur Beurteilung lassen sich aber einige andere Merkmale heranziehen. Die Steilheit der Temperatur-Zähigkeitskurve ist bei den paraffinischen Ölen geringer als bei den naphthenbasierten. Entsprechend dem höheren Wasserstoffgehalt der paraffinischen Ketten ist die Dichte der paraffinischen Öle geringer und liegt unterhalb $\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$, sofern nicht durch einen Zusatz von Fettöl ($\rho = 0,95$ bis $1,00 \text{ g/cm}^3$) das Bild vollkommen verändert wird. Ein weiteres äußerliches Kennzeichen besteht in der gelblichgrünen Fluoreszenz der paraffinbasierten Öle, während die naphthenischen Öle im allgemeinen bläulich fluoreszieren. Da den Ölen heute oft künstliche Fluoreszenzmittel zugesetzt werden, gibt auch diese Charakteristik nur einen beschränkten Anhalt. Die Fluoreszenz ist daher als Kennzeichnung der Öle nur in Verbindung mit den anderen erwähnten Merkmalen von Bedeutung.

Tabelle 1
Charakteristik der untersuchten Öle

Nr. des Öles	Herkunft Farbe	Fluoreszenz	Verwendung	Struktur	Gemessene Eigenschaften bei 20° C	
					Viskosität (cP)	Dichte (g/cm ³)
Öl 1	Helles Raffinat	grünlich	Turbinenöl	paraffinbasiert	148,7	0,866
Öl 2	Helles Raffinat	grünlich	Turbinenöl	paraffinbasiert	259,1	0,892
Öl 3	Dunkles Öl	bläulich	Motorenöl	naphthenbasiert	477,4	0,925
Öl 4	Tiefdunkles Öl	bläulich	Motorenöl	naphthenbasiert	647,1	0,915
Öl 5	Rotgelbes Raffinat	grünlich	Motorenöl	paraffinbasiert	777	0,882
Öl 6	Rotgelbes Syntheseöl	—	ungemischt	paraffinbasiert	918	0,855
Öl 7	Rotgelbes Syntheseöl	—	nicht als Schmieröl zu verwenden	paraffinbasiert	5012	0,857
Öl 8	Hellgelbes Raffinat wahrscheinlich polymerisiert (Niederländisch)	—	—	naphthenbasiert	5150	0,871
Öl 9	Fettöl auf Rizinusbasis	—	Motorenöl	Fettöl	1025	0,959
Öl 11	Dunkles Raffinat	bläulich	Motorenöl	naphthenbasiert	1196	0,909
Öl 12	gefettete Öle mit elektr.	—	Motorenöl	naphthenbasiert	1019	0,917
Öl 13	eingedicktem Polymerisat.	—	Motorenöl	naphthenbasiert	858	0,900
Öl 14	Verseifungszahl 4 bis 10	—	Motorenöl	naphthenbasiert	1176	0,905
Öl 15	Helles Raffinat	—	Turbinenöl	naphthenbasiert	190	0,895
Öl 16	Dunkles Öl	—	Spezialöl	naphthenbasiert	2380	0,934
Öl 17	identisch mit Öl Nr. 5	—	Motorenöl	paraffinbasiert	1084	0,884
Öl 18	Rotgelbes Raffinat	—	Motorenöl	paraffinbasiert	777	0,852
Öl 19	identisch mit Öl Nr. 9	—	Motorenöl	paraffinbasiert	1019	0,864
Öl 20	—	—	Motorenöl	paraffinbasiert	740	0,893
Öl 21	Rotgelbe Syntheseöle	—	Motorenöl	paraffinbasiert	—	—
Öl 22	—	—	Motorenöl	paraffinbasiert	—	—

Zur weiteren Charakterisierung der Öle seien noch einige der üblichen konventionellen Kennzahlen zusammengestellt. Die Richtungskonstante m nach *Ubbelohde*¹⁹⁾

$$m = \frac{\lg \lg (v_1 + 0,8) - \lg \lg (v_2 + 0,8)}{\lg T_2 - \lg T_1}$$

wurde aus den Meßwerten bei 20° ($T_1 = 293^\circ \text{K}$) und 80° C ($T_2 = 353^\circ \text{K}$) bestimmt. Dabei ist v_1 die kinematische Viskosität in Centi-Stokes bei der Temperatur T_1 , v_2 die kinematische Viskosität in Centi-Stokes bei der Temperatur T_2 . m ist ein Maß für die Steilheit der Zähigkeits-Temperaturkurve, die annähernd zur Geraden wird, wenn der doppelte Logarithmus der Viskosität über dem Logarithmus der absoluten Temperatur aufgetragen wird. Da die Viskositäts-Temperaturkurve auch im doppelt logarithmischen Netz schwach gekrümmt ist, schwankt der Wert der Richtungskonstanten m ein wenig je nach den gewählten Bezugstemperaturen. Die Polhöhe VP , gleichfalls nach *Ubbelohde* (bestimmt als Schnitt der Viskositäts-Temperaturkurve mit der „Polgeraden“), wurde aus der Richtungskonstante m und der kinematischen Zähigkeit v_{50} bei 50° C berechnet.

$$VP = \frac{1}{1/m - 0,194} (0,0992 + \frac{\lg \lg (v_{50} + 0,8)}{m})$$

m und VP sind einander nicht eindeutig zugeordnet, da bei gleichen m -Wert die Viskositätspolhöhe mit der Viskosität ansteigt. Diesen Zusammenhang kann man gut in den nomographischen Darstellungen von *Jostes*²⁰⁾ und den Umrechnungstabellen von *Molin*²¹⁾ erkennen, wo die gegenseitige Abhängigkeit von m , VP und dem Viskositätsindex dargestellt ist. Der Viskositätsindex ist eine willkürlichere Kennzahl als die Viskositätspolhöhe, da er nicht auf der Viskosität im absoluten Maß beruht, sondern mit der *Saybolt*-Sekunde als Zähigkeitsmaß definiert ist. Einem bestimmten Öl mit flacher Temperaturkurve (pennsylvanisches paraffinbasiertes Öl) wird der Viskositätsindex 100 zugeschrieben, einem anderen, naphthenbasierten kalifornischen Öl dagegen der Viskositätsindex 0. Öle mit dazwischen liegender Temperaturkurve erhalten andere Kennzahlen, die aus einem Diagramm entnommen werden können. Es sind natürlich Werte des Viskositätsindex über 100 möglich und gleichfalls unter 0. Das Diagramm für den Viskositätsindex ist auf neueren Arbeiten mehrfach verbessert worden. In Tabelle 2 sind für alle Öle die erwähnten konventionellen Kennzahlen neben der kinematischen Viskosität bei 50° und der Dichte bei 20° C zusammengestellt.

Tabelle 2
Konventionelle Kennzahlen der untersuchten Öle

Öl	kinemat. Zähigkeit bei 50° C (Centi-Stokes)	Dichte ρ_{20} (g/cm ³)	m	VP	Viskositäts-Index
1	34,0	0,866	3,78	2,10	85
2	44,2	0,892	3,76	2,21	82
3	71,8	0,925	3,88	2,65	55
4	92,3	0,915	3,67	2,27	74
5	132,1	0,882	3,39	1,95	98
6	168,8	0,855	3,15	1,69	110
7	526	0,857	3,43	2,32	75
8	454	0,871	3,76	2,95	28
9	141,1	0,959	3,52	2,15	83
11	155,4	0,909	3,65	2,40	68
12	135,9	0,917	3,63	2,34	72
13	145,1	0,900	3,28	1,82	103
14	175,2	0,905	3,35	1,94	95
15	36,2	0,895	4,12	3,01	34
16	200,9	0,935	4,07	3,66	2
17	wie Nr. 5				
18	173,2	0,884	3,13	1,67	110
19	wie Nr. 9				
20	154,1	0,852	3,08	1,61	114
21	168,0	0,864	3,31	1,89	99
22	138,9	0,893	3,16	1,67	110

Versuchsergebnisse

In Bild 1 sind für einige Öle die unmittelbar gemessenen Versuchswerte, nämlich der Verlauf der Zähigkeit η mit dem Druck aufgezeichnet, und zwar für jeweils konstante Temperatur (η logarithmisch über dem Drucke p). Man erkennt den starken Einfluß des Druckes. Für die Berechnung der Druckkoeffizienten wurde die Auswertung ohne den Meßpunkt bei 1 at zugrunde gelegt (vgl. den Abschnitt über die Auswertung der Messungen). Die Unsicherheitsgrenzen dürften bei den berechneten Druckkoeffizienten höchstens $\pm 2\%$ betragen. Obwohl bei den Ölen Nr. 11 bis 22 die

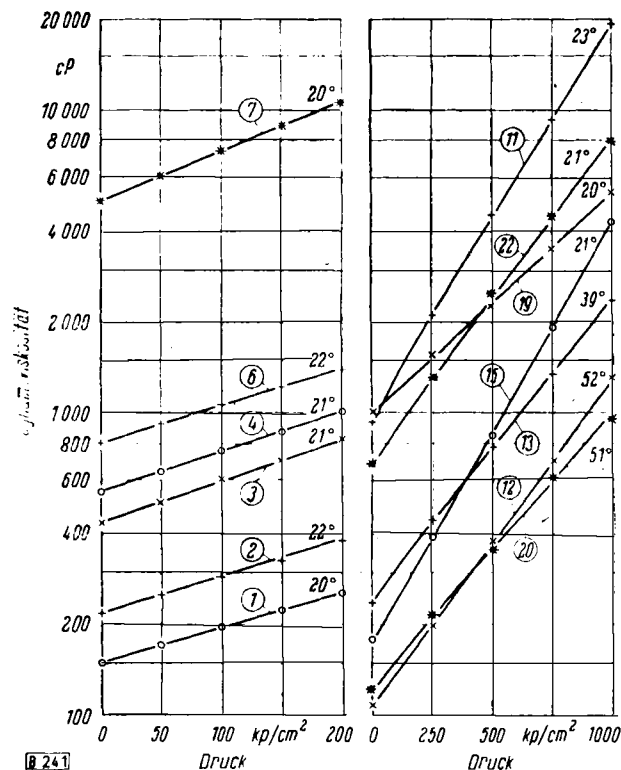


Bild 1

Dynamische Zähigkeit η (logarithmisch aufgetragen) in Abhängigkeit vom Druck p . Die Zahlen geben die Nummern der Versuchsöle an, vgl. Tabelle 2

Fehler der einzelnen Meßpunkte über dreimal so groß sind wie bei den im verbesserten neuen Versuchsgarät geprüften Ölen Nr. 1 bis 9, so ist der Einfluß dieser Unsicherheit auf den Druckkoeffizienten in beiden Fällen ungefähr gleich groß, da im ersten Falle der Druckbereich der Messungen fünfmal so groß ist wie im zweiten. In Bild 2 und 3 ist die Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten graphisch dargestellt, und zwar ist α über der Temperatur ϑ aufgetragen. Bild 2 stellt die Abhängigkeit von α

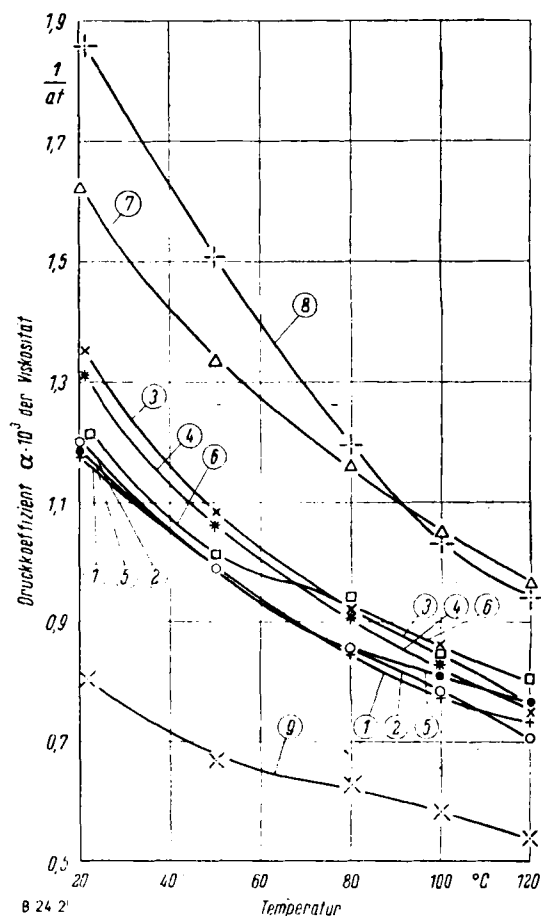


Bild 2

Verlauf des Druckkoeffizienten der Viskosität mit der Temperatur. Messungen mit der neuen Apparatur bis 200 at

¹⁹⁾ L. Ubbelohde: Zur Viskosimetrie, 3. Aufl. Leipzig 1940.

²⁰⁾ F. Jostes, Öl u. Kohle 14, 559 [1938].

²¹⁾ E. Molin, Öl u. Kohle 38, 1223 [1942].

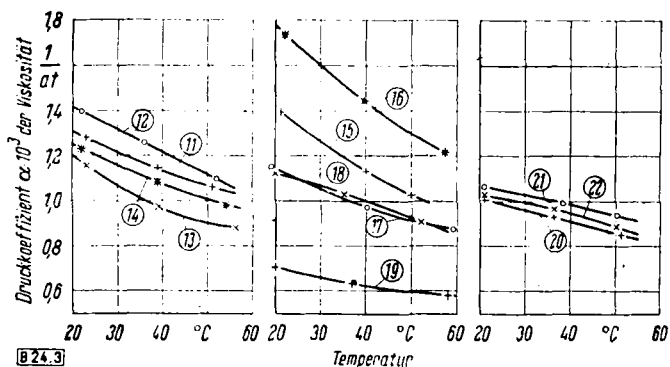


Bild 3
Verlauf des Druckkoeffizienten der Viskosität mit der Temperatur
Ältere Messungen bis 1000 at

bei den Ölen 1 bis 9 dar. Die Kurven verlaufen im allgemeinen konvex zur ϑ -Achse. An einigen Stellen ändert sich jedoch die Krümmung für einen gewissen Bereich, so z. B. bei Öl 6, 5, 3 und 2. Der Temperaturbereich dieser Krümmungsänderung liegt entweder zwischen 50° und 100° oder 80° und 120° C. Bild 3 stellt die Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten der Öle 11 bis 22 dar. Zur besseren Übersicht sind die Öle in drei Gruppen eingeteilt. Es zeigt sich auch hier ein Wechsel in der Krümmung der Kurven gegen die ϑ -Achse. Im allgemeinen erhält man gegen die Temperaturachse, konvexe Kurven, wie in Bild 2, jedoch zeigen die paraffinischen Öle Nr. 18, 20, 21 und 22 einen konkaven Verlauf. Der Druckkoeffizient für das paraffinische Öl 17 verläuft konvex, doch ist dies Verhalten hier wesentlich durch die Art der Auswertung bedingt (Einbeziehung des Versuchswertes bei 1 at hätte auch bei Öl 17 eine konkave Kurve ergeben). Es zeigen also die naphthenischen Öle für den Verlauf des Druckkoeffizienten α konkave Kurven gegen die ϑ -Achse, die paraffinischen konvexe. Dieser scheinbar typische Unterschied erstreckt sich aber nur über einen kleinen Temperaturbereich, wie schon bei der ersten Ausarbeitung der früheren Messungen vermutet wurde¹⁹). Bei den neuen Messungen bis 120° C sind derartige klare Unterschiede nicht mehr beobachtet worden.

Die nähere Betrachtung von Bild 2 und 3 führt zu einigen qualitativen Schlußfolgerungen. Die Öle 7, 8 und 16 mit sehr großer Viskosität haben die höchsten α -Werte. Öl 8, dessen Viskositätsindex klein ist, überragt Öl 7 bei Zimmertemperatur noch um ein beträchtliches Stück, bei 100° C dagegen hat es geringere α -Werte als Öl 7. Die naphthenischen Öle 3, 4, 11 bis 15 haben bei Zimmertemperatur höhere α -Werte als die paraffinischen Öle. Eine besondere Stellung nimmt das Fettöl 9 ein, es hat einen wesentlich geringeren Druckkoeffizienten. Es ist vielleicht noch von Interesse darauf hinzuweisen, daß bei den Ölen 12, 13 und 14 der Fettsatz und die Polymerisierung die Temperaturabhängigkeit bedeutend verbessert haben (Öl 13 und 14 haben Viskositätsindizes von 95 und 104, wie sie sonst nur paraffinische Öle aufzuweisen haben), daß dabei aber die starke Druckabhängigkeit der naphthenischen Öle erhalten geblieben ist. Diese Eigenschaft ist bei stark belasteten Lagern oft recht erwünscht: einerseits sinkt bei der eintretenden Temperaturerhöhung die Viskosität nicht allzu stark, andererseits nimmt sie infolge des hohen Lagerdruckes stark zu; im ganzen wird jedenfalls die Tragfähigkeit des Lagers wesentlich vergrößert.

Über die Absolutgröße des Druckkoeffizienten sei noch bemerkt: Die Öle 7 und 15, ferner 9 und 19 sind jeweils die gleichen Öle und in beiden Apparaturen gemessen worden. Es zeigt sich, daß die aus den Messungen bis 200 at abgeleiteten Druckkoeffizienten um rd. $0,1 \cdot 10^{-3}$ 1/at höher liegen als die, welche sich aus dem Druckbereich bis 1000 at ergeben hatten. Dieses besagt, daß die lg η , p -Kurve im größeren Druckbereich doch eine geringe Krümmung besitzt. Diese Krümmung ist bei den paraffinischen Ölen 20 bis 22 besonders deutlich zu erkennen und tritt hier wesentlich im Bereich von 200 bis 400 at auf.

Bei höheren Temperaturen laufen die α -Werte immer dichter zusammen. Es ist anzunehmen, daß bei noch höheren als den hier untersuchten Temperaturen der Druckkoeffizient für alle Mineralöle nahezu gleich wird. Meßtechnisch wird es allerdings schwierig sein, die Öle bei Temperaturen erheblich über 120° C zu

prüfen, ohne daß sie sich zersetzen. Schon in dem vorliegenden Bereich sind geringe Änderungen aufgetreten. In Tabelle 3 sind die im Ubbelohde-Viskosimeter mit Kugelniveau nach Abschluß der Versuche bei höheren Drücken gefundenen Beträge der Zähigkeitsänderung zusammengestellt. Während die Öle 11 bis 22 in der Zeitdauer der Versuche durchweg eine Abnahme der Viskosität von 0,2 bis 2% zeigten, wurde bei den mit höheren Temperaturen durchgeführten Messungen ein je nach der Ölart unterschiedliches Verhalten beobachtet. Einige Öle, und zwar Öl 2, 3 und 9 verringern ihre Viskosität, bei anderen Ölen wieder wird η größer. Die Änderungen erreichen nur in einem einzigen Fall den großen Betrag von 4,5%.

Tabelle 3

Änderung der Viskosität während der Druckversuche und adiabatische Abkühlung der Öle durch Drucksenkung um 50 at

Öl Nr.	Viskositätsänderung in %	adiabatischer Temperaturabfall durch Entspannung um 50 at in °C
1	+0,8	0,28
2	-2,4	0,29
3	-0,4	0,32
4	+4,5	0,31
6	+1,0	0,27
9	-4,0	0,28

In Tabelle 3 fehlen die Werte für die Öle 5, 7 und 8. Die Unterlagen für diese sind infolge Kriegseinwirkung verloren gegangen.

Bei den Druckversuchen wurde zwischen den einzelnen Meßpunkten der Druck jedesmal um 50 at gesenkt; die mit der plötzlichen Druckänderung verknüpfte Temperatursenkung wurde ebenfalls ermittelt. Wird die Drucksenkung genügend schnell durchgeführt, so erfolgt sie praktisch adiabatisch. Die zugehörige Temperatursenkung ist in Tabelle 3 mit eingetragen²³). Offenbar tritt bei den naphthenbasischen Ölen 3 und 4 eine stärkere Temperaturerniedrigung ein als bei den paraffinischen. Diese Tatsache ist auch in amerikanischen Arbeiten erwähnt worden. Nach Messungen von Everett²³), die Givens²⁴) in bezug auf die Schmierung diskutiert, ist die Temperaturerhöhung durch den Druck eine lineare Funktion von $(\alpha \cdot p)^2$, d. h. Öle, die einen großen Druckkoeffizienten haben, zeigen auch eine hohe Kompressionswärme. Von Interesse ist vielleicht noch, daß Givens die Gültigkeit des logarithmischen Gesetzes der Druckabhängigkeit der Zähigkeit erst im Druckbereich über 400 at annimmt und im übrigen feststellt, daß im unteren Druckbereich die Abweichungen größer sind. Nach den eigenen Messungen ist die Gültigkeit der logarithmischen Beziehung auch im unteren Bereich recht gut, mit Ausnahme des allmählichen Flacherwerdens der Geraden. Eine starke Abweichung von dem Gesetz Gl. (4), die, wie bereits ausführlich diskutiert, in der Gegend von 1 at besteht (der 1-at-Punkt liegt möglicherweise 10 bis 20% tiefer als die Gerade Gl. (4)), kann durch das Meßverfahren des Kugelfalles im geneigten Fallrohr bedingt sein. Gerade bei den amerikanischen Messungen werden relativ kleine Kugeln im Verhältnis zum Fallrohrdurchmesser benutzt, die den schon erwähnten hier erstmalig erkannten Effekt des Druckes auf den Kugelauf ganz besonders deutlich zeigen. Man hatte bis jetzt diese Abweichungen von Gl. (4) dadurch berücksichtigt, daß man die Gültigkeit der logarithmischen Abhängigkeit auf den Druckbereich über 400 at beschränkte. Näheres hierüber sei einer besonderen Arbeit vorbehalten.

Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten

Für die Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten hat Suge¹⁷) aus seinen Messungen eine Beziehung abgeleitet, die an den eigenen Meßergebnissen nachgeprüft werden soll. Nach Suge kann man schreiben:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\beta_n \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}; \ln \frac{\alpha}{\alpha_0} = \beta_n \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (5).$$

Dabei ist α_0 der Druckkoeffizient bei der absoluten Temperatur T_0 , α der Druckkoeffizient bei der Temperatur T , β_n eine Konstante. Auch hier führen wir die praktische Rechnung in dekadischen

²³) Der sich im Mittel aus Tabelle 3 ergebende Wert der Temperaturänderung durch Entspannung von $6 \cdot 10^{-3}$ °C/at liegt etwas tiefer als aus dem Schrifttum bekannte Werte von 6,3 bis 7,0 $\cdot 10^{-3}$ °C/at. Der hier um 10% kleiner gefundene Wert ist dadurch zu erklären, daß das Thermoelement durch eine Messinghülse vom Öl getrennt ist, welche sich durch die Entspannung nicht abkühlt und beim Ausgleich das Öl etwas erwärmt. Vgl. W. Fritz und J. Hennenhöfer, diese Zeitschr. B 19, 135/42 [1947].

²⁴) Everett, S. A. E. J. 41, 531 [1937].

²⁵) W. Givens, Ind. Engng. Chem. 31, 1135 [1939].

Logarithmen mit der Konstanten β an Stelle von β_n durch und schreiben:

$$\lg \frac{\alpha_0}{\alpha} = \beta \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (6).$$

Als Bezugstemperatur T_0 wurde einheitlich 293° K (20° C) gewählt. Trägt man $\lg \alpha_0/\alpha$ über $1/T_0 - 1/T$ auf, so muß sich bei Gültigkeit des Ansatzes Gl. (6) eine Gerade ergeben. Die praktische Auftragung der eigenen Messungen zeigte nun, daß bei solchen Ölen, deren α -Abhängigkeit durch eine konkave Kurve zur ϑ -Achse dargestellt wird, die Übereinstimmung recht gut ist. Dagegen treten bei Ölen, deren Kurven wechselnde Krümmungen haben, natürlich stärkere Abweichungen von der Geraden Gl. (6) auf. Zur Prüfung der Formel (6) sind die Öle 1 bis 9 besser geeignet, da bei diesen außer dem Bezugspunkt vier weitere Meßpunkte vorliegen, während bei den Ölen 11 bis 22 nur zwei Meßpunkte neben dem Bezugspunkt vorhanden sind. Die im Temperaturbereich bis 50° gegenüber der ϑ -Achse konvexen Kurven der paraffinischen Öle 18, 20, 21, 22 werden durch Gl. (6) nicht richtig wiedergegeben, da diese Formel immer eine konkave Kurve gegen die ϑ -Achse voraussetzt. Bei den Ölen 11 bis 22 sind die Abweichungen der Meßpunkte von der Geraden erheblich.

Aus der Steigung der Geraden wurde nun die Konstante β berechnet. Paraffinbasierte Öle ergeben kleinere β -Werte als die naphthenbasierten. Man kann die Größe β direkt zu dem Viskositätsindex in Beziehung setzen, vgl. Tabelle 4. Es sind nur die β -Werte der Öle 1 bis 8 angegeben, da nur für diese α über einen größeren Temperaturbereich gemessen ist. Die Öle sind nach steigendem Viskositätsindex geordnet.

Tabelle 4
Beziehung zwischen Viskositätsindex und Konstante β

Öl	8	3	4	7	2	1	5	6
Viskositätsindex	28	55	74	75	82	85	98	110
β	338	290	278	259	262	248	230	220

Mit Ausnahme von Öl 7 (welches einen höheren Wert ergeben müßte) ist ein deutlicher Zusammenhang vorhanden. Berücksichtigt man, daß die Viskosität von Öl 7 sehr hoch ist und der Viskositätsindex dadurch relativ niedriger gefunden wird, so ist die Abweichung bei diesem Öl erklärlich. Die β -Werte der Öle 11 bis 22 streuen stärker; sie erreichen den Betrag 430 für Öl 16 (Viskositätsindex 2) und gehen unter den Wert 200 herunter für Öl 20 und 22 (Viskositätsindex 114 bzw. 110). Auf eine zahlenmäßige Wiedergabe der einzelnen Werte wird verzichtet, da die β -Bestimmung aus Messungen über einen kleinen Temperaturbereich stark von zufälligen Fehlern abhängig ist.

Es erhebt sich eine andere grundsätzliche Frage. Entspricht die Temperaturabhängigkeit von α stets einer zur ϑ -Achse konkaven Kurve, wie es die Darstellung von Suge fordert, oder treten auch anders gerichtete oder wechselnde Krümmungen auf? Nach den bisher durchgeführten eigenen Messungen scheint es so, daß die beobachteten Krümmungsänderungen nicht allein durch Meßfehler zu erklären sind. Vielleicht liegt hier eine Erscheinung vor, die — sobald genügend sicheres und umfangreiches Versuchsmaterial vorliegt — einen Einblick geben kann in die Zusammenhänge zwischen der Druckabhängigkeit der Viskosität und der Konstitution der Öle. Aus diesem Grunde ist auch in Bild 2 und 3 bewußt darauf verzichtet worden, durchweg zur ϑ -Achse konkave Kurven durch die Meßpunkte zu legen.

Zusammenhang zwischen Viskositätspolhöhe und Druckkoeffizienten

Versucht man Zusammenhänge zwischen den Absolutwerten des Druckkoeffizienten und der Viskositätspolhöhe nach Ubbelohde oder dem Viskositätsindex zu finden, so erhält man kein eindeutiges Bild. Öl 7 und 4, deren Viskositätsindex nahezu gleich ist, haben α -Werte, die sich um mehr als 20% unterscheiden. Öl 7 hat eine besonders große Viskosität. Die Öle 12 und 15 haben bei Zimmertemperatur etwa gleiche α -Werte, aber sehr verschiedene Viskositätsindices (72 bzw. 34). Die Gruppe der Öle 1 bis 6 und 11 bis 14, ferner 17, 18 und 20 bis 22 ordnen sich in den α -Werten ungefähr nach dem Viskositätsindex. Um den Einfluß der Absolutgröße der Viskosität aus dem Vergleich herauszubekommen, wurde eine andere Art der Darstellung versucht. Es wurde der α -Wert nicht auf gleiche Temperatur bezogen, sondern auf gleiche

Viskosität. Zu diesem Zwecke wurde jeweils die Temperatur ermittelt, bei denen die einzelnen Öle eine bestimmte gleiche Viskosität haben. Eine erste rohe Bestimmung dieser Temperaturen erfolgte graphisch mit Hilfe der $\lg \eta, \vartheta$ -Kurve. Die graphisch ermittelten Werte wurden dann mit der Vogelschen Interpolationsformel²⁵⁾ verbessert. Sie lautet:

$$\lg \eta = \frac{\vartheta + a}{\vartheta + b} c \quad (7).$$

Dabei ist η die dynamische Viskosität bei der Temperatur ϑ (° C). Die Konstanten a, b, c können mit den bei drei Temperaturen gemessenen Viskositäten berechnet werden²⁶⁾. Die Beziehung Gl. (7) ist für alle Öle berechnet worden. Innerhalb des von dem oberen und unteren Berechnungspunkt begrenzten Bereiches gibt die Formel die Viskosität auf wenige Promille richtig an. Mit den auf etwa 1/10° ermittelten Temperaturen für die gleichen Viskositäten wurde aus der α, ϑ -Kurve, Bild 2, der zugehörige α -Wert bestimmt. Die auf gleiche Viskositäten bezogenen α -Werte wurden anschließend mit dem Verhalten der Viskositäts-Polhöhe VP verglichen. Der Viskositäts-Polhöhe wurde gegenüber dem Viskositätsindex der Vorzug gegeben, weil sie auf dem absoluten Maßsystem basiert und in ihrer Definition weniger willkürlich ist als der Viskositätsindex.

In Bild 4 sind für fünf verschiedene Viskositäten ($\eta = 10, 25, 100, 250$ und 1000 cP) die zugehörigen α und VP-Werte aufge-

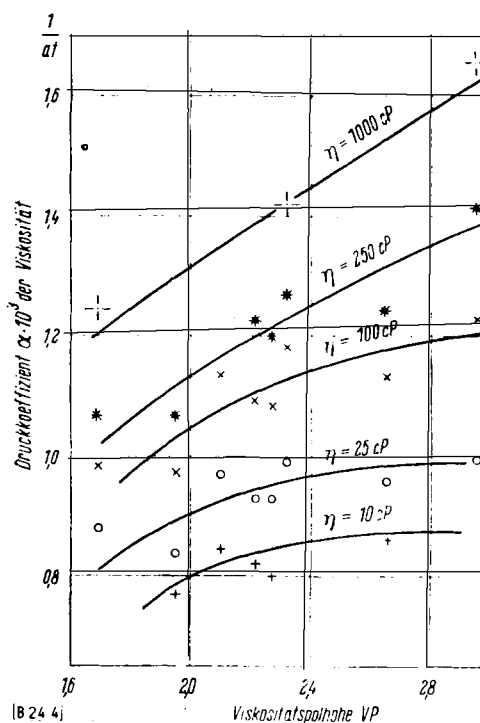


Bild 4
Druckkoeffizient der Viskosität als Funktion der Viskositätspolhöhe, aufgetragen für jeweils gleiche Viskosität
Nach den Versuchen im Druckbereich bis 200 at

tragen, die aus den experimentellen Daten der Öle 1 bis 8 ermittelt worden sind. Durch die Punkte gleicher Viskosität lassen sich leicht gekrümmte Kurven legen (Ansteigen des Druckkoeffizienten mit wachsender Polhöhe). Die Abweichungen der experimentellen Werte von den ausgleichenden Kurven erreichen im Maximum 5%, bleiben jedoch im Durchschnitt darunter. Auch die sehr viskosen Öle 7 und 8 ($VP = 2,32$ bzw. $VP = 2,95$) ordnen sich relativ gut in die Darstellung ein. Die größten Abweichungen ergeben die Öle mit der geringsten Polhöhe, das Erdöl-Paraffinbasisöl 5 mit $VP = 1,95$ und das synthetische Paraffinbasisöl 6 mit $VP = 1,65$. Die Streuungen können ohne Schwierigkeiten dadurch erklärt werden, daß trotz gleicher Temperaturabhängigkeit der Viskosität die Öle verschiedene, vor allem auch den Druckkoeffizienten verschieden stark beeinflussende Zusammensetzung haben können. Bild 5 stellt eine ähnliche Auswertung für die Öle 11 bis 22 dar; hier allerdings des geringeren gemessenen Temperaturbereiches

²⁵⁾ H. Vogel, Physik. Z. 22, 645 [1921].

²⁶⁾ Über die mathematische und physikalische Bedeutung der Konstanten siehe S. Erk und H. Eck, Physik. Z. 37, 113 [1936].

wegen nur für die Viskositäten 250 und 1000 cP. Auch hier ergeben sich entsprechende Kurven wie in Bild 4, nur liegen die zugeordneten Ordinatenwerte um rund $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ 1/at}$ tiefer. Die Punkte, die aus der Messung der gefetteten Öle 12 bis 14 gewonnen wurden, sind durch Vollkreise bzw. Quadrate (Bild 5) bezeichnet. Bei der Kurve für 1000 cP liegen alle drei Werte im Diagramm zu weit nach links; bei diesen Ölen ist infolge der speziellen Behandlung die Viskositätspolhöhe erniedrigt, das Druckverhalten aber praktisch unverändert geblieben. Bei 250 cP liegen zwei Punkte gut in die übrigen Meßpunkte eingeordnet, einer fällt zu weit nach links.

Für den praktischen Gebrauch lassen sich Bild 4 und 5 durchaus für eine erste Abschätzung des Verhaltens der Öle benutzen. Bild 4 ist gültig für den Druckbereich bis 200 at, Bild 5 bis 1000 at (nur für Mineralöle).

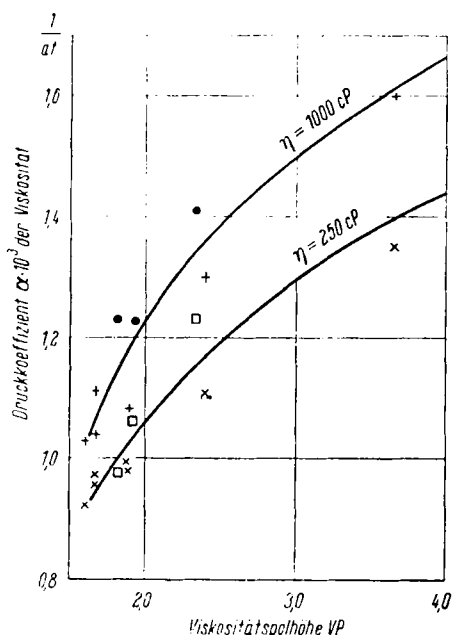


Bild 5
Druckkoeffizient der Viskosität als Funktion der Viskositätspolhöhe, aufgetragen für jeweils gleiche Viskosität
Nach den Versuchen im Druckbereich bis 1000 at

Die den Bildern 4 und 5 entsprechende Auftragung für den Viskositätsindex an Stelle der Polhöhe ergibt absinkende α -Werte mit zunehmendem Viskositätsindex. Die Kurven sind durchweg S-förmig, so daß diese Art der Darstellung weniger günstig ist und hier nicht weiter behandelt wird.

Prüfung der Kiesskalt'schen Beziehung zwischen Druckabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Kiesskalt²⁷⁾ hat an Hand seiner eigenen Messungen und solcher von Hersey ein Diagramm entworfen, aus dem er auf einen direkten Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit und der Druckabhängigkeit der Viskosität schließt. Nach seiner Ansicht besteht eine eindeutige Funktion zwischen beiden Größen für alle Mineralöle und ebenfalls eine solche für die fetten Öle. Da in dieser Arbeit mit nur einer Ausnahme Mineralöle untersucht sind, sollen auch diese allein betrachtet werden.

Es soll an dieser Stelle kurz auf die mathematische Formulierung Kiesskalt's eingegangen werden. Kiesskalt setzt für die Druckabhängigkeit der Zähigkeit bei einer bestimmten Temperatur ϑ folgende Gleichung an

$$\eta_p = \eta_o a^p \quad (8),$$

wobei bedeuten: η_p die dynamische Zähigkeit beim Druck p , η_o die Zähigkeit bei Atmosphärendruck, a die „Druckzähigkeitszahl“, p den Überdruck über 1 at (in der Formel (2) dieser Arbeit ist dafür $p - p_1$ gesetzt). Die bei amerikanischen Autoren und auch in dieser Arbeit angewendete Formulierung der Gleichung (8) durch Einführung einer e -Funktion wie in Gl. (2) ist mathematisch sinnvoller und korrekter. Wir müssen aber zuerst noch darlegen, in welcher Weise die Größe a mit dem in Gl. (2) definierten Druckkoeffizienten α_n zusammenhängt. Durch Änderung der Basis des Exponenten in Gl. (8) erhält man:

$$\eta_p = \eta_o (a^p = \eta_o \cdot e^{p \ln a}) \quad (9).$$

Vergleicht man Gl. (9) mit Gl. (2), so sieht man, daß beide Beziehungen identisch werden, wenn

$$\alpha_n = \ln a \quad (10)$$

gesetzt wird.

²⁷⁾ S. Kiesskalt, Z. Ver. dtsh. Ing. 73, 1503 (1929).

Der hier für die praktische Auswertung gebrauchte Druckkoeffizient α (Gl. 4) mit dem Briggschen Logarithmus wird dementsprechend

$$\alpha = \lg a \quad (11).$$

Kiesskalt versucht nun, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität mit der Druckabhängigkeit in Zusammenhang zu bringen, und zwar vergleicht er für jeweils gleiche Temperaturen die Steigung der Temperatur-Zähigkeitskurve (η, ϑ -Kurve) mit der Steigung der $\lg \eta, p$ -Kurve.

Er setzt (seine Formulierung sei hier genau wiederholt):

$$\left(\frac{d\eta}{dp} \right)_o = \left(\frac{da^p}{dp} \right)_o = \ln a$$

Der Index 0 bedeutet dabei, daß die Steigung beim Druck $p_1 = 1$ at (in der hier gebrauchten Schreibweise) eingesetzt werden soll. Kiesskalt's Formel ist aber nicht exakt, denn $\frac{d\eta}{dp}$ ist tatsäch-

$$\text{lich } \frac{d(\eta_o a^p)}{dp} = \eta_o \left(\frac{da^p}{dp} \right).$$

Es müßte also heißen

$$\left(\frac{d\eta}{dp} \right)_o = \eta_o \cdot \ln a \text{ oder } \ln a = \frac{1}{\eta_o} \left(\frac{d\eta}{dp} \right)_o \quad (12).$$

In seiner weiteren Darstellung untersucht dann Kiesskalt, ob der Ausdruck $\ln a$ nach Gl. (12) in irgendeinem Zusammenhang steht mit der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit des betreffenden Stoffes bei 1 at, d. h. er vergleicht die Steigung der Tangente an die Temperatur-Zähigkeitskurve $\eta = f(\vartheta)$ für $p_1 = 1$ at = konst mit der von ihm eingeführten Größe $\ln a$, welche nach Gl. (10) gleich dem Druckkoeffizienten α_n ist. Die Neigung der η, ϑ -Kurve für 1 at ist

$$\left(\frac{d\eta}{d\vartheta} \right)_{p=1 \text{ at}}$$

Kiesskalt faßte nun einander zugeordnete Werte von $\ln a$ und $\left(\frac{d\eta}{d\vartheta} \right)_{1 \text{ at}}$ nach seinen eigenen und nach fremden Messungen für verschiedene Temperaturen zusammen und trug sie in einem

Diagramm auf und zwar logarithmisch, d. h. $\ln a$ über $\lg \left(\frac{d\eta}{d\vartheta} \right)_{1 \text{ at}}$. Durch die Punkte dieses Diagrammes ließen sich zwei Geraden legen, eine steilere für die Mineralöle und eine weniger geneigte und tiefer liegende Gerade für die fetten Öle. Die Abweichungen der Versuchspunkte von den beiden Geraden bleiben in Kiesskalt's Diagramm im allgemeinen unter $\pm 20\%$.

Kiesskalt gibt für diesen offenbaren Zusammenhang zwischen der Druckabhängigkeit der Zähigkeit und ihrer Temperaturabhängigkeit auch eine rechnerische, nicht dimensionsgerechte Formel an:

$$\ln a = A \lg \left(\frac{d\eta}{d\vartheta} \right)_{1 \text{ at}} + B \text{ oder } a = m \left(\frac{d\eta}{d\vartheta} \right)_{1 \text{ at}}^n \quad (13),$$

wobei A und B bzw. m und n Konstante sind, die für Mineralöle und fette Öle verschiedene Werte haben. $\left(\frac{d\eta}{d\vartheta} \right)_{1 \text{ at}}$ ist in $P/^\circ \text{C}$ bzw. $cP/^\circ \text{C}$ einzusetzen. Zahlenmäßig sieht Gl. (13), und zwar die für alle Mineralöle Gültigkeit beanspruchende, die im folgenden auch allein behandelt werden soll, nach Kiesskalt folgendermaßen aus (wenn $\alpha = 0,4343 \ln a$ eingeführt, Gl. 10 und 11, und die Viskosität in cP eingesetzt wird):

$$\alpha = 0,000292 \lg \left(\frac{d\eta}{d\vartheta} \right) + 0,000831 \quad (14).$$

α bedeutet den Druckkoeffizienten wie in Gl. 11, $\left(\frac{d\eta}{d\vartheta} \right)$ die Neigung der Temperatur-Zähigkeitskurve bei 1 at, sie ist in $cP/^\circ \text{C}$ einzusetzen.

Die unmittelbare Kopplung der Steilheit der Temperaturkurve mit dem Wert des Druckkoeffizienten bedeutet natürlich indirekt, daß Öle mit flacher Temperaturkurve auch eine geringere Druckabhängigkeit der Zähigkeit aufweisen sollten. Die Auftragung der entsprechenden Werte für die Öle 11 bis 22 ergab zwar einen linearen Zusammenhang beider Größen jeweils für das einzelne Öl; aber die Geraden für die verschiedenen Öle verlaufen verschieden und fallen auch nicht mit der von Kiesskalt angegebenen, als allgemein gültig vorausgesetzten Geraden Gl. (14) zusammen.

Die paraffin-basischen Öle ergeben Gerade mit wesentlich flacherer Neigung. Mit der *Kiesskalt*schen Geraden fällt fast zusammen die Gerade für Öl 12, während die Geraden für Öl 15 und 16 zwar parallel verlaufen, aber im Absolutwert um $0,15$ bzw. $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ 1/at}$ höher liegen. Eine allgemeine Gültigkeit von Gl. (14) mit festen Konstanten für die gesamte Gruppe der Mineralöle darf also nicht vorausgesetzt werden.

Die Messungen an den Ölen 1 bis 8 erlauben nun nochmals eine bessere Nachprüfung der *Kiesskalt*schen Beziehung, da sie über einen größeren Temperaturbereich durchgeführt sind. Hierbei wurden die außer dem Druckkoeffizienten α nach Gl. (4) nötigen $\left(\frac{d\eta}{d\vartheta}\right)$ -Werte für 1 at mit Hilfe der *Vogels*chen Interpolationsformel Gl. (7) für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität berechnet (Bildung des Differentialquotienten bei den verschiedenen Temperaturen). Für jedes Öl waren die Viskositäten bei 20° , 50° , 80° ,

Die zusammengehörigen Werte von α und $(d\eta/d\vartheta)_{p=1 \text{ at}}$ wurden nun in einem logarithmischen Diagramm aufgetragen und gleichzeitig die sich aus Formel 14 nach *Kiesskalt* ergebende Gerade eingezeichnet, Bild 6. Durch die Meßpunkte für die einzelnen Öle wurde bei den Ölen 1 und 4 eine Gerade gelegt, die jedoch nicht mit der *Kiesskalt*schen zusammenfällt. Bei allen übrigen Ölen tritt eine Krümmung namentlich bei kleineren Werten von $(d\eta/d\vartheta)$ auf. Die paraffinbasischen Öle wie 5 und 6 haben wesentlich flacher laufende Kurven, die die *Kiesskalt*sche Gerade in einem Winkel von 10° und mehr schneiden. Öl 8 ergibt für große $(d\eta/d\vartheta)$ -Werte eine Gerade, die ziemlich genau parallel der *Kiesskalt*schen läuft, im Absolutwert aber um 30% höher liegt. Im allgemeinen laufen die Kurven in mehr oder weniger spitzen Winkeln auf die *Kiesskalt*sche Gerade zu und schneiden sie. Bei kleineren $(d\eta/d\vartheta)$ -Werten (entsprechend höheren Temperaturen) nähern sich die Kurven der einzelnen Öle immer mehr und es hat fast den Anschein, als ob bei hohen Temperaturen für alle Öle eine gemeinsame Kurve gilt. Kann man in der Nähe der Zimmertemperatur mit der *Kiesskalt*schen Beziehung annähernd richtige Werte für den Druckkoeffizienten errechnen, so sinkt bei höheren Temperaturen der Druckkoeffizient lange nicht so stark ab wie nach Formel 14 verlangt wird. Bei einem mittleren Wert $(d\eta/d\vartheta) = 0,1$ (wie er bei höheren Temperaturen etwa oberhalb 100° auftritt) erhält man einen mittleren α -Wert von $\alpha_m = 0,73 \cdot 10^{-3} \text{ 1/at}$ aus den experimentellen Kurven, während die *Kiesskalt*sche Gerade nur $\alpha = 0,54 \cdot 10^{-3} \text{ 1/at}$ fordert. Da die Viskositätszunahme durch den Druck logarithmisch erfolgt, sind die mit dem fehlerhaften Wert berechneten Viskositäten bei 1000 at schon um 50% zu klein, für einzelne Öle können die Differenzen noch viel größer werden.

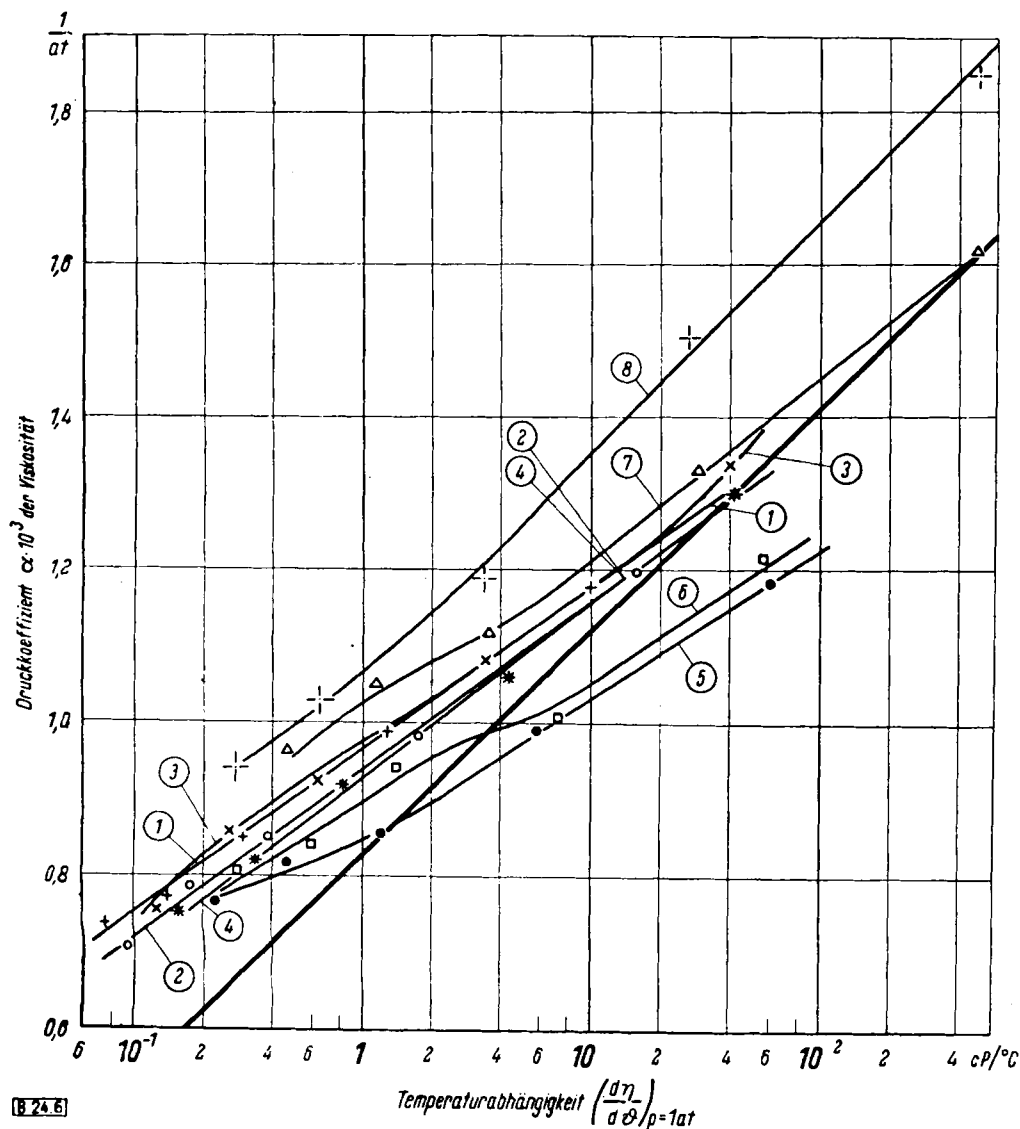


Bild 6

Zusammenhang zwischen der Druckabhängigkeit der Viskosität und ihrer Temperaturabhängigkeit vgl. Bildunterschrift Bild 1
Die stark ausgezogene Gerade stellt eine Beziehung dar, die nach *Kiesskalt*(¹⁷) für alle Mineralöle gelten sollte

100° und 120° C gemessen und aus diesen fünf Punkten zwei Interpolationsformeln errechnet worden, eine für den Bereich 20° bis 80° , die andere für 80° bis 120° . Eine gewisse Bestätigung, daß die beiden Formeln den Verlauf der Kurve richtig wiedergeben, kann daraus entnommen werden, daß die berechnete Steigung für die Anschlußtemperatur 80° nach beiden Bereichformeln stets auf weniger als 1% übereinstimmte.

technische Zwecke brauchbaren Zusammenhang mit der Viskositätspolhöhe nach *Ubbelohde* gebracht werden. Die von *Suge* angegebene Formel für die Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten wird diskutiert. Zum Schluß wird eine von *Kiesskalt* aufgestellte Beziehung zwischen Temperaturabhängigkeit und Druckabhängigkeit der Viskosität nachgeprüft; sie erweist sich als nicht allgemein gültig.

Eingegangen 2. Juli 1947 [B 24]