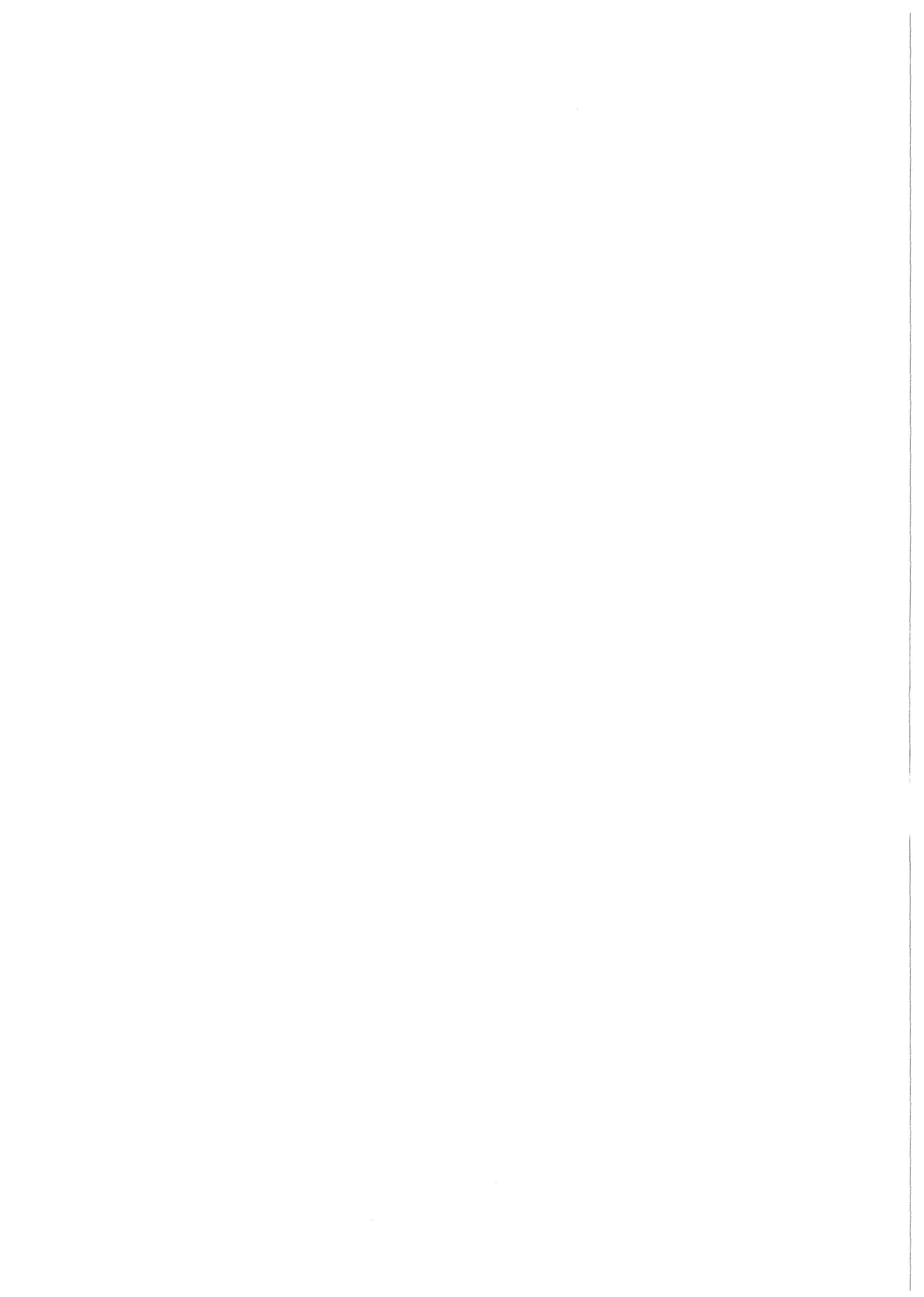


KfK 3571
August 1983

**Zur Theorie und Messung von
Eigenschaftskenngrößen
zweiphasiger Werkstoffe im
plastisch-viskosen
Verformungsbereich**

W.-D. Sältzer
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 3571

Zur Theorie und Messung von Eigenschaftskenngrößen zweiphasiger
Werkstoffe im plastisch-viskosen Verformungsbereich *

W.-D. Sältzer

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

* von der Fakultät für Maschinenbau der Universität
Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation.

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Die Viskosität von Suspensionen und ihre theoretische Beschreibung ist seit langem ein Problem der Wissenschaft, speziell der Hydrodynamik. Eine Literaturrecherche ergab, daß keine praktikablen Ansätze existieren, die Viskosität von realen Suspensionen theoretisch befriedigend zu beschreiben, d.h. ohne Einschränkung bezüglich der Konzentration der dispergierten Phase, Form und Orientierung der dispergierten Partikel.

Auf der Basis physikalisch gesicherter, experimentell vielfach verifizierter Beziehungen zur theoretischen Beschreibung von Transport- bzw. Feldeigenschaften zweiphasiger fester Systeme mit Einlagerungsstruktur wird versucht, sowohl die Viskosität von Suspensionen als auch das viskoplastische Verformungsverhalten von zweiphasigen festen Einlagerungsgefügen (Hochtemperatur-Kriechen) theoretisch mit Hilfe von Gefügeparametern vorherzusagen. Die Berechtigung für ein derartiges Vorgehen wird durch Betrachtung der Viskosität als eine den Transporteigenschaften zugehörige Stoffeigenschaft und anhand der Analogie zwischen viskoser und viskoplastischer Verformung nachgewiesen.

Die Benutzung eines mathematischen Ansatzes der Form

$$\eta_r \text{ bzw. } KW_r = (1-c) \left(\frac{1-\cos^2 \alpha}{F} + \frac{\cos^2 \alpha}{1-2F} \right)$$

(η_r -rel. Viskosität, KW_r -rel. Kriechwiderstand, c -Volumenkonzentration der 2. Phase, F -Formfaktor, $\cos^2 \alpha$ -Orientierungsfaktor)

erlaubt die theoretische Vorhersage der relativen Viskosität bzw. des relativen Kriechwiderstands von zweiphasigen Systemen mit Einlagerungsgefüge und relativ nicht-verformbaren Dispergenten.

Es werden Hochtemperaturdruckkriech-Messungen an zweiphasigen Aluminium-Glas- und Stahl-Oxid-Systemen sowie Hochtemperaturviskositätsmessungen an der reinen Phase Stahl 1.4970 und Salz-Glas-Suspensionen mit einem neu entwickelten Rotationsviskosimeter vom Searle-Typ vorgestellt. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment zeigt gute Übereinstimmung sowohl bei den Untersuchungen zur Viskosität von Suspensionen als auch zum Kriechen von festen zweiphasigen Systemen.

Theory and Measurement of Properties of Two-Phase Materials
in the Plastic-Viscous Deformation Range

Abstract

An extensive literature survey shows, that theoretical equations available are inadequate to predict the viscosity of suspensions without limitation of the concentration of the dispersed phase, the shape and orientation of the suspended particles.

Based on physically derived and experimentally verified equations for the theoretical prediction of transport and/or field properties of solid two-phase materials with penetration structure, an attempt has been made to predict the viscosity of suspensions and the high temperature creep of two-phase solid materials with the aid of so-called structure parameters. The justification for the treatment of the problem in such a way is given by the consideration of the viscosity as a transport property and by the existing analogies between viscous and viscoplastic deformation.

The theoretical prediction of the relative viscosity η_r e.g. the relative creep resistivity KW_r of two-phase materials with penetration structure and hard second phase particles is possible by using an equation of the form:

$$\eta_r \text{ e.g. } KW_r = (1-c) \left[\frac{1-\cos^2\alpha}{F} + \frac{\cos^2\alpha}{1-2F} \right]$$

(c - volume concentration of the second phase, F - shape factor, $\cos^2\alpha$ - orientation factor).

High temperature compression creep tests on two-phase aluminium-glass and steel-oxide cermets as well as high temperature viscosity measurements of the pure phase SS 1.4970 and salt-glass suspensions using a specially developed Searle-type rotational viscometer are presented.

The agreement between theory and experiment is fairly good. As a result the work opens the possibility for the prediction of the viscosity of suspensions and high temperature creep properties of two-phase solid systems by similar equations.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Deformationsverhalten von Flüssigkeiten	3
2.2. Rheologisches Verhalten zwischen Festkörper und Flüssigkeit	9
2.3. Analogiebetrachtungen Kriechen-viskose Verformung	11
2.4. Die Viskosität als eine Transporteigenschaft	18
3. Viskoses Verformungsverhalten zweiphasiger Systeme	21
3.1. Viskosität von Suspensionen	21
3.1.1. Ansätze zur Beschreibung der relativen Viskosität	21
3.1.1.1. Ein alternativer Ansatz unter Benutzung von Gefügeparametern	25
3.1.1.2. Empirische Ansätze aus der Literatur	33
3.1.1.3. Theoretisch hergeleitete Beziehungen aus der Literatur	42
3.1.2. Experimentelle Literaturdaten und Vergleich mit theoretischen Beziehungen	64
3.2. Hochtemperatur-Kriechen	78
3.2.1. Theoretische Betrachtungen	78
3.2.2. Gegenwärtiger Kenntnisstand zum Hochtemperatur-Kriechen von zweiphasigen Materialien	81
4. Meßtechnik	85
4.1. Hochtemperatur-Kriechapparatur	85
4.1.1. Aufbau der Meßeinrichtung	85
4.1.2. Versuchsdurchführung und Auswertung	88
4.1.3. Meßunsicherheiten	94
4.2. Viskosimeter	96
4.2.1. Theoretische Grundlagen	96
4.2.2. Stabilitätsgrenzen bei Searle-Typ-Rotationsviskosimetern	98
4.2.2.1. Taylor-Wirbel	98
4.2.2.2. Turbulenz	99

4.2.3. Meßeinrichtung; Entwicklung und Aufbau	99
4.2.4. Versuchsdurchführung und Auswertung	105
4.2.5. Eichmessungen	110
5. Hochtemperatur-Kriechmessungen	119
5.1. Probenherstellung	119
5.1.1. System Aluminium-Glas	119
5.1.2. System Stahl-Nd ₂ O ₃	122
5.2. Probencharakterisierung	124
5.3. Meßergebnisse	137
5.3.1. System Aluminium-Glas	137
5.3.2. System Stahl-Nd ₂ O ₃	144
6. Viskositätsuntersuchungen	147
6.1. Metallmatrix-Oxid Systeme	147
6.2. Viskositätsmessungen an Salz-Glas-Suspensionen	151
6.2.1. Probenherstellung	151
6.2.2. Probencharakterisierung	153
6.2.3. Meßergebnisse	163
7. Diskussion	171
7.1. Hochtemperatur-Kriechverformung	171
7.1.1. Experimentelle Untersuchungen	171
7.1.2. Vergleich von Theorie und Messung	177
7.2. Viskositätsuntersuchungen	181
7.3. Ausblick	191
8. Zusammenfassung	197
Literatur	201
Verzeichnis der Anhänge	209

Nomenklatur

A	Fläche	m^2
A'	Materialkonstante	$Pa^{-1}s^{-1}$
\bar{A}	Materialkonstante	Pa s
A,	Proportionalitätskonstante	$PaSkt^{-1}$
$\bar{A},$	Proportionalitätskonstante	-
A _o	Ausgangsquerschnittsfläche	m^2
A _{strö}	dissipierte Energie	J
A _{Diff}	dissipierte Energie	J
B	Proportionalitätskonstante	-
\vec{B}	magnetische Induktion	Vsm^{-2}
C	Federkonstante	Nmm^{-1}
D	Geschwindigkeits- bzw. Schergefälle	s^{-1}
D _{rot}	Rotations-Diffusionskonstante	s^{-1}
\bar{D}	Diffusionskonstante	$m^2 s^{-1}$
\vec{D}'	elektrische Verschiebungsdichte	Asm^{-2}
%D	Verstärkungsfaktor	-
\vec{E}	elektrostatische Feldstärke	Vm^{-1}
\dot{E}	pro Zeiteinheit dissipierte Energie	Js^{-1}
\dot{E}_v	pro Zeit- und Volumeneinheit dissipierte Energie	$Js^{-1}m^{-3}$
F	Formfaktor	-
\bar{F}	Proportionalitätskonstante	-
F _o	Porportionalitätskonstante	-
G	Atomgewicht	g
\vec{H}	magnetische Feldstärke	Am^{-1}
I	Stromstärke	A
KW	Kriechwiderstand	Pa s
KW _o	Matrixkriechwiderstand	Pa s
KW _r	relativer Kriechwiderstand	-
L	Rotorlänge	m
\bar{L}	mittlere Faserlänge	m
L'	hydrodyn. Entfernungsbereich	m
M	Hilfsgröße (Meßsystem)	s^{-1}
M _d	Drehmoment	Nm

\vec{P}	Kraft	N
Q'	hydrodyn. Wechselwirkungskonstante	-
Q_{SD}	Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion	kJmol^{-1}
Q_K	Aktivierungsenergie des Kriechens	kJmol^{-1}
Q_V	Aktivierungsenergie der Viskosität	kJmol^{-1}
R	allgemeine Gaskonstante	$\text{kJmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R'	mittl. Teilchenabstand	m
Re	Reynoldszahl	-
R_a	Außenradius	m
R_i	Innenradius	m
S	Standardabweichung	-
\bar{S}	Umfang	m
S'	Proportionalitätskonstante	-
S_T	Anzeigewert	Skt
T	Temperatur	K
T_m	Schmelztemperatur	K
\bar{U}	Spannung	V
V	Volumen	m^3
\bar{V}	Vergrößerungsfaktor	-
V_m	Molvolumen	cm^3
W	dissipierte Energie	J
a	Länge der Rotationsachse	m
a'	große Ellipsenachse	m
$a,$	Konstante	-
\bar{a}	Länge, Radius	m
\bar{a}_1	Gerätekonstante	NmSkt^{-1}
$\bar{a},$	Kalibrierfaktor	cm^{-1}
b	Länge der Nebenachse	m
b'	kleine Ellipsenachse	m
$b,$	Konstante	-
$\bar{b},$	Kalibrierfaktor	s cm^{-1}

c	Volumenkonzentration	-
$\frac{c}{c}$	Konstante	$\text{kgm}^{-2} \text{s}^{-2}$
c_1	Konstante	ms^{-1}
c_2	Konstante	ms^{-1}
d	Abstand	m
f	Geometriefaktor	cm^{-3}
g	Bolzmannkonstante	JK^{-1}
\vec{i}	Stromdichte	Am^{-2}
k	Konstante	-
\bar{k}	mittlere Anzahl	-
\bar{k}_1	dim. loser Formfaktor	-
\bar{k}_2	dim. loser Formfaktor	-
k'	Anzahl	-
k_1	Konstante	Pas
k_2	Konstante	Pas
l	Abstand, Länge	m
m	Exponent	-
\bar{m}	Konstante	-
n	Fließ- bzw. Spannungsexponent	-
\bar{n}	Konstante	-
n'	Anzahl	-
\bar{n}'	mittlerer Spannungsexponent	-
n^*	Drehzahl	min^{-1}
p	Achsenverhältnis	-
\bar{p}	hydrostatischer Druck	Pa
\vec{p}	Flächendruck	Pa
p'	Konstante	-
\vec{q}	Flußdichte	Wm^{-1}
r	Radius	m
r_2	Kollosionszeitkonstante	-
t	Zeit	s
u	Geschwindigkeitskomponente	ms^{-1}
\vec{v}	Strömungsgeschwindigkeit	ms^{-1}
v	Geschwindigkeitskomponente	ms^{-1}
w	Geschwindigkeitskomponente	ms^{-1}
x	Koordinate	-
\bar{x}	Achsenabschnitt	cm

y	Koordinate	-
\bar{y}	Achsenabschnitt	cm
z	Koordinate	-
α	Orientierungswinkel	rad
$\bar{\alpha}$	Konstante	-
α_{Al}	lin. therm. Ausdehnungskoeffizient (Al)	K ⁻¹
β	Konstante	-
γ	Scherdeformation	-
$\dot{\gamma}$	Scherdeformationsgeschwindigkeit	s ⁻¹
δ	Radienverhältnis	-
ϵ	Verformung	-
ϵ'	elektrische Verschiebungsdichte	As V ⁻¹ m ⁻¹
$\bar{\epsilon}$	Exzentrizität	m
$\dot{\epsilon}$	Verformungsgeschwindigkeit	s ⁻¹
$\dot{\epsilon}_S$	Verformungsgeschwindigkeit im Sekundärbereich	s ⁻¹
η	dynamische Viskosität	Pas
η_o	Matrixviskosität	Pas
η_a	"apparent viscosity"	Pas
η_r	relative Viskosität	-
η'	Stoffkonstante	Pas
η''	Stoffkonstante	Pasm ⁻¹
η_T	Trouton-Viskosität	Pas
θ	Winkel	rad
λ	Wärmeleitfähigkeit	Wm ⁻¹ K ⁻¹
λ'	Konstante	-
μ	magnetische Permeabilität	Vs·A ⁻¹ m ⁻¹
$\bar{\mu}$	Konstante	-
ν	Konstante	-
$\bar{\nu}$	kinematische Viskosität	m ² s ⁻¹
ρ	Dichte	gcm ⁻³
ρ_D	Dispergendentdichte	gcm ⁻³
ρ_M	Matrixdichte	gcm ⁻³
σ	Spannung	Nmm ⁻²
$\bar{\sigma}$	elektrische Leitfähigkeit	Ω^{-1} m ⁻¹
τ	Schubspannung	Pa

$\% \tau$	Verstärkungsfaktor	-
ϕ	Fluidität	$\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$
ϕ'	Winkel	rad
ψ	Konstante	-
ω	Drehfrequenz des Rotors	s^{-1}
$\omega(r)$	Winkelgeschwindigkeit im Meßspalt	s^{-1}

Indizes

a	Außendruck
exp	experimentell
ges	gesamt
i	innen
krit	kritisch
max	maximal
min	minimal
th	theoretisch
r	relativ
B	Balg
D	Dispergent
K	korrigiert
M	Matrix
Rez	Rezipient
RT	Raumtemperatur
TD	theoretische Dichte
∞	Limit \sim
=	abgeplattet
"	gestreckt

1. Einleitung

Physikalische Eigenschaften zweiphasiger Werkstoffe, die nicht der Mischungsregel genügen, hängen neben der Konzentration der Phasen von den Eigenschaften der reinen Phasen und ihrer Gefügestruktur (Geometrie und geometrische Anordnung der Gefügebestandteile) ab. Dabei stellt die Frage einer Abschätzung mechanischer Eigenschaften zweiphasiger Systeme auf theoretischem Wege seit langem eine Herausforderung an die Wissenschaft dar. Gesicherte allgemeine theoretische Ansätze zur Beschreibung von mechanischen Eigenschaften zweiphasiger Systeme im festen wie im flüssigen Aggregatzustand existieren bis heute nicht.

Eine besondere Aktualität besitzt die Viskosität von Suspensionen, d.h. zweiphasiger Systeme mit einer flüssigen (Matrix-) Phase. In Bezug auf sicherheitstechnische Betrachtungen für kerntechnische Anlagen sowie für Probleme der chemischen und verfahrenstechnischen Industrie sind hier theoretische Vorhersagen der Viskosität von Suspensionen erwünscht. Eine Literaturrecherche ergab, daß auch für diesen Spezialfall zweiphasiger Gefüge keine praktikablen Ansätze existieren, die die mechanische Eigenschaft Viskosität ohne Beschränkung bezüglich der Konzentration und der Form der suspendierten Phase beschreiben.

Das Ziel der vorgestellten Arbeit ist es deshalb, erstmals mechanische Eigenschaften zweiphasiger Systeme außerhalb des elastischen Verformungsbereichs unter Berücksichtigung von Gefügeparametern theoretisch vorherzusagen. Abweichend von traditionellen Vorgehensweisen wird dabei versucht, ausgehend von der rein viskosen Verformung (im flüssigen Aggregatzustand) zunächst eine Übertragung auf den visko-plastischen Verformungsbereich (das Hochtemperatur-Kriechen) zu ermöglichen. Die Berechtigung für ein derartiges Vorgehen kann durch Betrachtung der Viskosität als eine den Transporteigenschaften zugehörige Stoffeigenschaft und anhand der Analogie zwischen viskoser und visko-plastischer Verformung nachgewiesen werden. Eine Möglichkeit der Abschätzung von mechanischen Werkstoffeigenschaften bietet dann der Rückgriff auf existierende physikalisch widerspruchsfrei abgeleitete Beziehungen zur theoretischen Vorhersage von Feld- bzw. Transporteigenschaften /1,2/. Für zweiphasige feste Systeme sind diese (z.B. für die thermische und elektrische Leit-

fähigkeit) experimentell vielfach verifiziert. Neben den Eigenschaften der reinen Phasen finden dabei Konzentrations-, Form- und Orientierungsfaktoren der zweiphasigen Gefüge Berücksichtigung. Diese sind an ebenen Schliffen aus der Mikrostruktur und mit Hilfe bekannter stereologischer Beziehungen ermittelbar.

Für den Spezialfall des Einlagerungsgefüges und der Matrix gegenüber "harten" Dispergenten können dann sowohl für die Viskosität von Suspensionen als auch für das Hochtemperatur-Kriechen zweiphasiger fester Systeme mathematisch identische Beziehungen vorgestellt werden. Diese ursprünglich für Feld- bzw. Transporteigenschaften hergeleiteten Ansätze berücksichtigen neben den Matrixeigenschaften die genannten Gefügeparameter. Eine theoretische Vorhersage der genannten (mechanischen) Werkstoffeigenschaften erscheint somit möglich.

Die experimentelle Verifizierung der Hypothesen macht die Bereitstellung einer geeigneten Meßeinrichtung für Hochtemperatur-Kriechmessungen erforderlich. Für Viskositätsmessungen im Bereich von etwa 5 mPa s bis 10^7 mPa s bei Temperaturen bis mindestens 1700 K ist zudem die Neuentwicklung einer geeigneten Viskosimeteranlage erforderlich. Hochtemperatur-Druckkriechmessungen an Metallmatrix-Oxid-Systemen sowie Viskositätsmessungen an Salz-Glas-Suspensionen werden durchgeführt. Zusammen mit Gefügeanalysen an den genannten Systemen ist ein Vergleich von Theorie und Experiment und damit eine Beurteilung des - zunächst versuchsweise eingeschlagenen - Wegs einer Erfassung der Hochtemperatur-Verformung von festen zweiphasigen Systemen ausgehend vom rein viskosen Verformungsbereich möglich.

2. GRUNDLAGEN

2.1 Deformationsverhalten von Flüssigkeiten

Flüssigkeiten stellen einen Ordnungszustand der Materie dar. Dies bedeutet, daß neben dem für Gase charakteristischen "Unordnungszustand" der Moleküle, Atome oder Ionen kleine und kleinste Bereiche mit für kristalline Materialien charakteristischen Ordnungszuständen bestehen (gebildet z.B. durch dipolare Kräfte oder Valenzkräfte) /3/. Nach der Relaxationstheorie für strömende Medien /4/ nehmen die in einer Flüssigkeit befindlichen beweglichen Baugruppen (z.B. Atome, Moleküle) gegenüber und mit ihren Nachbarn bestimmte Gleichgewichtslagen mit minimalem Energiepotential ein. Wirkt z.B. eine Schubspannung, so streben die beweglichen Baugruppen eine Verschiebung in Richtung der wirkenden Kraft an. Eine Verschiebung von Gleichgewichtslage zu Gleichgewichtslage erfordert die Zufuhr einer Aktivierungsenergie (die als Wärme freigesetzt wird). Ein derartiges Verformungsverhalten von Materialien wird als viskoses Fließen bezeichnet /5/.

Als Maß für die Kraft, die der gegenseitigen Verschiebung von Flüssigkeiten entgegenwirkt, verwendet man den Koeffizienten der inneren Reibung η . Dieser wird im Sprachgebrauch i.a. als Viskositätskoeffizient oder einfach als Viskosität bezeichnet. Zur Definition des Viskositätskoeffizienten wird nach Newton /6/ von einem sich zwischen zwei planparallelen ausgedehnten Platten befindlichen flüssigen Medium ausgegangen. Verschiebt man eine Platte gegen die Andere, so wird das Medium einer Scherbeanspruchung unterworfen. Aus dem sich einstellenden (linearen) Geschwindigkeitsprofil (vgl. Abb. 2.1) ergibt sich folgende Beziehung:

$$\tau_{zx} = \eta \cdot D \quad (2.1)$$

mit der als Schergefälle D bezeichneten Ableitung der Stömungsgeschwindigkeit $v(y)$

$$D = \frac{d^2 x}{dy dt} = \frac{dv}{dy} \quad (2.2)$$

und der dynamischen Viskosität η als Proportionalitätskonstante (τ_{zx} = Schubspannung in der z - x - Ebene).

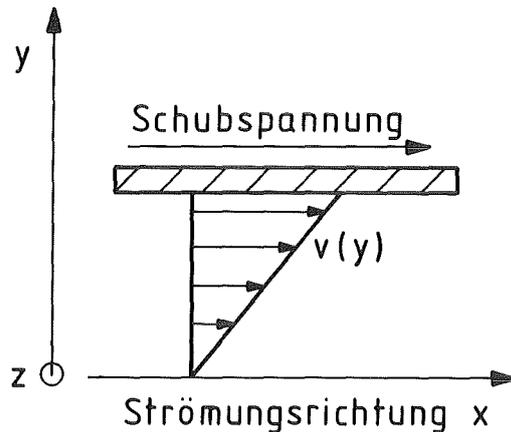


Abb.2.1.: Newton'sche Definition der Viskosität.

Gleichung (2.1) ist nur dann in der angegebenen Weise ableitbar, wenn die Strömung im Spalt laminar ist. Dies ist der Fall, solange eine charakteristische Größe (die Reynoldszahl Re) unterhalb eines bestimmten Grenzwertes liegt. Oberhalb dieser Grenze tritt abhängig von der Geometrie des Strömungsfeldes Turbulenz auf, wobei sich die Reynoldszahl wie folgt definiert:

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} \quad (2.3)$$

(ρ = Flüssigkeitsdichte, l = geometrische Größe des Strömungsfeldes).

Die historische Einheit des Viskositätskoeffizienten ist das Poise P (nach Poiseuille) /7/, das wie folgt definiert ist: Ein Medium hat die dynamische Viskosität von $1P$, wenn die Schubspannung zwischen zwei parallelen Platten, die sich 1 cm voneinander entfernt mit der Geschwindigkeit 1 cm/s gegeneinander bewegen, 1 dyn/cm^2 beträgt. Im technischen Maßsystem ergibt sich das Poise zu

$$1P = 0,1\text{ Pa} \cdot \text{s} \quad .$$

Gebräuchliche, aus η abgeleitete Größen sind die kinematische Viskosität

$$\bar{\nu} = \frac{\eta}{\rho} \quad [10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} = 1 \text{ St (Stokes)}] \quad (2.4)$$

sowie die Fluidität

$$\phi = \frac{1}{\eta} \quad (2.5)$$

Um das Fließverhalten (d.h. das viskose Fließen) eines Mediums darzustellen, wird i.a. eine Auftragung der wirksamen Spannung (z.B. Schubspannung) über dem Schergefälle bevorzugt (vgl. Abb.2.2.). Bei sich Newton'sch verhaltenden Fluiden (Abb.2.2.a.) ergibt sich in dieser Darstellung ein linearer Verlauf von τ über D . Dies bedeutet, daß die dynamische Viskosität η von derartigen Medien eine Materialkonstante darstellt. Es läßt sich demnach das Fließverhalten durch eine einzige Messung der Schubspannung und des zugehörigen Schergefalles (Einpunktmethode) ermitteln.

Die Anwendung der Einpunktmethode für nicht-Newton'sche Substanzen ist nicht zulässig, da (wie Abb.2.2b-d zeigen) der Fließwiderstand, d.h. bei Newton'schen Medien die dynamische Viskosität, nicht linear abhängig von τ und D ist. Fluide, die sich strukturviskos bzw. dilatant verhalten werden i.a. nach Ostwald-de-Waele /3/ mit folgender rheologischer Zustandsgleichung beschrieben:

$$\tau^n = \eta' \cdot D \quad (2.6)$$

(n = Fließexponent, η' = der Viskosität analoge Stoffkonstante).

Für $n = 1$ geht η' in die Newton'sche Viskosität η über. In Anlehnung an die Definition für Newton'sche Substanzen ist es aber trotzdem üblich für solche Medien eine scheinbare Viskosität η_a zu benennen.

$$\eta_a = \frac{\tau}{D} \quad (2.7)$$

(η_a wird im englischen Sprachgebrauch auch apparent viscosity genannt).

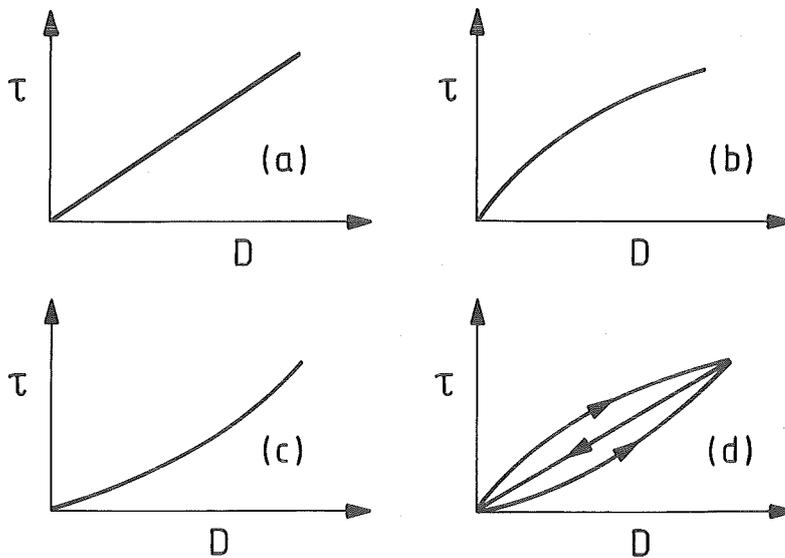


Abb.2.2.: Fließkurven (a - Newton'sch, b - strukturviskos, c - dilatant, d - thixotrop bzw. rheopex).

Im Überblick läßt sich das viskose Verhalten von flüssigen Medien gemäß Abb.2.3. darstellen. Ordnet man einer Flüssigkeit eine Struktur zu und faßt den inneren Reibungsvorgang dissipativ auf, so können bei einer mechanischen Beanspruchung (z.B. einer Scherung) reversible und irreversible (d.h. meßtechnisch nicht erfaßbare) Änderungen in der Flüssigkeitsstruktur auftreten /3/. Während das Newton'sche Fließverhalten durch konstanten Fließwiderstand ohne Strukturänderung gekennzeichnet ist,

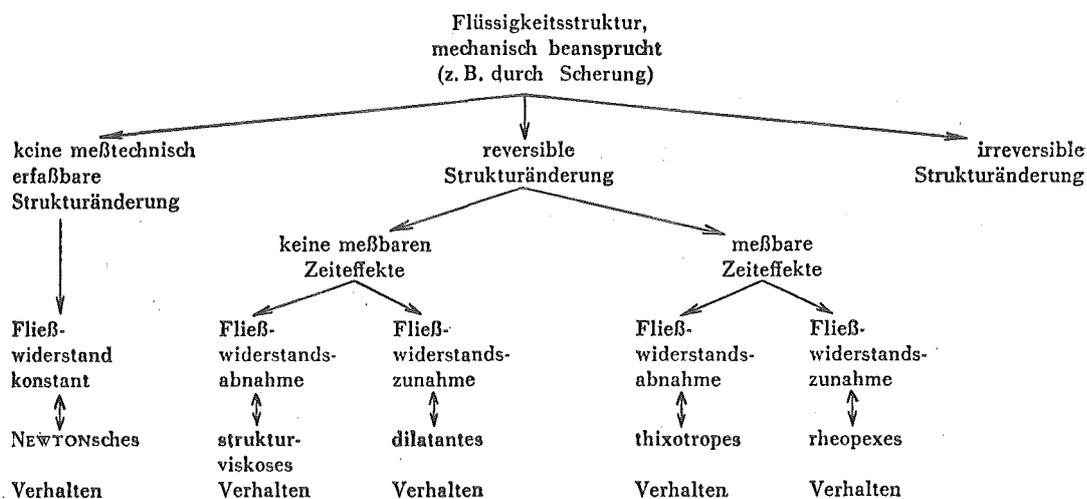


Abb.2.3.: Viskoses Verhalten von Flüssigkeiten /3/.

sind Änderungen des Fließwiderstandes (zu- oder abnehmend) bei u.U. Vorhandensein von (meßbaren) Zeiteffekten für nicht-Newton'sche Medien charakteristisch.

Neben der dynamischen bzw. kinematischen Viskosität, die durch das Wirken einer Scherbeanspruchung auf ein Medium definiert ist, lassen sich auch Viskositäten definieren, die einer Zug- oder Druckbeanspruchung zugrunde liegen. Die nach Trouton /8/ benannte Viskosität η_T ergibt sich unter Zugrundelegung des Zugversuchs mit der Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ in Richtung der Zugspannung σ :

$$\sigma = \eta_T \cdot \dot{\epsilon} \quad (2.8)$$

Der Zusammenhang mit der nach Newton definierten dynamischen Viskosität stellt sich für inkompressible Medien wie folgt dar /3,5,8,9/:

$$\eta_T = 3\eta \quad (2.9)$$

Bei der Betrachtung der Viskosität η eines flüssigen Mediums kann man von der Vorstellung ausgehen, daß die Schubspannung τ durch einen Impulstransport zwischen Schichten von atomaren bzw. molekularen Bausteinen konstanter Geschwindigkeit bewirkt wird. Die Viskosität von flüssigen Materialien läßt sich demnach der Theorie der Transporteigenschaften zugehörig betrachten. Andrade /10/ führte diese Vorstellung aus und entwickelte auf dieser Basis eine Beziehung zur Bestimmung von η für metallische Werkstoffe am Schmelzpunkt:

$$\eta = \frac{6,12 \cdot 10^{-5} \sqrt{T_m \cdot G}}{3 \sqrt[3]{V_m^2}} \quad [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad (2.10)$$

(T_m = Schmelztemperatur in K, G = Atomgewicht in g, V_m = Molvolumen der Schmelze bei T_m in cm^3).

Eine weitere Annahme von Andrade über den Transportmechanismus, wonach der die Schubspannung bedingende Impulstransport nur bei Zusammenstößen auftritt, bei denen die Stoßpartner eine genügend feste Bindung mit der

Energie Q_V eingehen, führt zu folgender Abhängigkeit:

$$\eta = \bar{A} \exp\left(\frac{Q_V}{RT}\right) \quad (2.11)$$

(\bar{A} = Konstante, Q_V = Aktivierungsenergie der Viskosität, R = universelle Gaskonstante, T = abs. Temperatur).

Gleichung (2.11) beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität einfacher Flüssigkeiten. Nach /3/ sind Stoffe als einfache Flüssigkeiten zu bezeichnen, die

- isotrop sind,
- sich in jeder Konfiguration in nicht-deformiertem Zustand befinden.

Für reine Metalle läßt sich die Aktivierungsenergie der Viskosität Q_V nach folgender Beziehung (abhängig von der Schmelztemperatur T_m) berechnen /11/:

$$Q_V = 1.804 \cdot T_m^{1,348} \text{ [J/g} \cdot \text{Atom]}. \quad (2.12)$$

Abb.2.4. zeigt die nach dieser Gleichung berechneten Werte von Q_V für verschiedene Metalle als Funktion der Schmelztemperatur.

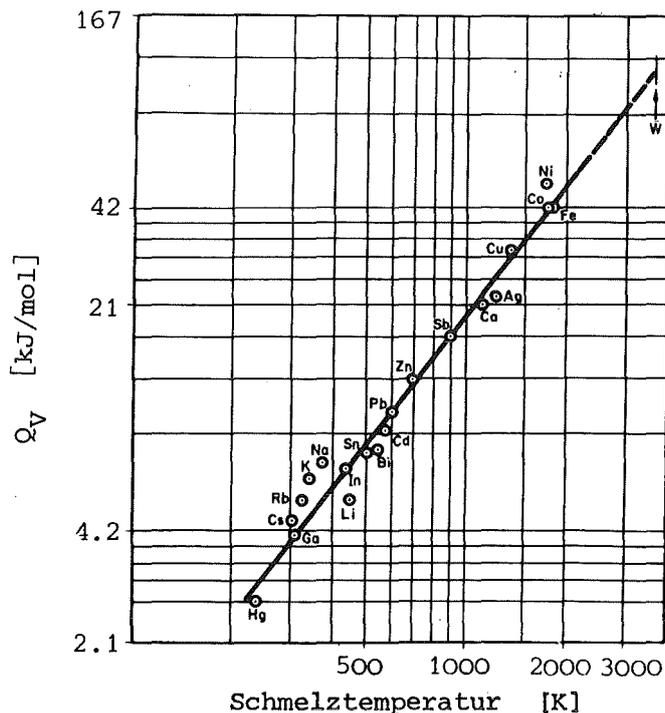


Abb. 2.4:
Aktivierungsenergie der Viskosität (Q_V) von Metallen als Funktion der Schmelztemperatur /11/.

2.2 Rheologisches Verhalten zwischen Festkörper und Flüssigkeit

Rheologie ist die Lehre vom mechanischen Verhalten "nahezu fester bis zähflüssiger" Körper /12/. Der Begriff Rheologie läßt sich jedoch auf das komplette Deformationsverhalten von Werkstoffen anwenden. Dementsprechend ist die Rheologie die Wissenschaft des Formänderungsverhaltens von Materialien unter Spannungen /13/.

Die viskose Deformation von Werkstoffen zählt von der Definition her zum rheologischen Verhalten von Flüssigkeiten. Es ist jedoch bekannt, daß bei der Verformung von kristallinen Festkörpern außerhalb des elastischen Bereiches eine starke Zeitabhängigkeit der Deformation auftreten kann. Hier ist (bei Verformung im Hochtemperaturbereich) in der Regel neben der plastischen eine viskose Verformungskomponente vorhanden und man spricht von viskoplastischem Fließen oder von Kriechen. Die mikroskopische Ursache des (Hochtemperatur-) Kriechens von polykristallinen Werkstoffen läßt sich durch eine Vielzahl von Mechanismen erklären, wobei meist mehrere im Zusammenspiel den Gesamteffekt Kriechen hervorrufen /14/. Prinzipiell sind beim Hochtemperaturkriechen die Vorgänge im Werkstoffinnern auf diffusionsgesteuerte Prozesse im Korn und an den Korngrenzen zurückzuführen. Beim sog. Korngrenzengleiten läßt sich dabei nach einer phänomenologischen Beschreibungsweise von Lange /15/ die Korngrenze zwischen zwei Körnern selbst als dünne amorphe Schicht betrachten, die bei entsprechenden Temperaturen viskose Deformation erlaubt (vgl. /14/).

Geht man davon aus, daß Flüssigkeiten (abgesehen von einigen bekannten kristallinen - organischen - Flüssigkeiten) amorph sind, so stellt sich die Frage nach einer sauberen Unterscheidung fest-flüssig. Die Bindungskräfte in Flüssigkeiten sind i.a. die gleichen wie im entsprechenden Festkörper. So basiert bei geschmolzenen Metallen die Wechselwirkung zwischen den (positiv) ionischen Atomen bzw. Molekülen wie beim (festen)

Kristall auf der Metallbindung (Valenzkräfte). Auch bei im festen Zustand amorphen Werkstoffen (Zustand Glas) bewirken im flüssigen Zustand die gleichen elektrostatischen Dipol-Wechselwirkungskräfte (z.B. Wasserstoffbrückenbindung) den Zusammenhalt der Moleküle bzw. Molekülketten.

Die Wechselwirkungskräfte in einer Flüssigkeit können ohne weiteres in die Größenordnung derjenigen in Festkörpern kommen /7/. Dies führt dazu, daß sich die atomaren bzw. molekularen Bausteine im Mittel nur wenig voneinander entfernen (Nahordnung). Trotzdem sind sie aber noch soweit beweglich, daß sie sich praktisch beliebig gegeneinander verschieben lassen (im Gegensatz zu Festkörpern keine Fernordnung der mikrostrukturellen Bausteine).

Im Sprachgebrauch werden Stoffe als "fest" bezeichnet, wenn deren Volumen und Form relativ wenig von den äußeren Zustandbedingungen abhängen. Diese Volumen- bzw. Formbeständigkeit macht zwar eine scharfe Abgrenzung gegen Gase möglich, nicht jedoch gegen Flüssigkeiten.

Bei Stoffen mit definiertem Schmelzpunkt, was meist mit sprunghaften Änderungen physikalischer Eigenschaften am Schmelzpunkt verbunden ist, läßt sich eine Grenze gegen Flüssigkeiten ziehen. Betrachtet man jedoch den Zustand "Glas", der bekanntlich auch im festen Aggregatzustand existiert ("eingefrorene Flüssigkeit"), so führt auch diese Überlegung zu keinem Ziel. Aufgrund des fließenden Übergangs zwischen "fest" und "flüssig" wird in der Praxis der für rein flüssigen Zustand definierte mathematische Zusammenhang (Gleichung (2.6))

$$\tau^n = \eta' \cdot D$$

bis in den Verformungsbereich fester Werkstoffe übertragen. Es läßt sich so das Formänderungsverhalten im festen Zustand theoretisch durch den gleichen mathematischen Zusammenhang beschreiben wie im flüssigen Zustand.

Die Definition von Viskositätsgrenzwerten unterhalb derer sich ein Medium wie ein Festkörper verhält, beruht auf diesem Gedanken. So ließe sich z.B. der "glass softening point" (Viskosität bei der bzw. unterhalb derer sich Eigenspannungen im Glas von selbst abbauen - $\eta = 7,6 \text{ Pa s}$)

als ein solcher Grenzwert betrachten. In der Praxis hat die einfache Angabe einer Viskosität im festen Zustand eines Mediums jedoch nur begrenzten Wert. Die Ermittlung von Viskositätskoeffizienten ist mit üblichen Meßeinrichtungen auf etwa 10^{13} Pa·s ("glass transition point") begrenzt. Darüber hinausgehende Angaben (spröder Festkörper - z.B. Glas - etwa 10^{19} Pa·s bei Raumtemperatur) sind i.a. nur durch Extrapolation zu machen.

Ein Überblick über Gesetzmäßigkeiten und entscheidende Mechanismen der Formänderung vom festen bis zum flüssigen Aggregatzustand eines Mediums wird in der folgenden Tabelle 2.1 gegeben.

2.3 Analogiebetrachtung Kriechen - viskose Verformung

Das viskoplastische Verformungsverhalten von Werkstoffen wird experimentell durch die Aufzeichnung von sog. Kriechkurven (Dehnung ϵ über der Zeit t) dargestellt (vgl. Abb. 2.5.).

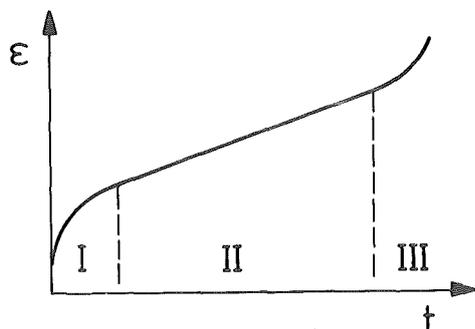


Abb.2.5.:
Kriechkurve (schematisch)/16/.

Zeigt ein Material einen sog. sekundären Kriechbereich (Teil II in Abb.2.5.) d.h. ist die Änderung der Kriechgeschwindigkeit $d\epsilon/dt$ über einen beobachtbaren Zeitraum bei gegebener äußerer Spannung konstant, so läßt sich die Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_S$ im Sekundärbereich der Kriechkurve von der Spannung σ und der Temperatur T wie folgt angeben (Norton'scher Kriechansatz) /16/:

$$\dot{\epsilon}_S = A' \cdot \sigma^n \quad \text{mit} \quad (2.13)$$

$$A' = \bar{A}^{-1} \exp\left(-\frac{Q_K}{RT}\right)$$

(n = Spannungsexponent, \bar{A} = werkstoffabhängige Konstante, Q_K = Aktivierungsenergie des Kriechens, R = universelle Gaskonstante).

Formänderungsverhalten	Aggregatzustand	Formänderung		Werkstoffstruktur	Formänderungsmechanismus	math. Zusammenhang (Spannung-Deformation)
			Zeit			
spontan-elastisch	fest	reversibel	unabhängig	kristallin/ amorph	Zwischenmolekulare Bindungskräfte	$\sigma = E \cdot \epsilon$ $\tau = G \cdot \gamma$
spontan-plastisch	fest	irreversibel	unabhängig	i.a. kristallin	Versetzungsbe- wegung	-
viskoplastisch (quasiviskos, Kriechen)	fest- flüssig	irreversibel	abhängig	i.a. kristallin	Diffusionsge- steuerte Prozesse + Korngrenzen- gleiten u.a.m.	$\epsilon_K = A' \cdot \sigma^n$
viskos	flüssig-, fest-flüssig	irreversibel	abhängig	amorph/ kristallin	Zwischenmolekulare Bindungskräfte	$\tau^n = \eta' \cdot D$ $\sigma^n = 3\eta' \cdot D$

Tab. 2.1: Formänderungsverhalten von Materialien.

Die viskose Deformation von Materialien wird allgemein durch den Ansatz (Gleichung (2.6), vgl. Kap.2.1)

$$\tau^n = \eta' \cdot D$$

beschrieben, mit Gleichung (2.2)

$$D = \frac{d^2 x}{dy dt} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.14)$$

($\gamma = \frac{dx}{dy}$ - Scherdeformation).

Es ergibt sich aus Gleichung (2.6)

$$\tau^n = \eta' \cdot \dot{\gamma} \quad (2.15)$$

($\dot{\gamma}$ = Scherdeformationsgeschwindigkeit)

und für nicht kompressible Medien umgeschrieben auf Normalspannungen (vgl. Kap. 2.1, Gleichung (2.8))

$$\sigma^n = 3\eta' \cdot \dot{\epsilon} \quad (2.16)$$

bzw.

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{3\eta'} \cdot \sigma^n \quad (2.17)$$

($\dot{\epsilon}$ = Verformungsgeschwindigkeit),

wobei eine formale Analogie zwischen der das viskoplastische Verformungsverhalten beschreibenden Gleichung (2.13) und der aus Gleichungen für rein viskose Deformation abgeleiteten Gleichung (2.17) offensichtlich ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von flüssigen Medien läßt sich nach Andrade /10/ gemäß Gleichung (2.11)

$$\eta = \bar{A} \exp \left(\frac{Q_V}{RT} \right)$$

darstellen (vgl. Kap.2.1). Für die Gesamtabhängigkeit $\eta = f(\tau, \dot{\gamma}, T)$ ergibt sich demgemäß mit Gleichung (2.15):

$$\tau^n = \bar{A} \exp \left(\frac{Q_V}{RT} \right) \cdot \dot{\gamma} \quad . \quad (2.18)$$

Umgeschrieben auf Normalspannungen erhält man analog Gleichung (2.6c)

$$\sigma^n = \bar{A} \exp \left(\frac{Q_V}{RT} \right) \cdot \dot{\epsilon} \quad (2.19)$$

und daraus

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{\bar{A}} \exp \left(- \frac{Q_V}{RT} \right) \cdot \sigma^n \quad . \quad (2.20)$$

Gleichung (2.20) entspricht vom mathematischen Aufbau her genau dem Norton'schen Kriechansatz (Gleichung (2.13)) und es läßt sich feststellen, daß eine Übereinstimmung der mathematischen Ansätze zur Beschreibung des viskosen bzw. viskoplastischen Verhaltens von festen und flüssigen Materialien besteht.

Mikroskopisch betrachtet ist die hauptsächliche Ursache des Kriechens - wie in Kap. 2.2 beschrieben - in diffusionsgesteuerten Leerstellenprozessen ("Selbstdiffusion") zu sehen. Belegt wird dies durch eine gute Übereinstimmung zwischen der Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion Q_{SD} und der Aktivierungsenergie für das Kriechen Q_K (vgl. Abb. 2.6 und Abb. 2.7).

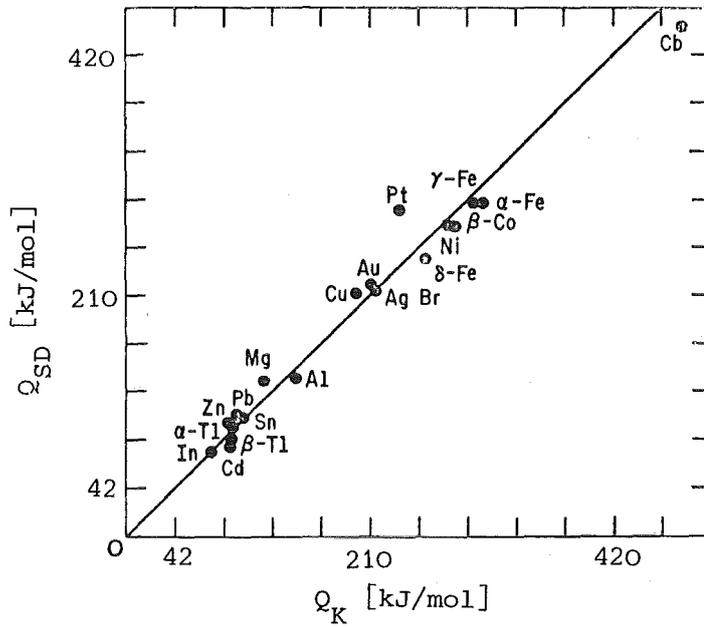


Abb. 2.6.: Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion (Q_{SD}) über der Aktivierungsenergie für Hochtemperatur-Kriechen (Q_K) /16/.

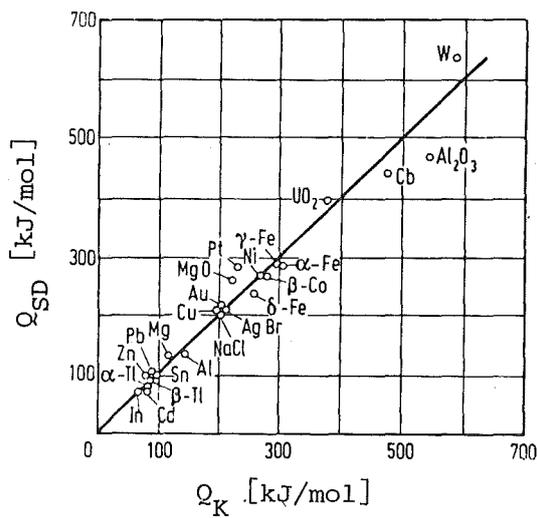


Abb. 2.7: Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion (Q_{SD}) über der Aktivierungsenergie für das Hochtemperatur-Kriechen (Q_K) von einigen Metallen und Verbindungen /18/.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion nicht immer so gut (wie in o.g. Abb.2.6. und Abb.2.7. dargestellt) mit der Aktivierungsenergie für das Kriechen übereinstimmt /18/. Dies läßt sich auf die erwähnten unterschiedlichen u.U. gleichzeitig auftretenden Kriechmechanismen zurückführen. Für das Hochtemperatur-Kriechen (das in der vorliegenden Arbeit betrachtet wird) läßt sich jedoch nach Aussagen aller Autoren die spannungsgerichtete Leerstellendiffusion ("Selbstdiffusion") als tragender Kriechverformungsmechanismus betrachten. Abb. 2.8 zeigt die Aktivierungsenergie für die Beweglichkeit von Baugruppen ("Selbstdiffusion") in reinen (flüssigen) Metallen und anderen Flüssigkeiten als Funktion der Schmelztemperatur. Es zeigt sich, daß die Aktivierungsenergie für "Selbstdiffusion" in Flüssigkeiten etwa eine Größenordnung kleiner ist, als bei kristallinen (festen) Materialien.

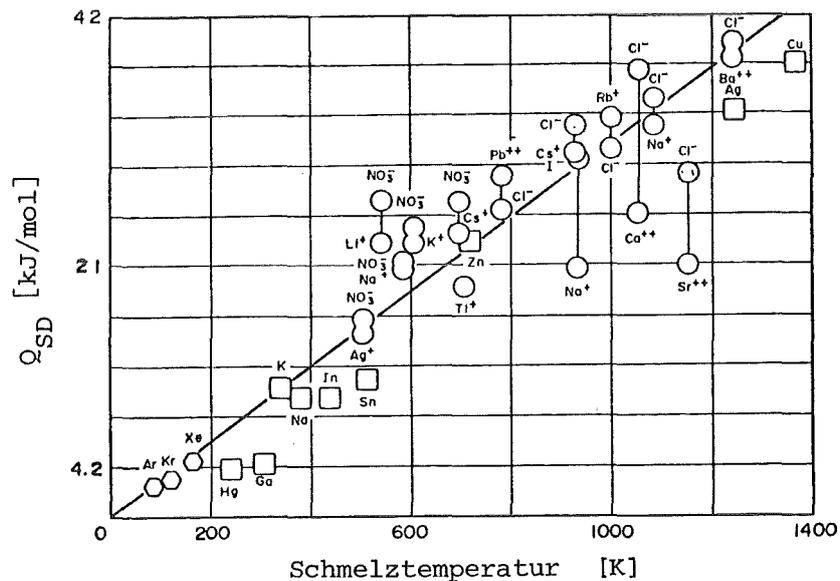


Abb. 2.8.: Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion (Q_{SD}) von reinen Metallen und anderen Flüssigkeiten als Funktion der Schmelztemperatur /17/.

Die Ursache ist in der unterschiedlichen temperaturabhängigen Stärke der Bindungskräfte zu sehen, so daß Diffusionsatome kürzere Wege bzw. kleinere Energiebarrieren zu überwinden haben, um zu einer Leerstelle zu gelangen /17/.

Ein Vergleich der Aktivierungsenergie der Viskosität Q_V mit der Aktivierungsenergie für "Selbstdiffusion" in flüssigen Metallen (Tab. 2.2) zeigt gute Übereinstimmung. Dies läßt die Aussage zu, daß viskose Effekte und die "Selbstdiffusion" im flüssigen Zustand auf die gleiche Atombewegung zurückgeführt werden können.

Metall	Schmelzpunkt (°C)	Temperaturbereich (°C)	Q_V (kJ/mol)	Q_{SD} (kJ/mol)
Hg	-38.9	0-100	5.23	4.2
Ga	29.8	30-99	5.69	4.69
Na	97.5	99-227	10.2	10.2
K	62.3	67-217	-	10.7
In	156.4	175-628	-	10.5
Sn	231.9	267-683	12.2	10.8
Pb	327.5	333-657	16.4	18.6
Zn	419.5	420-600	-	23.5
Ag	960.5	975-1350	31.4	32.1
Cu	1083	1140-1260	-	40.7
Fe + 4.6%C	1535 (Fe)	1240-1360	-	51.1
Fe + 2.5%C	1535 (Fe)	1340-1400	71.2	65.7

Tab. 2.2: Aktivierungsenergie der Viskosität und Selbstdiffusion (Q_V und Q_{SD}) von flüssigen Metallen /17/.

Eine Bestätigung für o.g. Aussage ergaben Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten und der Viskosität von flüssigen Metallen. Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung /19,20/

$$\bar{D} = \frac{gT}{6\pi l \eta} \quad (2.21)$$

(\bar{D} = Diffusionskonstante, g = Boltzmannkonstante)

und den bekannten inneratomaren Abständen l (mittlerer Abstand des nächsten Nachbarn im flüssigen Zustand) läßt sich zeigen /17/, daß bei metallischen Schmelzen die positiv geladenen Atomkerne (Ionen) die Flüssigkeitsbewegung in einem Plasma von Elektronen realisieren.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß neben einer rein formalen (mathematischen) Analogie der die viskoplastische Formänderung (Kriechen von polykristallinen Festkörpern) und die rein viskose Formänderung von Flüssigkeiten beschreibenden Beziehungen eine Analogie bezüglich der bestimmenden mikroskopischen Vorgänge im Werkstoff nachzuweisen ist.

2.4 Die Viskosität als eine Transporteigenschaft

Definiert man Transport- bzw. Feldeigenschaften durch Gleichungen des Typs

$$\vec{q} = -\lambda \cdot \text{grad } T \quad (2.22)$$

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (2.23)$$

$$\vec{D}' = \epsilon' \cdot \vec{E} \quad (2.24)$$

$$\vec{i} = -\vec{\sigma} \cdot \text{grad } U \quad (2.25)$$

(\vec{q} = Flußdichte, z.B. Wärmestromdichte; $T = T(x, y, z)$ - dreidimensionales Feld, z.B. Temperatur; λ = effektive Transporteigenschaft, z.B. Wärmeleitfähigkeit; \vec{B} = magnetische Induktion; μ = magnetische Permeabilität; \vec{H} = magnetische Feldstärke; \vec{D}' = elektrische Verschiebungsdichte; ϵ' = Dielektrizitätskonstante; \vec{E} = elektrostatische Feldstärke; \vec{i} = Stromdichte; $\vec{\sigma}$ = elektrische Leitfähigkeit; U = Spannung)

so wurde gezeigt (z.B. /1,2/), daß derartige Beziehungen analog behandelt werden dürfen.

Betrachtet man die laminare Umströmung einer Kugel durch eine inkompressible Flüssigkeit der Viskosität η , so beschreibt die Stokes'sche Näherungsgleichung (Trägheitskräfte vernachlässigt) dieses Phänomen /21,22/:

$$\vec{P} = 6\pi\eta r \vec{v} \quad (2.26)$$

(\vec{P} = auf die Kugel wirkende Kraft; r = Kugelradius; \vec{v} = Strömungsgeschwindigkeit).

Die Herleitung von Gleichung (2.26) wurde durchgeführt mit

$$\vec{v}(x,y,z) = (u,0,0)$$

und

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0 \tag{2.27}$$

(Inkompressibilitätsbedingung),

woraus folgt

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

(u, v, w = Geschwindigkeitskomponenten).

Bezieht man die infolge der Flüssigkeitsströmung auf die Kugel wirkende Kraft P auf die Projektionsfläche πr^2 der Kugel, so ergibt sich ein Flächendruck \vec{p} in vektorieller Schreibweise zu

$$\frac{\vec{P}}{\pi r^2} = \frac{6\eta}{r} \cdot \vec{v} \quad \text{bzw.} \tag{2.28}$$

$$\vec{p} = \eta'' \cdot \vec{v} \quad , \tag{2.28a}$$

(η'' - Stoffkonstante)

womit eine formale Analogie zu Gleichung (2.23) bzw. (2.24) erhalten wird.

Die allgemeinen Berechnungsgleichungen für das elektrische Potential eines sich im homogenen elektrostatischen Feld befindlichen rotationsellipsoiden Körpers waren bereits im Jahre 1900 bekannt /23/. Die später veröffentlichten Gleichungen zur Bestimmung des Geschwindigkeitspotentials eines sich in einer laminar strömenden Flüssigkeit befindlichen Rotationsellipsoids sind (bis auf die Konstanten) identisch mit denen des elektrostatischen Potentials (eines Rotationsellipsoids) /24/. Mit dem Ziel der Bestimmung von Druckverteilungen an elliptischen Flugzeugrümpfen veröffentlichte Maruhn /25/ im Jahre 1941 Berechnungen und bestätigende experimentelle Untersuchungen zum Geschwindigkeitspotential von laminar umströmten rotationsellipsoiden Körpern. Die Form der vorgestellten Beziehungen ist mit den erwähnten Berechnungsergebnissen zur Flüssigkeitsströmung und dem elektrostatischen Feld (bis auf Konstanten) identisch.

Zusammenfassend ermöglichen die vorangegangenen Betrachtungen folgende Aussagen:

- Die laminare Umströmung einer Kugel mit einer inkompressiblen Flüssigkeit mit nur einer Geschwindigkeitskomponente führt nach Stokes'scher Betrachtungsweise zu einer formalen Analogie mit Definitionsgleichungen von Feldeigenschaften.
- Die Potentialströmung läßt sich mit dem elektrostatischen Feld analogen Gesetzen beschreiben.
- Die Betrachtung der Viskosität als eine der (elektrischen, thermischen) Leitfähigkeit analoge Größe ist gerechtfertigt.

Die gezeigten Analogien erlauben es somit, die dynamische Viskosität von Flüssigkeiten als eine den Transporteigenschaften zugehörige Größe anzusehen. Dies ist - wie im folgenden gezeigt werden wird - für die Vorstellung eines neuen Viskositätsansatzes von Bedeutung.

3. Verformungsverhalten zweiphasiger Systeme

3.1 Viskosität von Suspensionen

3.1.1 Ansätze zur Beschreibung der relativen Viskosität

Suspensionen sind Systeme, bei denen in einer flüssigen Matrix eine 2. Phase verteilt ist. Es wird vorausgesetzt, daß der Dispergent, d.h. die 2. Phase, unter den in der Matrixflüssigkeit auftretenden Kräften keine relevanten Verformungen erleiden soll. Oft ist hier idealisierend von starren Teilchen oder von Teilchen mit unendlicher Viskosität die Rede.

Ein die Viskosität η einer so definierten Suspension beschreibender Ansatz sollte so flexibel sein, daß die unterschiedlichen η beeinflussenden Faktoren berücksichtigt werden. In Übereinstimmung mit der Literatur /25-29/ kann man sich dabei auf folgende Parameter beschränken:

- (1) Matrixviskosität η_0 ;
- (2) Dispergentenkonzentration c ;
- (3) Dispergentenform;
- (4) Dispergentengröße;
- (5) Dispergentenorientierung;
- (6) Dispergentenverteilung.

zu (1): Wie erwähnt ändert sich bei nicht-Newton'schen Systemen η_0 mit den Strömungsbedingungen. Um eine saubere Unterscheidung der auftretenden Effekte bei Untersuchungen an Suspensionen vornehmen zu können, ist deshalb eine sich Newton'sch verhaltende Matrixflüssigkeit erwünscht. Sind die in einer Suspension befindlichen Partikel im betrachteten Temperaturintervall gegenüber der Matrixflüssigkeit (relativ) nicht verformbar, so geht implizit die Temperaturabhängigkeit der Viskosität η einer Suspension über die Matrixviskosität η_0 ein.

zu (2): Das Einbringen von ("starren") Teilchen in eine Matrixflüssigkeit führt zu einer Störung des Strömungsfeldes. Rein hydrodynamisch betrachtet folgt eine Erhöhung der "Feldliniendichte" in der Strömung und damit ein Anwachsen der dissipierten Energie /21/. Ein Anwachsen der (Volumen-) Konzentration der festen Phase führt zu häufiger werdenden Stoßprozessen zwischen Teilchen. Diese Wechselwirkungs- ("interaction"-) Prozesse bewirken ein weiteres Ansteigen der dissipierten Energie und führen zu einem nichtlinearen Anstieg der Viskosität der Suspension mit der Dispergentenkonzentration. Neben den Wechselwirkungseffekten zwischen Teilchen treten häufig Agglomerationserscheinungen, d.h. zeitlich inkonstante Teilchenzusammenballungen auf. Auch sie führen zu einer nicht-proportionalen Erhöhung der umgesetzten Energie und sind in ihrer Auswirkung auf Viskositätsänderungen von Suspensionen schwierig von den Wechselwirkungseffekten zu trennen /30/.

zu (3): Bei gegebener Konzentration ist die dissipativ umgesetzte Energie abhängig von der Teilchenform, d.h. der Geschwindigkeitsgradient in einem Strömungsfeld führt zu unterschiedlichen Teilchenbewegungen /31/. Während ein kugelförmiges Teilchen aufgrund der gegenüber dem Teilchenschwerpunkt unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeit an Ober- und Unterseite in eine einfache Rotation versetzt wird (vgl. Abb.3.1.), sind die Verhältnisse bei nicht-kugelförmigen Dispergenten komplizierter. Beispielsweise führt bei einem durch ein Rotationsellipsoid angenäherten Teilchen der Geschwindigkeitsgradient im Strömungsfeld zu einer zeitlich nicht konstanten Rotations- und Pendelbewegung um die Teilchenlängsachse (vgl. /31,33/).

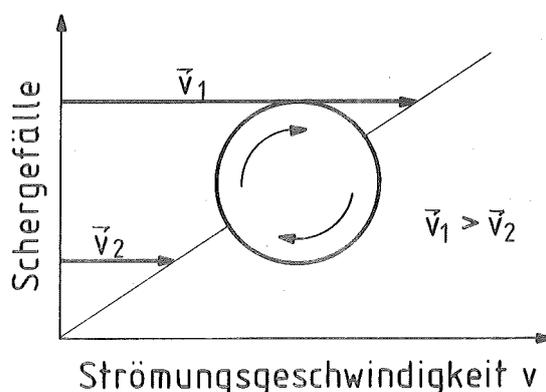


Abb.3.1.: Durch das Schergefälle induzierte Teilchen Rotation /32/.

Man kann der Ansicht sein, den Einfluß der Form von kugelförmigen Teilchen auf die relative Viskosität von Suspensionen nur durch die Angabe der Konzentration des Dispergenten zu erfassen, z.B. /34,35/. Dies ist bei nicht-sphärischen Teilchen wegen der beliebig großen Formenvielfalt nicht möglich. Es werden deshalb in der Literatur Modelle vorgestellt, die reale Teilchen (die meist aufgrund ihres Entstehungs- oder Herstellungsprozesses sehr unregelmäßig geformt sind) mathematisch erfaßbar machen. Als relativ gut handhabbares Modell bietet sich das schon mehrfach erwähnte Rotationsellipsoid an, durch dessen Achsenverhältnis a/b (a = Rotationsachse, b = kleine Nebenachse) praktisch jede Teilchenform annähernd beschrieben werden kann (Grenzwerte: $a/b < 1$ - Scheibchen (oblate), $a/b = 1$ - Kugel, $a/b > 1$ - Zylinder (prolate)) /1/. Daneben werden verschiedene andere Modelle angeboten (Hantel-Modell, Stäbchen-Modell, Perlenketten-Modell, etc. /36,37/), die aber wenig flexibel sind und nur einen Teil der möglichen Dispergentenformen abdecken.

zu (4): Der Einfluß der Teilchengröße auf die relative Viskosität von Suspensionen ist umstritten. Bei gegebener Volumenkonzentration wird mit kleiner werdenden Teilchen deren Gesamtoberfläche größer, und damit auch die Kontaktfläche zur Reibung zwischen Flüssigkeit und Festkörper. Es ließe sich daraus der Schluß ziehen, daß der dissipative Energieumsatz sich ebenfalls vergrößert. Im allgemeinen ist jedoch die Haftbedingung zwischen Flüssigkeit und Festkörper (Dispergent) erfüllt,

Ein Einfluß der Teilchengröße auf die relative Viskosität von Suspensionen kann trotzdem indirekt über die Störung des Strömungsfeldes gegeben sein. Verschiedene Autoren behaupten deshalb einen Einfluß /z.B. 38-43/. Aufgrund theoretischer Überlegungen /z.B. 44/ und experimentellen Ergebnissen /z.B. 28,30,45-48/ verneinen jedoch die Mehrzahl aller Autoren eine Beeinflussung der relativen Viskosität durch die Größe der suspergierten Teilchen.

Als unabhängiger Parameter ist die Teilchengröße (wie Erfahrungen aus der Pulvermetallurgie und der Statistik zeigen /49,50/) innerhalb gewisser Grenzen abzulehnen, da Effekte der Agglomeration (Kettenbildung) von Teilchen vom Einfluß her überwiegen. Als Ergebnis einer umfangreichen Literatur-

studie gibt Rutgers /26/ für kugelförmige Teilchen den nicht durch die Teilchengröße beeinflussten Bereich bei Viskositätsmessungen zu 3 bis 300 μm Kugeldurchmesser an. Es hat sich gezeigt /1,2,55/, daß der Einfluß der Teilchenform- und -größe über - noch vorzustellende - Formfaktoren gut erfaßbar ist.

zu (5): Wie zur Dispergentenform (Punkt 3) bereits festgestellt, führt die nichtsphärische Teilchenform aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten zu Bewegungen im Strömungsfeld und damit zu einer Orientierung der Teilchenhauptachsen (bei Rotationsellipsoiden) gegenüber einem raumfesten Koordinatensystem. Abhängig von der Größe der Matrixviskosität sind die Teilchenbewegung und -orientierung zeitlich instationär /31, 33/, während eine räumliche Abhängigkeit der Orientierung der Teilchen durch den unterschiedlichen Betrag des Schergefälles im untersuchten System u.U. gegeben sein kann.

Je nach Teilchengröße und in Abhängigkeit von der Temperatur hat auch die Brown'sche Bewegung der Matrixflüssigkeitsmoleküle durch die Erteilung von Stoßimpulsen einen gewissen Einfluß auf die Orientierung der suspendierten Teilchen /31,51/. Dieser Einfluß ist jedoch zu vernachlässigen, wenn die einzelnen suspendierten Teilchen eine genügend große Masse gegenüber den Flüssigkeitsmolekülen besitzen, d.h. oberhalb einer gewissen Teilchengröße. Gans /51/ gibt nach seinen Berechnungen für die Matrixviskosität 1 mPas für Kugeln (Dichte Kugel = Dichte Matrix) den Bereich kleiner 4 μm Durchmesser als von der Brown'schen Bewegung beeinflusst an.

zu (6): Bei gegebener Konzentration führen Teilchenagglomerationen und/oder Separationen zwischen Matrix und Dispergenten durch z.B. Dichteunterschiede zu Inhomogenitäten. Der dissipative Energieumsatz (und damit die Viskosität) ist deshalb wegen der veränderten Strömungsbedingungen ein anderer als bei homogener Verteilung des Dispergenten. Wegen der mathematisch wie meßtechnisch kaum zu erfassenden Verhältnisse wird in der vorliegenden Betrachtung (wie in der Literatur) von homogenen Suspensionen ausgegangen.

Zusammenfassend sind zu einer befriedigenden mathematischen Behandlung des Viskositätsproblems von Suspensionen folgende Einflußgrößen zu berücksichtigen:

- die Matrixviskosität,
- die Dispergentenkonzentration,
- die Dispergentenform, und (bei nicht-sphärischen Partikeln)
- die Dispergentenorientierung.

3.1.1.1 Ein alternativer Ansatz unter Benutzung von Gefügeparametern

Zu den Feldeigenschaften zu zählende Transporteigenschaften von zweiphasigen festen Systemen wie z.B. die elektrische oder thermische Leitfähigkeit, lassen sich unter Rückgriff auf Ergebnisse der Kontinuumstheorie /52-54/ mit Hilfe von physikalisch widerspruchsfreien Beziehungen berechnen /1,2/. Diese wurden zunächst für sphärische Dispergenten und kleine Konzentrationen /52/ hergeleitet. Die Aufhebung der Konzentrationsbeschränkung gelang Bruggemann /53/, während es Niesel /54/ vorbehalten blieb, die Eigenschaftsgleichungen für beliebige Dispergentenformen - durch die Einführung von die dispergierten Teilchen substituierenden Rotationsellipsoiden - zu erweitern. In einem weiteren Schritt konnte die Integralform der Niesel-Gleichungen gelöst werden /1,2,56-60/, so daß Beziehungen zur Verfügung stehen, die abhängig von den Gefügeparametern

- Konzentration,
- Form, und
- Orientierung

der dispergierten Phase die Feld- bzw. Transporteigenschaften von zweiphasigen festen Materialien beschreiben.

Die o.g. quantitativen Gefügeparameter variieren in realen Systemen mehr oder weniger stark. Um den in der Praxis sehr aufwendigen Weg der Erfassung über Verteilungsfunktionen zu umgehen, wird deshalb zur Bestimmung der Gefügeparameter von sogenannten stereologischen Mittelwerten ausgegangen (Mittelwertsprämisse), d.h. reale Phasenteilchen unterschiedlicher Größe, Form und Orientierung werden durch die gleiche Anzahl von Phasenteilchen einer Form (und Orientierung) ersetzt. Weiter wird vorausgesetzt, daß das zweiphasige System als quasihomogen betrachtet werden darf (Kontinuumsprämisse).

Die Formbeschreibung der im System dispergierten Partikel wird über Rotationsellipsoide als Modellkörper vorgenommen. Diese bieten neben einer hohen Anpassungsfähigkeit an unregelmäßige Strukturen den Vorteil einer guten mathematischen Handhabbarkeit (keine Unstetigkeitsstellen wie Ecken oder Kanten).

Die Ermittlung der in den Eigenschaftsgleichungen auftretenden Gefügeparameter erfolgt aus ebenen metallographisch präparierten Schlifften des zu untersuchenden zweiphasigen Gefüges mit Hilfe stereologischer Beziehungen (Stereologie = Lehre über die Rekonstruktion des dreidimensionalen Raumes aus zweidimensionalen Schnitten oder Projektionen). Weiter ermöglicht das Schliffbild neben der Ermittlung der Gefügeparameter eine Unterscheidung des zweiphasigen Gefüges hinsichtlich seiner Struktur, d.h. ob es sich um ein Einlagerungsgefüge oder ein Durchdringungsgefüge handelt /49/. Letzteres ist dadurch gekennzeichnet, daß beide Phasen sich gegenseitig durchdringen und so ein zweifaches zusammenhängendes Gerüst bilden. Die folgenden Ausführungen beziehen sich jedoch nicht auf diesen Spezialfall - der ebenfalls durch Gefüge-Eigenschaftsgleichungen erfaßbar ist, z.B. /1/ - sondern auf das Einlagerungsgefüge, d.h. auf die von einer Matrix kontinuierlich umschlossene (dispergierte) Phase.

Die Konzentration der dispergierten Phase ist eine Funktion des Produktes von Teilchenanzahl und Teilchenvolumen. Diese beiden Parameter werden zur Volumenkonzentration c zusammengefaßt. Der Formfaktor F ergibt sich aus dem - mit stereologischen Beziehungen ermittelten - mittleren Achsenverhältnis a/b der die realen Partikel substituierenden Rotationsellipsoide und ist als sog. Entelektrisierungsfaktor z.B. in /1,55/ tabelliert. Die mittlere Orientierung der Rotationsellipsoide erscheint in den genannten Beziehungen als Orientierungsfaktor $\cos^2 \alpha$, der ebenfalls mit Hilfe stereologischer Beziehungen aus ebenen Schlifften ermittelbar ist. α ist der Raumwinkel zwischen der Rotationsachse des substituierenden Rotationsellipsoids und (im allgemeinen Fall) der Feldrichtung. Experimentell wurde der Nachweis der vorgestellten Gefüge-Eigenschaftsgleichungen für zweiphasige feste Systeme für

- die thermische Leitfähigkeit /1/,
- den spezifischen elektrischen Widerstand /2,55/, und
- die magnetische Permeabilität /55/

erbracht.

Betrachtet man die Transporteigenschaft (elektrische oder thermische) Leitfähigkeit λ , so läßt sich nach /1/ für den Spezialfall, daß die dispergierte Phase ein idealer Leiter sei ($\lambda_D \rightarrow \infty$), folgende Beziehung für die relative Leitfähigkeit λ_r angeben:

$$\lambda_r = (1-c)^{-m} \tag{3.1}$$

$$\text{mit } m = \frac{1-\cos^2\alpha}{F} + \frac{\cos^2\alpha}{1-2F}$$

$$\text{und } \lambda_r = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

(λ_0 = Matrixleitfähigkeit).

Gleichung 3.1 gibt an, in welcher Weise sich die Leitfähigkeit eines isotropen homogenen Mediums verändert, wenn sich in ihm Dispergenten mit der Volumenkonzentration c , dem Formfaktor F und einer durch $\cos^2\alpha$ charakterisierten Orientierung befinden.

Wie bereits ausgeführt, läßt sich die dynamische Viskosität η von Flüssigkeiten als eine den Transporteigenschaften zugehörige Größe betrachten. Diese Aussage läßt sich nach dem Kapitel 2.4 ausgeführten auch auf die Viskosität von Suspensionen übertragen. Es ist somit der Schritt berechtigt - wie in /28,29/ bereits ausgeführt -, die dynamische Viskosität η von Suspensionen analog der Leitfähigkeit zu setzen. Betrachtet man relativ nicht verformbare Dispergenten ($\eta_{\text{Disp.}} \rightarrow \infty$) so ergibt sich analog Gleichung (3.1) für die relative Viskosität η_r von Suspensionen:

$$\eta_r = (1-c)^{-m} \tag{3.2}$$

$$\text{mit } \eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

(η_0 = Matrixviskosität).

Eine konsequente Anwendung von Gleichung 3.1 auf die Viskosität von Suspensionen mit laminaren Strömungsverhältnissen und "starren" Dispergenten muß folgende Punkte beachten:

- (a) Die Gefügeparameter müssen so definiert sein, daß sie den Einfluß des Dispergenten auf die Eigenschaft Viskosität richtig wiedergeben. Sie dürfen nicht auf Widerspruch mit bekannten Formulierungen des Einflusses von "starren" Hindernissen in laminar strömenden inkompressiblen Flüssigkeiten führen.
- (b) Für den Spezialfall des kugelförmigen Dispergenten dürfen sich keine geringeren Wirkungen auf die Viskosität ergeben als die exakte durch Einstein /77/ abgeleitete Lösung für die Viskosität mit kugelförmigen Dispergenten und "unendlich" kleiner Dispergentenkonzentration (vgl. Abschn. 3.1.1.3, Gleichung (3.3)).

zu a) Der in Gleichung 3.1 bzw. 3.2 zur Verwendung kommende Formfaktor F ist nach Stille /143/ für die Entelektrisierung eines sich im homogenen elektrostatischen Feld befindlichen Rotationsellipsoids definiert. Dieser Formfaktor wird in der Literatur unverändert auf Strömungsvorgänge angewandt (vgl. z.B. /24,25,143/) und charakterisiert in eindeutiger Weise den Einfluß suspergierter Rotationsellipsoide auf das Strömungsverhalten von Suspensionen. Der bisher von z.B. /1,2,55/ für Transporteigenschaften wie z.B. die Wärmeleitung angewandte Formfaktor F läßt sich deshalb unverändert für die Formbeschreibung von Dispergenten in Suspensionen anwenden.

Prinzipiell spricht nichts dagegen, bei den Feldeigenschaften (z.B. der Wärmeleitung) die Orientierung des substituierten Rotationsellipsoids nicht in Richtung des Temperaturgradienten (bzw. der Feldrichtung) zu definieren, sondern senkrecht dazu. Entscheidend ist aber, daß eine solche Festlegung mit den experimentellen Befunden (z.B. /1,2,55/) nicht vereinbar wäre. Für die Festlegung der Orientierung mit Bezug auf die Viskosität existieren somit zunächst zwei gleichberechtigte Möglichkeiten: der Winkel zwischen der Rotationsachse des Rotationsellipsoids und der Strömungsrichtung, und der Winkel zwischen der Rotationsachse und dem senkrecht zur Strömungsrichtung liegenden Geschwindigkeitsgradienten (dem sog. Schergefälle).

Entschieden werden die beiden Alternativen durch die Betrachtung des Exponenten m in Gleichung 3.2 und des sogenannten Strömungswiderstandes eines starren Körpers in einer laminar strömenden inkompressiblen Flüssigkeit. Nach z.B. /22/ ist der Strömungswiderstand direkt der Projektionsfläche des Körpers senkrecht zur Strömungsrichtung proportional. Dies bedeutet, daß z.B. ein Zylinder der mit seiner Rotationsachse senkrecht zur Strömungsrichtung orientiert ist, einen höheren Strömungswiderstand verursacht, als der gleiche Zylinder mit parallel zur Strömungsrichtung orientierter Rotationsachse. Der Exponent m in Gleichung 3.2 muß dies wiedergeben und der Orientierungswinkel α ist somit als Raumwinkel zwischen der Rotationsachse des Rotationsellipsoids und der Richtung senkrecht zur Strömungsrichtung zu definieren (vgl. Abb. 3.2).

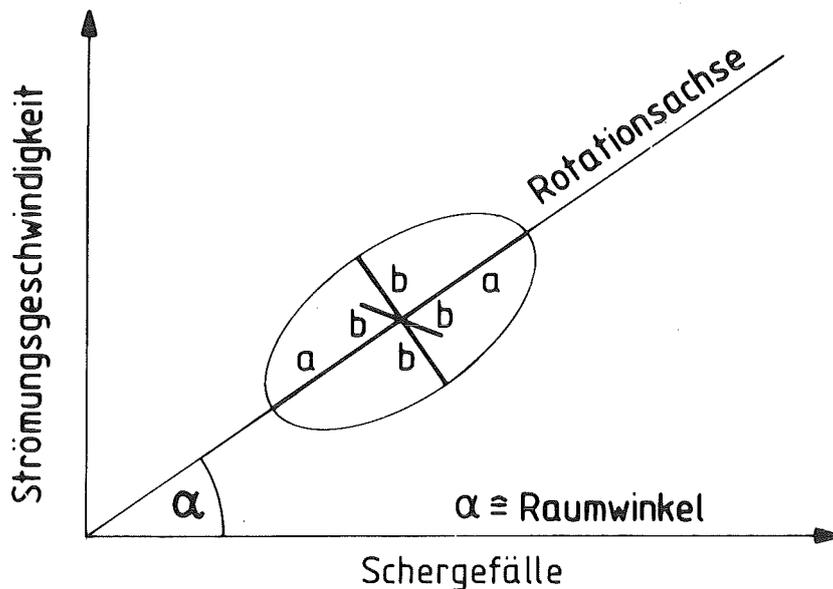


Abb.3.2.: Definition des Orientierungswinkels.

zu b) Für kugelförmige Dispergenten ergibt sich nach Gleichung 3.2
($F = \cos^2 \alpha = 1/3$)

$$\eta_r = (1-c)^{-3} \quad (3.2a)$$

bzw. für sehr kleine Dispergentenkonzentrationen

$$\eta_r \approx 1+3c \quad (3.2b)$$

Gleichung 3.2b beschreibt den Einfluß einer sehr kleinen Konzentration dispergierter kugelförmiger Dispergenten auf die Viskosität einer Matrixflüssigkeit. Die berechnete Viskositätserhöhung ist somit größer als von Einstein /77/ durch exakte Rechnung ermittelt ($\eta_r = 1+2,5c$). Es wird jedoch weder von Niesel /54/ noch für den hier vorgestellten Ansatz (Gleichung 3.2) der Anspruch einer exakten Lösung erhoben. Damit ist (Gleichung 3.2) mit Punkt (b) vereinbar. Die obige Betrachtung bestätigt - neben dem in Abschnitt 2.4 ausgeführten - zusätzlich den Schritt, die mechanische Eigenschaft Viskosität der Feldeigenschaft Leitfähigkeit analog zu setzen:

Betrachtet man die Viskosität als den Widerstand gegen (viskose) Verformung und die Umkehrung der Leitfähigkeit als den (spezifischen) Leitfähigkeitswiderstand, so kann man sich zunächst auf den Standpunkt stellen, die Viskosität dem Leitfähigkeitswiderstand analog zu setzen. Eine derartige betrachtungsweise führt für "starre" Dispergenten nach z.B. /1/ auf eine gegenüber Gleichung 3.2 unterschiedliche Beziehung für die relative Viskosität. Für sehr kleine Konzentrationen an kugelförmigen Dispergenten ergäbe sich für Suspensionen dann eine deutlich kleinere Viskositätserhöhung als von Einstein /77/ exakt berechnet. Der Ansatz Viskosität analog Leitfähigkeitswiderstand ist somit mit Punkt (b) nicht verträglich.

Die Benutzung von Gleichung (3,2) zur Berechnung der relativen Viskosität von Suspensionen beinhaltet die wichtige Voraussetzung, daß das Verhalten der im Fluid dispergierten Partikel durch räumliche und zeitliche Mittelwerte erfaßbar ist (Erweiterung der Mittelwertsprämisse auf zeitliche Mittelwerte). Dies bedeutet, daß eine zeitliche und räumliche Abhängigkeit der (ermittelbaren) geometrischen Parameter zur Teilchenform und Orientierung ausgeschlossen wird, wie dies z.B. auch von /31,36/ bei der Herleitung von die relative Viskosität von Suspensionen beschreibenden Beziehungen vertreten wird.

Wie bereits festgestellt, treten bei Suspensionen mit höheren Dispergenterkonzentrationen Wechselwirkungen zwischen den suspendierten Partikeln auf. Diese können u.a. zur Kettenbildung von Partikeln (Agglomerationen) führen, z.B. /61/.

Auch von zweiphasigen festen Systemen ist bekannt, daß mit steigender Dispergenterkonzentration die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Kontakten zwischen Partikeln der dispergierten Phase zunimmt. Dies kann zu linearen oder verzweigten Ketten und zu Agglomeraten führen (vgl. Abb.3.3.), womit eine Änderung der Form der dispergierten Partikel verbunden ist. Es ist nun möglich - wie in /49,50/ gezeigt - die mittlere Anzahl \bar{k} der direkten Nachfolger eines Teilchens (durch einfache Zählung aus dem Schliffbild) zu

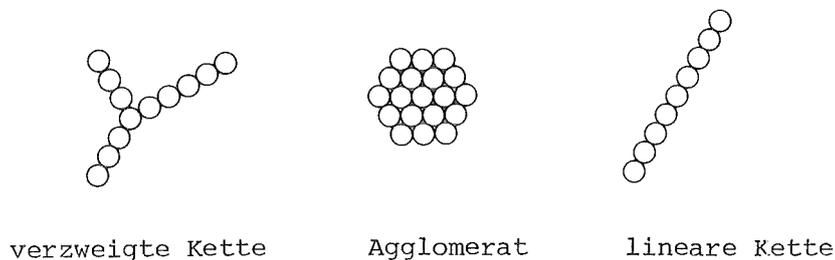


Abb.3.3.: Mögliche Partikelkonfigurationen durch Kettenbildung /29/.

bestimmen. Für kugelförmige Partikel ergibt sich in erster Näherung der Wert $\bar{k} + 1 = a/b$ als neues Achsenverhältnis der dispersen Phase. Dies wurde an den Systemen Bakelit-Silber /50/ und Kupfer-Bronze /49/ für sphärische Partikel durchgeführt (vgl. Abb.3.4.), wobei die mittlere Kurve in Abb.3.4. die Möglichkeit gibt, die Veränderung der Form von sphärischen Partikeln bei Annahme der Bildung linearer Ketten durch Teilchenwechselwirkung zu erfassen.

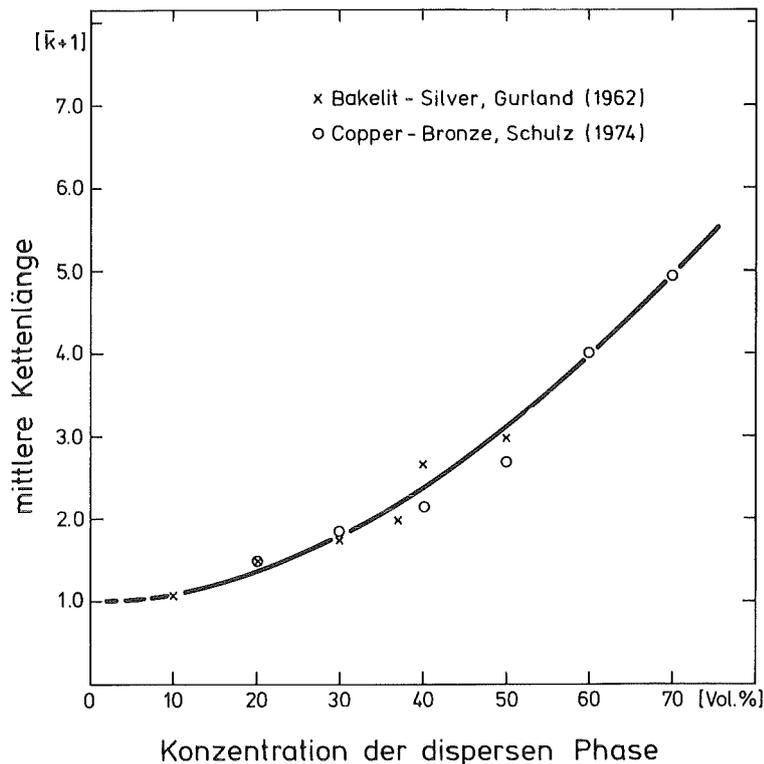


Abb.3.4.: Mittlere Zahl der direkten Nachfolger eines Teilchens in Abhängigkeit von der Konzentration (sphärische Teilchen) /29/.

Die vorgestellte Beziehung (Gleichung (3.2)) zur Berechnung der relativen Viskosität von Suspensionen - die im festen (eingefrorenen) Zustand metallographisch präparierbar sind - bietet somit neben der

- Einführung von unabhängigen Parametern zur Beschreibung der Form und Orientierung der dispergierten Phase

den Vorteil, daß diese

- am realen Gefüge an ebenen Schlifften meßbar

sind, und daß der

- Einfluß von Wechselwirkungen (d.h. von Kettenbildungen) von Partikeln untereinander in erster Näherung erfaßbar

ist. Gleichung (3.2) bietet somit die Möglichkeit der theoretischen Vorhersage der Viskosität von zweiphasigen Systemen bei Kenntnis der Matrixviskosität.

3.1.1.2 Empirische Ansätze aus der Literatur

Die im folgenden vorgestellten Beziehungen zur Beschreibung der relativen Viskosität η_r von Suspensionen lassen sich unter drei verschiedenen Gesichtspunkten betrachten:

- (1) Ansätze, die anhand experimenteller Ergebnisse entwickelt wurden.
- (2) Ansätze, die von anderen Autoren übernommen und an experimentelle Ergebnisse angepaßt und/oder umgearbeitet wurden.
- (3) Ansätze, die aus teilweise physikalisch begründeten Überlegungen entstanden, deren Konstanten jedoch nur empirisch zu bestimmen sind.

zu (1): Die Mehrzahl der zu dieser Gruppe zu zählenden Autoren führte eigene experimentelle Untersuchungen durch. Die hier vorgestellten Beziehungen zur Beschreibung der relativen Viskosität geben diese experimentellen Ergebnisse wieder, d.h. es handelt sich um sogenannte „fit“-Kurven.

Der Ansatz von Thomas (1965) /62/ (Gleichung VII) entstand im Gegensatz zu allen anderen aus einer Vielzahl experimenteller Ergebnisse: Thomas erfaßt alle für ihn erreichbaren experimentellen Daten aus der Literatur zur relativen Viskosität von Kugelsuspensionen. Nach einer Normierung aller Meßergebnisse auf gleiche Bedingungen (Kugelgröße, Schubspannung, Meßeinflüsse, etc.) entwickelt er seinen Ansatz als Ausgleichskurve dieser Werte.

Tab.3.1 gibt eine Aufstellung der zu Punkt (1) zu zählenden Ansätze.

	Originalgleichung (a) Reihenentwicklung (b)	Konstanten	Dispergent c_{\max}	Autor
I	(a) $\eta_r = (1 + ac)^k$ (b) $\eta_r = 1 + kac + \frac{k(k-1)}{2!} a^2 c^2 + \dots$	$6 < k < 9$ $5 < a_1 < 1$	Kugel < .05	Baker (1913) [63]
II	(a) $\log \eta_r = kc$ (b) $\eta_r = 1 + 2.3 kc + \frac{2.3^2}{2!} k^2 c^2 + \dots$	k	Kugel beliebig	Arrhenius (1917) [65]
III	(a) $\eta_r = \frac{1+0.52c}{(1-c)^4}$ (b) $\eta_r = 1 + 4.5c + 12c^2 + \dots$	-	Kugel < .50	Kunitz (1929) [65]
IV	(a) $\log \eta_r = kc^{\bar{\alpha}}$ (b) $\eta_r = 1 + 2.3 kc^{\bar{\alpha}} + \frac{2.3}{2!} k^2 c^{2\bar{\alpha}} + \dots$	$0.5 < \bar{\alpha} < 0.8$ $0.22 < k < 0.54$	k.A. < .30	Papkov (1935) [66]
V	(a) $\log \eta_r = \frac{b \cdot ac}{1-ac}$ (b) $\eta_r = 1 + 2.3 b a_1^2 c + \dots$	$b_1 = 0.73$ $a_1 = 1.441$	k.A. < .62	Maron et.al. (1951) [67]
VI	(a) $\eta_r = (1-kc)^{-1}$ (b) $\eta_r = 1 + kc + k^2 c^2 + \dots$	$2.33 < k < 2.46$	Kugel < .28	Higginbotham et.al. (1958) [45]
VII	(a) $\eta_r = (1 - \frac{c}{p})^{-2.5} p'$ (b) $\eta_r = 1 + 2.5c + \frac{2.5 p' + 1}{p' 2!} c^2 + \dots$	$0.54 < p < 0.78$	Kugel < .60	Krieger et. al (1959) [44]
VIII	(a) $\eta_r = 1 + 2.5c + 10.05c^2 + \bar{A} \exp Bc$ (b) $\eta_r = 1 + \bar{A} + (2.5 + \bar{A}B)c + \dots$	$\bar{A}_1 = 0.002$ B = 16.6	Kugel < .50	Thomas (1965) [62]
IX	(a) $\eta_r = 1 + 2.5\bar{F}c + 8(\bar{F}c)^2 + 40(\bar{F}c)^3$ (b) s.o.	$\bar{F} = f(c)$	Stäbchen < .30	Eirich et. al. (1936) [33]

Tab.3.1: Anhand experimenteller Ergebnisse entwickelte Ansätze zur Beschreibung der relativen Viskosität von Suspensionen.

zu (2): Die Autoren der Gleichungen I bis V (vgl. Tab.3.2a) übernehmen lediglich Ansätze aus früheren Arbeiten und gleichen deren Konstanten an eigene experimentelle Ergebnisse an. Gleichung V bezieht sich dabei als einzige auf einen theoretisch abgeleiteten Ansatz von Vand /30/. Alle übrigen Autoren überarbeiten vorhandene empirische Ansätze (Ausnahme: Gleichung XI) mit Hilfe von teilweise physikalisch begründeten Überlegungen. Die entstandenen Beziehungen lassen sich an experimentelle Ergebnisse anpassen.

Tab.3.2a,b erlauben einen Vergleich dieser Ansätze mit der jeweiligen Ausgangsbeziehung.

zu (3): Norton et. al. /46/ stellten im Jahre 1944 eine Beziehung vor, die die relative Viskosität von nichtkugelförmigen ultrafeinen ($\varnothing < 1 \mu\text{m}$) Kaolin-Suspensionen beschreiben soll. Sie gehen dabei von der Vorstellung aus, daß die Viskosität einer solchen Suspension von drei unabhängigen Effekten beeinflusst wird:

- (a) Einfluß der Viskosität η_0 der Matrixflüssigkeit, proportional dem Term

$$(1-c) \cdot \eta_0$$

(c = Volumenkonzentration des Dispergenten)

- (b) Einfluß der Rotation von Teilchen oder Teilchenagglomerationen aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten im Strömungsfeld, proportional

$$k_1 \cdot c$$

- (c) Einfluß der Kollision und Wechselwirkung von Teilchen, proportional

$$k_2 \cdot c^{\bar{n}} .$$

Durch Addition der Einzelterme erhalten Norton et. al. die Beziehung

$$\eta_r = 1 + \left(\frac{k_1}{\eta_0} - 1 \right) \cdot c + \frac{k_2}{\eta_0} \cdot c^{\bar{n}} , \quad (\text{I})$$

deren Konstanten k_1 , k_2 und \bar{n} sie aus eigenen Meßergebnissen bestimmen.

In seiner im Jahre 1951 vorgestellten Arbeit geht Mooney /39/ von Betrachtungen zur "effektiven Konzentration" $c_{i,j}$ des Dispergerten in der Suspension aus. Im Gegensatz zu ähnlichen Überlegungen von Vand /30/ unterscheidet er zwischen mono- und polydispersen Systemen (Fraktionen i,j von Teilchen gleicher Größe). Es wird folgende Beziehung entwickelt:

	Originalgleichung (a) Reihenentwicklung (b) Ursprungsgleichung (c)	Konstanten	Dispergent c_{max}	Autor
I	(a) $\eta_r = (1+ac)^8$ (b) $\eta_r = 1+ac+28a^2c^2+ \dots$ (c) $\eta_r = (1+ac)^k$ [63]	$0.05 < a < 5.12$	Kugel <.30	Phillipof et.al. (1935) [68]
II	(a) $\eta_r = (1 + \frac{2.5}{6} c)^6$ (b) $\eta_r = 1+2.5c + \frac{15 \cdot 2.5^2}{6^2} c^2 + \dots$ (c) $\eta_r = (1+ac)^k$ [63]	-	Kugel beliebig	Bredeé et. al (1937) [69]
III	(a) $\eta_r = \exp. 4.58c$ (b) $\eta_r = 1+4.58c + \frac{4.58^2}{2!} c^2 + \dots$ (c) $\log \eta_r = kc$ [64]	-	Kugel <.30	Happel (1957) [70]
IV	(a) $\eta_r = \exp 8.52c$ (b) $\eta_r = 1 + 8.52 c +$ (c) $\log \eta_r = kc$ [64]	-	Zylinder <.07	Nicodemo et.al. (1974) [71]
V	(a) $\eta_r = 1+2.5c+12.7c^2$ (b) s.o. (c) $\eta_r = 1+2.5c+7.349c^2$ [30]	-	Kugel <.18	Manley et.al. (1954) [72]

Tab.3.2a: Übernommene und angepaßte Ansätze zur Beschreibung der relativen Viskosität von Suspensionen.

	Originalgleichung (a) Reihenentwicklung (b) Ursprungsgleichung (c)	Konstanten	Dispergent Kugel (K) Ellipsoid (E) c_{max}	Autor
VI	(a) $\log \eta_r = a_1 c^{a_2}$ (b) $\eta_r = 1 + 2.3 a_1 c^{a_2} + \frac{2.3^2}{2!} a_1^2 c^{2a_2} + \dots$ (c) $\log \eta_r = kc^{\bar{\alpha}}$ [66]	für Kugeln $1.9 < a_1 < 3.5$ $a_2 = 1.18$	beliebig < 40	Houwink et.al. (1937) [73]
VII	(a) $\eta_r = (1 + \frac{2.5}{6} c)^6$ (b) $\eta_r = 1 + 2.496c + 6.24c^2 + \dots$ (K) (c) $\eta_r = (1 + \frac{2.6}{6} c)^6$ [69]	für Kugeln $c = \frac{c}{1-c}$	beliebig < 50	Bredeé et.al. (1937) [69]
VIII	(a) $\log \eta_r = kc$ (b) $\eta_r = 1 + 2.5c + 3.5c^2 + \dots$ (c) $\log \eta_r = kc$ [64]	für Kugeln $kc \sqrt{\frac{c+c^2}{1-0.1c}}$	beliebig < 50	Bredeé et.al. (1937) [74]
IX	(a) $\eta_r = (1 + \frac{2.5c}{2-2ac})^2$ (b) $\eta_r = 1 + 2.5c + \dots$ (c) $\eta_r = (1 + \frac{2.5}{6} c)^6$ [69]	$1.28 < a < 1.35$	Kugel < .68	Eilers (1941) [75]
X	(a) $\eta_r = (1 + \frac{\bar{A}}{\eta_0}) \exp Bc$ (b) $\eta_r = 1 + \frac{\bar{A}}{\eta_0} + (B + \frac{\bar{A}B}{\eta_0}) c + \dots$ (c) $\log \eta_r = kc$ [64]	$-0.5 < \bar{A} < 6.6$ $0.066 < B < 0.186$	k.A. < .45	Weltman et.al. (1943) [38]
XI	(a) $\eta_r = 1 + \frac{kc}{1-sc}$ (b) $\eta_r = 1 + kc + ks'c^2 + \dots$ (c) $\eta_r = 1 + vc$ [77]	$3.1 < k < 4.76$ $1.77 < s' < 1.88$	Kugel < .50	Robinson (1949) [76]

Tab. 3.2.b

$$\eta_r = \exp \left(v \cdot \sum_i \frac{c_i}{1 - \sum_j (\lambda_{i,j} c_j)} \right) \quad . \quad (\text{IIa})$$

Eine Berechnung der sogenannten "crowding"-Faktoren $\lambda_{i,j}$ ermöglicht die vorgestellte Theorie nicht; allerdings schätzt Mooney ähnlich Roscoe /78/ den Bereich von λ_{11} für ein monodisperses System (Kugeln gleicher Größe) anhand geometrischer Betrachtungen ab: $1,35 < \lambda_{11} < 1,91$. Für ein solches System vereinfacht sich Gleichung (IIa) zu ($\lambda_{11} = k$):

$$\eta_r = \exp \left(\frac{2,5c}{1-kc} \right) \quad . \quad (\text{II})$$

Brodnyan /40/ macht sich 1959 die Gedankengänge Mooneys zu eigen und versucht dessen Ansatz für Kugeln auf gestreckte Rotationsellipsoide mit dem Achsenverhältnis a/b ($a/b > 1$) auszudehnen:

$$\eta_r = \exp \left(\frac{v_1 c}{1-kc} \right) \quad . \quad (\text{III})$$

Bei Überlegungen zu dem die gestreckten Rotationsellipsoide gegenüber der Mooney-Gleichung berücksichtigenden Glied v_1 stützt sich Brodnyan auf einen Ansatz von Kuhn et. al. /36/

$$v_1 = 2,5 + \bar{\alpha} (a/b - 1)^\beta \quad .$$

Die Faktoren $\bar{\alpha}$ und β kann Brodnyan mit der vorliegenden Theorie nicht berechnen. Er ermittelt α und β jedoch anhand experimenteller Literaturergebnisse, wobei er auf die Ähnlichkeit seiner empirisch ermittelten und der rechnerisch von Kuhn ermittelten Zahlenwerte hinweist:

$$\bar{\alpha} = 0,399 \quad (/36/: \quad 0,4075)$$

$$\beta = 1,48 \quad (/36/: \quad 1,508)$$

Den "crowding"-Faktor k schätzt Brodnyan analog Mooney /39/ anhand geometrischer Betrachtungen ab, wobei sich trotz unterschiedlicher Betrachtungsweisen (gestreckte Rotationsellipsoide - Kugeln) identische Grenzwerte ergeben:

$$1,35 < k < 1,91 \quad .$$

Ausgehend von der Additivität der Fluidität ϕ von Suspensionen

$$\phi = (1-c) \cdot \phi_0 \quad (\text{IVa})$$

$$(\phi = \frac{1}{\eta} - \text{Suspension}; \phi_0 = \frac{1}{\eta_0} - \text{Matrix})$$

entwickeln Ting et.al. /79/ im Jahre 1957 eine Beziehung für starre kugelförmige Dispergenten, die die Bildung von "clustern" (Agglomerationen) berücksichtigen soll. Die Autoren gehen dabei ebenfalls von der erwähnten Vorstellung einer effektiven Konzentration c_{eff} der festen Phase aus, d.h. von der Verminderung des an dem Strömungsvorgang teilnehmenden Flüssigkeitsanteils bei Vorhandensein von Teilchenzusammenballungen. Wird die Konzentration der festen Phase soweit erhöht, daß keine Strömung mehr möglich ist ($c = c_{\infty}$, $\eta \rightarrow \infty$), so ergibt sich nach der Vorstellung der Autoren die effektive Konzentration der festen Phase allgemein zu

$$c_{\text{eff}} = \frac{c}{c_{\infty}} .$$

Damit wird Gleichung (IVa) zu

$$\eta_r = \frac{c_{\infty}}{c_{\infty} - c} . \quad (\text{IV})$$

Die Größe von c_{∞} passen Ting et. al. an eigene experimentelle Ergebnisse an, wobei geometrische Überlegungen zur maximalen Packungsdichte und die Matrixviskosität η_0 mit eingearbeitet werden.

In einer neueren Arbeit geht Sommer (1975) /80/ zunächst von einer theoretischen Betrachtungsweise aus: Für die in einem strömenden Medium pro Zeit- und Volumeneinheit dissipierte Energie \dot{E}_V gilt allgemein unter Zuhilfenahme der Newton'schen Definition der Viskosität (vgl. /77/)

$$\dot{E}_V = \tau \cdot D = \eta \cdot D^2 \quad (\text{Va})$$

(τ = Schubspannung, D = Schergefälle, $\dot{E}_V = \dot{E}/V$, V = Teilchenvolumen, \dot{E} = pro Zeiteinheit dissipierte Energie).

Ist \dot{E}_V bekannt, so läßt sich die relative Viskosität einer Suspension gemäß Gleichung (Va) berechnen.

$$\eta_r = \frac{\dot{E}_v}{D^2 \cdot \eta_0} \quad (\text{Vb})$$

Zur Ermittlung von \dot{E}_v zerlegt Sommer die in einer Suspension pro Zeiteinheit dissipierte Energie \dot{E} gedanklich in einen auf reine Flüssigkeitsreibung (\dot{E}_{fl}) und auf die Wechselwirkung zwischen Teilchen zurückführbaren (\dot{E}_s) dissipativen Energieanteil:

$$\dot{E} = \dot{E}_{fl} + \dot{E}_s \quad (\text{Vc})$$

Ist V das Gesamtvolumen der Suspension und V_{fl} das Flüssigkeitsvolumen, so ergibt sich aus Gleichung (Vc)

$$\dot{E}_v = (1-c) \cdot \dot{E}_{vfl} + \frac{\dot{E}_s}{V} \quad (\text{Vd})$$

mit $\dot{E}_v = \frac{\dot{E}}{V}$, $\dot{E}_{vfl} = \frac{\dot{E}_{fl}}{V_{fl}}$, und $(1-c) = \frac{V_{fl}}{V}$.

Sommer definiert nun ein Schergefälle D^* , das dieselbe dissipierte Energie \dot{E}_{vfl} der Flüssigkeit in einer Suspension wiedergibt, wie die gleiche Flüssigkeit ohne suspendierte Teilchen:

$$\dot{E}_{vfl} = \eta_0 \cdot D^{*2} \quad (\text{Ve})$$

Aus den Gleichungen (Va), (Vb) und (Ve) ergibt sich eine Abhängigkeit für die unbekanntenen Größen \dot{E}_s und D^* , die Sommer aus einem Vergleichsexperiment im Dispergentenkonzentrationsbereich $0,2 \leq c \leq 0,4$ mit zwei bis auf die Matrixviskosität η_0 identischen Suspensionen ermittelt.

Eine Zusammenstellung der unter Punkt (3) vorgestellten Gleichungen gibt Tab.3.3.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Gleichungen zur Beschreibung der relativen Viskosität sind - wie erwähnt - ohne Ausnahme von experimentell ermittelten Konstanten abhängig. Auch wenn die im dritten Punkt vorgestellten Beziehungen teilweise auf recht interessanten und physikalisch begründeten Ansätzen beruhen, so handelt es sich auch hier letztendlich um Anpassungsfunktionen an gemessene Daten. Es liegt in der Natur von derartigen Beziehungen, daß eine Übertragung auf andere als die zur Ermittlung der An-

	Originalgleichung (a) Reihenentwicklung (b)	Konstanten	Dispergent C_{\max}	Autor
I	(a) $\eta_r = 1 + \left(\frac{k_1}{\eta_o} - 1\right)c + \frac{k_2 c^3}{\eta_o}$ (b) s.o.	$0.2 < k_1 < 0.55$ $2 \cdot 10^2 < k_2 < 6.9 \cdot 10^4$	k.A. beliebig	Norton et.al. (1944) [46]
II	(a) $\eta_r = \exp\left(\frac{2.5c}{1-kc}\right)$ (b) $\eta_r = 1 + 2.5kc + \dots$	$1.35 < k < 1.91$	Kugel beliebig	Mooney (1951) [39]
III	(a) $\eta_r = \exp\left(\frac{(2.5+a)c}{1-kc}\right)$ (b) $\eta_r = 1 + 2.5kc + \dots$	$a = 0.39(a/b-1)^{1.48}$ a/b-Achsenver- hältnis Rota- tionsellipsoid $1.35 < k < 1.91$	Ellipsoid beliebig	Brodnyan (1959) [40]
IV	(a) $\eta_r = \left(1 - \frac{c}{c_v}\right)^{-1}$ (b) $\eta_r = 1 + \frac{c}{c_\infty} + \left(\frac{c}{c_\infty}\right)^2 + \dots$	$0.4 < c < 0.5$	Kugel < .52	Ting et.al. (1957) [79]
V	(a) $\eta_r = \dot{E}_v / (D^2 \eta_o)$	$\dot{E}_v = f(c)$	beliebig beliebig	Sommer (1975) [80]

Tab.3.3: Ansätze zur Beschreibung der relativen Viskosität von Suspensionen aus teilweise physikalisch begründeten Überlegungen (mit Anpassung an experimentelle Ergebnisse).

passungskonstanten benutzten Systeme nicht oder nur durch weitere experimentelle Absicherungen möglich ist. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Beziehungen scheiden aus diesem Grunde und wegen der explizit fehlenden Berücksichtigung von Form und/oder Orientierung nicht-sphärischer Dispergenten für weiterführende Betrachtungen aus.

3.1.1.3 Theoretisch hergeleitete Beziehungen aus der Literatur

Bei der theoretischen Betrachtung der Viskosität von Suspensionen wurden in der Vergangenheit prinzipiell zwei Wege beschritten:

- rein kontinuumsmechanische Betrachtungsweisen, d.h. mit Hilfe der Hydrodynamik werden Volumenbereiche konstanter Strömungsgeschwindigkeit betrachtet (Stromfadentheorie);
- atomistische Überlegungen, d.h. Betrachtung des Vielteilchenproblems ausgehend von der Einzelteilchenbewegung.

Im folgenden sollen nacheinander beide Betrachtungsweisen anhand der in der Literatur aufzufindenden Ansätze beleuchtet werden, wobei zunächst mit dem unkompliziertesten Fall (der Kugelsuspension bei kleinen Dispergentskonzentrationen) begonnen werden soll.

In einer ersten entscheidenden Arbeit wurde die rein theoretische Vorhersage der Materialeigenschaft Viskosität einer Suspension bei kleinen Dispergentskonzentrationen von A. Einstein /77/ im Jahre 1906 versucht. Er ging dabei von folgenden Voraussetzungen und Näherungen aus:

- (1) Anwendbarkeit der Hydrodynamik auf die Bewegung der suspendierten kugelförmigen Teilchen (Teilchen groß gegen Flüssigkeitsmoleküle).
- (2) Vernachlässigung des Wandeinflusses (Teilchen klein gegen Apparatabmessungen, d.h. des Viskosimeters).
- (3) Inkompressible Matrixflüssigkeit.
- (4) Die Haftbedingung an der Oberfläche der (starren, d.h. nichtverformbaren) Teilchen sei erfüllt.
- (5) Vernachlässigung von Auftriebskräften.
- (6) Vernachlässigung von Trägheitskräften.
- (7) Vernachlässigung von Wechselwirkungskräften zwischen den suspendierten Partikeln (kleine Konzentrationen) und mit den Flüssigkeitsmolekülen.

- (8) Homogene Verteilung des Dispergenten.
- (9) Die Grundströmung sei außerhalb der Nachbarschaft der suspendierten Teilchen stationär und ändere sich nur in Bereichen groß gegen die Kugeldurchmesser.

Ausgehend von einer gegebenen Grundströmung werden im ersten Schritt die allgemeinen Bewegungsgleichungen der ungestörten und durch ein in ihr suspendiertes Teilchen gestörten Strömung gelöst. Einstein greift dabei auf die Stokes'schen Näherungsgleichungen zurück, die - u.a. unter Weglassung der Trägheitsterme (vgl. Voraussetzung (6)) - aus der allgemeinen Navier-Stokes-Differentialgleichung /21/ entstehen.

Für ein strömendes Flüssigkeitsvolumen, in dem eine einzige kleine Kugel suspendiert sei, berechnet Einstein im nächsten Schritt die in Wärme umgesetzte (Dissipations-) Energie. Es folgt die Berechnung der nur durch Reibung in Wärme umgesetzten Energie in einem ungestörten Flüssigkeitsvolumen. Die Differenz beider Terme ergibt den dissipierten Energieanteil eines in einer Flüssigkeit suspendierten kugelförmigen Teilchens:

$$\frac{dW}{dt} = V \cdot \eta_0 \cdot D^2$$

(W = dissipierte Energie, V = Teilchenvolumen, D = Schergefälle, η_0 = Matrixviskosität).

Weitere Betrachtungen und der Übergang zu vielen suspendierten Teilchen (durch Superposition der Wirkung einzelner Kugeln auf ein Flüssigkeitsvolumen) führen zu der bekannten Viskositäts-Konzentrations-Beziehung:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + v \cdot c, \quad (3.3)$$

mit $v = 2,5$.

Einstein betrachtet in seiner o.g. Arbeit die ebene Dilatationsströmung einer unbegrenzten Flüssigkeit. Guth und Simha /81/ ersetzten 1936 diese Voraussetzung durch die Einführung planparalleler die Strömung begrenzender Wände. Dies entspricht realen Verhältnissen in einem Couette'schen Meßsystem. Durch zunächst strenge hydrodynamische Rechnung - wegen mathe-

matischer Schwierigkeiten jedoch nicht konsequent zu Ende geführt - erhielten sie folgende auf Wandeinflüsse korrigierte Einstein'sche Gleichung:

$$\eta_r = 1 + 2,5 \cdot c \cdot \left(1 + \frac{5}{32} \cdot \frac{r}{d}\right), \quad (3.3a)$$

mit $2 \cdot d \gg r$

(r = Kugelradius, d = Wandabstand) .

Die Auseinandersetzung mit dem von Einstein /77/ entwickelten Viskositätsansatz kann nur von den von ihm implizierten Voraussetzungen ausgehen, da die physikalische Betrachtungsweise und die mathematische Ausführung keine wesentliche Kritik zulassen. Von den gemachten Voraussetzungen lassen sich die im folgenden aufgezählten Punkte auch in realen Systemen weitgehend ohne Einschränkung bezüglich der Dispergentenkonzentration erfüllen:

- suspendierte Teilchen groß gegen Flüssigkeitsmoleküle und klein gegen Apparatabmessungen;
- inkompressible Matrixflüssigkeit (unter den auftretenden Kräften);
- Haftbedingung erfüllt;
- Auftriebskräfte vernachlässigbar klein ($\rho_{\text{Matrix}} \approx \rho_{\text{Dispergent}}$);
- homogene Verteilung der 2. Phase.

Während bei sehr kleinen Konzentrationen ($c < 0,01$) die Voraussetzungen

- Wechselwirkungen zwischen Teilchen vernachlässigbar; und
- die Grundströmung sei außerhalb der Nachbarschaft von suspendierten Teilchen stationär,

noch näherungsweise als erfüllt betrachtet werden können, ist die Vernachlässigung der Trägheitsterme nach Guth /82/ nur bei Reynoldszahlen unterhalb $\approx 0,2$ zulässig (bei Couette'schen Strömungen), wobei sich die Reynoldszahl zu

$$Re = \frac{\rho_0}{\eta} \cdot v \cdot r$$

(ρ_0 = Dichte der Matrix, v = mittlere translatorische Strömungsgeschwindigkeit, r = Kugelradius (Dispergent))

definieren läßt. Dieser Reynoldsbereich ist bei Messungen zur Beurteilung der Viskosität von Suspensionen i.a. nicht einzuhalten.

Im Gegensatz zu dem von Einstein /77/ betrachteten Widerstandsproblem (der Kugelumströmung) ist bei Viskositätsmessungen an Suspensionen zu berücksichtigen, daß es immer Teilchen in der Nähe der die Strömung begrenzenden Wände geben wird. Dieser das Strömungsfeld zusätzlich störende Wandeinfluß (von /77/ explizit vernachlässigt) nimmt mit wachsender Dispergentenkonzentration zu. Der Versuch von Guth und Simha /81/ dies bei der hydrodynamischen Herleitung der Einstein'schen Viskositätsgleichung (3.3) zu berücksichtigen, kann, da wie erwähnt wegen mathematischer Schwierigkeiten die Rechnung nicht bis zu Ende geführt wird, auch nur als solcher gewertet werden.

Verschiedene Autoren versuchten experimentell den Nachweis der Einstein'schen Beziehung (Gleichung (3.3)) zu führen. Die Ergebnisse sind widersprüchlich. Nur eine Arbeit (Eirich et.al. /33/) bestätigt Gleichung (3.3) definitiv, während verschiedene Autoren /83,48,84,41,42,76,45 u.a./ zwar einen linearen Verlauf von η_r über c bis etwa $c = 0,02$ beobachten, jedoch Werte für v in Gleichung (3.3) von 1,5 bis 4,75 angeben.

Die Erweiterung der Einstein'schen Theorie /77/ auf ellipsoide Teilchen stellte Jeffrey /85/ im Jahre 1923 vor. Er ging dabei analog dem von Einstein beschrittenen gedanklichen Weg vor, wobei die von Einstein gemachten (o.g.) Voraussetzungen ebenfalls gelten. Unter der Randbedingung, daß die Flüssigkeit den suspendierten Teilchen keine Drehmomente erteile, spezialisiert Jeffrey die Bewegungsgleichungen anschließend auf Rotationsellipsoide mit Hilfe der sog. Euler'schen Winkel /86/:

θ entspricht dem Winkel zwischen der langen Achse a des Rotationsellipsoids und dem Lot auf die Strömungsebene (als Strömungsebene sei diejenige Ebene definiert, die von den Vektoren Strömungsrichtung und Schergefälle aufgespannt wird). ϕ' entspricht dem Winkel zwischen einer kleinen Teilchenachse und der Strömungsrichtung (vgl. Abb.3.5.).

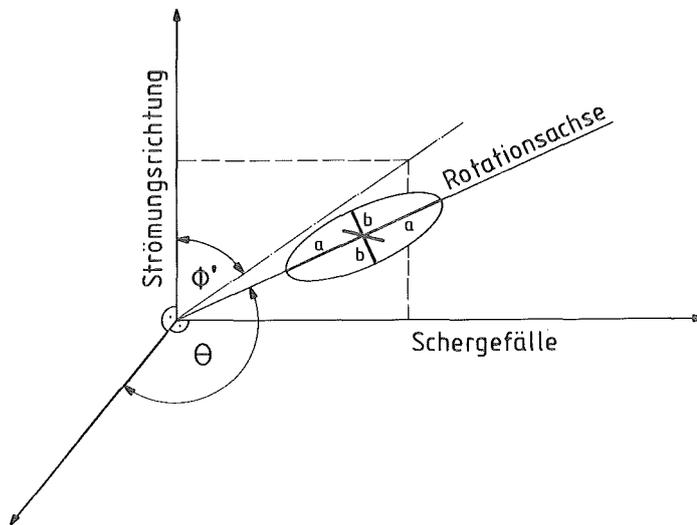


Abb.3.5.: Definition der Orientierung (historisch).

Die Integration der Bewegungsgleichungen für Rotationsellipsoide ergibt, daß ein Ellipsoid sich nicht in eine bestimmte Lage in Bezug auf die Ebene der Grundströmung einstellt. Der Grund liegt darin, daß zum einen das Ellipsoid eine beliebige Ausgangsstellung $\theta = 0$ bis $\theta = \frac{\pi}{2}$ besitzen kann. Zum anderen und ganz wesentlich ergibt sich eine Integrationskonstante k , deren Wert aus der Rechnung nicht bestimmbar ist und Werte zwischen 0 und ∞ annehmen kann. Jeffrey vermutet, daß diese Unbestimmtheit des Faktors k eine Folge der Vernachlässigung der Trägheitsterme ist. Er stellt im speziellen die Hypothese auf, daß die Bewegung der Rotationsellipsoide in der Flüssigkeit mit einem k -Wert stattfindet, bei dem die dissipierte Energie ein Minimum annimmt. Bei gestreckten Rotationsellipsoiden ist dies bei $k = \infty$ der Fall. θ wird in diesem Fall zu Null, d.h. die Bewegung des Rotationsellipsoids ist zweidimensional.

Die allgemeine Lösung der Bewegungsgleichungen zeigt jedoch, daß ein Rotationsellipsoid eine Präzessionsbewegung ausführen kann, d.h. die große Hauptachse beschreibt eine periodisch sich wiederholende Bahn auf der Oberfläche eines Kegels um das Lot auf die Strömungsebene. Eirich et.al. /33/ beobachteten sowohl diesen Effekt experimentell mit zylindrischen (Seide-) Teilchen in einem gläsernen Rotationsviskosimeter, als auch die nach der Jeffrey'schen Hypothese vorhergesagte zweidimensionale Teilchenbewegung.

Im folgenden Schritt (nach Aufstellung und Integration der Bewegungsgleichungen für Rotationsellipsoide) vollzieht Jeffrey analog Einstein die Berechnung der Dissipationswärme der gestörten und ungestörten Matrixflüssigkeit (d.h. mit und ohne suspendiertes Ellipsoid), den Übergang von der Änderung der dissipierten Energie auf die Änderung der Viskosität des Gesamtsystems und den Schluß von einem auf beliebig viele in der Flüssigkeit suspendierte Rotationsellipsoide. Die Form des von Jeffrey /85/ angegebenen Viskositäts-Konzentrations-Ansatzes entspricht Gleichung (3.3). Die Größe ν_2 hängt jedoch im Gegensatz zum Einstein'schen Ansatz /77/ vom Betrag der in der Strömung dissipierten Energie ab, der vom Achsenverhältnis $p = \frac{a}{b}$ der Rotationsellipsoide und der erwähnten (unbestimmten) Integrationskonstante k beeinflusst wird. Jeffrey berechnet deshalb ν_2 nur für die Grenzwerte maximaler und minimaler dissipierter Energie. Abb.3.6 a und b zeigen die Ergebnisse als Funktion des Achsenverhältnisses $p = \frac{a}{b}$ der Rotationsellipsoide.

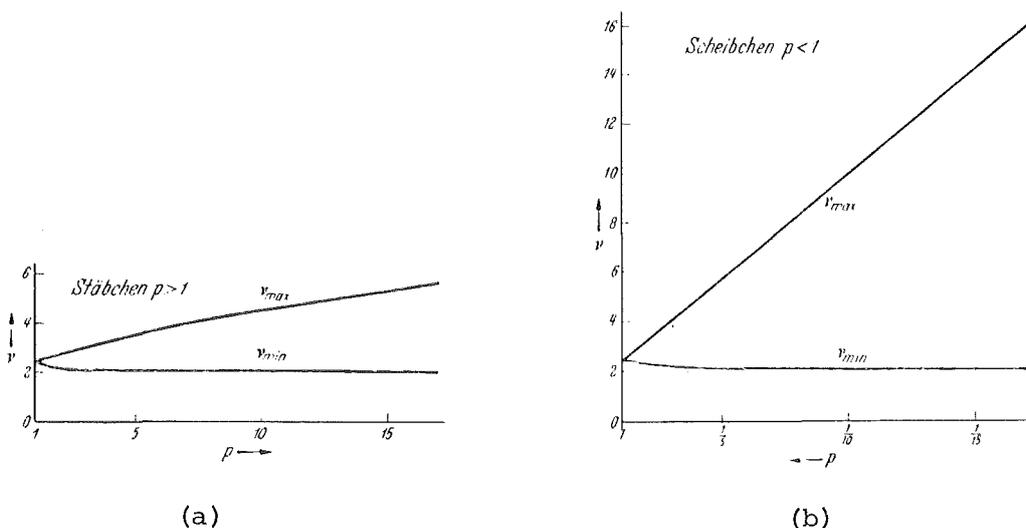


Abb.3.6.: Die Abhängigkeit des Faktors ν_2 vom Achsenverhältnis $p = \frac{a}{b}$ der Rotationsellipsoide /85/.

Gegenstand der Arbeit von Eisenschitz /87/ im Jahre 1932 vorgestellten Arbeit ist es, für sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten die relative Viskosität von Suspensionen mit "langgestreckten" Teilchen ($\frac{a}{b} \gg 1$) aus der Jeffrey'schen Arbeit explizit in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis $\frac{a}{b}$ zu berechnen. Der Autor begründet die Unbestimmtheit in der Jeffrey'schen Arbeit mit der Vernachlässigung der Trägheitskräfte. Er selbst löst diese Unbestimmtheit jedoch ebenfalls nicht, sondern begründet die Vernachlässigung der Trägheitsterme damit, daß bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten die Trägheitskräfte "mit höherer Ordnung verschwinden als die Reibungskräfte". Folgende Beziehung zur Berechnung der relativen Viskosität von Suspensionen mit suspendierten gestreckten Rotationsellipsoiden wird erhalten:

$$\eta_r = 1 + v_3 \cdot c \quad (3.3b)$$

$$\text{mit } v_3 = \frac{1,15}{\pi} \cdot \frac{a}{b} \cdot \left(\ln \frac{2a}{b}\right)^{-1}$$

($\frac{a}{b} \gg 1$, Schergefälle sehr klein).

In einer von Peterlin /31/ im Jahre 1939 vorgestellten Arbeit werden die Jeffrey'schen Rechnungen und Überlegungen zum Viskositätsverhalten von Ellipsoidsuspensionen vorangetrieben. Peterlin berücksichtigt bei seinen Betrachtungen zusätzlich den Einschaltvorgang mit beliebiger Anfangsteilchenorientierung in der Flüssigkeit und den Einfluß einer evtl. wirksamen Brown'schen Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle auf die relative Viskosität. Das Ergebnis der Peterlin'schen Ausführungen ist wie folgt darzustellen:

- (1) Bei genügend langsamen "Einschalten" des Strömungsvorganges (d.h. wenn die auftretenden Beschleunigungen und Drehmomente am Teilchen nicht größer als bei stationärer Flüssigkeitsströmung sind) ist der Einschaltvorgang ohne Einfluß auf die Endverteilung der Teilchenhauptachse.
- (2) Im rein hydrodynamischen Fall (ohne Brown'sche Molekularbewegung) ist die Teilchenverteilung abhängig von der Ausgangsverteilung bei ruhender Strömung; die ursprüngliche Orientierung der Teilchen stellt sich periodisch immer wieder ein (Pendeln der Teilchenhauptachsen).

(3) Die Berechnung der Konstanten ν in Gleichung (3.3) /77,85/ erfolgt mit Hilfe des Mittelwerts aus der Verteilungsfunktion der Teilchenachsen im ebenen Fall ($\theta = 0$) und unter Berücksichtigung der Brown'schen Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle abhängig vom Schergefälle D .

Peterlin greift zur Berücksichtigung der Brown'schen Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle auf die Verteilungsfunktion der Teilchenhauptachsen auf Überlegungen von Gans /51/ zurück: Die regellose Bewegung der Moleküle der Matrixflüssigkeit (Brown'sche Molekularbewegung) erteilt den in ihr suspendierten Teilchen Stoßimpulse. Ein Maß für die Stärke der hierdurch hervorgerufenen zusätzlichen Drehung eines Partikels im Strömungsfeld stellt die von Gans berechnete sogenannte Rotationsdiffusionskonstante $D_{\text{rot}} = f(T, \frac{a}{b}, \eta_0)$ dar, wobei die Betrachtung der relativen Viskosität von Suspensionen ohne Berücksichtigung der Brown'schen Molekularbewegung, d.h. rein hydrodynamisch, erst ab einem mittleren Teilchendurchmesser von $> 4 \mu\text{m}$ (bei einer Matrixviskosität von 1 mPa s) möglich ist.

In seiner Arbeit führt Peterlin - wie erwähnt - eine Vereinfachung der von /85/ aufgestellten Bewegungsgleichung für Rotationsellipsoide aus, indem er sinnvollerweise die Bewegung der Teilchen auf den zeitlichen Mittelwert bezieht. Eine grobe Vereinfachung macht Peterlin jedoch, indem er sich bei der Berechnung der Verteilungsfunktion der Teilchenhauptachsen im Strömungsfeld auf den ebenen Fall ($\theta = 0$) beschränkt. Dies bedeutet, daß er nur Rotationsellipsoide in seiner Rechnung berücksichtigt, deren Rotationsachsen senkrecht auf der Strömungsebene stehen (d.h. im Couette'schen Meßsystem parallel zur Zylinderachse). Das Ergebnis der Betrachtungen Peterlins führt auf eine der Einstein-Gleichung (Gleichung (3.3)) analoge Beziehung, wobei der Faktor $\nu = \nu_4$ eine Funktion des Achsenverhältnisses $\frac{a}{b}$, des Schergefalles D und der Rotationskonstanten D_{rot} /51/ darstellt.

Auf die Ergebnisse von Jeffrey /85/ und Peterlin /31/ zurückgreifend stellten H. Kuhn und W. Kuhn /36/ im Jahre 1945 eine weitere Arbeit zur Viskosität von Suspensionen mit nicht-sphärischen Partikeln vor. Verschiedene hydrodynamische Berechnungen mit unterschiedlichen Teilchenmodellen werden durchgeführt unter Berücksichtigung von

- (1) der Verteilungsfunktion der Teilchenachsen im Strömungsfeld;
- (2) der Wirkung der Brown'schen Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle auf die Verteilungsfunktion und damit auf die Viskosität;
- (3) der Größe des Schergefälles im Strömungsfeld.

Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die Darstellung der Überlegungen zu Rotationsellipsoid-Suspensionen. Kuhn und Kuhn gehen von folgender Denkweise aus: unter Berücksichtigung der von Peterlin /31/ angegebenen Verteilungsfunktion $\bar{\rho} = f(\theta, \phi)$ der Teilchenhauptachsen in Abhängigkeit vom Schergefälle (wobei sie die erwähnte grobe und in ihrer Auswirkung auf das Gesamtergebnis nicht abgeschätzten Vereinfachung $\theta = 0$ mit übernehmen) berechnen sie zum einen die in der Strömung infolge der Relativbewegung zwischen dem Teilchen und der Strömung (Teilchenrotation) dissipativ umgesetzte mechanische Energie \dot{E}_1 :

$$\dot{E}_1 = \int_0^{2\pi} \frac{dA_{\text{Strö.}}}{dt} \cdot \bar{\rho}(\theta, \phi) d\theta d\phi .$$

Zum anderen geben sich die durch die Brown'sche Bewegung hervorgerufene zusätzliche Energiedissipation an:

$$\dot{E}_2 = \int_0^{2\pi} \frac{dA_{\text{Diff.}}}{dt} \cdot \bar{\rho}(\theta, \phi) d\theta d\phi .$$

Der Energieterm $dA_{\text{Strö.}}/dt$ entspricht dem Ergebnis der hydrodynamischen Rechnung von Jeffrey /85/ zur Bewegung von Rotationsellipsoiden im Strömungsfeld. Der Term $dA_{\text{Diff.}}/dt$ berücksichtigt den durch die Brown'sche Bewegung hervorgerufenen zusätzlichen dissipativen Energieanteil mit Hilfe der schon erwähnten Berechnungen von Gans /51/.

Die Berechnung der o.g. Integrale und die Berücksichtigung der (z.B von Einstein /77/ berechneten) dissipativen Energie eines strömenden Mediums ohne suspendierte Teilchen führen Kuhn und Kuhn zu verschiedenen Ansätzen zur relativen Viskosität von Suspensionen. Für gestreckte Rotationsellipsoide mit $p = \frac{a}{b} < 15$ ergibt sich unter Berücksichtigung der Brown'schen Bewegung für kleine Schergefälle D :

$$\eta_r = 1 + [2,5 + 0,4075 (p-1)^{1,508}] c \quad , \quad (3.3c)$$

und für große Schergefälle D

$$\eta_r = 1 + (\eta_{r(D=0)})^{-1} \cdot (1 - \alpha_{rot}^2 \cdot 0,423 \cdot \frac{p-1}{p+3}) \quad (3.3d)$$

$$\text{mit } \alpha_{rot} = \frac{D}{4 D_{rot}}$$

(c = Volumenkonzentration der dispergierten Phase, p = a/b,

D_{rot} = Rotationsdiffusionskonstante /51/).

Für D_{rot} → 0 ergeben sich identische Ausdrücke (Gln. 3.3c,d),

d.h. im rein hydrodynamischen Fall (ohne Berücksichtigung Brown'scher Molekularbewegungen) ist keine Unterscheidung bezüglich der Größe des Schergefälles erforderlich. Für Achsenverhältnisse $\frac{a}{b} > 15$ geben Kuhn/Kuhn (für den hydrodynamischen Fall, d.h. für große Dispergenten (vgl. Kap.3.1.1)) folgende Beziehung an:

$$\eta_r = 1 + v_5 \cdot c \quad (3.3e)$$

$$\text{mit } v_5 = 1,6 + \left[\frac{(\frac{a}{b})^2}{5} \right] \cdot \left[(3 \ln (2 \frac{a}{b}) - 4,5)^{-1} + (\ln (2 \frac{a}{b}) - 0,5)^{-1} \right].$$

In der folgenden tabellarischen Aufstellung (Tab.3.4) werden die aus kontinuumsmechanischen, d.h. hydrodynamischen Überlegungen entwickelten Ansätze für Kugel- und Ellipsoidsuspensionen wiedergegeben. Das gemeinsame Merkmal aller dieser Beziehungen, die explizite Vernachlässigung der Wechselwirkung der dispergierten Partikel untereinander (d.h. der gegenseitigen Beeinflussung des Strömungsfeldes rund um ein Partikel) bei der Herleitung führt dazu, daß ihr Gültigkeitsbereich auf stark verdünnte Suspensionen (c < ca. 2 Vol.%) limitiert ist.

Verschiedene Autoren versuchten - nachdem sich gezeigt hatte, daß die hydrodynamische Berechnungsweise der Störung eines Strömungsfeldes durch suspendierte Partikel prinzipiell zum Erfolg führen muß (mathematische Schwierigkeiten hierbei ausgeklammert) - auf diesem Wege auch für höhere Dispergentenkonzentrationen zu Lösungen zu kommen. Guth und Simha /82/ stellten im Jahre 1936 eine Arbeit vor, in der sie von der

	Gleichung	Konstanten	Dispergent	Autor
I	$\eta_r = 1 + \nu c$	$\nu = 2.5$	Kugel	Einstein (1906) [77]
II	$\eta_r = 1 + \nu_1 c$	$\nu_1 = 2.5 + 5/32 \cdot 2.5 r/d$ r - Kugel \emptyset d - Wandabstand	Kugel	Guth/Simha (1936) [81]
III	$\eta_r = 1 + \nu_2 c$	$\nu_2 = f(a/b)$ a/b = Achsenverhältnis Rotationsellipsoid	Rot.ellipsoid	Jeffrey (1923) [85]
IV	$\eta_r = 1 - \nu_3 c$	$\nu_3 = \frac{1.15}{\pi} \cdot a/b \cdot (\ln \frac{2a}{b})^{-1}$ ($a/b \gg 1$ Schergefälle \ll)		Eisenschitz (1932) [87]
V	$\eta_r = 1 + \nu_4 c$	$\nu_4 = f(a/b, D)$ D - Schergefälle	Rot.ellipsoid	Peterlin (1939) [31]
VI	$\eta_r = 1 + \nu_5 c$	$\nu_5 = 2.50 + 0.4075 \cdot (a/b - 1)^{1.508}$ ($a/b < 15$)	Rot.ellipsoid	Kuhn/Kuhn (1945) [36,37]
VII	$\eta_r = 1 + \nu_6 c$	$\nu_6 = 1.6 + [(a/b)^2/5] \cdot [(3 \ln(2a/b) - 4.5)^{-1} + (\ln(2a/b) - 0.5)^{-1}]$ ($a/b > 15$)	Rot.ellipsoid	Kuhn/Kuhn (1945) [36,37]

Tab.3.4: Hydrodynamisch hergeleitete Ansätze zur Beschreibung der relativen Viskosität η_r für kleine Dispergentenkonzentrationen c .

Einstein'schen Lösung der Bewegungsgleichungen für eine suspendierte Kugel ausgehen. Mit konsequenter hydrodynamischer Rechnung wird die Störung des Strömungsfeldes durch eine zweite suspendierte Kugel ermittelt. Von der vorgestellten Potenzreihe in c zur Beschreibung der relativen Viskosität

$$\eta_r = 1 + \nu c + \bar{\mu} c^2 + \dots \quad (3.4)$$

$$\nu = 2,5; \quad \bar{\mu} = \frac{109}{14}$$

wurden wegen mathematischer Schwierigkeiten nur die ersten beiden Koeffizienten berechnet, so daß der Ansatz den Einfluß der Wechselwirkung von kugelförmigen Teilchen nur bei "mäßigen" Konzentrationen ($c \approx 0,03$) berücksichtigt. Dies bedeutet nur einen geringen Fortschritt gegenüber der Lösung von Einstein /77/.

Ein häufig in der Physik beschrittener Weg, den Gültigkeitsbereich bestehender gesicherter Beziehungen zu erweitern, ist die sogenannte differentielle Methode. So wurde diese Methode beispielsweise von Bruggemann /53/ zur Erweiterung bestehender Beziehungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit zweiphasiger fester Systeme angewandt. Sie betrachtete dabei zunächst ein System mit relativ kleiner Konzentration an dispergierter Phase - dessen Leitfähigkeit berechenbar ist - als quasihomogen, d.h. einphasig. Das Hinzufügen einer kleinen Menge des Dispergenten zu der quasihomogenen (zweiphasigen) Matrix erlaubt dann durch Integration die Berechnung der neuen Matrixleitfähigkeit.

Brinkman /34/ beschreitet im Jahre 1952 ebenfalls diesen Weg, indem er ausgehend von einer die Einstein'schen Bedingungen erfüllenden Suspension (die er als quasihomogene Matrixflüssigkeit betrachtet) die Dispergentenkonzentration schrittweise um ein dc erhöht:

$$\eta_r + d\eta_r = 1 + 2,5 (c + dc).$$

Durch Integration wird daraus die Beziehung

$$\eta_r = (1-c)^{-2,5} \tag{3.5}$$

erhalten.

Die Anwendung der differentiellen Methode für zweiphasige Systeme führt für Festkörper, wie es u.a. /1,2,55/ zeigen, zu experimentell gesicherten Ergebnissen, da sowohl zeitlich wie räumlich keine mikrostrukturellen Veränderungen im zweiphasigen System zu erwarten sind. Bei Suspensionen führt eine derartige kontinuumsmechanische Betrachtungsweise jedoch zu Fehlschlüssen, da entscheidende Faktoren, die aus der Teilchenbewegung in der Matrixflüssigkeit resultieren, keine Berücksichtigung

finden. Die Autoren der im folgenden vorgestellten auf hydrodynamischen Grundlagen basierenden Ansätze versuchten bei der Herleitung ihrer Beziehungen dieser Tatsache Rechnung zu tragen.

Ausgehend von der Gültigkeit der Einstein'schen Beziehung für kleine Konzentrationen an fester Phase entwickelt Roscoe /79/ im Jahre 1952 einen dem Brinkman'schen /30/ fast identischen Ansatz. Bei seiner Herleitung betrachtet er im Unterschied zu /34/ bezüglich der Teilchengröße reale Systeme, d.h. Größenspektren. Zusätzlich erweitert Roscoe seine Gleichung um einen Faktor \bar{m} , der die Wechselwirkung von suspendierten Teilchen untereinander in ihrer Wirkung auf die relative Viskosität berücksichtigen soll:

$$\eta_r = (1 - \bar{m}c)^{-2,5} \quad (3.5a)$$

Roscoe macht sich bei der Begründung des Faktors \bar{m} Überlegungen von Vand /30/ zu eigen, nach denen in einer strömenden Suspension Kollisionen zwischen Teilchen stattfinden. Das Auftreten von "collision doublets", d.h. kurzzeitigen Zweieranordnungen von Teilchen aufgrund des Wirkens Van der Waals'scher Kräfte, bewirkt nach /30/ eine Abnahme der an der Strömung teilnehmenden Flüssigkeitsmenge ("frozen liquid"), oder umgekehrt eine Zunahme der "effektiven" Teilchenkonzentration um den Faktor \bar{m} . Roscoe bestimmt $\bar{m} = 1,35 = \frac{1}{0,74}$ aus Überlegungen zur maximalen Packungsdichte von monodispersen kugelförmigen Dispergenten ($c_{\max} = 0,74$). Für polydisperse Systeme gibt er $\bar{m} = 1$ an.

Nach /82/ können Van der Waals'sche Kräfte nur bei sehr kurzen Entfernungen zwischen Molekülen eine solche Verringerung des Flüssigkeitsanteils bewirken. Da die Entfernung zwischen den suspendierten Teilchen wie auch ihre Größe gemessen an Moleküldimensionen groß sind, sind die Überlegungen von /78,30/ nicht unbedingt als physikalisch begründet anzusehen. Es ist weiter die Frage zu stellen, weshalb Roscoe /78/ inkonsequenterweise nur bei monodispersen Systemen eine Korrektur bezüglich der Wechselwirkung zwischen suspendierten Teilchen anzubringen für nötig hält.

Simha /88/ geht in seiner im Jahre 1952 vorgestellten Betrachtung davon aus, daß beginnend von kleinen Konzentrationen an die Wechselwirkung von

Teilchen untereinander durch zwei verschiedene Größen gesteuert wird:

- (1) durch den sogenannten mittleren intermolekularen Abstand R' von Teilchen zueinander, und
- (2) durch den Entfernungsbereich L' , den ein suspendiertes Teilchen hydrodynamisch beeinflussen kann.

Während die Größe R' durch die Angabe der Volumenkonzentration c charakterisiert wird, erfolgt die Behandlung der Größe L' durch die Einführung einer fiktiven Flüssigkeitskugel um ein beliebiges suspendiertes kugelförmiges Teilchen. Innerhalb dieser Flüssigkeitskugeln mit dem Radius r soll das Strömungsfeld durch eine in ihr suspendierte Kugel mit dem Radius \bar{a} gestört sein, außerhalb soll keine Beeinflussung mehr vorliegen.

Eine konsequente hydrodynamische Rechnung (vergleichbar mit der Einsteinschen /77/) führt Simha auf die Beziehung

$$\eta_r = 1 + 2,5 \lambda' c . \quad (3.6)$$

Der "interaction factor" λ' ergibt sich aus der Rechnung als Funktion von $y = \frac{\bar{a}}{r}$ zu

$$\lambda' = \frac{4 (1-y^7)}{[4 (1+y^{10}) - 25 y^3 (1+y^4) + 42 y^5]}$$

Happel /70/ greift die Überlegungen von Simha auf und stellt im Jahr 1957 folgenden Ansatz vor:

$$\eta_r = 1 + 5,5 \psi c . \quad (3.7)$$

Im Gegensatz zu /88/ vollzieht Happel seine hydrodynamischen Rechnungen nicht mit einer scharf begrenzten (fiktiven) Flüssigkeitskugel um ein suspendiertes Teilchen, sondern er betrachtet einen kontinuierlichen Übergang vom gestörten zum umgebenden ungestörten Strömungsfeld. Die "interaction"-Größe ψ ergibt sich nach /70/ zu

$$\psi = \frac{1 + 5,5 y^3 [4 y^7 - \frac{84}{11} y^2 + 10]}{[10 (1-y^{10}) - 25 y^3 (1-y^4)]}$$

($y = \bar{a}/r$).

Die konsequente Betrachtung ihrer Modelle führt sowohl Simha /88/ als auch Happel /70/ zu dem Problem, eine Abschätzung des Durchmessers der fiktiven Flüssigkeitskugeln durchzuführen. Während Simha /88/ dieses Problem im Raum stehen läßt, gibt Happel /70/ ohne ausreichende physikalische Begründung eine Abhängigkeit des Radienverhältnisses der fiktiven Flüssigkeitskugel zum suspendierten kugelförmigen Partikel von der Volumenkonzentration an ($\gamma = \bar{a}/r = \sqrt[3]{c}$).

Den in diesem Abschnitt bisher vorgestellten Ansätzen aus der Literatur für

- Kugelsuspensionen mit kleinen Dispergentenkonzentrationen,
- Rotationsellipsoidsuspensionen mit geringen Dispergentenkonzentrationen,

sowie Versuchen einer Ausdehnung des Gültigkeitsbereiches für

- Kugelsuspensionen mit großen Dispergentenkonzentrationen

liegen als Basis hydrodynamische, d.h. kontinuumsmechanische Überlegungen und Berechnungen zugrunde. Ansätze zur Beschreibung der relativen Viskosität von Suspensionen, die im Gegensatz hierzu - wie bereits angedeutet - die Betrachtung des Vielteilchenproblems versuchen und damit den kontinuumsmechanischen Weg verlassen, werden im folgenden vorgestellt.

In seiner 1910 veröffentlichten Arbeit geht Hatschek /35/ von der Newtonschen Definition der Viskosität aus. Er berechnet die erforderliche Arbeit W_1 zum Verschieben zweier planparalleler Platten, zwischen denen sich eine Flüssigkeit befindet:

$$W_1 = \eta_0 \frac{v^2}{l} \quad (3.8a)$$

(v = Verschiebungsgeschwindigkeit der Platten, l = Plattenabstand)

Im nächsten Schritt ermittelt Hatschek mit Hilfe der Stokes'schen Widerstandsgleichung /21/ die erforderliche Arbeit W_2 , um n' kugelförmige Teil-

chen mit der Geschwindigkeit v translatorisch in o.g. Flüssigkeit zu verschieben:

$$W_2 = 6 \eta_0 \cdot \pi \cdot \frac{r^3}{n^3} \cdot \frac{v^2}{l} \quad (3.8b)$$

(r = Teilchenradius, n' = Anzahl der suspendierten Teilchen).

Befindet sich zwischen den beiden planparallelen Platten statt der homogenen Matrixflüssigkeit eine homogene Kugelsuspension, so ändert sich die Gesamtviskosität des Systems von η_0 auf η . Gleichung (3.8a) wird dann zu

$$W_0 = \eta \frac{v^2}{l} \quad (3.8c)$$

Der Vergleich $W_0 = W_1 + W_2$ führt /35/ zu der Beziehung

$$\eta_r = 1 + 4,5 c \quad (3.8)$$

die ohne Konzentrationsbeschränkung die relative Viskosität von Suspensionen wiedergeben soll. Diese explizite Aussage Hatscheks ist im Zusammenhang mit Voraussetzungen, die die von ihm benutzte Stokes-Näherungsgleichung macht, nicht haltbar. Die Stokes-Gleichung betrachtet das isolierte Kugelströmungsproblem. Störungen des Strömungsfeldes durch die Anwesenheit weiterer Kugeln werden, neben einer Vernachlässigung von Trägheitstermen - die nach Beurteilung von Autoren (die Arbeiten auf hydrodynamischen Berechnungsgrundlagen durchführten) dem Betrage nach nicht unerheblich sind - nicht berücksichtigt.

Eine andere Vorstellung entwickelte de Bruijn /32/ im Jahre 1943: Die Existenz eines Schergefälles D in einer strömenden Flüssigkeit bewirkt, daß ein in ihr suspendiertes kugelförmiges Teilchen in Rotation versetzt wird. Die Rotationsgeschwindigkeit v ergibt sich (vollständiges Haften der Flüssigkeit an der Teilchenoberfläche vorausgesetzt) zu $v = \frac{D}{2}$. De Bruijn folgert weiter, daß nahe der Oberfläche eines jeden suspendierten Teilchens die Flüssigkeit die Bewegung des Teilchens mitmachen muß, d.h. eine zusätzliche Bewegung in der Flüssigkeit entsteht. Aus Betrachtungen zu dem daraus entstehenden neuen ("effektiven") Schergefälle in der Strömung folgt unter Berücksichtigung von Berechnungen von Burgers /89/ folgende Beziehung zur relativen Viskosität von Kugelsuspensionen (ohne Konzentrationsbeschränkung):

$$\eta_r = (1 - 2,5 c + 1,552 c^2)^{-1} \quad (3.9)$$

Die Größe $1,552 c^2 = 2,5 k c^2$ soll den Einfluß einer erhöhten Dispergentenkonzentration berücksichtigen, wobei de Bruijn die aus der Rechnung nicht bestimmbare Korrekturgröße k auf recht grobe Weise eliminiert: Ausgehend von der Vorstellung völlig regelmäßiger und gleich großer Kugeln in der Suspension ergibt sich theoretisch die größte Raumerfüllung bei einer Volumenkonzentration $c = 0,74$ (kubisch flächenzentrierte Anordnung). Dieser Dispergentenkonzentration schreibt /32/ die Viskosität unendlich zu (unter der Voraussetzung, daß die Viskosität der festen Phase unendlich sei) und paßt die Konstante k dementsprechend an.

Das physikalische Konzept von /32/ zur Herleitung seiner Beziehung (Gleichung (3.9)) beruht auf zwei entscheidenden Voraussetzungen:

- (a) Die von einem suspendierten kugelförmigen Teilchen durch Rotation im Geschwindigkeitsgefälle einer Strömung hervorgerufene Störung des Strömungsfeldes sei proportional der Winkelgeschwindigkeit des Teilchens; und
- (b) die Störung sei proportional der Anzahl der in der Suspension vorhandenen Teilchen.

Diese für die Rechnungen de Bruijn /32/ unumgänglichen Voraussetzungen stellen nach eigenen Aussagen lediglich eine "first approximation" dar, so daß im Zusammenhang mit den bereits vorgetragenen Kritikpunkten dem de Bruijn'schen Ansatz (Gleichung (3.9)) eine saubere physikalische Beweisführung abgesprochen werden muß.

Geht man von einer kinematischen Betrachtungsweise aus, so ist die Änderung der Viskosität durch die Änderung der Schubspannung in einer (durch suspendierte Teilchen) gestörten (Couette'schen) Strömung berechenbar:

$$\frac{d\eta}{\eta} = - \frac{dD}{D}$$

(D = Schergefälle).

Im Rahmen seiner im Jahre 1948 vorgestellten Arbeit beschreibt Vand /30/ diesen Weg und berechnet die Änderung der Schubspannung in einem

(Couette'schen) Strömungsfeld infolge eines in ihm suspendierten starren kugelförmigen Teilchens. Unter Vernachlässigung von Wechselwirkungskräften zwischen den Teilchen (d.h. bei kleinen Konzentrationen an fester Phase) und homogener Verteilung der Teilchen im Strömungsfeld erhält er eine exponentielle Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Dispergentenkonzentration:

$$\eta_r = \exp \bar{k}_1 \cdot c \quad (3.10a)$$

($\bar{k}_1 = 2,5$ - kugelförmige Teilchen -).

Im weiteren Verlauf seiner Überlegungen berücksichtigt Vand /30/ die gegenseitige Wechselwirkung von Teilchen, d.h. er berechnet die Modifikation des Strömungsfeldes um ein kugelförmiges Teilchen durch sich in der Nähe befindliche Teilchen. In der durch hydrodynamische Rechnung ermittelten Beziehung

$$\eta_r = \exp \left(\frac{\bar{k}_1 c}{1 - Q' c} \right) \quad (3.10b)$$

ist eine sogenannte hydrodynamische Wechselwirkungskonstante Q' enthalten, deren Wert sich nach /30/ zu

$$Q' = \frac{39}{64}$$

ergibt.

Eine weitere Modifikation erfährt Gleichung (3.10a) durch die Berücksichtigung von Kollisionen zwischen Teilchen. Unter Vernachlässigung der Brown'schen Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle (gültig für suspendierte Teilchen $> 4 \mu\text{m}$ /31,51/), dem Nichtvorhandensein anziehender oder abstoßender Kräfte zwischen den Teilchen und unter der Voraussetzung kleiner Schubspannungen berechnet Vand /30/ mit Hilfe geometrischer Überlegungen im folgenden die Zeit, die zwei Teilchen nach einer Kollision beieinander verbringen. Vand berücksichtigt bei seinen Überlegungen nur die Bildung von sogenannten doublets, d.h. kurzzeitigen Konfigurationen zweier suspendierter Kugeln, und berechnet für ihre mittlere Lebensdauer eine Kollisionszeitkonstante von $\bar{r}_2 = 4$. Folgende von /30/ weder physikalisch noch mathematisch begründete Vorstellung eines Kollisionsvorganges von

zwei Kugeln ermöglicht dies: Kollidieren zwei Kugeln infolge des Geschwindigkeitsgradienten in der Strömung, so rollen diese solange aneinander ab, bis eine fiktive die Kugelmittelpunkte verbindende Linie senkrecht zur Strömungsrichtung steht. Erst dann trennen sich beide Kollisionspartner. Verschiedene Autoren, Mooney /39/, Roscoe /78/, Manley/Mason /72/, teilen diese Vorstellung nicht. Die beiden letztgenannten Autoren /72/ beobachteten in experimentellen Untersuchungen mit einem gläsernen Ostwald-Kapillarviskosimeter einen ganz anderen Kollisionsmechanismus: Nach einer Kollision von zwei Kugeln rotieren diese um eine Achse senkrecht zur Strömungsebene (Ebene der Strömungsrichtung und des Geschwindigkeitsgradienten) mit konstanter Winkelgeschwindigkeit, wobei keine Relativbewegung an den Kontaktstellen auftritt. Die mittlere doublet - "Lebensdauer" ergibt sich daraus exakt zum doppelten Wert wie die von Vand /30/ berechnete.

Die Vorstellung, daß die zwischen Teilchenkonfiguration (z.B. doublets) befindliche Flüssigkeit nicht mehr am Strömungsvorgang teilnimmt ("frozen liquid"), führt nach /30/ zu einer fiktiven Erhöhung der Konzentration der zweiten Phase. Dem wird durch die Einführung sogenannter dimensionsloser Formfaktoren \bar{k}_n Rechnung getragen. Vand ermittelt diese aus geometrischen Betrachtungen unter Rückgriff auf hydrodynamische Rechnungen von Einstein /77/. Vand /30/ läßt seine Theorie für Teilchenkonfiguration höherer Ordnung (z.B. triplets) offen und gibt folgende endgültige Beziehung zur relativen Viskosität von Kugelsuspensionen an (die Wechselwirkung von Teilchen untereinander und die Bildung von doublets berücksichtigt):

$$\eta_r = \exp [(\bar{k}_1 c + \bar{r}_2 (\bar{k}_2 - \bar{k}_1) c^2) \cdot (1 - Q'c)^{-1}] \quad (3.10)$$

$$\bar{r}_2 = 4; \quad \bar{k}_1 = 2,5; \quad \bar{k}_2 = 3,175; \quad Q' = \frac{39}{64} .$$

Wegen der physikalisch und mathematisch nicht begründeten und in der Literatur umstrittenen Vorstellung zum Kollisionsmechanismus von suspendierten Kugeln, kann die Theorie von Vand /30/ nur als konsequente mathematische Betrachtung einer nicht gesicherten Modellvorstellung betrachtet werden. Wie die Ausführungen zu den das Vielteilchenproblem (atomistische Betrachtungsweise) behandelnden Ansätzen gezeigt haben (vgl. Tab.3.5), führen derartige Betrachtungsweisen immer auf Größen, die mit physikalisch be-

gründeten Argumenten nicht belastbar sind. Als Alternative bietet sich ein Verlassen dieses Weges in Richtung kontinuumsmechanischer Betrachtung der Problematik an.

	Originalgleichung	Konstanten	Autor
I	$\eta_r = 1 + v_1 c$	$v_1 = 4.5$	Hatschek (1910) [35]
II	$\eta_r = (1 - vc + vkc^2)^{-1}$	$v = 2.5$ $k = 0.62$	de Bruijn (1943) [32]
III	$\eta_r = \exp [(\bar{k}_1 c + \bar{r}_2 (\bar{k}_2 - \bar{k}_1) c^2) (1 - Qc)^{-1}]$	$\bar{k}_1 = 2.5$ $\bar{k}_2 = 3.175$ $\bar{r}_2 = 4.0$ $Q' = 39/64$	Vand (1948) [30]

Tab.3.5: Auf Überlegungen zur Lösung des Vielteilchenproblems basierende Beziehungen zur Beschreibung der relativen Viskosität von Kugelsuspensionen.

Wie die Reihenentwicklungen der in Tab.3.6 wiedergegebenen auf hydrodynamischen Überlegungen basierenden Ansätze zeigen, koinzidieren die vorgestellten Beziehungen (mit Ausnahme von Gleichung (V)) in den ersten beiden Gliedern mit dem Ansatz von Einstein /77/ (Gleichung (3.3)), dessen Herleitung innerhalb der gemachten Randbedingungen hydrodynamisch exakt ist.

Das breite Spektrum von möglichen mehr- oder minder hydrodynamisch exakt berechneten Kurven zur Beschreibung der relativen Viskosität von Suspensionen in Abhängigkeit von der Dispergenterkonzentration (wie in Abb.3.7 dargestellt) führt - nicht zuletzt mit dem Scheitern der hochentwickelten Ansätze von Simha /88/ und Happel /70/ - jedoch zu der Hypothese, daß die rein hydrodynamische Betrachtungsweise, wie bisher in der Literatur verfolgt,

	Originalgleichung (a) Reihenentwicklung (b)	Konstanten	Autor
I	(a) $\eta_r = 1 + \nu c + \bar{\mu} c^2 + \dots$ (b) s.o.	$\nu = 2.5$ $\bar{\mu} = \frac{109}{14}$	Guth/Simha (1936) [82]
II	(a) $\eta_r = (1-c)^{-\bar{n}}$ (b) $\eta_r = 1 + 2.5c + \frac{35}{8} c^2 + \dots$	$\bar{n} = 2.5$	Brinkman (1952) [34]
III	(a) $\eta_r = (1-\bar{m}c)^{-\bar{n}}$ (b) $\eta_r = 1 + 2.5 \bar{m}c + \frac{35}{8} \bar{m}^2 c^2 + \dots$	$\bar{n} = 2.5$ $\bar{m} = 1 (1.35)$	Roscoe (1952) [78]
IV	(a) $\eta_r = 1 + \nu \cdot \lambda' \cdot c$ (b) $\eta_r = 1 + 2.5 \lambda' c + 6.25 \lambda'^2 c^2 + \dots$	$\nu = 2.5$ $\lambda' = f(\bar{a}/r)$ \bar{a}/r -Radien- verhältnis	Simha (1952) [88]
V	(a) $\eta_r = 1 + \nu_1 \Psi c$ (b) $\eta_r = 1 + 5.5 \Psi c + 30.25 \Psi^2 c^2 + \dots$	$\nu_1 = 5.5$ $\Psi = f(\bar{a}/r)$ \bar{a}/r -Radien- verhältnis	Happel (1957) [70]

Tab.3.6: Hydrodynamisch für höhere Dispergentenkonzentrationen hergeleitete Ansätze zur Beschreibung der relativen Viskosität η_r von Kugelsuspensionen.

bei der Behandlung des Viskositätsproblems von Suspensionen an einem gewissen Endpunkt angelangt ist. Auch wurden bisher - soweit bekannt - die hydrodynamischen Ansätze von Jeffrey /85/ für eine Erweiterung für höhere Dispergentenkonzentrationen nicht weiter verfolgt. Es kann nur vermutet werden, daß dies seinen Grund in den enormen mathematischen Schwierigkeiten bei der hydrodynamischen Behandlung der Bewegungsgleichungen von unregelmäßigen Teilchen findet.

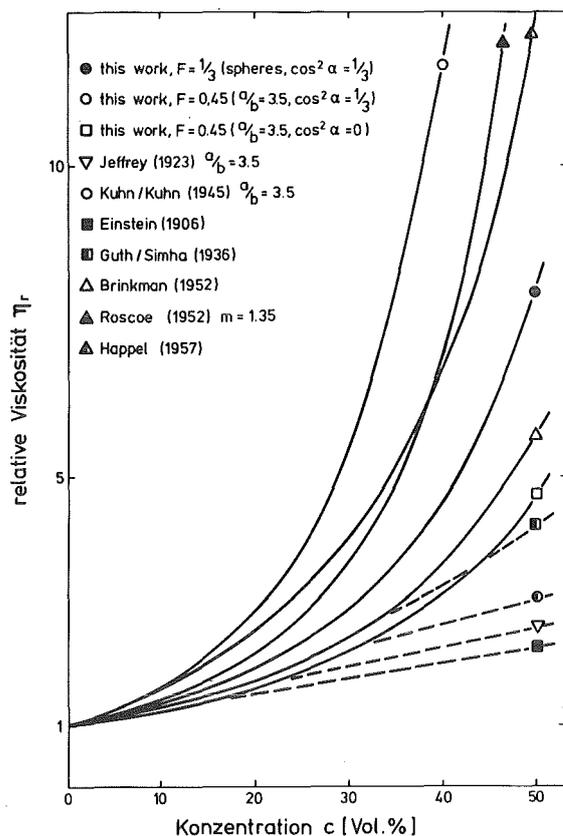


Abb.3.7.: Theoretisch auf hydrodynamischer Basis und nach Gleichung (3.2) errechnete Kurven.

Neben den bereits besprochenen Möglichkeiten einer kontinuumsmechanischen ("makroskopischen") Betrachtungsweise auf hydrodynamischem Wege stellt die aus dem Leitfähigkeitsansatz /1,2/ entwickelte Viskositätsbeziehung (Gleichung (3.2)) mit den freien Parametern Konzentration, Form und Orientierung der dispersen Phase eine Alternative dar. Wie in Abb.3.7. erkennbar, koinzidiert Gleichung (3.2) für kleine Konzentrationen ($c < 10$ Vol.%) und für Achsenverhältnisse von $\frac{a}{b} = 3,5$ mit den hydrodynamisch hergeleiteten Beziehungen von Jeffrey /85/ und Kuhn/Kuhn /36/. Mit in Abb.3.7. dargestellt ist dabei die mögliche Variationsbreite des am Gefüge meßbaren Orientierungsfaktors $\cos^2 \alpha$ von 0 (Orientierung parallel zur Strömungsrichtung) bis $\frac{1}{3}$ (statistische Orientierung) für gestreckte Partikel mit einem Achsenverhältnis von $\frac{a}{b} = 3,5$. Die Lage der anhand Gleichung (3.2) ermittelten theoretischen Kurve für Kugeln gegenüber den hydrodynamisch

hergeleiteten theoretischen Kurven verdeutlicht, daß mit den unabhängig voneinander bestimmbar Parametern Form und Orientierung der dispersen Phase reale Suspensionen sehr gut zu beschreiben sein werden.

3.1.2 Experimentelle Literaturdaten und Vergleich mit theoretischen Beziehungen

Die Tabellen 3.7 und 3.8 geben einen Überblick zu den Literaturuntersuchungen an Suspensionen. Es ist zu erkennen, daß knapp 80% aller Autoren Ergebnisse zu Suspensionen präsentieren, die weniger als 50 Vol.% an fester Phase enthalten. Ein erheblicher Anteil der Arbeiten (etwa $\frac{1}{3}$) beschäftigt sich dabei mit Dispergentenkonzentrationen kleiner 10 Vol.%, während nur etwa $\frac{1}{4}$ aller Arbeiten Ergebnisse zu hochkonzentrierten Suspensionen enthalten.

In über 40% aller Arbeiten werden Glaspartikel als Dispergenten benutzt, wobei die Dichte der Matrixflüssigkeit bis auf Ausnahmen so gesteuert wird, daß sich das Verhältnis Matrixdichte zu Dispergentendichte ρ_M/ρ_D zu eins ergibt. Die Beschaffenheit der Matrixflüssigkeit ist i.a. auch der Grund, warum (Ausnahme: /90/) alle Versuche bei Raumtemperatur bzw. nur wenig darüber oder darunter durchgeführt werden. Aussagen zu einem evtl. vorhandenen Temperatureinfluß auf das Viskositätsverhalten von Suspensionen lassen sich deshalb anhand der vorhandenen Literaturergebnisse nicht machen.

Suspensionen mit kugelförmigen Dispergenten wurden in der Vergangenheit mit Abstand am häufigsten untersucht. Knapp $\frac{1}{3}$ aller Autoren geben nicht-regelmäßige Teilchen bzw. auch genauer Stäbchen oder Linsen (oblates) an. Häufig werden jedoch nur ungenaue oder überhaupt keine Angaben zur Teilchenform gemacht ("nearly spherical particles", "irregular"). Der Durchmesserbereich von kugelförmigen und annähernd kugelförmigen Teilchen überstreicht den Bereich von 1-200 μm , das Längen- zu Durchmesser Verhältnis von gestreckten Teilchen 5-40. Allgemein ist festzustellen, daß die saubersten Angaben zur Teilchencharakterisierung bei Suspensionen mit Glas- und Polymerpartikeln als feste Phase zu finden sind.

Nr.	untersuchte Systeme	Prozent aller Arbeiten			Σ [%]	Teilchengröße [μm]
		Konzentrationsbereich [Vol. %]				
		<10	bis 50	>50		
1	Glas-Kugeln in organischen u./o. anorganischen Lösungsmitteln (org. u./o. anorg. L.)	2.7	25.0	8.3	36.1	1-205
1a	Glas-Stäbchen in org. u./o. anorg. L.	5.5	-	-	5.5	14-40 (L/D)
2	Nitrozellulose in org. u./o. anorg. L.	11.1	-	-	11.1	5-23 (L/D)
3	Polymer-Kugeln in org. u./o. anorg. L.	-	8.3	-	8.3	14-208
4	Latex (wässrige Gummilösung)	2.7	2.7	5.5	11.1	k.A.
5	Kaolin (wässrige Tonlösung)	-	5.5	-	5.5	2-10 (\emptyset Oblates) 3 Kugeln
6	Bitumen in H_2O	-	-	2.7	2.7	\approx 2.5
7	SiO_2 in Bitumen	-	-	2.7	2.7	1-60
8	B_4C in H_2O + Glyzerin	-	2.7	-	2.7	25-200
9	Stärke in H_2O	5.5	-	2.7	8.3	\approx 9
10	Farbpigmente in Leinöl	-	2.7	-	2.7	k.A.
11	Al_2O_3 in Stahl	2.7	-	-	2.7	\approx 20
		Σ [%]	30.5	47.2	22.3	100.0

Tab. 3.7: Experimentelle Untersuchungen an Suspensionen (Übersicht)
(L/D-Länge zu Durchmesser, k.A.-keine Angabe).

<u>Untersuchte Dispergentenform:</u>	Kugel	57.1 %
	Stäbchen	17.1 %
	Oblates	2.8 %
	unregelmäßige Teilchen	11.4 %
	keine Angaben (k.A)	11.4 %
<u>Benutzter Viskosimetertyp:</u>	Rotation	40.9 %
	Kapillar	34.1 %
	Kugelfall	11.4 %
	Kegel-Platte	6.8 %
	sonstige	2.3 %
	keine Angaben	4.5 %
<u>Verhältnis Flüssigkeitsdichte zu Dispergentendichte</u> ($\rho_{\text{Matrix}}/\rho_{\text{Disperg.}}$):	ca. 1	45.7 %
	ungleich 1	11.4 %
	keine Angaben	42.9 %

Tab. 3.8: Experimentelle Untersuchungen an Suspensionen (Übersicht).

Die Mehrzahl der in der Literatur aufzufindenden Untersuchungen wurden mit Rotationsviskosimetern durchgeführt, gefolgt von der versuchstechnisch einfacher zu handhabenden Kapillarviskosimetrie. Bei der Rotationsviskosimetrie werden häufig Viskosimeter vom Couette-Typ verwendet, wo Antrieb (Becher) und Drehmomentmessung (Rotor) getrennt sind. Diese meßtechnisch gegenüber dem Searle-Typ (Antrieb + Messung zusammengefaßt) einfachere Anordnung bietet - abgesehen von einem u.U. größeren baulichen Aufwand - den Vorteil, daß kein "slip", d.h. kein Gleiten zwischen Rotor und Flüssigkeit auftreten kann (besonder bei hohen Viskositäten): da der Rotor in Ruhe ist, wirken die Zentrifugalkräfte in der Suspension in Richtung der bewegten "Wand" (dem Becher).

Das Verhältnis ρ_M/ρ_D ist bekanntlich ein Maß für die Größe der Auftriebskräfte zwischen Matrixflüssigkeit und Dispergent. Je stärker ρ_M/ρ_D von 1 abweicht, je stärker ist die Tendenz zur Segregation zwischen den beiden Phasen, wobei bei Werten zwischen 1 und 0 die dispergierte Phase in der Flüssigkeit absinkt, während bei Werten größer 1 ein Aufschwimmen der zweiten Phase zu erwarten ist. Trotzdem werden in der Literatur häufig keine oder nur ungenaue Angaben zum Verhältnis ρ_M/ρ_D gemacht, so daß in diesen Fällen nicht auszuschließen ist, daß Werte ungleich 1 bei den Versuchen vorhanden waren.

In den folgenden Tabellen 3.9a bis e sind die wichtigsten Angaben zu den einzelnen Arbeiten aus der Literatur, die sich mit dem Viskositätsverhalten von Suspensionen befassen, aufgelistet. Die Reihenfolge der Arbeiten in der Zusammenstellung ergibt sich nach dem Erscheinungsjahr; das Verhältnis $\frac{a}{b}$ bedeutet bei Stäbchensuspensionen Länge zu Durchmesser, bei Rotationsellipsoiden große zu kleiner Halbachse. Fehlende Angaben werden mit k.A. (keine Angabe) bzw. mit Fragezeichen angezeigt. Die Angaben in Zeile IX ("nicht-Newton'sch abc =") sollen verdeutlichen, ab welcher Dispergentenkonzentration c eine nichtlineare Abhängigkeit zwischen η_r und c auftritt; ein kleiner Querstrich bedeutet hier ein lineares η_r - c -Verhalten im untersuchten Konzentrationsbereich.

Obwohl etwa $\frac{1}{3}$ aller Autoren keine Angaben zum Viskositätsverhalten der Matrix im bei den Untersuchungen betrachteten Temperaturintervall machen, ermöglichen die angegebenen Meßdaten die Aussage, daß die Matrixflüssigkeit in allen hier präsentierten Arbeiten Newton'sches Verhalten zeigt.

I	Autor	Bancelin [83] (1911)	Harrison [48] (1911)	Oden [91] (1912)	Baker [63] (1913)	Powell [92] (1914)	Humphrey/ Hatschek [84] (1916)
II	<u>System:</u> Dispergent/Matrix	Gummigut/H ₂ O (Latex)	Stärke/H ₂ O	S+NaCl/H ₂ O (Hydrosol)	Cellulose- nitrate/ Aceton	Zucker/H ₂ O	Reis-Stärke/ CCl ₄ + Toluol
IIIa	<u>Dispergent:</u> Form	Kugel	"ellipsoid"	k.A.	k.A.	ellipsoid	≈ Kugel
IIIb	Durchmesser [µm]	0.3 - 4	k.A.	10 - 100	k.A.	a/b= 1.84[76]	3
IV	Konzentrationsbereich [Vol. %]	0 - 2.11	0-5.5	0 - 24	< 5.5	0 - 60	< 6
V	Viskosimeter	k.A.	Kapillar	Kapillar	Kapillar (Ostwald)	Kapillar (Ostwald)	Rotations-Zyl. (Couette)
VI	Meßtemperatur [K]	(293 ?)	289	278 - 313	273 - 298	298 - 303	(286 ?)
VII	$\rho_{\text{Matrix}}/\rho_{\text{Dispergent}}$	k.A.	k.A.	< 1	≈ 1	k.A.	≈ 1
VIII	Schubspannung τ [10 ⁻⁷ N/mm ²] Schergefälle D [S ⁻¹]	-	-	-	-	-	k.A.
IX	nicht-Newtonsche ab $c =$	-	-	≈ 0.06	-	-	-
X	η_0 (Matrix) [mPas] bei T [K]	1.016/(293?)	1.0/2.89	1.518/278 0.655/313	k.A.	0.904/293 0.556/323	k.A.

Tab. 3.9: Experimentelle Untersuchungen an Suspensionen (Literatur).

I	Fikentscher/Mark [83] (1929)	Blow [94] (1929)	Kratky/Saito [95] (1935)	Eirich et.al. [47] (1936)	Eirich et.al. [33] (1937)	Eirich et.al. [96] (1937)	Broughton [41] (1938)
II	Nitrozellulose/ Butylacetat	Kautschuk/ H ₂ O (Latex)	Cellulose/ CuO-NH ₂	Glas/Hg ₂ N+HNO ₃	Glas, Seide/ Hg ₂ N+H ₂ SO ₄ , Olivenöl	Glas/Hg ₂ N+H ₂ SO ₄	Glas, Kaolin/ chlorierte Kohlenwasser- stoffe
IIIa	(Stäbchen ?)	k.A.	Stäbchen	Kugel	Stäbchen	Kugel, "Staub"	Kugel
IIIb	k.A.	k.A.	k.A.	125 - 205	a/b=1-140 ø = 25-50	7.5-16 (Kugel) 9-32 (Staub)	≈ 3 (Kaolin) 37-297 (Glas)
IV	≤ 1	< 39	≤ 0.5	0 - 20	0 - 4	0 - 6	< 20
V	(Kapillar ?)	Kapillar (Ostwald)	Kapillar (Ostwald)	Rotationszyl. Kapillar (Ostw.) Kugelfall	Rotationszyl. Kapillar (Ostw.) Kugelfall	Rotationszyl. Kapillar (Ostw.) Kugelfall	Rotationszyl. (MacMichael)
VI	k.A.	298	k.A.	298	298	298	298
VII	k.A.	k.A.	k.A.	1	1	1	1
VIII	-	-	-	D=20-40	D=100-250	D=1.6-9	k.A.
IX	-	~ 0.05	-	-	≈ 0.05 (teilw.)	≈ 0.03 (teilw.)	≈ 0.02
X	k.A.	k.A.	k.A.	19.4/298	19.4/298 6.12/298 (öl)	19.4/298	k.A.

Tab. 3.9b

I	Eilers [75] (1941)	Norton et.al. [46] (1944)	Weltmann/Green [38] (1944)	Vand [30] (1948)	Robinson [76] (1949)	Ward/Whitmore [42] (1950)	Robinson [37] (1951)
II	Bitumen/ Seifenlösung	Kaolin (wässrige Ton- lösung)	Farbpigmente/ Leinöl	Glas/ZnJ ₂ +H ₂ O+ Glyzerin	Glas/Öl Zuckerlösung, Glycol	Polymere (Acryl) Pb(N) _x +H ₂ O + Glyzerin	Glas/Glucose, Zuckerlösung
IIIa	Kugel	"Oblates"	k.A.	Kugel	Kugel	Kugel	Kugel
IIIb	< 9.7	∅ 0.2-10 ∅/d ≈ 8	0.5 - 2.5	50 - 80	10 - 20	27.5 - 208	3 - 30
IV	0 - 70	< 30	0 - 40	0 - 53	0 - 50	0 - 30	0 - 50
V	Kapillar (Vogel-Ossag)	Rotationszyl. (MacMichael)	Rotationszyl.	Rotationszyl. Kapillar(Ostw.)	Rotationszyl. (Sun. Chem. Comp. N.Y.)	Kugelfall	Rotationszyl. (wie [70])
VI	293	k.A.	303	293	308	298	308
VII	≈ 1	k.A.	k.A.	≈ 1	≈ 1.2)	1	≈ 1
VIII	τ=68 -580	D < 30	D < 150	D < 125	D= 101-639	-	D= 101-639
IX	~ 0.1	≈ 0.015	<<	0.47	-	≈ 0.1	-
X	1.0/293	≈ 1.0	390/303	69.8/293	125-355/308 (Öl) 80-230/308	6/298	70-240/308

Tab.3.9c

I	Maron et.al. [67] (1951)	Williams [43] (1953)	Manley/Mason [72] (1954)	Ridgen [98] (1954)	Sweeny/Geckler [99] (1954)	Ting/Luebbers [79] (1957)	Robinson [100] (1957)
II	Latex	Glas/H ₂ O+Glyzerin Leinöl+Paraffin	Glas/ZnJ ₂ + Glyzerin	Kalk-, Schiefer-, Granitpulver/ Teer, Bitumen	Glas/ZnBr ₂ +H ₂ O+ Glyzerin	Glas, Sand, Salze/ CCl ₄ +Bromäthan, Rizinusöl+Bromäthan	Glas/ Zuckerlösung, Mineralöl
IIIa	k.A.	Kugel	Kugel	"unregelmäßig"	Kugel	Kugel	Kugel
IIIb	k.A.	∅ 4-8-12	1-10	1-60	∅ 49-116-124	230 (Glas)	5-45
IV	< 62	0-50	< 18	0-65	20-60	0-50	0-47
V	Rotationszyl. Kapillar	Rotationszyl.	Kapillar (Ostw.-Fenske)	Rotationszyl.	Rotationszyl.	Rotationszyl. (Brookfield)	Rotationszyl. (wie [33])
VI	303	(293 ?)	293	288-303-318	298	293	308
VII	k.A.	(≈ 1 ?)	≈ 1	≈ 0.5	1	1	≈ 1
VIII	$\tau < 213$	$\tau < 10^3$ D < 45	-	$\tau < 1.5 \cdot 10^5$	$\tau < 1.3 \cdot 10^4$ D < 366	k.A.	D < 1860
IX	0.25	-	-	0.2	0.2	-	k.A.
X	k.A.	59/(293 ?)	k.A.	$1-3 \cdot 10^8/288$ $1-5 \cdot 10^5/318$	270/298	29.6/293 (Riz.+Br-Äthan)	113,172/308 72/308 (öl)

Tab. 3.9 d

I	Higginbotham et.al. [45] (1958)	Arkharov et.al. [90] (1970)	Woods/Krieger [101] (1970)	Nicodemo et.al. [102] (1974)	Van Kao et.al. [103] (1974)	Nicodemo et.al. [71] (1974)	Schulz [88] (1980)
II	Polymere (Acryl)Pb(N) _x ⁺ H ₂ O+Glyzerin	Al ₂ O ₃ /Wälzlager- Stahl	Latex	Glas/Öl, Polymer/H ₂ O	Glas/Glyzerin Polyurethan, Lithen	Glas/Siliconöl	B ₄ C, Plexiglas (P.G.)/H ₂ O+ Glyzerin
IIIa	Kugel	"unregelmäßig"	Kugel	Kugel	Kugel	Zylinder	Kugel (P.G.) unregelm. (B ₄ C)
IIIb	53-178	≈ 20	0.07-1.12	4-44	1-30	D/L=14/530	14-175 (P.G.) 25-200 (B ₄ C)
IV	2.5-45	< 0.01	< 62.5	0-40	15-60	0-7	0-25
V	Kapillar (DeVaney+ Shelton)	Torsions- schwingungen	Rotationszyl. Kapillar Kegel-Platte	Kegel-Platte (Weisseberg- Rheogonimeter)	Rotationszyl. (Haake, Stormer)	Kegel-Platte (wie [102])	Kugelfall (Haake)
VI	293	1743-2023	303	296	298	295.6	291-328
VII	1	> 1	k.A.	(≈ 1 ?)	(≈ 1 ?)	(≈ 1 ?)	≈ 1 (P.G.), 0.5 (B ₄ C)
VIII	-	-	D < 6000	D < 10 ³	τ < 3500 D < 90	D < 1100	-
IX	0.4	-	<<	-	0.4	-	0.25
X	k.A.	k.A.	k.A.	30-2·10 ³ /296	920/298 1310/298 2300/298	764/295.6	140/293

Tab. 3.9 e

Kenntnisse über die Matrixflüssigkeit sind u.U. zur weiteren Beurteilung von experimentellen Untersuchungen an Suspensionen mit $\rho_M/\rho_D \neq 1$ von Bedeutung: Segregationserscheinungen zwischen Matrix und Dispergent sind zeitabhängig, wobei die variable Einflußgröße die Matrixviskosität darstellt /26/. Große η_0 -Werte führen in den für Viskositätsuntersuchungen benötigten Zeiten zu kleineren Segregationserscheinungen (infolge $\rho_M/\rho_D \neq 1$) als geringe Matrixviskositäten. Verschiedene Autoren versuchen deshalb durch Rühren in Suspensionen mit kleinen Viskositäten kurz vor den Untersuchungen homogene (nicht segregierte) Mischungen herzustellen /30/. Die bei von der Kugelform abweichenden Teilchenformen zusätzlich zu erwartende Beeinflussung der Orientierung der Teilchen (und damit der Gesamtviskosität) durch Segregationen während der Untersuchungen erscheint ebenfalls abhängig von der Größe der Matrixviskosität. Systematische Untersuchungen in dieser Richtung liegen ebenso wie allgemein zum Einfluß von $\rho_M/\rho_D \neq 1$ auf die Gesamtviskosität nicht vor.

Untersuchungen, die es erlauben verschiedene Meßsysteme in ihrer Auswirkung auf das Meßergebnis zu vergleichen, werden in /33,30,75,47,96,102/ gemacht. Es zeigt sich in Übereinstimmung mit Recherchen von Rutgers /26/, daß mit Kapillarmeßsystemen an vergleichbaren Suspensionen häufig kleinere Viskositätswerte gegenüber Rotationsmeßsystem gemessen werden.

Bis etwa 20 Vol.% Dispergentenkonzentration läßt sich bei den Untersuchungen, in denen Angaben von Newton'schem - nicht Newton'schem Verhalten der untersuchten Suspensionen gemacht werden, eine lineare η_r -c-Abhängigkeit angeben. Bei allen anderen Arbeiten /33,75,76,91,94,96,41,42,97/ wurde versucht, aus den vorhandenen graphischen Darstellungen Aussagen hierüber zu gewinnen (η_r - Angabe in Zeile IX). Eine Abhängigkeit der Viskosität der Suspensionen vom Schergefälle D (bei rotationsviskosimetrisch ermittelten Daten) zeigen definitionsgemäß Suspensionen mit nicht-Newton'schem Verhalten, d.h. auch Suspensionen, die zunächst (bei kleineren Dispergentenkonzentrationen) Newton'sches Verhalten aufweisen. Es wäre aus diesem Grund erforderlich, zum Vergleich von nicht-Newton'schen Meßergebnissen diese z.B. auf einen gemeinsamen D-Wert zu normieren. Häufig fehlen die erforderlichen Angaben oder sind nur unvollständig. Auch liegen die Schergefällebereiche bei vergleichbaren

Suspensionen sehr weit auseinander ($1,6 \text{ s}^{-1}$ /96/ bis 10^3 s^{-1} /102/), so-
daß gewagte Extrapolationen für einen derartigen Vergleich vonnöten wäre.
Es wurde deshalb auf einen Vergleich dieser Art von rotationsviskosime-
trisch ermittelten Meßdaten verzichtet und nur die (soweit vorhanden)
D- und τ -Werte in den Tabellen 3.9a - e angegeben.

Experimentelle Untersuchungen zum Einfluß von Größe und Größenspektrum
der dispergierten Phase auf die Viskosität von Suspensionen sind u.a.
in /45,38,47,41,42,43,104/ zu finden. Es wurden (bis auf eine Ausnahme
/46/) Suspensionen mit kugelförmigen Dispergenten untersucht. Die Aus-
sagen von Autoren, die einen Einfluß dieser Parameter sehen bzw. nicht
sehen, halten sich in etwa die Waage. Zieht man die experimentellen Er-
gebnisse von Arbeiten hinzu, bei denen nur am Rande Aussagen zum Einfluß
der Partikelgröße auf die Viskosität der Suspensionen gemacht werden
/z.B. 38,79/, so überwiegt die Zahl der Autoren, die keinen oder nur ge-
ringen Einfluß dieser Parameter sehen. Unter der Gruppe von Autoren,
die anhand ihrer Ergebnisse einen Zusammenhang zwischen Partikelgröße
und Viskosität sehen, ist die Mehrzahl der Ansicht, daß nicht die ab-
solute Größe von suspendierten Partikeln sich direkt auf die Viskosität
auswirkt, sondern die Breite des Größenspektrums ("quantity ratio of
dispersity"). In weitgehender Übereinstimmung wird weiter allgemein fest-
gestellt, daß mit wachsender Dispersität der Teilchen der Einfluß auf
die Viskosität der Suspensionen durch Schwankungen der Dispersität ab-
nimmt.

Die Nicht-Verformbarkeit der suspendierten Teilchen bei den jeweils
untersuchten Temperaturen ist i.a. als erfüllt zu betrachten. Dies gilt
auch - in Anbetracht der (absolut) geringen Teilchendurchmesser - für
Bitumen-, Gummi- und organische Suspensionen /63,75,83,48,101,84,93,94,
95/.

Abb.3.8 zeigt eine graphische Darstellung von Ergebnissen zu Untersuchungen
an Suspensionen mit kugelförmigen Dispergenten. Es wurden nur Arbeiten be-
rücksichtigt, die - soweit im nachhinein beurteilt werden kann - experi-
mentell sauber durchgeführt wurden. Als Indiz hierfür wurde die Vollstän-
digkeit der in den Tabellen 3.9 a-e aufgeführten Angaben zu den Unter-
suchungen zugrunde gelegt. Mit in Abb.3.8 eingezeichnet sind theoretisch
nach Gleichung (3.2) berechnete Kurven. Der Formfaktor bei der Ermittlung

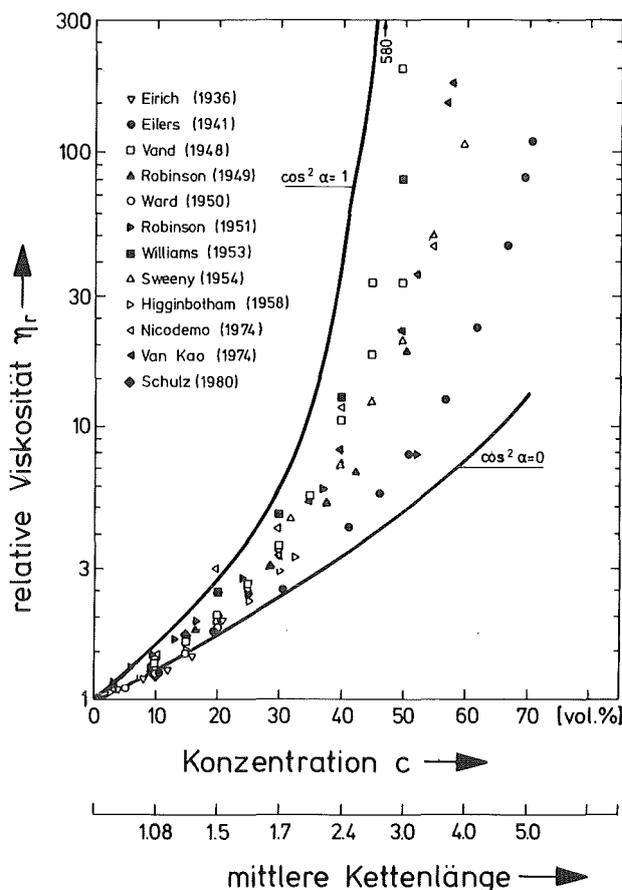


Abb. 3.8: Experimentelle Literaturdaten zu Kugelsuspensionen und theoretisch anhand Gl. 3.2 und der Kettenbildungstheorie ermittelte Kurven /29/.

der theoretischen Kurven ergab sich dabei aus dem in der zweiten Abzisse dargestellten - aus Abb. 3.4 entnommenen - mittleren $\frac{a}{b}$ - Verhältnis der gebildeten Ketten. Die Mehrzahl aller in der Literatur gemessenen Daten werden sehr gut durch die theoretischen Kurven mit den möglichen extremen Orientierungen $\cos^2 \alpha = 0$ bzw. 1 erfaßt. Der Konsistenztest von Gleichung (3.2) mit experimentellen Befunden aus der Literatur ist somit - zumindest für sphärische Partikel - als erfüllt zu betrachten, wobei hierbei gleichzeitig eine Bestätigung für die in Abschnitt 3.1.1.1 vorgestellte Theorie zur Kettenbildung gegeben wird.

In Abb.3.9. wird ein Überblick zu experimentellen Literaturdaten an Suspensionen mit nicht-sphärischen Partikeln gegeben. Die Mehrzahl der Autoren macht hier zwar Angaben zur Partikelform, jedoch sind in allen Fällen keine quantitativen Angaben zur Orientierung der Partikel im Ström-

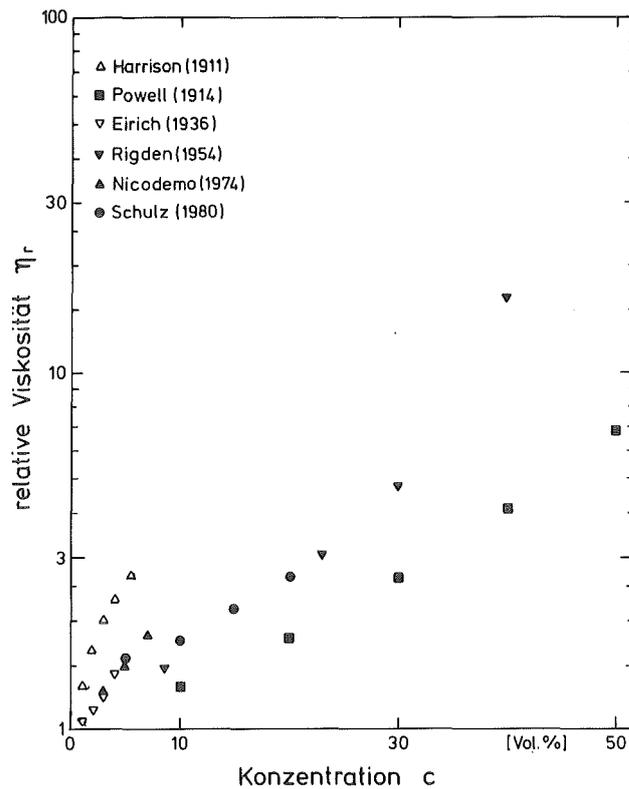


Abb.3.9.: Experimentelle Literaturdaten zu Suspensionen mit nicht-sphärischen Dispergenten /29/.

mungsfeld in den Arbeiten zu finden. Wie Abb.3.9. zeigt, überstreichen die gemessenen Werte bei gleicher Dispergentenkonzentration relativ weite Viskositätsbereiche, obwohl die Form der Partikel teilweise nicht sehr stark differiert. Als Ursache kann der Einfluß der Partikelorientierung auf die relative Viskosität angegeben werden. Aufgrund der fehlenden Gefügeparameter wurde deshalb auf eine Berechnung von theoretischen Werten nach Gleichung (3.2) verzichtet.

Abb.3.10. gibt für kleine Konzentrationen und gestreckte Dispergenten mit dem Achsenverhältnis $\frac{a}{b} = 17$ bzw. 50 an Hg_2N -Glas-Suspensionen gemessene Werte /33/ und im Vergleich hierzu theoretisch berechnete Werte von Kuhn/Kuhn /36/ und Peterlin /31/ wieder. Es zeigt sich, daß die berechneten Werte in keiner Weise die experimentell ermittelten Daten wiedergeben können. Dies erscheint im Zusammenhang mit der Tatsache, daß Eirich et. al. /33/ bei ihren Messungen mit einem gläsernen Rotationsviskosimeter mit transparenten Matrixflüssigkeiten eine (relativ sta-

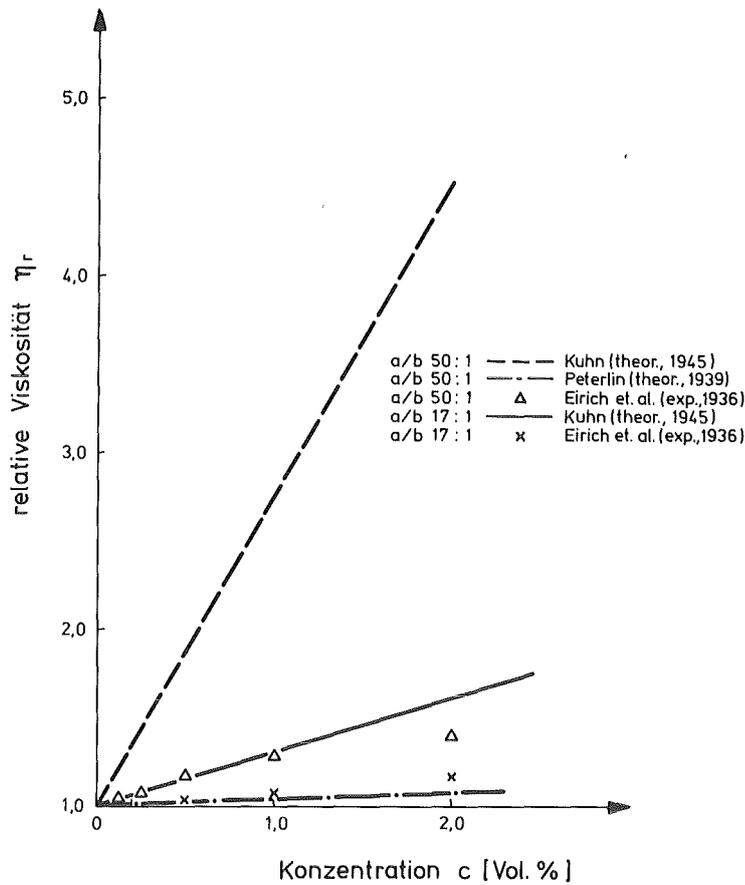


Abb.3.10.: Vergleich von experimentell und theoretisch ermittelten Daten aus der Literatur.

bile und mit steigendem Achsenverhältnis zunehmende) Orientierung von gestreckten Partikeln in Strömungsrichtung beobachten konnte. Da Eirich et. al. den Grad der beobachteten Orientierungen nicht quantitativ erfaßten, wird auf einen Vergleich mit Gleichung (3.2) verzichtet.

Die fehlenden quantitativen Angaben zur Orientierung und die erwähnte Beobachtung von /33/ - von nicht-sphärischen Partikeln - in der Literatur sind auch der Grund, warum für den Vergleich von Gleichung (3.2) mit gemessenen Literaturdaten in Abb.3.11. nur relativ kleine Achsenverhältnisse für gestreckte bzw. abgeplattete durch Rotationsellipsoide angenäherte Partikel herangezogen werden. Die in Abb.3.11. wiedergegebenen theoretisch nach Gleichung (3.2) ermittelten Kurven wurden des-

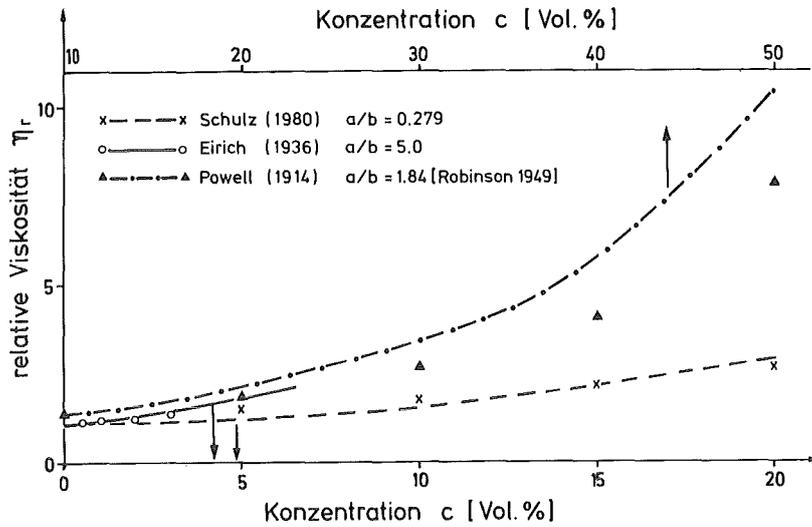


Abb.3.11: Experimentelle Literaturwerte für nicht-sphärische Dispergenen im Vergleich mit theoretisch nach Gleichung (3.2) ermittelten Kurven /29/.

halb für statistische Orientierung ($\cos^2 \alpha = \frac{1}{3}$) berechnet. In Anbetracht dieser fehlenden Angaben zur Mikrostruktur ist die Übereinstimmung von Gleichung (3.2) mit den gemessenen Literaturdaten hinreichend gut.

3.2 Hochtemperatur-Kriechen

3.2.1 Theoretische Betrachtungen

Wie die Betrachtungen zur Analogie viskose Verformung-Kriechen in Kap. 2.3 gezeigt haben, besteht neben der Analogie der mikrostrukturellen Vorgänge eine Analogie der die viskose und viskoplastische Verformung beschreibenden Beziehungen (vgl. Gln. 2.13, 2.17 bzw. 2.20):

$$\sigma^n = 1/A' \cdot \dot{\epsilon}_s \quad (\text{fester Zustand})$$

$$\sigma^n = 3\eta' \cdot \dot{\epsilon} \quad (\text{flüssiger Zustand}).$$

Die aufgezeigten Analogien führten in der Vergangenheit wiederholt zu Überlegungen, mechanische Eigenschaften von Materialien sowohl im festen wie im flüssigen Aggregatzustand durch gleichartige mathematische Ansätze zu beschreiben. Dies wird durch die Definition eines Kriechwiderstandes KW der Form

$$\dot{KW} = \sigma^n / \dot{\epsilon}_s \quad (3.11)$$

möglich, da jetzt analog dem Verformungswiderstand im flüssigen Aggregatzustand ebenfalls nur eine den Verformungswiderstand im festen Zustand charakterisierende Größe existiert. Setzt man dementsprechend den Kriechwiderstand analog der Viskosität eines Systems, so läßt sich die für die theoretische Vorhersage der Viskosität von Suspensionen benutzte Beziehung (Gleichung 3.2) auf das Kriechen zweiphasiger Systeme mit Einlagerungsgefüge für den Spezialfall gegenüber der Matrix "harter" Dispergenten ($KW_{\text{Disperg.}} \gg KW_0$) anwenden:

$$KW_r = (1-c)^{-m} \quad (3.12)$$

$$m = \frac{1-\cos^2\alpha}{F} + \frac{\cos^2\alpha}{1-2F}$$

$$\text{mit } KW_r = \frac{KW}{KW_0}$$

(KW_0 = Matrixkriechwiderstand, KW = Kriechwiderstand des zweiphasigen Systems).

Die Anwendung von Gleichung 3.12 auf zweiphasige feste Systeme impliziert, daß der die Partikelform in Suspensionen charakterisierende Formfaktor F den Einfluß suspergierter Partikel in einer festen Matrix richtig wiedergibt.

Für eine Definition des Orientierungswinkels α bestehen - wie im Falle der Feldeigenschaften und der Viskosität - zunächst zwei gleichberechtigte Möglichkeiten. Da jedoch eine Definition des Orientierungswinkels unter dem Zwang steht, die Verhältnisse richtig wiederzugeben, führen die folgenden Betrachtungen zu einer Entscheidung; Ausgehend von der Anwendbarkeit der Kirchhoff'schen Gesetze auf den Kriechwiderstand zweiphasiger Systeme läßt sich für den Spezialfall der Parallelschaltung von Matrix- und Dispergentenphase für den Gesamtkriechwiderstand KW des zweiphasigen Systems zeigen

$$KW = KW_0 + KW_D \quad (3.13)$$

Dies ist aber genau der in /1/ für die Wärmeleitfähigkeit gezeigte Fall für die Anordnung mehrerer Phasen parallel zur Feldrichtung. Für gegenüber der Matrix "harte" Dispergenten ($KW_{\text{Disperg.}} \gg KW_0$) bedeutet dies, das bei Parallelanordnung der Phasen der Matrixkriechwiderstand KW_0 einen zu vernachlässigenden Einfluß auf den Gesamtkriechwiderstand KW ausübt, d.h. $KW \approx KW_D$. Gleichung 3.12 bzw. der Exponent m in Gleichung 3.12 muß diesen Befund widergeben. Damit definiert sich der Orientierungswinkel α für den Kriechwiderstand als Raumwinkel zwischen der Rotationsachse des Rotationsellipsoids und der Belastungs- bzw. Normalspannungsrichtung.

In der vorliegenden Betrachtung ist nicht beabsichtigt, Effekte auf das Hochtemperatur-Kriechen zu beschreiben, die primär durch Einflußnahme auf die mikrostrukturellen Mechanismen des Kriechens beruhen. Es muß deshalb (ähnlich der Viskosität) eine Einschränkung bezüglich der noch zulässigen kleinsten Teilchengröße gemacht werden:

Teilchen, die aufgrund ihrer Größe direkt in die Kriechverformungsmechanismen eingreifen (z.B. Ausscheidungsteilchen, die die Versetzungsbewegung behindern oder Einfluß auf die Leerstellendiffusion nehmen) sind sehr klein (in der Größenordnung von Bruchteilen der Korngröße) und werden außerhalb der unteren Grenze der zulässigen Teilchengröße betrachtet.

Die Anwendung von Gleichung (3.12) auf das Hochtemperatur-Kriechen von zweiphasigen Systemen erlaubt erstmals, unabhängig von den Kriechmechanismen die theoretische Vorhersage von Kriechparametern bei Kenntnis von Gefügeparametern und des Matrixkriechwiderstandes.

3.2.2 Gegenwärtiger Kenntnisstand zum Hochtemperatur-Kriechen von zweiphasigen Materialien

In der Literatur sind relativ viele Arbeiten zum Hochtemperatur-Kriechen von zweiphasigen Materialien zu finden, deren Konzentration an 2. Phase um oder kleiner 1 Vol.% beträgt. Im Zusammenhang mit den z.T. deutlich höheren Kriechwiderständen dieser Composites gegenüber der Matrix und den sehr kleinen Partikeldurchmessern ist zu folgern, daß mit der Herstellung solcher Systeme ein direkter Eingriff in die Kriechmechanismen das Ziel war. Für die vorliegende Betrachtung sind solche Systeme nicht relevant. Tabelle 3.10 gibt eine Zusammenstellung von recherchierten Arbeiten zum Kriechverhalten von eindeutig zweiphasigen Systemen mit höheren Dispergentenkonzentrationen.

Da bei Systemen mit gegenüber der Matrix duktileren Dispergenten die Bedingung $KW_{\text{Dispergent}} \gg KW_{\text{Matrix}}$ (Keramikmatrix/Metall und Metallmatrix/Metall) nicht erfüllt ist und Durchdringungsgefüge mit Gleichung (3.12) nicht erfaßbar sind, kommen für die vorliegende Betrachtung nur die reinen Metallmatrix/Keramik-Systeme in Betracht.

Die Betrachtung der Auswirkung der verschiedenen Dispergenten auf das Kriechverhalten der Composites mit Metallmatrix und keramischer 2. Phase ergibt zunächst ein uneinheitliches Bild. Während bei Systemen mit $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /105/, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /106/, $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /107/ und $\text{Al}/\text{Graphit}$ /108/ die vorgestellte Hypothese (zumindest in der Tendenz) eindeutig wiedergegeben wird, d.h. Zunahme des Kriechwiderstandes mit wachsender Dispergenten-Konzentration, werden im System W/UO_2 /109/ größere bzw. in etwa gleiche Composit-Kriechwiderstände gegenüber dem Matrixkriechwiderstand ermittelt. Dieser Widerspruch zur Hypothese wird erst erklärbar, wenn man den Kriechwiderstand der dispergierten Phase bei den betrachteten Temperaturen mit heranzieht. Es zeigt sich, daß die keramische Phase UO_2 bei gleicher Spannung in etwa dem gleichen Kriechwiderstand wie die metallische Phase W aufweist. Dies bedeutet, daß die obige Voraussetzung für Suspensionen im festen Zustand - d.h. die dispergierte Phase besitzt einen höheren Kriechwiderstand als die Matrix - nicht erfüllt ist.

Literatur	System (Matrix/Dispergent)	% TD	Konz.bereich x [Vol%] + [Gew%]	Temperaturbereich [°C]	Teilchengröße [µm]	Teilchenform	Versuchsart Z/D/B/	KG [µm]	Gefüge
105	Cu/Al ₂ O ₃	k.A.	x 0.5-1.5	900	<6.0	k.A.	Z	13.0	Metallmatrix/Keramik
106	Ni/Al ₂ O ₃	90-100	x 0-45.2	705	~0.03-1.0	Kugel	Z	k.A.	Metallmatrix/Keramik
107	Zn/Al ₂ O ₃	k.A.	x 0-30	-76-385	0.3-1	k.A.	D	1-3	Metallmatrix/Keramik
108	W/UO ₂	100	x 50	1080-1800	50	gestr.	Z	k.A.	Metallmatrix/Keramik
109	W/UO ₂	85-95	x 45	1900-2300	3-60	gestr.	Z	k.A.	Metallmatrix/Keramik
110	Al/Graphit	k.A.	x 27-33	350-450	k.A.	gestr.	Z	k.A.	Metallmatrix/Keramik
111	UO ₂ /Mo	93-98	x 30/50	1450-2000	1.2-8.8	Kugel	D	< 30	Durchdringungsgefüge
112	Al ₂ O ₃ /Cr	97	x 0-50	1280-1600	35	Kugel	B	5.5-9.5	Keramikmatrix/Metall
113	UC(UZrC)/W	k.A.	+ 4	1400-1800	k.A.	Kugel	D	198	Keramikmatrix/Metall
114	UC(UZrC)/W	75/85	+ 4	1400-1550	< 20	Kugel	D	k.A.	Keramikmatrix/Metall
115	ZrO ₂ /UO ₂	k.A.	+ 41.5	1600-1800	k.A.	k.A.	D	10	Keramikmatrix/Keramik
116	BeO/UO ₂	k.A.	+ 5,10	1350-1525	0.1-1.0	Kugel	D	6-10	Keramikmatrix/Keramik
117	Ni/W	k.A.	x 0-40	800-900	L300-500	gestr.	Z	k.A.	Metallmatrix/Metall
118	Ni/W	k.A.	+ 45.5	600	k.A.	k.A.	Z	k.A.	Metallmatrix/Metall

Tabelle 3.10: Kriechuntersuchungen an zweiphasigen System (Literaturdaten)

(TD-theoretische Dichte, Z/D/B-Zug/Druck/Biegung, KG-Matrixkorngröße).

Ein interessanter Aspekt bezüglich der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von zweiphasigen Systemen bei hohen Versuchstemperaturen ergab sich in den Arbeiten von Edwards et. al. /107/ und Wilcox und Clauer /119/. Die beiden letztgenannten Autoren führen Hochtemperatur-Kriechmessungen mit Ni-ThO₂-Cermets

durch und konnten bei den Cermets einen gegenüber der Ni-Matrix etwa 8-fach erhöhten Spannungsexponenten und eine dreifach erhöhte Aktivierungsenergie des Kriechens messen. Edwards et. al. bestätigten diese Befunde durch Hochtemperatur-Kriechmessungen an Zn-Al₂O₃-Cermets. Sie konnten ebenfalls stark erhöhte Spannungsexponenten und Aktivierungsenergien der pulvermetallurgisch hergestellten Cermets feststellen, wogegen die entsprechenden Werte der ebenfalls pulvermetallurgisch hergestellten Zn-Matrix im Rahmen der Literaturwerte blieben. Während Edwards et. al. keine Erklärung für die stark erhöhte Aktivierungsenergie des Kriechens bei $T > 0,8 T_m$ geben konnten, führten sie den erhöhten Spannungsexponenten auf die Wirkung des 2. Phasenteilchens als Versetzungsquellen zurück.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in der Literatur zahlreiche Arbeiten zum Kriechverhalten von zweiphasigen Systemen aufzufinden sind. Legt man jedoch die in der vorliegenden Arbeit geforderten Kriterien an - d.h. relative Nichtverformbarkeit der dispergierten Phase, Verformungsmechanismen primär nicht durch die Teilchengröße beeinflusst und höhere Konzentration an 2. Phase -, so kehrt sich das Bild um und es bleiben noch vier relevante Arbeiten übrig /105-108/. Alle diese Arbeiten sind für eine quantitativ vergleichende Betrachtung mit Gleichung (3.12) jedoch ungeeignet, da weder Form- noch Orientierungsfaktor aus den Publikationen auch nur annähernd ermittelt werden können. Zum anderen wurde der für die Berechnung des Kriechwiderstandes erforderliche Spannungsexponent für die untersuchenden Composites bei den Messungen nicht ermittelt. Die vorliegenden (relevanten) experimentellen Literaturergebnisse bestätigen trotzdem - wie schon angedeutet - die vorgestellte Hypothese (Gleichung (3.12)) qualitativ, d.h. mit zunehmendem Dispergentenanteil steigt auch der Quotient $\sigma/\dot{\epsilon}$, was bedeutet, daß auch der Kriechwiderstand KW

gegenüber dem Matrixkriechwiderstand anwächst (nicht zu große Änderungen von n vorausgesetzt). Die Anwendung von Gleichung (3.12) auf zweiphasige feste Systeme zur Berechnung des relativen Kriechwiderstands in Abhängigkeit von am Gefüge meßbaren Parametern erscheint somit vielversprechend.

4. Meßtechnik

4.1 Hochtemperatur-Kriechapparatur

4.1.1 Aufbau der Meßeinrichtung

Die Messungen wurden auf einer zunächst für 4-Punkt-Biegekriechversuche ausgelegten Anlage durchgeführt, die unter Vakuumbedingungen (Druck im Rezipienten kleiner $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa) maximale Versuchstemperaturen von 2073 K ermöglicht /112/. Für die eigenen Messungen wurde die Apparatur in eine Druckkriechanlage umgebaut.

Abb.4.1. zeigt eine Gesamtansicht der Hochtemperatur-Kriechapparatur. Die Anlage besteht neben der Vakuumanlage im wesentlichen aus der rein mechanisch wirkenden Belastungseinrichtung (6), dem gekühlten Rezipienten (7) mit der Probenheizung (konzentrisch um die Probe angeordnete W-Heiznadeln, vgl. /112/), und dem Verlagerungsmeßsystem (8). Weitere Einzelheiten der Anlage sind in Abb.4.2. wiedergegeben.

Die zylindrische Druckprobe (14) - typische Abmessungen: \varnothing 5 mm, Höhe 7,5 mm - befindet sich auf einem gegenüber dem Oberstempel (13) planparallel einstellbaren Unterstempel (15).

Die Last wird über einen mit einem Motor (10) gesteuert absenkbaaren Belastungsarm (Drehpunkt A) mit daran befindlichem Belastungsgewicht (11) über den (nahezu) reibungsfrei gelagerten Oberstempel auf die Probe aufgebracht. Eine Kontrolle der Last kann dabei mittels einer Miniaturkraftmeßdose (12) erfolgen. Je nach Größe des Belastungsgewichts sind bis zu 950 N auf die Probe aufzubringen.

Die Probenverformung wird über ein scherenartiges Verlagerungsmeßsystem mit induktivem Geber aufgenommen (beschrieben in /112/). Der Angriffspunkt der Tastspitzen (Werkstoff: W) befindet sich direkt auf dem Unterstempel (Stelle a), sowie am Oberstempel direkt oberhalb der Probe (Stelle b). Ein Einfluß von eventuell vorhandenem Eigenkriechen von Ober- bzw. Unterstempel während des Meßzyklus' auf das Meßergebnis ist somit auszuschließen.

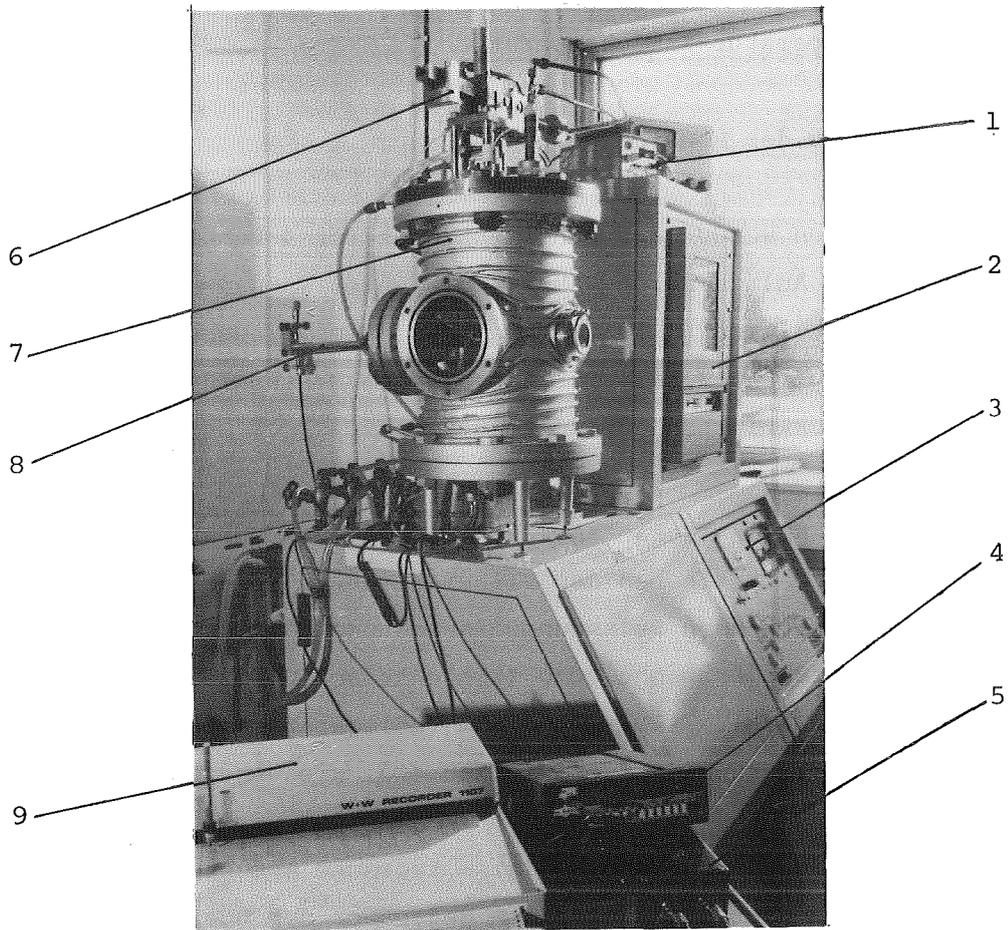


Abb.4.1.: Ansicht Druckkriechanlage.

- 1 - Lastanzeige
- 2 - Temperaturregelung
- 3 - Vakuum Schalt- und Meßpult
- 4 - Proben temperaturanzeige
- 5 - Verstärker für induktives Gebersystem
- 6 - mechanische Belastungseinrichtung
- 7 - Rezipient
- 8 - Verlagerungsmeßsystem mit induktivem Geber
- 9 - x - t - Schreiber

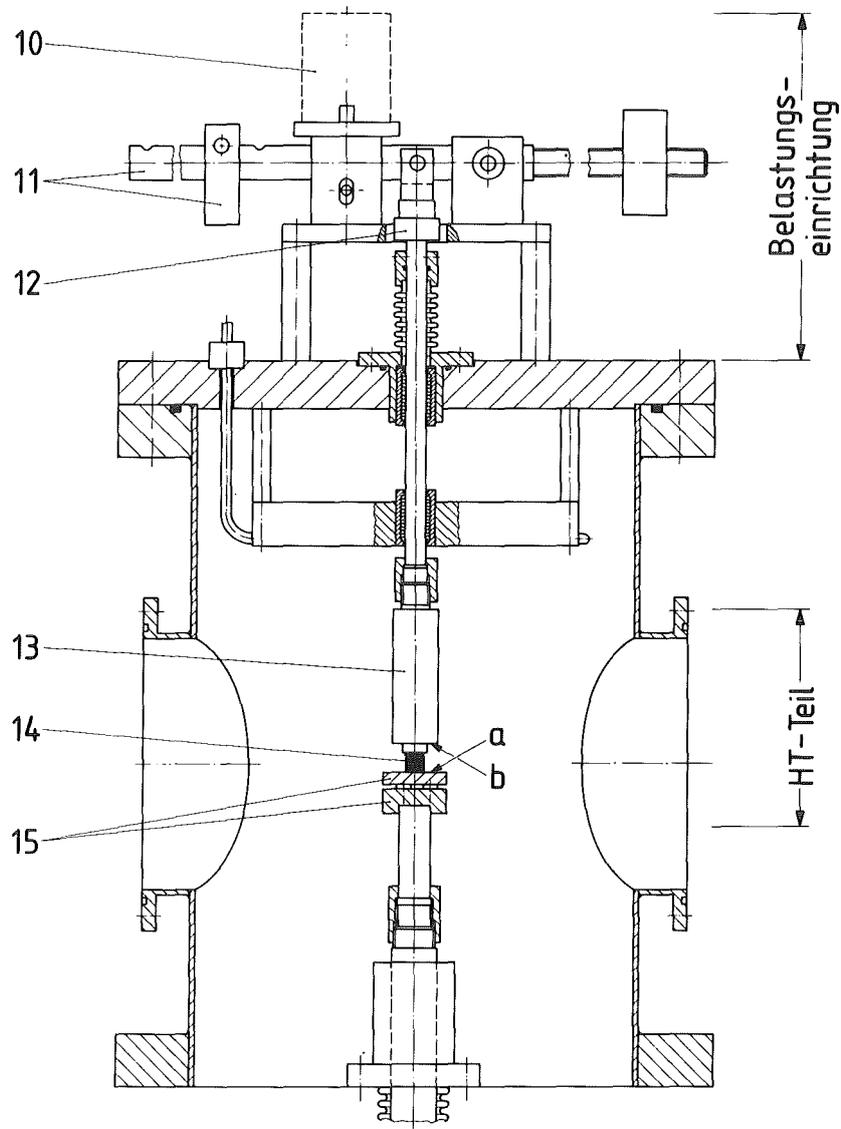


Abb. 4.2.: Druckkriechanlage: Rezipient mit Belastungseinrichtung.

- 10 - Motor
- 11 - Belastungsarm mit Gewicht
- 12 - Miniaturkraftaufnehmer
- 13 - Oberstempel
- 14 - Probe
- 15 - Unterstempel

Die Aufzeichnung der Probenverformung (unter konstanter Last) erfolgt kontinuierlich während der Messung mit einem x-t-Schreiber, wobei Kriechgeschwindigkeiten von $\dot{\epsilon} > 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ gut erfaßt werden können. Eine Limitation der maximal erreichbaren Probenverformung durch das Meßsystem ist nicht gegeben.

Im Gegensatz zur Originalapparatur (4-Punkt-Biegekriechen) wurden die Einbauten im Hochtemperatur-Teil der Anlage aus TZM gefertigt (Firma Metallwerke Plansee, Reutte/Tirol). Diese Mo-Basislegierung besitzt neben einer im Vergleich zu W (Originalapparatur) hervorragenden Zerspanbarkeit bis 1573 K höhere 100 h-Zeitstandswerte als W /120/. Die höchste für die Anlage zulässige Versuchstemperatur wurde aus diesem Grunde zu 1573 K definiert.

Die Temperaturmessung erfolgt bis ca. 1500 K mittels eines NiCrNi-Thermoelementes (Meßspitze ca. 5-10 mm von der Probe entfernt); wahlweise kann ein zweites Thermoelement (EL 18) zur Messung herangezogen werden. Die Meßunsicherheit beträgt weniger als $\pm 0,5\%$, wobei die thyristorgesteuerte Heizungsregelung eine Temperaturkonstanz von $< \pm 1 \text{ K}$ (bis Versuchstemperaturen ca. 1273 K) ermöglicht, und $< \pm 3 \text{ K}$ in höheren Temperaturbereichen.

4.1.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Vor Einbau einer jeden Probe in die Apparatur ist es erforderlich, daß die Planparallelität von Ober- und Unterstempel kontrolliert und gegebenenfalls justiert wird. Die angewandte Kontrollmethode benutzt eine Lichtquelle, die bei zusammengefahrenem Ober- und Unterstempel selbst kleinste Dejustierungen auf der Lichtquelle gegenüberliegenden Seite sichtbar werden läßt /121/. Die Überprüfung der Planparallelität erfolgt in zwei Richtungen, die 90° zueinander versetzt sind.

Im Druckversuch wird die Ermittlung der wahren Probenverformung durch die Ausbildung einer charakteristischen Tonnenform (barreling) der Proben erschwert. Diese Ausbauchung ist Folge der Reibung zwischen Stempel Flächen und Probe /18/. Bei eigenen Vorversuchen konnte dies (ohne Schmierung) ab etwa 5% Gesamtverformung beobachtet werden. Der

Effekt kann durch Schmierung der Probenendfläche unterdrückt werden /122, 18/. Alle Probenendflächen wurden deshalb vor Einbau mit einem Schmiermittel auf Graphitbasis (Never Seeze NSA 16, Fa. Leybold-Heraeus, Köln) eingesprüht.

Nach Einbau der Probe (Oberstempel von der Probe abgehoben) und Einbau der Abschirmung für die W-Heiznadeln kann der Rezipient evakuiert werden und die Probenaufheizung erfolgen (max. Aufheizgeschwindigkeit ca. 5 K s^{-1}). Nach Erreichen einer konstanten Versuchstemperatur wird die Probe belastet (Absenkgeschwindigkeit des Oberstempels ca. $0,05 \text{ mm s}^{-1}$) und die Probenverformung über der Zeit aufgezeichnet.

Einen typischen Meßschrieb einer Kriechkurve mit Lastwechsel zeigt Abb.4.3. Man erkennt nach dem Primärbereich einen ausgeprägten Sekundärbereich, der sich auch nach einem Lastwechsel wieder einstellt.

Im stationären Bereich ist die Kriechkurve eine Gerade, aus deren Steigung sich die Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich $\dot{\epsilon}_S$ ermitteln läßt:

$$\dot{\epsilon}_S = \frac{d\epsilon}{dt} \quad (4.1)$$

Es gilt mit dem Kalibrierfaktor \bar{a} , [cm^{-1}] am Schreiber und dem Schreibervorschub \bar{b} , [s cm^{-1}]

$$\begin{aligned} \epsilon &= \bar{a} \cdot \bar{y} \\ t &= \bar{b} \cdot \bar{x} \quad [\text{s}] \end{aligned}$$

(\bar{x}, \bar{y} = Achsenabschnitte in [cm]),

woraus sich ergibt:

$$\dot{\epsilon}_S = \frac{\bar{a}}{\bar{b}} \cdot \frac{\bar{y}}{\bar{x}} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (4.1a)$$

Im technischen Kriechversuch wird üblicherweise die Probenspannung σ als Verhältnis von auf die Probe aufgebrachter Last P und Probenausgangs-querschnitt A_0 berechnet:

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad (4.2)$$

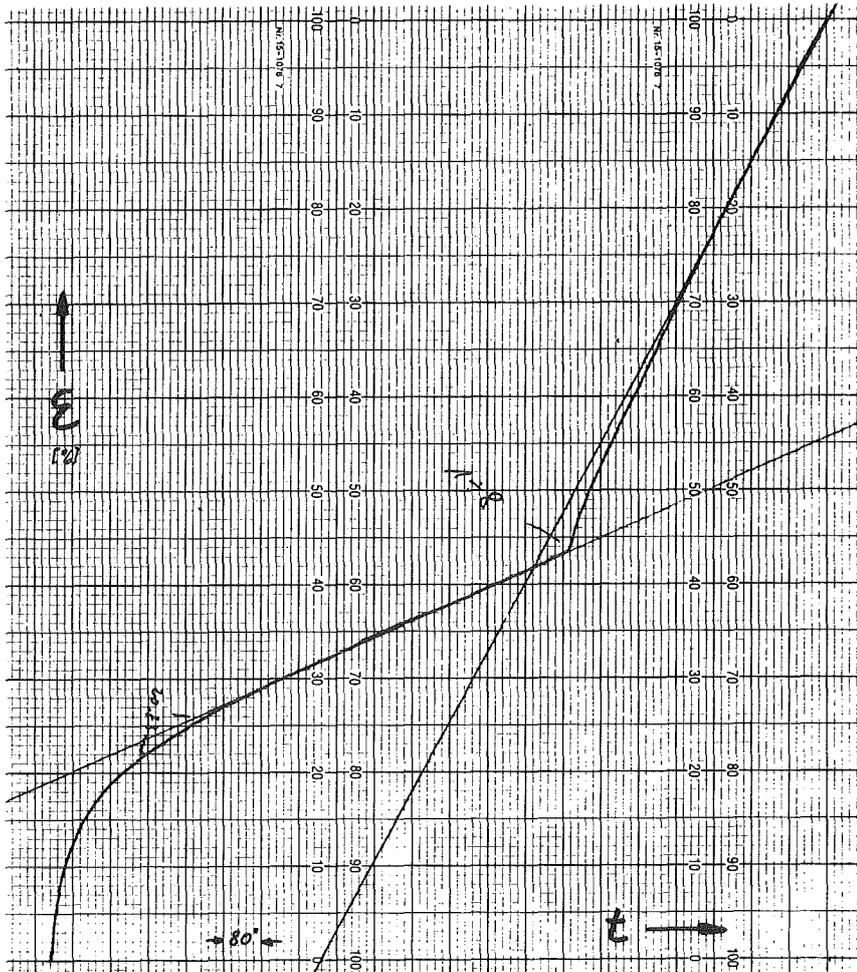


Abb.4.3.: Kriechkurve einer Al-23,0% Glas E10-Probe ($T = 775 \text{ K}$,
 $\sigma = 28,6/32,5 \text{ N/mm}^2$, Papierbreite $\hat{=} \epsilon = 10,16\%$).

In der benutzten Versuchsapparatur kann die durch mechanische Hebelwirkung erzeugte Probenlast P_0 mit einer Kraftmeßdose gemessen und digital abgelesen werden. Aufgrund der Lage der Kraftmeßdose außerhalb des Rezipienten (vgl. Abb.4.2.) muß die Last P_0 jedoch bezüglich der Federkraft des Faltenbälgs am Oberstempel und des wirkenden Außendrucks korrigiert werden. Während die Federkraft P_B des Faltenbälgs der Belastungsrichtung entgegenwirkt

$$P_B = C_B \cdot x \quad (4.3)$$

(C_B = Federkonstante Balg, x = Verformungsweg),

liegt die Wirkungsrichtung der vom Atmosphärendruck \bar{p}_a erzeugten Kraft P_a in Belastungsrichtung

$$P_a = \bar{p}_a \cdot A_B \quad (4.4)$$

(\bar{p}_a = Druck, A_B = Balgquerschnittsfläche).

P_a ergibt sich unabhängig vom Verformungsweg zu

$$P_a = 27,2 \text{ N} \quad (\bar{p}_a = 10^5 \text{ Pa}, \bar{p}_{\text{Rez.}} \rightarrow 0),$$

während sich P_B unabhängig vom Verformungsweg aus

$$P_B = 0,24 \text{ N/\%-Verformung}$$

errechnen läßt. Die Auswertung der Kriechkurven wurde i.a. in Bereichen kleiner 10% Gesamtverformung vorgenommen, weshalb die Lastkorrektur infolge P_B für eine mittlere Probenverformung von $\epsilon = 5\%$ vorgenommen wurde:

$$P_B = 1,20 \text{ N} .$$

Die gesamte auf die Probe wirksame Last P ergibt sich somit zu

$$\begin{aligned} P &= (P_O + 27,2 - 1,20) \text{ N} \\ &= (P_O + 26,0) \text{ N} . \end{aligned} \quad (4.5)$$

Setzt man eine (real nicht vorhandene) homogene Verformung der Druckproben unter Kriechbedingungen voraus, so ändert sich der Probenausgangs-querschnitt A_O proportional zur Verformung ϵ [-] (Volumenkonstanz vorausgesetzt) zu

$$A = \frac{A_O}{1-\epsilon} . \quad (4.6)$$

Nimmt man an, daß sich die realen Verhältnisse (Tonnenform) bis $\epsilon \approx 10\%$ noch mit idealen Verhältnissen vergleichen lassen (Auswertebereiche), so läßt sich für eine mittlere Probenverformung von $\epsilon = 5\%$ eine Spannungs-korrektur infolge des sich ändernden Probenquerschnitts zu

$$\sigma = 0,95 \cdot \sigma_0$$

durchführen. Die Probenspannung σ ergibt sich somit zu

$$\sigma = \frac{0,95 (P_0 + 26,0 \text{ N})}{A_0} \quad (4.2a)$$

(P_0 = abgelesener Lastwert, A_0 = Probenausgangsquerschnitt) .

Die Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich läßt sich bei konstanter Temperatur erfahrungsgemäß durch den Ansatz

$$\dot{\epsilon}_S = A' \cdot \sigma^n \quad (A' = \text{Konstante}) \quad (2.13)$$

beschreiben. Zur experimentellen Bestimmung des Spannungsexponenten n lassen sich neben Standardkriechversuchen Spannungswechselversuche durchführen /18/, wobei sich n aus dem Verhältnis der Kriechgeschwindigkeiten vor (Index 1) und nach (Index 2) dem Spannungswechsel berechnen läßt:

$$n = \frac{\lg \left(\frac{\dot{\epsilon}_{S2}}{\dot{\epsilon}_{S1}} \right)}{\lg \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)} \quad (\sigma_2 > \sigma_1) \quad (4.7)$$

Bei den durchgeführten Messungen wurden für jedes untersuchte System und Versuchstemperatur die erhaltenen Meßergebnisse (Meßwertpaare σ und $\dot{\epsilon}_S$) doppeltlogarithmisch aufgetragen. Die Steigung der (rechnerisch ermittelten) Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte ergibt direkt den Spannungsexponenten n /16/ für jedes untersuchte System.

Die Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich wird allgemein analog der Spannungsabhängigkeit durch Temperaturwechselversuche bei konstanter Spannung ermittelt /16,18/. Es ergibt sich die Aktivierungsenergie des Kriechens Q_K mit Gleichung (2.13) zu

$$Q_K = R \left[\ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_{S1}}{\dot{\epsilon}_{S2}} \right) / (T_2^{-1} - T_1^{-1}) \right] \quad (4.8)$$

($T_1 > T_2$; $R =$ allgemeine Gaskonstante),

bzw. bei graphischer Ermittlung aus einer $\ln \dot{\epsilon} - \frac{1}{T}$ -Darstellung der Meßwerte zu

$$Q_K = -R \frac{d \ln \dot{\epsilon}_S}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (4.8a)$$

$\left(\frac{d \ln \dot{\epsilon}_S}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \text{Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte} \right)$.

Die Berechnung des Kriechwiderstandes eines (zweiphasigen) Materials erfolgt nach Gleichung (3.11) (vgl. Kap.3.2.1):

$$KW = \frac{\sigma^n}{\dot{\epsilon}_S} \quad (3.11)$$

woraus sich der relative Kriechwiderstand $KW_r = \frac{KW}{KW_0}$ berechnet zu (Index 0 - Matrixwert; $n_0 = n$):

$$KW_r = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n \cdot \frac{\dot{\epsilon}_{S0}}{\dot{\epsilon}_S} \quad (3.11a)$$

Da bei den untersuchten zweiphasigen Systemen eine Abhängigkeit des Kriechwiderstands von der Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_S$ nicht ausgeschlossen werden konnte (analog einem nicht-Newton'schen Verhalten der Viskosität von Flüssigkeiten), wurden die Kriechwiderstände jeweils (pro System und Versuchstemperatur) für eine gemeinsame Kriechgeschwindigkeit berechnet. Als Basis diene dabei eine aus Matrixkriechmessungen bei konstanter Spannung σ_0 mehrfach gemessene mittlere Kriechgeschwindigkeit ($\dot{\epsilon}_{S0}$). Aus der (bereits erwähnten) $\lg \sigma - \lg \dot{\epsilon}_S$ -Auftragung der Meßwerte der einzelnen Systeme mit unterschiedlicher Konzentration an zweiter Phase läßt sich dann die jeweilige Spannung $\sigma(\dot{\epsilon}_{S0}) = \sigma_K$ ermitteln. Die Berechnungsgleichung für den relativen Kriechwiderstand vereinfacht sich somit zu

$$KW_r = \left(\frac{\sigma_K}{\sigma_0} \right)^n \quad (3.11b)$$

4.1.3 Meßunsicherheiten

Der im Verlagerungsmeßsystem zu Verwendung kommende induktive Wegaufnehmer weist einen linearen Meßbereich von $\pm 1,1$ mm auf. Dies entspricht einer Probenverformung von etwa $\pm 15\%$ (Probenlänge $L = 7,5$ mm; im folgenden weiter vorausgesetzt). Das Auflösungsvermögen (Empfindlichkeit) des Gebers ist besser als 10^{-2} mm, d.h. Probenverformungen größer $1,3 \cdot 10^{-3}$ können sicher erfaßt werden.

Die Unsicherheit bei der Eichung der Einheit Geber-Geberverstärker-Schreiber betrug $\pm 1,25 \cdot 10^{-2}$ mm, was $\pm 1,67 \cdot 10^{-3}$ in der Probenverformungsmessung entspricht. Die typische Auflösung am Meßschrieb (1 Skt.) betrug $2,03 \cdot 10^{-3}$ Probenverformung.

Die Unsicherheit der Verformungsgeschwindigkeitsermittlung aus den Meßschrieben wird wesentlich durch die manuelle Ermittlung der Steigung der Kriechkurve im Sekundärbereich beeinflusst. Eine Abschätzung ergab eine Unsicherheit von

$$\frac{\dot{\Delta \epsilon}_S}{\dot{\epsilon}_S} = \pm 0,025 \quad .$$

Die Gesamtunsicherheit der in die Berechnung der Probenspannung eingehenden Last ergibt sich insgesamt (Unsicherheiten in der Bestimmung der Größen P_0 , P_a und P_B , vgl. Gleichung (4.22) zu

$$\frac{\Delta P}{P} = \pm 0,015 \quad .$$

Zusammen mit der Unsicherheit in der Kenntnis der Probenquerschnittsfläche A (Auswertung für $A = A_0 / (1 - \epsilon)$; $\epsilon = 0,05$) läßt sich somit eine Gesamtunsicherheit in der Spannungsangabe von $\Delta \sigma / \sigma = 0,065$ angeben.

Die Ermittlung der Unsicherheit der relativen Kriechwiderstände läßt sich (bei Kenntnis der Unsicherheit des Spannungsexponenten) prinzipiell z.B. mit Hilfe des Gauß'schen-Fehlerfortpflanzungsgesetzes /123/

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\sqrt{\sum \left(\frac{\partial x}{\partial y_i} \cdot \Delta y_i \right)^2}}{x} \quad (4.9)$$

($x = f(y_i)$; Δx , Δy_i = Unsicherheiten)

berechnen. Es ist jedoch bei Kriechuntersuchungen üblich die Aussagen zu Kriechparametern nicht nur auf Einzelwerte, sondern auf alle Meßpunkte innerhalb eines Meßbereichs zu beziehen, da die Meßgrößenfehler merklich kleiner sind als diejenigen, die sich z.B. aus dem quantitativ nicht erfaßbaren Anteil aus der Gefügestruktur mehrerer Proben ergeben /112/. Daher ist es sinnvoller, folgenden Weg zur Ermittlung einer mittleren Unsicherheit der KW - bzw. KW_r -Werte zu beschreiten: Aus den mehrfach bei gleicher Spannung gemessenen Kriechwiderständen KW_o der Matrix läßt sich zusammen mit einem Mittelwert $\overline{KW_o}$ eine Standardabweichung $S = \overline{\Delta KW_o}$ angeben. Definitionsgemäß ist der relative Kriechwiderstand der reinen Matrix

$$KW_{r0} = \frac{\overline{KW_o}}{KW_o} \stackrel{!}{=} 1 \quad , \quad (4.10)$$

und es gilt für den relativen Matrixkriechwiderstand nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsrechnung

$$\frac{\Delta KW_{r0}}{KW_{r0}} = \sqrt{2 \left(\frac{\overline{\Delta KW_o}}{KW_o} \right)^2} \quad . \quad (4.11)$$

Für die Unsicherheit der relativen Kriechwiderstände der untersuchten zweiphasigen Systeme wird nach der Taylor'schen Fehlerabschätzung /123/ die mittlere Unsicherheit von KW_r definiert zu (Unsicherheit des Kriechwiderstands des zweiphasigen Systems = $\Delta KW_{r0}/KW_{r0}$ gesetzt)

$$\frac{\Delta KW_r}{KW_r} = 2 \left(\frac{\overline{\Delta KW_{r0}}}{KW_{r0}} \right) \quad . \quad (4.12)$$

Eine zweite Möglichkeit der Fehlerabschätzung ergibt sich, wenn aus mehreren relativen Kriechwiderständen ein gemeinsamer arithmetischer Mittelwert errechnet werden kann. Nach /123,124/ ergibt sich dann die Mittelwertsunsicherheit zu

$$\frac{\Delta KW_r}{KW_r} = \frac{\pm S}{\sqrt{n'}} \quad \text{mit} \quad (4.13)$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{n'-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

(S = Standardabweichung, n' = Anzahl der Einzelwerte, x_i = Einzelmeßwert, \bar{x} = arithmetischer Mittelwert).

4.2 Viskosimeter

4.2.1 Theoretische Grundlagen

Bei der rotationsviskosimetrischen Messung der Viskosität von Flüssigkeiten befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit in einem zylindrischen Becher. In die Flüssigkeit taucht ein (meist zylindrischer) Rotor, der - bei Rotationsviskosimetern vom Searle-Typ - mit einer bekannten definierten Drehfrequenz ω rotiert:

$$\omega = 2 \pi n^* \quad (4.14)$$

(n^* = Drehzahl des Rotors).

Es stellt sich zwischen Becher und Rotor ein Schergefälle D in der Flüssigkeit ein, das vom Radienverhältnis δ abhängig ist (vgl. Abb. 4.4.):

$$D(r) = \frac{R_i^2}{r^2} \cdot \frac{2\delta^2}{\delta^2-1} \cdot \omega \quad (4.15)$$

$$\delta = \frac{R_a}{R_i} \quad (4.16)$$

(r = Radius, R_a = Becherradius, R_i = Rotorradius).

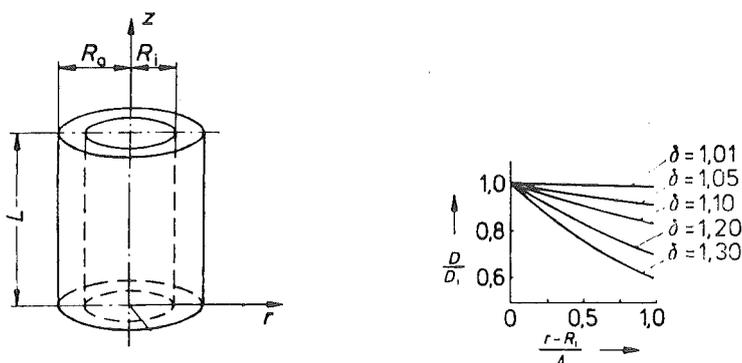


Abb.4.4.: Geometrische Größen an Rotationsviskosimetern und Verlauf des Schergefälles D über den Meßspalt (Searle-Typ-Viskosimeter, $\Delta = R_a - R_i$, L = Rotorlänge) /125/.

Für Rotationsviskosimeter vom Searle-Typ tritt das maximale Schergefälle am Innenzylinder auf ($r = R_i$):

$$D_{\max} = D_i = \frac{2 \omega R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \quad (4.17)$$

Der Verlauf der Winkelgeschwindigkeit $\omega(r)$ in der Flüssigkeit im Meßspalt ist für kleine δ -Werte weitgehend linear (vgl. Abb.4.5.):

$$\omega(r) = \frac{\delta^2 \cdot R_i^2 - r^2}{(\delta^2 - 1)r^2} \cdot \omega \quad (4.18)$$

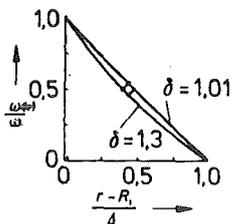


Abb.4.5.: Verlauf der Winkelgeschwindigkeit über dem Meßspalt (Searle-Typ-Viskosimeter) /125/.

Die infolge des Schergefalles $D(r)$ auftretende Schubspannung $\tau(r)$ in der zu messenden Flüssigkeit ergibt sich zu

$$\tau(r) = \frac{M_d}{2 \pi L} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (4.19)$$

(M_d = gemessenes Drehmoment am Rotor)

bzw. die maximale Schubspannung τ_i bei Searle-Typ-Viskosimetern am Innenzylinder:

$$\tau_i = \frac{M_d}{2 \pi L R_i^2} \quad (4.19a)$$

Gemessen wird das sich infolge der Viskosität der Flüssigkeit einstellende Drehmoment M_d , wobei bei Rotationsviskosimetern vom Searle-Typ häufig der Antrieb des Rotors und die Drehmomentmessung am Rotor zusammengefaßt werden. Eine gegenseitige Beeinflussung der Drehzahl des Rotors und der Drehmomentmessung kann durch geeignete konstruktive Maßnahmen vermieden werden (Fa. Haake-Meßtechnik, Karlsruhe).

Aus den Meßgrößen max. Schubspannung τ und max. Schergefälle D im Meßspalt ergibt sich die Viskosität η der zu messenden Flüssigkeit nach der Newton'schen Definition zu

$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad . \quad (4.20)$$

4.2.2 Stabilitätsgrenzen bei Searle-Typ-Rotationsviskosimetern

4.2.2.1 Taylor-Wirbel

In einem Searle-Typ-Viskosimeter (Rotor angetrieben) wirken auf die Flüssigkeiten umso stärkere Zentrifugalkräfte, je kleiner der Abstand r von der Drehachse ist. Oberhalb eines kritischen Grenzwertes der Winkelgeschwindigkeit ω_{krit} überlagert sich deshalb der Grundströmung eine trägheitsbedingte Sekundärströmung in Form paarweiser gegensinniger Wirbel um Achsen in Umfangsrichtung (vgl. Abb.4,6.). Es gilt für nicht zu weite Meßspalte ($\delta \leq 1,3$) nach Taylor /126/:

$$\left(\frac{\rho \omega_{\text{krit}}}{\eta}\right)^2 = \frac{\pi^4 (\delta+1) \cdot F_o}{2 (\delta-1)^2 \cdot R_i^4} \quad (4.21)$$

$$\text{mit } F_o = \frac{1 - 0,652 (\delta-1)}{0,00056 + 0,0571 \cdot (1 - 0,652 \cdot (\delta-1))^2}$$

(ρ = Dichte der Flüssigkeit, ω_{krit} = Drehfrequenz des Rotors oberhalb deren Taylorwirbel auftreten).

Diese sogenannten Taylorwirbel bedingen eine Erhöhung des gemessenen Drehmoments und damit eine Verfälschung des Meßergebnisses; d.h. die Taylor-Grenzdrehzahl n_{Taylor} stellt die höchste für die jeweilige Substanz im betrachteten Meßsystem zulässige Rotordrehzahl dar. Betrachtet man Systeme mit hoher Dichte, z.B. Systeme auf Stahl-Basis, so bedeutet dies eine starke Einschränkung des variablen Meßparameters Rotordrehzahl und im Zusammenhang mit der geringen Viskosität von derartigen Schmelzen ein sehr geringes zu messendes Drehmoment. Für einen Stahl mit einer Viskosität von etwa $5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und einer Dichte von etwa $6,8 \text{ gcm}^{-3}$ ergäbe sich nach Gl. (4.21) und für ein δ von 1.1 eine Grenzdrehzahl von $n = 7.9 \text{ min}^{-1}$.

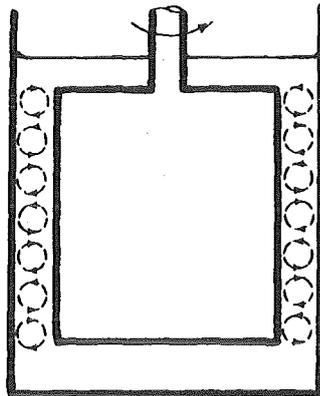


Abb.4.6.: Taylor-Wirbel in Searle-Typ-Rotationsviskosimetern /127/.

4.2.2.2 Turbulenz

Der Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung erfolgt nach Gleichung (4.22) /125/ bei Werten zwischen $Re = 10^3$ und 10^4 :

$$Re = \frac{\rho \cdot \omega \cdot R_i^2}{2 \cdot \eta} (\delta^2 - 1) \quad . \quad (4.22)$$

Für Viskositätsmessungen ist diese Grenze belanglos, da bei weit niedrigeren Re-Zahlen die Sekundärströmungen des laminaren Bereichs (vgl. 4.2.2.1) vermieden werden müssen.

4.2.3 Meßeinrichtung: Entwicklung und Aufbau

Eine für die projektierten Viskositätsmessungen geeignete Apparatur sollte es ermöglichen, neben der Viskosität von Metall- und Glasschmelzen auch Systeme in Temperaturbereichen von Raumtemperatur bis etwa 500 K zu messen. Für eine geeignete Apparatur ergeben sich somit folgende Forderungen:

- Viskositätsmeßbereich von < 5 mPa s (Metallschmelzen) bis ca. 10^7 mPa s (Glas);
- erreichbare Temperaturen von 273 K bis $> ca. 1700$ K (T_m von Stahl).

Da eine derartige Meßeinrichtung weder verfügbar noch käuflich war, wurde eine Eigenentwicklung eines Rotationsviskosimeters in Angriff genommen. Die Entscheidung, ein Rotationsviskosimetersystem vom Searle-Typ (Rotor angetrieben) zu entwickeln, wurde durch die Forderung der erreichbaren hohen Versuchstemperaturen diktiert. Obwohl Rotationsviskosimeter vom Couette-Typ (Becher angetrieben) eine stabilere Grundströmung aufweisen (die Taylor-Instabilität - vgl. Kap.4.2.2.1 - tritt hier nicht auf), steht der konstruktive Aufwand für ein derartiges Viskosimeter-System in keinem Verhältnis zu Searle-Typ-Viskosimetern. Diese bieten weiterhin den entscheidenden Vorteil, daß zum einen Antrieb und Meßzelle zu einer Einheit zusammengefaßt werden können (vgl. Abb.4.7.), und zum anderen der (am Meßantrieb hängende) Rotor bei Hochtemperaturmessungen von oben in einen Ofen (in dem sich der Meßbecher mit der zu untersuchenden Substanz befindet) eingeführt werden kann.

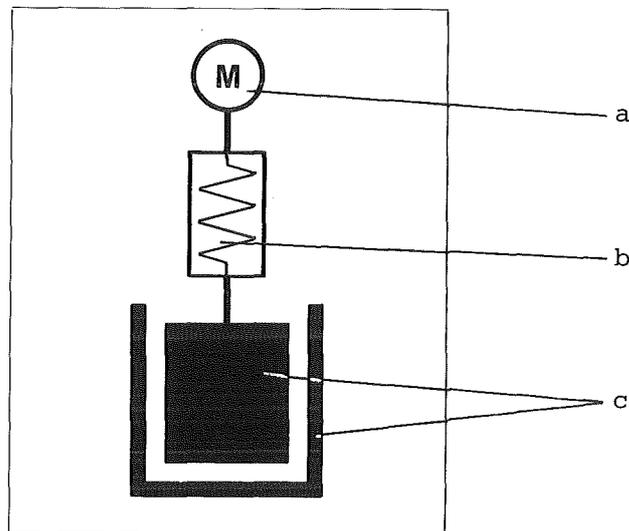


Abb.4.7.: Rotationsviskosimeter vom Searle-Typ;
(a = Motor, b = Meßzelle, c = Meßsystem).

Es wurde zunächst eine Meßantriebseinheit bereitgestellt (Meßbereiche: Drehmoment bis 4,9 Ncm, Drehzahl von 0 bis 500 min⁻¹; Fa. Haake-Meßtechnik, Karlsruhe), die es erlaubt, mit den entsprechenden Rotor-Becher-Meßsystemen den geforderten Viskositätsmeßbereich zu erfassen. Zusammen mit einer geeigneten Regel- und Aufzeicheneinheit wird es ermöglicht, kontinuierlich das in der Flüssigkeit gemessene Drehmoment über der Rotationsdrehzahl aufzuzeichnen.

Bei der Entwicklung von geeigneten Meßsystemen die

- den geforderten Meßbereich erfassen, und
- hohen Temperaturen sowie aggressiven Metallschmelzen (z.B. Stahl) widerstehen,

konnten in Vorversuchen mit verschiedenen Modellmeßsystemen (Doppelspalt-Meßsystem, Rotationszylinder- und Scheibenrotor-Meßsysteme) Entscheidungen über die Geometrie der zur Verwendung kommenden Meßsysteme sowie über die Aufteilung des geforderten Meßbereiches in zwei Bereiche getroffen werden. Während das Meßsystem KRZ (Rotor- \varnothing 20 mm, Becher- \varnothing 30 mm) für den Meßbereich $> 2 \cdot 10^2$ bis ca. 10^7 mPa s vorgesehen ist, erlaubt das Meßsystem GRZ (Rotor- \varnothing 70 mm, Becher- \varnothing 77 mm) die Erfassung kleinerer Viskositäten von ca. 4 mPa s bis etwa $4 \cdot 10^4$ mPa s.

Bei der Entwicklung des Meßsystems GRZ mußte die bei Rotationsviskosimetern vom Searle-Typ bei kleinen Viskositäten auftretende Tatsache sehr kleiner zur Messung zur Verfügung stehender Drehmomente besonders berücksichtigt werden. Obwohl eine Steigerung der Rotordrehzahl das meßbare Drehmoment erhöhen würde, ist diese limitiert durch das Auftreten der - von der Dichte der zu untersuchenden Substanz abhängigen - Grenzdrehzahl der Taylor-Instabilität (vgl. Kap.4.2.2.1). Um der Forderung der Messung von Metallschmelzen Rechnung zu tragen, wurden bei der geometrischen Auslegung des Meßsystemes GRZ relativ schwere Substanzen ($\rho_{SS} 1.4970$, $T = 1750$ K $= 6,75 \text{g/cm}^3$ /128/) zugrunde gelegt.

Als geeignetes Material für die Meßsysteme im Hochtemperaturbereich erwies sich Al_2O_3 , während für Versuchstemperaturen kleiner 500 K metallische Werkstoffe für die Meßsysteme benutzt wurden (Rotor: Stahl, Becher: Aluminium). Obwohl bei der Herstellung der Meßrotoren darauf geachtet wurde, daß keine Krümmung des - relativ langen - Rotorschaftes auftrat, konnte anhand von Kontrollmessungen eine Exzentrizität \bar{e} von

etwa 0,5 mm (gemessen am großen Rotorumfang) im Rotorlauf festgestellt werden. Nach /130,152/ ergibt sich daraus eine Unsicherheit $\Delta\eta/\eta$ in der Viskositätsmessung von $\pm 1,0\%$ ($\Delta\eta/\eta = 0,5 \cdot \bar{\epsilon}^2 \cdot \Delta R^2$; ΔR = Radiendifferenz des Meßsystems). Abb.4.8. zeigt die für die Hochtemperaturversuche gefertigten Rotoren der Meßsysteme KRZ und GRZ aus Al_2O_3 . Für die Hochtemperaturversuche wurde ein geeigneter Kammerofen für Temperaturen bis maximal 1973 K (Fa. Naber, Lilienthal) in Spezialanfertigung bereitgestellt (vgl. Abb.4.9.). Eine durch Dichtsteine (ZrO_2) (d) verschließbare Öffnung an dem oberen Ende der Ofenkammer erlaubt das vertikale Einführen des mit einer Spezialkupplung (c) am Meßantrieb (a) angeflanschten Rotors in den Meßbecher (e). Die Beheizung der Ofenkammer erfolgt durch vertikal angeordnete "Kanthal"-Heizstäbe (f), die Temperaturmessung der Probe durch ein von unten in eine Öffnung am Meßbecher eingeführtes EL18-Thermoelement (g). Durch Kanäle in der Ofenbodenplatte (Abb.4.9.i.) ist es möglich, Schutzgas (Argon) vor und während der Messung zuzuführen. Hierdurch entsteht permanent ein geringer Überdruck in der Ofenkammer gegenüber der Außenatmosphäre und es wird somit ein Eindringen von Sauerstoff während des Meßzyklus' vermindert.

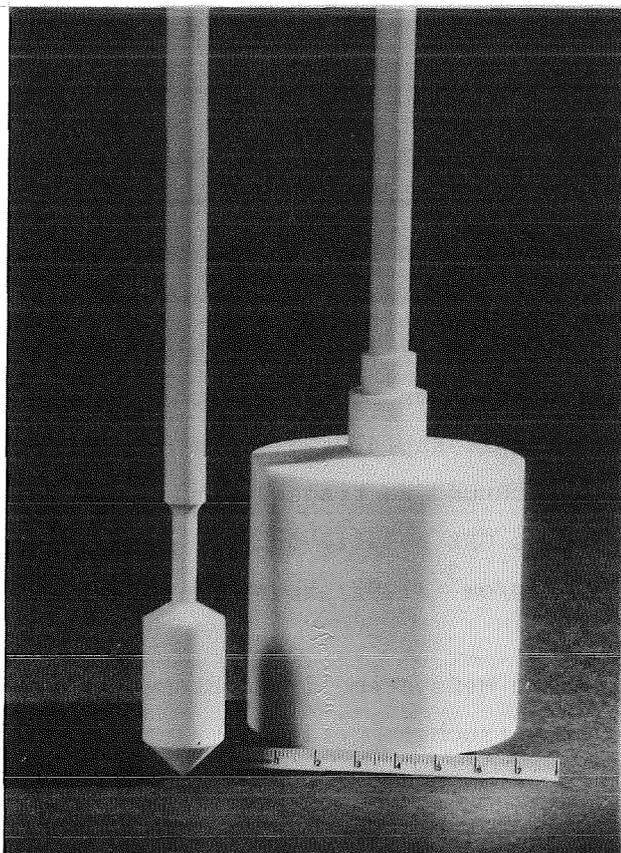


Abb.4.8.: Rotor KRZ (links),
Rotor GRZ, (Werkstoff: Al_2O_3).

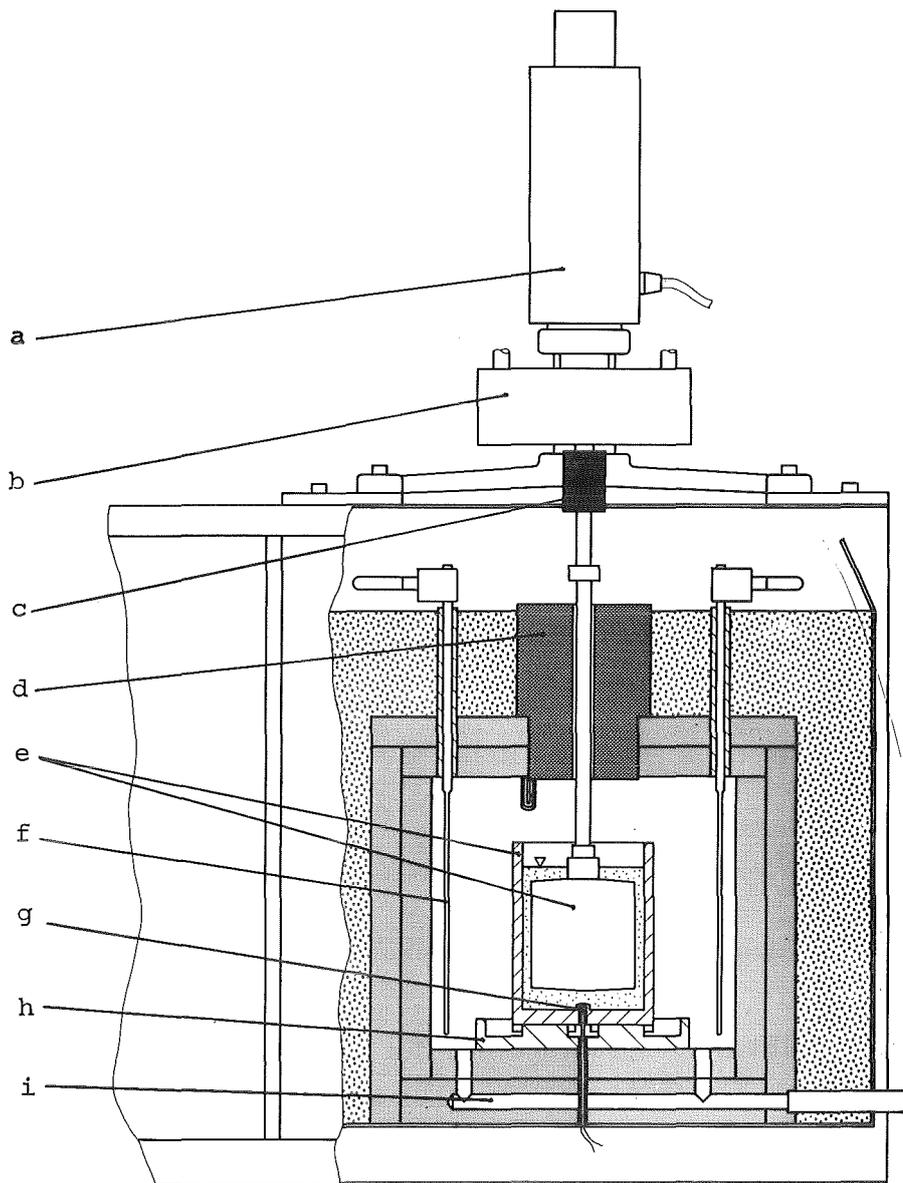


Abb.4.9.: Hochtemperatur-Viskositätsmeßeinrichtung.

- | | |
|--------------------|----------------------|
| a - Meßantrieb | f - Heizelement |
| b - Meßkopfkühlung | g - Thermoelement |
| c - Kupplung | h - BN-Überlaufwanne |
| d - Dichtstein | i - Schutzgaszufuhr |
| e - Meßsystem | |

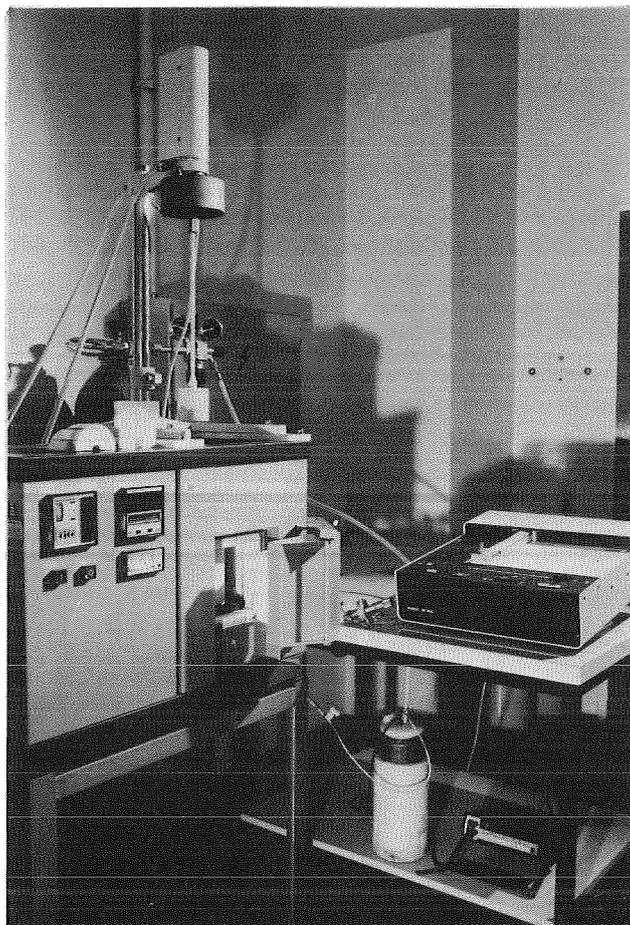


Abb.4.10.: Gesamtansicht Hochtemperatur-Viskosimeteranlage.

Abb.4.10. zeigt eine Gesamtansicht der Hochtemperatur-Viskositätsmeßeinrichtung. Meßantrieb und Rotor (GRZ) sind dabei ganz aus der Ofenkammer herausgefahren.

Den schematischen Versuchsaufbau für Niedertemperatur-Viskositätsmessungen zeigt Abb.4.11. Im Gegensatz zu den Hochtemperatur-Viskositätsmessungen kommt ein spezieller doppelwandiger Meßbecher (Al) mit Anschluß an einen Thermostaten (Ölfüllung) zu Verwendung. Die Anordnung erlaubt maximale Versuchstemperaturen von 473 K (an Luft) bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,5$ K. Die Temperaturmessung erfolgt während der Messung am Thermostaten.

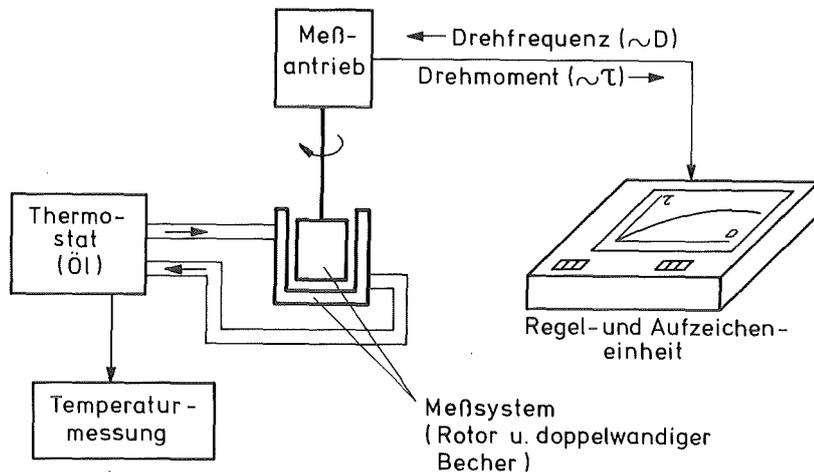


Abb.4.11.: Schematischer Versuchsaufbau für Niedertemperatur-Viskositätsmessungen.

4.2.4 Versuchsdurchführung und Auswertung

Versuchsdurchführung:

Für Hochtemperatur-Viskositätsmessungen wird die zu untersuchende Substanz entweder in Pulverform oder im festen Zustand in den Meßbecher (Al_2O_3) eingefüllt. Nach Absenken des Rotors auf ein Niveau etwas oberhalb der zu untersuchenden Substanz können sowohl die Freigängigkeit des Rotors (keine Berührung mit dem Dichtstein bei Rotation), ein einwandfreier Rundlauf sowie konzentrische Anordnung Rotor-Meßbecher nochmals überprüft werden. Nach Einbau der Abdichtsteine und Schließen der Ofenkammer wird (bei Versuchen unter Schutzgasatmosphäre) vor Einschalten der Heizung die Ofenkammer etwa 5 min mit gereinigtem Argon gespült. Während der Aufheizphase - bei der die Aufheizrate so gesteuert wird, daß auftretende Thermospannungen im Meßsystem (vor allem der Rotor GRZ mit großen Durchmessersprüngen) unterhalb kritischer Werte bleiben - und des Meßzyklus' wird ein leichter Überdruck der Schutzgasatmosphäre im Ofen eingestellt, so daß über die vorhandenen Leckstellen der Ofenkammer kein Sauerstoff eindringen kann.

Nach Überschreiten der Schmelztemperatur der zu untersuchenden Substanz wird der Rotor in die Flüssigkeit abgesenkt (Abstand Rotor-Becherboden: 5 mm, Überfüllung der Rotoroberkante: ca. 5 mm) und rotiert mit kleiner Drehfrequenz bis zum Temperatenausgleich in der Flüssigkeit (ca. 30 min). Die Meßzyklen wurden pro Meßtemperatur jeweils mit von Null ansteigender Rotordrehfrequenz bis zum maximalen Wert mehrfach (i.a. 5-fach) wiederholt. Die Angabe der Standardabweichung des Viskositätsmittelwertes umfaßt somit u.a. Unsicherheiten bei der Auswertung der Meßschriebe wie auch Einflüsse durch Temperaturschwankungen während der Meßzyklen.

Die Versuchsdurchführung mit dem Aufbau für Niedertemperaturmessungen (bis max. 473 K) folgt analog dem bereits beschriebenen für Hochtemperaturmessungen mit dem Unterschied, daß der Rotor in der Aufheizphase der Substanz nicht mit erhitzt wird. Nach Eintauchen des Rotors in die Meßflüssigkeit ist deshalb u.U. eine größere Zeit für den Temperatenausgleich zwischen Schmelze und Rotor vorzusehen, wobei die Kontrolle über ein in den Meßspalt eingeführtes Mantelthermoelement (NiCrNi) zu führen ist. Während des Meßzyklus erfolgt die Temperaturkontrolle - wie bereits erwähnt - wegen der Störung des Strömungsfeldes durch ein im Spalt befindliches Thermoelement ausschließlich am Thermostaten. Um Wärmeverluste von der Flüssigkeitsoberfläche an die umgebende Atmosphäre (Luft) möglichst gering zu halten, wird der Meßbecher von oben mit Asbestplatten während der Messungen abgedeckt (wobei auf absolute Berührungsfreiheit mit dem Rotor zu achten ist). Durch diese Maßnahme kann der Temperaturgradient über der Meßspalthöhe in der Flüssigkeit auf kleiner $0,1 \text{ K mm}^{-1}$ bei 471 K begrenzt werden (gemessen an einer Salzschnmelze, vgl. Kap. 6.2), d.h. der lineare Temperaturabfall vom Boden des Meßbechers bis zum oberen Ende des Meßspalts beträgt weniger als 5 K. Der Absolutwert der Temperatur wird vor und nach jedem Meßzyklus durch Messung direkt im Meßspalt ermittelt bzw. kontrolliert.

Auswertung:

Die zur Verwendung kommende Meßantriebseinheit ermöglicht eine maximale Rotordrehzahl von $n_{\text{max}}^* = 500 \text{ min}^{-1}$ (unabhängig vom für die Rotation benötigten Drehmoment). Die Vorgabe dieser Drehzahl erfolgt an der Regel- und Aufzeicheneinheit in Prozent (%D [-]) von der max. möglichen Rotordrehzahl n_{max}^* , d.h. die aktuelle Drehzahl n^* ergibt sich zu

$$n^* = \% D \cdot n_{\text{max}}^* \quad [\text{min}^{-1}] \quad . \quad (4.23)$$

Die Drehfrequenz ω des Rotors ist dann

$$\begin{aligned} \omega &= 2\pi n^* \\ &= \frac{2\pi \cdot 500}{100 \cdot 60} \cdot \%D \quad [s^{-1}] \\ &= 0,524 \cdot \%D \quad [s^{-1}] \end{aligned} \quad (4.24)$$

Das maximale Schergefälle im Meßspalt ergibt sich nach Gleichung (4.17) (vgl. Kap.4.2.1) zu

$$D = D_{\max} = D_i = \frac{2 \omega R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \quad ,$$

und daraus mit Gleichung (4.24)

$$\begin{aligned} D &= (2 \cdot 0,524 \cdot \frac{R_a^2}{R_a^2 - R_i^2}) \cdot \%D \quad [s^{-1}] \\ &= M \cdot \%D \quad [s^{-1}] \end{aligned} \quad (4.25)$$

Die die Auswertung der Meßschriebe erleichternde Hilfsgröße M ergibt sich für die verwendeten Meßsysteme GRZ und KRZ zu folgenden Werten:

- System GRZ (Rotordurchmesser 70 mm, Becherdurchmesser 77 mm):
 $M = 6,034 \quad [s^{-1}] \quad ,$
- System KRZ (Rotordurchmesser 20 mm, Becherdurchmesser 30 mm):
 $M = 1,885 \quad [s^{-1}] \quad .$

Die Wahl der für die jeweilige Drehmomentmessung erforderlichen Verstärkung erfolgt an der Regel-Aufzeicheneinheit in Prozent ($\% \tau [-]$) vom maximal möglich meßbaren Drehmoment (4,9 Ncm), wobei dieser Wert bei Vollausschlag des Schreibers erreicht ist. Die mit der Meßantriebseinheit aktuell ermittelte maximale Schubspannung in der Flüssigkeit ergibt sich aus der Anzeige am Schreiber - angezeigt in Skalenteilen ($S_\tau [Skt]$) - gemäß

$$\tau = S_\tau \cdot \% \tau \cdot A_1 \quad [mPa] \quad , \quad (4.26)$$

wobei die Hilfsgröße A_1 eine Proportionalitätskonstante zwischen gemessenem Drehmoment M_d und der aufgezeichneten elektrischen Größe darstellt.

Die Größe A_1 ermittelt sich wie folgt, wobei zunächst von der für ideale Systeme (ohne Stirnflächeneinflüsse u.a.) gültigen Beziehung für die Abhängigkeit der Schubspannung τ im Meßspalt vom gemessenen Drehmoment M_d /125/ ausgegangen wird:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{2\pi LR_i^2} \cdot M_d & (4.19a) \\ &= f \cdot M_d \quad [\text{mPa}] \end{aligned}$$

(f [cm^{-3}] ist eine Größe, die als Geometriefaktor des Meßsystems bezeichnet wird, da - im idealen Falle - nur geometrische Größen des Meßsystems als Parameter eingehen).

Der Vergleich von Gleichung (4.26) und (4.19a) führt zu

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{f \cdot M_d}{S_\tau \cdot \% \tau} & (4.27) \\ &= f \cdot \bar{a}_1 \quad [\text{mPa} \cdot \text{Skt}^{-1}] \end{aligned}$$

Der Quotient $\bar{a}_1 = M_d / S_\tau \cdot \% \tau$ [Ncm Skt^{-1}] stellt einen konstanten Umrechnungsfaktor von Drehmoment M_d an der Meßwelle zu der abgelesenen Meßgröße $S_\tau \cdot \% \tau$. In diese Größe \bar{a}_1 (die auf einem Prüfschein für jeden Meßantrieb angegeben ist) gehen die charakteristischen elektrischen Daten des Steuergerätes und des Meßantriebes ein /129/. Es gilt für den benutzten Meßantrieb $\bar{a}_1 = 0,049$ [Ncm Skt^{-1}]. Der A_1 -Faktor läßt sich somit - bei Abwesenheit von Rotor-Stirnflächeneinflüssen u.ä. - theoretisch ermitteln.

Die Meßgleichung für die Viskosität η der zu untersuchenden Flüssigkeit ergibt sich somit aus den an der Regel- und Aufzeicheneinheit eingestellten dimensionslosen Faktoren $\%D$ und $\% \tau$, sowie der am Meßschrieb ablesbaren (der Schubspannung proportionalen) Größe S_τ [Skt] zu

$$\eta = \frac{S_\tau \cdot \% \tau \cdot A_1}{\%D \cdot M} \quad [\text{mPa} \cdot \text{s}] \quad (4.28)$$

Abb.4.12. zeigt den Originalmeßschrieb einer Salz-17,4 Vol.% Glas P-Suspension. Das System zeigt nicht-Newton'sches strukturviskoses Verhalten (shear-thinning), d.h. die Fließkurve ist keine Gerade. Während sich bei Newton'schem Verhalten (Fließkurve = Gerade) die Viskosität aus der Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Fließkurve ergibt,

wird hier punktweise aus der aktuellen Steigung der Kurve für jedes Schergefälle die Viskosität ermittelt. Am gezeigten konkreten Beispiel bedeutet dies, daß die Viskosität η (bzw. die scheinbare Viskosität η_a , vgl. Kap.2.1) bei einem Schergefälle von

$$D = 3\% \cdot M \quad [s^{-1}] = 18,1 \quad [s^{-1}] \quad (\text{System GRZ}),$$

sich zu

$$\eta = \frac{0,58 \cdot 40 \cdot A_1}{60,3} \quad [mPa \cdot s]$$

ergibt.

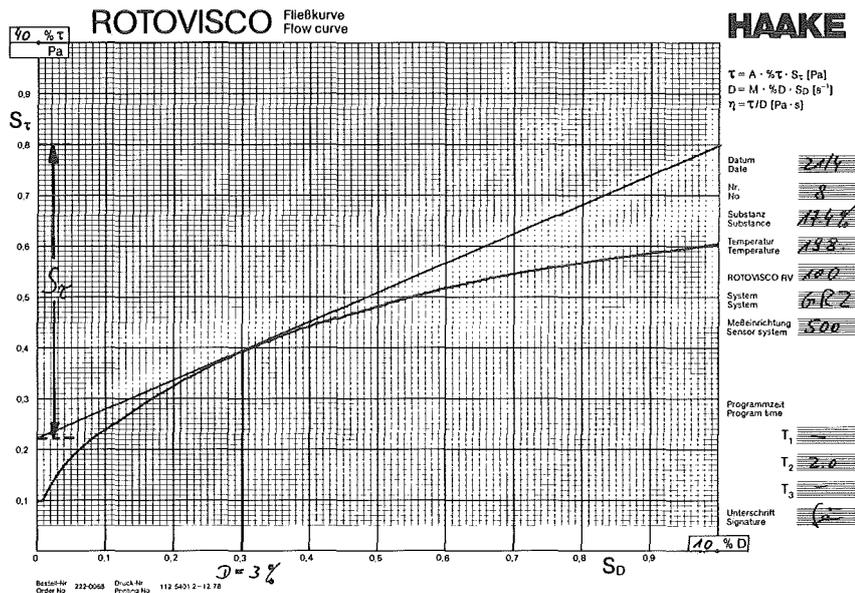


Abb.4.12.: Originalmeßschrieb (Fließkurve); Suspension: eutektische Salzschnmelze - 17,4 Vol.% Glas ELOP, T = 471 K.

4.2.5 Eichmessungen

Im idealen Fall (d.h. bei Rotoren ohne Endflächen) verursacht ausschließlich die Flüssigkeitsreibung im Scherspalt den meßbaren Effekt. Bei realen Meßsystemen wie den vorliegenden Systemen GRZ und KRZ führen jedoch die Stirnflächen zu einem zusätzlichen Anteil des gemessenen Drehmoments. Für eine Korrektur des Meßergebnisses lassen sich dabei zwei Wege beschreiten, wobei der erstere für die Eichmessungen vorgezogen wurde:

- Eichung des Meßsystems mit Meßflüssigkeiten bekannter Viskosität (Normalöle), und
- Vergleichsmessung an einer Flüssigkeit (deren Viskosität nicht bekannt sein muß) mit zwei Meßrotoren gleicher Form aber unterschiedlicher Länge (vgl. /130/).

Bei Eichmessungen mit Normalölen wird der sogenannte Formfaktor f des jeweiligen Meßsystems ermittelt, der unabhängig vom Normalöl und benutztem Meßantrieb einen konstanten Wert besitzt. Dieser Formfaktor findet Eingang in die Meßgleichung der Viskosität

$$\eta = \frac{S_{\tau} \cdot \% \tau \cdot A_1}{\% D \cdot M} \quad (4.28)$$

mit Gleichung (4.27)

$$A_1 = f \cdot \bar{a}_1$$

(\bar{a}_1 = Gerätekonstante).

Die Bestimmungsgleichung für die mit den Eichmessungen ermittelte Größe f ergibt sich aus Gleichung (4.27) und Gleichung (4.28) zu

$$f = \frac{\% D}{S_{\tau} \cdot \% \tau} \cdot \frac{M}{\bar{a}_1} \eta_N (T) \quad [10^{-7} \text{ cm}^{-3}] \quad (4.29)$$

Die Größen $\% D$, S_{τ} und $\% \tau$ werden direkt aus der Messung ermittelt, während M und \bar{a}_1 Meßsystem bzw. gerätespezifische Konstanten darstellen (vgl. Kap.4.2.3). Der Wert für die bekannte Viskosität $\eta_N (T)$ des benutzten Nor-

malöls geht je nach Versuchstemperatur mit unterschiedlichem Wert in Beziehung (4.29) ein.

Es standen insgesamt 6 verschiedene Normalöle der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, zur Verfügung (vgl. Tab.4.1). Alle Öle verhielten sich rein Newton'sch; die Abhängigkeit der Viskosität der Öle $\eta_N(T)$ von der Temperatur bzw. deren Viskositätsgradient $\Delta\eta_N/\eta_N = f(T)$ war bekannt und erscheint in Tab.4.1 für $\Delta T = \pm 0,07$ K. Die in Tab. 4.1 mit aufgenommenen kritischen Drehzahlen n_{Taylor} (oberhalb derer die Taylor-Instabilität für das jeweilige Öl auftritt) sind für das System GRZ berechnet.

Normalöl	$\eta_{293\text{ K}}$ [mPas]	$\Delta\eta/\eta$ ($\Delta T = \pm 0.07$ K)	$\nu_{293\text{ K}}$ [$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$]	n_{Taylor} [min^{-1}]
2A	2.128	0.0015	2.651	28.45
5A	4.161	0.0057	5.100	54.73
10D	14.69	0.0030	16.76	179.9
50A	76.14	0.0042	87.49	938.8
100D	130.9	0.0045	148.6	1595.0
200G	339.8	0.0053	382.5	4105.0

Tab.4.1: Normalöle der PTB.

Die Eichmessungen an Normalölen wurden mit dem bereits beschriebenen Versuchsaufbau für Niedertemperaturmessungen bei 293 K durchgeführt. Die Temperaturkonstanz des Thermostaten beträgt bei dieser Temperatur $\pm 0,05$ K. Die Temperaturkontrolle erfolgte mit einem Hg-Thermometer, dessen Eichung zuvor in Eiswasser überprüft wurde, und dessen Meßunsicherheit $\pm 0,02$ K beträgt. Die Gesamtunsicherheit der Temperatur-

messung bei den Eichmessungen ergibt sich somit zu $\pm 0,07$ K (typische Literaturwerte: $\pm 0,1$ K /33/ bis $\pm 0,2$ K /131/). Vor Beginn einer Meßreihe wird ca. $0,5$ h temperiert und die Eichflüssigkeit bei mittlerer Rotordrehzahl gerührt. Dabei wird das sich einstellende Drehmoment an der Meßwelle über der Zeit aufgezeichnet. Stellt sich ein konstanter Wert ein, so wird davon ausgegangen, daß eine konstante Temperatur im Meßspalt vorhanden ist. Tab.4.2 gibt die erzielten Eichergebnisse mit den Meßsystemen GRZ und KRZ wieder ($\Delta f/f$ = Mittelwertsunsicherheit).

Meßsystem	Normalöl	Anzahl der Meßpunkte	f [10^{-7} cm^{-3}]	$\Delta f/f$
GRZ	2A	11	13805	0.049
GRZ	5A	8	13680	0.021
GRZ	10D	8	15310	0.011
GRZ	50A	8	16301	0.006
GRZ	100D	8	16147	0.006
	200G	8	16372	0.006
KRZ	200G	6	436363	0.007

Tab.4.2: Eichergebnisse .

Es zeigt sich, daß für das System GRZ oberhalb der Viskosität von etwa $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ die Geometriefaktoren f sehr gut übereinstimmen. Auch die Unsicherheiten der ermittelten Werte (Spalte 5) sind befriedigend klein ($< 1.5\%$). Der Bereich $> 14 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ läßt sich demnach als unkritischer Meßbereich des Meßsystems GRZ definieren. Der mittlere Geometriefaktor für diesen Bereich beträgt demnach $16032.0 [10^{-7} \text{ cm}^{-3}] \pm 90.0 [10^{-7} \text{ cm}^{-3}]$ ($\hat{=} \pm 1.0\%$).

Im Viskositätsbereich $< 14 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ wurde bei den Eichungen absichtlich bis nahe der jeweiligen Taylor-Grenzdrehzahl gemessen, da es auch bei den endgültigen Messungen an realen Systemen erforderlich ist, bis nahe der jeweiligen Grenzdrehzahl des zu untersuchenden Systems zu messen. Die

Eichergebnisse spiegeln diese Tatsache wider, d.h. es zeigt sich ein relativ geringer aber doch merklicher Abfall in den f-Werten gegenüber dem unkritischen Bereich. Für den Viskositätsbereich $< 14 \text{ mPa s}$ wurde aus diesem Grund ein weiterer Geometriefaktor bestimmt, der sich als Mittelwert (anhand der Anzahl der Meßpunkte gewichtet) zu $13752.0 [10^{-7} \text{ cm}^{-3}] \pm 390.0 [10^{-7} \text{ cm}^{-3}] (\hat{=} \pm 3.0\%)$ ergibt.

Eine weitere Möglichkeit der Abschätzung der Unsicherheit der ermittelten f-Werte besteht in der Anwendung des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf die Bestimmungsgleichung von f. Es ergibt sich

$$\frac{\Delta f}{f} = \sqrt{\left(\frac{\Delta S_{\tau}}{S_{\tau}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta}{\eta}\right)^2} \quad (4.30)$$

mit der Ableseunsicherheit ΔS_{τ} und der Unsicherheit der Viskosität des Normalöls $\Delta \eta$ infolge der Unsicherheit in der Temperaturangabe. Für einen angenommenen Ablesefehler von $\Delta S_{\tau}/S_{\tau}$ von $\pm 1\%$ und der ungünstigsten Viskositätsänderung $\Delta \eta/\eta = 0,0057$ infolge $\Delta T = \pm 0,07 \text{ K}$ (vgl. Tab.4.1, Öl 5A) ergibt sich eine Unsicherheit des ermittelten Geometriefaktors f zu $\Delta f/f = \pm 0,012$. Ein Vergleich von Meßunsicherheiten der vorgestellten Viskositätsmeßeinrichtung mit Werten aus der Literatur gibt Tab.4.3 wieder.

Viskosimetertyp	Meßunsicherheit [%]	Fehlerberechnung	Literatur
Searle	1.2	Gauß	-
Searle	<2.0	Mittelwertfehler	/132/
Searle	2.0-3.0	Mittelwertfehler	/33/
Searle	1.5	Mittelwertfehler	/131/
Searle	5.7-15.0	Taylor	/131/
Couette	<0.7	Mittelwertfehler	/133/
Schwingtiegel	0.2-4.8	Mittelwertfehler	/134/
Schwingtiegel	<2.0	Mittelwertfehler	/135/

Tab.4.3: Meßunsicherheiten von Viskosimetern.

Die für die eigene Apparatur ermittelte Meßunsicherheit zeigt sich hierbei innerhalb des üblichen Rahmens von Meßunsicherheiten.

Der Nachweis der Funktionsfähigkeit der entwickelten Hochtemperatur-Viskositätsapparatur wurde durch Messung an zwei Systemen sehr unterschiedlicher Viskosität geführt. In einer ersten Messung an Luft wurde die Viskosität von Industrieglas E10 (Fa. Gevetex, Düsseldorf; chemische Zusammensetzung siehe Tab.4.4) im Temperaturbereich von 1342-1463 K mit dem Meßsystem KRZ gemessen.

Element	Analyse [Gew. %]
SiO ₂	57.6
Al ₂ O ₃	12.2
CaO	20.8
MgO	0.36
B ₂ O ₃	6.76
K ₂ O	0.11
Na ₂ O	0.34
Spuren	Rest

Tab.4.4: Chemische Zusammensetzung von E10-Glas.

Die Messung wurde bei der höchsten Versuchstemperatur begonnen, die weiteren Meßpunkte wurden bei fallender Temperatur aufgenommen. In Abb.4.13 ist der Verlauf der Viskosität über der Temperatur dargestellt. Es zeigt sich, daß der geforderte Meßbereich von max. 10^7 mPa s bei der Messung nur in etwa erreicht wurde. Die Ursache hierfür ist in der Tatsache begründet, daß im hohen Viskositätsbereich die Viskosität des Glases in einem sehr kleinen Temperaturintervall sehr stark ansteigt.

Der Nachweis der Funktionsfähigkeit der Hochtemperatur-Viskositätsapparatur bei sehr hohen Temperaturen und sehr geringen Viskositäten wurde durch Messung des austenitischen Stahles 1.4970 geführt. Das Material wurde zunächst durch Verdüsen aus dem Ausgangszustand (geschmiedete Knüppel) in Pulverform übergeführt (Sauerstoffaufnahme beim Verdüsen <100 pm).

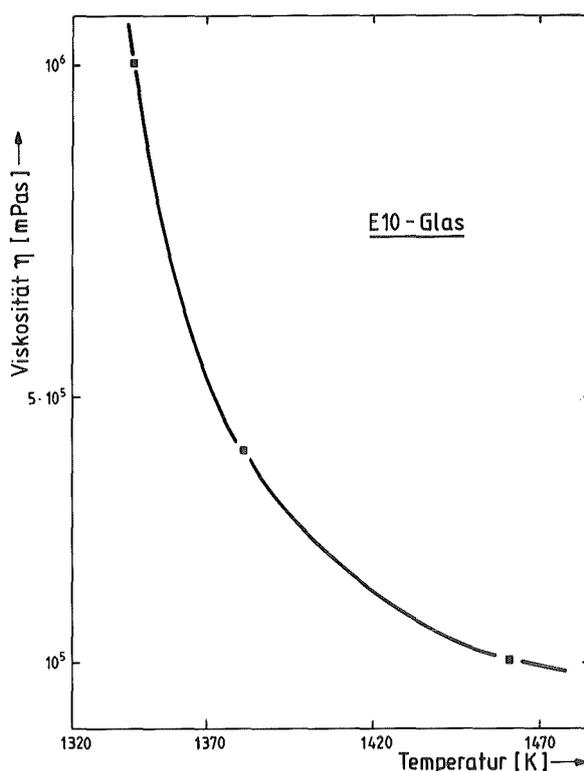


Abb.4.13: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von E10-Glas.

Element	Gew. %	Element	Gew. %	Element	Gew. %
C	0.095	V	0.04	B	0.0061
Si	0.52	Cr	16.0	Co	0.02
Mn	1.90	Ni	14.97	N	0.01
P	0.009	Mo	1.15	O ₂	0.01
S	0.008	Ti	0.57	Fe	Rest

Tab.4.5: Chemische Zusammensetzung von Stahl 1.4970 /128/.

Die chemische Zusammensetzung von Stahl 1.4970 ist in Tab.4.5 wiedergegeben. Zur Beurteilung einer möglichen Sauerstoffaufnahme während der Viskositätsmessungen wurde Stahl 1.4970-Material in Argon-Atmosphäre im Viskosimeterofen bei 1873 K aufgeschmolzen, ca. 1,5 Stunden bei 1873 K gehalten (Meßdauer) und ofenabgekühlt. Es wurden Proben von der Oberfläche und vom Innern chemisch auf den Sauerstoffgehalt analysiert (vgl. Tab.4.6). Es tritt in geringem Maße eine Sauerstoff-Aufnahme - besonders an der Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels - infolge des vorhandenen Restsauerstoffs in der Ofenatmosphäre auf.

Ausgangszustand	Einzelanalyse	Mittelwert
	[Gew.%]	[Gew.%]
Ausgangszustand	0.060	0.031
	0.014	
	0.019	
Nach Schmelze: Innen	0.084 0.028	0.056
Oberfläche	0.049 0.160	0.105

Tab.4.6: Sauerstoff-Aufnahme von Stahl 1.4970.

Die Messungen wurden bei drei Temperaturen durchgeführt und jeweils 4-fach (bzw. 5-fach - 1873 K -) wiederholt. Das maximale Schergefälle in der Flüssigkeit im Meßspalt ergab sich bei allen Messungen zu $D = 18,1 \text{ s}^{-1}$. Alle Messungen wurden unterhalb der kritischen Taylordrehzahl durchgeführt.

Eine direkte Temperaturmessung im Meßspalt zwischen Rotor und Becher während der Messung scheidet aus, da das Strömungsfeld und damit das Meßergebnis empfindlich beeinflusst werden würde /125/. Mit Hilfe von Kontrollmessungen an erschmolzenem Stahl 1.4970 außerhalb der eigentlichen Meßzyklen konnte festgestellt werden, daß die Temperaturdifferenz zwischen der Messung am Becherboden außerhalb und innerhalb des Bechers 5 K nicht übersteigt. Zugleich konnte der Temperaturgradient über der Meßspalthöhe im Meßspalt ($< 0.1 \text{ K mm}^{-1}$) gemessen werden (vgl. Tab. 4.7).

Meßspalt	ΔT [K]
oben	-2
mitte	+4
unten (Becherboden)	0

Tab.4.7: Temperaturverlauf im Meßsystem GRZ (Stahl 1.4970, $T = 1750 \text{ K}$).

Die festgestellten Temperaturabweichungen ΔT gegenüber der Messung am Becherboden bewegen sich dabei innerhalb der Meßunsicherheit (der benutzten PtRh-Pt-Thermoelemente) von $\pm 0,5\%$ der gemessenen Temperatur (in $^{\circ}\text{C}$). Die Temperaturkonstanz betrug bei allen Messungen $\pm 2.5 \text{ K}$.

Tabelle 4.8 gibt Viskositäts-Meßergebnisse an Stahl 1.4970 in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur wieder (Originalmeßwerte siehe Anhang).

Versuchstemperatur [K]	dynamische Viskosität [mPas]	Standardabweichung [mPas]
1830	5.66	0.81
1780	6.40	1.32
1730	7.68	1.05

Tab.4.8: Viskositäts-Meßwerte von Stahl 1.4970.

Zum Vergleich mit den eigenen Messungen zeigt Tab.4.9 Viskositätsmeßwerte zu Fe und Edelstahl aus der Literatur.

Werkstoff	Viskosität [mPas]	T [K]	Literatur
Fe	5.82	1809	/136/
Fe	5.4	1859	/137/
Fe	5.0	1809	/19/
Armco-Fe	5.5-7.0	1809	/131/
SS-13.5 Cr/10.5 Ni	7.7	1780	/138/
SS-13.5 Cr/10.5 Ni	7.0	1830	/138/
SS-13.5 Cr/10.5 Ni	6.49	1880	/138/

Tab.4.9: Meßergebnisse zur dynamischen Viskosität von Fe und Edelstahl aus der Literatur.

Tabelle 4.10 gibt die für Stahl 1.4970 ermittelte Aktivierungsenergie der Viskosität (Q_v) zusammen mit Meßwerten aus der Literatur wieder. Es zeigt sich ebenfalls ein guter Anschluß an die Daten aus der Literatur, womit die Funktionsfähigkeit des Viskosimeters bei hohen Temperaturen und geringen Viskositäten nachgewiesen ist.

Werkstoff	Q_v [kJ/mol]	Literatur
Fe	41.5	/136/
Armco-Fe	53.8	/131/
Fe+2.5% C	71.2	/19/
SS-13.5 Cr/10.5 Ni	72.0	/138/
SS 1.4970	80.0	-

Tab.4.10: Aktivierungsenergie von Stahl 1.4970 im Vergleich zu Literaturdaten.

5. Hochtemperatur-Kriechmessungen

5.1 Probenherstellung

5.1.1 System Aluminium-Glas

Zu Beginn der experimentellen Untersuchungen war geplant, sowohl die Kriech- wie auch die (in Kap. 6 vorgestellten) Viskositätsmessungen mit den gleichen Werkstoffsystemen durchzuführen. Deshalb war die Wahl der für die Kriechmessungen zu benutzenden Systeme im wesentlichen von der Forderung getragen, im gleichen System auch Viskositätsmessungen durchführen zu können. Als Matrixmaterial für Untersuchungen in Systemen mit Al-Matrix wurde hochreines Al-Pulver (Fa. Alcoa, Frankfurt/M., vgl. /139/) gewählt. Als zweite Phase kam E10-Industrieglas (DIN 1259) zur Anwendung, dessen chemische Zusammensetzung bereits in Tab. 4.4 (Kap.4.2.5) vorgestellt wurde. Neben den in etwa gleich großen Dichten ($\rho_{\text{Glas}} = 2.60 \text{ gcm}^{-3}$; $\rho_{\text{Al}} = 2.70 \text{ gcm}^{-3}$ - Raumtemperaturwerte -) kann eine relative Nichtverformbarkeit des Glases bei hohen Versuchstemperaturen ($T_{\text{mAl}} = 933 \text{ K}$) angesetzt werden.

Das Glas lag als Ausgangsmaterial in Form von Glaskugeln ($\varnothing 20 \text{ mm}$) und als stark agglomerierendes Fasermaterial ($\varnothing = 10 \text{ }\mu\text{m}$, $\bar{L} \approx 200 \text{ }\mu\text{m}$) vor. Durch Mahlen der Glaskugeln in einer Scheibenschwingmühle und anschließendes Aussieben von Partikelfractionen ($> 160 \text{ }\mu\text{m}$) konnte ein für die Probenherstellung geeignetes Pulver (Glas E10P) hergestellt werden. Abb.5.1. gibt die durch Siebanalyse ermittelte Häufigkeit der verschiedenen Partikelfractionen wieder. Die mittlere Partikelgröße ergab sich dabei zu $70 \text{ }\mu\text{m}$. Abb.5.2. zeigt eine stereoskopische Aufnahme ($\bar{V} = 40 \times$) dieses Glases der Partikelfraction $> 160 \text{ }\mu\text{m}$ (die für die Probenherstellung eigentlich benutzte Partikelfraction $< 160 \text{ }\mu\text{m}$ konnte aufnahmetechnisch wegen sehr starker Agglomerationserscheinungen des Feinanteils nicht erfaßt werden).

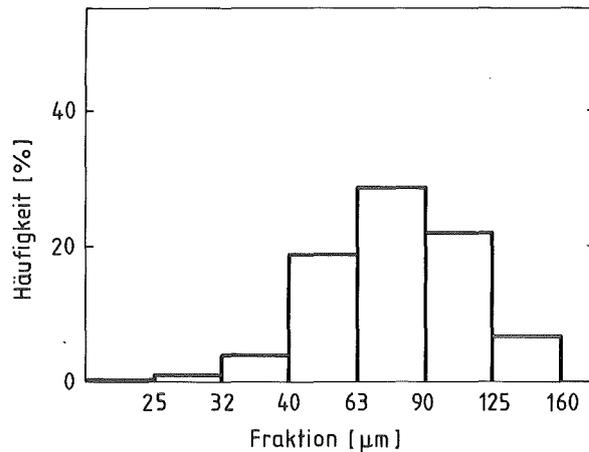


Abb.5.1.: Häufigkeit der Partikelgrößenfraktionen von Glas ELOP (Siebanalyse).

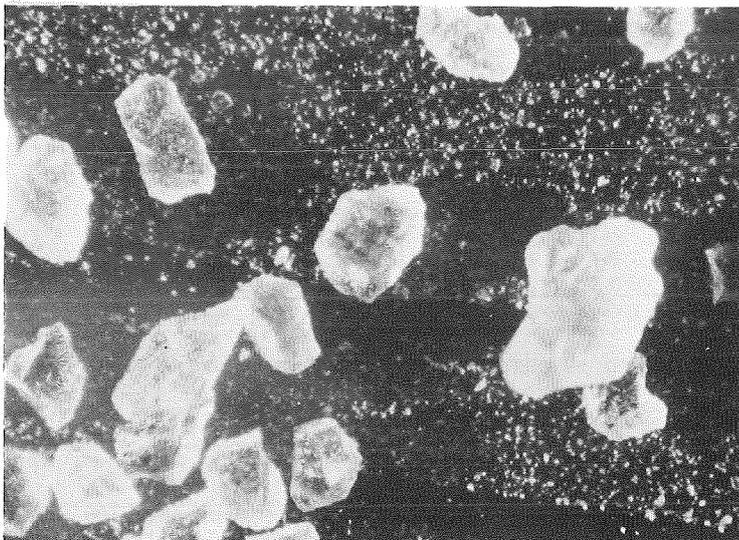


Abb.5.2.: Glas ELOP (Größenfraktion > 160 µm, Stereomikroskopaufnahme, $\bar{V} = 40 \times$).

Im System Al-Glas ELOP konnten durch einfaches Trockenmischen (Taumelmischer, $\approx 70 \text{ min}^{-1}$, 30 min) homogene Mischungen hergestellt werden. Wegen der bereits erwähnten starken Agglomeration des Glasfasermaterials ELOF war es erforderlich, die Glasfasern vor dem Mischen mit dem Aluminium zunächst vorzuerkleinern (Mixer). Durch anschließendes Naßmischen ($\text{H}_2\text{O} + 0,9 \text{ Vol.}\% \text{ konz. HCl}$, Taumelmischer, $\approx 70 \text{ min}^{-1}$, 15 min), Vakuumtrocknen ($T \approx 60^\circ\text{C}$, 8 Stunden) und manuelles Nachzerkleinern war die

Herstellung von geeigneten Al-Glasfaser-Mischungen (Al-E1OF) möglich.

Alle Proben im System Al-Glas wurden durch Heißpressen in He-Atmosphäre hergestellt. Wegen der Aufkohlung durch die beim Heißpressen zu verwendenden Graphitmatrizen mußten die Randschichten der heißgepreßten Tabletten (\varnothing 50 mm, Höhe \approx 12 mm) zerspanend abgetragen werden. Aus den hergestellten Tabletten wurden im Anschluß für jedes zu untersuchende System eine geeignete Anzahl zylindrischer Druckkriechpellets (\varnothing 5 mm, Höhe 7,5 mm) gefertigt, wobei Stichproben (chemische Analyse) ergaben, daß keine Verunreinigung der Al-Matrix durch Kohlenstoff vorhanden war. Tab.5.1 gibt Aufschluß über die Heißpreßbedingungen und die erreichten Dichten (Auftriebsmethode) in % der theoretischen Dichte.

Probe	Heißpreßparameter			Dichte [% TD]
	Temper. [K]	Druck [MPa]	Zeit [min]	
Al	803	46.5	6	97.0
Al-7.5 E1OP	803	47.0	10	97.0
Al-14 E1OP	803	48.0	6	96.9
Al-23 E1OP	803	48.5	6	96.5
Al-28 E1OP	803	49.0	6	96.6
Al-38 E1OP	803	50.0	15.5	94.2
Al-6 E1OF	803	46.0	6	95.3
Al-10 E1OF	803	47.0	6	98.0
Al-15 E1OF	803	47.5	7.5	98.7
Al-28 E1OF	803	49.5	14	99.6
Al-45 E1OF	803	49.5	12	97.9

Tab.5.1: Heißpreßdaten im System Al-Glas.

5.1.2 System Stahl-Nd₂O₃

Als Matrixmaterial für Untersuchungen in Systemen mit Stahlmatrix wurde der austenitische Stahl 1.4970 gewählt, der im Reaktorbau Anwendung findet. Die chemische Zusammensetzung des nach Verdüsen pulverförmig vorliegenden Materials wurde bereits in Tab.4.5 (Kap.4.2.5) vorgestellt.

Für Hochtemperaturversuche erwies sich das ebenfalls pulverförmig vorliegende Sesquioxid Nd₂O₃ für ein 2. Phasenmaterial als geeignet.

Tab.5.2 gibt einige Daten zu den reinen Phasen Stahl 1.4970 und Nd₂O₃ wieder.

	T _m [K]	ρ [g cm ⁻³]
1.4970	1690 /128/	7.91(293K)- 6.82 (1700K)/128/
Nd ₂ O ₃	2500 /140/	7.24(293K)- 6.6÷6.8 (1700K)/140/

Tab.5.2: Physikalische Eigenschaften von Stahl 1.4970 und Nd₂O₃.

Infolge des Herstellungsprozesses des Stahlpulvers durch Verdüsen lag das Material in nahezu kugelförmigen Partikeln vor. Daraus ergaben sich zwei Schwierigkeiten:

- durch Kaltverpressen ließen sich keine formstabilen Formkörper herstellen, und
- es zeigten sich beim Mischen des Stahlpulvers (im Ausgangszustand) mit Nd₂O₃-Pulver starke Entmischungstendenzen.

Die letzte Schwierigkeit konnte beseitigt werden, indem das Stahlpulver auf Partikeldurchmesser < 36 µm ausgesiebt wurde. Durch etwa 30-minütiges Mischen im Taumelmischer ($\approx 70 \text{ min}^{-1}$) und beseitigen von Restagglomerationen des sehr feinen oxidischen Pulvers (Partikelgröße $\leq 1 \text{ µm}$) manuell in einem Mörser konnten sehr homogene Verteilungen des Nd₂O₃ in der Stahlmatrix erzeugt werden (vgl. Schliffbilder und Konzentrationsmessungen in Abschnitt Probencharakterisierung).

Da - wie erwähnt - eine pulvermetallurgische Herstellung von Proben durch Kaltpressen und anschließendes Sintern nicht möglich war, wurden zylindrische Tabletten (\varnothing 50 mm, Höhe ca. 12 mm) sowohl der reinen Matrix als auch der zweiphasigen Systeme durch Heißpressen in He-Atmosphäre hergestellt. Wegen der beim Drucksintern zu benutzenden Graphitmatrizen trat eine Aufkohlung des Stahles auf. Der Kohlenstoffgehalt der heißgepreßten Proben wurde nach Abtragen der oberen Probenschichten mit dem des Ausgangsstahlpulvers verglichen. Es konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Aus den heißgepreßten Tabletten wurden anschließend zerspanend eine geeignete Anzahl von zylindrischen Proben (\varnothing 5 mm, Höhe 7,5 mm) für die Druckkriechuntersuchungen gefertigt. Tab.5.3 gibt Aufschluß über die Heißpreßbedingungen und die erreichten Dichten (Auftriebsmethode) in % der theoretischen Dichte.

Probe	Heißpreßparameter			Dichte [% TD]
	Temper. [K]	Druck [MPa]	Zeit [min]	
SS 1.4970	1498	45.0	32	97.8
SS-5 Nd ₂ O ₃	1498	50.0	11	94.0
SS-10 Nd ₂ O ₃	1498	45.7	17	95.4
SS-15 Nd ₂ O ₃	1498	46.0	11	94.2
SS-20 Nd ₂ O ₃	1473	45.5	15	93.7
SS-25 Nd ₂ O ₃	1498	48.5	13	91.7

Tab.5.3: Heißpreßdaten im System Stahl 1.4970 - Nd₂O₃.

Sowohl im System Stahl 1.4970 - Nd₂O₃ als auch in den Systemen mit Al-Matrix wurde der Heißpreßdruck auf die Pulvermischungen beim Heißpressen sehr hoch angesetzt, um die Heißpreßzeit und damit die Aufkohlung bei den gewählten Temperaturen möglichst klein zu halten. Der maximal mögliche Flächendruck auf die Graphitstempel (\varnothing 50 mm) betrug etwa 50 MPa, die maximale Preßtemperatur im System Stahl 1.4970 - Nd₂O₃ 1498 K. Bei höheren Temperaturen trat sehr schnell durch Aufkohlung ein Eutektikum auf - Schmelzperlen -, das die Matrize zerstörte. In den Systemen mit Al-Matrix genügte es, die Heißpreßdauer mit steigender Dispergenten-

konzentration zu erhöhen, um nahezu konstante Probedichten (in der Regel $> 95\%$ TD) zu erreichen. Im System Stahl - Nd_2O_3 führte jedoch eine Erhöhung der Heißpreßzeiten mit steigender Dispergentenkonzentration nicht zu höheren Probedichten, was während des Heißpreßvorganges durch Verfolgung des Probenstempelweges über der Zeit möglich war (asymptotische Annäherung der Preßstempelvorschubgeschwindigkeit gegen den Wert Null).

5.2 Probencharakterisierung

Abb.5.3 und 5.4 zeigen Gefügebildungen der auf Kornflächen bzw. -grenzen geätzten reinen Al- bzw. Stahl 1.4970-Matrix. Die Messung der Korngrößen (Durchmesserverfahren) ergab als mittleren Wert für Al $18,0 \mu\text{m}$ und für Stahl 1.4970 $13,8 \mu\text{m}$. Eine Überprüfung bei den jeweiligen zweiphasigen Systemen ergab keine signifikanten Änderungen in der mittleren Korngröße gegenüber der Matrix in Abhängigkeit von der Konzentration der zweiten Phase.

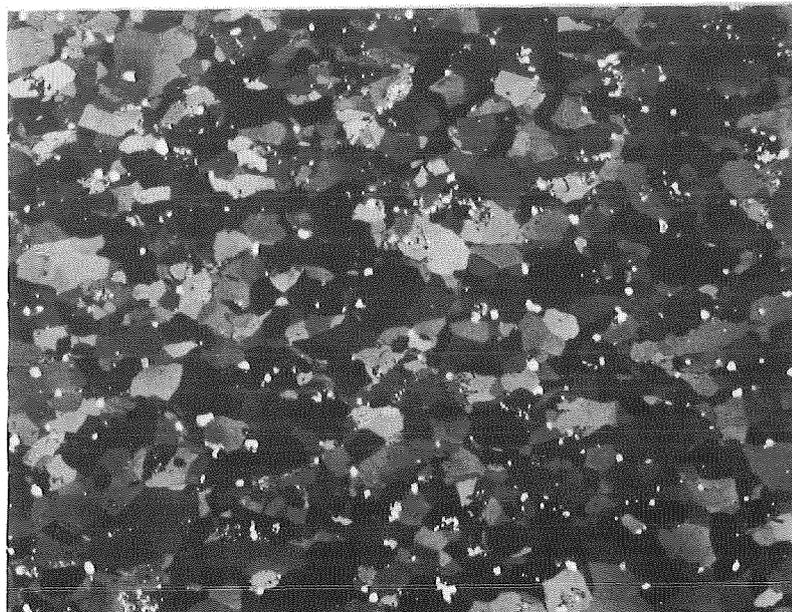


Abb.5.3.: Schliffaufnahme der Al-Matrix, $\bar{v} = 100 \times$, auf Kornflächen geätzt, polarisierendes Licht.

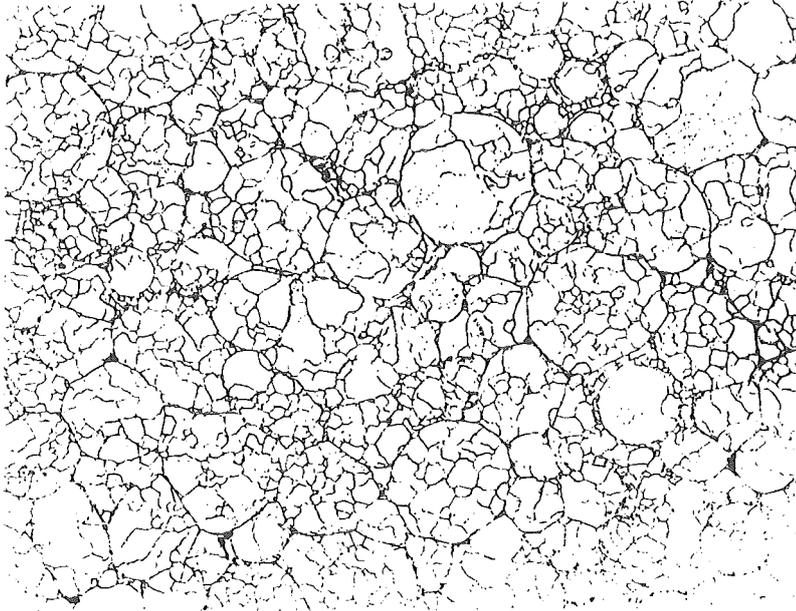


Abb.5.4.: Schliffaufnahme der Stahl 1.4970-Matrix, $\bar{V} = 100 \times$, auf Korngrenzen geätzt.

Die Anwendung von Beziehung (3.12) zur Beschreibung des relativen Kriechwiderstands macht die Kenntnis von Gefügeparametern erforderlich. Diese am ebenen Schliff ermittelbaren Parameter sind der Volumenkonzentrationsfaktor c der dispergierten Phase, der Formfaktor F der Partikel und der Orientierungsfaktor $\cos^2 \alpha$. Hierzu wurden zunächst von allen hergestellten Systemen pro Dispergentenkonzentration zwei Proben metallographisch präpariert. Von jeder Probe wurde jeweils ein Schliff parallel und senkrecht zur Belastungsrichtung hergestellt. Abb.5.5 bis 5.8, zeigen Gefügeaufnahmen der Systeme Al-Glas ELOP und Glas ELOF; Abb.5.9 und 5.10 geben Schliffaufnahmen im System Stahl 1.4970 - Nd_2O_3 wieder. Alle Systeme weisen Einlagerungsstruktur auf /49/, d.h. die zweiten Phasenteilchen sind in einer durchgehenden Matrix dispergiert.

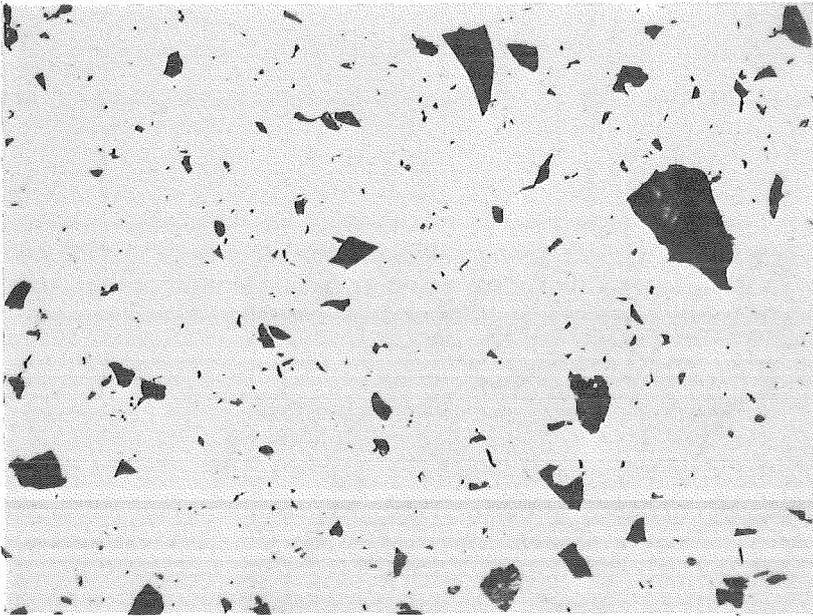


Abb.5.5.:

Gefügebild von
Al - 7.4 V% Glas E10P,
 $\bar{V} = 100 \times$, ungeätzt.

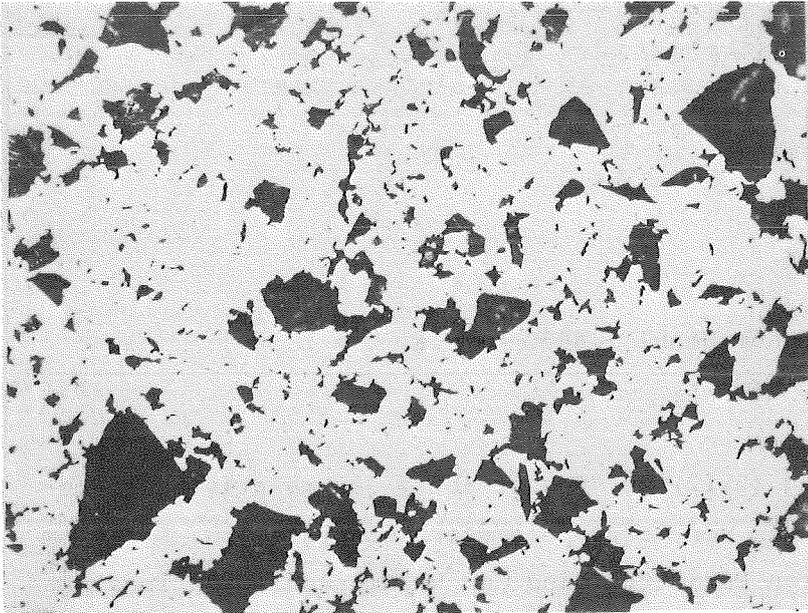


Abb.5.6.:

Gefügebild von
Al - 28.0 V% Glas E10P,
 $\bar{V} = 100 \times$, ungeätzt.

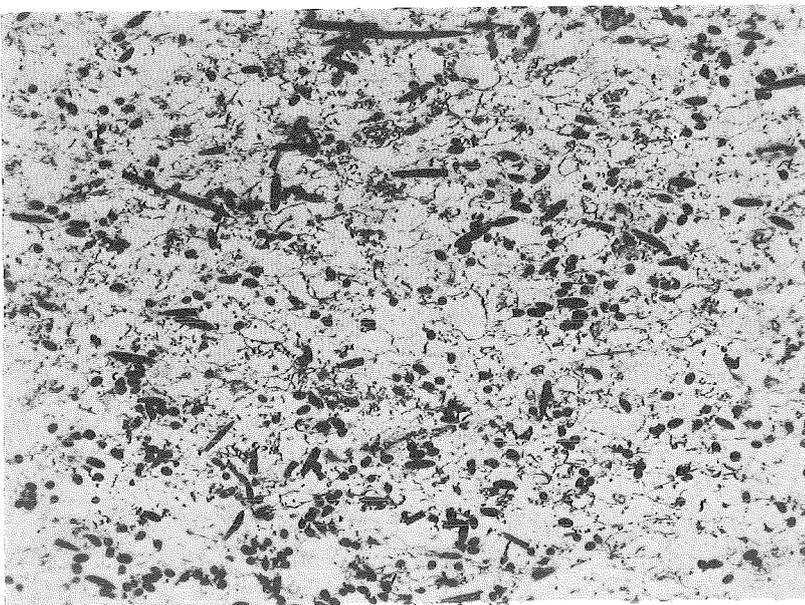


Abb.5.7.:

Gefügebild von
Al - 10.4 V% Glas E10F,
 $\bar{V} = 100 \times$, auf Korn-
grenzen geätzt.

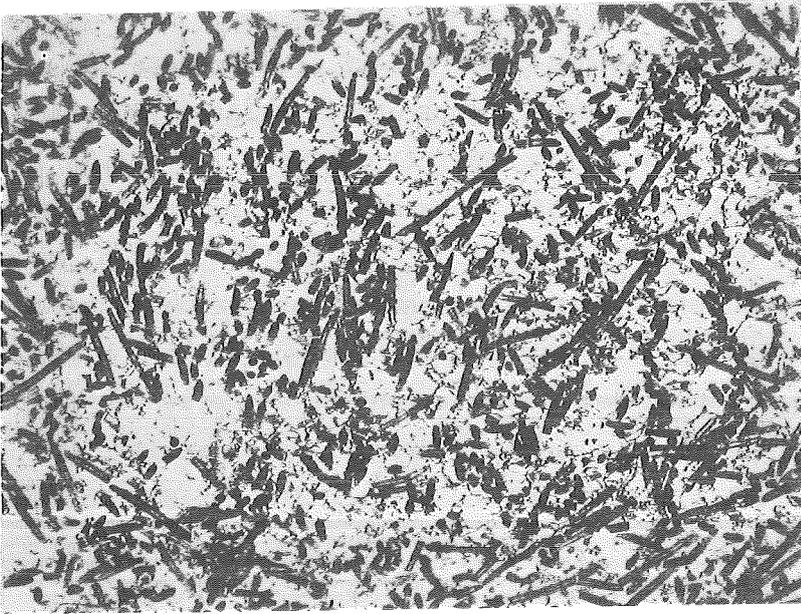


Abb.5.8.:

Gefügaufnahme von
Al - 28.3 V% Glas E10F,
 $\bar{V} = 100 \times$, auf Korn-
grenzen geätzt.

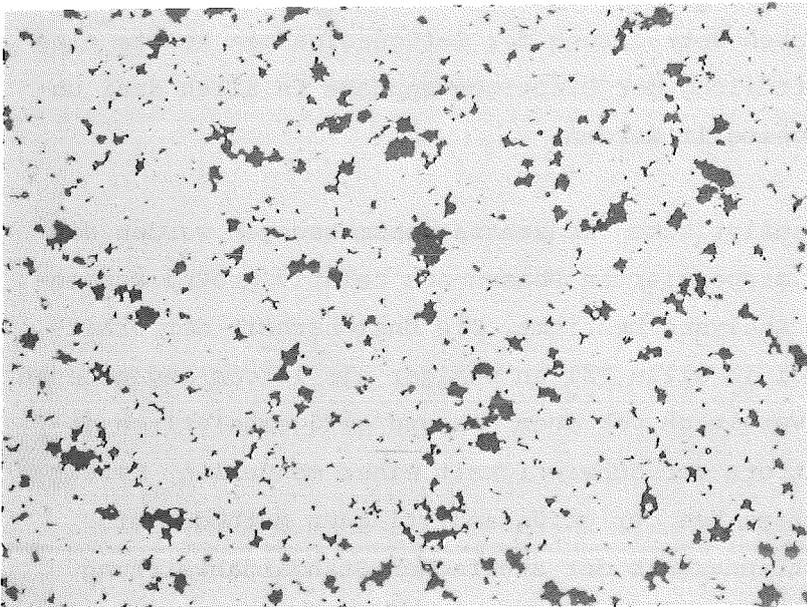


Abb.5.9.:

Gefügaufnahme von
Stahl 1.4970 -
10.5 V% Nd_2O_3 ,
 $\bar{V} = 100 \times$, ungeätzt.

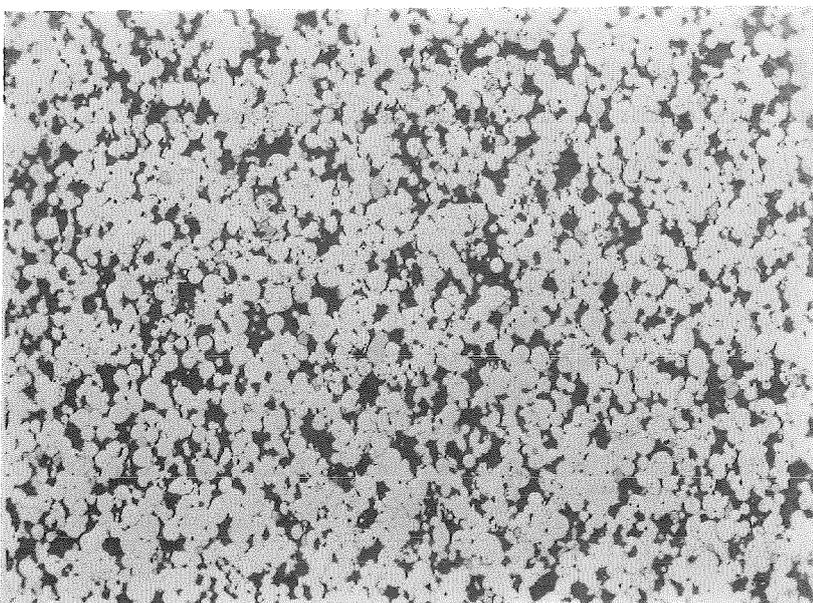


Abb.5.10.:

Gefügaufnahme von
Stahl 1.4970 -
19.4 V% Nd_2O_3 ,
 $\bar{V} = 100 \times$, auf Korn-
grenzen geätzt.

Die Ermittlung des Konzentrationsfaktors c ist direkt aus dem metallographischen Schliff mit Hilfe sogenannter quantitativer Bildanalysegeräte (z.B. Classimat, Fa. Leitz, Omnimet, Fa. Bühler) möglich, z.B. /1,55/. Dabei wird mit einer im Strahlengang eines geeigneten Mikroskops platzierten Fernsehkamera ein Bild des Schliffs auf einen Monitor übertragen. Durch geeignete Kennzeichnung (Detektion) der zu messenden Phase ermöglichen solche Geräte die direkte Angabe der Flächenkonzentration und aus dem Mittelwert auch der Volumenkonzentration der detektierten Phase (Dellesse-Prinzip /141/). Tab.5.4 gibt die jeweils an zwei Parallelproben ermittelten Konzentrationsfaktoren in Vol.% aus Längs- und Querschliff für die untersuchten Systeme Al-ELOP, Al-ELOF und Stahl 1.4970-Nd₂O₃ wieder. Die Einzelmeßwerte der in Tab.5.4 wiedergegebenen Konzentrationswerte sind dabei pro Schlifffläche durch mindestens 10 Einzelmessungen abgesichert. Zusammen mit einer rein optischen Betrachtung der Gefügebildungen konnte eine befriedigend homogene Verteilung der Dispergierphase in allen drei untersuchten Systemen festgestellt werden.

Zusätzlich zu den gefügeanalytischen Konzentrationsmessungen wurden die Volumenkonzentration der dispergierten Phasen aus relativ großen Proben volumina durch chemische Analysen bestimmt. Die Unsicherheit der ermittelten Werte betrug dabei in allen Fällen weniger als 1% vom angegebenen Konzentrationswert. Ein Vergleich von chemisch und gefügeanalytisch ermittelten Werten ergibt trotz der Schwierigkeit einer manuellen Detektion der dispergierten Phase bei der gefügeanalytischen Methode gute Übereinstimmung, die sich innerhalb der zweifachen Standardabweichung der in Tab.5.4 wiedergegebenen Werte bewegt.

Die durch chemische Analyse erhaltenen Konzentrationswerte sind in Tab. 5.5 bis 5.7 als Konzentrationsfaktor c wiedergegeben und wurden für die Berechnung des Kriechwiderstands nach Gleichung (3.12) benutzt.

Schliffnr.	1764	1765	1766	1767	1768	1769	1770	1771	1772	1773	Al-E10-Glaspulver
Längs	6.8	7.0	15.3	19.4	22.5	22.6	28.8	26.7	40.7	46.3	
Quer	7.0	7.0	15.8	18.5	22.3	23.4	30.3	27.6	40.7	44.2	
Mittelw. L/Q	6.9	7.0	15.6	18.9	22.4	23.0	29.6	27.1	40.7	45.3	
Mittelw. L/Q //	7.0		17.3		22.7		28.3		43.0		
Standardabweichung	1.2		2.8		3.0		2.7		3.0		
Schliffnr.	1859	1860	1776	1777	1778	1778	1780	1781	1782	1783	Al-E10-Glasfaser
Längs	4.3	3.7	8.9	13.2	15.2	16.6	24.2	19.9	30.9	32.8	
Quer	5.0	3.3	9.4	8.3	14.2	16.2	19.8	18.3	40.3	33.9	
Mittelw. L/Q	4.6	3.5	9.1	10.8	14.7	16.4	22.0	19.1	35.6	33.4	
Mittelw. L/Q //	4.1		10.0		15.5		20.6		34.5		
Standardabweichung	0.91		2.9		4.5		4.4		4.9		
Schliffnr.	1831	1832	1807	1808	1809	1810	1811	1813	1833	1834	1.4970-Nd ₂ O ₃
Längs	4.4	4.8	9.2	8.8	14.3	15.3	19.9	22.0	25.4	24.4	
Quer	5.5	5.3	8.7	10.1	14.8	15.3	20.4	18.7	24.1	25.4	
Mittelw. L/Q	4.9	5.1	9.0	9.4	14.5	15.3	20.2	20.4	24.7	24.9	
Mittelw. L/Q //	5.0		9.2		14.9		20.3		24.8		
Standardabweichung	1.1		1.1		1.7		1.7		1.8		

Tab. 5.4: Am Schliff ermittelte Konzentrationsfaktoren [Vol.%]

System	c [V.%]	$\overline{a'/b'}$	a/b ₁₁	\bar{k}	Δ [%]	(a/b ₁₁) _k	F ₁₁	$\overline{\cos^2 \alpha_{11}}$	m ₁₁
Al 7.5P	7.4	3.12	11.1	0	-	11.1	0.491 ₄	0.112	8.32
Al 14P	13.6	3.10	10.9	0.71 ₄	7.0	18.7	0.496 ₂	0.115	16.9
Al 23P	23.0	3.25	12.7	0.72	8.0	21.8	0.497 ₁	0.105	19.9
Al 28P	28.0	3.24	12.5	0.84 ₅	7.0	23.1	0.497 ₃	0.111	22.3 ₄
Al 38P	37.9	3.01	9.9	1.47	11.0	24.5	0.497 ₆	0.117	26.1 ₅

Tab. 5.5: Gefügeanalytische Daten zum System Al-Glas E10P

System	c [V.%]	a/b ₁₁	Δ [%]	\bar{k}	Δ [%]	(a/b ₁₁) _k	F	$\cos^2 \alpha_{11}$	m
Al-6F	6.2	3.14	4.0	0.48	5.0	4.65	0.469 ₂	0.744	12.6 ₂
Al-10F	10.4	2.43	6.0	1.22	7.0	5.38	0.474 ₈	0.758	15.5 ₅
Al-15F	15.0	3.22	5.0	1.47	7.0	7.94	0.485 ₆	0.741	26.2 ₆
Al-28F	28.3	2.74	3.0	1.57	8.0	7.03	0.482 ₈	0.756	22.4 ₈
Al-45F	45.6	2.48	3.0	1.69	5.0	6.67	0.481 ₄	0.795	21.8 ₀

Tab. 5.6: Gefügeanalytische Daten zum System Al-Glas E10F.

System	c [v. %]	$\overline{a'/b'}$	a/b	a/b ₌	F	F ₌	$\overline{\cos^2 \alpha_{=}}$	m
1.4970- 5 Ox	5.14	4.52	46.0	0.176	0.499	0.113	0.59	4.39
1.4970- 10 Ox	10.5	4.27	35.7	0.187	0.499	0.118	0.63	3.96
1.4970- 15 Ox	15.5	4.40	40.7	0.181	0.499	0.116	0.63	4.01
1.4970- 20 Ox	19.4	7.70	1164	0.100 ₄	0.500	0.069 ₈	0.64	5.90
1.4970- 25 Ox	24.1	10.0	1.2 · 10 ⁴	0.076 ₂	0.500	0.054 ₃	0.66	6.98

Tab. 5.7: Gefügeanalytische Daten zum System Stahl 1.4970-Nd₂O₃

Zur Ermittlung eines alle dispergierten Partikel in einem zweiphasigen Werkstoff beschreibenden Formfaktors F wird eine statistisch gesicherte Anzahl von Partikeln durch Rotationsellipsoide des gleichen Achsenverhältnisses $\frac{a}{b}$ substituiert (Modellkonzept, vgl. Kap.3.1.1.1). Dies geschieht, indem zunächst die angeschnittenen im Schliff sichtbaren Partikel durch Ellipsen substituiert werden, deren Verhältnis von Längsachse a' zu Nebenachse b' am Schliff ermittelbar ist.

Die Ermittlung der Achsenverhältnisse $\frac{a'}{b'}$ (bzw. $\frac{b'}{a'}$) der Schnittellipsen am Schliff setzt zunächst ausreichend vergrößerte photographische Bilder von Schliffen der zu analysierenden Proben voraus. Mit Hilfe von geeigneten elektronischen Geräten, die es ermöglichen, mit einem Cursor auf einem magnetostriktiven Tableau umfahrene Strukturen zu analysieren (z.B. MOP AM O2, Fa. Kontron, Echting), werden die zur Substitution von Strukturen zu Ellipsen erforderlichen geometrischen Größen (Fläche und Umfang der Partikel) gemessen. Unter Benutzung von stereologischen Gleichungen (vgl. /1,55,142/ und Anhang) lassen sich dann die gesuchten Größen $\frac{a'}{b'}$ bzw. $\frac{b'}{a'}$ berechnen. Dies wurde an statistisch gesicherten Stellen in Längs- und Querschliffen sowie an Parallelproben mit einer ausreichenden Anzahl von Einzelpartikeln bei allen Konzentrationen der zu analysierenden Systeme durchgeführt. In den Tabellen 5.5 und 5.7 sind für die untersuchten Systeme die $\frac{a'}{b'}$ -Mittelwerte wiedergegeben.

Im nächsten Schritt wird mit dem Mittelwert aller $\frac{a'}{b'}$ (bzw. $\frac{b'}{a'}$)-Verhältnisse über geeignete stereologische Ansätze (z.B. /1,55,147/) ein einziges aller Partikel beschreibendes Rotationsellipsoid mit dem Achsenverhältnis $\frac{a}{b}$ gebildet. Da am ebenen Schliff prinzipiell nicht entschieden werden kann, ob die angeschnittenen Partikel in Realität gestreckte oder abgeplattete Strukturen aufweisen, können zunächst zwei Achsenverhältnisse für gestreckte ($\frac{a}{b_{||}}$, prolates) und abgeplattete ($\frac{a}{b_{\perp}}$, oblates) Rotationsellipsoide berechnet werden. Eine Entscheidung, welche Partikelform im Werkstoff real vorhanden ist, kann nur durch zusätzliche Informationen, z.B. durch den Herstellungsprozeß der Probe oder stereologische Betrachtung der realen Partikel, herbeigeführt werden.

Im folgenden werden aus diesen Größen Formfaktoren $F = f\left(\frac{a}{b}\right)$ ermittelt. Die Berechnungsgleichungen für F sind im Anhang wiedergegeben und z.B. in /1,55,143/ tabelliert aufzufinden. F kann Werte zwischen 0 und 0,5 annehmen, wobei durch Werte von $0 < F < \frac{1}{3}$ abgeplattete, von $\frac{1}{3} < F < 0,5$ zunehmend gestreckte und durch $F = \frac{1}{3}$ rein sphärische Partikel charakterisiert werden.

Im System Stahl 1.4970-Nd₂O₃ konnte aus den ermittelten Formfaktoren direkt entschieden werden, daß die dispergierten Partikel durch abgeplattete Rotationsellipsoide zu beschreiben sind (vgl. Tab.5.7). Dies war möglich, da die für gestreckte Partikel berechneten Formfaktoren Werte nahe oder gleich 0,5 zeigten ($F \rightarrow 0,5$: gestreckter Zylinder von sehr großer Länge). Anhand der Betrachtung der Gefüge im Schliff konnte eine sehr gestreckte Form der Nd₂O₃ - Partikel ausgeschlossen werden.

Die stereoskopische Betrachtung des im System Al-ELOP benutzten Glaspulvers erwies sich als recht schwierig; Zum einen zeigte der im Pulver vorhandene Feinanteil auf dem Objektträger des Mikroskops sehr starke Agglomerationserscheinungen, und dies machte zum anderen eine zu große Vergrößerung erforderlich (Tiefenschärfe zu gering). Es konnte deshalb nur der - wie in Abb.5.2., Kap.5.1.1 gezeigt - ausgesiebte Grobanteil des Glases stereoskopisch betrachtet werden. Die hier sichtbaren Partikel zeigten überwiegend gestreckte Strukturen. Sowohl der stereoskopisch betrachtbare Grobanteil als auch der für die Probenherstellung benutzte Feinanteil des Glases wurde - wie erwähnt - durch den gleichen Zerkleinerungsprozess hergestellt. Es konnte deshalb entschieden werden, daß das im System Al-Glas P zur Verwendung kommende Glaspulver gestreckte Partikelform aufweist.

Im System Al-Glas ELOF wurde ein anderer Weg zur Ermittlung des Achsenverhältnisses der die Partikel substituierenden Rotationsellipsoide beschrieben. Da bekannt war, daß alle Partikel exakt zylindrische Form haben, konnte direkt an der dispergierten Phase das mittlere Längen- zu Durchmesser Verhältnis ermittelt werden (das in diesem Fall dem Achsenverhältnis eines Rotationsellipsoids gleichgesetzt werden kann). Hier-

zu wurde an fertiggestellten Kriechpellets durch Säure (konzentrierte HCl) die Matrixphase aufgelöst, so daß die dispergierte Phase (Glas ELOF) direkt für Messungen vorlag. Im Gegensatz zu den mit stereologischen Beziehungen ermittelten mittleren Achsenverhältnissen der die Realpartikel substituierenden Rotationsellipsoide in den Systemen Al-Glas ELOP und Stahl 1.4970-Nd₂O₃ konnten für die mittleren Achsenverhältnisse $\frac{a}{b}$ im System Al-Glas ELOF die Mittelwertsunsicherheiten (Δ [%]) in Tab.5.6 berechnet werden. Dies war wegen der direkten $\frac{a}{b}$ -Ermittlung möglich. Abb.5.11. zeigt eine Aufnahme der aus dem System Al-6.2 Vol.% Glas ELOF herausgelöste Glasfasern.

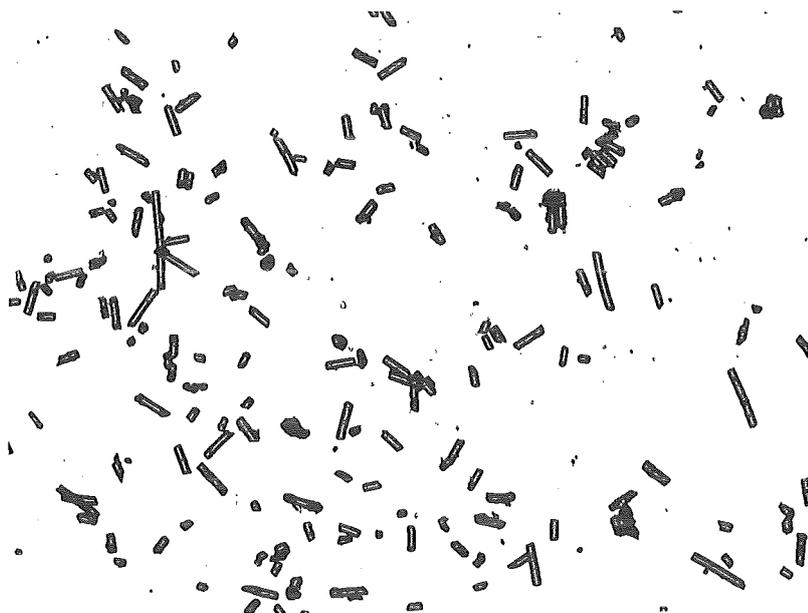


Abb.5.11.: Glas ELOF (aus System Al - 6,2 Vol.% Glas ELOF herausgelöst, $\bar{V} = 100 \times$).

Wie bereits in Kap.3.1.1.1 ausgeführt, liegen in der Literatur bereits erste Untersuchungen zur Bildung von Partikelformationen in festen zweiphasigen Systemen für sphärische Dispergenten vor /49,50/. Sowohl im System Al-Glas ELOP als auch im System Al-Glas ELOF konnten anhand der Ge-

fügebraufnahmen ebenfalls derartige Partikelkonfigurationen (Kettenbildungen, Agglomerationen) beobachtet werden, wobei im System Al-ELOF dies sogar bei der kleinsten Dispergentenkonzentration schon der Fall war. Es wurde deshalb entschieden, auch für nichtsphärische Dispergenten den Versuch zu unternehmen, in erster Näherung den Einfluß derartiger Partikelformationen auf den Formfaktor (analog der Literatur) durch einfache Zählung der direkten Nachfolger der im Schliff sichtbaren zweiten Phasenteilchen zu erfassen. Die Definition der Zahl der direkten Nachfolger eines Partikels sei am Beispiel einer linearen Dreierkettenkonfiguration von Partikeln erklärt: Die Nachfolgerzahl $k = 1$ haben jeweils die beiden an den Kettenenden befindlichen Teilchen, während das sich in der Mitte zwischen den beiden äußeren Teilchen befindliche Partikel die Kontaktzahl $k = 2$ aufweist. Nach diesem Verfahren wurden die Gefügebraufnahmen (Längs- und Querschliff) in den Systemen Al-ELOP und -ELOF ausgewertet. Pro Dispergentenkonzentration wurden dabei zwischen 250 und 860 Partikel ausgezählt, wobei in Tab.5.5 und 5.6 jeweils die Mittelwerte \bar{k} aus Längs- und Querschliffen zusammen mit der Standardabweichung (Δ [%]) angegeben sind.

Das korrigierte Achsenverhältnis $(\frac{a}{b})_k$ der (unverzweigten) Ketten definiert sich zusammen mit dem Achsenverhältnis $\frac{a}{b}$ (bzw. $\frac{b}{a}$, abgeplattete Partikel) der sie bildenden Einzelpartikel zu

$$(\frac{a}{b})_k = \bar{k} (\frac{a}{b}) + \frac{a}{b} \quad , \quad (5.1)$$

mit $\frac{a}{b}$ (bzw. $\frac{b}{a}$) ≥ 1 .

Es ergibt sich hieraus der bereits bekannte Spezialfall für sphärische Dispergenten ($\frac{a}{b} = 1$):

$$(\frac{a}{b})_k = \bar{k} + 1 \quad . \quad (5.1a)$$

In Tab. 5.5 und 5.6 sind für die Systeme Al-ELOP und Al-ELOF die sich nach Beziehung (5.1) ergebenden $(\frac{a}{b})_k$ - Werte und die hieraus resultierenden Formfaktoren F angegeben.

Im System Stahl 1.4970-Nd₂O₃ konnten keine derartigen Kettenbildungen im Schliff beobachtet werden. Die in Tab. 5.7 angegebenen Formfaktoren wurden deshalb direkt mit den aus den Gefügeaufnahmen ermittelten Achsenverhältnissen $\frac{a}{b}$ der die Partikel substituierenden Rotationsellipsoide bestimmt.

Zur Ermittlung des Orientierungsfaktors $\cos^2 \alpha$ wird auf physikalisch relevante Herleitungen und Berechnungen in z.B. /1,2,54,55/ zurückgegriffen. In die hierfür erforderlichen Beziehungen gehen die Achsenverhältnisse $\frac{a'}{b'}$ (bzw. $\frac{b'}{a'}$ für gestreckte Partikel) der am ebenen Schliff ermittelten durch Ellipsen substituierten Einzelpartikel ein, sowie das Achsenverhältnis $\frac{a}{b}$ der die Partikel substituierenden Rotationsellipsoide. Für eine richtige Ermittlung von $\cos^2 \alpha$ müssen die zur Auswertung benutzte Schlifffläche und die Belastungsrichtung zueinander senkrecht stehen.*

In dieser Weise wurden die in Tab.5.5 bis 5.7 wiedergegebenen mittleren $\overline{\cos^2 \alpha}$ -Werte berechnet. In Anhang II sind die aus /55/ entnommenen und für die Berechnung der Gefügeparameter benutzten Gleichungen wiedergegeben. Zur Erleichterung der Berechnungen wurden die auf Magnetkarten vorhandenen in /55/ angegebenen Programme 3a, 23, 7 und 13 benutzt.

Zusammen mit den nach Gleichung (3.12) berechneten Exponenten $m = f(F, \cos^2 \alpha)$ sind somit alle Größen zur Berechnung der relativen Kriechwiderstände KW_{rth} bekannt. Tab. 5.8 gibt eine Zusammenstellung der für

Al - E 10 P		Al - E 10 F		1.4970 -Nd ₂ O ₃	
c [Vol. %]	KW_{rth}	c [Vol. %]	KW_{rth}	c [Vol. %]	$KW_{rth} =$
7.40	1.90	6.20	2.24	5.14	1.26
13.6	11.85	10.4	5.52	10.5	1.55
23.0	181.5	15.0	71.3	15.5	1.96
28.0	1540.0	28.3	1770.0	19.4	3.57
37.9	$2.57 \cdot 10^5$	45.6	$5.81 \cdot 10^5$	24.1	6.85

Tab.5.8: Nach Gleichung (3.12) berechnete relative Kriechwiderstände KW_{rth} (Indizes " bzw. = : gestreckte bzw, abgeplattete Dispergenten).

*Hinweis: Ein alternatives Verfahren zur $\cos^2 \alpha$ -Ermittlung wurde in /169/ vorgestellt.

die drei untersuchten Systeme berechneten KW_{rth} -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration der dispergierten Phase und der Form der Dispergenten (gestreckt " bzw. abgeplattet =) wieder.

5.3 Meßergebnisse

5.3.1 System Aluminium-Glas

Sowohl im System Al-Glas E10P wie auch im System Al-Glas E10F wurden Druckkriechmessungen bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (775 K und 825 K). Alle Proben zeigten bei den jeweiligen Versuchstemperaturen einen sekundären Kriechbereich (vgl. Abschnitt 2.3). Abb. 5.12 bis 5.15 geben in doppeltlogarithmischer Auftragung ($\lg \sigma$ und $\lg \dot{\epsilon}_s$) die Meßergebnisse wieder (Zahlenwerte siehe Anhang). In einer derartigen Auftragung läßt sich der Spannungsexponent n gemäß Gleichung (4.7) (Kap.4.1.2) und wie von /15,18/ vorgeschlagen aus der Steigung der die Meßpunkte verbindende Geraden ermitteln.

Alle Autoren, die sich mit Kriechuntersuchungen an Rein-Al beschäftigen, geben explizit keine Abhängigkeit von n von der Probenspannung und (oberhalb $T/T_m \approx 0,65$) von der Versuchstemperatur an. Auch konnte keine signifikante Abhängigkeit der ermittelten Spannungsexponenten von der Dispergentenkonzentration und -Form festgestellt werden. Es ist somit im Zusammenhang mit den Literaturbeobachtungen berechtigt, mit einem einheitlichen mittleren Spannungsexponenten $\bar{n}' = 12,82$ in den Systemen Al-E10P und Al-E10F zu rechnen.

In den Tabellen 5.9 und 5.10 sind die für die Berechnung des relativen Kriechwiderstandes KW_r nach Gleichung (3.11b) (Kap.4.1.2) benötigten Versuchsdaten wiedergegeben. Die in die Berechnung für den relativen Kriechwiderstand eingehenden Spannungen σ_K wurden aus den Ausgleichsgeraden in Abb.5.12. bis 5.15. bei der jeweiligen Kriechgeschwindigkeit $\bar{\dot{\epsilon}}_0$ ermittelt und sind in Spalte 9 von Tab.5.9 bzw. Tab.5.10 wiedergegeben. Spalte 10 gibt den relativen Kriechwiderstandswert \bar{KW}_r des jeweiligen Systems, wobei sich dieser als Mittelwert der bei beiden Versuchstemperaturen ermittelten Kriechwiderstände ergibt.

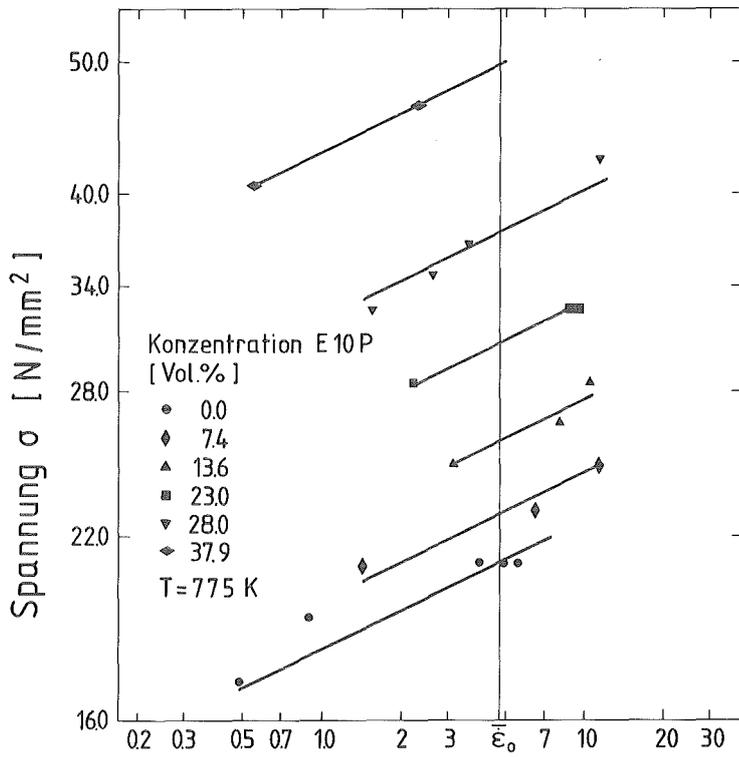


Abb.5.12.:
Druckkriechdaten im
System Al-Glas E10P,
(T = 775 K).

Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich $\dot{\epsilon}_s$ [10⁻⁵s⁻¹]

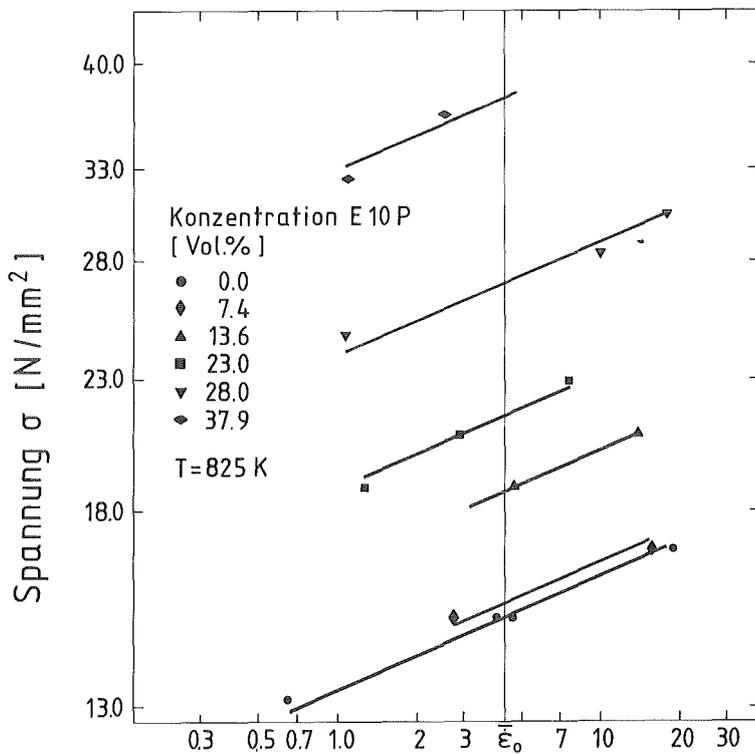


Abb.5.13.:
Druckkriechdaten im
System Al-Glas E10P,
(T = 825 K).

Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich $\dot{\epsilon}_s$ [10⁻⁵s⁻¹]

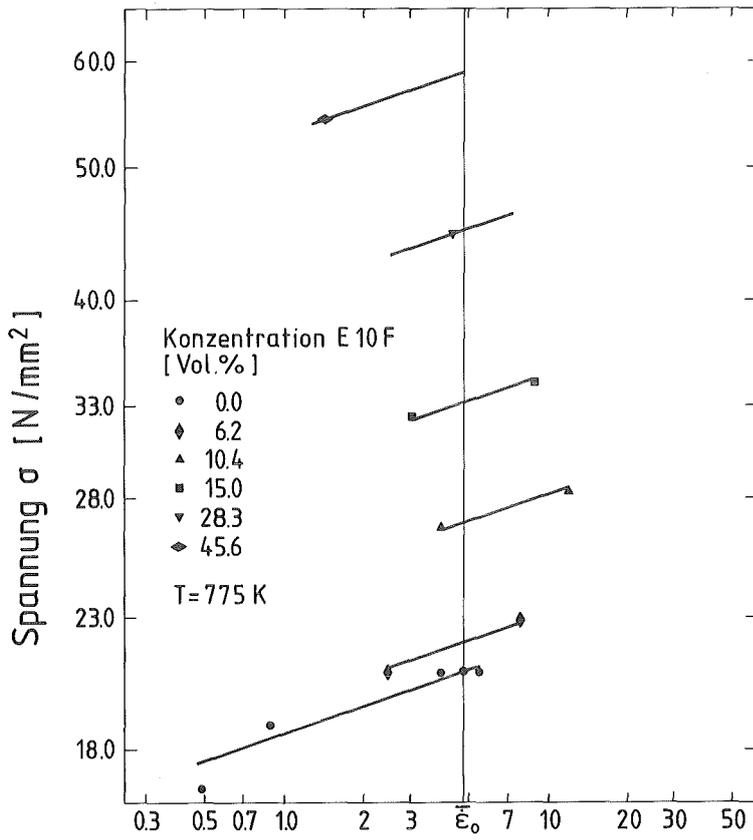


Abb. 5.14.:

Druckkriechdaten im System Al-Glas E10F, (T = 775 K).

Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich [10⁻⁵s⁻¹]

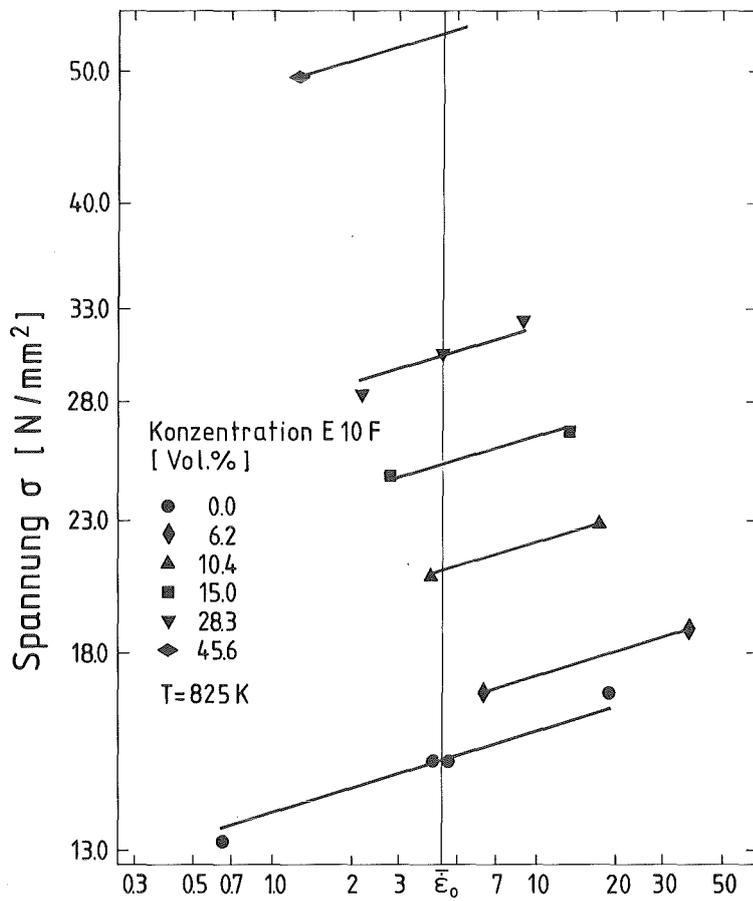


Abb. 5.15.:

Druckkriechdaten im System Al-Glas E10F, (T = 825 K).

Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich [10⁻⁵s⁻¹]

Probe	T [K]	\bar{n}	Δ [%]	σ_0 [N/mm ²]	Δ [%]	$\bar{\dot{\epsilon}}_0$ [10 ⁻⁵ s ⁻¹]	Δ [%]	σ_K [N/mm ²]	\overline{KW}_r	Δ [%]
Al	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	—	1.0	46.0
	824	12.82	6.7	15.08	6.5	4.34	9.7	—		
Al-7,5P	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	22.70	2.19	50.0
	824	12.82	6.7	15.08	6.5	4.34	9.7	15.49		
Al-14P	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	25.82	16.1	6.0
	824	12.82	6.7	15.08	6.5	4.34	9.7	18.79		
Al-23P	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	30.62	115.2	27.0
	824	12.82	6.7	15.08	6.5	4.34	9.7	21.48		
Al-28P	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	37.15	1734.0	8.0
	824	12.82	6.7	15.08	6.5	4.34	9.7	27.10		
Al-38P	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	49.72	9.33 · 10 ⁴	38.0
	824	12.82	6.7	15.08	6.5	4.34	9.7	37.50		

Tab. 5.9: Auswertedaten und relative Kriechwiderstände \overline{KW}_r im System Al-Glas E10P.

Probe	T [K]	\bar{n}	Δ [%]	σ_o [N/mm ²]	Δ [%]	$\bar{\epsilon}_o$ [10 ⁻⁵ s ⁻¹]	Δ [%]	σ_K [N/mm ²]	\bar{KW}_r	Δ [%]
Al	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	-	1.0	46.0
	824	12.82	6.7	15.09	6.5	4.34	9.7	-		
Al-6 F	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	21.88	2.65	43.0
	824	12.82	6.7	15.09	6.5	4.34	9.7	16.61		
Al-10 F	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	26.92	47.4	63.0
	824	12.82	6.7	15.09	6.5	4.34	9.7	20.97		
Al-15 F	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	33.27	565.5	42.0
	824	12.82	6.7	15.09	6.5	4.34	9.7	25.23		
Al-28 F	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	44.93	1.35·10 ⁴	54.0
	824	12.82	6.7	15.09	6.5	4.34	9.7	30.51		
Al-45 F	775	12.82	6.7	20.86	6.5	4.78 ₆	9.6	59.16	5.87·10 ⁶	90.0
	824	12.82	6.7	15.09	6.5	4.34	9.7	53.46		

Tab. 5.10: Auswertedaten und relative Kriechwiderstände \bar{KW}_r im System Al-Glas E10F.

Es wurde versucht, eine Abschätzung der Unsicherheiten der gemessenen und berechneten KW_r -Werte nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsrechnung durchzuführen, da sowohl aus den experimentellen wie auch den gefügeanalytischen Messungen die notwendigen Daten (Unsicherheiten) zur Verfügung standen. Es zeigte sich jedoch, daß sowohl bei den experimentellen wie auch den theoretischen relativen Kriechwiderständen die Gauß'sche Fehlerabschätzung auf nicht realistische Werte führt. Es wurde deshalb auf eine Fehlerbetrachtung der theoretisch ermittelten relativen Kriechwiderstände verzichtet. Für die experimentell ermittelten Kriechwiderstände läßt sich dagegen die in Tab.5.9 bzw. 5.10 wiedergegebene Standardabweichung des Mittelwertes errechnen.

Die Abhängigkeit der gemessenen sowie berechneten relativen Kriechwiderstände von der Volumenkonzentration der dispergierten Phase zeigen Abb. 5.16. und 5.17. für die Systeme Al-Glas ELOP bzw. Al-Glas ELOF.

Im System Al-Glas ELOP ist eine gute Übereinstimmung von theoretisch und experimentell ermittelten Werten zu erkennen. Es fällt dabei auf, daß die Abweichungen der experimentellen Werte gegenüber den theoretischen Werten nicht-systematisch in Richtung größerer oder kleinerer KW_r -Werte gehen. Die größte Differenz von gemessenen und theoretisch ermittelten KW_r -Werten weist das System mit dem höchsten Glas-Anteil auf (37,9 Vol.%), wobei der gemessene Wert unterhalb des berechneten liegt.

Die im System Al-Glas ELOF gemessenen relativen Kriechwiderstände liegen - wie aus Abb.5.17. ersichtlich ist - generell höher als die theoretisch anhand der Gefügeparameter berechneten Werte. Neben den gegenüber dem System Al-ElOP deutlich größeren Unsicherheiten der experimentellen Werte ist es bemerkenswert, daß schon ab einschließlich 10,4 Vol.% Glas ELOF - d.h. schon von relativ kleiner Dispergentenkonzentration an - eine nahezu gleichbleibende Differenz der KW_r -Werte erkennbar ist. Die Diskussion der Ergebnisse wird klären müssen, ob hier - wie man zunächst spontan vermuten könnte - eine systematische Ursache zugrunde liegt.

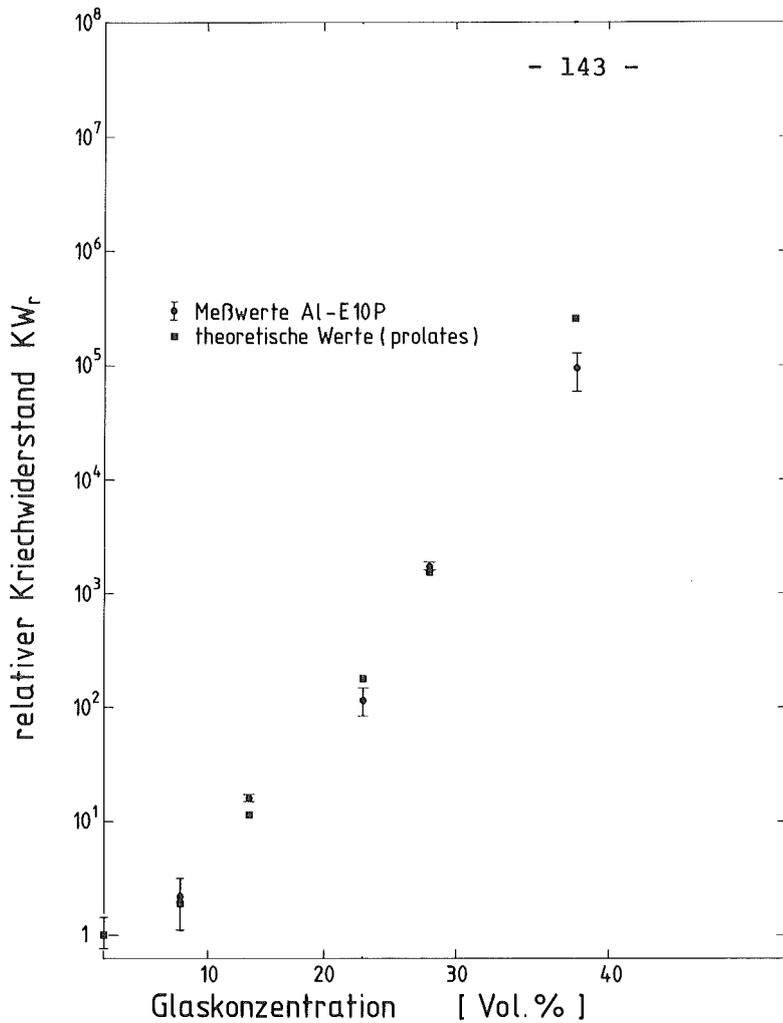


Abb.5.16.:

Konzentrationsfunktion der theoretisch und experimentell ermittelten relativen Kriechwiderstände KW_r im System Al-Glas E10P, (prolates).

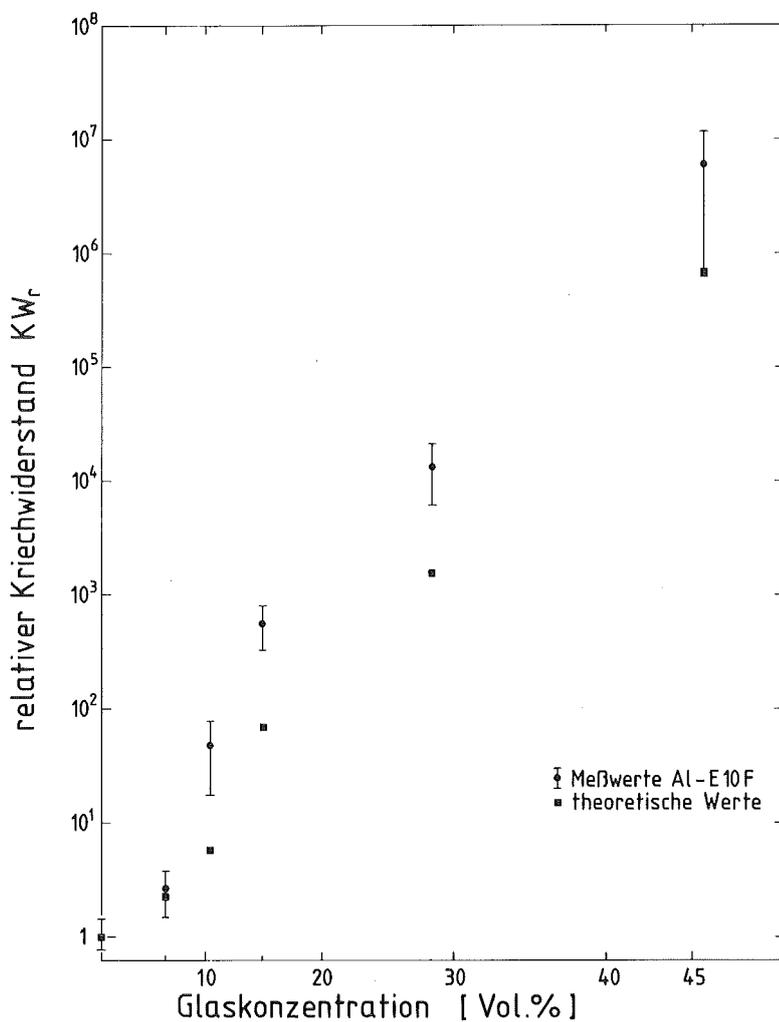


Abb.5.17.:

Konzentrationsfunktion der theoretisch und experimentell ermittelten relativen Kriechwiderstände KW_r im System Al-Glas E10F.

5.3.2 System Stahl-Nd₂O₃

Eine Auftragung der im System Stahl 1.4970-Nd₂O₃ erhaltenen Meßwerte in doppeltlogarithmischer Darstellung gibt Abb.5.18 wieder (Zahlenwerte s. Anhang).

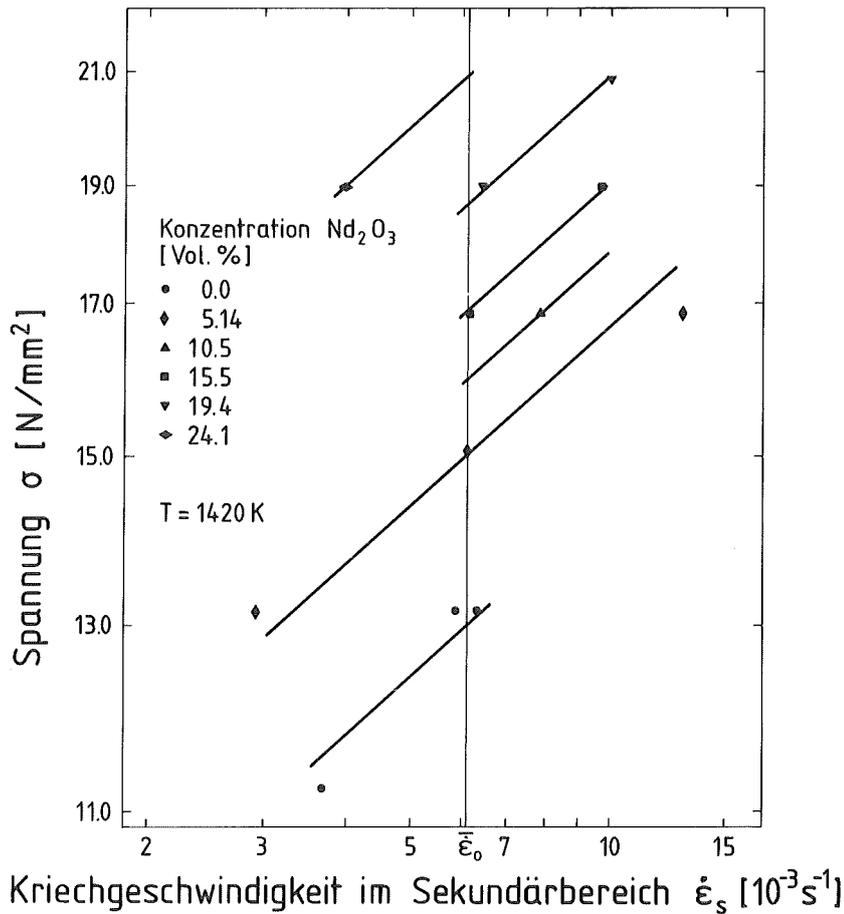


Abb.5.18.: Druckkriechdaten im System Stahl 1.4970-Nd₂O₃.

Die aus dieser Auftragung ermittelten Spannungsexponenten finden sich in Abhängigkeit von der Konzentration der dispergierten Phase zusammen mit dem für die Berechnung von KW_r benutzten mittleren Spannungsexponenten \bar{n}' in der folgenden Aufstellung wieder:

c (Vol.%)	0	5,14	15,5	19,4	\bar{n}'
n	3,24	5,71	4,19	4,65	4,45

Tabelle 5.11 gibt eine Zusammenstellung der für die Berechnung des relativen Kriechwiderstands (nach Kap.4.1.2) benötigten Größen wieder.

Eine Abschätzung der Unsicherheit der gemessenen relativen Kriechwiderstände wurde - wie in Kap.4.1.3, Gln. 4.10-4.12 dargelegt - vorgenommen und ergibt für den Matrixwert eine Unsicherheit von $\pm 16,0\%$, während sich für die KW_r -Werte der zweiphasigen Systeme $\pm 32,0\%$ ergibt.

Die Abhängigkeit von gefügeanalytisch berechneten und experimentell ermittelten relativen Kriechwiderstände KW_r in Abhängigkeit von der Oxidkonzentration gibt Abb.5.19. wieder. Wie im System Al-Glas ELOF zeigt sich auch hier eine systematische Abweichung der experimentell ermittelten relativen Kriechwiderstände in Richtung höherer Werte gegenüber den theoretisch ermittelten Werten. Es ist bemerkenswert, daß mit steigender Dispergentenkonzentration die experimentellen und theoretischen Werte immer besser übereinstimmen, wobei bei der höchsten Dispergentenkonzentration (24,1 Vol.%) eine gute Übereinstimmung der KW_r -Werte zu verzeichnen

ist:
$$\frac{KW_r \text{ (th-exp)}}{KW_{rth}} = -12,6\%$$

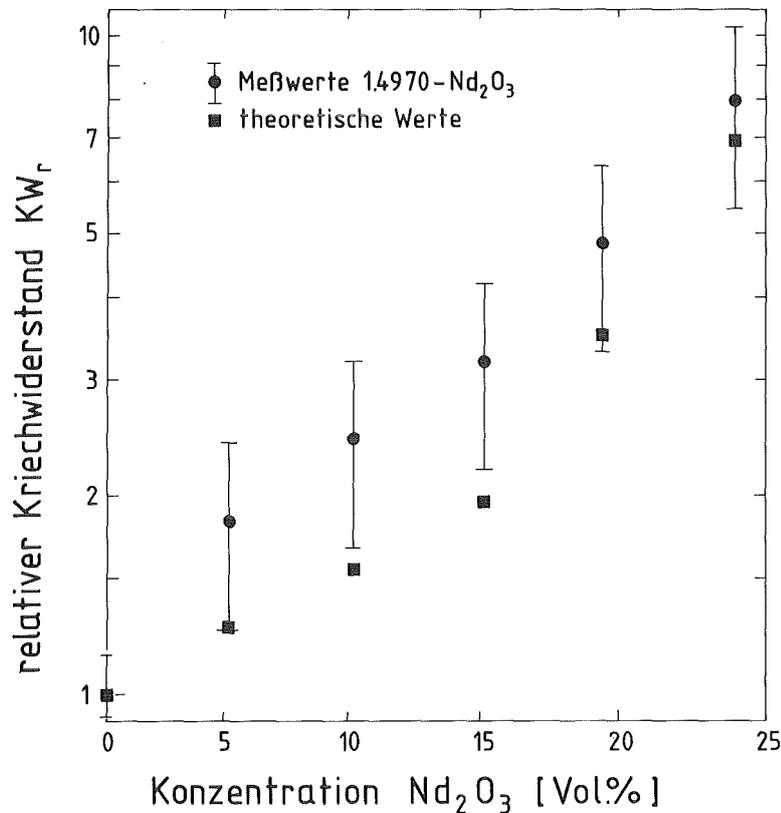


Abb.5.19.: Konzentrationsfunktion des theoretisch und experimentell ermittelten relativen Kriechwiderstandes KW_r im System Stahl 1.4970- Nd_2O_3 .

Probe	T [K]	\bar{n}'	Δ [%]	σ_o	Δ [%]	$\bar{\epsilon}_o$ [$10^{-3} s^{-1}$]	Δ [%]	σ_K [N/mm ²]	\bar{KW}_r	Δ [%]
1.4970	1420	4.45	11.6	13.1	6.5	6.08	7.1	-	1.0	16.0
1.4970- 5 Ox	1420	4.45	11.6	13.1	6.5	6.08	7.1	15.01	1.83	32.0
1.4970-10 Ox	1420	4.45	11.6	13.1	6.5	6.08	7.1	16.01	2.44	32.0
1.4970-15 Ox	1420	4.45	11.6	13.1	6.5	6.08	7.1	17.01	3.20	32.0
1.4970-20 Ox	1420	4.45	11.6	13.1	6.5	6.08	7.1	18.67	4.84	32.0
1.4970-25 Ox	1420	4.45	11.6	13.1	6.5	6.08	7.1	20.88	7.96	32.0

Tab.5.11: Auswertedaten und relativer Kriechwiderstand \bar{KW}_r im System Stahl 1.4970-Nd₂O₃.

6. Viskositätsuntersuchungen

6.1 Metallmatrix-Oxid-Systeme

Bei hypothetischen Kernschmelzunfällen durch Kühlmittelausfall in schnellen natriumgekühlten Reaktoren (LMBFR) entstehen sogenannte Partikelbetten, d.h. Mischungen von flüssigem Natrium und Stahl und darin granuliertem keramischem Brennstoff (UO_2). Tritt kein Sintern ("resintering") des Brennstoffs auf, so handelt es sich um Suspensionen (flüssig-fest-Mischungen), deren Viskosität für sicherheitstechnische Betrachtungen bekannt sein muß /144,145/. Da bei derartigen Systemen zur Zeit die Viskosität nicht meßbar ist, war geplant, dies anhand von Modellsystemen durchzuführen. Um einen annähernden Bezug zur Realität zu erhalten, konnte sich bei der Wahl von geeigneten zu untersuchenden Systemen zunächst auf Metallmatrix-Oxid-Systeme beschränkt werden.

Für Viskositätsmessungen an derartigen Systemen (bei hohen Temperaturen) ist es erforderlich, daß folgende Bedingungen erfüllt sind:

- a) Der Dispergent (2. Phase) darf unter den im Scherspalt auftretenden Kräften keine Verformungen erleiden, d.h. die Schmelzpunkte von Matrix und Dispergent sollten deutlich auseinander liegen.
- b) Das Verhältnis der Dichten von Matrix und Dispergent sollte oberhalb von T_m der Matrix etwa 1 betragen (Vermeidung von Segregationen infolge von Dichteunterschieden).
- c) Der Dispergent sollte durch die Matrix benetzt werden (Vermeidung von Segregationen durch schlechte Benetzung).
- d) Keine Reaktionen zwischen Matrix und Dispergent bei Versuchstemperatur und innerhalb der Versuchsdauer (ca. 120 min).
- e) Der Temperaturbereich des Sinterbeginns der 2. Phase muß deutlich oberhalb der Schmelztemperatur der Matrix liegen.

Die Tatsache, daß für Messungen alle fünf genannten Bedingungen zugleich erfüllt sein müssen, zeigt die äußerst große Komplexität solcher Viskositätsmessungen. Erste Untersuchungen an Metall-Oxid-Suspensionen

sionen wurden wegen der leichten Verfügbarkeit der Komponenten im System Al-Glas durchgeführt. Hierbei erschien es zunächst, daß die Bedingungen a-e von diesem System erfüllt würden. Als Matrixmaterial wurde das bereits bei den Kriechuntersuchungen vorgestellte Al-Pulver (Alcoa 101) benutzt, als zweite Phase sollte Glaspulver ELOP (siehe Kap.4.2.5) zur Verwendung kommen. Das Verhältnis der Dichten beträgt bei 933 K (T_m von Al) etwa 1,08 ($\rho_{\text{ELO}}/\rho_{\text{Al}} = \frac{2,58}{2,38}$).

Es wurde zunächst damit begonnen, die Viskosität der reinen Al-Matrix bei Temperaturen von etwa 980 K zu messen. Hierzu wurde der gleiche Versuchsaufbau und die gleiche Versuchsdurchführung benutzt, wie bei den Messungen an Stahl 1.4970 in Kap.4.2.5 beschrieben. Es ergab sich, daß der über dem aufgeschmolzenen Al-Pulver befindliche Rotor des Meßsystems nicht vollständig in Meßposition abgesenkt werden konnte. Dies war durch eine ca. 5 mm starke Oxid- bzw. Schlackenschicht bedingt, die durch den in die Metallschmelze eintauchenden Rotor von der Flüssigkeitsoberfläche auf den Grund des Meßbeckers gedrückt wurde. Ein Meßvorgang war somit nicht möglich.

Es wurde zunächst vermutet, daß der in der Porosität der lockeren Al-Pulverschüttung befindliche - und auch durch Schutzgasspülung nicht vollständig entfernbare - Luftsauerstoff eine starke Oxidation der einzelnen Al-Partikel während des Aufheizens verursacht hat. Im Vorvakuum ($\bar{p} \simeq 10^{-1}$ Pa) wurden deshalb massive Blöcke der reinen Phase Aluminium sowie einer homogen gemischten Al-22.5 Vol.% Glas ELOP-Mischung erschmolzen. Der Schmelzvorgang konnte dabei an der Flüssigkeitsoberfläche optisch verfolgt werden (induktionsbeheiztes System). Bei letzterem System konnte eine Segregation des Glases beobachtet werden: Das Glas bildete nach Überschreiten von T_{mAl} sehr schnell einen porösen etwa zylindrischen Körper, dessen Poren von flüssigem Al gefüllt waren. Dieser Körper befand sich nach Erstarren des Systems am Grund des zum Erschmelzen benutzten Quarzglasbeckers, umgeben von einer konzentrischen Schicht der reinen Phase Aluminium.

Der beobachtete Effekt kann als ein beginnendes Sintern des Glases interpretiert werden: sowohl durch thermische Bewegung der Glaspartikel in der Flüssigkeit wie durch zufällige Beeinflussung von außen

durch Erschütterung der Flüssigkeit kommen Glaspartikel miteinander in Berührung und "kleben" zusammen. Es entsteht ein lockerer (poröser) Verbund der sich solange vergrößert, bis sich keine freien Partikel mehr in der Schmelze befinden. Das Resultat ist die beobachtete vollständige Segregation der Glasphase. ELO-Glas konnte somit als zweite Phase für Viskositätsmessungen in einer Al-Matrix nicht benutzt werden.

Eine Messung der Viskosität der reinen Phase Aluminium war in der beschriebenen Versuchsanordnung auch mit massiven Blöcken als Ausgangsmaterial nicht möglich. Nach Überschreiben von T_{mAl} trat auch hier die bereits beschriebene Oxidhaut auf der Flüssigkeitsoberfläche auf. Obwohl die Stärke dieser Haut nun wesentlich geringer war, konnten keine vernünftigen Viskositätsmeßwerte erhalten werden, da die durch den Rotor auf den Grund des Meßbechers gedrückte Haut im Zusammenhang mit der sehr geringen Viskosität von Al (ca. 4 mPa s) einen starken Einfluß auf die Drehmomentmessung ausübte. Das Entstehen der Oxid- bzw. Schlackenhaut wird verstanden im Zusammenhang mit der auf jedem einzelnen Al-Partikel vorhandenen sehr dünnen Oxidschicht. Beim Aufheizen platzt diese Schicht infolge der thermischen Ausdehnung des reinen Al ab /146/. Auch brachte das mechanische Abtragen der obersten Schichten des in das Viskosimetersystem eingesetzten massiven Al-Blocks keine Abhilfe. Es ist festzustellen, daß die Reinheit der Schutzgasatmosphäre im Viskosimetersystem für Messungen an Edelstahl ausreichend ist (wie in Kap.4.2.5 gezeigt). Durch die vorliegenden experimentellen Befunde läßt sich jedoch eine Oxidation des Al an der Flüssigkeitsoberfläche während des Meßzyklus' nicht ausschließen, so daß für weitere Messungen am System Al in Übereinstimmung mit /150/ zumindest für ein Vorvakuum ($\bar{p} \approx 10^{-1}$ Pa) plädiert werden muß.

Im Hinblick auf reale core-Schmelzen wurde versucht, Viskositätsmessungen an Suspensionen mit einer Stahl 1.4970-Matrix (austenitischer Reaktorstahl, für Hüllrohre benutzt) durchzuführen. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen wurden bereits im Kap.4.2.5 vorgestellt.

Das Sesquioxid Nd_2O_3 wurde als geeignetes Dispergentermaterial für die geplanten Viskositätsmessungen benutzt (Daten zu Nd_2O_3 und Stahl 1.4970 siehe Kap.5.1.2, Tab.5.2).

Die Messung einer Stahl 1.4970-10 Vol.% Nd_2O_3 -Suspension wurde in der beschriebenen Hochtemperatur-Viskosimeteranlage versucht. In Abweichung von der in Kap.4.2.4 beschriebenen Versuchsdurchführung wurde der Rotor schon vor dem Aufheizen in den Becher abgesenkt und in Meßstellung gebracht. Das (homogen gemischte) 1.4970- Nd_2O_3 -Pulver wurde daran anschließend in den Meßspalt eingefüllt. Nach dem Aufheizen auf Versuchstemperatur (T_m 1.4970 + 50 K) bildete sich auch bei Überhitzung des Systems bis auf ca. 1900 K keine zweiphasige Schmelze, d.h. der Rotor ließ sich weder manuell noch mit Hilfe des Motors des Meßantriebes in Drehung versetzen. Nach Abkühlen des Meßsystems konnte festgestellt werden, daß trotz des relativ geringen Volumenanteils des Nd_2O_3 von 10% ein - mit großer Wahrscheinlichkeit durch Sinterprozesse entstandenes - poröses Gerüst von Nd_2O_3 -Partikeln entstanden war, das die gesamte Meßspaltbreite im oberen Bereich des Meßbechers ausfüllte. Eine Viskositätsmessung des Systems Stahl 1.4970- Nd_2O_3 war somit - wegen der Segregation der oxidischen Phase und der auftretenden Sintereffekte - nicht möglich.

Im folgenden wurde versucht, wegen der leichteren Handhabbarkeit bei tieferen Temperaturen Systeme mit Metallmatrix zu messen. Zur Verwendung kam dabei eine (nahezu) eutektische Pb-Bi-Legierung (ca. 56 Gew.% Pb, $T_m \approx 410$ K, $\rho = 9,5 \text{ gcm}^{-3}$), /147,148/. Nacheinander wurde die Herstellung von homogenen Suspensionen mit folgenden Dispergentern versucht:

Dispergent	ρ (RT) [gcm^{-3}]
PbO	9,53
Cu	8,96
1.4970	7,91

Es ergab sich, daß auch bei Überhitzung auf bis zu 850 K und mechanisches Rühren (mit Elektromotor angetriebener Rührer) keine homogenen Mischungen herzustellen waren. Bei allen Versuchen des Einbringens der Pulver in die flüssige Metall-Matrix (wobei zu Ende der Untersuchungen auch karbidische Pulver - TaC, B₄C, ZrC - benutzt wurden) waren nach sehr kurzer Zeit

starke Segregationserscheinungen zu beobachten, die nicht auf Dichteunterschiede zwischen Matrix und Dispergent zurückgeführt werden können. Es kann deshalb vermutet werden, daß ein sehr ungünstiges Benetzungsverhalten zwischen Pb-Bi-Matrix und oxidischen und karbidischen wie auch metallischen Dispergentenpulvern besteht. Obwohl mit steigender Temperatur das Benetzungsverhalten günstiger wird, konnten keine geeigneten Bedingungen zur Herstellung von homogenen Mischungen mit Pb-Bi-Matrix geschaffen werden. Es wurde deshalb der Versuch aufgegeben, Viskositätsmessungen an Systemen mit metallischer Matrix durchzuführen.

Im Zusammenhang mit den geschilderten Viskositäts-Meßversuchen an Metall-Oxid-Systemen mit höherschmelzender Metallmatrix ist die Frage zu stellen, ob derartige Messungen prinzipiell durchführbar sind. Obwohl keine sehr ausgedehnten systematischen Untersuchungen in dieser Richtung durchgeführt wurden, kann ernsthaft bezweifelt werden, daß Metall-Oxid-Systeme existieren, die die bereits aufgeführten Bedingungen für Viskositätsmessungen an derartigen Systemen erfüllen. Endgültige Aussagen können jedoch erst nach weiteren systematischen experimentellen Untersuchungen getroffen werden.

6.2 Viskositätsmessungen an Salz-Glas-Suspensionen

6.2.1 Probenherstellung

Voraussetzung zu einer Verifizierung von Gl. (3.2) mit gemessenen relativen Viskositätswerten ist - wie bereits mehrfach festgestellt - die Kenntnis von Gefügeparametern. Dies erfordert, da nur an ebenen Schliffen die erforderlichen Größen am Gefüge ermittelbar sind, die Möglichkeit des Einfrierens und einer metallographischen Präparation der zu untersuchenden

Suspensionen. Salze erfüllen als Matrixphase diese Forderung, wobei sie neben einer unkomplizierten Handhabbarkeit (inerte Atmosphärenverhältnisse während der Messung nicht erforderlich) den Vorteil einer relativ einfachen metallographischen Präparationstechnik bei Raumtemperatur aufweisen.

Als Matrixmaterial für die durchgeführten Viskositätsuntersuchungen wurde eine nahezu eutektische Salzschnmelze aus Cu(I)Cl und KCl benutzt /149/. Tabelle 6.1 gibt einige Daten zur Salzmatrix wieder. Eine Einstellung der dort angegebenen eutektischen Zusammensetzung wurde durch einen variierenden Wassergehalt der pulverförmig vorliegenden Ausgangsmaterialien erschwert. Bei gleicher gewichtsmäßiger Mischungszusammensetzung führte dies in der Praxis zu unterschiedlichen Matrixviskositäten. Der angegebene Dichtewert am Schmelzpunkt der Salzmischung wurde durch Messung des Schmelzvolumens bei T_m ermittelt, während der Raumtemperaturdichtewert nach der Auftriebsmethode bestimmt ist. Alle Viskositätsmessungen wurden bei konstanter Temperatur ($471 \pm 1,5$ K) durchgeführt.

Zusammensetzung (Eutektikum)	67.5 mol.% Cu(I)Cl 32.5 mol.% KCl
Schmelztemperatur T_m	≈ 415 K
Dichte bei T_m	2.68 g cm^{-3}
Dichte bei RT	3.05 g cm^{-3}

Tab.6.1: Daten zur Salz-Matrix.

Als Dispergentermaterial wurde das - auch für die Herstellung der Kriechproben verwendete - ELO-Glas benutzt (chemische Zusammensetzung siehe Tab.4.4, Kap.4.2.5). Der Herstellung von Suspensionen mit verschiedenen

Glaskonzentrationen ging zunächst die Herstellung der eutektischen Matrix-Salzmischung voraus (Einwaage der Pulver, mechanische Zerkleinerung von Agglomeraten mit dem Handmörser, 15 min trockenmischen im Taumelmischer bei 70 min^{-1}). Nach Einfüllung der Salzmischung in das Meßsystem (Aufbau wie in Kap.4.2.3 beschrieben), Aufheizen und Einführen des Rotors in die Schmelze wurde (nach Abwarten des Temperatúrausgleichs im Meßspalt) zunächst die Matrixviskosität gemessen. Dieser bildet die Basis für die relativen Viskositätswerte der mit dieser Matrixmischung gemessenen Suspensionen. Nach Herausfahren des Rotors aus der Schmelze wurde im folgenden eine genau abgewogene Menge von Glas zur im Meßbecher befindlichen Salzschnmelze hinzugegeben und mechanisch verteilt (Rühren). Bis zum Erreichen einer konstanten Temperatur im Meßspalt rotiert der in die Suspension eingeführte Rotor, wobei eine (an Schliffaufnahmen der erstarrten Suspensionen kontrollierte) homogene Verteilung der dispersen Phase erreicht wurde (vgl. Abb.6.5. und 6.6.).

Eine Obergrenze der Dispergentenvolumenkonzentrationen in den Suspensionen wurde nicht definiert. Es ergab sich jedoch, daß bei Messungen mit Glas-ElO-Pulver oberhalb 43,5 Vol.% Glas die Viskosität der Suspension sehr stark anstieg und über den möglichen Meßbereich des benutzten Meßsystems GRZ (ca. $4 \cdot 10^4 \text{ mPa s}$) hinausging. Bei Glas-ElOF (Faser) trat dieser Effekt schon bei relativ geringen Volumenkonzentrationen in der Gegend von $9,5 < c < 11,5 \text{ Vol.}\%$ auf.

6.2.2 Probencharakterisierung

Die Unsicherheit der Glaseinwaagen zur Herstellung der Suspensionen betrug weniger als $\pm 0,05 \text{ g}$. Eine Betrachtung dieses Einflusses auf die Volumenkonzentration der dispersen Phase erübrigt sich somit im Vergleich zu den Unsicherheiten in der Kenntnis der Dichten von Salz und Glas. Die Dichte der Salzschnmelze kann auf $\pm 2,6\%$ angegeben werden (Folge der Unsicherheit der Volumenmessung der Schmelze). Die Dichte des Glases war besser als $\pm 0,5\%$ bekannt. Nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsrechnung ergibt sich somit eine Unsicherheit der angegebenen Volumenkonzentrationen des Glases in den Suspensionen von $\Delta c/c = \pm 2,7\%$.

Im System Salz-Glas ElOP (Pulver) wurde Glas benutzt, das aus der für die Herstellung der Kriechproben (Al-ElOP) benutzten Pulver-Charge entnommen wurde. Da das Achsenverhältnis $\frac{a}{b}$ der die Partikel dieses Glases substitu-

ierenden Rotationsellipsoide bereits bei der Charakterisierung der Kriechproben ermittelt worden war, erschien eine doppelte Bestimmung von $\frac{a}{b}$ nicht sinnvoll. Bereits in Kap.5.2 (Probencharakterisierung Kriechproben) war festgestellt worden, daß die Partikel des Glases ELOP gestreckte Struktur aufweisen. Das mittlere Achsenverhältnis $\frac{a}{b}$ für Glas ELOP ergab sich (aus Tab.5.5, Spalte 3) zu $11.42 \pm 5.0\%$ (Mittelwertsunsicherheit), woraus ein Formfaktor von $F = 0.4917_4$ erhalten wird (eine Zerkleinerung der Glaspartikel während des Heißpreßvorgangs zum Herstellen der Kriechproben konnte anhand der Betrachtung von Schliffaufnahmen und Vergleich mit dem Ausgangspulver ausgeschlossen werden).

Im System Salz-Glas ELOF (Faser) wurde als Ausgangsmaterial das bereits beschriebene (Kap.5.1.1) stark agglomerierende ELO-Glasfasermaterial verwendet. Durch verschiedene mechanische Vorzerkleinerungsstufen konnten die Agglomerationen vor dem Einbringen der Fasern in die Salzschnmelzen weitgehend beseitigt werden. Die restlichen Agglomerationen lösen sich in den Schmelzen durch den Rührvorgang mit dem Meßrotor auf, was anhand von Schliffaufnahmen der eingefrorenen Suspensionen bestätigt wurde.

Da die in der Schmelze auf die Glasfaserpartikel wirkenden Kräfte gegenüber denen beim Heißpressen der Kriechproben äußerst gering sind, kommt es auch nicht zu einem Nachzerkleinerungseffekt der Partikel in der Schmelze (d.h. die in die Schmelzen eingegebenen Fasern behalten ihre Ausgangslänge bei). Dies konnte durch Messung des Achsenverhältnisses der Fasern an Schliffen der gefrorenen Suspensionen bestätigt werden. Das mittlere Länge- zu Durchmesser Verhältnis der suspendierten Glasfasern (das dem mittleren Achsenverhältnis $\frac{a}{b}$ der die Fasern substituierenden Rotationsellipsoide gleichgesetzt werden darf) wurde aus direkten Messungen an dem Glasfaserausgangsmaterial zu $\frac{a}{b} = 11,8_4 \pm 4,6\%$ bestimmt. Hieraus ergibt sich ein Formfaktor $F = 0.4921_9$. Abb.6.1. gibt die Größenverteilung der Fasern wieder, Abb.6.2. zeigt eine Aufnahme des benutzten ELO-Glasfasermaterials.

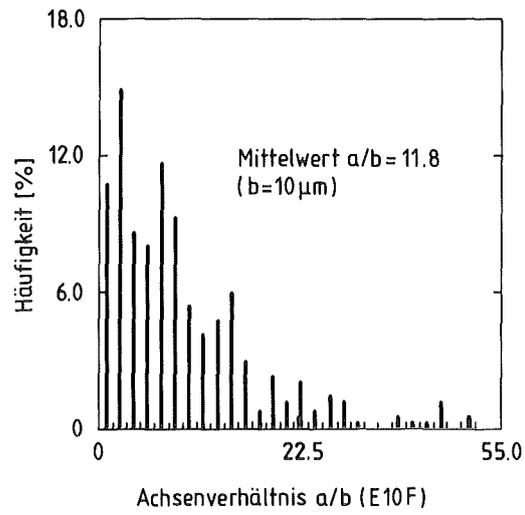


Abb.6.1.: Verhältnis Länge zu Durchmesser des für Viskositätsmessungen benutzten E10-Glasfasermaterials.

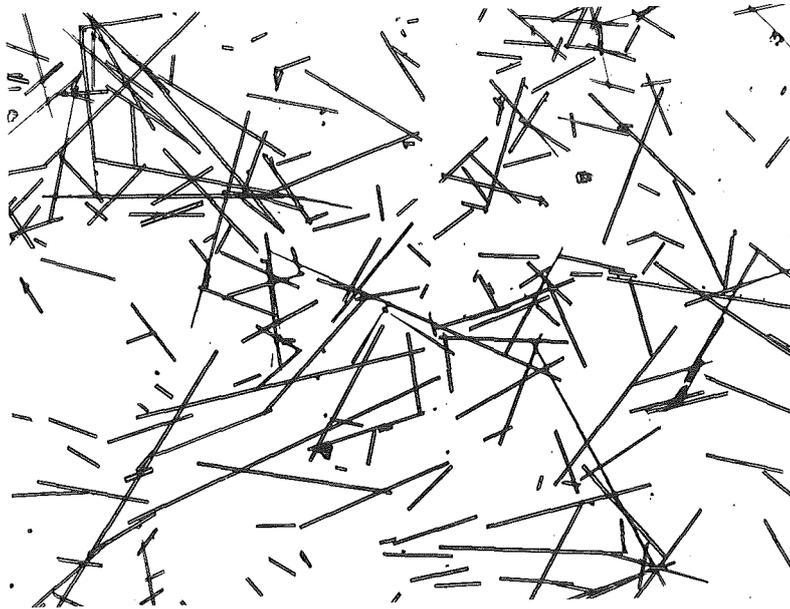


Abb.6.2.: Glas-E10F, $\frac{a}{b} = 11,8_4$, $\bar{V} = 40 \text{ x}$.

Wie bereits mehrfach festgestellt, kommt der Ermittlung der Orientierung der suspendierten Partikel im Strömungsfeld eine entscheidende Bedeutung zu. Zur Ermittlung des Orientierungswinkels wurden deshalb gesonderte Versuche durchgeführt. Hierbei kamen eigens gefertigte doppelwandige Becher des Meßsystems (Werkstoff: Glas) zu Verwendung. Da die Geometrie dieser Becher mit denen des Meßsystems GRZ identisch war, stand zusammen mit dem GRZ-Stahlrotors ein vollwertiges Meßsystem zur Verfügung (vgl. Abb.6.3).

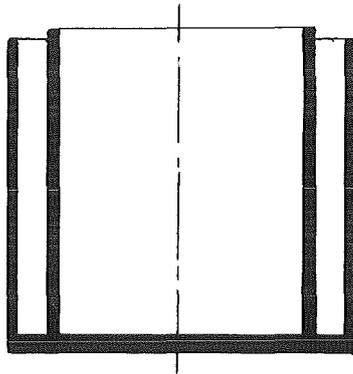


Abb.6.3.: Spezialbecher des Meßsystems GRZ für Orientierungsmessungen (Material: Glas).

Für die Orientierungsmessungen wurde der doppelwandige Glasbecher direkt im Ölbad des Thermostaten plaziert. Nach Aufschmelzen der (fertig vorgemischten) Suspensionen und Erreichen der Versuchstemperatur ($T = 471 \text{ K}$) konnte der Rotor mit konstanter Drehfrequenz ($\omega_{\text{max}} = 3.67 \text{ s}^{-1}$) rotieren. Nach Einfüllen von Wasser ($T \approx 293 \text{ K}$) in den äußeren Spalt des doppelwandigen Bechers, konnten die Suspensionen unter den Schmelzpunkt ($T_m \approx 415 \text{ K}$) abgeschreckt werden. Nach Überschreiten des maximal meßbaren Drehmoments des Meßantriebs schaltet dieser automatisch den Rotorantrieb ab (Überlastschutz). Der gesamte Verbund Meßbecher-Suspension-Rotor wurde nun sehr schnell aus dem heißen Ölbad herausgenommen, um ein Wiederaufschmelzen der Matrix bzw. ein Sieden des Wassers zu vermeiden. Nach Abkühlen des gesamten Verbunds auf Raumtemperatur konnten der gläserne Meßbecher zerschlagen werden und Segmente der erstarrten Suspension aus dem Meßspalt entnommen werden. Abb.6.4 zeigt schematisch ein derartiges Segment.

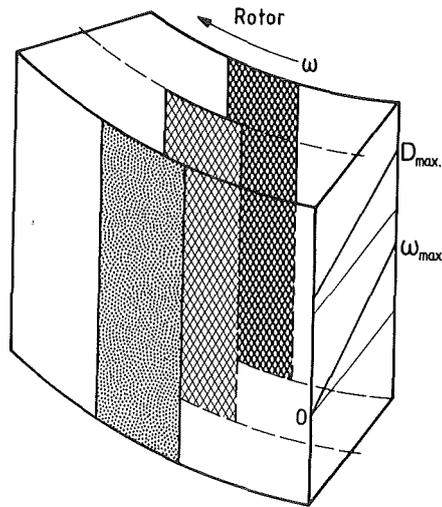


Abb.6.4.: Schematische Darstellung eines dem Meßspalt entnommenen Segments einer gefrorenen Suspension mit Andeutung der Lage der metallographisch präparierten Schliffebenen.

Die Wahl der Lage der zur metallographischen Präparation herangezogenen Schliffebenen (schraffiert angedeutet) erlaubt die Erfassung des Einflusses der Winkelgeschwindigkeit (Strömungsgeschwindigkeit) auf den Orientierungswinkel der suspendierten Partikel von maximalen Werten (Rotoroberfläche) über einen mittleren Wert (Meßspaltmitte) bis hin zu $\omega(r = R_a) \approx 0$ (Becherwandung). Gleichzeitig erlaubt die Lage der Schliffebenen (in Grenzen) eine Aussage zur Orientierungswinkelabhängigkeit vom Schergefälle D , da dieses über der Meßspaltbreite um etwa 15% abfällt (vgl. Gleichung (4.15), Kap.4.2.1).

Abb.6.5 und 6.6 zeigen Schliffaufnahmen von gefrorenen Suspensionen senkrecht zur Rotationsachse des Meßrotors bzw. parallel zur Strömungsrichtung, wobei die Begrenzungen des Meßspaltes angedeutet sind (oberer Rand - Becherwandung; unterer Rand - Rotor, $\omega(r = R_i) = \omega$). Die Lage der einzelnen Gefügaufnahmen entspricht den in Abb.6.4. angedeuteten Schlifflagen, d.h. von oben nach unten Becherwandung - Spaltmitte - Rotorwandung. Sowohl im System Salz-ElOP bis Glaskonzentration von 43,6 Vol.% wie auch im System Salz-ElOF bis 9,5 Vol.% Glasanteil konnten aus den Gefügaufnahmen keine Teilchenformationen (Kettenbildungen, vgl. Kap.3.1.1.) festgestellt werden. Eine Kontaktzählung und eine entsprechende

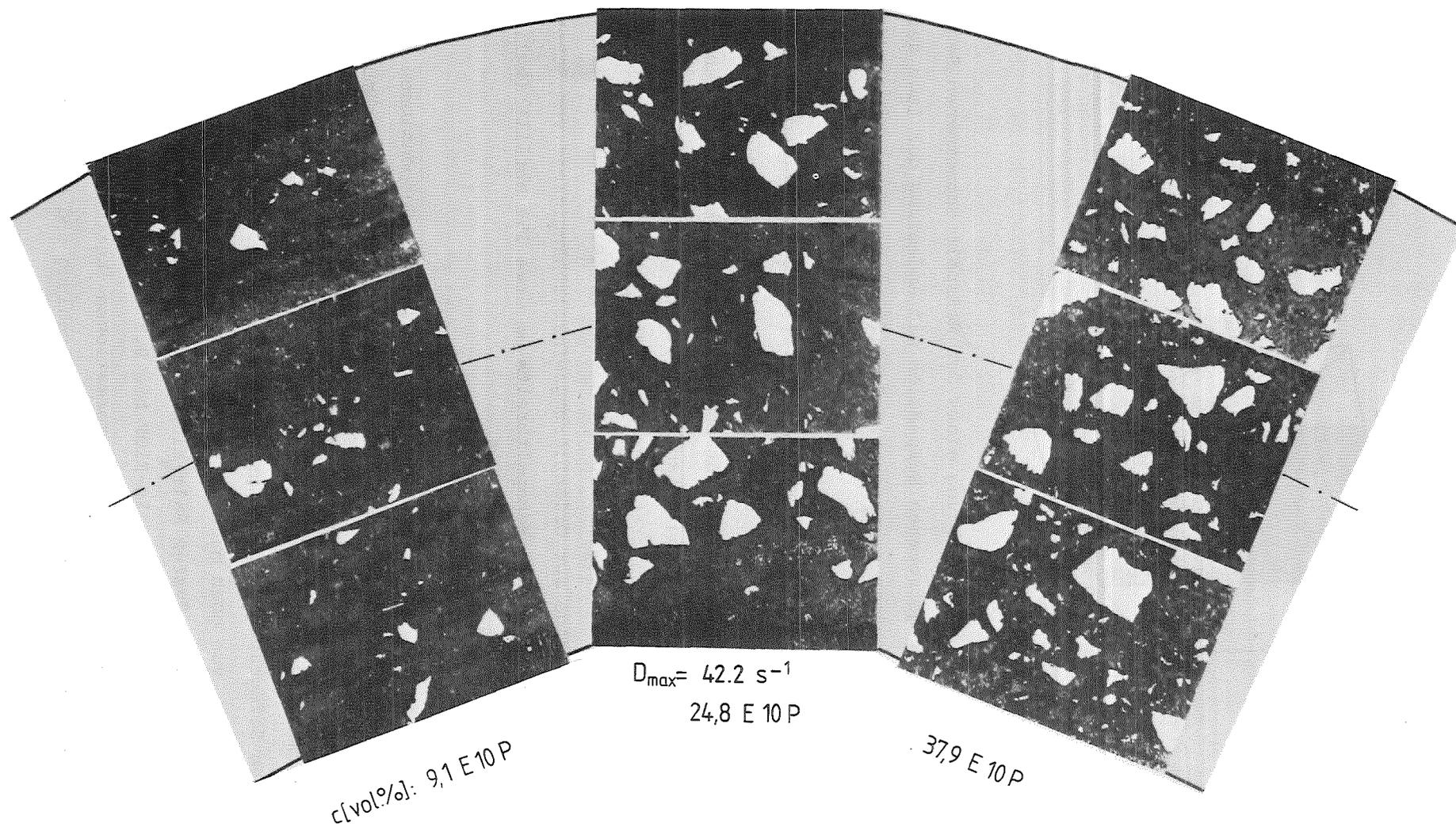


Abb.6.5.: Gefügebildungen von gefrorenen Salz-Glas ELOP-Suspensionen, $\bar{v} = 40 \times$
 (Schliffebene senkrecht zur Rotationsachse und parallel zur Strömungsrichtung).

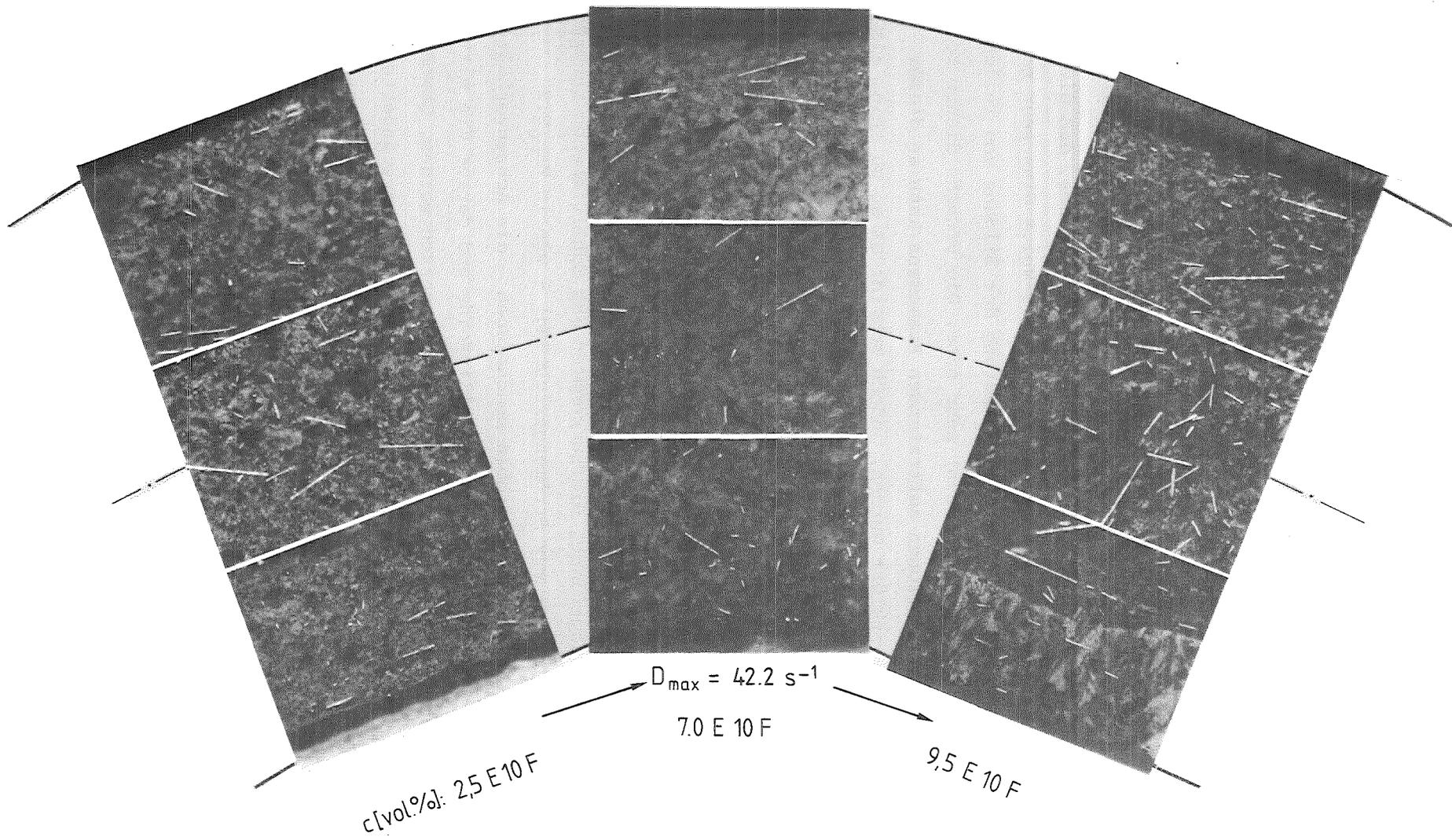


Abb.6.6.: Gefügeaufnahmen von gefrorenen Salz-Glas E10F-Suspensionen, $\bar{v} = 40 \times$
 (Schliffebene senkrecht zur Rotationsachse und parallel zur Strömungsrichtung).

Korrektur der Achsenverhältnisse der Rotationsellipsoide (wie in Kap. 5.2 für die Kriechproben im System Al-Glas durchgeführt) mußte deshalb nicht vorgenommen werden.

Bei der Betrachtung der Gefügebildungen im System Salz-ELOF (Abb.6.6.) fällt bei 9,5 Vol.% Glasanteil auf, daß die Orientierung der Glasfasern gegenüber den Fasern in der Nähe der Meßspaltwandungen offensichtlich andere Werte aufweist. Dieser Effekt konnte bei kleineren Glaskonzentrationen in diesem System und auch im System Glas-ELOP nicht beobachtet werden. Ein Erklärungsversuch für dieses Phänomen kann nur qualitativ gegeben werden: Geht man von dem beobachteten Umstand aus, daß die Viskosität der Salz-ELOF-Suspensionen oberhalb 9,5 Vol.% Glas sehr schnell und sehr stark ansteigt, so liegt die Vermutung der Bildung von Teilchenformationen (Ketten, Agglomerationen) sehr nahe. Die Ursache dieses bei relativ kleinen Konzentrationen auftretenden Phänomens kann an dieser Stelle zunächst nicht erklärt werden, jedoch scheint es so zu sein, als würde sich - wie in Abb.6.6. zu sehen - schon bei 9,5 Vol.% Glasfasern dieser Effekt durch eine beginnende Umordnung der suspendierten Partikel ankündigen.

Um einen möglichen Einfluß der Volumenkonzentration der suspendierten Phase auf den mittleren Orientierungswinkel der Partikel feststellen zu können, wurden an Systemen mit verschiedenen Glaskonzentrationen Orientierungsmessungen durchgeführt. Hierzu konnten aus Schliffebenen senkrecht zum Schergefälle (parallel zur Strömungsrichtung) - wie in Kap.5.2 für die Gefügeanalyse der Kriechproben beschrieben - die Achsenverhältnisse der Schnittellipsen, der Rotationsellipsoide und daraus die mittleren Orientierungsfaktoren $\overline{\cos^2 \alpha}$ der Partikel gemessen werden. Obwohl bei den Viskositätsmessungen an Suspensionen jeweils unveränderte Partikelform vorlag ($\frac{a}{b}$ -Verhältnis konstant), wurde eine Orientierungswinkelmessung mit verändertem $\frac{a}{b}$ -Verhältnis durchgeführt (System Salz-7 Vol.% ELOF, $\frac{a}{b} = 6,2$). Tabellen 6.2 und 6.3 geben die in den Systemen Salz-ELOP und Salz-ELOF gemessenen mittleren Orientierungsfaktoren $\overline{\cos^2 \alpha}$ und die hieraus berechneten Orientierungswinkel α ($\alpha = \arccos \sqrt{\overline{\cos^2 \alpha}}$) als Funktion der Dispergenterkonzentration und der Schliffelage wieder.

Konzentration E1OP [Vol. %]	$\omega \approx 0$ (Becher)		$\omega \approx 1.84 \text{ s}^{-1}$		$\omega \approx 3.67 \text{ s}^{-1}$ (Rotor)	
	$\overline{\cos^2 \alpha}$ (α [°])	Δ [%]	$\overline{\cos^2 \alpha}$ (α [°])	Δ [%]	$\overline{\cos^2 \alpha}$ (α [°])	Δ [%]
9,10	0,129 (69,0)	11,7	0,109 (70,7)	14,6	0,099 (71,7)	9,6
24,8	0,104 (71,2)	12,3	0,097 (71,9)	18,3	0,100 (71,6)	11,3
37,9	0,095 (72,1)	8,8	0,093 (72,2)	10,8	0,097 (71,9)	11,8

Tab.6.2: Am Schliff ermittelte $\overline{\cos^2 \alpha}$ -Werte der eingefrorenen Salz-ELOP-Suspensionen.

Konzentration E1OF [Vol. %]	$\omega \approx 0$ (Becher)		$\omega \approx 1.84 \text{ s}^{-1}$		$\omega \approx 3.67 \text{ s}^{-1}$ (Rotor)	
	$\overline{\cos^2 \alpha}$ (α [°])	Δ [%]	$\overline{\cos^2 \alpha}$ (α [°])	Δ [%]	$\overline{\cos^2 \alpha}$ (α [°])	Δ [%]
2,5 (a/b=11,8)	0,211 (62,7)	21,4	0,105 (71,1)	23,7	0,121 (69,6)	19,3
7,0 (a/b=6,2)	0,155 (66,8)	15,7	0,210 (72,7)	36,2	0,266 (59,0)	13,5
9,5 (a/b=11,8)	0,099 (71,7)	24,0	0,242 (60,5)	12,9	0,091 (72,4)	18,7

Tab.6.3: Am Schliff ermittelte $\overline{\cos^2 \alpha}$ -Werte der eingefrorenen Salz-E1OF-Suspensionen.

Die Meßergebnisse (Orientierungswinkel α) im System Salz-ELOP zeigen nur sehr geringe Abweichungen voneinander und es läßt sich ein mittlerer Orientierungswinkel von $\bar{\alpha} = 71,4^\circ$ berechnen ($\overline{\cos^2 \alpha} = 0,102$), der für alle Konzentrationen in diesem System Gültigkeit besitzt.

Im System Salz-E1OF ist zunächst zu erkennen, daß die mit kleinem Achsenverhältnis der Fasern gemessenen Orientierungswinkel (7,0 Vol.% E1OF)

gegenüber den mit größeren $\frac{a}{b}$ - Werten gemessenen Orientierungswinkel bei $\omega(r = R_1)$ deutlich kleinere Werte zeigen. Dies steht in Übereinstimmung mit den bereits zitierten qualitativen Beobachtungen von Eirich et al. /33/, die eine starke Abhängigkeit der mittleren Teilchenorientierung vom Achsenverhältnis feststellen konnten. Aus den Meßergebnissen in Tab.6.3 ist weiter zu erkennen, daß bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten (Meßwerte in Becherwandnähe) die Meßwerte keine Systematik gegenüber denen bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten aufweisen. Weiter schlägt sich der bereits in den Schliffaufnahmen beobachtete Effekt einer unterschiedlichen Teilchenorientierung in Spaltmitte bei 9,5 Vol.% ELOF in den Meßergebnissen nieder, d.h. der in Spaltmitte gemessene Wert ist deutlich kleiner als die in Wandnähe gemessenen Werte.

Die für die theoretische Berechnung der relativen Viskosität in diesem System benutzten Orientierungsfaktoren $\overline{\cos^2 \alpha}$ wurden ausschließlich mit den Meßwerten aus der Spaltmitte und in (Rotor-) Wandnähe berechnet, wobei sich für den Bereich < 9,5 Vol.% ELO-F ein mittlerer Orientierungswinkel von $\bar{\alpha} = 71,1^\circ$ ergab ($\overline{\cos^2 \alpha} = 0,105$, ohne den Spaltmittenswert bei 9,5 Vol.% ELOF), und aus diesem Wert mit den Spaltmittenswert für das System Salz-9,5 Vol.% ELOF $\bar{\alpha} = 65,8^\circ$ ($\overline{\cos^2 \alpha} = 0,168$).

Insgesamt betrachtet bestätigen die durchgeführten Messungen zur Teilchenorientierung die qualitativen Beobachtungsergebnisse aus der Literatur /33/. Die vorgestellten Ergebnisse ermöglichen die Aussage, daß die Teilchenorientierung (innerhalb der betrachteten Bereiche) keine signifikante Abhängigkeit von der Dispergientenvolumenkonzentration und der Strömungsgeschwindigkeit im Meßsystem (Winkelgeschwindigkeit) aufweist.

Obwohl die Unabhängigkeit der Teilchenorientierung vom Schergefälle im Meßsystem nur durch Messungen in einem relativ kleinen Schergefällebereich abgesichert ist ($D_{\max} - 15\% < D < D_{\max}$, $D_{\max} = 42.2 \text{ s}^{-1}$), läßt sich - zusammen mit den Beobachtungen von Eirich et al. /33/, die über einen sehr weiten Schergefällebereich durchgeführt wurden - diese Aussage auf den gesamten bei den Messungen benutzten Schergefällebereich oberhalb ca. $D = 30 \text{ s}^{-1}$ (vgl. Kap.6.2.3) ausdehnen.

In Tab.6.4 sind die nach Gleichung (3.2) theoretisch berechneten relativen Viskositätswerte wiedergegeben, wobei im System Salz-ELOP der Formfaktor

F = 0,4917 und im System Salz-ELOF der Formfaktor F = 0,4922 benutzt wurde.

Salz-ELOP		Salz-ELOF	
c[Vol.%]	η_{rth}	c[Vol.%]	η_{rth}
9.10	2.15	2.50	1.24
17.4	4.62	4.76	1.52
24.8	9.78	7.00	1.86
31.7	21.1	9.50	3.46
37.9	45.2		
43.6	97.7		

Tab.6.4: Anhand von Gefügeparametern theoretisch nach Gleichung (3.2) berechnete relative Viskositätswerte.

6.2.3 Meßergebnisse

Die (nahezu eutektische) Salzmatrix zeigte bei den Messungen eine lineare Abhängigkeit der gemessenen Schubspannung vom maximalen Schergefälle im Meßspalt, d.h. Newton'sches-Verhalten. Abb.6.7. zeigt den Verlauf der Fließkurve für die Salzmatrix sowie eine typische Fließkurve einer Salz-

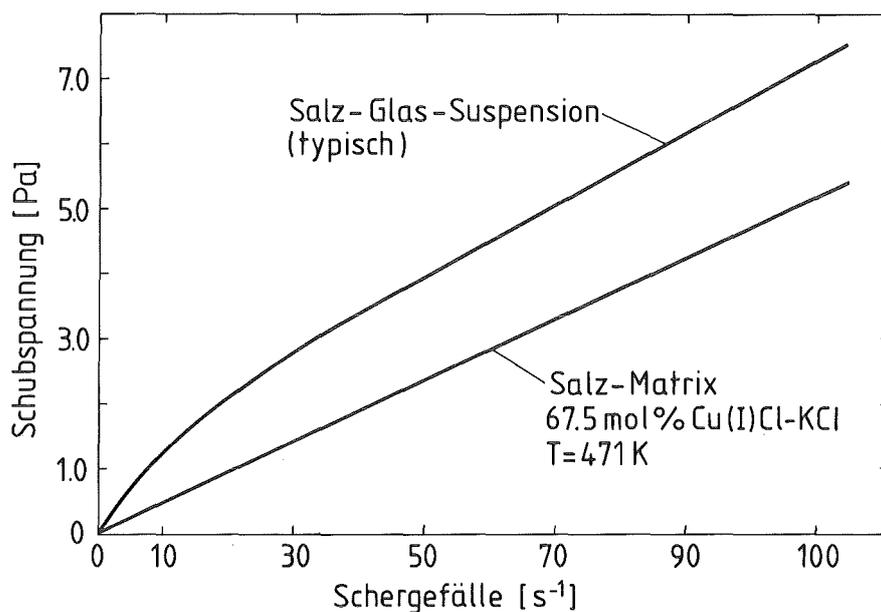


Abb.6.7.: Fließkurven.

Glas P-Suspension. Es konnte bei diesen Suspensionen ein strukturviskoses Verhalten ("shear thinning") bei Schergefällen kleiner etwa $D = 30-35 \text{ s}^{-1}$ beobachtet werden, oberhalb dieses Wertes jedoch wieder ein Newton'sches Fließverhalten.

Die mittleren Matrixviskositäten $\bar{\eta}_0$ ergaben sich im System Salz-ELOP zu $45.9 \text{ mPa s} \pm 3.2\%$ (Standardabweichung), im System Salz-ELOF zu $\bar{\eta}_0 = 38.7 \text{ mPa s} \pm 5.2\%$ bzw. Salz-7,0 Vol.% ELOF zu $32.5 \text{ mPa s} \pm 10.7\%$ (vgl. Anhang). Die Unsicherheit der relativen Viskositäten der Matrix η_{r0} berechnet sich wie in Kap.4.1.3 (Gleichung (4.11)) für den relativen Kriechwiderstand dargestellt.

Tabelle 6.5 und 6.6 geben die Ergebnisse der Viskositätsmessungen an den untersuchten Suspensionen wieder. Die ermittelten relativen Viskositätswerte η_r sind Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen (Originalmeßwerte: siehe Anhang), wobei $\Delta\eta_r/\eta_r$ die Standardabweichung des Mittelwerts in [%] ist (bei kleineren Werten als die Matrix-Standardabweichung wurde diese als Unsicherheit angesetzt).

Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der relativen Viskosität η_r vom Schergefälle D der untersuchten Suspensionen im System Salz-Glas P gibt Abb.6.8 wieder. Man erkennt sehr gut eine signifikante Lage der Kurven zueinander, d.h. eine Zunahme der relativen Viskosität mit steigender Glaskonzentration. Meßtechnisch war es nicht möglich Viskositätswerte von Suspensionen mit Konzentrationen $> 43,6 \text{ Vol.}\%$ Glas P aufzunehmen.

c[Vol.%]	0		9.10		17.4		24.8		31.7		37.9		43.6	
D [s ⁻¹]	η_r	Δ [%]												
3.02	1.0	4.60	1.91	4.60	4.48	4.60	7.50	4.60	14.2	4.60	35.6	4.60	192.0	4.60
6.03	1.0	4.60	1.91	4.60	4.37	4.60	8.23	8.29	11.8	4.60	32.3	7.2	176.0	11.0
9.05	1.0	4.60	1.91	4.60	4.48	4.60	7.50	4.60	13.3	4.60				
12.0	1.0	4.60	1.62	24.0	4.48	4.60	7.08	4.60	11.4	5.67	28.3	9.80		
18.1	1.0	4.60	1.34	4.60	3.39	19.0	6.43	4.60	10.5	6.23	27.8	9.25		
24.2	1.0	4.60	1.47	4.60			5.97	4.60	9.90	6.86	27.5	4.60		
30.2	1.0	4.60	1.44	4.60	2.77	11.0	5.62	7.70	9.57	9.08	25.4	4.60		
42.2	1.0	4.60	1.44	4.60	3.29	4.60	4.96	6.13	9.24	4.60	24.4	4.60		
54.4	1.0	4.60	1.44	4.60	2.86	6.70	4.31	11.3	8.68	4.60	22.8	4.60		
60.3	1.0	4.60	1.44	4.60	2.86	6.70	4.31	11.3			22.3	4.60		
66.4	1.0	4.60	1.44	4.60	2.86	6.70	4.19	7.7	8.12	4.60				
78.4	1.0	4.60	1.44	4.60	2.86	6.70	4.08	4.60	8.00	4.60				
90.5	1.0	4.60	1.44	4.60	2.86	6.70	4.00	4.60	8.00	4.60				

Tab.6.5: Gemessene relative Viskositätswerte η_r in Abhängigkeit vom Schergefälle D
(System: Salz-Glas ELOP).

c[Vol.%]	0		2.50		4.76		7.0		9.5	
D [s ⁻¹]	η_r	Δ [%]								
3.02	1.0	7.33	1.44	9.3	2.37	7.3	1.85	25.7	2.82	10.7
6.03	1.0	7.33	1.44	9.3	2.37	7.3	1.85	25.7	2.82	10.7
9.05	1.0	7.33	1.44	9.3	2.37	7.3	1.85	25.7	2.94	9.2
12.0	1.0	7.33	1.44	9.3	2.37	7.3	1.85	25.7	3.03	11.2
18.1	1.0	7.33	1.41	7.3	2.37	7.3	1.85	25.7	3.03	11.2
24.2	1.0	7.33	1.28	7.3	2.01	18.9	1.85	25.7	3.22	7.3
30.2	1.0	7.33	1.18	7.3	1.66	7.3	1.95	32.3	3.22	7.3
36.2	1.0	7.33	1.18	7.3	1.63	7.3	2.08	39.1	3.20	7.3
48.3	1.0	7.33	1.06	7.3	1.63	7.3	2.08	39.1	3.20	7.3
60.3	1.0	7.33	1.05	7.3	1.63	7.3	2.23	26.6	3.20	7.3

Tab.6.6: Gemessene relative Viskositätswerte η_r in Abhängigkeit vom Schergefälle D (System: Salz-Glas ELOF).

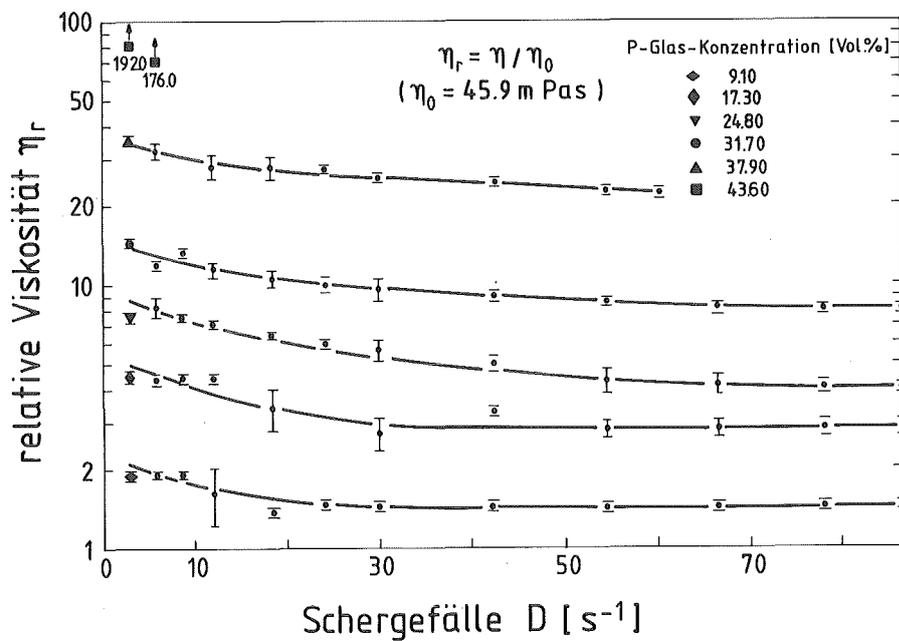


Abb.6.8.: Abhängigkeit der relativen Viskosität η_r vom Schergefälle D (System: Salz-Glas ELOP, T = 471 K).

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die sehr hohe Anfangsviskosität bei $c = 43.6 \text{ Vol}\%$ gegenüber den übrigen untersuchten Suspensionen. Diese nimmt zunächst mit steigendem Schergefälle etwas ab ("shear thinning"). Ganz untypisch gegenüber den anderen betrachteten Suspensionen stieg die Viskosität der Suspension mit $43,6 \text{ Vol}\%$ ELOP dann jedoch wieder sehr schnell und sehr stark an, wobei eine sinnvolle Meßwertaufnahme - wie bemerkt - bei Schergefällen größer $D = 6 \text{ s}^{-1}$ nicht möglich war.

Abb.6.9. zeigt die Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Schergefälle im System Salz-Glas ELOF. Man erkennt zunächst oberhalb von Schergefällen $D = 30\text{-}35 \text{ s}^{-1}$ wie im System Salz-Glas P eine signifikante Lage der gemessenen Kurven zueinander. Es fällt jedoch auf, daß bei den kleineren Schergefällen der Verlauf der gemessenen Kurven keine einheitliche Tendenz zeigt. Suspensionen mit 2.50 und $4.76 \text{ Vol}\%$ Glas F zeigten das bereits im System Salz-ELOP beobachtete strukturviskose Verhalten, während Suspensionen mit höherer Glaskonzentration in diesem System ein schwach ausgeprägtes dilatantes Fließverhalten zeigten (vgl. Abb.2.2.c, Kap.2.1). Die Folge dieses unterschiedlichen Fließverhaltens ist die in der graphischen Darstellung erkennbare gegenüber höheren Schergefällen ($D > 30 \text{ s}^{-1}$) nicht-signifikante Lage der η_r -D-Meßpunkte zueinander.

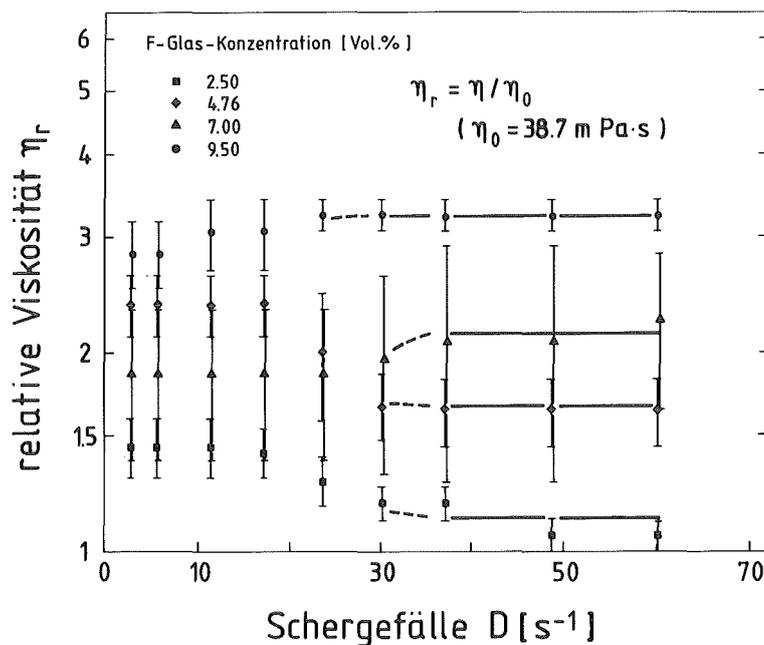


Abb.6.9.: Abhängigkeit der relativen Viskosität η_r vom Schergefälle D (System: Salz-Glas ELOF, $T = 471 \text{ K}$).

Es wurde versucht, in diesem System Suspensionen mit höheren Glas-F-Konzentrationen zu messen. Eine Erhöhung des Dispergentenanteils gegenüber Suspensionen mit 9.5 Vol.% Glas um nur 2 Vol.% auf 11.5 Vol.% Glasanteil ergab jedoch einen derartig starken Anstieg in der Viskosität, daß auch die meßtechnische Erfassung mit dem Meßsystem KRZ (für hohe Viskositäten) nicht sinnvoll erschien.

Abb.6.10 bis 6.12 zeigen die Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen relativen Viskositätswerte. In den Diagrammen sind die theoretisch anhand der Gefügeparameter mit Gleichung (3.2) berechneten relativen Viskositätswerte mit dargestellt. Die experimentellen Werte wurden in den beiden betrachteten Systemen, Salz-Glas ELOP und ELOF, aus den die Schergefälle-Abhängigkeit der relativen Viskosität wiedergebenden Diagrammen (Abb.6.8 und 6.9) entnommen. Hierbei wurden jeweils nicht einzelne Meßpunkte sondern den Ausgleichskurven in der η_r -D-Darstellung entsprechende relative Viskositätswerte benutzt.

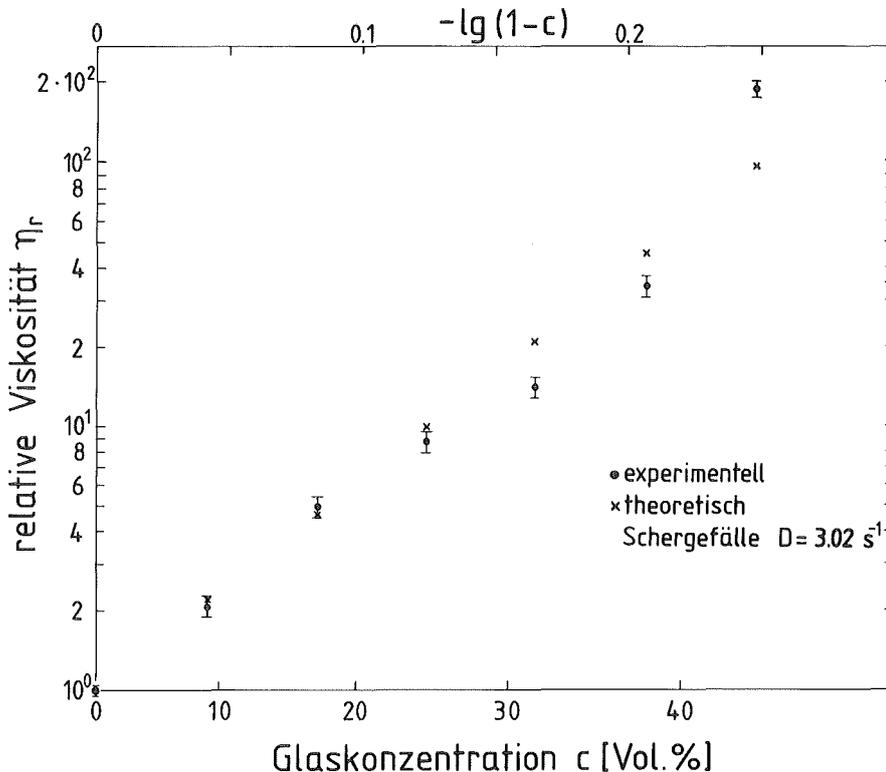


Abb.6.10.: Konzentrationsfunktion der relativen Viskosität (System: Salz-Glas ELOP, $D = 3.02 \text{ s}^{-1}$).

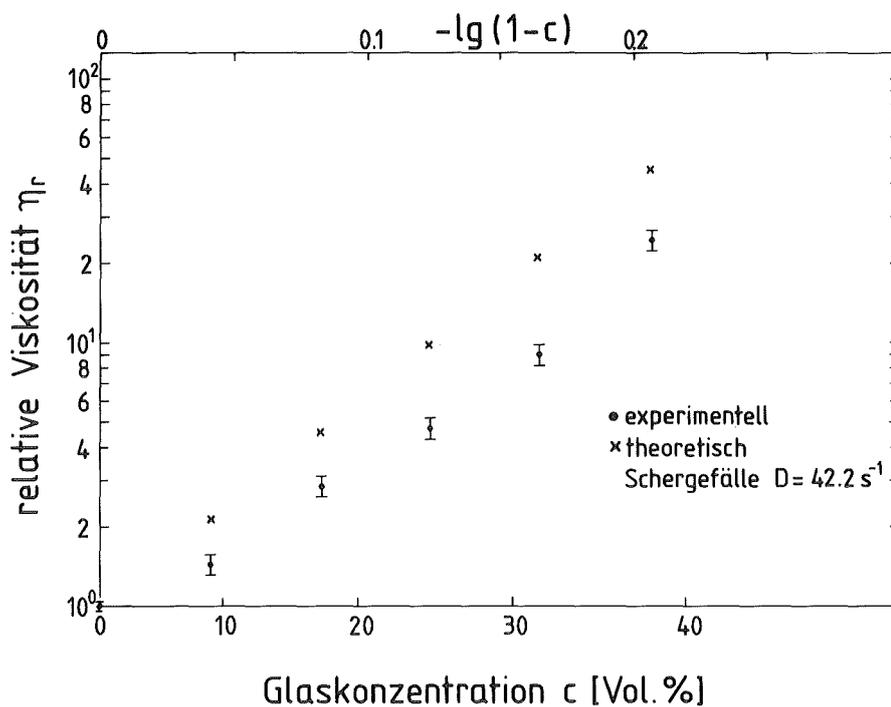


Abb.6.11.: Konzentrationsfunktion der relativen Viskosität (System: Salz-Glas ELOP, $D = 42.2 \text{ s}^{-1}$).

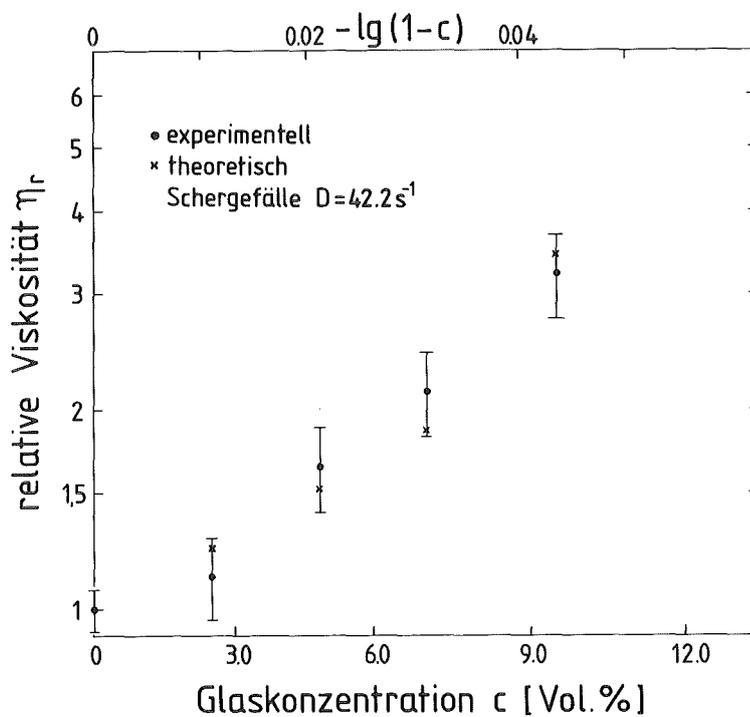


Abb.6.12.: Konzentrationsfunktion der relativen Viskosität (System: Salz-Glas ELOF, $D = 42.2 \text{ s}^{-1}$).

Für eine Abschätzung der Unsicherheit der in Abb.6.10. bis 6.12. wiedergegebenen relativen Viskositätswerte wurde die bereits bei den Kriechmessungen benutzte Abschätzung benutzt (vgl. Kap.4.1.3, Gl. (4.12)). Es ergibt sich hieraus im System Salz-Glas E10P eine mittlere Unsicherheit der relativen Viskositätswerte von $\pm 10\%$ und im System Salz-E10F $\pm 15\%$.

Aus Abb.6.10 ist zu erkennen, daß bei kleinen Schergefällen ($D = 3.02 \text{ s}^{-1}$) bis 24,8 Vol.% Glas P die theoretischen und experimentellen Werte sehr gut übereinstimmen (innerhalb bzw. nahe der Fehlergrenzen der experimentellen Werte). Oberhalb dieser Dispergenterkonzentration liegen die experimentellen Werte nicht mehr so dicht an den theoretisch berechneten Werten. Hierbei fällt auf, daß die experimentellen relativen Viskositätswerte im Bereich zwischen 30 und 40 Vol.% Glas P unterhalb, der 43,6 Vol.% Glas-Wert jedoch oberhalb des theoretisch berechneten Wertes liegt.

Bei Betrachtung von Abb.6.11 (System Salz-Glas E10P, $D = 42.2 \text{ s}^{-1}$) ist zu erkennen, daß die gemessenen relativen Viskositätswerte systematisch unterhalb den theoretisch berechneten Werten liegen. Dies wird umso deutlicher, wenn man die im System Salz-Glas E10F ermittelten Werte mit heranzieht (Abb.6.12). Auch hier ist wie in Abb.6.10 (Salz-E10P bei kleinen Schergefällen) eine gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten (innerhalb der Fehlergrenzen) zu beobachten, wobei ebenfalls eine nicht systematische Abweichung der experimentellen Werte von den theoretischen Werten festzustellen ist.

7. Diskussion

7.1 Hochtemperatur-Kriechverformung

7.1.1 Experimentelle Untersuchungen

Zur Beurteilung der erhaltenen Kriechresultate der reinen Phase Aluminium wurde zunächst ein Vergleich mit Literaturergebnissen versucht. Die Berücksichtigung der Parameter Versuchsführung (Druckkriechen), Versuchstemperatur ($T \geq 0,83 T_m$) und Probenherstellung (pulvermetallurgisch) ergab, daß keine direkt vergleichbaren Untersuchungen in der Literatur aufzufinden sind. Neben eines direkten Vergleichs von gemessenen Kriechgeschwindigkeiten besteht weiter die Möglichkeit der Beurteilung der Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der ermittelten Kriechgeschwindigkeit.

Die Ermittlung der Aktivierungsenergie (Temperaturabhängigkeit) des Kriechens für die reine Phase Al ergab Werte zwischen 240,0 kJ/mol ($\sigma = 17,0 \text{ N/mm}^2$, $T = 775 \text{ K}$), und 340,0 kJ/mol ($\sigma = 15,1 \text{ N/mm}^2$, $T = 824 \text{ K}$), vgl. Abb.7.1. Ilschner /18/ gibt für Rein-Al eine Aktivierungsenergie des Kriechens von 148,0 kJ/mol an (als Mittelwert aus mehreren Arbeiten aus der Literatur ohne besondere Unterscheidung bezüglich Versuchsdurchführung und Probenherstellung). Aus Druckkriechmessungen an (gezogenen) Reinst-Al gibt Hostert /121/ 133,0 kJ/mol, während Seeger et al. /153/ 149,0 kJ/mol angeben.

Die bei den eigenen Untersuchungen ermittelte Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich der reinen Phase Al ergab Werte zwischen $n = 11,7$ und $13,0$. Servi und Grant /154/ geben aus Zugversuchen an (erschmolzenem) Reinst-Al Werte von $5 \leq n \leq 11$ an, Hostert /121/ $4,8 \leq n \leq 8$ (Druckversuche, gezogenes Reinst-Al) und Jonas /155/ $n = 4.67$ (Druckversuche aus Literaturrecherche).

Eine Erklärung für diese scheinbar eklatante Differenz der eigenen gemessenen Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit zu den Literaturwerten läßt sich wie folgt angeben: Es ist bekannt,

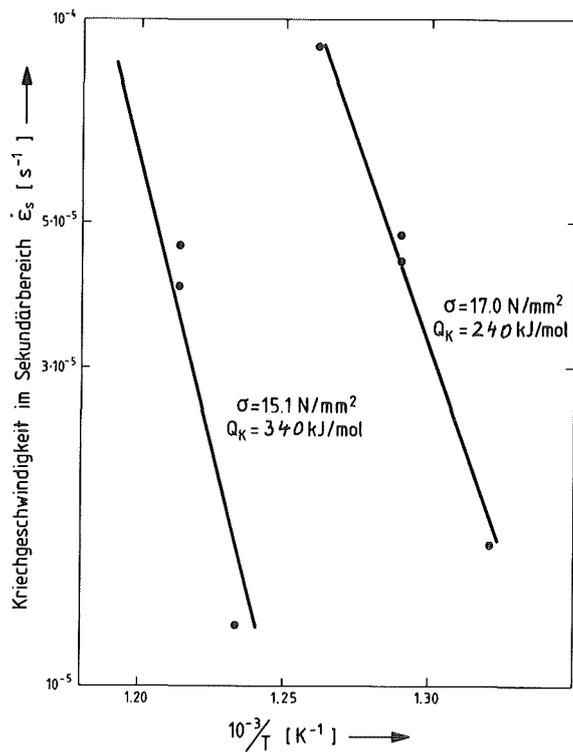


Abb.7.1.: Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich der reinen Phase Aluminium.

daß Al, wenn es sich eine gewisse Zeit in einer Sauerstoffatmosphäre befindet, dünne Oxidschichten (Passivierungsschichten) auf der Werkstoffoberfläche aufbaut. Bei dem pulverförmigen Al - wie es für die Probenherstellung benutzt wurde - befindet sich demnach um jedes Partikel eine derartige Oxidschicht. Diese Oxidschichten werden beim Heißpressen der Proben mit in das Werkstoffvolumen eingebracht und bilden dort eine zweite (bzw. dritte bei Al-Glas) Phase aus ultrafeinen Partikeln. Obwohl der Volumenanteil gegenüber dem Gesamtprobenvolumen mit Sicherheit äußerst gering ist (im Schlifffbild nicht erkennbar), besteht eine Übereinstimmung mit experimentellen Befunden aus der Literatur (wie bereits in Kap.3.2.2 vorgestellt). Dort konnten ebenso stark erhöhte Kriechaktivierungsenergien und Spannungsexponenten gegenüber den Werten von erschmolzenem Material beobachtet werden. Dies bedeutet, daß die vorhandenen ultrafeinen Passivierungsschichtpartikel bei den hier hergestellten Al bzw. Al-Glasproben einen

"particle strengthening"-Effekt hervorrufen (d.h. eine Erschwerung von Diffusionsprozessen), der abgekoppelt vom Effekt der zweiten Phasenpartikel Glas betrachtet werden muß (vgl. /18/). Da relative Kriechwiderstände betrachtet werden, läßt sich dies auch durchführen, da sowohl Matrix wie auch Composites diesem Effekt gleichermaßen unterliegen (Herstellungsbedingungen und Ausgangsmaterialien gleich).

Ergebnisse zu Hochtemperatur-Kriechuntersuchungen an Stahl 1.4970 liegen - soweit bekannt - in der Literatur nur sehr begrenzt vor. So untersuchten Witzenberg und Kwast /156/ das Berstverhalten von Hüllrohren aus Stahl 1.4970 von Kernbrennstäben unter Innendruck-Belastung. Die dort gewonnenen Kriechdaten lassen sich jedoch nicht direkt mit den eigenen Ergebnissen vergleichen. Trotzdem ermöglicht die von /156/ ermittelte Kriech-Aktivierungsenergie und der Spannungsexponent einen Vergleich mit den eigenen ermittelten Werten, da die Versuchstemperatur ($0,72 < T/T_m < 0,78$) zumindest in der Nähe der eigenen Untersuchungen liegt ($T/T_m = 0,84$) und (analog bei Al) zunächst angenommen werden kann, daß sich der Spannungsexponent bei sehr hohen Versuchstemperaturen nur noch unwesentlich ändert. Aus den eigenen Messungen ergab sich für die Stahl-Matrix eine Aktivierungsenergie des Kriechens von 292,0 kJ/mol (berechnet nach Gleichung (4.8a)). Witzenberg/Kwast /156/ ermittelten für Stahl 1.4970 im angegebenen Temperaturbereich 219 kJ/mol, während Schirra /157/ im Temperaturbereich $0,55 < T/T_m < 0,58$ zwischen 245,0 und 351,0 kJ/mol ermittelte (Zugversuche). Jonas /155/ gibt für Fe - 18 Cr - 8 Ni 314 kJ/mol an. Obwohl die präsentierten Literaturwerte nur als Anhaltspunkte (wegen unterschiedlicher Versuchstemperatur und Probenvorbehandlung) betrachtet werden dürfen, passen die eigenen Werte durchaus in den Rahmen der Literaturwerte.

Eine Fehlerabschätzung der Kriech-Aktivierungsenergie-Werte Q_k in der Literatur wird nicht gegeben, da diese ebenso wie die eigenen graphisch ermittelt wurden (Ausgleichsgerade). Um trotzdem einen Anhaltspunkt für die Unsicherheit von Q_k zu haben, wurde nach der Taylor'schen Fehlerfortpflanzungsrechnung eine Abschätzung vorgenommen (vgl. Anhang). Hierbei wurde von folgenden Unsicherheiten ausgegangen: Temperaturunsicherheit $\pm 0,5\%$ vom Sollwert $\dot{\epsilon}_s$ - Unsicherheit $\pm 2,5\%$. Es ergab sich sowohl für Stahl 1.4970 wie auch für die reine Al-Matrix

eine Unsicherheit von $\pm 37,5\%$ der ermittelten Werte. Im Kontext zu den Literaturwerten sind die eigenen Q_k -Werte somit durchaus zufriedenstellend.

Der ermittelte Spannungsexponent für das System Stahl- Nd_2O_3 von $n = 4,45$ zeigt guten Anschluß an den Literaturwert ($n = 4,6 /156/$). Dies ist im Vergleich zu den im System mit Al-Matrix ermittelten Spannungsexponenten nicht überraschend, da Oxid- bzw. Passivierungsschichten auf den Edelstahl-Pulverpartikeln nicht vorhanden sind. Durch die Herstellung des Stahlpulvers durch Verdüsen können bestenfalls erhöhte Sauerstoffkonzentrationen in den Randzonen auftreten (was mit einer chemischen Analyse nicht nachgewiesen werden konnte), nicht jedoch mit den Passivierungsschichten bei Al vergleichbare Oxidschichten und damit den Effekt des "particle strengthening" hervorrufende feine Teilchen.

Es ist bekannt, daß die Porosität von - pulvermetallurgisch hergestellten - Proben einen Einfluß auf die Kriechgeschwindigkeit ausübt. Nach Untersuchungen von /10,23,28,158/ an keramischen Systemen nimmt die Kriechgeschwindigkeit mit wachsender Porosität zu, wobei die Kriechgeschwindigkeitserhöhung bei niederen wie bei hohen Spannungen annähernd gleich hoch ist. Für keramische Werkstoffe werden verschiedene empirische Ansätze zur Kriechgeschwindigkeitskorrektur infolge der Porosität angeboten (z.B. /158/). Für metallische Werkstoffe sind derartige empirische Ansätze nicht greifbar. Es mußte deshalb auf eine Korrektur der ermittelten Kriechgeschwindigkeiten infolge der vorhandenen Porositäten verzichtet werden.

In der Literatur sind Genauigkeitsangaben bzw. Reproduzierbarkeiten von Kriechergebnissen nicht zu finden. Wenn überhaupt Unsicherheitsangaben gemacht werden, so in Bezug auf die Kraft- und Dehnungsmessung, sowie bezüglich Unsicherheiten in der Temperaturmessung (Unsicherheit in der Absolutmessung, Temperaturkonstanz). Ilschner gibt in einer Übersichtsarbeit /18/ für die Hochtemperatur-Plastizität als typische Größenordnung eines geringen Dehnungsbetrages $2 \cdot 10^{-3}$ an (relative Auflösung des bei den eigenen Messungen benutzten Dehnungsmeßsystems: $1,3 \cdot 10^{-3}$; Probenlänge 7,5 mm).

Die Frage nach einer noch sinnvollen Bestimmung von Kriechgeschwindigkeiten wird wesentlich durch die Temperaturkonstanz ΔT im Rezipienten beeinflusst, da je nach thermischem Ausdehnungskoeffizienten des zu untersuchenden Materials unterschiedliche Dehnungen durch ΔT hervorgerufen werden. Üblicherweise bewegt sich die Temperaturkonstanz in guten Meßsystemen bei $< \pm 1$ K bei Versuchstemperaturen < 1273 K, und $\Delta T < \pm 3$ K im Temperaturbereich darüber. Im eigenen Meßsystem konnten diese Werte - wie bereits bemerkt - nachgewiesen werden.

Für die untersuchten Systeme auf Al-Basis ergibt sich infolge einer Temperaturkonstanz von ± 1 K eine sich der Kriechdehnung überlagernde thermische Dehnung von $2 \cdot 10^{-5}$ ($\alpha_{Al} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Bei der Annahme einer Frequenz der Temperaturschwankungen von etwa 1 min^{-1} ergibt sich eine zusätzliche Kriechgeschwindigkeit mit der Amplitude von $\Delta \dot{\epsilon} \approx 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, die sich der durch Kriechverformung hervorgerufenen Kriechgeschwindigkeit überlagert. Mit der benutzten Hochtemperatur-Meßeinrichtung können somit in Systemen mit Al-Matrix nur Kriechgeschwindigkeiten größer etwa 10^{-5} bis 10^{-6} s^{-1} sicher erfaßt werden.

Direkte Unsicherheiten der Probenspannungsangabe werden - soweit bekannt - in der Literatur nur indirekt gemacht. Ilschner /18/ gibt lediglich eine übliche Spannungskonstanz von $\pm 1 - 2\%$ an. Eine Ursache liegt darin, daß bei allen Versuchsarten nur mit Mühe oder überhaupt nicht konstante Spannungen während der Verformung erhalten werden.

In diesem Zusammenhang sei auf das Kap.4.1.2 bereits erwähnte Problem der Schmierung der Probenstirnflächen im Druckkriechversuch hingewiesen /122,159/, da infolge der Reibung zwischen den Probenstirnflächen und Ober- bzw. Unterstempel verformungsarme Druckkegel in der Probe entstehen (vgl. Abb.7.2).

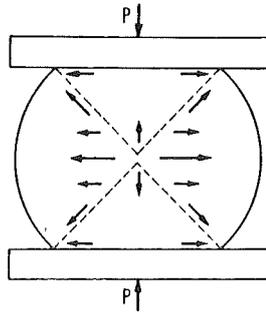


Abb.7.2.: Inhomogenes Fließen beim Druckkriechversuch infolge Reibung an den Stirnflächen der Probe /18/.

Eine Tolerierung der Spannungsangabe bei Kriechmessungen unter konstanter Last kann deshalb bestenfalls durch Abschätzungen (wie in Kap.4.1.3) durchgeführt werden. Weiter verweisen viele Autoren auf die durch Materialstruktur bedingten Schwankungen der Kriechgeschwindigkeit von - wie bereits erwähnt - etwa $\pm 20\%$ bis zu einem Faktor 2 /160,161/. Dies macht eine genaue Tolerierung der Absolutspannung in der Probe überflüssig. Gezielte eigene Untersuchungen zur "Reproduzierbarkeit" der Kriech-Meßergebnisse wurden nicht durchgeführt; jedoch läßt sich anhand der mehrfach unter gleichen Bedingungen gemessenen Matrixwerte die Aussage machen, daß die gemessenen Kriechgeschwindigkeiten weniger als $\pm 15\%$ (Al - 775 K) voneinander differieren.

7.1.2 Vergleich zwischen Theorie und Messung

Die graphische Auftragung von theoretisch ermittelten Werten über experimentell gemessenen Werten verdeutlicht die Güte eines theoretischen Modells. Diese in der Literatur häufig aufzufindende Darstellung wurde für die Beurteilung der theoretisch und experimentell ermittelten relativen Kriechwiderstände gewählt (vgl. Abb.7.3). Führen Theorie und Experiment auf identische Werte, so beschreiben Punkte auf der in Abb.7.3 eingezeichneten Linie diese Tatsache.

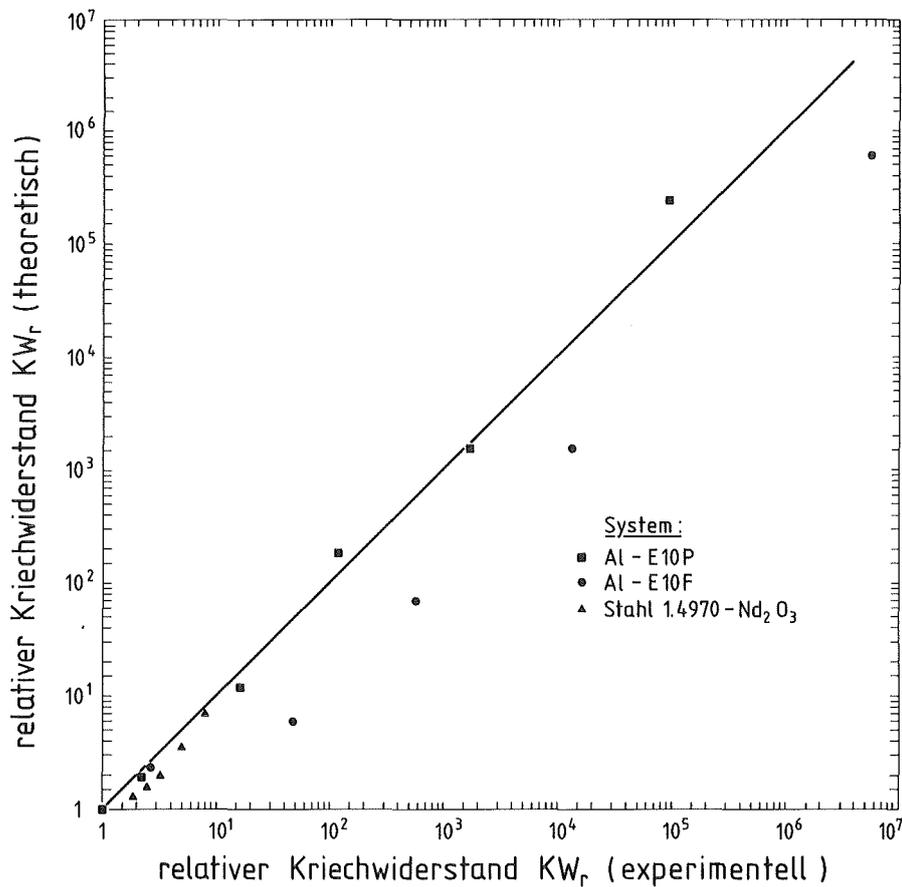


Abb.7.3.: Vergleich theoretisch und experimentell ermittelter relativer Kriechwiderstände.

Im untersuchten System Al-Glas ELOP zeigen sich wenig gravierende Unterschiede zwischen Theorie und experimentellen Befunden. Auch zeigt die Abweichung der experimentellen Werte gegenüber den gefügeanalytisch mit Hilfe Gleichung (3.12) ermittelten Werten keine einheitliche Tendenz, d.h. es können systematische Ursachen ausgeschlossen werden.

Im untersuchten System Al-Glas ELOF ist - im Gegensatz zum System Al-ELOP - eine recht deutliche Differenz zwischen experimentellen und theoretischen Werten festzustellen (vgl. Abb.7.3.). Während die für 6,2 Vol.-% Glas ELOF ermittelten KW_r -Werte noch relativ dicht beieinander liegen, läßt die Lage der insgesamt gegenüber den experimentellen Werten zu klein bestimmten theoretischen KW_r -Werte zunächst die Annahme einer systematischen Ursache hierfür zu. Geht man von der Annahme aus, daß die experimentell ermittelten relativen Kriechwiderstände - innerhalb der angegebenen Grenzen - die wahren Verhältnisse wiedergeben, so kommt man um eine genaue Betrachtung der mit Hilfe der Gefügeanalyse ermittelten theoretischen Werte nicht umhin. Zunächst sei festgestellt, daß die zur Messung und Berechnung der Größen Form- und Orientierungsfaktor benutzten gefügeanalytischen Geräte und stereologischen Gleichungen sich in nichts - mit einer Einschränkung - von den bereits in der Literatur vorgestellten Arbeiten hierzu /z.B. 1,2,55/ unterscheiden. Diese Einschränkung bezieht sich auf die Korrektur des ermittelten Formfaktors F mit Hilfe der Kettenbildungstheorie (vgl. Kap.3.1.1.1). Wie bereits in Übereinstimmung mit /49,50/ bemerkt, handelt es sich bei dieser Theorie um den Versuch einer ersten Näherung, die realen Verhältnisse im Gefüge zu erfassen. Dies impliziert bereits die Vermutung, daß es erforderlich ist, diese Näherung u.U. weiter auszubauen. Während für kugelförmige bzw. nahezu kugelförmige Dispergenten bereits Untersuchungen zur mittleren Kontaktzahl von Partikeln im ebenen Schliff vorliegen (vgl. Abb.3.4., Kap.3.1.1.1), war dies für in der Form stärker davon abweichende Partikel nicht der Fall. Abb.7.4 gibt deshalb für einen Vergleich die ermittelten mittleren Kontaktzahlen $(\bar{k} + 1)$ im System Al-Glasfaser und Al-Glaspulver, sowie die mittlere Kurve für kugelförmige Dispergenten wieder. Es ergibt sich dabei, daß für die

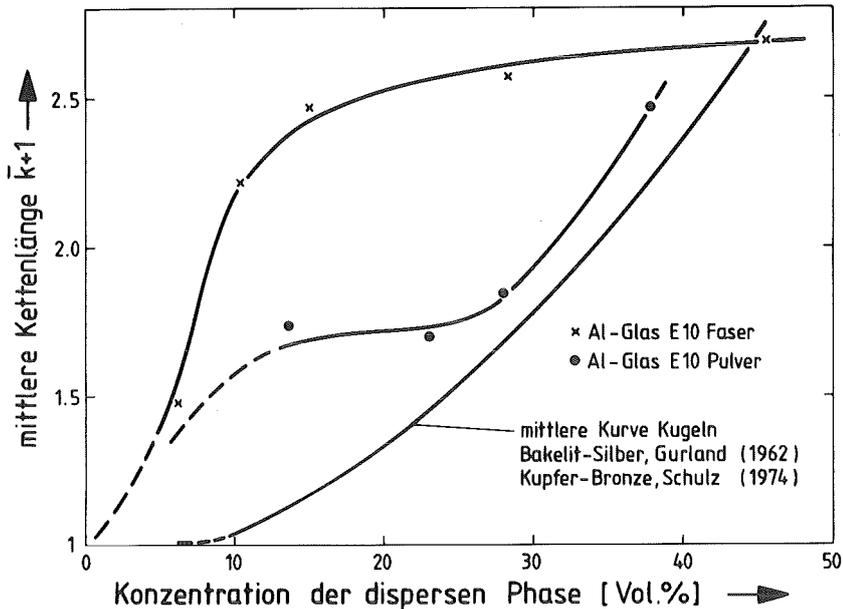


Abb.7.4.: Konzentrationsfunktion der mittleren Teilchennachfolgerzahl $\bar{k}+1$ für unterschiedliche Partikelformen.

von der Kugelform am stärksten abweichende Teilchenform (Glas ELOF) eine gänzlich unterschiedliche Tendenz des Verlaufs der ermittelten mittleren Kontaktzahlen beobachtbar ist.

Betrachtet man die Glasfasern und die kugelförmigen Partikel als Strukturen, deren Form gewisse Extremwerte darstellen, so ist der Verlauf der im System mit Glas-Pulver ermittelten $(\bar{k}+1)$ -Werte im Zusammenhang mit der äußeren (unregelmäßigen) Form hierzu durchaus konsistent. Aus Abb.7.4. wird demnach eindeutig eine Abhängigkeit der mittleren Kettenlänge (neben der Konzentrationsabhängigkeit) von der Form der dispersen Phase ersichtlich.

Während die gemessenen mittleren Kontaktzahlen im System Al-Glas ELOP in Verbindung mit Gleichung (5.1) (Kap.5.2) zu korrigierten Formfaktoren F und damit zu theoretisch berechneten relativen Kriechwerten führt, die gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmen, erscheinen die im System Al-Glas ELOF gemessenen \bar{k} -Werte insgesamt als zu niedrig.

Betrachtet man den extrapolierten Kurvenverlauf für Al-ELOP in Abb.7.4., so führt dieser für eine Dispergentenkonzentration von etwa 6 Vol.% auf eine in etwa gleiche Kontaktzahl wie im System Al-ELOF gemessen. Sieht man die Al-ELOP-Kurve in Abb.7.4. im Zusammenhang mit den experimentellen KW_r -Befunden als verifiziert an, so erklärt sich die relativ gute Übereinstimmung der 6,2 Vol.-%- KW_r -Werte von Al-ELOF in Abb.7.3.

Es stellt sich die Frage, ob die Übertragung der einfachen ersten Näherung für kugelförmige bzw. nahezu kugelförmige Partikel (Kettenbildungstheorie) auf von der Kugelform in ihrer äußeren Form stark abweichenden Dispergenten zulässig ist.

Ob die bereits erwähnte Abhängigkeit der mittleren Kontaktzahl \bar{k} von der Teilchenform zusätzlich noch um eine Abhängigkeit von der Oberflächentopographie der Teilchen erweitert werden muß, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht entschieden werden. Weitere systematische Untersuchungen in dieser Richtung sind hier für eine endgültige Klärung erforderlich. Weiter wird an dieser Stelle vermerkt, daß die in die Berechnung der theoretischen KW_r -Werte eingehende Partikelorientierung zur Belastungsrichtung - wie bisher in der Literatur - an einzelnen Partikeln ermittelt wurde. Es ist die Frage zu stellen, ob die Ermittlung von Partikelorientierung nicht besser direkt an den von den Partikeln gebildeten Gesamtstrukturen (Teilchenkettens) durchzuführen ist.

Im untersuchten System Stahl 1.4970-Nd₂O₃ wurden - wie erwähnt - keine Partikelkonfigurationen (Kettenbildungen) in den Schliffaufnahmen beobachtet. Es entfällt deshalb eine Diskussion bezüglich der Kontaktzahlen.

Insgesamt zeigt die Diskussion der experimentellen Befunde im Zusammenhang mit den theoretisch ermittelten Werten zur Vorhersage des relativen Kriechwiderstands von zweiphasigen Systemen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Diese Aussage wird bei Betrachtung von Abb.7.3. optisch deutlich. Obwohl für eine abschließende Beurteilung der vorgestellten Beziehungen zur theoretischen Vorhersage von relativen Kriechwiderständen (Gl. (3.12)) weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen und Überlegungen erforderlich sind (besonders die Frage der Bildung und Erfassung von Partikelkonfigurationen betreffend), zeigen die vorgestellten Ergebnisse einen interessanten und vielversprechenden neuen Weg auf.

7.2. Viskositätsuntersuchungen

In der vorliegenden Arbeit werden die Dispergentenvolumenkonzentration, die Dispergentenform und die Dispergentenorientierung als die relative Viskosität von Suspensionen beeinflussende Parameter diskutiert. Während der Einfluß der Dispergentenvolumenkonzentration c und der Form der dispersen Phase in der Literatur kaum kontrovers diskutiert wird, läßt sich die Abhängigkeit der Orientierung der zweiten Phasenpartikel im Strömungsfeld zunächst allgemein als Funktion folgender Einflußparameter diskutieren:

- Dispergentenkonzentration
- Strömungsgeschwindigkeit
- Schergefälle
- Matrixviskosität = $f(T)$
- Dispergentenform = $f(c, t, D)$

(c = Dispergentenkonzentration, t = Fließzeit, D = Schergefälle, T = Temperatur).

Wie in Kap.6.2.2 bereits festgestellt wurde, läßt sich ein Einfluß der Dispergentenvolumenkonzentration und der Strömungsgeschwindigkeit auf die Orientierung der Dispergenten aus den erhaltenen experimentellen Befunden nicht erkennen. Dies wird bestätigt durch die mehrfach zitierten Beobachtungen von /33/ an Suspensionen mit transparenten Matrixflüssigkeiten. Es ist allerdings einschränkend an dieser Stelle festzustellen, daß der Einfluß der Dispergentenkonzentration nochmals (im Zusammenhang mit der Dispergentenform) diskutiert werden muß.

Man kann zunächst davon ausgehen, daß das Schergefälle in einer Strömung ein Maß für die an einem Partikel wirkenden Kräfte (bzw. Drehmomente) darstellt, und somit einen direkten Einfluß auf die Partikelorientierung ausübt. Betrachtet man einzelne Partikel in einem Strömungsfeld, so beobachtet man eine zeitliche mehr oder weniger instationäre Teilchenbewegung ("shear induced particle rotation"), z.B. /31,32, 33,61/. Im Zusammenhang mit den eigenen und experimentellen Befunden

aus der Literatur /33,164/ läßt sich jedoch feststellen, daß die Ermittlung von Partikelorientierungen in zeitlichen und räumlichen Mittelwerten zumindest im Schergefällebereich $30 \text{ s}^{-1} < D < 100 \text{ s}^{-1}$ keine Abhängigkeit hiervon zeigt. Dies wird verständlich, wenn man mit /51/ in diesem Schergefällebereich nicht die maximale Teilchenauslenkung (bei z.B. gestreckten Partikeln) als in erster Linie von D beeinflußt betrachtet, sondern die Bewegungsfrequenz.

Über den Einfluß der Höhe der Matrixviskosität liegen derzeit noch keine systematischen Untersuchungen vor. Anhand einer Arbeit von Maschmeyer und Hill /164/ kann vermutet werden, daß die Höhe der Matrixviskosität (abhängig von der Form der dispersen Phase) einen entscheidenden Einfluß auf die meßbare mittlere Partikelorientierung ausübt. Die beiden Autoren konnten anhand von Viskositätsmessungen an Öl-Glasfaser-Suspensionen beobachten, daß bei relativ kleinen Viskositäten ($\sim 10^3 \text{ mPa s}$) die relative Viskosität der Suspensionen bei gleichem Schergefälle höher zu messen war als bei Suspensionen mit höheren Matrixviskositäten ($6 \cdot 10^3$ bzw. 10^4 mPa s). Bezieht man die beobachteten experimentellen Befunde auf die mittlere Partikelorientierung im Strömungsfeld, so nimmt demnach die Tendenz einer Partikelausrichtung parallel zur Strömungsrichtung mit wachsender Matrixviskosität (zumindest bei gestreckten Strukturen) zu.

Die bei den eigenen Messungen benutzte Salz-Matrix eignet sich für derartige Untersuchungen nicht, da Unterschiede in der Matrixviskosität von wenigstens einer Größenordnung überstrichen werden sollten. Dies wäre nur durch sehr starke Überhitzung der Salzschnmelze ermöglicht (Aktivierungsenergie der Viskosität von CuCl-KCl : $53,0 \text{ kJ/mol} \pm 30\%$, $\Delta\eta(T) \sim 2 \text{ mPa s K}^{-1}$). Eine Abschreckung der Suspensionen unter den Gefrierpunkt der Matrix ist dann jedoch (technologisch betrachtet) äußerst problematisch, weshalb für weitere Untersuchungen ein Ausweichen auf andere (einfrierbare) Matrixflüssigkeiten empfohlen wird.

Die Diskussion des Einflusses der Dispergentenform auf die Orientierung der dispersen Phase und damit auf die Viskosität des Gesamtsystems erfordert daneben die Betrachtung von insgesamt drei zusätzlichen Einflußgrößen: Dispergentenkonzentration, Schergefälle und Fließzeit. Wie die vorgestellten Ergebnisse zur Orientierung der dispergierten Partikel zeigen, ermöglicht die rotationsellipsoide Modellbeschreibung sehr

gut die Erfassung der realen Verhältnisse. Beide untersuchten Dispergentenformen (Glas-ELOP und ELOF) können durch nahezu identische Formfaktoren beschrieben werden, und - von noch zu diskutierenden Ausnahmen (im System Glas-ELOF) abgesehen - konnten auch bei beiden Systemen nahezu identische mittlere Orientierungswinkel der dispergierten Partikel gegenüber der Richtung des Schergefälles gemessen werden.

Die durchgeführten Orientierungswinkelmessungen mit unterschiedlichem Formfaktor (Salz 7 Vol.% Glas-ELOF) ergeben - wie bereits in Kap.6.2.2 bemerkt - Übereinstimmung mit den (einzig greifbaren) qualitativen Beobachtungen von Eirich et al. /33/ zur Orientierung von gestreckten Partikeln mit unterschiedlichen Achsenverhältnissen. Allerdings reichen die eigenen Untersuchungen nicht aus, um sichere quantitative Aussagen zur Abhängigkeit des Orientierungswinkels $= f\left(\frac{a}{b}\right)$ vornehmen zu können.

Üblicherweise erschöpfen sich Diskussionen zum Formeinfluß auf die Dispergentenorientierung an dieser Stelle. Betrachtet man jedoch die zweifelsohne vorhandenen bereits mehrfach diskutierten Teilchenwechselwirkungen in strömenden Suspensionen in ihrer Auswirkung unter statistischen (kontinuumsmechanischen) Gesichtspunkten, so führt diese Behandlung - wie in Kap.3.1.1 bereits angedeutet - in erster Näherung zu der von zweiphasigen festen Systemen bekannten Kettenbildungstheorie. Da sowohl die (hydrodynamische) Teilchenwechselwirkung als auch die Neigung zur Kettenbildung - bei festen zweiphasigen Systemen - mit steigender Dispergentenkonzentration zunimmt, steht einem Versuch einer Übertragung dieser Theorie in den flüssigen Aggregatzustand nichts im Wege. Ein erster Konsistenztest wurde bereits in Kap.3.1.2 (Abb.3.8.) gezeigt, wo die vorgestellte Viskositätsbeziehung (Gleichung (3.2)) zusammen mit der Kettenbildungstheorie an den Literaturergebnissen zu Kugelsuspensionen erfolgreich getestet wurde. Abb.7.5. zeigt neuere Meßergebnisse an Suspensionen mit Glycerinmatrix und Plexiglaskugeln bzw. abgeplatteten B_4C -Partikeln als Dispergenten /29,165/. Da die Matrixflüssigkeit bei Raumtemperatur nicht einfrierbar war, konnte die Orientierung der dispergierten Partikel nicht gemessen werden. Für die Berechnung der eingezeichneten Kurven nach Gleichung (3.2) und mit der Kettenbildungstheorie mit aus Abb.3.4. (Kap.3.1.1.1) entnommenen \bar{k} -Werten (ermittelt für kugelförmige Dispergenten) wurde deshalb in

erster Näherung statistische Orientierung der Partikel angenommen ($\cos^2 \alpha = \frac{1}{3}$). Die recht ansprechende Übereinstimmung der berechneten Kurven mit den experimentellen Werten bestätigt, daß der Versuch der Erfassung der komplizierten Vorgänge der Teilchenwechselwirkung in strömenden Suspensionen mit der Kettenbildungstheorie auch bei nicht-sphärischen Dispergenten durchaus berechtigt ist.

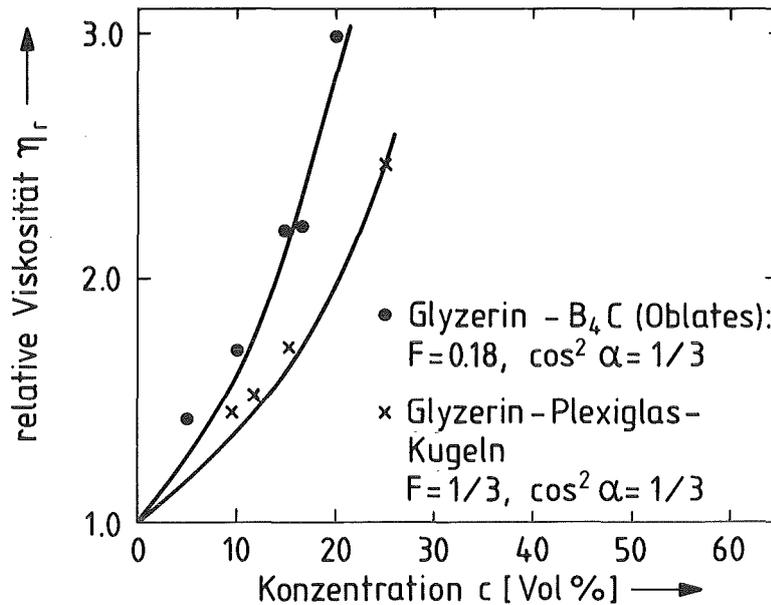


Abb.7.5.: Experimentell und theoretisch anhand Gleichung (3.2) ermittelte relative Viskositäten an Suspensionen mit Glyzerin-Matrix /29,165/.

Geht man von der Annahme aus, daß sich durch (lineare) Kettenbildung Teilchenformationen in Suspensionen gebildet haben, so ergibt sich zunächst die Frage der Orientierung derartiger Formationen im Strömungsfeld. Weiter kann die Frage - analog singular suspendierter Partikel - gestellt werden, wie die Orientierung von derartigen (linearen) Teilchenkettens vom Schergefälle abhängig ist. Es ist somit ersichtlich, daß selbst eine so einfache Näherung wie die Kettenbildungstheorie für eine hinreichende Klärung sehr umfangreiche experimentelle Untersuchungen erfordert. Es sei deshalb an dieser Stelle vorgeschlagen, zukünftige Anwendungen dieser Theorie - wie bereits bei den festen zweiphasigen Systemen in Kap.5.2 bzw. 5.3.2 demonstriert - bei Suspensionen nur auf die Dispergentenform zu beziehen.

Ein äußerst interessanter Aspekt läßt sich in diesem Zusammenhang in einer Arbeit von Gadala-Maria et al. /166/ finden. Die Autoren konnten abhängig von der Zeit, der sie Kugelsuspensionen konstantem Schergefälle in einem Couette-Rotationsviskosimeter aussetzten, eine stetige Abnahme der gemessenen Viskositätswerte gegen einen Grenzwert beobachten. Da auch sie ihre Suspensionen nicht abschrecken und einfrieren konnten (Matrix: Öl, Dispergent: Polystyrene), sind Aussagen zur Ursache derartiger Effekte zunächst Spekulation. Im Zusammenhang mit Hochgeschwindigkeits-Filmaufnahmen in transparenten Kugelsuspensionen - wo recht unterschiedliche und zeitlich inkonstante lineare Kettenbildungen beobachtet werden konnten /61/ - lassen sich jedoch - in Übereinstimmung mit /166/ - mit großer Wahrscheinlichkeit zeitabhängige Kettenbildungen als Ursache für die beobachteten Effekte angeben ("shear induced structures").

Wie bereits in Kap.6.2.2 festgestellt, konnten aus den Schliffaufnahmen der untersuchten eingefrorenen Salz-Glas-Suspensionen keine Indizien der Formation von linearen Ketten oder Agglomerationen von suspendierten Partikeln beobachtet werden. Dieser experimentelle Befund ist zusammen mit dem bereits Gesagten und den experimentellen Befunden an festen zweiphasigen Systemen zunächst überraschend. Zumindest bei höheren Dispergentkonzentrationen waren Kettenbildungen bzw. Agglomerationen in den Gefügeaufnahmen erwartet worden. Die metallographische Präparationstechnik zur Herstellung der Schriffe kann nicht als Ursache für diesen Tatbestand herangezogen werden, da keinerlei Ausbrüche oder Partikelüberschmierungen durch beim Schleifen abgetragenes Matrixmaterial festgestellt werden konnten.

Als Ursache für das Nicht-auftreten von Partikelkonfigurationen in Suspensionen (z.B. von Kettenbildungen) werden in der Literatur nicht-hydrodynamische Kräfte diskutiert (z.B. /103,164/). Dabei wird häufig von der Modellvorstellung einer elektrisch geladenen (Flüssigkeits-) Schicht um jedes suspendierte Partikel ausgegangen, das seinerseits Oberflächenladungen des gegensätzlichen Potentials aufweist (Kugelkondensator-Prinzip). Nähern sich derartige Teilchen infolge ihrer Bewegung in der strömenden Suspension einander, so verhindert die um jedes Partikel vorhandene geladene Flüssigkeitsschicht einen Kontakt ("electro-viscous forces"). Es erscheint einsichtig, daß abhängig von Matrixflüssigkeit und Dispergent derartige Effekte mehr oder weniger stark die relative Viskosität

von Suspensionen beeinflussen. Maschmeyer und Hill /164/ versuchen das Zustandekommen der teilweise um Größenordnungen unterschiedlichen Viskositätsergebnisse von Kugelsuspensionen in der Literatur hiermit zu erklären (vgl. Abb.3.8., Kap.3.1.2, und Reviewartikel von /26, 62/). Dies erscheint prinzipiell eine zutreffende Betrachtungsweise zu sein. Es zeigt sich hieraus jedoch wiederum, daß für eine die realen Verhältnisse richtig erfassende theoretische Beschreibung der relativen Viskosität auch bei Kugelsuspensionen Informationen über die (Gefüge-) Struktur erforderlich sind.

Löst man sich von der einfachen geometrischen Struktur Kugel, so läßt sich vermuten, daß kompliziertere geometrische Dispergentenformen - wie die bei den eigenen Messungen benutzten - die beschriebenen Oberflächeneffekte u.U. deutlich beeinflussen können. Sieht man die bei Glas ELOF beobachteten Agglomerationseffekte im Ausgangszustand - die mit großer Wahrscheinlichkeit durch elektrostatische Oberflächenladungen hervorgerufen werden - im Zusammenhang mit den erhaltenen Viskositätsmeßergebnissen mit diesem Glas, so ist die Übertragung der vorgestellten Hypothese auf die eigenen Untersuchungen durchaus konsistent. Dies bedeutet, daß mit zunehmendem Oberflächen- zu Volumenverhältnis O/V (O/V Glas ELOP deutlich größer O/V Glas ELOF) derartige "elektro-viskose Effekte" zunehmen. Demnach nimmt die Dicke der geladenen Flüssigkeitsschicht um jedes suspendierte Partikel mit wachsendem O/V zu, was eine Verhinderung von Partikelkonfigurationen in Richtung steigender Dispergentenkonzentration gleichkommt.

Die Betrachtung der Schergefälleabhängigkeit der relativen Viskosität im System Salz-Glas ELOF (Abb.6.9., Kap.6.3) läßt - wie bereits festgestellt - oberhalb Schergefällen von $D = 30-35 \text{ s}^{-1}$ konstante relative Viskositätswerte erkennen. Dies geht zum einen einher mit den experimentellen Befunden im untersuchten System Salz-Glas ELOP wie auch mit den bereits zitierten Untersuchungen von Maschmeyer und Hill /164/ bei relativ kleinen Matrixviskositäten (10 Pa·s) an Öl-Glasfaser-Suspensionen bei Dispergentenkonzentrationen bis 15 Vol.% und im Schergefällebereich $D < \text{ca. } 100 \text{ s}^{-1}$. Bei höheren Schergefällen konnten die Autoren einen zunehmenden Abfall der relativen Viskositätswerte bei den von ihnen untersuchten Suspensionen feststellen.

Im Schergefällebereich kleiner etwa $30-35 \text{ s}^{-1}$ zeigen die in Abb.6.9. für Salz-Glas ELOF-Suspensionen dargestellten relativen Viskositätswerte eine nicht so eindeutige Zuordnung des Verlaufs mit dem Schergefälle wie im untersuchten System Salz-Glas ELOP (Abb.6.8.). Die beobachteten experimentellen Befunde lassen sich nur im Zusammenhang mit der Orientierung bzw. Effekten bei der Einstellung der Orientierung der Partikel im Strömungsfeld verstehen. Dies geht einher mit den Ergebnissen aus den Versuchen zur Messung der Partikelorientierung in dem betrachteten System Salz-Glas ELOF. Hier wurden bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten (d.h. in Becherwandnähe) ebenfalls relativ nicht-systematische Orientierungswinkel gemessen im Vergleich zu den Meßergebnissen bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten (in Spaltmitte und am Rotor). Da die Orientierungsmessungen bei einem maximalen Schergefälle von $D = 42,2 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt wurden, die Viskositätsmeßergebnisse in diesem Schergefällebereich jedoch einen durchaus systematischen Zusammenhang zeigen (vgl. Abb.6.9.), ist zu vermuten, daß diese Orientierungswinkelleffekte relativ stark von der Strömungsgeschwindigkeit beeinflußt sind. Dies bedeutet, daß bei insgesamt kleineren Strömungsgeschwindigkeiten - im Schergefällebereich kleiner etwa $30-35 \text{ s}^{-1}$ - derartige Partikelorientierungseffekte überwiegen und sich - wie aus Abb.6.9. zu ersehen ist - deutlich im Viskositätsmeßergebnis niederschlagen. Eine Aussage über die Ursachen kann mit den derzeit vorhandenen experimentellen Befunden nicht getroffen werden, jedoch ist im Zusammenhang mit den Meßergebnissen im System Salz-Glas ELOP und den zitierten Beobachtungen von Eirich et al. /33/ eine wesentliche Abhängigkeit vom Schergefälle auszuschließen.

Der sowohl in den Gefügaufnahmen der erstarrten Suspensionen Salz-9,5 Vol.% Glas ELOF (Abb.6.6., Kap.6.2.2) wie auch anhand der Orientierungswinkelmessungen belegte Befund einer deutlich unterschiedlichen mittleren Partikelorientierung in Meßspaltmitte verglichen mit der an den Wänden des Meßsystems, läßt sich nur bedingt mit dem oben diskutierten verstehen. Wie bemerkt stieg bei Dispergentenkonzentrationen $> 5,5 \text{ Vol.}\%$ bei den Messungen die Viskosität in diesem System sehr stark an. Obwohl in den Gefügaufnahmen der abgeschreckten Suspensionen keine Partikelkonfigurationen festgestellt werden konnten, ist sowohl der zuletzt erwähnte Tatbestand (Viskositätsanstieg) wie auch der beobachtete Partikelorientierungseffekt in diesem Zusammenhang zu sehen. So läßt

sich zwanglos die weniger starke Ausrichtung der Partikel in Spaltmitte als Beginn einer - konzentrationsabhängigen - Partikeldesorientierung verstehen, Diese breitet sich zunächst beginnend in Spaltmitte (wo keine die Patrikelorientierung beeinflussenden bzw. hemmenden Wände vorhanden sind) mit steigender Dispergentenkonzentration sehr schnell über die ganze Meßspaltbreite aus und verursacht damit sehr starke Viskositäts-erhöhungen.

Es ist die Frage zu stellen, weshalb im untersuchten System Salz-Glas ELOP die im System Salz-Glas ELOF beobachteten Effekte sowohl bei den Orientierungswinkelmessungen als auch bei den Viskositätsmessungen im Schergefällebereich $< 30-35 \text{ s}^{-1}$ nicht zu beobachten waren. Obwohl beide Dispergenten (Glas ELOP und ELOF) bei der rotationsellipsoiden Modellbeschreibung der einzelnen Partikel durch nahezu identische Formfaktoren beschrieben werden, läßt sich als Ursache für die beobachteten experimentellen Befunde stark die geometrische Form der Dispergenten vermuten. Wie bereits in anderem Zusammenhang erwähnt, könnte hierbei das Oberflächen- zu Volumenverhältnis der Dispergenten eine entscheidende Rolle spielen. Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen und Betrachtungen sind hier zum Verständnis der vorhandenen experimentellen Befunde erforderlich.

Bei der rotationsviskosimetrischen Messung der Viskosität von Flüssigkeiten wird eine Relativbewegung zwischen der bewegten "Wand" des Meßsystems und der Flüssigkeit üblicherweise als "slip" bezeichnet, d.h. bei Searle-Typ-Rotationsviskosimetern ein Gleiten zwischen Rotor und Flüssigkeit. Der "slip" führt dazu, daß das in der Flüssigkeit gemessene Drehmoment bei gleicher Viskosität gegenüber Systemen ohne "slip" kleiner ausfällt. Daraus folgt, daß insgesamt zu niedere Viskositäten gemessen werden. Üblicherweise tritt der "slip" nur auf, wenn sich bei Viskositätsmessungen hohe Drehmomente in den Flüssigkeiten aufbauen, d.h. bei Suspensionen mit relativ kleinen Matrixviskositäten nimmt die Tendenz für (verstärkten) "slip" mit steigendem Schergefälle und zunehmender Dispergentenkonzentration zu (vgl. /30,127/). Die erhaltenen Viskositätsmeßergebnisse im System Salz-Glas ELOP scheinen zunächst zu bestätigen, daß - bei Vergleich mit den nach Gleichung (3.2) theoretisch berechneten Werten (vgl. Abb.6.10. und 6.11., Kap.6.2.3) - der "slip" die gegenüber den theoretischen Werten zu klein gemessenen Werte

bei $D = 42,2 \text{ s}^{-1}$ erklärt. So läßt sich zum einen feststellen, daß die gemessenen relativen Viskositätswerte mit steigendem Schergefälle gegenüber den theoretischen Werten relativ kleiner werden. Zum anderen zeigen die experimentell ermittelten Werte mit steigender Dispergenterkonzentration eine zunehmende Abweichung gegenüber den theoretischen Werten (der experimentelle Wert bei $c = 43,6 \text{ Vol.}\%$ ELOP läßt sich nach dem bereits weiter oben diskutierten zu dieser Betrachtung ausklammern). Betrachtet man jedoch zusätzlich die im System Salz-Glas ELOF (theoretisch wie experimentell) erhaltenen relativen Viskositätswerte (vgl. Abb.6.12., Kap. 6.2.3), so ist die Vorstellung von "slip" während der Messung nicht mehr unbedingt haltbar. Da sich die Verhältnisse zwischen Matrixflüssigkeit und Rotor bei den beiden Systemen (Salz-Glas ELOP und Glas ELOF) bei den Messungen nicht änderten, müßten die im System Salz-Glas ELOF erhaltenen experimentellen relativen Viskositätswerte ebenfalls Diskrepanzen zu den theoretisch ermittelten Werten zeigen. Dies ist nicht der Fall, und es sind deshalb für das Verständnis der experimentellen Befunde weitere Überlegungen erforderlich.

Von verschiedenen Autoren in der Literatur /30,127,167,168/ wird bei der Viskositätsmessung von Suspensionen mit Rotationsviskosimetern der Effekt des Auszentrifugierens von suspendierten Partikeln beschrieben. Die konzentrische Bewegung der Suspension im Meßspalt führt mit wachsendem Abstand von der inneren (Rotor-) Wand zu zunehmenden Zentrifugalkräften im Fluid, die von der Strömungswinkelgeschwindigkeit wie auch von der Dichte der Matrixflüssigkeit bzw. der Dispergenter abhängen. Bei Rotationsviskosimetern vom Couette-Typ führt dies - wenn die Drehmomentmessung und der Antrieb zusammengefaßt sind - zu erhöhten Dispergenterkonzentrationen in Becherwandnähe und damit zu erhöhten Viskositätswerten (vgl. /167,168/. Da die Konzentration der suspendierten Phase in Rotorwandnähe lokal abnimmt, führt dies bei Rotationsviskosimetern vom Searle-Typ zu kleineren zu messenden Viskositäten (vgl. /30,127/). Überträgt man diese Überlegungen auf die eigenen Messungen im System Salz-Glas ELOP, so lassen sich die experimentellen Befunde bei höheren Schergefällen (vgl. Abb.6.11., bei $D = 42,2 \text{ s}^{-1}$) verstehen: Die theoretisch nach Gleichung (3.2) berechneten Werte wurden für die nominelle Dispergenterkonzentration berechnet. Da die lokale Verringerung der Dispergenterkonzentration und die Aufnahme der entscheidenden Meßgröße (Drehmoment) am gleichen Ort (Rotor) stattfindet, führt eine Berechnung von relativen Viskositätswerten nach Gleichung (3.2) zu Werten, die mit den experimentellen Befunden übereinstimmen.

chung (3.2) mit der Nominal-Volumenkonzentration zu überhöhten Werten gegenüber den experimentell ermittelten. Führt man die Berechnung des theoretischen Wertes für die nominelle Dispergentenvolumenkonzentration 37,9 Vol.% mit um etwa 4 Vol.% verringerter Konzentration aus, so ergeben sich identische experimentelle und theoretische relative Viskositätswerte. Die Vorstellung einer lokalen Verringerung der Dispergentenkonzentration durch Auszentrifugation der suspendierten Partikel ist deshalb die zutreffendste Erklärung für die Differenz der theoretischen und experimentellen Werte in Abb.6.11. Da derartig geringe lokale Konzentrationsreduktionen nach aller Erfahrung nach optisch nicht ohne weiteres in Gefügebildungen feststellbar sind, ist die obige Aussage auch bei Betrachtung der Schliffaufnahmen der eingefrorenen Suspensionen (Abb.6.5., Kap.6.2.2) haltbar.

Abb. 7.6 zeigt eine graphische Auftragung der theoretisch nach Gleichung (3.2) ermittelten relativen Viskositätswerte und der experimentell ermittelten Werte in den Systemen Salz-Glas E10P und Salz-Glas E10F. Die ausgezogene Linie verdeutlicht ideale Verhältnisse, d.h. identische theoretische und experimentelle Werte führen zu Punkten auf diese Geraden. Für das System Salz-Glas E10P sind in dieser Darstellung neben den experimentellen Werten für ein Schergefälle von $D = 42,2 \text{ s}^{-1}$ auch Werte für sehr kleine Schergefälle ($D = 3,02 \text{ s}^{-1}$) mit eingezeichnet.

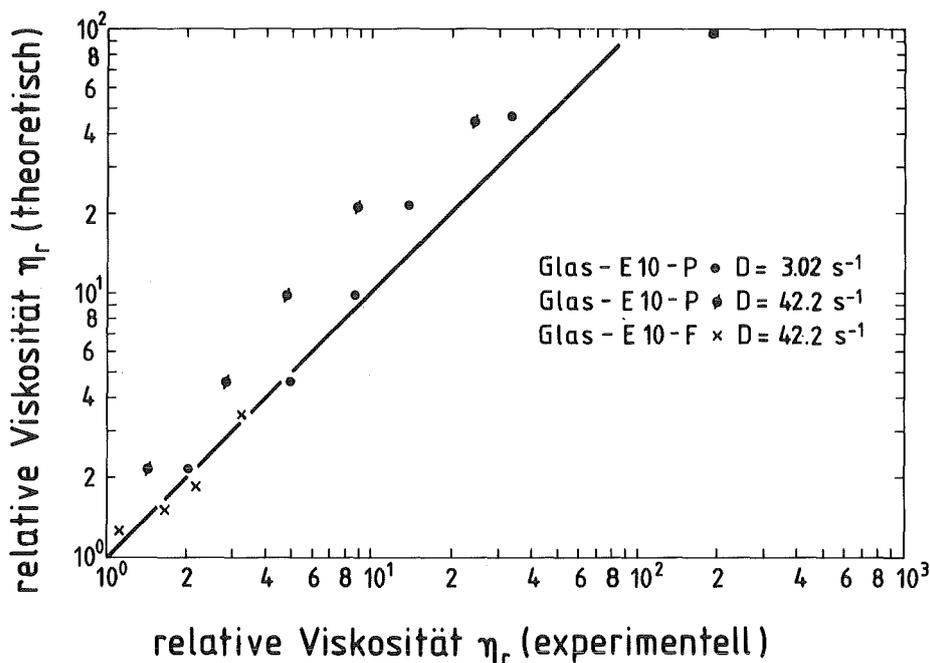


Abb.7.6.: Vergleich von theoretisch und experimentell ermittelten relativen Viskositätswerten.

Es zeigt sich insgesamt eine befriedigende Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Der vorgestellte Viskositätsansatz (Gleichung (3.2.)) erweist sich dabei in der Lage, die realen Verhältnisse theoretisch vorherzusagen, obwohl - wie die bisherigen Diskussion gezeigt hat - sowohl theoretisch wie auch experimentell weitere Überlegungen und Untersuchungen für ein tieferes Verständnis des komplizierten Zusammenhangs zwischen Gefügestruktur und Viskosität von Suspensionen erforderlich sind. Die für eine derartige Vorhersage der relativen Viskosität von Suspensionen erforderlichen Gefügeparameter (Dispergentenvolumenkonzentration, Form- und Orientierungsfaktor) lassen sich nur durch eine wie in dieser Arbeit vorgestellten Gefügeanalyse ermitteln, weshalb für zukünftige Untersuchungen auch weiterhin für einfrüerbare Matrixflüssigkeiten plädiert wird.

7.3 Ausblick

Die vorliegende Arbeit hatte im wesentlichen das Ziel, Möglichkeiten zur theoretischen Beschreibung von mechanischen Eigenschaften zweiphasiger Systeme außerhalb des plastischen Verformungsbereiches aufzuzeigen. Der hierzu eingeschlagene Weg einer kontinuumsmechanischen Beschreibung (unter Berücksichtigung von Gefügeparametern) weicht dabei wesentlich von traditionellen Betrachtungsweisen ab. Bisher wurde versucht, ausgehend vom die elastische Werkstoffverformung beschreibenden Hook'schen-Gesetz auf elastizitätstheoretischem Wege Lösungen zu finden. So existieren für den Spezialfall der elastischen Verformung zweiphasiger Werkstoffe derzeit zwar Ansätze zur theoretischen Vorhersage, jedoch führen diese - noch unvollständigen - Lösungen z.Z. noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Lösungen für den nicht elastischen Bereich sind deshalb nicht in Sicht, solange der einfachere Fall der rein elastischen Verformung nicht widerspruchsfrei theoretisch beschrieben werden kann.

Die hier vorgestellte Arbeit verfolgte zunächst das Ziel, von der anderen Seite kommend, d.h. von der flüssigen Phase, eine Vereinfachung bezüglich der Zahl der beschreibenden Parameter vorzunehmen. Hierzu wurde zunächst von existierenden physikalisch widerspruchsfrei abgeleiteten Gleichungen

zur theoretischen Vorhersage von Feld- bzw. Transporteigenschaften ausgegangen. Hierbei wird die Materialeigenschaft durch eine Größe (z.B. die elektrische und thermische Leitfähigkeit, magnetische Permeabilität) gekennzeichnet. Da die rein-viskose Verformung sich ebenfalls durch eine einzige charakteristische Werkstoffkenngröße beschreiben läßt (Viskositätskoeffizient η), ist - unter Benutzung der Hypothese, daß der Viskositätskoeffizient η eine den Transporteigenschaften zurechenbare Größe ist - die Anwendung einer Feld- bzw. Transporteigenschaften beschreibenden Beziehung auf die Viskosität zweiphasiger Systeme mit einer flüssigen (Matrix-) Phase berechtigt. Wie sich anhand der vorgestellten experimentellen Befunde zeigt, beschreibt diese - für den Spezialfall Einlagerungsgefüge und gegenüber der Matrix "harte" Dispergenten gültige - Beziehung die Viskosität von Suspensionen durchaus befriedigend. Unabhängig davon läßt die vorliegende Arbeit hier einige interessante Fragen offen, die einer weiteren systematischen experimentellen Klärung bedürfen:

- Abhängigkeit des mittleren Orientierungswinkels von der Form der zweiten Phasenpartikel,
- Abhängigkeit des Orientierungswinkels vom Schergefälle in der Strömung,
- weitere experimentelle Absicherung der vorgestellten Beziehung an Suspensionen mit sehr unterschiedlichen Matrixviskositäten.

Betrachtungen zur rein viskosen Verformung in Systemen im flüssigen Aggregatzustand und zur visko-plastischen Verformung (Hochtemperatur-Kriechen) von Systemen im festen Zustand zeigten die relativ enge "Verwandtschaft" beider Verformungsarten. Unter Benutzung der Hypothese, daß die Hochtemperatur-Kriechverformung der Viskosität analog behandelbar ist und mit der Definition einer "Viskosität im festen Zustand", dem Kriechwiderstand, läßt sich das Verformungsverhalten zweiphasiger Systeme auch im festen Zustand theoretisch mit Hilfe bekannter Beziehungen für Feld- bzw. Transporteigenschaften beschreiben. Für den Spezialfall Einlagerungsgefüge und relativ "harte" Dispergenten gegenüber der Matrix kann diese Hypothese mit den vorliegenden experimentelle Befunden als bestätigt angesehen werden. Es darf somit für den definierten Spezialfall in Zukunft von einer das visko-plastische Werkstoffverhalten beschreibenden Theorie gesprochen werden.

Die Anwendung der vorgestellten Theorie zur theoretischen Ermittlung relativer Kriechwiderstände läßt sich wie folgt skizzieren (vgl. Abb.7.7.): Gesucht ist die Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich $\dot{\epsilon}_{s \text{ Composite}}$ bzw. der stationäre Teil der Kriechkurve eines zweiphasigen Systems mit Einlagerungsgefüge und "harten" zweiten Phasenpartikeln. Für eine Lösung dieser Fragestellung sind zwei Informationen notwendig: zum einen Matrixdaten (d.h. z.B. eine Kriechkurve bei konstanter Last bzw. Spannung σ_0 und bekannter Temperatur T_0 , sowie der Spannungsexponent n). Zum anderen Gefügedaten des zweiphasigen Systems (d.h. die Konzentrations-, Form- und Orientierungsfaktoren der dispergierten Phase). Zusammen mit dem hieraus ermittelbaren relativen Kriechwiderstand KW_{rth} des Composites läßt sich dann die Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich für das Composit berechnen ($\dot{\epsilon}_{s0}$ = Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich der Matrix):

$$KW_r = \frac{KW}{KW_0} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^n \cdot \frac{\dot{\epsilon}_{s0}}{\dot{\epsilon}_{s \text{ Composite}}}$$

bzw.

$$\dot{\epsilon}_{s \text{ Composite}} = \dot{\epsilon}_{s0} \cdot \frac{1}{KW_{rth}} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^n$$

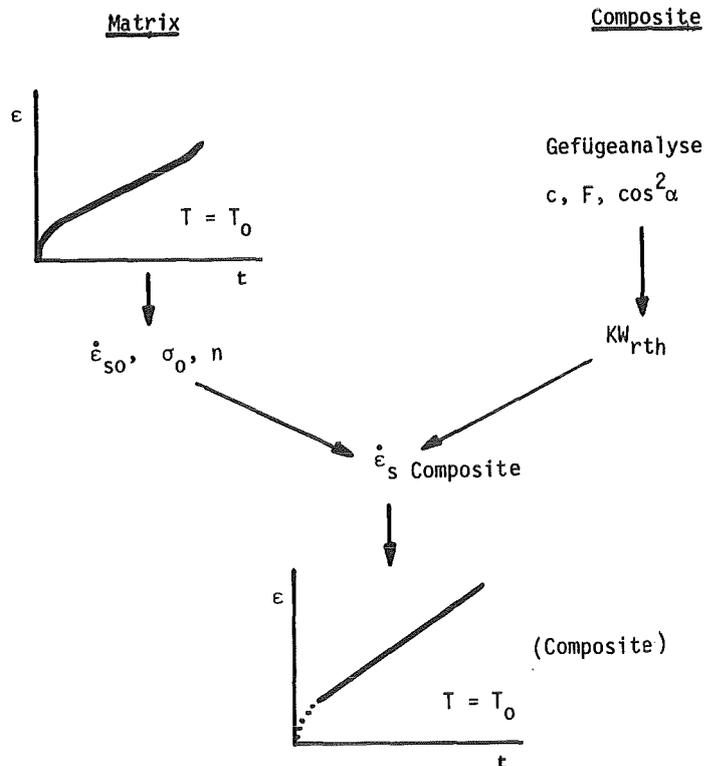


Abb.7.7.: Weg zur "Konstruktion" des stationären Teils der Kriechkurve eines zweiphasigen Systems.

Am Beispiel einer Al-23,0 Vol.% Glas E1OP-Probe sei der vorgestellte Weg einer möglichen "Konstruktion" des stationären Teils der Kriechkurve des Composites demonstriert, wobei die folgende Aufstellung zunächst Ergebnisse von Experiment (Versuchstemperatur $T = 775 \text{ K}$) und Theorie wiedergibt:

Probe	Probenspannung $\sigma [\text{N mm}^{-2}]$	$\dot{\epsilon}_s [10^{-5} \text{ s}^{-1}]$	
		gemessen	berechnet
Al-23.0 E1OP	28.6	2.24 ₄	2.01 ₂
Al-23.0 E1OP	32.5	9.40 ₇	10.3 ₆
Al (n = 12.8)	20.9	4.78 ₆	-

Abb.7.8. zeigt den Verlauf der Kriechkurve der Probe Al-23,0 Vol.% E1OP vor und nach einem Lastwechsel. Mit in diese Darstellung eingezeichnet sind die theoretisch aus $\dot{\epsilon}_s$ Composit berechneten stationären Teile der Kriechkurve. Es zeigt sich eine überzeugende Übereinstimmung der "konstruierten" Kurvenzüge verglichen mit den während der Messung aufgezeichneten. Die vorgestellte Theorie erlaubt somit für das Hochtemperatur-Kriechen (bei Kenntnis von Gefügedaten der zweiphasigen Gefüge zusammen mit den Matrixverformungsdaten) eine einfach handhabbare Methode der theoretischen Vorhersage von mechanischen Eigenschaften im festen Zustand außerhalb des elastischen Verformungsbereichs.

Für weiterführende Betrachtungen lassen sich zwei Wege skizzieren:

- a) Weitere experimentelle Untersuchungen für den Spezialfall des Einlagerungsgefüges und relativ nicht verformbare Dispergenten, und
- b) Behandlung von zweiphasigen Systemen, die nicht diesem Spezialfall zuzurechnen sind.

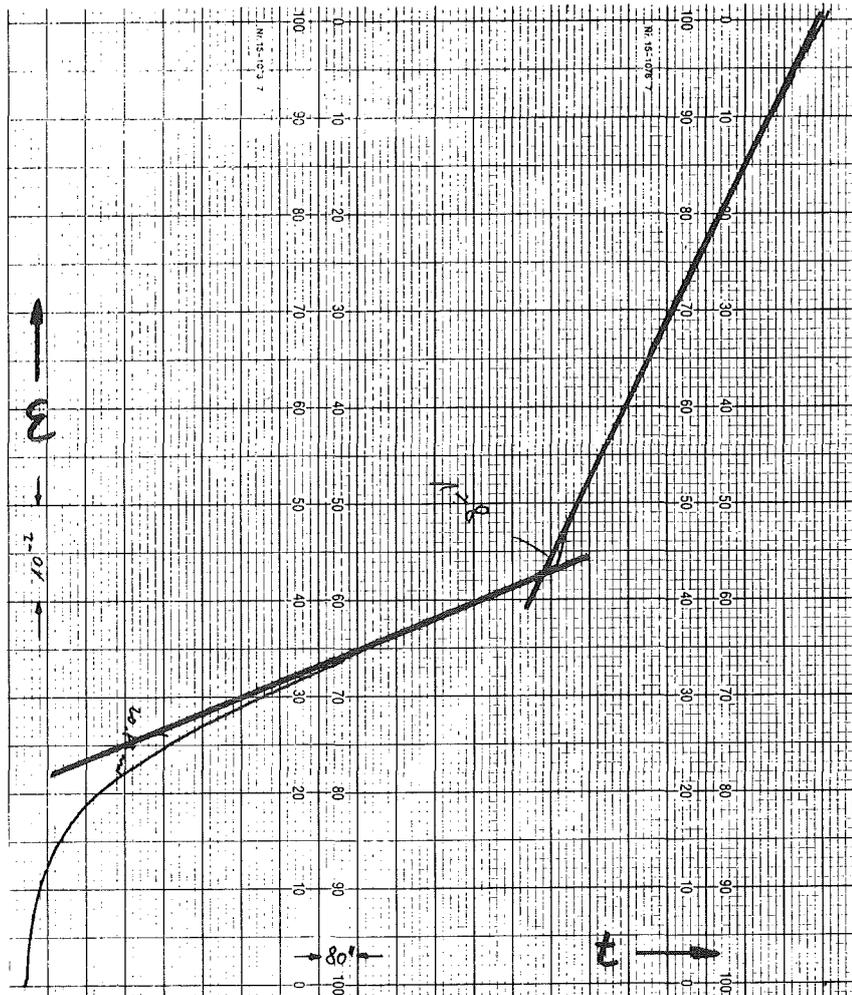


Abb.7.8.: Kriechkurve einer Al-23,0 Vol. % Glas ELOP-Probe ($T = 775 \text{ K}$, $\sigma = 28,6/38,5 \text{ N/mm}^2$) und berechnete stationäre Teile der Kriechkurve (stark ausgezogen).

Zu a): Für die in dieser Arbeit behandelten speziellen zweiphasigen Gefüge erscheint der Versuch einer Ausdehnung des Gültigkeitsbereiches des vorgestellten Ansatzes in Richtung "Niedertemperatur"-Kriechen ($0,5 < T_m < 0,8 T_m$) aussichtsreich. Zeigen die experimentellen Befunde die Zuverlässigkeit der vorgestellten Theorie auch für diesen Verformungsbereich, so sollte im nächsten Schritt über eine veränderte Definition des Kriechwiderstands nachgedacht werden mit dem Ziel, auch den plastischen Verformungsbereich (ohne wesentliche Zeit- bzw. Kriecheffekte) mit dem vorgestellten Ansatz zu beschreiben.

Zu b): Zur theoretischen Vorhersage von Feld- bzw. Transporteigenschaften bei Kenntnis der Phaseneigenschaften und von Gefügeparametern von zweiphasigen Systemen sind allgemeine physikalisch widerspruchsfrei abgeleitete Beziehungen bekannt, z.B. /1,2/. Diese ermöglichen die Erfassung der beiden möglichen Gefügestrukturtypen (Einlagerungs- bzw. Durchdringungsgefüge) sowie beliebige Dispergenteneigenschaften, und sind durch zahlreiche experimentelle Untersuchungen verifiziert.

Unter Benutzung der Hypothese, daß Feld- bzw. Transporteigenschaften den Verformungseigenschaften zweiphasiger Systeme analog betrachtet werden, wird die Möglichkeit von allgemeineren theoretischen Vorhersagen eröffnet. Für weitergehende Untersuchungen an festen zweiphasigen Systemen sollte deshalb zunächst vom Spezialfall $KW_{\text{Dispergent}} \gg KW_{\text{Matrix}}$ zum umgekehrten Spezialfall ($KW_{\text{Dispergent}} \ll KW_{\text{Matrix}}$) übergegangen werden. Dies trifft für den porösen Werkstoff zu und es besteht deshalb ein größeres Interesse an Lösungen für diesen Fall, da - wie an anderer Stelle bereits bemerkt - keine fundierten Ansätze für eine Porositätskorrektur von Kriechgeschwindigkeiten für z.B. metallische Werkstoffe existieren. Weitere Schritte sind der Übergang zu beliebigen Dispergenteneigenschaften und damit auch der Übergang zum Durchdringungsgefüge, wobei jeweils der Versuch der Übertragung auf tiefere Versuchstemperaturen bis hin zu rein plastischen Verformung interessante Aspekte eröffnet.

Eine theoretische Beschreibung des elastischen Werkstoffverhaltens mit für Feld- bzw. Transporteigenschaften hergeleiteten Ansätzen erscheint nicht erfolgversprechend, da physikalisch betrachtet Feldeigenschaften zwei Vektoren miteinander verknüpfen (vgl. Gleichung (2.17), Kap.2.4), das die elastische Verformung beschreibende Hooke'sche-Gesetz jedoch zwei Tensoren. Eine vollständige theoretische Vorhersage vom rein viskosen bis hin zum rein elastischen Deformationsverhalten zweiphasiger Systeme ist demnach mit derartigen Ansätzen nicht möglich. Allerdings wäre der Vergleich der vorgestellten Ansätze mit in nächster Zeit zu erwartenden - auf Elastizitätstheoretischer Basis hergeleiteten - Beziehungen zur Beschreibung der elastischen Verformung von zweiphasigen Systemen äußerst interessant. Ein Vergleich der erhaltenen experimentellen Daten zu zweiphasigen Systemen im festen wie im flüssigen Zustand mit dem in z.B. /2,169/ vorgestellten Grenzkurvenkonzept erscheint nicht minder interessant. Es besteht somit durchaus die Möglichkeit, das komplette Deformationsverhalten beliebiger zweiphasiger Systeme bei Kenntnis der Phaseneigenschaften und von Gefügeparametern vorherzusagen.

8. Zusammenfassung

Das Ziel der vorgestellten Untersuchung war der Versuch einer theoretischen Vorhersage von die Materialeigenschaften viskoses Fließen und viskoplastisches Fließen (Hochtemperatur-Kriechen) beschreibenden Werkstoffkenngrößen. Dies sollte für zweiphasige Systeme mit Einlagerungsgefüge und gegenüber der Matrix relativ nicht-verformbaren Dispergenten experimentell verifiziert werden.

Eine umfangreiche Literaturrecherche zur Viskosität von Suspensionen (flüssig-fest-Systemen) ergab, daß

- a) nur hydrodynamische Berechnungsversuche auf physikalisch widerspruchsfreie Beziehungen zur theoretischen Vorhersage der Viskosität führen, daß jedoch
- b) nur für Suspensionen mit sehr kleinen Volumenkonzentrationen an kugelförmigen Dispergenten eine hydrodynamisch exakte Lösung existiert, und
- c) für Suspensionen mit nicht-sphärischen Dispergenten auch für sehr kleine Dispergentenkonzentrationen keine brauchbaren Ansätze existieren.

Betrachtungen zur Viskosität und zu Feld- bzw. Transporteigenschaften führen zu der Hypothese, daß die Viskosität den Feld- bzw. Transporteigenschaften analog behandelt werden darf. Dies erlaubt die Benutzung von z.B. für die elektrische oder thermische Leitfähigkeit zweiphasiger Systeme physikalisch widerspruchsfrei hergeleiteten und vielfach experimentell verifizierten Beziehungen zur theoretischen Vorhersage derartiger Werkstoffeigenschaften. Setzt man die Viskosität η analog der Leitfähigkeit, so kann für den Spezialfall des Einlagerungsgefüges und gegenüber der Matrix relativ nicht-verformbaren Dispergenten folgende Beziehung angegeben werden:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = (1-c)^{-m}$$

mit

$$m = \frac{1 - \cos^2 \alpha}{F} + \frac{\cos^2 \alpha}{1 - 2F}$$

(η_0 = Matrixviskosität) .

Die in diese Beziehung eingehenden Gefügeparameter Volumenkonzentration c , Formfaktor F und Orientierungsfaktor $\cos^2 \alpha$ der durch Rotationsellipsoide angenäherten suspendierten Partikel lassen sich an ebenen Schlifflinien aus der Mikrostruktur gefrorener Suspensionen mit Hilfe bekannter stereologischer Beziehungen ermitteln. Suspensionen werden demnach als quasifeste Materialien behandelt, d.h. im Gegensatz zu rein hydrodynamischen Betrachtungen werden zeitliche und räumliche Mittelwerte der Teilchenbewegung betrachtet. Die näherungsweise Erfassung der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen suspendierten Partikeln wird durch eine aus der Literatur bekannte "Kettenbildungstheorie" ermöglicht.

Betrachtungen zur Analogie zwischen rein viskoser Verformung im flüssigen Aggregatzustand und der visko-plastischen Verformung (Hochtemperatur-Kriechen) im festen Zustand führen zu der Hypothese, daß beide Verformungsarten analog behandelt werden dürfen. Die Benutzung dieser Hypothese und die Definition eines Kriechwiderstandes der Form

$$KW = \frac{\sigma^n}{\dot{\epsilon}_s}$$

(σ = Spannung, $\dot{\epsilon}_s$ = Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich, n = Spannungsexponent)

erlauben für den Spezialfall des Einlagerungsgefüges eine Anwendung des für die Viskosität von Suspensionen vorgestellten Ansatzes auf das Hochtemperatur-Kriechen zweiphasiger fester Systeme mit gegenüber der Matrix relativ nicht-verformbaren zweiten Phasenpartikeln.

Der Umbau einer vorhandenen Biegekriechanlage in eine Druckkriechanlage für zylindrische Druckproben und maximale Versuchstemperaturen bis etwa 1570 K unter Vakuumatmosphäre, sowie maximale Probenlasten bis 950 N wird beschrieben.

Die Bereitstellung einer Hochtemperatur-Rotationsviskosimeteranlage vom Searle-Typ für Versuchstemperaturen bis maximal 1900 K unter Schutzgas-

atmosphäre ermöglicht die Messung von Viskositäten im Bereich $< 5 \text{ mPa s}$ bis etwa 10^7 mPa s . Neben einer Raumtemperatur-Eichung des Viskosimeter-systems an Normalölen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig wurde die Funktionsfähigkeit der Anlage bei hohen Versuchstemperaturen und gleichzeitig sehr geringen Viskositäten durch Messung der Viskosität von Edelstahl 1.4970 nachgewiesen. Die erhaltenen Viskositätsmeßwerte zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturdaten.

Für Hochtemperatur-Druckkriechmessungen wurden zylindrische Druckproben zweiphasiger Systeme pulvermetallurgisch hergestellt. An ebenen Schlif-fen der Systeme mit Stahl-Matrix 1.4970 und Oxidkonzentrationen (Nd_2O_3) bis 24,1 Vol.%, sowie mit Al-Matrix und Glaskonzentrationen bis 37,9 Vol.% (Glaspulver) bzw. 45,6 Vol.% (Glasfasern) konnten die für die theoretische Berechnung relativer Kriechwiderstände erforderlichen Gefügedaten er-mittelt werden. Die in der Literatur für kugelförmige Dispergenten dis-kutierte Theorie der Kettenbildung zwischen dispergierten Partikeln konn-te dabei für von der Kugelform abweichende Dispergenten teilweise verifi-ziert werden. Weitere Arbeiten sind hier zur Behandlung von Suspensionen mit Dispergenten erforderlich, deren Form von der Kugelform stärker ab-weicht. Die Hochtemperatur-Kriechmessungen wurden bei Temperaturen von 1420 K (Systeme mit Stahlmatrix) bzw. 775/824 K (Systeme mit Al-Matrix) durchgeführt. Die experimentell erhaltenen relativen Kriechwiderstände zeigen gute Übereinstimmung mit der vorgestellten Theorie. Diese erlaubt mit bekannten Gefügedaten eines zweiphasigen Systems (Konzentrations-, Form- und Orientierungsfaktor) und damit des relativen Kriechwiderstandes zusammen mit Matrixkriechdaten (Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich und zugehörige Spannung, Spannungsexponent) die "Konstruktion" des sta-tionären Teils der Kriechkurve des zweiphasigen Systems.

Viskositätsmessungen wurden an (nahezu) eutektischen Salz-Matrix-Glas-Suspensionen bis zu maximalen Glaskonzentrationen von 43,5 Vol.% und Versuchstemperaturen von 471 K durchgeführt. Mit speziellen Versuchs-anordnungen konnten die Suspensionen im strömenden Zustand eingefroren ($T_{\text{m Matrix}} \sim 415 \text{ K}$) und metallographisch präpariert werden. Aus den er-haltenen ebenen Mikrostrukturen konnten die für eine theoretische Be-rechnung relativer Viskositäten erforderlichen Gefügedaten (Form der durch Rotationsellipsoide angenäherten suspendierten Partikel und Orien-

tierung gegenüber dem Schergefälle) gemessen werden. Die erhaltenen Meßergebnisse zur relativen Viskosität von Suspensionen zeigen insgesamt zufriedenstellende Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten. Allerdings erscheint es angesichts vorhandener offener Fragen (Orientierungswinkelabhängigkeit von Dispergentenform, Schergefälle und Matrixviskosität) für die Zukunft sinnvoll, weitere experimentelle Untersuchungen an ähnlichen wie den hier behandelnden Systemen durchzuführen.

Insgesamt geht aus der vorgestellten Untersuchung hervor, daß der zunächst versuchsweise eingeschlagene Weg einer theoretischen Beschreibung der viskosen und visko-plastischen Verformung zweiphasiger Systeme mit Einlagerungsgefüge und relativ nicht-verformbaren Dispergenten mit einer Beziehung hergeleitet für Feld- bzw. Transporteigenschaften zweiphasiger Systeme gerechtfertigt ist. Für zukünftige Arbeiten erscheint die experimentelle Verifizierung dieser Aussage auch für den plastischen Verformungsbereich erfolgversprechend. Im weiteren sollte der Versuch unternommen werden, die theoretische Beschreibung von mechanischen Eigenschaften zweiphasiger Systeme ohne Beschränkung bezüglich der mechanischen Dispergenteneigenschaften und der Gefügestruktur (Durchdringungsgefüge) mit vorhandenen Ansätzen für Feld- bzw. Transporteigenschaften vorzunehmen.

Literatur

- /1/ B. Schulz: KfK 1988 (1974)
- /2/ G. Ondracek: KfK 2688 (1978)
- /3/ H. Franke: Lexikon der Physik, Frankh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 3. Aufl. (1969)
- /4/ H. Eyring, R.E. Powell: Nature 154, (1944), 427
- /5/ R. Houwink, H.K. de Decker: Elasticity, plasticity and structure of matter, Cambridge Univer. Press (1971)
- /6/ I. Newton: Philosophiae naturalis prinipia mathematica lib. II, (1687), 268
- /7/ C. Weissmantel et.al.: Atom, Struktur der Materie, VEB Bibl. Inst. Leipzig (1970), 1. Aufl.
- /8/ F. Trouton: Proc. Phys. Soc. Lond. 19, 47 (1905)
- /9/ S. Flügge: Elastizität und Plastizität, Springer Verlage, N.Y. (1958), 434
- /10/ E.N.C. da Andrade: Phil. Mag. 17 (1934) 497, 698
- /11/ A.V. Crosse: J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963), 317
- /12/ G. Wahrig et.al.: Fremdwörterlexikon, Bertelsmann Verlag, Gütersloh (1974)
- /13/ J. Ulbrecht et.al.: Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1967)
- /14/ G. Grathwohl: KfK 2675 (1978)
- /15/ F.F. Lange: Non elastic deformation of polycrystals in Bradt/Tressler, Deformation of ceramic materials, Plenum Press, N.Y. (1975), 361
- /16/ F. Garofalo: Fundamentals of Creep-Rupture in Metals, The MacMillan Comp., N.Y. (1965)
- /17/ F.D. Richardson: Phys. Chemistry of Melts in Metallurgy, Vol.1 Academic Press, London (1974)
- /18/ B. Ilschner: Hochtemperaturplastizität, Springer-Verlag, Heidelberg (1973)
- /19/ N.H. Nachtrieb: Liquid Metals and Solidification, ASM Seminar (1958), 54

- /20/ F.R. Erich: Rheologie - Theory and Appl., Bd. I, Acad. Press. N.Y. (1956)
- /21/ A. Sommerfeld: Mechanik der deformierbaren Medien, Akad. Verl. Ges. Leipzig, 2. Aufl. (1957)
- /22/ A. Budò: Theoretische Mechanik, VEB Verlag der Wissenschaft, Berlin (1956)
- /23/ E. Cohn: Das elektromagnetische Feld, Verlag S. Hirzel, Leipzig (1900)
- /24/ H. Lamb: Lehrbuch der Hydrodynamik, 2. Aufl., Leipzig/Berlin (1931), 165
- /25/ U. Maruhn: 2. Jahrbuch der deutschen Luftfahrtforschung (1941), I, 135
- /26/ R. Rutgers: Rheol. Acta, Bd. 2, H. 3 (1962), 202
- /27/ G.B. Jeffrey: Rog. Soc. of Lond. A 102 (1923), 161
- /28/ B. Schulz: Proc. ANS/ASME Meeting, Saratoga, USA (1980) NUREG/CP - 0014 Vol.3 (1980) S. 1967
- /29/ W.D. Sältzer, B. Schulz: in Continuum Models of Discrete Systems, Proc. of the 4th Conf. Stockholm, (1981), North Holland Publ. Co., Amsterdam, 423
- /30/ V. Vand: J. Phys. Coll. Chem. 52 (1948), 277
- /31/ A. Peterlin: J. Phys. 111 (1939), 232
- /32/ H. de Bruijn: Recueil 61 (1942), 863
- /33/ F. Eirich et.al.: Koll. Z. 75 (1936), 20
- /34/ H.C. Brinkman: J. Chem. Phys. 20, No.4 (1952), 571
- /35/ E. Hatschek: Koll. Z. 8 (1910) 301
- /36/ W. Kuhn, H. Kuhn: Helv. Chim. Acta 28 (1945), 97
- /37/ W. Kuhn et.al.: Erg. exakt. Naturw., Bd. 25 (1951), 1
- /38/ R.N. Weltman, H. Green: J. Appl. Phys. 14 (1943), 569
- /39/ M. Mooney: J. Coll. Sci. 6 (1951), 162
- /40/ J.G. Brodnyan: Trans. Soc. Rheol. III (1959), 61
- /41/ G. Broughton, C.S. Windebank: Ind. Eng. Chem. 30 (1938), 407
- /42/ S.G. Ward, R.L. Whitmore: Brit. J. Appl. Phys. 1 (1950), 286
- /43/ P.S. Williams: J. Appl. Chem. 3 (1953), 120
- /44/ I.M. Krieger, J.D. Thomas: Trans. Soc. Rheol. III (1959), 137

- /45/ G.H. Higginbotham, D.R. Oliver, S.G. Ward: Brit. J. Appl. Phys. 9 (1958), 372
- /46/ F.H. Norton et.al.: J. Am. Cer. Soc. 27 (1944), 149
- /47/ F. Eirich et.al.: Koll. Z. 74 (1936), 276
- /48/ W. Harrison: J. Soc. Col. Bradford 27 (1911), 84
- /49/ B. Schulz: in KfK-ext. 6/74-4, 127
- /50/ J. Gurland: 4. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol (1962), 507
- /51/ R. Gans: Ann. d. Phys. 86 (1928), 628
- /52/ J.C. Maxwell: Treatise on Electricity and Magnetism, Claridon, Oxford (1904), 309
- /53/ D.A.G. Bruggemann: Ann. Phys. 24 (1935), 636
- /54/ W. Niesel: Anal. Physik, 6. Folge, Vol.10 (1952), 336
- /55/ R. Pejsa: Diss. 1981, Univ. Karlsruhe (F.R.G.)
- /56/ G. Ondracek, B. Schulz: Ber. Deutsch. Keram. Ges., Vol.48-10 (1971)
- /57/ G. Ondracek, B. Schulz: Ber. Deutsch. Keram. Ges., Vol.48-12 (1971)
- /58/ G. Ondracek: Zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur mehrphasiger Werkstoffe, Habilitation, Univ. Karlsruhe (1976)
- /59/ G. Ondracek, R. Pejsa: J. of Microscopy, Vol.107, Aug. 1976
- /60/ G. Ondracek, B. Schulz: Field properties and microstructural parameters of two phase material in "Continuum models of discrete systems", Univ. of Waterloo, Press, (1977)
- /61/ H. Gieseke: Vortrag Chem. Ing. Techn. Kolloqu., Univ. Karlsruhe Nov. (1980)
- /62/ D.G. Thomas: J. Coll. Sci. 20 (1965), 267
- /63/ F. Baker: J. of the Chem. Soc. Vol. III (1913), 1653
- /64/ Sv. Arrhenius, Z. f. Biochem. 11 (1917), 112
- /65/ M. Kunitz: J. Ges. Physiol. 9 (1926), 715
- /66/ S. Papkov: Kunststoffe 25 (1935), 253
- /67/ S.H. Maron et.al.: J. Coll. Sci. 6 (1951), 584
- /68/ W. Philippof, K. Hess: Z. phys. Chem., Bd.31, H.4 (1935), 237

- /69/ H.L. Bredee, J. de Booy: Koll. Z. 79 (1937), 31
- /70/ J. Happel: J. Appl. Phys., Vol. 28, 11 (1957), 1288
- /71/ L. Nicodemo, L. Nicolais: Chem. Eng. J. 8 (1974), 155
- /72/ R.J. Manley, S.G. Mason: Can. J. Chem. 32 (1954), 763
- /73/ R. Houwink, K.H. Klaasens: Koll. Z. 79, 2 (1937), 138
- /74/ H.L. Bredee, H. de Booy: Koll. Z. 79 (1937), 43
- /75/ H. Eilers: Koll. Z. 96/97 (1941), 313
- /76/ J.V. Robinson: Phys. Coll. Chem. 53 (1949), 1042
- /77/ A. Einstein: Ann. d. Phys. 19 (1906), 289
- /78/ R. Roscoe: Brit. J. Appl. Phys. 3 (1952), 267
- /79/ A.P. Ting, R.H. Luebbers: A. I. Ch. E. Journ. 3 (1957), 111
- /80/ K. Sommer: Rheol. Acta 14 (1975), 347
- /81/ E. Guth, R. Simha: Koll. Z. 74 (1936), 266
- /82/ E. Guth: Koll. Z. 74, H 2 (1936), 147
- /83/ M. Bancelin: Compt. Rend. 254 (1911), 1382
- /84/ E. Humphrey, E. Hatschek; Proc. Phys. Soc. Lond., Vol. 28 (1916), 274
- /85/ G.B. Jeffrey: Roy. Soc. of Lond. A 102 (1923), 161
- /86/ I.N. Bronstein: Taschenbuch der Mathematik
Verlag Harri Deutsch Frankfurt, 1973
- /87/ R. Eisenschitz: Z. Phys. Chem. Abt. A 163 (1933), 133
- /88/ R. Simha: J. Appl. Phys. Vol. 23, No. 9 (1952), 1020
- /89/ J.M. Burgers: Verh. K. Nederl. Akad. Wet., 1. Sec. 16 (4),
113, (1938)
- /90/ V.I. Arkarov: Phys. of Met. and Metallography 31 (1971), 217
- /91/ S. Odén: Z. Phys. Chem. 80 (1912), 709
- /92/ W.C.R. Powell: J. Chem. Soc. 55 (1914), 1
- /93/ H. Fikentscher, H. Mark: Koll. Z. 49 (1929), 135

- /94/ C.M. Blow: Trans. Farad. Soc., Vol. 25 (1929), 458
- /95/ O. Kratky, G. Saito: Cellulosechem. 16 (1935), 585
- /96/ G. Eirich, D. Goldschmid; Koll. Z. 81 (1937), 7
- /97/ J.V. Robinson: J. Phys. Coll. Chem. 55 (1951), 455
- /98/ P.J. Ridgen: Road Res. Techn. Pap. 28 (1954)
- /99/ H. Sweeny, R.D. Geckler: J. Appl. Phys. 25 (1954), 1135
- /100/ J.V. Robinson: Trans. Soc. Rheol. 1 (1957), 15
- /101/ M.E. Woods, I.M. Krieger: J. Coll. Sci. 34 (1970), 91
- /102/ L. Nicodemo et.al: Chem. Eng. J. 29 (1974), 729
- /103/ S. Van Kao, et.al.: NTIS VA 22151 (1974)
- /104/ J.O. Sibreé: Trans. Farad. Soc. 26 (1930), 26
- /105/ B. Burton: Met. Sci. J. Vol. 5 (1971), 11
- /106/ W.S. Cremens, N.J. Grant: Am. Soc. Test. Mat. Vol. 58 (1978), 714
- /107/ G.R. Edwards, et.al.: NTIS (1975), NO0014-75-C-0662
- /108/ R.J. Buzzard: NASA TM-X-1625
- /109/ T.J. Ready et.al.: LA-2485, UC25, Metals, Ceramics and Materials, TID-4500
- /110/ W.C. Harrigan, et.al.: Proc. Int. Conf. Comp. Mat. Vol. 1 (1975), 519
- /111/ H. Hübner: Diss. 1971, Univ. Erlangen (F.R.G.)
- /112/ G. Engelhardt: KfK 1753 (1973)
- /113/ M.S. Seltzer, et.al.: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 58 (3-4) (1975), 138-142
- /114/ M.S. Seltzer, et.al.: J. Nucl. Mat. 55 (1975), 327
- /115/ R.A. Wolfe: USAEC-Rep. WAPD-TM-587
- /116/ R.S. Vandervoort, W.L. Barmore; J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965), 587
- /117/ H. Carlsen, H. Lilholt: Proc. Nord. High Temp. Symp. 4 (1975), Vol. 2, 99

- /118/ G. Garmong: Met. Trans. A, Vol. 6A (1975), 2155
- /119/ B.A. Wilcox, A.H. Clauer; Trans. A.I.M.E. 236 (1966), 570
- /120/ W. Dienst: Hochtemperaturwerkstoffe, Werkstofftechn. Verlagsges. Karlsruhe (1978)
- /121/ B. Hostert: Beitrag zum Kriechen von Al
Diss. TH Aachen, 1975
- /122/ O. Kienzle, H. Bühler: Z. Metallkde., Bd. 55, H 11 (1964), 668
- /123/ W. Gellert: Mathematik, VEB Bibl. Inst. Leipzig (1969),
4. Aufl.
- /124/ DIN 1319, B. 3
- /125/ DIN 53018, T1, Messung der dynamischen Viskosität
- /126/ G.I. Taylor: Phil. Trans. Roy. Soc. A 223, (1923), 289
- /127/ R.W. Whorlow: Rheological techniques, J. Wiley Press.
N.Y., 1980
- /128/ P. Nikolopoulos, B. Schulz: J. Nucl. Mat., 82 (1979), 172
- /129/ Haake-Information Nr. D118/78V (1978),
Fa. Haake, Meßtechnik GmbH, Karlsruhe
- /130/ DIN 53018, T2, Messung der dynamischen Viskosität
- /131/ H. Hiebler, H. Trenkler; Berg- und Hüttenmännische
Monatshefte 5 (1967), 150
- /132/ W. Heinz: Koll. Z. 145 (1956), 119
- /133/ S. Peter, W. Sliwka: Chem. Ing. Techn. 1 (1956), 49
- /134/ H. Schenk et.al.; Arch. Eisenhüttenw., H2, (1963), 93
- /135/ I.M. Krieger: Adv. Coll. Int. Sci. 3 (1972), 111
- /136/ S.Z. Beer: Liquid Metals, M. Dekker Inc. N.Y. (1972)
- /137/ J.R. Wilson: Met. Rev. 40, Vol.10 (1965), 381
- /138/ P.P. Arsent'ev, B.G. Vinogradov: Steel in the USSR, V5, N1
(1975), 145
- /139/ S. Nazaré, et.al.: KfK 2262 (1975), 381
- /140/ Y.S. Touloukin: Thermophysical Properties of High Temp.
Solid Materials, The McMillan Comp. N.Y. (1967), Vol. 4,I

- /141/ E.E. Underwood: *Qualitative Stereology*, Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Mass., 1970
- /142/ G. Ondracek, B. Schulz: *KfK-Ext.* 6/73-2 (1973)
- /143/ U. Stille: *Arch. Elektrotechnik* 38-3/4 (1944), 91
- /144/ Kleefeld, et.al., *KfK-Ext.* 8/76-4 (1977)
- /145/ B. Schulz, pers. Mitteilung
- /146/ S. Nazaré, pers. Mitteilung
- /147/ K. Schäfer: *Eigenschaften der Materie*, 5. Teil, Bd. a, Springer Verlag, Berlin (1969)
- /148/ B. Keysserlitz: *Werkstoffhandbuch NE-Metalle*, 2. Aufl. VDI-Verl. (1960)
- /148/ C. Sandonnini: *Gazz. chim. ital.* 44 I (1914), 307
- /150/ H.R. Thresh: *Trans. ASM*, V. 55 (1962), 790
- /151/ J.D. Mackenzie in J. O'M Bockris, et.al., *Physicochemical Measurements at High Temperatures*. Butterworths Sc. Publ., London (1959)
- /152/ M. Couette: *Ann. physique Chim.* (6), 21, 433 (1890)
- /153/ A. Seeger in J.C. Fisher et.al.: *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, Jon Wiley (1957), 243
- /154/ J.S. Servi, N.J. Grant: *J. Met.* 3 (1951), 917
- /155/ J.J. Jonas: *Acta Met.*, V. 17 (1969), 397
- /156/ R. van Witzenburg, H. Kwast: *Petten*, RCN-193 (1973)
- /157/ M. Schirra, pers. Mitteilung
- /158/ D. Brucklacher: *Unters. über das Kriechen von keram. Kernbrennstoffen unter Neutronenbestrahlung*
Diss. Uni. Karlsruhe (1978)
- /159/ G. Grathwohl, pers. Mitteilung
- /160/ J.E. Hockett, *Proc. ASTM*, Vol. 59 (1959), 1309
- /161/ K. Herschbach, pers. Mitteilung
- /162/ I.M. Lifschitz: *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961), 33
- /163/ C. Wagner: *Z. Elektrochem.* 65 (1961), 581

- /164/ R.O. Maschmeyer, C.T. Hill: NTIS 1974, N00014-67-C-0218
- /165/ W.-D. Sältzer, B. Schulz: Theory and measurement of the
viscosity of suspensions
Proc. of the 8. ETPC, B.-Baden (FRG), (1982)
- /166/ F. Gadala-Maria, A. Acrivos: J. Rheol., Vol. 24, No. 6, 799
(1980)
- /167/ H.P. Riquarts: vt 15 (1981), Nr. 4, 238
- /168/ B. Clarke: Trans. Instn. Chem. Eng. 45 (1967), 251
- /169/ G. Ondracek, Metall, H. 5 (1982), 523

Verzeichnis der Anhänge

- I Dynamische Viskosität von Stahl 1.4970
- II Berechnungsgleichungen zur Gefügeanalyse
- III Formfaktor $F = f(a/b)$
- IV Kriechdaten reine Phase Al
- V Kriechdaten im System Al-Glas P
- VI Kriechdaten im System Al-Glas F
- VII Kriechdaten im System 1.4970-Nd₂O₃
- VIII Fehlerabschätzung der Aktivierungsenergie
- IX Viskositätswerte der Salzmischungen
- X Relative Viskositätswerte im System Salz-E10P
- XI Relative Viskositätswerte im System Salz-E10F

I

V.Nr.	T [K]	η [mPas]
1	1830	5.92
2	1830	5.92
3	1830	4.47
4	1830	6.31
5	1780	4.47
6	1780	6.59
7	1780	7.26
8	1780	7.26
9	1730	9.16
10	1730	6.70
11	1730	7.48
12	0	7.37

Dynamische Viskosität η von Stahl 1.4970,
max. Schergefälle $D = 18.1 \text{ s}^{-1}$.

II/1

$$a', b' = \frac{\frac{4}{3} (\bar{S} + \sqrt{\pi A}) \pm \sqrt{[\frac{4}{3} (\bar{S} + \sqrt{\pi A})]^2 - 16 \pi A}}{2 \pi}$$

Achsenverhältnisse a' bzw. b' der Schnittellipsen aus Umfang \bar{S} und Fläche A der im Schliff sichtbaren angeschnittenen 2. Phasenteilchen/55/.

$$\frac{\bar{a}'}{b'} = \frac{\ln \frac{1 + \sqrt{1 - (\frac{1}{(\frac{z}{x})_{\parallel}})^2}}{\frac{1}{(\frac{z}{x})_{\parallel}}}}{\sqrt{1 - (\frac{1}{(\frac{z}{x})_{\parallel}})^2}}$$

$$\frac{\bar{a}'}{b'} = \frac{1}{2} + \frac{\arcsin \sqrt{1 - (\frac{z}{x})_{\parallel}^2}}{2 (\frac{z}{x})_{\parallel} \sqrt{1 - (\frac{z}{x})_{\parallel}^2}}$$

Berechnungsgleichungen für die mittleren Achsenverhältnisse

$$a/b = z/x$$

der die realen Teilchen

substituierenden Rotationsellipsoide

aus den mittleren Achsenverhältnissen \bar{a}'/b' bzw. \bar{b}'/a' der Schnittellipsen.

(" gestreckte Strukturen,

= abgeplattete Strukturen)/55/.

II/2

$$F_{D_{\infty}} = \frac{\left(\frac{z}{x}\right)_{\infty} \arcsin \sqrt{1 - \left(\frac{z}{x}\right)_{\infty}^2}}{2 \left(1 - \left(\frac{z}{x}\right)_{\infty}^2\right)^{3/2}} - \frac{\left(\frac{z}{x}\right)_{\infty}^2}{2 \left(1 - \left(\frac{z}{x}\right)_{\infty}^2\right)}$$

$$F_{D_{\#}} = \frac{\left(\frac{z}{x}\right)_{\#}}{2 \left(\left(\frac{z}{x}\right)_{\#}^2 - 1\right)} \left(\left(\frac{z}{x}\right)_{\#} - \frac{\ln \left(\left(\frac{z}{x}\right)_{\#} + \sqrt{\left(\frac{z}{x}\right)_{\#}^2 - 1} \right)}{\sqrt{\left(\frac{z}{x}\right)_{\#}^2 - 1}} \right)$$

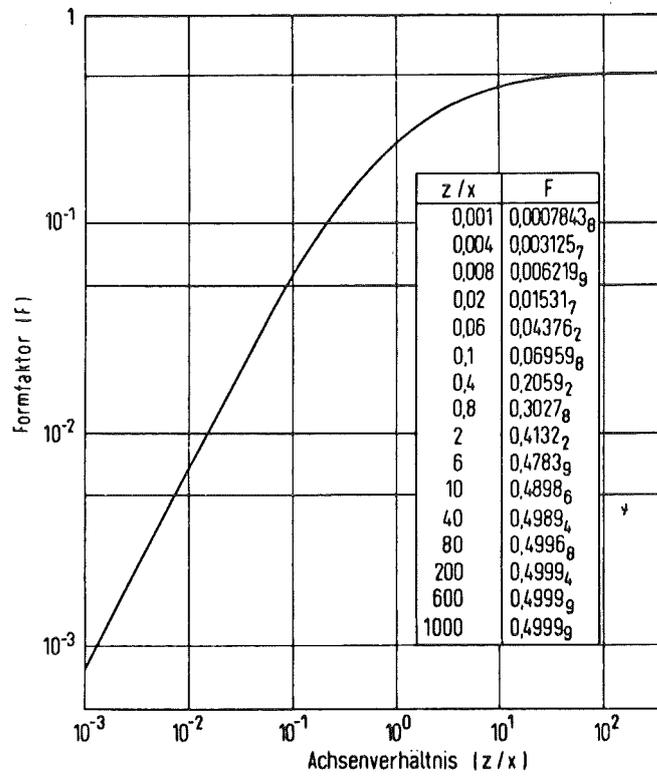
Berechnungsgleichungen für den Formfaktor F der Rotationsellipsoide aus dem mittleren Achsenverhältnis $a/b = z/x$, (= gestreckte Strukturen " abgeplattete Strukturen) /55/.

$$\overline{\cos^2 \alpha}_{D_{\#}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{z}{x}\right)_{\#}^2 \cdot \left(\frac{b'}{a'}\right)^2 - 1}{\left(\frac{z}{x}\right)_{\#}^2 - 1}$$

$$\overline{\cos^2 \alpha}_{D_{\infty}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{z}{x}\right)_{\infty}^2 \cdot \left(\frac{a'}{b'}\right)^2 - 1}{\left(\frac{z}{x}\right)_{\infty}^2 - 1}$$

Berechnungsgleichungen für den Orientierungsfaktor $\cos^2 \alpha$ für gestreckte (") und abgeplattete (=) Strukturen, ($z/x = a/b$) /55/.

III



Abhängigkeit des Formfaktors F vom mittleren Achsenverhältnis $a/b(=z/x) / 2/$.

IV

Probe	Temperatur [K]	σ [N/mm ²]	$\dot{\epsilon}_s$ [10 ⁻⁵ s ⁻¹]
Al/355	776	20.86	3.983 ₁
Al/361	775	16.98	0.488 ₅
		18.96	0.880 ₉
		20.86	5.57
Al/368	775	20.86	4.80 ₅
	795	20.86	9.27
	757	20.86	1.64 ₁
Al/362	824	13.10	6.50 ₃
		15.08	4.04 ₁
		16.98	18.95
Al/379	824	15.08	4.63 ₈
	845	15.08	8.46 ₆
	810	15.08	1.26 ₂

Kriechdaten der reinen Phase Aluminium.

v

Probe	Temperatur [K]	σ [N/mm ²]	$\dot{\epsilon}_s$ [10 ⁻⁵ s ⁻¹]
Al-7.5P	775	22.84	6.55 ₃
Al-7.5P	775	20.86	1.41 ₉
Al-7.5P	775	24.74	11.4 ₉
Al-14P	775	26.73	8.06 ₄
Al-14P	775	26.73	3.15 ₀
Al-14P	775	28.62	10.0 ₆
Al-23P	775	28.62	2.24 ₄
Al-23P	775	32.50	9.40 ₇
Al-23P	775	32.50	8.85 ₀
Al-28P	775	32.50	1.55 ₈
Al-28P	775	34.48	2.65 ₂
Al-28P	775	36.38	3.65 ₄
Al-28P	775	42.23	11.5 ₅
Al-38P	775	46.09	2.34 ₃
Al-38P	775	40.25	0.561 ₆
Al-7.5P	824	15.08	2.75 ₁
		16.98	15.8 ₈
Al-14P	824	18.96	4.71 ₃
		20.86	13.9 ₆
Al-23P	825	18.96	1.27 ₃
		20.86	2.91 ₁
		22.84	7.58 ₂
Al-28P	824	24.74	1.07 ₈
		28.62	10.1 ₀
		30.60	18.0 ₀
Al-38P	824	32.50	1.10 ₈
		36.38	2.54 ₀

Kriechdaten im System Al-Glas E10P.

VI

Probe	Temperatur [K]	σ [N/mm ²]	$\dot{\epsilon}_s$ [10 ⁻⁵ s ⁻¹]
Al-6F	775	20.86	2.48 ₃
Al-6F	775	22.84	7.93 ₈
Al-10F	775	26.73	3.93 ₇
Al-10F	775	28.62	12.0 ₀
Al-15F	775	32.50	3.05 ₀
Al-15F	775	34.48	8.87 ₄
Al-28F	775	44.91	4.34 ₂
(\emptyset 4.5)			
Al-45F	775	54.53	1.42 ₉
(\emptyset 4.5)			
Al-6F	824	16.98	6.27 ₂
Al-6F	824	18.96	37.7 ₉
Al-10F	824	20.86	3.98 ₄
Al-10F	824	22.84	17.1 ₆
Al-15F	824	24.74	2.78 ₇
Al-15F	824	26.73	13.37
Al-28F	824	28.62	2.17 ₆
Al-28F	824	30.60	4.40 ₄
Al-28F	824	32.50	8.97 ₅
Al-45F	825	49.69	1.25 ₆
(\emptyset 4.5)			

Kriechdaten im System Al-Glas E10F.

VII

Probe	Temperatur [K]	σ [N/mm ²]	$\dot{\epsilon}_s$ [10 ⁻⁵ s ⁻¹]
1.4970	1461	13.10	1118.7
1.4970	1420	13.10	587.1
1.4970	1422	11.21	367.4
1.4970	1422	13.10	630.0
1.49-50x	1419	13.10	291.3
1.49-50x	1419	15.08	606.8
1.49-50x	1419	16.98	1287.0
1.49-100x	1420	16.98	788.8
1.49-150x	1421	16.98	612.9
1.49-150x	1421	18.96	973.2
1.49-200x	1421	18.96	641.4
1.49-200x	1421	20.86	1000.0
1.49-250x	1420	16.98	336.5
1.49-250x	1420	18.96	397.2

Kriechdaten im System Stahl 1.4970 bzw. 1.4970-Nd₂O₃.

VIII

$$Q_c = [R \ln (\dot{\epsilon}_1 / \dot{\epsilon}_2)] / (T_2^{-1} - T_1^{-1})$$

Taylorfehlerabschätzung:

$$\Delta f(x, y) = \Delta x |f'_x| + \Delta y |f'_y|$$

$$\Delta Q_c = \Delta \dot{\epsilon}_1 |R \Delta T^{-1} \cdot \dot{\epsilon}_1^{-1}| + \Delta \dot{\epsilon}_2 |R \Delta T^{-1} \cdot \dot{\epsilon}_2^{-1}| + R \ln \dot{\epsilon}_1 / \dot{\epsilon}_2 (\Delta T_2 [-\Delta T^{-2} \cdot -T_2^{-2}] +$$

$$\Delta T_1 [-\Delta T^{-2} \cdot T_1^{-2}])$$

$$\Delta T^{-1} = T_2^{-1} - T_1^{-1}$$

Fehlerabschätzung nach Taylor für die Aktivierungsenergie die Kriechens Q_c .

IX

V.Nr.	η_o [mPas]	$\overline{\eta_o}$ [mPas]	S	Δ [%]	Bem.
1	47.2				System E 10 P
2	44.3				
3	46.2	45.9	1.47	3.2	
2/2	36.4				System 7.0 Vol.% E10F
5/2	31.3				
6/2	29.8	32.5	3.6	10.7	
1/3	37.8				System E10F (excl. 7.0 Vol.%)
3/3	35.9				
4/3	39.0				
4/4	39.8				
4/5	41.2	38.7	2.0	5.2	

Viskositätswerte der eutektischen KCl-CuCl-Salzmischungen.

D [s^{-1}]		3.02	6.03	9.05	12.2	18.1	24.2	30.2	42.2	54.4	60.3	66.4	78.4	90.5
c [V. %]	V.Nr.													
9.10	4	1.90	1.90	1.90	1.90									
	5	1.92	1.92	1.92	1.34	1.34	1.49							
	6						1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
17.4	10	4.48	4.48	4.48	4.48	2.95		2.55						
	11		4.26			3.83		2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99
	9							3.58	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72
24.8	13	7.50	7.50	7.50	7.08	6.43		5.12						
	12		8.85			6.43		5.91	5.17	4.65	4.56	4.42	4.20	4.03
	14		8.35				5.97	5.82	4.74	3.96	3.96	3.96	3.96	3.96
31.7	18	14.23	11.80		11.80	9.99	9.42	8.58						
	16			13.31		10.91		9.95	9.08	8.78	8.62	8.30	8.06	8.06
	17				10.89		10.38	10.19	9.40	8.58	8.32	7.94	7.94	7.94
37.9	19	35.63	33.93		30.24	29.56	27.52	25.76						
	20		30.61		26.32	25.93		25.11	24.37	22.75	22.27			
43.6	22	189.51	162.84											
		194.61	188.94											

x

Relative Viskositätswerte als Funktion des Schergefälles D und der Glaskonzentration c im System Salz-E10P.

D [s ⁻¹]		3.02	6.03	9.05	12.2	18.1	24.2	30.2	36.2	48.3	60.3
c[V. %]	V.Nr.										
2.5	6/1	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.16	1.15	1.06	1.05
	7/1	1.53	1.53	1.53	1.54	1.47	1.22	1.20	1.20		
4.76	7/2	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	1.57	1.57	1.57	1.57
	8/2	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	1.72	1.72			
	10/2	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	1.65	1.65	1.65		
	9/2	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	1.68	1.68	1.68	1.68
7.0	8/1	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.81
	9/1	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.65	2.65	2.65
	10/1	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66				
9.5	11/1	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17
	12/1	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22
	13/1	2.66	2.66	3.00	3.27	3.27	3.27	3.27			

Relative Viskositätswerte als Funktion des Schergefälles D und der Glaskonzentration c im System Salz-E10F.