

STRÖMUNG THIXOTROPER SUBSTANZEN BEI VIBRATION I. GRUNDLEGENDE VORSTELLUNGEN UND RHEOLOGISCHES MODELL

O. WEIN, K. WICHTERLE und P. MITSCHKA

*Institut für theoretische Grundlagen der chemischen Technik,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 165 02 Praha - Suchbát*

Eingegangen am 15. Dezember 1972

Das neu angegebene rheologische Modell des thixotropen Verhaltens drückt die augenblickliche Viskosität eines zeitabhängigen, isotropen inkompressiblen Materials in Abhängigkeit von der gesamten dissipierten mechanischen Energie aus, gegeben durch die Summe der viskosen Dissipation der Makroströmung $1/2 \tau : \mathbf{D}$ und der Dissipation der mechanischen Energie, z. B. des hydrodynamischen Rauschens, dessen Spezialfall Vibrationen sind. Ein für die Praxis interessanter Aspekt derartiger Modelle besteht in der Möglichkeit die Abhängigkeit der augenblicklichen Viskosität thixotroper Suspensionen von der Schergeschwindigkeit, wie auch von den Bedingungen der Vibration auszudrücken.

Die bisherigen Untersuchungen der rheologischen Eigenschaften thixotroper Suspensionen, die im weiteren als inkompressibles, isotropes, nichtelastisches Kontinuum angesehen werden, sind an sog. rheologische Modelle gebunden, die allgemein wie folgt formuliert werden können:

$$\tau = \eta \mathbf{D}. \quad (1)$$

Der Wert der augenblicklichen Viskosität $\eta(t)$ hängt im allgemeinen von der Vorgeschichte der Deformationsgeschwindigkeit $D(t)$ im in Erwägung gezogenen Materialpunkt^{1,2} ab:

$$\eta(t) = \int_{s=0}^{\infty} H [D(t-s)]. \quad (2)$$

Modelle dieses Typs können eine ganze Reihe rheologischer Phänomene erfassen, die bei thixotropen Suspensionen beobachtbar sind, vor allem die viskoplastische Fließgrenze, die Pseudoplastizität, die thixotrope Relaxation der Viskosität, einschließlich der Hysterese usw. Ungeeignet sind sie jedoch zur quantitativen Beschreibung einer vom technischen Standpunkt aus wichtigsten und historisch am frühesten beschriebenen Charakteristik der Thixotropie: des ausgeprägten Absinkens der Konsistenz der Suspension während ihrer Durchschüttlung, bei Einwirkung von Vibrationen³ usw.

In dieser Arbeit wird die bisher übliche Kennzeichnung des rheologischen Verhaltens isotroper, nichtelastischer, zeitabhängiger Substanzen durch die Gl. (1) und (2) derart modifiziert, daß eine quantitative Erfassung der letzterwähnten Erscheinungen möglich wird. Das Wesen dieser Modifikation liegt in der Aufteilung des gesamten kinematischen Strömungsbildes des heterogenen Systems in eine Makroströmung und in ein hydrodynamisches Rauschen (hydrodynamic noise). Während die Makroströmung wie üblich durch das Strömungsfeld charakterisiert ist, wird das hydrodynamische Rauschen im zum Vorschlag gebrachten Modell lediglich durch seinen energetischen Inhalt charakterisiert. Die Überlagerung der Einflüsse beider kinematischen Strömungskomponenten auf die resultierenden Werte der augenblicklichen Viskosität wird in dem Modell als Summe der Intensität der Dissipation der mechanischen Energie durch innere Reibung in der Makroströmung und der Dissipation der auf das hydrodynamische Rauschen entfallenden mechanischen Energie vermittelt.

Eine der Möglichkeiten, die das vorangeführte Überlagerungsprinzip mit sich bringt, ist das Studium des Einflusses der als hydrodynamisches Rauschen aufgefaßten Vibrationen auf die mechanischen Eigenschaften der Suspensionen bei derer stationären oder auch instationären Strömung, sofern die charakteristische Zeit der Makroströmung ordnungsmäßig länger ist als die Periode der Vibrationen.

Beim mechanischen Schütteln genügend konzentrierter Suspension kolloider oder mikrokristallinischer Beschaffenheit wird oft ihre deutliche Verflüssigung beobachtet. Bei Einstellung der Durchschüttelungen wird die verflüssigte Suspension allmählich wieder hochkonsistent. Dieser Vorgang ist in der Regel reversibel und dies mit quantitativ übereinstimmenden zeitlichen Veränderungen der Konsistenz der untersuchten Suspension bei gleichem zeitlichen Ablauf der sich wiederholenden mechanischen Eingriffe. Der vorbeschriebene Vorgang erhielt von Freundlich und Ostwald die Bezeichnung Thixotropie^{3,4}.

Die Erklärungen des Ursprungs der Thixotropie gehen von der Vorstellung aus, daß thixotrope Substanzen Gele darstellen, d. h. daß die Festphase im flüssigen Milieu derart verteilt ist, daß zwischen den individuellen festen Teilchen ein gegenseitiger Kontakt besteht, so daß eine von der Flüssigkeit durchtretene gitterförmige Struktur entsteht. Ein von außen erfolgender mechanischer Eingriff führt zur Zerstörung der Gelstruktur, die sich nach Einstellung der Einwirkungen der Außenkräfte wieder allmählich erneuert. Eine Reihe von rheologischen Modellen des Geschwindigkeits-(Differential-)Typs^{1,5} wird zwar von den angeführten Vorstellungen beeinflusst, die in Erwägung kommenden mechanischen Eingriffe werden allerdings nur auf die Makroströmung beschränkt. Die Gitterstruktur thixotroper Substanzen kann allerdings nicht nur durch die Makroströmung zerstört werden, sondern auch durch Einwirkungen, die wir im weiteren als hydrodynamisches Rauschen (hydrodynamic noise) bezeichnen wollen, z. B. durch Vibrationen, durch Scheroszillationen, durch turbulente Fluktuationen der örtlichen Geschwindigkeiten, wie auch andere Bewegungen, die in dem strömenden heterogenen Medium nicht durch ein örtlich und zeitlich gemitteltes Geschwindigkeitsfeld erfaßt werden können, ohne daß seine charakteristischen Längenparameter (z. B. die Amplitude der Vibrationen) ordnungsmäßig gleich groß oder kleiner wären als es die Dimension der dispergierten Teilchen der Festphase oder die Abstände zwischen ihnen sind.

Infolge der Scher- und Elongationsdeformationen in der Makroströmung werden die einzelnen Partikel zu Rotationen⁶ um ihre eigenen Achsen gebracht, wodurch es

zur Zerstörung der gegenseitigen Kontakte, die das Gelgitter bilden, kommt. Als Konsequenz des hydrodynamischen Rauschens wirken auf das Gitter, wie auch auf das flüssige Dispersionsmilieu, verschiedene Kräfte ein, deren Richtung und Größe sich zeitlich sehr rasch verändern. So verbreiten sich z. B. Vibrationen, die auf die Suspension als Ganzes durch die Wände des Gefäßes übertragen werden, auf dem durch die Feststoffteilchen gebildeten Gitter mit einer anderen Geschwindigkeit als in dem flüssigen Dispersionsmilieu. Das Gitter wird dann vor allem durch Kräfte zerstört, die auf die einzelnen Teilchen infolge des hydrodynamischen Widerstandes gegenüber der relativen Bewegung des Gitters und der flüssigen Dispersionsphase einwirken, wie auch durch Trägheitskräfte, die den zeitlich rasch veränderlichen Deformationen des eigentlichen Gitterbildes entgegenwirken.

Die vorerwähnten Prozesse verlaufen sicherlich mit einem wesentlich komplizierteren Mechanismus, grundsätzlich scheint jedoch hierbei die Vorstellung⁷ anwendbar zu sein, daß die Verflüssigung des thixotropen „Gittermaterials“ durch die Überführung der Feststoffteilchen der Dispersion in den instabilen, mechanisch aktivierten Zustand bedingt ist, in dem der festen, wie auch der flüssigen Komponente der Dispersion durch die mechanischen, von außen kommenden Einwirkungen eine bestimmte Form der mechanischen Energie übergeben wird. Diese Energie wird allmählich durch die gegenseitigen mechanischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Bestandteilen der Dispersion dissipiert. Wird von einem gewissen Zeitpunkt an von außen keine weitere mechanische Energie zugeführt, kommt es zur Erneuerung der (Gitter-) Gelstruktur und die Suspension wird nach und nach wieder konsistent.

Bei der Aufstellung eines rheologischen Modells, das beide vorerwähnten Mechanismen der thixotropen Verflüssigung erfassen sollte, wurde vorausgesetzt, daß es für das Ausmaß der Verflüssigung gleichgültig ist, in welcher Form die der Suspension zugeführte mechanische Energie im aktivierten Zustand aufbewahrt wird. Die eigentliche Verflüssigung ist in jedem Fall das Ergebnis der mechanischen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Komponenten der Suspension, die jedoch immer unumgänglich von einer Dissipation der mechanischen Energie begleitet werden. Als eigentliches Maß des energetischen Inhalts einer mechanisch aktivierten Suspension, in Bezug auf ihre Verflüssigung, wählen wir deshalb die Intensität dieser Begleiterscheinung – die Intensität der Dissipation.

RHEOLOGISCHES MODELL

Wie bereits qualitativ angedeutet wurde, setzen wir bei der Formulierung des rheologischen Modells voraus, daß die Strömung eines heterogenen flüssigen Mediums durch zwei Komponenten charakterisiert werden kann:

Die Makroströmung ist durch das zeitlich und örtlich (räumlich) gemittelte Strömungsfeld $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ und durch den analog, d. h. in Begriffen der Kontinuumsmechanik eingeführten Spannungstensor $\boldsymbol{\tau}$ und den (isotropen) Druck P definiert. Dem Strö-

mungsfeld können auf in der Kontinuumsmechanik übliche Weise abgeleitete Begriffe, d. h. kinematische Tensoren, Materialpunkte, Materialableitungen usw. zugeordnet werden. So ist bei der Makroströmung insbesondere die viskose Dissipation der mechanischen Energie durch innere Reibung durch die Beziehung

$$W_M = \frac{1}{2} \boldsymbol{\tau} : \mathbf{D} \quad (3a)$$

gegeben. Führen wir in bekannter Weise die skalaren (zweiten) Invarianten des Spannungstensor $\boldsymbol{\tau}$ und des Deformationsgeschwindigkeitstensors \mathbf{D} wie $\tau = (\frac{1}{2} \boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\tau})^{1/2}$ und $D = (\frac{1}{2} \mathbf{D} : \mathbf{D})^{1/2}$ ein, kann die Gl. (3a) in Skalarform wie folgt umgeschrieben werden:

$$W_M = \tau \cdot D. \quad (3b)$$

Das hydrodynamische Rauschen vereint in sich alle die Bewegungen im heterogenen Medium, die in das kinematische, durch das Strömungsfeld $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ charakterisierte Bild der Makroströmung nicht einbezogen sind, und dies sowohl mit Absicht (durch Ignorieren der Geschwindigkeitskomponenten, die ungerade periodische Funktionen der Zeit sind), oder auch deshalb, daß es sich um Bewegungen handelt, deren charakteristische Amplituden und Perioden ordnungsmäßig mit den Vorgängen auf Ebene der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten des heterogenen Mediums vergleichbar sind und die außerhalb einer Beschreibung im Rahmen der Kontinuumhypothese liegen. Das hydrodynamische Rauschen wird im konstruierten rheologischen Modell lediglich durch die Intensität der zugeführten – und durch mechanische Wechselwirkungen in der Suspension dissipierten – Energie $W_N(\mathbf{r}, t)$ repräsentiert. Zur Beschreibung der Zeit-Raum-Verteilung dieser Größe wird die gleiche zeitliche und räumliche Mittelung wie bei der Einführung des Geschwindigkeitsfeldes der Makroströmung $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ benutzt.

Die Abhängigkeit des Spannungstensors $\boldsymbol{\tau}$, der in den auf übliche Weise formulierten differentiellen Bewegungsgleichungen zusammen mit dem isotropen Druck $P(\mathbf{r}, t)$ und dem Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ auftritt, von den Gesamtbedingungen der Strömung wird in unserem Modell, das sich auf isotrope, nichtelastische, inkompressible thixotrope Substanzen beschränkt, durch die Gl. (1) eingeführt; der Tensor der Deformationsgeschwindigkeiten \mathbf{D} wird auf Grund des Strömungsfeldes der Makroströmung $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ermittelt, die augenblickliche Viskosität η im gegebenen Materialpunkt ist dann in Übereinstimmung mit der im vorstehenden angeführten qualitativen Analyse durch das Materialfunktional $M[W]$

$$\eta(t) = \overset{\infty}{\underset{s=0}{M}} [W(t-s)] \quad (4)$$

gegeben, d. h. in Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Gesamtdissipation $W(t)$ im gegebenen Materialpunkt, die durch die Summe zweier Posten gegeben ist, d. h. durch die viskose Dissipation der Makroströmung W_M , siehe Gl. (3b), und die Dissipation des hydrodynamischen Rauschens W_N :

$$W = W_M + W_N. \quad (5)$$

Das Materialfunktional (4) kann zwecks Beschreibung der augenblicklichen Viskosität $\eta(t)$ bei bekannter Vorgeschichte $D(t)$ und $W_N(t)$ im gegebenen Materialpunkt, im Hinblick auf die Gültigkeit der Beziehung

$$\eta(t) = \tau(t)/D(t) \quad (6)$$

in die Form der impliziten Funktionalbeziehung

$$\eta(t) = \overset{\infty}{\underset{s=0}{M}} [D^2(t-s)\eta(t-s) + W_N(t-s)], \quad (7a)$$

für eine bekannte Vorgeschichte des Spannungstensors $\tau(t)$ dann eventuell analog wie

$$\eta(t) = \overset{\infty}{\underset{s=0}{M}} [\tau^2(t-s)/\eta(t-s) + W_N(t-s)] \quad (7b)$$

umgeschrieben werden.

Die Vorgeschichte der Dissipation des hydrodynamischen Rauschens im gegebenen Materialpunkt $W_N(t)$ muß im Rahmen des in Vorschlag gebrachten Modells, das keinerlei Beschreibung der Ausbreitung des hydrodynamischen Rauschens beinhaltet, als eine im voraus bekannte Funktion der Lage und der Zeit angesehen werden, die durch *a priori* bekannte Kenngrößen des hydrodynamischen Rauschens ausgedrückt werden kann.

Da über die Einwirkung von Vibrationen, Oszillationen, Erschütterungen, Durchschüttelung, turbulenter Fluktuationen der Geschwindigkeiten u. ä. auf die Fließeigenschaften thixotroper Suspensionen bisher kein experimentelles Material quantitativen Charakters angesammelt wurde, kann auch keine allgemeiner gültige Beziehung für die Dissipation W_N in Abhängigkeit von den zugänglichen Charakteristiken des hydrodynamischen Rauschens aufgestellt werden. In diesem Absatz versuchen wir zwecks Verbesserung der Anschaulichkeit der Ableitung als Ganzens zumindest einen der möglichen Ausdrücke für die Größe W_N in Abhängigkeit von der Amplitude und der Frequenz der Vibrationen^{8,9} zu konstruieren.

Ein Massenelement der Masse m , das in Richtung der z -Koordinate eine harmonische Bewegung $z(t) = a \sin(\omega t)$ ausführt, besitzt im Augenblick seiner größten

Geschwindigkeit $U_{\max} = a\omega$ die durch die Beziehung $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m(\omega a)^2$ gegebene kinetische Energie. Setzen wir nun voraus, daß die kinetische Energie dieses Massenelementes $m = \rho V$ ($V = \text{Volumen}$, $\rho = \text{Dichte}$) während einer Zeitspanne dissipiert wird, die gleich oder kürzer ist als das Zeitintervall $t_0 = \pi/\omega$ zwischen zwei aufeinander folgenden Durchgängen des Elements durch die Nullage $z = 0$. Die Dissipation ergibt sich in diesem Falle zu:

$$W_N = \frac{E_{\text{kin}}}{V t_0} = \left(\frac{\rho}{2\pi} \right) a^2 \omega^3. \quad (8)$$

Obwohl die Abschätzung des Einflusses der Vibrationen auf die scheinbare Viskosität thixotroper Suspensionen anhand der Gl. (8) ziemlich gut mit Experimentaldaten^{8,9} für zwei Typen mikrokristallinischer Suspensionen übereinstimmt, wird die Gl. (8) nicht immer der bestgeeignete Ausdruck für die Erfassung der Abhängigkeit von W_N von der Frequenz und der Amplitude der Vibrationen darstellen. Schon die bloße Vorstellung der Verflüssigung durch alleinigen Einfluß sich periodisch wiederholender Inertialkräfte ist ziemlich ungewöhnlich (und widerspricht dem Objektivitätsprinzip, da sie eine Beschreibung der Vorgänge in einem Inertialbezugs-system erfordert). Bei der Transformation der Inertialkräfte auf Relativbewegungen der einzelnen Komponenten der Dispersion müssen sich unumgänglich hydrodynamische Vorgänge geltend machen, deren Charakter von weiteren Eigenschaften der Suspension abhängig sein wird, wie von der Viskosität des Dispersionsmediums, der Geschwindigkeit der Ausbreitung der Erregungen in den einzelnen Komponenten der Dispersion, den charakteristischen Relaxationszeiten usw.

Die Beurteilung der Berechtigung der proponierten Konzeption eines hydrodynamischen Rauschens, wie auch seiner Grenzen, ebenso wie die eventuelle Aufstellung eines allgemeiner gültigen Ausdrucks für die Abhängigkeit der Dissipation des hydrodynamischen Rauschens W_N in Abhängigkeit von den entsprechenden kinematischen Charakteristiken und den Eigenschaften der Suspension, wird erst an Hand eines umfangreicheren Experimentalmaterials für verschiedene Suspensionstypen und verschiedene Arten des hydrodynamischen Rauschens möglich sein.

BEZIEHUNGEN ZU ANDEREN RHEOLOGISCHEN MODELLEN

Das durch die Gl. (1), (4) und (5) eingeführte rheologische Modell kann als Verallgemeinerung der bisher bekannten rheologischen Modelle inkompressibler, isotroper, nichtelastischer, zeitabhängiger Substanzen angesehen werden, u. zw. in der Richtung, daß es in sich auch hydrodynamische Vorgänge in der Infrastruktur des heterogenen Mediums einschließt, die durch die Dissipation des hydrodynamischen Rauschens repräsentiert werden können.

Aus begreiflichen Gründen muß von dem Modell verlangt werden, daß es eine adäquate Beschreibung rheologischer Eigenschaften des vorgegebenen Materials auch im Falle von $W_N = 0$ (d. h. ohne hydrodynamisches Rauschen) enthält, wo

$$W(t) = W_M(t) = \eta(t) \cdot D^2(t), \quad (9a)$$

bzw.

$$D(t) = \{W(t)/\eta(t)\}^{1/2} \quad (9b)$$

gilt.

Für $W_N = 0$ muß demnach das durch die Gl. (4) eingeführte Funktional $M[W]$ die gleichen Informationen betreffend die rheologischen Eigenschaften des Materials gewährleisten, die Informationen äquivalent sind, die sich aus dem durch die Gl. (2) eingeführten Funktional $H[D]$ ergeben. Dieser Forderung wird für ein vorgegebenes $H[D]$ offensichtlich ein solches $M[W]$ genügen, das gemäß der nichtlinearen impliziten Operatorbeziehung

$$M[W(t-s)] = H \left[\{W(t-s) / M[W(t-q)]\}^{1/2} \right] \quad (10a)$$

konstruiert wird, welche für jede nichtnegative, beschränkte, auf dem Intervall $t \in (-\infty, 0)$ definierte Funktion $W(t)$ erfüllt sein muß.

Die Verallgemeinerung, die das neue Modell mit sich bringt, liegt somit nicht in der Einführung des Funktionals $M[W]$, das im Prinzip über ein Material die gleiche Information wie $H(D)$ liefert, sondern in der Erfassung von $W[t]$ als Summe zweier Posten gemäß der Gl. (5), für ein bekanntes $D(t)$ und $W_N(t)$ daher speziell wie:

$$W(t) = D^2(t) \eta(t) + W_N(t). \quad (11)$$

Gemäß der Gl. (10a) und (2), bzw. (4) ist es somit möglich den gesuchten zeitlichen Verlauf der augenblicklichen Viskositäten $\eta(t)$ für ein vorgegebenes $W(t)$ direkt wie folgt zu bestimmen:

$$\eta(t) = H \left[\{W(t-s) / \eta(t-s)\}^{1/2} \right]. \quad (10b)$$

Da die Form des Funktionals $M[W]$, das für ein vorgegebenes $H[D]$ durch die Gl. (10a) definiert ist, auch für den Fall $W_N \neq 0$ unverändert bleibt, kann die Gl. (10b) für die Berechnung von $\eta(t)$ auch in diesem allgemeineren Fall verwendet werden. Durch Einsetzen für $W(t)$ in die Gl. (10b) gemäß der Gl. (11) resultiert sodann für $\eta(t)$ im Falle $W_N \neq 0$ die implizite Funktionalbeziehung:

$$\eta(t) = H \left[\{D^2(t-s) + W_N(t-s) / \eta(t-s)\}^{1/2} \right]. \quad (12)$$

Vom praktischen Standpunkt aus gesehen, d. h. für die Bestimmung des Verlaufes $\eta(t)$ bei vorgegebenem $D(t)$ und $W_N(t)$, ist die Gl. (12) um nichts komplizierter als die implizite Funktionalbeziehung (7a). Da die Lösung der Operatorbeziehung (10a) in konkreten Fällen auf nur schwierig lösbare Probleme stoßen kann, ist es von Vorteil das proponierte rheologische Modell mit dem Materialfunktional in Form der Gl. (12) zu verwenden. Gleichfalls wird es zu empfehlen sein einen analogen Vorgang zu wählen, wenn anstelle der Vorgeschichte $D(t)$ die Vorgeschichte $\tau(t)$ als bekannt angesehen wird.

Einen Spezialfall des Materialfunktionals $H[D]$ stellen sog. Modelle vom Geschwindigkeitstyp^{5,10} vor, geschrieben in der Form

$$\frac{d\eta}{dt} = h_D[\eta, D], \quad (13a)$$

wo h_D eine Materialfunktion der momentanen Werte von $\eta(t)$ und $D(t)$ darstellt. Ihre verallgemeinerte Version – bei Einbeziehung des Einflusses der Dissipation des Rauschens W_N – kann übereinstimmend mit dem bereits beschriebenen Verfahren konstruiert werden, d. h. in der Form

$$\frac{d\eta}{dt} = h_D[\eta, (D^2 + W_N/\eta)^{1/2}] \quad (13b)$$

ausgedrückt werden.

Wenn, so wie in dem in der Arbeit¹ untersuchten Fall, in einem Modell vom Geschwindigkeitstyp anstelle von D als Argument direkt die Dissipation der Makroströmung $W_M = \eta D^2$ benutzt wird, kann das Modell

$$\frac{d\eta}{dt} = h_w[\eta, W_M] = h_w[\eta, \eta D^2] \quad (14a)$$

auf die verallgemeinerte Form ganz trivial – durch bloße Substitution des ursprünglich verwendeten W_M durch W gemäß der Gl. (11) – umgeformt werden:

$$\frac{d\eta}{dt} = h_w[\eta, (\eta D^2 + W_N)]. \quad (14b)$$

EINFACHE MAKROSCHERSTRÖMUNG MIT KONSTANTEM RAUSCHEN, GENERALISIERTE VISKOSITÄTSFUNKTIONEN

Wie bekannt^{2,11}, nimmt das Materialfunktional im Spezialfall $D = \text{const.}$ im vorgegebenen Materialpunkt die Form der Materialfunktion



$$\eta = h[D] \quad (15)$$

an, die eindeutig, stetig und in dem meistverbreitetsten Fall sog. pseudoplastischer Substanzen auch eine nichtsteigende Funktion des Arguments D ist. Ihre physikalische Bedeutung liegt darin, daß sie das Verhalten isotroper Materialien bei viskosimetrischer Strömung wiedergibt. Der einfachste Prototyp viskosimetrischer Strömungen ist die sog. einfache Scher- oder Schichtströmung, bei welcher das Geschwindigkeitsfeld in geeignet gewählten rechtwinkligen Koordinaten x_i durch folgende Beziehungen

$$v_2 = v_3 = 0, \quad (16a)$$

$$v_1 = D \cdot x_2 \quad (16b)$$

beschrieben werden kann. Es kann aufgezeigt werden¹¹, daß für eine isotrope, nicht-elastische Flüssigkeit mit dem Materialfunktional $H[D]$ und der ihm entsprechenden Materialfunktion $h[D]$ die Lösung, d. h. die Komponenten des Tensors $(\tau - P)$ in folgender Form ausgedrückt werden können:

$$\tau_{12} = \tau_{21} = h[D] \cdot D, \quad (17a)$$

$$\tau_{13} = \tau_{31} = \tau_{23} = \tau_{32} = 0, \quad (17b)$$

$$\tau_{11} - P = \tau_{22} - P = \tau_{33} - P = \text{const.} \quad (17c)$$

Aus den im vorigen Absatz enthaltenen Überlegungen betreffend die gegenseitigen Beziehungen der Funktionale $H[D]$ und $M[W]$ geht hervor, daß diese Lösung auch den Fall eines thixotropen, nichtelastischen Materials umfaßt, dessen mechanische Eigenschaften durch das Funktional $M[W]$ definiert sind, sofern der Einfluß des hydrodynamischen Rauschens vernachlässigt werden kann, $W_N = 0$.

Für $W_N \neq 0$ werden wir das analoge, kinematisch durch die Gl. (16a), (16b) abgegrenzte und durch die Bedingung

$$W_N = W_0 = \text{const.} \quad (16c)$$

ergänzte Problem als einfache Makroscherströmung mit konstantem Rauschen bezeichnen. In diesem Falle werden die Ausdrücke für die von Null unterschiedlichen Komponenten des Tensors der Deformationsspannung $\tau_{12} = \tau_{21}$ eine von der Gl. (17a) abweichende Form aufweisen; die übrigen Komponenten der Lösung erfahren keinerlei Änderungen, d. h. sie sind auch weiterhin durch die Gl. (17b) und (17c) gegeben. Die bisher nicht bestimmte Abhängigkeit der augenblicklichen Viskosität von $D = \text{const.}$ und $W_0 = \text{const.}$ ist im Prinzip durch das Materialfunktional $M[W]$ gegeben, das auch durch die Gl. (12) repräsentiert werden kann; in unserem Falle

gilt somit:

$$\eta(t) = H \left[\int_{s=0}^{\infty} \{D^2 + W_0/\eta(t-s)\}^{1/2} ds \right], \quad (18a)$$

Da vom physikalischen Standpunkt aus offensichtlich angenommen werden kann, daß für $D = \text{const.}$ und $W_0 = \text{const.}$ auch $\eta = \text{const.}$ sein wird, genügt es sich im weiteren nur um stationäre Lösungen* der Funktionalgleichung (18a) zu interessieren. Eine derartige Lösung muß existieren und ist gemäß der Gl. (15) durch die implizite Gleichung

$$\eta = h[(D^2 + W_0/\eta)^{1/2}] = \text{const.} \quad (18b)$$

dargestellt, oder durch eine analoge Beziehung, die aus der Materialfunktion $m[W]$ hervorgeht, deren Form gemäß der Gl. (10a) auf Grund der bekannten Funktion $h[D]$ durch die Beziehung

$$m[W] = h[(W/m[W])^{1/2}] \quad (18c)$$

definiert werden kann. Aus der Beziehung (18a) direkt und aus der Beziehung (18c) unter Berücksichtigung der Gültigkeit der Beziehung $W = D^2\eta + W_0$ kann nun die Größe η ganz allgemein als explizite Materialfunktion von D und W_0 ,

$$\eta = \eta_{DW}[D, W_0] \quad (19)$$

ausgedrückt werden, die wir im weiteren als generalisierte Viskositätsfunktion, GVF, bezeichnen werden.

Der Einfluß des hydrodynamischen Rauschens mit konstanten Werten von W_0 auf das Verhalten thixotroper Substanzen kann somit bei einfacher Scherströmung durch die Beziehung

$$\tau_{12} = \tau_{21} = \eta_{DW}[D, W_0] D \quad (17d)$$

erfaßt werden, wo $\eta = \eta_{DW}$ für ein vorgegebenes $h[D]$ durch die implizite Relation (18b) definiert ist.

Im allgemeinen kann die GVF bei der Lösung solcher hydrodynamischer Vorgänge benutzt werden, in denen die zeitlichen Veränderungen von $W_N(t)$ und $D(t)$ in jedem beliebigen Materialpunkt so langsam vor sich gehen, daß thixotrope Relaxationen der Viskosität nicht berücksichtigt werden müssen. In einem solchen Fall kann das rheologische Modell zusammengefaßt in der Form

$$\tau(\mathbf{D}, W_N) = \eta_{DW}[D, W_N] \mathbf{D} \quad (20)$$

* Für ein Funktional $H[D]$, das das Verhalten von Materialien mit schwindendem Gedächtnis¹¹ repräsentiert, ist die stationäre auch die einzige Lösung.

geschrieben werden, mit den augenblicklichen Werten von D und W_N als Argumenten, was für $W = 0$ in das bekannte Modell¹² der generalisierten Newtonschen Flüssigkeit, GNF, $\tau = h[D] \cdot D$, übergeht.

MODELLE DER GENERALISIERTEN VISKOSITÄTSFUNKTIONEN

Der Verlauf der GVF, wie auch der Materialfunktion $m[W]$ ist völlig durch den Verlauf der Viskositätsfunktion $h[D]$ bestimmt. Es ist deshalb von Nutzen den Verlauf der GVF für gewisse öfters, benutzte empirische Modelle der Viskositätsfunktion $h[D]$ zu kennen.

Das Potenzmodell der Viskositätsfunktion kann wie folgt geschrieben werden:

$$\eta = h[D] \equiv KD^{-(1-n)}, \quad (21a)$$

Gemäß der Gleichung (18c) kann die Gl. (21a) explizit in die Form $m[W]$ transformiert werden:

$$m[W] = K^{2/(1-n)} W^{(n-1)/(1+n)}. \quad (21b)$$

Das Potenzmodell der GVF kann für η_{DW} nicht explizit ausgedrückt werden, sondern lediglich implizit, z. B. in der Form

$$D = \left(\frac{K}{\eta_{DW}} \right)^{1/(1-n)} (1 - W_N \eta_{DW}^{(1+n)/(1-n)} K^{-2/(1-n)})^{1/2} \quad (21c)$$

geschrieben werden. Die Beziehung (21c) kann durch Einführung zweier bezogener Parameter

$$\eta^* = \eta_{DW} W_N^{(1-n)/(1+n)} K^{-2/(1+n)}, \quad (22a)$$

$$D^* = D(K/W_N)^{1/(1+n)} \quad (22b)$$

in die Form

$$D^* = (\eta^*)^{-1/(1-n)} (1 - (\eta^*)^{(1+n)/(1-n)})^{1/2} \quad (23)$$

umgeschrieben werden. Die Abhängigkeit $\eta^*[D^*]$ ist für einige Werte des Fließindex n in der Abb. 1 veranschaulicht.

Für das Bingham'sche Modell, $\eta = h[D] \equiv \mu_B + \tau_B/D$, das durch Einführung folgender bezogener Veränderlichen

$$\eta^* = \eta/\mu_B, \quad D^* = D \cdot \mu_B/\tau_B \quad (24a,b)$$

in die Form $\eta^* = h^*[D^*] = 1 + 1/D^*$ transformierbar ist, kann das normalisierte Äquivalent der Funktion $\eta = m[W]$ mit dem bezogenen Parameter

$$W^* = W \cdot \mu_B / \tau_B^2 \quad (24c)$$

in der Form

$$\eta^* = m^*[W^*] = 1 + (1 + 2W^*)^{1/2} / 2W^* \quad (25)$$

geschrieben werden.

Der Verlauf der GVF, der in normalisierter Schreibweise in impliziter Form wie folgt

$$D^* = \frac{1}{\eta_{DW}^* - 1} \left(1 - \frac{W_N^* (\eta_{DW}^* - 1)^2}{\eta_{DW}^*} \right)^{1/2} \quad (26)$$

ausgedrückt werden kann, ist für einige Werte des Parameters $W_N^* = \text{const.}$ in der Abb. 2 veranschaulicht.

Für das Eyringsche Modell, $\tau = \tau_1 \operatorname{arsinh}(D/D_1)$, das durch Einführung folgender bezogener Veränderlichen

$$\eta^* = (\tau/D) \cdot (D_1/\tau_1), \quad D^* = D/D_1 \quad (27a,b)$$

in die normalisierte Form

$$\eta^* = h^*[D^*] = \operatorname{arsinh}(D^*)/D^* \quad (28)$$

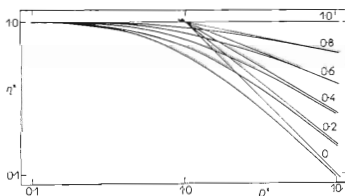


ABB. 1

Potenzmodell der generalisierten Viskositätsfunktion

Die stark ausgezogenen Kurven veranschaulichen den Verlauf der generalisierten Viskositätsfunktion für einzelne Werte des Fließindex n , die als Zahlenwerte bei den einzelnen Kurven eingetragen sind. Die schwach ausgezogenen Geraden entsprechen dem asymptotischen Verlauf der GVF bei vernachlässigbar kleinem Einfluß der Vibrationen, d. h. für ungefähr

$$D \cdot (K/W_N)^{1/(1+n)} \geq 10.$$

überführt werden kann, ist das normalisierte Äquivalent der Funktion $m[W]$ mit dem bezogenen Parameter

$$W^* = W \cdot \tau_1^{-1} D_1^{-1}, \quad (27c)$$

durch die implizite Beziehung

$$(W^* m^*)^{1/2} - \operatorname{arsinh} \{(W^*/m^*)^{1/2}\} = 0 \quad (29)$$

gegeben. Der Verlauf der GVF $\eta = \eta_{DW}[D, W_N]$ kann in normalisierter Schreibweise implizit wie folgt ausgedrückt werden

$$\eta_{DW}^* \{(D^*)^2 + W_N^*/\eta_{DW}^*\}^{1/2} - \operatorname{arsinh} \{(D^*)^2 + W_N^*/\eta_{DW}^*\}^{1/2} = 0, \quad (30)$$

wobei die Größen η^* , D^* , und W^* durch die Gl. (27a,b,c) eingeführt sind. Der normalisierte Verlauf der GVF des Eyringschen Modells ist für einige Werte des Parameters $W_N^* = \text{const.}$ in der Abb. 3 wiedergegeben.

Der Verlauf der GVF kann für einen bekannten Verlauf von $h[D]$ und für $W_N = \text{const.}$ rechnerisch ohne Schwierigkeiten ermittelt werden, falls es möglich ist die zur gegenständlichen Funktion $h[D]$ inverse Funktion $D = h^{-1}[\eta]$ einfach auszudrücken. In einem solchen Fall ist es gemäß der Gl. (18a) möglich für ein vorgegebenes W_N und η die entsprechende Schergeschwindigkeit D aus der Formel

$$D = \{(h^{-1}[\eta])^2 - W_N/\eta\}^{1/2} \quad (31)$$

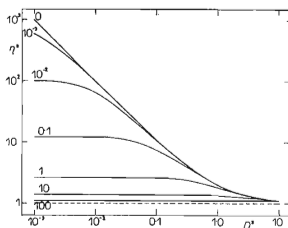


Abb. 2

Binghamsches Modell der generalisierten Viskositätsfunktion

Die bezogenen Parameter η_{DW}^* , D^* und W^* sind durch die Gleichungen (24a,b,c) eingeführt, die Zahlenwerte bei den einzelnen Kurven entsprechen den Werten der Größe $W_N^* = \text{const.}$ Die gestrichelte Kurve $\eta^* = 1$ entspricht dem Verlauf der GVF für $D^* \rightarrow \infty$ oder für $W^* \rightarrow \infty$.

zu berechnen, so wie dies z. B. für das Potenz- und für das Bingham'sche Modell möglich war. Sonst führt die Aufgabe den Verlauf der GVF aus einem gegebenen $h[D]$ -Verlauf zu bestimmen zur Lösung transzendenter Gleichungen, so wie es z. B. bei dem Eyringschen Modell der Fall ist.

In allen Fällen kann aber die Ermittlung des Verlaufs der Funktion $\eta_{DW}[D, W_N = \text{const.}]$ auf graphisch-rechnerischem Wege durchgeführt werden, ausgehend von einem Diagramm, auf welchem in doppeltlogarithmischen Koordinaten $\log \eta - \log D$ der Verlauf der Viskositätsfunktion $\eta = h[D]$ eingezeichnet ist. Vorerst muß der Wert der (maximalen) Grenzviskosität $\eta_0 = \eta_{DW}[0, W_N]$ aufgefunden werden, der gemäß der Gl. (31) die Lösung der Gleichung

$$h^{-1}[\eta_0] - (W_N/\eta_0)^{1/2} = 0 \quad (32)$$

vorstellt. Graphisch wird der Wert der Größe η_0 als η -Koordinate des Schnittpunktes der Kurve $\eta = h[D]$ mit der Kurve $\eta = W_N/D^2$ abgelesen, der im Diagramm eine Gerade mit dem Richtungskoeffizienten -2 entspricht und die durch den Punkt ($\eta = W_N, D = 1$) hindurchgeht.

Weitere Punkte der Kurve $\eta_{DW}[D, W_N = \text{const.}]$ werden derart ermittelt, daß sukzessiv Werte von $\eta_i < \eta_0$ gewählt werden, zu denen aus dem Diagramm der Funktion $h[D]$ die zugehörigen Werte $x_i = h^{-1}[\eta_i]$ abgelesen werden; die entsprechenden Werte der Schergeschwindigkeit D_i werden sodann rechnerisch mit Hilfe der Gl. (31) berechnet. Ihre Umgliederung in die vorteilhaftere Form

$$D_i = x_i(1 - W_N x_i^{-2} \eta_i^{-1})^{1/2} \quad (33)$$

ermöglicht es gleichzeitig aus dem durch den Ausdruck in der Klammer gegebenen Zwischenresultat abzuschätzen, ob sich die Werte von D_i und x_i nicht um weniger als um die bei der graphischen Konstruktion erreichbare Genauigkeit von etwa 2 Relativ. - % unterscheiden. Für niedrigere Werte von η kann dann der Verlauf der GVF zufriedenstellend durch den Verlauf der Viskositätsfunktion $h[D]$ approximiert werden.

Im allgemeinen Fall ist es nötig mit dem vorgeschriebenen Verfahren für jeden Wert des Parameters W_N einen entsprechenden Ast der GVF, $\eta_{DW}[D, W_N = \text{const.}]$ zu konstruieren. Lediglich beim Potenzmodell genügt es derart in den Koordinaten $\log \eta - \log D$ für ein vorgegebenes n einen einzigen Ast der GVF zu ermitteln (z. B. für $W_N = 1$ im gewählten System der physikalischen Einheiten). Für weitere Werte von $W_N \neq 0$ ist es möglich den entsprechenden Ast der GVF durch bloße Verschiebung des Koordinatennullpunkts zu konstruieren, was mit Vorteil durch Benutzung eines Schiebeblattnomogramms verwirklicht werden kann. Diese Möglichkeit ergibt sich aus dem Umstand, daß der Verlauf der GVF (21c) beim Potenzmodell

durch zwei Parameter K und W_N auf eine Form normalisiert werden kann, die lediglich zwei dimensionslose Veränderlichen η^* und D^* enthält. Deshalb ist in der Abb. 1, die den Verlauf der GVF für das Potenzmodell wiedergibt, für jedes in Erwägung genommene n immer nur ein Ast der GVF eingezeichnet.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die bisher bekannten Modelle inelastischer, thixotroper Substanzen werden in dieser Arbeit derart verallgemeinert, damit sie den Einfluß von Vibrationen auf das Absinken ihrer Konsistenz (der augenblicklichen Viskosität) zu erfassen vermögen. Formal wird diese Verallgemeinerung durch die Transformation der Modelle in eine Form vollzogen, in der anstelle der Schergeschwindigkeit \dot{D} als Argument des Materialfunctionals (eventuell der Materialfunktion) die Intensität der Gesamtdissipation der mechanischen Energie W auftritt. Die gemeinsamen Einwirkungen verschiedener mechanischer Eingriffe werden im Modell durch die Erfassung der Gesamtdissipation als Summe der Dissipationen repräsentiert, die den einzelnen mechanischen Einflüssen entsprechen. Neben der üblichen Makrodissipation W_M durch viskose Reibung berücksichtigt das Modell auch die Mikrodissipation W_N infolge von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten in der Infrastruktur des heterogenen Mediums (hydrodynamisches Rauschen).

Ausführlicher wird die einfache Makroscherströmung mit konstantem Rauschen untersucht, die durch eine konstante Schergeschwindigkeit D und eine konstante Mikrodissipation $W_N = W_0$ charakterisiert ist, die verhältnismäßig leicht zwecks

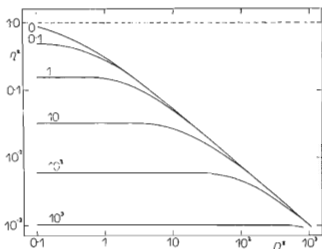


ABB. 3

Eyringsches Modell der generalisierten Viskositätsfunktion

Die bezogenen Parameter η_{DW}^* , D^* und W_N^* sind durch die Gleichungen (27a,b,c) eingeführt, die Zahlenwerte bei den einzelnen Kurven entsprechen den Werten der Größe $W_N^* = \text{const.}$ Die gestrichelte Kurve $\eta^* = 1$ entspricht dem Verlauf der GVF für $W_N^* \rightarrow 0$ und $D^* \rightarrow 0$.

Beglaubigung des vorgeschlagenen rheologischen Modells experimentell realisiert werden kann.

Die Nachprüfung besteht in der Vermessung der scheinbaren Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit D und von den Bedingungen der Vibration (Frequenz und Amplitude). Diese primären Angaben können zur Korrelation der Mikrodissipation W_N in Abhängigkeit von den Bedingungen der Vibration für die einzelnen untersuchten Substanzen verarbeitet werden.

Vorläufige Versuche^{8,9,13,14}, die in einem Rotationsviskosimeter mit vibrierender Meßhülse durchgeführt wurden, sprechen dafür, daß eine derartige Korrelation aufgefunden werden kann. In einigen Fällen^{8,9} erwies sich sogar eine Korrelation in Form der Gl. (8) als gut erfüllt.

Die fundamentalen qualitativen Schlußfolgerungen der in Vorschlag gebrachten Theorie, d. h. daß

a) für $W_M \ll W_N$, d. h. für $D \rightarrow 0$ bei $W_N \neq 0$ immer – also auch bei Substanzen mit viskoplastischer Fließgrenze – eine endliche Grenzviskosität existiert und daß

b) für $W_M \gg W_N$, d. h. für genügend hohe Werte von D , die einzelnen Äste der generalisierten Viskositätsfunktion mit ihrem Verlauf für $W_N = 0$ zusammenfallen, konnten bei allen bisher untersuchten thixotropen Suspensionen^{8,9,13,14} experimentell bestätigt werden.

Der in Punkt (a) angeführte Schluß ermahnt zur Vorsicht bei der Auswertung von Rheogrammen viskoplastischer Substanzen im Bereich niedriger D -Werte. Gewöhnlich ist es nicht möglich während der Messungen sämtliches hydrodynamisches Rauschen – d. h. Folgen von Erschütterungen in der Umgebung der Messeinrichtung, Übertragung der Erregungen aus dem Triebwerk oder einfach nur Fluktuationen der Ortsgeschwindigkeiten als Folge der Heterogenität der Probe – auszuschließen, so daß anstelle des Rheogramms $\eta = h[D] \equiv \eta_{DW}[D, 0]$ eher ein Pseudorheogramm resultiert, dessen Verlauf einem der Äste der GVF, $\eta_{DW}[D, W_N]$, für $W_N \neq 0$ entsprechen kann. Das Ausmaß dieses Effekts ergibt sich in den Abb. 2 und 3 für das Bingham'sche und Eyring'sche Modell durch den unterschiedlichen Verlauf der Abhängigkeiten $\eta^*(D^*)$ für $W^* = 0$ und für von Null abweichende Werte von W^* . Am deutlichsten tritt dieser Effekt bei viskoplastischen, thixotropen Materialien mit einer Fließgrenze in Erscheinung, bei welchen für $D \rightarrow 0$ im Fall von $W^* = 0$ die Relation $\eta^* \sim 1/D^* = 0$ gilt, wohingegen für $W_N^* \neq 0$ dann $\eta^* \rightarrow \text{const.}$ ist.

Die Autoren danken Prof. V. Bažant für seine Unterstützung bei den Untersuchungen der Mechanik konzentrierter Suspensionen, über deren Teilergebnisse in dieser Arbeit berichtet wird.

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

a	Amplitude der harmonischen Bewegung, cm
$\mathbf{D} = \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T$	Deformationsgeschwindigkeitstensor, s^{-1}
$D = (\frac{1}{2} \mathbf{D} : \mathbf{D})^{1/2}$	skalare Deformationsgeschwindigkeit, s^{-1}

$H[D]$	Materialfunktional, Poise
$h[D]$	Materialviskositätsfunktion, Poise
I	Einheitstensor
K	Konsistenzkoeffizient des Potenzmodells, $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{n-2}$
$M[W]$	Materialfunktional, Poise
$m[W]$	Materialfunktion, Poise
n	dimensionsloser Fließindex des Potenzmodells
P	isotroper Druck, $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$
r	Radiusvektor, cm
t, s, q	Zeitveränderliche, s
v	Geschwindigkeit, cm s^{-1}
W	Intensität der Dissipation der mechanischen Energie, $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-3}$
W_M	Dissipation durch Makroströmung, $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-3}$
W_N	Dissipation durch hydrodynamisches Rauschen, $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-3}$
η	augenblickliche Viskosität, Poise
$\eta_{DW}[D, W_N]$	generalisierte Viskositätsfunktion, Poise
τ	Spannungstensor, $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$
ω	Kreisfrequenz der harmonischen Bewegung, s^{-1}
μ_B	Parameter des Bingham'schen Modells, Poise
τ_B	Parameter des Bingham'schen Modells, $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$
μ_1	Parameter des Eyring'schen Modells, Poise
τ_1	Parameter des Eyring'schen Modells, $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$

LITERATUR

1. Fredrickson A. G.: A.I.C.H.E. J. 16, 436 (1970).
2. Harris J.: Rheol. Acta 6, 6 (1967).
3. Bauer W. H., Collins E. A.: *Thixotropy and Dilatancy*, im Sammelwerk *Rheology* (F. R. Eirich, Ed.), Vol. 4. Academic Press, London 1967.
4. Reiner M., Scott-Blair G. W.: *Rheological Terminology*, im Sammelwerk *Rheology* (F. R. Eirich, Ed.), Vol. 4. Academic Press, London 1967.
5. Kim H. T., Brodkey R. S.: A.I.C.H.E. J. 14, 61 (1968).
6. Brenner H.: *Suspension Rheology*, im Sammelwerk *Progress in Heat and Mass Transfer* (W. R. Schowalter, Ed.), Vol. 5. Pergamon Press, London 1972.
7. Glasstone S., Laidler L. K., Eyring H.: *The Theory of Rate Processes*. McGraw Hill, New York 1941.
8. Wein O., Wichterle K.: Nichtveröffentlichte Ergebnisse.
9. Wein O.: Chem. průmysl 22, 429 (1972).
10. Brown J. P., Pinder K. L.: Can. J. Chem. Eng. 49, 38 (1971).
11. Coleman B. D., Markowitz H., Noll W.: *The Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids*. Springer, Berlin 1966.
12. Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N.: *Transport Phenomena*. Wiley, New York 1960.
13. Wein O., Wichterle K., Mitschka P.: Nichtveröffentlichte Ergebnisse.
14. Wein O.: Nichtveröffentlichte Ergebnisse.

Übersetzt vom Autor (P. M.).