

Scherverhalten kolloidaler Lagenphasen in Rohrströmungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von

Thorsten Preis



Mainz, 2004

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung	4
2	Kolloidale Dispersionen unter Scherung	7
2.1	Kolloidale Dispersionen.....	7
2.2	Elektrostatische Stabilisierung kolloidaler Dispersionen	10
2.3	Fließgesetz	17
2.4	Rheometer und Viskosimeter	19
2.5	Statische Lichtstreuung an kolloidalen Dispersionen	24
2.6	Korrelationsfunktion	36
2.7	Phasen- und Fließverhalten	40
3	Fließverhalten in zylindrischer Schergeometrie	55
3.1	Phasen- und Fließverhalten metastabiler Schmelzen	55
3.2	Navier-Stokes-Gleichung für Mehrphasenfluss	61
3.3	Anpassung des Geschwindigkeitsprofils	62
3.4	Viskosität des Gesamtsystems	66
4	Optisch zugängliche Scherapparatur	71
4.1	Probenpräparation	71
4.2	Dichtigkeit des Umpumpkreislaufes	74
4.3	Druckabfall über die Scherzelle	76
4.4	Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm der Dispersion	78
4.5	Optischer Aufbau	84
4.6	Justage des optischen Aufbaus	88
4.7	Rauschverhalten des Messaufbaus	88
5	Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen	90
5.1	Darstellung der Messergebnisse.....	90
5.2	Korrektur und Beschreibung der Frequenzspektren	96
5.3	Diskussion der Messergebnisse	101
5.4	Interpretation der Messergebnisse.....	120
6	Zusammenfassung	126
7	Anhang	129
7.1	Geschwindigkeitsprofil für Mehrphasenfluss	129
7.2	Volumenanteil der Lagenphase	131
8	Literaturverzeichnis	133

1 Einleitung

Kolloidale Partikel, dispergiert in einem flüssigen Medium, zeigen analog zu atomarer Materie die Eigenschaft, in Abhängigkeit ihrer interpartikulären Wechselwirkung Gleichgewichtsphasen geordneter oder ungeordneter Struktur zu bilden. Im Vergleich zu atomarer Materie, ist die Untersuchung von Phasenumwandlungen aufgrund der kolloidspezifischen Zeit- und Längenskalen experimentell ohne großen Aufwand zu realisieren. So besteht die Möglichkeit, unter Verwendung von Lichtmikroskopie bzw. Lichtstreuung direkt Informationen aus dem Orts- bzw. Impulsraum kolloidaler Teilchen zu erhalten. Des Weiteren ist es möglich, die interpartikuläre Wechselwirkung experimentell durch Variation der Präparationsparameter zu steuern. Aus diesen Gründen eignen sich kolloidale Dispersionen mit wohldefinierten Partikeleigenschaften als Modellsysteme zum Studium des Phasenverhaltens weich kondensierter Materie. [1,2,3,4,5,6]

In den vergangenen Jahren ist es insbesondere unter Verwendung von aus monodispersen sphärischen Kolloidteilchen bestehenden Systemen gelungen, Analogien zum Phasenverhalten atomarer Materie nachzuweisen. Das Gleichgewichts-Phasendiagramm rein repulsiv wechselwirkender Systeme zeigt zum Beispiel Bereiche reiner bcc- bzw. fcc-geordneter Struktur, rein fluider Struktur sowie einen für Phasenumwandlungen erster Ordnung charakteristischen Übergangsbereich, in dem beide Phasen existieren. Bei schneller Erhöhung der Partikelanzahldichte ist darüber hinaus ein Übergang von der kristallin geordneten in eine glasartige Phase beobachtet worden. [7,8]

Die Verwendung kolloidaler Systeme hat überdies in der letzten Zeit das Studium dynamischer Prozesse wie beispielsweise die Nukleation und das Wachstum in unterkühlten Schmelzen [9,10], Strukturrelaxationen [11], sowie transversale [12] und longitudinale [13] Gitterschwingungen ermöglicht, deren Untersuchung in atomaren Systemen aufgrund ihres stark verkürzten zeitlichen Ablaufs unmöglich oder nur sehr aufwendig zu realisieren ist.

Im Gegensatz zum Gleichgewichts-Phasenverhalten, das durch umfangreiche Studien in den letzten Jahren weitgehend verstanden worden ist, ist das Phasenverhalten kolloidaler Dispersionen unter dem Einfluss eines scherenden Feldes derzeit noch Gegenstand kontroverser Diskussion. [14,15,16,17,18] Bisher durchgeführte experimentelle Untersuchungen in Schergeometrien, die von Kegel-Platte-über Platte-Platte-Geometrien bis zu zylindrischen Schergeometrien reichen, haben

gezeigt, dass es möglich ist, im Gleichgewicht kristallin geordnete Systeme unter Fluss in eine metastabile Scherschmelze zu überführen. [19,20,21] Diese Phasenumwandlung vollzieht sich über mehrere Zwischenstufen abnehmender Symmetrie: Kristallin geordnete Strukturen können sich unter dem Einfluss eines scherenden Feldes vor dem Übergang in eine fluide Phase zunächst in zweidimensional geordnete Strukturen, sogenannte Lagenphasen, umwandeln, die sich sowohl in ihrer Struktur als auch in ihrem Gleitmechanismus unter Scherung unterscheiden. [22] Des Weiteren wurde von einigen Autoren die Existenz von eindimensionalen, perlschnurartig geordneten Strukturen, sogenannter Strings, vor dem Übergang in eine ungeordnete, fluide Struktur beschrieben. [23,24,25,26] Treibender Mechanismus dieser Phasenumwandlung ist eine Stoßverminderung der kolloidalen Teilchen bei perlschnurartiger Anordnung unter Scherung, wohingegen ein auf die Struktur des kolloidalen Systems stabilisierend wirkender Einfluss von präparationsbedingten Wänden unter gleichen Scherbedingungen zur Bildung von zweidimensional geordneten Strukturen führt. Je nach Präparationsparameter sowie Scherbedingungen treten diese Phasen separat oder in Koexistenz auf. [27]

Bei der Realisierung eines volumenflusskontrollierten Scheraufbaus wurden darüber hinaus nicht-stationäre Phasenverteilungen innerhalb einer zylindrischen Scherzelle beobachtet, die sich im Verlauf des Flusses durch ein Wachstum des Volumenanteils einer höherdimensionalen Struktur bei gleichzeitiger Abnahme des Anteils einer niederdimensionalen Struktur auszeichnen. [28] Der mit zunehmendem Volumenfluss durch die Zelle beobachtete mehrstufige Schmelzprozess der Dispersion wird von einer kontinuierlichen Scherverdünnung des Gesamtsystems begleitet, die beim Auftreten einer weiteren Phase in der Phasenverteilung durch einen Anstieg der Viskosität des Gesamtsystems unterbrochen wird. Das Fließverhalten des Gesamtsystems ist somit sowohl nicht-Newtonsch als auch nicht-monoton. [29]

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Scherverhalten von im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-polykristallin geordneten und in Mehrphasenkoexistenz innerhalb von Rohrströmungen auftretenden kolloidalen Strukturen zu untersuchen. Dabei sollte das Fließverhalten dieser Phasen durch direkte Analyse ihrer Geschwindigkeitsprofile bestimmt und der Gleitmechanismus dieser Strukturen mittels Analyse der zeitabhängigen Bewegung eines Streureflexes untersucht werden, um Rückschlüsse auf den Mechanismus der Phasenübergänge in Bezug auf Struktur- und Bewegungsänderungen ziehen zu können.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden die Wechselwirkung zwischen kolloidalen Partikeln in einem Dispersionsmedium sowie deren Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsphasenverhalten erläutert, gefolgt von einer kurzen Darstellung der Grundlagen der Strukturuntersuchung kolloidaler Dispersionen mittels statischer Lichtstreuung.

Die Untersuchung des Fließverhaltens einer kolloidalen Dispersion in einer Scherzelle zylindrischer Symmetrie durch Analyse ihrer Geschwindigkeitsprofile ist Gegenstand des dritten Kapitels. Dieser Teil der Arbeit ist eine direkte Weiterführung der in den Jahren 1990-1995 unter der Leitung von Prof. Dr. T. Palberg an der Universität Konstanz erstellten Dissertation von Dr. M. Würth.

Im vierten und fünften Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen zum Gleitmechanismus kolloidaler Strukturen in Rohrströmungen mittels Analyse der zeitabhängigen Bewegung eines Streureflexes erläutert. Im vierten Kapitel wird zunächst eine dazu realisierte, optisch zugängliche Scherapparatur vorgestellt und ein vorläufiges Nichtgleichgewichtsphasendiagramm der zur Untersuchung des Gleitmechanismus verwendeten kolloidalen Dispersion als Funktion ihrer Unterkühlung und der Schubspannung an der Zellwand der Scherzelle dargestellt. Das fünfte Kapitel dokumentiert und interpretiert die Messergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Gleitmechanismus kolloidaler Strukturen in Rohrströmungen.

Das sechste Kapitel bildet mit einer Zusammenfassung den Abschluss der vorliegenden Arbeit.

2 Kolloidale Dispersionen unter Scherung

2.1 Kolloidale Dispersionen

Als Dispersion bezeichnet man feste Teilchen, fein verteilt in einem flüssigen Medium. Liegt die Größe dieser Teilchen im Bereich zwischen einigen Nanometern und wenigen Mikrometern, so spricht man von einer kolloidalen Dispersion. [30] Kolloidale Dispersionen finden in vielen Bereichen der Industrie Verwendung, etwa in der Lebensmittel- oder der chemischen Industrie. [31,32] Ein Beispiel aus der Farb- und Lackindustrie ist die Dispersionsfarbe, bestehend aus Polystyrolpartikeln sowie TiO_2 -Plättchen mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern, dispergiert in Wasser. [33]

Die Aufrechterhaltung der feinen Dispergierung der festen Phase in der flüssigen Phase ist für die Stoffeigenschaften kolloidaler Dispersionen elementar und direkt an die Realisierung einer Stabilisation der kolloidalen Dispersion geknüpft. Durch ihre auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruhende Van-der-Waals-Anziehung ziehen sich kolloidale Teilchen gegenseitig an. [34] Wird diese Anziehung nicht durch eine repulsiv wirkende Wechselwirkung kompensiert, kommt es zu einer irreversiblen Koagulation der Teilchen. Ein vollständiges Verschmelzen wird lediglich durch die Bornsche Wechselwirkung, die zu einer Abstoßung beider Teilchen bei gegenseitiger Überlappung ihrer Elektronenhüllen führt, verhindert. [35]

Um ein Koagulieren der kolloidalen Teilchen im Dispersionsmedium aufgrund ihrer Van-der-Waals-Anziehung zu verhindern, wird die Dispersion über eine sterische oder elektrostatische Abstoßung der Teilchen stabilisiert. [36] In Abhängigkeit von der Reichweite der stabilisierenden interpartikulären Wechselwirkung spricht man in diesem Zusammenhang entweder von „harten“ oder „weichen“ Teilchen. In der Praxis werden harte Teilchen durch sterische, weiche Teilchen dagegen durch elektrostatische Stabilisation realisiert.

Die Anordnung von geladenen kolloidalen Teilchen innerhalb des Dispersionsmediums im thermodynamischen Gleichgewicht, das Gleichgewichtsphasenverhalten, ist im Allgemeinen neben der Partikelanzahldichte n_p weiterhin von der effektiven Ladung der Teilchen Z^* , der Dielektrizitätskonstanten des Dispersionsmediums ϵ

sowie der Ionenkonzentration c im Medium abhängig.¹ Das resultierende Phasendiagramm wäre multidimensional. Da die effektive Ladung der kolloidalen Teilchen in der Regel jedoch weder eine Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte noch von der Ionenkonzentration im Dispersionsmedium zeigt [37], besteht für konstante effektive Ladungen unter Beibehaltung des Mediums die Möglichkeit, das multidimensionale Phasendiagramm auf eine zweidimensionale Projektion mit den Variablen Partikelanzahldichte sowie Ionenkonzentration zu reduzieren und somit eine vereinfachte Darstellung des Phasenverhaltens kolloidaler Teilchen zur praktischen Nutzung zu erhalten. [10,38,55]

Harte Kugeln dagegen, deren Wechselwirkungspotential näherungsweise in Form einer Stufe durch

$$\Phi_{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq a \\ 0, & r > a \end{cases}, \quad (a \text{ Kugelradius}) \quad (2-1)$$

beschrieben werden kann, zeichnen sich durch ein eindimensionales Gleichgewichtsphasendiagramm aus, das nur vom Volumenbruch φ , auch Packungsdichte genannt, abhängig ist: [7]

$$\varphi = \frac{4}{3} \pi a^3 n_p. \quad (2-2)$$

In Abbildung 2-1 ist als Ergebnis der Untersuchungen von Pusey und van Megen das Phasenverhalten harter Kugeln exemplarisch anhand von sechs Proben sterisch stabilisierter kolloidaler Teilchen verschiedener Partikelanzahldichte, dispergiert in einem flüssigen Medium, dargestellt.²[39] Der Volumenbruch der gezeigten Proben nimmt von links nach rechts zu.

¹ Die effektive Ladung der Teilchen Z^* wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

² Die Proben bestehen aus sterisch stabilisierten sphärischen PMMA-Teilchen (Polymethylmethacrylate) mit einem Teilchenradius von 305 ± 10 nm, dispergiert in einem Gemisch aus Decalin und Schwefelkohlenstoff.

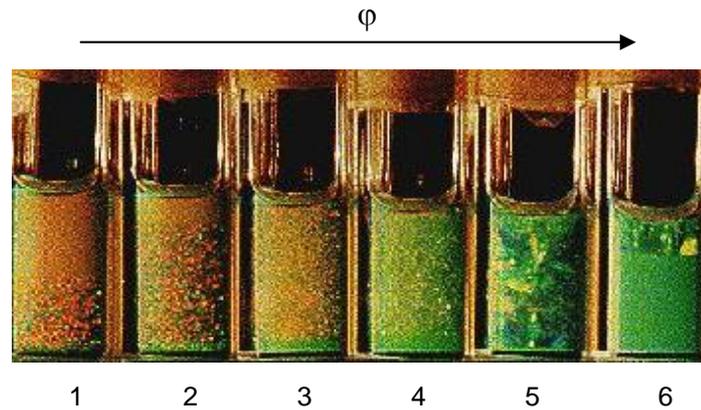


Abbildung 2-1: Hartkugelsysteme mit von links nach rechts zunehmendem effektivem Volumenbruch: $\varphi_1 \approx 0,51$, $\varphi_2 \approx 0,528$, $\varphi_3 \approx 0,555$, $\varphi_4 \approx 0,58$, $\varphi_5 \approx 0,597$, $\varphi_6 \approx 0,624$. [39]

Für effektive Volumenbrüche $\varphi \leq 0,494$ stellt sich eine rein fluide Ordnung, für effektive Volumenbrüche $0,545 \leq \varphi \leq 0,637$ (3. - 5. Probe von links) eine rein kristalline Ordnung der kolloidalen Teilchen ein.³ Die Keimbildung der Kristallite innerhalb dieses Volumenbruchintervalls variiert von homogener Nukleation bei geringen Volumenbrüchen (3., 4. Probe v. l.) bis zu heterogener Nukleation bei hohen Volumenbrüchen (5. Probe v. l.). Der Übergangsbereich mit Volumenbrüchen $0,494 < \varphi < 0,545$ (1., 2. Probe v. l.) zeigt Bereiche fluider und kristalliner Phasen in Koexistenz. Bei einem effektiven Volumenbruch von $0,74 < \varphi$ wird die dichteste Kugelpackung erreicht. Höhere Volumenbrüche können nicht erzielt werden. Bei schneller Erhöhung der Partikelanzahldichte in der kolloidalen Dispersion, ist für effektive Volumenbrüche $0,58 < \varphi$ ein Glasübergang der metastabilen Schmelze zu beobachten (6. Probe v. l.). Aufgrund des beschriebenen Hartkugelwechselwirkungspotentials sind die Phasenübergänge in Hartkugelsystemen rein entropisch getrieben. [40,41]

Das Gleichgewichts-Phasenverhalten elektrostatisch stabilisierter kolloidaler Dispersionen ist, wie bereits erwähnt, sowohl von ihrer Packungsdichte wie auch von der Wechselwirkung der Teilchen abhängig. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zum Scherverhalten kolloidaler Lagenphasen in Rohrströmungen wurden unter Verwendung elektrostatisch stabilisierter Dispersionen durchgeführt. Aus diesem Grund soll im Folgenden auf die Wechselwirkungen in elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Dispersionen sowie auf ihr Phasenverhalten näher eingegangen werden.

³ Den effektiven Volumenbruch erhält man aus Gleichung 2-2 unter Addition der Dicke der Stabilisationsschicht zum Hardkugelradius der Teilchen.

2.2 Elektrostatische Stabilisierung kolloidaler Dispersionen

Zur elektrostatischen Stabilisierung einer kolloidalen Dispersion werden die kolloidalen Teilchen mit Oberflächenladungen gleicher Polarität versehen. Eine häufig angewandte Art der Realisierung ist die Folgende: Auf die Oberfläche der Partikel werden Säuregruppen aufgebracht. Diese dissoziieren in einem polaren Lösungsmittel, wobei Protonen an das Lösungsmittel abgegeben werden und eine negative Oberflächenladung des Kolloidteilchens resultiert. [42] Die Verteilung in Lösung abgegebener Ladungen gleicher Polarität, der Koionen, und entgegengesetzter Polarität, der Gegenionen, sowie der aus dieser Verteilung resultierende Potentialverlauf wurde von Stern unter Verwendung einer in Abbildung 2-2 veranschaulichten Modellvorstellung beschrieben. [43] In diesem Modell wird von einer ebenen, negativ geladenen Oberfläche des kolloidalen Partikels ausgegangen.

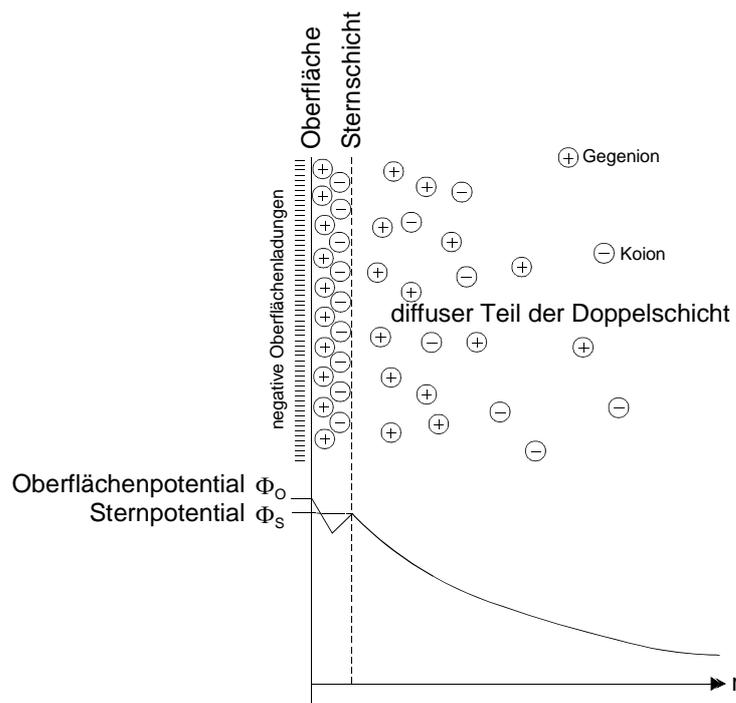


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Ladungsverteilung um eine ebene, negativ geladene Oberfläche eines kolloidalen Partikels und resultierender Potentialverlauf. In Abhängigkeit von der Entfernung zur Partikeloberfläche unterscheidet man die Sternschicht und den diffusen Teil der Doppelschicht.

In Abhängigkeit von der Entfernung zur Partikeloberfläche unterscheidet man die Bereiche Sternschicht und den diffusen Teil der Doppelschicht. Die Sternschicht befindet sich direkt an der Oberfläche des Partikels. Sie besteht aus fest angela-

gerten Koionen und Gegenionen. In der Modellvorstellung nach Stern sind am absoluten Nullpunkt der Temperatur alle im Dispersionsmedium befindlichen Ko- und Gegenionen auf der Partikeloberfläche kondensiert. Bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes befindet sich dagegen, bedingt durch thermische Diffusion der Ionen in das Dispersionsmedium, nur ein Teil der Ionen auf der Oberfläche des Partikels, wobei die erste fest angelagerte Ionenschicht aus Gegenionen besteht. Diese Schicht wird innere Helmholtz-Schicht genannt. Der inneren Helmholtz-Schicht folgt eine weitere Schicht aus fest angelagerten Koionen, die äußere Helmholtz-Schicht. Innere und äußere Helmholtz-Schicht bilden zusammen die sogenannte Sternschicht. Da die Ladungen der inneren wie auch der äußeren Helmholtz-Schicht fest an die Partikeloberfläche gebunden sind, ist der Potentialverlauf im Bereich der Sternschicht linear (vgl. Abbildung 2-2). Der in weiterer Entfernung zur Partikeloberfläche liegende Bereich besteht aus frei beweglichen Ionen, die den diffusen Teil der Doppelschicht um die Partikeloberfläche bilden. Im diffusen Teil der Doppelschicht zeigt das Potential einen exponentiellen Abfall mit steigender Entfernung von der Partikeloberfläche. [44,45]

Die positiv geladene Raumladungswolke bewirkt eine teilweise Abschirmung der negativen Teilchenladung. Durch Zugabe weiterer Salzionen, der Fremdionen, in das Dispersionsmedium ist es möglich, die Stärke dieser Abschirmung direkt zu beeinflussen und damit die elektrostatische interpartikuläre Wechselwirkung der Teilchen zu steuern. Im Grenzfall sehr hoher Fremdionenkonzentration kommt es zur vollständigen Abschirmung der elektrostatischen Repulsion. In diesem Fall findet eine Koagulation der Teilchen aufgrund ihrer Van-der-Waals-Anziehung statt.

Zur qualitativen Beschreibung der Wechselwirkungen in elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Dispersionen wird die adiabatische Näherung benutzt. Sie besagt, dass die Relaxation von Gegen- bzw. Fremdionen im Vergleich zum betrachteten kolloidalen Teilchen auf einer vernachlässigbar kleinen Zeitskala erfolgt.

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird die Verteilung der Ionen im Dispersionsmedium im Abstand r vom kolloidalen Teilchen durch eine Boltzmann-Gleichung beschrieben:

$$n_i(r) = n_{i0} \exp(-z_i e \Phi(r) / k_B T), \quad (2-3)$$

mit $n_i(r)$ als Anzahldichte der Ionen der Sorte i im Abstand r vom Teilchen, mit z_i als Ladungszahl der Ionen der Sorte i sowie mit e als Elementarladung, dem

elektrostatischen Potential $\Phi(r)$ im Abstand r vom Teilchen, der Boltzmann-Konstanten k_B und der absoluten Temperatur T . Mit $n_{i0}(r)$ wird die Anzahldichte der Ionen der Sorte i in sehr großer Entfernung vom kolloidalen Teilchen bezeichnet. In einem dielektrischen Medium wird das elektrostatische Potential um ein geladenes kugelsymmetrisches Teilchen durch die Poisson-Gleichung beschrieben:

$$\Delta\Phi(r) = -\frac{\rho_q(r)}{\varepsilon_0\varepsilon}. \quad (2-4)$$

In dieser Gleichung ist

$$\rho_q(r) = e \sum_i n_i(r) z_i \quad (2-5)$$

die Raumladungsdichte der Gegenionen und ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Nach Einsetzen der Boltzmann-Gleichung in die Poisson-Gleichung erhält man die Poisson-Boltzmann-Gleichung:

$$\varepsilon_0\varepsilon\Delta\Phi(r) = -e \sum_{i=1}^N z_i n_{i0} \exp(-z_i e\Phi(r)/k_B T). \quad (2-6)$$

Für kugelförmige Teilchen ist eine Lösung dieser Gleichung analytisch unmöglich. Unter der Annahme kleiner Potentiale, $q_i\Phi \ll k_B T$, ist es jedoch möglich, die Poisson-Boltzmann-Gleichung zu linearisieren. Diese linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung wird Debye-Hückel-Gleichung genannt:

$$\varepsilon_0\varepsilon\Delta\Phi_{DH}(r) = \frac{e^2\Phi_{DH}(r)}{k_B T} \sum_{i=1}^N z_i^2 n_{i0}. \quad (2-7)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung liefert das Debye-Hückel-Potential [46], das formal mit einem Yukawa-Potential mit Größenkorrekturterm identisch ist:

$$\Phi_{DH}(r) = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (2-8)$$

In dieser Gleichung bezeichnet

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \left(\sum_{i=1}^N n_{i0} z_i^2 \right)} \quad (2-9)$$

die inverse Debyesche Abschirmlänge. Z bezeichnet die Ladungszahl des kolloidalen Teilchens. Bezeichnet man weiterhin die Anzahldichte der einfach geladenen Salzionen mit n_s , wobei gilt:

$$n_s = 2000 N_A c_s, \quad (2-10)$$

mit N_A als die Avogadro-Konstante und c_s als die Konzentration zusätzlichen Salzes in mol/l, so gilt für die Debyesche Abschirmlänge:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} (n_p Z + 2000 N_A c_s)}. \quad (2-11)$$

Für hohe Ladungen ist die obige Annahme kleiner Oberflächenpotentiale nicht mehr zulässig. In diesem Fall führt ein von Alexander et al. gewählter Ansatz auf Grundlage des Poisson-Boltzmann-Cell-Modells, im Folgenden kurz als PBC-Modell bezeichnet, zu einer numerischen Lösung der nicht linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung in einer sphärischen Wigner-Seitz-Zelle. [47,48] Da die elektrische Feldstärke in einem kolloidalen Kristall aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung des Gesamtsystems am Rand der Wigner-Seitz-Zelle verschwinden muss, kann eine Lösung der linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung unter Variation der Parameter Z und κ an die numerische Lösung angepasst werden. Auf diese Weise erhält man eine Näherungsbeschreibung für das Wechselwirkungspotential, die in der Nähe der Wigner-Seitz-Zellgrenze gilt.

Als Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung unter Verwendung des PBC-Modells erhält man

$$\Phi_{\text{PBC}}(r) = \frac{Z_{\text{PBC}}^* e}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{e^{\kappa_{\text{PBC}} a}}{1 + \kappa_{\text{PBC}} a} \frac{e^{-\kappa_{\text{PBC}} r}}{r} \quad (2-12)$$

mit

$$\kappa_{\text{PBC}} = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} n_{\text{WS}}}. \quad (2-13)$$

In diesen Gleichungen bezeichnet Z_{PBC}^* die nach dem PBC-Modell renormalisierte Ladung des Teilchens, auch effektive Ladung genannt, Φ_{PBC} das effektive Potential sowie n_{WS} die Ionendichte am Rand der Wigner-Seitz-Zelle. Nennenswerte Abweichungen zwischen einem numerisch unter Verwendung des PBC-Modells ermittelten Potential und einem gefitteten Debye-Hückel-Potential treten lediglich in der unmittelbaren Nähe des Teilchens auf. Abbildung 2-3 zeigt exemplarisch den numerisch unter Verwendung des PBC-Modells ermittelten Potentialverlauf sowie das mit einer effektiven Ladung von $Z_{\text{PBC}}^* = 530$ gefittete Debye-Hückel-Potential für ein kolloidales Teilchen mit einem Durchmesser von $2a = 301 \text{ nm}$.

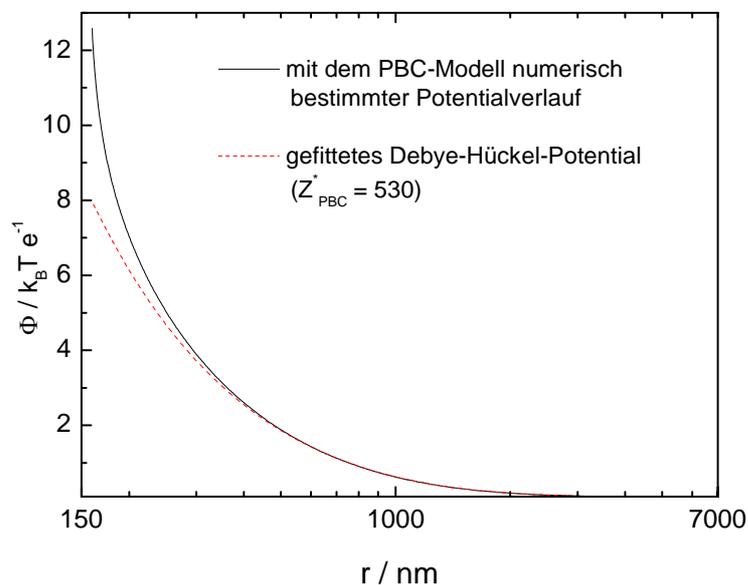


Abbildung 2-3: Mit dem PBC-Modell numerisch bestimmter Potentialverlauf sowie mit einer effektiven Ladung von $Z_{\text{PBC}}^* = 530$ gefittetes Debye-Hückel-Potential um ein kolloidales Teilchen mit einem Durchmesser von $2a = 301 \text{ nm}$.

Die effektive Ladung des kolloidalen Teilchens ist stets kleiner als seine Oberflächenladung. Ein wesentlicher Nachteil des PBC-Modells ist die Bestimmung des experimentell schwer zugänglichen Parameters n_{WS} . Aus diesem Grund wurde das PBC-Modell um die „Modifizierte Debye-Hückel-Aproximation“, im Folgenden als MDA bezeichnet, erweitert. [49,50] In der MDA wird die Ionendichte am Rand der Wigner-Seitz-Zelle durch die von den kolloidalen Teilchen durch Dissoziation hervorgerufene Anzahldichte von Gegenionen $n_p Z_{\sigma}^*$ sowie durch die Anzahldichte zugegebener Salzionen n_s ersetzt. Als Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung unter Verwendung der MDA erhält man

$$\Phi_{\text{MDA}}(r) = \frac{Z_{\sigma}^* e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{\kappa_{\text{MDA}}a}}{1 + \kappa_{\text{MDA}}a} \frac{e^{-\kappa_{\text{MDA}}r}}{r} \quad (2-14)$$

mit

$$\kappa_{\text{MDA}} = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon k_B T} (n_P Z_{\sigma}^* + 2000 N_A c_S)}. \quad (2-15)$$

Z_{σ}^* kann durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden. Damit sind alle den Potentialverlauf beeinflussenden Parameter (n_P , c_S , a , Z_{σ}^*) experimentell ohne großen Aufwand bestimmbar.

Von Bitzer et al. ist zum Beispiel empirisch gezeigt worden, dass durch die MDA eine sehr gute Näherung für den Potentialverlauf erreicht wird, da Z_{σ}^* nur sehr gering von Z_{PBC} abweicht. [51] Darüber hinaus haben weitere Autoren wie beispielsweise Robbins et al. und Palberg et al. nachgewiesen, dass eine große Anzahl experimenteller Untersuchungsergebnisse von Dispersionseigenschaften mit dem auf diese Weise erhaltenen Potentialverlauf über einen weit ausgedehnten Bereich von Teilchenanzahldichten und Salzkonzentrationen gut erklärbar sind. [52,53] Theoretischen Betrachtungen von v. Grunberg und Trizac zufolge liegt der maximale Fehler in Z_{σ}^* bzw. n_S bei etwa 20%. [54]

Die Summe aller zwischen zwei geladenen kolloidalen Teilchen wirkenden Wechselwirkungen wird im DLVO-Potential zusammengefasst.⁴ Dies sind die bereits zuvor genannte repulsiv wirkende Bornsche Wechselwirkung, die attraktiv wirkende Van-der-Waals-Wechselwirkung und die repulsiv wirkende elektrostatische Wechselwirkung.

Aufgrund des zuvor beschriebenen Einflusses der Salzkonzentration auf die Abschirmung der interpartikulären elektrostatischen Wechselwirkung, ist das Gleichgewichts-Phasenverhalten elektrostatisch stabilisierter kolloidaler Dispersionen neben der Packungsdichte weiterhin von der Salzkonzentration der Dispersion abhängig. [12]

⁴ Der Name „DLVO-Potential“ leitet sich von den vier Begründern der gleichnamigen Theorie, Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek, ab.

Ein von Würth et al. experimentell bestimmtes zweidimensionales Phasendiagramm einer elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Dispersion ist in Abbildung 2-4 beispielhaft dargestellt.⁵ [55]

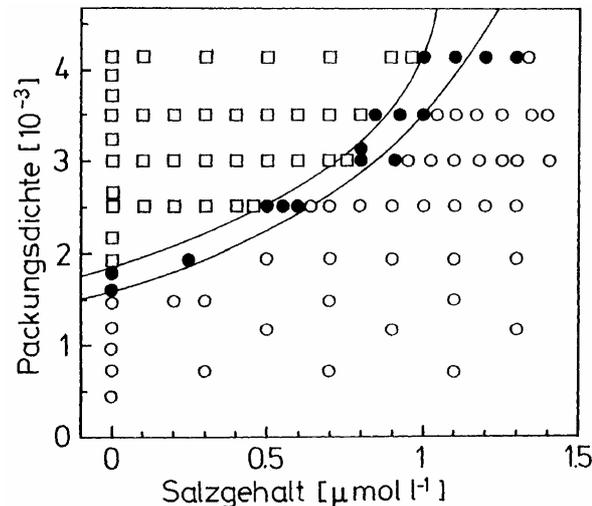


Abbildung 2-4: Gleichgewichts-Phasendiagramm einer elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Dispersion als Funktion der Packungsdichte und der Salzkonzentration. Die ungefüllten Kreise symbolisieren Bereiche fluiden Ordnung, die Quadrate Bereiche kristalliner Ordnung. Die gefüllten Kreise symbolisieren einen Übergangsbereich, in dem beide Phasen existieren. [55] Die Linien dienen zur Verdeutlichung der Phasengrenze.

Das Phasendiagramm zeigt einen Bereich rein fluiden Ordnung (ungefüllte Kreise) für geringe Packungsdichten bzw. hohe Salzkonzentrationen und einen Bereich rein kristalliner Ordnung (Quadrate) für hohe Packungsdichten bzw. geringe Salzkonzentrationen. Zwischen diesen beiden Bereichen besteht ein Übergangsbereich (gefüllte Kreise), in dem beide Phasen existieren. Analog zu sterisch stabilisierten kolloidalen Dispersionen reagieren elektrostatisch stabilisierte kolloidale Dispersionen auf eine Erhöhung der Packungsdichte mit der Ausbildung einer Fernordnung. Die Erhöhung der Salzkonzentration hingegen wirkt der Ausbildung einer Fernordnung durch die wachsende Abschirmung der interpartikulären elektrostatischen Wechselwirkung entgegen.

Abbildung 2-5 zeigt exemplarisch drei vollentsalzte Proben elektrostatisch stabilisierter kolloidaler Dispersionen mit Packungsdichten oberhalb der Kristallisationsgrenze.

⁵ Das dargestellte Phasendiagramm wurde unter Verwendung sphärischer Polystyrol-Latex-Partikel der Firma Seradyn, Inc., USA, Batch Number 2010 M9R, dispergiert in Wasser erstellt. Die Partikel besitzen einen mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung ermittelten hydrodynamischen Radius von 51 nm und eine effektive Ladung von $Z_{PBC}^* = 395$.



Abbildung 2-5: Kristalline Proben elektrostatisch stabilisierter kolloidaler Dispersionen mit von links nach rechts abnehmender Packungsdichte, die seitlich unter Verwendung einer Kaltlichtquelle beleuchtet wurden. [56]

Die Proben wurden seitlich unter Verwendung einer Kaltlichtquelle beleuchtet. Die zu erkennenden Farberscheinungen beruhen auf Bragg-Streuung des einfallenden Lichtes an unterschiedlichen Gitterebenen der Kristallite. Die von links nach rechts zunehmende Größe der Kristallite ist auf eine Abnahme der Packungsdichte und eine damit verbundene Abnahme der Nukleationsrate bei annähernd konstanter Kristallwachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen. [57]

2.3 Fließgesetz

Fließen bezeichnet die Eigenschaft eines Stoffes, auf eine von außen angreifende schernde Kraft durch eine kontinuierliche irreversible Verscherung nachzugeben. Flüssigkeiten zeigen diese Eigenschaft. Im Gegensatz dazu reagieren Festkörper unter gleichen Umständen durch eine reversible elastische Verscherung. [58]

Zur Quantifizierung einer von außen angreifenden scherenden Kraft und der dadurch verursachten Verscherung eines Stoffes werden im Falle einer reversiblen Reaktion des Stoffes die beiden physikalischen Größen der Schubspannung sowie der Verscherung definiert. Im Falle einer irreversiblen Reaktion des Stoffes wird die kontinuierliche Verscherung durch die Scherrate beschrieben. Abbildung 2-6 zeigt eine schematische Darstellung eines Volumenelementes der Kantenlänge x eines Stoffes unter Einwirkung einer scherenden Kraft.

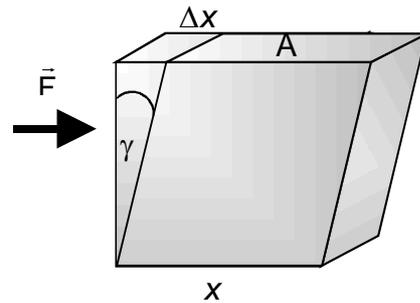


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung eines Volumenelementes eines Stoffes der Kantenlänge x unter Einwirkung einer scheren Kraft.

Die Schubspannung ist dabei definiert als Quotient aus Scherkraft und Scherfläche

$$\sigma = \frac{|\vec{F}|}{A}. \quad (2-16)$$

Im Fall eines Festkörpers wird die Verscherung definiert als⁶

$$\gamma = \frac{\Delta x}{x}. \quad (2-17)$$

Im Gegensatz zur konstanten Verscherung eines Festkörpers als Reaktion auf die Schubspannung reagiert eine Flüssigkeit mit einer kontinuierlichen zeitlichen Änderung des Scherwinkels. In diesem Fall wird eine Scherrate definiert als

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \gamma}{\Delta t}. \quad (2-18)$$

Theoretisch lassen sich Flüssigkeiten und Festkörper durch diese Art der Reaktion klar voneinander trennen. In der Realität gibt es jedoch eine Vielzahl von Systemen, die in Abhängigkeit von den Scherbedingungen beide Reaktionsformen zeigen können. [59] Beispielsweise zeigen einige Tonminerale wie z. B. Bentonite eine reversible elastische Reaktion bis zu einem Schwellwert der Schubspannung. Oberhalb dieses Schwellwertes beginnt das System plastisch zu fließen. Ihren Ursprung findet dieses Verhalten in einer mikroskopischen Plättchenstruktur des Tonminerals.⁷ Ohne Scherung sind die Plättchen verflochten und bilden eine feste Struktur, die bis zum

⁶ Die Gleichung ist nur im Bereich kleiner Verscherungen γ gültig, wo $\sin \gamma \approx \gamma$ gilt.

⁷ Tonminerale sind natürlich vorkommende kolloidale Teilchen. Die mikroskopische Plättchenstruktur ergibt sich aus der aus Schichtsilikaten aufgebauten molekularen Struktur der Tonminerale.

bereits erwähnten Schwellwert der Schubspannung bestehen bleiben kann. Oberhalb dieses Schwellwertes wird die Struktur zerstört, die Plättchen richten sich parallel zur Scherrichtung aus und das System beginnt zu fließen. [60,61] Aufgrund ihrer komplexen Struktur- und Fließeigenschaften werden Tonminerale bevorzugt in der Umwelttechnik, beispielsweise zur Abdichtung von Deponieuntergründen, eingesetzt. [62,63]

Im Allgemeinen ist die Scherrate in einer Flüssigkeit eine Funktion der einwirkenden Schubspannung,

$$\dot{\gamma} = f(\sigma). \quad (2-19)$$

Diese Gleichung, die als Fließgesetz bezeichnet wird, beschreibt die Abhängigkeit der Scherrate von der Schubspannung. Flüssigkeiten, deren Fließverhalten durch ein lineares Fließgesetz beschrieben werden kann, werden Newtonsche Flüssigkeiten genannt.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2-20)$$

Der Proportionalitätsfaktor η wird als Viskosität der Flüssigkeit bezeichnet. Er beschreibt die „Zähigkeit“ der Flüssigkeit. Ist die Viskosität keine Konstante, sondern eine Funktion der Scherrate und wächst die Viskosität mit steigender Scherrate, so spricht man von Scherverdickung. Von Scherverdünnung spricht man, wenn sich die Viskosität der Flüssigkeit konträr verhält. Wechselt das Fließverhalten zwischen Bereichen mit Scherverdickung bzw. –Verdünnung, so bezeichnet man es zusätzlich als nicht monoton.

2.4 Rheometer und Viskosimeter

Das Fließverhalten komplexer Systeme wird experimentell unter Verwendung von Rheometern studiert.⁸ Dies lässt sich unter Verwendung zweier grundsätzlich unterschiedlicher Methoden realisieren:

⁸ Das Studium des Fließverhaltens bezeichnet man als Rheologie.

1. Von Außen wird eine Schubspannung durch den experimentellen Aufbau vorgegeben. Als Funktion der Schubspannung wird die Scherrate im System gemessen.
2. Experimentell wird eine Scherrate im System vorgegeben und die Schubspannung, die zu ihrer Realisation nötig ist, als Funktion der Scherrate gemessen.

Rheometer, deren Funktion auf der ersten Methode beruhen, bezeichnet man demzufolge als spannungskontrolliert, solche, die auf der zweiten Methode beruhen, dagegen als scherratenkontrolliert. In der Praxis wird das Studium des Fließverhaltens komplexer Systeme im Wesentlichen unter Verwendung drei verschiedener Rheometertypen realisiert, deren Unterscheidungsmerkmal die Geometrie des erzeugten Scherfeldes ist.

In der Couette-Geometrie befindet sich das zu untersuchende System zwischen zwei Zylinderwänden, von denen die innere Wand unbewegt bleibt, während die äußere Wand um ihre Achse rotiert. [64] Abbildung 2-7 zeigt das Schema eines Couette-Rheometers.

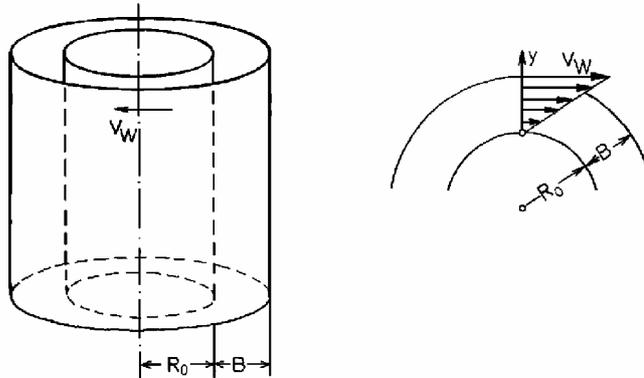


Abbildung 2-7: Couette-Rheometer: Das zu untersuchende System befindet sich zwischen zwei Zylinderwänden. Während die innere Zylinderwand unbewegt bleibt, dreht sich die äußere Wand mit der Geschwindigkeit v_W um ihre Längsachse. Für $B \ll R_0$ stellt sich zwischen den beiden Wänden eine ebene Schichtenströmung ein. [64]

Ist die Breite B des Spaltes zwischen den beiden Zylinderwänden gegen den Radius R_0 der inneren Zylinderwand zu vernachlässigen, so stellt sich zwischen den Zylinderwänden eine ebene Schichtenströmung konstanter Scherrate ein. Das zugehörige Fließprofil ist linear. Der innere Zylinder ist an einem Torsionsfaden aufgehängt. Anhand der Verdrehung dieses Fadens wird das Drehmoment, das auf den inneren Zylinder wirkt, gemessen. Ist das Drehmoment auf den inneren Zylinder bekannt, so

lässt sich unter Berücksichtigung der Zylinderabmessungen die Schubspannung auf das System berechnen. Das Couette-Rheometer arbeitet also scherratenkontrolliert. Bei der Kegel-Platte-Geometrie befindet sich das zu untersuchende System zwischen einer ebenen Platte und einem Kegel, der sich mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω um seine Symmetrieachse dreht. [64] Abbildung 2-8 ist die schematische Darstellung eines Kegel-Platte-Rheometers.

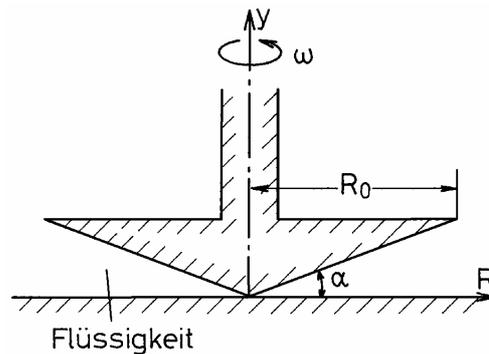


Abbildung 2-8: Kegel-Platte-Rheometer: Das zu untersuchende System befindet sich zwischen einer feststehenden, ebenen Platte und einem Zylinder, der mit der Winkelgeschwindigkeit ω um seine Symmetrieachse rotiert. Der Winkel α zwischen Platte und Kegel wird so gewählt, dass sich eine ebene Schichtenströmung einstellt. [64]

Der Winkel α zwischen Kegel und Platte wird so gewählt, dass die Scherrate über das Gesamtsystem konstant ist und sich zwischen Kegel und Platte eine ebene Schichtenströmung einstellt. Auf die Platte wird ein Drehmoment ausgeübt, das, analog zum Couette-Rheometer, unter Verwendung eines Torsionsfadens gemessen wird. Unter Berücksichtigung der Kegelgeometrie wird aus dem Drehmoment die Schubspannung auf das System berechnet. Das Kegel-Platte-Rheometer arbeitet somit ebenfalls scherratenkontrolliert.

Ersetzt man den Kegel in dieser Schergeometrie durch eine zweite Platte, so ist die Scherrate im System eine Funktion des Abstandes von der Rotationsachse. Aus diesem Grund ist die Realisation einer annähernd ebenen Schichtenströmung in der Platte-Platte-Geometrie nur lokal möglich. Dazu muss der Abstand zwischen den beiden Platten so weit reduziert werden, dass die Scherrate in radialer Richtung gegenüber der Scherrate in Richtung parallel zur Rotationsachse vernachlässigt werden kann. In Abbildung 2-9 wird eine schematische Darstellung eines Schnitts durch ein von R. Biehl im Rahmen seiner Dissertation konstruierten, optisch zugänglichen Platte-Platte-Rheometers gezeigt. [65] Da auf die von Biehl durchgeführten Untersuchungen zur optischen Mikroskopie an gescherten kolloidalen Suspensionen

im Abschnitt 2.7 der vorliegenden Arbeit noch näher eingegangen wird, soll dieser Aufbau hier kurz beschrieben werden.

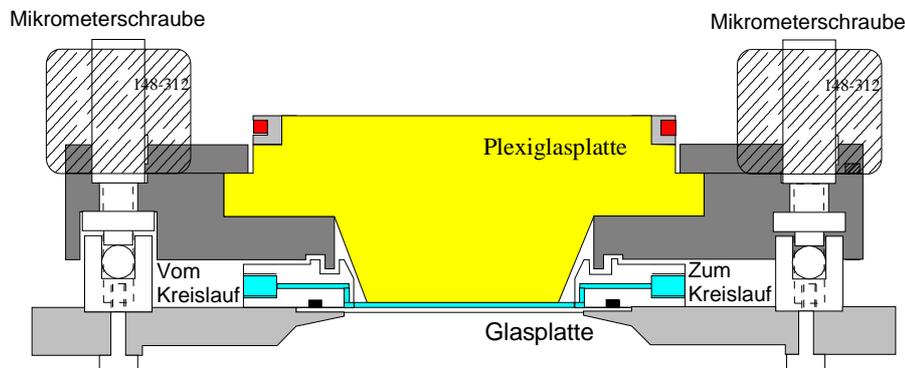


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung eines Schnittdurchs eines von R. Biehl konstruiertes, optisch zugängliches Platte-Platte-Rheometer. Das zu untersuchende System befindet sich zwischen einer feststehenden Glasplatte (unten) und einer um ihre Symmetrieachse rotierenden Plexiglasplatte (oben). Unter Verwendung eines inversen Mikroskops ist das System unter Scherung optisch zugänglich. [65]

Das zu untersuchende System, in der Abbildung türkis dargestellt, befindet sich zwischen einer feststehenden Glas- und einer rotierenden Plexiglasplatte (gelb). Es wird unter Verwendung eines in Abschnitt 3.1 noch näher beschriebenen Umpumpkreislaufs präpariert. Bei Untersuchungen unter Scherung wird dieser Kreislauf blockiert. Zur Justage des Plattenabstandes sowie ihrer Parallelität dienen drei Mikrometerschrauben.⁹ Durch die untere Glasplatte ist das unter Scherung befindliche System optisch zugänglich. Bei Verwendung eines inversen Lichtmikroskops kann es direkt auf Bewegungen im Ortsraum untersucht werden.

Eine weitere, leicht zu realisierende, jedoch von den zuvor beschriebenen Scheraufbauten prinzipiell abweichende Methode zur Untersuchung des Fließverhaltens von unter Scherung befindlichen Systemen, wird unter Verwendung eines Kapillarviskosimeters realisiert. Im Kapillarviskosimeter befindet sich das zu untersuchende System, getrieben durch eine hydrostatische Druckdifferenz $\Delta p = p_1 - p_2$, unter Fluss durch eine meist zylindrische Scherzelle der Länge l und vom Radius R . Abbildung 2-10 zeigt eine schematische Darstellung eines derartigen Kapillarviskosimeters. [66]

⁹ Da es sich bei der Abbildung um eine schematische Darstellung eines Schnittdurchs handelt, sind lediglich zwei der drei Mikrometerschrauben zu sehen.

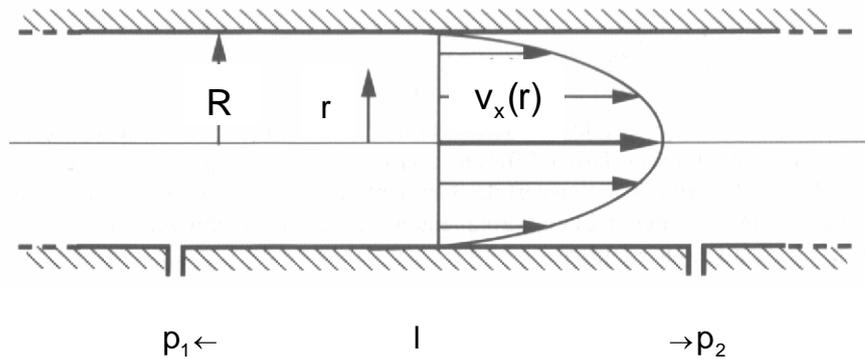


Abbildung 2-10: Kapillarviskosimeter, realisiert durch eine zylindrische Scherzelle der Länge l , Radius R und Geschwindigkeitsprofil $v_x(r)$ einer Newtonschen Flüssigkeit. [66]

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Scheraufbauten handelt es sich beim Kapillarviskosimeter weder um einen spannungs- noch um einen scherratenkontrollierten Aufbau. Statt dessen stellt sich unter Fluss des Systems durch die Scherzelle ein Gleichgewicht aus Druckdifferenz $\Delta p = p_1 - p_2$ und Viskositätsspannung σ ein. Das resultierende Geschwindigkeitsprofil einer Newtonschen Flüssigkeit ist parabolisch. Sind die Druckdifferenz über die Zelle, im Folgenden als Druckabfall bezeichnet, sowie die geometrischen Abmessungen der Scherzelle und die Viskosität η der Flüssigkeit bekannt, so kann das Durchflussvolumen pro Zeiteinheit, nachfolgend als Volumenfluss dV/dt bezeichnet, berechnet werden. Dazu betrachte man als Volumenelement einen Zylinder vom Radius r als mit der Strömung mitbewegt. Aus einer Bilanzgleichung der Kräfte erhält man:

$$\pi r^2 \Delta p = -2\pi r l \eta \dot{\gamma} = -2\pi r l \eta \frac{\partial v_x(r)}{\partial r} \quad (2-21)$$

bzw.

$$\frac{\partial v_x(r)}{\partial r} = -\frac{\Delta p}{2\eta l} r. \quad (2-22)$$

Wegen der Haftung der Flüssigkeit an der Rohrwand ist $v(R) = 0$ und es folgt:

$$v_x(r) = -(v_x(R) - v_x(r)) = -\int_r^R \frac{\partial v_x}{\partial r} dr = \frac{\Delta p}{4\eta l} (R^2 - r^2). \quad (2-23)$$

Für das Volumen des betrachteten Elementes gilt:

$$dV = 2\pi r v_x(r) dr dt = 2\pi \frac{\Delta p}{4\eta l} (R^2 - r^2) r dr dt. \quad (2-24)$$

Daraus folgt für den Gesamtvolumenfluss durch die Zelle:

$$\left(\frac{dV}{dt} \right)_{\text{Gesamt}} = \frac{\pi \Delta p}{2\eta l} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr = \frac{\pi \Delta p}{8\eta l} R^4. \quad (2-25)$$

Gleichung 2-25 ist das Hagen-Poiseuille-Gesetz. [66] Umgekehrt kann bei bekannten geometrischen Abmessungen der Zelle aus dem Druckabfall und dem Volumenfluss durch die Zelle die Viskosität des Gesamtsystems berechnet werden.

2.5 Statische Lichtstreuung an kolloidalen Dispersionen

Ziel eines statischen Lichtstreuexperimentes ist die Analyse einer räumlichen Struktur, in der sich mikroskopische Teilchen anordnen. Die Wellenlänge des verwendeten Lichtes sollte dabei von der gleichen Größenordnung wie die interpartikulären Abstände der zu untersuchenden Struktur sein. Daher wird die Untersuchung atomarer Strukturen unter Verwendung von Röntgenstrahlung durchgeführt. [67] Da die typischen Längenskalen in kolloidalen Systemen im Bereich von einigen Nanometern bis hin zu wenigen Mikrometern liegen, ist es bei der Strukturanalyse dieser Systeme möglich, Licht mit einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich zu verwenden. [68,69,70] Im Bereich hoher Packungsdichten ist eine Analyse kolloidaler Strukturen mittels Lichtstreuung aufgrund der verstärkt auftretenden Mehrfachstreuung innerhalb der Probe erschwert. Aus diesem Grund haben sich in den letzten Jahren die Kleinwinkelneutronenstreuung sowie die Röntgenstreuung als geeignete Analyseverfahren kolloidaler Strukturen mit hohen Packungsdichten im Gleichgewicht sowie unter Scherung etabliert. [71,72,73]

Im Folgenden sollen die Grundlagen der statischen Lichtstreuung an sphärischen Kolloidteilchen in einem wässrigen Medium kurz erläutert werden. Abbildung 2-11 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines statischen Lichtstreuexperimentes.

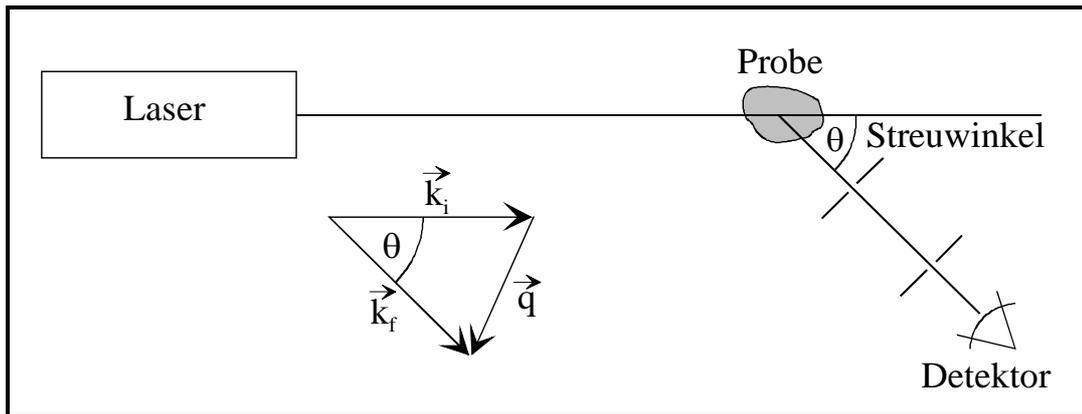


Abbildung 2-11: Prinzipieller Aufbau eines statischen Lichtstreuexperimentes. Durch den experimentellen Aufbau wird der Streuwinkel θ vorgegeben.

In einem statischen Lichtstreuexperiment wird das zu untersuchende System mit einem monochromatischen, polarisierten Lichtstrahl beleuchtet. Das durch das System gestreute Licht wird unter Verwendung einer Detektionsoptik unter einem durch den experimentellen Aufbau vorgegebenen Streuwinkel θ detektiert. Die Intensität des vom Probenvolumen gestreuten Lichtes als Funktion des Streuwinkels, das Streubild, ist im Allgemeinen eine Funktion der Wellenlänge des eingestrahlenen Lichtes λ , der Struktur der Probe sowie deren Orientierung zum einfallenden Strahl. Für den Streuvektor \vec{q} gilt:

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f, \quad (2-26)$$

wobei \vec{k}_i bzw. \vec{k}_f den Wellenvektor des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes bezeichnet. Das Streuvolumen V_s ergibt sich aus der Überlagerung des von der Lichtquelle beleuchteten mit dem von der Detektionsoptik aufgefangenen Probenvolumens und ist im Allgemeinen eine Funktion des Streuwinkels. Für quasielastische Lichtstreuung, in der der Energieübertrag der Strahlung auf das streuende Teilchen zu vernachlässigen ist, gilt:

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2-27)$$

In diesem Fall lässt sich der Betrag des Streuvektors durch

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2-28)$$

berechnen, wobei n die Brechzahl im Probenvolumen angibt.

In einem Lichtstreuexperiment wird durch den Detektor nicht die von der Zeit t abhängige elektrische Feldstärke des von der Probe gestreuten Lichtes

$$\vec{E}_S(t) = \int_{V_S} \xi(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \vec{E}_0 e^{i\omega t} d\vec{r}, \quad (2-29)$$

mit \vec{E}_0 als Amplitude der elektrischen Feldstärke des Streulichtes sowie $\xi(\vec{r})$ als Streustärke eines Volumenelementes am Ort \vec{r} innerhalb des Streuvolumens aufgenommen, sondern eine von der Zeit und dem Streuvektor abhängige Lichtstreuintensität $I(\vec{q}, t)$ gemessen.¹⁰ Im Allgemeinen wird die Intensität des gestreuten Lichtes über einen im Vergleich zur ihrer zeitlichen Veränderung ausreichend langen Zeitraum T_{Mess} detektiert, so dass als Messgröße eine zeitlich gemittelte Lichtstreuintensität

$$I(\vec{q}) = \langle I(\vec{q}, t) \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} \langle \vec{E}_S(t) \vec{E}_S^*(t) \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} \int_0^{T_{\text{Mess}}} \vec{E}_S(t) \cdot \vec{E}_S^*(t) dt, \quad (2-30)$$

mit ϵ_f als Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmediums sowie μ_0 als magnetische Permeabilität des Vakuums resultiert. Bei Vorliegen einer fest geordneten Struktur der streuenden Probe besteht durch die Periodizität des Gitters die Möglichkeit, den Streuanteil nur einer Elementarzelle zu betrachten. Bezeichnet \vec{r}_i bzw. \vec{r}_j den Ortsvektor zum i -ten bzw. j -ten Teilchen innerhalb der Elementarzelle, so ergibt sich für die Streuintensität der Elementarzelle: [74]

$$I_{\text{EZ}}(\vec{q}) = I^* \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i(\vec{q}) b_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle, \quad (2-31)$$

mit N als Anzahl der Teilchen pro Elementarzelle. $b_i(\vec{q})$ bzw. $b_j(\vec{q})$ sind die Streuamplituden des i -ten bzw. j -ten Teilchens:

¹⁰ Die Streustärke beschreibt die relative räumliche Veränderung der Dielektrizitätskonstante im Streuvolumen $\xi(\vec{r}) = (\epsilon(\vec{r}) - \epsilon_f) / \epsilon_f$ durch Vorhandensein der kolloidalen Partikel gegenüber der Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmediums ϵ_f .

$$b_{i,j}(\vec{q}) = \int_{V_{i,j}} d\vec{r}' \xi(\vec{r}') e^{i(\vec{k}_{i,j} - \vec{k}_f) \vec{r}'} \vec{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (2-32)$$

mit $\vec{r} = \vec{r}_{i,j} + \vec{r}'$, wobei $\vec{r}_{i,j}$ den Ortsvektor zum Schwerpunkt des i,j -ten Partikels mit Volumen $V_{i,j}$ darstellt, sowie

$$I^* = \frac{V_s}{R^2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} |\vec{E}_0|^2 n_p (\hat{n}_s \hat{n}_0)^2 \quad (2-33)$$

ist. In Gleichung 2-33 bezeichnet \hat{n}_0 bzw. \hat{n}_s die Polarisationsrichtung des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes, n_p die Partikelanzahldichte und R den Abstand des Detektors von der streuenden Probe. Im Falle von sphärischen Kolloidteilchen gleicher Größe sind alle Streuamplituden gleich, so dass sich Gleichung 2-31 vereinfachen lässt zu:

$$I_{EZ}(\vec{q}) = I^* b(\vec{q})^2 \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle. \quad (2-34)$$

Nach Erweiterung mit $b(\vec{q} = 0)^2$ erhält man:

$$I_{EZ}(\vec{q}) = \underbrace{I^* b(\vec{q} = 0)^2}_{I_0} \underbrace{\left| \frac{b(\vec{q})}{b(\vec{q} = 0)} \right|^2}_{P(\vec{q})} \underbrace{\frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle}_{S(\vec{q})}. \quad (2-35)$$

Der Faktor $P(\vec{q})$ in Gleichung 2-35 beschreibt die Interferenz von an verschiedenen Volumenelementen innerhalb eines sphärischen Partikels gestreuten Lichtwellen. Er wird Partikelformfaktor genannt und ergibt sich für optisch homogene Partikel, deren Dielektrizitätskonstante unabhängig vom Ort innerhalb des Partikels ist, zu:¹¹

$$P(\vec{q}) = \left(3 \frac{|\vec{q}|a \cos(|\vec{q}|a) - \sin(|\vec{q}|a)}{(|\vec{q}|a)^3} \right)^3. \quad (2-36)$$

Der Faktor $S(\vec{q})$ dagegen beschreibt die Interferenz von Lichtwellen, die an verschiedenen Partikeln innerhalb der Probe gestreut werden. Da er die Gitterstruktur der streuenden Probe im reziproken Raum beschreibt, wird er Strukturfaktor genannt.

¹¹ Gleichung 2-36 ergibt sich durch Anwendung der Rayleigh-Debye-Gans-Näherung und gilt nur unter der Randbedingung kleiner Partikel. [77]

Zur Verdeutlichung werden in Abbildung 2-12 links der Partikelformfaktor für optisch homogene Partikel mit Radius a und rechts die Streuintensität einer fluiden sowie einer kristallin geordneten kolloidalen Dispersion dargestellt.

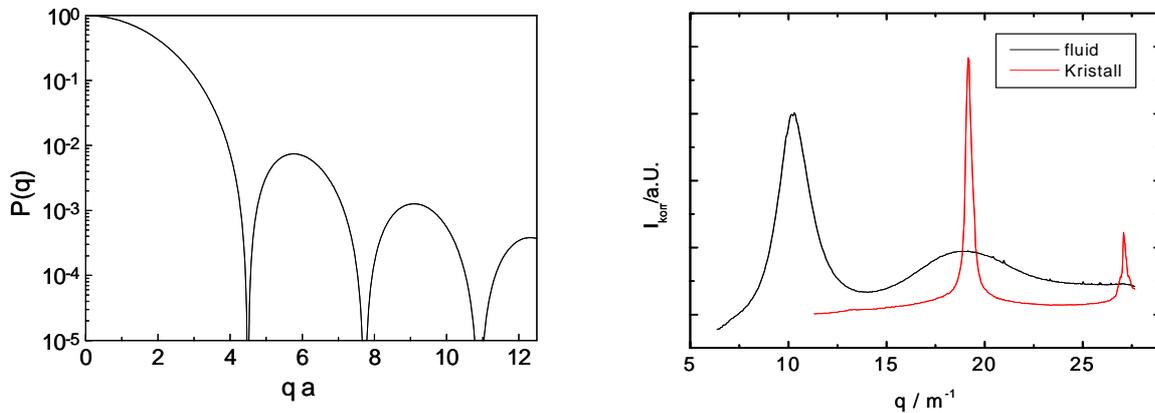


Abbildung 2-12: Partikelformfaktor (links) für optisch homogene Partikel mit Radius a und Streuintensität (rechts) einer fluiden sowie einer kristallin geordneten kolloidalen Dispersion.

Wie die Abbildung zeigt, unterscheiden sich die Strukturfaktoren einer fluiden sowie einer kristallin geordneten kolloidalen Dispersion signifikant voneinander:

- Bei der fluiden Probe ist mit zunehmendem Streuvektor zunächst ein stark ausgeprägtes erstes Maximum, anschließend ein schwach ausgeprägtes zweites Maximum zu erkennen. Diese Maxima haben ihren Ursprung in einer Nahordnung der Partikel in der fluiden Probe. Eine Fernordnung ist hingegen nicht zu erkennen.
- Im Gegensatz zur fluiden, sind bei der kristallin geordneten Probe scharf ausgeprägte Maxima zu erkennen. Sie haben ihren Ursprung in einer langreichweitigen Ordnung der Partikel.

Unter der Annahme einer kubischen Einheitszelle sowie sphärischer Teilchen gleichen Durchmessers folgt nach Einführung kartesischer Koordinaten aus Gleichung 2-34:

$$I_{\text{KEZ}}(\vec{q}) = I^* \frac{1}{N} b(\vec{q})^2 \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q} \cdot ((x_i - x_j)\vec{a}_1 + (y_i - y_j)\vec{a}_2 + (z_i - z_j)\vec{a}_3)} \right\rangle, \quad (2-37)$$

wobei $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ die Basisvektoren der Einheitszelle und N die Anzahl der Teilchen in der Basis bezeichnen.

Mathematisch lässt sich die Streubedingung unter Verwendung der Gittervektoren \vec{g} des dreidimensionalen reziproken Gitters als

$$\vec{q} = \vec{g}, \quad (2-38)$$

mit

$$\vec{g} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2-39)$$

formulieren.¹² hkl in Gleichung 2-39 sind die Millerschen Indices. $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ stehen für die Basisvektoren des reziproken Gitters. Die Streubedingung ist somit erfüllt, falls der Streuvektor identisch mit einem reziproken Gittervektor ist. Im Falle kubischer Elementarzellen mit Gitterkonstanten g befinden sich die Basisvektoren des reziproken Gitters parallel zu den Basisvektoren der Elementarzelle, jedoch mit einer reziproken Länge von $1/g$. Aus Gleichung 2-37 folgt dann:

$$I_{\text{KEZ}}(\vec{q}) = I^* \frac{1}{N} b(\vec{q})^2 \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i2\pi((x_i-x_j)h+(y_i-y_j)k+(z_i-z_j)l)} \right\rangle. \quad (2-40)$$

Unter Verwendung dieser Gleichung lässt sich die Streuintensität kubischer Elementarzellen bestimmen. So besitzt zum Beispiel die Elementarzelle einer bcc-geordneten Struktur ein Teilchen am Ort $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ und ein weiteres Teilchen am Ort $x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$. Nach Einsetzen in Gleichung 2-40 erhält man:

$$I_{\text{KEZ}_{\text{bcc}}}(\vec{q}) = I_0 P(\vec{q}) (1 + \cos(\pi(h+k+l))). \quad (2-41)$$

¹² Zum vertiefenden Studium der Strukturbeschreibung am dreidimensionalen Kristall sei auf die Literatur der Kristallographie verwiesen.

Es folgt

$$I_{\text{KEZ}_{\text{bcc}}}(\vec{q}) = \begin{cases} 0 & \text{für } h+k+l \text{ ungerade} \\ 2I_0P(\vec{q}) & \text{für } h+k+l \text{ gerade} \end{cases} \quad (2-42)$$

Gleichung 2-41 gibt noch keine Information über die Lage der in einem Streuexperiment auftretenden Reflexe. Für kubische Gitter ergibt sich der Abstand zweier Netzebenen mit den Millerschen Indices hkl zu:

$$d_{hkl} = \frac{g}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2-43)$$

Unter Verwendung von Gleichung 2-43 lässt sich die in 2-38 formulierte Streubedingung für den Betrag des Streuvektors darstellen als:

$$|\vec{g}| = |\vec{q}| = \frac{d_{hkl}}{2\pi} \quad (2-44)$$

bzw.

$$|\vec{q}| = \frac{2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{g} \quad (2-45)$$

Wie bereits in Abschnitt 2.3 erläutert, reagieren Festkörper auf eine von außen einwirkende scherende Kraft durch eine reversible elastische Verscherung. Eine derartige Verscherung hat direkten Einfluss auf die in Gleichung 2-45 formulierte Streubedingung. Dies sei im Falle der Verscherung eines bcc-geordneten Gitters näher erläutert: Abbildung 2-13 zeigt exemplarisch eine schematische Darstellung der unverzerrten Elementarzelle eines bcc-geordneten Gitters mit Gitterkonstanten g (links) sowie der durch Angreifen einer parallel zur xy -Ebene der Elementarzelle gerichteten Scherkraft verzerrten Zelle (rechts).

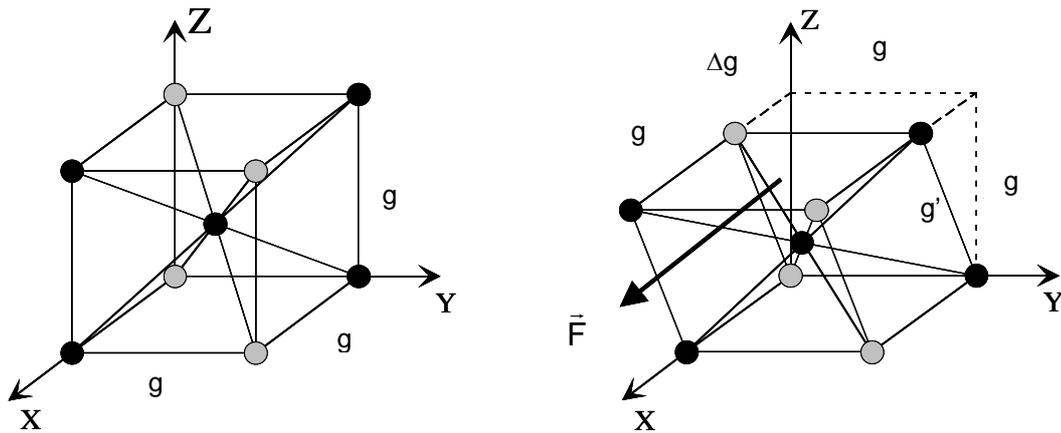


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung der unverzerrten Elementarzelle eines bcc-geordneten Gitters mit Gitterkonstanten g (links) sowie der durch Angreifen einer parallel zur xy -Ebene der Elementarzelle gerichteten Scherkraft verzerrten Zelle (rechts).

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, führt die dargestellte Verscherung des Gitters zu einer Verzerrung der bcc-geordneten Elementarzelle, wodurch eine Variation ihrer Basisvektoren sowie eine Änderung der Gitterkonstanten in z -Richtung von g nach $g' = \sqrt{g^2 + (\Delta g)^2}$ resultiert. Die Verzerrung des Gitters im Realraum ist dabei mit einer Verzerrung des reziproken Gitters über

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2-46)$$

verknüpft. Diese Variation der Gitterkonstanten wirkt sich auf die in den Gleichungen 2-38 bzw. 2-45 formulierte Streubedingung aus und führt zu einer Änderung in der Lage der Streureflexe. Eine wie in Abbildung 2-13 exemplarisch dargestellte Verscherung des Gitters im Realraum hat dabei eine Variation der reziproken Gittervektoren in Betrag und Richtung zur Folge. Demgegenüber führt eine isotrope Kompression des Gitters im Realraum lediglich zu einer Variation des Betrages der reziproken Gittervektoren.

Bei der Streuung an einer zweidimensional geordneten Struktur, einer Lagenphase, entstehen aus den Gitterpunkten im reziproken Raum Linien, die normal zur Lagenphase orientiert sind. Analog zu der Zerlegung in einen Struktur- bzw. Formfaktor bei der Streuung an dreidimensional geordneten Systemen haben Loose und Ackerson bei der Strukturanalyse von zweidimensional geordneten, aus kolloidalen Teilchen aufgebauten Ebenen ein Ebenenstrukturfaktor S_{2D} und ein Ebenenformfaktor F_{2D}

definiert. [104] Dabei beschreibt der Ebenenstrukturfaktor die Anordnung der Ebenen übereinander, der Ebenenformfaktor hingegen die interne Anordnung der kolloidalen Teilchen in einer Ebene. Zerlegt man den Ortsvektor \vec{r}_i zum i -ten Teilchen in der m -ten Ebene nach

$$\vec{r}_i = \vec{r}^m + \vec{r}_i^p, \quad (2-47)$$

wobei \vec{r}^m den Ortsvektor zum relativen Ursprung der m -ten Ebene und \vec{r}_i^p den Ortsvektor vom Ebenenursprung zum i -ten Teilchen in der Ebene bezeichnet, so gilt für den Ebenenstrukturfaktor:

$$S_{2D}(\vec{q}) = \frac{1}{M} |F_{2D}(\vec{q})|^2 \left\langle \sum_{n=0}^M \sum_{m=0}^M e^{i\vec{q}(\vec{r}^m - \vec{r}^n)} \right\rangle, \quad (2-48)$$

mit der Ebenenanzahl M und dem Ebenenformfaktor

$$F_{2D}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{N_L}} \sum_{i=1}^{N_L} e^{i\vec{q}\vec{r}_i^p}. \quad (2-49)$$

N_L bezeichnet die Partikelanzahl pro Ebene. Für M Ebenen lässt sich Gleichung 2-48 umformen zu

$$S_{2D}(\vec{q}) = |F_{2D}(\vec{q})|^2 \left(1 + \sum_{k=1}^M \frac{(M-k)}{M} 2 \cos(k \cdot (\vec{q}_{\parallel} + \vec{q}_{\perp}) \cdot \Delta\vec{r}) \right), \quad (2-50)$$

mit $\Delta\vec{r}$ als Differenzvektor benachbarter Ebenenursprünge und \vec{q}_{\parallel} bzw. \vec{q}_{\perp} als Lage der Linie im reziproken Raum parallel bzw. normal zur Ebene. Gleichung 2-50 beschreibt eine Modulation der Streuintensität auf den Linien des Ebenenformfaktors. Bei Streuung an einer Ebene ergibt sich im reziproken Raum eine Schar von Linien konstanter Intensität. Bei der Streuung an mehreren Ebenen kommt es mit steigender Ebenenanzahl zu einer stärkeren Ausbildung von Gitterpunkten im reziproken Raum.

Biehl hat in seiner Dissertation den Ebenenstrukturfaktor für bis zu 10 Ebenen, deren Ebenenursprünge um den gleichen Differenzvektor $\Delta\vec{r}$ zueinander verschoben sind, als Funktion der relativen Verschiebung berechnet. [103] Abbildung 2-14 zeigt das Ergebnis dieser Analyse.

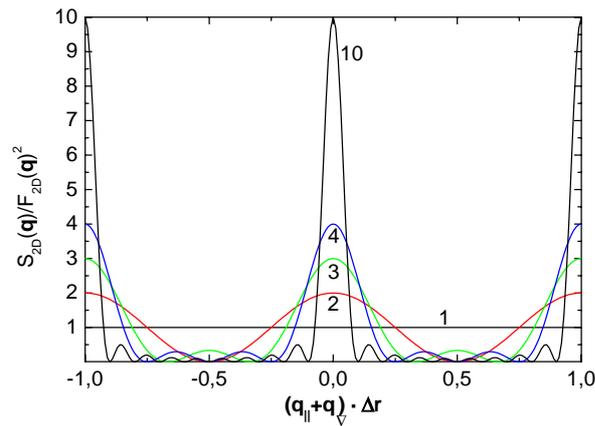


Abbildung 2-14: Ebenenstrukturfaktor für eine verschiedene Anzahl von Ebenen, deren Ebenenursprünge um den gleichen Differenzvektor $\Delta\vec{r}$ gegeneinander verschoben sind, als Funktion der relativen Verschiebung. [103]

Eine Translation der Ebenenursprünge um einen festen Differenzvektor führt nicht zu einer Verschiebung der Linien im reziproken Raum. Darüber hinaus wirken sich unterschiedliche Packungsfolgen der Ebenen lediglich auf die Intensitätsverteilung der Streuintensität entlang der Linien im reziproken Raum aus. [75,76] Eine Verschiebung der Linien im reziproken Raum ist daher zwingend auf eine Variation des Ebenenformfaktors zurückzuführen.

Zur Strukturanalyse zweidimensional geordneter Ebenen in einer gescherten kolloidalen Dispersion kann der in Abbildung 2-11 gezeigte Detektor durch einen einfachen Schirm ersetzt werden. Dieser Schirm wird in Verlängerung des einfallenden Strahls hinter der Probe so aufgestellt, dass das Streulicht 0. Ordnung senkrecht auf den Schirm fällt. Abbildung 2-15 zeigt eine schematische Darstellung dieses experimentellen Aufbaus.

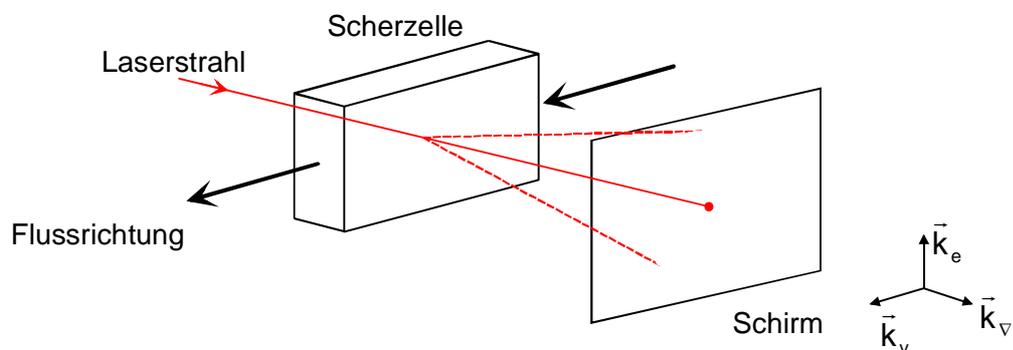


Abbildung 2-15: Lichtstreuexperiment zur Strukturanalyse zweidimensional geordneter Ebenen in einer kolloidalen Dispersion unter Scherung. Rechts unten sind die Streuvektoren in Richtung des Schergradienten \vec{k}_∇ , der Fließrichtung \vec{k}_v und der Vortexrichtung \vec{k}_e (senkrecht zur Richtung des Schergradienten und zur Fließrichtung) dargestellt.

In Abhängigkeit vom Abstand zwischen Scherzelle und Schirm sowie von der Größe des Schirmes ergibt sich auf dem Schirm ein Streubild aus Streulicht mehrerer Ordnungen. Dabei ist zu beachten, dass sich das auf dem Schirm zu beobachtende Streubild aus einer Überlagerung des Streulichtes des gesamten Streuvolumens ergibt. Bei Mehrphasenkoexistenz innerhalb des Streuvolumens ergibt sich somit ein Streubild, das Informationen aller im Streuvolumen befindlicher Strukturen als Überlagerung enthält. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 2-16 exemplarisch drei von H. J. Schöpe im Rahmen seiner Dissertation aufgenommene Streubilder dargestellt, wobei sich das mittlere als Überlagerung des rechten bzw. linken Streubildes ergibt. [77] Die gezeigten Streubilder sind nach Abschaltung eines von rechts nach links orientierten Flusses durch die Scherzelle aufgenommen worden. Die in den Streubildern gezeigten dunklen Linien sind Hilfslinien. Sie dienen der Strukturunterscheidung und bilden untereinander einen Winkel von 60° .

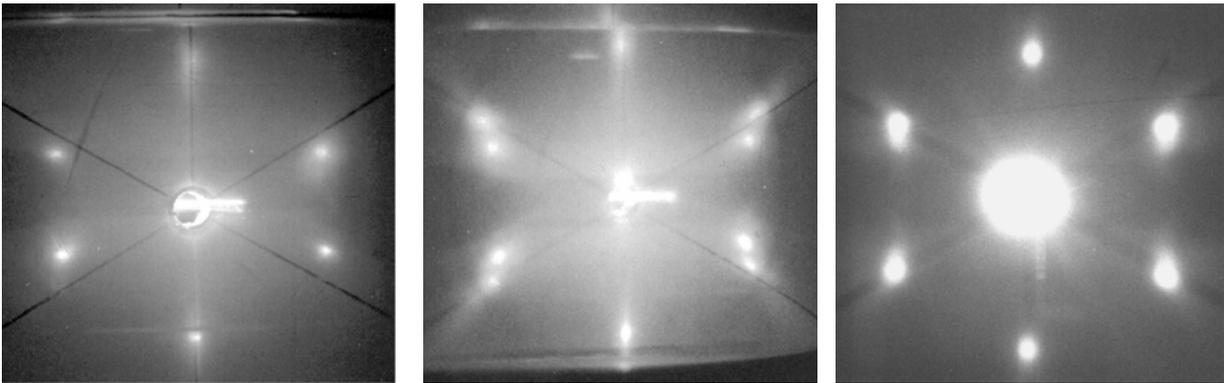


Abbildung 2-16: Links das Streubild eines scherorientierten bcc-Kristallites. Seine (110) -Ebenen sind parallel zur Zellwand mit $\langle 111 \rangle$ -Richtung in Fließrichtung orientiert. Darüber hinaus existiert ein Anteil gleicher Struktur, allerdings in seiner Orientierung um die Fließrichtung verzwillingt. Rechts das Streubild eines scherorientierten fcc-Kristallites. Seine (111) -Ebenen sind parallel zur Zellwand mit $\langle 110 \rangle$ -Richtung in Fließrichtung ausgerichtet. Das mittlere Streubild ergibt sich bei Koexistenz beider Phasen als Überlagerung des linken und rechten Streubildes. Die gezeigten Streubilder sind nach Abschalten des Flusses, in dem Experiment wie in der Abbildung 2-15 von rechts nach links durch die Scherzelle, aufgenommen worden. [77]

Bei der Untersuchung des Phasenverhaltens einer unter Scherung befindlichen, im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-polykristallin geordneten kolloidalen Dispersion, kann sich das Streubild als Überlagerung folgender, in Abbildung 2-17 schematisch dargestellter Anteile zusammensetzen. [104]

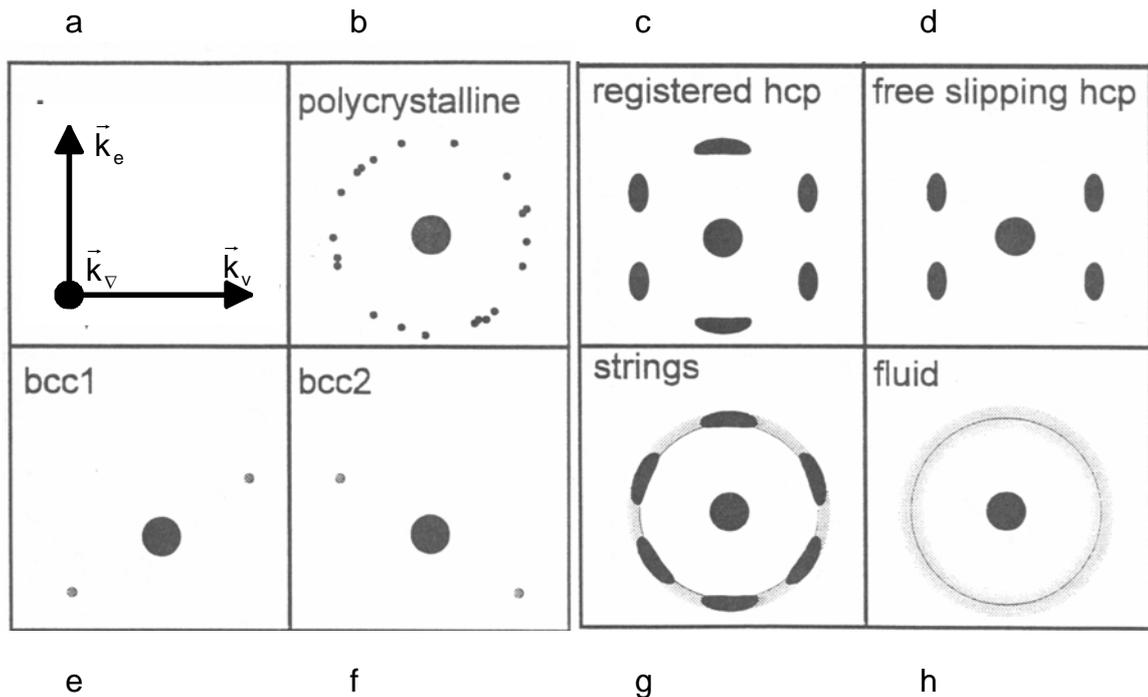


Abbildung 2-17: Schematische Darstellung der Streuteile einer im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-polykristallin geordneten kolloidalen Dispersion unter Scherung. Links oben (siehe a) sind die Streuvektoren in Richtung des Schergradienten \vec{k}_v , der Fließrichtung \vec{k}_v und der Vortexrichtung \vec{k}_e dargestellt. [104]

- Ein Streuteil, hervorgerufen durch eine im Fluss befindliche polykristalline Phase, die selbst als fester Pfropf durch die Zelle fließt, wobei sie von einer sie umgebenden fließenden Phase „geschmiert“ wird. Da die einzelnen Kristallite innerhalb der polykristallinen Phase keine Vorzugsorientierung zeigen, erhält man als Streubild Punkte auf dem Debye-Scherrer-Ring (siehe Abbildung 2-17 b). Diese Punkte treten jeweils dann auf, wenn ein Kristallit so orientiert durch das Streuvolumen fließt, dass die Bragg-Bedingung erfüllt wird.
- Ein Anteil, hervorgerufen durch scherorientierte bcc-Kristallite. Ihre (110)-Ebenen sind parallel zur Zellwand mit $\langle 111 \rangle$ -Richtung in Fließrichtung orientiert (siehe Abbildung 2-17 e). Des Weiteren existiert ein Anteil gleicher Struktur, allerdings in seiner Orientierung um die Fließrichtung verzwilligt (siehe Abbildung 2-17 f). Das resultierende Streubild ist in Abbildung 2-16 links dargestellt. Die Orientierung der Reflexe weicht sichtbar von der Orientierung der dargestellten, unter 60° zueinander stehenden Hilfslinien ab.¹³

¹³ Die in Abbildung 2-16 links oben bzw. unten gezeigten Reflexe liegen in Abbildung 2-17 e, f außerhalb des dargestellten Bereichs.

- Ein Streuteil, hervorgerufen durch eine scherorientierte, parallel zur Zellwand ausgerichtete Lagenphase hexagonaler Struktur, die sich durch einen rastenden Gleitmechanismus unter Scherung auszeichnet (siehe Abbildung 2-17 c).¹⁴ Die Orientierung der Reflexe stimmt mit der Orientierung der unter 60° stehenden Hilfslinien überein.
- Ein Streuteil, hervorgerufen durch eine scherorientierte, parallel zur Zellwand ausgerichtete Lagenphase hexagonaler Struktur, die sich durch einen freien Gleitmechanismus unter Scherung auszeichnet (siehe Abbildung 2-17 d). Die Orientierung der Reflexe stimmt auch hier mit der Orientierung der unter 60° stehenden Hilfslinien überein.
- Ein Anteil, hervorgerufen durch eine eindimensional perlschnurartig geordnete Phase, die sich als Partikelketten in Fließrichtung interpretieren lässt (siehe Abbildung 2-17 g).
- Ein Anteil einer fluiden Phase. Das resultierende Streubild (siehe Abbildung 2-17 h) zeigt lediglich diffuse Ringe. Der Radius des ersten Ringes ist ein Maß für den mittleren Teilchenabstand.

2.6 Korrelationsfunktion

In Kapitel 5 der Arbeit werden die Messergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Strukturen dargestellt. Diese Untersuchungen wurden unter Verwendung einer zeitaufgelösten Analyse der Bewegung des 01-Reflexes scherorientierter Lagen in radialer Δr und azimuthaler Richtung $\Delta\phi$ in Folge einer scherinduzierten Verzerrung der Lagenstruktur durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.5).

Im durchgeführten Experiment entsprechen die Ausdehnungen kollektiv ausgelenkter Bereiche in etwa der Größenordnung der Abmessung des Streuvolumens V_s . Aus diesem Grund kann hier eine Bewegung des Reflexes unter Verwendung der in Kapitel 4 beschriebenen optisch zugänglichen Scherapparatur beobachtet werden, im Gegensatz zum Fall von im Vergleich zu den Abmessungen des Streuvolumens vernachlässigbar kleinen Ausdehnungen kollektiv ausgelenkter Bereiche, bei dem es zu einer räumlichen Ausmittelung der untersuchten Verzerrungen im beobachteten

¹⁴ Auf den Gleitmechanismus scherorientierter Lagen wird in Abschnitt 2.7 der Arbeit näher eingegangen.

Bewegungssignal des Reflexes kommt und der in der Streutheorie mathematisch unter Anwendung des Debye-Waller-Faktors beschrieben wird.

Da im Rahmen der Messergebnisse Auto- bzw. Kreuzkorrelationsfunktionen der Bewegungen des Reflexes der Lagenphase dargestellt werden, sollen hier die Begriffe der Auto- bzw. Kreuzkorrelationsfunktion kurz erläutert werden.

Sei r eine von der Zeit abhängende Messvariable $r = r(t)$. Für den zeitlichen Mittelwert $\langle r \rangle_t$ der Variablen r innerhalb einer Messzeit T_{Mess} ergibt sich dann:

$$\langle r \rangle_t = \lim_{T_{\text{Mess}} \rightarrow \infty} \frac{1}{T_{\text{Mess}}} \int_0^{T_{\text{Mess}}} r(t) dt. \quad (2-51)$$

Die zeitliche Autokorrelationsfunktion $G^{rr}(\tau)$ ist nun definiert als

$$G^{rr}(\tau) = \langle r(t=0)r(t=\tau) \rangle_t = \lim_{T_{\text{Mess}} \rightarrow \infty} \frac{1}{T_{\text{Mess}}} \int_0^{T_{\text{Mess}}} r(t=0) \cdot r(t=\tau) dt. \quad (2-52)$$

Die zugehörige Zeit $t = \tau$ wird Korrelationszeit genannt. Man bezeichnet zwei Messwerte $r(t=0)$ und $r(t=\tau)$ als zueinander korreliert, wenn

$$r(t=0) = r(t=\tau).$$

Der Anfangswert der Autokorrelationsfunktion ist stets

$$G^{rr}(0) = \langle r(t=0)r(t=\tau=0) \rangle_t = \langle r^2(t=0) \rangle_t = \langle r^2 \rangle_t, \quad (2-53)$$

während für den Endwert der Autokorrelationsfunktion gilt

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} G^{rr}(\tau) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle r(t=0)r(t=\tau) \rangle_t = \langle r(t=0) \rangle_t \cdot \langle r(t=\tau) \rangle_t = \langle r \rangle_t^2. \quad (2-54)$$

Zur einfacheren Handhabung verwendet man die normierte zeitliche Autokorrelationsfunktion

$$g^{rr}(\tau) = \frac{G^{rr}(\tau)}{G^{rr}(0)}. \quad (2-55)$$

Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 2-18 rechts die normierte zeitliche Autokorrelationsfunktion $g^{rr}(\tau)$ der Bewegung einer harmonischen Schwingung mit

$r(t) = r_0 \sin(2\pi t / T)$ dargestellt, wobei r_0 die Amplitude und T die Periodendauer der Schwingung bezeichnet.¹⁵ Links wird die Auslenkung $r(t)$ der Schwingungsbewegung über eine Periodendauer gezeigt.

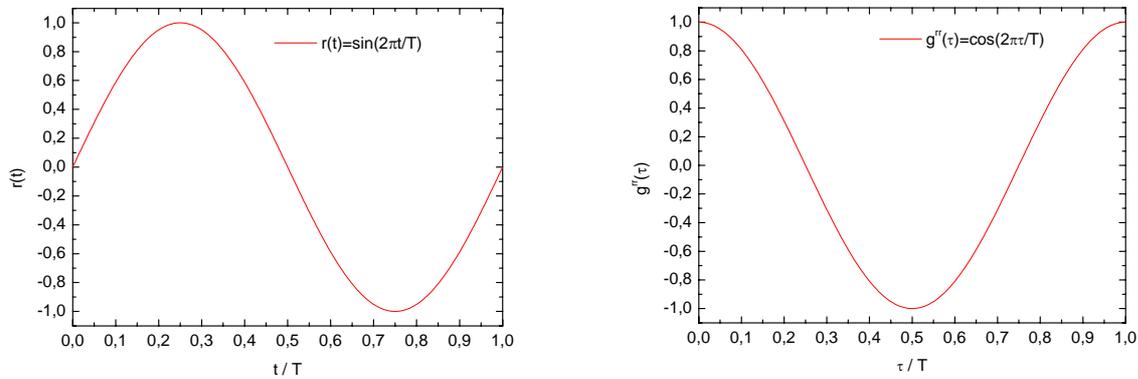


Abbildung 2-18: Normierte zeitliche Autokorrelationsfunktion (rechts) der Bewegung einer harmonischen Schwingung (links).

Zum Zeitpunkt $\tau / T = 0$ sowie $\tau / T = 1$ ist die Bewegung der Schwingung in Autokorrelation maximal und $g^{rr}(\tau / T = 0, \tau / T = 2\pi) = 1$. Für $\tau / T = 0,5$ ist die Schwingungsbewegung gerade entgegengesetzt und $g^{rr}(\tau / T = 0,5) = -1$.

Bei der zeitlichen Autokorrelationsfunktion wird stets eine Messvariable $r(t)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ mit der gleichen Variablen $r(t)$ zum Zeitpunkt $t = \tau$ korreliert. Korreliert man hingegen die Messvariablen zweier verschiedener Signale, beispielsweise $r(t)$ und $\phi(t)$ auf gleiche Weise miteinander, so bezeichnet man dies als Kreuzkorrelation. Analog zur zeitlichen Autokorrelationsfunktion ist die zeitliche Kreuzkorrelationsfunktion definiert als

$$G^{r\phi}(\tau) = \langle r(t=0) \phi(t=\tau) \rangle_t = \lim_{T_{\text{Mess}} \rightarrow \infty} \frac{1}{T_{\text{Mess}}} \int_0^{T_{\text{Mess}}} r(t=0) \cdot \phi(t=\tau) dt. \quad (2-56)$$

Für die normierte zeitliche Kreuzkorrelationsfunktion gilt analog zur normierten zeitlichen Autokorrelationsfunktion:

$$g^{r\phi}(\tau) = \frac{G^{r\phi}(\tau)}{G^{r\phi}(0)}. \quad (2-57)$$

¹⁵ Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wurde $r_0 = 1$ gesetzt.

Verdeutlicht sei dies an in Abbildung 2-19 exemplarisch dargestellten Trajektorien von zweidimensionalen Schwingungsbewegungen in der r, ϕ -Ebene.

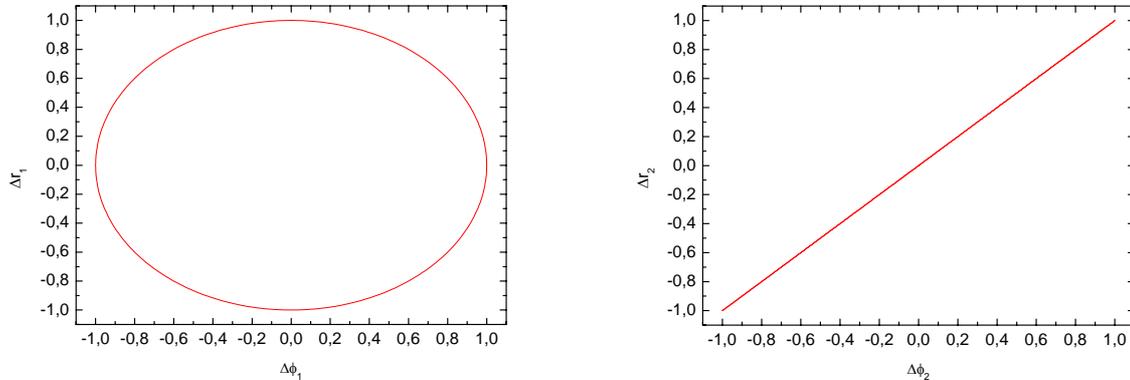


Abbildung 2-19: Trajektorien zweidimensionaler Schwingungsbewegungen in der r, ϕ -Ebene.

Die in der Abbildung links gezeigte Bewegung lässt sich durch Überlagerung zweier orthogonal zueinander stehender harmonischer Schwingungsbewegungen in r - bzw. ϕ -Richtung mit einer Phasenverschiebung von $0,25 T$ erzeugen (r_1, ϕ_1); die in der Abbildung rechts gezeigte Bewegung durch Überlagerung der gleichen Schwingungsbewegungen ohne eine Phasenverschiebung (r_2, ϕ_2). Abbildung 2-20 zeigt diese Bewegungen nochmals als Funktion der Zeit.

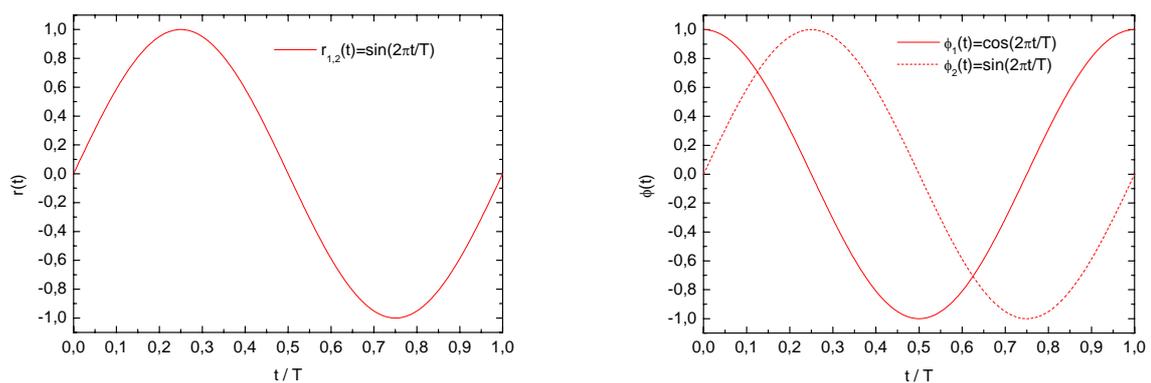


Abbildung 2-20: r - bzw. ϕ -Komponenten der in Abbildung 2-19 gezeigten zweidimensionalen Bewegungen als Funktion der Zeit.

Die zeitliche Kreuzkorrelationsfunktion beschreibt den Grad der Korrelation zwischen der r -Komponente der Bewegung zum Zeitpunkt $t = 0$ und der ϕ -Komponente der Bewegung zum Zeitpunkt $t = \tau$. Abbildung 2-21 macht die normierten zeitlichen

Kreuzkorrelationsfunktionen $g^{r\phi}(\tau)$ der r - bzw. ϕ -Komponente der in Abbildung 2-19 dargestellten zweidimensionalen Schwingungsbewegungen deutlich.

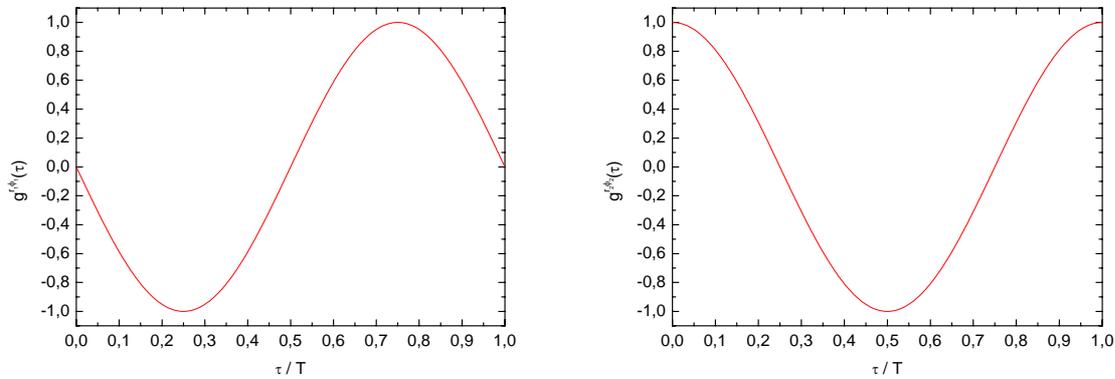


Abbildung 2-21: Normierte zeitliche Kreuzkorrelationsfunktionen der r - bzw. ϕ -Komponente der in Abbildung 2-19 dargestellten zweidimensionalen Schwingungsbewegungen.

2.7 Phasen- und Fließverhalten

Beim Studium des Phasenverhaltens kolloidaler Dispersionen unter Scherung sind in Abhängigkeit von den Präparations- und Scherbedingungen prinzipiell zwei gegenläufige Mechanismen zu beobachten:

- Eine im Gleichgewicht vorhandene geordnete Struktur kann durch den Einfluss eines scherenden Feldes ganz oder teilweise zerstört werden.
- In einer ungeordneten Struktur kann es durch den Einfluss eines scherenden Feldes erst zur Ausbildung einer Ordnung kommen.

Im ersten Fall spricht man von Scherschmelzen, im zweiten Fall von Scherordnen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll auf das Phasen- und Fließverhalten gering verdünnter kolloidaler Dispersionen, die im thermodynamischen Gleichgewicht eine kristallin geordnete Struktur zeigen, näher eingegangen werden. Eine eingehende Untersuchung des Fließverhaltens hoch verdünnter kolloidaler Dispersionen, die eine ungeordnete Gleichgewichtphase zeigen, ist zum Beispiel bei Russel et al. zu finden. [78]

Erste Arbeiten zum Phasen- und Fließverhalten kolloidaler Systeme konzentrierten sich auf eine Untersuchung des diskontinuierlichen Viskositätsverlaufs in Abhängigkeit von der Scherrate, der das System ausgesetzt wurde, ohne dabei Änderungen in dessen Struktur zu analysieren. So beobachtete Hoffman unter Verwendung eines Weissenberg-Viskosimeters in Zylinder-Platten-Geometrie ein scherverdünnendes Fließverhalten des kolloidalen Systems mit steigender Scherrate, das von einer plötzlich auftretenden Scherverdickung unterbrochen wurde. Er deutete dieses Phänomen mit einer Modellvorstellung, in der die Partikel der Dispersion zunächst eine Struktur bilden, in der sie mit geringem Widerstand übereinander hinweg gleiten können, diese Struktur jedoch bei hoher Scherrate durch ein „Verkeilen“ der Partikel wieder zerstört wird. [79,80] Diese Beobachtung wurde anschließend von weiteren Autoren nach Untersuchung des Fließverhaltens kolloidaler Systeme in Rheometern mit unterschiedlicher Geometrie bestätigt. [81,82,83,84]

Frühe experimentelle Untersuchungen von Dozier und Chaikin sowie spätere von Imhof et al. haben gezeigt, dass eine im Gleichgewicht kristallin geordnete Struktur unter Scherung in der Art zerstört wird, dass eine Mischung von kristallin geordneten Bereichen, sogenannter Cluster, und einer ungeordneten Matrix entsteht. [85,86,87] Ein Fließen des Gesamtsystems ist in diesem Zustand auf eine Scherung in der ungeordneten Matrix zurückzuführen. Mit zunehmender Scherrate findet ein zu einer Scherverdünnung führendes Wachstum der ungeordneten Matrix auf Kosten der kristallin geordneten Bereiche statt, bis das Gesamtsystem schließlich ungeordnet ist. Die beobachtete Scherverdünnung ist unter Verwendung eines von van der Vorst et al. beschriebenen Modells, bestehend aus sphärischen Clustern scherratenabhängiger Größe in einer ungeordneten Matrix, gut erklärbar. [17,88]

Über den Effekt der Clusterbildung hinaus ist nach Durchführung von Streuexperimenten an im Gleichgewicht kristallin geordneten kolloidalen Systemen von weiteren Autoren, beispielsweise Ackerson und Clark sowie Chen und Zukoski, die Bildung von zweidimensional geordneten Strukturen unter Scherung beschrieben worden. [87,89,90,106,107] Gestützt werden diese Beobachtungen durch Nichtgleichgewichts-Molekulardynamik (NEMD) -Simulationen von Loose und Hess bzw. Brownsche-Dynamik (BD) -Simulationen von Rastogi und Wagner, wonach sich elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln in der Weise stabilisierend auf das im Gleichgewicht kristallin geordnete kolloidale System auswirken, dass sich zwei- oder auch eindimensional geordnete Strukturen unter Scherung bilden können. [91,25] Darüber hinaus konnten Yan und Dhont sowie van der Werff et al. in

ähnlichen experimentellen Untersuchungen demonstrieren, dass es beim Scherschmelzen einer kristallinen Struktur zunächst dahingehend zu einer Umorientierung des Kristalls kommt, dass die dichtest gepackten Kristallebenen senkrecht zum Schergradienten ausgerichtet werden. Anschließend beginnen diese dichtest gepackten Ebenen übereinander zu gleiten. Durch die vorausgegangene Umorientierung des Kristalls wird eine Maximierung der Abstände übereinander scherender Ebenen erreicht und die dichtest gepackte Kristallrichtung dieser Ebenen wird parallel zur Fließrichtung ausgerichtet. Beide Mechanismen führen zu einer Minimierung des Widerstandes beim Scheren einer Ebene über die jeweilige Nachbarebene. [92,93]

Von Laun et al. wurde unter Verwendung eines experimentellen Aufbaus, der es ermöglicht, Änderungen der Struktur sowie des Fließverhaltens kolloidaler Systeme simultan zu untersuchen, gezeigt, dass die durch Umorientierung des Kristalls und anschließende Lagenbildung erreichte Minimierung des Widerstandes auf ein von außen angreifendes scherendes Feld einen über den zuvor beschriebenen, auf Clusterbildung beruhenden Effekt hinaus scherverdünnendes Fließverhalten des kolloidalen Systems zur Folge hat. Bei Überschreitung einer bestimmten kritischen Scherrate $\dot{\gamma}_c$ wird die zuvor gebildete Ebenenstruktur wieder zerstört. Das System geht in einen ungeordneten Zustand über, der eine Scherverdickung zur Folge hat. Abbildung 2-22 zeigt den von Laun et al. beobachteten qualitativen Verlauf der Viskosität kolloidaler Dispersionen mit Ausbildung und Zerstörung einer aus übereinander gleitenden Ebenen gebildeten Lagenphase. [94]

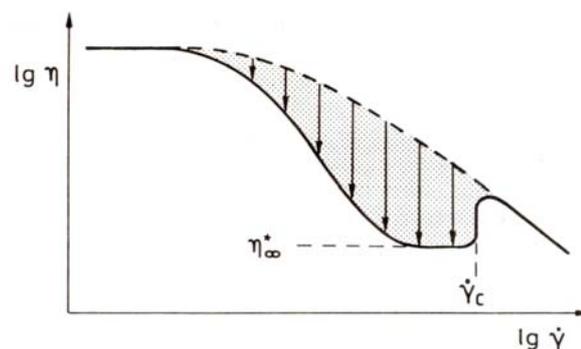


Abbildung 2-22: Qualitativer Verlauf der Viskosität kolloidaler Dispersionen mit Ausbildung und Zerstörung einer aus übereinander gleitenden Ebenen gebildeten Lagenphase. Die Ausbildung der Lagenphase bewirkt eine Scherverdünnung des Systems um den in der Abbildung grau dargestellten Anteil. [94]

Vor dem Übergang in eine fluide Phase ist von einigen Autoren die Ausbildung einer weiteren eindimensional geordneten perlschnurartigen Phase beobachtet worden (in Abbildung 2-22 nicht dargestellt). [23,24] Dieser scherordnende Mechanismus hat ebenfalls eine Scherverdünnung zur Folge.

Wie bereits beschrieben, kommt es bei der in Abbildung 2-22 dargestellten Scherverdickung bei Überschreitung einer kritischen Scherrate zu einem Übergang in der Struktur des Systems von einem geordneten zu einem ungeordneten Zustand. Bei weiterer Erhöhung der Scherrate ist von Bender und Wagner eine weitere Scherverdickung ohne einen derartigen Übergang in der Struktur des Systems beobachtet worden. Dieser Prozess wird mit einer weiteren Clusterbildung der Partikel im Bereich sehr hoher Scherraten begründet, der jedoch nicht, wie im Falle geringer Scherraten, auf die elektrostatische Wechselwirkung der Partikel untereinander, sondern auf die durch das Dispersionsmedium vermittelte hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Partikeln zurückzuführen ist. [95,96,97]

Nichtgleichgewichts-Phasendiagramme sind unter Verwendung der Deborahzahl erstellt worden. Einer durch ein von außen angreifendes scherendes Feld bewirkten Verschiebung eines Partikels aus seiner im thermodynamischen Gleichgewicht angenommenen Lage steht die Relaxation der Struktur durch Diffusion des Partikels gegenüber. Zum qualitativen Vergleich beider Effekte dient die Deborahzahl. Die Deborahzahl ist eine dimensionslose Charakterzahl, die das Verhältnis der Scherrate zur Relaxationszeit des Systems angibt:

$$De = \frac{\dot{\gamma}}{\Gamma}. \quad (2-58)$$

Die reziproke Scherrate bezeichnet die Zeit, in der ein Teilchen in einer im thermodynamischen Gleichgewicht kristallin geordneten Phase unter dem Einfluss des Scherfeldes um eine Elementarzelle von seinem ursprünglichen Gitterplatz translatiert wird. $1/\Gamma$ ist die mittlere Zeit, die ein Teilchen benötigt, um durch Diffusion zu seinem ursprünglichen Gitterplatz zurückzukehren.

Theoretisch ist das Phasenverhalten einer kolloidalen Dispersion unter Verwendung von Computersimulationen untersucht worden. [98,99,100] Von Stevens und Robbins wurde dazu ein Volumenelement der Dispersion in einer Simulationszelle mit periodischen Randbedingungen platziert. [98] Die Phasenverteilung innerhalb der Zelle ist in der einen Hälfte geordnet, in der anderen Hälfte ungeordnet, so dass keine für einen Phasenübergang erster Ordnung charakteristische Nukleations-

barriere durch die Bildung einer Phasengrenzschicht besteht. Nach einem Simulationsdurchlauf ist die stabile Phase innerhalb der Zelle auf Kosten der instabilen Phase gewachsen. Unter Verwendung einer derartigen Simulation sind Nichtgleichgewichts-Phasendiagramme kolloidaler Dispersionen in Abhängigkeit von der Konzentration zugegebenen Salzes sowie der Deborahzahl erstellt worden. In Abbildung 2-23 ist ein von Stevens und Robbins erstelltes Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm eines im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-kristallin geordneten Systems dargestellt. [98]

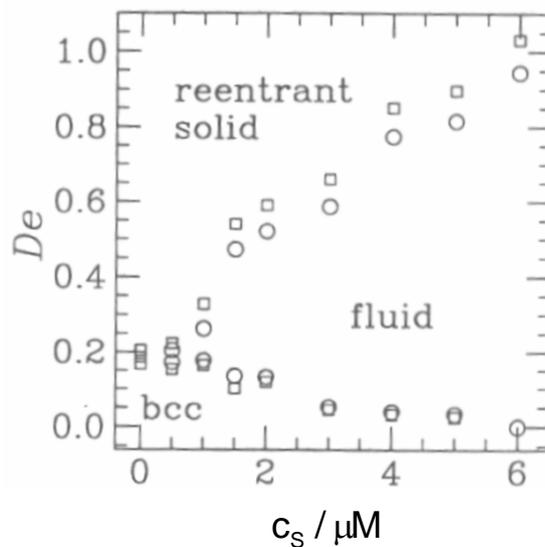


Abbildung 2-23. Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm einer im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-kristallin geordneten kolloidalen Dispersion als Funktion von der Konzentration zugegebenen Salzes c_s und der Deborahzahl De . Die Quadrate symbolisieren Kristallisationspunkte, die Kreise Schmelzpunkte. [98]

In Abbildung 2-23 symbolisieren Quadrate ein Kristallisieren und Kreise ein Schmelzen des Systems. Das Ergebnis dieser Simulation zeigt bei kleinen Deborahzahlen eine stabile bcc-Phase, die bei Erhöhung der Scherrate als Folge des beschriebenen Scherschmelzens zunächst in eine fluide Phase übergeht. Bei weiterer Erhöhung der Scherrate findet dann eine Scherordnung des Systems statt. Die geordnete Phase, die sich bei diesen hohen Scherraten einstellt, nennt man „reentrant solid“. Die jeweiligen Phasenübergänge sind in beide Richtungen zu beobachten. Für im thermodynamischen Gleichgewicht fcc-geordnete Systeme erhält man ein analoges Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm. [98]

Weitergehende Untersuchungen zeigen, dass sich der Übergang von der dreidimensional geordneten Struktur zur fluiden Struktur zunächst über einen Übergang in eine zweidimensional geordnete Phase vollzieht, in der einzelne Lagen unter dem

Einfluss des Scherfeldes übereinander gleiten. Dem Übergang in die zweidimensional geordnete Phase geht dabei, wie bereits erwähnt, eine Scherorientierung der dreidimensional geordneten Kristallite voraus. Nachfolgend soll sowohl auf die Scherorientierung wie auch auf den anschließenden Gleitmechanismus scherorientierter Lagen näher eingegangen werden.

Im bcc-geordneten Kristall bilden die (110)-Ebenen die Ebenen mit der dichtesten Packung. Die $\langle 111 \rangle$ -Richtung stellt die Richtung dichtester Packung innerhalb der (110)-Ebene dar. Unter dem Einfluss eines Scherfeldes kommt es aus diesem Grund im Fall von im Gleichgewicht bcc-geordneten Kristalliten zunächst zu einer Orientierung der Kristallite mit (110)-Ebenen parallel zum Schergradienten und $\langle 111 \rangle$ -Richtung in Fließrichtung. Dabei kann eine Verzwillingung der Ebenen um die Fließrichtung stattfinden. Abbildung 2-24 zeigt eine schematische Darstellung der (110)-Ebenen zweier im Gleichgewicht bcc-geordneter, um die Fließrichtung verzwillingter Kristallite.

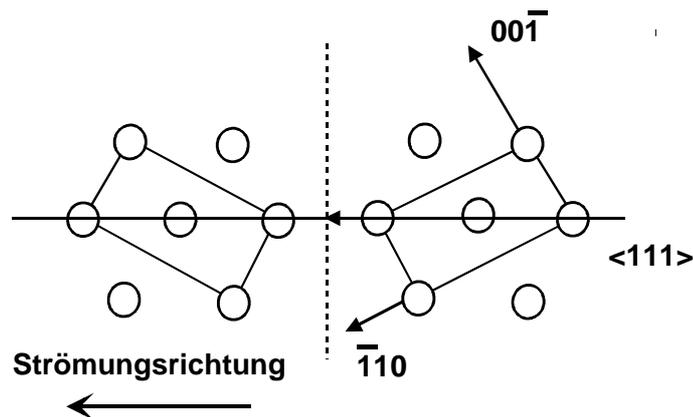


Abbildung 2-24: Schematische Darstellung der (110)-Ebenen zweier im Gleichgewicht bcc-geordneter, um die Fließrichtung verzwillingter Kristallite. [101]

Anschließend beginnen die (110)-Ebenen übereinander hinweg zu gleiten. Zur Veranschaulichung des Gleitmechanismus ist in Abbildung 2-25 ein Energie-Konturplot (rechts) einer (110)-Ebene eines im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-geordneten Kristalls (links) dargestellt.¹⁶ [22]

¹⁶ Die Koordinaten bezeichnen den Abstand von der Gleichgewichtsposition der scherenden Ebene über die festgehaltene Ebene in Einheiten des interpartikulären Abstandes. Der Energie-Konturplot wurde für ein vollentsalztes System mit einem Volumenbruch von $\varphi = 0,01$ in Einheiten von $k_B T$ berechnet.

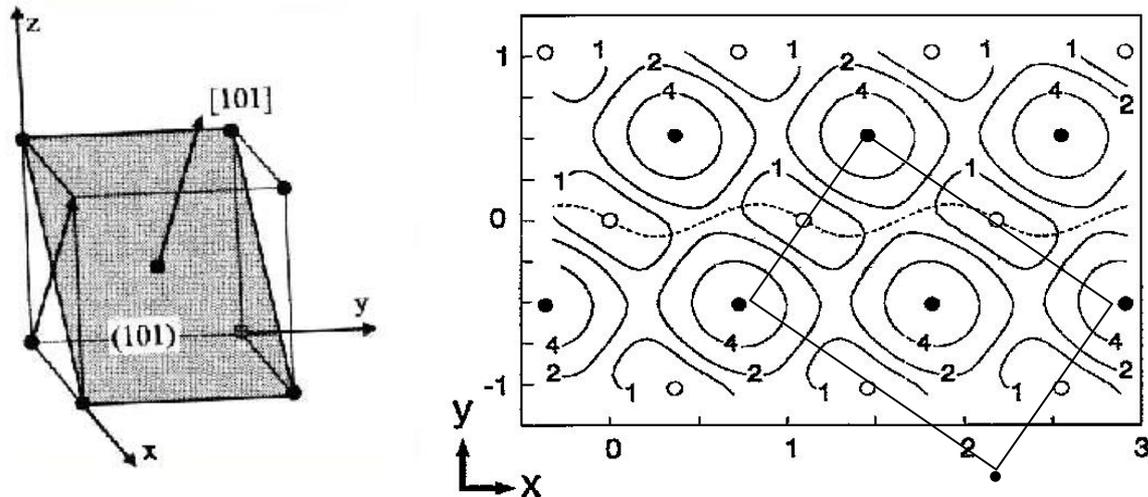


Abbildung 2-25: Energie-Konturplot (rechts) einer (110)-Ebene eines im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-geordneten Kristalls (links). Die $\langle 111 \rangle$ -Richtung des Kristalls ist in x-Richtung orientiert. Die gefüllten Kreise symbolisieren die Gleichgewichtslagen der Teilchen der unterliegenden (110)-Ebene, die ungefüllten Kreise die Gleichgewichtslagen der Teilchen der darüber liegenden (110)-Ebene. Die gestrichelte Linie stellt den Pfad minimaler Energie eines Teilchens unter Scherung der oberen über die darunter liegende Ebene dar. [22]

Die $\langle 111 \rangle$ -Richtung des Kristalls ist in x-Richtung orientiert. Die gefüllten Kreise symbolisieren die Gleichgewichtslagen der Teilchen der unterliegenden (110)-Ebene, die ungefüllten Kreise die Gleichgewichtslagen der Teilchen in der darüber liegenden (110)-Ebene. Das Energiemaximum wird erreicht, wenn die Position des Teilchens der oberen Ebene in x- und y-Richtung exakt mit der Position des unterliegenden Teilchens übereinstimmt (vgl. Abbildung 2-25). Die gestrichelte Linie stellt den Pfad minimaler Energie eines Teilchens unter Scherung der oberen über die darunter liegende Ebene dar. Sie oszilliert leicht in y-Richtung. In Abbildung 2-26 sind als Ergebnis einer von Stevens und Robbins durchgeführten Simulation des Bewegungspfades vier Trajektorien eines kolloidalen Teilchens unter Scherung zweier übereinander angeordneter (110)-Ebenen eines im Gleichgewicht bcc-geordneten Kristalls für verschiedene Deborahzahlen De dargestellt. [22] Die gefüllten Kreise symbolisieren die Gitterplätze der unteren Ebene, die ungefüllten Kreise markieren die Gitterplätze der darüber liegenden Ebene. In der gezeigten Darstellung ist die Fließrichtung des Gesamtsystems von links nach rechts orientiert, der Schergradient zeigt aus der Zeichenebene heraus.

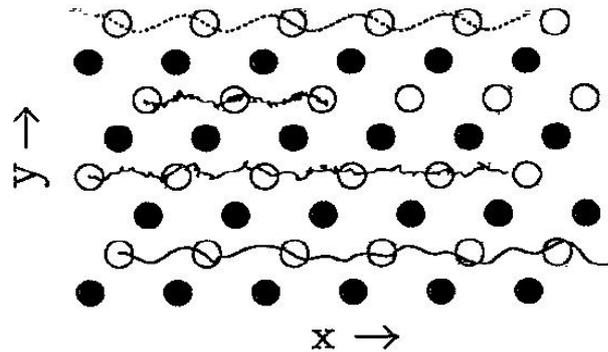


Abbildung 2-26: Trajektorien eines kolloidalen Teilchens unter Scherung zweier übereinander angeordneter (110)-Ebenen eines im Gleichgewicht bcc-geordneten Kristalls. Die gefüllten Kreise markieren die Gitterplätze der unteren, die ungefüllten Kreise die Gitterplätze der darüber liegenden Ebene. Obere Linie: Idealisierung für $T=0$, darunter die aus Simulationsrechnungen erhaltenen Trajektorien für $De=0,01$, $De=0,06$ und $De=0,38$. [22]

Die obere Linie stellt eine Idealisierung der Trajektorie eines Teilchens unter Scherung der oberen Ebene über die darunter liegende Ebene dar. Darunter sind die aus Simulationsrechnungen erhaltenen Trajektorien für $De = 0,01$, $De = 0,06$ und $De = 0,38$ dargestellt. Obwohl die Trajektorien Oszillationen in y -Richtung, vergleichbar mit dem Pfad minimaler Energie, zeigen, zeichnen sie sich nicht durch eine wohldefinierte Amplitude oder Periode aus.

Das Maximum der Energieschwelle, die ein kolloidales Teilchen im Verlauf der Bewegung von der einen zur nächsten Gleichgewichtslage überwinden muss (vgl. Abbildung 2-25), liegt für die in der Simulation zugrunde gelegten Parameter oberhalb von $1 k_B T$. [102] Analoge Simulationen für hexagonal geordnete gleitende Lagen ergeben ein Maximum der Energieschwelle unterhalb von $1 k_B T$.¹⁷

¹⁷ Die Simulationsrechnungen wurden unter Verwendung der Parameter Temperatur $T = 300$ K, Partikelradius $R = 45,5$ nm, renormalisierte Partikelladung $Z_{PBC}^* = 450$ und Volumenbruch $\varphi = 0,01$ für die bcc-Gleichgewichtsstruktur sowie $\varphi = 0,04$ für die fcc-Gleichgewichtsstruktur durchgeführt.

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2-27 ein Energie-Konturplot (rechts) einer (111)-Ebene eines im thermodynamischen Gleichgewicht fcc-geordneten Kristalls (links) dargestellt.¹⁸ [22] In einem fcc-geordneten Kristall ist die (111)-Ebene die Ebene der dichtesten Packung. Innerhalb dieser Ebene ist die Richtung nächster Nachbarn die $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Die gestrichelte Linie gibt analog zur vorhergehenden Betrachtung den Pfad minimaler Energie eines Partikels unter Scherung der oberen über die darunter liegende Ebene an.

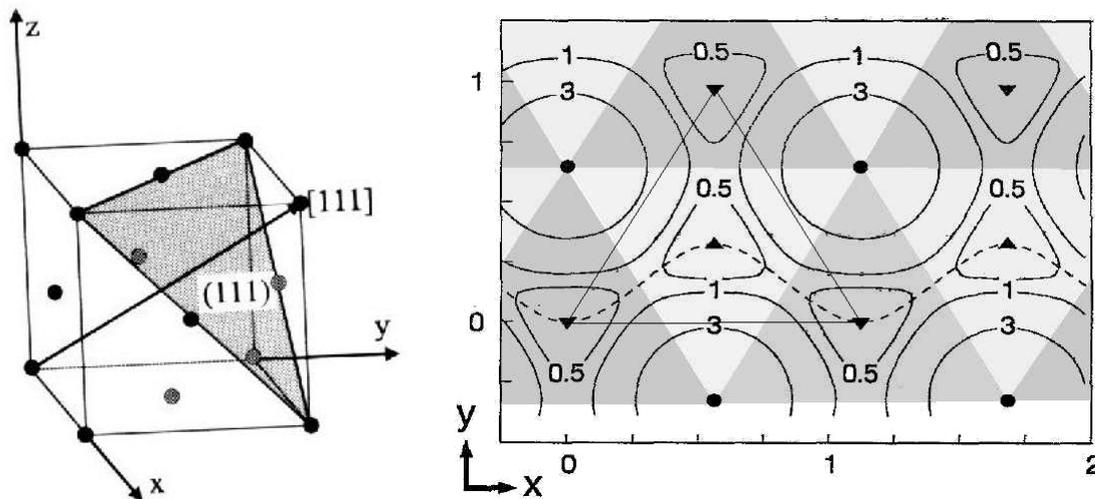


Abbildung 2-27: Energie-Konturplot (rechts) einer (111)-Ebene eines im thermodynamischen Gleichgewicht fcc-geordneten Kristalls (links). Die $\langle 110 \rangle$ -Richtung des Kristalls ist in x-Richtung orientiert. Die gefüllten Kreise symbolisieren die Gleichgewichtslagen der Teilchen der unterliegenden (111)-Ebene, die entgegengesetzt orientierten Dreiecke die Gleichgewichtslagen der Teilchen der darüber liegenden (111)-Ebenen unterschiedlicher Packungsfolgen. Die gestrichelte Linie gibt den Pfad minimaler Energie eines Teilchens unter Scherung der oberen über die darunter liegende Ebene an. [22]

Der Pfad minimaler Energie verläuft von einem Energieminimum der äquivalenten Packungsfolgen zum nächsten Energieminimum.

Analog zu den Betrachtungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen im bcc-geordneten Kristall werden in Abbildung 2-28 als Ergebnis der von Stevens und Robbins durchgeführten Simulation des Bewegungspfades vier Trajektorien eines kolloidalen Teilchens unter Scherung zweier übereinander angeordneter (111)-Ebenen eines im Gleichgewicht fcc-geordneten Kristalls für verschiedene Deborahzahlen De gezeigt. [22]

¹⁸ Bezeichnung der Koordinaten wie in Abbildung 2-25. Der Energie-Konturplot wurde für ein vollentsalztes System mit einem Volumenbruch von $\varphi = 0,04$ in Einheiten von $k_B T$ berechnet.

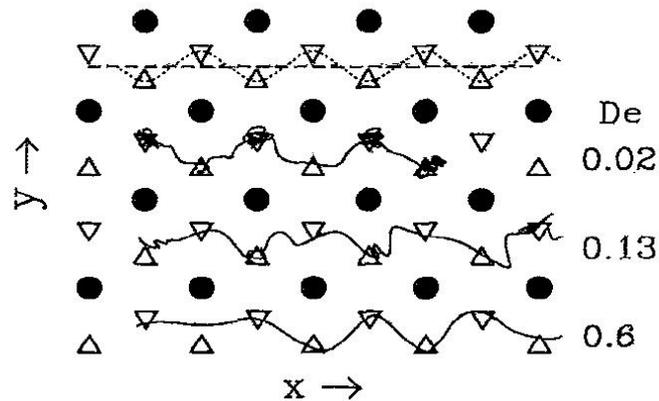


Abbildung 2-28: Trajektorien eines kolloidalen Teilchens unter Scherung zweier übereinander angeordneter (111)-Ebenen eines im Gleichgewicht fcc-geordneten Kristalls. Die gefüllten Kreise markieren die Gitterplätze der unteren, die entgegengesetzt orientierten Dreiecke Gitterplätze der darüber liegenden Ebenen unterschiedlicher Stapelfolgen. Obere Linie: Idealisierung für $T=0$, darunter die aus Simulationsrechnungen erhaltenen Trajektorien für $De=0,02$, $De=0,13$ und $De=0,6$. [22]

Die obere Linie stellt wiederum eine Idealisierung der Trajektorie eines Teilchens der oberen Ebene unter Scherung über die darunter liegende Ebene dar. Darunter sind die aus Simulationsrechnungen erhaltenen Trajektorien für $De = 0,02$, $De = 0,13$ und $De = 0,6$ dargestellt. Die Bewegung gleicht der darüber dargestellten, im Verlauf der Bewegung kommt es an den thermodynamischen Gleichgewichtslagen jedoch vermehrt zu einem kurzen „Verharren“ des Teilchens, bevor es sich zur nächsten Gleichgewichtslage weiter bewegt. Dieser Gleitmechanismus wird „rastendes“ Gleiten genannt. Die unten dargestellte Linie beschreibt die Trajektorie eines „frei“ gleitenden Teilchens. Beim „freien“ Gleitmechanismus findet kein „Verharren“ des Teilchens an den Gleichgewichtslagen statt. Die mittlere der oben dargestellten Linien beschreibt die Trajektorie eines Teilchens beim Übergang vom rastenden zum freien Gleitmechanismus. Die Trajektorie zeigt weiterhin ein „Verharren“ des Teilchens in den Gleichgewichtslagen, die Verharzeiten des Teilchens sind allerdings im Vergleich zur darüber dargestellten Trajektorie verkürzt.

Ein Gleitmechanismus, in dem alle Teilchen einer Ebene die gleiche Bewegung zum gleichen Zeitpunkt ausführen (kohärente Scherbewegung), führt dazu, dass das Maximum der Energieschwelle von allen Teilchen einer Ebene gleichzeitig überwunden werden muss. Dies ist bei einer inkohärenten Scherbewegung nicht der Fall. Eine inkohärente Scherbewegung, bei der nicht alle Teilchen einer Ebene die gleiche Bewegung zum gleichen Zeitpunkt ausführen, führt zur Entstehung einer Versetzung innerhalb der Ebene. Die begünstigte Scherbewegung ergibt sich schließlich aus

einer Bilanzierung zwischen der aufzuwendenden Energie zur Verzerrung der Anordnung benachbarter unverzerrter Ebenen und der Energie zur Verzerrung der internen Anordnung der Teilchen in einer Ebene.

Der Gleitmechanismus scherorientierter Lagen ist von Biehl unter Verwendung des in Abschnitt 2.4 beschriebenen, optisch zugänglichen Platte-Platte-Rheometers studiert worden. [103] Abbildung 2-29 zeigt zweidimensionale Partikelkorrelationen, die aus mikroskopischen Bildern von scherorientierten Lagen einer im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-polykristallin geordneten kolloidalen Dispersion unter Scherung ermittelt wurden. Ihre Intensitäten sind ein relatives Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Nachbarpartikeln im Abstand zum Referenzpartikel, das sich jeweils im Zentrum der Abbildung befindetet.¹⁹

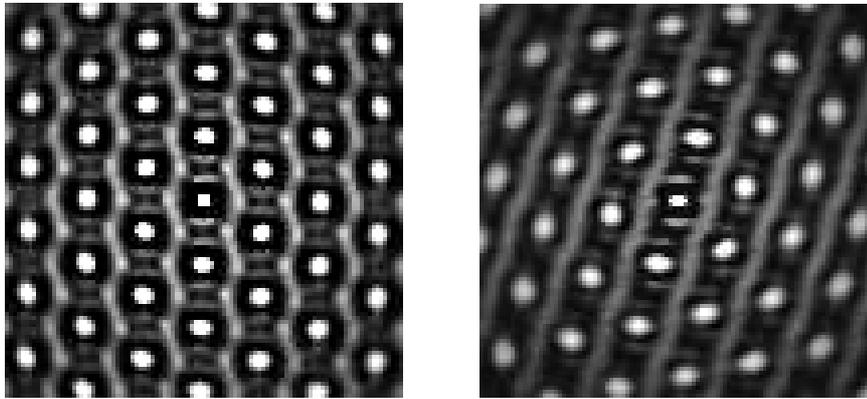


Abbildung 2-29: Zweidimensionale Partikelkorrelationen, ermittelt aus mikroskopischen Bildern von scherorientierten Lagen einer kolloidalen Dispersion. Die linke Abbildung zeigt die Korrelation für eine Scherrate von 0,89 Hz, die rechte Abbildung die Korrelation für eine Scherrate von 7,09 Hz. Beide Korrelationen ergeben sich aus einer Überlagerung von jeweils 37 Einzelkorrelationen. [103]

In der Darstellung markieren die punktförmig erscheinenden Intensitätsmaxima die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Partikel im Intraebenen-, die linienförmigen Intensitätsverteilungen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Partikel im Interebenenbereich. In beiden Fällen weist die Lagenphase eine hexagonal geordnete Struktur auf. Die linke Abbildung zeigt die Korrelation für eine Scherrate von 0,89 Hz, die

¹⁹ Die dargestellten Korrelationen wurden unter Verwendung einer elektrostatisch stabilisierten Dispersion aus Polystyrolpartikeln mit einem Durchmesser von 300 nm, einer Partikelanzahldichte von $n_p = 0,15 \mu\text{m}^{-3}$, dispergiert in Wasser, ohne Zugabe von Fremdionen, aufgenommen. Der Platte-Platte-Abstand im durchgeführten Experiment betrug etwa 30 μm . Die Bilder machen drei Ebenen sichtbar, die etwa im gleichen Abstand von den Platten des Rheometers angeordnet sind.

rechte die Korrelation für eine Scherrate von 7,09 Hz. Beide Korrelationen ergeben sich aus einer Überlagerung von jeweils 37 Einzelkorrelationen. Auf ihnen ist der Übergang vom rastenden zum freien Gleitmechanismus scherorientierter hexagonal geordneter Lagen deutlich zu erkennen: Während im Falle der linienförmigen Intensitätsverteilungen bei geringen Scherraten (links) Intensitätsmaxima in den Gleichgewichtslagen der Struktur vorhanden sind (vgl. Abbildung 2-27), sind diese Intensitätsmaxima bei höherer Scherrate (rechts) nicht mehr zu erkennen. Das linke Bild zeigt somit einen Gleitmechanismus, der durch ein rastendes Gleiten scherorientierter hexagonal geordneter Lagen gekennzeichnet ist. Das rechte Bild dagegen gibt einen Gleitmechanismus wieder, der durch ein freies Gleiten dieser Ebenen gekennzeichnet ist. Eine von Biehl durchgeführte eingehende Analyse der Intensitätsabstände vom Referenzpartikel in Abhängigkeit von der Scherrate kommt darüber hinaus zu dem Ergebnis, dass es im Falle geringer Scherraten zu einer geringen Kompression der hexagonal geordneten Lagenstruktur im zeitlichen Mittel in Fließrichtung sowie einer bei konstanter Partikelanzahldichte damit verbundenen Erhöhung der Abstände übereinander scherender Ebenen kommt. Eine Analyse der Dynamik von Lagenverzerrungen konnte von Biehl nicht durchgeführt werden.

Die relativen Ebenenursprünge rastend gleitender hexagonal geordneter Lagen sind nicht konstant. Vielmehr verändern sich diese Ursprünge unter Scherung ständig. Die relative Bewegung einer rastend gleitenden Ebene über eine unbewegte Ebene kann im Wesentlichen als Zick-Zack-Bewegung dieser Ebene dargestellt werden; die Bewegung einer frei gleitenden Ebene über eine unbewegte Ebene im Gegensatz dazu als geradlinige unbeeinflusste Bewegung (vgl. Abbildung 2-29).

Eine Berechnung der Streubilder unter Scherung befindlicher Lagen erfolgt durch eine Mittelung der Streubilder von an verschiedenen Positionen im zuvor beschriebenen Bewegungsverlauf befindlichen Ebenen. Abbildung 2-30 zeigt auf diese Weise von Loose und Ackerson berechnete Streubilder scherorientierter hexagonal geordneter Lagen. [104] Die dargestellten Streubilder beziehen sich auf die Streuung an kolloidalen Lagenphasen unter Verwendung von Neutronenstrahlung.

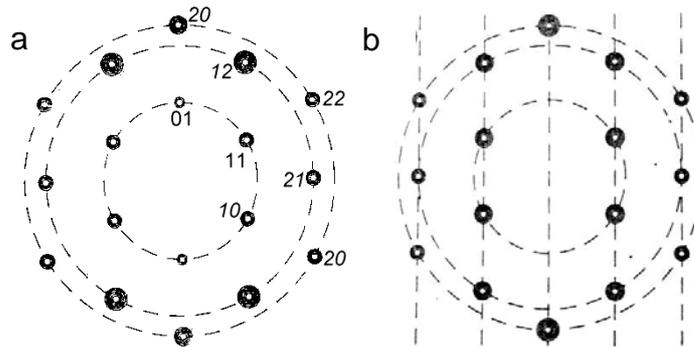


Abbildung 2-30: Streubilder unter Scherung befindlicher scherorientierter hexagonal geordneter Lagen mit rastendem (a) und freiem (b) Gleitmechanismus. Die Größe der Punkte ist ein relatives Maß für die Streuintensität. [104]

Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist die relative Streuintensität des 01-Reflexes unter Scherung befindlicher Lagen mit rastendem Gleitmechanismus gegenüber den 11- bzw. 10-Reflexen leicht reduziert. Dieses Verhältnis der relativen Streuintensitäten nimmt beim Übergang des Gleitmechanismus der Lagen von rastendem zu freiem Gleiten weiter zu, so dass im Falle rein frei gleitender hexagonal geordneter Lagen der 01-Reflex ganz verschwindet, während die 11- und 10-Reflexe in ihrer Streuintensität weiter zunehmen. Die Intensität des 20-Reflexes verhält sich beim Übergang vom rastenden zum freien Gleitmechanismus gegenüber dem 01-Reflex qualitativ entgegengesetzt und nimmt beim Übergang im Verhältnis zur Intensität der übrigen Reflexe eher zu.

Der Gleitmechanismus hexagonal geordneter scherorientierter Lagen ist von Tomita und Van de Ven experimentell mittels Lichtstreuung untersucht worden. [105] Dabei konnte verifiziert werden, dass sich der Gleitmechanismus dieser Lagen in Bezug auf eine Verzerrung der Lagenstruktur unter Scherung im Bereich geringer bzw. hoher Scherraten qualitativ unterscheidet. So zeichnet sich der Gleitmechanismus hexagonal geordneter Lagen im Bereich hoher Scherraten durch eine geringfügige Erhöhung des Interebenenabstandes übereinander gleitender Ebenen im zeitlichen Mittel aus, während sich der Intraebenenabstand der Teilchen in Fließrichtung konträr verhält. Im Bereich geringer Scherraten bleibt der Interebeneabstand dagegen unverändert, während sich der Intraebenenabstand der Teilchen in Vortexrichtung (senkrecht zur Fließrichtung bzw. zur Richtung des Schergradienten), im Gegensatz zu dem auch in diesem Fall reduzierten Abstand der Teilchen in Fließrichtung, im zeitlichen Mittel erhöht. Der Bewegungsmechanismus der Teilchen unter Scherung wurde in diesem Experiment nicht weitergehend untersucht.

Der Gleitmechanismus einer bcc-geordneten Struktur unterscheidet sich qualitativ von dem Mechanismus hexagonal geordneter Strukturen. Ackerson und Clark haben einen über Korngrenzen vermittelten Mechanismus zwischen zur Fließrichtung verzwilligten bcc-Kristalliten für den rastenden Gleitmechanismus bcc-geordneter Strukturen vorgeschlagen. [106] In Abbildung 2-31 wird dieser Gleitmechanismus anhand einer schematischen Darstellung verdeutlicht.

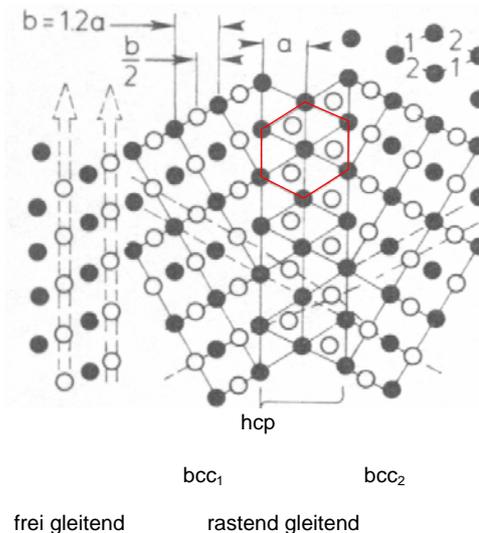


Abbildung 2-31: Schematische Darstellung des Gleitmechanismus im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-geordneter Strukturen. In der Darstellung zeigt die Fließrichtung nach oben und der Schergradient aus der Zeichenebene heraus. Die gefüllten Kreise symbolisieren die Gleichgewichtslagen der unteren, die ungefüllten Kreise die Gleichgewichtslagen der darüber liegenden Ebene. An der Korngrenze der beiden verzwilligten bcc-geordneten Strukturen entsteht im Falle des rastendenden Gleitmechanismus eine verzernte, hexagonal geordnete Struktur (rot markiert), deren Gitterabstand b gegenüber a um $b = 1,2 a$ erhöht ist. [107]

Links ist der frei gleitende Mechanismus, rechts der rastend gleitende Mechanismus dargestellt. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, bildet sich im Falle des rastend gleitenden Mechanismus an der Korngrenze zweier verzwilligter bcc-geordneter Strukturen eine verzernte hexagonal geordnete Struktur. [107] Aufgrund der Struktur an den Korngrenzen ergeben sich im Verlauf des rastend gleitenden Prozesses für die Teilchen der oberen Ebene über die unterliegende Ebene neben den Gleichgewichtslagen der beiden verzwilligten bcc-geordneten Kristalliten (in der Abbildung rechts oben dargestellt) weiterhin die Gleichgewichtslagen der verzernten hexagonal geordneten Struktur, welche von denen in der Abbildung dargestellten Teilchen eingenommen werden.

Im Verlauf des rastend gleitenden Prozesses wandert die Korngrenze von links nach rechts, wodurch der in der Abbildung als bcc_1 bezeichnete Kristallit auf Kosten des als bcc_2 bezeichneten Kristallits wächst. Im weiteren Verlauf des Gleitprozesses wandert eine Korngrenze gleicher Struktur von rechts nach links. Je höher die Scher-rate im System ist, desto mehr Korngrenzen verzerrter hexagonaler Struktur werden für den Gleitprozess benötigt.

Die Existenz der durch den Gleitmechanismus entstehenden Korngrenzen mit verzerrter hexagonaler Ordnung hat zur Folge, dass das Streubild der Dispersion im Falle eines rastend gleitenden Mechanismus unter Scherung neben den beiden Streuanteilen von verzwilligten bcc -Kristalliten (vgl. Abbildung 2-17 e, f) einen weiteren Anteil einer rastend gleitenden hexagonal geordneten Struktur (vgl. Abbildung 2-17 c) enthält.

3 Fließverhalten in zylindrischer Schergeometrie

Dieser Teil der Arbeit ist eine Weiterführung der experimentellen Untersuchungen zur Strukturentwicklung unter Scherung, die von Würth an der Universität Konstanz im Rahmen seiner Dissertation mit dem Titel „Untersuchungen zum Erstarrungs- und Fließverhalten metastabiler kolloidaler Schmelzen“ durchgeführt worden sind. Zur Erläuterung sollen in Abschnitt 3.1 kurz Aufbau, Durchführung und Messergebnisse des Scherexperiments dargestellt werden. Würth hat in seiner Dissertation Rückschlüsse aus den experimentellen Untersuchungen auf das Fließverhalten des kolloidalen Gesamtsystems, bestehend aus einer Mehrphasenkoexistenz von polykristalliner, fluider und zweidimensional geordneter Phase gezogen sowie eine apparente Viskosität des Gesamtsystems bestimmt. In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, das Fließverhalten der kolloidalen Lagenphase unter Mehrphasenfluss direkt durch eine Analyse ihrer Geschwindigkeitsprofile zu bestimmen (vgl. Abschnitte 3.2 und 3.3). Darüber hinaus ist es im Fall einer stationären Strömung durch die Scherzelle gelungen, das Verhalten der von Würth berechneten apparenten Viskosität des Gesamtsystems unter Verwendung der in Abschnitt 3.3 erhaltenen Ergebnisse zum Fließverhalten der Lagenphase zu erklären (vgl. Abschnitt 3.4).

3.1 Phasen- und Fließverhalten metastabiler Schmelzen

Gegenstand der Konstanzer Untersuchungen war es, den Einfluss eines Scherfeldes auf das Phasen- und Fließverhalten einer elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Dispersion, deren Teilchen im Gleichgewicht bcc-polykristallin geordnet sind, zu studieren. [108] Dazu wurde die Dispersion unter Verwendung eines Präparationskreislaufes in Fluss durch eine zylindrische Zelle Z_x mit einer Länge von $l = 45$ cm und einem Durchmesser von $d = 4$ mm versetzt. Die Dispersion liegt beim Zelleinlass als unterkühlte Schmelze vor, die im Verlauf des Flusses durch die Scherzelle teilweise erstarrt. Abbildung 3-1 zeigt eine schematische Darstellung des Präparationskreislaufes.

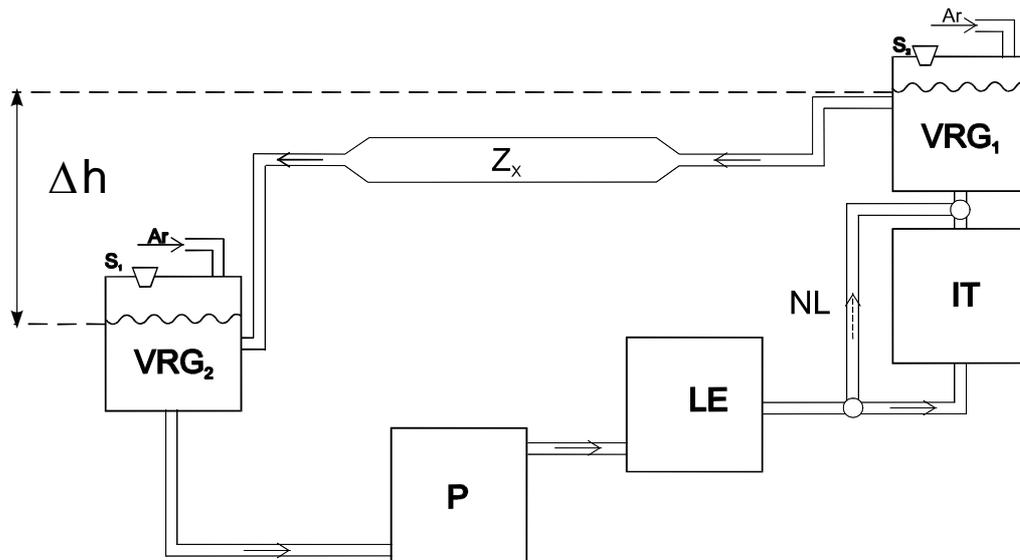


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des von M. Würth im Rahmen seiner Dissertation konstruierten Präparationskreislaufes. [108]

Der Kreislauf besteht neben der Scherzelle aus je einem Vorratsgefäß (VRG_{1,2}) vor bzw. hinter der Scherzelle, einer Peristaltikpumpe P, einem Leitfähigkeitsmessgefäß LE sowie einem Ionenaustauschergefäß IT mit Bypass NL. Die Verbindung der Gefäße untereinander sowie die Verbindung der Vorratsgefäße mit der Scherzelle wird unter Verwendung von Teflon[®]-Schläuchen hergestellt. Die kolloidale Dispersion mit einer Dichte ρ fließt vom Vorratsgefäß 1, getrieben durch die hydrostatische Druckdifferenz zwischen den Gefäßen $\Delta p = \rho g \Delta h$, wobei g die Erdbeschleunigung bezeichnet, zum Vorratsgefäß 2. Der Volumenfluss durch die Scherzelle wird über eine Variation der Höhendifferenz Δh zwischen den Gefäßen gesteuert. Die Peristaltikpumpe dient lediglich dazu, die Dispersion vom Vorratsgefäß 2 zurück zum Vorratsgefäß 1 zu pumpen. Um eine Kontamination der Dispersion durch CO₂-Eintrag zu verhindern, befindet sich die Probe unter Argonatmosphäre.

Der von Würth realisierte Scheraufbau unter Verwendung von flexiblen Teflon[®]-Schläuchen zur Verbindung zwischen den Vorratsgefäßen und der Scherzelle birgt ein systematisches Problem bei der Bestimmung des hydrostatischen Druckabfalls über die Scherzelle: Da der Radius der Teflon[®]-Verbindungsschläuche lediglich mit unzureichender Genauigkeit bekannt ist, ist der Anteil des Druckabfalls über die Verbindungsschläuche am Gesamtdruckabfall zwischen den Vorratsgefäßen prinzipiell nicht eindeutig bestimmbar. Da sich der Druckabfall über die Scherzelle wiederum als Differenz aus Gesamtdruckabfall zwischen den Vorratsgefäßen und dem Druckabfall über die Verbindungsschläuche ergibt, ist dieser nicht mit einer für eine

quantitative Auswertung der Messergebnisse notwendigen Genauigkeit bestimmbar. Eine quantitative Bestimmung der Viskosität des Gesamtsystems nach dem Hagen-Poiseuille-Gesetz (vgl. Gleichung 2-25) ist aus diesem Grund nicht möglich.

Die Phasenverteilung der Dispersion beim Fluss durch die Scherzelle wurde unter Verwendung einer Bragg-Mikroskopie [109] untersucht und in polykristalline, zweidimensional geordnete sowie fluide Bereiche differenziert. Das zugehörige Geschwindigkeitsprofil wurde unter Verwendung einer Laser-Doppler-Velocimetrie [110] aufgenommen. Abbildung 3-2 zeigt eine schematische Darstellung der Phasenverteilung der Dispersion beim Fluss durch die Scherzelle für einen Volumenfluss von $dV/dt = 5,9 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ (links) bzw. $dV/dt = 58,6 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ (rechts) als Funktion von Zelllänge und Zellradius.

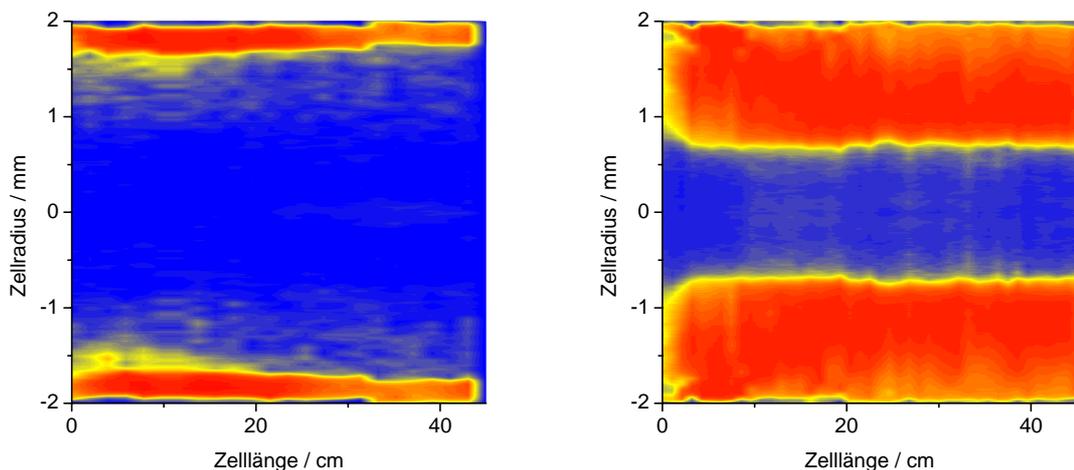


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Phasenverteilung der Dispersion beim Fluss durch die Scherzelle als Funktion von Zelllänge und Zellradius für einen Volumenfluss von $dV/dt = 5,9 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ (links) bzw. $dV/dt = 58,6 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ (rechts). Der polykristalline Bereich ist blau, der Bereich der Lagenphase rot dargestellt. Zur seitlichen Differenzierung wird der in Fließrichtung rechte Bereich von der Zellachse mit negativem Zellradius dargestellt.

In der gewählten Darstellung erscheint der polykristalline Bereich blau, der Bereich der Lagenphase rot. Die Phasenverteilung in der Scherzelle besteht aus einem polykristallinen Kern, der von einer Lagenphase umgeben wird. Beide Phasen befinden sich in Koexistenz. Wird der Volumenfluss durch die Zelle erhöht, so wächst der Volumenflussanteil der Lagenphase in der Scherzelle auf Kosten des polykristallinen Kerns. Im gesamten Volumenflussintervall ist die Phasenverteilung in der Scherzelle keine Funktion der Zelllänge. Die Verteilung ist somit stationär. Wird der Volumen-

fluss weiter erhöht, tritt zusätzlich eine fluide Phase (gelb dargestellt) in der Phasenverteilung auf. Abbildung 3-3 zeigt eine schematische Darstellung der Phasenverteilung für einen Volumenfluss von $dV/dt = 75,9 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ (links) bzw. $dV/dt = 112,3 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ (rechts).

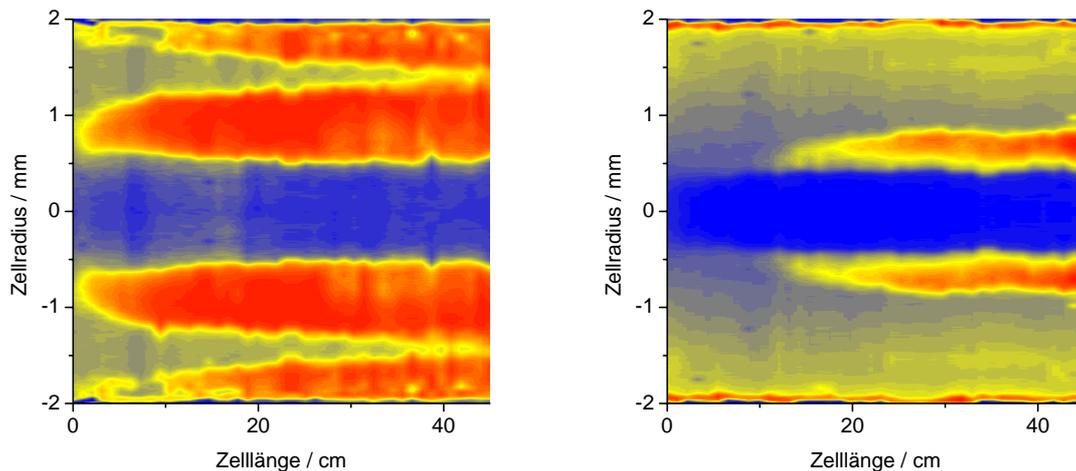


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Phasenverteilung der Dispersion beim Fluss durch die Scherzelle für einen Volumenfluss von $dV/dt = 75,9 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ (links) bzw. $dV/dt = 112,3 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ (rechts). Die Phasenverteilung innerhalb der Zelle ist eine Funktion der Zelllänge. Die Verteilung ist nicht stationär. Zusätzlich zur polykristallinen Phase und zur Lagenphase tritt eine fluide Phase (gelb dargestellt) in der Phasenverteilung auf.

Mit Auftreten der fluiden Phase ist die Phasenverteilung nicht mehr stationär. Während der Volumenflussanteil des polykristallinen Kerns in der Scherzelle weitgehend konstant bleibt, nimmt der Anteil der Lagenphase auf Kosten der fluiden Phase mit wachsender Zelllänge zu. Dabei nukleiert die Lagenphase sowohl am Zellrand als auch am polykristallinen Kern. Für Volumenflüsse $dV/dt \leq 75,9 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ zeigt die Phasenverteilung am Zellauslass wieder die bereits beschriebene Zweiphasen-Koexistenz aus Kern und Lagenphase. Für Volumenflüsse $dV/dt \geq 80,6 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ findet zwar auch weiterhin ein Wachstum der Lagenphase auf Kosten der fluiden Phase statt, die Verteilung zeigt jedoch auch am Zellauslass einen Bereich fluiden Phase. Zur Analyse des Fließverhaltens des Systems wurde das Geschwindigkeitsprofil der Dispersion 5 cm vor dem Zellauslass gemessen. Abbildung 3-4 zeigt das Geschwin-

digkeitsprofil als Funktion vom Zellradius 5 cm vor dem Zellauslass für einen Volumenfluss von $dV/dt = 31,4 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$.²⁰

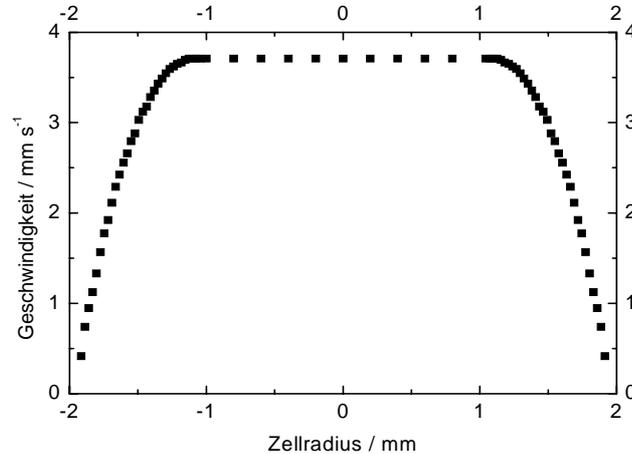


Abbildung 3-4: Geschwindigkeitsprofil 5 cm vor dem Zellauslass für einen Volumenfluss von $dV/dt = 31,4 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ als Funktion des Zellradius. Die zugehörige Phasenverteilung besteht aus polykristallinem Kern, der von einer Lagenphase umgeben wird. [108]

Die zugehörige Phasenverteilung zeigt eine Zweiphasen-Koexistenz aus polykristallinem Kern, umgeben von einer Lagenphase. Der polykristalline Kern fließt als starrer Pfropf durch die Scherzelle. Er wird von der Lagenphase „geschmiert“. Das Auftreten der fluiden Phase in der Phasenverteilung bei Volumenflüssen $dV/dt \geq 75,9 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ ist deutlich mit einer Änderung des Geschwindigkeitsprofils der Dispersion korreliert. Abbildung 3-5 zeigt das Geschwindigkeitsprofil für $dV/dt = 80,6 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$.

²⁰ Die absoluten Fehler der experimentell gemessenen Werte entsprechen etwa der Größe der in der Abbildung dargestellten Messpunkte.

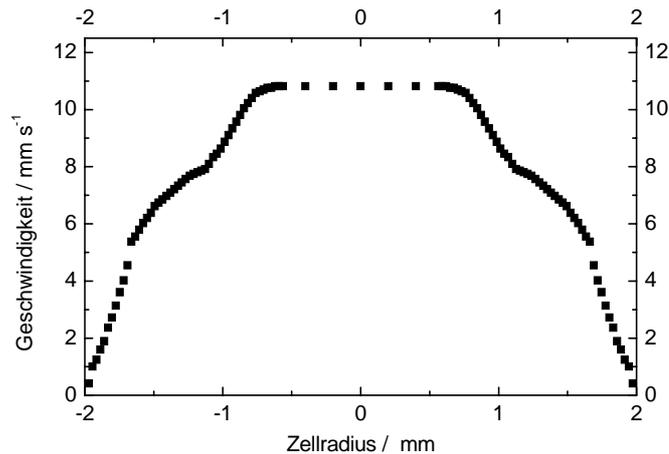


Abbildung 3-5: Geschwindigkeitsprofil 5 cm vor Zellauslass für einen Volumenfluss von $dV/dt = 80,6 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$. Die zugehörige Phasenverteilung besteht aus polykristallinem Kern, Lagenphase am Kern und an der Zellwand. Die fluide Phase befindet sich zwischen den beiden Lagenphasen. [108]

Der polykristalline Kern fließt analog zur zweiphasigen Verteilung als starrer Pfropf durch die Zelle. Die fluide Phase zeichnet sich durch eine höhere Viskosität als die Lagenphasen aus. Durch Vergleich der Scherraten an der Phasengrenze Lagen-Fluid ergibt sich ein relatives Viskositätsverhältnis von $\eta_{\text{Lagen}}/\eta_{\text{Fluid}} \approx 0,4$.²¹ Das Auftreten der fluiden Phase führt somit zu einer Scherverdickung des Gesamtsystems. Es zeigt nicht-Newtonsches Fließverhalten. Das Fließverhalten der Einzelphasen soll im nächsten Abschnitt näher untersucht werden.

²¹ Da der Anteil des Druckabfalls über die Scherzelle am Gesamtdruckabfall zwischen den beiden Vorratsgefäßen aufgrund von Ungenauigkeiten im Radius der Teflon[®]-Verbindungsschläuche unbekannt ist, kann nur ein relatives Verhältnis der Viskositäten angegeben werden.

3.2 Navier-Stokes-Gleichung für Mehrphasenfluss

Ziel dieses Abschnitts ist es, die im vorhergehenden Abschnitt dargestellten Geschwindigkeitsprofile, qualitativ unter Verwendung der Navier-Stokes-Gleichung zu beschreiben. Dazu wird im ersten Schritt das Fließprofil einer Einzelphase unter dem Einfluss von Phasengrenzen benachbarter Phasen in zylindrischer Schergeometrie auf Grundlage der Navier-Stokes-Gleichung formuliert. Anschließend wird geprüft, ob die experimentellen Geschwindigkeitsprofile der Einzelphasen mit einem auf Basis dieser Gleichung berechneten Profil erklärt werden können.

Die Navier-Stokes-Gleichung für einen einphasigen Fluss der Viskosität η in zylindrischer Zellgeometrie mit Zellradius r lautet: [66]

$$\eta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} v(r) \right) = - \frac{\partial p}{\partial z}. \quad (3-1)$$

Zur Lösung dieser Gleichung wird von zwei Annahmen ausgegangen:

- Die Phasenverteilung innerhalb der Scherzelle ist stationär. Der Druckabfall $\partial p / \partial z$ entlang der Scherzelle ist unabhängig von der z -Koordinate.
- Die Einzelphase zeigt Newtonsches Fließverhalten.

Die Lösung der Navier-Stokes-Gleichung führt zu einem Geschwindigkeitsprofil, das sich aus einem parabolischen Anteil und zwei logarithmischen Anteilen zusammensetzt:

$$v(r) = v(r = r_{\text{Außen}}) - r_{\text{Innen}} \ln \left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r} \right) \frac{\partial}{\partial r} v(r = r_{\text{Innen}}) + \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial z} (r_{\text{Außen}}^2 - r^2) - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial z} r_{\text{Innen}}^2 \ln \left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r} \right) \quad (3-2)$$

wobei r_{Innen} bzw. $r_{\text{Außen}}$ die innere bzw. äußere radiale Phasengrenze der Einzelphase bezeichnet.²² Das Geschwindigkeitsprofil selbst ist eine Funktion der Viskosität, des Druckabfalls sowie der Scherrate an der Grenzfläche koexistierender Phasen.

²² Eine detaillierte Herleitung der Gleichungen 3-2 und 3-3 ist im Anhang (Abschnitt 7.1) zu finden.

Um das berechnete Geschwindigkeitsprofil mit dem zuvor beschriebenen experimentell gemessenen Profil vergleichen zu können, wird die Phasenverteilung als zweiphasige, konzentrisch angeordnete Verteilung angenommen. Die innere Phase soll dabei lediglich eine elastische Verformung, die äußere hingegen ein Newtonsches Fließverhalten unter Scherung zeigen. Die Geschwindigkeit an der Zellwand soll verschwinden, der innere Kern soll mit vom Zellradius unabhängiger Geschwindigkeit v_{Kern} durch die Zelle fließen. Auflösen von Gleichung 3-2 nach $\partial v(r)/\partial r$ für $r = r_{\text{Innen}}$ und Einsetzen in Gleichung 3-2 ergibt:

$$v(r) = v_{\text{Kern}} \ln\left(\frac{R}{r}\right) \left(\ln\left(\frac{R}{R_{\text{Kern}}}\right)\right)^{-1} - \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial z} (R^2 - R_{\text{Kern}}^2) \ln\left(\frac{R}{r}\right) \left(\ln\left(\frac{R}{R_{\text{Kern}}}\right)\right)^{-1} + \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial z} (R^2 - r^2). \quad (3-3)$$

Durch Variation der Kerngeschwindigkeit unter Berücksichtigung von $(1/\eta)\partial p/\partial z$ erhält man eine Änderung der Scherrate an der Phasengrenzfläche. Für $R_{\text{Kern}} = 0$ geht die Geschwindigkeitsverteilung in das bekannte Hagen-Poiseuille-Fließprofil (vgl. Abbildung 2-10) mit Scheitelpunkt auf der Zellachse über.

3.3 Anpassung des Geschwindigkeitsprofils

In diesem Abschnitt wird das im Abschnitt 3.2 berechnete Geschwindigkeitsprofil mit dem von Würth experimentell gemessenen Profil qualitativ verglichen. Dazu wird das experimentell gemessene Geschwindigkeitsprofil unter Verwendung von Gleichung 3-3 bei Variation des Parameters $(1/\eta)\partial p/\partial z$ in der Art angepasst, dass die kleinsten quadratischen Abweichungen zwischen den experimentell gemessenen Daten und dem theoretisch berechneten Profil erzielt werden können. Da der Anteil des Druckabfalls über die Scherzelle am Gesamtdruckabfall zwischen den beiden Vorratsgefäßen aufgrund von Ungenauigkeiten im Radius der Teflon[®]-Verbindungsschläuche unbekannt ist, ist eine quantitative Bestimmung des Profilparameters $(1/\eta)\partial p/\partial z$ nicht möglich. In Abbildung 3-6 ist der Anteil der Lagenphase am in Abbildung 3-4 gezeigten Gesamtgeschwindigkeitsprofil für einen Volumenfluss vom $dV/dt = 31,4 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ vergrößert dargestellt.

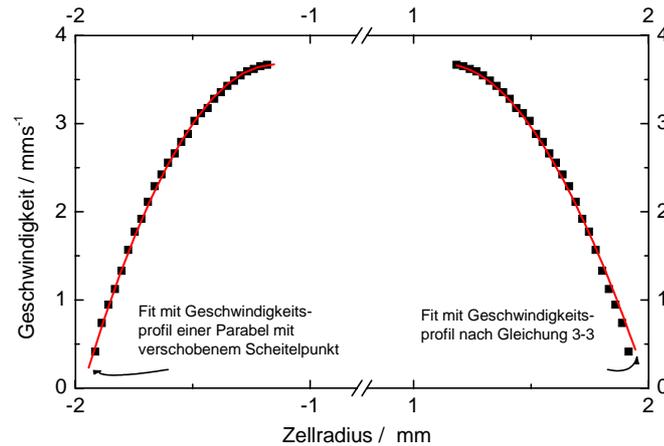


Abbildung 3-6: Anteil der Lagenphase am Gesamtgeschwindigkeitsprofil für einen Volumenfluss von $dV/dt = 31,4 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$. Der rechte Anteil des Profils wurde unter Verwendung von Gleichung 3-3, der linke Anteil unter Verwendung des Geschwindigkeitsprofils einer Parabel mit verschobenem Scheitelpunkt angenähert.

Den Anteil des polykristallinen Kerns am Gesamtgeschwindigkeitsprofil der Dispersion zeigt diese Abbildung nicht. Der rechte Anteil des experimentell gemessenen Profils (positiver Rohrradius) wurde unter Verwendung des in Abschnitt 3.2 berechneten Geschwindigkeitsprofils (vgl. Gleichung 3-3) angenähert. Der linke Anteil des experimentell gemessenen Profils (negativer Rohrradius) wurde dagegen mit dem Geschwindigkeitsprofil einer Parabel mit verschobenem Scheitelpunkt angenähert. [111] Im Rahmen der Messgenauigkeit der experimentell gemessenen Werte sind beide Geschwindigkeitsprofile geeignet, die im Experiment ermittelten Profile qualitativ zu beschreiben. Die beiden logarithmischen Anteile des in Abschnitt 3.2 berechneten Geschwindigkeitsprofils sind somit gegen den rein parabolischen Anteil des Profils zu vernachlässigen. Dies ist für $r \approx R$ genau dann der Fall, wenn die Scherrate an der Phasengrenze Kern – Lagenphase verschwindet. Die Scherrate an der Phasengrenze Kern – Lagenphase verschwindet wiederum genau dann, wenn der polykristalline Kern unbeschleunigt durch die Scherzelle fließt und dabei von der Lagenphase „geschmiert“ wird. Da die Phasenverteilung – polykristalliner Kern in der Zellmitte, umgeben von einer Lagenphase – zudem innerhalb der Scherzelle über die gesamte Zelllänge konstant ist (stationäre Phasenverteilung), finden sowohl die Erstarrung des polykristallinen Kerns am Zelleinlass als auch das Schmelzen des Kerns am Zellauslass im Vergleich zur Fließzeit der Dispersion auf vernachlässigbar kleinen Zeitskalen statt.

Eine wesentliche Annahme bei der Herleitung von Gleichung 3-3 war der konstante hydrostatische Druckabfall Δp über die gesamte Länge der Scherzelle. Diese Annahme ist jedoch nur bei stationärer Phasenverteilung in der Scherzelle erfüllt. Die Untersuchung des Phasenverhaltens der kolloidalen Dispersion unter Fluss für Volumenflüsse $dV/dt \geq 80,6 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ ergab aber gerade keine stationäre Phasenverteilung. Eine Annäherung des in Abbildung 3-5 dargestellten Geschwindigkeitsprofils für den Volumenfluss von $dV/dt = 80,6 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ zeigt jedoch, dass es mit geringen Einschränkungen auch in diesem Fall möglich ist, die experimentell gemessenen Profile unter Verwendung von Gleichung 3-3 zu beschreiben. In Abbildung 3-7 sind die Anteile der Lagenphase sowie der fluiden Phase am in Abbildung 3-5 gezeigten Gesamtgeschwindigkeitsprofil für einen Volumenfluss vom $dV/dt = 80,6 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ vergrößert wiedergegeben. Die rechten Anteile wurden analog zu dem in Abbildung 3-6 rechts dargestellten Geschwindigkeitsprofil unter Verwendung von Gleichung 3-3, die linken Anteile unter Verwendung der Geschwindigkeitsprofile von Parabeln mit verschobenem Scheitelpunkt angenähert.

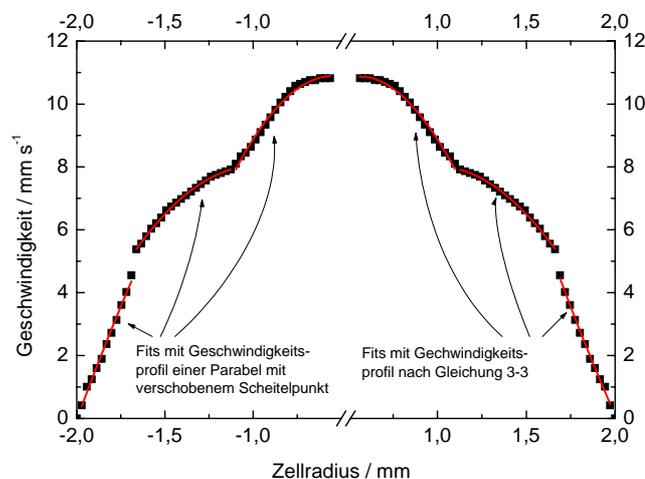


Abbildung 3-7: Anteile der Lagenphase sowie der fluiden Phase am Gesamtgeschwindigkeitsprofil für einen Volumenfluss von $dV/dt = 80,6 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$. Die rechten Anteile des Profils wurden unter Verwendung von Gleichung 3-3, die linken Anteile unter Verwendung der Geschwindigkeitsprofile von Parabeln mit verschobenem Scheitelpunkt angenähert.

Analog zum Geschwindigkeitsprofil der Lagenphase im Fall einer stationären Phasenverteilung in der Scherzelle sind auch in diesem Fall beide Geschwindigkeitsprofile geeignet, die im Experiment ermittelten Anteile qualitativ zu beschreiben. Lediglich an den beiden Grenzen der fluiden Phase zur Lagenphase zeigt ein Vergleich der Näherungen eine geringfügig bessere Eignung der unter Verwendung von

Gleichung 3-3 berechneten Geschwindigkeitsprofile, um die experimentell gemessenen Anteile am Gesamtgeschwindigkeitsprofil darzustellen.

Außer von der Annahme der stationären Phasenverteilung wurde bei der Herleitung von Gleichung 3-3 weiterhin von der Annahme des Newtonschen Fließverhaltens der Einzelphasen ausgegangen. Da das in Abschnitt 3.2 berechnete Geschwindigkeitsprofil zur Beschreibung der experimentell gemessenen Profile geeignet ist, ist auch die in diesem Abschnitt gemachte Annahme des Newtonschen Fließverhaltens der fluiden Phase sowie der Lagenphase für die im Experiment realisierten Scherraten gerechtfertigt. Abbildung 3-8 zeigt die Scherraten der fluiden Phase sowie der Lagenphase als Differenzierung der in Abschnitt 3.2 berechneten Gleichung 3-3 zur Beschreibung der Geschwindigkeitsprofile (links) wie auch als Differenzierung der Gleichung von Parabeln mit verschobenem Scheitelpunkt (rechts) für das in Abbildung 3-7 dargestellte Gesamtgeschwindigkeitsprofil.

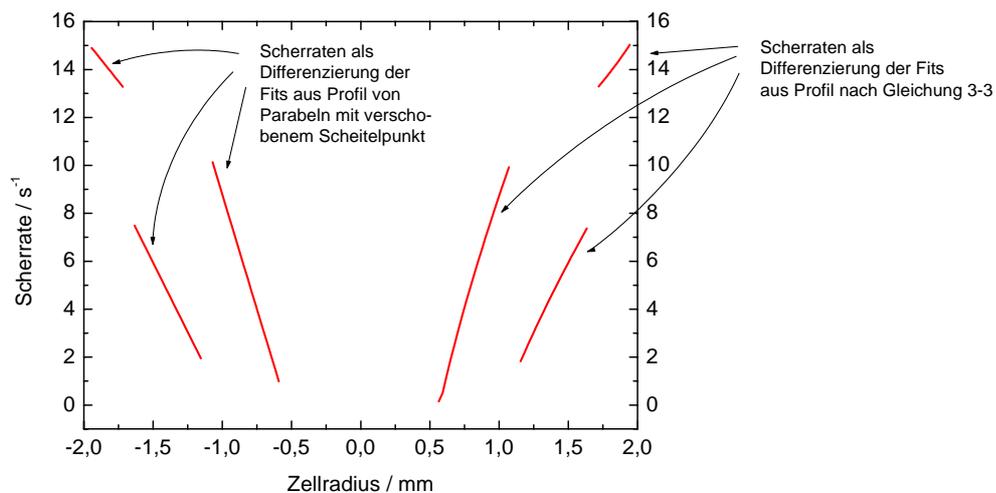


Abbildung 3-8: Scherrate der fluiden Phase sowie der Lagenphase sowohl als Differenzierung der in Abschnitt 3.2 berechneten Gleichung 3-3 zur Beschreibung der Geschwindigkeitsprofile (links) wie auch als Differenzierung der Gleichung von Parabeln mit verschobenem Scheitelpunkt (rechts).

Im Scherratenintervall $1 \text{ s}^{-1} \leq \gamma \leq 10 \text{ s}^{-1}$ bzw. $13 \text{ s}^{-1} \leq \gamma \leq 15 \text{ s}^{-1}$ ist die Annahme des Newtonschen Fließverhaltens der Lagenphase, im Scherratenintervall $2 \text{ s}^{-1} \leq \gamma \leq 7 \text{ s}^{-1}$ die Annahme des Newtonschen Fließverhaltens der fluiden Phase gerechtfertigt.

3.4 Viskosität des Gesamtsystems

Da, wie bereits erwähnt, der Anteil des Druckabfalls über die Scherzelle am Gesamtdruckabfall zwischen den beiden Vorratsgefäßen im durchgeführten Experiment aufgrund von Ungenauigkeiten im Radius der Teflon[®]-Verbindungsschläuche unbekannt ist, ist es nicht möglich, einen absoluten Wert für die Viskosität des Gesamtsystems zu berechnen.

Unter der Annahme einer laminaren Strömung der kolloidalen Dispersion kann allerdings eine apparente Viskosität η_{app} des Gesamtsystems unter Verwendung des Hagen-Poiseuille-Gesetzes

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Gesamt}} = \frac{\pi \Delta p}{8 \eta_{\text{app}} l} R^4 \quad (3-4)$$

berechnet werden (vgl. Gleichung 2-25). Unter der zusätzlichen Annahme, die Dispersion zeige im untersuchten Volumenflussintervall in den Teflon[®]-Verbindungsschläuchen Newtonsches Fließverhalten, stellt die nach Gleichung 3-4 berechnete apparente Viskosität ein relatives Maß für das Fließverhalten des Gesamtsystems beim Fluss durch die Scherzelle dar. Abbildung 3-9 zeigt die von Würth unter Verwendung von Gleichung 3-4 berechnete apparente Viskosität als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle. [108]

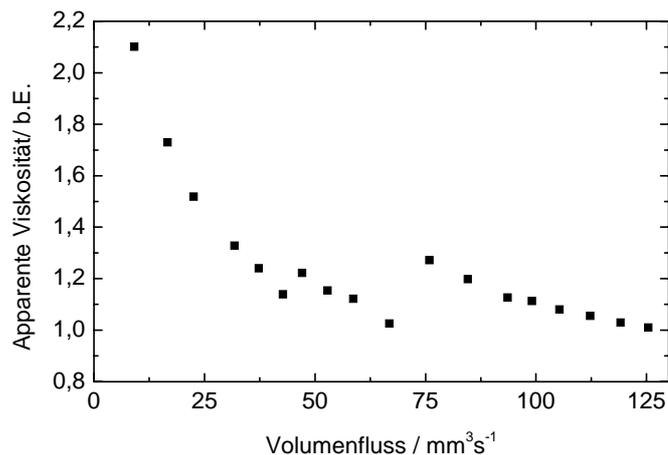


Abbildung 3-9: Nach Gleichung 3-4 berechnete apparente Viskosität des Gesamtsystems als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle. [108]

Die in Abbildung 3-9 dargestellte apparente Viskosität ist so normiert, dass die Viskosität des Gesamtsystems für hohe Volumenflüsse und zugehöriger Phasenver-

teilung aus polykristallinem Kern in der Zellmitte, der von einer fluiden Phase umgeben wird (vgl. Abbildung 3-3), den Wert 1 annimmt.

Im dargestellten Volumenflussintervall zeigt das Gesamtsystem sowohl nicht-Newtonsches als auch nicht-monotones Fließverhalten. Das Fließverhalten über das gesamte experimentell untersuchte Volumenflussintervall ist im Wesentlichen durch eine Scherverdünnung des Systems bei zunehmendem Volumenfluss durch die Scherzelle gekennzeichnet. Diese Scherverdünnung wird zweimal durch einen sprunghaften Anstieg der Viskosität unterbrochen. Ein Vergleich mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Phasenverhalten der Dispersion zeigt, dass der im Volumenflussintervall $66,8 \text{ mm}^3\text{s}^{-1} < dV/dt < 75,9 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ beobachtete sprunghafte Anstieg der Viskosität mit dem Auftreten der fluiden Phase in der Phasenverteilung der Dispersion korreliert. Der im Intervall $42,8 \text{ mm}^3\text{s}^{-1} < dV/dt < 47,1 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ beobachtete sprunghafte Anstieg der Viskosität ist hingegen nicht mit einer Änderung des Phasenverhaltens der Dispersion korreliert. Auf diesen Anstieg wird später noch eingegangen.

Im Volumenflussintervall $5,9 \text{ mm}^3\text{s}^{-1} \leq dV/dt \leq 66,8 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$, in der das Phasenverhalten des Gesamtsystems durch eine stationäre Phasenverteilung aus polykristallinem Kern in der Zellmitte, umgeben von einer Lagenphase, gekennzeichnet ist, lässt sich die beobachtete Scherverdünnung des Systems mit zunehmendem Volumenfluss auf der Grundlage von Gleichung 3-4 beschreiben. Der Gesamtvolumenfluss durch die Scherzelle wird dazu in einen Volumenflussanteil des polykristallinen Kerns sowie in einen Volumenflussanteil der Lagenphase zerlegt:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Gesamt}} = \left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Kern}} + \left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Lagen}} \quad (3-5)$$

Da der polykristalline Kern als fester Pfropf, von der Lagenphase geschmiert, durch die Scherzelle fließt, lässt sich der Volumenflussanteil des Kerns berechnen als:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Kern}} = \pi R_{\text{Kern}}^2 v_{\text{Kern}} \quad (3-6)$$

wobei R_{Kern} den Kernradius und v_{Kern} die Kerngeschwindigkeit angibt. Für die Kerngeschwindigkeit v_{Kern} gilt:

$$v_{\text{Kern}} = \frac{\Delta p}{4\eta_{\text{Lagen}}} (R^2 - R_{\text{Kern}}^2) \quad (3-7)$$

Einsetzen von Gleichung 3-7 in 3-6 ergibt:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Kern}} = \pi R_{\text{Kern}}^2 \frac{\Delta p}{4l\eta_{\text{Lagen}}} (R^2 - R_{\text{Kern}}^2) = \frac{\pi\Delta p}{4l\eta_{\text{Lagen}}} (R_{\text{Kern}}^2 R^2 - R_{\text{Kern}}^4). \quad (3-8)$$

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, zeigt die Lagenphase im Volumenflussintervall $5,9 \text{ mm}^3\text{s}^{-1} \leq dV/dt \leq 66,8 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ Newtonsches Fließverhalten. Der Volumenflussanteil der Lagenphase lässt sich daher berechnen als:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Lagen}} = \frac{\pi\Delta p}{8l\eta_{\text{Lagen}}} (R^2 - R_{\text{Kern}}^2)^2, \quad (3-9)$$

wobei η_{Lagen} die vom Volumenfluss unabhängige Viskosität der Lagenphase bezeichnet.²³

Aus Gleichung 3-4 und 3-5 ergibt sich:

$$\frac{1}{\eta_{\text{app}}} R^4 \propto 2 \frac{1}{\eta_{\text{Lagen}}} (R_{\text{Kern}}^2 R^2 - R_{\text{Kern}}^4) + \frac{1}{\eta_{\text{Lagen}}} (R^2 - R_{\text{Kern}}^2)^2 = \frac{1}{\eta_{\text{Lagen}}} (R^4 - R_{\text{Kern}}^4). \quad (3-10)$$

Auflösen dieser Gleichung nach η_{app} ergibt:

$$\eta_{\text{app}} \propto \eta_{\text{Lagen}} \frac{R^4}{R^4 - R_{\text{Kern}}^4}. \quad (3-11)$$

Die apparente Viskosität ist somit bei Newtonschem Fließverhalten der Lagenphase lediglich eine Funktion des Radius des polykristallinen Kerns in der Zellmitte.

Im Scherexperiment von Würth wurden die Kernradien durch Bragg-Mikroskopie als Funktion des Volumenflusses bestimmt (vgl. Abschnitt 3.1). Somit besteht die Möglichkeit, die nach Gleichung 3-4 berechnete apparente Viskosität nicht als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle, sondern als Funktion des Kernradius darzustellen. Abbildung 3-10 zeigt die nach Gleichung 3-4 aus experimentellen Daten berechnete apparente Viskosität für stationäre Phasenverteilungen aus polykristallinem Kern in der Zellmitte, umgeben von einer Lagenphase, als Funktion des Kernradius. Dargestellt ist weiterhin die beste Annäherung der apparenten Viskosität nach Gleichung 3-11.

²³ Eine detaillierte Herleitung von Gleichung 3-9 ist im Anhang (Abschnitt 7.2) zu finden.

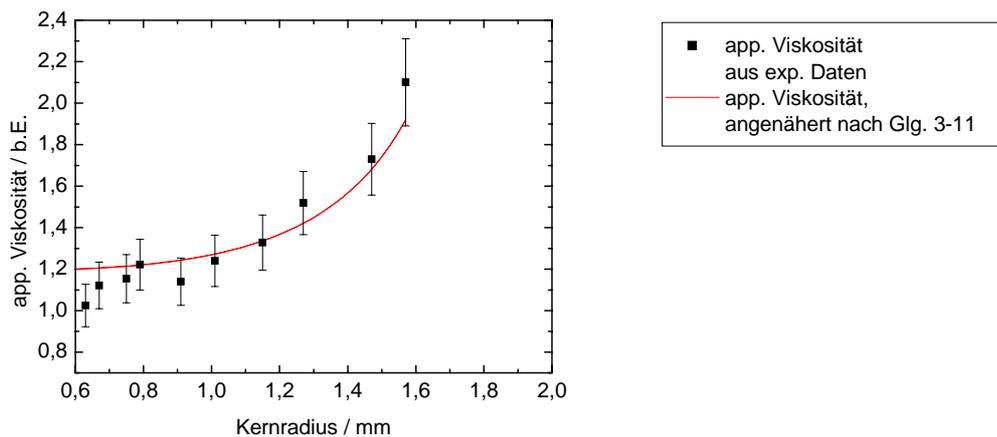


Abbildung 3-10: Apparente Viskosität für stationäre Phasenverteilungen aus polykristallinem Kern in der Zellmitte, umgeben von einer Lagenphase, als Funktion des Kernradius aus experimentellen Daten sowie angenähert nach Gleichung 3-11.

Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die nach Gleichung 3-4 ohne Berücksichtigung der Phasenverteilung in der Scherzelle ermittelten Werte für die apparente Viskosität in guter Übereinstimmung mit den nach Gleichung 3-11 unter Verwendung der Phasengrenze Kern-Lagen berechneten Werte.²⁴ Im Fall einer stationären Phasenverteilung innerhalb der Scherzelle lässt sich der qualitative Verlauf der apparenten Viskosität somit gut durch die beobachteten Änderungen in der Phasenverteilung mit zunehmendem Volumenfluss durch die Zelle beschreiben. Die beobachtete Scherverdünnung des Gesamtsystems ist dabei auf die Volumenzunahme der Lagenphase auf Kosten des Kernvolumens bei steigendem Gesamtvolumenfluss durch die Scherzelle zurückzuführen.

Mit Auftreten der fluiden Phase bei Volumenflüssen $dV/dt \geq 75,9 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ durch die Scherzelle ist die Phasenverteilung innerhalb der Zelle nicht mehr stationär. Vielmehr sind die Phasengrenzen in der Scherzelle in diesem Fall zusätzlich eine Funktion der

²⁴ Die in Abbildung 3-10 dargestellten Fehler der experimentell bestimmten apparenten Viskosität ergeben sich aus einer Betrachtung der relativen Fehler der Faktoren in Gleichung 3-4, wobei für den Volumenfluss durch die Scherzelle ein relativer Fehler von $d(dV/dt)/(dV/dt) = 5\%$, für die Länge der Scherzelle ein relativer Fehler von $dL/L = 1\%$ und für den Radius der Scherzelle ein relativer Fehler von $dR/R = 1\%$ angenommen wurde. Der relative Fehler des Druckabfalls über die Scherzelle wurde aufgrund der zuvor beschriebenen systematischen Problematik bei der Bestimmung des Druckabfalls über die Zelle nicht berücksichtigt. Der dargestellte Fit erfolgte unter Verwendung einer Näherungsroutine, die auf dem Prinzip der Minimierung der quadratischen Abweichungen zwischen experimentell gemessenen und unter Verwendung von Gleichung 3-11 berechneten Werten beruht.

Zelllänge. Eine Berechnung der nach Gleichung 3-4 ermittelten apparenten Viskosität auf Grundlage der Volumenflussanteile koexistierender Phasen in der Scherzelle ist in diesem Fall weitaus komplexer und wurde in der vorliegenden Arbeit nicht vorgenommen.

Der bereits erwähnte sprunghafte Anstieg der Viskosität im Volumenflussintervall $42,8 \text{ mm}^3\text{s}^{-1} < dV/dt < 47,1 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ ist nach den Ausführungen von Würth mit einem Übergang im Gleitmechanismus der Lagenphase von rastendem zu freiem Gleiten korreliert. Im Rahmen ihrer Messgenauigkeit geben die von Würth experimentell gemessenen Phasenverteilungen und Geschwindigkeitsprofile allerdings keinen eindeutigen Hinweis auf eine Änderung der Struktur bzw. des Fließverhaltens bei einem Übergang im Gleitmechanismus der Lagenphase.

Zur weitergehenden Untersuchung von Struktur- bzw. Bewegungsänderungen im Gleitmechanismus der Lagenphase einer im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-polykristallin geordneten Dispersion wurde daher in der vorliegenden Arbeit eine optisch zugängliche Durchflussscherapparatur entwickelt. Durch Analyse der zeitabhängigen Bewegung des 01-Reflexes der Lagenphase wurde es ermöglicht, Rückschlüsse auf Struktur- bzw. Bewegungsänderungen der Lagenphase beim Übergang vom rastenden zum freien Gleiten zu ziehen.

4 Optisch zugängliche Scherapparatur

In der vorliegenden Arbeit wurde der Gleitmechanismus scherorientierter Strukturen einer im Fluss durch eine Rechteckzelle befindlichen, elektrostatisch stabilisierten, kolloidalen Dispersion unter Verwendung eines Lichtstreuexperimentes analysiert. Die Dispersion wurde so präpariert, dass sie im thermodynamischen Gleichgewicht als bcc-polykristallin geordnete Phase vorliegt.

4.1 Probenpräparation

Aufgrund der besonderen Eignung zur Präparation kolloidaler Dispersionen im Nichtgleichgewicht, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Umpumpkreislauf zur Probenpräparation verwendet. [112] Es wurde ein Präparationskreislauf entwickelt, der es ermöglicht, den Anteil des Druckabfalls der im Fluss befindlichen Dispersion über die Scherzelle am Gesamtdruckabfall zwischen den Vorratsgefäßen zu bestimmen. Auf das hierzu angewandte Verfahren wird in Abschnitt 4.3 näher eingegangen.

Wegen ihrer guten optischen Zugänglichkeit wurde eine Rechteckzelle aus Quarzglas als Scherzelle verwendet.²⁵ Sie hat eine Länge von $l_{\text{Zelle}} = 10 \text{ cm}$, eine Höhe von $h_{\text{Zelle}} = 10 \text{ mm}$ und eine Tiefe von $t_{\text{Zelle}} = 1 \text{ mm}$.²⁶

Da aus den experimentellen Arbeiten von S. v. Hünenbein im Rahmen ihrer an der Universität Konstanz durchgeführten Diplomarbeit bekannt war, dass sich Veränderungen in der Zellhöhe und -tiefe stark auf das Phasenverhalten der kolloidalen Dispersion auswirken, wurde eine Scherzelle mit Abweichungen in Zellhöhe und -tiefe von unter $10 \mu\text{m}$ über die gesamte Länge gewählt. [113] Die Zelle ist am Ein- bzw. Auslass mit einer zylindrischen Zuleitung von jeweils 3 cm Länge bei einem Außendurchmesser von 10 mm versehen. Sie wird, analog zu dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Präparationskreislauf, zwischen zwei Vorratsgefäßen eingesetzt.

Aus den Auswertungen der im Rahmen seiner Dissertation an der Universität Konstanz durchgeführten experimentellen Arbeiten von Würth zur Kristallstrukturentwicklung unter Scherung war weiterhin die Problematik der unzureichenden Bestimmung des Druckabfalls über die Scherzelle bei Verwendung von Teflon®-

²⁵ Die verwendete Scherzelle ist eine Spezialanfertigung der Firma Rank Brothers Ltd., Cambridge, GB.

²⁶ Die angegebenen Maße sind Innenmaße.

Verbindungsschläuchen zwischen der Scherzelle und den Vorratsgefäßen bekannt. In der vorliegenden Arbeit wurde aus diesem Grund bewusst auf den Einsatz von flexiblen Schläuchen zur Verbindung der Vorratsgefäße mit der Scherzelle verzichtet. Statt dessen wurden die zylindrischen Zuleitungen der Scherzelle direkt unter Verwendung von O-ringförmigen Dichtungen aus Viton[®] mit den Gefäßen verbunden. Abbildung 4-1 zeigt ein Foto dieses Teils des Präparationskreislaufs.

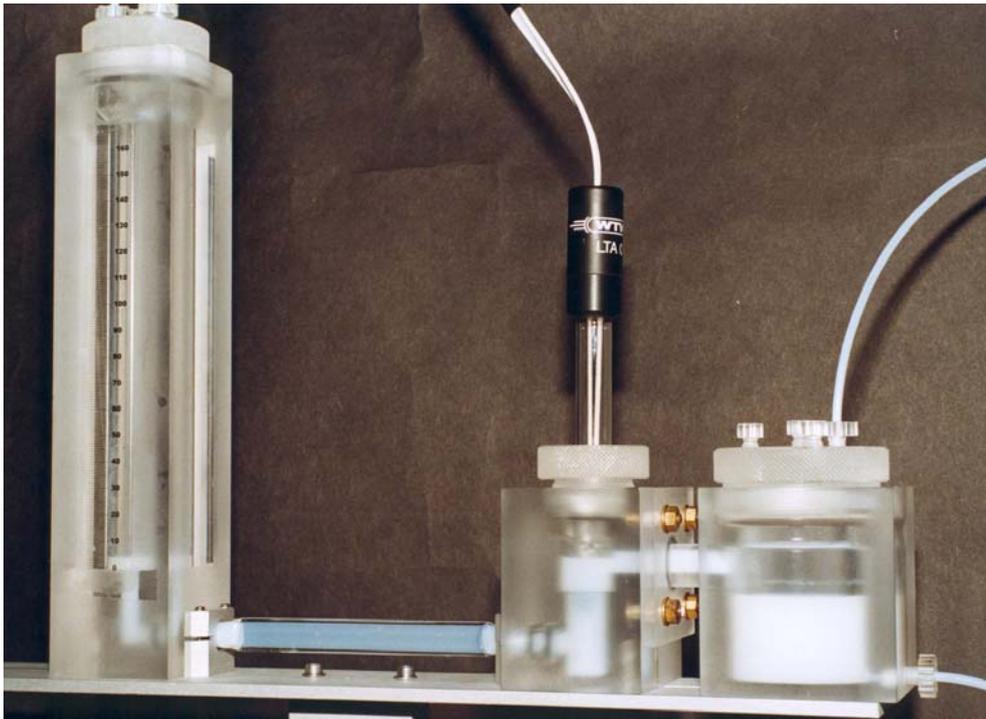


Abbildung 4-1: Vorratsgefäß 1 mit Höhenskala, nachfolgender Scherzelle, Leitfähigkeitsmesszelle, Überlauf und Vorratsgefäß 2. Die kollektive Dispersion durchfließt die Scherzelle von links nach rechts.

Getrieben durch eine hydrostatische Druckdifferenz Δp zwischen den Gefäßen, fließt die Dispersion von dem der Scherzelle vorangehenden Vorratsgefäß (links im Bild) zu dem der Zelle nachfolgenden Vorratsgefäß (rechts im Bild). Zur Vereinfachung werden die beiden Gefäße im Folgenden als Vorratsgefäß 1 bzw. Vorratsgefäß 2 bezeichnet. Das Vorratsgefäß 1 ist mit einer Höhenskala versehen. Es wird mit Hilfe einer Peristaltikpumpe befüllt, die es durch vorhergehende Eichung erlaubt, einen definierten Volumenfluss dV/dt durch die Scherzelle vorzugeben.²⁷ Nach dem

²⁷ Die definierte Vorgabe eines Volumenflusses durch die Scherzelle wurde unter Verwendung einer Peristaltikpumpe vom Typ CD 70 der Firma KBL realisiert. Als Fehler im Volumenfluss wurde $\Delta(dV/dt) \approx \pm 0,5 \text{ ml/min}$ angenommen.

Austritt der Dispersion aus der Scherzelle wird ihre Leitfähigkeit unter Verwendung einer Leitfähigkeitsmesszelle bestimmt.²⁸ Der folgende Überlauf dient der Festlegung des Nullpunktes der Steighöhe der Dispersion im Vorratsgefäß 1. Abhängig vom Volumenfluss durch die Scherzelle stellt sich einer der beiden nachfolgend beschriebenen Zustände ein:

- Ohne Volumenfluss durch die Scherzelle ($dV/dt = 0$, Stillstand der Peristaltikpumpe) pendelt sich der Meniskus der Dispersion im Vorratsgefäß 1 auf Höhe des Überlaufs ein.
- Bei Volumenflüssen $dV/dt > 0$ steigt der Meniskus der Dispersion im Gefäß 1 so lange an, bis sich ein stationärer Volumenfluss durch die Scherzelle eingestellt hat.

Anhand der Höhe der Dispersionssäule im Vorratsgefäß 1 lässt sich der Gesamtdruckabfall Δp der Dispersion beim Fluss von einem Gefäß zum anderen über

$$\Delta p = \rho g \Delta h, \quad (4-1)$$

mit g als Erdbeschleunigung, ρ als Dichte der Dispersion sowie Δh als Meniskushöhe im Vorratsgefäß 1 als Funktion des durch die Peristaltikpumpe vorgegebenen Volumenflusses bestimmen. Als Ablesefehler der Meniskushöhe wird $\Delta(\Delta h) = \pm 0,5$ mm angenommen.

Vom Vorratsgefäß 2 wird die Dispersion unter Verwendung der Peristaltikpumpe wahlweise direkt oder durch eine Ionentauscherzelle zurück in das Vorratsgefäß 1 gepumpt. Die Kreislaufkomponenten in diesem Teil des Kreislaufes sind analog zu dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Aufbau unter Verwendung von flexiblen Schläuchen aus Teflon[®] miteinander verbunden.

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.4 beschriebenen spannungs- bzw. scherratenkontrollierten Rheometern handelt es sich bei dem hier konstruierten Experiment um einen volumenflusskontrollierten Scheraufbau wie beim Kapillarviskosimeter. Der Volumenfluss durch die Scherzelle wird experimentell vorgegeben – die Steighöhe

²⁸ Die Leitfähigkeitsmessungen wurden unter Verwendung einer Leitfähigkeitsmesszelle vom Typ LTA 01 der Firma WTW[®] sowie eines Messgerätes vom Typ MultiLab 540 der Firma LABOTEC[®] durchgeführt.

der Dispersionssäule im Vorratsgefäß 1 ist eine Funktion dieses Volumenflusses. Unter Verwendung der Steighöhe sowie der Scherzellenabmessungen kann eine Schubspannung an der Zellwand berechnet werden (vgl. Abschnitt 4.4).

4.2 Dichtigkeit des Umpumpkreislaufes

Um eine Kontamination der elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Dispersion durch CO₂-Eintrag aus der Außenluft zu verhindern, befindet sich die Probe in einem geschlossenen Präparationskreislauf unter Argonatmosphäre. [112] Die Dichtigkeit des Präparationskreislaufes gegenüber der Außenatmosphäre trägt maßgeblich zur Realisierung konstanter Präparationsbedingungen bezüglich der Fremdionenkonzentration in der Dispersion bei und wurde durch folgendes Verfahren überprüft:

- Der Präparationskreislauf wird mit deionisiertem Wasser befüllt.
- Durch mehrfaches Umpumpen des Kreislaufvolumens durch die Ionentauscherzelle werden beim Befüllen des Kreislaufes durch CO₂-Kontamination entstandene HCO₃⁻- und H₃O⁺-Ionen aus dem Wasser entfernt.²⁹
- Ist die Leitfähigkeit des Wassers auf 60 nS/cm gesunken, wird es unter Umgehung des Ionentauschers direkt in das Vorratsgefäß 1 gepumpt.³⁰
- Der Anstieg der Leitfähigkeit des Wassers wird als Funktion der Zeit bei einem mittleren Volumenfluss durch die Zelle bestimmt.

Abbildung 4-2 zeigt eine grafische Darstellung des Anstiegs der Leitfähigkeit von deionisiertem Wasser, bedingt durch CO₂-Kontamination aus der Außenluft als Funktion der Zeit.

²⁹ Für die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen, sowie für alle weiteren beschriebenen Experimente wurde ein Ionentauscher der Firma Rhom & Haas verwendet.

³⁰ Eine Leitfähigkeit von 60 nS/cm ist, bedingt durch die Wasserautoprotolyse, nicht zu unterschreiten.

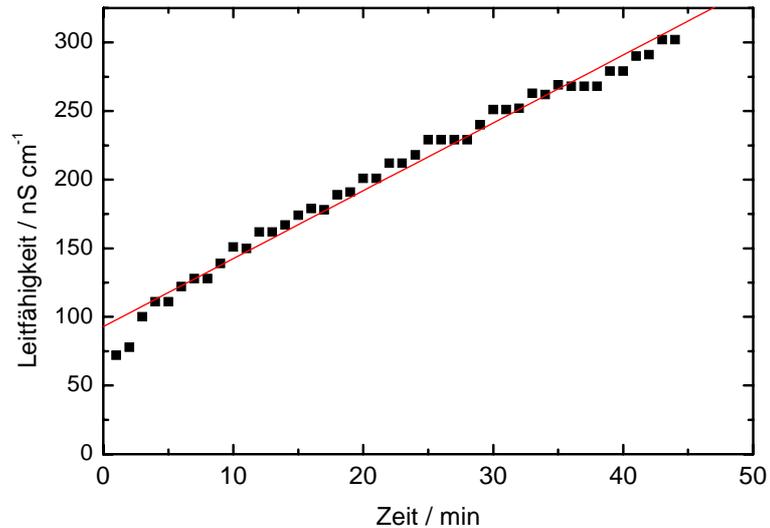


Abbildung 4-2: Anstieg der Leitfähigkeit von deionisiertem Wasser, bedingt durch CO₂-Kontamination aus der Außenluft als Funktion der Zeit. Der Messfehler der Messwerte bei der durchgeführten Leitfähigkeitsmessung ist geringer als die Höhe der dargestellten Messpunkte.

Dargestellt sind die unter Verwendung der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Leitfähigkeitsmesszelle erhaltenen Messpunkte sowie eine durch Anwendung einer Näherungsroutine erhaltene Fitgerade der experimentell gemessenen Werte.³¹ Für den im Rahmen der Arbeit konstruierten Präparationskreislauf ergab sich ein über 45 Minuten gemittelter Anstieg der Leitfähigkeit von unter 5 nS/cm pro Minute. Der Präparationskreislauf ist somit geeignet, kolloidale Dispersionen unter kontrollierbaren Bedingungen hinsichtlich des CO₂-Eintrags zu präparieren.

³¹ Die Ermittlung der Geradengleichung der dargestellten Fitgerade erfolgte unter Anwendung einer linearen Regression.

4.3 Druckabfall über die Scherzelle

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Präparationskreislauf entwickelt, der es ermöglicht, den Anteil des Druckabfalls der im Fluss befindlichen Dispersion über die Scherzelle Δp_{Zelle} am Gesamtdruckabfall Δp_{Gesamt} zwischen den Vorratsgefäßen zu bestimmen. Dazu wurden die zylindrischen Zuleitungen der Scherzelle direkt unter Verwendung von O-ringförmigen Dichtungen aus Viton[®] mit den Vorratsgefäßen verbunden. Zur Bestimmung des Anteils des Druckabfalls über die Scherzelle am Gesamtdruckabfall zwischen den beiden Vorratsgefäßen wurde folgendes Verfahren angewandt:

- Der Präparationskreislauf wird mit Glycerin befüllt und die Höhe des Meniskus der Flüssigkeitssäule im Vorratsgefäß 1 als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle bestimmt.³²
- Die Scherzelle wird durch ein Zylinderrohr mit einer Länge von 6 cm und einem Innendurchmesser von 9 mm (diese Maße entsprechen der Länge und dem Innendurchmesser beider Zuleitungen der Scherzelle (vgl. Abschnitt 4.1)) ersetzt.
- Die Messung wird erneut durchgeführt.

Durch Ersatz der Scherzelle durch das zuvor beschriebene Zylinderrohr besteht die Möglichkeit, den Anteil des Druckabfalls über die Zuleitungen am Gesamtdruckabfall zwischen den Vorratsgefäßen zu bestimmen. In Abbildung 4-3 sind die Steighöhe des Meniskus im Vorratsgefäß 1 als Funktion des Volumenflusses für den Präparationskreislauf mit und ohne eingesetzte Scherzelle sowie die durch Anwendung einer Näherungsroutine erhaltenen Fitgeraden der experimentell bestimmten Werte dargestellt.³³

³² Aufgrund der höheren Viskosität von Glycerin im Vergleich zu Wasser erhält man bei Verwendung von Glycerin größere Steighöhen im Vorratsgefäß 1. Dies führt bei gleichbleibendem absolutem Ablesefehler der Steighöhe zu einer Reduzierung des relativen Ablesefehlers.

³³ Die Ermittlung der Geradengleichung der dargestellten Fitgeraden erfolgte unter Anwendung einer linearen Regression.

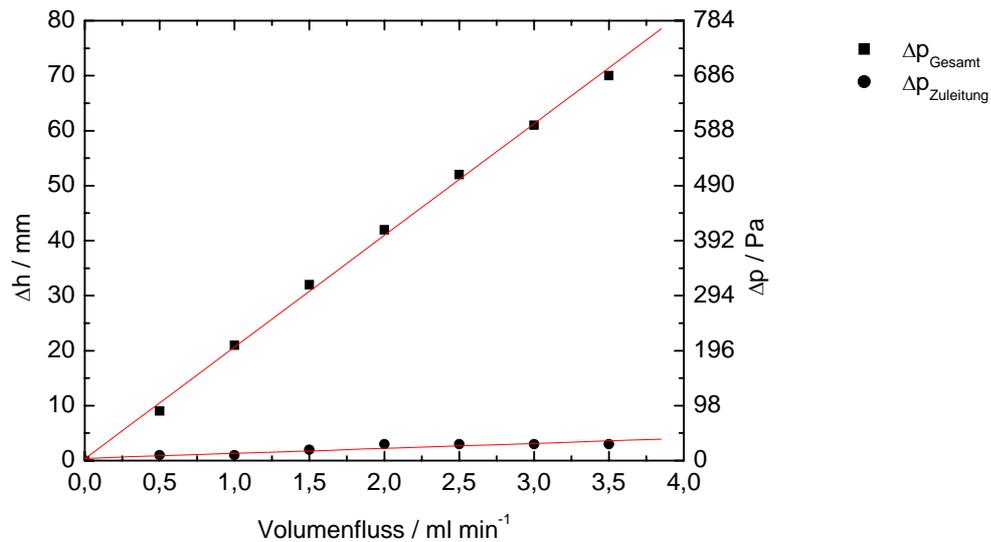


Abbildung 4-3: Meniskushöhe im Vorratsgefäß 1 (links) und Druckabfall (rechts) als Funktion des Volumenflusses durch den Kreislauf mit (Quadrate) und ohne (Kreise) eingesetzte Scherzelle. Als Ablesefehler der Höhenskala am Vorratsgefäß 1 wurde $\Delta(\Delta h) = 0,5 \text{ mm}$ angenommen. Er entspricht daher in etwa der Größe der dargestellten Symbole.

Wie aus Abbildung 4-3 hervorgeht, beträgt der Anteil des Druckabfalls über die Zuleitungen am Gesamtdruckabfall zwischen den Vorratsgefäßen

$$\frac{\Delta p_{\text{Zuleitung}}}{\Delta p_{\text{Gesamt}}} \approx 5\%.$$

Die hydrostatische Druckdifferenz Δp_{Zelle} , die die Flüssigkeit durch die Scherzelle treibt, ergibt sich als Differenz dieser beiden Messungen mit und ohne eingesetzte Scherzelle

$$\Delta p_{\text{Zelle}} = \Delta p_{\text{Gesamt}} - \Delta p_{\text{Zuleitung}}. \quad (4-2)$$

Sie wird im Folgenden als korrigierte Druckdifferenz bezeichnet.

4.4 Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm der Dispersion

Als Probe der experimentellen Untersuchungen zum Studium des Gleitmechanismus scherorientierter Lagen, die im Rahmen der Arbeit durchgeführt wurden, dienten sphärische, elektrostatisch stabilisierte Polystyrol-Latex-Partikel der Firma Interfacial Dynamics Corporation (IDC) mit einem Partikeldurchmesser von 120 ± 5 nm, dispergiert in Wasser³⁴. Abbildung 4-4 ist ein von D. Hessinger experimentell bestimmtes Gleichgewichts-Phasendiagramm der Partikel als Funktion ihrer Packungsdichte und der Salzkonzentration in der Dispersion: [114]

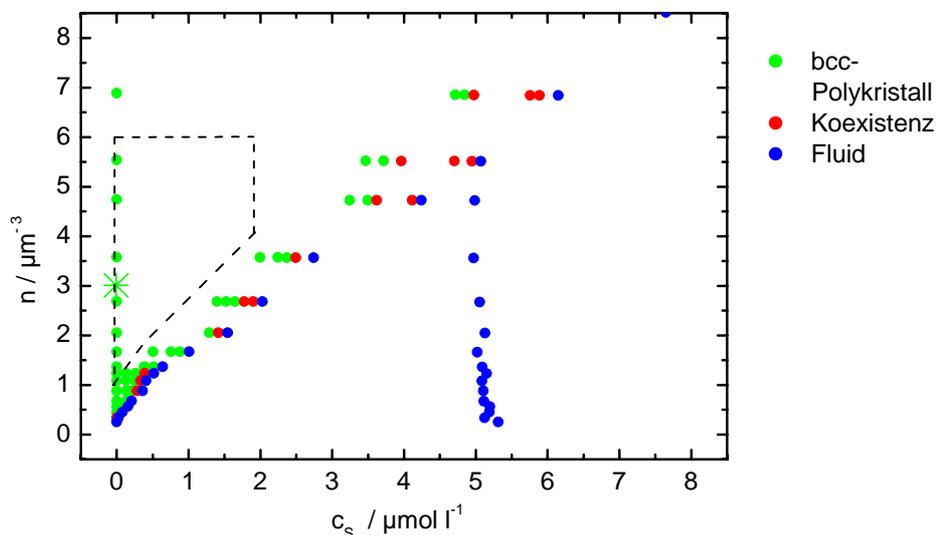


Abbildung 4-4: Gleichgewichts-Phasendiagramm der sphärischen, elektrostatisch stabilisierten Polystyrol-Latex-Partikel der Firma Interfacial Dynamics Corporation (IDC). [114] Die gestrichelte Linie umschließt den Präparationsbereich, in dem die Untersuchungen zum Nichtgleichgewichts-Phasenverhalten der Dispersion durchgeführt wurden. Das Kreuz markiert darüber hinaus die Präparationsbedingungen, unter denen die in Kapitel 5 beschriebenen Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen durchgeführt wurden.

Das Gleichgewichts-Phasendiagramm zeigt Bereiche rein bcc-polykristalliner bzw. rein fluider Struktur sowie einen Übergangsbereich, in dem beide Phasen existieren. Als Vorbereitung der Analyse des Gleitmechanismus scherorientierter Lagen wurde zunächst das qualitative Phasenverhalten der Partikel unter Fluss durch die zuvor

³⁴ Es wurde eine Probe der Produkt-Nummer 1-100, Batch Number 10-202-66,3, verwendet.

beschriebene Scherzelle unter Verwendung eines in Abschnitt 2.5 dargestellten Lichtstreuexperimentes studiert. Die kolloidale Dispersion wurde zur Durchführung dieser Untersuchungen so präpariert, dass ihre Struktur im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-polykristallin ist. Anschließend wurde sie mit Hilfe der Peristaltikpumpe in Fluss durch die Scherzelle versetzt. Das durch die Dispersion gestreute Laserlicht, das orthogonal zur Fließrichtung der Dispersion einfiel, wurde unter Verwendung einer ebenen Streuscheibe, die in Verlängerung der Einfallsachse des Laserstrahls positioniert war, aufgefangen.

Die Identifikation unter Fluss existierender Phasen wurde anhand des Streubildes vorgenommen (vgl. Abschnitt 2.5). In Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle wurden drei Streubilder qualitativ unterschieden. Sie sind in Abbildung 4-5 exemplarisch dargestellt.

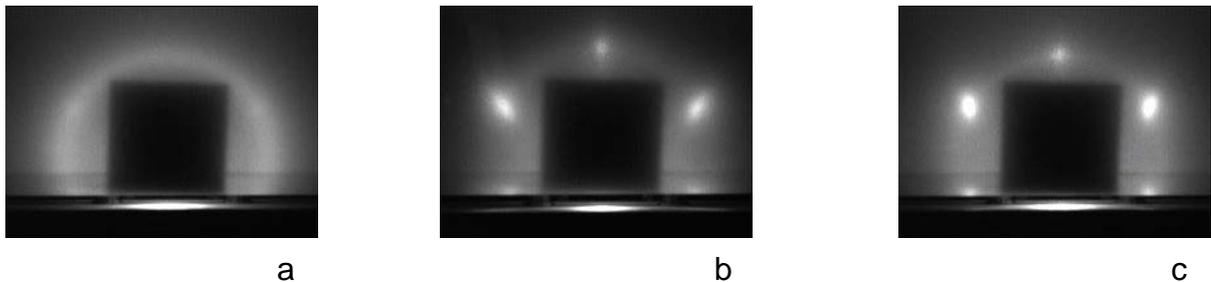


Abbildung 4-5: Streubild der Dispersion mit a rein fluiden, b rein zweidimensionaler Ordnung der Teilchen und c Koexistenz, bestehend aus einem Anteil mit fluiden und einem Anteil mit zweidimensionaler Ordnung der Teilchen.

Abbildung 4-5 a zeigt das Streubild der Dispersion mit einphasiger Phasenverteilung, bestehend aus einer Phase mit fluiden Ordnung der Teilchen, Abbildung 4-5 b das Streubild der Dispersion mit einphasiger Phasenverteilung, bestehend aus einer Phase mit zweidimensionaler Ordnung der Teilchen. Auf Abbildung 4-5 c ist das Streubild der Dispersion mit einer Phasenverteilung, gekennzeichnet durch Zweiphasen-Koexistenz, bestehend aus einem Anteil mit fluiden und einem Anteil mit zweidimensionaler Ordnung, zu sehen. Im letzten Fall findet im Verlauf des Flusses der Dispersion durch die Scherzelle ein Wachstum des Volumenflussanteils der Phase zweidimensionaler Ordnung bei gleichzeitigem Rückgang des Volumenflussanteils der Phase fluiden Ordnung statt.³⁵

³⁵ Eine weitergehende Analyse des Streubildes zweidimensional geordneter Lagen hinsichtlich einer Unterscheidung zwischen einer hexagonal geordneten und einer bcc-geordneten Struktur wurde bei diesen Voruntersuchungen nicht durchgeführt.

Unter Verwendung des zuvor beschriebenen Verfahrens wurden zunächst Nichtgleichgewichts-Phasendiagramme für konstante Packungsdichten $n_P = 1 \mu\text{m}^{-3}$, $n_P = 2 \mu\text{m}^{-3}$, $n_P = 4 \mu\text{m}^{-3}$ sowie $n_P = 6 \mu\text{m}^{-3}$ bei Variation der Salzkonzentration zwischen $c_S = 0 \mu\text{mol l}^{-1}$ und $c_S = 2 \mu\text{mol l}^{-1}$ als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle erstellt. Abbildung 4-6 zeigt exemplarisch das Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm der Dispersion für eine Packungsdichte von $n_P = 6 \mu\text{m}^{-3}$ als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle.

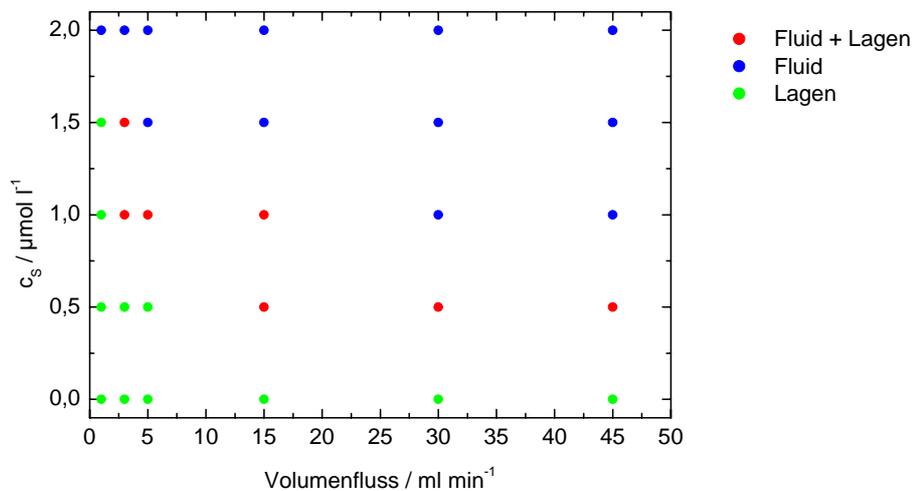


Abbildung 4-6: Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm der Dispersion für eine Packungsdichte von $n_P = 6 \mu\text{m}^{-3}$ als Funktion ihrer Salzkonzentration und des Volumenflusses durch die Scherzelle.

Das Gleichgewichts-Phasenverhalten der kolloidalen Dispersion ist durch die beiden Präparationsparameter Packungsdichte und Salzkonzentration der Dispersion vollständig bestimmt (vgl. Abschnitt 2.2). Im Gegensatz dazu ist das Nichtgleichgewichts-Phasenverhalten einer Dispersion von einem weiteren Präparationsparameter abhängig. Dieser Präparationsparameter beschreibt den Einfluss des Scherfeldes auf das Phasenverhalten der Dispersion. In Abhängigkeit vom gewählten experimentellen Scheraufbau verwendet man zur Beschreibung des Einflusses des Scherfeldes auf das Phasenverhalten der Dispersion als dritten Präparationsparameter entweder die Scherrate bzw. die Deborah-Zahl oder die Schubspannung. (vgl. Abschnitt 2.3) Im nachfolgend dargestellten Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm wird als dritter Präparationsparameter die Schubspannung an der Zellwand σ_{Wand} , zur Vereinfachung kurz als Wandspannung bezeichnet, gewählt. Diese Wandspannung wurde wie folgt berechnet:

- Unter Verwendung der am Vorratsgefäß 1 angebrachten Höhenskala wurde die Steighöhe Δh der Dispersionssäule im Vorratsgefäß 1 für die im vorhergehend beschriebenen Verfahren realisierten Volumenflüsse bestimmt.
- Bei bekannter Steighöhe lässt sich die korrigierte Druckdifferenz Δp_{Zelle} unter Verwendung von Gleichung 4-1 und 4-2 berechnen. Anschließend ergibt sich die Wandspannung σ_{Wand} über:

$$\sigma_{\text{Wand}} = \frac{\Delta p_{\text{Zelle}} h_{\text{Zelle}} t_{\text{Zelle}}}{2(h_{\text{Zelle}} + t_{\text{Zelle}}) l_{\text{Zelle}}} . \quad (4-3)$$

Da die Schubspannung an der Zellwand ihr Maximum erreicht, stellt die Wandspannung σ_{Wand} eine obere Grenze der Schubspannung innerhalb der Scherzelle dar. Ausgehend von den zuvor beschriebenen Phasendiagrammen, die das Nichtgleichgewichts-Phasenverhalten der Dispersion als Funktion des Volumenflusses durch die Zelle beschreiben, wurde für jeden durch die Peristaltikpumpe vorgegebenen Volumenfluss die entsprechende Wandspannung unter Verwendung von Gleichung 4-3 berechnet.³⁶ In Abbildung 4-7 wird exemplarisch das Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm der Dispersion als Funktion der Wandspannung gezeigt.

³⁶ In Abbildung 4-7 liegen die in Abbildung 4-6 dargestellten Phasenpunkte mit einer Salzkonzentration von $c_s = 0 \mu\text{mol l}^{-1}$, $c_s = 1 \mu\text{mol l}^{-1}$ bzw. $c_s = 2 \mu\text{mol l}^{-1}$ für die Volumenflüsse von $dV/dt = 3 \text{ ml/min}$ und $dV/dt = 5 \text{ ml/min}$ jeweils übereinander. Aus diesem Grund enthält Abbildung 4-7 drei Phasenpunkte weniger als Abbildung 4-6.

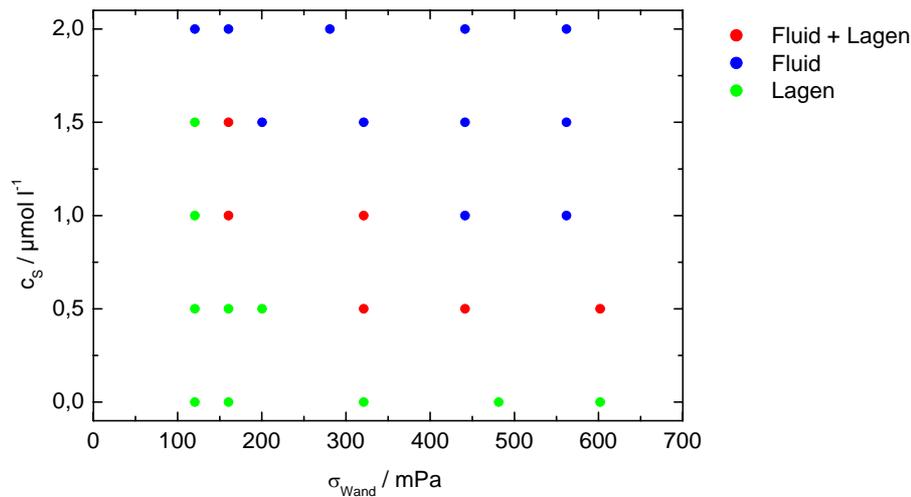


Abbildung 4-7: Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm der Dispersion für eine Packungsdichte von $n_p = 6 \mu\text{m}^{-3}$ als Funktion ihrer Salzkonzentration und der Wandspannung.

Ein umfassendes Phasendiagramm, das das Nichtgleichgewichts-Phasenverhalten der Dispersion in einer Darstellung sowohl als Funktion ihrer Packungsdichte wie auch als Funktion ihrer Salzkonzentration sowie der Wandspannung beschreiben würde, wäre dreidimensional. Es besteht jedoch die Möglichkeit, aus den beiden Präparationsparametern Packungsdichte und Salzkonzentration einen Grad der Unterkühlung der kolloidalen Dispersion zu definieren. Die Unterkühlung Π^* wird wie folgt berechnet:

$$\Pi^* = \frac{n_p \frac{\exp(-\kappa d_{\text{NN}})}{d_{\text{NN}}} - n_p^{\text{PG}} \frac{\exp(-\kappa d_{\text{NN}}^{\text{PG}})}{d_{\text{NN}}^{\text{PG}}}}{n_p^{\text{PG}} \frac{\exp(-\kappa d_{\text{NN}}^{\text{PG}})}{d_{\text{NN}}^{\text{PG}}}}. \quad (4-4)$$

In dieser Gleichung steht d_{NN} für den Abstand nächster Nachbarn. Mit PG wird die Gleichgewichts-Phasengrenze kristallin-fluid bezeichnet. κ wurde unter Verwendung von Gleichung 2-15 berechnet, wobei für $Z_\sigma^* = 730$ angenommen wurde. Bei Verwendung der Unterkühlung als Präparationsparameter resultiert ein zweidimensionales Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm.

In Abbildung 4-8 ist das Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm der verwendeten Partikel als Funktion der Unterkühlung Π^* und der Wandspannung σ_{Wand} dargestellt.³⁷

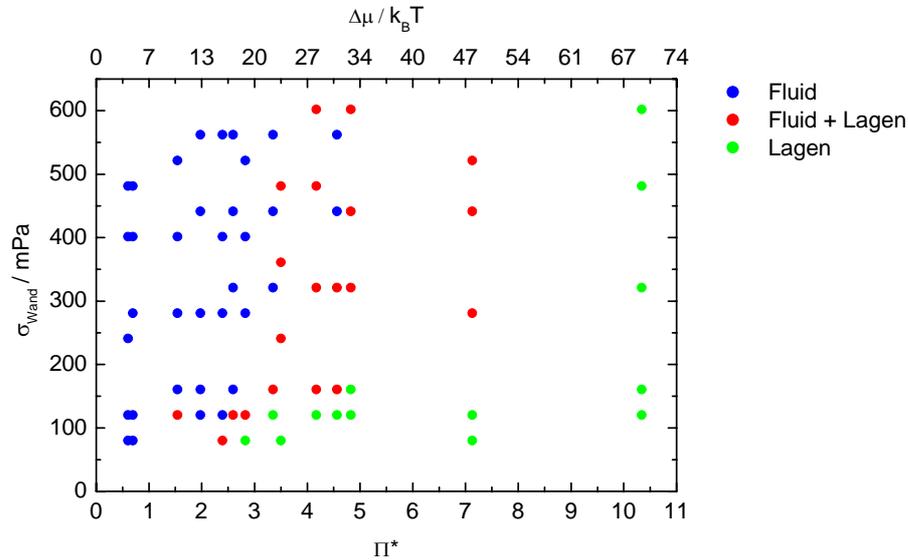


Abbildung 4-8: Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm der verwendeten kolloidalen Dispersion als Funktion der Unterkühlung Π^* und der Wandspannung σ_{Wand} . Die obere Achse zeigt den Grad der Unterkühlung in Einheiten von $k_B T$.

Das dargestellte Phasendiagramm beschränkt sich auf die Existenz einer fluiden Phase sowie einer zweidimensional geordneten Lagenphase. Die Existenz einer polykristallinen Phase in Form eines Kerns (analog zu dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Phasenverhalten) ist in den durchgeführten Untersuchungen nicht beobachtet worden.

Aufgrund der beschriebenen Ergebnisse zum Nichtgleichgewichts-Phasenverhalten der gewählten Dispersion wurden die Präparationsbedingungen für die in Kapitel 5 beschriebenen Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen auf eine Partikelanzahldichte von $n_p = 3\mu\text{m}^{-3}$ bei vollentsalztem Zustand und einer Realisierung von Volumenflüssen im Intervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ festgelegt.

³⁷ Die Identifikation unter Fluss existierender Phasen wurde durch Betrachtung der in Abbildung 4-5 exemplarisch gezeigten Streubilder mit dem bloßen Auge vorgenommen. Das in der Abbildung dargestellte Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm hat aus diesem Grund qualitativen Charakter und ist zur Festlegung der Präparationsparameter in den nachfolgenden Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen ausreichend.

Diese Wahl der Präparationsbedingungen garantiert die Existenz einer zweidimensional geordneten Lagenphase über das gesamte Volumenflussintervall. Darüber hinaus wird die bei erhöhter Partikelanzahl dichte verstärkt auftretende Mehrfachstreuung innerhalb der Probe aufgrund der moderaten Partikelanzahl dichte minimiert, um so ein bestmögliches Verhältnis von Signal- zu Rauschintensität zu erhalten.

4.5 Optischer Aufbau

In der vorliegenden Arbeit wurde der Gleitmechanismus scherorientierter kolloidaler Lagen unter Verwendung eines Lichtstreuexperimentes untersucht. In diesem Abschnitt soll auf den optischen Aufbau dieses Experimentes eingegangen werden. Um den experimentellen Aufbau von Erschütterungen des Laborbodens abzukoppeln, wurde als Unterlage eine Granitplatte verwendet, die sich in einem mit Quarzsand gefüllten Kasten befand. Der Kasten wurde durch eine ca. 5 cm dicke Styroporplatte von seinen Trägern getrennt. Abbildung 4-9 zeigt ein Foto des optischen Aufbaus mit integriertem Präparationskreislauf.

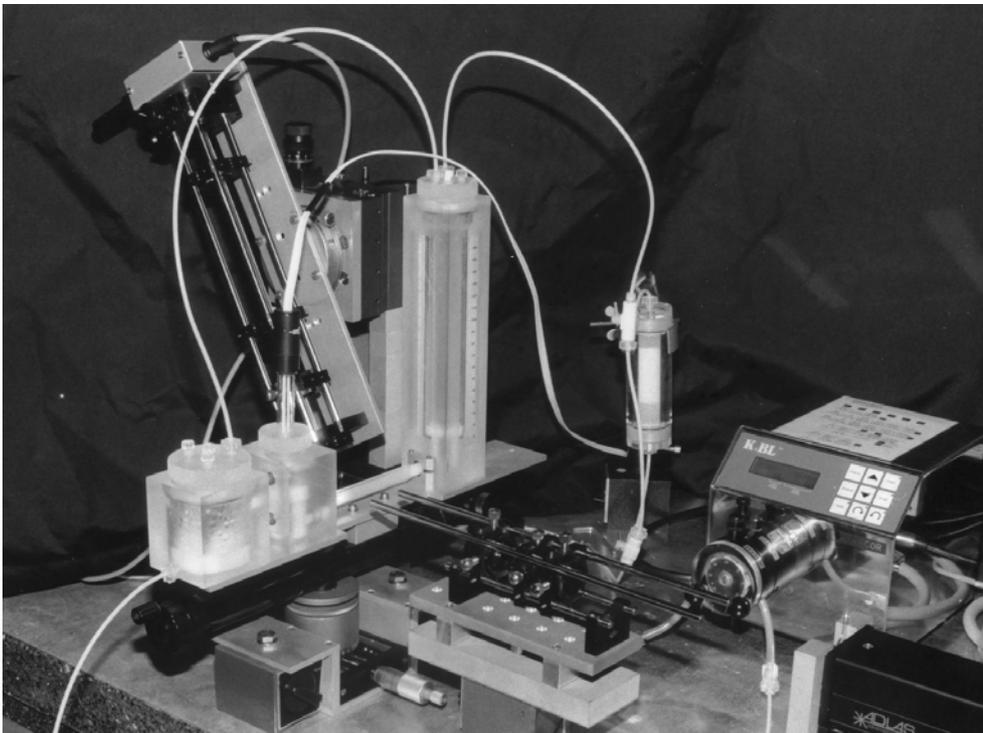


Abbildung 4-9: Optischer Aufbau mit integriertem Präparationskreislauf. Rechts unten im Bild ist der Nd:YAG-Laser zu sehen. Die Einfallsrichtung des Laserstrahls wurde senkrecht zur Fließrichtung der Dispersion gewählt. Detektionsseitig ist der Aufbau so justiert, dass die Bewegung des 01-Reflexes rastend gleitender hexagonal geordneter Lagen auf den Detektor abgebildet wird.

Als Lichtquelle diente ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ und einer Leistung von 300 mW .³⁸ Als Einfallsrichtung des Laserstrahls wurde die Richtung senkrecht zur Fließrichtung der Dispersion gewählt. Sendeseitig ist der Scherzelle ein Modenfilter vorangestellt. Er besteht aus zwei Bikonvexlinsen gleicher Brennweite in konfokaler Anordnung in Kombination mit einer Irisblende, die in der einfachen Brennweite zwischen den beiden Linsen angeordnet ist.

Zur Untersuchung des Gleitmechanismus scherorientierter Lagen wurde die Bewegung des 01-Reflexes rastend gleitender hexagonal geordneter Lagen (vgl. Abbildung 2-30) sowohl in radialer Richtung Δr (in der Streuebene, senkrecht zur Streurichtung) als auch in azimuthaler Richtung $\Delta\phi$ (senkrecht zur Streuebene) getrennt voneinander zeitaufgelöst detektiert. Die grafische Darstellung an einem Streubild in Abbildung 4-10 veranschaulicht diese beiden Bewegungsrichtungen des Reflexes. Die in Abbildung 2-30 dargestellten Reflexe höherer Ordnung sind nicht zu sehen. Wie die Abbildung zeigt, stehen die beiden Richtungen orthogonal zueinander und können aus diesem Grund als Basisvektoren in der Detektionsebene verwendet werden. Zur Verdeutlichung sind rechts die Streuvektoren in Richtung des Schergradienten \vec{k}_∇ , der Fließrichtung \vec{k}_v und der Vortexrichtung \vec{k}_e (vgl. Abbildung 2-17) nochmals dargestellt.

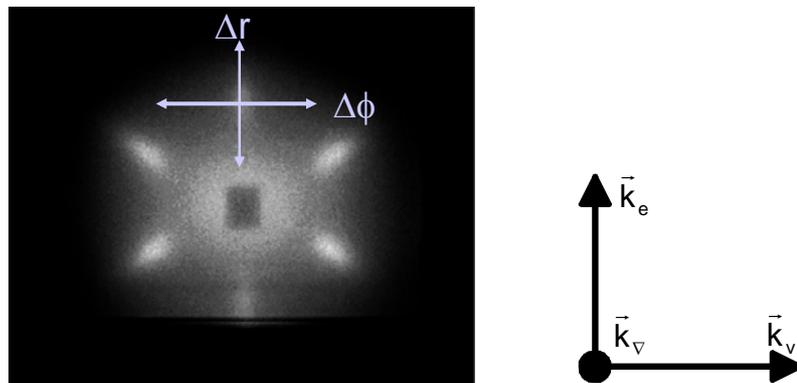


Abbildung 4-10: Im Experiment detektierte Bewegungsrichtungen Δr bzw. $\Delta\phi$ des 01-Reflexes. Rechts daneben die Streuvektoren in Richtung des Schergradienten \vec{k}_∇ , der Fließrichtung \vec{k}_v und der Vortexrichtung \vec{k}_e . Die in Abbildung 2-30 dargestellten Reflexe höherer Ordnung sind nicht zu sehen.

Wie in Abschnitt 2.7 beschrieben, ist eine Bewegung des Reflexes in der Detektionsebene auf eine Verzerrung der internen Anordnung der kolloidalen Teilchen

³⁸ Es wurde ein Laser der Firma ADLAS[®] mit der Bezeichnung DPY315II verwendet.

innerhalb der Ebenenstruktur zurückzuführen. Einer Bewegung des Streureflexes in radialer Richtung Δr nach außen (innen) ist dabei im Ortsraum eine Kompression (Expansion) der internen Anordnung der Teilchen in Vortexrichtung (senkrecht zur Fließrichtung und zur Richtung des Schergradienten), einer Bewegung des Reflexes in azimuthaler Richtung $\Delta\phi$ im (entgegen dem) Uhrzeigersinn eine Rotation der hexagonalen Anordnung der Teilchen im (entgegen dem) Uhrzeigersinn in der Ebene zuzuordnen. Abbildung 4-11 zeigt die beschriebenen Bewegungen des 01-Reflexes (rechts) und die im Ortsraum zuzuordnenden Verzerrungen anhand der schematischen Darstellung einer Ebene mit hexagonal geordneter Struktur (links).

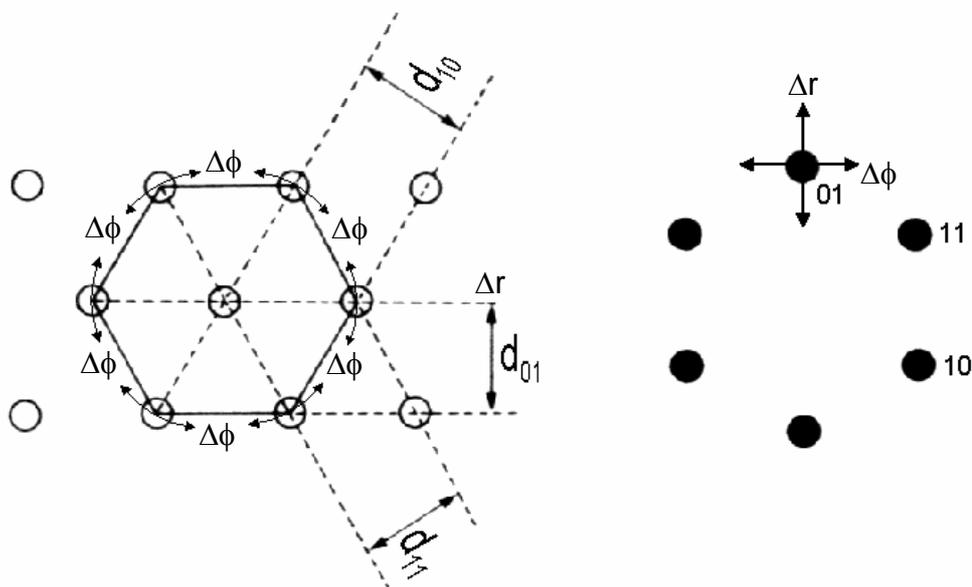


Abbildung 4-11: Verdeutlichung der Verzerrung der internen Anordnung von kolloidalen Teilchen innerhalb der Ebenenstruktur bei Bewegung des 01-Reflexes in radialer Δr und azimuthaler Richtung $\Delta\phi$ anhand der schematischen Darstellung einer Ebene mit hexagonal geordneter Struktur. Die Fließrichtung ist in der Darstellung von links nach rechts orientiert, der Schergradient zeigt aus der Zeichenebene heraus.

Zur Detektion wurde ein optischer Aufbau verwendet, der sich unter Verwendung von Positioniereinheiten in alle drei Raumrichtungen transversal verschieben ließ. Zusätzlich zur transversalen Positionierung war es möglich, den gesamten detektionsseitig verwendeten optischen Aufbau um die Achse senkrecht zur Streuebene zu rotieren. Abbildung 4-12 zeigt eine grafische Darstellung der Detektionsoptik.

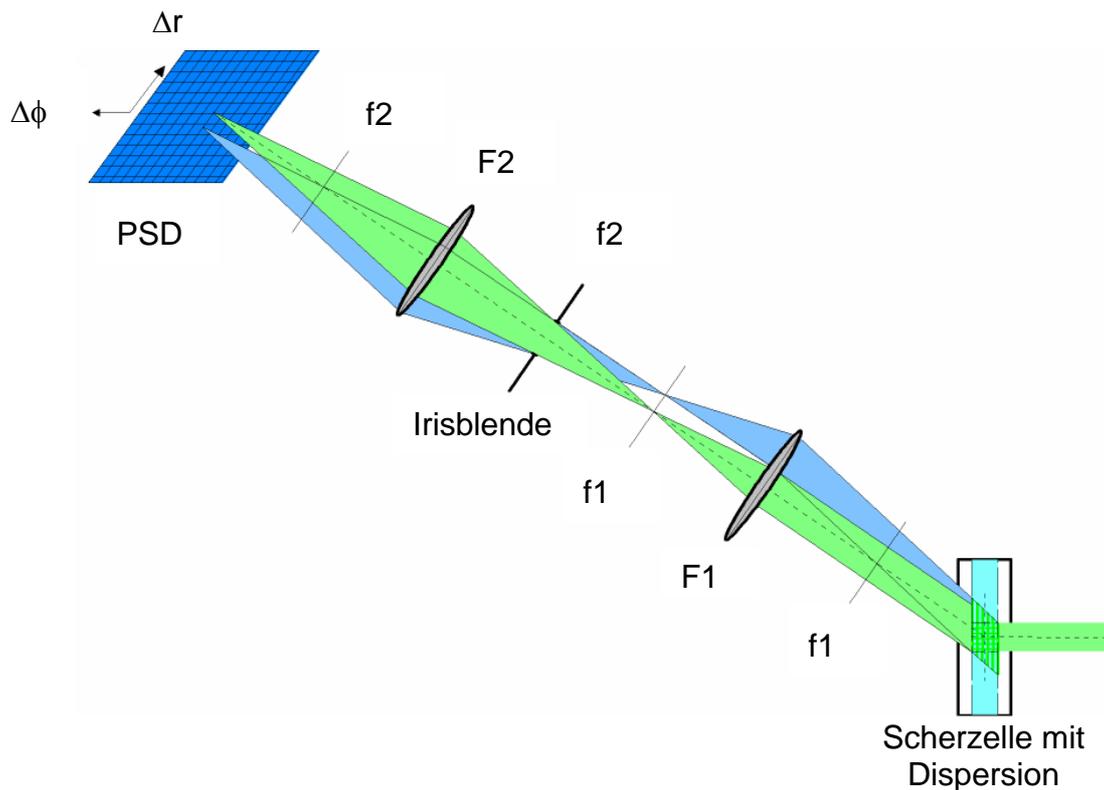


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der Detektionsoptik mit integrierter Scherzelle. Das Detektionsvolumen ist vertikal, das Streuvolumen horizontal schraffiert dargestellt.

Der optische Aufbau bestand aus einer Bikonvexlinse F1 im Abstand ihrer doppelten Brennweite von der Scherzelle, die das in der Zelle gestreute Licht im gleichen Größenverhältnis auf eine Irisblende abbildet, welche sich ebenfalls im Abstand der doppelten Brennweite hinter dieser Linse befand. Das Schließen der Irisblende ermöglicht ein Einschränken des Detektionsvolumens (vertikal schraffiert) annähernd auf den direkt vom Laser beleuchteten Bereich der Dispersion und vermindert dadurch die Detektion mehrfach gestreuten Lichtes außerhalb des Streuvolumens (horizontal schraffiert).

In Verlängerung der optischen Achse folgte dieser Irisblende eine weitere Bikonvexlinse F2 gleicher Brennweite im Abstand ihrer einfachen Brennweite, gefolgt von einem PSD im Abstand der doppelten Brennweite hinter F2.³⁹ Mit Hilfe des PSD wurde das zeitabhängige radiale $r(t)$ bzw. azimutale $\phi(t)$ Bewegungssignal des Reflexes getrennt voneinander zeitaufgelöst detektiert. Unter Verwendung eines Zweikanal-Frequenzanalysators wurden die zu diesen Bewegungssignalen zugehörigen Fre-

³⁹ PSD: Position sensitive device.

quenzspektren $Pwr^{r,\phi}(f)$ sowie Auto- bzw. Kreuzkorrelationsfunktionen $g^{rr}(\tau)$, $g^{\phi\phi}(\tau)$ bzw. $g^{r\phi}(\tau)$ (vgl. Abschnitt 2.6) gebildet.⁴⁰

4.6 Justage des optischen Aufbaus

Zur Justage des optischen Aufbaus wurde der Detektor zunächst durch eine Laserdiode, deren Strahlrichtung der Streurichtung des Reflexes entgegengesetzt ist, ersetzt. Anschließend wurde der Aufbau unter Verwendung der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Positioniereinheiten so justiert, dass

- sich beide Laserstrahlen in der Scherzelle kreuzen und
- der 01-Reflex rastend gleitender hexagonal geordneter Lagen mit der Strahlöffnung der Laserdiode zu Deckung gebracht werden kann.

Dieses Vorgehen ermöglicht es, das Detektionsvolumen der Detektionsoptik auf den Streubereich innerhalb der Scherzelle, der vom Nd:YAG-Laser beleuchtet wurde, zu justieren. Durch Schließen der detektionsseitig angeordneten Irisblende wurde das Detektionsvolumen annähernd auf das Streuvolumen reduziert (vgl. Abbildung 4-12). Abschließend wurde die Laserdiode durch den Detektor ersetzt.

4.7 Rauschverhalten des Messaufbaus

Zur Untersuchung des messgeräteabhängigen Rauschverhaltens des oben beschriebenen Messaufbaus wurden die Frequenzspektren in radialer $Pwr^r(f)$ und azimutaler $Pwr^\phi(f)$ Detektionsrichtung bei ein- und abgeschalteter Laserbeleuchtung ohne Volumenfluss durch die Scherzelle aufgenommen.

⁴⁰ Es wurde ein Fast-Fourier-Transform Analyser der Firma ONO SOKKI® mit der Bezeichnung CE 350 verwendet. Autokorrelationsfunktionen werden von diesem FFT-Analyser so normiert, dass $g^{rr}(\tau=0) = g^{\phi\phi}(\tau=0) = 1$, Kreuzkorrelationsfunktionen hingegen so normiert, dass $g^{r\phi}(\tau=T_{\text{Mess}}) = 0$ gilt.

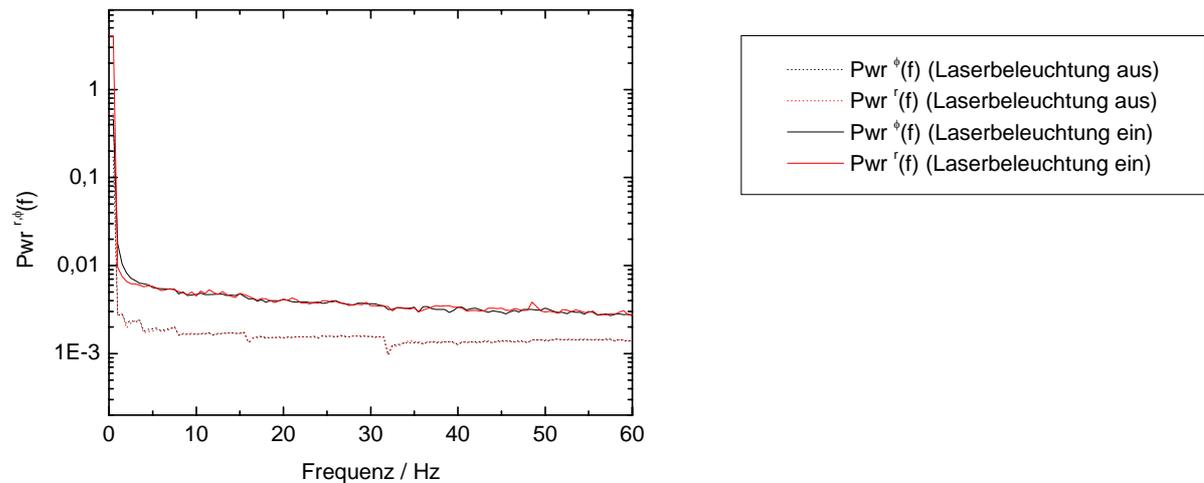


Abbildung 4-13: Frequenzspektren in radialer und azimuthaler Detektionsrichtung ohne Volumenfluss durch die Scherzelle bei ein- und abgeschalteter Laserbeleuchtung.

Abbildung 4-13 zeigt die Frequenzspektren in radialer und azimuthaler Detektionsrichtung bei ein- und abgeschalteter Laserbeleuchtung. Die Frequenzspektren der Rauschsignale bei ein- und abgeschalteter Laserbeleuchtung zeigen ein qualitativ gleiches Verhalten. Sie unterscheiden sich lediglich in ihren Intensitäten. Das Verhältnis der Intensitäten der Rauschsignale bei ein- und abgeschalteter Laserbeleuchtung ist

$$\frac{\text{Pwr}^{r,\phi}(f)_{dV/dt=0\text{ml/min, Laserbeleuchtung an}}}{\text{Pwr}^{r,\phi}(f)_{dV/dt=0\text{ml/min, Laserbeleuchtung aus}}} \approx 4.$$

5 Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen

Zur Untersuchung des Gleitmechanismus scherorientierter Lagen wurde die Dispersion mit einer Partikelanzahldichte von $n_p = 3\mu\text{m}^{-3}$ im vollentsalzten Zustand so präpariert, dass sie im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-polykristallin vorliegt (vgl. Markierung in Abbildung 4-4). Anschließend wurde sie unter Verwendung des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Präparationskreislaufs in Fluss durch die Scherzelle versetzt. Die Bewegung des 01-Reflexes hexagonal geordneter Lagen wurde unter Verwendung des in Abschnitt 4.5 dargestellten Messaufbaus in radialer (Δr) und azimuthaler ($\Delta\phi$) Richtung zeitaufgelöst detektiert. Aus den resultierenden zeitabhängigen Bewegungssignalen $r(t)$ bzw. $\phi(t)$ wurden die entsprechenden Frequenzspektren $Pwr^{r,\phi}(f)$ sowie Auto- bzw. Kreuzkorrelationsfunktionen $g^{rr}(\tau)$, $g^{\phi\phi}(\tau)$ bzw. $g^{r\phi}(\tau)$ (vgl. Abschnitt 2.6) gebildet.

5.1 Darstellung der Messergebnisse

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde die Bewegung des Reflexes für Volumenflüsse $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ durch die Scherzelle analysiert.⁴¹ Für sehr geringe Volumenflüsse ($1 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 4 \text{ ml/min}$) war kein stationärer Fluss zu beobachten. Die Messergebnisse im Volumenflussintervall $1 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 4 \text{ ml/min}$ wurden daher im Rahmen der Arbeit nicht weitergehend untersucht. Abbildung 5-1 zeigt exemplarisch drei Trajektorien der Bewegung des 01-Reflexes in der r,ϕ -Ebene für einen geringen Volumenfluss von $dV/dt = 8 \text{ ml/min}$ (oben), einen mittleren Volumenfluss von $dV/dt = 17 \text{ ml/min}$ (Mitte) und einen hohen Volumenfluss von $dV/dt = 29 \text{ ml/min}$ (unten). Das Beobachtungsintervall betrug für

⁴¹ Im Gegensatz zu der in Kapitel 3 verwendeten Volumenflusseinheit mm^3s^{-1} , die sich an den Angaben in der Dissertation von Würth orientiert, wird in der Darstellung der experimentellen Arbeiten zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen in Anlehnung an die Volumenflussangabe der verwendeten Peristaltikpumpe die Volumenflusseinheit ml/min verwendet. Bei einem Scherzellenquerschnitt von 10 mm^2 ergibt sich aus dem realisierten Fluss eine mittlere Fließgeschwindigkeit der Dispersion v_{Mittel} von $8,33 \text{ mm s}^{-1} \leq v_{\text{Mittel}} \leq 68,33 \text{ mm s}^{-1}$ sowie eine mittlere Scherrate $d\gamma/dt$ von $16,66 \text{ s}^{-1} \leq d\gamma/dt \leq 136,66 \text{ s}^{-1}$. Die in diesem Experiment realisierten Scherraten haben somit die gleiche Größenordnung wie die im Experiment von Würth.

die in der oberen Abbildung gezeigte Trajektorie 0,1 s, für die in der mittleren bzw. unteren Abbildung gezeigte Trajektorie 0,2 s bzw. 0,5 s.

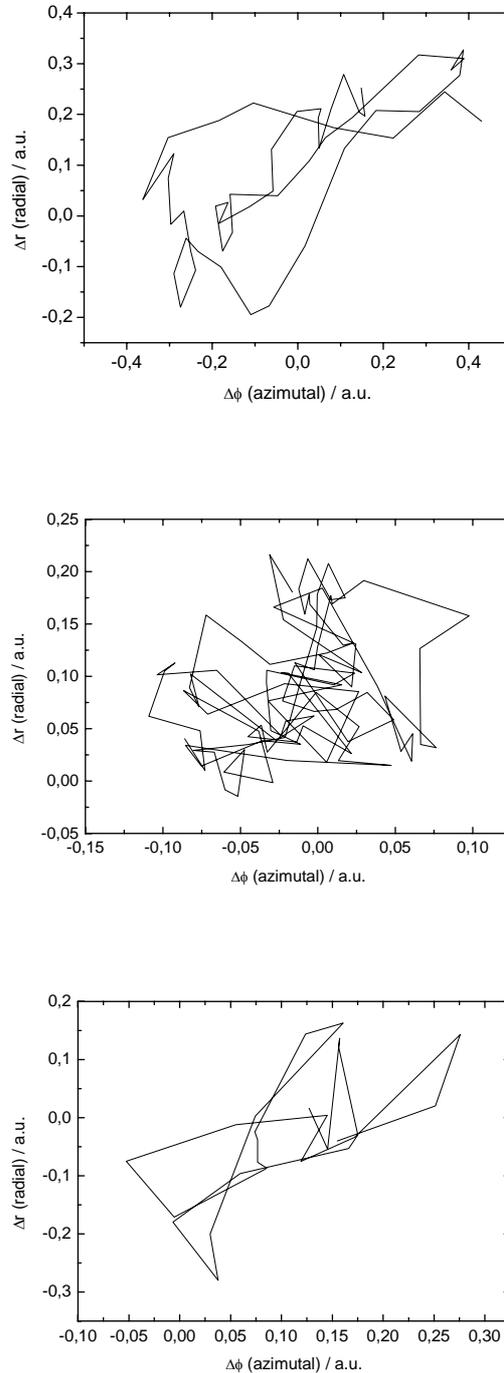


Abbildung 5-1: Trajektorie des 01-Reflexes in der r, ϕ -Ebene für einen Volumenfluss von $dV/dt = 8 \text{ ml/min}$ (oben), $dV/dt = 17 \text{ ml/min}$ (Mitte) und $dV/dt = 29 \text{ ml/min}$ (unten).

Die Bewegungen des 01-Reflexes in der r, ϕ -Ebene orientieren sich im Intervall geringer und hoher Volumenflüsse im Wesentlichen entlang der Winkelhalbierenden.

Es ist keine Phasenverschiebung zwischen der Bewegung des Reflexes in radialer und azimuthaler Richtung festzustellen. Aus der Reflexbewegung lässt sich schließen, dass eine Kompression der Lagenstruktur in Vortexrichtung stets mit einer Rotation der Struktur im Uhrzeigersinn, eine Expansion der Lagenstruktur in Vortexrichtung dagegen stets mit einer Rotation der Struktur entgegen dem Uhrzeigersinn korreliert (vgl. Abbildung 4-11). Bei konstanter Partikelanzahldichte in der Ebene muss eine Kompression (Expansion) der Lagenstruktur in Vortexrichtung darüber hinaus mit einer Expansion (Kompression) der Struktur in Fließrichtung gekoppelt sein. Im Intervall mittlerer Volumenflüsse zeigt die Reflexbewegung keine Vorzugsrichtung. Histogramme der Auslenkung bei der Bewegung des 01-Reflexes in radialer sowie azimuthaler Richtung für Volumenflüsse von $dV/dt = 8 \text{ ml/min}$ (oben) bzw. $dV/dt = 29 \text{ ml/min}$ (unten) durch die Scherzelle sind in Abbildung 5-2 wiedergegeben. Sie veranschaulichen die Anzahl der Auslenkungen vom Ruhepunkt bei der Bewegung des Reflexes in Δr - bzw. $\Delta\phi$ -Richtung im dargestellten Zeitintervall.

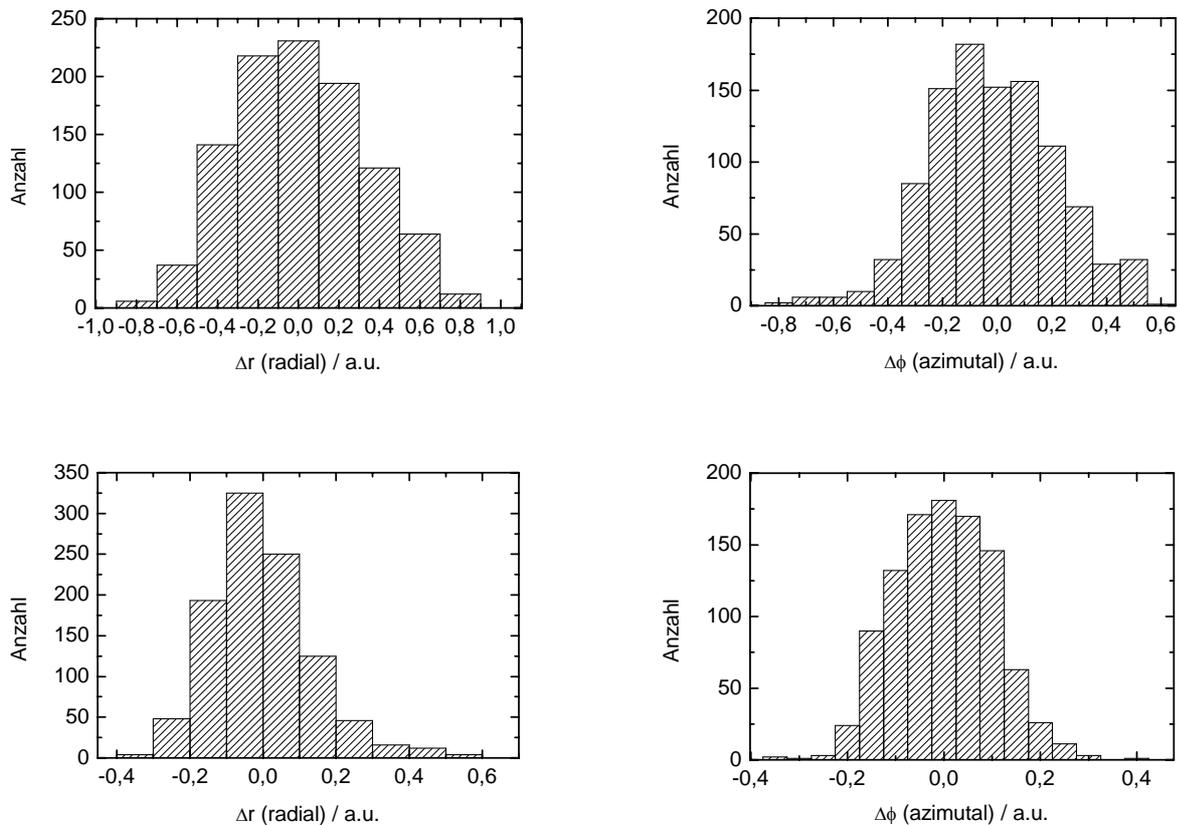


Abbildung 5-2: Histogramme der Auslenkung vom Ruhepunkt bei der Bewegung des 01-Reflexes in radialer sowie in azimuthaler Richtung für Volumenflüsse von $dV/dt = 8 \text{ ml/min}$ (oben) bzw. $dV/dt = 29 \text{ ml/min}$ (unten) durch die Scherzelle.

Die mittleren Amplituden der Bewegung des Reflexes in radialer Δr_{mittel} sowie azimuthaler Richtung $\Delta \phi_{\text{mittel}}$ unterscheiden sich für geringe Volumenflüsse signifikant von den mittleren Bewegungsamplituden für höhere Volumenflüsse durch die Scherzelle. So betragen die mittleren Amplituden der Bewegung in radialer sowie azimuthaler Richtung für den Volumenfluss von $dV/dt = 8 \text{ ml/min}$

$$\Delta r_{\text{mittel}} \approx 0,4 \text{ a.u.}, \quad \Delta \phi_{\text{mittel}} \approx 0,23 \text{ a.u.},$$

für den Volumenfluss von $dV/dt = 29 \text{ ml/min}$ jedoch lediglich

$$\Delta r_{\text{mittel}} \approx 0,14 \text{ a.u.}, \quad \Delta \phi_{\text{mittel}} \approx 0,1 \text{ a.u.}$$

In Abbildung 5-3 ist eine Auswahl der gemessenen Frequenzspektren für die radiale bzw. azimuthale Bewegung des 01-Reflexes hexagonal geordneter Lagen im untersuchten Volumenflussintervall ($5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$) dargestellt. Pro Signal wurden 800 Einzelspektren gemessen. Die Integrationszeit eines jeden Einzelspektrums betrug eine Sekunde. Die Frequenzspektren wurden mit halbem zeitlichen Überlapp gemessen. Die in den Abbildungen gezeigten Frequenzspektren ergeben sich als normierte Überlagerung dieser 800 Einzelspektren.

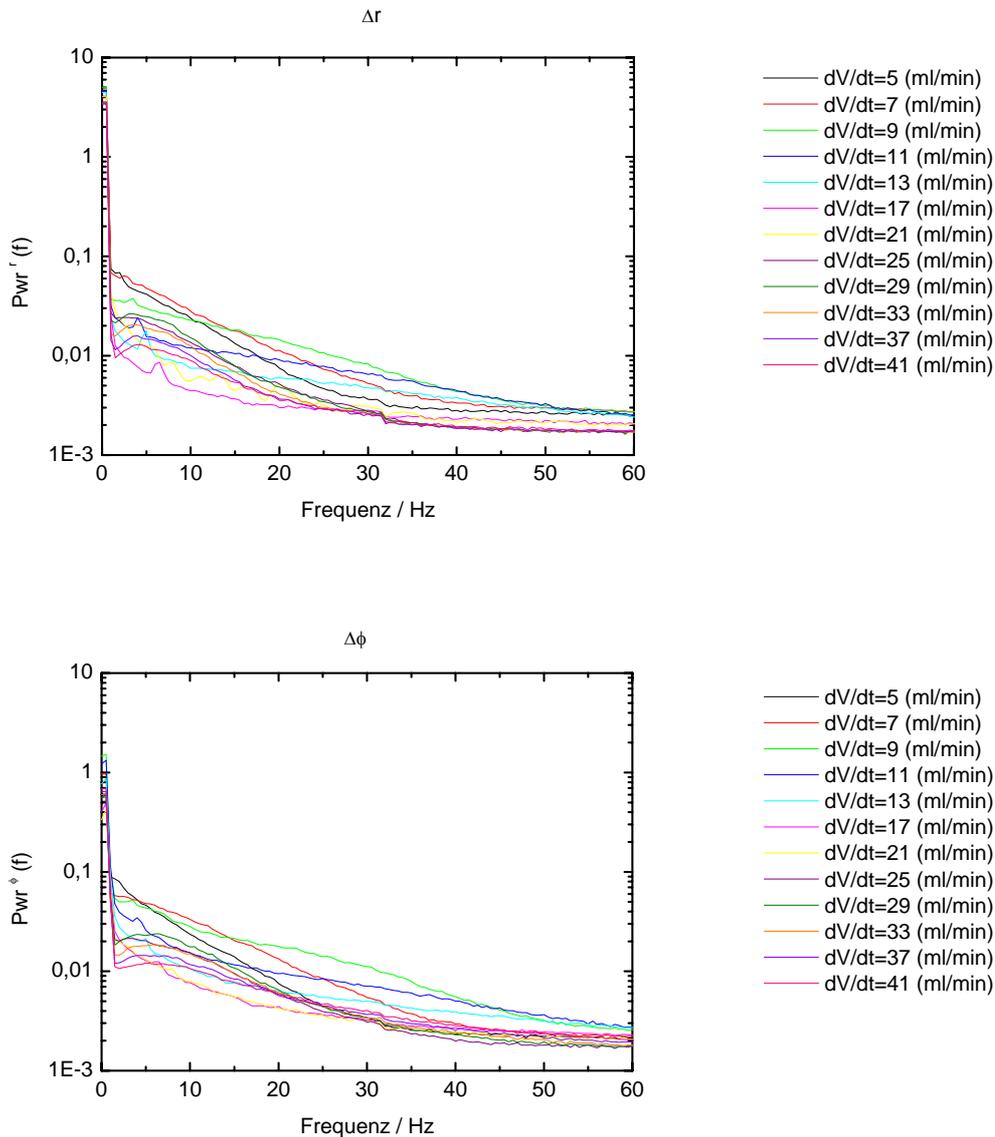


Abbildung 5-3: Auswahl der Frequenzspektren für die radiale bzw. azimuthale Bewegung des 01-Reflexes hexagonal geordneter Lagen im untersuchten Volumenflussintervall ($5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$).

Der Anteil der Spektren mit Frequenzen $0 \leq f \leq 2 \text{ Hz}$ ist auf niederfrequentes Rauschen (vgl. Abbildung 4-13) sowie die Wahl der Integrationszeit zurückzuführen. Aufgrund des hohen Rauschanteils im Detektorsignal ist eine physikalische Analyse der Frequenzspektren in diesem Frequenzintervall nicht möglich; das Frequenzintervall $0 \leq f \leq 2 \text{ Hz}$ wird daher in den nachfolgenden Spektren ausgeblendet.

Die in Abbildung 5-3 dargestellten Frequenzspektren lassen in Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle eine Unterscheidung der Messergebnisse in drei qualitativ voneinander abweichende Bereiche als sinnvoll erscheinen:

- Im Intervall geringer Volumenflüsse ($5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 13 \text{ ml/min}$) ist ein deutliches Messsignal erkennbar und die erhaltenen Frequenzspektren differieren signifikant von den in Abbildung 4-13 dargestellten Frequenzspektren ohne Volumenfluss durch die Scherzelle. Darüber hinaus zeigen die Frequenzspektren sowohl in Bezug auf ihre Intensität wie auch in Bezug auf ihre maximale Frequenz eine hohe Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Zelle. Ein Vergleich der Intensitäten der Frequenzspektren mit denen aus Abbildung 4-13 bei eingeschalteter Laserbeleuchtung ohne Volumenfluss durch die Scherzelle ergibt für die Intensitätsmaxima bei einer Frequenz von $f \approx 7 \text{ Hz}$ ein Verhältnis von Signal- zu Rauschintensitäten für den Volumenfluss $dV/dt = 9 \text{ ml/min}$ von

$$Pwr^{r,\phi}(f)_{f=7\text{Hz}, dV/dt=9\text{ml/min}} / Pwr^{r,\phi}(f)_{f=7\text{Hz}, dV/dt=0\text{ml/min}} \approx 9.$$

- Im Intervall mittlerer Volumenflüsse ($13 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$) unterscheiden sich die gemessenen Frequenzspektren nur geringfügig von den in Abbildung 4-13 dargestellten Frequenzspektren ohne Volumenfluss durch die Scherzelle. Ein Intensitäten-Vergleich ergibt in diesem Fall ein Verhältnis von Signal- zu Rauschintensitäten für den Volumenfluss $dV/dt = 17 \text{ ml/min}$ von

$$Pwr^{r,\phi}(f)_{f=7\text{Hz}, dV/dt=17\text{ml/min}} / Pwr^{r,\phi}(f)_{f=7\text{Hz}, dV/dt=0\text{ml/min}} < 3.$$

- Im Intervall hoher Volumenflüsse ($21 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$) ist wiederum ein deutliches Messsignal erkennbar. Im Gegensatz zu den Frequenzspektren bei niedrigen Volumenflüssen zeigen die Frequenzspektren in diesem Volumenflussintervall lediglich eine geringe Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Zelle. Vergleicht man hier die Intensitäten, so ergibt sich ein Verhältnis von Signal- zu Rauschintensitäten für den Volumenfluss $dV/dt = 29 \text{ ml/min}$ von

$$Pwr^{r,\phi}(f)_{f=7\text{Hz}, dV/dt=29\text{ml/min}} / Pwr^{r,\phi}(f)_{f=7\text{Hz}, dV/dt=0\text{ml/min}} \approx 3.$$

5.2 Korrektur und Beschreibung der Frequenzspektren

Zur Korrektur der in Abbildung 5-3 dargestellten Frequenzspektren um den in Abbildung 4-13 gezeigten Rauschanteil, wurden die bei eingeschalteter Laserbeleuchtung ohne Volumenfluss durch die Scherzelle erhaltenen Spektren von den im untersuchten Volumenflussintervall ($5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$) gemessenen Spektren subtrahiert. Abbildung 5-4 stellt als Ergebnis die um den Rauschanteil korrigierten Frequenzspektren für die radiale Bewegung (Δr) des Reflexes im Volumenflussintervall ($5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 15 \text{ ml/min}$) dar.

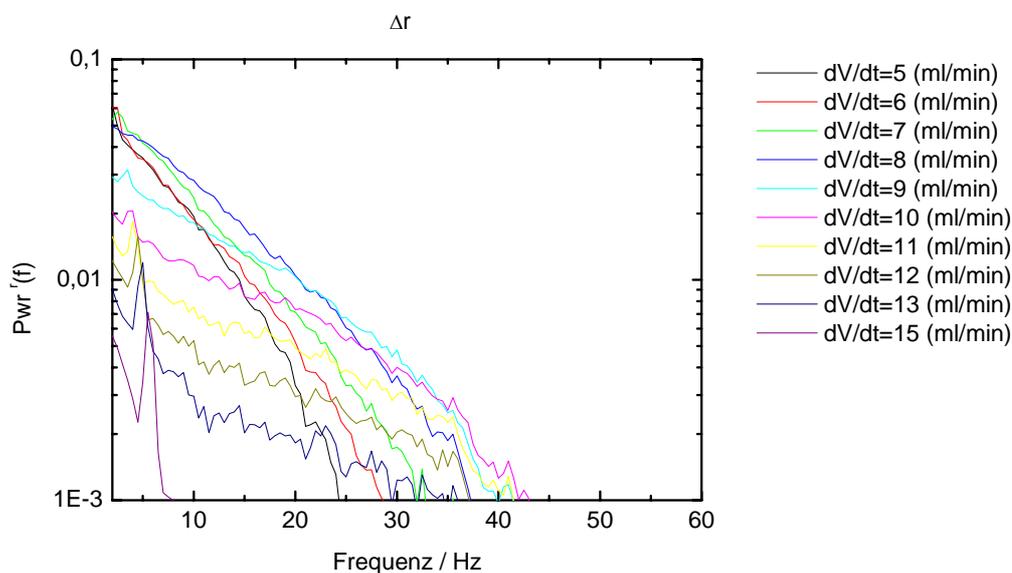


Abbildung 5-4: Um den Rauschanteil korrigierte Frequenzspektren für die radiale Bewegung des 01-Reflexes für Volumenflüsse von $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 15 \text{ ml/min}$ durch die Scherzelle.

Die Abhängigkeit der korrigierten Frequenzspektren vom Volumenfluss für die radiale Bewegung des Reflexes lässt sich im Intervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 13 \text{ ml/min}$ wie folgt beschreiben:

- Für $dV/dt < 10 \text{ ml/min}$ verschiebt sich die maximale Frequenz der Spektren mit steigendem Volumenfluss zu höheren Werten.
- Für $dV/dt \geq 10 \text{ ml/min}$ nimmt die Intensität der Spektren mit steigendem Volumenfluss kontinuierlich ab, während die maximale Frequenz der Spektren annähernd konstant bleibt.
- Die Maximalfrequenz der radialen Bewegung ist $f_{\max}(\Delta r) \approx 43 \text{ Hz}$.

Abbildung 5-5 veranschaulicht die korrigierten Frequenzspektren für die azimutale Bewegung ($\Delta\phi$) des Reflexes für das gleiche Volumenflussintervall.

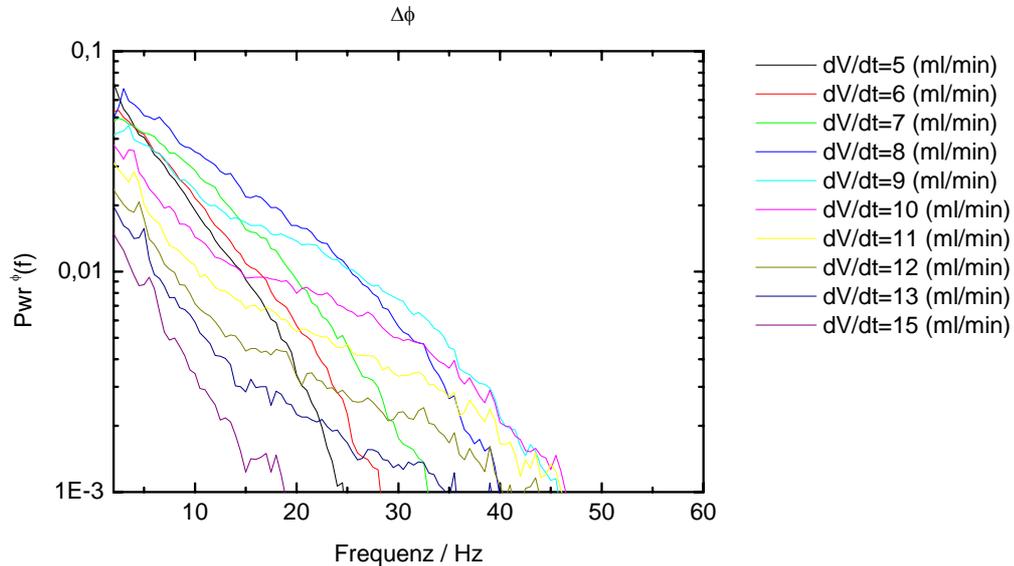


Abbildung 5-5: Um den Rauschanteil korrigierte Frequenzspektren für die azimutale Bewegung des 01-Reflexes für Volumenflüsse von $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 15 \text{ ml/min}$ durch die Scherzelle.

Die Abhängigkeit der korrigierten Frequenzspektren vom Volumenfluss für die azimutale Bewegung des Reflexes zeigt ein qualitativ gleiches Verhalten, unterscheidet sich jedoch durch eine leichte Erhöhung der maximalen Frequenz $f_{\max}(\Delta\phi)$ bei gleichem Volumenfluss. Für die maximale Frequenz der azimutalen Bewegung ergibt sich $f_{\max}(\Delta\phi) \approx 46 \text{ Hz}$.

Wie bereits erläutert, unterscheiden sich die gemessenen Frequenzspektren im Intervall mittlerer Volumenflüsse ($13 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$) nur geringfügig von dem in Abbildung 4-13 dargestellten Frequenzspektrum ohne Volumenfluss durch die Scherzelle. Abbildung 5-6 zeigt die um den Rauschanteil korrigierten Frequenzspektren für die radiale (links) und die azimutale Bewegung (rechts) des Reflexes im Volumenflussintervall $13 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 25 \text{ ml/min}$.

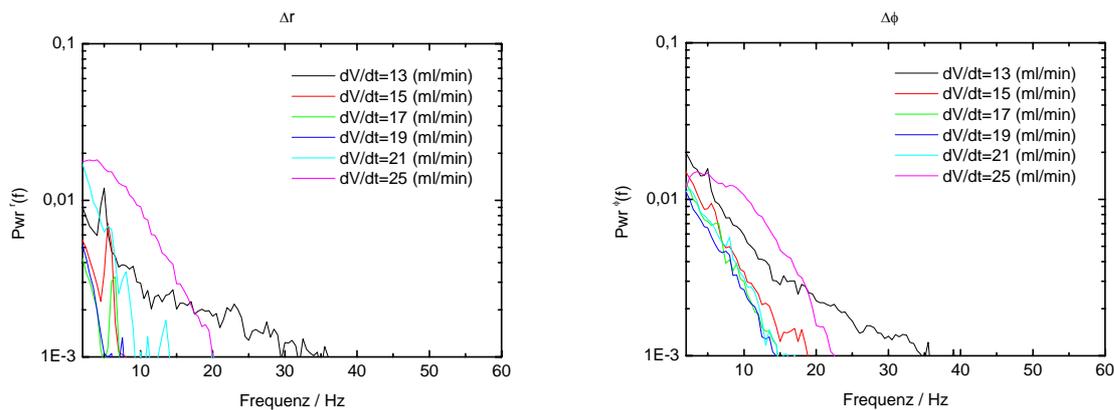


Abbildung 5-6: Um den Rauschteil korrigierte Frequenzspektren für die radiale (links) und azimutale Bewegung (rechts) des 01-Reflexes für Volumenflüsse von $13 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 25 \text{ ml/min}$ durch die Scherzelle.

Im Volumenflussintervall $15 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$ weisen die korrigierten Frequenzspektren keine signifikante Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle auf. Die korrigierten Spektren der radialen Bewegung des Reflexes zeigen starke Schwankungen im Intensitätsverlauf. Diese Schwankungen werden auf das geringe Verhältnis von Signal- zu Rauschintensitäten bei den gemessenen Spektren in diesem Volumenflussintervall zurückgeführt. Ein Vergleich der ebenfalls in der Abbildung dargestellten korrigierten Spektren für Volumenflüsse von $dV/dt = 13 \text{ ml/min}$ sowie $dV/dt = 25 \text{ ml/min}$ mit den Spektren im Intervall mittlerer Volumenflüsse $15 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$ verdeutlicht nochmals die bereits in Abschnitt 5.1 erläuterten qualitativen Unterschiede zwischen den Spektren im Bereich geringer, mittlerer und hoher Volumenflüsse durch die Scherzelle.

Abbildung 5-7 veranschaulicht schließlich die korrigierten Frequenzspektren der radialen (links) und azimutalen Bewegung (rechts) des Reflexes für hohe Volumenflüsse ($21 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$) durch die Scherzelle.

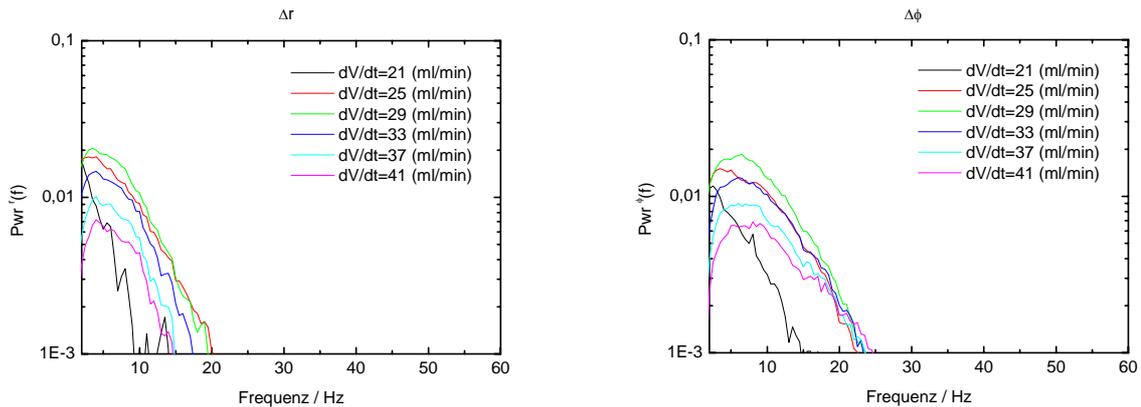


Abbildung 5-7: Um den Rauschanteil korrigierte Frequenzspektren für die radiale (links) und azimutale Bewegung (rechts) des 01-Reflexes für Volumenflüsse von $21 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ durch die Scherzelle.

Die Abhängigkeit der korrigierten Frequenzspektren vom Volumenfluss durch die Scherzelle für die radiale und die azimutale Bewegung des Reflexes kann im Intervall $25 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ wie folgt beschrieben werden:

- Für Volumenflüsse $21 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 29 \text{ ml/min}$ nimmt die Intensität der Spektren mit steigendem Volumenfluss zu, während sie sich für Volumenflüsse $29 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ konträr verhält.
- Die Maximalfrequenz der Spektren für die radiale Bewegung des Reflexes wird bei einem Volumenfluss von $dV/dt = 25 \text{ ml/min}$ erreicht, anschließend sinkt sie mit steigendem Volumenfluss. Die maximale Frequenz für die radiale Bewegung ergibt sich zu $f_{\max}(\Delta r) \approx 20 \text{ Hz}$. Darüber hinaus kommt es für Flüsse von $dV/dt \geq 29 \text{ ml/min}$ zur Ausbildung eines sehr flachen Intensitätsmaximums im Frequenzintervall $2 \text{ Hz} \leq f \leq 5 \text{ Hz}$.
- Die maximale Frequenz der azimutalen Bewegung des Reflexes bleibt über das ganze Intervall hoher Volumenflüsse annähernd konstant. Die Maximalfrequenz der azimutalen Bewegung des Reflexes ist $f_{\max}(\Delta \phi) \approx 24 \text{ Hz}$. Für Flüsse von $dV/dt \geq 29 \text{ ml/min}$ kommt es zur Ausbildung eines deutlich erkennbaren Intensitätsmaximums im Frequenzintervall $5 \text{ Hz} \leq f \leq 10 \text{ Hz}$.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5-8 die maximalen Frequenzen der radialen f_{\max}^r und der azimuthalen Bewegung f_{\max}^ϕ des 01-Reflexes als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle für das untersuchte Volumenflussintervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ dargestellt.

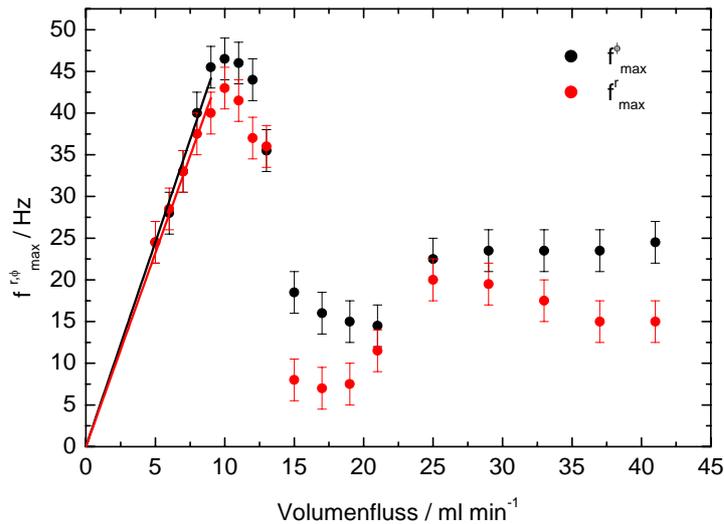


Abbildung 5-8: Maximalfrequenzen für die radiale und azimuthale Bewegung des 01-Reflexes als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle für das untersuchte Volumenflussintervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$. Die Messpunkte für Volumenflüsse von $dV/dt = 5, 7 \text{ ml/min}$ liegen in der Abbildung übereinander. Die Fehlerbalken ergeben sich durch eine Unsicherheit im Volumenfluss durch die Scherzelle von $\Delta(dV/dt) \approx \pm 0,5 \text{ ml/min}$.

Im Bereich zunehmender Maximalfrequenzen ($dV/dt \leq 9 \text{ ml/min}$) können die Messwerte für beide Bewegungen des Reflexes durch Geraden angenähert werden. Als Geradensteigung $\Delta f_{\max}^r / \Delta(dV/dt)$ für die radiale Bewegung des Reflexes ergibt sich⁴²

$$\Delta f_{\max}^r / \Delta(dV/dt) = 4,7 \pm 0,1 \text{ ml}^{-1}.$$

Für die azimuthale Bewegung des Reflexes ergibt sich die Geradensteigung zu

$$\Delta f_{\max}^\phi / \Delta(dV/dt) = 4,9 \pm 0,1 \text{ ml}^{-1}.$$

⁴² Die Ermittlung der Geradengleichungen der dargestellten Fitgeraden erfolgte unter Anwendung einer linearen Regression.

Als Verhältnis der beiden Maximalfrequenzen ergibt sich

$$\Delta f_{\max}^r / \Delta f_{\max}^{\phi} = 0,96 \pm 0,05 .$$

Die Maximalfrequenzen der radialen und der azimuthalen Bewegung des Reflexes stehen somit im Volumenflussintervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 9 \text{ ml/min}$ in einem festen Verhältnis zueinander. Bei Überschreitung eines Volumenflusses von $dV/dt = 9 \text{ ml/min}$ nehmen die Maximalfrequenzen mit steigendem Volumenfluss nicht weiter zu, sondern bleiben bis zu einem Fluss von $dV/dt = 11 \text{ ml/min}$ annähernd konstant, bevor es zu einem starken Abfall bis zum Volumenfluss von $dV/dt = 15 \text{ ml/min}$ kommt. Bei weiterer Erhöhung des Volumenflusses bleiben die Maximalfrequenzen, verglichen mit ihrem Verhalten im Intervall geringer Volumenflüsse, sowohl im Intervall mittlerer wie auch hoher Volumenflüsse durch die Scherzelle annähernd konstant. Lediglich beim Übergang vom Intervall mittlerer zum Intervall hoher Volumenflüsse ist ein signifikanter Anstieg der maximalen Frequenzen der Bewegung des Reflexes zu erkennen.

5.3 Diskussion der Messergebnisse

Die in dieser Arbeit dargelegten experimentellen Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen wurden unter Verwendung einer im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-polykristallin geordneten elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Dispersion durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.4). Unter dem Einfluss eines scherenden Feldes ist ein Phasenübergang der Dispersion vom bcc-polykristallinen Zustand in einen Zustand geringerer Ordnung zu erwarten. Der resultierende Schmelzprozess ist mehrstufig, in seinem Verlauf können mehrere metastabile Zwischenzustände geringerer Ordnung auftreten. [19] Unter dem Einfluss eines scherenden Feldes ist zunächst eine Scherorientierung der Kristallite in der Form zu erwarten, dass sich ihre (110)-Ebenen parallel zur Zellwand der Scherzelle mit $\langle 111 \rangle$ -Richtung in Fließrichtung ausrichten. Schließlich beginnen die scherorientierten Ebenen übereinander zu gleiten. Unter Fluss ist ein Phasenübergang dieser Ebenen in eine hexagonal geordnete bzw. fluide Struktur möglich. [22]

Die in den Abschnitten 5.1 und 5.2 dargestellten Frequenzspektren der Bewegungen des 01-Reflexes hexagonal geordneter Lagen sind Ergebnisse einer integralen Messung über die gesamte Tiefe der Scherzelle. Es ist daher zu erwarten, dass sich diese Spektren aus einer Überlagerung der Streuteile von Volumenflussanteilen zuvor beschriebener koexistierender Zwischenzustände unterschiedlicher Struktur ergeben (vgl. Abschnitt 4.4).

Zur Identifikation der Streuteile koexistierender Phasen in Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle, wurde das Streubild der Dispersion im untersuchten Volumenflussintervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ analysiert (vgl. Abschnitt 2.5). Eine Auswahl der Streubilder für verschiedene Volumenflüsse durch die Zelle ist in Abbildung 5-9 wiedergegeben.

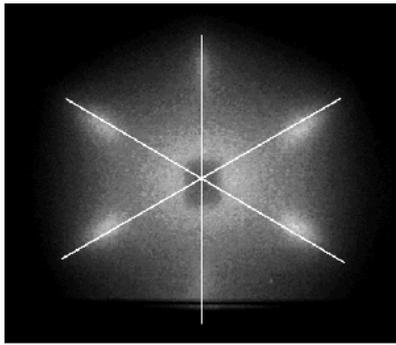
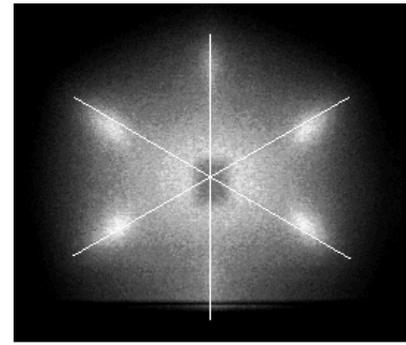
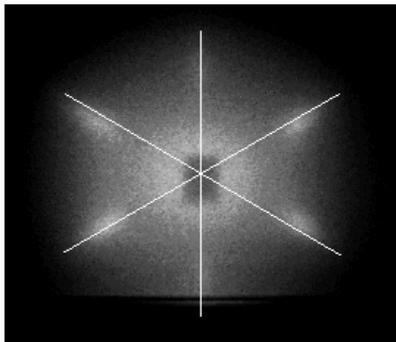
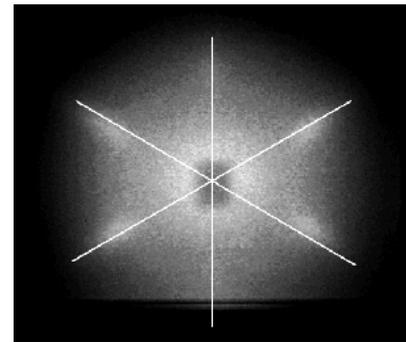
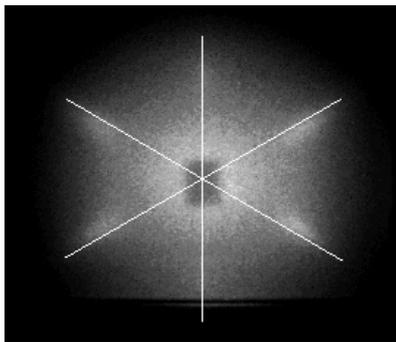
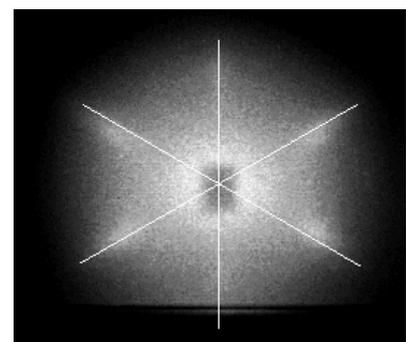
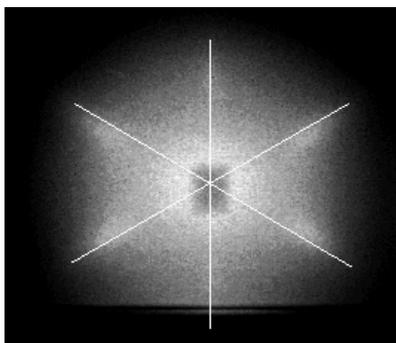
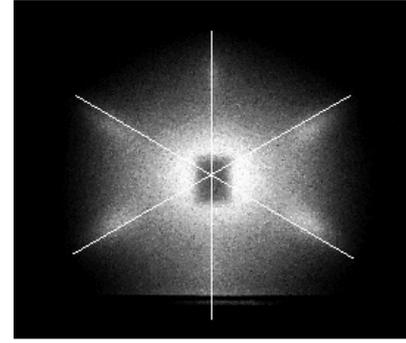
 $dV/dt = 5 \text{ ml/min}$  $dV/dt = 9 \text{ ml/min}$  $dV/dt = 13 \text{ ml/min}$  $dV/dt = 17 \text{ ml/min}$  $dV/dt = 21 \text{ ml/min}$  $dV/dt = 25 \text{ ml/min}$  $dV/dt = 33 \text{ ml/min}$  $dV/dt = 41 \text{ ml/min}$

Abbildung 5-9: Auswahl der Streubilder für verschiedene Volumenflüsse durch die Zelle. Die eingetragenen Hilfslinien dienen zur Strukturbestimmung. Sie sind um einen Winkel von 60° gegeneinander rotiert (vgl. Abbildung 2-16).

Der 01-Reflex hexagonal geordneter Lagen ist in den Streubildern der Dispersion für Volumenflüsse ($dV/dt = 5, 9 \text{ ml/min}$) deutlich zu erkennen. In den darüber hinaus gezeigten Streubildern für Flüsse von $dV/dt = 13, 17, 21, 25, 33, 41 \text{ ml/min}$ ist dieser Reflex dagegen nur schwach zu identifizieren.

Wie die Abbildung zeigt, liegen die zwei links bzw. rechts im Streubild zu erkennenen Reflexe für alle im Experiment realisierten Volumenflüsse leicht unterhalb der um 60° gegeneinander rotierten Hilfslinien, die die Lage der Reflexe einer hexagonal geordneten Struktur markieren (vgl. Abbildung 2-16). In diesem Fall ist eine Identifikation der Struktur von Streuteilen koexistierender Phasen in Abhängigkeit vom Volumenfluss, analog zu dem in Abbildung 2-16 dargestellten Verfahren, durch Betrachtung der Lage der Reflexe relativ zu diesen Hilfslinien nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die in der Abbildung gezeigten Streubilder durch eine Analyse des Winkels α zwischen der Vertikalen und dem 11-Reflex als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle weitergehend analysiert. Abbildung 5-10 verdeutlicht diesen Winkel exemplarisch am bereits in Abbildung 5-9 gezeigten Streubild der Dispersion für einen Volumenfluss von $dV/dt = 9 \text{ ml/min}$. Darüber hinaus ist die Lage der Reflexe für eine hexagonal geordnete (hcp) sowie eine bcc-geordnete Struktur jeweils als Hilfslinie eingezeichnet.

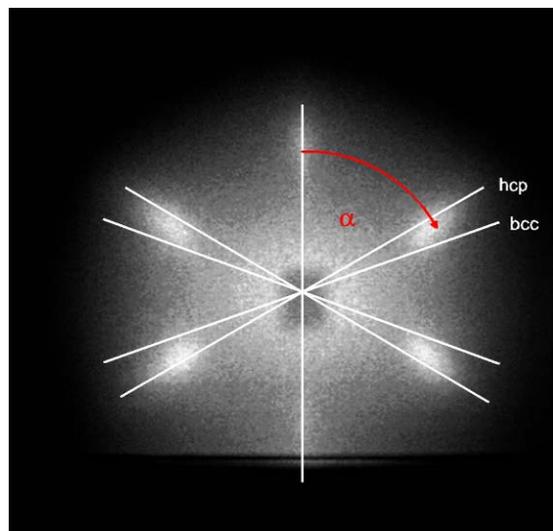


Abbildung 5-10: Streubild der Dispersion für einen Volumenfluss von $dV/dt = 9 \text{ ml/min}$. Dargestellt ist der Winkel zwischen der Vertikalen und dem 11-Reflex (rot) sowie die Lage der Reflexe für eine hexagonal geordnete (hcp) und eine bcc-geordnete Struktur jeweils als Hilfslinie.

Der Reflexwinkel α ergibt sich für eine hexagonal geordnete Struktur zu $\alpha_{hcp} = 60^\circ$ und für eine bcc-geordnete Struktur zu $\alpha_{bcc} = 70,5^\circ$. [77] Abbildung 5-11 stellt das Ergebnis dieser Analyse dar.

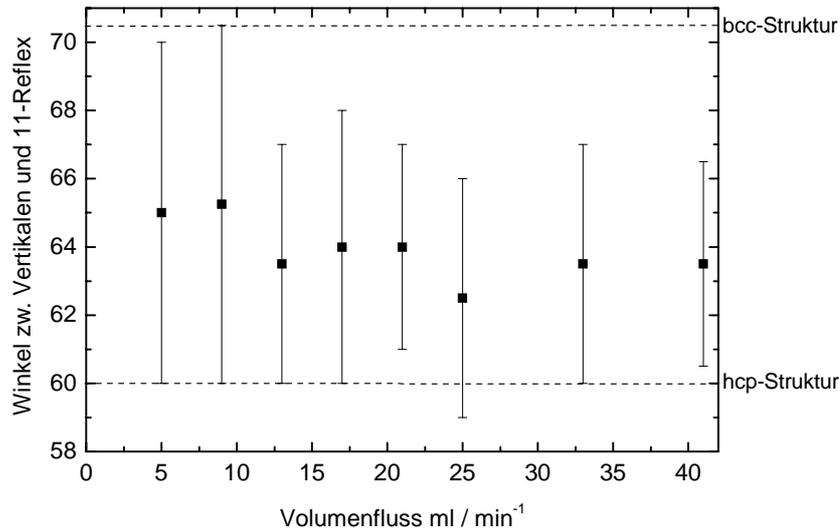


Abbildung 5-11: Winkel α zwischen der Vertikalen und dem 11-Reflex als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle. Das Quadrat stellt den Mittelpunkt des Reflexes, die Fehlerbalken die Breite des Reflexes dar. Zusätzlich ist der Winkel des Reflexes für eine hexagonal geordnete (hcp) sowie für eine bcc-geordnete Struktur jeweils als Hilfslinie angegeben.

Die in Abbildung 5-9 dargestellten Streubilder der Dispersion für Volumenflüsse von $dV/dt = 5, 9$ ml/min zeigen demnach eine Streuintensität bei einem Reflexwinkel von $\alpha \approx 65^\circ \pm 5^\circ$, die Streubilder für $dV/dt = 13, 17, 21, 25, 29, 33, 41$ ml/min dagegen nur eine Intensität bei $\alpha \approx 64^\circ \pm 4^\circ$. Aufgrund dieses Ergebnisses ist eine eindeutige Identifikation der Struktur koexistierender Phasen in Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle nicht möglich. Stattdessen ergeben sich zwei in Abbildung 5-12 schematisch dargestellte mögliche Abhängigkeiten der Phasenverteilung vom Volumenfluss durch die Scherzelle.

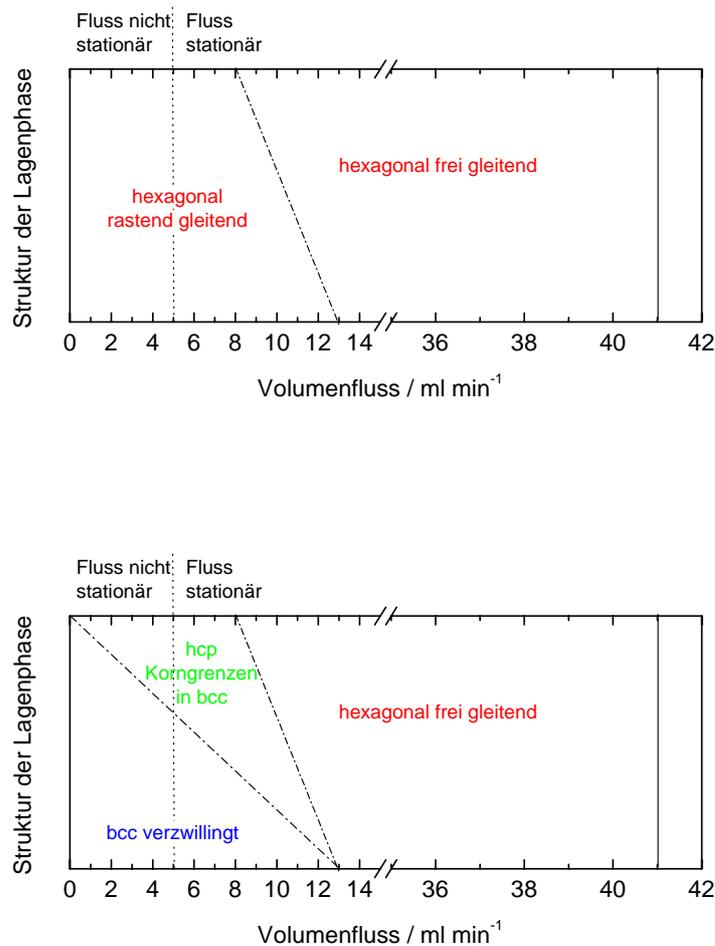


Abbildung 5-12: Schematische Darstellung der durch Analyse der Streubilder erhaltenen möglichen Phasenverteilungen in Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle.

Im oben dargestellten Fall ist die Phasenverteilung der Dispersion für Volumenflüsse $5 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 8 \text{ ml/min}$ durch eine hexagonal geordnete Struktur der Lagenphase gekennzeichnet, die sich durch einen rastenden Gleitmechanismus auszeichnet. Im Anschluss daran, im Intervall $8 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 13 \text{ ml/min}$, findet mit steigendem Fluss durch die Zelle ein Übergang im Gleitmechanismus dieser Struktur von rastend zu frei gleitend statt. Im Intervall mittlerer (13 ml/min $< dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$) sowie hoher Volumenflüsse durch die Zelle ($21 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$) zeigt die Lagenphase lediglich eine hexagonal geordnete Struktur, die durch einen freien Gleitmechanismus gekennzeichnet ist.

Im darunter gezeigten Fall dagegen ist die Phasenverteilung der Dispersion für Volumenflüsse $5 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 8 \text{ ml/min}$ durch zur Fließrichtung verzwilligte bcc-geordnete Bereiche, deren Korngrenzen eine verzernte hexagonal geordnete Struktur aufweisen, gekennzeichnet. Mit steigendem Fluss durch die Zelle nimmt der Anteil

dieser Korngrenzen auf Kosten der verzwilligten bcc-geordneten Bereiche zu. Anschließend, im Intervall $8 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 13 \text{ ml/min}$, findet mit steigendem Volumenfluss ein Übergang in eine frei gleitende hexagonal geordnete Lagenphase statt. Im Intervall mittlerer ($13 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$) sowie hoher Volumenflüsse ($21 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$) zeigt die Lagenphase hier, analog zu dem oben dargestellten Fall, lediglich eine hexagonal geordnete Struktur, die durch einen freien Gleitmechanismus gekennzeichnet ist.

Der Gleitmechanismus scherorientierter Lagen lässt sich durch eine Analyse der Flächeninhalte der korrigierten Frequenzspektren der Bewegungen des 01-Reflexes weitergehend untersuchen. Abbildung 5-13 zeigt exemplarisch die Flächeninhalte der korrigierten Frequenzspektren für die radiale und die azimuthale Bewegung des 01-Reflexes für einen Volumenfluss von $dV/dt = 8 \text{ ml/min}$.

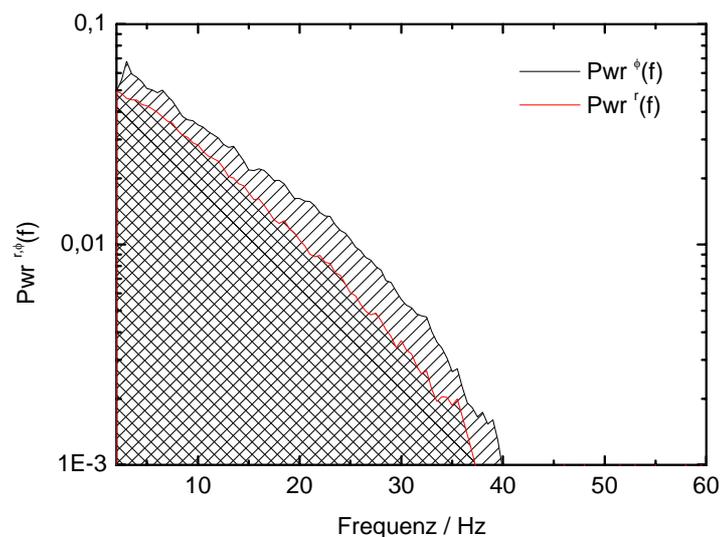


Abbildung 5-13: Exemplarische Darstellung der Flächeninhalte der korrigierten Frequenzspektren für die radiale und die azimuthale Bewegung des 01-Reflexes für einen Volumenfluss von $dV/dt = 8 \text{ ml/min}$. Zur besseren Veranschaulichung sind die Flächeninhalte der Frequenzspektren für die radiale und die azimuthale Bewegung des Reflexes orthogonal gegeneinander schraffiert.

Zur besseren Veranschaulichung sind die Flächeninhalte der beiden Frequenzspektren orthogonal gegeneinander schraffiert. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, reicht das Frequenzspektrum der azimuthalen Bewegung des Reflexes bis zu einer höheren Maximalfrequenz (vgl. Abbildung 5-8). Darüber hinaus hat das Integral über das Frequenzspektrum dieser Bewegung einen höheren Flächeninhalt als das Integ-

ral über das Frequenzspektrum der radialen Bewegung des Reflexes. In Abbildung 5-14 ist eine Auswahl der Flächeninhalte der korrigierten Frequenzspektren für die radiale I^r und die azimutale Bewegung I^ϕ des Reflexes als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle für das untersuchte Volumenflussintervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ wiedergegeben.

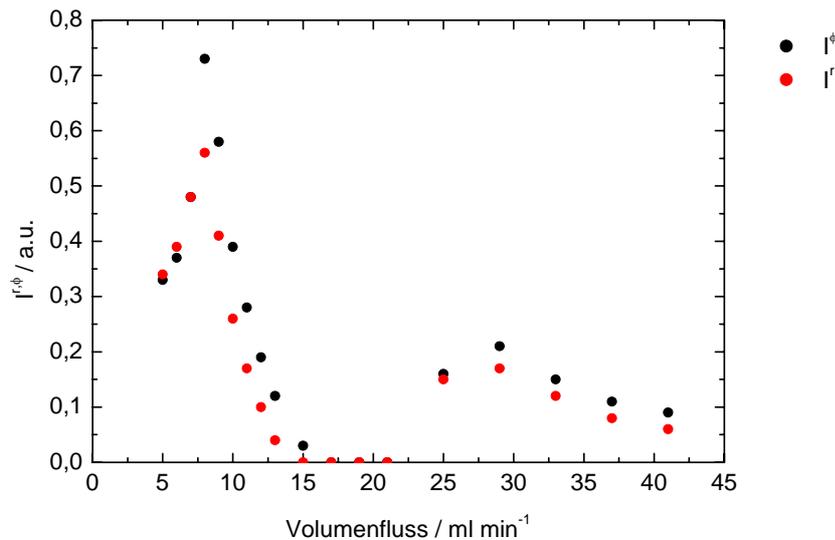


Abbildung 5-14: Flächeninhalte der korrigierten Frequenzspektren für die radiale und die azimutale Bewegung des 01-Reflexes als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle. Die Datenpunkte für Volumenflüsse von $dV/dt = 7, 17, 19, 21 \text{ ml/min}$ liegen in der Abbildung übereinander.

Wie die Abbildung zeigt, steigen die Flächeninhalte der korrigierten Frequenzspektren für geringe Volumenflüsse durch die Scherzelle mit zunehmendem Volumenfluss bis zu einem Fluss von $dV/dt = 8 \text{ ml/min}$ zunächst an. Anschließend zeigt sich ein gegenläufiges Verhalten und die Flächeninhalte der korrigierten Frequenzspektren sinken mit zunehmendem Volumenfluss. Für hohe Volumenflüsse durch die Scherzelle ist ein analoges Verhalten bei signifikant reduzierten Flächeninhalten ersichtlich: Bis zu einem Fluss von $dV/dt \approx 29 \text{ ml/min}$ steigen die Flächeninhalte der korrigierten Frequenzspektren mit zunehmenden Volumenfluss, anschließend sinken sie. Im Intervall geringer Volumenflüsse ist darüber hinaus eine Änderung der Flächenverhältnisse der Spektren für die radiale bzw. azimutale Bewegung des Reflexes ersichtlich. Für Volumenflüsse von $dV/dt < 7 \text{ ml/min}$ sind die Flächeninhalte der Spektren für die radiale Bewegung des Reflexes gegenüber den Flächeninhalten für die azimutale Bewegung erhöht. Bei weiterer Erhöhung des Volumenflusses

sind die Flächeninhalte der Spektren beider Bewegungen für einen Volumenfluss von $dV/dt = 7 \text{ ml/min}$ zunächst gleich, bevor sie sich im Bereich von $8 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 15 \text{ ml/min}$ konträr verhalten.

Das in Abbildung 5-14 dargestellte Verhalten der Flächeninhalte korrigierter Frequenzspektren führt in Verbindung mit den in Abbildung 5-12 gezeigten Phasendiagrammen zu folgender Differenzierung des Gleitmechanismus scherorientierter Lagen in Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle:

- Im Intervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 8 \text{ ml/min}$ zeigt die Phasenverteilung entweder rastend gleitende hexagonal geordnete Lagen (vgl. Abbildung 5-12 oben) oder zur Fließrichtung verzwillingte bcc-geordnete Bereiche, deren Korngrenzen eine verzerrte hexagonal geordnete Struktur aufweisen (vgl. Abbildung 5-12 unten). In beiden Fällen ist der Gleitmechanismus dieser Strukturen durch periodische Verzerrungen der Intraebenenstruktur gekennzeichnet, die mit steigendem Volumenfluss durch die Scherzelle zunehmen. Die maximalen Frequenzen dieser Verzerrungen weisen eine lineare Abhängigkeit vom Volumenfluss auf.
- Im Intervall $8 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 13 \text{ ml/min}$ findet mit steigendem Fluss durch die Zelle ein Übergang im Gleitmechanismus zuvor genannter Strukturen zu freiem Gleiten hexagonal geordneter Lagen statt. Dieser Übergang ist mit einem Abbau von Strukturen verknüpft, die unter Scherung periodischen Verzerrungen unterliegenden.
- Im Intervall mittlerer Volumenflüsse ($13 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$) zeigt die Phasenverteilung hexagonal geordnete Lagen. Die periodischen Verzerrungen der Intraebenenstruktur sind in diesem Intervall, im Vergleich zum Intervall geringer bzw. hoher Flüsse, zu vernachlässigen.
- Das Intervall hoher Volumenflüsse ($21 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$) ist durch eine Phasenverteilung bestehend aus hexagonal geordneten Lagen gekennzeichnet. Der Gleitmechanismus dieser Lagen zeichnet sich, wie im Intervall geringer Volumenflüsse, durch periodische Verzerrungen der Intraebenenstruktur aus. Diese Verzerrungen sind jedoch, verglichen mit den Verzerrungen im Intervall geringer Volumenflüsse, signifikant reduziert. Sie weisen im Intervall $21 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 29 \text{ ml/min}$ eine Zunahme der Intraebenenverzerrungen mit steigendem Fluss, bei weiterer Erhöhung des

Flusses dagegen eine Abnahme der Verzerrungen mit steigendem Fluss durch die Scherzelle auf.

Die Verzerrungen der Intraebenenstruktur hexagonal geordneter Lagen im Intervall hoher Volumenflüsse lassen sich durch eine lineare Darstellung der bereits in Abbildung 5-7 logarithmisch aufgetragenen Frequenzspektren der Reflexbewegungen weitergehend untersuchen. Abbildung 5-15 stellt diese Spektren unter Verwendung einer linearen Ordinate dar.

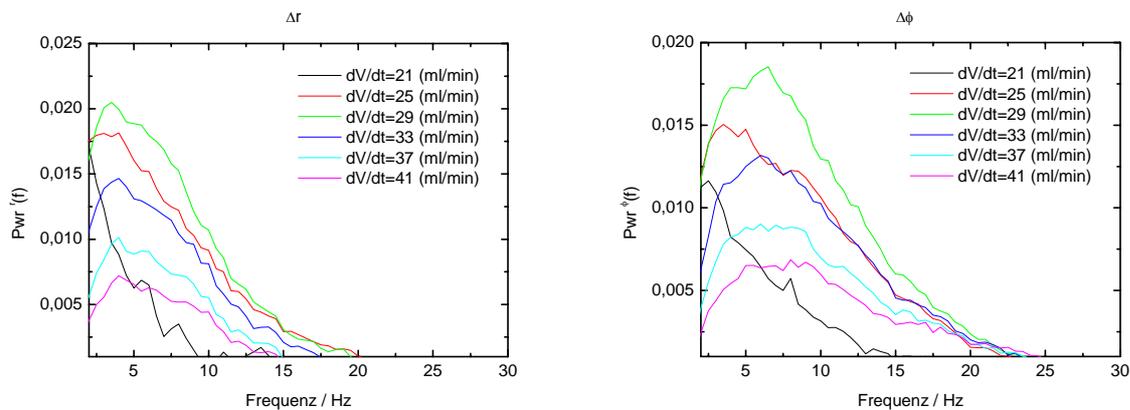


Abbildung 5-15: Korrigierte Frequenzspektren für die radiale (links) und azimutale Bewegung (rechts) des 01-Reflexes für Volumenflüsse von $21 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ durch die Scherzelle unter Verwendung einer linearen Ordinate.

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, ist für Volumenflüsse von $dV/dt \geq 29 \text{ ml/min}$ in beiden Spektren ein Intensitätsmaximum zu erkennen. Anhand der in dieser Abbildung gewählten Darstellung lässt sich weitergehend verifizieren, dass die Lage dieser Maxima unabhängig vom Volumenfluss durch die Scherzelle ist. So kommt es für die radiale Bewegung zur Ausbildung eines vom Fluss unabhängigen Intensitätsmaximums bei $f \approx 3 \text{ Hz}$, für die azimutale Bewegung zur Ausbildung eines volumenflussunabhängigen Maximums bei $f \approx 7 \text{ Hz}$. Beide Frequenzen sind somit Lageneigenschaften zuzuordnen. Die in Abhängigkeit vom Volumenfluss variierende Form der Frequenzspektren mit einer Zunahme der Intensitäten für $21 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 29 \text{ ml/min}$ sowie einer anschließenden Abnahme für $29 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ bei konstanter Frequenz der Maxima deutet darüber hinaus auf die scherinduzierte Anregung einer Eigenschwingung der Lagenphase in Intervall hoher Volumenflüsse hin.

In Abbildung 5-2 werden exemplarisch Histogramme der Auslenkungen bei der Bewegung des 01-Reflexes in radiale und azimutale Richtung für die Volumenflüsse $dV/dt = 8 \text{ ml/min}$ bzw. $dV/dt = 29 \text{ ml/min}$ dargestellt. Unter Verwendung dieser Histogramme kann eine mittlere Auslenkung bei der Bewegung des Reflexes in radiale Δr_{mittel} und azimutale $\Delta \phi_{\text{mittel}}$ Richtung vom Ruhepunkt bestimmt werden. Die mittleren Auslenkungen bei der Bewegung des Reflexes in radiale und azimutale Richtung als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle zeigt die Abbildung 5-16.⁴³

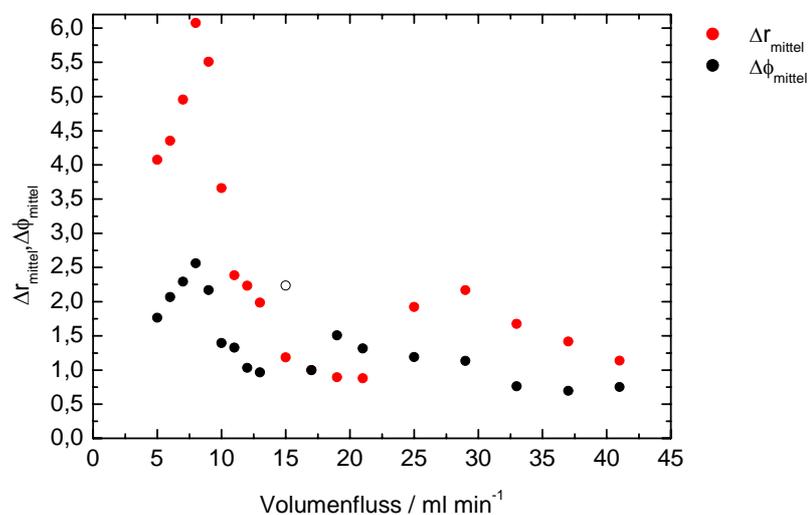


Abbildung 5-16: Mittlere Auslenkungen bei der Bewegung des 01-Reflexes in radiale und azimutale Richtung vom Ruhepunkt als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle. Die dargestellten Daten sind so normiert, dass die mittleren Auslenkungen in radiale und azimutale Richtung für einen Volumenfluss von $dV/dt = 17 \text{ ml/min}$ den Wert 1 annehmen. Der durch den ungefüllten Kreis dargestellte Messwert wurde als Fehlmessung gewertet.

Wie ein Vergleich der Abbildung 5-14 und Abbildung 5-16 zeigt, verhalten sich die Flächeninhalte der korrigierten Frequenzspektren und die mittleren Auslenkungen bei der Bewegung des 01-Reflexes der Lagen als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle qualitativ gleich: Mit zunehmendem Volumenfluss durch die Zelle steigen beide bei geringen bzw. hohen Volumenflüssen bis zu einem Fluss von $dV/dt = 8 \text{ ml/min}$ bzw. $dV/dt \approx 29 \text{ ml/min}$ an und nehmen anschließend wieder ab. Im

⁴³ Zur Bestimmung der mittleren Auslenkungen bei der Bewegung des 01-Reflexes in radialer und azimutaler Richtung als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle wurde für jeden in Abbildung 5-16 dargestellten Messpunkt ein Histogramm der Auslenkungen erstellt und anschließend die Standardabweichung der Auslenkungen vom Ruhepunkt berechnet.

Intervall mittlerer Volumenflüsse zeigen die mittleren Auslenkungen dagegen ein uneinheitliches Verhalten.

Wie die Flächeninhalte der korrigierten Frequenzspektren, zeigen auch die mittleren Auslenkungen bei der Bewegung des Reflexes für geringe Volumenflüsse einen signifikant höheren Wert als für hohe Flüsse. Während die Flächeninhalte der korrigierten Frequenzspektren für die azimutale Bewegung gegenüber denen für die radiale Bewegung für Volumenflüsse von $dV/dt \geq 9$ ml/min stets erhöht sind, zeigt sich bei den mittleren Auslenkungen ein gegensätzliches Verhalten: In radialer Richtung sind sie gegenüber den Auslenkungen in azimutaler Richtung stets erhöht.⁴⁴ Dieses gegensätzliche Verhalten lässt den Schluss zu, dass den Messergebnissen in radialer Richtung ein hoher Anteil nicht periodischer Reflexbewegungen zugrunde liegt. Diese nicht periodischen Bewegungen in radialer Richtung liefern zwar einen signifikanten Beitrag zu den in Abbildung 5-16 gezeigten mittleren Auslenkungen des Reflexes, nicht aber zu den in Abbildung 5-14 dargestellten Flächeninhalten der Frequenzspektren. Im Umkehrschluss lässt sich für die azimutale Richtung schließen, dass diesen Messergebnissen ein hoher Anteil periodischer Bewegungen in azimutaler Richtung mit geringer Amplitude zugrunde liegt, die zwar einen signifikanten Anteil zu den Flächeninhalten der Spektren, nicht aber zu den mittleren Auslenkungen liefern.

Aus den in Abbildung 5-1 exemplarisch gezeigten Trajektorien der Bewegung des 01-Reflexes in radiale und azimutale Richtung ist zu erkennen, dass sich dessen Bewegung für geringe wie auch für hohe Volumenflüsse im Wesentlichen entlang der Winkelhalbierenden orientiert, wobei die maximalen Auslenkungen im Intervall geringer Volumenflüsse gegenüber den maximalen Auslenkungen der Bewegung im Intervall hoher Flüsse signifikant erhöht sind. In Abschnitt 2.5 wurde der Ebenenstruktur- und der Ebenformfaktor zur Strukturanalyse zweidimensional geordneter Ebenen definiert, wobei der Ebenenstrukturfaktor die Anordnung der Ebenen übereinander, der Ebenformfaktor hingegen die interne Anordnung der Teilchen in der Ebene beschreibt. Darüber hinaus wurde dargestellt, dass eine Translation der Ebenenursprünge um einen festen Differenzvektor nicht zu einer Verschiebung der Linien im reziproken Raum führt, sondern dass diese Verschiebung lediglich auf eine Variation des Ebenformfaktors zurückgeführt werden kann. Eine Verschiebung der

⁴⁴ Aufgrund der zuvor beschriebenen Normierung der mittleren Auslenkungen liegen die Messpunkte der radialen und azimutalen Richtung für den Volumenfluss von $dV/dt = 17$ ml/min in Abbildung 5-16 per definitionem übereinander.

Linien im reziproken Raum ist durch eine Verzerrung der internen Anordnung der kolloidalen Teilchen in der Ebene als Folge des Gleitmechanismus dieser Ebenen zu erklären. Wie Abbildung 4-11 verdeutlicht, ist einer Bewegung des Streureflexes in radialer Richtung Δr im Ortsraum eine Verzerrung der Intraebenenanordnung der Teilchen in Vortexrichtung (senkrecht zur Fließrichtung und senkrecht zum Schergradienten), einer Bewegung des Reflexes in azimuthaler Richtung $\Delta\phi$ eine Rotation der hexagonalen Anordnung der Teilchen in der Ebene zuzuordnen. Einer periodischen Bewegung des Streureflexes entlang der Winkelhalbierenden entspricht somit im Ortsraum eine periodische Kompressions-Expansionsverzerrung der Intraebenenstruktur in Vortexrichtung in Verbindung mit einer periodischen Rotation der hexagonalen Anordnung der Teilchen in der Ebene. Eine Kompression der Lagenstruktur in Vortexrichtung ist dabei stets mit einer Rotation der Struktur im Uhrzeigersinn, eine Expansion der Lagenstruktur in Vortexrichtung dagegen mit einer Rotation der Struktur entgegen dem Uhrzeigersinn korreliert.

Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, stellt sich bei stationärem Fluss durch die Scherzelle eine konstante Steighöhe des Meniskus im Vorratsgefäß 1 ein. Im Rahmen der durchgeführten experimentellen Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen wurde die Steighöhe im Vorratsgefäß 1 als Funktion des Volumenflusses durch die Zelle gemessen. Analog zu dem in Abschnitt 4.3 dargestellten Verfahren kann eine korrigierte Druckdifferenz Δp_{Zelle} berechnet werden, die die Dispersion durch die Scherzelle treibt. Abbildung 5-17 zeigt die Meniskushöhe im Vorratsgefäß 1 und die korrigierte Druckdifferenz als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle.

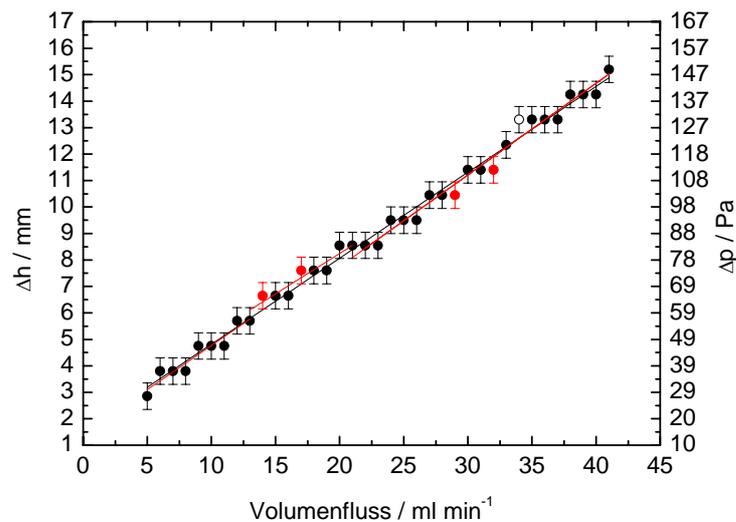


Abbildung 5-17: Meniskushöhe im Vorratsgefäß 1 und korrigierte Druckdifferenz Δp_{Zelle} als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle. Als Ablesefehler der Höhenskala am Vorratsgefäß 1 wurde $\Delta(\Delta h) = 0,5 \text{ mm}$ angenommen. Dargestellt sind weiterhin eine Fitgerade der Meniskushöhe über das gesamte untersuchte Volumenflussintervall (schwarz) sowie eine weitere Fitgerade der Meniskushöhe für das Intervall geringer, mittlerer sowie hoher Volumenflüsse (rot). Die rot gefüllten Kreise markieren Messpunkte, die im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unter Verwendung der schwarz dargestellten Fitgeraden beschrieben werden können. Der als ungefüllter Kreis markierte Messwert wurde als Fehlmessung gewertet.

Dargestellt sind eine Fitgerade der Meniskushöhe über das gesamte untersuchte Volumenflussintervall (schwarz) sowie jeweils eine weitere Fitgerade der Meniskushöhe für das Intervall geringer, mittlerer sowie hoher Volumenflüsse (rot). Die rot gefüllten Kreise markieren Messpunkte, die im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unter Verwendung der schwarz dargestellten Fitgeraden beschrieben werden können und somit Abweichungen von einer Proportionalität zwischen dem Volumenfluss und der Druckdifferenz, die die Dispersion durch die Scherzelle treibt, kennzeichnen. Für die schwarz dargestellte Fitgerade über das gesamte untersuchte Volumenflussintervall ($5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$) ergibt sich die Geradensteigung zu⁴⁵

$$\Delta(\Delta h)/\Delta(dV/dt) = 325 \pm 6 \text{ min mm}^{-2}.$$

Betrachtet man die Volumenflussintervalle jedoch getrennt voneinander, so ist die Druckdifferenz, die die Dispersion durch die Scherzelle treibt, sowohl im Intervall ge-

⁴⁵ Die Ermittlung der Geradengleichung der dargestellten Fitgerade erfolgte unter Anwendung einer linearen Regression.

ringer wie auch im Intervall mittlerer und hoher Flüsse proportional zum Volumenfluss durch die Zelle. Die Steigungen der dargestellten Fitgeraden unterscheiden sich allerdings nicht signifikant voneinander. So ergibt sich die Steigung der Fitgeraden im Intervall geringer Volumenflüsse ($5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 13 \text{ ml/min}$) zu

$$\Delta(\Delta h)/\Delta(dV/dt) = 330 \pm 40 \text{ min mm}^{-2},$$

im Intervall mittlerer Volumenflüsse ($13 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$) zu

$$\Delta(\Delta h)/\Delta(dV/dt) = 310 \pm 50 \text{ min mm}^{-2},$$

und im Intervall hoher Volumenflüsse ($21 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$) zu

$$\Delta(\Delta h)/\Delta(dV/dt) = 350 \pm 20 \text{ min mm}^{-2}.$$

Eine ebenfalls durchgeführte Analyse der Steighöhe im Vorratsgefäß 1 als Funktion des Volumenflusses unter Verwendung von Wasser im Präparationskreislauf ergibt als Steigung der Fitgeraden

$$\Delta(\Delta h)/\Delta(dV/dt) = 310 \pm 4 \text{ min mm}^{-2}.$$

Damit ergibt sich für das gesamte untersuchte Volumenflussintervall ein relatives Verhältnis der Viskosität der Dispersion zur Wasserviskosität von $(1,05 \pm 0,03) : 1$. Für das Intervall geringer Volumenflüsse ergibt sich ein relatives Viskositätsverhältnis von $(1,06 \pm 0,15) : 1$, für das Intervall mittlerer Flüsse von $(1 \pm 0,18) : 1$ und für das Intervall hoher Flüsse von $(1,13 \pm 0,08) : 1$.

Eine weitergehende Untersuchung des Gleitmechanismus scherorientierter Lagen in Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Zelle ist durch eine Analyse der normierten Auto- bzw. Kreuzkorrelationsfunktionen für die Bewegung des 01-Reflexes in radiale und azimutale Richtung möglich. In Abbildung 5-18 ist eine Auswahl der normierten Autokorrelationsfunktionen der Bewegung des Reflexes in radiale $g^{rr}(\tau)$ (oben) bzw. azimutale Richtung $g^{\phi\phi}(\tau)$ (unten) für Volumenflüsse im untersuchten Intervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ wiedergegeben. Ebenso wie die Frequenz-

spektren in Abbildung 5-3, ergeben sich diese Korrelationsfunktionen als normierte Überlagerung von 800 Einzelfunktionen.

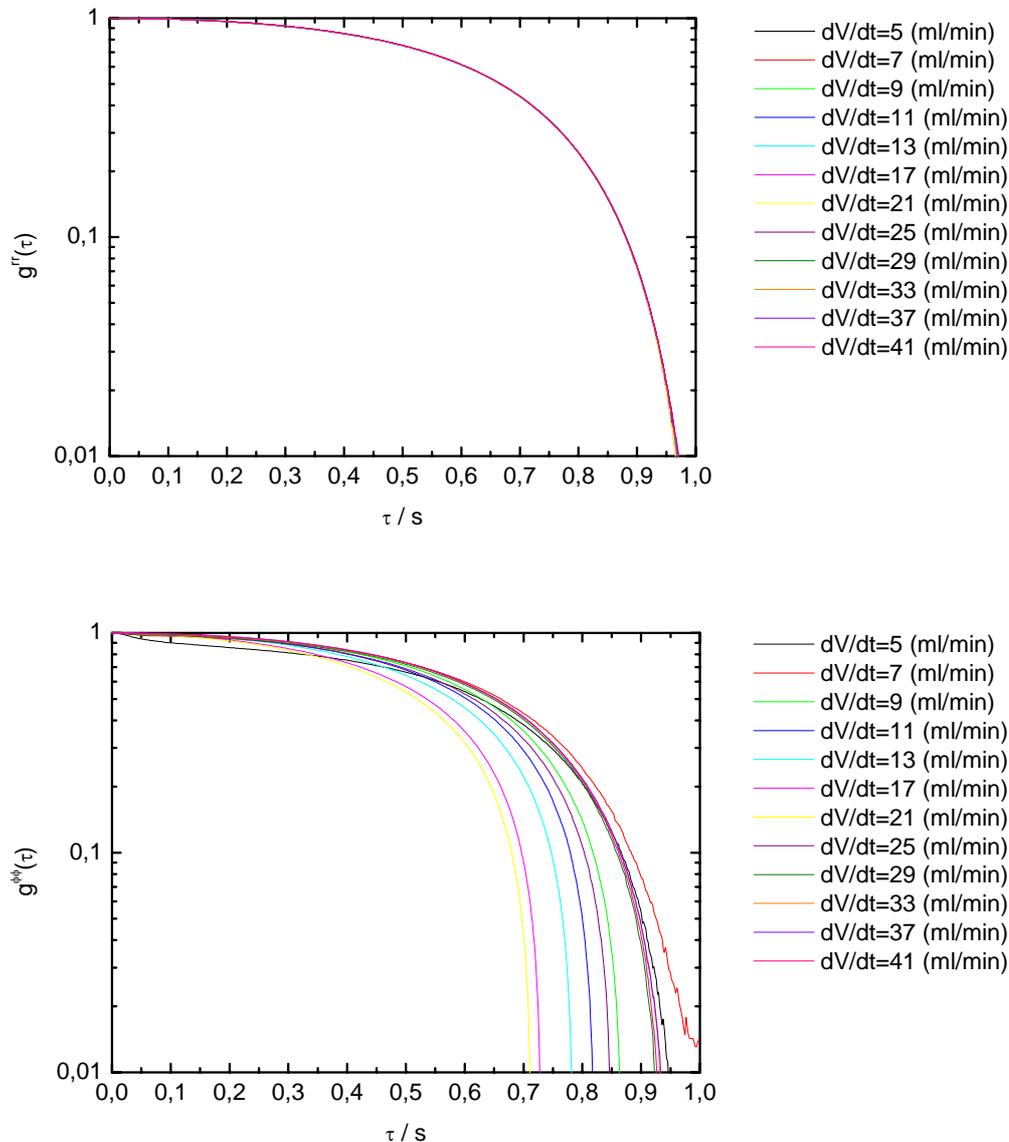


Abbildung 5-18: Normierte Autokorrelationsfunktionen der Bewegung des 01-Reflexes in radiale Richtung $g^r(\tau)$ (oben) bzw. azimutale Richtung $g^\phi(\tau)$ (unten) für Volumenflüsse von $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ durch die Scherzelle.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, weisen die normierten Autokorrelationsfunktionen der Bewegung des Reflexes in radiale Richtung keine signifikante Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle auf. Die Funktionen zeigen eine hohe Autokorrelation der Bewegung im Korrelationszeitintervall $0 \leq \tau \leq 0,5$ s. Für $\tau = 0,5$ s

sind die Autokorrelationsfunktionen auf $g^{rr}(\tau) \approx 0,75$ abgefallen. Anschließend, für Korrelationszeiten $\tau > 0,5$ s, lassen die Funktionen einen starken Abfall in Autokorrelation erkennen. Dieser Abfall wird auf das bereits in Abschnitt 5.1 beschriebene niederfrequente Rauschen für Frequenzen $0 \leq f \leq 2$ Hz in den gemessenen Frequenzspektren zurückgeführt.

Im Gegensatz zur Volumenflussunabhängigkeit der normierten Autokorrelationsfunktionen für die Bewegung des Reflexes in radiale Richtung, zeigen die normierten Autokorrelationsfunktionen der Reflexbewegung in azimuthale Richtung eine signifikante Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle. So ist eine deutliche Abhängigkeit der Korrelationszeit beim Übergang der normierten Autokorrelationsfunktionen vom hoch- zum niederkorrelierten Bereich ersichtlich.

Zur weitergehenden Analyse sind in Abbildung 5-19 die Korrelationszeiten der normierten Autokorrelationsfunktionen für $g^{rr}(\tau) = g^{\phi\phi}(\tau) = 0,75$ als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle dargestellt.

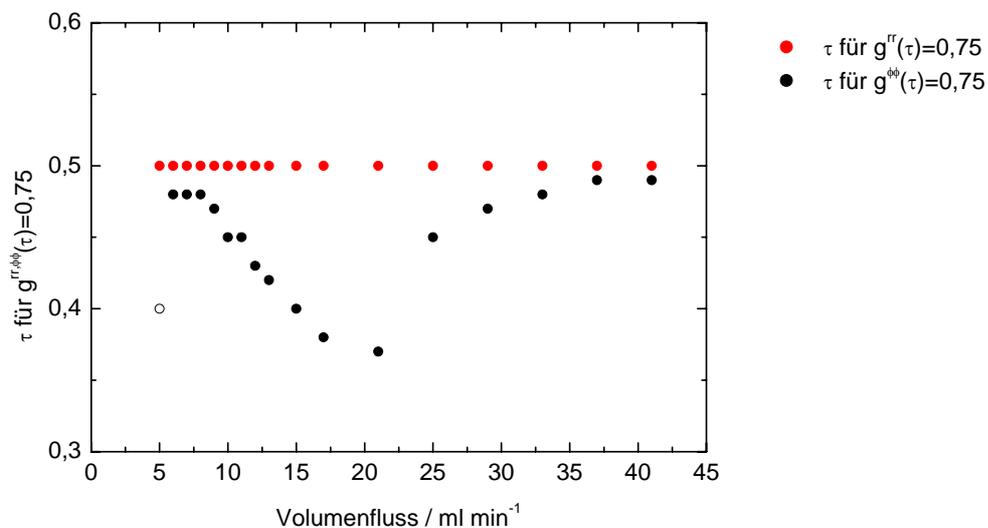


Abbildung 5-19: Korrelationszeiten der normierten Autokorrelationsfunktionen für $g^{rr, \phi\phi}(\tau) = 0,75$ als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle. Der durch den ungefüllten Kreis dargestellte Messwert wurde als Fehlmessung gewertet.

Während die Korrelationszeiten der normierten Autokorrelationsfunktionen für die radiale Bewegung des Reflexes keine Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle zeigen, nehmen sie für die azimuthale Bewegung des Reflexes bei Überschreitung eines Volumenflusses von $dV/dt = 8$ ml/min bis zu einem Volumenfluss

von $dV/dt = 21$ ml/min kontinuierlich ab. Anschließend steigen sie bis zum Volumenfluss von $dV/dt = 41$ ml/min wieder an.

Bei den Kreuzkorrelationsfunktionen $g^{r\phi}(\tau)$ ist ebenfalls eine signifikante Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle zu erkennen. Eine Auswahl der Kreuzkorrelationsfunktionen als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle für das untersuchte Intervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ zeigt Abbildung 5-20.

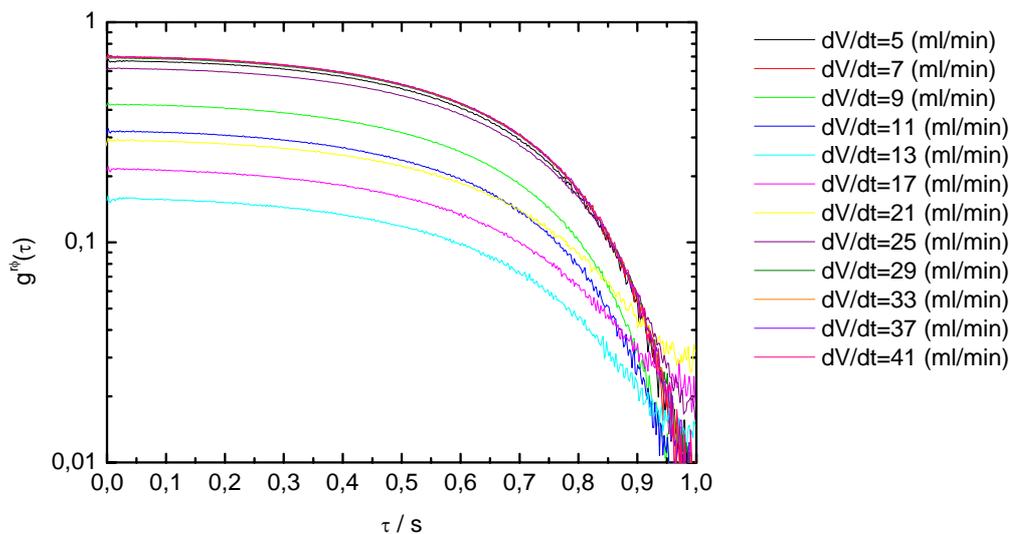


Abbildung 5-20: Kreuzkorrelationsfunktionen $g^{r\phi}(\tau)$ für die radiale und die azimutale Bewegung des 01-Reflexes für Volumenflüsse von $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ durch die Scherzelle.

Betrachtet man die Volumenflussintervalle $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 8 \text{ ml/min}$ sowie $25 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$, so weisen die Funktionen, analog zum Verhalten in Autokorrelation, eine hohe Kreuzkorrelation der Bewegungen im Korrelationszeitintervall $0 \leq \tau \leq 0,5 \text{ s}$ auf, gefolgt von einem Abfall für Korrelationszeiten $\tau > 0,5 \text{ s}$. Eine direkte Beobachtung der Bewegung des 01-Reflexes in der r, ϕ -Ebene für einen Volumenfluss $dV/dt = 8 \text{ ml/min}$ bzw. $dV/dt = 29 \text{ ml/min}$ (vgl. Abbildung 5-1) bestätigt die hohe Kreuzkorrelation der Reflexbewegung in radiale und azimutale Richtung. Für Volumenflüsse $9 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$ tritt dagegen bereits im Korrelationszeitintervall $0 \leq \tau \leq 0,5 \text{ s}$ eine Abnahme der Kreuzkorrelation auf.

Zur Veranschaulichung sind die Autokorrelationsfunktionen $g_{rr}(\tau=0)$, $g_{\phi\phi}(\tau=0)$ sowie die Kreuzkorrelationsfunktionen $g_{r\phi}(\tau=0)$ für die radiale und die azimutale Bewegung des 01-Reflexes als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle im untersuchten Volumenflussintervall in Abbildung 5-21 graphisch dargestellt.

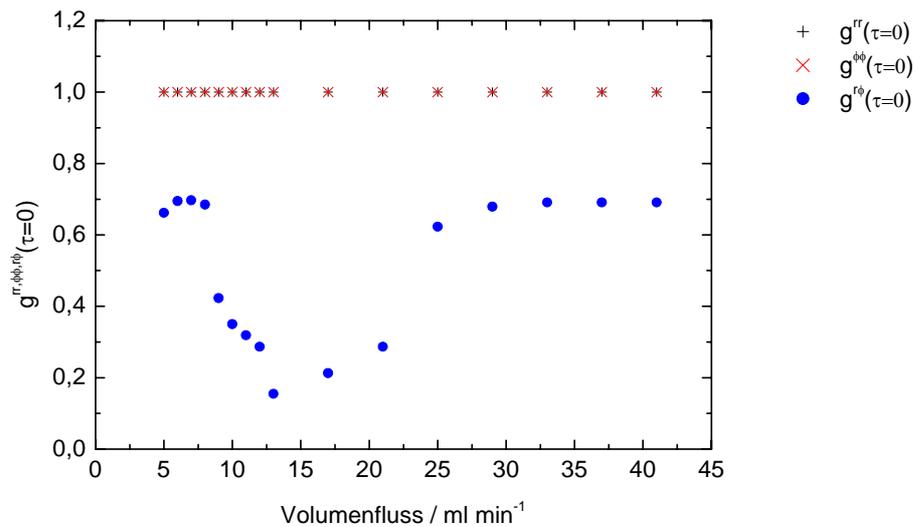


Abbildung 5-21: Autokorrelationsfunktionen $g^{rr}(\tau=0)$, $g^{\phi\phi}(\tau=0)$ und Kreuzkorrelationsfunktionen $g^{r\phi}(\tau=0)$ für die radiale und die azimutale Bewegung des 01-Reflexes der Lagen als Funktion des Volumenflusses durch die Scherzelle im untersuchten Volumenflussintervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$.

Für die Autokorrelationsfunktionen gilt im gesamten untersuchten Volumenflussintervall $g^{rr}(\tau=0) = g^{\phi\phi}(\tau=0) = 1$, die Kreuzkorrelationsfunktionen $g^{r\phi}(\tau=0)$ hingegen zeigen eine signifikante Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle. So bleiben die Kreuzkorrelationsfunktionen $g^{r\phi}(\tau=0)$ für Volumenflüsse im Intervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 8 \text{ ml/min}$ zunächst annähernd konstant, bevor sie bei weiterer Erhöhung bis zu einem Fluss von $dV/dt = 13 \text{ ml/min}$ kontinuierlich abnehmen. Anschließend, im Intervall mittlerer Volumenflüsse ($14 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$), ist lediglich eine geringe Abhängigkeit vom Volumenfluss durch die Scherzelle festzustellen. Im Intervall hoher Volumenflüsse ($25 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$) steigen die Kreuzkorrelationsfunktionen $g^{r\phi}(\tau=0)$ dagegen wieder auf das bereits im Intervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 8 \text{ ml/min}$ erreichte Niveau an.

Das zuvor beschriebene Verhalten der Auto- bzw. Kreuzkorrelationsfunktionen für die radiale und azimutale Bewegung des 01-Reflexes in Abhängigkeit vom Volumenfluss lässt folgende Rückschlüsse auf den Gleitmechanismus scherorientierter Strukturen zu:

- Im Intervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 8 \text{ ml/min}$ sind die periodischen Verzerrungen der Intraebenenstruktur in Bezug auf ihre Rotations- wie auch auf ihre Kompressions-Expansionskomponente in Vortexrichtung sowohl in Auto- wie auch in Kreuzkorrelation hoch korreliert.
- Im Intervall $8 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 13 \text{ ml/min}$ und im Intervall mittlerer Volumenflüsse ($13 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$) findet mit steigendem Volumenfluss durch die Scherzelle eine Abnahme der Autokorrelation für die Rotationskomponente der Verzerrungen der Intraebenenstruktur statt, während die Kompressions-Expansionskomponente konstant bleibt. Analog zu diesem Verhalten nimmt, mit steigendem Volumenfluss durch die Scherzelle, die Kreuzkorrelation zwischen der Rotations- und der Kompressions-Expansionskomponente der Intraebenenverzerrungen ebenfalls ab.
- Das Volumenflussintervall $21 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 41 \text{ ml/min}$ ist wieder durch einen Anstieg der Autokorrelation für die Rotationskomponente der Intraebenenverzerrungen mit steigendem Volumenfluss durch die Scherzelle gekennzeichnet. Analog dazu nimmt auch die Kreuzkorrelation zwischen der Rotations- und der Kompressions-Expansionskomponente der Intraebenenverzerrungen wieder zu.

5.4 Interpretation der Messergebnisse

Die in Abschnitt 5.3 beschriebenen Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen einer im Gleichgewicht bcc-polykristallin geordneten kolloidalen Dispersion sind für die Intervalle geringer, mittlerer und hoher Volumenflüsse durch die Scherzelle jeweils gesondert zu interpretieren.

Im Intervall $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 13 \text{ ml/min}$ lassen die zwei in Abbildung 5-12 dargestellten Phasendiagramme folgende Interpretationen der Untersuchungsergebnisse zu: Für das in der Abbildung oben gezeigte Diagramm ergibt sich für Flüsse von $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 8 \text{ ml/min}$ eine hexagonal geordnete Struktur der Lagenphase. Als Gleitmechanismus dieser Lagenphase ist sowohl ein rastend gleitender wie auch ein frei gleitender Mechanismus möglich (vgl. Abschnitt 2.7). Loose und Ackerson geben die Intensität des 01-Reflexes der hexagonal geordneten Lagenphase als Kriterium zur Differenzierung zwischen diesen Gleitmechanismen an. [104] Da der 01-Reflex in den Streubildern der Dispersion für Volumenflüsse $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 8 \text{ ml/min}$

deutlich zu identifizieren ist, wird der hexagonal geordneten Lagenphase in diesem Intervall ein rastender Gleitmechanismus zugeordnet.

Dieser Interpretation der Phasenverteilung folgend, zeichnet sich die rastend gleitende hexagonal geordnete Lagenphase nach den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen durch einen Gleitmechanismus aus, der durch zeitlich variierende Verzerrungen der Intraebenenstruktur gekennzeichnet ist. Die Verzerrung kann lokal durch eine hoch autokorrelierte Rotationsverzerrung der hexagonal geordneten Struktur in Verbindung mit einer ebenfalls hoch autokorrelierten Kompressions-Expansionsverzerrung der Struktur in Vortexrichtung beschrieben werden. Überdies zeigt sich auch in Kreuzkorrelation eine hohe Korrelation der beiden Verzerrungskomponenten.

Die Interpretation einer hexagonal geordneten Struktur der Lagenphase für geringe Volumenflüsse durch die Scherzelle steht im Einklang mit den von Biehl erzielten Resultaten mikroskopischer Untersuchungen des Phasen- und Scherverhaltens von im Gleichgewicht bcc-geordneten Systemen, die im Falle geringer Scherraten eine hexagonal geordnete Struktur der Lagenphase ergeben haben. Nach Biehls Beobachtungen zeichnet sich diese Lagenphase durch einen rastenden Gleitmechanismus aus, der im zeitlichen Mittel mit einer leichten Kompression ihrer hexagonalen Struktur in Fließrichtung korreliert. Die Beobachtung einer mit der Zeit variierenden Verzerrung der Intraebenenstruktur unter Scherung war Biehl experimentell nicht möglich. [103] Analoge Ergebnisse wurden von Tomita und van de Ven nach Durchführung von Lichtstreuexperimenten an hexagonal geordneten Lagen unter Scherung veröffentlicht. [105]

Als Ergebnis der von Loose und Ackerson durchgeführten Berechnungen des Streubildes von hexagonal geordneten Lagen unter Scherung verschwindet die Intensität des 01-Reflexes dieser Lagen beim Übergang vom rastenden zum freien Gleiten (vgl. Abbildung 2-17). Da dieser Effekt im durchgeführten Experiment für steigende Volumenflüsse im Intervall $8 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 13 \text{ ml/min}$ beobachtet worden ist, wird in diesem Intervall von einem Übergang des Gleitmechanismus hexagonal geordneter Lagen von rastend zu frei gleitend ausgegangen.

Wie die Beobachtungen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen zeigen, wird der beschriebene Übergang von einer Abnahme von Verzerrungen der hexagonal geordneten Lagenstruktur begleitet. Aus diesem Grund ist in Übereinstimmung mit den Folgerungen von Ackerson und Clark [106] als Ergebnis der eigenen experimentellen Untersuchungen ein Übergang im Gleitme-

chanismus hexagonal geordneter Lagen von rastend zu frei gleitend abzuleiten, der mit einem Abbau von zeitlich veränderlichen Verzerrungen der Intraebenenstruktur verbunden ist. Eine im zeitlichen Mittel vorliegende Kompression der Intraebenenanordnung von Teilchen in Fließrichtung, wie sie von anderen Autoren beschrieben wurde [103,105], kann hingegen nicht ausgeschlossen werden.

Darüber hinaus deutet eine Analyse der in Abbildung 5-18 und Abbildung 5-20 dargestellten Auto- bzw. Kreuzkorrelationsfunktionen für die Bewegung des 01-Reflexes hexagonal geordneter Lagen darauf hin, dass der Übergang im Gleitmechanismus von rastend zu frei gleitend mit einem Verlust der Autokorrelation für die Rotationskomponente der Verzerrungen der Intraebenenstruktur verbunden ist, die Kompressions-Expansionskomponente in Vortexrichtung hingegen konstant bleibt. Die Kreuzkorrelation zwischen der Rotations- und der Kompressions-Expansionskomponente der Intraebenenverzerrungen nimmt ebenfalls ab.

Das in Abbildung 5-12 unten gezeigte Phasendiagramm deutet, im Gegensatz zu dem oben dargestellten Diagramm, für Volumenflüsse $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 8 \text{ ml/min}$ auf eine Phasenverteilung hin, die aus scherorientierten, zur Fließrichtung verzwillingten, bcc-geordneten Kristalliten besteht und an deren Korngrenzen unter Scherung Keime mit verzerrter hexagonal geordneter Struktur existieren. Diese Interpretation steht im Einklang mit experimentellen Ergebnissen von Ackerson et al. sowie Ackerson und Clark, die bereits auf eine derartige Struktur für sehr geringe Scherraten in im Gleichgewicht bcc-geordneten Systemen mittels Analyse von Lichtstreuuntersuchungen geschlossen haben. [89,106]

Die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate der Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen für Volumenflüsse $5 \text{ ml/min} \leq dV/dt \leq 8 \text{ ml/min}$ weisen bei Annahme einer derartigen Phasenverteilung auf einen Mechanismus hin, der sich durch Korngrenzenströmungen in Keimen mit verzerrter hexagonal geordneter Struktur auszeichnet. Mit steigendem Volumenfluss nimmt der Volumenanteil dieser Keime in der Phasenverteilung zu. Ein auf diese Weise erfolgreicher Gleitmechanismus in im Gleichgewicht bcc-polykristallin geordneten Systemen ist bereits von Ackerson und Clark nach der Auswertung von Lichtstreuuntersuchungen vorgeschlagen worden. [107]

Nach den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit ist, dieser Interpretation folgend, der Gleitmechanismus im Gleichgewicht bcc-geordneter Strukturen für geringe Volumenflüsse durch eine mit der Zeit variierende Verzerrung

der Intraebenenanordnung von Teilchen in hexagonal geordneten Korngrenzen zwischen verzwilligten bcc-geordneten Strukturen gekennzeichnet.

Die Verzerrung der Intraebenenstruktur ist durch das von Ackerson und Clark vorgeschlagene Modell des Gleitmechanismus im Gleichgewicht bcc-geordneter Strukturen gut erklärbar (vgl. Abbildung 2-31). Danach entsteht an der Korngrenze der beiden verzwilligten Kristallite eine verzerrte hexagonal geordnete Struktur, die sich durch einen rastenden Gleitmechanismus in Fließrichtung fortbewegt, bei dem der eine Kristallit auf Kosten des anderen wächst. Ein damit verbundenes Wandern der Korngrenze in Vortexrichtung führt sowohl zu einer Rotationsverzerrung der hexagonalen Struktur als auch zu einer Kompressions-Expansionsverzerrung in Vortexrichtung. Darüber hinaus steht die beobachtete hohe Auto- bzw. Kreuzkorrelation der Verzerrungen im Einklang mit dieser Modellvorstellung.

Gestützt wird diese Interpretation weiterhin durch Simulationen des Nichtgleichgewichts-Phasenverhaltens von Stevens und Robbins, die im Falle bcc-geordneter Gleichgewichtsstrukturen einen über Korngrenzen zwischen verzwilligten bcc-geordneten Lagen vermittelten Gleitmechanismus für geringe Scherraten vorher-sagen. [22] Zeitlich veränderliche Verzerrungen der hexagonal geordneten Korngrenzen unter dem Einfluss eines scherenden Feldes wurden experimentell bisher jedoch nicht beobachtet.

Im Volumenflussintervall $8 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 13 \text{ ml/min}$ wird eine Abnahme des Anteils von bcc-geordneten Strukturen in der Phasenverteilung der Dispersion mit steigendem Volumenfluss beobachtet. Somit kann, dieser Interpretation folgend und in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Ackerson und Clark, die eine Phasenumwandlung von bcc-geordneten Strukturen in eine hexagonale Ordnung bei Erhöhung der Scherrate in im Gleichgewicht bcc-polykristallin geordneten Systemen unter Scherung beobachtet haben [106], in diesem Intervall mit steigendem Fluss durch die Scherzelle von einem Phasenübergang bcc-geordneter Bereiche in eine hexagonal geordnete Struktur ausgegangen werden.

Über die beiden zuvor beschriebenen Interpretationen hinaus ist, in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Imhof et al. [87], zur Erklärung der in diesem Intervall erhaltenen Messergebnisse ein Modell vorstellbar, das sich durch eine Koexistenz von scherorientierten kristallin geordneten Clustern und einer hexagonal geordneten Matrix auszeichnet. Bewegungen des 01-Reflexes ließen sich in diesem Zusammenhang durch eine geringfügige Desorientierung der Cluster zur Fließrichtung erklären. Da das Auftreten dieser Cluster in der hexagonal geordneten

Matrix keiner Regelmäßigkeit unterliegen sollte, ist eine hohe Autokorrelation der Reflexbewegungen, wie sie im durchgeführten Experiment beobachtet wurde, mit dieser Modellvorstellung jedoch nicht vereinbar.

Im Intervall mittlerer Volumenflüsse ($13 \text{ ml/min} < dV/dt \leq 21 \text{ ml/min}$) zeigen beide in Abbildung 5-12 dargestellten Phasendiagramme eine hexagonal geordnete Struktur der Lagenphase. Da die Streubilder der Dispersion keine signifikante Intensität des 01-Reflexes zeigen, wird der Gleitmechanismus der Lagenphase in diesem Intervall als frei gleitend interpretiert.

Die Messergebnisse im Intervall hoher Volumenflüsse durch die Scherzelle sind von den zuvor beschriebenen, in den Intervallen geringer und mittlerer Volumenflüsse gewonnenen Ergebnissen der Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Strukturen abweichend zu interpretieren. Im Intervall hoher Volumenflüsse zeigt die beobachtete Lagenphase analog zum Intervall mittlerer Flüsse eine hexagonal geordnete Struktur, die Untersuchungen zum Gleitmechanismus scherorientierter Lagen weisen jedoch auf eine zeitlich variierende Kompressions-Expansionsverzerrung in Vortexrichtung wie auch auf eine Rotationsverzerrung der Intraebenenstruktur unter Scherung hin. Aus der in diesem Volumenflussintervall beobachteten signifikanten Reduzierung der mittleren Auslenkungen bei der Bewegung des 01-Reflexes gegenüber dem Intervall geringer Volumenflüsse ist eine geringere Verzerrung der Intraebenenstruktur im Intervall hoher Volumenflüsse durch die Scherzelle abzuleiten.

Die bereits in Abschnitt 5.3 beschriebene Form der Frequenzspektren in diesem Intervall deutet auf die scherinduzierte Anregung einer Eigenschwingung der Lagenphase hin. Unter dem Einfluss eines Scherfeldes sind bereits von Palberg und Streicher Eigenschwingungen in kristallin geordneten kolloidalen Systemen für sehr geringe Scherraten beobachtet worden. [20] Dagegen wurden von Ackerson und Clark Eigenschwingungen in hexagonal geordneten Lagen bei der Realisierung hoher Scherraten beschrieben. [106] Interpretiert wurden diese Schwingungen als an die Fließbewegung gekoppelte transversale Schwingungen hexagonal geordneter Lagen mit Auslenkung in Fließrichtung und Wellenvektor in Vortexrichtung. Über longitudinale Schwingungen wurde nicht berichtet.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Ergebnisse deuten auf eine Rotationsbewegung sowie auf eine transversale Bewegung mit Auslenkung in Vortexrichtung hin. Schwingungsmodi dieser Art könnten durch Koppelung an transversale Schwingungen in Fließrichtung angeregt werden. Als Anregungsfrequenz

von an die Fließbewegung gekoppelten Schwingungen kann die mittlere Scherrate im System betrachtet werden. Diese steigt mit zunehmendem Volumenfluss durch die Scherzelle an. Dieser Interpretation folgend, lässt sich aus den in Abbildung 5-15 für das Intervall hoher Flüsse dargestellten Frequenzspektren eine Resonanz der beobachteten Eigenschwingung hexagonal geordneter Lagen bei einem Fluss von $dV/dt \approx 29 \text{ ml/min}$ ablesen. Als Resonanzfrequenz der Eigenschwingung ergibt sich $f \approx 3 \text{ Hz}$ für die transversale Schwingungsbewegung sowie $f \approx 7 \text{ Hz}$ für die Rotationsbewegung.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Scherverhalten im thermodynamischen Gleichgewicht bcc-polykristallin geordneter kolloidaler Dispersionen in Abhängigkeit vom experimentell durch eine Rohrströmung vorgegebenen Volumenfluss unter Anwendung verschiedener, auf Lichtstreuung basierender Untersuchungsmethoden analysiert. Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen können in zwei Bereiche untergliedert werden.

Der erste Teil beinhaltet eine eingehende Untersuchung des Fließverhaltens kolloidaler Dispersionen in einer Rohrströmung zylindrischer Geometrie. Dabei ist es als Weiterführung der von Würth durchgeführten Untersuchungen zur Strukturentwicklung unter Scherung durch Lösung der Navier-Stokes-Gleichung erstmalig gelungen, das Fließverhalten von in Mehrphasenkoexistenz innerhalb einer Rohrströmung auftretenden kolloidalen Strukturen durch eine direkte Analyse ihrer Geschwindigkeitsprofile zu bestimmen. Obwohl das Fließverhalten des Gesamtsystems durch Scherverdünnung gekennzeichnet ist, die lediglich beim Auftreten einer neuen Struktur in der Phasenverteilung unterbrochen wird, konnte durch einen qualitativen Vergleich von theoretisch berechneten und experimentell gemessenen Geschwindigkeitsprofilen nachgewiesen werden, dass sowohl die zweidimensional wie auch die fluid geordnete Phase Newtonsches Fließverhalten zeigt. Durch Berechnung der Volumenflussanteile von in einer stationären Verteilung koexistierenden Einzelphasen ist es in dieser Arbeit gelungen, die Viskosität des Gesamtsystems in Abhängigkeit von der Phasenverteilung der Dispersion qualitativ zu bestimmen und die von Würth beschriebene Scherverdünnung auf die scherinduzierten Phasenumwandlungen der Dispersion zurückzuführen.

Der zweite Teil der Arbeit umfasst die Beschreibung und Auswertung einer detaillierten Untersuchung des Gleitmechanismus scherorientierter Lagen unter Fluss durch eine Rechteckzelle mit Hilfe einer Analyse der zeitabhängigen Bewegung des 01-Reflexes hexagonal geordneter Strukturen. Ein nicht-Newtonsches Fließverhalten der Dispersion wurde dabei nicht beobachtet.

Im Intervall geringer Volumenflüsse lassen die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchung zwei Interpretationen zu. Zum einen ist ein rastend gleitender Mechanismus einer hexagonal geordneten Lagenphase vorstellbar, der durch eine scherinduzierte Verzerrung der Ebenenstruktur gekennzeichnet ist. Die beobachtete Bewegung des Reflexes ist in diesem Fall im Ortsraum als zeitlich variierende

Verzerrung zu interpretieren, die sich durch eine Rotationskomponente, gekoppelt mit einer Kompressions-Expansionskomponente in Vortexrichtung, auszeichnet. Beide Komponenten sind sowohl in Auto- als auch in Kreuzkorrelation hoch korreliert. Diese Interpretation befindet sich im Einklang mit Ergebnissen mikroskopischer Untersuchungen von im Gleichgewicht bcc-geordneten Systemen unter Scherung von Biehl, die im Bereich kleiner Scherraten eine hexagonal geordnete Struktur der Lagenphase ergeben haben. Die Beobachtung einer mit der Zeit variierenden Verzerrung der Lagenstruktur war Biehl experimentell nicht möglich.

Zum anderen ist eine Phasenverteilung der Dispersion, bestehend aus scherorientierten, zur Fließrichtung verzwillingten bcc-geordneten Strukturen und scherorientierten, hexagonal geordneten Keimen, vorstellbar. Die Reflexbewegung lässt in diesem Fall auf einen Gleitmechanismus schließen, der durch eine scherinduzierte Verzerrung der Intraebenenanordnung von Teilchen in hexagonal geordneten Keimen gekennzeichnet ist. Diese Interpretation steht im Einklang mit einer von Ackerson und Clark vorgeschlagenen Modellvorstellung, nach der ein rastender Gleitmechanismus in bcc-geordneten Strukturen über Korngrenzen mit einer verzerrten hexagonal geordneten Struktur bewirkt wird. Theoretisch ist dieses Modell von Stevens und Robbins durch Simulationsrechnungen bereits bestätigt worden, durch experimentelle Belege konnte es bisher jedoch nicht gestützt werden.

Bei Erhöhung des Volumenflusses über den zuvor beschriebenen Bereich hinaus, weisen die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen auf einen Übergang im Gleitmechanismus scherorientierter Lagen von rastend zu frei gleitend hin, der mit einem Abbau von Verzerrungen der Lagenstruktur korreliert. Nach einer eingehenden Analyse der Bewegung des 01-Reflexes hexagonal geordneter Strukturen konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass der Übergang im Gleitmechanismus der Lagenphase vom verzerrten zum unverzerrten Gleiten mit einem Verlust der Autokorrelation für die Rotationskomponente der Intraebenenverzerrung verbunden ist, während die Kompressions-Expansionskomponente erhalten bleibt. Die aus der zeitlichen Analyse der Reflexbewegung gebildeten Frequenzspektren weisen zudem darauf hin, dass der beschriebene Übergang bei Überschreitung einer kritischen Scherrate stattfindet.

Im Bereich hoher Volumenflüsse lassen die Reflexbewegungen auf die scherinduzierte Anregung einer Eigenschwingung in frei gleitenden, hexagonal geordneten Lagen schließen. Die Schwingungsbewegung lässt sich als eine Rotationsbewegung,

gekoppelt mit einer transversalen Bewegung der kolloidalen Teilchen mit Auslenkung in Vortexrichtung, beschreiben.

7 Anhang

7.1 Geschwindigkeitsprofil für Mehrphasenfluss

Die Navier-Stokes-Gleichung in Zylinderkoordinaten lautet: ⁴⁶

$$\eta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} v(r) \right) = - \frac{\partial p}{\partial z}. \quad (7-1)$$

Bezeichnet r_{Innen} bzw. $r_{\text{Außen}}$ den Innen- bzw. Außenradius einer Einzelphase, so folgt nach Integration von $r = r_{\text{Innen}}$ bis r :

$$\begin{aligned} r \frac{\partial}{\partial r} v(r) \Big|_{r=r_{\text{Innen}}}^r &= - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial z} (r^2 - r_{\text{Innen}}^2) \\ \Leftrightarrow r \frac{\partial}{\partial r} v(r) - r_{\text{Innen}} \frac{\partial}{\partial r} v(r = r_{\text{Innen}}) &= - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial z} (r^2 - r_{\text{Innen}}^2) \\ \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial r} v(r) &= \frac{r_{\text{Innen}}}{r} \frac{\partial}{\partial r} v(r = r_{\text{Innen}}) - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial z} \left(r - \frac{r_{\text{Innen}}^2}{r} \right). \end{aligned} \quad (7-2)$$

Nach weiterer Integration von r bis $r = r_{\text{Außen}}$ folgt:

$$\begin{aligned} v(r) \Big|_r^{r=r_{\text{Außen}}} &= r_{\text{Innen}} \int_r^{r=r_{\text{Außen}}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} v(r = r_{\text{Innen}}) dr - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial z} \int_r^{r=r_{\text{Außen}}} r - \frac{1}{r} r_{\text{Innen}}^2 dr \\ \Leftrightarrow v(r = r_{\text{Außen}}) - v(r) &= r_{\text{Innen}} \ln \left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r} \right) \frac{\partial}{\partial r} v(r = r_{\text{Innen}}) \\ &\quad - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial z} \left(\frac{1}{2} (r_{\text{Außen}}^2 - r^2) - \ln \left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r} \right) r_{\text{Innen}}^2 \right) \end{aligned}$$

⁴⁶ Im Gegensatz zur häufig in der Literatur verwendeten Formulierung der Gleichung besitzt der Druckterm in der hier gewählten Darstellung ein positives Vorzeichen.

$$\Leftrightarrow v(r) = v(r = r_{\text{Außen}}) - r_{\text{Innen}} \ln\left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r}\right) \frac{\partial}{\partial r} v(r = r_{\text{Innen}}) + \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial z} (r_{\text{Außen}}^2 - r^2) - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial z} r_{\text{Innen}}^2 \ln\left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r}\right). \quad (7-3)$$

Auflösen der Gleichung 7-3 nach $\partial v(r)/\partial r$ für $r = r_{\text{Innen}}$ ergibt:

$$\frac{\partial}{\partial r} v(r = r_{\text{Innen}}) = -\frac{v(r = r_{\text{Innen}})}{r_{\text{Innen}}} \left(\ln\left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r_{\text{Innen}}}\right)\right)^{-1} + \frac{v(r = r_{\text{Außen}})}{r_{\text{Innen}}} \left(\ln\left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r_{\text{Innen}}}\right)\right)^{-1} + \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial z} \frac{(r_{\text{Außen}}^2 - r_{\text{Innen}}^2)}{r_{\text{Innen}}} \left(\ln\left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r_{\text{Innen}}}\right)\right)^{-1} - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial z} r_{\text{Innen}}. \quad (7-4)$$

Nach Einsetzen von Gleichung 7-4 in Gleichung 7-3 erhält man:

$$v(r) = v(r = r_{\text{Außen}}) - r_{\text{Innen}} \ln\left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r}\right) \left(-\frac{v(r = r_{\text{Innen}})}{r_{\text{Innen}}} \left(\ln\left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r_{\text{Innen}}}\right)\right)^{-1} + \frac{v(r = r_{\text{Außen}})}{r_{\text{Innen}}} \left(\ln\left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r_{\text{Innen}}}\right)\right)^{-1} - r_{\text{Innen}} \ln\left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r}\right) \left(+\frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial z} \frac{(r_{\text{Außen}}^2 - r_{\text{Innen}}^2)}{r_{\text{Innen}}} \left(\ln\left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r_{\text{Innen}}}\right)\right)^{-1} - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial z} r_{\text{Innen}} \right) + \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial z} (r_{\text{Außen}}^2 - r^2) - \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial z} r_{\text{Innen}}^2 \ln\left(\frac{r_{\text{Außen}}}{r}\right). \quad (7-5)$$

Für $r_{\text{Außen}} = R$, $r_{\text{Innen}} = R_{\text{Kern}}$, $v(r = r_{\text{Außen}} = R) = 0$ sowie $v(r = r_{\text{Innen}}) = v_{\text{Kern}}$ folgt:

$$v(r) = v_{\text{Kern}} \ln\left(\frac{R}{r}\right) \left(\ln\left(\frac{R}{R_{\text{Kern}}}\right)\right)^{-1} - \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial z} (R^2 - R_{\text{Kern}}^2) \ln\left(\frac{R}{r}\right) \left(\ln\left(\frac{R}{R_{\text{Kern}}}\right)\right)^{-1} + \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial z} (R^2 - r^2). \quad (7-6)$$

7.2 Volumenanteil der Lagenphase

Für den Volumenflussanteil der Lagenphase in Zylinderkoordinaten gilt:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Lagen}} = \int_0^{2\pi} \int_{R_{\text{Kern}}}^R rv(r) dr d\varphi. \quad (7-7)$$

Einsetzen von

$$v(r) = \frac{\Delta p}{4l\eta_{\text{Lagen}}} (R^2 - r^2) \quad (7-8)$$

in Gleichung 7-7 ergibt:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Lagen}} = \int_0^{2\pi} \int_{R_{\text{Kern}}}^R \frac{\Delta p}{4l\eta_{\text{Lagen}}} r dr d\varphi = \int_0^{2\pi} \int_{R_{\text{Kern}}}^R (R^2 r - r^3) dr d\varphi. \quad (7-9)$$

Nach Integration über den Winkel φ folgt:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Lagen}} = \frac{\pi\Delta p}{2l\eta_{\text{Lagen}}} \int_{R_{\text{Kern}}}^R (R^2 r - r^3) dr. \quad (7-10)$$

Das Integral über den Radius r lässt sich in zwei Integrale zerlegen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Lagen}} &= \frac{\pi\Delta p}{2l\eta_{\text{Lagen}}} \left(R^2 \int_{R_{\text{Kern}}}^R r dr - \int_{R_{\text{Kern}}}^R r^3 dr \right) \\ \Leftrightarrow \left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Lagen}} &= \frac{\pi\Delta p}{2l\eta_{\text{Lagen}}} \left(R^2 \frac{1}{2} (R^2 - R_{\text{Kern}}^2) - \frac{1}{4} (R^4 - R_{\text{Kern}}^4) \right) \\ \Leftrightarrow \left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{Lagen}} &= \frac{\pi\Delta p}{2l\eta_{\text{Lagen}}} \left(\frac{1}{2} (R^4 - R^2 R_{\text{Kern}}^2) - \frac{1}{4} (R^4 - R_{\text{Kern}}^4) \right) \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{dV}{dt} \right)_{\text{Lagen}} = \frac{\pi \Delta p}{2 \ln_{\text{Lagen}}} \left(\frac{1}{4} R^4 - \frac{1}{2} R^2 R_{\text{Kern}}^2 + \frac{1}{4} R_{\text{Kern}}^4 \right)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{dV}{dt} \right)_{\text{Lagen}} = \frac{\pi \Delta p}{2 \ln_{\text{Lagen}}} \left(\frac{1}{4} (R^2 - R_{\text{Kern}}^2)^2 \right) = \frac{\pi \Delta p}{8 \ln_{\text{Lagen}}} (R^2 - R_{\text{Kern}}^2)^2. \quad (7-11)$$

8 Literaturverzeichnis

- 1 A. K. Sood, K. F. Kelton, F. Yonezawa, *Solid state physics*, New York, Academic Press (1991)
- 2 V. J. Anderson, H. N. W. Lekkerkerker, *Insights into phase transition kinetics from colloidal science*, Nature **416**, 811 (2002)
- 3 R. S. Jardine, P. Bartlett, *Synthesis of non-aqueous fluorescent hard-sphere polymer colloids*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **211**, 127-132 (2002)
- 4 E. Bartsch, T. Eckert, C. Pies, H. Sillescu, *The effect of free polymer on the glass transition dynamics of microgel colloids*, Journal of Non-Crystalline Solids **307-310**, 802-811 (2002)
- 5 A. Yethiraj, A. van Blaaderen, *A colloidal model system with an interaction tuneable from hard sphere to soft and dipolar*, Nature **421**, 513-517 (2003)
- 6 T. Palberg, M. Würth, R. Simon, P. Leiderer, *Colloidal suspensions as model liquid and solids*, Prog. Coll. Polym. Sci. **96**, 62-71 (1994)
- 7 W. Van Meegen, P. N. Pusey, P. Bartlett, *Phase behaviour of dispersions of hard spherical particles*, Phase Transitions, 207-227 (1990)
- 8 W. van Meegen: *Crystallization and the glass transition in suspensions of hard colloidal spheres*, Transport Theory and Statistical Phys. **24**, 1017 – 1051 (1995)
- 9 D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, L. K. Cotter, B. J. Ackerson: *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1733 (1986)
- 10 A. P. Gast, Y. Monovoukas: *A new growth instability in colloidal crystallization*, Nature **351**, 552 (1991)
- 11 K. Schätzel, B. J. Ackerson, *Observation of density fluctuations during crystallization*, Phys. Rev. Lett. **68**, 337-340 (1992)

-
- 12 P. M. Chaikin, J. M. diMiglio, W. D. Dozier, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, *Colloidal crystals* in Physics of complex and supermolecular fluids, S. A. Safran, N. A. Clark (Hrsg.), 65-81, New York, Wiley-Interscience (1987)
- 13 L. K. Cotter, N. A. Clark, *Density fluctuation dynamics in a screened coulomb colloid: Comparison of the liquid and bcc crystal phases*, J. Chem Phys. **86**, 6616 (1987)
- 14 S. Ashdown, I. Markovic, R. H. Ottewill, P. Lindner, R. C. Oberthur, A. R. Rennie, *Small-angle neutron-scattering studies on ordered polymer colloid dispersion*, Langmuir **6**, 303-307 (1990)
- 15 H. Versmold, P. Lindner, *Reinterpretation of small-angle neutron scattering studies of an ordered colloidal dispersion*, Langmuir **10** (9), 3043-3045 (1994)
- 16 M. D. Haw, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, *Direct observation of oscillatory-shear-induced order in colloidal suspensions*, Phys. Rev. E **57**, 6859-6864 (1998)
- 17 B. van der Vorst, D. van den Ende, N. J. J. Aelmanns, J. Mellema, *Shear viscosity of an ordering latex suspension*, Phys. Rev. E **56**, 3119-3126 (1997)
- 18 M. C. Newstein, H. Wang, N. P. Balsara, A. A. Lefebvre, Y. Shnidman, H. Watanabe, K. Osaki, T. Shikata, H. Niwa, Y. Morishima, *Microstructural changes in a colloidal liquid in the shear thinning and shear thickening regimes*, J. Chem. Phys. **111**, 4827-4838 (1999)
- 19 B. J. Ackerson, *Shear melting of colloidal crystals*, Physica A **128**, 221 (1983)
- 20 T. Palberg, K. Streicher, *Resonant stick-slip motion in a colloidal crystal*, Nature **367**, 51-54 (1994)
- 21 T. Palberg, M. Würth, *Elastic and plastic response of colloidal crystals subjected to alternating inhomogeneous electric fields*, J. Coll. Int. Sci. **167**, 221-223 (1994)
- 22 M. J. Stevens, M. O. Robbins, *Simulations of shear-induced melting and ordering*, Phys. Rev. E **48** (5), 3778 (1993)

-
- 23 T. Yamada, S. Nosé, *Two-phase coexistence of string and liquid phases: Nonequilibrium molecular-dynamics simulations of couette flow*, Phys. Rev. A **42**, 6282-6284 (1990)
- 24 W. Xue, G. S. Grest, *Shear-induced alignment of colloidal particles in the presence of a shear flow*, Phys. Rev. Lett. **64**, 419-422 (1990)
- 25 S. R. Rastogi, N. J. Wagner, *Massively parallel non-equilibrium brownian dynamics simulations for complex fluids: The rheology of brownian suspensions*, Comp. Chem. Eng. **19**, 693-718 (1995)
- 26 S. R. Rastogi, N. J. Wagner, S. R. Lustig, *Rheology, self-diffusion and microstructure of charged colloids under simple shear by massively non-equilibrium brownian dynamics*, J. Chem. Phys. **104**, 9234-9248 (1996)
- 27 T. Palberg, M. Würth, *Multiphase coexistence in an optical model capillary viscosimeter*, J. Phys. I (France) **6**, 237-244 (1996)
- 28 T. Palberg, M. Würth, *Multiphase coexistence and non-linear rheology of colloidal dispersions as observed in a model capillary viscosimeter*, J. Phys. I France **6**, 237-244 (1996)
- 29 S. v. Hünerbein, M. Würth, T. Palberg, *Microscopic mechanism of non-linear rheology of crystalline colloidal dispersions*, Prog. Coll. Polym. Sci. **100**, 241-245 (1996)
- 30 G. Brezesinski, H. J. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide – Physikalisch-chemische Grundlagen*, Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag GmbH (1993)
- 31 J. T. G. Overbeek, *Technical applications of colloid science in Emulsions, lattices, dispersions*, P. Becher, M. N. Yudenfreund (Hrsg.), New York, Dekker Verlag (1978)
- 32 M Antonetti, D. Horn, R. Iden, R. Müller-Mall, E. Winkler, *Kolloide*, Informationsbroschüre, BASF AG (1992)
- 33 D. H. Everett, *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*, Darmstadt, Steinkopff-Verlag (1992)

-
- 34 H. C. Hamaker, *The London – Van-der-Waals attraction between spherical particles*, *Physica* **4**, 1058-1072 (1937)
- 35 M. Born, J. E. Mayer, *Zur Gittertheorie der Ionenkristalle*, *Zeitschrift für Physik* **75**, 1-18 (1931)
- 36 E. J. W. Verwey, J. T. Overbeek, *Theory of stability of lyophobic colloids*, Amsterdam, Elsevier Verlag (1948)
- 37 P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg, *Comparison of colloidal effective charges from different experiments*, *J. Chem. Phys.* **116**, 10981–10988 (2002)
- 38 Y. Monovoukas, A. P. Gast, *The experimental phase diagram of charged colloidal suspensions*, *J. Coll. Int. Sci.* **128**, 533-548 (1989)
- 39 P. N. Pusey, W. van Megen, *Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres*, *Nature* **320**, 340-342 (1986)
- 40 W. C. K. Poon, P. N. Pusey, *Phase transitions of spherical colloids* in Observation, prediction and simulation of phase transitions in complex fluids, M. Baus et al. (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, 3-51 (1995)
- 41 B. J. Ackerson, *When order is disordered*, *Nature* **365**, 11 (1993)
- 42 R. J. Hunter, *Zeta potential in colloidal science*, London, Academic Press (1981)
- 43 R. J. Hunter, *Foundations of colloid science*, Oxford, New York, Oxford University Press (1993)
- 44 D.L. Chapman, *A Contribution to the theory of electroncapillarity*, *Phil. Mag.* **25** (6), 475 (1913)
- 45 G. Gouy, *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*, *J. Phys. Radium* **9**, 457 (1910)
- 46 P. Debye, E. Hückel, *Bemerkungen zu einem Satze über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit suspendierter Teilchen*, *Physik. Zeitschrift* **25**, 49 (1924)

-
- 47 S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales, P. Pincus, D. Hone, *Charge renormalization, osmotic pressure and bulk modulus of colloidal crystals*, Theory, J. Chem. Phys. **80**, 5776 (1984)
- 48 E. Trizac, M. Aubouy, L. Bocquet, *Analytical estimate of effective charges at saturation in Poisson-Boltzmann cell models*, Journal of Physics: Condensed Matter **15**, 291 (2003)
- 49 L. Belloni, *Electrostatic interactions in colloidal solutions: Comparison between primitive and one-component models*, J. Chem. Phys. **85**, 519 (1986)
- 50 L. Belloni, *Ionic condensation and charge renormalization in colloidal suspensions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **140**, 227-243 (1998)
- 51 F. Bitzer, T. Palberg, H. Löwen, R. Simon, P. Leiderer, *Dynamical test of interaction potentials for colloidal suspensions*, Phys. Rev. E **50**, 2821-2826 (1994)
- 52 M. O. Robbins, K. Kremer, G. S. Grest, *Phase diagram and dynamics of Yukawa systems*, J. Chem. Phys. **88**, 3286-3312 (1988)
- 53 T. Palberg, W. Mönch, F. Bitzer, R. Piazza, T. Bellini, *Freezing transition for colloids with adjustable charge: A test of charge renormalization*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4555-4558 (1995)
- 54 E. Trizac, L. Bocquet, M. Aubouy, H. H. v. Grunberg, *Alexander's prescription for colloidal charge renormalization*, Langmuir **19**, 4027 (2003)
- 55 M. Würth, F. Culis, J. Schwarz, P. König, T. Palberg, P. Leiderer, *Growth kinetics of body centered cubic colloidal crystals*, Phys. Rev. E **52**, 6415-6423 (1995)
- 56 Das Foto wurde von Dr. Christian Sinn zur Verfügung gestellt.
- 57 P. Wette, *Eigenschaften kolloidaler Festkörper: Nanokristalle, Mischkristalle, Gläser*, Diplomarbeit, Mainz (2000)

58 C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, 16. Aufl., Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Springer-Verlag (1989)

59 R. B. Bird, G. C. Dai, B. J. Yarusso, *The rheology and flow of viscoplastic materials*, Rev. Chem. Eng. **1**, 1-70 (1983)

60 G. Lagaly, H. M. Köster, *Tone und Tonminerale* in Tonminerale und Tone, K. Jasmund, G. Lagaly (Hrsg.), Darmstadt, Steinkopff Verlag (1993)

61 G. Lagaly, *Reaktionen der Tonminerale* in Tonminerale und Tone, K. Jasmund, G. Lagaly (Hrsg.), Darmstadt, Steinkopff Verlag (1993)

62 K. A. Czurda, J. F. Wagner, *Tone in der Umwelttechnik*, Karlsruhe, Schriftenreihe Angewandte Geologie (1988)

63 F. G. Zeiger, *Beständigkeit von tonigen Deponieabdichtungen im Kontakt mit Deponiesickerwasser und organischen Prüflüssigkeiten*, Karlsruhe, Schriftenreihe Angewandte Geologie (1993)

64 E. Becker: *Technische Strömungslehre*, Kapitel 7, 3. Auflage, Teubner Studienbücher (1974)

65 Die schematische Darstellung wurde von R. Biehl zur Verfügung gestellt.

66 E. Guyon, J. P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamik*, H. Ruder (Hrsg.), Braunschweig/Wiesbaden, Vieweg Verlag (1997)

67 H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, 3. Aufl., Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Springer-Verlag (1990)

68 W. Luck, M. Klier, M. Wesslau, *Bragg reflections with visible light on monodisperse synthetic plastic lattices*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 75-85 (1963)

69 I. M. Krieger, F. M. O'Neill, *Diffraction of light by arrays of colloidal spheres*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3114-3120 (1968)

-
- 70 P. A. Hiltner, I. M. Krieger, *Diffraction of light by ordered suspensions*, J. Phys. Chem. **73**, 2386-2389 (1969)
- 71 H. Versmold, *Neutron diffraction from shear ordered colloidal dispersions*, Phys. Rev. Lett. **75**, 763-766 (1995)
- 72 Ch. Dux, S. Musa, V. Reus, H. Versmold, *Small angle neutron scattering experiments from colloidal dispersions at rest and under sheared conditions*, J. Chem. Phys. **109**, 2556-2561 (1998)
- 73 E. B. Sirota, H. D. Ou-Yang, S. K. Sinha, P. M. Chaikin, J. D. Axe, Y. Fujii, *Complete phase diagram of a charged colloidal system: A synchrotron X-ray scattering study*, Phys. Rev. Lett. **62**, 1524 (1989)
- 74 J. K. G. Dhont, *An introduction to dynamics of colloids*, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, Elsevier (1996)
- 75 C. Dux, H. Versmold, *Light diffraction from shear ordered colloidal dispersions*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1811-1814 (1997)
- 76 L. B. Chen, B. J. Ackerson, C. F. Zukoski, *Rheological consequences of microstructural transitions in colloidal crystals*, J. Rheol. **38** (2), 193-216 (1994)
- 77 H. J. Schöpe, *Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper*, Dissertation, Mainz (2000)
- 78 W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge, Cambridge University Press (1989)
- 79 R. L. Hoffman, *Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions I. Observation of a flow instability*, Trans. Soc. Rheol. **16**, 155-173 (1972)
- 80 R. L. Hoffman, *Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions II. Theory and experimental tests*, J. Chem. Phys. **46**, 491-506 (1974)

-
- 81 I. Wagstaff, C. E. Chaffey, *Shear thinning and thickening rheology I. Concentrated acrylic dispersions*, J. Coll. Int. Sci. **59**, 53-75 (1977)
- 82 J. W. Goodwin, T. Gregory, J. A. Miles, B. C. H. Warren, *The rheological properties and the microstructure of concentrated lattices*, J. Coll. Int. Sci. **97**, 488-495 (1984)
- 83 G. N. Choi, I. M. Krieger, *Rheological studies on sterically stabilized model dispersions of uniform colloidal spheres I. Sample preparation*, J. Coll. Int. Sci. **113**, 94-100 (1986)
- 84 G. N. Choi, I. M. Krieger, *Rheological studies on sterically stabilized model dispersions of uniform colloidal spheres II. Steady-shear viscosity*, J. Coll. Int. Sci. **113**, 101-113 (1986)
- 85 W. D. Dozier, P. M. Chaikin, *Periodic structures in colloidal crystals with oscillatory flow*, J. Phys. France **43**, 843 (1982)
- 86 A. Imhof, A. van Blaaderen, G. Maret, J. Mellema, J. K. G. Dhont, *A comparison between the long-time self-diffusion and low shear viscosity of concentrated dispersions of charged silica spheres*, J. Chem. Phys. **100**, 2170-2181 (1994)
- 87 A. Imhof, A. van Blaaderen, J. K. G. Dhont, *Shear melting of colloidal crystals of charged spheres studied with rheology and polarizing microscopy*, Langmuir **10**, 3477-3484 (1994)
- 88 B. van der Vorst, D. van den Ende, N. A. Tekin, J. Mellema, *Viscoelastic behavior of an ordering latex suspension in a steady shear flow*, Phys. Rev. E **57**, 3115-3122 (1998)
- 89 B. J. Ackerson, J. B. Hayter, N. A. Clark, L. Cotter, *Neutron scattering from charged stabilized suspensions undergoing shear*, J. Chem. Phys. **84**, 2344-2349 (1996)
- 90 L. B. Chen, C. F. Zukoski, *Discontinuous shear thinning in ordered suspensions*, Phys. Rev. Lett. **65**, 44-47 (1989)
- 91 W. Loose, S. Hess, *Rheology of dense model fluids via non-equilibrium molecular dynamics: Shear thinning and ordering transitions*, Rheol. Acta **28**, 91-101 (1989)

-
- 92 Y. D. Yan, J. K. G. Dhont, C. Smits, H. N. W. Lekkerkerker, *Oscillatory-shear-induced order in nonaqueous dispersions of charged colloid spheres*, *Physica A* **202**, 68-80 (1994)
- 93 J. C. van der Werff, C. G. de Kruiff, J. K. G. Dhont, *The shear-thinning behavior of colloidal dispersions*, *Physica A* **160**, 205-212 (1989)
- 94 H. M. Laun, R. Bung, S. Hess, W. Loose, O. Hess, K. Hahn, E. Hädicke, R. Hingmann, F. Schmidt, P. Lindner, *Rheological and small angle neutron scattering investigation of shear-induced particle structures of concentrated polymer dispersions submitted to plane Poiseuille and Couette flow*, *J. Rheol.* **36** (4), 743 (1992)
- 95 J. W. Bender, N. J. Wagner, *Optical measurements of the contributions of colloidal forces to the rheology of concentrated suspensions*, *J. Coll. Int. Sci.* **172**, 171-184 (1995)
- 96 J. W. Bender, N. J. Wagner, *Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersions*, *J. Rheol.* **40**, 899-916 (1996)
- 97 F. M. Horn, W. Richtering, J. Bergenholtz, N. Willenbacher, N.J. Wagner, *Hydrodynamic and colloidal interactions in concentrated charge-stabilized polymer dispersions*, *J. Coll. Int. Sci.* **225**, 166-178 (2000)
- 98 M. J. Stevens, M. O. Robbins, J. F. Belak, *Shear melting of colloids: a nonequilibrium phase diagram*, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3004 (1991)
- 99 R. Lahiri, S. Ramaswamy, *Shear induced melting and reentrance: a model*, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1043 (1994)
- 100 R. Lahiri, S. Ramaswamy, *Nonequilibrium phase transitions in sheared colloids*, *Physica A* **224**, 84-92 (1996)
- 101 M. R. Maaroufi, *Mikroskopische Untersuchungen zur Verfestigung kolloidaler Schmelzen*, Diplomarbeit, Mainz (1997)
- 102 D. R. Linde, *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd CRC Press, London (1992)

103 R. Biehl, *Optische Mikroskopie an kolloidalen Suspensionen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen*, Dissertation, Mainz (2001)

104 W. Loose, B. J. Ackerson, *Model calculations for the analysis of scattering data from layered structures* J. Chem. Phys. **101** (9), 7211 (1994)

105 M. Tomita, T. G. M. Van de Ven, *The structure of sheared ordered lattices*, J. Coll. Int. Sci. **99**, 375-386 (1984)

106 B. J. Ackerson, N. A. Clark, *Sheared colloidal suspensions*, Physica **118A**, 221-249 (1983)

107 B. J. Ackerson, N. A. Clark, *Shear-induced melting*, Phys. Rev. Lett. **46**, 123-126 (1981)

108 M. Würth, *Untersuchungen zum Erstarrungs- und Fließverhalten metastabiler kolloidaler Schmelzen*, Dissertation, Konstanz 1995

109 T. Palberg, M. Würth, J. Schwarz, P. Leiderer, *Kinetics of crystal growth in charged colloidal suspensions*, Prog. Coll. Polym. Sci **98**, 6-11 (1995)

110 M. Evers, N. Garbow, D. Hessinger, T. Palberg, *Electrophoretic mobility of interacting colloidal spheres*, Phys. Rev. E **57**, 6774-6784 (1998)

111 T. Preis, R. Biehl, T. Palberg, *Phase transitions in a colloidal dispersion flowing through a cylindrical capillary*, Progr. Coll. Polym. Sci. **110**, 129-133 (1998)

112 T. Palberg, W. Härtl, U. Wittig, H. Versmold, M. Würth, E. Sinnmacher, *Continuous deionisation of latex suspensions*, J. Phys. Chem. **96**, 8180 (1992)

113 S. v. Hünerbein, *Plastisches Verhalten kolloidaler Festkörper unter starker Verscherung*, Diplomarbeit, Konstanz (1995)

114 D. Hessinger, *Charakterisierung von Modell-Latex-Suspensionen*, Diplomarbeit, Mainz (1997)