

# Fließen, Scheren, Schmelzen

In dichten Flüssigkeiten treten faszinierende nichtlineare Phänomene auf wie die Scherverdünnung.

Thomas Voigtmann

Hat die Alltagsphysik von Küche bis Kosmetika etwas mit der Festigkeit von Bauwerken zu tun? Die Frage, wie zäher Ketchup fließt oder wie gegossene Bauteile unter Belastung nachgeben, beinhaltet verwandte und äußerst vielfältige nichtlineare Einflüsse externer Felder auf die Dynamik. Dabei tritt unabhängig vom spezifischen System häufig ein generisches Verhalten auf, das sich mit Methoden der statistischen Physik im Nichtgleichgewicht erklären lässt. Diese Methoden erlauben es zum Beispiel, einige vor über hundert Jahren empirisch formulierte Gesetzmäßigkeiten in diesem Forschungsgebiet zwischen Materialforschung und Grundlagenphysik zu begründen.

Das Streichen einer Wand basiert, neben Fragen der Chemie und der Ästhetik, auf grundlegenden nichtlinearen physikalischen Phänomenen. Im Behälter noch eine relativ zähflüssige Masse, lässt sich Dispersionsfarbe doch bemerkenswert leicht streichen – sie wird während des Prozesses wesentlich weniger viskos. Trotzdem gelingt es, die bestrichene Fläche einigermaßen frei von „Nasen“ zu halten, und die frisch aufgetragene Farbe fließt auch nicht herunter (wie aufgrund ihres eben noch dünnflüssigen Verhaltens vielleicht zu erwarten). Bewegt sich der Pinsel mit einer Geschwindigkeit  $v$  gegenüber der Wand, so entsteht im Farbfilm der Dicke  $h$  ein Geschwindigkeitsgradient  $\dot{\gamma} \sim v/h$ . Diese Scherrate spielt die Rolle eines angelegten mechanischen Feldes. In diesem Feld ändert sich eine Materialeigenschaft, nämlich die Viskosität, drastisch. Wandfarbe ist nur ein Beispiel unter vielen komplexen Fluiden, in denen solche feldinduzierten Änderungen anwendungsrelevant sind.

Von „einfachen“ Flüssigkeiten kennen wir die Viskosität als Materialkonstante, die unabhängig von der Stärke des externen Feldes angibt, wie leicht oder zäh die Flüssigkeit fließt. Dahinter steckt das Prinzip der linearen Antwort auf schwache Störungen – für Flüssigkeiten von Isaac Newton formuliert: Innere Reibung erzeugt in der Flüssigkeit Spannungen  $\sigma$ , die linear mit der Amplitude des Feldes  $\dot{\gamma}$  variieren. Die Proportionalitätskonstante  $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$  ist dann gerade die amplitudenunabhängige „Newtonsche“ Scherviskosität.

Welche Scherraten „schwach“ oder „langsam“ sind, verrät der Vergleich von  $1/\dot{\gamma}$  (das die Einheit einer Zeit hat) mit den Zeitskalen der durch thermische Fluktuationen hervorgerufenen Dynamik. In gewöhnlichem



Warum ist Wandfarbe beim Streichen dünnflüssig, fließt anschließend aber nicht an der Wand herab?

Wasser wären das etwa molekulare Schwingungen mit  $\tau_0 \approx 1$  ps. Jede realistische Scherrate ist langsam dagegen ( $\tau_0 \ll 1/\dot{\gamma}$ ), die Newtonsche Annahme somit erfüllt.

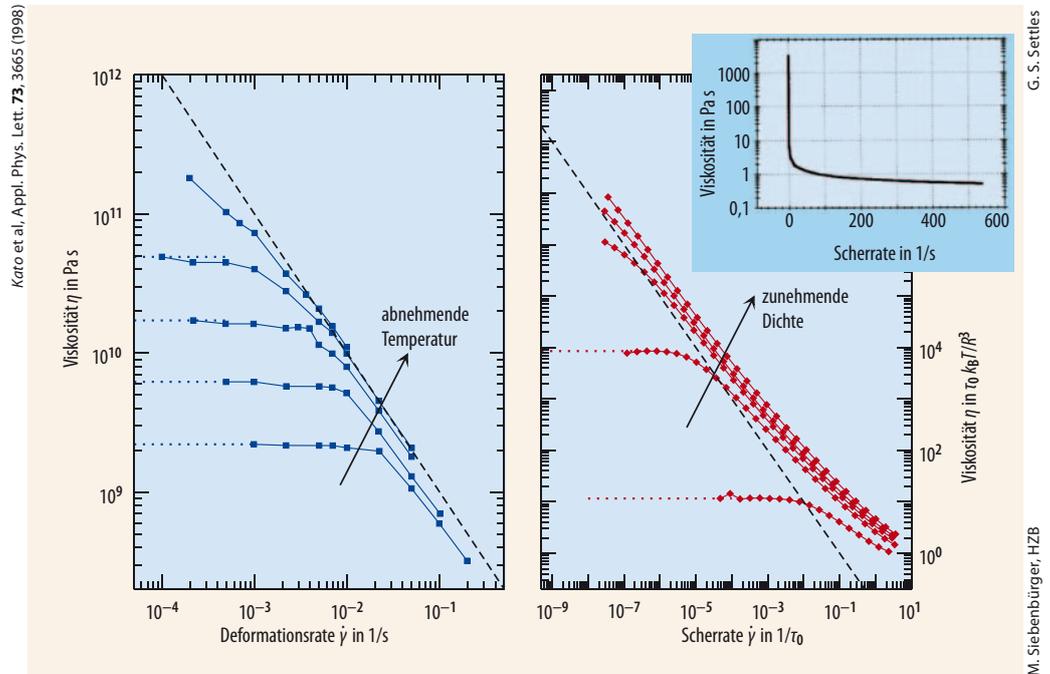
Nichtlineare Antwortphänomene dominieren, wenn es eine langsame Zeitskala  $\tau$  gibt, die zur inversen Scherrate vergleichbar groß wird. Dann wird das System schneller getrieben, als Störungen abgebaut werden können: Das externe Feld bringt die intrinsische Dynamik der Flüssigkeit kräftig durcheinander, und ein Verständnis der Gleichgewichtsdynamik allein reicht nicht mehr aus, um das resultierende nicht-Newtonsche Fließverhalten zu beschreiben. Die

## KOMPAKT

- In vielen komplexen Fluiden bricht die Viskosität stark ein, wenn eine äußere Kraft anwächst. Diese Scherverdünnung zu verstehen, ist eine der Herausforderungen der nichtlinearen Rheologie.
- Für die quantitative Beschreibung sind konstituierende Gleichungen notwendig, die einen Zusammenhang zwischen den inneren Spannungen der Flüssigkeit und den Geschwindigkeiten herstellen.
- Die nichtlineare Verallgemeinerung eines auf Maxwell zurück gehenden mechanischen Modells erlaubt ein qualitatives Verständnis. Eine mikroskopische Beschreibung ist ausgehend von der Modenkopplungstheorie möglich.

Dr. Thomas Voigtmann, Institut für Materialphysik im Weltraum, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Linder Höhe, 51147 Köln

**Abb. 1** In scherverdünnenden Flüssigkeiten nimmt die Scherviskosität  $\eta$  als Funktion der angelegten Scherrate  $\dot{\gamma}$  dramatisch ab, wie das Beispiel einer Farbdispersion zeigt (rechts oben). Eine doppelt-logarithmische Auftragung verdeutlicht die Physik: Sowohl in einer metallischen Schmelze (links) als auch in einer kolloidalen Suspension (rechts) nimmt  $\eta(\dot{\gamma})$  wie etwa  $1/\dot{\gamma}$  ab (gestrichelte Linien) und ist nur für sehr kleine Scherraten konstant.



dimensionslose renormierte Péclet-Zahl  $Pe = \dot{\gamma}\tau$  gibt den relativen Einfluss von Strömung auf die langsame Dynamik an.  $Pe \gg 1$  ist das Gebiet der nichtlinearen Rheologie, der Wissenschaft des Fließens von Flüssigkeiten und der Verformung von Materialien unter starken mechanischen Feldern [1, 2].

Farbe ist eine dichte Suspension von etwa Mikrometer-großen Teilchen (u. a. den Pigmenten) und damit ein typisches Beispiel weicher Materie (Infokasten). Die relevante Zeitskala  $\tau$  kollektiver struktureller Umordnungen ist hier aufgrund der Größe der Teilchen extrem langsam – oft im Sekundenbereich. Dem gegenüber stehen Scherraten beim Streichen von  $\dot{\gamma} \approx 10^3/s$ ; mehr als genug für  $Pe \gg 1$ .

In Farbe und vielen anderen komplexen Flüssigkeiten (darunter Nagellack, flüssige Schokolade oder Blut) findet man Scherverdünnung: Die effektive Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  bricht dramatisch ein, wenn  $\dot{\gamma}$  anwächst (Abb. 1). Allein eine solche Änderung um Größenordnungen, die nicht system-spezifisch ist, legt nahe, dass es sich um generische Physik handelt, unabhängig von den Details der Wechselwirkung. So betrifft Scherverdünnung nicht nur weiche Materie: Selbst amorph

erstarrende metallische Schmelzen oder für den Physiker unhandliche Systeme wie Magma gehören dazu.

Täglich sind wir mit Haushaltsprodukten konfrontiert, in denen Scherverdünnung gezielt ausgenutzt wird: Beigaben von Polymeren oder Kolloidteilchen dienen dazu, unser Geschmackserlebnis zu verbessern – dieses wird wesentlich von der Rheologie des Kauens bestimmt – oder die Streichbarkeit zu erhöhen. Auch die Tatsache, dass Zahnpasta zwar aus der Tube heraus, aber nicht von der Zahnbürste herunter fließt, verdanken wir demselben Prinzip. Andere (hier nicht behandelte) Phänomene der nichtlinearen Rheologie [3] treten beispielsweise bei Kuchenteig auf [4]: Langsam lässt er sich umrühren (es gilt Scherverdünnung), aber oberhalb einer gewissen Scherrate zeigt er Scherverdickung und wird schlagartig so extrem viskos, dass die Masse reißt und am Rührer hängen bleibt. Man kann über ein mit scherverdickender Flüssigkeit gefülltes Schwimmbaden sogar laufen, vorausgesetzt, man ist schnell genug. Jenseits solcher Party-Gags gibt es ernsthafte Anwendungen bei schuss-sicheren Westen oder schockabsorbierenden Sportschuhen.

**KOLLOIDALE SUSPENSIONEN**

Kolloidale Suspensionen bestehen aus Teilchen, die in Lösungsmittel suspendiert sind. Sie sind so groß, dass sie sich durch klassische Physik beschreiben lassen, aber klein genug, um durch thermische Fluktuationen im Lösungsmittel Brownsche Bewegung zu erfahren.

Die Zufallsbewegung eines freien Kolloidteilchens mit Durchmesser  $d$  in einem Lösungsmittel der Viskosität  $\eta_0$  ist nach der Stokes-Einstein-Sutherland-Beziehung durch eine Diffusionskonstante  $D_0 = k_B T / (3\pi\eta_0 d)$  charakteri-

siert. Für eine typische Größe von  $d \approx 100$  nm ergibt sich die Zeitskala, in der die Bewegung ein Teilchenvolumen überstreicht,  $\tau_0 \sim d^2/D_0 = \mathcal{O}(1$  ms). In dichten Suspensionen sind die Relaxationszeiten  $\tau$  kollektiver Prozesse noch viel größer als  $\tau_0$  und erreichen ohne weiteres eine Sekunde: Die Dynamik ist so langsam, dass sie leicht mit experimentellen Beobachtungszeiten kollidiert.

Die Einheit mechanischer Moduln ist eine Energiedichte,  $\text{Pa} = \text{J}/\text{m}^3$ . Kolloide, deren Brownsche Bewegung

durch die Energieskala  $k_B T$  dominiert wird, haben deshalb Schermoduln von  $G_\infty \sim k_B T/d^3 = \mathcal{O}(1$  Pa) – diejenigen molekularer Festkörper liegen bei GPa. Der Unterschied von neun Größenordnungen ergibt sich, weil Kolloidteilchen etwa tausendmal größer sind als Atome oder kleine Moleküle. Kolloidale Suspensionen sind deshalb ein Paradebeispiel für weiche Materie: Man kann sie mit den Fingern zerdrücken, streichen oder kauen.

### Konstituierende Gleichungen

Wie lassen sich nicht-Newtonsches Fließen und speziell Scherverdünnung physikalisch verstehen? Beginnen wir bei der Navier-Stokes-Gleichung, der klassischen Feldtheorie für das mesoskopische Geschwindigkeitsfeld  $\vec{u}(\vec{r},t)$  und die lokale Dichte  $\rho(\vec{r},t)$  einer Flüssigkeit. Es gelten Kontinuitätsgleichungen  $\partial_t \rho + \vec{\partial} \cdot (\rho \vec{u}) = 0$  und

$$\rho[\partial_t \vec{u} + (\vec{u} \cdot \vec{\partial}) \vec{u}] = -\vec{\partial} p + \vec{\partial} \cdot \sigma + \vec{f}^{\text{ext}}, \tag{1}$$

mit einer externen Kraftdichte  $\vec{f}^{\text{ext}}$  und dem Druck  $p$ . Der Spannungstensor  $\sigma$  enthält die inneren Reibungskräfte. Gleichung (1) drückt letztlich gerade die Impulsbilanz aus. Sie benötigt jedoch zusätzliche Annahmen über die Materie-Wechselwirkungen, die so genannten konstituierenden Gleichungen – diese bestimmen  $\sigma$  in Abhängigkeit von  $\rho$  und  $\vec{u}$  und erlauben erst, die Feldgleichungen geschlossen zu lösen.

Konstituierende Gleichungen werden oft empirisch gefunden und ad hoc postuliert. Man kennt das aus der Elektrodynamik: Während die elektromagnetischen Felder  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  im Vakuum den Maxwell-Gleichungen genügen, müssen die in Materie induzierten Ladungen und Ströme durch zusätzliche Materiegleichungen beschrieben werden. Man führt deshalb über die Polarisation und die Magnetisierung weitere Felder  $\vec{D}$  und  $\vec{H}$  ein und begnügt sich oft mit der einfachsten linearen konstituierenden Gleichung,  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$  bzw.  $\vec{H} = (1/\mu) \vec{B}$ . Für Flüssigkeiten entspricht das der Annahme von Newton, der Spannungstensor  $\sigma$  sei linear in den Geschwindigkeitsgradienten  $\vec{\partial} \vec{u}$ . Nichtlineare konstituierende Gleichungen, etwa  $\vec{D}$  als Potenzreihe in  $\vec{E}$ , sind aus der nichtlinearen Optik bekannt.

Im Prinzip sollten sich konstituierende Gleichungen aus „first principles“ herleiten lassen. Für nichtlineare Phänomene in stark wechselwirkenden Vielteilchensystemen ist dies ein anspruchsvolles Unterfangen. Sobald universelle Mechanismen am Werk sind, lassen sich die Stärken der statistischen Physik und ihrer Werkzeuge ausspielen, da sich die relevanten physikalischen Prozesse von den Details mikroskopischer Wechselwirkung abstrahieren lassen. Skalenkonzepte begründen zum Beispiel die Rheologie von Polymer-schmelzen.

### Teilchen im Käfig

In dichten Flüssigkeiten ist der Ansatzpunkt zur Beschreibung allgemeingültiger Phänomene die langsame strukturelle Relaxation. Dafür verantwortlich ist der „Käfigeffekt“ (Abb. 2): Jedes einzelne Teilchen ist in einem „Käfig“ gefangen, den die nächsten Nachbarn dynamisch bilden. Das Aufbrechen der Käfige durch thermische Fluktuationen wird immer mehr behindert, je höher die Teilchendichte ist. Die Zeitskala für kollektiven Teilchentransport  $\tau$  wird deshalb sehr viel größer als die der Einzelteilchen-Bewegung  $\tau_0$ . Im (idealisierten) Extremfall divergiert  $\tau$ , und es kommt zum

Glasübergang, an dem die Flüssigkeit zum amorphen Festkörper wird: Die Teilchen bleiben de facto für immer in den Käfigen gefangen, und flüssigkeitstypischer langreichweitiger Transport ist so unterbunden.

Aus der langsamen strukturellen Relaxation resultiert ein hoher Widerstand gegen das Fließen – also eine hohe Viskosität. James Clerk Maxwell erkannte, dass so das Phänomen der Viskoelastizität zustande kommt: Eine zähe Flüssigkeit fließt erst auf der Zeitskala  $\tau$  mit einer Viskosität  $\eta$ , während weniger geduldige Beobachter eine festkörpertypische Elastizität mit einem Schermodul  $G_\infty$  messen. Eine Knetmasse, die durch Zufall auf der Suche nach Gummi-Ersatzstoffen entdeckt wurde und seitdem als Spielzeug mit dem Namen „silly putty“ vermarktet wird, verdeutlicht dies drastisch: Sie lässt sich bequem (langsam) in der Hand kneten, springt aber wie ein elastischer Flummi zurück, wenn sie (schnell) an die Wand geworfen wird.

Externe Kräfte können Käfige „zerreißen“, ehe thermische Fluktuationen es tun können – Scherverdünnung ist die Folge. Im Extremfall werden die permanenten Käfige des amorphen Festkörpers durch externe Einwirkung aufgebrochen, und das Material schmilzt scherinduziert. Die theoretische Beschreibung dieses Bildes beruht auf Dichtefluktuationen, also lokalen Dichteschwankungen, die sich in ebene Wellen zum Wellenvektor  $\vec{q}$  zerlegen lassen. Deren vollständige Relaxation erfordert das kollektive Aufbrechen von Käfigen. Strömung transportiert Dichtefluktuationen weiter („advectiert“ sie, Abb. 2) und beschleunigt so deren Relaxation. Dieser Prozess dominiert, wenn er schneller als die intrinsische strukturelle Relaxation wird, wenn also  $Pe \gg 1$ . Im idealisierten Glas ist diese Voraussetzung für jede beliebig kleine Strömungsrate  $\dot{\gamma}$  erfüllt. Die Rheologie glasbildender Flüssigkeiten muss deshalb das externe Feld als dominanten Mechanismus behandeln, und nicht etwa im Sinne einer Störungsreihe.

Matthias Fuchs und Michael Cates haben eine mikroskopische Theorie scherverdünnender kolloidaler Suspensionen entwickelt [5, 6], aufbauend auf der von Wolfgang Götze begründeten Modenkopplungstheorie des Glasübergangs (MCT) [7] und dem „integration

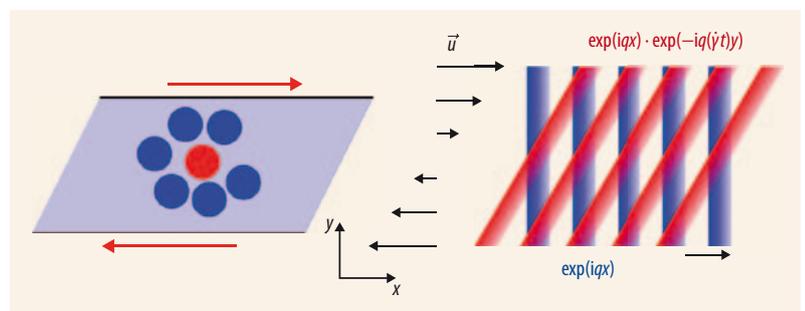


Abb. 2 In einer dichten Flüssigkeit ist jedes beliebige Teilchen (links, rot) von den Nachbarn in Käfigen (blau) gefangen, sodass die strukturelle Relaxation von Dichteschwankungen (rechts als ebene Welle blau skizziert) langsam ist. Scherströmung bricht die Käfige auf und

führt so zu Scherverdünnung: Die Dichteschwankungen werden durch die Strömung  $u_x(y)$  transportiert (advectiert), sodass die Wellenberge in  $y$ -Richtung zusammengeschoben (rechts, rot) und leichter durch verbleibende thermische Bewegung eingeebnet werden.

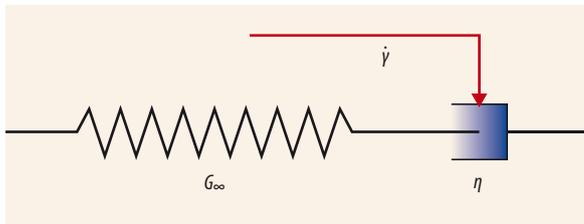


Abb. 3 Das Maxwell-Modell symbolisiert viskoelastische Flüssigkeiten durch die Reihenschaltung einer elastischen Feder mit einem Dämpfer einer Viskosität  $\eta$ . In der nichtlinearen Verallgemeinerung wird die Zeitskala des Dämpfers  $\tau = \eta/G_\infty$  durch die externe Scherrate  $\dot{\gamma}$  unterdrückt.

through transients“ (ITT) genannten Formalismus zur Berechnung nicht-stationärer Nichtgleichgewichtsmittelwerte (wie etwa den Spannungen) [8]. Wesentliches Merkmal der ITT-MCT genannten Theorie ist die Abhängigkeit von der Vorgeschichte: Die über ein großes Zeitintervall  $\tau$  gestreckte Dynamik bewirkt, dass die Messgrößen des Systems zum Zeitpunkt  $t$  noch von Änderungen in der Strömung zu viel früheren Zeiten (zurück bis etwa  $t-\tau$ ) abhängen. Dies ergibt eine konstituierende Gleichung, die eine echte Integralgleichung ist und sich nicht wie viele empirisch formulierte Materiegleichungen als Differentialgleichung schreiben lässt.

Schematisch ergibt sich die Spannung zur Zeit  $t$  aus allen Beiträgen zu Zeiten  $t' \leq t$ . Ignorieren wir tensorielle Aspekte, so erhalten wir

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(t') G(t, t', [\dot{\gamma}]) dt'. \quad (2)$$

In der mikroskopisch hergeleiteten Theorie treten

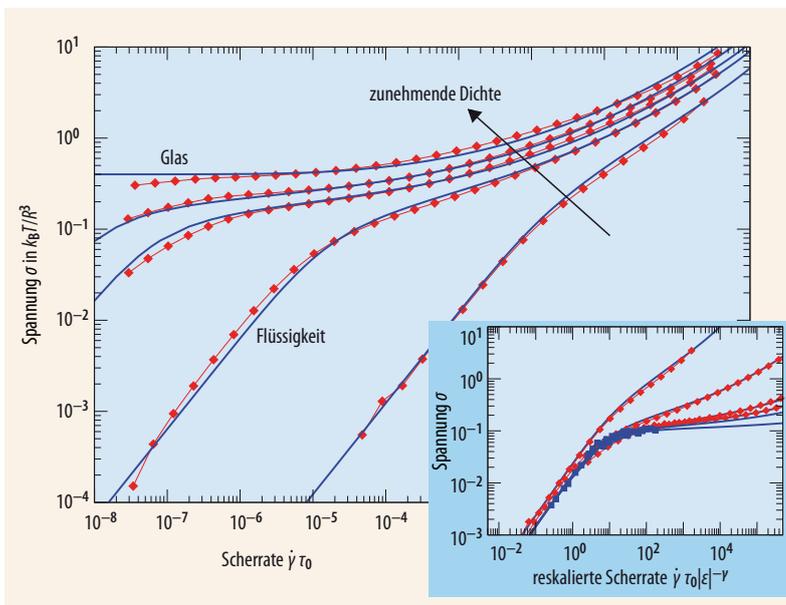


Abb. 4 Die durch Strömung hervorgerufene Spannung  $\sigma(\dot{\gamma})$  in einer glasbildenden Flüssigkeit ist nahe dem Glasübergang über einen weiten Bereich nahezu konstant, zeigt also ein Plateau. Dies ist die Signatur der dynamischen Fließgrenze des Festkörpers, bei dem sich das Plateau bis zu  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  erstreckt, wie die mit

einem schematischen Modell der MCT gerechneten Kurven zeigen (blau). Das Inset zeigt die Annäherung an eine Skalenkurve für kleine Abstände  $\epsilon$  zum Glasübergang, wenn die Scherrate mit einer Relaxationszeit  $\tau = \tau_0 |\epsilon|^{-\gamma}$  reskaliert wird. Die Datenpunkte sind aus Abb. 1.

noch räumliche Integrale auf, da Dichtefluktuationen zu verschiedenen Längenskalen wechselwirken. Die qualitativen Effekte in Gleichung (2) sind aber aus der Zeitabhängigkeit zu verstehen.  $G(t, t', [\dot{\gamma}])$  heißt verallgemeinerter dynamischer Schermodul und ist eine Antwortfunktion, die die Spannungsbeiträge aus früheren Störungen  $\dot{\gamma}(t')$  gewichtet. Sie hängt selbst wieder nichtlinear vom gesamten Verlauf der Strömung zwischen den Zeiten  $t'$  und  $t$  ab. Das ist der entscheidende Aspekt, ohne den Gleichung (2) linear in der Störung wäre und damit ein Beispiel für die Green-Kubo-Relationen der linearen Antwort-Theorie.

Die Modenkopplungstheorie verknüpft  $G(t, t', [\dot{\gamma}])$  mit Dichtefluktuationen und damit dem Käfigeffekt; eine Näherung, die für dichte Systeme gemacht ist. Für die Dichtefluktuationen stellt die Theorie nichtlineare Integro-Differentialgleichungen auf [5, 7]. Die Konsequenzen solch mathematisch komplexer konstituierender Gleichungen mit Vorgeschichts-Abhängigkeit sind noch kaum erforscht, wie auch viele damit zusammenhängende Grundsatzfragen zur statistischen Physik fern vom Gleichgewicht und fern von stationären Zuständen, zu denen der ITT-Formalismus einen Zugang bietet.

Ein entscheidender Aspekt der ITT-MCT ist der mikroskopische Zugang. Die makroskopische Spannung in Gleichung (2) ist eine Mittelung mikroskopisch definierter Observablen mit der (unbekannten) zeitabhängigen Nichtgleichgewichts-Verteilungsfunktion. ITT führt im Sinne einer nichtlinearen Störungsrechnung diese Mittelung auf eine solche mit der (bekannten) Gleichgewichtsverteilung, d. h. dem Boltzmann-Faktor, zurück. Dafür muss aber über die nichtlinear gestörte Dynamik zu allen früheren Zeiten integriert werden, was in der Regel nur mit Näherungen wie etwa der MCT möglich ist.

### Scheren bis zum Schmelzen

Eine Diskussion der Modenkopplungsgleichungen würde hier zu weit führen. Manche Ergebnisse der Theorie lassen sich aber qualitativ an einem einfachen Modell verstehen. Dazu greifen wir eine von Maxwell postulierte konstituierende Gleichung für lineare Viskoelastizität auf und verallgemeinern diese nicht-linear.

Maxwell wählte als mechanische Analogie die Reihenschaltung einer elastischen Feder (Federkonstante  $G_\infty$ ) mit einem viskosen Dämpfer (Reibungskoeffizient  $\eta$ ) (Abb. 3). In der Feder ist die Spannung proportional zur Auslenkung, also  $\sigma = G_\infty \gamma$  mit der zeitlich aufintegrierten Verformungsrate  $\gamma$ . Die Dämpfung wird proportional zur Geschwindigkeit der Verformung angesetzt,  $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ . In der Reihenschaltung ist die Änderung der Gesamtauslenkung die Summe beider Beiträge, also  $G_\infty \dot{\gamma} = \dot{\sigma} + \sigma/\tau$  mit  $G_\infty \tau = \eta$ . Diese Maxwell-Beziehung bringt lineare Viskosität (bei  $Pe \ll 1$ ), elastischen Modul und strukturelle Relaxation in Zusammenhang. Das Maxwell-Modell entspricht Gleichung (2) mit

The Structural Engineer 84(11), 30 (2006)



Abb. 5 Die Brücke zwischen Koror und Babelthup in Palau sackte nach einer Reparatur vermutlich aufgrund nichtlinearer Kriech-Effekte um einige Meter ein (links markiert), bevor sie schließlich komplett einstürzte.

$$G_{\text{Maxwell}}(t-t') = G_{\infty} \exp(-(t-t')/\tau). \quad (3)$$

Der Festkörper ( $\tau = \infty$ ) ist durch einen nicht-relaxierenden Schermodul gekennzeichnet, für den Gleichung (2) in der Tat das Hookesche Gesetz (Spannung proportional zur Auslenkung) reproduziert. Dieses Modell enthält noch keine Scherverdünnung.

Das Bild der durch Strömung aufgebrochenen Käfige legt nahe, das Maxwell-Modell um einen Relaxationsmechanismus der Rate  $\dot{\gamma}/\gamma_c$  zu ergänzen. (Wir nehmen vereinfachend eine zeitlich konstante, positive Scherrate an.)  $\gamma_c$  ist ein dimensionsloser Modellparameter, der die Grenze der elastischen Verformung angibt und für den die MCT aus einer typischen Käfiggröße den Wert von etwa 10 % nahelegt. Das nicht-linear verallgemeinerte Maxwell-Modell nähert also

$$G(t-t', \dot{\gamma}) = G_{\text{Maxwell}}(t-t') \cdot \exp(-(t-t')\dot{\gamma}/\gamma_c) = G_{\infty} \exp(-(t-t')/\tau) \exp(-(t-t')\dot{\gamma}/\gamma_c). \quad (4)$$

Die ITT-MCT ersetzt diese ad-hoc-Annahme durch mikroskopisch fundierte Relaxationsfunktionen, deren Vorgeschichtsabhängigkeit gerade bei zeitabhängigen Scherraten wesentlich komplizierter ist. Dennoch folgen aus Gleichung (4) bereits bemerkenswerte Aussagen, die von der vollständigen Theorie gestützt werden.

Im stationären Zustand ( $\dot{\sigma} = 0$ ) erhalten wir aus Gleichung (2) und (4) die Beziehung  $\sigma = G_{\infty} \dot{\gamma} \tau / (1 + \dot{\gamma} \tau / \gamma_c)$ . Für kleine Störungen,  $Pe = \dot{\gamma} \tau \ll 1$ , folgt das lineare Antwortverhalten des ursprünglichen Maxwell-Modells. Falls aber  $Pe \gg 1$ , folgt  $\eta(\dot{\gamma}) \sim 1/\dot{\gamma}$ , also Scherverdünnung. Die Abnahme der Viskosität proportional zur inversen Scherrate ist kompatibel mit vielen Messungen (Abb. 1) und bedeutet, dass die Spannungen in diesem Bereich nur sehr schwach von der Scherrate abhängen. Das wird klarer, wenn man die so genannten Fließkurven  $\sigma(\dot{\gamma})$  doppelt-logarithmisch aufträgt (Abb. 4). Im Bereich  $Pe = \dot{\gamma} \tau \gg 1$  und  $Pe_0 = \dot{\gamma}_0 \tau \ll 1$  zeigt sich in  $\sigma(\dot{\gamma})$  ein Plateau, das immer ausgeprägter wird, je langsamer die strukturelle Relaxation ist. Die Fließkurven nähern sich einer Masterkurve an, wenn man die Scherrate mit  $\tau$  und die Spannungswerte mit einem typischen Schermodul  $G_{\infty} = O(k_B T/d^3)$  reskaliert. Im Festkörper dehnt

sich das Plateau der Fließkurve zu beliebig kleinen Scherraten aus.

Das ideale Glas wird also durch Scherung geschmolzen, aber die resultierende innere Reibung (aus dem kontinuierlichen Aufbrechen von Käfigen) lässt keinen Zustand zu, bei dem die Spannung kleiner ist als die so genannte dynamische Fließgrenze (im Englischen *dynamic yield stress*),  $\sigma_y = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \sigma(\dot{\gamma}) > 0$ . Im verallgemeinerten Maxwell-Modell ergibt sich  $\sigma_y = G_{\infty} \gamma_c$ . Für weiche Materie ist  $\sigma_y$  oft weniger als 1 Pascal; solche Festkörper können also ohne großen Kraftaufwand schergeschmolzen werden. Selbst in der Flüssigkeit ist die Physik durch die Fließgrenze des Quasi-Festkörpers bestimmt, solange die strukturelle Relaxationszeit  $\tau$  groß gegenüber der Zeitskala der Strömung ist. Nimmt man den ungescherten Festkörper als spannungsfrei an ( $\sigma = 0$  bei  $\dot{\gamma} = 0$ ), so vertauschen die beiden Grenzwerte in  $\sigma_y$  nicht; das (idealisierte) Glas hat überhaupt keinen Bereich linearer Antwort.

Zur vollständigen Beschreibung der Fließgrenze gehören tensorielle Aspekte, um etwa Scherung von

### MATERIALOBJEKTIVITÄT

Die Verformung eines elastischen Kontinuums transformiert einen in das Material einbeschriebenen Vektor  $d\vec{x}(t')$  zum Vektor  $d\vec{x}(t)$ . Der Verzerrungstensor  $\mathbf{E}_{tt'} = \partial\vec{x}(t)/\partial\vec{x}(t')$  hängt mit den Gradienten des in der Navier-Stokes-Gleichung auftretenden Geschwindigkeitsfeldes,  $\boldsymbol{\kappa}(t) = \partial\vec{u}(\vec{x}, t)$ , über  $\partial_t \mathbf{E}_{tt'} = \boldsymbol{\kappa}(t) \cdot \mathbf{E}_{tt'}$  zusammen. Für eine Scherströmung  $u_x(y) = \dot{\gamma} y$  ist zum Beispiel

$$\mathbf{E}_{tt'} = \begin{pmatrix} 1 & \int_{t'}^t \dot{\gamma}(s) ds \\ & 1 \\ & & 1 \end{pmatrix}.$$

Verformungen rufen Spannungen hervor, aber globale Translationen natürlich nicht. Aber auch starre Rotationen zwischen den Zeiten  $t'$  und  $t$  sollen keine Rolle spielen. Diese lassen den Tensor  $\mathbf{E}_{tt'}$  nicht invariant. Man fordert deshalb, dass in konstituierenden Gleichungen nur Kombinationen auftreten, die unter zeitabhängigen star-

ren Drehungen invariant bleiben. Diese Forderung – stärker als die übliche Kovarianz unter Koordinatentransformationen – wird als Prinzip der *Materialobjektivität* bezeichnet [9].

Eine geeignete (aber nicht die einzige) Kombination ist der Finger-Tensor  $\mathbf{B}_{tt'} = \mathbf{E}_{tt'} \cdot \mathbf{E}_{tt'}$  (benannt nach dem österreichischen Physiker Josef Finger). In der mikroskopischen Herleitung der konstituierenden Gleichung (2) der ITT-MCT wird die Scherrate  $\dot{\gamma}(t')$  durch den Ausdruck  $-\partial_t \mathbf{B}_{tt'}$  ersetzt [6]. Ebenso hängt der dynamische Schermodul  $G(t, t')$  nur von geeigneten skalaren Invarianten des Deformationstensors ab. Damit ist die Theorie materialobjektiv und kann auch komplexere Fließgeometrien und das Auftreten von Reibungskräften in Richtungen senkrecht zur aufgeprägten Strömung erklären.

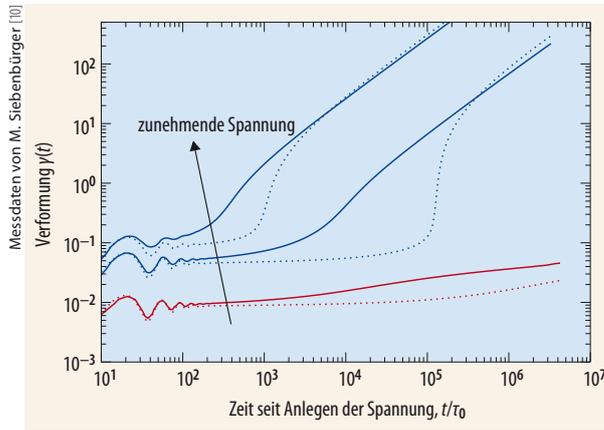


Abb. 6 Ein kolloidales Glas verformt sich nach Anlegen einer konstanten Spannung langsam mit der Zeit. Oberhalb der Fließgrenze  $\sigma_c$  tritt für lange Zeiten viskoses Fließen mit konstanter Scherrate ( $\gamma(t) \propto t$ , blaue Kurven) ein. Unterhalb  $\sigma_c$  beobachtet man „kriechende“ Verformung, die sublinear anwächst und selbst nach sieben Größenordnungen in der Zeit keinen stationären Zustand erreicht (rot). Eine länger gealterte Probe zeigt anderes transientes Verhalten (gepunktete Kurven).

Verformung unter Zug und Druck zu unterscheiden (Infokasten „Materialobjektivität“). Unter welcher Belastungsart die Fließgrenze am geringsten ist, ist eine Frage, die zu unterschiedlichen empirischen Modellen führt [9], aber für die Dimensionierung von mechanischen Konstruktionen relevant ist. Allein mikroskopisch fundierte Theorien können solche Fragen qualitativ entscheiden. In der Tat stellt die ITT-MCT ein vom Mathematiker Richard von Mises vor 100 Jahren empirisch postuliertes Kriterium auf eine theoretische Basis [6].

### Kriechende Verformung

Das Auftreten einer Fließgrenze  $\sigma_y$  hat eine interessante Konsequenz: Eine makroskopische Spannung  $\sigma < \sigma_y$  an einem amorphen Festkörper kann kein homogenes Fließen mit zeitunabhängiger Viskosität hervorrufen. Es gibt also eine kritische Spannung  $\sigma_c$ , die „statische Fließgrenze“, unterhalb derer sich der Festkörper unter der angelegten Last lediglich verformt, während er oberhalb  $\sigma_c$  fließt, bricht oder reißt. Die dynamische



Abb. 7 Gläser für Smartphones und Tablets erhalten in der Produktion gezielt eingefrorene Spannungen, um sie gegenüber mechanischen Belastungen widerstandsfähiger zu machen.

und statische Fließgrenze sind eng verwandt, aber noch ist nicht grundsätzlich geklärt, ob  $\sigma_y = \sigma_c$  gelten sollte, oder – in Analogie zum Unterschied zwischen Gleit- und Haftreibung –  $\sigma_y < \sigma_c$ .

Die Fließgrenze beträgt einen Bruchteil der elastischen Konstanten,  $\sigma_c = \mathcal{O}(G_\infty \gamma_c)$ . Kontinuierliche Belastungen weit unterhalb dessen, was man aus der linearen Elastizitätstheorie erwarten würde, können also zu Materialversagen führen. In der Tat ist aus Versuchen an Metallen und Stählen seit rund einem Jahrhundert bekannt, dass derartige Belastungen eine schleichende, womöglich über Jahre stetig anwachsende Materialverformung  $\gamma(t)$  hervorrufen. Dieses Phänomen wird als „Kriechen“ bezeichnet. Wie dramatisch das sein kann, belegt das Beispiel der Brücke zwischen den Inseln Koror und Babelthup im Inselstaat Palau (Pazifik). Nur 19 Jahre nach ihrer Erbauung sackte diese Brücke 1996 um mehrere Meter ein, wahrscheinlich aufgrund von Kriecheffekten im verwendeten Beton. Obwohl umfangreiche Reparaturarbeiten durchgeführt wurden, brach die Brücke kurz danach spektakulär zusammen (Abb. 5).

In Beton ist Kriechen durch chemische Umlagerungskinetik beeinflusst, aber in Experimenten an Modell-Kolloiden unter externen Spannungen konnten wir sehen, dass ähnliches Kriechverhalten auch in amorpher weicher Materie auftritt (Abb. 6). Eine vollständige Theorie des Kriechens bleibt noch unerreicht, aber eine Analyse der Daten mit der Verallgemeinerung von Gleichung (4) zu zeitlich veränderlicher Deformation legt nahe [10]: Nähert sich die Belastung  $\sigma$  der Kriechgrenze  $\sigma_c$  von unten, so wird die resultierende Verformung im Glas dennoch beliebig groß, wächst allerdings nur logarithmisch an. Das Material gerät quasi in einen neuen Materiezustand, der weder als viskos fließend noch als festkörperähnlich (wo die Verformung  $\gamma(t)$  für alle Zeiten endlich bleiben sollte) zu charakterisieren ist. Er tritt zudem erst nach einem enorm großen Zeitintervall nicht-trivialer transienter Dynamik auf.

Langlebige transiente Effekte sind typisch für die nichtlineare Antwort in langsam relaxierenden Systemen. Da Messgrößen von der Dynamik zu früheren Zeiten abhängen, wird ein stationärer Zustand nach dem Einschalten der Störung erst mit messbarer Verzögerung erreicht. Analog behält das Material auch nach dem Ausschalten der Störung ein „Gedächtnis“ der Vorgeschichte – im idealen Glas beliebig lang. Auch bei gleichen thermodynamischen Kontrollparametern können so die Materialeigenschaften eines Glases je nach Herstellungsprozess verschieden sein. Man nutzt diesen Effekt bei der Herstellung von besonders kratzfesten Gläsern mit „eingefrorenen Spannungen“, die durch moderne Smartphones populär wurden [11] (Abb. 7). Solche Phänomene lassen sich in keiner Gleichgewichtstheorie verstehen. Auch das verallgemeinerte Maxwell-Modell ist dafür zu simpel. Erst die ITT-MCT beinhaltet die notwendige Vorgesichtsabhängigkeit zur Beschreibung eingefrorener Spannungen [12].

## Ausblick

Ein Ziel der modernen Materialwissenschaft ist es, makroskopische Eigenschaften eines aus der Schmelze erstarrten Werkstoffes vorherzusagen – auf der Basis der atomaren Zusammensetzung und der Behandlung beim Herstellungsprozess. Wesentlich dafür ist ein genaues Verständnis der mikroskopischen physikalischen Prozesse, das dann z. B. über konstituierende Gleichungen in mesoskopische Modellierung und Multiskalen-Simulationen einfließt. Hier kann die statistische Physik ansetzen, getrieben durch die Frage: Lassen sich allgemeingültige Gesetze jenseits der linearen Antwort auf kleine Störungen und fern vom thermodynamischen Gleichgewicht finden? Bereits qualitative, generische Vorhersagen über Änderungen von Transportgrößen unter dem Einfluss externer Felder sind hier von enormem praktischen Nutzen.

### Literatur

- [1] *R. G. Larson*, The Structure and Rheology of Complex Fluids, Oxford University Press (1998)
- [2] *P. Oswald*, Rheophysics, Cambridge University Press (2009)
- [3] Siehe zum Beispiel: *Rheological Behavior of Fluids*, National Committee on Fluid Mechanics Films, <http://web.mit.edu/hml/ncmf.html>
- [4] *T. Vilgis*, Physik Journal, Juni 2007, S. 27
- [5] *M. Fuchs* und *M. E. Cates*, Phys. Rev. Lett. **89**, 248304 (2002)
- [6] *J. M. Brader*, *Th. Voigtmann*, *M. Fuchs*, *R. G. Larson* und *M. E. Cates*, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) **106**, 15186 (2009)
- [7] *W. Götze*, Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids, Oxford University Press, Oxford (2009); *W. Götze* und *Th. Voigtmann*, Phys. Blätter, April 2001, S. 41
- [8] *D. J. Evans* und *G. Morriss*, Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids, Cambridge University Press (2008)
- [9] *J. Salençon*, Handbook of Continuum Mechanics, Springer (2001)
- [10] *M. Siebenbürger*, *M. Ballauff* und *Th. Voigtmann*, Phys. Rev. Lett. **108**, 255701 (2012)
- [11] *M. Vogel*, Physik Journal, Oktober 2012, S. 46
- [12] *M. Ballauff*, *J. M. Brader*, *S. U. Egelhaaf*, *M. Fuchs*, *J. Horbach*, *N. Koumakis*, *M. Krüger*, *M. Laurati*, *K. J. Mutch*, *G. Petekidis*, *M. Siebenbürger*, *Th. Voigtmann* und *J. Zausch*, Phys. Rev. Lett. **110**, 215701 (2013), Physics **6**, 60 (2013)

### DER AUTOR

**Thomas Voigtmann** hat an der TU München Physik studiert und dort bei Wolfgang Götze, dem Begründer der Modenkopplungstheorie, Diplom- und Doktorarbeit verfasst. Anschließend war er Postdoc in Edinburgh und Rom, bevor er an das Institut für Materialphysik im Weltraum des DLR in Köln wechselte. Dort und an der Universität Konstanz leitet er seit 2008 die Helmholtz-Hochschul-Nachwuchsgruppe „Transportprozesse in Schmelzen unter externen Feldern“. Zum Ausgleich tanzt er begeistert Tango Argentino.

